

第二章 高分子材料與加工

2.1 高分子材料物性

2.1.1 高分子材料簡介及分類

由許多小分子物以共價鍵或凡得瓦爾力等鍵結或次鍵結力所結合成的高分子物，通常稱為聚合物或塑膠。它通常具有容易變形、質輕、絕緣及低強度、低熔點等特性，大多數的高分子物其主鏈為碳原子，屬於一種有機材料，截至目前無止，已開發的高分子材料種類已超過數百萬種。

而聚合物因係由許多的單體 (monomers)，透過化學反應而鍵結在一起，故依其聚合反應 (polymerization reaction)，又可分為加成聚合 (addition polymerization) 反應與縮合聚合 (condensation polymerization)；基於特殊用途時，可以用物理或化學方法將其改質，以獲得所需要的性質。

常見的高分子材料形式有以下幾種：

纖維：Kevlar、PET、PAN、Nylon、Rayon、棉毛類

塑膠：PVC、PE、PP、PU、PS、ABS...

薄膜：PAN 膜、RO 逆滲透膜、PE 膜...

油墨：感光劑、揮發劑、潤滑油、阻水劑

塗料：PTFE 鐵氟龍、油漆、亮光漆、黏著劑、樹脂、蠟

液晶：Kevlar、Thermotropic 熱向液晶、Lyotropic 離液液晶

在自然界中也有很多天然的高分子材料，包括澱粉及纖維等，甚至人體內的蛋白質與 DNA 等皆為高分子物質。而高分子之名稱係起源於希臘語，原意為「許多的單位」，現今較傾向於定義以單體，藉由化學反應共價鍵結而成高分子量的巨大分子材料，然相較於傳統的金屬或陶瓷材料，高分子材料的發展歷史較短。雖然高分子的概念在 19 世紀初即有提出，但其目的僅是將天然高分子進行化學上的改質，例如天然橡膠之硫化，纖維素的硝化並與樟腦混合而得賽璐璐。直至 1920 年德國科學家 Staudinger 提出巨大的高分子長鏈結構理論後，高

分子概念方才確立。自此高分子工業開始萌芽及發展。目前通用的高分子材料是指具有商業重要性的合成高分子材料。依其對溫度之作用可分為三大類：

A. 熱塑性高分子(thermoplastic)：經加熱可熔解，分子鏈具有線性及分枝形（如圖 2.1(a)、(b)）之高分子皆屬此類。具有可逆性，熔解後降溫可回復原來狀態，一般稱為「塑膠」。熱塑性高分子依結晶與否分為結晶性（crystalline）與不定形（amorphous）兩大類型，具有遇熱軟化變形及冷卻固化的可逆性，通常以射出成形與擠製成形為主要的加工方法。

B. 彈性體(elastomer)：為具有彈性的物質，受應力容易延伸，應力消失後，會回復原狀。此特性與其分子結構的輕度交聯交叉性組織（如圖 2.1(c)）有關，因為輕度交聯可阻止其永久流動，因此此類材料較難熔解。

C. 熱固性高分子(thermosetting)：分子結構高度交聯（如圖 2.1(d)），具有不可逆性。化學鍵(共價鍵)折斷後不能回復，而且相當堅硬難以加工，溫度超過裂解溫度又會裂解。如：酚醛樹脂等。

而結晶性聚合物其結晶形狀有單晶（single crystal，圖 2.2[17]）、伸直鏈晶體（extended chain crystal，圖 2.3[18]）、球晶（spherulite，圖 2.4[19]）、樹枝狀（dendrite）及定向重晶之生長（exptaxial growth）等多種不同的形狀。高分子晶體的形狀最主要由結晶溫度及結晶時間決定；此外，外加壓力、應力作用、溶劑、添加劑等的效應都會影響結晶的形成，上述因素在學術與工業上的研究皆為值得發展的一個方向。

2.1.2 影響高分子材料物性之因素

高分子材料之物性，在本質上受到其分子量大小及分子結構所主導，分子量大者，其 T_g （玻璃轉移溫度）較高，在機械性質上的強度、耐熱性與衝擊強度皆有提升，但其黏度也因分子量的提高而大幅

增大，造成材料在成形時的困難度，因此市面上的商用級高分子材料其分子量大小受黏度所限制而無法隨意地增大。聚合物之分子量結構對於材料的機械、化學及光學等性質的影響，使得聚合物具有多樣化的應用與加工特性（圖 2.5）[20]。

在聚摻物中，由於各個成分具有其本質上的物性，組成比例亦有變化，此外，成形的加工履歷、流變特性與添加劑等因素，造成不同的形態及界面間的黏著力，導致最終成形材料的特殊性能與多樣化的應用[21]。一般而言，成份佔多數都稱為連續相，成份佔少數者稱為分散相；在結構中的分散相若能以細小的顆粒均勻分散在組織中，其相與相界面間的作用力或親和力將大大提升，使聚摻物在機械性質上的強度大幅提升。

近年來的研究証實高分子材料的性質與其加工履歷息息相關，且模具內的剪切操作，因高分子材料受複雜流變性質與熱性質的改變，而影響了成形品的組織形態與物性[22、23]。此外，藉由外場效應如電場、磁場及超音波等的加工條件，亦可能達到控制成形品的形態，使聚摻物具有特殊的性能表現。

2.1.3 高分子材料的機械性質測試

為完成高分子的加工履歷對製品機械性能的提升程度之實驗探討，在機械性質測試方面，包含抗拉強度、彎曲模數及衝擊強度等為業界常用之測試項目，其中以抗拉強度是最常用的一種比較標準。機械性質測試為了達到客觀、公平的結果，必須遵守一定的測試規範，常見的測試標準有中華民國國家標準(CNS)、國際標準組織(ISO)、日本工業標準(JIS)及美國材料測試標準組織(ASTM)，當中以ASTM為常用之測試標準。本實驗採用ASTM D638之標準塑膠拉伸試驗的規範，將試片製成啞鈴形之標準試片後，在材料拉伸試驗機的夾具上固定試片，以一定速度拉伸至試片斷裂為止，並紀錄外力與伸長量換算成應力及應變的曲線，由曲線上可定義出：1. 彈性模數、

2. 降服強度、3. 極限強度、4. 斷裂伸長量、5. 韌性等物理量。

1. 彈性模數

承受拉伸試驗的試片，在初始的變形過程中，試片之受到負載後呈等比例變形，此線性彈性變形的行為，如果移去負載後，試片會回復到原來的形狀，在此彈性區域內，應力與應變的比值稱為彈性模數。

2. 降服強度

當負載繼續增加時，試片開始發生永久變形的行為，負載移除後，試片呈現無法回復的塑性變形，在剛始發生塑性變形的應力，稱為降服強度。

3. 極限強度

試片自開始變形至斷裂時所能承受最大的應力，此最大應力稱極限強度或抗拉強度。

4. 斷裂伸長量

當試片受力開始變形後至斷裂時，總變形的伸長量。

5. 韌性

在應力-應變曲線下所圍成的面積稱為材料的韌性，也就是在材料發生斷裂前，每單位體積在斷裂時所需的能量。

一般高分子材料，由不同種類的聚合物所組成，其機械性質的差異甚大，大致可將高分子材料的機械性質分類為以下幾類：

1. 軟弱型 (soft and weak)

例如：PTFE，不需施加很大的力量，即可使其變形，且很容易就發生斷裂。

2. 軟韌型 (soft and tough)

例如：聚乙烯 (PE)，此類材料容易受力而變形，且有很大的斷裂伸長量，單位體積需要較大的能量才會發生斷裂。

3. 硬強型 (hard and strong)

例如：聚縮醛樹脂 (POM)，材料剛性較大者，必須施加很大的力量材料才會發生變形且有較高的極限強度。

4. 強韌型 (strong and tough)

例如：聚碳酸酯 (PC)，材料具有高的彈性係數，抗拉強度及斷點延伸率，具有較優良的性質，一般的工程塑膠皆屬此類。

5. 硬脆型 (hard and brittle)

例如：酚樹酯 (phenolic)，其彈性模數高，但尚未達降服強度即發生斷裂，屬韌性較差的材料。

2.2 高分子材料的流變行為

高分子材料射出成形的過程中，熔融聚合物在模穴內的流動特性對於成形品之高階結構與形態有顯著的影響，因此在剪切操作對於模穴內熔融塑料影響之研究上，如何確實掌握高分子材料的變形與流動特性尤為重要，進而才能提出一套有系統的解釋來說明流變行為對高分子材料的性質之關係。

流變學 (Rheology) 是一門研究物質變形與流動特性之關係的一門科學，其研究範圍可以巨觀或連體力學的方式進行材料力學的研究；亦可以微觀或分子論的方法探討物體的力學行為。一般而言，熔融高分子通常具有很複雜的流變性質，在這其中涉及高分子材料的黏彈特性、分子結構、剪稀薄性、溫度及壓力等，如何研究這些特性並加以分析整理，以瞭解高分子材料流變與物性之關係，圖 2.6 說明流變行為在高分子加工對於成形品之影響 [24]。

西元 1920 年，德國科學家 Staudinger 清楚地證明高分子乃是由無數個分子以長鏈狀態鏈結而成；在高分子材料的加工過程中，材料受熱而呈現熔融狀態之流體，運動方式因高分子材料具有許多長鏈的分子結構相互糾纏而產生非等向性流動，也因材料之均質性、操作溫度範圍、形態及化學穩定性等影響，使其流動與變形特性有別於一般簡單分子所構成之流體的流變行為。

當高分子流體受力而流動時，由於分子鏈在運動時受限制，因此在短暫的受力時間內，表現出如固體一般的彈性現象。待受力一段時間後，則展現如一般流體的黏性現象。因此所呈現的巨觀行為，除一般常見的黏性效應外，尚有部分的彈性效應。習慣上我們視高分子流

體為一種「黏彈性流體」，以彰顯其迥異於一般普通純黏性流體(一般稱為牛頓流體)的流變特性。

列舉一些高分子黏彈性流體與牛頓流體之間迥異的流動現象：

1.爬竿效應「Weissenberg 效應」

如圖 2.7 所示，高分子流體會沿著轉軸上升。這種現象特稱「Weissenberg 效應」或爬竿效應。

2.模口膨脹效應

如圖 2.8 所示，當牛頓流體自管中噴出時，它的流動半徑通常只略增加一些，然而高分子流體卻會膨脹。膨脹比率甚至可能高達 5 倍以上。這種現象也是由於高分子鏈對外界施加能量儲存後釋放所產生，一般稱為「模口膨脹」。

3.產生漩渦現象

如圖 2.9 所示，當流體自一大管徑圓管流入一小圓管中時，牛頓流體在流速極為緩慢時，並不會在角落處形成漩渦，或只形成極小的漩渦。高分子流體在緩慢流速的情況下所造成的漩渦就已十分明顯可見；同時，角落漩渦的大小會隨流體彈性增強或流速上升而增大。

舉凡複雜流體如熔融塑膠、牙膏、油漆及玻璃等流體，受到力量而流動變形時，由於本質結構與作用時間之長短，影響整體材料的變形行為。對於大多數高分子材料而言，由於分子鏈之結構在運動時主導流變之性質，在短暫的受力時間內，材料行為表現如固體一般的彈性現象，但受力一段時間後，有如一般流體黏性現象之材料行為的特性，因此高分子流體被視為一種黏彈性流體（viscoelasticity fluid）。

研究高分子流體除了考慮本身彈性變形、黏性流動及塑性變形外，相較於一般牛頓性流體之流變行為尚有回捲及彈性回復等現象，由此可說明高分子流體的流變現象與受力經歷有關，這種與過去的力學操作經歷有關的力學行為稱記憶現象（memory effect）或餘效現象（after effect）。

在理論分析上，須有一組能完整描述高分子流體之流變方程式來掌握高分子流體受熱與受力的變形流動行為。西元 1867 年，Maxwell

首先將黏性與彈性兩種特性之力學行為以一黏彈模型表示出來，提出 Maxwell equation：

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

其後，各種不同的模型陸續地被提出，用以解釋不同高分子之流變特性，如 Voigt Model、Jeffreys Model 和 Four Element Viscoelastic Model 等。但此類的流變方程式通常是非常複雜的微分方程式或積分方程式，且對於不同材料亦有不同的流變模式。

2.3 高分子材料加工法

高分子加工成形是指將高分子物料變成有用產品的操作方法，此操作方法並不包括由單體製成高分子的化學程序。在熱塑性材料的加工情況，任何加工作業程序的主要步驟，均是將粉末或顆粒狀之原料先融化，然後成形，最後在新形狀中將材料冷卻，而後取出成品。而用來加工熱塑性物料，使其成為最終產品或半成品的主要方法分別為螺旋擠壓法、射出成形法、吹氣成形法與壓延法等，加工方法如圖 2.10 所示 [25]。

在加工成形方面，加工時需考慮眾多的因素，包含了有加工的程序特性，如連續式或批次式；所欲加工材料的物性，如高分子物質在固態下之導熱度、 T_g 及在熔融狀態下之流變性質、密度等；操作時的參數，如加工時溫度、壓力及流量等；幾何參數，如加工模具之尺寸大小及流道形狀設計等。不同的加工條件或方法，造成產品性質之差異，此乃高分子特殊之處，且由於加工程序溫度、壓力、外力等不斷變化，再加上複雜的模穴形狀，使得加工性質難以掌握。在不同的壓力及溫度下，其流變特性亦不盡相同，若要提出一個能完全符合材料流變特性之模式是相當因難的。

在高分子材料加工方面，為了達到塑膠製品所要求的成形精度、複雜形狀及輕薄短小，以射出成形法是最普遍且適合的生產方法。使用一般之熱塑性材料採用射出成形加工法，可在短時間內製成所要求

的零件；其相關的工業除了模具技術外，如民生用品、汽車零組件、光電器材等皆是。

射出成形的原理為：塑料加熱塑化→高壓射入模穴→冷卻固化並脫模。其中對於一般常用之泛用熱塑性高分子之塑化溫度大多在 200°C 左右，而工程塑膠更可能高達 300°C 以上如 PEEK、PEI 及 PC 等；生產用模具溫度約為 40°C，射出壓力 50 至 220MPa，成形週期為 10~60 秒，精度可達 0.1%，因此射出成形是達到高速且精密之生產的主要加工法。

高分子材料成形的過程，熔融塑料於模具內經歷：流動、保壓、冷卻及脫模成形，整個循環可分為五個階段：

1. 鎖模階段

在射出成形開始時，模具合模後，射出機即施與極高的鎖模力，直至塑料成形固化為止的時間內，平衡熔融塑料以高壓之射出壓力射入模具內所產生的力量，使模具保持在合模的狀態。

2. 射出階段

塑料在料管內加熱，保持在一定溫度的熔融態高分子材料，因螺桿前進擠壓使塑料自射嘴以高壓射出，射入模具內，由豎澆道 (sprue) 流到橫澆道 (runner) 而注入到模穴內，並填滿模穴內的空間。

3. 保壓階段

當材料充填過程完成時，模具內仍然必須維持一高壓的狀態，以降低熔融塑料在冷卻過程中因密度變化所產生的收縮量，故維持模穴內的保壓力，可即時充填因收縮而產生不足之塑料空間，可大大提高產品尺寸之精度。

4. 冷卻階段

由射出裝置注入模穴內之熔融塑料，間接由通過模具水路之冷卻水帶走熱量，降低溫度並固化熔融塑料。在冷卻的同時，料管也執行射出機上所設定之預塑量，利用螺桿後退之距離控制熔融塑料的預塑量。

5. 脫模階段

當熔融塑料在模具內充分的冷卻定形後，射出機開始執行分模的動作，使可動側與固定側模板逐漸分離。成形品往往因冷卻時的收縮而附著在模穴上，為了取出成形品，在模具上設計一頂出機構，配合射出機上之液壓裝置頂出模穴內之成形品，以便取出最終之成品。

2.4 聚物流變剪切特性

在聚合物加工法中，螺旋擠壓與射出成形均會施加剪切應力於成形過程中，當剪切應變率越高或剪切應變力越大時，材料之黏度可能低於低剪切速率時的黏度達好幾個數量級，因為黏度降低，使得高分子熔融體容易加工，並使射出成形機及擠製機所需之能量降低，此外，還會造成熔融體之彈性。

考慮牛頓流體限制在兩面積為 A ，距離為 D 之平板，用一力 F 移動上板，使有一相對於下板的定速度，此力與液體的黏度成正比，參考圖 2.11，可定義測量黏度之一些重要的物理量。

$$\text{剪切應力 } \tau = \frac{\text{剪切力 } F}{\text{剪切面之面積 } A} \quad (2.1)$$

$$\text{剪切應變 (shear strain) } \gamma = \frac{\text{受剪切力之位移 } S}{\text{剪切面之距離 } D} = \tan\theta \quad (2.2)$$

$$\text{黏度 } \eta = \frac{\text{剪切應力 (shear stress)}}{\text{剪切應變率 (rate of shear strain)}} = \frac{\tau}{\frac{d\gamma}{dt}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.3)$$

以黏度與剪切應變率按對數座標作圖（圖 2.12），便形成物料的流動曲線（flow curve），因非為牛頓流體，故不是一條直線。在通常所接觸到的剪切速率範圍內，其黏度在圖形上是隨著 $\dot{\gamma}$ 線性減小，在此線性範圍內符合所謂的指數律方程式。

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (2.4)$$

式中 K 及 n 均為材料常數，當其為牛頓流體時 $n=1$ ，對於非牛頓高分子熔融體， n 值小於 1。

此外作低剪切應變率之剪切時，典型的剪切應變率小於 10^{-1} s^{-1} ，融體表現牛頓型行為；但在高剪切應變率時，特別是在 $10^1 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ ，與加工作業最有關的範圍內，融體黏度是隨著剪切應變率的增加而降低。而實際上，螺旋擠壓機溝槽內的融體流動，其剪切應變率範圍約在 $10^1 \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ ；射出成形噴嘴內的流動，經常為 $10^2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 。

事實上，若要完整掌握高分子流體的流動行為，我們必須要有一組完整的高分子流體本質方程式或稱本質方程式，來描述高分子流體受熱與受力過程中的變形流動行為。但這一類的本質方程式通常是一種非常複雜的微分方程式或積分方程式，需耗費大量的時間，而且還將遭遇許多難題。因此，我們利用適當的假設來簡化問題，以實驗方法進行實際加工成形品的成形及物性分析，以獲得實際工業生產可運用及參考的實驗數據。



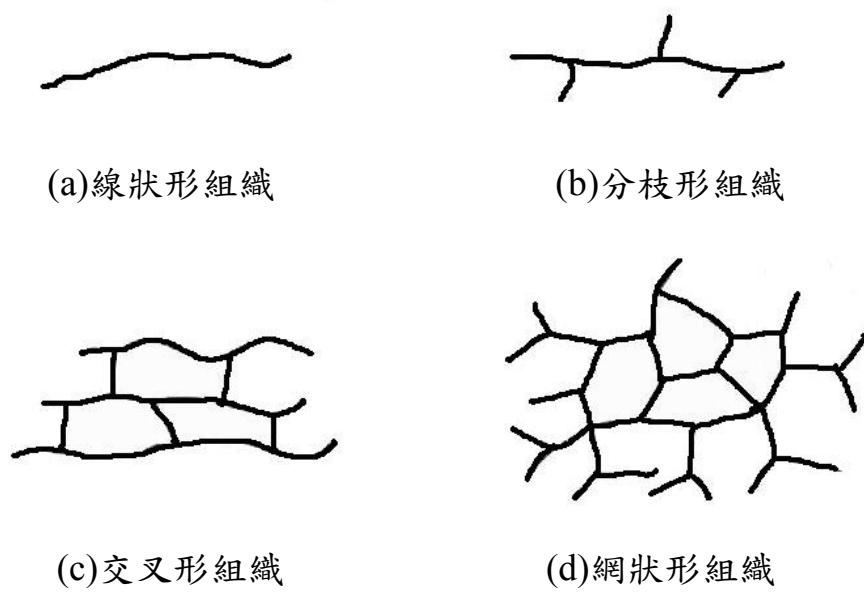


圖 2.1 聚合鏈的示意圖，(a)線狀形組織，熱塑性塑膠如壓克力、耐隆、聚乙烯及聚氯乙烯等都屬於這種線形組織，(b)分枝形，如一些聚乙烯亦屬於此類結構，(c)交叉形組織，許多彈性體或橡膠等都為這類組織，在橡膠的硫化亦會產生這類組織，(d)網狀形組織，這類組織是由交叉形組織高度排列形成的。如環氧樹脂、酚樹脂等熱固性塑膠等都屬於此網狀形組織。

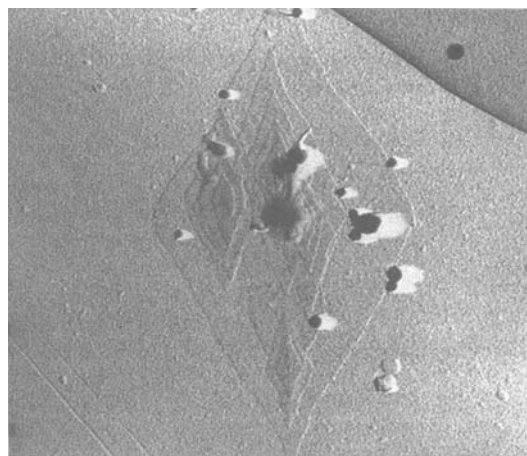


圖 2.2 Polyamide 6 之單晶形態[17]

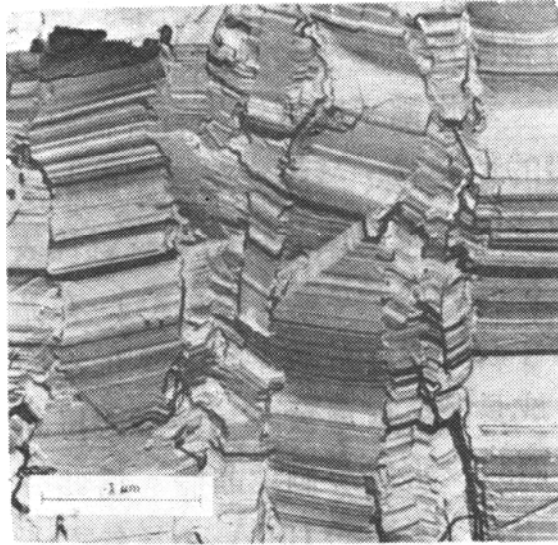


圖 2.3 線狀聚乙烯之伸直鏈晶體（壓力為 5000 大氣壓）[18]

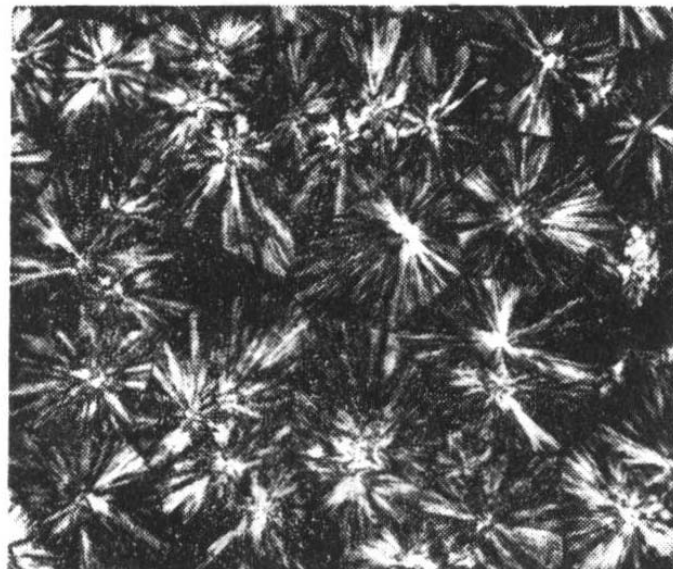


圖 2.4 混和型球晶的偏光顯微鏡照片（倍率 X100）[19]

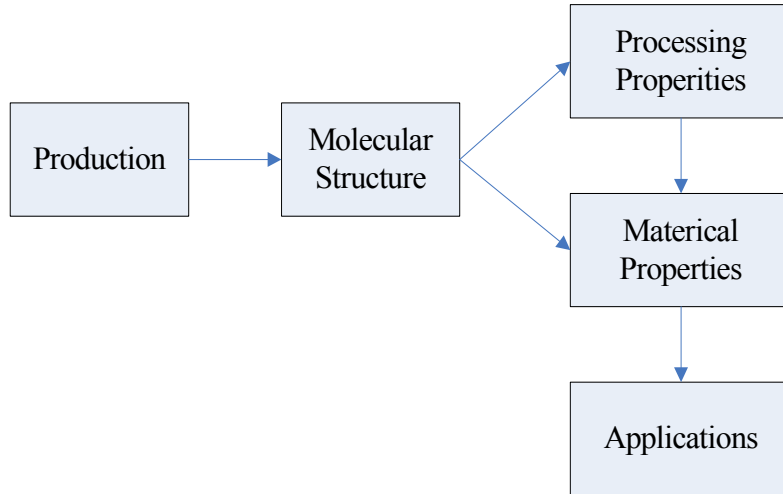


圖 2.5 聚合物的分子量結構與材料性質的關係

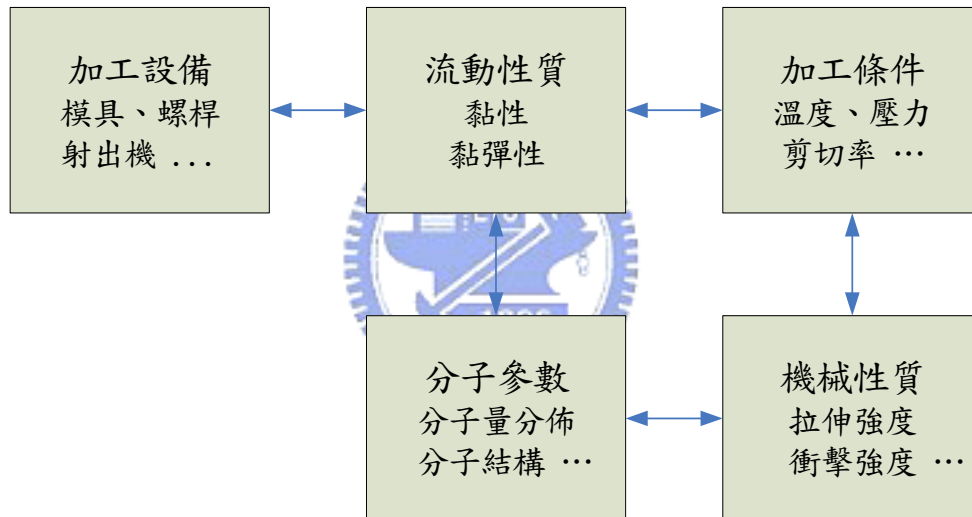
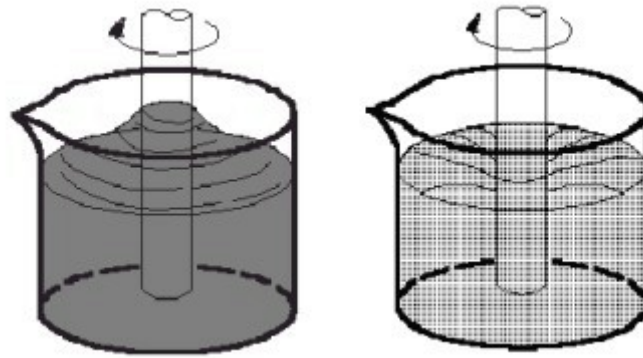


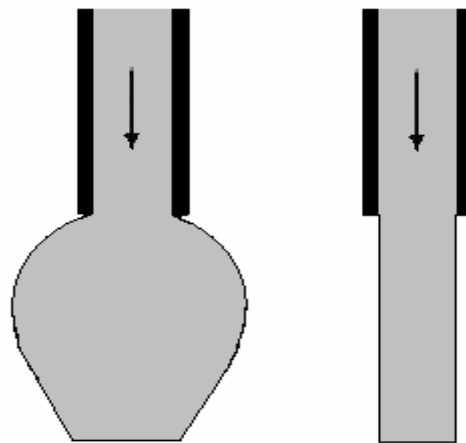
圖 2.6 流變行為對於高分子成形之關聯性



高分子流體

牛頓流體

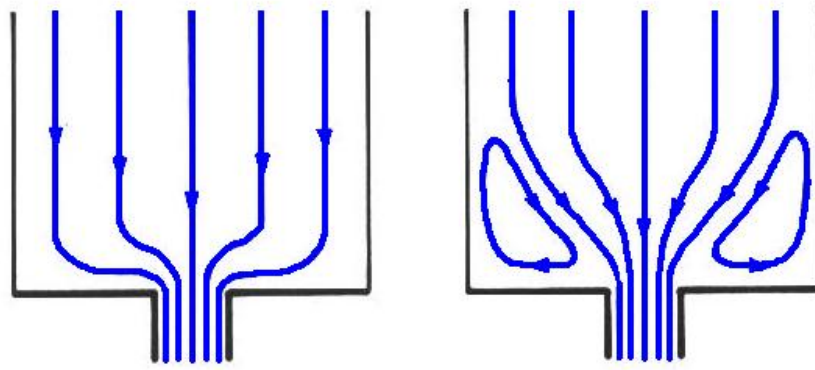
圖 2.7 玻璃棒攪動對高分子流體與牛頓流體的影響



高分子流體

牛頓流體

圖 2.8 高分子流體與牛頓流體的管口流動狀況



高分子流體

牛頓流體

圖 2.9 高分子流體與牛頓流體自大管徑流入小管徑的情形



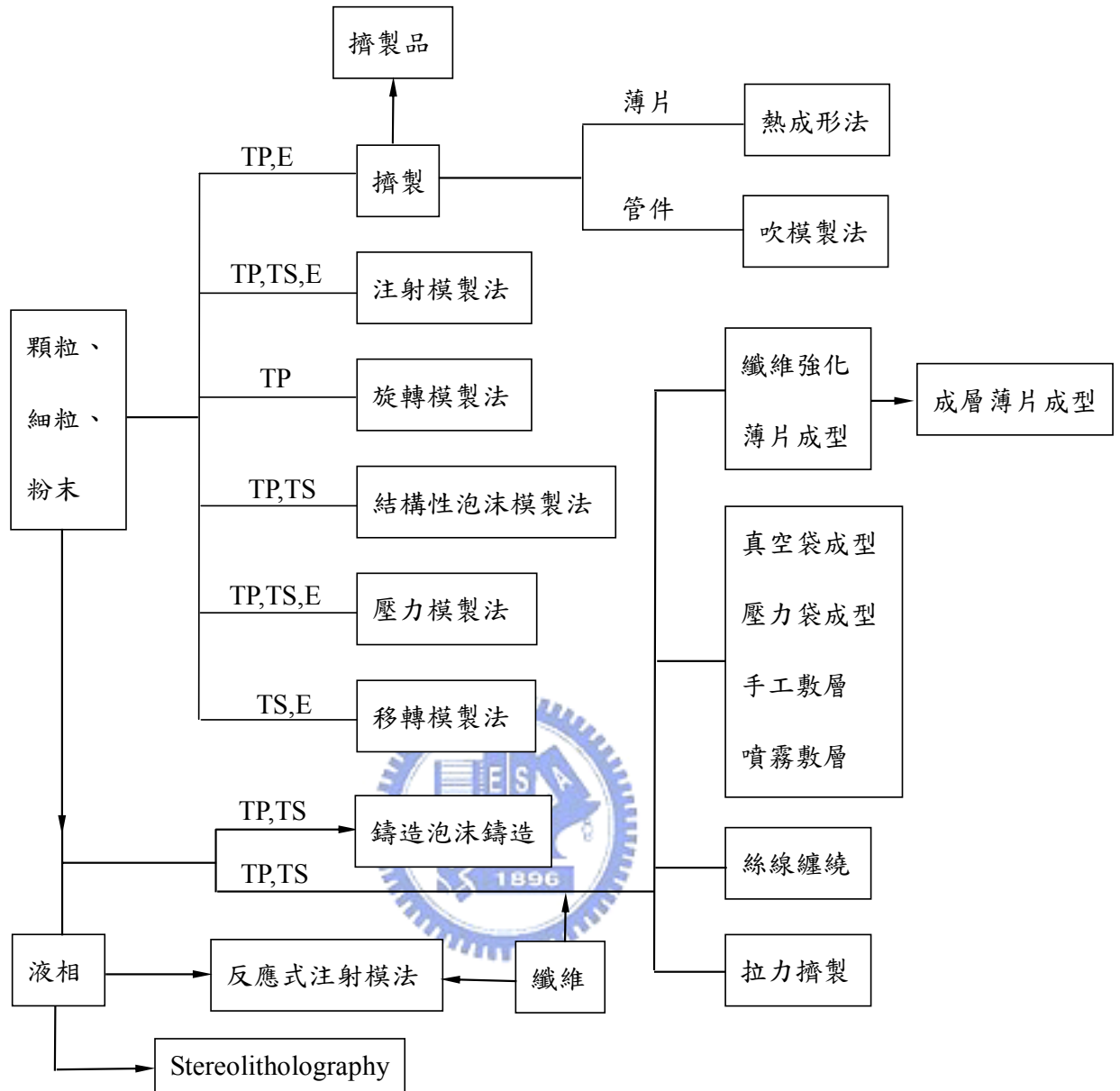


圖 2.10 塑膠、彈性體及複合材料的成形加工法種類[25]

(TP：熱塑性塑膠，TS：熱固性塑膠，E：彈性體)

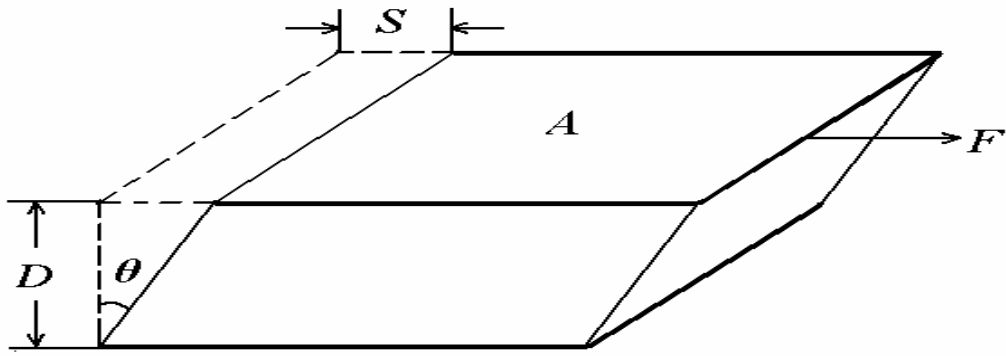


圖 2.11 剪切黏度之測量圖

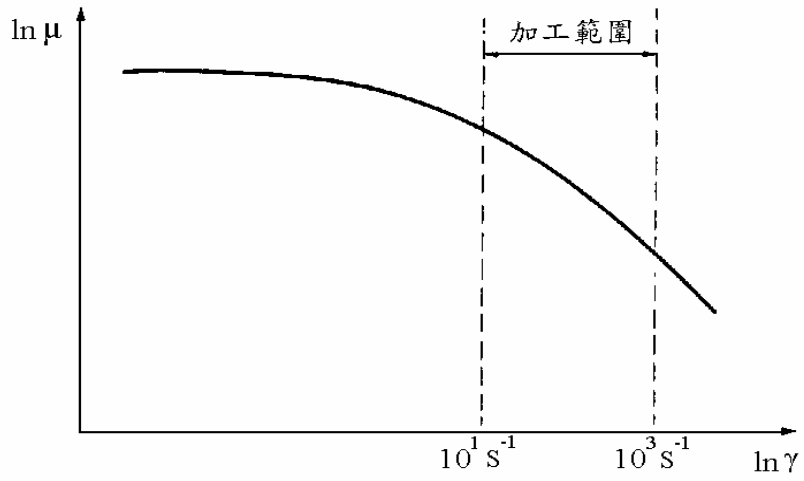


圖 2.12 高分子融體的典型流動曲線