

## 第一章 塑膠材料

### 【進深探討】

#### § 1 .關於 Nylon

尼龍 ( Nylon ) 係由二胺和二元酸縮合而成。由於二胺和二元酸的種類很多，因此尼龍亦有許多種組成。目前商業上最普遍的是尼龍 6、尼龍 66 和尼龍 610。這些數目字是為方便起見，指定鏈段中之碳原子數或原料二胺和二元酸之碳原子數來代表該尼龍。例如尼龍 66 是由六次甲基二胺與己二酸製成，這兩種原料均含 6 個碳原子；而尼龍 6 則用己內酰胺，一種 6 個碳原子的環狀硫酸胺為原料。尼龍 66 是較老較通俗的一種，乃本世紀四十年代末期所發明的一種合成纖維，它的出現大大地取代了絲的地位，當時就用來製成女用絲襪。它在第二次世界大戰之後才發展成為一種塑膠，此後即名揚四方，因為它的耐熱性、強度和耐磨損性比許多塑膠來的好，故通常用來製造齒輪、拉鍊、釣魚線、牙刷和塑膠管等。

尼龍是熱塑性的，在溫度 400F 時開始熔融而成很黏稠的液體，致模塑略有困難，其性質隨組成和分子量而變，如表所示。尼龍 6 在二次大戰前本由德國人開始研究，直至 1952 年才傳入美國；而尼龍 610 之性質也與其它兩種略有不同，因此當其它兩種尼龍所不能適用的用途方面，尼龍 610 往往可以應付自如。

尼龍由於強度大、柔韌、耐熱、耐電、耐化學品侵蝕，故常被稱為「機械塑膠」，在很多用途上可與金屬分庭抗禮。尼龍易於大量擠塑或注塑成錯綜的形狀和複雜的輪廓，且精密度極高。尼龍的摩擦係

數小，耐磨，故用於製造齒輪、凸輪和軸承等。其耐電性又適合製作電器組件，如保險絲盒、插座、電線和電纜之包皮、電器開關及線圈外殼。又由於其耐磨損，操作時發生小，保養費低，故配有尼龍零組件的家庭用具越來越多。

尼龍塑膠之性質

性 質	尼龍 66	尼龍 6	尼龍 610
比重	1.14	1.13	1.08
拉伸強度,psi	9000~12000	6000~7000	9,000
伸長率,%	30~60	250~300	280
曲折強度,psi	8000~13000	12,000	6,000
彈性係數,psi	450,000	350,000	250,000
衝擊強度,ft-lb/in	0.6~0.9	1.20	2.50
硬度,Rockwell	118	115	107
軟化點,F	475~500	400~425	375~400
介電強度,V/mil	470	420	400
介電常數,60 週波	4.0	3.5	7.2
功率因素,60 週波	0.020	0.015	0.040
吸水率,%/24 小時	1.6	2.9	1.5

尼龍的其他重要性質，包括對大多數溶劑和化學藥品的良好耐禦力，唯對幾種磺酸、酸化合物和強氧化劑之強溶液則例外。

總之，尼龍之所以聞名係因為以下之性質：

1. 在廣大溫度範圍內，有良好的機械性質。
2. 即使是很薄的一片，其韌性亦極佳。
3. 強度與重量之比率高。
4. 高溫時形體安定。

5. 抗磨損力極大，摩擦係數低。
6. 能耐禦溶劑、脂、油和稀酸等。
7. 耐電性佳，燃燒慢能自滅。
8. 抗冷熱變化的範圍廣。

## § 2 .高分子材料特性

### 【熱塑性與熱固性】

熱塑性塑膠(Thermoplastic plastic)簡稱熱塑體，此種材料會隨溫度的升高而熔化，隨溫度的降低而凝固，凝固後再加溫又可熔化，可藉由不斷升溫降溫改變其型態。構成的長鏈之間主要是存在著凡得瓦力的作用，熱塑體隨其排列結構不同，又可分為兩類，一是不定形體，如聚苯乙烯與聚氯乙烯，另一類是半結晶體，如聚乙烯。

對於熱塑性塑膠而言，由於熱塑性塑膠是由許多不同長度的聚合體分子鍵結而成，因此其中每一個分子皆有個別不同的分子量與聚合度。因此，平均分子量的求得方法有多種，最常用的是：

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

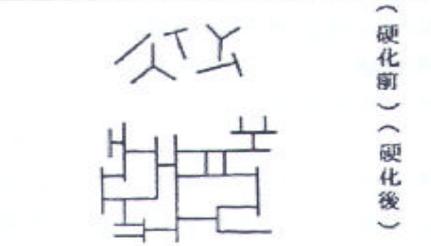
其中： $\overline{M}_m$  為熱塑性塑膠材料範圍內之平均分子量。

$M_i$  為選定之分子量範圍內之平均分子量。

$f_i$  為選定之分子量範圍內之材料重量比。

熱固性塑膠(Thermosetting plastic)簡稱熱固體，這種材料在液體

狀態的時候，分子是呈長鏈狀排列的，而長鏈間彼此又存在著碳原子及氮、氧、硫或其他原子的共價鍵，交織而形成類似網狀結構。若加溫加壓使其固化(Curing)之後，分子之間會產生交錯連結的現象(稱為架橋反應)，如此將使得塑膠有如絞纏在一起的樹枝般結合緊密且顯得堅硬。即使加溫也無法熔融或是回復到原來的樣子。如酚甲醛及環氧樹脂等皆屬之。一般狀況下熱固性塑膠耐高溫，強度高，加工也較為不易。

	熱 硬 化 性 樹 脂	熱 可 塑 性 樹 脂
分 子 構 造	 <p>(硬化前) (硬化後)</p> <p>硬化前為短分子，加熱時在分子間反應，成為架橋的巨大分子</p>	 <p>長鏈狀構造分子集團而糾纏</p>

### 【結晶與非結晶性構造】

許多聚合體材料明顯地具有結晶度。當分子化學構造中的一部份，呈現有規則的集合，便可將其稱為結晶性塑膠。事實上結晶是固體物質的正常情況，但並不是所有的分子都變成此狀態，重量比中變成結晶狀態的程度稱為「結晶度」，而結晶的結構並不會是完美的，一定會存在著一小部份的空隙或缺陷。

由於物質總是趨向於最穩定的狀態排列，而當相鄰分子間以結晶

的形狀規則排列時，能夠使總分子間的交互能達到最小，因此固體會自發性地採用結晶狀排列，但對於熱固性塑膠可能因為架橋反應而妨礙結晶，熱塑性塑膠則亦有結晶與非結晶的分別。

當加熱結晶性塑膠，會使其完全熔解而成為非晶狀態的熔融體。值得注意的是在模具中壓力漸漸變高時，從結晶質到非結晶質的這個轉移溫度也會提高。結晶性塑膠冷卻成形時，聚合物必須在仍是非結晶狀態之下完成成形動作。熔融的非結晶性聚合物雖然可以藉由機器強制性充入模具之中，但是必須注意這樣可能會提高成品因外力及化學品的緣故而產生破壞的風險，因為存在有過高的內部殘留應力，其性能將大受影響。

結晶性塑膠若是遇到冷卻速度太快的情況，內部將會來不及在到達結晶溫度之時便完全結晶，也就是說仍然有未結晶的成份參雜著，而這些部分將會在之後持續逐漸地結晶化，造成成品的尺寸產生變化甚至彎曲變形。一般非結晶的塑膠因為分子排列較不整齊，密度會比結晶性的小，而未完全結晶的塑膠其密度同樣也會較小，在之後為了使自身的密度回到正常值，體積便會由大縮小。

若要解決這個狀況，可以使模穴表面溫度提高，在很高的模具表面溫度下做出的成形品，日後雖然在高溫下使用，但其尺寸安定性卻會較好。

### 【玻璃轉折溫度】

玻璃轉折溫度(Glass Transition Temp.)或譯做玻璃轉換溫度，是無定形(Amorphous)高分子聚合物的一個重要特性參考，它是無定形高分子在升溫時從玻璃態固體轉變為橡膠態之相變時的溫度(又稱二次轉移點)。一般而言，塑膠的使用都會在轉折溫度之下，而橡膠的使用溫度會高於此點。

在 V-T 圖上，會看到一個折線的形狀，此轉折點對應的 T 值便是此轉折溫度。若在 P-t (壓力-時間)圖上這一點則是落在塑膠成型的模壓降至零的山腳處。而塑膠製造的脫模過程必須在此溫度下才能得到好效果，否則會導致成品形狀變形或不均勻。

### 【塑膠的流動性】

熔化的聚合體之流動性質是繁複的，然而基本上可以簡化成一些原則。舉例而言，給予兩片平行無限延伸的大平板，之間相距  $r$  的距離，兩板之間充滿某種流體。假設當我們固定一板，平行移動另一板時，每面積  $A$  所需要的剪力為  $F$ 。此時的  $F/A$  稱為剪應力(  $\tau$  , Shear Stress)，使得平板以均勻速度  $u$  移動。

若當兩板之間的距離較小時，所需的力量便相對地增大，因為剪應力大小是與剪切速率(shear rate)成正比的，所謂的剪切速率定義為速度隨橫切面的變化速率 - 即是  $du/dr$  - 在單純的液體中若剪應力

加倍，剪切速率也將加倍，關係式可表為：

$$= \mu (du/dr)$$

其中的  $\mu$  是一個稱為黏性係數的比例常數，遵從此一關係的理想流體稱為牛頓流體(Newtonian liquids)。

黏滯力可能受到溫度、壓力、平均分子量、高分子之鏈結分支等因素影響，而即使是在其他因素相同的情況下，黏滯係數本身也會受到剪切速率的影響。當速度增快時，黏滯係數會降低。如下式：

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 * r^{n-1} \quad (\text{其中 } n : \text{材料常數})$$

另外在一個毛細管中流動時，若假定管壁的流速為零，在環境恆溫，流體不可壓縮且黏度恆定的情況下，管壁的剪應力及剪切速度之間的關係可以下列方程式表之：

$$= PR / 2L$$

### 【吸濕性】

每一種物質對濕氣或多或少皆有某些程度的親和力，但是製造上應該盡量避免殘留水分或其他種類低沸點的溶劑，以免在後繼加工階段中熔體壓力減小過程時之膨脹而導致產品發生空隙。

若水分留在表面上那還容易去除，但若被材料所吸收，便需要長時間的乾燥了。一般而言加工溫度越高，材料中能容納的水分就越少。例如聚碳酸酯類在攝氏 300 度加工時，水含量將低於 0.02 %、醋

酸纖維素在 170 度加工將可容納至 0.3 %。不過另一方面，高吸濕性的材料可以作為吸濕劑使用，維持精密儀器使用的乾燥。

### § 3 .關於添加劑

一種聚合物之整體性質常因加入添加劑而產生重大之改變。例 PVC 因添加劑選用的不同，而有硬質雨水輸送管、嬰兒內褲、輸送帶、足球、絕緣電線等的變化。

在物理型態上，添加劑可分成四大類：固體、橡膠、液體、以及氣體(製多孔聚合物)。

選用添加劑所應考慮的條件：

- A . 在功能方面應是有效的。
- B . 在加工狀況下應是安定的。
- C . 在使用狀況下應是安定的。
- D . 不應滲出或起霜。
- E . 應為無毒、無味或無臭的。
- F . 價格低廉。
- G . 對聚合物性質應無不利之影響。

#### 【塑化劑】

塑化劑主要功能在：

- a.作聚合物分子間的隔離物：因分子鍵轉動所需的能量較少，  
聚合物在其分解溫度下之溫度有  
能力流動。
- b.降低熔態黏度。
- c.改變產品物理性能：提高柔軟性與可撓性，降低冷撓曲的溫度  
(cold flex temperature)。現今塑化劑用於  
各種聚合物諸如聚乙酸、乙烯酯、壓克力  
聚合物、醋酸纖維素以及聚氯乙烯。

#### 【助流劑與潤滑劑】

潤滑劑通常分成三種：

- A.此等物料當與鄰近之相同或不同組成之物質發生摩擦時，  
可減少模製件及他種成品之摩擦。例如石墨用於作齒輪或軸  
承之熱塑料！
- B.外潤滑劑(external lubricants)。此等物料於加工過程中，能滲  
出到熔化聚合物與加工接觸之金屬表面之間。所形成的薄膜  
能防止塑膠組合物黏結於機具上，因而在常態方法下使加工  
更便利。例如 PVC 之外潤滑劑常用低分子量聚乙烯、軟脂  
酸乙酯、石蠟。
- C.內潤滑劑(internal lubricants)。以低分子量物質促進聚合物熔

體的流動。內潤滑劑主要是低分子量助流劑，其不像塑化劑對製成之聚合物幾乎無影響。此種瞭解導致尋求其他物質，它在相同方式的作用上可能具有給予聚合物有利的特性。此種特性導致發現很多聚合物型助流劑。例如 PVC。

### 【抗氧化劑】

大多數的塑膠材料的性質會隨時間而改變，且通常傾向於不利的狀況。此等性質之改變乃由於下列四種主要形式之結構的改變所造成。

- A. 鏈切斷(chain scission)：強度和韌度的損失。
- B. 交聯作用：變硬、變脆。
- C. 發色團作用：變色。
- D. 極性基的影響：化學活性改變。

如此結構之改變乃由於化學反應之結果，最普通的是氧化作用。

而一般抗氧化劑有兩類：

- 1) 防止性抗氧化劑(preventive antioxidant)：防止自由基的生成。
- 2) 鏈斷裂抗氧化劑(chain breaking antioxidant)。

### 【著色劑】

在塑膠中加入顏料的主要原因有二：一是增進產品的外觀；一是遮蓋。基本上有四種方法可用以使聚合物著色，分別為表面塗層、表

面染色、在聚合物分子上介入成色基以及本體著色。其中本體著色是大部分橡膠和塑膠最常用的方法。

選擇顏料的原則是：

A.顏料的耐熱性。

B.顏料是否能在塑膠均勻混合分散。

C.顏料的抗氣候性。

D.毒性否。

E.顏料是否會與塑膠本身起化學反應。

F.價格。

#### 【發泡劑】

很多聚合物採用多孔形式，即聚合物基質中以氣孔填充其間，此等氣孔可能是或者可能不是彼此相通。製造多孔聚合物的方法，例如化學發泡劑，就是加入一種在某加工階段可以產生揮發性物質的化學配料。其他還有摻入中空或是可膨脹之樹脂或玻璃小球(微氣球)。

#### § 4 .關於工程塑膠(Engineering Plastics)

工程塑膠(Engineering Plastics )一詞泛指具有優良的機械性 抗電性及化學性，尤其在高溫時很安定的某些熱可塑性塑膠，這些塑膠適用於很多場合，可以取代金屬製品，較能耐受化學侵蝕，目前其用途正日益擴展。

## A. 聚楓塑膠

聚楓是由次苯環、醚(Ether)及楓等單元形成的鏈所構成的化合物，芳香族楓類對氧化作用及熱衰解作用很安定，由此所形成的聚合鏈也具有同樣性質，聚楓的使用溫度範圍可低至-1500F 或高達3000F，抗張強度及彎曲係數高、蠕變性很低，對大部份的化學品之耐性頗佳，抗電性也很好。

聚楓塑膠可用押出成型、吹瓶成型及熱成型等方法來加工，其用途包括電器開關及電器附件、膠管、膠板及用具外殼

## B. 聚氧化次苯

聚氧化次苯是由 2,6 - 二甲基酚(2,6-dimethyl phenol)在溶劑中起氧偶合作用而生成的，例如鄰一二氯苯與一種非溶劑，如丙醇含有銅鹽的銨錯離子的觸媒，與氧發生作用。

PPO(聚氧化次苯)的脆化點低於-275F，熱反射點(Heat reflection point)大約是 37 度 F，可耐酸及鹽基，但能溶於某些氯氫及芳香族溶劑中，其機械性質及抗電性很優異。PPO 可用射出成型及押出成型法加工，其用途計有電器及電子製品、家庭用具、食物質儲藏設備、唧筒、醫院設備及水管鋪設等。

## C. 聚醛或聚縮醛

聚縮醛是熱可塑性塑膠，可用射出成型、吹瓶成型、押出成型等方法來加工，並可用機械予以修整，在相當廣泛的溫度區間及濕度時，具有良好的抗張強度及耐蠕變性，並可保持其彎曲載重性，此外尚具有頗佳的抗電性及優異耐化學性。

聚縮醛塑膠被稱為工程塑膠，可用以代替澆鑄製模及壓型金屬製品，其用途有：高速齒輪、唧筒推進器、卡車軸承、汽車儀錶外殼、淋浴龍頭、噴霧罐、車窗曲柄及電冰箱門柄等。

#### D.聚碳酸酯

聚碳酸酯是熱可塑性塑膠，可用射出成型、押出成型及真空成型等方法加工，並可熔接及以機械修整，具有高衝擊強度、熱及耐蠕變性，它是透明性的，耐化學品、電性及耐天候變化性很好，並具有自熄性(Self-extinguish)，亦屬化學工程塑膠的一類。典型的聚碳酸酯之用途有：線圈、唧筒推進器、電池連接器、冷卸扇葉、船舶推進器及大型工具的結構外殼，其他用途尚有安全頭盔、耐熱炭片及填隙膠膜等。

#### E.氯化聚醚

氯化聚醚是熱可塑性塑膠，熔點為 358 F，熔融粘滯性低，可用射出成型或押出成型法製得無張力、公差小的安定性成品，其蠕動變化性小，可與許多化學劑在 275 F 以上接觸而不變質，往往加入石墨、

玻璃、石棉、矽及聚二硫化鉬等為填充劑，以改善其模造收縮性及熱膨脹性，其熱傳導性很低，抗電性良好。

氯化聚醚主要用於要求耐化學性質的場合，其用途包括射出成型之閥、管件、押出成型的膠管，以及儲槽或其他化學設備襯裏用的押出成型板，此外氯化聚醚尚可以用於浮動床法、火焰噴附法(Flame Spraying)或製成有機溶劑的溶液或懸浮於水中，用以蔽護金屬製品，例如唧筒或量尺等設備。此外可用聚酯樹脂來蔽護金屬附件，或製成其中若干零件。

#### F. 苯氧基樹脂

苯氧基樹脂是高分子量(約 3,000,000)的聚蜆基醚，以丙二酚、氯甲基環氧乙烷作用而生成的，這種樹脂與環氧樹脂相異的是不含環氧基，同時分子量比較高，它是屬於熱可塑性的塑膠，具有直線狀結構。

苯氧基樹脂的剛性及衝擊強度都很高，耐蠕變性強、伸長率佳、吸水率低、氣體傳透率低具有自熄性，可用射出成型、吹瓶、押出等方法加工，並且可製造溶液或以浮動床法進行蔽護工作。

苯氧基樹脂對於木材與金屬的接著力很強，常用來做木材及金屬的蔽護劑，其模造品可製電子零件、運動器材及用具外殼，並可經過押出製成膠管，尤適於作為氣體及石油原油之載送。

## § 5. 參考資料

1. 機械製造/邱雲堯、陳佳萬、張安欣等共譯/文京圖書有限公司
2. 我國材料科技與工業材料產業之發展/工業技術研究院工業材料所
3. 公元 2000 年我國材料科技發展規劃（一）/行政院科技顧問組
4. 機械材料/黃振賢/文京圖書有限公司
5. 塑膠大全/張志純編/徐氏基金會出版
6. 高分子材料/嚴啟隆編譯/高立圖書有限公司
7. 塑膠工藝學/鍾越光譯/大中國圖書公司
8. 塑膠學/張志純譯/徐氏基金會出版

## 製作群

系所組別：機械所製造組

姓 名：蘇建嘉（R90522707）

趙弘文（R90522732）

胡惠沛（R90522729）