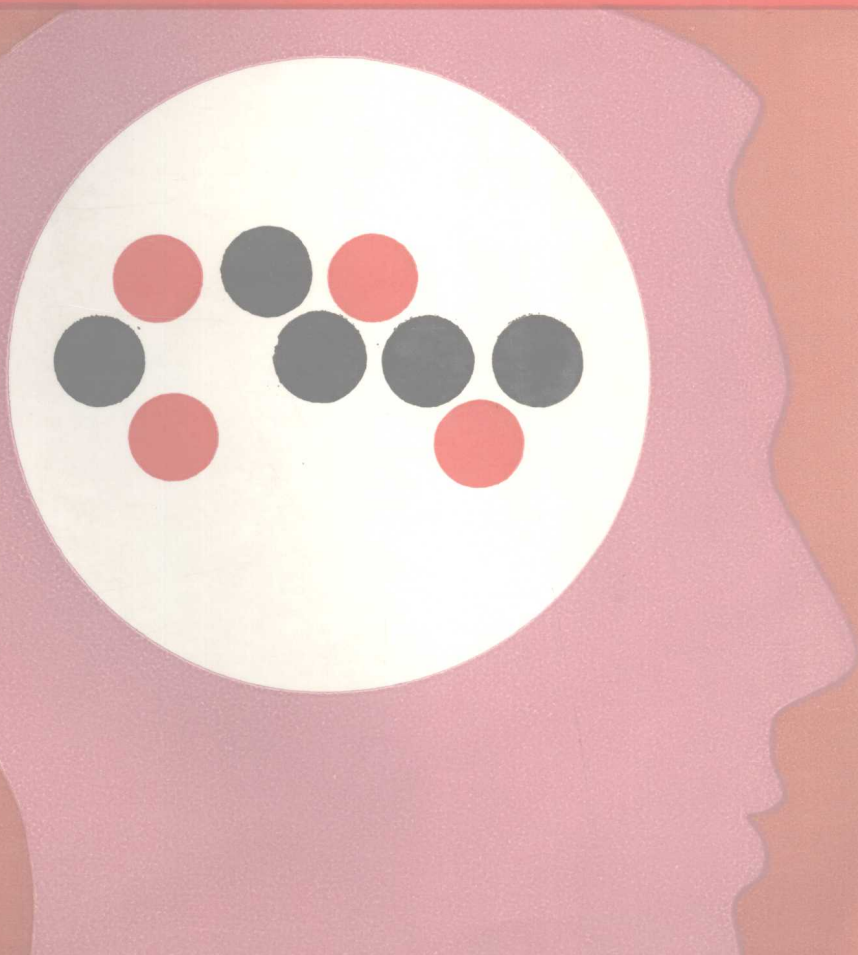


塑膠概論

李繼強 著

科學技術叢書 / 三民書局印行



中華民國七十一年十月初版

塑 膠 概 論

基本定價貳元叁角叁分

著 者 李 繼 強

發行人 劉 振 強

出版者 三民書局股份有限公司

印刷所 三民書局股份有限公司

臺北市重慶南路一段六十一號
郵政劃撥九九九八號

行政院新聞局登記證 版臺業字第〇二〇〇號

序

目前市場上塑膠種類不下數千，但甚少有任何兩種其性質完全相同者。雖然，化學成分完全不同之塑膠（例如聚乙烯，聚苯乙烯）為數有限，而每一種塑膠變化甚多。此變化概由于分子結構不同，物理形態不同，所含雜質及外加物之本質與數量等。本書目的之一即為說明各種不同塑膠之來源，討論其性質及此種性質與塑膠化學成分及聚合物基質分子結構之關係。

本書為配合一學期授課時數，內容力求精簡，共分四章。第一章略述塑膠之發展，定義，分類及簡稱；第二章，塑膠之化學構造，聚合方法與技術；第三章，各種塑膠之製造，性質，加工與應用；第四章，塑膠之加工原理，包括熱塑性及熱固性塑膠之熔化加工，熱塑性塑膠之橡膠態加工，溶液、懸浮、及鑄造加工法。

本書係作者就國立臺北工專化學工程科及機械工程科講授塑膠課程之講義整理而成，雖經刪改訂正，但遺誤之處，在所難免，尚祈學界人士惠加指正，俾再版時據以增改，是幸。

李 繼 強 謹識

民國七十一年八月

塑膠概論

目 次

第一章 緒論

1-1	塑膠發展略史	1
1-2	單體與聚合物	4
1-3	塑膠之分類	5
1-3-1	依物理性質分類	5
1-3-2	依機械性質分類	5
1-3-3	依化學來源分類	5
1-4	塑膠之配料	6
1-5	塑膠與配料之略號	7
1-5-1	塑膠與樹脂	8
1-5-2	塑膠與樹脂添加劑	10
1-5-3	單體	11
1-5-4	雜項塑膠名稱	11

第二章 塑膠化學

2-1	聚合物之形成	13
2-1-1	加成聚合	13
2-1-2	縮合聚合	14
2-1-3	聯合聚合	15
2-2	聚合技術	16

2 塑 膠 概 論

2-2-1	總體聚合	16
2-2-2	溶液聚合	17
2-2-3	懸浮聚合	17
2-2-4	乳化聚合	18
2-3	聚合物之重量，大小，與分子分佈	18
2-4	聚合物構造	20
2-5	化學成分	22

第三章 塑膠分論

3-1	聚乙烯	33
3-1-1	單體之製造	34
3-1-2	聚合	34
3-1-3	結構	36
3-1-4	性質	38
3-1-5	外加物	42
3-1-6	加工法	43
3-1-7	應用	46
3-2	其他脂肪族聚烯烴	47
3-2-1	聚丙烯	47
3-2-2	聚丁烯	52
3-2-3	聚甲基戊烯	53
3-3	聚氯乙烯	56
3-3-1	氯乙烯之製造	56
3-3-2	聚合	57
3-3-3	聚氯乙烯之結構	59
3-3-4	配料	60

3-3-5	產品與性能	65
3-4	含氟聚合物	66
3-4-1	聚四氟乙烯	67
3-4-2	四氟乙烯—六氟丙烯共聚合物	71
3-4-3	四氟乙烯—乙烯共聚合物	72
3-4-4	聚氯三氟乙烯	72
3-4-5	聚氟乙烯	73
3-4-6	聚二氟乙烯	73
3-5	聚醋酸乙烯酯及其衍生物	74
3-5-1	聚醋酸乙烯酯	74
3-5-2	聚乙烯醇	76
3-5-3	聚乙烯縮醛	78
3-6	丙烯酸酯塑膠	80
3-6-1	聚甲基丙烯酸甲酯	81
3-6-2	其他甲基丙烯酸酯	87
3-7	苯乙烯基塑膠	88
3-7-1	苯乙烯單體之製造	88
3-7-2	聚合	90
3-7-3	實用等級	91
3-7-4	聚苯乙烯之結構	91
3-7-5	性質	92
3-7-6	橡膠改質聚苯乙烯	93
3-7-7	苯乙烯—丙烯晴共聚合物及相關合膠	94
3-7-8	聚苯乙烯之加工	96
3-7-9	發泡級聚苯乙烯	96
3-7-10	應用	98

4 塑 膠 概 論

3-8	聚醯胺及聚亞醯胺	98
3-8-1	中間物之製造	99
3-8-2	聚合	104
3-8-3	Nylons 之性質	105
3-8-4	外加物	107
3-8-5	玻璃填充料 Nylons	108
3-8-6	加工	109
3-8-7	應用	109
3-8-8	聚亞醯胺	110
3-9	聚縮醛及相關塑膠	112
3-9-1	甲醛之製造	112
3-9-2	縮醛樹脂	113
3-9-3	聚醚樹脂	117
3-10	聚碳酸酯	119
3-10-1	中間物之產製	120
3-10-2	聚合物之製造	121
3-10-3	結構與性質關係	122
3-10-4	一般性質	123
3-10-5	加工與用途	125
3-11	其他含對次苯基熱塑性樹脂	125
3-11-1	聚對二次甲苯樹脂	126
3-11-2	PPO 樹脂	127
3-11-3	聚硫化次苯基樹脂	129
3-11-4	聚砜樹脂	130
3-11-5	Phenoxy 樹脂	131
3-11-6	熱塑性聚酯	132

3-12 纖維素塑膠.....	135
3-12-1 纖維素酯.....	136
3-12-2 纖維素醚.....	140
3-13 酚樹脂.....	141
3-13-1 Novolaks	142
3-13-2 Resols	143
3-13-3 硬化.....	144
3-13-4 樹脂製造.....	145
3-13-5 成形粉.....	147
3-13-6 加工.....	149
3-13-7 應用.....	149
3-14 胺基樹脂.....	149
3-14-1 尿素一甲醛樹脂.....	150
3-14-2 三聚氰胺一甲醛樹脂.....	154
3-15 聚酯樹脂.....	158
3-15-1 不飽和聚酯疊層樹脂.....	159
3-15-2 聚酯成形物成分.....	164
3-15-3 纖維及膜形聚酯.....	166
3-16 環氧樹脂.....	168
3-16-1 由丙二酚A製樹脂.....	169
3-16-2 環氧醚樹脂之硬化.....	171
3-16-3 其他環氧樹脂.....	177
3-16-4 稀釋劑，柔軟劑及其他配料.....	182
3-16-5 用途與性質.....	183
3-17 聚胺基甲酸酯及聚異氰酸酯.....	185
3-17-1 異氰酸酯.....	185

3-17-2	纖維及模塑成形物	188
3-17-3	軟質泡沫材料	189
3-17-4	硬質及半硬質泡沫材料	193
3-17-5	合成皮	194
3-17-6	塗料與粘着劑	195
3-18	呋喃樹脂	195
3-18-1	中間物之製備	195
3-18-2	樹脂化	196
3-18-3	硬化後樹脂之性質	197
3-18-4	應用	197
3-19	矽酮聚合物	198
3-19-1	命名	198
3-19-2	含矽化學鍵之性質	199
3-19-3	中間物之製造	200
3-19-4	矽酮之製法與性質	203
3-19-5	矽酮流體	206
3-19-6	矽酮樹脂	208
3-20	合膠	210
3-20-1	分類	211
3-20-2	合膠之製造	212
3-20-3	應用	212
3-20-4	ABS 合膠	213
3-20-5	Nylon 合膠	214
3-20-6	聚烯烴合膠	214
3-20-7	PPO 合膠	214
3-20-8	PS 與 HIPS 合膠	214

3-20-9 熱塑性聚酯合膠·····	215
3-20-10 熱固性聚合物合膠·····	215

第四章 塑膠加工原理

4-1 熱塑性塑膠之熔化加工法·····	218
4-1-1 吸水性·····	219
4-1-2 膠粒性質·····	220
4-1-3 影響聚合物熔化之熱性·····	220
4-1-4 熱安定性·····	221
4-1-5 流動性·····	221
4-1-6 影響冷卻作用之熱性·····	222
4-1-7 結晶·····	222
4-1-8 定向與收縮·····	223
4-2 熱固性塑膠之熔化加工法·····	224
4-3 橡膠態加工法·····	225
4-4 溶液，懸浮，及鑄造加工法·····	227

第一章 緒 論

1-1 塑膠發展略史

史學家依據世人早期時代所製用器具及基本其他必需品之材料，分爲石器時代，鐵器時代及銅器時代。從埃及與巴比倫古代文明時期直至十九世紀，人類陸續利用金屬，石器，木材，陶器，玻璃，獸皮，角質及纖維等材料作爲家庭，工具及設備之用。故此，時代之劃分，自然難以使用材料之歷史過程稱謂。倘若如此，今日吾人該稱生活在塑膠時代焉。

一個半世紀之前，有兩種新材料出現，橡膠及塑膠，不僅對舊材料之應用挑戰，而且其新產品擴展人類之活動範圍至大。若無此二者，則現代日常生活之特徵——汽車，電話，電視，實難以想像。

天然橡膠之應用，至本世紀已基礎穩定；而塑膠工業之主要發展時代，則在 1930 年以後。此非指在此時期之前，塑膠尚未曾爲世人所知。天然塑膠之使用，早有其歷史古蹟。古羅馬時期，約在紀元前 23~79 年，已有樹脂及琥珀記載。最早巴比倫人應用瀝青平地。古代印度人製造蟲膠。十七世紀中葉（1608-1662）歐洲文明引入一種天然樹脂，即所謂馬來膠（Gutta percha）。約在 1865 年，萊德（Hyatt）將樟腦混合在硝酸纖維中，製成賽璐珞（Celluloid）。至 1900 年，塑膠僅有蟲膠，馬來膠，硬橡膠，賽璐珞及認爲塑膠之瀝青與琥珀。茲將塑膠發展之年代表，摘錄如下：

2 塑 膠 概 論

年 份	塑 膠
1907	酚-甲醛樹脂 (Bakelite)
1912	醋酸纖維 (Cellophane)
1926	醇酸聚酯樹脂 (Kienle)
1927	聚氯乙烯 (PVC)
1929	尿素-甲醛樹脂
1931	聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) (壓克力)
1935	乙基纖維
1936	聚醋酸乙烯酯
1936	聚乙烯丁醛 (安全玻璃)
1937	聚苯乙烯
1938	尼龍
1939	三聚氰胺-甲醛樹脂
1941	低密度聚乙烯
1942	不飽和聚酯
1943	氟碳樹脂 (Teflon)
1943	矽酮
1943	聚脲酯樹脂 (Polycurethane)
1947	環氧樹脂
1948	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)
1956	聚甲醛 (Acetals)
1957	高密度聚乙烯
1957	聚丙烯
1957	聚碳酸酯
1962	聚醯亞胺樹脂
1964	聚氧化二甲亞苯 (PPO)
1965	聚砞樹脂
1969	聚對苯二甲酸丁烯酯 (PBT)
1971	聚硫化亞苯 (PPS)
1973	聚甲基戊烯 (TPX)
1978	芳香族聚酯 (Polyarylate)

溯自 1940 年以來，塑膠工業技術突飛猛進。茲就美國近幾年塑

膠產量列表如下：（按美國產量約為全世界 35%左右）

塑 膠	產 量					
（百萬磅）	1975	1976	1977	1978	1979	1980
熱固性樹脂						
環氧樹脂	198	244	261	299	361	315
聚酯 ^(a)	834	1,042	1,061	1,209	1,147	947
尿素樹脂	690	821	963	1,122	1,367	1,165
三聚氰胺樹脂	115	186	200	202	200	167
酚樹脂 ^(b)	1,051	1,340	1,458	1,617	1,781	1,499
共 計	2,888	3,633	3,943	4,449	4,856	4,093
熱塑性樹脂						
聚乙烯						
低密度 ^(c)	4,743	5,813	6,471	7,111	7,793	7,291
高密度 ^(d)	2,468	3,125	3,652	4,201	5,010	4,405
聚丙烯	1,902	2,632	2,747	3,074	3,840	3,648
聚苯乙烯						
丙烯腈-丁二烯-						
苯乙烯 (ABS)	642	988	1,069	1,134	1,191	920
苯乙烯-丙烯腈	109	113	115	120	124	111
直線與橡膠改質						
固 體	2,662	3,195	3,446	3,823	4,005	3,521
苯乙烯-丁二烯						
共聚物及其他 ^(e)						
乙烯樹脂	585	756	813	878	916	870
聚醯胺，尼龍類	135	247	254	275	327	274
聚乙烯醇	118	123	119	127	148	141
聚氯乙烯及共聚物	3,648	4,716	5,253	5,723	6,119	5,470
其他乙烯基樹脂 ^(e)	187	225	197	197	220	196
共 計	17,199	21,933	24,136	26,663	29,693	26,846

註：(a) 不飽和聚酯

(b) 包括其他熱固樹脂

(c) 密度 0.940 以下

(d) 密度 0.940 以上

(e) 包括聚乙烯丁烯，聚乙烯甲醛，及聚二氯乙烯

1-2 單體與聚合物

近代字典上之塑膠定義為受熱漸漸軟化，然後模塑成所需形狀，而冷卻後將保持其形態之材料。所謂塑者塑性，為物質負荷時，在加工前，加工中或加工後，有繼續變形之性質。膠者膠質，為基本樹脂。有塑性之水泥，則非塑膠，而可稱為塑材。由於有機化學知識之進步，開發出若干與天然樹脂相似之人造樹脂。此類樹脂均為高分子物質或聚合物 (Polymers)。有機化合物如蔗糖分子量 342，乙醇 46，水 18，甚少高至 1000 者。若為 1000 以上者，即可以有聚合物之稱。天然橡膠之分子量 80,000~300,000，纖維素 (Cellulose) 570,000，聚苯乙烯 10,000~300,000，聚氯乙烯 20,000~160,000，聚乙烯 50,000~250,000 等均為聚合物。自然界存在之有機物如天然橡膠、纖維素、澱粉、蛋白質、核酸等；無機物如雲母、石墨、石棉等均為高分子物質。聚氯乙烯樹脂之原料為氯乙烯，氯乙烯為其單體 (monomer)。聚合物分子由分子重複單元 (Repeating unit) 或稱 “mers” 所形成。例如環氧乙烷與少量水作用，生成聚乙二醇：



此種情形下， $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 為重複單元，而環氧乙烷 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ 則為單體。通常重複單元不能以游離態存在。化合物含二，三，或四個單元者，稱為雙聚物 (Dimers)，三聚物 (Trimers)，四聚物 (Tetramers)。聚合物之重複單元，總有千萬個之多。此數稱為聚合度 (DP, Degree of Polymerization)。

重複單元均屬同種之聚合物，謂之單聚合物 (Homopolymers)。

單元之排列，各有不同，有直鏈亦有支鏈狀存在。兩種不同單元組成之聚合物，謂之共聚合物 (Copolymers)。如乙烯單元爲 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ，丙烯爲 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 。乙烯-丙烯之共聚物，則含有以上兩者單元，不規則排列而成。叁聚物 (Terpolymers) 爲含有三種不同單元之聚合物。

1-3 塑膠之分類

1-3-1 依物理性質分類

塑膠依其對熱性質之不同，可分爲熱塑性(加熱可再融化)(Thermoplastic)及熱固性(加熱不能再融化)(Thermosetting)兩種。一般言之，在熱固性塑膠中，樹脂含量少於其他組成物質，大概由縮合聚合 (Condensation polymerization) 製成；而在熱塑性塑膠中，樹脂含量總多於其他外加物，如透明之塑膠布，則幾乎全部爲樹脂，此類樹脂概由加成聚合 (Addition polymerization) 製成。

1-3-2 依機械性質(挺性, Stiffness) 分類

塑膠依挺性分類，有硬質 (Rigid)，軟質 (Flexible) 及彈性 (Elastic) 者三類。

1-3-3 依化學來源分類

一爲纖維素塑膠，概由纖維素酯化而成。

二爲蛋白質塑膠，由大豆，牛奶，花生，漆樹，及其他農產品加工製成；如由牛奶製酪素塑膠。常用製鈕扣，項鍊扣子，把手及其他裝飾品。

三爲冷模塑膠，由冷模製成後，在爐中烘乾發生氧化及聚合作用；

6 塑膠概論

如瀝青，煤渣，樹脂或石蠟等結合石棉，纖維，矽膠，氧化鎂等填充料。早期製電氣材料。

四為合成樹脂，由有機化合物經縮合聚合或加成聚合製成，即目前各種基本樹脂或與配料製得之塑膠產品。

五為合膠 (Alloying plastics)，指相異類型塑膠之混合。如ABS/PVC，三聚氰胺/酚甲醛，PS/PMMA 之結合等。

1-4 塑膠之配料

美國材料試驗學會 (ASTM) 及塑膠學會 (SPI) 對塑膠所作之定義：塑膠乃一類全部或部分由碳與氫，氧，氮化合而成，並配合其他有機或/及無機元素物質組成之材料；其加工完成者為固體，而在其製造過程之某階段時為液體；通常經單獨加熱或加壓，或併合熱壓成各種形態。

塑膠之產製大約可分為四個階段：（一）原料或單體之製造。（二）單體之聚合成為樹脂。（三）樹脂混合配料（外加物）製成形粉。（四）成形或應用各種加工方法成塑膠製品。

塑膠配料可分為四類：固體，橡膠，液體及氣體。其中氣體配料乃僅作泡沫塑膠之用。最主要者如下：

- (1) 填充料
- (2) 可塑劑與軟化劑
- (3) 滑劑或流動促進劑
- (4) 抗老化劑
- (5) 緩燃劑
- (6) 着色劑
- (7) 吹氣劑

(8) 交聯結合劑或架橋劑

(9) 紫外光吸收劑

配料之要求如下：

(1) 效果良好

(2) 加工時，性安定

(3) 使用時，性安定

(4) 應無棲移作用

(5) 無毒性及不良氣味

(6) 價廉

(7) 應不致影響聚合物之本性

塑膠有各種形態，其主要者如下：

(1) 模塑膠件

(2) 擠壓膠件

(3) 成型樹脂粉粒（供壓縮，轉移，射出，鑄造，吹袋等加工材料）

(4) 薄膠膜與膠板

(5) 層合板與強化塑膠

(6) 泡棉

(7) 粘着劑

(8) 塗料

(9) 合成纖維或塑膠絲線

1-5 塑膠與配料之略號

商用塑膠等級，目前已有數千種之多。若以聚合物樹脂之化學品分類（如聚乙烯，聚苯乙烯），則尚有限；然而每類之中，又有種種