第四章 剪切操作對於 iPP/PC 聚摻物之影響

4.1 實驗流程

在射出成形過程中,針對不同加工履歷如溫度、壓力及剪切操作 等加工條件,成型出標準拉伸試片。iPP/PC 聚掺物各種比例之結晶溫 度均介於 118℃~130℃之間,且在 120℃時,iPP 具有較高結晶速率 的特性[19],因此本實驗在射出成形之保壓階段的剪切操作過程中, 模具溫度設定於 120℃時,探討在不同的加工履歷下,iPP 被誘發成 長成特殊結晶形態,聚掺物之相分佈形態(包含剪切流動之方向性分 佈及層狀分佈)與成形品機械性質之關係;此外,為探討壓力對於聚 掺物成形品的影響,在射出成形過程中,射壓與保壓之加工條件分別 設定為 500bar、1000bar 及 1500bar,且在冷卻階段開啟冷卻水,將成 形品冷卻至 30℃以下,確保成形品之冷卻收縮不致影響物性之量測, 最後開模取出試片。

在整個射出成形循環中大致可分為五個階段如圖 4.1 所示,其中 在保壓階段中施加不同頻率的剪切操作,成形出的試片可分為一般 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:

40000

1. 一般型試片

在不同的保壓力下,保壓時間設定為45秒,此時模具溫度持溫 在120℃且不做任何剪切操作,於25秒後開啟冷卻水,待冷卻固化 後取出試片,如圖4.2(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℃,模穴內之塑料仍為 熔融的狀態,此時立即啟動油壓驅動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6.5 s<sup>-1</sup>,歷時25秒後停止剪 切操作並開啟冷卻水,待冷卻固化後取出試片,如圖4.2(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℃下,啟動油壓驅動剪切 機構且控制剪切頻率為1 s<sup>-1</sup>進行低頻型的模內剪切,剪切歷時25秒

後開啟冷卻水,待冷卻固化後取出試片,如圖 4.2(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 內熔融塑料在降溫固化的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, 當成形品冷卻至 30℃以下後開模取出試片,如圖 4.2(d)所示。

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、模仁板溫度以及剪切機構速率;圖 4.3、圖 4.4、圖 4.5 分別為保壓力設定 500、1000、1500bar時,資料 擷取盒所實際擷取到高頻型剪切的模穴內壓力、模仁溫度及剪切機構 速率的數據。由於模壁厚度相較於成形品厚度的 10 倍以上,厚度方 向可視為穩態之恆溫邊界條件,故在模具溫度之邊界條件控制合宜, 不致產生劇烈改變。由實驗數據,發現在剪切操作時,模穴內部的壓 力會受剪切力的影響產生約 200bar的振盪變化,且在模仁溫度方面, 模穴內熔融塑料因剪切作用所產生的熱量,造成材料溫度上升,模仁 溫度上升均在 5~8℃之間;因此,剪切操作所造成的溫度以及壓力的 變化,亦成為影響成形品材料結構變化的原因之一。在剪切機構部 分,由於本設計為油壓驅動的往復式機構,因此在剪切操作時的剪切 應變率並不為定值;由實驗所擷取到的資料得知,在剪切機構部分速 率可高達 200mm/s,由式 3-1 與式 3-2 換算成剪應變率為 1400s<sup>-1</sup>,以 平均速率來計算約為 100mm/s,平均剪應變率為 700s<sup>-1</sup>。

4.2 實驗結果

4.2.1 iPP/PC 聚掺物機械性質

拉伸試驗之結果,係以塑膠射出成形法成形標準試片;在室溫下,使用高分子材料試驗機進行拉伸試驗,在定拉伸速率的模式下, 拉伸速率設定為4 mm/min,拉至試片斷裂為止,記錄並繪製應力應 變曲線。抗拉強度之結果,係以選用至少5支在相同加工條件下的試 片,完成拉伸試驗後所計算出的平均抗拉強度。

一般型試片係指未施予剪切操作之試片,剪切型試片係指在保壓 過程中施加剪切操作所成形的試片,剪切操作的類型包括高頻型、低 頻型及非等溫剪切三種。

圖 4.6、圖 4.7 及圖 4.8 分別為成形壓力 500、1000 及 1500bar, 比較聚掺物各種重量分百比的抗拉強度,在 PC 含量低於 20%時,其 抗拉強度的機械性質較純 iPP 佳; iPP/PC(60/40)其抗拉強度為所有比 例的最低值, PC 含量在 50%以上時,抗拉強度隨 PC 含量增加而變 大。

實驗結果中比較施加剪切操作對於成形品機械性質的影響,在聚 掺物 PC 含量小於 40%時,剪切操作可提升聚掺物的抗拉強度,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%之間為本掺混材料適於施加剪切操作的臨界比例 值。

剪切操作對於純 iPP 的影響,圖 4.9、圖 4.10 及圖 4.11 為不同保 壓所成形的試片,完成拉伸試驗後所繪出的應力-應變曲線;由結果 發現,對於純 iPP 而言施予剪切操作後,由於在配向性形態方面並無 變化,因此推論在結晶性形態方面的材料結構受剪切操作後有所改 變,造成其在物性上有特殊的性能表現。三個類型的剪切操作中,以 非等溫剪切操作提升抗拉強度的效果最佳,其強度增加幅度比一般型 試片高達 70%;低頻型剪切操作提升抗拉強度次於非等溫剪切操作的 效果,而高頻型剪切操作對於純 iPP 抗拉強度的影響僅有小幅的提 升。由應力-應變曲線中看出,材料受剪切操作的影響,其受應力達 降服強度後,應力不會快速鬆弛而下降,且斷點延伸率也增大,使 iPP 由原本的軟弱型改變成為具有強韌型機械性質的高分子材料。

剪切操作對於不同比例聚掺物的影響造成不同的物性結果。由圖 4.12、圖 4.13 及圖 4.14 可知,對於 iPP、iPP/PC(90/10)及 iPP/PC(80/20) 之高 iPP 重量比例的聚掺物而言,剪切操作試片的材料性能均優於一 般型試片,其中又以非等溫剪切操作效果最優。由圖 4.15 發現 iPP/PC(60/40)的比例中,因為 iPP 仍為較多的相分佈,因此剪切操作

仍然提升聚掺物的機械性質,且以高頻型剪切操作效果較佳。圖 4.16~ 圖 4.19 中可看出,當聚掺物 PC 比例高於 50%後,剪切操作並無法提 升聚掺物的材料性能,且低頻型及非等溫剪切操作均較高頻型剪切的 效果還差,因此當 iPP 在 iPP/PC 中低於 50%的比例時,剪切操作受 到較多 PC 相的干擾,影響 iPP 的結晶形態,是造成剪切操作對聚掺 物材料性能無法提升的結果。

4.2.2 iPP/PC 聚掺物相分佈形態

為增強相分佈形態(phase morphology)之辨識效果及解析度, 本實驗採用化學蝕刻方法進行試片處理,係先將 iPP/PC 試片切割成 2~3mm 的厚度,浸入預先調配完成之蝕刻液中蝕刻聚摻物中的 iPP 或 PC 相;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,之後在試片表面上濺鍍一層鉑/鈀之 導電層,並使用 SEM 觀察其相分佈形態。為深入探討剪切操作對於 相分佈形態之影響,本實驗分別針對垂直與平行剪切流動方向之位置 (圖 4.33),進行切割試片以及形態觀察。

試片處理方法,將iPP/PC(10/90)、iPP/PC(20/80)與iPP/PC(40/60) 各比例聚掺物使用 50%的络酸(CrO<sub>3</sub>)水溶液進行iPP相的蝕刻,蝕 刻時間約 72 小時; iPP/PC(90/10)、iPP/PC(80/20)、iPP/PC(60/40)與 iPP/PC(50/50)等比例,使用二乙基三胺(DETA)溶液進行PC相的蝕 刻,蝕刻時間約 30 分鐘。

1.垂直剪切流動方向之相分佈形態

在所有比例的 iPP/PC 聚掺物中, iPP 與 PC 互為相分離 (phase separation)狀,而高分子界面間之交互作用屬於不相溶 (immiscible)的結構形態。圖 4.20 為加工條件在保壓力 500bar 所成形之一般型試片,經蝕刻處理後,使用 SEM 所拍攝的照片。iPP/PC(10/90)與 iPP/PC(20/80) 經蝕刻後之組織形態可以看出, iPP 為較小相 (minor phase),且以不規則狀或小顆粒 (droplets) 之形式分散在 PC 基材

(matrix)中,如圖 4.20(a)、(b)。iPP/PC(40/60) 蝕刻處理後之相分 佈為共連續相(co-continuous phase)的形態,圖 4.20(c)。當 iPP 的 重量比例高於 50%後,PC 在 iPP/PC 中,隨比例多寡而具不同形式的 分散相形態。iPP/PC(50/50)與 iPP/PC(60/40) 蝕刻後之組織形態可以 看出,PC 相為較大之圓形或橢圓形狀顆粒分散於 iPP 之基材中,如 圖 4.20(d)、(e)。當 PC 的比例小於 20%後,PC 在 iPP/PC 中為小顆粒 狀的分散相,如圖 4.20(f)、(g)。在保壓力為 1000 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 照片亦 得到類似的觀察結果,如圖 4.22 與圖 4.24。

在保壓力 500bar 並施予剪切操作的加工條件下,圖 4.21 為剪切 型試片經蝕刻處理後,使用 SEM 所拍攝的照片。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。由 iPP/PC(10/90)與 iPP/PC(20/80) 經蝕刻處理 後之組織形態, iPP 為較小相,並以顆粒狀且均勻地散佈在 PC 基材 中,圖 4.21(a)、(b)。iPP/PC(40/60) 在蝕刻處理後,其組織為均勻的 共連續相之形態如圖 4.21(c)。當 iPP 的比例高於 50%後,PC 在 iPP/PC 中為分散相的組織形態。iPP/PC(50/50)與 iPP/PC(60/40)蝕刻處理後之 組織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,圖 4.21(d)、(e)。當 PC 的比例低於 20%時,PC 在 iPP/PC 中為小顆粒狀 的分散相且顆粒大小在 10μm 以下,圖 4.21(f)、(g)。此外,保壓力 為 1000 及 1500bar,成形剪切操作之試片,經試片處理後,拍攝 SEM 照片亦得到類似的觀察結果,如圖 4.23 與圖 4.25。

2.平行剪切流動方向之配向形態

為比較一般型試片(未施予剪切操作)與剪切型試片配向形態上 之差異,故分別於成形試片上之緊縮段平行剪切流動方向之相同位 置,進行切片並予以蝕刻處理後,由 SEM 觀察其組織形態,並探討 經剪切操作後高分子聚摻物受剪切操作之形態分佈。iPP/PC(10/90) 與 iPP/PC(20/80) 蝕刻後之組織形態得知, iPP 之顆粒為不規則狀分

散在 PC 之基材,且少數小顆粒有被拉長的情形,圖 4.26(a)、(b); iPP/PC(40/60)為共連續相形態,沿剪切流動方向上,PC 相為纖維狀 分佈之形態,其 PC 相與 iPP 於緊縮段有明顯分層現象,是完全不相 溶之相互剝離組織形態。且由形態上明顯看出 PC 之層狀結構中, 包 覆有 iPP 相(已被蝕刻去除),iPP 相亦有被剪切拉長之現象,如圖 4.26(c); iPP/PC(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,圖示所見為體積百分比,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 亦受剪切拉伸變形,沿流動方向平行分佈,圖 4.26(d); iPP/PC(60/40)在剪切流動方向上 PC 相的形態為較大的圓形或橢圓顆 粒狀分佈,且少數為細長狀分散在 iPP 之基材中,圖 4.26(e); PC 的 比例小於 20%後, PC 在 iPP/PC 剪切流動方向上為不規則顆粒狀之分 散相,圖 4.26(f)、(g)。由此可知,愈接近共連續相之形態,諸如 iPP/PC(40/60)及 iPP/PC(50/50)兩種聚摻物,於射出成形過程,塑料經 過緊縮段時,受到短時間剪切應變率作用之影響,材料內部之配向性 明顯會影響其組織形態,其他比例則影響較小。

在剪切型試片沿剪切流動方向上之位置,進行切片並予以蝕刻處 理後,由 SEM 觀察其組織形態。由圖 4.27 可以看出,沿剪切流動方 向的形態分佈受到剪切操作的影響,在 iPP/PC(10/90)與 iPP/PC(20/80) 的比例下, iPP 為細長之圓柱狀 (cylinder) 狀均匀地分佈在 PC 的基 材中,如圖 4.27(a)、(b); iPP/PC(40/60)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形態,如圖 4.27(c),可見在靠近試片 表層的位置受到較大的剪切作用,並具有方向性的共連續相且層化厚 度受高剪切作用有增厚現象,圖 4.28(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 (core)處, 屬於滑動剪切,剪切效果較不明顯,但仍使相形態更趨均勻連續。圖 4.28(b)。iPP/PC(50/50)與 iPP/PC(60/40)的比例後剪切操作後,PC 為 分散相形態,沿剪切流動方向上有明顯的分層,圖 4.27(d)、(e);在 靠近試片表層的位置,PC 相受剪切操作所影響,形態為均勻細長圓

柱狀的分佈,圖 4.29(a)與 4.30(a);靠近試片內層的位置,iPP/PC(50/50) 之 PC 相為無規則狀之連續分佈係由於滑動剪切作用於中心位置,使 原先相分離之 PC 顆粒,連接成類似 iPP/PC(40/60)之連續相分佈,而 iPP/PC(60/40)之 PC 相則因滑動剪切效果不足以使較小相之 PC 形成 連續相,故為均勻圓形顆粒狀分佈於 iPP 基材中。當 PC 的比例小於 20%後, PC 相在 iPP/PC 沿剪切流動方向亦可觀察到分層的現象,圖 4.27(f)、(g);在靠近試片表層的位置 PC 之形態為細長狀的分佈,圖 4.31(a)、4.32(a);在靠近試片內層的位置,PC 則為不規則狀的小顆 粒分散在 iPP 的基材中,圖 4.31(b)、4.32(b)。

4.2.3 剪切操作對於純 iPP 結晶形態之影響

利用徧光顯微鏡觀察 iPP 之結晶形態,在未施加切操作之情況 下,其試片外部為分佈均勻之α球晶為主,β球晶會偶爾出現於α球 晶中,如圖 4.34(a),且試片內部區域均有許多混合型或過渡型(mixed or transitional type)球晶,其球晶出現種類多為纖絲型(fibril type) 球晶及花瓣狀(flower-like)球晶等,如圖 4.34(b)。

施加高剪應變率之高頻型剪切後,其試片外部均為分佈均勻之 α球晶,且α球晶尺寸均稍小於未施予剪切之試片,如圖 4.35(a)。在 試片內部均出現許多發展未完全之混合型球晶,其數量並未有減少之 趨勢,推測在高頻型剪切所造成材料內部局部升溫之現象,致使內部 發展為混合型球晶,如圖 4.35(b)。

低頻型剪切及非等溫剪切試片,剪切頻率均為1s<sup>-1</sup>,平均剪應變 率為700s<sup>-1</sup>,在徧光顯微鏡均觀察到層化現象,由外而內形成外層結 晶區、中層非結晶區(amorphous region)及內層結晶區,如圖4.36(a); 在外層結晶區之球晶形式為α結晶,在界面處約20μm範圍出現類似 (α+β)型球晶之分佈,且在界面處幾乎不出現混合型球晶,如圖 4.36(b)、圖4.37(a);愈往內部,均為較小而細緻之α球晶,且內部並 未出現纖絲型或花瓣狀球晶等發展不完全之混合型球晶,如 圖 4.36(c)、圖 4.37(b)。

4.3 實驗討論

4.3.1 相分佈形態與機械性質之關係

iPP/PC 聚掺物中,由於各個成分具有其本質上的物性,以及在不同重量比例下,形成不同相分佈之形態,不同形態界面間的作用力亦不同,造成最終成形品具有不同之物性。

對於以 iPP 為基材之 iPP/PC 聚掺物其 PC 相的顆粒大小之相分佈 形態與聚掺物之物性有密切關係,施予剪切操作可促使 PC 相均匀地 分佈在聚掺物中,且在平行剪切流動方向上出現分層等配向性形態, 有助於整體聚掺物物性的提升。由拉伸試驗結果推測,若以 PC 為 iPP/PC 之基材,由於 iPP 為較小相其含量及配向性等成為阻礙物性提 升之因子,因此剪切操作促進聚掺物內的相分佈,但反而降低整體材 料之物性。

4.3.2 結晶形態與機械性質之關係

剪切操作對於純 iPP 之影響,由拉伸試驗結果推論,由於在相分佈形態方面並無變化,可見在 iPP 內部之結晶形態等方面之高階結構 受剪切操作後有所改變,造成其在物性上有特殊的性能表現。

在未施加剪切操作與高頻型剪切之球晶形態觀察中,皆出現纖絲 型或花瓣狀球晶,其均屬過渡型發展不完全之球晶,對抗拉強度具不 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,這也 是 iPP 之一般型與高頻型剪切試片其抗拉強度差異不大之主要原因。

至於大部分出現於低頻型及非等溫剪切之多層化現象,具有複合 材料強化效果,亦是造成抗拉強度提昇之原因。由於剪切頻率較低, 致使發展不完全之混合型球晶有明顯減少之趨勢,其內部則多為α球 晶且其球晶均較小而細緻,對試片之抗拉強度有增強之效果。

整體而言,試片內外部出現 $\alpha$ 球晶及出現在界面處之( $\alpha + \beta$ ) 型球晶與多層次,類似複合材料之層化結構,對試片之抗拉強度均有 大幅提昇之效果。





圖 4.2 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











(c)

圖 4.3 模仁壓力、溫度及剪切機構速率之數據擷取

保壓力:500bar











(c)

圖 4.4 模仁壓力、溫度及剪切機構速率之數據撷取 保壓力:1000bar











(c)

圖 4.5 模仁壓力、溫度及剪切機構速率之數據擷取 保壓力:1500bar



圖 4.7 PC(wt%)-抗拉強度,保壓力:1000bar



圖 4.9 應力-應變曲線, iPP(保壓力: 500bar)



圖 4.11 應力-應變曲線, iPP(保壓力: 1500bar)



圖 4.13 壓力-抗拉強度, iPP/PC(90/10)



圖 4.15 壓力-抗拉強度, iPP/PC(60/40)







圖 4.17 壓力-抗拉強度, iPP/PC(40/60)



圖 4.19 壓力-抗拉強度, iPP/PC(10/90)







(f)

(d)



圖 4.20 iPP/PC 一般型試片之 SEM 照片,保壓力:500bar iPP/PC: (a)10/90, (b)20/80, (c)40/60, (d)50/50, (e)60/40, (f)80/20, (g)90/10. 54



(g)

圖 4.21 iPP/PC 剪切型試片之 SEM 照片,保壓力:500bar iPP/PC: (a)10/90, (b)20/80, (c)40/60, (d)50/50, (e)60/40, (f)80/20,  $(g)_{55}^{90/10}$ .





(f)



圖 4.22 iPP/PC 一般型試片之 SEM 照片,保壓力: 1000bar iPP/PC: (a)10/90, (b)20/80, (c)40/60, (d)50/50, (e)60/40, (f)80/20, (g)90/10. 56



圖 4.23 iPP/PC 剪切型試片之 SEM 照片,保壓力: 1000bar iPP/PC: (a)10/90, (b)20/80, (c)40/60, (d)50/50, (e)60/40, (f)80/20, (g)90/10. 57

(g)





圖 4.24 iPP/PC 一般型試片之 SEM 照片,保壓力:1500bar iPP/PC: (a)10/90, (b)20/80, (c)40/60, (d)50/50, (e)60/40, (f)80/20, (g)90/10. 58





圖 4.25 iPP/PC 剪切型試片之 SEM 照片,保壓力:1500bar iPP/PC: (a)10/90, (b)20/80, (c)40/60, (d)50/50, (e)60/40, (f)80/20, (g)90/10. 59



圖 4.26 iPP/PC 一般型試片,平行剪切方向斷面之 SEM 照片 iPP/PC: (a)10/90, (b)20/80, (c)40/60, (d)50/50, (e)60/40, (f)80/20, (g)90/10.



圖 4.27 iPP/PC 剪切型試片,平行剪切方向斷面之 SEM 照片 iPP/PC: (a)10/90, (b)20/80, (c)40/60, (d)50/50, (e)60/40, (f)80/20, (g)90/10. 61





(b)

圖 4.28 iPP/PC(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 4.29 iPP/PC(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 4.30 iPP/PC(60/40),平行剪切方向斷面之 SEM 照片 (a):靠近表層,(b):靠近內層





(b)

圖 4.31 iPP/PC(80/20),平行剪切方向斷面之 SEM 照片 (a):靠近表層,(b):靠近內層



圖 4.32 iPP/PC(90/10),平行剪切方向斷面之 SEM 照片

(a):靠近表層,(b):靠近內層



(a)垂直剪切流動方向 (b) 平行剪切流動方向

圖 4.33 試片形態觀察位置示意圖



圖 4.34 純 iPP 未施加剪切之結晶形態







圖 4.36 純 iPP 低頻型剪切之結晶形態



圖 4.37 純 iPP 非等溫剪切之結晶形態