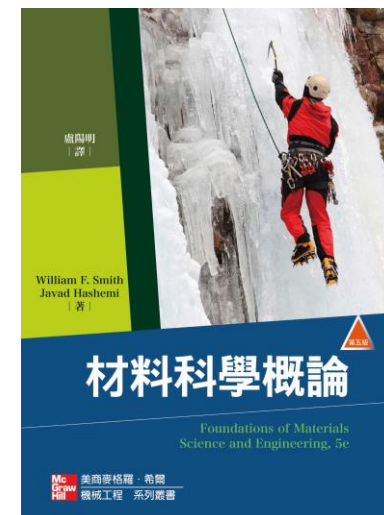
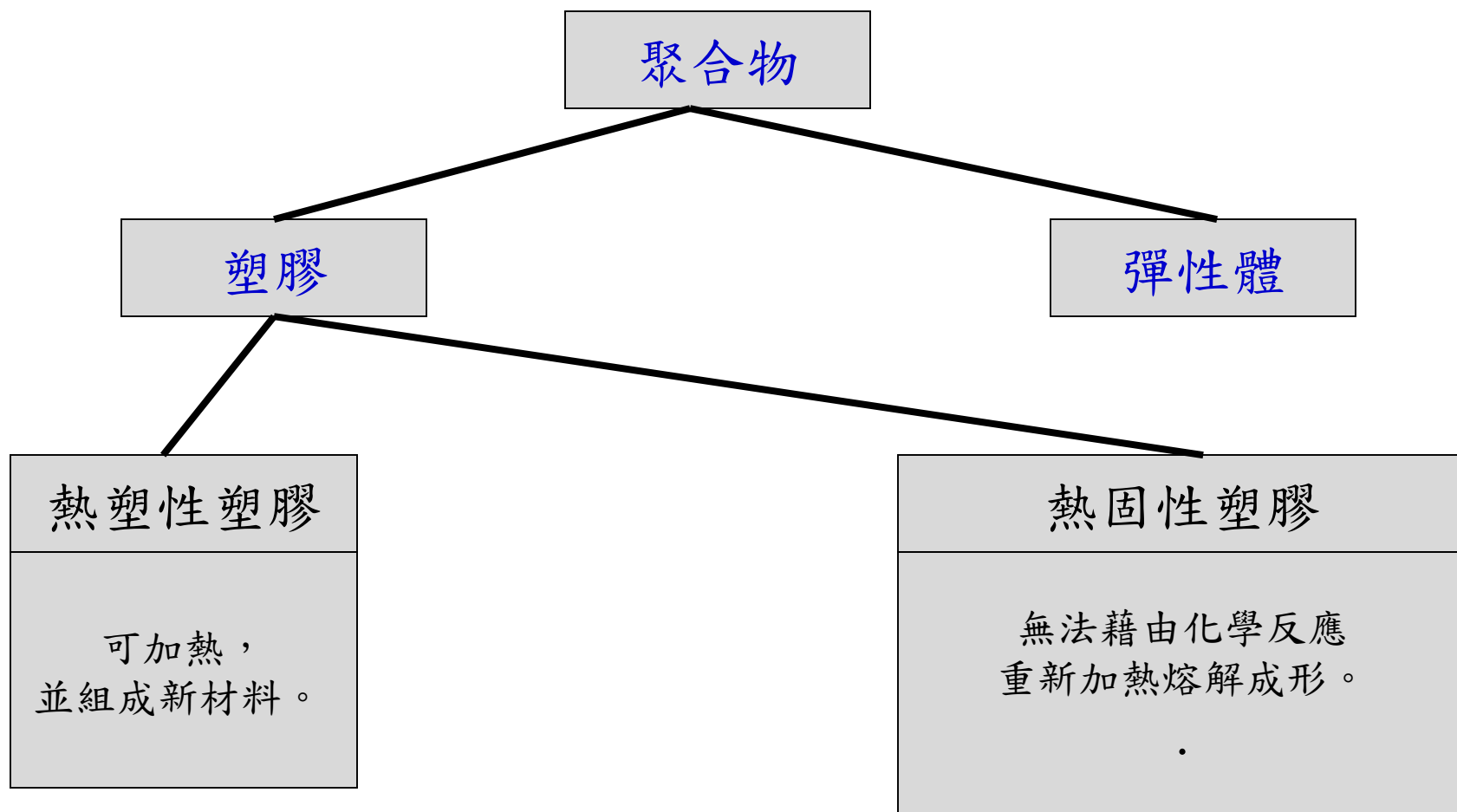


## CHAPTER 10

# Polymer

## 高分子(聚合物)材料



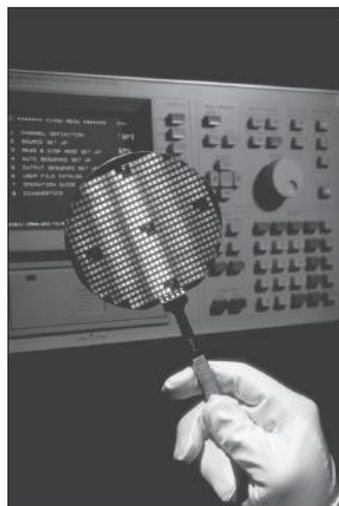


# 塑膠-優點

- 範圍廣泛的特性
- 簡化組裝
- 最小潤滑
- 良好絕緣
- 輕量
- 降低噪音



(a)



(b)



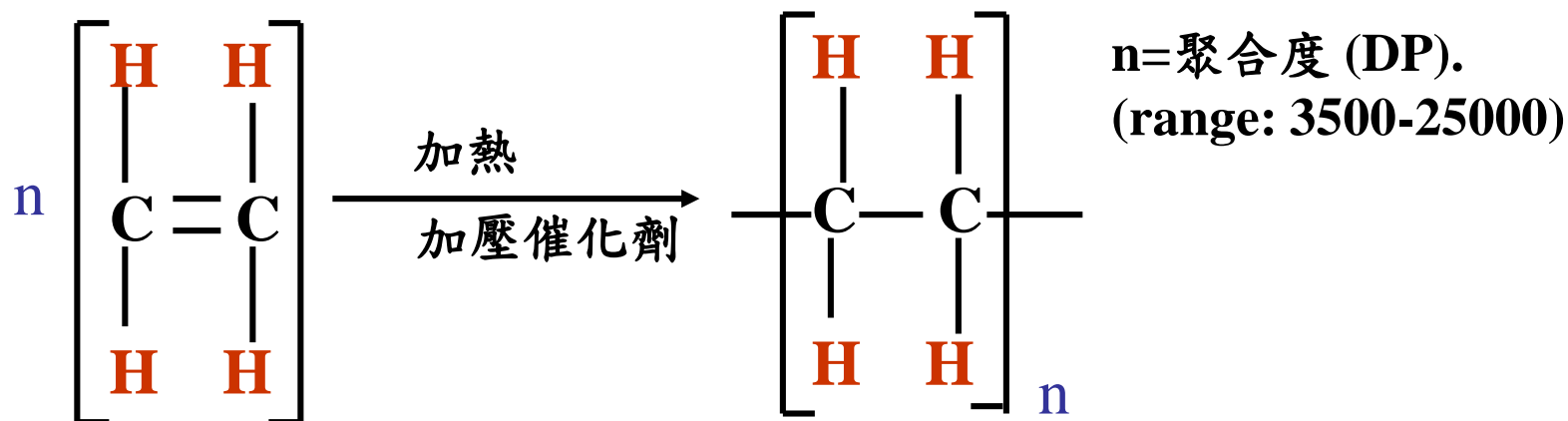
(c)

**圖 10.1** 一些工程塑膠的應用實例：(a) 電視遙控器的外殼，使用苯乙烯樹脂以達成光澤、韌性與抗裂痕的產品要求；(b) 半導體晶圓棒，使用 Vitrex PEEK〔聚二醚酮 (polyetheretherketone)〕熱塑性塑膠材料製成；(c) 尼龍熱塑性塑膠，藉由添加 30% 的玻璃纖維來進行強化，此一材料可以取代福特汽車傳輸部用於柴油渦輪引擎空氣進氣流道的鋁材。

(資料來源：(a)©CORBIS/RF. (b)©CORBIS/RF. (c)©Tom Pantages.)

- **鏈增長聚合**：小分子共價鍵形成長鏈（**單體**）的鍵結，從而形成**聚合物**

範例： 乙烯

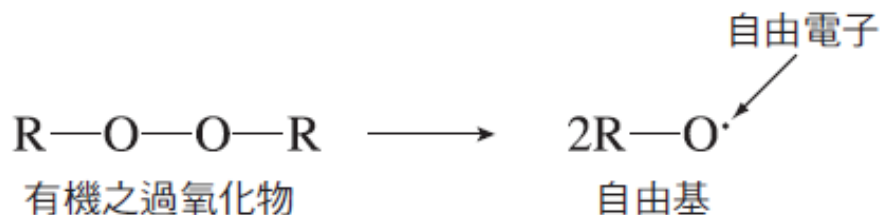
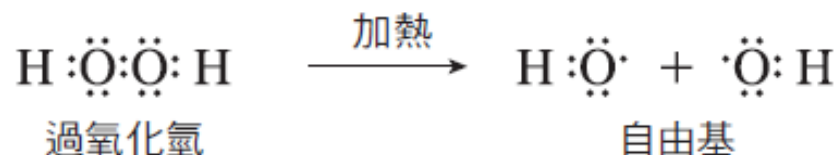


$$\text{DP} = \frac{\text{聚合體分子量(g/mol)}}{\text{單元體質質量(g/mer)}}$$

- **官能度**：在單體的活性鍵結數量。

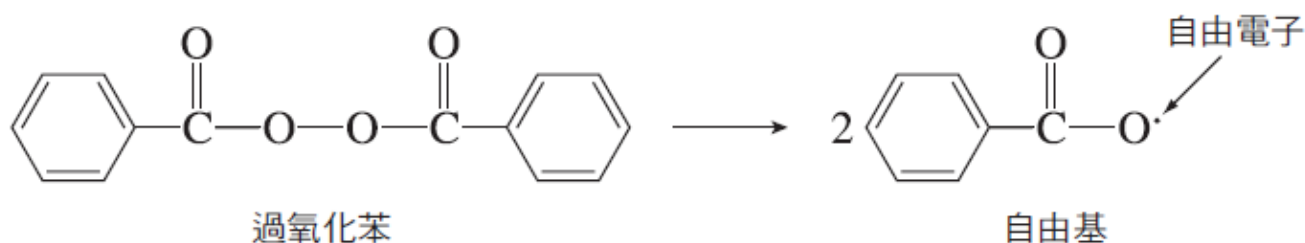
# 鏈狀聚合反應之步驟

- 起始反應：
  - **自由基**是必要的
  - 例如  $\text{H}_2\text{O}_2$

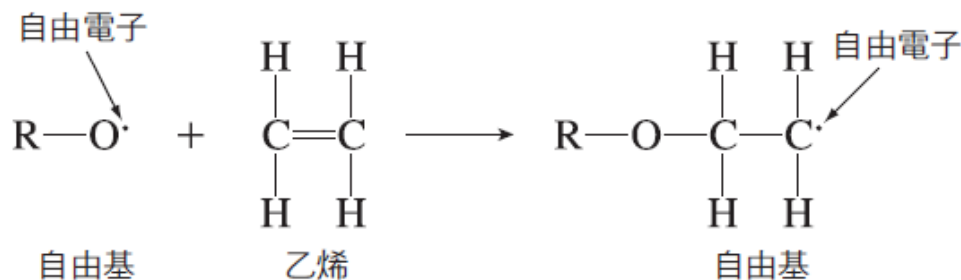


# 鏈狀聚合反應之步驟

- **過氧化苯**則是一種有機性過氧化物，用於起始某些鏈狀聚合反應，它以下面方式反應分解為**自由基**



- 藉由有機性過氧化物所分解出來的其中之一的自由基，會跟**乙烯**分子相互反應，將形成一個全新且較長的長鏈**自由基**，表示為：



## 鏈狀聚合反應之步驟

- **傳播延伸**：藉由持續加入單體，以延伸聚合體鏈長之過程



- 鏈狀聚合反應過程會使整個化學系統的能量降低。

- **終止反應**：

- 添加自由基終止劑

- 兩條長鏈固化

- 雜質加入



# 熱塑性塑膠之平均分子重量

10-329

- 藉由特殊的物理-化學技術來計算熱塑性塑膠的平均分子重

$$\bar{M}_m = \frac{\sum f_i M_i}{\sum f_i}$$

$\bar{M}_m$  = 熱塑性塑膠之平均分子重

$M_i$  = 在選定每分子重範圍內之平均分子重

$f_i$  = 在選定分子重範圍內之材料分子重的重量分率

## 例題 10.2

熱塑性塑膠材料各分子重量範圍及分子重量分率  $f_i$  如下表所示，請估算材料的平均分子重量  $\bar{M}_m$ ：

分子重量 範圍，g/mol	$M_i$	$f_i$	$f_i M_i$
5000–10,000	7500	0.11	825
10,000–15,000	12,500	0.17	2125
15,000–20,000	17,500	0.26	4550
20,000–25,000	22,500	0.22	4950
25,000–30,000	27,500	0.14	3850
30,000–35,000	32,500	0.10	3250
		$\sum = 1.00$	$\sum = 19,550$

解

$$\bar{M}_m = \frac{\sum f_i M_i}{\sum f_i} = \frac{19,550}{1.00} = 19,550 \text{ g/mol} \blacktriangleleft$$



# 非結晶線性聚合物的結構

- 聚乙烯長鏈是鋸齒狀的外貌
- 鏈子任意糾結在一起
- 纏結增加抗拉強度
- 分支減退抗拉強度

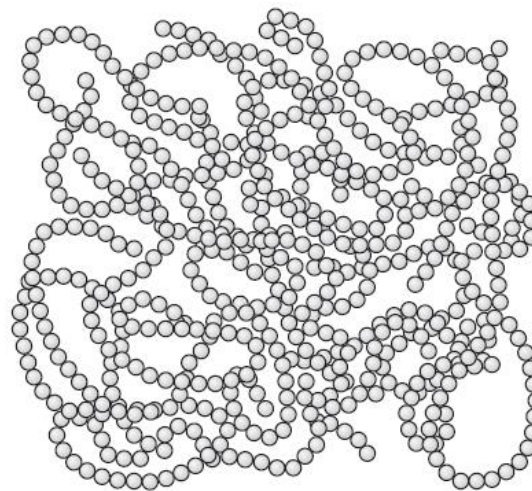


圖 10.5 聚合物材料圖示，圓球體表示聚合物分子鏈重複單元並不是代表特定原子。

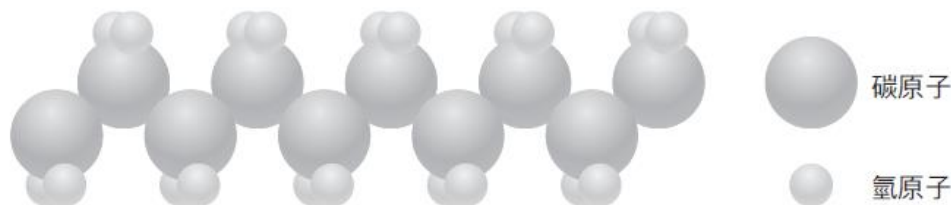
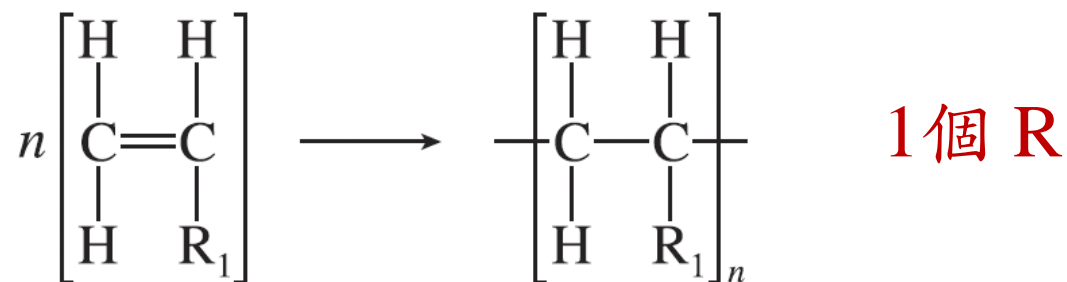


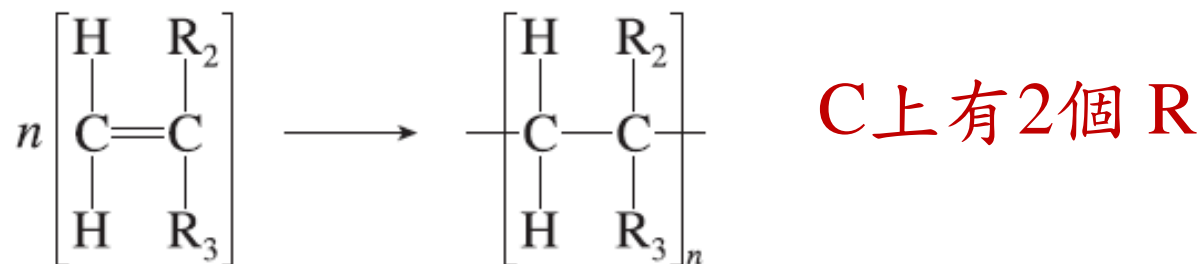
圖 10.4 一小段聚乙烯長鏈的分子構造，所有碳—碳共價鍵間都互相成夾角  $109^\circ$ ，因此碳原子有鋸齒狀排列。

# 乙烯基及亞乙烯聚合體

- 乙烯基：只有一個乙烯單體中的氫原子遭到另一原子或原子群置換

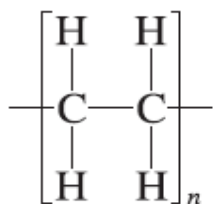


- 亞乙烯聚合體：乙烯單體中某一個碳原子所鍵結的兩個氫原子都被其他原子或是原子群所取代



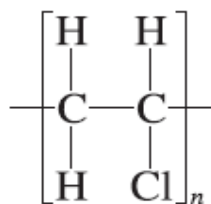
# 乙烯基及亞乙烯聚合體

10-330



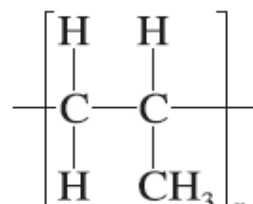
聚乙烯

熔點：110–137°C  
(230–278°F)



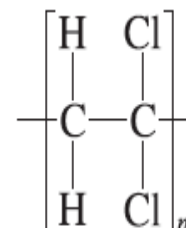
聚氯乙烯

熔點：~204°C  
(~400°F)



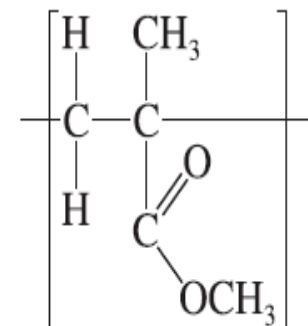
聚丙烯

熔點：165–177°C  
(330–350°F)



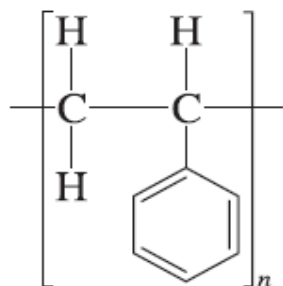
聚氯亞乙烯

熔點：177°C (350°F)



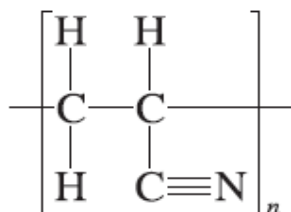
聚甲基丙烯酸甲酯

熔點：160°C (320°F)



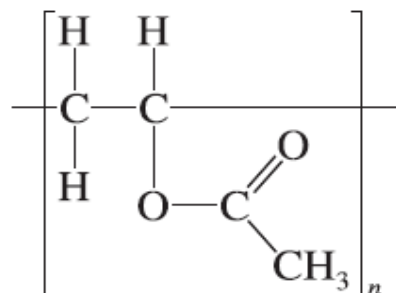
聚苯乙烯

熔點：150–243°C  
(330–470°F)



聚丙烯腈

(不會熔解)



聚醋酸乙烯

熔點：177°C (350°F)

圖 10.7 一些亞乙烯聚合物之結構式。

圖 10.6 一些乙烯基聚合物之結構式。

# 同聚合物與共聚合物

- **同聚合物**：由許多個**單一重複分子單元**構成的聚合體長鏈所組成
- **共聚合物**：**兩種(含)以上**化學性質不同之重複單元
  - **隨機共聚合物**：不同種類的單體會沿著聚合體分子長鏈隨機地分布
  - **交錯共聚合物**：以一定的順序將不同種類的單體進行交錯排列
  - **區段共聚合物**：不同種類的單體分別以相當長之區域排列
  - **接枝共聚合物**：在一種單體的長分子鏈側邊上接枝其他種類的單體

# 其他聚合法

- 逐步聚合化**：單體之間會互相化學反應，產生線性聚合體，也會產生一些小分子副產物。 **化工：縮合聚合**

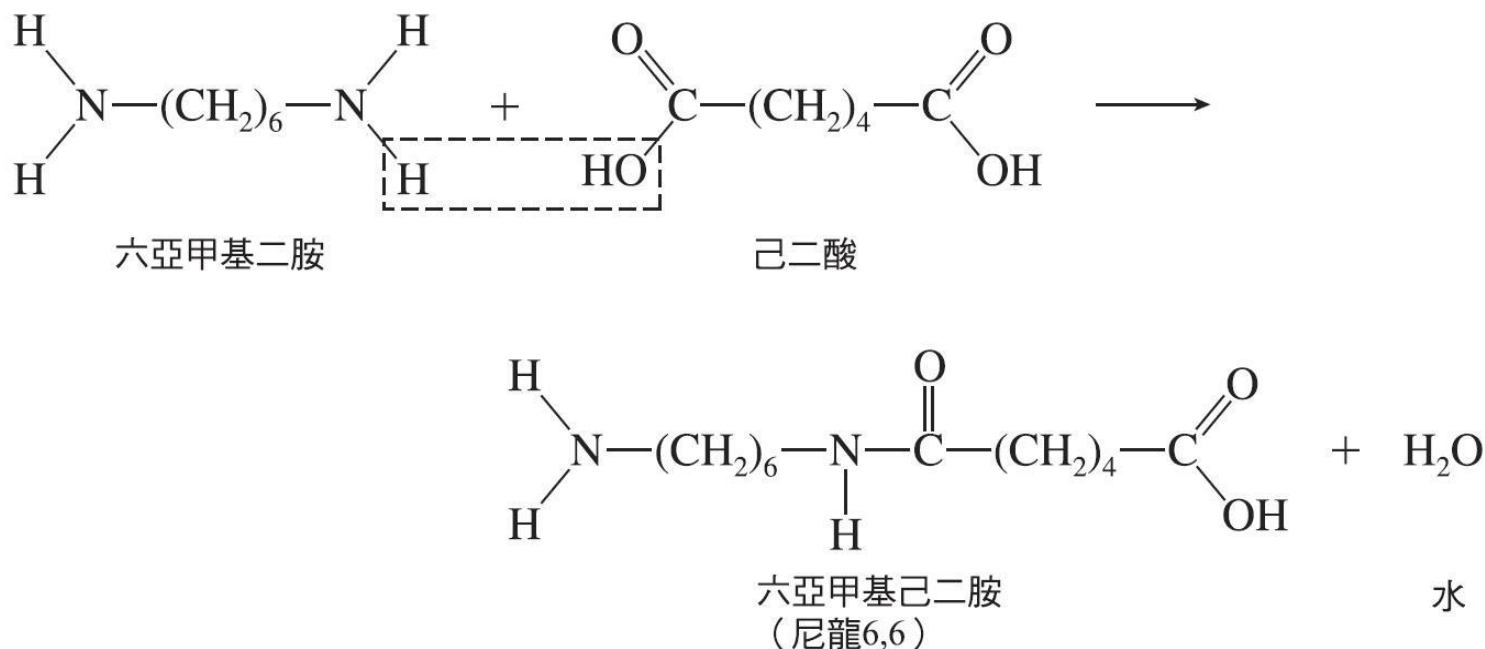
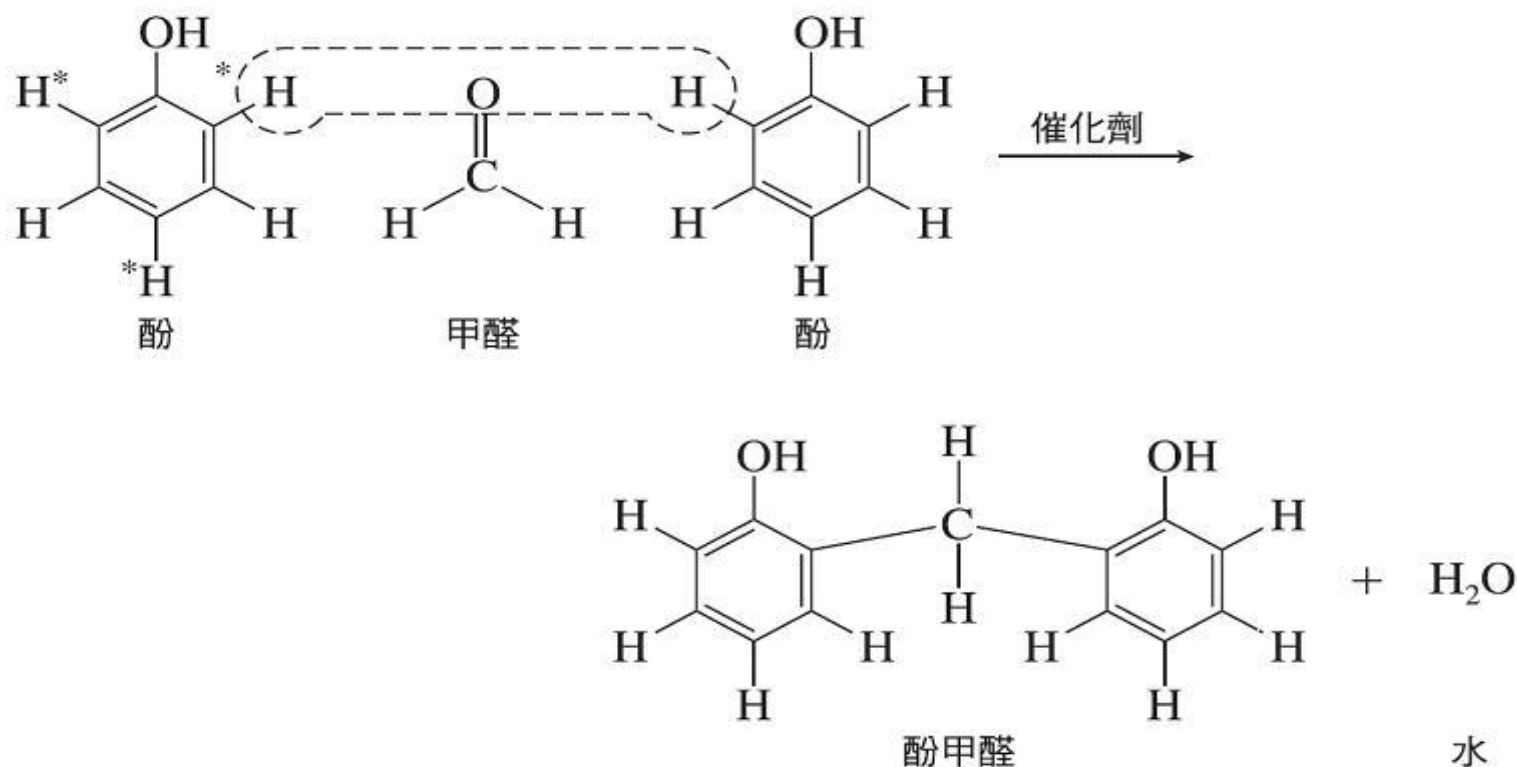


圖10.10

- 網路聚合化：某些聚合反應，包含具有兩個以上反應點的一個化學反應物，會產生三維空間網狀結構之塑膠材料。

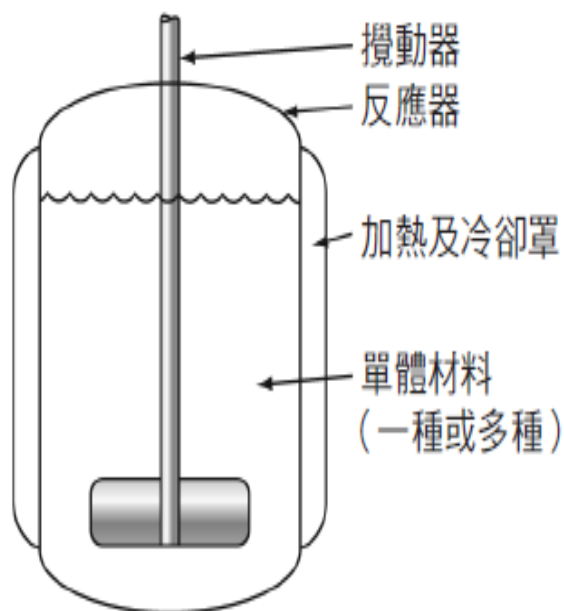


此例也是：縮合聚合

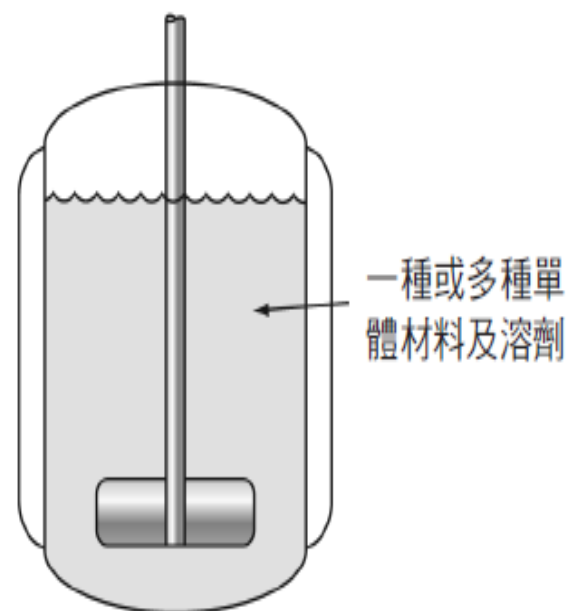
圖10.11

# 工業生產之聚合法

- **整體聚合法**：單體和活化劑混合在反應器加熱和冷卻。
- **溶液聚合法**：單體溶解在含有催化劑的**無反應溶劑**中。



(a)

**整體聚合法**

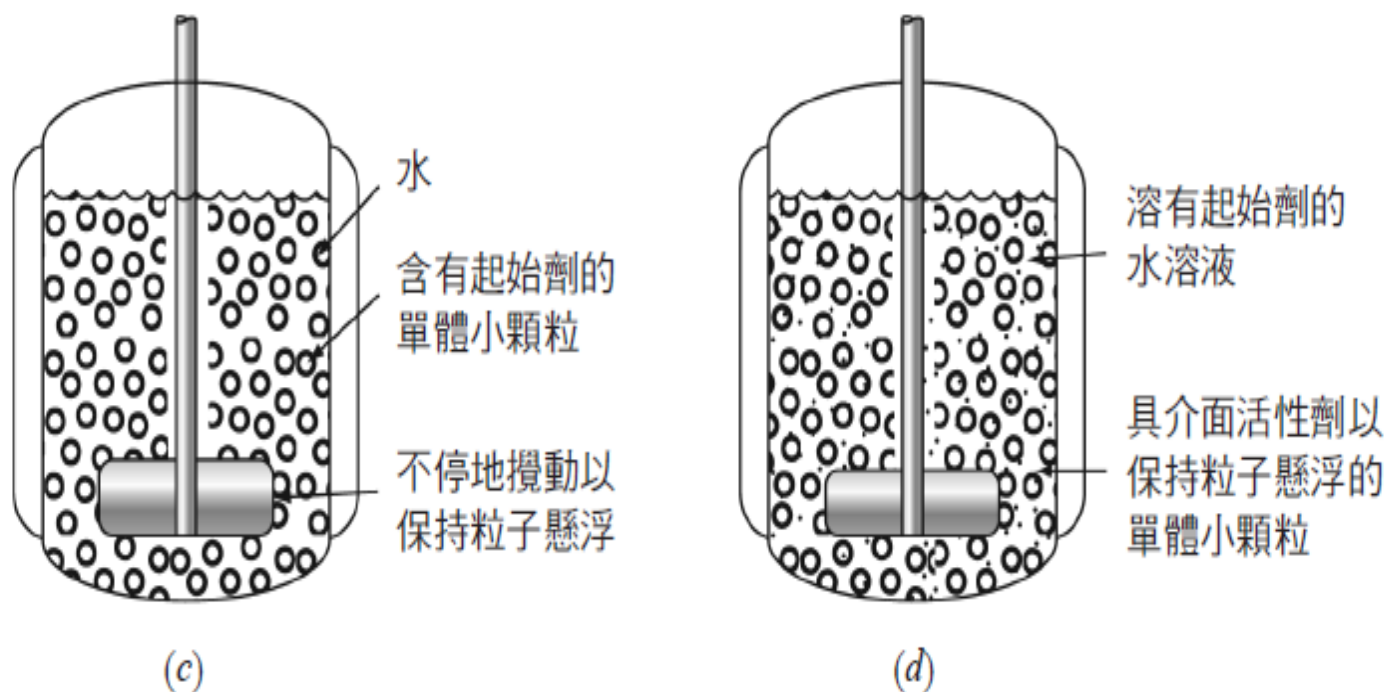
(b)

**溶液聚合法**



• **懸浮聚合化**：單體和催化劑散布在水中**懸浮**。

• **乳化聚合化**：單體和催化劑散布在水中**懸浮利用乳化劑**。



**圖 10.12** 許多工業上常用的聚合法之示意圖：(a) 整體；(b) 溶液；(c) 懸浮；(d) 乳化。



# 非結晶性熱塑性塑膠之凝固

10-337

- 溫度降低的過程中，不會有比容(specific volume)(單位質量之體積)突然降低的現象

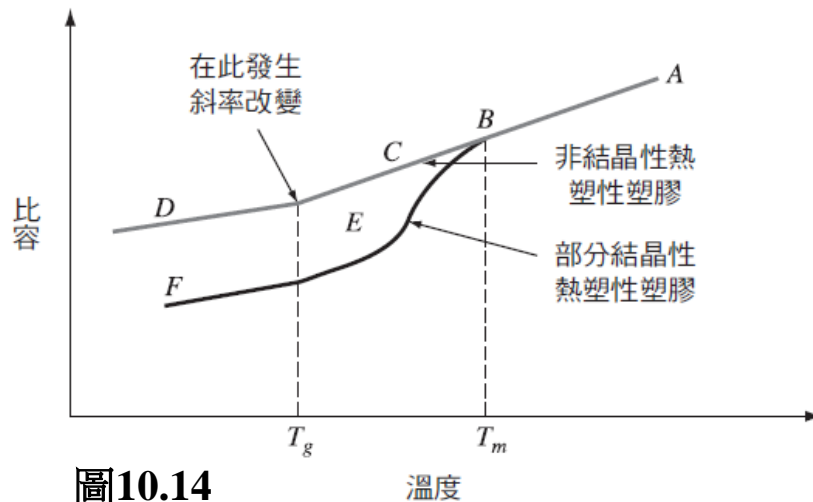


圖10.14

$T_g$  = 玻璃轉換溫度  
玻璃易碎 ← 以下  $T_g$  以上 → 橡皮

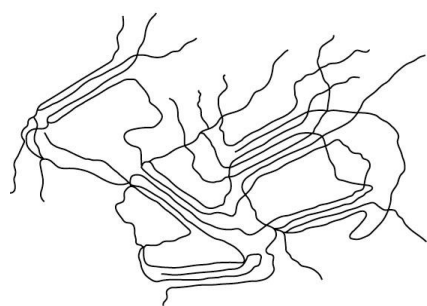
$T_g$  對聚乙烯為  $-110^{\circ}\text{C}$

對聚氯乙烯為  $82^{\circ}\text{C}$

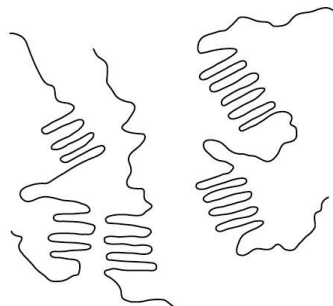
- 造成這種比容突然降低的主要原因是由於在結晶區域中聚合體分子鏈以較高速率堆疊而成的緣故

# 部分結晶熱塑性塑膠材料

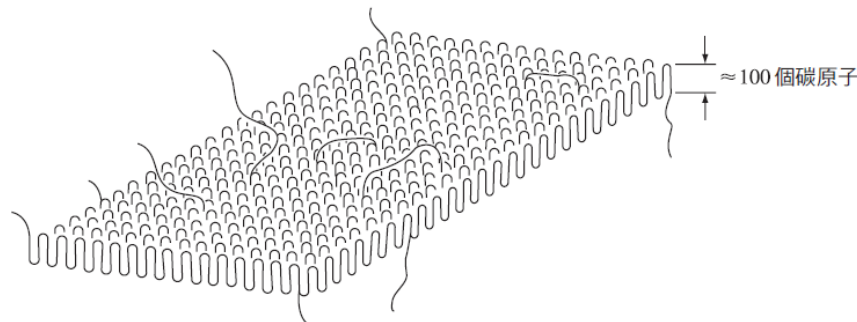
- 最長一邊的結晶區域尺寸大約是5至50 nm之間。
- 穗狀晶模型：一個長度大約為5000 nm的聚合體分子鏈以連續不斷的穿梭於沿聚合體分子長度方向上的一連串**不規則與規則**區域



(a)



(b)



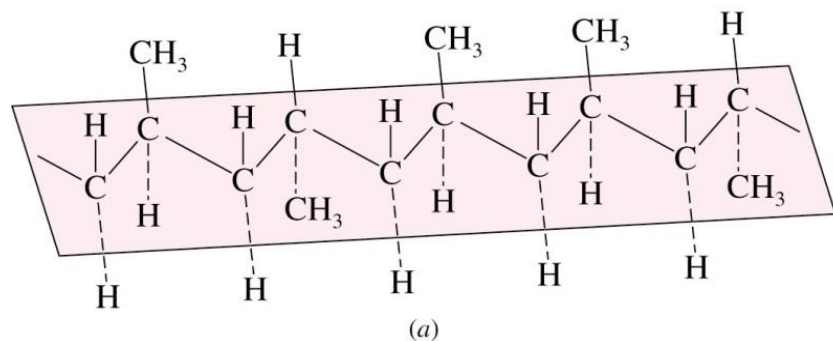
≈ 100 個碳原子

圖10.16

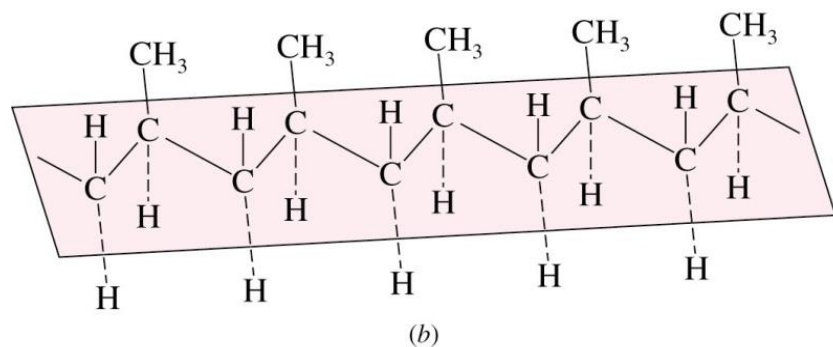
圖10.17

# 熱塑性塑膠的立體異構現象

- **立體異構體**：有相同的化學組成但是卻有不同結構排列的分子化合物



a) **雜排立體異構體**：聚丙烯中的**甲基**以**無規律**性狀排列於碳原子主鏈兩邊。



b) **順排立體異構體**：聚丙烯中的甲基排列在碳原子主鏈的**同一邊**。

圖10.19

- **立體異構體**：有相同的化學組成但是卻有不同結構排列的分子化合物

c) **對排立體異構體**：聚丙烯中的甲基規則地交錯排列於碳原子**主鏈兩側**。

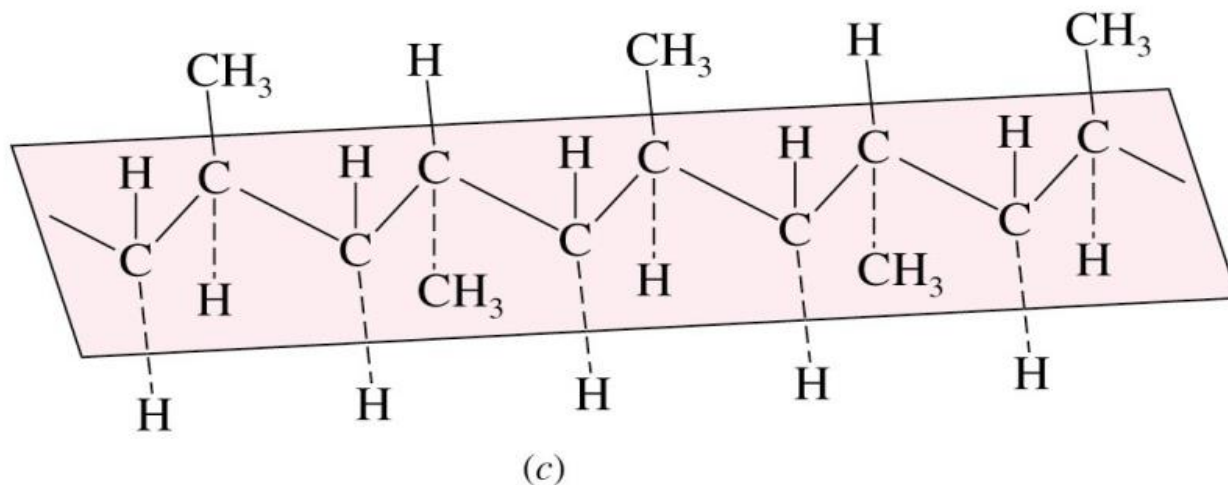


圖10.19

# 塑膠材料之加工製程

- 射出成形：採用往復螺桿機制
- 更均勻推動溶液
- 高品質、低人工成本，  
但較高初始成本

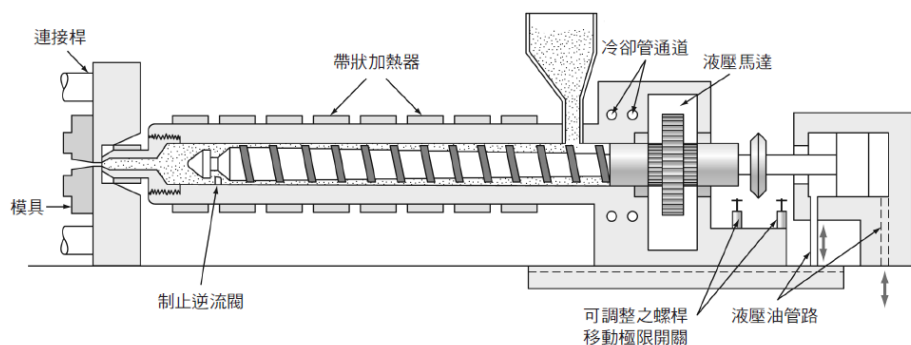


圖10.21

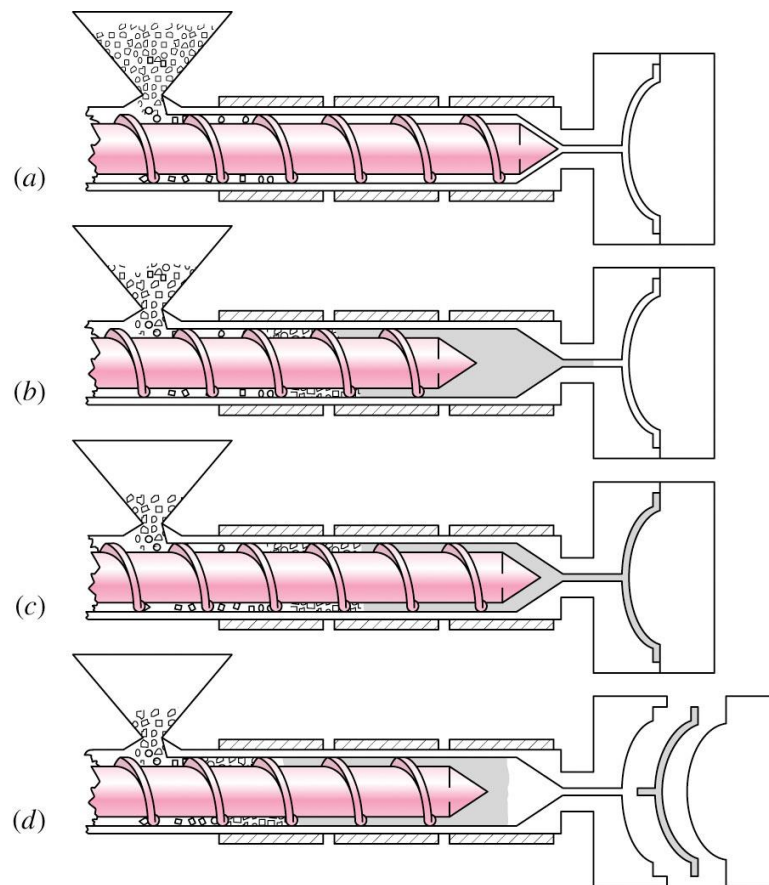
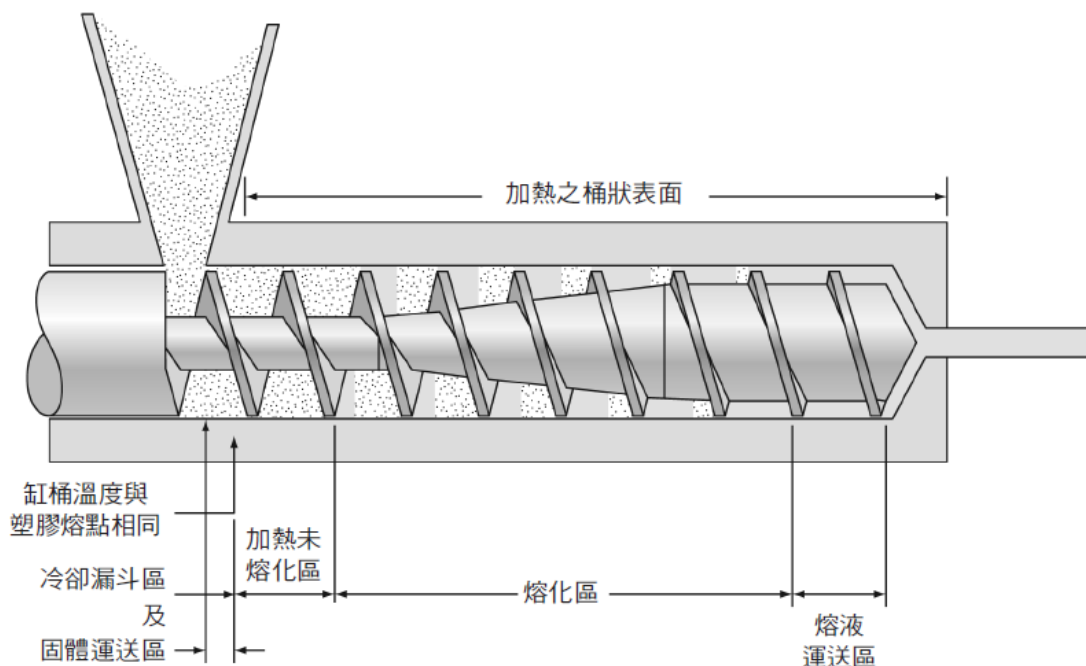


圖10.22

# 擠伸

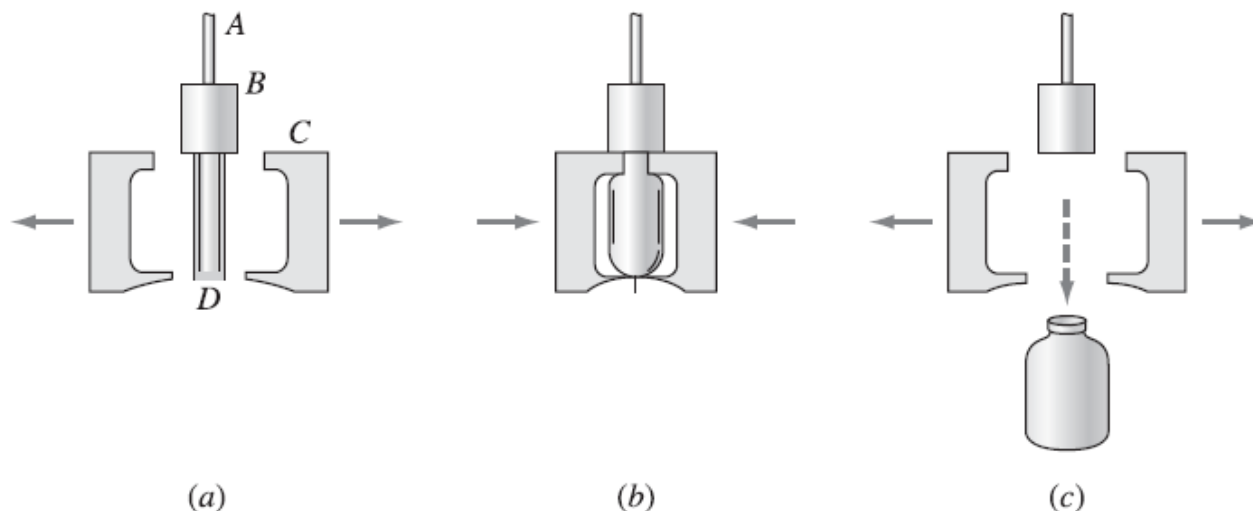
- **擠伸**：熔化塑料使用一個轉動的螺絲通過開頭和生產管子、標尺等。



**圖 10.23** 擠伸器示意圖。圖中幾個功能區域包括：漏斗、固體運送區、加熱未熔化區、熔化區與熔液運送區。

# 吹模成形及熱成形

- **吹模成形**：壓縮是將空氣吹入加熱缸或塑料管把它按在牆上的模具。
- **熱成形**：加熱的塑料片是根據模具的輪廓而成形。



**圖 10.24** 塑膠瓶之吹模成形流程：(a) 塑膠管材放到模具；(b) 模具閉合，管材底端被模具夾緊；(c) 經模具把氣壓引至管材，使管材膨脹貼緊模具，保持氣壓到成品冷卻。A = 空氣管線，B = 模頭，C = 模具，D = 管材段。



- 壓模成形
  - 初始模具成本較低、簡單
  - 減少磨損和磨損的模具
  - 複雜形狀之成品無法利用此方法生產
  - 排出氣體(洩漏)

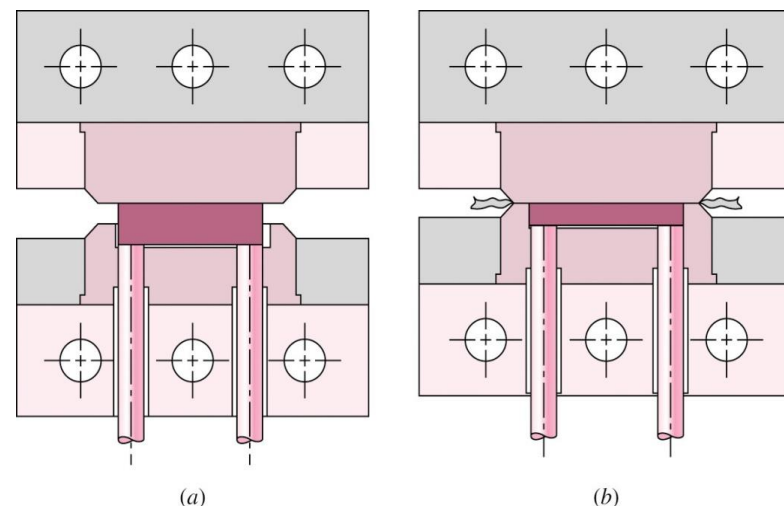


圖 10.25 壓模成形法：(a) 打開的模具剖面圖，可看到模穴內有預成形粉末塊；(b) 閉合模具剖面圖，可看到成形試片與多餘毛邊。



# 射出成形

- 使用往復螺桿式射出成形機來作部分熱固性化合物之射出成形加工。
- 一般標準型射出成形機需加上特殊加熱與冷卻襯套，才能夠使樹脂在上述加工過程中硬化。
- 射出成形因為擁有非常高之效率，很可能會成為生產熱固性材料工件之重要製程。

# 一般用途之熱塑性塑膠（通用塑膠）

10-346

- 聚乙烯（PE），聚氯乙烯（PVC），聚丙烯(PP)和聚酯占大多數塑料材料銷售

**表 10.2** 一般用途熱塑性塑膠的一些物理性質

材料	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	拉伸強度 (×1000 psi) *	衝擊強度 (ft · lb/in.) †	介電強度 (V/mil) ‡	最高使用溫度 (無負載下)	
					°F	°C
聚乙烯：						
低密度	0.92-0.93	0.9-2.5		480	180-212	82-100
高密度	0.95-0.96	2.9-5.4	0.4-14	480	175-250	80-120
經氯處理之堅實 PVC	1.49-1.58	7.5-9	1.0-5.6		230	110
聚丙烯，一般用途	0.90-0.91	4.8-5.5	0.4-2.2	650	225-300	107-150
聚乙烯－丙烯腈（SAN）	1.08	10-12	0.4-0.5	1775	140-220	60-104
ABS，一般用途	1.05-1.07	5.9	6	385	160-220	71-93
壓克力，一般用途	1.11-1.19	11.0	2.3	450-500	130-230	54-110
纖維素系樹脂，醋酸型	1.2-1.3	3-8	1.1-6.8	250-600	140-220	60-104
聚四氟乙烯	2.1-2.3	1-4	2.5-4.0	400-500	550	288

\* 1000 psi = 6.9 Mpa。

† 缺口 Izod 測試：1ft · lb/in. = 53.38 J/m。

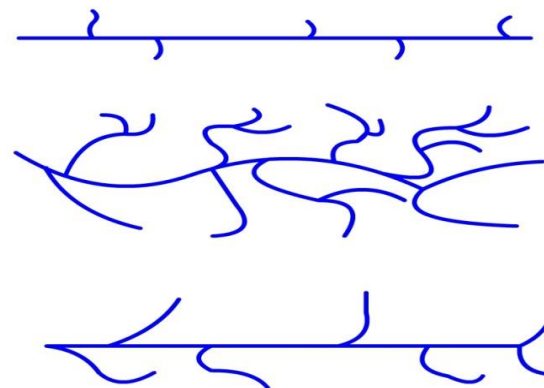
‡ 1 V/mil = 39.4 V/mm。

- 介於透明與其有白色半透明之間的熱塑性塑膠材料種類

➤ 低密度

➤ 高密度

➤ 線性低密度



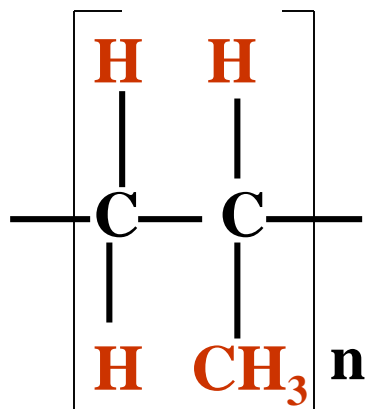
- 應用：容器、電絕緣材料、化學管、瓶子、水塘防水層

**表 10.3** 低密度與高密度聚乙烯之材料特性

性質	低密度聚乙烯	線性低密度聚乙烯	高密度聚乙烯
密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	0.92-0.93	0.922-0.926	0.95-0.96
拉伸性質 ( $\times 1000 \text{ psi}$ )	0.9-2.5	1.8-2.9	2.9-5.4
伸長率 (%)	550-600	600-800	20-120
結晶度 (%)	65	...	95

- PVC 為無規律且不產結晶之特性。
- 氯原子產生大的偶極矩，也阻礙靜電斥力。
- 在PVC同聚合體中雖然其有相當高之強度(7.5~9.0 ksi)且具有脆性
- 複合聚氯乙烯：修改並提高性能
  - 塑化劑：給予可撓度 例－苯二甲酸酯
  - 熱安定劑：防止熱劣化. 例－鉛和錫化合物
  - 潤滑劑：幫助 PVC熔體的流動. 例－蠟和脂肪酯。
  - 填充劑：降低成本. 例－碳酸鈣.
  - 著色劑：著色

# 聚丙烯

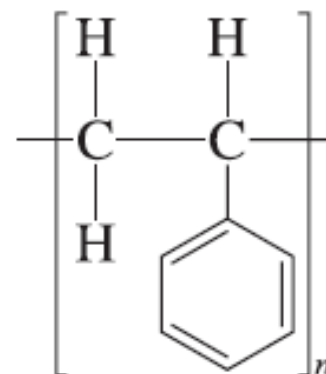


- **甲基**取代所有其他碳原子的碳鏈聚合物
- 高熔點(165-177°C) 和熱變形溫度。

- 低密度，優越抗化學、抗水分、抗熱能力。
- 適當表面硬度與形狀尺寸的穩定性。
- 應用：家庭用品、家電用品、包裝材料、實驗室用具、瓶罐等。

# 聚苯乙烯

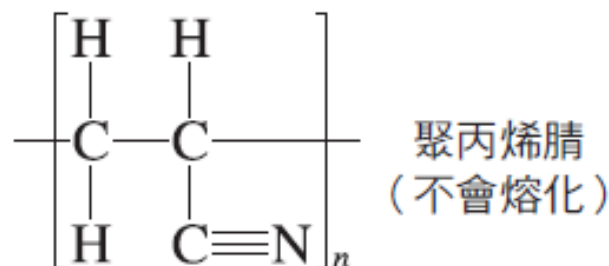
- 每隔一個碳原子就存再著一個苯環結構。
- 非常僵化，剛性，明確和脆性。
- 低處理成本，尺寸穩定性好。
- 不好的抗天候性和易受化學品的衝擊。
- 應用：汽車內飾件，刻度盤和旋鈕的用具和家用器皿。



聚苯乙烯

熔點：150–243°C  
(330–470°F)

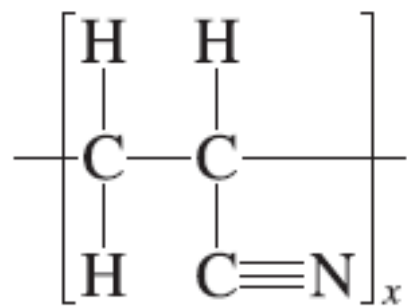
- 聚丙烯腈



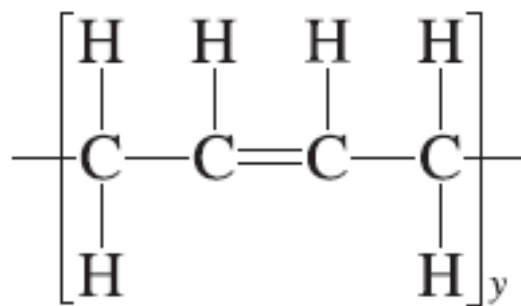
- 苯乙烯—丙烯腈(SAN)

- SAN 樹脂具有比單獨聚苯乙烯更好的化學抵抗性、較高的熱變形溫度、韌性和荷重承受特性。
- SAN 熱塑性塑膠堅硬、易於製造加工和擁有聚苯乙烯一樣之光澤和透明度。

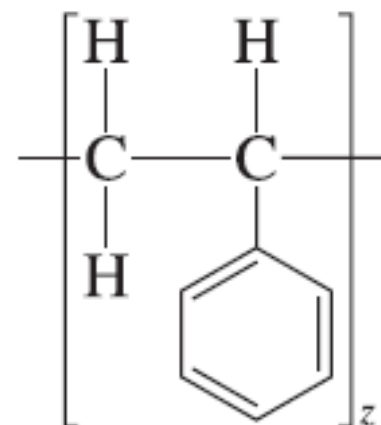
- **ABS = 丙烯腈 + 丁二烯 + 苯乙烯**（3種單體）



A：聚丙烯腈



B：聚丁二烯



S：聚苯乙烯

- 應用：管線配件、汽車零件、家電零件等



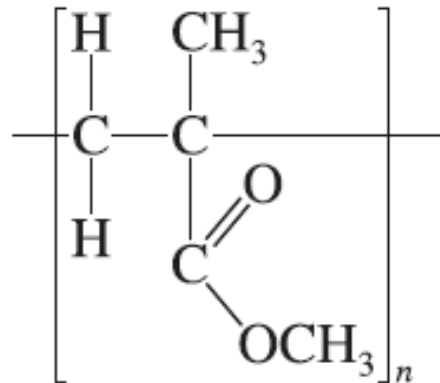
**表 10.4** ABS 塑膠之典型機械性質 (23°C)

	高衝擊	中衝擊	低衝擊
衝擊強度 (Izod) :			
ft · lb/in.	7-12	4-7	2-4
J/m	375-640	215-375	105-320
拉伸強度 :			
× 1000 psi	4.8-6.0	6.0-7.0	6.0-7.5
MPa	33-41	41-48	41-52
伸長率 (%)	15-70	10-50	5-30

# 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)

10-356

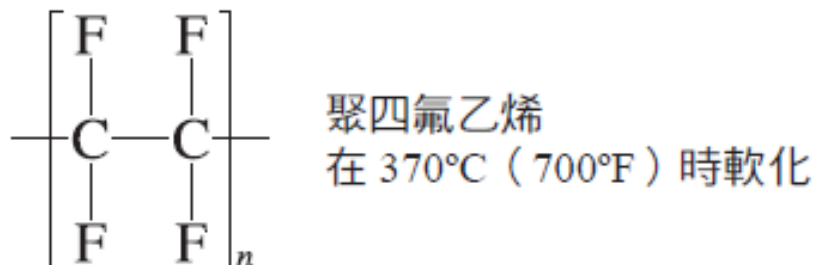
- 聚甲基丙烯酸甲酯為一種堅硬、剛性透明之熱塑性塑膠，具有優良之室外抗天候能力。



聚甲基丙烯酸甲酯  
熔點：160°C (320°F)

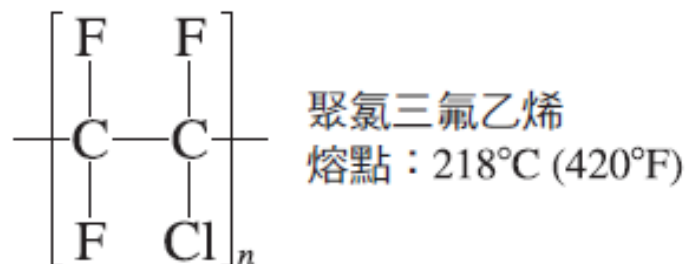
應用：飛機和船舶的窗戶玻璃、天窗、室外照明設備和廣告看板，汽車尾燈鏡片、安全防護罩、護目鏡和旋鈕、把手等。

- 聚四氟乙烯



**圖 10.33** 聚四氟乙烯之結構。

- 聚氯三氟乙烯



# 工程熱塑性塑膠

- 低密度，低抗拉強度
- 高絕緣性，耐腐蝕性好

**表 10.5** 一些工程熱塑性塑膠的性質

材料	密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	拉伸強度 ( $\times 1000 \text{ psi}$ ) *	衝擊強度 ( $\text{ft} \cdot \text{lb/in.}$ ) †	介電強度 ( $\text{V/mil}$ ) ‡	最高使用溫度 (無負載下)	
					°F	°C
尼龍 6,6	1.13-1.15	9-12	2.0	385	180-300	82-150
聚縮醛，同聚合物	1.42	10	1.4	320	195	90
聚碳酸酯	1.2	9	12-16	380	250	120
聚酯：						
PET	1.37	10.4	0.8	...	175	80
PBT	1.31	8.0-8.2	1.2-1.3	590-700	250	120
聚苯醚	1.06-1.10	7.8-9.6	5.0	400-500	175-220	80-105
聚砜	1.24	10.2	1.2	425	300	150
聚苯硫醚	1.34	10	0.3	595	500	260

\*  $1000 \text{ psi} = 6.9 \text{ MPa}$ 。

† 缺口 Izod 測試： $1 \text{ ft} \cdot \text{lb/in.} = 53.38 \text{ J/m}$ 。

‡  $1 \text{ V/mil} = 39.4 \text{ V/mm}$ 。

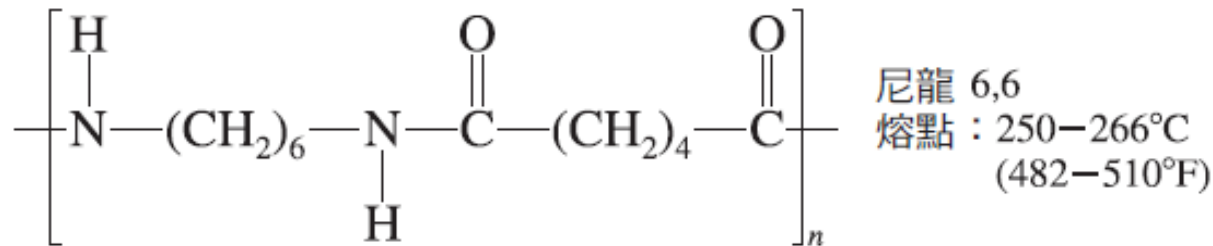
# 聚醯胺（尼龍）

10-359~360

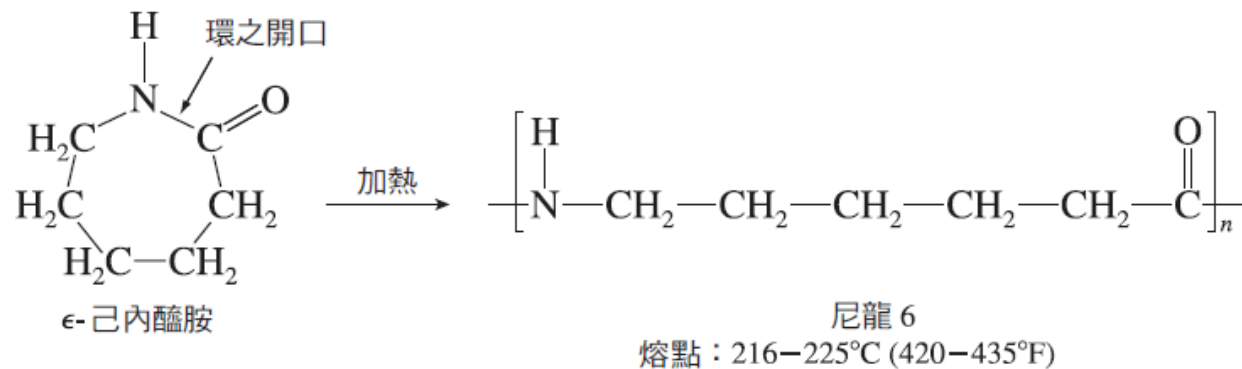
- 主鏈結構採用重複**醯胺基 (-CONH-)**



- 注射成形加工。



- 例如尼龍6



# 尼龍性質

10-360

- 高強度，由於分子鏈間之**氫鍵**

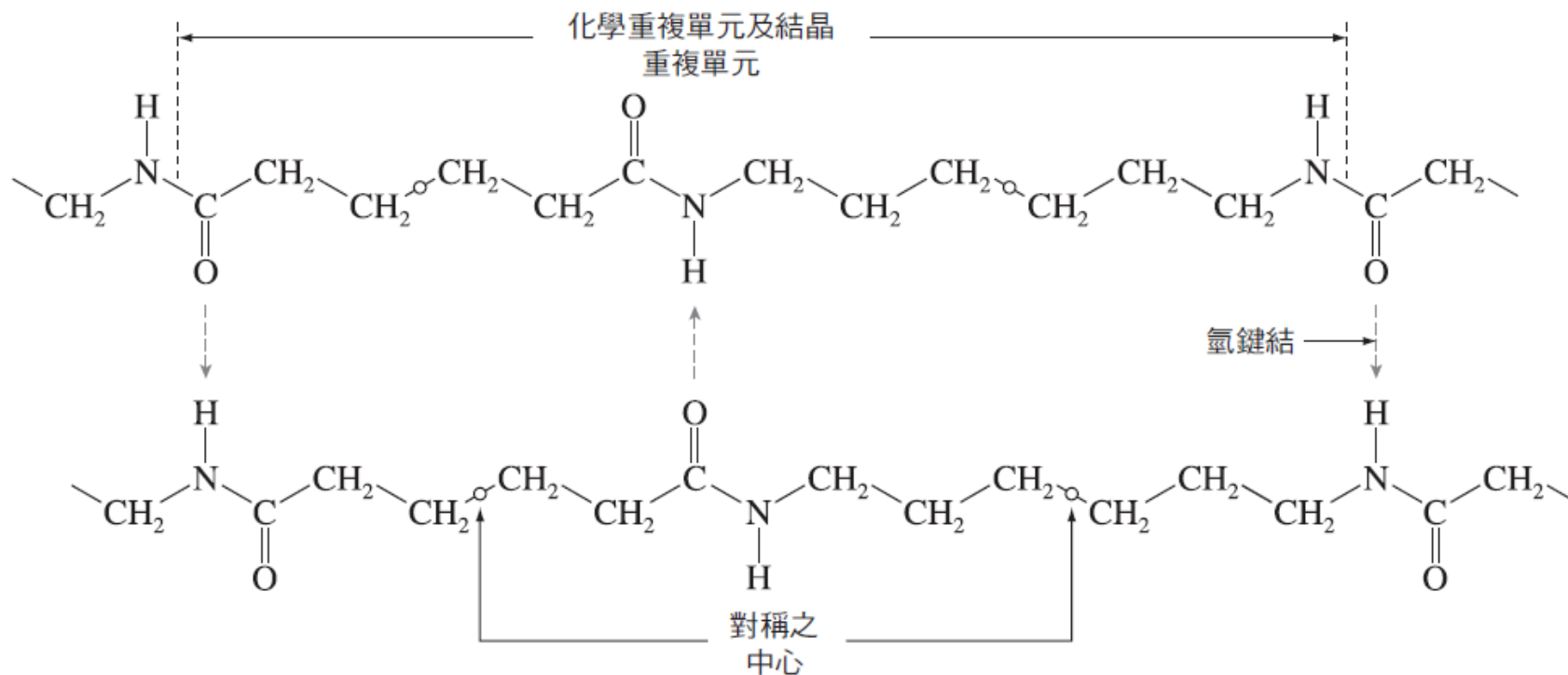
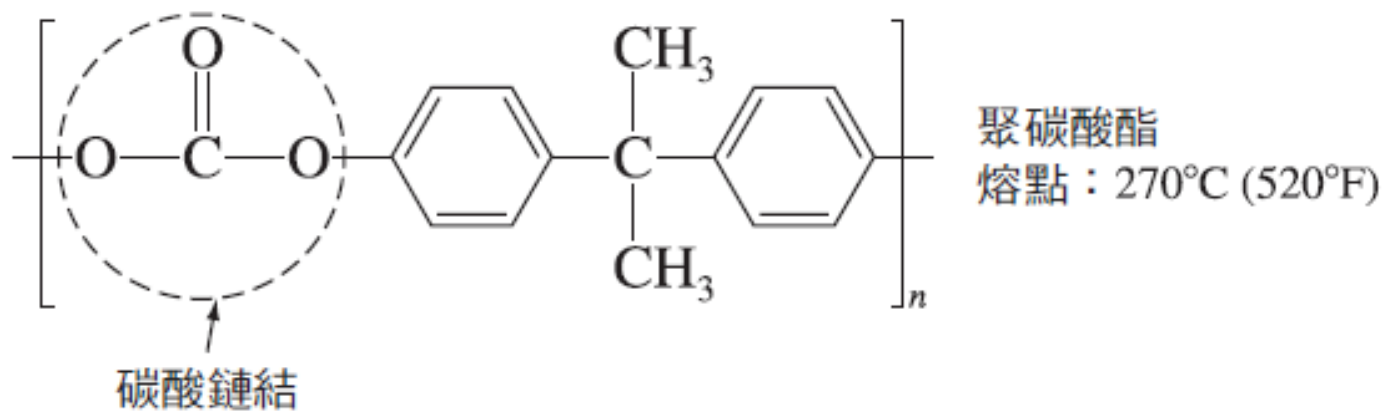


圖 10.35 兩分子鏈間氫鍵結之示意圖。

- 碳鏈的靈活性有助於分子靈活性，低熔融粘度，高潤滑性
- 應用範圍：電氣設備，齒輪，汽車配件，包裝等

# 聚碳酸酯

- 聚碳酸酯具有**高強度**、**韌性**及尺寸穩定性，能滿足工程設計上的需求，所以成為工程熱塑性塑膠的一種。



**圖 10.36** 聚碳酸酯熱塑性塑膠之結構。

- 熱穩定性高、剛度高和尺寸穩定性，抗潛變性，重量輕、電與熱的絕緣性質高。

表 10.6 某些熱固性塑膠的特性

材料	密度 ( g/cm <sup>3</sup> )	拉伸強度 ( ×1000 psi ) *	衝擊強度 ( ft · lb/in. ) †	介電強度 ( V/mil ) ‡	最高使用溫度 ( 無負載下 )	
					°F	°C
酚醛樹脂：						
填充木屑	1.34-1.45	5-9	0.2-0.6	260-400	300-350	150-177
填充石英	1.65-1.92	5.5-7	0.3-0.4	350-400	250-300	120-150
填充玻璃	1.69-1.95	5-18	0.3-18	140-400	350-550	177-288
聚酯：						
填充玻璃之 SMC	1.7-2.1	8-20	8-22	320-400	300-350	150-177
填充玻璃之 BMC	1.7-2.3	4-10	15-16	300-420	300-350	150-177
聚三氰胺：						
填充纖維素	1.45-1.52	5-9	0.2-0.4	350-400	250	120
填充毛絮	1.50-1.55	7-9	0.4-0.5	300-330	250	120
填充玻璃	1.8-2.0	5-10	0.6-18	170-300	300-400	150-200
尿素，填充纖維素	1.47-1.52	5.5-13	0.2-0.4	300-400	170	77
醇酸樹脂：						
填充玻璃	2.12-2.15	4-9.5	0.6-10	350-450	450	230
填充礦物	1.60-2.30	3-9	0.3-0.5	350-450	300-450	150-230
環氧樹脂：						
未加填充劑	1.06-1.40	4-13	0.2-10	400-650	250-500	120-260
填充礦物	1.6-2.0	5-15	0.3-0.4	300-400	300-500	150-260
填充玻璃	1.7-2.0	10-30	...	300-400	300-500	150-260

\* 1000 psi = 6.9 MPa。

† 缺口 Izod 測試：1 ft · lb/in. = 53.38 J/m。

‡ 1 V/mil = 39.4 V/mm。

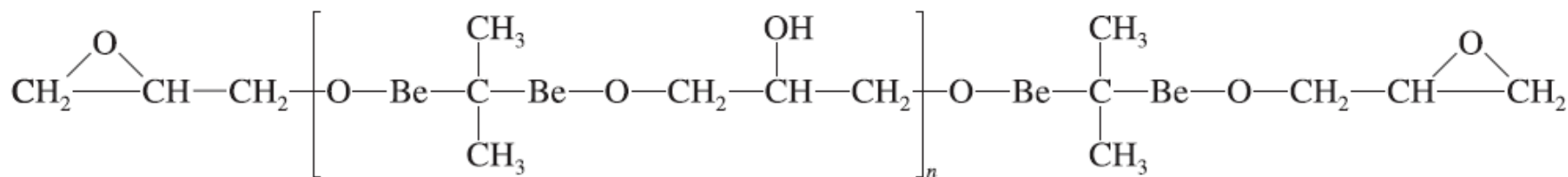
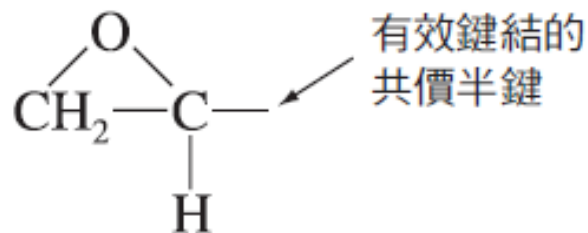


## 酚醛樹脂

- 成本低，良好的絕緣和機械性能。
- 生產的聚合苯酚和甲醛。
- 通用化合物：一般**木粉填充**提高耐衝擊性。
- 高衝擊強度化合物：填充**纖維素**和**玻璃纖維**。
- 高電氣絕緣化合物：礦物（雲母）填補。
- 耐熱化合物：礦物填充。
- 應用：配線裝置、電氣開關、接頭等。

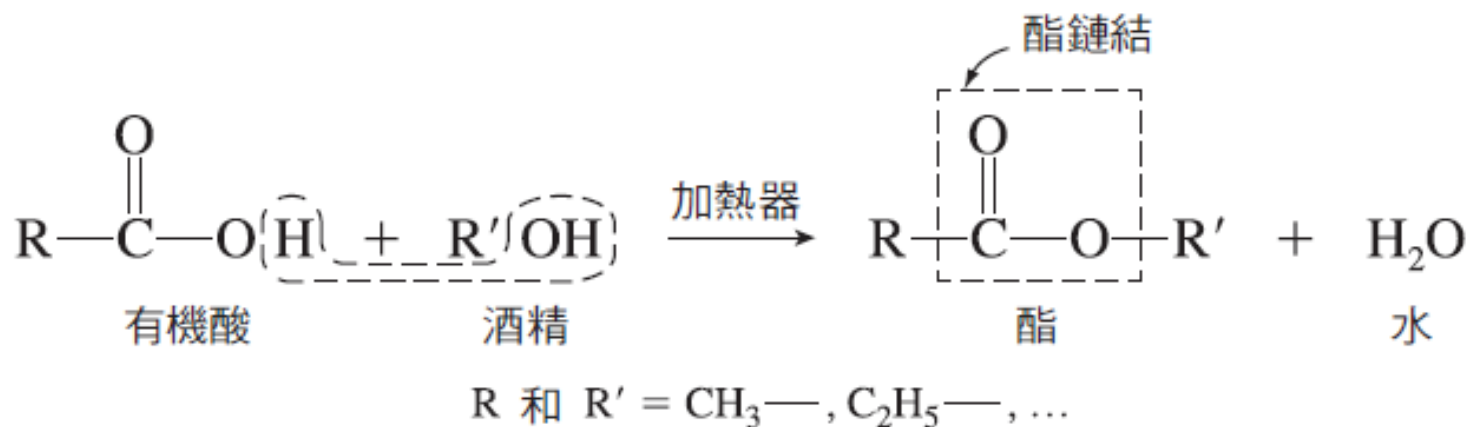
# 環氧樹脂 (epoxy)

- 良好的附著力，耐化學性和機械性能



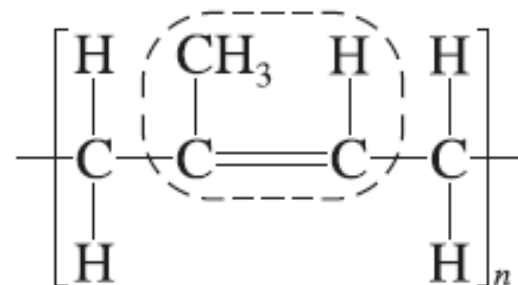
- 高相對分子流動性，低收縮硬化過程中
- 應用：保護和裝飾塗料，鼓襯，高電壓絕緣和積層板。

# 未飽和聚酯



- 粘度低，而且可以加強與低粘度材料。
- 開模奠定了或噴塗技術用於處理許多小部分。
- 壓縮成形用於大型零部件。
- 應用：汽車面板和車身零件、船殼、管路、水槽等

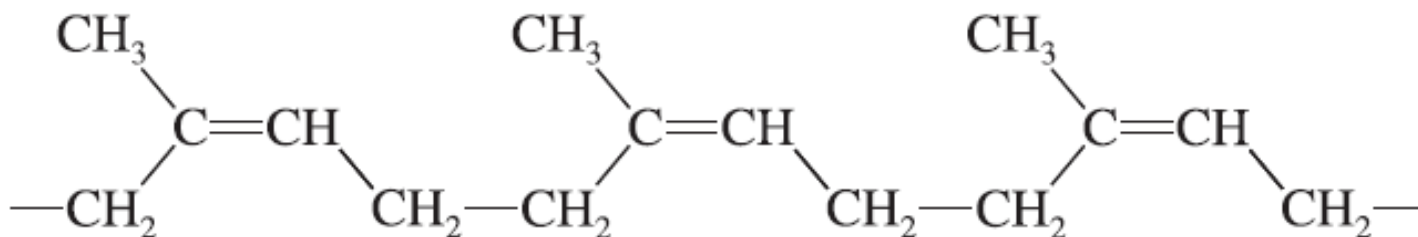
- 天然橡膠：乳膠生產，Havea Brasiliensis的樹汁得。



順-1,4 聚異戊二烯  
天然橡膠之重複結構單元

- 硫化**：加熱橡膠硫和碳酸鉛。
- 拉伸強度增加。
- 限制分子運動的分子交聯。

異戊二烯結構式？



一段天然橡膠的聚合物分子鏈

- **丁苯橡膠 (SBR)**：最廣泛使用

比天然橡膠有更大的彈性

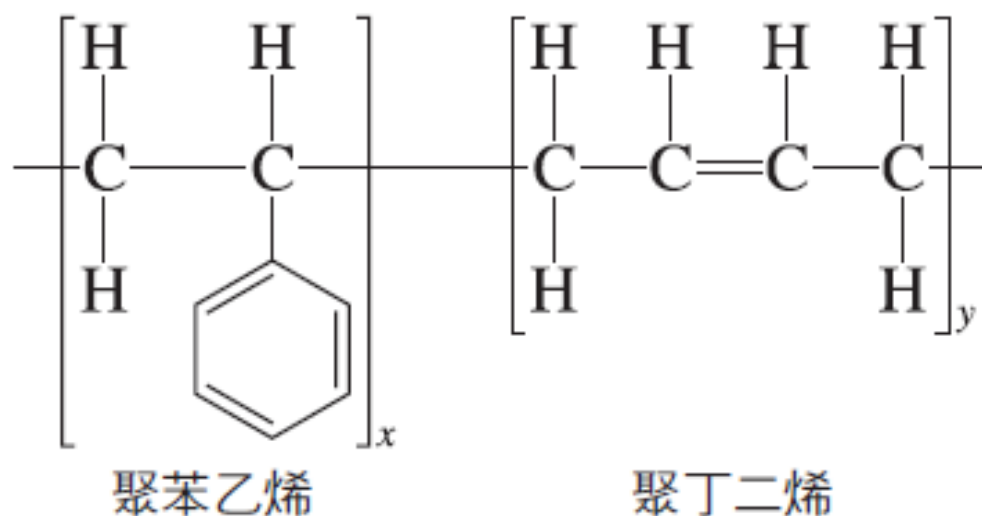
吸收有機溶劑和膨脹

- 丁腈橡膠：55-82%丁二烯和45-18%丙烯腈

抗溶劑和磨損。不可撓

- 氯丁橡膠：增加耐氧，臭氧，熱天氣

低溫柔性，成本高



**圖 10.42** 苯乙烯—丁二烯合成橡膠  
共聚合物之化學結構。