

東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：楊怡寬 博士

真空消失模用之 PMMA 發泡材料製作與改善

研究生：蕭佳容 撰

中華民國 一〇 二年一月

中文摘要

本研究接續蔡宇展學長的研究-真空消失模之 PMMA 發泡材製作 [1]。在此次研究中會使用學長針對懸浮聚合法的實驗結果所得的參數當參考來製備粒子。在懸浮聚合法實驗中，我們嘗試改變攪拌棒的種類使其粒徑分佈變窄，且在產物粒徑 0.2-0.5mm 之間者能大於 8 成。

在製備發泡粒子的部分，可以分為兩種方法，分別是一步法及二步法；在二步法中取 0.25-0.35mm 部分的粒子進行滲入發泡劑的動作。滲入發泡劑實驗使用磁力驅動反應裝置，使粒子在高溫高壓下軟化並滲入發泡劑。結果顯示使用較大量的 MMA 所得的產物和發泡劑-正戊烷的親合性並不好，所以我們嘗試加入助劑來改善親合性的問題，分別加入兩種不同的助劑，即硬脂酸及聚乙烯蠟。加入助劑時會些許的改變粒徑分佈，特別在聚乙烯蠟的實驗中發現粒徑分佈有變寬的現象。除此之外，在發泡倍率上添加助劑並不會造成明顯的差異，但添加助劑後會增加產物粒子內正戊烷的含量，可以證明加入助劑對親合性是有幫助的，但無法明顯表現在發泡倍率上。在發泡介質方面，使用水並不能使 PMMA 順利發泡，所以我們嘗試不一樣的發泡介質-甘油，順利的改善 PMMA 無法發泡的問題。一步法的研究結果不探討粒徑的分佈情況，只針對 PMMA 發泡的可行性作探討，研究結果

證明在一步法中 PMMA 使用水就可以順利發泡，在添加助劑後發泡情況更明顯的改善。

Abstract

This work is a continuation of the previous research on the production of expandable polymethyl methacrylate (PMMA) for vacuum lost foam mold application. The purpose of this research is to improve previous results by replacing the stirring peddle with turbine blades to reduce the PMMA particles size distribution with 80 % of the particles size between 0.2-0.5mm.

Two different methods for the preparation of expandable particles are one-step method and two-step method. For the late, the particle size for impregnation of foaming agent is between 0.25mm-0.35mm. Impregnation was competed in reactor with a magnetically driven stirrer at high temperature and pressures. Results showed that the particles with higher MMA content had less affinity to the foaming agent, n-pentane. Therefore, additives were added to improve the affinity. Two different additives were tried: stearic acid and polyethylene wax. Addition of the additives changed the particle size distribution, and wider size distribution was obtained when adding polyethylene wax. Additives did increase the content of foaming agent in the particles though the expansion ratio did not have significant changes. In the aspect of foaming media, water did not make PMMA expanded, while glycerol could. Due to the hindrance of cooling coil in the reactor, the products by one-step method was unable to check their particle size distribution, though the products could expand successfully with water, and a larger expansion ratio was shown when additives were implemented.

目錄

中文摘要.....	I
Abstract.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XIV
第一章 緒論.....	1
第二章 簡介.....	2
2-1 懸浮聚合(suspension polymerization)	2
2-1-1 自由基聚合.....	2
2-1-2 懸浮聚合機制	4
2-1-3 分散劑的種類及機制	5
2-1-4 聚苯乙烯(PS)	6
2-1-5 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)	7
2-2 聚合物發泡材料.....	7
2-2-1 發泡劑的種類	8
2-3 真空消失模鑄造(Lost Foam Casting).....	10

2-4 攪拌葉片的種類在攪拌槽中水流的影響.....	13
2-5 影響發泡情況的參數.....	16
第三章 背景與文獻	18
3-1 懸浮聚合粒徑分佈之控制.....	18
3-1-1 攪拌棒轉速對粒徑分佈的影響	18
3-1-2 改變穩定劑加入的時間或濃度	22
3-1-3 其他影響粒徑分佈的情況	23
3-2 發泡粒子的製備	26
3-2-1 製備 PMMA 發泡粒子	27
3-2-2 製備 PMMA/PS 共聚物發泡粒子.....	28
3-2-3 影響發泡情況的因素	31
3-2-4 發泡材料應用於真空消失模	34
第四章 實驗方法	36
4-1 實驗藥品.....	36
4-2 實驗儀器	37
4-2-1 聚合設備.....	37
4-2-2 樣品處理設備	38

4-2-3 發泡設備.....	39
4-2-4 性質檢測設備	40
4-3 實驗流程.....	44
4-4 實驗方法.....	46
4-4-1 二步法-製備 MMA/St 共聚物.....	46
4-4-2 二步法-滲入發泡劑.....	48
4-4-3 一步法-製備含有發泡劑的 PMMA 粒子.....	51
4-4-4 PMMA/PS 發泡實驗.....	52
第五章 結果與討論	53
5-1 改變攪拌棒的種類.....	54
5-2 二步法-不同單體比例及添加物對發泡的影響	67
5-2-1 不同單體比例對發泡的影響	67
5-2-2 添加 3wt% 硬脂酸對發泡的影響	72
5-2-3 添加 1wt% 聚乙烯蠟(PW)對發泡的影響	77
5-3 一步法-PMMA 發泡粒子	82
第六章 結論與建議	84
參考文獻.....	86

附錄 A.....90

附錄 B.....91

圖目錄

圖 2-1-1 不同種類的分散劑在懸浮聚合中之機制。	6
圖 2-2-1 泡孔結構示意圖 (a)開孔式結構 (b)閉孔式結構	8
圖 2-3-1 真空消失模鑄造流程圖.....	12
圖 2-4-1(a) Pitched Blade Turbine (PBT) ,(b) Rushton Turbine (RT)	14
圖 2-4-2 (a)螺旋槳式葉片(Propeller),(b)平板式葉片(Paddle).....	15
圖 2-4-3 攪拌葉片在攪拌槽中的水流情況(a)軸向攪拌葉片(b)徑向攪拌葉片	15
圖 3-1-1-1 以聚合苯乙烯為例，顯示在懸浮聚合中液滴受到 Breakup-Coalescence 的影響，液滴的變化情況	19
圖 3-1-1-2 轉化率對平均粒徑變化的影響	20
圖 3-1-1-3 以懸浮聚合製作 PMMA 粒子，實驗條件為 0.11%mol BPO; 70°C; 1.0 g PVP/L water.....	20
圖 3-1-1-4 轉化率的變化對液滴粒徑大小的影響，其中 S 為穩態的攪拌棒情況，而 U 為非穩態的攪拌棒情況。	21
圖 3-1-1-5 以非穩態的攪拌方式所得的粒徑分佈情況，其中轉速為 300rpm，轉動週期為 10s	22

圖 3-1-2- 1 (a)穩定劑加入的時間對 d_{32} 及 σ 的影響(0.11%mol BPO; 70 °C; 1.0 g PVP/L water; 600 rpm)(b)穩定劑濃度對 d_{32} 及 σ 的影響 (0.11%mol BPO; 70°C; 600 rpm; PVP added at 60 min)	23
圖 3-1-3- 1 PVAc 之 SEM 圖，聚合溫度為 30°C -(a)163 μ m at 400 rpm; (b) 223 μ m at 350 rpm.....	24
圖 3-1-3- 2 St-MMA(70:30)懸浮聚合中加入不同 PW 濃度之粒徑分佈圖，其中 (■) 0, (□) 0.25, (▣) 0.5 and (■) 1 wt% of PW.	25
圖 3-1-3- 3 添加 TCP 的量對平均粒徑的影響	26
圖 3-2-1- 1 PMMA 發泡粒子的 SEM 剖面圖	28
圖 3-2-1- 2 PMMA 內部結構之 SEM 圖，加熱時間為 7s(A)170°C (B)190°C	28
圖 3-2-2- 1 單體比例 MMA/St=70:30(wt/wt)時，發泡時間為 90s，不同濃度的 PW 之 SEM 剖面圖(a)0wt% (b)0.25wt% (c)0.5wt% (d)1wt% .	30
圖 3-2-3- 1 為減壓時在 85°C 下發泡的情況，發泡時間為 3min.....	31
圖 3-2-3- 2 不同的壓力及溫度對發泡倍率的影響	33
圖 3-2-3- 3 浸入時間對發泡倍率的影響	33
圖 3-2-4- 1 融溶態金屬與發泡材料在真空消失模的機構	35
圖 3-2-4- 2 EPS 及可發泡 PMMA 物理性質比較	35

圖 4-2- 1 磁力驅動反應器.....	40
圖 4-4- 1 懸浮聚合反應裝置圖.....	47
圖 4-4-2 攪拌槽體各項距離標示圖.....	47
圖 4-4- 3 攪拌棒樣式圖(a)平板式攪拌棒(b)螺旋槳攪拌棒	48
圖 4-4-4 磁力反應器-反應系統裝置圖	50
圖 5-1- 1 平板式攪拌棒粒徑分佈圖.....	57
圖 5-1- 2 螺旋葉攪拌棒之粒徑分佈圖.....	57
圖 5-1- 3 使用螺旋葉攪拌棒-單體比例 MMA:Styrene=8:2 之粒徑分佈 圖.....	58
圖 5-1- 4 使用螺旋葉攪拌棒-單體比例 MMA:Styrene=9:1 之粒徑分佈 圖.....	58
圖 5-1- 5 使用螺旋葉攪拌棒-PMMA 之粒徑分佈圖.....	59
圖 5-1- 6 不同單體比例的產率及 0.2-0.5mm 之重量百分比.....	59
圖 5-1- 7 添加 3wt% 硬脂酸-單體比例 MMA:Styrene=7:3 之粒徑分佈圖	60
圖 5-1- 8 添加 3wt% 硬脂酸-單體比例 MMA:Styrene=8:2 之粒徑分佈圖	60

圖 5-1- 9 添加 3wt% 硬脂酸-單體比例 MMA:Styrene=9:1 之粒徑分佈圖	61
圖 5-1- 10 添加 3wt% 硬脂酸-PMMA 之粒徑分佈圖.....	61
圖 5-1- 11 添加 3wt% 硬脂酸-不同單體比例的產率及 0.2-0.5mm 之重量百分比.....	62
圖 5-1- 12 添加 1wt%PW-單體比例 MMA:Styrene=7:3 之粒徑分佈圖	62
圖 5-1- 13 添加 1wt%PW -單體比例 MMA:Styrene=8:2 之粒徑分佈圖	63
圖 5-1- 14 添加 1wt%PW -單體比例 MMA:Styrene=9:1 之粒徑分佈圖	63
圖 5-1- 15 添加 1wt%PW -PMMA 之粒徑分佈圖.....	64
圖 5-1- 16 添加 1wt%PW -不同單體比例的產率及 0.2-0.5mm 之重量百分比.....	64
圖 5-1- 17 單體比例 MMA:Styrene=7:3 之 OM 圖- (a)平板式攪拌棒(b)螺旋葉攪拌棒.....	65
圖 5-1- 18 平板式攪拌棒-單體比例 MMA:Styrene=7:3 之 SEM 圖 .	65
圖 5-1- 19 平板式攪拌棒-單體比例 MMA:Styrene=7:3 之局部 SEM 圖	66

圖 5-1- 20 平板式攪拌棒-單體比例 MMA:Styrene=7:3，震盪 7 小時後 之 (a)OM 圖(b)SEM 圖.....	66
圖 5-2-1- 1 不同單體比例的 DSC 圖.....	69
圖 5-2-1- 2 不同單體比例的發泡倍率及戊烷含量	71
圖 5-2-1- 3 以水發泡的 SEM 剖面圖-(a) MMA :St=7:3 及 (b)MMA :St=8:2.....	71
圖 5-2-1- 4 以甘油發泡的 SEM 剖面圖-(a) MMA :St=7:3 ； (b)MMA :St=8:2 ；(c)MMA :St=9:1 ；(d)PMMA.....	72
圖 5-2-2- 1 不同單體比例加 3wt%硬脂酸的 DSC 圖	74
圖 5-2-2- 2 不同單體比例添加 3wt%硬脂酸的發泡倍率及戊烷含量.....	76
圖 5-2-2- 3 添加 3wt%硬脂酸發泡材料以水發泡的 SEM 剖面圖 -(a)MMA :St=7:3 ；(b)MMA :St=8:2	76
圖 5-2-2- 4 加入 3wt%硬脂酸發泡材料以甘油發泡的 SEM 剖面圖-(a) MMA :St=7:3 ；(b)MMA :St=8:2 ；(c)MMA :St=9:1 ；(d)PMMA.....	77
圖 5-2-3- 1 不同單體比例加 1wt%PW 的 DSC 圖	79
圖 5-2-3- 2 不同單體比例添加 1wt%PW 的發泡倍率及戊烷含量.....	80
圖 5-2-3- 3 添加 1wt%PW 發泡材料以水發泡的 SEM 剖面圖 -(a)MMA :St=7:3 ；(b)MMA :St=8:2	81

圖 5-2-3- 4 加入 1wt%PW 發泡材料以甘油發泡的 SEM 剖面圖	
- (a)MMA :St=7:3 ; (b)MMA :St=8:2 ; (c)MMA :St=9:1 ; (d)PMMA..	81
圖 5-3- 1 PMMA 發泡材料以水發泡的 SEM 剖面圖-(a)PMMA ;	
(b)PMMA+3wt%硬脂酸.....	83
圖 A-1 GC-正戊烷標準線	90
圖 B-1 MMA:St=7:3 之 GPC 圖.....	91
圖 B-2 MMA:St=8:2 之 GPC 圖.....	92
圖 B-3 MMA:St=9:1 之 GPC 圖.....	93
圖 B-4 PMMA 之 GPC 圖	94
圖 B-5 MMA:St=7:3 加 3wt%硬脂酸之 GPC 圖	95
圖 B-6 MMA:St=8:2 加 3wt%硬脂酸之 GPC 圖	96
圖 B-7 MMA:St=9:1 加 3wt%硬脂酸之 GPC 圖	97
圖 B-8 PMMA 加 3wt%硬脂酸之 GPC 圖	98
圖 B-9 MMA:St=7:3 加 1wt%PE 蠟之 GPC 圖.....	99
圖 B-10 MMA:St=8:2 加 1wt%PE 蠟之 GPC 圖.....	100
圖 B-11 MMA:St=9:1 加 1wt%PE 蠟之 GPC 圖.....	101
圖 B-12 PMMA 加 1wt%PE 蠟之 GPC 圖	102

表目錄

表 2-1-1 聚合方式的比較.....	4
表 2-4-1 不同攪拌葉片在攪拌槽中水流及剪切能力的情況	16
表 3-2-2-1 不同單體比例及粒徑對發泡徑含量的影響	29
表 3-2-2-2 單體比例 MMA/St=70:30(wt/wt)時，粒徑與 PW 濃度對戊 烷含量的影響.....	30
表 5-2-1-1 不同單體比例基本性質測試	69
表 5-2-1-2 使用熱水進行發泡-發泡前後粒徑變化.....	70
表 5-2-1-3 使用甘油進行發泡-發泡前後粒徑變化.....	70
表 5-2-2-1 不同單體比例加 3wt%硬脂酸基本性質測試.....	74
表 5-2-2-2 加 3wt%硬脂酸粒子使用熱水進行發泡-發泡前後粒徑變化	75
表 5-2-2-3 加 3wt%硬脂酸粒子使用甘油進行發泡-發泡前後粒徑變化	75
表 5-2-3-1 不同單體比例加 1wt%PW 基本性質測試.....	78
表 5-2-3-2 加 1wt%PW 粒子使用熱水進行發泡-發泡前後粒徑變化	79
表 5-2-3-3 加 1wt%PW 粒子使用甘油進行發泡-發泡前後粒徑變化	80
表 5-3-1 一步法使用熱水進行發泡-發泡前後粒徑變化	82

第一章 緒論

本研究的目標是製作真空消失模(Lost Foam Casting)所使用的發泡材料，目前發泡材料的技術皆被日本壟斷，所以我們希望可以研究出較完整的發泡材料製作技術。本研究承續蔡宇展學長的研究成果，以懸浮聚合的方式製備發泡粒子，並要求粒徑在 0.2mm- 0.5mm 之間粒子的產率能提高到 8 成。

研究中使用 PMMA 及 PS 共聚物來進行發泡材料的製備；目前常見的發泡材料為可發泡性聚苯乙烯(EPS)，但 EPS 存在一個大的缺點，即為在澆注高溫金屬的過程中會有殘碳的產生，這些殘碳會造成產品的缺陷，導致良率不佳。所以在研究中才會添加 MMA 單體以解決高溫澆注時的殘碳問題，但添加 MMA 單體會使得所得的共聚物對發泡劑(正戊烷)的親合性下降，導致發泡倍率不佳甚至無法順利發泡。故在研究中會添加助劑以增加 MMA 對發泡劑的親合性，藉此增加粒子的發泡倍率。

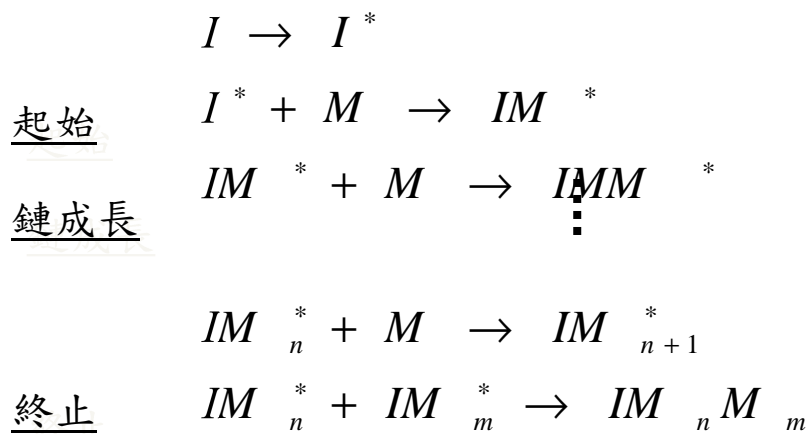
第二章 簡介

2-1 懸浮聚合(suspension polymerization)

懸浮聚合已經有很久的歷史，在 1909 年 Hoffman 和 Delbruch 首次引進此觀念[2]。懸浮聚合為自由基聚合的一種，通常是以單體作為分散相，以水當作連續相，在起始劑及分散劑的作用下進行聚合；在過程中會加入外力攪拌使分散相能確實分散於水相中；懸浮聚合過程中主要影響粒徑的力量可分為兩個，一為攪拌時的剪切力，它會使液滴被切的更小，而另一個力量就是液滴彼此會碰撞造成融合的現象，這兩個現象在不同階段互相影響，最後對液滴而言會以一個穩定平衡的形式存在[3]。下面會針對懸浮聚合更詳細的介紹：

2-1-1 自由基聚合

自由基聚合是先將起始劑(initiator)活化(activated)，然後再使單體活化(initiation)，其他單體再逐個加在已活化的分子鏈上，使鏈繼續成長(propagation)，最後兩個活性鏈可互相結合而失去活性，使分子鏈終止成長(termination)。[4]



自由基聚合反應在分子合成工業中是應用最廣泛的化學反應，大多烯類單體的聚合或共聚都採用自由基聚合，所得聚合物都是線型高分子化合物。按反應體系的物理狀態自由基聚合的實施方法有本體聚合(bulk polymerization)、溶液聚合(solution polymerization)、懸浮聚合(suspension polymerization)、乳液聚合(emulsion polymerization)等四種方法。它們的特點不同，所得產品的形態與用途也不相同。下表為四種聚合方式的比較[5]：

	本體聚合	溶液聚合	懸浮聚合	乳化聚合
主要成分	單體 起始劑	單體 起始劑 溶劑	單體 起始劑 水 分散劑	單體 起始劑 水 乳化劑
聚合機制	僅藉可溶於單體之引發劑之作用，在無溶劑或稀釋劑的單體中進行聚合作用。	使單體溶於適當的溶劑中，藉可溶於單體或溶劑之引發劑之作用，進行聚合作用。	以水為媒介，添加分散劑，在攪拌下藉起始劑之作用，反應先在單體間進行，聚合體逐漸長大時則懸浮於水中。	在乳化劑存在下，將單體分散於水中，藉水溶性引發劑之作用，進行聚合。
生產特點	散熱不易 操作簡單	散熱容易 益連續式生產	散熱容易 可得顆粒狀塑膠粒子	散熱容易 可得尺寸很小的顆粒

表 2-1-1 聚合方式的比較

2-1-2 懸浮聚合機制

一、 聚合反應初期：

單體在攪拌的作用及分散劑的幫助下會分散成直徑很小的液滴，當加熱到適當的溫度時起始劑會分解成自由基，單體分子開始產生鏈成長。

二、 聚合反應中期：

1. 中前期：單體聚合的鏈成長速率較慢，生成的聚合物能溶於自身單體中，所以液滴保持液相。

2. 中後期：當聚合物增多，液滴內之透明液體的黏度增加，此階段液滴內放熱增加，黏度上升非常快速，液滴間互相黏結的傾向也會增加，當轉化率大於 20% 後，為液滴聚集結塊的危險期，而當轉化率大於 50% 後，液滴變得更為黏稠且放熱量也很大，70% 以後，反應速率會漸減，此時液滴內的大分子鏈越來越多，大分子鏈活動受到限制以致於彈性增加。

三、 聚合反應後期：

轉化率 80% 以上，液滴中的分子鏈越來越緻密，在此階段中液滴似固體，在粒子碰撞時並不會在產生融合的情形。

2-1-3 分散劑的種類及機制

分散劑的種類基本上可以分為兩大類：一為水溶性的有機高分子，一為非水溶性的無機粉末。水溶性高分子如聚乙烯醇，聚丙烯酸等... 由於其分子量很大在水中會藉由長鏈在液滴表面形成保護膜，藉此穩定液滴；此外吸附在液滴上的高分子也會藉由溶解在水中藉此增加液滴之間的阻力。另一類為無機粉末，常見的有碳酸鎂，碳酸鈣，磷酸鈣等，其作用為吸附在液滴上，使液滴即使碰撞也不易互相融合，形成保護的作用，而粉末的大小也會影響包覆效果，基本上粉末越細所得的液滴越小[2]。兩類的分散劑其分散機制如圖 2-1-1：

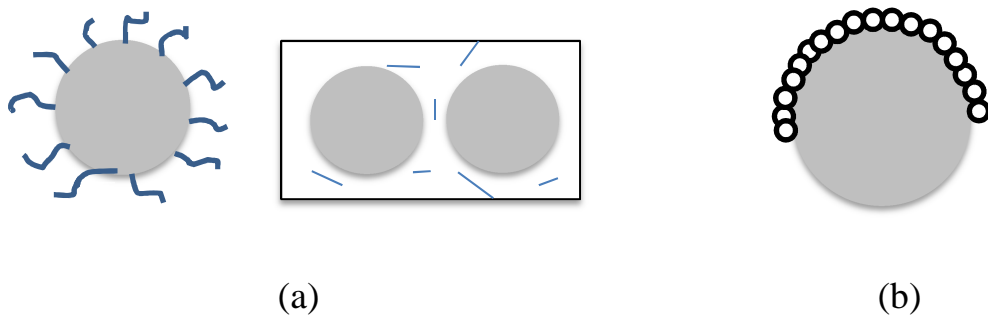


圖 2-1-1 (a)水溶性高分子在聚合中的機制：左圖為高分子吸附在液滴表面形成保護層；右圖為高分子在水溶液中扮演阻力的角色。(b)無機粉末在聚合中的機制：無機粉末會吸附在液滴表面形成保護層。

2-1-4 聚苯乙烯(PS)

聚苯乙烯(polystyrene, 簡稱 PS), 由苯乙烯單體(Styrene Monomer, SM) 聚合而成, 為無毒, 無臭, 無色的透明顆粒, 似玻璃狀脆性材料, 其製品具有極高的透明度, 透光率可達 90% 以上, 電絕緣性能好, 易著色, 加工流動性好, 剛性好及耐化學腐蝕性好等。發泡聚苯乙烯(俗稱保麗龍) 於建築材料使用上, 具吸音、隔音、隔熱等效果, 也是目前使用於真空消失模(Lost Foam Casting)的主要材料之一; 而未發泡的 PS 常用作食品容器, 包括養樂多瓶、布丁盒, 以及一些微波便當的透明蓋。

2-1-5 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)

聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethylmethacrylate, 簡稱 PMMA, 英文 Acrylic), 又稱做壓克力, 具有高透明度, 易於機械加工等優點, 是經常使用的玻璃替代材料。主要產品是由本體聚合製得的無色固體, 是優秀的有機透明材料, 透光率大於 92%, 可著色, 俗稱有機玻璃, 廣泛用於製造照明燈具、廣告招牌。

2-2 聚合物發泡材料

聚合物發泡材料是指以聚合物(塑料、橡膠、彈性體或天然高分子材料)為基礎且內部具有無數氣泡的微孔材料, 也可以視為以氣泡為填料的複合材料。聚合物發泡材料種類繁多, 對於大多數熱塑性或熱固性塑料都能加工成發泡材料。典型的發泡材料如聚氨酯(PU)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)等, 由於品質穩定、尺寸精密、安全耐用、物美價廉及絕緣性高等多種優異的條件被運用在家庭日常用品、交通工具、絕緣材料、包裝材料等, 然而現今面臨到了環保方面的議題, 回收再利用的成本高, 難以符合經濟效益, 也是目前急需改善的問題。

發泡材料的總類很多, 分類方法也十分多樣; 常見的分類方法是依據硬度區分, 可分為軟質、硬質、半軟質 3 類, 主要分類依據是

在 23°C 及 50% 的相對溼度下其彈性模量的值而定。也有按密度來區分的分類方法，可分為低密度、中密度、高密度的發泡材料[6]。另外還有依據泡孔的結構作區分，可分為開孔發泡材料及閉孔發泡材料，所謂開孔發泡材料(圖 2-2-1a)即為材料中所含的泡孔互相連通，泡體中的氣相即為連續相，可互相流通於泡孔之間；而閉孔發泡材料(圖 2-2-1b)為泡孔被高分子基材包圍，即基材為連續相。

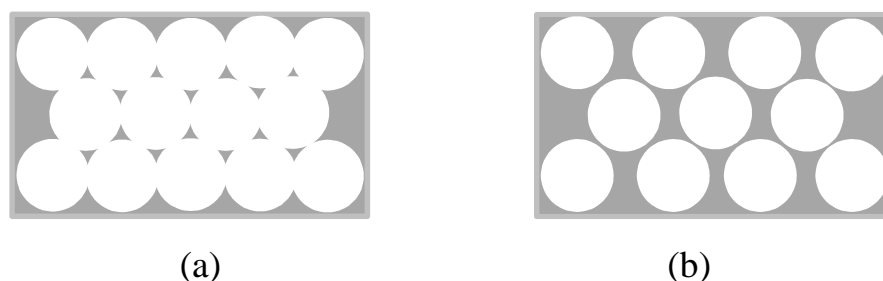


圖 2-2- 1 泡孔結構示意圖 (a)開孔式結構 (b)閉孔式結構

2-2- 1 發泡劑的種類

依據發泡過程中產生氣體的方式不同，一般分為物理發泡劑及化學發泡劑；物理發泡劑是易氣化的物質，在聚合物加工條件下依據自身物理型態的變化而成氣泡；在聚合物發泡前將其放入聚合物中，加熱時發泡劑氣化而成發泡材料。使用物理發泡法製作產品其操作簡單，成本低；化學發泡劑則是在加熱時分解放出氣體的物質，以化學分解的方式釋放一種或多種氣體，進而使高分子材料發泡。下面會針對兩

種發泡劑作較詳細的介紹：

1. 物理發泡劑：

物理發泡劑又稱揮發性發泡劑，一般包含惰性壓縮氣體、可溶於基材的低沸點液體。或易昇華的固體。當含有低沸點發泡劑的基材受熱時，此時發泡劑會產生大量氣體，使基材發泡。在這過程中，發泡劑僅是物理型態發生改變，化學組成不變，如戊烷、己烷等；而惰性壓縮氣體發泡即為在壓力下氣體被基材所吸收，而到常壓下時膨脹，使基材發泡，如氮氣、二氧化碳等。

2. 化學發泡劑：

化學發泡劑通常具有粉狀的熱分解型發泡劑，能夠均勻的分散在基材中，在加工溫度下迅速分解，產生大量氣體使其發泡。化學發泡劑依據結構的不同可以分為無機發泡劑及有機發泡劑；常用的無機發泡劑為碳酸氫鈉、碳酸銨、亞硝酸銨等，其中碳酸氫鹽類較安全，效果較好，產生的氣體為二氧化碳。而有機發泡劑種類非常多，主要特徵為在基材中分散性佳，分解溫度範圍較窄，以釋放氮氣為主，如二偶氮氨基苯(DAB)、偶氮二甲醯胺(AC)等。

2-3 真空消失模鑄造(Lost Foam Casting)

真空消失模鑄造法是由可發泡材料填充欲製備物品的模具，再經由澆注融熔金屬去鑄造成想要的物品。目前常應用在製作鋁合金鑄件、汽車零件、管件、耐磨件等，此法跟傳統沙鑄比較，有下列幾點優點 [7]：

1. 可製作形狀較複雜且精密的模型。
2. 產品較耐用且堅固，且製作過程中失敗率很低。
3. 複雜的模型可藉由組件的方式完成。
4. 模型表面光滑，不會有太多的塊狀或凸起物。
5. 鑄造時可以完成 0.4kg 到 400kg 的物品，對尺寸並無太大限制。
6. 生產成本較低，對環境的污染也很低。

在此將真空消失模鑄造分為兩大部分：一為發泡材料模型的製備、二為金屬鑄造的部分。發泡材料模型的製備關鍵主要有三點：模型材料的選擇，模具的設計與製造，預發泡及操作參數(例如：壓力、溫度、時間等)。在鑄造的部分主要關鍵在針對澆注金屬種類時發泡材料粒徑的選擇及澆注參數(例如：金屬溫度、速度等)[8]。對於澆注不同種類的金屬也會選用不一樣的發泡材料當作模型，來達到最好的加工效果。以下將針對真空消失模鑄造的流程作一個較完整的敘述，見圖 2-3-1：

1. 製作真空消失模

首先將要當基材的可發泡材料聚合出所需的大小的粒子，再利用高壓蒸氣進行預發泡使粒子膨脹到一定的程度，此時膨脹的粒子就可以在最佳的溫度下進行乾燥的動作，也就是熟化；在熟化的過程中發泡粒子的粒徑會比預發泡時小一些，原因是在於發泡粒子內外壓力會達到平衡。接著將熟化完成的發泡粒子填入欲製作的模具中，將其填充緊密後，再利用高溫蒸氣的加熱讓粒子再進行一次的膨脹，使發泡粒子完全填充於模具中，此時發泡粒子會因為彼此互相接觸而緊密結合，產生類似蜂巢狀的結構，接著脫模就可以得到想要的模型了。

2. 金屬鑄造

首先將第一部分所得的模型將其表面覆蓋一層防火塗料，依據欲鑄造金屬種類的不同可選擇不同的防火材料；接著將外層包覆防火材料的模型放入箱中用沙填滿旁邊的空間，填沙過程中會將箱內抽成真空狀態，且在上方預留一個小開口為了使下一步的融熔金屬可以澆入。這些步驟完成後就可以將融熔態的金屬物質澆入，此時高溫的金屬便會使發泡模型氣化，產生的氣體即可從沙子間的縫隙中排出，此時金屬會取代原本發泡材料的空間，帶冷卻後將其取出，就完成了與發泡材料形狀相同的鑄件。

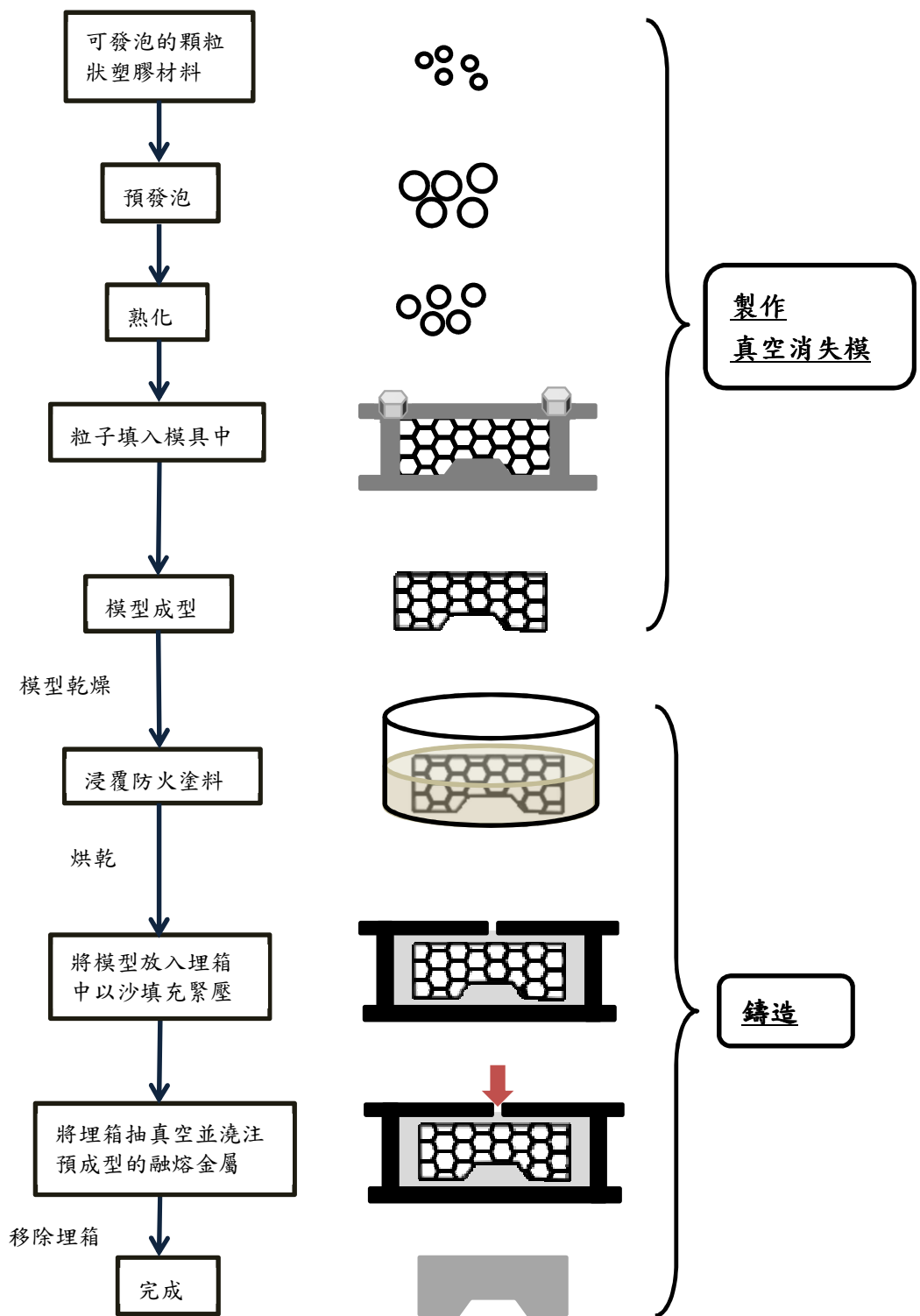


圖 2-3-1 真空消失模鑄造流程圖

2-4 攪拌葉片的種類在攪拌槽中水流的影響

攪拌槽內和液體流動型態相關的因素有：葉片的形狀、液體的特性(黏度)、槽體直徑與葉片的比例、有無擋板等。在此針對攪拌葉片來做探討。攪拌葉片主要分成兩種形式，一種為產生的流動與攪拌葉片轉軸平行，稱為軸向葉片(axial-flow impellers)；而另一種的流動方向沿著切線或徑向方向，稱為徑向葉片(radial-flow impellers)。軸向葉片可以劇烈的切割液體且在攪拌槽中水流的流動方式較無特定的方向性，所以即使在很大的容器中亦可以有效運作；徑向葉片可產生良好的徑向流，此流動在攪拌槽壁面分開，形成兩股不同的循環流動，對於混合有較大的效果。[9]

研究中較常使用的軸向葉片為 Pitched Blade Turbine(PBT)，如圖 2-4-1(a)，而徑向葉片為 Rushton Turbine (RT)，如圖 2-4-1(b)。PBT 可對水流造成較大的剪切力，常用於液體混合及分散；RT 也會產生高剪切率，通常使用在氣-液分散。在本此研究中選用兩種水流方式的攪拌棒進行實驗：軸向葉片為螺旋槳葉片(propellers)；徑向葉片為平板式(paddle)，以下羅列兩種葉片的特性[10]：

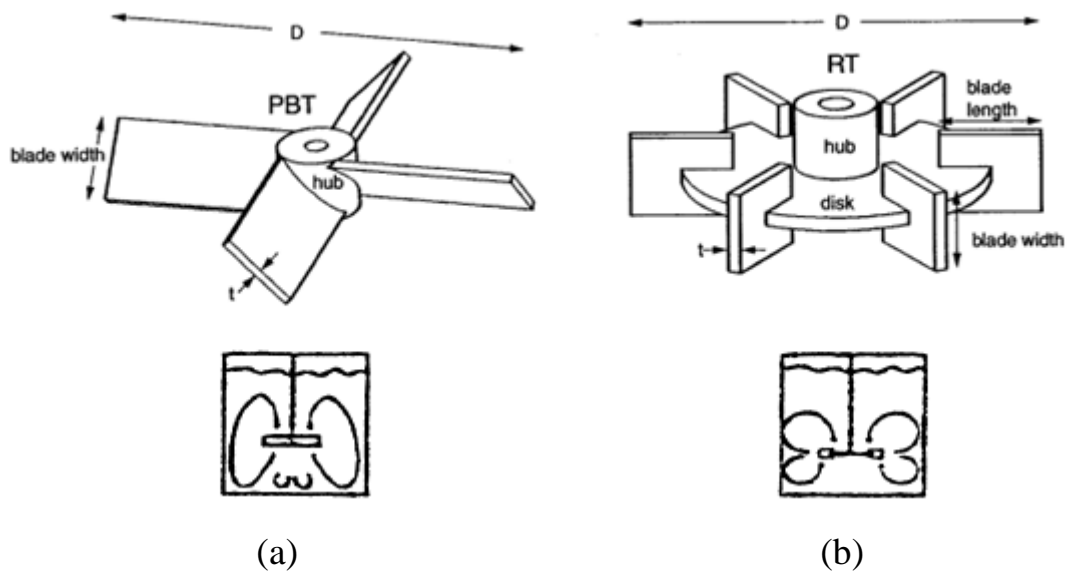


圖 2-4-1(a) Pitched Blade Turbine (PBT) ,(b) Rushton Turbine (RT)[10]

◆ 平板式葉片(Paddle)，圖 2-4-2(b)

1. 可有效且快速循環水流，但如未加檔板的情況下，軸向的循環就會減少。
2. 可適用於廣泛的液體黏度範圍內以進行混合。
3. 液滴或凝聚體破壞效果不明顯。
4. 可藉由添加葉片的數量加大水流的循環。

◆ 螺旋槳式葉片(Propeller, marine type)，圖 2-4-2(b)

1. 產生軸向的循環式水流。
2. 可操作在大範圍的轉速。
3. 在高轉速時剪切力量大，在低轉速時液滴與凝聚物之破壞效果就

不明顯。

4. 不適用於黏稠的流體。

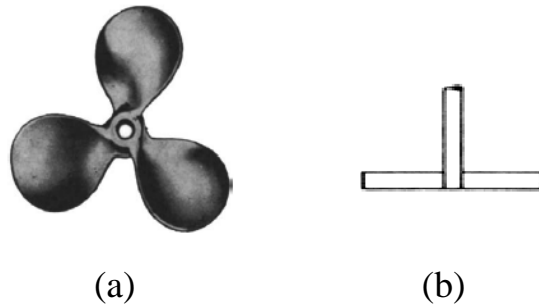


圖 2-4-2 (a)螺旋槳式葉片(Propeller) (b)平板式葉片(Paddle)

在研究[10]中指出此兩大類的攪拌棒會造成不同的水流方向，如圖 2-4-3 所示，圖中(a)表示軸向攪拌葉片攪拌槽中的水流方向，(b)表示徑向攪拌葉片在槽中的情形。在表 2-4-1 則列出常見的攪拌棒種類對於在攪拌槽中的流動能力及剪切能力的比較，可以發現對 propellers 與 paddles 兩者而言差異並不大。

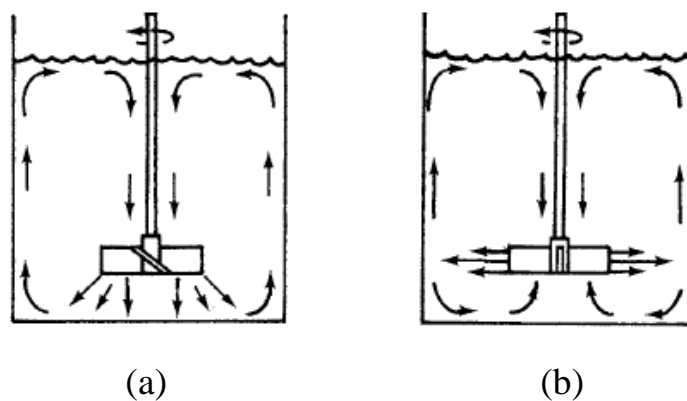


圖 2-4-3 攪拌葉片在攪拌槽中的水流情況(a)軸向攪拌葉片(b)徑向攪

拌葉片[10]

Impeller Type	Flow Decreases from Top	Head (Shear) Increases from Top
Rakes, gates	↓ Decreases	↓ Increases
Spirals, anchors		
Paddles		
Propellers		
Axial flow turbines		
Flat blade turbine		
Bar turbine		
Bladeless impeller		
Close clearance Impeller and stator		
Colloid mill, Homogenizer		

表 2-4-1 不同攪拌葉片在攪拌槽中水流及剪切能力的情况[10]

2-5 影響發泡情況的參數

發泡過程中需要在真空且加熱的情況下才能得到較好的發泡結果，因此發泡時的溫度、壓力及時間都是造成可否順利發泡的原因，一般真空會設在 0.06~0.08MPa、時間在 2 分鐘左右；發泡溫度則視發泡材料的種類有所不同。表 2-5-1 列出 EPS 及 StMMA 的發泡溫度、壓力。對於最佳發泡溫度可能隨著高分子的 Tg 會有所改變，但最適化的發泡溫度範圍大約相差在 10°C 以內。[8]

材料	壓力(MPa)	溫度(°C)
EPS	0.1~0.12	85~90
StMMA	0.12~0.15	95~105

表 2-5-1 EPS 及 StMMA 的發泡溫度、壓力[8]

在發泡研究中，發泡材料的分子量也會影響發泡情況及發泡後的機械性質。當樹脂的重量分子量在 80,000-200,000 之間是發泡最佳情況[11]，當分子量低於 80,000 時發泡後的強度會變小；當分子量超過 200,000 時會降低發泡的可行性，因為在此情況下在高分子中難形成氣泡核，便會造成發泡倍率下降。在文獻[12]中也說明了隨著分子量的增加，發泡後的粒子密度較高，且由於分子量較高的高分子在熔融態擁有較高的黏度，對於高分子內發泡劑的保存效果較好。

第三章 背景與文獻

在此次研究中我們分為兩大部分來做探討，一為懸浮聚合，另一方面針對發泡部分做研究。懸浮聚合的發展已有近百年的歷史，因此有許多針對懸浮聚合的各種變因作探討的研究成果，包含了改變轉速、溫度、分散劑種類或濃度等；而在發泡研究的部分也會探討其發泡方法及變因。

3-1 懸浮聚合粒徑分佈之控制

3-1-1 攪拌棒轉速對粒徑分佈的影響

Leopoldo Vilchis et al.[13]文獻中提及，由於在聚合過程中，液滴主要受到兩種作用的影響兩種作用：分別為破壞(breakage)-融合(coalescenced)，如圖 3-1-1-1 所示。當兩種力趨於平衡，即確定粒徑的大小，然而影響此兩種力的因素主要有四種，第一為攪拌能量(agitation energy)，此通常由攪拌強度判定、其他三種因素為介面能量(interfacial energy)、黏度(viscous energy)、彈性能(elastic energy)，這三種能量可由圖 3-1-1-2[14]可得知在不同階段的轉化率中，三種能量分別扮演重要的角色，0% ~X*: 為介面能，X*~X**：為黏度能量，X**~100%為彈性能決定，其中 X*代表破壞的影響趨緩；X**代表融合的影響趨緩。H. Farahzadi et al. [15]在研究中發現轉速分別為

200rpm、400rpm、500rpm 時其粒徑分佈會漸趨向小粒徑的方向移動，且粒徑分佈會變窄。另外，在 Odinei H.Goncalves et al.[3]也在文獻中對轉速有做探討，其研究結果顯示如圖 3-1-1-3：其中 Sauter mean diameter (d_{32}) 和 dimensionless standard deviation (σ)分別表示平均粒徑大小及分散情況，在圖 3-1-1-3 顯示其轉速越大粒徑分布情況越寬，但平均粒徑會變小。轉速對粒徑分佈的影響並沒有一定的結果，但 Jorge C. Ramirez et al.[16]提到其實攪拌棒轉速由 200rpm 到 800rpm 之間粒徑會呈現一個 U 形狀分佈，在 500rpm 有最低點；其原因為隨著轉速增大其粒徑會因受到破壞的力量而被切的更碎，使得粒徑變小，但由於轉速持續增加，導致液滴的熱能增加，且彼此碰撞的頻率也會增加，進而導致粒徑呈現 U 形分佈。在以上傳統的方法中，轉動是在穩態進行的，而在 2000 年 Bin Yang et al.[17]使用非穩態的攪拌速度來改善粒徑分佈，此文獻中給予不恆定的轉動能量，藉此來改善粒徑分佈的問題。

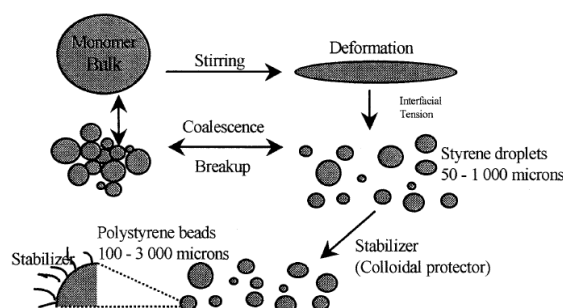


圖 3-1-1- 1 以聚合苯乙烯為例，顯示在懸浮聚合中液滴受到

Breakup-Coalescence 的影響，液滴的變化情況[13]

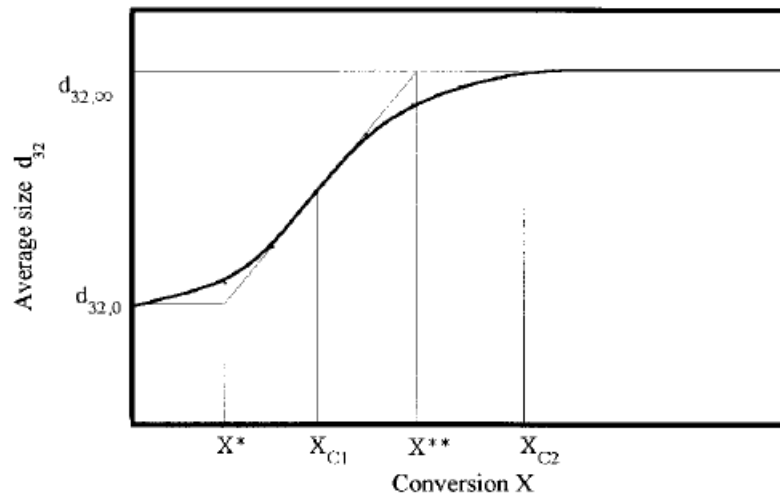
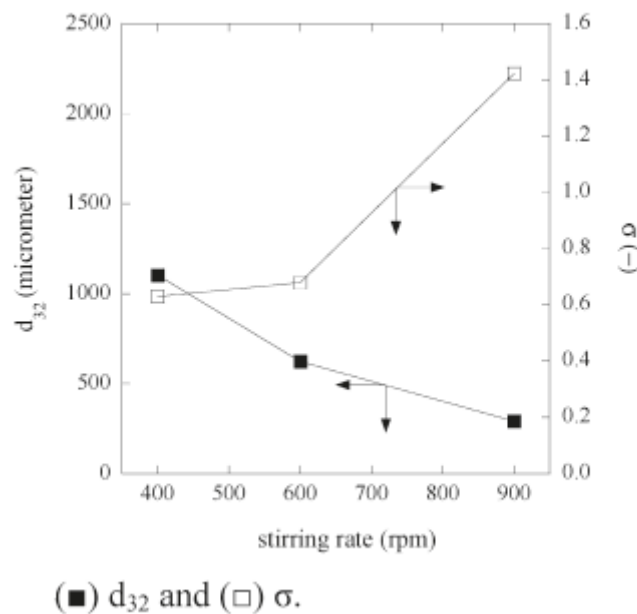


圖 3-1-1- 2 轉化率對平均粒徑變化的影響[14]



(■) d_{32} and (□) σ .

圖 3-1-1- 3 以懸浮聚合製作 PMMA 粒子，實驗條件為 0.11%mol BPO;

70°C; 1.0 g PVP/L water [3]

Bin Yang 等人的實驗結果顯示如圖 3-1-1-4，實驗分別針對穩態及週期性往返式的攪拌方式做研究。對於兩種方式而言，粒徑對時間的圖

形皆呈現 s 型，但在穩態實驗中發現，當轉化率在 X_1 到 X_{C2} 這個階段時，液滴黏度漸漸上升，也造成液滴不斷變大，而在轉化率超過 X_{C1} 後，液滴直徑更快速成長，因此研究中判別在 X_{C1} 時破壞行為開始變得不明顯；而在週期性往返式實驗中也可以清楚發現在 X_1 到 X_{C1} 時，粒徑也是很緩慢的上升，而在 X_{C1} 到 X_{C2} 時，粒徑呈現較快速的增加；造成兩者粒徑的不同，是由於在週期性往返式實驗中凝聚的速度受到限制，會使得粒徑增加速度減慢，而雖然週期性往返式實驗會影響破壞-凝聚速率，但卻不會影響兩者所表現出來的整體行為，也就是說發生變化時轉化率的時間皆類似。而在粒徑分佈方面，可以從圖 3-1-1-5 發現，其粒徑分佈很窄。

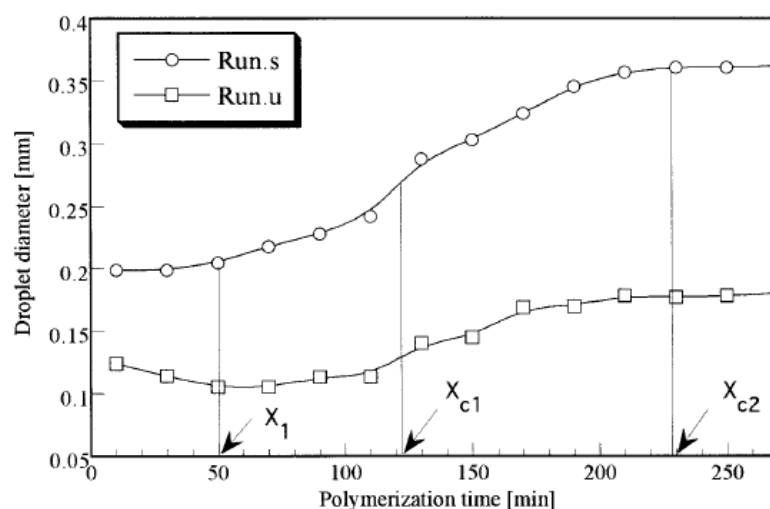


圖 3-1-1-4 轉化率的變化對液滴粒徑大小的影響，其中 S 為穩態的攪拌棒情況，而 U 為非穩態的攪拌棒情況。[17]

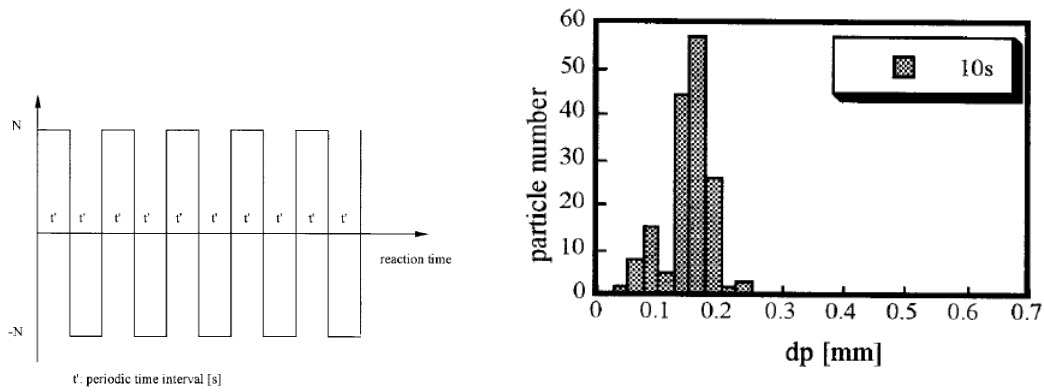
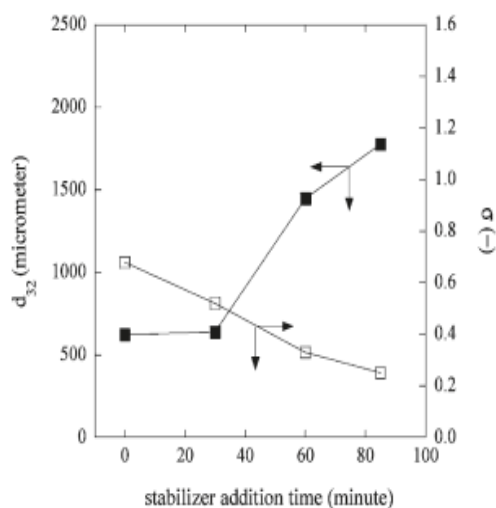


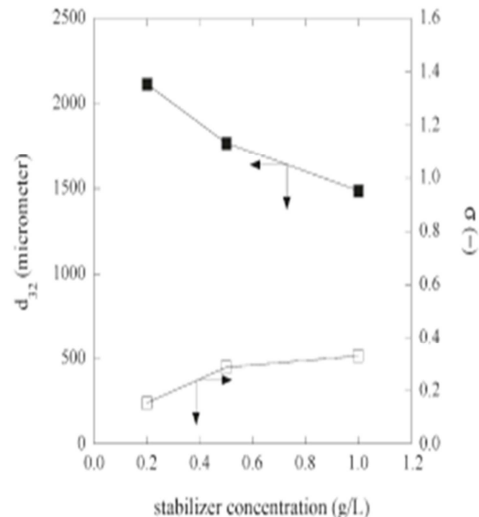
圖 3-1-1-5 以非穩態的攪拌方式所得的粒徑分佈情況，其中轉速為 300rpm，轉動週期為 10s[17]

3-1-2 改變穩定劑加入的時間或濃度

Odinei H.Goncalves et al.[3] 針對穩定劑的濃度或其加入時間做研究。圖 3-1-2-1(a)是針對加入分散劑的時間來做探討，其中 Sauter mean diameter (d_{32})會隨加入的時間越來越大，主要原因為穩定劑太晚加入，會造成液滴不穩定，且會使的分散相轉化率上升，使黏度上升，進而使液滴破壞的行為變得困難，進而造成液滴粒徑上升，而在 σ 值有漸小的趨勢，是由於液滴黏度上升，會使液滴破壞速率被抑制，所以造成粒徑分散情況變窄，進而 σ 值變小。此外，針對分散劑的濃度的研究成果，如圖 3-1-2-1(b)也可以發現濃度增加平均粒徑會變小，對於分散情況也會改善。



(a)



(b)

圖 3-1-2- 1 (a)穩定劑加入的時間對 d_{32} 及 σ 的影響(0.11% mol BPO;

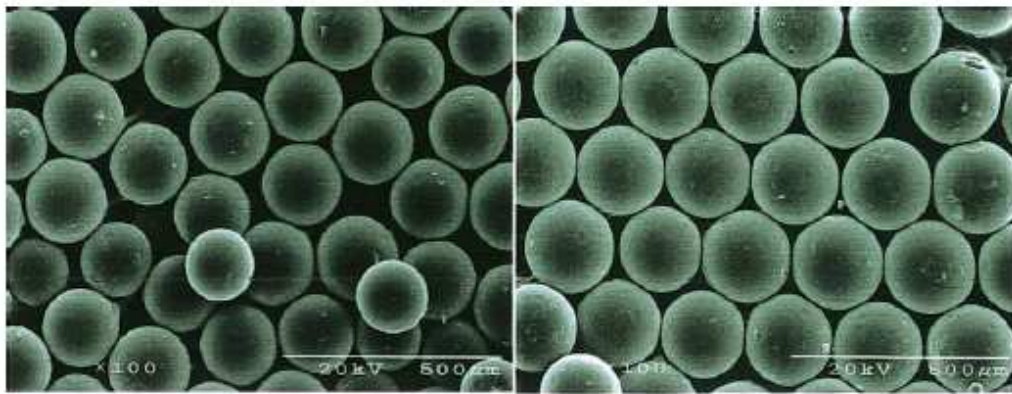
70°C; 1.0 g PVP/L water; 600 rpm)(b)穩定劑濃度對

d_{32} 及 σ 的影響(0.11% mol BPO; 70°C; 600 rpm; PVP added at 60 min)[3]

3-1-3 其他影響粒徑分佈的情況

Se Geun Lee et al.[18]以低溫懸浮聚合的方式聚合 PVAc，在聚合過程中，以 ADMVN 為起始劑，在低溫 30°C 下進行聚合，研究中也針對起始劑濃度、分散劑濃度、轉速等作探討，但主要影響粒徑分佈情況的原因還是因為在低溫下進行反應相較於在高溫下反應而言，高溫時較難控制在整體反應系統中液滴因為增加聚合速度，導致黏度上升很快，進而液滴互相靠近的機會增加，所以對粒徑的控制在高溫下就受到一定的限制。圖 3-1-3-1 為 PVAc 之 SEM 圖，可以發現其粒徑

分佈很均勻。此外 E Mehravar et al.[19]添加 PW(polyethylene wax) 當作成核劑，而成核劑的作用通常可以控制發泡時各個氣胞間的生成及生長，此研究將成核劑加入 PMMA/PS 高分子中是為了當高分子預發泡時可以使發泡劑(在研究中的發泡劑為戊烷異構物)較易蒸發，且 PW 的存在會使得分散相的黏度增加，進而影響粒徑分佈。圖 3-1-3-2 為加入不同濃度的 PW 時的粒徑分佈圖，可以發現隨著 PW 加入越多，粒徑分佈情況越寬，PW 濃度由 0% 增加到 1% 時 PSPI(particle size polydispersity index)由 1.087 漸增到 1.124， D_m 也由 $365\mu\text{m}$ 增到 $409\mu\text{m}$ 。



(a)

(b)

圖 3-1-3- 1 PVAc 之 SEM 圖，聚合溫度為 30°C -(a) $163\mu\text{m}$ at 400 rpm;

(b) $223\mu\text{m}$ at 350 rpm[18]

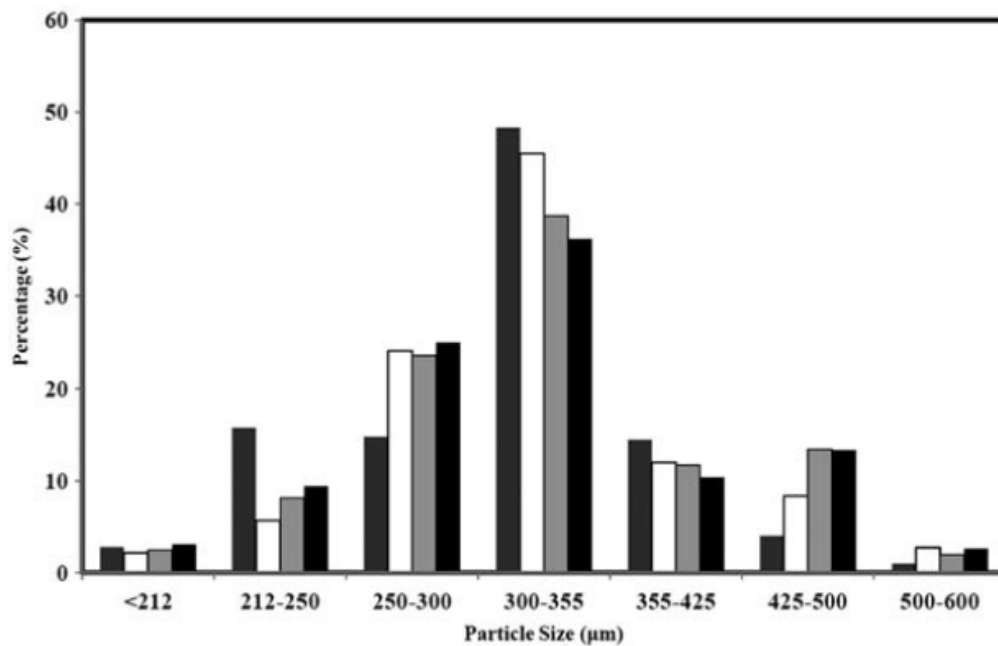


圖 3-1-3-2 St-MMA(70:30)懸浮聚合中加入不同 PW 濃度之粒徑分佈圖，其中 (■) 0, (□) 0.25, (▒) 0.5 and (■) 1 wt% of PW. [19]

在 John Marshall Grim et al.[20]也提出在聚合過程中加入多種分散劑也可以改善粒徑分佈，使粒徑分佈較窄；其中提到加入 Tricalcium phosphate (TCP)或 CaCO_3 可以減少在聚合過程中，表面液滴互相碰撞後因為 TCP 的阻隔，而使得液滴碰撞後無法合併，這樣會使粒徑較容易控制。在 K. Jalili et al.[12]研究中也針對許多聚合中添加的助劑來幫助粒徑均一，sodium dodecylbenzenesulfonate(DBSNa) 、TCP，其中 TCP 對平均粒徑分佈的影響如圖 3-1-3-3，可以發現添加較多的 TCP 粒徑變小，而對 PSPI 也有變小的趨勢。

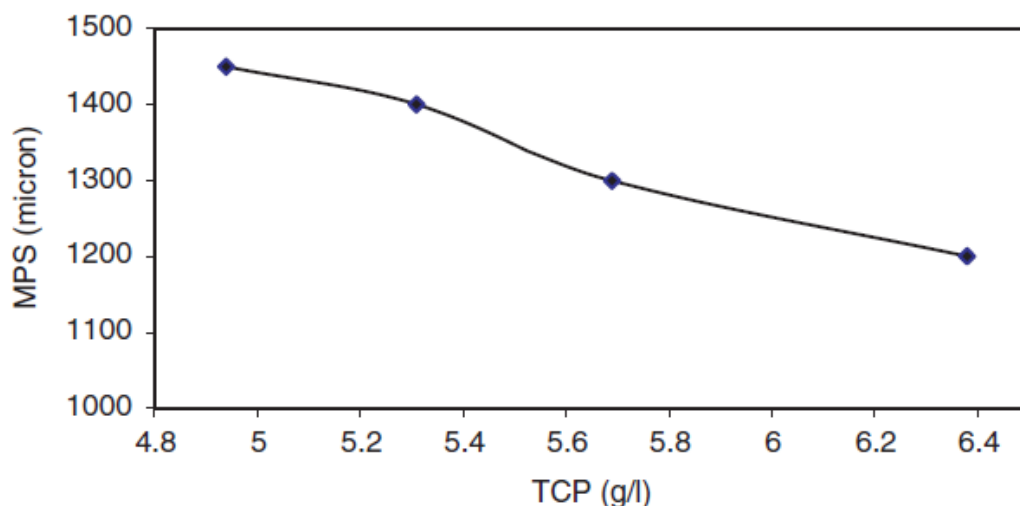


圖 3-1-3- 3 添加 TCP 的量對平均粒徑的影響[12]

3-2 發泡粒子的製備

近幾年來，發泡產品變的很熱門，而典型的發泡材料製作程序分為三個部分，首先為浸入(impregnation)，此步驟是將發泡劑滲入高分子中，主要在高壓下進行，而程序溫度通常會高於高分子的 T_g 一些，這樣才能使粒子變的較柔軟，使得發泡劑能順利滲入。第二部分為發泡，通常會使用快速的壓力差，或有熱能的改變，導致發泡劑氣化，使滲入發泡劑的粒子開始成核，氣體會在分子間各區擴散，進而造成氣孔之成長。最後，發泡粒子內會變成有多孔的結構，且在每個氣孔中還會殘留一些發泡劑。此外，對於影響發泡的參數有溫度、浸入壓力、浸入時間、及減壓速度[8]。而發泡的發法也很多種，可以使用易揮發性的發泡劑，或使用超臨界 CO_2 [21,22]等物理方法，另外，還

有使用化學方法發泡的化學發泡劑[23]，在此主要針對利用低沸點的烷烴類進行發泡的文獻作整理。

3-2-1 製備 PMMA 發泡粒子

目前常見的發泡材料為 expandable polystyrene(EPS)，目前廣泛運用在包裝上，在製作上，通常還是以戊烷的異構物之混合物為主要的發泡劑[24]，然而 EPS 存在一些缺點，例如機械性質較低，且在化學性質上，EPS 易溶於大部分的非極性溶劑[25]，因此 Odinei Hess Gonçalves et al.[3]研究使用 PMMA 來當做發泡材料，由於 PMMA 的製備跟 PS 一樣都可以使用懸浮聚合且發泡劑也可以使用戊烷，因此在設備或材料上並不用做太大的改變，且因為 PMMA 有羰基所以較能抵抗非極性溶劑，且衝擊強度比 PS 要高[26]，也就是說發泡的 PMMA 可以比發泡的 PS 有較卓越的機械性質。Oдиней Hess Gonçalves et al.[3]利用正戊烷當作發泡劑，以類似一步法的方式製備 PMMA 發泡粒子，跟傳統一步法不一樣的是發泡劑是在開始反應後 100min 後才加入，主要是因為戊烷的存在會使粒子更容易產生聚集的效果，所以選在粒子黏度變的比較高的時候在加入發泡劑，對粒徑的控制也比較有效。此外，研究中以 GC 測試粒子內發泡劑含量，大約在 4wt% 左右。圖 3-2-1-1 為發泡後粒子的剖面，研究中使用甘油進行發泡，

溫度分別為 170°C、180°C、190°C，發泡時間為 7s，可以發現在 190°C 時，高分子內的氣孔細胞有破裂的跡象，如圖 3-2-1-2。

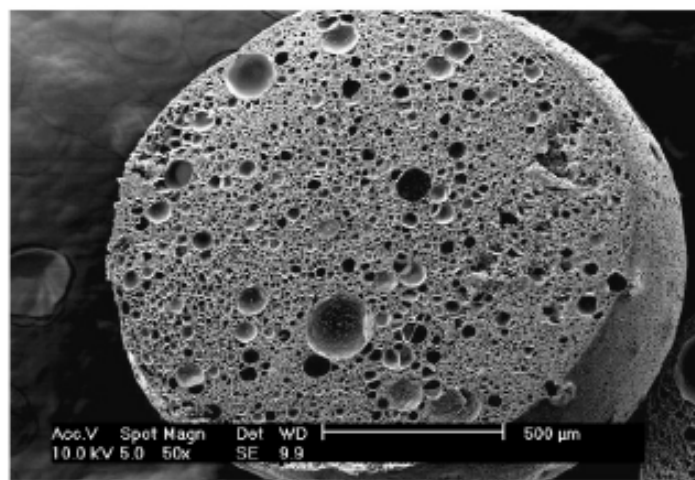


圖 3-2-1- 1PMMA 發泡粒子的 SEM 剖面圖[3]

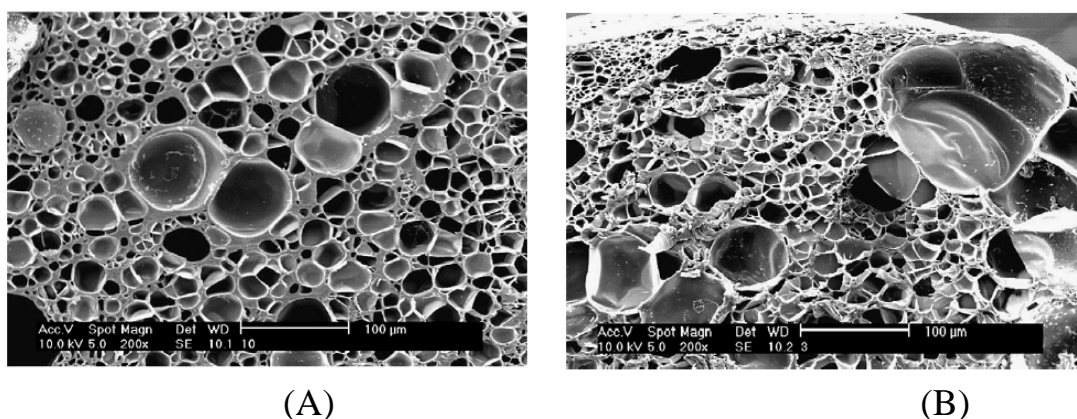


圖 3-2-1- 2 PMMA 內部結構之 SEM 圖，加熱時間為 7s(A)170°C
(B)190°C [3]

3-2-2 製備 PMMA/PS 共聚物發泡粒子

E Mehravar et al.[27]使用一步法的方式製備不同單體重量比例的 PMMA/PS 發泡粒子，其中以 GC 測量各不同單體比例內所含的戊烷

量，研究中分別取不同粒徑來探討發泡劑的含量。由表 3-2-2-1 可以發現對同樣比例的共聚物而言，粒徑越小其發泡劑含量越少，探討原因為小粒子由於直徑小對於發泡劑有較小的擴散路徑，且小粒子有較高的表面積/體積比，所以對較小的顆粒來說，更容易失去發泡劑。此外，由表 3-2-2-1 也可以發現，對相同粒徑而言，加入越多的 MMA 單體其戊烷含量越多，可能原因為當 MMA 單體增加時，會增加聚合物的分子量，進而增加聚合時分散相的黏度，也就是說戊烷對 MMA/St 共聚物的滲透率會隨著 MMA 的增加而減少，因此在聚合過程中戊烷在液滴中的擴散情況會減少，所以提高 MMA 單體的量會含有較高的戊烷含量。

Total pentane content (wt%)				
D_m (μm)	St/MMA (wt/wt) ratio in the feed			
	70/30	53/47	30/70	20/80
655	9.62	11.49	11.57	14.09
512	9.32	11.22	11.40	13.10
362	8.76	10.35	10.92	12.15
275	8.18	9.96	10.48	11.57
231	7.69	9.43	10.27	11.22

St: styrene; MMA: methyl methacrylate.

表 3-2-2-1 不同單體比例及粒徑對發泡劑含量的影響[27]

而研究中也針對加入成核劑的量對戊烷含量作探討，表 3-2-2-2 為單體比例 MMA/St=70:30(wt/wt)時，加入不同濃度的 PW 對發泡劑的影響，可以發現加入越多的 PW，戊烷含量有微微的增加，可能原因為

PW 有非極性的特質，可以使戊烷較穩定的存在共聚物中。在圖 3-2-2-1 中也可以發現，增加 PW 的濃度會使戊烷在聚合物中分佈更均勻，所以會使得氣孔變小，細胞密度增加，且各氣孔尺寸分布變窄。

Total pentane content (wt%)				
D_m (μm)	PW concentration (wt% of monomer phase)			
	0	0.25	0.5	1
655	11.34	11.57	12.10	12.22
512	11.05	11.4	11.74	11.99
362	10.88	10.92	11.28	11.35
275	10.06	10.48	10.77	10.81
231	9.51	10.27	10.32	10.34

St: styrene; MMA: methyl methacrylate; PW: polyethylene wax.

表 3-2-2-2 單體比例 MMA/St=70:30(wt/wt)時，粒徑與 PW 濃度對戊烷含量的影響[27]

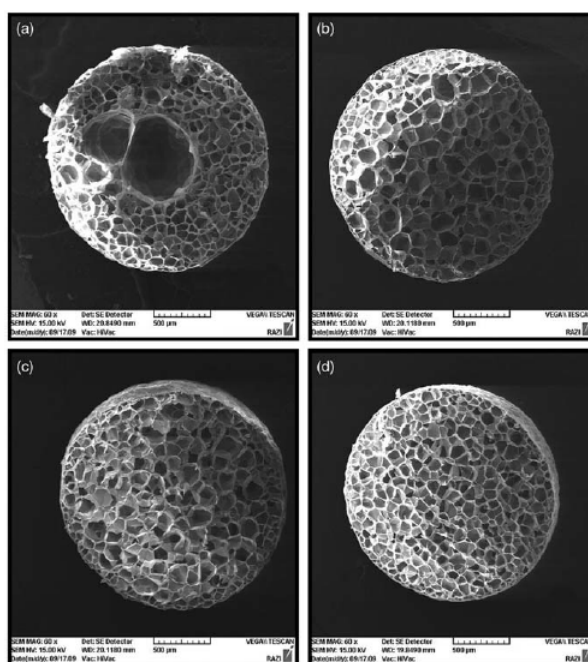


圖 3-2-2-1 單體比例 MMA/St=70:30(wt/wt)時，發泡時間為 90s，不同濃度的 PW 之 SEM 剖面圖(a)0wt% (b)0.25wt% (c)0.5wt% (d)1wt%[27]

3-2-3 影響發泡情況的因素

Hamid Reza Azimi et al.[28]在研究不同的發泡情形造成的影響，例如溫度、滲入時間、滲入壓力等。研究中觀察隨著時間發泡粒子的情況，由於粒子原本的粒徑大小會影響發泡情況，所以在此取0.17-0.24mm的粒子來做觀察，使用的發泡粒子為St/PMMA共聚物，重量百分比為53:47，而浸置時間為30min、壓力為3bar、溫度85°C，圖3-2-3-1為減壓時在85°C下發泡的情況，發泡時間為3min，3min後發泡粒子已不會再增大，為一個穩定的狀態。

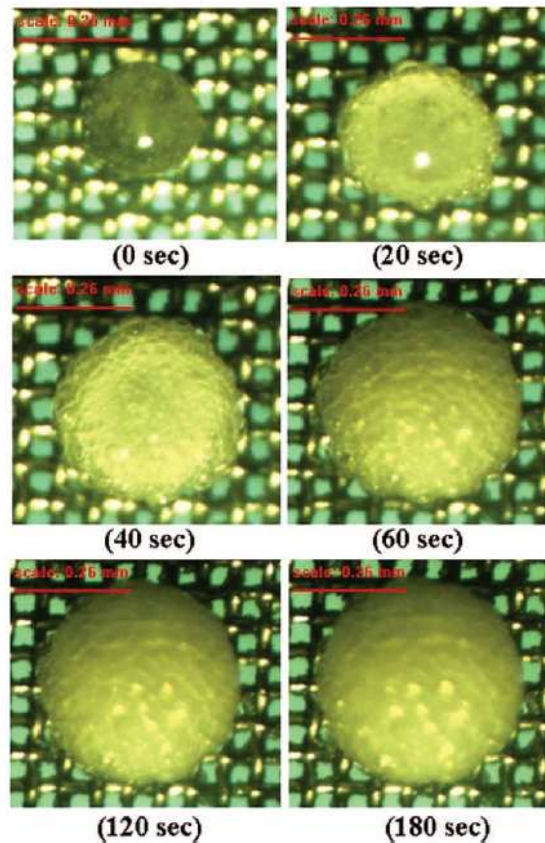


圖 3-2-3- 1 為減壓時在 85°C下發泡的情況，發泡時間為 3min[28]

此外，也針對相同浸置時間(30min)，不同的發泡溫度及浸入壓力作探討，其中發泡溫度跟浸置溫度相同。圖 3-2-3-2 可以觀察到在壓力為 3bar 時發泡率都不明顯，且對 3bar 而言浸置溫度越高發泡倍率越小，這和 4bar 的情況相反，文獻上推測原因為在不同壓力下粒子因為戊烷而有了改變；通常產生兩種情形，第一為戊烷在共聚物中的溶解度會隨溫度的增加而減少；第二種為有大量的戊烷擴散進入共聚物中。當浸入壓力小於 3bar 時為第一種情況，戊烷溶解度會隨溫度增加且造成戊烷擴散出共聚物粒子外，所以只有小量的發泡劑留在粒子中，進而造成發泡倍率變小。當壓力為 4bar 時可以發現溫度越高發泡倍率越高，此為第二種現象，溫度上升時在粒子中的蒸氣壓會增加，造成粒子內外壓力差，增加粒子膨大的驅動力。研究中也分析了浸入時間和發泡倍率的關係，如圖 3-2-3-3 溫度為 95°C、壓力為 4bar，其發泡倍率隨著時間增加而變大，這是由於較多的浸置時間使得戊烷有足夠的時間滲入柔軟的粒子中，擴散進入粒子的細胞中。

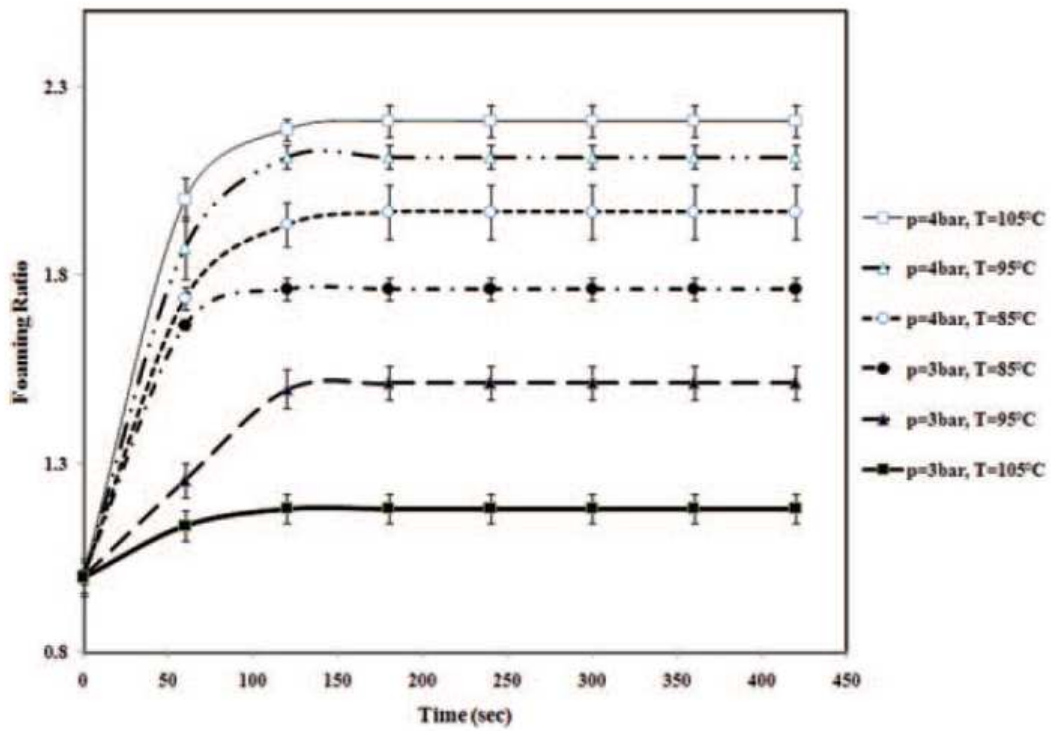


圖 3-2-3- 2 不同的壓力及溫度對發泡倍率的影響[28]

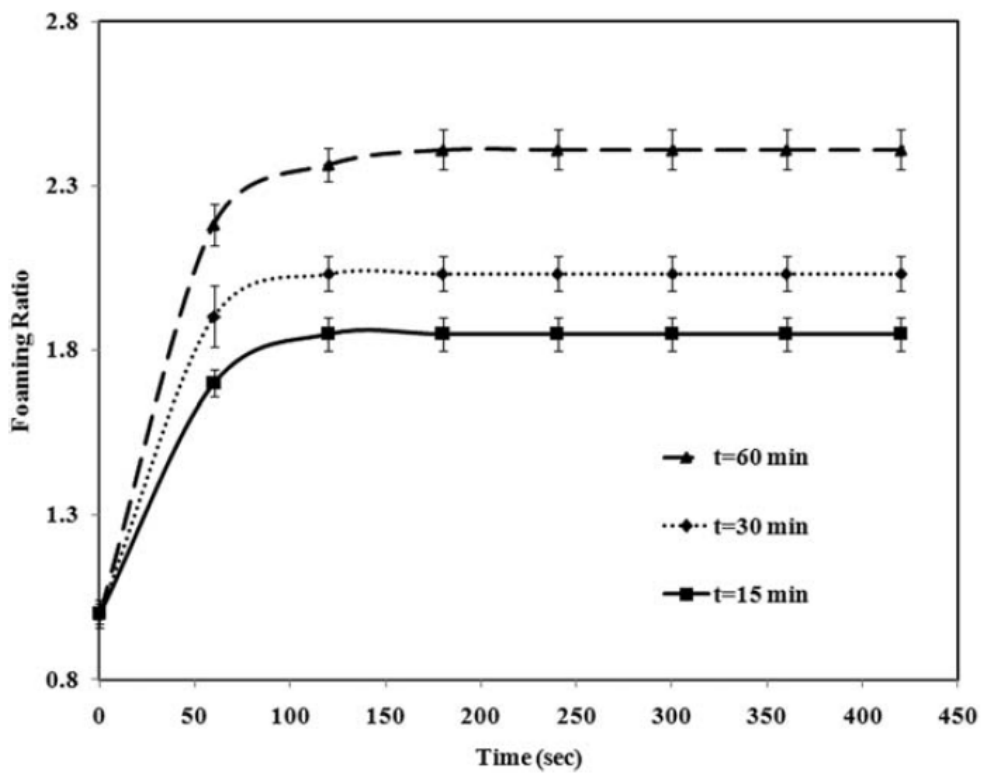


圖 3-2-3- 3 浸入時間對發泡倍率的影響[28]

3-2-4 發泡材料應用於真空消失模

真空消失模使用的發泡材料最典型為 expanded polystyrene foam(EPS)，通常用來做鋁鑄造。現今還有 PMMA/PS 共聚物通常用在鐵或鋼的鑄造，而目前在鐵或鋼鑄造中最常用的 PMMA/PS 重量比例為 7:3[29]。圖 3-2-4-1 為典型的 EPS 在澆注金屬時的機制；過程中由於澆注融溶態的金屬，會使得原本的模型(EPS)熱解為氣態由填沙之縫中滲出，液態金屬會取代原本 EPS 的位置，在熱解的過程中在聚合物及金屬液之間存在氣層，而這個氣層主要為苯乙烯熱解導致，在融熔金屬的前半部和 EPS 之間充滿混合的氣體(通常是苯乙烯單體)，及液態的苯乙烯，氣體會穿過外層溢出，而液體有些會被外層吸收，有些則會在鑄造金屬與外層之間形成薄薄一層的殘碳。而液體或氣體產生的量通常取決於融熔金屬澆注時的溫度及發泡材料的密度。[30]

針對殘碳的問題，學者 S. Shivkumar[31]有針對 PS 及 PMMA 之發泡材料作性質的比較，如表 3-2-4-1，可以發現在殘碳量上 PMMA 約為 EPS 的 1/5 而已。

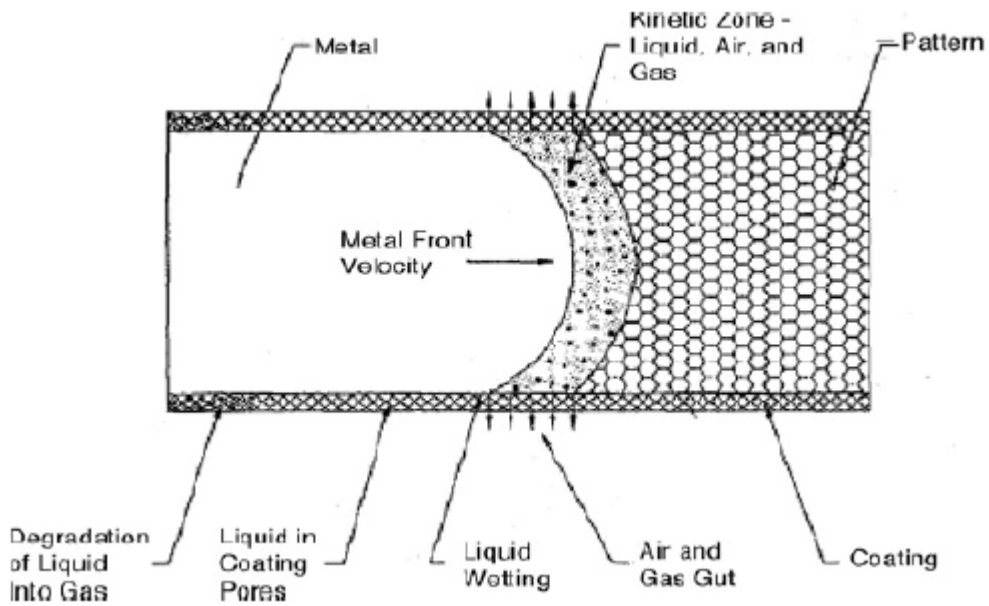


圖 3-2-4-1 融溶態金屬與發泡材料在真空消失模的機構

	EPS	PMMA
Glass transition temperature (°C)	80 to 100	105
Collapse temperature (°C)	110 to 120	140 to 200
Melting temperature for collapsed beads	160	260
Temperature for start of volatilization (°C)	275 to 300	250 to 260
Peak volatilization temperature (°C)	400 to 420	370
End temperature for volatilization (°C)	460 to 500	420 to 430
Heat of polymerization (J/g)	648	578
Heat of degradation (J/g)	912	842
Gas yield at 750°C (cm ³ (STP)/g)	230	273
Gas yield at 1300°C (cm ³ (STP)/g)	760	804
%non-volatile residue at 1400°C	15	3

圖 3-2-4-2 EPS 及可發泡 PMMA 物理性質比較

第四章 實驗方法

4-1 實驗藥品

本實驗所使用的藥品如下：

1. 甲基丙烯酸甲酯(Methyl Methacrylate)

供應商：高雄塑酯，工業級

2. 苯乙烯(Styrene Monomer)

供應商：國喬化工，工業級

3. 起始劑(Benzoyl peroxide, B.P.O)

供應商：宗亞化工，工業級

4. 聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)

分子量：118000-124000

Hydrolysis：86%-89%

製造商：長春化工

5. 正戊烷(n-pentane)

供應商：TEDIA，HPLC 級

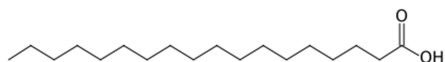
6. 十二烷基苯磺酸鈉(Sodium Dodecyl Benzen Sulfonate)

供應商：日本試藥工業株式會社，試藥級

7. 磷酸三鈣(Tricalcium phosphate)

製造商：Rodosil，食品級

8. 硬脂酸(Stearic acid, $C_{18}H_{36}O_2$)



供應商：第一化工原料股份有限公司

9. 聚乙烯蠟(polyethylene wax)

供應商：第一化工原料股份有限公司

10. 甲苯(Toluene)

供應商：TEDIA，HPLC 級

11. 甲醇(Methyl alcohol)

供應商：TEDIA，HPLC 級

12. 四氫呋喃(Tetrahydrofuran)

供應商：TEDIA，HPLC 級

4-2 實驗儀器

此章節介紹此次實驗所使用的實驗器材，針對實驗的部分主要分為四大類，分別為聚合設備、樣品處理設備、發泡設備及性質測試設備。

4-2-1 聚合設備

(1) 攪拌器

製造廠商：SHIN KWANG MACHINERY

型 號：DC-2S

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

4-2-2 樣品處理設備

(1) 熱風循環高溫烘箱

製造廠商：RISEN

型 號：0261

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

(2) 真空幫浦：

製造廠商：東元電機

型 號：BSGV

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

(3) 搖篩機

製造廠商：新光精機

型 號：VIBRO

提供單位：東海大學化學工程與材料工程

4-2-3 發泡設備

磁力驅動反應器

(1) 儀器設備

製造廠商：溫州市工業科學研究院

型號：SCF-A20E-R5

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

(2) 操作方法

磁力驅動反應器主要分為三大部分，分別為磁力攪拌器、加熱反應器、控制器，如圖 4-2-1。實驗中使用此裝置來進行二步法的滲入發泡劑動作，另外也使用此裝置來進行一步法的聚合兼滲入實驗。二步法的部分為將聚合完成的粒子和發泡劑一起放入反應器中，使其在高壓中作滲入持續反應 4 小時後將反應器冷卻可得滲入發泡劑的粒子；一步法的實驗方法將預聚合的單體及起始劑、發泡劑一起加入加熱反應器，持續反應 4 小時，待其冷卻後即可得滲入發泡劑的粒子。

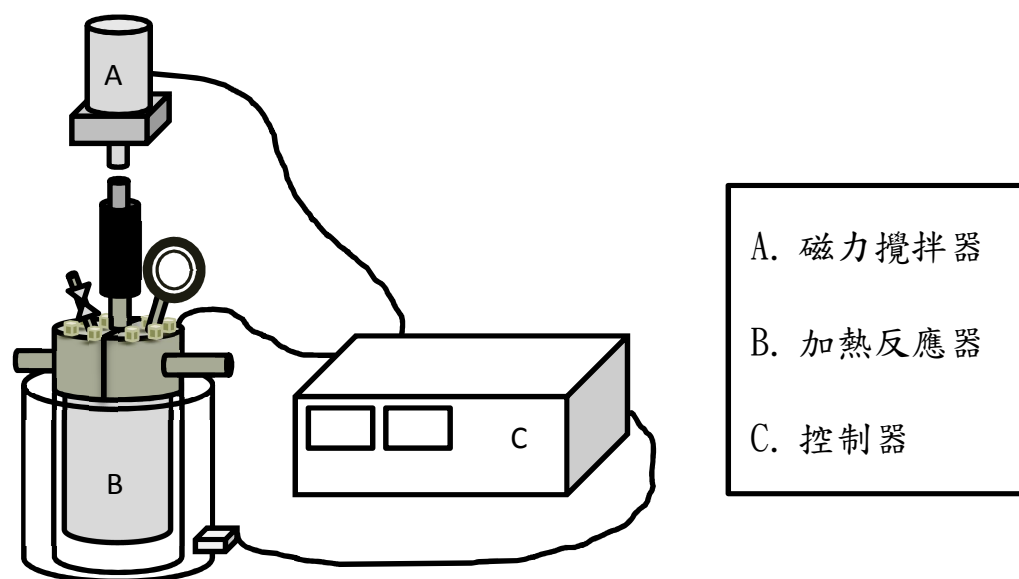


圖 4-2-1 磁力驅動反應器

4-2-4 性質檢測設備

示差掃描熱分析儀(DSC)

(1) 儀器設備

製造廠商：Perkin-Elmer

型號：Pyris DSC7

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

(2) 測試條件

將薄膜壓錠，放置於 DSC 升溫爐中，以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率

在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍進行量測。全部的 DSC 分析在氮氣

下進行。

凝膠滲透層析儀(GPC)

(1) 儀器設備

幫浦廠牌型號：Shimadzu Pump LC-20AT

檢測器廠牌型號：RID-10A Detector

檢測器廠牌型號：SPD-20A UV Detector

層析管廠牌型號：Tosoh Tskgel G4000H_{HR}

(300mm×7.8mm)

(2) 樣品處理

取 10mg 樣品溶於 5ml THF 中，使其完全溶解後，利用過濾裝置

過濾溶液，即完成待測樣品。

熱重量分析儀(TGA)

(1) 儀器設備

製造廠商：Dupont

型號：951

(3) 測試條件

取微量的發泡粒子，升溫速率為 10°C/min，溫度從 30°C 加熱到

800°C。

氣相層析儀(GC)

(1) 儀器設備

製造廠商：Thermo

型號：Focus GC

管柱型號為型號 FFAP 的毛細管，Length 30m,I.D. 0.53mm,Film

Thickness 1.00 μ m 以丁醇作為內標品，藉內標品未知物的面積與

重量比作出標準曲線。

氣相層析儀之分析條件

設定參數	
Injector temp($^{\circ}$ C)	230
Detector temp($^{\circ}$ C)	230
Column Init temp($^{\circ}$ C)	50
Column Init time(min)	1
Rate($^{\circ}$ C/min)	10
Column final temp($^{\circ}$ C)	150
Column final time(min)	3
Carrier gas：氮氣	氣體壓力：25kpa

(3) 樣品處理

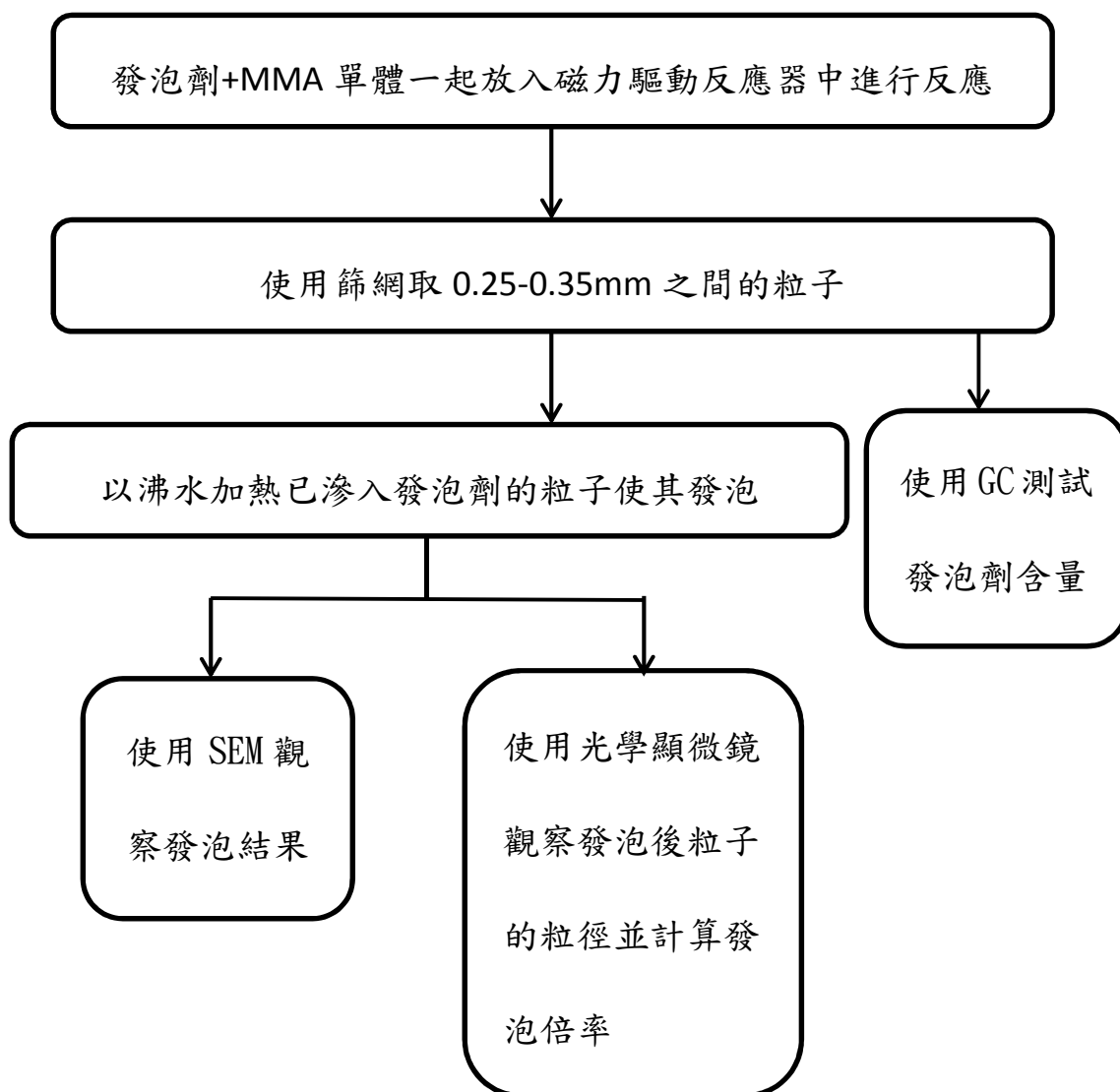
將已滲入發泡劑的粒子先置於室溫下 4 天以除去表面的水分，接著取 1.5g 已含發泡劑的共聚物粒子放入瓶中，加入 10ml 甲苯使粒子溶解，待其確定完全溶解後，加入 30ml 的甲醇溶液，用力搖晃使瓶子，使瓶中的樣品分為兩相，一為固相沉澱物，一為液相，

其中液相包含發泡劑，正戊烷，未反應的 MMA 與苯乙烯還有溶劑甲醇和甲苯，取液相樣品利用 GC 分析正戊烷濃度。

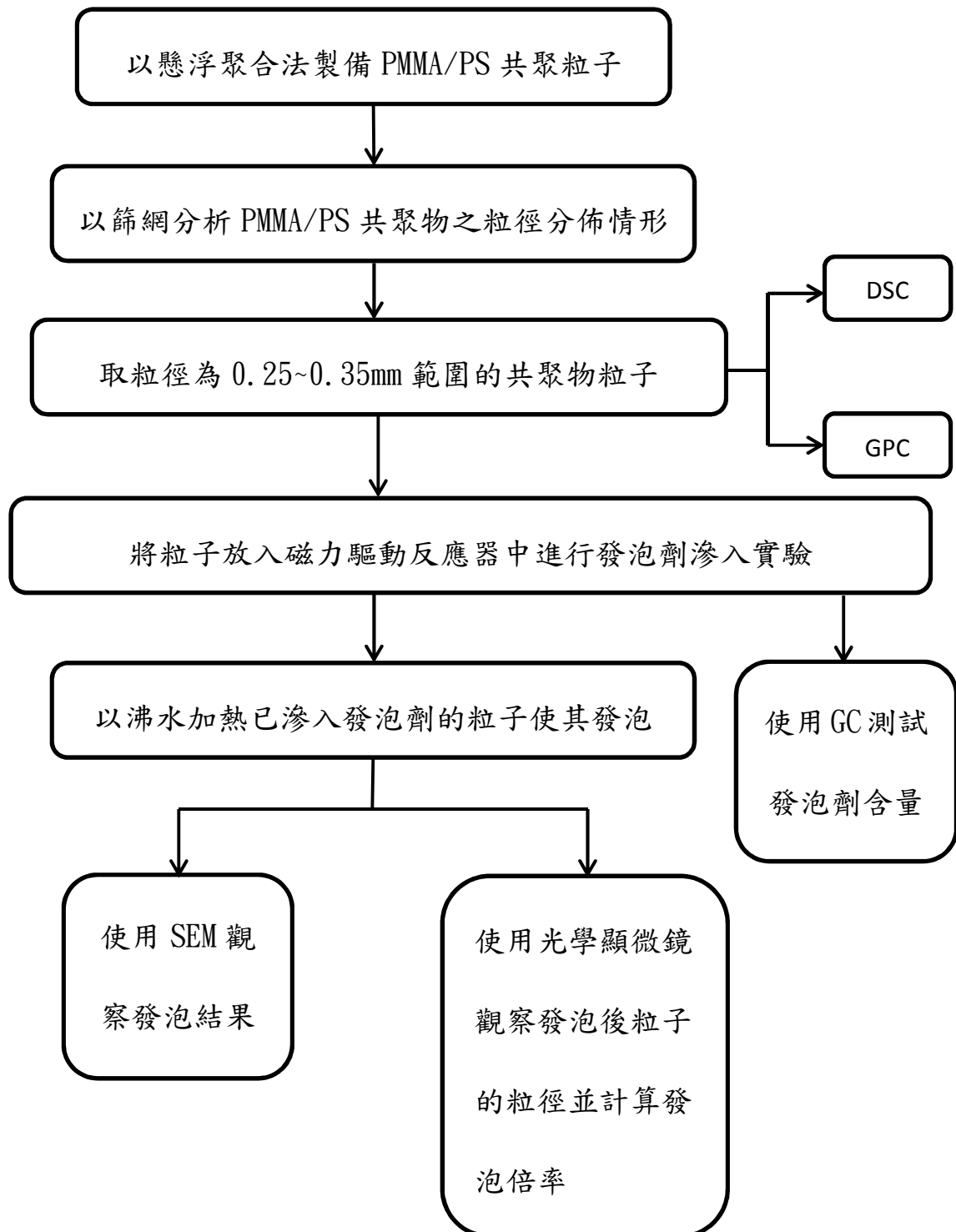
4-3 實驗流程

此次研究分為兩種方式來製備滲入發泡劑的粒子，分別為一步法及二步法，一步法為直接使用磁力反應器來進行聚合及滲入的步驟；二步法的部分先使用懸浮聚合製備粒子，再使用磁力反應器進行滲入的步驟。

- 一步法



二步法



4-4 實驗方法

4-4-1 二步法-製備 MMA/St 共聚物

本實驗以懸浮聚合法製備 PMMA/PS 共聚粒子，由於我們預想 PMMA 對後續要滲入發泡劑正戊烷的步驟有較差的親合性，故在實驗中會加入硬脂酸或 PE 蠟來作為助劑，以改善對發泡劑親合性的問題，並將結果與未添加助劑者相比較。聚合中使用 PVA 作為分散劑、B.P.O 為起始劑；使用的聚合裝置為 1L 的四頸雙夾套式反應器及恆溫水槽，如圖 4-4-1；此外，本實驗使用兩種不同攪拌棒來改善粒子粒徑分布範圍，如圖 4-4-2。以下會進一步詳述實驗步驟：

- (1) 實驗材料中油相的配方及製法如下：是將 0.36g B.P.O 加入 120g 的不同組成的單體中攪拌 20min 使其溶解，其中會加入 3wt% 硬脂酸或 1wt% PE 蠟，來作為助劑的功能；而水相的配方製法則是將 0.2g PVA 加入 600g 的去離子水中加熱攪拌 20min 至完全溶解，接著將水相部分以冰浴冷卻至室溫。兩相配製好後將它們放入夾套式反應器中進行聚合反應。反應過程中以恆溫水槽控制反應溫度，首先溫度維持在 50°C，維持時間為 10min、攪拌棒轉速 400rpm，其目的為將油相均勻的在水相中形成細小的液滴；接著調高溫度至 83°C 使起始劑產生自由基以進行聚合、轉速仍為 400rpm、反應 1hr 後再將轉速調降至 300rpm，反應 3hrs，整個聚合實驗時間為

4hrs。

(2) 將所得的產物以抽氣過濾裝置收集粒子，在抽氣過濾的過程中以去離子水清洗粒子，目的是為了洗去附著在粒子上的分散劑。

(3) 將過濾後的粒子放入 70°C 烘箱烘 2 天。

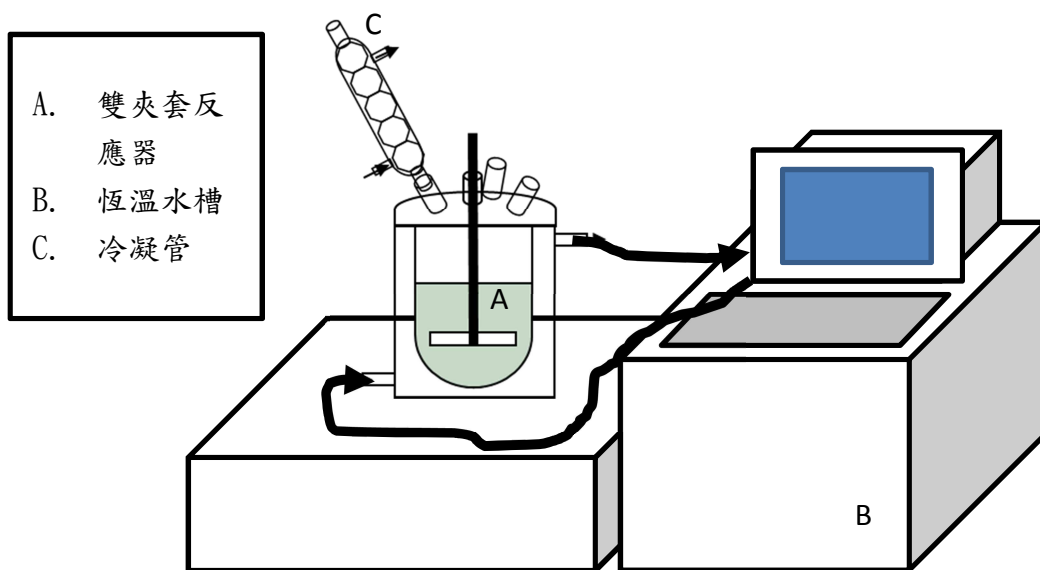


圖 4-4-1 懸浮聚合反應裝置圖

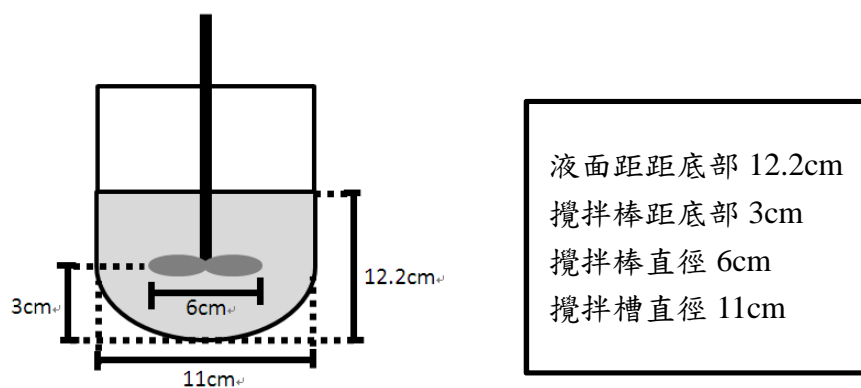


圖 4-4-2 攪拌槽體各項距離標示圖

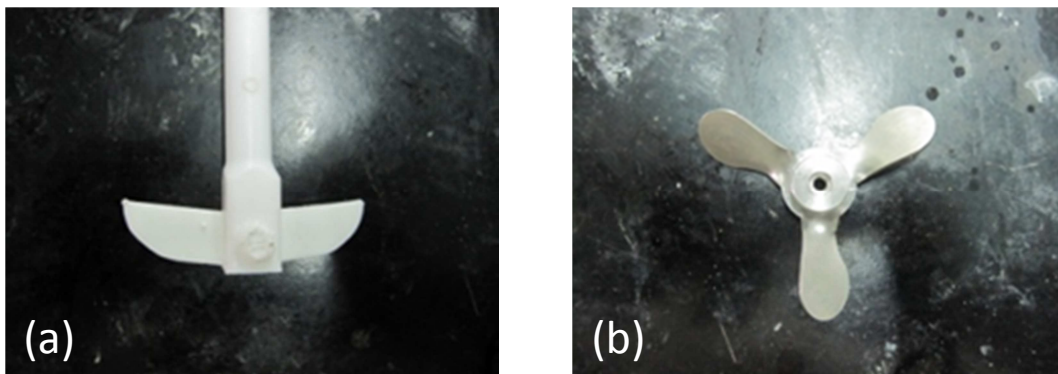


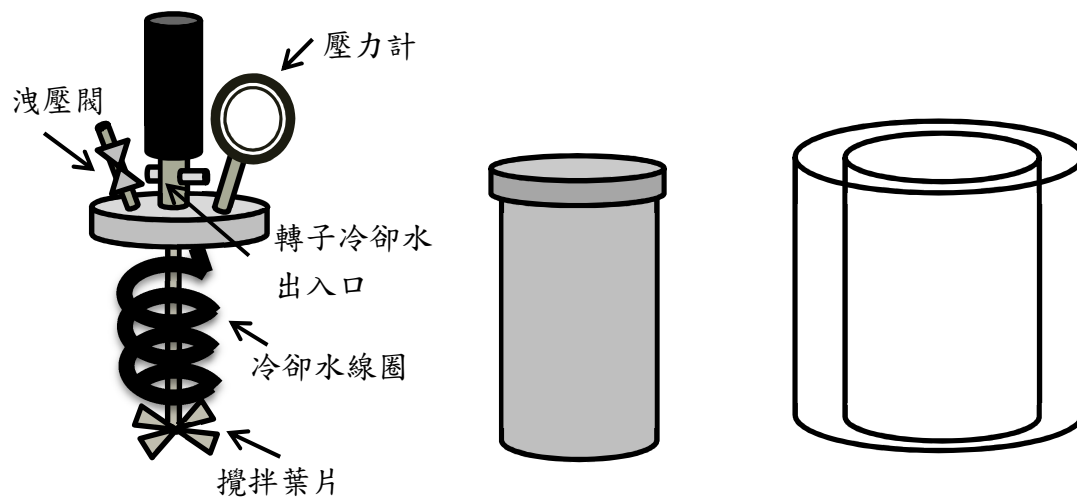
圖 4-4- 3 攪拌棒樣式圖(a)平板式攪拌棒(b)螺旋槳攪拌棒

4-4- 2 二步法-滲入發泡劑

此步驟我們將上述完成的粒子用篩網取粒徑在 0.25-0.35 mm 之間的共聚物粒子，接著將粒子置入磁力驅動反應器，利用高壓高溫的方式將正戊烷滲入粒子中。圖 4-4-4 為詳細的反應器圖示，以下詳述實驗步驟：

- (1)取 0.02g SDBS 及 0.25g TCP 作介面活性劑，將其加到 30g 的去離子水中；接著取 0.25-0.35mm 之間的粒子 30g，正戊烷 20g 一起放入 500ml 的反應容器中。
- (2)一開始先以轉速 200rpm 攪拌 5min 將反應物混合均勻，接著控制溫度在 90°C、轉速 300rpm、滲入時間為 4hours。過程中將轉子的部分通冷卻水以避免轉子溫度過高。反應結束後通冷卻水 20min 使壓力降低，接著將反應器取出放到冰浴中 20min，確定內部完全冷卻後即可打開反應器，收集粒子。

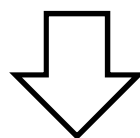
- (3) 利用抽氣過濾裝置收集已滲入發泡劑的粒子，在抽氣過濾的過程中以冰水沖洗粒子，其目的是為了洗去在粒子表面的介面活性劑，另一方面使用冰水清洗也是避免將粒子內的發泡劑洗出。
- (4) 最後將收集到的粒子放在室溫下 4 天以確定在表面的水分已完全除去，接著將已滲入發泡劑的粒子放入冰箱中冷藏。



(a)反應器上蓋

(b)反應器

(c)加熱裝置



將上蓋(a)與反應器(b)結合後用半月型的固定裝置將反應器密封，接著將反應器放入加熱裝置(c)內，即完成實驗架設

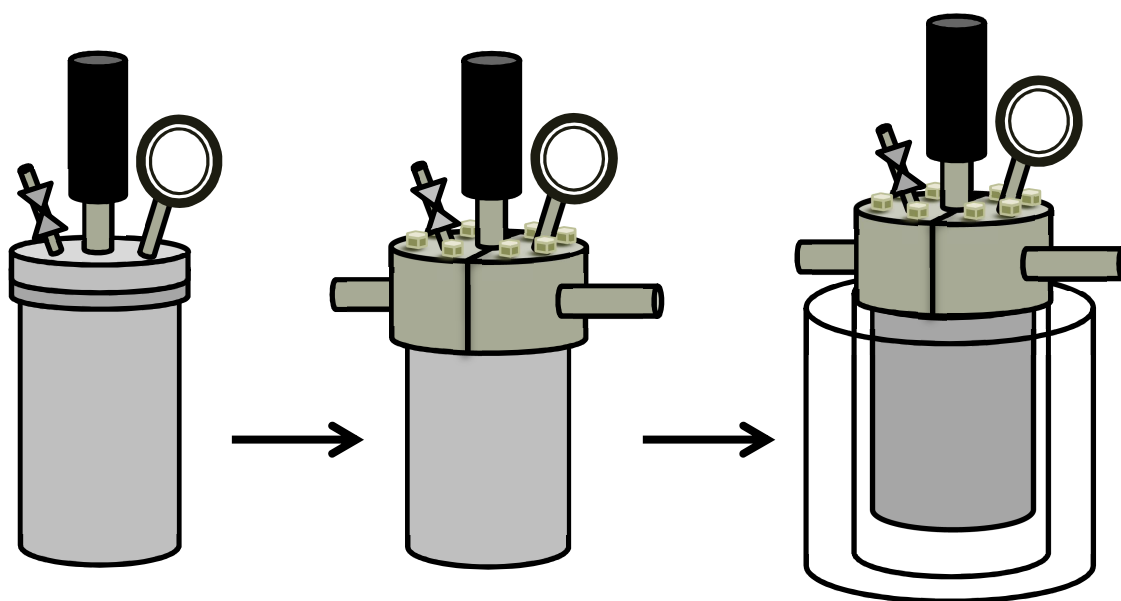


圖 4-4-4 磁力反應器-反應系統裝置圖

4-4-3 一步法-製備含有發泡劑的 PMMA 粒子

在此步驟中，利用磁力驅動反應器製備含有發泡劑的 PMMA 粒子；使用的起始劑為 B.P.O，分散劑為 PVA，以下會詳述實驗步驟：

- (1) 將 100g MMA 單體加入 0.27g 起始劑 B.P.O，攪拌至 B.P.O 完全溶解，此為油相部分之組成與製備；而水相部分製備如下：270g 的去離子水加入 0.15g 的 PVA，加熱攪拌使 PVA 完全溶解，接著將其放入冰浴中冷卻至室溫，最後將水相及油相加入 500ml 磁力驅動反應器中。
- (2) 控制轉速在 200rpm 在室溫下使其混合 10min 後，將溫度調至 77℃，轉速升至 300rpm 進行反應；反應時間為 4hours。在反應過程中，通入冷卻水以降低轉子溫度。反應結束後通冷卻水 20min 使壓力降低，接著將反應器取出放到冰浴中 20min，確定內部完全冷卻後即可打開反應器，收集粒子。
- (3) 利用抽氣過濾裝置收集已滲入發泡劑的粒子，在抽氣過濾的過程中以冰水沖洗粒子，其目的是為了洗去在粒子表面的介面活性劑，另一方面使用冰水清洗也是避免將粒子內的發泡劑洗出。
- (4) 最後將收集到的粒子放在室溫下 4 天以確定在表面的水分已完全除去，接著將已滲入發泡劑的粒子放入冰箱中冷藏。

4-4- 4 PMMA/PS 發泡實驗

在這個實驗中，我們將已滲入發泡劑的共聚物粒子丟入兩種介質中進行發泡實驗。以下詳述在兩種介質中之實驗步驟：

(1) 沸水：將已滲入發泡劑的共聚粒子丟入沸水中使其內的發

泡劑受熱變為氣態，進而發泡，在沸水中發泡時間為 6min，發泡結束後將其發泡粒子置於室溫下一個禮拜，進行熟化的動作。

(2) 甘油：甘油溫度控制在 110°C，接著將已滲入發泡劑的共聚粒子丟

入甘油中使其內的發泡劑受熱變為氣態，進而發泡，發泡時間為 3min，發泡結束後將其發泡粒子至於室溫下一個禮拜，進行熟化的動作。

第五章 結果與討論

本研究結果首先會探討兩種不同的攪拌棒對產物粒徑分佈的影響，接著會針對粒徑分佈結果較窄的攪拌棒做下面兩大方面的研究：

(一) 二步法：

此研究結果首先針對懸浮聚合探討不同比例的 MMA 及 Styrene 加入不同助劑時產物粒徑在 0.2~0.5mm 間的分佈情況；接著會探討滲入發泡劑的含量與發泡倍率的關係，確定其對粒徑分佈及發泡的影響。

(二) 一步法：

由於設備的緣故，在此實驗中並不會探討粒徑分佈的情形，此研究主要針對 PMMA 粒子發泡的可行性作探討，分析其發泡倍率。

◆ 經搖篩機所得的粒徑分佈，可得到兩個數據；

1. 產率：定義產率為(實際得到的產物總重/原始進料重)*100%
2. 0.2~0.5mm 之間的重量的百分比：定義為(在 0.2~0.5mm 間的重量/實際得到的產物總重)*100%

5-1 改變攪拌棒的種類

本節探討不同種類的攪拌棒對粒徑分佈及產率的影響；實驗條件為去離子水 600g、起始劑 B.P.O 用量為 0.36g、分散劑為 PVA 用量為 0.2g，單體為 84g MMA 與 36g Styrene(MMA:St=7:3)，攪拌轉速起始為 400rpm 一個小時再降至 300rpm 三個小時，共反應 4 小時、反應溫度為 83°C。

由圖 5-1-1 為平板式的攪拌棒所做的粒徑分佈圖，可以清楚發現其粒徑分佈範圍很大；而在圖 5-1-2 是使用螺旋葉攪拌棒所得的粒徑分佈圖，其粒徑分佈的範圍比平板式的攪拌棒明顯變窄，文獻提到在懸浮聚合過程中決定粒徑的大小主要來自兩種作用力，一個為攪拌葉片給的剪切力使液滴被切的更碎，另外一個為融合的力量，也就是說當兩顆液滴碰撞時會產生融合的現象，會使的液滴粒徑變大，而反應過程中這兩個力會不斷影響粒徑。攪拌棒的不同也就造成了兩種作用力的不同，我們推測在平板式攪拌棒的破壞-融合作用對於每一個反應中的液滴所給予的力量並不均勻，也就是說在水中每滴液滴在不同位置所受到攪拌棒的剪切-凝聚能力不同。這也就是造成粒徑分佈不均的原因，而在螺旋葉攪拌棒方面，因為其剪切造成的水流方向與平板式攪拌棒不一樣，故我們推估螺旋葉攪拌棒對液滴受力較均一。針

對上面結果我們再進一步改變不同單體比例以證明螺旋葉攪拌棒對粒徑分佈是否真的有很大的改善。圖 5-1-3 到圖 5-1-5 分別表示 MMA 及 Styrene 的單體比例為 8:2；9:1，及 PMMA，可以明顯發現以上的粒徑分佈圖皆十分相近；在圖 5-1-6 表示兩種攪拌棒及使用螺旋葉攪拌棒時不同單體的產率及 0.2-0.5mm 之間的比例，可以看到無論在產率或在 0.2-0.5mm 之間，螺旋葉型的皆比平板式高出許多，推估產率增加的原因為在螺旋葉攪拌棒粒徑分佈中，可以發現粒徑皆偏小，而在聚合過程中，推測由於小顆粒的熱傳較快，故小顆的粒子會較先聚合完成，依據文獻中提到為了增加產率會在聚合的最後一段時間提高溫度使在粒子內部還未聚合完成的單體加速聚合，使產率上升。在此我們推測是類似的情況，對於較小的粒子聚合的完成度相對也會提高。而在平板式的攪拌棒聚合過程中，有些較大粒徑的部分，可能內部還有些單體未聚合完成。圖 5-1-7 到圖 5-1-10 為添加 3wt% 的硬脂酸時的粒徑分佈圖，可以發現分佈情況跟未加入硬脂酸時的情況類似；而在圖 5-1-11 中也可以發現在產率及 0.2-0.5mm 之間的比例也都有 85% 以上。在圖 5-1-12 到圖 5-1-15 發現粒徑分佈較寬，推測原因可以為加入 PW 增加分散相的黏度，進而造成粒徑控制較困難，而在圖 5-1-16 可以發現產率明顯比之前的低，只有接近 8 成左右。此外我們針對兩種攪拌棒所得的粒子外觀以 OM 及 SEM 來觀察其差異，圖 5-1-17 分

別為兩種攪拌棒的 OM 圖，可以發現兩張相似，在粒子的邊緣會有毛邊的產生，而進一步以 SEM 確定其表面，圖 5-1-18 可以發現所謂的毛邊即為許多小顆粒所組成，其尺寸皆在奈米，造成這樣的原因推測為，在聚合過程中小液滴被切的很碎，很快就聚合成較似固體的聚合物，另外推測小顆粒的產生有可能是在整個反應過程中有些許乳化聚合的情況產生，其小顆粒會附著在黏度增大但尚未成為固體的較大顆的粒子上，進而形成這樣附著的現象。為了改善小分子附著的情況，們嘗試使用物理方法將粒子使用超音波震盪器震盪 7 小時，再使用 OM 及 SEM 觀察表面情況，由圖 5-1-20 可以發現原本附著在上面的小顆粒不見了，表面變的平滑許多，由肉眼觀察粒子也可以發現粒子變為透明的，跟未震盪前白色粒子不一樣，但由於附著的小顆粒對後續的發泡實驗並沒有太大的影響，所以在往後的實驗中並不會將粒子進行震盪這項動作。

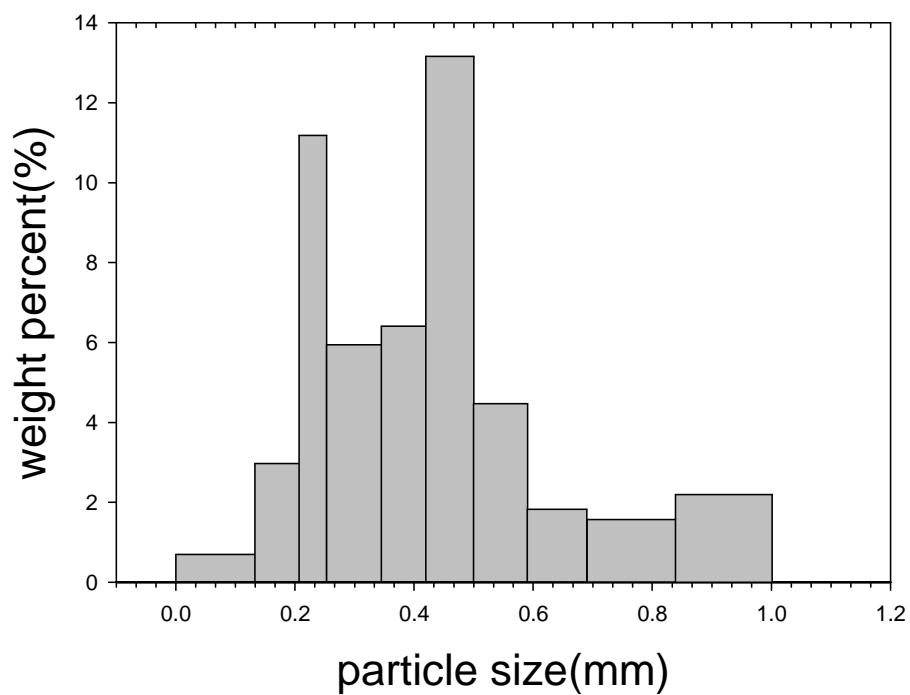


圖 5-1-1 平板式攪拌棒粒徑分佈圖

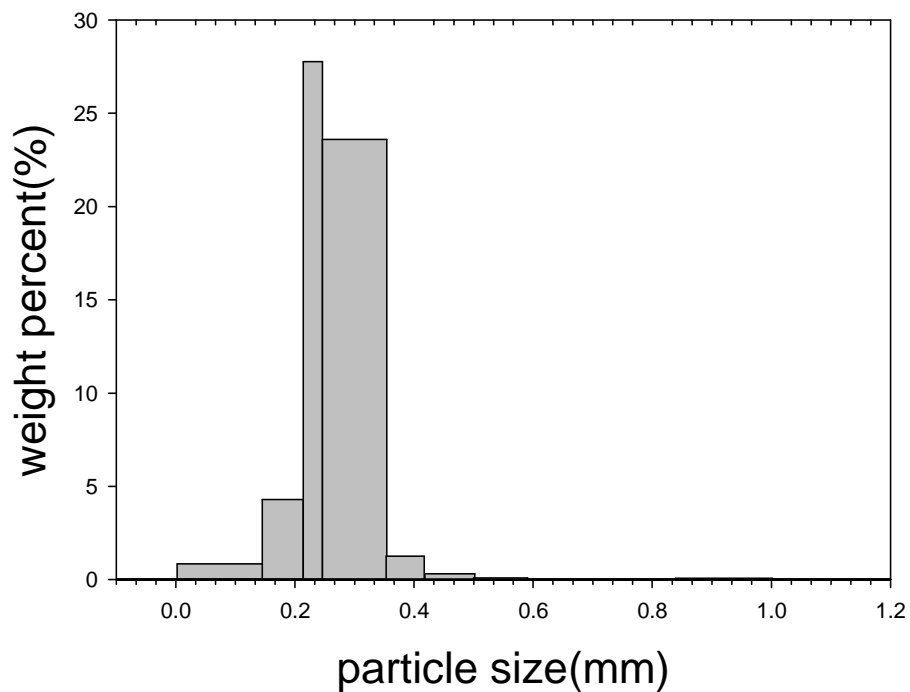


圖 5-1-2 螺旋葉攪拌棒之粒徑分佈圖

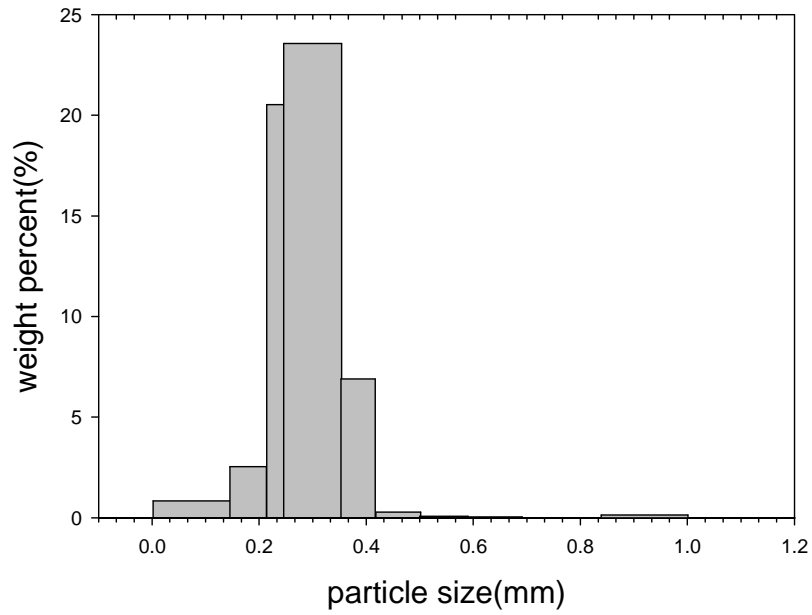


圖 5-1-3 使用螺旋葉攪拌棒-單體比例 MMA:Styrene=8:2 之粒徑
分佈圖

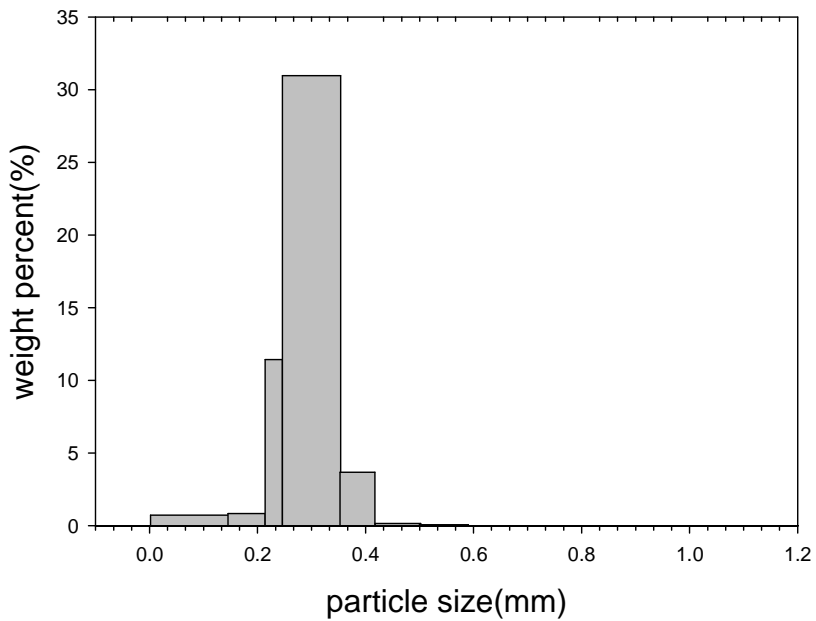


圖 5-1-4 使用螺旋葉攪拌棒-單體比例 MMA:Styrene=9:1 之粒徑分
佈圖

佈圖

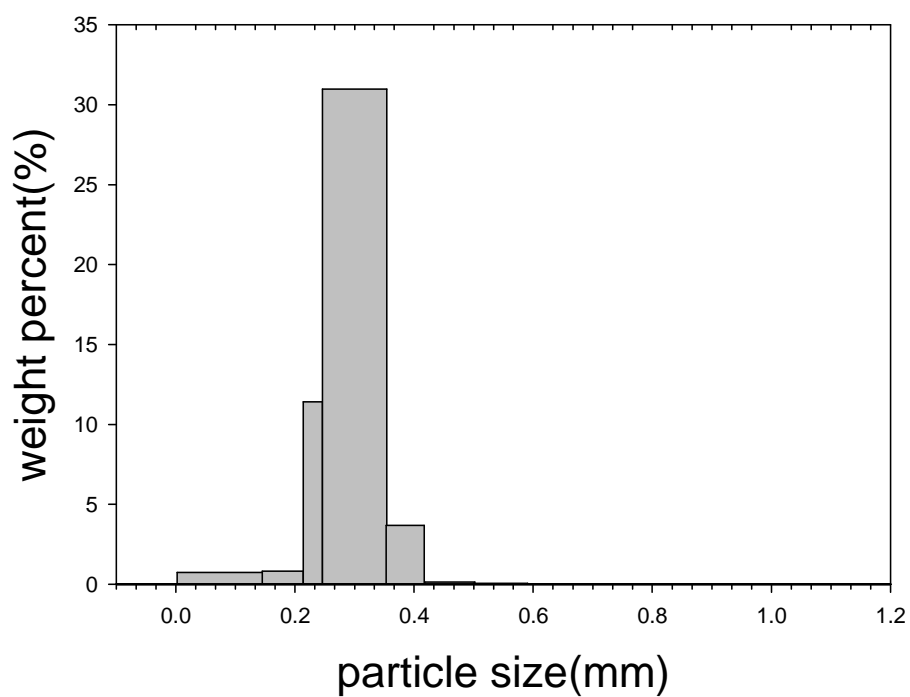


圖 5-1- 5 使用螺旋葉攪拌棒-PMMA 之粒徑分佈圖

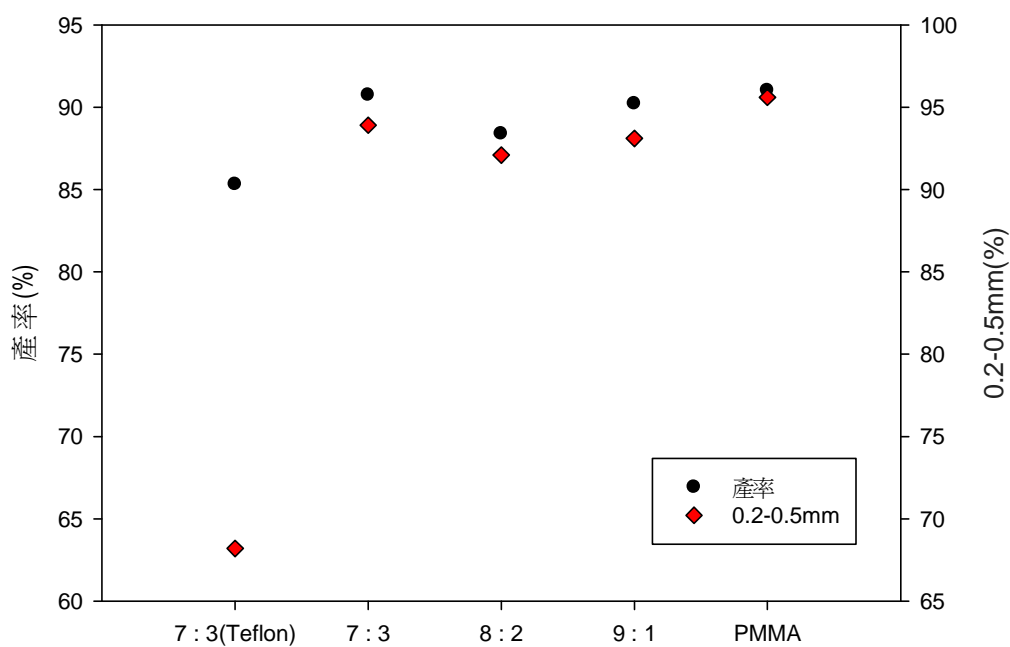


圖 5-1- 6 不同單體比例的產率及 0.2-0.5mm 之重量百分比

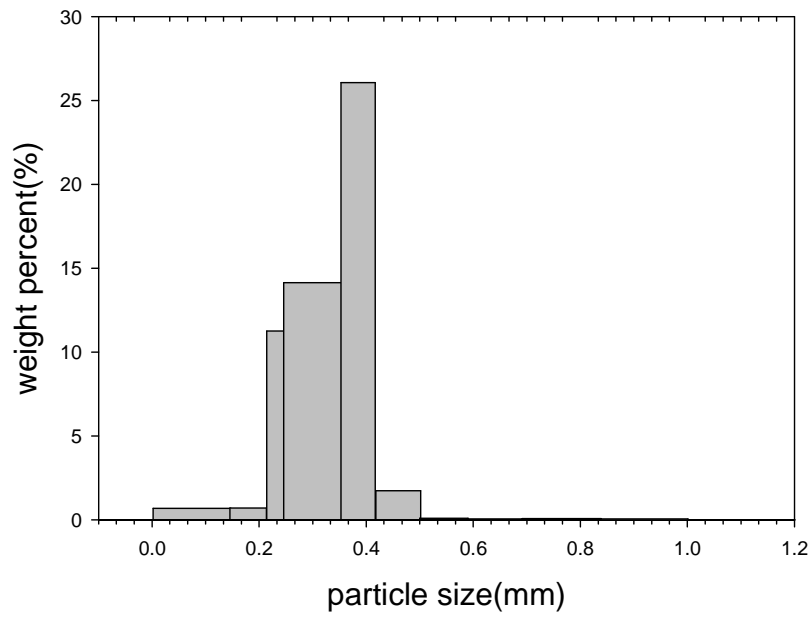


圖 5-1- 7 添加 3wt% 硬脂酸-單體比例 MMA:Styrene=7:3 之粒徑分佈圖

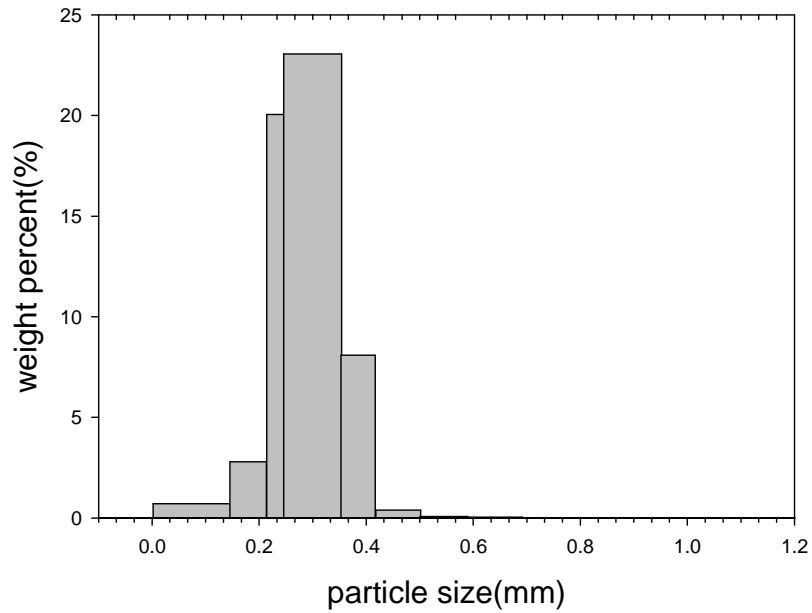


圖 5-1- 8 添加 3wt% 硬脂酸-單體比例 MMA:Styrene=8:2 之粒徑分佈圖

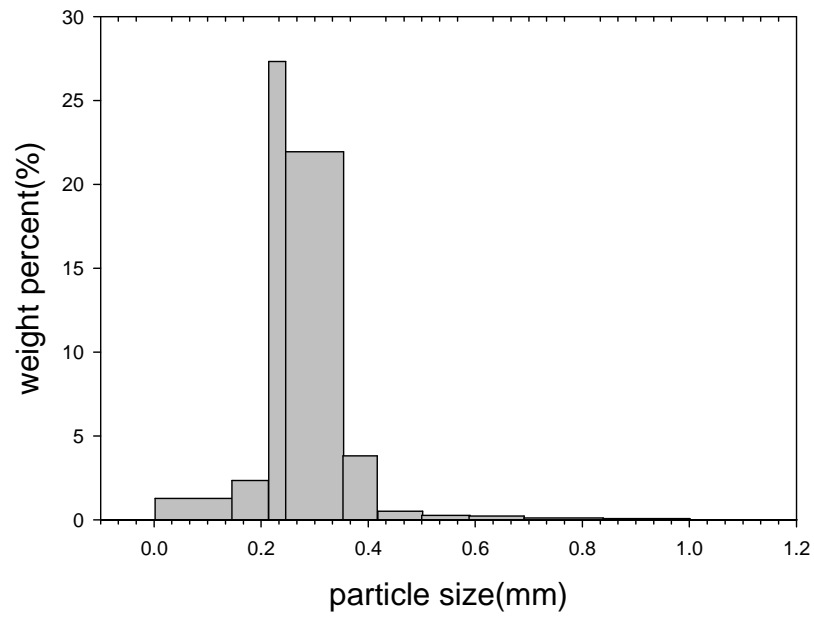


圖 5-1- 9 添加 3wt% 硬脂酸-單體比例 MMA:Styrene=9:1 之粒徑分佈圖

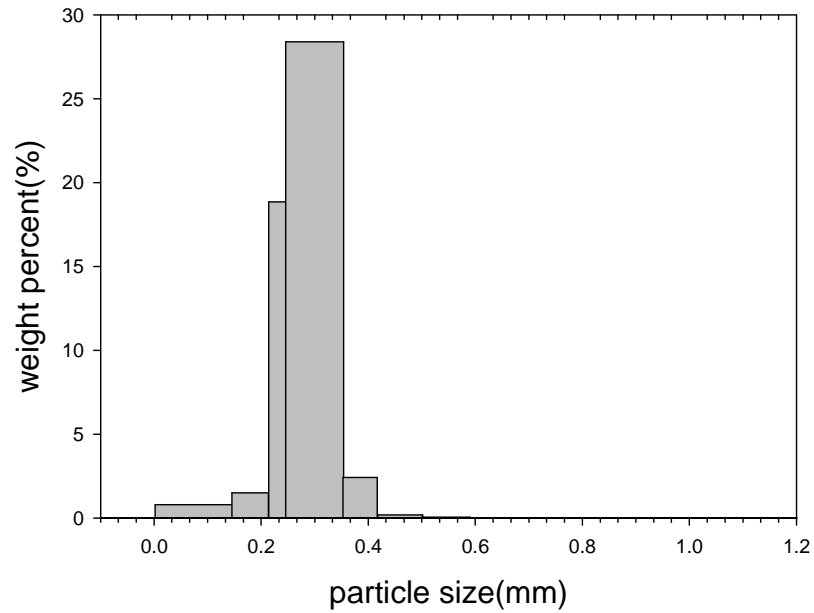


圖 5-1- 10 添加 3wt% 硬脂酸-PMMA 之粒徑分佈圖

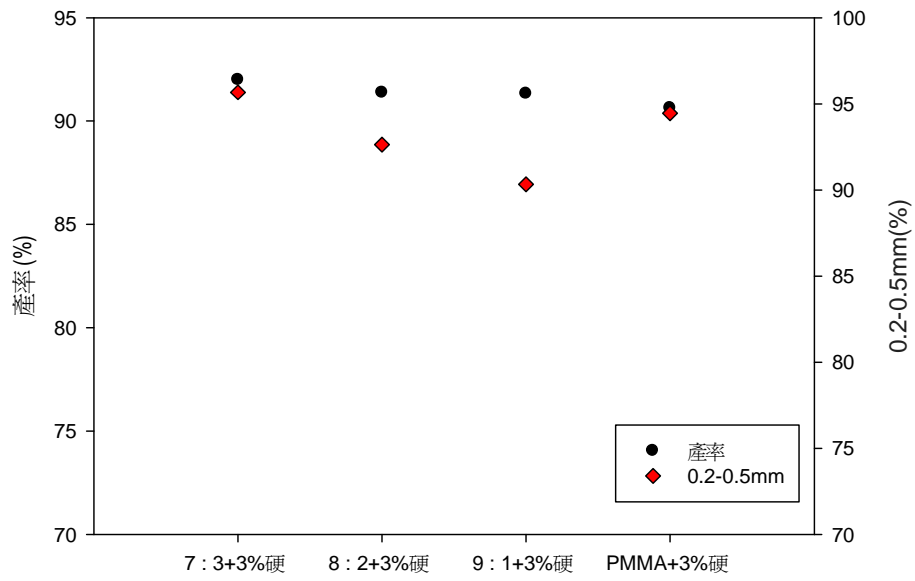


圖 5-1- 11 添加 3wt% 硬脂酸-不同單體比例的產率及 0.2-0.5mm 之重量百分比

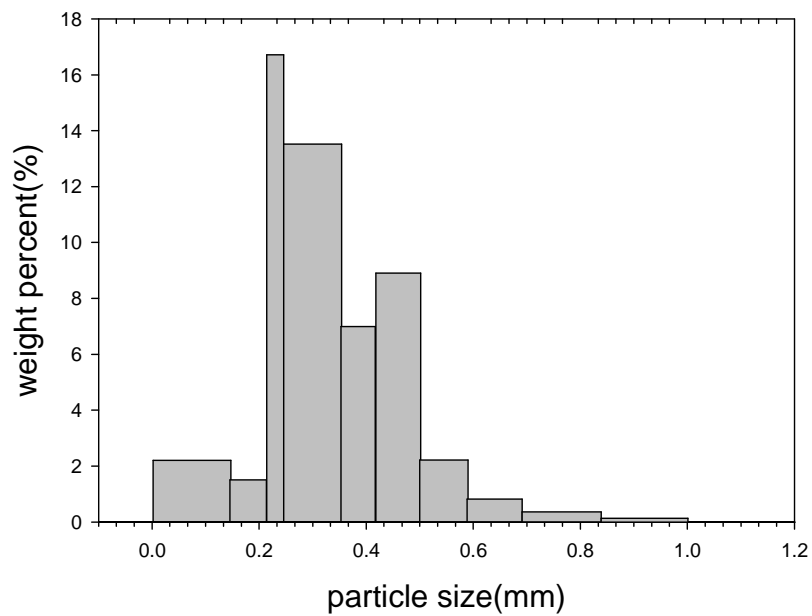


圖 5-1- 12 添加 1wt%PW-單體比例 MMA:Styrene=7:3 之粒徑分佈圖

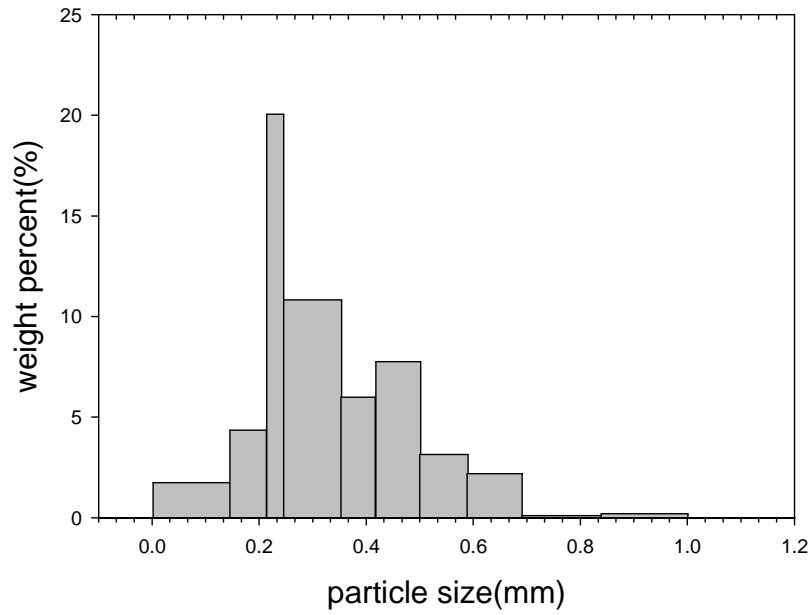


圖 5-1- 13 添加 1wt%PW -單體比例 MMA:Styrene=8:2 之粒徑分佈圖

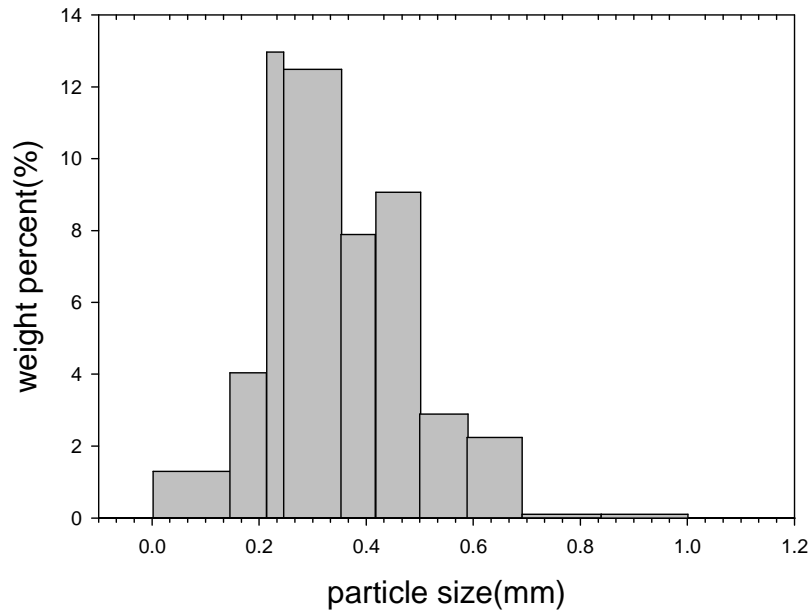


圖 5-1- 14 添加 1wt%PW -單體比例 MMA:Styrene=9:1 之粒徑分佈圖

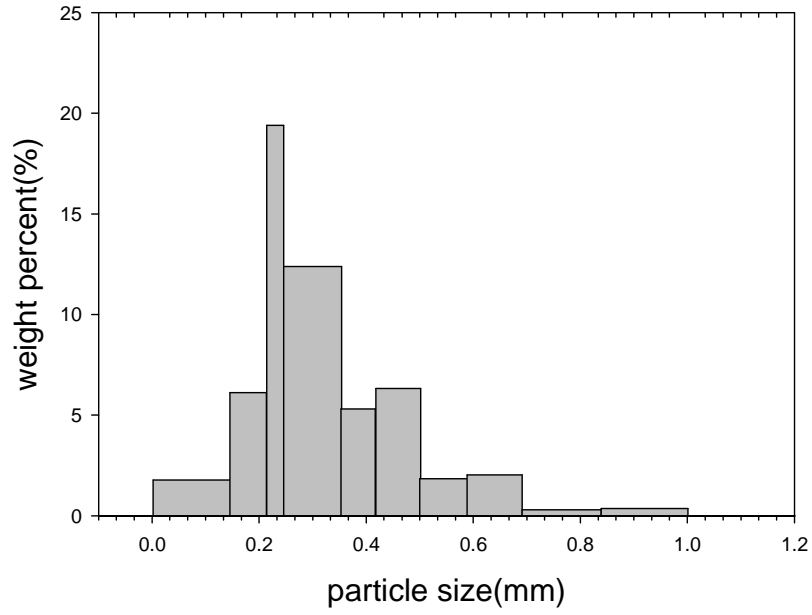


圖 5-1- 15 添加 1wt%PW -PMMA 之粒徑分佈圖

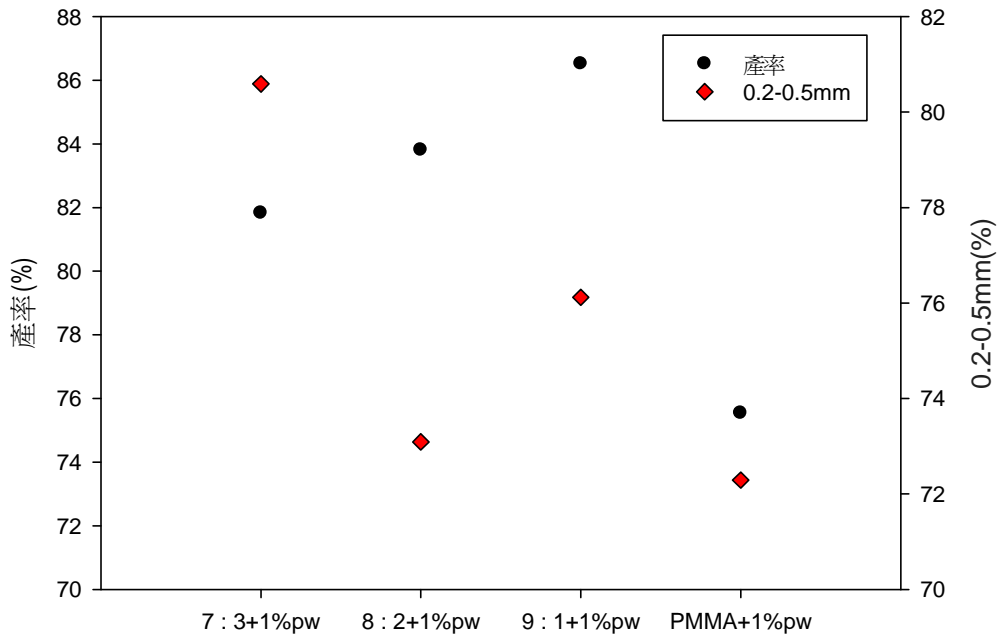
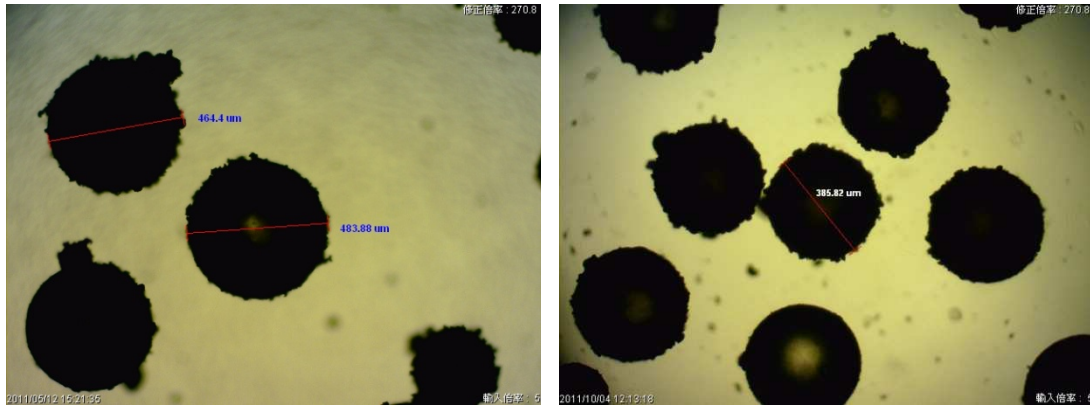


圖 5-1- 16 添加 1wt%PW -不同單體比例的產率及 0.2-0.5mm 之重量

百分比



(a)

(b)

圖 5-1- 17 單體比例 MMA:Styrene=7:3 之 OM 圖- (a)平板式攪拌棒(b)

螺旋葉攪拌棒

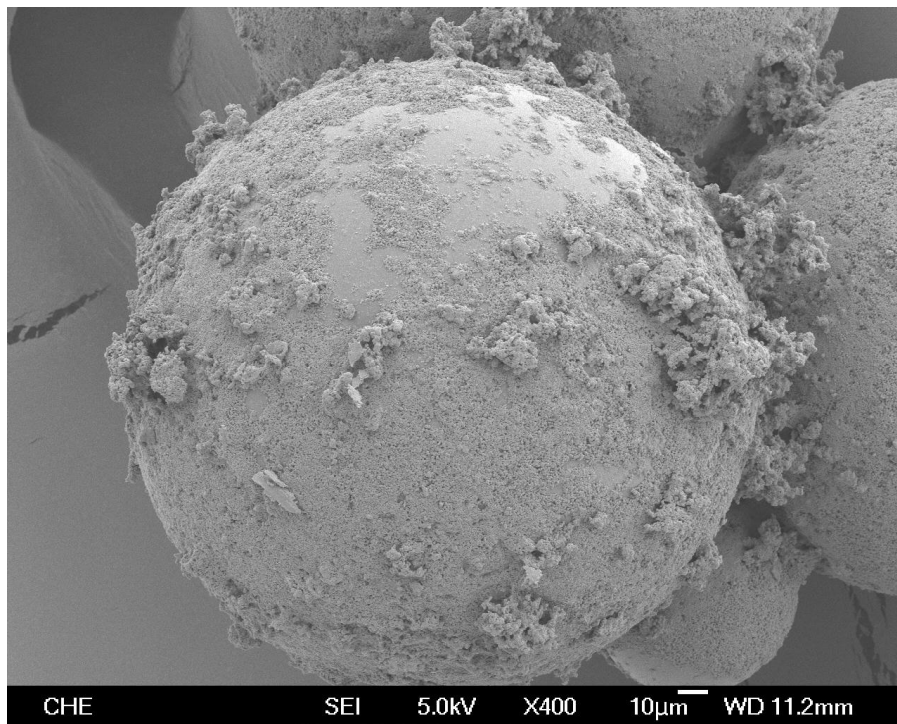


圖 5-1- 18 平板式攪拌棒-單體比例 MMA:Styrene=7:3 之 SEM 圖

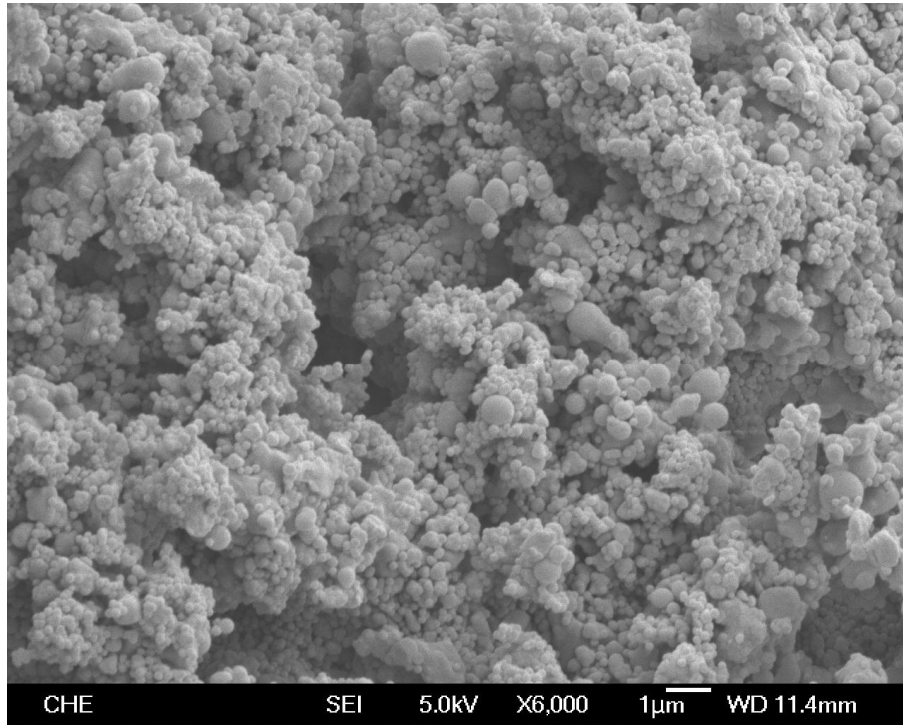
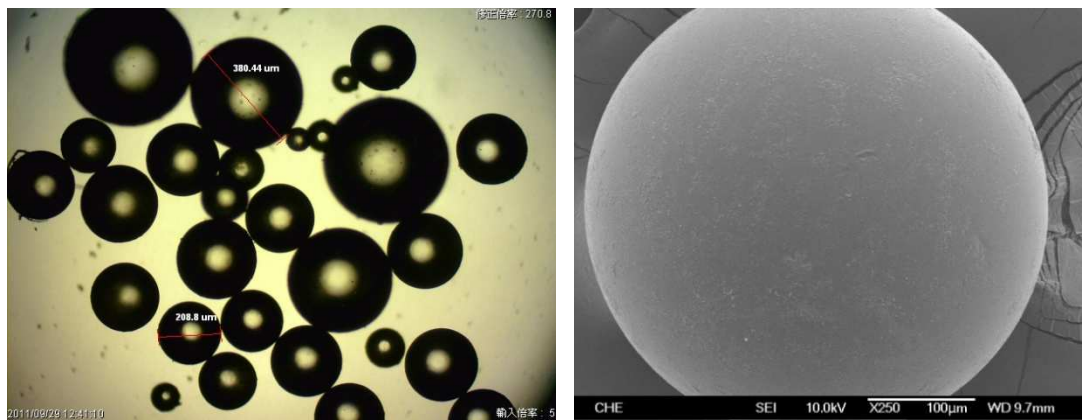


圖 5-1- 19 平板式攪拌棒-單體比例 MMA:Styrene=7:3 之局部 SEM 圖



(b)

(b)

圖 5-1- 20 平板式攪拌棒-單體比例 MMA:Styrene=7:3，震盪 7 小時後
之 (a)OM 圖(b)SEM 圖

5-2 二步法-不同單體比例及添加物對發泡的影響

本研究針對 MMA:St 單體比例為 7:3、8:2、9:1、PMMA，及添加 PE 臘(PW)及硬脂酸來做探討，研究中會先確定不同粒子的 Tg，且用 GC 分析粒子內部發泡劑含量，最後會使用 OM 來分析粒徑，再使用 SEM 確定發泡粒子的內部結構。

5-2-1 不同單體比例對發泡的影響

此章節針對不同單體比例來做探討，首先我們針對不同單體比例作基本性質測試。由圖 5-2-1-1 的 DSC 分析中，可以發現加入越多 MMA 單體 Tg 越高，表 5-2-1-1 則是列出各不同單體比例的 Tg 及分子量；此外，使用 GC 測量發泡劑含量的結果如表 5-2-1-2 所示，表中也顯示用水來發泡不同單體比例的發泡倍率，顯示添加較多的 MMA 時，內部戊烷含量會減少。我們預測這是因為 MMA 對戊烷的親合性較差，這樣的結果也可以由發泡倍率來應證。發泡倍率是使用 OM 來觀察粒徑大小：其方法是約取 30 顆粒子的直徑平均值來當作粒徑值，然後再將發泡後粒徑除以原始直徑後再取三次方即為發泡倍率。由這發泡實驗可以發現單體比例 9:1 及 PMMA 用水無法發泡；推測可能原因有兩個：一個可能原因為在這兩個比例的 Tg 較高，而熱水的溫度無法使粒子軟化，使發泡無法順利進行。另外一個原因可能為發泡劑量太少，通常戊烷含量要在 6% 左右發泡比較能順利進行，

而在 7:3 和 8:2 的單體比例下的產物戊烷的含量大概接近 4%，可是在 9:1 及 PMMA 的產物發現戊烷含量只有 1% 左右，這可能就是造成無發順利發泡的原因。此外，由於水能發泡的最高溫度較低我們嘗試使用甘油進行發泡，其結果如表 5-2-1-3。甘油發泡的溫度在 110°C，從表中結果可以發現不論哪個單體比例下都可以順利發泡，而 7:3 及 8:2 的發泡倍率還是比另外兩種比例的發泡倍率大，但整體而言發泡倍率皆小於以水發泡的情況，可能原因為對 7:3 及 8:2 而言 Tg 較低，所以在 110°C 下發泡會使得粒子受熱後內部發泡劑快速氣化膨脹，但太高的溫度也會使粒子在快速膨脹後表面產生軟化，而使得粒子快速萎縮變小，造成發泡效果不佳，在圖 5-2-1-2 可以很清楚比較發泡倍率的不同。

對於發泡過後的粒子，使用 SEM 來確定其剖面的內部結構。圖 5-2-1-3 為以水發泡的 7:3 及 8:2 的 SEM 圖，在剖面圖中兩者發泡情況並無太大不同，但可以發現在粒子內部較外側的部分，其發泡孔洞較小較密集，而中間的氣孔較大；在圖 5-2-1-4 中為使用甘油發泡的 SEM 圖，可以發現 7:3 的氣孔比使用水來發泡的氣孔有變大的情況，可能原因為在 110°C 下，7:3 的 Tg 較低，所以造成有部分軟化的情況，而使得內部氣孔互相連接，使氣孔變大；而在 8:2 的情況與用水發泡作比較，可以發現有類似的結果；另外在 9:1 及 PMMA 的剖面，跟

上面兩種有較大的不一樣，可以發現兩者的氣孔分散的較均一，可能因為在這兩者的 MMA 含量較高，使在粒子內部對正戊烷的親和性也較均一。

MMA:St	7:3	8:2	9:1	PMMA
Tg(°C)	104.67	105.57	107.32	108.03
Molecular weight	93000	84000	82000	66000
PDI	1.24	1.23	1.22	1.20

表 5-2-1- 1 不同單體比例基本性質測試

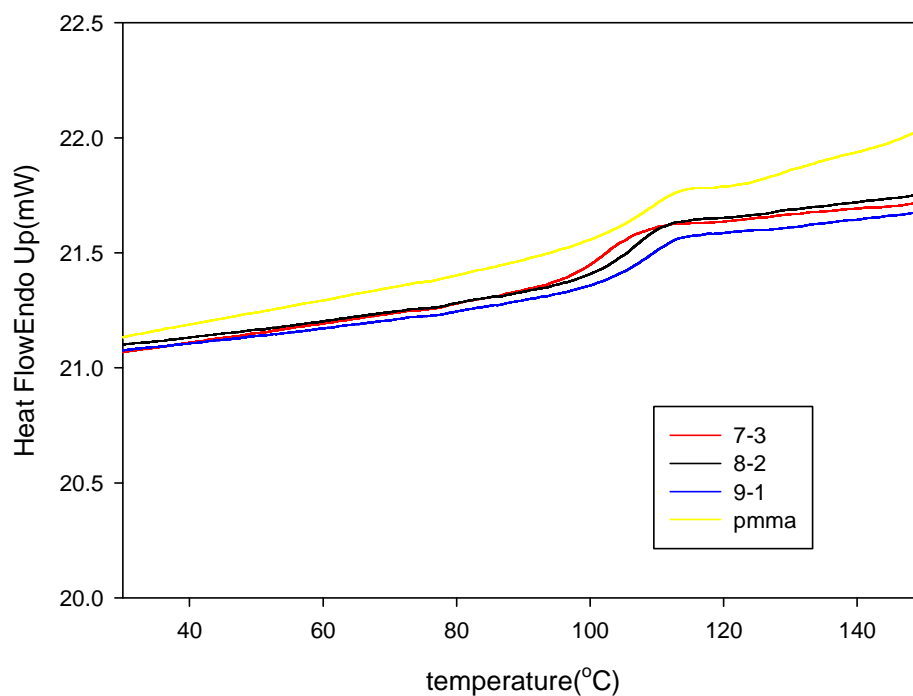


圖 5-2-1- 1 不同單體比例的 DSC 圖

MMA : St	7:3	8:2	9:1	PMMA
原始直徑(mm)	0.3	0.3	0.3	0.3
發泡後直徑(mm)	0.81	0.71	0.3	0.3
發泡倍率	19.68	13.26	0	0
正戊烷含量	3.21	2.10	1.39	1.03

表 5-2-1- 2 使用熱水進行發泡-發泡前後粒徑變化

MMA : St	7:3	8:2	9:1	PMMA
原始直徑(mm)	0.3	0.3	0.3	0.3
發泡後直徑(mm)	0.521	0.545	0.387	0.438
發泡倍率	5.24	6.00	2.15	3.11
正戊烷含量	3.21	2.10	1.39	1.03

表 5-2-1- 3 使用甘油進行發泡-發泡前後粒徑變化

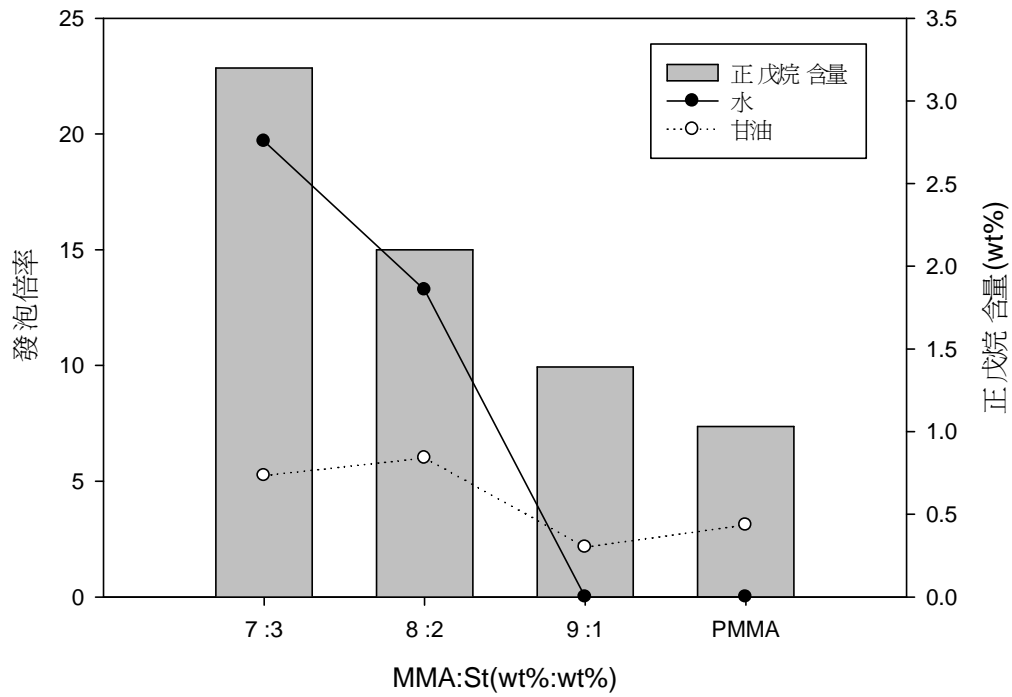


圖 5-2-1-2 不同單體比例的發泡倍率及戊烷含量

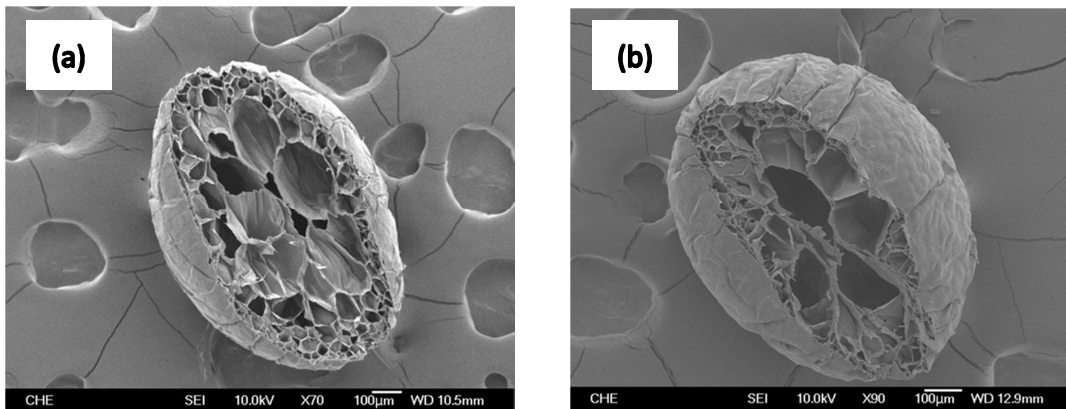


圖 5-2-1-3 以水發泡的 SEM 剖面圖-(a) MMA :St=7:3 及
(b)MMA :St=8:2

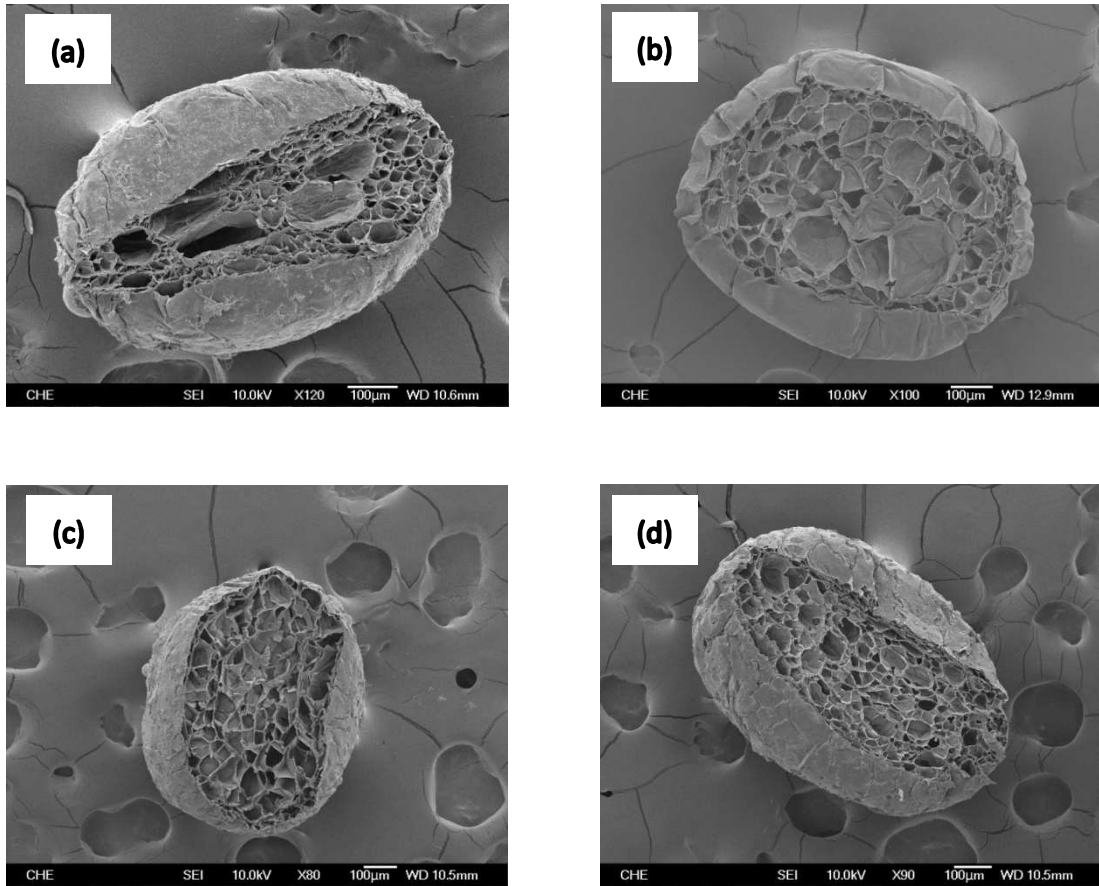


圖 5-2-1-4 以甘油發泡的 SEM 剖面圖-(a) MMA :St=7:3 ;
(b)MMA :St=8:2 ; (c)MMA :St=9:1 ; (d)PMMA

5-2- 2 添加 3wt%硬脂酸對發泡的影響

在此章節中，我們會針對不同單體比例添加 3wt%硬脂酸來做探討。首先由表 5-2-2-1 及圖 5-2-2-1 可以發現在單體比例為 7:3 及 8:2 時，Tg 會比未添加前明顯下降，但對 9:1 及 PMMA 而言 Tg 卻跟未加入硬脂酸前沒太大差別，這樣的結果也影響到後面發泡的狀況。表 5-2-2-2 為使用熱水進行發泡的結果，可以發現跟未添加硬脂酸前一樣，都只有 7:3 和 8:2 可以順利發泡，可能原因為在這兩種單體比例

下的 Tg 較低，使用熱水即可使粒子軟化。再比較同樣單體比例下的發泡倍率可以發現 7:3 在添加硬脂酸後發泡倍率變小，但差別並不大；而在 8:2 的部分，則是添加硬脂酸的發泡倍率較高，推測原因可能為加入硬脂酸可以增加 MMA 對正戊烷的親合性，使得內部正戊烷含量較未添加的增加，這可能是造成發泡倍率較大的原因。表 5-2-2-3 為在使用甘油發泡的部分，可以發現發泡情況跟未添加硬脂酸有相似的情況，每種單體比例的產物都可以順利發泡，其中以 7:3 和 8:2 的情況有比未添加硬脂酸好，但整體來說還是小於用水來發泡的結果；而 9:1 和 PMMA 的發泡情況則跟未添加的相差不大，因此在 MMA 比例較高的粒子加入硬脂酸並無法改善發泡情況。在圖 5-2-2-2 可以明顯發現在正戊烷含量方面，可以看到有添加硬脂酸的部分，粒子內部含的正戊烷含量是比未添加之前是增加的，可以證明加入硬脂酸對發泡劑的親合性有幫助，但並未明顯的反應在發泡效果上。圖 5-2-2-2 是用水來進行發泡的 SEM 圖，可以發現內部氣孔很大，跟未添加的發泡材料相比可以發現在內部外圍的部分並不會像未添加的 SEM 圖一樣有較密集的氣孔產生，推測可能為加入硬脂酸後可以使發泡劑在內部分散較均勻。圖 5-2-2-4 的 SEM 圖顯示各不同比例單體在甘油中的發泡剖面圖，可以發現在 7:3 及 8:2 的情況類似也和使用水發泡時的情況是相似的，中間的氣孔較大且會有因加熱而使得粒子間氣孔有些

微互融情況，這樣的情況也可以用來解釋為何在 7:3 和 8:2 這兩組比未添加硬脂酸的氣孔較大；另外由 9:1 及 PMMA 的 SEM 圖與未添加的情況相似，氣孔大小分佈較均一且較小。

MMA:St(wt%:wt%)	7:3	8:2	9:1	PMMA
Tg(°C)	98.02	98.56	105.32	108.08
Molecular weight	157000	114000	115000	113000
PDI	1.40	1.27	1.28	1.20

*以上單體皆含有 3wt% 硬脂酸(其中硬脂酸的重量是根據內含 MMA 的量而定)

表 5-2-2- 1 不同單體比例加 3wt% 硬脂酸基本性質測試

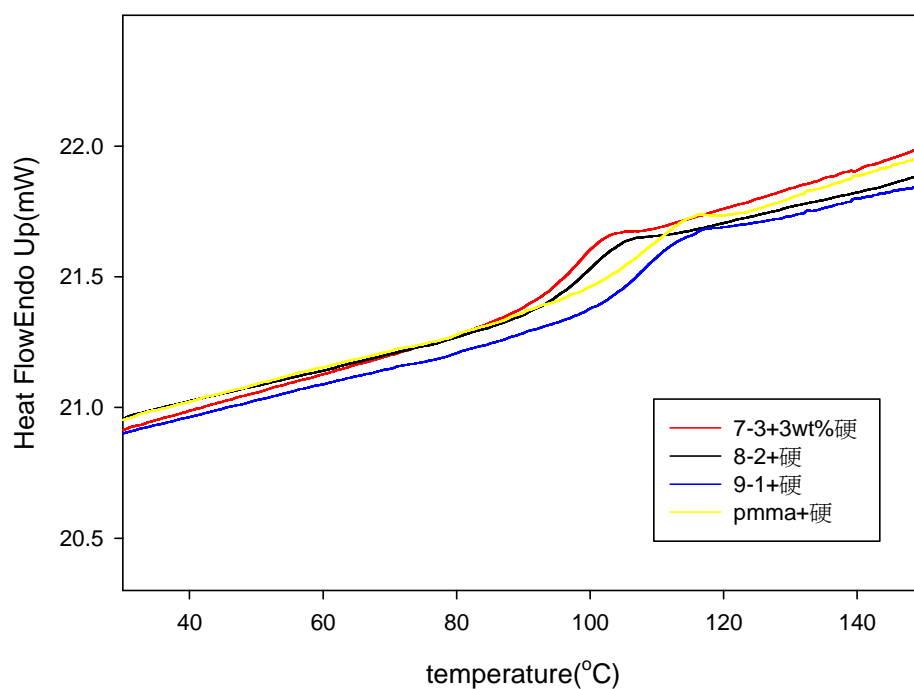


圖 5-2-2- 1 不同單體比例加 3wt% 硬脂酸的 DSC 圖

MMA : St	7:3	8:2	9:1	PMMA
原始直徑(mm)	0.3	0.3	0.3	0.3
發泡後直徑(mm)	0.79	0.75	0.3	0.3
發泡倍率	18.26	15.63	0	0
正戊烷含量	3.66	2.54	1.82	1.44

*以上單體皆含有 3wt%硬脂酸

表 5-2-2- 2 加 3wt%硬脂酸粒子使用熱水進行發泡-發泡前後粒徑變化

MMA : St	7:3	8:2	9:1	PMMA
原始直徑(mm)	0.3	0.3	0.3	0.3
發泡後直徑(mm)	0.588	0.595	0.413	0.403
發泡倍率	7.53	7.81	2.61	2.42
正戊烷含量	3.66	2.54	1.82	1.44

*以上單體皆含有 3wt%硬脂酸

表 5-2-2- 3 加 3wt%硬脂酸粒子使用甘油進行發泡-發泡前後粒徑變化

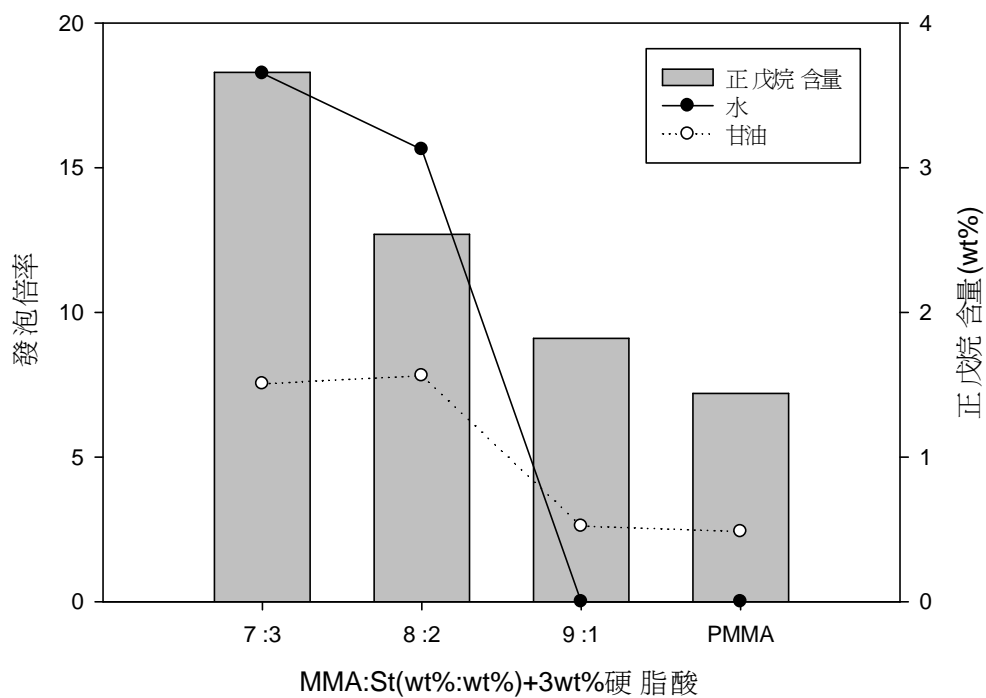


圖 5-2-2- 2 不同單體比例添加 3wt% 硬脂酸的發泡倍率及戊烷含量

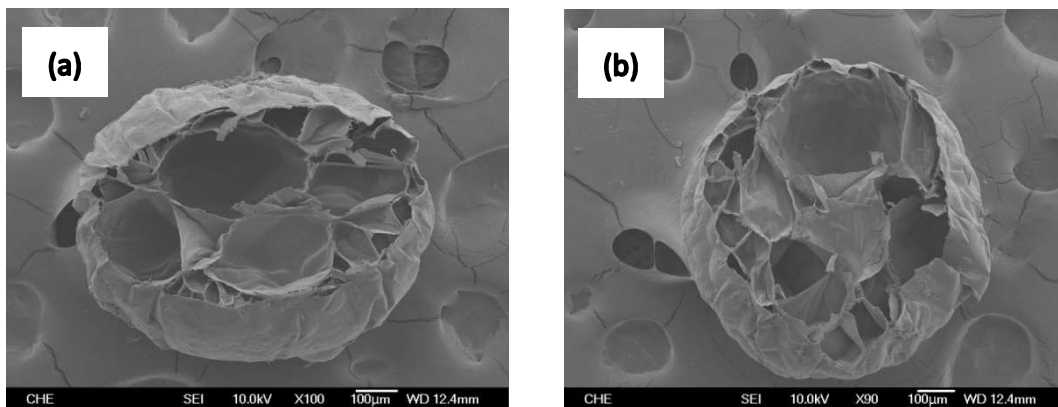


圖 5-2-2- 3 添加 3wt% 硬脂酸發泡材料以水發泡的 SEM 剖面圖

-(a)MMA :St=7:3 ; (b)MMA :St=8:2

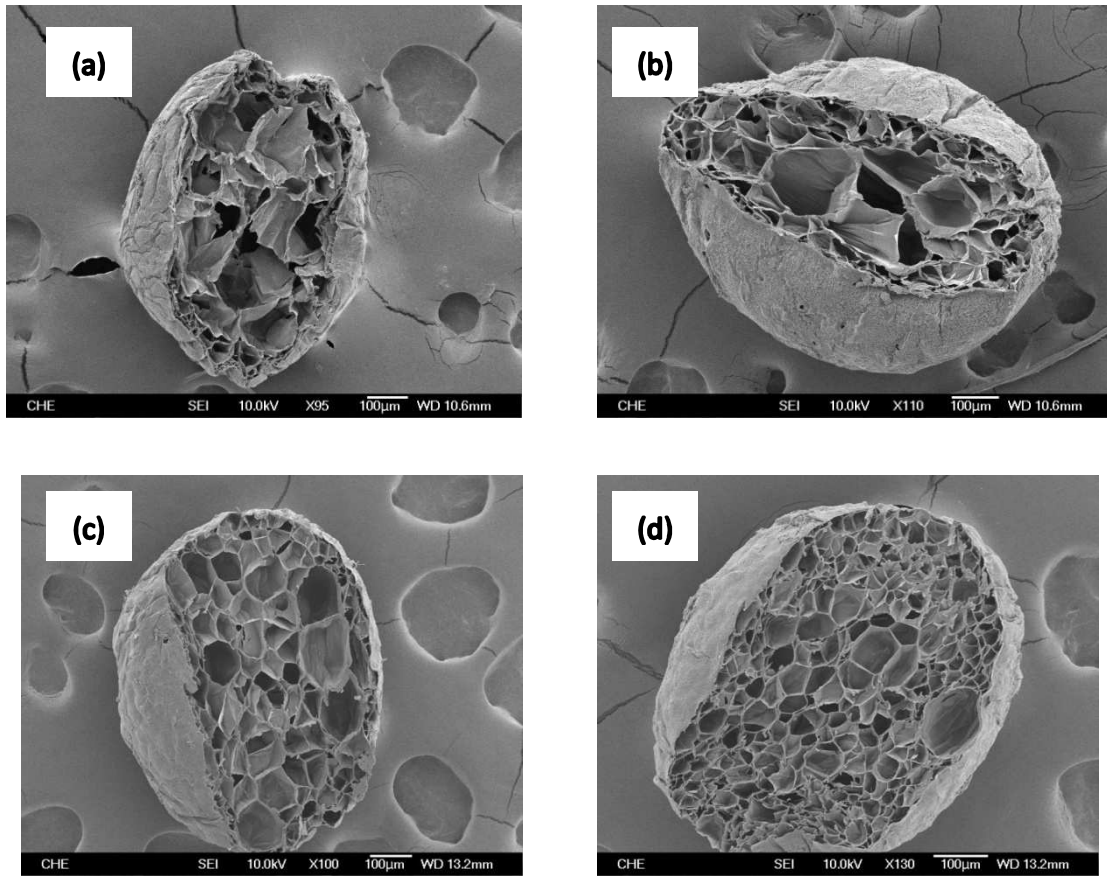


圖 5-2-2-4 加入 3wt% 硬脂酸發泡材料以甘油發泡的 SEM 剖面圖-
 (a)MMA :St=7:3 ; (b)MMA :St=8:2 ; (c)MMA :St=9:1 ; (d)PMMA

5-2-3 添加 1wt% 聚乙烯蠟(PW)對發泡的影響

在此章節中嘗試在單體中加入聚乙烯蠟使 PMMA 對正戊烷的親合性可以增加，進而希望增加發泡的倍數。表 5-2-3-1 將圖 5-2-3-1 的 DSC 圖中的 Tg 做了整理，從表中可以發現 Tg 跟未添加的情況很相近，而在表 5-2-3-2 以水來進行發泡，也可以發現 9:1 及 PMMA 都還是無法順利發泡，但發泡劑含量可以發現比未添加時的情況明顯增加，

證明加入聚乙烯蠟可以提升正戊烷對 PMMA 的親合性。在表 5-2-3-3 中使用甘油發泡的情況可以明顯發現所有的比例下，在添加聚乙烯蠟後的發泡倍率都是增加的，跟未添加的相比發泡倍率大約增加 1.5 倍，在比例 9:1 時可以明顯發現發泡倍率可以增加 3 倍。此外在圖 5-2-3-2 中可以清楚的發現使用甘油得到的發泡倍率有明顯的改善，比之前兩種情況都要好很多，在前兩次使用甘油發泡時可以發現在 9:1 跟 PMMA 的發泡倍率明顯低於 7:3 及 8:2，可是在加入 1wt%PW 後可以發現發泡倍率差距並不大，所以對於較低比例的 MMA 單體發泡倍率有明顯增加，改善了發泡情形。圖 5-2-3-3 為使用水發泡的 SEM 圖，可以發現剖面跟未添加時相似，皆是中間氣孔較大周圍較小。圖 5-2-3-4 為使用甘油進行發泡的 SEM 剖面圖，在單體比例為 9:1 及 PMMA 跟前面的情況相比氣孔分部較密集且均一，推測加入 PW 可以幫助正戊烷在高分子中分散均勻。

MMA:St	7:3	8:2	9:1	PMMA
Tg(°C)	102.53	104.70	108.18	108.59
Molecular weight	89000	103000	92000	157000
PDI	1.27	1.25	1.27	1.28

*以上單體皆含有 1wt%PW(其中 PW 的重量是根據內含 MMA 的量而定)

表 5-2-3- 1 不同單體比例加 1wt%PW 基本性質測試

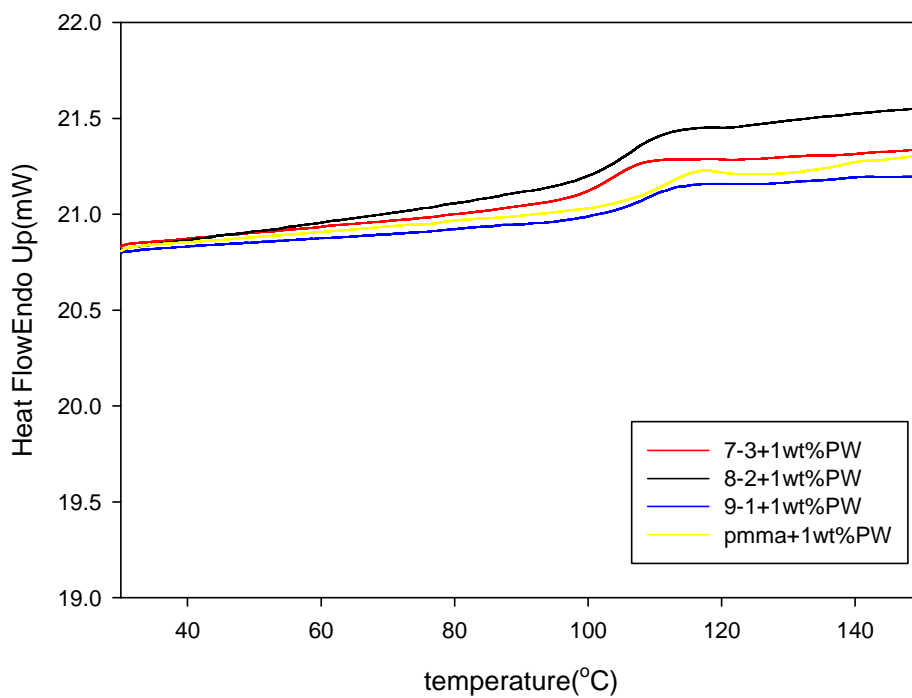


圖 5-2-3- 1 不同單體比例加 1wt%PW 的 DSC 圖

MMA : St	7:3	8:2	9:1	PMMA
原始直徑(mm)	0.3	0.3	0.3	0.3
發泡後直徑(mm)	0.75	0.73	0.3	0.3
發泡倍率	15.63	14.41	0	0
正戊烷含量	3.73	2.63	1.75	1.35

*以上單體皆含有 1wt%PW

表 5-2-3- 2 加 1wt%PW 粒子使用熱水進行發泡-發泡前後粒徑變化

MMA : St	7:3	8:2	9:1	PMMA
原始直徑(mm)	0.3	0.3	0.3	0.3
發泡後直徑(mm)	0.630	0.611	0.578	0.487
發泡倍率	9.26	8.45	7.15	4.28
正戊烷含量	3.73	2.63	1.75	1.35

*以上單體皆含有 1wt%PW

表 5-2-3- 3 加 1wt%PW 粒子使用甘油進行發泡-發泡前後粒徑變化

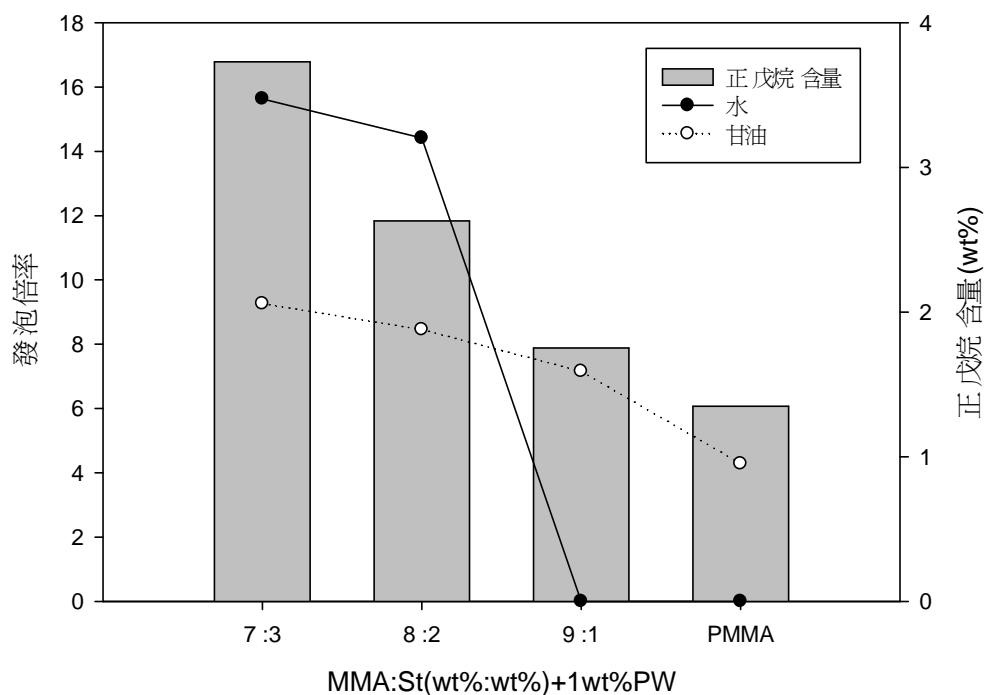


圖 5-2-3- 2 不同單體比例添加 1wt%PW 的發泡倍率及戊烷含量

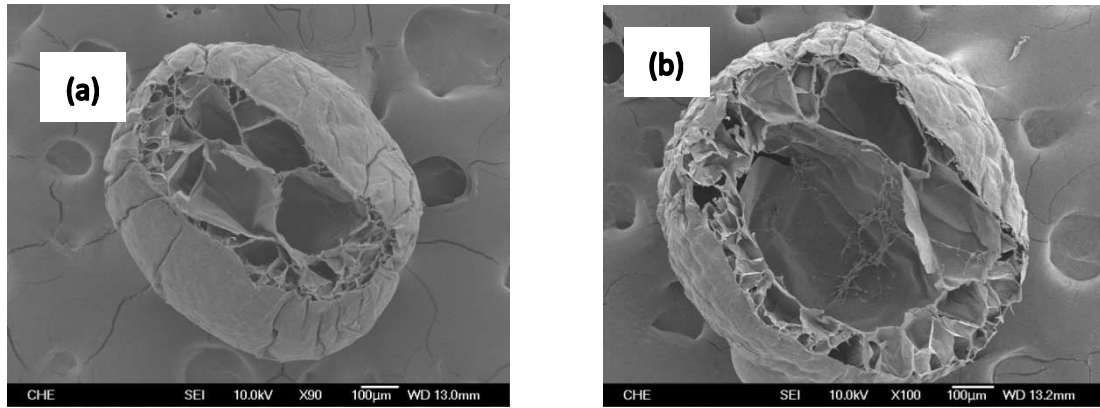


圖 5-2-3- 3 添加 1wt%PW 發泡材料以水發泡的 SEM 剖面圖
 -(a)MMA :St=7:3 ; (b)MMA :St=8:2

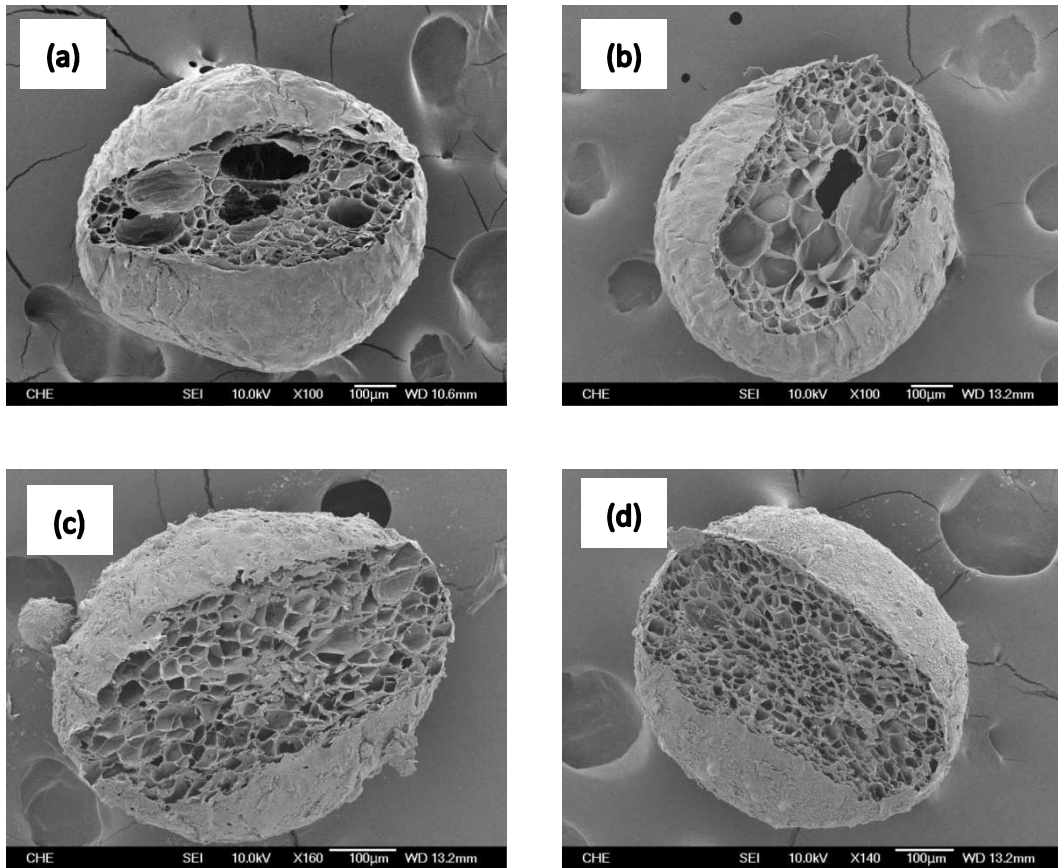


圖 5-2-3- 4 加入 1wt%PW 發泡材料以甘油發泡的 SEM 剖面圖-
 (a)MMA :St=7:3 ; (b)MMA :St=8:2 ; (c)MMA :St=9:1 ; (d)PMMA

5-3 一步法-PMMA 發泡粒子

本研究針對 PMMA 及添加硬脂酸的情況做研究，由於在一步法的實驗中以 PMMA 滲入發泡劑後即可順利發泡，所以在此部分並不會加入苯乙烯單體作討論。表 5-3-1 為由水發泡 PMMA 的結果，可以發現添加硬脂酸後對正戊烷的親合性明顯增加；發泡倍率方面跟二步法比較可以發現一步法的跟二步法中發泡倍率最高的 7:3 的發泡倍率接近，二步法在 7:3 的情況發泡倍率約為 19，而 PMMA 則是無法發泡。然而在一部法中 PMMA 的發泡倍率只略低二步法中 7:3 的發泡倍率，用水即可順利發泡；這說明了在一部法中正戊烷在聚合的過程中可以更有效包覆在 PMMA 中。此外在添加硬脂酸後對發泡的結果也有明顯改善，隨著硬脂酸量的增加，發泡倍率也明顯增加。圖 5-3-1 為 PMMA 及添加硬脂酸後的 SEM 剖面圖，可以看到兩者氣孔分布皆很均一，相較來說添加硬脂酸的氣孔分布又更加密集，與二步法中的 SEM 結果作比較也可以發現相同的清況。

材料	PMMA	PMMA +1wt%硬脂酸	PMMA +3wt%硬脂酸
原始直徑(mm)	0.3	0.3	0.3
發泡後直徑(mm)	0.76	0.77	0.81
發泡倍率	16.45	17.06	19.68
正戊烷含量	3.07	3.72	4.11

表 5-3-1 一步法使用熱水進行發泡-發泡前後粒徑變化

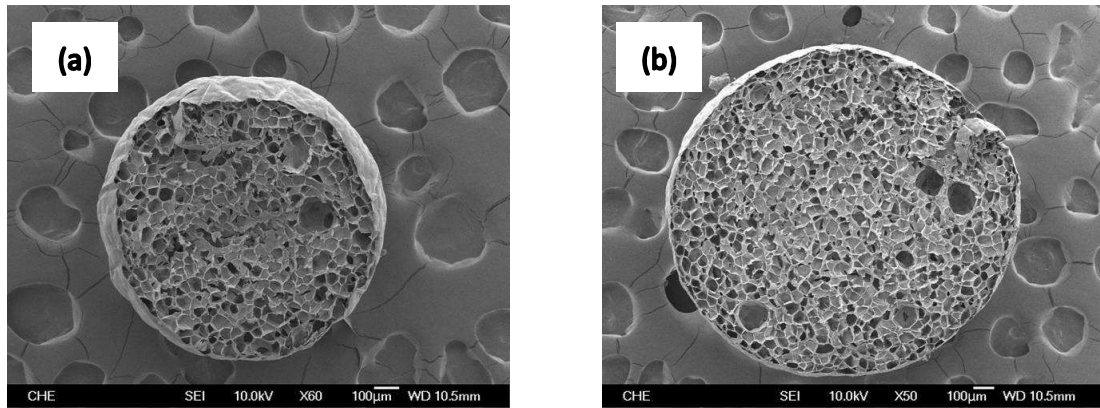


圖 5-3-1 PMMA 發泡材料以水發泡的 SEM 剖面圖

-(a)PMMA；(b)PMMA+3wt%硬脂酸

第六章 結論與建議

本次研究主要想改善兩大問題，一個為在懸浮聚合中粒徑大小分散不均；另外則是改善 MMA 對正戊烷的親合性。對於粒徑分佈的部分，我們曾嘗試加入其他分散助劑但卻無法改善粒徑分佈的問題，後來在改變攪拌棒後可以明顯發現粒徑問題改善了許多，對整體產率也有提高的較果。此外針對 MMA 對正戊烷親合性不好的問題，嘗試添加助劑使 MMA 單體比例較高的粒子也能順利發泡。以下為本次研究的結論：

1. 使用螺旋葉攪拌棒的實驗結果顯示，在單體比例不同的情況下使用螺旋葉攪拌棒皆可有效的使粒徑分佈情況改善，此外添加助劑時的粒徑分佈也有相同的情況，所以在改變攪拌棒的種類即可解決粒徑分佈很寬的問題。
2. 在二步法的研究中嘗試添加硬脂酸及聚乙烯蠟以改善 MMA 對正戊烷親合性的問題，研究中添加硬脂酸對發泡倍率並沒有造成影響，但對於粒子內部正戊烷含量有增加的情形；添加聚乙烯蠟對於發泡倍率及正戊烷含量都有明顯改善。
3. 在二步法中使用兩種介質來進行發泡的動作，可以發現由水發泡的結果只能使單體比例 7:3 及 8:2 順利發泡；使用甘油發泡的結

果可以發現所有比例皆可以順利發泡，且在添加聚乙烯蠟的發泡結果更能明顯發現各個比例的發泡倍率皆大同小異，這樣的結果也可以證實添加聚乙烯蠟可以改善 PMMA 對正戊烷的親合性，使 PMMA 發泡情況跟其他不同比例單體有相似的結果。

4. 在一步法中 PMMA 粒子用水即可順利發泡，且發泡倍率跟二步法中單體比例為 7:3 的情況相似，在一步法中添加硬脂酸來改善親合性的問題，發現可以明顯改善發泡倍率對正戊烷含量也有很明顯的改善。
5. 可嘗試改變不同的攪拌葉片，例：PBT 或 RT 攪拌葉片，來進行研究。由此可確定在懸浮聚合的過程中攪拌棒的種類會對液滴大小的造成何種影響。

參考文獻

1. 蔡宇展，真空消失模用 PMMA 發泡材製作，東海大學，2010
2. 懸浮聚合製備苯乙烯性能的研究，瞿祺，北京理工大學，2010
3. Odinei H. Gonçalves, André L. Nogueira, Pedro H. H. Araújo, Ricardo A. F. Machado, Ind. Eng. Chem. Res., 2011, v.50, 9116–9122
4. Brian W. Brooks, Chem. Eng. Technol, 2010, v.33, 1737-1744
5. 懸浮聚合，化學工業出版社，1997
6. 新型聚合物發泡材料及技術，何繼敏，化學工業出版社，2009
7. Metal Filling Characteristics of Aluminium Lost Foam Casting, Wong Yun Hong, Faculty of Mechanical Engineering Universiti Teknologi Malaysia, 2009
8. 消失模鑄造生產實用手冊，章舟，化學工業出版社，2011
9. Unit Operations of Chemical Engineering, McCabe, W., Smith, J. and Harriott, P., 2004
10. Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants (Fourth Edition) , A. Kayode Coker , Pages 445–523, 2007
11. Acrylic resin expanded beads, acrylic resin expandable beads, and method for manufacturing foamed molded article of acrylic resin expanded beads, US Patent No: 2007/0254,972
12. K.Jalili, F. Abbasi, M. Ghasemi and E. Haddadi, Journal of Cellular Plastics v45, 197-224, 2009

13. Leopoldo Vilchis, Leonardo Ríos, Marco A. Villalobos, Alain Guyot, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002 ,v.86, 3271–3285
14. Pan Z.R., Weng Z.X., Huang Z.M., *Suspension Polymerization*, Chemical Industrial Publishing, 1997
15. H. Farahzadi, M. Shahrokhi, *Iranian Journal of Chemical Engineering* ,v7,49-60, 2010
16. Jorge C. Ramirez, Jorge Herrera-Ordonez, , Virgilio A. Gonzalez, *Polymer* v.47, 3336–3343, 2006
17. Bin Yang, Koji Takahashi, Makoto Takeishi, *Journal of Applied Polymer Science*, V.82,1873-1881, 2001
18. Se Geun Lee, Jae Pil Kim, Ick Chan Kwon, Dong Soo Shin, Sung Soo Han, Won Seok Lyoo, *Journal of Applied Polymer Science* ,v. 101, 4064–4070, 2006
19. E. Haddadi, E. Mehravar, F. Abbasi, K. Jalili, *Journal of Applied Polymer Science* v. 124, 4711–4720, 2012
20. John Marshall Grim, Lancaster, Pa., US Patent 2,715,118
21. Gent AN, Tompkins DA., *J Appl Phys*, v.40, 2520-2525, 1969
22. Yoo HJ, Han CD, *Polym Eng Sci*, v.21, 69-75, 1981
23. Villamizar C.A, Han C.D, *Polym Eng Sci*, v.18, 699-710, 1978
24. D.S. Morehouse Jr., R.J. Tetreault, US Patent 3,615,972. 1971
25. J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4 ed. Wiley Interscience, New York, 1999
26. J.E. Mark, *Polymer Data Handbook*, 1, ed, Oxford University Press, New York, 1999

27. E. Mehravar, F. Abbasi, K. Jalili, M. Rezaei, S. Heydarpoor, *Journal of Applied Polymer Science* v. 48, 161-190, 2012
28. Hamid Reza Azimi, Mostafa Rezaei and Farhang Abbasi, *Journal of Cellular Plastics* v48, 125-140, 2012
29. David Douglas Goettsch, Bob Ross Powell, US Patent 6,880,618
30. Wang, L., Shivkumar, S. and Apelian, D., Effects of Polymer Degradation on the Quality of Lost Foam Castings. *Transactions of the American Foundrymen's Society* 923-933, 1990
31. S. Shivkumar, X. Yao and M. Makhlof, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.33, 39-46, 1995

附錄

附錄 A

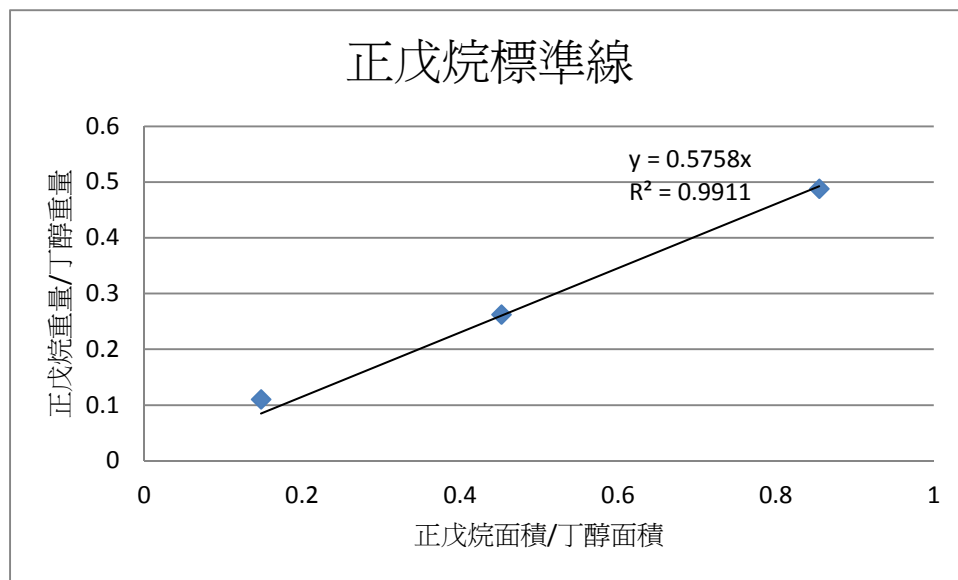


圖 A-1 GC-正戊烷標準線

附錄 B

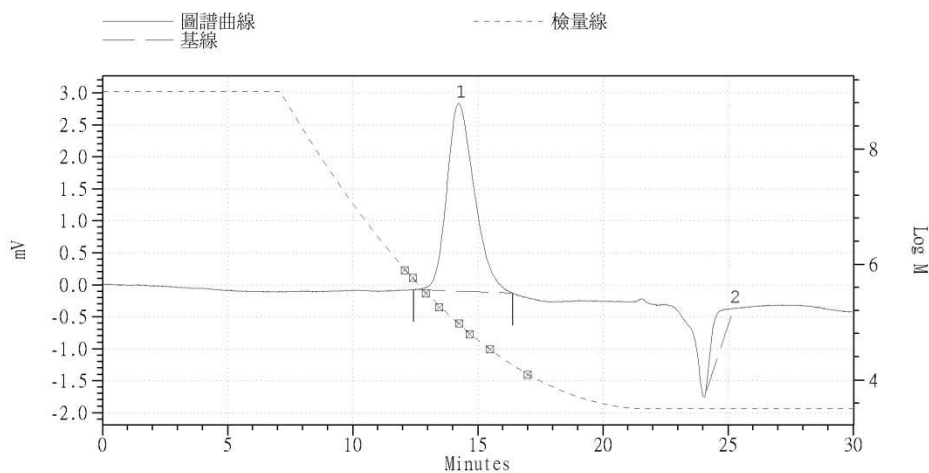
Analysis method :
 Detector : Detector Temperature (°C) :
 Column :
 Diameter (mm) : Length (cm) :
 Oven Temperature (°C) : Injector Temperature (°C) :
 Internal Standard :
 Mobile Phase : Flow rate(ml/Min.) :
 H2 Flow rate (ml/Min.) : Air Flow rate(ml/Min.) :
 Attenuation :

Oven Temperature program		
Temp (°C)	Time (Min.)	Rate(°C/Min.)
1 :	1 :	1 :
2 :	2 :	2 :
3 :	3 :	3 :
4 :	4 :	4 :
5 :	5 :	5 :

檔案名稱:7-3-1205-2.CHR
 STD. 檔案名稱:120316 STD.GSD 計算參數檔: GPCDEMO.GMT
 注射試樣時間:04-13-2012 18:19:56
 印表日期:2012-04-13 印表時間:20:18:04
 切片範圍: 12.417 到 16.377 分鐘 切片時間: 0.050 分鐘
 基線範圍: 12.550 到 16.308 分鐘
 波峰最高時間: 14.193 分鐘 分子量: 94896
 A 係數: 1.000 K 係數: 1.0000000

平均分子量值
 Mn (數平均分子量值) = 75631
 Mw (重量平均分子量值) = 93664
 Mz (Z 平均分子量值) = 114656
 Mv (黏度平均分子量值) = 93664
 I.V (固有黏度) = 93664

Dispersity 和 其它比值
 Mw/Mn= 1.24 Mz/Mn= 1.52 Mv/Mn= 1.24



檢量線資料
 2次迴歸線

$$\text{Log M} = (1.553926\text{E}+1) - (1.102299\text{E}+0)\text{T}^1 + (2.523337\text{E}-2)\text{T}^2$$

圖 B-1 MMA:St=7:3 之 GPC 圖

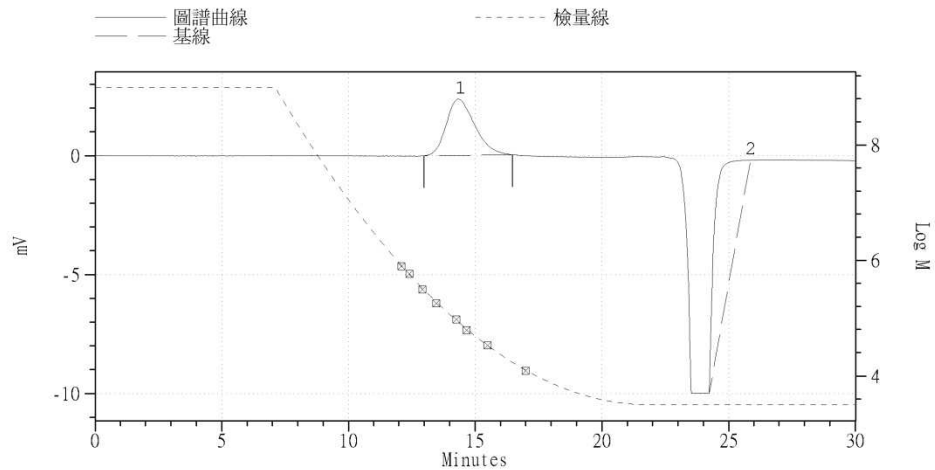
Analysis method :
 Detector : Detector Temperature (°C) :
 Column :
 Diameter (mm) : Length (cm) :
 Oven Temperature (°C) : Injector Temperature (°C) :
 Internal Standard :
 Mobile Phase : Flow rate(ml/Min.) :
 H2 Flow rate (ml/Min.) : Air Flow rate(ml/Min.) :
 Attenuation :

Oven Temperature program		
Temp (°C)	Time (Min.)	Rate(°C/Min.)
1 :	1 :	1 :
2 :	2 :	2 :
3 :	3 :	3 :
4 :	4 :	4 :
5 :	5 :	5 :

檔案名稱:8-2-1.CHR
 STD. 檔案名稱:120316 STD.GSD 計算參數檔: GPCDEMO.GMT
 注射試樣時間:03-30-2012 15:16:46
 印表日期:2012-03-31 印表時間:12:45:36
 切片範圍: 12.967 到 16.467 分鐘 切片時間: 0.050 分鐘
 基線範圍: 12.967 到 16.400 分鐘
 波峰最高時間: 14.282 分鐘 分子量: 87770
 A 係數: 1.000 K 係數: 1.0000000

平均分子量值
 Mn (數平均分子量值) = 68691
 Mw (重量平均分子量值) = 84223
 Mz (Z 平均分子量值) = 100987
 Mv (黏度平均分子量值) = 84223
 I.V (固有黏度) = 84223

Dispersity 和其它比值
 Mw/Mn= 1.23 Mz/Mn= 1.47 Mv/Mn= 1.23



檢量線資料
 2次迴歸線

$$\text{Log M} = (1.553926\text{E}+1) - (1.102299\text{E}+0)\text{T}^1 + (2.523337\text{E}-2)\text{T}^2$$

圖 B-2 MMA:St=8:2 之 GPC 圖

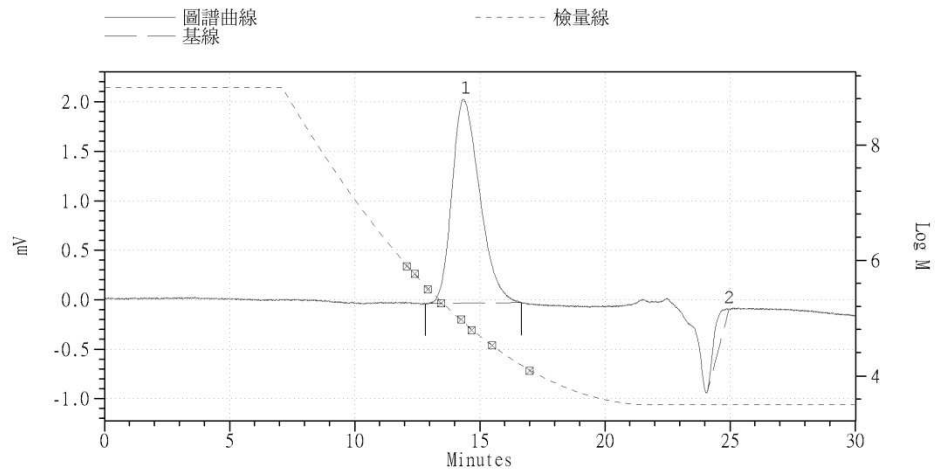
Analysis method :
 Detector : Detector Temperature (°C) :
 Column :
 Diameter (mm) : Length (cm) :
 Oven Temperature (°C) : Injector Temperature (°C) :
 Internal Standard :
 Mobile Phase : Flow rate(ml/Min.) :
 H2 Flow rate (ml/Min.) : Air Flow rate(ml/Min.) :
 Attenuation :

Oven Temperature program		
Temp (°C)	Time (Min.)	Rate(°C/Min.)
1 :	1 :	1 :
2 :	2 :	2 :
3 :	3 :	3 :
4 :	4 :	4 :
5 :	5 :	5 :

檔案名稱:9-1-2.CHR
 STD. 檔案名稱:120316 STD.GSD 計算參數檔: GPCDEMO.GMT
 注射試樣時間:03-30-2012 14:31:14
 印表日期:2012-03-31 印表時間:12:44:55
 切片範圍: 12.818 到 16.645 分鐘 切片時間: 0.050 分鐘
 基線範圍: 12.987 到 16.610 分鐘
 波峰最高時間: 14.298 分鐘 分子量: 86496
 A 係數: 1.000 K 係數: 1.0000000

平均分子量值
 Mn (數平均分子量值) = 67487
 Mw (重量平均分子量值) = 82586
 Mz (Z 平均分子量值) = 98713
 Mv (黏度平均分子量值) = 82586
 I.V (固有黏度) = 82586

Dispersity 和其它比值
 Mw/Mn= 1.22 Mz/Mn= 1.46 Mv/Mn= 1.22



檢量線資料
 2次迴歸線

$$\text{Log M} = (1.553926\text{E}+1) - (1.102299\text{E}+0)\text{T}^1 + (2.523337\text{E}-2)\text{T}^2$$

圖 B-3 MMA:St=9:1 之 GPC 圖

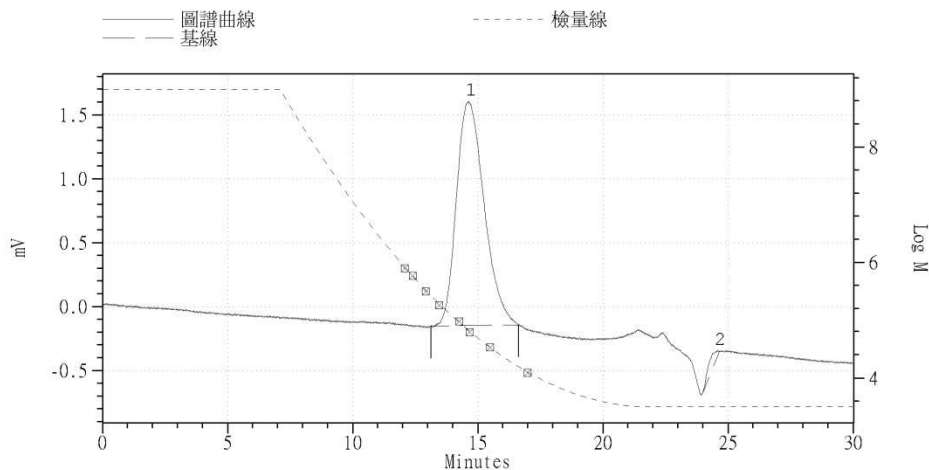
Analysis method :
 Detector : Detector Temperature (°C) :
 Column :
 Diameter (mm) : Length (cm) :
 Oven Temperature (°C) : Injector Temperature (°C) :
 Internal Standard :
 Mobile Phase : Flow rate(ml/Min.) :
 H2 Flow rate (ml/Min.) : Air Flow rate(ml/Min.) :
 Attenuation :

Oven Temperature program		
Temp (°C)	Time (Min.)	Rate(°C/Min.)
1 :	1 :	1 :
2 :	2 :	2 :
3 :	3 :	3 :
4 :	4 :	4 :
5 :	5 :	5 :

檔案名稱:pmma-2.CHR
 STD. 檔案名稱:120316 STD.GSD 計算參數檔:GPCDEMO.GMT
 注射試樣時間:03-26-2012 18:13:53
 印表日期:2012-03-27 印表時間:15:05:53
 切片範圍: 13.120 到 16.610 分鐘 切片時間: 0.050 分鐘
 基線範圍: 13.120 到 16.610 分鐘
 波峰最高時間: 14.590 分鐘 分子量: 67314
 A 係數: 1.000 K 係數: 1.0000000

平均分子量值
 Mn (數平均分子量值) = 55396
 Mw (重量平均分子量值) = 66254
 Mz (Z 平均分子量值) = 77883
 Mv (黏度平均分子量值) = 66254
 I.V (固有黏度) = 66254

Dispersity 和 其它比值
 Mw/Mn= 1.20 Mz/Mn= 1.41 Mv/Mn= 1.20



檢量線資料
 2次迴歸線

$$\text{Log } M = (1.553926\text{E}+1) - (1.102299\text{E}+0)T^{*1} + (2.523337\text{E}-2)T^{*2}$$

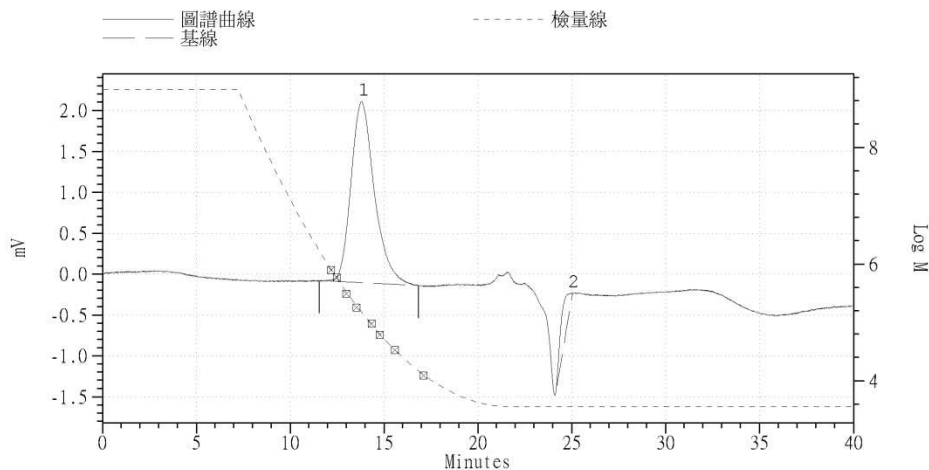
圖 B-4 PMMA 之 GPC 圖

Analysis method :
 Detector : Detector Temperature (°C) :
 Column :
 Diameter (mm) : Length (cm) :
 Oven Temperature (°C) : Injector Temperature (°C) :
 Internal Standard :
 Mobile Phase : Flow rate(ml/Min.) :
 H2 Flow rate (ml/Min.) : Air Flow rate(ml/Min.) :
 Attenuation :

Oven Temperature program
 Temp (°C) Time (Min.) Rate(°C/Min.)
 1 : 1 : 1 :
 2 : 2 : 2 :
 3 : 3 : 3 :
 4 : 4 : 4 :
 5 : 5 : 5 :

檔案名稱:7-3-in-2.CHR
 STD. 檔案名稱:120820 stand.GSD 計算參數檔: GPCDEMO.GMT
 注射試樣時間:11-13-2012 19:40:04
 印表日期:2012-11-15 印表時間:14:08:48
 切片範圍: 11.543 到 16.823 分鐘 切片時間: 0.050 分鐘
 基線範圍: 11.857 到 16.733 分鐘
 波峰最高時間: 13.737 分鐘 分子量: 155211
 A 係數: 1.000 K 係數: 1.0000000

平均分子量值
 Mn (數平均分子量值) = 112798
 Mw (重量平均分子量值) = 157983
 Mz (Z 平均分子量值) = 211812
 Mv (黏度平均分子量值) = 157983
 I.V (固有黏度) = 157983
 Dispersity 和 其它比值
 Mw/Mn= 1.40 Mz/Mn= 1.88 Mv/Mn= 1.40



檢量線資料
 2次迴歸線
 $\text{Log } M = (1.573762\text{E}+1) - (1.123912\text{E}+0)T^{*1} + (2.592584\text{E}-2)T^{*2}$

圖 B-5 MMA:St=7:3 加 3wt% 硬脂酸之 GPC 圖

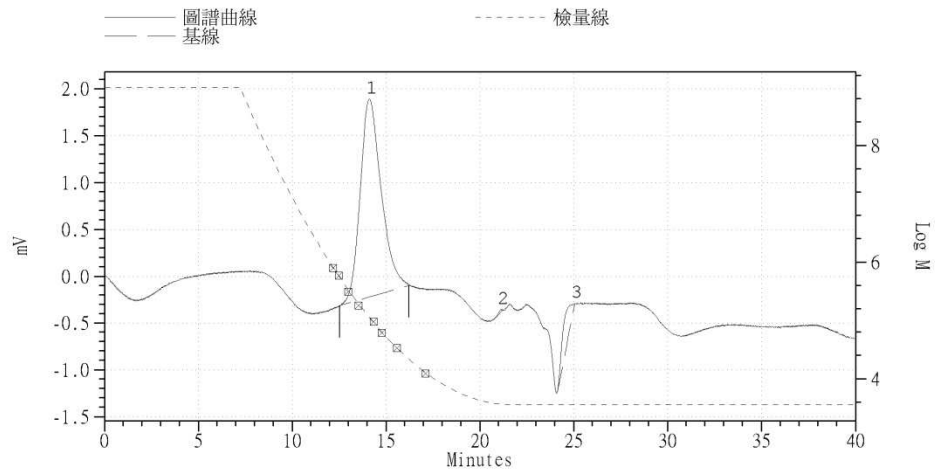
Analysis method :
 Detector : Detector Temperature (°C) :
 Column :
 Diameter (mm) : Length (cm) :
 Oven Temperature (°C) : Injector Temperature (°C) :
 Internal Standard :
 Mobile Phase : Flow rate(ml/Min.) :
 H2 Flow rate (ml/Min.) : Air Flow rate(ml/Min.) :
 Attenuation :

Oven Temperature program		
Temp (°C)	Time (Min.)	Rate(°C/Min.)
1 :	1 :	1 :
2 :	2 :	2 :
3 :	3 :	3 :
4 :	4 :	4 :
5 :	5 :	5 :

檔案名稱:8-2-in-2.CHR
 STD. 檔案名稱:120820 stand.GSD 計算參數檔: GPCDEMO.GMT
 注射試樣時間:11-13-2012 21:12:15
 印表日期:2012-11-15 印表時間:14:09:53
 切片範圍: 12.528 到 16.197 分鐘 切片時間: 0.050 分鐘
 基線範圍: 12.483 到 16.242 分鐘
 波峰最高時間: 14.058 分鐘 分子量: 115131
 A 係數: 1.000 K 係數: 1.0000000

平均分子量值
 Mn (數平均分子量值) = 90116
 Mw (重量平均分子量值) = 114458
 Mz (Z 平均分子量值) = 142084
 Mv (黏度平均分子量值) = 114458
 I.V (固有黏度) = 114458

Dispersity 和其它比值
 Mw/Mn= 1.27 Mz/Mn= 1.58 Mv/Mn= 1.27



檢量線資料
 2次迴歸線

$$\text{Log M} = (1.573762\text{E}+1) - (1.123912\text{E}+0)\text{T}^1 + (2.592584\text{E}-2)\text{T}^2$$

圖 B-6 MMA:St=8:2 加 3wt% 硬脂酸之 GPC 圖

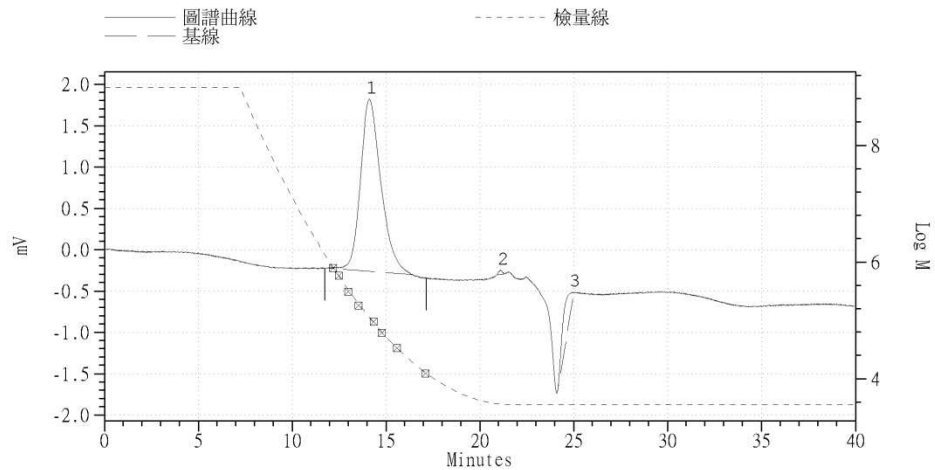
Analysis method :
 Detector : Detector Temperature (°C) :
 Column :
 Diameter (mm) : Length (cm) :
 Oven Temperature (°C) : Injector Temperature (°C) :
 Internal Standard :
 Mobile Phase : Flow rate(ml/Min.) :
 H2 Flow rate (ml/Min.) : Air Flow rate(ml/Min.) :
 Attenuation :

Oven Temperature program		
Temp (°C)	Time (Min.)	Rate(°C/Min.)
1 :	1 :	1 :
2 :	2 :	2 :
3 :	3 :	3 :
4 :	4 :	4 :
5 :	5 :	5 :

檔案名稱:9-1-in-1.CHR
 STD. 檔案名稱:120820 stand.GSD 計算參數檔: GPCDEMO.GMT
 注射試樣時間:11-14-2012 19:07:03
 印表日期:2012-11-15 印表時間:14:06:05
 切片範圍: 11.723 到 17.137 分鐘 切片時間: 0.050 分鐘
 基線範圍: 11.857 到 16.377 分鐘
 波峰最高時間: 14.062 分鐘 分子量: 114783
 A 係數: 1.000 K 係數: 1.0000000

平均分子量值
 Mn (數平均分子量值) = 90367
 Mw (重量平均分子量值) = 115919
 Mz (Z 平均分子量值) = 153274
 Mv (黏度平均分子量值) = 115919
 I.V (固有黏度) = 115919

Dispersity 和其它比值
 Mw/Mn= 1.28 Mz/Mn= 1.70 Mv/Mn= 1.28



檢量線資料
 2次迴歸線

$$\text{Log M} = (1.573762\text{E}+1) - (1.123912\text{E}+0)\text{T}^1 + (2.592584\text{E}-2)\text{T}^2$$

圖 B-7 MMA:St=9:1 加 3wt% 硬脂酸之 GPC 圖

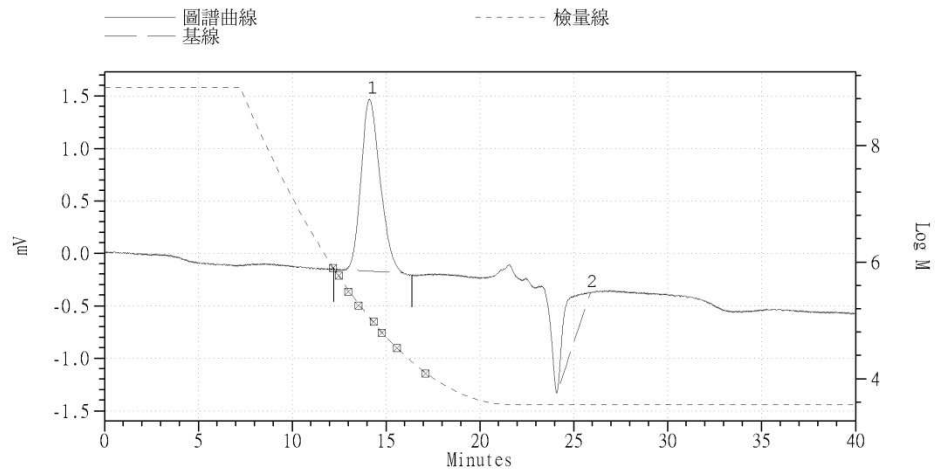
Analysis method :
 Detector : Detector Temperature (°C) :
 Column :
 Diameter (mm) : Length (cm) :
 Oven Temperature (°C) : Injector Temperature (°C) :
 Internal Standard :
 Mobile Phase : Flow rate(ml/Min.) :
 H2 Flow rate (ml/Min.) : Air Flow rate(ml/Min.) :
 Attenuation :

Oven Temperature program		
Temp (°C)	Time (Min.)	Rate(°C/Min.)
1 :	1 :	1 :
2 :	2 :	2 :
3 :	3 :	3 :
4 :	4 :	4 :
5 :	5 :	5 :

檔案名稱: pmma-in-1.CHR
 STD. 檔案名稱: 120820 stand.GSD 計算參數檔: GPCDEMO.GMT
 注射試樣時間: 11-14-2012 20:37:42
 印表日期: 2012-11-15 印表時間: 14:07:21
 切片範圍: 12.215 到 16.377 分鐘 切片時間: 0.050 分鐘
 基線範圍: 11.633 到 17.270 分鐘
 波峰最高時間: 14.092 分鐘 分子量: 111701
 A 係數: 1.000 K 係數: 1.0000000

平均分子量值
 Mn (數平均分子量值) = 94671
 Mw (重量平均分子量值) = 113560
 Mz (Z 平均分子量值) = 134507
 Mv (黏度平均分子量值) = 113560
 I.V (固有黏度) = 113560

Dispersity 和其它比值
 Mw/Mn= 1.20 Mz/Mn= 1.42 Mv/Mn= 1.20



檢量線資料
 2次迴歸線

$$\text{Log M} = (1.573762\text{E}+1) - (1.123912\text{E}+0)\text{T}^1 + (2.592584\text{E}-2)\text{T}^2$$

圖 B-8 PMMA 加 3wt% 硬脂酸之 GPC 圖

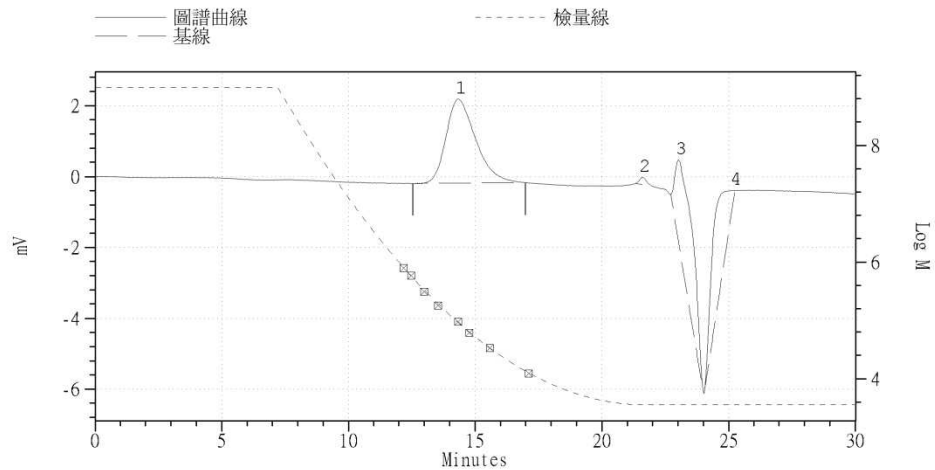
Analysis method :
 Detector :
 Column :
 Diameter (mm) :
 Oven Temperature (°C) :
 Internal Standard :
 Mobile Phase :
 H2 Flow rate (ml/Min.) :
 Attenuation :

Detector Temperature (°C) :
 Length (cm) :
 Injector Temperature (°C) :
 Flow rate(ml/Min.) :
 Air Flow rate(ml/Min.) :

Oven Temperature program		
Temp (°C)	Time (Min.)	Rate(°C/Min.)
1 :	1 :	1 :
2 :	2 :	2 :
3 :	3 :	3 :
4 :	4 :	4 :
5 :	5 :	5 :

檔案名稱:7-3-pw-1.CHR
 STD. 檔案名稱:120820 stand.GSD 計算參數檔: GPCDEMO.GMT
 注射試樣時間:07-25-2012 17:26:08
 印表日期:2012-11-05 印表時間:09:28:02
 切片範圍: 12.533 到 16.967 分鐘 切片時間: 0.050 分鐘
 基線範圍: 12.500 到 16.900 分鐘
 波峰最高時間: 14.300 分鐘 分子量: 92738
 A 係數: 1.000 K 係數: 1.0000000

平均分子量值
 Mn (數平均分子量值) = 70443
 Mw (重量平均分子量值) = 89586
 Mz (Z 平均分子量值) = 110065
 Mv (黏度平均分子量值) = 89586
 I.V (固有黏度) = 89586
 Dispersity 和其它比值
 Mw/Mn= 1.27 Mz/Mn= 1.56 Mv/Mn= 1.27



檢量線資料
 2次迴歸線

$$\text{Log M} = (1.573762\text{E}+1) - (1.123912\text{E}+0)\text{T}^1 + (2.592584\text{E}-2)\text{T}^2$$

圖 B-9 MMA:St=7:3 加 1wt%PE 蠟之 GPC 圖

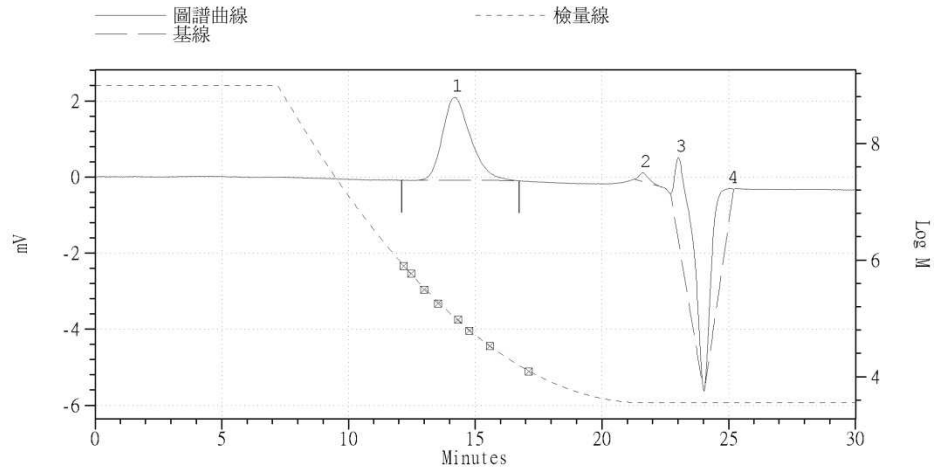
Analysis method :
 Detector : Detector Temperature (°C) :
 Column :
 Diameter (mm) : Length (cm) :
 Oven Temperature (°C) : Injector Temperature (°C) :
 Internal Standard :
 Mobile Phase : Flow rate(ml/Min.) :
 H2 Flow rate (ml/Min.) : Air Flow rate(ml/Min.) :
 Attenuation :

Oven Temperature program		
Temp (°C)	Time (Min.)	Rate(°C/Min.)
1 :	1 :	1 :
2 :	2 :	2 :
3 :	3 :	3 :
4 :	4 :	4 :
5 :	5 :	5 :

檔案名稱:8-2-pw-2.CHR
 STD. 檔案名稱:120820 stand.GSD 計算參數檔: GPCDEMO.GMT
 注射試樣時間:07-25-2012 16:38:32
 印表日期:2012-11-05 印表時間:09:27:25
 切片範圍: 12.100 到 16.733 分鐘 切片時間: 0.050 分鐘
 基線範圍: 11.667 到 16.600 分鐘
 波峰最高時間: 14.165 分鐘 分子量: 104558
 A 係數: 1.000 K 係數: 1.0000000

平均分子量值
 Mn (數平均分子量值) = 83025
 Mw (重量平均分子量值) = 103999
 Mz (Z 平均分子量值) = 126475
 Mv (黏度平均分子量值) = 103999
 I.V (固有黏度) = 103999

Dispersity 和 其它比值
 Mw/Mn= 1.25 Mz/Mn= 1.52 Mv/Mn= 1.25



檢量線資料
 2次迴歸線

$$\text{Log M} = (1.573762\text{E}+1) - (1.123912\text{E}+0)\text{T}^1 + (2.592584\text{E}-2)\text{T}^2$$

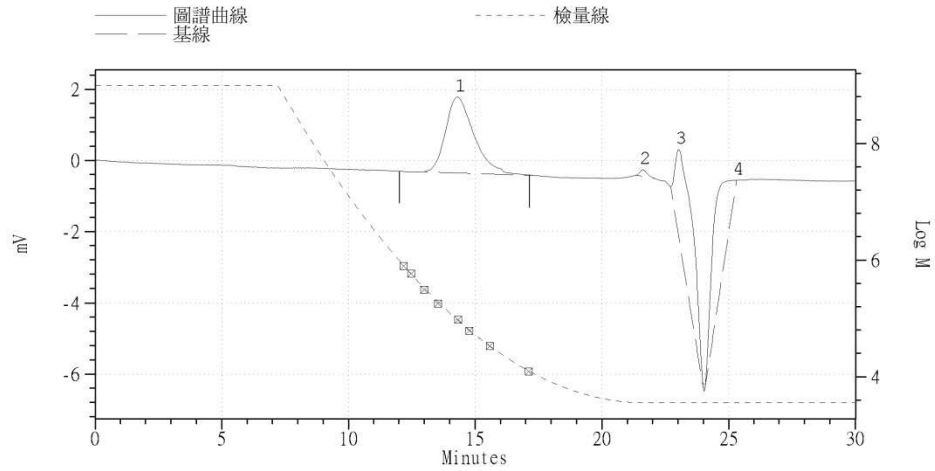
圖 B-10 MMA:St=8:2 加 1wt%PE 蠟之 GPC 圖

Analysis method :
 Detector : Detector Temperature (°C) :
 Column :
 Diameter (mm) : Length (cm) :
 Oven Temperature (°C) : Injector Temperature (°C) :
 Internal Standard :
 Mobile Phase : Flow rate(ml/Min.) :
 H2 Flow rate (ml/Min.) : Air Flow rate(ml/Min.) :
 Attenuation :

Oven Temperature program		
Temp (°C)	Time (Min.)	Rate(°C/Min.)
1 :	1 :	1 :
2 :	2 :	2 :
3 :	3 :	3 :
4 :	4 :	4 :
5 :	5 :	5 :

檔案名稱:9-1-pw-2.CHR
 STD. 檔案名稱:120820 stand.GSD 計算參數檔: GPCDEMO.GMT
 注射試樣時間:07-25-2012 14:54:56
 印表日期:2012-11-05 印表時間:09:26:11
 切片範圍: 12.000 到 17.133 分鐘 切片時間: 0.050 分鐘
 基線範圍: 11.467 到 17.300 分鐘
 波峰最高時間: 14.283 分鐘 分子量: 94111
 A 係數: 1.000 K 係數: 1.0000000

平均分子量值
 Mn (數平均分子量值) = 72182
 Mw (重量平均分子量值) = 92028
 Mz (Z 平均分子量值) = 112295
 Mv (黏度平均分子量值) = 92028
 I.V (固有黏度) = 92028
 Dispersity 和其它比值
 Mw/Mn= 1.27 Mz/Mn= 1.56 Mv/Mn= 1.27



檢量線資料
 2次迴歸線

$$\text{Log } M = (1.573762\text{E}+1) - (1.123912\text{E}+0)\text{T}^1 + (2.592584\text{E}-2)\text{T}^2$$

圖 B-11 MMA:St=9:1 加 1wt%PE 蠟之 GPC 圖

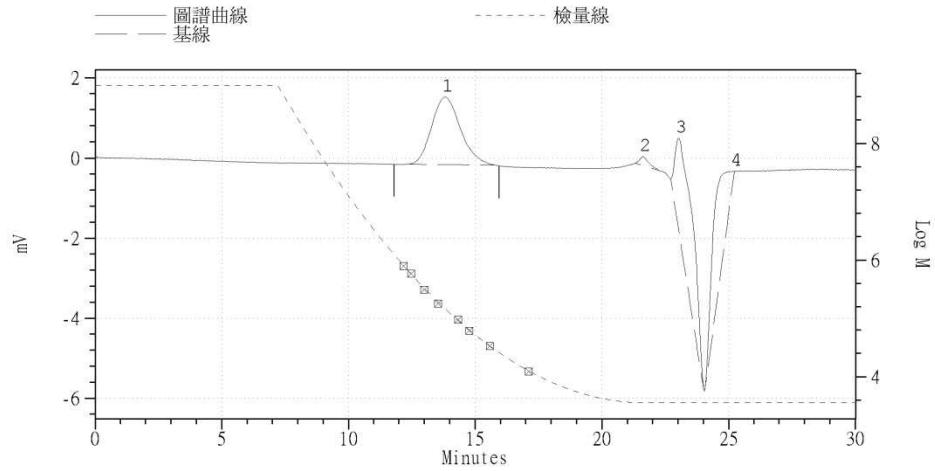
Analysis method :
 Detector : Detector Temperature (°C) :
 Column : Length (cm) :
 Diameter (mm) : Injector Temperature (°C) :
 Oven Temperature (°C) :
 Internal Standard :
 Mobile Phase : Flow rate(ml/Min.) :
 H2 Flow rate (ml/Min.) : Air Flow rate(ml/Min.) :
 Attenuation :

Oven Temperature program		
Temp (°C)	Time (Min.)	Rate(°C/Min.)
1 :	1 :	1 :
2 :	2 :	2 :
3 :	3 :	3 :
4 :	4 :	4 :
5 :	5 :	5 :

檔案名稱: pmma-pw-1.CHR
 STD. 檔案名稱: 120820 stand.GSD 計算參數檔: GPCDEMO.GMT
 注射試樣時間: 07-25-2012 12:45:01
 印表日期: 2012-11-05 印表時間: 09:29:18
 切片範圍: 11.800 到 15.933 分鐘 切片時間: 0.050 分鐘
 基線範圍: 11.500 到 15.700 分鐘
 波峰最高時間: 13.773 分鐘 分子量: 149922
 A 係數: 1.000 K 係數: 1.0000000

平均分子量值
 Mn (數平均分子量值) = 122887
 Mw (重量平均分子量值) = 157015
 Mz (Z 平均分子量值) = 196968
 Mv (黏度平均分子量值) = 157015
 I.V (固有黏度) = 157015

Dispersity 和其它比值
 Mw/Mn= 1.28 Mz/Mn= 1.60 Mv/Mn= 1.28



檢量線資料
 2次迴歸線

$$\text{Log M} = (1.573762\text{E}+1) - (1.123912\text{E}+0)\text{T}^1 + (2.592584\text{E}-2)\text{T}^2$$

圖 B-12 PMMA 加 1wt%PE 蠟之 GPC 圖