

# 國立交通大學

機械工程學系

博士論文

加工履歷對聚碳酸酯/結晶性塑膠摻混物的高階

結構暨製品性能的影響之研究

Effects of Processing History on the High-Order

Structure and Material Properties of Blends of

Polycarbonate/Crystalline Polymers

研究生：盧明初

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國九十六年七月

加工履歷對聚碳酸酯/結晶性塑膠摻混物的高階結構暨  
製品性能的影響之研究

Effects of Processing History on the High-Order Structure and  
Material Properties of Blends of Polycarbonate/Crystalline  
Polymers

研究生：盧明初

Student : Ming Chu Lu

指導教授：陳仁浩

Advisor : Dr. Ren Haw Chen

國立交通大學  
機械工程學系  
博士論文



Submitted to Institute of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Doctor of Science

in

Mechanical Engineering

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

# 加工履歷對聚碳酸酯/結晶性塑膠摻混物的高階結構暨

## 製品性能的影響之研究

學生：盧明初

指導教授：陳仁浩 教授

國立交通大學機械工程學系博士班

### 摘 要

高分子摻混材料能改善原材料之物理性質，並藉以創造出新的功能。本研究乃利用聚碳酸酯(PC)與結晶性高分子材料，如高結晶性之順排聚丙烯(iPP)或半結晶性之聚醚醚酮(PEEK)進行機械式摻混，以創製出有別於單一原材料特性之新穎性材料。研究中設計製作了一個往復式高剪切速率機構，於射出成形的保壓階段進行長時間之高剪切速率操作，以探討在不同的成形加工履歷下，對成形件之高階組織形態暨製品性能之影響。第一部分實驗主要探討相形態與機械性質受到各種不同的加工履歷之影響層面，實驗過程則結合本實驗室發展之試片處理及形態觀察技術，觀察材料高階結構的變化，並與成形件的機械性質測量結果一併討論。實驗結果顯示，在 iPP 基材中加入約低於 20% 的少量 PC，其試片之抗拉強度會較純 iPP 為高。此外，經過剪切操作後能有效促進相形態之方向性分佈及大部分比例之抗拉強度。當 PC 含量低於 25% 時，剪切型試片之抗拉強度將超過純 iPP 之一般型試片。iPP 含量愈高，經剪切操作後之抗拉強度愈高。本實驗亦探討 PC/iPP 摻混物於工業應用之可行性，當 PC 含量低於 25%，經剪切操作後將具有工業應用之價值。

由於目前尚少有對 PC/PEEK 摻混物之耐熱性、熱穩定性及其相互作用效應進行研究的報告，故第二部分實驗主要探討 PC 與 PEEK 摻混之可行

性，並透過各種特定的蝕刻處理程序，藉由光學顯微鏡觀察，以瞭解 PC/PEEK 摻混物之相形態情形。研究發現，若 PC 為較小相時，可採用丙酮及二乙基三胺(DETA)進行試片處理。若 PEEK 為較小相時，可採用 50% 之鉻酸水溶液進行試片處理。PC 與 PEEK 在 20/80 之比例下，具有極佳之相容性，故各種蝕刻方法均無法有效地分辨 PC 及 PEEK 相。DSC 分析顯示，除了 PC/PEEK(20/80)摻混物外，其它比例均為部份相溶，因兩成分的  $T_g$  的差值隨著 PEEK 含量的增加而遞減。然而，某些特定比例，如 PC/PEEK(20/80)，由於在熔融態僅呈現單一  $T_g$  點，故具有可相溶性。此結果亦經由焓鬆弛法、相形態觀察及持溫裂解實驗之 PC 淨重量損失予以證明。



# Effects of Processing History on the High-Order Structure and Material Properties of Blends of Polycarbonate/Crystalline Polymers

Student: Ming Chu Lu

Advisor: Dr. Ren Haw Chen

Department of Mechanical Engineering  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

Polymer blends can modify physical characteristics of raw materials, creating a novel performance. In this study, polycarbonate (PC) and crystalline polymer, isotactic polypropylene (iPP) or Poly ether ether ketone (PEEK), are extruded by a mechanical blending extruder to process novel materials with various characteristics in raw materials. A reciprocated mechanism for shearing is also designed to perform long-term shearing at a high shear rate in the packing stage of injection molding and to investigate how processing history affects product performance. The first part of this study focuses mainly on the phase morphologies and mechanical properties affected by the various processing histories. Additionally, experiments involving specimen preparation approaches are performed, along with observations made to examine and discuss the change of phase morphology with the measured results of mechanical property for the molding specimens. Experimental results indicate that adding a slight amount of PC into the iPP matrix, i.e., less than 20%, increases the tensile strength of specimens. Additionally, the phase orientation is improved and most of the tensile strength of the blends increases after shearing. The tensile strength of the shearing specimens with a PC content under 25% exceeds that of the normal specimens of pure iPP. Moreover, a higher iPP content corresponds to a higher tensile strength after shearing. The feasibility of using PC/iPP blends in industrial applications is also investigated, indicating that shearing is valuable in industrial applications when the PC content in PC/iPP blends is under 25%.

Whereas heat resistance, thermal stability and the effect of interaction on PC/PEEK blends have received limited attention in literature, the second part of this study attempts not only to determine whether PC should be blended with

PEEK, but also to elucidate the phase morphology of the PC/PEEK blends by optical microscopy (OM), following specific etching procedures. According to those results, acetone and DETA can be used to prepare specimens if PC is the minor phase in PC/PEEK blends. Furthermore, 50% CrO<sub>3</sub> should be used to prepare specimens if PEEK is the minor phase. PC and PEEK are quite miscible with each other in a 20/80 ratio, explaining why etching methods are ineffective in discriminating between PEEK and PC phases. DSC measurements reveal that the PC/PEEK blends, except for PC/PEEK(20/80), may be partially miscible, as evidenced by the decrease in the differences between the T<sub>g</sub> values of PC and PEEK with increasing PEEK content. However, specific compositions, e.g., the PC/PEEK (20/80) blend, are miscible in the melting state and exhibit a single T<sub>g</sub>. This finding was also confirmed by the enthalpy relaxation method, phase morphologies and the net PC weight loss determined by holding-temperature degradation.



## 誌 謝

本論文能順利的完成，特別要感謝恩師陳仁浩教授多年來辛勤的指導，不論在論文題目的訂定，實驗設計及規劃，實驗過程問題的解答，乃至期刊或會議論文的投稿，以及最後論文的撰寫及修正等等，均付出全心的關懷，使得個人在高分子加工領域獲得相當多的啟發及進步；另外，在生活方面，恩師除提供舒適的研究環境外，更不時關注學生課後的生活起居，亦師亦友的作風，拉近了師生的距離，尤其在我人生最低潮的時候，適時的拉我一把，實由衷的感激，在此謹獻上我最誠摯的謝忱。

此外，感謝清華大學張榮語教授、長庚大學劉士榮教授、雲林科技大學曾世昌教授及本系洪景華教授等師長，於論文口試時提供許多寶貴的意見，使論文能更臻完善。實驗室超群、安誠學長於論文投稿及實驗設計方面，提供許多協助及寶貴意見，簡省了許多獨自摸索時間；坤宏、訓國、濬賢、忠晉、旭昌及沛源學弟，陪我渡過無數趕工實驗的日子，尤其坤宏及訓國學弟，在實驗模具設計加工、實驗數據擷取記錄及試片觀察等方面，提供相當多的技術協助，在此一併致上衷心的謝意。

還要感謝碩士班指導教授王立文老師、前廠長史乃鑑博士的推薦，個人才能順利考取本校博士班。前廠長宋競賢博士及現任廠長林長寶上校，一直支持鼓勵我，給我機會及勇氣，如今順利完成學位，返廠後必竭盡所學，貢獻己力。

家人的支持及付出是我能完成博士學位的一大助力。因此，我要特別感謝父母親含辛茹苦的教養之恩，因為有您們的愛，使我有勇氣面對一切困難及挑戰，您們的堅持及信心，讓我堅信只有努力，才能嘗到甜美的果實。愛妻婕安總是在我背後默默支持，無怨無悔付出關愛，更在我考取博士班之後，學業家庭無法兼顧之情形下，獨自輔導吾兒建宇及輔育剛出生的寶寶宥蓁，讓我無後顧之憂，能全心致力於研究，感恩之至，特此誌謝；本論文也獻給來不及看到我完成博士學位的祖母。

# 目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
誌謝.....	v
目錄.....	vi
表目錄.....	ix
圖目錄.....	x
第一章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 文獻探討.....	1
1.3 研究動機與目的.....	7
1.4 研究方法.....	7
第二章 基本理論.....	10
2.1 偏光顯微鏡的結晶觀察原理.....	10
(1) 路程差與相位差.....	10
(2) 起偏器(polarizer)與檢偏器(analyzer).....	10
(3) 球晶之正光性(positive)及負光性(negative).....	11
2.2 高分子結晶動力學.....	11
(1) 結晶動力學的實驗觀察.....	11
(2) 結晶動力學的理论研究.....	11
2.3 聚摻物相溶性之判定.....	13
(1) 熱力學.....	13
(2) 固體物性.....	14
(3) 形態學.....	14
第三章 實驗設計及規劃.....	18



3.1 實驗材料規劃.....	18
(1) 第一部份 PC/iPP 之摻混材料選用 .....	18
(2) 第二部份 PC/PEEK 之摻混材料選用 .....	18
3.2 實驗裝置.....	18
(1) 加工設備部份 .....	18
(2) 分析儀器部份 .....	20
第四章 成形及剪切操作的加工履歷對 PC/iPP 摻混物之高階結構及物性之 影響.....	31
4.1 摻混材料的備製.....	31
4.2 成形加工流程.....	31
4.3 試片結晶形態及相形態分佈觀察分析 .....	32
4.4 廣角度 X 射線繞射(WAXD)分析 .....	33
4.5 材料抗拉性質分析.....	33
4.6 實驗結果.....	34
4.6.1 純 iPP 之高階結晶形態 .....	34
4.6.2 PC/ iPP(10/90)摻混物之高階結晶形態 .....	35
4.6.3 iPP/PC(20/80)摻混物之高階結晶形態 .....	36
4.6.4 WAXD 分析 .....	37
4.6.5 PC/iPP 摻混物相形態分佈 .....	37
4.7 實驗討論.....	40
第五章 PC/PEEK 摻混物之高階結構觀察技術開發及熱學行為探討 .....	74
5.1 摻混材料的備製.....	74
5.2 TGA 分析 .....	74

5.3 試片處理及高階結構觀察.....	75
5.4 DSC 分析.....	75
5.5 實驗結果及探討.....	75
5.5.1 PC/PEEK 摻混之可行性探討(TGA 分析).....	75
5.5.2 PC2/PEEK 摻混物之高階組織形態.....	77
5.5.3 PC2/PEEK 的相溶性分析.....	79
5.5.4 PEEK 與 PC2/PEEK 摻混物之非等溫結晶行為.....	81
5.5.5 PEEK 與 PC2/PEEK 摻混物之等溫結晶動力學分析.....	82
第六章 結論.....	102
6.1 成形及剪切操作的加工履歷對 PC/iPP 摻混物之高階結構及物性之 影響.....	102
6.2 PC/PEEK 摻混物高階結構觀察技術開發及熱學行為探討.....	103
6.3 未來發展方向.....	104
參考文獻.....	106
自傳.....	111



## 表目錄

表 1 iPP 及 PC 材料性質表 .....	23
表 2 PEEK、PC1 及 PC2 材料性質表 .....	23
表 3 射出成形機之機器規格 .....	23
表 4 壓電式壓力感測器規格 .....	24
表 5 HT-2102A 電腦伺服控制材料拉伸試驗機規格 .....	24
表 6 油壓動力單元規格 .....	25
表 7 PC/iPP 摻混物重量分率與體積分率對照表 .....	45
表 8 PC1 TGA 持溫裂解之殘留重量分率 .....	84
表 9 PC2 TGA 持溫裂解之殘留重量分率 .....	84
表 10 PC2/PEEK(20/80) TGA 持溫裂解重量變化 .....	84
表 11 PC2/PEEK(50/50) TGA 持溫裂解重量變化 .....	85
表 12 PC2/PEEK(80/20) TGA 持溫裂解重量變化 .....	85
表 13 PC2/PEEK 之玻璃轉移溫度點( $T_g$ 值) .....	85
表 14 PC2/PEEK 之非等溫結晶溫度與焓值 .....	86
表 15 等溫結晶之各項結晶動力學參數 .....	86

## 圖目錄

圖 1 各式分析儀器解析尺度範圍.....	9
圖 2 (a)高分子雙折射特性，(b)高分子材料位於起偏器(polarizer)與檢偏器(analyzer)間之電場向量圖.....	15
圖 3 分子鏈成長方向與結晶光性之關係.....	15
圖 4 聚摻物混合自由能的變化情況.....	16
圖 5 摻混物的相圖.....	16
圖 6 相溶 PPO/PS 聚摻物之 DSC 圖[41].....	17
圖 7 不相容 m-LLDPE/LDPE 聚摻物之 DSC 圖[42].....	17
圖 8 ARBURG ALLROUNDER 270S 射出成形機.....	25
圖 9 模溫控制及油壓控制系統.....	25
圖 10 模具溫度暨油壓控制系統電路圖.....	26
圖 11 壓力感測器外觀及尺寸圖.....	26
圖 12 偏光顯微鏡.....	27
圖 13 往復式剪切機構示意圖.....	27
圖 14 ASTM D638 Type V 標準拉伸試片尺寸圖.....	28
圖 15 動態保壓射出模具 (DPIM) 示意圖[13].....	28
圖 16 油壓動力單元示意圖.....	29
圖 17 模具冷卻水路、電熱管及熱電偶位置示意圖.....	29
圖 18 位移計安裝位置圖.....	30
圖 19 射出成形循環過程示意圖.....	45
圖 20 各種剪切操作之加工流程示意圖.....	46
圖 21 試片裁切位置示意圖.....	47
圖 22 iPP 一般型試片，成形壓力 500bar.....	47
圖 23 iPP 高頻型試片，成形壓力 500bar.....	48
圖 24 iPP 低頻型試片，成形壓力 500bar： (a) interface, cross nicol (a') interface, 1λ (b) inner phase, cross nicol (b') inner phase, 1λ (c) inner phase, cross nicol (c') inner phase, 1λ.....	49

圖 25	iPP 非等溫剪切試片，成形壓力 500bar： (a) outer interface, cross nicol (a') outer interface, 1 $\lambda$ (b) inner phase, cross nicol (b') inner phase, 1 $\lambda$	50
圖 26	iPP 一般型試片，成形壓力 1000bar： (a),(b) cross nicol (a'),(b') 1 $\lambda$ (c) inner phase, cross nicol (c') inner phase, 1 $\lambda$	51
圖 27	iPP 一般型試片，成形壓力 1500bar	52
圖 28	PC/iPP(10/90)一般型試片，成形壓力 500bar： (a) outer interface, cross nicol (a') outer interface, 1 $\lambda$ (b) inner phase, cross nicol (b') inner phase, 1 $\lambda$	53
圖 29	PC/iPP(10/90)高頻型試片，成形壓力 500bar	54
圖 30	PC/iPP(10/90)低頻型試片，成形壓力 500bar： (a) interface, cross nicol (b) inner phase, cross nicol	55
圖 31	PC/iPP(10/90)非等溫剪切試片，成形壓力 500bar： (a) interface, cross nicol (a') interface, 1 $\lambda$ (b) inner phase, cross nicol (b') inner phase, 1 $\lambda$	55
圖 32	PC/iPP(20/80)一般型試片，成形壓力 500bar： (a) outer phase, cross nicol (a') outer phase, 1 $\lambda$ (b) inner phase, cross nicol (b') inner phase, 1 $\lambda$	56
圖 33	PC/iPP(20/80)非等溫剪切試片，成形壓力 500bar	57
圖 34	純 iPP 之 X 射線繞射分析圖譜	58
圖 35	PC/iPP(10/90)之 X 射線繞射分析圖譜	58
圖 36	PC/iPP 一般型試片之 SEM 照片，保壓力：500bar	59
圖 37	PC/iPP 一般型試片之 SEM 照片，保壓力：1000bar	60
圖 38	PC/iPP 一般型試片之 SEM 照片，保壓力：1500bar	61
圖 39	PC/iPP 剪切型試片之 SEM 照片，保壓力：500bar	62
圖 40	PC/iPP 剪切型試片之 SEM 照片，保壓力：1000bar	63
圖 41	PC/iPP 剪切型試片之 SEM 照片，保壓力：1500bar	64
圖 42	PC/iPP 一般型試片，平行剪切方向斷面之 SEM 照片	65
圖 43	PC/iPP 剪切型試片，平行剪切方向斷面之 SEM 照片	66

圖 44 PC/iPP(60/40)，平行剪切方向斷面之 SEM 照片.....	67
圖 45 PC/iPP(50/50)，平行剪切方向斷面之 SEM 照片.....	67
圖 46 PC/iPP(40/60)，平行剪切方向斷面之 SEM 照片.....	67
圖 47 PC/iPP (20/80)，平行剪切方向斷面之 SEM 照片.....	68
圖 48 PC/iPP (10/90)，平行剪切方向斷面之 SEM 照片.....	68
圖 49 成形壓力與抗拉強度關係圖.....	68
圖 50 PC/iPP 聚摻物施加各種剪切操作之 PC 含量與抗拉強度關係.....	69
圖 51 Chaoqin Li[6]等人實驗預估純 PP 及 PC/PP(20/80)的結晶速率常數曲 線.....	69
圖 52 PC/iPP(40/60)一般型試片，成形壓力 500bar：(a) outer phase, cross nicol (a') outer phase, 1 $\lambda$ (b) inner phase, cross nicol (b') inner phase, 1 $\lambda$ .....	70
圖 53 PC/iPP(40/60)高頻型試片，成形壓力 500bar：inner phase, cross nicol .....	70
圖 54 PC/iPP 聚摻物剪切型與一般型試片之 PC 含量與抗拉強度關係.....	71
圖 55 PC/iPP 摻混物相分佈形態組合立體示意圖.....	73
圖 56 PEEK、PC1、PC2 及 PC2/PEEK 之摻混物裂解溫度曲線圖.....	87
圖 57 PEEK 之持溫裂解曲線圖.....	87
圖 58 PC1 及 PC2 之持溫裂解曲線圖.....	88
圖 59 PC2/PEEK 之持溫裂解曲線圖.....	89
圖 60 PC2/PEEK 摻混物經 50%鉻酸水溶液蝕刻 72hr 之相形態.....	90
圖 61 PC2/PEEK 摻混物經硝酸蝕刻 72~96hr 之相形態.....	91
圖 62 PC2/PEEK 摻混物經丙酮蝕刻 10~20sec 之相形態.....	92
圖 63 PC2/PEEK 摻混物經 DETA 蝕刻 15~30min 之相形態.....	93
圖 64 PC2/PEEK(20/80)以烩鬆弛法量測之 T <sub>g</sub> 值.....	94
圖 65 PC2/PEEK(20/80)經 50%鉻酸水溶液蝕刻後之 SEM 圖像.....	94
圖 66 PC2/PEEK 佔原始 PC2 含量之淨重量損失曲線圖.....	95
圖 67 PEEK 與 PC2/PEEK 之 DSC 非等溫結晶熱圖像.....	95
圖 68 PEEK 與 PC2/PEEK 之 DSC 等溫結晶熱圖像.....	97

圖 69 PEEK 與 PC2/PEEK 等溫結晶之相對結晶度值 ..... 99  
圖 70 在等溫結晶情況下，取  $\log[-\ln(1-X(t))]$  對  $\log t$  作圖 ..... 101  
圖 71 PEEK 與 PC2/PEEK 熔點溫度( $T_m$ )對結晶溫度( $T_c$ )之變化圖 ..... 101



# 第一章 序論

## 1.1 研究背景

高分子材料具有與傳統材料不同的特性，且有成本低、重量輕、抗腐蝕及新穎性等優點，隨著塑膠成形技術發展日益進步，使得塑膠製品有逐漸取代金屬與陶瓷製品之趨勢。另一方面，高精度塑膠製品的成形技術更應用在精密機械與光電產業等關鍵性零組件上，例如光碟讀取頭、光學鏡片及塑膠微結構等精密產品，進而提高塑膠製品在商業上的價值。

將兩種以上高分子材料混合後微細分散形成摻混物，可用以做為創製新材料的方法，其可大幅地提高塑膠物性、降低單價或提升產品附加價值，使高分子材料的應用範圍更廣，為目前高分子材料發展重點之一，且廣為現今工業界所採用。高分子材料由於具有長鏈狀分子結構，其分子間之排列方式是主導整體成形件功能的要素之一。長久以來，科學家均致力於研究高分子長鏈之特性，期能有效掌控高分子材料之行為，期間不乏重大之理論發現及實驗成果，綜括其研究結果顯示，高分子長鏈特性直接影響高階形態分佈，且高階形態分佈可直接經由光學或電子顯微儀器予以觀察，而高階形態之分佈又與溫度、壓力及剪切操作等加工履歷有高度的相關性。換言之，只要積極地操控剪切等加工履歷，可誘發產生各種不同形式的高階組織形態。故了解高分子摻混物的高階組織形態對其製品所具有的功能特性機制之解明有相當程度之重要性。

## 1.2 文獻探討

高分子摻混物(Polymer blends)在科學研究和工業生產方面日益受到高度重視，因此從事高分子摻混之研究不勝枚舉，其中較具代表性且廣為工業應用之摻混材料，首推 PC/ABS (Polycarbonate/Acrylonitrile Butadiene Styrene)摻混物，此摻混物已被許多研究人員證實可改善 PC 之加工特性及熱穩定性[1]，並且開發為商業用材，特別是在汽車製造業之成型應用方面[2]。目前此材料已發展成熟，有多種商用級規格品於市面上販售。除了 PC/ABS 摻混物外，PC 與其它共聚合物(copolymer)所形成的摻混物研究方面，近來 Ha[3]等人係將 PC 與 Poly(benzoyl paraphenylene)以溶劑法製成摻



混物薄膜，並以實驗證明其屬於相溶性之摻混物(miscible blends)，於 280~300°C 的加工溫度視窗(processing windows)範圍內為單一相(single phase region)形態，且此摻混物能改善原材料之加工特性，而不導致機械性質之顯著下降。

在 PC 與結晶性高分子所形成之摻混物研究方面，Kong 和 Hay[4]以雙螺桿擠製機將 PC 與 poly(ethylene terephthalate)執行機械式摻混，證實摻混物可改善 PC 之抗化學性，若同時加入介面觸媒劑(transesterification catalyst) lanthanum acetyl acetonate 摻混，其彈性模數(elastic modulus)隨 PC 含量增加而逐漸增大。此外，Bennekorn[5]等人分別以 PBT 及氨基改質 PBT(PBTA)分別與 PC 進行摻混，發現 PC/PBT 摻混物屬於部份相容體系，而 PBTA 在 20~25%比例氨基改質情況下之 PC/PBTA 摻混物屬於不相容之摻混體系，而 PBTA 之結晶速率則完全不受 PC 摻混比例之干擾。另 Li[6]等人則研究 PC/PP 摻混物之結晶行為，發現 PC/PP (20/80)最大結晶速率溫度點較純 PP 為高。近來，Martin[7]等人將 PC 與 PEEK 以體積百分比 50/50 之比例，採用球磨方式研磨成次微米級粉末(sub-micron level powder)後成形試片，以 TEM 及 AFM 分別進行材料內部形態的觀察。然而，由於商用級 PC 與 PEEK 在工業應用上，各別的加工溫度差異甚大，故鮮少針對機械式摻混之 PC/PEEK 摻混物進行研究。

在聚合物材料摻混之研究報告中，甚多研究者針對摻混過程進行探討，主要係研究摻混過程中，流變行為對摻混物所造成之影響。其中 Tanguy [8]等人以數值模擬及實驗方法探討同軸螺旋葉片於不同轉速下，其混合狀態(包含分散能力)之影響程度。在相同條件下，雙扇葉型混合器優於標準型螺旋葉片混合器之混合效果，惟轉速比對混合性能之影響程度則須再進一步探討。Hindawi [9]等人以光學流變裝置研究 EVA 與氯化乙烯溶液(SCPE)等高分子摻混物，於平行玻璃板間剪切作用力對相混合及相分離之影響，並指出藉由剪切率之改變能觀察高分子摻混物之混濁點，在低剪切率時，混濁點曲線會向低溫偏移，稱為流動所誘發之相分離現象。相反地，在臨界剪切率以上，混濁點會向高溫偏移，並造成流動誘發之相混合，惟相變化之資料不足，尚無適當的理論基礎解釋全部之實驗現象。Aelmans[10]等

人利用毛細管流變儀探討各種比例之 SMA 與 PMMA 之摻混物在不同剪切率條件下之複雜相變化行為，所得結果與 Fernandez 等人於 1995 年所發表 PS 與 PMMA 摻混物之實驗及理論探討相吻合，其複合相變化行為是剪切率之函數。因為在加工過程中，除了剪切力及拉伸力外，更須考量壓力與融熔黏滯力之影響，未來其研究方向將朝改變毛細管之幾何形狀以區別剪應力和拉伸應力對摻混物所造成之影響。此外，Ryu[11]等人在不加任何相容劑之情況下，以超音波直接摻混兩種完全不相溶之高分子材料。結果顯示，PP 與 PS 經超音波摻混後具有穩定之微觀形態且能有效減少相界尺寸。

在剪切操作所誘發的相形態分佈及結晶形態研究方面，Na[12]等人，探討 HDPE/EVA 聚摻物在射出成形模具內受剪切應力作用後，對於成形件之組織形態的影響，其採用不同的切片方向觀察成形品，發現 EVA 在 HDPE/EVA 聚摻物中，受剪應力的作用後，會順著剪應力作用的方向上拉長且在垂直方向上的顆粒會變小。該研究群類似之研究，另有 PP/PS 及 PP/PE 摻混物利用動態保壓射出成形模具，創製出經剪切操作之成形件並進行相形態分佈觀察[13-15]，惟其相關研究之最大剪切速率僅達 10 至 30 s<sup>-1</sup>。此外，在純高分子材料由剪切操作所誘發的結晶形態研究方面，一般均使用高結晶性 iPP 薄膜材料，將玻璃纖維或 Aramid fiber 置於兩片 iPP 薄膜之間抽拉，結晶溫度則由熱烤盤精確控制，此研究之優勢為可進行長時間的結晶形態成長觀察，惟其受限於實驗裝置，故抽拉速度亦不大，約 2mm s<sup>-1</sup>[16,17]。經計算其剪切速率僅達 16 至 60 s<sup>-1</sup>，尚無法進行高剪切速率操作下之結晶形態觀察。然而，在工業應用上，實際塊材成形時之剪切速率通常瞬時可達 1000 s<sup>-1</sup> 以上，因鮮少研究者可進行高剪切速率所誘發之組織形態探討，故高剪切速率所誘發之相形態分佈或結晶成長形式為亟待開發研究之領域。

在聚合物材料的結構及形態分析儀器中，最常用的有光學顯微鏡及電子顯微鏡，其差異在於放大倍率、解析力及景深的不同；試片處理方面則有染色、蝕刻、複形、破片等不同的試片處理技巧，不同的顯微鏡搭配不同的試片處理技巧，可使高分子材料之高階結構觀察更為容易，且所得到的資訊也會更加精確。

在各類電子顯微鏡中，使用率最高的應屬掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)，其倍率高且景深大，適合觀察較細微之結構，通常會搭配蝕刻及破片的試片處理方式，用以提高試片觀察時的對比。Harrats[18]等人在研究不同分子結構的團聚高分子 LDPE/PS 聚摻物高階形態及機械性質之影響中，利用 SEM 觀察 LDPE/PS 的聚摻物於添加三種不同的團聚物作為乳化劑後，會對其形態及機械性質造成影響。為了增加觀察時的對比，利用 THF(Tetrahydrofuran)對 PS 進行選擇性蝕刻，發現不同的乳化劑比例會影響 PS 相的大小分佈，進而造成其機械性質的改變。

在 SEM 試片處理上，也可利用重金屬染色，增加材料對電子散射能力。Ohlsson 與 Tornel[19]探討使用四氧化鈿(ruthenium tetroxide, RuO<sub>4</sub>)配合 SEM 來研究高分子聚摻物，先對 PP/SEBS 聚摻物中的 PP 材料以 RuO<sub>4</sub> 進行蒸氣染色後，再利用 SEM 觀察試片，可於 SEM 中觀察到暗的部分為 PP 成份，而亮的部分為 SEBS 成份，且在 SEBS 相內部還會有些許暗點。

穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)具有超高解像能力，且配合電子繞射圖譜分析，可於試片觀察時得到結晶構造之相關資訊。Zhu[20]等人利用固態 NMR 及 TEM 研究相容的 PVC/SBR 聚摻物介面之間的特徵，其中在 TEM 觀察上有以四氧化鐵(osmium tetroxide, OsO<sub>4</sub>)染色以及未染色兩種試片，但經由觀察可以發現兩種試片所得到的影像效果不一樣，且其對比性不穩定，還會因為電子槍的照射而衰減。Lednicky[21]等人研究高分子聚摻物的低電壓(low voltage)TEM 影像，使用的觀察試片有 PC/SAN、PS/PP 及 PE/PP 聚摻物，所有試片均未經過事先的染色處理，在 LV-TEM 中影像的對比來源是各個成分間密度的不同所造成，其分辨率最小可達到 0.04g/cm<sup>3</sup>。

1986 年，Binnig[22] 等人合作發明原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)，其具有原子級解像能力，可應用於多種材料表面檢測，並能在真空、氣體或液體環境中操作。Lee 與 Ha[23]利用 AFM 研究含有 PVDF 成分之聚摻物的相容性與結晶形態，發現 PMMA/PVDF 與 PVA/PVDF 聚摻物結晶形態會受到分子間的作用力影響，且其相容性會因為羧基(carboxyl group)的存在而下降。

光學顯微鏡(optical microscope, OM)主要用於觀察大尺寸的形態結構，可藉由高分子材料的光學特性以達到對比性，加上偏光板之偏光顯微鏡(polarized optical microscope, POM)則用於觀察高分子的結晶形態。Qiu[24]等人於研究 PEO 與 PCL 聚摻物的相溶性及結晶性時，利用相對比顯微鏡(phase contrast microscope, PCM)觀察 PEO 與 PCL 兩種結晶性材料摻混後的結晶形態，並將結果與 DSC 相互比較。發現 PEO 與 PCL 摻混後為相分離狀態，其有兩個熔點，且 PEO 的結晶速率會隨著 PCL 比例增加而降低，但 PCL 的結晶機構與結晶速率並不會因為添加了 PEO 而發生變化。

Tsuburaya 和 Saito[25]探討在聚合物聚摻物中因 spinodal 分解(spinodal decomposition, SD)作用影響而產生的 PC 結晶現象。其利用偏光顯微鏡觀察 PC/PEO 聚摻物隨著等溫退火(isothermal annealing)時間的增加，其結晶行為的改變情形，並與 DSC 測得數據結果做比較，發現 PC 於 SD 作用時開始結晶，且 SD 作用下的特徵產物「兩相高度相互交聯結構」也開始發展，由於 SD 作用與結晶作用相互的競爭，使得 PC 的熔點隨著退火溫度的增加而下降。

光學顯微鏡另一種增加對比性的方法為螢光法，聚摻物添加某些物質，經紫外光或可見光照射後，可發出比原來光線波長更長的新光線，以達到觀察所需的對比性。Martins-Franchetti 與 Atvars[26]利用光子激發光(photoluminescence)研究 LDPE 聚摻物的第二階鬆弛(secondary relaxations)現象。其在 LDPE/PVC 聚摻物中添加蒽(Anthracene, 一種光激發材料)，再利用紫外光照射激發後觀察，發現 LDPE/PVC 聚摻物為一分散相，且蒽分子在聚摻物中分佈的並不均勻，主要集中在 PE 材料上。

此外，化學蝕刻法對於提高光學顯微影像的對比性也有相當的助益。Kalnins[27]等人利用氯磺酸(chlorosulphonic acid)對 PE 及 PP 高分子材料進行蝕刻後觀察其表面形態，其在室溫下利用不同比例的氯磺酸對 PE 及 PP 進行蝕刻，並利用光學顯微鏡觀察蝕刻後試片表面的亮度的差異用以計算出氯磺酸的穿透深度，發現其穿透深度小於 14 $\mu\text{m}$ ，且氯磺酸的穿透率會隨 PE 結晶的增加而降低。

將不同的試片處理及觀察技巧所得的資訊相互比較，可使實驗結果得

到更精準的分析。Smit[28]等人研究 iPP/aPS/SEP 聚摻物之形態學。使用了包括光學顯微鏡、掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡、小角度 X 射線散射儀(small-angle X-ray scattering, SAXS)及廣角 X 射線繞射儀(wide-angle X-ray diffraction, WAXD)等分析儀器來進行形態觀察。發現 SEP 可以降低分散相的 aPS 顆粒大小，並增加 iPP 的球晶狀結晶。此外，在 iPP/aPS 以 90/10 的摻混比例下，iPP 所產生的球晶顆粒會比純 iPP 還要大。由 TEM 可觀察到即使添加少量的 SEP，SEP 亦會在分散的 aPS 顆粒間形成連續的界面，但當添加量達到達 10wt.%時，會使 aPS 及 SEP 相互結合，且會影響 iPP 的結晶機制而促使 iPP 形成超分子(supermolecule)結構，且 iPP 結晶大小主要是受到 aPS 含量多寡的影響。

綜合上述形態觀察及試片處理技術，考量本研究對象及預期目標，並參考其它文獻資料對觀測物解析尺度之建議[29]，本實驗預計採用偏光顯微鏡、掃描式電子顯微鏡、熱差掃描卡計( $T_g$  點或結晶度量測)及廣角 X 射線繞射儀(WAXD)等儀器，解析尺度範圍約可涵蓋  $10^{-4} \sim 10^{-10}$  m，如圖 1 所示。

因 iPP 是傳統塑膠加工成形常使用且具有立體規則性之材料，此材料之高結晶性亦為其特徵之一。基本上，iPP 之多型態結晶形式(polymorphism of crystal structure)已被完整的研究並整理發表[30]。而 iPP 具有至少四種不同形式之球晶，其中 I、II 型是由 monoclinic  $\alpha$ -結晶修正所形成；而另外兩型 III、IV 是由 hexagonal  $\beta$ -結晶修正所形成。各形式球晶之成長，均在一定之結晶溫度範圍內，且與溫度息息相關[31,32]。此類型之結晶研究多以熱烤盤(hot stage)生成薄膜結晶，作即時的結晶成長觀察，鮮少研究針對模內塊材成形並經高剪切速率所誘發之 iPP 及含有 iPP 摻混物的結晶形態探討。至於 PEEK 之分子結構並未具有立體規則性，為一種半結晶性高分子材料，具有優異的衝擊強度及熱穩定性，其結晶形態及球晶數量與在高溫熔融溫度及維持時間相關，在 385°C 維持 5 分鐘較 400°C 維持 5 分鐘及 410°C 維持 15 分鐘所成長之球晶數量為多，其原因為溫度高於 385°C 時，並無明顯裂解現象發生，單純係高溫維持時間過久所導致的核種破壞及成核密度降低，但不致影響球晶之線性成長速率[33,34]。另外，Jenkins[35]及 Kong[36]等人分別探討相溶性 PEEK/PEI 摻混物之結晶動力學行為及 PEEK/PI 摻混

物之結晶行為與相溶特性，除使用偏光顯微鏡觀察 PEEK 之結晶形態外，亦探討 PI 聚合物之化學結構與 PEEK/PI 摻混物的相溶性關係，PI 聚合物僅在特定的化學結構下，可與 PEEK 形成相溶性之摻混物，其它化學結構大多形成不相溶之摻混物。

### 1.3 研究動機與目的

高分子材料依其結構特性可區分為非結晶性(amorphous)及結晶性(crystalline)兩大類，其光學特性、加工特性及工業應用之範疇各不相同。以工程塑膠而言，聚碳酸酯(PC)為非結晶性高分子材料中，最廣為工業應用之材料之一，其具有優良的機械特性，如高衝擊強度，尺寸安定性和高透明性等優點，惟其應用範圍亦有極限，尤其在有機溶劑及油脂類作業環境下，其抗化學性及抗油性之特性不佳。另外，成形加工之高溫熱穩定性不佳亦為 PC 的缺點之一，且加工成形難度及材料成本亦高，在工業界最常見以 PC/ABS 摻混物取代 PC，以改善其加工成形特性。

本研究利用 PC 與結晶性高分子材料，如高結晶性之順排聚丙烯(iPP)或半結晶性之聚醚醚酮(PEEK)進行機械式摻混，期創製出有別於單一原材料特性之新穎性材料。此外，設計製作一高剪切速率機構，於射出成形的保壓階段改變其剪切頻率並配合溫度、壓力等加工履歷之改變，探討在不同的成形加工履歷下，對成形件之高階結構組織形態暨製品性能之影響。實驗過程則結合本實驗室發展之試片處理及形態觀察技術，觀察高分子材料的摻混物的高階形態分佈之變化。另外，成形件機械物性之量測亦為本研究探討之重點。

### 1.4 研究方法

摻混物之製備方法係採用傳統機械式摻混，不同性質材料之摻混加工條件及混拌技術雖略有不同，但基本原理及機具操作程序大致相同，最大相異處係後續處理及採用之分析手法不同。故第一部份所選用之材料，首先考量高結晶性之 iPP，因 iPP 是一種極容易結晶之高結晶性材料，若與 PC 進行摻混作業，則可形成相當具代表性之(非結晶性/結晶性)摻混物。雖然

其相關之結晶動力學研究已有 Li[6]等人於 2002 年發表。然而相關溫度、壓力及剪切效應的加工履歷影響及高階結晶形態暨相形態分佈研究則未曾有研究發表，顯示該摻混物可深入研究開發的空間仍廣。因此，本部份實驗著重於高剪切速率操作下之相形態及結晶形態分析，並結合溫度及壓力履歷之探討。至於結晶形態分析部份，由於係加工履歷所誘發形態之改變，故結晶行為研究不宜採用 DSC 分析，而以 WAXD 分析，以避免第一次升溫過程所造成履歷消除之效應；另高階結晶形態部份利用 POM 進行觀察；相形態部份則視實驗需要，以 SEM 與 OM 搭配使用。

由於 PC/PEEK 摻混物以往未曾有類似研究發表，故可供參考之資訊較少，因此研究範圍較廣，可從摻混階段備製完成的膠粒進行摻混可行性分析，進而探討摻混物之高溫裂解特性及其熱穩定性，至於摻混物之相溶特性及高階相形態分佈(含試片處理技術)亦為實驗探討範圍。由於 PEEK 屬半結晶性高分子材料，與 PC 摻混所形成各種比例之摻混物，是否對 PEEK 之結晶行為造成影響，亦是值得研究探討之課題。因此，第二部份研究所採用的摻混材料 PC/PEEK，其研究方法大致可分為動態 TGA 分析，以探討不同等級之 PC 材料與 PEEK 摻混之可行性，並了解螺桿多次摻混加工時，原材料受高溫裂解程度。至於摻混完成之各種比例摻混物，亦須進行動態 TGA 分析，以探討摻混材料於成形加工時料管之快速升溫情況，並於高溫情況長時間滯留，以了解大型工件成形加工時，摻混材料於料管長時間滯留之裂解程度及材料的高溫熱穩定性。高階相形態觀察則採用本實驗室發展之各種化學蝕刻法進行試片處理，目地為增強相對比，以清楚辨識兩相分佈狀況，分析儀器則以 OM 為主。相溶性之判定，則採用 DSC 分析所獲得的玻璃轉移溫度點( $T_g$ )進行分析，若兩相  $T_g$  點過於接近無法有效判定時，則輔以焓鬆弛法(enthalpy relaxation methods)進一步驗證之。結晶行為分析則分為非等溫結晶(non-isothermal crystallization)及等溫結晶(isotherrmal crystallization)兩部份，其中等溫結晶係運用結晶動力學、Avrami equation 及 Hoffman-Weeks equation 等相關理論進行分析。

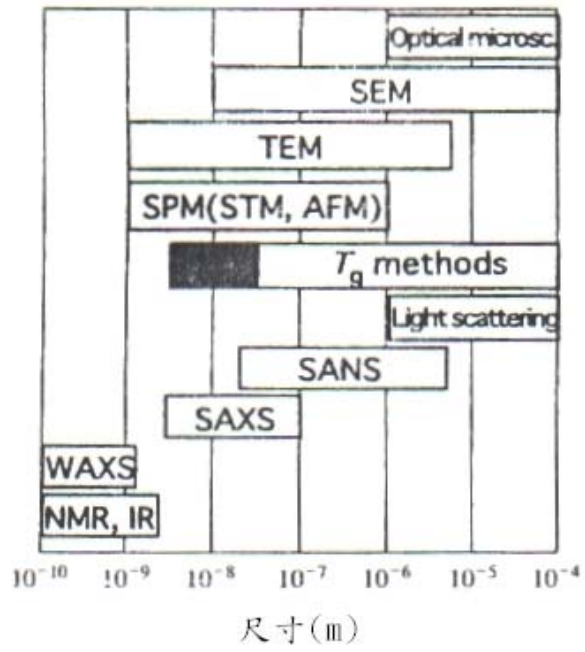


圖 1 各式分析儀器解析尺度範圍





## 第二章 基本理論

### 2.1 偏光顯微鏡的結晶觀察原理

#### (1) 路程差與相位差

由於結晶性高分子材料具有雙折射效應(the effect of birefringence)，如圖 2(a)，其折射率  $n_1$ 、 $n_2$  各不相同，故偏光顯微鏡之入射光沿主軸 OX 及 OY 方向之速度不同，因此在試片厚度( $t$ )方向具有波程差( $\delta$ )和相位差( $\phi$ )，其相關方程式如(1)及(2)式。其中，波程差又稱為遲延。

$$\delta = \Delta n \times t \quad (1)$$

$$\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{2\pi\Delta n}{\lambda} \quad (2)$$

#### (2) 起偏器(polarizer)與檢偏器(analyzer)

起偏器產生一線性偏極波(polarized wave)，其電場可表示為如下(3)式，如圖 2(b)。

$$\mathbf{E} = \mathbf{i}E_0 \cos \omega t \quad (3)$$

其中， $\mathbf{i}$  為 OX 方向之單位向量。故電場  $\mathbf{E}$  可轉換為如下(4)式之形式。

$$\mathbf{E} = E_0[\mathbf{I} \cos \beta \cos \omega t - \mathbf{J} \sin \beta \cos(\omega t + \phi)] \quad (4)$$

其中， $\mathbf{I}$  和  $\mathbf{J}$  為 OX 和 OY 方向之單位向量。由於經過起偏器時，僅允許 OX 方向之電場波通過，故經座標旋轉可得如下(5)式之形式。

$$\begin{aligned} E &= \mathbf{j}E_0 \sin \beta \cos \beta [\cos \omega t - \cos(\omega t + \phi)] \\ &= \mathbf{j}E_0 \sin 2\beta \sin \frac{\phi}{2} \sin(\omega t + \frac{\phi}{2}) \end{aligned} \quad (5)$$

(i) 當  $\sin 2\beta=0$ ，即  $\beta=0$  或  $\beta=\pi/2$  時，雙折射材料主軸旋轉至與起偏器或檢偏器 OX 及 OY 軸平行，則出現消光情形，並與波長無關，此相互垂直之垂直消光圖像，即為馬締斯十字(Maltese Cross)。

(ii) 當  $\sin \phi/2=0$ ，即  $\phi=2k\pi$  或  $\delta=k\lambda$  時， $k$  為一整數，此情況僅發生

於特定試片厚度之情況下。

### (3) 球晶之正光性(positive)及負光性(negative)

利用球晶之光學特性可研究高分子的結晶形態，故利用到  $1\lambda$  板(銳敏色板)，觀察球晶形態為正光性球晶(positive spherulite)或負光性球晶(negative spherulite)為一般研究較常採用的方法。當插入  $1\lambda$  板或稱銳敏色板後，在第 1、3 象限的顏色為黃、橙色調；第 2、4 象限的顏色為藍、綠色調為負光性球晶，反之，則為正光性球晶。這是由於結晶成長時，分子鏈的折疊成長方向不同所造成的雙折射現象，如圖 3 所示。其原理即是利用在偏光顯微鏡  $45^\circ$  方向插入  $1\lambda$  板，此板在相互垂直方向的兩個方向所產生之波程差不同，而  $1\lambda$  板之固定延遲波程差為  $0.565\mu\text{m}$ 。然試片在垂直高分子長鏈之折疊方向上折射率較高，若其與  $1\lambda$  板之高折射率方向平行時，則具有加強效果，呈現藍、綠色調，反之，具有減弱效果，呈現黃、橙色調。

## 2.2 高分子結晶動力學

結晶性高分子材料從成核(nucleation)、成長生成片晶(lamellae)，進而成長為完整之球晶(spherulite)或其它結晶結構之過程，係高分子結晶動力學研究的範圍。而結晶速率與溫度、分子量及分子結構等有相當密切之關聯性。一般而言，結晶動力學分為實驗觀察及理論研究兩大類。

### (1) 結晶動力學的實驗觀察

在結晶成長之觀察方面，大多數之結晶成長速率會隨著溫度的降低而增加，此意味著結晶成長之驅動力(driving force)為試樣所受之過冷狀態(supercooling)。當溫度繼續下降，分子運動將變得遲緩，在低於玻璃轉移溫度點時，有效地結晶速率等於零。而結晶成長速率經常是利用光學顯微鏡進行觀察，以即時觀察球晶尺寸函數對時間之變化。經觀察結果，在等溫結晶之情況下，球晶半徑的成長對時間函數經常呈現線性關係。

### (2) 結晶動力學的理论研究

最早提出高分子結晶形態分子模型的假設為 Keller[43]，該假設係源於結晶動力學之實驗觀察，其發現在高分子稀薄溶液所結晶形成之單晶(single crystals)，其厚度約  $100\text{\AA}$ ，其分子鏈之排列方向均為垂直於水平玻片之上下

方向，故其大膽假設結晶之分子鏈為上下重複之折疊形式(chain folding)。類似之結構稱為片晶，係存在成形塊材之中，此結構最後發展成球晶構造。

1939年，Avrami[44-46]首先推導結晶動力學理論，其理論基礎採用冶金學相關理論，並結合統計學理論，推導出可適用於高分子科學之 Avrami 方程式。其方程式推導係依照 Poisson distribution：

$$P_n = \frac{e^{-E} E^n}{n!} \quad (6)$$

其中  $P_n$ ：在經歷時間  $t$  之後，有  $n$  個波經過  $P$  點之可能性

$E$ ：波數之期望值

當  $n=0$  時，代表沒有任何波前經過  $P$  點，仍屬於非結晶之不定形態，可得到下列式子：

$$P_0(t) = e^{-E} \quad (7)$$

令  $X(t)$  為結晶之體積分率 (volume fraction of crystallinity)，即為結晶度 (degree of crystallinity)，則上式(7)可改寫為式(8)。

$$1 - X(t) = e^{-E} \quad (8)$$

(8)式可改寫為(9)式，即為一般慣用的 Avrami 方程式。

$$X(t) = 1 - \exp(-k(T)t^n) \quad (9)$$

其中，結晶動力學常數  $K(T)$  為一複合常數，代表成核數目及結晶成長速率。Avrami factor  $n$  為一常數，代表成核機制(nucleation mechanism)及成核形式(nucleation type)。  $K(T)$  之方程式詳如(10)式所示：

$$k(T) = k_0 \exp[-U/R(T-T_\infty)] \exp(-A/T\Delta T) \quad (10)$$

其中， $T_\infty$  為假定所有分子運動停止之溫度點， $U$  為相對之黏度常數， $A$  為相對之熱力驅動力常數。

另(9)式亦可改寫成如下(11)式之對數形式。

$$\log[-\ln(1 - X(t))] = n \log t + \log K(T) \quad (11)$$

將  $\log[-\ln(1-x(t))]$  (y 軸)對  $\log t$  (x 軸)作圖，得到趨勢直線之斜率即為 Avrami factor (n)，趨勢直線與 y 軸之交點即為  $\log K(T)$ ，故可由交點求得結晶動力學常數  $K(T)$ 。另外，由於半結晶時間(crystallization half-time)  $t_{0.5}$  為結晶速率之重要指標參數，可由(9)式推導所得的(12)式計算得出。

$$t_{0.5} = \left[ \frac{\ln 2}{K(T)} \right]^{1/n} \quad (12)$$

### 2.3 聚摻物相溶性之判定

目前已有許多方法可以判定聚摻物的相溶性，經由實驗測試的原理和手段，大致上可分為熱力學、固體物性和形態學三大類[37]。

#### (1) 熱力學

根據熱力學理論[38-40]，當兩種高分子共混的時候，相溶的必要條件是混合自由能為負值，充分條件為其二階偏導數為正值，即：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (13)$$

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (14)$$

其中  $\Delta G_m$ ：混合自由能； $\Delta H_m$ ：混合焓； $\Delta S_m$ ：混合熵； $\Phi$ ：聚摻物某成份的體積比例。

如果只滿足(13)式而不滿足(14)式，則為部分相溶；(13)、(14)式均滿足則為相溶體系。

將 Flory-Huggins 創立的高分子溶液統計熱力學理論應用到聚摻物分析，則可得到兩種高分子摻混後的自由能為：

$$\Delta G_m = RT \left( \frac{V}{V_0} \right) \left( \frac{\Phi_1}{\gamma_1 \ln \Phi_1} + \frac{\Phi_2}{\gamma_2 \ln \Phi_2} + \chi_{12} \Phi_1 \Phi_2 \right) \quad (15)$$

式中  $\chi_{12}$ ：兩種聚合物的相互作用參數；V、V0：分別為總體積和參比體積(每摩爾鏈節體積)； $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ ：分別為成分 1 和成份 2 的聚合度。

將  $\Delta G_m$  對  $\Phi_i$  作圖，可以發現隨著聚摻物的組成改變，有三種可能存在

的情況如圖 4。其中曲線 A 表示不相溶；曲線 B 表示完全相容；而曲線 C 則為部分相容情況。但是最終的相溶與否還與臨界條件有關，相溶的臨界條件為 $\Delta G_m$ 對 $\Phi_1$ 的二階和三階導數均為零。

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_1^2}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \Phi_1^3}\right)_{T,P} = 0 \quad (16)$$

這是開始發生相分離的臨界點，它可能為下限臨界溫度(lower critical solution temperature, LCST)，或上限臨界溫度(upper critical solution temperature, UCST)。只有當溫度處於兩者之間時，聚摻物才都是相溶的，如圖 5。研究顯示，大部分的聚摻物不存在 UCST 曲線，其在低溫時具有相溶性，高溫下則發生相分離。

## (2) 固體物性

固體物性的方法有利用 DSC、DTA(differential thermal analysis, 差熱分析)、力學鬆弛的測定和介電鬆弛測定等，其中最簡單且最常使用的為 DSC，測定熱容對溫度的變化。在熱容(dH/dT)出現不連續變化的區域即玻璃轉變區，玻璃轉變區中會有一尖峰，此尖峰對應的溫度即為玻璃轉換溫度，一般相溶性聚摻物的玻璃轉換溫度只有一個，且分佈於兩個組成材料的玻璃轉換溫度之間，PPO/PS[41]即為此類，如圖 6；若為不相溶聚摻物，則會出現兩個玻璃轉換溫度，其分佈也是在兩個組成材料的玻璃轉換溫度之間，m-LLDPE/LDPE[42]即為此類，如圖 7。DSC 所需的試量少、測量時間較短且靈敏度也高；此外，其還可以測量兩聚合物的相互作用參數。

## (3) 形態學

形態學的方法是直接利用光學顯微鏡或是電子顯微鏡配合試片處理的技巧，觀察試片表面的形態或是高階結構，藉以判定聚摻物的相溶性。其中光學顯微鏡僅適用於 $10^{-6} \sim 10^{-4}$  m 的高階結構形態分析，且受景深之限制；SEM 可放大的倍率及景深較大，可觀察 $10^{-8} \sim 10^{-4}$  m 較細部的高階結構；TEM 由於受到電子特性的限制，所以在試片處理上必須花費較多的時間。只要能利用適當的試片處理技巧配合不同的顯微鏡，以形態學的方法分析聚摻物的相溶性將是最為快速的，且可以得到相當正確的結果。

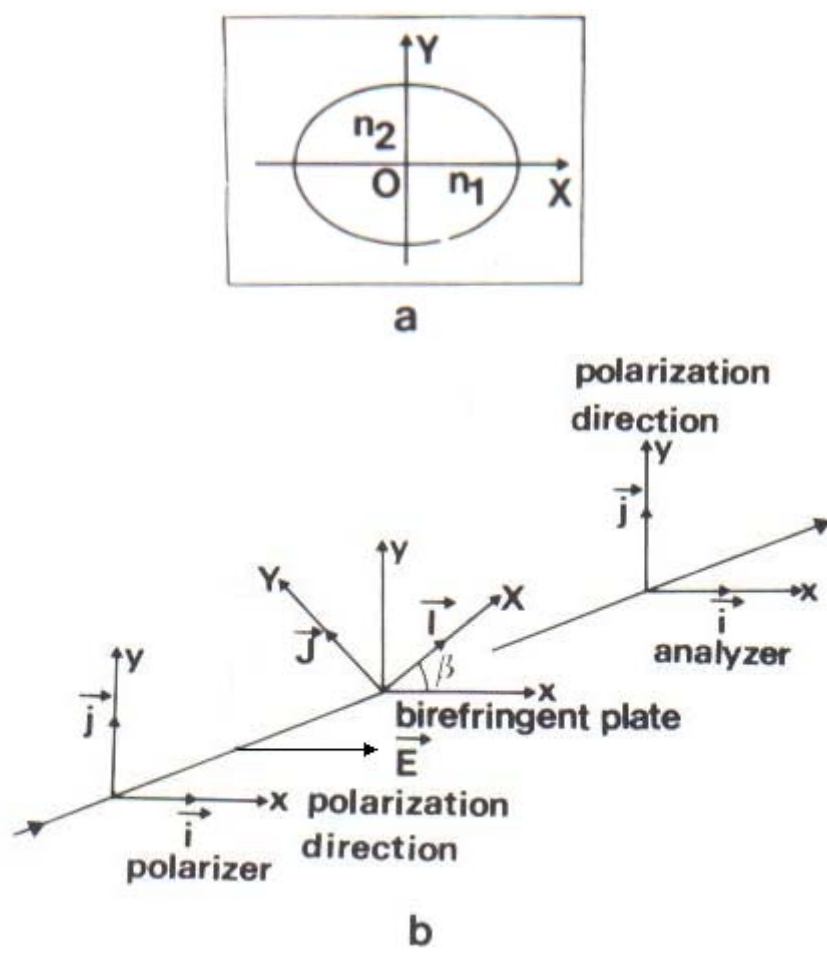


圖 2 (a) 高分子雙折射特性，(b) 高分子材料位於起偏器 (polarizer) 與檢偏器 (analyzer) 間之電場向量圖

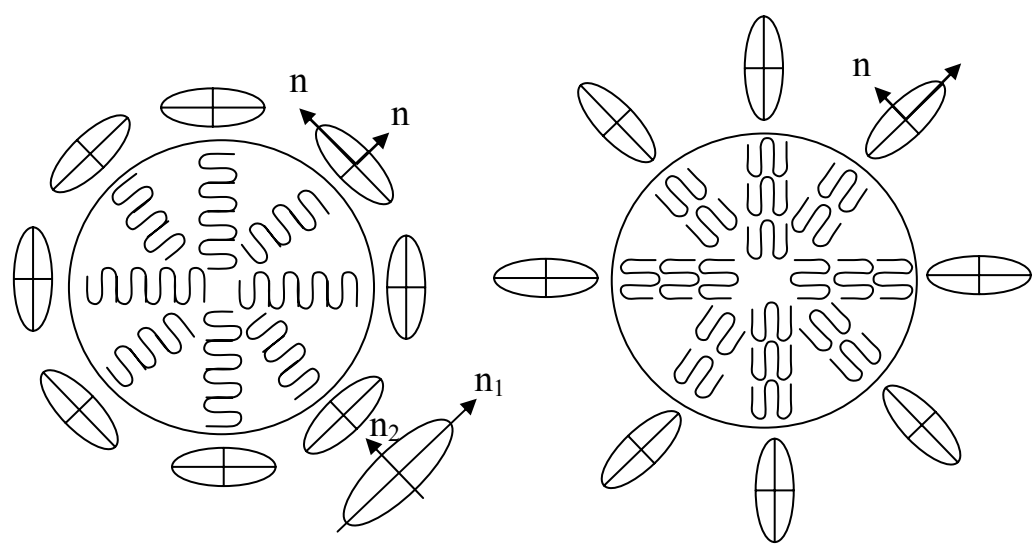


圖 3 分子鏈成長方向與結晶光性之關係

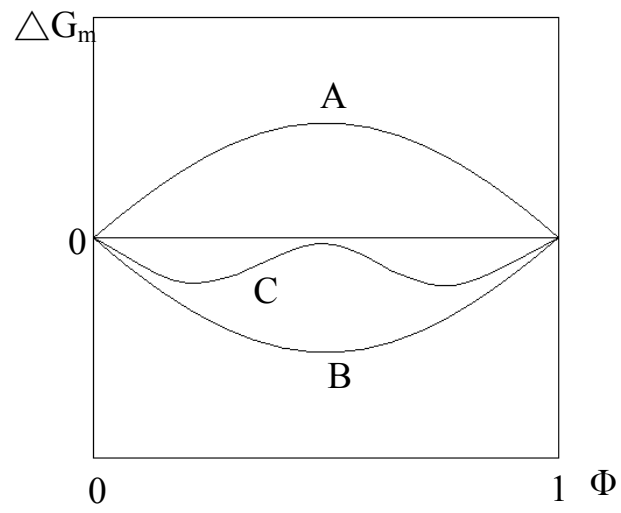


圖 4 聚摻物混合自由能的變化情況

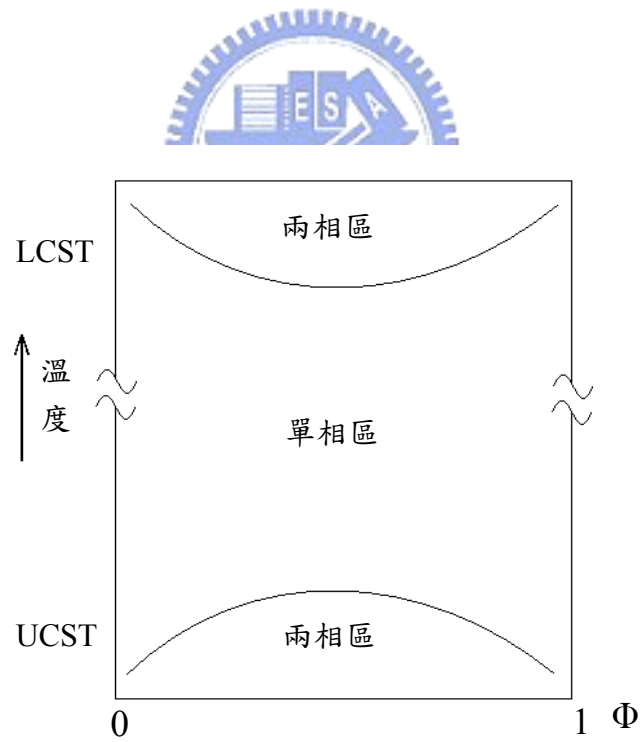


圖 5 摻混物的相圖

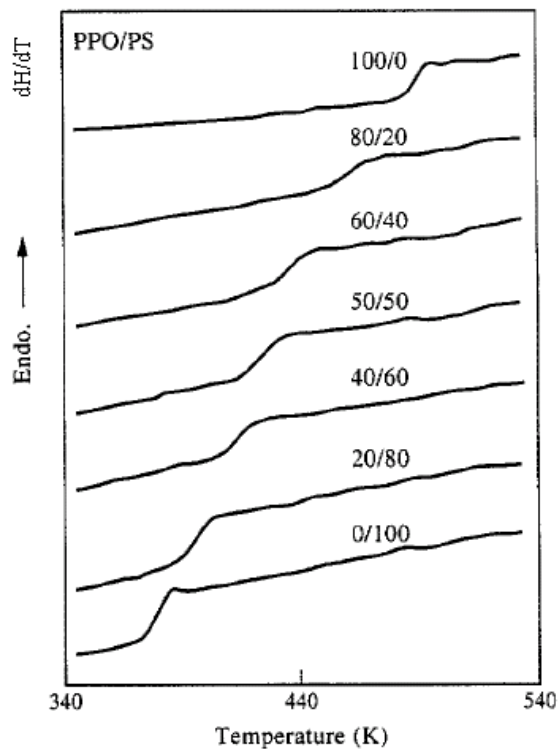


圖 6 相溶 PPO/PS 聚摻物之 DSC 圖[41]

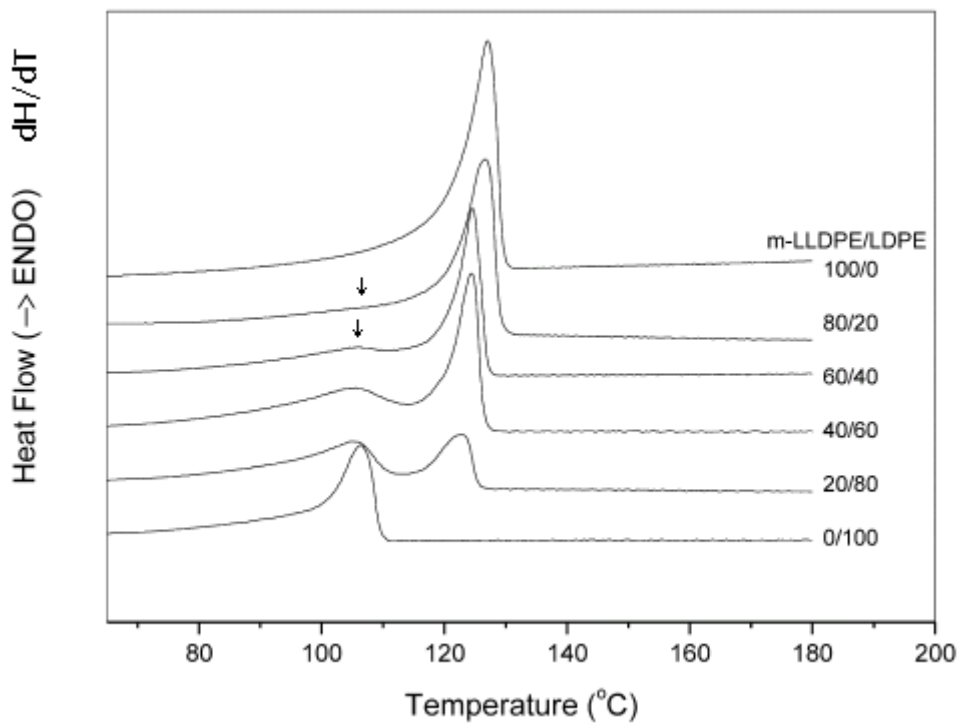


圖 7 不相容 m-LLDPE/LDPE 聚摻物之 DSC 圖[42]



## 第三章 實驗設計及規劃

### 3.1 實驗材料規劃

實驗規劃分為 PC 與結晶性高分子 iPP 所形成之摻混物研究及 PC 與半結晶性高分子 PEEK 所形成之摻混物研究兩大研究主軸。

#### (1) 第一部份 PC/iPP 之摻混材料選用

採用日本三菱工程塑膠 (Mitsubishi Engineering-Plastic Corp.) 所製造之聚碳酸酯 (polycarbonate)，材料等級為 S-3000；及由永嘉化學工業股份有限公司所製造之順排聚丙烯 (isostatic polypropylene)，材料等級為 1120F。其物性如表 1 所示。

#### (2) 第二部份 PC/PEEK 之摻混材料選用

由於市售商用級 PC 材料，加工耐溫性質差異很大，故選用兩種耐溫性質不同之 PC 材料與 PEEK 進行摻混可行性研究。其中 PC1，Lupilon CLS1000，光學級，係 Mitsubishi Engineering-Plastics 公司提供，重量平均分子量  $M_w=51,800$  g/mole(自行以 G.P.C.量測)， $T_g = 148.7^\circ\text{C}$ 。另一種是 PC2，為 polyphthlate carbonate 高分子材料，Lexan 4701R，耐高溫級，係 GE Plastics 公司提供，重量平均分子量  $M_w=28,400$  g/mole(自行以 G.P.C.量測)， $T_g=179.1^\circ\text{C}$ 。PEEK，型號為 381G 級，採購自 Victrex 公司，其重量平均分子量  $M_w= 110,000$  g/mole(由 Victrex 公司技術服務部門提供)， $T_g=156.3^\circ\text{C}$ 。其物性如表 2 所示。

### 3.2 實驗裝置

#### (1) 加工設備部份

##### ◎ 雙螺桿擠製機

弘煜機械所生產之 PYSO-30-36-2V 型雙螺桿擠製機，功率 10H.P.，轉速為 0~400 rpm，料管具有精密八段溫控，以確保材料摻混之均質性。

##### ◎ 熱壓成形機

實驗室自行設計開發組裝，加熱功率可達 2000W，最大工作壓力為 5000kgf。該機主要作為未受剪切操作之試片成形用，成形後的試片可供高

階形態觀察使用。本實驗所成形之圓形試片尺寸約為  $\phi 30 \times (1 \sim 1.5) \text{mm}$ 。

#### ◎ 射出成形機

本實驗使用之射出成形機為德國 ARBURG 公司所生產，型號為 ALLROUNDER 270S，外觀如圖 8 所示。此射出成形機具有油壓閉迴路之控制系統，操作者藉由電腦視窗可直接編輯成形時所設定之參數與程序，包括改變射出壓力、射出速率、保壓力、保壓時間、射出量、塑料溫度及冷卻時間等參數，其機器規格如表 3 所示。

#### ◎ 模具溫度及油壓控制系統

模溫控制方面，使用日本 OMRON 公司所生產之 E5CK 型溫度控制器，搭配 KYTTO 公司所生產之 SSR 固態繼電器，其可耐負載達 220V 及 25A 之電氣特性。熱澆道則採用台灣鉸鴻實業公司生產 GF3K-(60.3)型，溫控箱為 AN-801 型單點控制，最大輸出功率 3600W。

油壓控制方面，利用極限開關 (limit switch) 配合繼電器之作動，輸出訊號至油壓電磁閥，控制油壓缸的往復運動，達到模內剪切操作的目的。自行組裝而成的模溫控制及油壓控制系統，如圖 9，其詳細的控制電路如圖 10。

#### ◎ 壓電式壓力感測器

採用 KISTLER 公司生產之 6157BB 型壓電式壓力感測器 (圖 11)，可用於量測高溫下模穴之成形壓力，詳細規格如表 4 所示。

#### ◎ 資料擷取裝置

由美國 GW INSTRUMENTS 公司所生產之 #iNet100B 資料擷取盒，其可以直接量測熱電偶、應變規、熱敏電阻、電流、電壓及電阻等訊號，並具有 8 通道 (channel) 類比訊號輸出及 8 條數位訊號 I/O 線。隨機所附之應用軟體，可提供長條圖及示波圖之顯示，且每一頻道具有獨立之類比濾波、積分時間、取樣率及數位訊號濾波等功能設定。

#### ◎ 模溫機

暉吉實業有限公司所生產之冷水式溫度控制機，其具有兩組降溫水路提供模具進行冷卻。

## (2) 分析儀器部份

### ◎ 廣角度 X 射線繞射儀(WAXD)

係德國西門子(SIEMENS)公司製，Diffraktometer-D5000 型 X-ray 繞射儀(X-Ray Diffractometer)，配合 PSD7KP6902-8AK 之快速偵測頭進行量測。可掃描 2 $\theta$  角度範圍介於 10° 至 60° 之間。

### ◎ 場發射掃描式電子顯微鏡

機型為 HITACHI S-4000 冷場發射式，解析度可達 1.5nm，放大倍率為 30 倍至 300K 倍。

### ◎ 偏光顯微鏡

Axioskop 40，Zeiss 製，目鏡倍率為 10X，物鏡則有 5X、10X、20X、50X、100X，配備偏光鏡、延遲板及 CCD 影像擷取系統，也可當作一般光學顯微鏡使用，如圖 12 所示。

### ◎ 材料拉伸試驗機

弘達儀器公司所生產之 HT-2102A 型電腦伺服控制材料拉伸試驗機，規格如表 5 所示。



### ◎ 熱重分析儀

係使用美國 Dupont 儀器公司製 TA2950 型，該儀器使用之保護氣體為氮氣。

### ◎ 熱示差掃描卡計

係使用美國 Perkin-Elmer 公司製 Pyris 1 型，配合鋁盤及壓片機，將測試樣品密封。該儀器使用之保護氣體為氮氣，並以銦(indium)及鋅(zinc)作為參考標準進行溫度校正。

## 3.3 實驗用模具的設計及實驗數據擷取的規劃

本研究設計一可對模具內的成形材料進行剪切操作之實驗模，其功能須可在保壓範圍 500 至 1500bar 之作動情況下，往復對成形中之高分子材料進行高剪切速率之剪切操作(瞬時最大剪切速率須達 1000S<sup>-1</sup> 以上)，並可進行剪切頻率之調控，如 1 次/秒或 2 次/秒等，若不作為剪切操作實驗用途時，其成形模穴亦可作為傳統試片射出成形模使用，是一付多功能射出成形模

具。為了創造高剪切速率之成形機構，實驗設備包含大型油壓動力單元，連接射出成形模具之液壓缸，推動剪切裝置(包含上擠壓桿，下擠壓桿及二支滑動支撐架)作往復式運動，剪切裝置與模仁塊為滑動配合，以利快速剪切操作之進行，往復式剪切機構示意圖詳如圖 13。模穴位於模仁塊之中間位置，為達成高剪切速率試片成形之目的，參照並選擇 ASTM D638 之 V 型(Type V)試片尺寸(試片尺寸詳如圖 14)進行模具加工，以便材料成形時，配合往復式剪切機構之操作，在兩只上下對稱的啞鈴形試片(dumbbell specimen)之中央緊縮段，對熔融高分子材料形成快速的往復剪切操作，以創製施加高剪切速率作用下之試片。模溫以八支(公、母模各四支)電熱管控制，加熱功率可達 8800W，當剪切操作完成後，啟動冷卻幫浦，以冷卻水冷卻降溫。

模座採用台灣富德巴公司(FUTABA)生產之 MDC SA 2030 60 60 60 SA 之標準模座，材質為 S45C，模仁材料採用 P20 之鋼材；模內另設有四支熱電偶、一組壓電式壓力感測器及一組熱澆道系統，以進行模溫控制、監控、模穴成形壓力監控及入射料溫控制等。

在模具設計上，有別於以往學者所採用 Guan 等人所設計的動態保壓射出模具(dynamic packing injection molding, DPIM)，如圖 15 所示。本設計不但簡化該模具需要二支油壓缸之機構與控制，亦能確保上下兩擠壓桿移動之同步性，且具有大幅提升剪應變率至  $1000\text{s}^{-1}$  等優點，改進以往無法達到高剪應變率的限制。另澆道部份採用熱澆道的設計，選用鉸鴻公司所生產之 GF3K 型熱澆道，可避免料管內高溫熔融的工程塑膠因冷卻階段之低溫固化而導致澆道阻塞，此外，在保壓階段剪切操作時，也因熱澆道的功能發揮，使螺桿能夠長時間地維持模穴內的保壓力不至降低。

在油壓系統設計方面，規格要求瞬時剪應變率可達到  $1000\text{s}^{-1}$  以上，若假設材料不會在模壁上發生滑動，則依照流體理論公式，如(17)式推算出受剪切的斷面部位流體之速度，再根據連續方程式(18)式得到油壓缸速度；依照油壓缸之行程、速度與出力大小，正確地選用油壓馬達、幫浦吐出量及工作壓力，詳細規格如表 6 所示，油壓動力單元如圖 16 所示。

$$\dot{\gamma} = \frac{V_s}{h/2} \quad (17)$$

其中， $\dot{\gamma}$ ：剪切速率， $h$ ：啞鈴形試片中央緊縮段斷面厚度， $V_s$ ：受剪切斷面部位流體之速度

$$V_f A_f = V_s A_s \quad (18)$$

其中， $V_f$ ：油壓缸速度， $A_f$ ：油壓缸出力斷面部位之面積， $A_s$ ：試片中央緊縮段斷面部位之面積

模具電熱管與冷卻水路位置設計上，除了必須考慮模具導梢、回位梢及螺桿之孔位外，尚須以對稱性設計之考量來避免公、母模板在溫度控制時之暫態溫度分佈不一，以達穩定及均勻之溫度分佈；另公、母模板厚度尺寸亦須一致，以維持溫度控制時，合模面法線方向上的溫度梯度控制的一致性。在射出成形過程中，為了迅速且確實地完成等溫與非等溫結晶之實驗，冷卻水路設計在接近模穴的相互對稱位置上，以快速完成降溫控制。模具冷卻水路與電熱管的位置詳如圖 17 所示。

剪應變率量測部份，將位移計（potential meter）安裝於模具油壓缸上，如圖 18 所示。配合資料擷取裝置，同步記錄油壓桿位置相對於時間之數據資料，並計算出在剪切操作時的實際剪應變率。

表 1 iPP 及 PC 材料性質表

Material	Trade mark	Trade name	MFI	Density	Melting point
PEEK	Victrex	381G	3.9 g/10min	1.32 g/cm <sup>3</sup>	340°C
PC1	Lupilon	CLS1000	3 g/10min	1.2 g/cm <sup>3</sup>	-----
PC2	GE Plastics	Lexan 4701R	2 g/10min	1.19 g/cm <sup>3</sup>	-----

表 2 PEEK、PC1 及 PC2 材料性質表

Material	Trade mark	Trade name	MFI	Density	Melting point
iPP	Yungsox	1120F	16 g/10min	0.9 g/cm <sup>3</sup>	166°C
PC	Lupilon	S-3000	16 g/10min	1.2 g/cm <sup>3</sup>	-----

表 3 射出成形機之機器規格

	項 目	單 位	數 值
射出單元	螺桿直徑	mm	22
	理論射出容量	cm <sup>3</sup>	30
	最大射出壓力	MP a	232
	最大射出速率	cm <sup>3</sup> /s	78
	最大射出力量	kN	30
	射出馬力	kW	13.7
鎖模單元	鎖模力	ton	50
	最大鎖模行程	mm	350
	最大容許模高	mm	525
	最大容許模板尺寸	mm	270 X 270

表 4 壓電式壓力感測器規格

項目	單位	數值
量測範圍	bar	0~2000
超載極限	bar	2500
均勻靈敏度	pc/bar	-9.4
線性度	% FSO	$\leq \pm 1$
自然頻率	kHz	$\approx 100$
加速靈敏度	bar/g	<0.005
連接器操作溫度	°C	0~200
模溫範圍	°C	0~300
料溫範圍	°C	<450
重量	g	26

表 5 HT-2102A 電腦伺服控制材料拉伸試驗機規格

容量選擇	kN	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10
	kgf	10	20	50	100	200	500	1000
單位切換	力量	N, kN, g, kg, ton, lb						
	位移	mm, cm, inch						
荷重分解度	1/20,000							
荷重精度	$\pm 0.5\%$							
力量放大倍率	x1, x2, x5, x10 (自動分段)							
測試速度範圍 (mm/min)	0.5~500							
速度精度	$\pm 0.5\%$							
位移分解度 (mm)	0.001							
動力控制	AC 伺服馬達 / 伺服驅動器							

表 6 油壓動力單元規格

品名	規格
馬達	3HP x 4P
輪葉幫浦	HVP30，吐出量 30 l/min， 工作壓力 140 bar
油壓缸	$\phi 50 \times 300\text{mm}$ 雙心可調式



圖 8 ARBURG ALLROUNDER 270S 射出成形機

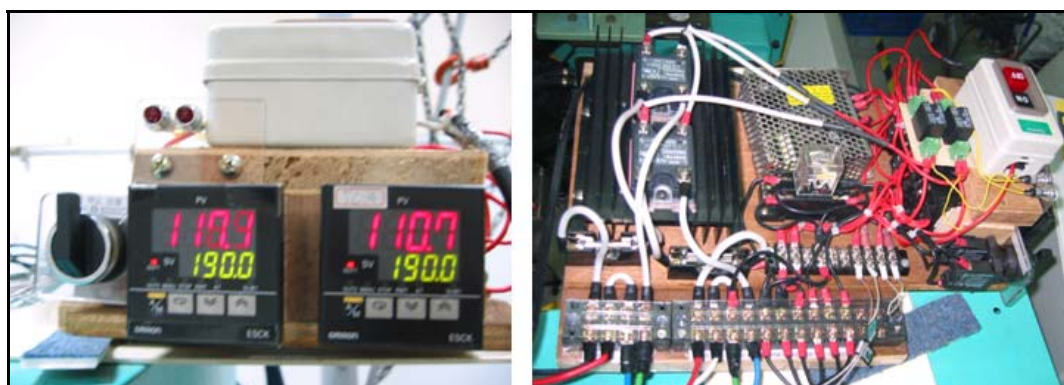


圖 9 模溫控制及油壓控制系統



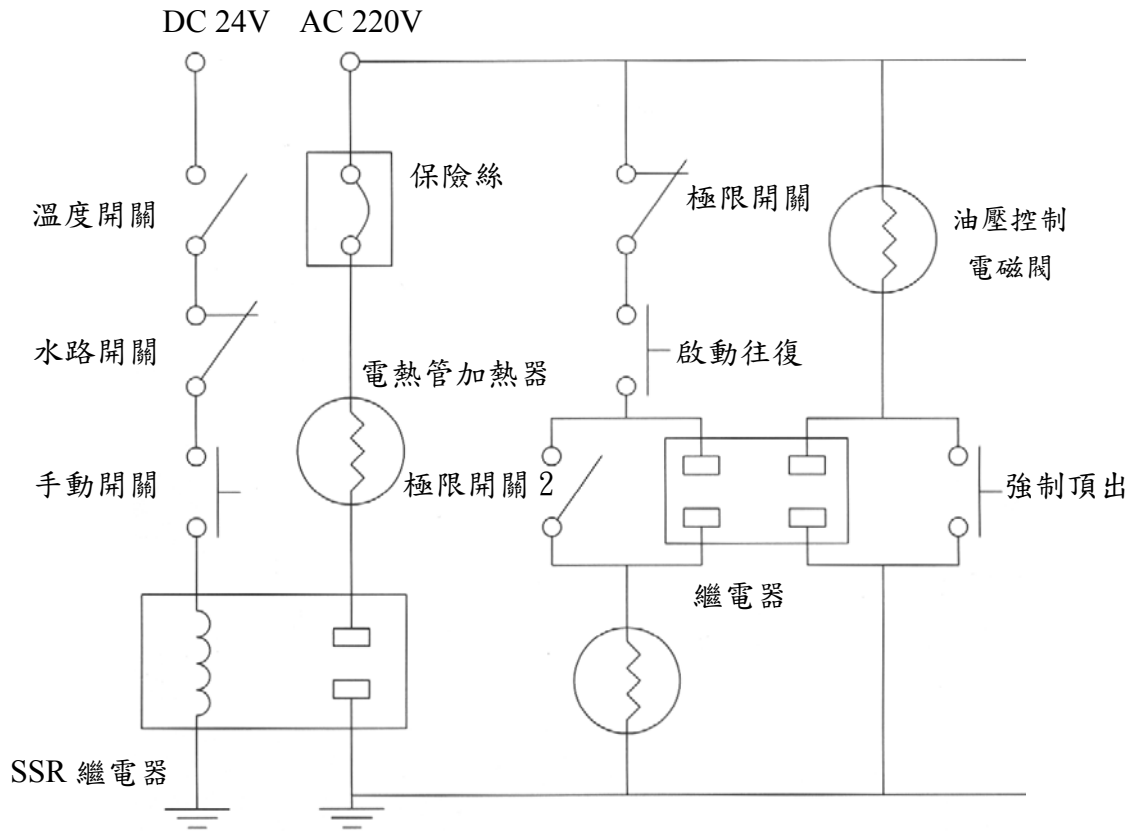


圖 10 模具溫度暨油壓控制系統電路圖

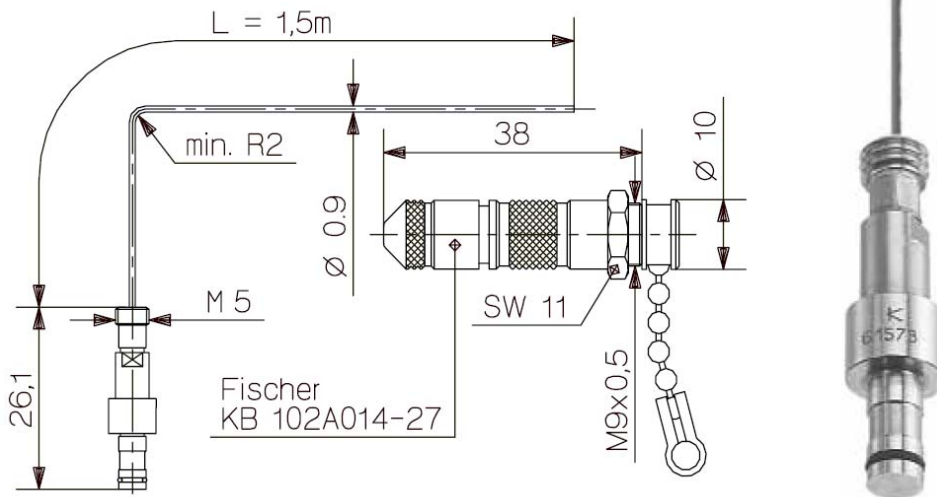


圖 11 壓力感測器外觀及尺寸圖



圖 12 偏光顯微鏡

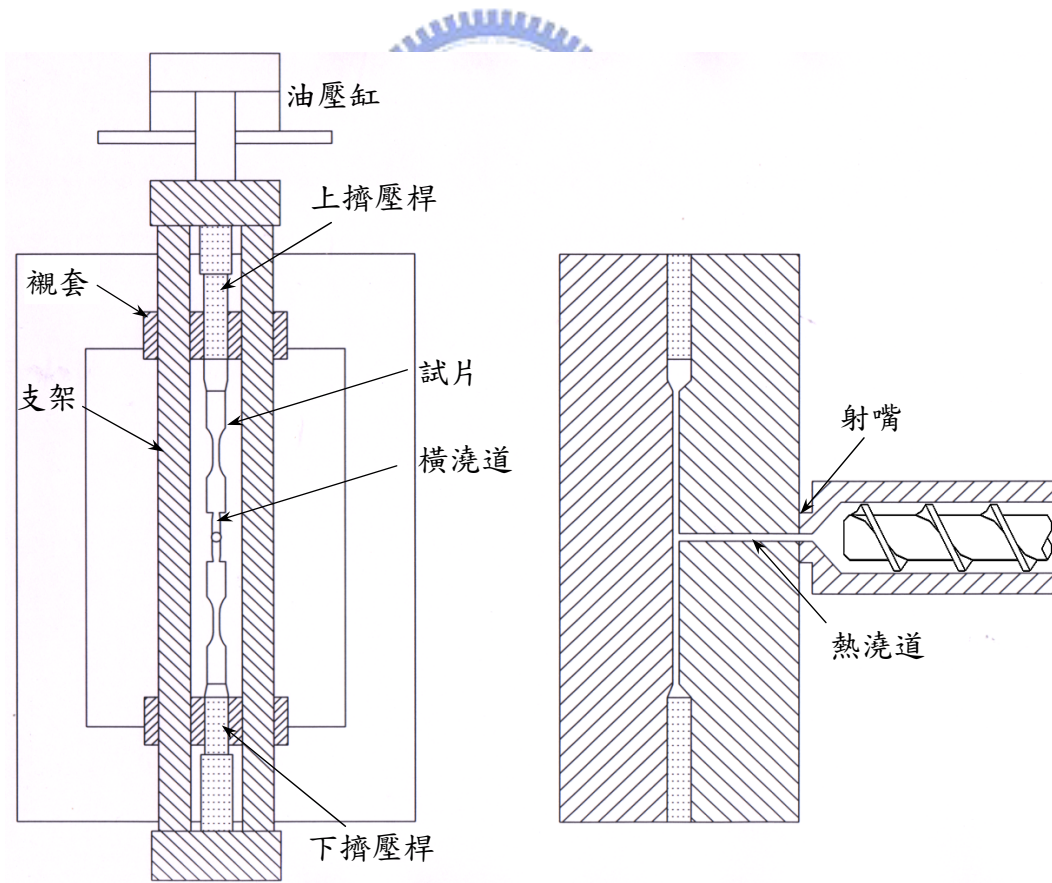


圖 13 往復式剪切機構示意圖

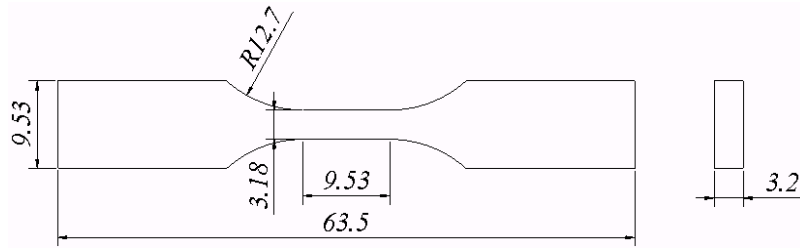


圖 14 ASTM D638 Type V 標準拉伸試片尺寸圖

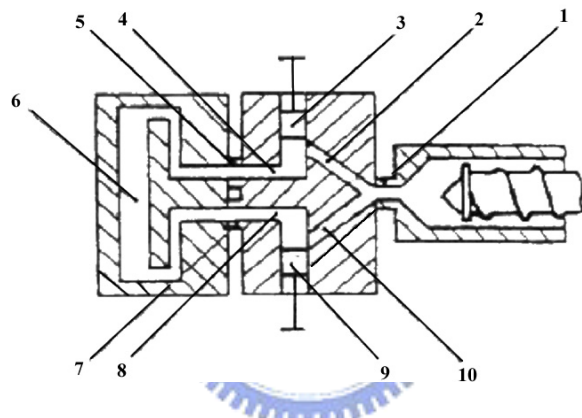
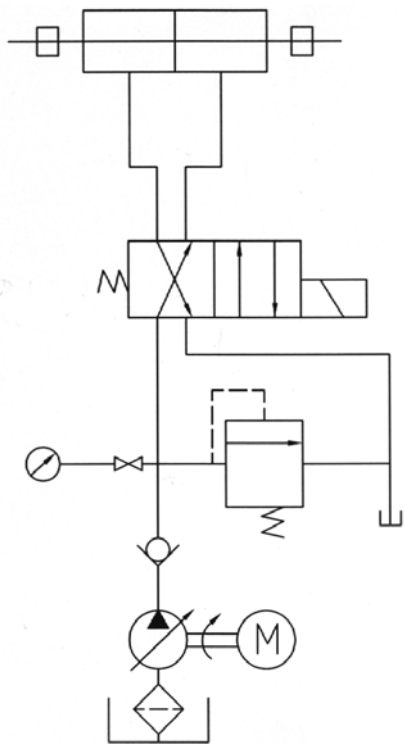


圖 15 動態保壓射出模具 (DPIM) 示意圖[13]

- (1) 射嘴、(2) 豎澆道 A、(3) 油壓缸 A、(4) 橫澆道 A、  
 (5) 接觸面、(6) 試片模穴、(7) 接觸面、(8) 橫澆道 B、  
 (9) 油壓缸 B、(10) 豎澆道 B。



1. 油箱
2. 注油口
3. 油面計
4. 吸油網
5. 泵浦
6. 馬達
7. 止逆閥

圖 16 油壓動力單元示意圖

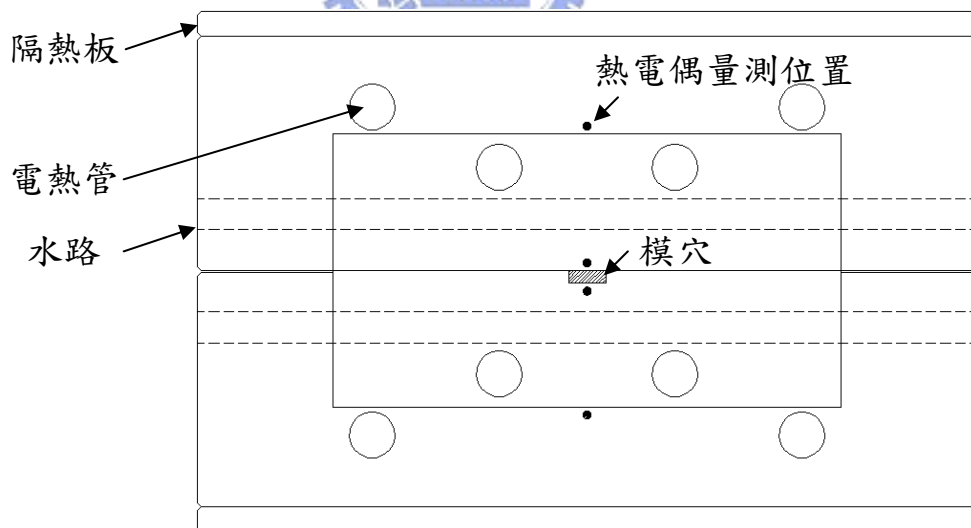


圖 17 模具冷卻水路、電熱管及熱電偶位置示意圖



圖 18 位移計安裝位置圖



## 第四章 成形及剪切操作的加工履歷對 PC/iPP 摻混物之高階結構 及物性之影響

### 4.1 摻混材料的備製

PC 與 iPP 依重量比例 10~90% 進行摻混作業。原材料膠粒先在 90°C 真空烘箱乾燥 12hr，去除水份，摻混作業以雙螺桿擠製機(co-rotating twin-screw extruder)進行，料管溫度(barrel temperature)設定在 240°C，轉速設定在 200rpm。擠出物以冷水急速冷卻及切粒，此摻混程序須重覆兩次，以確保摻混物之均勻性。切粒後之膠粒置於 90°C 真空烘箱 12hr，去除水份，準備進行試片之成型。

### 4.2 成形加工流程

經過摻混之膠粒，依摻混比例，分別以射出成形機進行試片之成形，料管溫度設定為 240~245°C，以去除熱履歷。成形時，模具溫度設定為 120°C，射壓及保壓作用時間為 50sec，本加工參數之設定係參考 Li [6] 等人之實驗研究，PP 於 120°C 等溫結晶達 90% 相對結晶度約須 50sec 左右。其它剪切操作及加工參數的設定，主要用於探討不同的加工履歷下，iPP 及 PC/iPP 摻混物被誘發生成之各種高階結晶形態、相形態分佈(包含塑料剪切流動之方向性分佈及層化分佈)與成形品機械性質之關係；此外，為探討壓力對聚摻物成形件的影響，在設定射出成形過程的加工條件時，射壓與保壓之加工條件分別設定為 500bar、1000bar 及 1500bar 等三種條件，以探討壓力條件之影響。最後，須於冷卻階段開啟冷卻水，將成形件冷卻至 30°C 以下脫模，確保成形件之冷卻收縮不致於影響物性之量測。

在整個射出成形循環中，大致可分為五個階段，詳如圖 19 射出成形循環過程示意圖，其中在保壓階段中施加不同頻率的剪切操作，成形的試片可分為一般型、高頻型剪切、低頻型剪切與非等溫剪切等四大類，分述如下：

#### (1) 一般型試片

在不同的保壓力下，壓力作用時間(含射壓及保壓)設定為 50 秒，此時

模具溫度持溫在 120°C 且不做任何剪切操作，冷卻階段開啟冷卻水，待成形件冷卻至 30°C 以下開模取出試片，如圖 20(a)所示。

#### (2) 高頻型剪切試片

進入保壓階段後，因模具溫度持溫在 120°C，模穴內之塑料仍為熔融狀態，此時啟動油壓馬達驅動往復式剪切機構，進行連續式的模內剪切操作，在此過程中的實際剪切頻率約為  $6.6\text{s}^{-1}$ ，歷時 45 秒後停止剪切操作並開啟冷卻水，待成形件冷卻至 30°C 以下開模取出試片，如圖 20(b)所示。

#### (3) 低頻型剪切試片

進入保壓階段後，模具溫度持溫在 120°C，啟動油壓馬達驅動往復式剪切機構且控制剪切頻率為  $1\text{s}^{-1}$  之低頻型剪切，歷時 45 秒後開啟冷卻水，待成形件冷卻至 30°C 以下開模取出試片，如圖 20(c)所示。

#### (4) 非等溫剪切試片

進入保壓階段後，同時啟動剪切機構並開啟冷卻水冷卻塑料，模內熔融塑料在降溫過程中同時受到低頻型之高剪應變率的剪切操作，直至熔融塑料冷卻固化後立即關閉油壓系統停止剪切操作，待成形件冷卻至 30°C 以下開模取出試片，如圖 20(d)所示。

其中，(2)、(3)、(4)項，除剪切頻率或冷卻過程略有不同外，均屬於施加剪切操作之成形試片，故在分析探討時，統稱為剪切型試片。

另在射出成形循環中，開始進入鎖模階段後，立即使用資料擷取盒與電腦開始記錄模穴內部的壓力、模仁溫度以及剪切機構之速率；在剪切機構部份，由於採用油壓驅動的往復式機構，熔融塑料在剪切過程中的黏度無法保持完全一定，因此在剪切操作時的剪切應變率並不為定值；由實驗中所擷取的資料得知，剪切機構的速率值部份可高達 200mm/s 以上，而平均速率值則約為 100mm/s，由(17)式與(18)式計算可得平均剪應變率為  $700\text{s}^{-1}$ ，瞬間最大剪應變率約為  $1400\text{s}^{-1}$  以上。

### 4.3 試片結晶形態及相形態分佈觀察分析

結晶形態之觀察係利用偏光顯微鏡(polarized optical microscope)進行觀察，偏光顯微鏡為德國 Zeiss 公司製，Axioskop 40 型，觀察時須配合  $1\lambda$  銳

敏色板(the plate of sensitive tint)及 CCD 影像擷取系統，以判斷高階結晶成長之形態。

相形態分佈觀察包含塑料剪切流動之方向性分佈、層化分佈及各比例摻混物之相形態變化情形等，故須結合本實驗室開發之化學蝕刻技術，進行試片觀察之前處理，即將成形試片切割成 1.5~2mm 之厚度，試片裁切位置分為垂直剪切流動方向及平行剪切流動方向，試片裁切位置示意圖詳如圖 21 所示。當聚摻物內 PC 含量在重量百分比 50%(含)以下者，選擇浸泡在二乙基三胺 (DETA) 或丙酮 (acetone) 中，對聚摻物之 PC 相進行蝕刻；當聚摻物內 iPP 含量在重量百分比 50%以下者，則選擇浸泡在鉻酸水溶液內，對聚摻物之 iPP 相進行蝕刻；蝕刻完成後，先以光學顯微鏡進行初步形態觀察，然後再以掃描式電子顯微鏡做較深入的組織形態研究。

在電子顯微鏡觀察方面，以銅膠將聚摻物試片貼在載具上，並在試片上濺鍍一層鉑/鈀 (Pt/Pd) 之導電層，濺鍍時間為 80~90 秒，使用冷場式掃描電子顯微鏡觀察，最大可達 300K 之放大倍率，而本實驗試片通常不超過 10K 的放大倍率，即可有效而清晰的獲得所需圖像。

#### 4.4 廣角度 X 射線繞射(WAXD)分析

WAXD 量測係截取不同剪切操作條件與一般型(未受剪切操作)試片之斷面部位(垂直剪切流動方向)，以德國西門子(SIEMENS)公司，Diffraktometer-D5000 型 X-ray 繞射儀(X-Ray Diffractometer)，配合 PSD7KP6902-8AK 之快速偵測模組進行量測。本實驗所掃描之 2 $\theta$  角度範圍介於 10°至 30°之間，並以 0.016°每 3sec 之掃描速率進行掃描。

#### 4.5 材料抗拉性質分析

摻混材料抗拉強度的量測，係使用弘達儀器公司，型號 HT-2102A 之電腦伺服控制材料拉伸試驗儀進行量測。以定拉伸速率模式，在拉伸速率 4mm/min 下進行量測，並依 ASTM D638 規格選用至少 5 支相同加工條件之試片，取其平均抗拉強度作為抗拉強度之結果值，其結果可與試片結晶形態及相形態分佈觀察結果，進行比較分析。



## 4.6 實驗結果

### 4.6.1 純 iPP 之高階結晶形態

在純 iPP 於 120°C 等溫結晶，未施加剪切之情況，試片外部均為分佈均勻之  $\alpha^+$  球晶，偶而出現於  $\alpha$  結晶場內之  $\beta$  球晶為  $\beta$  球晶，如圖 22(a) 所示。但在內部區域(即試片中心部位)則可發現許多混合型或過渡型(mixed or transitional type)球晶摻雜其中，屬於纖維型(fibril type)球晶，另亦有花瓣狀(Flower-like)球晶出現，如圖 22(b) 所示。

同樣地，在等溫 120°C 時，施加高頻剪切(頻率約  $6.6\text{s}^{-1}$ )，瞬間最大剪切速率約為  $1400\text{s}^{-1}$ 。可發現在試片外部均為分佈均勻之  $\alpha^+$  球晶，且  $\alpha^+$  球晶尺寸明顯較未剪切之試片為大，顯見經高剪切速率操作後，試片外部  $\alpha^+$  球晶之發展較為快速且成長較為完整，如圖 23(a) 所示。惟在試片內部區域，仍清晰可見許多混合型球晶及出現少部分發展未完全之球晶，如圖 23(b)、(c) 所示。

另外，在等溫 120°C 時，施加低頻剪切(頻率約  $1\text{s}^{-1}$ )，瞬間最大剪切速率仍為  $1400\text{s}^{-1}$ ，可發現從試片外部至內部約略可分為三區，最外部為結晶區(crystalline region)，中間層為非結晶區(amorphous region)，內部亦為結晶區。在界面(interface)處為剪切應力最大處，故在界面處均為由界面向外成長之結晶。較早之研究者 Wu[17] 等人，發現利用 Aramid fiber 置入 iPP 薄片進行長時間(約 1 小時)抽拉，剪切作用會在膠料與纖維之 20~60 $\mu\text{m}$  界面處形成( $\alpha+\beta$ )之混合型多形態成長結構(mixed polymorphic structure)，惟本實驗之高剪切速率下，雖出現界面層，然厚度不易界定，至於( $\alpha+\beta$ )之混合型結構則十分明顯，如圖 24(a) 所示。至於內部結晶區域則多數屬於  $\alpha^+$  之球晶分佈，內部亦摻雜有些許混合型或過渡型之球晶及花瓣狀球晶，如圖 24(b)、(c) 所示。

在非等溫結晶時，若施加低頻剪切約  $1\text{s}^{-1}$ ，其瞬間最大剪切速率仍約為  $1400\text{s}^{-1}$ ，試片從外部至內部亦可約略分為三個主要區域，最外部為結晶區，中間層為非結晶區，內層亦為結晶區，惟內層受剪切作用後出現有多層界面及層化結晶出現。在最外層區域，由於受到非等溫結冷卻效應影響，

冷凍層厚度有增厚現象(此處為剪切應力作用最大處)，其球晶形式仍為  $\alpha^+$  球晶，並由外部界面由內往外成長，界面處約略可見( $\alpha+\beta$ )型混合結晶分佈，愈往外部則均為  $\alpha^+$  球晶，如圖 25(a)所示。而內部區域之層化結晶均多屬於  $\alpha^+$  球晶，且由外至內並未出現先前條件所形成之混合型或過渡型之球晶及花瓣狀球晶，且其出現之  $\alpha^+$  球晶均較小而細緻，並未形成較大之  $\alpha^+$  球晶，如圖 25(b)所示。

當升高成形壓力至 1000bar，在 120°C 等溫結晶，未施加剪切之情況，試片絕大部分仍為  $\alpha^+$  球晶，且分佈相當均勻，如圖 26(a)所示。惟部分區域會出現混合型或過渡型之球晶，但所佔比例較未施加剪切，成形壓力 500bar 之情況為少，偶爾亦會出現  $\beta$  球晶，如圖 26 (b)所示。類似雙晶核結構(popoff)之球晶，則少見的出現於試片中央部位，如圖 26(c)所示。

當升高成形壓力至 1500bar，在 120°C 等溫結晶，未施加剪切之情況，試片絕大部分仍為  $\alpha^+$  球晶，分佈相當均勻，如圖 27(a)所示。惟混合型或過渡型球晶已很少出現，所佔比例相當少，如圖 27(b)所示。與壓力 1000bar 類似，亦出現少見之類似雙晶核結構(popoff) 球晶，如圖 27(c)所示。

因此，未施加剪切操作，壓力愈大，混合型或過渡型球晶結構會愈來愈少，而以  $\alpha^+$  球晶為主，在高壓才偶爾引發之雙晶核結構球晶，一般會提高物性，惟佔比例太少，影響應不顯著。

#### 4.6.2 PC/ iPP(10/90)摻混物之高階結晶形態

在 PC/iPP 摻混物之結晶形態觀察，由於受到摻混物中非結晶性(amorphous)PC 之影響，觀察上較為困難。在 PC/iPP(10/90)於 120°C 等溫結晶，未施加剪切時，試片外部與純 iPP 之試片外部之形態類似，以  $\alpha^+$  球晶及偶爾出現之  $\beta$  球晶為主，如圖 28(a)所示。內部區域仍可發現許多混合型或過渡型之球晶，如圖 28(b)所示。

當 PC/iPP(10/90)在等溫 120°C，施加高頻剪切，瞬間最大剪切速率約為  $1400\text{s}^{-1}$ ，由於 PC/iPP 互為非相溶性，可發現由高頻剪切操作所誘發相分離之界面(interface)明顯存在，是不同於純 iPP 高頻剪切之相分佈形態。另外不同於純 iPP 結晶形態處是試片外部有較多的  $\beta$  球晶形成並點狀散佈其

中，如圖 29(a)所示。其餘部分均為  $\alpha^+$  球晶及混合型或過渡型球晶，但  $\alpha^+$  球晶均獲得較完整之成長，如圖 29(b)所示。在界面及外部區域間摻雜於混合型球晶及不定形 PC 之間隙，亦發現有類似於 Wu 等人[17]，於 iPP 受剪切後出現於界面與  $\alpha$  型結晶之間的  $\beta$  相結晶，但本實驗不同處是  $\beta$  相結晶出現在混合型與不定形 PC 之間隙，且清晰可見，如圖 29(c)所示。另外，在試片內部則以分散均勻之較小而細緻的  $\alpha^+$  球晶為主，其餘則是 PC 之不定形結構，如圖 29(d)所示。

若在 PC/iPP(10/90) 120°C 等溫結晶時，施加低頻剪切，剪切頻率約  $1 \text{ s}^{-1}$ ，其瞬間最大剪切速率仍為  $1400 \text{ s}^{-1}$ ，與純 iPP 類似，從試片外部至內部約略可分為三區，最外部為厚度很薄之結晶區，中間層仍為非結晶區，內部亦為結晶區，界面處則多為小顆粒之  $\alpha^+$  球晶及  $(\alpha+\beta)$  混合型結晶為主，如圖 30(a)。愈接近內部，則出現有愈多之混合型或過渡型球晶並摻雜有  $\alpha^+$  球晶出現其中，如圖 30(b)所示。

PC/iPP(10/90)在非等溫結晶時，施加低頻剪切約  $1 \text{ s}^{-1}$ ，其瞬間最大剪切速率仍約為  $1400 \text{ s}^{-1}$ ，試片從外而內，亦分為三區，在界面處可見  $(\alpha+\beta)$  型球晶分佈，愈往內部則有愈多  $\beta$  球晶，如圖 31(a)所示；愈往試片內部，則多為較小而細緻之  $\alpha^+$  球晶及 PC 分散相顆粒，先前條件內部所出現之混合型或過渡型球晶則較少出現，如圖 31(b)所示。

#### 4.6.3 iPP/PC(20/80)摻混物之高階結晶形態

iPP/PC(20/80) 120°C 等溫結晶試片外部，較先前比例出現較多之  $\beta$  球晶分佈於  $\alpha^+$  球晶結晶場內，如圖 32(a)所示。內部區域則多為混合型或過渡型球晶，如圖 32(b)所示。

iPP/PC(20/80)非等溫結晶，並施加低頻剪切，剪切頻率約  $1 \text{ s}^{-1}$ ，其最大剪切速率約  $1400 \text{ s}^{-1}$ ，試片從外而內，亦分為三區，界面處由於不定形態 PC 之干擾，界面處之結晶形態較不明顯，但可約略看出有  $\beta$  球晶出現於  $\alpha^+$  球晶及 PC 分散相顆粒之間，如圖 33(a)所示。內部區域則為  $\alpha^+$  球晶、混合型或過渡型球晶及不定形 PC 分散相顆粒，如圖 33(b)、(c)所示。

#### 4.6.4 WAXD 分析

純 iPP 之 X-ray 繞射分析圖譜詳如圖 34。強度值最高為出現於  $13.9^\circ$  (1 1 0) 之  $\alpha$  型球晶峰值，以峰值面積而言，一般型剪切最小，依次遞增，至非等溫型剪切達最大，與結晶形態觀察之  $\alpha^+$  球晶結果一致，故  $13.9^\circ$  (1 1 0) 之峰值應為結晶形態中所出現  $\alpha^+$  球晶反射之特徵峰值。而偶爾出現之  $\beta$  球晶反射峰值則位於  $16.1^\circ$  (3 0 0)， $16.5^\circ < 2\theta < 19^\circ$  出現之兩組峰值為  $16.8^\circ$  (0 4 0) 及  $18.5^\circ$  (1 3 0)，一般而言， $16.8^\circ$  (0 4 0) 及  $18.5^\circ$  (1 3 0) 為  $\alpha$  球晶之反射峰值，在未施加剪切及高頻型剪切之情況下，出現於  $16.5^\circ < 2\theta < 19^\circ$  之總峰值面積較大，經比對形態觀察結果，該兩種情況出現混合型球晶之含量比例較多，而低頻型剪切及非等溫型剪切出現於  $16.5^\circ < 2\theta < 19^\circ$  之總峰值面積則有遞減之趨勢，且以非等溫型剪切最小，故可推論  $16.8^\circ$  (0 4 0) 及  $18.5^\circ$  (1 3 0) 之兩組峰值為  $\alpha$  球晶與混合型球晶之反射峰值。然  $13.9^\circ$  之 (1 1 0) 峰值面積於低頻型剪切及非等溫型剪切有明顯增加，由此可推論混合型球晶為  $\alpha^+$  球晶之過渡形態，其纖維狀結構發展完全後則於各主支幹側向成長摺疊鏈(chain folding)，形成側向纖維狀結構，最後形成  $\alpha^+$  球晶。另出現於  $21^\circ < 2\theta < 22^\circ$  之三組反射峰值為兩組  $\alpha$  及一組  $\beta$  之組合波形，係為結晶形態觀察時出現之 ( $\alpha+\beta$ ) 型結晶。

同樣地，在 PC/iPP(10/90) 之 X-ray 繞射圖譜中，詳如圖 35。亦得到相同之結果，只是低頻型剪切及非等溫型剪切時，由於受到 PC 分散相之干擾，試片內部區域仍有些許混合型球晶之出現，惟  $16.5^\circ < 2\theta < 19^\circ$  之峰值所佔總面積亦明顯較未施加剪切及高頻型剪切為小，表示混合型球晶之含量比例較少，此與 PC/iPP(10/90) 結晶形態觀察之結果亦相符合。

#### 4.6.5 PC/iPP 摻混物相形態分佈

為深入探討剪切操作對於相形態分佈之影響，本實驗特別針對垂直和平行剪切流動方向之位置 (圖 21)，分別進行試片切割及形態觀察。此外，為了避免高溫烘箱影響聚摻物形態，蝕刻後採用長時間(約 24 小時)之常溫除濕處理，然後在試片表面濺鍍一層鉑/鈦之導電層，並使用 SEM 觀察其相形態分佈。

### (1) 垂直剪切流動方向之相形態分佈

在所有比例的 PC/iPP 聚摻物中，PC 與 iPP 互為相分離 (phase separation) 形態，而高分子界面間之交互作用屬於不相溶性 (immiscible)。圖 36 為各種比例摻混物於保壓力均為 500bar 所成形的一般型試片，經蝕刻處理後，使用 SEM 所拍攝的形態圖像。PC/iPP(90/10)與(80/20) 經蝕刻後之相形態可以看出，iPP 為較小相 (minor phase) 且以小顆粒 (droplets) 的形式分散在 PC 基材 (matrix) 中，如圖 36(a)、(b)。PC/iPP(60/40) 蝕刻處理後之相分佈為共連續相 (co-continuous phase) 形態，如圖 36(c)。當 iPP 的重量比例高於 50%後，PC 在 PC/iPP 中，隨比例多寡而具有不同形式的分散相形態。PC/iPP(50/50)與(40/60) 蝕刻後之相形態可以看出，PC 相為較大之圓形或橢圓形顆粒分散於 iPP 之基材中，如圖 36(d)、(e)。當 PC 的比例小於 20%時，PC 在 PC/iPP 中為小顆粒狀的分散相，如圖 36(f)、(g)。在保壓力為 1000bar 及 1500bar 加工條件下所成形的一般型試片，經過試片處理後，所拍攝之 SEM 圖像亦得到類似的觀察結果，如圖 37 及 38。

當保壓力為 500bar 並施加剪切操作，各種比例摻混物之剪切型試片經蝕刻處理後，使用 SEM 所拍攝的形態圖像，如圖 39 所示。其不相溶之界面形態在受剪切操作後，界面形態並無太大改變，僅相分離形態之顆粒分佈大小及形狀有所改變。在 PC/iPP(90/10)與(80/20)之相形態，iPP 為較小相，並以顆粒狀且均勻地散佈在 PC 基材中，如圖 39(a)、(b)。而 PC/iPP(60/40) 的組織仍為均勻的共連續相形態，如圖 39(c)。當 iPP 的比例高於 50%後，PC 在 PC/iPP 中為分散相的組織形態。而在 PC/iPP(50/50)與(40/60)之相形態，可以明顯觀察出 PC 相受剪作操作的影響，其組織形態明顯變小且形成圓形或橢圓形顆粒狀均勻地分散在 iPP 之基材中，如圖 39(d)、(e)。當 PC 的比例低於 20%時，PC 在 PC/iPP 中為小顆粒狀的分散相且顆粒大小在 10 $\mu$ m 以下，如圖 39(f)、(g)。此外，在保壓力為 1000bar 及 1500bar 所成形的剪切操作之試片，經試片處理後，所拍攝之 SEM 圖像亦得到類似的觀察結果，如圖 40 及 41。

### (2) 平行剪切流動方向之相形態分佈

為比較一般型試片 (未施予剪切操作) 與剪切型試片在相形態分佈上

之差異，故分別於成形試片之中央緊縮段平行剪切流動方向上之相同位置，進行切片及蝕刻處理後，由 SEM 觀察其相形態分佈圖像，並探討聚摻物經剪切操作後平行剪切流動方向的相形態分佈。

在圖 42 為一般型試片平行流動方向上之 SEM 圖像，圖像上方為試片之表層，下方則接近試片之內層；由 PC/iPP(90/10)與(80/20)之相形態可知，iPP 之顆粒為不規則狀分散在 PC 之基材中，且僅少數小顆粒有被拉長變形的情形，如圖 42(a)、(b)所示；PC/iPP(60/40)為共連續相形態，沿流動方向上，PC 相為纖維狀分佈的形態，其 PC 相與 iPP 相於中央緊縮段有明顯層化現象，是完全不相溶之相互剝離組織形態。且由形態上可明顯看出 PC 之層狀結構中，包覆有 iPP 相（已被蝕刻去除），iPP 相亦有被拉長變形之現象，如圖 42(c)；PC/iPP(50/50)蝕刻 PC 相後，可以明顯看出 PC 相為無規則細長狀的分佈，就形態觀察而言，iPP/PC(50/50)摻混物，係以重量比例進行摻混，屬重量分率，惟圖像所見應為體積分率，因 PC 比重 1.2，而 iPP 比重 0.9，故 iPP/PC(50/50)由體積分率表示，PC 相為較小相，故形成 iPP 包覆 PC 之相分佈形態，且較小相之 PC 亦受緊縮段流動之拉伸變形並沿流動方向平行分佈，如圖 42(d)；而 PC/iPP(40/60)在平行流動方向上，PC 相的分佈形態為較大的圓形或橢圓形顆粒狀分佈，僅少數為細長狀分散在 iPP 基材中，如圖 42(e)；PC 的重量比例小於 20%後，PC 在平行流動方向上為不規則顆粒狀的分散相，如圖 42(f)、(g)。綜合上述結果，當摻混物比例愈接近於共連續相之形態，諸如 PC/iPP(60/40)及(50/50)兩種聚摻物，於射出成形過程，塑料經過緊縮段時，受到短時間剪切速率作用之影響，材料內部之配向性明顯會影響其相形態，其他比例則影響較小。

在圖 43 為剪切型試片平行剪切流動方向上之 SEM 圖像，圖像上方為試片之表層，下方則接近試片之內層；可以明顯看出沿剪切流動方向的相形態分佈受剪切操作的影響甚鉅，在 PC/iPP(90/10)與 (80/20)的比例下，iPP 相經剪切形成之細長柱狀結構，均勻地分佈在 PC 的基材當中，愈接近試片表層，其經剪切形成之細長柱狀結構愈明顯，如圖 43(a)、(b)。然 PC/iPP(60/40)受剪切操作後仍為共連續相，在剪切流動方向上有明顯的分層現象，愈接近試片表層，其分層現象愈明顯，如圖 43(c)，可見在靠近試片表層的位置

受到較大的剪切作用力，並產生具有方向性的共連續相形態，且層化厚度受高剪切作用有增厚現象，如圖 44(a)。在試片內層則受剪切操作之影響較小，因此在相分佈上較無規則性，但愈接近中心處，則明顯屬於滑動剪切，剪切效果較不彰顯，但仍使相形態更趨均勻連續，如圖 44(b)。而在 PC/iPP(50/50)與(40/60)的比例，經剪切操作後，PC 為分散相形態，沿剪切流動方向上有明顯的分層現象，如圖 43(d)、(e)；在靠近試片表層的位置，PC 相受剪切操作所影響，相形態形成十分均勻細長的柱狀分佈，如圖 45(a)及 46(a)；觀察靠近試片的內層，PC/iPP(50/50)之 PC 相形成無規則狀之連續分佈，係由於中心位置受到剪切作用，使原先相分離之 PC 顆粒，連接形成類似 PC/iPP(60/40)之連續相分佈，而 PC/iPP(40/60)中心位置之 PC 相則因剪切效果不足以使較小相之 PC 形成連續相，故仍為均勻的圓形顆粒狀分佈於 iPP 基材當中，如圖 45(b)及 46(b)。當 PC 的比例小於 20%後，PC 相沿剪切流動方向上亦可觀察到受剪切拉長變形的現象，如圖 43(f)、(g)；在靠近試片表層的位置，PC 之相形態為細長狀的分佈，如圖 47(a)及 48(a)，在靠近試片內層的位置，PC 相則為不規則狀小顆粒分散在 iPP 的基材中，如圖 47(b)及 48(b)。

#### 4.7 實驗討論

在純 iPP 等溫結晶，未施加剪切操作之結晶形態中發現，成形壓力愈高，混合型球晶愈少，當壓力達 1500bar 時，大部份均形成  $\alpha^+$  球晶，發展未完全之混合型球晶比例，已相當少量，成形壓力為 500、1000、1500bar 時之結晶形態詳如圖 22、圖 26 及圖 27。由壓力與抗拉強度之實驗結果亦可推測得知，壓力愈高其抗拉強度愈強，惟其增加之值甚微(約 3MPa 以內)，如圖 49 所示，故壓力並非提升抗拉強度之決定性因素。

就純 iPP、PC/iPP(10/90)、(20/80)之結晶形態而言，在未施加剪切操作之情況下，其試片外部之結晶形態以  $\alpha^+$  球晶為主， $\beta^-$  球晶會偶爾出現於  $\alpha^+$  球晶場中，此結果與先前 Varga[30]研究純 iPP 觀察所得由溫度改變所產生之  $\alpha^+$  及  $\beta^-$  球晶結果相符，其產生之溫度亦在 120°C(393K)。但吾人所見在 iPP 所佔比例較低之情況下， $\beta^-$  球晶在試片外部有增多之趨勢，且三種情況

試片內部均有許多混合型球晶摻雜其中。

但施加高頻型剪切後，混合型球晶並未有減少之趨勢，在試片內部均出現許多發展未完全之混合型球晶，原因為高頻型剪切對材料內部之連續高剪切力，形成材料內部局部升溫，故內部發展為混合型球晶。

上述兩種情況，對提升抗拉強度均無正面之影響，故此兩種加工條件之抗拉強度值約相當。反觀低頻型剪切及非等溫剪切，頻率均為  $1s^{-1}$ ，瞬間最高剪切速率約  $1400s^{-1}$ ，由於剪切頻率較低，而發展不完全之混合型球晶有減少之趨勢，故抗拉強度有增加之趨勢，如圖 50 所示，其中又以非等溫剪切試片之抗拉強度最高，且結晶形態中之混合型球晶最少。可見在純 iPP 及高含量比例 iPP 與 PC 之摻混物中，出現混合型球晶愈少，則抗拉強度愈強，而發展  $\alpha^+$  球晶含量愈多則抗拉強度愈強，故可知  $\alpha^+$  球晶對抗拉強度有提升之效果。

由 Li[6] 等人，對 PP/PC 摻混物之結晶動力學研究中可知，大約  $90^{\circ}C$  為 PP 結晶速率最快之溫度點，如圖 51 所示，故  $120^{\circ}C$  模溫之等溫結晶屬於成核控制階段，高頻率剪切對晶核之形成有不利之影響，故在相同之高剪切速率下，採用  $1s^{-1}$  之低頻率剪切，可使晶核相對較容易成形，故低頻剪切對  $\alpha^+$  球晶有增多之趨勢，且發展完全。此外，在非等溫結晶之剪切過程，模溫於成型階段迅速由  $120^{\circ}C$ ，以  $30^{\circ}C/min$  之降溫速率，在一分鐘內即跨越成核控制階段抵達擴散控制階段，且在  $120^{\circ}C$  降溫至  $90^{\circ}C$  之過程中，剪切機構也同時以  $1s^{-1}$  之低頻率剪切進行操作，除了協助成核外，其溫度點亦逐漸趨近結晶速率最快之溫度點(成核及擴散理論之最佳點)，使得各比例之結晶形態均出現  $\alpha^+$  球晶增多且其球晶發展均小而細緻，分散亦十分均勻，故此種加工條件之成形試片抗拉強度均最高。

另外，在低頻型剪切(含非等溫)均出現有分層現象，在界面處出現類似 Wu[17] 等人發現之  $(\alpha+\beta)$  型球晶，且界面處幾乎不出現混合型球晶。愈往試片內部，則多為  $\alpha^+$  球晶，對試片之抗拉強度有增強之效果。至於大部分出現於低頻型剪切(含非等溫)之多層化現象，由外而內形成結晶區，非結晶區及結晶區，具有複合材料強化效果，故亦是造成抗拉強度提昇之原因之一。

在 PC/iPP(40/60) 等溫結晶，未施加剪切操作之情況，PC 為顆粒狀分佈



在 iPP 基材中，以相分佈而言，iPP 屬於連續相，由於 PC 分散相比例佔 40%，且顆粒分佈大小不一，較大顆粒有 10 $\mu$ m 以上，較小顆粒則在 5 $\mu$ m 以下，直接干擾 iPP 之結晶成長。整體而言，外部區域以  $\alpha^+$  球晶為主，如圖 52(a) 所示。內部區域則有發展未完全之混合型球晶，如圖 52(b) 所示。姑且不論其結晶形態，僅就相分佈而言，由於 iPP 僅佔比例 60%，所佔比例較先前所觀察之 90% 及 80% iPP 更少，在連續相之相分佈上已明顯受到 PC 分散相之干擾，故 iPP 部份無法對於抗拉強度有提昇之效果。反觀此時 PC 之分散相，其顆粒大小分佈不均，PC 部分亦無法提供足夠之抗拉強度，故整體之抗拉強度明顯下滑(較純 iPP 下降約 12MPa)，如圖 50 所示。

在 PC/iPP(40/60) 經高頻型剪切後，內部則均為發展較完整之小型  $\alpha^+$  球晶，如圖 53 所示。姑且不論其 iPP 之結晶形態，光是以 PC 分散相而言，其分散相均為小於 10 $\mu$ m 之顆粒分佈，且連接成接近連續相之分佈。就整體而言，經高頻連續剪切後，造成 PC/iPP 相分佈接近於類似共連續相之分佈，對於抗拉強度有直接貢獻且具有提之效果，但嚴格說來，PC 仍屬於分散相，故整體試片之抗拉強度增加不多。

由圖 50 可知，以抗拉強度而言，PC/iPP(40/60) 具有最差之強度，雖然經過高頻剪切後，抗拉強度提高約 5MPa，但仍較純 iPP 及其他高比例 iPP 之摻混物之抗拉強度降低很多，此種摻混比例，在本實驗之加工條件下，較不具有工業應用之價值。在工業應用上，經過剪切操作與未經剪切操作之比較，如圖 54 所示，故若要採用高比例 iPP 與 PC 進行摻混改質，iPP 含量約佔 75% 時，經剪切操作後之抗拉強度可與純 iPP 未經剪切操作之抗拉強度值約相當，且 iPP 所佔比例愈高，經剪切操作後之抗拉強度愈佳，故高剪切速率之剪切操作在工業應用上，本聚摻物的摻混比例對抗拉強度之臨界值為 PC 重量比例約 25% (即 iPP 重量比例約 75%)。

就整體而言，試片內外部出現  $\alpha^+$  球晶及多層次類似複合材料之層化結構，才能對試片之抗拉強度有大幅提昇之效果，是提升抗拉強度之決定性因素。且以純 iPP 抗拉強度增加約 20MPa 最多，其次為 PC/iPP(10/90) 及 (20/80)。至於出現混合型球晶，不論是混合型、過渡型或花瓣狀等，均屬於發展不完全之球晶，對抗拉強度有不利之影響，且混合型球晶所佔比例

愈多，則抗拉強度下降愈多。

另外，經比較全比例 PC/iPP 摻混物於施加剪切操作與未施加剪切操作之結果發現，在聚摻物 PC 含量小於 40%時，剪切操作可提升聚摻物的抗拉強度，但在 PC 含量大於 50%時，剪切操作反而降低了抗拉強度，因此在 PC 含量介於 40%~50%之間，為本摻混材料適於施加剪切操作的臨界比例值，全比例抗拉強度測試結果如圖 54 所示；此結果亦為新穎而有趣的發現，然 iPP 含量低於 60%以下(即 PC 含量大於 40%時)，結晶形態受到非結晶相 PC 嚴重干擾，故所得之偏光顯微圖像較不清晰，無法有效經由  $1\lambda$  板觀察出明顯的球晶顏色或形式變化資訊，惟仍可藉由 SEM 所觀測之垂直或平行於剪切流動方向之相形態分佈，探討相形態分佈變化對成形品抗拉強度的影響。在 PC/iPP 摻混物中，由於各基本成份本質上的物性並不相同，且不同的重量比例，形成不同的相分佈形態，不同形態界面間的作用力亦不相同，造成最終成形品具有不同的物性。就整體形態分佈而言，在平行剪切流動方向，由於試片為中央緊縮之啞鈴形狀，故未施予剪切之情況下，熔融高分子以高壓注射進入模穴內，充滿模穴瞬間，在中央緊縮段亦受到短時間的剪切作用，故由平行剪切流動方向觀察，各比例試片均可明顯發現其剪切流動所形成之配向性形態；然剪切型試片由於摻混物長時間經歷高剪切應變率之剪切操作，故其配向性形態更為明顯，對材料內部所造成之影響亦更大。故將各比例之一般型及剪切型試片，在平行剪切及垂直剪切方向所裁切之試片，以 SEM 觀察所得的相分佈形態，組合成立體示意圖像，如圖 55 所示。當 iPP 重量比例小於 20%，不論一般型或剪切型，試片形態均為分離相，較小相的 iPP 均有明顯配向性形態；經剪切操作之試片，配向性明顯且分佈較為均勻，顆粒亦較小而細緻，如圖 55(a)、(b)。惟其抗拉強度仍受 PC 基材所主導，並未受較小相的 iPP 相分佈形態改變而產生大幅變化。當 PC 重量比例小於 20%，不論一般型或剪切型，試片形態均為分離相，較小相的 PC 均形成配向性形態；經剪切操作之試片，較小相 PC 分佈較為均勻，顆粒亦較小而細緻，如圖 55(i)、(j)。惟其抗拉強度仍受 iPP 基材所主導，由純 iPP 材質經剪切操作後，抗拉強度大幅提升 70%推測(如圖 54)，由於 iPP 為一結晶性材料，故 iPP 結晶相受剪切操作影響，改變其結晶形態，

應為影響抗拉強度大幅度提升之主因，而 PC 較小相之剪切配向性形態對抗拉強度影響則相對較小。當 PC 重量比例為 40%時，其一般型試片為相分離形態，無明顯配向性且顆粒分佈大小不一，形態亦呈現不規則分佈，如圖 55(g)、(h)，故抗拉強度為所有試片最低。經剪切操作後，具有明顯配向性，顆粒亦較為細緻均勻，故抗拉強度明顯提升。在 PC/iPP 的重量比例為 60/40 情況下，體積分率為 53/47(各比例摻混物之體積分率對照表詳如表 7 所示)，為共連續相形態分佈，經剪切操作後，形成具明顯配向性之共連續相分佈，如圖 55(c)、(d)；另外在 PC/iPP 的重量比例為 50/50 情況下，其體積分率為 43/57，係為具有配向性之分離相形態，經剪切操作後，形成具明顯配向性，且試片中央形成類似共連續相分佈形態，如圖 55(e)、(f)。故一般型及剪切型試片其抗拉強度於 PC 重量比例 40%~50%間均呈現明顯的轉折現象，可由上述之相型態分佈現象，獲得合理之解釋。此外，在接近共連續相的形態中，剪切操作所形成之局部配向性形態，對抗拉強度反而有不利的影響；反之，在分離相形態中，剪切操作所形成之局部配向性形態，卻有提升抗拉強度的效果。

綜合以上討論結果，對於以 iPP 為基材之 PC/iPP 聚摻物，施予剪切操作可促使 PC 相均勻且細緻地分佈在聚摻物中，且在平行剪切流動方向上出現配向性形態，有助於整體聚摻物物性的提升。在 PC 含量 40%時，是抗拉強度最低的狀況，正是相形態分佈從 PC 含量 50~60%之共連續相且存在明顯配向性轉變為明顯相分離及不規則形態分佈之比例值，故從抗拉強度值可看出明顯的轉折變化，從一般型及剪切型試片之平行剪切流動方向的形態分佈圖亦可明顯分辨。

表 7 PC/iPP 摻混物重量分率與體積分率對照表

	PC/iPP						
重量分率	90/10	80/20	60/40	50/50	40/60	20/80	10/90
體積分率	87/13	75/25	53/47	43/57	33/67	16/84	8/92

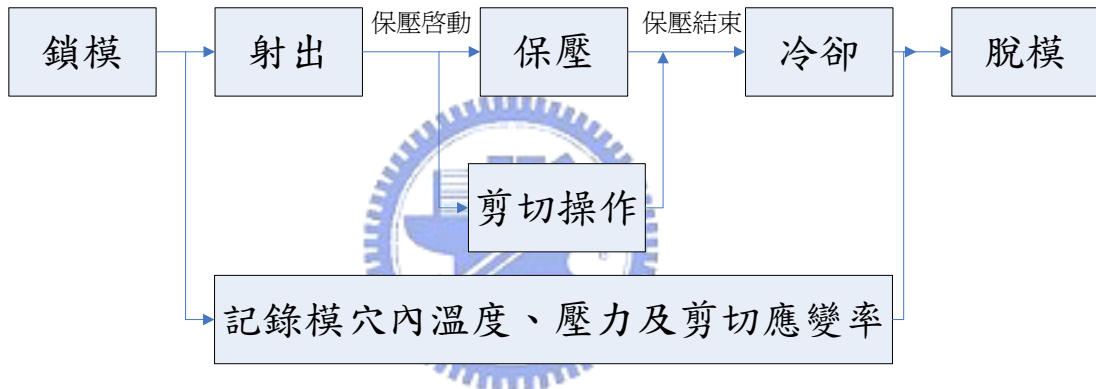


圖 19 射出成形循環過程示意圖

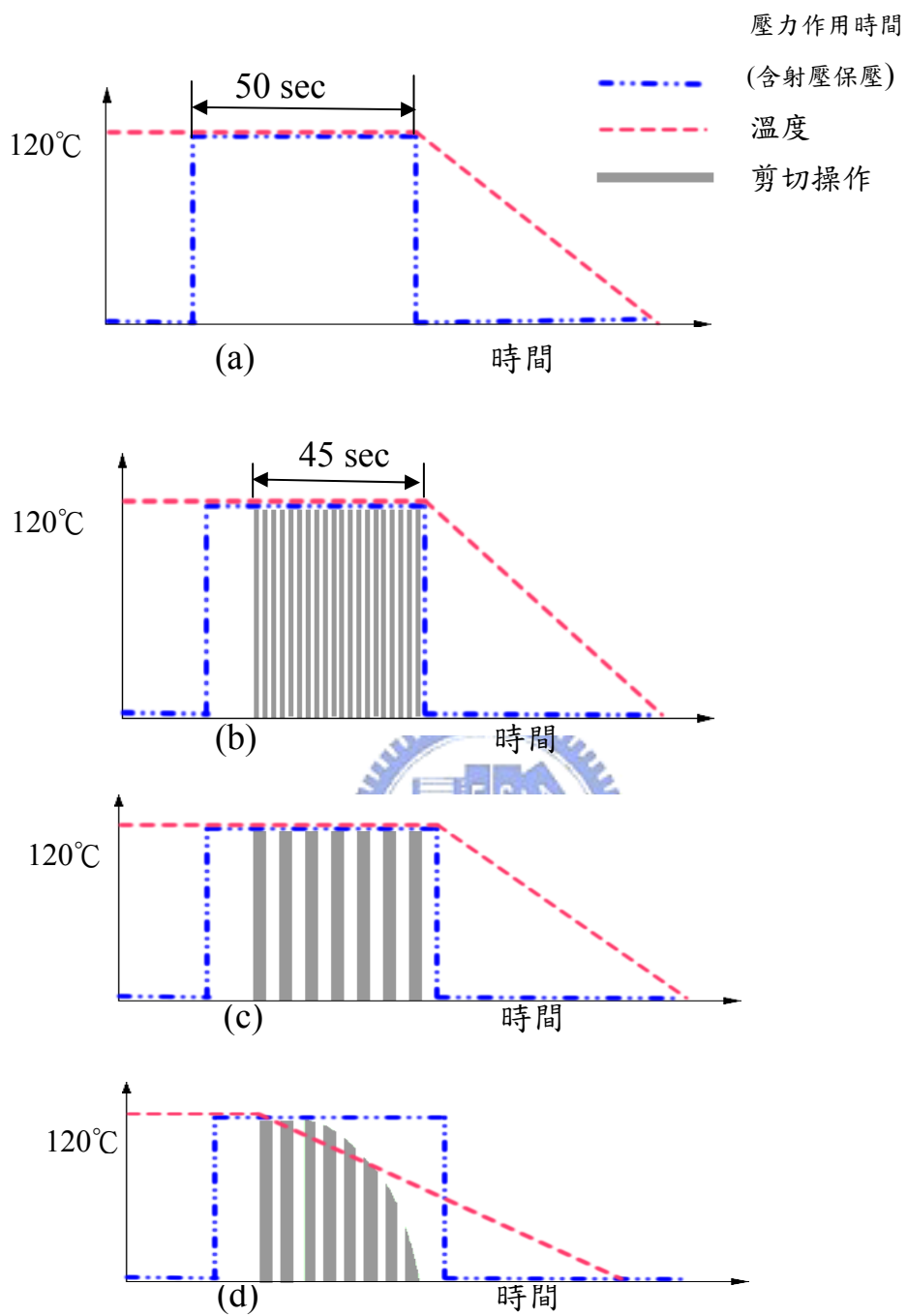
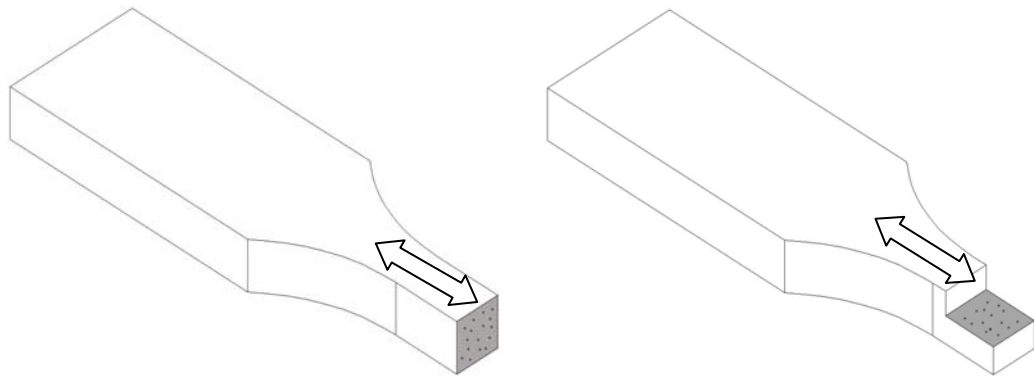


圖 20 各種剪切操作之加工流程示意圖

- (a)一般型試片、(b)高頻型剪切試片、(c)低頻型剪切試片、  
(d)非等溫剪切試片



(a) 垂直剪切流動方向

(b) 平行剪切流動方向

圖 21 試片裁切位置示意圖

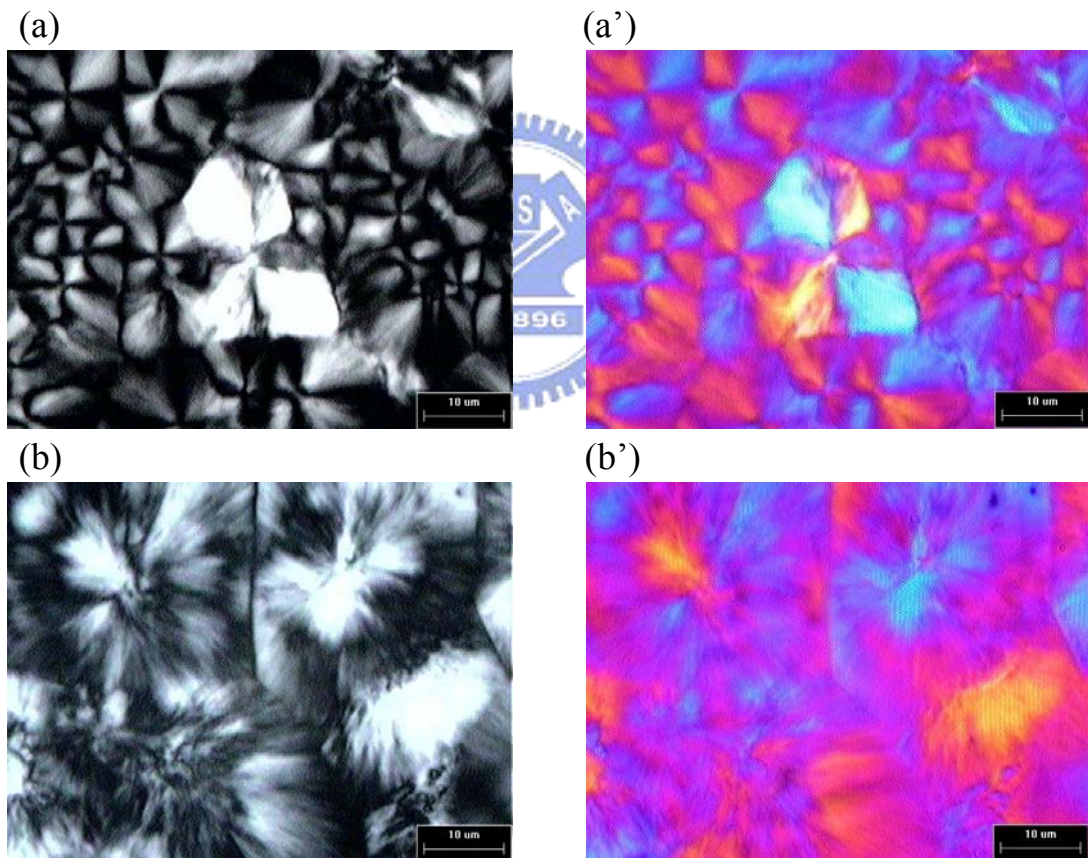


圖 22 iPP 一般型試片，成形壓力 500bar：(a) outer phase, cross nicol (a') outer phase,  $1\lambda$  (b) inner phase, cross nicol (b') inner phase,  $1\lambda$

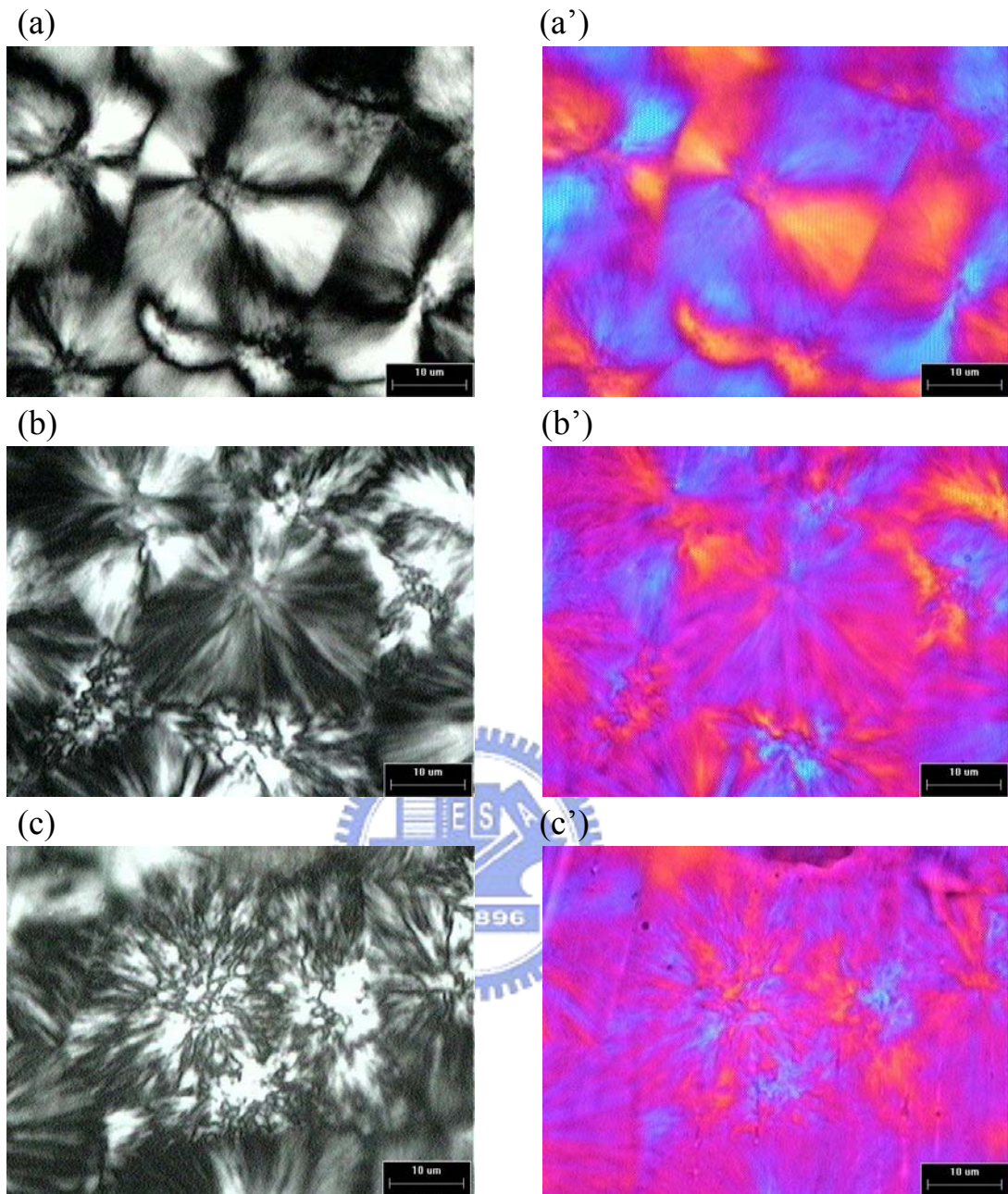


圖 23 iPP 高頻型試片，成形壓力 500bar： (a) outer phase, cross nicol (a') outer phase,  $1\lambda$  (b) inner phase, cross nicol (b') inner phase,  $1\lambda$  (c) inner phase, cross nicol (c') inner phase,  $1\lambda$

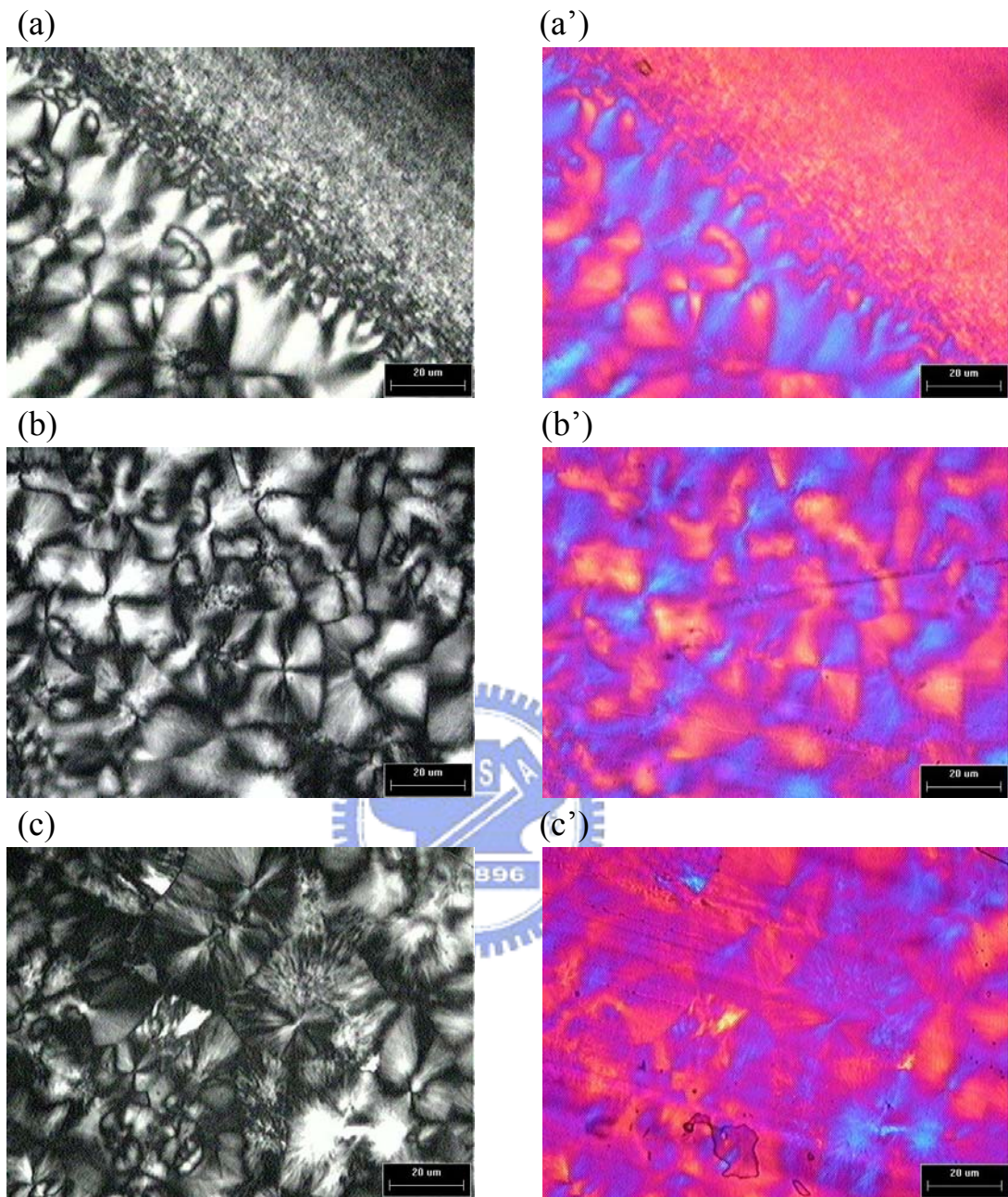


圖 24 iPP 低頻型試片，成形壓力 500bar: (a) interface, cross nicol (a') interface, 1λ (b) inner phase, cross nicol (b') inner phase, 1λ (c) inner phase, cross nicol (c') inner phase, 1λ



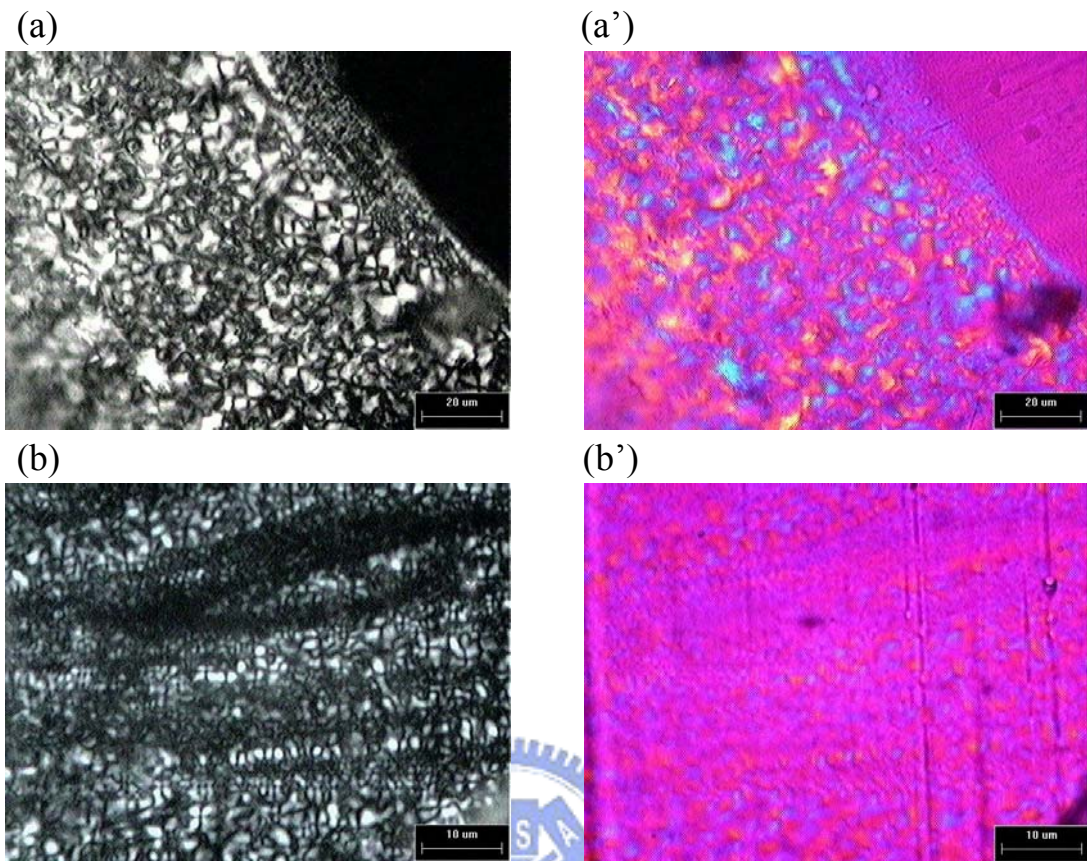


圖 25 iPP 非等溫剪切試片，成形壓力 500bar： (a) outer interface, cross nicol  
 (a') outer interface, 1λ (b) inner phase, cross nicol (b') inner phase, 1λ

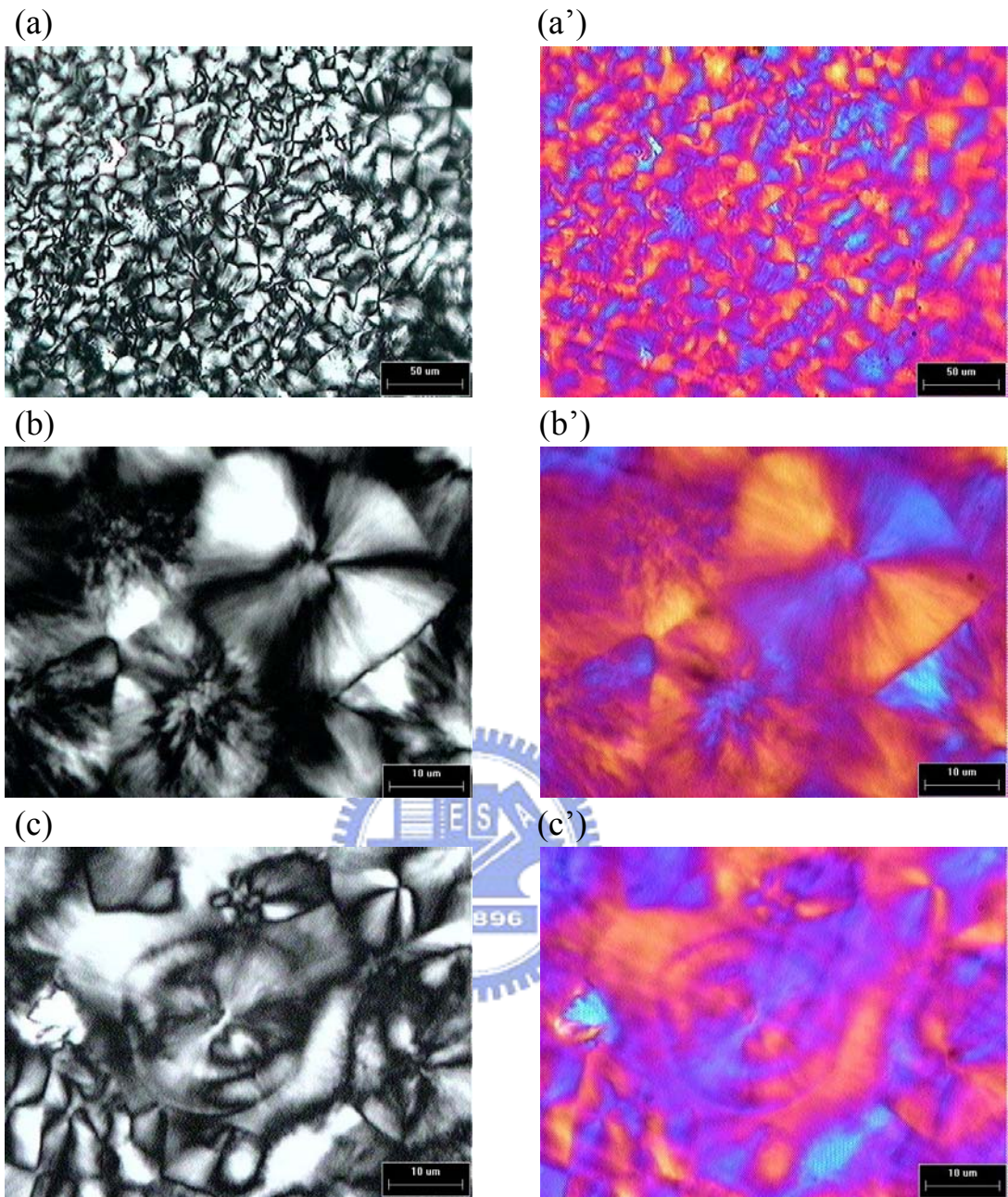


圖 26 iPP 一般型試片，成形壓力 1000bar： (a),(b) cross nicol (a'),(b') 1λ (c) inner phase, cross nicol (c') inner phase, 1λ

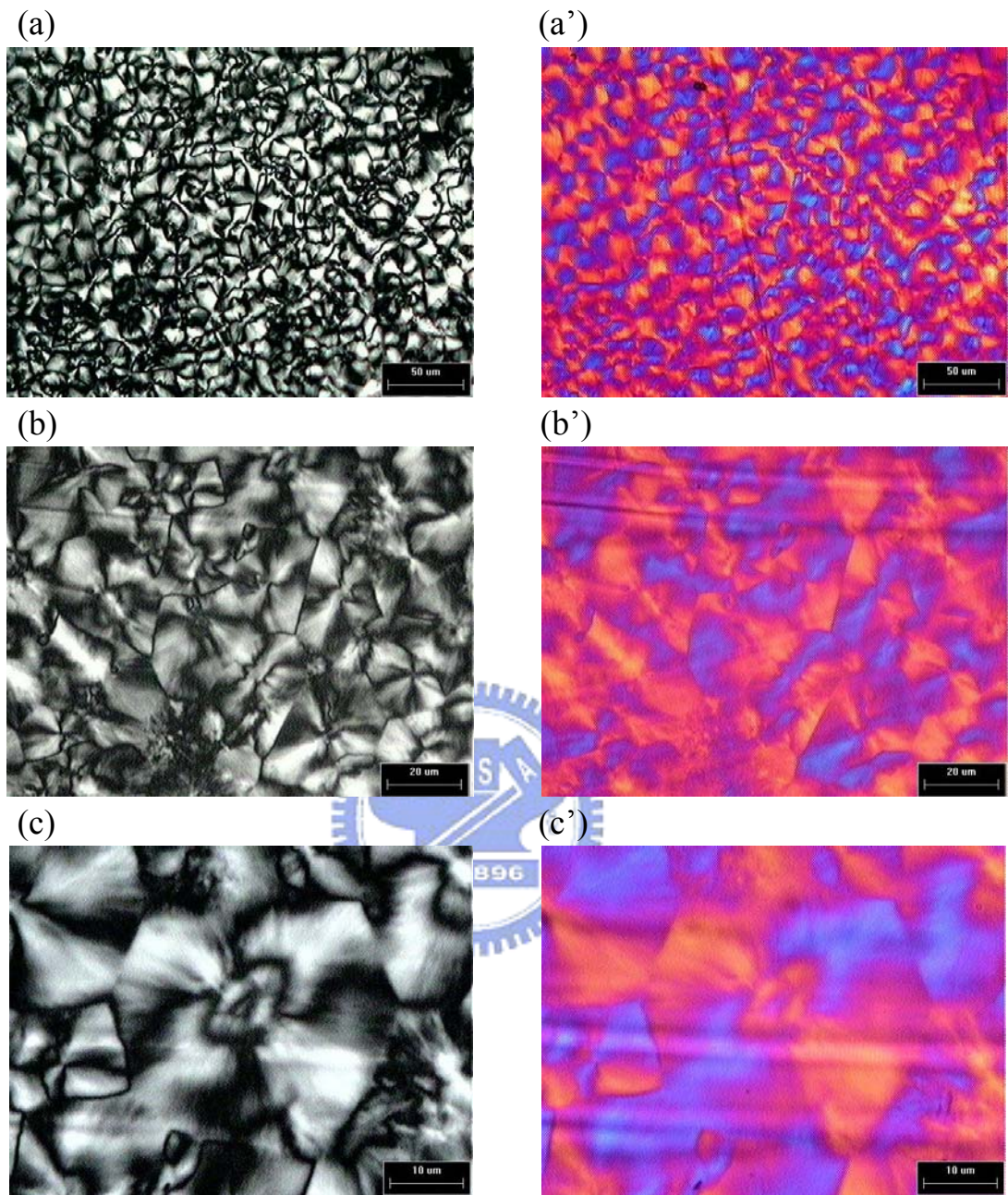


圖 27 iPP 一般型試片，成形壓力 1500bar：(a),(b) cross nicol (a'),(b') 1λ (c) inner phase, cross nicol (c') inner phase, 1λ

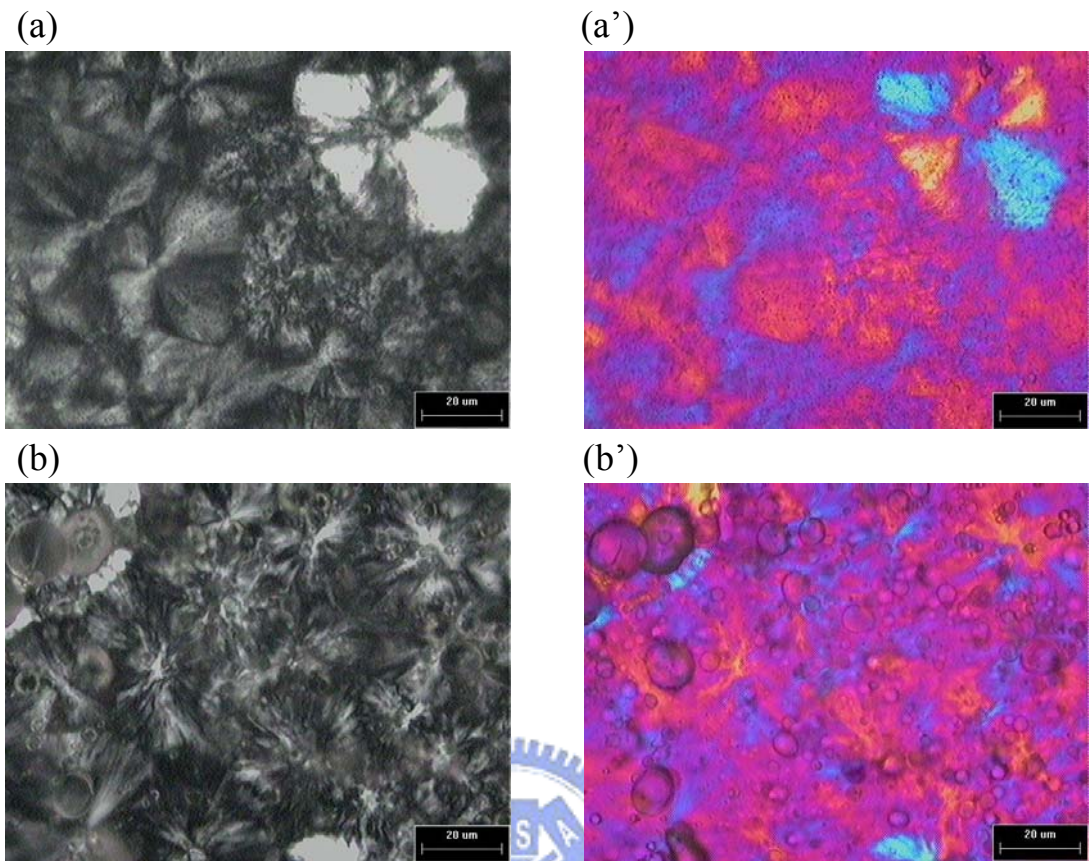


圖 28 PC/iPP(10/90)一般型試片，成形壓力 500bar： (a) outer interface, cross nicol (a') outer interface,  $1\lambda$  (b) inner phase, cross nicol (b') inner phase,  $1\lambda$

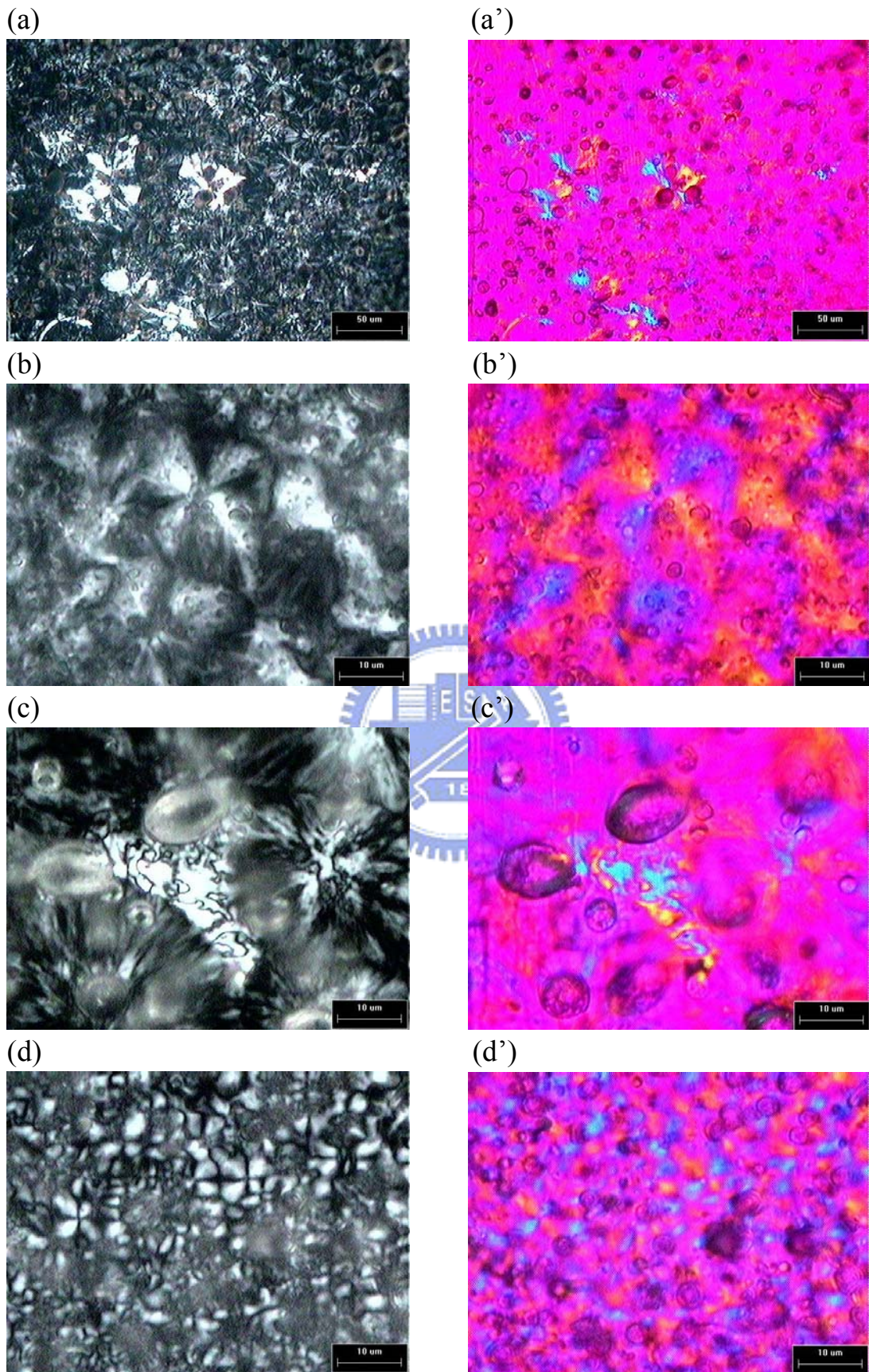


圖 29 PC/iPP(10/90)高頻型試片，成形壓力 500bar：(a),(b) outer phase, cross nicol (a'),(b') outer phase, 1λ (c) interface, cross nicol (c') interface, 1λ (d) inner phase, cross nicol (d') inner phase, 1λ

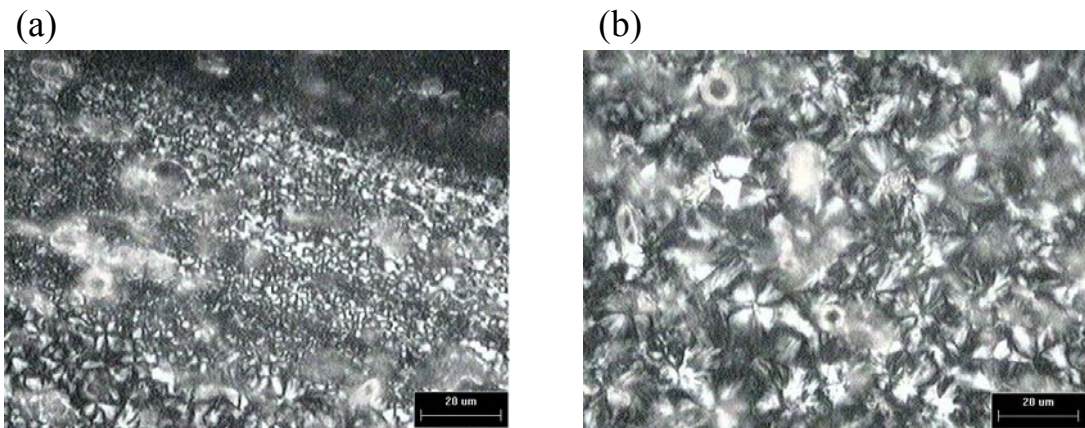


圖 30 PC/iPP(10/90)低頻型試片，成形壓力 500bar： (a) interface, cross nicol  
(b) inner phase, cross nicol

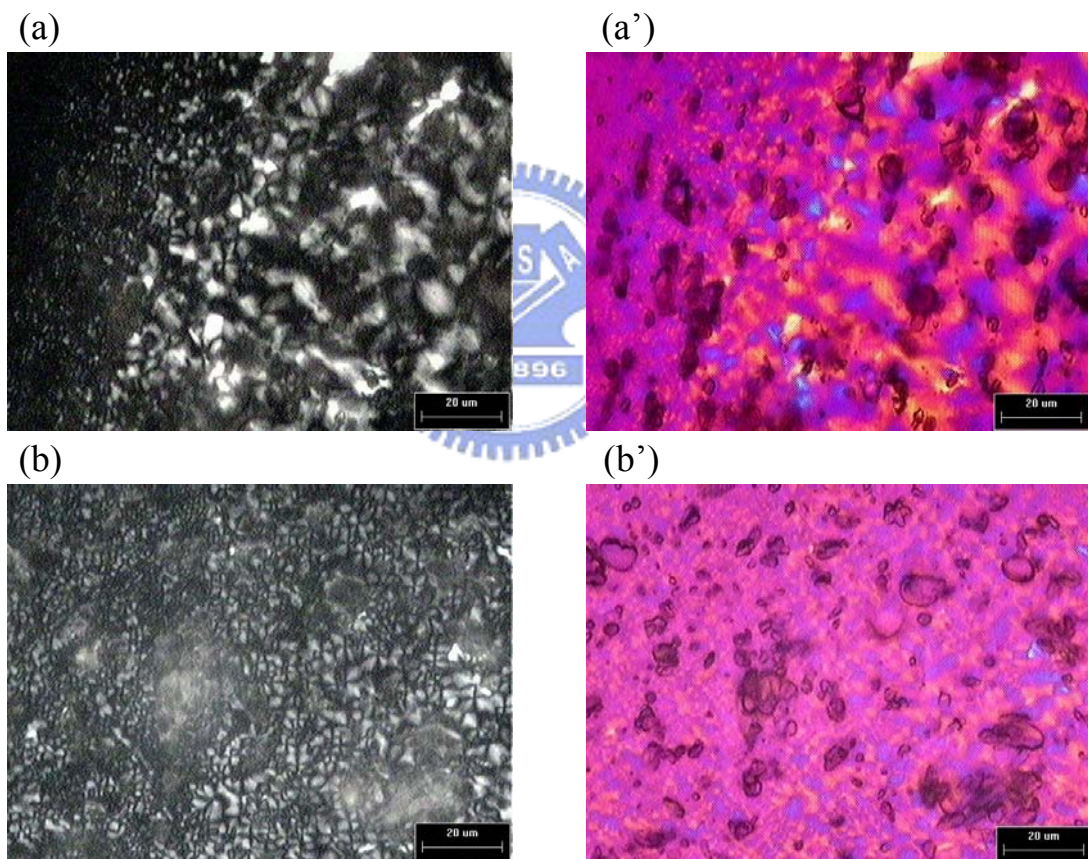


圖 31 PC/iPP(10/90)非等溫剪切試片，成形壓力 500bar： (a) interface, cross nicol (a') interface,  $1\lambda$  (b) inner phase, cross nicol (b') inner phase,  $1\lambda$

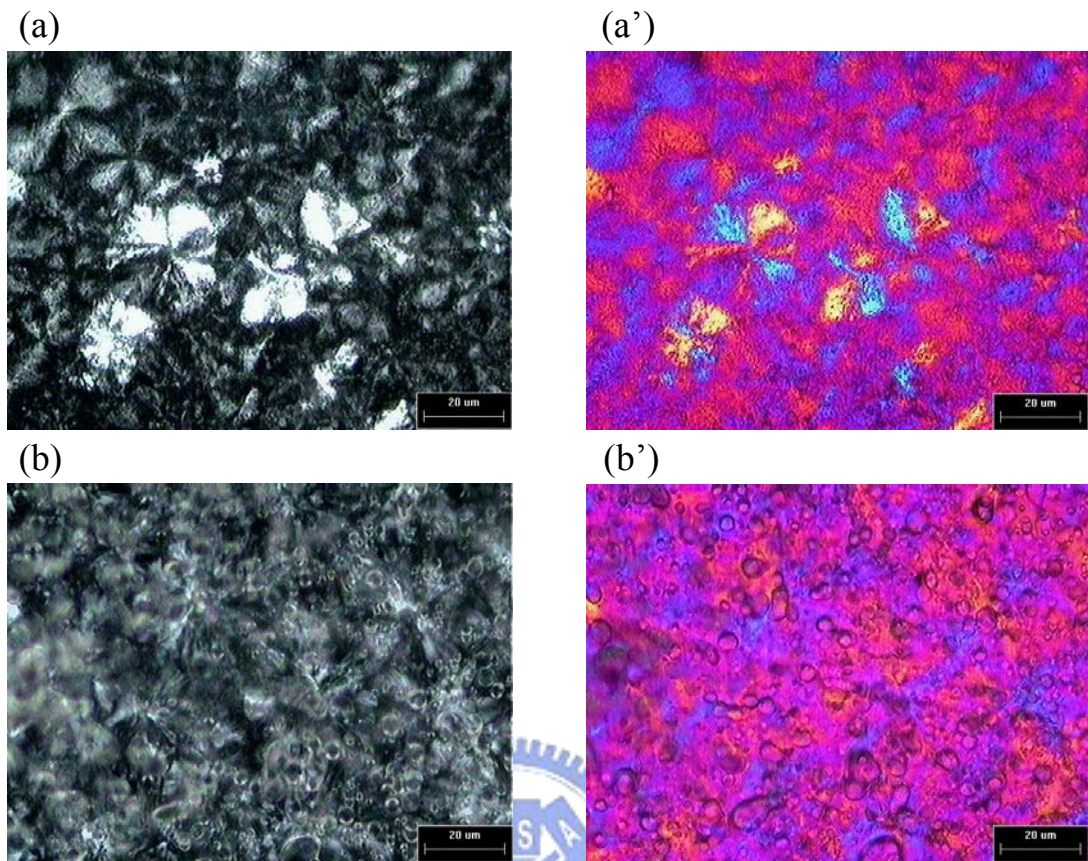


圖 32 PC/iPP(20/80)一般型試片，成形壓力 500bar: (a) outer phase, cross nicol  
 (a') outer phase,  $1\lambda$  (b) inner phase, cross nicol (b') inner phase,  $1\lambda$

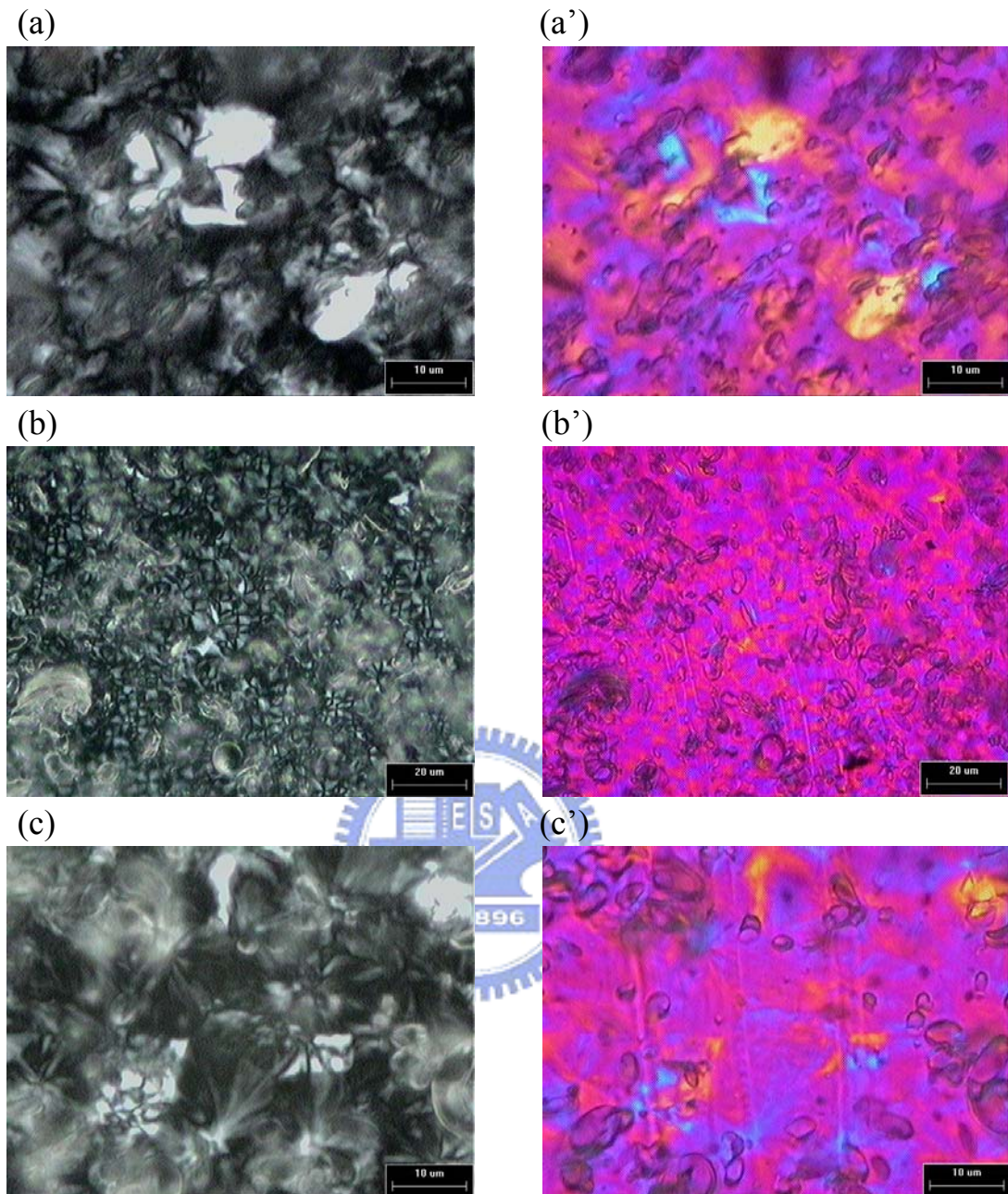


圖 33 PC/iPP(20/80)非等溫剪切試片，成形壓力 500bar： (a) interface, cross nicol (a') interface, 1λ (b) inner phase, cross nicol (b') inner phase, 1λ (c) inner phase, cross nicol (c') inner phase, 1λ



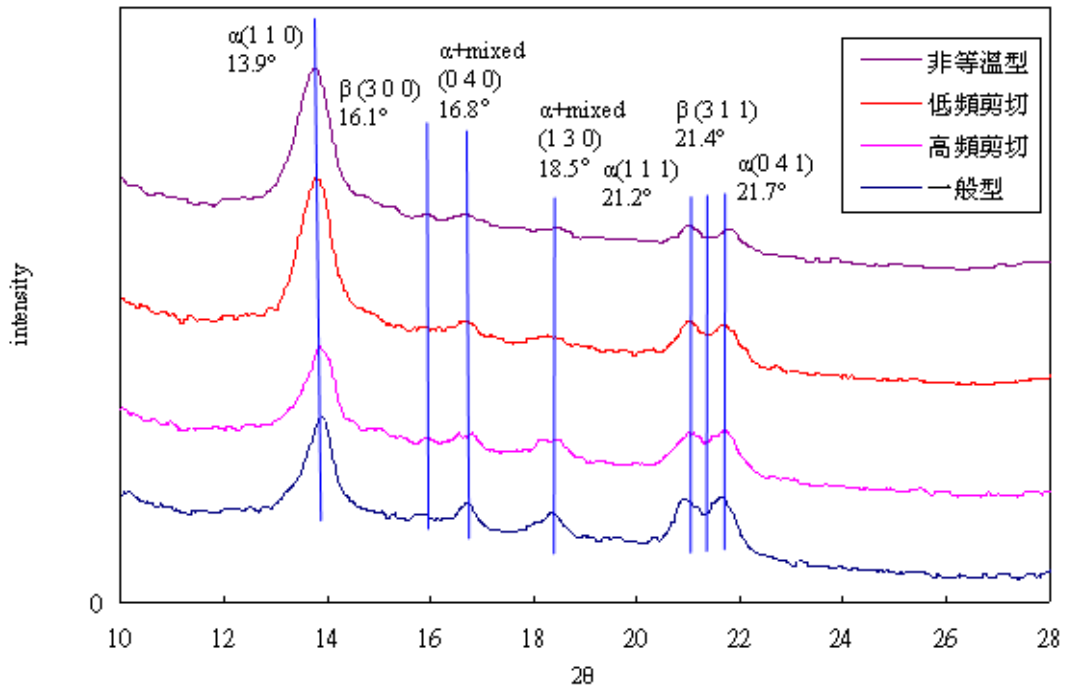


圖 34 純 iPP 之 X 射線繞射分析圖譜



PC/iPP(10/90)

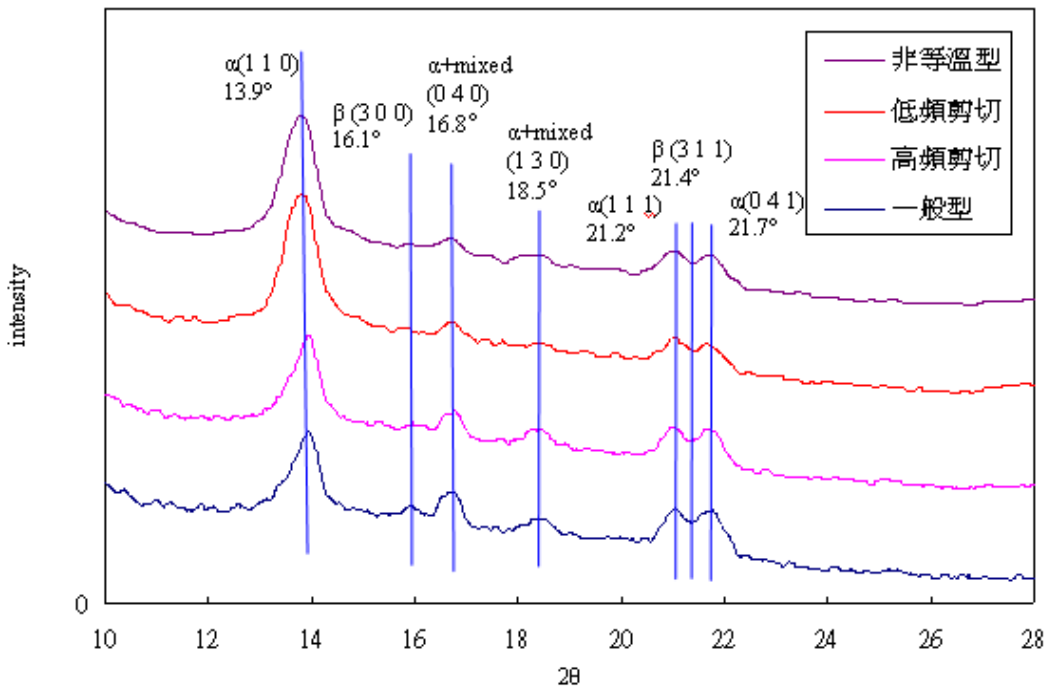


圖 35 PC/iPP(10/90)之 X 射線繞射分析圖譜

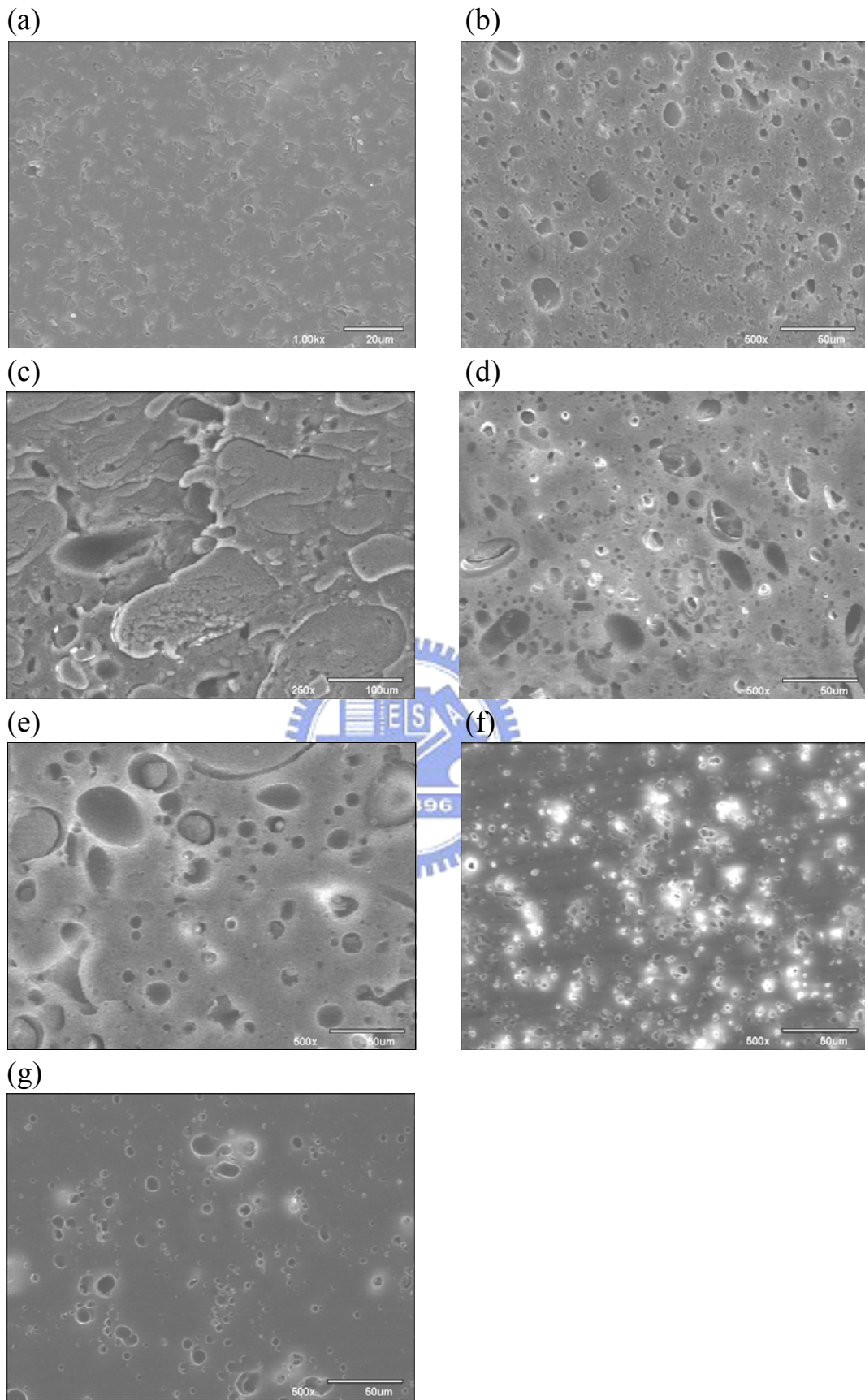


圖 36 PC/iPP 一般型試片之 SEM 照片，保壓力：500bar  
 PC/iPP: (a)90/10, (b)80/20, (c)60/40, (d)50/50, (e)40/60, (f)20/80, (g)10/90

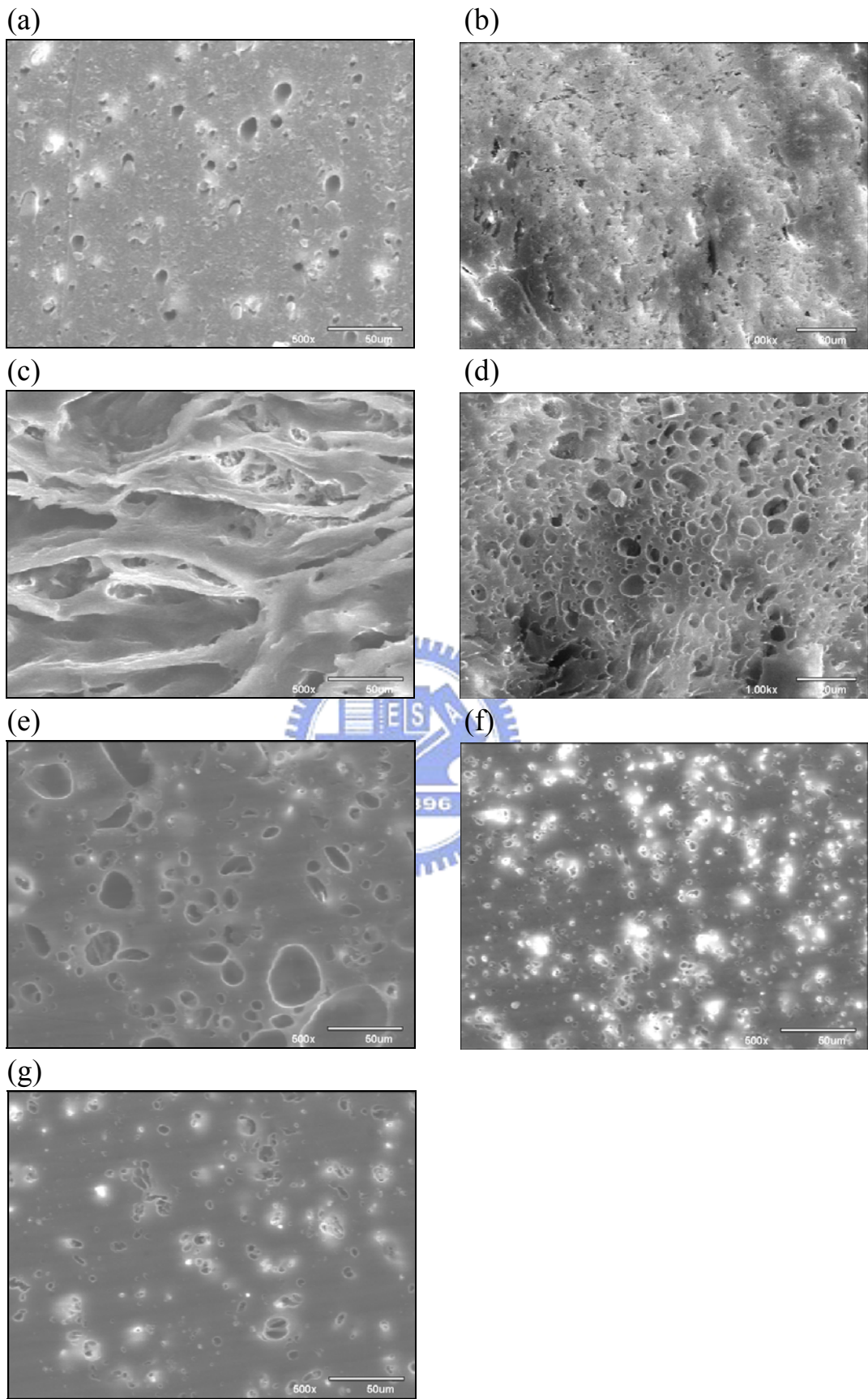


圖 37 PC/iPP 一般型試片之 SEM 照片，保壓力：1000bar  
 PC/iPP: (a)90/10, (b)80/20, (c)60/40, (d)50/50, (e)40/60, (f)20/80, (g)10/90

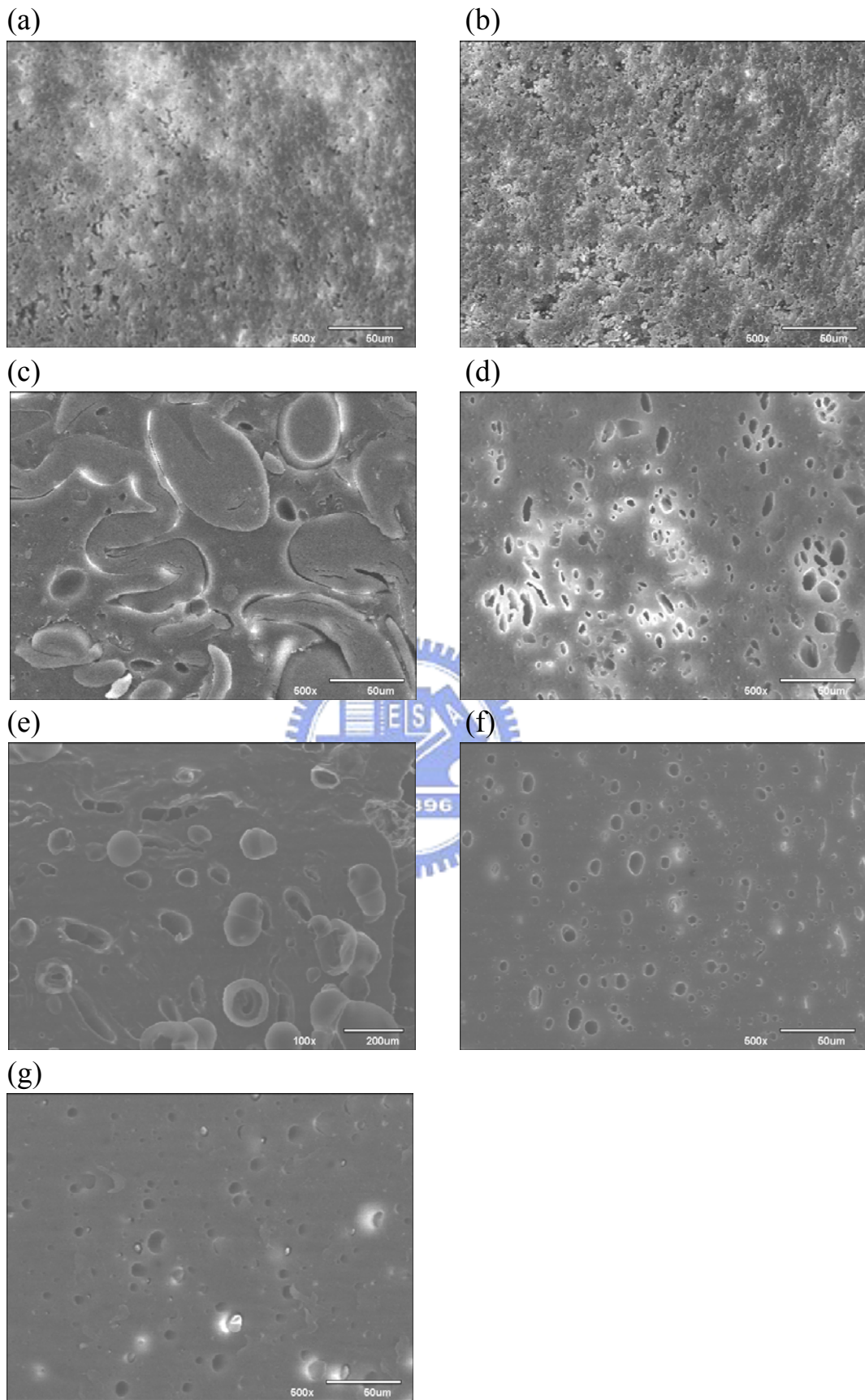


圖 38 PC/iPP 一般型試片之 SEM 照片，保壓力：1500bar  
 PC/iPP: (a)90/10, (b)80/20, (c)60/40, (d)50/50, (e)40/60, (f)20/80, (g)10/90

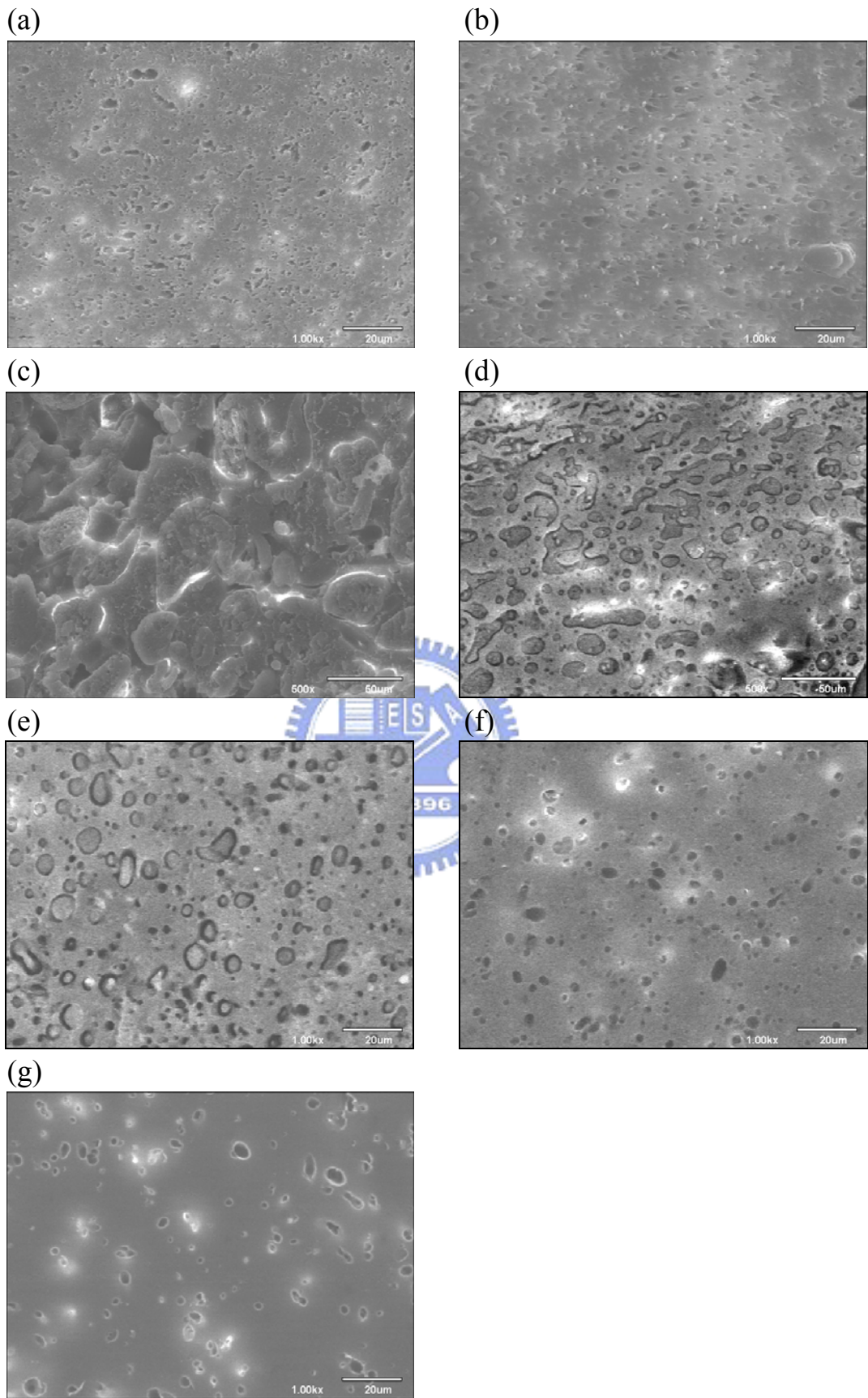


圖 39 PC/iPP 剪切型試片之 SEM 照片，保壓力：500bar  
 PC/iPP: (a)90/10, (b)80/20, (c)60/40, (d)50/50, (e)40/60, (f)20/80, (g)10/90

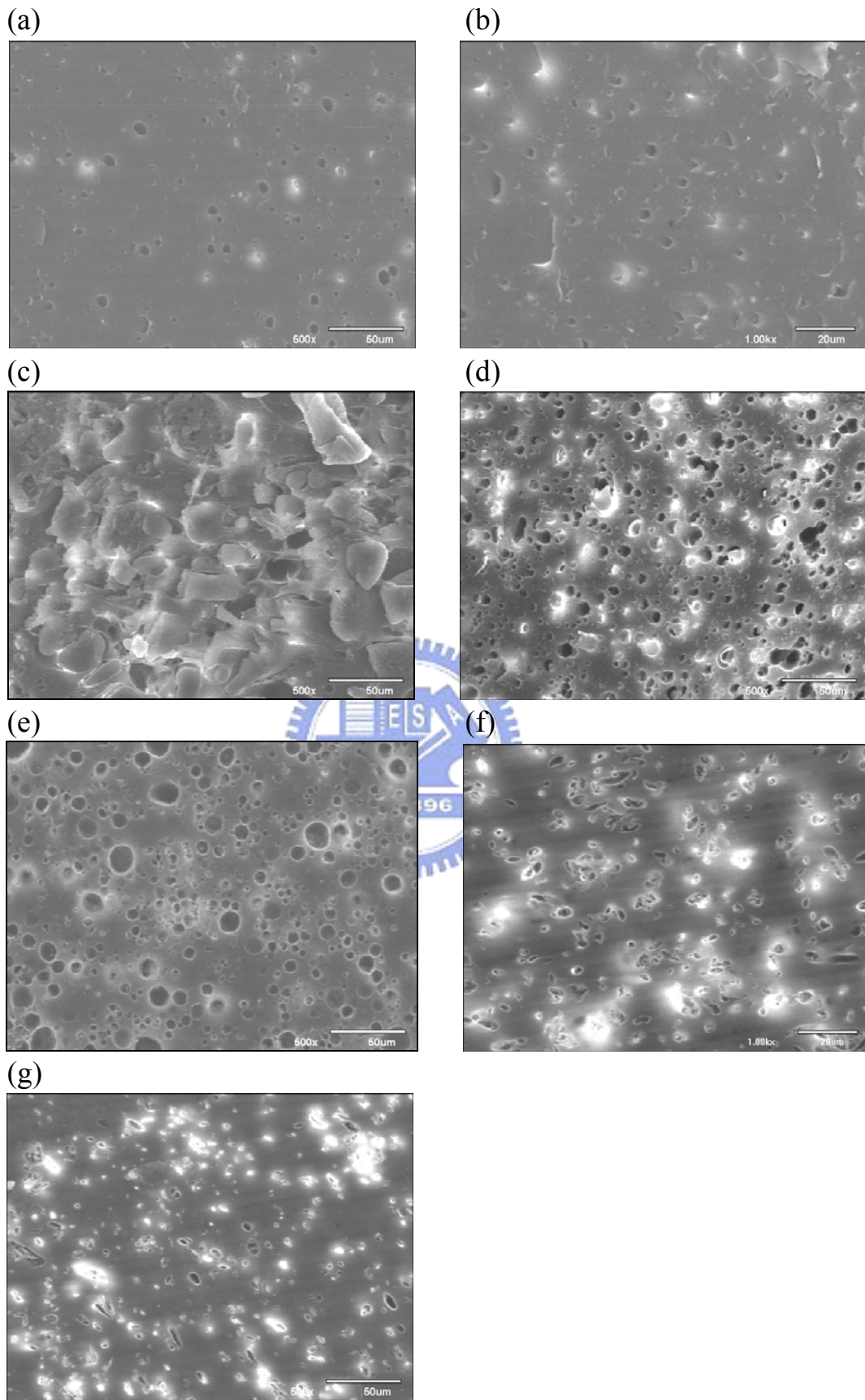


圖 40 PC/iPP 剪切型試片之 SEM 照片，保壓力：1000bar  
 PC/iPP: (a)90/10, (b)80/20, (c)60/40, (d)50/50, (e)40/60, (f)20/80, (g)10/90.

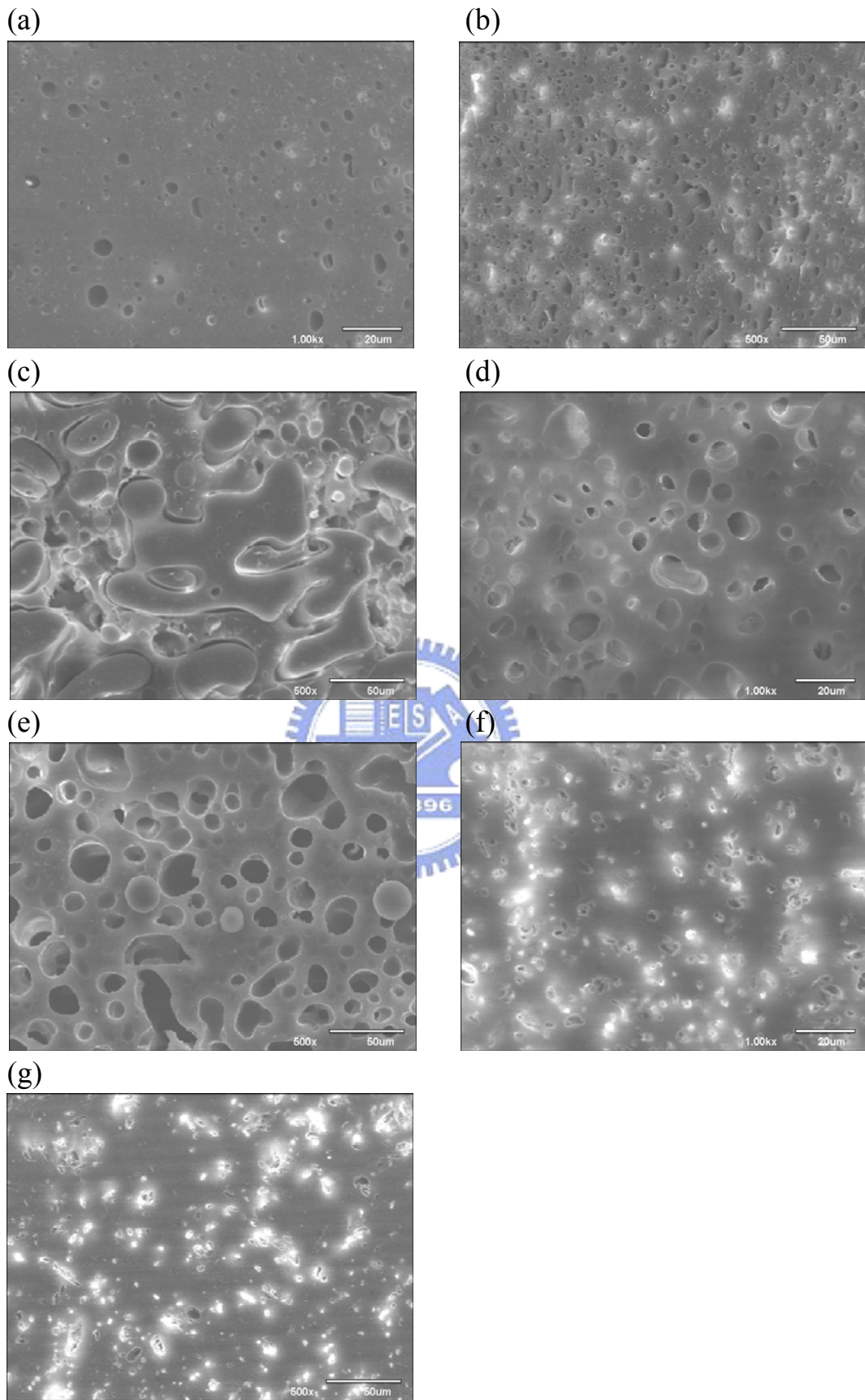


圖 41 PC/iPP 剪切型試片之 SEM 照片，保壓力：1500bar  
 PC/iPP: (a)90/10, (b)80/20, (c)60/40, (d)50/50, (e)40/60, (f)20/80, (g)10/90.

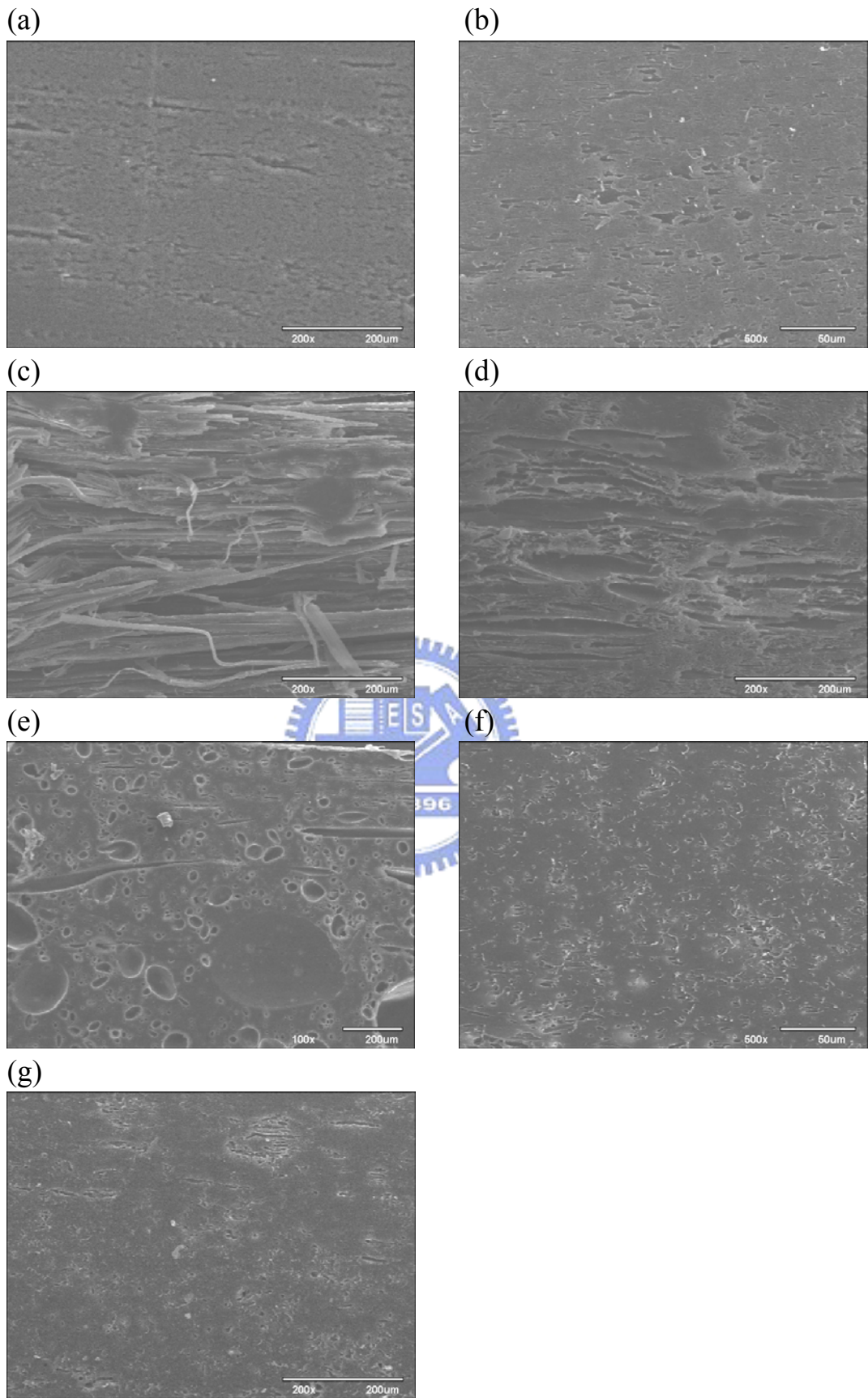


圖 42 PC/iPP 一般型試片，平行剪切方向斷面之 SEM 照片  
 PC/iPP: (a)90/10, (b)80/20, (c)60/40, (d)50/50, (e)40/60, (f)20/80, (g)10/90



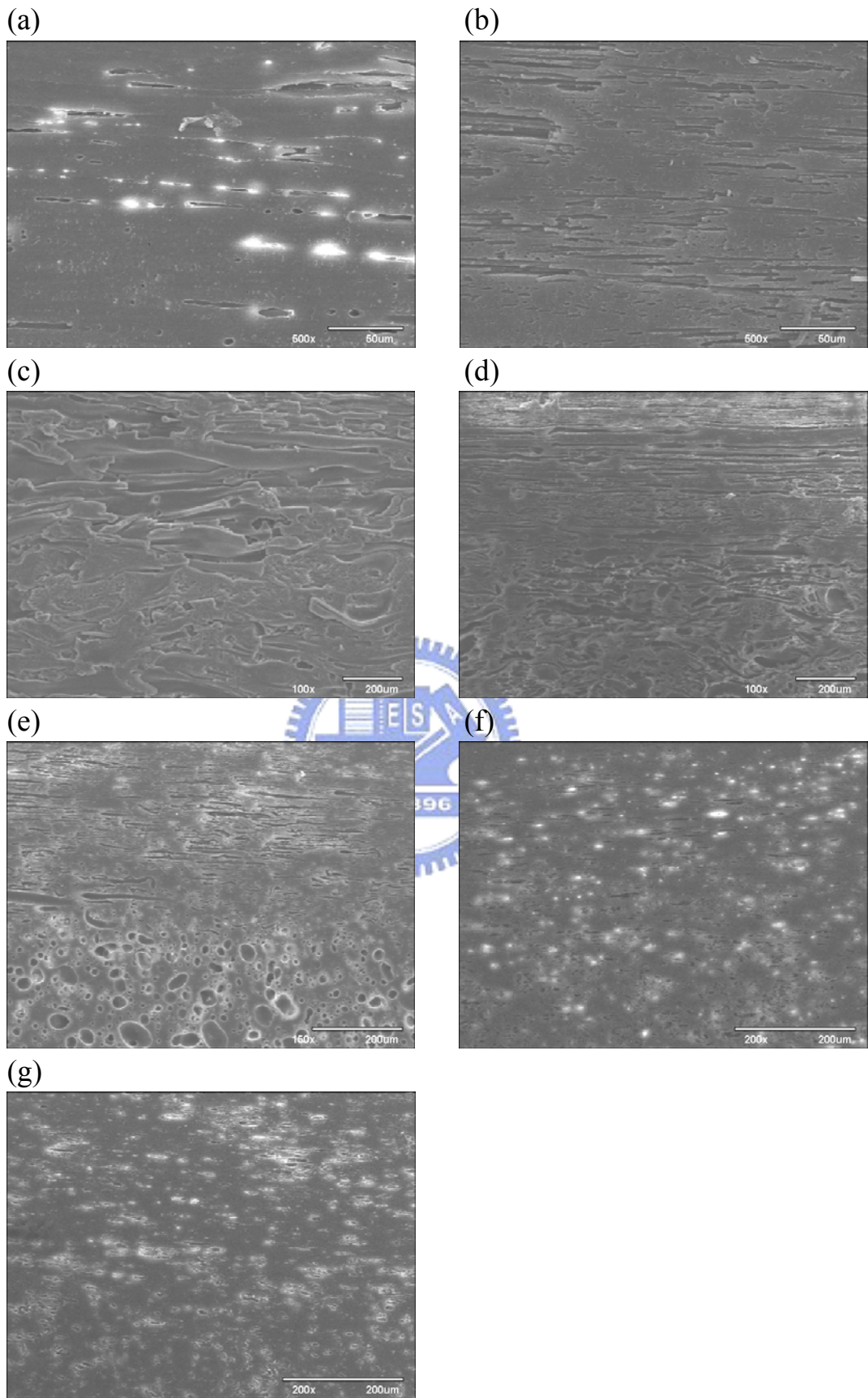


圖 43 PC/iPP 剪切型試片，平行剪切方向斷面之 SEM 照片  
 PC/iPP: (a)90/10, (b)80/20, (c)60/40, (d)50/50, (e)40/60, (f)20/80, (g)10/90

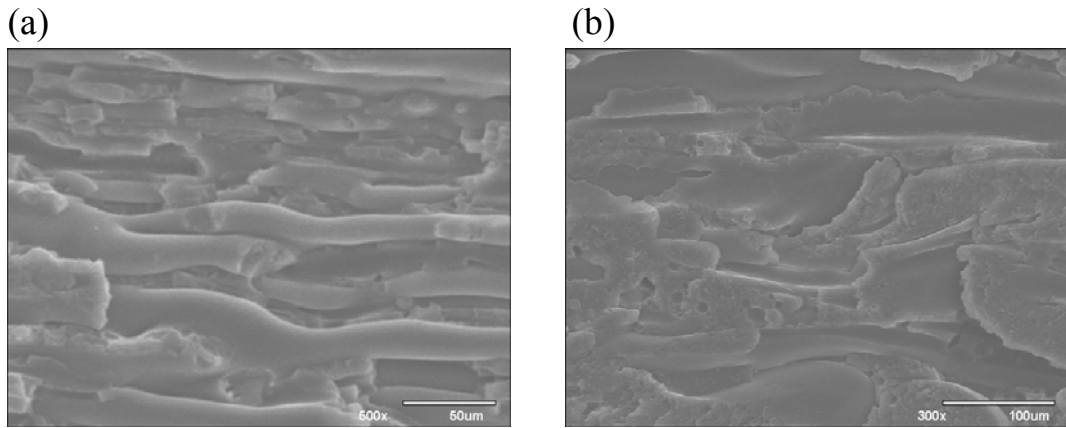


圖 44 PC/iPP(60/40)，平行剪切方向斷面之 SEM 照片

(a)：靠近表層，(b)：靠近內層

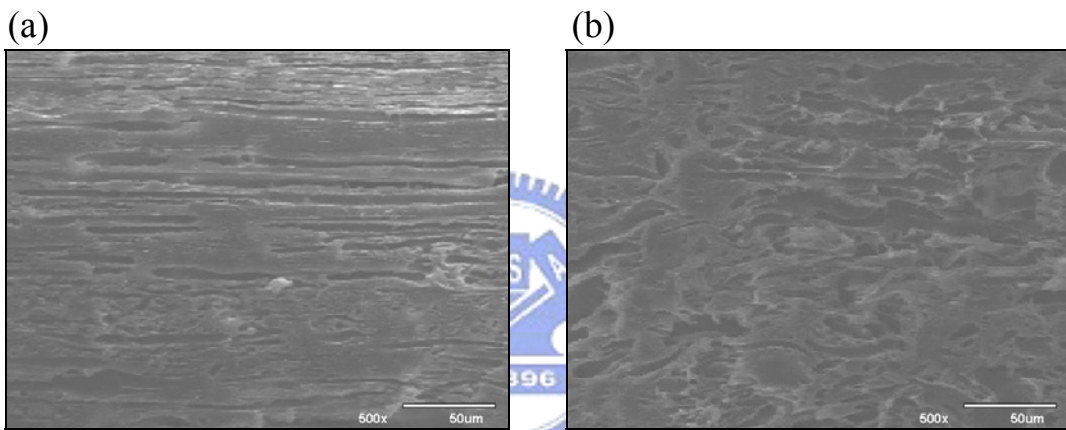


圖 45 PC/iPP(50/50)，平行剪切方向斷面之 SEM 照片

(a)：靠近表層，(b)：靠近內層

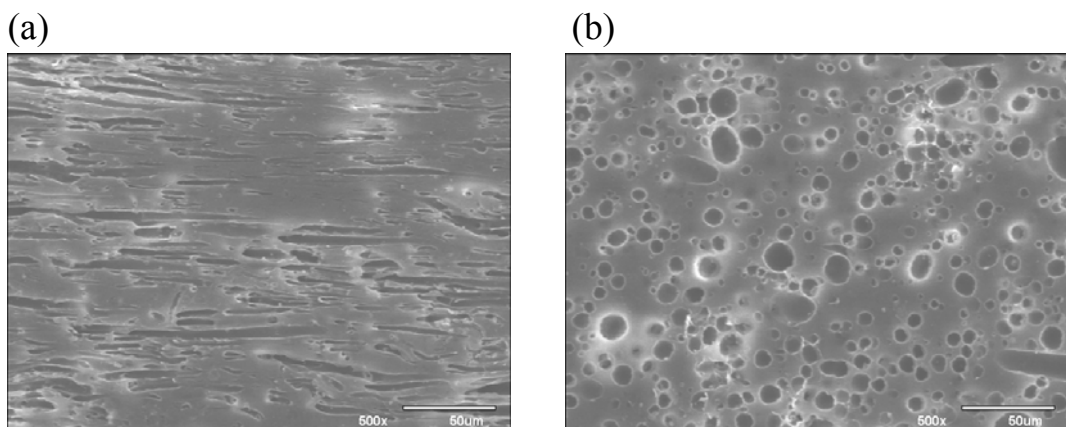


圖 46 PC/iPP(40/60)，平行剪切方向斷面之 SEM 照片

(a)：靠近表層，(b)：靠近內層

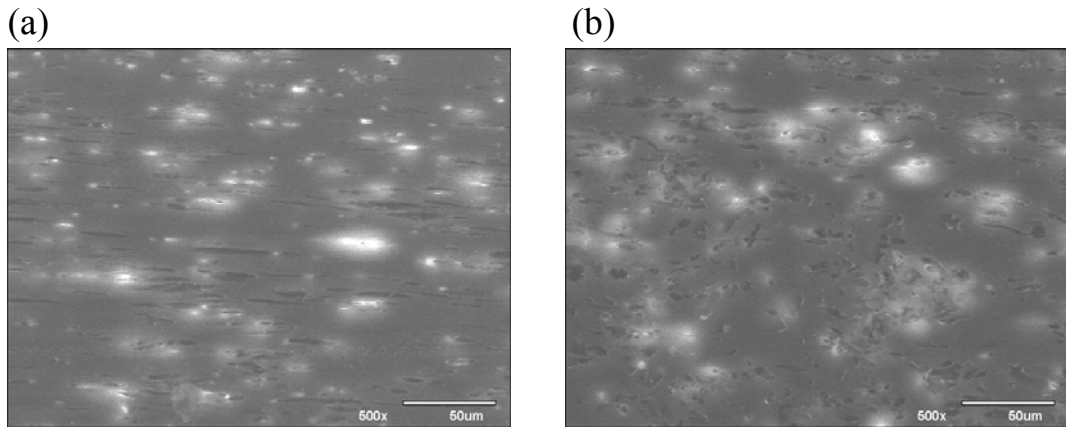


圖 47 PC/iPP (20/80)，平行剪切方向斷面之 SEM 照片

(a)：靠近表層，(b)：靠近內層

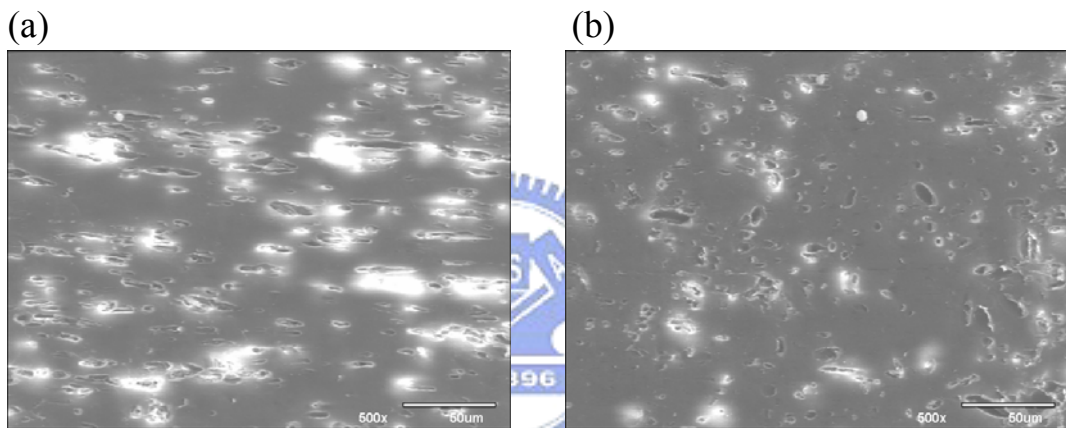


圖 48 PC/iPP (10/90)，平行剪切方向斷面之 SEM 照片

(a)：靠近表層，(b)：靠近內層

一般型試片

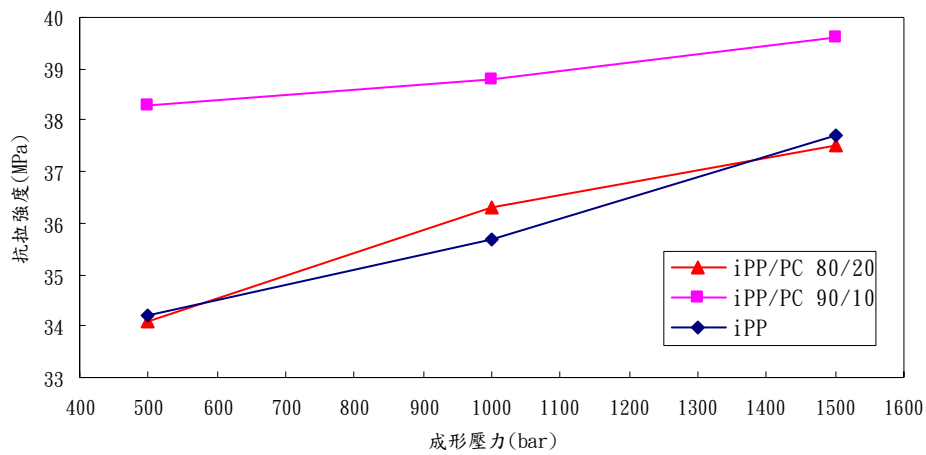


圖 49 成形壓力與抗拉強度關係圖

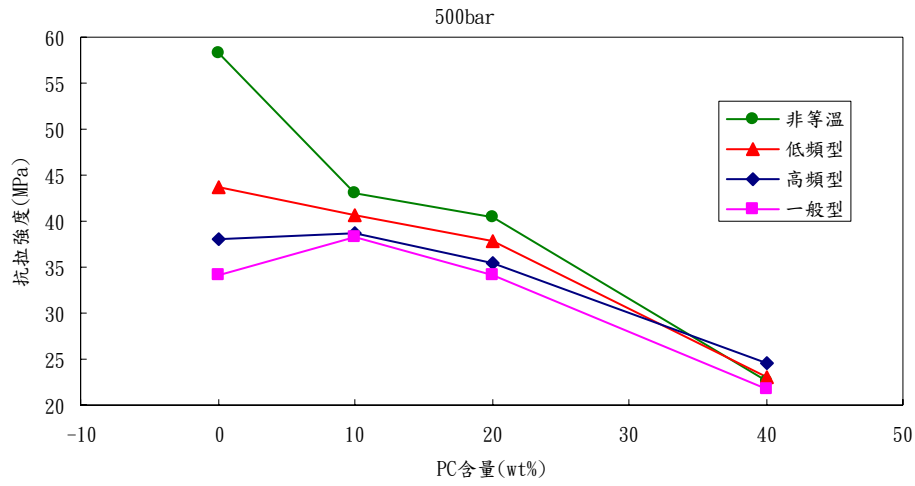


圖 50 PC/iPP 聚摻物施加各種剪切操作之 PC 含量與抗拉強度關係

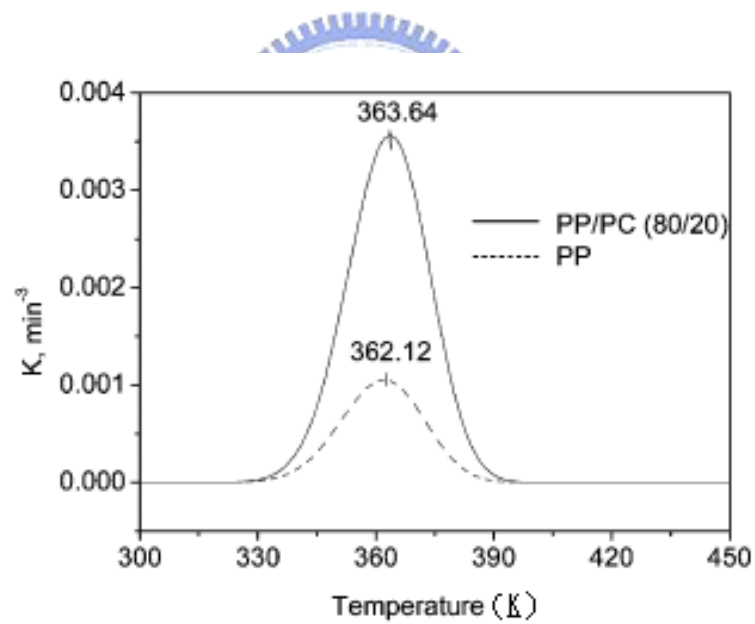


圖 51 Chaoqin Li[6]等人實驗預估純 PP 及 PC/PP(20/80)的結晶速率常數曲線

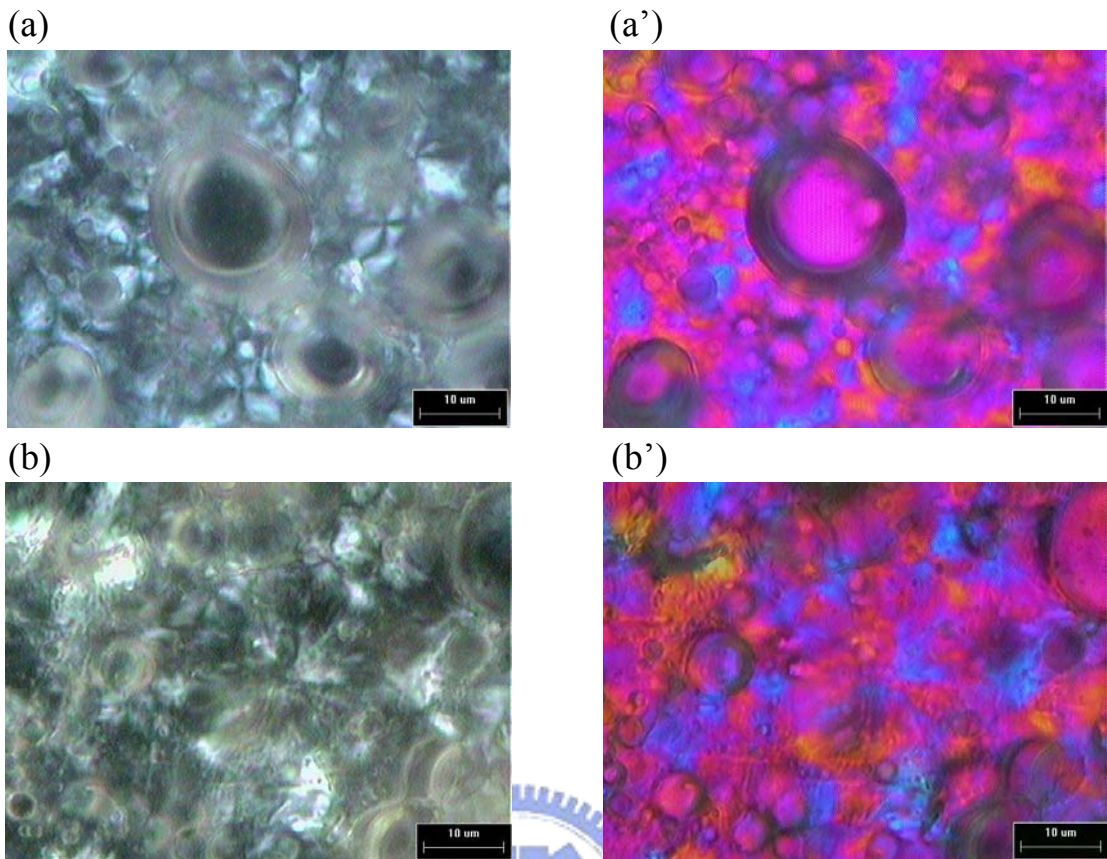


圖 52 PC/iPP(40/60)一般型試片，成形壓力 500bar : (a) outer phase, cross nicol  
 (a') outer phase, 1λ (b) inner phase, cross nicol (b') inner phase, 1λ



圖 53 PC/iPP(40/60)高頻型試片，成形壓力 500bar : inner phase, cross nicol

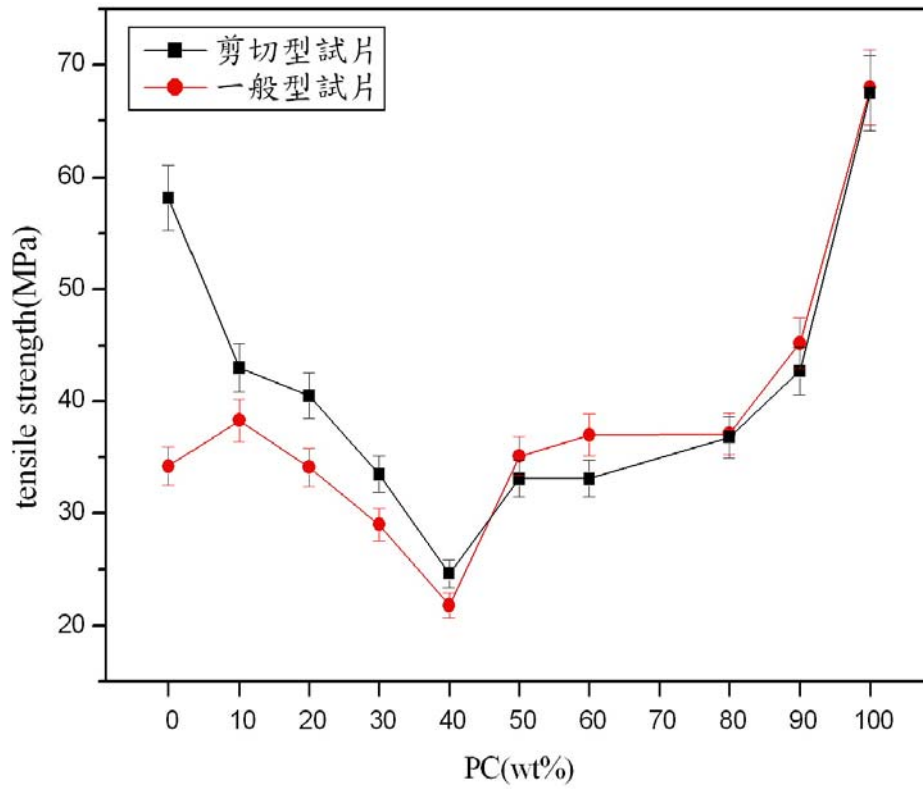
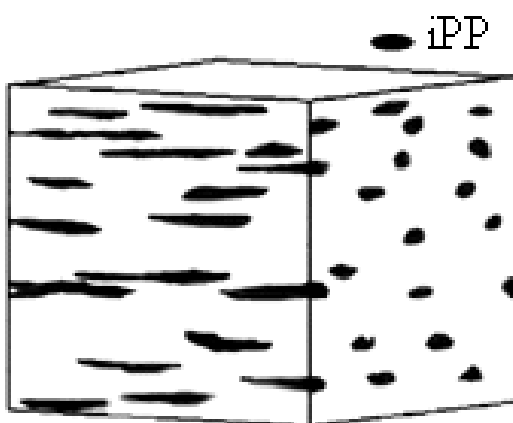
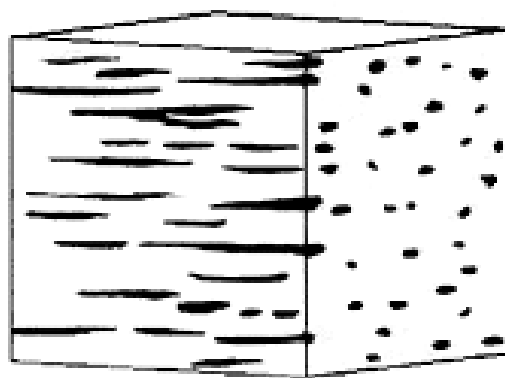


圖 54 PC/iPP 聚摻物剪切型與一般型試片之 PC 含量與抗拉強度關係

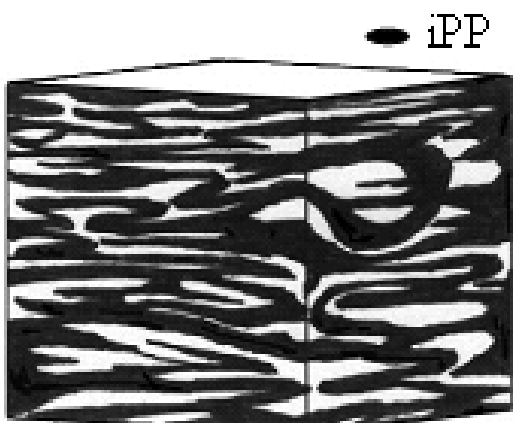
(a) 一般型，iPP ≤ 20%



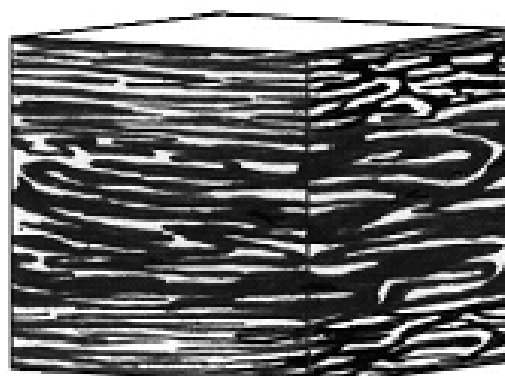
(b) 剪切型，iPP ≤ 20%



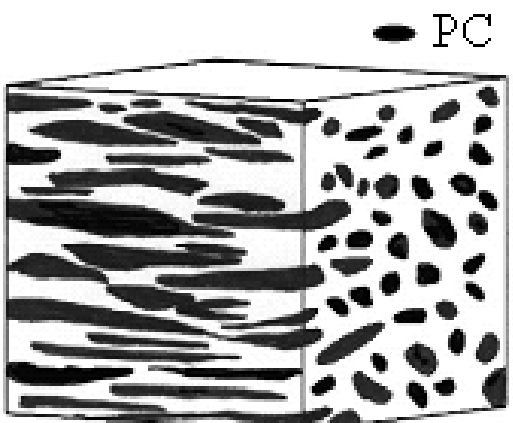
(c) 一般型，PC/iPP(60/40)



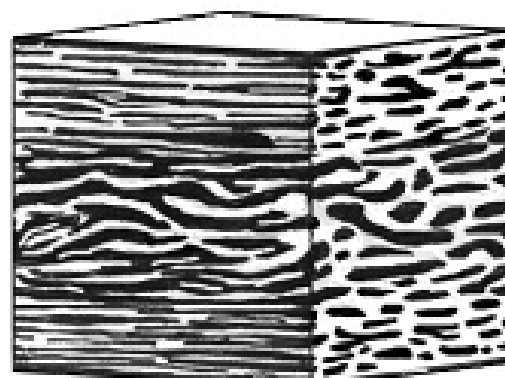
(d) 剪切型，PC/iPP(60/40)



(e) 一般型，PC/iPP(50/50)



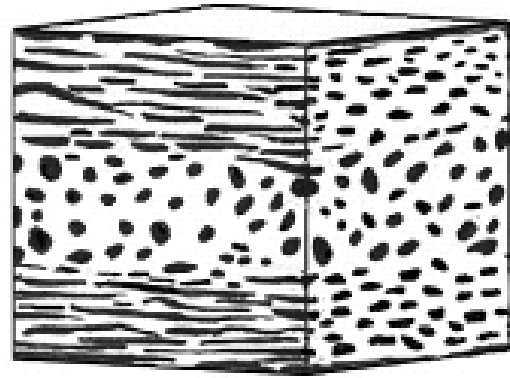
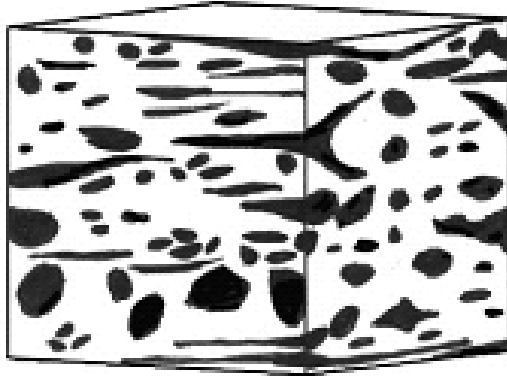
(f) 剪切型，PC/iPP(50/50)



(g) 一般型，PC/iPP(40/60)

(h) 剪切型，PC/iPP(40/60)

● PC



(i) 一般型，PC  $\leq 20\%$

(j) 剪切型，PC  $\leq 20\%$

● PC

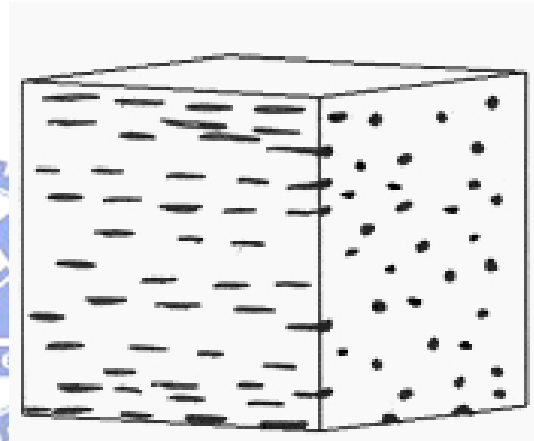
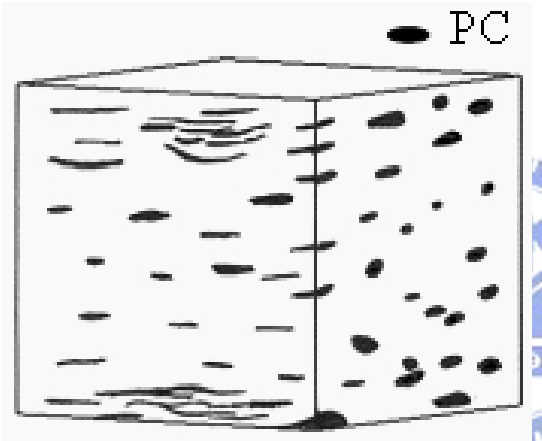


圖 55 PC/iPP 摻混物相分佈形態組合立體示意圖



## 第五章 PC/PEEK 摻混物之高階結構觀察技術開發及熱學行為探討

### 5.1 摻混材料的備製

兩種 PC 材料分別與 PEEK 依重量比例 20%~80% 進行摻混作業。原材料膠粒首先在 90°C 烘箱乾燥 10hr，再送進雙螺桿擠製機中摻混，擠製機轉速設定在 200rpm，料管溫度為 350~380°C，擠出物以冷水急速冷卻及切粒，此摻混程序須重覆兩次，以確保摻混物之均勻性。切粒後所形成的膠粒置於 90°C 烘箱中乾燥，去除水份，取樣進行 TGA 及 DSC 分析。另外，各種比例的 PC/PEEK 摻混物分別秤取約 1g，以熱壓成形機升溫至 380°C、5min 後，再施予 500kgf 力維持 2min，壓成約 1~1.5mm 厚度之試片，然後迅速放入冷水中急速冷卻，以維持融熔狀態之非結晶形態，作為摻混物組織形態觀察使用。

### 5.2 TGA 分析

TGA 分析係使用美國 Dupont 儀器公司 TA2950 之 TGA 分析儀進行量測。主要用來了解 PC 與 PEEK 材料之裂解溫度，並藉由長時間之持溫裂解，了解不同等級之 PC 材料與 PEEK 摻混之可行性。測試用樣品首先置於 90°C 烘箱，24hr 去除水份。裂解溫度點之量測係取約 10mg 樣品，以 20°C/min 之升溫速率升溫至 700°C，以量測其起始(onset)裂解溫度點，至於起始裂解溫度點之定義則取原始測試樣品重量損失的 5% 之位置點為該測試樣品之起始裂解溫度點。長時間持溫裂解試驗則針對原材料及摻混後之材料分別進行。原材料持溫裂解實驗於每次實驗時，分別量取約 10mg 樣品，以大約 200°C/min 之升溫速率模擬螺桿摻混加工之快速升溫情況，並於高溫情況(光學級 PC(PC1)、耐高溫級 PC(PC2) 為 350~400°C，PEEK 為 350~450°C) 停留 1hr，了解螺桿多次摻混加工時，原材料受高溫裂解程度。摻混後之材料則選用 20/80, 50/50, 80/20 三種比例，分別量取約 10mg 樣品，以大約 200°C/min 之升溫速率，模擬摻混材料成形加工時之快速升溫情況，並於高溫情況(350~390°C) 停留 1hr，以了解成形加工時摻混材料於料管長時間滯留之裂解程度及材料之高溫熱穩定性。

### 5.3 試片處理及高階結構觀察

為了判別不同比例之 PC/PEEK 摻混物之組織形態，經熱壓成形之試片(約 1~1.5mm 厚)，以#2500 之細砂紙，加水旋轉研磨，去除表面雜質。由於 PEEK 能被硝酸、鉻酸及硫酸蝕刻，PC 亦可溶於丙酮(acetone)或二乙基三胺(Diethylenetriamine)等有機溶劑中，故試片處理用之蝕刻液，選用 50%鉻酸水溶液、硝酸、丙酮及二乙基三胺等四種。將 PC/PEEK 摻混物試片，觀察面朝下置於預先調配好之蝕刻液中，每隔一段時間取出觀察蝕刻後之組織形態變化，本實驗之組織形態觀察係採用 ZEISS Axioskop 40(最大倍率 1000x)光學顯微鏡(OM)進行觀察。

### 5.4 DSC 分析

DSC 分析係使用美國 Perkin-Elmer 公司 Pyris 1 熱示差掃描卡計進行量測。保護氣體為氮氣，並以錫(indium)及鋅(zinc)作為參考標準進行溫度校正。為了量測玻璃轉移溫度( $T_g$ )，各種比例之摻混樣品均稱取約 10mg，以 20°C/min 之升溫速率從室溫升溫至 400°C，並持溫 5min 以去除熱履歷，然後以液態氮急速冷卻至室溫，保持 10min 以達平衡狀態後，進行第二次升溫掃描，以得到摻混物之  $T_g$  點。純 PC 樣品則執行相同的程序，差異點為從室溫升至  $T_g+50^\circ\text{C}$ 。非等溫結晶部份，稱取各種比例之摻混樣品(含純 PEEK 樣品)約 10mg，以 20°C/min 之升溫速率從室溫升溫至 400°C，並持溫 5min 以去除熱履歷，然後以 20°C/min 之冷卻速率降溫至室溫。等溫結晶部份，稱取純 PEEK、比例(20/80)、(50/50)及(80/20)之摻混樣品各約 10mg，以 20°C/min 之升溫速率從室溫升溫至 400°C，並持溫 5min 以去除熱履歷，然後以 100°C/min 之冷卻速率急速冷卻至預先設定之結晶溫度( $T_c$ )，並在  $T_c$  保持足夠長的時間以供結晶完全成長，最後再以 20°C/min 之升溫速率升溫至 400°C，以觀察熔點( $T_m$ )的變化情形。

### 5.5 實驗結果及探討

#### 5.5.1 PC/PEEK 摻混之可行性探討(TGA 分析)

由於商用級 PC 與 PEEK，高溫加工之耐溫性質差異很大，一般而言，

材料摻混時須經過擠製作業一至二次，切粒後再經過射出成形機之螺桿熔融射出，大型射出成形品因成形週期(cycle time)較長，每次射出行程之殘留量勢必長時間滯留於高溫料管或熱澆道中，若材料之耐溫性質不佳，在加工階段會造成材料之裂解，直接影響成形品之物性。所以首先藉由 TGA 的分析，了解 PC1, PC2 及 PEEK 三種原材料之裂解溫度，圖 56 顯示三者之裂解溫度依次為 PEEK(578°C) > PC2(513°C) > PC1(470°C)。而在圖 57 的 PEEK 持溫裂解曲線中發現，經過 370°C 與 390°C 持溫 1hr，最後重量損失接近於 0，且重量損失曲線之斜率逐漸減少，在抵達水平時，重量損失約為 0.01%，若升溫至 400°C 持溫 1hr，則重量損失之曲線較為傾斜(sharp)，在抵達水平時，重量損失約為 0.18%，此項結果與 Jonas 和 Legras 在 385、400、420°C 重量損失約 0.1%之結果相符[34]。若升溫至 450°C 持溫 1 hr，重量損失曲線斜率則增大，呈現逐漸下降之趨勢，亦無水平段曲線出現，顯見在 450°C 以上，PEEK 之熱穩定性不佳，不適合進行摻混加工作業，適合加工之溫度則在 400°C 以下，故若 PC/PEEK 摻混之溫度在 390°C 以下時，可將 PEEK 部分之重量損失忽略不計。

在商用級 PC 之持溫裂解實驗中，則選用兩種不同耐溫等級之 PC，光學級 PC1 及耐高溫級 PC2，其持溫裂解曲線分別為圖 58。在較低之持溫溫度及較少之持溫時間下，PC1 表現較佳之耐溫特性，尤其在 350~360°C 之持溫溫度下，持溫時間 20min，PC1 幾乎沒有重量損失。但在較高之持溫溫度及較少之持溫時間下，PC2 則表現出較佳之耐溫特性，尤其在 370°C 以上，明顯比 PC1 有較少之重量損失。若以較長之持溫時間進行比較，PC1 僅在持溫溫度 350°C，持溫時間 30min 之情況下，有較少之重量損失，其餘均是 PC2 有較少之重量損失，而且愈高溫(<400°C 時)，持溫時間愈久，PC2 更展現極佳之耐溫特性及熱穩定性，詳如表 8 及 9。在圖 58 中，PC1 在 390°C 持溫溫度下，保持 60min，其持溫裂解曲線從 20min 以後則呈現大幅上下波動之情形，重量曲線持續快速下滑，至 60min 時，重量損失幾達原重量之 20%。此外，PC1 在 390°C，60min 持溫以後之樣品表面呈現深黑顏色判定，PC1 之高溫耐溫性較差，不適合與高溫材料進行 360°C 以上，長時間之螺桿摻混及成形作業。但由於 PEEK 為一結晶材料，通常與其他材料摻混溫

度須大於其  $T_m$  點(摻混溫度約 350~380°C)，否則無法由模頭擠出，故一般在摻混時，料管溫度設定為 380°C，以使材料經過螺桿時維持高流動速率，並調整高扭力以確保完全地混合[35]。因此，由 TGA 持溫裂解分析可得知，若選用 PC 材料與 PEEK 摻混，則須選用熱穩定性較佳之 PPC(PC2)為宜，其 TGA 持溫裂解的數據資料詳如圖 58(表 8 及 9)。

若將 PC2 與 PEEK 以各種不同比例摻混後，分別進行 TGA 持溫裂解試驗，詳如圖 59 所示。在表 10 至表 12 詳細列出 PC2/PEEK(20/80)、(50/50) 及(80/20)在 350~390°C 之持溫裂解重量變化，由其結果發現，在表 10、11 及 12 的第三欄，整體樣品之持溫 60min 後之重量變化，除 PC2/PEEK(80/20) 比例因混入 PEEK 比例較少，影響較不明顯外，其餘均較純 PC2 (表 9)之重量損失為小，且持溫溫度愈高，PEEK 對 PC2 之裂解更具有遮蔽之效果；除了 TGA 持溫裂解實驗外，亦可由圖 56 之裂解溫度曲線中，20/80(518°C) > 50/50(514°C) > 80/20(513°C) > PC2(512°C)之裂解溫度順序獲得合理之解釋，且 PEEK 含量愈高，對 PC2 裂解之遮蔽效應愈顯著，故 PEEK 對於整體樣品之熱穩定性具有提昇效果。

### 5.5.2 PC2/PEEK 摻混物之高階組織形態

以光學顯微鏡(OM)直接觀察 PC2/PEEK 摻混物之高階組織形態(morphology)，其辨識能力極其有限，且無正確或標準之處理程序[47]，為增強其辨識效果及解析度，本實驗採用化學蝕刻之方法進行試片處理。由於 PEEK 可被鉻酸( $\text{CrO}_3$ )，硝酸( $\text{HNO}_3$ )及硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )等酸液蝕刻，PC 則可溶於丙酮(Acetone)及二乙基三胺(Diethylenetriamine)等有機溶劑中，故均可選用作為分辨 PC2/PEEK 摻混物之蝕刻液。由於光學顯微鏡之景深(the depth of field)較小，因此，須調配適當濃度之蝕刻液，並控制其蝕刻時間，以避免過度蝕刻影響圖像之辨識能力，並獲得較佳之圖像(image)解析度。在 50% 鉻酸水溶液中，蝕刻約 72hr，各種比例之 PC2/PEEK 摻混物之組織形態，詳如圖 60。若置於硝酸中蝕刻，由於各比例被蝕刻之辨識效果不一，蝕刻時間約為 72~96hr，各種比例之 PC2/PEEK 摻混物之組織形態，詳如圖 61。另以丙酮進行蝕刻，蝕刻時間為 10~20sec，絕大部份比例之組織形態均可

明顯辨識，惟(20/80)之摻混物即使增長蝕刻時間仍無法清楚辨識圖像，其各種比例之 PC2/PEEK 摻混物之組織形態，詳如圖 62。若以二乙基三胺進行蝕刻，蝕刻時間為 15~30min，絕大部份比例之組織形態均可明顯辨識，惟(20/80)之摻混物即使增長蝕刻時間仍無法清楚辨識圖像，其各種比例之 PC2/PEEK 摻混物之組織形態，詳如圖 63。

由鉻酸、硝酸、丙酮及二乙基三胺蝕刻後之組織形態可以看出，在 PC2/PEEK(20/80)之摻混形態，呈現不規則狀之連續相分佈，無法有效分辨單一材料之分佈情況，如圖 60(a)及圖 61(a)。在 PC2/PEEK(40/60)中，可明顯看出 PC2 為較小相(minor phase)，以小顆粒之形式分散於 PEEK 基材中，如圖 60(b)、圖 61(b)及圖 62(b)。在 PC2/PEEK(50/50)及(60/40)則屬於共連續相(co-continuous phase)之組織形態，如圖 60(c)、(d)、圖 61(c)、(d)、圖 62(c)、(d) 及圖 63(c)、(d)。在 PC2/PEEK(80/20)之比例中，PEEK 則以大小不同之顆粒呈現分散相散佈於 PC2 基材中，如圖 60(e)、圖 61(e)、圖 62(e) 及圖 63(e)。至於不同蝕刻液之形態觀察辨識能力方面，在 PC2/PEEK(20/80)及(40/60)之比例中，由於 PEEK 為較多相，故 PEEK 部份會被鉻酸及硝酸蝕刻液所蝕去，在(40/60)比例之顆粒狀部分則為 PC，可由光學顯微鏡之對焦過程，得知顆粒部份均為凸出之顆粒，至於(20/80)比例部份，由於 PC 所佔比例較少，而且十分均勻地分散於 PEEK 基材中，故蝕刻後並未看到小顆粒狀 PC 凸出於 PEEK 基材中。但由於鉻酸水溶液對 PEEK 之蝕刻相當均勻，故相形態均蝕刻非常銳利(sharp)，對形態之辨識十分有幫著，解析度亦佳。相較之下，硝酸對 PEEK 蝕刻則較不激烈，且蝕刻所需時間較長，故採用純液(未加以稀釋)進行蝕刻，惟蝕刻之邊界部份較為平緩，對於兩相邊界之觀察，其辨識能力不如鉻酸水溶液蝕刻之樣品清晰，且硝酸長時間蝕刻後樣品會有變形扭曲現象，較不利於形態辨識，且光學顯微鏡有景深較小的限制，故倍率大於 500 倍時，有圖像解析度不佳之情況發生。在 PC2/PEEK(50/50)、(60/40)之共連續相及 PC2/PEEK(80/20)之 PEEK 分散相，由於 PEEK 約等同或小於 PC 之含量，兩種蝕刻液對 PEEK 均可有效蝕刻並可以明顯辨識兩相分佈情形。在丙酮蝕刻液方面，由於丙酮僅能對 PC 蝕刻，而且反應速率極快，故在蝕刻時間之控制較為不易。其中

PC2/PEEK(20/80)，由於 PC 所佔比例較小，且摻混後受到分子間改質之影響，抗化學性增強，使其幾乎完全無法被丙酮溶劑蝕刻，故出現單一相，甚至在蝕刻時間增長至 144hr 以上，仍無法有效辨識。但在 PC2/PEEK(40/60)、(50/50)、(60/40)及(80/20)比例時，則可以丙酮蝕刻 10~20sec 後，明顯分辨其相邊界，如圖 62(b)-(e)所示。DETA 蝕刻液則有類似之蝕刻結果，如圖 63 所示。

故以光學顯微鏡進行 PC2/PEEK 摻混物形態觀察時，使用蝕刻液蝕刻後之解晰度依序為：50%鉻酸水溶液 > 丙酮 > 二乙基三胺，硝酸純液因造成試片變形，較不適合於 PC/PEEK 摻混物使用。

### 5.5.3 PC2/PEEK 的相容性分析

PC2/PEEK 之相容性係利用 DSC 所量測之  $T_g$  點進行判定，由表 13 可得知除了 PC2/PEEK(20/80)比例外，其餘比例 PC2 的  $T_g$  點隨著 PC2 比例之減少而降低，PEEK 之  $T_g$  點則隨著 PEEK 比例之增加而增加。PC2 之  $T_g$  點變化範圍約為  $12.3^\circ\text{C}$ ，PEEK 之  $T_g$  點變化範圍較小，約為  $7.7^\circ\text{C}$ 。由此結果可判斷，PC2 與 PEEK 之摻混物是屬於部份相容(partially miscible)，至於 PC2/PEEK(20/80)之摻混物，由 DSC 所量測之  $T_g$  點僅有一個轉折點 ( $155.6^\circ\text{C}$ )，可能為相容性(miscible)或極細程度之分散(fine dispersion)[48]。故須藉由焓鬆弛(enthalpy relaxation)方法，作進一步的鑑定，由於焓鬆弛為一種動力學過程，一般而言，升溫速率  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  為最佳化之選擇值，持溫老化溫度  $T_a$ (annealing temperature)須低於  $T_g$ ，並保持一段適當的時間進行持溫老化(annealing)，若  $T_a$  低於  $T_g$  過多，將形成鬆弛過緩，最佳之  $(T_g - T_a)$  係為  $20^\circ\text{C}$  左右[49]；故本實驗將試樣加熱到其熔點以上，維持 10min，然後快速冷卻至  $T_a$ ，本實驗  $(T_g - T_a)$  設定為  $20.6^\circ\text{C}$ ，在  $T_a$  持溫老化一段時間後，急速冷卻至室溫，再作第二次升溫掃描。經由此方法，持溫老化 24hr 及 30hr，其二次升溫掃描所獲得之  $T_g$  點均為單一波峰值，其熱圖像(thermography)詳如圖 64 所示。故可研判 PC2 與 PEEK 在(20/80)之特定比例情況下摻混，可得到一完全相容性之材質。

由表 10 至表 12 及表 9 之 TGA 持溫裂解數據亦可獲得明顯的證明，由

表 10 至表 12 中的第三列可看出整體樣品持溫裂解時受到 PEEK 之遮蔽效應，同溫度持溫之重量損失明顯較純 PC2 樣品為小，但各摻混物若計算出純 PC2 部份之淨重量損失，如圖 66 所示（其佔原始 PC 含量之淨重量損失的數據摘列於表 10 至表 12 的第五欄）。可看出在 PC2/PEEK(20/80)中，溫度大於 370°C 時，PC2 會產生大幅度的減少，其他比例之重量則變化甚微，其原因應為在 PC2/PEEK(20/80)之特定比例下，具有極佳之相溶性，在長時間高溫裂解時，由於 PC2 與 PEEK 分子間作用力影響，PC2 受長時間持溫裂解，同時牽引誘發 PEEK 之逸散(dissipation)，故亦可用以證明 PC2/PEEK(20/80)摻混物為相溶性，其它比例則屬於部份相溶性。

因此，可進一步計算 PC2/PEEK(20/80)摻混物中各組成份之持溫裂解重量損失，以了解該摻混比例之特殊相溶性現象，以 370°C 持溫裂解 60min 後之重量損失結果進行分析顯示，因純 PEEK 已證實在 370°C 完全不會有裂解之重量損失，故將實驗後裂解之總損失重量( $W_l$ )視為完全是 PC2 所損失的重量，可得到 PC2 所剩餘重量佔 PC2 原始總重量之比例為 96.34%。

$$\frac{0.2W_i - W_l}{0.2W_i} = 1 - \frac{W_l}{0.2W_i} = 96.34\% \quad (19)$$

其中， $W_i$  為摻混物原始總重量， $W_l$  為實驗後裂解總損失重量  
由(19)式可得到(20)式之簡化式。

$$W_l = (0.2W_i) \times 0.0366 \quad (20)$$

由(15)式可發現，PC2 剩餘重量佔 PC2 原始總重量之比例為 96.34%，而純 PC2 直接進行 370°C 持溫裂解實驗，所得之 PC2 剩餘重量佔 PC2 總重量比例為 98.74%，如表 9 所示，相較之下差異很大。其它比例如 50/50 及 80/20 則約略相等。但在相同之裂解實驗條件下，PC2 不可能平白無故損失較多，故假設亦有 PEEK 同時被高溫裂解逸散。

$$1 - \frac{(W_l - W_p)}{0.2W_i} = 98.74\% \quad (21)$$

其中， $W_p$  係假設 PEEK 被 370°C 高溫裂解逸散損失之重量值  
(21)式可化簡為如下的(22)式。

$$W_l - W_p = (0.2W_i) \times 0.0126 \quad (22)$$

由(16)及(18)式可得到 PC2 及 PEEK 各別損失的重量佔原始總重量之比例如

(23)及(24)式。

$$\frac{W_i - W_P}{W_i} \times 100\% = 0.252\% \quad (23)$$

$$\frac{W_P}{W_i} \times 100\% = 0.48\% \quad (24)$$

惟由圖 57 可知在此溫度(370°C)維持 60min, PEEK 是不會有裂解損失, 故在 PC2/PEEK(20/80)之特定比例下, 因相溶性提升, PC2 裂解時一併將 PEEK 帶走逸散掉(PEEK 約造成 0.48%的重量損失), 同理於 390°C 之持溫裂解實驗亦可獲得類似之結果證實。

由以上結果得知, PC2/PEEK(20/80)摻混物因受相溶性提升之影響, 在 350°C 時損失重量均較其它比例小得很多, 表示 PEEK 之遮避效果明顯而顯著, 但大於 370°C 時, PEEK 雖對 PC2 裂解具有遮避效果, 但卻因相溶性的增加, 造成部份逸散, PEEK 損失重量較其它比例為大, 故此比例之射出成形加工溫度視窗不宜在 370°C 以上長時間滯留。

若由 PC2/PEEK(20/80)之組織形態觀察, 在圖 60(a)中, 蝕刻界面呈現連續相不規則狀分佈, 並未顯現有兩相分離的形態, 故由形態學推論該摻混比例應有極佳之相溶特性。

由於光學顯微鏡之倍率及景深限制, 故取經過鉻酸 50%水溶液蝕刻 72hr 之 PC2/PEEK(20/80)試片, 經 Pt/Pd 離子濺鍍 80sec 後, 以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察其蝕刻形態, 可以明顯看出部份 PEEK 未被蝕刻, 而與 PC 有相互混入之情形, 詳如圖 65 所示。故在此(20/80)之特定比例情況下, PC2/PEEK 係屬於相溶性之摻混物, 其它比例則屬部份相溶。

#### 5.5.4 PEEK 與 PC2/PEEK 摻混物之非等溫結晶行為

PEEK 及 PC2/PEEK 摻混物的非等溫結晶 DSC 冷卻熱圖像詳如圖 67。在整個非等溫結晶冷卻之過程中, 可以看出不論是純 PEEK 或 PC2/PEEK 摻混物, 均僅有單一之結晶溫度點(single crystallization temperature peak), 故其非等溫結晶之結晶型式只有一種, 且兩材料摻混後之結晶溫度點係依 PEEK 所佔比例遞減而漸趨往低溫移動, 其溫度偏移之範圍約為 10~14°C 之間。在 50/50 之比例時, 由於相分離現象明顯(圖 60(c)), 屬於共連續相之形



態，使得材料中之 PC2 對 PEEK 之結晶溫度偏移產生抑制作用，故其偏移量約為 8.7°C，是所有比例中結晶溫度偏移最小者，各結晶溫度點詳如表 14。至於結晶焓部份(the enthalpy of crystallization)，幾乎所有比例之結晶焓均有增加之趨勢，尤其依 PEEK 所佔比例遞減而大幅度地上升，且均較純 PEEK 的結晶焓(56.6J/g)大，顯見在相同的冷卻速率下，摻混後之 PEEK 結晶度有提高之現象，應有利於摻混改質後之物性提昇，且 PC2 基材僅須加入小量 PEEK(≤40%)，在一般傳統射出成形加工時，只要模具溫度及加工條件控制得宜，即可達到改善成形品相關物性之要求。

### 5.5.5 PEEK 與 PC2/PEEK 摻混物之等溫結晶動力學分析

本實驗之結晶動力學分析係使用 DSC 進行分析，選用比例為 PC2/PEEK(80/20)、(50/50)、(20/80)及 PEEK 原材料，以使分析的結果能涵蓋所有摻混物之比例範圍。在各種不同的結晶溫度( $T_c$ )所得之等溫結晶熱圖像詳如圖 68，可明顯看出各比例之摻混物(含純 PEEK)其抵達最大結晶度之時間係隨著  $T_c$  之增加而增長。若將圖 68 之 Heat flow 對時間積分，並藉由 (25) 式之計算，可得到在任意時間點之相對結晶度，詳如圖 69。相對結晶度  $X(t)$  之計算方式如下：

$$X(t) = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^\infty (dH/dt) dt} \quad (25)$$

此外，上述初步結果可進一步藉由 Avrami equation 進行分析[44-46]。一般其方程式表示如(9)式所示。

其中，結晶動力學常數  $K(T)$  為一複合常數，代表成核數目及結晶成長速率，Avrami factor  $n$  為一常數，代表成核機制(nucleation mechanism)及成核形式(nucleation type)。故方程式亦可改寫成(11)式之對數形式。

將  $\log[-\ln(1-x(t))]$  ( $y$  軸)對  $\log(t)$  ( $x$  軸)作圖，得到趨勢直線之斜率即為 Avrami factor ( $n$ )，趨勢直線與  $y$  軸之交點即為  $\log K(T)$ ，故可由交點求得結晶動力學常數  $K(T)$ 。另外，由於半結晶時間(crystallization half-time)  $t_{0.5}$  為結晶速率之重要指標，其數據可由圖 69 直接獲得，亦可由(12)式計算獲得。

由圖 69 除可看出抵達最大結晶度之時間隨  $T_c$  之增加而增長外，半結晶時間  $t_{0.5}$  亦隨  $T_c$  之增加而增長。而在相同之結晶溫度下比較，PEEK 抵達相對最大結晶度之時間則隨著 PC2 含量之增加而增大，其原因係由於 PC2 分子之加入，使得熔融粘度(melt viscosity)增大，相對降低了 PEEK 分子移動的自由度(mobility)，使得 PEEK 不易納入其結晶格子內，故結晶時間增長(即結晶速率下降)。若以 PC2/PEEK(20/80)與純 PEEK 進行比較，由於 PC2/PEEK(20/80)具有良好的相溶性，且 PC2 並未成為 PEEK 異相成核(heterogeneous nucleation)之核種(nuclei)，故均為均相成核(homogeneous nucleation)之結晶形式，故結晶速率並未受相溶性之提昇而增大。此外，利用(11)式，可得到  $\log[-\ln(1-X(t))]$ 對  $\log t$  之圖形，並截取每一曲線之直線部分作圖，詳如圖 70。由圖形上可得到各項結晶動力學參數，詳列於表 15。其中，各種比例摻混物之  $n$  值平均為 1.05~2.01，此結果與相溶性的 PEI/PEEK 摻混物所得之  $n$  值極為接近[35]。由圖 69 及(12)式所得的  $n$  值亦十分接近，顯見 PC2/PEEK 是適合以 Avrami 方程式進行結晶動力學分析之摻混物。

此外，在結晶動力學研究方面，亦須了解平衡熔點( $T_m^\circ$ )，以獲得過冷卻(supercooling)之  $\Delta T$  值。故本實驗於 DSC 等溫結晶完成後，直接升溫再加熱(reheating)，以獲得樣品之熔點( $T_m$ )，由各熔點所得之直線係利用 Hoffman-Weeks equation[50]，使延伸之直線與  $T_m=T_c$  線(斜率為 1)交叉，交叉點所得之值即為平衡熔點( $T_m^\circ$ )，詳如圖 71。另由圖 71 亦可得知摻混物中 PC2 含量愈多，則熔點有明顯下降之趨勢，此結果係完全符合熔點下降原理(Theory of melting point depression)，故 PC2 可視為一種稀釋劑(solvent)，其加入造成了整體摻混物熔點下降的現象。

表 8 PC1 TGA 持溫裂解之殘留重量分率

Holding time / Holding temperature	20min	30min	60min
350°C	100%	99.79%	98.51%
360°C	99.50%	98.91%	96.73%
370°C	99.15%	98.33%	95.15%
380°C	98.58%	96.85%	91.55%
390°C	95.78%	91.88%	80.57%

表 9 PC2 TGA 持溫裂解之殘留重量分率

Holding time / Holding temperature	20min	30min	60min
350°C	99.70%	99.57%	99.25%
360°C	99.47%	99.31%	98.89%
370°C	99.45%	99.27%	98.74%
380°C	99.49%	99.25%	98.53%
390°C	99.18%	98.84%	97.11%
400°C	99.10%	98.46%	94.87%

表 10 PC2/PEEK(20/80) TGA 持溫裂解重量變化

Holding time / Holding temperature	20min	30min	60min	60min $\left( \frac{\text{Net PC2 residues}}{20\% \text{ original total weight}} \right)$	60min $\left( \frac{\text{Net PC2 loss}}{20\% \text{ original total weight}} \right)$
350°C	99.98%	99.97%	99.97%	99.84%	0.16%
370°C	99.59%	99.49%	99.27%	96.34%	3.66%
390°C	99.56%	99.38%	98.81%	94.07%	5.93%

表 11 PC2/PEEK(50/50) TGA 持溫裂解重量變化

Holding time Holding temperature	20min	30min	60min	60min $\left(\frac{\text{Net PC2 residues}}{50\% \text{ original total weight}}\right)$	60min $\left(\frac{\text{Net PC2 loss}}{50\% \text{ original total weight}}\right)$
	350°C	99.73%	99.63%	99.40%	98.81%
370°C	99.58%	99.45%	99.13%	98.26%	1.74%
390°C	99.59%	99.31%	98.20%	96.40%	3.60%

表 12 PC2/PEEK(80/20) TGA 持溫裂解重量變化

Holding time Holding temperature	20min	30min	60min	60min $\left(\frac{\text{Net PC2 residues}}{80\% \text{ original total weight}}\right)$	60min $\left(\frac{\text{Net PC2 loss}}{80\% \text{ original total weight}}\right)$
	350°C	99.58%	99.42%	99.07%	98.83%
370°C	99.31%	99.07%	98.51%	98.14%	1.86%
390°C	98.94%	98.49%	97.23%	96.53%	3.47%

表 13 PC2/PEEK 之玻璃轉移溫度點( $T_g$  值)

Composition (PC2/PEEK)	$T_g$ (°C)	
	$(T_g)_{PC2}$	$(T_g)_{PEEK}$
100/0	179.1	
80/20	170.0	148.6
60/40	169.7	149.1
50/50	168.4	149.8
40/60	166.8	150.0
20/80	155.6	
0/100		156.3

表 14 PC2/PEEK 之非等溫結晶溫度與焓值

Samples	Peak temperature(°C)	$\Delta H_a$ (J/g)
PEEK	296.5	56.6
PC2/PEEK(20/80)	286.9	58.5
PC2/PEEK(40/60)	286.0	61.6
PC2/PEEK(50/50)	287.8	60.8
PC2/PEEK(60/40)	284.6	64.1
PC2/PEEK(80/20)	283.0	65.3

<sup>a</sup> 依照 PEEK 之淨重量計算所得

表 15 等溫結晶之各項結晶動力學參數

Composition	$T_c$	n	log K(T)	$t_{0.5}^a$	$t_{0.5}^b$
PEEK	288	1.76	-2.12	13.17	13.00
	292	1.84	-2.27	14.05	14.03
	296	1.93	-2.58	17.90	17.96
	300	2.03	-2.97	24.13	24.25
	304	2.19	-3.56	35.57	35.72
PC2/PEEK(20/80)	280	1.92	-2.47	16.23	15.98
	284	1.88	-2.56	18.72	18.92
	288	1.99	-2.97	25.82	25.85
	292	1.97	-3.13	32.07	32.21
	296	2.07	-3.65	47.86	48.57
PC2/PEEK(50/50)	280	1.77	-2.32	17.27	16.63
	284	1.95	-2.63	18.56	18.50
	288	2.04	-3.02	24.86	25.26
	292	1.96	-3.22	35.96	36.45
	296	1.94	-3.33	43.15	43.10
PC2/PEEK(80/20)	280	0.78	-1.39	37.76	37.84
	284	0.85	-1.61	50.53	50.92
	288	0.95	-1.88	63.66	64.77
	292	1.14	-2.37	87.45	86.96
	296	1.55	-3.32	107.57	109.46

<sup>a</sup> 從圖 69 獲得

<sup>b</sup> 從(12)式計算獲得

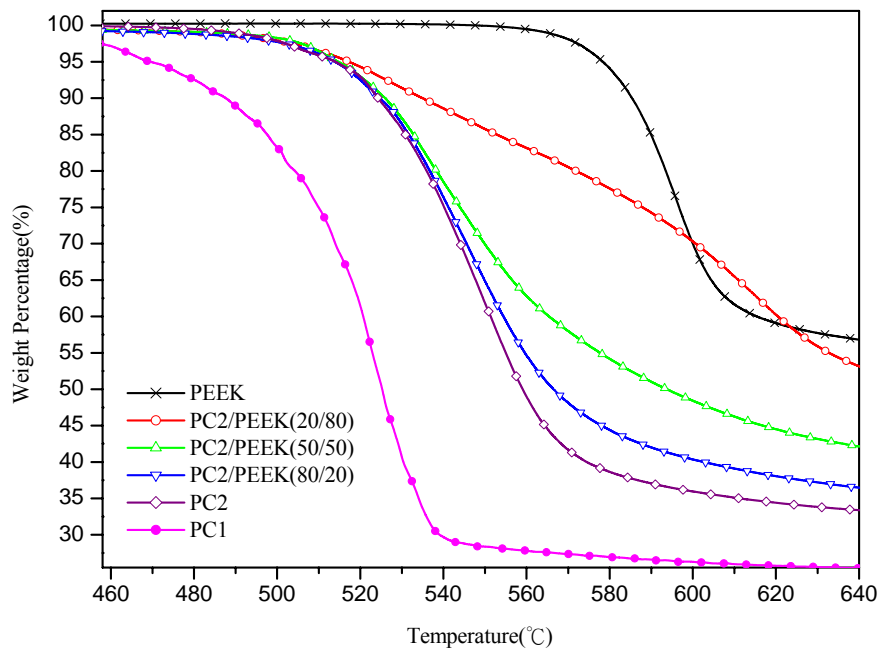


圖 56 PEEK、PC1、PC2 及 PC2/PEEK 之摻混物裂解溫度曲線圖

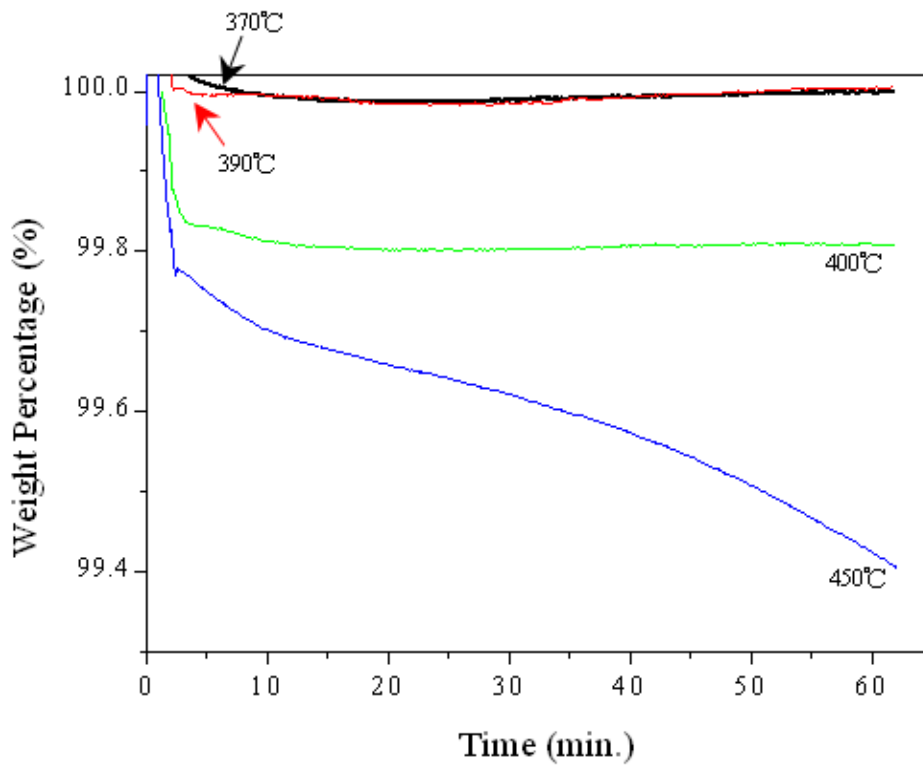


圖 57 PEEK 之持溫裂解曲線圖

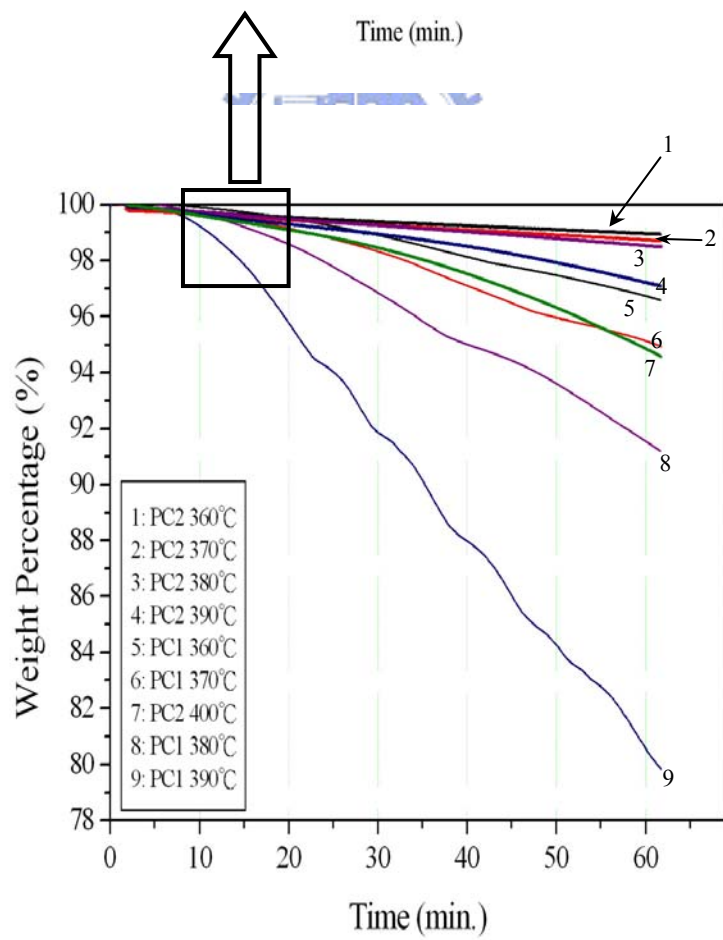
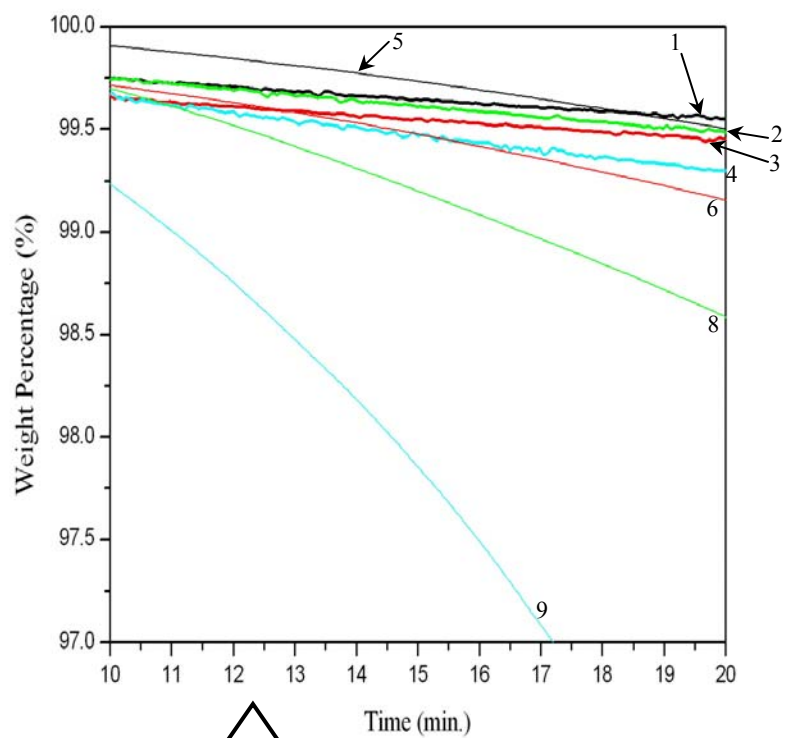


圖 58 PC1 及 PC2 之持溫裂解曲線圖

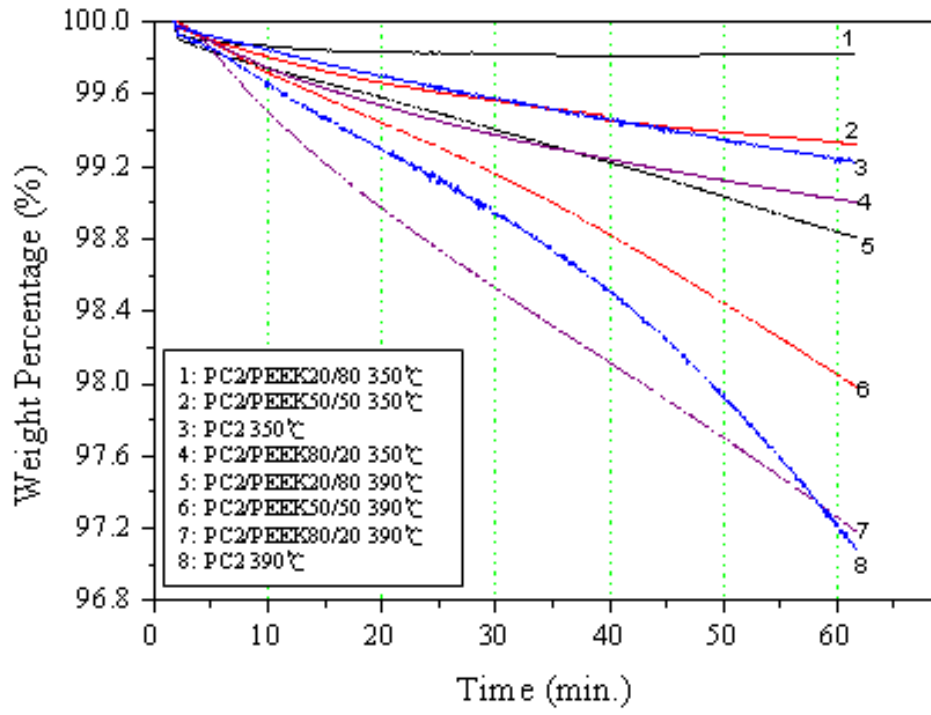


圖 59 PC2/PEEK 之持溫裂解曲線圖





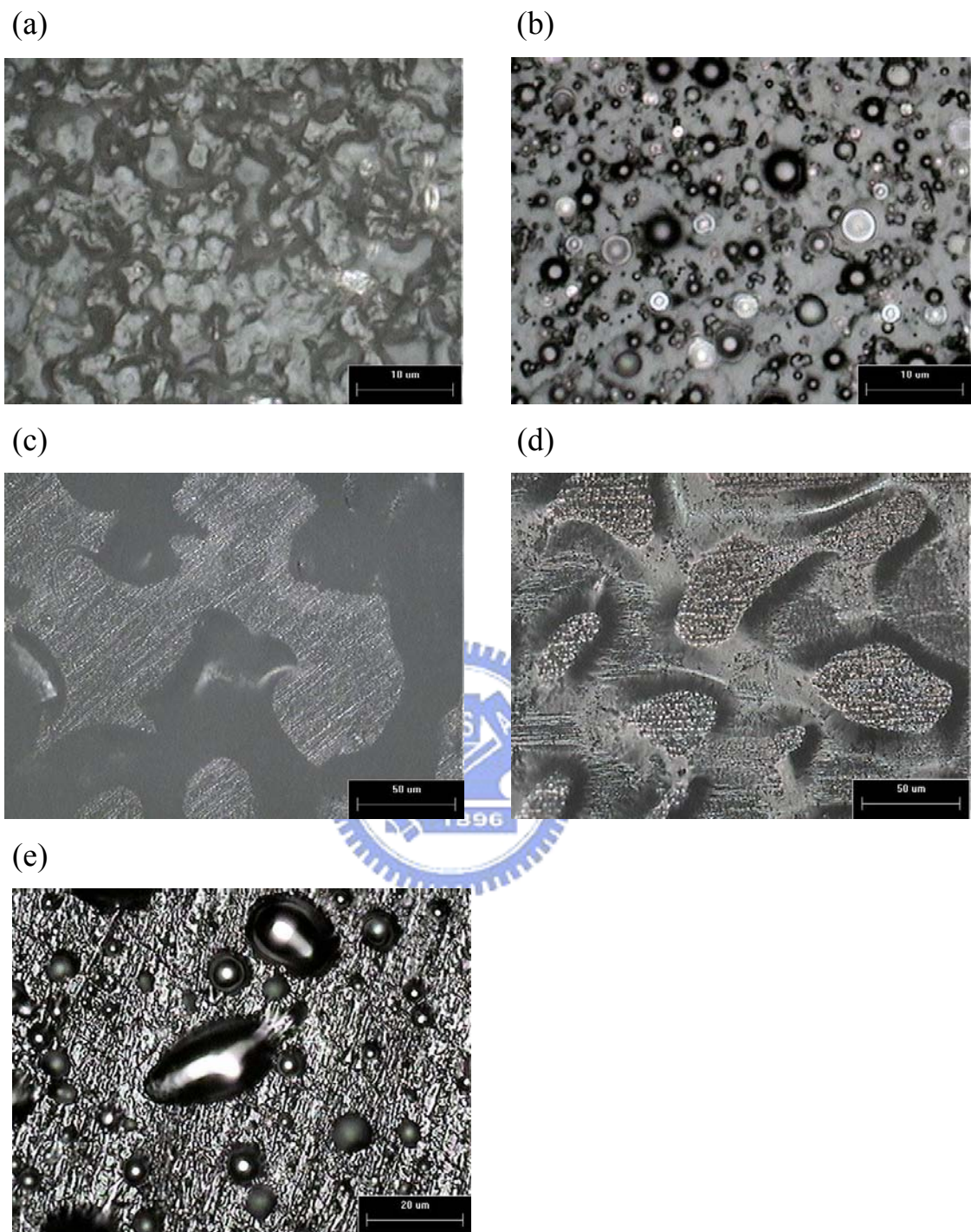


圖 60 PC2/PEEK 摻混物經 50%鉻酸水溶液蝕刻 72hr 之相形態：

(a) (20/80) ; 1000x (b) (40/60) ; 1000x (c) (50/50) ; 200x (d) (60/40) ; 200x (e)  
(80/20) ; 500x

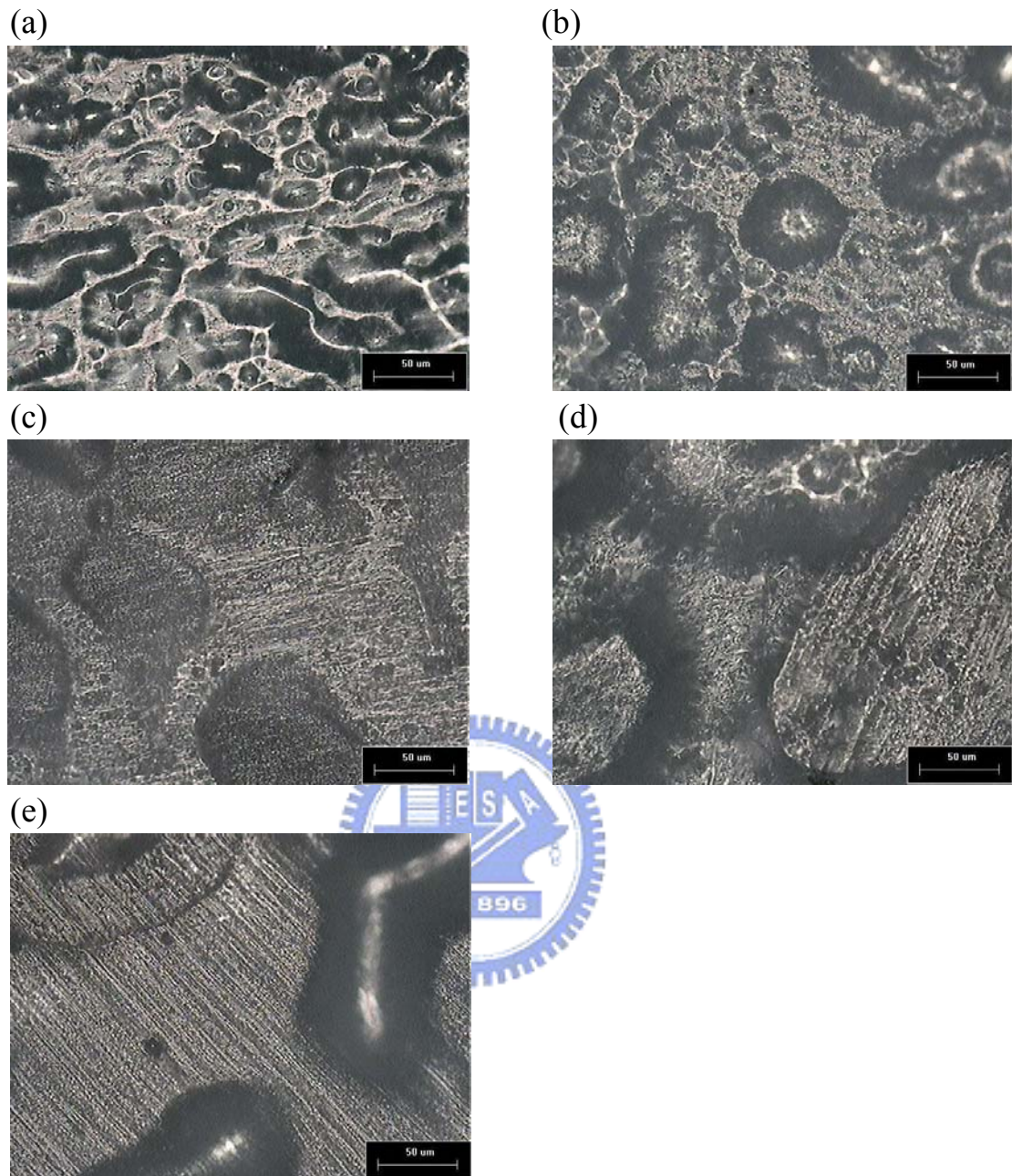


圖 61 PC2/PEEK 摻混物經硝酸蝕刻 72~96hr 之相形態：

(a) (20/80) ; 200x (b) (40/60) ; 200x (c) (50/50) ; 200x (d) (60/40) ; 200x (e)  
(80/20) ; 200x

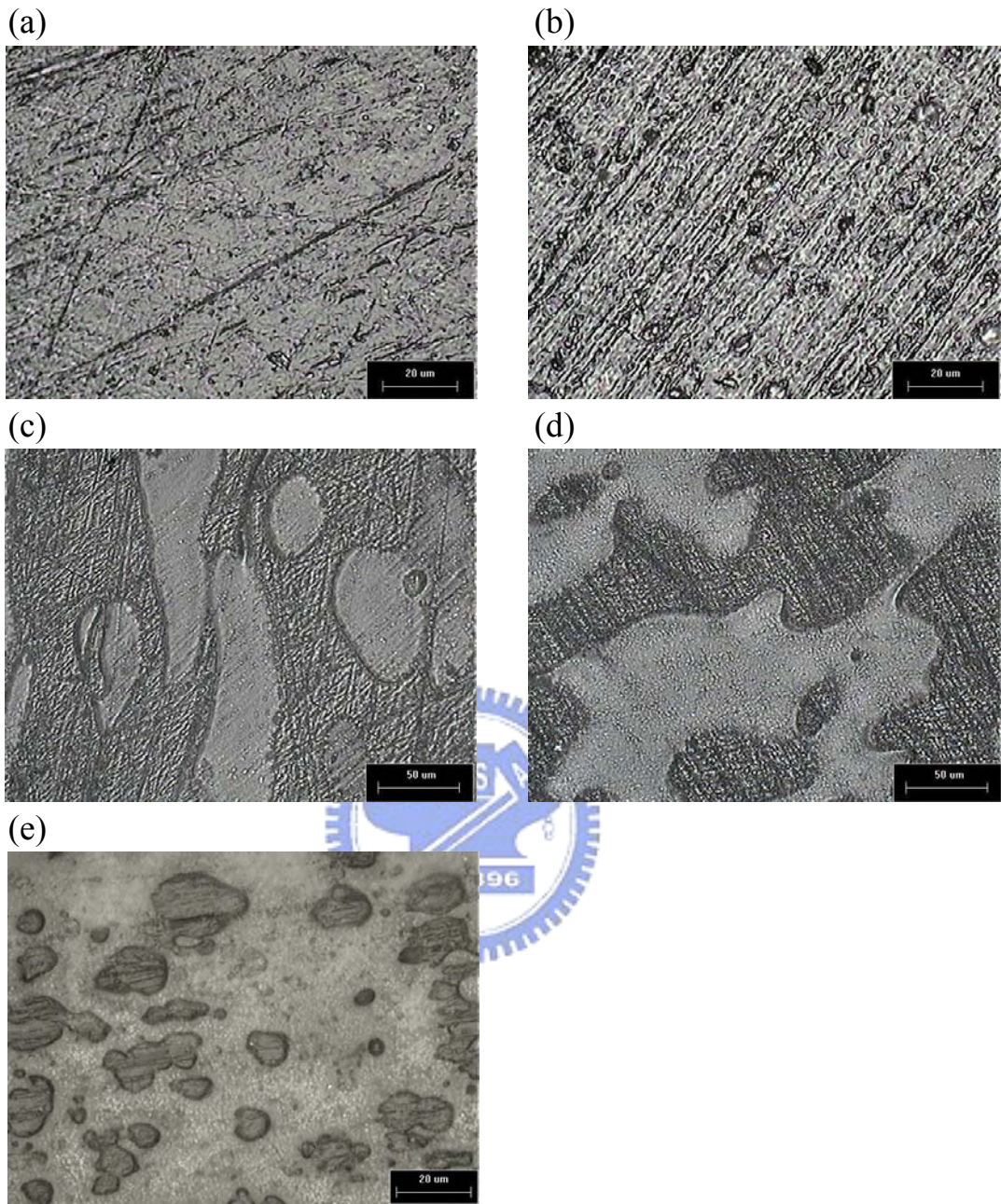


圖 62 PC2/PEEK 摻混物經丙酮蝕刻 10~20sec 之相形態：

(a) (20/80) ; 500x (b) (40/60) ; 500x (c) (50/50) ; 200x (d) (60/40) ; 200x (e)  
(80/20) ; 500x

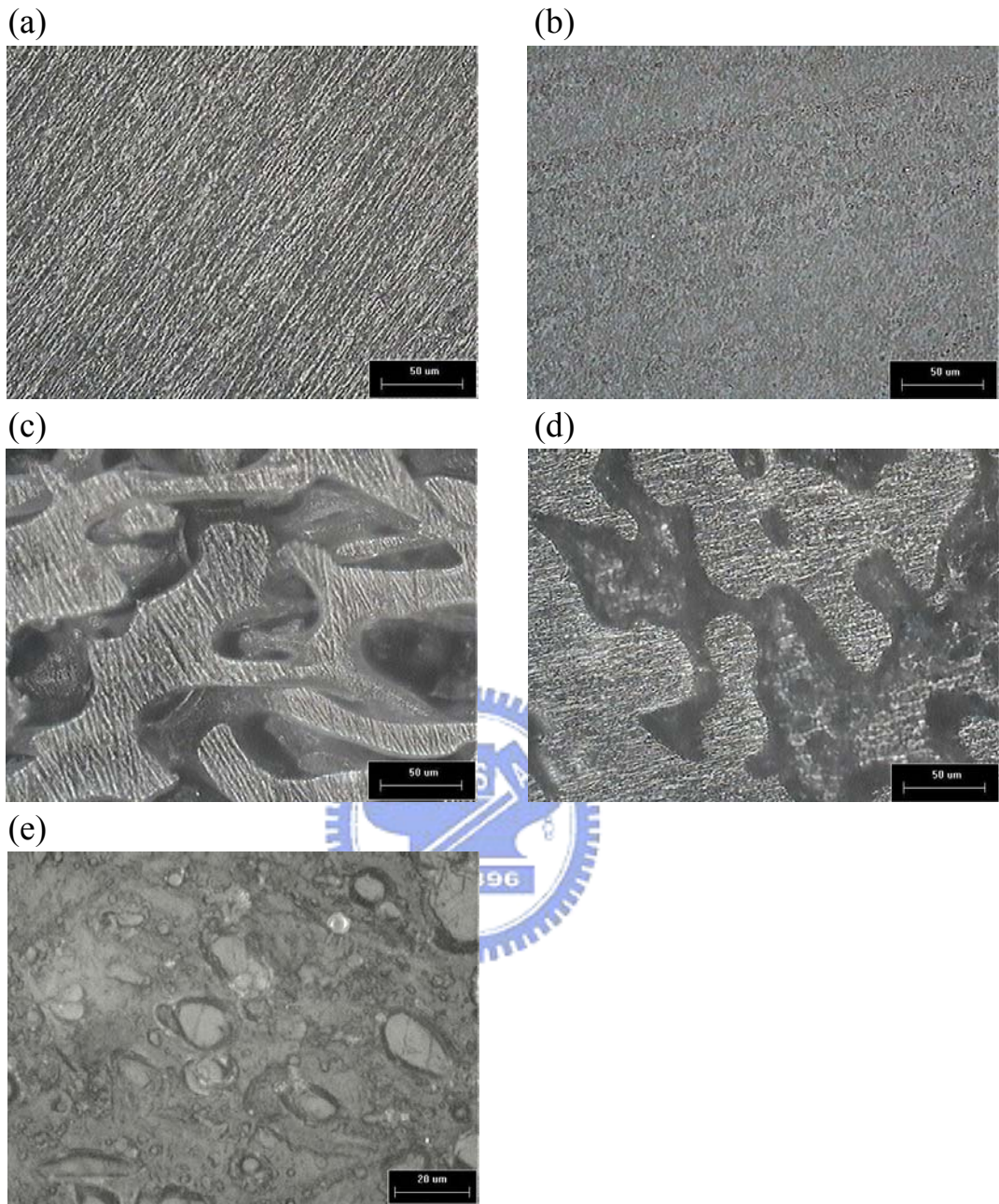


圖 63 PC2/PEEK 摻混物經 DETA 蝕刻 15~30min 之相形態：

(a) (20/80) ; 200x (b) (40/60) ; 200x (c) (50/50) ; 200x (d) (60/40) ; 200x (e)  
(80/20) ; 500x

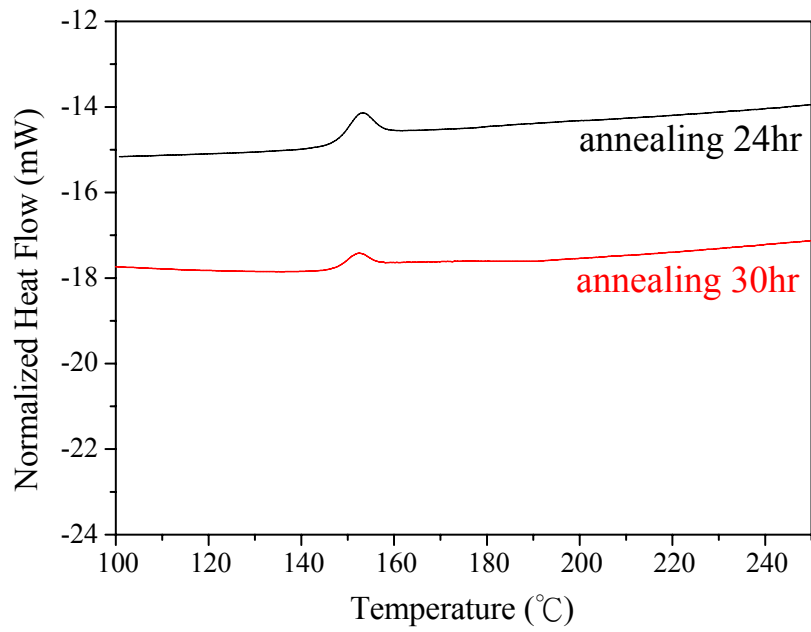


圖 64 PC2/PEEK(20/80)以焓鬆弛法量測之  $T_g$  值

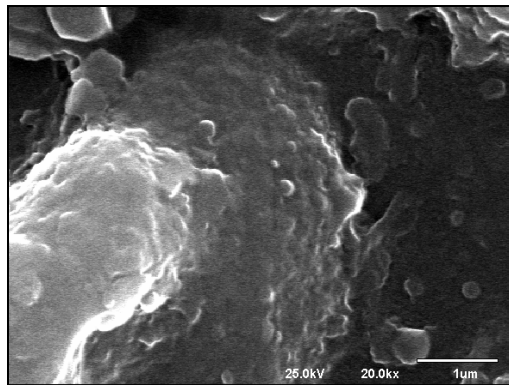


圖 65 PC2/PEEK(20/80)經 50%鉻酸水溶液蝕刻後之 SEM 圖像

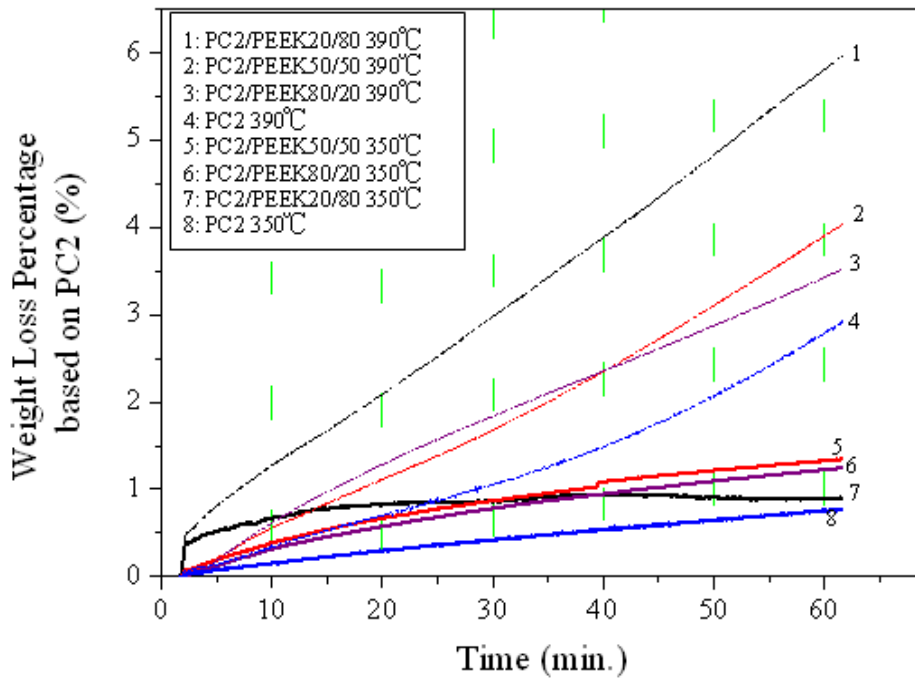


圖 66 PC2/PEEK 佔原始 PC2 含量之淨重量損失曲線圖

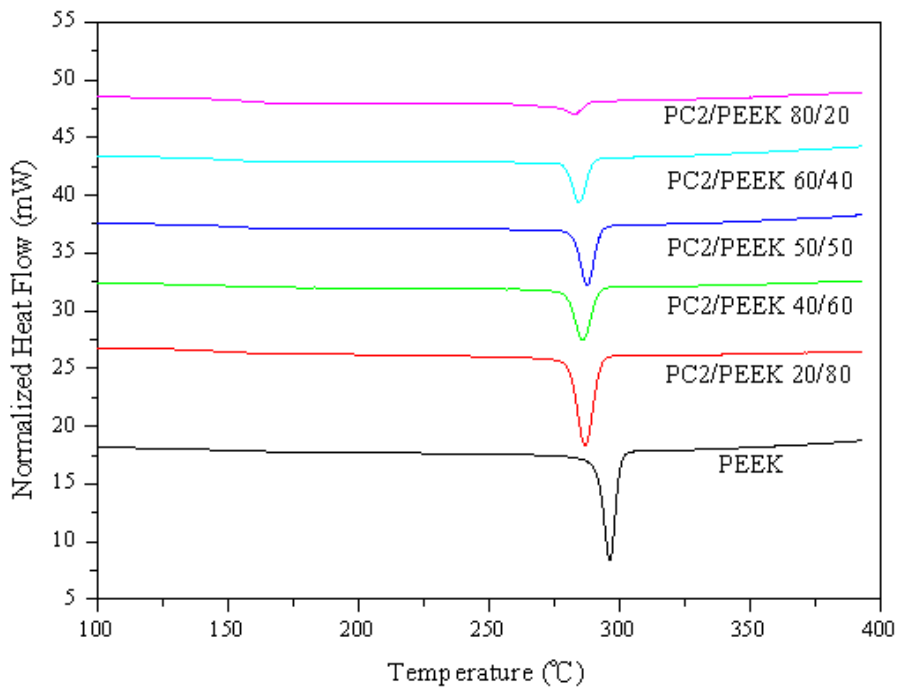
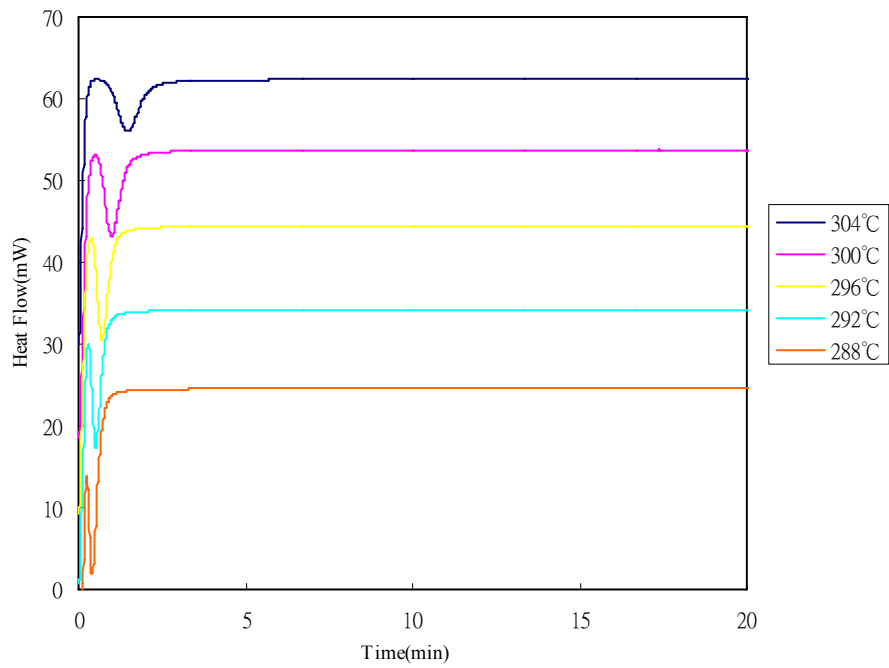
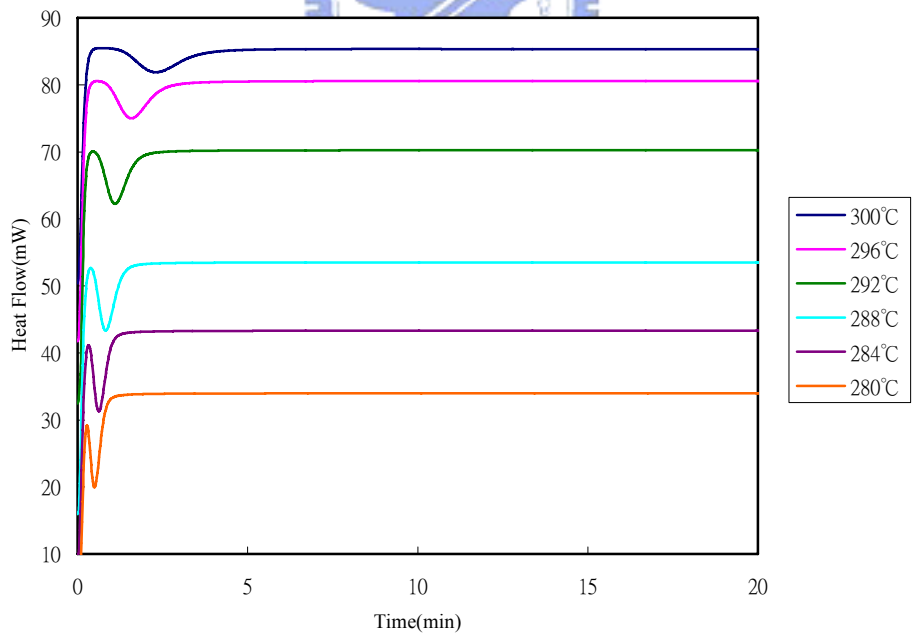


圖 67 PEEK 與 PC2/PEEK 之 DSC 非等溫結晶熱圖像

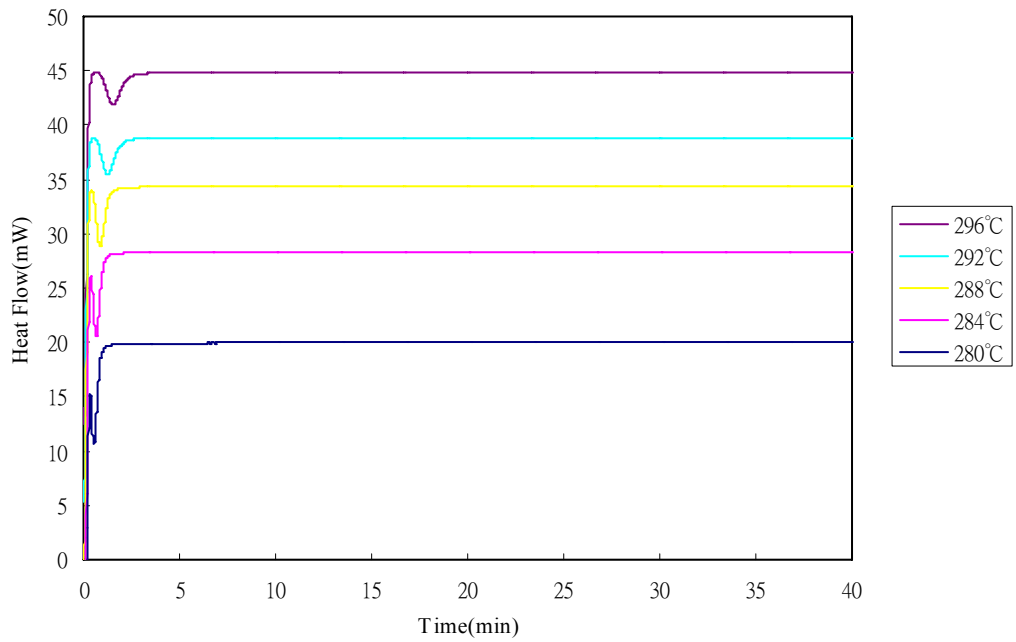
(a)PEEK



(b)PC/PEEK(20/80)



(c)PC/PEEK(50/50)



(d)PC2/PEEK(80/20)

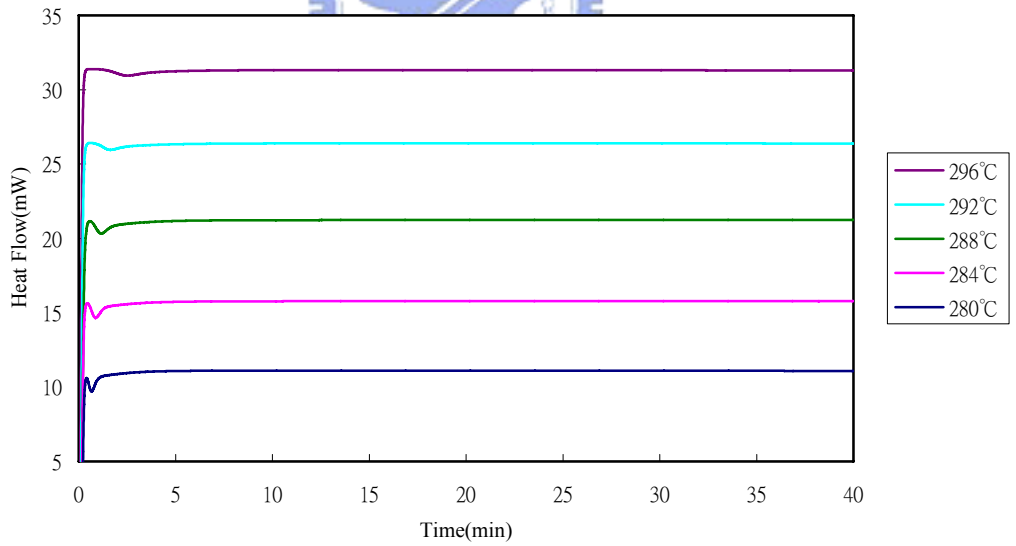
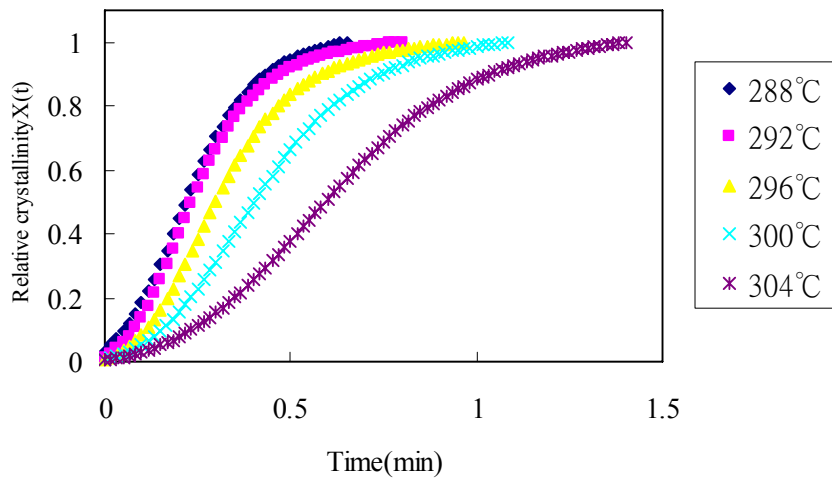


圖 68 PEEK 與 PC2/PEEK 之 DSC 等溫結晶熱圖像

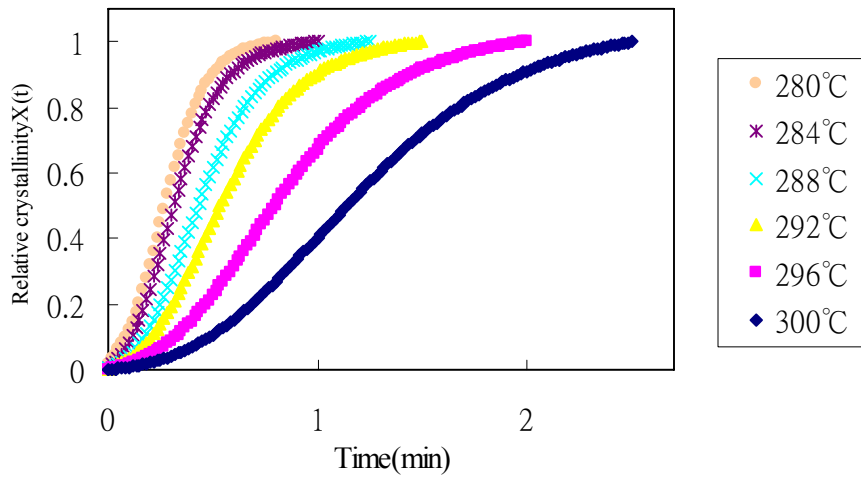
(a) PEEK, (b) PC2/PEEK(20/80), (c) PC2/PEEK(50/50), (d) PC2/PEEK(80/20)



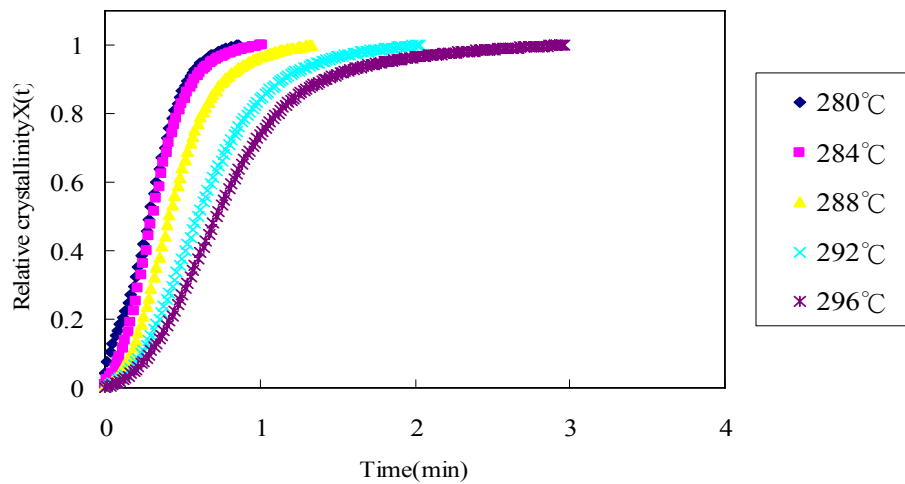
(a) PEEK



(b) PC2/PEEK(20/80)



(c) PC2/PEEK(50/50)



(d) PC2/PEEK(80/20)

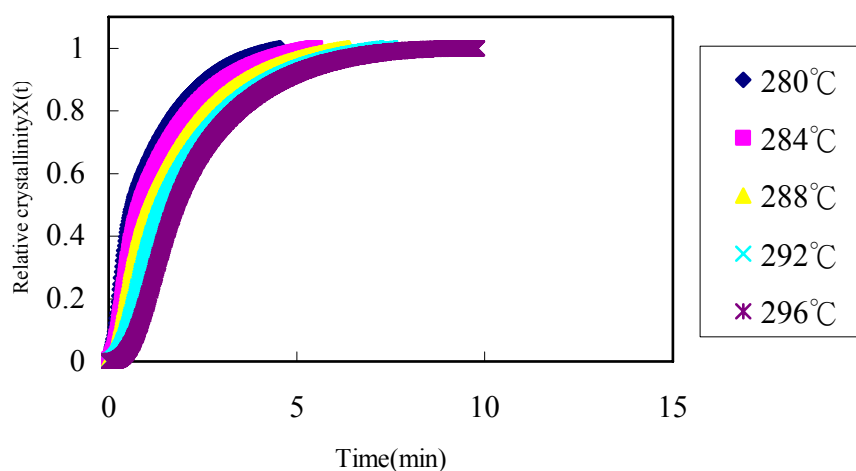
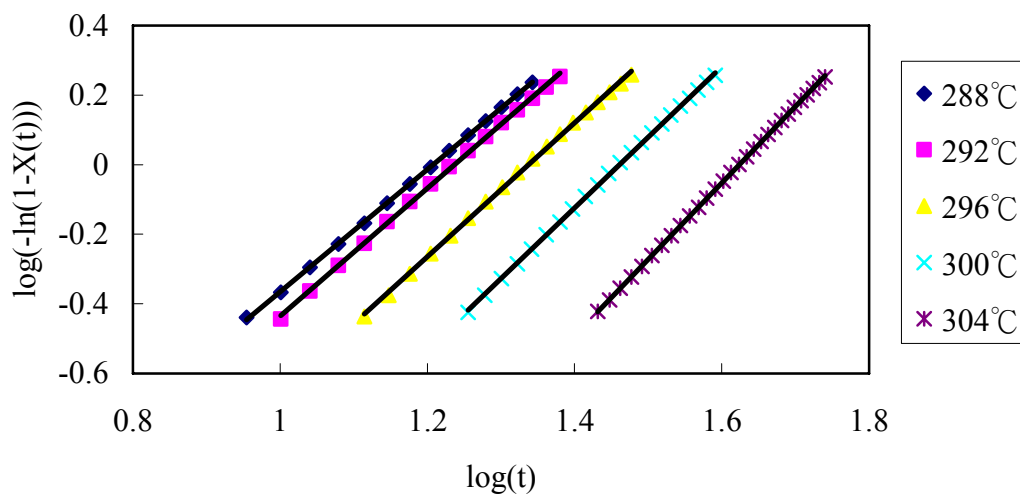


圖 69 PEEK 與 PC2/PEEK 等溫結晶之相對結晶度值

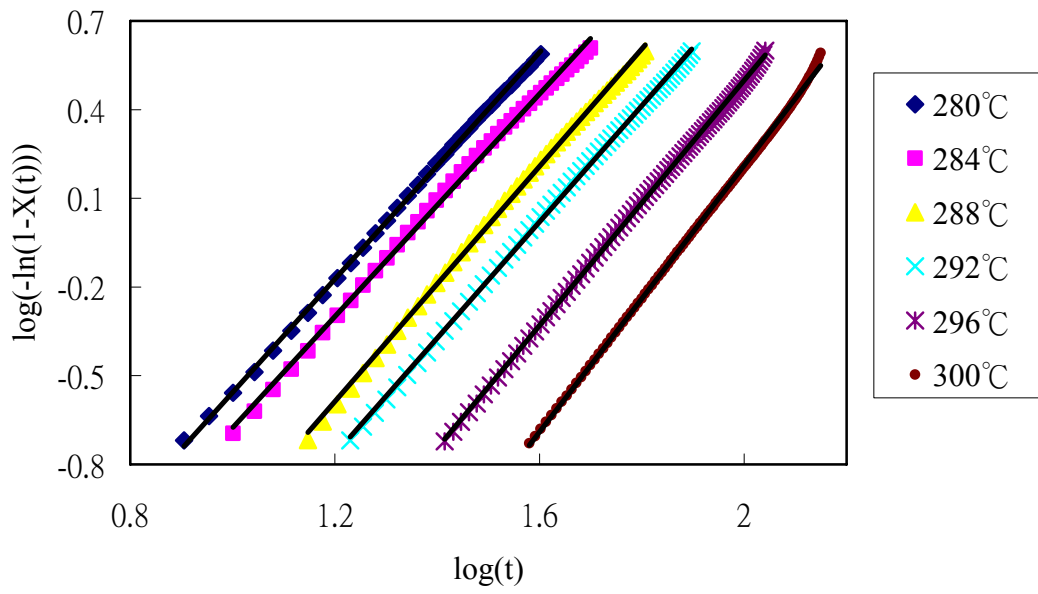
(a) PEEK, (b) PC2/PEEK(20/80), (c) PC2/PEEK(50/50), (d) PC2/PEEK(80/20)



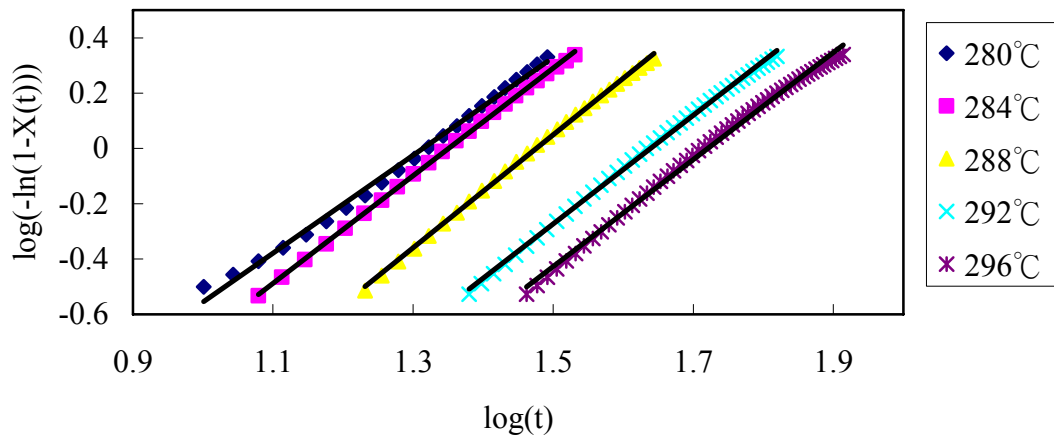
(a) PEEK



(b) PC2/PEEK(20/80)



(c) PC2/PEEK(50/50)



(d) PC2/PEEK(80/20)

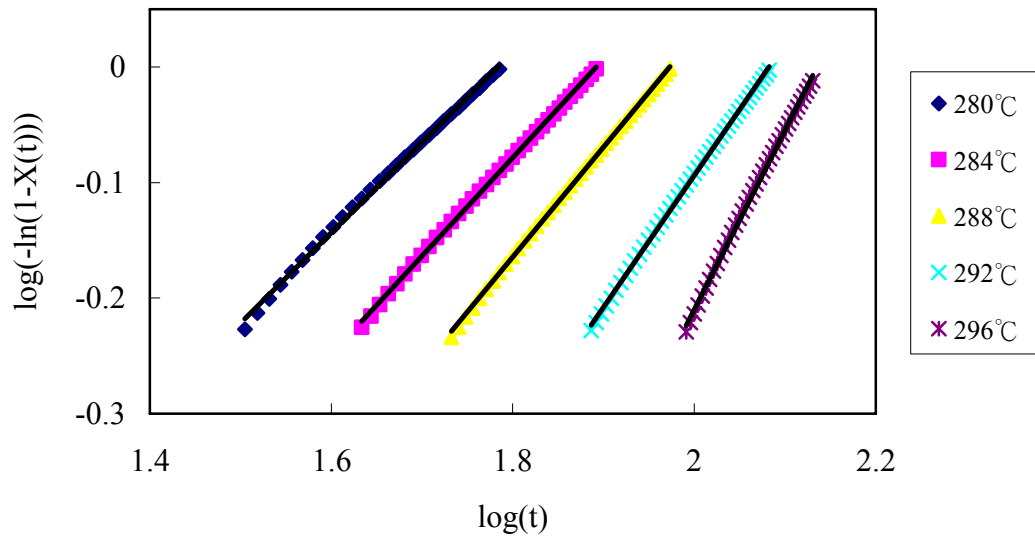


圖 70 在等溫結晶情況下，取  $\log[-\ln(1-X(t))]$  對  $\log t$  作圖

(a) PEEK, (b) PC2/PEEK(20/80), (c) PC2/PEEK(50/50), (d) PC2/PEEK(80/20)

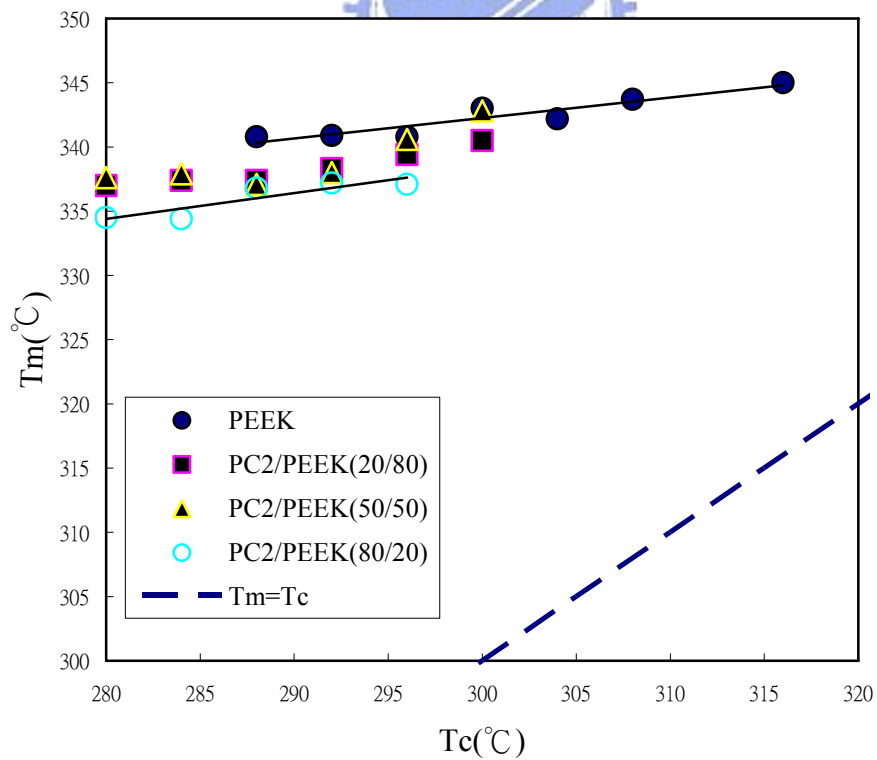


圖 71 PEEK 與 PC2/PEEK 熔點溫度( $T_m$ )對結晶溫度( $T_c$ )之變化圖

## 第六章 結論

### 6.1 成形及剪切操作的加工履歷對 PC/iPP 摻混物之高階結構及物性之影響

- (1) 在相同的材料條件下，成形壓力愈高其抗拉強度愈強，惟抗拉強度值增加甚微(約 5MPa 以內)，故成形壓力並非提升抗拉強度之決定性因素。
- (2) 未施加剪切操作之情況下，其試片外部之結晶形態以  $\alpha^+$  球晶為主， $\beta^-$  球晶會偶爾出現於  $\alpha^+$  球晶場中。但在 iPP 所佔比例較低之情況下(如 80%)， $\beta^-$  球晶在試片外部有增多之趨勢，且內部均有許多混合型球晶摻雜其中；在施加高頻型剪切後，混合型球晶並未有減少之趨勢，在試片內部仍有許多發展未完全之混合型球晶，故此兩種加工條件之抗拉強度值約相當。
- (3) 在低頻型剪切及非等溫剪切，頻率均為  $1s^{-1}$ ，由於剪切頻率較低，而發展不完全之混合型球晶有減少之趨勢，故抗拉強度有明顯增加之趨勢，其中以非等溫剪切試片之抗拉強度最高，其結晶形態之混合型球晶最少，且形成  $\alpha^+$  球晶較多，其球晶顆粒之發展均小而細緻，分佈亦十分均勻，此結果可由結晶動力學(成核及擴散理論)獲得合理之解釋。此外，在低頻型剪切(含非等溫)均出現有層化現象，在界面處出現類似( $\alpha+\beta$ )型結晶，且界面處幾乎不出現混合型球晶。至於大部分出現於低頻型剪切(含非等溫)之多層化現象，由外而內形成結晶區，非結晶區及結晶區，具有複合材料強化效果，故亦是造成抗拉強度提昇之原因之一。至於剪切操作對 iPP 結晶形式的變化，除可藉由偏光顯微鏡直接觀察外，亦可藉由 WAXD 分析結果獲得充分證實。
- (4) 在形態分佈方面，不論在平行或垂流流動方向，均以 PC/iPP(60/40)最接近共連續相。另外，以平行和垂直剪切流動方向之 SEM 組合 3D 立體圖像，可充分說明在本實驗加工條件下，本摻混材料適合剪切操作的臨界比例值為 PC 含量介於 40%~50%之間。
- (5) 整體而言，試片內外部出現  $\alpha^+$  球晶及多層次類似複合材料之層化結構，才能對試片之抗拉強度有大幅提昇之效果，是提升抗拉強度之決定性因素。至於出現纖維狀球晶，不論是混合型、過渡型或花瓣狀球晶等，均

屬於發展不完全之球晶，對抗拉強度有不利之影響，且混合型球晶所佔比例愈多，則抗拉強度下降愈多。

- (6)由施加剪切操作與未施予剪切操作之比較圖得知，在 PC/iPP 聚摻物中 PC 含量約佔 25%時，經剪切操作後之抗拉強度可與純 iPP 未經剪切操作之抗拉強度值約相當，故高剪切速率之剪切操作在工業應用上，本聚摻物具實際應用價值之比例值為 PC 含量低於 25%。

## 6.2 PC/PEEK 摻混物高階結構觀察技術開發及熱學行為探討

- (1)本部分實驗採用機械式摻混 PC 與 PEEK，由 TGA 持溫裂解實驗證實，須選用耐溫性高及熱穩定性較佳之 PC 材料等級，如本實驗所選用之 PC2 (polythalamate carbonate)材料，尤其 PC2 與 PEEK 完成摻混後，再加工時摻混物中之 PEEK 會對 PC2 之高溫裂解產生遮蔽及抑制效果，且 PEEK 所佔比例愈高，對整體摻混物樣品之熱穩定性愈有提昇效果。至於摻混物之最佳加工溫度視窗(optimal processing temperature window)則位於 350~390°C之間，惟在特定比例的情況下，如 PC2/PEEK(20/80)摻混物，因受相容性提升之影響，在 350°C時損失重量均較其它比例小得很多，表示 PEEK 之遮避效果明顯而顯著，但大於 370°C時，PEEK 雖對 PC2 裂解具有遮避效果，但卻因相容性的增加，造成部份逸散，PEEK 損失重量較其它比例為大，故此比例之射出成形加工溫度視窗不宜在 370°C 以上長時間滯留料管。

- (2)在相形態方面，利用化學蝕刻方法以增強摻混物形態之辨識能力，便能以光學顯微鏡作快速而有效的觀察，若適當地選用蝕刻液，便可突破光學顯微鏡景深之限制，而獲得極佳之辨識效果及解晰度，目前可適用於蝕刻 PC2/PEEK 摻混物作為形態觀察使用之處理劑計有鉻酸水溶液等三種，試片蝕刻處理後之解晰度依序為: 50%鉻酸水溶液 > 丙酮 > 二乙基三胺，硝酸純液雖可進行蝕刻，惟易造成試片扭曲變形，故不適用於本摻混物形態觀察使用。蝕刻後之形態觀察結果，PC2/PEEK(20/80)之摻混形態，呈現不規則狀之連續相分佈，無法有效分辨單一材料之分佈情況；在 PC2/PEEK(40/60)中，可明顯看出 PC2 為較小相，以小顆粒之形式分

散於 PEEK 基材中，而 PC2/PEEK(50/50)及(60/40)則明顯屬於共連續相之組織形態，在 PC2/PEEK(80/20)時，PEEK 則以大小不同之顆粒形式分散於 PC2 基材中。

- (3)在相溶性研究方面，藉由  $T_g$  點量測結果可以判斷 PC2/PEEK 係屬於部份相溶之摻混物，但在某些特定比例，如(20/80)摻混比例，卻顯現出可相溶性。此特定比例之可相溶特性，本研究採用焓鬆弛法、TGA 持溫裂解重量損失及組織形態觀察等方法，分別進行實驗探討及證明。
- (4)在非等溫及等溫結晶研究方面，由所測得之熱圖像可得知，不論純 PEEK 或 PC2/PEEK 摻混物，均僅具有一種結晶形式。從非等溫結晶過程可得知，幾乎所有比例之結晶焓均有增加之趨勢，且均較純 PEEK 為大，尤其在 PEEK 比例小於 40%時特別明顯，顯見在相同的冷卻速率下，摻混後之 PEEK 結晶度有提高之現象，應有利於摻混改質後之物性提昇，且 PC2 基材中僅須加入小量 PEEK( $\leq 40\%$ )，即可達到其改質之目的。故在一般傳統射出成形時，只要模具溫度及加工條件控制得宜，即可達到改善成形品部份物性之要求。另外，本材料其抵達最大結晶度的時間及半結晶時間  $t_{0.5}$  均隨  $T_c$  之增加而增長。而在相同之結晶溫度下比較，PEEK 抵達相對最大結晶度之時間則隨著 PC2 含量之增加而增大，其原因係由於 PC2 分子之加入，使得熔融粘度增大，相對降低了 PEEK 分子移動的自由度，使得 PEEK 不易納入其結晶格子內，故造成結晶速率的下降。由結晶動力學參數表(表 15)亦可得知本摻混材料是適合以 Avrami 方程式進行分析，且  $n$  值平均為 1.05~2.01，此結果與相溶性的 PEI/PEEK 摻混物之  $n$  值極為接近。至於摻混物中 PC2 含量愈多，熔點有下降之趨勢，則完全符合熔點下降原理。

### 6.3 未來發展方向

- (1)成形及剪切操作的加工履歷對部份比例之 PC/iPP 摻混物及純 iPP 材料之高階結構及物性確有提升的效果，後續可應用於板材之成形加工，於模頭之板料出口處設計一類似本實驗之往復式高剪切速率機構，機構內設有溫度控制，連續成形之板材件中段及末段，亦須設有模溫加熱及冷卻

裝置，期能成形出各種不同厚度之市售高強度 PP 或 PC/PP 摻混物之塑膠板件，以具有實際工業應用之價值。

- (2) PEEK 材料由於成形加工溫度過高(約 400°C)，一般成型加工之模具溫度至少約 250°C 以上，目前尚無法進行剪切操作之實驗，本研究之加工溫度履歷資料除可供後續研究之參考外，後續的研究可考量更改模具材質，模溫控制系統亦可考量修改為油溫控制系統，以發展 PC/PEEK 聚摻物之剪切處理技術。





## 參考文獻

1. R. Gerco, M. F. Astarita, L. Dong, A. Sorrentino, "Polycarbonate/ABS blends : Processability, thermal properties, and mechanical and impact behavior", *Advanced in Polymer Technology*, Vol. 13, pp. 259-274, 1994.
2. B. S. Lombordo, H. Leskkula, D.R. Paul, "Influence of ABS type on morphology and mechanical properties of PC/ABS blends", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 54, pp. 1697-1720, 1994.
3. Y. H. Ha, C. E. Scott, E. L. Thomas, "Miscible blends of poly(benzoyl paraphenylene) and polycarbonate", *Polymer*, Vol. 42, pp. 6463-6472, 2001.
4. Y. kong, J. N. Hay, "Miscibility and crystallisation behaviour of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends", *Polymer*, Vol. 43, pp. 1805-1811, 2002.
5. A. C. M. van Bennekom, D. van den Berg, Bussink, R. J. Gaymans, "Blends of amide modified polybutylene terephthalate and polycarbonate: phase separation and morphology", *Polymer*, Vol. 38, pp. 5041-5049, 1997.
6. C. Li, G. Tian, Y. Zhang, Y. Zhang, "Crystallization Behavior of Polypropylene/Polycarbonate Blends", *Polymer Testing*, Vol. 21, pp. 919-926, 2002.
7. J. P. Martin, S. R. McCartney, R. G. Kander, "An investigation of the microstructure of a cryogenically mechanically alloyed polycarbonate-poly(aryl ether ether ketone) system", *Journal of Materials Science*, Vol. 38, pp. 195-200, 2003.
8. P. A. Tanguy, F. Thibault, E. B. Fuente, T. Espinosa-Solares, A. Tecante, "Mixing performance induced by coaxial flat blade-helical ribbon impellers rotating at different speeds", *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, pp. 1733-1741, 1997.

9. I. A. Hindawi, J. S. Higgins, R. A. Weiss, "Flow-induced mixing and demixing in polymer blends", *Polymer*, Vol. 33, pp. 2522-2529, 1992.
10. N. J. J. Aelmans, V. M. C. Reid, J. S. Higgins, "Change of phase behaviour of SMA/PMMA blends during processing at high deformation rates", *Polymer*, Vol. 40, pp. 5051-5062, 1999.
11. J. G. Ryu, S. W. Park, H. S. Yang, H. Kim, J. W. Lee, "Evolution of phase Morphology in sonicated melt-mixing of polymer blends", *Polymer Processing Society*, 2002.
12. B. Na, Q. Zhang, Y. Wang, R. Du, Q. Fu, "Three-dimensional Phase Morphologies in HDPE/EVA Blends Obtained via Dynamic Injection Packing Molding", *Polymer*, Vol. 44, pp. 5737-5747, 2003.
13. Y. Wang, Y. Xiao, Q. Zhang, X. L. Gao, Q. Fu, "The Morphology and Mechanical Properties of Dynamic Packing Injection Molded PP/PS Blends", *Polymer*, Vol. 44, pp. 1469-1480, 2003.
14. Y. Wang, H. Zou, Q. Fu, G. Zhang, K. Shen, "Super Polyolefin Blends Achieved via Dynamic Packing Injection Molding: Tensile Strength", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, pp. 236-243, 2002.
15. G. Zhang, Q. Fu, K. Shen, L. Jian, Y. Wang, "Studies on Blends of High-Density Polyethylene and Polypropylene Produced by Oscillating Shear Stress Field", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, pp. 58-63, 2002.
16. B. Monasse, "Polypropylene Nucleation on a Glass Fibre after shearing", *Journal of Materials Science*, Vol. 27, pp. 6047-6052, 1992.
17. C. M. Wu, M. Chen, J. Karger-Kocsis, "The role of Metastability in the Micromorphologic Feature of Sheared Isotactic Polypropylene Melts", *Polymer*, Vol. 40, pp. 4195-4203, 1999.
18. C. Harrats, R. Fayt, R. Jerome, "Effect of block copolymers of various molecular architecture on the phase morphology and tensile properties of LDPE rich (LDPE/PS) blends", *Polymer*, Vol. 43, pp. 863-873, 2002.

19. B. Ohlsson, B. Tornell, "The use of RuO<sub>4</sub> in studies of polymer blends by scanning electron microscopy", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 41, pp. 1189-1196, 1990.
20. S. H. Zhu, M. K. Cheung, C. M. Chan, "Interfacial characterization of compatibilized PVC/SBR blends by solid-state n.m.r. and TEM", *Polymer*, Vol. 39, pp. 6099-6108, 1998.
21. F. Lednicky, E. Coufalova, J. Hromadkova, A. Delong, V. Kolarik, "Low-voltage TEM imaging of polymer blends", *Polymer*, Vol. 41, pp. 4909-4914, 1999.
22. G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, "Atomic Force Microscope", *Physical Review Letter*, Vol. 56, pp. 930-933, 1986.
23. W. K. Lee, C. S. Ha, "Miscibility and surface crystal morphology of blends containing poly(vinylidene fluoride) by atomic force microscopy", *Polymer*, Vol. 39, pp. 7131-7134, 1998.
24. Z. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi, "Miscibility and crystallization of poly(ethylene oxide) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends", *Polymer*, Vol. 44, pp. 3101-3106, 2003.
25. M. Tsuburaya, H. Saito, "Crystallization of polycarbonate induced by spinodal decomposition in polymer blends", *Polymer*, Vol. 45, pp. 1027-1032, 2004.
26. S. M. Martins-Franchetti, T. D. Z. Atvars, "Study of low density polyethylene-poly(vinyl chloride) blend secondary relaxations by photoluminescence", *European Polymer Journal*, Vol. 31, pp. 467-474, 1995.
27. M. M. Kalnins, M. T. Conde Brana, U. W. Gedde, "Treatment of polyethylene and polypropylene with chlorosulphonic acid to study the surface morphology", *Polymer Testing*, Vol. 11, pp. 139-150, 1992.
28. I. Smit, G. Radonji, D. Hlava, "Phase morphology of iPP/aPS/SEP blends", *European Polymer Journal*, Vol. 40, pp. 1433-1443, 2004.

29. 成形加工，第 12 卷，第 4 號，pp. 214, 2000。
30. J. Varga, “Review Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene”, *Journal of Materials Science*, Vol. 27, pp. 2557-2579, 1992.
31. C. Acquista, “Light scattering by tenuous particles: a generalization of the Rayleigh-Gans-Rocard approach”, *Applied Optics*, Vol. 15, pp. 2932-2936, 1976.
32. G. H. Meeten, *Optical Properties of Polymer*, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, London and New York, 1986.
33. Y. C. Lee, R. S. Porter, “Effects of thermal history on crystallization of poly(ether ether ketone) (PEEK)”, *Macromolecules*, Vol. 21, pp. 2770-2776, 1988.
34. A. Jonas, R. Legras, “Thermal stability and crystallization of poly(aryl ether ether ketone)”, *Polymer*, Vol. 32, pp. 2691-2706, 1991.
35. M. J. Jenkins, “Crystallisation in miscible blends of PEEK and PEI”, *Polymer*, Vol. 42, pp. 1981-1986, 2001.
36. X. Kong, F. Teng, H. Tang, L. Dong, Z. Feng, “Miscibility and crystallization behaviour of poly(ether ether ketone)/polyimide blends”, *Polymer*, Vol. 37, pp. 1751-1755, 1996.
37. L. A. Utracki, “Two-Phase Polymer systems”, Hanser Publishers, New York, 1991.
38. 林建中審定，周宗華主編，高分子材料，新文京開發出版有限公司，台北市，民國九十一年。
39. S. L. Rosen, “Fundamental Principles of Polymeric Materials, second edition”, Wiley Interscience Publication, New York, 1993.
40. M. J. Folkes, P. S. Hope, “Polymer Blends and Alloys”, Blackie Academic & Professional, UK, 1993.
41. L. An, D. He, J. Jing, Z. Wang, D. Yu, B. Jiang, Z. Jiang, R. Ma, “Effects of molecular weight and interaction parameter on the glass transition temperature of polystyrene mixtures and its blends with polystyrene/poly

- (2,6-dimethyl-p-phenylene oxide)”, *European Polymer Journal*, Vol. 33, pp. 1523-1528, 1997.
42. C. Liu, J. Wang, J. He, “Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE”, *Polymer*, Vol. 43, pp. 3811-3818, 2002.
  43. A. Keller, “A Note on Single Crystals in Polymers: Evidence for a Folded Chain Configuration”, *Philos. Mag.*, Vol. 2, pp.1171-1175, 1957.
  44. Melvin Avrami, “Kinetics of Phase Change I”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 7, pp. 1103-1112, 1939.
  45. Melvin Avrami, “Kinetics of Phase Change II”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 8, pp. 212-224, 1940.
  46. Melvin Avrami, “Kinetics of Phase Change III”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 9, pp. 177-184, 1941.
  47. L. C. Sawyer, D. T. Grubb, *Polymer Microscopy*, 1996.
  48. L. A. Utracko, *Polymer Alloys and Blends: thermodynamics and rheology*, 1990.
  49. Gerrit ten Brinke, Lizette Oudhuis, Thomas S. Ellis, “The thermal characterization of multi-component systems by enthalpy relaxation”, *Thermochimica Acta*, Vol. 238, pp.75-98, 1994.
  50. J. D. Hoffman, J. J. Weeks, *Journal of Research National Bureau of Standards (U.S.) A66 (1962) 13*.
  51. M. C. Lu, R. H. Chen, A. C. Liou, “Phase morphologies and thermal stability in PC/PEEK blends”, *Polymer Processing Society, Leipzig, Germany, June 19-23, 2005*.
  52. M. C. Lu, R. H. Chen, K. H. Chi, “Effects of high-shear-rate on the material structure and mechanical property of iPP/PC blends”, *Polymer Processing Society, Europe/Africa Meeting, Pretoria, South Africa, October 9-13, 2006*.
  53. 栗屋裕, 高分子素材の偏光顕微鏡入門, アグネ技術センター株式会社, 東京都, 2001.

## 自 傳

本人盧明初，高雄市人，民國五十六年四月二十五日出生，中正理工學院七十九年班機械工程學系，元智大學機械工程研究所碩士，目前服務於國防部軍備局生產製造中心第二〇四廠，歷任工程師，研發專案計畫主持人，研發設計室參謀等，現任二〇四廠電池所所長。

