

第一章 塑膠材料

【課堂精華】

§ 1 .前言

人類使用的製造材料，大致可分為塑膠、陶瓷、金屬等種類，然而塑膠的使用就成品體積而言，在1985年估計已經成為最多的一種，地位可說十分重要。

談到塑膠材料時常可見可塑性一詞，但何謂可塑性呢？可塑性（plastic）一詞可用來敘述某種物料所具有的一些性質，亦可用來作為指稱某群物料的名字，當某種物料具有可塑性時意即它是可以被模造或塑形的。天然具有可塑性的物料包括蠟類、陶土、橡膠、混凝土以及玻璃等。石蠟稍為受熱即具有可塑性及可模造性，玻璃在高熱時具可塑性，陶土及橡膠在受熱以前為可塑性的，而混凝土則在硬化以前可予塑形。

但是塑膠(plastics)一詞卻是一大群合成物料的名字。這些物料大多數都很相似，因為其中每一種在其製造過程的某段時間都是柔軟而可予模造的，而且因為其中每一種物料所具有的複雜分子都是由化學家用基本元素，例如碳、氧、氫及氮等元素的原子鏈製造而成的。塑膠化學家通常都不直接由基本元素開始製造，而是以通常作其他用途的物料開始，他往往以酚、甲醛、乙炔、丙酮、苯及其他化合物經過

分裂與再化合來製造塑膠。例如，化學家使苯（由煤炭抽取）及乙炔（由石油或天然氣製取）這兩種物料的原子連結形成乙苯，再驅除其中的氫原子，就變成苯乙烯(styrene)，由於加熱、加壓與觸媒(可引起化學反應，而本身不起變化的物料)等過程後，苯乙烯分子就形成鏈狀的分子。這種化合以形成鏈的作用稱為聚合作用(polymerizing)在此場合字首poly意指許多鏈，因此由苯乙烯原子形成的許多鏈的粉末就稱為聚苯乙烯 (polystyrene)，這些粉末可經過加工製成顆粒或成形粉，化學家亦可用製造聚苯乙烯的苯乙烯與由氯化鈉或食鹽所得到的氯氣相化合，當苯乙烯與氯氣相化合後，就產生了另一種塑膠，即聚氯乙烯 (polyvinyl chloride)。

在這一階段的塑膠仍然不能用來製造各種物品或塑形，必須再加入其他成分以產生欲得的性質，可塑性樹脂(plastic resin)是其中主要的成分，提供塑膠基本的性質，並且作為接合其他添加劑的固著劑(Binder)，加入增塑劑 (plasticizer) 可使樹脂軟化並減少其脆性，顏料與染料常用以使塑膠著色，各種溶劑，如水、噴漆稀釋劑，以及數百種其他的溶劑，都可加入塑膠中以使之變得更具流動性，甚或成為完全的液體 - 例如澆鑄用塑膠、接著劑或打光劑等。加入潤滑劑可避免塑膠在加工時粘著模子，安定劑 (stabilizer) 則用以改善其耐光、耐熱、天候變化及老化等性質，此外還須加入各種填充劑 (fillers)，

例如，加入石棉纖維可增加塑膠的耐火及耐化學性；加入木屑可增強其電性，使表面光滑並降低成本。所以由於使用各種相異的配方，一種簡單的基本樹脂可以製造成許多種具有不同性質的塑膠。

經加入各種成分混合後，塑膠就可製成顆粒、成形粉、薄膜、膠板、纖維或液體等形狀、再由此製成各種標準的形狀，例如膠棒、膠管、押出形狀以及其他各種外形。並藉由許多機械的及化學的加工方法，依據各種塑膠的基本性質與其被模造或被塑造成欲得形狀的能力，而進行加工操作，以減少割切、整修與打磨等工作，這些加工程序包括模造、澆鑄、押出及熱成形等方法。

§ 2 .塑膠發展演進

人類在有歷史記載以來就已經開始使用塑膠材料，有關天然塑膠之應用可毫無困難的在古代找到。在出埃及記（第二章）中就曾提到瀝青，有關瀝青的應用甚至在更早於創世紀（第十一章）中亦曾提到過。古代羅馬（大約紀元後 23 ~ 39）的三十七冊自然歷史，其中陳述了化石樹脂（琥珀）的性質。此外，在更遠的東方，其他的天然樹脂『蟲膠』至少已經使用了一千年，早期的紀錄表示印度人曾以蟲膠製備鑄型件。

18 世紀初，人類開始使用橡膠。在 1820 年英國人 Thomas Hancock 曾發現若將橡膠予以剪切或捏煉即變為具可塑性，因而變成可以流

動。初期的橡膠會隨著溫度升高而熔融，隨溫度降低而硬化。而在西元 1839 年，美國的發明家 Charles Goodyear 發明了一種名為硫化 (Vulcanization) 的橡膠加工程序，發現與硫磺混合加熱後之橡膠保有其彈性的溫度範圍較原料更為廣闊，同時具有較佳的溶劑抗性。該程序為利用橡膠與硫磺的混合物加熱固化 (Curing)，可以有效提高塑膠的韌性。之後有關硫化工作研究發現，若將大量之硫磺（大約每 100 橡膠 50 份）共同加熱則獲得一種硬質產品，此種產品稱為硬塑膠。硬塑膠之發現常視為一種橡膠工業歷史的里程碑，但它在塑膠材料歷史上之重要性卻常被忽略，其重要性所依據之事實為硬塑膠是第一種擬被製造之熱固塑料，也是第一種塑膠材料涉及一種天然物料的顯明的化學改良。

西元 1869 年，美國人 John Wesley Hyatt 為獲得 10000 美元的獎金，進而研究一種取代象牙製撞球的物料。從硝酸纖維素和樟腦中發明了世上第一種人造塑膠，名為賽璐璐 (Celluloid)。賽璐璐是一種堅硬的材料，一般用於製作梳子、玩具等，之後的研究導致了人造絲 (Rayon Fiber) 的發明。

西元 1909 年，一種名為貝克來 (Bakelite) 的塑膠材料(酚甲醛 Phenol Formaldehyde)出現，被普遍用來製造黑色的電話機，其名稱的

取得是用來紀念其發明人貝克男 (Leo Bakeland)。在西元 1918 年，Hans John 則使尿素與甲醛反應製成樹脂。

然而，由 1930~1940 十年間的發展可得知今天主要熱塑料之初期工業發展情形：聚苯乙烯、聚氯乙烯 (PVC) 和聚甲基丙烯酸甲脂，它們在形式上均可視為乙烯衍生物，故在過去乃被稱為乙烯型塑膠 (ethenoid plastics)，但寧採用稍嫌不夠正確的名稱乙烯基塑膠 (vinyl plastics)。大約在 1930 年，德國之 I.G. Farben 首次生產聚苯乙烯，當此同一時期，PVC 之商業興趣亦開始，蘇聯的 I. Ostromislensky 在 1912 年獲得氯乙烯及有關物質之聚合專利權。直到今天為止，PVC 為兩種最大數以噸計的塑料之一，另一種為聚乙烯。西元 1940 年，三聚氰胺 - 甲醛物料已有商業上的銷售，在美國不久之後即被用作最早的觸壓樹脂 (contact resins)。1941 年，新的物料耐輪首次被用作模塑料。在 1945~1955 年期間，對已有塑膠材料的品質方面有顯著的改進及材料等級之提升，唯一的重要新品是高衝擊聚苯乙烯。

1960 年代則有聚石風類 PPO 型材料、芳族聚酯、聚硫胺類和離子絡接聚體等之發現。1970 年代，新的塑膠在其用途方面更具特殊性。1960 年代末期新型塑膠的缺乏並未阻止全世界塑膠之成長，所達生產之水平反而高於 20 年前，直到 1973 年發生石油危機，首次出

現嚴重的成長停頓，正是塑膠依賴石油或其他原料應予考慮的適當時機。

1960 年由於新聚合物和複合塑膠的成熟，設計者開始使用塑膠當作材料的選擇，因為它擁有高強度、重量輕且能改善溫度和熱化學阻抗，並且保有熱和電絕緣體的固有性質。因此市場的銷售增加了塑膠的成長。

二次大戰之後的幾年裡，各種塑料得到了快速的發展。新單體的合成及群聚合技術使得聚碳酸酯在 1959 年被生產出來，1966 年生產出聚苯撐氧。1960 年代末由於陰離子催化方法的出現，使得在合成聚合物中準確控制分子大小成為可行，採用此技術可容易合成嵌段共聚物，這種共聚物是由具有一種單體的長鏈與具有另種單體的長鏈相組成的鏈狀結構。

1975 年起塑膠工業成為美國化學工業中發展最快的工業，主要是為了減輕汽車重量及對節約能源的生產技術之需求。

在日本方面，ICI 住友化學在 1972 年開始生產聚[石風]類的 PES，具有難燃以及耐藥品性質，又在 1980 年生產耐熱耐蝕的 PEEK（Poly Ether Ether Ketone）。1976 年則有三菱化學的 BT 樹脂，可用來製造多層印刷電路版。

2000 年全世界第一大運動鞋製造商的耐吉公司，已決定配合環保訴林，淘汰對人體有害的 PVC（聚氯乙炔）塑膠，研究改以其他製材替代品生產體育用品。醫學研究指出 PVC 的製造到銷毀過程，都會釋放出致癌的有毒成分「戴奧辛」，使孕婦生產出畸形兒、降低生育機率及帶來其他人體健康問題。尋求 PVC 的替代品目前已成為美國製造業主，面對環保團體壓力下的一大課題。附表列出各種塑膠的發展及部份塑膠之性質。

各種塑膠發展

日期	物 料	常 見 產 品
1868	硝酸纖維素	眼鏡框
1909	酚甲醛	電話聽筒
1909	冷模塑膠	門把
1919	酪素塑膠	織毛衣針
1926	醇酸塑膠	電器底座
1926	苯胺-甲醛	電器開關
1927	醋酸纖維素	牙刷,包裝
1927	聚氯乙炔	雨衣
1929	尿素-甲醛	光學儀器固定器
1935	乙基纖維素	閃光燈盒
1936	壓克力	刷柄
1936	聚醋酸乙炔	閃光燈外殼

1938	丁基醋酸纖維素	灌注用具
1938	聚苯乙烯或苯乙烯	廚房用具
1938	尼龍及聚縮醛乙炔	齒輪
1939	三聚氰胺-甲醛	桌布
1942	聚酯	室內隔板
1943	聚乙烯	壓榨瓶子
1943	氟碳	工業用襯裡
1945	丙酸纖維素	原子筆
1947	環氧	工具與機架
1948	丙烯晴-丁二烯-苯乙烯	行李箱
1957	縮醛樹脂	汽車零件
1958	聚丙烯	工業模造品
1958	聚碳酸酯	用具
1959	氯化聚醚	閥及管件

一般用熱塑性塑膠之物理性質

材 料	密 度 (g/cm ³)	抗拉強度 (*1000psi)	衝擊強度 (ft*lb/in)	介電強度 (V/mil)	最高使用溫度 (⁰ C)(無負載下)
聚乙烯:					
低密度	0.92-0.93	0.9-2.5		480	82-100
高密度	0.95-0.96	2.9-5.4	0.4-14	480	80-120
經氯處理之堅實	1.49-1.58	7.5-9.0	1.0-5.6		110
PVC					
聚丙烯,一般用途	0.90-0.91	4.8-5.5	0.4-2.2	650	107-150
苯乙烯-丙烯晴	1.08	10.0-12.0	0.4-0.5	1775	60-104
ABS,一般用途	1.05-1.07	5.9	6	385	71-93
壓克力,一般用途	1.11-1.19	11	2.3	450-500	54-110
纖維素樹脂	1.2-1.3	3.0-8.0	1.1-6.8	250-600	60-104
聚四氟乙炔	2.1-2.3	1.0-4.0	2.5-4.0	400-500	288

一些熱固性塑膠的特性

材 料	密 度 (g/cm ³)	抗拉強度 (*1000psi)	衝擊強度 (ft*lb/in)	介電強度 (V/mil)	最高使用溫度 (⁰ C)(無負載下)
酚醛樹脂:					
填充木屑	1.34-1.45	5.0-9.0	0.2-0.6	260-400	150-177
填充石英	1.65-1.92	5.5-7.0	0.3-0.4	350-400	120-150
填充玻璃	1.69-1.95	5.0-18.0	0.3-18.0	140-400	177-288
聚酯:					
填充玻璃之 SMC	1.7-2.1	8.0-20.0	8.0-22.0	320-400	150-177
填充玻璃之 BMC	1.7-2.3	4.0-10.0	15.0-16.0	300-420	150-177
聚三氰胺:					
填充纖維素	1.45-1.52	5.0-9.0	0.2-0.4	350-400	120
填充毛絮	1.50-1.55	7.0-9.0	0.4-0.5	300-330	120
填充玻璃	1.8-2.0	5.0-10.0	0.6-18.0	170-300	150-200
尿素-填充纖維素	1.47-1.52	5.5-13.0	0.2-0.4	300-400	77
醇酸樹脂:					
填充玻璃	2.12-2.15	4.0-9.5	0.6-10.0	350-450	230
填充礦物	1.60-2.30	3.0-9.0	0.3-0.5	350-450	150-230
環氧樹脂:					
未加填充劑	1.06-1.40	4.0-13.0	0.2-10.0	400-650	120-260
填充礦物	1.6-2.0	5.0-15.0	0.3-0.4	300-400	150-260
填充玻璃	1.7-2.0	10.0-30.0		300-400	150-260

由於塑膠的發展與改良，塑膠的需求量年年增加，下兩張圖表示國內工程塑膠需求年增加量。

表十一、國內工程塑膠需求量

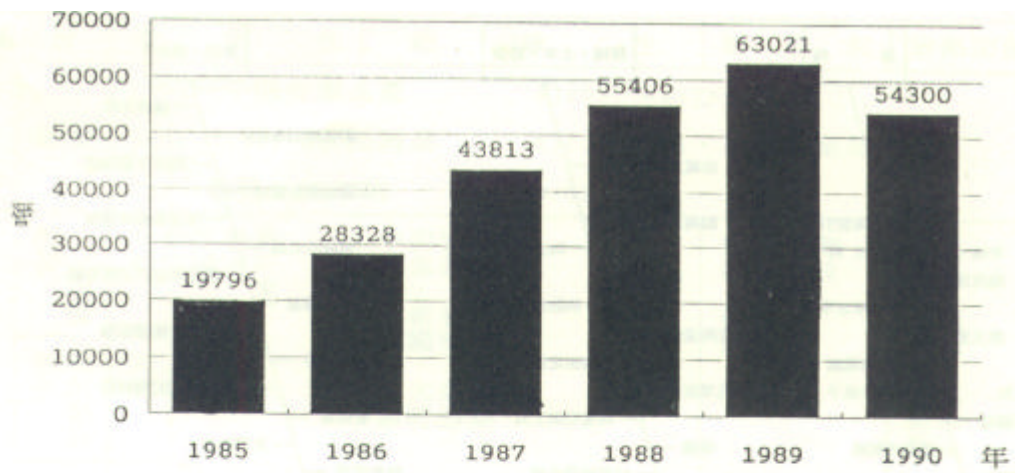
單位：公噸

年度 種類	75年	76年	77年	78年	79年	80年	成長率(%) 75年~80年
Nylon 6	3896	7138	11744 (5500)	7700 (7000)	22583 (12000)	15631 (7321)	10
Nylon 6/6	4466	7190	9222 (7500)	11402 (9230)	11561 (9300)	14026 (11407)	15
其他Nylon*	277	312	456	660	688	750	>40
POM	7852	9893	11836	11400	13017	18001	12~15
PC	5494	6975	8522	12140	12304	14726	20
MPPD	4800	5500	8000	8000	8800	13824	20
PBT	1822	3118	4904	5353	8069	8474	20
合計	28607	40126	54684 (46718)	56655 (53783)	77022 (64178)	85432 (74503)	17~20

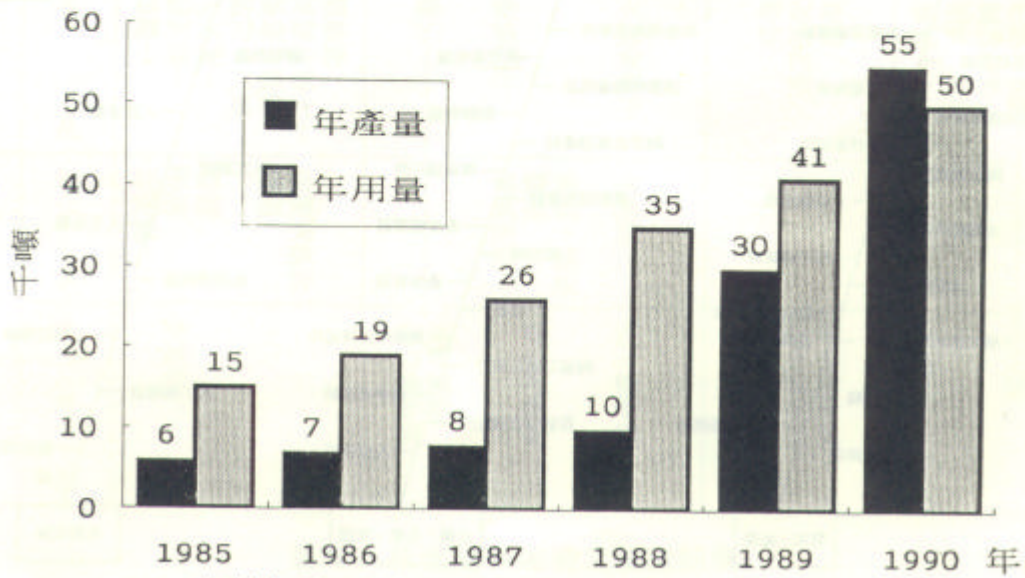
資料來源：海關進出口統計及化工所資訊室整理

說明：()代表工程塑膠用量

* 含 Nylon 6/10, 11, 12



資料來源：強化塑膠協進會提供
圖七、不飽和聚酯樹脂產量



資料來源：強化塑膠協會及材料所調查整理
圖八、玻纖年產量與年用量之比較

§ 3 .塑膠材料的種類

【天然可塑性材料】

有些天然可塑性材料，早在合成的可塑性樹脂被研究發展以前，即已經存在並被使用，雖然目前的重要性比不上合成塑膠，但在工業上的用途仍然相當廣泛，這些天然材料只需經過以化學方法來驅除所含的粗糙雜質，就可以應用，似乎應該把天然可塑性材料與其改製品及衍生成品一併來討論，至於纖維素(Cellulose)及橡膠(Rubber)亦屬於天然可塑性材料的範疇，但我將之分開來敘述。

A.植物樹脂(Plant resins)

這種樹脂原本是溶解在香精油(Essential oil)中,而稱為 resenes 的複雜芳香酸及飽和有機化合物的溶液，例如存在於植物中的松油精(Terpenes)。這些溶液原本是由折斷的樹枝滲流出來，或者被昆蟲蛀蝕形成的分泌物，當曝露於空氣中時，起緩慢硬化作用形成固狀樹脂，部份是由於香精油蒸發，另一部份原因是由於氧化及聚合作用所造成的，天然樹脂的物理與化學性質，會隨著時間而緩慢變化，所以新鮮的樹脂經滲出後與放置數月或數年的樹脂之間的性質有些微差異。有些樹脂是形成土壤表層而存在的就是所謂化石樹脂，目前大部份的樹脂都是直接割切植物而獲取的，故收獲量較高。

天然樹脂主要可分為四類：(1)軟質天然樹脂，例如松香(Rosin)與 Dammars、(2)半化石樹脂(Semifossilresins)，例如 East india 及 Bath、(3)化石樹脂，例如 Capals,kauLi,及 Congo、(4)其他，例如 elemi、mastic 及 sandarac。

1.松香(Rosin)

松香是松樹(Pine tree)的分泌液，在各種天然樹脂中產量最高，用途最廣。主要含有約 90% 複雜有機酸，尤其是 abietic acid，或其他酸類，及約 10%的非酸類，例如 resmes 與 Terpenes。在割切松樹時，可獲得 68% 松香，20%terpentine 及 29%水份的混合液，將 Terpene 及水份蒸發後，即得到膠質松香(gum rosin)。

木松香(Wood resins)是從伐木後留下的松樹樁抽取的，把松樹樁拾起切碎後，用芳香輕與樹脂烴的混合溶劑抽取松香，其中所含有的色素雜質，利用漂白的土質(Bleaching earth)，或陶土，或利用(Fdura1)以熔液對溶液萃取法來吸取。牛油松香 (Tall oil rosin) 則由松木製造的牛皮紙，經過蒸煮得到的粗糙牛油 (Tall oil) 而製造的。

松香酸(rosin acids)可由加入各種醇類加熱而起醋化作用。甲醋 (Methyl ester)就是一種重而黏稠的液體，常被用來作為瑪瑙脂的主要成份，以及瀝青浸漬、按著劑的增稠劑、油氈的延伸劑和噴漆的成份等。丙三醇酯 (Glycerol ester) 亦稱為酯膠(estergum)在 197.6 度時熔

化，很久以來就被用為清漆及噴漆，當丙三醇被異戊四醇取代時，就生成一種熔點為 239 度的樹脂，用這種樹脂製成的清漆比用醋膠製成者乾燥得快，而且耐水性及耐鹼性較好；至於氫化甲酯(Hydrogenated methyl ester)則被用為增塑劑，松香的鈉肥皂(Soduizn soap)已被廣泛用於紙張上光方面。

2.Dammars

Dammars 或稱為 Dammar 是指割切生長在印尼與馬來半島的松樹所得到的松脂，其等級可分為無色到黃色，可由於曝露在紫外光下而漂白，這類樹脂雖然可用為成形粉，但其主要用途是在油漆、瓷漆(enamels)及清漆(Varnish)的製造上，其中有一種軟質的馬尼拉樹脂是由割切亞加提樹(Agatis tree)得到的，常被用來做上光塗料及蟲膠的代用品。|

3.Copal 樹脂(Copal resins)|

Copal 是屬於化石樹脂類(fossil resins)，其中產自非洲的剛果樹脂(Congo)是所有天然樹脂中最硬的，紐西蘭亦出產此類樹脂，稱為 kauri。此外發現馬尼拉樹脂中亦有化石樹脂的成份，這些樹脂可因受熱而分裂，變成可溶性，被用為各種蔽護塗料。琥珀(Amber)是黃而近於黑色的化石樹脂，可用於寶石工業。

4.其他樹脂

此外由某位由樹木所衍生的各種樹脂，都被用於清漆、接著劑及印刷油墨，這些樹脂包括 gum accroides、elemi、mastic 及 sandarac。木素是植物組織的包皮及圍著材料，其現成形狀是由造紙工業部產品的改製型式，lignin 的分子很大，其中的芳香族環是由甲氧基及羰基形成的，木素雖然可用來做塑膠原料但實際上只用來做酚甲醛與橡膠的延伸劑。

B.蛋白質(Protein)

蛋白質是動物與植物中繁雜的含氮化合物的主要成份，蛋白質的基本結構單元是胺基酸(Amino acid)，或者是比較複雜的酸類中的長碳原子、氫及氧鏈或環結構，環結構亦可能含有部份氮原子，這些胺基酸彼此結合，形高分子蛋白質。

1.動物蛋白質(Animal proteins)

絲(Silk)與羊毛(Wool)都是天然的動物蛋白質，不經過化學處理而作為紡織的纖維素使用，動物的皮質可經過化學處理成皮革但不是塑膠。

酪素(Casein)可被凝乳素或酸類(例如：鹽酸)從牛乳中沉澱出來，酪素塑膠是用 35 % 的水與酪素混合加熱後擠入 5 % 的甲醛溶液中而製造的，甲醛的作用與單寧(tanning)相似，它與親水性基(hydrophilic

group)，例如氫基形成交鏈作用，硬化後所得的成晶可用機械來加工成所欲得的形狀，其硬化過程進行得很慢需要一星期甚至一年的時間視成品的厚度而定，因此其用途僅限於製造扣子及小珠寶等小件物品。

後來發現加入 2% 的明礬(alum)有在硬化以前用機械來擠壓加工，鈕扣及類似的小物品，係用自動機器製造後放入甲醛浴中硬化的。在擠壓酪素以前，有加入顏料及染料以著色。酪素塑膠製品的形狀有 1/4 吋厚的膠板、直徑 3/4 吋的膠棒以及管子、盤子等。酪素塑膠的抗張強度、壓縮強度及衝擊強度可比美大部份的熱硬化性塑膠，可承受大部份的有機溶劑，但會被酸類與鹼類分解，此外其缺點是吸水率高及尺寸不安定。

製造紡織用纖維時，是將酪素溶在氫氧化鈉溶液中，然後擠入含有稀薄硫酸、甲醛及葡萄糖的硬化浴(Hardening bath)中而製成的，在少許張力的情況下進行硬化，可以提高成品的強度。一般製成短纖維而不是連續性長纖維。酪素可與羊毛在溫水中混合，故二者常混合使用，但其溝濕強度低而且像羊毛一般受蟲蛀及霉菌作用。由於不足與合成纖維(Synthetic fiber)抗衡，故日漸被淘汰。

2.植物蛋白質(Vegetable proteines)

由大豆花生及穀類等獲得的蛋白質，可用來製造塑膠與紡織用纖維，用己烷萃取花生油後，殘留的乾性物質含有 48 % 蛋白質及少 1 % 油份，約 7 % 的纖維素及 37 % 的醋，將蛋白質溶解於亞硫酸鈉 (Sodium sulfite)溶液中，再用硫酸使蛋白質沉澱出來，至於用溶劑萃取法從花生抽取的蛋白質則用稀薄氫氧化鈉來溶解。穀類蛋白質或稱為玉蜀黍蛋白質(Zeill)是存在於麩質(gluten)中的，在由穀類製造過程中分離之，用異丙醇萃取後，不純物用以烷溶液驅出，加水入醇溶液中即可將玉蜀黍蛋白質沉澱出來。

植物蛋白質可像酪素一般製成紡織用纖維，雖然發現花生與穀類蛋白質可溶解於濃的尿素溶液中，但因成本太高，不符經濟原則。普通是將蛋白質溶解在氫氧化鈉溶液中，然後擠入含有硫酸及甲醇或硫酸鈉的膠化浴中，製得的纖維經過伸長使分子定向後，尚可用甲醛再硬化;一般來說，蛋白質纖維是柔軟性的，有些像羊毛的溫暖感覺，可耐受稀酸但其耐鹼性弱，常被用來與羊毛混合使用。

有些大豆餅被用來與甲醛樹脂混合以製造成形粉。由於甲醛的硬化作用，可得到像酪素塑膠一般產品，事實上若醣的含量太高，並無好處，可能只能作為填充劑，並且會增高成品的吸水性。曾經有人嘗試僅用大豆以甲醛或夫喃醛來硬化而製造塑膠但沒有成功。玉蜀黍蛋

白質的作用很慢，所以在進行擠壓以前二者可均勻混合，據悉玉蜀黍蛋白質塑膠比酪素塑膠的耐潮濕性為高。

C. 蟲膠 - 動物性樹脂

蟲膠(Shellac)是最重要的一種天然可塑性樹脂(或稱為塑膠)是由小於 1/40 吋的小昆蟲之分泌物所形成的，尤其盛產於印度的李樹。先將沉積在樹校上的蟲膠採集下來，然後磨碎篩濾以使木材與樹脂分離，再熔化製成片狀。蟲膠的硬薄小片就稱為 Shellac。白蟲膠是用蟲膠以碳酸鈉及次氯酸鈉溶液漂白而成的，經過漂白後的蟲膠再用稀硫酸沉澱出來。

蟲膠是一種熱可塑性樹脂，由於其所具有的特性多年前常用於兩種重要的用途上，即唱片及高壓絕緣體，但最近已被其他合成樹脂所取代。蟲膠是磨輪、裝飾品、皮革揉製、紙張上光、襯墊接著等的重要用品，蟲膠的醇熔液可被用為透明密封之用、清漆塗料或木材製品的修整塗料。

D. 瀝青與有關塑膠(Asphalt and Related plastics)

這些都是與石油有關的固狀或半固狀的黑色碳氫化合物。瀝青(asphalt)是一種黑色固狀的物料，天然存在於千里達(Trinidad)古巴、委內瑞拉、加尼福尼亞、猶他、德薩期及阿根廷等地，瀝青亦可由某些石油經過分離出潤滑油與燃料油後的副產物中提煉出來。瀝青很易

溶解在二硫化碳中，其流動溫度在 170~190 F 之間，這種物質早在史前時期即已被人使用。公元前 3000 年在森馬利亞被用為地板材料，及在古印度時期用為游泳池材料，在古巴比倫時代則用為鋪路材料。目前瀝青用於鋪路、防水、接著、油漆、冷模塑膠及地磚等方面。Gilsonite 是一種純粹的瀝青，熔點在 270~375 度間存在於美國猶他州及科羅拉多州的礦脈中，可用為清漆、油漆、地磚、屋頂材料、電線絕緣、印刷油墨、砂模心型材料及橡膠材料等。

【纖維素塑膠】

纖維素不但是植物的主幹與其他組織的主要部份，亦是吾人最重要而大量存在的有機原料，纖維素組成百分之九十八以上的棉纖維及百分之五十的木材，百分之三十五的穀類，塑膠用纖維素是由棉花及木材製造的。纖維素塑膠有時亦稱為天然塑膠，事實上應將之稱為改製天然聚合物，與由化學單元體聚合而製成的合成產物區別較為恰當。

A. 再生纖維素

再生纖維素之製法為先將部份或全部纖維素轉變成衍生物，然後由衍生物再製成纖維素，所得之產物的分子量較低且其物理性質與原有纖維素相異，一般商業用的再生纖維素有賽酪紛(Cellophane)、黏絲螺縈(Viscose rayon)及銅氨螺縈(Cuprammonium rayon)，至於硫化

纖維(Vulcanized fiber)，按理不屬於此範疇，但因其所具有之相似性，故將之一併在此論述。

1. 硫化纖維

當纖維素漿被用 75 % 的氯化鋅溶液處理時，溶液即滲入纖維素之鏈間，引起皺縮及膠化，將皺縮之漿壓迫製成 0.05~2 吋厚之紙板，或繞心型成圓筒，洗滌後乾燥而完成，硫化纖維不能用一般平常方法來模造，但可予以機械加工；例如割切，迴轉，磨平，鑽孔及裝釘等，板狀製品可在衝床或水壓機上進行拗曲，壓花及壓凹等操作，纖維板之濡濕程度決定成型之精確性。

硫化纖維具有良好之物理及介電性質，但吸水性很高，常見之色彩為紅灰及黑，用途計有電器零件，及無噪音齒輪，廢物籃，紡織用繞線軸頭，焊接技工頭盔，及襯套等。

2. 黏絲製品

黏絲之製造當纖維與氫氧化鈉作用時，即生成一種加成化合物，稱為 Alkali cellulose，此反應類似於醇化物與二硫化碳作用，產生二硫化碳(磺酸)酯的反應，一般商用黃酸鹽纖維素中，常假設只有一個黃酸鹽基與兩個葡萄糖基相結合，但實際上已發現纖維素可予完全黃酸鹽化。

黃酸鹽纖維素可溶於稀薄之氫氧化鈉，以產生黏絲溶液並再與硫酸作用產生再生纖維素，再生纖維素之聚合度約為 600，而純粹木漿者為 1200，在天然纖維素中則為 300。

黏絲之典型製法，係將含有約 90 % 的纖維素的木漿浸入 17 % 的氫氧化鈉溶液中 40 分鐘，使用裝有水力活塞的長方形貯槽進行浸泡作業，再操作後將溶液壓榨出來，得到的鹼性纖維素，經過切碎後放入貯藏罐中 20 小時，再將罐中的纖維素經底板流入八角形迴轉鼓中，每次可處理約一百磅左右，此時可加入二硫化碳，並使之迴轉以得到良好的混合效果。在反應後期，使用 55 % 之氫氧化鈉溶液與黃酸鹽一併在混合槽中混合，混合液須靜置約 20 小時，老化之後使達到理想的黏性，然後過濾。

由黏絲可製造兩種成品：(1)片狀材料者稱為賽璐玢、(2)稱為黏絲螺縲的紡紗。

製造薄片狀賽璐玢時，是使用黃酸鹽纖維素通過狹縫流入含有 10 % 硫酸及 30 % 硫酸鈉的膠化溶液(Coagulation solution)中，連續性膠化薄片則用輥筒捲取，通過水槽清洗，及通過甘油槽以使之軟化，在輥筒間乾燥後，最後以輥筒捲成 4 呎寬及約 25 哩長度。乾燥的賽璐玢常用含有溶於醋酸乙酯的臘類溶液中，或在硝酸纖維素塔中處理後再捲取，其厚度常為 0.001、0.0015 及 0.002 吋，賽璐玢的原有形

狀是透明無色的，也可以著成各種顏色，薄片賽璐玢主要用為各種貨物的包裝材料，亦可用為某些自按著型膠帶的材料。

賽璐玢可被擠壓製成管狀，以製造臘腸或維也納香腸的外衣，未經包裹的維也納香腸經自動機器擠入賽璐玢中並蒸煮之，然後切開外衣剝棄。至於纖維素海綿製品，則以硫酸鈉投入黏絲溶液中攪拌，使黏溶膠化並洗滌硫酸鹽而製成。

黏絲螺縲(Viscose rayon)。這是一種最簡單的螺縲，是把黏液擠壓逼入預先設計的狹縫，以形成細纖維，然後在與賽璐玢相似的溶液中膠化而成，此外可加入消光劑，例如二氧化鈦或某些油類於黏液中，以製造無光澤纖維，而車胎用高強度螺縲，則以高度纖維素(如棉絮等)來製造，然後利用冷卻拉力以排列其分子。

3.銅氨螺縲

纖維素可溶解於一種稱為史懷哲試劑(Sweitzer's reagents)的氧化銅之氨溶液中，得到的纖維素溶液被擠壓入溫水中，以製造螺縲纖維，利用硫酸以驅除殘留的銅鹽予以再製，重覆使用。銅氨螺縲之售價較黏液螺縲為高，通常製成極精緻的高級紡織物用紡絲。

B.纖維素酯

有多種酸與纖維素的氫氧基作用，可以形成酯類，由此法製得之成品計有：硝酸纖維素、醋酸纖維素、醋酸丁酸纖維素等。

1. 硝酸纖維素 (Cellulose nitrate)

工業用的第一種纖維素酯塑膠雖然是硝酸纖維素，但事實上不可能達到完全的硝化反應，因為生成物不安定，通常僅能製得二元硝化物之可塑性物質。

因硝酸纖維素具有易燃性，故常分為小批製造，每次約 50 磅左右。高度纖維素與 55 % 硫酸、25 % 硝酸及 20 % 水份，混合緩慢攪拌，約一小時以作用之，應儘可能以離心機快速移出其中之酸分，然後以清水約略洗濯，最後以水煮沸數小時，以使之形成安定而硝化度低的可溶性產物，至於煮沸過程，往昔以分批法進行，現在則以長管連續操作。

乾燥後置入混合機中，加入增塑劑(乙醇)、安定劑(例如尿素)及著色劑一併混合。樟腦 (Camphor) 是一種最理想的增塑劑，因其所具有的酮基可與硝酸根強力化合，同時形成的大分子使纖維素的鏈長度足以產生理想的可撓性。有時用磷二硝基酚基取代部份的樟腦。

2. 醋酸纖維素(Cellulose acetate)

醋酸纖維素是利用纖維素與醋酸酐、醋酸及硫酸等在不銹鋼製的混合器中混合三小時左右而製成的，如果欲得生成物是三元醋酸酯，則用稀薄醋酸來沉澱；如果要二元醋酸酯，則將三元醋酸酯行沉澱前，加入水份以起部份水解，然後將醋酸鹽經過離心及乾燥操作而

成，另外尚有一種方法，即纖維素與醋酸酯之間的反應是在稀薄的氯化亞甲基中進行的，以過氯酸代替硫酸為觸媒。

3. 丁酸醋酸纖維及丙酸纖維素

纖維素酯均具有優異的機械及介電強度，同時著色範圍很廣。醋酸不像硝酸纖維素，而可與多種增塑劑相調和，丁酸醋酸纖維素甚至比醋酸纖維素更能與多量增塑劑相調和。除了硝酸纖維素以外其他纖維素酯均不易著火燃燒，硝酸纖維素的吸水率很低，醋酸纖維素則為最高；硝酸纖維素隨著放置時間之長久而退色，尤其受日光曝曬時，醋酸纖維素對日光很安定，且丁酸纖維素及丙酸纖維素更能耐受天候變化。其實醋酸纖維素可由控制其分子量與乙醯基量，及使用適當的增塑劑而製造適合各種特殊用途的成品。

由於具有高度可燃性，及受塑成型的限制，所以硝酸纖維素的使用價值大為減低，比較普遍的用途有鋼琴鍵、梳子及鏡子背板與裝飾品等。醋酸纖維素的用途很廣，例如電器零件，包括小型用具的外殼、高跟鞋跟、門的把手及銳利器具的把柄等。丁酸醋酸纖維素及丙酸纖維素二者的價值較為昂貴，但其用途與醋酸纖維素一樣廣泛，此外因耐天候性較優，可作戶外使用，例如汽車零件、漁業用浮子、丁酸醋酸纖維素的韌性較強，故尤適於製造工具把柄。

纖維素酯均可用以製造薄膜，有許多小物件都是用醋酸纖維素及丁酸纖維素膠板，以真空成型法製成的。薄膜則用為包裝、照相底片及錄音帶。醋酸纖維素及硝酸纖維素均可用於塗料，醋酸纖維素由丙酮溶液中經過擠壓而製造紡絲用纖維，用途很廣。硝酸纖維素可以很容易地由其他纖維素酯及再生纖維素中區別出來，因為它的可燃性很高，除非已經加入阻延著火的增塑劑，否則會發生劇烈的燃燒作用，其他的纖維素化合物之燃燒率則與紙張及木頭差不多，若將丁酸醋酸纖維素儲藏於空氣稀薄的地方，則會有少許丁酸的臭味。

C. 纖維素酸(Cellulose ethers)

1. 乙基纖維素

乙基纖維素是唯一用為可塑性材料的纖維素。首先用高度纖維素與輕氧化鈉溶液作用，產生鹼性纖維素，再加入過量的氫氧化鈉與氯乙烷或硫酸乙烷在 400 度左右反應，至於詳細的反應時間及原料使用係數與壓力，則隨所欲得的黏度而定。

乙基纖維素是在所有的纖維素衍生物中比重最小的，性質強韌、優異的抗電性，尺寸性很安定、吸水率低，可以利用射出成型及押出成型方法來加工，其膠板則用真空成型法加工。

乙基纖維素的用途計有：足球員頭盔、閃光燈盒、傢俱裝飾、電冰箱插板、行李箱及各種管子等。

【酚甲醛與氨基塑膠】

A. 酚甲醛塑膠

酚與醛間的反應生成樹脂狀產物的事實，早在 1872 年已被拜耳 (Bayer) 發現，但直到 1909 年貝克蘭深入研究，才引起工業家的注意，貝克蘭發展成功兩種技術，可以將酚甲醛樹脂進行壓縮成型，此即使用填充劑及加熱加壓以避免水蒸汽使塑膠產生氣孔。

酚中的氫氧根，可使任何反應基進入鄰位或對位(Para)位置，故僅能產生三個活性氫原子，醛與此三個氫原子作用形成交鏈結構。在木焦油酚中有一個氫可被甲基取代，鄰位或對位木焦油酚只有兩個活性氫，所以只能生成直線結構的化合物。酚甲醛的製造法可分為下列幾種：

1. 一階段樹脂

這種製造方法是利用鈉或氫氧化氨等鹼類為觸媒，使甲醛與酚起完全反應，兩者份量的比約為 1.1~1.5 摩爾甲醛對 1 摩爾的酚，將反應物放入附有回流冷凝器及攪拌器的鋼製或鎳襯裡的蒸汽襯套反應盆中作用，反應溫度以襯套裝冷水來控制，同時須將反應產生的水蒸汽排除，以便僅生成直線狀熱可塑性產物。

反應完成後在真空下驅除所有的水份，將得到的樹脂產物與填充劑、顏料及潤滑劑等在滾筒或斑伯利混合機中一併混合，冷卻磨成粉

狀，以備加工使用。當這種樹脂受熱時，酚與醛間的反應是在模子中受熱完成的，形成不熔性的交鏈狀物料。

正在發展中的一種新製法是將酚甲醛的混合液送進一系列四個水平的反應器中，並在每個反應器中加入氫氧化鈉，反應時間約為 16 分鐘左右，反應完成後將生成物送入冷卻器中冷卻，據悉此種反應過程成本頗低，而可獲得優良性質的產品。

2.兩階段樹脂(Two stage resins)

這種製法使用硫酸為觸媒，起先只將一部份必需的反應物加入，約以 0.8 摩爾甲醛對每摩爾的酚，反應即開始進行，生成熱可塑性樹脂。

製造成形粉時，須將基本樹脂與填充劑、顏料、潤滑劑及六亞甲基四胺混合，其中六亞甲基四胺在受熱時分解為氨與甲醛，使樹脂起交鏈作用，形成熱硬化性產品。

3.澆鑄樹脂(Cast resins)

澆鑄樹脂使用此值較高的甲醛來製造，通常是 1.5~2.5 摩爾甲醛對每摩爾酚，以鹼性觸媒進行反應，反應器常以鎳製成，以防止腐蝕現象，在適當控制下，此反應生成水溶性的熱可塑性樹脂，這種樹脂可用乳酸或鄰苯二甲酸或二者的混合液，來加以酸性化。黑色的樹脂經過酸化後，生成類似稻草光澤的顏色，並在真空中蒸發使水份含量

僅在 5~10 % 左右，通常把熱的樹脂灌入鉛模中進行模造，聚合作用即在閉口模子中經過 3~7 天及 150~175F 溫度下完成。

改製酚甲醛方法為當酚與甲醛在相互作用以前，先用異丁烯、環戊二烯、乾性油及多種帖類等反應劑，在 Friedel-Crafts 型觸媒中使酚起烷基化作用，由此生成的酚甲醛樹脂硬化較慢，比較柔軟，並且適於與乾性油及橡膠共用。酚甲醛樹脂的用途可分為下列幾種：

1.成形粉(Molding powders)

酚甲醛成形粉顯示廣泛的成型及成品特徵，一部份原因是由於樹脂本身的種類頗多，而形成各種主成份或改製劑比數不等的遞變性質，另一部份原因是由於加入填充劑使強度改變所致，填充劑的使用量佔 60% 甚或高達 90%，一般用途型的甲醛所用的填充劑是木屑，這種成形粉很容易被模造，且其成品具有良好的外觀，強度中等，吸水率低，成本亦低。用棉絮，麻纖維及碎布塊比用木屑來填充的成形粉，具有較高的成塊因素(Bulk factor)，較難模造，但成晶強度較高，衝擊強度優異。石棉填充的成品具有較高密度，吸水率低，較能耐熱；以雲母填充的成品具有抗電性及耐熱性；以石墨填充的則耐化學品並且有潤滑性，以玻璃纖維填充的，則強度最高。

2. 壓力模造的成品(Pressure molded products)

含有填完劑的酚甲醛樹脂，可用壓縮成型、移送成型及噴射成型等方法製得各種成品，成品在模子中受熱硬化後不能再受熱而軟化，模造品具有良好的強度、優異的抗老化、，中等抗電性、不燃性而且成本低廉，但僅能製得黑的色彩，密度高、抗電弧性弱及不耐抓痕。模造品的尺寸從小型電器零件，到 285 磅面積為 24 平方呎的複雜形狀的過濾板一應俱全，大部份成品都是用多腔模子在自動機器中製造的，有些因為比較複雜，則用手工操作。用途包括一般電器零件，例如日光管插頭、電容器及電開關、儀器箱、電話機座與送話筒、收音機與電視機外殼、家庭中廚房用具的耐熱把柄等，其他用途尚有洗衣機及洗碟機的推進器及清潔劑擴散器、輪盤踏具、照相機身及真空清潔機外殼，此外的甲醛樹脂尚可用為翻砂工廠之金屬殼模成型，最近已可用押出成型法來加工。|

3. 低壓成型品

用小量橡膠加入酚甲醛成形粉中，可以改善耐震性及耐疲勞性，反之酚甲醛樹脂亦可被用以增加塑性，強化及硬化橡膠。丙烯晴 - 丁二烯共聚合物顯示與酚甲醛樹脂很容易化合，尤其是中度及高度內烯晴為然。低度橡膠含量的成品，被用以製造保齡球及電器與機械零件等。在要求耐振動的場所，當等重的橡膠與酚甲醛混合時，生成的成

品適用於製造蒸汽圓盤開關及蓄電池外殼，至於橡膠含量高(75~90%)的化合物，則用以製鞋跟。

苯乙烯 - 丁二烯共聚合物與酚甲醛的化合力比不上丙烯晴橡膠，但在混合方面稍有用途。酚甲醛樹脂可增新戊二烯(Neoprene)的硬度，亦可被用為丁基橡膠的硬化劑，這些橡膠比一般用硫來進行硫化的橡膠較可耐受高溫的空氣與水蒸汽。天然橡膠與酚甲醛的混合物與苯乙烯橡膠相似。

B. 尿素 - 甲醛樹脂

尿素與甲醛在機械性條件下，互相作用則形成單甲醇尿素或二甲醇尿素。生成單甲醇尿素，這類是利用金屬模子將石棉或石墨填充的酚甲醛成形粉，在熱空氣與高壓的蒸汽盆中製造的，用此法製造的化學工廠設備計有：直立及水平儲槽、疊合氣泡蓋子、篩板及洗滌塔、卿筒、攪拌器與凸緣管等。據悉可製成四噸重的單件成品，這些成品均可耐各種化學藥品，比較大件的製品常利用木材或金屬支橙(或彎樑)來強化以獲得較大的強度。

C. 三聚氰氨 - 甲醛樹脂

三聚氰氨之製造與腺樹脂相類似，在中性或弱鹼性條件下，反應生成甲醇三聚氰胺，即樹脂的單元體，其製程與尿樹脂相似。

三聚氰胺樹脂像尿脂一樣，是透明性的，可以染成光亮或不光亮的色彩，也可以用 - 纖維素來填充，生成半透朗的產品，使用其他類如棉絮、石棉、碎布及玻璃纖維素來填充時則為黑暗色，可具有適合各種用途的性質。三聚氰胺樹脂比氟樹脂強韌，而且吸水率較低，三聚氰胺模造品與氟樹脂比較時，可在沸水溫度以上連續使用，三聚氰胺樹脂在製造餐具方面，數量非常可觀，三聚氰胺餐具較能耐受破裂，所以常用來取代磁器，以供飛機上及船艦上的小孩用或較大團體使用。三聚氰胺模造品因為比腺樹脂較能在高溫時使用，所以常用來製造電器零件，此外也可以在戶外使用，一般來說三聚氰胺製品比腺樹脂好，但成本較高。

三聚氰胺樹脂像氟樹脂一樣可以製造光澤彩色的積層品，使紙張的強度增高，三聚氰胺接著劑具有優異的耐水性，但比腺樹脂能在較高溫度時硬化，所以很適於冷壓縮用途。甲醇三聚氰胺的甲醚化合物，則被用於防皺羊毛織品。三聚氰胺蔽護用樹脂與腺樹脂的製法相似，但比腺樹脂好。

酚甲醛、尿素及三聚氰胺塑膠，都是熱硬化性的，受熱不會再軟化，酚甲醛製品只能製成暗黑的顏色，例如褐色或黑色。而氟及三聚氰胺聚合物，則可以製得具有光澤性透明或半透明的形狀，同時其著色範圍很廣。

D. 苯胺 - 甲醛樹脂

當一摩爾的苯胺在酸性溶液中，與一摩爾的甲醛作用時則生成一種可溶解或可熔融性的樹脂，這種樹脂可能是做重覆單元，形成的直線狀聚合物，如果在強酸條件下，而苯胺與甲醛的反應量比數是 2:1 的話，則會有交鏈作用發生。

大部份的商用苯胺 - 甲醛樹脂都是熱可塑性的物料，樹脂本身是紅棕色半透明的，其功率因數低、介電及機械强度高、吸水率低及機械加工性優異。常用為高頻率電器絕緣體，例如線圈、真空管座及天線等，同時在潮濕的環境時之傳導度低，所以也被用於其他電器用途上。

【聚烯屬】

A. 聚乙烯

乙烯熱裂石油的副產物，可用氧或過氧化物作為初始劑或觸媒，而進行聚合作用形成熱可塑性長鏈化合物，早期對這種聚合物的研究遲滯不前，因為反應須要高度壓力，並且不容易控制，反之取代性的乙烯，例如氯乙烯及苯乙烯，則可在低壓下聚合，目前乙烯可用兩種方法來聚合，即所謂高壓聚合法及低壓聚合法。

一般來說，聚乙烯的可撓性可以說是處於硬質與非硬質塑膠之間，可分為使用較舊的高壓法製成的低密度樹脂，或用較新的低壓法

所製成的高密度樹脂，及中密度樹脂三種。事實上這種分級法並不嚴格，因為在較廣泛的區間中，這些樹脂的性質會發生少許變化的。

舊法高壓型的分枝鏈結構的聚乙烯，其密度、熔點、結晶性、剛性及抗張強度都比較低，未分枝結構的低壓型聚乙烯則具有較高的物理及化學性質，通常分子量增加會提高其衝擊強度、低溫韌性及熔融黏滯性等。

一般來說，聚乙烯的化學耐性頗佳，在室溫時不溶於大部份有機溶劑，並可耐受其他化學品，如無機酸、醇類及脂肪油類等，聚乙烯在較高溫度的空氣中，或受紫外光照射時，會引起少許氧化作用，通常使用碳黑(Carbon black)為抗氧化劑(Antioxidant)，其抗電性優異。

將低分子量聚乙烯加入臘類中作為蔽護性用途時，可增高耐白斑性及耐油脂性，並達到最適宜的蔽封溫度，同時亦使用為油漆、橡膠化合物及光亮劑等。較高分子量的聚乙烯，則被用以製造各種射出成型，吹脹成型、押出成型、熱成型及熔接製品，此等製品包括家庭用具、電器絕緣零件、啣筒零件、化學實驗室用具、管子與繩索以及其他用途的器具等。

B. 交鏈聚乙烯

1. 經放射線處理的聚乙烯

各種型式的放射線都可被用來改製聚乙烯，但其中最普遍的方法，是用一百萬伏特的電流產生的電子射線轟擊的工業射線法，由於被射線照射引起交鏈作用，結果聚乙烯的強度、軟化溫度及耐化學性都隨之增高，因為射線不能太深入照射，故僅限於薄膜、膠管、膠板及各種模造的較薄部份，可受射線影響，聚乙烯膠帶被用作電器線圈繞組，而薄膜狀聚乙烯則用於包裝方面。

2.化學交鏈型聚乙烯

聚乙烯雖然是熱可塑性的，但可用某種適當的過氧化物處理，變成熱硬化性產品，而可在熱與壓力下硬化，所加入的過氧化物，使氫原子從聚乙烯鏈中分裂出來，形成活化性而引起交鏈作用，此外亦可用 300% 的碳黑，以使聚乙烯發生交鏈作用，經過交鏈作用生成的物料，雖然是熱硬化性的，但可用押出成型、移送成型或壓縮成型，甚至射出成型等方法來加工。這種改製聚乙烯比普通聚乙烯具有較高度的耐天候性，其主要用途為電纜絕緣及輸送化學溶液的管子等。

3.乙烯 - 丁烯共聚合物

乙烯與 1 - 丁烯(1-Butene)的共聚合物，較高密度聚乙烯耐環境張力破裂作用，被用來做吹瓶成型的各種清潔劑包裝用瓶子，以及電線與電纜的蔽護等，同時也可用射出成型法製紡織纖維及高度明晰性的薄膜。

4.離子性聚合物

離子性聚合物是美國柱邦公司研究成功而得到專利的一種新型聚合物，這種聚合物是由共價鍵與離子鍵交鏈而成的，並具有機性及無機性的物料，主要含有聚乙烯，其中的離子鍵是由聚乙烯鍵生成的陰離子，及鈉、鉀、鎂或鋅等金屬陽離子而形成者。

該聚合物的性質是具有高度透明性、強韌性、優異反彈性及耐油類及油脂類等，離子性聚合物可用一般熱可塑性塑膠之成型技術來加工，主要的用途計有：真空包裝、瓶子、家庭用具、護目鏡、盾牌、汽車方向盤與裝璜、玩具、裝飾品與電器零件等。

C.聚丙烯

聚丙烯是所有塑膠中比重最低的，具有高熔點，其壓縮強度、彎曲強度比高密度聚乙烯為高而抗張強度中等，在室溫下的剛性及硬度均佳，像聚乙烯一樣具有高度耐化學性，此外彎曲壽命長，不會發生張力破裂現象。

聚丙烯可用射出成型、熱成型及押出成型等法來加工，粉末狀的聚丙烯可用於浮動床蔽護、結及迴轉澆鑄等，並可熔接。聚丙烯的用途在各方面均足與聚乙烯抗衡，因其熔點較高(約為 335 度)，故在某些場合較聚乙烯優良，例如熱水管及醫院用具等需要熱攪拌的場合，

常用之以射出成型法製造大件成品，例如廢物籃、運輸櫃、洗換機器用盤，及抽水馬桶絞鏈。

聚丙烯常被用來製造結合絞鏈的零件，例如鎖鑰盒、午餐盒、活動扇葉固定器及汽車加速踏板等，經試驗這些絞鏈的使用壽命很長，可使用百萬次不至破裂。除了製造各種管子及剖面成品以外，聚丙烯亦可受擠壓成纖維、膠板、薄膜及電籐與電纜包膠等，纖維是用來紡織的，織成的地毯耐磨且耐天氣變化，可於戶外或汽車中使用，此外也可與其他纖維混紡成各種布料。玻璃及雲母強化後的聚丙烯，用於要求較高硬度及耐熱性的場合。

丙烯共聚合物是丙烯與乙烯的高度結晶性共聚合物，具有高密度聚乙烯與聚丙烯的共同性質，此外其衝擊強度高、耐摩擦、耐張力破裂及絞鏈特性，可用射出成型、押出成型及熱成型等方法來加工，射出成型製品計有打字機外殼、漁業用儲箱，主要是利用其絞鏈性質，而真空成型膠板則用為壓花行李箱。

乙烯的共聚合物包括乙烯、醋酸乙烯及乙烯 - 丙烯酸乙酯。一般來說，如果這些共聚合物的乙酸酯及丙烯酸酯分量不多，則不致使聚乙烯的性質發生太大的變化，如果使用量數較高，則其彈性會增高，但抗張強度及剛性較低，可與填充劑混合形成此聚乙烯為高的耐天候性，並可用類似於聚乙烯的成形方法來加工，其用途主要在於要求比

聚乙烯更軟性質的場合，包括軟質膠管、押出成型之玩具、薄膜及膠板、電線電纜蔽護及藥水滴管等。

D. 氟化塑膠

1. 聚四氟乙烯

聚四氟乙烯可以看作是所有的氫原子都被氟取代的乙烯，此係在不銹鋼之蒸汽盆中用水與過氧化物觸媒進行聚合而製成的，聚四氟乙烯(PTFE)可以製成粒狀或懸浮液狀。PTFE除了不耐熔融性的鈉、氟及氟化物的侵蝕以外，可耐受所有其他化學品攻擊，可在一 450~550F 的溫度範圍內使用，摩擦係數低、抗黏著性及抗電性均優異。

PTFE(聚四氟乙烯的簡稱)雖然是熱可塑性的塑膠，但不能用一般的方法來加工，這種塑膠的加工法與粉末冶金術相似，先在高壓下進行預成形，然後再行燒結，也可以用押出成型法製成膠棒、膠管及纖維狀成品，PTFE 的懸浮液可用浸漬或噴霧法塗在物件的表面，然後乾燥及燒結，亦可以用懸浮液澆鑄成薄膜，膠帶則是用模造或押出之板刮切而成的。

聚四氟乙烯的用途包括電器絕蔽體、電線包膠、閘座、蔽封及襯套，也可製成薄的蔽護片，以作為炊器的抗黏劑，與玻璃、碳及金屬等填充劑混合，用於需求較高耐用性的軸承等。

2. 聚氯三氟乙烯

聚氯三氟乙烯（簡寫為 CTFE 或 CFE）是單元體中的氟原子取代而成的，它的性質與 PTFE 相似，但耐熱性及耐化學性較低，同時沒有 PTFE 那麼低的摩擦係數，可用壓縮成型、射出成型及移送成型與押出成型等方法來加工。CTFE 被大量用為電器絕緣及製造閘座、襯墊與蔽封等用途，尤適於低溫下使用。

3. 四氟乙烯與六氟丙烯共聚合物

這種共聚合物(簡寫為 FEP)與 PTFE 類似，但化學耐性及熔點較低，抗電性相等，可以進行射出成型、押出成型及真空成型，也可用玻璃來填充，其用途是實驗室用具、瓶子、電線絕緣，及耐腐蝕性管子襯里，亦可製成薄膜及纖維等。

聚乙烯模造品具有油膩般感覺，而且剛性較酚甲醛低，在沸水溫度時軟化，且可浮於水面；聚丙烯與聚乙烯相似，但軟化點及剛性較高；聚四氟乙烯也具有油膩般感覺，但剛性較高，在 550F 溫度以上分解，但不熔化。

【乙烯基塑膠】

A. 氯乙烯及醋酸乙烯聚合物

未經過可塑性化的聚氯乙烯是硬而韌的材料，密度為 1.4，具有優異的耐化學品性質，但不適用於丙酮、酮類、醚類及芳香屬與氯的

化合物中，例如環己酮硝基苯，在室溫時為聚氯乙烯的良好溶劑。聚氯乙烯在室溫時對於大部份的有機化學品均具有高度耐性。

因為 PVC 在模造溫度時且會破裂形成游離態的氯化氫，同時也受日光影響，所以常常須要加入安定劑以避免退色，這些安定劑包括氧化鹼金屬、氫氧化物、碳酸鹽、胺、各種鉛鹽及醋類。共聚合物較 PVC 易於模造，強度頗佳、吸水率低，但耐化學性差，至於其強度及熔點可由於改變其分子量而改變之。另有一種方法是利用增塑劑來改製，生成之物料等級由硬強的模造物至軟質乙烯基膠板膜等。

未經過塑性化的聚氯乙烯及其共聚合物，可在 325~400 度下以押出成型、壓縮成型、移送成型及射出成型等方法來加工，常見的產品有唱片、印刷板、鉛筆筒、刷柄、化妝品容器及瓶子等，較新的產品是壁板與槍管排水孔，工業用途有管件、閥的零件及防腐蝕性液體用途。管子用押出法來製造；膠板則用機械割切、熔接及熱成型法來加工。

直至目前，PVC 仍然不適用於 160F 以上使用，因其強度會急劇下降，較新的普通衝擊型產品可在 212F 時具有 3000psi 的抗張強度，高衝擊型產品則具有 2000psi 的抗張強度，往昔在 180F 時的抗張強度為 2300psi 及 2000psi 已屬優異者。

已經過塑性化的聚氯乙烯之用途廣泛。磷酸鹽可用以降低其可燃性，若發生顏色游移現象則可用聚酯改良之，此外並可加入粉末狀的惰性填充劑、潤滑劑及顏料等，增塑劑的加入量約在 30~80% 之間。經過塑性化後的聚氯乙烯可用射出成型、押出成型及熱成型法製成膠板，經過塑性化後的成品之性質稍微改變，適於製造雨衣、浴室窗簾、桌布、包裝、冰箱用盤蓋、嬰兒尿布、汽車座位被覆、手提袋、掛籃、皮夾子及傢俱、地板覆蓋、裝飾品等。押出成型產品計有管子、窗戶插條及電線絕緣等，模造產品包括電器絕緣零件、襯套、閃光鏡片、玩具、鈕扣及索環等。

有機溶膠及塑溶膠分散劑狀的聚氯乙烯可被用以製造澆鑄膜，塗護織品、塗護紙張及泡綿等。金屬製的盤架可用塑溶膠或有機溶膠來浸漬蔽護，其他物品如手套及雨靴亦可用浸漬法來製造。

丙烯改製 PVC(Propylene modified PVC) 在聚合作用的過程中，加入少於 25% 的丙烯，可生成一種較普通 PVC，可在較低溫度下進行押出成型的樹脂，據悉此種樹脂尤適於吹瓶成型以製造各種瓶子，因為加入安定劑以後，可在較低溫度下製成透明性的產品。

B. 氟乙烯聚合物

1. 聚氟乙烯

氟乙烯的聚合物(PVF)常被製成薄膜狀，此等聚合物具有高度耐磨性，化學惰性及耐天候變化性，其主要用途為建築物的裝飾用積層物。

2. 聚氟二乙烯

這種聚合物雖然具有優異的化學耐性，但仍然比 TFE 的化學耐性、抗電性、溫度區間及抗黏性為低，可以用押出成型、射出成型及壓縮成型等方法來加工，主要的用途是閥、電器絕緣及化學用管子。

C. 聚乙烯醇及縮醛類

聚乙烯醇的性質是依據水解度(事實上是醇解度)及乙酸鹽的分子量而定，完全水解的聚乙烯醇，含有 1~15 的殘留乙酸根，在冷水中會皺縮，而完全溶解在熱水中，不溶於包括氯化氫類的大多數有機化合物中，如果醇解度小於 50%，則成品不溶於水，植物油及石油副產品中，但可溶於多種有機溶劑，其對水的敏感性、抗張強度、耐撕性，伸長率及可撓性，隨著分子量減少而增大。

經過塑性化後的聚乙烯醇，可以用壓縮成型及押出成型法來加工，常用的增塑劑是丙三醇、乙二醇、三乙二醇，成品適用於不要求高度耐水性，而要求高度耐有機溶劑及油脂的場合，管狀成品可用於

潤滑設備及儲存油漆、噴漆、乾洗溶劑、滅火液等，薄膜狀成品是透明性的且強韌耐撕，用為包裝袋及實驗室與工廠穿著的防護服裝，聚乙烯醇是含有重鉻酸鉍的水溶液，當它受紫外光照射時，就變成非水溶液性的，可用為印刷模板及影印石板的基材。

聚乙烯醇可與丙烯晴作用，生成類似於橡膠的樹脂或形狀適用為紡織纖維的接枝聚合物(graft polymer)。聚縮醛乙烯分為幾種等級，在有機溶劑中的溶解度均不相同，最大的用途是作為接著劑、浸漬、塗護、照相軟片、膠板、膠棒及膠管等。聚縮丁醛乙烯之性質強韌可撓，在廣泛的溫度範圍內具有耐摩擦與玻璃、金屬、酚甲醛樹脂及纖維素樹脂的接著力優異，主要用為安全玻璃積層及金屬整修。聚縮甲醛乙烯是一種強韌的樹脂，可以進行模造、押出及澆鑄加工，它是水溶性的，但可完全耐油類、油脂、脂肪、臘類及鹼類的侵蝕，可用為金屬洗滌劑、接著劑並與酚甲醛樹脂混合使用。

D. 賽綸(saran)

賽綸的軟化溫度約在 160 至 350F 之間，可用押出成型及射出成型法加工，當快速冷卻時，是一種無定形、柔軟、脆弱易變的物質，如果在模子中約 200 度以下冷卻，則變成結晶性的結構。賽綸可耐受大部份的有機溶劑及一般酸類與鹼類，不可燃但具有良好的機械性

質、韌性及展延性，同時耐老化、無臭、無味無毒，賽綸的水蒸汽傳透力很低，在低溫下仍然保持其可撓性。

賽綸製膠管常用於實驗室及工廠中，以儲存溶劑及化學溶液，硬質賽綸及賽綸襯裏的銅管常用於工業設備，此外亦可用來做戶外裝璜及汽車座位覆蓋用纖維織品，賽綸膠膜則用於食品工業。

【苯乙烯與丙烯酸塑膠】

A. 聚苯乙烯(Polystyrene)

苯乙烯是一種芳香族乙烯化合物，即使在不用觸媒的情況下，也可以起加成聚合作用，若使用有機過氧化物，例如過氧化二苯甲醯，不論單獨使用或在氧化還原系統共用，均可促進聚合反應。

聚苯乙烯是透明性的，可用染料或顏料養成各種透明或不透明的色彩，聚苯乙烯屬於熱可塑性塑膠，可以用射出成型或押出成型法加工，質硬而脆，當其墜落於堅硬物體表面時，會發出類似金屬的聲音，因具有高度折光係數可將光線沿彎曲路徑而傳播，利用這種性質，可製造各種廣告裝飾品、汽車照明及類似之儀板及照明標誌等。

聚苯乙烯均可耐各種酸類及水溶性化學品，但受油類及大多數有機溶劑攻擊，為電的優良絕緣體，其軟化點僅較沸水溫度稍高，因此其用途頗受限制。

聚苯乙烯用於製酸類瓶蓋、電冰箱用盤子、珠寶裝飾品、壁磚、電器零件、栽花盆及光學鏡片等，膨脹聚苯乙烯則用於熱絕緣及包裝等。

玻璃強化聚苯乙烯含有 20~40% 的玻璃纖維，可使其強度增高 50%、剛性增高 100%，同時衝擊強度也大為提高，這種產品已經取代往昔用鋅或鋁鑄造的許多物品，例如汽車組件、商用機器及工具外殼等。

丙烯晴共聚合物具有比聚苯乙烯更高度的耐各種溶劑、脂肪及其他有機化合物，此外其強度較高，耐熱較能耐應力破裂，但比較均勻聚合物為昂貴。丙烯晴 - 丁二烯 - 苯乙烯樹脂(ABS)是用 60% 或更多的苯乙烯 - 丙烯晴共聚合物與丁二烯 - 丙烯晴橡膠的混合物，目前常為三種單元體的共聚合物。ABS 成品的性質可依單元體的相對成份，及單元體在聚合物結構中結合狀態而改變，這類聚合物的特徵是抗震性優良、伸長率提高、抗電性及機械性質均良好。

ABS 聚合物均可用射出成型、押出成型、吹瓶成型等方法來加工，使用於各種要求剛性、強度及表面光澤的外殼，若經過電鍍處理，可用為各種汽車零件、工具及家庭用具等，其他用途尚有高爾夫球具、電扇葉片、電池箱、線軸、車輪及管子等。

B. 壓克力樹脂

壓克力樹脂是丙烯酸及甲基丙烯酸的酯類聚合物，壓克力塑膠通常被認為是含有 90% 的甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸或甲基丙烯酸的酯類之共聚合物，改製型的壓克力塑膠，則用共聚合作用或與其他丙烯酸或非丙烯酸單元體相混而成。

壓克力樹脂是透明性的，具有優異的明晰度及高度折光係數，可耐非含氧酸、弱鹼、食用油及普通石油潤滑劑的攻擊，但可受低級醇、酚、氯化氰類及某些酯類及酮類所攻擊，耐天候變化性優及抗電性佳

壓克力塑膠可以用澆鑄法、射出成型法、押出成型法及壓縮成型等方法來加工，其膠板可以用機械接合、熱成型、接著及熔接。壓克力膠板常被用為涼蓬、窗戶、儀器板、照明標誌、光學儀器及浴間隔板，其模造品包括汽車零件、門把、標度盤、髮梳、刷柄及水龍頭旋鈕，而壓克力聚合體則用於假齒及生物標本之鑲埋。

一般來說，未著色的聚苯乙烯及壓克力樹脂較聚氰烯與尿素為硬且較明晰，當墜落在硬物表面時，聚苯乙烯會發出類似般的聲音。壓克力樹脂具有高度折射係數，壓克力製品較聚苯乙烯能耐受天氣變化。

C. 環狀化合物

這些樹脂可溶於大部份的碳氫化合物，此等樹脂很少用來單獨進行模造但可被用以加入模造材料中，作為改製劑或延伸劑，通常其用途是清漆、接著劑、印刷油墨及紙張蔽護。

【聚酯與環氧塑膠】

A. 聚酯(Polyester)

聚酯是由飽和或不飽和的多元鹽基酸及多元醇作用而成的，可用單元鹽基酸及單元醇來改製，同時生成物可為熱可塑性或熱硬化性化合物。

B. 醇酸樹脂(Alkyds)

最早的聚酯樹脂是 glyceryl tartrate，而 glyceryl phthalate 是在美國首先製成的第一種聚酯樹脂。三元醇與鄰苯二甲酐在 320F 或以上的溫度作用時，其生成物若繼續受熱，則逐漸變得糊黏，直至膠化而止，冷卸後成為一種硬脆而明晰的低溶解度不溶性樹脂，往昔常用為雲母片之接著劑，以製造電器零件，後來發現可以將之用乾性油或脂肪酸改製，以產生較易溶的成品，商業上稱為醇酸樹脂適用為蔽護塗料。

C. 不飽和樹脂(Unsaturated resins)

不飽和樹脂是多元鹽基酸與多元醇反應的產物，二種反應物中有一種是不飽和的，普通製造時是用順丁烯二酸或反丁烯二酸與飽和醇，例如乙醇或丙醇相作用。不飽和的聚酯可與不飽和的單元體，例如苯乙烯起交鏈作用，而生成不溶性及不熔融性的化合物，因為成品不會發生氣體，所以可用相當低的壓力來造模。

D.飽和樹脂(Saturated resins)

纖維及薄膜成型用樹脂(Fiber and Film forming resin)，普遍聚酯纖維及薄膜是用對苯二甲酸反應而製成的，直接酯化作用進行得很慢，比較適用的工業製法，是利用酸的二甲基酯與兩個當量的乙二醇在 370 F 下共同加熱，將生成的甲醇蒸餾後，再連續加熱至約 530F 以使反應完成，並驅除適量的乙醇。

E.環氧樹脂

環氧樹脂可像聚酯樹脂一般用玻璃纖維強化材料來做各種用途，唯一限制的是其成本較高，環氧樹脂較聚酯樹脂易與玻璃纖維接著，成型後的成品強度較高，較耐化學品侵蝕，其用途為高壓管路、壓縮空氣機的壓縮腔、廢氣排出閥、飛機推進器的覆板以及玻璃纖維基層環氧樹脂，還有用於製造金屬工具方面，例如模頭、鑽模及固定器等，此外用於電器零件的膠埋及蔽護材料，與礦物質或填充劑混合

使用時，可作為食品工廠及化學工廠的水泥、木材或鋼製地板的表面被覆，環氧樹脂亦可被用作公路的修鋪材料及抗滑塗料。

【聚醯胺及聚胺基甲酸酯】

A. 聚醯胺(Polyamide)

聚醯胺可分為兩類：尼龍(Nylon)及 Veramides。尼龍一詞被定義為任何長鏈的合成聚醯胺，此種聚合物的主鏈含有重覆的醯胺根為主要成份，同時可以製成紡絲，其結構元素是順著軸的方向而排列的。尼龍以往常被用為紡織纖維的原料，目前在模造品方面亦很重要。

B. 聚胺基甲酸酯

軟質泡綿(Flexible foams)主要以多元醚製造，硬質泡綿(Rigid foams)亦主要以多元醚製造，但有時用聚酯製造，此兩類泡綿是聚胺基甲酸酯的主要用途

聚胺基甲酸酯塗料性質堅韌，可撓、耐磨、耐化學品侵蝕，但會變黃，較厚的聚胺基甲酸酯常用來覆蓋地板。

熱可塑性聚胺基甲酸酯可用直鏈狀聚醚或聚酯來製造，成品可用射出成型及輥延成型等方法來加工，耐受伽瑪射線、耐低溫及低度氣體滲透性。其用途包括紡織物之蔽護、包裝用薄膜、縫床車輪、齒輪、儲槽襯裡、馬蹄鐵、外科用手套等。溶液分散性的聚胺基甲酸酯聚合

物，可用於布料、紙張及皮革之塗護，塗佈後可加熱以使聚胺基甲酸酯硬化。

【矽酯樹脂】

矽酯樹脂是含有矽、氧與一個或多個有機根的化合物，通常是矽與氧原子成交鏈結構而有機物則連結於矽原子上，Si - O 鍵的鍵能 (Bond energy) 約等於 C - C 鍵的 1.5 倍，如果碳原子團較小時，例如為甲基時，則 Si-C 鍵較強，而對熱安定。由於結合鍵很強，所以能形成安定的化合物，一般塑膠用聚合物是利用含有鹵化物的中間化合物發生水解(Hydrolysis)及縮合反應而製成的。

矽酯可由氧化矽製造，氧化矽是用碳還原矽而製得，或者使還原作用與氯化作用經過一個步驟而完成，第一步可用格林納反應來進行，但一般工業上是用連續製造程序，以元素態矽在 300 及 400C 之間直接反應而製成中間原料，此反應是在塔狀反應器中進行的，實際製造程序上還須將幾種化合物予以精餾分離，例如反應器中的混合物，二甲基二氯矽烷及甲基三氯矽烷與水發生水解作用，分離後再起聚合作用而形成矽脂樹脂(Silicone Resins)，典型的矽脂樹脂或矽橡膠是由含有交鏈排列的氫原子側鏈與末端基團(如甲基團等)所形成的長鏈化合物，由於鍵間之交鏈作用，遂使此等化合物形成固體樹脂或

橡膠狀物質。這一類化合物已被成功地製出多種，但工業上只產生其中數種而已。

矽酯樹脂可被用為成型材料、積層用樹脂、泡綿、蔽護劑、浸沾及浸漬用塗漆以及固封材料。矽脂成型材料是熱硬化性物，可加入無機填充劑，並用壓縮成型或移送成型等加工方法來模造，成品具有良好的模造性質，矽脂模造品的優點是可耐受高溫，其彎曲強度在室溫時是 14,000psi 在 400F 時是 51,000psi，抗電性優異、吸水率低，矽脂成型材料可埋入插件，並且可用機械修整，這些矽酯模造品的用途，是在要求優異的耐熱性、抗電性及機械強度等場合，例如航空器、導向飛彈的設備及電器零件等，在連續使用時可受 600F 以上高溫，間歇使用則可耐 1500F 高溫，至於電器零件，例如線圈軸、繼電板、開關以及保險絲組合器等，多用矽酯樹脂製造。

矽酯積層樹脂可用於低壓模造品，像其他模造品一樣，這種矽酯樹脂在昇高溫度的情況下，仍然保持其在室溫時的優異強度，主要與玻璃纖維強化材料合用以製造積層物，在高溫時其強度重量比較任何金屬優異，並且具有優良的抗電性，典型的用途計有：航空器管路、線圈、高壓器的外殼、繼電板及插板、槽模等。矽臨樹脂亦被用以接著石綿、雲母及礦物質材料以製造積層物，平面硬的積層物是用石綿

紙或石棉紙與雲母薄片合併製成的，經過矽酯處理的石棉紙，也可以製成管狀成品。

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)