

# 塑膠材料特性與加工概論

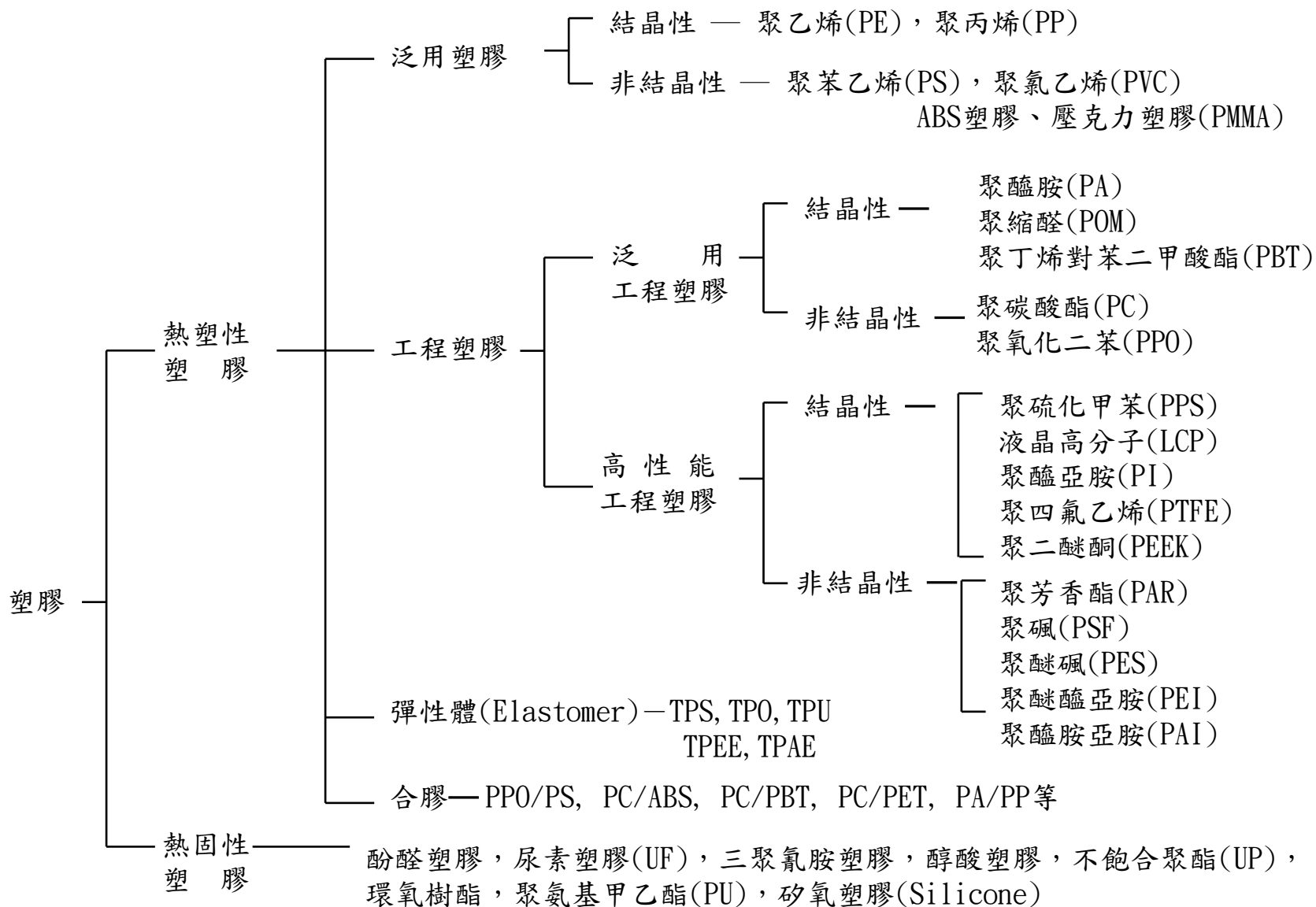
報告人：白方正

南台科技大學

# 報告內容

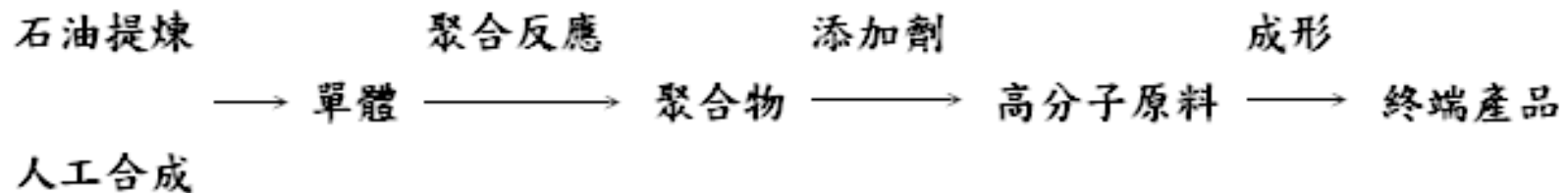
- 塑膠材料的特性及環保基礎知識
  - 塑膠分類概述
  - 泛用塑膠材料
  - 泛用工程塑膠材料
  - 塑膠材質回收辨識碼
- 塑膠材料的添加劑
- 塑膠加工
  - 塑膠加工概述
  - 射出成型
  - 押出成形

# 塑膠的分類



# 塑膠的來源

塑膠是高分子材料的一種，是由許多小而簡單的單位稱為單體(monomer)，藉由聚合(合成)反應(polymerization)將單體連結起來形成大分子結構的材料。



# 塑膠的類型

## 熱塑性塑膠、熱固性塑膠

- 熱塑性塑膠：材料因溫度的改變而產生形變，分子結構又多為直鏈型，它在常溫下是固態而加熱後會軟化或液化，成型後冷卻又恢復原來固態。有一點點像是冰塊，它的形變行為是可逆的。我們一般常見的塑膠日常用品，多半利用這樣的特性而加以加工成型的，也由於這樣的性質，它可被重複回收及使用。
- 熱固性塑膠：熱固性塑膠則完全不同，加熱後軟化，只有短時間的可被塑化，隨後分子即起交聯反應 (crosslinking)，變成三度空間的結構，使得熱固性塑膠一旦固化後即無法重行使用。這樣的特性就像雞蛋，加熱煮熟了之後，再也變不回可以孵成小雞的蛋了。

# 塑膠的特性

- 質輕、價廉
- 潔淨、不易腐壞
- 物理、化學特性優異
- 可塑性高、成型容易
- 各類性質可調整、設計度高
- 部分能夠重覆使用、再利用

# 泛用塑膠材料

# 一、聚乙烯(PE)

塑膠名稱	中文	聚乙烯
	英文	Polyethylene(PE)
重複單位化學結構	$\left[ \text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_n$	
材料特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>●比重低(LDPE約0.92，HDPE約0.95)</li> <li>●FDA級</li> <li>●不吸濕</li> <li>●絕緣佳</li> <li>●LDPE耐低溫</li> <li>●透明性(LDPE比HDPE佳)</li> <li>●HDPE耐藥品性佳</li> <li>●價廉</li> <li>●剛性低</li> <li>●軟化點低</li> </ul>	
主要用途	<p>押出成型</p> <p>PE在押出成型方面用途較廣，主要應用包括：</p> <p>薄膜：購物袋、食品包裝及農業用等</p> <p>容器：有押出中空成型及旋轉成型之大型貯槽</p> <p>押管：水管、氣管及化學溶劑輸送用管、電線電纜被覆</p>	



## 二、聚氯乙炔(PVC)

塑膠名稱	中文	聚氯乙炔
	英文	Poly Vinyl Chloride(PVC)
重複單位化學結構	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	
材料特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>●比重高 (1.4)</li> <li>●具耐燃性</li> <li>●具高透明性(軟質)</li> <li>●絕緣性佳</li> <li>●印刷性佳</li> <li>●不同配方有不同特性，應用廣泛</li> <li>●價廉</li> <li>●加工溫度超過190°C時易生裂解，而放出HCl腐蝕性氣體</li> <li>●環保衝擊大</li> </ul>	
主要用途	<p>押出成型：</p> <p>PVC流動性較差，在射出成型方面應用較少，押出成型之應用較多，如：</p> <p>薄膜：食品包裝等</p> <p>薄板：PVC膠布、窗簾等</p> <p>押管：水管、電氣用管、空壓用管、蛇管等電線電纜被覆</p> <p>異形押出：窗框、門板、建材等</p> <p>射出成型：</p> <p>主要為較小之製品，如把手、彎頭、插頭等</p>	

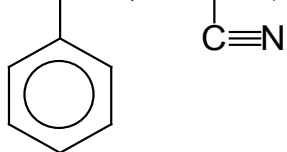
### 三、聚丙烯(PP)

塑膠名稱	中文	聚丙烯
	英文	Polypropylene(PP)
重複單位化學結構	$\left[ \text{CH}_2 \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	
材料特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>●比重低約(約0.90)</li> <li>●FDA級</li> <li>●抗藥品性</li> <li>●透明性</li> <li>●不吸濕</li> <li>●價廉</li> <li>●耐熱及一般機械強度均不甚高</li> <li>●發泡倍率不高</li> <li>●印刷性較差</li> </ul>	
主要用途	<p>射出成型品：交通運輸器材零組件、家電、醫療器材、光電產品外殼及日用雜貨等。</p> <p>押出成型品：</p> <p>薄膜：食品包裝、編織袋及膠帶等</p> <p>押板：墊板、瓦楞紙板及PP紙等</p>	

## 四、聚苯乙烯(PS)

塑膠名稱	中文	聚苯乙烯
	英文	Polystyrene(PS)
重複單位化學結構	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	
材料特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>●非結晶性塑膠，透明性極佳</li> <li>●非極性材料，不吸濕</li> <li>●硬度高，韌性差</li> <li>●比重約1.05</li> <li>●成形收縮率約0.3~0.5%</li> <li>●耐酸鹼，但能溶於芳香族化合物（如甲苯）及氯化化合物（如四氯化碳）中</li> <li>●射出成型溫度約為180~230℃，成型溫度高，表面光澤愈佳（但成型週期較長）</li> <li>●產品溶接時可用甲苯（溶接面有痕跡）或超音波溶接</li> </ul>	
主要用途	<p>射出成型品：燈罩、食品容器、錄音帶、CD盒、一般日用品、玩具、電視外殼等。</p> <p>押出成型品：食品包裝、冰箱內襯及洗衣機內殼</p> <p>吹瓶成型品：飲料裝填用容器。</p>	

## 五、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合物(ABS)

塑膠名稱	中文	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三共聚合物
	英文	Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS)
重複單位化學結構	$\text{-(CH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{)(CH}_2\text{CH)(CH}_2\text{CH)-}$ <div style="text-align: center;">  </div>	
材料特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>•由各聚合物組成比例之變化可得各種特性之ABS</li> <li>•機械強度與耐熱性在泛用塑膠中均極優秀</li> <li>•表面光澤性</li> <li>•表面噴塗、電鍍性佳</li> <li>•具吸濕性</li> <li>•底色為黃色，故一般成品均需染色</li> <li>•耐環境應力龜裂性(ESCR)差</li> </ul>	
主要用途	<p>射出成型品：如電視、洗衣機、電話及冷氣機等家電外殼、相機外殼及資訊產品等。</p> <p>押出成型品：</p> <p>薄板：手提箱面板</p> <p>押管：ABS管(適用溫度—40℃~80℃)</p> <p>浴室壁板</p>	

## 六、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)

塑膠名稱	中文	聚甲基丙烯酸甲酯
	英文	Polymethylmethacrylate (PMMA)
重複單位化學結構	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	
材料特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>●透明性優，耐候性亦良好</li> <li>●硬度高、表面光澤優</li> <li>●耐水、鹽、弱酸，但會受鹼侵蝕，溶解於有機溶劑</li> <li>●超過100°C會變形，耐衝擊性亦會稍降</li> <li>●可以澆注成型</li> <li>●吸濕性偏高，韌性不足</li> </ul>	
主要用途	<ul style="list-style-type: none"> <li>●照明製品：燈飾、燈罩等</li> <li>●光學製品：太陽眼鏡、放大鏡等</li> <li>●醫療製品：醫療器材：化粧品容器等</li> <li>●民生用品：餐具、文具、家電外殼等</li> </ul>	

# 泛用工程塑膠材料

# 一、聚醯胺(尼龍, Nylon)

塑膠名稱	中文	聚醯胺(尼龍)
	英文	Polyamide(PA) , Nylon
重複單位 化學結構	$\left[ \text{NH} - (\text{CH}_2)_5 \text{CO} \right]_n$	
材料特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>●機械強度均佳</li> <li>●耐磨耗性及潤滑性極佳</li> <li>●玻璃纖維補強效果佳</li> <li>●耐藥品性佳</li> <li>●氣體遮蔽性佳</li> <li>●低溫耐衝擊強度不足</li> <li>●吸濕性高</li> <li>●吸濕後尺寸及物性變化大</li> </ul>	
主要用途	<ul style="list-style-type: none"> <li>●押出成型：               <ul style="list-style-type: none"> <li>主要產品包括—                   <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 押管：主要以尼龍11及12為主</li> <li>➢ 薄膜：食品包裝</li> <li>➢ 押絲：漁網、釣魚線、牙刷等</li> <li>➢ 電線電纜被覆：如尼龍610</li> </ul> </li> </ul> </li> <li>●射出成型：主要產品如輪圈、運動器材、風扇、馬達外殼、包裝容器、電子連接器、汽車零組件等</li> </ul>	

## 二、聚碳酸酯(PC)

塑膠名稱	中文	聚碳酸酯
	英文	Polycarbonate(PC)
重複單位化學結構	$\left[ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$	
材料特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>●極透明性佳</li> <li>●常溫耐衝擊強度極高</li> <li>●耐高溫</li> <li>●高剛性</li> <li>●FDA級</li> <li>●耐摩擦性差</li> <li>●耐藥品性差</li> </ul>	
主要用途	<ul style="list-style-type: none"> <li>●鏡片</li> <li>●光碟片</li> <li>●安全玻璃</li> <li>●汽車保險桿</li> <li>●電腦外殼及週邊產品</li> <li>●醫療器材</li> <li>●奶瓶</li> </ul>	



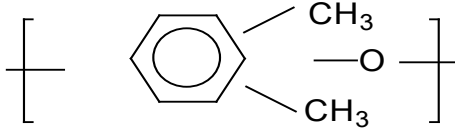
### 三、聚縮醛(POM)

塑膠名稱	中文	聚 縮 醛
	英文	Polyacetal , Polyoxymethylene (POM)
重複單位化學結構	$\left[ \text{O} - \text{CH}_2 \right]_n$	
材料特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>●高度耐疲勞性</li> <li>●耐摩擦性佳</li> <li>●耐潛變(Creep)性極佳</li> <li>●高機械性質</li> <li>●彈性回復性極佳</li> <li>●熱安定性較差</li> <li>●耐衝擊強度較差</li> <li>●比重高(1.41)</li> </ul>	
主要用途	<p>押出成型： 板、管及圓棒等之押出，但用量較少</p> <p>射出成型： 主要產品如彈簧、齒輪、滑輪、扣具及拉鍊等</p>	

## 四、聚丁烯對苯二甲酸酯(PBT)

塑膠名稱	中文	聚丁烯對苯二甲酸酯
	英文	Polybutylene Terephthalate (PBT)
重複單位化學結構	$\left[ (\text{CH}_2)_4 - \text{OOC} \text{C}_6\text{H}_4 \text{COO} \right]_n$	
材料特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>●電氣特性優異</li> <li>●耐熱性佳</li> <li>●耐化學藥品性佳</li> <li>●耐熱水性差</li> <li>●耐衝擊強度差</li> </ul>	
主要用途	<p>主要用途均以射出成型為主，產品包括電氣零件、開關及外殼、運動器材及汽車保險桿等。</p>	

# 五、聚氧化二苯(PP0)

塑膠名稱	中文	聚氧化二苯
	英文	Polyphenylene Oxide (PP0)
重複單位化學結構		
材料特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>●電氣特性優異</li> <li>●耐熱水性佳</li> <li>●耐燃性佳</li> <li>●耐藥品性差</li> <li>●加工性極差</li> </ul>	
主要用途	<p>押出成形： 主要產品如熱水管、廚房、衛浴設備等。</p> <p>射出成形： 主要產品如電腦、事務機器外殼、電子零件、IC封裝及電氣開關等。</p>	

# 塑膠材質回收辨識碼

# 塑膠廢棄物回收






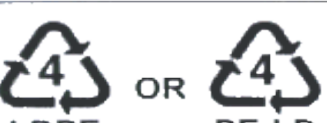
四個逆向箭頭代表回收工作參與者：民眾、地方政府清潔隊、回收商及回收基金。凡是標示有此標誌之物品（膠塑製品之外有鋁罐、鐵罐、玻璃瓶、紙箱等）用完之後皆需回收。社區民眾要自動做好分類，這是現代國民的義務，也是責任。



# 常用可回收塑膠材質的分類 (1)

常用的塑膠容器材質有六大類，分別是：

1. PET (寶特瓶)
2. HDPE (洗髮精瓶)
3. PVC (礦泉水瓶、清潔劑瓶)
4. LDPE (牛奶瓶)
5. PP (豆漿瓶)
6. PS (養樂多瓶、保麗龍餐具)

Code 編號	Material 物料	Applications 應用例子
 PET OR PETE	Polyethylene Terephthalate 聚對苯二甲酸乙二醇酯	Clear soft drink and beverage bottles, food packaging 透明汽水及飲品樽，食品包裝
 HDPE OR PE-HD	High Density Polyethylene 高密度聚乙烯 (硬性軟膠)	Bottles (especially for food products, detergent and cosmetics), industrial wrapping and film, sheets, plastic bags 食物，洗潔精及化妝品樽，工業包裝及薄膜，背心膠袋
 PVC OR V	Polyvinyl Chloride 聚氯乙烯	Bottles, packaging film, credit cards, water containers, water pipes 塑膠樽，包裝薄膜，信用卡，盛水容器，水管
 LDPE OR PE-LD	Low Density Polyethylene 低密度聚乙烯	Cling film, plastic bags, flexible containers and food wrap 保鮮膜，背心膠袋，彈性容器，食品包裝

# 常用可回收塑膠材質的分類 (2)

 OR  LDPE      PE-LD	Low Density Polyethylene 低密度聚乙烯	Cling film, plastic bags, flexible containers and food wrap 保鮮膜，背心膠袋，彈性容器，食品包裝
 PP	Polypropylene 聚丙烯 (百折膠)	Packaging such as yoghurt and margarine pots, sweet and snack wrappers, medical packaging, milk and beer crates, shampoo bottles 酸乳酪及牛油器皿，糖果及小吃包裝，醫療用品包裝，牛奶及啤酒樽箱，洗頭水樽
 PS	Polystyrene 聚苯乙烯 (硬膠)	Disposable hot or cold drink cups and plates, fast food clamshells, dairy product containers 塑膠杯碟，外賣飯盒，乳製品容器
 OR  OTHER      O	All other resins and multi-materials not otherwise defined 其他所有未列出之樹脂及混合料	Other resins, complex composites and laminates 其他樹脂或合成製品

# 塑膠材料的添加劑



# 添加劑之定義

- 藉由添加劑的方式改進基材的加工性及物性化學特性等。
- 添加劑乃泛指分散在塑膠分子結構中，而不會嚴重的影響塑膠的分子結構。通常高分子材料在應用上很少單獨使用，一般會搭配各種不同的添加劑，可以增加高分子材料許多新的用途。因此，目前對添加劑的研究已受相當之重視。

# 抗氧化劑簡介

聚合體中鍵能較弱的部位，易受熱、光及氧的作用而斷裂，產生自由基。由此引起連鎖反應使分子鏈斷裂或形成鏈交聯，塑膠的強度因此降低或變脆，失去應用價值。抗氧化劑之功能在防止或延緩塑膠因氧化而分解，以延長產品之使用壽命。

抗氧化劑依功能可分為下列三種：

- 氧化連鎖反應抑止劑
- 過氧化物分解劑
- 重金屬不活性化劑

# 滑劑簡介

- 滑劑最主要的功能是要改善樹脂的內流動性，及減少樹脂分子鍵間之內摩擦或降低樹脂對加工機械的粘著，以提高產品表面的光滑。

滑劑依功能可分為下列兩種：

## 1. 內滑性滑劑

減少樹脂分子鍵間之內摩擦，改善加工時樹脂的熔融流動。其與樹脂間有若干親和力，對金屬表面則無附著力。

## 2. 外滑性滑劑

減少樹脂與加工機械間之外摩擦，降低樹脂對加工機械的粘著。其與樹脂具微少或無親和力，對金屬表面有附著力。

# 紫外光安定劑簡介

- 可視光譜波長在400至700nm之間，700nm以上為紅外線範圍，400nm以下為紫外線範圍，太陽光中含有波長在290nm~400nm之紫外線。電磁輻射波的能量與波長成反比，波長愈短，能量愈高。因各種塑膠之化學結構不同，由分子鍵吸收紫外線輻射能而導致分裂的能量亦不同，亦即每種塑膠各有其特定之敏感波長範圍。

# 阻燃劑介紹

- 塑膠材料大部分是有機的碳氫化合物，本身很容易燃燒。而目前，塑膠材料越來越廣泛地被用於建築、傢俱、裝潢、事務機器及家電等用途，這些用途都必須具備耐燃特性，以降低因火災而帶來之災難與損失，因此阻燃劑在難燃塑膠的使用愈顯重要。

# 衝擊改質劑介紹

- 提升塑膠衝擊特性為目的之添加劑

大部分的塑膠材料因韌性不足或在低溫時呈現易脆的特性，因此限制了其在市場上的應用，欲改善塑膠在常溫或低溫時的衝擊特性，所添加的添加劑稱為衝擊改質劑。

# 發泡劑介紹

塑膠產品為達到輕量化或是具緩衝、隔熱等效果，一般會以物理或化學的方式，將材料的型態改變，使氣體留存在塑膠材料中形成微泡結構（Cellular structure），此氣、固二項共存而形成的材料稱作發泡塑膠（Foaming plastics），用以形成發泡塑膠的添加劑稱為發泡劑。

塑膠發泡的目的如下：

1. 重量減輕、成本降低。
2. 比強度高。
3. 隔熱性佳；熱傳導係數降低。
4. 隔音性佳。
5. 增加耐衝擊強度。
6. 降低收縮率。
7. 仿木、取代木材。

# 顏料介紹

- 現在被使用於塑膠著色中的色素種類有數千種，可概分類為顏料、染料，而顏料又可分為有機顏料、無機顏料，又染料為有機顏料。
- 顏料在塑膠中是以固體粒子來分散，而染料則溶解於塑膠中，以分子型態染色；一般來說，有機顏料和染料的色彩鮮明、著色力大，但對熱、紫外線來說是很弱的。無機顏料則鮮明度、著色力小，但對熱、紫外線來說堅牢度佳。
- 對應不同塑膠產品用途等，其顏料的使用者有不同的要求，如於戶外使用者必須具有優良之耐候、耐光性，溫泉地區須要求有優良耐硫性，小孩子玩具及食品包裝類產品必須無毒性，農業用或包裝用須透明性，遮陽用須不透明性等。
- 當顏料應用於塑膠製品時通常必須有下列基本條件：
  - 鮮豔度、著色力、隱蔽力
  - 優良的分散性
  - 耐熱性
  - 耐候性
  - 耐移行性
  - 良好相容性及不會影響產品物性
  - 耐水性、耐溶劑性、耐藥品性
  - 耐硫性
  - 電氣絕緣性
  - 毒性



# 塑膠加工

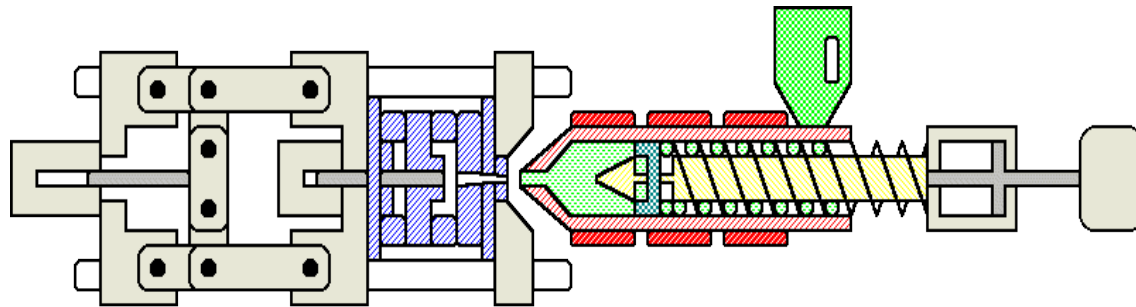
# 塑膠加工概述

何謂塑膠加工

塑膠材料經過加熱熔融或固化或硬化等程序，透過模具或其它定型裝置，由材料製造成終端產品，此程序稱作塑膠加工 (plastics processing)。

# 何謂射出成型

- 射出成型的程序，是先將塑膠顆粒在加熱筒 (cylinder) 中加熱熔解，使成流體狀態，繼而利用壓縮力，以螺桿將此熔融塑膠注入模型中，再加以冷卻固化後，脫模繼而取出成形品。



Copyright(C) 1999,2000 POLYPLASTICS CO., LTD.

# 特殊射出成型方式

- 包覆射出 (overmolding)
- 共射出 (co-injection)
- 氣體輔助射出 (gas-assisted injection)
- 射出壓縮成型 (injection compression molding)
- 反應射出 (reaction injection molding)
- 結構發泡射出 (structural foam molding)
- 其它 (others)

# 何謂押出加工

- 高分子顆粒(或粉)狀成型材料(塑膠原料)由料筒餵入押出機(進料)，在押出機內同時被押出套筒由外部加熱，然後由螺桿以旋轉方式將熔融塑膠推向模具，由模具形狀賦予製品外型的一種成型方式。
- 押出加工一般以押出機進行成型加工；押出機的種類繁多，主要有單螺桿押出機與雙螺桿押出機兩種。
- 單螺桿押出機又可簡單地分為非抽氣式單螺桿押出機與抽氣式單螺桿押出機兩類。雙螺桿押出機依螺桿旋轉方向可分為同向旋轉雙螺桿押出機與異向旋轉雙螺桿押出機兩種。

# 押出成型加工方法

- 由押出機加上所配屬的各種模頭及引取設備，可發展出極為廣泛的成形加工方法如
  - 混練加工(Compounding)
  - 管狀押出(Pipe Extrusion)
  - 異型押出(Profile Extrusion)
  - 電線電纜塗覆押出(Wire & Cable Extrusion)
  - 吹膜押出(Blown-Film Extrusion)
  - 平板押出(Sheet Extrusion)
  - 鑄膜押出(Cast-Film Extrusion)
  - 單絲押出(Filament Extrusion)
  - 中空成型(Blow Molding)
  - 擠壓塗裝(Extrusion Coating)
  - 其它(Others)

# 吹膜加工成型

- 吹膜擠押與鑄膜加工均是生產薄膜的加工技術。但吹膜擠押製程中，所使用的模頭是環形模頭，而鑄膜加工則使用平模頭（T-die）。
- 吹膜擠押加工中膜管被吹出的方向有向上、向下及水平等方式，一般以向上吹膜較廣泛，如 LDPE、HDPE 膜，而 PP 膜為求良好透明性，擠出模頭的薄膜需用冷凍水急速冷卻，故採向下吹膜，而一般發泡膜（如 PS 發泡）或硬質 PVC 膜則採用水平吹膜。

# 押膜加工成型

- 押膜加工成型時，由押出模頭出來的薄膠直接著落在冷卻輪 (chill roll) 上，經由一個或數個冷卻輪將溫度逐漸降低之後，再由捲取輪捲取。冷卻輪的表面光滑程度，為影響膠膜平整性與光澤度的主要因素。



# 押板加工成型

- 根據JIS K6745的解說，厚度3 mm以上的叫做板(plate)，0.2-3 mm 的叫做薄板(sheet)，而0.2 mm以下的稱為薄膜(film)。
- 押板加工當熔膠由模頭出來時，由於厚度較大通常需先經過一般為三個一組的驟冷輪 (Quench roll)，驟冷輪表面必需磨光鍍鉻，保持光亮，因為此一階段決定膠板表面的光澤性。

# 異型押出加工成型

- 異型押出係指非圓型或非幾合對稱形狀的型材押出加工技術。押出機的應用除了常見的塑膠材料或複合材料外，亦可搭配不同的模具及後段冷卻定型設備，產製各類異型加工產品。

# 塑膠材料應用工程師物性概論

講者：陳明坤



財團法人塑膠工業技術發展中心  
Plastics Industry Development Center

# 講師資歷

## 陳明坤

現任：財團法人塑膠工業技術發展中心 分析技術部 經理  
經濟部工業局自願性化妝品GMP稽核委員  
塑膠中心專任講師  
勞動部勞動力發展署人力提升輔導員  
TAF1085號實驗室主管

學歷：國立中興大學 材料科學與工程研究所

經歷：中興大學 乳化聚合技術  
TAF170號實驗室負責人

專長：Dr.P產品失效問題分析解決、實驗室輔導、產品開發至量產整體解決方案、包材安全性評估、能力試驗、標準品製作、高分子材料分析技術

授課經驗：

- 1.經濟部工業局“化學工業科技人才培訓計畫”講師（86年迄今）。
- 2.勞委會職訓局“勞工在職進修訓練計畫”講師（96年迄今）。主要授課內容為高分子檢測技術、高分子材質鑑定、食品包材檢測技術等。
- 3.企業界公司內部教育訓練授課經驗20年，曾赴青雲、修平、朝陽、輔仁、南台、高雄應大、光寶、帝寶、國科、科毅、中強光電、隆成集團、頂新集團、大洋、勝一、統一集團、冠好、至陽、南亞、台化、晉倫、君牧、和成欣業、台南紡織、承美、唯新、億騰、邦泰、士林電機...等學校及公司擔任教育訓練講師。



# 大綱

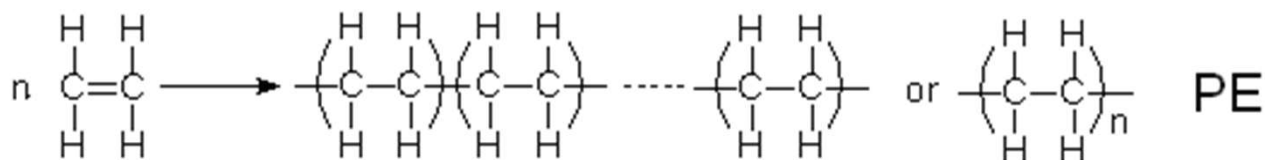
---

- 高分子種類與結構
- 基本物性
- 機械性質
- 熱性質
- 電氣性質
- 耐化學藥品性
- 耐候性質
- 光學性質



# 一般高分子的分類

- 分子
- 低分子: 分子量 1000以下
- 準高分子: 分子量 1000-10,000 (寡聚合體)
- 高分子
  - 一般高分子: 分子量 10,000- 100,000
  - 超高分子: 分子量一百萬以上

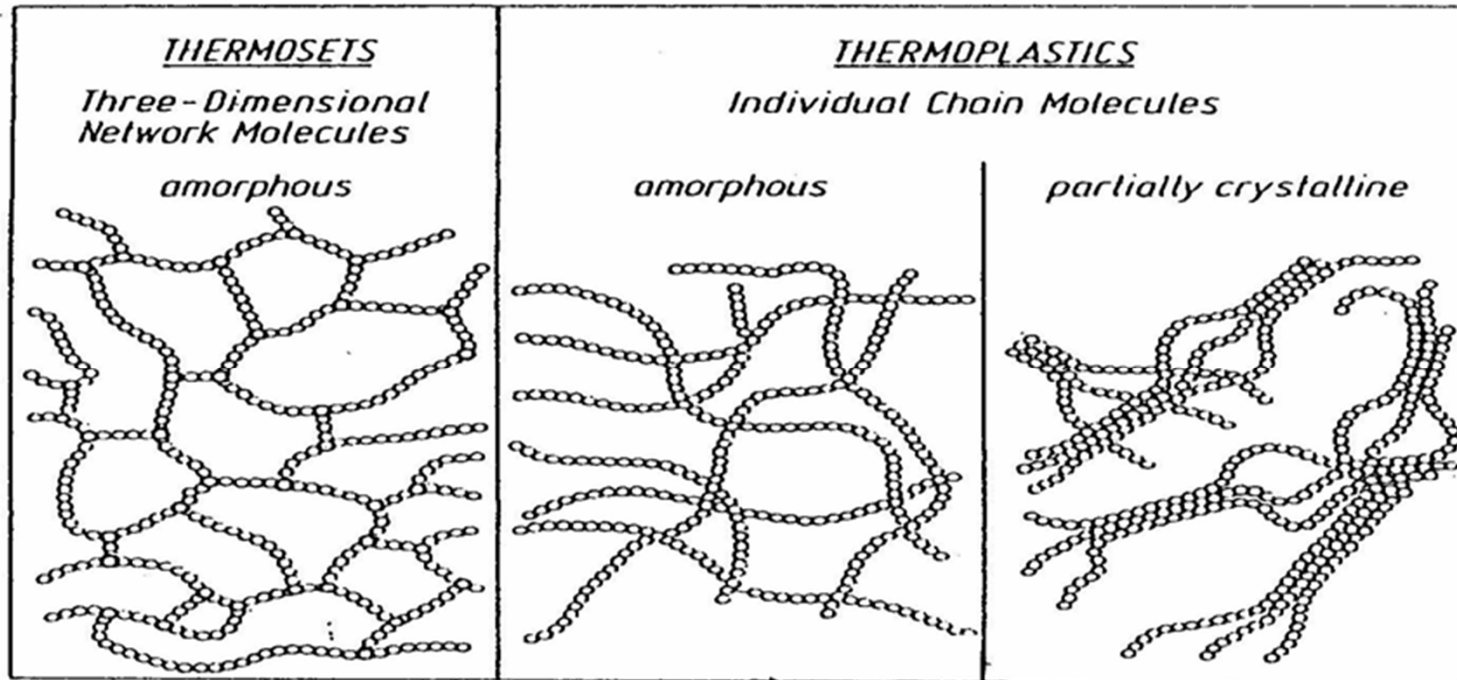


# 塑膠材質的結構

## 熱固性塑膠

3次元網狀結構

無定形



Curing

Unsaturated polyester resin curing

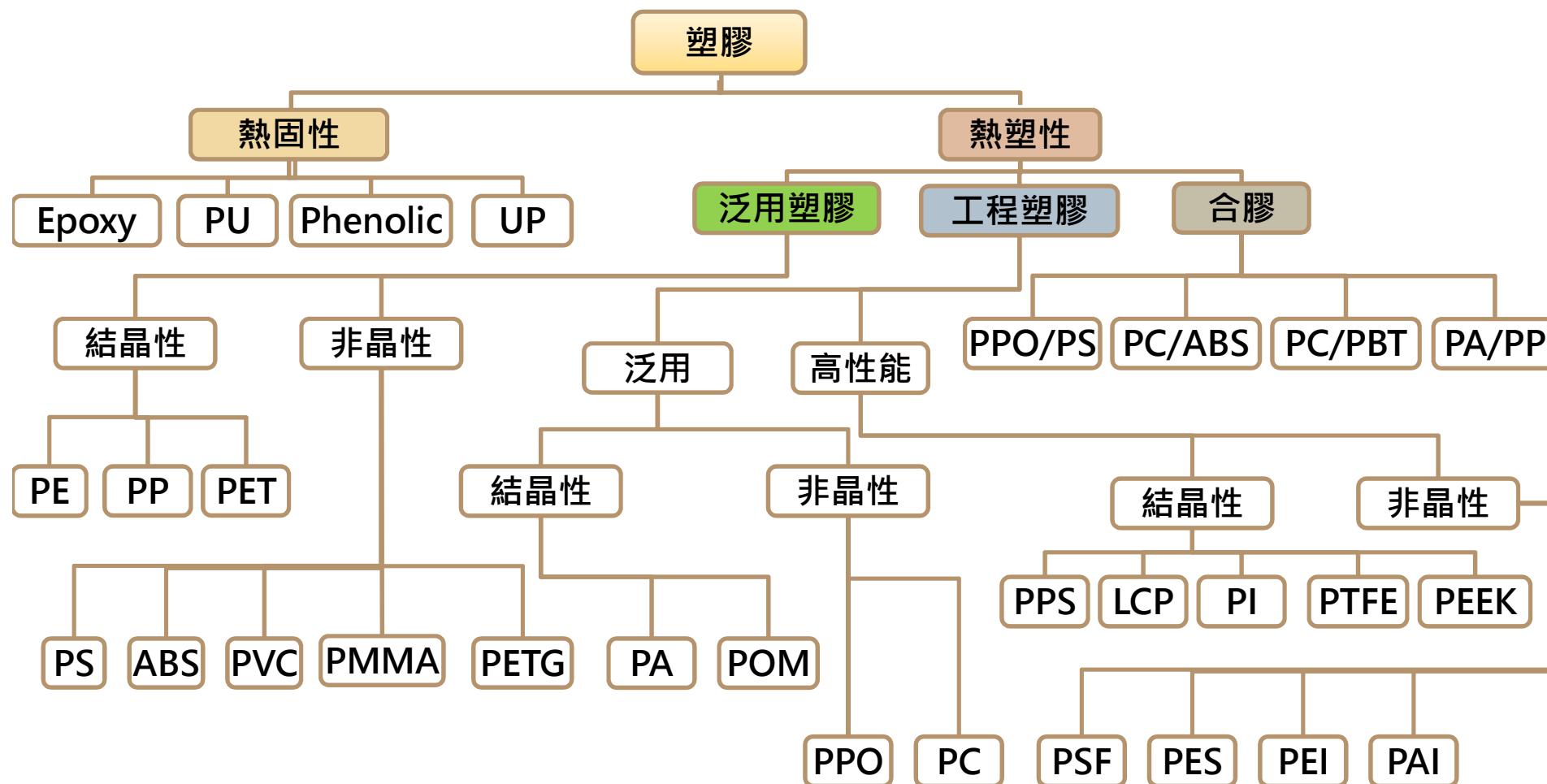
Polymerization

Free radical



財團法人塑膠工業技術發展中心  
Plastics Industry Development Center

# 塑膠材料一般分類





---

# 基本物性-密度

# 一般塑膠材質比重

名稱	中文學名	原材料比重
PS	聚苯乙烯（通用級）	1.05
HIPS	聚苯乙烯（耐衝擊）	1.05
AS	苯乙烯-丙烯晴共聚物	1.08
<u>ABS</u>	苯乙烯-丙烯晴-丁二烯共聚物	1.06
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯	1.18
CA	醋酸纖維素	1.30
PA-66	尼龍-66 聚醯胺樹脂	1.14
PA-6	尼龍- 6 聚醯胺樹脂	1.14
PBT	聚對苯二甲酸丁烯酯	1.41
PET	聚對苯二甲酸二乙酯	1.35
PPO	聚苯撐氧	1.06
PC	聚碳酸脂	1.20
EVA	乙烯-醋酸乙烯共聚物	1.2~1.3
<u>LDPE</u>	低密度聚乙烯	0.92
HDPE	高密度聚乙烯	0.96
PP	聚丙烯	0.91
PVC	聚氯乙烯（軟質）	1.20
PVC	聚氯乙烯（硬質）	1.39
POM	聚縮醛	1.41
PU	聚胺基甲酸酯	1.20

---

# 機械性質

# 拉力定義說明(一)

---

- 應力(Stress)：試片單位面積產生變形承受的力  
( 荷重對原試片截面積的比值 )

單位：Kgf/cm<sup>2</sup>

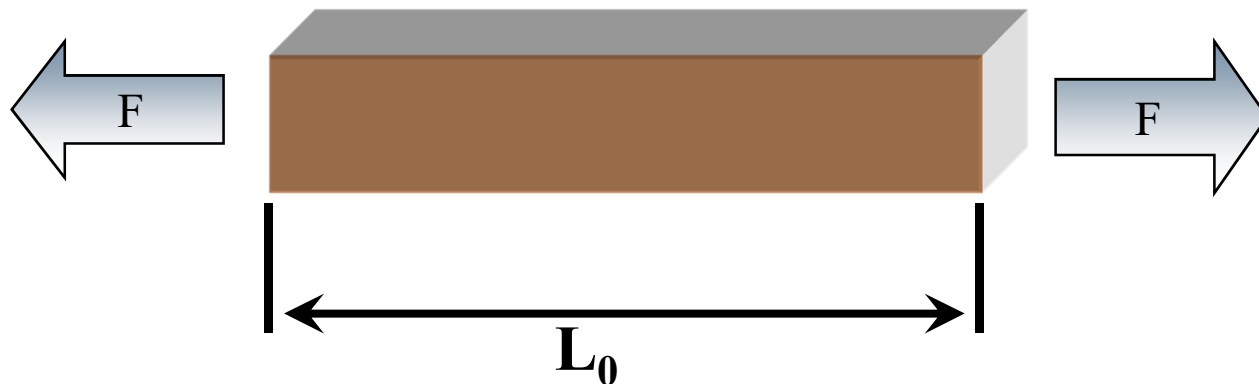
$$\text{應力 ( } \delta \text{ )} = \frac{\text{荷重}}{\text{截面積}} = \frac{F}{A}$$

## 拉力定義說明(二)

□ 應變(Strain)：試片的延伸量對於原來標線間距離的相對值。

單位：無

$$\text{應變} (\varepsilon) = \frac{\text{標線延伸距離}}{\text{原標線距離}} = \frac{\Delta L}{L_0}$$



# 拉力定義說明(三)

---

## □ 伸長率(Elongation)：

試片因荷重所產生在長度上的變化。

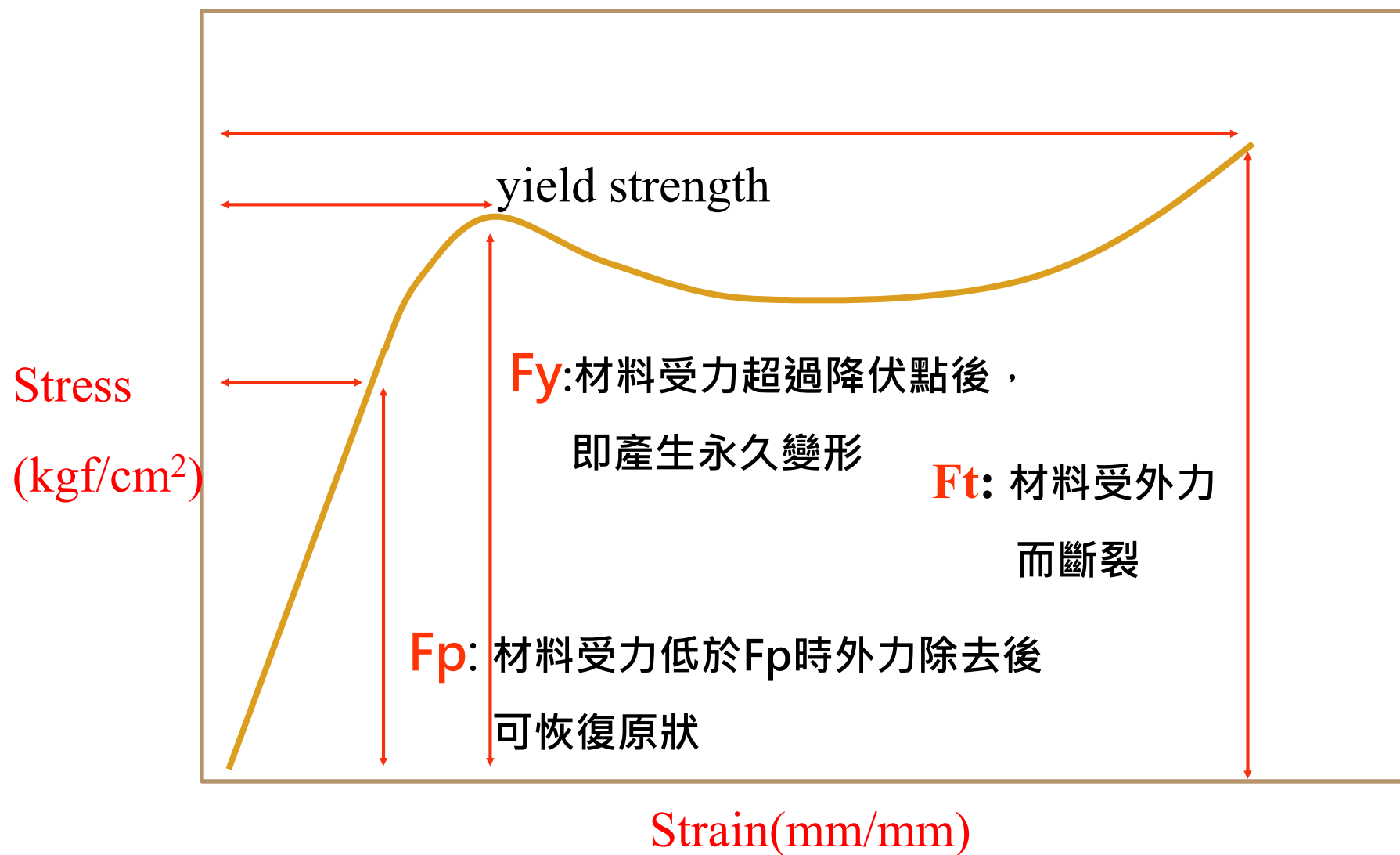
單位：(%)

## □ 楊氏彈性係數 ( Young's Modulus )：

在應力 - 應變曲線圖線性比例內之應力對應變的比值。

$$\text{彈性係數 ( E )} = \frac{\delta}{\epsilon}$$

# 應力 - 應變曲線圖



# 獲得正確測定數據的注意事項

---

## 操作方法及其要點

試驗時應注意之事項:

- ☐ 檢查儀器是否有定期的校正和歸零。
- ☐ 檢查試驗速度設定是否正確。
- ☐ 檢查夾具間距離是否合乎規定。
- ☐ 試驗室的溫、溼度是否合乎規定。
- ☐ 試片的夾法是否正確。
- ☐ 試片的破壞是否正常。



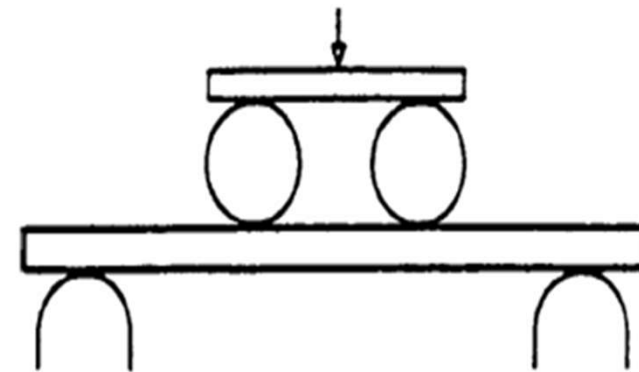
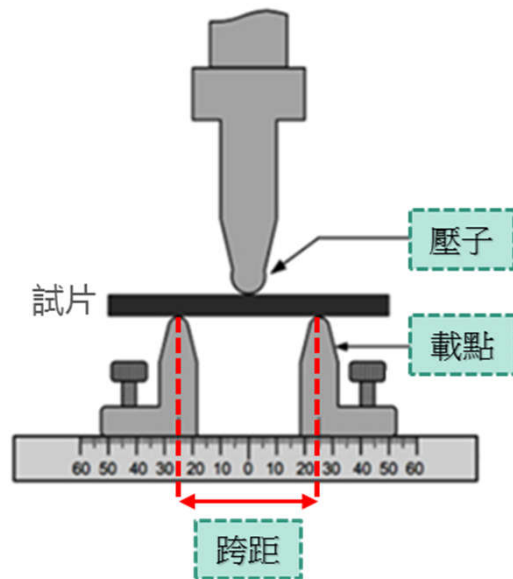


---

# 抗折試驗法

# 抗折定義的說明

這個測試是利用三點或四點載重系統，利用一個簡易的支撐架來進行測試之方法。適用於硬質塑膠或半硬質塑膠。如下圖所示以支點來保持試片，自中央處依規定速度施加負重，然後測定負重彎曲狀況。



Loading Noses and Supports

---

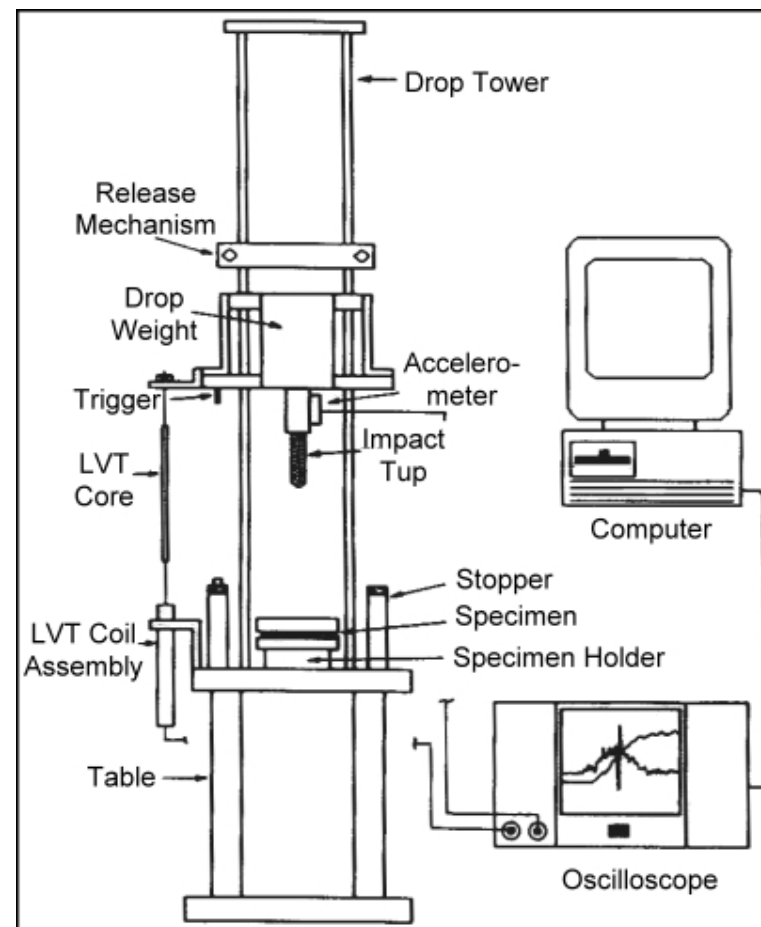
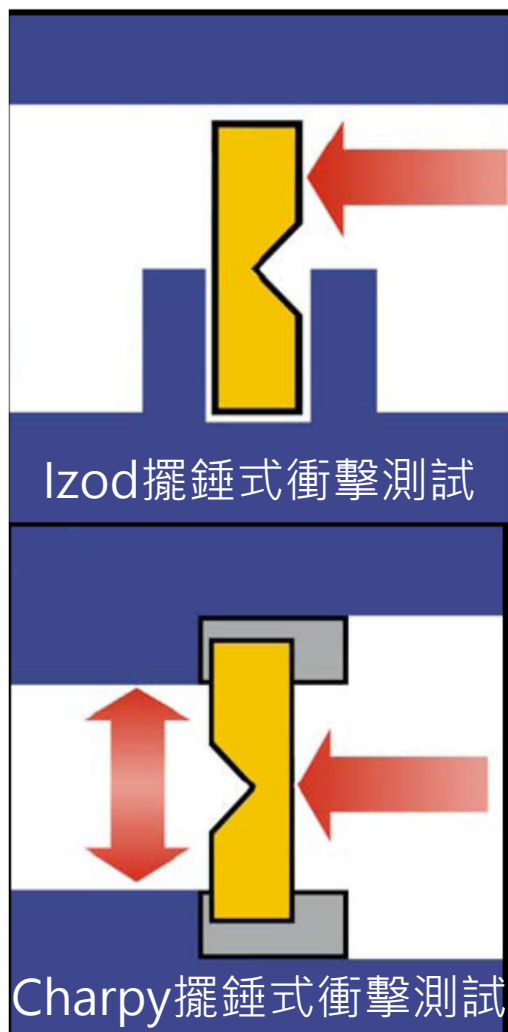
# 衝擊試驗法

# 衝擊試驗機

材料在使用的過程中受到撞擊的機會甚多，從製造過程中的碰撞乃至於材料在使用的期間受到外來異物的衝擊 (Impact)。衝擊能量會對材料產生局部破壞，導致材料機械性質降低。



# 常見高分子衝擊試驗的種類



落重式衝擊測試

# 擺錘式衝擊測試之影響因素

---

- 擺錘的選擇
- 夾持試片的方式
- 試片尺寸
- V缺口的準確度
- 溫濕度



# 硬度檢測法

---

- 硬度試驗是測試材料機械性質中極常用且最簡易及方便，一般而言，硬度意味著材料對於塑性變形的抵抗能力，但仍有許多其他的定義，現有數種不同硬度之定義為基礎而設計分類的，亦是我們如今所通用的。
- 受靜力或動力作用時產生殘留變形之永久壓痕抵抗者，謂之壓痕硬度例如：洛氏、巴氏、布氏、維氏等型式之硬度試驗。
- 對於衝擊荷重之能量吸收之程度者謂之反跳硬度，例如：肖氏硬度試驗。
- 對於刮（劃）痕之抵抗謂之刮痕硬度，例如：鉛筆硬度試驗等。

# 硬度試驗介紹

---

- 洛氏硬度(Rockwell Hardness)  
測試規範: ASTM D785
- 肖氏硬度(Shore Hardness)  
測試規範: ASTM D 2240, ISO 868



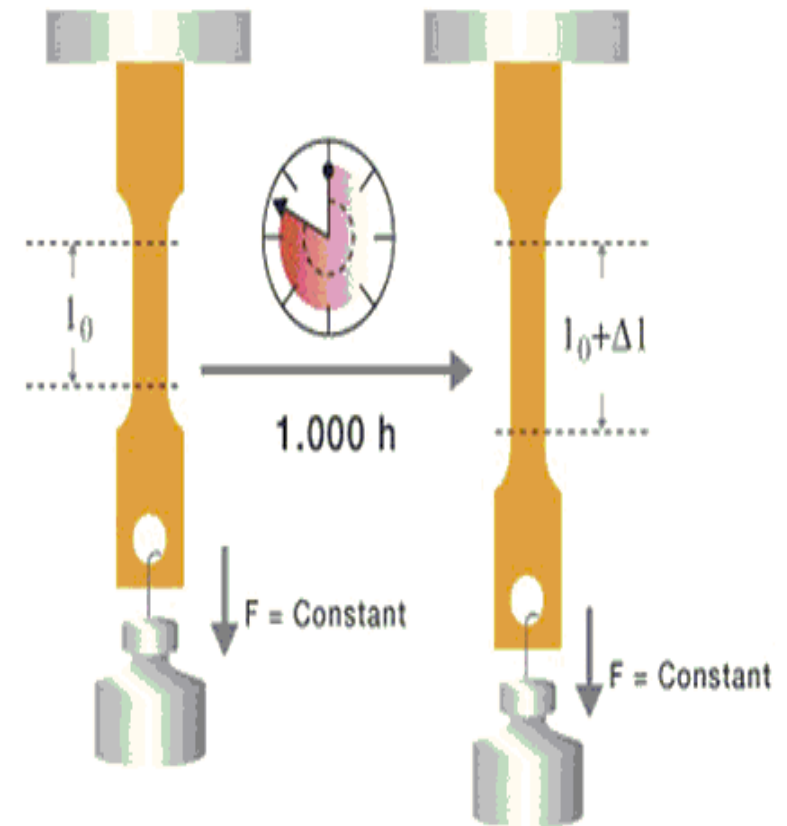
# 肖氏硬度測試方法

- ASTM D2240
- 因轉動手鈕使重錘落下時，手鈕回轉速度會影響其測定值。如果回轉速度過快，其指示值會較高，於新版規範中要求硬度計距離試片為25.4mm，下壓速度需小於3.2mm/sec。



# 潛變

- 當應力維持在常數時，其變形受時間影響，此種變形稱為潛變（creep）。
- 這種試驗在等溫條件下進行。
- 潛變對溫度也相當敏感且會隨溫度升高而會變大。



# 影響測試機械性質的因素

---

- 試片的大小及形狀
- 試片製備的方法
- 測試的調節時間長短及溫濕度
- 測試時的溫度及相對濕度
- 測試的方向性
- 測試的速率

---

# 高分子燃燒性質檢測法

# 20 MM Vertical Burning Test

94V-0, 94V-1, or 94V-2 判定準則

分 類 條 件	V-0	V-1	V-2
每一試片餘焰時間 ( $t_1$ 或 $t_2$ )	$\leq 10$ 秒	$\leq 30$ 秒	$\leq 30$ 秒
每五片一組的總餘焰時間(5片各個 $t_1 + t_2$ 的總和)	$\leq 50$ 秒	$\leq 250$ 秒	$\leq 250$ 秒
每一試片第二次點火燃燒後的餘焰加餘燼的時間 ( $t_2 + t_3$ )	$\leq 30$ 秒	$\leq 60$ 秒	$\leq 60$ 秒
任一試片的餘焰或餘燼燒至夾具	否	否	否
棉花被燃燒顆粒或熔滴物點燃	否	否	是

---

# 熱性質

# 何謂熱性質

---

- 塑膠材料的熱性質包括比熱、熱傳導率、熱膨脹、玻璃轉移溫度、軟化溫度、熔融溫度、外觀、尺寸、形狀等。

# 高分子熱性質檢測法

---

- DSC微差掃描卡計
- TGA熱重量分析儀
- 熱變形溫度 (HDT)
- 維氏軟化溫度 (Vicat)





---

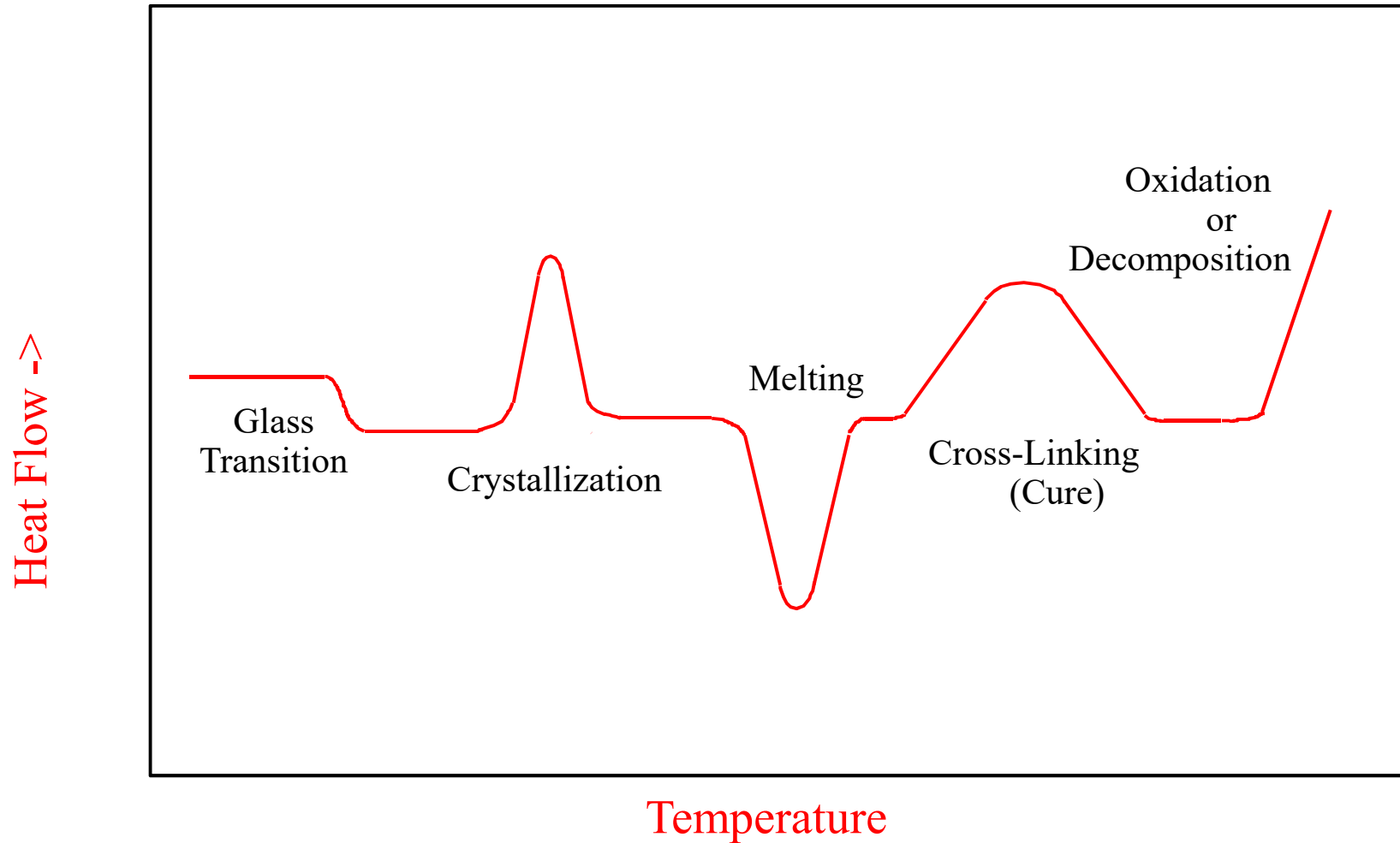
# 微差掃描卡計 ( DSC )

# DSC於塑膠分析上之應用

---

- 相變化點 ( Phase transition )  
玻璃轉移溫度點( $T_g$ )  
熔點 (  $T_m$  )
- 結晶溫度 ( Crystal Temperature )
- 熔化熱 (  $\Delta H$  )
- 結晶熱 ( Crystal Energy )

# DSC在塑膠吸放熱圖譜



---

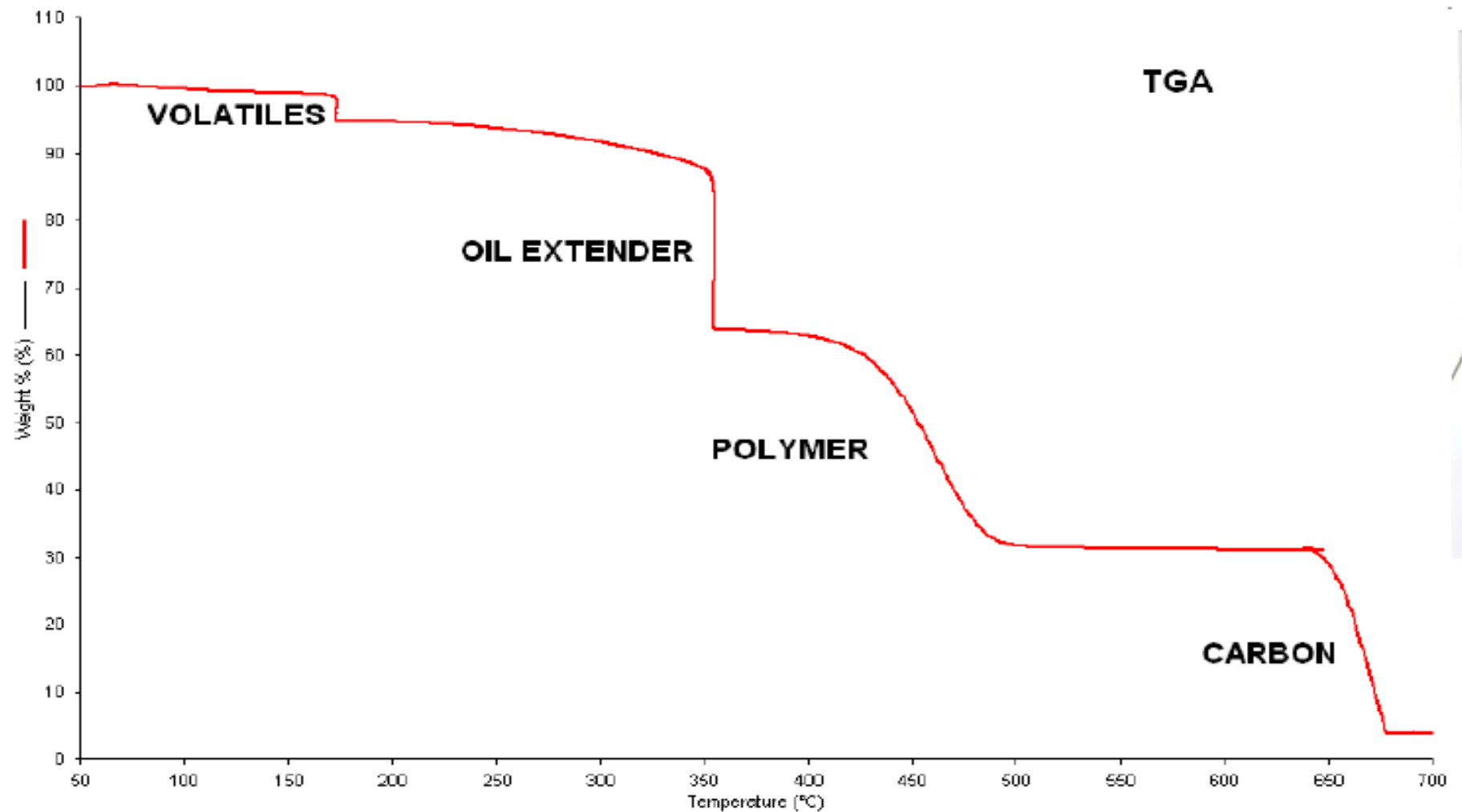
# 熱重量分析儀 ( TGA )

# 熱重量分析儀的原理(一) ( TGA )

- 熱重量分析儀是由精密天秤和線性程序控溫的加熱爐等組成。
- 將樣品置於特定環境之下改變其溫度環境或維持在一固定溫度之中去觀察樣品其重量變化的一種技術。



# 各成分在不同溫度下可能裂解的產物



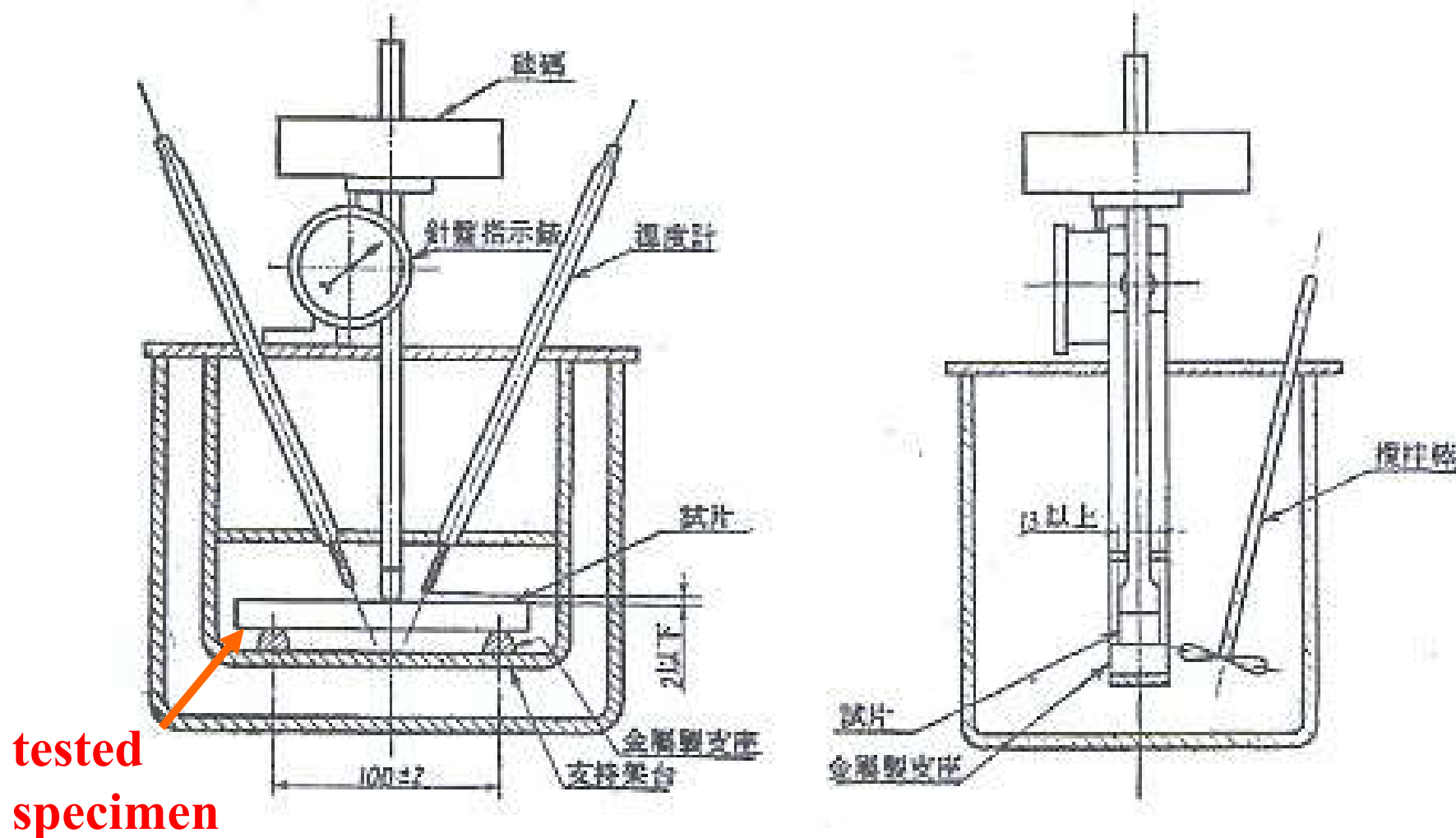
---

# 熱變形溫度 (HDT)

# HDT儀器構造

圖 1 熱變形溫度測定裝置

單位：mm





# 熱變形溫度測試條件 (ASTM D648)

- 調節：23±2°C 50±10%RH
- 調節時間：over 40hrs
- 升溫速率：2±0.2°C/min
- 砝碼使試樣負荷之應力：  
18.6Kg/cm<sup>2</sup> = 1.82MPa(264psi)  
4.6Kg/cm<sup>2</sup> = 0.455MPa(66psi)
- 試片尺寸：長127mm×高13.0mm×寬3~13mm
- 材料變形至0.254mm時即停止試驗



---

# 加工性質

# 加工性質

---

- 塑膠的加工性一般是指塑膠在成型過程中的難易程度，流動性越好的材料適合於射出加工成型，流動性較差的材料適合於壓出或壓吹成型。

---

熔融指數 (MI)  
流長比  
黏度

# 熔融指數的定義說明(MI)

- 量測塑膠材料在規定溫度，荷重，及活塞於圓柱筒內位置等條件下，以計時測量方法測定熔融樹脂擠過一規定長度與直徑之細孔模之速率量測(g/10min)，可用來幫助區分不同等級的高分子材料，分子量較大的材料其流動性值較低分子量材料差。測出的數據可當作加工的參考但無絕對的相互關係，因在射出成型機或擠壓成型機中不同的應力條件下，呈現不同的流動特性。



# 流長比

- 以射出成型方式調整好射出條件後,將融熔塑料注入螺旋模具中,流動長度越長表示流動性越好。

1.增加料溫

2.射壓

3.射速

以上3點都會使流動長度增加。

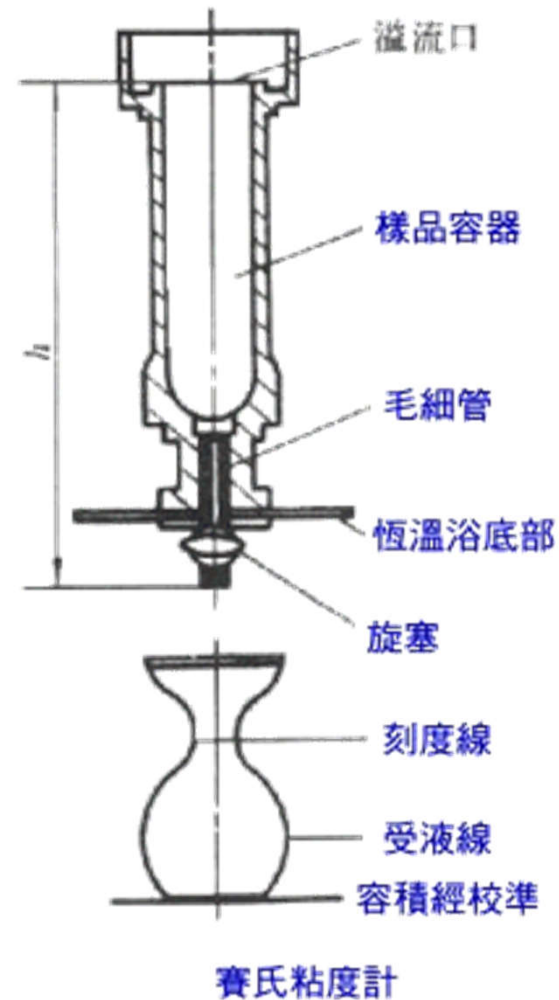
定義:

以流動長度和模穴厚度之比值( $L/t$ ), $L/t$ 值越高表示流動性越佳。



# 毛細管式黏度計

- 賽氏黏度計，它是一種常見的黏度計。其工作原理是：樣品容器(包括流出毛細管)內充滿待測樣品，處於恆溫浴內。打開旋塞，樣品開始流向受液器，同時開始計算時間，到樣品液面達到刻度線為止。樣品黏度越大，這段時間越長。因此，這段時間直接反映出樣品的黏度。



---

# 耐化學藥品性質



# 耐化學藥品性

---

- 耐化學藥品性一般是指耐酸鹼及耐化學藥品。塑膠的化學劣化主要是因為酸鹼腐蝕或有機溶劑滲透、擴散等方式進入塑膠內部而造成分子結構破壞，降低機械性質及尺寸上的變化。
- 耐化學藥品性的測定方法，為將塑膠材料在一定溫度下浸漬於溶劑中一段時間後，測定其重量、體積、抗張強度與伸長率等的變化，變異小的即表示具有優良的抗溶劑性。

---

# 光學性質

# 全光線透過率&霧度

當光線照射在透明物體上時，有一部分反射，有一部分被吸收，其餘則穿透過去。

安裝標準白色板於測定裝置，將裝置之指示對正 100( $T_1$ )，並調整入射光量。

於標準白色板安裝狀態，裝上試片而測定全光線透過光量( $T_2$ )。

卸下標準白色板及試片後，裝上光阱並測定裝置之散亂光量( $T_3$ )。

於光阱安裝狀態，裝上試片測定由裝置及試片所引起之散亂光量( $T_4$ )。

## 全光線透過率 $T_t$ :

全穿透過去的光/入射光  $T_t = T_2 / T_1$

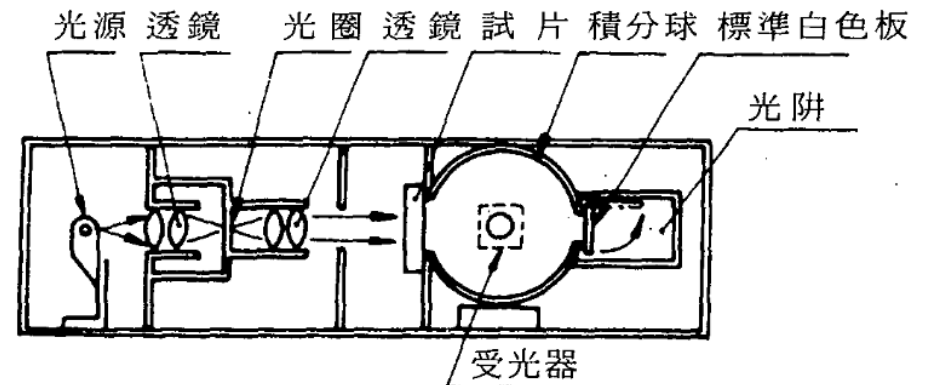
**擴散透過率 $T_d$ :** 指光線穿透物體後,因折色而朝其他方向前進。

擴散透過的光/入射光  $T_d = [T_4 - T_3(T_2/T_1)] / T_1$

**霧度(haze):**指入射於透明物體的光線,其擴散程度稱之。

擴散光線透過率/全光線透過率

$$\text{haze, \%} = (T_d / T_t) \times 100$$



---

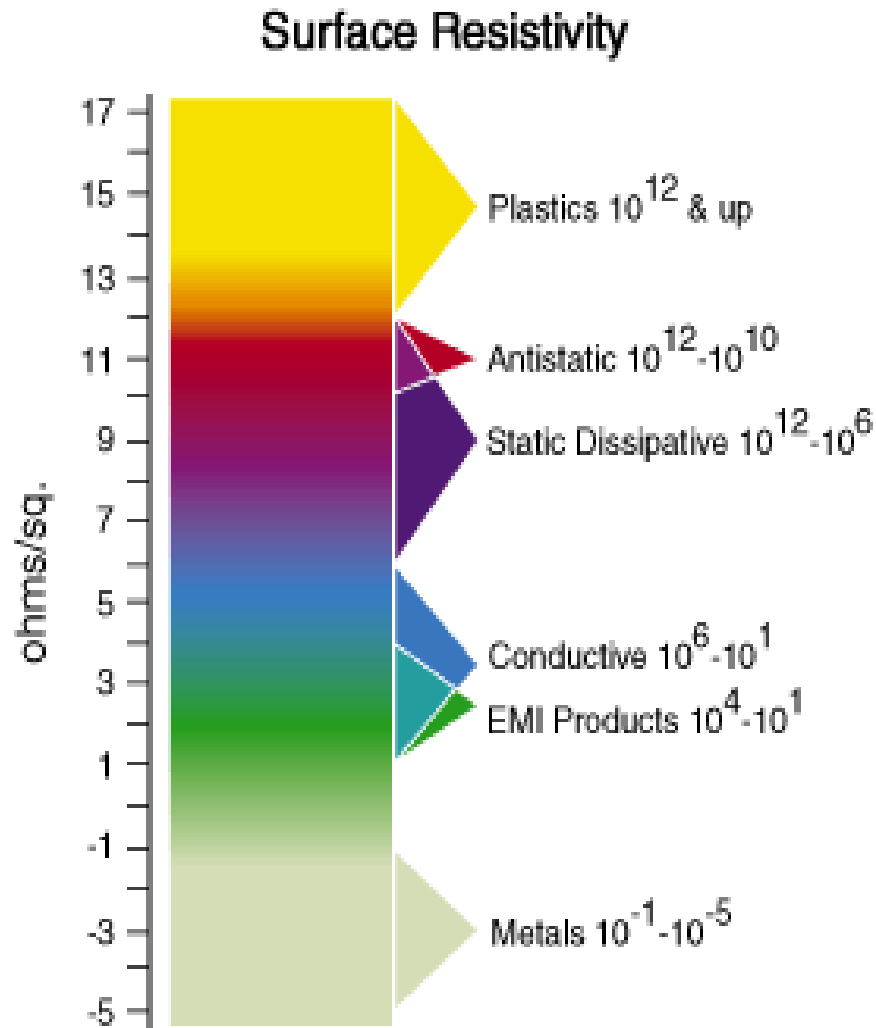
# 電性質檢測法

# 導電性與靜電原理

---

- 導電性複合材料是將絕緣性的塑膠基材加入了有導電性物質以具備導電、防靜電的功能。主要應用於要求靜電消散或防護靜電放電的應用，可以避免靜電放電所產生的損失。
- 絕緣材料如塑膠（PE、PVC、Nylon...）、橡膠等其電阻率都很高，測量時可採用電極並使用遮罩措施，以免讀數不穩甚至無法測量。

# 抗靜電的技術等級



a.  $< 10^9$  極好(Excellent)

b.  $10^9 \sim 10^{10}$  很好(Very Good)

c.  $10^{10} \sim 10^{11}$  很好至一般  
(Good to Moderate)

d.  $10^{11} \sim 10^{12}$  一般(Moderate)

e.  $> 10^{12}$  不足(Insufficient)

---

# 高分子環境性質檢測法

# 何謂耐候性

---

- 耐候性是指塑料製品因受到陽光照射，溫度變化，風吹雨淋等外界條件的影響，而出現的褪色，變色，龜裂，粉化和強度下降等一系列老化的現象。其耐受能力叫耐候性。其中紫外線照射是促使塑料老化的關鍵因素。
- 熱老化加速試驗
- 耐寒試驗
- 溫濕度循環試驗
- 冷熱衝擊試驗
- 耐UV試驗
- 耐候試驗





# 環境影響因子

---

## Three Main Factors:

1. 太陽光幅射

Solar radiation (light energy)

2. 溫度

Temperature

3. 水份

Water (moisture)



# 色差計

色彩產生三要素：(光、物體、觀察者/儀器)

光：可見光其波長範圍380-770nm( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ )之間

表 1-1. 光的波長之色相

波 長 (nm)	色 相
380 ~ 430	青 紫
430 ~ 460	青
460 ~ 500	青 綠
500 ~ 570	綠
570 ~ 590	黃
590 ~ 610	橙
610 ~ 770	紅

# 色差的等級

當二色樣在色彩接近到某個程度，人眼即無法分辨出二者之間的色彩差異。此種色差，稱為“恰可察覺”(Just-noticeable)色差。若二者之色差大於恰可察覺色差，但仍可為他人接受，則稱為“可接受”(Acceptable)色差。

色差程度之參考值	$\Delta E^*_{ab}$
極微色差(trace)	0 ~ 0.5
極小色差(slight)	0.5 ~ 1.5
可感色差(noticable)	1.5 ~ 3.0
明顯色差(appreciable)	3.0 ~ 6.0
顯著色差(much)	6.0 ~ 12.0
極大色差(very much)	12.0以上

---

塑膠中心網站

<http://www.pidc.org.tw/>

陳明坤 經理

聯繫電話：04-23595900#630

mail: [cmk@pidc.org.tw](mailto:cmk@pidc.org.tw)



# 高分子化性

陳澄河

chchen@stust.edu.tw

南臺科大化學工程與材料工程系

# 初級塑膠材料應用工程師 細部評鑑內容(1)

考試科目	評鑑主題	評鑑內容細部主題
考科一、 高分子化性 與物性概論	1-1 高分子化性	1-1-1 高分子種類與結構 1-1-1-1 自由基聚合種類與結構 1-1-1-2 縮合聚合種類與結構 1-1-2 高分子分子量測定 1-1-2-1 高分子分子量分布與平均分子量 1-1-2-2 高分子分子量的測定方法 1-1-3 聚合物製造法 1-1-3-1 總體聚合法 1-1-3-2 溶液聚合法 1-1-3-3 乳化聚合法 1-1-3-4 懸浮聚合法

考試科目	評鑑主題	評鑑內容細部主題
考科一、 高分子化性 與物性概論	1-2高分子物性	1-2-1 基本物性 1-2-1-1比重/1-2-1-2比熱/1-2-1-3吸水率/1-2-1-4結晶性 1-2-2 機械性質 1-2-2-1抗張強度及伸長率/1-2-2-2彎曲強度/1-2-2-3壓縮強度/1-2-2-4衝擊強度/1-2-2-5硬度/1-2-2-6潛變性質 1-2-3 熱性質 1-2-3-1玻璃轉移點/熱變形溫度/軟化點/1-2-3-4熔點/1-2-3-5熱劣解溫度/1-2-3-6收縮率/1-2-3-7耐燃性/1-2-3-8熱傳導係數/1-2-3-9熱膨脹係數/1-2-3-10熔融指數 1-2-4 電氣性質 1-2-4-1介電常數/1-2-4-2絕緣破壞強度/1-2-4-3耐電弧性/1-2-4-4電磁波干擾遮蔽性 1-2-5 耐候性質 1-2-5-1 耐候試驗/1-2-5-2 耐寒試驗 1-2-6 光學性質 1-2-6-1 光澤/1-2-6-2 透明性/1-2-6-3 霧度/1-2-6-4 折射率/1-2-6-5 色差 1-2-7高分子溶液性質 1-2-7-1溶解度參數 1-2-8高分子耐化學藥品性

考試科目	評鑑主題	評鑑內容細部主題
考科二、 塑膠材料特性 與加工概論	2-1 塑膠材料的特性及環保基礎知識	2-1-1 泛用塑膠材料特性知識：PE、PVC、PP、PS、ABS、PMMA 2-1-2 泛用工程塑膠材料特性知識：Nylon6、Nylon66、PC、POM PBT、PET 2-1-3 塑膠材質回收辨識碼
	2-2 塑膠材料的添加劑	2-2-1 塑膠添加劑種類與功能 2-2-1-1 安定劑/2-2-1-2 可塑劑/2-2-1-3 耐燃劑/2-2-1-4 滑劑/ 2-2-1-5 填充劑與補強劑/2-2-1-6 衝擊改質劑/2-2-1-7 發泡劑/ 2-2-1-8 著色劑/2-2-1-9 紫外線吸收劑/2-2-1-10 抗氧化劑/ 2-2-1-11 導電劑/2-2-1-12 抗靜電劑/2-2-1-13 加工助劑 2-2-1-14 色母與色粉
	2-3 塑膠加工	2-3-1 射出成形 2-3-2 押出加工



# 課程內容參考教材

- 高分子化性與物性概論 - 塑膠中心編輯
- 塑膠中心蕭耀貴總經理講義
- 高分子加工 - 陳劉旺、丁金超編著
- 高分子與塑膠材料相關書籍

# 第一章 高分子化性

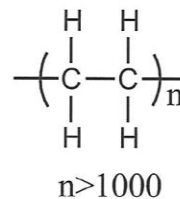
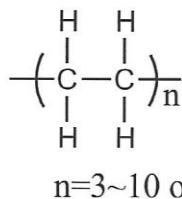
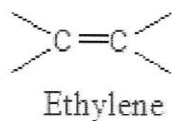
## 第一節 高分子種類與結構

"高分子(macromolecule)"顧名思義就是分子量很大的物質。而此高分子如果由許多較小而結構簡單的單元，又稱為單體 (monomer)者，藉由共用電子對形成共價鍵結合成高分子量的物質，則稱為聚合體 (Polymer)。Polymer 這個字是來自希臘字中的 poly (許多) 和 meros (部分)，在我國化學界的科學家也常用高分子 (macromolecule)來替代聚合體(polymer)一詞。

高分子(或聚合體)依其結構單元之多少而有二聚體(dimer)、三聚體(trimer)、四聚體(tetramer)、五聚體(pentamer)等等之分。寡聚合體(oligomer)一般指分子量在10000 g/mol以下之聚合體。而聚合體(polymer)指分子量在10000 g/mol以上之聚合體。

單體(monomer)  $\Rightarrow$  寡聚合體(oligomer)  $\Rightarrow$  高分子(polymer)

以 PE (poly-ethylene) 為例：

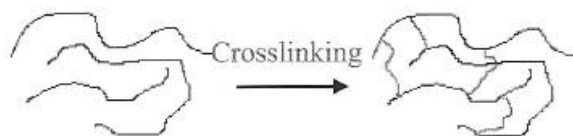


高分子(或聚合體)依來源之不同，可分為天然高分子(如澱粉、蛋白質、木質纖維、天然橡膠)及合成高分子(如 PE, PP, PVC, PS 等)。

另外，高分子(或聚合體)也可依用途、受熱之變化、化學組成及聚合方法而分類。

依用途分類為塑膠(plastic)、橡膠(rubber)、纖維(fiber)、塗料(coating)及接著劑(adhesive)五大用途。

依受熱之變化可分為熱塑性高分子(thermoplastic polymer)及熱固性高分子(thermosetting polymer)。所謂 thermoplastic (熱塑性塑膠)：具有受熱軟化及冷卻變硬之可逆物理變化的直線型聚合體。所謂 thermosetting (熱固性塑膠)：直線型聚合體經由交聯反應後所形成的網狀聚合體。



依化學組成可為均聚合體(homopolymer)及共聚合體(copolymer)。所謂之均聚合體(homopolymer)是指組成單元(unit)只有一種。但此單元可能為一種或兩種(或以上)之單體化合而成的。

如均聚體 PE 之單元為  $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-}^*$ ，

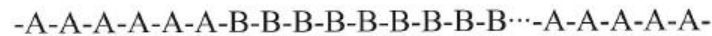
均聚體 PET 之單元為  $\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{OC(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-)}^*$

所謂之共聚合體(copolymer)使指組成單元有兩種以上者，如乙烯-丙烯之共聚合體。共聚合體依結合方式又可分為

- (1) 交替式共聚合體(alternating copolymer)：兩種單元交替排列者，



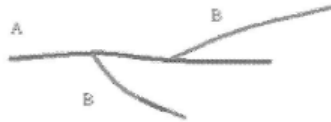
- (2) 團聯共聚合體或段式共聚合體(Block Copolymers)：同種單元以較多的重複次數成分段排列，各段只含一種單體且長度無嚴格限制。



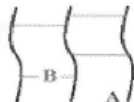
A與B表示兩種不同的化合物，表示法可寫成poly A-block-poly B。



- (3) 接枝共聚合體 (graft copolymer)：不同單元接於另一單元的主鏈上，可表示成poly A-graft-poly B。



- (4) 交聯共聚合體 (AB-Cross-linked Copolymer)：不同單元A及B形成一網狀結構。



- (5) 雜亂共聚合體 (random copolymer)：不同單元A及B不規則排列聚合。

## 依聚合方法之分類

以聚合體重複單位之結構比較，將聚合反應分為：

- { 加成聚合反應(Addition polymerization) → 加成聚合體
- { 縮合聚合反應(Condensation polymerization) → 縮合聚合體

以成長反應機構區分，將聚合反應分為：

- { 鏈鎖聚合反應 (chain polymerization)
- { 逐步聚合反應 (step-wise polymerization)

以實際製造方法區分，將聚合反應分為：

- { 總體聚合 (bulk polymerization)
- { 溶液聚合 (solution polymerization)
- { 懸浮聚合 (suspension polymerization)
- { 乳化聚合 (emulsion polymerization)

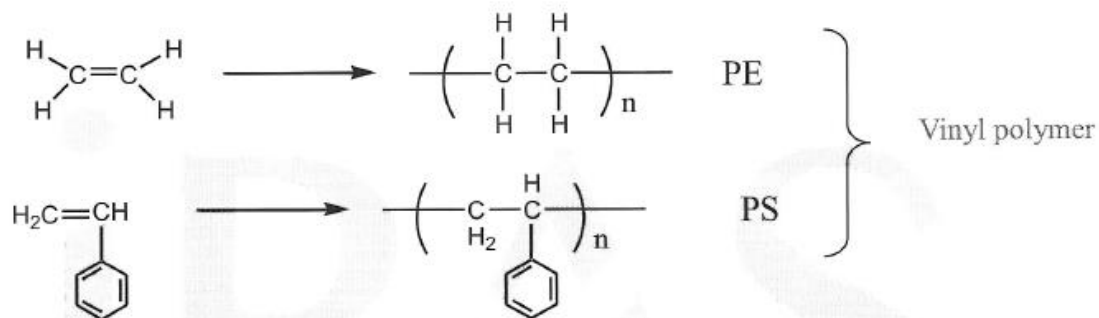
大部分**加成聚合體**均由**鏈鎖聚合反應**聚合而來。

**縮合聚合體**均由**逐步聚合反應**聚合而來。

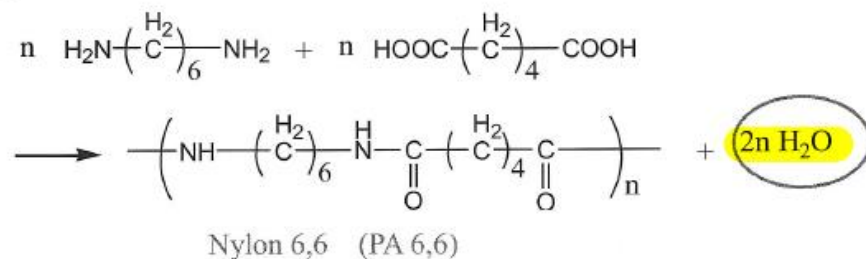
一般於言：



**加成聚合體(Addition polymer)**：其重複單位與單體完全相同者。如：



**縮合聚合體 (Condensation polymer)**：其重複單位中含有較單體為少的原子者。如：





## 1-1-1 自由基聚合種類與結構

以成長反應機構區分，將聚合反應分為：

- { 鏈鎖聚合反應 (chain polymerization)
- { 逐步聚合反應 (step-wise polymerization)

其中鏈鎖聚合反應又區分為：

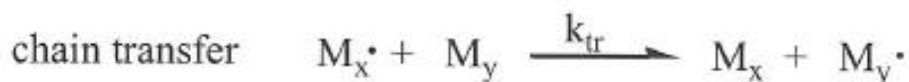
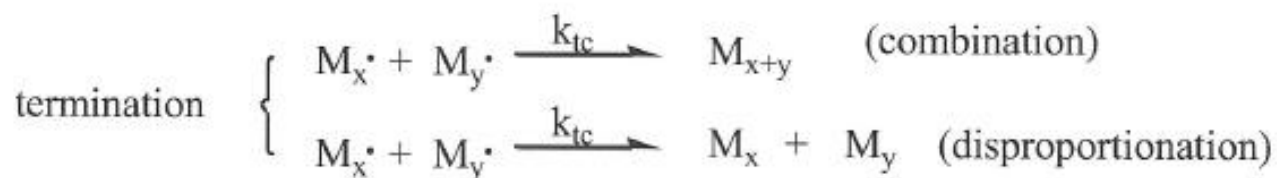
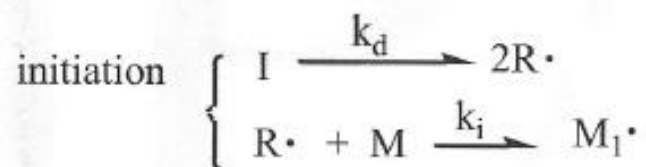
- { 陰離子鏈鎖聚合反應 (anionic chain polymerization)
- { 陽離子鏈鎖聚合反應 (cationic chain polymerization)
- { 自由基鏈鎖聚合反應 (free-radical polymerization)
- { 配位聚合 (complex coordination polymerization)

鏈鎖聚合(含自由基鏈鎖聚合反應)之反應機構具有如下之步驟：

- { 1. 起始反應 (initiation)
- { 2. 傳遞反應 (propagation)
- { 3. 終止反應 (termination)

一旦被引發，生長速度很快。

自由基鏈鎖聚合反應機構如下：



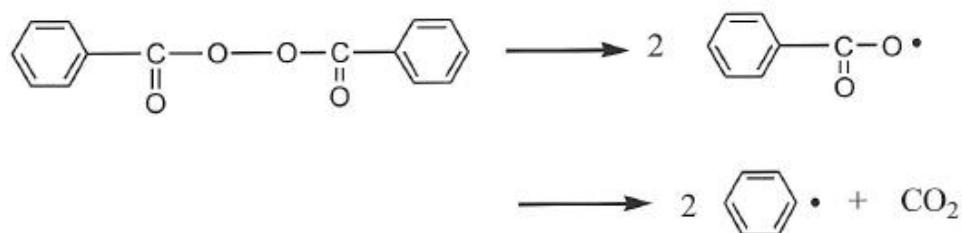
根鏈之反應性( $k_p$ )不受鏈長( $\text{M}_x\cdot$ 中之 $x$ )之影響。

單體之主鏈含碳-碳雙鍵(Double Bond)者幾乎皆可進行自由基鏈鎖聚合反應 (free-radical polymerization)。如單體  $\text{CH}_2=\text{CHG}$

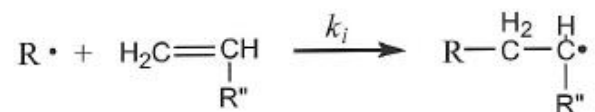


實例如下：

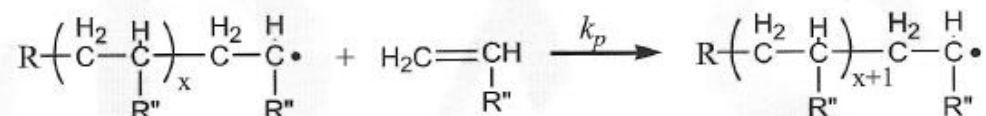
BPO initiator: (產生自由基)



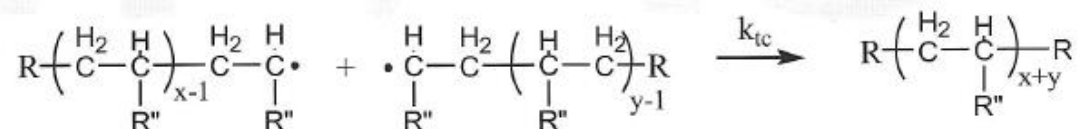
1. 起始反應(initiation):



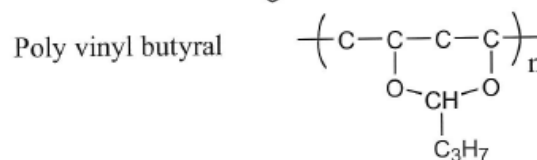
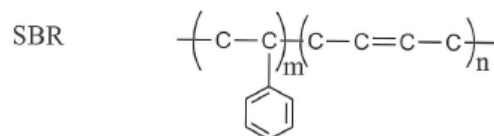
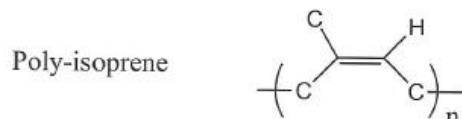
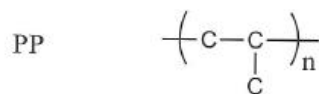
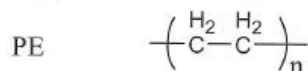
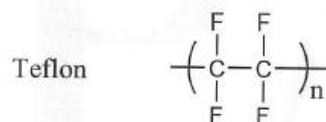
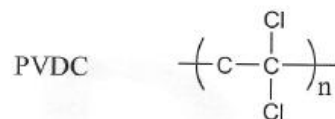
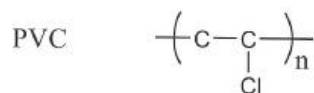
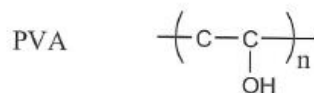
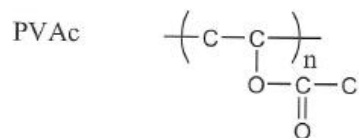
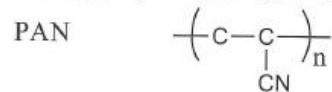
2. 傳遞反應(propagation):



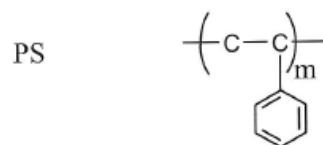
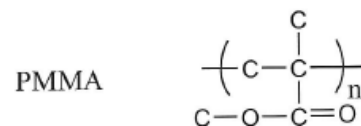
3. 終止反應(termination):



大部分之合成塑膠、彈性體和纖維皆可用自由基聚合反應而得。



聚乙烯醇縮丁醛  
(安全玻璃之夾層)



上述各聚合體皆由具雙鍵(double bond)之單體行自由基鏈鎖聚合而成，是屬於加成聚合體(addition polymer)。

- Monomer 包含 (1). vinyl monomer (乙烯系單體)  
(2). divinyl monomer (二乙烯系單體)  
(3). 1,3-diene (1,3 二烯系單體)

### 1-1-2 縮合聚合種類與結構

以成長反應機構區分，將聚合反應分為：

- { 鏈鎖聚合反應 (chain polymerization)
- { 逐步聚合反應 (step-wise polymerization)

大部分加成聚合體均由鏈鎖聚合反應聚合而來。

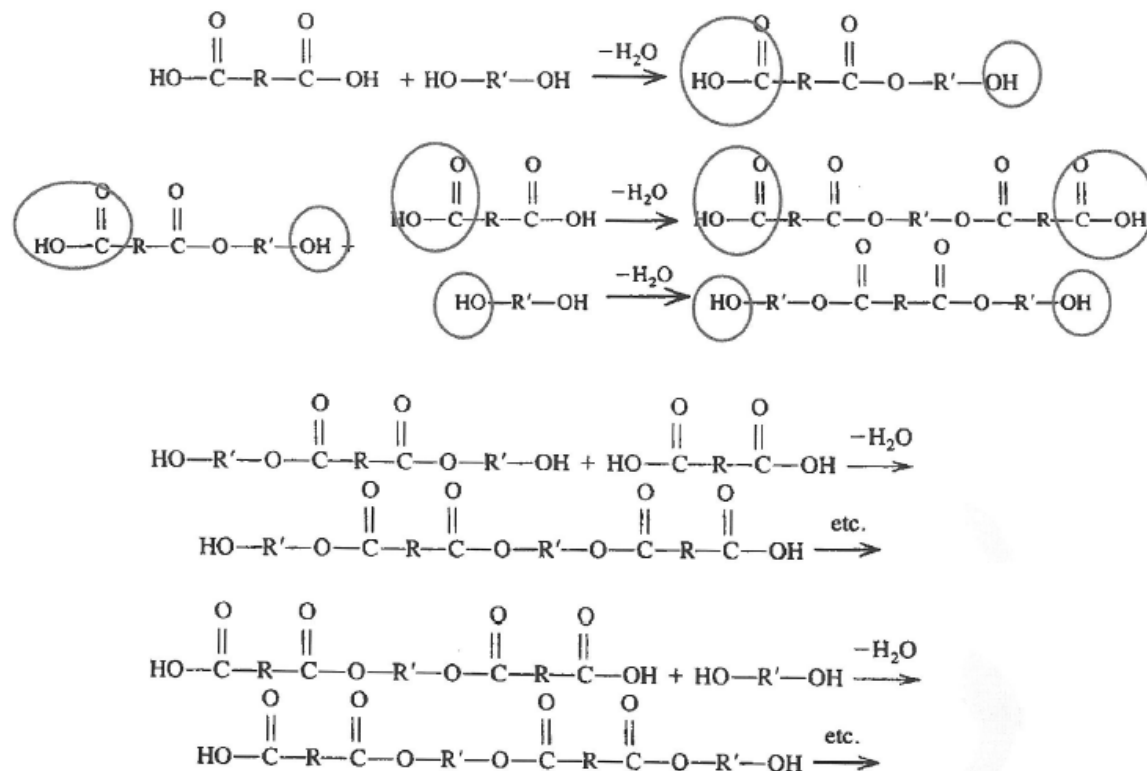
縮合聚合體均由逐步聚合反應聚合而來。

一般於言：

- { 加成聚合體  $\Leftrightarrow$  鏈鎖聚合反應
- { 縮合聚合體  $\Leftrightarrow$  逐步聚合反應

逐步聚合反應所得之縮合聚合體係受反應單體的作用基基團(functional group)之間一步一步地反應來進行者。

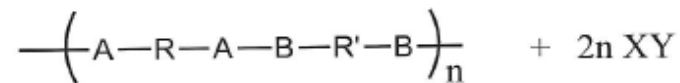
以聚酯(polyester)為例：



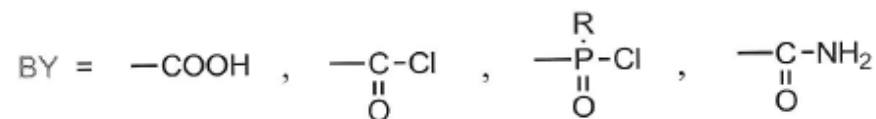
Monomer (單體) → Di-mer (二聚體) → Tri-mer (三聚體) → Tetra-mer (四聚體) → penta-mer (五聚體) → hexa-mer → hepta-mer → octa-mer → nona-mer → Polymer

此種逐步聚合反應雖然單體的消耗很快，但聚合體分子的分子量卻增加的很慢。直至反應末期，成長分子彼此間反應才会有較大的聚合體分子出現。

利用反應官能基縮合聚合者：



其中

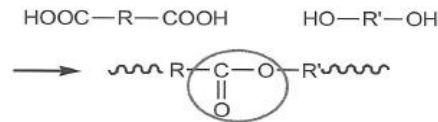


AX	BY	結構單元	聚合體
-OH	-COOH	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-O- \end{array}$	polyester
-OH	-COCl	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-O- \end{array}$	polyester
-OH	-N=C=O	$\begin{array}{c} O \\    \\ -O-C-NH- \end{array}$	polyurethane
-OH	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ CH \quad CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	$-O-CH_2-CH_2-O-$	polyether
-OH	-OH	$-O-$	polyether
-NH <sub>2</sub>	-COOH	$\begin{array}{c} H \quad O \\   \quad    \\ -N-C- \end{array}$	polyamide
-NH <sub>2</sub>	-N=C=O	$\begin{array}{c} O \\    \\ -NH-C-NH- \end{array}$	polyurea
-NH <sub>2</sub>	-COOCH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} O \\    \\ -NH-C- \end{array}$	polyamide
-N=C=O	-COOH	$\begin{array}{c} O \\    \\ -O-C-NH- \end{array}$	polyurethane
-COOH	-COOH	$\begin{array}{c} O \quad O \\    \quad    \\ -C-O-C- \end{array}$	polyanhydride

## 1. 聚酯 polyester

Poly-ester { saturated polyester(飽和聚酯)  
un-saturated polyester(不飽和聚酯)  $\Rightarrow$  FRP  
polycarbonate (PC, 聚碳酸酯)  
Alkyd resin(醇酸樹脂)

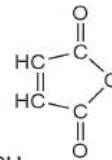
Fiber  
Reinforced  
Plastic  
(crosslinked)



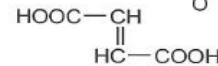
聚酯 常使用之二元酸：

### I. 不飽和酸：

(1) 無水馬來酸酐(Maleic anhydride)

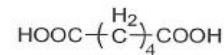


(2) 反丁烯二酸(Fumaric acid)

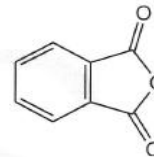


### II 飽和酸：

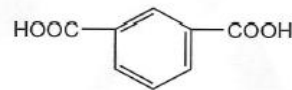
(1) 己二酸(Adipic acid)



(2) 無水酞酸酐(Phthalic anhydride)



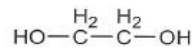
(3) 異酞酸



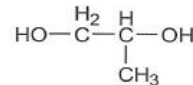
聚酯 常使用之三元醇：

聚酯 常使用之二元醇：

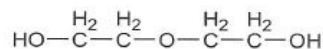
(1) 乙二醇



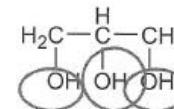
(2) 丙二醇



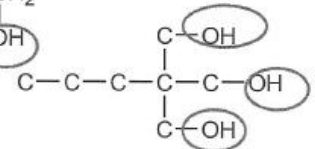
(3) 二乙二醇



(1) 甘油

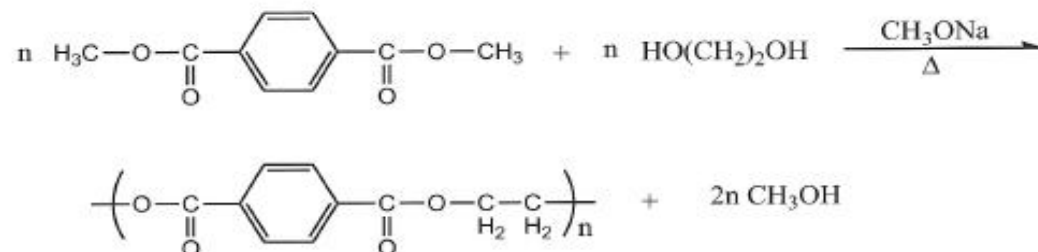


(2) 三甲醇基丙烷



飽和聚酯以 PET 為例：

對苯二甲酸二甲酯(Dimethyl Terephthalate) + 乙二醇(Ethylene glycol) → PET



\*\* PET → Dacron 纖維

\*\* 雙軸定向(biaxially orientated) → PET 膜，聚合體膜最強之一種。

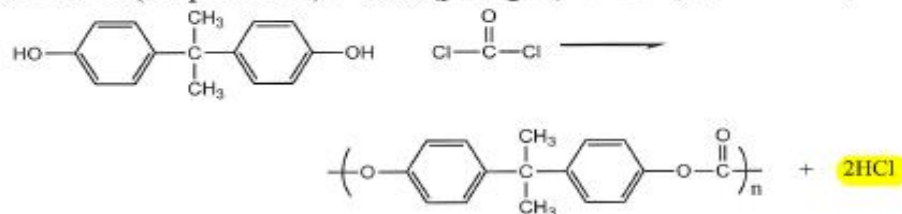
\*\* 較厚之雙軸定向 PET → 容器 (保特瓶)

\*\* 加入抗成核劑 (anti-nucleating agent) 之 PET → 可用於射出成型。

\*\* 可用於射出成型之聚酯是以環己醇(cyclohexanol)或二甲基醇(dimethylol)部分取代乙二醇來製造。

聚碳酸酯 PC 為例

丙二酚 A (Bisphenol A) + 光氣(phosgen) → PC ( $T_m = 225^\circ\text{C}$ )



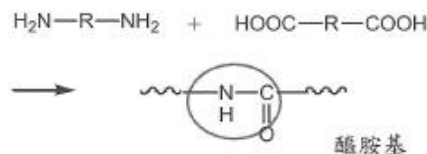
\*\* PC 具有優異之韌性

\*\* PC(50%) + PET(50%) → 混摻(Blending) → 對汽油有優異之阻抗性

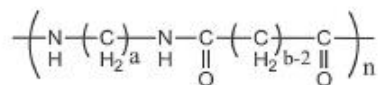
\*\* PC + ABS → 混摻(Blending) → 手機外殼

## 2. 聚醯胺 polyamide (PA) 或 Nylon

(二元胺) + (二元酸)



Nylon-ab



Nylon 第一個數字為胺之碳數目，第二個數字為酸之碳數目

如 Nylon-66 (己二胺) + (己二酸)

\*\*所得之分子量極高，可以加入 1% 之醋酸（單官能基）以降低平均聚合度。

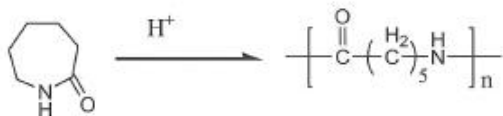
\*\*醯胺基為剛硬基(stiffening group)，其  $T_m$  較 polyester 為高。

Nylon-610 (己二胺,) + (癸二酸, sebacic acid)

Nylon-612 (己二胺) + (十二雙酸, dodecanoic acid)

} 其耐濕性和延展性均較 Nylon-66 為佳

Nylon-6 環己內醯胺 (caprolactam)，由開環聚合所得。

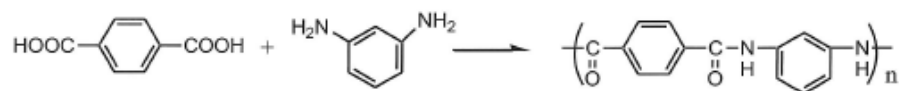


Nylon-11, Nylon-12

由 11-氨基酸 或 12-氨基酸 以陰離子聚合法製得。耐濕性和延展性皆佳

芳香聚醯胺(aramide) 能以界面聚合法製得。

如：對苯二甲酸 + 1,3-亞苯基二胺  $\rightarrow$  Kevlar



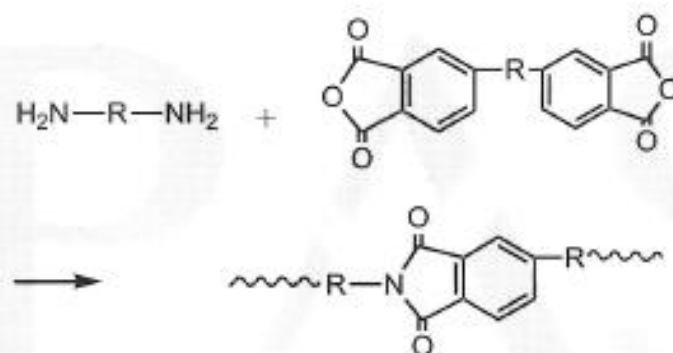
因主鏈有苯環所以具有相當高之  $T_m$ ，加工不易。

Nylon 因分子量極大加工不易，除了如前述加入單官能基單體外，另外可加入懸掛基，以降低  $T_m$  及氫鍵作用力，利於加工。

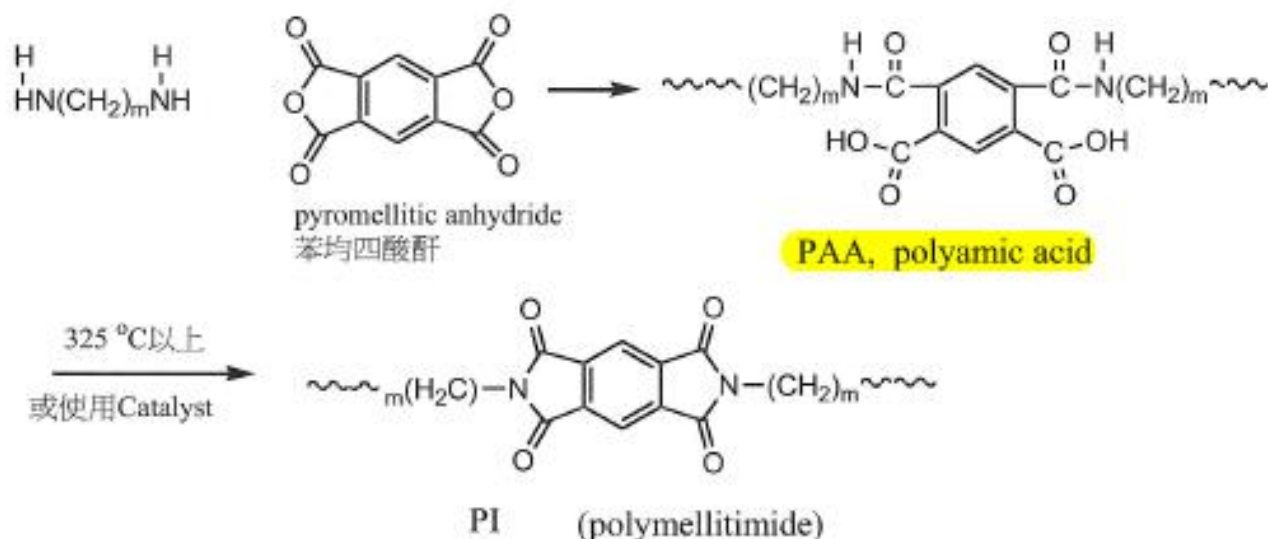


### 3. 聚亞醯胺 (polyimide; PI)

(脂肪煙二元胺或芳香煙二元胺) + (芳香煙二酸酐)



例子如下：



PAA 常只溶於特定之溶劑，如 NMP，但聚合體不溶溶劑。

高科技電子產業蠻大部分使用 PI 作為軟板。

#### 4. 聚胺基甲酸酯 Polyurethane (PU), 聚脲 polyurea

凡是聚合物主鏈具有  $\begin{array}{c} \text{—N—C—O—} \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$  urethane 結構者，概稱為 PU

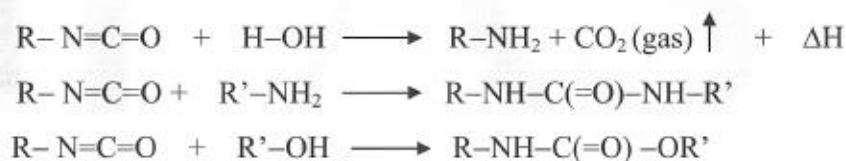
(polyurethane)。有時亦會同時含有  $\begin{array}{c} \text{—N—C—N—} \\ | \quad || \quad | \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array}$  (urea linkage) 結構。

##### 主要產品及應用

- (1) PU 發泡：有軟質 PU 發泡（海綿）及硬質 PU 發泡
- (2) PU 塗料：有一液型及兩液型
- (3) PU 彈性體：PU 之 hard-segment (硬段) 與 soft-segment (軟段) 結構，利用糾纏(entanglement)方式或交聯(crosslinking)方式，而達到彈性體之要求

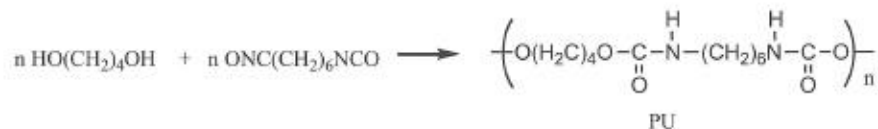
##### PU 發泡為例

PU 發泡原理：利用反應熱將反應所產生之  $\text{CO}_2$  於樹脂內膨脹，或直接使用吹泡劑(blow agent)



##### PU 纖維為例

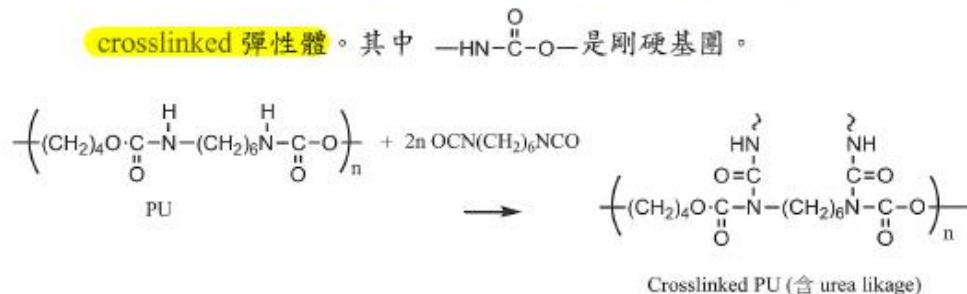
如：PU 之 hard-segment  $\begin{array}{c} \text{—N—C—O—} \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$  與 soft-segment (亞甲基) 結構，利用 entanglement 方式而達到彈性體之要求，並行拉絲。



## PU 彈性體為例

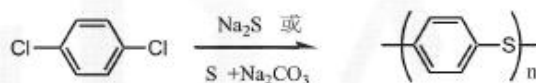
於 PU polymer 中加入過量之二異氰酸鹽(di-isocyanate)，會產生

crosslinked 彈性體。其中  $-\text{HN}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{O}-$  是剛硬基團。



## 5. 聚多硫(polysulfide)

如：PPS (polyphenylene sulfide)：工程塑膠，用於活塞、軸承、電器用品。



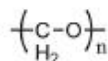
## 6. 聚醚 polyether

凡是具有  $\sim\text{R}-\text{O}\sim$  結構者，皆可稱為 poly-ether。

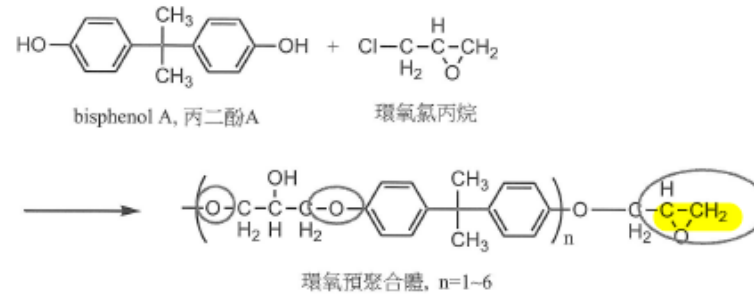
(1) 如 PPO：由 2,6-dimethyl phenol 經氧化偶合(oxidative coupling)反應而得。



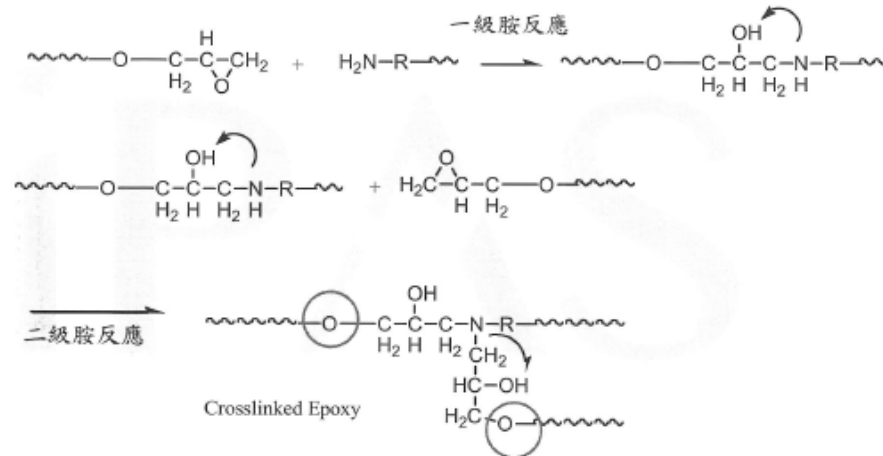
(2) 如 POM (聚縮醛)：由甲醛水溶液中沈澱出來，但其末端須以乙醯封蓋(end-capping)使其穩定。



### (3) 環氧樹脂(Epoxy resin):



### Epoxy + diamine (硬化劑)



## 7. 聚砜(polysulfone)

凡是具有  $\sim\text{S}(=\text{O})_2\sim$  結構者，皆可稱為 poly-sulfone。

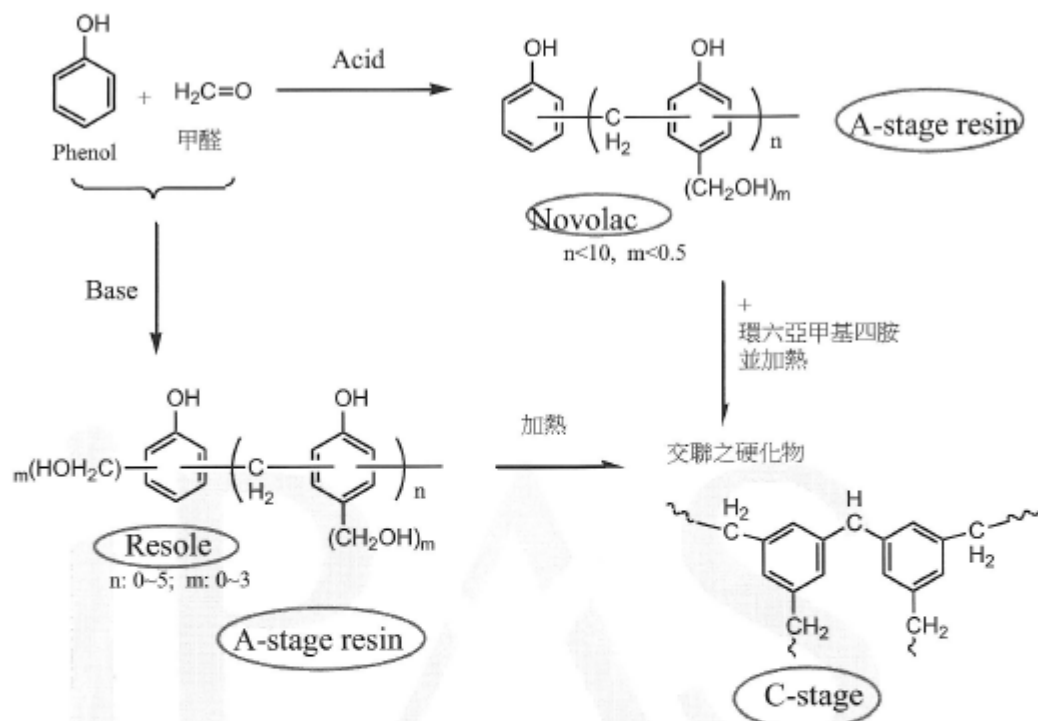
聚砜、聚醚砜、聚苯基砜等皆為工程塑膠。

如：聚醚砜



## 8. 酚醛塑膠和胺基塑膠

以酚醛塑膠(PF)為例



Novolac 所含之自身硬化之  $-\text{CH}_2\text{OH}$  較少，需加入環六亞甲基四胺等硬化劑才能硬化。

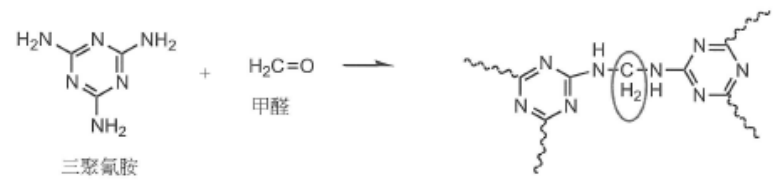
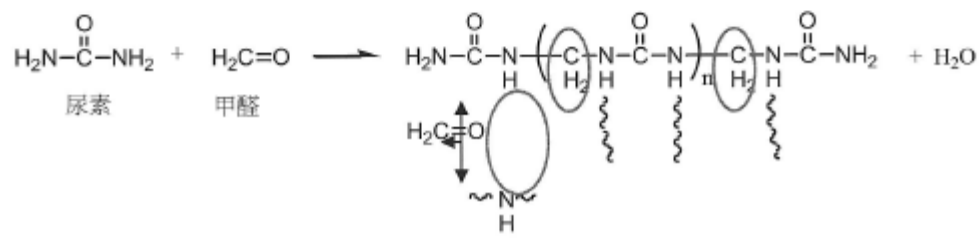
以三聚氰胺 Melamine 為例

三聚氰胺 + 甲醛 於酸性或鹼性條件下縮合

反應所得。

以尿塑膠為例

尿素 + 甲醛 於酸性或鹼性條件下縮合反應所得。



## 第二節 高分子分子量測定

分子量大小與分子量分佈(MWD ; Molecular weight distribution)與下列性質有關。因此必須加以探討。

- 熔融黏度 (Melt viscosity)
- 抗張強度 (Tensile strength)
- 模氏係數 (Modulus)
- 耐衝擊強度 (Impact strength)
- 韌性 (Toughness)
- 抗熱性 (Heat resistance)

### 1-2-1 高分子分子量分布與平均分子量

$$\overline{M} = \text{Repeat Unit} \times \overline{DP}$$

$\overline{DP}$  : 平均聚合度 (Average Degree of polymerization)

$\overline{M}$  : 平均分子量 (Average molecular weight)

分子量分佈：

- 單峰分佈 (mono-modal)
- 雙峰分佈 (bi-modal)
- 三峰分佈 (tri-modal)
- 多峰分佈 (poly-modal)

Mono-dispersity (單分佈)：聚合物具有特定均一分子量者。

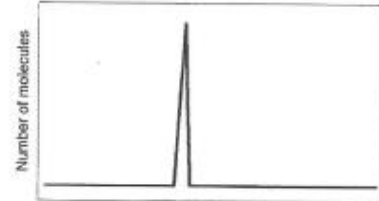
Poly-dispersity (廣分佈)：聚合物含有不同分子量者。

具有廣分佈之聚合物，其分子量分佈寬廣程度可用 Polydispersity index (PDI, 廣分佈指標)來表示。

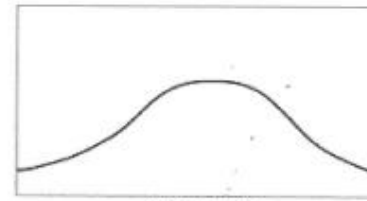
$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

PDI 愈小，分子量分佈欲窄。

$\overline{M}_w$  : 重量平均分子量；  $\overline{M}_n$  : 數目平均分子量



Chain length  
Narrow molecular-weight distribution  
 $M_w/M_n$  close to 1



Chain length  
Broad molecular-weight distribution  
 $M_w/M_n > 2$

逐步聚合反應 (Step-wise polymerization) :

$$PDI \approx 2$$

自由基聚合反應 (Free-radical polymerization) :

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} > 2$$

因梨子聚合反應 (Anionic polymerization) :

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \rightarrow 1$$

平均分子量可以下列 4 種方式表達 :

$\overline{M}_w$  : 重量平均分子量 ;  $\overline{M}_n$  : 數目平均分子量

$\overline{M}_z$  : z-平均分子量 ;  $\overline{M}_v$  : 黏度平均分子量

其基本定義如下 :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum (W_i / M_i)} = \frac{1}{\sum (\omega_i / M_i)}$$

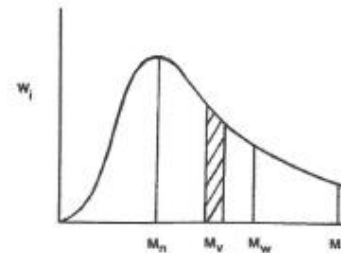
$\omega_i$  : weight fraction of component  $i$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum \omega_i M_i$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

$$\overline{M}_v = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i^{\alpha}} \right]^{1/\alpha}, \quad \alpha = 0.5 \sim 0.8$$

$$= \frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i^{\alpha}}$$





### 1-2-2 高分子分子量的測定方法

對同一樣品而言：

$$\overline{M}_z > \overline{M}_w > (\overline{M}_v) > \overline{M}_n$$

Polydispersity index (PDI) :  $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$

(1) 數目平均分子量  $\overline{M}_n$  :

$$\overline{M}_n = \frac{\text{樣品之總重}}{\text{分子之總數目}} = \frac{W}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{1}{\frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i M_i / M_i)}{W}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} (\omega_i / M_i)}$$

【 $\omega_i$  : weight fraction (重量分率)】

可用下列方法測得：

1. 沸點上升法 (boiling point elevation)
2. 凝固點下降法 (freezing point depression)
3. 滲透壓法 (osmometry)
4. 末端基分析法 (end group analysis)

上述方法皆與依數性質(colligative property)有關。因此所測得之分子量為數目平均分子量  $\overline{M}_n$ 。

依數性質(colligative property)：與所存在的粒子數目有關之性質。



(2) 重量平均分子量  $\overline{M}_w$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (M_i N_i) M_i}{W} = \sum_{i=1}^{\infty} \left( \frac{M_i N_i}{W} \right) M_i = \left( \sum_{i=1}^{\infty} \omega_i M_i \right)$$

可用下列方法測得：

1. 光散射法 (light scattering)
2. 超高速離心法 (ultra-centrifugation)

(3) z-平均分子量  $\overline{M}_z$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}$$

可用下列方法測得：

1. 超高速離心法 (ultra-centrifugation)
2. 沈降平衡法 (sedimentation equilibrium)

熔融彈性 (melt elasticity) 與  $\overline{M}_z$  具有極密切之關係。

#### (4) 黏度平均分子量 $\overline{M}_v$

可用下列步驟測得：

1. 毛細管黏度測量法 (測  $[\eta]$ : intrinsic viscosity)
2. 光散射法 (量得  $K, \alpha$ ) usually  $\alpha \cong 0.5 \sim 0.8$
3. 然後利用下列 Mark-Houwink equation 求得  $\overline{M}_v$ 。

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_v^\alpha \quad [\eta]: \text{intrinsic viscosity (極限黏度)}$$

$[\eta]$ : intrinsic viscosity (極限黏度) 之物理意義為：

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad \text{or} \quad [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \right),$$

其中  $\eta_{rel}$ : 相對黏度  $\eta_{sp}$ : 比黏度,  $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$

量測方法為：

1. 利用 Ubbelohde viscometer 量測該高分子於各種不同濃度(含純溶劑)落完固定體積所需之時間( $t$ )。
2. 利用右方公式求各種濃度下之相對黏度( $\eta_{rel}$ )及比黏度( $\eta_{sp}$ )

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho \cdot t}{\rho_0 t_0} = \eta_{rel}$$

(但因  $c \rightarrow 0$  【0.01 g/cc ~ 0.001 g/cc】,  $\rho \approx \rho_0$  (for pure solvent))

$$\therefore \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} = \eta_{rel} \quad \text{及} \quad \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$$

3. 將各點數據以  $\eta_{sp}/c$  vs.  $c$  作圖 (Huggins equation) 及  $(\ln \eta_{rel}/c)$  vs.  $c$  作圖 (inherent viscosity equation), 如下圖。



4. 共同截距( $c \rightarrow 0$ ), 即為  $[\eta]$ : intrinsic viscosity (極限黏度)

5. 再利用 Mark-Houwink equation 求得  $\overline{M}_v$ 。  $[\eta] = K \cdot \overline{M}_v^\alpha$

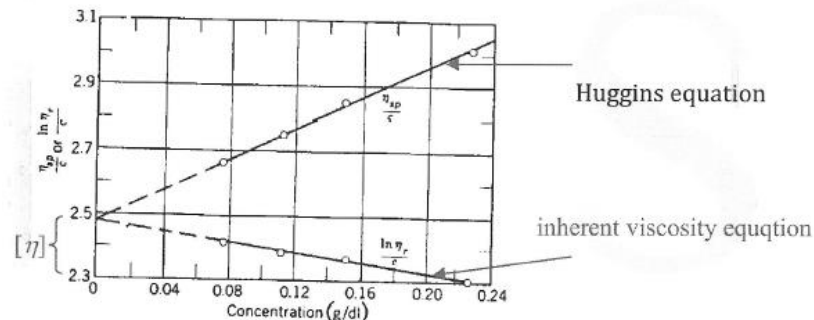
$$\frac{\eta_{rel} - 1}{c} = \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) = [\eta] + k_1 [\eta]^2 c \quad (\text{Huggins equation})$$

另外

$$\left( \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \right) = [\eta] - k_2 [\eta]^2 c \quad (\text{inherent viscosity equation})$$

對很多系統而言

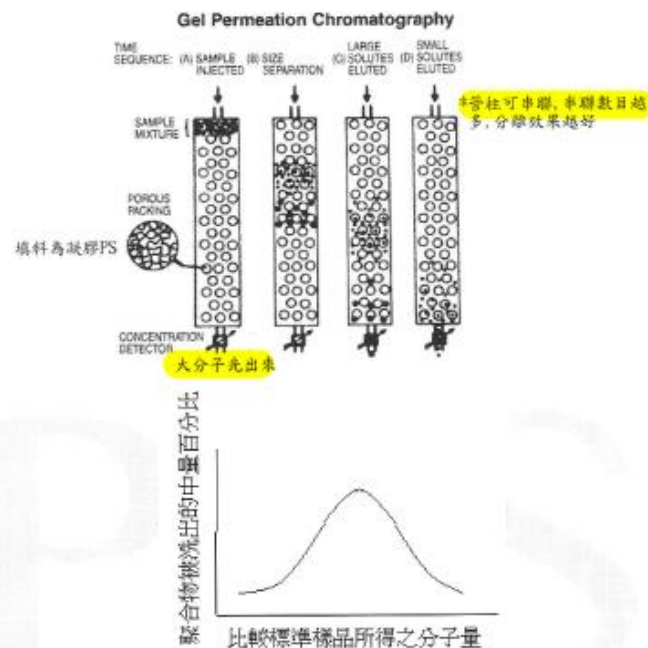
$$k_1 + k_2 = 0.5$$



## (5) 膠體滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, GPC)

可同時測得  $\overline{M}_z$  ,  $\overline{M}_w$  ,  $\overline{M}_n$  (因電腦有內建下列公式, 而求得)

GPC 層析原理:



1. 小分子易滲透入膠體的孔隙中, 滯留管內時間較長, 所以具有較高分子量之層份會先析出, 而達分離之目的。
2. 必須使用同一套設備及層柱(column) 做已知分子量之標準樣品加以校正(calibration), 同一時間析出者表示有相同之分子量。
3. 由折射計比較高分子與純溶劑之折射率, 求每一階段之分子量( $M_i$ ) vs. 聚合體被洗出的重量百分比( $\omega_i$ )。利電腦內建下列公式, 而求得各類平均分子量。

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} (\omega_i / M_i)}$$

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} \omega_i M_i$$

### 第三節 聚合物製造法

工業上實用製造方法分為 1. 總體聚合 (bulk polymerization) ; 2. 溶液聚合 (solution polymerization) ; 3. 乳化聚合 (emulsion polymerization) ; 4. 懸浮聚合 (suspension polymerization) :

總體聚合法—僅使用單體，不借用溶劑使之聚合。常為均相反應

溶液聚合法—使用溶劑，在溶液中聚合。常為均相反應(homogeneous)。

乳化聚合法—使用乳化劑，於乳化之水中聚合。為非均相反應(heterogeneous)

懸浮聚合法—使用懸浮劑，懸浮於水中聚合。為非均相反應。亦稱珠粒聚合(pearl polymerization)。



A式：聚合體可溶於單體

D式：單體溶於溶劑，聚合體不溶  
或難溶於溶劑

B式：聚合體不溶於單體

C式：單體及聚合體均可溶於溶劑

E式：單體一部份可溶於溶劑，聚合體不溶於溶劑

工業上採用之方法歸類如下：

縮合聚合反應——總體聚合法

加成聚合反應

自由基——總體、溶液、乳化、懸浮法

離子(陰、陽)——溶液法

配位——溶液、懸浮及氣相聚合法

聚合法之比較(二)

聚合法	總 體	溶 液	懸 浮	乳 化
起始劑	單體可溶性	單體可溶性	單體可溶性	水可溶性
成 份	單體	單體、溶劑	單體、水、懸浮劑	單體、水、乳化劑
溫度控制	困難	較易	容易	容易
聚合速率	快	慢	快	特快
聚合度	較大	小	大	特大
聚合體形狀	塊狀	溶液	顆粒	乳漿液
特 點	電性、透明 性良好	適於塗料、 接著劑	加工性 容易	粒子微細、適於 浸漬、塗料

### 1-3-1 總體聚合法 (bulk polymerization)

反應系統中只含有單體及聚合體（及起始劑或觸媒）稱為總體聚合，此種聚合方式容易產生 gel effect (凝膠效應)【或稱 auto-acceleration, Tromsdorff effect】。

產生 gel effect 之原因：

聚合過程中產生極高黏度（沒有溶劑存在），不易產生終止反應（終止反應需要兩生長鏈的末端互相接近始能發生）。但單體分子移動較不困難，可繼續成長，產生更多的熱。但因無溶劑存在且高黏度，產生之熱不易排除，溫度升高，造成更快之成長反應，產生更多的熱。如此惡性循環，而造成凝膠。

避免產生 gel effect 之方法：

1. 反應器縮小，使易於散熱。
2. 使用低反應溫度，以保持低聚合速率
3. 以聚和體稠液(sirup)為開始之原料，以減少反應所放出之熱
4. 是用連續是反應器，提供大熱傳面積。



總體聚合過程中產生極高黏度，相對於其他聚合法，傳遞反應亦受單體無法 diffusion，而使反應無法達到完全地步。

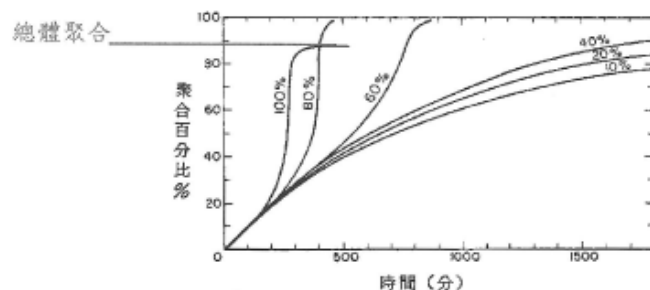


圖 10-1 MMA 在 50°C 下以過氧苯二甲酰為起始劑之聚合過程  
(圖中數字為單體在苯中之濃度)

總體聚合法優點：

1. 純度高
2. 可直接鑄造一定形狀之產品(如壓克力板)

總體聚合法缺點：

1. 易 gel
2. 未反應之單體不易除去。

### 1-3-2 溶液聚合法 (solution polymerization)

\* 因有溶劑之存在，可避免產生 gel effect。

\* 溶劑之選擇重要，需考慮與單體或聚合體之相容性及對反應速率之影響

響

溶液聚合之相別 (對溶劑之溶解性)

型 式	C	D	E	F	G
單體及稀釋劑	可溶	可溶	部份可溶	可溶	可溶
起始劑	可溶	可溶	可溶	不溶	不溶
聚合體	可溶	不溶	不溶	可溶	不溶

苯乙烯聚合體之分子量

溫度°C	使用苯為溶劑	使用甲醇為溶劑 (PS 不溶於甲醇中)
140	53,800	51,600
170	30,500	28,900
200	21,800	23,200

\*工業上所用之溶液聚合法之轉化率均不高，均含有一定濃度之單體，  
需與溶劑其回收再利用。

**溶液聚合法優點：**

1. 反應熱易除去，反應溫度易控制
2. 可直接當產品使用（如塗料或 lacquer)

**溶液聚合法缺點：**

1. 溶劑可能成為 chain transfer agent 而降低平均分子量
2. Solvent 回收增加成本。

**1-3-3 乳化聚合法 (emulsion polymerization)**

乳化聚合法之反應體含有

1. 單體相：單體(不溶於水)，鏈移轉劑(可溶於單體)
2. 水相(惰性、非溶劑液體)：水，起始劑(可溶於水，如過硫酸鉀)
3. 乳化劑：**介面活性劑**（如 sodium lauryl sulfate）

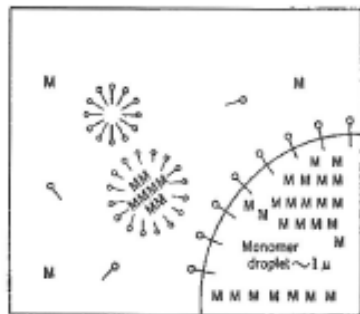
介面活性劑：

親油基

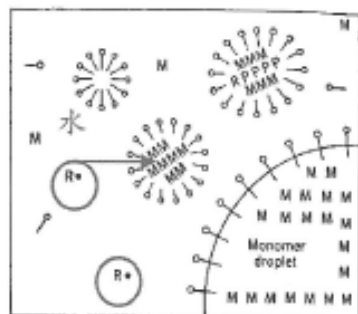
親水基



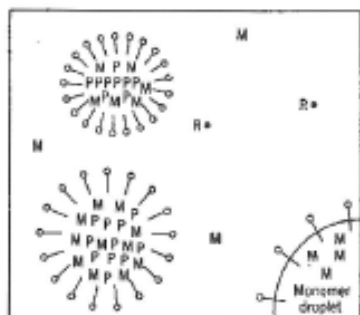
當介面劑溶於水中濃度夠高時，各分子趨於聚集一起形成 micelle(微胞)，此時形成 micelle 之乳化劑濃度稱為 critical micelle concentration (CMC)。



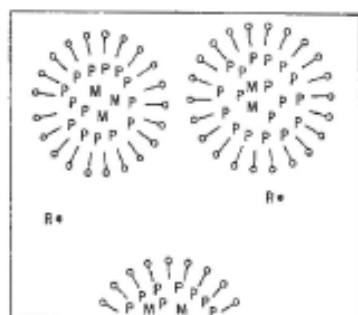
(a)



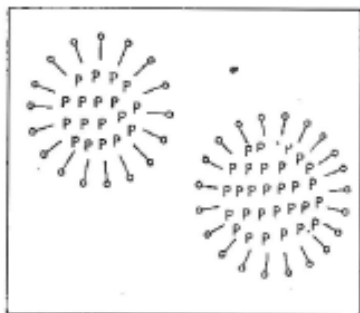
(b)



(c)



(d)



(e)

圖 10-9 理想中之乳化聚合

- 代表乳化劑分子
- M 代表單體分子
- P 代表聚合體分子
- R• 為自由基

- (a) 起始反應以前
- (b) 聚合第一階段，即起始後不久
- (c) 聚合第二階段，所有的乳化劑微粒都用完了
- (d) 聚合第三階段，單體粒子消失
- (e) 聚合結束。

\*\*乳化聚合反應的產品為乳液(latex)。

\*\*聚合體粒子大小約 50 nm~150 nm。

\*\*由 latex 得 polymer 之方法：

可加入半溶劑（如丙酮）使粒子變黏而部分凝聚，然後加酸（如硫酸）

或電解質以凝聚粒子。經洗滌、乾燥得 polymer.

\*\*酸的功能：使乳化劑變為不溶而破壞其乳化力。

\*\*電解質的功能：使粒子帶電而互相吸引再沈澱。

乳化聚合法優點：

1. latex 可直接使用（如南寶之 PVAc 白糊）
2. 反應溫度易控制。

乳化聚合法缺點：

1. 純度低
2. 收取固態聚合物不易。



### 1-3-4 懸浮聚合法 (suspension polymerization)

此法是將單體物質懸浮於一部活潑的**非溶劑(non-solvent)**中【通常為水】，

以便進行聚合反應。此法又稱 **Bead polymerization or pearl polymerization.**

\* 每一懸浮小滴成為一個總體反應器。其反應機構與總體聚合同。

\* Non-solvent 可除去反應熱及降低黏度

\* 懸浮體在熱力學上不穩定，故須借攪拌及加入懸浮劑(suspension agent)加以維持。

\* 懸浮聚合法之反應體含有

1. 單體相：單體(不溶於水)，起始劑(可溶於單體)，鏈移轉劑(可溶於單體)

2. 水(惰性、非溶劑液體)：為熱傳導介質

3. 懸浮劑 { **保護性膠體**  
**不溶性無機鹽**

不溶性無機鹽之功能：借表面張力而吸附於單體滴與水之間的介面，可以阻礙單體滴在碰撞時之結合。

**常用之不溶性無機鹽為：**

單體相體積/水相體積 =  $1/2 \sim 1/4$

黏土、膨土、矽藻土、磷酸鈣、硫酸鋇、 $MgCO_3$

保護性膠體之功能：增加水相之黏度以阻礙單體滴之結合。

**懸浮聚合法優點：**

常用之**保護性膠體**為水溶性高分子化合物：

1. 反應熱易除去，反應溫度易控制 2. 成品處理簡單

如**明膠(gelatin)**，**海菜膠(agar)**，**果膠(pectin)**，**藻膠(alginate)**，**懸浮聚合法缺點：**

**甲基纖維(CMC)**，**聚乙稀醇(PVA)** 等

1. 單位反應器體積產量少 2. 純度較低。

## 範例考題及解析

題目：下列哪個化學品不能形成高分子(1)乙烯 (2)乙醇 (3)甲基丙烯酸甲酯 (4)苯乙烯

題目：下列哪個化學品之聚合物會形成順式(cis-)及反式(trans-)之異構物 (1)1,4 丁二烯 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) (2)苯乙烯 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\phi$ ) (3)甲基丙烯酸甲酯 (4)丙烯( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ )

題目：下列哪個化學品會進行縮和聚合(1)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\phi$  (2)  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$  (3)甲基丙烯酸甲酯 (4)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$

題目：下列哪個聚合物不是縮和聚合體(1)PET (2)Nylon 6/6 (3)PU (4) PMMA

題目：下列哪個聚合物不是加成聚合體(1)PS (2)Nylon 6/6 (3)PP (4) PMMA

題目：由  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$  單體所聚合之聚合體為(1)聚醋酸乙烯酯 (2) 聚壓克力酸 (3) 壓克力 (4) 聚乙醇醇

題目：下列哪個化學品會進行加成聚合(1) Nylon 6/6 (2) PET (3) PBT (4)苯乙烯

題目：有個反應物系統  $[x \text{ mol (A-A)} + y \text{ mol (B-B)}]$ ，其中 A, B 官能基會互相反應，哪個 x/y 比值會得較高之分子量 (1) 0.9 (2) 1.0 (3) 1.1 (4) 1.2

題目：下列哪個聚合物不可行自由基(free-radical)聚合(1)PS (2) PMMA (3)PP (4) Nylon 6/6

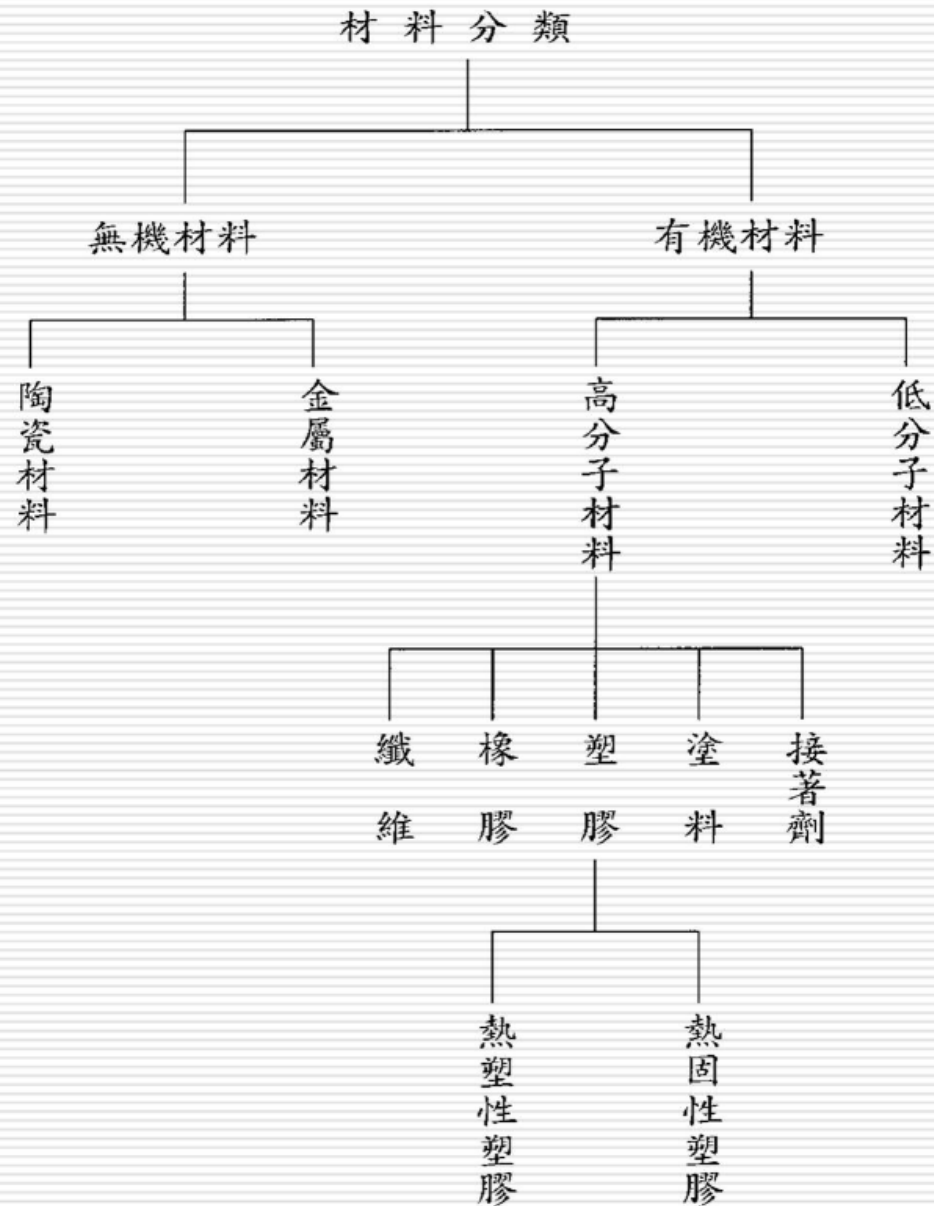
題目：將等數量聚合體 A (分子量  $M = 1,000 \text{ g/mol}$ ) 與聚合體 B (分子量  $M = 10,000 \text{ g/mol}$ ) 混和後，其數目平均分子量為(1) 5500 g/mol (2) 7500 g/mol (3) 9000 g/mol (4) 9181 g/mol

題目：將等數量聚合體 A (分子量  $M = 1,000 \text{ g/mol}$ ) 與聚合體 B (分子量  $M = 10,000 \text{ g/mol}$ ) 混和後，其重量平均分子量為(1) 5500 g/mol (2) 7500 g/mol (3) 8515 g/mol (4) 9181 g/mol

題目：加入十二烷基磺酸鈉於水中之聚合法是(1) 乳化聚合法 (2) 溶液聚合法 (3) 總體聚合法(4) 懸浮聚合法

題目：反應體系中含有醋酸乙烯酯單體、水、過硫酸鉀起始劑、月桂硫酸鈉(SLS) 之聚合法是(1) 乳化聚合法 (2) 溶液聚合法 (3) 總體聚合法(4) 懸浮聚合法

# 塑料分類說明



# 塑膠材料的分類

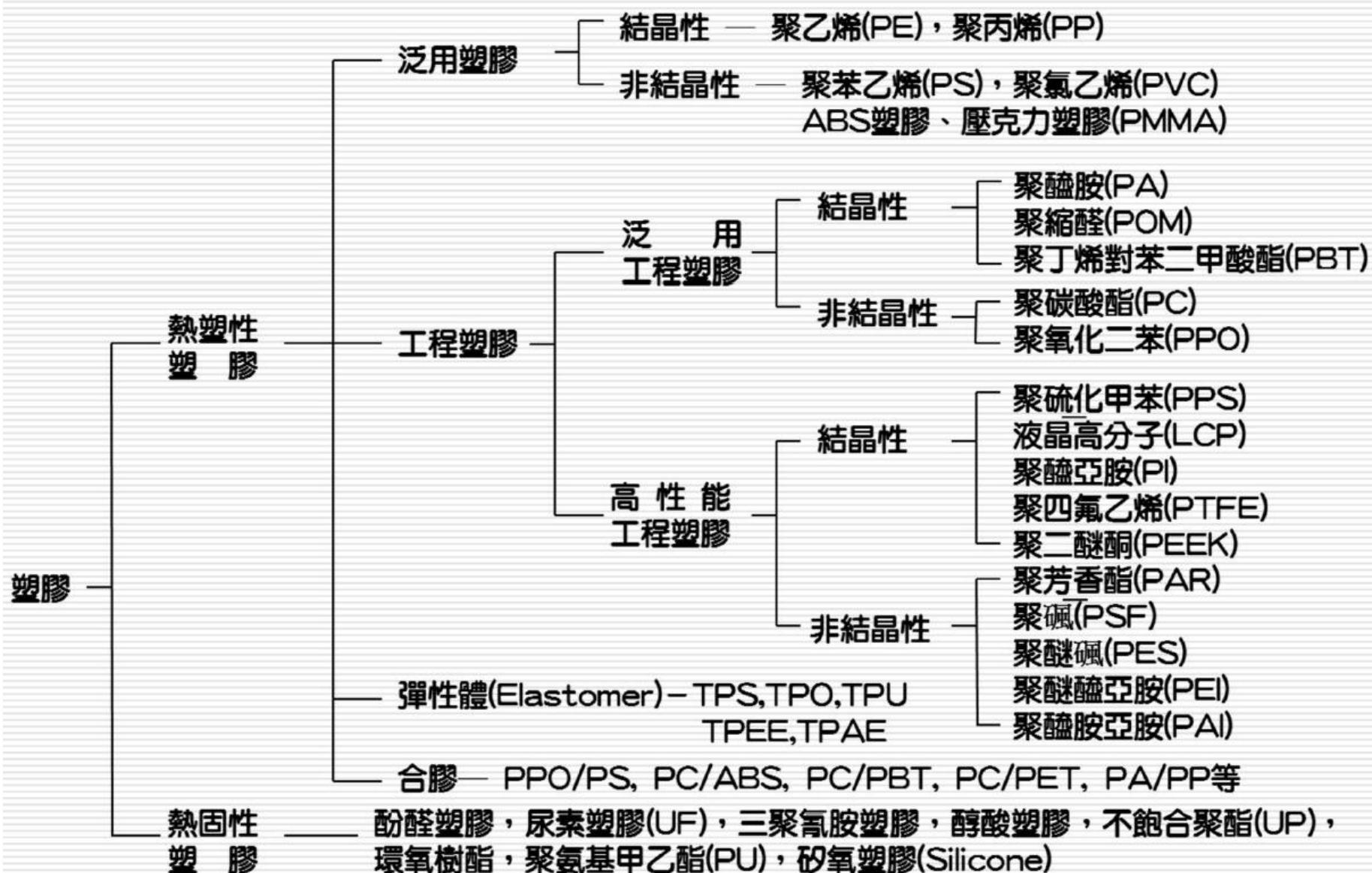


表 1-2 常見一般高分子

聚 合 物	重複單元	典型用途
聚 乙 烯 (PE)	$\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	氣體阻層、容器、包裝膜、電線電纜絕緣層
聚 丙 烯 (PP)	$\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	容器、紡織纖維、繩
聚氯乙烯 (PVC)	$\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{Cl} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	管子、閥、管件、地板、電線電纜絕緣
聚四氟乙烯 (PTFE)	$\left[ \begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$	軸封、閥零件、塗膠

表 1-2 (續前頁)

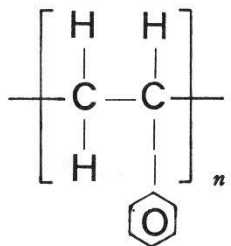
聚 合 物	重 複 單 元	典 型 用 途
聚 苯 乙 烯 (PS)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad   \\ \quad \text{O} \end{array} \right]_n$ 	絕緣發泡、儀錶板盤面、傢俱各式零件
耐 隆 6	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{N}- \\   \end{array} (\text{CH}_2)_5 - \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \end{array} \right]_n$	軸承、齒輪、凸輪、輪胎、紡織品、繩索
耐 隆 6/6	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{N}- \\   \end{array} (\text{CH}_2)_6 - \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N}- \\   \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \end{array} - (\text{CH}_2)_4 - \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \end{array} \right]_n$	軸承、齒輪、凸輪、輪胎、紡織品、繩索
聚 酯	$\left[ \begin{array}{c} \text{O}-\text{R}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \end{array}-\text{R}'-\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \end{array} \end{array} \right]_n$	汽車車體、船身、輪胎、紡織品

表 1-2 ( 續前頁 )

聚 合 物	重 複 單 元	典 型 用 途
聚氨基甲酸酯 (PU)	$\left[ \text{O}-\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{  }}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{R}'-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{  }}{\text{C}}} \right]_n$	絕緣體、傢俱發泡品、 塗膠、黏着劑
聚矽氧樹脂	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	軸封、塗膠、黏着劑
聚異戊二烯橡膠 (天然橡膠)	$\left[ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} \\   &   &   &   \\ -\text{C} & -\text{C} = & \text{C} & -\text{C}- \\   & & &   \\ \text{H} & & & \text{H} \end{array} \right]_n$	輪 胎
聚 縮 醛	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{O}- \\   \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	軸承、齒輪



表 1-2 ( 續前頁 )

聚 合 物	重複單元	典型用途
聚丙烯腈	$\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{C} \equiv \text{N} \end{array} \right]_n$	紡絲纖維
聚氧化二甲苯 (PPO)	$\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\   &   \\ \text{C} & -\text{C} \\ // & // \\ \text{C} & -\text{C}-\text{O}- \\   &   \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	汽車電氣零件
聚 硫	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{R}-\text{S}- \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	電氣零件
ABS	聚丁二烯與苯乙烯、丙烯腈的共聚合體混合物	管子、汽車零件

表 1-2 (續前頁)

聚 合 物	重複單元	典型用途
聚甲基丙烯酸甲脂 (PMMA)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \end{array} \right]_n$ $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	塗膠、透明品
聚醋酸乙烯 (PVAc)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$ $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	黏着劑
聚乙烯醇 (PVA)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \right]_n$	黏着劑

表 1-2 (續前頁)

聚 合 物	重 複 單 元	典 型 用 途
酚 甲 醛 樹 脂		黏 着 劑
尿 素 甲 醛 樹 脂		黏 着 劑

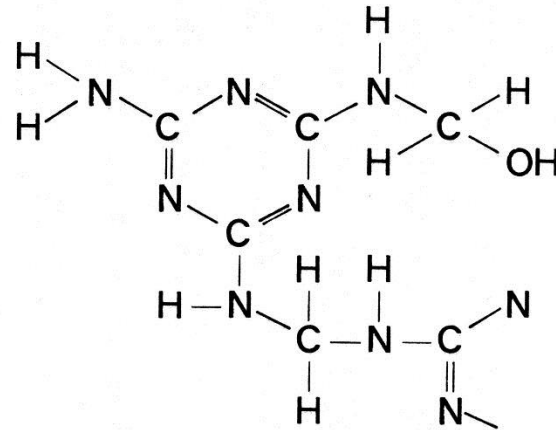
表 1-2 (續前頁)

聚 合 物

重 複 單 元

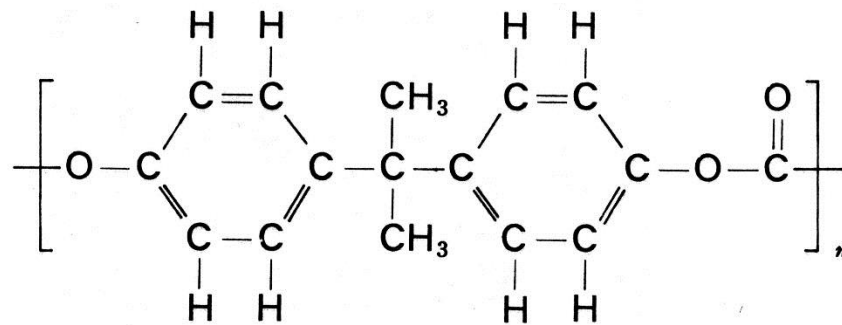
典 型 用 途

三聚氰胺甲醛樹脂



黏 着 劑

聚碳酸酯 (PC)



電 氣 零 件

表 1-5 連鎖聚合與逐步聚合反應之比較

	連 鎖 反 應	逐 步 反 應
單體濃度	單體濃度隨反應的進行而逐漸減少。	單體在反應初期即告消失。 (在生成聚合體的聚合度至10程度時，單體濃度，則只剩1%以下)。
聚合體生成與聚合度	每一聚合體，瞬間即完成。 聚合體的聚合度在全反應期間內幾乎不變。	聚合體的生成是逐步的，聚合體的聚合度隨反應時間而增大。
延長反應時間對聚合度的影響	延長反應時間，可增加聚合體生產量，但對聚合體的聚合度無影響。	延長反應時間，始能獲高聚合度的聚合體。
反應系統中物種	聚合反應系中，除聚合體外，尚有單體存在。	聚合反應系中，存在各種不同分子量的聚合體。