

第一章 序論

1.1 前言

近年來，高分子聚合物在各個領域中被廣泛的使用，主要由於使用高分子材料做出的產品具有價格低廉、質量輕盈、可塑性高以及耐腐蝕、不生鏽等優點，還有加工程序的容易與便宜等特性。同時高分子材料可額外添加如玻璃纖維、碳纖維或抗熱劣化 (degradation) 或抗光劣化 (分子斷裂) 等安定劑，以及製造較低可燃性產品的抑火劑 (fire retardant) 等添加物，以增強其產品的性能及其應用性。

隨著高分子加工成形技術與高分子聚合材料的發展與進步，其產品的應用從傳統的民生工業，拓展至電器、汽車、以及光纖通訊、電腦資訊和生物科技與醫療用品等不同產業，具有極大的發展性。例如高分子材料在未來產業的領域應用便有：

1. 光電零組件：背光板、光學鏡片、發光二極體嵌入成型、微結構、微零件。
2. 生醫用材料：醫用高分子水膠的研發、藥物新劑型用高分子、血液接觸材料的改進、細胞/高分子複合體材料。如：具有樹狀高分子鍊 (dendrimer) 之奈米級材料，可作為藥物傳輸的媒介。相較於傳統的藥物傳輸材料，其毒性低、副作用少、藥效高，且可降低患者的服藥次數。
3. 資訊通訊與微電子元件：導電性、光顯示用高分子材料、光記憶用高分子材料、線性及非線性光學用高分子材料。
4. 高性能材料：前瞻性、高性能高分子材料摻合物、特殊功能性複合材料、低煙低毒隔熱/防火性高分子材料。
5. 省能源環保材料：分離用高分子薄膜、水性塗料與黏著劑、高分子材料回收與再利用。[1]

1.1.1 高分子材料成形加工法

高分子成形加工法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造高分子材料的化學程序。加工熱塑性材料的操作方法，其主要步驟均是將粉末或顆粒狀之原料先融化成熔融狀態，然後成形，最後在模具或已成形狀態下將材料冷卻，而後取出。

而用來加工熱塑性物料，使其成為最後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與其他方法，加工方法如圖 1.1 所示[2]。

對於不同的加工方法，加工時需考慮眾多的因素，包含了有（1）加工的程序特性：如連續式或批次式。（2）所欲加工材料的物性，如高分子物質在固態下之導熱度、玻璃化轉移溫度（glass transition temperature； T_g ）及在熔融狀態下之流變性質、密度等。（3）在加工操作時的參數，如加工時的溫度、速度、壓力及材料流量等。（4）幾何參數，如加工模具之尺寸大小及流道形狀設計等[3]。

使用不同的加工條件或方法，會造成產品性質的差異，此乃高分子材料特殊之處，且由於加工時溫度、壓力、外力等不斷變化，再加上複雜的模穴形狀，會使得加工性質更難以掌握，產品性質不易精確控制。

1.1.2 高分子材料流變行為

在加工過程中，材料因受熱而呈現熔融之流體狀態，流動時的運動方式不是等向性流動，而是非等向性流動。主要是因為高分子材料具有許多長鏈的分子鏈結構，因分子長鏈之間的互相拉扯糾纏，使其流動狀態有不同於一般由簡單分子所構成之流體的流變行為。

當高分子流體受到力量欲流動時，由於分子鏈在運動時限制其整體運動，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。因此高分子流體所呈現的巨觀行為，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。

在此便列舉一些高分子流體與牛頓流體之間迥異的流動現象：

1. 爬竿效應或"Weissenberg 效應"

如圖 1.2 所示，使用一轉軸分別攪動高分子流體與牛頓流體。與牛頓流體相比較之下，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 (Die Swell effect)

如圖 1.3 所示，當牛頓流體自細管中噴出時，它的流動半徑通常不太變化，然而高分子流體卻會膨脹許多。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 1.4 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。

1.1.3 高分子材料之高階結構

一般高分子材料的高階結構可分為不定形 (amorphous) 與結晶性 (crystalline) 兩種。不定形部分的構造其分子鏈呈現雜亂無順序的排列，分子鏈互相糾纏在一起，主要的重點在其糾纏的程度與堆積鬆散的程度，此兩者對不定形的物性影響深遠。由於高分子的分子長鏈太長了所以不易形成百分之百的結晶體，因此所謂的結晶性高分子通常是指半結晶 (semi-crystalline) 的高分子材料，半結晶性材料主要是由結晶部分與不定形部分結合而形成 (如圖 1.5)。

高分子材料的結晶形狀有單晶 (single crystal, 圖 1.6[4])、伸直鏈晶體 (extended chain crystal, 圖 1.7[5])、球晶 (spherulite, 圖 1.8[6])、樹枝狀 (dendrite) 及定向重晶之生長 (exptaxial growth) 等多種不同的形狀[5]。高分子晶體的形狀最主要由結晶溫度及結晶時間決定。當然外加壓力、拉伸、溶劑、添加劑等都會影響。而後三者 in 工業界上亦是很重視的因素。

高分子材料裡最普遍的結晶形態為球晶。高分子球晶的生長過程一般按照下列順序發生：(1) 具有相似構造的高分子鍊段聚集在一起，形成一個

穩定的原始核：(2) 隨著更多的高分子鍊段排列到核的晶格中，結晶核逐漸發展成一個片晶 (lamella)：(3) 片晶不斷的生長，同時誘導形成新的晶核，並逐漸生長分叉，原始的晶核逐漸發展成一束片晶：(4) 這一束片晶進一步生長分叉出更多的片晶，最終形成一個球晶[7]。如圖 1.9[8]。

球晶通常是高分子材料在熔融態降溫而形成。球晶顆粒之間的界線可為直線，亦可為曲線，由結晶機制決定。顆粒與顆粒之間有伸直鏈的晶束串連在一起。球晶內許多的片晶，延著直徑方向幅射出去，片晶之間則夾著不定形區域。一條長鏈可以在某一片晶折疊幾次之後，再穿過不定形區域，然後再進入另一片晶作折疊。因此一條長鏈可以一部份成為不定形的一部份，而其它部份則形成不同片晶的一部份[9]，如圖 1.10[6]。

高分子材料的機械及物理性質主要是由該聚合物的結晶程度所影響。當一個聚合物的結晶程度越高時，該聚合物的硬度越硬、剛性越大，延性越低、密度越大、彈性及韌性越差，熱與溶解的抵抗力越佳。

高分子材料的結晶程度亦影響其產品的光學性質。光線從結晶區域及不定形區域的邊界上反射的效果，會產生不透明性的現象。當不定形區域與結晶區域的密度差距越大時，該聚合物的不透明程度便越大。若當該聚合物全為不定形結構時，會變成一個透明體，如聚碳酸脂與壓克力等[5]。

1.2 文獻介紹

高分子材料由於具有與傳統金屬、陶瓷不同的性質，使得其產品廣泛的被應用，並且因為其產品與特性深具發展潛力，使得在較為近代發展的微機電系統 (MEMS) 或光學、電子、通訊零件中被廣泛研究與應用。

如在光學研究方面，1998 年德國 IMT 的 M. Hecke 等人利用熱壓技術，在 PMMA 基板上製作各種用途之光學微結構，例如微透鏡、導波管等，並且探討其光學品質與成形精度之關係[10]。在德國的 Jenoptik Mikrotechnik 公司利用 PMMA 與 PC 材料製作不同具有高深寬比之塑膠微結構，並提出在熱壓高深寬比結構時所需要注意的事項[11]。

1999 年，S. Yanagi 等人使用液晶材料 (liquid crystalline polymer; LCP) 來製作光纖連結器中的塑膠套圈 (plastic ferrule)，研究取代舊有的陶瓷套

圈。S. Yanagi 等人運用獨特的偏心率控制系統 (eccentricity control system)，製作出偏心率小於 $1\mu\text{m}$ 之塑膠套圈，並經由實驗顯示具有良好的光學性質、傳輸效率和可靠度[12][13]。2000 年，N. J. Teh 使用不同種類之高分子塑膠材料如 Nylon、Polyester 等，經由射出成形機製作電子零件之封裝程序研究，提出各種高分子材料成形之較佳參數設定並比較其經濟效益[14]。在 2001 年，V. Piotter 等人研究以射出成形技術來製作微機電系統中的零件，並明確提出其可行性[15]。

1994 年，A.W. Hall 等人根據 Baylis.Hillman reaction 提出新的製造液晶高分子方法，此種方法可使液晶高分子之主鏈連結具有極性分子團之側鏈，並使其空間位置順序改變，探討其影響[16]。

在較為基礎的研究方面，朝向多種高分子混和以追求更佳性能與高功能之塑膠，如而 R. Thomann 等人於 1995 年研究順排 (isotactic) 與對稱性 (syndiotactic) 之兩種聚丙烯高分子混練，經由 p.v.t 圖與光透性量測發現順排聚丙烯是影響混練後高分子結晶率的主要因素[17]。C.M. Tai 等人於 2000 年研究聚乙烯 (PE) 與聚丙烯 (PP) 兩種不同材料的高分子，經過混練之後，運用 Izod、Charpy 及落下衝擊試驗機測試其衝擊強度。研究顯示 PP 與混練之 PP/HDPE、PP/LDPE 有近似之衝擊強度，而在溫度對於衝擊強度的影響方面，隨著溫度減少而衝擊強度亦跟著減少[18]。

2000 年，C. Zhang 等人研究添加短碳纖維 (short carbon fiber) 對於 PP 與 HDPE 混練材料之高階結構與結晶行為之影響，發現添加的短碳纖維大大了改變其高階結構的分佈。主要是因為 PP 所需的結晶溫度上升，使其結晶量減少，而添加短碳纖維雖然會增加 PP 的結晶速率，但增加 HDPE 所佔的百分比卻會抑止 PP 之結晶速率[19]。

C.F. Lee 於 2000 年研究 PMMA 與 PS 兩種材料的高分子混練，經歷不同的熱處理程序後，觀察其高階結構。研究顯示不同種類的高分子材料，其高階結構亦不相同。如混練商業用的 PMMA 與 PS，當兩者重量百分比為 0.5 時，其高階結構呈現兩相分離現象。當其為 PMMA 作為核心 (core) 而 PS 為表層 (shell) 之混和乳膠時，呈現共同連續相 (co-continuous) 的高階結構[20]。

Y. Wang 等人在 2003 年使用射出成形方法研究 PP 與 PS 之混練，並觀察在不同比例下高階結構與機械性質之影響。在研究中 PP 與 PS 使用 SBS 作為相容劑，並使用動態壓料射出成形方法 (Dynamic packing injection molding; DPIM) 施加剪切應力。研究發現剪切應力與添加相容劑對於高階結構的分佈有很大的影響，在單獨施加剪切應力時，PP 與 PS 形成連續相的條件從 PP 比例為 70 增加至 PP 為 80；而加入相容劑後會使的連續相更難以出現，形成兩相分離顆粒狀之高階結構。施加剪切應力會對於不同比例的混練材料增加其抗張強度與衝擊強度 [21]。

1.3 研究動機與目的

雖然高分子材料普遍應用於一般產品製造，如生活中的塑膠盒、保特瓶、塑膠薄膜等。但一旦跨越至精密度要求甚高的工業應用，如電子、光學元件，這些需要精確尺寸同時僅能容許極小之形狀誤差之產品時，其製造加工仍是相當困難且難以掌控的技術，主要是因為高分子材料在加工成形時，其材料性質難以掌控。在加工過程中由於相變化的結果，如材料由固態經加熱熔融為液態，經加工後又冷卻為固態成品。材料的比容或密度隨其相狀態（固態或液態）有所不同，亦會隨溫度及壓力而改變。一般而言，液態的材料由於高分子鏈活動較自由，所佔據之自由容積 (free volume) 較大，因此具有較大比容（較小密度）；而固態的塑料由於分子鏈聚集較為緊密，因此具有較小比容（較大密度）。這種液、固態間之比容（密度）差異是塑料加工後產生收縮 (shrinkage) 的原因。

高分子材料的比容或密度是相狀態、溫度與壓力的函數，對於結晶性高分子材料，如 HDPE，圖 1.11[22]，比容在熔點附近會發生跳躍式變化，變化較大；而非結晶性或不定形的高分子材料，如 PS，圖 1.12[22]，比容與密度變化則是漸進的。

根據成形加工時的條件狀態，應力與溫度的改變對於加工品質與高分子材料結構的關係便成為相當重要的研究，所以本研究便藉由剪切試驗的設計，來調查材料高階結構的形成與溫度、剪切應變率履歷得關係，企圖找出其相關性，進而尋求改善加工缺陷與成形技術之方法。

1.4 研究方法

本研究依據事先評估的材料剪切應變率範圍，設計並製作一台同心圓軸轉動方式之剪切試驗裝置，並自行撰寫溫度、剪切應變率控制程式以進行實驗。在實驗的過程中改變溫度與剪切應變率之參數設定，使持溫過程中的熔融高分子材料承受不同的剪切應變率與溫度履歷的作用，然後將受剪切應變率與溫度履歷作用後而快速冷卻固化之試片，分別切割成薄片，並利用偏光顯微鏡觀察高分子材料受單純剪切應變率作用後之高階結構狀態，期望能瞭解剪切應變率與溫度履歷對於高分子材料的高階結構的生成的影響。



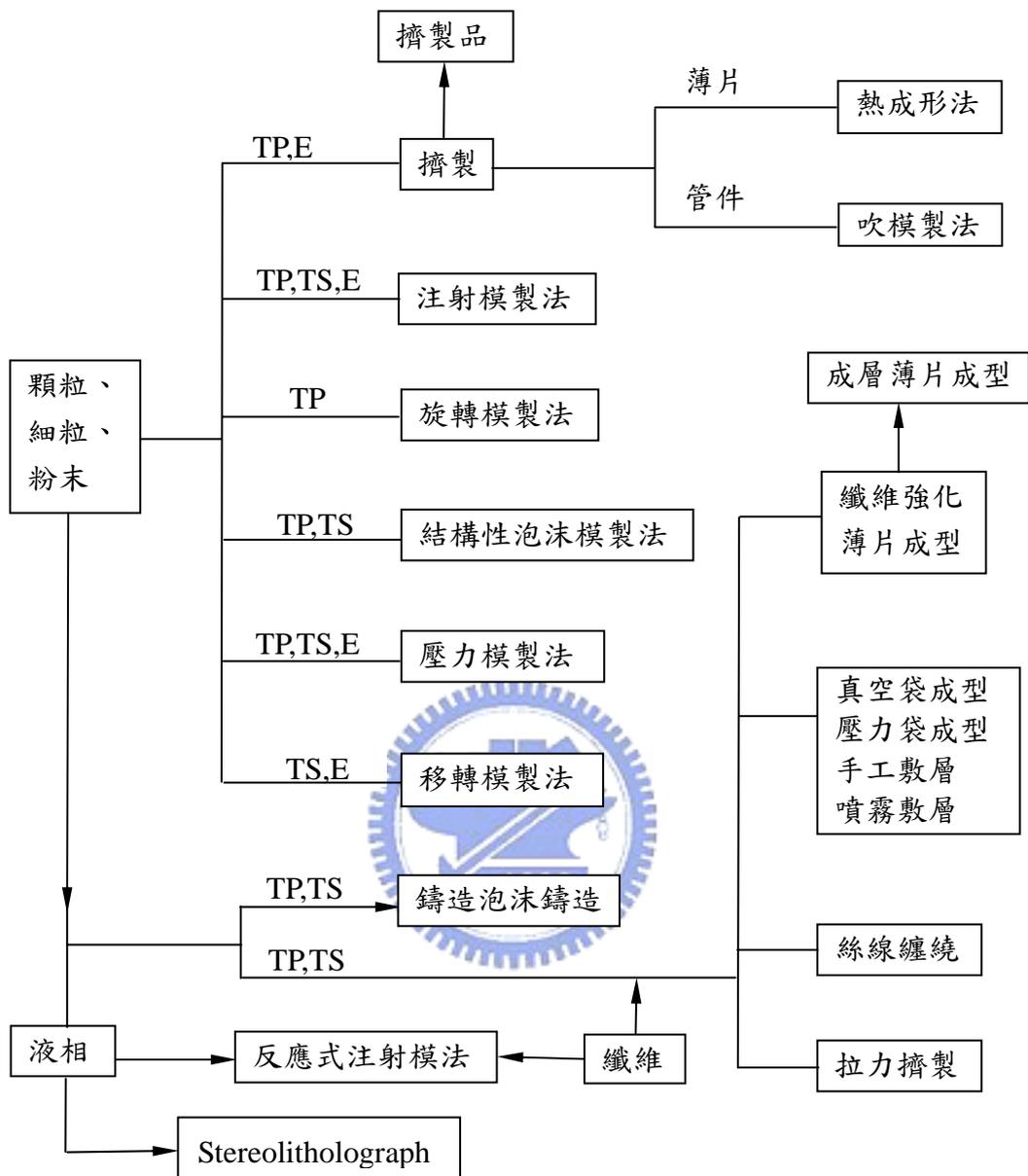
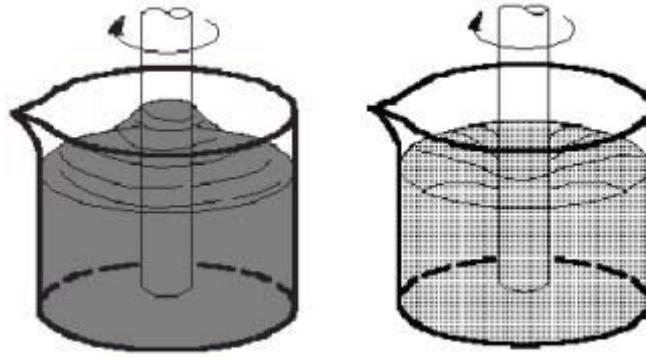


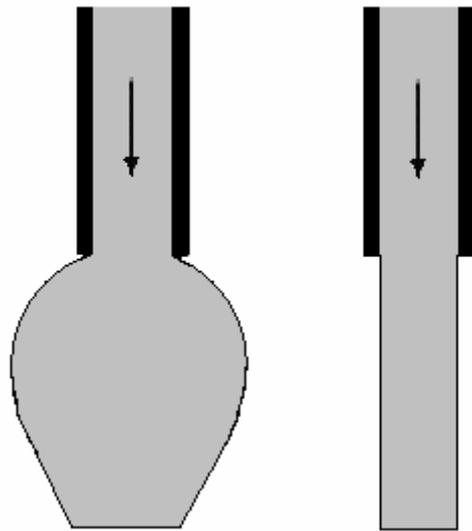
圖 1.1 塑膠、彈性體、及複合材料的成形加工法種類[2]
 (TP：熱塑性塑膠，TS：熱固性塑膠，E：彈性體)



高分子流體

牛頓流體

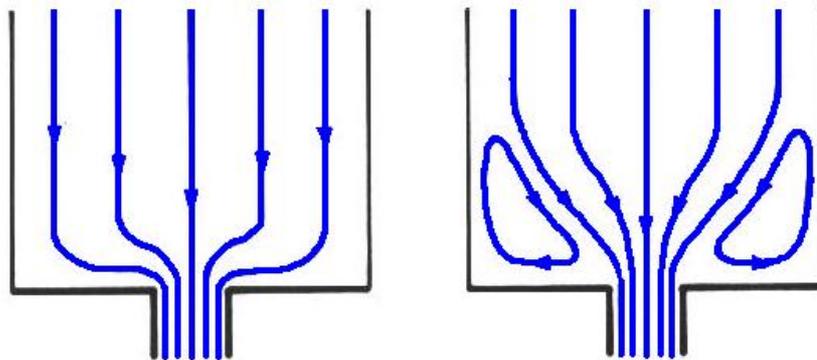
圖 1.2 玻璃棒攪動對高分子流體與牛頓流體的影響



高分子流體

牛頓流體

圖 1.3 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 1.4 高分子流體與牛頓流體自大管徑流入小管徑的情形

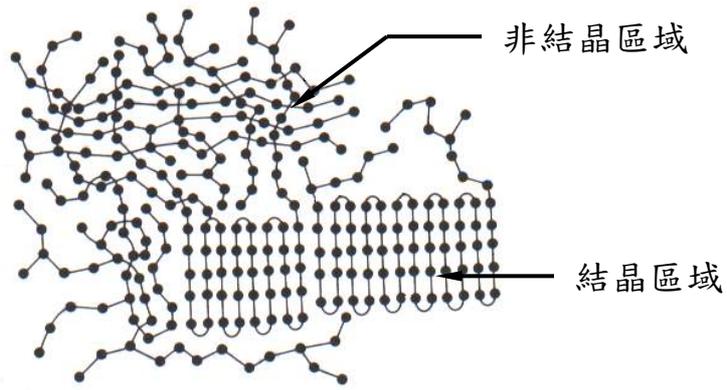


圖 1.5 聚合物內的非結晶區域及結晶區域
在結晶區域內的分子排列非常規則

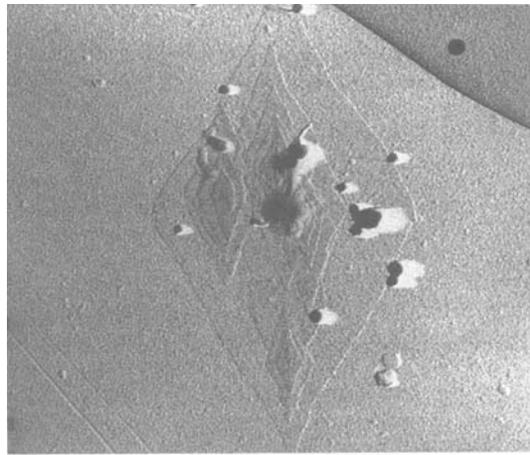


圖 1.6 Polyamide 6 之單晶形態[4]

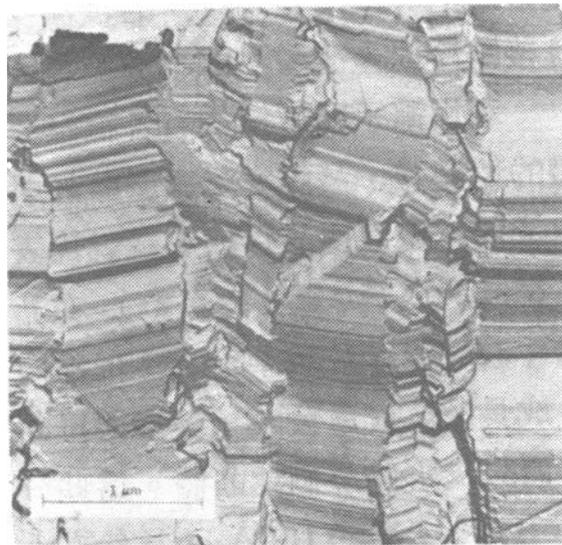


圖 1.7 線狀聚乙烯之伸展鏈晶體[5]
(壓力為 5000 大氣壓)

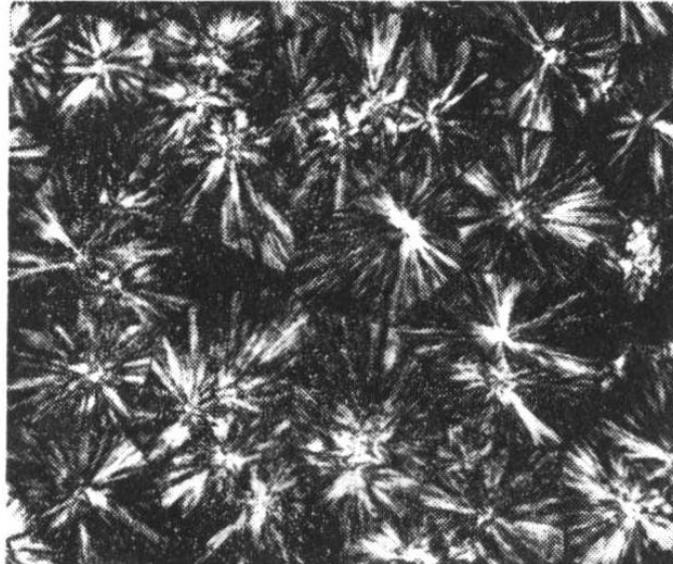


圖 1.8 混和型球晶的偏光顯微鏡照片 (倍率 X100) [6]

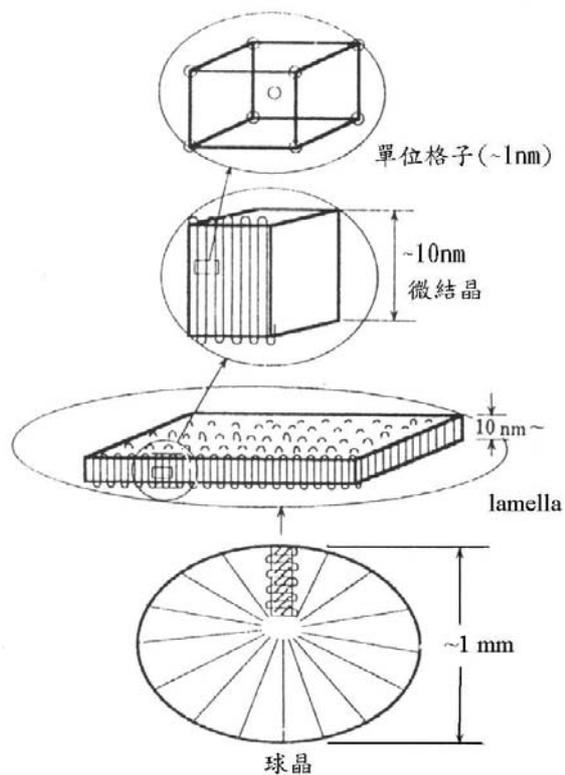


圖 1.9 結晶性塑膠材料的球晶結構[8]

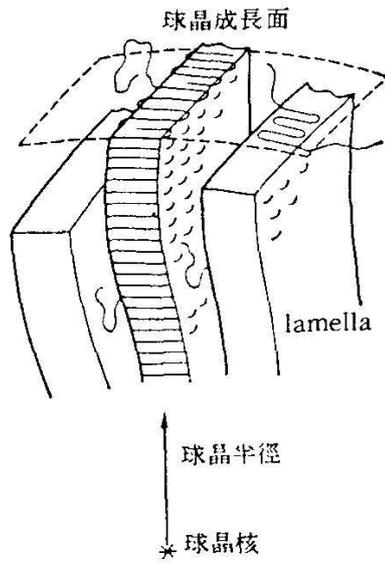


圖 1.10 得自熔融物的球晶之片晶 (lamella) 構造模型[6]

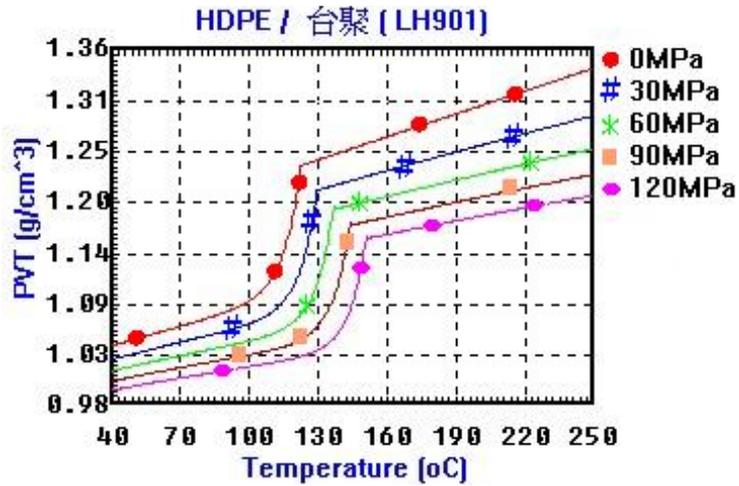


圖 1.11 HDPE 之 PVT 圖[22]

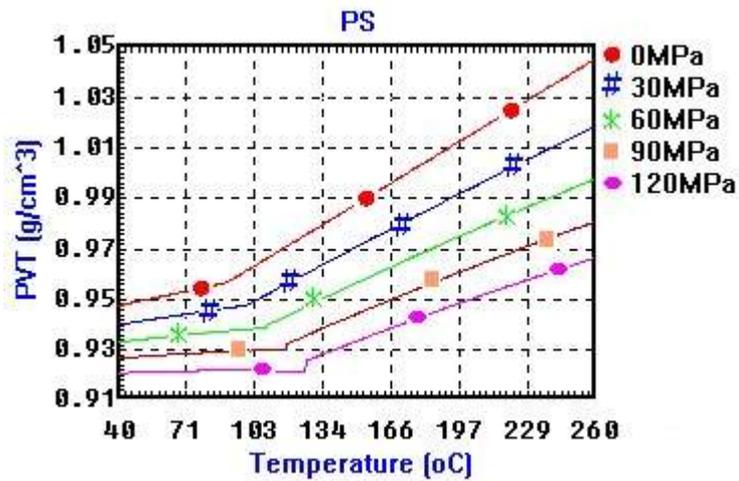


圖 1.12 PS 之 PVT 圖[22]

第二章 聚合物融體的高速剪切應變率作用實驗

2.1 實驗目的

在聚合物加工成形法當中，螺旋擠壓法（screw extrusion）與射出成形法（injection molding）均會施加不同的剪切應力於成形過程中。而在實際的加工過程裡，螺旋擠壓機溝槽內的融體流動，其剪切應變率範圍約在 $10^1 \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ ；而射出成形噴嘴內的流動，經常為 $10^2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 。

當做低剪切應變率之剪切時，如剪切應變率小於 0.1 s^{-1} ，則熔融體表現出牛頓型流體行為，粘度不隨剪切率變化而改變；但在高剪切應變率時，特別是在 $10 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ ，與加工作業最有關的範圍內，如圖 2.1[23]，融體粘度是隨著剪切應變率的增加而降低。當施加的剪切應變率越高時，熔融材料的粘度可能低於低剪切速率時的粘度達好幾個數量級。因為粘度降低，使的高分子熔融體容易加工，射出成形機及擠製機所需之能量降低，還會造成熔融體之彈性，發生模口膨脹現象。

在本剪切實驗中，便藉由改變施加於材料之剪切應變率與溫度履歷，觀察聚丙烯的高階結構與物理性質。期盼藉由不同的剪切試驗，獲得剪切應變率與溫度履歷對於高階結構形成與其物性之變化影響因素。

2.2 實驗儀器與設備

2.2.1 剪切試驗機

剪切試驗機為本實驗室自行設計與組裝完成，整體系統架構示意圖如圖 2.2 所示。系統具有軟體與硬體兩大部分。下面就分別介紹軟體與硬體部分：

I. 軟體：剪切應變率與溫度控制程式

剪切應變率與溫度控制程式為實驗室自行撰寫而成。此程式架構在 LabView 之圖控式程式上。程式透過數據擷取卡（PCI-6024E）與訊號處理模組（SC-2345，圖 2.3）送出與擷取電壓訊號。其程式介面如圖 2.4 所示，詳細程式內容如附錄一。此程式由顏色區塊區分不同之工作區域，設有檔案存檔區、系統執行區、馬達控制區、溫度控制區與數值記錄顯示區。

剪切力控制程式主要為經由訊號處理模組輸出不同之電壓值至馬達之

驅動器，經由控制面板控制馬達之動作，馬達控制流程圖如圖 2.5。此馬達與內套管由聯軸器連結帶動內套管旋轉，為施加剪切應變率之動力來源。內套管為一直徑 4 公分之圓柱體，若馬達轉速為 Ω ，則剪切應變率可計算為：

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{h} = \frac{\Omega \times 4 \times \pi}{60 \times 0.3} \quad (2.1)$$

溫度控制程式主要為進行監控與判斷溫度值是否達到要求之設定值。當熱電偶量測到的溫度電壓值，經過溫度訊號處理模組濾波放大後送回電腦，經電壓值與溫度值之轉換程式而得到目前之工作溫度為何。當未達到預定溫度時，由訊號處理模組輸出電壓，驅動以繼電器與電晶體組成之電子迴路，如圖 2.6。此電子迴路與加熱器之電源連接，控制加熱器之電流流過與否，如此反覆驅動電子迴路達到控制溫度之目的，溫度控制流程圖如圖 2.7。

此外，馬達速度值、馬達扭力值、模具溫度值與扭力計數值，皆經由程式存入檔案並紀錄，以供後續電腦上數值資料處理。

II. 硬體：實驗機台如圖 2.8 所示，詳細內容請參閱第三章。

2.2.2 實驗與量測儀器

- ⊙ 剪切試驗機：為實驗室自行開發與組裝，依程式施加剪切應變率與溫度控制。
- ⊙ 模溫機：科基水式溫度控制機，型號：MTC-17-S。具有兩組降溫水路，如圖 2.9。
- ⊙ 偏光顯微鏡：Axioskop 40 Pol, Zeiss 製。目鏡倍率為 10X，物鏡則為 5X、10X、20X、50X、100X，配有偏光鏡與補償板。如圖 2.10。
- ⊙ CCD 顯微鏡：Moritex 製。顯微鏡之放大倍率為 20X、100X、500X，可利用 CCD 擷取影像至電腦。
- ⊙ 場發射掃描式電子顯微鏡：機型：HITACHI S-4000。解析度：1.5nm，放大倍率：X20~X300000。
- ⊙ 數據擷取卡：PCI-6024E，National Instrument 製。規格為 2AO / 8AI /

8DIO, 12bit, 可擷取 $\pm 10V$ 內之電壓, gain 值為 100。外加兩組 Timer/Counter。

◎訊號處理模組：SC-2345, National Instrument 製。外掛溫度模組 TC-01、TC-02。

◎熱示差掃描卡量計 (Differential Scanning Calorimetry)：Du Pont Instruments 製, 型號為 DSC2910。使用鋁盤溫度操作範圍可至 $550^{\circ}C$ 。

◎扭力計：LXT971, Cooper Instruments 製。量測扭力最大可達 $17.5 N.m$, 承受轉速可達 $5000 rpm$ 。如圖 2.11。

◎伺服馬達：東元精電製, 型號：3MB200B, 額定轉速： $2000 rpm$, 額定扭矩： $9.545 N.m$ 。搭配使用之馬達驅動器為 TSDA50C。如圖 2.12。

◎馬達控制面盤：自製, 經由此面盤控制馬達之動作, 如圖 2.13。

2.3 實驗方法

2.3.1 實驗材料

實驗材料為順排之聚丙烯 (isotactic PolyPropylene; iPP)。由永嘉化學工業股份有限公司所製造, 等級為 1120F, 批號為 28040, 密度： $0.9g/cm^3$, 熔融指數： $16 g/10min$, 熔點 $166^{\circ}C$, 主要用為射出成形。

聚丙烯為結晶性高分子材料, 結晶為球晶狀, 易於觀察。同時聚丙烯亦是一種相當普遍且廉價的塑膠, 廣泛應用於生活當中, 如食品容器、電器用品、家庭用品、薄膜、纖維等用途。

2.3.2 實驗參數

剪切應變率與溫度履歷為實驗中兩個可供控制之變數。在溫度履歷方面主要為在等溫結晶過程中, 持溫三種結晶溫度： $120^{\circ}C$ 、 $140^{\circ}C$ 與 $160^{\circ}C$ 。同時, 在等溫結晶過程中, 持溫三種不同的時間, 分別為 30 秒、60 秒與 120 秒。剪切應變率則為 $35s^{-1}$ 與 $140s^{-1}$ 兩種。可參照表 2.1。

2.3.3 實驗步驟

工作順序如圖 2.14。在實驗過程中的剪切應變率與溫度控制變化如圖 2.15 所示, 其各階段代表之目的與意義為：

- a.材料加熱階段：在此階段當中，將粒狀順排聚丙烯原料放入外套桶內，由程式控制加熱至 T_m 點以上，使材料成為熔融流動狀態。
- b.持溫階段：在 200°C 持溫五分鐘以上，使外部之熱量藉由熱傳遞傳至遠離加熱器之材料，讓材料全部均勻成為熔融狀態。此外，持溫可消除粒狀材料在先前加工過程中受到的熱應力殘留。
- c.降溫階段：此降溫階段使用模溫機將材料降溫至設定的結晶溫度，以便進行在等溫過程中的材料剪切試驗。
- d.等溫持溫階段：降溫至預定之結晶溫度 T_c ，結晶持溫時間為 t_s 秒。在此階段中，啟動馬達進行剪切試驗，剪切時間同樣為 t_s 秒。當時間到達 t_s 秒後，停止馬達與啟動模溫機降溫。
- e.降溫階段：將經過剪切試驗後的材料，啟動模溫機降溫至室溫以便開模取出試驗後的成品，進行觀察與量測步驟。



表 2.1 實驗參數表

結晶溫度	120°C	140°C	160°C
持溫時間	30sec	60sec	120sec
剪切應變率	35s ⁻¹	140s ⁻¹	

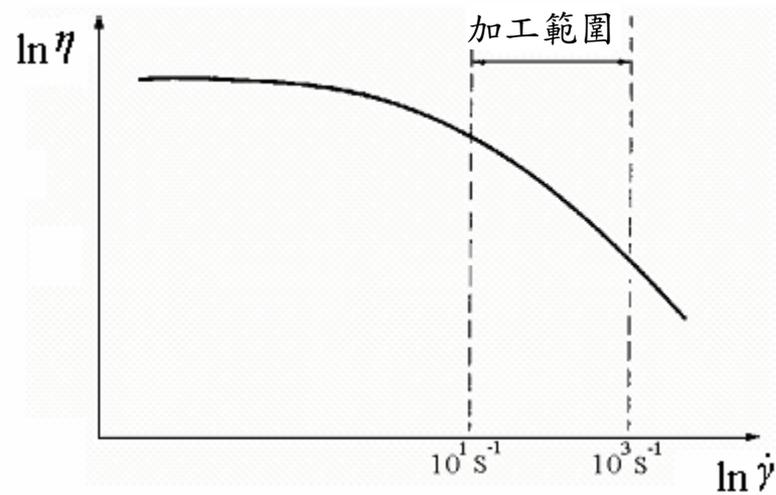


圖 2.1 高分子融體的典型流動曲線[23]

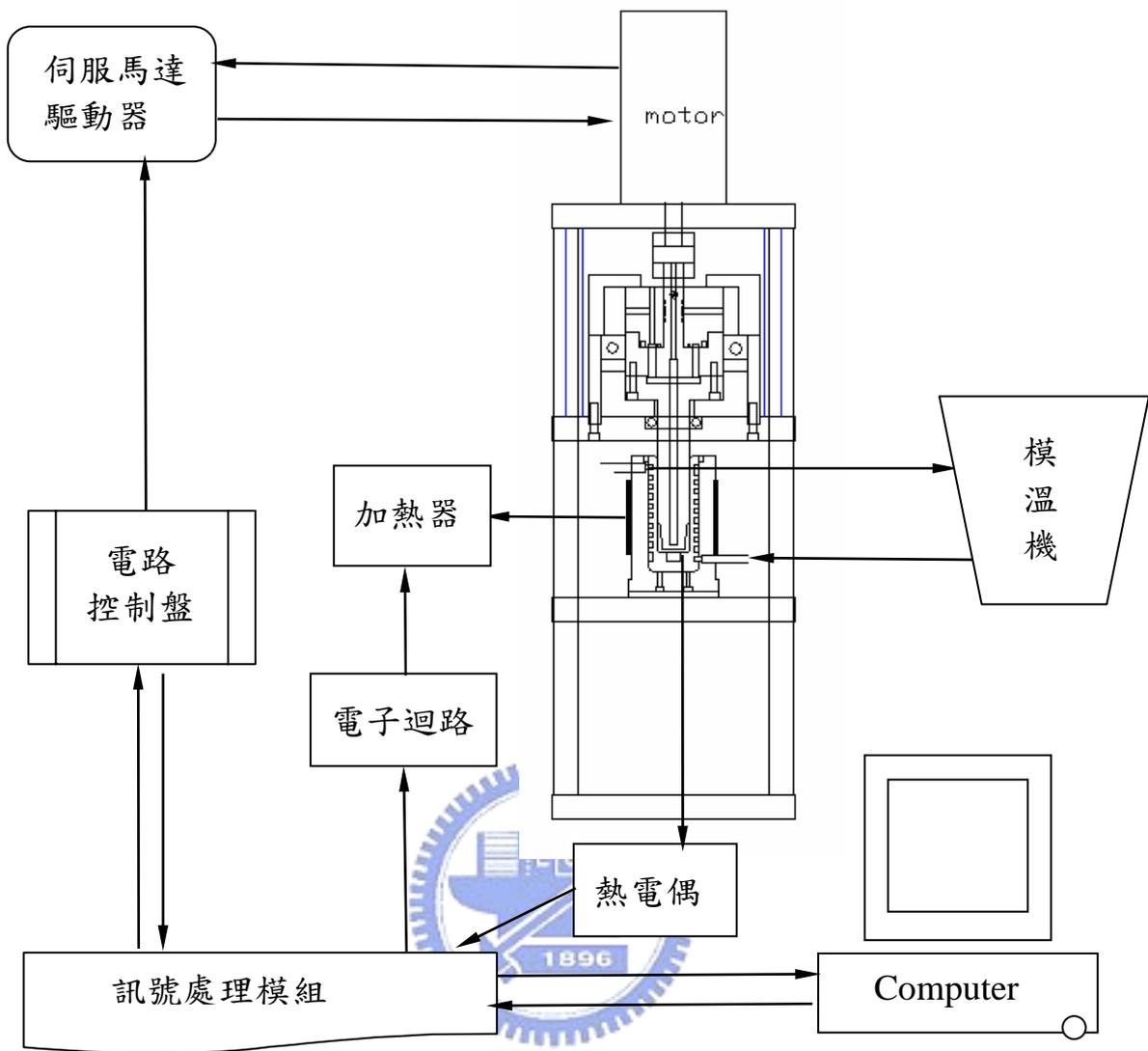


圖 2.2 剪切試驗機系統示意圖

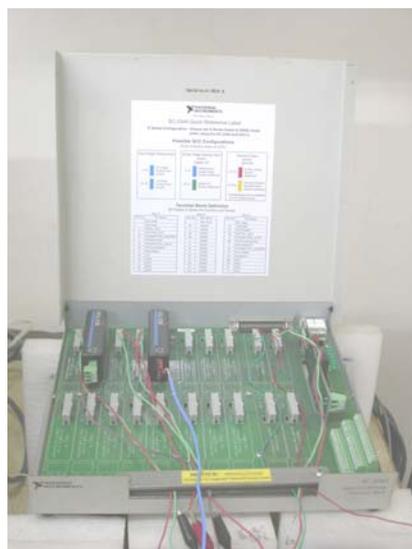


圖 2.3 訊號處理模組 SC-2345



圖 2.4 軟體介面圖

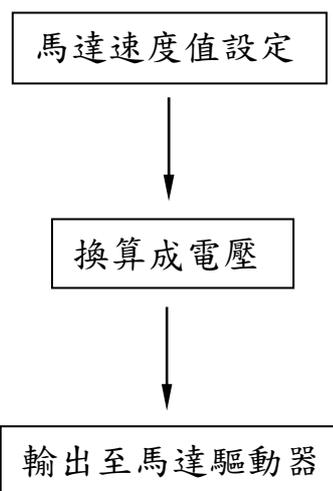


圖 2.5 馬達控制流程圖

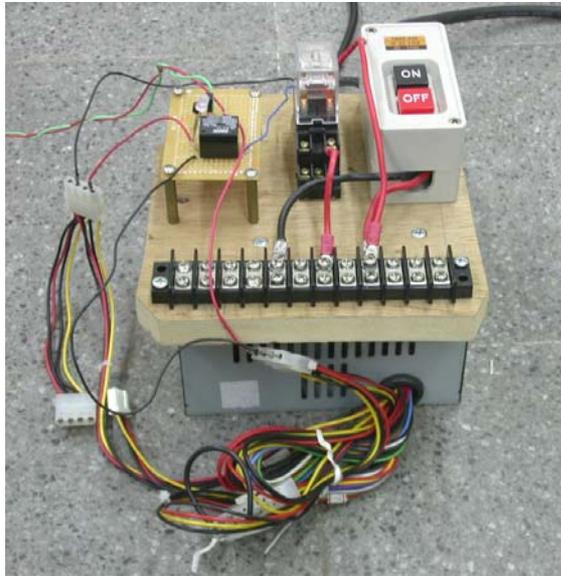


圖 2.6 控制溫度的電子迴路

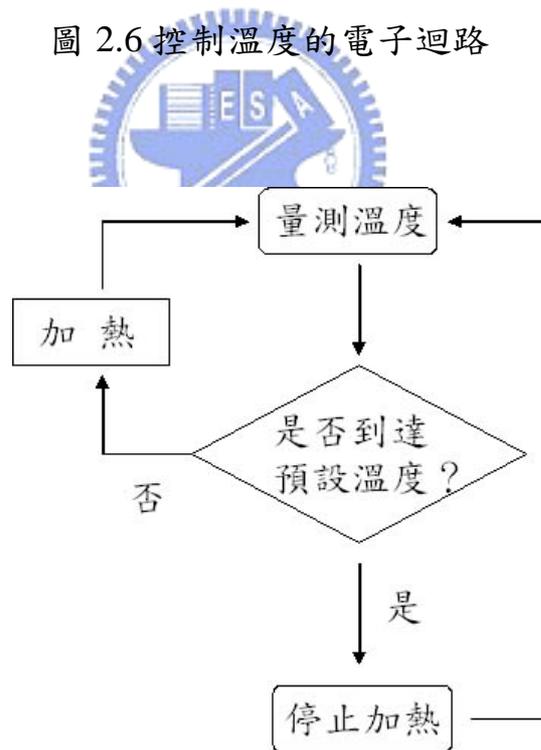


圖 2.7 溫度控制流程圖



圖 2.8 剪切實驗裝置實體圖



圖 2.9 模溫機



圖 2.10 Axioskop 40 Pol 偏光顯微鏡系統



圖 2.11 扭力計



圖 2.12 伺服馬達及其驅動器

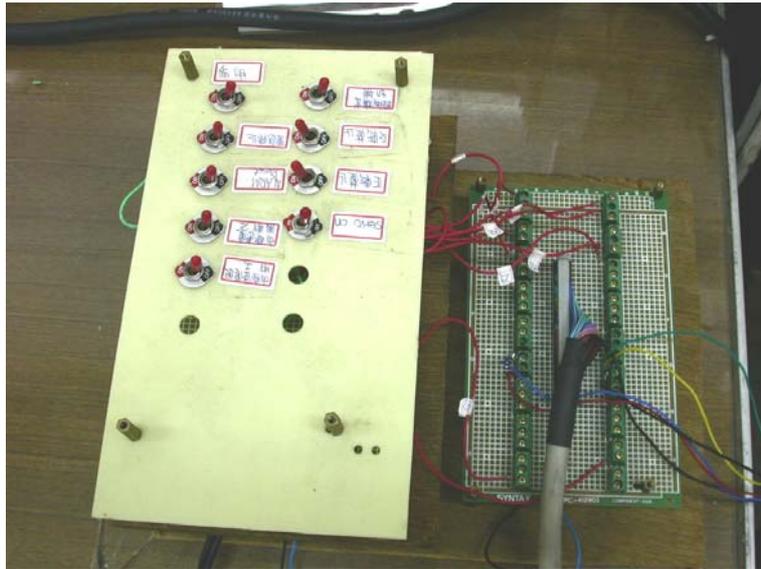


圖 2.13 馬達控制面盤

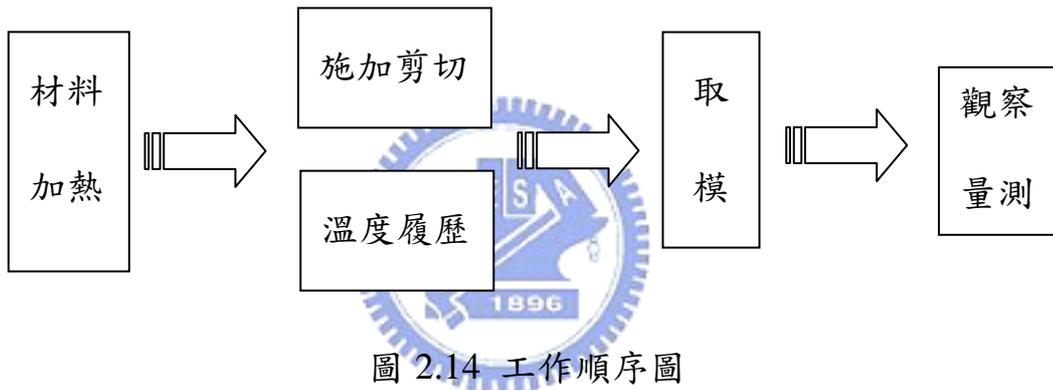


圖 2.14 工作順序圖

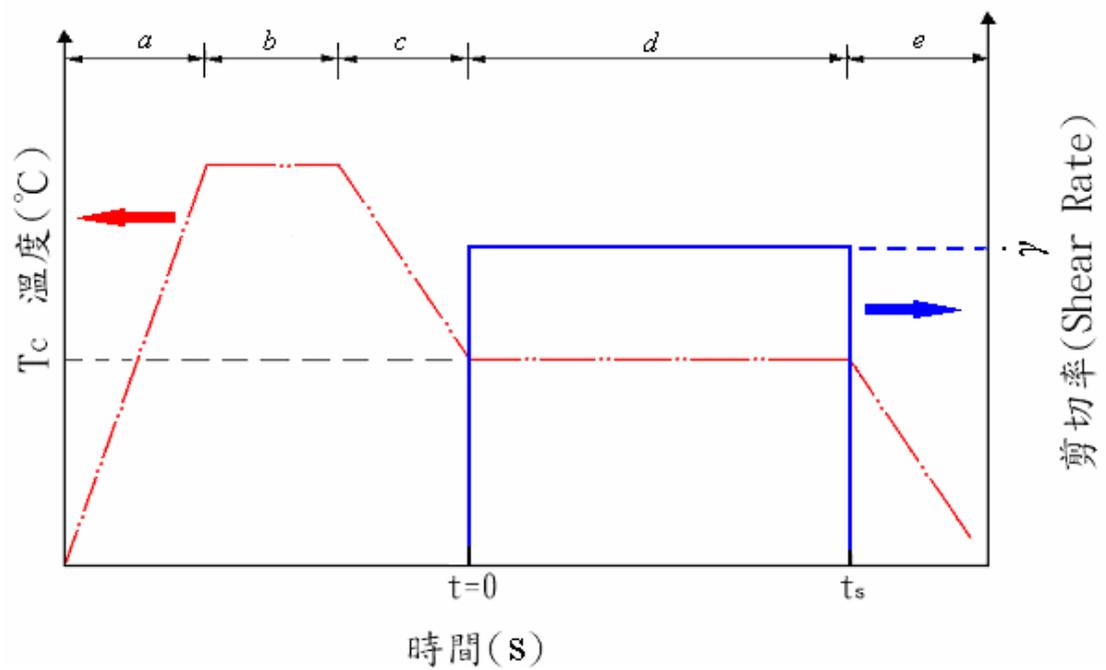


圖 2.15 剪切應變率與溫度變化圖

第三章 高剪切應變率試驗裝置

3.1 剪切作用試驗裝置原理

剪切作用試驗裝置設計是採用同心圓柱式流變儀 (cocentric cylindrical rheometer) 概念作為設計藍圖，採用同心圓柱轉動方式施加剪切應力。

同軸圓柱流變儀之原理為：將流體置於兩圓柱的圓環空間 (annular space) 內，裝置的一種方式是以固定的速度旋轉內層圓柱，而以傳動器 (transducer) 測量作用於外層或內層圓柱的轉矩。在一些情況裡，改良儀器而旋轉外層圓柱，以傳動器測量作用於內層圓柱轉軸 (shaft) 的轉矩。

如果圓柱間的空隙甚小時，在整個流體體積各部位所測得的剪切應變率幾乎固定，為同軸圓柱粘度計的主要優點。因為剪切應變率會強烈的影響非牛頓型高分子融體的粘度，所以這是一重要的因素。同軸圓柱流變儀容易校正，且修正量甚小。主要缺點為高粘度的高分子融體填充困難，而由於圓柱的旋轉，高分子會沿內層圓柱轉軸爬升。

同軸圓柱流變儀 (忽略末端修正) 的重要方程式推導：旋轉角速率 Ω 產生轉矩 M ，如圖 3.1 所示。內層與外層圓柱的半徑分別為 R_1 與 R_2 ，圓柱浸在流體的長度為 h ，而介於 R_1 與 R_2 間的任一半徑為 R_x 。

$$M = 2\pi R_x h \sigma R_x ; R_1 \leq R_x \leq R_2 \quad (3.1)$$

$$\sigma = f(R_x) = \frac{M}{2\pi h R_x^2} \quad (3.2)$$

剪切應變率為：

$$\dot{\gamma} = -\frac{dv}{dR_x} = -\frac{R_x d\omega}{dR} \quad (3.3)$$

由 (3.1) 式可得 R_x

$$R_x = \left[\frac{M}{2\pi h \sigma} \right]^{1/2} = \left[\frac{M}{2\pi h} \right]^{1/2} \sigma^{-1/2} \quad (3.4)$$

對 R_x 與 σ 微分

$$\frac{dR_x}{d\sigma} = \left[\frac{M}{2\pi h} \right]^{1/2} \left(-\frac{1}{2} \right) \sigma^{-3/2} \quad (3.5)$$

將 (3.1) M 值式代入 (3.5) 式可得

$$\frac{dR_x}{d\sigma} = \left[\frac{2\pi h R_x^2 \sigma}{2\pi h} \right]^{1/2} \left(-\frac{1}{2} \right) \sigma^{-3/2} \quad (3.6)$$

整理可得 R_x 與 σ 之關係式

$$\frac{dR_x}{d\sigma} = \frac{-R_x}{2\sigma} \quad (3.7)$$

$$\rightarrow \frac{dR_x}{R_x} = -\frac{d\sigma}{2\sigma} \quad (3.8)$$

剪切應變率為剪切應力之函數：

$$\dot{\gamma} = -R_x \frac{d\omega}{dR_x} = f(\sigma) \quad (3.9)$$

移項並將 (3.8) 式代入 (3.9) 式

$$d\omega = -\frac{dR_x}{R_x} f(\sigma) = \frac{1}{2} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (3.10)$$

對 (3.10) 式積分：

$$\int_{\omega=\Omega}^{\omega=0} d\omega = \frac{1}{2} \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} f(\sigma) d\sigma \quad (3.11)$$

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (3.12)$$

對於牛頓型流體來講，流體的粘度不受剪切應變率影響：

$$\dot{\gamma} = f(\sigma) = \frac{\sigma}{\eta} \quad (3.13)$$

將 (3.2) 式與 (3.13) 式代回 (3.12) 式

$$\Omega = \frac{M}{4\pi h \eta} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \quad (3.14)$$

對於高分子流體來講，剪切應變率隨剪切應力變化，其關係為某種幕次方關係式：

$$\dot{\eta} = f(\sigma) = \left[\frac{\sigma}{K} \right]^{1/n} \quad (3.15)$$

將 (3.2) 式與 (3.15) 式代回 (3.12) 式

$$\Omega = \frac{n}{2K^{1/n}} \left(\frac{M}{2\pi\eta h R_1^2} \right)^{1/n} \left[1 - \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^{2/n} \right] \quad (3.16)$$

對於極微細小的圓環 (annulus) 而言， $R_2 - R_1 \ll R_1$ ，則

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R_1}{R_2 - R_1} = \left[\frac{\Omega}{\alpha - 1} \right] ; \alpha = R_2 / R_1 \quad (3.17)$$

平均的剪切應力為

$$\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_2 + \sigma_1) \quad (3.18)$$

對於牛頓流體而言，將 (3.18) 式與 (3.1) 式代入 (3.14) 式整理後可得剪切應變率之簡便計算公式：

$$\dot{\gamma}_x = 2\Omega \left[\frac{\alpha^2}{\alpha^2 - 1} \right] ; \alpha = R_2 / R_1 \quad (3.19)$$

(3.19) 式即為商業用之流變儀所使用之方程式。

圖 3.2 顯示同軸圓柱流變儀的特性，實線為牛頓型流體，而虛線為典型的非牛頓型流體。如果環狀間隙比圓柱直徑小很多，則橫越環狀溝 (annular gap) 的剪切應變率幾乎固定[24]。

3.2 剪切試驗機台設計

機台模具的詳細尺寸設計圖如附錄二所示。實際運轉的剪切試驗裝置為

圖 3.3。由外觀來看，包含馬達後整體大小為長 30 公分寬 30 公分，高為一公尺，由四個模具板分隔為三個區域的結構體，在機台的左右兩側各有 16 公斤的配重。

模具的材料選用除了一般常見的 S45C 中碳鋼外，尚有運用不生鏽之銅材質做為防止漏水的墊片，與用鋁合金材質做成的支撐架。在與轉動剪切有關部分，特別選用硬度較高之 NAK80 材料，避免模具材料因轉動剪切而磨耗變形。

整體架構採用馬達轉動端（上半部）固定，而不轉動端（B8 中層板及外套桶）上下移動之方式進行取模與放料之動作。主要為若以馬達轉動端部分做為移動端時，馬達與內套管部分整體之移動重量太重，會使結構重心不易控制，也會使得配重塊極重且大。使不轉動端部分上下移動，配重便可減小，在移動時可更為順利容易控制模具。

整體結構可分為兩部分，一為外套桶部分為移動部分，如圖 3.4，一為內套管部分為轉動部分，如圖 3.5。

3.2.1 外套桶

外套桶整體部分為加熱與冷卻之溫度控制部分。另外與 B8 之中層板藉由配重上下移動進行放料與取模動作。

外套桶的加熱器採用環狀加熱器，包覆住外套桶周圍進行加熱，使用電壓為 220V，加熱功率為 800W。

冷卻水路使用快速接頭連接模溫機循環降溫。外套桶內部的冷卻水路設計採取螺旋狀水路，使外套桶能夠均勻降溫。為了防止水從外套桶溢出，除了加裝銅質墊片外，還使用可以耐高溫之含氟油封環（Viton O-ring），避免油封環在高溫時因老化變軟而失去防漏效果。

外套桶另埋有熱電偶，直徑為 1mm，型號為 K type。量測外套桶之溫度變化，將溫度電壓傳至電腦進行監控。

外套桶底端除了隔熱板之外另安裝連接板連接固定軸環（set collar），固定軸環上使用線切割方式切割出鍵槽以固定扭力計，如圖 3.6。扭力計主要為記錄材料在進行剪切時，受到的扭力大小。為了防止外套桶與 B8 中層板

接觸而產生摩擦力影響到扭力計所量測之數值，在 B8 中層板上，另有一止推軸承支撐整個外套桶。

此外在外套桶底端設置有推出塊 B15，此推出塊為當材料降溫固化在外套桶端不易取出時的預防措施。

3.2.2 內套管

內套管的主要功能為施加材料轉動剪切部分。轉動剪切的動力來源為伺服馬達，馬達經由聯軸器 (coupling) 帶動內套管轉動進行材料的剪切試驗。內套管轉動部分藉由 B11 支撐柱連接固定的上層板 B10 及第三層板 B09，使內套管部分不會上下移動，如圖 3.7。

在轉動時為確保內套管之中心線不會有太大之搖晃，裝有兩個軸承。深溝滾珠軸承裝設在 B6 之支撐架部分；斜角滾錐軸承裝設在 B9 第三層板之部分，斜角滾錐軸承除了徑向的支撐外還有在軸向上可支撐內套管避免直接接觸 B9 第三層板。兩個軸承除了使內套管轉動時不易晃動外，尚有潤滑與減少摩擦力抵抗之功能。



3.2.3 設計變更

原本的剪切試驗機台設計在內套管端也有降溫水路。在內套管上端有 B5 內套桶 3 與 B12 之止推軸承蓋。此兩者為防漏水裝置。在內套管部分挖有水路空間以供降溫水路流過。但在實際運轉測試的時候，設於 B4 內套桶 2 之兩個直徑 22mm 之油封環破損，使的水由此溢出，無法順利運轉。可能原因為在內套管旋轉時，油封環與兩旁之模具之間產生極大的摩擦力，使的油封環破損。在塗抹了黃油潤滑之後，仍然發生破損的現象，此一問題不易解決，故在實際實驗時不加上內套管端之降溫水路。內套管端因無水路降溫，當外套桶加熱會有熱量傳遞至內套管，當外套桶降溫時，內套管仍殘留一定的溫度，在接觸內套管的材料降溫會比較慢，可能對實驗有所影響。

3.3 高剪切試驗應變率裝置性能

本實驗裝置受剪切應變率與溫度控制程式控制其剪切應變率大小與加熱溫度。在材料施加剪切應變率的部分厚度為 3mm，較外套桶管徑 (38mm) 小很多，符合流變儀的設計規範。若以使用的伺服馬達最大速率 2000rpm 來計算，可得出最大之剪切應變率約為 1400s^{-1} 。但是在實際轉動試驗時，施加至速率 500rpm 以上後會與外套桶間產生摩擦。因外套桶與內套管的直徑大小僅差 1mm 以下，在高速旋轉的情況下，內套管因中心線非與外套桶對齊而搖晃劇烈。

在剪切應變率與溫度控制程式方面，實際實驗時所擷取到的數據圖如圖 3.8。此為在結晶溫度 160°C 持溫 120 秒施加的馬達轉速為 200rpm 之數據記錄圖。另由圖 3.9 可見程式擷取馬達速度值時雖有些微的跳動，但仍相當準確。若需做高熔點的材料剪切試驗，加熱溫度方面至少可加至 240°C ，高溫的含氟油封環也可以承受。



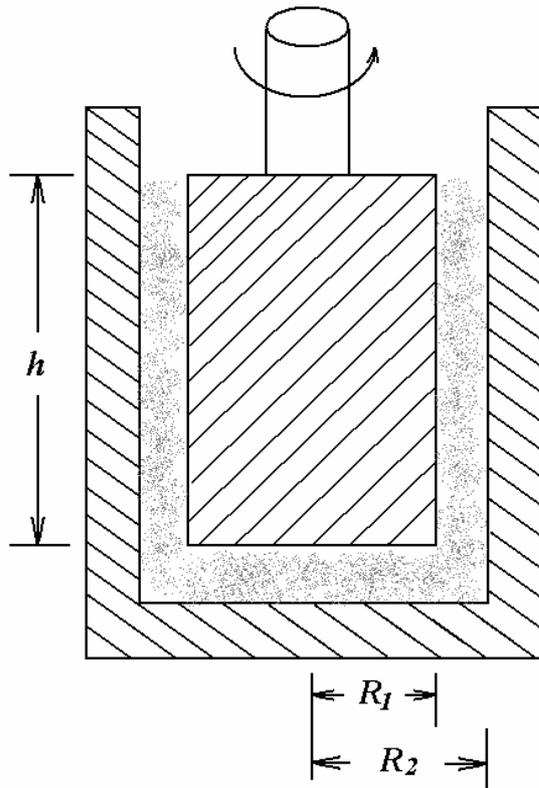


圖 3.1 同軸圓柱流變儀簡圖

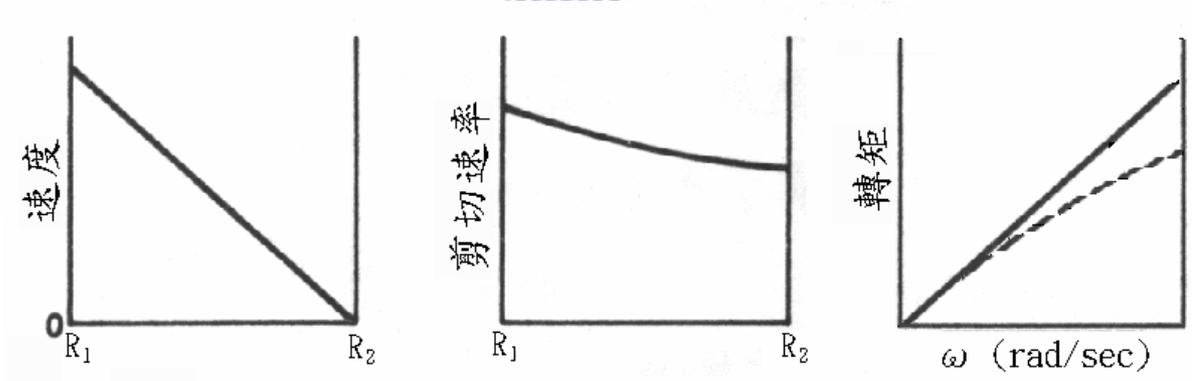


圖 3.2 同軸圓柱流變儀特性圖

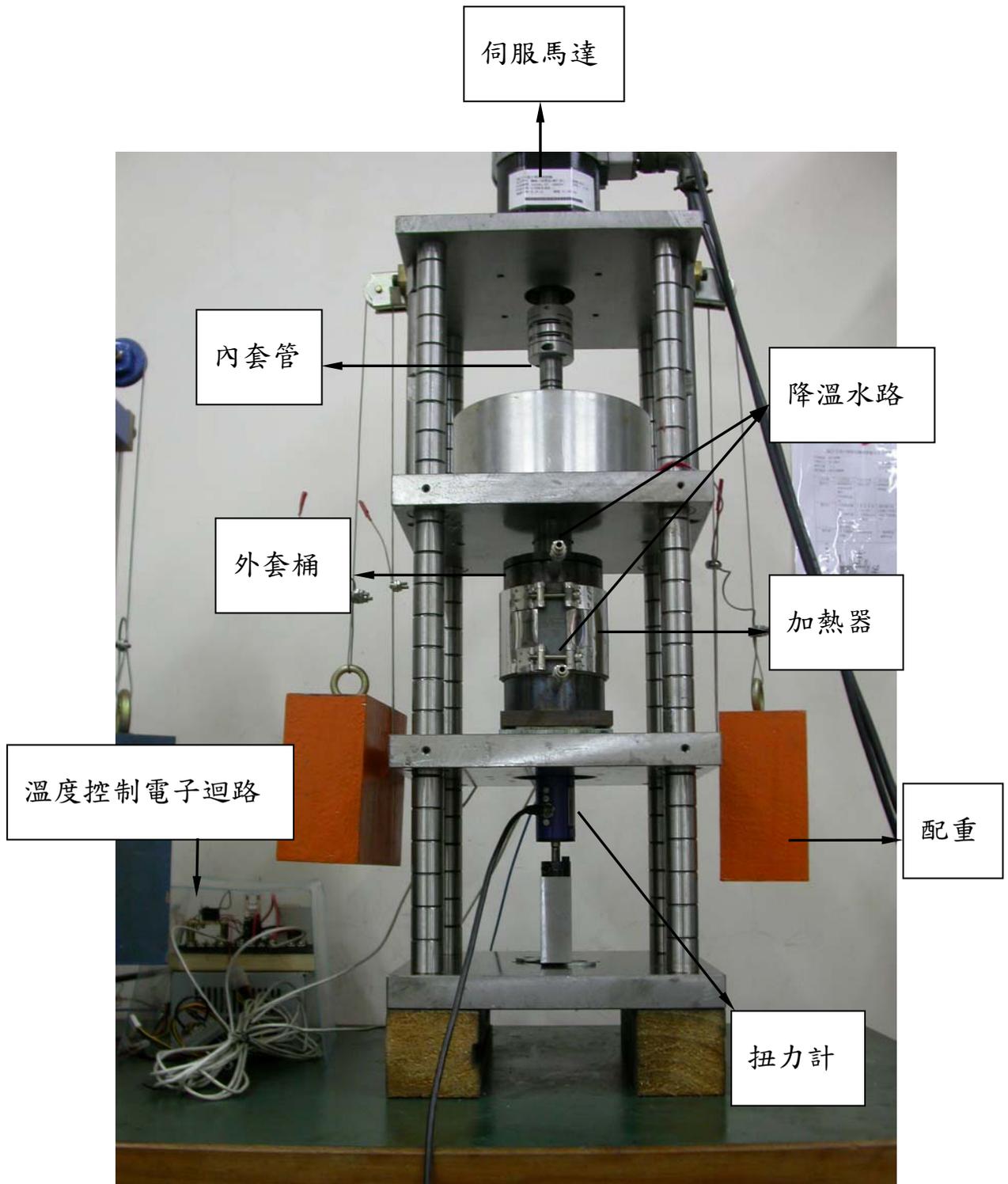


圖 3.3 剪切試驗裝置

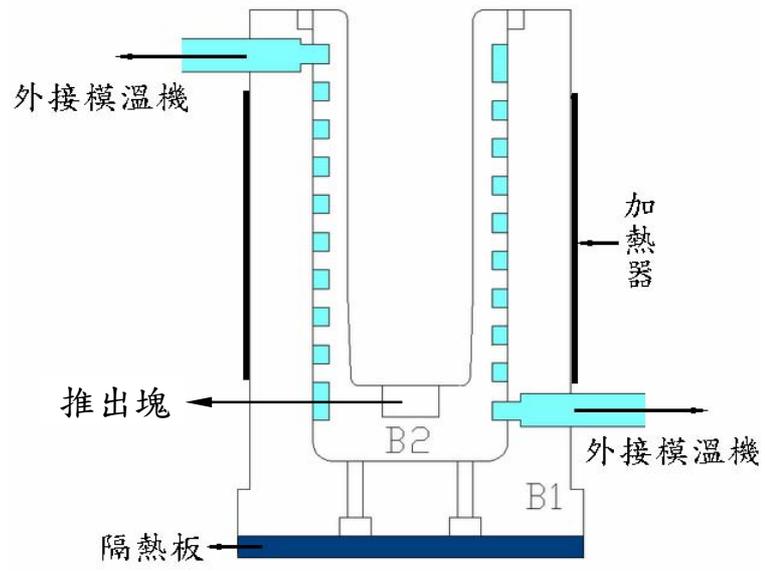


圖 3.4 外套桶

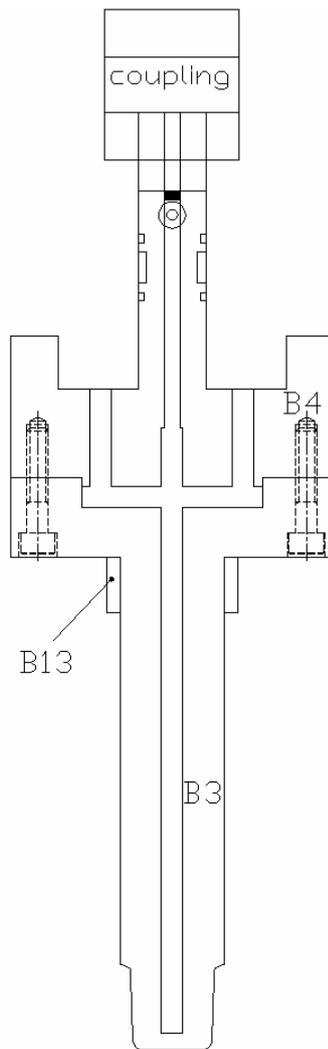


圖 3.5 內套管整體結構

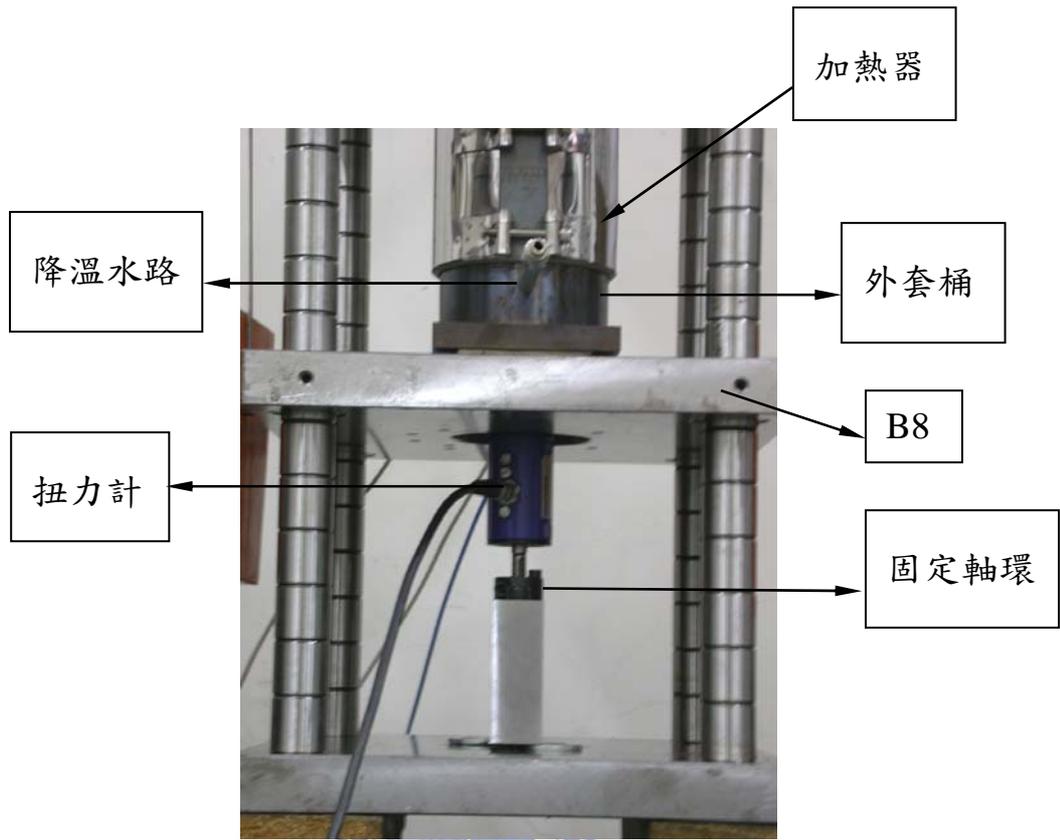


圖 3.6 外套桶與扭力計

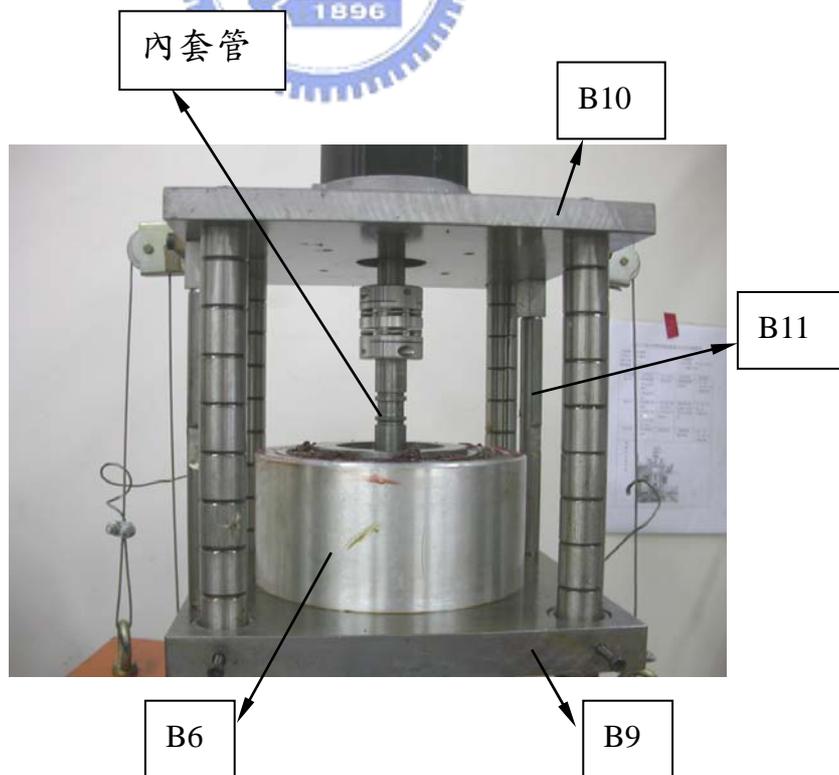
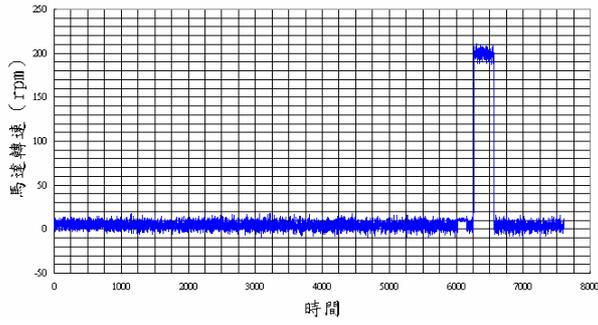
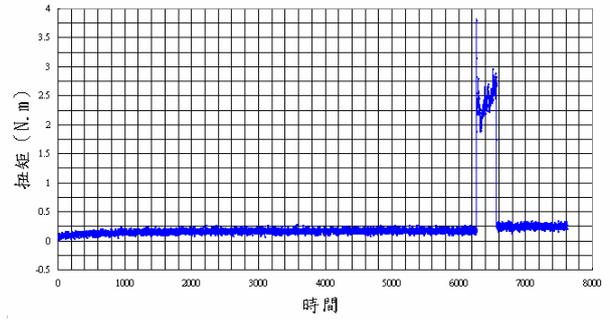


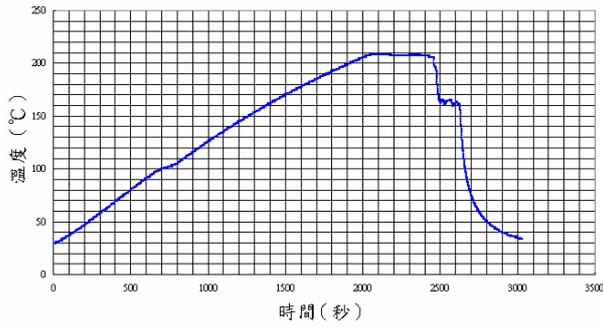
圖 3.7 內套管支撐結構



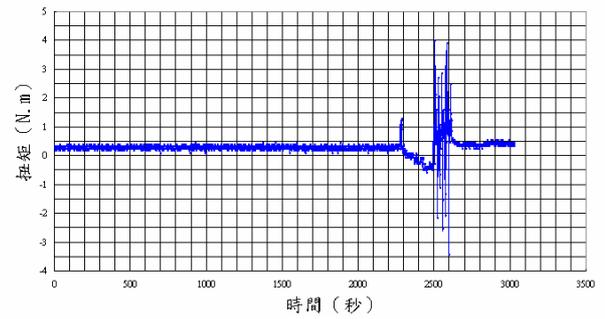
(a)馬達速度



(b)馬達扭力



(c)溫度



(d)扭力計值

圖 3.8 程式記錄圖

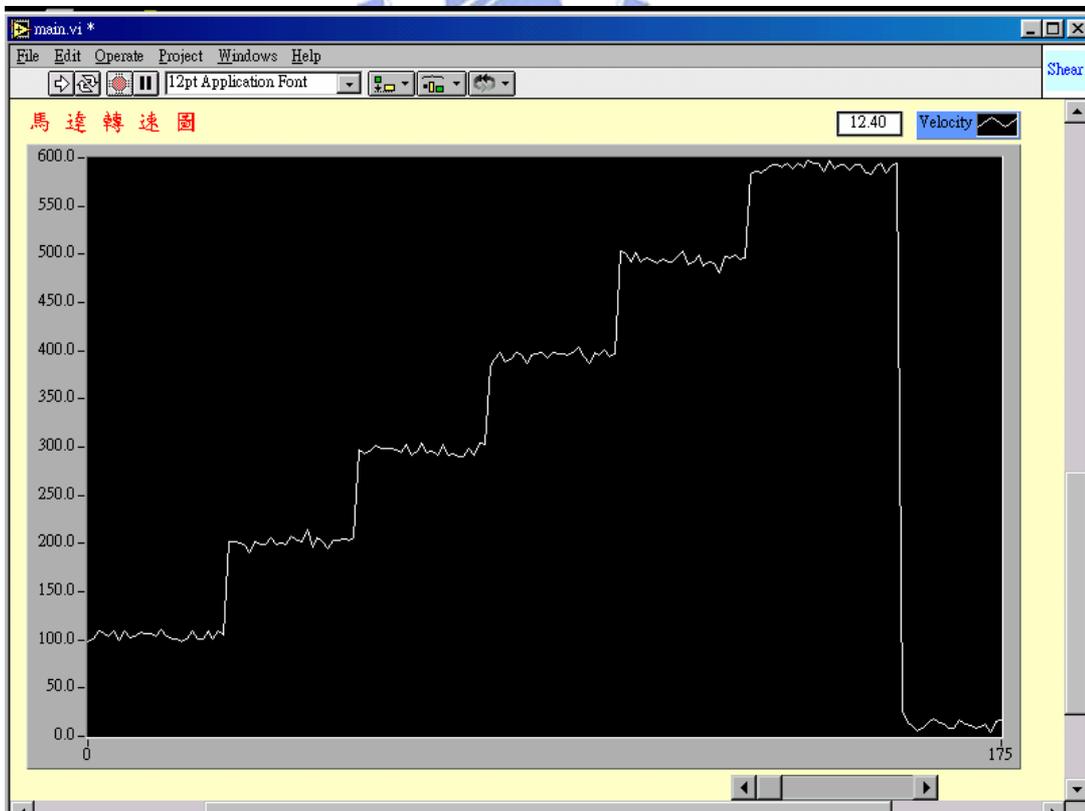


圖 3.9 馬達速度擷取圖

第四章 各種剪切條件下的實驗結果

4.1 高階結構的觀察

本研究使用偏光顯微鏡來觀察剪切作用後的試片的高階結構。偏光顯微鏡和普通顯微鏡最主要不同處是多了兩個偏光鏡，一位在載物台的下面稱為起偏鏡，能使通過的去極化光變為偏光。在物鏡與目鏡之間也有一個偏光器，稱為分析鏡。通常兩個偏光鏡呈 90° 角，所以分析鏡會吸收掉（阻擋）大部分的光線，使得物鏡投射出來的影像是暗的；不過，若樣本中具有雙折射性質的部份就會顯得明亮。

4.1.1 剪切應變率對於純 iPP 高階結構之影響

觀測 iPP 高階結構步驟如下：將快速冷卻固化成形之試驗材料，如圖 4.1，取兩圓柱中薄壁的中間部位，在其徑向方向切割出薄片，薄片經由偏光顯微鏡觀測照相，試片的觀察步驟如圖 4.2。

在使用偏光顯微鏡觀察順排聚丙烯的高階結構方面。根據 J. Varga 所著之 Review Supermolecular structure of isotactic polypropylene[25]，順排聚丙烯之結晶具有 α ， β ， γ ， δ 等結晶型態。 α 型結晶為單斜晶系（monoclinic），在一般狀況下最常形成。 β 型結晶態為六方晶系（hexagonal），在快速冷卻的過程中容易混和著 α 型結晶出現。 β 型結晶的融點為 140°C 至 150°C ，若在此溫度以上熱處理，則融解後再結晶成為 α 型結晶態[5]。 γ 型結晶則在低分子量或高壓下方能形成。

觀察本實驗的試片樣本，其球晶結構非為典型具有馬爾他十字（Maltese cross）之球晶體，而為混和型之球晶體，但仍可見其明顯的雙折射現象。在球晶裡分佈最多者為 α 型結晶在不同的結晶溫度與剪切應變率下皆可觀察的到。

對於未施加剪切應變率的高階結構，就同一結晶溫度而言，在短時間持溫時，材料所能聚集成核的晶核不多，當持溫時間增加時，因能吸收較多的熱量使得晶核數目增加，造成球晶數目增多，但其球晶平均大小並未隨著持溫時間的增加而有變小趨勢，如圖 4.3。可能原因為雖因結晶核數目增

多其球晶成長空間變小，但結晶核之數量仍不足以多到填滿整個空間使的球晶平均直徑變小。

在施加剪切應變率之後，並未發現材料的球晶球晶大小有明顯改變的趨勢。但仍可見當剪切應變率越高時，球晶核受到剪切應變率之作用而增多，使得球晶雙折射現象更為明顯，如圖 4.4。

而特別觀察在結晶溫度為 120°C 剪切率為 140 s⁻¹ 時的偏光顯微照片，可明顯看出含量眾多之 β 型結晶，如圖 4.5。與 160°C 剪切率 140 s⁻¹ 之偏光顯微照相圖相比，可明顯看出其結晶相的不同主要原因為 β 型結晶在 160°C 已溶解成為 α 型結晶，如圖 4.6。

觀察球晶與球晶之間接觸面時，其接觸面有多種不同型態，可能為直線或曲線，端視當時之結晶狀態與結晶機制而定，無法在本實驗中決定其影響，如圖 4.7。

本研究另使用不同的顯微鏡來觀察球晶的外觀，如掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy; SEM)、CCD 顯微鏡與使用單一偏光鏡之偏光顯微鏡。在本研究中使用 SEM 觀察材料成形品時，因高分子聚合物本身並不具反射電子束之能力，故需濺鍍一層金屬層作為反射層。材料試片以濺鍍方式鍍上鉑與鈮之合金，時間為 45 秒。藉由 SEM 與前述之處理來觀察材料破斷面，發現表面具有一球一球之球晶形狀，如圖 4.8 所示。球晶大小不一從 30μm 至 60μm 不等。

而 CCD 顯微鏡與使用單一偏光鏡之偏光顯微鏡的照相方法，使用與 SEM 相同的材料，其結果如圖 4.9 與圖 4.10 所示。CCD 顯微鏡與單一偏光鏡之偏光顯微鏡可明顯看出粒狀之球晶體結構與其從球晶核成輻射而出的片晶構造。雖然因為 CCD 顯微鏡與偏光顯微鏡的景深遠較 SEM 為低，故在照相時會產生有黑色與對焦不清楚部分，但能清楚看見球晶與片晶結構，此為其優點。

4.2 結晶度之量測

熱分析在高分子材料方面的應用有許多種量測方法，如 DTA (Differential Thermal Analysis)、TMA (Thermomechanical Analysis)、TG

(Thermogravimetry) 等。使用不同的方法量測材料在熱性質上不同的特性。如 DTA 比 DSC 可以量測的溫度範圍較高，TMA 可測定材料的耐熱性、耐寒性或低溫韌性，耐環境能力等，TG 的定量性強能夠準確測量物質的質量變化及變化的速率。

而熱示差掃描卡量計 (DSC、Differential Scanning Calorimetry) 也是屬於眾多熱分析方法的一種。在高分子材料測量應用方面，可用於測量高分子聚合物的玻璃化轉移溫度 (T_g)、熔點測試 (T_m)、比熱容、純度、結晶度、結晶動力學及聚合物材料的組成剖析等用途。

對於結晶性聚合物，用熱示差掃描卡量計測定其結晶熔融熱時，得到的熔融峰曲線和基線所包圍的面積，可直接將熱流量對時間積分換算得結晶熔融熱 ΔH ，如圖 4.11。此結晶熔融熱是要將結晶部分熔化所需吸收的熱量。聚合物的熔融熱與其結晶度成正比，結晶度越高，熔融熱越大[26]。

4.2.1 剪切應變率對於純 iPP 結晶程度之影響

我們量測在熔解過程中結晶放熱多寡的變化，計算結晶熱來比較不同剪切應變率與溫度履歷下成形品的差異，作為量化高階結構中結晶多寡的參考數據。

在量測時，升溫速率為 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ，由 30°C 加熱至 210°C 。

在未施加剪切應變率之前的試片其 DSC 曲線圖如圖 4.12 至圖 4.14 所示，結晶熱與 T_m 點如表 4.1 所示；表中之標示為溫度-持溫時間。而施加不同剪切應變率與結晶溫度、持溫時間後，其 DSC 曲線圖如圖 4.15 至 4.17 所示，結晶熱與 T_m 點如表 4.2 所示；表中之標示為溫度-剪切應變率-持溫時間。

4.2.2 實驗結果討論

I. 關於 DSC 曲線圖形

在無施加剪切應變率的情況下，同一結晶溫度下維持不同的持溫時間所獲得的 DSC 圖，其整體圖形無太大的變化，無明顯波形的改變。若施加輕微的剪切應變率且其值為 35s^{-1} ，則對於不同的持溫時間與結晶溫度，其 DSC 圖仍然維持一定之曲線圖形。但當施加的剪切應變率提高為 140s^{-1} 時，對於

結晶溫度為 120°C 的 DSC 曲線圖形中，在約 150°C 處有另一波峰突起，此一波峰在持溫時間為 30 秒與 60 秒時可明顯觀察得到，但在長時間的此一結晶溫度下，則波峰消失，如圖 4.18。觀察同一剪切應變率但結晶溫度提高時的 DSC 圖形，卻無此特殊波峰形成。

在 DSC 曲線圖中，波峰的形成主要是使結晶部分熔化所需吸收的熱量。由以上討論與經由偏光顯微鏡觀察到的高階結構來看，其 DSC 圖形在約 167°C 形成的波峰，應為常見的 α 型結晶其結晶量佔大多數，在約 150°C 形成的波峰應為 β 型結晶，在高剪切應變率作用下形成，在長時間結晶時會轉為 α 型結晶。但在較高的結晶溫度時，因溫度高於其熔解溫度使得 β 型結晶不易形成，而無此特殊波峰形成。

II. 關於 ΔH 值與 T_m 點

ΔH 值為材料的結晶熔解熱， T_m 點為熔融峰曲線波峰的頂點。測量材料的 ΔH 值可以知道材料的結晶部分有多少，測量 T_m 點可經由關係式大略得知材料之 T_g 點變化。 T_g 與 T_m 之關係式為 $T_g = \alpha T_m$ ，通常 $0.5 < \alpha < 0.8$ ，如圖 4.19。

對於不同的條件下，其 T_m 點結果如圖 4.20。在此圖中只有在施加剪切應變率後， T_m 點趨勢相同。在結晶溫度為 160°C 之 T_m 點持續下降，而 120°C 與 140°C 之 T_m 點先下降而後上升。

對於不同條件下，其 ΔH 值結果如圖 4.21。無法由此圖中歸納出 ΔH 值對於整體之剪切率變化、結晶溫度與持溫時間有何明顯差異。但觀察在結晶溫度為 120°C 之結晶熱 ΔH 值，如圖 4.22。發現施加輕微的剪切應變率，可使其結晶熱略微增加，但是對於高剪切應變率而言， ΔH 值反而變小有下降的趨勢。可能之原因為在 120°C 時，除了一般常見之 α 型結晶形成之外，尚有 β 型結晶之形成，一開始大量增加其結晶度，但在長時間下 β 型結晶無法全部熔解轉為 α 型結晶，更因 β 型結晶成長阻礙了 α 型結晶數目的增加，使的結晶量無法繼續增加，如圖 4.23。

表 4.1 未施加剪切率之 T_m 與 ΔH 值

	ΔH (J/g)	T_m (°C)
120°C 30sec	74.63	170.26
120°C 60sec	74.41	169.51
120°C 120sec	76.45	169.42
140°C 30sec	76.11	168.64
140°C 60sec	81.92	167.48
140°C 120sec	79.51	170.42
160°C 30sec	80.87	168.71
160°C 60sec	75.51	168.32
160°C 120sec	76.75	171.59

表 4.2 不同剪切率下之 T_m 與 ΔH 值

	ΔH (J/g)	T_m (°C)
120°C 35s ⁻¹ 30sec	80.72	168.71
120°C 35s ⁻¹ 60sec	82.15	166.19
120°C 35s ⁻¹ 120sec	81.93	169.07
120°C 140s ⁻¹ 30sec	87.40	167.55
120°C 140s ⁻¹ 60sec	85.46	167.67
120°C 140s ⁻¹ 120sec	81.51	169.52
140°C 35s ⁻¹ 30sec	80.66	167.66
140°C 35s ⁻¹ 60sec	76.81	168.58
140°C 35s ⁻¹ 120sec	78.92	170.71
140°C 140s ⁻¹ 30sec	84.68	168.52
140°C 140s ⁻¹ 60sec	82.57	168.29

140°C 140s ⁻¹ 120sec	82.66	171.84
160°C 35s ⁻¹ 30sec	76.38	169.03
160°C 35s ⁻¹ 60sec	78.54	169.43
160°C 35s ⁻¹ 120sec	84.22	168.55
160°C 140s ⁻¹ 30sec	78.10	168.60
160°C 140s ⁻¹ 60sec	79.95	169.88
160°C 140s ⁻¹ 120sec	83.66	168.41



圖 4.1 固化後之試驗材料

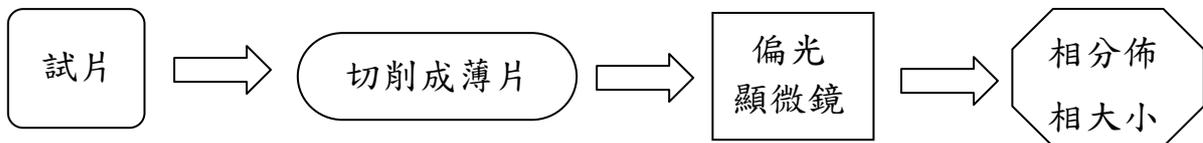


圖 4.2 試片觀察步驟

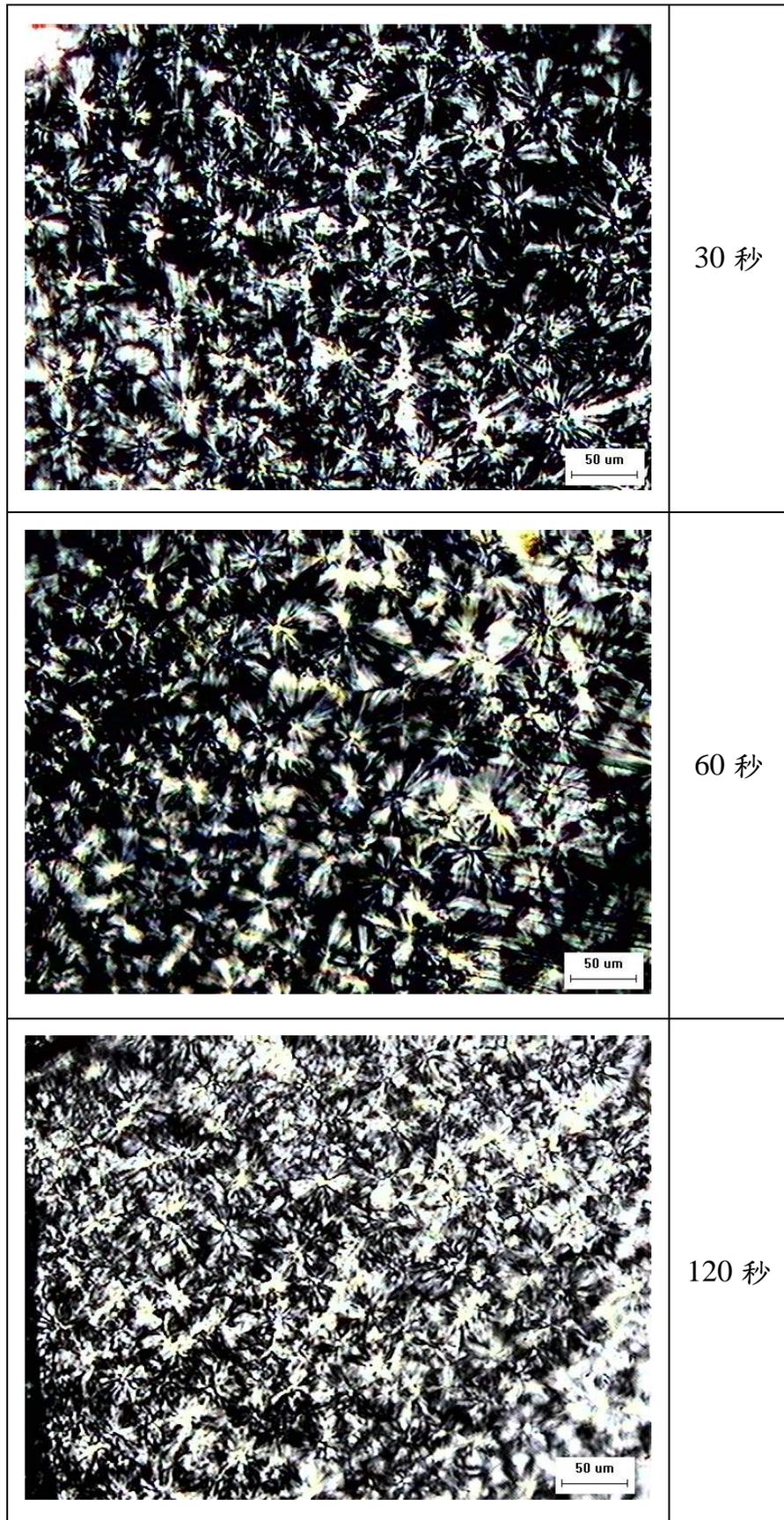


圖 4.3 結晶溫度為 120°C 剪切率為 0 之偏光顯微照片

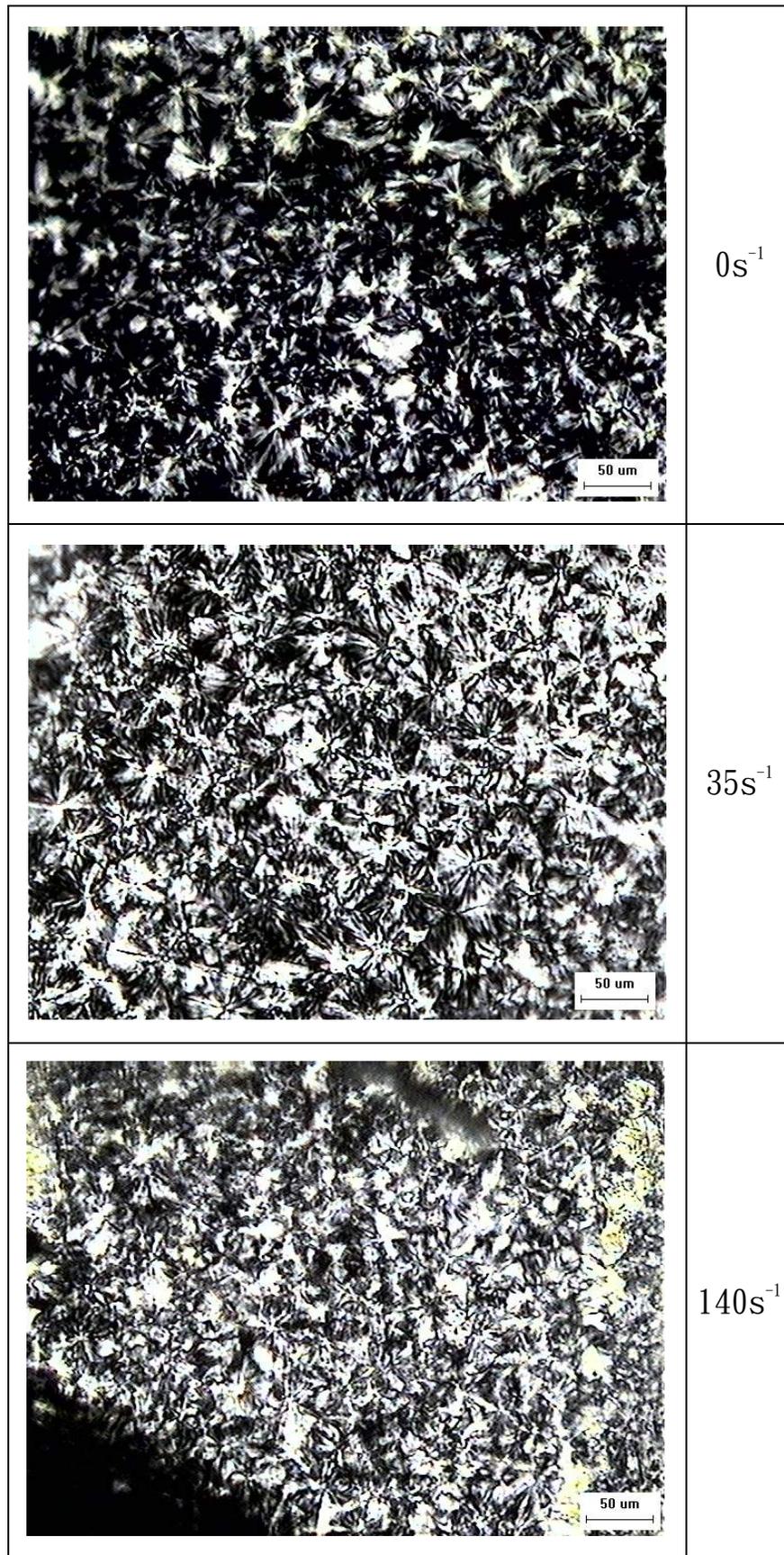


圖 4.4 在結晶溫度 140°C 持溫時間 120 秒之偏光顯微照片

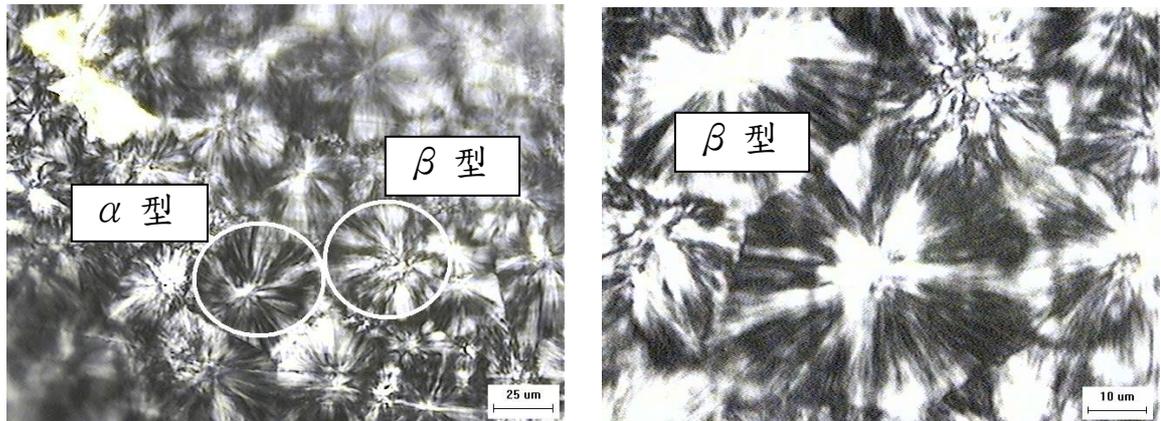


圖 4.5 α 與 β 型球晶

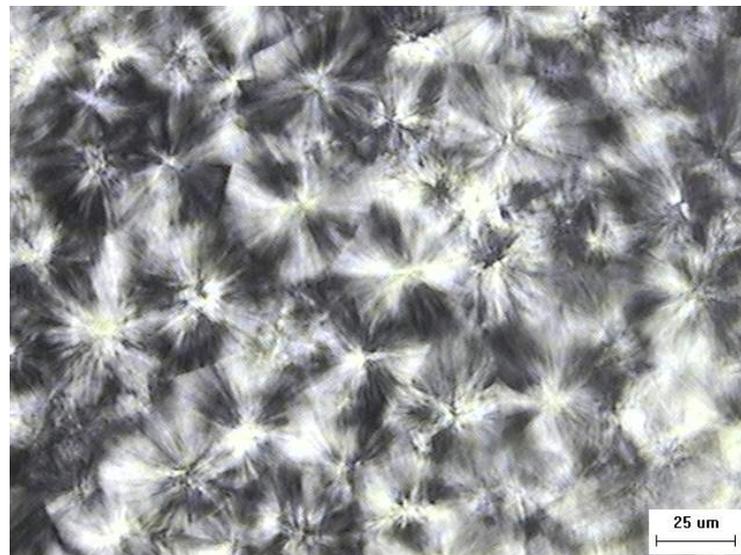


圖 4.6 α 型球晶

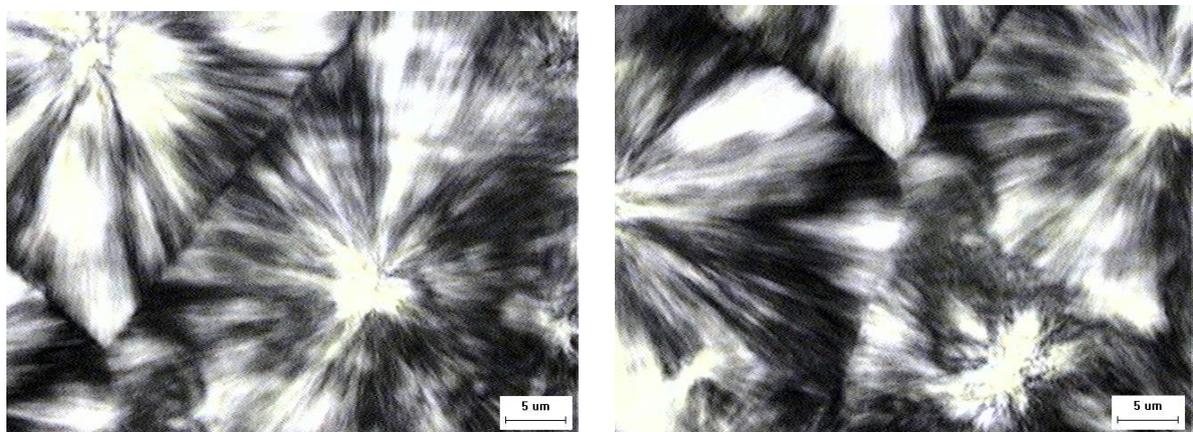


圖 4.7 球晶與球晶之接觸面

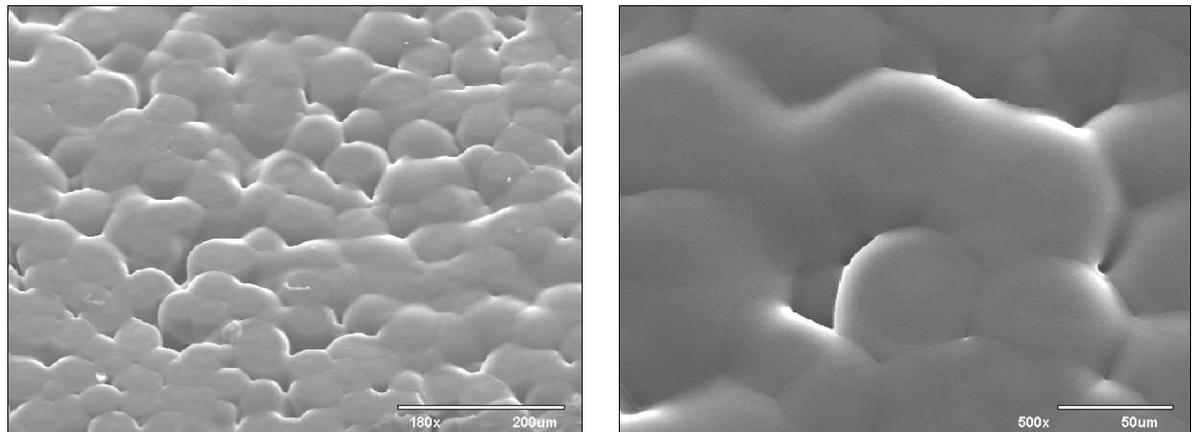


圖 4.8 160°C 35s^{-1} 120sec之SEM圖

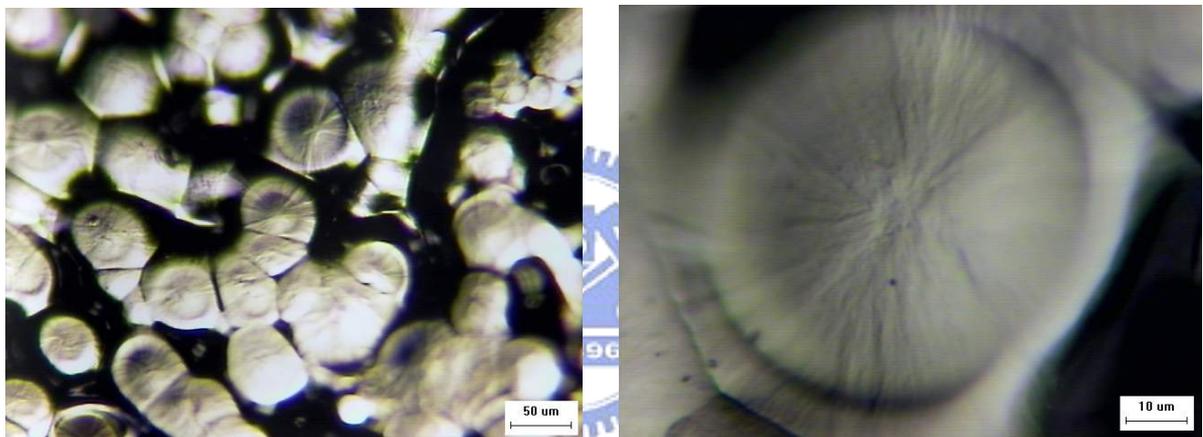


圖 4.9 CCD 顯微鏡所攝得之球晶

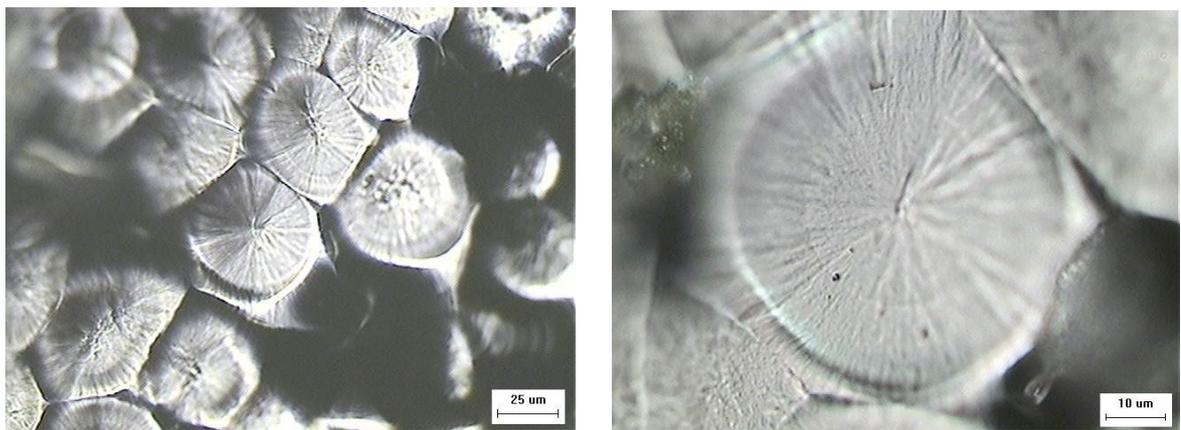


圖 4.10 使用單一偏光鏡的偏光顯微鏡所攝得之球晶

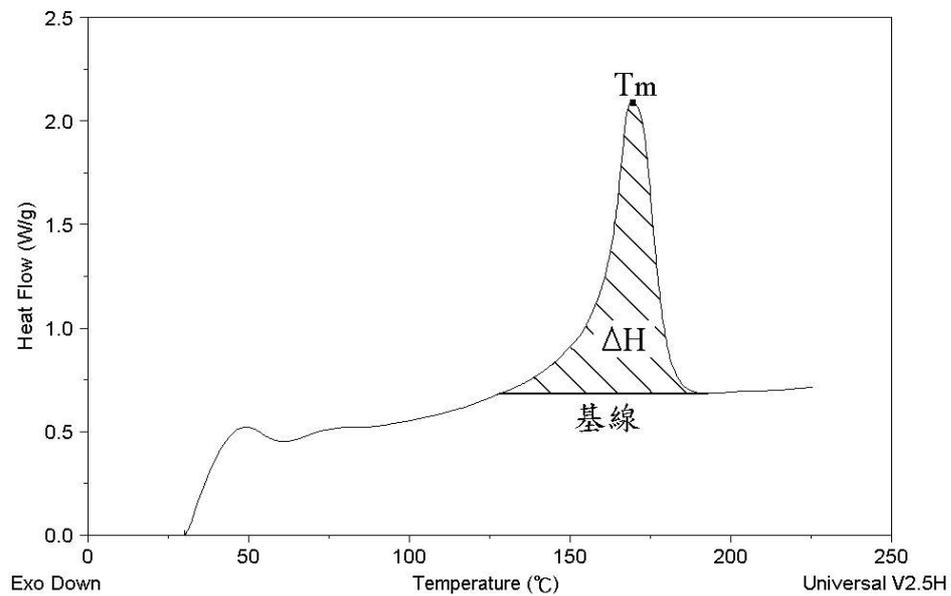


圖 4.11 等溫結晶 DSC 曲線

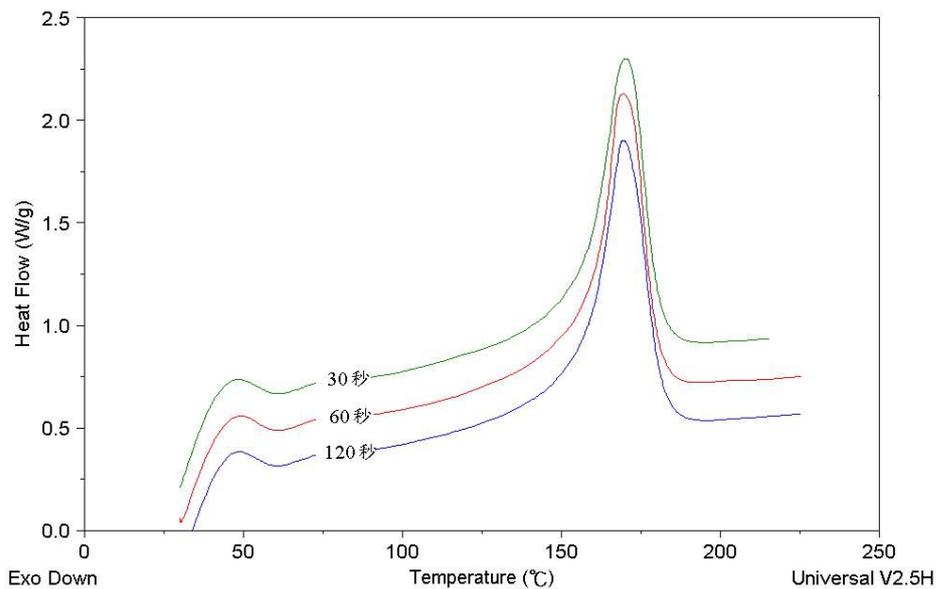


圖 4.12 在 120°C 未施加剪切應變率之 DSC 曲線圖

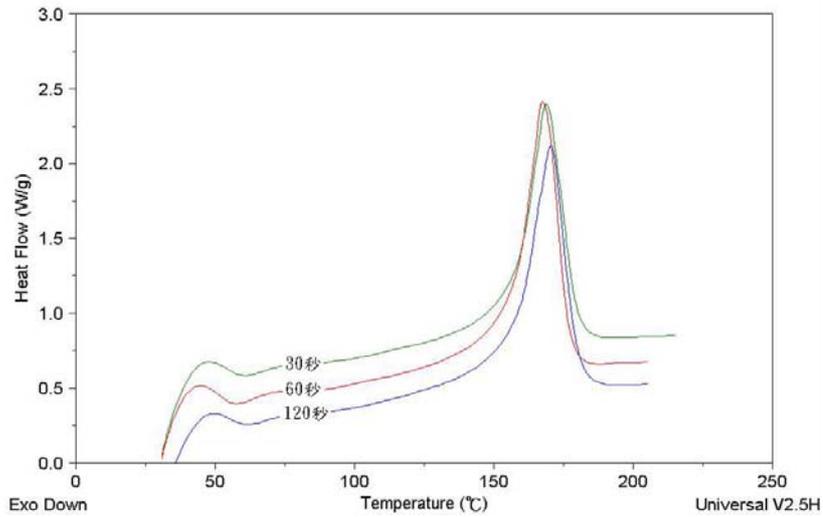


圖 4.13 在 140°C 未施加剪切應變率之 DSC 曲線圖

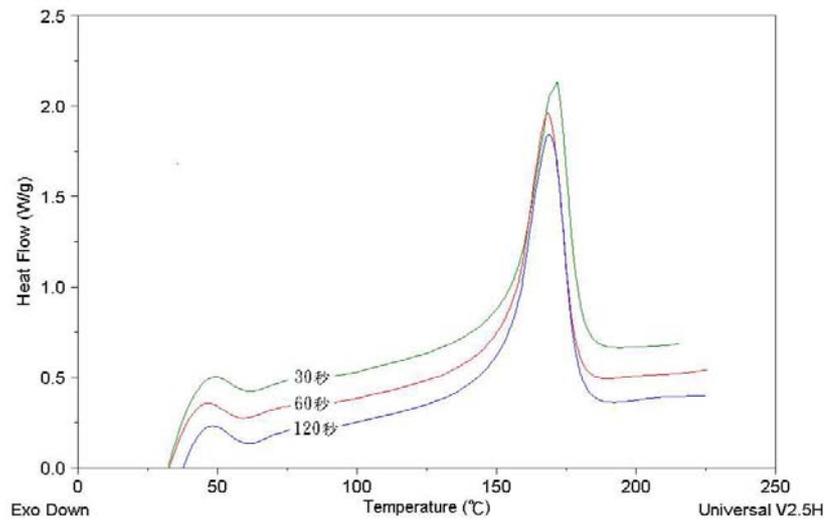


圖 4.14 在 160°C 未施加剪切應變率之 DSC 曲線圖

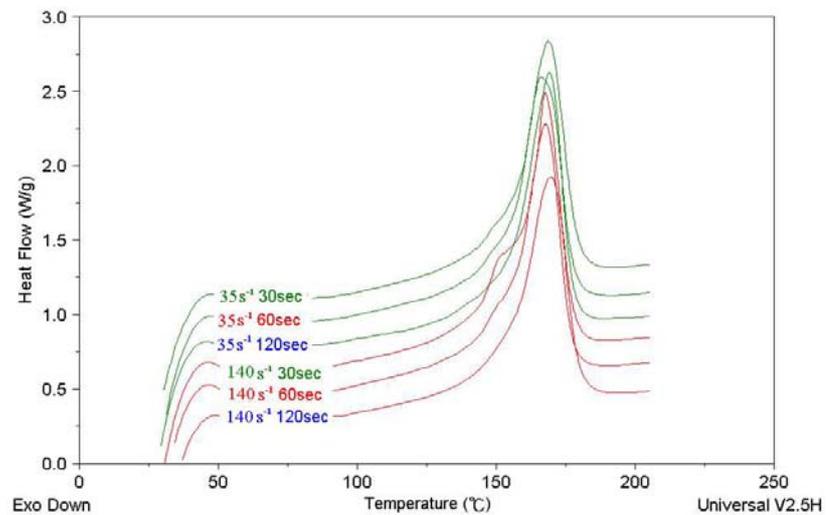


圖 4.15 在 120°C 施加不同剪切率之 DSC 曲線圖

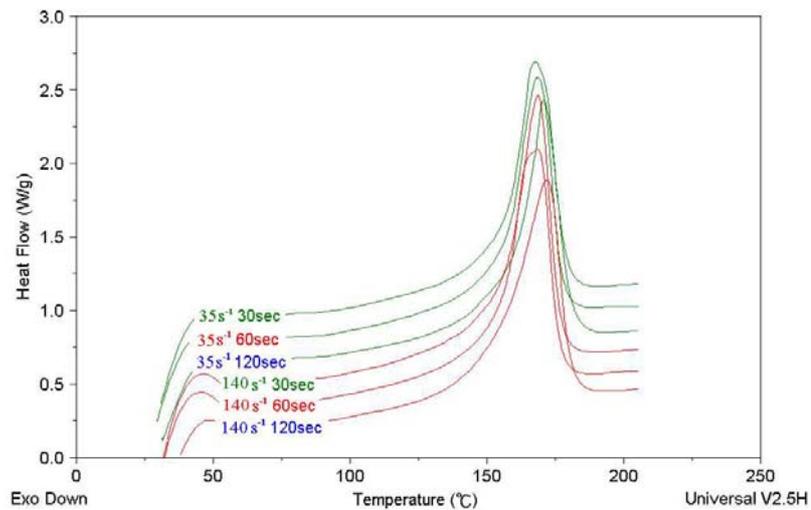


圖 4.16 在 140°C 施加不同剪切率之 DSC 曲線圖

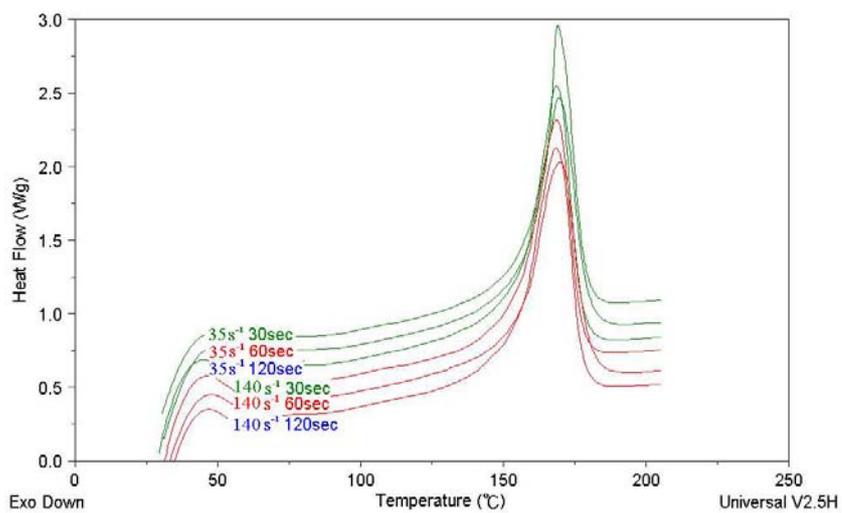


圖 4.17 在 160°C 施加不同剪切率之 DSC 曲線圖

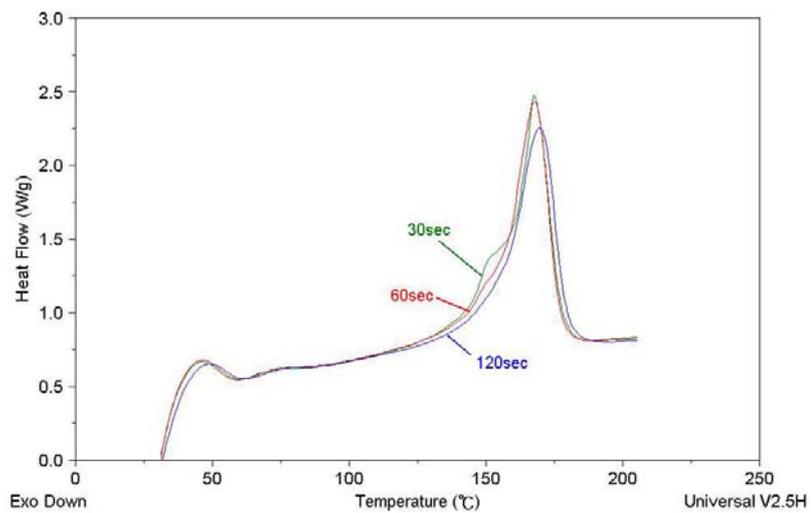


圖 4.18 結晶溫度為 120°C 剪切率 140s⁻¹ 之 DSC 曲線圖

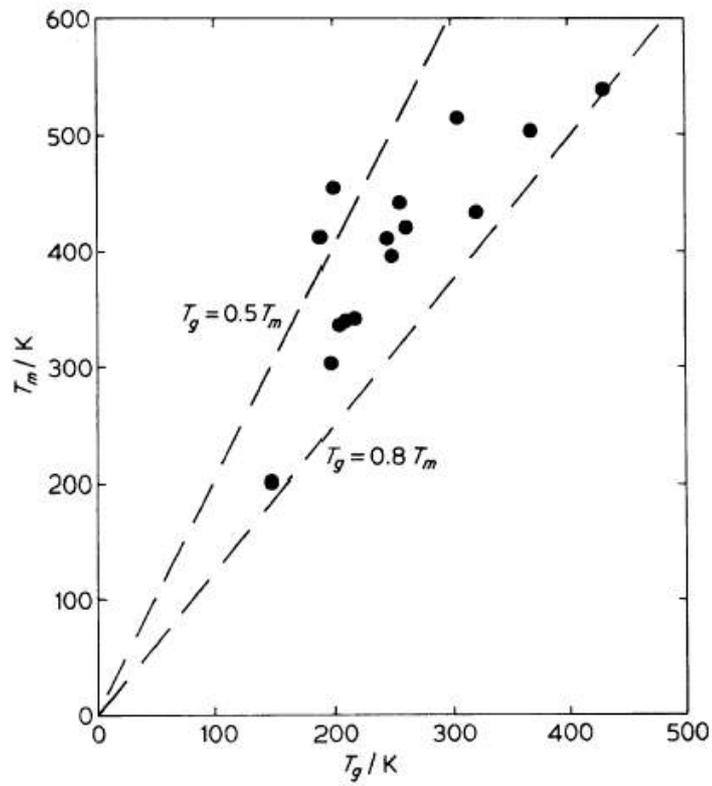


圖 4.19 T_g 與 T_m 之關係圖

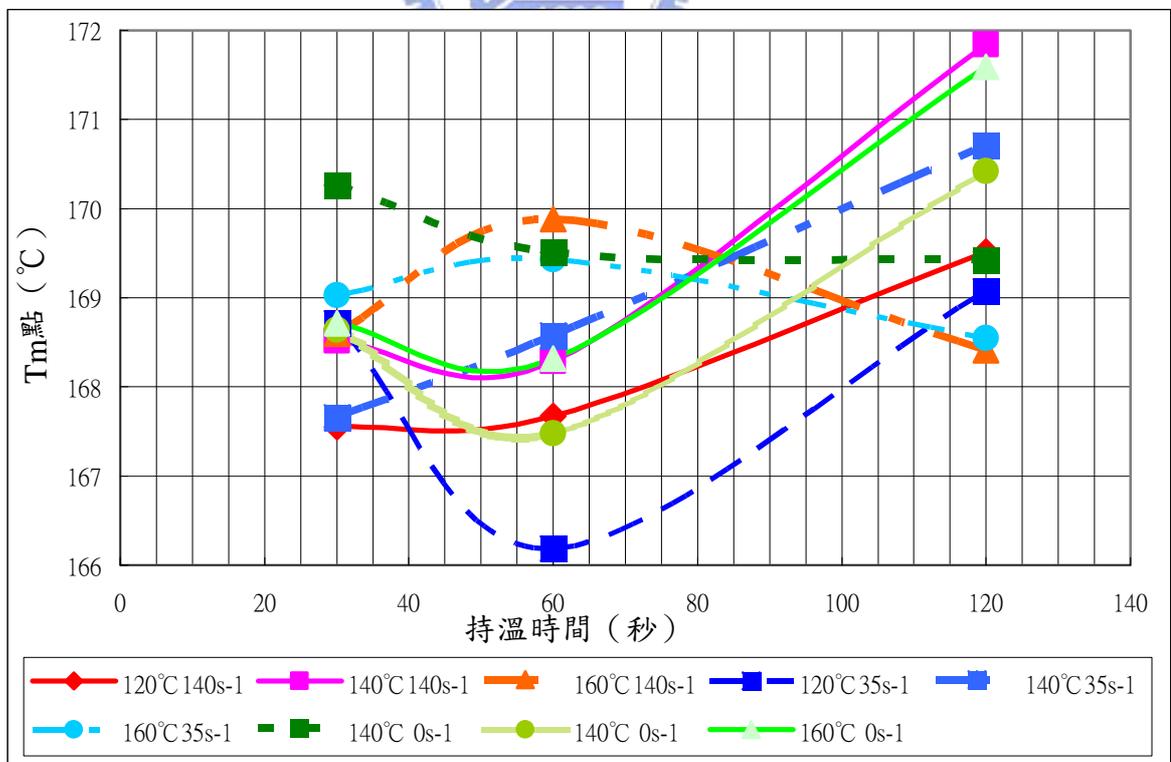


圖 4.20 不同條件下之 T_m 點變化

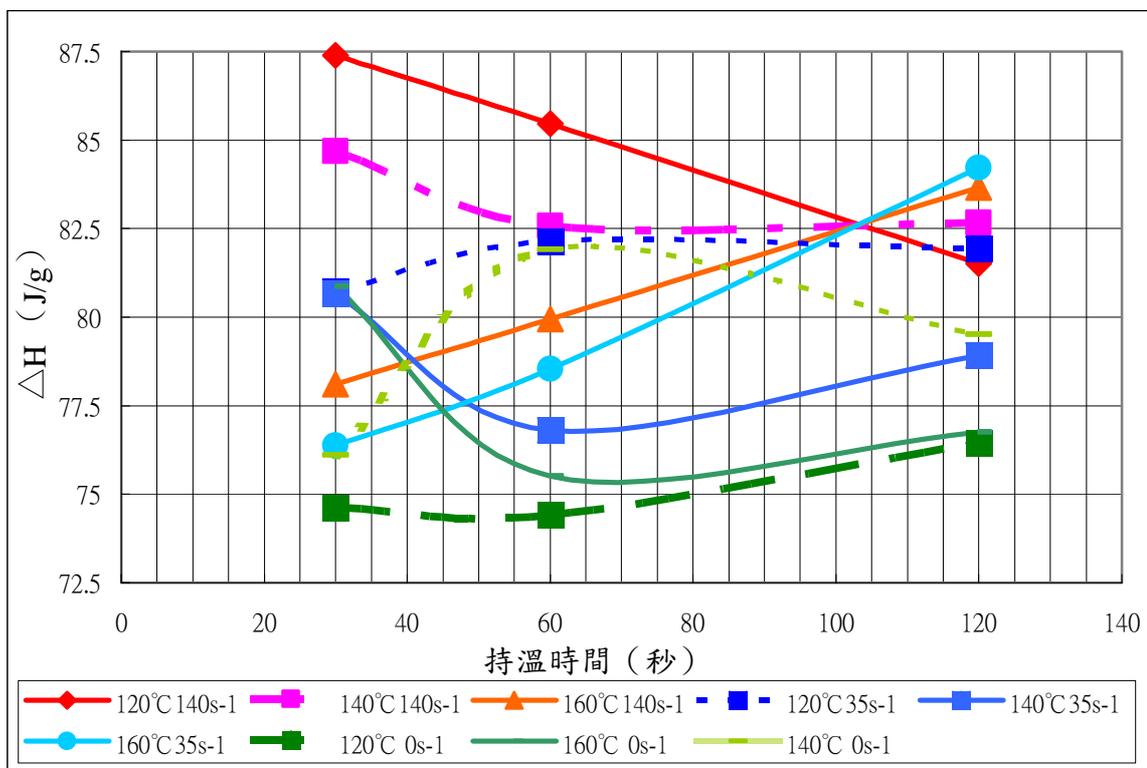


圖 4.21 不同條件下之 ΔH 值變化

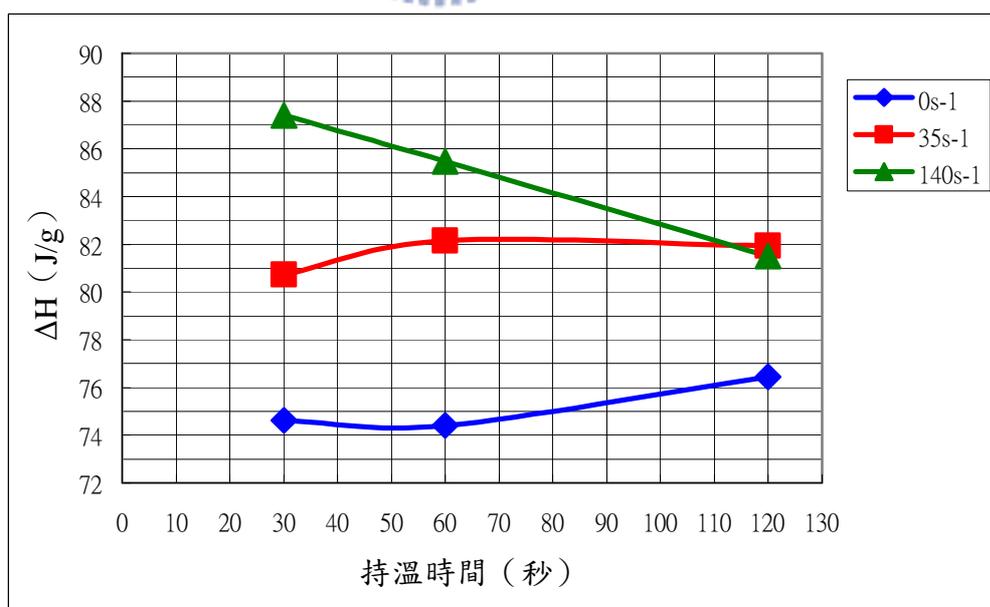


圖 4.22 120°C 時對於不同剪切率之 ΔH 值變化

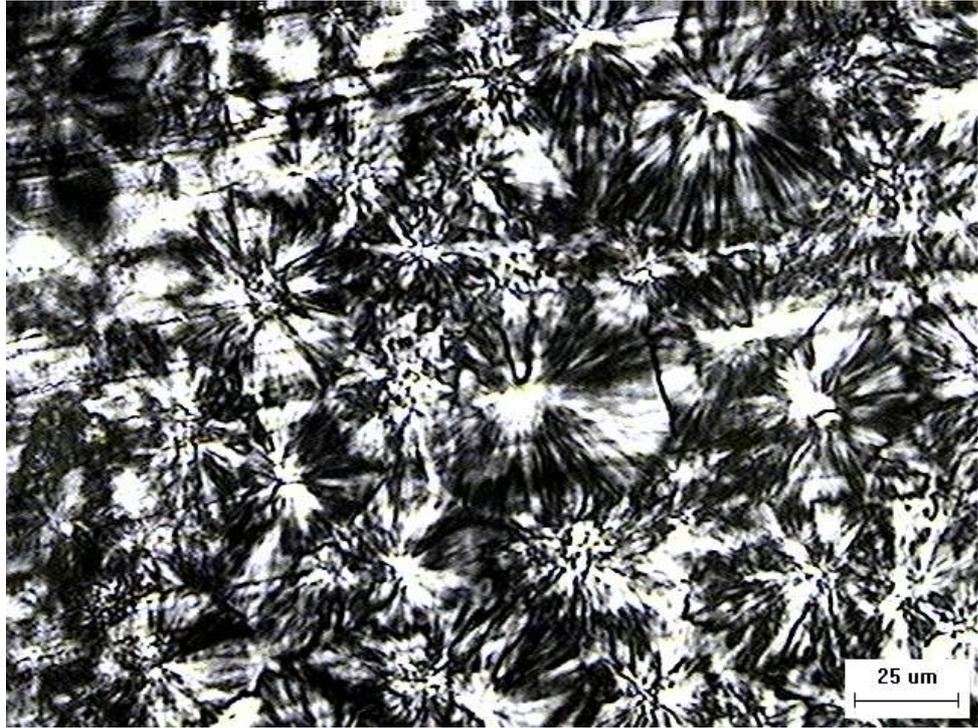


圖 4.23 120°C 高剪切應變率下之 β 型結晶



第五章 結論

5.1 結論

本研究針對高剪切應變率作用下的聚丙烯的高階結構之形成，自行設計製作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分析設備，對實驗所得到的試片完成了高階結構的初步調查，研究結果整理如下：

1. 在使用偏光顯微鏡觀察順排聚丙烯的高階結構方面。試片為不規則具散亂雙折射之球晶體，具有許多 α 型球晶體。在 120°C 施加較高的剪切應變率可明顯看出 β 型結晶出現。並使的 DSC 量測之曲線圖出現另一波峰凸起，但在此溫度長時間持溫下，因 β 型結晶無法全部轉為 α 型結晶，使的其 ΔH 值下降。
2. 對於同一結晶溫而言，增加持溫時間與剪切應變率，均會使球晶核數目增多，但球晶之大小並未明顯改變。而不同的電子式與光學式顯微鏡照相觀察其高階結構，均可得知表面具有明顯一顆一顆之球晶結構與片晶構造。
3. 對不同結晶溫度、持溫時間與剪切應變率變化而言，觀察 DSC 曲線圖形與量測之 T_m 點與 ΔH 值，未見有明顯之相關性。只有在 120°C 時，高剪切率作用下出現另一明顯 β 型結晶波峰。就整體而言，在施加剪切率過後，經由 DSC 量測發現對於不同條件下材料的結晶程度並未有明顯提升的趨勢。可能原因為材料是順排的聚丙烯，本身已極為容易結晶，而在本實驗中的剪切率變化對其結晶程度無法更有效的提升其影響。

5.2 改進建議

1. 模具溫度降溫控制可使用具有電子式閥門之模溫機，而非傳統機械式閥門。使得在降溫階段與結晶溫度控制部分更為精確。同時可以利用電腦程式控制在剪切率施加完畢後，即可馬上冷卻，無停滯時間之影響。
2. 實驗內容與模具整體設計部分尚有不完美與實驗不甚方便之處。若未來有更進一步的實驗，可從改善與注意以下幾點，使得實驗進行更為順利

與完美。

- (1)在進行剪切試驗的時候，扭力計因馬達轉動而產生扭力輸出，注意此扭力值不可達到扭力計之上限。特別是在做較為低溫的剪切時，會因材料的粘度加大，使的剪切轉動不易，更應注意以免儀器損壞。
- (2)內套管可以採用熱傳導率低的材料，避免在冷卻過程中，因內套管仍有加溫過程時的溫度影響，使的在靠近內套管冷卻的材料，其降溫速率不同。或進行模具方面的改進，使內套管也有水路循環降溫，避免內外降溫速率不同之影響。
- (3)若要進行更高溫度的剪切試驗，應更換較大之加熱器，避免溫度升不上去。同時應定期更換防止水路溢出之油環，以免油環老化，在降溫時，水從縫隙溢出，可能會模具本身或實驗人員造成傷害。
- (4)若要進行更高剪切應變率實驗時，應更加注意內套管、外套桶以及扭力計三者中心線是否成一直線，避免在高速剪切時，因不同中心晃動而造成儀器與模具間的損壞。
- (5)本實驗尚未討論到材料厚度方面的影響，是否其 T_m 點與 ΔH 值受不同降溫速率影響，可從改變內套管外徑大小著手。
- (6)可進行結晶性與非結晶性兩種混練材料的剪切試驗或一較不具結晶性之材料，觀察其結晶程度與混練比例對於高階結構與 DSC 曲線圖形上是否有所影響。

參考文獻

- [1] 國科會高分子學門，<http://www.mse.nsysu.edu.tw/nsc-polymer/>
- [2] Serope Kalpakjian 著，機械製造，第三版，張安欣、邱雲堯、陳佳萬等譯，大揚出版社，台北，民國八十七年六月。
- [3] 王擘，「高分子加工與流變學」，化工，第五十卷第一期，1~8 頁，民國九十二年，二月。
- [4] L. H. Sperling, “Introduction to Physical Polymer Science”, third edition, John Wiley & Sons, New York, 2001。
- [5] 蔡信行編著，聚合物化學，文京圖書有限公司，台北，民國七十三年八月。
- [6] 賴耿陽著，聚丙烯樹脂PP原理與應用，復漢出版社，台南，民國八十八年三月。
- [7] 洪伯達，莊偉綜，周哲民，「高分子材料之相分離與結晶化」，化工技術，第十一卷第九期，156~171 頁，民國九十二年九月。
- [8] 塑膠材料成形與加工技術手冊，塑膠世界雜誌社出版，台北，民國八十七年六月。
- [9] <http://www.mse.ntu.edu.tw/~liau/lecture/material/polyin.htm>
- [10] M. Hecke, W. Bacher and K. D. Müller, “Hot embossing - The molding technique for plastic microstructures”, MicroSystem Technologies, Vol.4, pp122-124, 1998.
- [11] H. Becker and U. Heim, “Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structure”, Sensors and Actuators - A, Vol.83, pp130-135, 2000.
- [12] S. Yanagi, H. Sato, Y. Shuto, M. Ohno, and S. Tohno, “Optical Characteristics of Injection Molded Plastic Ferrules for Single-Mode Optical Fiber Applications”, IEEE Journal of selected topics in Quantum Electronics, Vol. 5, No. 5, pp1266-1270, 1999.
- [13] Y. Shuto, H. Sato, S. Yanagi, M. Ohno, and S. Tohno, “Optical

Characteristics and Reliability of Plastic Split Alignment Sleeves for Single-Mode Optical Fiber Connectors”, IEEE Journal of selected topics in Quantum Electronics, Vol. 5, No. 5, pp1418-1425, 1999.

- [14] N. J. Teh, S. Prosser, P. P. Conway, P. J. Palmer, and A. Kioul, “Embedding of Electronics within Thermoplastic Polymers using Injection Moulding Technique”, IEMT Symposium, pp. 10-18, 2000.
- [15] V. Piotter, W. Bauer, T. Benzler, and A. Emde, “Injection Molding of Components for Microsystems”, Microsystem Technologies, Vo7. No.3, pp99-102, 2001.
- [16] A. W. Hall, D. Lacey, J. S. Hill, and D. G. McDonnell, “The Synthesis and Properties of a Series of Novel Side-Chain Liquid Crystal Polymers Based on the Baylis-Hillman reaction”, Supramolecular Science, Vol.1 No.1, pp21-36, 1994.
- [17] R. Thomann, J. Kressler, B. Rudolf, and R. Mülhaupt, ”Morphology and Phase Behaviour of Blends of Syndiotactic and Isotactic Polypropylene : 2.Differential Scanning Calorimeter , Light Transmission Measurements, and PVT Measurements”, Polymer, Vol.37 No.13, pp2635-2640, 1996.
- [18] C.M. Tai, Robert K.Y. Li, and C.N. Ng, “Impact Behaviour of Polypropylene /Polyethylene Blends”, Polymer Testing, Vol.19, pp143-157, 2000.
- [19] C. ZHANG, X.-S. YI, S. ASAI, and M. SUMITA, “Morphology, Crystallization and Melting Behaviors of Isotactic Polypropylene/ High Density Polyethylene Blend: Effect of the Addition of Short Carbon Fiber”, Journal of Materials Science, Vol. 35, pp673–683, 2000.
- [20] C.F. Lee, “The Properties of Core–Shell Composite Polymer Latex. Effect of Heating on the Morphology and Physical Properties of PMMA/PS Core–Shell Composite Latex and the Polymer Blends”, Polymer, Vol.41, pp1337-1344, 2000.
- [21] Y. Wang, Y. Xiao, Q. Zhang, X. L. Gao, and Q. Fu, “The morphology and

mechanical properties of dynamic packing injection molded PP/PS blends”,
Polymer, Vol.44, pp1469-1480, 2003.

[22] CAE塑膠全球資訊網，<http://www.cae.nthu.edu.tw/>

[23] 廖平喜編著，高分子加工原理，國興出版社，新竹，民國七十二年七月。

[24] Lawrence E. Nielsen著，高分子流變學，廖平喜譯，黎明書局，新竹，民國七十一年五月。

[25] J. Varga, “Review Supermolecular structure of isotactic polypropylene”,
Journal of Materials Science, Vol.27, pp2557-2579, 1992.

[26] 高家武主編，高分子材料近代测试技术，北京航空航天大学出版社，1994，12月。



附 錄

附錄一 剪切應變率與溫度控制程式

附錄二 模具設計圖

