

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## PMMA/蒙脫土之有機/無機奈米複合材料之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-034-002-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：中國文化大學化學工程學系

計畫主持人：陳景祥

計畫參與人員：陳炳宏，胡筱姍

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，1年後可公開查詢

中 華 民 國 93 年 9 月 16 日

## Abstract

PMMA/Montmorillonite nano-composites have been synthesized by bulk polymerization. The excellent conditions synthesis (viscosity, die temperature, reaction time) have been found. The comparison of the addition of non-treated Montmorillonite (nt-MMT) and treated-Montmorillonite (t-MMT) also have been investigated in this experiment. The improvement on the properties of experiment results have been found by thermal tests (DSC,TGA) test, The distances between the layers of Montmorillonite with treated or not have been investigated by X-Ray. From the experiment results, the best range of viscosity for casting is 390~450cps; the excellent die temperature is 40°C and the reaction time is 48hr. From the thermal tests, the addition of t-MMT is better than nt-MMT in glass transition temperature and degradation temperature, besides the addition to 5wt% got most increase. From the X-Ray tests, one can observe that the composites reaches nano-composites.

Keywords: Polymethyl Methacrylate, Cast, Montmorillonite, Cetylpridinium Chloride, Bulk Polymerization, Nanocomposites

## 中文摘要

本論文利用塊狀聚合法合成聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/蒙脫土(Montmorillonite)奈米級複合材料。實驗中除探討最佳的合成條件(粘度, 成型溫度和硬化時間), 另外比較直接添加未經改質的蒙脫土(non-treated Montmorillonite, nt-MMT)和加入氯化十六烷基嘔啶改質處理後的蒙脫土(treated Montmorillonite, t-MMT)兩者所得結果的差異。作熱性質(DSC, TGA)方面的測試, 比較兩者間性質提升及改善程度, 同時利用 X-Ray 分析黏土改質前後之層間差距。研究結果得知, 最適合澆鑄成型的粘度範圍在 390-450cps, 而最佳硬化條件, 熱烘溫度為 40°C, 反應時間需 48hr。熱性質方面, 添加 t-MMT 對玻璃轉移溫度和熱劣解溫度之提昇效果也較 nt-MMT 來得顯著, 尤其當添加量達到 5wt%時, 其提昇幅度大增。經 X-Ray 繞射分析, 用來佐證結果是否已達奈米級複合材料。

關鍵詞: 聚甲基丙烯酸甲酯、澆鑄成型、蒙脫土、氯化十六烷基嘔啶、塊狀聚合、奈米級複合材料

## 前言

複合材料係由兩種以上材料組合而成, 具備了個別組成材料的性質特徵, 可展現組成材料各自的優點, 發揮截長補短的效能, 進而製成一滿足需求的新材料。複合材料一般是由基材和補強材組合而成, 除了其各自性質造成直接影響外, 組成材料間相的型態、界面性質和微粒尺寸皆對整體性質造成影響。目前得知隨分散相之尺寸減小, 混合效果及界面作用力皆改善並增強<sup>(1)</sup>。

傳統的複合材料通常是利用機械的方式將無機材分散在高分子基材中, 機械分散的方式畢竟有限, 一般而言僅能將無機物分散至微米級, 效果有限。奈米複合材料則是指兩種或兩種以上之材料在奈米尺度混合而成的新材料, 具有許多高功能性質。目前從諸多研究結果中得知, 奈米高分子複合材料在少量奈米次元的分散相存在下, 物性和機械性質就會大幅提升, 此發現在材料工藝的應用上算是一大進步。結果中指出此種新型複合材料與以往添加 30~40% 無機填充料或玻璃纖維之傳統複合材料比較, 奈米高分子複合材料僅需 10% 以下的微分散奈米級補強材之添加量, 就會有大幅的彈性率提升, 若以 1% 補強材添加量提升效果言之, 奈米高分子複合材料提升率約是原傳統複合材料的 5~10 倍。另外高分子基材在高溫的環境下使用容易軟化此缺點造成其使用上受到限制, 因此耐熱性質的提升一直也是努力重點, 不論是有機耐高溫聚合體、無機填充料或是玻纖的添加, 與奈米高分子複合材料 5% 以下無機層材添加量可成就之耐熱性改善效果相比, 1% 之添加量下耐熱性就可提昇許多。總體說來, 奈米高分子複合材料有低熱膨脹係數、高耐熱性, 例如熱變形溫度(HDT)升高、優異機械性、低透氣率、低水氣透過率、低吸水性等優點:

在本實驗中，基材方面選用熱塑性樹脂，熱塑性的基材具有成品不需經後硬化處理，模製品特性較不會隨時間改變、廢棄物可循環再利用，具環保概念且減少污染、材料具有可修補性，減少不良產品等優點<sup>(2-7)</sup>。聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate, PMMA)即為本研究中所採用之熱塑性樹脂，俗稱壓克力，是一通用塑膠，早先由英國 ICI 公司於 1937 年利用濃硫酸將氫化丙醇製成甲基丙烯酸醯胺硫酸鹽，再將甲醇與水加入一起作用，形成甲基丙烯酸甲酯單體，其價格便宜，機械性質和電性質均頗佳，已經成為廣用的高分子合成樹脂之一。其特性如下<sup>(8-10)</sup>：質輕且強硬；表面平滑性佳；色彩種類豐富，透光性佳；成形成容易，可自由成形；加工處理上較為方便；聚合後不含有毒物，可用於食器和醫材；可抵抗無機酸及鹼、脂肪族酯類、鹽類；耐候性佳。

補強材方面顆粒填充複合材主要目的在降低基材成本。其影響複材性能因素很多，其中除補強材種類不同而機械特性不同外，顆粒大小、粒徑分佈、顆粒形狀和分散狀態皆有關係。其中又以顆粒與基材間的界面作用與分散狀態有著重要關係，於是在填充劑的改質上，改變界面面積大小，使顆粒與基材間界面能夠交互作用便成為研究的重點。在礦物填充劑之應用上，本實驗中採用來自大自然豐富資源的高嶺土，其主要成分為矽酸鋁，比重為 2.6，顆粒呈片狀，另外還採用同樣來自豐富礦產資源的黏土，為矽酸鹽層組成之層狀結構，具有優良的機械性質、耐熱性和低的熱膨脹係數<sup>(11)</sup>。

## 研究目的

- (1) 甲基丙烯酸甲酯單體和未經改質或改質後之黏土混合後進行預聚合，觀察過程並紀錄粘度的變化。
- (2) 尋找預聚合體可進行去除氣泡處理之同時又可進行灌模的最適當粘度。
- (3) 尋找澆鑄成形適當的變數及條件。
- (4) 探討蒙脫土(Montmorillonite, MMT)在成形後之 PMMA/MMT 板狀複合材料中是否有達到均勻分散的成果。比較蒙脫土改質後的差異性並進行熱性質方面的測試。

## 研究方法

### 1. 實驗材料

#### (1) 甲基丙烯酸甲酯單體(Methyl methacrylate, MMA)

分子量：100.0；粘度(25°C)：10.0 cps；比重(25°C)：0.94；折射率：1.412；沸點：100°C；閃火點：8°C；外觀：無色液體，強烈刺鼻味；日本 Shimakyu 公司出品。

#### (2) 過氧化二苯甲醯(Benzoyl peroxide, BPO)

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>；本研究採用起始劑；M.W：242.23；熔點：104°C~106°C；試藥級，日本工業試藥株式會社。

#### (3) 氯化十六烷基嘔啶(Cetylpridinium chloride)

C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>Cl N.H<sub>2</sub>O；96.0~101.0%；M.W：358.01

#### (4) 填充劑(Filler)

##### a. 蒙脫土(Montmorillonite)

Na<sup>+</sup>-montmorillonite

成分：SiO<sub>2</sub>：62.9%    Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：19.6%    TiO<sub>2</sub>：0.092%    Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：3.35%    FeO：0.32%  
MnO：0.006%    MgO：3.05%    CaO：1.68%    Na<sub>2</sub>O：1.53%    K<sub>2</sub>O：0.53%    P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>：  
0.049%    S：0.05%

##### b. 高嶺土(Kaolin)

比重：2.6    平均粒徑：1.92 μm

### 2. 實驗儀器

#### (1) 布式粘度劑(Viscometer)

本實驗室所採用的型式為美國 Brookfield 公司製的 RV series viscometer，可測定粘度的範圍 0~8,000,000cps，僅限於液體粘度測試。

(2)複合材料切割機

Proth. Industrial. Co. Ltd ; Model : PSGS-2550H

(3)微差掃描式熱分析儀(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

型式：TA Instruments DSC 2010

(4)熱裂解分析儀(TGA)

型式：Perkin Elmer TGA 6

(5)X-Ray Powder Diffractometer

規格：旋轉陽極式，18kw 輸出功率

日本 MAC Science MXP18

## 結果與討論

### 1.高分子基材、填充材和成形方式之選定

熱塑性塑膠具有可回收環保的特性，較不會對環境造成污染，甲基丙烯酸甲酯即屬熱塑性塑膠，價格便宜，耐候性佳，電性質也頗優異，還有加工容易，因此選用做為基材，再利用天然資源黏土進行改良性質和填充補強，使 PMMA 原先較弱性質可獲得改善增強。天然補強材方面，採用蒙脫土(Montmorillonite, MMT)，實驗中主要比較兩個部分：(1)將蒙脫土經研磨後直接對高分子基材進行填充補強；(2)將蒙脫土經研磨後再以陽離子界面活性劑—氯化十六烷基嘔啶(CPC)改質處理後來對高分子基材進行填充補強。比較兩個部分熱性質和機械性質改善的程度，和兩部分所採用之蒙脫土其 XRD 分析圖，加以判斷蒙脫土在 PMMA 中是否已達均勻分散甚至於奈米級的效果。

本實驗利用塊狀聚合法，其聚合過程中不易受到污染，另外為達澆鑄灌模所需要的粘度，要先行合成預聚合漿液，而蒙脫土則預先加入 MMA 單體中一起進行預聚合，除此之外，此種將甲基丙烯酸甲酯和蒙脫土共行塊狀聚合和澆鑄成形之方法目前尚未有人探討，因此總結上列所述，本實驗採用塊狀聚合法進行合成，澆鑄成形法製得 PMMA/MMT 板狀複合材料。

#### (1)成形粘度之探討

合成過程中，MMT 已先行加入 MMA 單體中共同攪拌進行預聚合，初始粘度僅 10cps，加入之黏土在不經攪拌的情形下，會發生沉澱現象，無法均勻懸浮於 MMA 中，因此預聚合過程中，需不斷攪拌，直到粘度測得約 50-60cps 時，MMT 已不易沉澱，藉由持續攪拌，使其能更均勻分散在 MMA 預聚合體中。本實驗中得到結果，在過程中測得預聚合體粘度達 90-96cps 時，快速將其冰浴冷卻至室溫，此時粘度為 390-450cps，正是最適合進行澆鑄之粘度範圍。粘度若低於此範圍，預聚合漿液在灌模中會有些微滲溢之情形發生，而板成形後容易發生板厚度不均或表面不平整的缺陷。但粘度若過高於此範圍，則會造成灌模時的阻力，不易灌模。

可由 Fig.1 和 Fig.2 得知，預聚合時的粘度除了會隨著時間逐漸增加外，也會因黏土含量的增加而提昇其預聚合速度，也就是粘度增加的速率比較單純僅是 MMA 進行預聚合時來得快。未經改質處理之 MMT (non-treated MMT, nt-MMT) 和經改質處理後之 MMT (treated-MMT, t-MMT) 添加皆呈現同樣結果，由上二圖得知添加 t-MMT 在 90min 的預聚合時間後，粘度增加較添加 nt-MMT 來得快且明顯。

#### (2)熱烘硬化時間及溫度探討

完成預聚合漿液澆鑄後，將孔隙封緊，再送入烘箱內熱烘成型，利用成型後抗折和抗張兩者機械性質的探討，決定最佳的成型時間和溫度，由 Fig.3 得知，抗折強度在室溫及 40°C 時硬化成型，其抗折強度會隨著熱烘時間的延長 12hr, 24hr, 48hr, 性質隨之提昇，而由 Fig.4 得知，抗張強度在室溫及 40°C 時亦隨熱烘時間的延長而性質提昇，而隨著熱烘溫度的升高，

在 Fig.3 中，發現抗折強度在熱烘溫度 80°C，48 小時的熱烘下會造成抗折強度的明顯下降，而在 Fig.4 中抗張強度也是如此。推測應是熱烘溫度過高且熱烘時間過長導致材料劣化。綜合上述兩圖的結果判斷最佳的熱硬化處理時間為 48 hr，而熱烘溫度則為 40°C。

## 2. 熱性質的分析

### (1) DSC 之討論

由 Fig.5 得知本研究中自行合成製得之聚甲基丙烯酸甲酯，其玻璃轉移溫度在 102.52°C，此溫度用來與後圖作比較。Fig.6 中發現只要添加 MMT 1wt%，其 Tg 點即有小幅度提升，而相同添加量下 nt-MMT 與 t-MMT 之間比較並無明顯差異。但可確知添加少量 MMT 即對 PMMA 之熱性質有了提升的效果。MMT 本身除剛性佳，其熱性質優異也是一大特點，因此僅添加了 1wt% 的 MMT 後其 Tg 點即有了提升的效果。Fig.7 中，MMT 添加量為 3wt%，而 Tg 點比較起 1wt% 的添加量時更加提升，此處 nt-MMT 與 t-MMT 之間仍無明顯差別，推測聚甲基丙烯酸甲酯本身是極性高分子，與 MMT 之間本來就存在微弱的吸引力，因此在 3wt% 的添加量下，仍無法明確比較出 MMT 有無經過處理之差別。直到添加量達 5wt%，Fig.8 所示，聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃轉移溫度有了大幅度提升。5wt% 的 nt-MMT 添加量，Tg 點溫度增加了 20.05°C，比起原先純 PMMA 之 Tg 點溫度提升了將近 20% 左右。而 5wt% 的 t-MMT 添加，Tg 溫度整整增加了約 35.17°C，提升幅度更高達 33% 左右。綜合上述結果，見 Table 1，得到 MMT 添加量達到 5wt% 以上，熱性質將會有比較顯著的改善，而經過處理之蒙脫土 (t-MMT) 對熱性質提升效果則在 5wt% 之添加量下得到的結果最佳。再次驗證 t-MMT 在 PMMA 中的分散效果的確比 nt-MMT 來得均勻，相容性也較佳。推測氯化十六烷基嘔啶 (CPC) 之處理已經達到改質的效果和 MMT 層間撐開之目的，我們可由黏土分散程度影響所得之結果大膽推測界面活性劑 (CPC) 已經將黏土層間撐開，甚至達到黏土奈米級之分散結果。

### (2) TGA 之討論

氮氣環境下紀錄熱重損失達到 5% 時之溫度，定義此為熱裂解溫度 (Degraded temperature,  $T_d$ )。Fig.9 所示，未添加 MMT 前之 PMMA 熱裂解溫度 256°C，在添加 1wt% nt-MMT 時，熱裂解溫度僅增加到 258°C，而添加 1wt% 之 t-MMT，其熱劣解溫度增加到 280°C，提升了將近 9.4% 左右。由 Fig.10 則得到在 3wt% 之 MMT 添加量時，nt-MMT 之熱裂解溫度為 272°C，而 t-MMT 之熱裂解溫度為 290°C，提升了約 13.2% 之幅度。可知在 3wt% 的添加量下，其熱劣解溫度又較 1wt% 稍提升。而 Fig.11 中 MMT 之添加量達 5wt%，此時 nt-MMT 之熱裂解溫度增加到 293°C，提升幅度 14.5%；而 t-MMT 之熱裂解溫度更增加到了 355°C，提升幅度達到 38.7%。參照 Table 2 可清楚由表中比較得知 t-MMT 的添加對 PMMA 熱裂解溫度的提升效果遠超過 nt-MMT 添加的提升效果，t-MMT 僅需少許的添加量便可得到頗優異的結果，與奈米級複合材料中僅添加少許量即可達到優異的增強效果之特性相符，因此經改質處理過的 MMT 才可達到奈米級複合材料的要求。

## 3. X-Ray 的分析

本研究中所採用之鈉離子蒙脫土 ( $\text{Na}^+$ -Montmorillonite)，在未經任何處理時作 X-Ray 結構分析，如 Fig.12 所示，nt-MMT 的 XRD 繞射分析圖，發現  $2\theta$  在 7.4° 有一 Peak 產生，經過布拉格公式求得 nt-MMT 層間距為 12Å。經過界面活性劑 (CPC) 處理後之 MMT，經 X-Ray 結構分析，參照 Fig.13，發現原本出現在 Fig.12 中的 Peak 已不復見。由此可證實，經處理後的蒙脫土，層間結構不再以結晶形式的排列，因此經 X-Ray 分析沒有 Peak 產生，且黏土層間應該已撐開剝離，層間混亂分散排列，此時黏土因尺寸的奈米化所帶來的補強效果最佳同時也表示這個情況下高分子單體也將更容易進入層間進行聚合，最後得到 PMMA/MMT nano-composite。

## 參考文獻

- 1.R.Roy, Science, Vol. 238, p.1664 (1997).
- 2.J. Travis and C. Baird, Annu. Conf., RP/C, 15-D (1983).
- 3.Richard Wenger, Annu. Conf., RP/C, SPI, 9-D (1981).
- 4.W.Brandt Goldworthy, Plastics World August, p.56-58 (1981).
- 5.J.E.O'Conner and W.H. Beever, 42nd Annu., RP/C, SPI, 1-D (1987).
- 6.張文吉, "熱塑性複合材料", 強化塑膠廣用新知季刊, No.13 (1997.9)
- 7.陳育德, "熱塑性複合材料及其加工技術", 塑膠資訊(1999.1)
- 8.D.C.Lee, W.J. Lee, J. Apl. Polym. Sci., Vol.61,p.1117 (1996).
- 9.Kojoma, Y.; Usuki, A.;Okada, A.;Fukushima, Y.;Kurauchi, T. Kamiagaito, O., Journal Materials Research, 8,1179 (1993).
- 10.淺見高, 壓克力塑膠原理與實用, 復漢書局印行
- 11.蔡國珍, 塑膠添加劑, 師友工業圖書公司印行

### 計畫成果自評

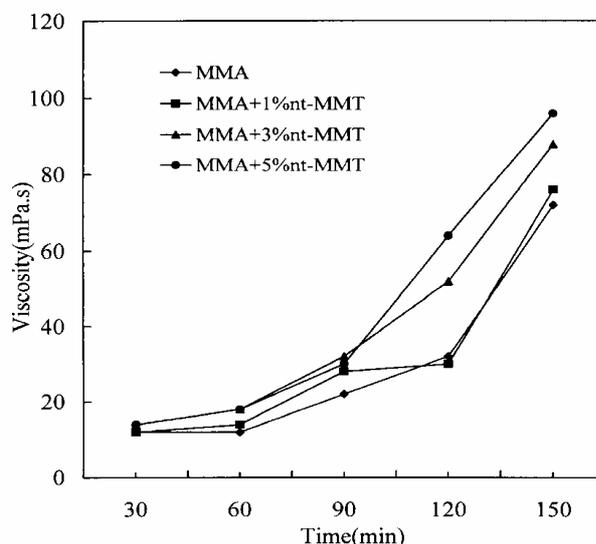
1. 本計畫預期完成之工作項目和預期具體成果皆達成, 因此達成預期目標。
2. 研究成果之學術性佳, 將在SCI之國際知名期刊及國際ICCE研討會中發表。
3. 本研究屬於應用研究類, 具有相當的實用性, 可申請專利, 可推廣至工業界使用, 以提升我國奈米複合材料技術。
4. 本計畫製造高性能及高附加價值之新高分子奈米複合材料, 以提供國內相關產業使用, 以提昇產業在國際市場之競爭力。
5. 本計畫訓練碩士以上之研究生, 以提供研究機構和工業界之人才需求。

**Table 1.** Glass transition temperature of PMMA/nt-MMT and PMMA/t-MMT at various MMT content by DSC

Composition (PMMA/MMT)	PMMA/nt-MMT T <sub>g</sub> (°C)	PMMA/t-MMT T <sub>g</sub> (°C)
100/0	102.52	102.52
99/1	109.73	105.93
97/3	110.20	109.16
95/5	122.57	137.96

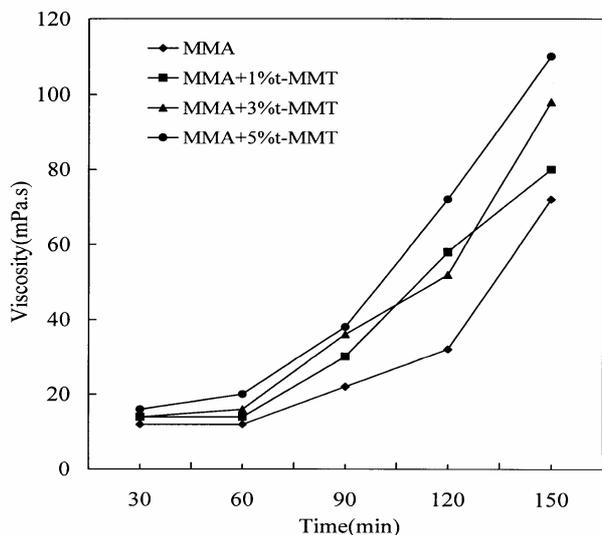
**Table 2.** Degraded temperature of PMMA/nt-MMT and PMMA/t-MMT at various MMT content by TGA

Composition (PMMA/MMT)	PMMA/nt-MMT T <sub>d</sub> (°C)	PMMA/t-MMT T <sub>d</sub> (°C)
100/0	256	256
99/1	258	280
97/3	272	290
95/5	293	355

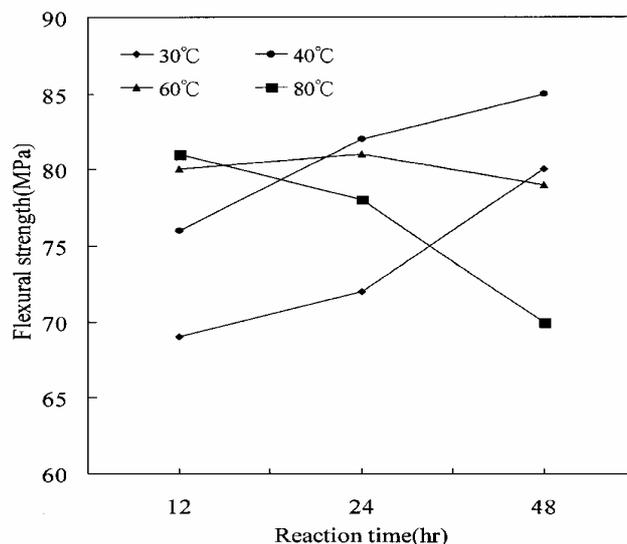


**Fig.1** Viscosity of synthesized MMA prepolymer versus time at various non-treated MMT(nt-MMT) content.

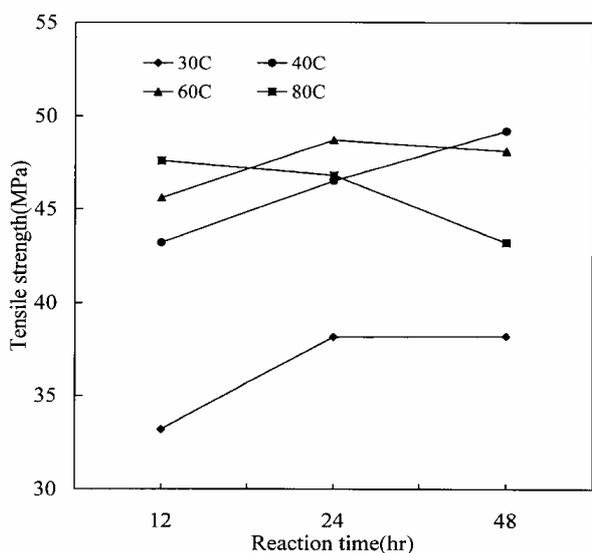
熱劣解溫度 (Degraded temperature, T<sub>d</sub>): 本實驗設定當熱重損失達 5% 時之溫度為熱劣解溫度



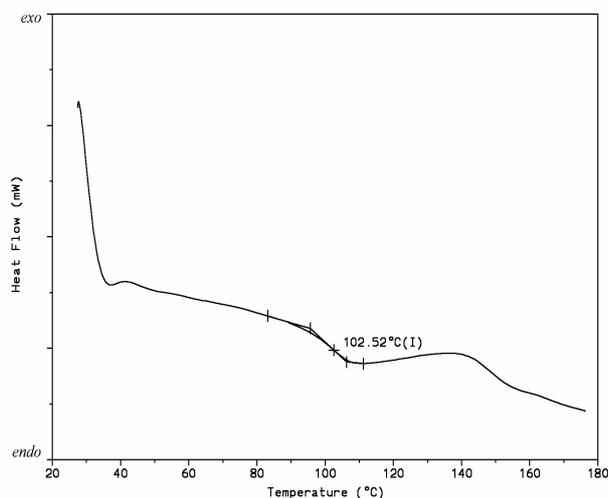
**Fig.2** Viscosity of synthesized MMA prepolymer versus time at various treated MMT(t-MMT) content.



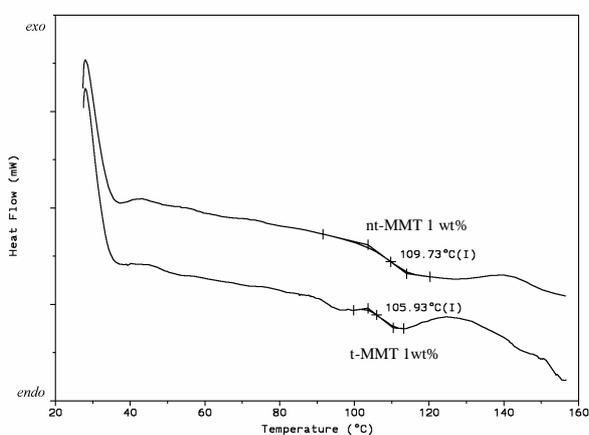
**Fig.3** Flexural strength of PMMA plate versus reaction time at various molding



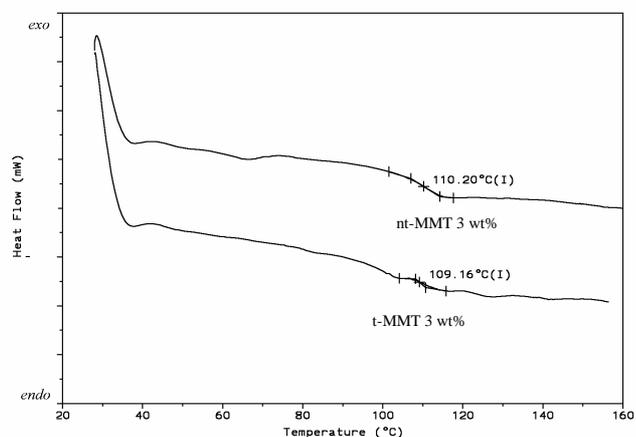
**Fig.4** Tensile strength of PMMA plate versus reaction time at various molding temperature.



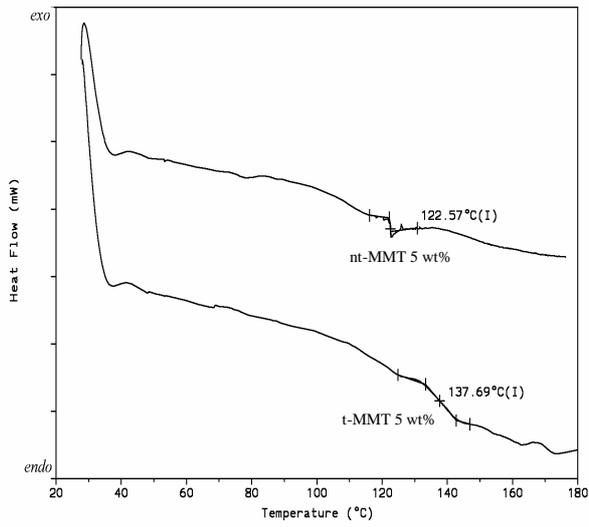
**Fig.5** DSC without clay.



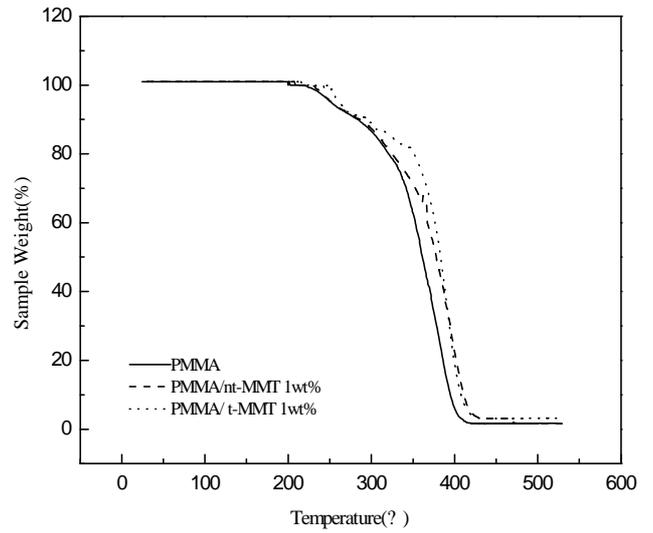
**Fig.6** DSC of PMMA/MMT at nt-MMT 1wt% and t-MMT 1wt%.



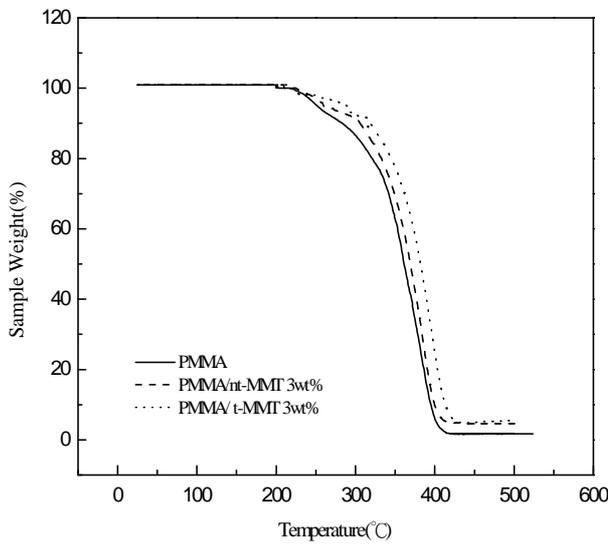
**Fig.7** DSC of PMMA/MMT at nt-MMT 3wt% and t-MMT 3wt%.



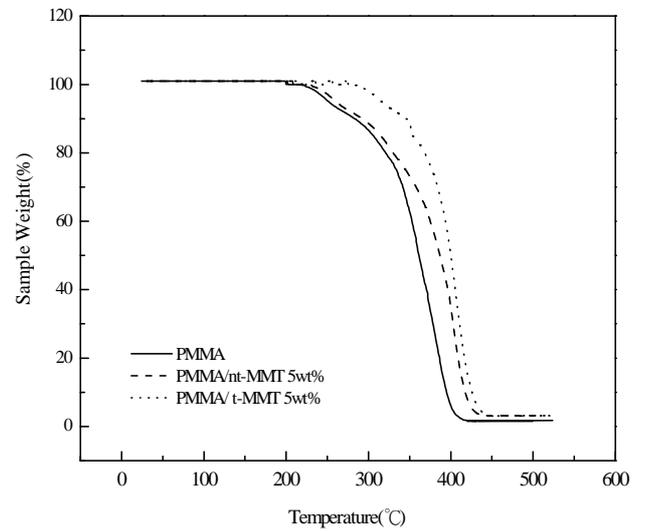
**Fig.8** DSC of PMMA/MMT at nt-MMT 5wt% and t-MMT 5wt%.



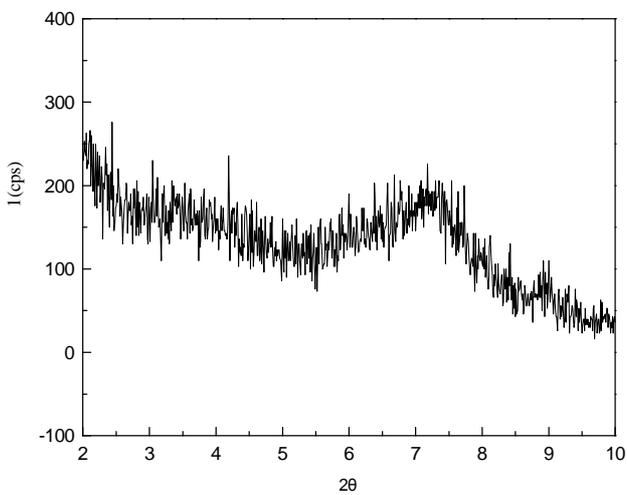
**Fig.9** TGA of PMMA/MMT at two types with 1wt% content.



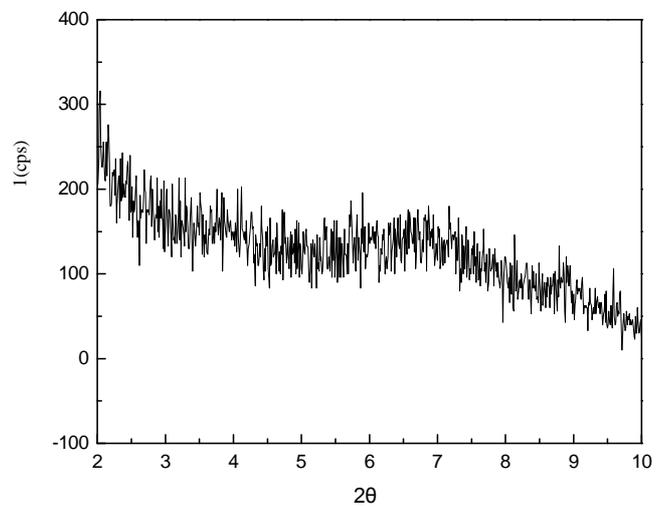
**Fig.10** TGA of PMMA/MMT at two types with 3wt% content.



**Fig.11** TGA of PMMA/MMT at two types with 5wt% content.



**Fig.12** XRD of nt-MMT



**Fig.13** XRD of t-MMT

## 可供推廣之研發成果資料表

 可申請專利 可技術移轉

日期：93年9月16日

<b>國科會補助計畫</b>	計畫名稱：PMMA/蒙脫土之有機/無機奈米複合材料之研究 計畫主持人：陳景祥 計畫編號：NSC 92-2216-E-034-002- 學門領域：高分子複合材料
<b>技術/創作名稱</b>	PMMA/蒙脫土奈米複合材料之製備
<b>發明人/創作人</b>	陳景祥
<b>技術說明</b>	<p>利用塊狀聚合法合成聚甲基丙烯酸甲酯/蒙脫土奈米級複合材料。實驗中除探討最佳的合成條件（粘度，成型溫度和硬化時間），另外比較直接添加未經改質的蒙脫土和加入氯化十六烷基嘔啶改質處理後的蒙脫土兩者所得結果的差異。作機械性質（抗折強度，抗張強度和耐衝擊強度），熱性質（DSC,TGA）以及動態機械性質(DMA)方面的測試，比較兩者間性質提升及改善程度，同時利用X-Ray分析黏土改質前後之層間差距。</p> <p>PMMA/montmorillonite nano-composites have been synthesized by bulk polymerization. The excellent conditions synthesis (viscosity, die temperature, reaction time) have been found. The comparison of the addition of non-treated montmorillonite (nt-MMT) and treated montmorillonite (t-MMT) also have been investigated in this experiment. The improvement on the properties of experiment results have been found by mechanical tests (flexural strength, tensile strength, impact strength), thermal tests (DSC, TGA) and dynamic mechanical analysis (DMA) test. The distances between the layers of montmorillonite with treated or non-treated have been investigated by X-Ray.</p>
<b>可利用之產業及可開發之產品</b>	<p>可利用之產業：塑膠工業、橡膠工業、複合材料工業</p> <p>可開發之產品：奈米塑膠粒、奈米塑膠板材、奈米塑膠圓棒</p>
<b>技術特點</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 甲基丙烯酸甲酯單體和未經改質或改質後之黏土混合後進行預聚合，觀察過程並紀錄粘度的變化。</li> <li>2. 尋找澆鑄成形適當的變數及條件。</li> <li>3. 探討蒙脫土(Montmorillonite, MMT)在成形後之 PMMA/MMT 板狀複合材料中是否有達到均勻分散的成果。比較蒙脫土改質後的差異性並進行熱性質方面的測試。</li> </ol>
<b>推廣及運用的價值</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 增加產值：本案所研發之技術與產品亦經評估，一旦進入商品化當可大量生產，可增加產值 1000 萬元／年以上。</li> <li>2. 增加附加價值或營利：目前塑膠奈米品產值無可計量，若開發成功，可替台灣橡塑膠及複合材料相關產業增加附加價值。</li> <li>3. 增加投資/設廠：可每年增加投資設廠約五千萬元。</li> <li>4. 增加就業人數：相關產業可增加就業人數每年 300 人。</li> </ol>