

# 第一章 序論

## 1.1 研究背景

最早的塑膠為賽璐珞膠(celluloid)，首由美國海雅特在 1870 年研製而成，此材料係以硝酸把天然纖維素轉變成硝基纖維素，再加入樟腦成形，屬於天然高分子衍生物。而最早將低分子物合成高分子聚合物的是貝克蘭博士，他於 1909 年從天然酚(phenol)樹脂的研究中，使酚與福馬林反應，形成松脂狀黏稠物，將之成形後，合成俗稱為「電木」(Bakelite)的聚合物，塑膠材料的發展就此展開。尤其 1939~1945 年二次世界大戰期間塑化工業蓬勃發展，期間所合成的高分子材料之性質是完全迥異於天然高分子，不但具有天然高分子的優點，且具有容易成形加工、透明、可配色、耐水、耐腐蝕、絕緣、不導熱等特性，在應用上，從消費性電子產品、家電製品、電腦、日常用品、建材、包裝等，皆與塑膠材料息息相關；其製品的多樣化，大幅改變了人們的日常生活。塑膠製品可經由射出成型，將原材料直接成形為複雜形狀的最終製品，大量生產製造以降低成本。另一方面，由於塑膠材料具有易於加工的特性，且強度可用以取代部分金屬、木材、玻璃等傳統材料，使塑膠之應用更為廣泛。近年來，塑膠製品發展重心漸以輕薄短小化為目標，尤其在通訊器材、電子與光電產業的發展，而塑膠材料更可應用於生產精密零組件，例如光碟讀取頭、光通訊連結器及各種光學透鏡等，使得塑膠產品具有更高的附加價值。

由於產業技術的快速成長，開發新型的聚合物或找出新材料的單體及合成方法已經緩不濟急，為了滿足產品特殊功能的需求，必須發展出符合新應用需求的材料特性，因此促成高分子摻混技術的人才投入及相關產業之蓬勃發展，至今已有一些成功的應用，例如 PC 與 ABS [1]及 PS 與橡膠[2] 所摻混而成的耐衝擊材料，以及在硬質 PVC 加工中加入 ABS 作為耐衝擊填充劑，摻混後產生極佳的內部改質效果。然而，大部分的高分子材料均互不相溶，任意混合不但無法達到互補效果，反而降低了整體的機械性質。

因此，當塑膠材料使用過程中，遇有以下問題時，就可進行塑膠改質加工。

(1) 現有材料性能不足：成形品的耐衝擊強度、剛性、耐熱性不佳或材料本身不具備耐燃、耐候等功能。

(2) 現有材料加工特性差：如 PC 射出加工時易產生殘留應力，PPO 流動性差，PPS 或 LCP 等高性能工程塑膠加工溫度過高等。

(3) 現有材料成本過高：基於加工成本的考量，可於一般泛用級塑膠中，添加大量較便宜的無機物（如 PP/CaCO<sub>3</sub> 及 PVC/CaCO<sub>3</sub> 等）或於高性能工程塑膠中加入低成本的塑膠或補強材（如 AR/PBT, LCP/GF 等）。

簡言之，塑膠材料之摻混改質加工，無非在追求材料運用上的性能、加工及成本的最佳平衡點。

而一般塑膠材料常見的改質方法有以下五種：

(1) 物理性改質：一般又稱為摻混改質，基本上係將兩種以上的材料，利用各種摻混設備進行熔融摻混而達到材料改質的目的。此種方法為最快速而實用的改質方法，因此廣受工業界所採用。諸如合膠、複合材料、耐燃、導電、耐候、耐熱及耐衝擊等改質目的，大多數均使用此法製作。

(2) 定向延伸 (orientation) 改質：此法主要係使用於押出抽絲或押出薄膜等加工製程上，其原理係利用塑膠從熔融態降溫固化過程中，高分子鏈尚未完全定形前，進行定向延伸，使其分子鏈延伸成有規則的定向排列，以強化單絲或薄膜之強度。各種化纖、OPP 膜、BOPP 膜等，均屬於此類加工性改質。

(3) 化學性改質：係形成一種共聚物結構而達到改質的目的，此種改質方法大致可分為三類：(A) 無規則共聚合 (random copolymerization)，(B) 嵌段共聚合 (block copolymerization)，(3) 接枝共聚合 (grafting copolymerization)，前二者大部份皆在聚合廠反應槽中進行，惟接枝共聚合改質一般均以擠製機反應擠製，故較適於一般中小型改質業者採用。

(4) 交聯反應 (cross linking) 改質：係利用交聯劑，將各分子鏈間進行化學反應鍵結，以達到強化材料的改質目的。熱固性塑膠及橡膠加硫均屬此類反應，此類反應的優點是透過化學反應的鍵結，使高分子材料由原來的線性結構，改變成網狀結構，各種材料的物性均有大幅度之提升，缺點是一般交聯後材料即無法回收再使用(熱固性)，且一般加工方法困難度較高或效率較差。但近年來動態交聯反應技術的商業化，使得上述缺點完全消除，此為塑膠材料改質技術的一大突破，市售許多熱塑彈性橡膠 (TPR)，例如：Santoprene 即屬此類。

(5) 發泡改質：利用化學發泡劑的使用，配合加工技術，可使各類塑膠材料的成形品內部經結構發泡或化學發泡，而達到輕量化、柔軟化的目的，此類改質應用有日益增加之趨勢 [3]。

因塑膠材料需加熱至軟化或達熔融可流動狀態，經過射出、螺桿擠出、熱壓、吹製、延壓等不同加工模式，使材料在受到應力作用下成形為所需之形狀，再將之冷卻至室溫固化得到成品。在加工中所受到的溫度、剪切應力及壓力等各種加工履歷，都會影響材料內部的高階結構，進而影響塑膠製品的性質，例如加工的溫度履歷會影響結晶大小、多寡及球晶的生成，這些結果又會決定製品的透明度、折射率、機械強度等。所以要生產出符合製品特性要求的產品，必須深入了解加工中各種加工參數對材料所造成的影響，才能決定出最佳的製程。此外，由於材料在成形或摻混時均會受到溫度及剪切力的作用，故相當多高分子加工研究，以溫度履歷及剪切應變率的影響為研究標的；因此，本研究即針對模具內的剪切操作對 PC/ABS 聚摻物之射出成形品抗拉強度所造成的影響進行有系統的研究探討。

## 1.2 文獻回顧

關於聚合物摻混的歷史，可追溯到 1846 年，Hancock 將天然橡膠與古塔波膠混合，製成了雨衣，並提出了將兩種橡膠混合以改善製品性能的想法，這是聚合物摻混的第一份專利 [4-7]。最早的聚合物所摻混出的產品則是 1942 年聚氯乙烯(PVC)和丁烯橡膠(NBR)的聚摻

物，不過這種聚摻物的推展應用以及所產生的影響遠不及同年美國 DOW 化學公司所推出的 PS(聚苯乙烯)與 PB(聚丁二烯)的摻混物，即俗稱的耐衝擊聚苯乙烯(HIPS)，並首次提出了「聚合物合金」(Polymer Alloy)的概念，幾乎在同時 ABS(丁二烯與苯乙烯-丙烯腈(SAN))共聚摻聚合物也問世了。其實，ABS 樹脂是作為聚苯乙烯的改質材料而著稱。這種新型材料相當堅韌，改善了聚苯乙烯質脆的缺點。此外，ABS 樹脂耐腐蝕性佳，易加工成型，可用以製作機械零件，是重要的工程塑膠之一。因此，ABS 樹脂的發明引起了極大的關注和研究興趣，從此聚合物的摻混改質產生了新的變化。此後，各種新型式的聚摻物如雨後春筍般問世，其中幾項較著名且具有代表性的聚摻物，目前仍廣為業界所採用，茲分列如下：

1951 年製成了結晶性聚丙烯(PP)，此後產生了新型的聚摻物，即 PP/PE 聚摻物。

1952 年，美國 Fiberfil 公司發展長纖玻璃纖維強化尼龍複合材料。

1965 年，美國通用電器公司(GE 公司)研製出 PPO(聚苯醚)/PS(聚苯乙烯)聚合物合金，其在 PPO 中摻入 PS，有效地解決了 PPO 流動性差及加工困難的問題，至今已發展成為重要的工程材料。

1969 年，ABS/PVC 聚摻物進行工業化生產，商品名為 Cycovin。

1975 年，美國杜邦(Du Pont)公司研發了尼龍 66 與彈性體之增韌商用級材料，其商品名為 Zytel-ST 系列，揭開了高分子聚合物合金之商業化序幕。

1986 年，新型聚摻物 PC/ABS(30%)，由 Dow 化學公司研製成功，商品名為 Pulse，首度試用於汽車內裝。

在 90 年代，改質型工程塑膠已蔚為塑膠產業的風潮，1998 年全世界工程塑膠產量約為 118 萬公噸，2001 年提升為 150 萬公噸。同時，新的改質產品問世，例如：1990 年，日本豐田中央所和宇部興產研發出尼龍 6/奈米黏土複合材料；1998 年，日本東麗研發出抗菌增強型尼龍 6。以上這些新產品的問世，提升了工程塑膠產業的技術水平，優化與豐富了產品架構與種類。然而，在工程塑膠中，聚碳酸



酯(PC)因具有極佳的耐衝擊強度，熱變型溫度亦高，且其良好的尺寸安定性及機械性能，深獲工業界所喜愛採用。惟耐溶劑性較差及流動性不佳為其缺點，而 ABS 具有良好的韌性、加工特性、抗化學性，以及低價特性，因此結合兩者的優點，可相互改善缺點，正是工業界一直努力的目標 [8]。PC/ABS 聚摻物於 1963 年由 Borg-Warner 公司首先發表的商品名為 Cyeloy 800 [9]，迄今已逾 40 年，然因具有高度的商業價值，因此大都列為商業機密，較少對外公開配方，文獻上亦少有探討。

高分子聚摻物從熱力學角度而言，即是探討聚合物之間的相溶性，也就是聚合物之間的相互溶解性，當兩種(含)以上聚合物混合時，其形成均相體的能力，及為相溶性優劣程度的指標。而聚合物之間的相溶性是能否摻混成功的重要依據，也是決定聚摻物組織形態結構和性能的關鍵因素。因此，了解聚合物之間的相溶性是研究聚摻物的基礎。

1972 年，Krause [10] 公佈了 342 對 (pair) 聚合物，其中只有 33 對完全相溶，46 對部分相溶，其餘都是不相溶的。PC 與 ABS 溶解度參數接近，而且 PC 與 ABS 結構相似，它們的分子架構中均含有大量苯環結構，根據溶解度參數相近和相似相溶性原理，PC 與 ABS 在理論上具有一定程度的相溶性。

ABS 的溶解度參數取決於 ABS 中 AN 在 SAN 中含量，根據 Greco 和 Sorrentino 的研究，計算出 SAN 中 AN 含量 25% 時，與 PC 相溶性最佳 [11]。PC 和 ABS 的相溶性還與 ABS 中 PB 的含量有關，當 PB 的含量較高時，二者的相溶性較差。PC 和 ABS 的部分相溶性可以從實驗上得到證明。其中，英國 Herpels 和 Mascia [12] 採用動態力學試驗方法研究 PC/ABS 合金的相溶性。表 1.1 為 PC/ABS 以不同成分比例摻混，各摻混物中含量及玻璃轉移溫度( $T_g$ )值。由表中顯見，ABS 中的 SAN 相和 PB 相的  $T_g$  均隨 PC 含量的增加而提升，同時 PC 成分的  $T_g$  隨 SAN 含量的增加而逐漸降低，這說明了 PC 相與 ABS 中的基底 SAN 和橡膠粒子表層接枝的 SAN 產生了某種程度的相溶，這

種相溶性來源至低分子量的 SAN 或 SAN/PB 接枝物向 PC 相遷移。雖然 PC 與 ABS 為部分相溶，PC 與 ABS 中 SAN 的相互作用使其不需要添加相溶劑就能形成有用的商業材料，但 PC 與 ABS 的相溶相係處於介穩態，PC/ABS 成形過程中，在熔融態受到高剪切力的作用，其形態會產生變化，表現為分散相聚集或粗大化，從而使合金性能發生改變。因此，對 PC/ABS 施予增加溶解度的技術，可以穩定其形態結構，進一步提升和穩定合金性能，同時這也是製造高性能 PC/ABS 合金的關鍵技術。

Kumin Yang 等人[13]研究指出，PMMA 是 PC/ABS 合金的有效增溶劑，它可改善 PC/ABS 合金對缺口(notch)的敏感性，提升合金的衝擊強度和拉伸強度。此外，在改善耐衝擊性能方面，徐聲鈞等人 [14] 提出，以 PVC 加入摻合物中可增進其在 $-40^{\circ}\text{C}$ 低溫下之衝擊強度。Jiann-Shing Wu 等人[15]，研究指出 ABS 可改善 PC 之低溫韌性，但當 PC 含量低於 50%時，PC/ABS 合金沒有明顯的韌-脆轉變現象，ABS 對 PC 的低溫增韌作用差。PC/ABS 重量比約為 65/35 時，可保證合金既具有高的韌性和加工流動性，又可適當的降低原料成本。大多數商品級 PC/ABS 合金的 PC/ABS 重量比都接近於這個比值。在流變性能和加工流動性方面，鄭光鼎先生[16]研究指出，PC/ABS 合金的熔融指數比 PC 高，並且在低溫區( $220^{\circ}\text{C}$ )也有較高的熔融指數。PC/ABS 合金大大改善了 PC 的加工流動性，可成型大型薄壁製品。PC/ABS 合金的加工流動性對壓力的敏感性比純 PC 大，壓力增大，合金熔融指數相對增大；而壓力對純 PC 熔融指數幾乎沒有影響。而加工溫度對 PC/ABS 合金的流動性影響更大。溫度升高，熔融指數顯著增大。因此，透過升高壓力和溫度的方法，可以提升 PC/ABS 合金的熔融指數，從而提升加工流動性，且升溫比提高壓力更為有效。基於上述的研究，有效改善 PC/ABS 聚摻物的聚集態分佈，對 PC/ABS 的機械強度具有相當程度的增強效果，由於鮮少針對高剪切應變率作用後之 PC/ABS 的抗拉強度進行研究，故本實驗應用一可產生高剪切應變率之剪切機構對 PC/ABS 聚摻物進行各種加工條件之剪切操作，並探討

其對成形品抗拉強度之影響。

### 1.3 研究動機與目的

PC 因具有良好的電氣絕緣特性，極佳的耐衝擊強度、耐高溫特性和抗紫外線(UV)等性質，被廣泛應用於通訊設備領域，目前 PC 已經大量替代原有的酚醛塑脂，應用領域不斷擴大。然而由於其熔融黏度較高，因此加工較為困難，且其耐溶劑性和耐磨損性較差，限制了 PC 在許多領域的應用，因此，對 PC 的改質研究已成為廣泛研究之課題。

ABS 由丙烯腈(Acrylonitrile)、丁二烯(Butadiene)和苯乙烯(Styrene)共聚合而成，一般丙烯腈的比例含量愈高，其耐熱性、剛性及耐溶劑性愈佳，丁二烯具有橡膠的韌性，苯乙烯具有較高的硬度，三種成份依不同比例組合可得不同性質的需求。如此各個單體的組合，可充分發揮各單體的長處。在射出成形(injection molding)時其機械性質及尺寸安定性非常好。基於上述的優點，ABS 樹脂成為一種價格低廉而性能安定的工程塑膠。

然而，高分子材料的摻混目的是為了製造「符合使用者需求性質」的高分子材料，有時可把二種或多種高分子摻混在一起，且不須藉由化學方法合成新的高分子材料。藉由兩種材料的任意比率組合，配合產品應用的需求，調整出最佳特性及適合薄壁加工成型的各種規格，廣泛地使用在筆記型電腦、行動電話、事務機器外殼、通訊器材、家電用品、汽車儀表板及照明設備上。近年來，通信器材輕薄短小型化的發展趨勢對 PC 材料提出了更高的要求，因此，PC/ABS 聚摻物正可符合這個趨勢的發展。此外，PC 與 ABS 聚摻物可以綜合 PC 和 ABS 的優良性能，一方面可以提升 ABS 的耐熱性、抗衝擊和拉伸強度，另一方面又可以降低 PC 的材料成本和熔融黏度並改善其加工特性及減少製品內應力對衝擊強度所產生的敏感性。

聚合物的摻混依其相溶性、摻混條件之不同，分散狀態亦跟著變化。而摻混比例之改變，亦即組成之變化，會引起聚合物相之轉移。

至於聚摻物如何才能構成連續相，乃取決於組成成份的凝聚力之大小；在缺乏完全相容性之摻混情況下，各成份相互間之接觸界面減少，使得聚合物顆粒成為較大的球狀物；故如何利用加工方法及加工履歷，使各成份之相形態分佈均勻細緻，已成為目前相當重要的研究課題。然在實際的射出成形加工中，成形時的剪切應變率一般可達  $1000\text{s}^{-1}$ ，故本研究分別以 PC 及 ABS 依不同比例摻混，以較接近實際加工狀況(平均剪切應變率  $700\text{s}^{-1}$ )的條件下來探討長時間的剪切作用對成形試片抗拉強度之影響。所得結果，可據以精確調整各項摻混比例，期獲致該聚摻物之最佳組成比例並提升該聚摻物的物性及功能性需求，其結果亦可作為工業應用之參考。

#### 1.4 研究方法

本研究以實驗的方法，利用摻混裝置，將 PC 與 ABS 以不同摻混比例，製作不同重量比的 PC/ABS 聚摻物。成形試片尺寸則依美國材料協會 ASTM (American Society for Testing & Materials) 測試標準 ASTM-D638 製作標準試片(啞鈴形 IV 型試片)，並採用一可主動控制成形材料剪切應變率之射出成形模具，在射出成形過程的保壓階段，藉由模具內部預先設置完成之往復式油壓驅動剪切機構來對 PC/ABS 聚摻物直接施予各種剪切流動之操作。待保壓階段完成後，進行冷卻並脫模取出試片，進行後續的抗拉強度測試；所得結果與商用級 PC/ABS 材料 MB1800 (日本三菱公司) 進行比較。根據實驗結果，可得到聚摻物之比例與各種頻率之剪切操作條件的關係，最後，可綜合歸納並藉由 PC/ABS 聚摻物射出成形品的抗拉強度提出在工業應用上最佳的摻混條件及建議。



表 1.1 PC/ABS 組成及 T<sub>g</sub> 值

成分比例 (PC/ABS)	SAN 含量 wt%	PB 含量 wt%	各組分相玻璃轉移溫度 T <sub>g</sub> (°C)		
			PC	SAN	PB
100/0	----	----	142	----	----
90/10	7	3	140	113	不明顯
80/20	14	6	139	115	-75
60/40	28	12	135	108	-79
0/100	70	30	----	105	-84

