國立交通大學

機械工程研究所

碩士論文

剪切作用對聚丙烯冷卻過程中的高階結構形成之影響

Effects of Shearing on the Developing of the Morphology of Polypropylene During Cooling

研 究 生：巫承德

指導教授：陳仁浩　博士

中 華 民 國 九 十 三 年 六 月

剪切作用對聚丙烯冷卻過程中的高階結構形成之影響

Effects of Shearing on the Developing of the Morphology of Polypropylene During Cooling

研 究 生：巫承德　　Student：Chen-De Wu

指導教授：陳仁浩　　Advisor：Ren-Haw Chen

國 立 交 通 大 學

機 械 工 程 研 究 所

碩 士 論 文

A Thesis

Submitted to Institute of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Mechanical Engineering

June 2004

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十三年六月

剪切作用對聚丙烯冷卻過程中的高階結構形成之影響

研究生：巫承德　　指導教授：陳仁浩 博士

國立交通大學機械工程研究所

摘要

由於高分子加工成形技術與高分子材料的發展，具有高功能性的塑膠元件的應用逐漸廣泛，為了提昇品質，減少並控制塑膠成形品的不良收縮與物理特性是極為重要之工作。

本研究針對高剪切應變率作用下的聚丙烯的高階結構的形成，自行設計施加高剪切應變率之實驗裝置，進行了各種不同結晶溫度、持溫時間與剪切應變率條件下的實驗。並利用偏光顯微鏡、DSC、SEM與其他光學顯微鏡等設備對結果進行分析與討論。結果發現順排聚丙烯本身為容易結晶之高分子材料，若提高結晶溫度、增長持溫時間與施加不同剪切應變率，均會使球晶核數目增多，但球晶之大小並未明顯改變。但在 120℃施加 $140s^{-1}$的剪切應變率時，有β型球晶出現，使得在DSC曲線圖上另有一波峰凸起。而藉由不同方式的顯微照相對實驗所得試片作高階結構分析，均可觀察到試片截面具有直徑大小在 30μm至 60μm之球晶。

（關鍵字：剪切應變率；聚丙烯；高階結構）

Effect of Shearing on the Developing of the Morphology of Polypropylene During Cooling

Student：Chen-De Wu　　Advisor：Dr. Ren-Haw Chen

Institute of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Today functional plastic products are widely used due to the progress of polymer processing technology and raw materials of polymer. To enhance the quality of plastic products, reducing the non-uniform shrinkage of the molding material and controlling the physical properties of the polymer are vital.

This study focused on the effects of shear rate on the morphology of polypropylene. An experiment apparatus was designed for high-shear-rate test. Experiments were performed at different temperature, shear rate, and holding time. Polarized optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and other optical microscopes were employed to analyze the samples. Experimental results showed that iPP was a polymer of easy crystallizing. The number of spherulite nuclei increased with temperature, holding time and shear rate; however, the size of spherulites did not change obviously. The β type spherulite appeared when the shear rate was $140s^{-1}$ and the temperature was 120℃, which caused another peak in the DSC diagram. Different ways were employed to analyze the morphology of the sample. Spherulites with the diameter of 30 μm to 60 μm were observed on the sample cross-section.

（keywords: shear rate; polypropylene; morphology）

誌謝

感謝指導教授陳仁浩老師在這兩年的研究生活中不吝指導，使我在專業知識及研究方法上受益良多，是本論文得以順利完成的關鍵，更重要的是學到做學問的態度與看事情的方法，這會是我最大的收穫，在此向老師致上最高的謝意。

從就讀大學部便認識的同學們，謝謝大家在平日的互相交流與關心問候，偶有低潮起伏的情緒總能獲得適當抒發，讓自己每每能重整腳步更有朝氣地再一次向前出發。

特別感謝實驗室裡所有的成員。首先是安誠與明初學長，謝謝你們在一開始設計實驗設備時，提供方向上的建議與改進。實驗進行之際，針對設備與實驗內容上給予寶貴的意見經驗及實驗數據的量測。禮源與志軒，這兩年一起在實驗室度過辛苦的日子，一起討論課業上的問題，也給彼此實驗內容建議，夥伴們，謝謝。學弟坤宏、訓國與濬賢多虧你們在實驗上的幫忙，使得儀器順利完成組裝得以進行實驗。

謹以這篇論文獻給我的父母、兄妹，由衷地感謝你們在我求學過程中的支持鼓勵，使我能夠專注在課業上無後顧之憂，沒有你們就沒有今天的我。

要感謝的人實在太多了，機械工廠師傅對於設備加工的技術支持，還有其他大大小小在這兩年生活上曾給予我幫助一切人事物，那就謝天吧。

目　錄

中文摘要 I
英文摘要 II
誌謝 III
目錄 IV
表目錄 VI
圖目錄 VII
第一章　序論 1
1.1　前言 1
1.1.1　高分子材料成形加工法 1
1.1.2　高分子材料流變行為 2
1.1.3　高分子材料之高階結構 3
1.2　文獻介紹 4
1.3　研究動機與目的 6
1.4　研究方法 7
第二章　聚合物融體的高速剪切應變率作用實驗 13
2.1　實驗目的 13
2.2　實驗儀器與設備 13
2.2.1　剪切試驗機 13
2.2.2　實驗與量測儀器 14
2.3　實驗方法 15
2.3.1　實驗材料 15
2.3.2　實驗參數 15
2.3.3　實驗步驟 15
第三章　高剪切應變率裝置 24
3.1　剪切作用試驗裝置原理 24
3.2　剪切試驗機台設計 26
3.2.1　外套桶 27
3.2.2　內套管 28
3.2.3　設計變更 28

3.3 高剪切試驗應變率裝置性能..... 28
第四章 各種剪切條件下的實驗結果..... 35
4.1 高階結構的觀察..... 35
4.1.1 剪切應變率對於 iPP 高階結構之影響..... 35
4.2 結晶度之量測..... 36
4.2.1 剪切應變率對於純 iPP 結晶程度之影響..... 37
4.2.2 實驗結果討論 37
第五章 結論..... 51
5.1 結論..... 51
5.2 改進建議..... 51
參考文獻 53
附錄 56
剪切應變率與溫度控制程式
模具設計圖

表目錄

表 2.1 實驗參數表..... 17
表 4.1 未施加剪切率之 Tm 與 ΔH 值..... 39
表 4.2 不同剪切率下之T_m與ΔH值..... 39

圖目錄

圖 1.1　塑膠、彈性體、及複合材料的成形加工法種類..... 8
圖 1.2　玻棒攪動對高分子流體與牛頓流體的影響..... 9
圖 1.3　高分子流體與牛頓流體的管口流動狀況..... 9
圖 1.4　高分子流體與牛頓流體自大管徑流入小管徑的情形..... 9
圖 1.5　聚合物內的非結晶區域及結晶區域..... 10
圖 1.6　Polyamide 6 之單晶形態..... 10
圖 1.7　線狀聚乙烯之伸展鏈晶體..... 10
圖 1.8　混和型球晶的偏光顯微鏡照片..... 11
圖 1.9　結晶性塑膠材料的球晶結構..... 11
圖 1.10　得自熔融物的球晶 lamella 構造模型..... 12
圖 1.11　HDPE 之 PVT 圖..... 12
圖 1.12　PS 之 PVT 圖..... 12
圖 2.1　高分子融體的典型流動曲線..... 17
圖 2.2　剪切試驗機系統示意圖..... 18
圖 2.3　訊號處理模組 SC-2345..... 18
圖 2.4　軟體介面圖..... 19
圖 2.5　馬達控制流程圖..... 19
圖 2.6　控制溫度的電子迴路..... 20
圖 2.7　溫度控制流程圖..... 20
圖 2.8　剪切實驗裝置實體圖..... 21
圖 2.9　模溫機..... 21
圖 2.10　Axioskop 40 Pol 偏光顯微鏡系統..... 22
圖 2.11　扭力計..... 22
圖 2.12　伺服馬達及其驅動器..... 22
圖 2.13　馬達控制面盤..... 23
圖 2.14　工作順序圖..... 23
圖 2.15　剪切應變率與溫度變化圖..... 23
圖 3.1　同軸圓柱流變儀簡圖..... 30
圖 3.2　同軸圓柱流變儀特性圖..... 30

圖 3.3 剪切試驗裝置..... 31
圖 3.4 外套桶..... 32
圖 3.5 內套管整體結構..... 32
圖 3.6 外套桶與扭力計..... 33
圖 3.7 內套管部分..... 33
圖 3.8 程式記錄圖..... 34
圖 3.9 馬達速度擷取圖..... 34
圖 4.1 固化後之試驗材料..... 40
圖 4.2 試片觀察步驟..... 40
圖 4.3 結晶溫度為 120℃剪切率為 0 之偏光顯微照片..... 41
圖 4.4 在結晶溫度 140℃持溫時間 120 秒之偏光顯微照片..... 42
圖 4.5 α 與 β 型球晶..... 43
圖 4.6 α 型球晶..... 43
圖 4.7 球晶與球晶之接觸面..... 43
圖 4.8 160℃ 35s^{-1} 120sec之SEM圖..... 44
圖 4.9 CCD 顯微鏡所攝得之球晶..... 44
圖 4.10 使用單一偏光鏡的偏光顯微鏡所攝得之球晶..... 44
圖 4.11 等溫結晶 DSC 曲線..... 45
圖 4.12 在 120℃未施加剪切應變率之 DSC 曲線圖..... 45
圖 4.13 在 140℃未施加剪切應變率之 DSC 曲線圖..... 46
圖 4.14 在 160℃未施加剪切應變率之 DSC 曲線圖..... 46
圖 4.15 在 120℃施加不同剪切率之 DSC 曲線圖..... 46
圖 4.16 在 140℃施加不同剪切率之 DSC 曲線圖..... 47
圖 4.17 在 160℃施加不同剪切率之 DSC 曲線圖..... 47
圖 4.18 結晶溫度為 120℃剪切率 140s^{-1}之DSC曲線圖..... 47
圖 4.19 T_g與T_m之關係圖..... 48
圖 4.20 不同條件下之T_m點變化..... 48
圖 4.21 不同條件下之 ΔH 值變化..... 49
圖 4.22 120℃時對於不同剪切率之ΔH 值變化..... 49
圖 4.23 120℃高剪切應變率下之 β 型結晶..... 50