

塑膠原理與應用

國立台灣大學化工系
廖榮元 編譯

塑膠原理與應用

國立台灣大學化工系
廖榮元 編譯

文源書局有限公司印行

内 部 交 流

F142/128

塑胶原理与应用

(中 3-13/11)

C-00330

自序

本書乃作者服役期間，利用閒餘時，廣閱國內、外有關塑膠方面之名著，而鑒於國內未能有一本適合於大學及專科化工系之教材，與工廠技術人員在職進修之用。因國內諸名著中僅注重於理論或偏重於工藝方面，而未能使理論與實際之應用合而為一。容易使讀者讀後有一種茫然的感覺。故本人乃以兩年之時間，將所閱之書籍，有系統地整理而成本書。本書共分四大篇，將理論與應用之間的關係詳加敘述，不偏重於理論或實務。

本書之第一篇乃是就聚合體理論來探討。第二篇乃廣述各種樹脂之合成法、性質及應用。第三篇介紹塑膠之成型法、加工及添加劑，並大略介紹塑膠之鍍金。第四篇介紹聚合體分子量之測定法及塑膠之試驗法。

本人編著本書乃以促進國內之塑膠業為宗旨，但因個人經驗及學識之淺薄，若有失誤遺漏之處，尚請先進學者不吝賜教是幸！

最後，謹於此列出吾人所參考之書籍，並向該書作者致萬分之謝意！

著者 廖 榮 元 謹識

塑膠原理與應用

目 次

第 一 篇

第一章 緒 論	1
第一節 塑膠的意味	1
第二節 塑膠的性質及用途	3
第三節 塑膠、纖維及橡膠	6
第二章 原子及分子	8
第一節 原子	8
第二節 分子	14
第三節 原子排列	21
第三章 高分子及高分子物質	24
第一節 結晶構造	24
第二節 溶解性	25
第三節 分子構造、原子團與塑膠性質之關係	27
第四節 玻璃狀態及玻璃轉移	30
第五節 塑膠與放射線	33
第四章 分子量及分佈與平均分子量	37
第一節 分子量分佈	37

第二節 平均分子量	43
第五章 高分子流動學	47
第一節 物體的變形	47
第二節 粘性流動	50
第三節 橡膠彈性	54
第四節 粘彈性	55
第五節 流動及粘度	62
第六節 可塑劑的作用	64
第六章 聚合反應之概論	66
第一節 聚合體的分類	66
第二節 聚合體之型態	67
第三節 聚合反應	71
第四節 聚合體之形成	73
第五節 游離基聚合反應之基本階段	78
第七章 游離基加成聚合反應	84
第一節 開始反應	84
第二節 生長反應	87
第三節 終結反應	90
第四節 反應動力式	92
第五節 平均聚合度	99
第六節 游離基壽命	100
第七節 速率常數之決定法	102
第八節 反應機構之修改	108
第八章 離子加成聚合反應	115

第一節	離子聚合反應	115
第二節	陽離子聚合反應	118
第三節	陰離子聚合反應	126
第四節	配位聚合反應	134
第五節	開環聚合反應	138
第九章	共聚合反應	140
第一節	共聚合組成式	141
第二節	單體反應速度比	143
第三節	r_1, r_2 值決定法	148
第四節	共聚合反應速度	150
第五節	單體反應速度比與分子構造之關係	153
第六節	開環聚合反應	157
第十章	縮合聚合反應	158
第一節	官能性	158
第二節	反應動力學	162
第三節	反應率與平均聚合度之關係	164
第四節	反應率與分子量分佈之關係	166
第五節	分子量控制	170
第十一章	凝膠理論	173
第一節	凝膠點	173
第二節	三次元聚縮合反應	174
第三節	三次元聚合體之分子量分佈	178
第十二章	聚合反應法及聚合反應場所	183
第一節	總體聚合法	184

第二節 溶液聚合法.....	185
第三節 懸浮聚合法.....	186
第四節 乳化聚合法.....	187
第五節 界面聚合法.....	191
第六節 分散聚合法.....	191
第七節 聚合反應法之比較.....	192

第 二 篇

第一章 熱可塑性樹脂	194
A 含碳、氫之聚合物	194
(1)聚乙烯 (Polyethylene) P.E.....	194
(2)聚丙烯 (Poly propylene) P.P.....	200
(3)苯乙烯樹脂 (Poly styrene) P.S.....	205
(4)合成橡膠—SBR, ABS, As 樹脂	209
(5)聚丁烯 (Polyisobutylene)	216
(6)醋酸乙烯樹脂 (Poly vinylacetate)	217
(7)聚乙烯醇 (Poly vinylalcohol) P.V.A.....	223
(8)乙烯縮醛樹脂 (Poly vinyl acetal)	226
(9)聚丙烯酸脂 (Poly methacrylic ester) M. M. A.	228
(10)丙烯酸誘導體	231
(11)聚丙烯醯胺 (Polyacrylic amide)	232
(12)聚醚類 (Polyether)	233
(13)聚酯類 (飽和聚酯類) (Polyester)	238
(14)聚碳酸酯樹脂 (Polycarbonate)	243
(15)纖維素系塑膠 (Cellulose Plastics)	247
C 含有氮之樹脂.....	249
(16)聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile)	250

(17)尼龍 (Nylon)	252
D 含有鹵素之樹脂	256
(18)氯化乙烯樹脂 (Poly vinyl chloride) P.V.C.....	256
(19)氯化 vinylidene (Polyvinylidene Chloride).....	265
(20)氟素樹脂 (Fluorocarbon Resin)	266
第二章 熱硬化樹脂	271
A 含碳、氫之樹脂	271
(1)二甲苯樹脂 (Xylen Resin)	271
B 含碳、氫、氧之樹脂	274
(2)酚樹脂 (Phenol Resin)	274
(3)環氧樹脂 (Epoxy Resins)	288
(4)不飽和多元酯樹脂 (Unsaturated Polyester Resins)	304
(5)醇酸樹脂 (Alkyd Resins)	309
(6)酞酸二丙烯酯樹脂 (Diallyl phthalate Resins) D.A.P.....	313
(7)呋喃樹脂 (Furan Resins)	316
C 含有氮成分者.....	318
(8)尿素樹脂 (Urea Resins)	318
(9)三聚氰胺樹脂 (Melamine Resins).....	324
(10)胍胺樹脂 (Guanamine)	330
(11)脲酯樹脂 (Poly urethanes)	332
(12)苯胺樹脂 (Aniline Resins)	342
(13)矽質樹脂 (Silicon Resins)	344
第三章 新樹脂及改良樹脂	348
(1)聚磺 (Poly sulphone)	348
(2)聚二氧苯 (Poly phenylene oxide)	349
(3)與金屬結合的合成樹脂	350

(4)離子交換樹脂 (Ion exchange resins)	352
(5)強化塑膠 (Fiber Glass Reinforced Plastic) F. R. P. ...	359
(6)發泡塑膠 (Plastic foam)	366
(7)導電性塑膠	375

第 三 篇

第一章 塑膠之成型及加工 378

第一節 壓縮成型	378
第二節 移送成型	380
第三節 射出成型	382
第四節 積層成型	391
第五節 押出成型	393
第六節 吹入成型	403
第七節 輪壓成型	408
第八節 熱成型	411
第九節 注型	413
第十節 旋轉成型	414
第十一節 糊狀成型與浸著成型	417
第十二節 流動浸漬	418

第二章 塑膠之鍍金 422

第一節 概論	422
第二節 化學還原法	426
第三節 真空蒸著法	433
第四節 陰極放電鍍金	438
第五節 銀噴射法	440

第三章 塑膠之添加劑	442
第一節 緒論.....	442
第二節 添加劑之混合.....	442
第三節 安定劑.....	445
第四節 可塑劑.....	452
第五節 潤滑劑.....	460
第六節 填充劑.....	461
第七節 帶電防止劑.....	462
第八節 著色劑.....	464
第九節 交聯劑.....	466
第十節 難燃劑.....	470
第十一節 發泡劑.....	471

第 四 篇

第一章 分子量測定法	472
第一節 末端基分析法.....	472
第二節 依數性法.....	475
第三節 滲透壓法.....	480
第四節 光散射法.....	489
第五節 粘度法.....	501
第六節 超離心法.....	510
第二章 塑膠之鑑別法	511
第一節 燃燒試驗.....	511
第二節 有機溶劑之溶解性.....	514
第三節 比重之測定.....	514

第四節 呈色反應.....	513
第三章 塑膠之物理試驗.....	517
第一節 機械性質之試驗.....	517
第二節 熱力性質之試驗.....	523
第三節 電氣性質之試驗.....	525
第四節 化學性質之試驗.....	528
附 錄	533
1. 塑膠一覽表.....	533
2. 主要塑膠一般性能表.....	541
3. 塑膠之溶解性.....	553
4. 塑膠之成型法.....	550
5. 塑膠成型法及特徵.....	557
6. 管之成型法(1).....	558
7. 管之成型法(2).....	558

第一篇

塑膠之原理

第一章 緒 論

第一節 塑膠的意味

任何的物體當加以外力的作用，可以說一定會變形的。此處所說的力並非使物體運動所加之外力，而是指物體靜止時，加於其上之力量。

物體因受外力之作用而變形，當外力去除時，物體將變成何種形狀？大致可區分為下列三種情形。

- a 完全恢復原來的形狀。
- b 並非與原來之形狀完全吻合，多少有點兒變形。
- c 與原來之形狀一點兒也不相同。

上述三種情況，第一種情況稱為彈性變形 (elastic deformation)，第三種情況稱為塑性變形 (plastic deformation)，第二種情況是介於兩者之間。

因此物體的性質由力學方面可區分為彈性與塑性 (elasticity and plasticity)。

近年來「塑膠」這個名詞成為很廣泛的用語，它的製品也應用於我們生活中，然而它的意義及性質，很多人的觀念是不正確的，此處特將它的意義簡單的說明如下：

通常物體為了要製成所需要的形狀，則必須用切、押、削、變曲、壓縮等方法。在這些場合中，物體的變形是彈性變形呢？或是永久的變形？

所謂「塑膠」(在英文中稱為 plastic 在日文中稱為プラスチック)當我們考慮其製品的形狀是否與塑性有關係時,我們可將其製品加溫或加壓,則可發現大部份的塑膠製品當加溫或加壓時即顯出其塑性。

再者我們通常所稱的「合成樹脂」(Synthetic resin),它與天然樹脂的外觀、性質等類似的人造品。

所謂的「天然樹脂」,它的種類非常地繁多,在工業上主要是用於塗料方面,其他如用於接著劑,電氣絕緣材料,精細物品等。其性質為有機物質且比重大於1,通常為可燃性,能溶於有機溶劑。

現在所通稱的樹脂大部分是指合成樹脂,它與天然樹脂的外觀、性質等類似,因此用途也相同,然而因化學構造完全不同,因此稱「塑膠」為「合成樹脂」是不適當的。

現在所稱的塑膠與合成樹脂,在本質上是不一樣的,「塑膠」是已經成了形狀,而有實用價值的製品,而合成樹脂是用於塗料方面,因此在實際上必須給予區分。

在近年來,高分子物質(macromolecular substance)或高聚合體(high polymer)等名詞常為吾人所用,此稱高分子物質之中含有合成樹脂與塑膠之意義。

在此可以給塑膠一簡單的定義「由合成而來的物質,一經加熱則可表現出其塑性,在通常使用狀態並不產生塑性變形」或者可更簡單地說「含有熱可塑之性質者,即在合成過程中持有熱可塑狀態之物質」。

當考慮到更廣義之高分子物質時,則包含纖維及橡膠,它與塑膠含有相同的本質,而卻有不同的化學構造,在 JISK 6900 所稱的塑膠「含有可塑性之高分子物質,而通常不含合成纖維及合成橡膠」。這兒所稱的合成樹脂即「藉合成即可得到塑膠之物質」。

以上為塑膠之簡單說明,經由加熱等方法即產生塑性變形之物

質，例如金屬或玻璃等，廣泛地說難道不能稱塑膠嗎？然而由於成形及加工之不容易及比重大，缺乏實用之性質，因此我們在談論塑膠時通常並不予包括。

在這兒我們先將高分子物質做一簡單的說明，一般說來，物質乃為分子之集合體，分子為物質之最小單位，如將分子再分割則不是原先之物質了，並且分子是由原子構成的，這種原子之種類相當地繁多，大小及重量皆不相同，因此分子依其所構成原子之種類及數量之不同而分子之大小及重量即不同，分子之中若由多數之原子所構成，如此所構成的大分子就稱為高分子，其分子量通常在1萬以上。此種高分子構成的物質稱為高分子物質。例如纖維、橡膠、塑膠等皆為典型的高分子物質。

並且高分子是由多數的小分子結合生成的，這種結合在化學上稱為一聚合，由於此種結合，高分子就稱為高聚合體，因此在了解塑膠的原理之前，必先了解高分子及高分子物質的本性，本書亦即循著這個方向，首先介紹高分子之一般理論，接著介紹各種樹脂的合成、性質及用途，最後再介紹高分子的分析及改良及實際之應用。

第二節 塑膠的性質及用途

塑膠的種類非常地繁多，性質也不同，在本節中無法詳細的說明，只能略述其一般的性質。

塑膠為合成之化學物質，因此其性質與由天然材料製成者不同，茲列舉幾點於下：

- (1)重量輕且有舒適的感覺。
- (2)富有光澤，能自由着色，且有的具有透明性。
- (3)極不易腐蝕。
- (4)成形加工容易，且能大規模生產。
- (5)良好之絕緣體。

(6)價錢便宜。

由於合成化學在技術上有顯著的進步，尤其塑膠工業的直線上昇，價格也就更便宜，同時也有更多的產品出現。

自從塑膠工業興起之後，其他許多工業即隨之而衰亡，其原因為何呢？大致為下列之兩個理由：

(1)原先之材料的缺點太多。

(2)由於工業的發展更期待著新產品的出現。

原先之材料價格太貴且無法適合新的需求，例如化學工業用裝置，有些須有相當好的耐酸性或耐鹼性，且要加工容易，這唯有塑膠工業能達到這個要求，因此塑膠工業便取代原先之工業而直線地發展。

近年來塑膠亦漸漸地取代了金屬材料，其只要原因有下列幾點

(1)比重較小，且極堅硬。

(2)耐摩性大。

(3)藥品、油類、水等不易腐蝕。

(4)成形容易，且能大量生產。

(5)為熱、電之絕緣體。

以下簡單地介紹幾個較常用的塑膠，並簡單地介紹他的性質及用途，待第二篇時再詳細地介紹：

(1) Phenol resin 是由 Phenol 及甲醛合成的，是典型的合成樹脂。略帶黃色，是電的良好絕緣體，往昔常用為電的絕緣材料，且其耐油性良好，耐酸度強，能製成堅硬之物品，至於顏色則能配成黑色及茶色等，而不能成為明亮之顏色，此為其製品之主要缺點，並有另一弱點為耐鹼性極弱。然而由於其價格便宜，加工成精密的形狀容易，因此在工業上亦常採用，尤其是以電氣材料為主。

(2) Urea resin 由尿素及甲醛合成。

其純品是無色透明光亮之堅硬物，因此能經着色後成為極美麗

5799

的製品，更可用於裝飾品之方面，電氣性能良好因此亦用於電氣之開關（switch）其他如容器類、汽車、機器類的零件，以及家庭日用品（食器類）其用途相當廣泛。

而且在紡織及紙之加工用樹脂方面亦常使用，其主要缺點為耐水性不佳，容易老舊，室外及一般工業用途較少。

(3) melamine resin 是由 melamine 及甲醛合成的。

不溶性之樹脂，與尿素樹脂類似，而不同點為耐水性良好，且耐熱性亦佳，能着成極美麗之顏色，通常用於食器，雜貨等，尤其是食器之用途最廣。因其耐熱性極佳，故近年來亦用於化粧板及餐桌等，電器品亦常使用，紡織及紙業亦常使用。

(4) Polyester resin 包括不飽和 Polyester resin

此種樹脂的原料不同，而其種類繁多，因此不能一概而論。通常是透明且耐熱，耐藥品性良好，且有電氣之性質。成形容易，能嵌入玻璃纖維中而成強化玻璃，其他用途如浪板、其他建築材料，安全帽。

因其耐鹼性極弱，又容易燃燒，故為其只要之缺點。

(5) Poly vinyl chloride (P.V.C) 由 acetone 與鹽酸或 ethylene 與氯氣合成之。為熱可塑之樹脂，在世界之產量中，日本之生產量占第一位。

富有電氣絕緣性，耐酸性，耐鹼性，耐水性等，透明且着色容易，加工容易，依其使用之可塑劑而硬度之變化範圍亦隨之改變，其主要之缺點為耐熱性及耐光性低，軟化溫度亦低通常不能超過 100°C ，到達 50°C 時即開始軟化。

在化學裝置材料上廣泛地使用，如 film，管線（自來水管）等。

當可塑劑之量極微或不加可塑劑，通常稱為硬質 P.V.C，建築材料時常使用。如加入可塑劑則稱為軟質 P.V.C。

(6) polystyrene (P.S) 苯乙烯 (styrene) 之聚合體，為熱可