PMMA 板材某些特定性質之研究

林明俊* 楊永吉 李平惠

桃園創新技術學院機械系

摘要

本研究主要針對 2 mm 厚度之聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）板材，在 50℃至 160℃溫度下進行某些特定機械性質與流變性質試驗。其中包括 PMMA 板材在各種溫度下的壓縮應力-應變試驗、應力鬆弛試驗和潛變試驗，並完成比熱和熱傳導係數量測，以及建立動態機械分析（DMA）模數曲線。由不同負荷壓縮試驗條件下所得之應力-應變曲線中，可發現其彈性模數（elastic modulus）皆隨著溫度增加而隨之降低；當溫度高於 140℃，其材料彈性模數隨著溫度增加而降低的趨勢更為明顯。從 DMA 試驗中，可得到 PMMA 的玻璃轉移溫度 Tg 點約為 102℃，並由內部摩擦 tan δ 在 140℃時略大於 1 且趨於穩定的趨勢來看，可推論 140℃為 PMMA 材料合適的壓印溫度。另從 DSC 方法與使用 HOT DISK TPS2500 分別測量得 PMMA 在 120℃至 150℃之間的比熱值約為 2J/g℃，而熱傳導係數則為 0.3858W/mK（25℃），二者皆可提供日後有關質傳的研究參考。透過本研究有系統對 PMMA 板材之成果，必能對學術界在材料試驗方面與成型技術上的模擬分析有所助益，並且對生產業者在相關產品技術開發方面也有非常大的貢獻。

關鍵字: PMMA 板材、機械性質、流變性質

*E-mail: lmgm@tiit.edu.tw Tel: (03)4361070#6105 Fax: (03)4384670

STUDY ON THE SOME SPECIFIED PROPERTIES OF PMMA SHEET

Ming-Chung Lin* Yung-Chi Yang Ping-Hui Lee

Department of Mechanical Engineering, Taoyuan Innovation Institute of Technology, Jhongli, Taiwan

Abstract

In this study, some specified mechanical and rheological properties of PMMA sheet with 2 mm thickness under the temperature range of 50~160℃ were conducted via the experiment of compression, stress relaxation, and creep tests. The specific heat, thermal conductivity coefficient and dynamic mechanical modulus were also measured and established. Based on the measured results, it was found that the compression elastic modulus, which decreases with increasing test temperature, especially decreases significantly when temperature higher than 140℃. From the DMA test, the glass transition temperature is approximately 102℃. Meanwhile, from the result of internal friction tan δ slightly higher than 1, and have the tendency of stable, can conclude that 140℃ is the suitable imprint temperature for PMMA material. Alternatively, the values of specific heat and thermal conductivity coefficient were 2 J/g℃ (in the range of 120~150℃) and 0.3858 W/mK (25℃), it can provided the investigation of mass transfer in the future. Through the systematic research of various properties for the PMMA sheet, it can beneficial to the simulation and molded guideline of the hot embossing technology for the academia and the manufactures.

Key Word: PMMA Sheet,Mechanical Property,Rheological Property

*E-mail: lmgm@tiit.edu.tw Tel: (03)4361070 ext.6105 Fax: (03)4384670

壹、前言

PMMA 聚甲基丙烯酸甲酯（Poly-Methyl Methacrylate, PMMA）為一通用塑膠，通常稱為 perspex（透明壓克力）或 plexiglass（塑膠玻璃）[1]。又稱為有機玻璃或壓克力材料（Acrylic materials)，是五大泛用塑膠（聚乙烯 PE、聚丙烯 PP、聚氯乙烯 PVC、聚苯乙烯 PS 和 ABS 塑膠）以外與我們日常生活接觸最密切的民生用化學品。其上游原料是重要的石化單體，稱為甲基丙烯酸甲酯（Methyl Methacrylate，簡稱 MMA），經高分子聚合的壓克力塑膠一般被簡稱為 PMMA。如圖一所示為 PMMA 之加成聚合反應[2]。

PMMA 為 1937 年英國 ICI 公司利用濃硫酸將氰化丙醇做成甲基丙烯酸醯胺硫酸鹽，用甲醇、水與之作用，而形成甲基丙烯酸甲酯單體。由於 PMMA 擁有良好之耐候性、機械性質和電器性質，已成為重要之高分子合成樹脂之一，其特性如下[3]：

（1）無色透明性高：透光率最佳。
（2）色彩種類豐富：可依所需要之色彩，添加染料染色。
（3）表面平滑性佳：使用光滑表面之模具或經拋光後，表面具光澤。
（4）質輕而且強韌：比一般玻璃更耐衝擊。
（5）成型性質良好：為熱塑性塑膠，可自由成型。
（6）易於加工處理：方便任意切割、鑽孔、雕刻等。
（7）對人畜無毒性：不含毒性物質，可用於醫療用器材及食品容器。
（8）耐候性質優異：長期使用無劣化現象。
（9）抗藥性質極佳：抵抗多種藥品，對於無機之強酸鹼、脂肪族酯類及鹽類具有良好之抗性。

壓克力的單體放在容器中加熱融化，經冷卻後就可以固化成型，做成各式各樣的形狀。不過，此種材料一旦著火，會持續燃燒，也可能會產生爆炸。此外，也會產生有害呼吸系統的氣體，因此作業環境必須是保持通風狀況良好的場所。壓克力塑膠的力學性質優異，抗拉強度可達 60~70 MPa，耐衝擊韌性比普通玻璃高（約 7~8 倍），而且密度低，易於加工成型，擁有良好的透明性，透光率超過普通玻璃，可達 92%，因此成為 TFT-LCD 零組件必須採用的原材料。PMMA 的硬度跟熔點都很高，常被用來製作液晶螢幕之導光板以及光纖等光學產品。在其他

場合如：水族館或海洋博物館的巨大水槽，也都會使用壓克力，其優點是即使破裂也不會像玻璃般產生刀刃（knife edge），具有較高之安全性[4]。

PMMA 會溶於氯化溶劑、芳香溶劑、酯類及酮類，對於脂肪族溶劑、醇，及大多數無機酸、無機鹽及鹼則具抗性。另外，在結構上可視為丙烯酸之衍生物且結構因 α 位有甲基團，故對氧或 UV 的作用相當安定，而能顯示較佳耐候性[5]，且 PMMA 是無臭、無味、無毒的熱塑性材料。PMMA 材料可以應用的用途還包括：電子面板，一般音響面板、日用家庭器具，及造型特殊難於射出成型加工之裝飾品、汽機車指示燈外殼、機械零件、儀錶外殼、太陽眼鏡片、電子錶面外殼，甚至是目前急於發展的生醫材料上。

近年來，由於材料科技的進步，新開發出許多高分子基與金屬基的複合材料，此類材料雖然提供了許多優異的性能，但在實際的工程應用中，常發現此類材料在應力不變時，其變形可能隨時間增加而增加。同理，在應變不變時，其應力會隨時間增加而有鬆弛的現象。此種黏彈性行為，尤其以高溫金屬、高分子材料甚至有機結構等特別明顯。由於此類材料的廣泛使用與研究，使黏彈性理論越來越受重視。大部分的材料性質都與時間有關（time-dependent），亦即材料性質會隨時間而改變，差別只是時間尺度的大小，有些結構物可能終其使用壽命，其性質對時間的變化有限，可視為與時間無關（time-independent）。然而多數材料，其性質與時間有關，分析此類結構物最簡單的方法，就是將其視為具黏彈性（viscoelasticity），以進行工程分析。測試材料黏彈性質的方法，一般典型的做法為潛變試驗（creep test）或是鬆弛試驗（relaxation test），亦即對試片加載一定力量或位移，由變形的增加或是力量的鬆弛來計算材料的黏彈性質。無論潛變試驗或是鬆弛試驗，都需要很長的時間進行，太費時間且周遭環境因素不易控制。近年來，有許多文獻提出測試材料黏彈性質的方法，Lakes[6]以動態共振的方式試驗材料的黏彈性質。Graesser and Wong[7]以能量消耗的方法測試試片的黏彈性。在醫工方面，Lakes and Katz[8]提出測試人骨黏彈性的方法。Ghadiali et al.[9]提出以流體穿過中空組織造成壓力差的方式分析組織結構的黏彈性。而在奈米尺度下的測試方法，則可使用連續剛性量測法（continuous stiffness measurement，CSM），此法亦被稱為動態機械分析（dynamic mechanical analysis, DMA），工作原理是在主要荷重曲線（normal load curve) 上疊加小訊號振盪的荷重或位移，藉由量測應力與應變之間的相差便可求出材料的儲存模數（storage modulus）以及損耗模數（loss modulus）[10-14]。

由於有機高分子材料在光電及半導體產業的應用上日益增高，有機高分子材料從傳統的絕緣體變成可導電的半導體，在低溫下有超導的特性，跟有機材料相關的有機發光二極體（OLED）或有機薄膜電晶體（OTFT），再加上 PMMA 應用在薄膜、光罩、光纖、光阻、LCD 之背光板、DVD 碟片基材等，其機械性質是我們所迫切需要了解的，因 PMMA 為一種與時間相關之黏彈性材料。從加工與應用的觀點來看，任何一種新材料的價值，不全在於其優良的物理、力學性質，還在於能簡易方便地加工。而流變性在黏彈性、分子結構、加工性能的關係中，居關鍵的地位。分子結構決定高分子系統的流變性，流變性則決定加工的行為[15]。

而在生物晶片微流道系統與精密光學微透鏡之熱壓成型皆採用 PMMA 板材為成型的材料，因此深入探討 PMMA 板材的材料性質具有其重要性，不管在成型技術或成型的模擬分析上，皆有莫大的助益。但學術上或產業界對 PMMA 板材在高於常溫的機械性質與流變性質的研究與發表卻非常稀少。故本研究選用直徑 70mm、厚度 2 mm 之 PMMA 板材作為試驗材料，進行機械性質與流變性質試驗，完成包括在各種溫度下的壓縮應力-應變試驗、應力鬆弛試驗、潛變試驗，並完成 PMMA 板材的比熱、熱傳導係數量測，且建立 DMA 黏度係數曲線，以期建立完整的 PMMA 板材性質資料庫；相信對學術界之模擬分析研究能有所貢獻與對生產業者在產品技術開發方面有相當大的助益。

貳、實驗方法

PMMA 又稱壓克力樹脂，在本研究中所使用的 PMMA 材料為 Zencatec 公司所生產之平板，尺寸與各項性質如表一。

本研究利用 MTS810 材料拉伸試驗機（圖二）與 RKC-CB700 複合式烘烤箱進行 50℃~160℃各種溫度下的 PMMA 圓板材料壓縮試驗，以獲得相關材料性質。同時進行材料潛變試驗、應力鬆弛試驗、DMA 試驗、比熱和熱傳導係數試驗，以瞭解及應用 PMMA 板材的流變與熱學性質。MTS810 拉伸試驗機的最大動態軸向負載為±100 kN，最大靜動態軸向負載±120 kN，最大負載頻率為 40 Hz，最大壓應力 21MPa，量測試驗的溫度範圍-40~177℃。可執行各項材料及元件的靜態與動態機械性能測試，包括拉伸試驗、抗壓試驗、三點與四點彎曲試驗等。RKC-CB700 複合式烘烤箱加熱器最高可加熱至 250℃，本研究在烤箱中加裝兩組熱電偶（thermocouple）以精確控制加溫箱內的試驗板材溫度。

動態機械測試使用 Perkin Elmer DMA 7e 動態熱機分析儀（圖三），用以量測材料受正弦或其它周期性應力時之變形（deformation）。在這測試中，決定材料之動態模數（dynamic modulus）和損耗模數（loss modulus）、機械阻尼（mechanical damping）或內部摩擦（internal friction）。模數指示材料之勁度（stiffness），它可能是剪力、拉伸或彎曲模數，全視實驗儀器而定。而機械阻尼（內部摩擦）則顯示材料在變形過程中所散失能量之多寡。聚合物是屬於黏彈性材料，即具有黏性液體及彈性固體之二種特性，彈性材料有儲存機械能而且不會散失其能量的能力，而黏性流體只有散失能量之能力而無法儲存之。當聚合物受外應力而變形時，部分之能量以位能（potential energy）型式被儲存起來，另一部分則以熱（heat）之型式散失掉。散失之熱能即為機械阻尼或內部摩擦。非結晶態之黏彈性聚合物都是好的高阻尼材料（阻尼約 0.1~0.3）。這些動態參數（模數和阻尼）亦可用來決定玻璃轉化溫度區域、結晶度、分子排列、交鏈度、相分離、加工過程中結構或型態之改變、混煉中化學組成、接枝聚合物和共聚合物等。為了決定動態機械性質（如動態模數 E'、損耗模數 E''、阻尼或內部摩擦 tan δ=E''/E'），有幾種屬於非破壞性檢驗之不同振動方法可使用，這些方法乃量測材料受週期性應力之反應（變形）。因此振動參數-振幅、頻率和共振型式和波傳播等都很重要，對聚合物材料動態機械性能分析上，最常用得頻率範圍是 10^{-2}Hz 到 10^{6}Hz 之間。聚合物材料之黏彈性研究中，正弦激發（sinusoidal excitation）和響應較常使用。在此情況中，施力和變形皆隨時間呈正弦變化，速率通常以頻率 f（cycles/sec）或角速度 $\omega=2\pi f$（radians/sec）表示。

比熱係數是使用 Perkin Elmer Pyris 1 DSC（differential scanning calorimetry, DSC）示差掃描熱分析儀（圖四）測量。內通氮氣在 30℃持溫 3 分鐘，再從 30℃以 10℃/min 的速率升溫至 300℃，最後在 300℃持溫 3 分鐘。而熱傳導係數是使用 HOT DISK TPS2500 熱傳導係數量測儀測量瞬間態熱傳導係數。

參、結果與討論

本研究參考林[16]的試驗方式，利用 MTS810 拉伸試驗機進行各種溫度下 PMMA 圓板材料壓縮試驗，以獲得相關的應力應變曲線圖，如圖五。試驗中試片規格與相關的測試參數如表二所示。試驗結果顯示，在 50℃~130℃各溫度下的應力應變曲線有類似趨勢，而材料彈性模數則隨著測試溫度增加而降低。當溫度高於 140℃時，其材料彈性模數隨著溫度增加而降低的趨勢更為明顯。

而在應力鬆弛試驗與潛變試驗結果方面，本研究利用 MTS810 材料拉伸試驗機與複式加溫爐進行初始力（initial force）分別為 15 kN、20 kN 和 25 kN 在 100℃~150℃各種溫度下的 PMMA 圓板材料之應力鬆弛試驗（相關試片規格與試驗資料如表三）。另外則進行固定力為 25kN 且溫度在 100℃~150℃範圍下的 PMMA 圓板材料之潛變試驗（相關試片規格與試驗資料如表四）。由圖六可得到材料在各種初始力試驗條件下變化皆有類似趨勢，在溫度 100℃條件下，因 PMMA 試片接近固體材料，因此應力鬆弛與潛變的情形變化輕微。隨著溫度升高，應力鬆弛情形逐漸明顯，當溫度高於 140℃條件以後，應力鬆弛的情況尤為明顯，其在試驗開始作用的前 50 秒，應力鬆弛現象非常的快速且隨著作用力增加應力鬆弛的變化愈大。圖七顯示潛變試驗與應力鬆弛試驗有類似的情形，彈性模數在溫度高於 140℃時，衰減的情況尤為明顯，在 150℃時，開始作用的前 100 秒，彈性模數值快速衰減。由先前實驗得知，在 PMMA 壓印成型過程中，溫度、作用力量與時間是影響製程的三大參數[17]，而從以上應力鬆弛試驗與潛變試驗得知，在試驗作用的前 300 秒，變化非常明顯，因此不能忽略潛變效應與應力鬆弛效應對 PMMA 壓印製程之影響。

在動態機械測試試驗方面，其測試振幅固定在 5 μm、溫度範圍 32℃～200℃、升溫速度 5℃/min 與頻率 1 Hz 下測試。由圖八得知 PMMA 約 102℃時，出現動態模數 E'急遽降低變化的轉折點，是為玻璃轉化溫度 Tg 點，意味其勁度（stiffness）在 Tg 點有快速減少的變化。在 113.7℃時，出現內部摩擦 tan δ= E''/E'=1，顯示材料在此溫度已有顯著變形存在，隨後溫度增加而內部摩擦 tan δ 大於 1。當溫度高於約 140℃後，tan δ 略大於 1 且趨於穩定，儲存於 PMMA 變形的彈性能量低於變形轉換成熱能散失的能量。因此可推論 140℃對 PMMA 熱壓印製程而言，是良好的壓印溫度。

另外，比熱係數量測結果如圖九所示，溫度量測範圍從 31.01℃至 197.8℃，比熱值在 120℃至 150℃之間約 2J/g℃，如表五所示。而熱傳導係數量測結果則約為 0.3858 W/mK（25℃）。

肆、結論

本研究主要針對 PMMA 板材，進行在 50℃至 160℃溫度下的機械性質與流變性質試驗。完成包括 PMMA 板材在各種溫度下的壓縮應力-應變試驗、應力鬆弛試

驗、和潛變試驗，並完成比熱係數和熱傳導係數量測，以及建立動態機械分析黏度係數曲線，得到以下結論：

1. 由壓縮應力-應變試驗顯示不同負荷下，材料彈性模數會隨著溫度增加而降低;當溫度高於 140℃時,其彈性模數值隨著溫度增加而降低的趨勢更為明顯。
2. PMMA 試片在玻璃轉換溫度 Tg 點以下時，應力鬆弛與潛變的情形變化輕微。隨著溫度升高，應力鬆弛情形逐漸明顯，當溫度高於 140℃條件以後，應力鬆弛的情況尤為明顯，在試驗開始作用的前 50 秒，應力鬆弛非常的快速且隨著作用力增加應力鬆弛的變化愈大。潛變試驗則與應力鬆弛試驗類似的情形。
3. 由動態模數 E'急遽降低變化的轉折點，可推論 PMMA 的玻璃轉移溫度 Tg 點約為 102℃。在 113.7℃時，出現內部摩擦 tan δ= E"/E'=1，顯示材料在此溫度已有顯著變形存在。當溫度高於約 140℃後，tan δ 略大於 1 且趨於穩定。因此可推論 140℃溫度對 PMMA 熱壓印製程而言，是良好的壓印溫度。
4. PMMA 在 120℃至 150℃之間的比熱值約為 2J/g℃，而熱傳導係數約為 0.3858W/mK（25℃），皆可提供日後有關質傳的研究參考。

伍、參考文獻

1. 淺高見，1999， 《壓克力塑膠 Acrylic 原理與實用》, 復漢出版社。
2. Brandup, J. and Immergut, E. H., Eds., With W. McDowell,1975,“Polymer Handbook”, Wiley-Interscience, New York.
3. Tsou, L., Ma, X. and Hara, M.,1998, “Blends of Poly (methyl methacrylate) (PMMA) with PMMA Ionomers: Mechanical Properties”, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol.36, pp.1235-1245.
4. Brydson, J. A.,1994, 《塑膠材料》, 大中國圖書公司出版。
5. Olive, W.C. and Pharr, G.M.,1992, ”An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments”, Journal of Materials Research, Vol.7, No.6, pp.1564-1583.
6. Lakers, R.S.,1999, Viscoelastic Solid, CRC Press, New York.
7. Grasser, E. J.and Wong, C. R.,1992,” The relationship of traditional damping measures for materials with high damping capacity：a review”, M D：Mechanical and Mechanisms of Material Damping, ASTM STP 1169, V. K. Kinra and A.

Wolfenden, Eds. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp.316-343.

8. Lakers, R. S. and Katz, J. L.,1979," Viscoelastic properties of wet cortical bone-II. Relaxation Mechanisms" , Journal of Biomechanics, Vol.12, pp.679~687.
9. Ghadiali, S.N., Federspiel, W. J., Swarts, J. D. and. Doyle, W. J.,2002, "Measurement of the viscoelastic compliance of the eustachian tube using a modified force-response test", Auris Nasus Larynx, Vol.29, pp.1-5.
10. Loubet, J.L., Lucas, B.N. and Oliver, W.C.,1995, "Some measurements of viscoelastic Properties with the Help of nanoindentation", NIST Special Publication 896: International Workshop on Instrumented Indentation.
11. Lucas, B.N., Oliver, W.C. and Swindeman, J.E.,1998,"The dynamics of frequency-specific, depth-sensing indentation testing", Fundamentals of Nanoindentation and Nanotribology, Vol.522, ed. by N.R. Moody, pp.3-14, MRS Meeting, San Francisco.
12. Lucas, B.N., Oliver, W.C. and Ramamurthy, A.C.,1997, "Spatially resolved mechanical properties of a TPO using a frequency specific depth-sensing indentation technique", SPE ANTEC'97.
13. 侯皓元，2003，《原子力顯微鏡動態奈米壓印之研究》，國立臺灣大學機械工程研究所碩士論文。
14. Scott, W. WS. and Bhushan, B.,2003, "Use of phase imaging in atomic force microscopy for measurement of viscoelastic contrast in polymer nanocomposites and molecularly thick lubricant films", Ultramicroscopy, Vol.97, pp.151~169 .
15. Solomon , M.J., Almusallam, A.S., Seefeldt , K.F., Somwangthanaroj, A., and Varadan, P.,2001, "Rheology of polypropylene/clay hybrid materials", Macromolecules, Vol.34, pp.1864-1872.
16. 林佳榮，2003，《聚合物熱壓成形之有限元素分析研究》，國立交通大學機械工程研究所博士論文。
17. Lin, M. C., Yeh, J. P., Chen, S. C., Chien, R. D., and Hsu, C. L.,2013, "Study on the Replication Accuracy of Polymer Hot Embossed Micro Channels", International Communications in Heat and Mass Transfer, Vol.42, pp.55-61 .

表一、PMMA 板材材料性質（Zencatec 公司提供）

類別	測試項目		測試方法	單位	數值
物理性質	密度		ASTM D 792	g/cm^3	1.19
	洛氏硬度		ASTM D 785	R Scale	93
	吸水性		ASTM D 570	%	0.3
	拉伸強度		ASTM D 638	kg/cm^2	730
	伸長率		ASTM D 638	%	4.0
機械性質	撓性強渡		ASTM D 790	kg/cm^2	1,100
	撓性模數		ASTM D 790	kg/cm^2	35,000
	衝擊強度		ASTM D 256	kg・cm/cm	1.6
	壓縮強度		ASTM D 695	kg/cm^2	880
熱學性質	熱膨脹係數		ASTM D 696	cm/cm℃	6.0×10^{-5}
	熱變形溫度	18.5 kg/cm^2	ASTM D 648	℃	96
		4.6 kg/cm^2	ASTM D 648	℃	105

表二、PMMA 平板材料壓縮的試驗條件

項目		數值
試片	半徑	35 mm
	厚度	2 mm
試驗條件	壓縮位移速度	1 mm/min
	壓縮位移	1.1 mm
	試驗溫度範圍	50~160℃

表三、PMMA 平板材料應力鬆弛試驗條件

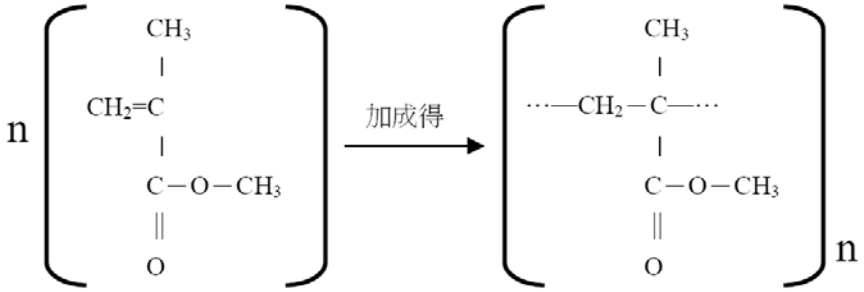
項目		數值
試片	半徑	35 mm
	厚度	2 mm
試驗條件	壓縮位移速度	1 mm/min
	起始力	15 kN、20 kN、25 kN
	試驗溫度範圍	100~150℃
	應變範圍	10.1%~20.4%
	鬆弛時間	360 秒

表四、PMMA 平板材料潛變試驗條件

項目		數值
試片	半徑	35 mm
	厚度	2 mm
試驗條件	壓縮位移速度	1 mm/min
	固定力	25kN
	試驗溫度範圍	100~150℃
	應變範圍	14.2%~49.8%
	潛變時間	600 秒

表五、PMMA 各溫度下之比熱值

樣品	溫度（℃）	比熱（J/g℃）
PMMA	120	1.946
	125	1.981
	130	2.004
	135	2.019
	140	2.031
	145	2.049
	150	2.074

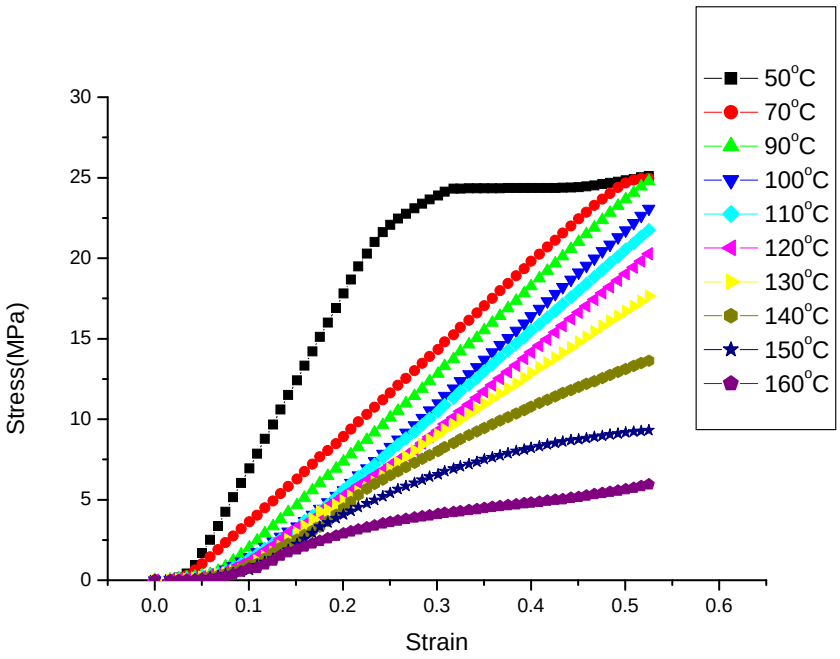


圖一、PMMA 之加成聚合反應[2]

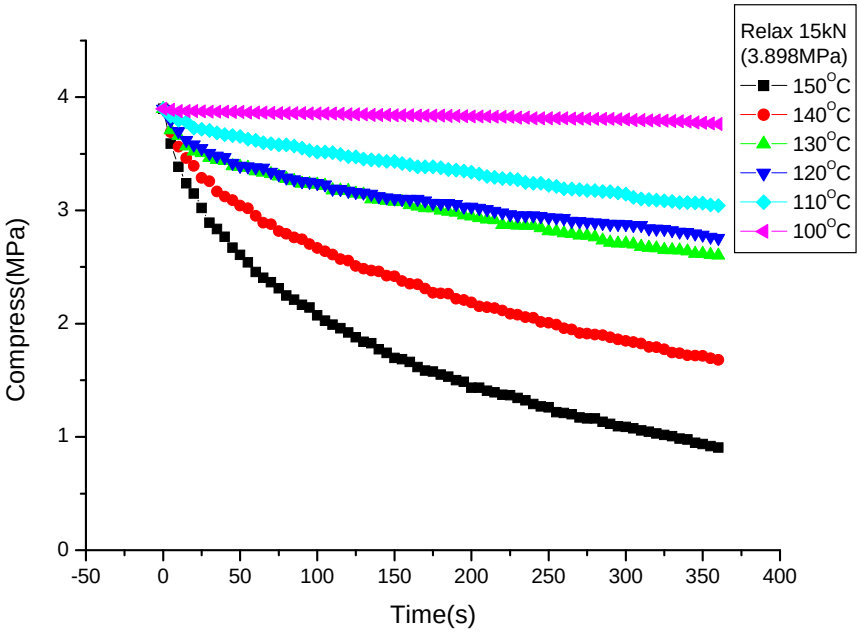
圖二、材料拉伸試驗機 (MTS810)

圖三、動態熱機分析儀 PERKIN ELMER DMA 7e

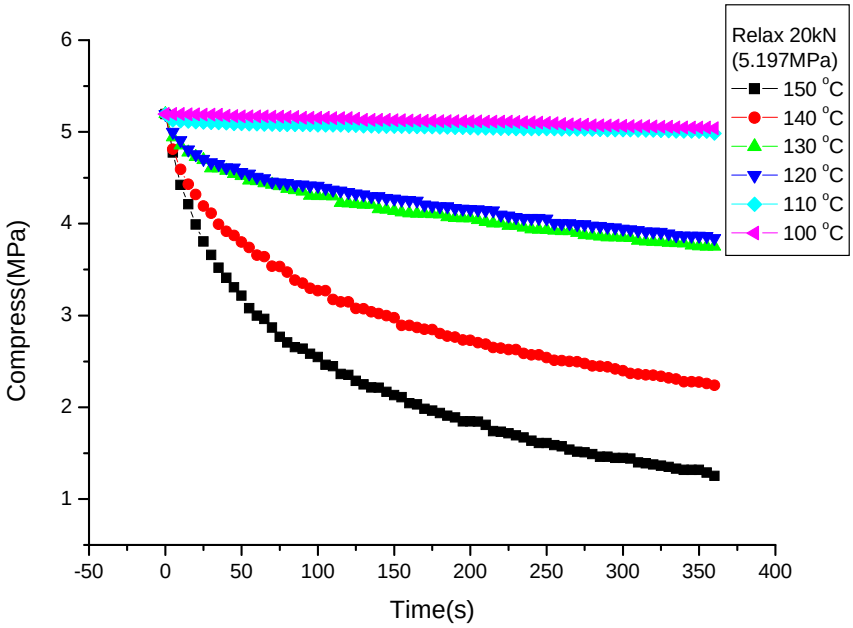
圖四、示差掃描熱分析儀(DSC) (PERKIN ELMER Pyris 1)



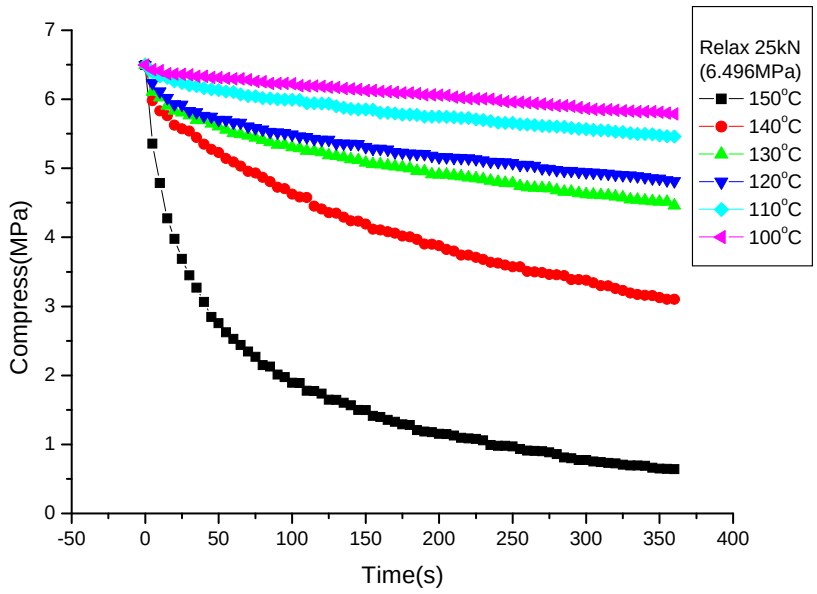
圖五、PMMA 圓板材料壓縮試驗的應力應變曲線圖



(a)初始力 15 kN 之應力曲線

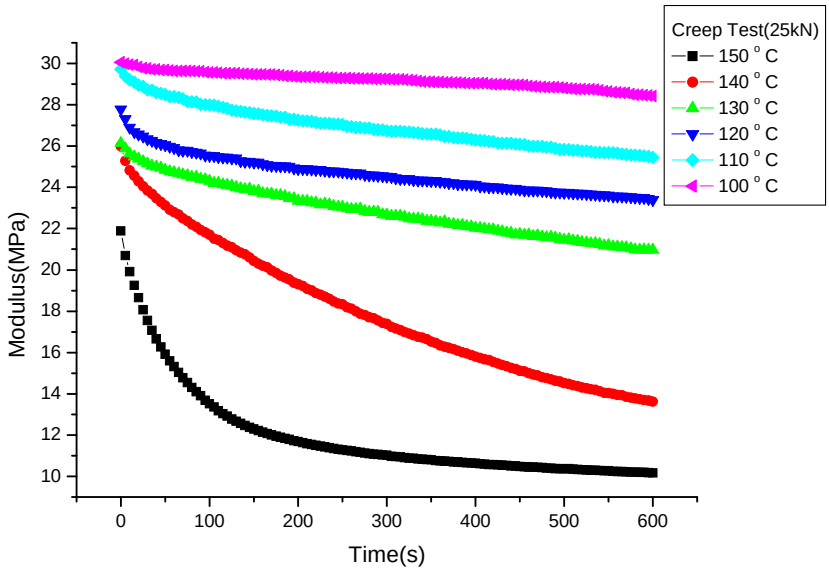


(b)初始力 20 kN 之應力曲線

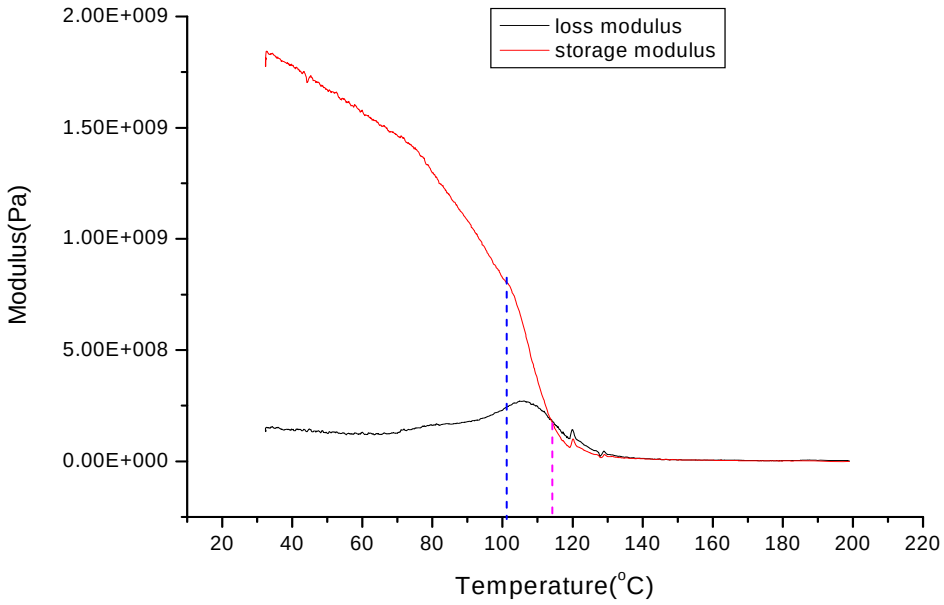


(c)初始力 25 kN 之應力曲線

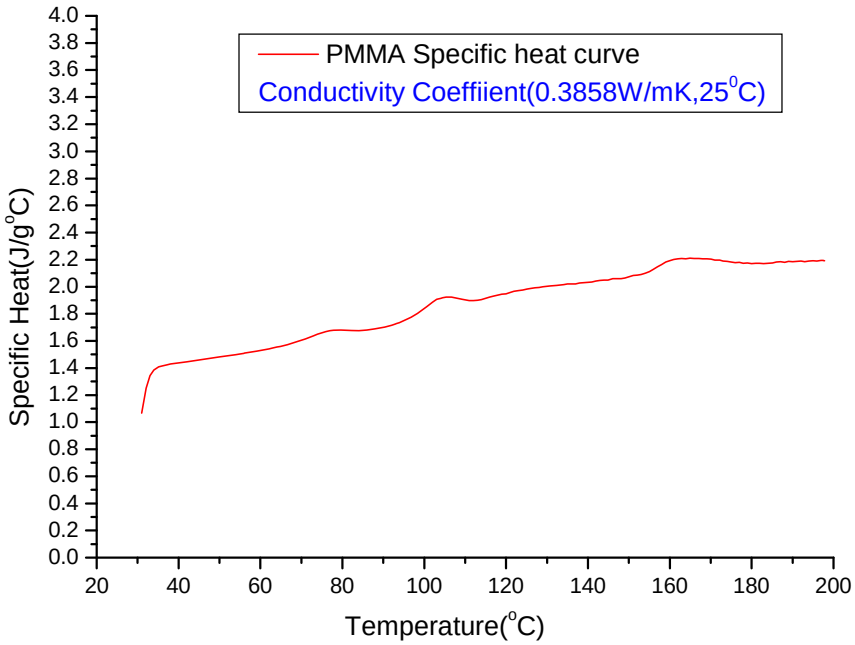
圖六、鬆弛試驗曲線



圖七、潛變試驗曲線



圖八、PMMA 的 DMA 曲線



圖九、PMMA 之比熱曲線圖

PMMA 板材某些特定性質之研究