

第一章 緒論

1.1 研究背景

金屬、陶瓷和高分子材料為材料科學三大材料，其中以高分子材料科學發展較晚但其進步也最為迅速，包括了高分子化學、高分子物理及高分子加工等研究領域之基礎科學。自十九世紀開始，科學家利用天然高分子進行化學改質，並成功合成出人類史上第一種合成塑膠賽璐璐，其後 1920 年，德國科學家 Staudinger 提出高分子長鏈的觀念，開始了人工合成高分子工業的發展。由於天然高分子材料如麻絲、橡膠等，其因為加工成本昂貴以及量產品質不易控制等缺點，再加上人們對高分子材料在民生與國防等工業上有強烈的需求，促使世界各國投入研發新種類的高分子合成技術，開發特殊性能的高分子材料。

高分子材料具有與傳統材料不同的特性，具有成本低、重量輕、抗腐蝕及易成形等優點，並隨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，塑膠製品在普遍化的同時，對於產品在成形時依其功能需求，一般須達到尺寸精確、外觀良好、光學精度佳及次微米加工等級之要求，且高精度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[1]，進而提高塑膠製品在商業上的價值。

近年來高分子材料的開發由於多數單體 (monomer) 的聚合問題已經解決，另一方面由於生產技術的發展，要求高分子材料必須具有更多樣化及更高的綜合性能，因此，高分子材料的發展出現了新的趨勢—以物理或化學的方式將已有的高分子材料進行加工，製成兩種或多種以上之高分子複合體並以一定方式組合，形成具有不同聚集態之結構與性能的新材料稱之為高分子聚摻物 (polymer blend)，其在目前工業應用上已相當廣泛，例如 PC/ABS 聚摻物可改善 PC 之加工特性及熱穩定性[2]；由此可見高分子聚摻技術已經成為當前高分子材

料開發的主要途徑之一。

製作高分子產品的方法有很多，如圖 1.1[3]所示，當中以射出成形技術最具量產性、精密性及外觀一致性；此外，微機電系統中的微細零件利用射出成形技術的方法來製造生產，近年來的研究也明確證實此技術的可行性[4]。

由於一般的熱塑性塑膠如 PP、PC、ABS 等均可以射出成形法製造各種零件，惟在成形過程中，成形品的品質除了取決於塑料的本質特性外，其它像溫度履歷、剪切操作及外場效應等加工履歷亦會影響材料內部的高階結構。因此，適當地運用這些操作可使成形品具有特殊組織形態，進而控制或改善現有聚合物的性能，使其更能滿足求新、求變之多元化產品需求。

1.2 文獻回顧

近年來的研究中顯示，高分子材料由高溫熔融狀態至冷卻成形的加工過程中，在不同的加工履歷下會有不同的結晶行為和相分佈等的高階結構，這些現象影響了其最終的物理、光學與機械性質，而致使成形品產生特殊的性能表現[5]。由於射出成形是目前最普遍與迅速的塑膠加工法，在射出成形的過程中，結晶性聚合物在模穴內部歷經融熔流動狀態、橡膠態 (rubbery state) 及結晶固化，其成形品內部結構與形態受射出速率、熔融溫度、模具溫度、壓力大小與時間等加工履歷影響甚巨。

而結晶性高分子之結晶行為亦攸關成形品性能，結晶行為的研究包括高分子之分子鏈的排列、結晶度大小、片晶 (lamella) 厚度及球晶 (spherulite) 大小等[6]；在 iPP 的結晶行為方面的探討，J. Varga 將 PP 升溫在不同的熔融溫度下 ($120^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$)，可以觀察到 iPP 會產生不同的球晶形態的成長，其球晶形態可分為 α 型 (α -spherulite) 與 β 型 (β -spherulite) 等[7]。G. Liu 等人，利用光學顯微鏡與高解析度同步 X 光掃描觀察 PP 在射出成形加工時，其成形品形態會有 3 個區域的層狀組織，稱為 skin-core 結構，包含表層

(skin layer)、球晶及剪切層 (shear layer) [8]。J. C. Viana 等人，則利用模擬及實驗的方法研究 Propylene-Ethylene 共聚物在加工過程中改變應變速率，會產生不同的 skin-core 結構組織而影響其衝擊強度等機械性質[9,10]；在溫度履歷方面的研究，材料在冷卻過程中受到不同的熱履歷，會影響其內部高階結構的結晶行為[11]。

聚烯類高分子具通用性及成本低等優點，是常用的構形材料；但在低溫下聚丙烯之韌性差不耐衝擊性，為了改善其在低溫下的可用性，可加入聚乙烯或橡膠等方法，摻混成耐衝擊性較佳的聚摻物。V. Flaris 等人，利用乙烯與丙烯的團共聚物與聚丙烯摻混成聚摻物 [12]；H. P. Blom 等人，研究 PP/HDPE 聚摻物在射出成形後其成形品的機械與流變性質，且聚摻物中 HDPE 的比例在 10~20%時抗拉強度、結晶性與熱性質皆有提升[13]。

S. Joseph 和 S. Thomas，研究加工履歷對於 PS/PB 聚摻物形態及機械性質之影響，在聚摻物摻混的過程中螺桿轉動速度、溫度及時間之加工參數分別為 60rpm，180°C，8min 時發現 PS 以顆粒狀均勻分佈在 PS/PB (30/70) 之組織形態中，且 PS/PB 聚摻物隨 PS 之比例增加，對於抗拉強度、抗剪強度及硬度等機械性質均有提升之效果[14]。

M. Fujiyama 其研究 PP/PS 聚摻物，選用 3 種不同熔融指數 (melt flow index) 之 PS 聚合物，因其具有不同的黏度特性，在射出成形時，PP/PS 之相容性受其所影響，在料管內溫度履歷的設定也會影響分散相顆粒的大小，而改變其機械性質[15]。Y. Wang 等人，研究 PP/PS 聚摻物加入界面相容劑 SBS 後，在熔融塑料內施加一剪切力的作用，從形態觀察上發現在未施加剪切力作用下，PP/PS (20/80)；施加剪切力作用下，PP/PS (30/70) 時分別出現共連續相的形態，且加入 SBS 有助於分散相之均勻分佈；由拉伸試驗結果發現共連續相形態的機械性質較分散相形態為差，且施加剪切力作用可提升成形品的抗拉強度等機械性質[16]。

Y. Zhang 等人，研究 HDPE/EVA 聚摻物在射出成形模具內受剪應力作用時對於成形品的組織形態的影響，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[17]。

PP 與 PC 之聚摻物係屬於不相容之形態 (noncompatibility) 且具有 skin-core 的結構[18]。C. Li 等人，利用 DSC 與 SEM 研究 PP/PC 聚摻物的結晶行為與形態的觀察，當 PP 在 PP/PC 聚摻物中的比例較少時，PP 為分散相 (dispersed phase) 且在結晶曲線上會有二個或多個的結晶凸峰 (crystallization peaks)；當 PP 在 PP/PC 聚摻物的比例高於 40% 時，PP 在聚摻物中為一連續相 (continuous phase)。由 Avrami equation 結晶動力學中可看出 PP/PC (80/20) 時有最大的結晶率，甚至比純的 PP 有更高之結晶速率[19]。Z. Yin 等人，將 PP-MA 馬來酞接技型其聚合物與 PC 發生反應，可大大提高 PP/PC 聚摻物之相容性，使 PC 分散相以更小的顆粒分佈在 PP 中，機械性質也大為提高[20]。K. R. Srinivasan 等人，在 PP/PC 聚摻物中添加 SEBS，在 SEM 觀察到 PP/SEBS/PC 聚摻物中，分散相 PC 的周圍被 SEBS 所包覆，使得相與相之界面作用力增強，導致其抗拉強度提升，同時也較具耐衝擊性[21]。

Y. S. Chun 等人，對 PCL/PS 聚摻物利用 DSC 進行熱分析實驗，結果發現選用不同分子量之 PS 時，會造成 PCL/PS 聚摻物之相容性的改變且結晶溫度 (T_c) 也因相容性而有所變化。在部分相容之 PCL/PS 1 聚摻物中，聚摻物之 T_c 與 T_m 較純 PCL 分別低 3-13°C 與 2-6°C；在完全相容之 PCL/PS 2 聚摻物中，聚摻物之 T_c 較純 PCL 高 2-5°C，而 T_m 並無太大的改變[22]。

1.3 研究動機與目的

近年來高分子材料工業發展迅速，各種高分子材料之性能舉凡機械性質、電氣性質、加工性等往往超越傳統材料。而高分子材料的性質與其加工履歷息息相關，加工過程中的溫度、壓力、速度及剪切力皆會改變高分子材料的流變行為，進而影響成形品的組織形態與物性。此外，外場效應如電場、磁場及超音波等亦會影響成形品的組織

形態，適當的利用這些效應可以使材料得到特殊的性能表現。

高分子聚摻物的發展，主要目的是希望獲得到比單一高分子材料具更佳之材料性能。由於二種或多種之高分子所組成之聚摻物，在混煉及加工的過程中，由高溫融熔狀態至冷卻成形時，往往因為受到不同的加工履歷，而直接或間接影響高分子成形品內部的高階結構，其中最常見的就是相分佈之形態及結晶度等。因此本研究乃針對溫度、壓力與剪切操作對於高分子聚摻物高階結構的影響進行研究，並選定 iPP/PC 聚摻物為主要的探討對象，希望能達成控制成形品性能的目的。

1.4 研究方法

選擇結晶性高分子材料 iPP 與不定形之高分子材料 PC，以雙螺桿擠製機依不同重量百分比摻混出數種比例之 iPP/PC 聚摻物作為研究對象。

設計一可主動控制成形材料的剪切變形速率之射出成形模具，在實際射出成形過程的保壓階段，藉由模具內部預先設置之往復式油壓驅動剪切機構來對 iPP/PC 聚摻物直接施予各種剪切流動之操作。待保壓階段完成後，進行冷卻並脫模取出試片，並做後續形態觀察與機械性質測試。

在實驗結果的觀察與分析上，係利用試片的化學蝕刻處理、顯微鏡之形態觀察等方法，探討聚摻物之相分佈、配向性及結晶性等高階結構，並與成形試片之機械性質測試結果相互比較分析，以了解材料內部的高階結構對其機械性質的影響，做為提升聚摻物材料製品性能的參考。

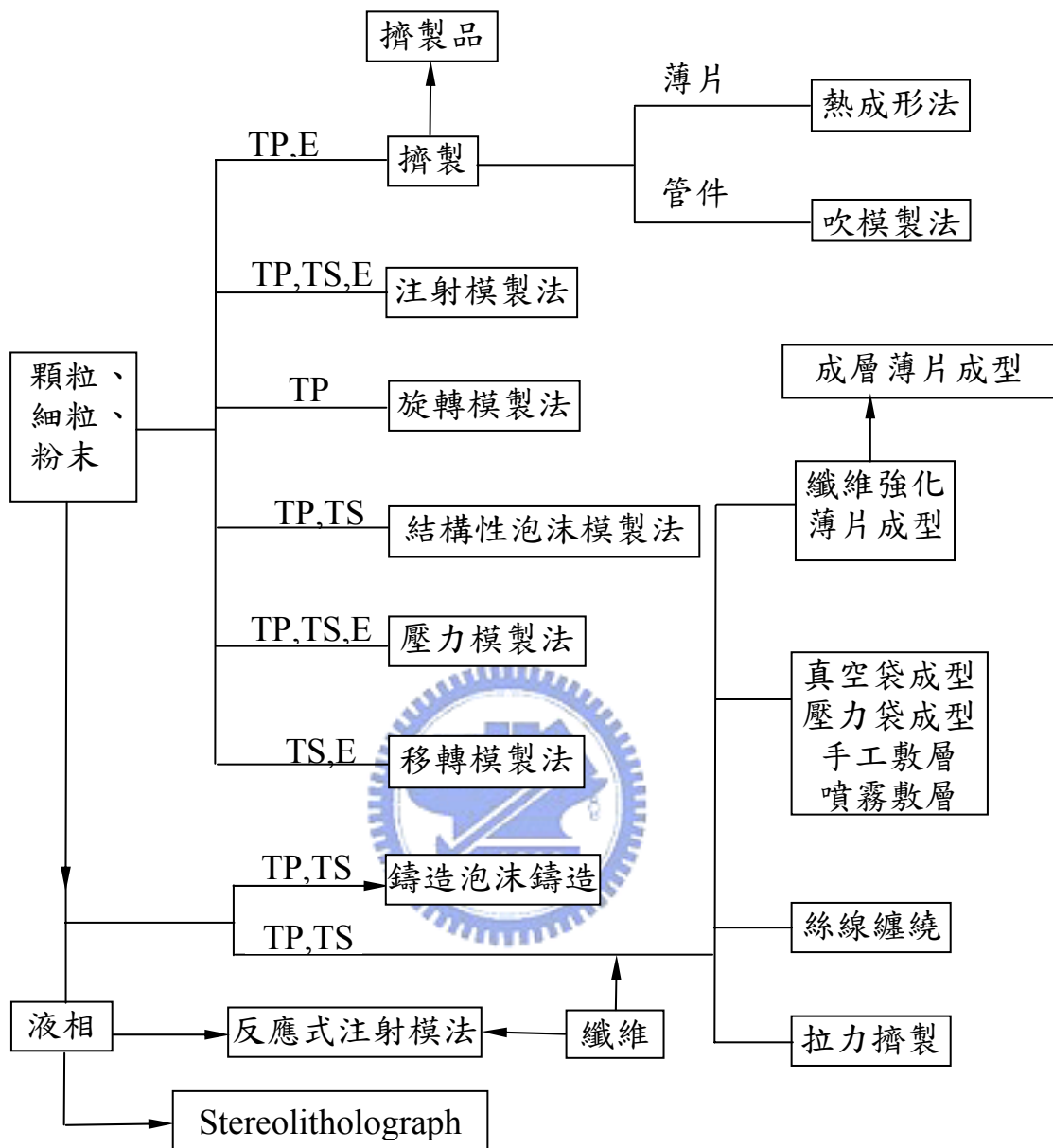


圖 1.1 塑膠、彈性體、及複合材料的成形加工法種類[2]

(TP：熱塑性塑膠，TS：熱固性塑膠，E：彈性體)