

第二章 高分子材料與加工

2.1 高分子材料物性

2.1.1 高分子材料之分類及簡介

高分子 (polymer) 起源於希臘語，原意為“許多的單位”，這些單位之分子稱單體 (monomer)，藉由共價鍵 (covalent bond) 鍵結成高分子量的巨大分子，此鍵結的化學反應稱聚合反應。在自然界中也有很多天然的高分子包括澱粉及纖維等，甚至人體內的蛋白質與 DNA 等物質皆是。

高分子材料之鍵結方式主要要三種如圖 2.1 所示：線性 (linear)、分枝型 (branched) 及網狀 (network)。線性與分枝型高分子主要的差別在於有無側鏈 (branches)，兩者在低溫時分子鏈往往糾纏在一起，但加熱時分子鏈開始滑動並具有流動性，而冷卻後分子鏈又再回復到相互糾纏的狀態。

高分子材料通常可以成三類，如圖 2.2 所示：熱塑性塑膠 (thermoplastics)、熱固性塑膠 (thermosets) 及橡膠 (elastomers)。熱塑性塑膠依結晶與否分為結晶性 (crystalline) 與不定形 (amorphous)，其分子鏈構造屬於線性與分枝型高分子，具有遇熱軟化變形及冷卻固化的可逆性，通常以射出成形與擠製成形為主要的加工方法。熱固性塑膠分子鏈屬於高度交連的網狀結構，其結構堅固不易變形，當溫度高於使用溫度後分子鏈之鍵結則會裂解 (degrade)。橡膠之分子鏈屬於輕度交連的網狀結構，具有高回彈的特性，伸長量可達 3~10 倍[23]。

結晶性聚合物其結晶形狀有單晶 (single crystal, 圖 2.3[24])、伸直鏈晶體 (extended chain crystal, 圖 2.4[25])、球晶 (spherulite, 圖 2.5[26])、樹枝狀 (dendrite) 及定向重晶之生長 (exptaxial growth) 等多種不同的形狀。高分子晶體的形狀最主要由結晶溫度及結晶時間決定；此外，外加壓力、應力作用、溶劑、添加劑等的效應都會影響結晶的形成，上述因素在學術與工業上的研究皆為值得發展的一個方

向。

高分子材料裡最普遍的結晶形態為球晶，其生長的過程一般按照下列順序發生：（1）具有相似構造的高分子鏈段聚集在一起，形成一個穩定的原始核；（2）隨著更多的高分子鏈段排列在核的晶格中，結晶核逐漸發展成一個片晶；（3）片晶不斷的生長，同時誘導形成新的晶核，並逐漸生長分叉，原始的晶核逐漸發展成一束片晶；（4）此片晶進一步生長分叉出更多的片晶，最終形成一個球晶[27]。如圖 2.6[28]。

球晶通常是聚合物由熔融狀態歷經降溫過程而形成，其顆粒之間的邊界可為直線，亦可為曲線，須由結晶機制所決定；顆粒與顆粒之間有伸直鏈的晶束串連在一起。球晶內並具有許多的片晶，延著直徑方向幅射出去，片晶之間則夾著不定形區域。一條長鏈可以在某片晶折疊幾次之後，再穿過不定形區域，然後再進入另一片晶作折疊。因此一條長鏈可以一部份成為不定形區域，而其它部份則形成不同片晶的一部份，如圖 2.7。



2.1.2 影響高分子材料物性之因素

高分子材料之物性，在本質上受到其分子量大小及分子量結構所主導，分子量大者，其 T_g （玻璃轉移溫度）較高，在機械性質上的強度、耐熱性與衝擊強度皆有提升，但其黏度也因分子量的提高而大幅增大，造成材料在成形時的困難度，因此市面上的商用高分子材料其分子量大小受黏度所限制而無法隨意地增大。聚合物之分子量結構對於材料的機械、化學及光學等性質的影響，使得聚合物具有多樣化的應用與加工特性（圖 2.8）[29]。

高分子材料的高階結構可分為不定形與結晶區域（圖 2.9），但因高分子之分子鏈太長，所以在工業的運用上至今尚無 100%的結晶性高分子被合成出，因此所謂的結晶性高分子通常是指半結晶（semi-crystalline）的聚合物。

結晶性的熱塑性高分子其分子鏈排列規則在微細構造中具有結晶組織，所以密度較高，因而導致其機械及物理性質受該結晶程度所影響。當聚合物結晶程度越高時，其硬度與剛性越大，延性、彈性及韌性越差，熱與溶解的抵抗力越佳等。在成形加工上，收縮率隨結晶度而變化，聚合物內結晶區域的比容積較不定形區的比容積小，因此由熔融狀態至冷卻開始凝固時，會因結晶行為的發生而使容積有劇烈變化，而使收縮率變大。

不定形部分其分子鏈排列順序雜亂，且鏈與鏈間相互糾纏在一起，所以不定形聚合物之物性與其分子鏈糾纏及堆積鬆散的程度有關。

在聚摻物中，由於各個成分具有其本質上的物性，組成比例亦有變化，以及成形的加工履歷、流變特性與添加物等因素，造成不同的形態及界面間的黏著力，導致最終成形材料的特殊性能與多樣化的應用[30]。一般而言，成份佔多數都稱為連續相，成份佔少數者稱為分散相；在結構中的分散相若能以細小的顆粒均勻分散在組織中，其相與相界面間的作用力或親和力將大大提升，使聚摻物在機械性質上的強度大幅提升。

近年來的研究証實高分子材料的性質與其加工履歷息息相關，且模具內的剪切操作，因高分子受複雜流變性質與熱性質的改變，而影響了成形品的組織形態與物性[31、32]。此外，藉由外場效應如電場、磁場及超音波等的加工條件，亦可能達到控制成形品的形態，使聚摻物具有特殊的性能表現。

2.1.3 高分子材料的機械性質測試

為完成高分子之加工履歷對聚摻物材料之組織形態的影響暨製品機械性能的提升程度之實驗探討，在機械性質測試方面，包含抗拉強度、彎曲模數及衝擊強度等為業界常用之測試項目，其中以抗拉強度是最常用的一種比較標準。機械性質測試為了達到客觀、公平的結

果，必須遵守一定的測試規範，常見的測試標準有中華民國國家標準（CNS）、國際標準組織（ISO）、日本工業標準（JIS）及美國材料測試標準組織（ASTM），當中以 ASTM 為常用之測試標準。本實驗採用 ASTM D638 之標準塑膠拉伸試驗的規範，將試片製成啞鈴形之標準試片後，在萬能拉伸試驗機的夾具上固定試片，以一定速度拉伸至試片斷裂為止，並紀錄外力與伸長量換算成應力及應變的曲線，由曲線上可定義出：1.彈性模數、2.降服強度、3.極限強度、4.斷裂伸長量、5.韌性等物理量。

1. 彈性模數

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

2. 降服強度

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

3. 極限強度

試片自開始變形至斷裂時所能承受最大的應力，此最大應力稱抗拉強度或極限強度。

4. 斷裂伸長量

試片受力開始變形後至斷裂時，總變形的伸長量。

5. 韌性

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

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

1. 軟弱型 (soft and weak)

例如：PTFE，不需施加很大的力量，即可使其變形，且很容易就發生斷裂。

2. 軟韌型 (soft and tough)

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

3. 硬強型 (hard and strong)

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

4. 強韌型 (strong and tough)

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

5. 硬脆型 (hard and brittle)

例如：phenolic，其彈性係數高，但尚未達降服強度即發生斷裂，屬韌性較差的材料。

2.2 高分子材料的流變行為

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

流變學 (Rheology) 是一門研究物質變形與流動特性之關係的一門科學，其研究範圍可以巨觀或連體力學的方式進行材料力學的研究；亦可以微觀或分子論的方法探討物體的力學行為。一般而言，熔融高分子通常具有很複雜的流變性質，在這其中涉及高分子材料的黏

彈特性、分子結構、剪稀薄性、溫度及壓力等，如何研究這些特性並加以分析整理，以瞭解高分子材料流變與物性之關係，圖 2.10 說明流變行為在高分子加工對於成形品之影響[33]。

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

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

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

在理論分析上，須有一組能完整描述高分子流體之流變方程式來掌握高分子流體受熱與受力的變形流動行為。西元 1867 年，Maxwell 首先將黏性與彈性兩種特性之力學行為以一黏彈模型表示出來，提出 Maxwell equation：

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

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

分方程式，且對於不同材料亦有不同的流變模型，在不同的壓力及溫度下，其流變特性亦不盡相同，若要提出一個能完全符合材料流變特性之模式是相當困難的。

2.3 射出成形

在聚合物材料加工方面，為了達到塑膠製品所要求的成形精度、複雜且輕薄短小，以射出成形法是最普遍且適合的生產方法。使用一般之熱塑性材料採用射出成形加工法，可在短時間內製成所要求的零件；其相關的工業除了模具技術外，如民生用品、汽車零件、光電器材等皆是。

射出成形的原理為：塑料加熱塑化→高壓射入模穴→冷卻固化並脫模。其中對於一般常用之泛用熱塑性高分子之塑化溫度大多在 200℃左右，而工程塑膠更可能高達 300℃以上如 PEEK 及 PC 等；生產用模具溫度約為 40℃，射出壓力 70MPa 至 220MPa，成形週期為 10~60 秒，精度可達 0.1%，因此射出成形是達到高速且精密之生產的主要加工法。

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

1. 鎖模階段

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

2. 射出階段

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

3. 保壓階段

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

4. 冷卻階段

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

5. 脫模階段

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



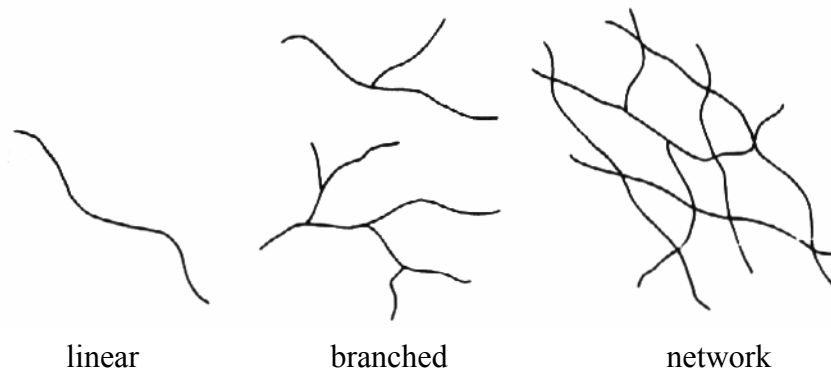


圖 2.1 線性與非線性高分子鍵結形式

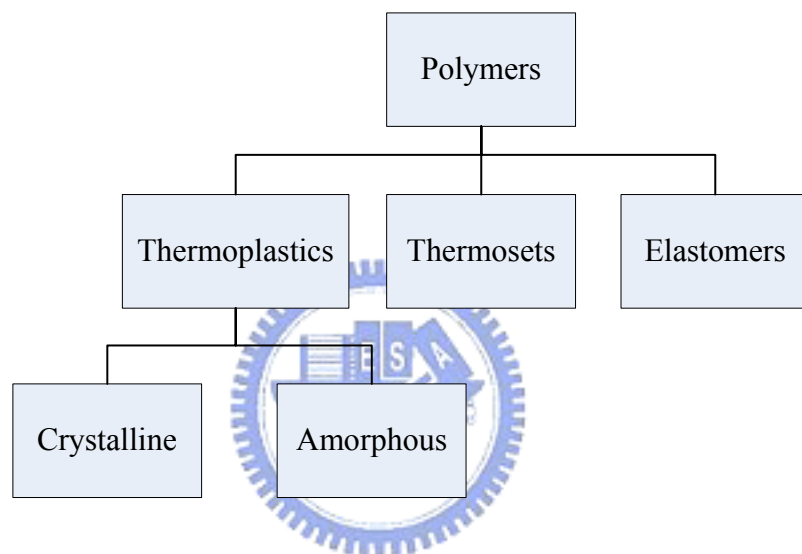


圖 2.2 高分子材料的分類

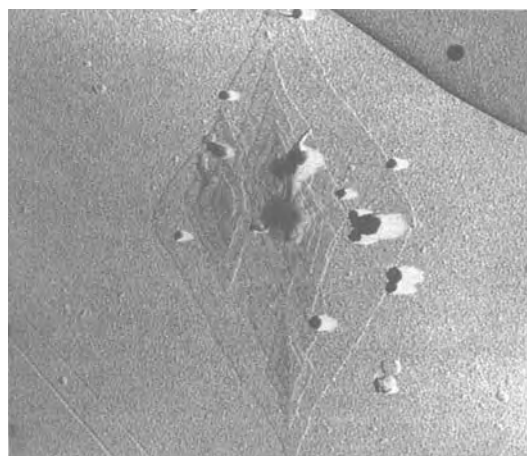


圖 2.3 Polyamide 6 之單晶形態[24]

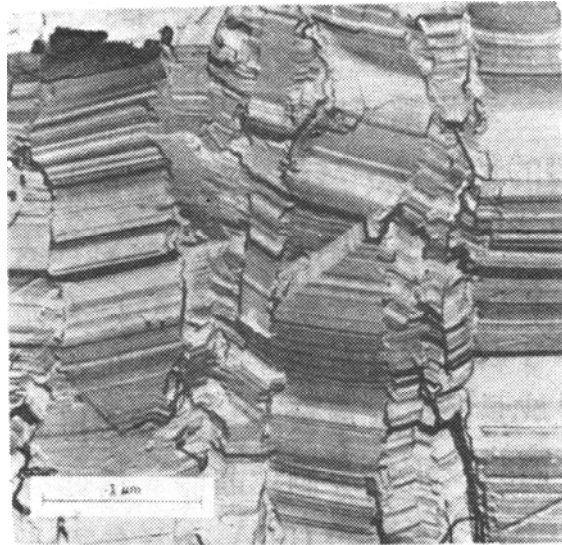


圖 2.4 線狀聚乙烯之伸直鏈晶體（壓力為 5000 大氣壓）[25]

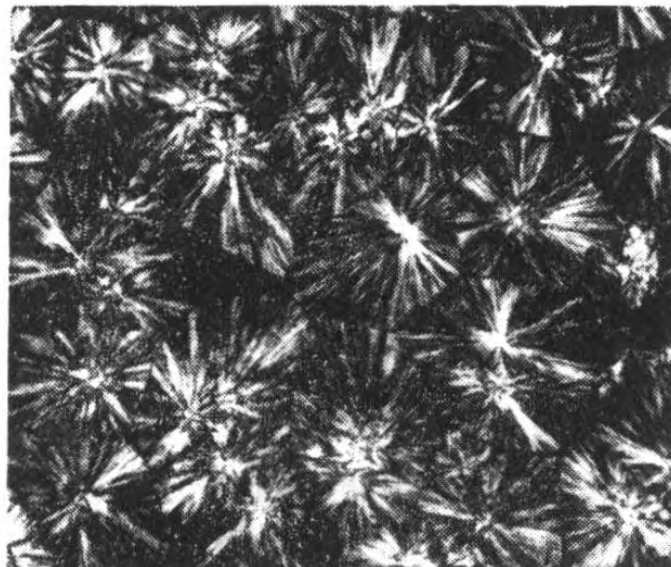


圖 2.5 混和型球晶的偏光顯微鏡照片（倍率 X100）[26]

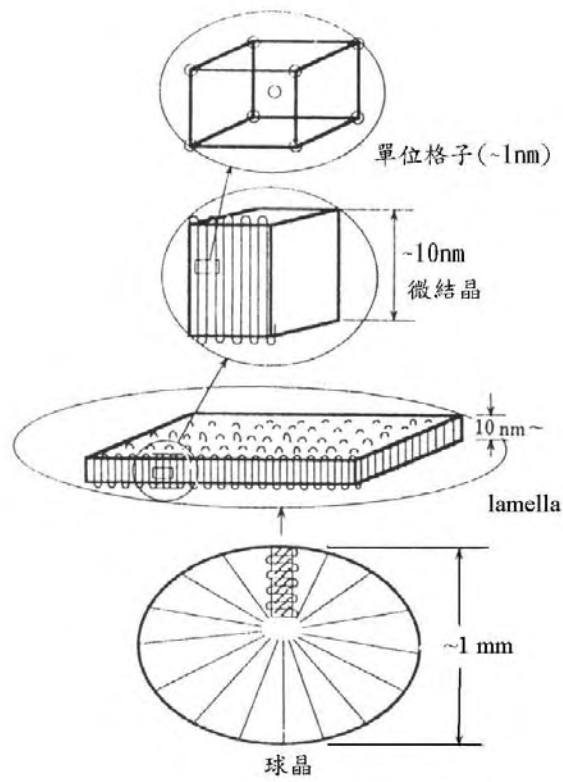


圖 2.6 結晶性塑膠材料的球晶結構[28]

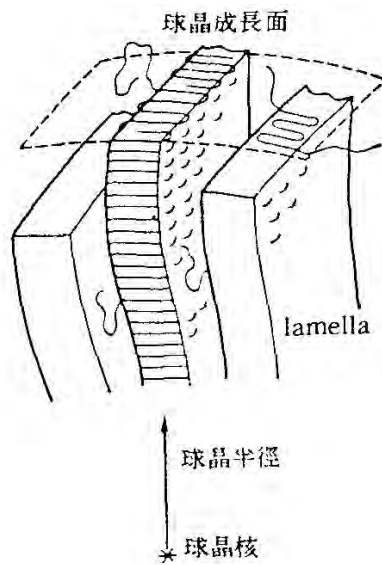


圖 2.7 熔融物的球晶之片晶構造模型

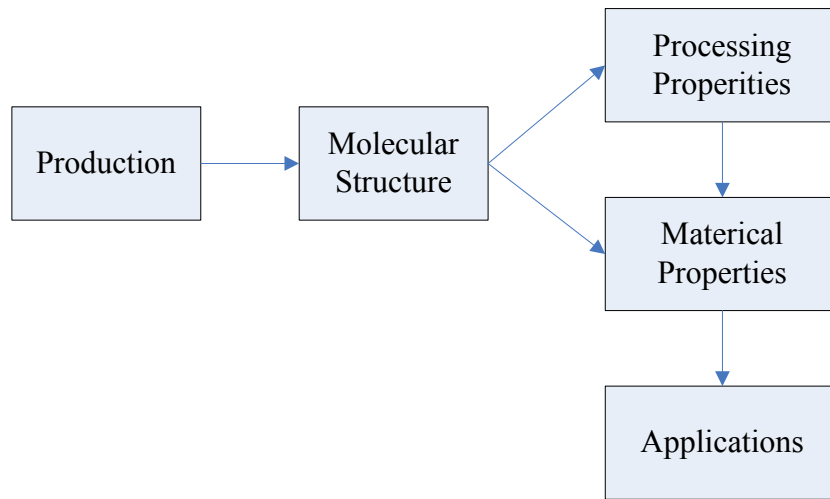


圖 2.8 聚合物的分子量結構與材料性質的關係

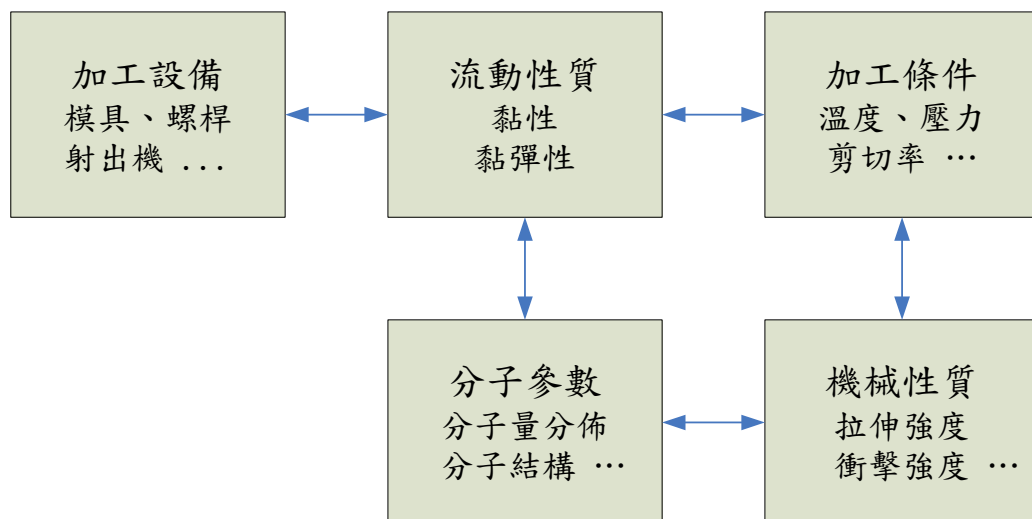
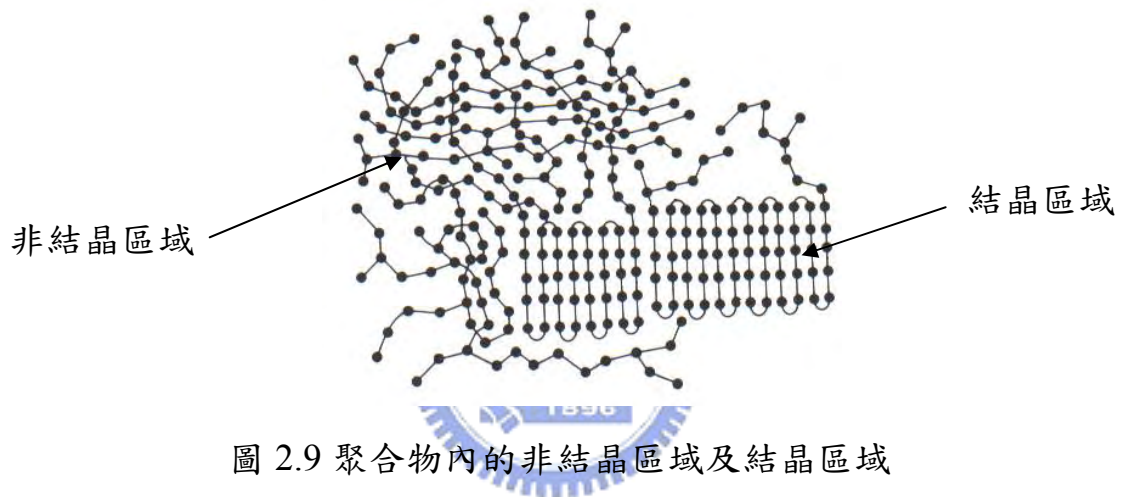


圖 2.10 流變行為對於高分子成形之關聯性