

塑膠高分子流變學

◆邱以泰* 胡應強**
 工研院工業材料研究所
 *研究員 **副研究員

摘要

在塑膠加工製程中，如需改善加工製程問題，必須針對二個方向進行改良，一是改良高分子材料特性，另一則是改良加工模具與機械。而改良高分子材料特性，即需應用高分子流變的知識，方能解決一些加工應用的問題，以改良塑膠加工的一些操作特性。本文主要針對塑膠高分子流變學進行概要性的簡介，以期讀者能略窺流變學全貌。全文共分前言、高分子特性、黏度量測設備及方法和結論四節。

關鍵詞

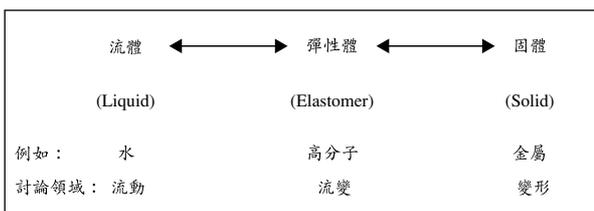
流變學(Rheology)；塑膠(Plastic)；高分子(Polymer)；黏度(Niscosity)

一、前言

一般而言，塑膠(Plastic)具有低強度、低韌性及最高使用溫度限制，故受到外力作用時，會有潛變(Creep)現象發生。但是其具有易於加工，較不需二次加工與表面處理、質輕及良好絕緣與隔熱的物理特性，故廣受使用者的青睞。而流變學應用在高分子上，尤

其是針對高分子加工性及反應特性，有非常大的助益。為了解決塑膠的加工製程問題，改善方法有二，一是改良高分子材料特性，二是改良加工模具與機械。而改良高分子材料特性，即需應用高分子流變的知識，方能解決一些加工應用的問題，以改良塑膠加工的一些操作特性。

何謂流變學(Rheology)？一般解釋是描述一門兼具流動與變形的科學，由圖一可約略說明流變的應用與高分子間的關係。流變一詞即採取液體的“流動”與固體的“變形”而成。



▲圖一 流變應用與高分子之間關係

二、高分子特性

本文將分塑膠特性、機械特性與流體力

學特性來描述高分子的特性。

1. 塑膠特性

塑膠材料在未聚合前，通常是以單體方式存在，再聚合成原物料後進行加工，使高分子原料因加工反應環境，如溫度、壓力、時間等條件促其反應成所需的高分子材料。而高分子因種類不同而會具有不同的特性，一般塑膠類高分子可分為熱塑性(Thermoplastics)與熱固性(Thermosetting)二種，分別敘述如下：

(1) 熱塑性塑膠

此種材料會隨溫度升高而熔化，隨溫度降低而凝固，可重覆不斷的升降溫改變其形態，然其因分子排列不同，又可分為二類，一是不定形體(Amorphous)，排列狀態是以隨機狀(Random)排列，其存在一特性溫度值稱為玻璃轉移溫度(T_g)，當不定形高分子的溫度低於此溫度時，會呈現如玻璃般硬而脆的特性，另一種是半結體晶(Semi-crystalline)，是介於結晶性高分子與不定形高分子之間，其同時具有 T_g 與熔融溫度 T_m ，故一般在室溫下具有可撓性，大部分高分子都具有10~80%的結晶性。

(2) 熱固性塑膠

此種材料在液體狀態時，分子呈長鏈狀排列，經加溫使其因反應而固化，又稱熟化(Curing)，此時，分子產生交錯連結現象(Cross linking)，有如絞纏在一起的麵條，使材料呈堅硬狀態，固化後即使再加溫亦無法再使這種材料軟化或熔融。典型的熱固性材料如酚甲醛(Phenol formaldehyde)及環氧樹脂(Epoxy)等。

2. 機械特性

由於一般高分子塑膠的模數均比金屬材料小數十倍至百倍，這意謂者其強度不同，鋼材的模數 E 約210Gpa，而以PS為例，其 E 值為3.4 Gpa，主要是由於鋼鐵間的分子圖是以化學鏈鍵結，而高分子塑膠是以絞纏在一起的分子鏈與分子鏈間微弱的凡得瓦爾力鍵結。

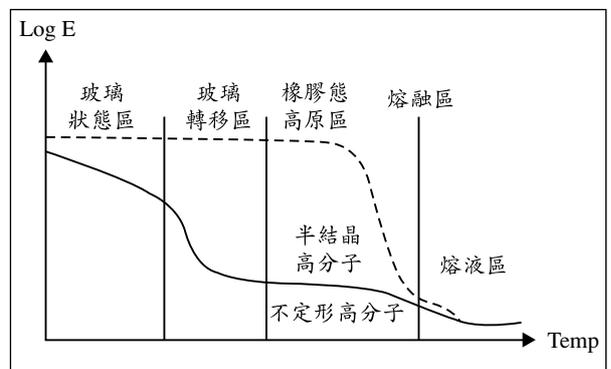
然而，隨者溫度的改變，高分子模數也會跟著改變，假如簡單作分類的話，可得到的狀況如圖二所示。

高分子另一個與時間有關的特性是“潛變”(Creep)，也就是當施加一定的拉應力於高分子時，其長度會隨時間增加而變長，而鋼試片拉長後即不太會增加長度。此種潛變行為乃是由於高分子之分子鏈，受外力時，會重新排列所致，即固態高分子受應力作用下所產生的一種流動現象。

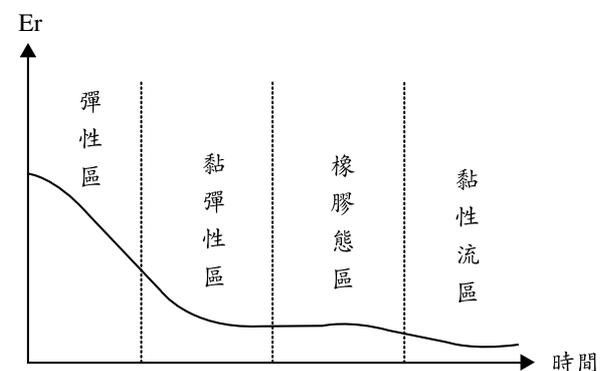
將高分子棒拉長後兩端固定，高分子會因長度的伸長所造成的應變而得到一應力，對高分子而言，此種應力會隨時間增加而減小。而模數亦有相同情形，我們稱之為鬆弛模數(Stress relaxation modulus) E_r ，並得 E_r 與時間的關係圖如圖三。

3. 流體力學特性

在接受上述觀念後，回到流體的領域中，首先提到的為牛頓黏度定律(Newtons law



▲圖二 高分子模數隨溫度變化的情形



▲圖三 高分子應力鬆弛主要曲線

of viscosity)：其假設二平板中，可以得到上板施予一剪應力 Z ，在流體變形很小時，我們可以得到剪應變率(Shear rate) $r = \frac{du}{dy}$ ，即

$$Z = \mu \frac{du}{dy} \quad (1)$$

其中， μ 即表黏度值， u 表變形量。

然而，牛頓黏度定律代表者剪應力(Shear stress)與剪應變率(Shear rate)的一種線性關係，亦即黏度為一定數，然而塑膠的流體行為並不是如此，此類流體即稱為非牛頓流體。而這類的探討即屬於流變學的研究領域，圖四為一些流體的比較。

(1)賓漢流體(Bingham Fluid)：如牙膏與油漆

$$\tau = Z_0 + \mu_0 \frac{du}{dy} \quad \text{若 } \tau > \tau_0 \quad (2)$$

$$\frac{du}{dy} = 0 \quad \text{若 } \tau \leq \tau_0$$

其中 Z_0 、 μ_0 分表初始剪應力及黏度值

(2)擬塑流體與膨脹流體：可以指數率(Power-law)來模擬

$$Z = m \left(\frac{du}{dy} \right)^n \quad (3)$$

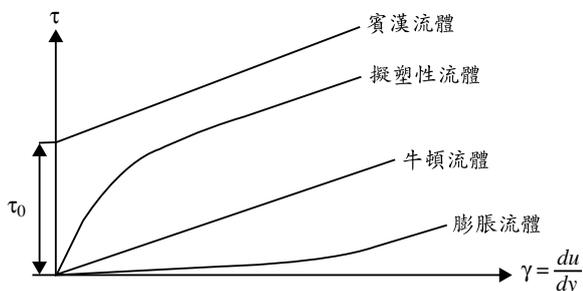
其中 m 、 n 分別為常數及指數率

當 $n < 1$ 時，此方程式描述擬塑流體，較常見有高分子溶液與溶液或由大分子所組成的流體。

當 $n > 1$ 時，此方程式描述膨脹流體

然而，前述定義，僅適用於牛頓流體的黏度，因此，又定義出一個可廣泛用在非牛頓流體的黏度，稱之表為觀黏度(Apparent viscosity, μ_a)：

$$\mu_a = \frac{Z_0}{dy} \left(\frac{du}{dy} \right) \quad (4)$$



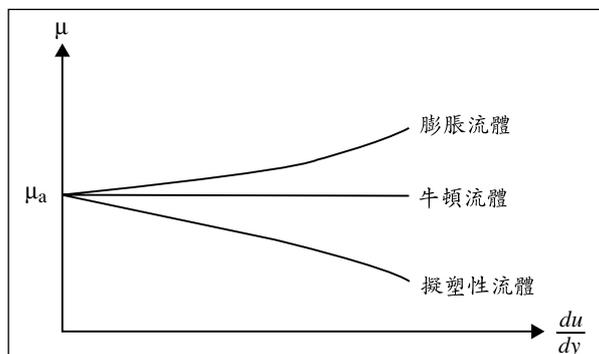
▲圖四 典型的流體比較

然而，在牛頓流體中， $\mu_a = \text{const.}$ 而膨脹與擬塑流體卻為 $\left(\frac{du}{dy}\right)$ 的函數，如圖五。

黏度是一種流體對流體產生的抵抗指標，有高分子溶液在剪應變率極低的情況下($\gamma < 1$)，黏度值大致為一固定常數。然而隨著剪應變率逐漸增大，其黏度即呈現隨剪應變率增加而減小的特性，此種現象，稱為高分子“剪稀薄特性(Shear Thinning)”。為了解釋此種現象，可由高分子結構來解釋，高分子由無數個分子以長鏈形成，在未受外力的狀況下，分子以隨機的形態纏繞，使其對流動抵抗較大，而當施予剪應力時，分子鏈出現直排排列及解開纏繞，而呈現較規則的排列方向，並使黏度進一步地降低。

三、黏度量測設備及方法

量測黏度的流變儀大致可分為數種，通常最常使用的為毛細管流變儀，如國際上常用的Instron流變儀，是其中最重要的高剪切毛細管流變儀。而在工業上使用，則以具有多功能的Brabender轉矩流變儀和Heake Buchler流變儀二種較常見。這類流變儀最大特點是可測出聚合物在加工過程中，溶體流動特性與轉矩的關係。而另一種在實驗上常用的流變儀為錐板(或平板)流變儀，主要利用熔融高分子熔體在剪應變率固定的狀況下，利用轉矩的關係，量測熔體在不同剪應變率下的黏度行為，但其缺點是僅能量測較低剪應變率的黏度行為。量測高剪應變率，則是利用另一種動態黏度量測法(Dynamic



▲圖五 各種流體之黏度/剪應變率曲線

Measurement)，可以量測到大於 10^3 之剪應變率。

一般而言，用來研究探討高分子黏彈性(Viscoelasticity)的實驗方法有三種，分別為：

1. 潛變實驗(Creep Experiment)：施加一個定數應力於一高分子試片，然後觀察其總長度(或應變)隨時間變化的情形。

2. 應力鬆弛試驗(Stress Relaxation)：施加一個固定的應變於一高分子試片上(將試片瞬間拉長後保持其長度)，然後觀察其應力隨時間減小情況。

3. 動態量測法(Dynamic Measurement)：加諸一個週期性變化的應力或應變於一高分子試片上，觀察其應力或應變隨時間變化的情況。

四、結論

依據塑膠流變學相關文獻，可以歸納出分子結構與流變特性的影響因子，主要包括了分子量、分子量分佈分子結構、分子鏈長度等因素，分析如下：

1. 一般而言，高分子材料的分子量愈大，其黏度也就相對增加，而二者關係式如下：

$$\eta_0 = K\bar{M}_w \quad , \quad \text{當 } \bar{M}_w \leq \bar{M}_e$$

$$\eta_0 = K\bar{M}_w^{3.4} \quad , \quad \text{當 } \bar{M}_w \geq \bar{M}_e$$

其中， η_0 為高分子在零剪應變率(Zero Shear)時之黏度值

k 為隨不同高分子而定的材料常數

\bar{M}_w 為高分子之平均分子量

\bar{M}_e 是高分子之分子鏈絞纏現象漸明顯之分子量

2. 分子量分佈(MWD)的寬與窄對高分子的剪黏度而言，有絕對的影響，在低剪應變率時，較寬的MWD高分子有較大的剪黏度，然隨剪應變率的增加，其剪稀薄(Shear thinning)速率較窄的MWD剪稀薄速率來得大，使得高剪應變率時，較寬的MWD的分子反而變小。雖然高分子的拉伸黏度與MWD的寬窄無絕對的規則性影響，但卻有極大的相

關性(依每種材料不同而異)。

3. 分子結構的影響依密度高低與支鏈多寡有著密切關係，由於線性高分子，排列較緊密，且以樹枝狀排列，因此，強度與黏度均較大。

4. 分子鏈的影響依1973年A.S. Lodge的學生Higashitani作了一個有趣的實驗，得到高分子的分子鏈愈短，其第一正向應力差 $N1$ 與剪黏度 η 就愈小，另一個值得注意的是， $N1$ 受分子鏈長度影響的程度遠比 η 大，而影響 η 的主因是分子纏繞，而影響 $N1$ 的主要因素則是如橡皮筋般的分子鏈本身特性(即可延展及復回的特性)。在此情況下，分子鏈長度對高分子流變影響亦大。

五、參考文獻

1. The phenomenological theory linear viscoelastic behavior/Tschoegl, Nicholas. W.
2. Principles of polymer engineering rheology/White, James Lindsay.
3. Polymer rheology/R.S. Lenk.
4. Epoxies use in the encapsulation of integrated circuits, chemistry, rheology, glass transition, and reactive processing./hale, Arturo.
5. Rheological measurement/A.A. Collyer and D.W. Clegg.
6. Chemorheology of thermosetting polymer/Clayton a. May.
7. Technigues in rheological measurement/Collyer, A.A.
8. Principles and applications of rheology/A.G. Fredrickson.
9. Application of rheology in engineering design of plastics die and mold/唐志玉.
10. 高分子流變學，劉士榮，84.5.12。
11. 塑料模流變學設計 (Application of Rheology)。