

國立交通大學

機械工程學系
碩士論文

延伸加工對聚丙烯薄膜的超結構影響

Effect of Super-structure in Polypropylene Film during
Extension process

研究生：蘇忠誠

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國一百零一年七月

延伸加工對聚丙烯薄膜的超結構影響

Effect of Super-structure in Polypropylene Film during
Extension process

研究生：蘇忠誠

Student : Chung-Cheng Su

指導教授：陳仁浩

Advisor : Ren-Haw Chen



國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

A Thesis

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 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

延伸加工對聚丙烯薄膜的超結構影響

研究生：蘇忠誠

指導教授：陳仁浩

國立交通大學機械工程學系碩士班

摘要

聚合物薄膜內部的超結構對於其成品的性質與產品性能影響甚大，了解並積極掌控薄膜內部的超結構是創新薄膜功能與改善性能的基礎。本研究探討聚丙烯薄膜延伸過程中的延伸溫度、延伸速率、延伸比率等控制參數對薄膜的超結構之影響，並調查膜內形成結構變化與延伸參數間的關聯性，以做為提升或創新薄膜物性的基礎。研究中採用本實驗室自行開發的延伸機構來對聚丙烯薄膜進行單軸延伸實驗，改變延伸溫度、延伸速率、延伸比率等參數，並利用偏光顯微鏡和掃描式電子顯微鏡對延伸後之薄膜實施結構觀察，探討這些參數對高分子薄膜的內部結構影響。研究結果顯示，聚丙烯薄膜經單軸延伸後會產生類似箏形結構以及破斷結構，延伸溫度和延伸倍率會影響其箏形結構和破斷結構的大小以及外觀。當延伸溫度越低時，整體結構大小較不一；反之當溫度越高，整體結構大小分佈較均勻。當延伸倍率越高時，箏形結構尺寸會較大且外型較細長。延伸實驗中發現延伸速度對試片內部結構的影響不大，整體結構不會隨著延伸速度的改變而有明顯的差異。

Effect of Super-structure in Polypropylene Film during Extension process

Student : Chung-Cheng Su

Advisor : Ren-Haw Chen

Department of Mechanical Engineering
Nation Chiao Tung University

Abstract

The super-structure in polymer can seriously affect products properties, and thus investigating super-structure properties is the key to improving polymer film quality. Polypropylene film was used to examine the effect of different extension temperature, extension speed and extension rate during polymer film extension process. This study use a lab developed extension device that can change the extension temperature, extension speed and extension rate, and observed the super-structure in polymer film using polarizing optical microscope and scanning electron microscope. The experiment shows that polypropylene film exhibits similar kite-shaped and damaged structure during extension process, and the extension temperature and extension rate impact the uniformity of kite-shaped and damaged structure, the structure of polymer film is more uniform under increasing extension temperature .The shape of kite-shaped structures are larger, longer and thinner under high extension rate; on the other hand, the effect of extension speed on polymer structure is not obvious during polymer film extension.

致謝

在這兩年的研究所生活中，首先要感謝陳仁浩老師在研究上耐心的指導，也會不斷地引導我研究的方向以及重點，當遇到瓶頸時老師也會提供許多方法以及意見，讓我在這兩年中學習到相關的專業知識，並且學習到獨立研究的能力，在此對老師獻上最深的敬意。

同時也感謝兩年來相處的研究室成員，感謝曾國銓學長和陳亮瑜學長在研究知識與實務經驗上提供了許多寶貴的意見，並且在儀器操作上提供許多的幫助；也感謝各位學弟在生活上幫忙處理瑣碎之事，使我能夠專心在研究的事務上。

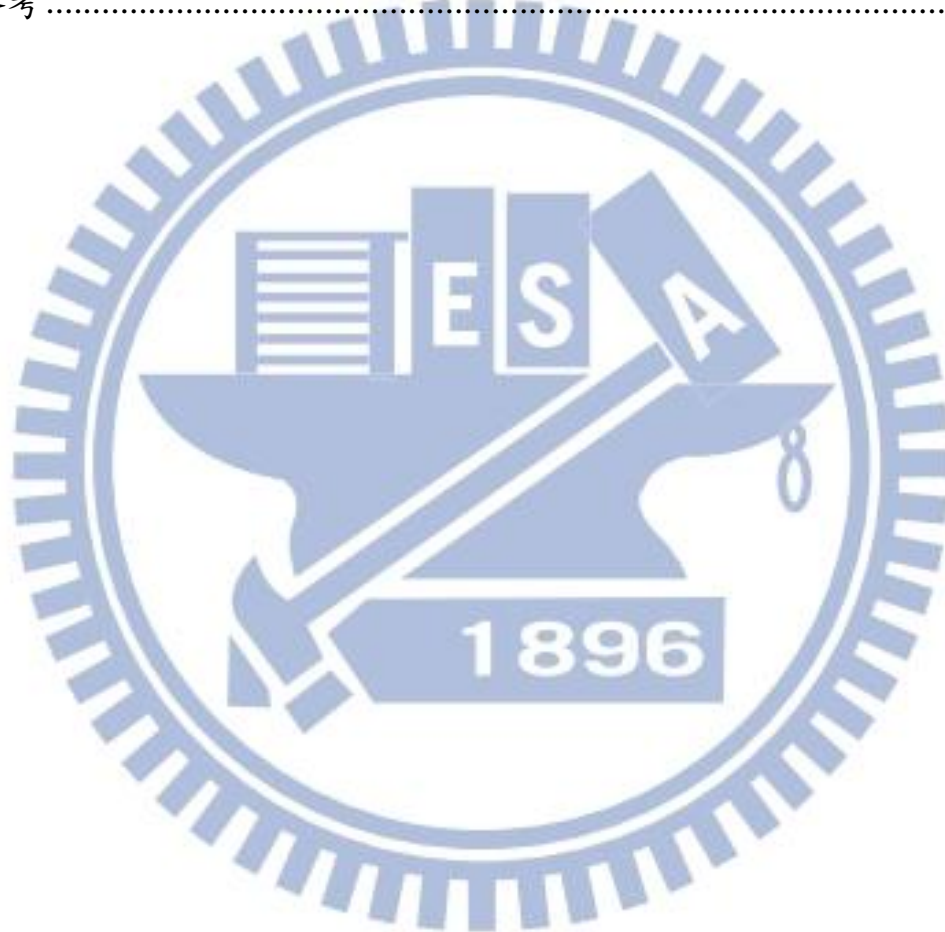
感謝張豐志教授實驗室的同學以及學長在 DSC 和 TGA 測量儀器上的幫助，感謝中原大學陳夏宗教授實驗室的王梓任同學、賴信安同學、李冠樺同學以及學長在實驗經驗上的分享，以及實驗量測的幫助，同時也感謝楊育森同學在材料上的協尋以及測量方法的協尋。

最後感謝家人這兩年給予生活上以及精神上的支持，使我在求學生涯中衣食無虞，讓我能順利完成學業，感謝他們在我背後默默的支持與付出。

目錄

圖目錄.....	VI
表目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 文獻回顧	2
1.3 研究動機與目的	5
1.4 研究方法	6
第二章 高分子薄膜延伸製程及薄膜之評估	8
2.1 高分子加工性質	8
2.2 延伸技術	9
2.3 超結構與結晶型態	10
2.3.1 超結構定義	10
2.3.2 高分子結晶性與結晶形成之條件	11
2.3.3 結晶型態	13
2.4 高分子薄膜的評估方法	15
2.4.1 偏光顯微鏡分析	16
2.4.2 掃描電子顯微鏡分析	23
第三章 高分子薄膜延伸實驗	26
3.1 實驗目的與實驗設計	26
3.2 延伸設備	28
3.3 高分子薄膜材料	34
3.4 延伸薄膜成型品檢測	36
3.5 實驗方法	38
第四章 延伸加工對高分子薄膜之影響	39
4.1 實驗參數	39
4.2 結果與討論	40

4.2.1 延伸倍率對高分子薄膜延伸構造之影響	40
4.2.2 延伸速度對高分子薄膜延伸構造之影響	48
4.2.3 延伸溫度對高分子薄膜延伸構造之影響	55
第五章 結論與建議.....	62
5.1 結論.....	62
5.2 改進建議與發展	63
文獻參考.....	64



圖目錄

圖 2.1 逐次雙軸延伸	10
圖 2.2 七大結晶系統[26][28]。	13
圖 2.3 物質結構的長度特徵所適用的探測儀器。 [31]	15
圖 2.4 Snell's Law	17
圖 2.5 物體的光學性質分類。	18
圖 2.6 XZ 平面上一軸性結晶的正結晶與負結晶。	20
圖 2.7 一軸性結晶的折射率曲面。	20
圖 2.8 二軸性結晶的正結晶與負結晶。	21
圖 2.9 二軸性結晶的折射率曲面在三平面下之投影。	22
圖 2.10 光學二軸性結晶的折射率曲面。	22
圖 2.11 歐傑電子產生示意圖。	24
圖 3.1 實驗規畫整體架構圖	27
圖 3.2 延伸設備設計圖(a)斜角圖(b)底面	29
圖 3.3 整體設備外觀。	30
圖 3.4 聚丙烯薄膜之熱重分析(TGA)結果	35
圖 3.5 利用微熱差掃描卡計(DSC)量測聚丙烯薄膜之曲線圖	35
圖 3.6 偏光顯微鏡	37
圖 3.7 左為 $\lambda/4$ 補償板，右為 λ 補償板	37
圖 3.8 試片上以利延伸倍率觀察所標記之點	38
圖 4.2 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 3 倍、 100X.....	43
圖 4.3 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 3 倍、 1000X.....	43
圖 4.4 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 4 倍、	

100X.....	44
圖 4.5 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 4 倍、	
1000X.....	44
圖 4.6 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 5 倍、	
100X.....	45
圖 4.7 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 5 倍、	
1000X.....	45
圖 4.8 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 6 倍、	
100X.....	46
圖 4.9 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 6 倍、	
1000X.....	46
圖 4.10 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 7 倍、	
100X.....	47
圖 4.11 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 7 倍、	
1000X.....	47
圖 4.12 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 10 rpm，	
100X.....	50
圖 4.13 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 10 rpm，	
1000X.....	50
圖 4.14 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 20 rpm，	
100X.....	51
圖 4.15 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 20 rpm，	
1000X.....	51
圖 4.16 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 30 rpm，	
100X.....	52
圖 4.17 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 30 rpm，	
1000X.....	52
圖 4.18 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，	

100X.....	53
圖 4.19 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，	
1000X.....	53
圖 4.20 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 50 rpm，	
100X.....	54
圖 4.21 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 50 rpm，	
1000X.....	54
圖 4.22 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 55°C，	
500X.....	57
圖 4.23 延伸 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 55°C，1000X	
.....	57
圖 4.24 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 75°C，	
500X.....	58
圖 4.25 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 75°C，	
1000X.....	58
圖 4.26 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 95°C，	
500X.....	59
圖 4.27 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 95°C，	
1000X.....	59
圖 4.28 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 115°C，	
500X.....	60
圖 4.29 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 115°C，	
1000X.....	60
圖 4.30 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 135°C，	
500X.....	61
圖 4.31 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 135°C，	
1000X.....	61

表目錄

表 2.1 七大結晶系統。	14
表 3.1 伺服馬達規格。	31
表 3.2 控制器規格。	32
表 3.3 減速機規格。	33
表 3.4 加熱片規格。	33
表 4.1 馬達轉速和實際延伸速度對照表	48
表 4.2 各延伸溫度下箏形結構的大小範圍	56



第一章 緒論

1.1 前言

自人類有文明以來，高分子就已經被廣泛的運用，舉凡棉、麻、絲、角等，都是自然界常見的天然高分子。在十九世紀前人類所使用的高分子通常取自於自然界，並且加以加工利用；在十九世紀時人類最早使用的天然高分子材料硝化纖維塑料(Celluloid)被製作出來，利用化學添加使得高分子製品更加的耐用。進入二十世紀後，高分子材料被人類大量使用，並且也發展出許多不同性質和功能性的材料，經過此階段的發展，使得高分子材料對人類史上無論是文化領域以及生活方式都產生了重大的影響，時代雜誌也認為高分子材料是二十世紀人類最重要的發明。

所謂的高分子是由大量重複的單體(Unit)小分子聚合而成，因此高分子又被稱為聚合物(polymer)或是高聚物 (high polymer)。其長鏈特性不同於以往的金屬以及陶瓷材料，硬度與熔點較低，但是卻有著高強度、高彈性、高黏度、加工容易、多元化的成型方式、價格便宜、質量輕巧、外表美觀、精密度大、化學鈍性等優點，使得高分子的相關製品在我們日常生活中隨處可見，運用性也相當廣泛，在機械、電機、建築、食品、農業、航空等方面都占有重要地位[1]。

依照用途將高分子材料分成五類：塑料、橡膠、纖維、塗料以及黏合劑。近年來高分子的發展則是著重於功能性高分子，在分子多樣化的應用以及發展下，而延伸出的塑膠種類繁多運用性更是廣泛。工程塑膠即是在廣泛應用的前提之下所誕生的高分子材料，其力學強度要求高、擁有良好的耐熱性、耐衝擊性、耐磨耗性、耐疲勞性、工作溫度範圍廣等優點，因此可以用來替代金屬以及陶瓷材料。然而功能性的高分子也慢慢在農業生產中使

用，將高分子薄膜用於渠道防滲中，可使得土壤的保水力增加，並且有效的利用水資源，減少珍貴水源的浪費，可以提高水資源的使用效率達 15% 以上，這對於缺水地區的農業發展是一大幫助。

因為功能性的高分子材料被廣大的運用，這些年來更是極力在發展功能性高分子薄膜。無論是單層、多層薄膜都可以被廣大的利用，其運用範圍從傳統民生工業到高科技產業，可以說是非常有潛力的材料。因此備製高性能高分子薄膜為世界產學界發展的關鍵技術之一，但是由於薄膜延伸製程中薄膜之物性無法有效的調控，例如薄膜尺寸、雙折射率等等，這仍然是各界所努力突破的目標[2]。

1.2 文獻回顧

由於高分子材料有著許多獨特的性質，因此高分子材料在材料科學中有著一定的重要性。一般而言，高分子材料的熱膨脹或熱膨脹係數會比金屬以及陶瓷材料還要高，高分子材料的熱膨脹和溫度升高的相關曲線並不是成正比，而是會產生不規則的變化。聚合物內的結晶成長緩慢，各單獨結晶(single crystals)體極微小，在結晶生成後通常會形成片狀結晶體(platelets)；此種微小結晶體亦會因為材料急速冷卻而發展成球晶(spherulites)。球晶間或結晶間的引力和分子間或分子內的引力關係，影響了高分子材料的機械性能[3]。科技的進步，對產品的需求規格提高，因此近年來針對高分子材料改質、功能性增加、擴大應用範圍等等，都是高分子材料領域的重要課題。若搭配延伸製程進行實驗觀測和理論評估做比較，可使高分子材料的性質改變，提高使用的範圍，並且可以創造更高價值的產品。其實高分子的延伸以及分子間的排列有著密切的關係，成型加工時的外加條件會決定膜內結構的特性，

因此如何控制高分子薄膜的物性為現在重要的研究領域之一。[4]

此外延伸後試片的檢測也是重點之一，試片的前處理及切片、觀察的技術、影像的解析這三點由其重要[5]。目前沒有一種儀器可以涵蓋所有結構的檢測，通常在微結構檢測中會視所觀察結構大小而使用不同的儀器。以具觀的量測方法有以下四種：吸收光譜、折射率及方像量測、熱性質量測、緩和時間。超結構之觀察手法一般分成三類：(1)直接型態觀察：光學顯微鏡、電子顯微鏡、原子力顯微鏡；(2)利用散射、繞射原理觀察：光散射、中子散射、X光繞射、電子繞射；(3)超結構性質判定。[6]

經過延伸製程後的高分子薄膜會發生物性上的改變，其結晶性質、光學性質、結構等等，都會有著變化產生。而延伸製程的控制參數包含延伸溫度、延伸速率、延伸時間、加熱和冷卻時間等等，不同的參數控制會產生不同的薄膜物性變化。Dr. Akira Funaki 等人研究螺桿的幾何形狀以及薄膜拉伸後快速淬火，使得聚丙烯(PP)薄膜的透明度提升，並且研究此薄膜為近晶結構，也就是 α -單斜晶相，由於球晶與基體間的密度和折射率差異性減少，所以提高了PP透明度[7]。Takeuchi 等人為了改善薄膜的楊氏系數，所以對聚甲醛(POM)薄膜進行微波加熱延伸實驗，並且在室溫下進行延伸試驗，用廣角 X 光進行結果測量；此外也對試片進行雙折射測量以及脈衝核磁共振測量，討論當延伸率不同時，其薄膜的物性變化情形[8]。Cheol Cha 和 Robert Samuels 利用聚苯胺(PANI)分別以旋轉塗佈和溶液鑄膜進行高分子薄膜製作，並且觀察個別的雙折射變化，不同的製作和變形過程，會產生不同的分子結晶方向性，一般而言延伸方向雙折射率都有明顯的增加，這是因為高分子薄膜的分子排列方向產生改變所導致[9]。

這些物性的變化需要透過各種方式去做檢測，其檢測方式包含光學性質檢測、結構檢測，結晶度檢測等等。Toru Ube 等人利用掃描近場光學顯微鏡(SNOM)結合螢光標記技術，對於在玻璃轉

換溫度之上做單軸延伸的單鏈多層高分子(甲醇異丁烯酸)薄膜的變形情況進行掃描,其應力所引起的外部變形會引發節段性的方向發展,再利用雙折射以及紅外線吸收雙色效果來觀察之。對多樣性的單鏈結構進行分析計算鏈沿著軸線的延伸尺寸,並且計算整個鏈的主軸與延伸軸之間的夾角[10]。Pietralla 等人以理論公式討論聚乙烯(PE)薄膜在單軸延伸下的情形,並且考慮內部磁場的影響,主要探討聚乙烯在不同延伸率下對其雙折射率的影響。理論求解得知,當延伸率越大時,聚乙烯薄膜的雙折射率變化越大[11]。

石原英昭等人利用小角光散射進行觀察延伸後的聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜,實驗過程中藉由控制縱向及橫向延伸比率搭配溫度控制,製作出不同延伸條件的薄膜,延伸後的薄膜經過檢測後得到四葉和四條紋的蝴蝶狀圖案,其為輸出峰值強度的所在處,他們認為因配向結晶所導致的密度增加與結構改變所產生的微孔洞彼此之間有密切的關係,薄膜內部的超結構取決於拉伸方式以及溫度控制[11]。山田敏郎等人利用有限元素分析法來研究聚對苯二甲酸乙二酯(PET)雙軸延伸時薄膜的厚度變化,延伸實驗後結果與有限元素分析法吻合[13]。小川浩等人利用聚對苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和四亞甲基乙二醇(PTMG)以不同成分比例製作薄膜,並且利用偏光顯微鏡、小角度光散射、拉伸試驗、紅外線光譜儀等儀器來進行薄膜延伸後薄膜的超結構和透明度變化,並且利用微熱差掃描卡計(DSC)測量薄膜的結晶度[14]。El-Tonsy 等人對聚丙烯(PP)以及高密度聚乙烯(HDPE)進行延伸試驗,發現試片在延伸時會產生頸縮現象,並且將延伸後試片利用偏光顯微鏡進行片段觀察,發現在頸縮處的中間點其分子排列度、雙折射率都較其他處高[15]。藤田伸二等人對聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜橫向延伸後薄膜的分子取向,並且研究影響分子取向的形成原因和條件為何。他們發現薄膜延伸的中間區域,其拉伸比例較高,分子

取向度也會相對增高；並且利用微波控制系統精準的控制薄膜的厚度，藉由微波傳輸強度得知分子間的相互作用，利用角度測量來得知分子取向。他們發現分子取向和橫向延伸以及穩定加熱源有密切的關係[16]。

此外 Seyed H. Tabatabaei 等人以兩種不同分子量的聚丙烯依不同比例混和以雙螺桿擠出機製作高分子薄膜，以冷拉伸和熱拉伸的方式去進行薄膜延伸實驗，比較聚丙烯在不同分子量下延伸對薄膜孔洞之影響；並且觀察退火對高分子試片之影響，得到在退火溫度為 140°C 時，其薄膜的結晶狀況最佳。之後他們以線性聚丙烯(PP)和高密度聚乙烯(HDPE)製作出的多層膜以 55% 的冷延伸和 175% 的熱延伸來進行延伸實驗，觀察出多層膜以相同條件下延伸，可以發現高密度聚乙烯(HDPE)的孔隙結構會比聚丙烯(PP)還要來的大；同樣也進行退火來觀察多層膜的結晶狀況，並且觀察多層膜層與層之間的變化[17][18]。吉田真吾等人建立 in-situ 的觀測系統，以等規結構的聚丙烯(IPP)在室溫 20°C 下進行單軸和雙軸延伸，並且即時觀測延伸過程時薄膜的分子取向變化[19]。

無論我們使用怎樣的方式做高分子薄膜延伸檢測，所觀察到的結果都與一般薄膜延伸結果相近。當延伸倍率越大時，結晶度、分子排列效果、雙折射率以及楊氏係數等都會越大，這些實驗結果與理論分析作比較，可發現符合性極高；也發現使用單軸或雙軸延伸、延伸速度、延伸溫度都與材料本身的性質息息相關。

1.3 研究動機與目的

高分子薄膜在目前各領域上包括生醫、太陽能、光電等被廣泛運用，這些年來更是極力在發展功能性高分子薄膜。無論是單層、多層薄膜都可以被廣泛的利用，其運用範圍從傳統民生工業到高科技產業，由於運用範圍涵蓋各大領域，因此薄膜改質就更

顯的相當重要，可以說是非常有潛力的材料之一。現在的成型加工除了使用熱和壓力等控制參數外，更加入的電場、紅外線照射等參數控制，其中以加入電場對液晶性高分子之配向和折光性質的研究最為突出，例如光學補償膜、相位差膜等等，這些高分子薄膜的製作也改變了多 3C 產品的發展方向[20]。

高分子薄膜內的超結構是影響薄膜功能性的重要因素之一，例如膜內球晶大小會影響薄膜的透明度，若結晶具方向性時其力學強度較強；進行延伸時所產生的網狀空孔構造更是影響著其總表面積。延伸製程和分子排列的關係是緊緊相扣的，成型加工時的外加條件，更是決定高分子薄膜內部超結構的特性，不同的超結構以及化學性質會使高分子薄膜有著不同的機械性質、磁學、光學、電學等性質[4]。

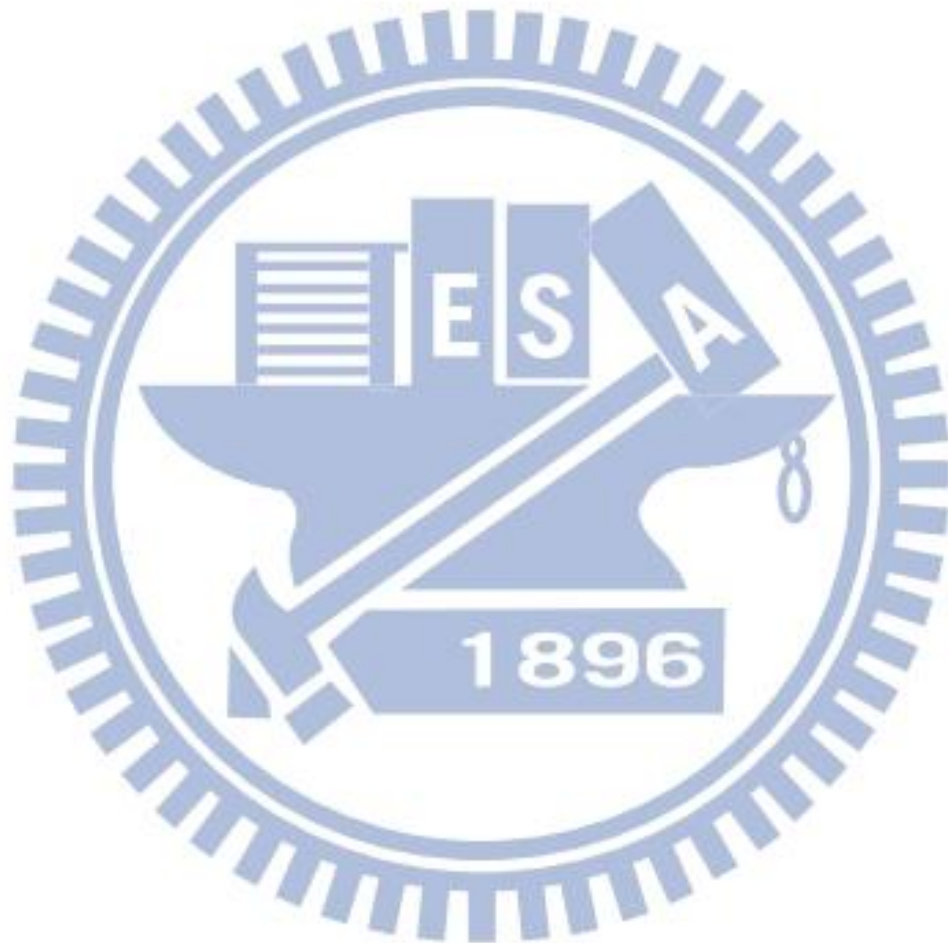
本研究擬探討聚丙烯薄膜延伸過程中的延伸溫度、延伸速率、延伸比率等控制參數對薄膜的超結構之影響，並調查膜內形成結構變化與延伸參數間的關聯性，以做為提升或創新薄膜物性的基礎。

1.4 研究方法

本研究採用本實驗室自行開發的延伸機構來對高分子薄膜進行單軸延伸實驗探討，以調查延伸溫度、延伸速率、延伸比率、加熱時間等參數對高分子薄膜的內部結構影響，找出決定高分子薄膜超結構產生之原因，並且試圖找出可以控制超結構的實驗參數。

該延伸實驗裝置係利用伺服馬達做為拉伸動力之來源，搭配傳動軸、加熱源、拉伸滾輪等零件所組裝出的延伸機構以供進行實驗。研究中所選用的實驗材料為聚丙烯(PP)薄膜，試片大小為 50mm*500mm，延伸方式為單軸延伸。

延伸過後的高分子薄膜經切片處理後，將使用偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope ; POM)、掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope ; SEM)進行超結構以及結晶分布狀況分析。



第二章 高分子薄膜延伸製程及薄膜之評估

2.1 高分子加工性質

高分子材料在固態以及液態兩相中的狀態可稱為黏彈性體，黏彈性體擁有固態以及液態的特性，其中的相變化不像一般物質三態變化一樣有停止升溫吸收潛熱的狀態，而是經過玻璃轉換溫度(glass transition temperature, T_g) 之後由玻璃態轉變成橡膠質，其中比熱會改變，但是不像一般物質的三態變化一樣，有明顯的潛熱變化(creep)，持續加溫達玻璃轉換溫度以上時，無定形高分子材料會繼續經過類橡膠態、類樹膠態之後將會變成液態。結晶型態的高分子材料若加熱到大於玻璃轉換溫度但未達到熔融溫度(melt temperature, T_m)時，其仍保有可撓性以及可熱塑性。

結晶型態的高分子材料在常溫時會呈現玻璃態，當加熱溫度達到玻璃轉換溫度之上時，則會呈現類橡膠態。結晶型態的高分子在類玻璃態時具有些許的可撓性、略耐衝擊性、但是不具彈性；在類橡膠態中，因為高分子內部的鏈交結，使得此狀態內的材料在受到微弱的力量作用時，會改變外型或者迅速流動。[21]

本研究將高分子加熱至玻璃轉換度以上，熔融溫度以下，使得高分子薄膜具有可撓性以及可熱塑性下進行單軸延伸實驗，並且觀察其結構上之改變。

2.2 延伸技術

延伸技術可分為單軸延伸和雙軸延伸，其中單軸延伸包含縱向單軸延伸以及橫向單軸延伸兩種；雙軸延伸可分同時雙軸延伸和逐次雙軸延伸兩種。在成型加工時，利用延伸製程來改變分子配向，藉此來改善機械性質、透明度、耐熱性、介電絕緣性質等等特性，因此延伸製程是一種工業上常用的加工方式[22]。以下將介紹各延伸種類：

- (1) 橫向單軸延伸：延伸設備只有橫向延伸的方式，高分子薄膜在機構中主要為橫向收縮。此延伸設備由於只有橫向延伸，所以薄膜縱軸方向力學性能較低，加工過程中由於要控制縱軸不延伸，因此會導致加工緩慢，降低生產力。
- (2) 縱向單軸延伸：利用縱向滾輪的速度差異來做縱向延伸，此延伸設備由於只有縱向延伸，所以薄膜橫軸方向力學性能較低，加工過程中由於要控制橫軸不延伸，因此會導致加工緩慢，降低生產力。
- (3) 同時雙軸延伸：延伸設備為上述兩種延伸方式的結合，同時對高分子薄膜做橫軸以及縱軸延伸，因此薄膜縱橫方向的機性質較佳，由於為同時雙向延伸，因此機構上設計要考慮干涉產生，此外同時雙軸延伸在生產速度上較慢，難以達到連續生產，因此不被一般工業產業所考慮。
- (4) 逐次雙軸延伸：結合單軸以及雙軸延伸，與上者較不一樣的是縱橫軸拉伸分開進行，如圖 2.1 所示。由於分段進行拉伸，使得機構設計上方便也簡單許多，並且可以搭配一般工業的連續生產製程，以達到穩定化量產，產品品質也要為穩定，此為目前最常用的延伸機構種類[23]。

Ext : Extruder (擠製機) CA : Casting (滾軋)
MD : Machine Direction (縱軸延伸機構)
TD : Transverse Direction (橫軸延伸機構)
TS : Thermo set (熱固定機構)
TM : Trimming (修邊機構) FW : Forming Winder (捲收機)

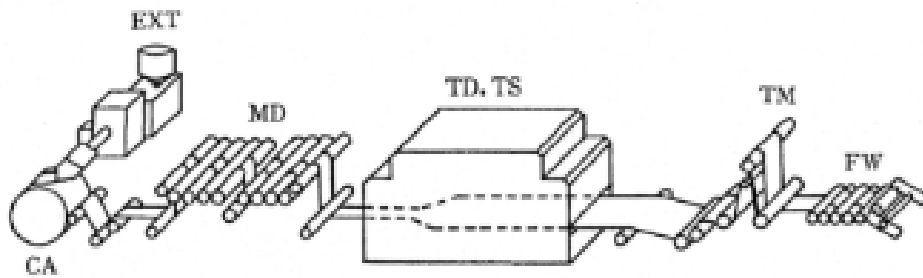


圖 2.1 逐次雙軸延伸

2.3 超結構與結晶型態

2.3.1 超結構定義

高分子化合物本身是由大量的單體構造彼此以共價鍵結合而成的，但其中氫鍵 (hydrogen bonding)、偶極交互作用力 (dipole interaction)、凡德瓦力 (van der Waals) 極少數離子鍵 (ionic) 統稱次要鍵結力 (secondary force) 卻是對於其特性影響最大。這些作用力在小分子化合物的特性表現上占有決定性作用，因此我們可以說高分子化合物的特性是由於其大量且重複的小單體結構之間藉由本身的可彎曲性在分子間產生強大的作用力以及機械性的交纏現象所展現出來的[24]，而依據其本身分子內、分子本身以及分子之間的結構，可以分成以下幾種：

- (1) 一次結構 (primary structure)：分子內結構，表式鏈之構造單位 (structure unit)，如：順式、反式，同排、對排等，即高分子的化學及組態 (configuration)。
- (2) 二次結構 (secondary structure)：分子本身結構，指高分子鏈之排列狀態，及其構造形狀 (conformation)。其結構包含伸展鏈 (extended chain)、雜亂捲繞 (random coil)、規則性捲繞 (folded chain) 及螺旋體 (spiral chain or helix)。高分子和高分子溶液的二次構造大多為雜亂捲繞體；蛋白質以及核酸 (DNA、RNA) 則為螺旋體結構。
- (3) 三次構造 (tertiary structure)：分子鏈間的聚集結構，雜亂捲體之細胞狀結構、麵糰結構、鬚狀微泡結構 (Fringed-Micelle structure)、折疊鏈 (folded-chain) 之高分子結晶與重疊螺旋體 (Super-helix)。
- (4) 超結構 (舊稱四次構造 quaternary structure)：即數種三次結構同時分佈於同一高分子內，依其不同的排列方式，產生獨特的特性，進而相互影響高分子的性能，也是決定成形品性能的最直接因素。超結構有單斜晶、球晶等等，其受一次構造影響甚大。另外還有由兩種以上的高分子混合產生相分離而產生之結構。

2.3.2 高分子結晶性與結晶形成之條件

高分子化合物若是依照其結晶性來分類，則可以分為不定形高分子 (amorphous polymer) 以及結晶性高分子 (crystalline polymer) 兩種，不過結晶性高分子實際上應該稱為半結晶性高分子 (semi-crystalline polymer)，因為尚未製造出 100% 結晶的高分子。

以下為分別對不定形高分子和結晶性高分子進行講解：

- (1) 不定型高分子：在室溫下會呈現玻璃態（glass state）塑膠，質地較為堅硬；若溫度提高到玻璃轉換溫度(glass transition temperature； T_g)時，不定形高分子則呈現柔軟的橡膠態（rubbery state）；若溫度再提高到超過高分子熔點(melting temperature； T_m)時，此時高分子則呈現液態。不定型高分子在冷卻時，分子鏈呈現雜亂無秩序的纏繞，分子間堆疊方式為隨機排列，因此不定形高分子材料多為透明、同向性(各個晶粒的結晶方向是任意的)材料。
- (2) 結晶性高分子：當溫度加熱到玻璃轉換溫度之上時仍保有一定的可撓性；若繼續升溫到熔點時，結晶性高分子則會呈現熔融狀態具黏滯性的流體；當溫度下降時，受分子間作用力影響而產生超結構，此超結構是決定高分子特性表現的主要因素。結晶性高分子會呈現三維規則性排列，一般而言較不透光且具異向性(各個晶粒具有特定的結晶方向)，結晶構造使其機械強度較佳。當高分子熔體在應力下進行結晶時，其形態與未受應力作用時的結晶有明顯的差異，此現象在射出成型、擠製成型等高分子加工成型時效果更加顯著。具有方向性的結晶性高分子材料能使得單一方向具有高強度，因此如何控制這結晶方向為商業重要技術之一。

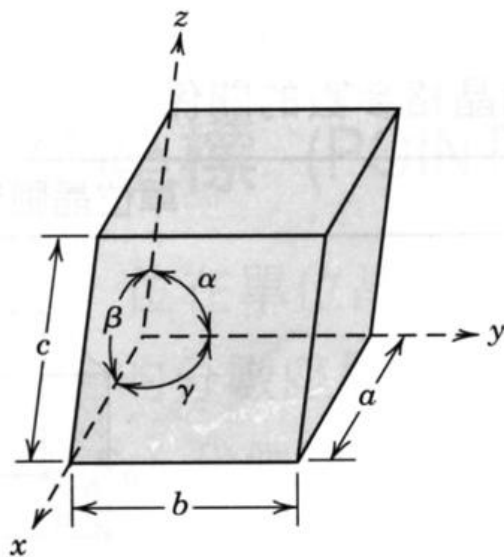
高分子材料要產生結晶需要規則排列的鏈狀結構，使分子鍊填入規則的晶格（crystal lattice），因此呈現立體結構的規則性聚合物較容易形成結晶構造。短而無規則的支鏈會阻礙分子主鏈排列於規則晶格中，影響結晶構造之生成。此外除了分子鏈需要有規則性之外，分子之間的次要鍵結力也扮演著重要的角色，次要鍵結力必須大到足以克服熱能所產生的亂度效應（disordering effect），才能將分子鏈保持於晶格中，所以氫鍵及強的偶極交互作用力可

促進結晶構造的形成。決定高分子結晶最重要的因素之一為方位性(tacticity)，一般來而言結構為同排(isotactic)和對排(syndiotactic)的高分子具有結晶行為，而雜排(atactic)結構的高分子大多不具結晶行為[25]。

2.3.3 結晶型態

結晶固體中原子有順序性的重複排列形成一個重複性架構，為了方便將結構在系分成更小的重覆實體，因此稱其為單位晶胞 (unit cell)，根據分子鏈複雜程度，晶胞可由數十至數百個原子構成。分子團內的原子受到共價鍵控制，而分子團間則藉由凡得瓦爾力或氫鍵聚集在一起，由於分子鏈朝特定方向排列，分子間僅靠微弱鍵結聚合，因此結晶具有異向性。

結晶形態種類多樣，但是亦可以由一法則歸納之，因為各結晶形態不同而設有不同的結晶軸、軸率等[25]；因此由所有結晶系統座標軸 (x, y, z) 以及角度 (α, β, γ)，根據不同座標軸及角度的組合，可構成基本的七大結晶系統，如圖 2.2 以及表 2.1 所示。



晶體系統	軸的關係	軸夾角	單位晶胞幾何
立方	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
六方	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
正方 (四方)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
菱方	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
斜方	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
單斜	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
三斜	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

圖 2.2 七大結晶系統[26][28]。

表 2.1 七大結晶系統。

結晶系統	長度	軸角
立方晶	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方晶	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
四方(正方)晶	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
菱方晶	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
斜方晶	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
單斜晶	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
三斜晶	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

不同結晶系統將呈現出不同的材料性質，以光學性質為例，四方晶系 (tetragonal system) 及六角晶系 (hexagonal system) 屬單軸晶體，當光線進入結晶時，除了主軸 c 軸方向，其他方向的光線將被分為尋常光 (ordinary ray) 及非尋常光 (extraordinary ray) 兩種速度及折射率不同的光；至於斜方晶系 (rhombic system)、單斜晶系 (monoclinic system)、三斜晶系 (triclinic system) 則屬於雙軸晶體，當光線進入結晶時，將被分為兩個互相垂直的非尋常光[29]。

當我們在觀察結晶結構時，常常會討論到結晶的對稱，其中所謂的結晶對稱面 (planes of symmetry) 為一個假想之平面，通過晶體中心將晶體平分為兩半；軸對稱面 (axial symmetry plane) 為沿晶體兩軸通過的一個平面，能使該晶體平分或均等；對角對稱面 (diagonal symmetry plane) 為晶相面上通過相對兩角的一個平面，且能平分該結晶體。對稱軸 (axes of symmetry) 為假想通過晶體內的一條線，以此線做為迴轉軸 (axes of Rotation) 將晶體繞此軸做旋轉一定角度之後，其形狀與未旋轉前完全相同，則稱該軸為旋轉軸。對稱中心 (center of symmetry) 位於對稱軸和對稱面上之一點，此點到兩端之晶面和稜之間的距離相等[30]。

2.4 高分子薄膜的評估方法

在二十一世紀的今日隨著科學技術的成熟發展，使得產業走向奈米化科技，也就是因為奈米結構控制著物質整體的特性，使得科學家對於分子結構特性與操控更是有著極大的興趣。

目前也沒有一種儀器可以涵蓋所有結構的檢測，因此通常這些檢測儀器都會互相搭配使用，並且有互補的作用，因此通常在微結構檢測中會視所觀察結構大小而使用不同的儀器。如圖 2.3 所示。

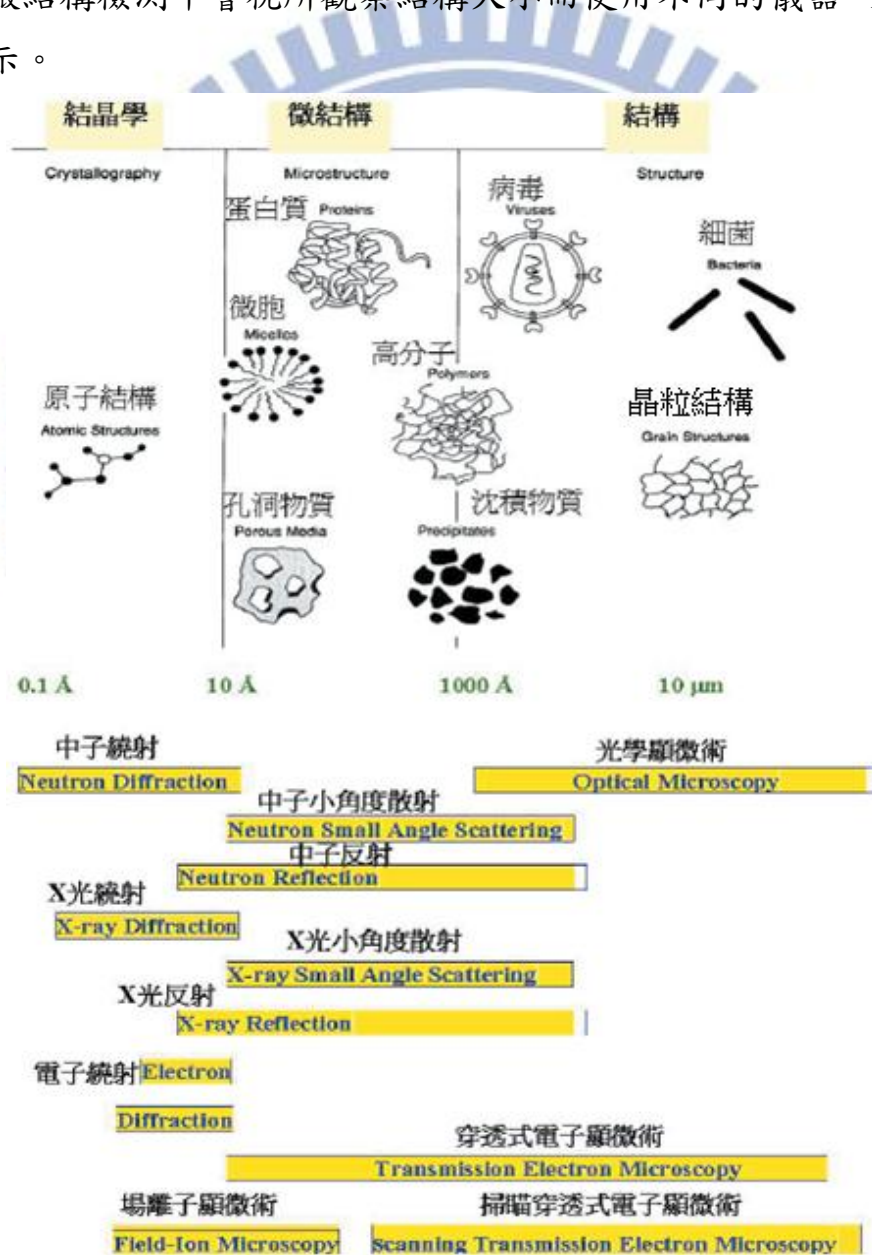


圖 2.3 物質結構的長度特徵所適用的探測儀器。[31]

2.4.1 偏光顯微鏡分析

2.4.1.1 原理

偏光顯微鏡是利用結晶性材料本身的雙折射性質與結晶光軸特性來觀察材料內部的超結構。其作用原理是利用光經過載物台下的偏光板以及目鏡內的檢光板來檢測物體。當光經過偏光板以及檢光板時只有電場為相同方向的光可以通過，光通過偏光板時或產生偏極化現象，使得通過的光保有單一方向的電場。當兩偏光板互相平行時，光源可以直接穿透；若兩偏光板方放互相垂直時，此時稱為交叉偏光(crossed polars)，光源無法通過，此時鏡筒內無法觀測到任何東西，此現象稱為消光現象(extinction)。當偏振光通過結晶性材料時，會產生不同折射率的光，並且產生光程差，此時我們使用銳敏色板來加大光程差，增大光線因干涉作用而產生的干涉顏色之比例強度，藉此分析判斷試片內的結構和形態變化。

2.4.1.2 偏振與雙折射

光波根據振動的特點可以分為自然光與偏光，自然光的振動特點為在垂直光波的傳導軸上具有許多振動面，各平面上的振幅以及頻率都相同；自然光打入物體後經過反射、折射、雙折射以及吸收等現象後，可以在成為只在一方向上振動的光波，這光波稱為偏光或偏振光[32]。

物體的各種光學性在物體內不管任何方向均一致性者稱為「光學的均質體」；在物體內的光學性質方向不同時稱為「光學的非均質體」。氣體、液體、非晶質固體以及結晶體中的等軸晶系皆屬於光學的均質體，其他結晶系的物質則屬於光學的非均質體。其分類如表 2.4 所示。以下將分別對光學的均質體和非均質體做說明：

(1) 光學的均質體(單折射體)：當光線進入物體時無論其進入方向為何，所得到的光波面行進速度、折射率、吸收係數等數值都會具有一定的數值。因此在模擬各項數值時不需考慮方向的測定，且在偏光或天然光均可在光學的均質體中行進。

(2) 光學的非均質性(雙折射體)：屬於正方、六方、斜方、單斜、三斜等晶系中的結晶皆屬於光學的非均質體，因此在做物體檢測時的光線需要偏光 (polarizing light)。一般對於同一方向可以有兩種的直線偏光行進，兩者的振動面呈現直角，光線速度、光波面行進速度、折射率、吸收係數等數值不相同。

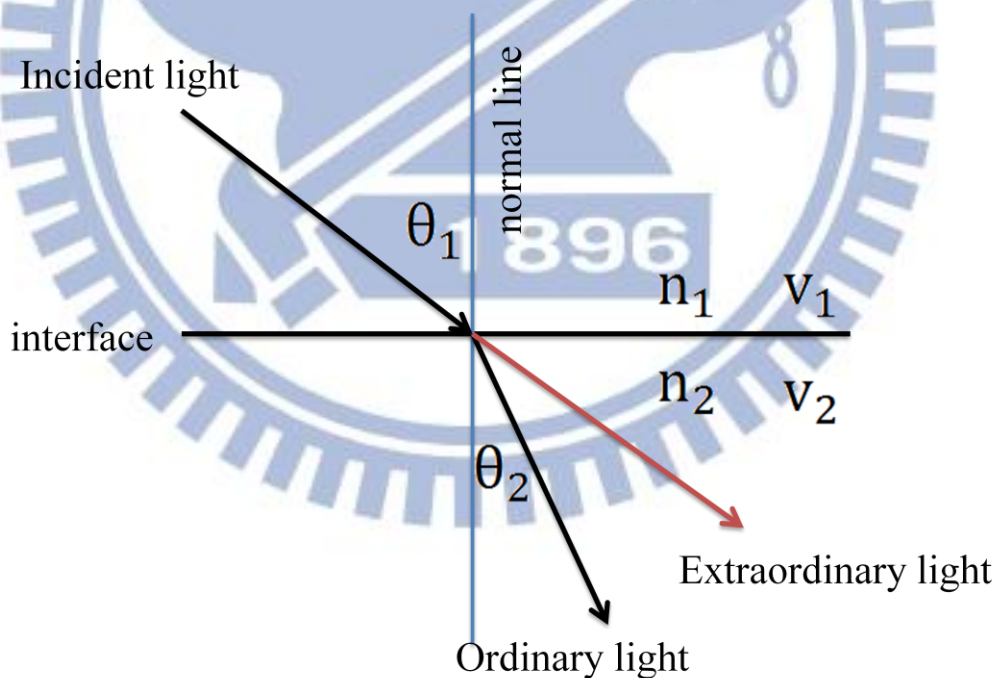


圖 2.4 Snell's Law

當光由介質 1 進入到介質 2 時，因為進入不同介質，使得光速產生不同有了偏折的現象，此現象可以用 Snell's Law 來描述，如圖 2.4 所示。

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1} = n_{21} \quad (2-1)$$

θ_1 ：入射角。

θ_2 ：反射角。

v ：波速，表示光在各介質中的前進速度。

n ：折射率。

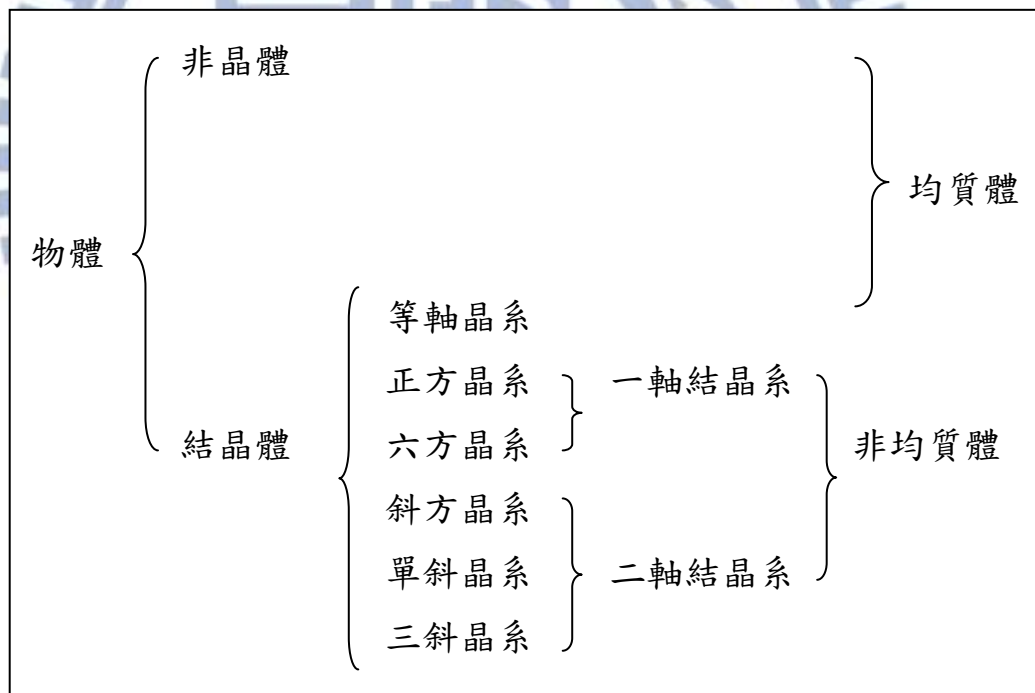


圖 2.5 物體的光學性質分類。

根據圖 2.5，可以清楚知道非均質體包含一軸結晶系和二軸結晶系，以下分別介紹一軸結晶系和二軸結晶系：

(1) 光學的一軸結晶系：

一軸性結晶的傳播光可以分為遵守 Snell's Law 的尋常光(ordinary light)和不遵守 Snell's Law 的非尋常光(extraordinary light)兩種，如圖 2.4，皆屬於線性偏振光，但是兩者的偏振角度相差 90 度，且速度也不同。尋常光的光學係數不受光的行進方向所影響均為定值，所以速度曲面和折射率曲面均為球形；非尋常光的光學係數因為光的行進方向不同而有所差異，因此速度曲面和折射率曲面以光軸為旋轉軸做旋轉會呈現橢圓形。

具有光學相異性材料會有個特定的方向當光線延此方向進入時，不會發生著射現象，我們稱此材料為光軸。在材料上沿著光軸切出的薄片稱作波片。當光線垂直入射時，尋常光和非尋常光會因為折射率不同，產生波程差，可表示為：

$$\Delta n h = x \lambda \quad (2-2)$$

Δn ：雙折射率，兩光線的折射率差。

h ：雙折射材料厚度。

x ：任意數。

λ ：光波長。

對於尋常光會快於非尋常光的波片，會對應為尋常光、非尋常光的快軸及慢軸，當光程差為 $\lambda/4$ 時，稱作 1/4 波片。

光學的一軸結晶有正結晶(positive crystal)和負結晶(negative crystal)兩種。正結晶因為光線行進速度快，所以尋常光的折射率較低；負結晶因為光線行進速度慢，

所以尋常光的折射率較高。若假設尋常光的折射率為 ω ，與光軸垂直的非尋常光折射率為 ε ，尋常光和非尋常光與光軸所夾的 θ 角分別以 n_o 和 n_e 表示，則 n_o 和 n_e 之關係為

$$n_o = \omega \cdot n_e = \omega\varepsilon / \sqrt{(\omega \sin \theta)^2 + (\varepsilon \cos \theta)^2} \quad (2-3)$$

如圖 2.6 所示，則 ω 與 ε 相當於一軸性結晶折射率的最大值與最小值，為此結晶的主折射(principal refractive indices)；正結晶 $\omega < \varepsilon$ ，負結晶 $\omega > \varepsilon$ ，其折射率曲面如圖 2.7 所示。

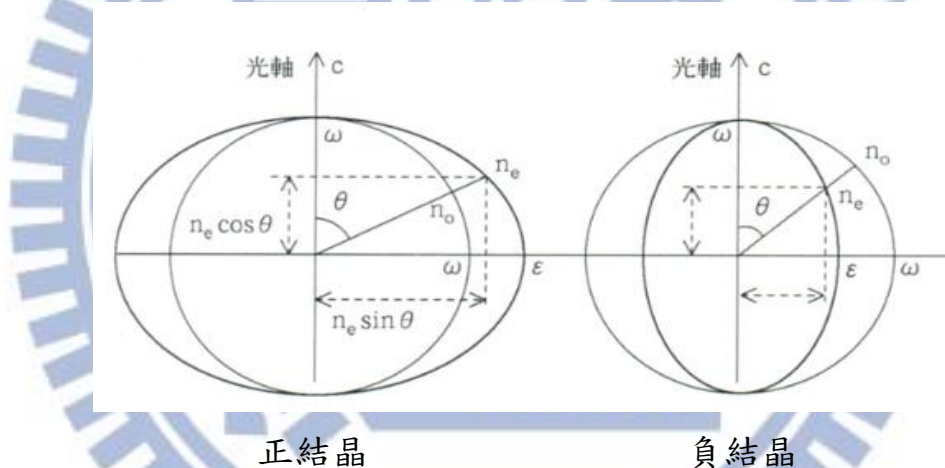


圖 2.6 XZ 平面上一軸性結晶的正結晶與負結晶。

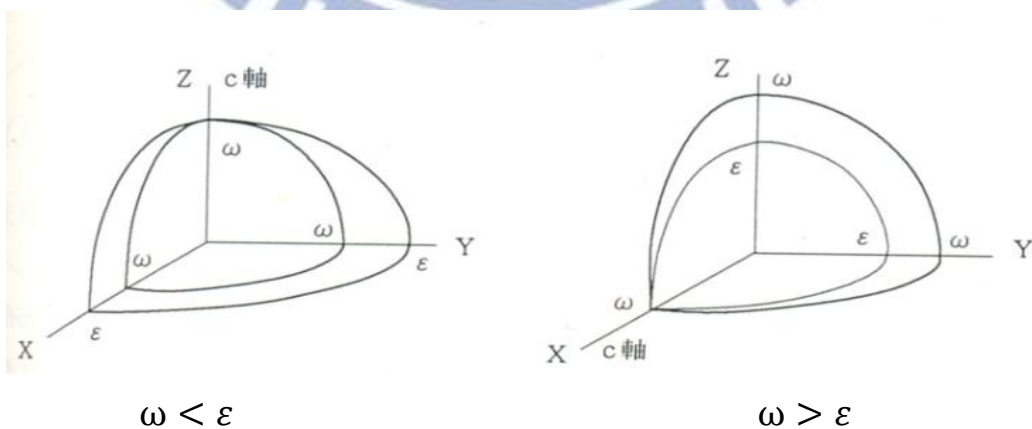


圖 2.7 一軸性結晶的折射率曲面。

(2) 光學的二軸結晶系：

二軸性結晶的傳播光沒有尋常光和非尋常光之區別，光行進至某一方向之二偏光其光學係數因為光的行進方向不同而有所差異。各光學性在 X 軸、Y 軸、Z 軸上具有對稱性，三軸總稱為光學的彈性軸(optical elasticity axis)。當兩條光軸均在 XZ 平面時我們稱 XZ 平面為光軸面(optical surface)，兩光軸之夾角稱為光軸角(optical angle)，通常光軸角取銳角以 $2V$ 表示；Z 軸兩側光軸之間的夾角我們用 2Ω 表示。若 2Ω 之值為銳角時，則此結晶為二軸性正結晶(biaxial positive crystal)，也就是當 $2V = 2\Omega$ ；若 2Ω 之值為鈍角時，則此結晶為二軸性負結晶(biaxial negative crystal)，如圖 2.8。圖 2.9 為折射率在 XY、ZY、XZ 三平面上之投影。圖 2.10 為光學二軸性結晶的折射率曲面。



圖 2.8 二軸性結晶的正結晶與負結晶。

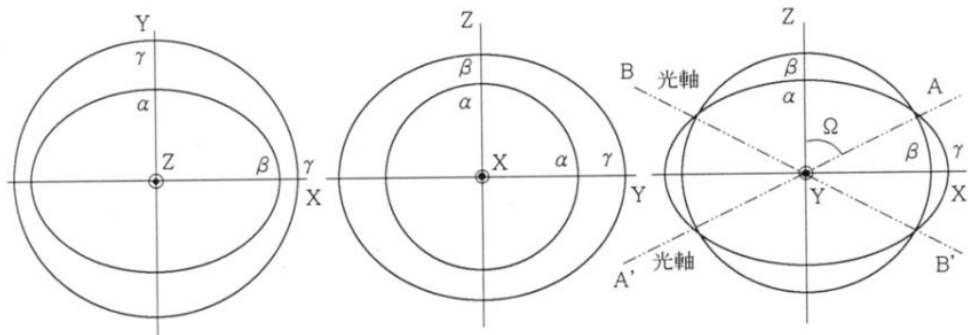


圖 2.9 二軸性結晶的折射率曲面在三平面下之投影。

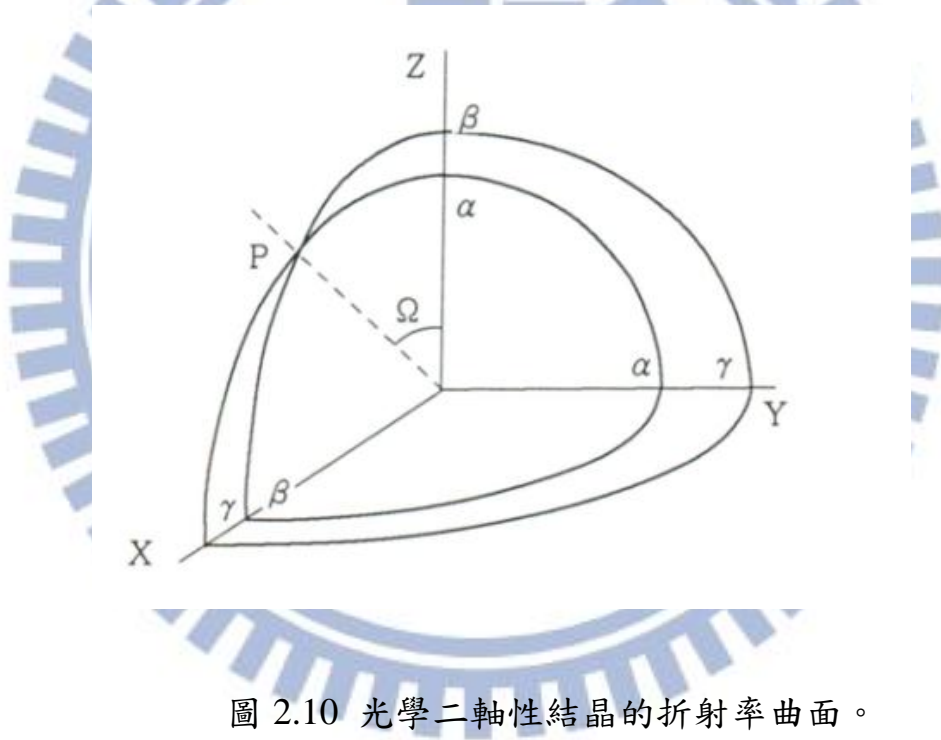


圖 2.10 光學二軸性結晶的折射率曲面。

2.4.2 掃描電子顯微鏡分析

掃描電子顯微鏡(SEM)的成像原理像電視機一樣為逐點成像，和光學顯微鏡以及穿透式電子顯微鏡的透鏡原理成像截然不同。是一種利用電子束掃描樣品表面從而獲得試片資訊的電子顯微鏡，它能產生樣品表面的高解析度圖像，且圖像呈三維，被用來檢測試片的表面結構。

電子槍發出的電子經由 25~30keV 的電壓加速成為高能電子束後，經由透鏡聚焦成為很細的高能電子束，此高能電子打入試片後將會打出各種試片表面的資訊如背散射電子(back scattered electron)、二次電子(secondary electron)、歐傑電子(Auger electron)和 X 射線特徵光子等。利用不同的探測器接收這些資訊進行測，並轉換成電訊號，此電訊號經過放大後搭配顯像管的電子束強度調整，可以在螢光幕上得到試片上的相對點的成像。以下為掃描電子顯微鏡(SEM)影像對比的代表性成因：

- (1) 傾斜角效果：垂直於電子束入射方向試片表面影像最暗，傾斜角度增加，試片表面影像會越來越亮。
- (2) 邊緣效應：試片表面凸出部分影像會變亮。
- (3) 二次電子放出比：二次電子放出量越多，所呈現出來的影像越亮。

高能電子束在試片的一定區域內逐點掃描，同時利用顯像管的電子束同步成像，這樣在顯示幕上就可以得到試片此區域內的資訊分佈。這些資訊的強度、能量分佈和試片的物相、成分、相結構、外貌等有直接的關係。掃描電子顯微鏡(SEM)的成像方式有以下三種：

- (1) 背散射電子成像：當入射電子束以 10~20keV 加速後，打入試片後會從表面 0.1~1 μm 深度發生大約 50%的電子發生大角度散射或多次小角度彈性散射(elastic scattering)。隨著試片的原子數增大，背散射電子比率增加，能量損失和反射深度減小；背散射電子的能量分佈廣，其解析度為 0.1~1 μm 。

(2) 二次電子成像：入射電子機發出二次電子，其能量比一次電子還要小，產生的深度約為 5~20nm；在適合的條件下可以得到電子通道圖案，得到表面層(<5nm)晶體取向的資訊。二次電子對試片的表面電位障和電場梯度敏感，利用這種效應可以得到電壓對比(contrast)，在分析大型積體電路失效部位時十分有用。二次電子成像反映了試片的表面形貌，其解析度為 5~20nm。

(3) 歐傑電子成像：歐傑電子(Auger electron)帶有表面原子化學態的資訊，用歐傑電子成像不但可以觀察試片的表面形貌，也可以得知表面的元素分佈資訊。歐傑電子產生如圖 2.10 所示，入射電子打入試片使得 X 層電子游離，Y 層電子遞補到 X 層並且產生 X 光，為了使結構保持穩態，使得 Z 層電子被激發出，產生歐傑電子。

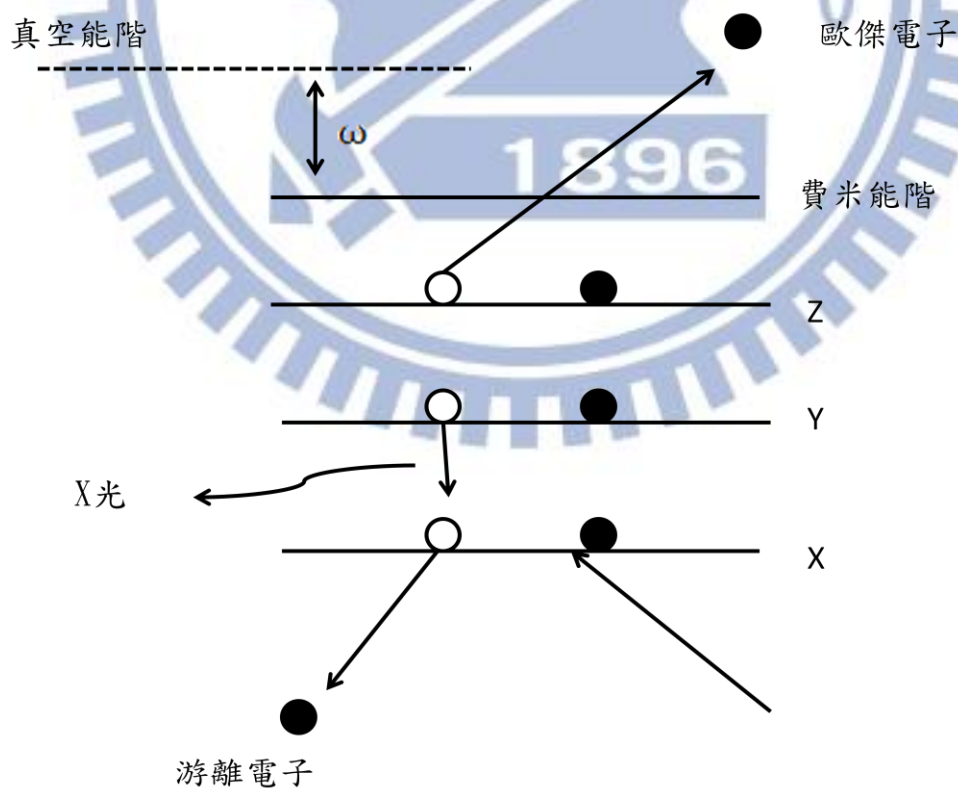
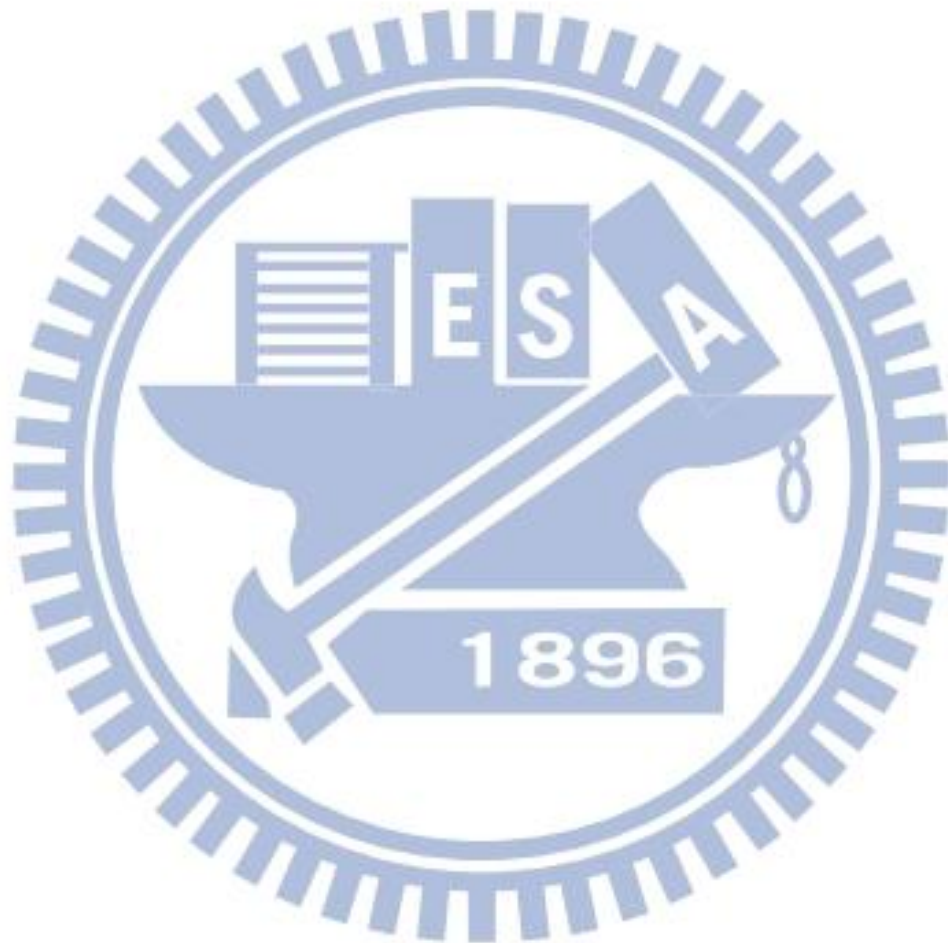


圖 2.11 歐傑電子產生示意圖。

掃描電子顯微鏡對試片的厚度無任何限制，所以目前在研究表面形貌時普遍被使用。但是在研究不良導體時，為了防止電子表面累積形成亮點影響觀察，所以通常就藉由蒸鍍一薄層導電材料(如碳、金、鈦)，以便讓電子迅速離開表面，減少電子束照射時之損傷，也可以增加二次電子的放出量。[30][33]



第三章 高分子薄膜延伸實驗

3.1 實驗目的與實驗設計

經過延伸製程後的高分子薄膜會發生結構上的改變，導致其結晶性質、光學性質等等，都會產生變化。而延伸製程的控制參數包含延伸溫度、延伸速率、延伸時間、加熱和冷卻時間等等，不同的參數控制會產生不同的薄膜物性變化，這些物性變化對高分子材料的性能提升有著重大的影響性。

由於高分子內的超結構決定著高分子的性質，本實驗將嘗試利用不同的控制參數進行延伸實驗，觀察高分子薄膜加入各參數所產生的超結構，釐清各參數對高分子薄膜超結構之影響，嘗試找出可以有效控制高分子薄膜超結構形成的控制參數。

本研究將利用本研究室自行開發之延伸設備進行實驗，選用的實驗材料為聚丙烯(PP)薄膜，延伸過後的高分子薄膜經切片處理後，將使用偏光顯微鏡(Polarized Optical Microscope；POM)、掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope；SEM)進行超結構以及結晶分布狀況分析。

整體實驗架構如圖 3.1 所示，由 PC 輸入訊號到馬達和溫度控制器，訊號輸入後可以控制加熱板的溫度以及馬達的轉速和扭力，以達到薄膜延伸之參數控制。整體設備架構完成經過檢測無誤後，將會加入即時觀測的機制，使得薄膜延伸可以更有效的控制參數。

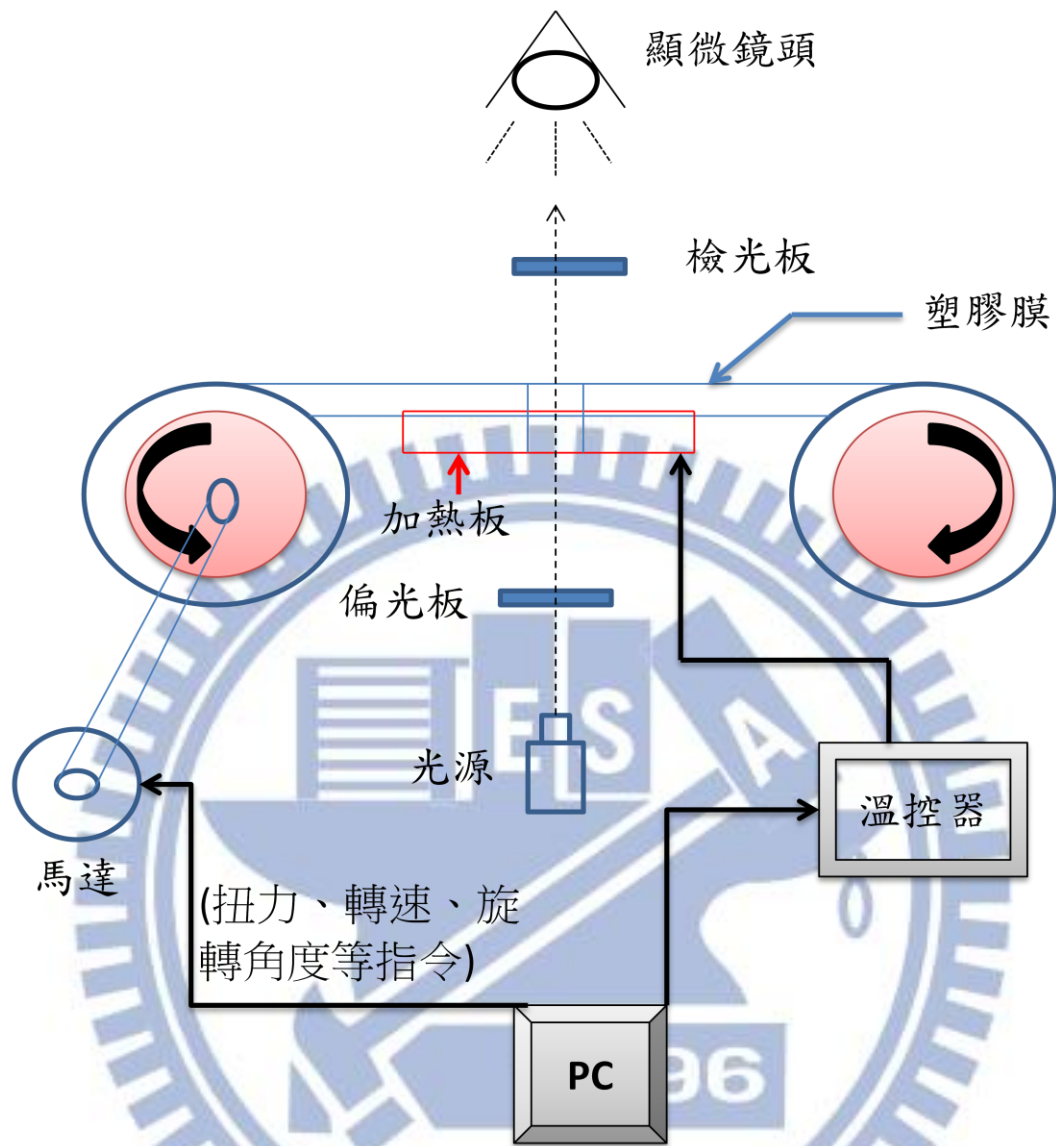
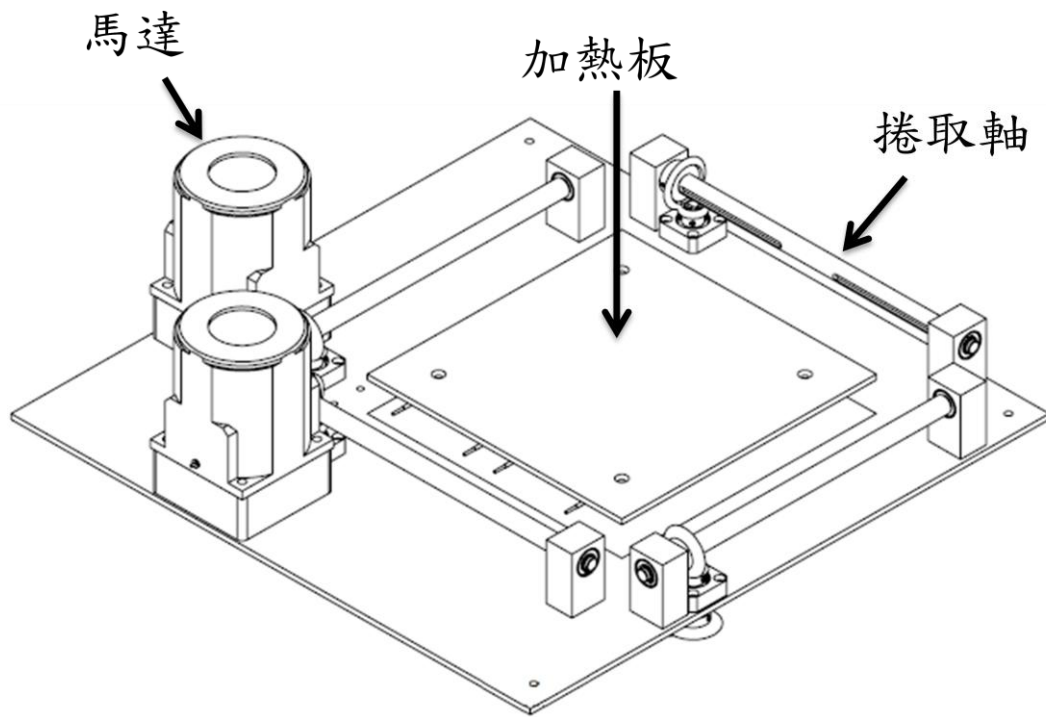


圖 3.1 實驗規畫整體架構圖

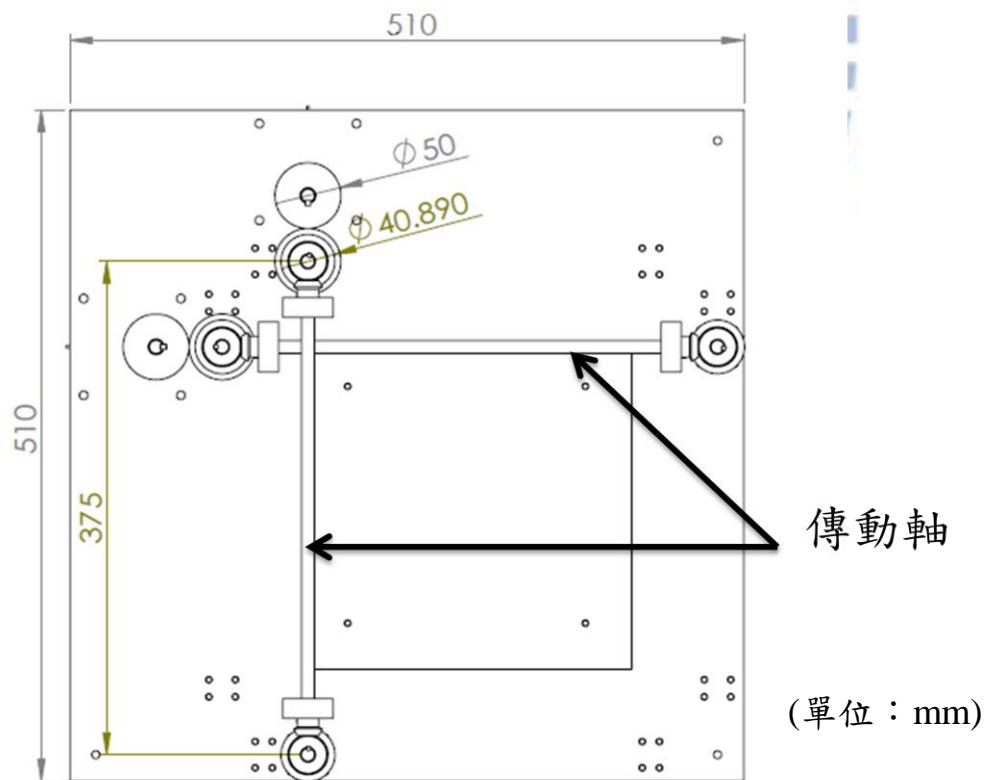
3.2 延伸設備

本延伸設備藉由加熱板來使高分子薄膜軟化後進行單軸和雙軸延伸，延伸的主要動力來源為伺服馬達的輸出動力，搭配傳動軸的使用，使得薄膜可以完成雙向延伸的動作。整體設計如圖 3.2 所示，底座選用 500mm × 500mm 的鋁板，為了使加熱片能均勻導熱，因此加熱片上加上 250mm × 250mm 的鋁板，並且設計成可升降式的平臺，並且以溫度控制器來控制溫度。加熱平臺四周為捲收軸，整體設備傳動機構位於鋁板底座下方與延伸和加熱機構分開，以防止進行延伸時產生干擾，其各設備如下：

- (1) 伺服馬達：選用盟立自動化股份有限公司所製作型號為 MA06401C 的伺服馬達，額定功率為 400W。規格如表 3.1 所示。
- (2) 馬達控制器：選用盟立自動化股份有限公司所製作型號為 SD15B 的控制器，用來控制馬達轉速、扭力等參數。規格如表 3.2 所示。
- (3) 減速機：選用大匠實業有限公司代理型號為 AE070 減速比為 10 的減速機，用來提高馬達輸出的扭力以達到穩定延伸的目的。在加上機構設計的減速比為 2，因此整體減速比為 20。規格如表 3.7 所示。
- (4) 加熱片：選用台灣三住股份有限公司的加熱片，功率為 400W，大小為 200mm × 100mm 兩片，上方加有一隔熱板來絕熱。規格如表 3.9 所示。



(a)



(b)

圖 3.2 延伸設備設計圖(a)斜角圖(b)底面

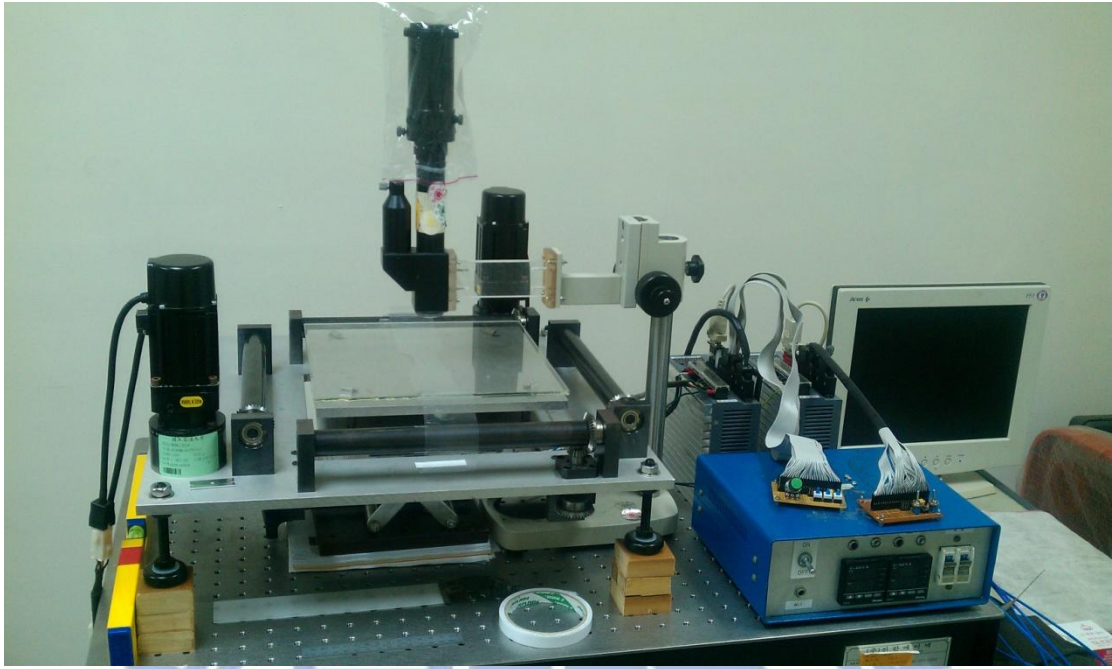


圖 3.3 整體設備外觀。



表 3.1 伺服馬達規格。

型號		MA06401C
外框尺寸	mm	60
額定功率	W	400
額定轉數	RPM	3000
額定轉矩	N×m	1.27
最大轉速	RPM	5000
瞬間最高轉矩	N×m	3.81
額定電流	A	2.9
瞬間最大電流	A	8.7
轉矩常數	N×m/A	0.51
誘起電壓常數	V/krpm	54
線電感	mH	9.58
轉子慣量	kg× cm ²	0.26
絕緣等級	-	F 級
適用環境溫度	°C	0-40
重量	kg	1.3
搭配驅動器	-	SD15B SDP15 SDS15 SDD15

表 3.2 控制器規格。

型號	SD15B			
馬達最大電流	8.4A			
輸入電源	AC180V~240V 單相 50 / 60 Hz			
回授系統	解角器、編碼器			
控制模式	位置 / 速度 / 扭力			
位置控制	指令入力型態	正/逆轉 Pulse, 符號 +Pulse, A/B 相 Pulse		
	最大入力	500kpps		
	電子齒輪比	1/127 ≤ A/B ≤ 127 (A&B: 1~10000)		
	位置平滑濾波	時間常數由 0~10000ms		
	位置定位	0~32767 Pulses		
速度控制	速度入力指令	0~±10V (由馬達出力軸看 CCW 方向為 +V 入力)		
	內部速度指令	由內部參數可設定 3 種速度		
	直線加減速	時間由內部參數可設定 10ms~10000ms 可設定有效/無效		
	零速度判定	0~255rpm		
	速度到達判定	內部參數可設定由 0~額定轉速		
	伺服鎖定	內部參數可設定有效/無效		
扭力控制	扭力入力指令	0~±10V (正電壓限制正扭力)		
	扭力指令濾波	時間常數由 0~10000ms		
	速度限制	外部入力	0~10V (規格轉速)	
		內部設定	可設定由 0 至規格轉速	

表 3.3 減速機規格。

型號	AE070	
節數	-	1
減速比	-	10
急停扭矩	Nm	3 倍額定輸出扭矩
額定輸入轉速	rpm	5,000
最大輸入轉速	rpm	10,000
扭轉剛性	Nm/arcmin	7
容許徑向力	N	1,377
容許軸向力	N	630
使用壽命	hr	20,000
效率 η	%	$\geq 97\%$
重量	kg	1.4
使用溫度	$^{\circ}\text{C}$	$-10^{\circ}\text{C} \sim +90^{\circ}\text{C}$
安裝方向	-	任意方向
轉動慣量	$\text{kg} \times \text{cm}^2$	0.13

表 3.4 加熱片規格。

型號	MPHKH	
電壓輸入	V	100
功率	W	400
引線長度	mm	1000
功率密度	W/cm^2	2.0

3.3 高分子薄膜材料

本研究所使用的高分子薄膜為聚丙烯(Polypropylene, PP)薄膜，其成型方式為吹袋成型，厚度為 0.13mm，是以三種不同分子量聚丙烯依照比例混合而成，外觀透明，無另外的添加物。聚丙烯是一種結晶性聚合物，具有較高的耐衝擊性，機械性質強韌，抗多種有機溶劑和酸鹼腐蝕，因此被應用在許多工業上。

首先量測聚丙烯薄膜的基本性質，利用熱重量分析儀(thermogravimetric analyzer, TGA)測量熱裂解溫度，設定溫度為每分鐘上升 20°C，以 5% 的重量損失為基準，如圖 3.4 所示，測得熱裂解溫度大約為 429°C。隨後將試片以微熱差掃描卡計(differential scanning calorimetry, DSC)量測，由於聚丙烯薄膜為三種不同分子量混合而成，因此可以發現有三個玻璃轉換溫(T_g)度和三個熔點(T_m)如圖 3.5 所標示。

(1) 加熱溫度：

因為延伸機構採用接觸式加熱方式，因此高分子薄膜在加熱時的溫度不得高於熔點 157~165°C 左右，若高於熔點會產生薄膜沾黏、熔化等情況產生，因此加熱溫度採用結晶溫度 108°C 附近的溫度來進行實驗。

(2) 加熱時間：

控制加熱平臺溫度到實驗溫度時，將高分子薄膜試片放置於平臺上，加熱 30 分鐘，確保薄膜受熱均勻。

(3) 冷卻方式：

因為本延伸設備加熱方式採用接觸式加熱，平臺設計為升降式，在延伸實驗完畢後，會將加熱平臺降下，採用自然冷卻的方式冷卻。

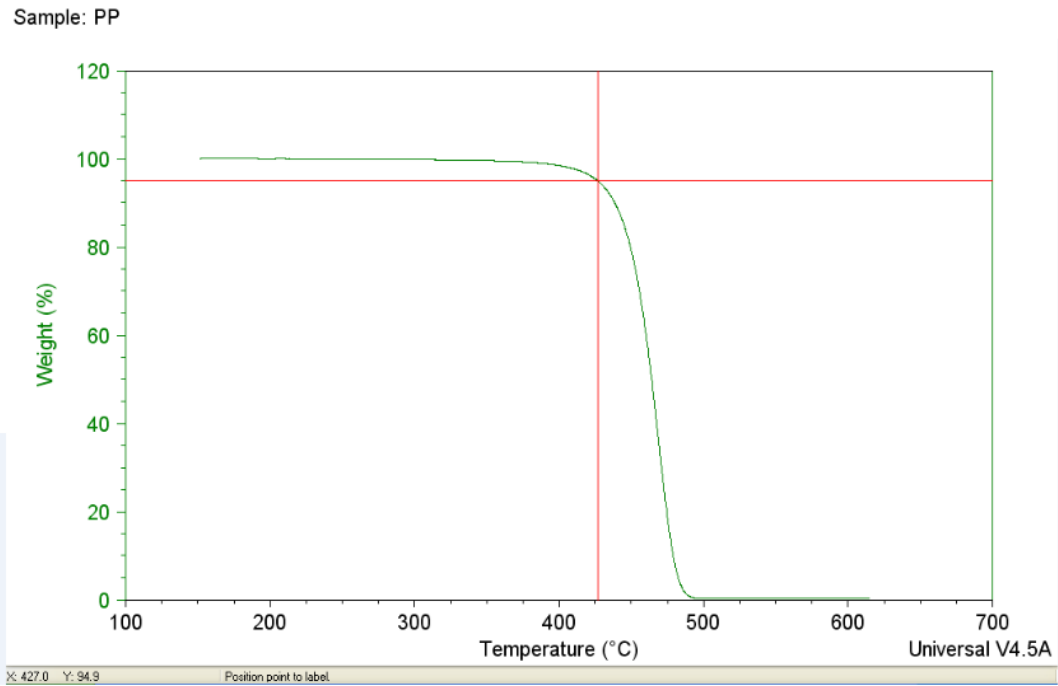


圖 3.4 聚丙烯薄膜之熱重分析(TGA)結果

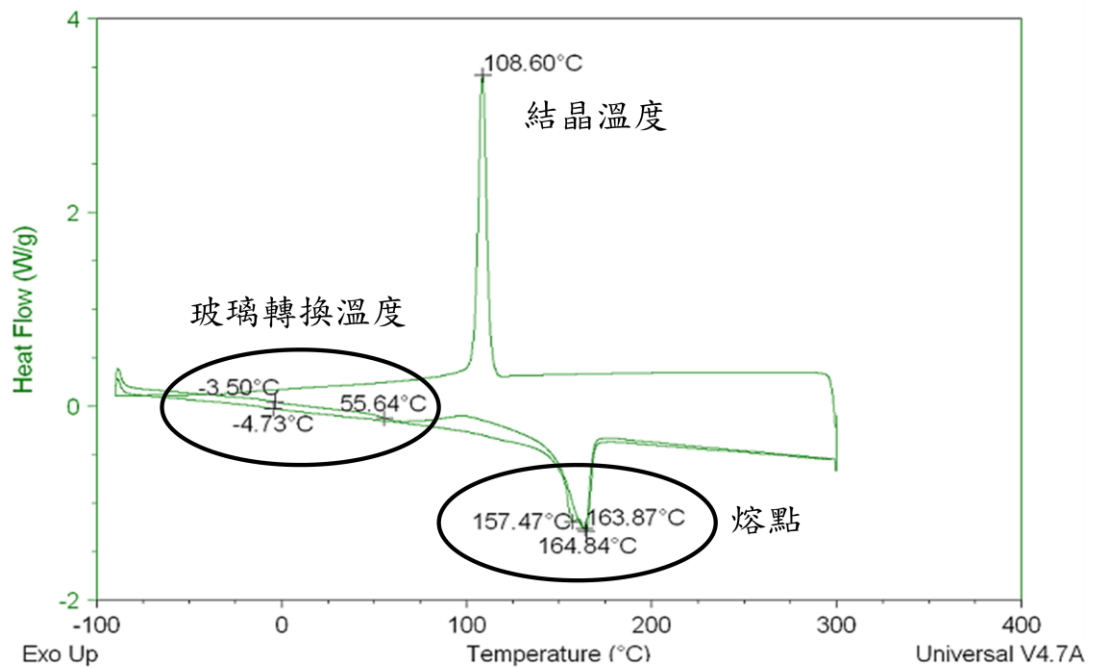


圖 3.5 利用微熱差掃描卡計(DSC)量測聚丙烯薄膜之曲線圖

3.4 延伸薄膜成型品檢測

延伸後的高分子薄膜利用偏光顯微鏡(POM)以及場發射掃描式電子顯微鏡(FESEM)進行外觀以及結構上的觀察，以下為設備介紹：

(1) 偏光顯微鏡：

如圖 3.6 所示，型號 Axioskop 40，ZEISS 製，目鏡倍率 10X，物鏡倍率有 5X、10X、20X、50X、100X，並配備偏光鏡、 λ 補償板(圖 3.7)、 $\lambda/4$ 補償板(圖 3.7)、CCD 影像擷取系統。試片經過處理後利用 POM 觀察結構大小及密度，由於偏振光在聚合物中會因為結晶構造中的折射率不同而會有不同的折射效果，對於無方向性的不定型結構則不造成偏折。利用消光原理來判斷超結構的等向性與非等向性結晶；利用球晶的光學性質及銳敏色板的特性，分辨球晶型態為正光性球晶或負光性球晶。偏振光經過結晶構造時會因為光程差的不同，因而產生不同的顏色組態，整體試片也會因為放置角度或載物台旋轉角度的不同而呈現不同的色差。

(2) 場發射掃描式電子顯微鏡：

延伸後的成品經過處理製成試片，由於材料為導電性不佳的高分子，所以需要先將試片鍍膜增加導電度，以減少電子束照射之損傷，並且可以增加二次電子的放出量。試片放入 FESEM 利用電子槍打在試片上，檢測器根據反射之二次電子來顯示試片表面的形貌。



圖 3.6 偏光顯微鏡



圖 3.7 左為 $\lambda/4$ 補償板，右為 λ 補償板

3.5 實驗方法

首先將薄膜沿 MD 方向(Machine Direction, 縱軸延伸機構)裁切成長 500mm、寬 50mm 的長方形試片，並且在試片標出間隔為一公分的點(見圖 3.8)，以利延伸倍率之觀察。正式延伸之前以水平儀來校正加熱平臺高度和捲收軸同高，並利用溫度控制器來設定加熱平臺溫度到所需溫度。然後將實驗試片放置於上方，以接觸的方式加熱試片，並且在上方加裝耐熱玻璃覆蓋，盡量減少外在空氣流動對薄膜所造成之影響，加熱 30 分鐘使試片受熱均勻。延伸時延伸方向為材料 MD 方向，利用 PC 控制馬達轉速，試片延伸過程中可以利用先前所標註點來判別延伸倍率。當延伸完成後，將耐熱玻璃取下，並且降下加熱平臺，以自然冷卻的方式冷卻。最後將試片卸下，取延伸後寬度變化量最大處進行 POM 觀察。各照片中左下角箭頭方向為延伸方向。



圖 3.8 試片上以利延伸倍率觀察所標記之點

第四章 延伸加工對高分子薄膜之影響

4.1 實驗參數

本實驗嘗試利用不同的控制參數進行延伸實驗，觀察高分子薄膜加入各參數所產生的超結構，釐清各參數對高分子薄膜超結構之影響，嘗試找出可以有效控制高分子薄膜超結構形成的控制參數。各實驗參數如下：

- (1) 固定延伸速度約為 5.24(mm/s)，應變率 $\dot{\epsilon} \approx 0.014(\text{s}^{-1})$ ，溫度控制為 135°C。

組別 \ 控制變因	延伸倍率
1	3 倍
2	4 倍
3	5 倍
4	6 倍
5	7 倍

- (2) 固定延伸倍率為 5 倍延伸，控制溫度為 135°C。

組別 \ 控制變因	延伸速度 (mm/s)
1	1.31
2	2.62
3	3.93
4	5.24
5	6.54

(3) 固定延伸速度為 5.24(mm/s)，應變率 $\dot{\epsilon} \approx 0.014(s^{-1})$ ，延伸倍率為 5 倍。

組別 \ 控制變因	延伸溫度
1	55°C
2	75°C
3	95°C
4	115°C
5	135°C

4.2 結果與討論

4.2.1 延伸倍率對高分子薄膜延伸構造之影響

將延伸速度和溫度設為操作變因時，以延伸倍率為控制變因，觀察延伸倍率對高分子結構之影響；設定延伸溫度為 135°C，並且加熱試片 30 分鐘，馬達額定轉速為 40rpm，分別做出 3 倍、4 倍、5 倍、6 倍、7 倍的延伸，並且針對薄膜延伸後寬度變化量最大之處進行切片置於 POM 下做觀察，如圖 4.2~4.11 所示，圖中左下角箭頭方向為延伸方向。在延伸過程中可以清楚的觀察到當延伸倍率越高時，試片在寬度上的變化量也會增加，並且會出現些許的白化現象，觀察白化試片發現結構會有明顯的變化產生，除了箏形結構變大之外，破斷結構出現比率也會增高，並且會有結構纖維化的情況產生，試片的厚度也會隨著延伸倍率的增加而越來越薄。

由於結晶結構的雙折射性質，透過偏光顯微鏡會使偏振光

產生光程差(retardation)，因而產生不同的色澤變化，並且搭配 $\lambda/4$ 補償板以及 λ 補償板的使用，來使得顏色差異更加明顯，藉此來觀察試片延伸後的結構變化。

首先將未延伸的試片進行切片利用 POM 做觀察，如圖 4.1 所示，圖上沒有任何的顏色差異，可以清楚的看到未延伸的試片無任何的顏色差異，也沒有任何結構出現，試片厚度為 0.13mm。

試片均勻受熱後，將其延伸至 3 倍，如圖 4.2 以及圖 4.3 所示，延伸後試片厚度為 75 μm ，圖 4.2 為 100 倍放大，與圖 4.1 比較可以發現試片變化不多；圖 4.3 為 1000 倍觀放大，可以看到類似箏形的結構產生，此結構出現數量不多，並且也較不明顯(見圖 4.3 所標示)，箏形結構長軸大小約為 15~18 μm 左右，結構中間處有明顯的顏色差異，可以說明延伸過程使得薄膜產生結構上的變化。接著將試片延伸至 4 倍，如圖 4.4 以及圖 4.5 所示，延伸後試片厚度為 66 μm ，圖 4.4 為 100 倍放大，與 3 倍延伸做比較可以發現試片的結構有明顯的變化，圖 4.5 為 1000 倍放大，可以發現類似箏形結構更加明顯清晰，4 倍延伸的箏形結構長軸大小約為 19~23 μm 左右。試片持續延伸至 5 倍，如圖 4.6 以及圖 4.7 所示，延伸後試片厚度為 61 μm ，圖 4.6 為 100 倍放大，圖 4.7 為 1000 倍放大，可以發現在延伸倍率為 5 倍時會出現些許的破斷結構(見圖 4.7 右下所標示)；5 倍延伸時的箏形結構長軸大小約為 21~26 μm 左右，原先的箏形結構也會出現變形的情況(見圖 4.7 右上所標示)。試片延伸至 6 倍時，如圖 4.8 以及圖 4.9 所示，延伸後試片厚度為 51 μm ，圖 4.8 為 100 倍放大，從圖中標示可以清楚的發現許多長條狀的結構產生(見圖 4.8 所表示)；將其放大至 1000 倍見圖 4.9，可發現長條狀結構內有許多的破斷(見圖 4.9 右下所標示)，6 倍延伸時的箏形結構長軸大小約為 23~29 μm 左右，破斷結構也有明顯的

增加，結構大小也較 5 倍延伸下的大。最後將試片延伸至 7 倍，如圖 4.10 以及圖 4.11 所示，延伸後試片厚度為 49 μm ，圖 4.10 為 100 倍放大，可以清楚的看到試片的結構變化增加許多，圖 4.11 為 1000 倍放大，7 倍延伸時的箏形結構長軸大小約為 28~34 μm 左右，破斷結構也較變得更多更明顯，大小也較大。

分別比較圖 4.2、圖 4.4、圖 4.6、圖 4.8 以及圖 4.10，可以清楚的發現當延伸倍率增加時，試片上的結構變化會明顯增多；在分別比較圖 4.3、圖 4.5、圖 4.7、圖 4.9 以及圖 4.11，箏形結構大小也有隨著延伸倍率增加而有逐漸增大的趨勢。綜合以上結果可以發現，固定延伸速度以及延伸溫度時，當延伸倍率增加時，箏形結構也會逐漸變大，外形也會更加細長；破斷結構也會隨著延伸倍率的增加，而有明顯變多的趨勢，且外型也會更加的細長，試片結構上的變化也較會較多；延伸後薄膜的厚度也隨延伸倍率的增加而越來越薄，延伸倍率越高時，薄膜延伸後試片在寬度上的變化也會較明顯。因此，可以發現延伸倍率對薄膜結構上的影響甚大，倍率的控制也更顯重要。



圖 4.1 未做延伸加工的原始試片在 POM 下之照片

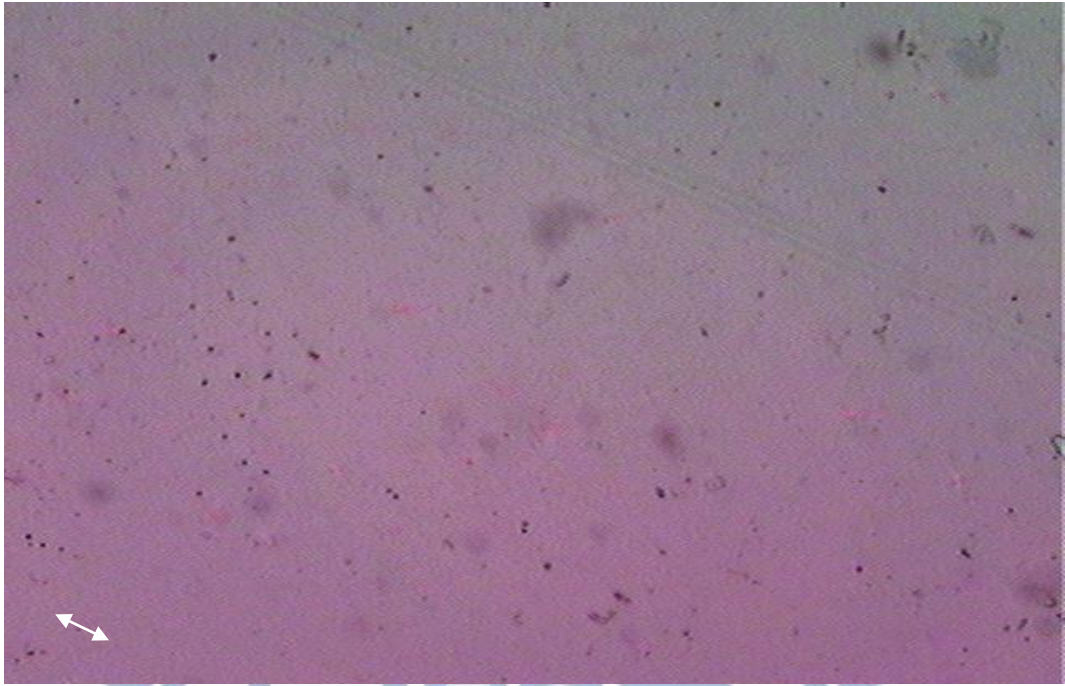


圖 4.2 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 3 倍、100X

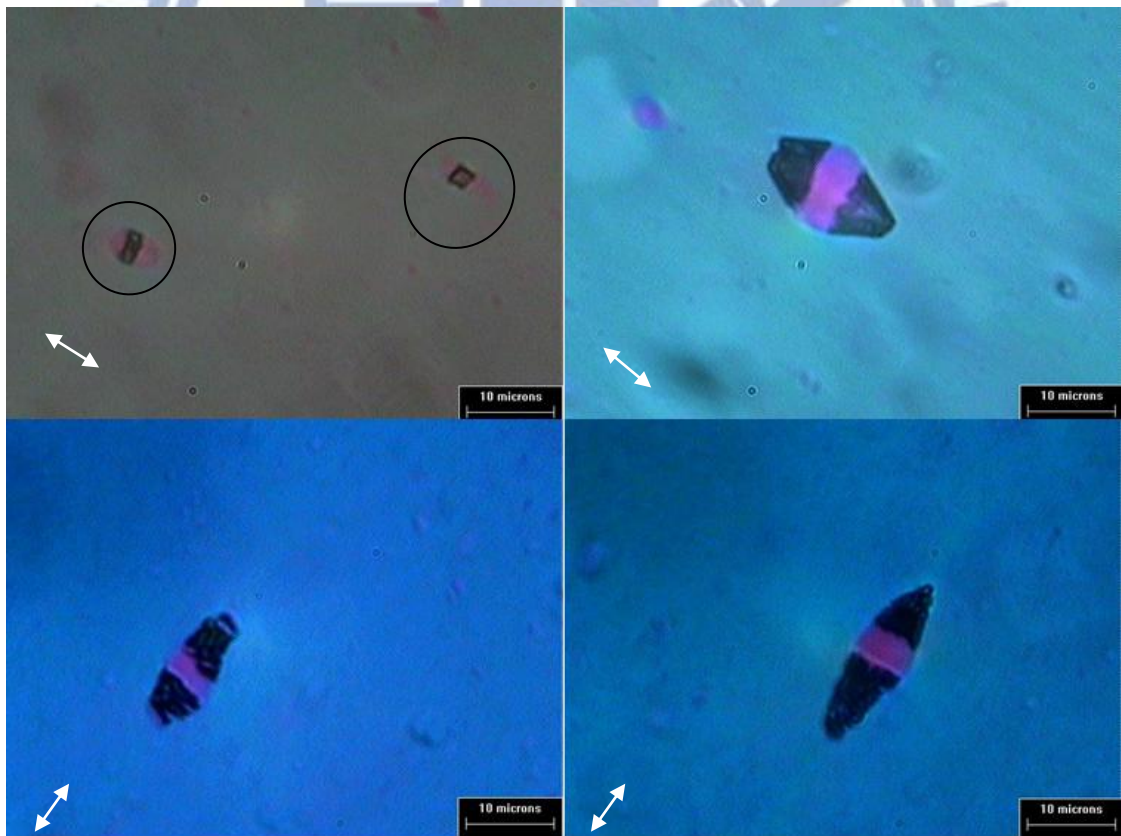


圖 4.3 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 3 倍、1000X

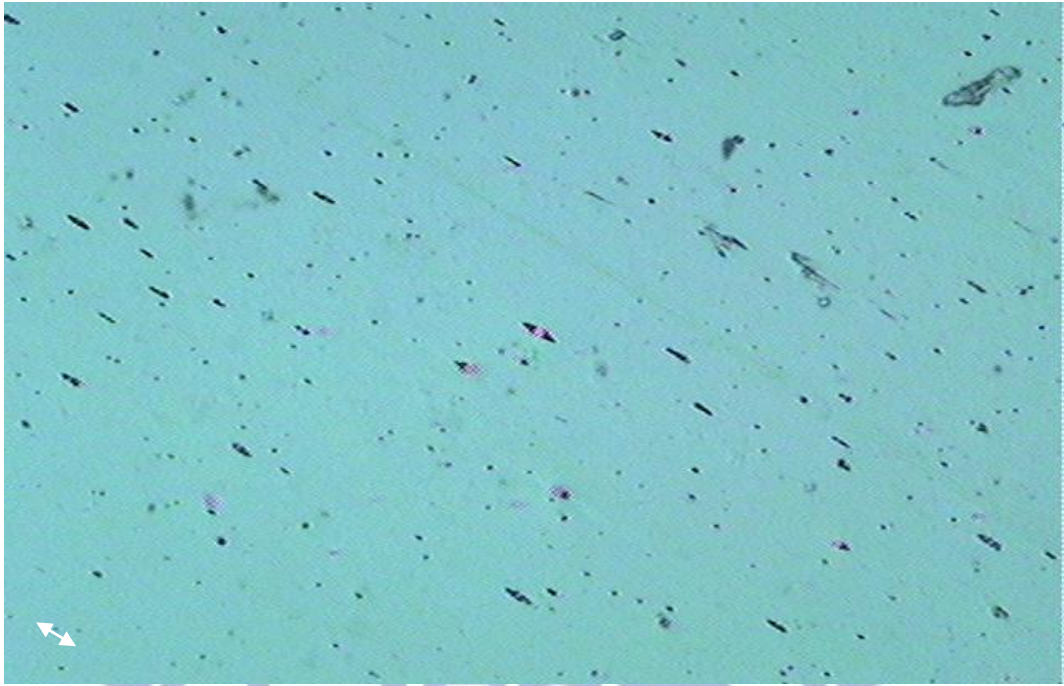


圖 4.4 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 4 倍、100X

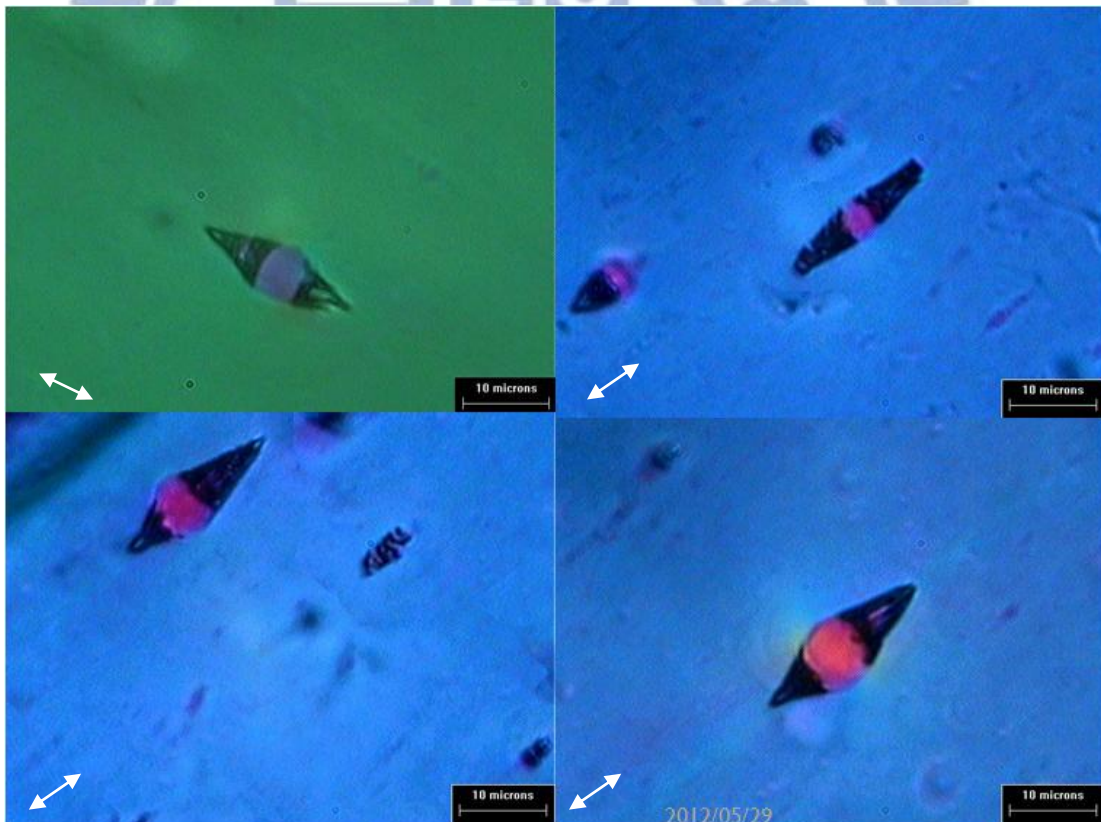


圖 4.5 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 4 倍、1000X

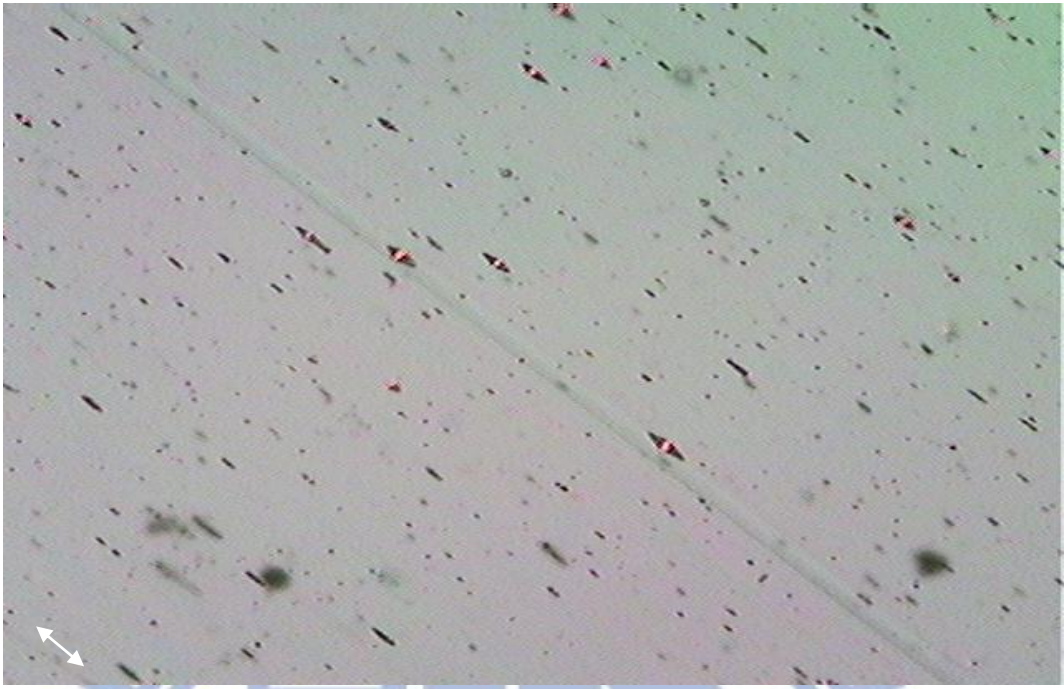


圖 4.6 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 5 倍、100X



圖 4.7 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 5 倍、1000X

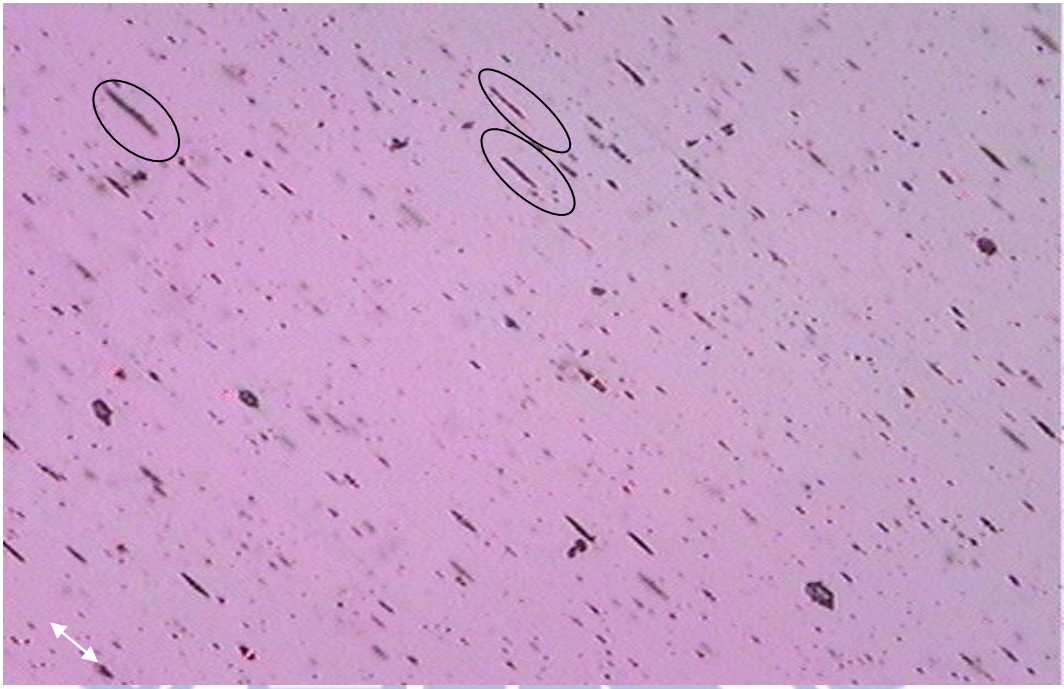


圖 4.8 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 6 倍、100X

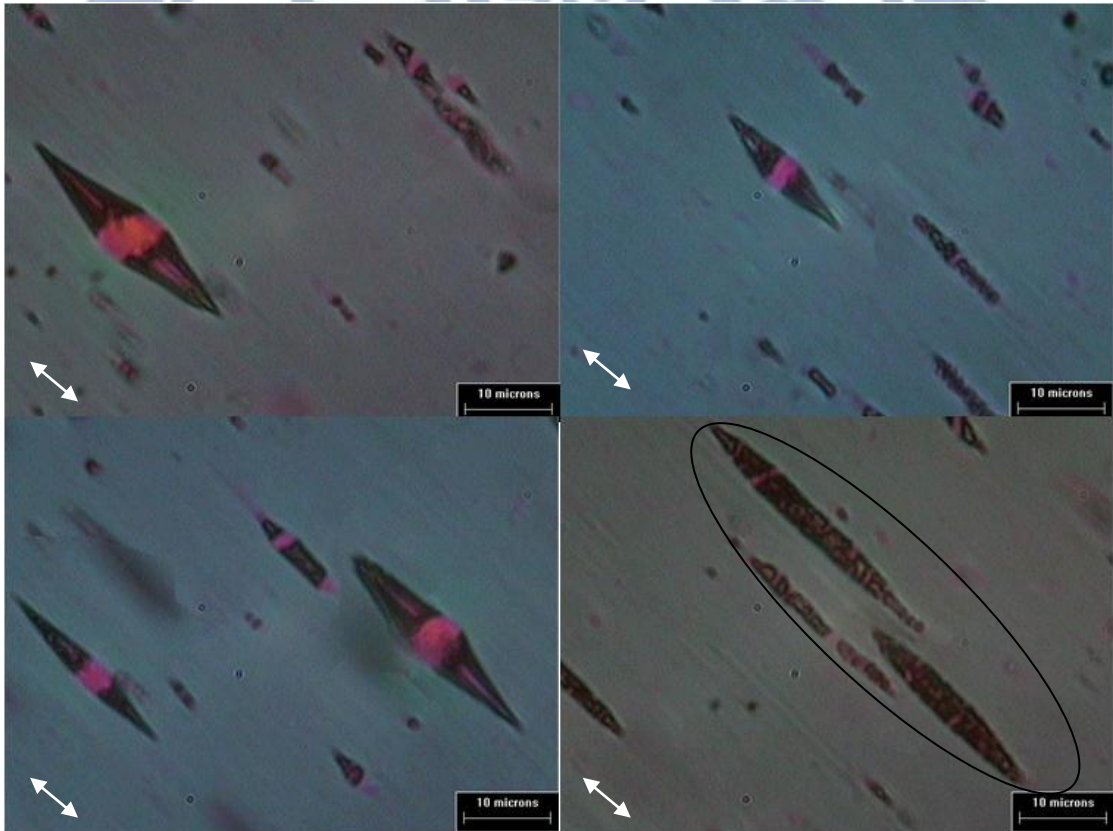


圖 4.9 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 6 倍、1000X

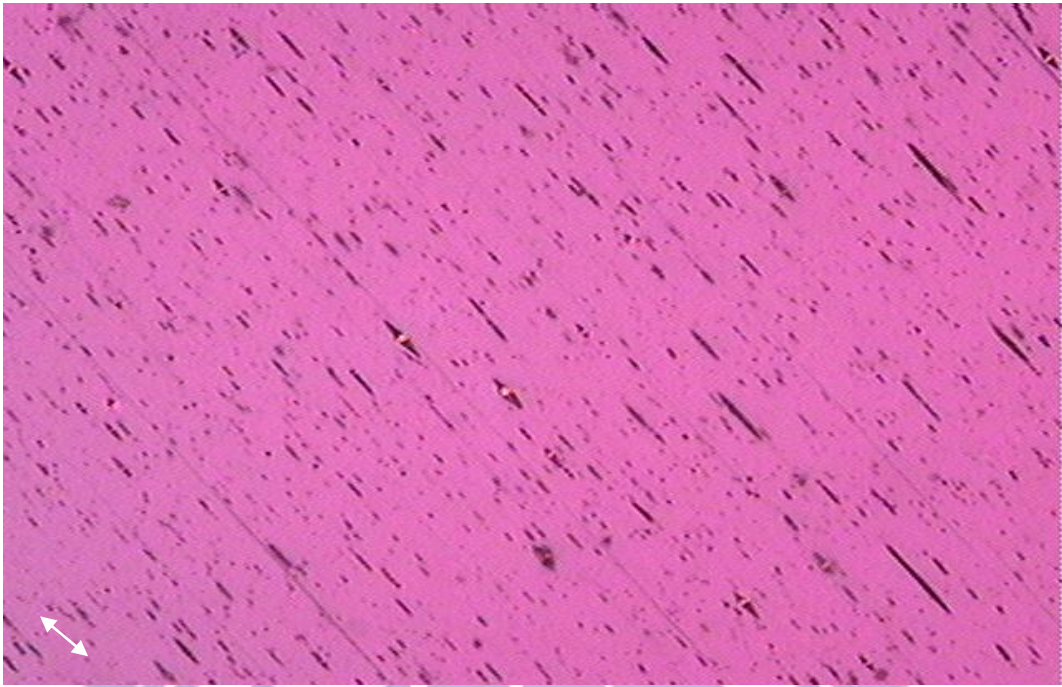


圖 4.10 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 7 倍、100X

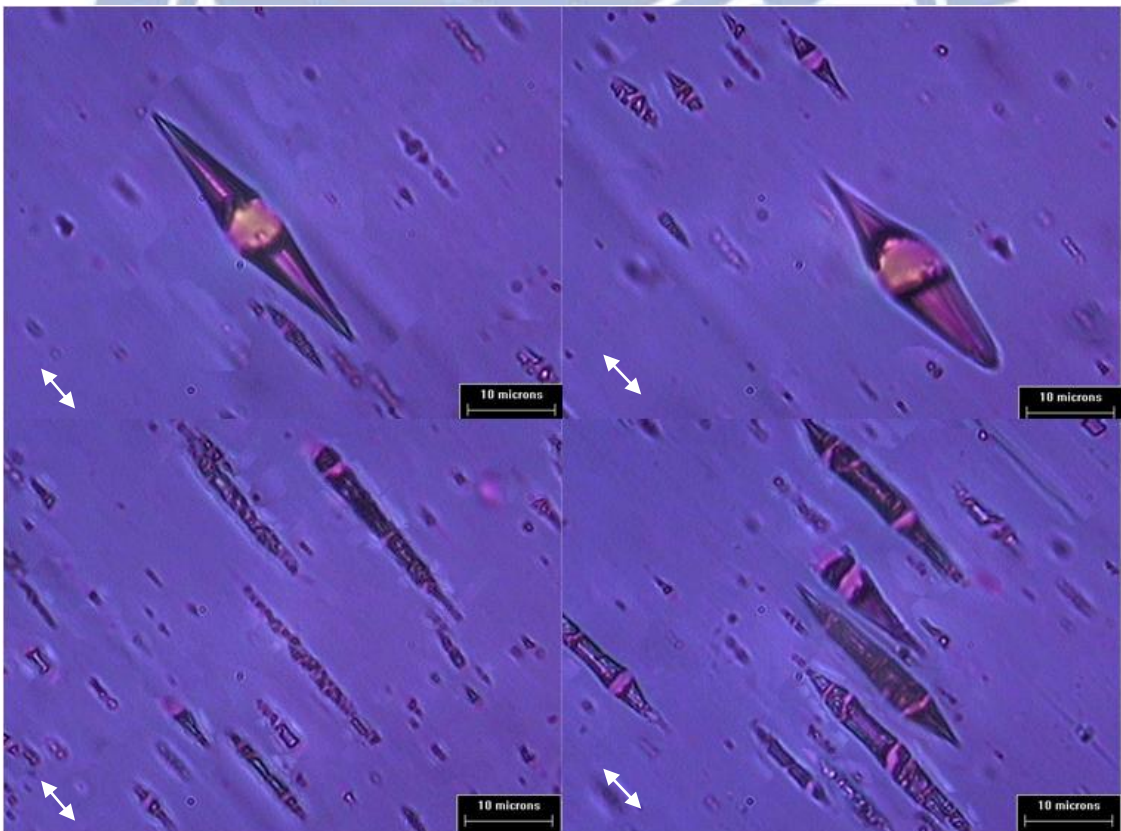


圖 4.11 延伸溫度 135°C、馬達轉速 40 rpm、延伸倍率 7 倍、1000X

4.2.2 延伸速度對高分子薄膜延伸構造之影響

將延伸倍率和溫度設為操作變因時，以延伸速度為控制變因，觀察延伸速度對高分子結構之影響；設定延伸溫度為 135°C，並且加熱試片 30 分鐘，固定延伸倍率為 5 倍時，分別控制馬達的額定轉速為 10rpm、20 rpm、30 rpm、40 rpm、50 rpm 的轉速進行延伸實驗，並且針對薄膜延伸後寬度變化量最大之處進行切片置於 POM 下做觀察，如圖 4.12~4.21 所示，圖中左下角箭頭方向為延伸方向。

使用公式(4-1)將來運算薄膜的延伸速度，其中由於使用減速比為 10 的減速機以及機構本身設計之減速比為 2，使得總減速比為 20，捲收桿直徑為 25，將各參數控制的馬達額定轉速帶入，即可得實際薄膜延伸速度。表 4.1 為換算後薄膜實際的延伸速度。

$$\frac{\text{馬達轉速}}{\text{總減速比}} \times \frac{1}{60} \times 2\pi \times \frac{\text{捲收桿直徑}}{2} \quad (4-1)$$

馬達轉速(rpm)	延伸速度(mm/s)	延伸速度(mm/min)
10	1.308997	78.53982
20	2.617994	157.0796
30	3.926991	235.6194
40	5.235988	314.1593
50	6.544985	392.6991

表 4.1 馬達轉速和實際延伸速度對照表

以不同馬達轉速下延伸後的試片厚度都約為 61μm 左右，可以知道試片延伸後之厚度與延伸速度無關；試片在寬度上的變化以及外觀透明度都相當接近，在各延伸速度下的試片表面並無明顯的差異性。

圖 12、圖 14、圖 16、圖 18、圖 20 分別為馬達額定轉速 10rpm、20 rpm、30 rpm、40 rpm、50 rpm 的情況下進行延伸，利用 POM 觀察放大 100 倍下的照片，初步觀察可以發現這五種不同延伸速度下試片的差異性不大，將試片放大至 1000 倍進行比較，如圖 13、圖 15、圖 17、圖 19、圖 21 所示，並且在 POM 下分別對各式片做結構及其尺寸的比較，得到當延伸溫度以及延伸倍率固定時，延伸速度的改變對試片的結構影響不大，其箏形結構長軸大小都約為 19~27 μm 左右，其破斷結構出現的比率差異性也不大，延伸後試片的透明度以及寬度上的變化量並無太大的差異性。由此可以得到，延伸速度對薄膜結構上之影響非常有限。





圖 4.12 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 10 rpm，
100X



圖 4.13 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 10 rpm，
1000X



圖 4.14 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 20 rpm，
100X

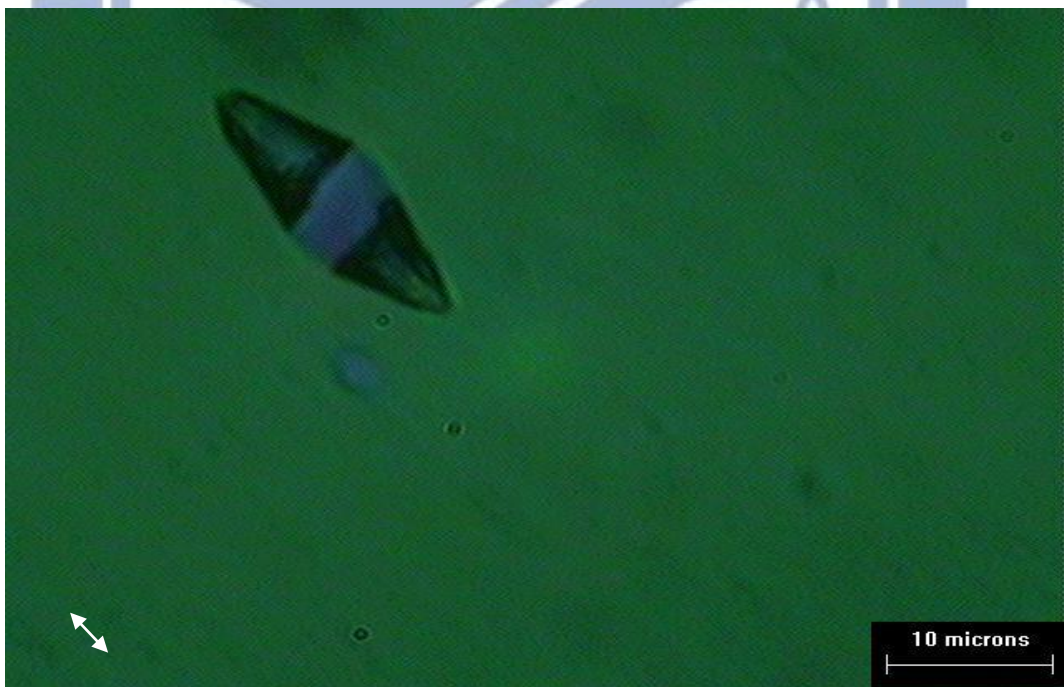


圖 4.15 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 20 rpm，
1000X



圖 4.16 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 30 rpm，
100X

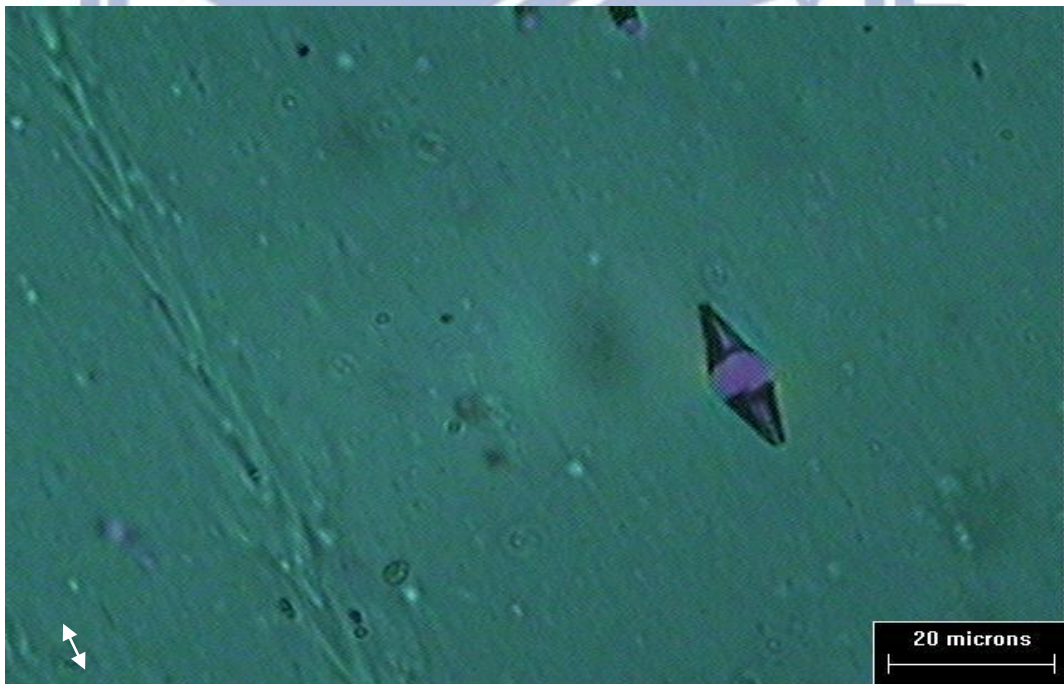


圖 4.17 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 30 rpm，
1000X

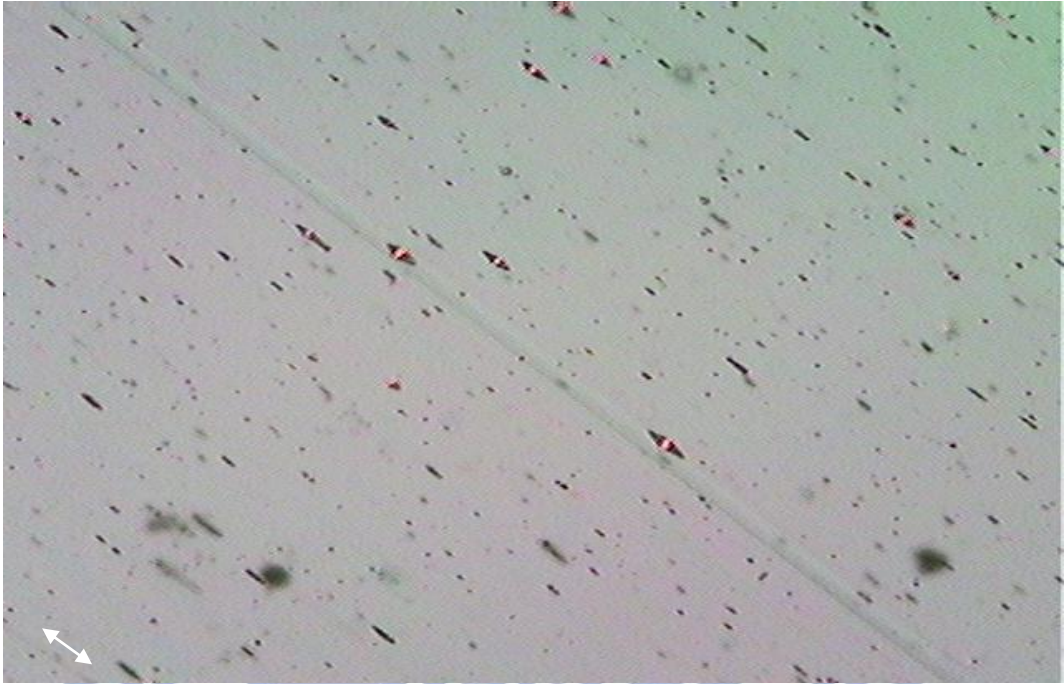


圖 4.18 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，
100X

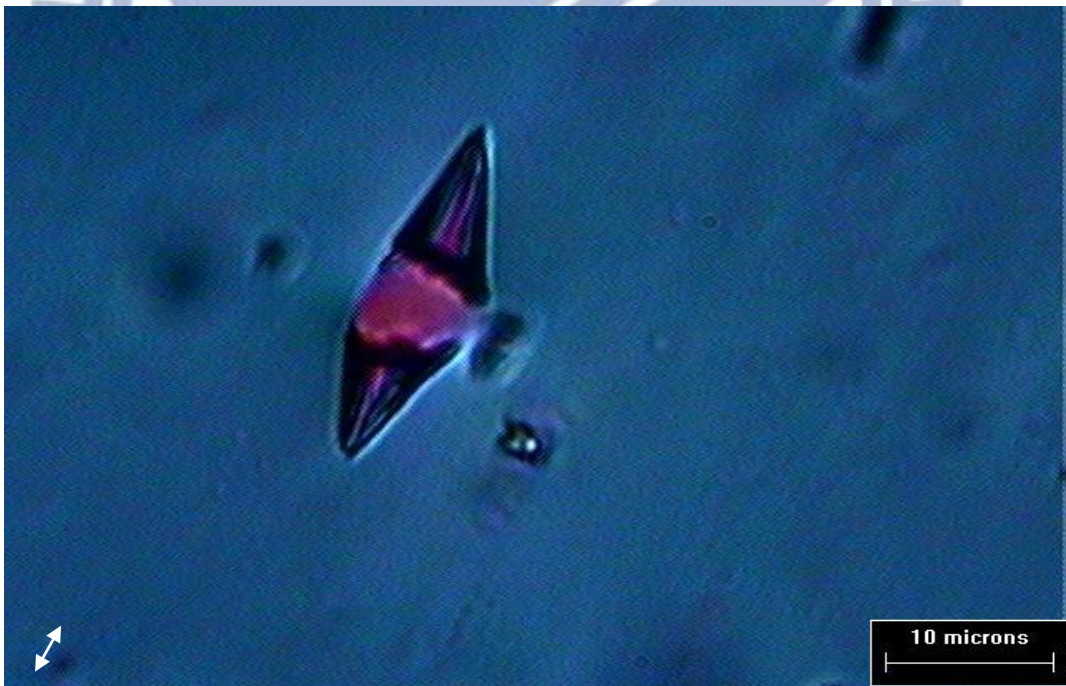


圖 4.19 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，
1000X

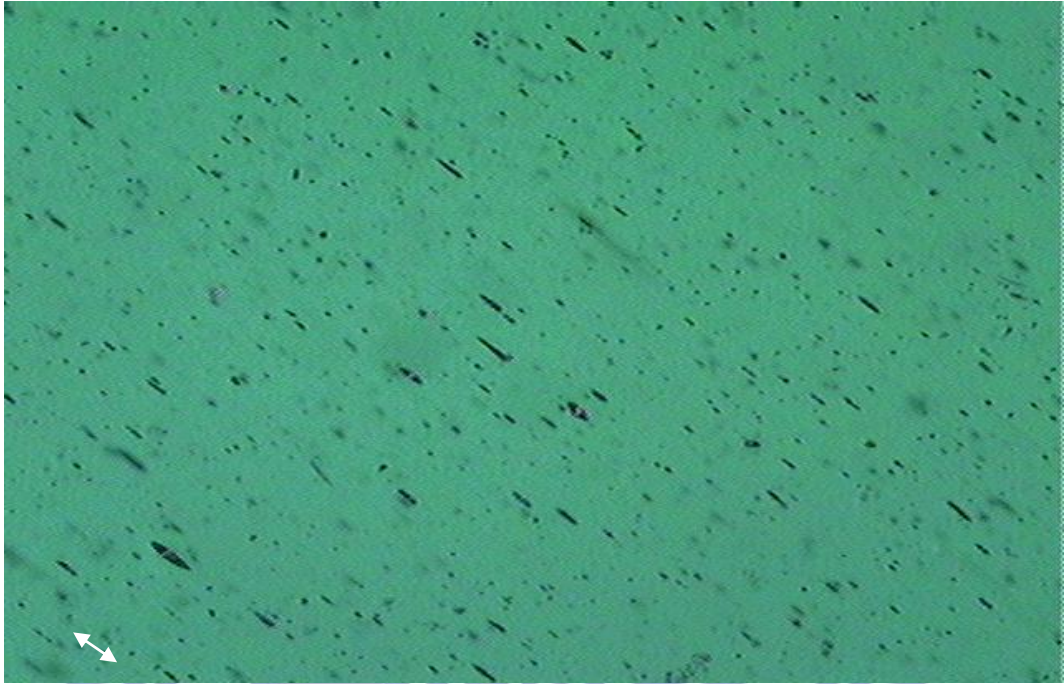


圖 4.20 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 50 rpm，
100X

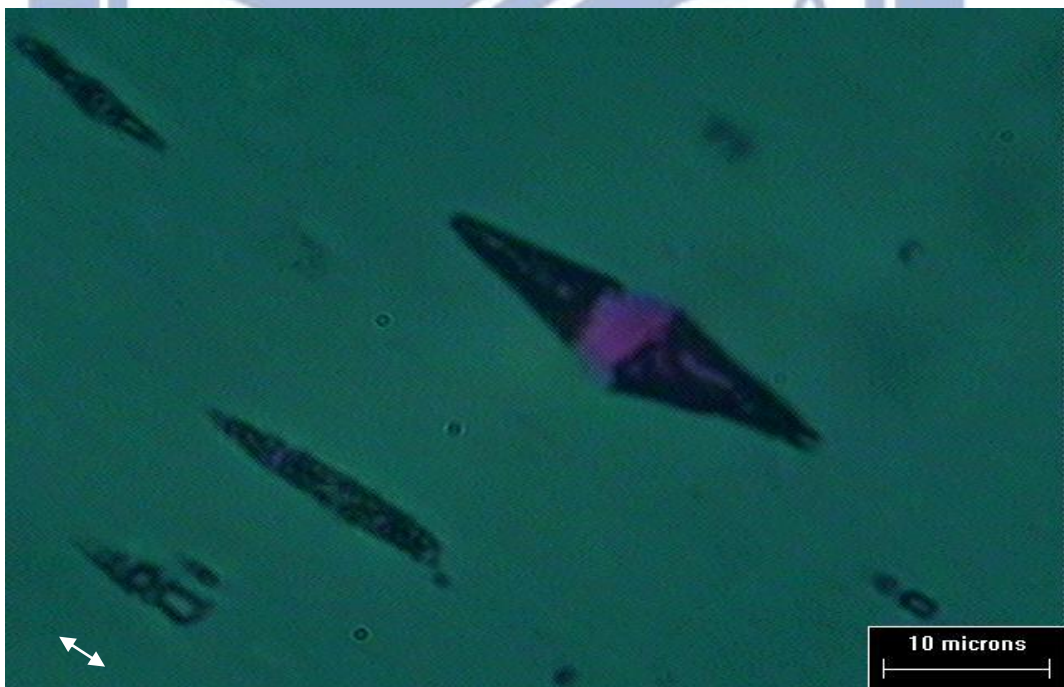


圖 4.21 延伸溫度 135°C，延伸倍率 5 倍，馬達轉速 50 rpm，
1000X

4.2.3 延伸溫度高分子薄膜延伸構造之影響

將延伸倍率和延伸速度為操作變因時，以延伸溫度為控制變因，觀察延伸溫度對高分子結構之影響；固定延伸溫倍率為 5 倍，馬達額定轉速為 40rpm，分別將試片以 55°C、75°C、95°C、115°C、135°C 加熱試片 30 分鐘，試片受熱均勻後進行延伸實驗，並且針對薄膜延伸後寬度變化量最大之處進行切片置於 POM 下做觀察，如圖 4.22~4.31 所示，圖中左下角箭頭方向為延伸方向。

以巨觀的角度來觀察試片，可以發現加熱溫度較低的試片在延伸過程中延展性較不均勻，試片會集中於某一點開始延伸，並不會整體均勻的延伸；反觀加熱溫度較高者，由於加熱到玻璃轉換溫度(T_g)以上，高分子試片由玻璃態轉變成橡膠質，但是未達到熔融溫度(T_m)時，其仍保有可撓性以及可熱塑性，因此在延伸溫度較高時試片會均勻的延伸。不同溫度下的延伸試片外觀也有所差異，隨著延伸溫度的下降，其試片透明度會略微下降，比較 55°C 以及 135°C 的試片外觀，可以發現溫度較低者其透明度會明顯的下降。各溫度下延伸後的試片厚度都約為 61 μm 左右，可以知道延伸後試片厚度與加熱溫度無關。

圖 4.22、圖 4.24、圖 4.26、圖 4.28、圖 4.30 分別為加熱溫度 55°C、75°C、95°C、115°C、135°C 下進行延伸實驗後進行切片在 POM 下觀察的 500 倍放大照片。初步觀察可以很清楚的發現溫度較低者，其試片結構變化性較大並且較雜亂。相互比較發現延伸溫度較低者，其試片箏形結構大小差異性較大，並且破斷結構出現的比例也相對較高；反觀延伸溫度較高者，可以發現試片箏形結構的大小差異性不大，其破斷結構出現的比例也比延伸溫度較低者少許多。

圖 4.23、圖 4.25、圖 4.27、圖 4.29、圖 4.31 分別為加熱溫度 55°C、75°C、95°C、115°C、135°C 下進行延伸實驗後進行切片在 POM

下觀察的 1000 倍放大照片。溫度較低者，其箏形結構的大小參差不齊；溫度較高者，除了結構大小分佈均勻外，其整體結構也較大，表 4.2 為各延伸溫度下其箏形結構大小範圍。

整體而言，隨著延伸溫度的上升，試片所產生的箏形結構有明顯變大的趨勢，並且有較均勻的結構大小以及型態。由此可知，延伸溫度會影響延伸試片的整體結構大小均勻性以及結延伸過程延展的均勻性。

溫度(單位：°C)	箏形結構長軸大小(單位：μm)
55	14~30
75	15~30
95	22~36
115	26~36
135	29~38

表 4.2 各延伸溫度下箏形結構長軸的大小範圍

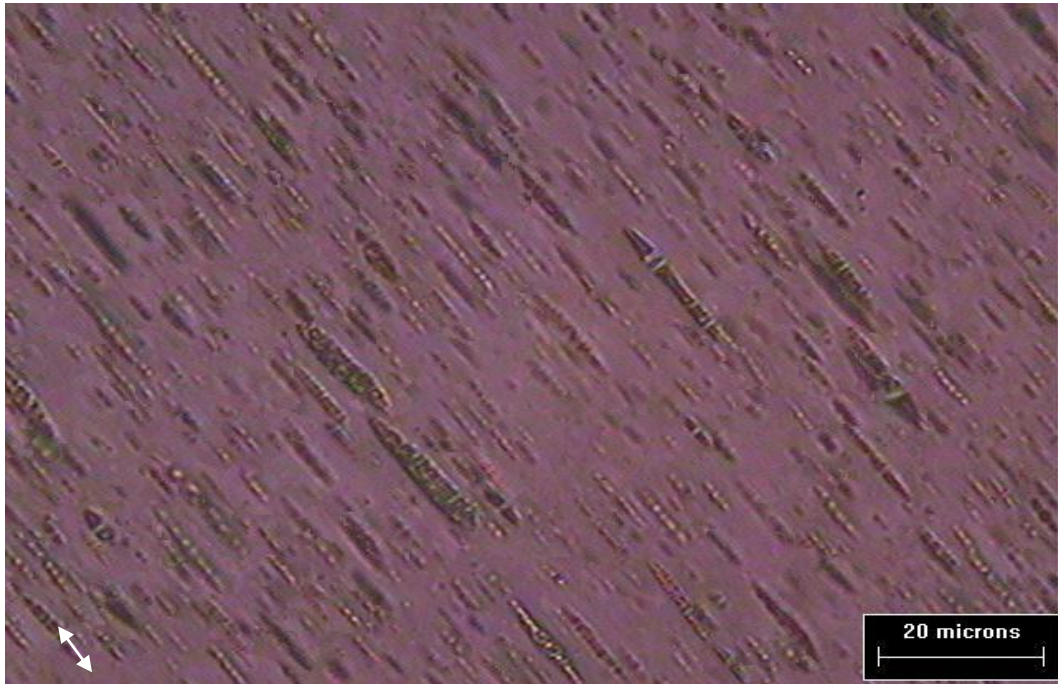


圖 4.22 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 55°C，500X

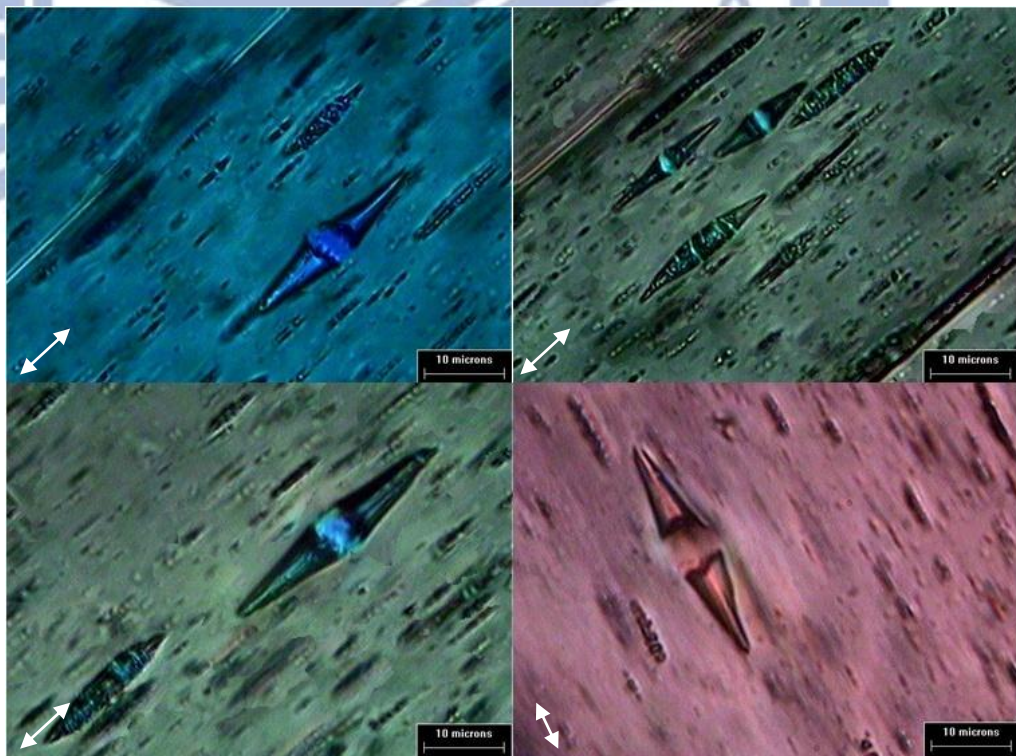


圖 4.23 延伸 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 55°C，1000X

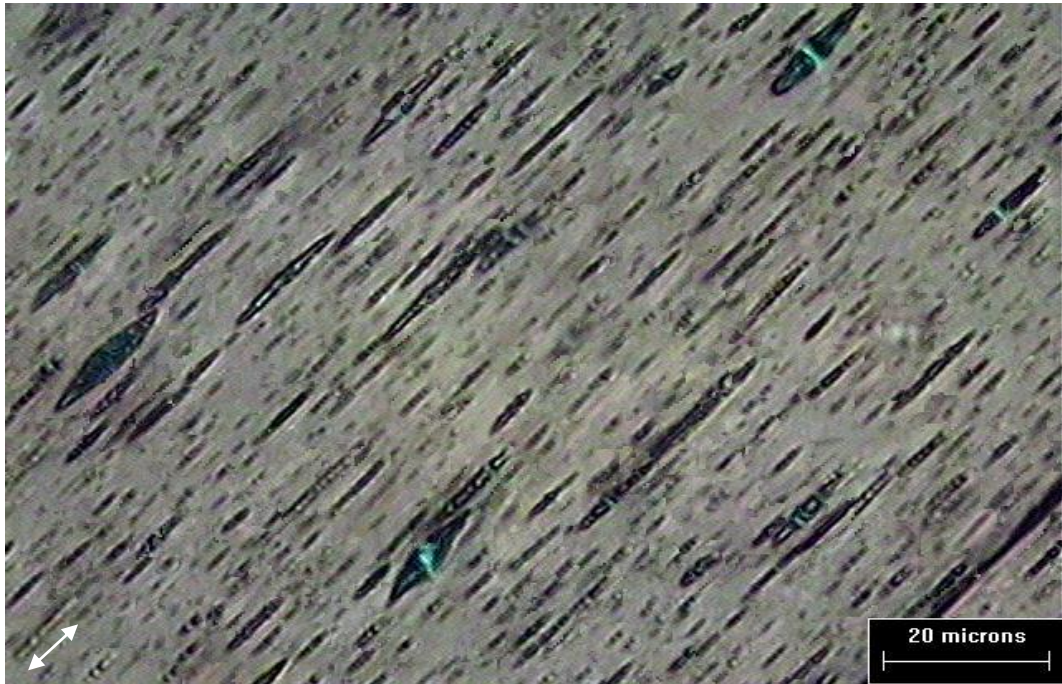


圖 4.24 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 75°C，
500X

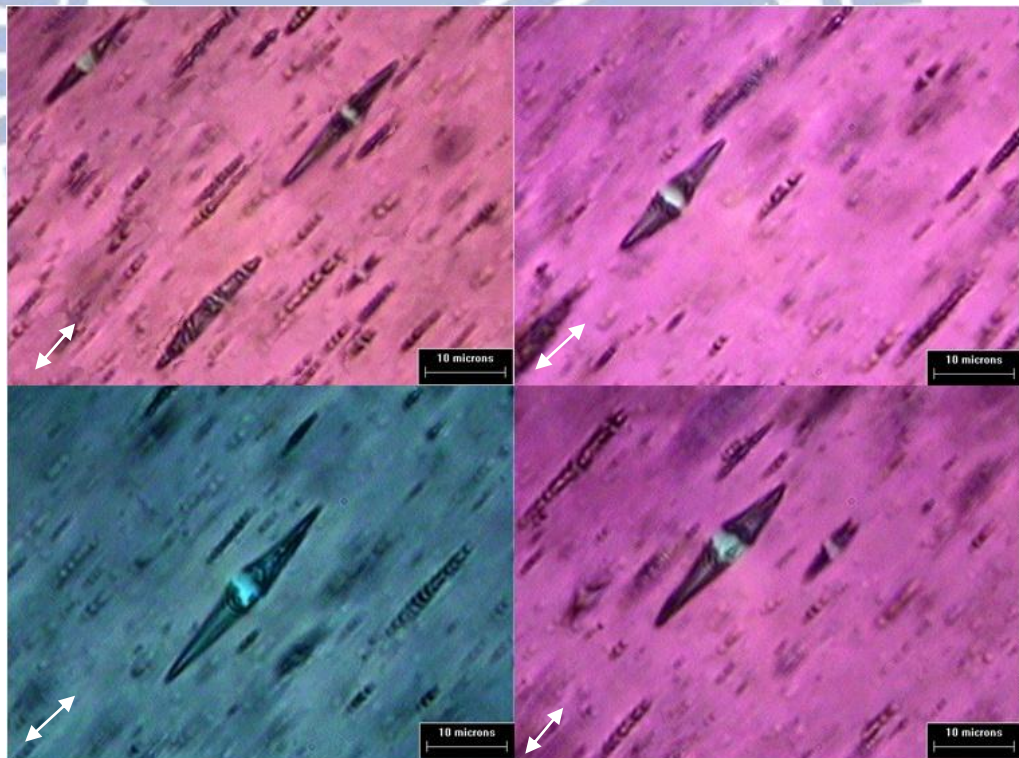


圖 4.25 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 75°C，
1000X

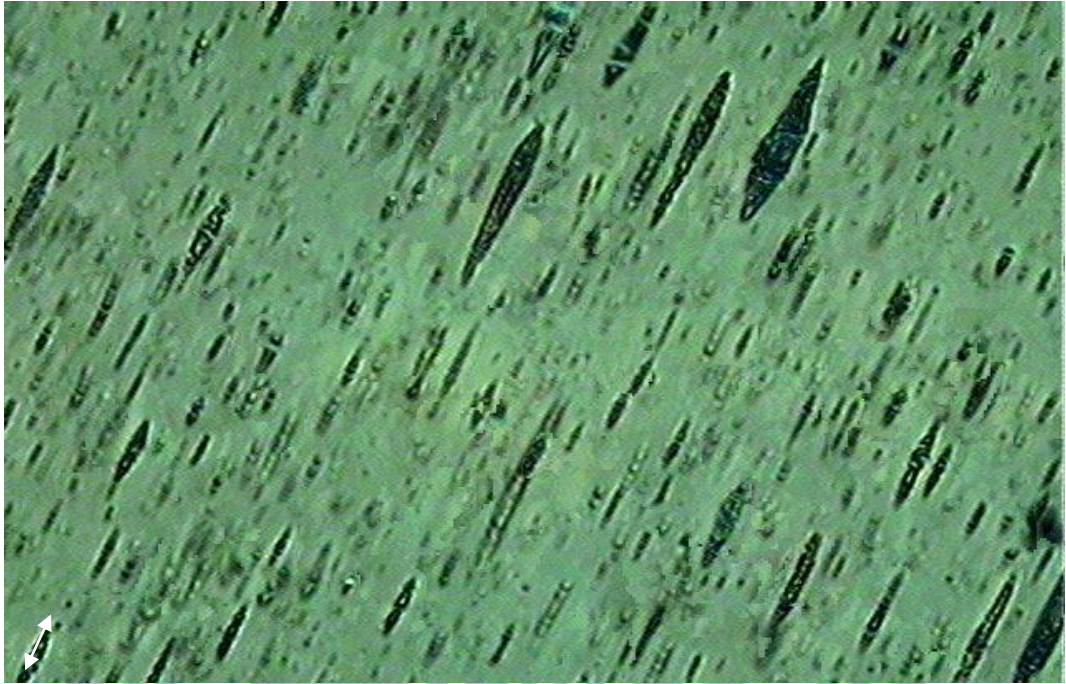


圖 4.26 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 95°C，
500X



圖 4.27 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 95°C，
1000X

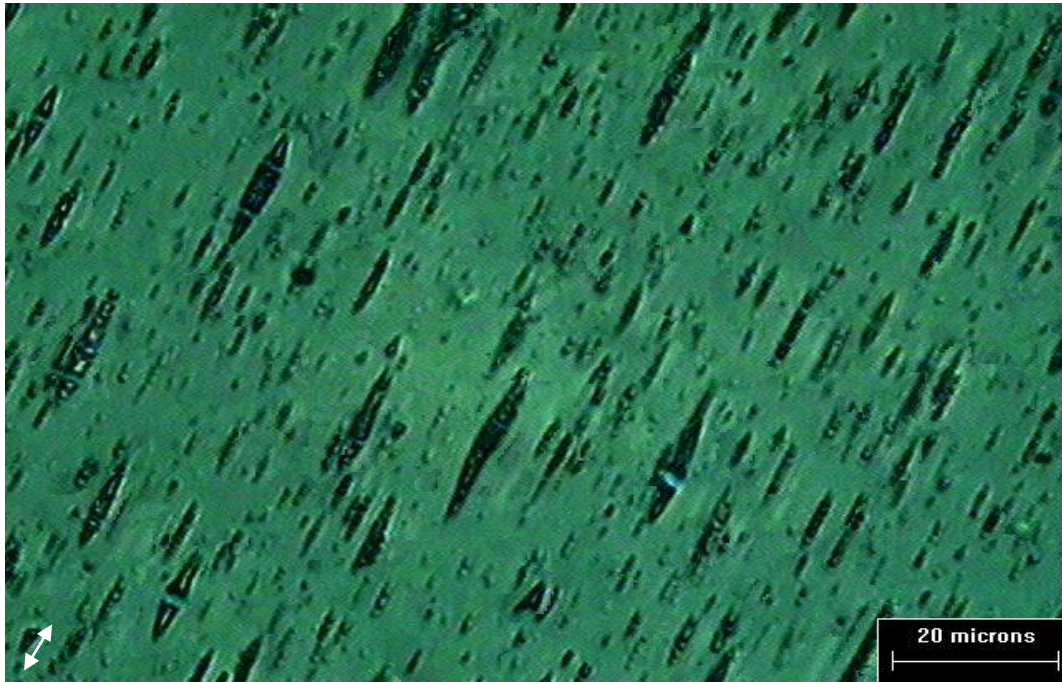


圖 4.28 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 115°C，
500X



圖 4.29 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 115°C，
1000X

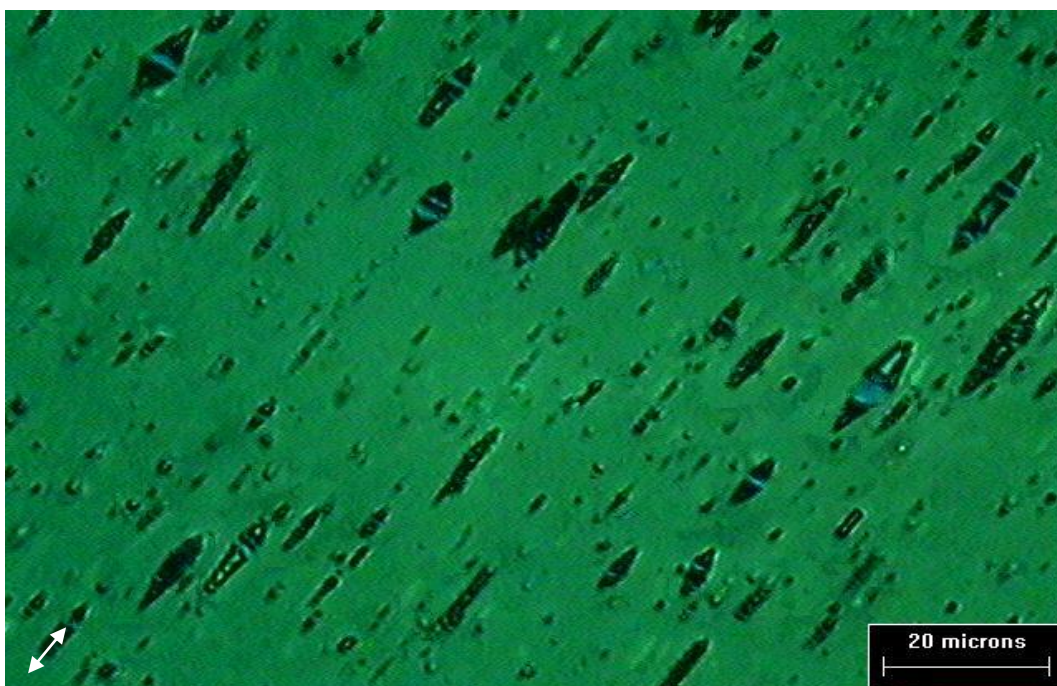


圖 4.30 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 135°C，
500X

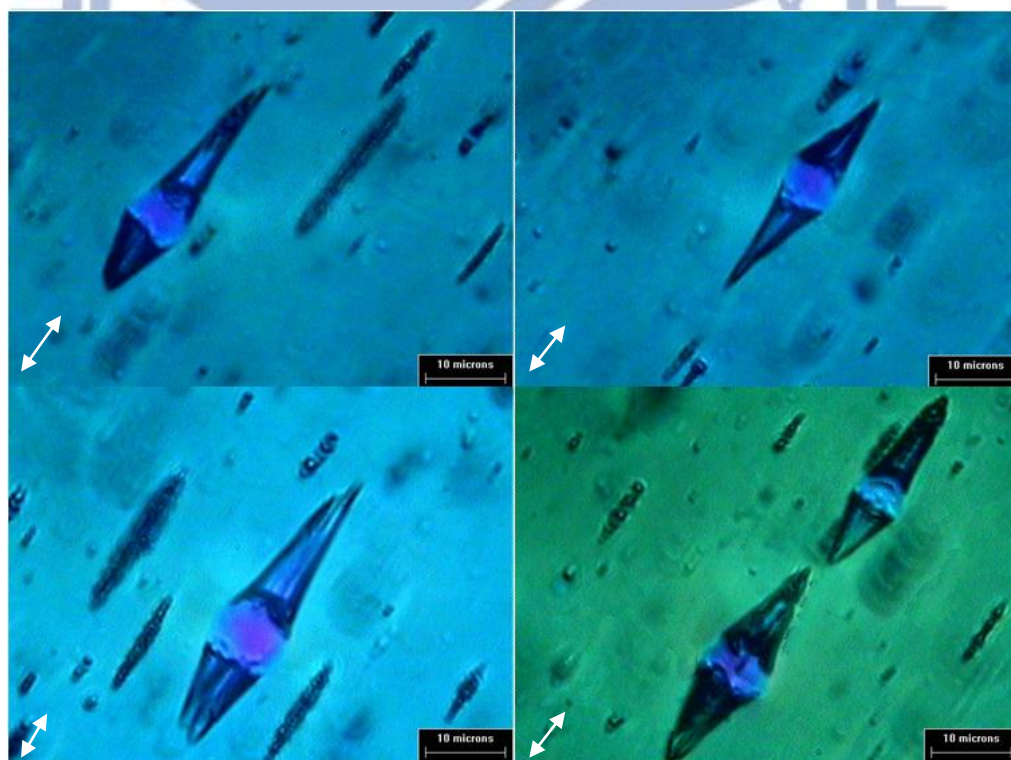


圖 4.31 延伸倍率 5 倍，馬達轉速 40 rpm，延伸溫度 135°C，
1000X

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究對聚丙烯(PP)薄膜進行延伸，分別討論溫度、延伸速度、延伸倍率等控制參數對高分子薄膜結構之影響，最後再使用偏光顯微鏡來觀察，綜合以上參數改變進行實驗，可以歸納出以下幾點結論：

1. 聚丙烯薄膜延伸後所產生的結構方向會與延伸方向平行，根據文獻調查，這些箏形結構為孔洞(void)，但是由於本實驗所產生的結構大多位於試片的內部，因此無法有效使用 SEM 來觀察試片。
2. 延伸倍率對高分子薄膜影響明顯，延伸倍率會決定聚丙烯薄膜延伸後的結構大小以及破斷結構的比率；當 3 倍延伸時箏形結構開始產生但數量不多，5 倍延伸時的箏形結構較完整並且明顯，5 倍以上延伸時的箏形結構會開始出現明顯的破斷現象。
3. 延伸速度對高分子薄膜延伸之影響有限，所產生的結構以及試片透明度和寬度上的變化量並無太大的差異性。
4. 延伸時的溫度對高分子薄膜影響明顯，溫度的高低會決定聚丙烯薄膜延伸後的結構均勻性，也會影響延伸時薄膜展開的均勻性，若溫度太低時薄膜會集中於一點開始延伸，造成薄膜延伸不均勻。
5. 延伸倍率會影響聚丙烯薄膜延伸後的厚度以及試片寬度上的變化量，延伸倍率越高，厚度會越薄，試片寬度上的變化量也會增加。
6. 延伸倍率以及延伸溫度會改變聚丙烯薄膜的透明度，延伸倍率越高或者延伸溫度越低時，聚丙烯薄膜的試片會呈現霧狀，透明度會降低。

5.2 改進建議與發展

在本實驗中仍然有部分需要改進並檢討，整理如下：

1. 本研究為了要尋找各參數對薄膜結構上的影響，因此著重於單軸延伸實驗，未來若有效掌握各參數對薄膜之影響，可進行同時雙軸延伸或逐次雙軸延伸等方式進行延伸，並且觀察薄膜結構之改變。
2. 實驗材料本身的結晶度會決定延伸後的結構形態，因此未來可以自製不同結晶度的聚丙烯薄膜進行延伸，探討薄膜結晶度對延伸加工後薄膜結構之影響。
3. 自行製作的高分子薄膜的結晶熱、玻璃轉換溫度、熔點等性質可以利用微熱差掃描卡計(differential scanning calorimetry, DSC)來量測，可有效掌控薄膜基本特性。
4. 對於球晶的觀察除了使用偏光顯微鏡外，對於結晶度不高、高分子快速結晶、高分子結晶初期等晶相不明顯但有微小的電子密度擾動特徵的結構研究上，也可以使用小角度 X 光散射(small-angle X-ray scattering, SAXS)來進行觀察。
5. 加入即場(in-situ)動態觀測，以更有效的掌握各參數對延伸時的影響。

文獻參考

- [1] 金重勳，工程材料，復文書局，1996。
- [2] 王瀚毅，劉大佼，劉淑芬，工業材料雜誌 276 期，民國 98 年。
- [3] 林建中，高分子材料科學，文京圖書有限公司，民國 90 年。
- [4] 小山清人，“プラスチック成形品の高次構造解析(1)—構造解析の重要性—”，Seikei-Kakou Vol. No.4,2000.
- [5] 佐野博成，“電子顯微鏡による高分子材料微細構造観察技法と応用”，成形加工第 12 卷第 3 号，2000。
- [6] 鞠谷雄士，伊藤浩志，“プラスチック成形品の高次構造解析(2)—回折・散乱による構造解析の基礎—”，Seikei-Kakou Vol.12 No.5,2000.
- [7] Akira Funaki ,oshitaka Kanai, Kaname Kondo, Hiroshi Odaka, “Development of Highly Transparent Polypropylene Sheets” , James L. White Innovation Award,2011.
- [8] Y. Takeuchi, F. Yamamoto, K. Nakagawa, S. Yamakawa, “ Orientation Behavior of High-Modulus Polyoxymethylene Produced by Microwave Heating Drawing, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition” , Vol. 23, 1193-1200 ,1985.
- [9] Cheol Cha,Robert Samuels, “New approaches to the study of polyaniline. ” Synthetic Metal 84 743-746 ,1997.
- [10]Toru Ube , Hiroyuki Aoki, “Affine deformation of single polymer chain in poly(methyl methacrylate) films under uniaxial extension observed by scanning near-field optical microscopy.” Polymer 50 3016-3021,2009.

- [11] M. Pietralla, H.-G. Kilian, "Birefringence of Stretched Polyethylene and Its Relation to Changes in Structure", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. Vol.18.285-290, 1980.
- [12] 石原英昭, 柴谷未秋, 葭原法, "Rheology in Film Processing (1) —High-Order Structural Change of Biaxially Stretched Films during Two-Way Successive Stretching Process—", *Nihon Reoroji Gakkaishi* Vol.33, No.4, 161~165
- [13] 山田敏郎, 那須礼学, 岩崎貴之, 杉原元樹, "Thickness Behavior of Biaxially Stretched PET Film in the Transverse Stretching Zone of a Tenter.", *成型加工*, 第 17 卷, 第 9 號, 2005。
- [14] 小川浩, 柴谷未秋, 辻佳宏・櫻井伸一, 石原英昭, 葭原法, "Superstructural Changes during Uniaxial Deformation of Thermoplastic Elastomer Films", *成型加工*, 第 17 卷, 第 9 號, 2005。
- [15] M. M. El-Tonsy, M. S. Meikhail, R. M. Felfel, "Automatic Measurement of the Absolute CTE of Thin Polymer Samples. II. Effect of Chain Orientation on Thermal Expansion of Drawn Polymer Films. *Journal of Applied Polymer Science*", Vol. 100, 4452 - 4460, 2006.
- [16] 藤田伸二, 野々村千里, 石原英昭, 山田敏郎, "Analysis of Bowing Phenomenon-Observation of Molecular Orientation Behaviors during Transverse Direction Stretching Process-", *Seikei-Kakou* Vol.8 No.9, 1996.
- [17] Seyed H. Tabatabaei, Pierre J. Carreau, Abdellah Ajji "Microporous membranes obtained from polypropylene blend films by stretching", *Journal of Membrane Science* 325 -772~782. 2008.

- [18] Seyed H. Tabatabaei, Pierre J. Carreau, Abdellah Ajji “Microporous membranes obtained from PP/HDPE multilayer films by stretching” , Journal of Membrane Science 345- 148~159,2009.
- [19] 吉田真吾，河村幸伸，新田晃平，“常温延伸下におけるアイソタクチックポリプロピレンフィルムの分子配向挙動”，成型加工第22巻第10号，2010。
- [20] 森重地加男，“光學フィルムの最近の動向”，成型加工，第17巻，第9号，2005。
- [21] Harry R. Allcock, Frederick W. Lampe 著，現代聚合物化學，范啓明譯，國立編譯館主編，東華書局印行，台北，民國七十三年八月。
- [22] 古俊綱，“Polyimides for Adhesiveless Flexible Copper Clad Laminate”，國立清華大學博士論文，2006。
- [23] 春田雅幸，向山幸伸，多保田規，伊藤勝也，野々村千里，“一軸方向に熱収縮する二軸延伸共重合PET フィルムの製膜方法に関する研究”，成形加工第22巻第3号，2010。
- [24] 李育德，高分子導論，國興出版社，1983。
- [25] R.J. Young, P.A. Lovell, Introduction to Polymers, second edition, Chapman & Hall, London, 1991.
- [26] A. Mersmann et al., Crystallization Technology Handbook, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [27] 盧陽明譯，材料科學概論，William F. Smith, Javad Hashemi 著，麥格羅希爾，2011。
- [28] 陳文照等人譯，William D. Callister, JR 原著，工程材料—材料科學基礎篇—，高立圖書有限公司，民國95年。
- [29] 栗屋裕，高分子素材の偏光顕微鏡入門，アグネ技術センター，東京，2001。
- [30] 李言榮等人編著，材料物理學概論，五南圖書出版公司。
- [31] neutron scattering, a primer, R.Pynn, 1990.

[32] 呂學俊，工業生產的偏光顯微鏡應用，中國文化大學出版，民國72年。

[33] 藤田雅弘等人，“プラスチック成形品の高次構造解析(3) —形態観察 電子顯微鏡(SEM，TEM)—”，Seikei-Kakou Vol. No.6 ,2000.

