

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

以層倍增技術共擠製高分子多層膜的特性之探討

Investigation of layer-multiplying co-extrusion characteristics of
polymer multi-layer film

1896
研究生：蘇文偉

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國一百零二年七月

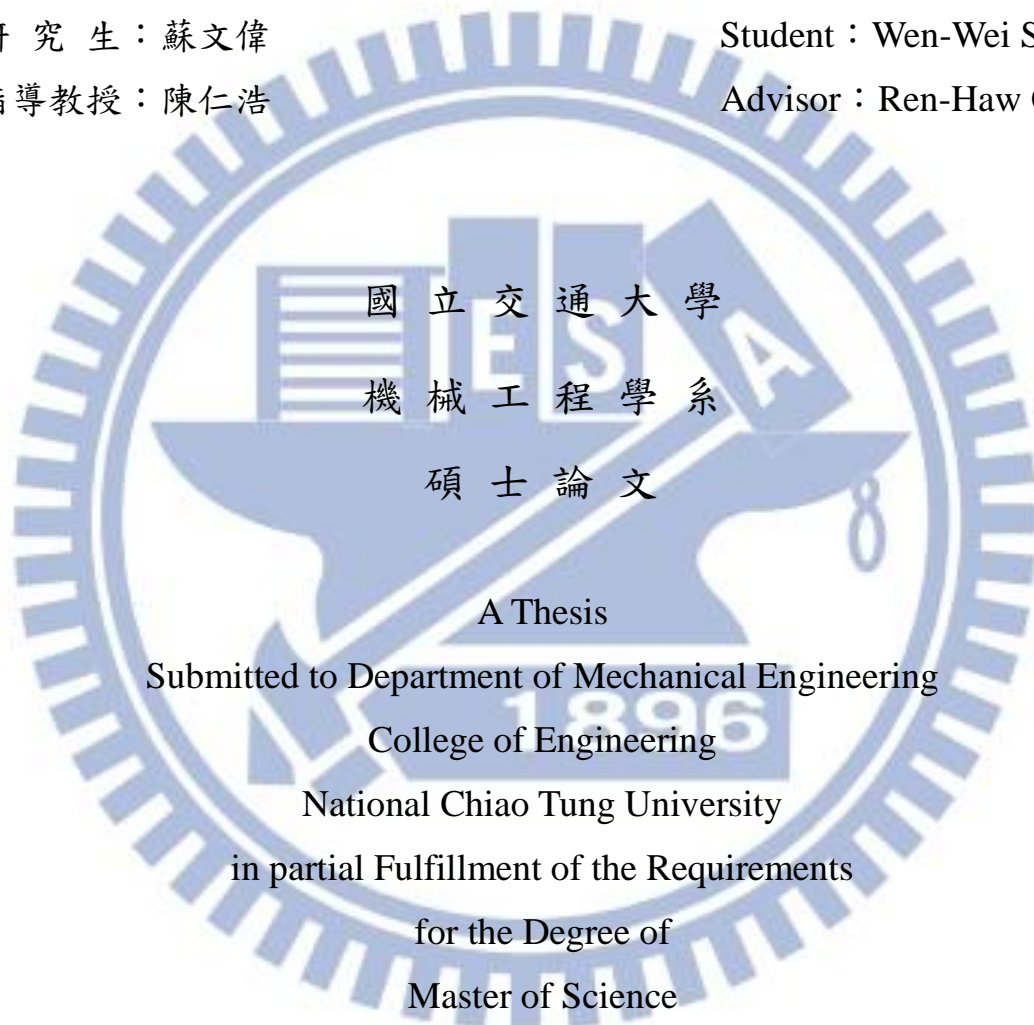
以層倍增技術共擠製高分子多層膜的特性之探討
Investigation of layer-multiplying co-extrusion characteristics
of polymer multi-layer film

研究生：蘇文偉

Student : Wen-Wei 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 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年七月

以層倍增技術共擠製高分子多層膜的特性之探討

研究生:蘇文偉

指導教授:陳仁浩

國立交通大學機械工程學系

摘要

單一性質的高分子薄膜已無法應付日益增加的功能需求，多層化高分子薄膜現今已大量運用於包裝、光學等用途，然目前應用之多層化高分子薄膜，大多使用的是層數較少且層厚較厚的薄膜，微/奈米層厚之高分子多層膜已經成為了技術發展的新方向。

本研究的目的是要利用層倍增技術共擠製高分子多層膜，並探討製程中影響層厚與層厚均勻性之因素及其層間界面的觀察。

研究中使用自行設計之層倍增模具，搭配上實驗室先前架設之共擠製設備，將原為兩層之高分子材料以二的倍數反覆交疊逐漸增加層數並減低層厚，並以不同材料、不同擠出速度與不同擠出速度比作為實驗參數，探討這些參數對多層膜層厚與層厚均勻性的影響。實驗製得的多層膜將利用掃描式電子顯微鏡(SEM)和光學顯微鏡(OM)進行層厚與層間界面的觀察。

研究結果顯示，試片因流道出口面上的速度差異導致試片左右兩側發生扭轉。PP/PA 擠製時為增加層間結合性採用共混機制因而導致共混層產生球形的結構並破壞了層厚的均勻性，但在較低的擠製速度時球形結構可以有效的減少。另外 PMMA/PC 擠製時層間疊合效果良好。較慢的擠出速度會使層厚的均勻性較佳。PMMA/PC 兩者之間的擠出速度差異越大，越難控制層厚比。本研究結果可供未來探討多層膜性質時，層厚尺寸與層厚均勻性對其影響之參考。

Investigation of layer-multiplying co-extrusion characteristics of polymer multi-layer film

Student: Wen-Wei Su

Advisor: Ren-Haw Chen

Department of Mechanical Engineering
Nation Chiao Tung University

Abstract

Multi-layered polymer films have been widely used in packaging and optical components, since unitary characteristic of the polymer film can't satisfy the requirements of increasing function. Most current applications of multi-layered polymer films use few layer numbers and thick layer thickness films. Multi-layered polymer film layer thickness in micrometer and nanometer scale has become a new trend of technological development.

This study use the layer-multiplying technology to coextruded multi-layer polymer films and observes the manufacturing processes that affect layer thickness, the uniformity of layer thickness, and the interfaces between layers.

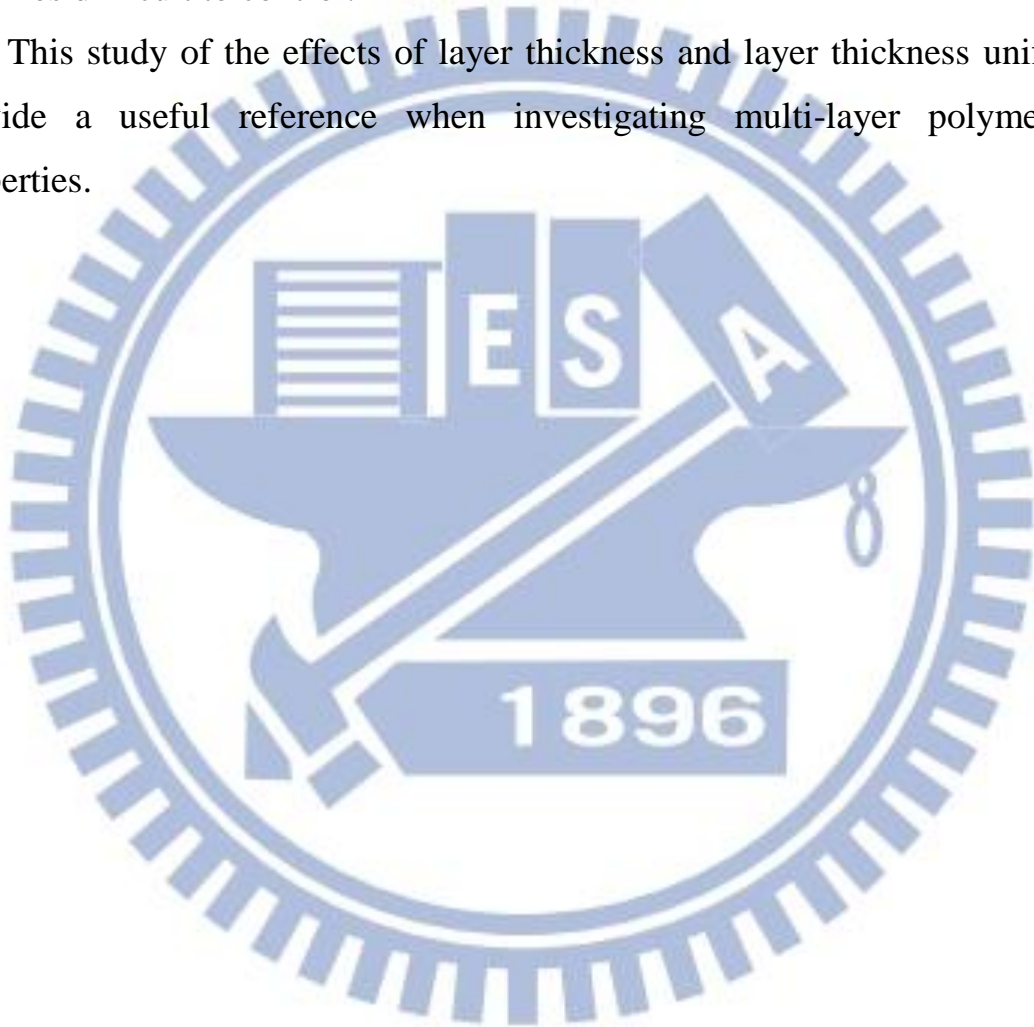
This research combines a new mold design with a co-extrusion system which developed previously. The mold enables repeated overlap of two polymer layers to reduce layer thickness and increase layer number. Layer thickness and layer thickness uniformity are also compared in different materials, extrusion speeds, and extrusion speed ratios. Specimen are then compared by optical microscope and scanning electron microscope.

Experimental results show that twisting on the left and right sides of the specimen results from different flow rates. Polymer blend is used to increase the interlayer binding in PP/PA multi-layered films, but the process destroys the

layer thickness uniformity by forming spherical structures. However, a low extrusion speed can reduce the formation of spherical structures.

In contrast, PMMA/PC films have good layer combinations. Low extrusion speed improve the thickness uniformity of PMMA/PC film. When the difference in extrusion speeds between PMMA and PC increases, the thickness ratio becomes difficult to control.

This study of the effects of layer thickness and layer thickness uniformity provide a useful reference when investigating multi-layer polymer film properties.



誌謝

時光飛逝，剛進實驗室的那時彷彿還是昨夜一樣，想起了剛到校園的青澀，到現在對周遭環境的不捨。兩年一眨眼就過去了，在我心中留下不少感慨。

在這兩年的研究所生活中要特別感謝 陳仁浩教授在研究上耐心的指導，同時不斷地引導我研究的方向、重點以及對於作研究的態度。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，讓學生得以完成論文，在此對老師獻上最深的敬意。在此也感謝各位口試委員對於論文的不吝指正與寶貴建議。

同時也感謝兩位博班學長，國銓學長與亮瑜學長在我進入研究室時給予我許多照顧，而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。也感謝威筑、長隆、中騏在這兩年間一起面對修課與研究上的難題並且相互加油打氣。也要感謝柏綱學弟、維澤學弟與采芳學妹可以幫忙處理實驗室的雜務與協助實驗的進行，在此也要特別感謝柏綱，不遺餘力的協助我完成儀器的架設與實驗。

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

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	2
1.3 研究動機與目的	6
1.4 研究方法	7
第二章 高分子擠製製程及其理論基礎	9
2.1 高分子材料與製程簡介	9
2.1.1 擠製成型分類	10
2.1.2 共擠製簡介	11
2.2 高分子材料流變特性	16
2.3 共擠製成型流動分析	21
2.4 高分子多層薄膜的簡介與應用	23
2.4.1 薄膜在包裝應用	23
2.4.2 薄膜光學上之應用	23
2.4.3 高分子多層膜研究上的主要分析工具	24
第三章 層倍增系統共擠製實驗	27
3.1 實驗設計	27
3.2 實驗設備與實驗材料	27
3.2.1 共擠製設備	27
3.2.2 試片觀測設備	29

3.2.3 實驗材料	34
3.3 層倍增模具的設計	38
3.4 實驗步驟	40
第四章 層倍增模具建立與試片觀測結果	41
4.1 模具的設計建立與實驗參數	41
4.1.1 實驗參數	42
4.2 模內流動的分析比較	45
4.2.1 模擬的參數設定:	45
4.2.2 模擬與實驗的對照:	45
4.3 PP/PA 多層膜之觀測結果	49
4.3.1 不同擠出速度對 PP/PA blend 多層膜成型之影響:	49
4.3.2 不同擠出速度比對 PP/PA blend 多層膜成型之影響:	50
4.4 PMMA/PC 多層膜之觀測結果	54
4.4.1 不同擠出速度對 PMMA/PC 多層膜成型之影響:	54
4.4.2 不同擠出速度比對 PMMA/PC 多層膜成型之影響:	55
第五章 結論與未來發展	64
5.1 結論	64
5.2 建議與未來展望	65
參考文獻	66
附錄 層倍增模具、輔助板設計圖	69

表目錄

表 3.1 PP(AV161)物性表	36
表 3.2 PA(Ultramid C3301)物性表	36
表 3.3 PC(Lexan 104R)物性表.....	37
表 3.4 PMMA(DELPET 80N)物性表	37
表 4.1 固定擠出速度下 PMMA、PC 平均層厚比與層厚標準差	59
表 4.2 不同擠出速度比下 PMMA、PC 平均層厚比與層厚標準差	63



圖目錄

圖 1.1 (a)(b)共擠製成型之缺陷[1].....	8
圖 2.1 異型及複合異型製品之分類[2].....	12
圖 2.2 多層吹模成型示意圖.....	13
圖 2.3 衣架型模頭.....	13
圖 2.4 進料結合式之模具[2].....	14
圖 2.5 多歧管系統模具[2].....	14
圖 2.6 各種常見的高分子複合模性質.....	15
圖 2.7 非牛頓流體[1].....	20
圖 2.8 (a) Maxwell Model(b)Voigt-Kelvin (c)四元件模型[1].....	20
圖 2.9 偏光片結構示意圖.....	26
圖 3.1 三層共擠製模具.....	30
圖 3.2 AC 伺服馬達.....	30
圖 3.3 套筒&螺桿.....	31
圖 3.4 溫度控制設備.....	31
圖 3.5 減速機.....	31
圖 3.6 塑料乾燥設備.....	32
圖 3.7 水循環式模溫機.....	32
圖 3.8 光學顯微鏡.....	33
圖 3.9 掃描式電子顯微鏡.....	33
圖 3.10 三層擠製成品示意圖.....	39
圖 3.11 模流交疊示意圖.....	39
圖 4.1 整體模具架設圖.....	43
圖 4.2 層倍增模具三部分外型與組合圖.....	43
圖 4.3 流道更動示意圖.....	44
圖 4.4 輔助板示意圖.....	44
圖 4.5 一單元層倍增模具流道模型.....	46

圖 4.6 模具出口的速度.....	46
圖 4.7 上流道出口速度分佈曲線(y=6mm)	47
圖 4.8 下流道出口速度分佈曲線(y=2mm)	47
圖 4.9 (a) PP/PA 多層膜，(b) PMMA/PC 多層膜.....	48
圖 4.10 馬達額定轉速 200:200 (rpm) PP/PA blend，100X	50
圖 4.11 馬達額定轉速 400:400 (rpm) PP/PA blend，100X	51
圖 4.12 馬達額定轉速 800:800 (rpm) PP/PA blend，100X	51
圖 4.13 PP 與純 PA 試片結果，100X	52
圖 4.14 PP/PA blend SEM 表面觀測結果 1000X	52
圖 4.15 馬達額定轉速 400:800(rpm) PP/PA blend，100X	53
圖 4.16 馬達額定轉速 200:800 (rpm) PP/PA blend，100X	53
圖 4.17 馬達額定轉速 100:800 (rpm) PP/PA blend，100X	53
圖 4.18 馬達額定轉速 200:200 (rpm) PMMA/PC，100X.....	56
圖 4.19 馬達額定轉速 400:400 (rpm) PMMA/PC，100X.....	56
圖 4.20 馬達額定轉速 800:800 (rpm) PMMA/PC，100X.....	57
圖 4.21 PMMA/PC 多層膜示意圖	57
圖 4.22 馬達額定轉速 200:200 PMMA/PC 層厚分佈	58
圖 4.23 馬達額定轉速 400:400 PMMA/PC 層厚分佈	58
圖 4.24 馬達額定轉速 800:800 PMMA/PC 層厚分佈	59
圖 4.25 馬達額定轉速 800:400 (rpm) PMMA/PC，100X.....	60
圖 4.26 馬達額定轉速 800:200 (rpm) PMMA/PC，100X.....	60
圖 4.27 馬達額定轉速 800:100 (rpm) PMMA/PC，100X.....	61
圖 4.28 馬達額定轉速 800:400 PMMA/PC 層厚分佈	61
圖 4.29 馬達額定轉速 800:200 PMMA/PC 層厚分佈	62
圖 4.30 馬達額定轉速 800:100 PMMA/PC 層厚分佈	62

第一章 序論

1.1 研究背景

高分子材料一直以來在各種領域中都是極受重視一環，其具有質量輕、強度高、抗腐蝕性成本低等特性，且因加工方式多，在產品的設計研發上有非常大的空間。現今高分子材料產業已漸趨成熟，產品已廣泛的應用在電子電器用品、汽機車零件、各種民生物資、各種機械零件等方面，已經大量的取代了傳統的金屬、陶瓷、木材等材料。高分子薄膜是一種結構單一的薄膜製品，但單一材料所製備的高分子薄膜無法提供多樣化的性質，因此多層化的高分子薄膜應運而生[1]。

複合化高分子薄膜的製備常用的技術有塗佈、共擠製以及混練。混練技術是在兩種或兩種以上高分子之間加入了可以作為黏著劑的材料進而使其可以結合在一起。塗佈技術是將所需之塑膠熔融或是以有機溶劑溶解之方式，在結合至基材上使其擁有化學、機械、光、電、熱等特性，基材可為單層或多層的產品，而應用在高分子材料的為濕式塗佈。共擠製技術是將兩種或兩種以上之高分子，分別經擠出機送至分流器模具生產成多層之複合膜，再經由固化或是依需求進行輥壓成型[2]。

共擠製成形的優點為使用簡單的加工程序即可將材料複合化，除了可以減少原料消耗降低成本以外，共擠製設備可以應用在連續加工，使其製品可應用範圍廣泛，如食品包裝、醫療用途、電子零件等，以及更精密的擠製如薄膜太陽能電池，抗輻射玻璃表面等，擠製成型是高分子加工領域中重要的一環，而多層膜共擠出是為了某些特殊需求下，產品需要同時擁有不同材料的性質優點，而將性質互補的兩種塑料藉由同時由同一模頭擠出達成多層的效果目前最常見的高分子材料如 PE(聚乙烯)、PP(聚丙烯)、PVC(聚氯乙烯)等都已廣泛的應用在各種市面上常見多層膜製品當中。

1.2 文獻探討

共擠出製程在製作多層膜上有許多優點，但許多研究顯示高分子材料在擠製的流動過程中，會產生許多的缺陷影響產品的成型品質。例如界面不穩定現象(interface instability)、擠製膨脹(extrude swell)、包覆現象(encapsulation)、鯊魚皮(sharkskin)現象等如圖 1.1 所示 [3]。

當模具內流體內各層溫度不均勻、擠出速度不均、模壁界面剪應力過大使熔體產生滑動，或是流體層間厚度比、黏度比差異過大時皆會造成界面不穩定的情形發生，界面不穩定現象最常發生於模具內材料交會處和模具的出口處[3]。一般界面不穩定可分為兩種，一種為鋸齒型此類不穩定界面具有高頻率、低振幅的特性，並且可直接使用肉眼觀測得知。另一種不穩定則為波浪型界面不穩定有低頻率高震幅的界面通常會隱藏在表層內部，不容易使用肉眼觀測[4]。

F.N. Cogswell 在 1977 年首先提出界面不穩定的主要成因為當材料流動至模具出口時，其表面層加速度會從靜止急速增加，導致材料無法承受拉伸張力，使擠出物的表面產生局部破裂而流動條件短暫釋放，不斷循環產生鯊魚皮現象[5]。

W.J Schrenk 研究發現當流動層界面剪應力過高產生高剪切率，以至於界面不穩定的產生，並利用了數學模型提出界面不穩定必與外層流動層黏度、(skin layer viscosity)、外層與內層厚度比、總擠出率(total extrusion rate)與模具幾何形狀等參數相關，亦提出了增加外層厚度、增加流道厚度、減少總擠出率、減低外層黏度等穩定流動之方法[3]。

包覆現象產生之主要原因有兩種第一種是因為使用材料之黏度的差異，黏度低脂高分子材料流速較快，而漸漸的包覆流速慢的之材料，為解決此現象須盡量降低各層黏度差，或使用多歧管式共擠出模具，第二種是因為第二正向力應力(second normal stress)的因素，第二正向力應力低之材料會將較大的包覆在內[2][6,7]。

N. Miagawao 認為包覆現象是因為高分子熔體流經圓柱型或是矩形模

具時，因為兩容體間不平均的壓力梯度，導致低黏度熔體會將高黏度熔體包覆在內，流道的長徑比增加則包覆的現象將會更明顯，而 K.Funatsu 研究中認為影響高分子材料包覆現象的因素:拉伸黏度(extension viscosity)，流速比(velocity ratio)與第二正向應力

多層膜材料各層的厚度被降至奈米尺寸時，故種性質都會因此產生變化，M. Ponting 自行設計了新的分流器如圖 1.2 使擠製出的薄膜厚度呈現梯度的狀使用 PS/PMMA 材料時發現梯度狀的層厚分佈使得此單一薄膜的具有雙反射的性質而使用材料 PS/SEPS 時發現當層厚越接近奈米時，材料的延伸特性從脆性慢慢的轉變為延性，而 S.Scholtyssek 等人研究中也提到，當 PP 與 PS 材料利用 layer-multiply 的共擠製技術成功的證明了 PP 與 PS 之奈米多層膜其材料形態與層厚對於其機械性質與微力學性質會產生影響 [8,9]。

R.Y.F Liu 研究兩種不互融之高分子材料(PC/PMMA)共擠製薄膜，在 PMMA 層厚度降至與層間相(interphase)厚度(>12nm)時會產生 PMMA 材料開始有少量開始滲透的趨勢，因 PC 之透氧率遠大於 PMMA 因此使用氧穿透率來評估 PMMA 滲透得情形，當 PMMA 滲透入 PC 層時多層膜的氧穿透率會大幅度的下降，PC 層內僅僅滲透 1.7%~2.5%的 PMMA 就會使整體的氧穿透率下降 20%~35%所以整體薄膜的氧穿透率此時得到很大的改善。K.Arabeche 等人也對 PC/PMMA 共擠製多層膜做與膜厚尺度影響的相關的研究，研究當 PC/PMMA 膜回火到玻璃轉換溫度時 PC 與 PMMA 的協同現象，研究顯示當層厚由微米尺度大幅下降到奈米尺度時會對協同現象產生影響，其中 PMMA 影響較小而 PC 因受協同性的影響體積明顯縮[10,11]。

M.R SHAMSHRI 研究中將 PMMA/PC 以化學方法將高分子材料溶解塗佈至矽基板上，PMMA 以丙酮作為溶劑、PC 以環乙烷作為溶劑，在以聚乙烯(PE)作為核 PMMA 共聚物做為殼製成 core-shell 型的光子晶體材料，實驗中改變層數以及改變層厚來影響的反射光譜，研究中主要影響反射光的參數為光子晶體材料層之厚度，製備出的光子晶體使高分子材料可以呈現出具有金屬光澤的表現[12]。

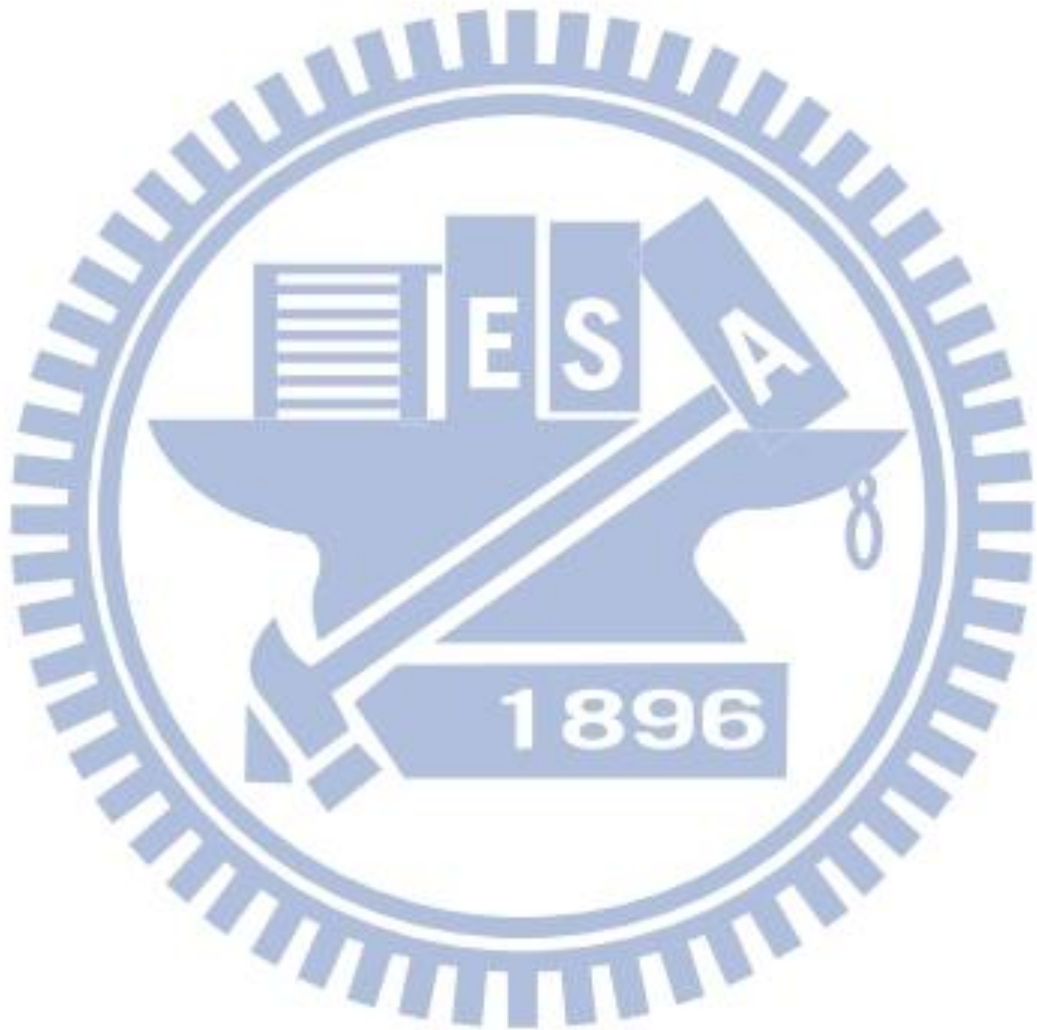
T. Kazmierczak 利用共擠出 PS/PMMA 模來製備具有一維光子晶體的薄膜並以改變層數與施加應變為參數研究薄膜反射光譜與其關聯性，實驗中先就擠製出的薄膜均勻性作探討，提出了當層數提升而模厚的均勻性將會越差，而在反射光譜上利用數值計算與量測結果作比較，實驗量測與數值計算出的結果大致吻合發現當層數提高會提高薄膜的反射但是相對的會使得反射光的波長改變，而實驗對對薄膜施加應變發現光譜上 λ 產生了的位移，這個發現使得薄膜可以延伸到應變規、光學過濾模等應用[13]。

C. Thellen 在其研究中提到如何改善提高薄膜對於氧的阻隔性，實驗中使用了天然的奈米顆粒材料蒙脫土(montmorillonite)對 MXD6 阻隔性尼龍材料作參雜與 LDPE(低密度聚乙烯)共擠出薄膜，結果顯示出添加了奈米顆粒的 MXD6 在相同相對濕度的條件下對與氧的阻隔性提高了許多，但相對的參雜過後的 MXD6 材料變脆而在製程中加入過多的奈米顆粒在擠出過程中會產生"zig-zag"的界面不穩定現象，這些缺陷對於應用在包裝方面非常的不利，Y. Shin 也提出了用 Optical Single-mode fiber 來改善高分子材料的光學性質與機械強度。V. V. Pethe 研究利用 EAA(乙烯-共-丙烯酸)/PEO(環氧乙烷)共擠製多層膜研究加強二氧化碳的穿透率[14-16]。

PA₆與 PP 在性質上為互補的材料因此 PA₆與 PP 經常得用在多層膜上，T.Barraud 等人利用 AFM 研究 PP/PA₆層間界面的結晶型態，實驗中將加入馬來酸酐改質過後的 PP 與 PA₆ 薄膜設計一個快速加熱與快速冷卻的系統來模擬典型的共擠製，研究中發現在不同的加熱冷卻下會產生不同的結晶型態以此推測不同型態的結晶會影響界面的接合強度與其光學性質，K.Lamnawar 等人也研究 PE 與 PA₆之間在共擠製時如何減低其界面不穩定的現象，結果顯示 PA₆/PE 層間的不穩定現象再增加 PA₆ 停留在模具的時間與降低擠出速率可以改善 PE/PA₆層與層之間的界面不穩定[17-19]。

E. Baer 等人先在 2005 與 2007 年先後研究了 PE 與 PS 多層膜奈米尺寸下的結晶性質與回火產生的現象，研究中控制 HDPE 的厚度觀察多層膜的結晶性，而回火至 HDPE 熔點以上發現多層膜的平型結構因為產生 Reyleigh instability 被破壞並有成核現象產生液滴(Droplet)，其直徑隨著薄膜的厚度

增加使薄膜表面呈現不連續態，而其更在 2010 年再度的研究了 PMMA/PS 多層膜在改變溫度的狀況下強度的改變，亦發現了同樣在加熱回火至 PMMA 熔點以上薄膜會產生結構破壞的情形[20-22]。



1.3 研究動機與目的

高分子薄膜已經大量的應用在如食品、藥品等包裝方面，目前單層的薄膜使用量最大，約佔所有高分子膜的三分之二，但因單層的薄膜已經無法滿足日益增加的功能需求，因此製備多層膜的製程開始受到重視，諸如塗佈、積層、共擠製等等，其中又以共擠製的製程應用最多。此外高分子多層膜更可廣泛應用在我們日常的生活之中如隔絕室外的紫外光線、熱、噪音等等的，為了擁有這些多元化、高功能性的需求，特殊的複合膜或是超多層膜的開發應運而生。

近年來在多層薄膜的研發上開始轉向藉由改變薄膜的層數、層厚或是加入奈米顆粒等方式來對多層膜的性質進行強化，這是因為高分子與一般各種常見之材料在尺度達到微米、奈米等微觀下時許多性質會有巨大的改變。

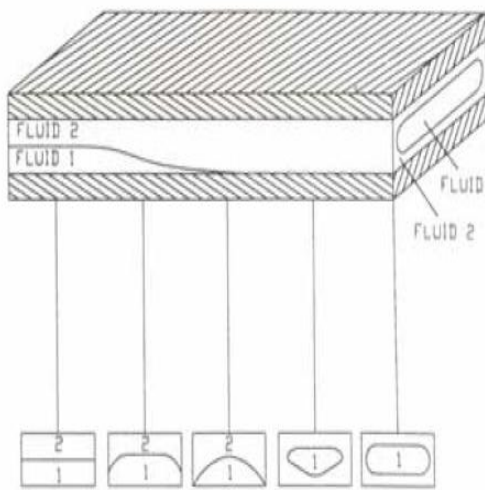
本研究的目的是在探討當高分子多層材料之層數大幅提升而層厚大幅下降至微米乃至奈米等級時，製程中影響其層厚與層厚均勻性的因素，以及層間界面的特性分析。

1.4 研究方法

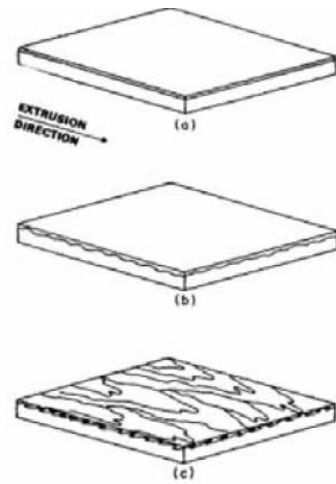
本研究是以自行設計之層倍增模具，搭配上實驗室原先架設之三層共擠製設備系統，進行反覆交疊的共擠出製程，逐步提高層數至二的冪次方倍並降低層厚。

實驗材料方面主要使用 PA(Polyamide)/PP(Polypropylen)與 PC(Polycarbonate)/PMMA(Polymethylmethacrylate)，實驗中先以優化擠出成品為首要目標，經由調控料管段的溫度差、不同的擠出速率、模頭的溫度、塑料乾燥的溫度與時間等來完善試片的品質，再以不同擠出速率與擠出速率比為參數分析製程參數對層厚、層厚均勻性與層間界面的影響。試片將會以掃描式電子顯微鏡(SEM)及光學顯微鏡(OM)作觀測，最後收集整理實驗的資料作分析以及討論。

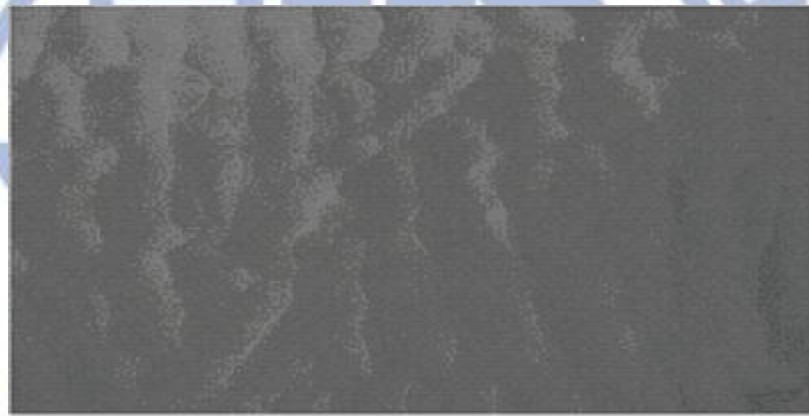




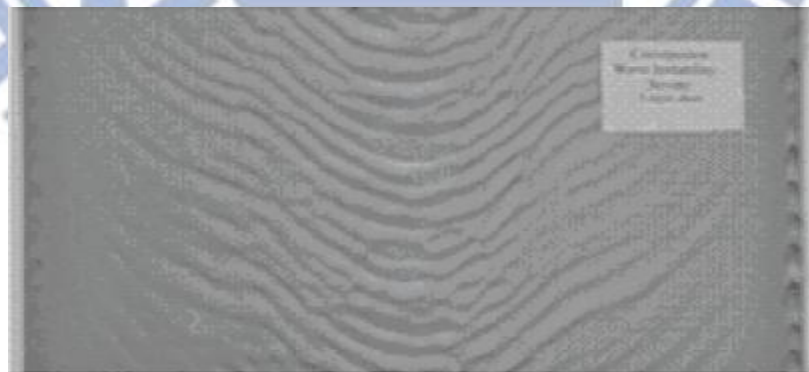
(a) 包覆現象



(b) 界面不穩定現象



(c) zig-zag



(d) 波浪型

圖 1.1 (a)(b) 共擠製成型之缺陷[1]

第二章 高分子擠製製程及其理論基礎

2.1 高分子材料與製程簡介

高分子材料是由無數的分子以長鏈狀態型成的物質，而高分子物理及化學特性是由一重複單元所決定。高分子的種類習慣上分為三種：

熱塑型(Thermoplastic):此種材料會隨溫度升高而熔化，隨溫度降低而凝固，凝固後又可以再次升溫熔化，因其可以因不斷的升溫降溫改變形態故稱為熱塑型，此種材料常見的為PE(聚乙烯)、PS(聚苯乙烯)等。

熱固型(Thermoset):此種材料在液態狀態時，其分子呈長鏈狀排列，經加熱或加壓反應固化後，分子產生交連(Cross Linking)現象即固化後在經升溫亦無法在使其軟化或熔融。

彈性型(Elastomer):此種材料分子呈現網狀排列，然其鏈卻呈長而高度可彎曲性，使其材質具有高度可恢復性，橡膠即是非常代表性的材料[2]。

高分子加工是指將高分子材料經由各種操作將其轉變為有用產品之過程，大部份的加工程序第一步驟即是將材料先行熔化，然後成型，最後再進行材料的冷卻。

高分子加工過程中包含了三大類的變數：

所欲加工材料的物性:高分子物質在固態下之導熱性、摩擦係數以及液態下的流變特性、密度等等。

操作變數:加工時之溫度、壓力及流量等等。

幾何參數:加工模具之尺寸，流道長徑比等等。

目前用來加工高分子材料的方法主要的有:射出成型、抽絲加工、輥壓成型、擠製成型，薄膜加工方面主要會用到的是塗佈技術、輥壓成型與擠製成型以下對塗佈技術與擠製成型作進一步的介紹。

塗佈技術:

塗佈(coating)指的是將一薄層且具特定功能之材料附著於物體的表面上，用以增進物體的利用價值。一般塗佈加工技術可分為乾式塗佈與濕式塗佈兩種，乾式塗佈例如化學蒸鍍或是真空蒸鍍主要是用於晶片與表面金

屬層，因其塗佈過程中僅包含氣固相之轉換故稱為乾式，而高分子材料的加工部分，通常需要將材料進行化學性混合以液態的方式塗佈於基材之上，在經乾燥固化成模，此種製程稱之為濕式塗佈，以濕式塗佈生產的產品非常多最常見的如：各種紙類產品標籤、各類型的膠帶、感光性薄膜 X 光片、相機底片、包裝用薄膜、汽機車表面等等。

輥壓成型：

輥壓機是高分子加工製成的基本壓型設備之一，輥壓機在高分子製程中屬於大型精密機械設備。輥壓機基本會設有兩個貨是兩個以上的輥筒，而其運轉之速度以及工作溫度可作調節，對高分子加工而言材料可以一次流過每一組輥筒的間隙，連續地低被延展、輥壓成具有一定表面形狀、厚度、寬度的薄膜製品。

輥壓成型具有以下幾種特點：

1. 主要生產薄而具有一定寬度的薄膜和片材，近年來逐漸興起的光學薄膜厚度約為 0.03mm。
2. 製品的長度可以無限延長。
3. 生產速度比其他高分子成型設備快且產量高。
4. 製品品質佳、模厚均勻控制容易、誤差小。
5. 輥壓成型生產線長，需要搭配擠製機等設備，結構較為複雜。
6. 輥壓機的操作需要有技術熟練、操作經驗豐富的人員。

輥壓成型、擠製成型、射出成型被稱為是高分子熱塑性材料的三大加工方法，而輥壓成型如薄膜、片材、人造皮革和壓延複合材料等製品，已經廣泛的運用於工業與生活上，亦同時在國家經濟反展中站有非常重要的地位。

2.1.1 擠製成型分類

擠製成型製造如上述所說是三種主要高分子加工的方式之一，凡舉圓棒、圓管、平板、薄模以及其他不規則形狀之產品，皆可以使用擠製成型製成。以下介紹幾種常見的擠製成形

1.異型共押出成型(Profile Extrusion):

其成型的型狀完全取決於出口模頭截面之型狀，異型共押出所選用之材料有八成是為 PVC(聚氯乙稀)其次為 ABS、PS、PMMA、PC、PP、PE、PA 等，而結晶性材料難以異型押出成型因為其熔融後之強度過低，此種製成主要是在生產截面較為特殊之產品如建材、傢俱、日常用品、文具、飾品、氣氣用品零組件等，範圍極廣。

2.吹模擠出成型(Blow Film Extrusion):

此種製成主要是在生產薄袋型的製品，擠出模頭出口為環狀，過程中首先押出中空管狀的塑料，然後在模頭環狀中心處吹出適當壓力之空氣，將押出之塑料吹成薄泡狀(Film bubble)，經冷卻、收集後即為成品，而吹模押出也常常應用共擠出之技術來加強薄袋之應用範圍。

3.薄膜、薄片擠出成型(Film and Sheet Extrusion):

高分子薄片、薄膜為用量極大之產品，目前產品之發展除了單層以外亦有多層之複合薄膜這裡先介紹單層薄膜之生產而多層膜會在後面之章節詳細說明。製成單層高分子薄片或薄膜所用之擠出模具目前最常用的是衣架型之模頭(coat-hanger die)如圖 2.3 所示高分子融熔體由上方料管進入模具內，材料首先流入體積較大之分流左右分流管內，等熔體充滿了分流管再流入狹縫區擠出薄膜，此種擠出薄膜之方法可以說是應用非常廣泛的。

2.1.2 共擠製簡介

共擠出成型加工目的為生產具有複合層之薄膜，一些常見之複合薄膜特性如下圖 2.4 所示，因為產品之需求需要在兩面不同顏色之薄膜或是物性上需求的不同，產品常常需要更廣泛的功能性需求，如透氣性，絕緣性，光學性等等將不同之高分子材料加以結合，這樣一來此種薄膜製品可集合各層高分子材料之優點，使不同的材料在複合製品種各盡所能。共擠製成型之模具，基本上是依據單層薄膜之模具變化而來，目前常用的有兩種型式，一種稱為多歧管系統(multi-manifold coextrusion)，另一種是為進料結合型(feedblock adaptor)。

多歧管系統模具有些類似單層薄膜之模具，先使高分子材料進入分流

管後先行形成所需厚度之薄模，而後各層薄膜在接觸成型為組合模，流出模具後冷卻固化成型，此種方式的優點為可將流動性質差異性大之材料作結合卻可以避免如包覆現象等缺陷，但此種模具設計較為複雜，造價較昂貴。

進料結合式之模具，高分子材料經不同流管先進入結合模具作結合後，在進入一般具有單一入口之普通模具，而後如同單層薄膜製程進行展開、流出後固化成薄模，此種模具系統的優點為模具設計簡單，成本較低可以結合很多層，但是因其結合後還需要在模具中流動較長之距離，因此許多流動缺陷不可避免的都會一一出現，而此種方法亦需求結合之高分子材料之流動特性必須相當接近，這個條件大大限制了多層複合模擠出材料的選擇。而非常慶幸的是高分子熔體通常導熱性甚差，故各層接觸後溫度改變不大，因可此可以利用分別對不同高分子材料進行加熱，利用溫度改變流動的影響，使其流動性質接近有利於共擠製成型。

異形及複合異形擠出成品的分類

				複合異形		
異型管	中空異形	空室異形	開放異形	斷面異形	嵌入異形	實心異形
					Spiral-spring 	
					Fiber-tape 	
					Al-foil 	
					Steel-profile 	
					Stranded-wire 	

圖 2.1 異型及複合異型製品之分類[2]

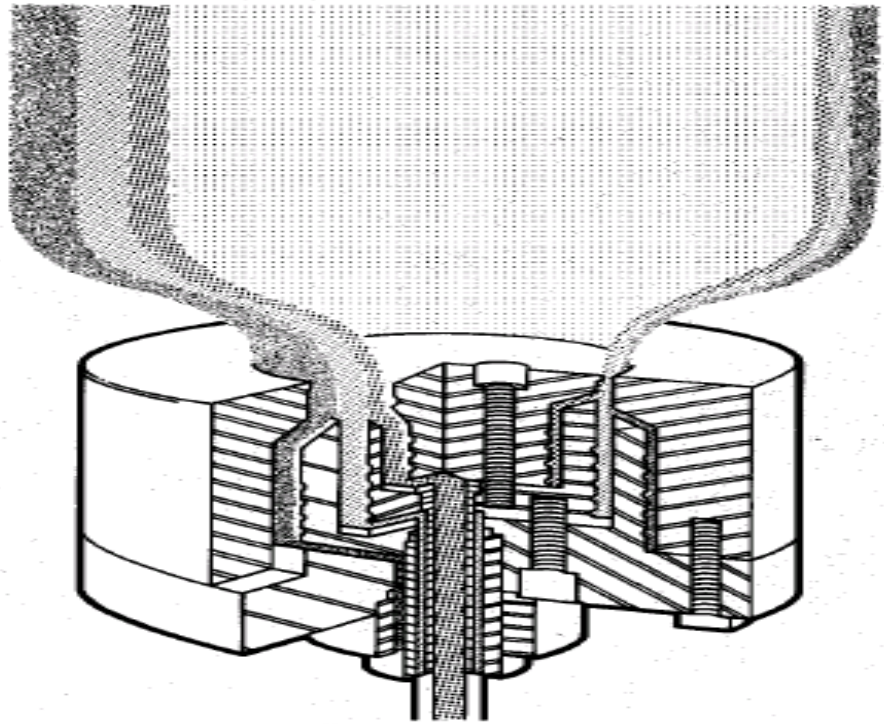


圖 2.2 多層吹模成型示意圖

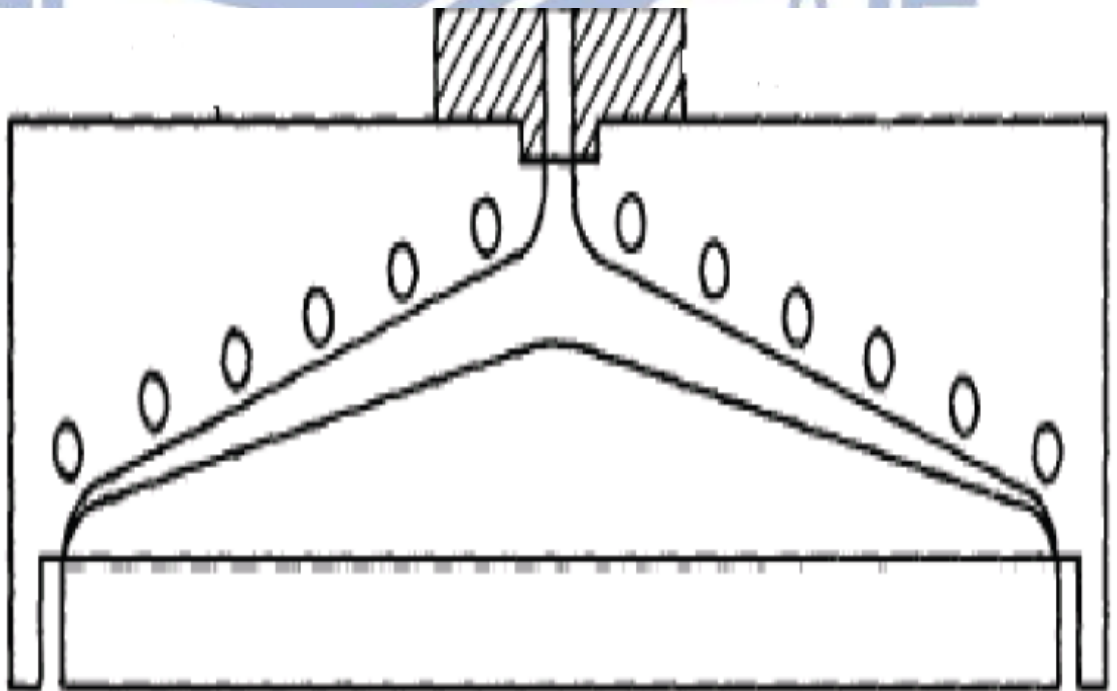


圖 2.3 衣架型模頭

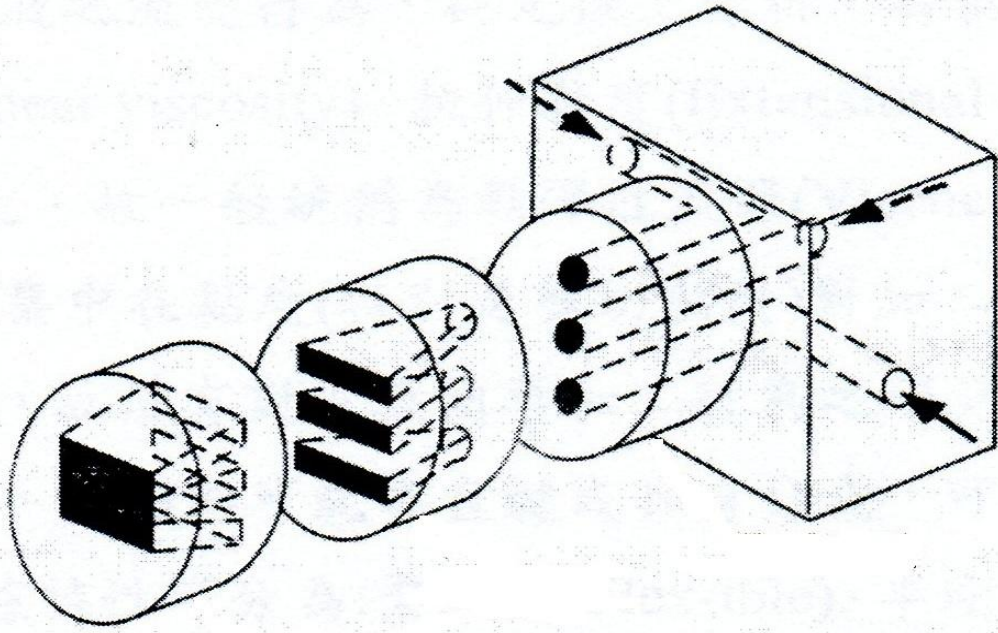


圖 2.4 進料結合式之模具[2]

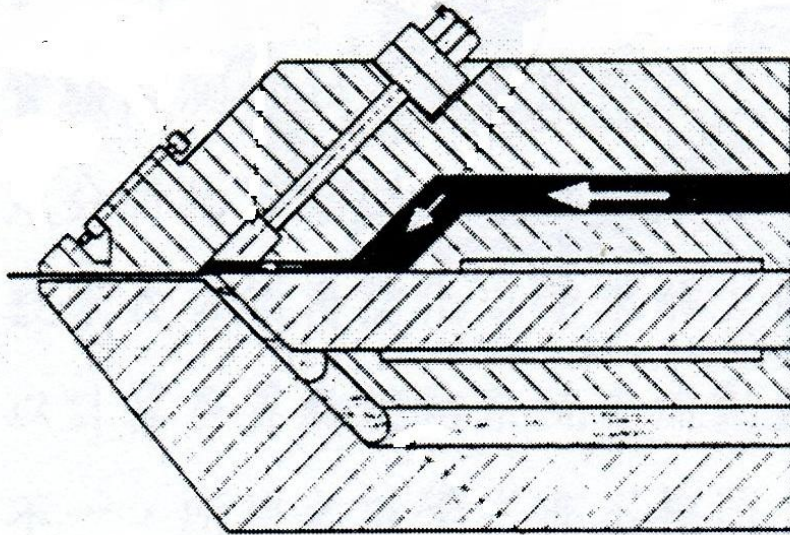


圖 2.5 多歧管系統模具[2]

Material combinations	Special properties	Most important fields of application
<i>Double-layer film</i>		
1. LDPE/LDPE	pinhole-free (multicolored)	milk film, carrier bags, general packaging
2. LDPE/EVA	good weldability, sterilizable	heavy-duty bags, stretch packaging, medical articles
3. HDPE/EVA	sterilizable	blood plasma, bakery goods, food-stuffs
4. HDPE/LDPE	good strength	bakery goods, foodstuffs, tomato concentrate
5. LDPE/ionomer	good weldability, puncture-resistant	dairy products, foodstuffs, medical instruments, general packaging
6. LLDPE/LDPE	high elasticity	
7. LLDPE/EVA	good surface adhesion	stretch film
8. Ionomers/EVA	grease-proof	coconut, biscuits
8. Ionomers/PA	gas- and aroma-tight	meat, sausage, ham, fish, foodstuffs, cheese
<i>Three-layer film, symmetrical</i>		
9. LDPE/HDPE/LDPE	weldable on both sides, reduced curling tendency	like 4, pet food, cornflakes
10. EVA/PP/EVA	like 9	like 9
11. EVA/HDPE/EVA	like 3	like 9, cornflakes
<i>Two-layer film with tie-layer (TL)</i>		
12. LDPE/TL/PA	gas, water- and aroma-tight	foamed PS granulate, meat, sausage, cheese, ham, fish, ready-made meals, hops
13. EVA/TL/PA	like 12 in hot-air channel good hot tack properties	like 12
14. Mod. EVA/TL/PA		like 12, vacuum packing for ham (shrinkable)
<i>Three-layer film</i>		
15. LDPE/HDPE/EVA	good weldability, good rigidity	bakery goods, foodstuffs
16. LDPE/EVA/PP	like 15	like 15
<i>Fivelayer film</i>		
17. LDPE/TL/PA/TL/ LDPE or LLDPE/TL/ PA/TL/LLDPE	no curling tendency, improved barrier properties, as PA projected against moisture absorption, improved layer adhesion, weldable on both sides	like 12
18. EVA/TL/PA/TL/EVA	like 17	like 17
19. LDPE/TL/EVAL/TL/LDPE	like 17	like 17, all sensitive food, requiring low gas permeability
20. LDPE/TL/EVAL/TL/LDPE	like 19	like 19, fish meal, wine packaging, milk powder (casein)
21. EVA/TL/EVAL/TL/EVA	like 19	like 19

圖 2.6 各種常見的高分子複合模性質

2.2 高分子材料流變特性

高分子是由長鏈之分子所組成，其型態可能為直鏈，或具有分枝，由其特性可分為：柔軟性(flexible)、半剛性(semi-rigid)、剛性(rigid)，其流變行為各不相同。高分子其溶液之流變行為，從定性上分析有黏度其中又分為剪切黏度(shear viscosity)、拉伸黏度(elongational viscosity)及彈性(elasticity)之變化，一般統稱為黏彈性流體(viscoelasticity)，目前研究大多集中在黏度對加工之影響。

一般而言，研究高分子流變行為有以下三種方法：經驗法、連續體力學、統計力學等。

1. 經驗法：

由對物質之流變行為經觀察、實驗得其關係式。此種方法是為最早但是亦為最有效之方法，但是缺乏物裡上之完整性。由於不同的實驗及物質不同，所得之流變行為亦不能以一定數學式描述，但因其是由實驗方法直觀的觀察所以實用性最佳。

2. 連續體力學：

分析物質變形及流動的關係，由於兩者關係複雜，所得之數學式描述往往必須簡化以便求解，如 Maxwell 方程式。

3. 統計力學：

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，如一桿-球珠系統或桿-彈簧系統。其間差異甚大，同時數學處理困難，最後之結果尚需與實驗值相比較，顧其實用性較低，但此方法卻是具備最完整的分析能力。

牛頓黏度定率代表著剪應力與剪應變的一種線性關係如方程式 2-1

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (2-1)$$

其黏度為一定值，許多流體基本上遵守這個定律，然亦有其他的流體並非遵守著，而這邊要討論的的高分子材料就不屬於牛頓流體的範疇，這一類

的流體通稱為非牛頓流體，典型的非牛頓流體如圖 2.7 所示分別有賓漢、擬塑性、膨脹。就高分子熔液而言，黏度並非固定而是一個變動的值，黏度會隨著剪應變率增加而減少，所以對於高分子材料無法應用方程式 3-1 所定義，因此需要更廣泛的定義，稱之為表觀黏度(apparent viscosity)

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

高分子溶液在剪應變率極低的情形下($\dot{\gamma} < 1$)，其黏度大致為一常數值。然而隨著剪應變率逐漸增大，其黏度呈現隨剪應變率增大而減少之特性，稱為剪切稀薄特性(shear thinning)，經由高分子的分子結構可以解釋此種黏度隨著剪應變率改變之現象。高分子材料是由無數分子單元以長鏈型式組成，在不受外力作用或在剪應變極低的狀況下，分子鏈以隨機的方式交纏，使其在對流動的抵抗力較大，因此高分子呈現了較大的黏度，但隨著剪應變率逐漸增大，高分子間交纏的分子鏈漸漸的解開而呈現較規則的排列，使其流動抵抗降低，黏度相對的降低。

為了能以解析的方法來了解高分子的黏度/剪應變率關係，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，得到一條"剪黏度曲線(shear viscosity)"其中簡單的配置方法即為指數率模式如方程式 2-3。

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

其中 m 為一致係數(consistency coefficient)， m 值越大黏度就越大， n 為一沒有單位的係數用來描述該高分子流體非牛頓之程度(當 $n=1$ 時為牛頓流體)，而對於高分子剪切稀薄流體而言 $n < 1$ 。

溫度效應：

大多數的高分子材料黏度均會隨著溫度變化而急遽的改變，牛頓液體與遠高於玻璃轉換溫度 T_g 或熔點的高分子熔體之黏度，其變化遵循著阿瑞尼斯(Arrhenius)方程式。

$$\eta(T) = \eta_0(T_0) e^{\frac{E}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (2-4)$$

其中 E 為活化能、 R_g 為氣體常數、 K 為一常數、 $\eta_0(T_0)$ 為在參考溫度 T_0 下

之黏度，固定的應力切變率下，活化能 E 會因切變率的增加而降低；若在固定的切變率之下，其值不變，因此實際上活化能並非定值，所以這時阿瑞尼斯定率不再成立，因此這時候最好的模式為 WLF 方程式(Williams-Landel-Ferry equation)

$$\log a_T = \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad (2-5)$$

其中 a_T 為溫度移動因子(temperature shift factor)， T_0 為參考溫度， T_g 為玻璃轉換溫度。

壓力效應:

在高壓加工系統中，如擠製機及射出機內或是在高壓的流變儀中，流體所承受的壓力相當之大，雖然壓力會增加流體的黏度，但因為高分子會在模具內產生黏性發熱(viscous heating)，使得流體內部溫度高於量測溫度而抵銷了一部份的壓力效應，所以壓力對於黏度的影響常常被忽視。式 2-6 為以實驗式代表壓力對黏度之影響。

$$\eta(p) = \eta(p_0) e^{\left[\frac{1}{\beta}(p-p_0)\right]} \quad (2-6)$$

β 為一實驗常數，雖然由於黏性發熱壓力對黏度之影響常常被忽視，但若是流體中含有固體顆粒添加物，則高壓的影響就無法被忽視。

黏彈性流體:

流體之黏彈性在高分子加工中是非常重要的環，因為幾乎所有之高分子流體都屬於黏彈性，對於黏彈性的行為目前很難使用簡單數學模式處理，只能了解某一些簡單的流動行為，如模口膨脹(Die swell)、Weissenberg(爬杆效應)，因此為了描述流體的黏彈性行為使用了一些簡單的模型做描述。

1. Maxwell Model:

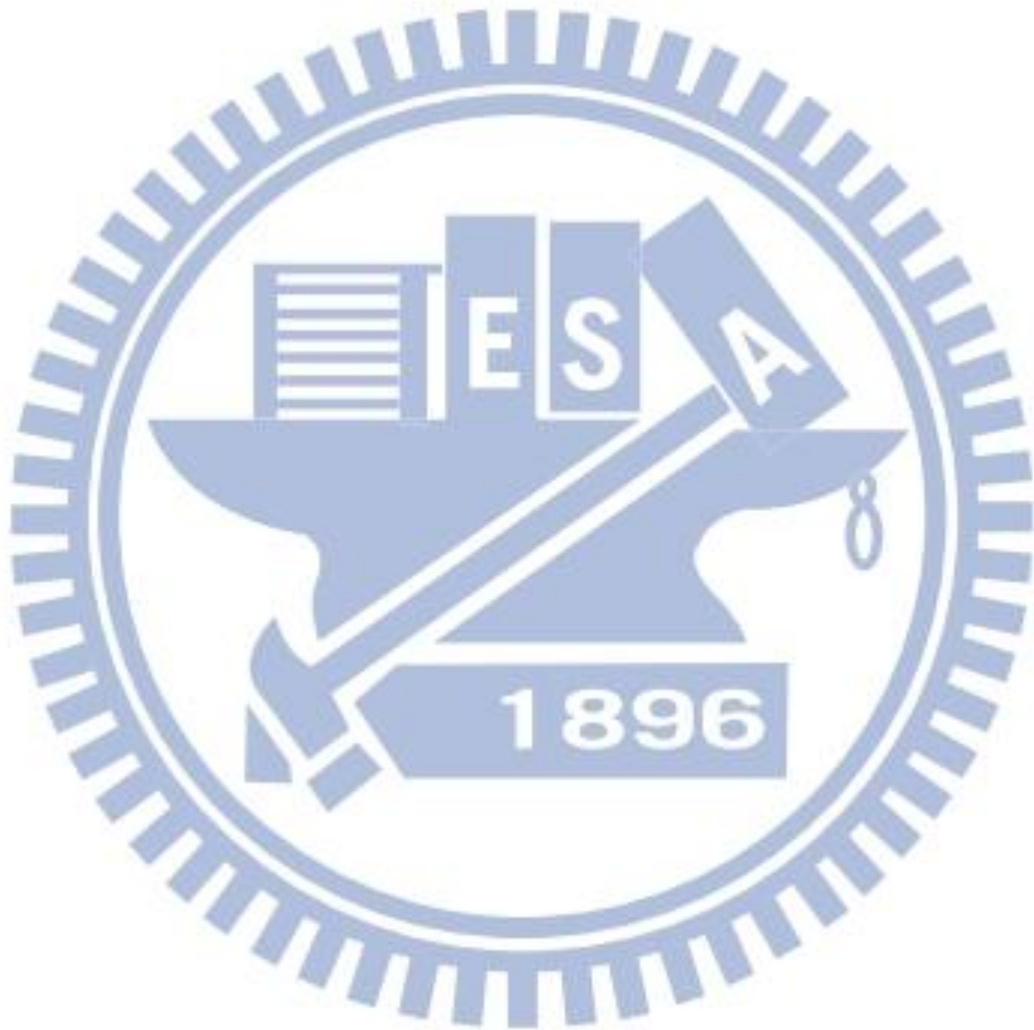
以一個阻尼器與彈簧加以串聯即為 Maxwell Model，此模式是用於描述黏彈性的應力鬆弛現象，但對於潛變與復原特性描述不周。

2. Voigt-Kelvin:

阻尼器與彈簧並聯，對於潛變與復原特性描述完整。

3. 四元件黏彈模式(Four element viscoelastic):

將 Maxwell Model 與 Voigt-Kelvin 串聯組合，可以同時對於應力鬆弛現象、潛變與復原特性作一個很好的描述。



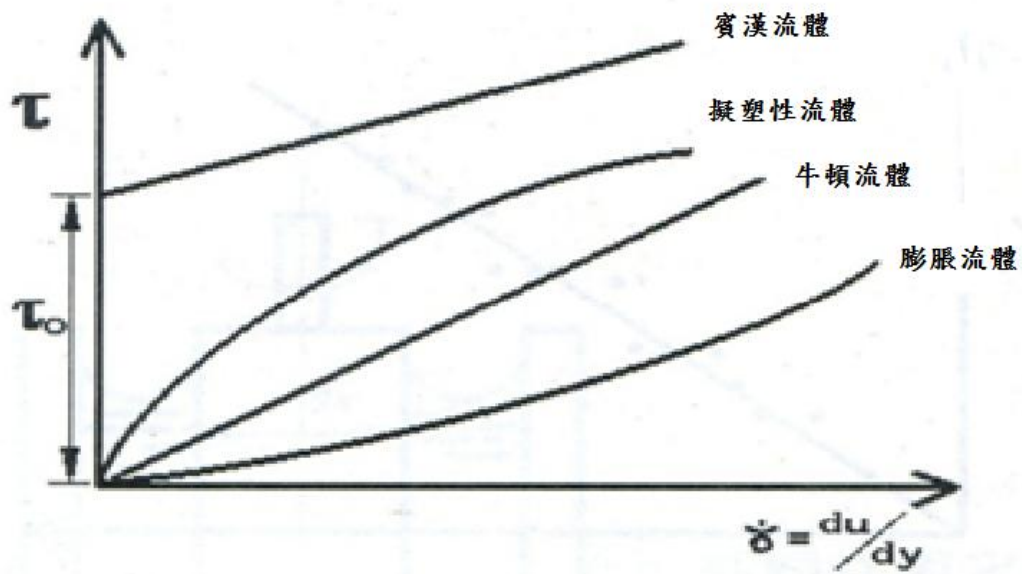
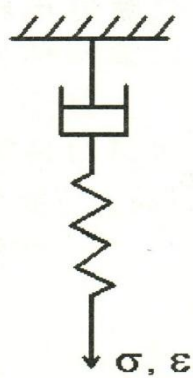
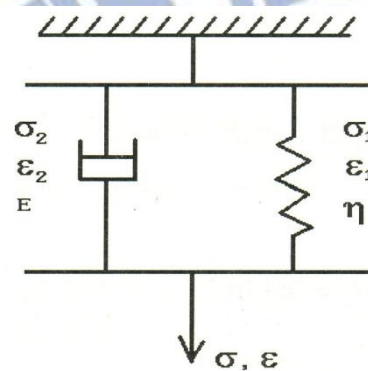


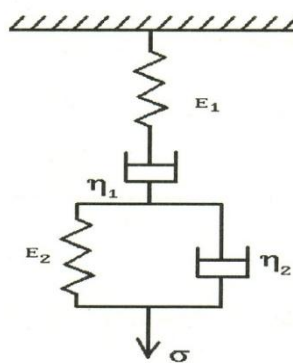
圖 2.7 非牛頓流體[1]



(a)



(b)



(c)

圖 2.8 (a) Maxwell Model (b) Voigt-Kelvin (c) 四元件模型[1]

2.3 共擠製成型流動分析

對於分析共擠製的流動，最重要的是選用適當的方程式來預測高分子複雜的流變特性，如剪切黏度、黏度流體的正向應力、張力變形、彈性流體記憶效應等等，為了掌握這些特性的影響，必須對於流動時的質量、動量及能量的變化作分析以及掌握，所以質量、動量及能量守恆方程式等數學模型構成了統御方程式用以分析預測流動的行為，以下簡單介紹一些用以分析高分子流動之模型與基本的統御方程式。

純黏性模型：

幾乎所有之高分子材料都屬於非牛頓流體，而純黏性非牛頓流體的分析常使用 Carreau Model、Cross Law、Power-Law 與 Log-Log Law 等但僅能用於分析低分子量且均勻之流體。

純黏性非牛頓等溫流體之統御方程式：

1. 質量守恆方程式(以穩定、不可壓縮流體作為假設)：

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = \frac{\partial V_1}{\partial X_1} + \frac{\partial V_2}{\partial X_2} + \frac{\partial V_3}{\partial X_3} = 0 \quad (2-7)$$

\mathbf{V} 為流動速度 $V_1 V_2 V_3$ 為速度分量。

2. 動量守恆方程式：

$$-\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T} + \mathbf{f} = \rho \mathbf{a} \quad (2-8)$$

$$\mathbf{T} = 2\eta \mathbf{D} \quad (2-9)$$

p 為壓力、 \mathbf{T} 為應力張量、 \mathbf{f} 為體積力(Volume force)、 ρ 為密度、 \mathbf{a} 為加速度、 \mathbf{D} 為變形張量(Rate of deformation tensor)、 η 為黏度係數。

但由於高分子熔融態時黏度極大，因此可以假設流速很小，而慣性力所造成之影響可以忽略，可將式 2-8 簡化為壓力與應力平衡方程式。

$$-\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T} = 0 \quad (2-10)$$

3. 能量守恆方程式：

$$\rho c_p \frac{DT}{Dt} = \gamma - \nabla \cdot \mathbf{q} + (\sigma \mathbf{D}) \quad (2-11)$$

$$\frac{DT}{Dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{T} \quad (2-12)$$

$\frac{DT}{Dt}$ 為溫度的物質導數，代表跟隨流體運動所得知溫度隨時間的變化量、 σ 為柯西應力張量(Cauchy stress tensor)、 D 為變形率張量、 γ 為外部供應每單位體積的熱量、 C_p 為比熱容(Specific heat capacity)、 V 為流動速度、 q 為熱通量(Heat flux)。

黏彈性模型:

黏彈性的流體分析因其行為非常之複雜，每個不同的情形或不同的分析需求所套用的模型都不盡相同，而其流變方程式的表現幾乎都是以實驗式來表達，因此如線性黏彈性的非線性化，以運動學的張量來表示黏彈性流體其中還包含了微分型與積分型的變化，這些流變方程式都非常之複雜，欲分析其行為都必須預先量測參數並輔以電腦軟體。



2.4 高分子多層薄膜的簡介與應用

從遠古時代樹膠、稻草、絲綢等天然的高分子材料對人類文明的發展就扮演者不可或缺的角色，自 19 世紀開始合成高分子的材料慢慢被人們發現，如合成樹脂 Celluloid Nitrate(賽璐珞)的使用。當時賽璐珞被大量的應用在底片、人偶、桌球等製品，而進入 20 世紀後高分子的發展開始進入大爆炸時期，科學家們轉向研究與發展人造的高分子材料，在 1920 年時科學家 Hermann Staudinger 也正式的提出了高分子的概念，自此時起尼龍、聚乙稀、聚苯乙烯、聚氯乙稀等等不斷的大規模的生產，就此奠定了高分子材料深遠的影響。

從高分子材料的發展至今，許多應用方面已經漸趨成熟高分子薄膜亦是如此，以下介紹幾種薄膜的應用。

2.4.1 薄膜在包裝應用

用於包裝方面的高分子材料必須備有，比重小，氣密性高、強度高、等基本要求，而在商業上更必須要求要具有可方便印刷等功能。包裝用的薄膜包含了單層、多層複合、以及薄片，這類的包裝主要是用於食品以及藥品，而單層的薄膜用量最大以目前來說大約佔了所有包裝用薄膜 2/3。製備單層薄膜最主要的高分子種類是低密度聚乙烯(LDPE)，其次是高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)和聚氯乙稀(PVC)等，而多層複合模則是需要依照功能上的需求來作材料的選用，一般來說雖然多層複合的包裝材料具有較好的功能性但相對來說成本卻提高了許多因此種類的包裝通常用於如太空包裝，軍用食品藥品等用途。然而包裝方面所用的當然不只是薄膜，如容器、發泡緩衝，打包用的帶狀材料亦是屬於包裝範疇的高分子材料在此就不再贅述。

2.4.2 薄膜光學上之應用

光學膜在生活上隨處可見，而運用高分子材料來操作光學行為目前已經是非常成熟的技術，我們周遭如鈔票上的防偽技術、檯燈的防眩光罩、車窗隔熱材料、太陽眼鏡、數位相機的濾波材料與顯示器等等都有光學膜

的影子。以下介紹幾種常用之光學膜:

擴散膜:

擴散膜主要是用在顯示器之背光模組中，擴散膜的作法是將無機粒子加入高分子後製成，因為膜中加入有不同折射率之材料，因此光會在膜內不斷折射、散射而使進入之光源擴散達到擴散膜的目的。

偏光膜:

偏光顯微鏡用於觀察高分子的晶體結構上是一個不可或缺的工具，而偏光顯微鏡的中樞:偏光片中亦是以高分子材料所製備而成，偏光片是一種具有光學選擇性之元件，它的主要功能在於過濾掉非特定偏極方向的光，使其成為特定方向的光。目前的偏光膜是用高透光性的聚乙烯醇(PVA)高分子薄膜，將其與碘系分子或染料分子作結合，使它擴散進入聚乙烯醇膜內，而後把PVA膜加熱後拉伸，原本排列不整的聚乙烯醇分子會偏轉於拉伸方向，而其中的碘離子會沿著拉伸方向作規則的排列，通過的光只要是平行於拉伸方向的就會被吸收，如此就可達到偏光的效果而形成偏膜。

抗反射膜:

抗反射膜簡單來說就是利用不同折射率的物質互相堆疊在一起形成多層結構，或藉由控制堆疊的厚度及材料的折射率，當兩個相差四分之一波長的波碰在一起時，就會產生完全破壞性干涉，把反射的光抵銷掉。因此將兩種折射率相差很大之高分子作超多層的結構薄膜，光理論上會在膜內不斷是反射折射形成抗反射膜。

抗輻射膜:

特定類型的功能性高分子材料本身就具有抗輻射之效果，但是通常效果不佳或是難以利用，因此將普遍使用之高分子材料作改質使其具有具有抗輻射功能或是利用高分子多層膜、高分子-金屬複合膜加強輻射的抗性已漸漸成為研究的主流。

2.4.3 高分子多層膜研究上的主要分析工具

對高分子多層膜一些性質的研究上，必須使用一些現有作為研究上有用的工具，對於材料的成分、結構的組成、或者實驗材料的預先分析等等

都需要相對的技術。

1. 示差掃描熱量分析儀:

原理是利用量測待測物在溫度轉換時伴隨著熱流的變化與時間與溫度的關係，因此 DSC 主要量測的是對各種反應或是像變化作定性與定量的分析，因此可以藉由 DSC 量測各種在吸熱放熱過程中會產生反應或是相變化之材質，如合金熔煉後的析出過程、礦物的脫水反應、有機的熱聚合及硬化反應、陶瓷材料的相變化、玻璃材料的再結晶等等。反之如果以熱分析的角度則是量測一物質發生相變化時的溫度，就量測高分子材料而言，可以利用熱分析得知材料的玻璃轉換溫度(T_g)、融熔溫度(T_m)等參數。

2. X 光繞射分析法

X 光繞射分析法是用於研究高分子的結晶度，主要的理論基礎是來自布拉格繞設定律:

$$n\lambda = 2b = 2d\sin\theta \quad (2-13)$$

產生繞射之條件有兩個:原子層之間的間隔必須與輻射的波長大約相同;散射中心的空間分佈必須有高度規則性，因為高分子結晶的排列具有高度的規則性且結晶原子間的距離與 X 光之波長相符所以可以利用此一性質反推當使用 X 光照射待測物時產生繞射時表示此物質具有結晶之成分。

3. 光學顯微鏡與電子顯微鏡

光學顯微鏡對於高分子薄膜研究主要在分析結晶高分子之型態與結晶形成過程之觀察，其放大倍率理論上最高至一千倍但缺點是只能觀察高分子表面上之結構，而電子顯微鏡常用於高分子研究的是掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope 簡稱 SEM) 與放大倍率最高可至兩萬倍可以清楚的得到高分子表面的結構觀察，且顯微鏡通常配備有 X 光的接收系統可以簡單的分析待測物表面的成分，但電子顯微性的缺點為待測樣品必須處在真空的環境下，且待測樣品必須有些許的導電性否則在觀測過程中會在表面上產生電荷的累積導致觀測畫面模糊不清，更重要的是電子顯微鏡在觀測後可能因為電子束的撞擊導致待測試片的損毀，且對於待測樣品的規定也較為嚴苛。

4.原子力顯微鏡

原子力顯微鏡(atomic force microscope 簡稱 AFM)是目前觀測高分子試片中常用的方法，其工作原理是利用一個帶有用來掃描樣品表面的尖細探針的微觀懸臂。這種懸臂大小在數十至數百微米上裝有探針，探針之尖端為奈米尺度。當探針被放置到樣品表面附近的地方時，懸臂上的探針頭會因為受到樣品表面的力而遵從虎克定律彎曲偏移。在不同的情況下，這種被 AFM 測量到的力可能是機械接觸力、凡德瓦力、毛細力、化學鍵、靜電力、等等，相較於 SEM，AFM 可以量測導體與非導體，對樣品的表面不會產生不可逆的破壞，且量測時不需要處於真空的環境，但缺點是因其需要使用探針作為量測的工具所以成像速度與成像的範圍遠遠比不上 SEM。



圖 2.9 偏光片結構示意圖

第三章 層倍增系統共擠製實驗

3.1 實驗設計

本研究主要是利用共擠製的原理來製作高分子多層膜，實驗主要探討多層化的高分子薄膜製備過程中影響膜後均勻性之因素，而後可以進一步探討膜厚均勻性與層間界面對於功能性薄膜的影響。

研究中使用自行設計之層倍增模具作層數增加為 2^{n+1} 層的反覆交疊，以實驗室原先架設之三層共擠製設備作為基礎，再藉由更動原模具模內的組件配置，將其改變為二層的共擠製以便符合層倍增模具使用。

實驗中將以不同的轉速比作為參數來觀測 PP/PA、PC/PMMA 在不同的轉速比時對於模厚以及層厚均勻性的影響，其中 PP、PMMA 加入以一定比例的黑色色母並均勻混合後與未經染色的 PA、PC 進行共擠製以利觀測試片膜厚的均勻性及成型的狀況，再利用顯微鏡觀測的厚層、層厚之均勻性及層間界面的特性。

3.2 實驗設備與實驗材料

本次實驗中需要用到實驗室先前架設之共擠製設備，為了配合層倍增模具必須對其作小部分的改動，包含流道的更動與輔助板的增設。

3.2.1 共擠製設備

實驗室之三層共擠製設備為臥式螺桿擠製機整體包含有兩組螺桿與其搭配之馬達、減速機、溫控器、分流板等而三層模具部分如下圖 3.1 所示，螺桿的動力來源是經由馬達輸出再經過減速機所提供，因此可以藉由改變螺桿的轉速來設定不同的擠出速率。設備詳細規格如下：

1. AC 伺服馬達：

採用東元精電所製造型號為 3MB200B 的輸出功率 2kw，扭力 9.55N/m，轉速 2000rpm，如圖 3.2 所示。

2. 套筒(Tube)&螺桿(Screw)組：

採用南允工業股份有限公司所製作，型號為 SACM645 材質為日本大同

黑十字，螺桿規格為 30ψ×25L/D 經過應力消除極細加工成型、淡化處理，硬度為 HRC65，硬度層 0.4m/n，且經過細研磨、拋光、鍍鉻等後處理，與其搭配的套筒規格為 90ψ×30 孔 25L/D，整體經氮化處理，硬度為 HRC65，硬度層為 0.4m/n，冷卻環加工成型及孔徑法蘭面研磨整體架構如圖 3.3 所示。

3. 溫度控制器(Temperature controller)&感溫線(Thermal couple):

三層共擠製模具與料管部分採用豪偉實業所製 ED-1515 溫控器搭配上控制箱如圖 3.4(a)而層倍增模具部分則採用 Omron 公司型號 E5CK 之溫控器搭配上自行架設的電路系統如圖 3.4(b)搭配使用的感溫線皆為 K-type。

4. 電熱環與電熱片(Electric heating ring & piece):

實驗所用之電熱裝置功率 300W-1500W 不等，電壓皆為 220V，電熱片的選用皆經過被加熱的材質與加熱時間的評估，電熱板所需功率(KW)評估的公式為：

$$\frac{\text{被加熱物質量(Kg)} \times \text{被加熱物比熱(Kcal} \times \text{Kg}^\circ\text{C)} \times \text{上升溫度}(\circ\text{C)}}{860 \times \text{加熱時間(Hr)} \times \text{效率}(\eta)} \quad (3-1)$$

5. 減速機(Reducer):

採用與百象機械定製之減速機，減速比 16:1 目的在於增加扭力，使用的材質為 SS41 結構鋼如圖 3.5 所示。

6. 熱風循環式烘箱&真空烘箱:

真空烘箱採用千銳儀器所製如圖 3.6(a)，熱風循環式烘箱採用宴邦精密機械工業所製如圖 3.6(b)

7. 水循環式模溫機:

採用偉吉企業製水循環式模溫機如圖 3.7 型號為 WMD-10，幫浦馬力為 1HP，最大幫浦流量為 135L/min。

3.2.2 試片觀測設備

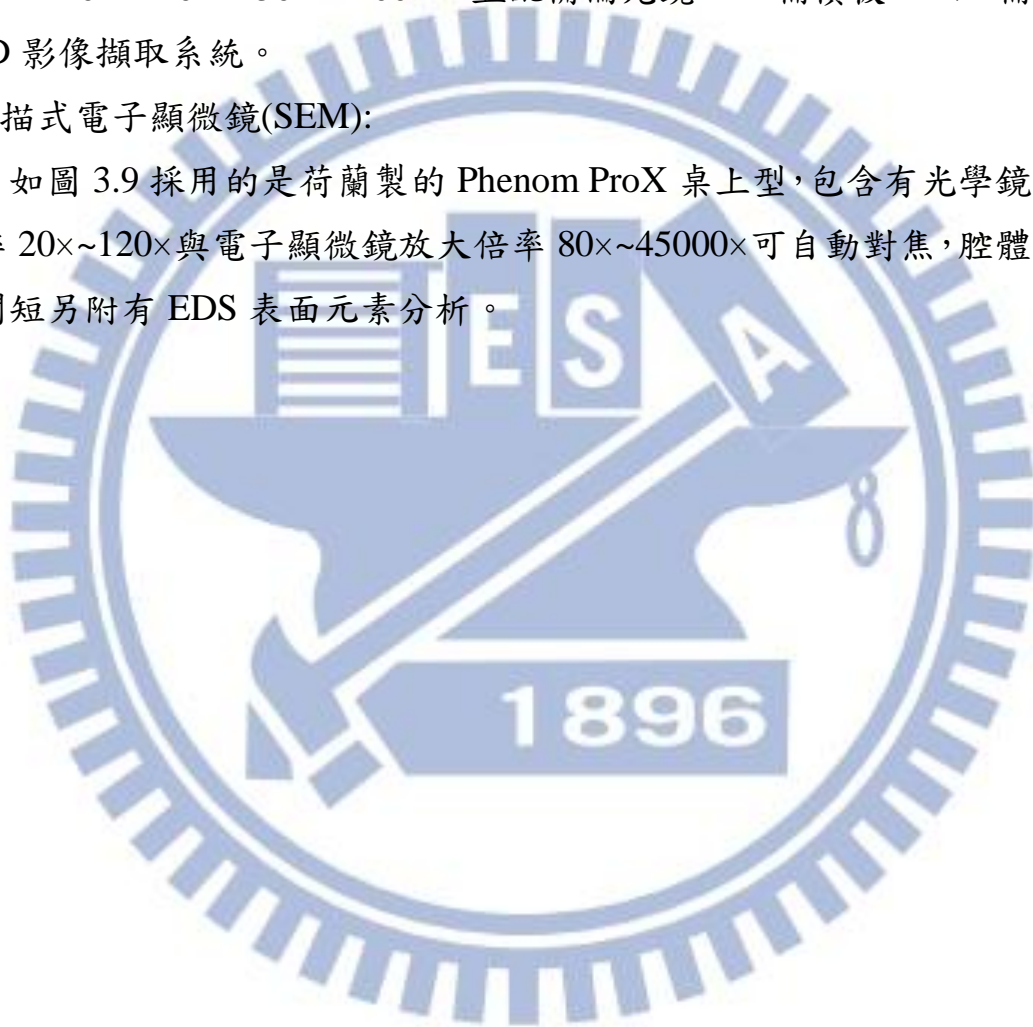
擠製成型的試片將會利用光學顯微鏡(OM)以及掃描式電子顯微鏡(SEM)對其進行觀測以下為設備之介紹:

1.光學顯微鏡(OM):

如圖 3.8 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、 $\lambda/4$ 補償板、CCD 影像擷取系統。

2.掃描式電子顯微鏡(SEM):

如圖 3.9 採用的是荷蘭製的 Phenom ProX 桌上型，包含有光學鏡頭放大倍率 $20\times\sim 120\times$ 與電子顯微鏡放大倍率 $80\times\sim 45000\times$ 可自動對焦，腔體抽真空時間短另附有 EDS 表面元素分析。



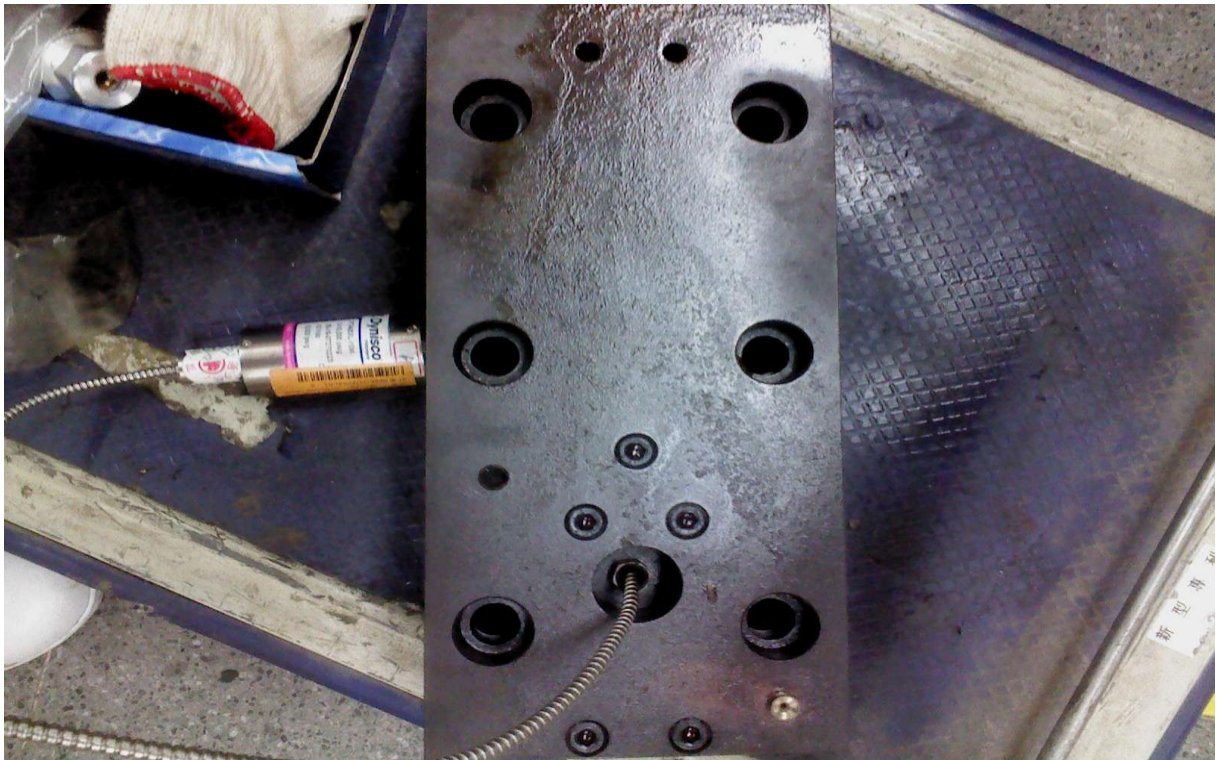


圖 3.1 三層共擠製模具



圖 3.2 AC 伺服馬達

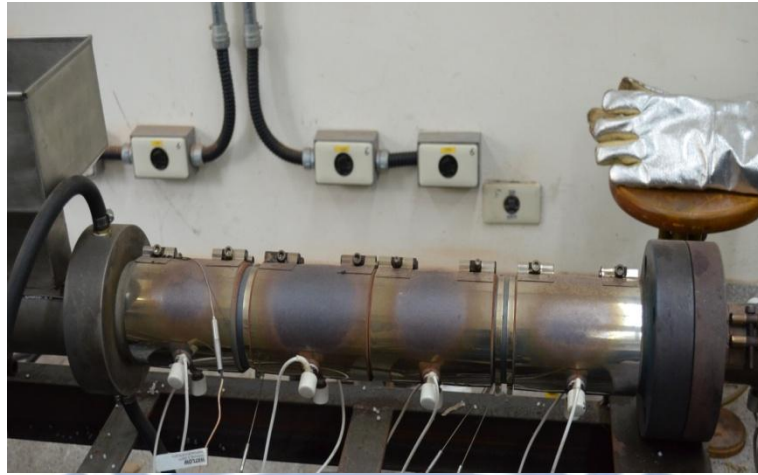


圖 3.3 套筒&螺桿

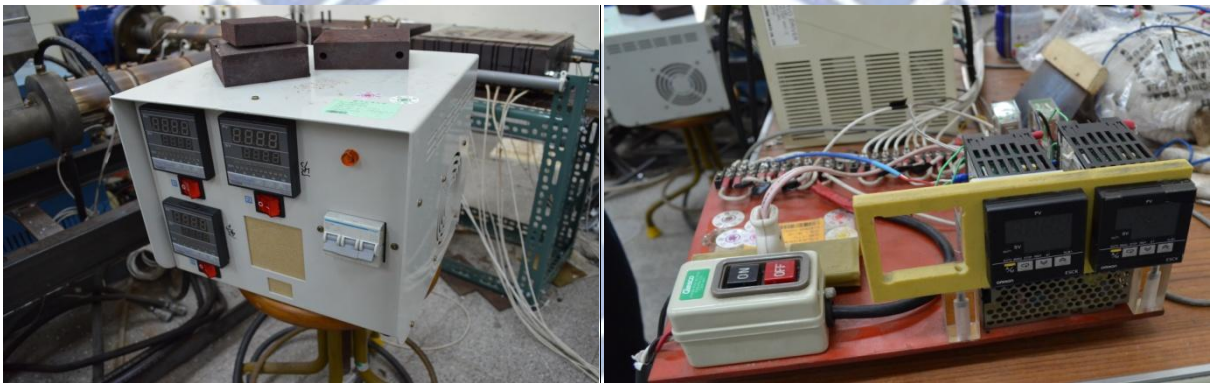


圖 3.4 溫度控制設備



圖 3.5 減速機



圖 3.6 塑料乾燥設備



圖 3.7 水循環式模溫機



圖 3.8 光學顯微鏡



圖 3.9 掃描式電子顯微鏡

3.2.3 實驗材料

本研究中製備的多層薄膜有 PA/PP；PC/PMMA 兩種類型，PA、PP、PC、PMMA 的物性如表 3.1 至表 3.4 所示。

本實驗採用德國巴斯夫(BASF)公司所生產的 PA(Ultramid C3301)。Ultramid C3301 是 PA₆ 與 PA₆₆ 之共聚物，PA₆ 與 PA₆₆ 的同質性很高兩者同屬聚酰胺纖維，PA₆₆ 是由己二酸己二胺組成；PA₆ 則是由己內酰胺組成。從分子結構上看，這兩種纖維是非常相似的，因此兩者的物理及化學性能基本上亦非常近似，但其中 PA₆ 的熔點較低、抗衝擊性、抗溶解性與彈性相對 PA₆₆ 高，而 PA₆₆ 是一種半結晶性的材料在高溫下可保持較高的剛性與強度黏度也較低，因此 PA₆₆ 與 PA₆ 之共聚物改變比例與添加劑可以得到特殊性質的材料因此這些材料已經成為目前工程上的泛用材料。

Ultramid C3301 被廣泛的應用在機械、汽車與電子零件上其中以電子零件為最大宗如小型變壓器線圈骨架、低壓電控箱中的接線座、固定夾等等，Ultramid C3301 材料特性如下：

優點：

1. 高强度與剛性
2. 高抗衝擊强度
3. 熱撓曲溫度高
4. 耐磨與防滑
5. 高氧氣阻障性

缺點：

1. 高吸水性
2. 不耐強無機酸
3. 易吸附極性溶劑

聚丙烯(PP)是一種半結晶性的高分子材料，透明性佳且具有良好的絕緣性且不受濕度的影響常用於製作一般的機械零件、絕緣零件與耐腐蝕零件，近年來 PP 的使用量逐漸增加如韓國 LG 將透明 PP 作為 PET 替代品推向市場。本實驗採用日本住友(SUMITOMO)所生產的聚丙烯(PolyproPylyene；

PP)AV161 其特性如下:

優點:

1. 耐酸鹼
2. 絕緣性佳
3. 耐彎曲疲勞
4. 流動性佳
5. 不易吸濕

缺點:

- 1.加工時收縮範圍與收縮值過大，易產生縮孔、凹痕、變形
- 2.低溫時機械性質會劣化

PC 為不定形材料，剪應變速率對黏度的影響較小有近似於牛頓流體的特性，由其是在低剪應變率時幾乎為牛頓流體，但溫度對於 PC 黏度的影響很大在加工時是可不可以輕易忽視的參數，本實驗採用日本旭成公司生產聚碳酸酯(Polycarbonate;PC) Lexan 104R 其特性如下:

優點:

1. 耐衝擊性高
2. 透明度高
3. 耐酸、耐油

缺點:

1. 不耐紫外光
2. 吸水性高
3. 耐磨耗差

PMMA 具有較好的透明性與化學穩定性，且容易染色以及加工，因其為長鏈化合物分子鏈十分柔軟，故其抗拉伸強度比玻璃高許多因此 PMMA 常常用來取代玻璃，本實驗採用美國奇異公司生產之聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethylmethacrylate;PMMA) DELPET 80N 其特性如下:

優點:

1. 透光性高
2. 耐紫外光

缺點:

1. 耐磨耗差
2. 不耐強酸

表 3.1 PP(AV161)物性表

特性	試驗規格	單位	數值
密度	ASTM D792	g/cm ³	0.9
抗拉強度	ASTM D638	Mpa	24
洛式硬度	ASTM D785	HRC	88
熔點	ISO 3146	°C	170
熱變形溫度	ASTM D648	°C	114
融熔流動指數	ASTM D1238	g/10min	5

表 3.2 PA(Ultramid C3301)物性表

特性	試驗規格	單位	數值
密度	ISO 1183	g/cm ³	1.12
抗拉強度	ISO 527-2 ³	Mpa	80
相對黏度(1% in 96% H ₂ SO ₄)	ISO 307		3.3
黏數(0.5% in 96% H ₂ SO ₄)	ISO 307	cm ³ /g	195
熔點	ISO 3146	°C	196
吸水率	ISO 62 ³	%	飽和:11% 平衡:3.2%

表 3. 3 PC(Lexan 104R)物性表

特性	試驗規格	單位	數值
密度	ISO1183	g/cm ³	1.2
抗拉強度	ASTM D638	Mpa	65
線膨脹係數	ASTM C117	m/m-°C	7.E-05
熱傳導係數	ISO8302	W/m-°C	0.2
比熱	ASTM C351	J/g-°C	1.25
融熔流動指數	ISO1133	cm ³ /10min	6.0

表 3. 4 PMMA(DELPET 80N)物性表

特性	試驗規格	單位	數值
密度	ASTM D792	g/cm ³	1.18
抗拉強度	ASTM D638	Mpa	72
線膨脹係數	ASTM D257	m/m-°C	6.E-05
熱傳導係數	ASTM C117	W/m-°C	0.21
比熱	ASTM C351	J/g-°C	1.46
融熔流動指數	ASTM D1238	cm ³ /10min	2.0

3.3 層倍增模具的設計

本研究的目的是在於將原先實驗室建立的三層膜共擠製系統作進一步的延伸，製備出具有較多層數的高分子多層膜，三層模具所擠出的成品如下圖 3.10，而參考國內外文獻層倍增擠製技術是製備具有較多層數之高分子多層膜的主流技術，因此本實驗即自行設計可以搭配原先三層膜共擠製系統之層倍增膜具，層倍增膜具目的在於使高分子流體在模具內可以進行交疊，為了達成此一目的必須使高分子流體在模具內部進行分流與交疊，因此我們考慮到高分子流動的問題設計出流道如圖 3.11 所示，整體流道包含三個部分，分別為擴展部、分流部、合流部：

擴展部：

將高分子流體的厚度壓縮至一半並將寬度擴張為兩倍，此一設計可以使進出口截面積相同對流動造成之影響降低。

分流部：

將第一步壓縮且擴張的高分子流體從流道中間進行上下且左右的分流。

合流部：

將分流的流體進行交疊，交疊後進出口的寬度與厚度不變而流體的層數上升為兩倍。

以上的設計考慮到了高分子的流動與模具製作的方便性，分流的高分子流體的流程相同，進出口的位置與大小相同，因此每一組層倍增膜具可以視為一個單元，每增加一組即可使層數增加兩倍達到層倍增膜具的設計目標。

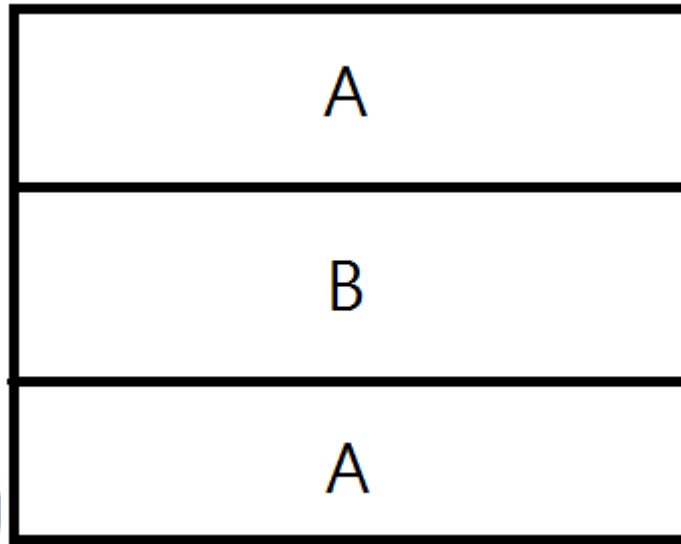


圖 3.10 三層擠製成品示意圖

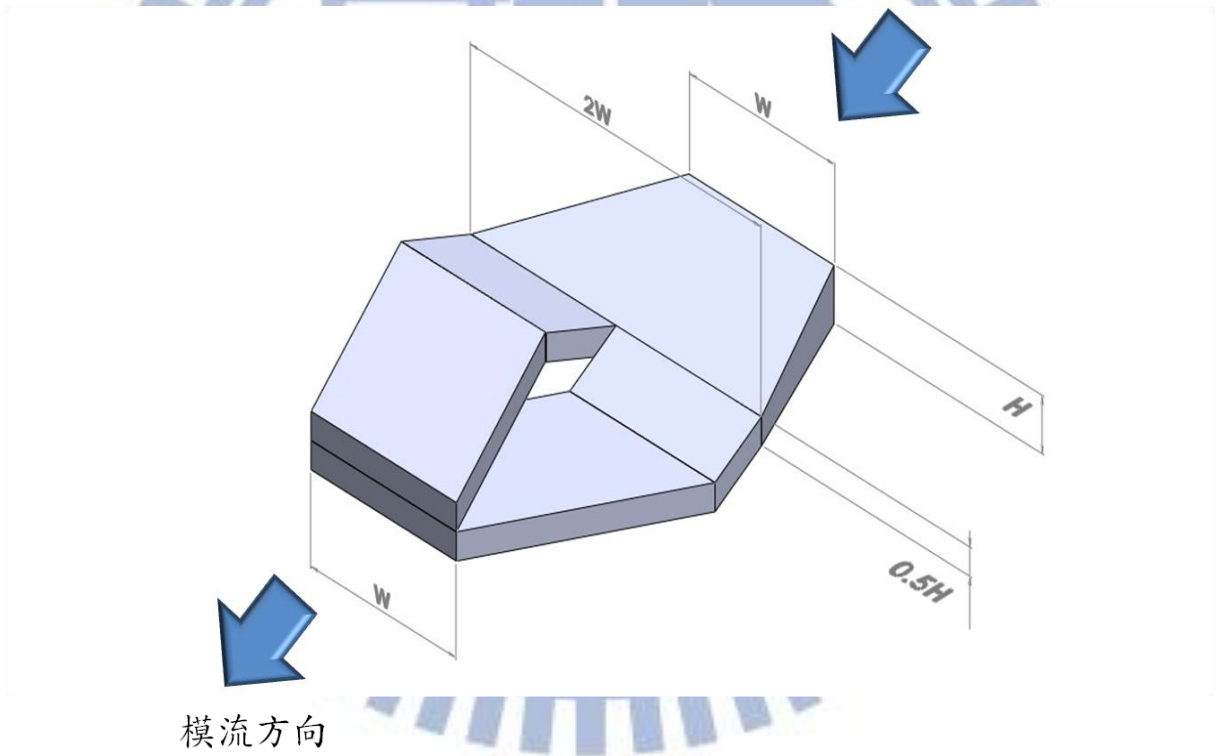


圖 3.11 模流交疊示意圖

3.4 實驗步驟

本研究的目的是在探討共擠製製程中影響高分子多層膜之層厚均勻性與成品完整性的因素，而研究預計的步驟如下：

1. 首先先針對研究所需的塑料(PP/PA)作參數的量測與收集以便了解塑料之完整實驗條件。
2. 根據研究需求著手開始進行層倍增模具的設計，三層模具內流道的調整，與兩者之間的配合。
3. 預先使用簡單的假設以模擬軟體分析流道流動的情形。
4. 完成層倍增模具的設計與製作、相關實驗用品的購買與安裝完成實驗裝置之架設。
5. 進行實驗機台的操作參數測試包含溫控器與加熱裝置的連結、感溫回饋機制是否正確作動、馬達轉速控制器的製作等等。
6. 開始進行共擠製的實驗，將材料分別送入兩組螺桿之中加熱至熔點以上材料型態由固態轉為熔融態在經馬達帶動之螺桿的推力進入模具內成型擠出，以不同擠出速率與不同擠出速率比為參數研究其對於高分子多層膜之層厚、層厚均勻性與層間界面的影響。
7. 對擠製完成之成品進行膜厚、膜厚均勻性與層間界面的觀測藉此分析不同製程參數的影響。
8. 收集實驗的結果與數據，進行資料的整理與分析匯整成結論。
9. 將結論與分析結果撰寫成為書面報告，完成論文。

第四章 層倍增模具建立與試片觀測結果

4.1 模具的設計建立與實驗參數

本次研究重點在於層倍增模具的設計製作、分析以及探討不同材料、不同擠製參數對其擠製成品的完整性、層厚均勻性與層間界面的特性之影響。實驗首先完成層倍增模具與原先共擠製設備的相互搭配，並新增層倍增模具的加熱裝置與溫控設備，其後利用 ANSYS 對模內的流動進行簡單的流動分析，最後進行擠製相關的實驗分析討論其結果。

本次研究總共使用五組串連之層倍增模具，使製膜層數達到 2^6 層，整體架設如圖 4.1 所示，模具的出口面積為 $25\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 材料擠出後再冷卻之前放入自行銑削加工的寬 50 mm 深 5 mm 凹槽之模具在室溫下進行壓製，使試片的定型方便觀測。

層倍增模具的設計外型如圖 4.2 所示，一個單元的層倍增模具組成分別對應流道的擴展部、分流部、合流部三個部分。模具採用之材料為 S45C 中碳鋼，模具間的組合面均經過拋光處理且尺寸誤差在 $\pm 0.1\text{ mm}$ 以下，流道部分採用一體成型之線切割加工，以避免組合模具的誤差導致高分子熔融流體的溢出，模具定位的部分則是在流道的上下分別以直徑 8 mm 的圓孔搭配定位銷作為模具的定位，而模具固定則是考量當擠製加工時的壓力和剪切作用力，因此於流道的兩側以直徑 10 mm 之螺桿搭配螺帽加以鎖固，為了減少組合模具時流道之間因加工誤差產生的溢料，設計於模具的兩側各削去 3 mm 之厚度使模具表面呈現凸面，凸面鎖固時因受力面積較小會有較大之壓力使流道之銜接面可以更緊密的貼合。

為配合層倍增模具的增設，原先的三層模具必須對流道進行部分更動與補助板的增設，模具的更動如下圖 4.3 所示。此更動將使原先 A/B/A 三層膜變更為符合本次實驗需求之 A/B 兩層膜。補助板的設計如圖 4.4 所示增設，是因原模具無法配合層倍增模具的架設，因此設計一簡單的零件作為原模具與層倍增模具之間的銜接。

4.1.1 實驗參數

本次實驗中將會擠製兩種不同的多層膜分別為 PP/PA、PMMA/PC，加工的溫度與模具溫度如下：

PP/PA:

PP:230°C、PA:235°C、模具溫度 232.5°C

PMMA/PC:

PC:270°C、PMMA:250°C、模具溫度 260°C

實驗中嘗試利用(a)相同擠出速率比不同擠出速度與(b)不同的擠出速率比來分析影響多層膜層厚、層厚均勻性與層間界面的因素。實驗參數如下：

(1)固定擠出速率比，改變擠出速度：

固定擠出速率比 1:1

	PP、PC	PA、PMMA
馬達額定轉速 (馬達轉速:螺桿轉速 =16:1)	200 rpm	200 rpm
	400 rpm	400 rpm
	800 rpm	800 rpm

(2)不同擠出速率比：

不同擠出速率比(1:2、1:4、1:8)

	PP、PC	PA、PMMA
馬達額定轉速 (馬達轉速:螺桿轉速 =16:1)	400 rpm	800 rpm
	200 rpm	800 rpm
	100 rpm	800 rpm



圖 4.1 整體模具架設圖

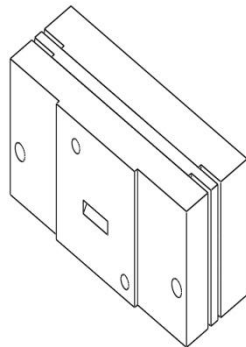
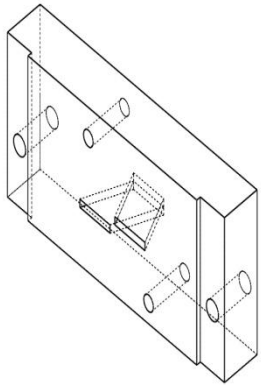
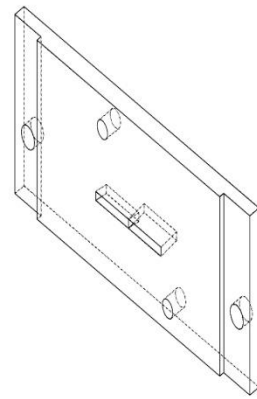
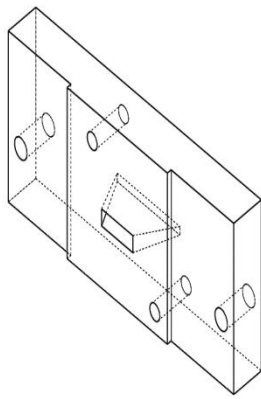


圖 4.2 層倍增模具三部分外型與組合圖

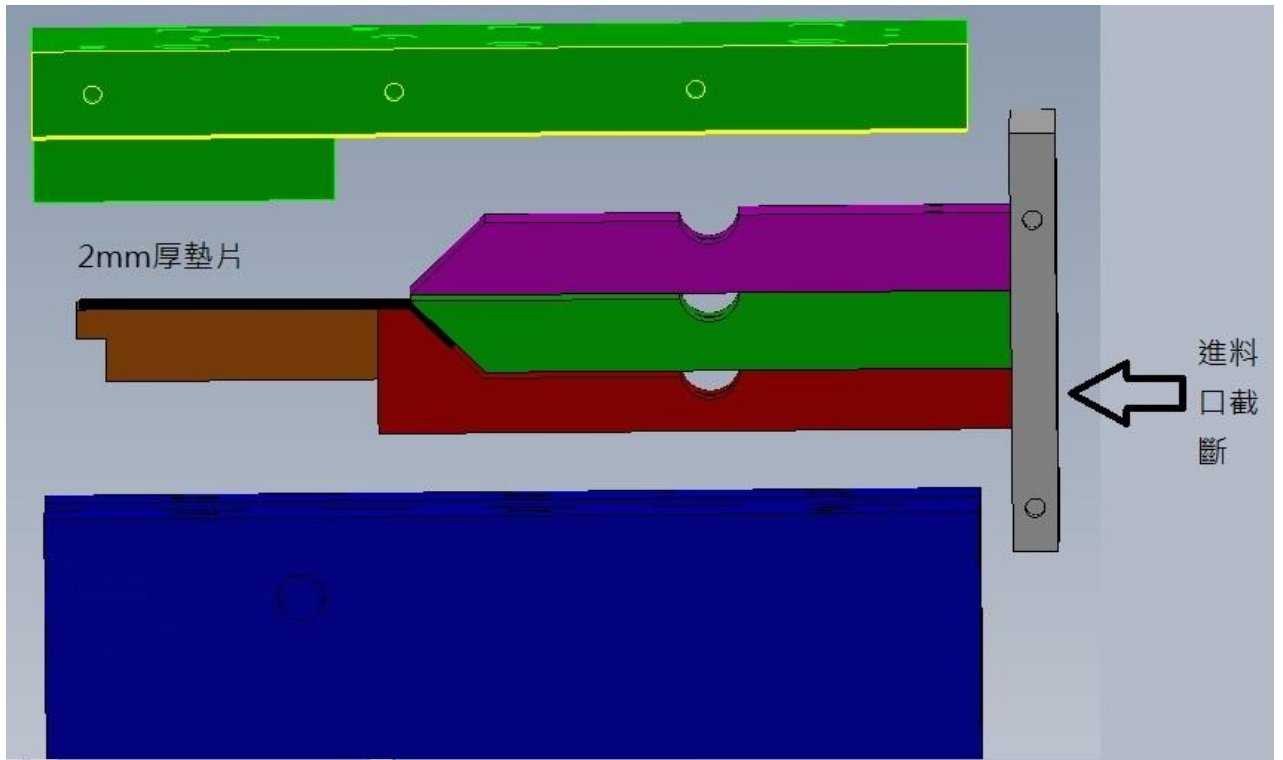


圖 4.3 流道更動示意圖

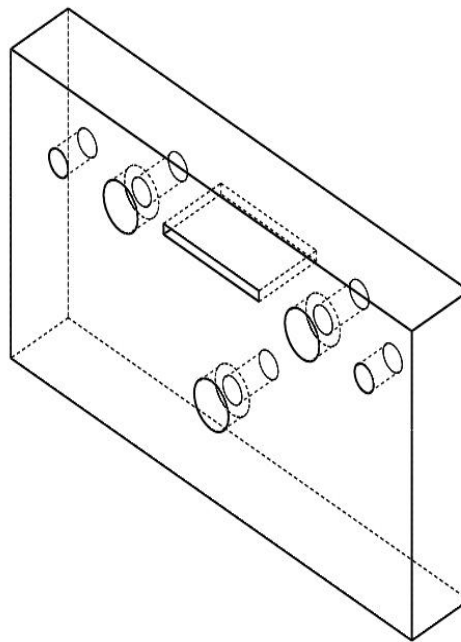


圖 4.4 輔助板示意圖

4.2 模內流動的分析比較

本模擬的重點在於初步的了解層倍增模具的高分子材料流動情形，因此本次研究使用分析軟體 ANSYS 中之 Polyflow 模組對模內的流動狀況作簡單的分析，並與實驗出來的結果作相互的參照。

4.2.1 模擬的參數設定：

流道的邊界皆設定為 No Slip Condition 即流體在邊界層之速度為零，模具周遭設定為絕熱，不受室溫影響，流道內料溫從入口至出口保持一至，流動設定因為高分子流體設為完全發展層流，網格為六面體。材料部分使用 PC 單一材料擠出所使用的流變模型為 Modified Cross Law，材料的特性如表 3.3 所示，而 Modified Cross Law 內 PC 的材料參數 Cross-Law index(m) 為 0.8、Natural time(λ) 為 0.002。一個單元層倍增模具之流道模型如圖 4.5 所示而本模擬共串連 5 個單元。

4.2.2 模擬與實驗的對照：

圖 4.6~4.8 分別為模具出口的速度分析圖、上流道的速度分佈、下流道速度分佈，由圖可以看出材料在出口時出口面左右兩側會有一速度差異，可以推測是因為流道的型狀導致流動時內外會有流程的差異，而完全發展層流的設定在流程長的外側為了使波前不被破壞產生回流的現象，因此流程長的部分流動會加速，此結果導致出口左部上流道速度較下流道快而出口右部下流道的速度較上流道快，因此藉由初步的模擬流動可以得知在模具出口處左右兩側之上下有速度的差異，而此分析將會與實驗結果進行比較。

圖 4.9 為本次實驗擠製出的 PP/PA、PMMA/PC 兩種多層膜而模流的方向為出紙面，由圖片可以發現兩個試片在左右兩側的區域皆產生了扭轉的情形，將其與模擬的結果進行對照發現扭轉的區域是位於上下流道速度差異最大的兩側，因此對照後的結果可以推測出口時流速較快的部分會擠壓到流速較慢的部分產生包覆的現象。

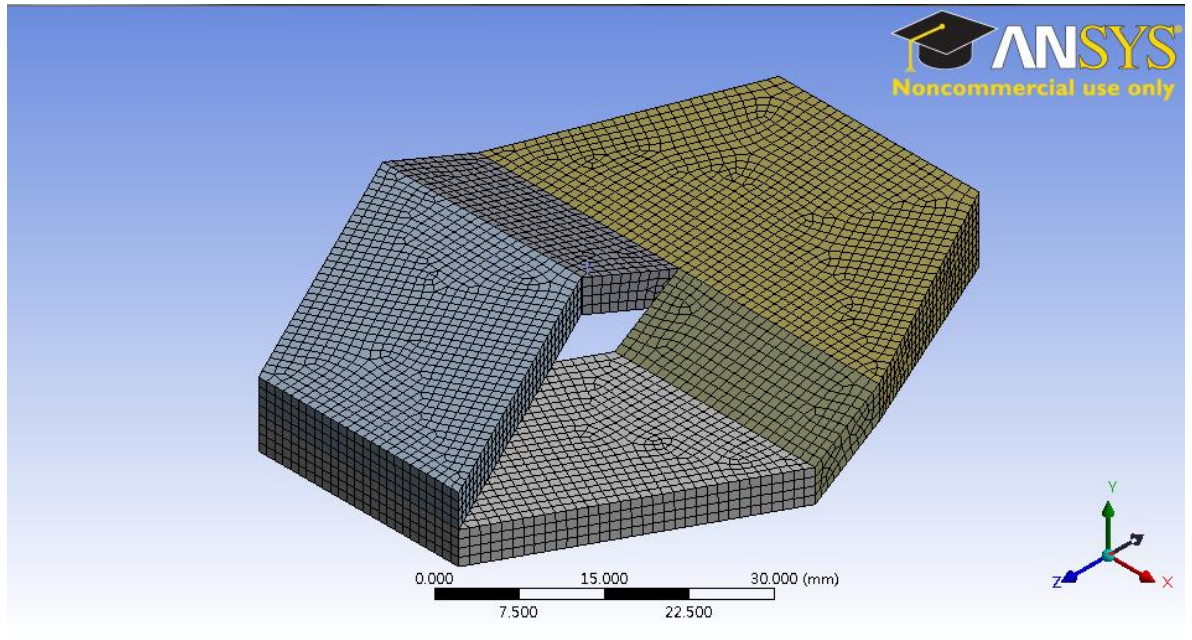


圖 4.5 一單元層倍增模具流道模型

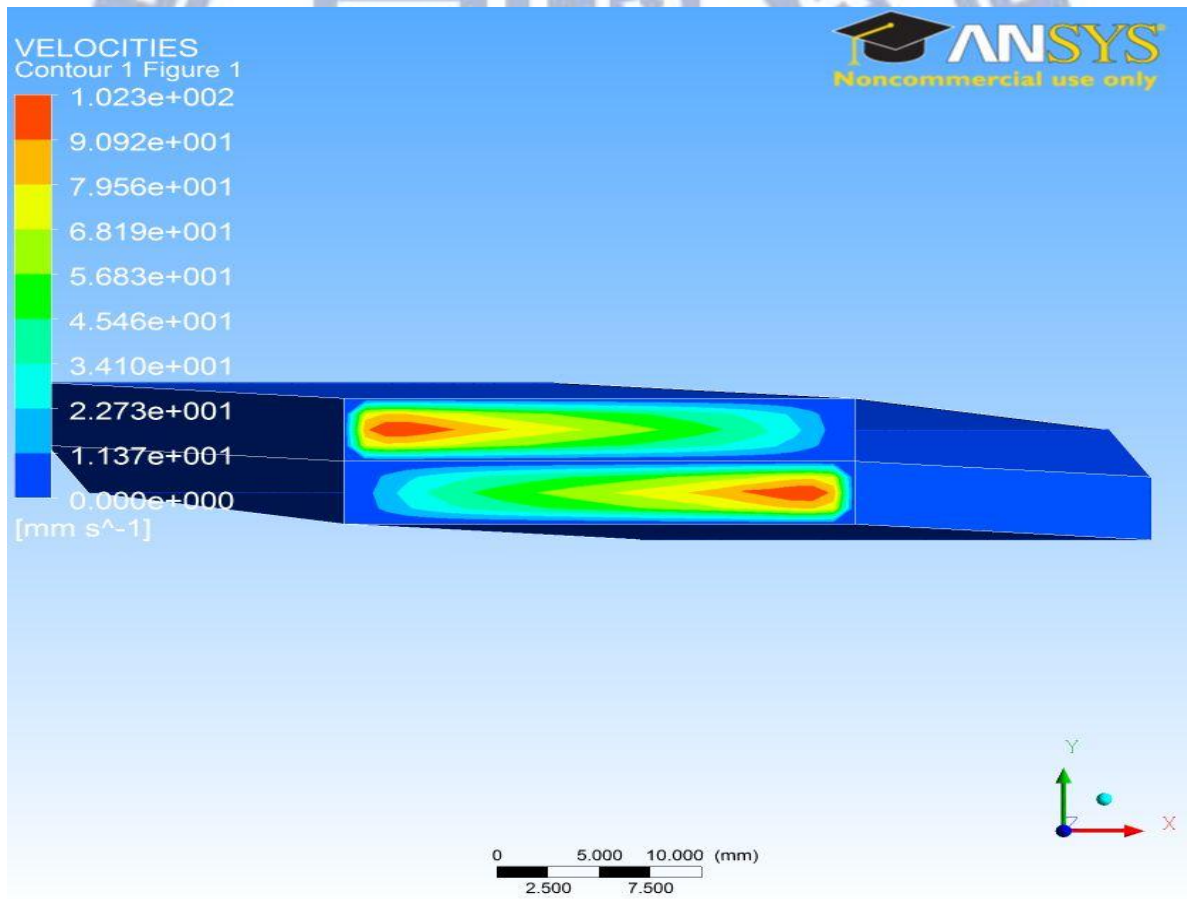


圖 4.6 模具出口的速度

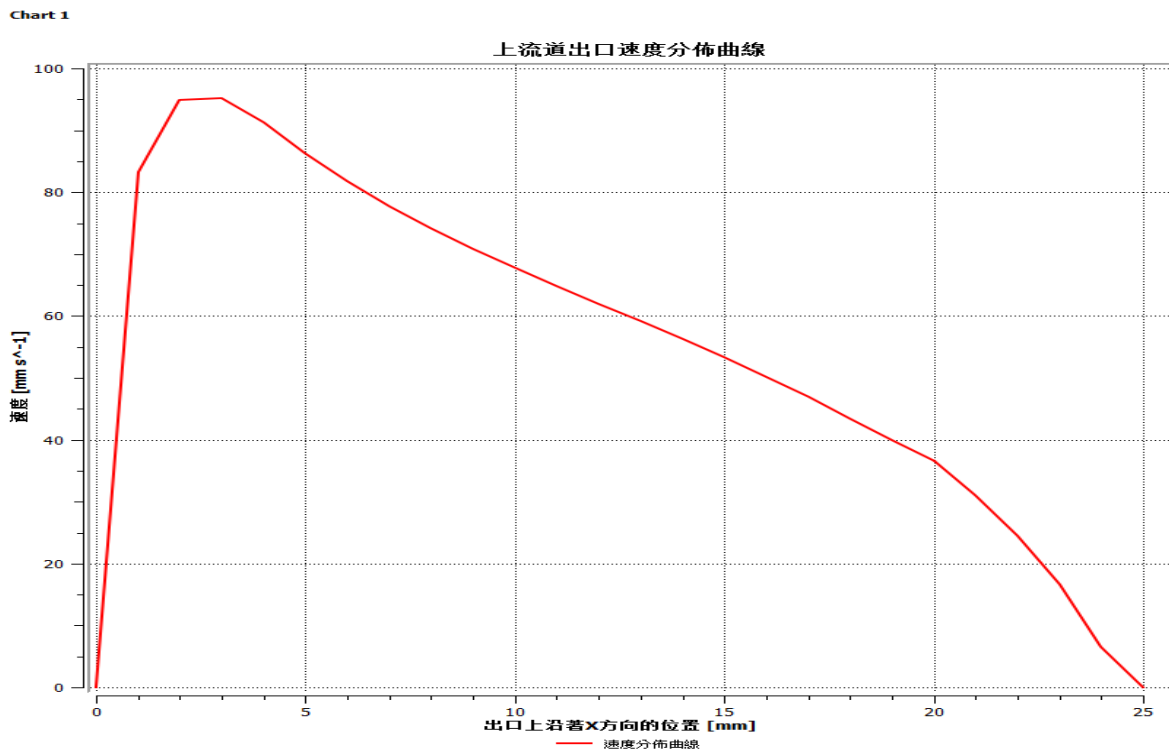


圖 4.7 上流道出口速度分佈曲線(y=6mm)

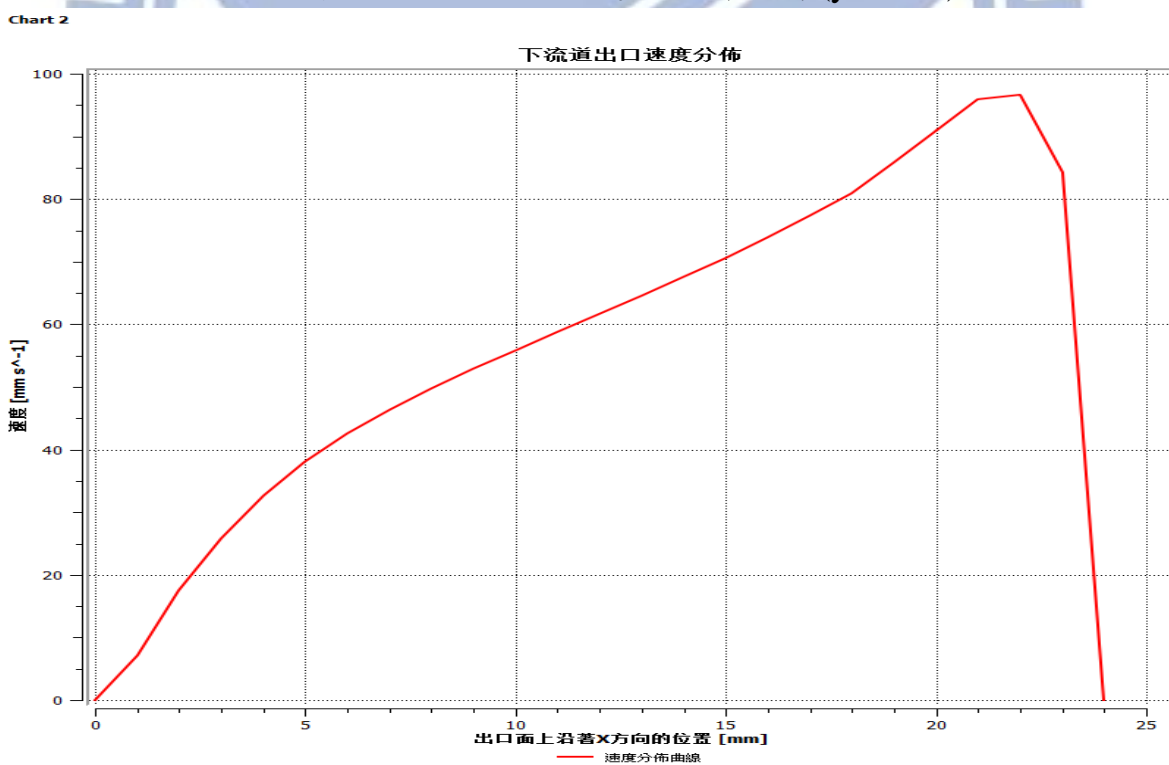
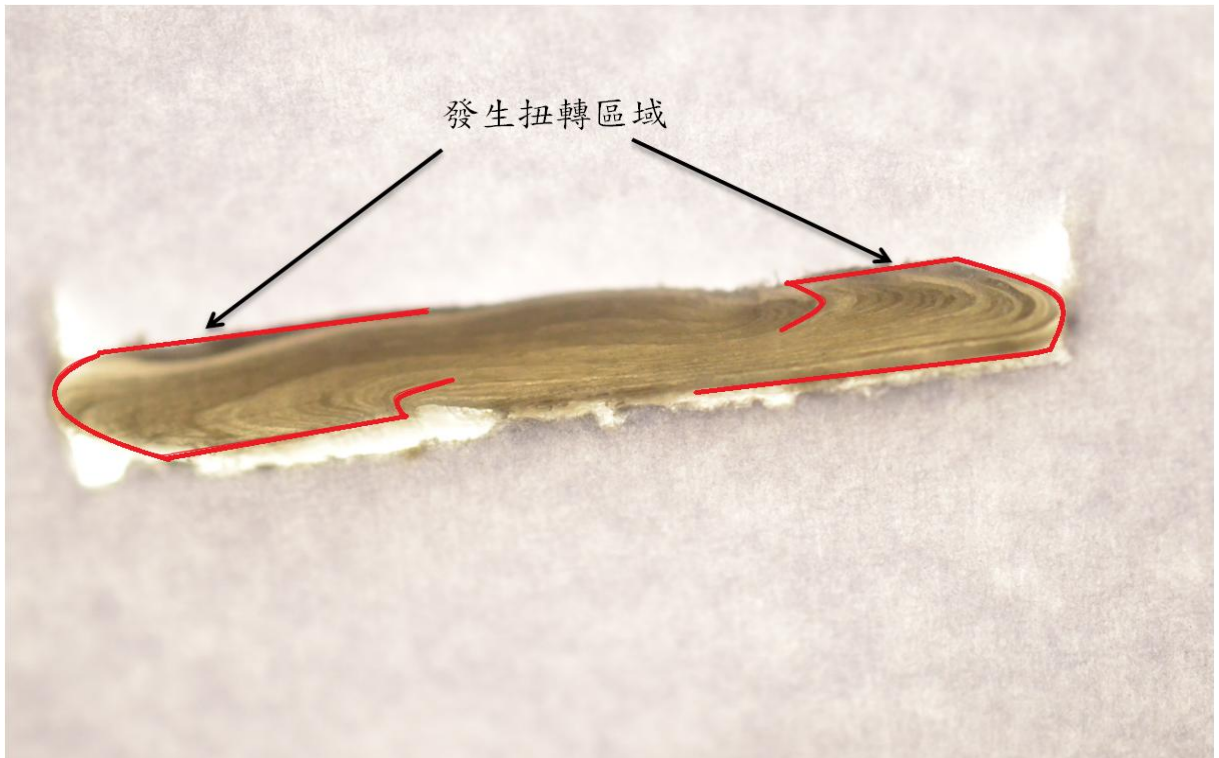


圖 4.8 下流道出口速度分佈曲線(y=2mm)



(a) PP/PA 多層膜

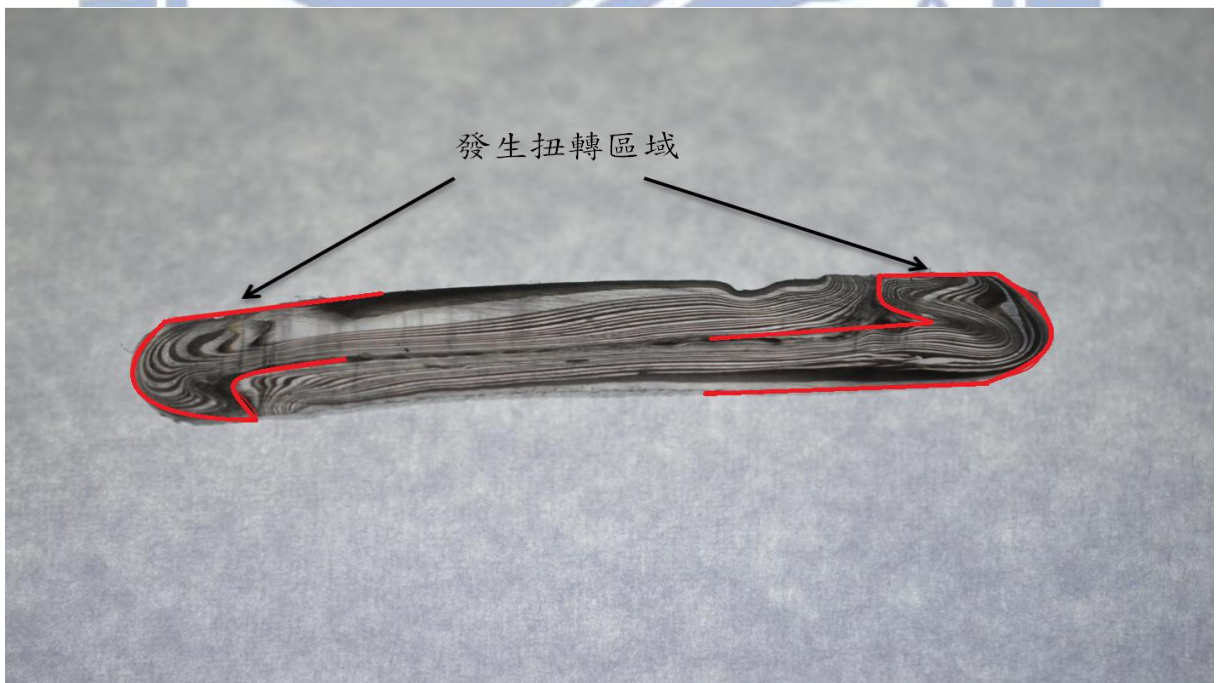


圖 4.9 (a) PP/PA 多層膜，(b) PMMA/PC 多層膜

4.3 PP/PA 多層膜之觀測結果

多層膜共擠製中材料的選擇常為兩種或以上互不相容之高分子材料，而材料的選定因共擠製的特性會選擇性質互補且加工範圍相近之材料，PP/PA 在材料特性上亦符合上述的需求，但 PP 為非極性之高分子材料而 PA 則為強極性，因此 PA 與 PP 之界面間具有很大的表面張力，此一特性將導致多層膜共擠製加工製程時層與層之間沒有接合力產生剝離的現象，因此本次實驗為了增加 PP/PA 層間的接合力，將 PA 中以重量百分率 40% 之比例混合 PP 與 PA (60%PA+40%PP)使其成為 Polymer blend，而多層膜變為 PP/PA blend，希望藉由 blend 中的 PP 與 PP 層間的結合力來加強層間的接合性。

4.3.1 不同擠出速度對 PP/PA blend 多層膜成型之影響：

以巨觀的角度觀察試片發現擠出速度較慢的試片在左右兩側發生偏轉的區域較小；反之擠出速度較快的試片發生偏轉的區域較大。實驗中觀測之試片是由擠製成品經切片處理取得中央疊合完整的區域約 0.2~0.5mm 厚度之薄片，切割方向為平行模流方向。圖 4.10~4.12 分別為馬達額定轉速 200 rpm~800 rpm，在光學顯微鏡下採用穿透式光源將試片放大 100 倍之結果，圖片中黑色部分為染色後之 PP 而圖中左下角之箭頭為模流方向。觀察圖片後發現在 blend 層中有許多大小範圍約為數微米至數十個微米間球狀的結構，但 PP 層中並無發現，這些球狀的結構導致 PP/PA blend 層厚的均勻性變得很差，層與層之間多呈現波浪狀，而觀察 PP 層與 Blend 層間界面後可以發現 blend 層中的 PP 析出與 PP 層作結合加強了層與層之間的接合性，此結果與實驗前的預測符合。

Blend 層中之球狀結構初步推測為 PA 材料內含水氣所產生的氣泡所造成的孔洞，為了改善此一現象實驗中改變參數將材料預先的乾燥溫度與乾燥時間大幅提升希望藉由充分的乾燥來減少水氣產生，但改變參數實驗後仍有大量的球狀結構產生，因此推測球狀結構的產生可能與 PP、PA 的共混有關，為此擠製 PP 與純 PA 的試片將其結果與 Blend 試片進行對照，但因 PP/純 PA 層間接合性極差因此必須將成品冷鑲埋後再行切片觀測，圖 4.13 為 PP 與純 PA 擠製試片冷鑲埋後觀測的結果，由圖可見純 PA 層內並無產

生任何的球狀結構。而經查閱文獻後發現 J. Duvall 等人提到 PP 與 PA 因材料的性質的差異，共混時將會形成直徑數十個微米大小的粒子，依此判斷圖中觀察到之球狀結構可能為 PP 與 PA 共混所產生。圖 4.14 為 SEM 的表面觀測，由圖可見 Blend 層表面有許多球狀結構與孔洞，因此可以確定觀測到的球狀結構為因 PP 與 PA 共混產生的相斥界面[23]。

擠製速度的影響由圖 4.10~12 可見較慢的擠出速度下 blend 層中的球狀結構較少且粒徑較小，反之較高的擠出速度球狀結構明顯增多且粒徑較大，由此可以合理的推測當 blend 層在模內的時間較長時，當中的 PP 有較充裕的時間析出與 PP 層結合。

4.3.2 不同擠出速度比對 PP/PA blend 多層膜成型之影響：

圖 4.15~17 分別為固定 blend 層擠出速度改變 PP 擠出速度下馬達額定轉速比 2:1、4:1、8:1 在光學顯微鏡下採用穿透式光源將試片放大 100 倍之結果，觀察後發現雖然 PP 層有因擠出速率比上升而層厚逐漸減小的趨勢，但 Blend 層中的大量球狀結構所導致的層厚不均勻性極大因此無法準確判斷 PP 與 PA 不同的擠出速率比時可否有效的控制層厚比。



圖 4.10 馬達額定轉速 200:200 (rpm) PP/PA blend，100X

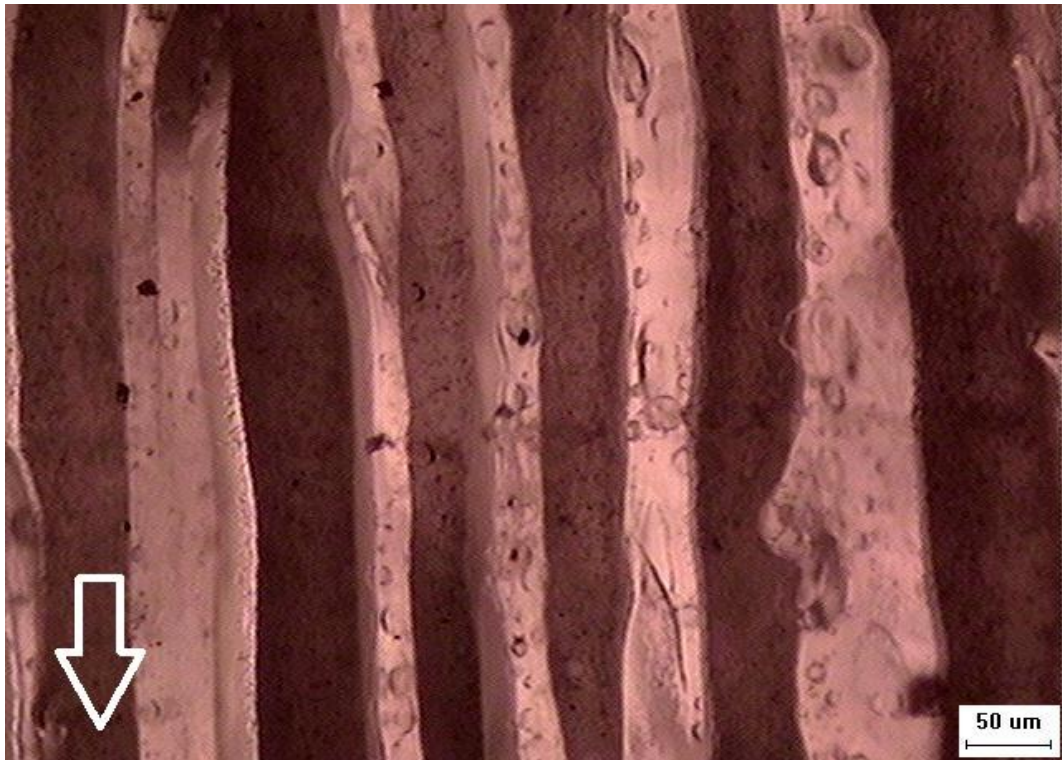


圖 4.11 馬達額定轉速 400:400 (rpm) PP/PA blend , 100X



圖 4.12 馬達額定轉速 800:800 (rpm) PP/PA blend , 100X



圖 4.13 PP 與純 PA 試片結果，100X

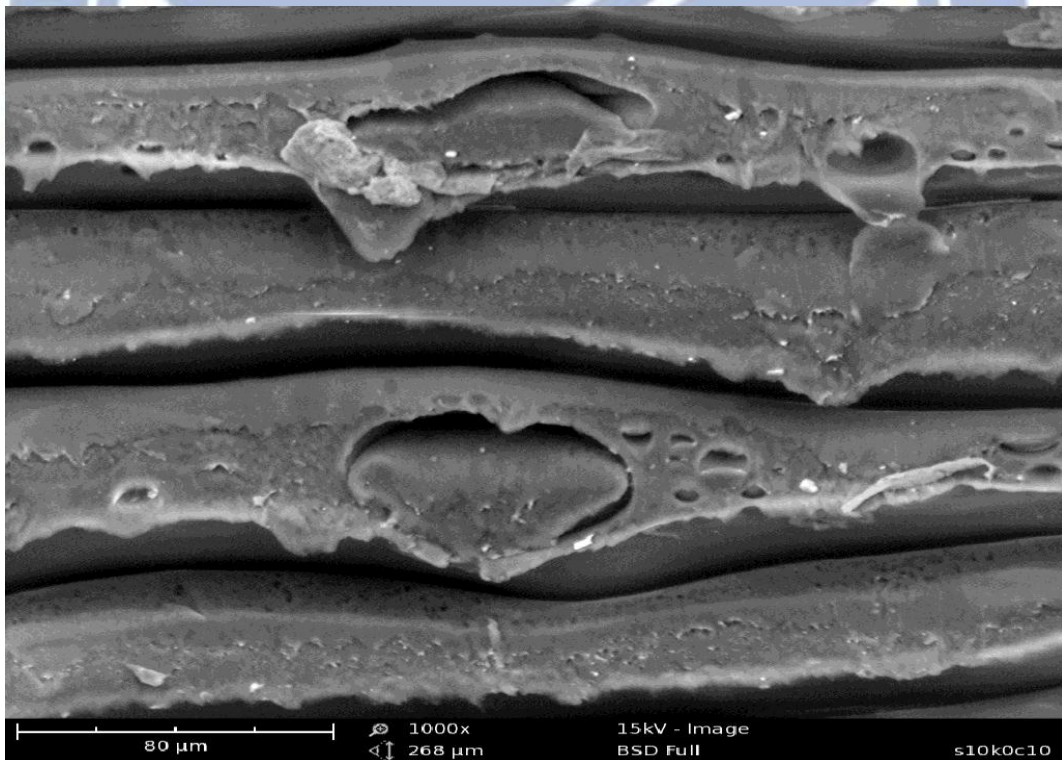


圖 4.14 PP/PA blend SEM 表面觀測結果 1000X

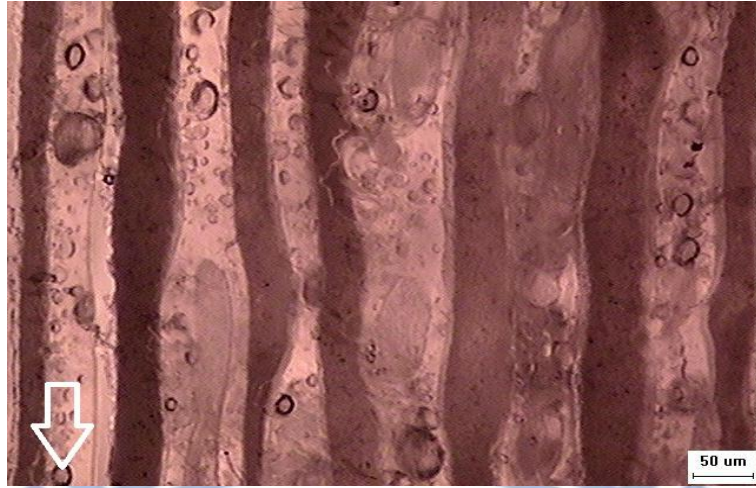


圖 4.15 馬達額定轉速 400:800(rpm) PP/PA blend , 100X

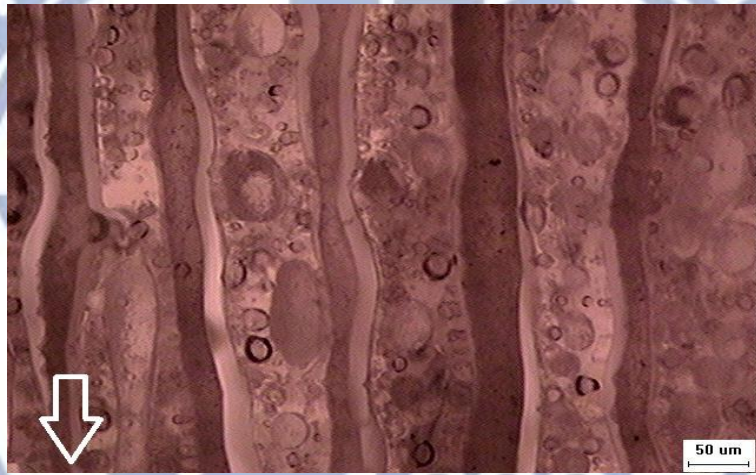


圖 4.16 馬達額定轉速 200:800 (rpm) PP/PA blend , 100X

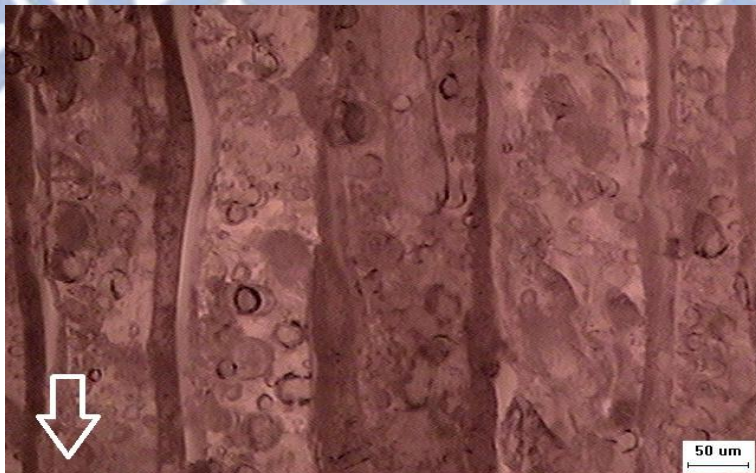


圖 4.17 馬達額定轉速 100:800 (rpm) PP/PA blend , 100X

4.4 PMMA/PC 多層膜之觀測結果

PC 與 PMMA 皆為高透光性的材料，常用於製作與光學性質有關之產品，如手機面板、數位相框等等，而 PMMA/PC 複合多層膜亦是目前市面上熱門的產品，因此本研究利用層倍增技術製作 PMMA/PC 多層膜材料並探討製程中影響其層厚與層厚均勻性的因素。

4.4.1 不同擠出速度對 PMMA/PC 多層膜成型之影響：

由巨觀的角度觀察發現擠出速度較慢的試片在左右兩側發生偏轉的區域較小；反之擠出速度較快的試片發生偏轉的區域較大，實驗中觀測之試片是由擠製成品經切片處理取得中央疊合完整的區域約 0.5~1mm 厚度之薄片，切割方向為平行模流方向。圖 4.18~4.20 分別為固定馬達額定轉速 200rpm、400rpm、800rpm 在光學顯微鏡下採用穿透式光源將試片放大 100 倍之結果，圖片中黑色不透光的部分為染色後之 PMMA 右下角箭頭為模流方向。由圖片可以看出 PMMA/PC 層與層之間並無波浪狀的缺陷產生，兩材料層間疊合的狀況良好，而為了充分了解不同擠出速度、不同擠出速度比對於 PMMA/PC 成型之影響，利用光學顯微鏡蒐集各層層厚資料匯整後作數值的統計以釐清層厚均勻性與製程參數間的相關性。

圖 4.21 為 PMMA/PC 成品的示意圖總共 64 層，而圖 4.22~4.24 分別為固定馬達額定轉速 200rpm、400rpm、800rpm 下 PMMA 與 PC 層厚的分佈情形，圖左至右分別對應圖 4.21 由上至下 PMMA、PC 各 32 層，由圖可見在最外側的兩層有層厚較大的情形，而愈靠近中間部分層厚較小，則是因為當試片接出後進行室溫下壓製，外側的部份冷卻較快與擠出膨脹的影響導致外部層厚相對內部差異較大因此在計算標準差時去除掉最外側厚度偏高的四層，而各轉速之下的平均層厚比與層厚標準差如表 4.1 所示。

由表 4.1 可見在各轉速之下的層厚比相差不大都接近於 1:1，而層厚的均勻性可由標準差的數據推測，因此由表可見當擠出速度較低時層厚的標準差較小層厚的均勻性較佳，但整體來說層厚間的差異還是受限於模具的加工誤差與不同材料流體界面作用等等因素無法達到真正完全的均勻。

4.4.2 不同擠出速度比對 PMMA/PC 多層膜成型之影響:

本次實驗中探討可否藉由改變轉速比達到控制膜厚比的效果，並且觀察不同擠出速度比下對層厚均勻性之影響。圖 4.25~4.27 分別為固定 PMMA 擠出速度改變 PC 擠出速度下不同馬達額定轉速比 2:1、4:1、8:1 經由光學顯微鏡採用穿透式光源將試片放大 100 倍之結果。圖片中黑色不透光的部為染色後之 PMMA 右下角箭頭為模流方向，由圖可見不同擠出速度比並不會明顯的影響層與層之間界面交疊的完整性。

圖 4.28~4.30 分別為馬達額定轉速比 2:1、4:1、8:1 PMMA/PC 層厚分布情形，圖左至右分別對應圖 4.21 由上至下 PMMA、PC 各 32 層，由圖可見依然有因冷卻速度不同造成外厚內薄的情形，而各轉速比之下的平均層厚比與層厚標準差如表 4.2 所示。

由表 4.2 可見雖然改變擠出速度的比可以成功改變層厚的比例，但當擠出速度相差較大時層厚的比例差異較大，推測是因為當擠出速度差異大時 PMMA 與 PC 層間的交互作用導致流體在模內可能會有速度改變的情形，而由層厚的標準差可以看出較慢的擠出速度的確可以改善層厚的均勻性。

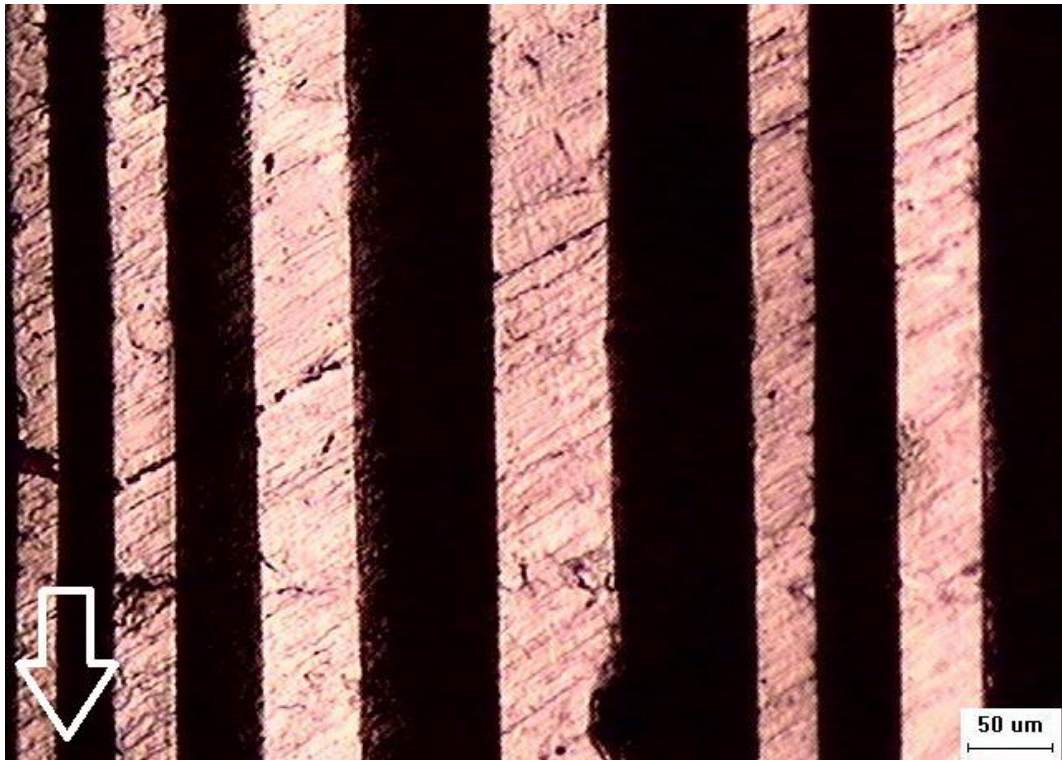


圖 4.18 馬達額定轉速 200:200 (rpm) PMMA/PC , 100X



圖 4.19 馬達額定轉速 400:400 (rpm) PMMA/PC , 100X

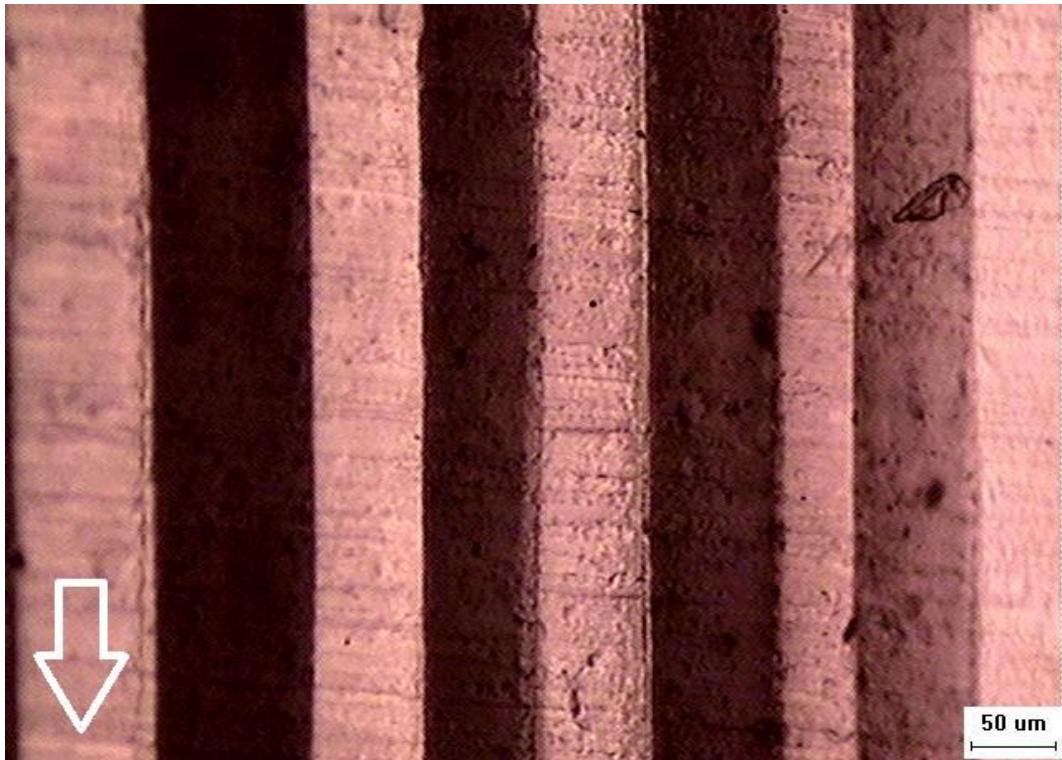


圖 4.20 馬達額定轉速 800:800 (rpm) PMMA/PC，100X

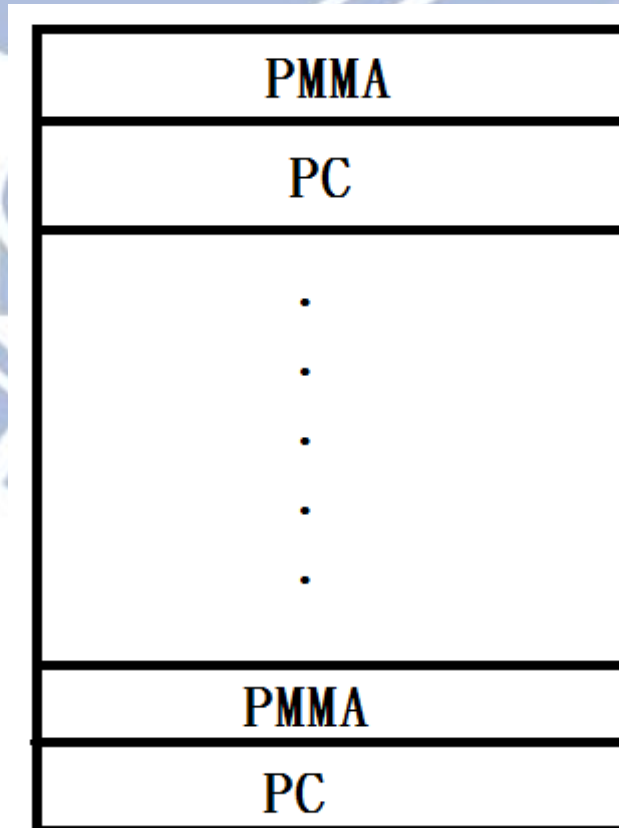


圖 4.21 PMMA/PC 多層膜示意圖

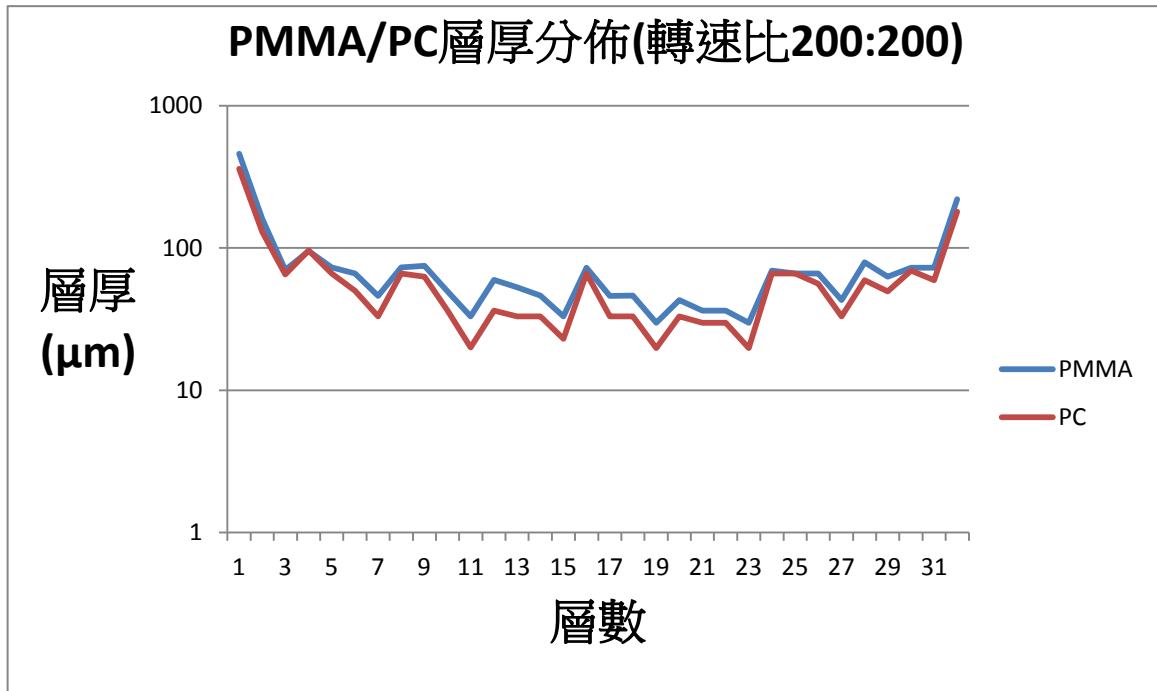


圖 4. 22 馬達額定轉速 200:200 PMMA/PC 層厚分佈

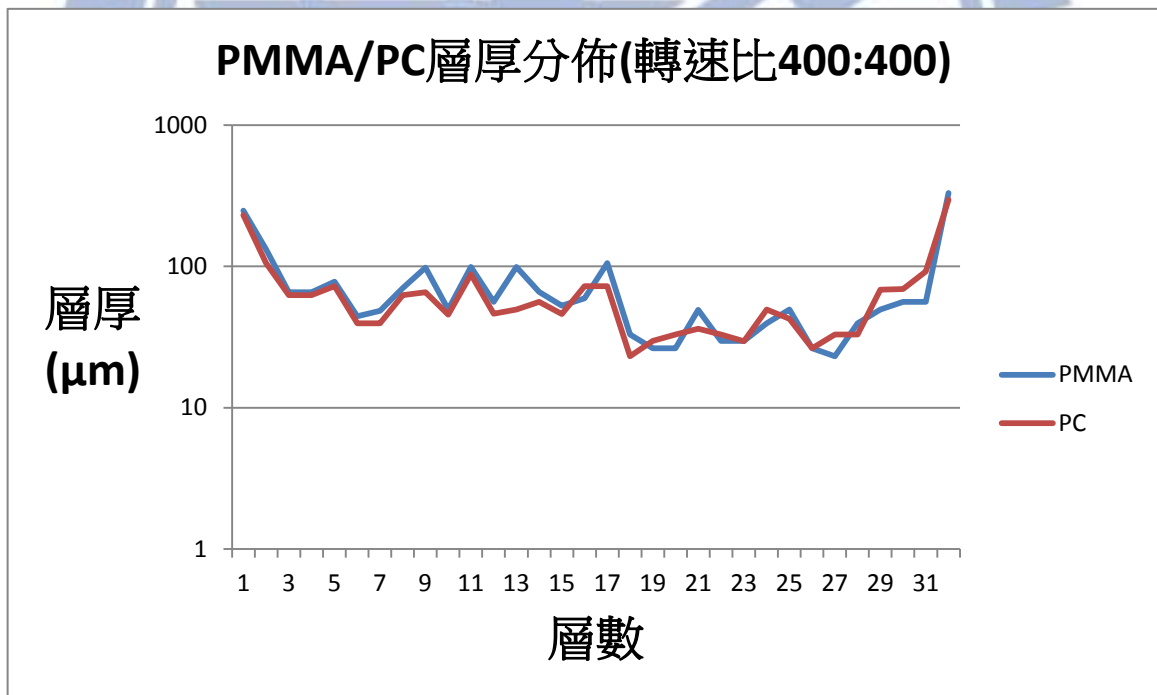


圖 4. 23 馬達額定轉速 400:400 PMMA/PC 層厚分佈

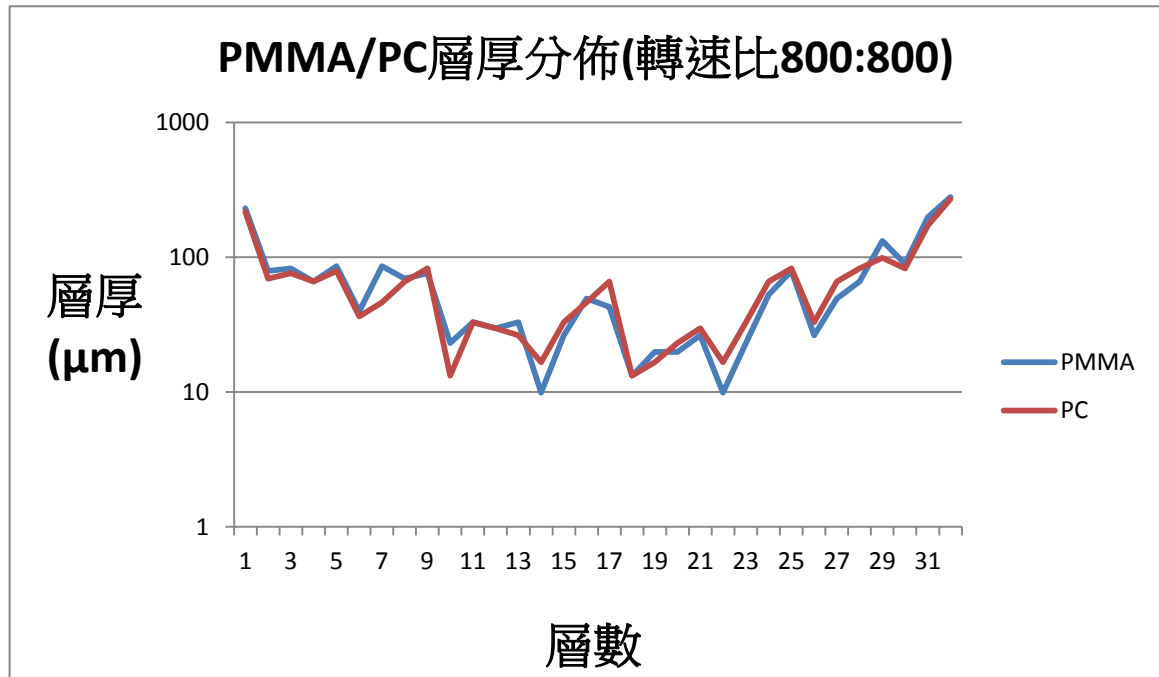


圖 4.24 馬達額定轉速 800:800 PMMA/PC 層厚分佈

馬達轉速	200rpm	400rpm	800rpm
PMMA:PC 平均層厚比	1.10:1	1.04:1	0.92:1
PMMA/PC 層厚標準差	25.4μm	29.5μm	37.3μm

表 4.1 固定擠出速度下 PMMA、PC 平均層厚比與層厚標準差

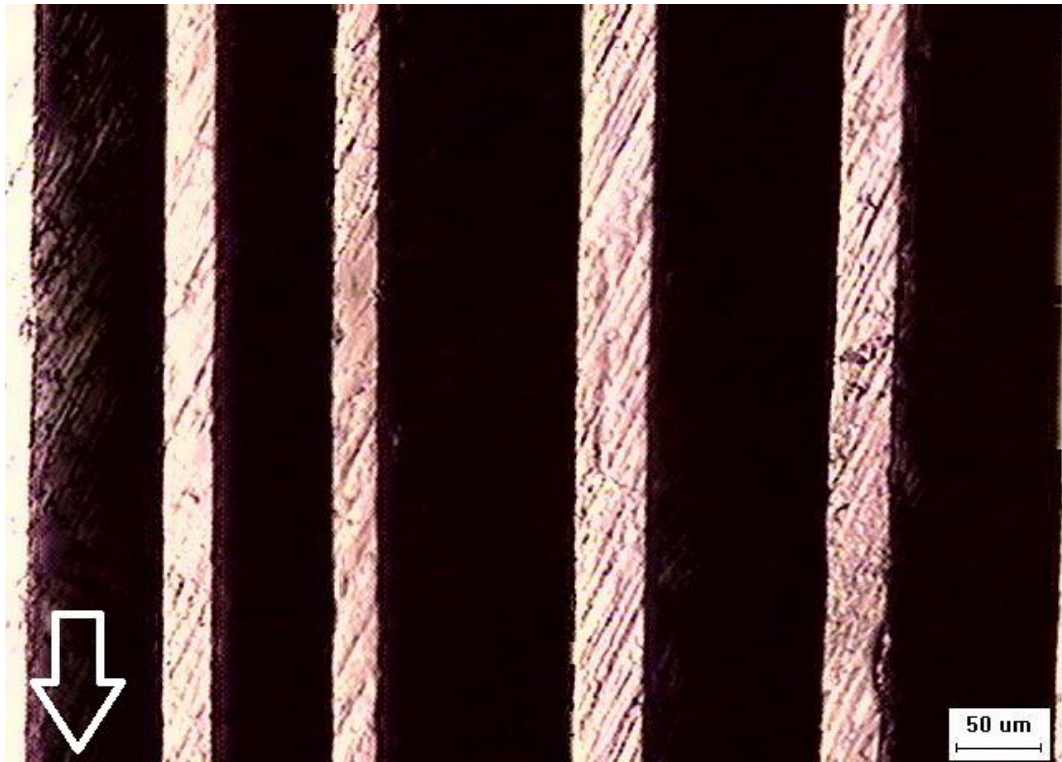


圖 4.25 馬達額定轉速 800:400 (rpm) PMMA/PC , 100X



圖 4.26 馬達額定轉速 800:200 (rpm) PMMA/PC , 100X

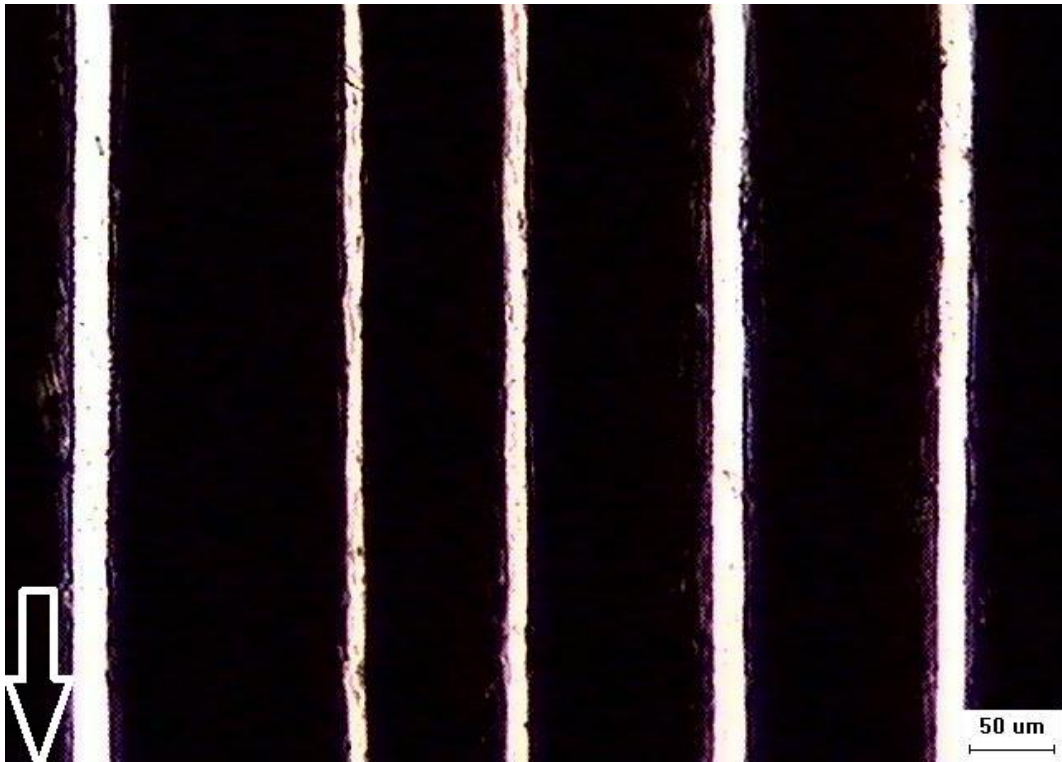


圖 4.27 馬達額定轉速 800:100 (rpm) PMMA/PC，100X

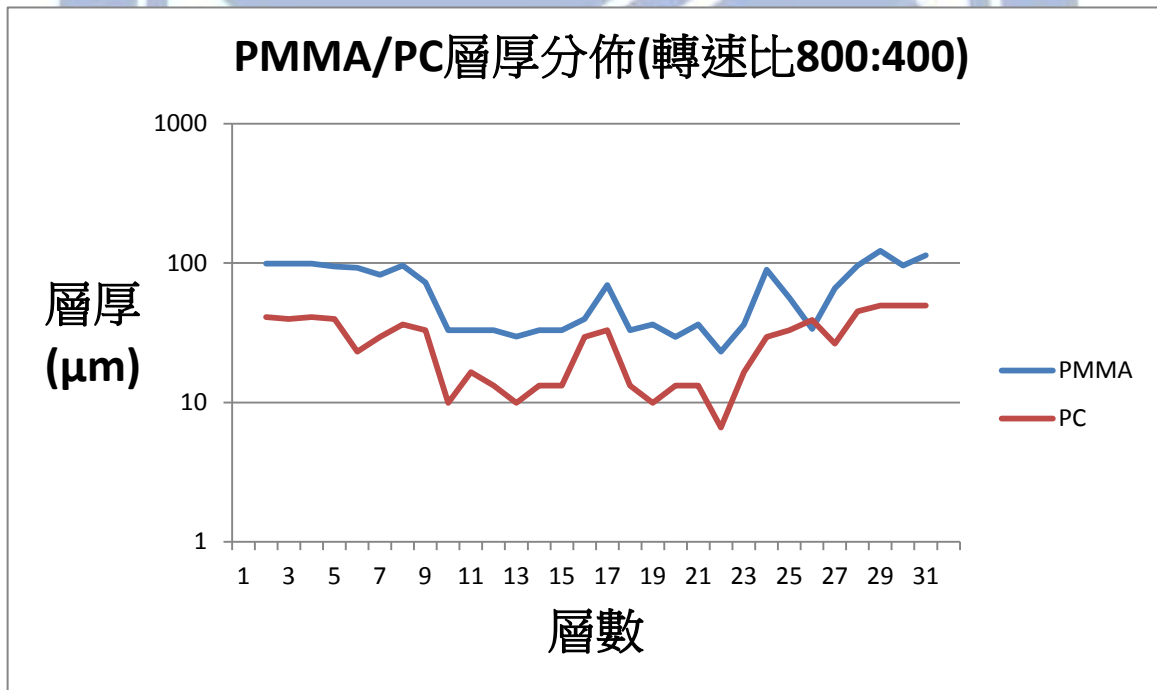


圖 4.28 馬達額定轉速 800:400 PMMA/PC 層厚分佈

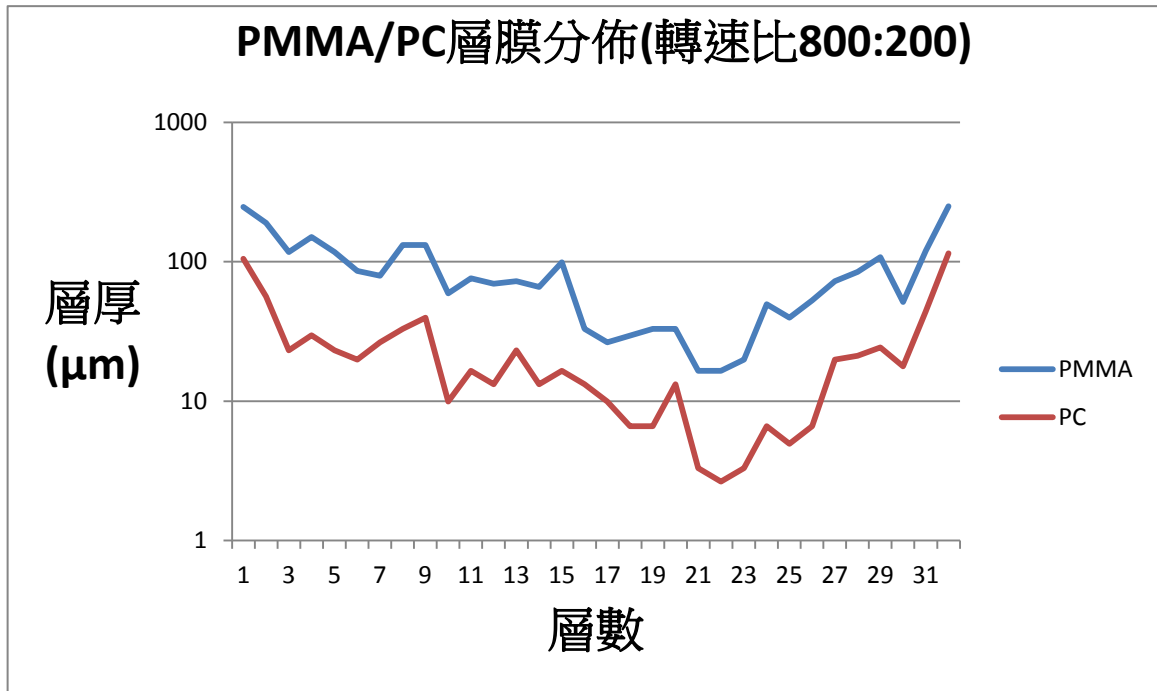


圖 4. 29 馬達額定轉速 800:200 PMMA/PC 層厚分佈

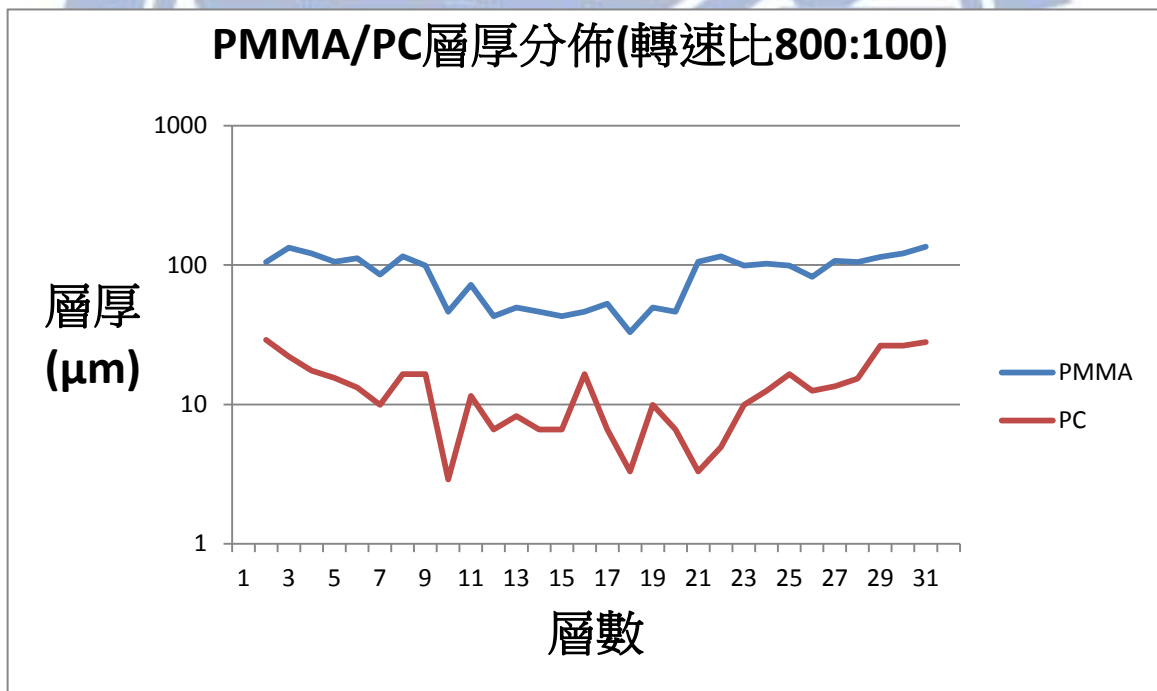


圖 4. 30 馬達額定轉速 800:100 PMMA/PC 層厚分佈

馬達轉速額定轉速(rpm)	800:400(rpm)	800:200(rpm)	800:100(rpm)
PMMA:PC 平均膜厚比	2.3:1	4.7:1	6.7:1
PMMA 層厚標準差	31.6 μ m	43.3 μ m	32 μ m
PC 層厚標準差	14.1 μ m	12.5 μ m	7.4 μ m

表 4.2 不同擠出速度比下 PMMA、PC 平均層厚比與層厚標準差



第五章 結論與未來發展

5.1 結論

本研究主要以自行設計之層倍增模具搭配上實驗室原先的共擠製系統，來嘗試製備以二的冪次方倍增加層數的多層膜並降低層厚，並初步的探討不同的材料與不同擠製參數下對於其成品與膜厚均勻性的影響，實驗所得之結果可以整理歸納為以下幾點結論：

1. 自行設計的層倍增模具搭配上原先的共擠製系統可以確實完成二的冪次方倍增加層數並降低層厚的目的。
2. 目前的流道的設計導致出口產生速度差異，試片在左右兩側發生了扭轉。
3. PP/PA 的多層膜擠製時為了增加層間結合性而在 PA 層使用 PA 與 PP 共混的方式的確可以加強層間的結合性。
4. PP 與 PA 共混會產生球形結構與相應相斥界面破壞了層厚的均勻性，而較低的擠出速度下可以減少球狀結構的產生。
5. PMMA/PC 之間疊合的狀況良好，在相同的擠出速度比下，較低的擠出速度可以得到較好的層厚均勻性。
6. 不同的擠出速度比並不會影響 PMMA/PC 層間疊合的完整性，而不同的擠出速度比確實可以改變 PMMA 與 PC 之間的層厚比，但因兩種材料層間的作用力與模內流動抵抗之差異，導致當擠出速度差異越大時越無法準確的控制層厚的比例。

5.2 建議與未來展望

本次實驗中所擠製出的成品，因擠製機台並無建立與輥壓機相連之系統因此必須採用壓製的方式定型試片，導致試片的厚度無法準確的控制，而日後若可以建立擠製機台與輥壓機台的完整系統便可精確的控制實驗所需的參數。

因為流道設計的因素導致模具出口產生速度的差異，使材料擠出後發生扭轉，建議可以改動層倍增模具分流的方向來予以解決。目前設計每一單元的模具再分流部都是採右側向上左側向下分流的模式而若將分流方向對稱改變，交互穿插不同分流方向的模具，抑或是在流道出口處增設一組穩流的模具，將可望改善出口速度差異的產生。

為了驗證層倍增模具的可行性，本次研究只串連了五個單元的層倍增模具，使擠出的試片之各層達到數十至數百微米等級之層厚，未來如上述在改進出口速度差異的同時增加一定數量層倍增模具的組數，將使層厚可以降低至奈米等級，進而研究當層厚到達數十至數百奈米時對於多層膜性質的影響。

PP 與 PA 共混的球狀結構可以藉由添加改質劑來增加兩種材料間的互溶性，且未來可以利用改質過後的共混材料進行共擠製，探討其對改善膜厚均勻性與層間結合性的影響。

模擬軟體的使用可以預先完善設計或是與實驗結果作相互的參照，而與層倍增模具相應的模擬亦是未來可以深入研究的方向之一。

參考文獻

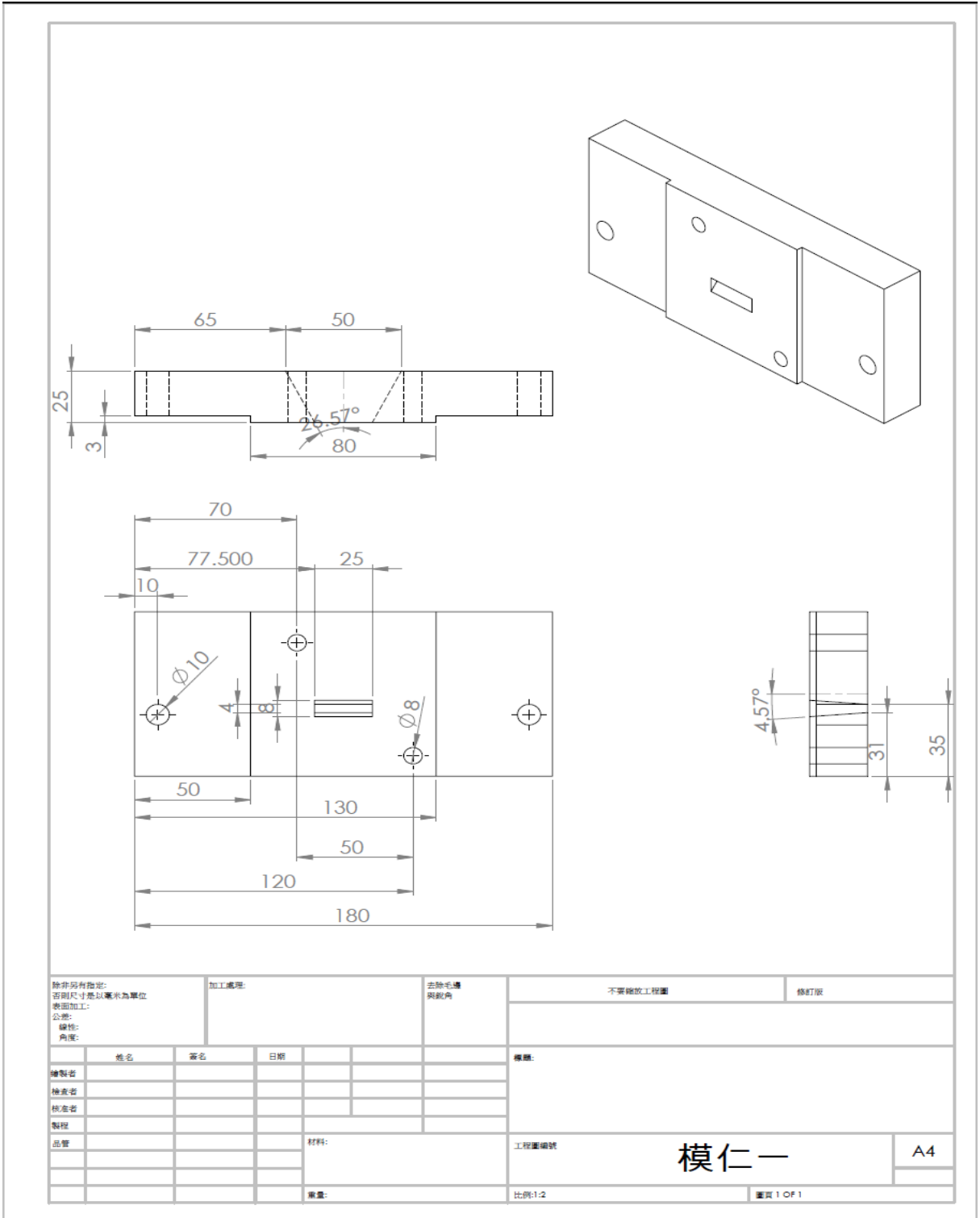
- [1] 劉大佼，「高分子加工原理與應用」，揚智文化，民國八十六年。
- [2] 劉士榮，「塑膠押出成型」第二版，滄海書局，民國八十九年。
- [3] W. J. Schrenk , N.L. Bradley, T. Alfrey and Jr.H. Maack,
“Interfacial flow instability in multilayer coextrusion”*Polymer Engineering & Science* , pp. 620–623,1978.
- [4] M.T. Martyn , R.Spares , P.D.Coates, and M. Zatloukal ,“Imaging and analysis of wave type interfacial instability in the coextrusion of low-density polyethylene melts” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* , pp. 150–164 2009.
- [5] F.N. Cogswell ,“Stretching flow instabilities at the exits of extrusion dies”*Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* ,pp 37–47,1997.
- [6] M. Takase ,S. Kihara and K. Funatsu,“Three-dimensional viscoelastic numerical analysis of the encapsulation phenomena in coextrusion”*Rheologica Acta* , pp. 624-634 , 1998.
- [7] N. Minagawao and J.L. white , “Co-Extrusion of Unfilled and TiO₂Jilled Polyethylene: Influence of Viscosity and Die Cross-Section on Interface Shape” *Polymer Engineering & Science* , 2004.
- [8] M. Ponting , T. M. Burt , L.T. J. Korley , J. Andrews, A. Hiltner and E. Baer, “Gradient Multilayer Films by Forced AssemblyCoextrusion” *Ind. Eng. Chem. Res*, pp. 12111–12118 , 2010.
- [9] S. Scholtyssek , F. Pfeifer , V. Seydewitz , R.Adhikari , H.W.Siesier and G.H. Michler , “Deformation Mechanisms of Polypropylene

- /Polystyrene Multilayered Films” *J. Applied Polymer Science* ,
Vol.126 , No.5 , 2012.
- [10] R. Y. F. Liu , T. E. Bernal-Lara , A. Hiltner and E. Baer, “Polymer Interphase Materials by Forced Assembly” *Macromolecules* , pp 4819-4827, 2005.
- [11] K. Arabeche , L. Delbreilh , R. Adhikari , G.H. Michler , A. Hiltner , E. Baer and J.M. Saiter , “Study of the cooperativity at the glass transition temperature in PC/PMMA multilayered films:Influence of thickness reduction from macro-to nanocale” , *Polymer* , Vol.53 , pp. 11355-1361 , 2012.
- [12] M. R. Shamshiri , A. A. Yousefi and F. Ameri, “Optical Properties of Multi-Layer Structures of Nanometric Polymer Photonic Crystals” *Mol. Cryst. Liq.* , pp. 77-82 , 2012.
- [13] T. Kazmierczak , H. Song , A. Hiltner and E. Baer, “Polymeric One-Dimensional Photonic Crystals by continuous Coextrusion” *Macromol. Rapid Commun* , pp 2210–2216 , 2007.
- [14] C. Thellen , S. Schirmer, J. A. Ratto , B. Finniganl and D. Schmidt, “Co-extrusion of multilayer poly(m-xylylene adipimide) nanocomposite films for high oxygen barrier packaging applications” *Journal of Membrane Science* , pp. 45-51 , 2009.
- [15] S. Yangjai, S. Joongmin and Youn Suk Lee, “Preparation and Characterization of Multilayer Film Incorporating Oxygen Scavenger” *Macromolecular Research* , pp. 869-875 , 2010.
- [16] V. V. Pethe, H. P. Wang, A. Hiltner, E. Baer and B. D. Freeman, “Oxygen and Carbon Dioxide Permeability of EAA/PEO Blends and

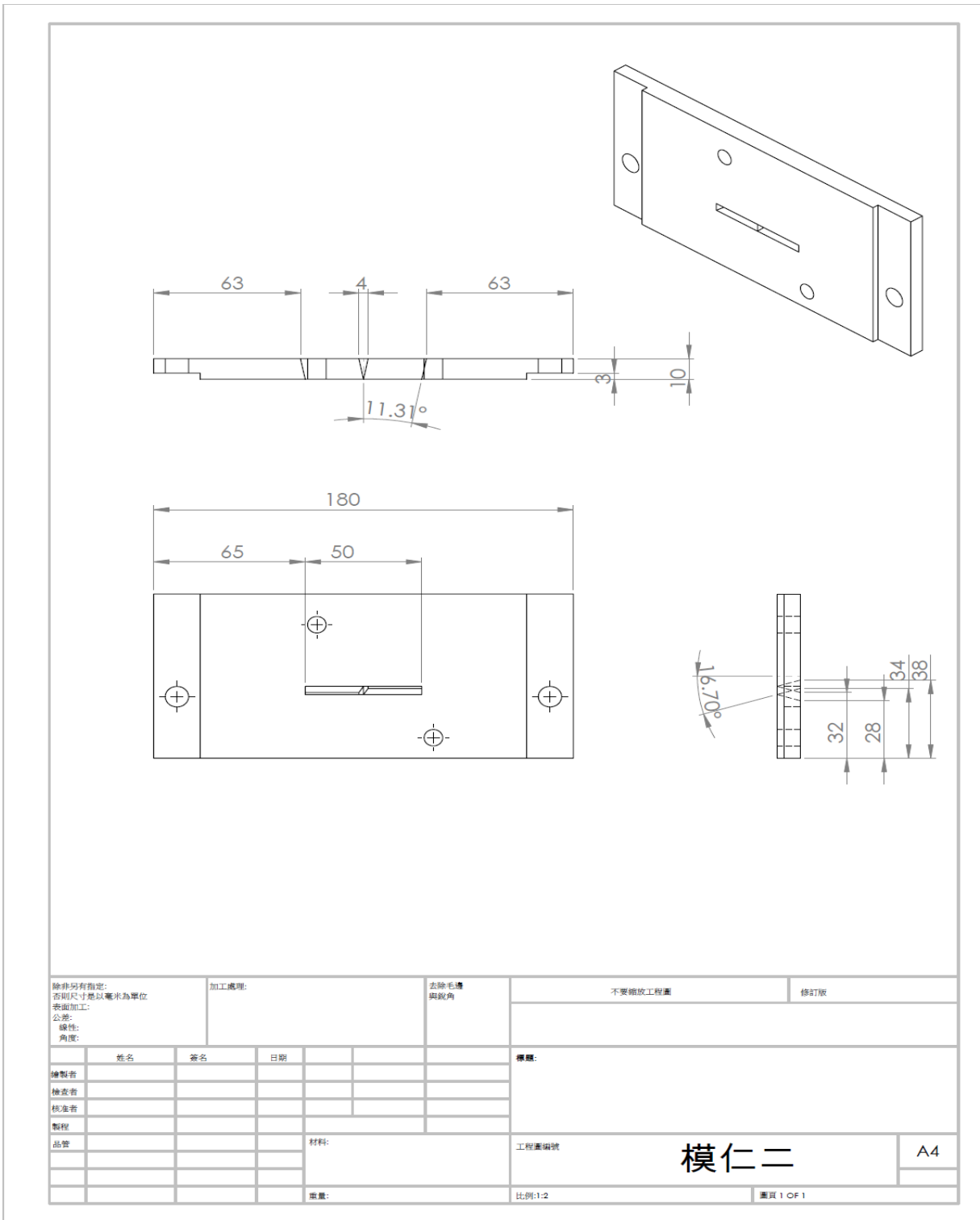
- Microlayers” *Applied Polymer Science*, pp. 1411-1419, 2008.
- [17] T. Barraud , F. Restagno , S. Devisme , C. Creton and L.Leger,
“ Formation of diblock copolymers at PP/PA₆ interfaces and role in local
crystalline organization under fast heating and cooling conditions”
Polymer , Vol.53,pp. 5138-5145,2012.
- [18] K. Lamnawar , A. Maazouz, “ Reactive Functionalized Multilayer
Polymers In Coextrusion process” AIP Conf. Proc. 907, pp. 908-914,
2007.
- [19] K. Lamnawar , A. Maazouz , P. Laure, “ Reactive Functionalized
Multilayer Polymers In Coextrusion process:Experimental and
Theoretical Investigations of Interfacial Instabilities” *International
Journal of Material Forming*, Vol.1, pp763-766, 2008.
- [20] T.E. Bernal-Lara¹, R.Y.F. Liu, A. Hiltner and E. Baer, “Structure and
thermal stability of polyethylene nanolayers” *Polymer*, pp. 3043-3055
- [21] Y. Jin, A. Hiltner and E. Baer, “Fractionated Crystallization of
Polypropylene Droplets Produced by Nanolayer Breakup”
Polymer Science Part B: Polymer Physics, pp. 1138-1151, 2007.
- [22] F. Ania, F.J. Baltá-Calleja ,S. Henning , D. Khariwala , A. Hiltner
and E. Baer, “Study of the multilayered nanostructure and thermal
stability of PMMA/PS amorphous films” *Polymer*,pp1805-1811,2010.
- [23] J. Duvall, C. Sellitti, A. Hiltner and E. Bear, “Effect of
Compatibilization on the Properties of
Polypropylene/Polyamide-66(75/25Wt/Wt) Blends” *Applied Polymer
Science*, Vol.52, pp. 195-206, 1994.

附錄 層倍增模具、輔助板設計圖

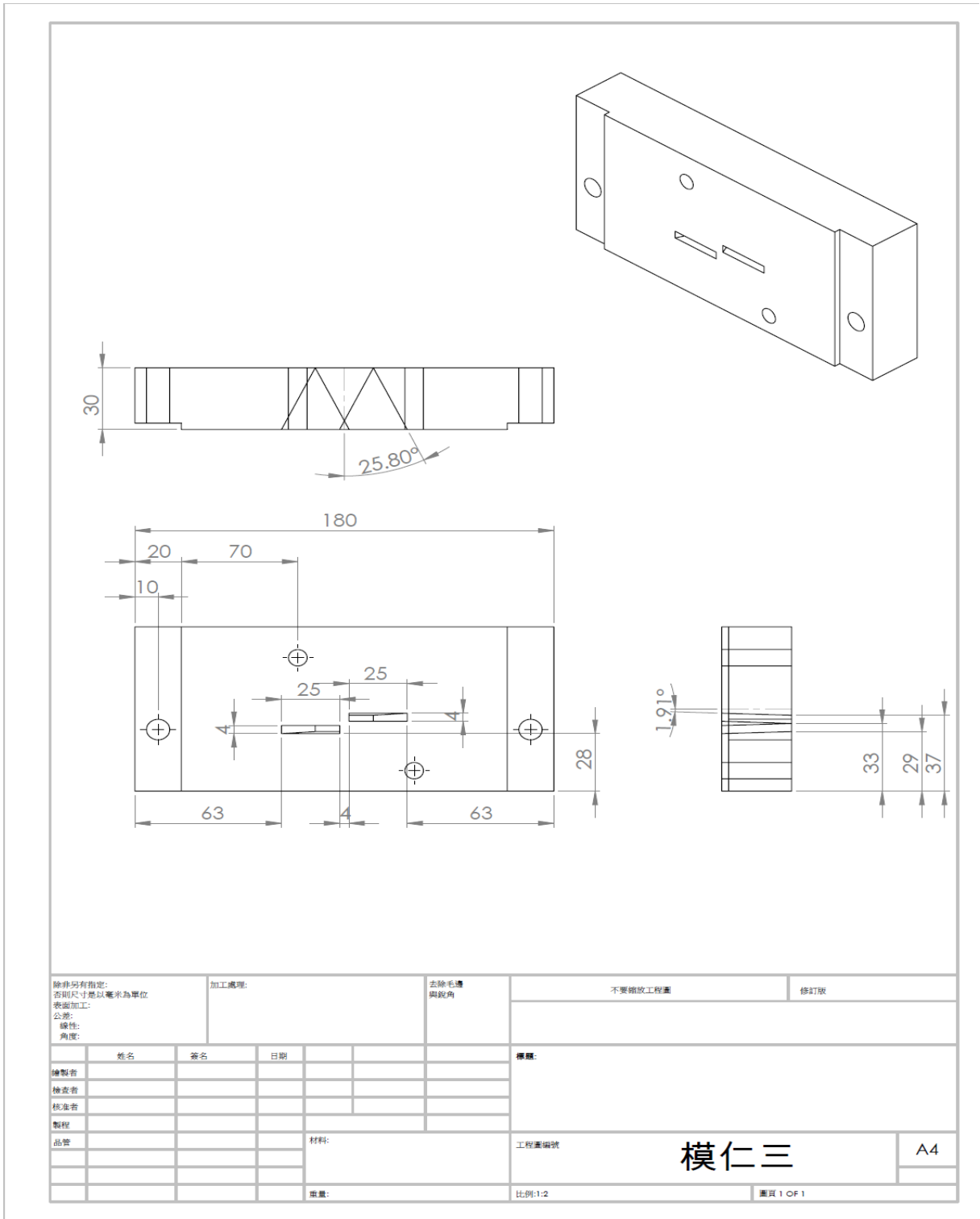




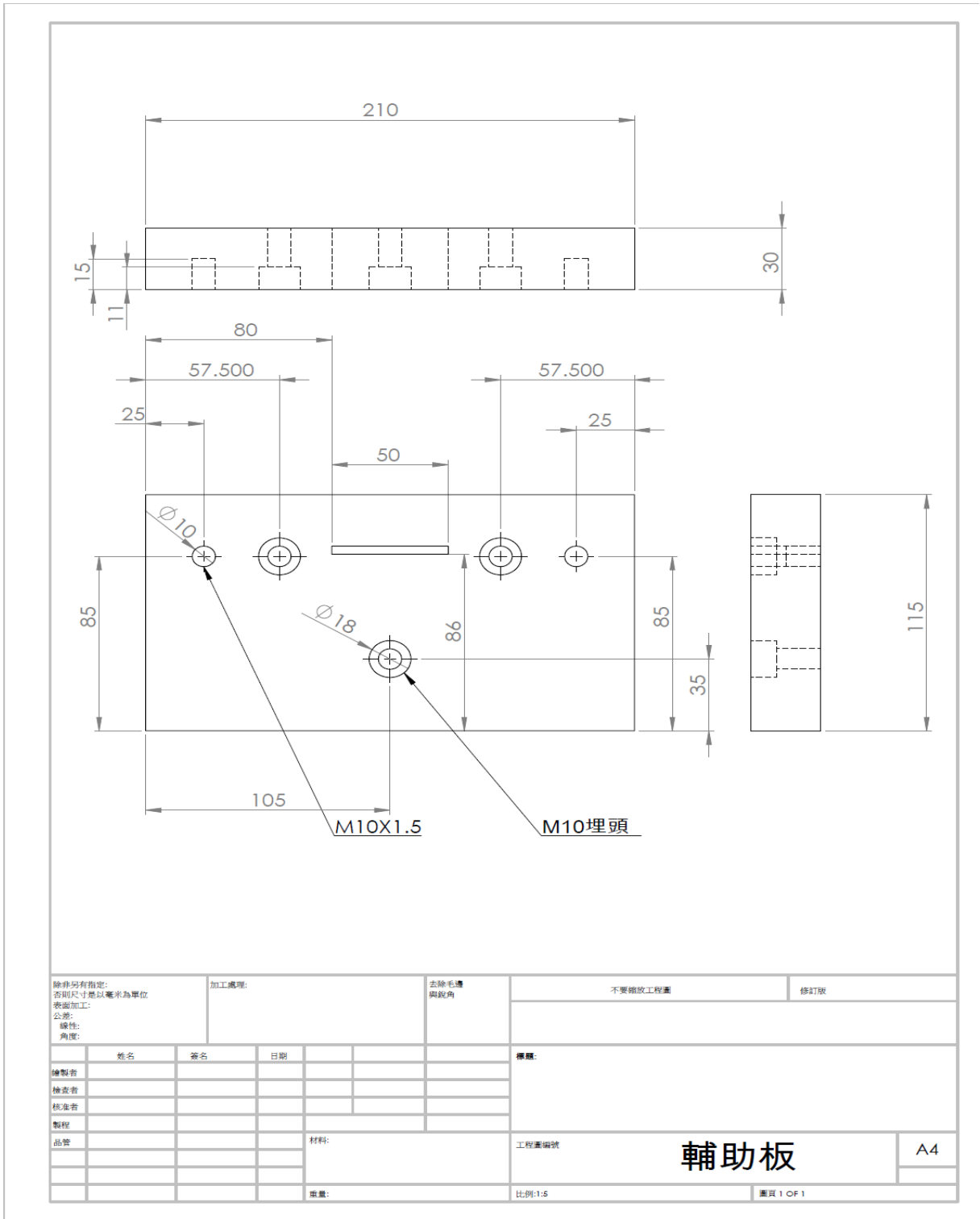
層倍增模具擴展部



層倍增模具分流部



層倍增模具合流部



輔助板