

# 國立交通大學

機械工程學系  
碩士論文

PC/PMMA 共擠製模內流動現象初步探討

Preliminary study on the flow behavior of PC/PMMA



研究生：高孟暉

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國一百年七月

PC/PMMA 共擠製模內流動現象初步探討

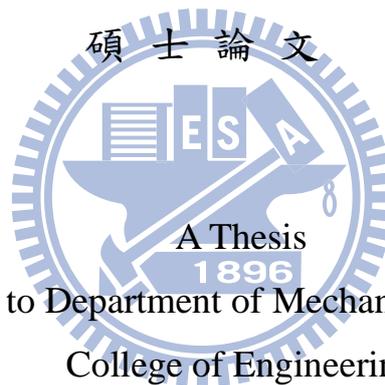
Preliminary study on the flow behavior of PC/PMMA  
co-extrusion

研究生：高孟暉  
指導教授：陳仁浩

Student : Meng-Hui Kao  
Advisor : Ren-Haw Chen

國立交通大學

機械工程學系



Submitted to Department of Mechanical Engineering  
College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Mechanical Engineering

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一〇一年七月

# PC/PMMA 共擠製模內流動現象初步探討

研究生:高孟暉

指導教授:陳仁浩

國立交通大學機械工程學系

## 摘要

高分子多層膜是一種單一結構的薄膜產品，包含了兩種或兩種以上的高分子。可以達到單一素材無法得成的特性。近年隨著有機高分子顯示器以及有機太陽電池的發展，高分子多層膜的應用與品質要求更受到了重視。本研究探討非結晶性塑料 PC/PMMA 多層膜共擠製時模內的合流行為，以及擠製條件所帶來的影響。研究中設計製作一套共擠製實驗機台與模具。藉由利用模壁上開設的石英觀察窗與照相機來進行實驗觀察與攝影，以對多層共擠出製程中 PC 及 PMMA 在模具內的合流部的流動行為及層間界面穩定性進行分析。

實驗的結果得知，熔體界面的穩定情形與熔體溫度、擠出速度、擠出速率比有關。當等速擠出時，由於熔體黏度差異會有包覆現象的產生，隨著擠出速度的提升可改善包覆現象，但模壁剪應力及界面剪切率也會隨之增加而導致界面不穩定的現象。在高速擠出時甚至會產生熔液破裂的情形。提高熔體溫度可降低模壁剪應力，使界面不穩定情形獲得改善。在非等速比方面，增加支流路的擠出速度使得黏度差異變小可使包覆現象獲得改善，但可能會因流速差異而造成界面不穩定現象。在非等溫擠出時，若支流路溫度較高，則黏度差異縮小使得無明顯包覆現象產生，但在非等速比條件下則會因界面剪切率差異擴大而產生界面不穩定現象。若支流路溫度較低，造成黏度差異擴大，會有更嚴重的包覆現象產生，並使界面不穩定情形加劇，若再提高支流路擠出速度則會因剪切率差異過大而導致逆流的現象發生。

# Preliminary study on the flow behavior of PC/PMMA co-extrusion

Student : Meng-Hui Kao

Advisor : Ren-Haw Chen

Department of Mechanical Engineering  
National Chiao Tung University

## **Abstract**

Multilayer polymer film is a single-structure film that contains two or more polymer types, and is capable of producing characteristics beyond that of a single-type polymer film. In recent years, with the development of the organic polymer display and organic solar cell, the application of multilayer polymer films and the demand for their quality have received much attention. This study explores the confluence behavior of non-crystalline plastic PC/PMMA multilayer films inside a mold during the coextrusion process, and investigates the effects of the extrusion conditions. This study designed and created a set of machines and molds for the coextrusion experiment. Quartz sight glass and cameras mounted on the mold wall were used to observe and video record the experiment. Both the confluence aspect of the flow behavior of PC and PMMA inside a mold during the multilayer coextrusion process and the stability of the interface layer were analyzed.

Experimental results revealed that the stability of the melt interface is related to melt temperature, extrusion speed, and extrusion speed ratio. When the extrusion speed was constant, the envelopment phenomenon

due to differences in melt viscosity was observed. The envelopment phenomenon improved as the extrusion speed increased; however, the mold wall shear stress and interface shear rate induced interface instability following the increase in extrusion speed. High-speed extrusion can even generate melt fractures. The increase in melt temperature reduced the wall shear stress, which reduced the interface instability. When the extrusion speed ratio was not constant, increasing the extrusion speed of the branch paths reduced the viscosity variations, and subsequently improved the envelopment phenomenon. However, differences in flow speeds possibly caused the interface to become unstable. When the extrusion temperature was not constant, the branch paths having higher temperatures reduced viscosity differences and generated insignificant envelopment phenomenon. However, under non-constant speed ratios, the increased differences of the interface shear rates resulted in the interface becoming unstable. When the temperatures of the branch paths were lowered, which subsequently increased the viscosity differences, they generated a more severe envelopment phenomenon that exacerbated the interface instability. When the extrusion speeds of the branch paths were further increased, the reflux phenomenon began to appear due to the significant differences in shear rate.

## 誌謝

時光飛逝，兩年的研究生涯也即將進入尾聲，剛開始踏入研究室時，面對許多未知的理論以及儀器，隨著這兩年來的歷練，從一開始的生疏至現在可以獨立面對問題並尋找解決問題的方法，由衷的感謝在這段期間對我不厭其煩教導的師長、實驗室夥伴們以及最親愛的家人。

在這兩年的研究生涯中，首先要感謝指導教授 陳仁浩教授在研究上耐心與不留餘力的教導，當面臨未知的問題時，總能指引我正確的研究方向與處理方法，並在做事情的態度與面對問題的思考方向都比之前增進了許多，是我能順利完成此研究與論文的主要關鍵，在此對老師獻上最誠摯的敬意與感謝。

並感謝論文口試委員交通大學徐瑞坤教授、交通大學鍾添淦教授等師長，於論文口試時提供了許多寶貴的意見與更正，使得論文得以更臻完善。並感謝國銓學長、亮瑜學長在這段時間的照顧與指導。並在實驗過程遇到問題時以及論文的撰寫上給了許多的建議，使得我能少走許多彎路，讓我的研究能順利完成。

同時要感謝富明學長、嘉展學長、彥緯學長在碩一時候的照顧，使得我能很快的適應研究室的生活。學政同學、致偉同學、志鴻同學在這兩年研究時光內的陪伴以及互相扶持與幫忙。以及王琥學弟、家豐學弟、忠誠學弟、尚偉學弟、思齊學弟在機台建立時的幫忙與處理研究室雜物，使得我能更加專心於研究上。有了他們的陪伴，使我兩年的研究生涯更加充實。在此一併致上由衷的感謝。

最後要感謝我最敬愛的雙親多年來的栽培與養育，才能讓我有機會進入此校就讀。以及關心我的親友和其他為我加油的好友們，謝謝你們的支持與鼓勵，讓我能順利完成學業。

## 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	IV
目錄.....	V
表目錄.....	VII
圖目錄.....	VIII
第一章 序論.....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.2 文獻探討 .....	3
1.3 研究動機與目的 .....	8
1.4 研究方法 .....	9
第二章 高分子材料共擠製程及其基礎.....	12
2.1 高分子材料製程簡介.....	12
2.1.1 擠製成型種類介紹.....	16
2.1.2 多層共擠製成型介紹.....	20
2.2 高分子材料的流變特性.....	22
2.3 高分子材料的熱學特性.....	31
2.4 共擠製成型流動分析.....	34
第三章 共擠製模內材料的合流行為與不良現象觀測.....	39
3.1 實驗設計.....	39
3.1.1 擠製機的架設.....	39
3.1.2 實驗模具設計.....	40
3.1.3 觀察方法.....	40
3.2 共擠製實驗設備與實驗材料.....	43
3.3 實驗步驟與條件.....	53
3.4 材料流變特性之量測.....	54

第四章 合流部之模流觀測結果與討論 .....	58
4.1 擠製機台的建立 .....	58
4.2 模具設計製作 .....	59
4.3 模流觀測結果 .....	63
4.3.1 擠出速度與溫度對層間界面位置的影響 .....	63
4.3.2 層間擠出速度比例對界面位置的影響 .....	76
4.3.3 非等溫擠出對層間界面位置的影響 .....	86
第五章 結論與建議.....	103
5.1 結論.....	103
5.2 未來展望 .....	105
參考文獻.....	106
附錄 1 模具細部圖.....	109
附錄 2 PT465XL 壓力感測劑詳細規格 .....	115



## 表目錄

表 3.1 ED-1515 溫控器詳細規格.....	48
表 3.2 熱風循環烘箱規格 .....	49
表 3.3 PC(Lexan×Resin 104R)物性值.....	51
表 3.4 PMMA(DELPET 80N)物性值.....	52
表 4.1 四種擠出溫度下在等速擠出時比較之結果比較 .....	101
表 4.2 四種擠出溫度條件下在非等速比擠出時結果比較 .....	102



## 圖目錄

圖 1.1(a)(b)(c)(d)(e)共擠製成形缺陷.....	10
圖 1.2 有機高分子顯示器薄膜.....	11
圖 1.3 太陽能電池與背板.....	11
圖 2.1 射出成型流程示意圖[24].....	13
圖 2.2 抽絲加工過程圖.....	14
圖 2.3 熱滾壓成型圖[19].....	15
圖 2.4 擠製成型流程.....	16
圖 2.5 冷卻定型機結構.....	17
圖 2.6 異形擠出成型產品[2].....	17
圖 2.7 十字頭擠出成型模頭[2].....	18
圖 2.8 吹膜擠出成型流程[2].....	18
圖 2.9 衣架型擠出模頭[2].....	19
圖 2.10 供料粘結系統[19].....	21
圖 2.11 多歧管系統[19].....	21
圖 2.12 剪應變和黏度分佈情形.....	28
圖 2.13 高分子隨剪應變大小變化.....	28
圖 2.14 高分子材料模數與溫度關係.....	28
圖 2.15 高分子材料應力鬆弛曲線.....	29
圖 2.16 Max well 模型.....	29
圖 2.17 Max well 應力鬆弛圖.....	29
圖 2.18Max well 潛變圖.....	29
圖 2.19 Voigt-Kelvin 模型.....	30
圖 2.21 四元件黏彈性模式模型、應力鬆弛與復原行為圖[3] .....	30
圖 2.22 高分子材料 PVT 圖[23].....	33
圖 3.1 共擠製實驗機台架構.....	40

圖 3.2 模具設計側邊剖面圖與爆炸圖 .....	41
圖 3.3 模具觀察窗 .....	41
圖 3.4 實驗觀測架構 .....	42
圖 3.5 東元精電 MB200-B 馬達 .....	45
圖 3.6 實驗用套筒 .....	45
圖 3.7 實驗用螺桿 .....	45
圖 3.8 (a)ED-1515 溫控器(b)K type 感溫線.....	46
圖 3.9 PT465XL 壓力感測器 .....	46
圖 3.10 熱風循環烘箱 .....	47
圖 3.11 數據擷取卡.....	47
圖 3.12 減速機 .....	48
圖 3.13 毛細管流變儀 .....	54
圖 3.14(a) PC 之剪切黏度對剪應變率實驗數據圖 (b) PC 之 剪應力對剪應變率實驗數據圖[23].....	55
圖 3.15(a) PMMA 之剪切黏度對剪應變率實驗數據圖 (b)PMMA 剪應力對剪應變率實驗數據圖[23].....	56
圖 3.16(a)PC 熱重分析曲線 (b)PMMA 熱重分析曲線[23].	57
圖 4.1 共擠製機台建立完成圖 .....	60
圖 4.2 分流板 .....	60
圖 4.3 分流板出口分三流道圖 .....	60
圖 4.4 共擠製實驗模具 .....	61
圖 4.5 模具凹型底座 .....	61
圖 4.6 模流觀測建立圖 .....	62
圖 4.7 模具流道與模座固定圖 .....	62
圖 4.8 模具加熱片及感溫線位置固定圖 .....	62
圖 4.9 擠出溫度 280°C，速度 2cm/s 結果圖.....	67
圖 4.10 擠出溫度 280°C，速度 2cm/s 包覆現象邊界示意圖 .....	67

圖 4.11 擠出溫度 280°C，速度 3cm/s 結果圖.....	68
圖 4.12 擠出溫度 280°C，速度 4cm/s 結果圖.....	68
圖 4.13 擠出溫度 280°C，速度 5cm/s 結果圖.....	69
圖 4.14 反包覆現象示意圖 .....	69
圖 4.15 擠出溫度 280°C 流速 2cm/s~5cm/s 的界面變化.....	70
圖 4.16 擠出溫度 280°C 時，不同擠出速度條件下之模壁剪應力變化圖 .....	71
圖 4.17 擠出溫度 290°C，速度 2cm/s 結果圖.....	71
圖 4.18 擠出溫度 290°C，速度 3cm/s 結果圖.....	72
圖 4.19 擠出溫度 290°C，速度 4cm/s 結果圖.....	72
圖 4.20 擠出溫度 290°C，速度 5cm/s 結果圖.....	73
圖 4.21 擠出溫度為 280°C 與 290°C 時，模壁剪應力隨擠出速度變化之趨勢 .....	73
圖 4.22 擠出溫度為 280°C 與 290°C，擠出速度 2cm/s 時之界面比較圖 .....	74
圖 4.23 擠出溫度為 280°C 與 290°C，擠出速度 3cm/s 時之界面比較圖 .....	74
圖 4.24 擠出溫度為 280°C 與 290°C，擠出速度 4cm/s 時之界面比較圖 .....	75
圖 4.25 擠出溫度 280°C 與 290°C，擠出速度 5cm/s 時之界面比較圖 .....	75
圖 4.26 擠出溫度 280°C、流速比 1:0.5 結果圖 .....	79
圖 4.27 擠出溫度 280°C、流速比 1:0.33 結果圖 .....	79
圖 4.28 擠出溫度 280°C、流速比 1:2 結果圖 .....	80
圖 4.29 擠出溫度 280°C、流速比 1:3 結果圖 .....	80
圖 4.30 擠出溫度 280°C、流速比 1:0.33~1:3 界面位置變化圖 .....	81
圖 4.31 擠出溫度 290°C、流速比 1:0.5 結果圖 .....	81

圖 4.32 擠出溫度 290°C、流速比 1:0.33 結果圖 .....	82
圖 4.33 擠出溫度 290°C、流速比 1:2 結果圖 .....	82
圖 4.34 擠出溫度 290°C、流速比 1:3 結果圖 .....	83
圖 4.35 擠出溫度 280°C 與 290°C，流速比 1:0.33 界面位置比較圖 .....	83
圖 4.36 擠出溫度 280°C 與 290°C，流速比 1:0.5 界面位置比較圖 .....	84
圖 4.37 擠出溫度 280°C 與 290°C，流速比 1:2 界面位置比較圖 .....	84
圖 4.38 擠出溫度 280°C 與 290°C，流速比 1:3 界面位置比較圖 .....	85
圖 4.39 擠出溫度 280°C 與 290°C 不同流速比時模壁剪應力變化圖 .....	85
圖 4.40 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，流速 2cm/s 結果圖 .....	90
圖 4.41 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，流速 3cm/s 結果圖 .....	90
圖 4.42 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，流速 4cm/s 結果圖 .....	91
圖 4.43 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，流速 5cm/s 結果圖 .....	91
圖 4.44 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，流速 2cm/s 結果圖 .....	92
圖 4.45 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，流速 3cm/s 結果圖 .....	92
圖 4.46 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，流速 4cm/s 結果圖 .....	93
圖 4.47 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，流速 5cm/s 結果	

圖 .....	93
圖 4.48 等溫及非等溫擠出、擠出速度 2cm/s 界面位置比較圖 .....	94
圖 4.49 等溫及非等溫擠出、擠出速度 3cm/s 界面位置比較圖 .....	94
圖 4.50 等溫及非等溫擠出、擠出速度 4cm/s 界面位置比較圖 .....	95
圖 4.51 等溫及非等溫擠出、擠出速度 5cm/s 界面位置比較圖 .....	95
圖 4.52 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，擠出速率比 1:0.5 結果圖 .....	96
圖 4.53 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，擠出速率比 1:0.33 結果圖 .....	96
圖 4.54 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，擠出速率比 1:2 結果圖 .....	97
圖 4.55 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，擠出速率比 1:3 結果圖 .....	97
圖 4.56 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，擠出速率比 1:0.5 結果圖 .....	98
圖 4.57 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，擠出速率比 1:0.33 結果圖 .....	98
圖 4.58 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，擠出速率比 1:2 結果圖 .....	99
圖 4.59 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，擠出速率比 1:3 結果圖 .....	99
圖 4.60 等溫及非等溫擠出，不同流速時模壁剪應力變化比 較圖 .....	100
圖 4.61 等溫及非等溫擠出，不同流速比時模壁剪應力變化	

比較圖 .....100



## 第一章 序論

### 1.1 研究背景

多層高分子薄膜是一種單一結構的薄膜產品，包含了兩種或兩種以上的高分子。多層高分子薄膜材料特性極佳，成本也不至於提升太多。近年來朝向多功能性塑膠膜發展，例如：抗紫外線、溼、隔熱、阻氣性。最常運用在於食品與醫療器材之容器與材料包裝。以醫療用的三層共擠製產品為例，是由兩層 PVDC(聚偏氯乙炔)和一層 EVOH(乙炔/乙炔醇共聚合物)所組成。由於 EVOH(乙炔/乙炔醇共聚合物)對水的阻隔性不好，但對氧的阻隔性極佳。而 PVDC(聚偏氯乙炔)無法有效的阻隔氧氣，但卻可以阻隔水氣。所以當將兩種塑膠材料共擠製成形加工後，即可得到可同時阻隔水氣與氧氣之多層高分子膜[1]。

為達到塑膠膜材料複合化，現在製作功能性多層膜方法較為常用的有三種：積層，塗佈，共擠製(Co-extrusion):

1. 積層技術是將兩種或是多種的材料，在兩種材料之間使用黏著劑將其結合在一起。
2. 塗佈技術是將所需的功能性塑膠熔融之後，在結合到基材上，使得產品能具有化學，機械，電，熱，光等特性，基材可以為單層或多層的產品，其中應用於高分子材料的為濕式塗佈。
3. 共擠製成型加工的目的是生產具有複合層之薄膜，此種加工之操作方式為將兩種以上的高分子材料，分別經押出機送出至共擠壓型模具生產成多層之複合薄膜，再經固化而得到所需之產品。且製品範圍廣泛，除了可應用於藥品包裝，醫療用途，電子產業，食品包裝方面，也可應用於高精密加工方面，如薄膜太陽能電池，抗紫外線隔熱玻璃之應用，若其共擠製層數高達數百層，則對於表面精度的要求就會更嚴謹，避免影響成品品質[2]。

擠製成型是高分子加工領域中的一項重要製程，目前已被廣泛的應用在平板，薄片等生活中常見日用品的製造。常見的高分子塑料如PE(聚乙烯)，PS(聚苯乙烯)，PVC(聚氯乙烯)，ABS(工程塑料)等均可經由擠製成形而製成成品。擠製成形的製程主要是將高分子塑料經由螺桿擠出機的熔融，輸送，至擠製模頭後將熔融塑料展開成平板或薄膜甚至各種欲生產的形狀，最後再擠出模具出口，經冷卻，固化後再經由輸送，切割等處理程序成為產品。而多層膜共擠則是為了在某些特殊的需求下，當產品的要求必須同時具有各種不同材料性質的優點時，而使用多層不同性質的塑料同時由同一模頭擠製出而達到共擠製成形的目的[3]。



## 1.2 文獻探討

雖然共擠製成型有許多優點，但從其他研究中顯示高分子材料在共擠製的過程中仍然有許多缺陷會影響產品的機械及物理性能。例如界面不穩定(Interface instability)，擠製膨脹(Extrudate swell)，包覆現象(Encapsulation)，鯊魚皮(Sharkskin)和熔液破裂(Melt fracture)等。如圖 1.1 所示。

當熔體的各層溫度不均勻，擠出螺桿的速率不平均，模壁的界面剪應力過大產生熔體滑動，以及熔體層的厚度比和黏度差異過大時，皆會造成界面不穩定的情況發生。界面不穩定最常發生於模具流道內熔體匯合處和模具出口處[4]。一般界面不穩定可以分為兩種，一為鋸齒型的界面不穩定，此種界面不穩定具有高頻率，低振幅的特性。並且可直接用肉眼觀察得知。另一種為波浪形界面不穩定，此種界面不穩定具有低頻率和 high 振幅的界面，會隱藏在表層內部，不一定會在表層顯現出來[5][6]。

F. N. Cogswell 在 1977 年首先提出關於界面不穩定其產生與成長，主要是由於熔液在模具出口時，其表面層加速度會從靜止急速增加，導致產生材料無法承受的拉伸張力，使擠出物表面產生局部熔液破裂，而使得流動條件短暫釋放，一直循環而產生鯊魚皮現象[7]。

W. J. Schrenk 認為當流動層界面剪應力過高會導致高剪切率，導致界面不穩定現象產生，並且用數學模式指出鯊魚皮或界面不穩定產生，必與以下關鍵參數有關：外層流動層黏度(Skin layer viscosity)、外層與內層厚度比、總擠出率(Total extrusion rate)與模具幾何形狀；並且提出了消除或減少的方法：增加外層厚度、增加流道厚度、減少總擠出率、減低外層黏度等[4]。

O. Martin 等人在研究界面不穩定現象時發現，若靠近模壁的流動層黏度越低，則流動穩定性越明顯，但當剪應力太高或外層與內層厚度差很大，則會產生不穩定流動；至於模具幾何形狀的影響，當流道過於狹窄，則不論流動條件為何，皆會產生不穩定流動現象[8]。

D.R.Arda 等人認為鯊魚皮主要成因為模具出口處應力集中現象。當模具出口的曲率越大相較於出口角度呈 90 度時，其應力集中的現象與壓力降最低，並且擠出物表面的鯊魚皮現象會大幅減少，但是必須注意熔液與模具內壁分離點的不明確性，會產生搖擺流動，而形成不穩定波浪紋；而模具表面越光滑，鯊魚皮現象也較少，其可能的原因為熔液與模壁間會產生部分滑動，而減少應力集中現象；添加含氟聚合物(Fluoropolymer)，可完整消除鯊魚皮，但會影響擠出成品各項性質[9]。

C. Combeaud 等人利用 FIB(Flow induced birefringence)觀察擠出過程流動現象，隨著剪切率增加到極值，在進入流道收斂角度前可觀測等差條紋會顯現出非對稱性，在模具入口處流動呈現不穩定狀態，其可能原因為流道急遽縮小，導致拉伸應力產生；當高剪切率時，流動溫度越高也可以抑制或延遲缺陷產生；另外當流道收斂角度越小或呈圓弧狀，也可降低拉伸應力影響和減少渦流的產生，則不易出現鯊魚皮現象[10]。

E. Miller 等人認為在模具出口處，若拉伸應力達到極限值會導致不穩定現象發生，可藉由加熱模具出口處來避免鯊魚皮現象的產生[11]。

M.T.Martyn 等人認為在相同材料(LDPE)擠出成形時，亦可能因為各層厚度比與模具形狀產生不穩定流動；模具稜角處和熔液交匯界面會產生應力集中的現象，其應力值相對較高，造成應力不平均，不穩定流動於此處最先發生。熔液彈性增加亦會提高不穩定流動現象，並且發現在三層共擠製時，若外層的剪切黏度值小於內層，則會得到穩定流動的結果[5]。

擠製膨脹是為高分子熔液經模具口流出時其截面積或直徑有增加的現象，主要是因為高分子溶液的彈性記憶(Elastic Memory)效應所造成。當擠出的管子長度很小時，高分子之擠製膨脹相對極大。隨著管長的增加，其膨脹會逐漸縮小，此乃因為隨著管長的增加，高分子

溶液在管中停留的時間亦增加，期記憶相對減小之緣故[3]。

L. Wild 認為擠製膨脹隨分子大小而改變，而分子糾結則無太大影響，隨長分支鏈數目增加，高分子材料平均分子尺寸增加，導致擠出膨脹增加，並由擠製膨脹可測得彈性亦會增加[12]。

A. C.-Y. Wong 使用毛細管擠製設備，以分支鏈少的 HDPE、長分支鏈多的 LDPE 與短分支鏈多的 LLDPE 進行研究。認為擠出膨脹與熔液流動率(Melt flow rate, MFR)，亦即熔液流動指數(Melt flow index, MI or MFI)成比例關係，最重要的外在影響因素依序為長徑比(L/D ratios)、負載，溫度。當模具流道長度相同時，分支鏈少的高分子在低負載擠出時，其熔液流動率較不受溫度影響，在高負載擠出時則對溫度呈指數增加，並且熔液流動率較高。而分支鏈多的高分子較不受溫度影響。另外，擠製膨脹隨長徑比上升而下降，主要原因為流道變長，高分子在流道內停留時間變長，導致彈性記憶影響降低。流道變長使得在流道末端對剪切抵抗性變大，當熔液流動率下降時，亦會影響擠製膨脹。結論為長分支鏈多的高分子，擠製膨脹情形較嚴重，主要原因為高分子之間糾結，同時也會受溫度影響；而分支鏈少的高分子材料，擠製膨脹的程度主要受溫度影響，溫度越高則出膨脹程度越低[13]。

L. A. Hamielec 等人認為擠出膨脹主要也是因為彈性記憶所致，並且隨著長分支鏈數目增加，會使得分子互動更頻繁，導致彈性記憶增加，造成擠製膨脹的現象。將流道變長會使擠製膨脹變小，原因為分子互動會減少，使彈性記憶降低所致[14]。

J. Z. Liang 認為在溫度固定時，若擠製負載越大，剪應力與剪應變會增加，導致拉伸與剪切變形增加，使得儲存彈性能增加，使得擠製膨脹變大；但是當剪應變持續上升，會使高分子鏈重新排列，並且平行於流動方向，而儲存彈性能則會在融熔時會持續降低，使擠出膨脹最後會趨於緩和。當溫度跟負載固定時，流道長度太短將使得高分子熔液在流道停留時間過短，應力不能完全釋放，導致彈性恢復增加，

使得擠製膨脹現象增大[15]。

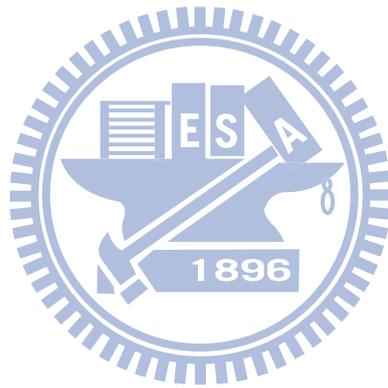
造成包覆現象的原因主要有兩種:一是為各層的黏度差(Viscosity)，黏度低的高分子溶液因為在流道的流速較快，而漸漸的包覆黏度高而流速慢的高分子溶液。黏度差異越大，則包覆現象會越明顯。二是第二正向應力(Second normal stress)的因素，當兩流道的正向應力越大，則包覆現象會越嚴重。其中第二正向應力較低的材料會將第二正向應力較大的材料包覆在內[3][6][18]。

Nobuhiko Minagawao 等人認為包覆現象是因為當熔體流經圓柱型或是矩形的模具時，因為兩熔體間不均勻的壓力梯度，導致低黏度熔體會將高黏度熔體包覆在內，若增加流道長徑比，則包覆現象會更為明顯[6]。

K.Funatsu 等人認為影響高分子材料包覆現象的因素有拉身黏度(Extensional viscosity)，流速比(Velocity ratio)與第二正向應力。研究中使用有限元素法分析共擠製雙流道時的包覆現象，所使用的模型為黏彈性模型(Phan Thien Tanner Model)。研究中發現當兩流道內的第二正向應力越大，則包覆情形會越嚴重。而拉伸黏度的影響遠小於第二正向應力，但在共擠製時還是須考慮拉伸黏度的影響性[18]。

鯊魚皮則為當高分子溶液自擠出模中被擠出時，隨著擠出速率的增加，高分子溶液在擠出模內模壁處的剪應力也隨之增加。當擠出速率增加到使其相對應的剪應力超過一臨界值(一般聚合物約為0.14MPa)時，則表面會開始轉變為不光滑呈現波浪狀(Wave)或山脊狀(Zig-Zag)的不穩定情形，此種不穩定只會在表面產生。若剪應力持續增大，則會造成更嚴重的表面扭曲，會形成熔液破裂。至目前為止，對於造成鯊魚皮或溶液破裂的原因尚無定論，一般認為形成的原因有熔體與模壁超過臨界剪應力值而產生滑動所引起，在模具出口處的拉伸應力(Extensional stress)以及高分子容易進入模內時所產生的不穩定回流現象(Unsteady vortices)[3]。

E. Baer 等人認為將多層膜厚度縮小至奈米尺寸時，加熱至融點以上，薄膜會因為 Reyleigh instability 產生破裂現象，分裂成為液滴狀(Droplet)，且其直徑隨著薄膜厚度增加，而使得薄膜表面呈為不連續態[16][17]。



### 1.3 研究動機與目的

共擠製多層膜可以達到單一素材無法得成的特性，並且生產成本大為降低，為一種高性能化的產品。近年隨著有機高分子顯示器(撓性面板)以及有機太陽能電池的發展，多層膜的應用已經從以保存食品風味為主的食品包裝，逐漸發展到以防止水氣穿透、抗氧化為目的的有機高分子顯示器及太陽電池等的保護層，如圖 1.2、圖 1.3 所示。其所受到的品質與阻障性能的要求越來越嚴格，如圖 1.4 所示。

在此同時，由於化石能源日漸枯竭以及地球環境日益惡化，如何高效率且潔淨地獲取替代能源，以及如何有效的節約能源，已經成為全球重要的課題。在太陽光發電系統上，為了提高陽光的使用率，研發人員對於多層膜的光學應用寄予厚望。而在建築節能上，為了利用塑膠膜以隔絕室內外不必要的光線、熱、噪音等的傳遞，因而刺激了超多層膜設計的誕生。為了滿足這些更多元化、更高功能性、以及更高品質的應用需求，塑膠多層膜的發展前景可期，而其膜層設計與多層共擠出製造技術也面臨更嚴苛的挑戰。

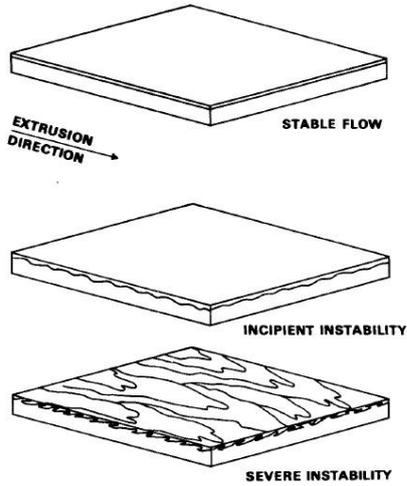
本研究將針對塑膠多層共擠出製程中材料在模具內的變形與流動行為進行探討，目的是要了解多層材料合流前、後(包括在衣架形流路、合流部及合流部下游至模唇)各層材料的速度分佈、流速變化及各層間速度差異發生狀況，以及由於速度差、層間材料性質差異(例：黏度差異)等所可能引發的特殊變形流動現象、問題及其影響，以做為多層膜膜層設計、各層材料的選擇與性質調整、模具設計、以及成形條件的決定等的基礎參考依據。由於流動特性等差異容易產生包覆、界面不穩定等不良現象，將導致製品的品質與性能嚴重下降無法符合規格需求，生產性(寬幅、速度)亦連帶受到限制。本研究將能幫助了解前述不良現象的發生機制，並嘗試提出有效的解決辦法。

## 1.4 研究方法

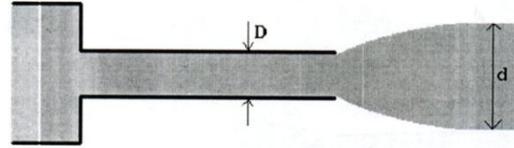
本研究將以實驗觀察、量測來對多層共擠出製程中材料在模具內合流部的變形與流動行為進行探討。

實驗的部分是使用三層膜[聚碳酸酯(PC)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/聚碳酸酯(PC)]共擠製成形，並觀察記錄合流後在平行於流動方向的厚度截面上的流動狀況，並增加對合流部下游的寬度面進行拍照攝影，如圖 1.5 所示，且調製使最上層膜為透明但第二層膜不透明，以便觀察可能產生的層間界面不穩定現象的過程。

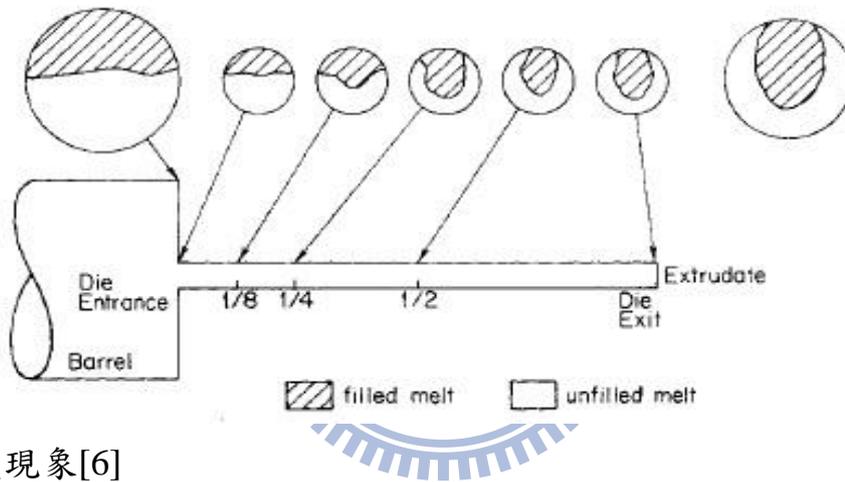




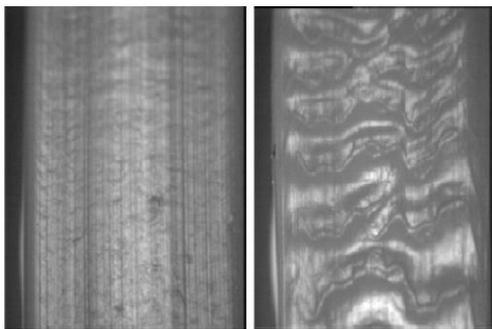
(a) 界面不穩定現象[4]



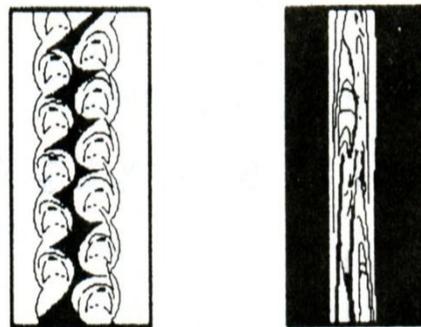
(b) 擠製膨脹現象[3]



(c) 包覆現象[6]



(d) 鯊魚皮現象[5]



(e) 溶液破裂現象[3]

圖 1.1(a)(b)(c)(d)(e) 共擠製成形缺陷

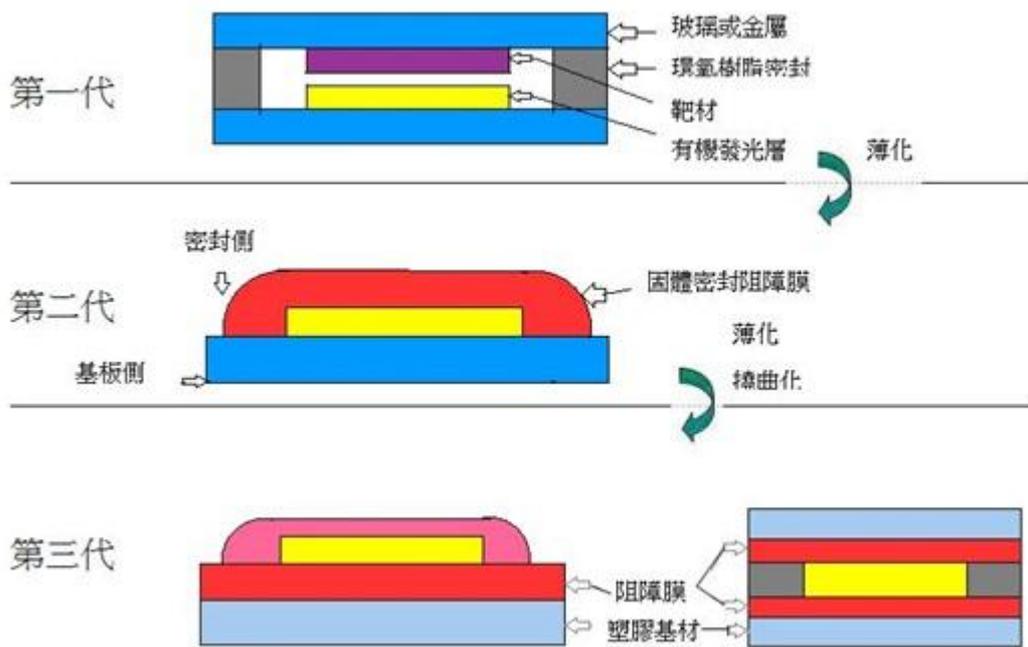


圖 1.2 有機高分子顯示器薄膜

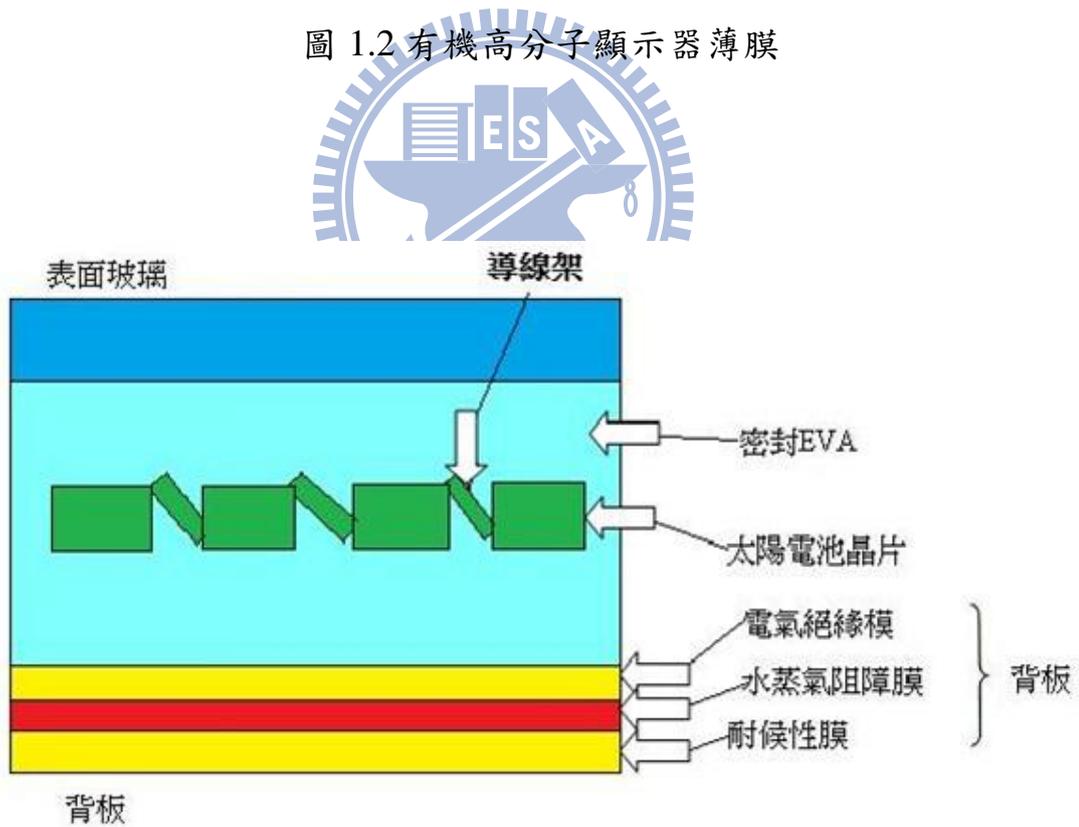


圖 1.3 太陽能電池與背板

## 第二章 高分子材料共擠製程及其基礎

### 2.1 高分子材料製程簡介

高分子加工是指將高分子材料變成有用產品的操作方法，任何加工程序的主要步驟，均是先熔化，然後成型，最後再將材料冷卻。熔化時所需要的熱能，可由輻射、熱傳導或機械功來供給[19]。

通常依加工過程包含了三大變數：

1. 所欲加工材料的物性：

如高分子材料物質在固態下之導熱度、摩擦係數及在液態下之流變性質、密度等。

2. 操作變數：

如加工時之溫度、壓力及流量等。

3. 幾何參數：

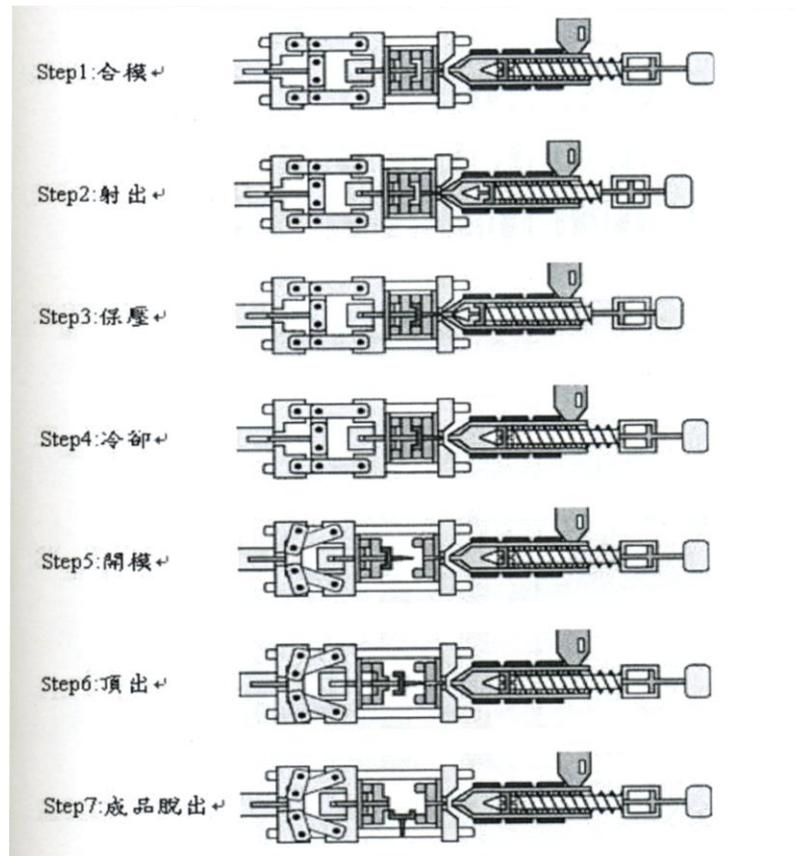
如加工模具尺寸、形狀。

目前用來加工高分子材料，使其成為成品或是半成品的主要方法，分別為：擠製加工、射出成型、抽絲加工、塗佈技術與熱壓成型。其中擠製加工又為最重要的製程，在分子產品中佔極大的比重。又可分為單層擠製與多層共擠製，在以下的小節會有詳細的介紹

### 射出成型

射出成型具有可大量生產降低生產成本的特性，對於形狀複雜的零件，射出成型為主要的成型方法。射出成型方式為將塑料放進料管內，由料管加熱使塑料呈現熔融狀，再由螺桿將塑料往前推送並施以極大的壓力把塑料從注澆道(Sprue)射入充填模穴。射出成型製程大致上可分為鎖模、射出、保壓、冷卻、開模頂出五個階段，圖 2.1 為射出成形流程示意圖。目前射出成型可分為傳統塑膠射出成型、粉末射

出成型(Powder Injection Molding)。粉末射出成型乃結合粉末冶金以及射出成型的技術，可一次製作出形狀複雜，尺寸精度高的產品。其中粉末射出成型又可分為陶瓷、金屬粉末射出成型。在粉末的選用中以球型粉末在堆積密度、流動性比不規則粉末優異許多，其機械性質



則以不規則粉末其具有較大的機械鎖合能力為優。

圖 2.1 射出成型流程示意圖[24]

## 抽絲加工

抽絲加工為製作纖維絲織加工方式，當高分子液體自抽出機送出後，會進入一抽絲孔(Spinnerette)形成細絲般液柱，再離開抽絲孔經不同的方式固化而得到所需之產品。一般抽絲孔有極多的小孔擠壓出液絲出來，通常為三至五千孔，通常小孔截面積呈圓形，亦有因產品反光或其他需要，呈現非規則性之小孔。抽絲加工過程如圖 2.2 所示。

一般抽絲加工過程，依其處理方式之不同，可分為熔融抽絲(Melt spinning)、乾式抽絲(Dry spinning)和溼式抽絲(Wet spinning)三種。

1. 熔絲抽絲是指高分子熔融液(Polymer melt)經由抽絲孔拉出，在冷卻固化之形式，此為最常見之抽絲加工方式，其抽絲速率極高。一般常見之產品如聚酯(Polyesters)、聚苯乙烯(Polystyrene)和聚烯烴類(Polyolefins)之纖維絲皆可用此法加工生產。
2. 乾式抽絲是指將欲抽成絲的高分子材料如醋酸纖維素(Cellulose acetate)等溶於揮發性之溶劑中，當高分子溶液離開抽絲孔後溶劑揮發而固化成形。
3. 溼式抽絲法是指當高分子溶液和纖維素(Cellulose)離開抽絲孔後，會進入一充滿液態凝結劑(Coagulant)或會合高分子液體起化學反應之試劑之預浸槽中，然後絲狀液柱會產生凝結或化學反應等致固化成型。

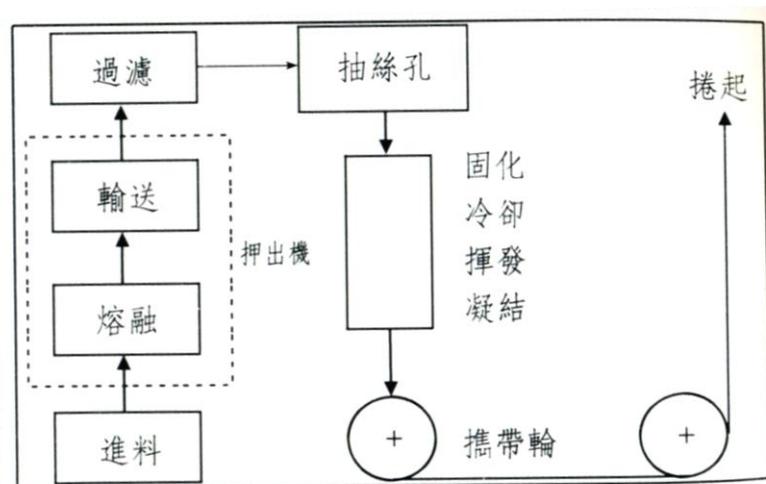


圖 2.2 抽絲加工過程圖

## 熱滾壓成型

熱壓成型是在旋轉的水平滾筒間擠壓熔融態高分子來生產連續平板的程序。應用於 PVC(聚氯乙炔)是最普遍的，並且能保持相當嚴格的尺寸寬容度。熱壓機是由數個滾筒所組成，典型的熱壓機是由四個滾筒之組合而成，如圖 2.3 所示。獨立控制各滾筒的速度與溫度，依序減少連續滾筒對之間的最小距離或夾溝(Nip)，熔融態物料(通常為螺旋擠製機供給)以連續的長條形式進入熱壓機，在每個夾溝中混合並降低厚度，並會以較高的速度和較高溫度來通過滾筒。在最後會有一個小而高速的剝除滾筒，可以在最後剝除熱壓機上面的平板，並且剝除滾筒可以賦予拉伸的作用。然而若需要特殊的表面處理，則可以使用壓紋滾筒來完成。

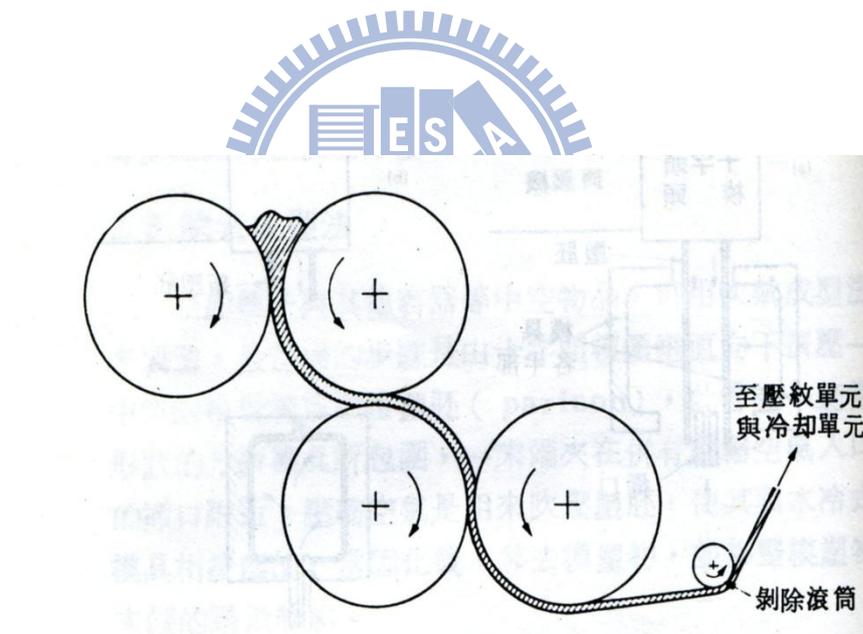


圖 2.3 熱滾壓成型圖[19]

### 2.1.1 擠製成型種類介紹

擠製成型簡單的來說，就是把塑膠加熱熔融狀態後，自擠製模具(Die)往外推，使其得到與模口同樣幾何形狀的流體，待冷卻固化成固體後，即可得到所要之產品。

擠出成型流程如圖 2.4 所示，整個擠製成型之生產線包括擠製機、擠製模具、冷卻定型機(或冷卻輪 Chill Roll)、牽引機和剪裁機。當塑膠熔液自模具中被擠壓出來時，會被送入冷卻成型機中加以冷卻和定型。定型的方法是利用真空(Vacuum)將塑膠熔液往外拉，使其貼附在定型機的內膜上，此內模的尺寸與最後產品所要的尺寸相同。內模之外的部分充滿了循環冷卻水，藉以將擠出件表面的熱量帶走以固化定型。冷卻定型機結構如圖 2.5 所示。在冷卻定型機之後的牽引機及裁剪機，則是負責牽引已固化之擠出件並加以剪裁，以利運送[2]。

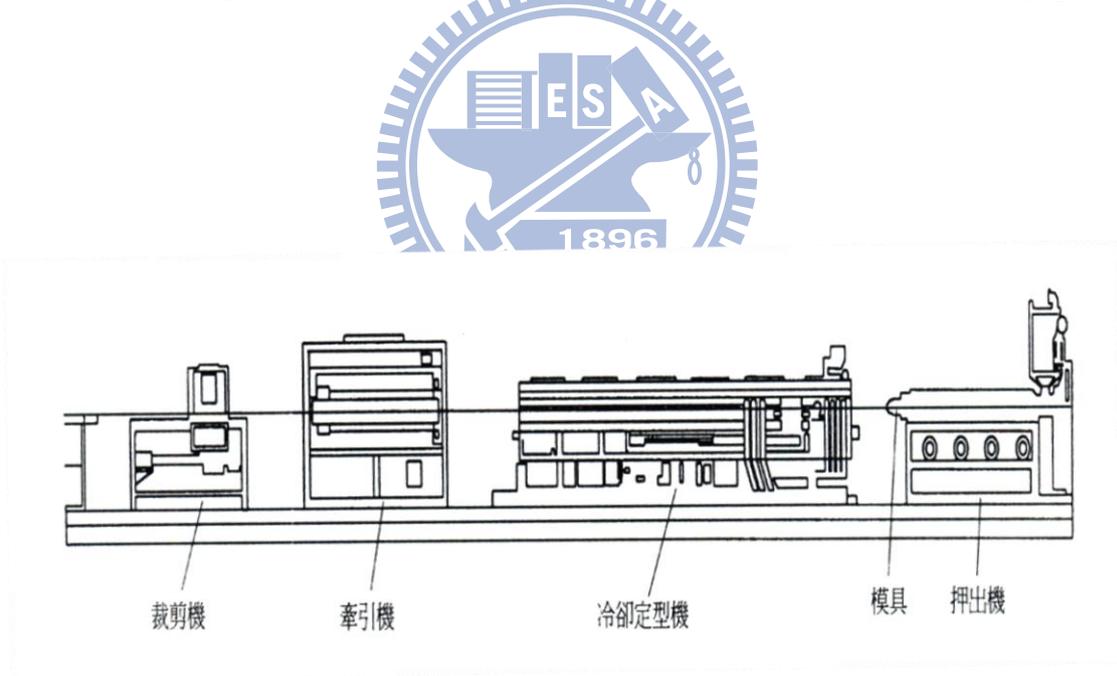


圖 2.4 擠製成型流程

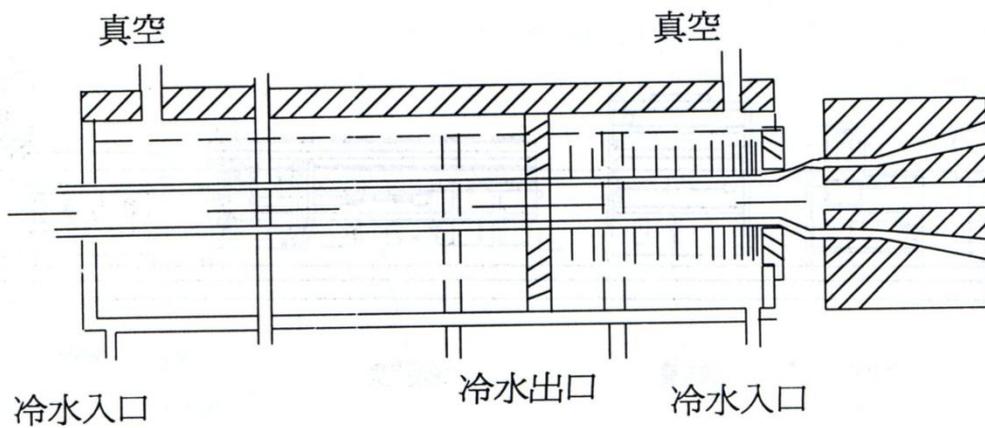


圖 2.5 冷卻定型機結構

擠製成型依其製程與成品的不同，可以分為下列幾種類型[2]:

1. 異形擠出成型(Profile Extrusion):其成品的形狀直接取決於擠出模頭的出口截面形狀，此類擠出通常用於生產結面形狀較為特殊的產品，如門窗的外框、書桌的支架等。

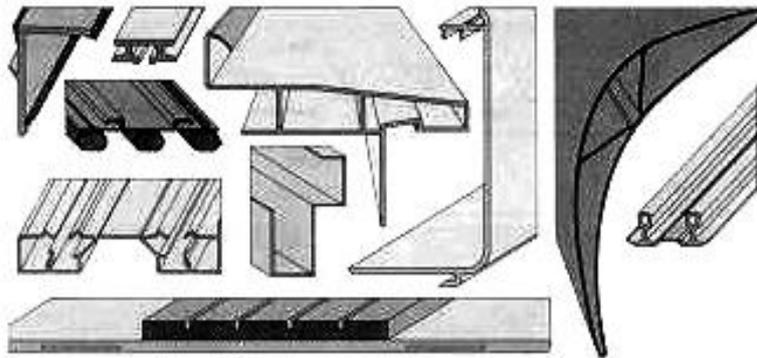


圖 2.6 異形擠出成型產品[2]

2. 十字頭擠出成型(Crosshead Extrusion):此類擠出成形主要是用於電纜線的製造，故又稱為電線被覆(Wire coating)。如圖 2.7 所示，塑料的進料方向與模頭的出口方向垂直，軸心的金屬導線配合擠出機提供的塑料不斷地拉出。

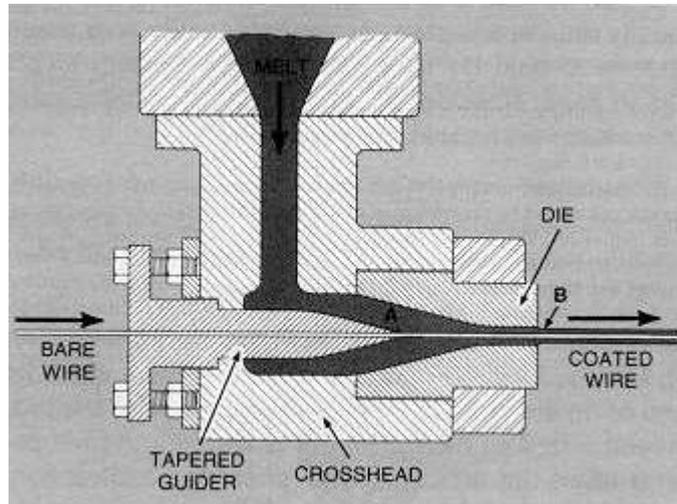


圖 2.7 十字頭擠出成型模頭[2]

3. 吹膜擠出成型(Blow Film Extrusion):此類製程主要在生產薄膜袋狀的塑膠製品，一般如塑膠袋等。擠出模頭出口為環狀，首先擠出中空管狀的塑料，然後再模頭環狀中心處吹出適當壓力的空氣，將押出的塑料吹成模泡(Film bubble)狀，經冷卻、收集後即為成品。

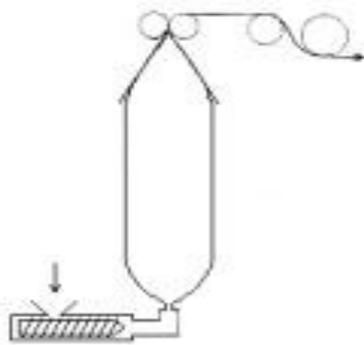


圖 2.8 吹膜擠出成型流程[2]

4. 薄膜及薄板擠出成型(Film and Sheet Extrusion):此類擠出成型通常使用衣架型模頭(Coathanger die)或稱之為魚尾型模頭(Fishtail die)，此擠出製程除了用來製成薄膜或薄板之外，亦被廣泛地應用於精密的塗佈(Coating)製程中，此類的擠出成型可以說是目前最具應用價值的擠出成型形式。

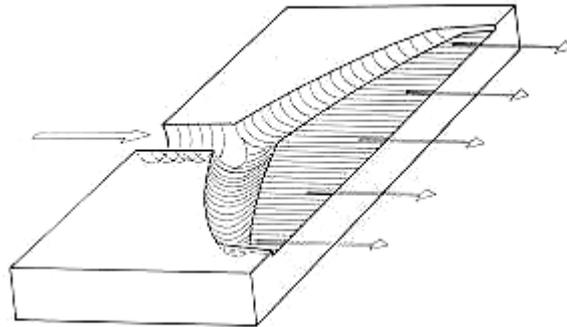


圖 2.9 衣架型擠出模頭[2]



### 2.1.2 多層共擠製成型介紹

多層共擠製成型簡單來說，就是將來自不同螺桿擠製機所擠出性質相異的高分子熔液，經由同一個擠出模頭共同擠出，而形成一多層的塑膠製品。因其多種高分子溶液一次擠出的特性，可集合各層高分子材料的優點，使各材料在複合製品中能各盡其所能。在 2.1.1 節中所提到的各類擠出成型製程，均可經由多層塑料的共同擠出而擴展成共擠出成型的製程。目前共擠製技術主要有兩種，分別為：供料粘結系統與多歧管系統。

在供料粘結系統中，不同的塑料材料在供料粘結模組內結合，然後再進入具有單一入口、歧管和出口的普通模具，如圖 2.10 所示。供料粘結系統的優點是較簡單、便宜且可結合許多層。主要的缺點是不同塑膠材料的流動性質必須相當接近以避免介面扭曲變形。這限制了供料結合擠出成型之材料選擇。

在多歧管系統中，每種塑膠材料在共擠出成型模具內有其自己的入口和歧管。不同的熔體在離開模具前即結合在一起，因此界面的扭曲變形可減至最低，如圖 2.11 所示。多歧管系統的優點是可將具有相當不同之流動性質的塑膠材料及合在一起，並可多種材料結合在一起。其缺點是模具設計較複雜，價格較貴。

以功能及用途上來說，不同種類的高分子材料的特性當然有所不同，但很少有單一高分子材料能同時擁有多種特性，而共擠製成型能有效的結合兩種以上不同性質的高分子材料，使其擁有多重優點。此外，在某些使用價格昂貴的特殊材料製成產品時，也可同時搭配其他成本較低廉但同時擁有所需要的特性材料共同擠出，於經濟的考量上可降低生產成本。

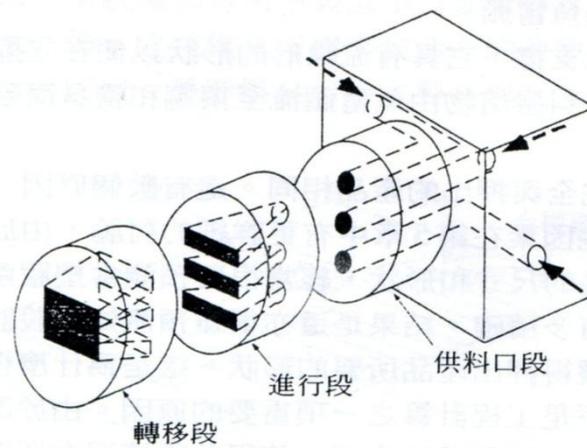


圖 2.10 供料粘結系統[19]

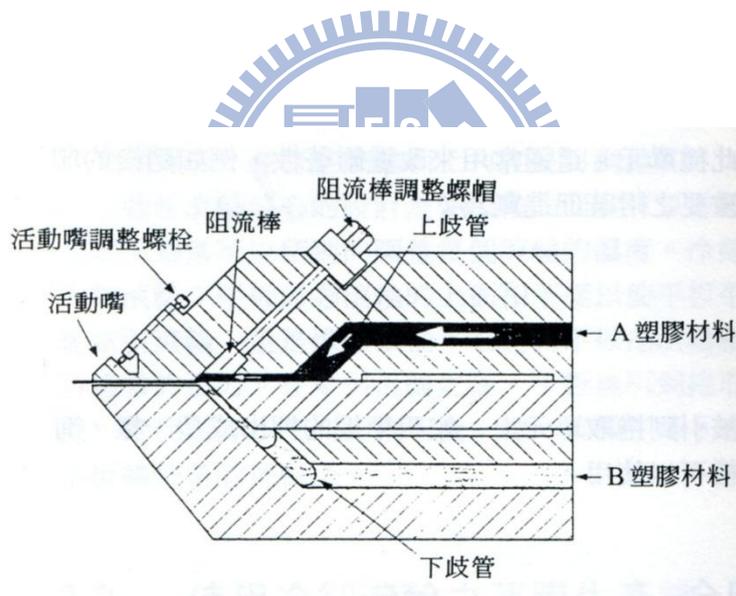


圖 2.11 多歧管系統[19]

## 2.2 高分子材料的流變特性

高分子及其溶液之流變行為，從定性上分析，有黏度(Viscosity): 可分為剪切黏度(Shear viscosity)、拉伸黏度(Extensional viscosity)和彈性(Elasticity)之變化，故一般統稱為黏彈性流體(Viscoelasticity fluid)。目前的研究大多集中在黏度(特別是剪切黏度)對加工之影響，而彈性因其複雜且困難，故僅有對少數簡單加工行為之研究。高分子是由長鍊之分子所組成，其形態可能為直鏈或具有分支，可能以單鍵、雙鍵或苯環鍵結。依據特性可分為:柔軟性(Flex-ible)、半剛性(Semi-rigid)和剛性(Rigid)鍵，其流變行為各相不同[2]。

一般而言，研究高分子之方法有:經驗法、連續體力學、統計力學等。

1. 經驗法是由對物質之流變行為經觀察、實驗得其關係式。此法為最早及最有效之方法，但是缺乏物理上之完整性。由於不同的實驗及物質性質不同，所得之流變行為亦不能以一定數學式描述，但由於是由實驗觀測得知，故實用性最佳。
2. 連續體力學是分析物質變形與流動的關係，由於兩者之間關係複雜，所得之數學式必須再簡化以便求解，例如 Max well 方程式。
3. 統計力學式以計算多質點鍵結系統中流動與變形之關係，由於系統簡化條件不一，所得之數學式亦不相同，且其質點間鍵接方式亦有不同之假設。其中之差異甚大，同時數學處理困難，最後所得的結果還尚需與實驗值相比較，故其實用性最低。但由於是研究質點間之關係，因此此法是具有最完整的分析能力。

在所有的塑膠流變特性中，熔液流動指數(Melt flow index,MFI)大概是使用最多的。熔液流動指數為美國量測標準協會(ASTM)根據美國杜邦公司(Du Pont)慣用鑑定塑膠特性的方法。其所表示的意義為原料熔液在每 10 分鐘內擠出的重量(克)，即為該塑膠熔液流動指數，表示方法為 g/10min。MFI 值越大，擠出量越大，代表黏度小及分子重量小。

黏度是一種流體對流動所產生抵抗的指標，對牛頓流體而言(Newtonian Fluid)而言，黏度為一常數。然而對高分子熔液而言，黏度為一變動值，會隨著剪應變率增加而減少，如圖 2.12 所示。所以對高分子而言，其定義稱為表觀黏度(Apparent viscosity):

$$\text{Apparent viscosity} = \text{剪應力(Pa)} / \text{剪應變率(1/s)} \quad (2-1)$$

換而言之為:

$$\eta = \frac{\tau}{(du/dy)} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \dot{\gamma} \text{ 的函數} \quad (2-2)$$

高分子熔液在剪應變率極低的情形下，其黏度為一常數值。然而隨著剪應變率逐漸增大，其黏度及呈現隨剪應變增加而減少的特性，此種現象，稱為高分子的“剪稀薄特性(Shear Thinning)”。其形成的原因為:高分子是由無數分子以長鍊形式組成，在不受外力作用或在剪應變率極低的情形下，分子鏈以隨機方式(Random)絞纏在一起，使其對流動的抵抗較大，因而使得高分子有不易流動且黏度高的特性。隨著剪應變率持續上升，高分子的分子鏈出現排成直線及絞纏解開之情況，並呈現較規則的排列方向。使得高分子的流動阻力與黏度相對降低，如圖 2.13 所示。為了能以解析的方法來了解高分子的黏度/剪應變率關係，能利用不同的曲線來配置由實驗量測所得不同剪應變率下的黏度值，其中最簡單的配置方法為指數率(Power Law)[3]:

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2-3)$$

其中:  $m$  為一致係數(Consistency coefficient),  $m$  值越大, 黏度值越大。

$n$  為一沒單位的係數, 用來描述該高分子流體非牛頓流的程度。

(當  $n=1$  時為牛頓流體,  $n<1$  時為剪稀薄特性的高分子流體)

一般而言, 高分子溶液之黏度會隨溫度的升高而降低。高分子材料乃是由無數的高分子以鏈結成線狀、樹枝狀或網狀而成。當溫度升高時, 分子與分子間的運動速率增加並更加活化, 使其對流動的阻力減少, 而呈現黏度較低的材料特性。但在不同溫度時, 無法使用指數率來觀察其黏度與剪應變之關係, 因此 Arrhenius 提出了修正模式:

$$m = m_0 e^{-b(T-T_0)} \quad (2-4)$$

其中:  $T_0$  為參考溫度。

$m_0$  為參考溫度  $T_0$  時之一致係數。

$b$  為實驗所得常數, 介於 0.01 至 0.02 之間。

若在不同的溫度下, 可由 WLF(Williams-Landel-Ferry)方程式得之高分子黏度:

$$\log a_T = \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (2-5)$$

當  $T_0 = T_g$  時,

$$\log a_T = \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad (2-6)$$

其中:  $a_T$  為溫度移動因子(Temperature shift factor)。

$C_1, C_2$  視材料參數而定。

$T_0$  為參考溫度(Reference temperature)。

$T_g$  為玻璃轉移溫度。

高分子熔液在溫度變化時，其彈性行為也會跟著改變，主要原因為分子鏈會隨溫度變化而移動，導致其彈性模數  $E$  跟著改變。彈性模數  $E$  隨著溫度的升高主要可分成五個區域：玻璃狀態區(Glass zone)、玻璃轉移區(Glass transition zone)、橡膠態高原區(Rubbery plateau)、融熔區(Melt zone)、熔液區(Liquid melt)，如圖 2.14 所示。此外，彈性模數除了會隨溫度改變之外，亦會隨著時間增加而縮小。當高分子受到一應力作用後，此應力會隨著時間而減少，導致模數也隨著時間降低，此特性稱之為應力鬆弛(Stress relaxation)。主要分為四個區域：彈性區、黏彈性區、橡膠態區、黏性流區，如圖 2.15 所示。

為了要描述高分子熔液的黏彈性(Viscoelastic property)，可使用一些數學模式(Model)來加以解釋，並利用這些模式來解是熔液的記憶特性。要使用模式表現熔黏彈性流體行為，最簡單表示模式為純彈性體與黏性體，分別以彈簧以及緩衝筒(Dashpot)的組合，如下所示：

1. Maxwell model: 此模式為將一個緩衝筒與一個彈簧加以串聯，如圖 2.16 所示。可模擬高分子應力鬆弛的現象，如圖 2.17 所示。和潛變(Creep)行為，如圖 2.18 所示。缺點為對於潛變及復原特性極差。
2. Voigt-Kelvin: 此模式為將一個緩衝筒與一個彈簧並聯，如圖 2.19 所示。可模擬潛變與復原特性，缺點為對高分子應力鬆弛現象差。潛變、應力張弛與復原行為如圖 2.20 所示。
3. 四元件黏彈模式(Four element viscoelastic): 此模式為將 Maxwell model 和 Voigt-Kelvin 組合加以串聯。可同時模擬高分子之潛變、復原特性即應力鬆弛等現象，如圖 2.21 所示。其解析方程式，可由 Maxwell model 與 Voigt-Kelvin 解析方程式的合而得：

潛變：

$$\gamma = \underbrace{\frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t}_{\text{Maxwell}} + \underbrace{\frac{\sigma_0}{E_2} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-E_2 t}{\eta_2}\right) \right]}_{\text{Voigt-Kelvin}} \quad (2-7)$$

應力鬆弛:

$$\sigma = \underbrace{E_2 \gamma}_{\text{Maxwell}} + \underbrace{\sigma_0 e^{\frac{-E_1 t}{\eta_1}}}_{\text{Voigt-Kelvin}} \quad (2-8)$$

高分子流體除了受剪應力會變形外，也會受到正向應力的影響，任何一作用於平面的力可分解為正向力  $F_n$  與剪力  $F_S$ ，力又可依  $x$ 、 $y$ 、 $z$  分成三個方向的分力，且力的作用面亦分成  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三個作用面；因此有三個應力項，可以寫成矩陣形式，可得應力張量(Stress tensor)，其中對角線項為正向應力，其餘為剪應力:

$$\bar{\bar{\tau}} = \begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{bmatrix} \quad (2-9)$$

壓力亦為正向應力，故可直接寫入成:

$$\bar{\bar{\tau}} = \begin{bmatrix} -p + \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & -p + \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & -p + \tau_{33} \end{bmatrix} = -p\delta_{ij} + \tau_{ij} \quad (2-10)$$

若對於等方向性流體(Isotropic)，應力張量中的剪應力呈對稱分佈， $\tau_{12} = \tau_{21}$ 、 $\tau_{13} = \tau_{31}$ 、 $\tau_{23} = \tau_{32}$ ，若只考慮二維單純剪流，在  $z$  平面的應力為零，上式可簡化為:

$$\bar{\bar{\tau}} = \begin{bmatrix} -p + \tau_{11} & \tau_{12} & 0 \\ \tau_{21} & -p + \tau_{22} & 0 \\ 0 & 0 & -p + \tau_{33} \end{bmatrix} = -p\delta_{ij} + \tau_{ij} \quad (2-11)$$

因此在二維單純剪流的情況下，流體對外加之力或應力的反應可用三個材料函數(Material function)來描述:

剪應力  $\tau = \tau_{12}$ 。

第一正向應力差  $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$ 。

第二正向應力差  $N_2 = \tau_{22} - \tau_{33}$ 。

(此函數有時亦稱為黏度函數(Viscometric function))

其中第一正向應力差在擠製的過程中會導致擠製膨脹，渦流現象和不穩定流現象，而影響產品外觀及性能，因此必須加以研究探討。



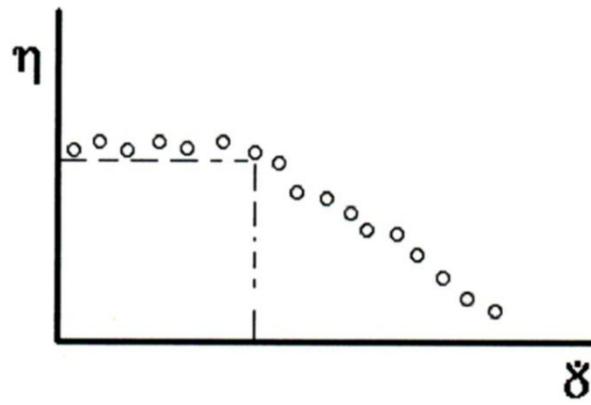


圖 2.12 剪應變和黏度分佈情形

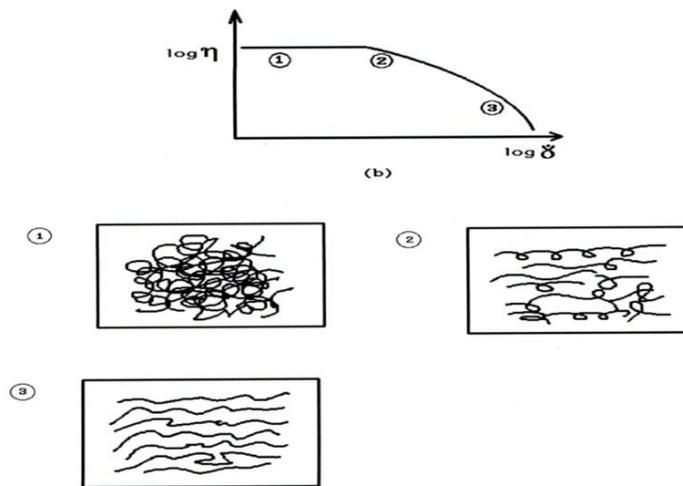


圖 2.13 高分子隨剪應變大小變化

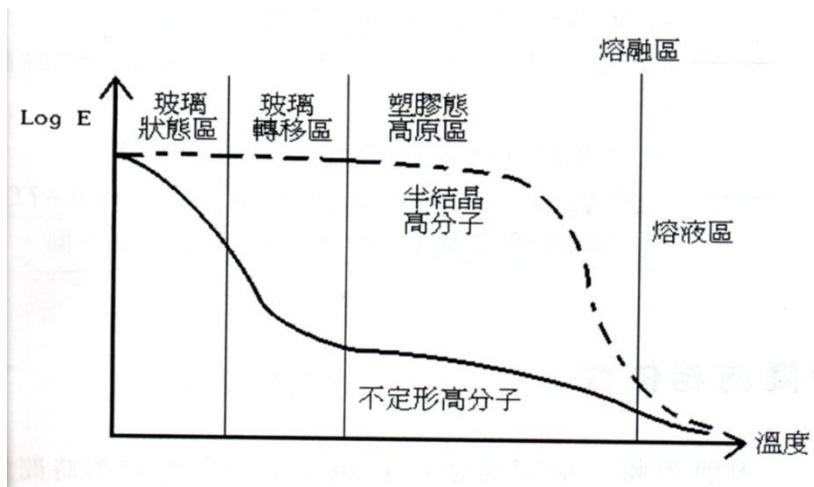


圖 2.14 高分子材料模數與溫度關係

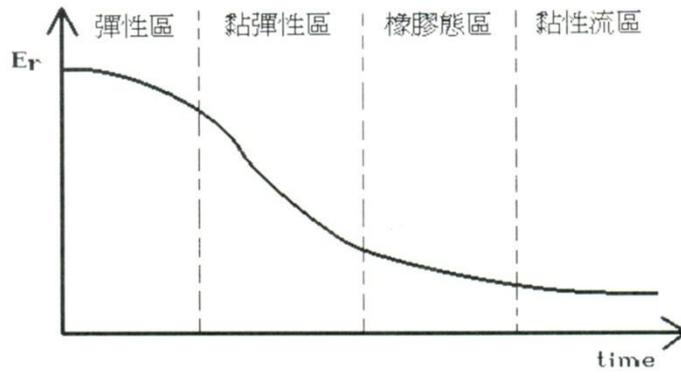


圖 2.15 高分子材料應力鬆弛曲線

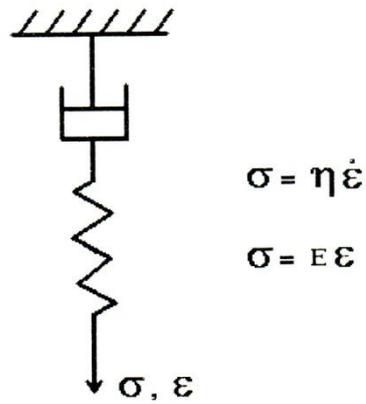


圖 2.16 Max well 模型

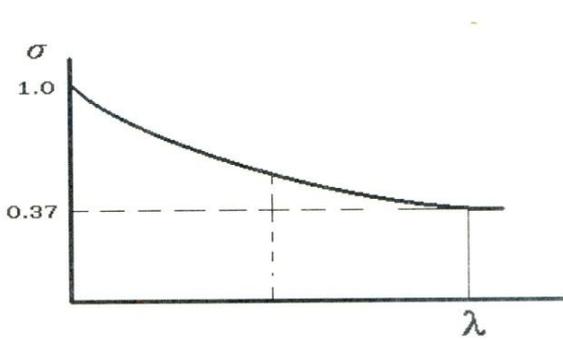


圖 2.17 Max well 應力鬆弛圖

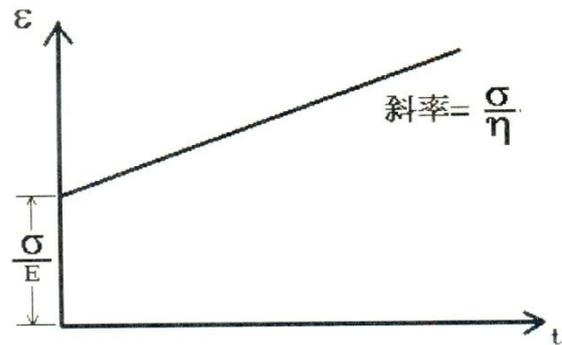


圖 2.18Max well 潛變圖

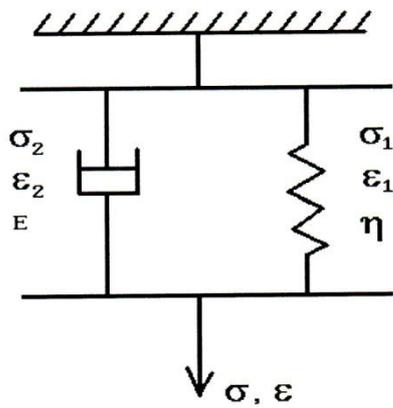


圖 2.19 Voigt-Kelvin 模型

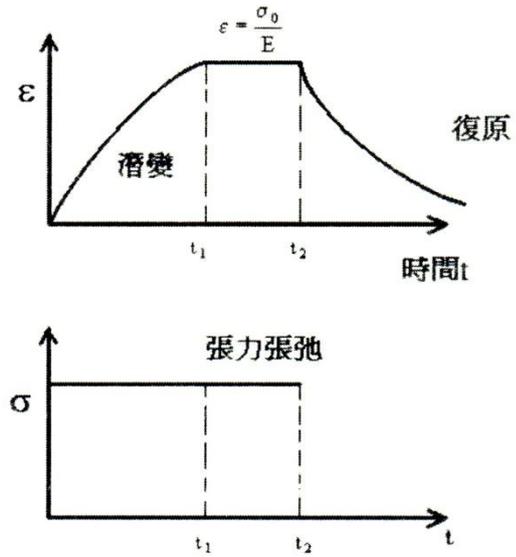


圖 2.20 Voigt-kelvin 模型潛變，  
應力鬆弛與復原圖

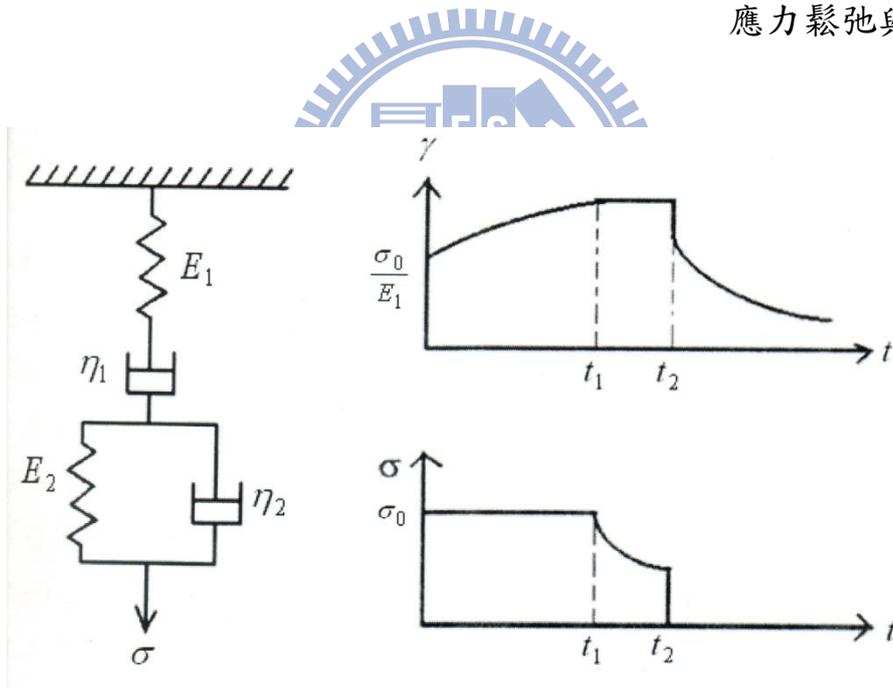


圖 2.21 四元件黏彈性模式模型、應力鬆弛與復原行為圖[3]

## 2.3 高分子材料的熱學特性

高分子材料的熱學性質包含:熱膨脹(Thermal expansion)、熱容量(Heat capacity)、熱傳導率(Thermal conductivity)、熔點(Melting point)、熔化熱(Heat of fusion)、結晶熱(Heat of crystallization)、熔點(Melt point)、玻璃轉移溫度(Glass transition temperature)、比容(Specific volume), 熱安全性與感應時間[20]。

### 1. 熱膨脹:

一般而言, 高分子材料比金屬或陶瓷材料具有較大的熱膨脹係數(Thermal expansion coefficient), 並會因為添加無機物或金屬後而降低。高分子材料的熱膨脹並不與溫度呈現性比例增加, 換言之, 熱膨脹 $\alpha$ 並不是一恆數。例如聚苯乙烯熱膨脹會隨溫度上升而不規則變化[25]。

### 2. 熱容量:

熱容量為加熱一材料上升一定溫度所需的熱量。若加熱材料上升 $1^{\circ}\text{C}$ 所需的熱量就稱為比熱容量(Specific heat capacity)。材料熱容量的差別, 主要為材料內部產生分子振動(Vibrational)和迴轉(Rotational motions)所需的能量各不相同。一般來說, 比熱越大, 材料溫度越不易變化。並在加工時, 比熱可用於計算到達所需的加工溫度之前, 還需增加多少熱量。並且結晶形的塑膠的比熱比不定形塑膠高, 單位為 $\text{J}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C})$ [25]。

### 3. 熱傳導率:

為材料傳導熱的能力, 材料中的某一部分若被加熱, 熱量就靠熱振動而傳熱到另一部分。然而非金屬材料的熱傳, 主要靠原子間振動運動的大小來決定。因此, 具有共價鍵(Covalent bonds)的材料熱傳導率較大。高分子的熱傳係數很低, 被視為熱的絕緣體, 若利用傳導來加熱或冷卻高分子是很慢的方式。結晶性高分子的熱傳導率比不定形高分子來的高。另外若高分子的熱傳導率高, 可使得加工過程中溫度能均勻分佈, 較不易產生不均勻厚點[21]。

#### 4. 熔化熱&結晶熱:

此兩種熱都屬於相轉移熱(Heat of phase transition)，熔化熱是指將材料由固態熔化為液態所需的熱量；結晶熱是指結晶形材料在結過程中所釋放的熱量。在量測時，結晶形材料因為分子結構較為緊密，所以要打斷晶體結構所需的能量就越多，因此結晶形材料的熔化熱較為明顯；而不定形材料則無明顯的熔化熱數據。

#### 5. 熔點&玻璃轉移溫度:

熔點為高分子結晶融熔的溫度，而不定形高分子並無結晶，因此並無熔點，只有玻璃轉移溫度，若超過玻璃轉移溫度，即呈現融態。而結晶形高分子玻璃轉移溫度不明顯，故主要以熔點來判別其固液態區別，當結晶高分子在超過玻璃轉移溫度時，其彈性模數、熱膨脹係數、熱容量等會產生巨大的變化。因此做高分子材料加工時，熔點及玻璃轉移溫度皆可用來當一參考溫度[25]。

#### 6. 比容:

比容與密度一樣皆會受壓力和溫度的影響，但與密度成反比，當溫度上升時，高分子鏈活動較自由，所佔據的自由體積較大，比容也相對增加；而固態時由於高分子鏈聚集較緊密，故比容較小。固液態之間比容差異為塑料加工後產生收縮的原因之一。而當壓力上升時，比容則下降。一般而言，結晶性高分子在熔點附近時，比容會成跳躍式變化。而在非結晶或不定形高分子時其比容變化則為漸進式。高分子材料壓力、比容、與溫度關係圖稱為 PVT 圖，如圖 2.22 所示。PVT 圖可提供成型過程時體積膨脹率以及冷卻收縮率的參考。

#### 7. 熱安定性與感應時間:

高分子材料再擠製成型時會劣化，劣化的主要變數包括溫度和高分子材料在高溫停留的時間。溫度越高，劣化速度越快，會導致機械和光學性質流失；感應時間為高溫下，若感應時間越長，高分子材料安定性越好。

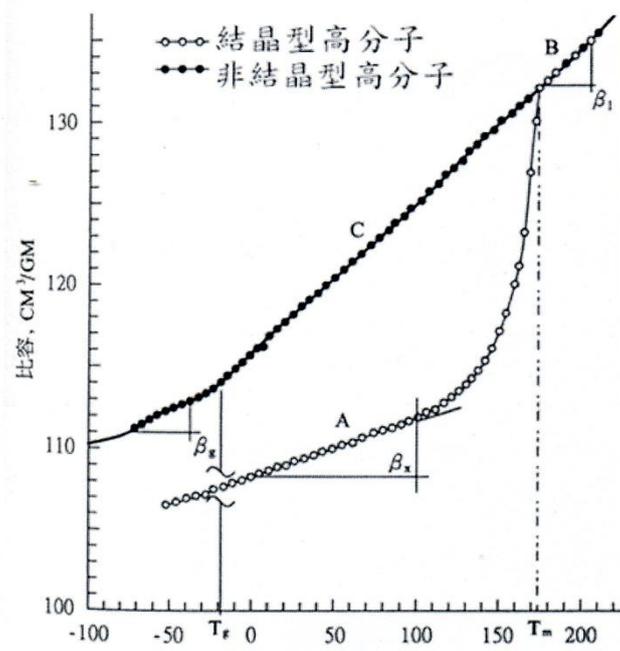


圖 2.22 高分子材料 PVT 圖[23]

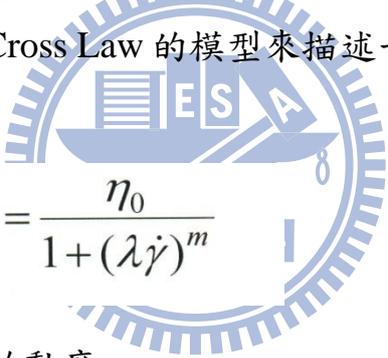


## 2.4 共擠製成型流動分析

在共擠製模擬的過程，最重要的因素為替高分子複雜的流變性質選用適當的方程式來預測剪切率依存的剪切黏度、黏度流體的正向應力、高抗拉伸張力變形、彈性流體記憶效應與複雜幾何形狀模具內的流動。本研究現階段將以純黏性非牛頓流體與黏彈性非牛頓流體進行二維與三維等溫共擠的流動，其次再進行非等溫共擠製模擬，以比較溫度對流變行為的影響性。

### 純黏性模型

純黏性非牛頓等溫流體模擬常使用 Carreau Model、Cross Law、Power Law 與 Log-Log Law，但僅能用於低分子量均勻流體，其中 Power Law 在剪應變率很低時，黏度會呈現無限大的情況；Log-Log Law 的缺點為變數高達六個，使得在製作剪黏度曲線時相當困難。而本研究選用 Modified Cross Law 的模型來描述一般低剪切速率的黏度行為，如下所示[22]:


$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^m} \quad (2-12)$$

其中： $\eta_0$  為零剪切率時的黏度。

$\lambda$  為剪黏度曲線從牛頓區轉向 Power Law 區的時間函數，為剪應變率的倒數。

$m$  為 Cross Law index。

純黏性非牛頓等溫流體的統御方程式如下所示:

1. 動量守恆-動量方程式(Momentum equations):

$$-\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T} + \mathbf{f} = \rho \mathbf{a} \quad (2-13)$$

$$\mathbf{T} = 2 \eta \mathbf{D} \quad (2-14)$$

其中: $p$  為壓力。

$\mathbf{T}$  為應力張量。

$\mathbf{f}$  為體積力(Volume force)。

$\rho$  為密度。

$\mathbf{a}$  為加速度。

$\mathbf{D}$  為變形率張量(Rate of deformation tensor)。

$\eta$  為黏度係數。

但由於高分子在熔融狀態時，黏度極大。所以可假設流速極小，由慣性力所造成的影響可被忽略，而可成為壓力與應力平衡的方程式，如下所示：

$$-\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T} = 0 \quad (2-15)$$

2. 質量守恆-連續方程式(Continuity equation):

(假設為穩定流體，不可壓縮)

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = \frac{\partial V_1}{\partial x_1} + \frac{\partial V_2}{\partial x_2} + \frac{\partial V_3}{\partial x_3} = 0 \quad (2-16)$$

其中: $\mathbf{V}$  為流動速度。

$V_1 V_2 V_3$  為速度分量。

3. 能量守恆-能量方程式(Energy equation):

$$\rho c_p \frac{DT}{Dt} = \gamma - \nabla \cdot \mathbf{q} + (\sigma \mathbf{D}) \quad (2-17)$$

$$\frac{DT}{Dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + V \cdot \nabla T \quad (2-18)$$

其中: $DT/Dt$  為溫度的物質導數，代表跟隨流體運動所得溫度隨時間的變化量。

$\sigma$  為柯西應力張量(Cauchy stress tensor)。

$D$  為變形率張量。

$(\sigma D)$  為  $\Sigma d$  張量對角線的總合。

$C_p$  為比熱容(Specific heat capacity)。

$\gamma$  為外部供應每單位體積的熱量。

$V$  為流動速度。

$q$  為熱通量(Heat flux)。

### 黏彈性模型

在模擬黏彈性非牛頓等溫流體時，所參考的黏彈性模型為 White-Metzner Model，可得到具有剪稀薄效應及彈性流體的流動行為，而在高分子黏彈性流體的部分應力張量  $\mathbf{T}_1$  和純黏性部分應力張量  $\mathbf{T}_2$ ，兩者可相加成為黏彈性流體的總應力張量，如下所示：

$$\mathbf{T}_1 + \lambda \overset{\nabla}{\mathbf{T}}_1 = 2\eta_1 \mathbf{D} \quad (2-19)$$

$$\mathbf{T}_2 = 2\eta_2 \mathbf{D} \quad (2-20)$$

其中: $\lambda$  為鬆弛時間。

$\eta_1$  為黏彈部分黏度係數。

在 White-Metzner Model 中，其鬆弛時間與總黏度可以為常數，或者利用 Power-Law 或 Bird-Carreau Model 來表示程剪切率依存型式：

#### 1. Power-Law

總黏度：

$$\eta = K_\eta (\Lambda_\eta \dot{\gamma})^{n_\eta - 1} \quad (2-21)$$

鬆弛時間:

$$\lambda = K_\lambda (\Lambda_\lambda \dot{\gamma})^{n_\lambda - 1} \quad (2-22)$$

## 2. Bird-Carreau Model

總黏度:

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) (1 + \Lambda_\eta^2 \dot{\gamma}^2)^{\frac{n_\eta - 1}{2}} \quad (2-23)$$

鬆弛時間:

$$\lambda = \lambda_0 (1 + \Lambda_\lambda^2 \dot{\gamma}^2)^{\frac{n_\lambda - 1}{2}} \quad (2-24)$$

黏彈性非牛頓等溫流體的統御方程式如下所示:

### 1. 動量守恆-動量方程式(Momentum equations):

$$-\nabla p + \nabla \cdot (\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2) + f = \rho a \quad (2-25)$$

$$\mathbf{T}_2 = 2 \eta_2 \mathbf{D} \quad (2-26)$$

其中: $p$  為壓力。

$\mathbf{T}_1$  $\mathbf{T}_2$  分別為黏彈性與純黏性應力張量。

$f$  為體積力(Volume force)。

$\rho$  為密度。

$a$  為加速度。

$\mathbf{D}$  為變形率張量(Rate of deformation)。

$\eta_2$  為黏度係數。

### 2. 質量守恆-連續方程式(Continuity equation):

(假設為穩定流, 不可壓縮)

$$\nabla \cdot V = \frac{\partial V_1}{\partial x_1} + \frac{\partial V_2}{\partial x_2} + \frac{\partial V_3}{\partial x_3} = 0 \quad (2-27)$$

其中: $V$  為流動速度。

$V_1 V_2 V_3$  為速度分量。

3. 能量守恆-能量方程式(Energy equation):

$$\rho c_p \frac{DT}{Dt} = \gamma - \nabla \cdot q + \mathbf{T} : \nabla V \quad (2-28)$$

(式子的左邊為流動時溫度的上升速率，右邊項分別為外部供應熱源、傳導熱與摩擦熱)

其中: $\mathbf{T}$  為應力張量。

### 非等溫流體

在非等溫流動時，高分子的黏度會受到溫度影響而改變，其黏度為溫度與剪切率之函數，如下所示:

$$\eta = H(T) \eta_0(\dot{\gamma}) \quad (2-29)$$

其中:  $\eta_0(\dot{\gamma})$  為 Modified Cross Law 再參考溫度  $T_\alpha$  下的黏度。

$H(T)$  為 Arrhenius law，表示方法如下:

$$H(T) = \exp \left[ \alpha \left( \frac{1}{T - T_0} - \frac{1}{T_\alpha - T_0} \right) \right] \quad (2-30)$$

其中: $\alpha$  為高分子熔體之活化能。

$T_\alpha$  為  $H(T)=1$  時之參考溫度，為絕對溫標。

$T_0$  為絕對溫度，一般而言為 0。

## 第三章共擠製模內材料的合流行為與不良現象觀測

### 3.1 實驗設計

本研究將分別購置擠出螺桿、套筒、加熱環、減速機、冷卻裝置、馬達並自行設計模具然後自行架設實驗擠製機台。並使用溫度控制器控制加熱環的溫度，本實驗使用四個加熱環將套筒分為四個部分加熱，使得套筒加熱溫度可均勻分佈並有足夠的熱能。並使用 Ktype 感溫線測量溫度，並將兩種高分子材料的其中一種進行染色，以利之後共擠出後觀測其界面情形。另外，在模具流道匯合處以及模具出口處等位置都設有壓力感測器進行量測，然後使用數據擷取卡將測量的數據傳輸到電腦上，在使用 Lab view 軟體撰寫程式擷取回授訊號進行分析與整理。

#### 3.1.1 擠製機的架設

本研究所架設的擠製機台類型為螺桿式擠製機，機台架設如圖 3.1 所示。為由馬達輸出經過減速機之後成為螺桿的動力來源，可經由改變的馬達轉速而設定不同的擠製速率。

若以其處理塑膠原料來區分的話，大致可分為三區：進料區 (Feeding zone)、壓縮區 (Compression zone) 及計量區 (Metering zone)。進料區部分的螺桿槽 (Channel) 較深，以便接受來自料斗的固態塑膠顆粒及粉末。隨著螺桿的運轉，這些塑膠原料會往前並進入壓縮區中。在進料區前端的塑膠為固態顆料，隨著顆粒往前進，顆粒會漸漸因套筒表面的加熱片 (Heater) 所提供的熱量而熔融，並繼續往前進入壓縮區。壓縮區顧名思義就是藉減小螺桿的槽深而減少塑膠的體積以提高其壓力。壓縮區的長度料不同而異，接著壓縮區後面的為計量區，此部分的螺桿槽深保持固定，以穩定輸送以熔融之塑膠。計量區亦稱為混合區 (Mixing zone)，而塑膠經過此區後其溫度及壓力等亦會較均勻平穩的被推擠出並進入模具內進行共擠製程。

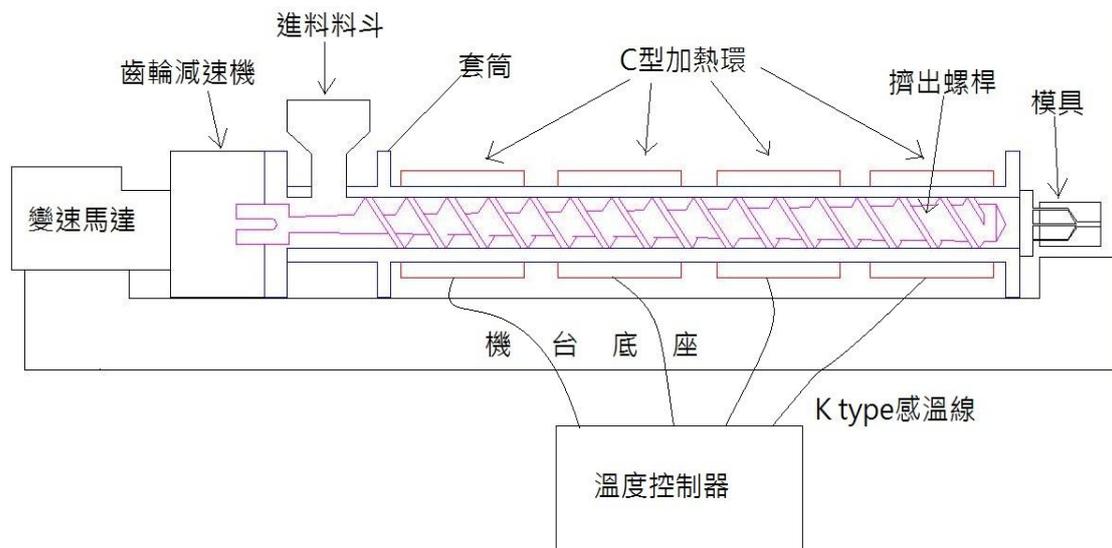


圖 3.1 共擠製實驗機台架構

### 3.1.2 實驗模具設計

本研究模具的需求為使用於三層共擠出薄膜，並有可替換式流道，可簡單拆卸的設計，並預留空間以方便以後追加零組件。模具設計寬為 140mm，長為 300mm，如圖 3.2 所示。將在模具流到匯合處的側邊開一觀察窗，玻璃材質為 BK7。如圖 3.3 所示。模具的主流路的間隙高度為固定值 2.0 mm，兩個支流路的間隙高度為 0.3 ~ 1.0 mm 為可調，合流角度  $\theta$  有 30°、45°、60° 三個選擇，合流部的間隙高度亦為可調。並在模具流道匯合處與模具出口處開兩孔，以利於將壓力感測器置入量測，模具細部圖請參照附錄 1。

### 3.1.3 觀察方法

本研究的模具內流道觀測基本架構如圖 3.4 所示，將使用高速攝影裝置自垂直於模具側邊觀察窗的方向記錄材料合流後在平行於流動方向的厚度截面上的流動狀況及使用雷射測距儀測量薄膜的厚度。也可以使用高倍率的相機自模具側邊觀察窗進行高速連續拍照，再將影像傳至電腦進行分析。

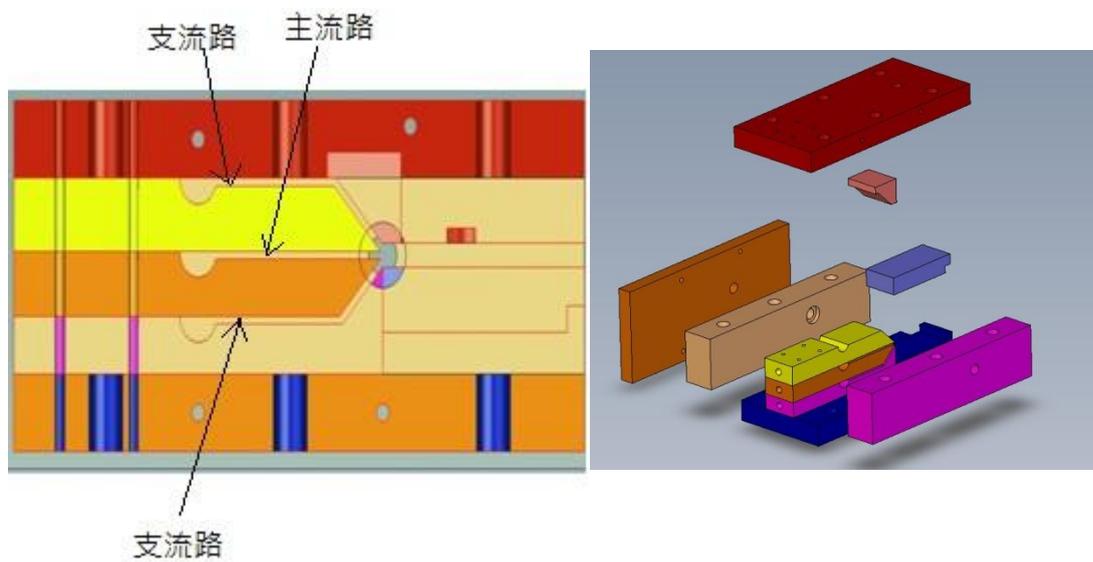


圖 3.2 模具設計側邊剖面圖與爆炸圖

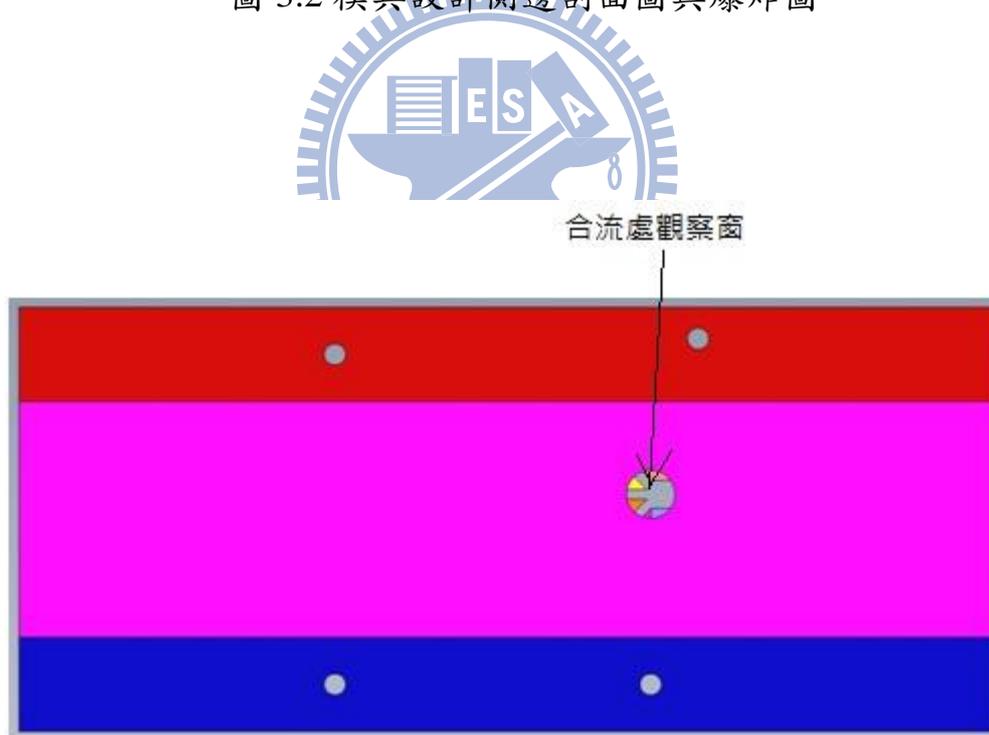


圖 3.3 模具觀察窗

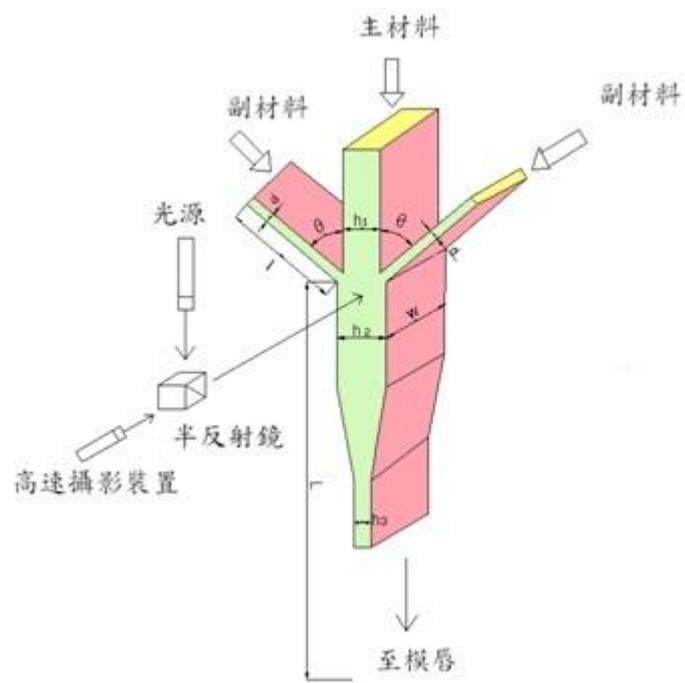


圖 3.4 實驗觀測架構

### 3.2 共擠製實驗設備與實驗材料

本研究所使用的各設備如下:

#### 1. AC 伺服馬達(AC Servo motor):

採用東元精電 MB 系列的馬達，型號為 3MB200-B，如圖 3.13 所示。轉速為 2000rpm，輸出功率為 2kw，扭力為 9.55N/m。

#### 2. 套筒 (Tube):

採用南允工業股份有限公司所製造之型號為 SACM-645 材質為日本大同黑十字套筒，規格為 90 $\phi$ ×30 孔×25L/D，如圖 3.15 所示。經氮化處理，硬度為 HRC65，硬度層為 0.4m/m，冷卻環加工成型及孔徑法蘭面研磨。

#### 3. 螺桿(Screw):

同樣也是採用南允工業股份有限公司所製造之型號為 SACM-645 材質為日本大同黑十字螺桿，規格為 30 $\phi$ ×25L/D，如圖 3.16 所示。經一部花粗加工、應力消除極細加工成型，也經過淡化處理，硬度為 HRC65，硬度層為 0.4m/m，並經過細研磨、拋光、鍍硬鉻等後處理。

#### 4. 溫度控制器(Temperature controller) & K type 感溫線:

溫度控制器是採用豪暉實業股份有限公司所製之 ED-1515 溫控器，如圖 3.17 所示。精準度為 0.2%，輸出為 PID 類型，溫度控制範圍為 0~400 $^{\circ}$ C，詳細規格請見表 3.1。K type 感溫線同樣也是採用豪暉實業股份有限公司所製，尺寸為 1 $\phi$ ×200mm。

#### 5. C 型加熱環(C-type heating ring):

同樣也是採用豪暉實業股份有限公司所製之 C 型加熱環，共四片。每片寬度為 130mm，電壓為 230V，功率為 1500W

#### 6. 壓力感測器(Pressure sensor):

採用美國 Dynisco 公司所製之型號為 PT465XL 感測器，如圖 3.19 所示。此型號之感測器可測量非常小的空間，材質是使用鉻鎳鐵合金，故有超耐磨及耐腐蝕性之特點。並使用自由旋轉鎖緊螺母，

易於安裝於測量模具上。精準度為 0.5%，可測量之溫度範圍為 0~400°C。測量壓力範圍為 0~10,000psi。PT465XL 感測器詳細規格請參照附錄 2。

7. 熱風循環烘箱 (High speed camera):

使用登盈科技股份有限公司所製造的 Do60 熱風循環烘箱，如圖 3.10 所示。用以在實驗前將塑料預熱去除水分。詳細規格請見表 3.2。

8. 數據擷取卡(Analog/Digital card):

採用 instruNet 公司所製之型號為 Model 100 之數據擷取卡，如圖 3.11 所示。此卡擁有八個 A/D channel，傳輸速度為 4  $\mu$ s，模擬電壓輸出精度為 0.4%，在 0~250°C 的熱敏電阻測量精度為  $\pm 0.16^\circ\text{C}$ 。

9. 減速機(Reducer)

採用百象機械股份有限公司所製之減速機，減速比 16:1，材質為 SS41。如圖 3.12 所示。





圖 3.5 東元精電 MB200-B 馬達



圖 3.6 實驗用套筒



圖 3.7 實驗用螺桿



(a)



(b)

圖 3.8 (a)ED-1515 溫控器(b)K type 感溫線



圖 3.9 PT465XL 壓力感測器



圖 3.10 熱風循環烘箱



圖 3.11 數據擷取卡



圖 3.12 減速機

表 3.1ED-1515 溫控器詳細規格

供給電壓	AC85V~265V 50/60HZ
消耗電力	約 4V
記憶體	E <sup>2</sup> PROM
顯示精度	±0.2%
取樣時間	250ms
絕緣隔離	分為輸出(控制、警報)和輸入(量測)的分開隔離
耐壓	測量端:1000V 交流電 1min 電源端:1500V 交流電 1min
工作溫度	0~50°C
儲存溫度	-25~65°C
溼度	50~85%RH
重量	1KG

表 3.2 熱風循環烘箱規格

廠牌/型號	登盈科技股份有限公司/Do60
溫度範圍	50~200°C
溫度精度	±0.5°C
內外材質	不銹鋼板
溫度控制方式	PID 控制
測溫體	K(熱電偶)
操作溫度	5 - 40°C
送風馬達	1/6HP



本研究所使用的材料為美國奇異公司(General Electric)生產的聚碳酸酯(Polycarbonate; PC)和日本旭成公司(AsahiKASEI)生產的聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethylmethacrylate; PMMA)。其 PC、PMMA 物性值如表 3.3 與表 3.4 所示。其材料特性如下:

聚碳酸酯是一種無色透明的無定性熱塑性材料。密度為  $1.15\text{g/cm}^3$ ，玻璃轉移溫度約為  $140^\circ\text{C}$ 。由於有優異的機械強度、高透明度、高耐衝擊度、耐熱性與尺寸安定性，常應用於民生用品(如光碟片、安全帽、鏡片、奶瓶、相機、儀器外殼)、汽機車的儀表板、工業用電動工具、防彈玻璃、採光板及裝飾條。由於 PC 為不定形材料，黏度對剪應變速率的依存性小，近似牛頓流體的特性，由其是在低剪應變速率範圍內幾乎為牛頓流體。黏度與溫度的依存性大，在加工過程中，PC 對溫度的敏感度高，對壓力的敏感度小。黏度因等級的分子量多寡而定，約為  $10^4\sim 10^5\text{poise}$ ，屬於高黏度的塑膠材料。

優點:

1. 耐衝擊性高(衝擊強度可達  $70\text{kgcm/cm}^2$ )。
2. 透明度高(透光率可達 89%)。
3. 耐酸，耐油，機械強度及抗潛變性高。
4. 可製程食品級原料。
5. 具有自熄性。

缺點:

1. 不耐紫外光、強鹼、溶劑及油類。
2. 因為具吸水性，加工時要求高乾燥度。
3. 耐磨擦與耐磨耗性差。
4. 容易產生殘留應變。

聚甲基丙烯酸甲酯為一種熱塑性材料，俗稱為壓克力。密度為  $1.19\text{g/cm}^3$ ，玻璃轉移溫度為  $130^\circ\text{C}$ 。具有較好的透明性和化學穩定性，易染色且易加工。由於 PMMA 為長鏈的高分子化合物，並且分子鏈十分柔軟，故抗拉伸與抗衝擊能力比一般玻璃高 7~18 倍，並且破裂時不會產生尖銳的碎屑。經過熱處理及拉伸處理過後，材料的韌性可達更高。常應用於軍用飛機的座艙蓋、防彈玻璃、安全玻璃、汽車的燈殼、電子產品按鍵(特別是透明按鍵)、杯子及文具等。

優點:

1. 透光性為所有高分子材料中最優良(可達 92%)。
2. 可穿透紫外光(可達 73%，玻璃紙能穿透 0.6%)，並且在紫外光的照射下，會有良好的穩定性。
3. 機械強度高，耐強鹼，加工性質優良，有良好的化學性質。

缺點:

1. 因為具吸水性，加工時要求高乾燥度。
2. 不耐磨耗。
3. 不耐強酸。
4. 抗衝擊性能低。

表 3.3PC(Lexan×Resin 104R)物性值

項目	試驗規格	試驗條件	單位	測試數值
密度	ISO1183	$23^\circ\text{C}$	$\text{g/cm}^3$	1.2
融熔流動指數	ISO1133	Load:1.2KG Temp: $300^\circ\text{C}$	$\text{cm}^3/10\text{min}$	6.0
熱傳導係數	ISO8302		$\text{W/m}\cdot^\circ\text{C}$	0.2
比熱	ASTMC351		$\text{J/g}\cdot^\circ\text{C}$	1.25
線膨脹係數	ISO11359-2	Temp: $23^\circ\text{C}$ - $80^\circ\text{C}$	$\text{m/m}\cdot^\circ\text{C}$	7.E-05

表 3.4PMMA(DELPET 80N)物性值

項目	試驗規格	試驗條件	單位	測試數 值
密度	ASTMD792	23°C	g/cm <sup>3</sup>	1.19
融熔流動指 數	ASTMD1238(I)	Load:3.8KG Temp:230°C	cm <sup>3</sup> /10min	2.0
熱傳導係數	ASTMC177		W/m-°C	0.21
比熱	ASTMC351		J/g-°C	1.46
線膨脹係數	ASTMD257	Temp:20°C	m/m-°C	6.E-05



### 3.3 實驗步驟與條件

本研究預計的實驗步驟如下：

1. 進行 PC、PMMA 等素材的物性資料量測與收集。
2. 架設多層膜共擠製實驗觀測裝置的系統建構與測試。
3. 完成多層膜共擠製模具的設計製作。
4. 開始進行架設第二套多層膜共擠製實驗裝置。
5. 進行共擠製三層膜所需的高分子溶液配製(PC/PMMA/PC 光學膜)，並將其中一層膜進行染色，以便觀察界面不穩定之情形。
6. 進行共擠製實驗，包括使用 CCD 相機記錄材料合流後的厚度截面上的流動情況和使用雷射測距儀量測各模層的厚度，並在不同的參數(熔體匯合角度、模內溫度、擠出速度比)設定下進行實驗。
7. 將實驗結果的整理與分析。
8. 將整理後的實驗結果與數值模擬的結果進行比較與分析。

實驗條件方面，在擠製速度方面，將以 2cm/s、3cm/s、4cm/s 及 5cm/s 四種速度進行共擠製實驗。流道匯合的角度為 45°。而材料共擠製實驗溫度為 280°C 與 290°C。

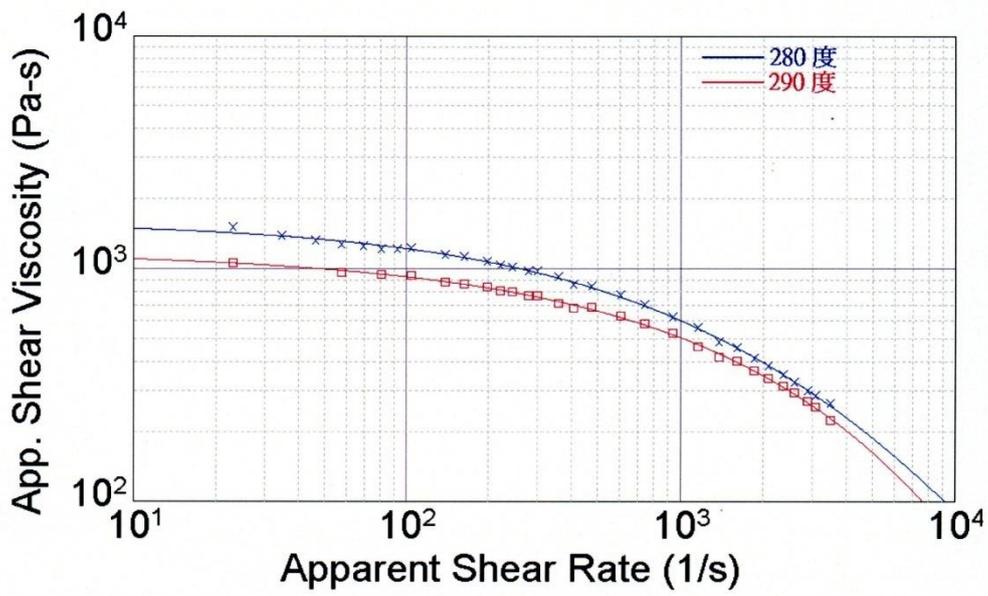
### 3.4 材料流變特性之量測

本研究量測材料流變特性是使用毛細管流變儀進行量測，如圖 3.13 所示。可量測出下壓的壓力，並設定速度參數、模口規格、溫度參數，進而計算出在不同剪應變下，熔體的剪切黏度及剪應力。PC 與 PMMA 的剪切黏度與剪應力，如圖 3.14，3.15 所示。

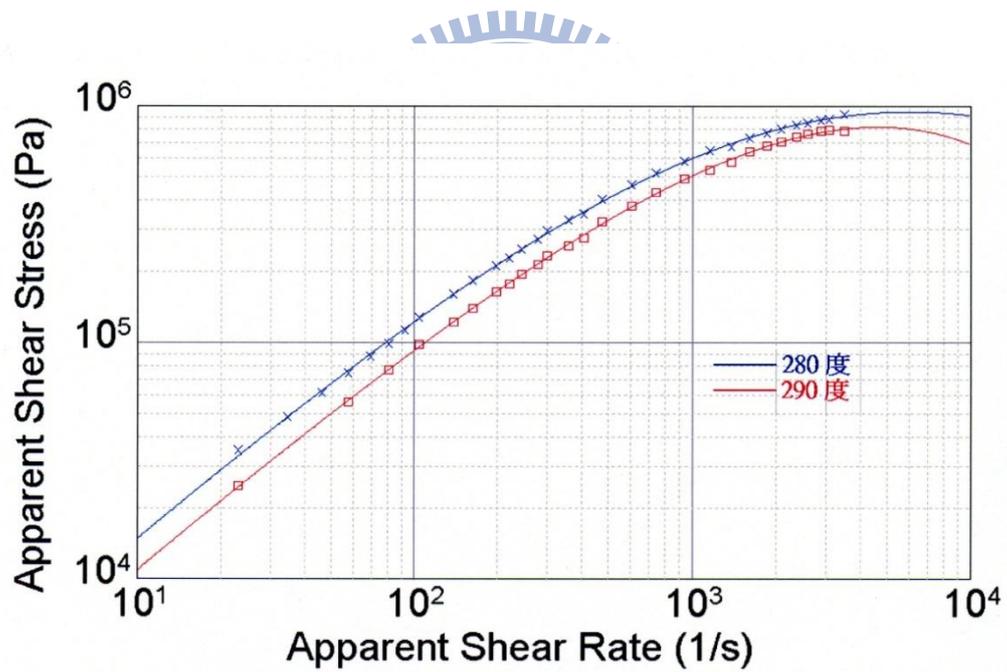
1. 在量測之前必須將材料烘乾去除水分，避免影響量測時的精度，PMMA 烘乾溫度約為 90 度，烘乾時間約為 5 小時。而 PC 烘乾溫度約為 120 度，烘乾時間為 4 小時。
2. 本研究使用 TGA 熱重分析儀來分析溫度上升時，材料重量變化的情況，以了解材料之分解速度、分解溫度和熱穩定性。進而決定量測流變特性時的臨界溫度，如圖 3.16 所示。此部分委託本校材料系分析，所使用的儀器為 TA Instruments 所製造，型號為 TGAQ500。



圖 3.13 毛細管流變儀

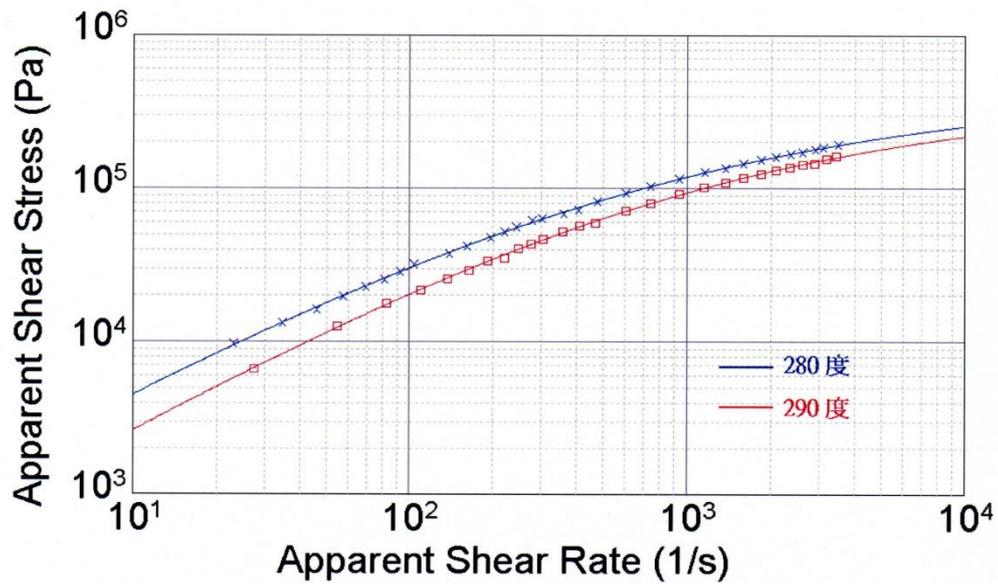
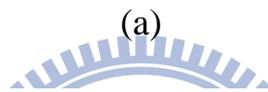
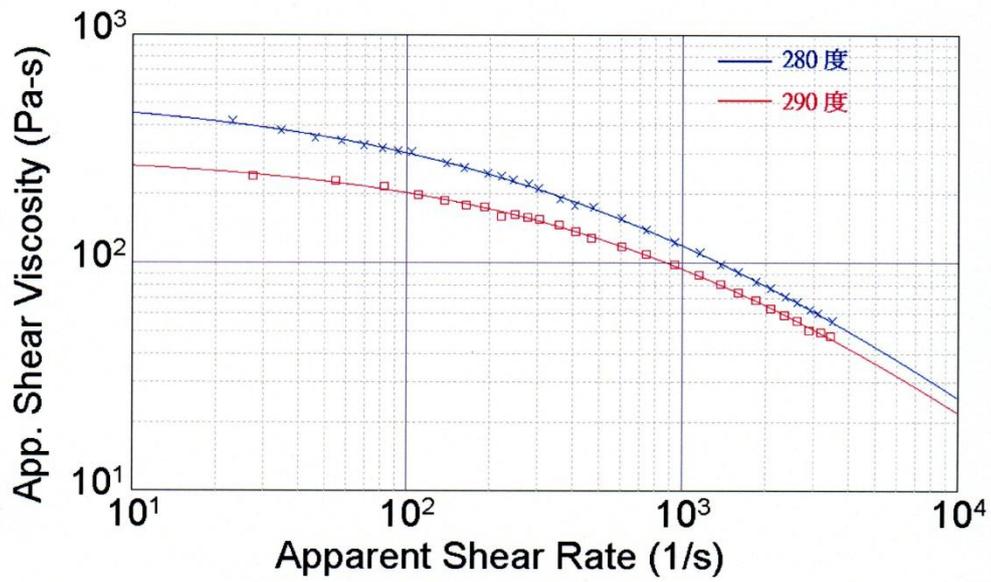


(a)



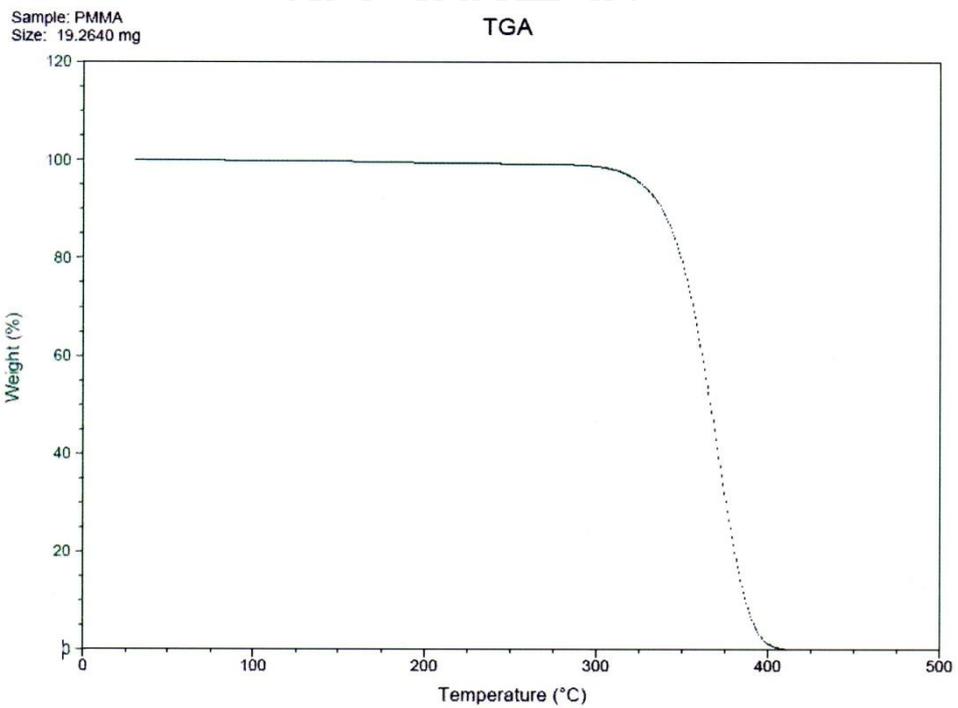
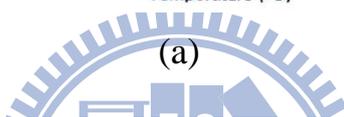
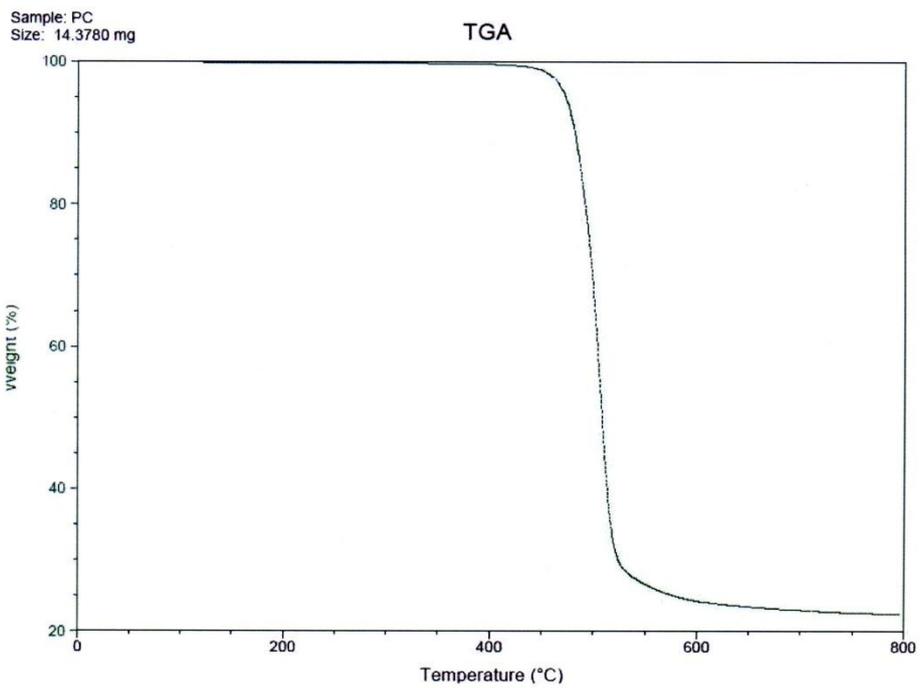
(b)

圖 3.14(a) PC 之剪切黏度對剪應變率實驗數據圖 (b) PC 之剪應力對剪應變率實驗數據圖[23]



(b)

圖 3.15(a) PMMA 之剪切黏度對剪應變率實驗數據圖 (b)PMMA 剪應力對剪應變率實驗數據圖[23]



(b)

圖 3.16(a)PC 熱重分析曲線 (b)PMMA 熱重分析曲線[23]

## 第四章 合流部之模流觀測結果與討論

本研究的重點在於觀察三層共擠製流道匯合區域的流動情形以及界面分佈情形。研究中首先將共擠製機台設備完整建立完成，並自行設計符合本研究需求的模具並製作完成，最後再架設觀測系統以分析不同流速、不同溫度以及不同速率比對共擠出成形流動變化的影響以及界面分佈情形。

### 4.1 擠製機台的建立

本研究的機台建立完成如圖 4.1 所示，兩組單螺桿擠製單元採用  型的樣式架設，可以使得在實驗過程時易於操作監控。兩組擠製單元都分成四個區域來加熱，以確保在實驗過程中加熱溫度一致，兩組料管在出料口處再使用分流板與模具相接。為了避免塑料在料管內時間太長而產生熱裂解的情形，也同時可縮短塑料從料管進入模具的時間，分流板同樣也採用垂直的流道口設計，如圖 4.2 所示。而分流板使用一加熱環來加熱，以確保塑料在經過此段時能與料管的溫度一致。分流板除了使用四支 M16 的螺絲固定在料管上之外，並使用兩支  $\phi 10\text{mm}$  的定位銷固定，以確保位置精準不會產生漏料的情形。直的料管為 PC 所流動的流道，經過分流板時分成上下兩個流道進入模具入口，橫的料管為 PMMA 所流動的流道，經過分流板時進入中間的流道入口並流進模具內進行共擠製實驗，如圖 4.3 所示。由於模具上裝有壓力感測器，將壓力感測器連接至數據擷取卡，再連接至電腦以觀測共擠製實驗時的模內壓力變化。

## 4.2 模具設計製作

本實驗中為了因應高壓力與高溫度的變化以及配合實驗需求自行設計的模具如圖 4.4 所示。為了避免在共擠製實驗過程時流道內部的巨大壓力而使得模具設計尺寸的精密度產生形變，因此將本來使用螺絲固定的外側模壁改成使用一體成形的凹型模座，所使用的材質為 P5 模具鋼，以提供足夠的強度支撐，如圖 4.5 所示。並在流道匯合處的側面開一觀測孔並放置 BK7 玻璃片以觀察界面流動情形，如圖 4.6 所示。然後再將下流道塊、中流道塊以及上流道塊等放入凹型模座內，並使用兩隻定位銷來定位，如圖 4.7 所示。由於實驗過程中兩支定位銷必須承受極大的應力，故材質使用熱處理之後的 SKD61 鋼材。最後再將模具上板蓋上，並使用六支 M16 的螺絲加以固定。

模具加熱設計是使用兩片各 1500W 功率的加熱板固定於模具兩側以提供充足的熱能，並將感溫線裝置於模具流道的匯合處以及模具出口處，使溫控器能測得較為接近流道匯合處的溫度。如圖 4.8 所示。並在模具工作台上放置隔熱板將模具本體與工作台分開，以確保模具的溫度能達到一定的恆定，避免與工作台接觸而產生熱傳導導致溫度變化。此外，在模具上板處放置一壓力感測器，以量測塑料在不同條件流動時模內壓力的變化趨勢。



圖 4.1 共擠製機台建立完成圖

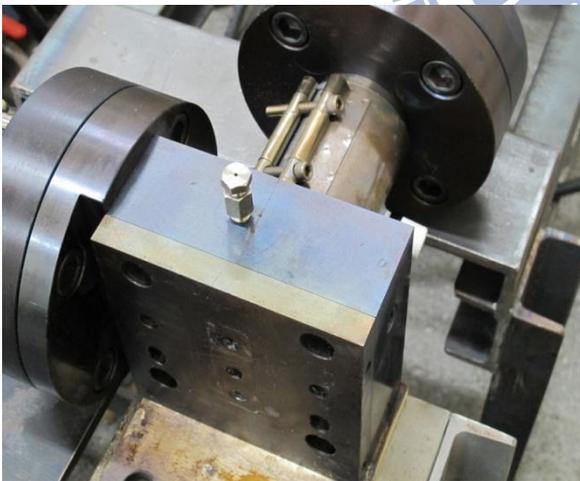


圖 4.2 分流板



圖 4.3 分流板出口接模具  
分三流道圖

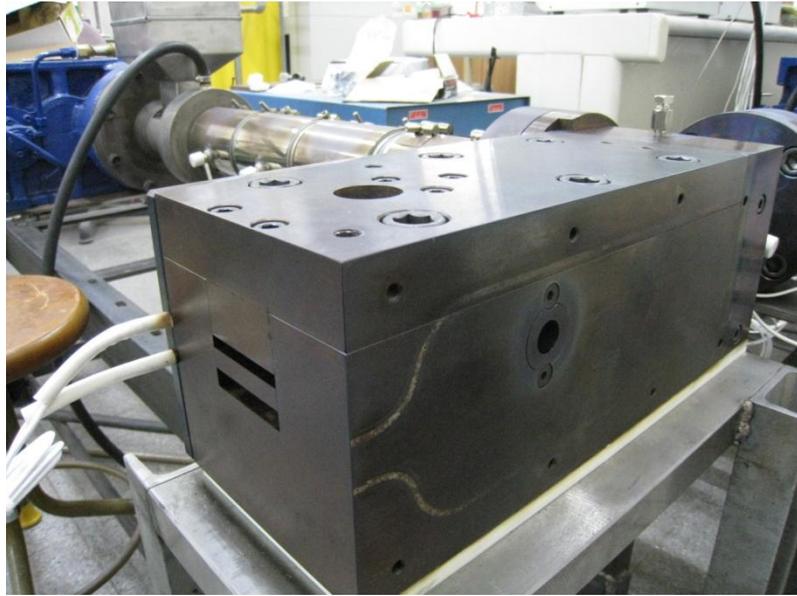


圖 4.4 共擠製實驗模具



圖 4.5 模具凹型底座



圖 4.6 模流觀測建立圖

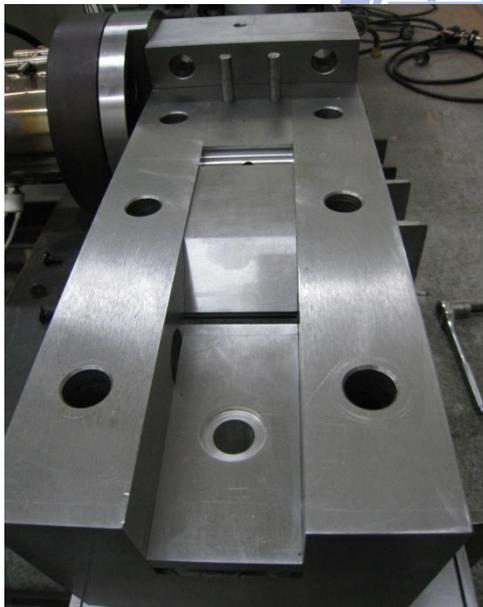


圖 4.7 模具流道與模座固定圖

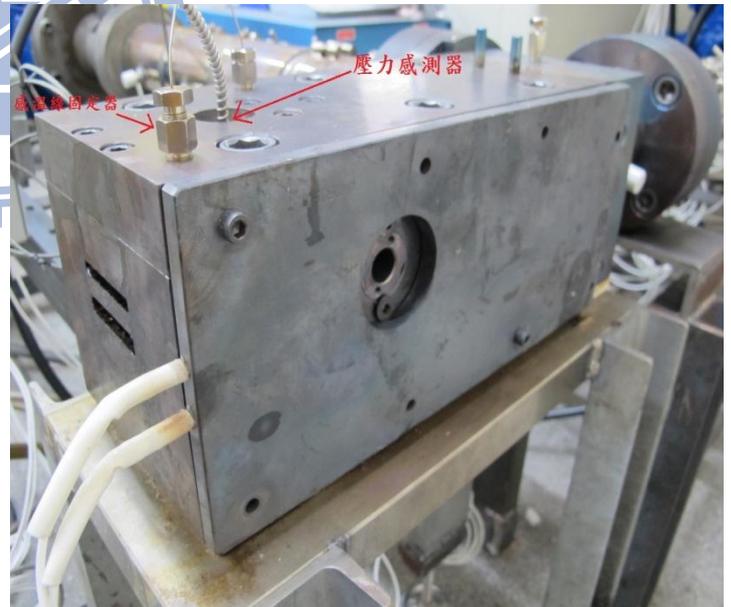


圖 4.8 模具加熱片以及感溫線位置圖

### 4.3 模流觀測結果

本節為對共擠出三層高分子熔體的結果討論與分析，由先前的文獻探討中可得知，共擠出過程中的擠出溫度，流道匯合角度，擠出速率等因素對層間界面位置的穩定性有非常重大的影響。本研究中實驗的匯合角度為  $45^\circ$ ，每層厚度同為 2mm。首先分析不同擠出速度以及溫度下的合流流動行為，再分析非等溫擠出對層間界面的影響。

#### 4.3.1 擠出速度與溫度對層間界面位置的影響

由先前的文獻探討中得知，若要得到界面穩定的結果，擠出速度為一重要的因素，包覆現象以及界面不穩定現象都與擠出速度有關。實驗溫度為  $280^\circ\text{C}$  和  $290^\circ\text{C}$  等溫，擠出速度為 2cm/s、3cm/s、4cm/s、5cm/s。

在  $280^\circ\text{C}$ ，擠出速度 2cm/s 的條件下，由前面流變儀所量測的結果可得知，在  $280^\circ\text{C}$  中 PC 與 PMMA 的黏度值較大，黏度差也較大。由於擠出的速度極慢，剪切率較低，黏度較高的 PC 會往 PMMA 趨近，使界面朝 PMMA 側移動。由於黏度差異較大，因此 PC 會漸漸的被黏度較低的 PMMA 包覆在內(如文獻[4])，如圖 4.9 所示。其界面示意圖如圖 4.10 所示。推測可能原因為 PC 為高黏度塑料，在擠出過程中會將界面推向 PMMA 界面，使 PMMA 層的厚度縮小而流動速度增加，而 PC 在模壁處所受的摩擦力較大而不易流動，而中間層的 PMMA 因為流速變快使黏度降低，因此造成在模壁周圍產生將 PC 包覆在內的現象。

擠出速度為 3cm/s 時，由於擠出速率提高，使得剪切率增加，因剪稀薄特性使得兩者黏度值降低，也使得黏度差異較小，使得 PC 界面推向 PMMA 界面的現象好轉，如圖 4.11 所示。由於黏度差異變小，因此包覆現象也沒有 2cm 時嚴重。但由於界面剪應力差增加，此時 PC 與 PMMA 界面層已有類似輕微界面不穩定的情形發生。

擠出速率為4cm/s時，隨著擠出速度的提高，剪切率也隨之增加，使得PC與PMMA之間的黏度差異越來越小，包覆現象也隨之好轉，如圖4.12所示。但由於剪切率的增加，可發現PC與PMMA層間類似界面不穩定的情形變的更嚴重(如文獻[4])。

當擠出速率為5cm/s時，由於在匯合處的壓力極大，在匯合處時PMMA會因為PC層間巨大的壓應力使流動面積產生壓縮。隨著越往下游流動模內壓力隨之變小，PMMA界面開始會有向PC界面趨近並被PC包覆的情況發生，如圖4.13所示，推測其原因可能為在高速擠出下，使得剪切率大幅提升，而PC的剪切率又比PMMA大許多，因此黏度值快速降低，並且模內壓力隨著流動降低，使得PMMA界面的黏度值逐漸大於PC界面的黏度值，因此PMMA界面會往PC界面推擠，此時PC的流動截面積變小使得流速增快，因此產生了高黏度流體將低黏度流體包覆在內的反包覆現象，圖4.14為反包覆現象示意圖。同時因為界面間過大的剪切率，使得界面之間的不穩定情況變得更加嚴重，已出現類似熔液破裂的現象發生(如文獻[26])。此時模內的壓力為6.1MPa，又因為模具出口處的壓力值為零，由下列公式可計算出模壁剪應力：

$$\Delta P \times h = \tau \times 2L \quad (4-1)$$

其中： $\Delta P$ 為模內壓力值的變化量。

$h$ 為流道之高度。

$L$ 為模具出口與壓力感測器距離。

$\tau$ 為模壁剪應力值。

由於實驗中壓力感測器放置位置於流道會合處後30mm處，從之前模擬結果得知在匯合處的壓力值會更高(約大0.036MPa)，其界面剪應力值必定已超過臨界剪應力0.14MPa，又從模擬的結果得知，過大的模壁剪應力也是造成反包覆現象的原因之一。圖4.15為280°C擠出速度2cm/s~5cm/s時的界面變化，隨著擠出速度的增加，低黏度的PMMA會因為剪切率的增加漸漸的往高黏度的PC界面趨近，使

PMMA 流動截面積會隨著擠出速度的提高而增加。圖 4.16 為 280°C 時流速與模壁剪應力變化圖，可發現當流速 2cm/s 時模壁剪應力即超過臨界剪應力 0.14MPa，推測此時模壁已產生鯊魚皮現象。當擠出速度越快，其模內壓力與界面剪應力也會提高，造成界面不穩定甚至熔液破裂的情形發生，因此在擠製薄膜時應避免過快的流速，以防止產生界面不穩定的情形。

將實驗溫度提高至 290°C 時，由於熔體溫度升高，使得黏度相對於 280°C 時較低。黏度差異也變小，而界面剪切率也比 280°C 時相對降低，當擠出溫度 290°C，擠出速率 2cm/s 時，如圖 4.17 所示。由於熔體的黏度降低，流動性質變好，因此相較於 280°C 時，包覆現象明顯好轉許多。並且由於剪切率較低，因此 PC 與 PMMA 在匯合之後界面情況比 280°C 時來的平滑完整。

當流速提高至 3cm/s 時，此時 PC 與 PMMA 界面已趨近平行，如圖 4.18 所示。但後期還是有輕微的包覆現象情形發生。推測可能是在匯合處時壓應力較大，並且擠出溫度升高使得黏度差異較小。隨著越往後壓應力值隨之變小，於是使得黏度開始有些許差異，已導致包覆現象逐漸產生。

當流速提高至 4cm/s 時，可發現 PMMA 界面開始有往 PC 界面趨近的情況發生，並且有輕微的界面不穩定情形發生(如文獻[4])，如圖 4.19 所示。推測可能是因為流速增加使得黏度差異擴大，使得 PMMA 的剪切率大於 PC，因此開始產生相 PC 界面趨近的情形。並且因為流速增加，使得模壁剪應力值增加，因此界面剪應力也相對提升而造成界面不穩定現象。

當流速提高至 5cm/s 時，發現 PMMA 界面推向 PC 界面的情形更加劇烈，並且有了 PC 將 PMMA 包覆在內的反包覆情況發生，並且可觀察到有明顯的界面不穩定情形，如圖 4.20 所示。推測可能是因為流速過高造成界面剪切率差異過大而導致反包覆現象發生。

圖 4.21 為 290°C 擠出時與 280°C 擠出時的速度與模壁剪應力的變化趨勢比較圖，可發現由於熔體溫度上升，造成黏度降低，使得模內壓應力降低，因此計算出的模壁剪應力值相較於 280°C 有明顯變小的趨勢，因此界面情況較 280°C 等溫時來的穩定，但當流速提升到 4cm/s 時由於過高的流速造成剪應力值超過臨界剪應力 0.14MPa，還是會產生界面不穩定的現象。

280°C 與 290°C 在擠出速度 2cm/s、3cm/s、4cm/s、5cm/s 比較界面分佈情形如圖 4.22、4.23、4.24、4.25 所示，由於在 290°C 時熔體的黏度較 280°C 時低，模內壓力以及剪切率都較 280°C 時低，因此 290°C 時實驗的界面分佈較 280°C 平順穩定，界面不穩定現象以及包覆現象亦減少許多，也因為黏度差異較 280°C 小，使得 PC 界面擠壓至 PMMA 界面情形緩和，PMMA 層的流動截面積增加，因此整體上在 290°C 時 PMMA 流動界面位置會比 280°C 來的大，而 PMMA 往 PC 界面趨近的情形也會比 280°C 時提早發生。





圖 4.9 擠出溫度 280°C，速度 2cm/s 結果圖

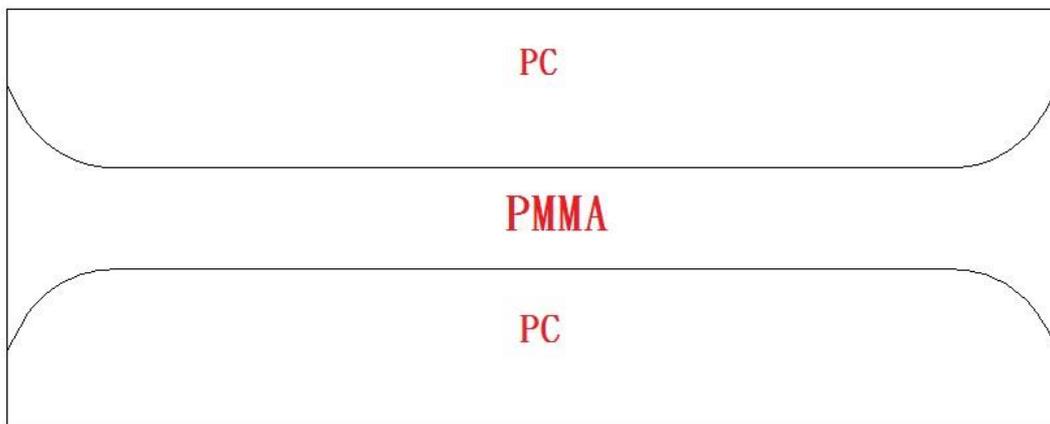


圖 4.10 擠出溫度 280°C，速度 2cm/s 包覆現象邊界示意圖

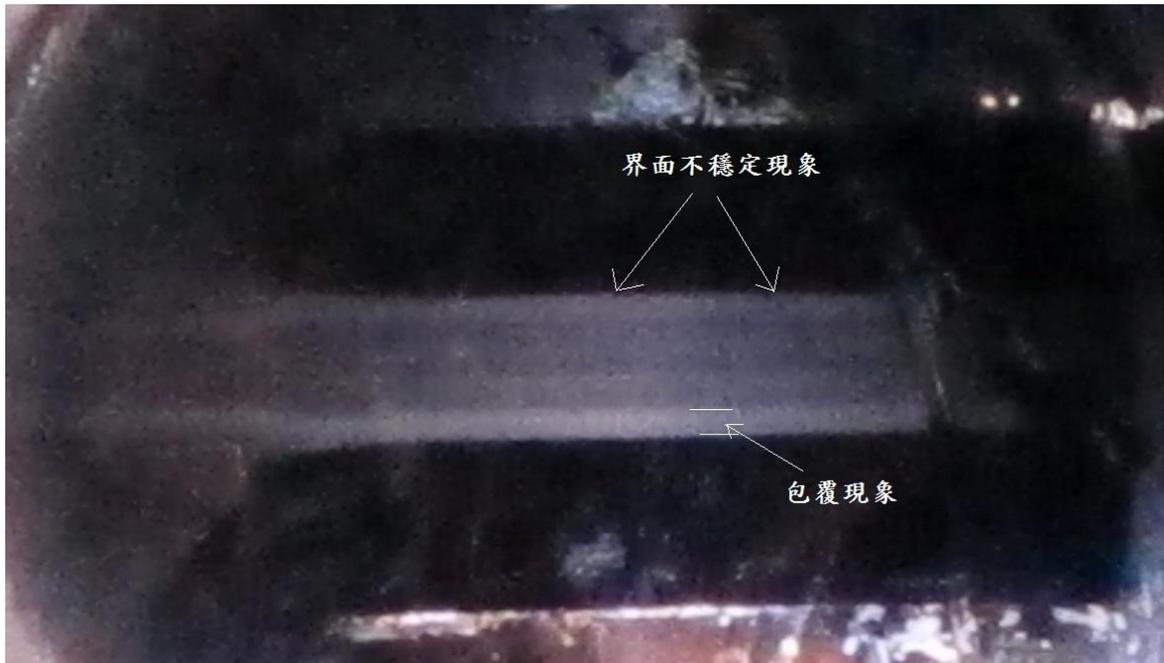


圖 4.11 擠出溫度 280°C，速度 3cm/s 結果圖

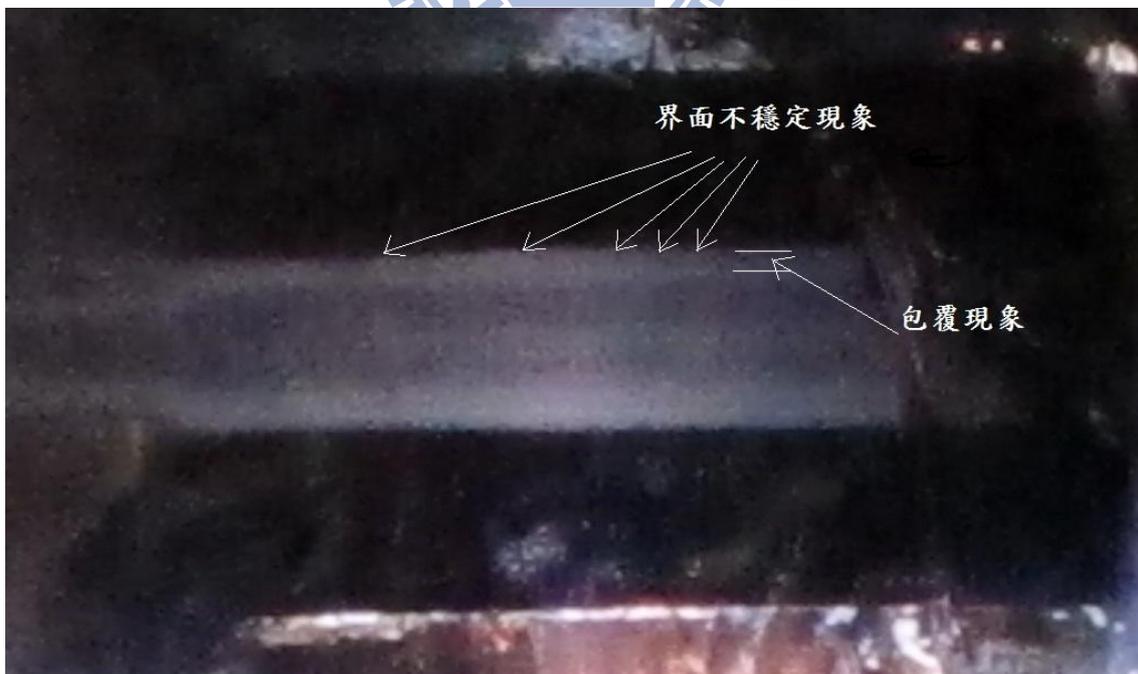


圖 4.12 擠出溫度 280°C，速度 4cm/s 結果圖

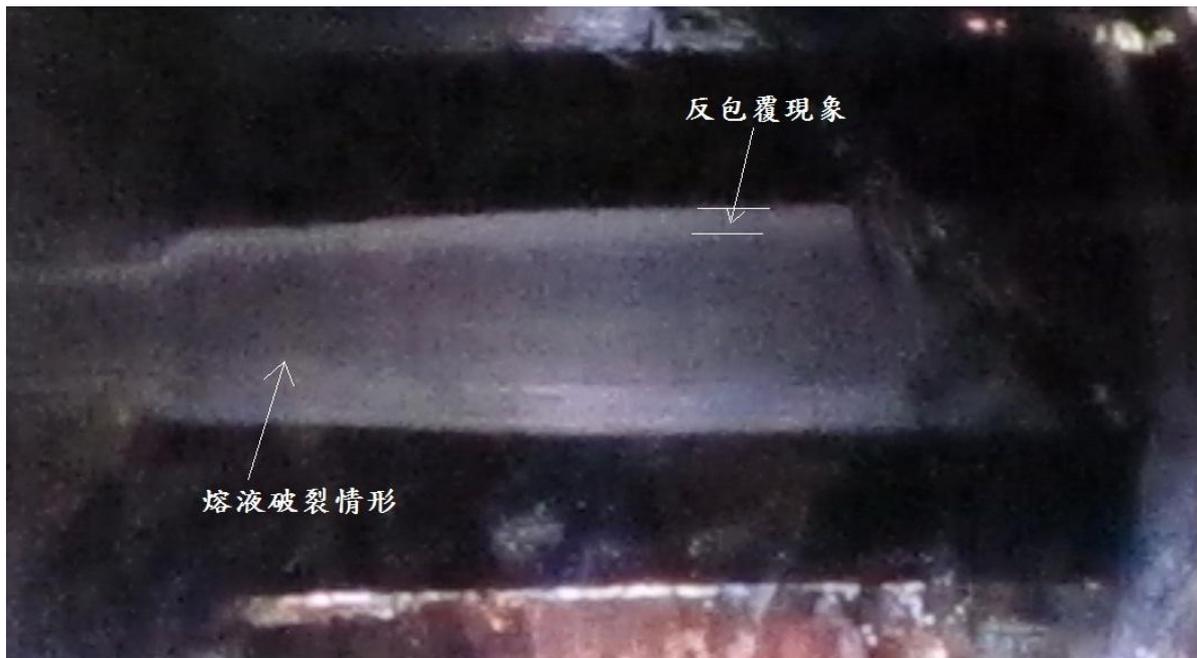


圖 4.13 擠出溫度 280°C，速度 5cm/s 結果圖

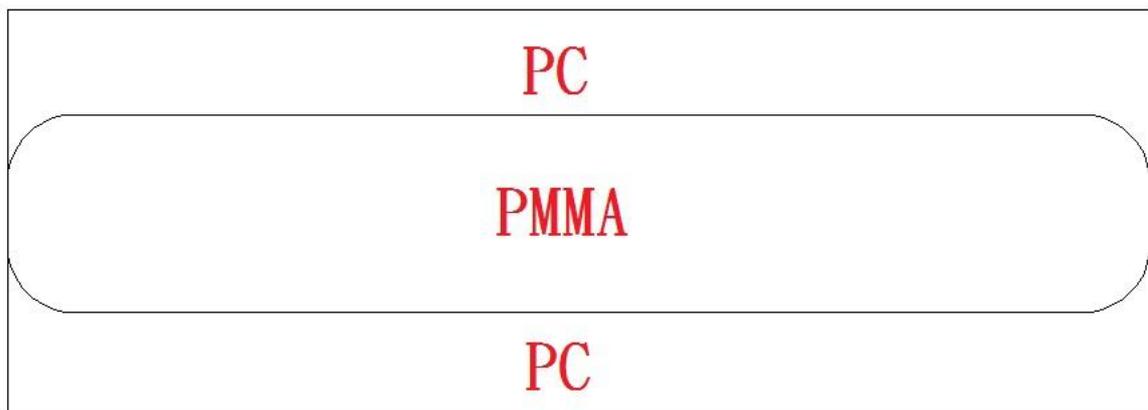


圖 4.14 反包覆現象示意圖

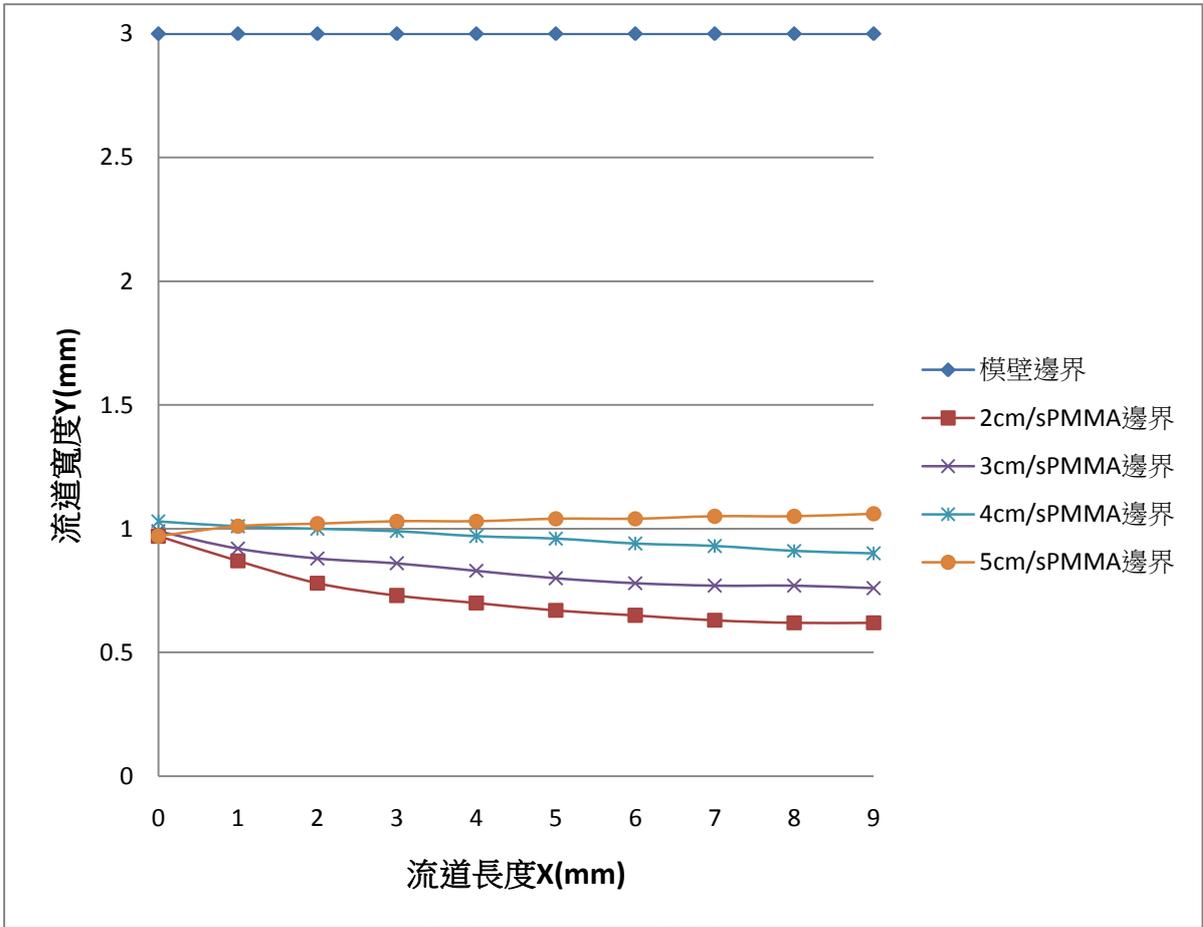


圖 4.15 擠出溫度 280°C 流速 2cm/s~5cm/s 的界面變化  
 (圖中流道寬度標示 0 的地方為流道匯合處中間對稱面位置  
 ，流道長度標示 0 的地方為熔體匯合處位置)

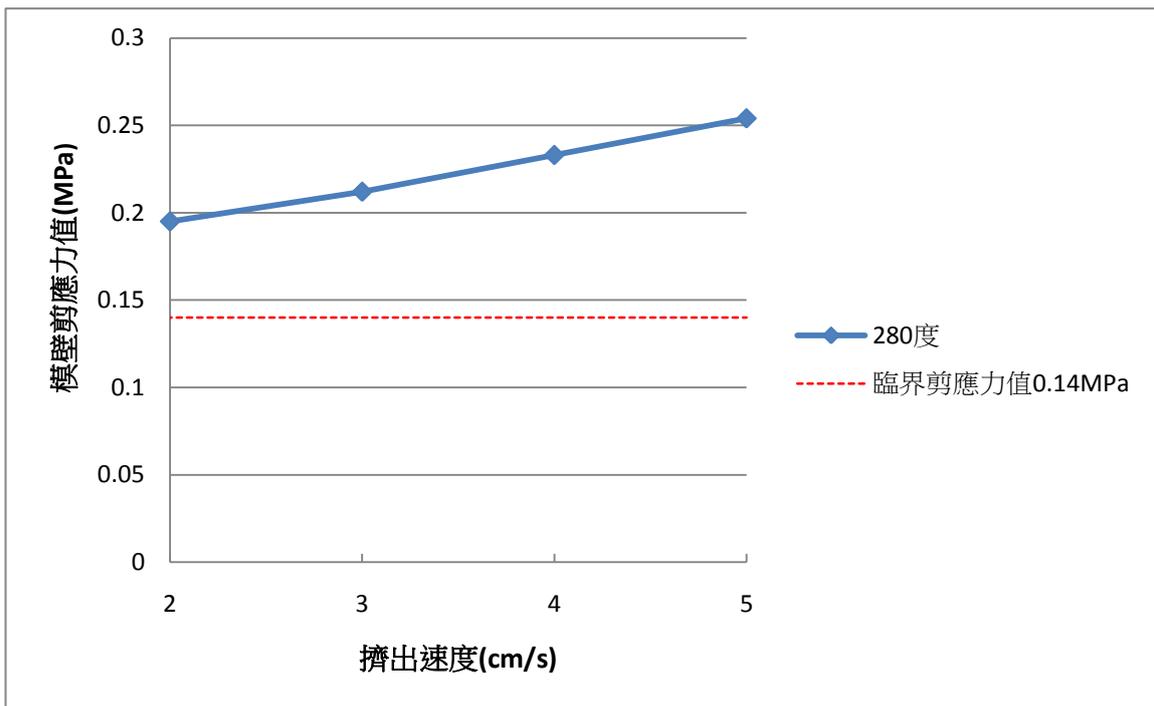


圖 4.16 擠出溫度 280°C 時，不同擠出速度條件下之模壁剪應力變化圖



圖 4.17 擠出溫度 290°C，速度 2cm/s 結果圖

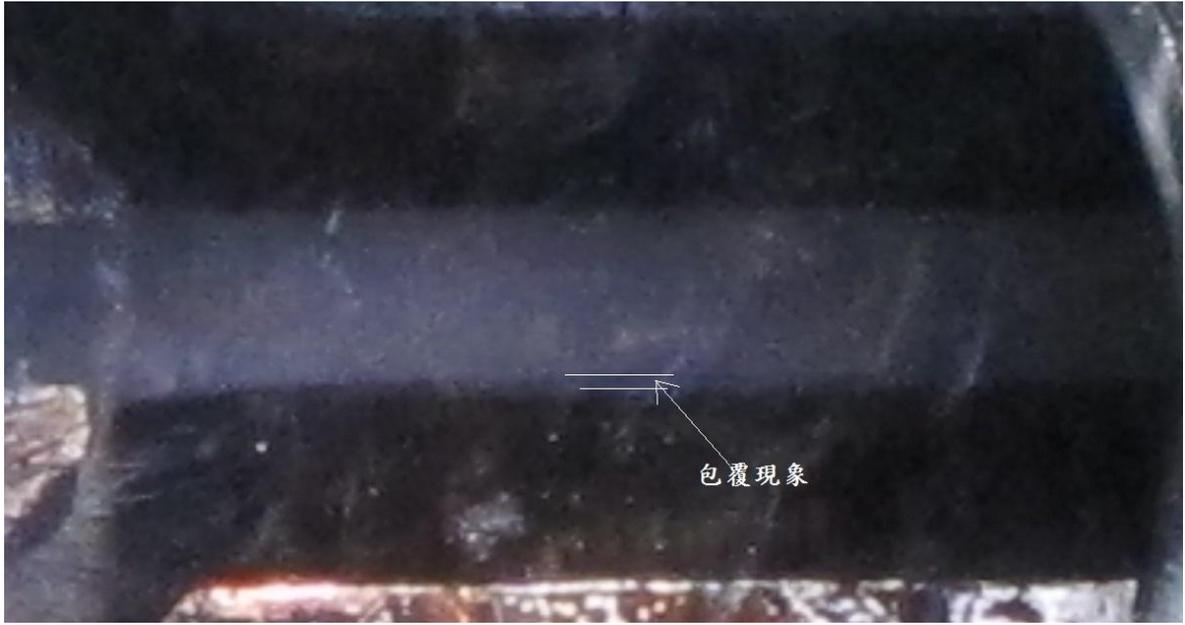


圖 4.18 擠出溫度 290°C，速度 3cm/s 結果圖



圖 4.19 擠出溫度 290°C，速度 4cm/s 結果圖

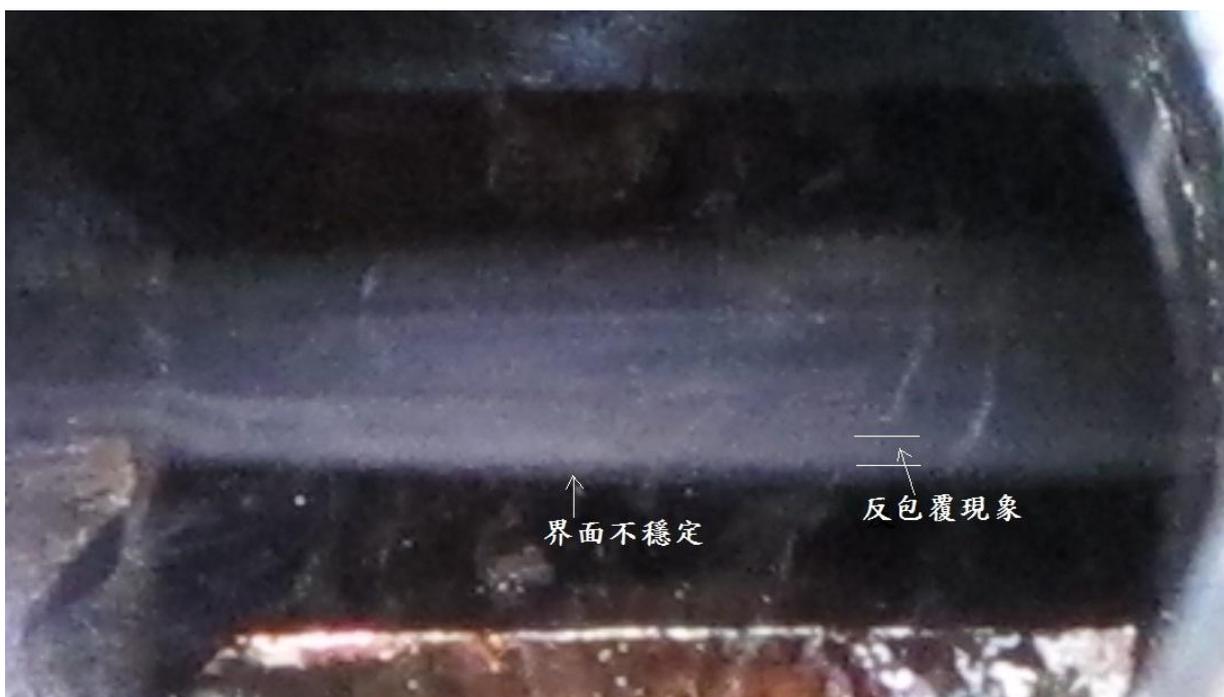


圖 4.20 擠出溫度 290°C，速度 5cm/s 結果圖

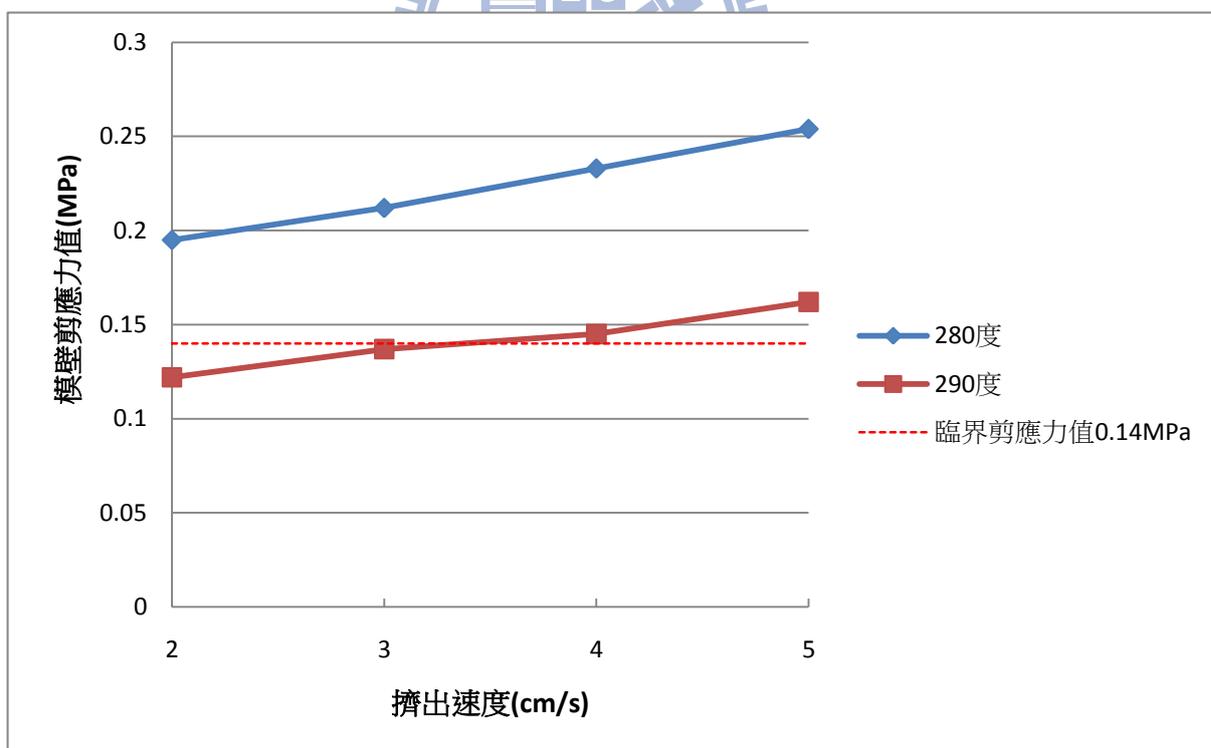


圖 4.21 擠出溫度為 280°C 與 290°C 時，模壁剪應力隨擠出速度變化之趨勢

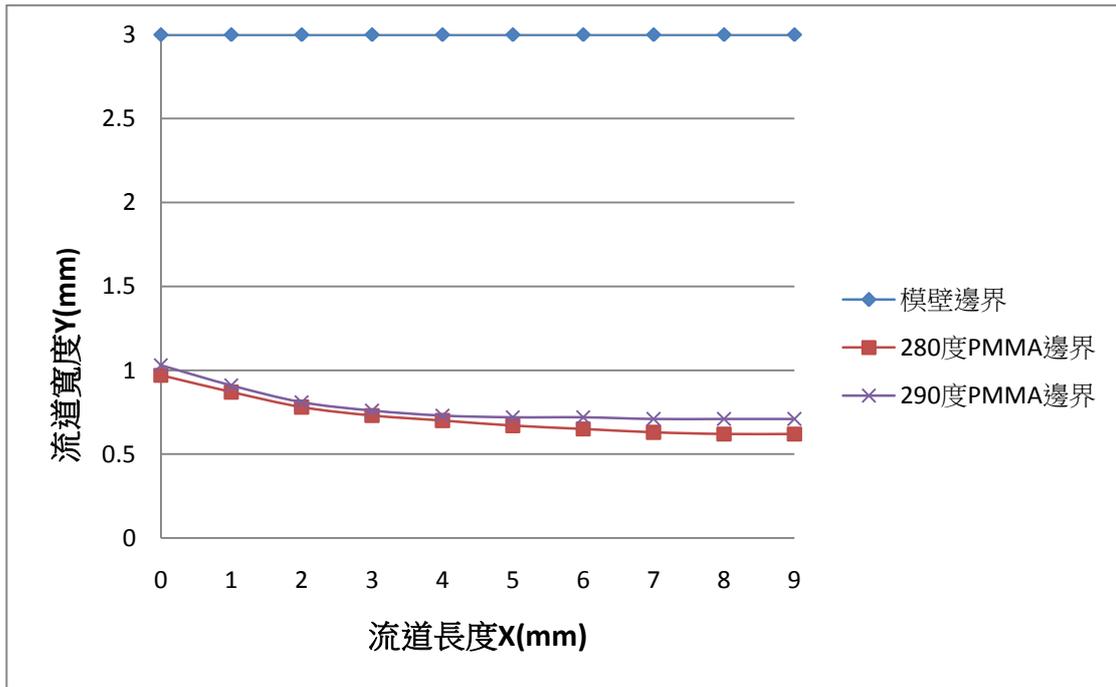


圖 4.22 擠出溫度為 280°C 與 290°C，擠出速度 2cm/s 時之界面比

較圖

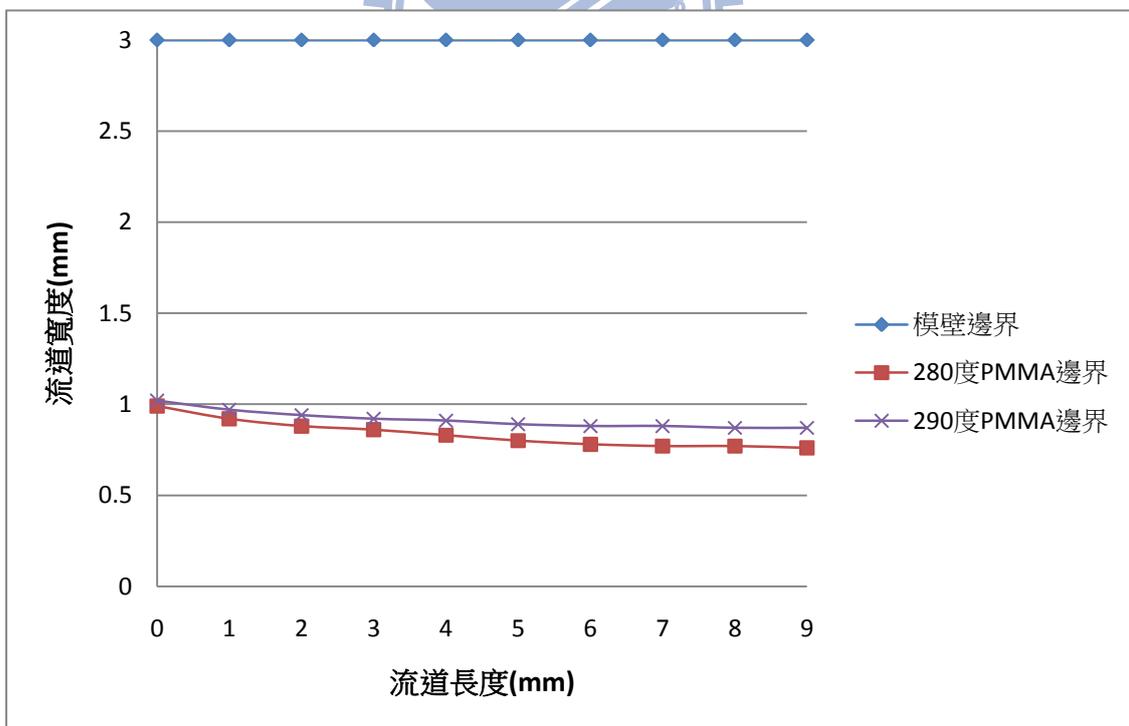


圖 4.23 擠出溫度為 280°C 與 290°C，擠出速度 3cm/s 時之界面比

較圖

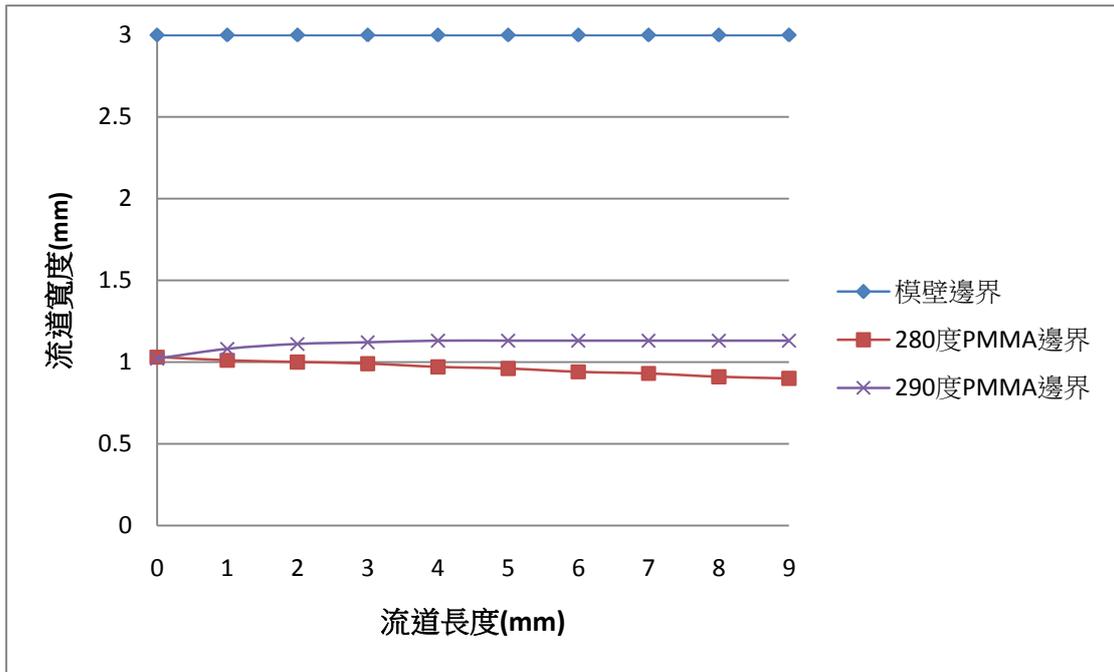


圖 4.24 擠出溫度為 280°C 與 290°C，擠出速度 4cm/s 時之界面比較圖

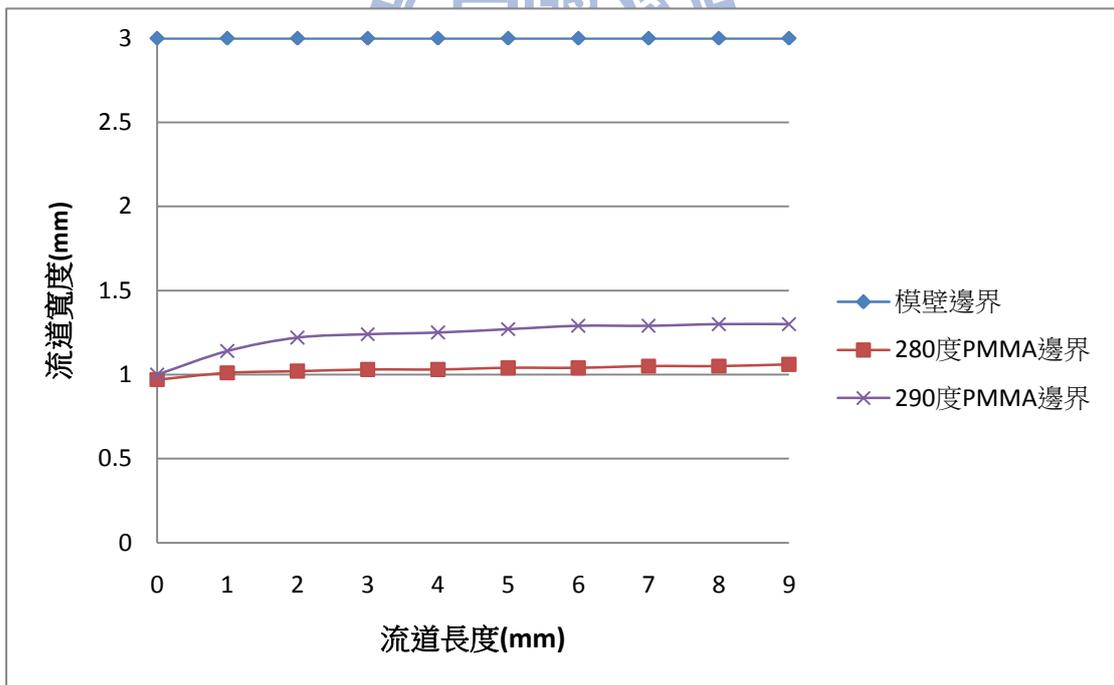


圖 4.25 擠出溫度 280°C 與 290°C，擠出速度 5cm/s 時之界面比較圖

### 4.3.2 層間擠出速度比例對界面位置的影響

在上一節中討論到擠出速度過慢會有包覆現象產生，提高擠出速度雖然可以改善此現象，但卻因此使得界面剪應力增加而產生界面不穩定現象，並且若擠出速度過高會造成黏度差異的變化，而產生反包覆現象。本節主要討論的部分為改變不同擠出速度比並探討對層間界面穩定性以及包覆現象的影響，實驗溫度為 280°C、290°C。實驗擠出速度比(PC:PMMA)為 1:0.5、1:0.33、1:2、1:3。

當擠出溫度 280°C，速度比 1:0.5 時，由於 PMMA 的流速減慢，剪切率下降，並由於在匯合處之後，流速較快的 PC 會受到流速較慢的 PMMA 所影響而流動速度變慢，而 PMMA 流速則會加快，使得相較於等速度 2cm/s 時，PC 的界面位置會更往 PMMA 介面趨近，如圖 4.26 所示。但因為 PMMA 剪切率下降，使得黏度值增加，與 PC 黏度差異變小。使得包覆現象有明顯的改善。但也發現到有類似輕微界面不穩定的情形產生，推測可能是因為流速比不同造成界面剪切率差異增加所導致。

當擠出速率比 1:0.33 時，因為 PMMA 流速變得更慢，使得界面剪切率變得更小，因此 PC 的界面位置會更趨近於 PMMA 界面，同時因為流速差異變大造成界面剪切率的差異加劇，因此界面不穩定的情形變得更加明顯(如文獻[26])，如圖 4.27 所示。並且可發現 PC 在匯合前就已經流進 PMMA 流道內的逆流現象發生，推測原因為因為界面剪切率的差異過大，而在匯合時的壓力極大，由於 PMMA 的流速極慢，使得界面剪切率過小，使流動截面積在匯合處時被來自於 PC 的過大剪切率擠壓，使得流動截面積小於原本的流道面積，而 PC 因為此過大的剪切率產生的慣性力流入原本 PMMA 的流道內，因此才會產生此逆流情形。

當擠出速率比為 1:2 時，此時 PMMA 的流速增加，剪切率也因此提升，使 PMMA 流動面積增加，開始往 PC 界面趨近，如圖 4.28 所示。又從之前模擬結果得知，由於 PMMA 界面往 PC 界面趨近，

因此 PC 層流動截面積縮小，造成流速增加，使得 PC 黏度值下降，界面黏度值差異縮小，因此在此結果中無明顯的包覆現象產生。

若將速率比提升為 1:3 時，PMMA 因為流速加快而使得剪切率更加提升，使得流動界面更往 PC 界面趨近，如圖 4.29 所示。此時由於流速差異過大造成剪切率差異增加，開始有了類似輕微界面不穩定的情形。圖 4.30 為 280°C 時擠出速度比 1:0.33~1:3 之流動界面變化圖，可發現當 PMMA 擠出速度較慢時，PC 因為剪切率較大而使得界面位置往 PMMA 界面趨近，隨著 PMMA 流速增加，剪切率也隨之變大，界面位置會隨 PMMA 流速增加而開始往 PC 介面趨近。

當實驗溫度提高為 290°C，速率比 1:0.5 時，由於熔體溫度升高，黏度值下降，剪切率與 280°C 相比也相對下降。但由於 PMMA 流速較慢，還是會有 PC 界面往 PMMA 介面趨近的情況發生，如圖 4.31 所示。

當速率比為 1:0.33 時，如圖 4.32 所示。雖然流速比的差異變大，但由於熔體溫度升高，低黏度的 PMMA 因流速緩慢而黏度值升高，而高黏度的 PC 則因為熔體溫度上升而黏度值變小，因此黏度差異縮小，相對剪切率差異均為變小，因此所得的界面情形相較於 280°C 時穩定許多，並且也無逆流的情況發生。

圖 4.33、4.34 為速率比 1:2、1:3 之結果圖，可發現在 290°C 的條件下，由於黏度差異以及剪切率差均下降，因此所得的界面穩定性均為良好無特別明顯缺陷產生。

圖 4.35、4.36、4.37、4.38 為 280°C 與 290°C 在流速比 1:0.33~1:3 時界面位置比較圖(速度比 1:1 為流速 2cm/s 時為基準)，由於 290°C 時黏度值較低，黏度差異及剪切率與 280°C 相比也相對下降。因此 PMMA 層的流動截面積較 280°C 結果來的大，並且流動界面穩定性也較佳，後續流動界面也較平穩。可發現當 280°C 時，速率比要到 1:3PMMA 界面流動才會擴大至 PC 界面，使得 PC 流動面積小於原本的流道面積。當 290°C 時，速率比 1:2 時即會發生此種現象。

圖 4.39 為 280°C 與 290°C 在不同流速比時模壁剪應力的變化趨勢比較圖。與上一節中同速率比的結果相同，290°C 時由於溫度較高，黏度以及剪切率較低，因此模壁剪應力均比 280°C 所量測的結果要來的低。雖然所量測到的模壁剪應力值較低，但由於流速比差異過大，使得界面剪切率差過高，也會產生界面不穩定情形，甚至因為流速過慢使得再匯合處產生逆流現象，因此在共擠出時，應避免過大的流速比，而導致界面不穩定的現象。



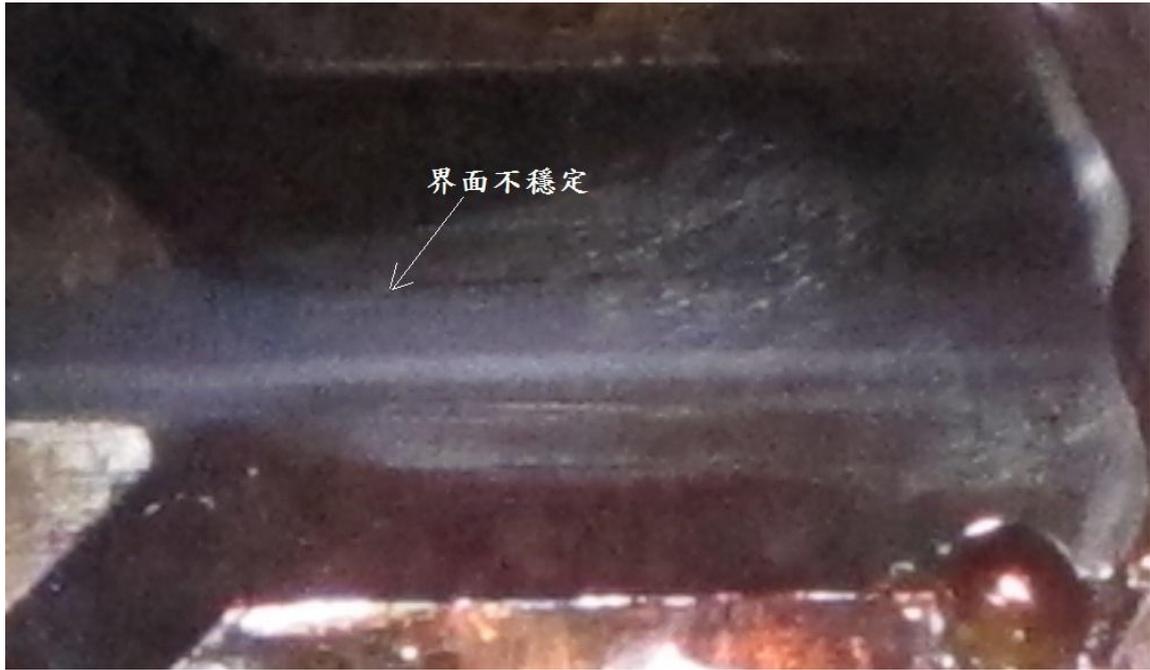


圖 4.26 擠出溫度 280°C、流速比 1:0.5 結果圖

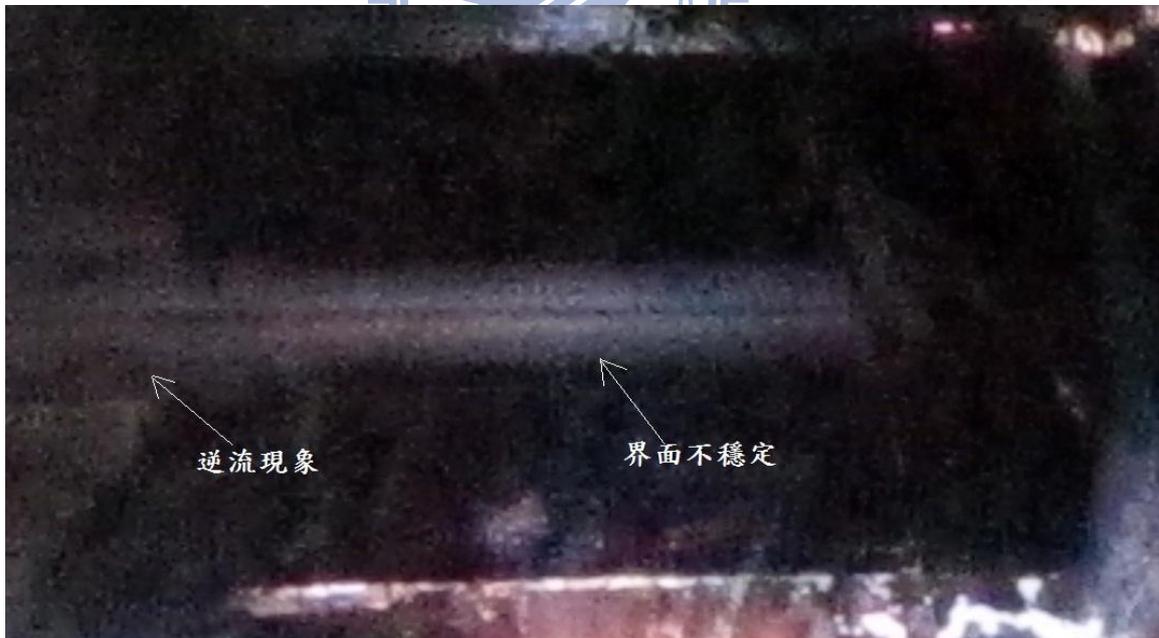


圖 4.27 擠出溫度 280°C、流速比 1:0.33 結果圖

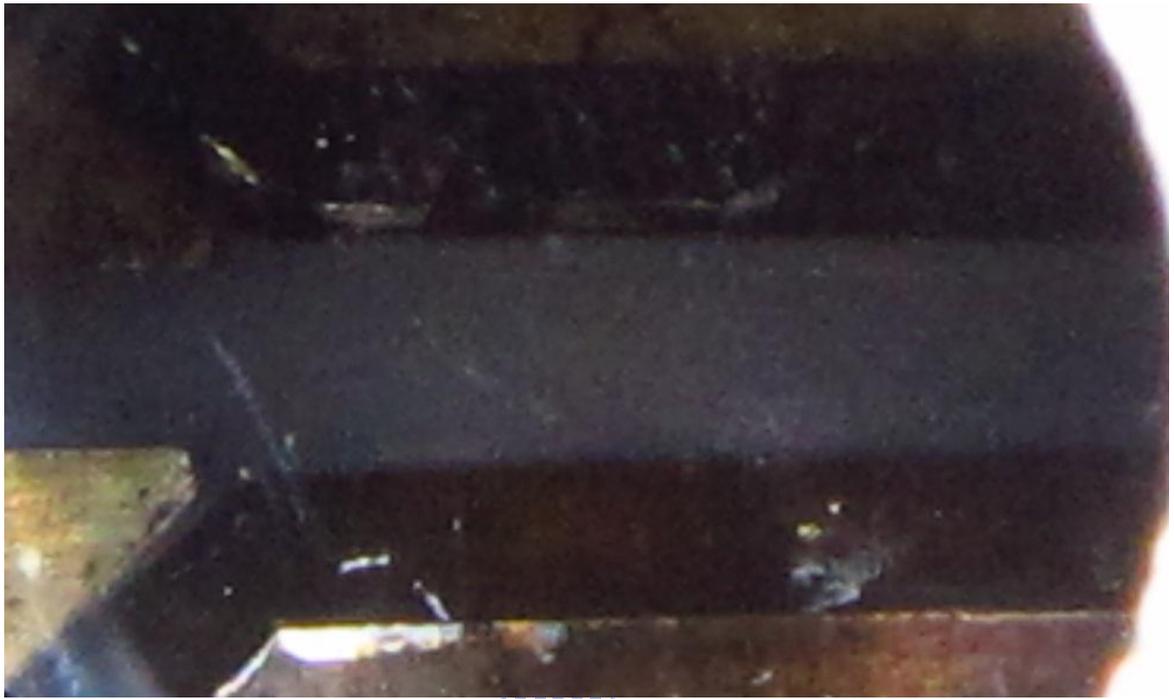


圖 4.28 擠出溫度 280°C、流速比 1:2 結果圖



圖 4.29 擠出溫度 280°C、流速比 1:3 結果圖

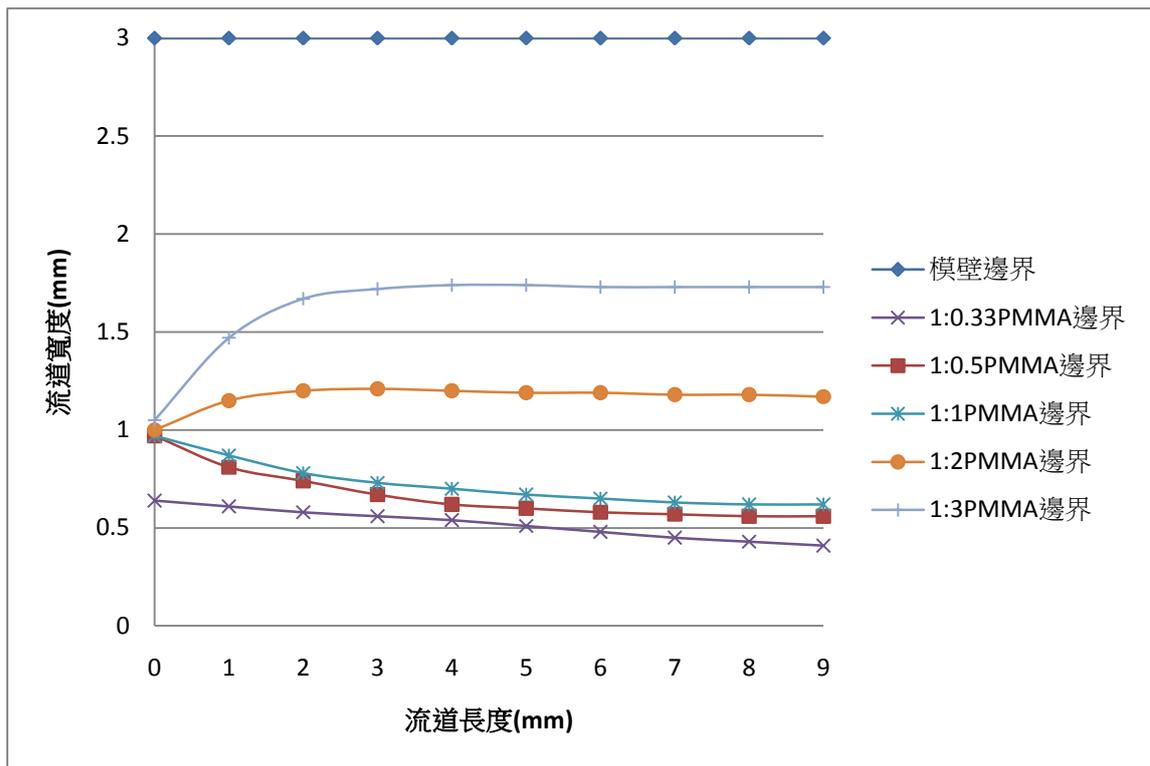


圖 4.30 擠出溫度 280°C、流速比 1:0.33~1:3 界面位置變化圖  
(流速比 1:0.33 時，因發生逆流現象，故 PMMA 邊界較低)



圖 4.31 擠出溫度 290°C、流速比 1:0.5 結果圖



圖 4.32 擠出溫度 290°C、流速比 1:0.33 結果圖



圖 4.33 擠出溫度 290°C、流速比 1:2 結果圖



圖 4.34 擠出溫度 290°C、流速比 1:3 結果圖

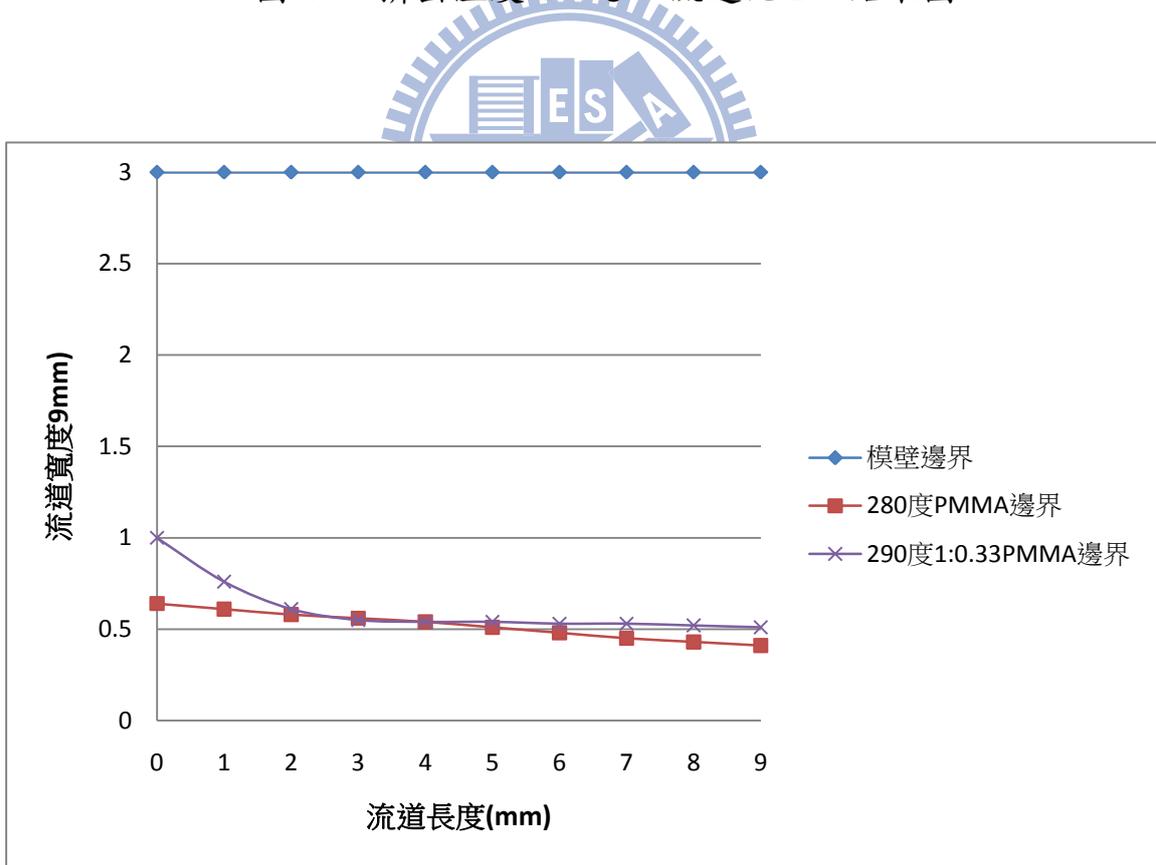


圖 4.35 擠出溫度 280°C 與 290°C，流速比 1:0.33 界面位置比較圖

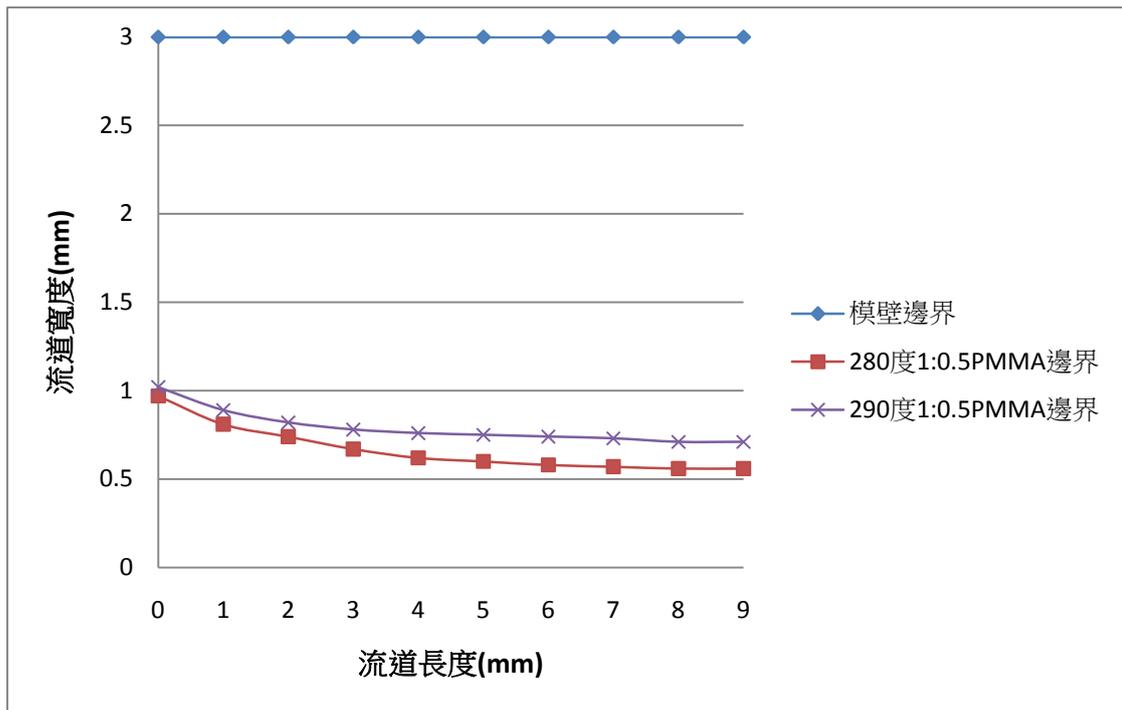


圖 4.36 擠出溫度 280°C 與 290°C，流速比 1:0.5 界面位置比較圖

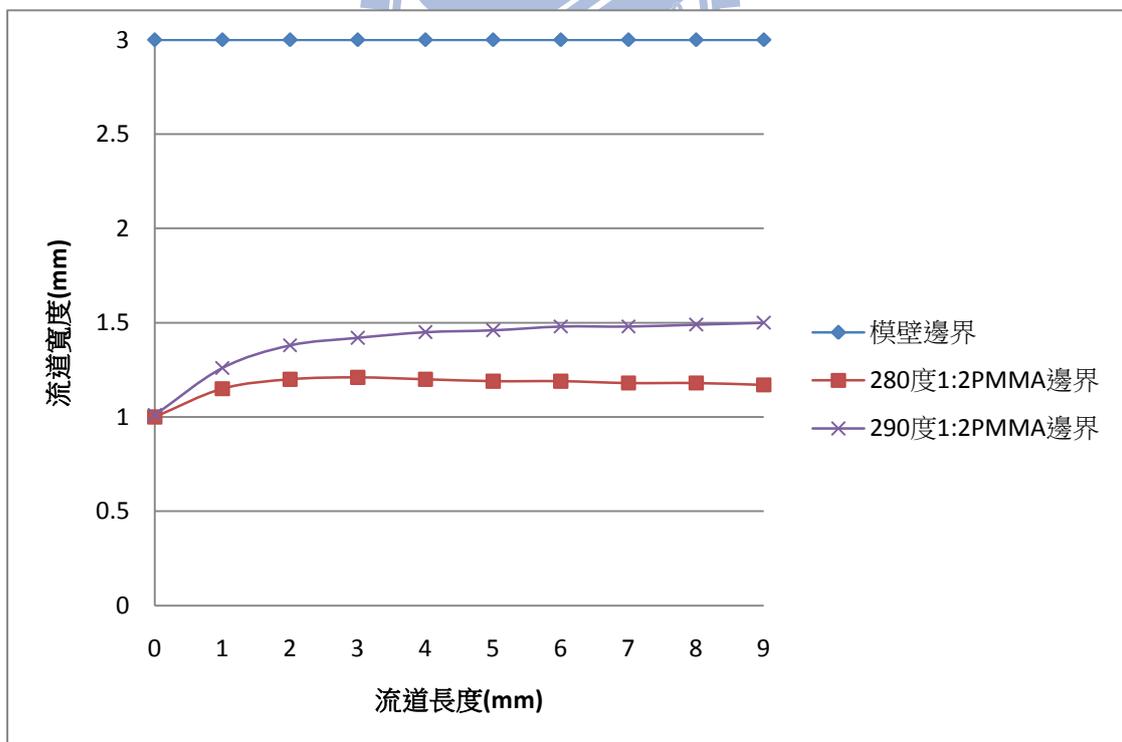


圖 4.37 擠出溫度 280°C 與 290°C，流速比 1:2 界面位置比較圖

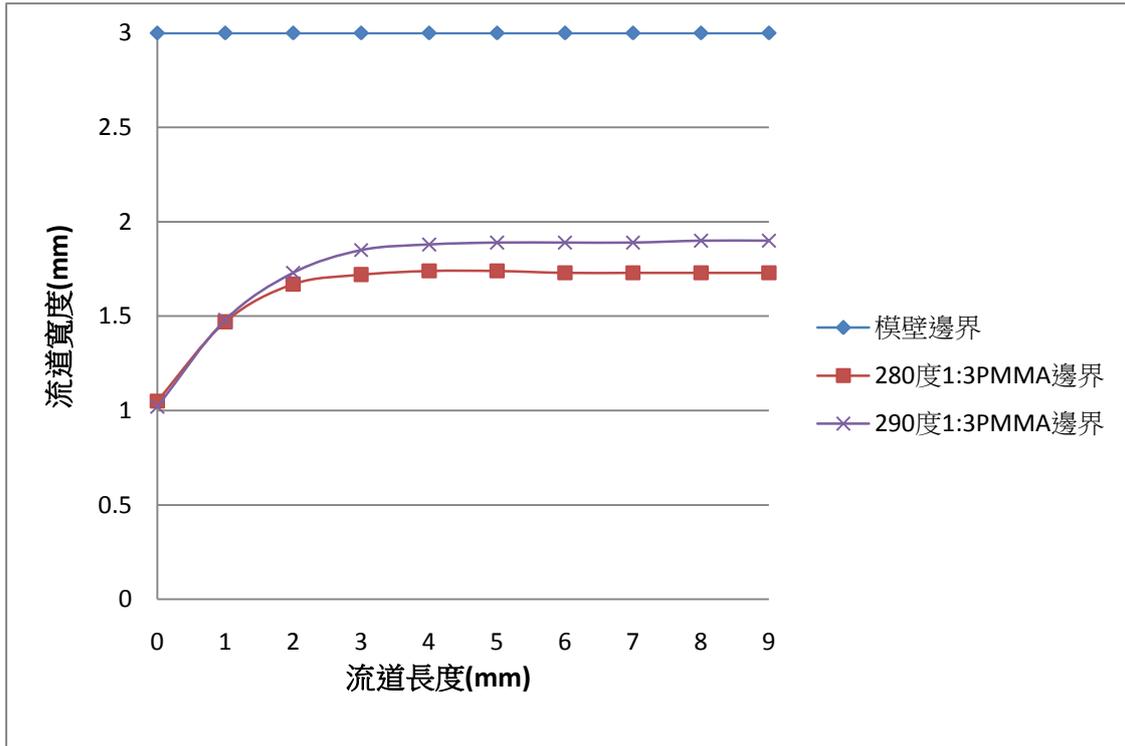


圖 4.38 擠出溫度 280°C 與 290°C，流速比 1:3 界面位置比較圖

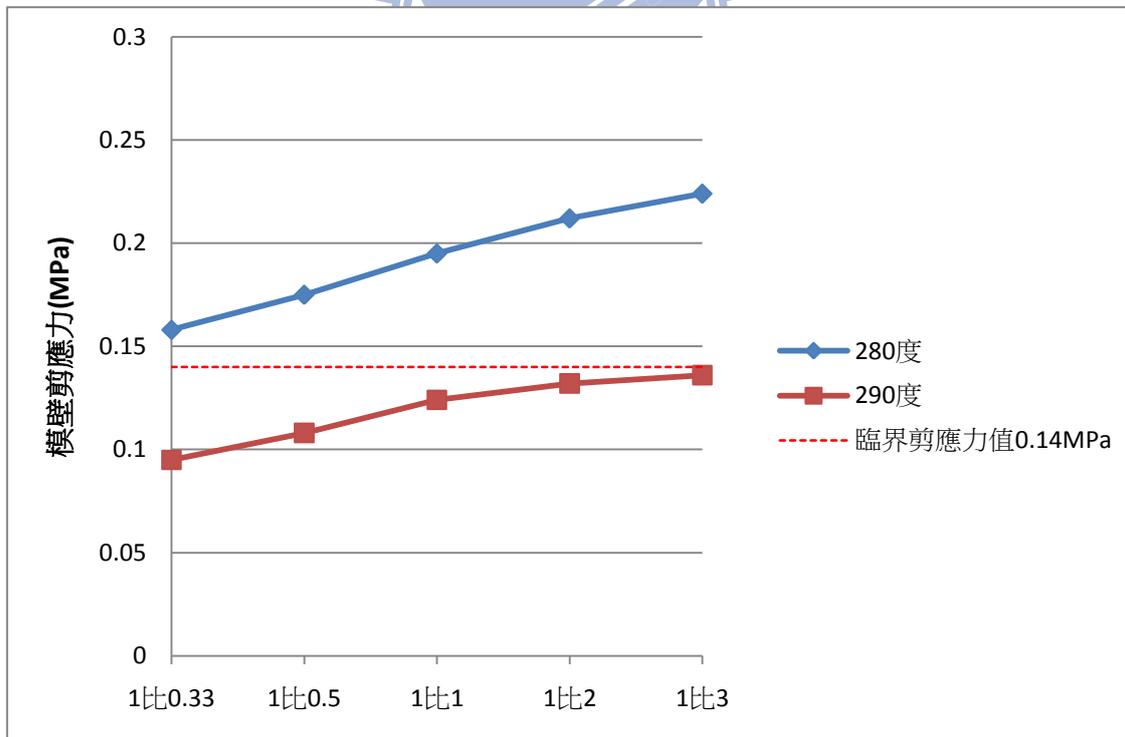


圖 4.39 擠出溫度 280°C 與 290°C 不同流速比時模壁剪應力變化圖

### 4.3.3 非等溫擠出對層間界面位置的影響

由以上的實驗結果可得知，使用相同流速擠出時，因黏度差異過大而會產生包覆現象，若將擠出速度提高則會產生反包覆現象以及因為剪應力過高而產生界面不穩定的情形，改變流速比雖然可以改善包覆現象的情形，但當流速差異過大時則會造成界面剪切率差異過大而產生界面不穩定的現象。因此本節將討論非等溫擠出時對流動界面的影響，實驗溫度為 PC280°C、PMMA290°C 和 PC290°C、PMMA280°C 兩組，模溫設定為 285°C。首先先討論等速擠出情況下的結果，其次再探討非等速比時對於包覆現象以及界面不穩定現象有何影響。

當 PC280°C、PMMA290°C，流速 2cm/s 時，由之前流變儀量測的結果中可得知，PC 在 280°C 時黏度較高，PMMA 在 290°C 時黏度較低，在此溫度條件下黏度差異為最大，剪切率差也最大。可發現包覆現象相較於 280°C 時的結果更為嚴重，在匯合處時即會有包覆現象的產生，如圖 4.40 所示。

當流速為 3cm/s 時，由於速度提升使得黏度差異縮小，包覆現象情形較為緩和。但由於來自於 PC 巨大的界面剪切率，發現在匯合前有逆流的現象發生，並且因界面剪切率差異擴大，可發現有輕微界面不穩定的情形產生，如圖 4.41 所示。

當流速繼續提高至 4cm/s 時，如圖 4.42 所示。在匯合處 PC 逆流的情況依然存在，但隨著熔體流動壓力隨之變小。可發現此時 PMMA 界面位置已經開始向 PC 界面位置趨近。並且有反包覆的現象發生。並因為界面剪切率差異更大，使得界面不穩定的情形更為嚴重。若繼續將擠出速度提高至 5cm/s，可發現有類似熔液破裂的現象發生(如文獻[27])，如圖 4.43 所示。

若擠出溫度為 PC290°C、PMMA280°C，當流速 2cm/s 時，由之前流變儀量測結果可得知，PC 在 290°C 時黏度值較低，而 PMMA 在 280°C 時黏度值較高，而 PC 原本黏度值就高於 PMMA。因此在此溫度條件下黏度值差異為最小，剪切率差也最小。因此與 PC280°C、

PMMA290°C，流速 2cm/s 結果相比較無明顯包覆現象產生，如圖 4.44 所示。但由於還是有些許黏度差異，因此 PC 界面趨近 PMMA 界面情形依然存在。

當流速 3cm/s 時，可發現此時 PMMA 界面位置已經開始向 PC 界面位置趨近，如圖 4.45 所示。推測由於流速增加而使得界面剪切力增加所導致，但由於黏度差異以及剪切率差異與之前實驗相比較小，因此無明顯不穩定現象發生。

圖 4.46、4.47 為流速 4cm/s、5cm/s 結果圖，由於在此溫度組合條件下，黏度差異以及界面剪切率差均為最小，因此均無明顯界面不穩定現象產生。

圖 4.48、4.49、4.50、4.51 為等溫及非等溫擠出時不同速度界面位置比較圖，由於當溫度 PC280°C、PMMA290°C 時，PMMA 溫度較高，因此黏度較低。而界面剪切率與 280°C 時也較低。因此相較於等溫 280°C 的結果 PC 界面往 PMMA 界面趨近的情況會更加劇烈，而流速增快後，因 PMMA 在 290°C 時剪切率較低，因此往 PC 界面趨近的情形也較等溫 280°C 的結果較緩和。

當溫度為 PC290°C、PMMA280°C 時，由於 PC 的溫度較高，因此變成 PC 的黏度以及剪切率相對於 280°C 時較低，並且在此組溫度條件下黏度差異以及剪切率差異最小。因此在流速 2cm/s 時與等溫 280°C 的結果相比 PC 界面往 PMMA 界面趨近的情況緩和許多，後續流動也較穩定。但當流速 3cm/s 時，因為此時 PMMA 界面剪切率提高，即會發生 PMMA 界面往 PC 界面趨近的情形。隨著流速增加，趨近的情形也隨之擴大。由於 PC 在 290°C 時界面剪切率以及黏度較低，因此與等溫 280°C 結果相比 PMMA 界面往 PC 界面趨近的情形亦較嚴重。

在非等速比條件下時，當擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，擠出速率比 1:0.5 時。由於 PMMA 的流速下降，使得黏度值上升，黏度差異變小，因此包覆現象有好轉許多，如圖 4.52 所示。但由於在此溫度條件下剪切率差異為最大值，而流速比不同又使得剪切率差異再度擴大，因此可發現到已有界面不穩定的情形產生。當速率比為 1:0.33 時，如圖 4.53 所示，可發現由於剪切率差過大的因素，界面不穩定現象明顯更為嚴重，並且已有類似熔液破裂的情形發生(如文獻[27])，同時由於來自於 PC 巨大的界面剪切率，發現在匯合前有逆流的現象發生。

當流速比 1:2 時，此時 PMMA 流速增加，依剪稀薄效應黏度值降低，使得黏度差異增加，可發現包覆現象的情形依然存在，如圖 4.54 所示。並且由於剪切率差異過大，因此有界面不穩定的現象產生。若繼續將流速比提高為 1:3 時，如圖 4.55 所示。由於 PMMA 因流速增加而黏度再度變小，因此包覆現象情形並未改善，同時由於流速差異增加使得剪切率差擴大，可發現界面不穩定的情形加劇，甚至有類似熔液破裂的現象產生(如文獻[27])。

當擠出溫度為 PC290°C、PMMA280°C，擠出速率比 1:0.5 時，由於在此溫度條件下，黏度值差異及剪切率差異最小。故並無逆流現象產生。當 PMMA 流速變慢時剪切率隨之降低，依剪稀薄效應因此黏度值升高，因此黏度差異比等速率時更小，因此並無明顯包覆現象的產生，如圖 4.56 所示。但由於剪切率降低，使得剪切率差異增加，當流速比降為 1:0.33 時，由於因為流速差異擴大使得剪切率差異過大，可發現有界面不穩定的現象發生(如文獻[26])，如圖 4.57 所示。

當流速比為 1:2 時，如圖 4.58 所示。此時 PMMA 流速較快，黏度較低，但 PC 在 290°C 時黏度也相對較低，因此無明顯包覆現象產生。但由於 PMMA 界面剪切率增加，使得剪切率差異擴大，可發現有輕微界面不穩定的現象產生。若繼續將流速比提高為 1:3，此時剪切率差異更大，可發現有明顯的界面不穩定現象，如圖 4.59 所示。

圖 4.60、4.61 為等溫擠出和非等溫擠出時在同速率比及不同速率比模壁剪應力比較圖。當擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C 條件下時，由於 PMMA 溫度較低，黏度與相對剪切率較大，故所測得的模壁剪應力相較於等溫 290°C 時要來的大。而擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C 時，雖然內層的 PMMA 溫度提升，使得中間層的黏度以及剪切率下降，但由於表層的 PC 還是一樣維持 280°C，故所測得的模壁剪應力較高，僅次於等溫 280°C 時的剪應力值。

可發現當擠出溫度條件為 280°C 等溫及 PC280°C、PMMA290°C 時，由於表層 PC 溫度較低，界面剪切率較大，在一開始流速 2cm/s 時模壁剪應力即超過 0.14MPa 當熔體溫度上升時，其黏度與剪切率下降，當擠出速度提升時模壁剪應力上升幅度較小，故在進行共擠出實驗時，應避免過低的溫度，使得在擠出速度提升時避免因模壁剪應力過高而使界面產生不穩定的現象。

表 4.1、4.2 為四種擠出溫度條件下在等速擠出及非等速擠出時所得之結果比較表(紅色字體為其模壁剪應力值未超過臨界剪應力值 0.14MPa)。若共擠製加工成型選用此兩種塑料時，可供之參考依據。

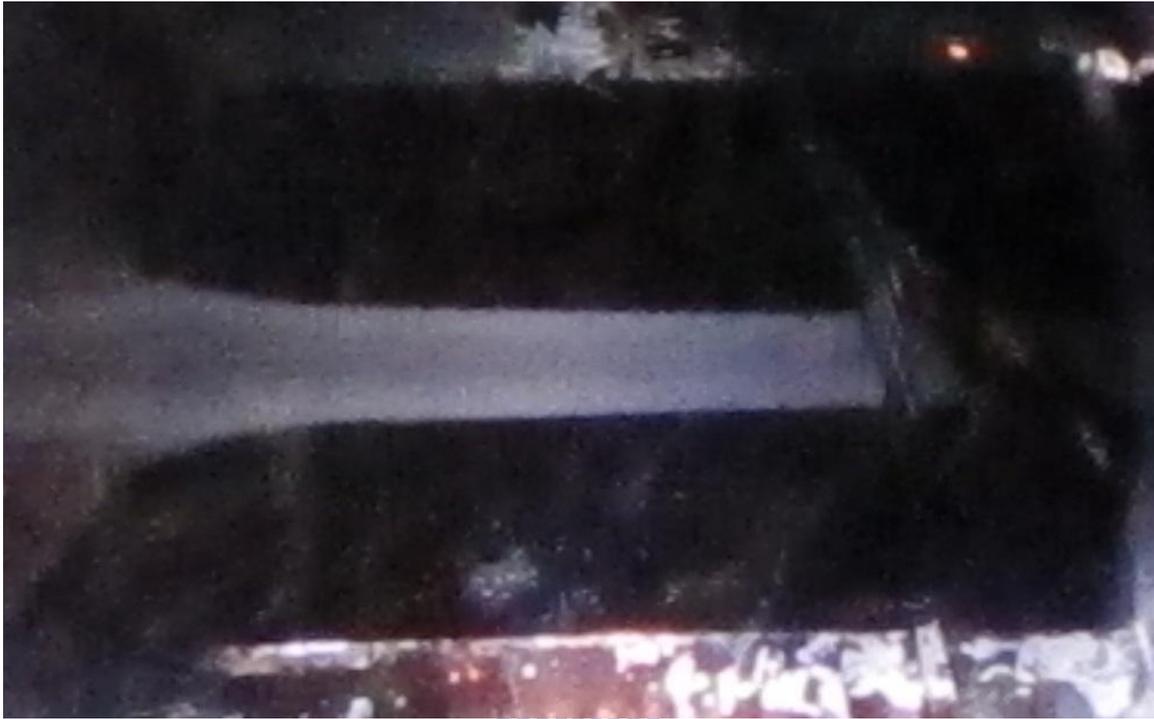


圖 4.40 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，流速 2cm/s 結果圖

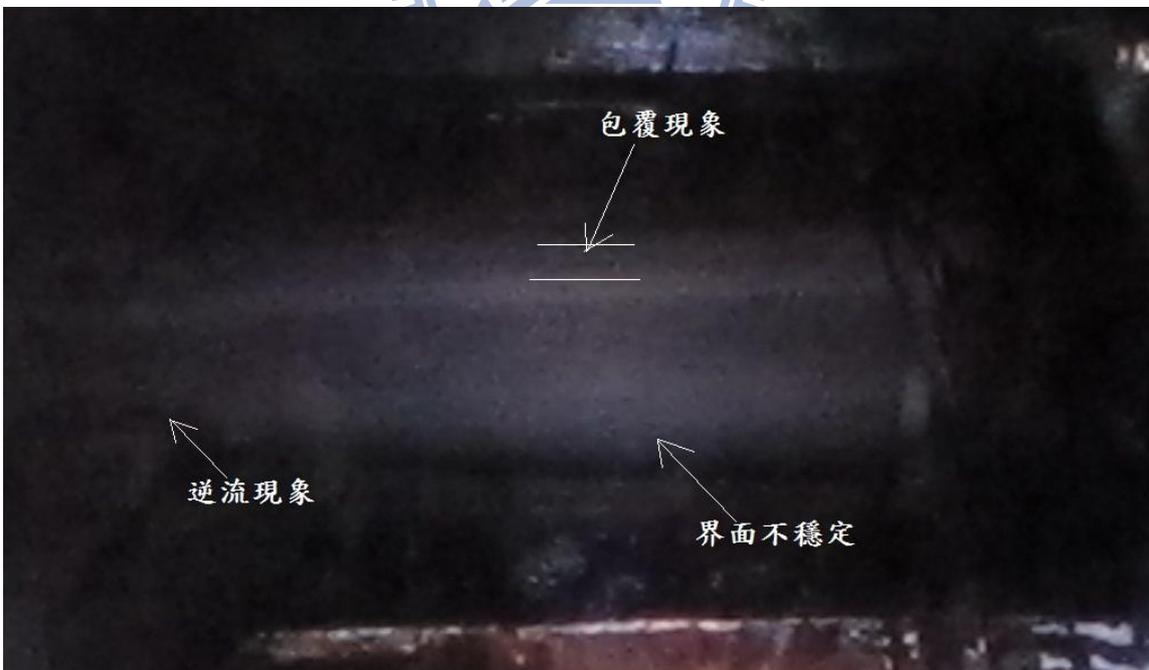


圖 4.41 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，流速 3cm/s 結果圖

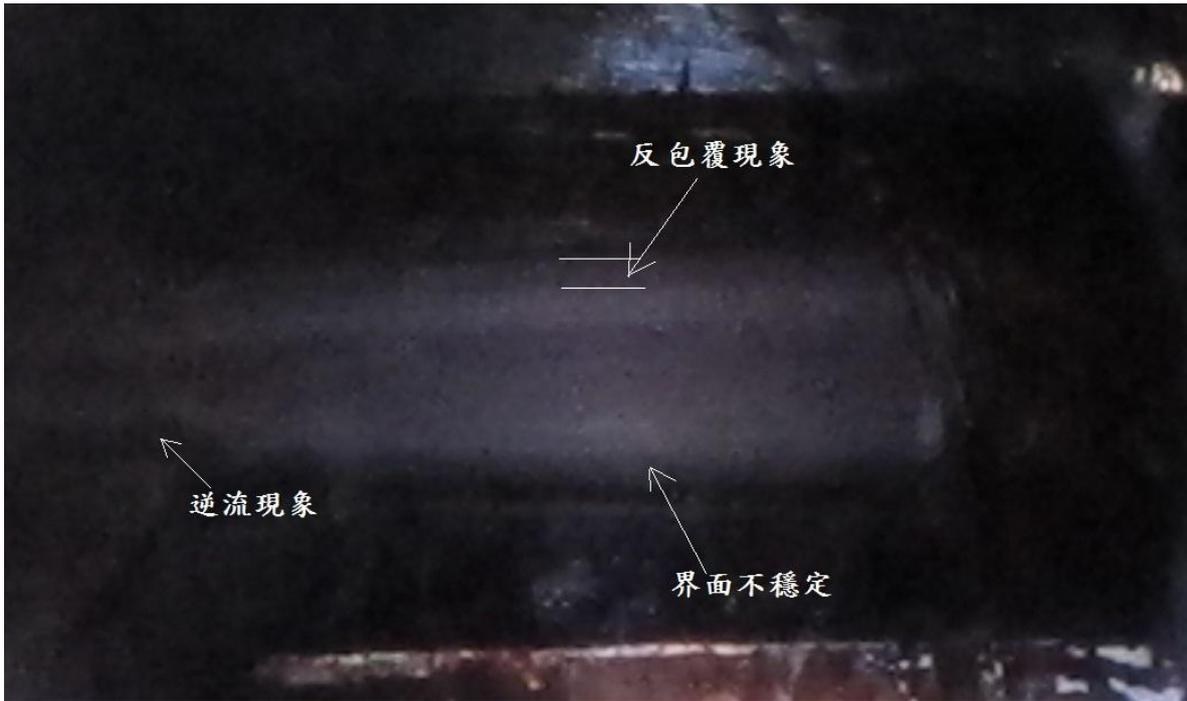


圖 4.42 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，流速 4cm/s 結果圖

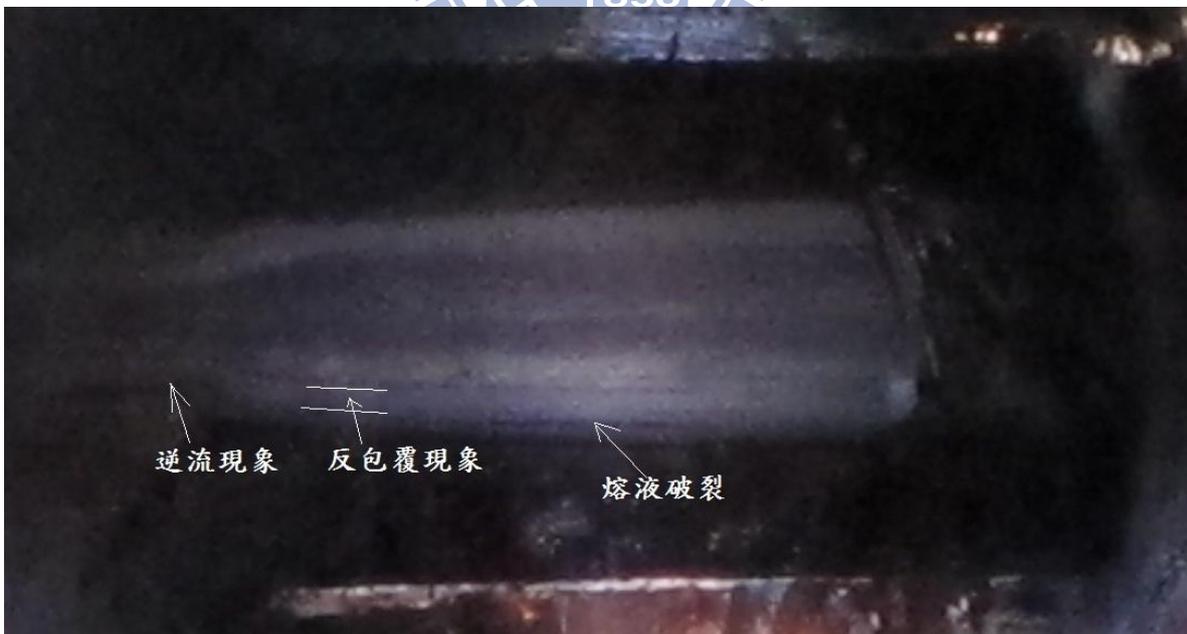


圖 4.43 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，流速 5cm/s 結果圖



圖 4.44 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，流速 2cm/s 結果圖



圖 4.45 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，流速 3cm/s 結果圖



圖 4.46 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，流速 4cm/s 結果圖

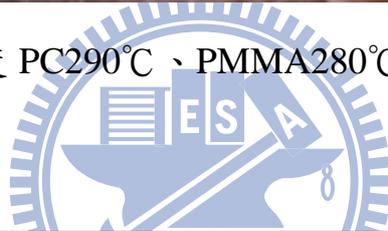


圖 4.47 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，流速 5cm/s 結果圖

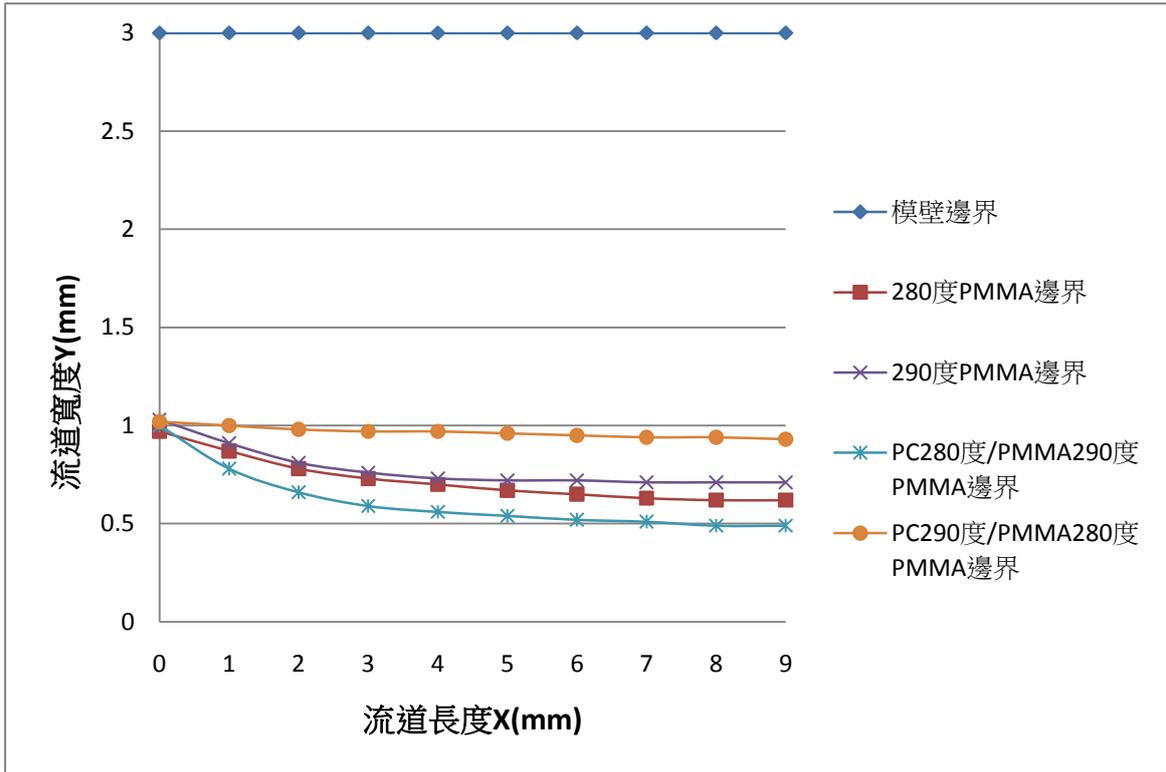


圖 4.48 等溫及非等溫擠出、擠出速度 2cm/s 界面位置比較圖

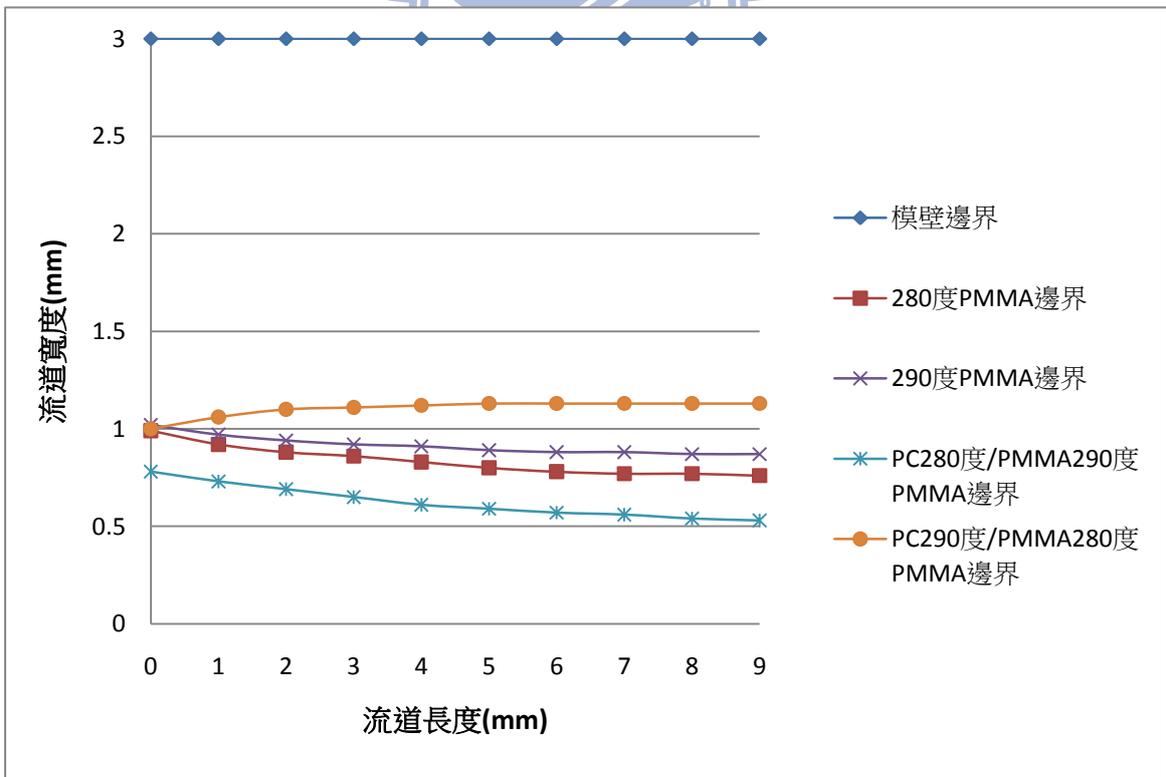


圖 4.49 等溫及非等溫擠出、擠出速度 3cm/s 界面位置比較圖

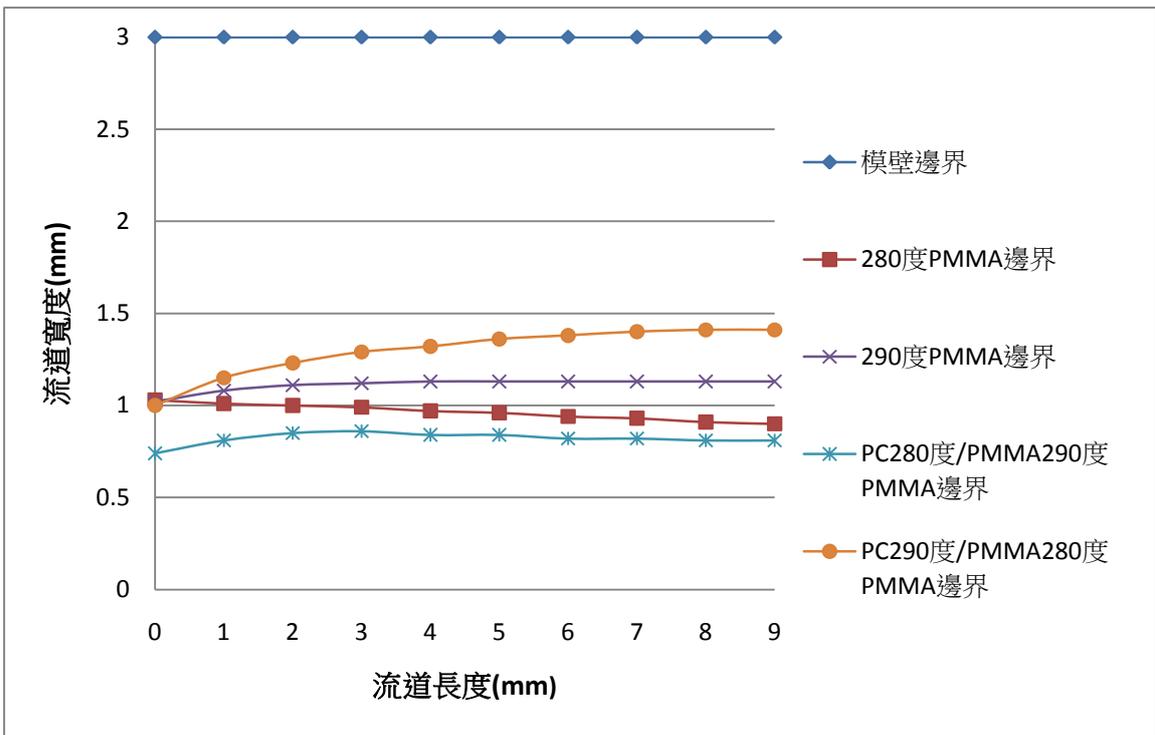


圖 4.50 等溫及非等溫擠出、擠出速度 4cm/s 界面位置比較圖

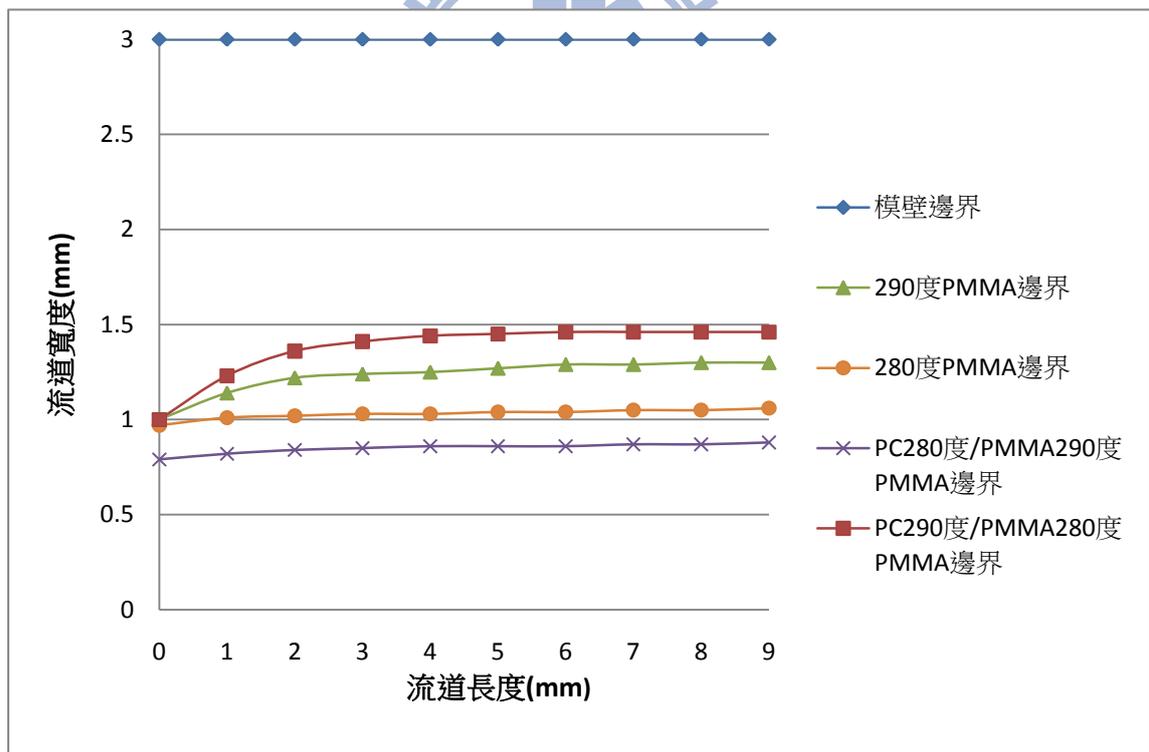


圖 4.51 等溫及非等溫擠出、擠出速度 5cm/s 界面位置比較圖

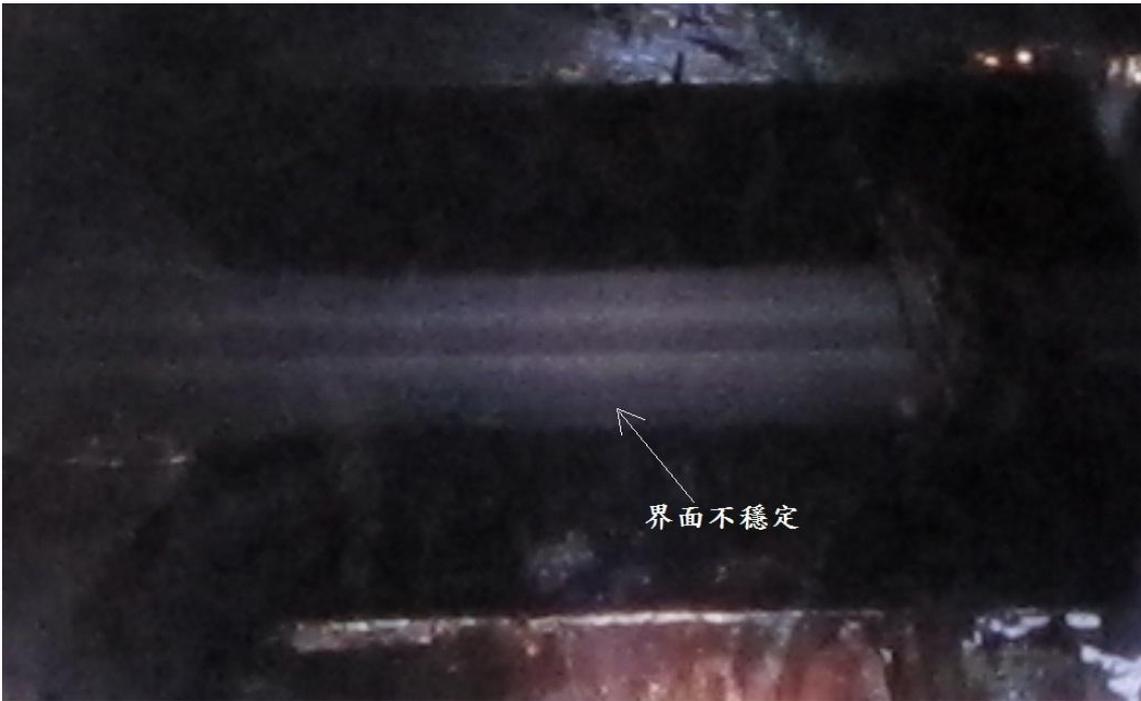


圖 4.52 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，擠出速率比 1:0.5 結果圖

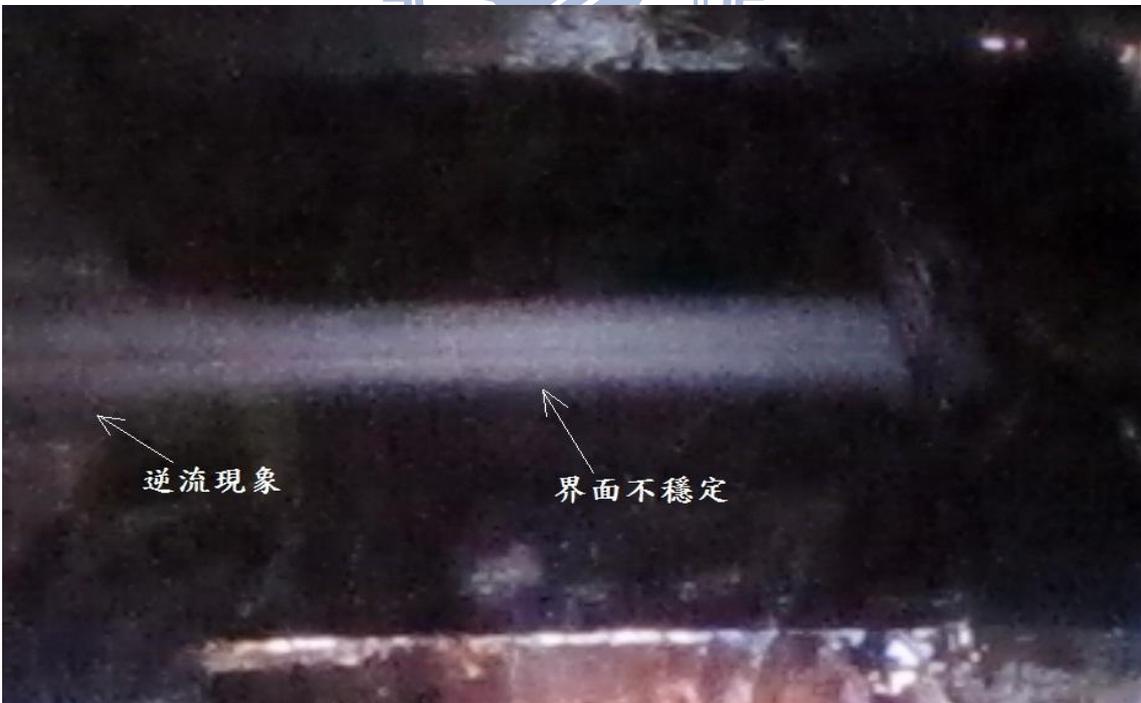


圖 4.53 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，擠出速率比 1:0.33 結果圖

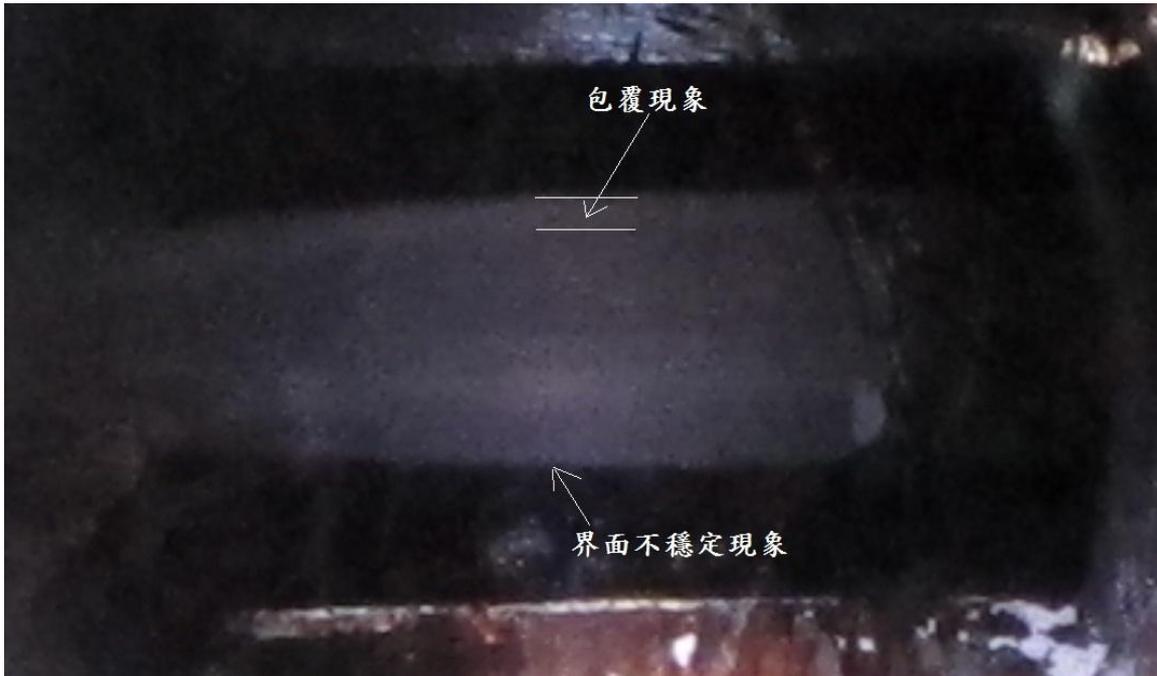


圖 4.54 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，擠出速率比 1:2 結果

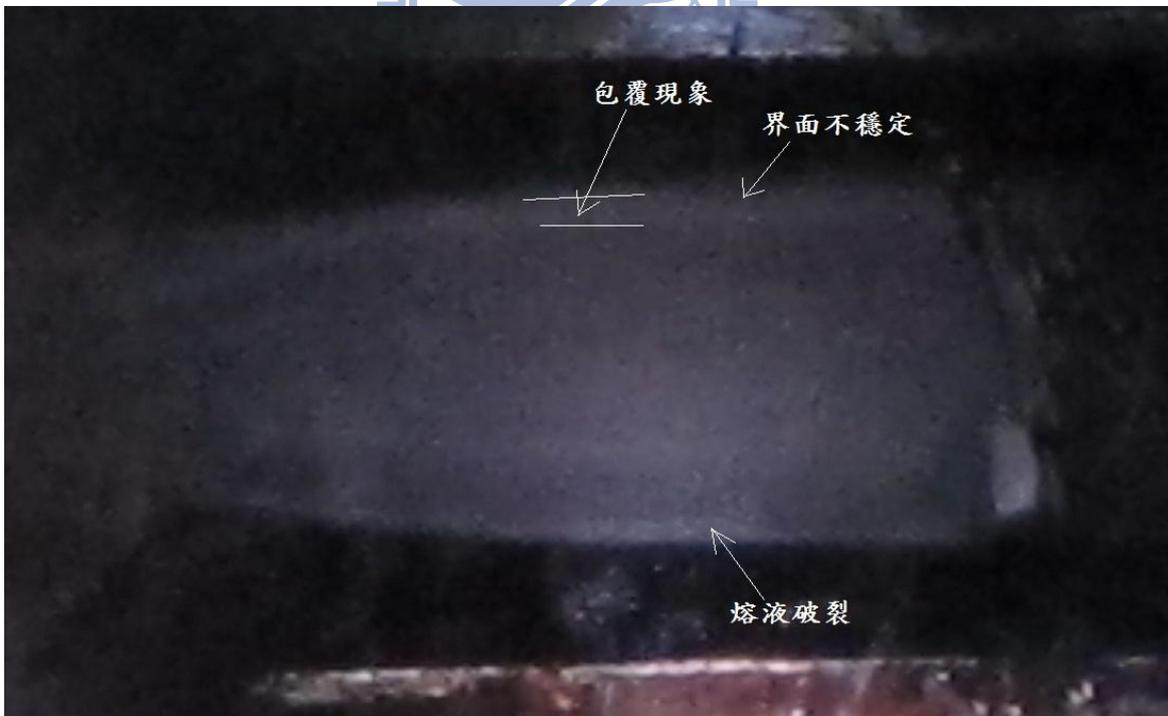


圖 4.55 擠出溫度 PC280°C、PMMA290°C，擠出速率比 1:3 結果

圖



圖 4.56 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，擠出速率比 1:0.5 結

果圖

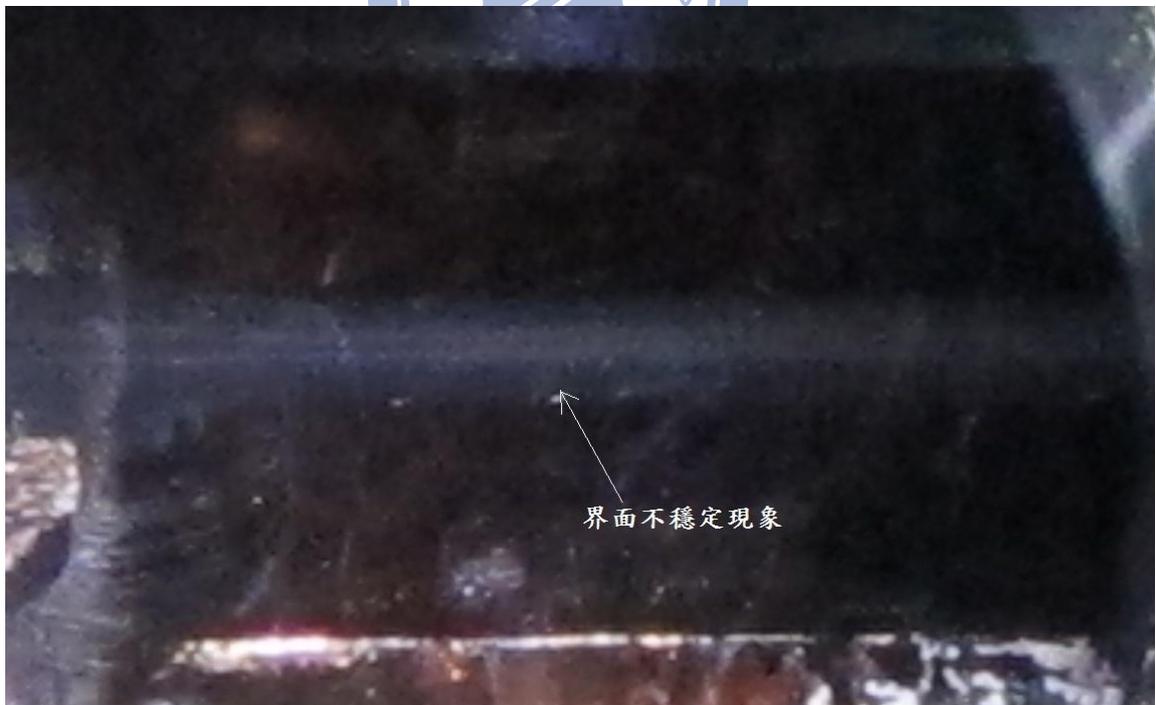


圖 4.57 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，擠出速率比 1:0.33 結

果圖

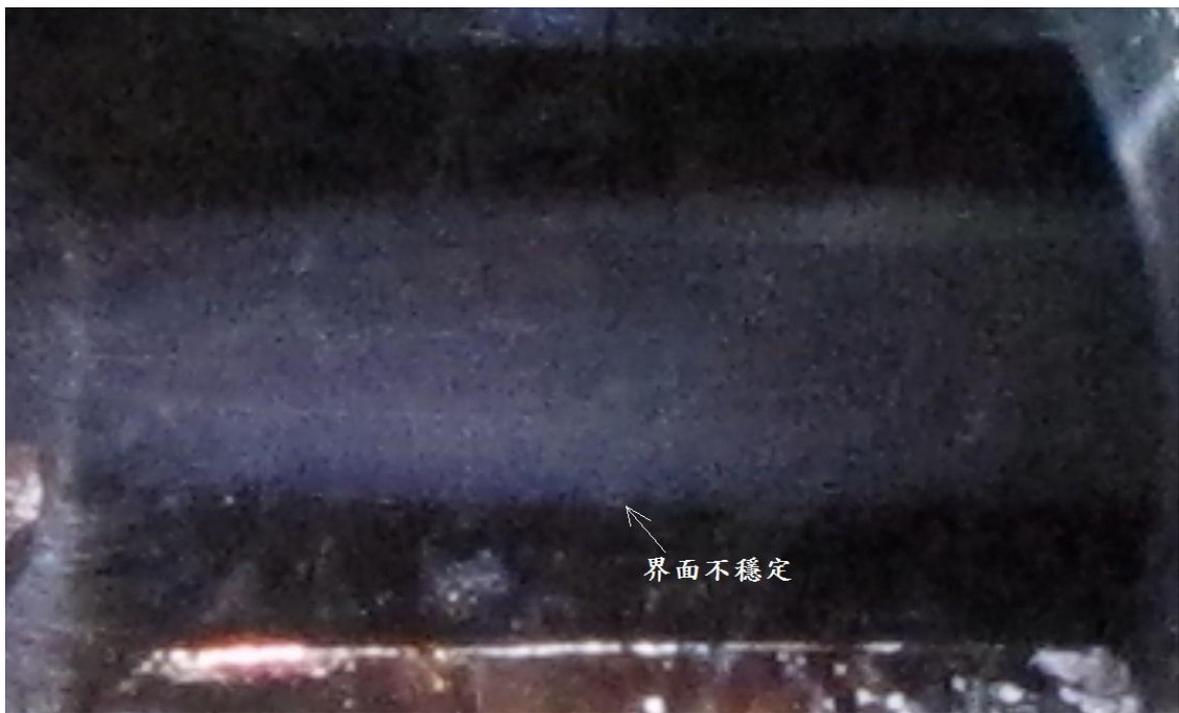


圖 4.58 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，擠出速率比 1:2 結果

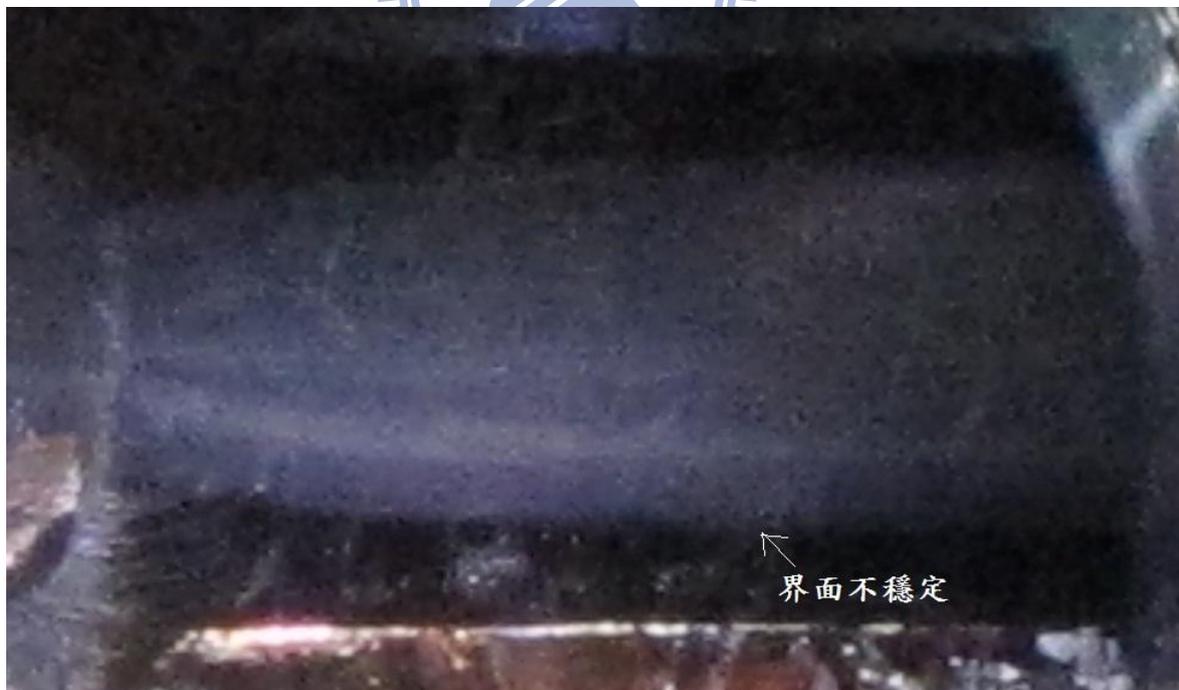


圖 4.59 擠出溫度 PC290°C、PMMA280°C，擠出速率比 1:3 結果

圖

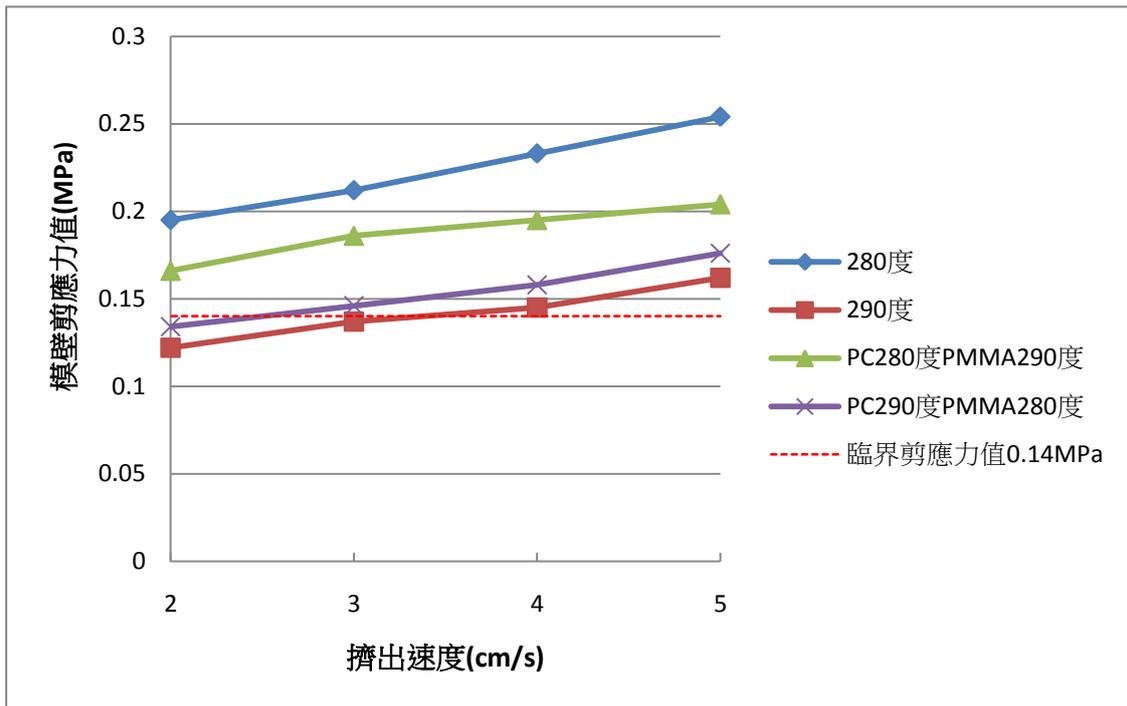


圖 4.60 等溫及非等溫擠出，不同流速時模壁剪應力變化比較圖

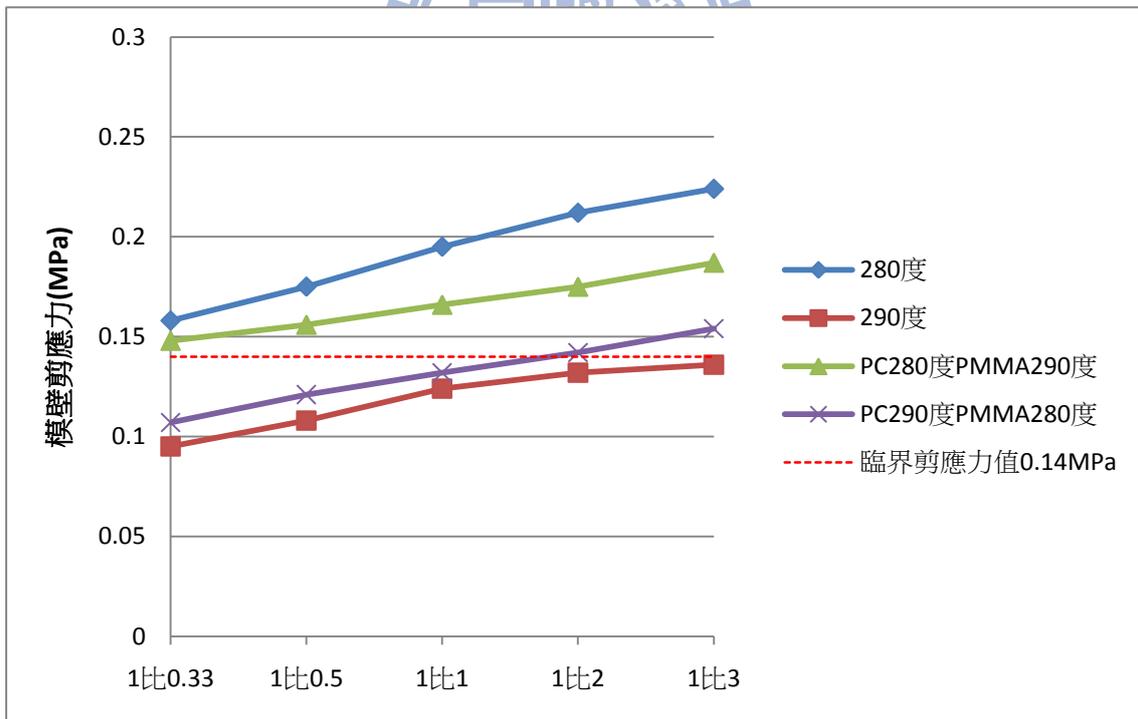


圖 4.61 等溫及非等溫擠出，不同流速比時模壁剪應力變化比較圖

	2cm/s	3cm/s	4cm/s	5cm/s
等溫 280°C	匯合處 3mm 後有包覆現象產生	開始產生 多處輕微 界面不穩定現象	包覆現象& 界面不穩定 現象	反包覆現象 &熔液破裂
等溫 290°C	界面良好	界面良好	輕微界面不 穩定現象	界面不穩定 現象加劇
PC280°C PMMA290°C	匯合處即有 包覆現象	界面不穩定 &逆流 現象	界面不穩定 情形加劇& 反包覆現象 &逆流現象	逆流現象& 熔液破裂情 形
PC290°C PMMA280°C	界面良好	界面良好	界面良好	界面良好

表 4.1 四種擠出溫度下在等速擠出時比較之結果比較(紅色的字體代表模壁剪應力值超過臨界剪應力值 0.14MPa)

	1:0.33	1:0.5	1:2	1:3
等溫 280°C	界面不穩定 現象加劇& 逆流現象	輕微界面 不穩定現 象	界面良好	界面不穩定 現象
等溫 290°C	界面良好	界面良好	界面良好	界面良好
PC280°C PMMA290°C	逆流現象& 界面不穩定 現象加劇	界面不穩 定現象	界面不穩定 現象&包覆 現象	包覆現象& 熔液破裂情 形
PC290°C PMMA280°C	輕微界面不 穩定	界面良好	輕微界面不 穩定情形	界面不穩定 情形加劇

表 4.2 四種擠出溫度條件下在非等速比擠出時結果比較(紅色的字體代表模壁剪應力值超過臨界剪應力值 0.14MPa)



## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

本研究為探討 PC/PMMA/PC 共擠三層膜在匯合處的熔體流動界面行，。首先先建立共擠製機台，並設計製作符合本研究需求之共擠模具。在不同擠出溫度、擠出速度、非等速比擠出等條件下進行實驗，調整各參數對界面穩定性的影響。各項實驗結果經分析後，可歸納出下列幾點結論：

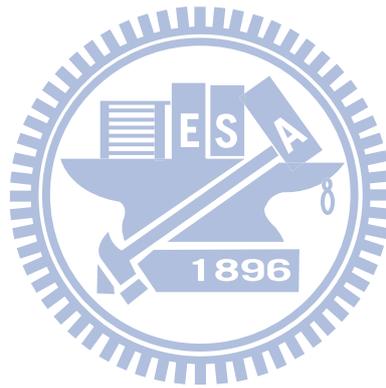
1. 擠出溫度提高，可使得 PC 與 PMMA 熔膠的黏度差異及界面剪切率差異下降，可使包覆現象獲得改善，界面穩定性也較良好。而且 PC 與 PMMA 的界面朝 PMMA 側趨近的情形也較緩和。
2. 擠出溫度提高後，模壁剪應力降低，也可使得界面的穩定性獲得改善。
3. 在非等溫擠出時，若黏度差異過大，則會使得包覆現象變得更加嚴重，甚至在匯合處即會發生。並且由於過大的剪切率差，會產生 PC 在匯合前流進 PMMA 流道內的逆流現象發生。
4. 當擠出速度增加時，黏度差異降低，可使得包覆現象獲得改善，但流速增加會增加其界面剪應力而產生界面不穩定的現象。在非等溫擠出時若熔體黏度差異過大，界面不穩定情形會更加嚴重，在高速擠出時甚至會產生溶液破裂現象，並會產生高黏度熔體包覆低黏度熔體的反包覆現象。
5. 在低流速擠出時，由於 PC 的界面剪切率比 PMMA 大，其流動界面會往 PMMA 界面趨近。隨著流速的提升，趨近的情形會慢慢好轉，在高速擠出時，會轉變為 PMMA 界面趨近於 PC 界面的現象發生。

6. 在不同流速比方面，當主流路(PMMA)流速較慢時，由於黏度增加，也可改善包覆現象，但由於支流路(PC)黏度及剪切率較高，使得剪切率差異加大，因此不管擠出溫度條件為何，皆會發生界面不穩定現象。
7. 當 PMMA 流速較快時，則所得的界面情形較穩定，但若擠出溫度條件使得熔體黏度差異過大，則會因剪切率差異過大而產生界面不穩定現象，當流速差異過大時甚至會產生熔液破裂的現象，並且會有包覆現象的產生。
8. 當等速率比擠出時，可發現擠出溫度條件為 PC290°C、PMMA280°C 時由於熔體黏度差以及剪切率差異最小，界面穩定性會有最良好的結果。若要非等速率比擠出，經研究結果後可發現在非等速率比擠出時，擠出溫度條件為等溫 290°C 時其界面穩定性最為良好。



## 5.2 未來展望

1. 由於觀測用的 BK7 玻璃片太厚，會造成光線折射。因此無法使用高速攝影機拍攝，故改採用一般 CCD 相機。未來可改使用放大倍率更高的 CCD 相機，可以使得到的影像更為清晰。可以更明確的分辨包覆現象以及界面現象。
2. 目前感溫線是裝置於流道上方的模壁內，可將感溫線改放置於流道內，可更精準控制流道內的溫度。並未來可在模具以及料管上做隔熱裝置，使得熱能不會流失並確保恆溫。
3. 可將壓力測器移至於熔體匯合處位置，以精確得到在不同條件時匯合處的剪應力值



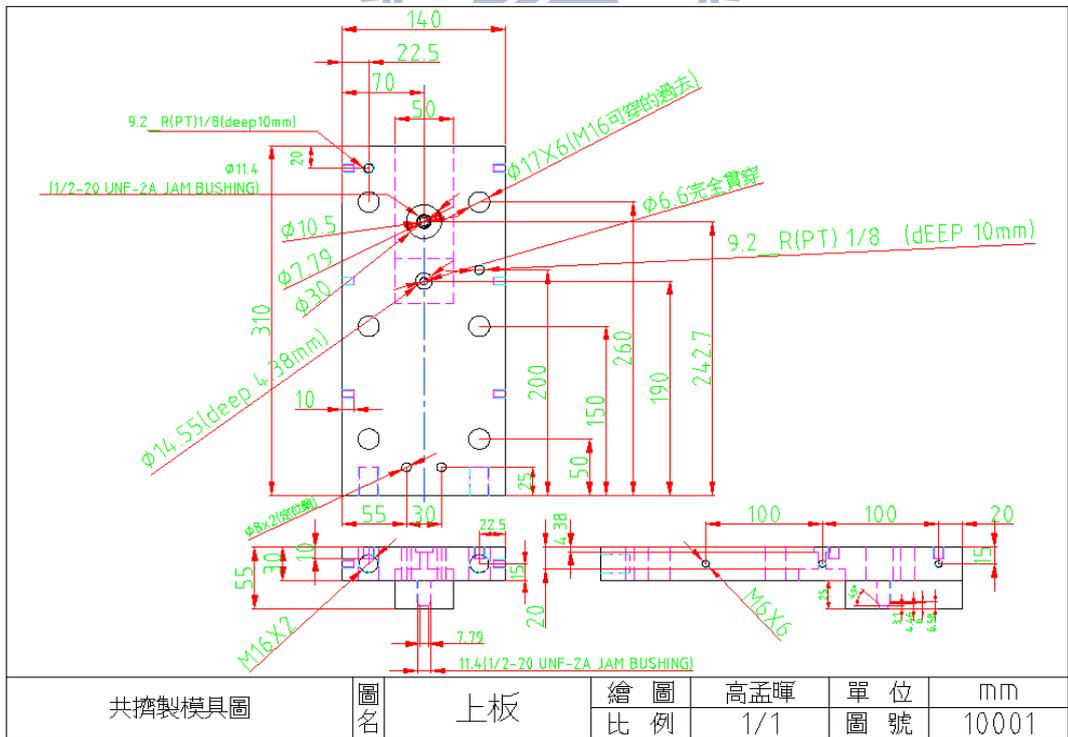
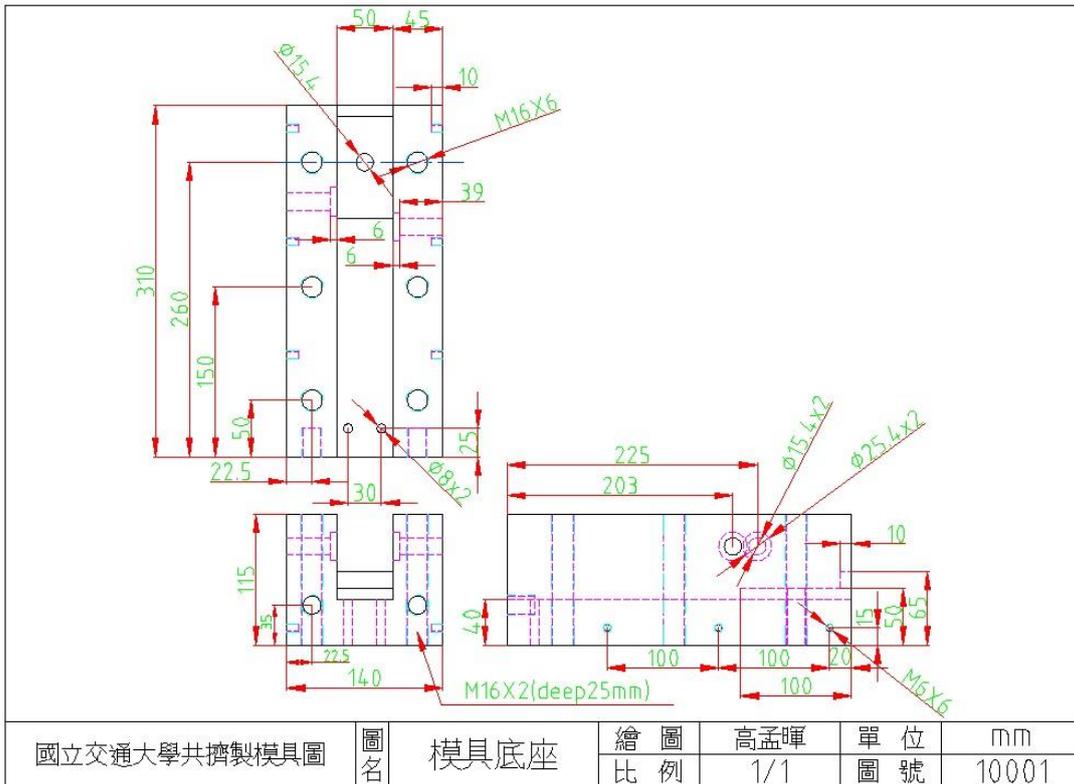
## 參考文獻

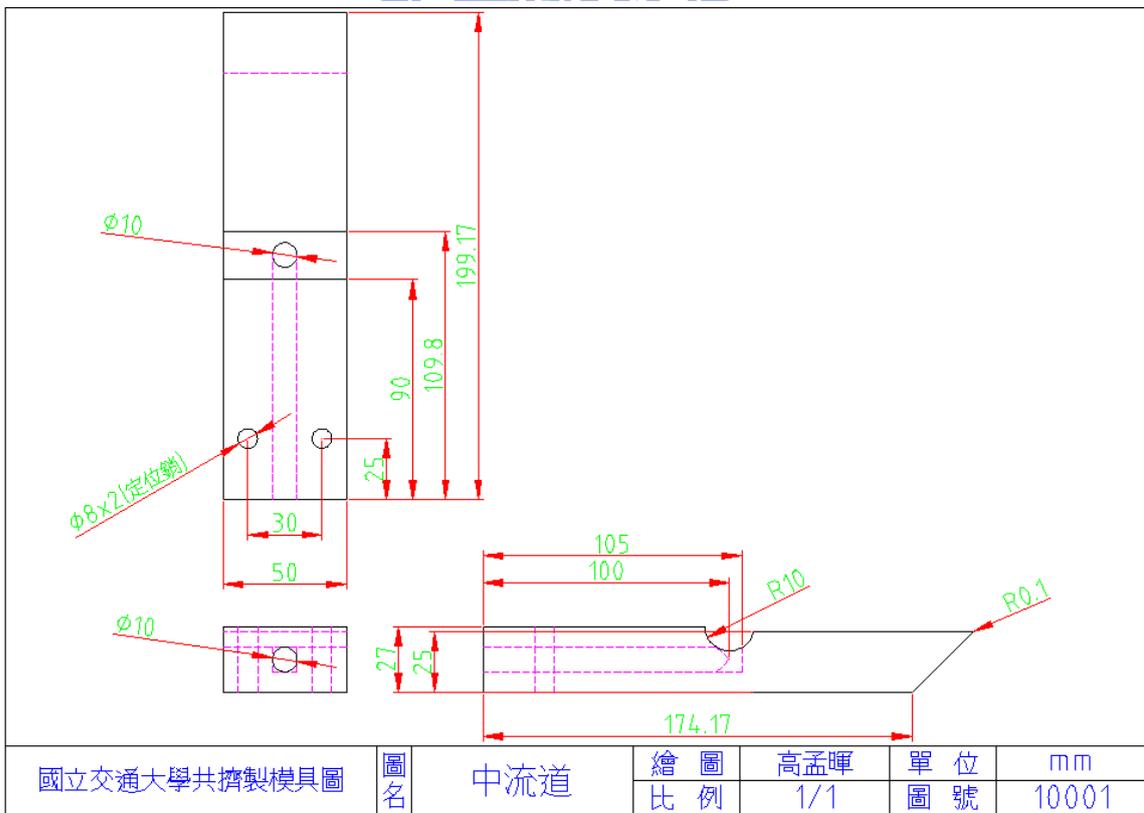
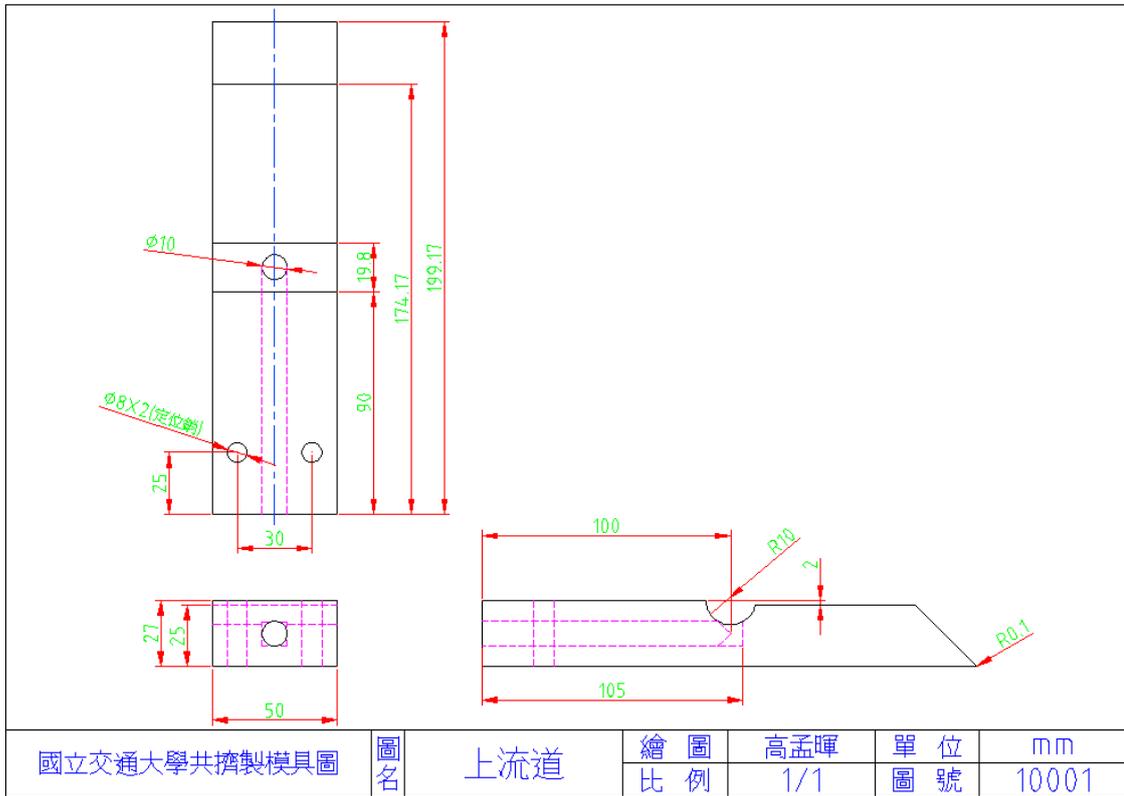
- [1] 劉大佼， “高分子加工原理與應用” ，初版，揚智文化， 中華民國八十六年。
- [2] 柯昭生，『多層共押出成型之三維 CAE 分析』，國立清華大學，碩士論文，民國 89 年。
- [3] 劉士榮， “塑膠押出成形” ，第二版，滄海書局，中華民國八十九年十月。
- [4] W. J. Schrenk, N. L. Bradley, T. Alfrey, JR., “Interfacial Flow Instability in Multilayer Coextrusion” , Polymer Engineering and Science, Vol.18, No.8, pp.620-623, 1978.
- [5] M.T. Martyn, R. Spares, P.D. Coates, M. Zatloukal, “Imaging and analysis of wave type interfacial instability in the coextrusion of low-density polyethylene melts” , Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol.156, pp.150~164, 2009.
- [6] Nobuhiko Minagawao and James L. White, “Co-Extrusion of Unfilled and TiO<sub>2</sub> Filled Polyethylene: Influence of Viscosity and Die Cross-Section on Interface Shape” , Polymer Engineering and Science, Vol.15, No12, pp.825~830, 1975.
- [7] F. N. Cogswell, “Stretching flow instabilities at the exits of extrusion dies” , Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol. 2, No.1, pp. 37-47, 1977.
- [8] O. Martin, L. Ave'rous, “Comprehensive Experimental Study of a Starch/Polyesteramide Coextrusion” , Journal of Applied Polymer Science, Vol. 86, pp. 2586-2600, 2002.
- [9] D. R. Arda, M. R. Mackley, “The effect of die exit curvature, die surface roughness and a fluoropolymer additive on sharkskin extrusion instabilities in polyethylene processing” , Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol. 126, pp. 47-61, 2004.

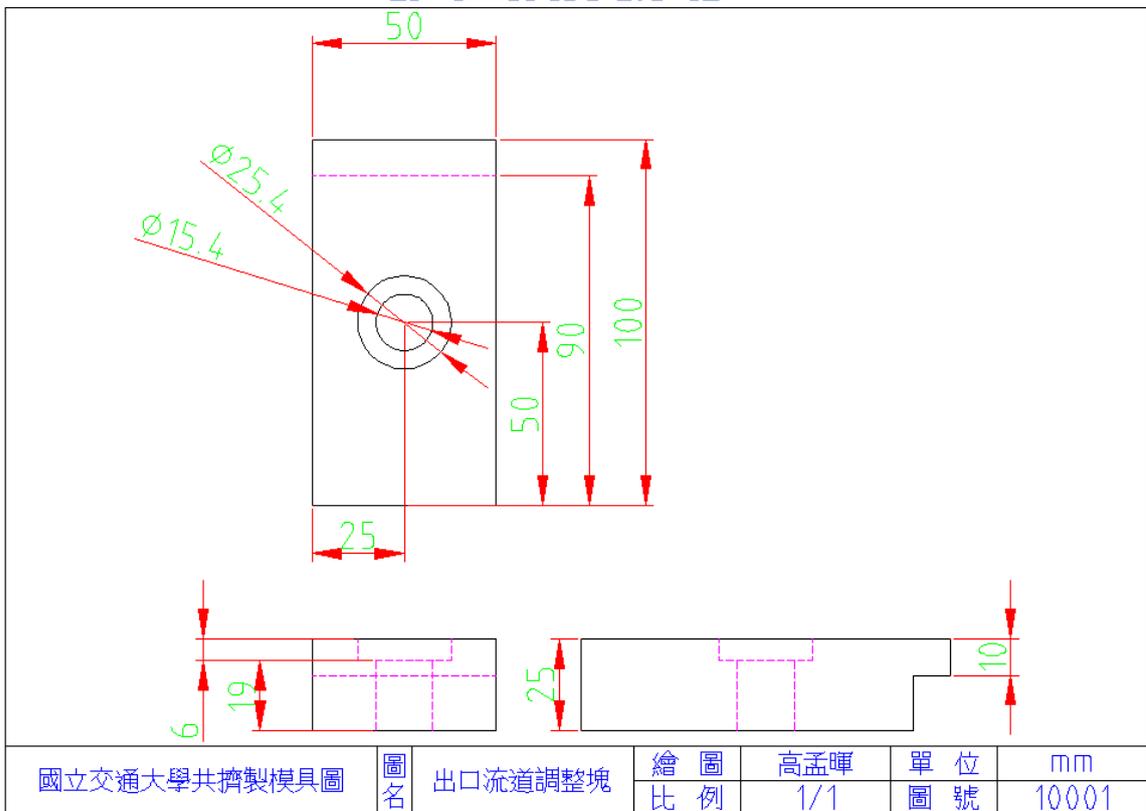
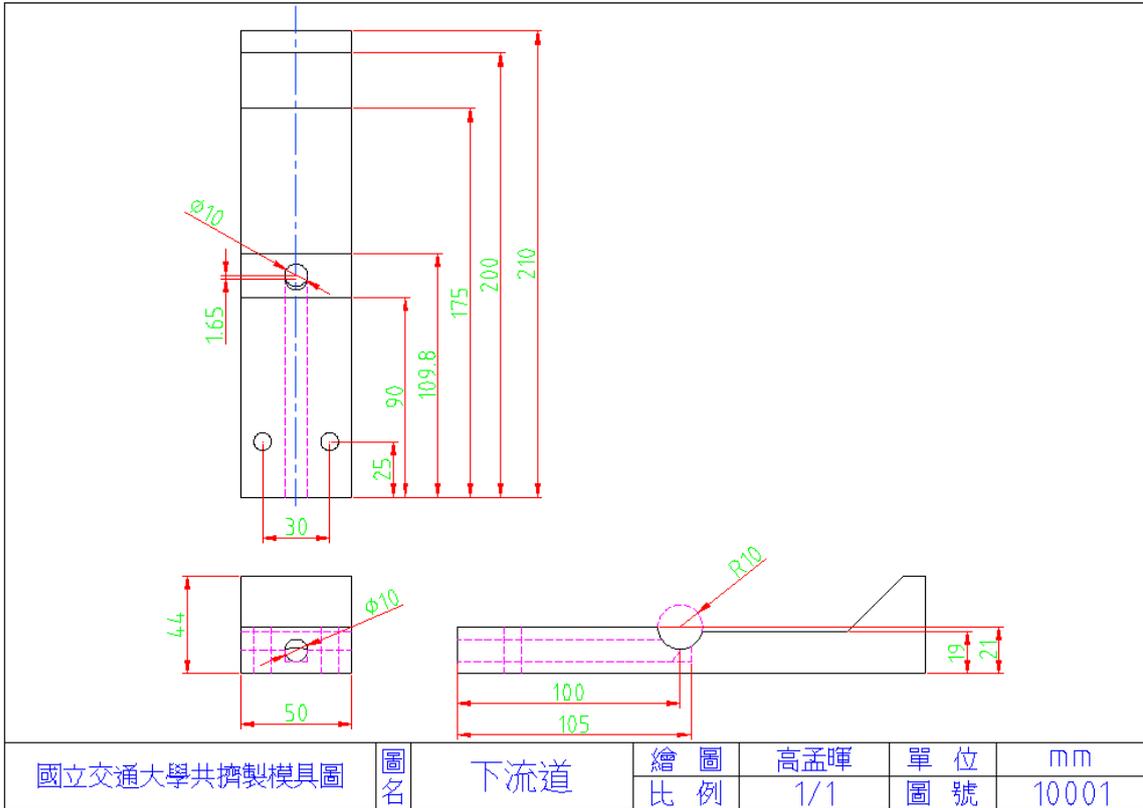
- [10]C. Combeaud, Y. Demay, B. Vergnes, “Experimental study of the volume defects in polystyrene extrusion”, *Journal of Non - Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 121, pp. 175-185, 2004.
- [11]E. Miller, J. P. Rothstein, “Control of the sharkskin instability in the extrusion of polymer melts using induced temperature gradients”, *Rheologica Acta*, Vol. 44, pp. 160-173, 2004.
- [12]L. Wild, R. Ranganath, D. C. Knobloch, “Influence of Long -Chain Branching on the Viscoelastic Properties of Low-Density Polyethylenes”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 16, No. 12, pp. 811-816, 1976.
- [13]A. C. -Y. Wong, “Factors affecting extrudate swell and melt flow rate”, *Journal of Materials Processing Technology* , Vol. 79, pp. 163-169, 1998.
- [14]L. A. Hamielec\*, J. Vlachopoulos, “Influence of Long Chain Branching on Extrudate Swell of Low-Density Polyethylenes”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 28, pp. 2389-2392, 1983.
- [15]J. Z. Liang, “Effect of extrusion conditions on die-swell behavior of polypropylene /diatomite composite melts”, *Polymer Testing*, Vol. 27, pp. 936-940, 2008
- [16]T. E. Bernal-Lara, R.Y. F. Liu, A. Hiltner, E. Baer, “Structure and thermal stability of polyethylene nanolayers”, *Polymer*, Vol. 46, No.9, pp. 3043-3055, 2005.
- [17]Y. Jin, A. Hiltner, E. Baer, “Fractionated Crystallization of Polypropylene Droplets Produced by Nanolayer Breakup”, *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics*, Vol. 45, pp. 1138-1151, 2007.

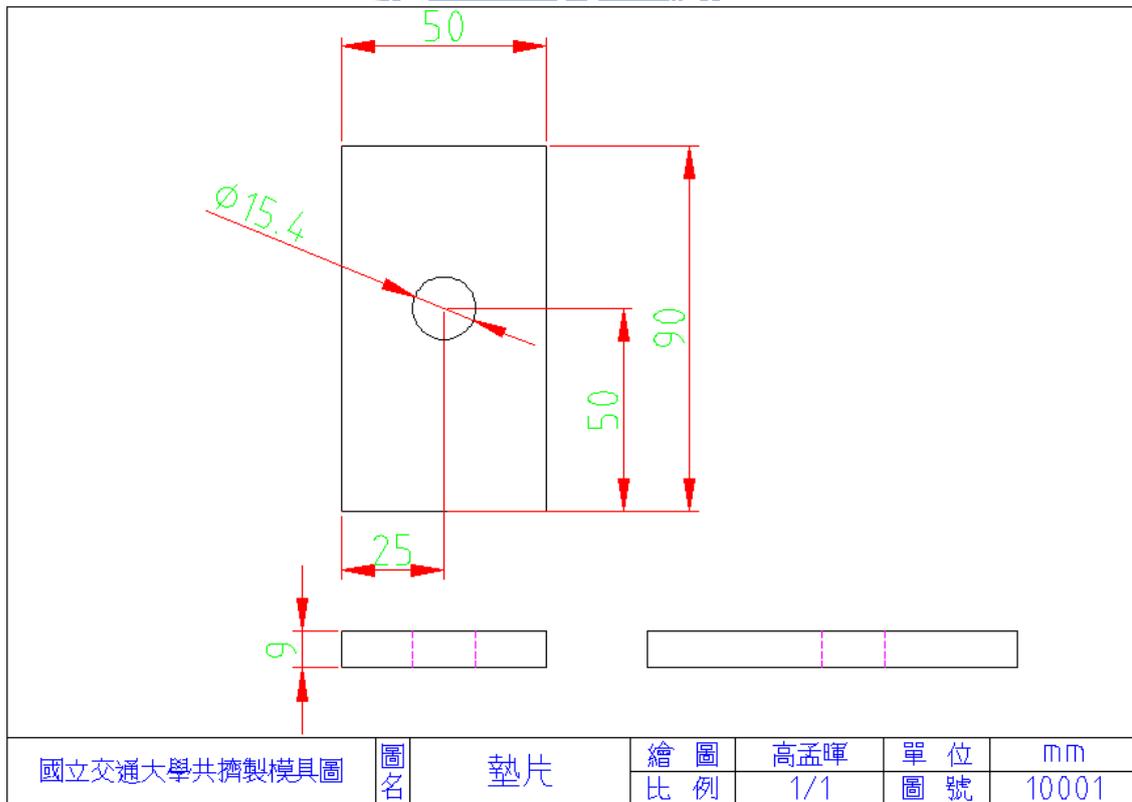
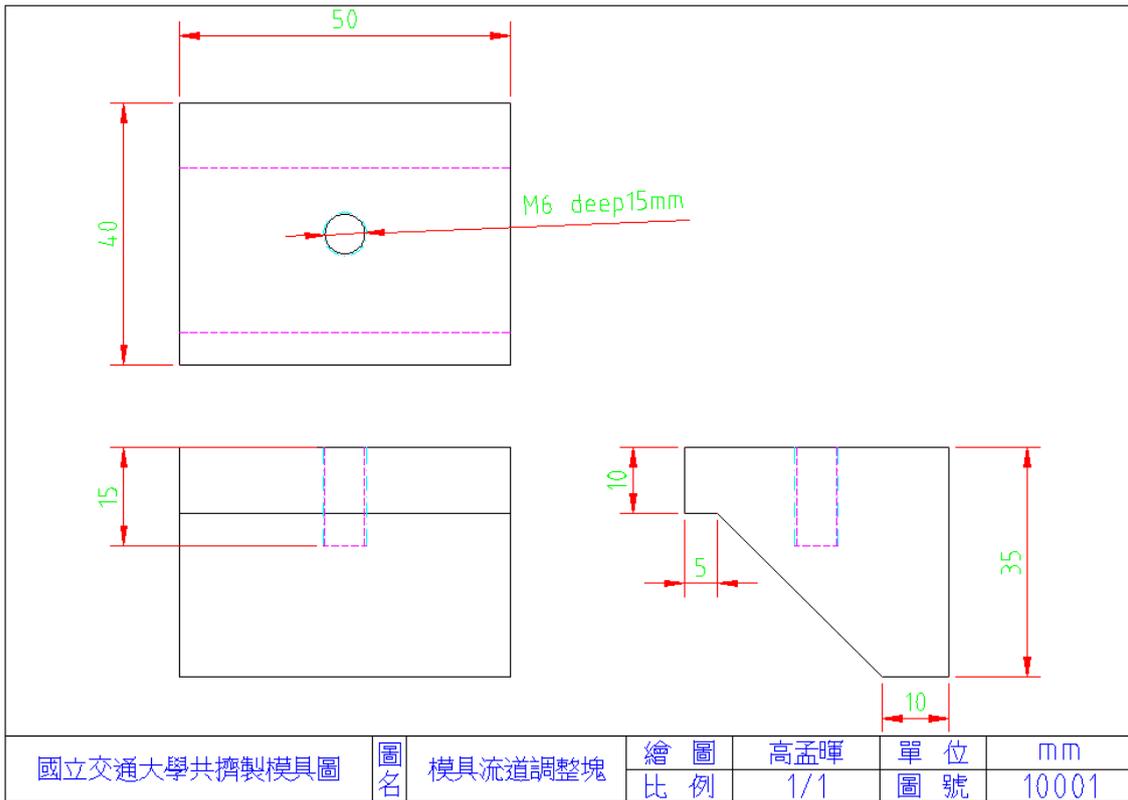
- [18] K. Funatsu, S. Kihara, M. Takase, "Three-dimensional viscoelastic numerical analysis of the encapsulation phenomena in coextrusion", *Rheol Acta*, Vol. 37, pp. 624-634, 1998.
- [19] 廖平喜, "高分子加工原理", 初版, 國興出版社, 中華民國七十二年七月。
- [20] 林建中, "高分子材料的工程性質", 第二版, 文京出版社, 中華民國九十年四月。
- [21] "擠出成形技術入門", 塑膠世界雜誌社。
- [22] "POLYFLOW 3.12 User's Guide", FLUENT Inc, 2008.
- [23] 趙彥緯, 『多層膜共擠出成形過程數值模擬分析』, 國立交通大學, 碩士論文, 民國九十九年七月。
- [24] 陳偉銘, 『高分子複合材料雙極板射出成型特性之初步探討』, 國立交通大學, 碩士論文, 民國九十八年七月。
- [25] 林建中, "高分子材料機械性質", 第二版, 文京出版社, 中華民國九十年四月。
- [26] R. Valette, P. Laure, Y. Demay, J. F. Agassant "Experimental Investigation of the Development of Interfacial Instabilities in Two Layer Coextrusion Dies", *Polymer Processing*, pp1-11, 2004。
- [27] R. Valette, P. Laure, Y. Demay, J. F. Agassant "Convective linear stability analysis of two-layer coextrusion flow for molten polymers", *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, 41-53, 2004。

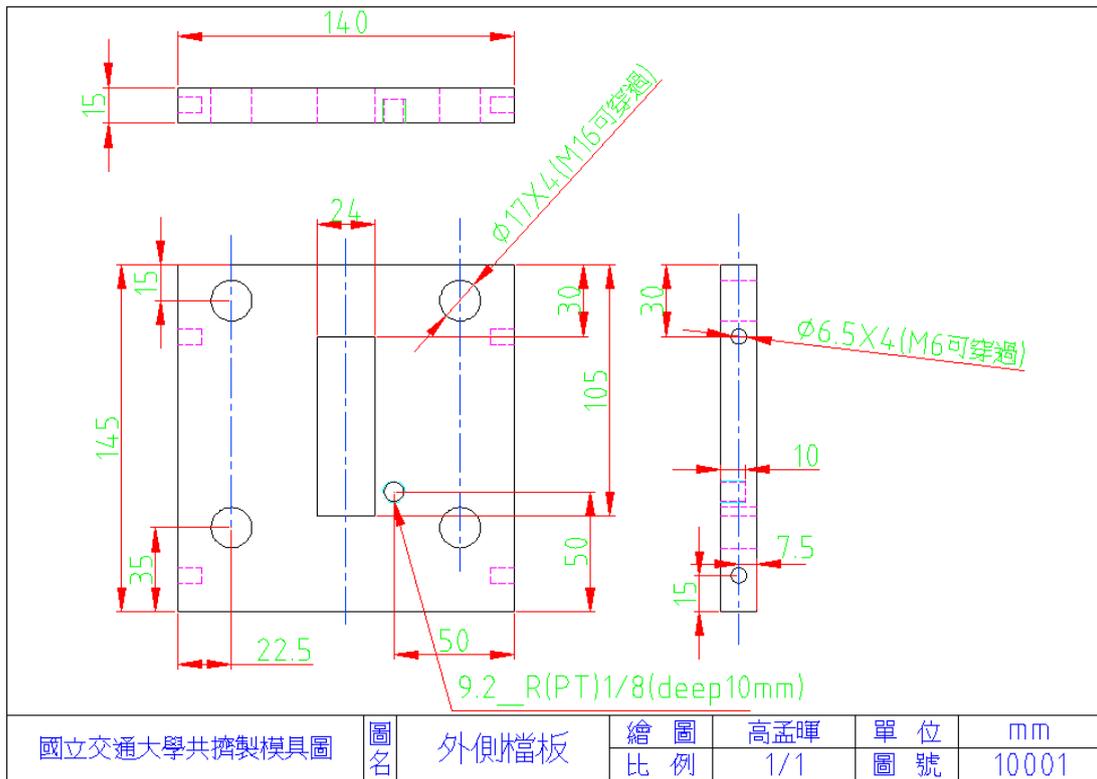












附錄 2 PT465XL 壓力感測劑詳細規格



# DYNISCO MODEL PT465XL

## Nozzle Pressure Transducer for Injection Molding Applications

### Description

The PT465XL measures polymer melt pressure in an injection molding machine nozzle or a hot runner. A protective flexible armored cable extends from its electronic housing to the tip for unmatched strength and increased life. Located in the nozzle, the PT465XL provides a very accurate measurement of the pressure of the plastic melt entering the mold.

### Features

- 1" flex bend radius
- Inconel 718 diaphragm
- Free spinning jam nut
- Better than  $\pm 0.5\%$  accuracy
- Up to 750°F (400°C) melt temperatures
- Adjustable zero and span
- 4 to 20 mA, 0 to 5 Vdc, 1 to 6 Vdc, 0 to 10 Vdc or 1 to 11 Vdc outputs

### Benefit

- Minimum mounting space design
- Extra abrasion/corrosion resistance
- Ease of installation
- Accurate measurement
- Ideal for high temperature processes
- Ease of calibration
- Choice of voltage or current outputs



## Specifications

### Performance Characteristics

**Ranges (psi):** 0 - 3,000, 0 - 5,000, 0 - 7,500, 0 - 10,000, 0 - 15,000, 0 - 20,000, 0 - 30,000  
**Accuracy:**  $\pm 0.5\%$  full scale  
**Repeatability:**  $\pm 0.2\%$  FSO

**Mounting torque:** 500 inch - lbs. maximum  
**Maximum pressure:** 2 x range or 35,000 psi, whichever is less  
**Material in contact with pressure media:** Inconel 718  
**Weight:** 1.5 lbs.

### Electrical Characteristics

**Configuration:** Four active arm bonded Wheatstone bridge strain gage  
**Bridge resistance:** *Input:* 345 Ohms minimum; *Output:* 350 Ohms  $\pm 10\%$   
**Full scale output:** 3.33 mV/V  $\pm 2.0\%$   
**Zero balance:**  $\pm 10\%$  full scale

**Excitation:** 10 Vdc recommended, 12 Vdc maximum  
**Internal shunt calibration (R-Cal):** 80% FSO  $\pm 1.0\%$   
**Insulation resistance:** 1,000 megohms at 50 Vdc

### Temperature Characteristics

**Transducer diaphragm:**  
*Maximum diaphragm temperature:* 750°F (400°C)  
*Zero shift due to temperature change:* <20 psi/100°F maximum (36 psi/100°C)

**Electronics housing:**  
*Maximum temperature:* 250°F (121°C)  
*Zero shift due to temperature change:*  $\pm 0.05\%$  full scale/°F maximum ( $\pm 0.10\%$  full scale/°C)  
*Sensitivity shift due to temperature change:*  $\pm 0.02\%$  full scale/°F maximum ( $\pm 0.04\%$  full scale/°C)

