**CH10.聚合物材料**

**10.1緒論**

熱塑、熱固

**10.2 聚合反應**

chain polymerization: EX.乙烯變聚乙烯

三步驟

initial:自由基引起

propagation :降低整體系統的能量

termination:兩鏈結合、自由基中止劑、雜質

同聚、共聚(4種)

其他聚合法

1.stepwise聚合化(condensation聚合):會產生小分子副產物，如水 EX.Nylon 6,6

2.網路聚合化 EX.酚+甲醛->電木Bakelite

**10.3 工業聚合方法**

基本原料:天然氣、petroleum(石油)、coal(煤炭)

1.bulk:用在反應熱很低，常用再濃縮聚合，直接液態單體變成聚合物

2.solution:單體溶在含催化劑之不反應溶劑(溶劑用做起始劑)，由溶劑吸收反應熱，反應速率會降低

3.suspension:單體和催化劑混合並懸浮(並非溶於介質!!)，熱由水吸收，

常用在生產乙烯基，PVC.PS.PMMA等等，生成模造粉末

4.emulsion:加入emulsifier使單體以很小的顆粒分散

※Unipol:可在較低溫(100度C)、低壓生產低密度聚乙烯

**10.4 熱塑性塑膠之結晶性、立體異構性**

比容-溫度斜率

非結晶:過熔點不變、Tg變

部分結晶:過熔點比容快速降低、Tg變

(因為分子鏈以較高速率堆疊)

部分結晶結構(半結晶高分子模型)

1.fringe-micelle model:半結晶分子含許多小crystallites，長度約5000nm的分子鏈穿越再結晶和非晶區間。

2.摺疊鍊模型:在稀薄溶液成長的單晶，厚度約10nm (100個碳原子)分子鏈自我折疊，每個折疊鏈層稱lamella

3.spherulite:摺疊鍊結構由成核處向外輻射成長

結晶度:5~95%

立體異構

相同化學組成，不同結構排列 isotactic、syndiotactic、atactic

※利用stereospecific catalyst，產生整聯性聚合物(stereoregular)聚丙烯(產生相同的異構物)，有很高的結晶度，更強更耐熱。

※Karl Ziegler、Giulio Natta催化劑:metallocene催化劑用在產品間的接合，但其實不算催化劑，因為他們有參與反應，即利用有機金屬催化劑來控制碳氫化合物聚合化作用

**10.5 塑膠材料的加工製程**

熱塑:加熱軟化成形，再冷卻

熱固:成型之後再用化學方式產生交鏈，形成網狀聚合(熱加壓、催化)

熱塑性塑膠材料的製程:

1.injection molding射出成型

2.extrusion

3.blow molding

熱固性塑膠材料的製程:

1.compression molding:簡單便宜大型毛邊

2.transfer molding:與壓模差在把材料引入模具的方法(非直接灌入)，較精密無毛邊

3.injection molding:現代科技的改善，特殊加熱和冷卻襯套，始可以用在熱固性

**10.6 一般熱塑性塑膠**

1.便宜又廣泛:PE.PVC.PP.PS

2.較貴，特殊性質:PTFE(teflon)，高溫、潤滑(氟素塑膠的自潤性)

3.熱塑型性質

低密度:約1g/cm^3 (鐵:7.8)

低TS: <100MPa

電絕緣:通常以介電強度衡量電絕緣強度 ※材料發生短路時的電壓梯度

PE:透明半透明、薄膜、最常用

PVC:第二多、高化學防蝕、可產生不同物化性質，抗燃、化學(因為Cl)

PP:第三多，低成本(低成本材料由齊格勒催化劑生產)

PS:第四多，脆

聚丙烯晴:nitrile group極高負電性，相互排斥，形成堅硬桿狀，藉由分子鏈氫鍵

排列成高強度纖維，產生高強度、抗水.溶劑侵蝕

為SAN、ABS的共單體材料

SAN:苯乙烯、丙烯晴之混亂、非晶共聚合物

ABS:類熱塑塑膠的通用名稱，來自

丙烯晴(acrylonitrile):抗熱、抗化學、韌性

丁二烯(butadiene):衝擊強度

苯乙烯(styrene):材料表面光澤、剛度、加工性

來自不同單元，所以有很廣泛的性質

PMMA:堅硬、剛性、透明、抗候，Plexiglas、Lucite，通稱acrylics壓克力

由結構(不對稱)可知其完全無結晶，高透光。因為craze使的其破斷能大幅提升。

氟素塑膠(fluoroplastics):PTFE、PCTFE(一個F換成Cl)

PTFE:由於F原子很小，所以形成高密度的結晶性聚合物，密度約2.15g/cm^3(在高分子算高的!)

越緻密，也比較潤滑，低磨擦係數，不溶於所有有機溶劑

可加入玻璃纖維當作填充劑提升強度

熔融厚高黏滯性，所已不能用傳統的製程

應用:軸襯套、墊片、O型環、軸承

PCTFE:一個F變成Cl較不規則，結晶性較低，較利於模造，且熔點較低

高分子添加物

1.filler:最often，用來增強性質，或取代昂貴材料EX.碳酸鈣省成本、用碳黑強化

2.塑化劑:低蒸汽壓、低分子量，在鏈間降低次級鍵結，降低Tg，增加延展、韌性

※常用的塑化劑為:phthalate ester(酯)、塑化聚氯乙烯

3.穩定劑:抵抗deteriorative，主要是有機金屬化合物(Sn.Pb.Ba.Cd.Ca.Zn為基礎)

4.colarant:dyes(溶)、pigments(不溶，分離相)

5.flame retardants:改變反應，使產生較少的熱

6.潤滑劑

※siliconel polymer可以是液體或彈性體，比較?

液體:低分子量，很少交鏈

彈性體:高分子量，有交鏈

**10.7 工程熱塑形塑膠**

PC:具有最好的衝極值

尼龍、聚甲醛acetal(POM)，它們是高韌性材料，但為啥Izod衝擊試驗得到的值很小?因為對缺口敏感

polyamide(nylon):韌性、低磨擦、抗化學，規則對稱，高度結晶，可產生球晶結構，氫鍵，高強度，不過會使吸水性增加，容易造成尺寸不穩定

polycarbonate(PC):最佳衝擊值、抗潛變、化學腐蝕、極佳尺寸穩定

Lexan、Merlon

phenylene oxide-based resin:是屬於熱塑性歐!(別看到resin就以為是熱固)

acetal:拉伸和撓曲性質都是熱塑性中最佳的，高規律、對稱，可用做齒輪、軸承等高精密零件

熱塑性聚酯:PBT、PET(聚對苯乙二酯、丁二酯的差別，PBT在主碳鏈多2個碳)

PBT有不受溫度和濕度影響的優良電絕緣特性，應用在開關、繼電器、接頭

polysulfone:苯環間的O使的可撓性、衝擊強度高，sulfone group的O使的高氧化穩定性

**10.8 熱固性塑膠**

酚醛樹酯(Bakelite):最早使用，便宜，電熱絕緣好，顏色只有黑、棕

環氧樹酯(epoxy resin):藉由curing reagent固化，各項性質較優，但較貴

未飽和聚酯(unsaturated polyesters):酯由醇和有機酸反應而得，sheet molding compounds，常用壓模成型

**10.9 彈性體**

天然橡膠:膠乳latex利用蟻酸(HCOOH)凝結

氧或臭氧(ozone)會藉由和碳雙鍵發生反應，造成脆化，可加入抗氧化劑來阻止

合成橡膠:

SBR:苯乙烯、丁二烯，用途和SBR差不多，且都會吸收有機溶劑而膨脹

腈橡膠:腈群極性氫鍵增加強度，且使抗油、溶劑，用在油管、墊片等

Neoprene(聚氯丁二烯):因為Cl，各種抗性，但低溫撓曲性差，且貴，成型後硫化成Neoprene彈性體

**10.10 塑膠之變形與強化**

熱塑形塑膠之強化

分子質量:到一臨界值即無明顯影響

結晶度:越高越強

附接原子、高極性原子、主鏈引入不同linkage、引入苯環.O.N.S、 加入玻璃纖維

熱固形塑膠之強化

主要靠共價網狀

加入強化材料(玻璃纖維)

**10.11 聚合物之潛變與破斷**

潛變模數

添加玻璃纖維是抵抗潛變、強化的重要方法!

應力鬆弛:固定應變，應力隨時間降低，由於黏性流動!

分子鏈次鍵結破壞後重建、蜷曲分子鏈的拉直

與溫度和活化能有關，材料自發到低能量狀態

破斷(fracture)

在某些玻璃質熱塑性(PMMA)，比無機玻璃需要更多能量才破裂是因為craze..

※一般打斷共價鍵:0.1J/m^2；使熱塑如PMMA破斷:300~1700J/m^2

craze:非常局部的降伏區域，由取向化的分子鏈和高密度的分散孔洞組成

crack:當負載夠大，孔洞成長、聚集而產生