

耐候 ASA 樹脂開發及塑膠瓦片應用

台化塑膠部技術組

一、前言

本部係以生產 PS、ABS、PP、PC、PC/ABS 等相關塑膠材料為主，目前廣泛應用於電腦週邊、手機、手提電腦、汽車零組件及運動器材、安全帽、OA 產品等，然而上述產品應用於戶外時常受限制，主要是因 ABS 主鏈中丁二烯殘存的雙鍵結構影響，ABS 於戶外使用時氧氣存在下易受紫外線或熱的作用使得劣化速度相當快，導致其實用上受到相當大的限制，為彌補 ABS 耐候性不足的缺陷，先進業者競相投入人力著手研究以飽和性質之聚丙烯酸酯取代聚丁二烯發展成 ASA 樹脂，此種置換突破 ABS 的使用限制，提升了戶外的使用性，除保持 ABS 原有之高光澤、良好之耐

衝擊性外，尤其是耐候性佳，能長期保有良好之物性。ASA 樹脂不僅在耐候性及耐熱性上均優於 ABS 樹脂，且在成型性、物性皆可達 ABS 水準而應用範圍更加廣闊。大陸地區目前建築材料因平改坡及城市形象政策，以塑料取代木材，應用於屋瓦、室外仿木及門窗等，以耐候 ASA 塑膠做為室外建築材料，取代樹木砍伐。再者 ASA 的生產條件與 ABS 幾乎相同，可利用廠內既有之設備產製，不須另投入大量資金變更製程設備，製程安全性亦較 ABS 為佳。

1.1 ABS 樹脂生產流程

ABS 聚合物摻合過程包括：

1.1.1 烯系橡膠乳液之合成

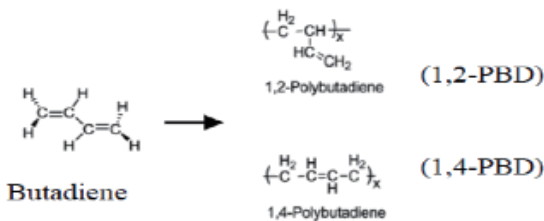


圖 1. BD 單體 $\xrightarrow{\text{乳化聚合}}$ PBD 乳膠

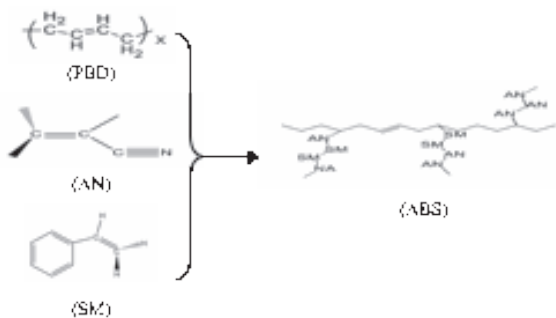


圖 2. PBD 乳膠 + AN、SM 單體 $\xrightarrow{\text{乳化聚合}}$ ABS 乳膠

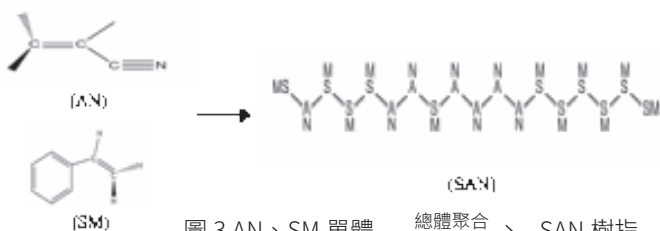


圖 3. AN、SM 單體 $\xrightarrow{\text{總體聚合}}$ SAN 樹脂

以丁二烯為例，將丁二烯以自由基乳化法先行聚合成聚丁二烯乳液。

1.1.2 ABS 乳膠合成接枝聚合與基粉生產

丁二烯單體中每分子含有兩個雙鍵，故聚合後形成之聚丁二烯 (PBD) 每單位分子仍有一雙鍵。取上述聚丁二烯與苯乙烯 (SM)、丙烯腈 (AN) 進行接枝聚合後形成核殼型 ABS 接枝聚合物乳液，ABS 乳膠再經過凝聚、脫水、乾燥處理後就成為 ABS 基粉。(圖 2)

1.1.3 混摻用 SAN 樹脂聚合

苯乙烯、丙烯腈兩單體共聚合後形成 SAN 樹脂，此 SAN 樹脂可與 ABS 基粉以各種比例混摻，創造出多種規格 ABS 膠粒。(圖 3)

1.1.4 混摻

取上述 ABS 基粉與 SAN 樹脂及添加安定劑、滑劑等，於押出機混練押出不同含膠量及特性之 ABS 樹脂在市面銷售，以供不同用途之客戶使用。(圖 4)

商品化 ABS 樹脂中含有 8，25% 不等之聚丁二烯橡膠，且此橡膠中仍殘存部份雙鍵，故導致耐候性不佳，使得主要用途仍侷限於室內家電、

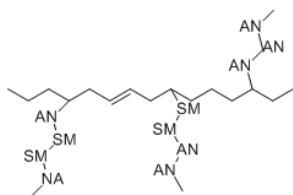


圖 5. 單一 ABS 高分子鏈

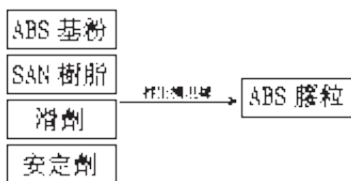


圖 4.ABS 膠粒製造流程

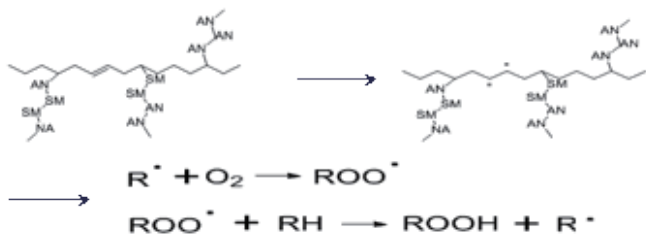


圖 6. ABS 氧化裂解機構

音響、玩具等射出製品。

11、ABS 樹脂劣化反應

2.1 原因確認

ABS 耐候性不佳的原因，為聚合體中雙鍵殘存，於氧氣存在下，受紫外線照射或熱的作用而氧化、劣化。

2.2 反應原理 - ABS 裂解破壞機構

檢視 ABS 其中一鏈段，可發現雙鍵殘存。（圖 5）

此殘存雙鍵於戶外遭受紫外光照射後，即發生裂解破壞氧化現象，一旦開始發生氧化劣化，即會引發連鎖反應而快速劣化。（圖 6）

2.3 耐候改善

基於上述理由，若將不飽和之聚丁二烯改用飽和之聚丙烯酸酯即可解決耐候性不足的問題。

三、改善要點

3.1 關鍵技術

聚丙烯酸酯於後續添加丙烯腈、苯乙烯進行接枝聚合製造核殼型 ASA 聚合物時，因其為飽和

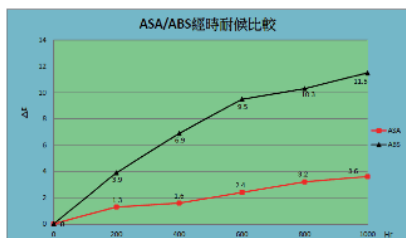


圖 12 ASA 與 ABS 耐候試驗 (色差 ΔE)

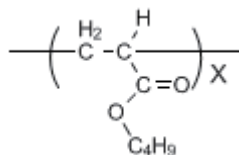


圖 11. 聚丙烯酸酯橡膠結構

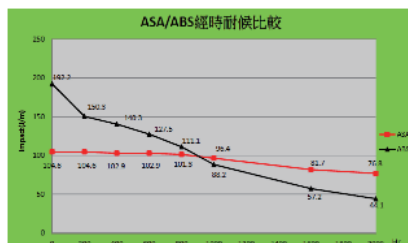


圖 14 ASA 與 ABS 耐候試驗 (衝擊強度)



圖 13 ASA 與 ABS 耐候試驗 (拉伸強度)

雙軸押出機：TOSHIBA 公司，型號 TEM-35BS。耐候試驗機：ATLAS 公司，型號 CI-65A。拉伸試驗機 (T.S.)：INSTRON 公司，型號 4466。衝擊強度試驗機 (Impact)：CEAST 公司，型號 Resil6454。色差試驗機 (ΔE)：BYK-Gardener 公司，型號 101734。

五、ASA 樹脂之應用

聚丙烯酸酯為飽和高分子，若欲添加丙烯酸、苯乙烯等單體進行接枝反應，因已無類似聚丁二烯之雙鍵活性位置可供作為反應中心，故需要將 α-氫拔除形成暫穩態自由基作為反應中心，以利接枝反應的進行。

α-氫拔除後可利用過氧化物進行反應，但另一方面值得注意的是聚丙烯酸酯是一酯類，無論在酸性環境或是鹼性環境中均會發生水解反應，故 pH 值的控制就相當重要，控制是否得當會影響 ASA 的整體物性。

四、實驗數據及使用儀器 (圖 12 ~ 14)

5.1 市場應用現況

ASA 樹脂具優異之耐候性，平衡的機械性質與良好之成型性，故其應用以屋外結構體、機械性零件為中心，廣用於汽車、電器機械、土木建築、農業機具及其它工業零件等，在日本、歐美先進國家 ASA 樹脂之市場需求量約佔 ABS 用量十分之一；且成長率遠高於 ABS 樹脂，未來極具市場潛力。

以往用於屋外之塑膠材料大半是 FRP、PC 等高價材料，其它如鋁鐵等金屬加工物以及 ABS 樹脂塗裝品等，目前已逐漸被 ASA 所取代。尤其大陸地區目前建築材料因平改坡及城市形象政策，以塑料取代木材，應用於屋瓦、室外仿木及門窗等，以耐候 ASA 塑膠做為室外建築材料，取代樹木砍伐，具前景。ASA 樹脂成型容易且成型品可直接使用，不須二次加工，應用範例如下：

- (1) 土木建築：屋瓦、門窗、仿木、樓梯扶手、換氣口、道路標誌、標示板。
- (2) 車輛零件：照後鏡、前柵板、機車前燈座、車燈殼。
- (3) 農業機具：插秧插苗台、耕耘機引擎蓋、曳引機前擋板。

- (4) 電氣機械：冷氣機外殼、柵板、風扇、商標板。
- (5) 工業零件及其它：冷卻塔外殼、天線護殼、廣告招牌、安全頭盔、遊艇零件、窗簾配件、縫衣機蓋。

5.2 現有規格

台化塑膠部目前現有 ASA 樹脂規格如下：

表 1.ASA 規格表

項目	單位	試驗方法	一般 射出級	高流 動級	押出級
			WG1700	WF3300	WE8100
T.S	kg / cm ²	D-638	440	380	450
IZOD	kg - cm / cm	D-256	15	17	16
HDT	°C	D-648	92	90	94
MI	g/10min	D-1238	17	27	11
特性	耐候性優，顏色穩定，適戶外用產品。				

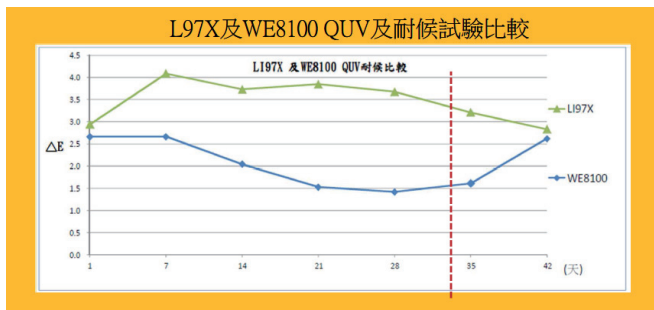


圖 15 本部 ASA (WE8100) 與對抗品 L97X QUV 及耐候試驗比較 (色差 ΔE)



圖 16

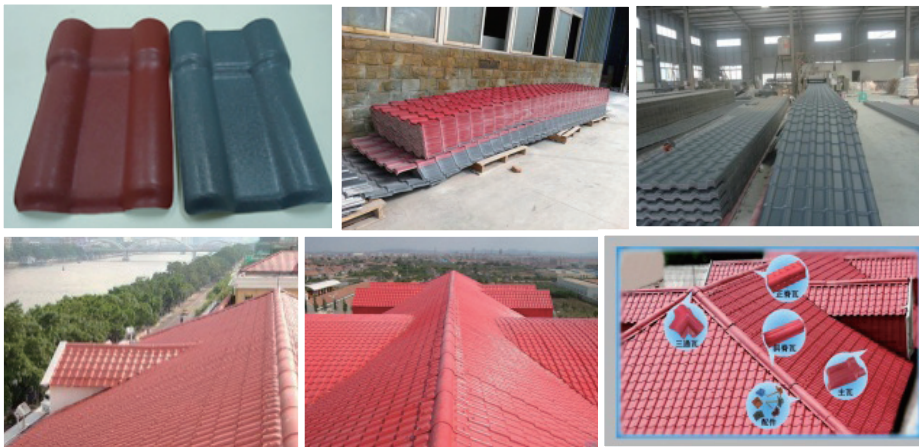


圖 17

5.3 塑膠瓦片應用

5.3.1 產品推廣

經市場調查大陸華北地區目前建築材料使用塑料取代樹木，應用於屋瓦及門窗等部份且使用量有日益增加的趨勢，於是本部積極切入市場，與料商合作推廣客戶使用本部產品。ASA 作為瓦的表面材料，這種超高耐候性樹脂在自然環境中具有超乎尋常的耐久性。它即使長期暴露于紫外線、強光、潮濕、寒熱等惡劣環境下，仍能保持其顏色和物理性能的穩定性。在中國國家化學建築材料測試中心通過了一萬小時的人工老化測試（根據太陽照射量和年日照時間，一萬小時檢測試驗相當於自然使用二十八年，約等同 QUV 30.7 天紫外光照射）。（圖 15）

5.3.2 產品應用例

* 門窗、仿木（圖 16）

* 建材、屋瓦（圖 17）

5.3.3 產品特色

(1) 耐候性高、色彩穩定..

ASA 合成樹脂瓦長期暴露于紫外線、強光、

潮濕、寒熱等惡劣環境下，仍能保持其顏色和物理性能的穩定性。

(2) 隔音效果好：

ASA 合成樹脂瓦遭受暴雨、冰雹、大風等外界噪音影響時，能吸收噪音和減少噪音的穿過，免受噪音之擾。

(3) 保溫隔熱效果好：

ASA 合成樹脂瓦的導熱係數為 0.325W/m.k ，是粘土瓦的三分之一，厚水泥瓦的五分之一， 0.5mm 厚彩鋼瓦的兩千分之一。在不考慮加保溫層的情況下，合成樹脂瓦的隔熱保溫性能最佳。

(4) 優異的耐腐蝕性能：

ASA 合成樹脂瓦具有非常好的耐腐蝕性能，不會被雨雪侵蝕，並可長期抵抗酸、鹼、鹽等多種化學物質的侵蝕。實驗顯示，在 $40\%\text{NaOH}$ 、 $40\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中，浸漬二十四小時，產品不會變形或變色。

(5) 卓越的自防水性能：

ASA 合成樹脂瓦本身緻密且吸水，不存在微孔滲水的問題。樹脂瓦單張面積大，屋面接縫

少，且搭接處結合嚴密，與傳統小塊瓦相比防水性能更加突出，各種微生物也無法在瓦的表面生存。

(6) 體積穩定：

ASA 合成樹脂瓦的膨脹係數為 $4.93 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ ，且瓦型在幾何形狀上具有雙向拉伸性能，即使溫度變化很大，瓦的伸縮也能被自身抵銷，確保瓦的幾何尺寸不變。

(7) 絕緣性良好：

ASA 合成樹脂瓦是絕緣材料，遇到意外放電也會完好無損。

(8) 質量較輕：

ASA 合成樹脂瓦屬於輕體結構材料，有效的減輕了建築物的負荷，提高了安全性，非常適宜於舊樓改造。同時便於搬運和施工，節省運費，降低施工成本。

(9) 自清潔性能：

ASA 合成樹脂瓦本身光滑緻密，不易吸附灰塵，一經雨水冲刷便潔淨如新，不會出現積垢現象。

(10) 安裝便捷：

ASA 合成樹脂瓦單張面積大，鋪設效率高，工序簡單，配套產品齊全，安裝快速省工省時。

5.3.4 客戶試用

目前試用中的客戶計有：

- (1) A 廠商：改性廠，主要生產 PMMA、ASA 改性料。
- (2) B 廠商：改性廠，產品涵蓋泛用塑膠 ABS、PP、PS 等。
- (3) C 廠商：生產彩色塑膠瓦產品為主。
- (4) D 廠商：型材押出廠。
- (5) E 廠商：改性廠，主要生產 PMMA、ASA 改性料。
- (6) F 廠商：改性廠，主要生產 ASA 改性料應用於型材、木塑產品。
- (7) G 廠商：型材押出廠，本身具有 ASA 改性、染色能力。
- (8) H 廠商：改性廠，主要改性生產 ASA 製作塑膠瓦為主。

(9) I 廠商：改性廠，以生產色母粒為主。

(10) J 廠商：改性廠，ASA 以建材改性為主。

經客戶試用後，(1) A 廠商、(7) G 廠商及 (8) H 廠商已認可，其他廠商則放大試驗中，代理商已下訂多櫃鋪貨。

六、結論

依據文獻及實驗證明，ASA 樹脂不僅在耐候性及耐熱性上均優於 ABS 樹脂，而且在成型性、物性皆可達 ABS 水準而應用範圍更加廣闊，再者 ASA 可利用廠內既有之設備產製，製程安全性亦較 ABS 為佳。

而 ASA 因生產技術取得不易，目前世界僅三菱 Rayon 等少數 ABS 廠具有生產能力，在本公司研發人員之努力下，已成功運用現有 ABS 生產設備生產耐候性 ASA 樹脂，可供應內外銷市場射出、押出客戶使用，並已獲得中華民國專利 229680 號在台生產銷售，故 ASA 樹脂的開發除使本部膠粒生產多一系列規格產品外，亦可達成藍海策略，增加公司營運利潤。

七、參考文獻

1. 蔡信行 (1994)，聚合物化學，文京圖書、台北市、革新版二刷，第4章、第7章。
2. 黃立本、張立基、趙旭濤 (2001)，ABS 樹脂及其應用，化學工業，北京，一版，頁 134-158。
3. Alfred Rudin (1982)，The elements of polymer science and engineering，Academic press，New York，ch6-ch12。
4. Kohkame et al. (1992)，Development of AAS resin by the emulsion-suspension polymerization method，Journal of Applied Polymer Science，Vol.46，p1775-1784。
5. Ghazaly et al. (2001)，Miniemulsion copolymerization of n-butyl methacrylate with crosslinking monomers，Journal of Applied Polymer Science，Vol.81，p1721-1730。
6. 美國專利 Yu et al.，USP 3944631。
7. 美國專利 Farnham et al.，USP 4096202。
8. 美國專利 Chang et al.，USP 5990239。
9. 日本專利 井手文雄、出口清治，特公昭 45-38422。
10. 日本專利 中塚和夫，特公昭 45-27828。
11. 日本專利 高龜壽、丹野清吉，特公昭 48-44956。
12. 日本專利 岸田一夫，特公昭 59-105012。