



Handbook of Applied Polymers

应用高分子手册

- 张丰志 编著
- 龚浏澄 校订



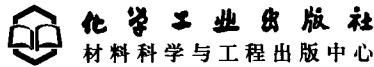
化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

应用高分子手册

张丰志 编著

龚浏澄 校订



· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

应用高分子手册/张丰志编著. —北京：化学工业出版社，2006.2

书名原文：應用高分子手册

ISBN 7-5025-8275-4

I. 应… II. 张… III. 高分子材料-技术手册
IV. TB324-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 011863 号

應用高分子手册/張豐志

ISBN 957-11-3190-3

©五南圖書出版股份公司版权所有，2003

本书中文简体字版由五南圖書出版股份公司授权化学工业出版社独家出版发行。
未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号：01-2004-0414

应用高分子手册

张丰志 编著

龚浏澄 校订

责任编辑：冯国庆 杜春阳

责任校对：吴 静

封面设计：潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出 版 发 行

材 料 科 学 与 工 程 出 版 中 心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询：(010)64982530

(010)64918013

购书传真：(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 25 1/4 字数 464 千字

2006 年 4 月第 1 版 2006 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8275-4

定 价：49.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

前　　言

人类早在石器时代就已经知道使用天然高分子材料，例如：丝、麻、棉花与虫胶。高分子技术开发过程中最具代表性的是 19 世纪的改性天然橡胶、硝化纤维与合成酚醛树脂。其中前两种只能算做天然高分子的改性，酚醛树脂才是真正由低分子单体聚合的热固性高分子材料。虽然酚醛树脂有近百年的历史，但至今仍是广为使用的热固性高分子材料。这也是长春树脂公司在中国台湾光复后起家的主要产品。

第二次世界大战之前高分子技术虽然已相当成熟，但大量商用高分子产品种类及数量仍然相当有限。第二次世界大战期间，战争所必需的轮胎橡胶主要产地——东南亚地区为日军所占领。当时美国与德国因无法取得天然橡胶而被迫投入大量人力、物力以研制合成橡胶，用来取代天然橡胶。在美国，原子弹与合成橡胶的开发是当时最重要的两大国防计划，并投入极大的人力与物力。战争结束后，天然橡胶又恢复供给。战时参与研究与生产合成橡胶的几家大型化学公司（如 Dow）开始转入民用多元化塑料产品发展。当时有部分参与战时橡胶计划的研究人员转入各大学，带动学术界高分子领域的快速进展，加上战后原油十分便宜，更促进高分子工业的快速成长。

在 20 世纪 70 年代之前，高分子材料的研发集中在用于汽车与航天工业的工程塑料。20 世纪 80 年代后光电产业开始发展，而高分子材料被发现可广泛应用于这一新兴产业。不论工业界或学术界都开始朝此方向研究。尤其最近 10 年来光电用高分子材料已成为高分子研究的主流。20 世纪六七十年代欧美与日本大学里从事高分子研究的人员并不多。为配合环境的变迁及需求，目前几乎所有大学均有教授从事与高分子相关的研究。

本人于 1987 年离开工作 16 年的美国 Dow Chemical Company，回到中国台湾后在交通大学应化系任教，讲授高分子相关课程十余年，授课内容大多为一般传统基础高分子，对于近十年来高分子材料广泛应用于光电科技则甚少涉及。这些光电业新高分子应用领域发展迅速，甚至许多高分子专业的教授对此也感到相当陌生。为使学生在离校之前对于各类应用高分子领域有初步了解，以协助他们就业选择参考，于 2001 年请高分子领域的专家和学者开设了一门应用高分子演讲课程。一年下来就应用多种题材约进行了 30 次演讲，效果甚佳。事后邀请演

讲人员将讲稿整理，编就了这本《应用高分子手册》，适合作为高等院校相关专业的教科书或参考书使用，也可供从事相关领域的科研人员阅读。本书由我的学生陈宪伟博士与邱俊毅协助编辑与校正，特予致谢。

台湾省新竹市交通大学理学院院长
应用化学系教授
张丰志

目 录

第一章 茂金属环烯烃	1
一、前言	1
二、茂金属环烯烃共聚物合成方法简介	2
三、茂金属环烯烃共聚物的应用	4
四、茂金属环烯烃共聚物化工研究所研究茂金属环烯烃共聚物的进展 介绍	6
五、结论	6
参考文献	7
第二章 感光高分子与微影制备技术	8
一、前言	8
二、光刻胶在印刷电路板中的应用	11
三、感光性绝缘材料	13
四、IC 光刻胶	17
五、结论	36
参考文献	36
第三章 光固化胶黏剂	39
一、光固化的历史	39
二、光线的定义	39
三、光固化胶黏剂的优点	41
四、光固化胶黏剂的缺点	42
五、丙烯酸酯系统的组成	42
六、丙烯酸酯系与环氧树脂系的比较	48
七、环氧树脂系的优缺点	48
八、环氧树脂系的组成	49
九、影响光固化反应的几项参数	51
十、未来展望	56
参考文献	56
第四章 有机硅聚合物	58

一、前言	58
二、有机硅聚合物的合成	61
三、甲基氯化硅烷直接合成法	64
四、硅油	68
五、硅橡胶与橡胶	73
六、硅树脂	80
七、聚硅氧烷的市场介绍	84
八、结论	86
参考文献	87
第五章 高分子有机电致发光显示技术	88
一、前言	88
二、有机材料的电子结构	89
三、荧光理论及有机组件发光原理	91
四、有机高分子发光二极管材料的发展	96
五、结论	106
参考文献	107
第六章 导电性高分子材料	111
一、前言	111
二、电阻及阻抗的定义	112
三、高分子在抗静电材料中的应用	113
四、高分子在防电磁干扰材料中的应用	118
五、未来技术发展	123
第七章 二次非线性光学高分子	125
一、前言	125
二、混合型高分子	127
三、主链型 NLO 高分子	128
四、侧链型 NLO 高分子	129
五、对映性高分子	131
六、高 T_g 值高分子	132
七、液晶高分子	134
八、交联型高分子	136
九、结论	139
参考文献	139
第八章 电子产业高密度化的发展趋势	142

一、前言	142
二、工艺技术发展趋势	142
三、微孔技术发展	145
四、增层基板材料的开发	146
五、增层基板市场趋势	151
六、结论	152
参考文献	153
第九章 防腐蚀有机涂料	154
一、前言	154
二、有机涂料的基本组成及分类	155
三、有机涂料中常用的高分子材料	158
四、有机涂料的防腐蚀原理	162
五、常用有机防腐蚀涂料	164
六、结论	168
参考文献	168
第十章 电子材料——聚酰亚胺	170
一、前言	170
二、聚酰亚胺特性与种类	171
三、聚酰亚胺的合成与酰亚胺化	174
四、聚酰亚胺在 IC 组件构装中的应用	176
五、聚酰亚胺在印刷电路与 IC 构装中的应用	179
六、结论	182
第十一章 甲壳质、几丁聚糖简介及应用	183
一、甲壳质、几丁聚糖简介	183
二、几丁聚糖特性	185
三、甲壳质、几丁聚糖的应用	187
参考文献	196
第十二章 浅谈可携式信息产品的人机界面——液晶显示器技术与未来展望	201
一、前言	201
二、液晶的认识	202
三、液晶显示器的基本原理	203
四、液晶显示器显示模式与种类	204
五、彩色化技术	206

六、彩色滤光片技术.....	208
七、液晶显示器制作.....	210
八、评价技术.....	211
九、商品化应用.....	214
十、液晶显示器的现状与未来展望.....	215
十一、结论.....	218
参考文献.....	218
第十三章 喷墨打印材料.....	220
一、喷墨技术的理论.....	220
二、喷墨打印介质.....	239
三、关键词.....	243
参考文献.....	243
第十四章 高分子纳米复合材料.....	245
一、前言.....	245
二、高分子纳米复合材料简介.....	245
三、高分子纳米复合材料结构与物性.....	247
四、高分子纳米复合材料制备方法.....	250
五、高分子纳米复合材料应用与发展现况.....	252
六、高分子纳米复合材料未来展望.....	255
参考文献.....	261
第十五章 高分子加工.....	262
一、热塑性高分子加工成型法.....	262
二、热固性高分子加工成型法.....	274
参考文献.....	277
第十六章 间同立构聚苯乙烯材料的合成方法与应用.....	278
一、前言.....	278
二、间同立构聚苯乙烯材料的聚合反应技术.....	281
三、间规立构聚苯乙烯材料的物性规格与未来发展.....	285
参考文献.....	286
第十七章 热塑性弹性体.....	288
一、前言.....	288
二、发展.....	289
三、优势.....	292
四、一般性质.....	294

五、分类及特性.....	297
六、比较表.....	304
七、未来趋势.....	306
参考文献.....	307
第十八章 聚氨酯——单体、化学原理、合成与产品.....	309
一、前言.....	309
二、用于合成聚氨酯的单体.....	310
三、聚氨酯的化学原理 (chemical principles)	322
四、聚氨酯的合成方法.....	328
五、聚氨酯的产品.....	332
六、聚氨酯高分子的展望.....	342
参考文献.....	342
第十九章 聚烯烃的发展与应用.....	343
一、聚烯烃的定义.....	343
二、聚烯烃的发展.....	343
三、影响聚烯烃物理性质的因素.....	347
四、聚烯烃的改性.....	348
五、聚烯烃的应用.....	349
第二十章 芳磷系阻燃剂.....	350
一、前言.....	350
二、添加型芳磷系阻燃剂.....	351
三、反应型芳磷系阻燃剂.....	356
四、结论.....	359
参考文献.....	360
第二十一章 表面活性剂.....	362
一、前言.....	362
二、界面张力、表面张力与表面活性剂的定义.....	363
三、表面活性剂的物性.....	375
四、润湿作用.....	378
五、乳化作用.....	382
六、洗净作用.....	383
七、表面活性剂的应用.....	384
八、表面活性剂的市场分析.....	388
九、表面活性剂的发展策略.....	390

第一章

茂金属环烯烃

一、前言

环烯烃共聚物（cyclo olefin copolymer, COC）为环烯烃和另一单体如乙烯或丙烯的共聚物，其结构包括坚硬非极性环烯烃与柔软线型的烯烃共聚段，正因为有如此结构，茂金属环烯烃共聚物（mCOC）具有高透明性、低收缩率、低吸湿性、低双折射率、高耐热性、尺寸稳定性、低介电系数、耐化学药品等特性，此共聚物的玻璃化温度（ T_g ）可依环烯烃单体的含量高低而调节，且呈线性关系（见图 1-1）。此外，由于此材料具有上述许多优异的特性，因此 COC 材料的开发成功，具有涵盖光学、电子、医疗等高附加价值的应用空间（见表 1-1）。

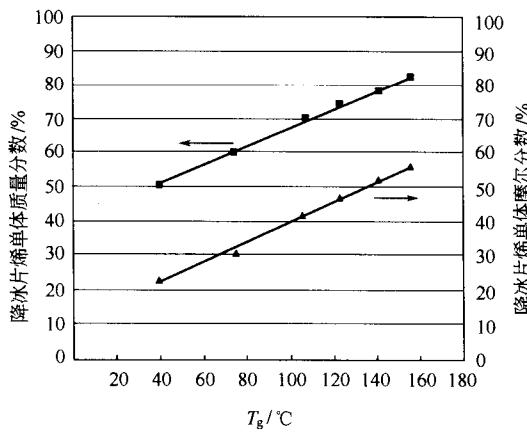


图 1-1 降冰片烯（Norbornene）单体含量对材料 T_g 的影响

表 1-1 环烯烃共聚物材料的特性及其应用

物理性能	应 用		
	光电/光学	电子零件	医疗/医药
低 Dk(2.35)	CD	PCB	试管
高 $T_g(>200^\circ\text{C})$	DVD	EMC	样品瓶
热变形温度(HDT)>170°C	读写头	薄膜电容器	医疗器具
高光学清晰度(92%)	塑料光纤	电气制品	医检器具
尺寸稳定性佳	光学镜片	连接器	药剂用盘
成型收缩率(=0.4%)	光波导		泡壳包装
低渗水性(<0.01%)	平面显示基材		食品包装
低双折射率(<20nm)	光刻胶		
血清相容性佳	棱镜		
适用于各类消毒方法	灯罩		

二、茂金属环烯烃共聚物合成方法简介

环烯烃共聚物合成方法探讨基本可分为催化与工艺两大部分，现就此分别做简单的说明。COC 材料所使用的催化系统基本上可分为 4 大类，分别为：① Ziegler-Natta 型；② 茂金属 (metallocene) 型；③ ROMP 型；④ 乙烯基加成聚合 (vinyl addition polymerization) 型。其中 Ziegler-Natta 型及茂金属型两类合成的 COC 材料具有类似的结构，各种不同的催化系统所产生的 COC 材料，如图 1-2 所示。

其中 ROMP 催化剂具有活性低、去金属不易的缺点，所生成的共聚物须再经一道加氢过程，因此成本相对增加；Ziegler-Natta 催化剂则由于其对环烯烃的相对反应活性低，要达到适用 T_g 范围的材料，必须选择类似于降冰片烯 (norbornene) 的具有多环状结构的反应单体，因此，生产成本亦较高，而且其材料的 T_g 也有一定限制；至于乙烯基加成聚合的催化剂，因对 α -烯烃亦产生 β -脱氢 (hydride elimination) 的步骤，无法加入乙烯或其他大量的 α -烯烃来调整 T_g ，导致应用上有其限制，再加上催化剂的反应活性不高，因此，生产成本与茂金属催化剂所产出的 mCOC 相比，相差甚远；由此简单的分析来看，以茂金属催化剂来生产 mCOC 具有最高的催化活性，对环烯烃单体的相对反应活性亦最高，生成材料的 T_g 可由所加入的单体比例调整，因此应用范围相对宽广许多，再加上生产成本最低，对产业的影响也大大地提升了。

从工艺的角度来看，文献中显示 COC 的生产工艺是一个连续式的溶液聚合反应 (continuous solution polymerization)，常用的溶剂为甲苯，使用量约为 15%，共聚组成的控制在于降冰片烯和乙烯单体于液相中的比例，而这是决定产物 COC 玻璃化温度的最重要的参数。COC 的玻璃化温度和降冰片烯的含量有一定的关系，如图 1-1 所示，玻璃化温度愈高表示降冰片烯含量愈高，专利文献上

皆利用反应乙烯的压力来控制 COC 不同规格的需求。COC 的生产流程可区分为单体原料纯化、聚合反应、单体回收、金属离子清洗、沉降分离与萃取及干燥与造粒等单元，整个工艺方块流程图如图 1-3 所示。由专利文献上得知 COC 产品

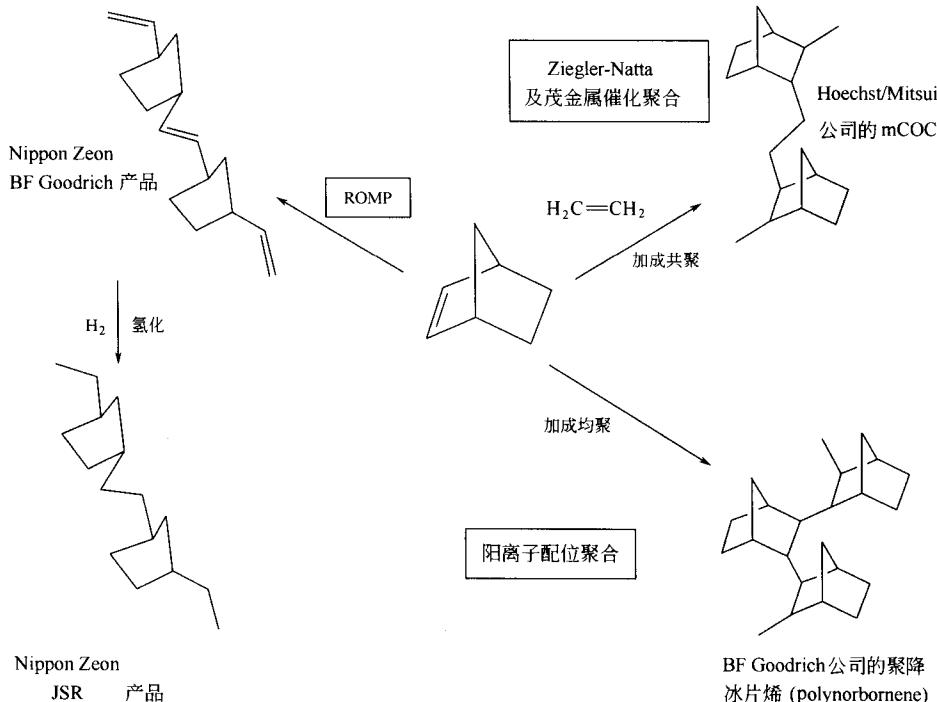


图 1-2 各种不同催化系统所产生的 COC

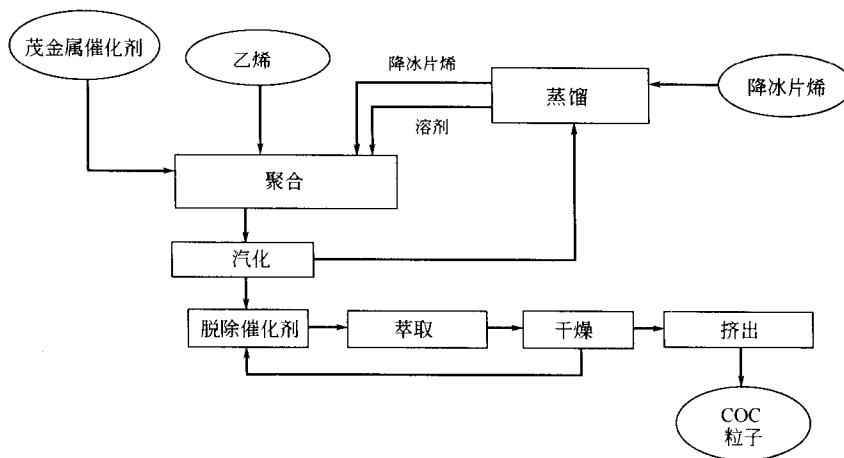


图 1-3 COC 生产工艺流程方块图

品质的优劣与否除控制操作条件外，最重要的依据是降冰片烯单体的品质，所以在进行聚合反应前单体原料的纯化及规格需求的标准亦应纳入生产工厂设计前在实验室或试验装置上完成研究的首要目标。

三、茂金属环烯烃共聚物的应用

茂金属环烯烃共聚物在各种领域的应用（见表 1-1）包括以下三个部分。

（一）光学应用

此类产品包含有光盘、塑料镜片、塑料光纤、光波导、光平面显示器、光刻胶与光学薄膜等。

（二）电子零件之应用

此类应用包括封装材料、耐高温电容器薄膜、电器零件与外壳以及低介电耐高温基板等用途。

（三）医药容器、器材、零件或包装应用

此类产品包括耐 γ 射线消毒灭菌容器、食品包装、化妆品包装或其他医疗的应用。

mCOC 的应用广泛性使之可以用于极富前景的光盘基板，尤其是未来适用 400nm 蓝光的 HD-DVD 基板中，成为可能取代 PC 的光盘基板材料（表 1-2 和表 1-3）。此外，由于 COC 材料具有低介电性（见图 1-4）、低能量损失、高耐热性、低吸水性、耐化学性等特性，使之在电子方面的应用有相当的优势，因此，另一优先开发的应用研究为未来通信用的高频低介电通信天线基板，期望能配合成长迅速的高频通信市场的需求。

表 1-2 COC 与其光学塑料的物性比较

项 目	mCOC	PC	PMMA
相对密度	1.05	1.2	1.2
吸水率/%	<0.01	0.2	0.3
折射率	1.54	1.58	1.49
透光率/%	91	90	92
双折射率/nm	20	60	20
热变形温度/℃	60~300	120~140	80~90
拉伸强度/MPa	40~75	64	70
弯曲模量/MPa	2400~3200	2400	3300
铅笔硬度	2H	B	3H

表 1-3 mCOC 应用于高密度 DVD (HD-DVD) 基板材料的必要性

项 目	DVD	HD-DVD
容 量	4.7GB	15GB
读写光头	红光激光(600nm)	蓝光激光(400nm)
光碟基板材料	聚碳酸酯(PC) mCOC	mCOC 相对密度低于 PC 声讯复杂度优于 PC 双折射率优于 PC
透光率	PC(90%) mCOC(91%)	PC(70%) mCOC(88%)

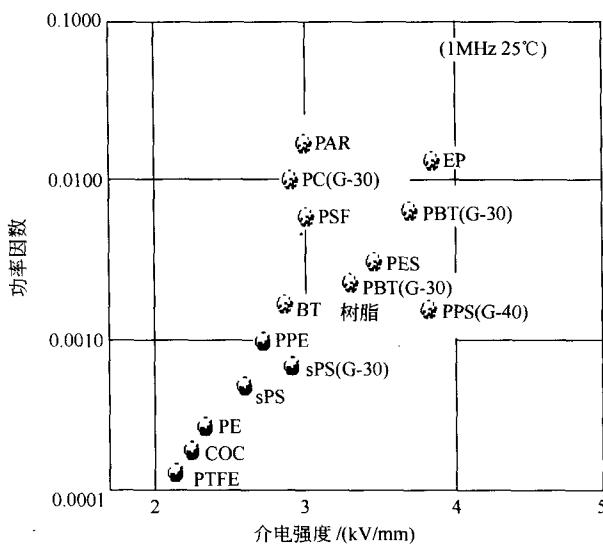


图 1-4 mCOC 优异的可用作电子材料的性能

未来的发展趋势是将持续结合催化剂、工艺与应用开发等的整体研发；开发新一代的 mCOC，并进行可取代 TFT-LCD、OLED、PLED 等玻璃显示；用基板的“塑料光学显示基板”及极富市场潜力的光学通信的各种全塑料元件，如光波导向器（optical wave guide）的应用开发研究。

Hoechst/Ticona 公司是世界上第一家以茂金属催化剂生产 COC 的公司，事实上，该公司早在 1990 年即开始进行实验室 COC 的研究计划；1993 年和三菱（Mitsui）石油化学公司共同合作建造第一套连续式试验装置；1995 年建造第一套连续式半生产工厂；1996 年使用茂金属催化剂进行 COC 材料的生产；1997 年

使用降冰片烯单体进行生产，并开始销售 TOPAS；2000 年其 30000t 工厂正式运转。而工业研究院化工所是除了 Hoechst 公司之外，惟一一家有系统开发 mCOC 材料的研究单位，在短短三年里，在催化剂开发、材料改性、工程开发及各种材料应用技术的建立上，均获得可喜的成果。

四、茂金属环烯烃共聚物化工研究所研究茂金属环烯烃共聚物的进展介绍

高级材料一直是中国台湾经济部重点支持的产业政策之一，化工研究所在科技专案支持下，于 1995 年开始专研于茂金属催化剂开发及其相关技术的建立，数年来已陆续开发出多项单点聚合催化剂 (Single Site)，在 1998 积极投入茂金属 mCOC 材料的研究开发工作，即锁定新催化剂开发、工艺开发及材料应用三大领域，并曾获得世界各国多项专利。目前已获得相当好的成果，归纳整理如下：

- ① 已成功开发出具有高活性及高环烯烃单体活性的催化剂，现已提出两项 mCOC 催化剂系统的专利申请案，申请国家包括美国、日本及欧洲各国；
- ② 完成聚合反应的最佳化条件探讨，包括聚合反应温度、乙烯压力、环烯烃单体浓度、催化剂浓度及其催化剂浓度等因素的研究；
- ③ 已建立 mCOC 共聚物的分析技术，包括 COC 材料的玻璃化温度、分子量、分子量分布及微观结构分析等；
- ④ 从批量 mCOC 聚合反应技术建立着手，进而完成 mCOC Bench-Top 及较大型连续式反应制备系统，并已成功完成连续式生产 mCOC 产品的计划指标，同时亦为材料开发技术落实奠定稳固的基础；
- ⑤ 目前锁定光碟及高频基板两项应用作为应用技术开发的短期目标，且经由与业界的密切合作，达成材料开发及应用的连贯性。

五、结论

由于 mCOC 具备优异的特性，已展现其在各项产业的潜力应用，在材料开发及应用整体技术上，中国台湾工业研究院化工研究所亦已建立了自主性的核心技术，除了上述化工所已掌握的 mCOC 应用外，仍有许多不同的新应用空间，要能真正落实 mCOC 的产量，且将触角延伸至更宽广的应用层面，有赖于产业界与研发单位共同努力于此材料的各项研发，如能如此，可期待当 mCOC 材料量产时，mCOC 制得的新应用产品亦将随之上市。

参 考 文 献

A Brief Background Introduction of Production Technology of Cyclic Olefin Copolymer (COC) is Included in This Article. The Advantages of Metallocene Catalyst in mCOC Synthesis and an Overview of Process Technology are Illustrated. The High Potential of mCOC in Optical, Electronic and Medical Applications is Also Discussed Herein. Finally, Current Status and Future Aspects of mCOC Research in Union Chemical Labs/ITRI are Summarized as Well.