

國立交通大學

應用化學所

碩士論文

以分子動力學模擬聚四氟乙烯
在奈米尺度下壓延製程分析

Molecular Dynamics Simulation of
Polytetrafluoroethylene for the analysis of
Nano-Calendering Process

姓 名：簡 俊 弘

指導教授：吳 建 興 教授

中華民國九十五年六月

摘要

本研究的目的是要將利用分子動力學模擬聚四氟乙烯的玻璃轉移溫度及奈米壓延的加工系統。

首先在模擬聚四氟乙烯的玻璃轉移溫度方面，使用的鏈長分別為 100、200 及 400，並探討在不同鏈長下，對玻璃轉移溫度的影響，發現玻璃轉移溫度會隨著鏈長(分子量)增長而升高。在奈米壓延加工系統中，我們在固定的轉速下，以聚四氟乙烯高分子為材料，探討在不同加工溫度對奈米薄膜成形結構的影響，並找出較佳的溫度，應用在不同轉速及不同拉伸作用力下，觀察在受壓延擠壓過程中高分子鏈性質隨著時間的變化情形，其中包括了外形結構、密度、壓力、應力分佈、分子鏈排向行為及末端末端距離等。

在模擬系統中發現隨著溫度升高、拉伸作用力不足或轉速過慢，使分子鏈與金屬滾筒的沾黏增加，這會造成分子鏈在出滾筒狹縫後因沾黏而使高分子薄膜結構遭到破壞，薄膜密度及厚度不均勻，甚至有空洞及被撕裂的情形；不過在過低的溫度卻會使得高分子鏈的收縮過度，造成高分子薄膜變形。且在模擬系統中也發現經加工後之分子鏈的順向性及末端末端距離(z 方向)均有增加的趨勢。

關鍵字：

分子動力學模擬、奈米壓延、聚四氟乙烯、玻璃轉移溫度、分子排向性

Abstract

The purpose of this research focuses on applying molecular dynamics to simulate glass transition temperature of PTFE and the processing system of nano-calendering.

First of all, using the length of chains in 100, 200 and 400 to simulate that glass transition temperature of PTFE and discussing the effects on glass transition temperature in different length of chains. The results indicate that glass transition temperature will be raised with the increase of chain's length (molecular weight). This research adopts the steady rotation rate and PTFE in the processing system of nano-calendering to discuss the effects of different processing temperature on structure of nano-membrane. Meanwhile, the research tries to find out the most appropriate temperature for observing the changes which are based on the different rotation rate and different stretch force of property of polymer chain on calendaring process. The changes include external structure、density、pressure、stress distribution、polymer chains phenomena of orientation and end-to-end distance etc.

The simulating system shows that polymer chain adsorb with gold roller increases by the raise of the temperature, the lack of stretching force or low rotation rate. The result causes nano-membrane is damaged because polymer chains adsorb with roller after leaving narrow of roller. Also, the density and the thickness of membrane are not uniform. Moreover, it causes some

cavities and laceration. However, the excessively low temperature causes the over shrink of polymer chains and polymer nano-membrane. In addition, the simulating system shows orientation of polymer chains and end-to-end distance of z-direction are increased after processing.

Keyword : molecular dynamics simulation, nano-calendering, Polytetrafluoroethylene, glass transition temperature, Orientation



謝誌

回想起二年前的一通電話把我從台北喚來新竹，還記得當時還從台北騎著機車下來，為了住的問題還焦頭爛額了一陣子，之後修課、趕報告的記憶仍歷歷在目，沒想到一晃眼二年光陰過去，學生的身份將褪去光芒，接下來的是更具挑戰性的工作職場。

首先感謝的人是我的指導教授吳建興教授，他在教學上的認真是無人能及，對學生們的關心也是不遺餘力，不管是課業上或生活上的問題他都會熱心的為你解決，難怪師母會說：“老師愛學生比愛她多”。再來要感謝的是清華大學化工系的共同指導教授張榮語教授，他在教學上也是相當認真，時常會關心我們的生活狀況，給予我們建議，提出不同的看法及角度，讓我們的思考領域變的無限寬廣，並提供最好的研究環境給予我在論文研究上最大助益。

此外，還要感謝口試委員 張豐志院長、王曄教授及楊文賢學長，在論文上的指導與幫助，使得論文內容更加充實、完備。

再回想起一年半前，帶著懵懵懂懂及忐忑不安的情緒來到清大化工所 CAE 實驗室做我的論文研究，當時比起同學們已經晚了一個學期，心中更是惶恐，這時實驗室的大學長-煥鋁學長，不辭煩燥地從基本理論教起，讓我的 MD 理論知識從無到有地滋長，我才可以完成我的研究論文，心中真有說不完感激..，謝謝你大學長。還有啟夫及鎮杰學長，在學業上不是不吝地傳授；而同學宗銘、學倫、唯讚、比巴、名洋、曼琳以及芝穎，不僅是學業上一同討論、研究的夥伴，更在打拼論文遇到困難挫折時，給了我再努力奮鬥的原動力，讓我繼續走下去，當然他們也是我休閒娛樂的好同伴。學弟東和、丘宏、明熙、世豪和學妹穎玫，總是帶給我歡樂讓我在寫

程式之餘也達到身心的平衡。

最後要感謝的是我最愛的家人，爸爸、媽媽及三個姊妹，你們除了給予我在物質上的支援，在精神上則提供我最大的支持，每當我在外面受了多大的挫折與委曲，當我回到家的時候，他們總是無悔且不求回報地給予我鼓勵，讓我有再出發的力量，謝謝你們。當然在最後壓箱人物，就是我的女朋友怡婷，她的溫柔及善解人意，是一股熱流，溫暖我在研究生活中冰冷的手；她的安慰與鼓勵，是一種能量，注入了我心灰意冷時受盡挫折的心，沒有妳我將不再是我。

2006/6/26 俊弘



目 錄

摘要	I
Abstract	II
謝誌	IV
目 錄	VI
圖目錄	VIII
表目錄	VI
符號說明	VII
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究目的與動機.....	2
1.3 奈米科技在壓延上的應用與發展.....	3
1.4 聚四氟乙烯簡介.....	6
1.5 壓延製程簡介.....	11
1.6 分子動力學模擬簡介.....	16
第二章 文獻回顧.....	19
2.1 壓延製程文獻回顧	19
2.2 分子動力學模擬聚四氟乙烯文獻回顧	26
2.3 分子動力學模擬文獻回顧.....	28
第三章 研究方法.....	34
3.1 分子動力學基本理論.....	34
3.2 加速分子動力學模擬方法.....	45
第四章 模擬系統.....	49
4.1 玻璃轉化溫度模擬系統.....	49
4.2 奈米延壓模擬系統	52
4.3 模擬流程圖	55

第五章 結果與討論.....	57
5.1 玻璃轉移溫度.....	57
5.2 奈米壓延系統之研究.....	64
5.2.2 不同溫度下奈米壓延.....	68
5.2.3 不同拉伸作用力下的奈米壓延.....	82
第六章 結論與未來展望.....	105
參考文獻.....	107
Appendix A 減縮單位轉換.....	111



圖目錄

圖 1-1 高分子材料發展進程(來源：工研院化工所 ^[1]).....	3
圖 1-2 全球奈米薄膜產值 (來源：美國 BCC 公司 ^[2])	4
圖 1-3 奈米材料表面自清潔(來源：國科會科技年鑑 ^[3])	5
圖 1-4 水分子帶走油污顆粒示意圖(來源：國科會科技年鑑 ^[3])	5
圖 1-5 水滴在奈米材料表面上 (來源：國科會科技年鑑 ^[3]).....	5
圖 1-6 聚四氟乙烯分子圖 ^[25]	7
圖 1-7 熔點溫度與聚合度的分布 ^[5]	9
圖 1-8 一大氣壓下 PTFE 相變化情形 ^[6]	10
圖 1-9 PTFE 最大應力在不同結晶相變化情形 ^[6]	10
圖 1-10 鎂合金應用在筆記型電腦(來源：華碩電腦公司 ^[8]).....	13
圖 1-11 富士數位相機 FLINE PIX 系列(來源：FUJIFILM ^[9])....	13
圖 2-1 系統內密度(上)及溫度分布(下) ^[18]	20
圖 2-2 系統剖面圖 ^[19]	21
圖 2-3 滾輪正向力及扭矩在不同轉速比率下情形 ^[19]	21
圖 2-4 XIONG 實驗結果 ^[20]	22
圖 2-5 三滾輪及兩滾輪之間的差異 ^[21]	22
圖 2-6 摩擦剪切力與中立點之關係 ^[22]	23

圖 2-7	PTFE 纖維圖(SEM) ^[23]	24
圖 2-8	壓延滾輪間隙示意圖 ^[24]	24
圖 2-9	TORSION 角度的能量分布 ^[26]	26
圖 2-10	TORSION 角度的能量分布 ^[27]	27
圖 2-11	利用 MD 模擬奈米孔道(趨動力 $G=0.10$) ^[31]	28
圖 2-12	單鏈 PE 於不同溫度下情形 ^[32]	28
圖 2-13	分子動力學模擬奈米噴嘴連續噴流 ^[33]	29
圖 2-14	模擬奈米噴流 ^[34]	29
圖 2-15	模擬收縮擴張流場 ^[35]	30
圖 2-16	模擬收縮擴張流場 ^[36]	30
圖 2-17	模擬塊狀性質示意圖 ^[37]	31
圖 2-18	模擬奈米壓印系統 ^[38]	圖 2-19 模擬擠出行為系統 ^[39] . 31
圖 2-20	模擬固態薄膜受剪切應力碎與剪切流速分佈圖 ^[45]	32
圖 3-1	週期性邊界示意圖	37
圖 3-2	LENNARD-JONES 勢能方程式及作用力	46
圖 3-3	鄰近列表法示意圖	47
圖 3-4	CELL-LINKING 列表法示意圖	48
圖 4-1	分子鏈在系統中分佈的情形	49
圖 4-2	系統金屬模具示意圖	52

圖 4-3 系統流程圖	56
圖 5-1 鏈長 100 在不同密度下溫度與壓力作圖	59
圖 5-2 鏈長 200 在不同密度下溫度與壓力作圖	59
圖 5-3 鏈長 400 在不同密度下溫度與壓力作圖	60
圖 5-4 鏈長 100 比容對溫度關係圖	61
圖 5-5 鏈長 200 比容對溫度之關係圖	61
圖 5-6 鏈長 400 比容對溫度之關係圖	62
圖 5-7 玻璃轉移溫度對分子量關係圖 ^[44] 與模擬結果相比較	63
圖 5-8 200°C 時兩條分子鏈之瞬時圖	66
圖 5-9 200°C 時 16 條分子鏈之模擬瞬時圖	67
圖 5-10 150°C 時系統之瞬時圖	69
圖 5-11 200°C 時系統之瞬時圖	70
圖 5-12 250°C 時系統之瞬時圖	71
圖 5-13 不同操作溫度下系統之密度分佈圖	72
圖 5-14 不同操作溫度下系統在 z 方向速度分佈圖	74
圖 5-15 不同溫度下系統壓力分佈之瞬時圖	74
圖 5-16 不同操作溫度下系統最大正向應力分佈之瞬時圖	75
圖 5-17 不同操作溫度下系統最大切剪應力分佈之瞬時圖	75
圖 5-18 不同操作溫度下系統加工前排向參數分佈之瞬時圖 ...	76

圖 5-19	不同操作溫度下系統加工後期排向參數分佈之瞬時圖	76
圖 5-20	不同溫度下系統加工前 Z 方向末端末端距離分佈圖 ...	77
圖 5-21	不同溫度下系統加工後期 Z 方向末端末端距離分佈圖	77
圖 5-22	200°C 系統平均鍵長與時間關係圖	79
圖 5-23	200°C 系統平均鍵角與時間關係圖	79
圖 5-24	不同操作溫度下系統平均排向性與時間關係圖	81
圖 5-25	不同操作溫度下系統 Z 方向末端末端距離關係圖	81
圖 5-26	拉伸作用力 $F=0.25$ 時系統之瞬時圖	83
圖 5-27	拉伸作用力 $F=0.5$ 時系統之瞬時圖	84
圖 5-28	拉伸作用力 $F=1$ 時系統之瞬時圖	85
圖 5-29	拉伸作用力 $F=2$ 時系統之瞬時圖	86
圖 5-30	不同拉伸作用力下系統密度分佈圖	87
圖 5-31	不同拉伸作用力下 Z 方向系統速度分佈圖	87
圖 5-32	不同拉伸作用力下系統壓力分佈圖	88
圖 5-33	不同拉伸作用力下系統最大正向應力分佈圖	89
圖 5-34	不同作用力下系統最大剪切應力分佈圖	89
圖 5-35	不同拉伸作用力下系統加工前排向性參數分佈圖	90
圖 5-36	不同拉伸作用力下系統加工後期排向性參數分佈圖 ...	90
圖 5-38	不同作用力下系統加工後期末端末端距離分佈圖	91

圖 5-39	不同作用力下排向性參數與時間關係圖	92
圖 5-40	Z 方向末端末端距離與時間關係圖	93
圖 5-41	Y 方向末端末端距離與時間關係圖	93
圖 5-42	切線速度為 320M/S 下系統之瞬時圖	95
圖 5-43	切線速度為 640M/S 下系統之瞬時圖	96
圖 5-44	切線速度為 1280M/S 下時系統之瞬時圖	97
圖 5-45	不同切線速度下密度分佈圖	98
圖 5-46	不同切線速度下壓力分佈圖	99
圖 5-47	不同切線速度下最大正向應力分佈圖	100
圖 5-48	不同切線速度下最大切剪應力分佈圖	100
圖 5-50	不同滾筒切線速度下系統加工後期排向性分佈圖	101
圖 5-51	不同切線速度下系統加工前 Z 方向末端末端距離分佈圖	102
圖 5-52	不同切線速度下系統加工後期 Z 方向末端末端距離分佈 圖	102
圖 5-53	平均排向性與時間關係圖	103
圖 5-54	Z 方向末端末端距離與時間關係圖	104

表目錄

表 1-1 聚四氟乙烯力學性質(25 °C) ^[4]	8
表 2-1 實驗各組情形與結果 ^[25]	25
表 2-2 平行分子動力學方法優缺點比較表 ^[40]	33
表 4-1 系統所使用之勢能函數 ^[27]	50
表 4-2 系統所使用之勢能參數 ^[27]	51
表 4-3 高分子與金原子間 LENNARD-JONES 作用力參數.....	53
表 4-4 壓延模擬系統參數表	54
表 5-1 不同鏈長的系統分子鏈數目及粒子數	58
表 5-2 在不同溫度下的變因條件	68
表 5-3 在不同拉伸作用力下的變因條件	82
表 5-4 在不同切線速度下的變因條件	94
表 A.1 減縮單位換算表	111

符號說明

\mathbf{r}_i	粒子 i 的位置
\mathbf{v}_i	粒子 i 的速度
\mathbf{a}_i	粒子 i 的加速度
k	Boltzmann's 常數
k_s	鏈結彎曲常數
k_b	鍵結扭曲常數
θ	鍵結彎曲角度
ϕ	鍵結扭曲角度
σ, ε	L-J potential 參數
V	系統體積
N	系統粒子數
F	分子間作用力
P	壓力
R	壁面原子與晶格距離
U	勢能
\mathbf{r}_{ij}	粒子 i 與粒子 j 間的位置向量
r_c	截斷距離
r_{eq}	鍵結平衡距離
T	溫度
$\sigma_{\alpha\beta}$	α, β 方向的應力張量
Ψ_1, Ψ_2	第一與第二正向應力差常數
σ_N	最大正向應力
σ_S	最大剪切應力
$R_{Endtoend}$	分子鏈末端末端距離
S_i	排向性參數

第一章 緒論

1.1 前言

二十世紀初，科學家開始將眼光放在組成物質的基本粒子上，透過間接觀測（即使透過電子顯微鏡，也無法看到原子，科學家只能透過能量變化，以及基本粒子在電場或磁場中的運動行為），解釋原子、分子與電子等微小物質的行為，建立起量子物理學（或微觀物理）；這套理論以「埃」（十的負十次方公尺）為尺度。而奈米科學介於這兩種尺度之間，物質在奈米尺度下的行為表現，既不同於肉眼可見的物體性質，也不同於量子物理，因此產生一個新的物理理論，稱為介觀物理。

最近兩年，包括美、日、英、德、法等世界先進國家莫不投入大量經費，鼓勵奈米科技的研究與開發，台灣也在今年將奈米科技列入國家重點發展計劃。奈米領域的發展不僅是在學術研究方面，在實際應用層面上的發展也非常迅速，呈現出一種由市場競爭帶動科學研究的特殊現象。例如半導體產業不但在晶圓的尺寸上比「大」，同時也在導線上比「小」，半導體產業紛紛投入大量人力物力開發奈米製程；工研院與民間企業組成團隊，開發奈米碳管的生產與應用研究。

人類的求知慾與夢想一直是科學發展的動力，但是在「奈米」這個新興的領域中，市場需求與企業甚至國家間的競爭，成為推動這項科技發展的主要動力。為了避免在這場科技競賽中落後，民間企業與國內大學等研究單位的合作正快速增加。

1.2 研究目的與動機

在科學的領域中，理論與實際應用之間常有著一條深深鴻溝，這條鴻溝常常是人力、成本與時間、甚至是無法試驗的；在奈米科技研究的世界裡也是一樣，相較於其他科學領域，這是一個剛剛興起的一門科學，也是因為技術尚未成熟仍處起飛的階段，任何的設備，無論是在製作和量測上都必須投入大量的人力、時間與資金成本，並且常常需要仰賴國外的技術與資源，這些對於從事奈米科技研發產生了重重的障礙。

因此，除實地實驗研究上，電腦模擬也提供了另一種更經濟、更有效率，甚至是唯一的研究方式。而且幾乎在每個領域中都看得到電腦模擬的蹤影，從航太、醫學、生物、建築、水利工程、國防科技等等，無不依靠電腦模擬的來做計算，以達到節省成本、增加研究效率和驗證結果的目的。例如：在國防上，我們要去驗證我們的國防實力，最直接的方式是發動一場戰爭，但這當然是不可能的，所以我們應用電腦模擬的兵棋推演，去證明和了解在國防武力上有那些優點和缺點，在優點上持續保持和精進，在缺點上做改善和補強，以增加國防實力，確保國家安全。

電腦運算速度的隨著「摩爾定律」快速穩定的發展，給了在電腦模擬研究方面有了最直接的幫助，也使得它更能廣泛的應用在各個領域。在奈米科技研發上面，電腦分析模擬給了許多的幫助，加快發展速度、節省研發成本、創造多樣性技術和產品，增加台灣競爭力。

1.3 奈米科技在壓延上的應用與發展

高分子化學工業在世界上已發展了將近一個世紀，在台灣則近一個甲子，尤其是第二次世界大戰以後，石油化學工業的發展，突飛猛進，更加速了高分子化學工業的進展。高分子化學工業範圍很廣，它包括了樹脂、塑膠、橡膠及纖維。於此如圖 1-1 高分子材料發展進程圖^[1]中，將其發展劃分為幾個階段，即(1)泛用塑膠（1950-70 年代）(2)工程塑膠（1970-80 年代）(3)高性能工程塑膠（1980-90 年代）(4)功能性高分子（1990-2000 年代）。

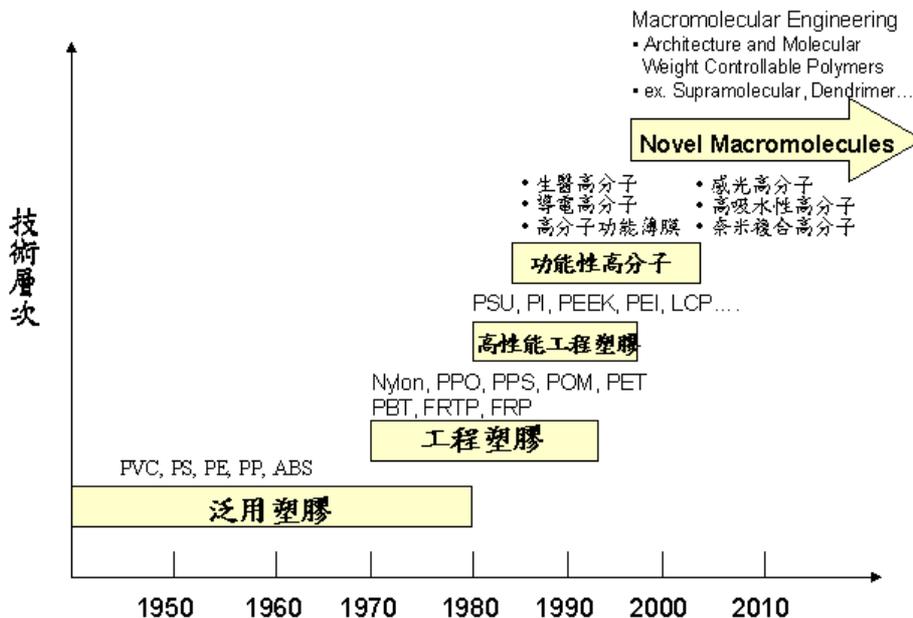


圖 1-1 高分子材料發展進程(來源：工研院化工所^[1])

根據美國市調公司 **Business Communications Company, Inc.**^[2] (總公司：康乃狄克州)，如圖 1-2^[2] 中發表的報告

“Nanofilms: Markets and Technologies”，其中調查分析了全球的奈米薄膜市場與技術後，全球薄膜與奈米薄膜將大量地應用於八大主要產業，其產值正不斷地增加，在 2003 年已經達到 11 億美金，預估在 2008 年將超出 20 億美元，其年均成長率為 12.7%。

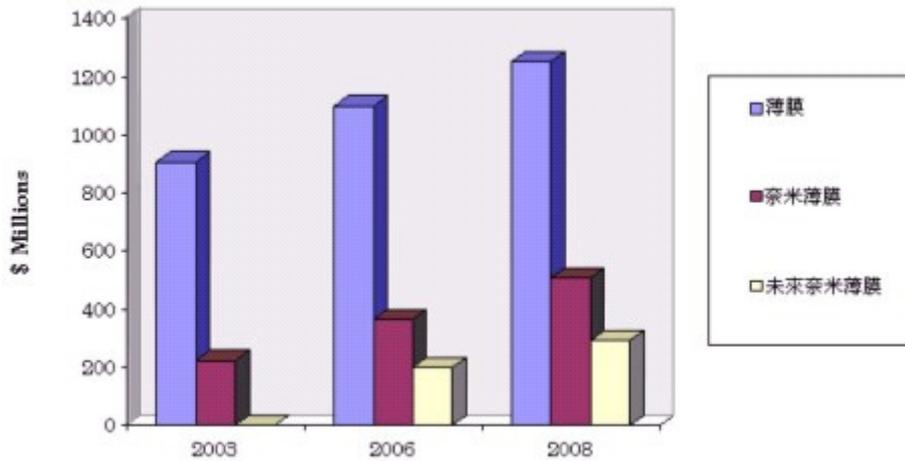


圖 1-2 全球奈米薄膜產值（來源：美國 BCC 公司^[2]）

其中，奈米薄膜(奈米級厚度小於 100 Nanometer)目前的產值為 2.22 億美金，佔薄膜總產值的 19.7%；其主要係用來改善產品的品質，並能將改良的特質更明確的顯現出來。奈米薄膜產品的三大主要用戶：微電子產業、資訊儲存記憶體產業、光學製品產業等。以現有奈米薄膜的產值，估計將以 17.8%的年均成長率 (AAGR)成長，並將在 2008 年達到 5.057 億美金。

特別是具有多功能性以及在特殊用途使用上擁有高度附加價值的塗層，一般認為未來將有無限的商機。進入奈米時代後，藉著奈米科技發展的列車，就連傳統的加工製程都加入了奈米尺度的元素，提高它的附加價值和應用性。

由於一項材料奈米大小時和原來該材料的特性有所差異，所以當我們把奈米科技應用在壓延技術上時，就有了意想不到的結果，上面的顆粒的尺寸變小，分子密度增加，其材料特性也隨著改變，如圖 1-3^[3]即是水滴在奈米材料表面不沾黏的情形，這和蓮花葉上水珠的情況一樣，這樣特性的改變包括了防水、防蝕、防沾粘和抗磨損特性的增加，也由於表面的粗糙度降低，細菌也較不易滋生，自然而然達到抗菌的效果，並且也產生了“蓮花效應”-自清潔效應(self clearing)。

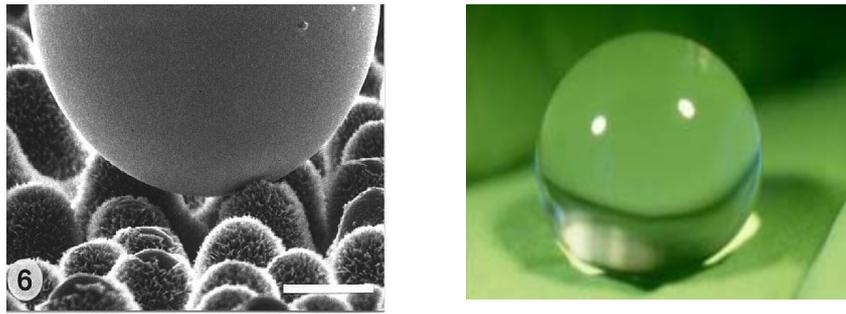


圖 1-3 奈米材料表面自清潔(來源：國科會科技年鑑^[3])

而圖 1-4^[3]及圖 1-5^[3]即是水分子帶走髒污的情形，因為表面細微結構之塗層，提升了材料本身對水的接觸角，以至於水、粉塵或其他油污顆粒不易附著於塗層表面上，故稱之為自清潔(self clearing)特性。

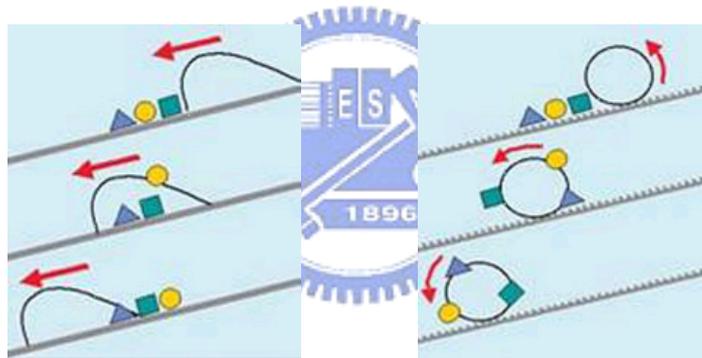


圖 1-4 水分子帶走油污顆粒示意圖(來源：國科會科技年鑑^[3])

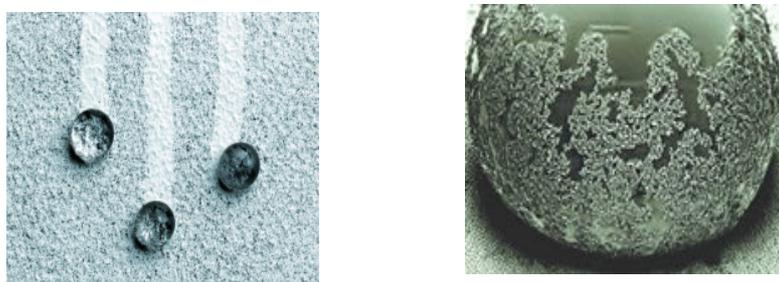


圖 1-5 水滴在奈米材料表面上 (來源：國科會科技年鑑^[3])

1.4 聚四氟乙烯簡介

隨著高分子材料工業的發展，具有質量輕、耐腐蝕、易加工成型等多種優異性能的塑膠材料越來越廣泛地應用於生產和生活的各個領域，其中最具使用特色的就是含氟高分子。由於它最突出的特點是耐氣候性、耐熱性能優良，摩擦係數較小，化學性能穩定，具有較好的電絕緣性能，因而得到廣泛應用。

1.4.1 聚四氟乙烯特性

1938年美國杜邦公司開發出聚四氟乙烯（PTFE），1945年開始量產，這是最早工業化的含氟樹脂產品。隨後並將該產品命名為“Teflon”，也是我們常在市面上看到的不沾鍋，上面所標示的材質。PTFE也是氟塑膠中應用最為廣泛的一種，常規的加工方法有模壓、推壓、浸漬和噴塗法等，主要模壓制品有板、棒、管、帶及薄膜。

它耐強酸、強鹼的特性，甚至氫氟酸都不能將其腐蝕，且長期使用溫度範圍在 $-200\sim 260^{\circ}\text{C}$ ，這是其它塑膠產品所沒有的。另外PTFE還具有很低的摩擦係數，經過填充改性可以用來製造各種減磨耐磨材料和密封材料。利用其摩擦係數低、防粘的特點，將其噴塗於部件的表面可以達到防粘的目的，如用於不粘鍋、自動烤麵包爐等。PTFE具有良好的電性能，在電子、航空、通訊等領域被用作絕緣材料，如用於高頻同軸電纜的絕緣包覆材料。

1.性質

聚四氟乙烯的分子量比其他高分子大，低的在數十萬，高的則有達千萬以上，一般來說大概為數百萬左右(聚合度在 10^4 ，而聚乙烯僅在 10^3)。一般的結晶度為 90%~95%，熔融溫度為 327~342°C。溫度低於 19°C 時，形成 13/6 螺旋;在 19°C 發生相變化，分子鏈稍微解開，形成 15/7 螺旋。如圖 1-6^[25] 聚四氟乙烯分子中 CF_2 單元按鋸齒形狀排列，由於氟原子半徑較氫原子半徑稍大，所以相鄰的 CF_2 單元不能完全按反式交叉取向，而是形成一個螺旋狀的扭曲鏈，也因此氟原子幾乎覆蓋了整個高分子鏈的表面，這種分子結構解釋了聚四氟乙烯的各種性能。

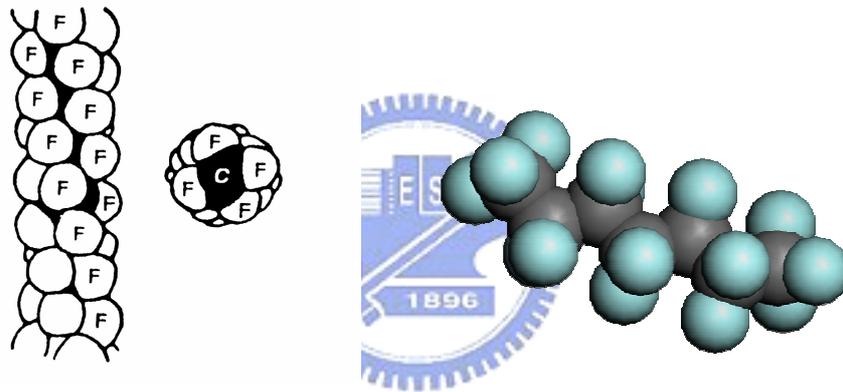


圖 1-6 聚四氟乙烯分子圖^[25]

雖然在全氟碳化合物中碳—碳鍵和碳—氟鍵的斷裂需要分別吸收能量 83 和 116 kcal/mol，但聚四氟乙烯解聚生成 1 mole 四氟乙烯僅僅需要能量 41kcal。所以在高溫裂解時，聚四氟乙烯主要解聚為四氟乙烯。由於高溫裂解時還產生劇毒的副產物氟光氣和全氟異丁烯等，所以要特別注意安全防護並防止聚四氟乙烯接觸明火。

2. 力學性質

聚四氟乙烯的力學性能，它的摩擦係數極小，僅為聚乙烯的 1/5，這是全氟碳表面的重要特徵。又由於氟—碳鏈分子間作用力極低，所以聚四氟乙烯具有不黏性。

相對密度	2.1~2.2
拉伸強度(Kgf/cm ²)	140~250
拉伸彈性模數(Kgf/cm ²)	4000
伸長率(斷裂)%	110~140
彎曲彈性模數(Kgf/cm ²)	3500~6300
壓縮強度(1%變形)(Kgf/cm ²)	42
壓縮變形(83Kgf/cm ² , 50 °C, 24h)%	4~8
衝擊強度(缺口)(Kgf·cm/cm ²)	16.4
洛氏硬度	58
對拋光鋼表面的摩擦係數	0.04

表 1-1 聚四氟乙烯力學性質(25 °C)^[4]

表 1-1 為聚四氟乙烯力學性質在 25°C 下力學相關性質，可以發現其力學性能方面表現優異，並且在 -196~260°C 的溫度範圍內均能保持優良的力學性能，在低溫時不變脆是全氟碳高分子的特點之一。



3. 耐化學腐蝕和耐候性

聚四氟乙烯可以說是幾乎不受任何化學溶劑腐蝕。例如在濃硫酸、硝酸、鹽酸，甚至在王水中煮沸，其重量及性能幾近無變化，也幾乎不溶於所有的溶劑，只在 300°C 以上稍溶於全烷烴(約 0.1 克/100 克)。聚四氟乙烯不吸水、不燃燒，對氧氣、紫外線均極穩定，所以具有優異的耐候性。

4. 電性能

聚四氟乙烯在較寬頻率範圍內的介電常數和介電損耗都很低，而且擊穿電壓、體積電阻率和耐電弧性都較高。

1.4.2 聚四氟乙烯特性文獻回顧

Lappan^[5]等人在 2001 年，以實驗操作，如圖 1-7^[5]得出聚四氟乙烯分子聚合度與熔點溫度的關係，並發現聚合度在 1600 以上的 PTFE，其主鏈結晶方式是以摺疊方式來結晶，而在 1600 以下時，則是以延伸主鏈的形態來結晶。結晶時會有一層一層的堆疊，每一層厚度大約在 100nm 左右，大小約為 PE 的厚度 10 倍大。而且具有交聯和非交聯的 PTFE，其熔點溫度驅勢，大致上是相同的，由此推斷在交聯的 PTFE 中，也具有延伸鏈結晶的情形產生。

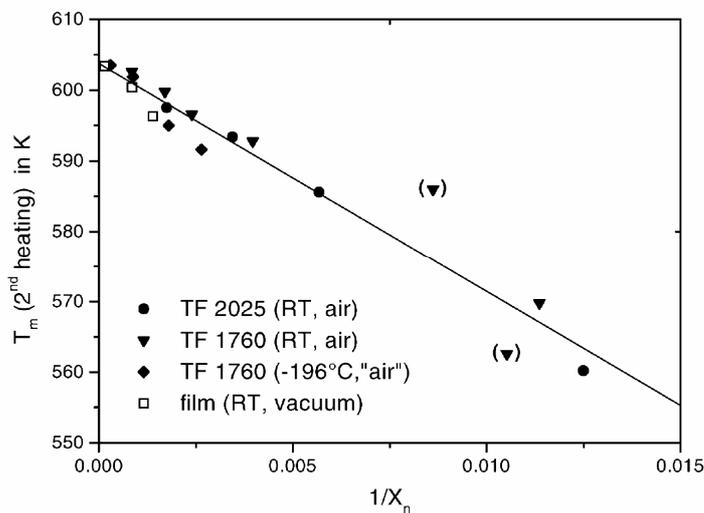


圖 1-7 熔點溫度與聚合度的分布^[5]

2005 年 Eric N. Brown^[6]，等人研究聚四氟子烯高分子，在不同的結晶狀態下，物性的變化情形。

由於聚四氟乙烯在一大氣壓下，從 -50°C 至 50°C 之間，會有三種結晶形態存在，如圖 1-8 分別是 Phase II 三斜晶結構低於 19°C ，介於 19°C 至 30°C 為 Phase IV 六方晶體，而高於 30°C 者 Phase I 為擬六方晶體結構。圖 1-9 中為他們在研究中的結果，並從中可知道在 Phase IV 六方晶體結構中其承受張力的程度最佳，Phase I 擬六方晶體結構次之，而以 Phase II 三斜晶結構為最差。

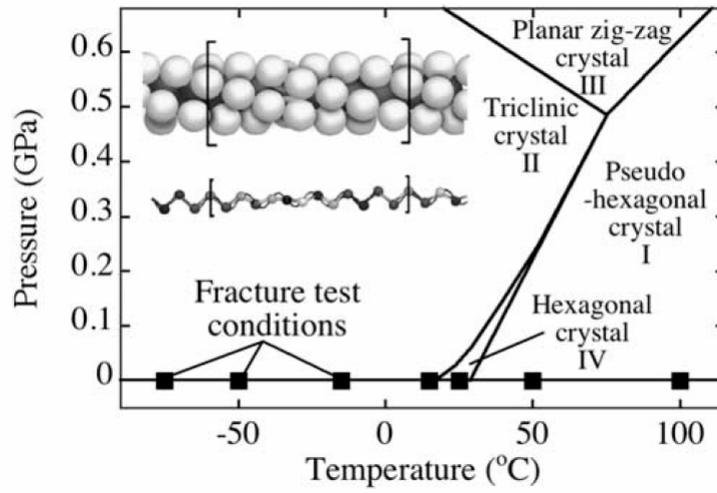


圖 1-8 一大氣壓下 PTFE 相變化情形^[6]

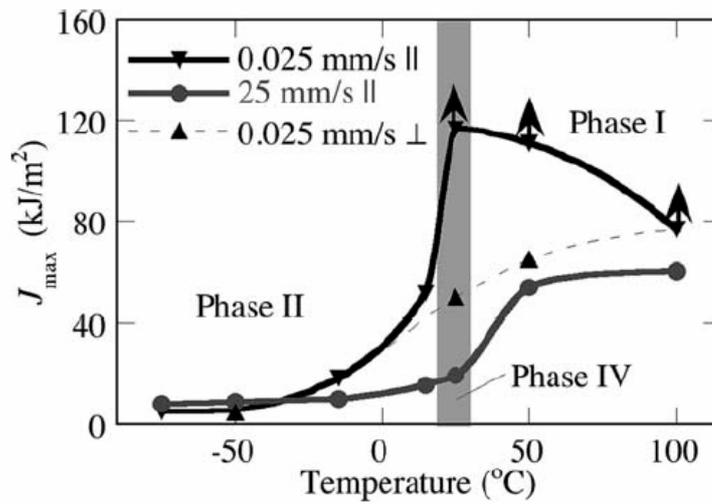


圖 1-9 PTFE 最大應力在不同結晶相變化情形^[6]

1.5 壓延製程簡介

壓延機(Calendering)應用於橡膠工業加工已有很久的歷史,可以追溯到 1986 年 Goodyear 公司首先採用壓延機應用於橡膠加工,後來 PVC 樹脂的發現,更加速了壓延機的改良。到目前為止,所有塑膠品的加工中,以擠壓法佔第一位,第二位則是壓延法,再其次才是射出成型法,可見壓延法^[7]有塑膠加工上的重要。

壓延法是將加熱軟化的塑料,在一系列的滾筒(Roll)間壓延,而形成表面平滑而具有光澤或花紋的薄膜或膠皮的成型加工法。而一般的壓延加工,是指由混合、混練、壓延、引取、冷卻及捲取等一系列的裝置所組,因此其設備費用非常高及其產量也很大。

壓延機是壓延加工中非常重要的成型機器,用途很廣,除了橡膠及塑膠工業外,亦可時常在鋼鐵及造紙工業上發現。其主要是由二個或二個以上的滾輪組合而成,輪與輪間留有適當的開口(nip),滾輪轉動時,塑料經由開口擠過而成片狀成品。在塑膠工業中,最常用來壓延加工 PVC 及 ABS,以製成各種膠布、膠膜及膠皮。

在鋼鐵工業的應用

壓延製程是金屬成型工業中最廣泛被使用的塑性加工法,一般的製品可分為板材、棒材、線材及型材。它的應用可分成兩種,一為主成形之,通常較適合用於長、薄的產品,如鋼板、飛機螺旋槳、刀具等。另一為輔助成形,須要再配合閉模鍛成鍛粗作業,以達到最後成形,其目的是為節省胚料、增進金屬充模能力,可減少主成形之裂痕、缺陷。

主要優點：

1. 確保產品在容許尺寸範圍內，正確之剖面，且有良好的表面。
2. 在最低成本下，有最大生產量。
3. 使滾輪磨耗減至最小且磨損均勻，避免驅動裝置及滾輪有過量的負荷。
4. 使金屬胚料之橫向擠流降至最低。

鋁鎂合金上的應用

鎂合金首次應用在二次世界大戰時，即以其輕量特性大量地應用在軍事航空上，但在業界是直到 1985 年以後，歐洲與美國為了在輕量化汽車的重量，才使鎂合金的應用開始受到大家注目。1997 年日本首次將鎂合金運用在筆記型電腦機殼上，立刻在金屬業界掀起一股鎂合金的風潮，它不僅增加了機械強度，散熱功能更是讓人激賞，所以美系廠商也在多年觀察測試下，也在產品上跟進，使得鎂合金在筆記型電腦機殼的應用上成為主流。此外，2003 年鎂合金也開始應用在手機上，使用比率持續提升中，可見鎂合金應用在 3C 產品的範圍仍在擴大中。

我國的鎂合金成型業認定這是一個值得投資的新興產業，自 1999 年投入以來也立即開始積極投入，並在我國的筆記型電腦代工產業的機殼訂單的帶動下，產業的發展極為迅速，如圖 1-10^[8]為應用鋁鎂合金機殼的筆記型電腦，它不僅增加了外型美觀質感及散熱效果，並且強化了結構的堅固性；至 2000 年底為止，總共投入的廠家在 35 家以上，總投資金額已超過 200 億新台幣，目前仍在增加中；主要的廠商為可成科技、敬得科技、聯盛發科技、華孚科技、高晟科技、國鎂科技、盛餘科技、美利達等；而在後段的表面處理方面，其發展較成型廠落後，但目前也已有數家廠商實際運作中，其中並包括有部份非鉻系製程的廠商。



圖 1-10 鎂合金應用在筆記型電腦(來源：華碩電腦公司^[8])

日本輕金屬與富士軟片^[9]共同合作，開發出高強度且成形性優，適於壓製(Press)加工的鋁鎂合金板，並應用在富士軟片新推出的全球最輕、最小的數位相機「Fline Pix 1700Z」上，如圖 1-11^[9]。過去，強度高的鋁鎂合金一直無法使用在需求高精密成形的相機機身上，這回，日本輕金屬為了開發高強度、且具延展性、高成形性的鋁合金板，乃確立了可使合金組成至壓延時的金屬再結晶均一化的製造技術，因而開發出適於壓製加工的鋁合金板。

新鋁鎂合金板的特色：

1. 因剪斷强度高且加工硬化度高，所以成形加工後的變形少。
2. 極限引伸比大，可做到深引伸成形。
3. 因無延伸異方性，故可做各種壓製成形和輥軋(Roll)成形。
4. 很少會因成形加工後的塗裝烘漆處理導致強度降低。



圖 1-11 富士數位相機 Fline Pix 系列(來源：Fujifilm^[9])

鋰電池上的應用

鋰金屬是擁有最大的金屬還原電位者，同時也具有最大的電容量 3860(mAh/g)及密度 2060(mAh/cm³)，因此以鋰金屬作為負極的電池是一非常高能量密度的電池，但在鋰金屬負極與電解液的交互作用下，在負極表面上會形成一鈍化膜，它會阻礙電化學反應，使能量損失，並在充電過程中，負極表面會生長出樹枝狀的鋰結晶，這樹枝狀的會刺穿隔離層而使電池短路失效甚至爆炸。欲抑制樹枝狀鋰結晶生成，除了選擇理想的電解液來控制鋰金屬表面上的鈍態膜外，也可以使金屬表面更平滑，使表面膜保護層更安定、不易老化，降低局部充電電流密度，外力於鋰金屬表面，增加充電穩定度。

製造銷售非鐵合金箔的 Microhard^[10] 公司即將加入混成車(油電)等的鋰電池用的銅箔市場，該公司擁有在金屬上連續施加壓力，使其延伸變成極薄的壓延技術，生產供給電池內電極用的 6 微米銅箔，這項技術比以前(最薄是 10 微米)所生產的產品要來的更薄，經實驗結果顯示其效率及耐久性皆比過去提升不少，可增加鋰電池的使用範圍及安全性。

在玻璃製程上的應用

壓延玻璃是一種新興的製程材料，以高強度、易加工、及美觀聞名，使用範圍廣。

優點：

1. 由於透光但不透明，可壓花、圖案造型多樣，常用於浴室、衛生間門窗以及各種場合的裝飾。

2. 將其強化後，具有高強度、不易碎裂，特殊處理後具有防彈功能，此外還可用於建築非主力牆和其它場合，集安全、裝飾美觀於一身。
3. 經中空及夾層處理後，具有保溫功能，也因其透光也有節省能源的功效。



1.6 分子動力學模擬簡介

1.6.1 分子動力學模擬概論

就以微觀的角度來看，自然界的物質都是由原子和分子組合呈現的，而物質的一些特性和行為，也就是內部粒子的行為表現，分子動力學模擬(molecular dynamics simulation, MD)就是藉著粒子與粒子間相互作用，來模擬自然界的現象。當分子動力學在 1950 年被提出來時，由於分子模擬所需要的計算量非常大，而在當時計算機的發展尚在萌芽階段，還無法應用，直到 1970 年代計算機發展較為成熟時，MD 的發展才快速的發展起來；而到現在，電腦技術和速度可說是突飛猛進，這也直接影響了 MD 在未來的發展性，使得分子模擬的應用也更為廣泛，不僅在分子科學上，還有生物醫學科技、材料領域、製程技術等等，都有明顯的發展趨勢。

在分子動力學模擬由於要因應不同環境、不同狀態下，所應用的系統也有所不同，大至上以作約略的分類；依照系統差異可分為：

- NVE 系統：模擬過程中，粒子數(N)、系統體積(V)以及系統總能量(E)為一定值。
- NVT 系統：模擬過程中，粒子數(N)、系統體積(V)以及系統溫度(T)為一定值。
- NPT 系統：模擬過程中，粒子數(N)、系統溫度(T)以及系統壓力(P)為一定值。

1.6.2 分子動力學模擬方法簡介

分子動力學模擬是一門以電腦程式去建立在舊有理論的科學，它經由電腦去計算系統內繁複原子或分子間的交互作用，其原理則是以古典力學及牛頓運動定律運動來做為計算的原理和基礎，並藉此交互作用的結果預測出物質或系統的靜態及動態性質。

分子模擬最重要的部分是形容分子間形態的勢能函數和參數，當然不同的分子其勢能函數和參數就不甚相同，也因為作用力的形態不同要計算的重點也不同，不過理論架構和原理大致上是一樣的。

分子模擬的基本原理，大致上是處理一個包含有 N 個粒子的系統，粒子與粒子之間的勢能為相互之間距離的函數，故第 i 個粒子的總勢能，乃是它與其他粒子間勢能的總合：

$$U_i = \sum_{i \neq j}^N \phi(r_{ij}) \quad (1-1)$$

其中 U_i 為第 i 個粒子的總勢能， r_{ij} 為第 i 個粒子與第 j 個粒子之間的距離， $\phi(r_{ij})$ 為分子間勢能函數(intermolecular potential energy function)。依照古典力學，粒子所受的力為勢力的梯度：

$$F_i = -\sum_{i \neq j}^N \nabla_i \phi(r_{ij}) \quad (1-2)$$

其中 F_i 為第 i 個粒子所受合力。再根據牛頓第二運動定律：

$$F = m\ddot{r} \quad (1-3)$$

在計算中系統中每個粒子所受的力及加速度後，可以預測下個時刻各個粒子的位置與速度，重覆以上的計算步驟，就可以逐

步得到粒子運動的軌跡，以及系統動態的資料。而求解粒子運動方程式的演算法一般較為常見 Verlet's Algorithm、Gear's Predictor-Corrector Algorithm 以及 Beeman's Algorithm。



第二章 文獻回顧

2.1 壓延製程文獻回顧

2.1.1 模擬文獻

1924 年 Siebel^[11] 開啟使用條狀分析法解析壓延過程之理論先河。1925 年 Von Karman^[12] 基於材料為均勻變形及不考慮壓延過程中之壓延變形的假設下推出，推導出用條狀法分析出基本微分方程式。

1935 年 Hitchcock^[13] 基於沿接觸弧長之壓力分佈為橢圓之假設，而推導出滾輪變形半徑與壓延力之關係式，其後之研究學者在考慮壓延變形時皆使用此公式。1939 年 Nadai^[14] 分別對滑動摩擦，固定摩擦與黏滯等三種情形，推導出對應之壓力分佈方程式。

1951 年 Hessenberg 與 Sims^[15] 考慮張力作用對壓延力之影響並作實驗比較，結果發現施加前向或後向張力可降低壓延力。1972 年 Alexander^[16] 首次以電腦程式處理 Von Karman 方程式，以 Runge-Kutta 法求得結果。1986 年 Christensen^[17] 等人認為傳統用 $\tau = \mu s$ 與 $\tau = k$ 或是兩種組合，無法很有效描述滾軋過程摩擦狀況，於是將其修正為在 $\tau = \mu s$ 及 $\tau = \mu k$ 之間的摩擦為 $\tau = mk$ ，其中 m 為摩擦因子，並將摩擦應力寫成為滾輪正向壓應力 s 與摩擦因子 m 之函數。

S.G.Chung^[18] 等人在 1993 年以 FDM (Finite Difference Method) 去模擬熔融態的金屬鋁，在壓延過程中，系統內的流場分析，其假設的環境狀態為 steady-state、二維及非牛頓流體流動。由圖 2-1 得到密度延著流線從入口到出口，單調地增加，而且在

接近表面的地方變化最大;而溫度則是從入口延著流線一直升高，在分隔點(Separation Point)時達到最高，之後便開始下降。

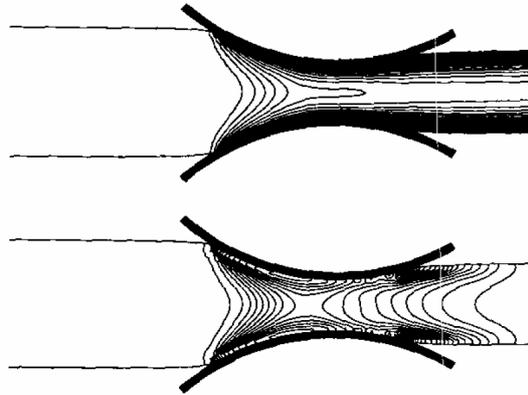
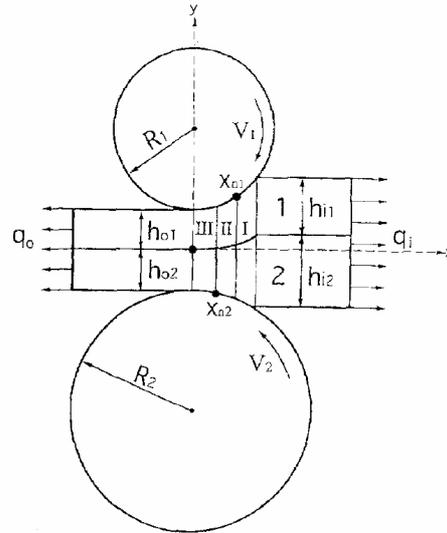
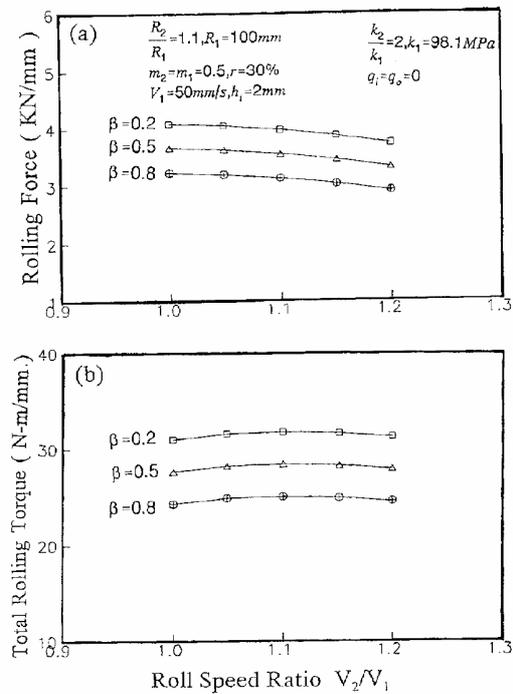


圖 2-1 系統內密度(上)及溫度分布(下)^[18]

1995 年的 Hwang^[19]採用切片法，用於冷熱板間非對稱壓延分析。他提出的解析模式比一般數值方法較為迅速，可以容易得到壓力、剪切應力、複合板間應力分佈、壓延負荷及壓延扭矩，並探討壓下率與滾輪周速比或前後張力之極限條件，以確保有效地執行軋延製程，如圖 2-2^[19]為其系統剖面圖，其中他解析不同尺寸滾輪的壓延系統，將滾輪間的材料縱向劃成數個區域如 I、II、III，並以 1、2 來區別不同溫度的材料，用來分析材料內的相關情形，而圖 2-3^[19]中則為滾輪正向力及扭矩在不同轉速比率的關係圖，其中 β ：不同滾輪尺寸的比率(R_1/R_2)。

圖 2-2 系統剖面圖^[19]圖 2-3 滾輪正向力及扭矩在不同轉速比率下情形^[19]

1997 年 Xiong^[20]等人使用 FEM(Finit Element Method), 以三維模式模擬壓延邊緣情形, 來預測及了解平板在 steady-state 狀態下, 邊緣周圍的形變、張力及壓力變化, 圖 2-4^[20]為模擬的結果, 得到滾輪正向力與邊緣比率及在不同溫度的相關情形。並指出使用細小的陣列元素可以有效的處理奇異點的出現, 並且使精確度

增加，提高收斂速度。

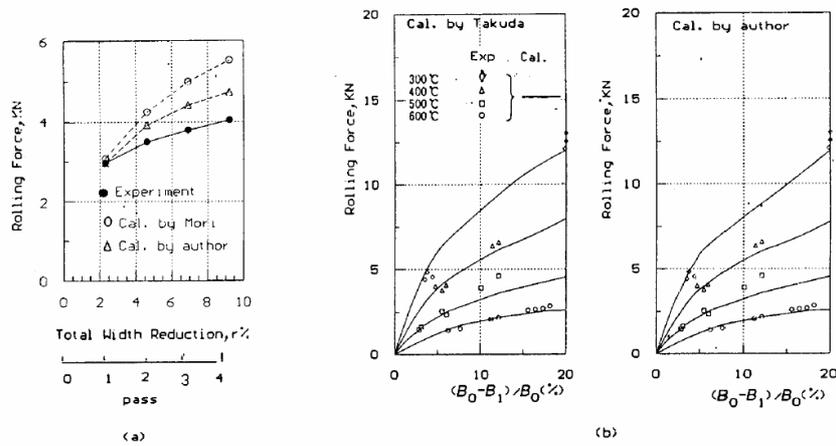


圖 2-4 Xiong 實驗結果^[20]

在電腦模擬中，常在細膩度和電腦效率中追求一個平衡點，如何能在不喪失太多精確度下，增加電腦效率是很重要。在 1999 年的 Kazutake^[21]，為了要節省及簡化電腦計算負擔，他以 FDM 解析一維，而二維及三維以 FEM 來計算。並利用這方式來探討材料在形狀上的變化及表面溫度分布，並和實驗結果作比較，得到相當一致的結果，並且利用其數值結果，比較三滾輪及兩滾輪之間的差異，在圖 2-5^[21]的關係中，可以清楚地看到不管是溫度及滾輪的負荷、力矩上，三個滾輪的表現都比兩個滾輪來的好。

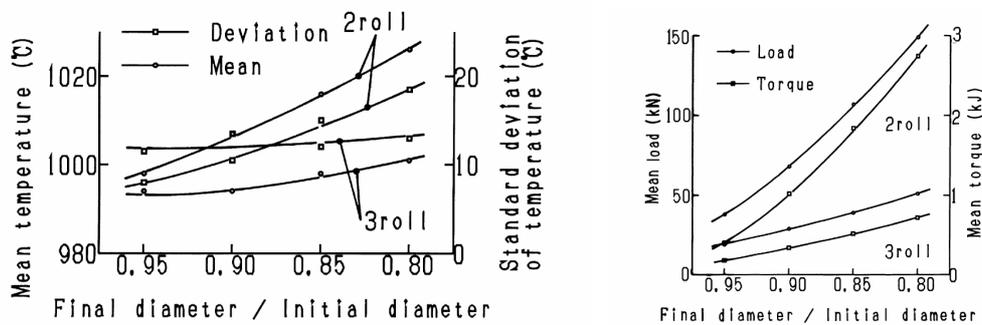


圖 2-5 三滾輪及兩滾輪之間的差異^[21]

冷壓延用來生產表面光度和尺寸公差皆優於熱壓鋼帶之鋼片

與鋼帶，此外，冷壓延所產生的應變硬化亦可用來增加產品的強度。從半個世紀以前就已經開始使用小規模冷壓成形，但是隨著近年來鋼帶壓延機的迅速發展而能大量獲得極優良的熱壓鋼卷之後，冷壓成形才又有重大的進展。而在2004年的Z.Y.Jiang^[22]以剛-塑性三維有限元素法去模擬以冷壓延薄帶在不同摩擦模式，他比較了分離力、延伸率和滑動現象在常數和非常數摩擦係數的不同，在圖2-6^[22]為其研究成果，圖中可得到在不同的摩擦剪切應力下與流動方向距離的關係，並發現有曲線中立點的情形。

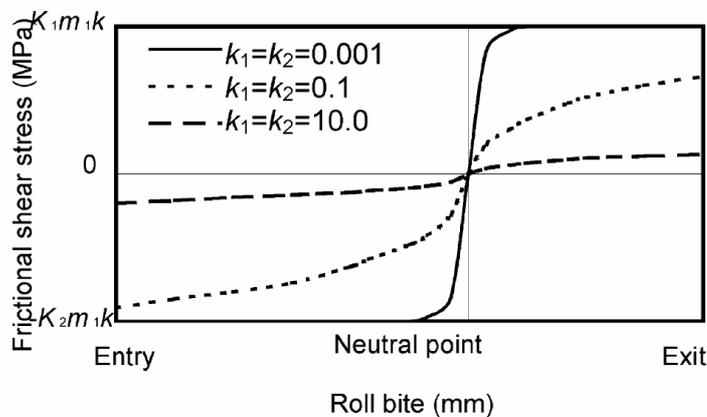
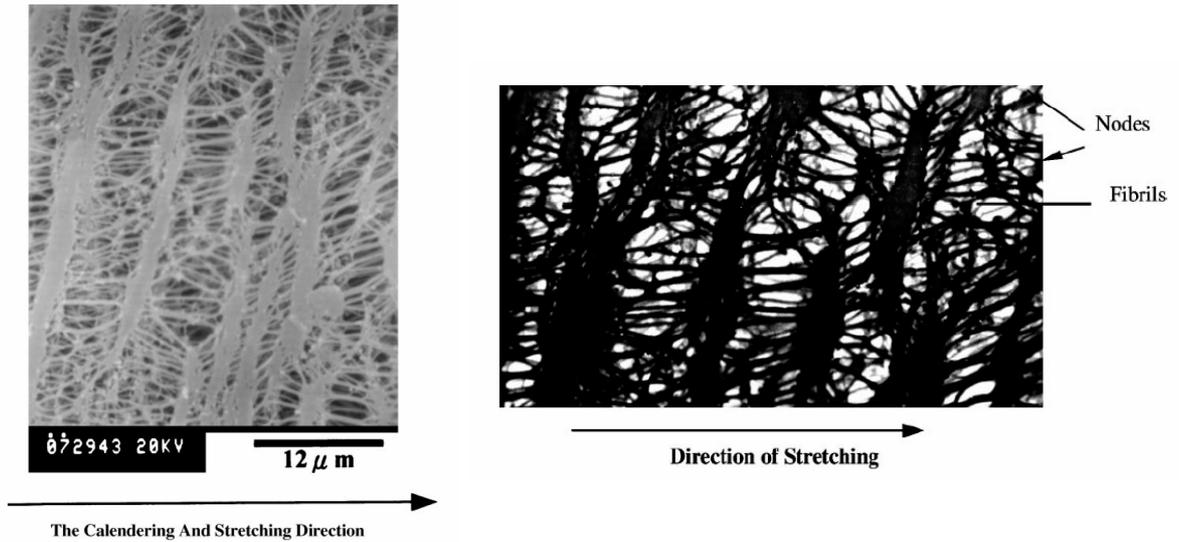


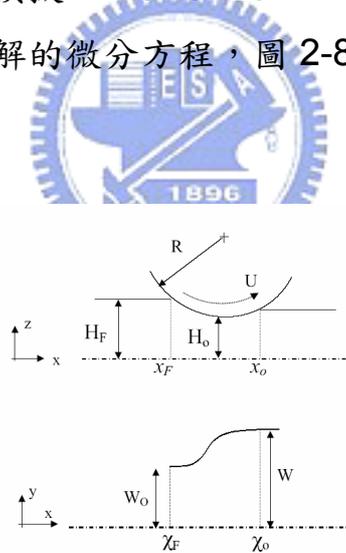
圖 2-6 摩擦剪切力與中立點之關係^[22]

2.1.2 實驗操作文獻

2001年，中原大學的James Huang^[23]和台大的Yuan-Haun Lee^[23]，以實驗的方式，來壓延高分子聚四氟乙烯，將PTFE以單一方壓成”長480mm、寬145mm、厚10mm”的薄片，經過150°C 16小時後，再冷卻至23°C保持8小時進行分析，發現經壓延過的PTFE纖維中的node，會產生交聯作用，經比較過後，發現比在未壓延過PTFE，其機械性質有明顯的增強現象，圖2-7^[23]壓延前後PTFE纖維的情形，並發現在壓延過後，纖維有交聯的情形發生。

圖 2-7 PTFE 纖維圖(SEM)^[23]

同年 2001，L.Levine.^[24]等人，有別於其他的文獻探討一維壓延模式，他們以二維流動分析去模擬一 Power-Law model 的流體，並使用有限元素法，來解決其中難解的微分方程，圖 2-8^[24]為其模擬系統的示意圖。

圖 2-8 壓延滾輪間隙示意圖^[24]

而在 2003 年的 R.Ali^[25] 等人，則嘗試壓延的方式應用在玻璃纖維薄膜的製程上；他們發現其纖維的機械強度會受到纖維溫度、滾輪溫度以及滾輪轉速的影響，如表 2-1^[25]所示，其研究得到較高的纖維、滾輪溫度和較高轉速，會使得其強度增加。

Sample no.	Fibre volume fraction	Melt temperature (°C)	Roll temperature (°C)	Speed of rotation (rpm)	Sample no.	V_f	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (MPa)
Ec1	0.174	70	60	70	PCL ^a	–	11.2±3.2	177.5±24
Ec2	0.179	100	60	70	Glass ^b	–	3450	72400
Ec3	0.174	70	40	70	Ec1	0.174	18.9±4.9	1025±123
Ec4	0.254	70	50	70	Ec2	0.179	23.6±1.6	1221±21
Ec5	0.205	70	55	70	Ec3	0.174	11.5±1.4	1046±11
Ec6	0.207	70	70	70	Ec4	0.205	21.2±6.4	1144±127
Ec7	0.160	70	55	100	Ec5	0.254	19.6±3.4	1347±152
					Ec6	0.207	30.8±9.4	1427±203
					Ec7	0.160	26.4±1.0	1162±149

表 2-1 實驗各組情形與結果^[25]

2.2 分子動力學模擬聚四氟乙烯文獻回顧

在分子動力學來模擬聚四氟乙烯，其中就以 Farmer^[26. 27. 28. 29. 30] 最為著名，他分別在 1996 和 1999 年共發了三篇有關 MD 模擬聚四氟乙烯的文獻。

他在 1996 年中首先以模擬方式，發現聚四氟乙烯是以螺旋形態存在，並且試著比較 Lennar-Jones 勢能中，6-12 和 6-9 之間的差異，並提出修正，圖 2-9^[26] 為其模擬出聚四乙炔分子鏈在 Tossion 角度上能量的分佈。

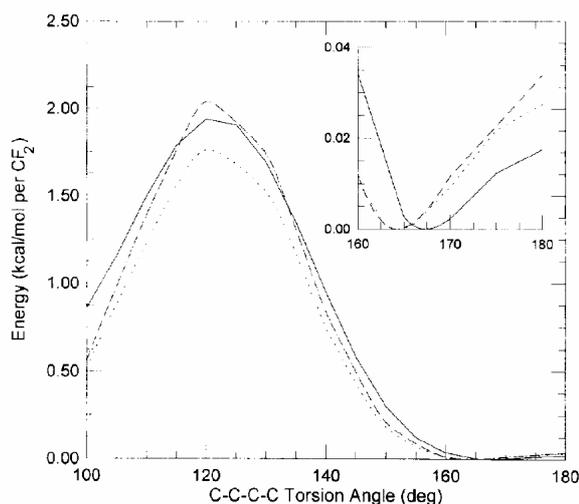


圖 2-9 Torsion 角度的能量分布^[26]

$$U_{vdw} = \epsilon_{vdw} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2-1)$$

$$U_{vdw} = \epsilon_{vdw} \left[2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2-2)$$

而在 1999 年 Farmer^[26. 27. 28. 29. 30] 再利用分子動力學，來模擬多條聚四氟乙炔分子鏈，觀察其分子鏈在結晶過程中的現象。為了

讓分子動力學中使用的勢能和參數，能夠符合其高分子在較大範圍溫度時的真實形態，他再一次修正他在 1996 年發表文獻中的的勢能和參數，且發現聚四氟乙烯在形成螺旋形態時，常會有能量損失的情形產生，圖 2-10^[27]為其比較不同勢能及參數時 Torsion 角度上能量的分佈。

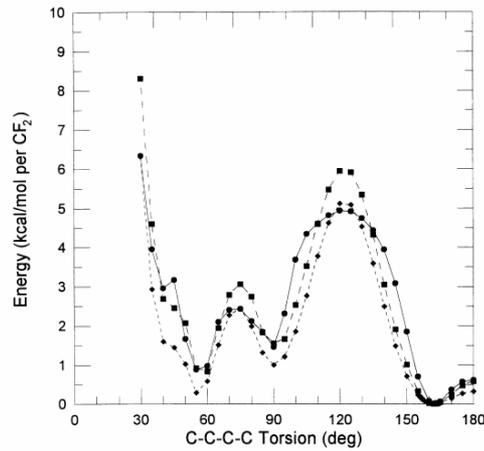


圖 2-10 Torsion 角度的能量分佈^[27]

在同年，他又提出了其高分子鏈能量損失主因，是由於螺旋結晶過程中，以兩條單一螺旋高分子鏈為例，在兩條鏈段在結晶過程中，電荷會產生互斥的現象，一旦結晶完成後，在結構上會產生缺陷，但在昇高溫度時，其現象會逐漸減輕，其範圍也會縮小，若要必免這樣的情形產生，在加工過程中，降溫不可過快，減緩降溫速率可以大量減少此類情形產生。

2.3 分子動力學模擬文獻回顧

1995 年的 Fan^[31] 等人，結合了分子動力學和有限元素法來研究複雜的奈米孔道流動情形，分析比較兩種方法的差異，發現其中最大的不同是在於，分子動力學的結果中有渦旋的情形出現，而用 FEM 計算的連續流體則沒有，圖 2-11^[31] 為利用分子動力學模擬之奈米孔道中流線分佈情形，其中可以觀察到在出收縮流道後，兩側有渦旋的產生。

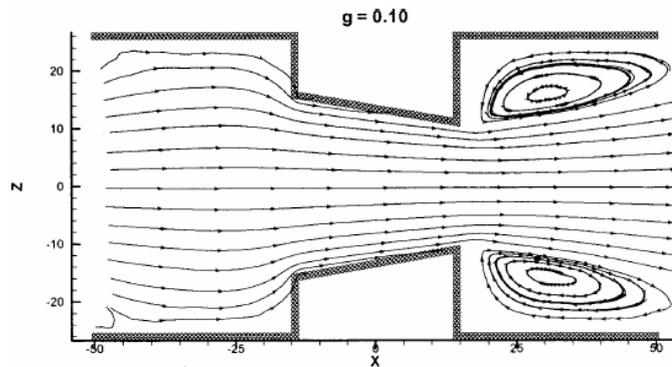


圖 2-11 利用 MD 模擬奈米孔道(趨動力 $g=0.10$)^[31]

1997 年的 Susumu Fujiwara and Tetsuya Sato^[32]，成功的以分子動力學理論，模擬出單條長 500 個 CH₂ 的 PE 鏈，由圖 2-12^[32] 顯示，在真空高溫(800K)中的分子鏈是呈現紊亂的不規則情形，而在溫度逐漸降低時，其分子順向性就慢慢出現，並且形成有規則的結晶現象。

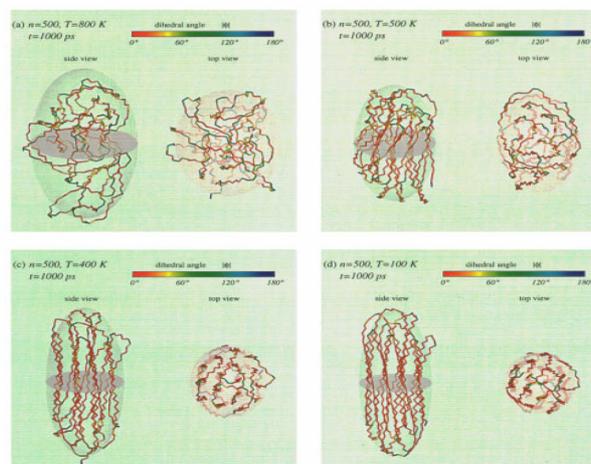


圖 2-12 單鏈 PE 於不同溫度下情形^[32]

2000 年知名期刊 *Science* 上 Moseler 和 Landman^[33]發表了利用分子動力學模擬配合原子分散平行化方法進行的噴流模擬研究，以丙烷為流體、金為噴嘴材料，模擬直徑為 6nm 的奈米噴嘴連續噴流現象，由壓力作為驅動力的連續式噴流行為如圖 2-13^[33]，並進而討論整個液滴的形成、穩定性及液滴分離的情況，同時，提出連續力學修正方程式來使模擬結果和分子模擬結果相符。

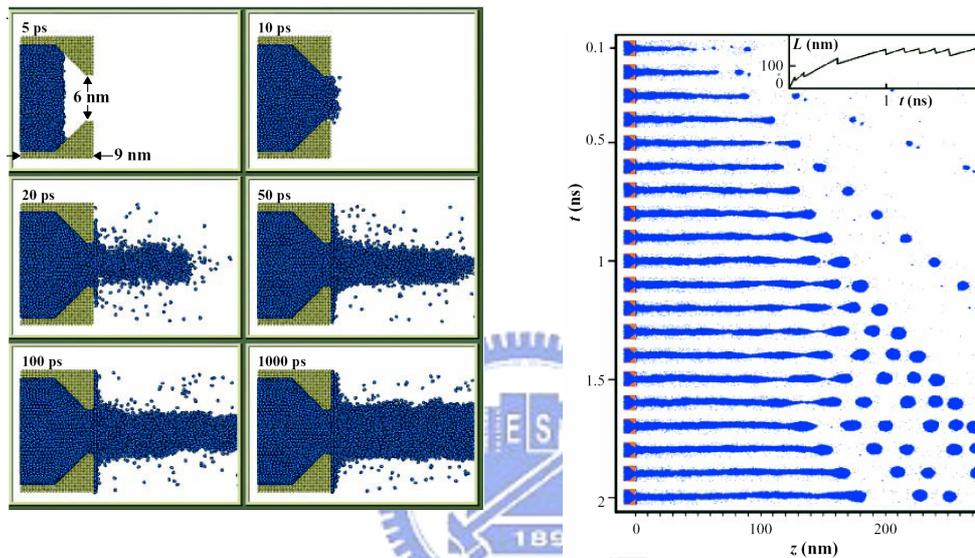


圖 2-13 分子動力學模擬奈米噴嘴連續噴流^[33]

此外 2003 年實驗室學長卓志哲^[34]，模擬在奈米尺度下分子噴流行為如圖 2-14^[34]，利用不同的推擠壓力去探討不同噴流的穩定性，並發現在噴流過程中會有分子蒸發的情形。

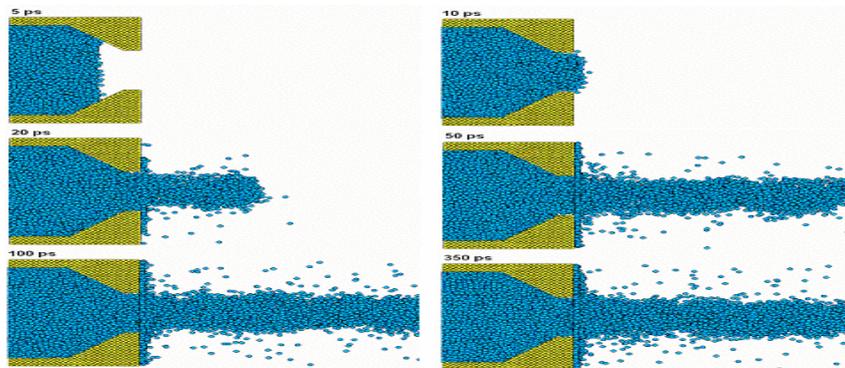


圖 2-14 模擬奈米噴流^[34]

在同年的王鎮杰^[35,47]，利用分子動力學模擬 PE 高分子在收縮擴張流場中的情形，在研究中發現收縮管中的分子鏈因拉伸而使 x 方向的末端末端距離增長，在擴張管前端中兩側有氣泡產生，流動速度呈現拋物曲線，在接近管壁時有明顯的滑動現象，如圖 2-15^[35]可以觀察到在擴張管前端中兩側有氣泡產生，及密度、流線分佈的情形。

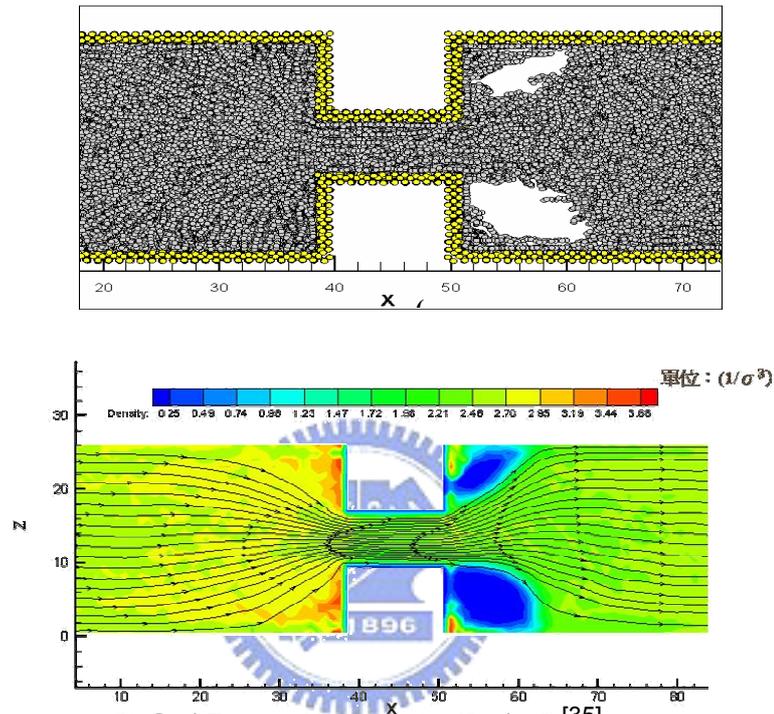


圖 2-15 模擬收縮擴張流場^[35]

圖 2-16^[36]為以分子動力學模擬高分子在剪切流場中的行為，在得出分子鏈的基本相關數據後，代入性質方程式後得到相關連續力學性質，例如：黏度、彈性係數、彈性模組等，並探討在剪切流道中的現象。

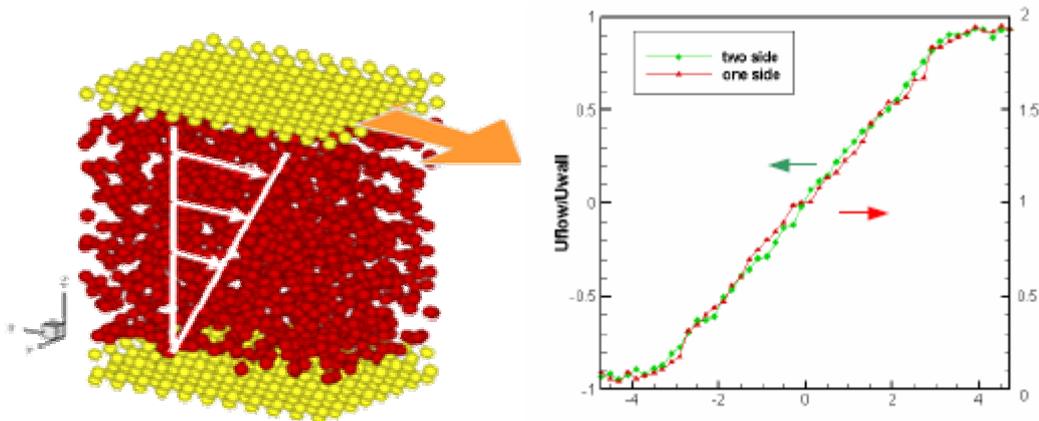


圖 2-16 模擬收縮擴張流場^[36]

2006 年的戴啟夫^[37,45]，以分子動力學模擬 PE 高分子的玻璃轉移溫度，在 x、y、z 三個方向採用週期性邊界來模擬塊狀巨觀的情形，圖 2-17^[37]即為其模擬塊狀性質的示意圖，其測得數值符合實驗數據。

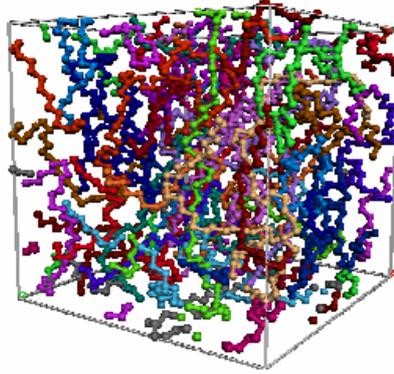


圖 2-17 模擬塊狀性質示意圖^[37]

2006 年的林俊儀^[38]，利用分子動力學模擬奈米壓印加工製程，並以不同的壓印速度及不同金屬勢能參數去探討分子鏈在加工過程的現象，圖 2-18^[38] 為在奈米壓印加工過程的瞬照圖，可觀察到整個奈米壓印加工過程。圖 2-19^[39] 為曾煥鋁^[39,46] 利用分子動力學模擬在奈米尺度下，擠出高分子的流動製程，並以分子的觀點去觀察奈米擠出時的膨脹流變現象，在研究中發現到在較低的壓出速度會有噴口濕潤現象，甚至在沒有擠壓速度時，高分子鏈有類似毛細現象產生。

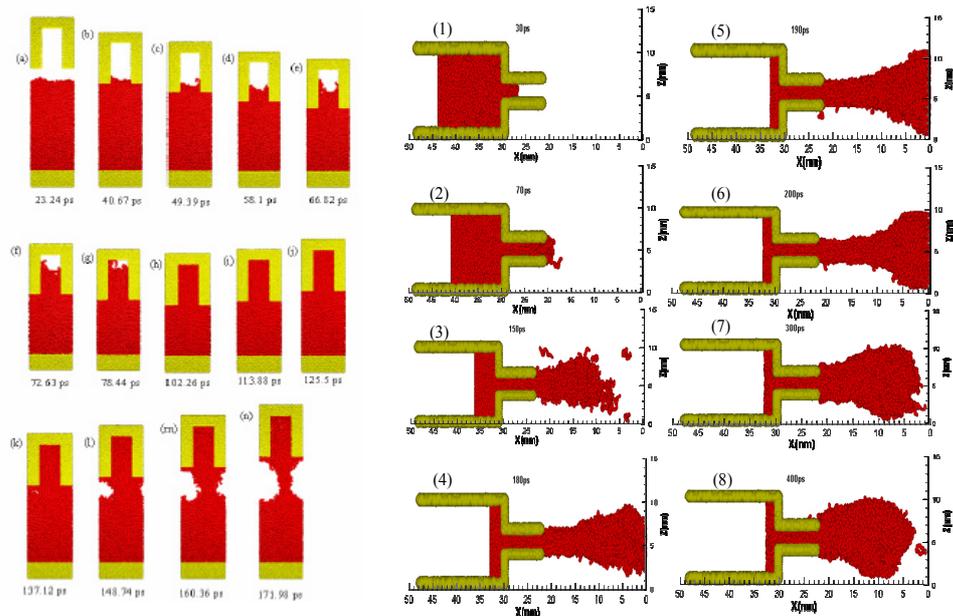


圖 2-18 模擬奈米壓印系統^[38] 圖 2-19 模擬擠出行為系統^[39]

圖 2-20^[45]為利用分子動力學模擬高分子薄膜在固態下的剪切流道中，受到上下兩側壁面的剪切效應，產生碎裂的情形，並加以討論流速、溫度與薄膜碎裂現象的關係。

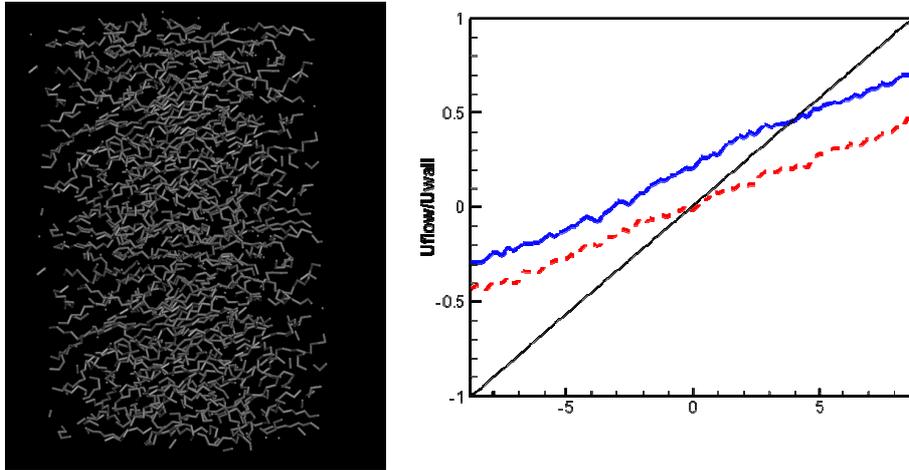


圖 2-20 模擬固態薄膜受剪切應力破碎與剪切流速分佈圖^[45]

在上述的許多文獻中皆有提到平行計算^[40]方式來節省電腦運算的時間，而在分子動力學模擬加入平行化也是很常見的，常用的方法有原子分散法(Atom Decomposition Method)、力分散法(Force Decomposition method)及空間分散法(Spatial Decomposition Method)，然而各個方法各有優缺點，所以要因應不同的系統及電腦狀況而搭配適合的方式才可以達到最佳的效果，表 2-2^[40]為平行分子動力學方法優缺點比較表：

		優點	缺點
原子分散法 Atom Decomposition Method		負載高平衡 資料處理方便	擴大尺度困難 記憶體使用龐大 需大量的傳輸資料
力分散法 Force Decomposition	資料分割	少量的記憶體 負載高平衡	大量資料傳輸 建構較困難
	資料不分割	負載高平衡 資料處理方便 程式易建構	記憶體使用龐大 需大量的傳輸資料
空間分散法 Spatial Decomposition		少量的記憶體 傳輸量較少 尺度容易放大	負載不易平衡 資料不易處理

表 2-2 平行分子動力學方法優缺點比較表^[40]

第三章 研究方法

3.1 分子動力學基本理論

物質最原始的結構，也就是一顆顆的原子所組成，分子動力學就是要模擬在原始情況中，根據古典力學，即牛頓運動定律，去計算分子之間相互作用的情形，再依據每顆原子所受到的作用力，進而產生的運動軌跡，那可用來模擬真實系統，再利用基本函式就求出我們所要的物理性質。

3.1.1 分子動力學基本流程架構

根據上述的基本假設，進而搭配數值的計算方法，即可應用分子動力學於欲模擬之系統來進行計算，在此，將分子動力學的計算基礎結構如下：

1. 系統的初始化

分子動力學模擬開始時，須先給定系統的初始狀態，系統的幾何形狀的給定、初始位置及系統內各個粒子的初始速度，並使初始速度符合馬克斯威爾分佈(Maxwell Distribution)，而初始位置則是要看分子的形狀和排列方式而定。

2. 分子間交互作用力的計算

分子受力情形是整個分子動力學的核心，首先必需計算每個分子所受到的作用力，作用力為势能函數對距離的微分，即

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial U(r)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3-1)$$

接著分子間的交互作用力根據牛頓第二定律 $F = ma$ ，可以去計算每個粒子受力後，所產生的加速度，以便對下個時間分子的運動軌跡做預測。

3. 運動行為的預測

可以使用不同的數值演算方法，在知道粒子的位置、速度、及加速度的情況下，可以計算出下個時間間隔粒子新的位置、速度及加速度等。

4. 系統邊界的控制

系統邊界的控制，當粒子跑出所模擬的系統大小範圍時，所利用的邊界條件，依照所處的界面位置不同，而有不同的處理方法，如為週期性將沒有表面效應，非週期性粒子將被限制在所處的座標範圍內。

5. 系統狀態的控制

隨著所模擬的系統條件不同，分別有 NVE、NVT、NPT 的分別，系統的溫度或壓力或其他性質的控制，在這些不同情況下所需控制使其恆定的性質，及所用來控制的方法。

6. 物理性質的計算

計算分子的運動行為，在系統達穩態(Steady-State)的情況下，計算系統中的一些物理性質，藉由粒子的運動軌跡、速度、加速度，便可從微觀的角度，計算出所需要的巨觀性質，如系

統的壓力、溫度，及應力分佈等。

3.1.2 模擬系統的初始化

系統的初始化方面，可分成兩個部分來說明，第一是系統內各部分系統粒子(包括系統和材料)位置的初始化，第二則是系統粒子速度的初始化，初始化的好壞會直接影響到系統的穩定。

1. 系統粒子位置的初始化

位置的初始化通常會以物質在自然界中最穩定的狀態來做設定，依照不同的材料，具有不同的晶格形狀排列，就目前自然界一般晶格的排列形狀分為以三種，面心立方結構(Face-Centered Cubic, FCC)、體心立方結構(Body-Centered Cubic, BCC)及六方最密堆積結構(Hexagonal Close-Packed, HCP)，依照所模擬材料的不同，使用符合於該材料在自然界的晶格結構，以增加系統真實性和穩定性，而本研究所模擬的金原子，我們則以面心立方結構來排列。

2. 系統粒子速度的初始化

一開始給予每個粒子一個初始速度，最常使用的方法是採用亂數來給予速度，並且會根據 Maxwell 分布曲線來做限制在一個範圍內，另外還要考慮到系統的總動量必須守恆，所以藉由式(3-2)，再將系統的總動量調整為零，即不受外力下，總動量守恆。

$$\mathbf{v}_i^{new} = \mathbf{v}_i^{old} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^{old} \quad (3-2)$$

3.1.3 系統粒子數的恆定

要如何去控制在系統裡粒子的數目，保持它的恆定，首先要考慮到系統邊界條件的形態，當粒子在系統邊界附近時，或超出系統邊界時，所要運用的處理方法，以下列舉幾項邊界條件，來維持粒子數目固定。

一、週期性邊界條件(Periodic Boundary Condition)

1. 跑出系統邊界粒子的處理

週期性邊界條件為一般分子動力學模擬最常採用的邊界條件，它具有可消除表面效應，使系統的界面消失，且可由少量的粒子，使用週期性邊界，去計算出無限大系統的巨觀狀態塊材(Bulk)的性質的優點，故就可用一個微小的系統去窺伺在巨觀上所能展現的特性。

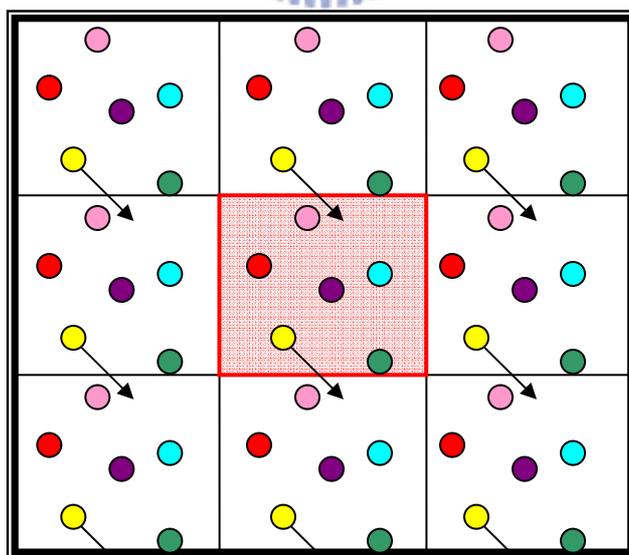


圖 3-1 週期性邊界示意圖

如圖 3-1 所示，中間假設為模擬的主系統，當黃色粒子跑出紅色主系統外面時，即有另一顆粒子遞補從其他映像區進來，所

以系統的粒子數不會發生改變，而且由於粒子的速度及方向都相同，故不會對系統的動量造成變化，系統的能量將維持一定。

2. 作用力週期性邊界的處理

在採取週期性邊界時，必須注意到當計算分子間的作用力時，由於採用週期性邊界，須考慮到映像區的分子，是否會對主系統中的粒子所造成的影響，因此模擬的過程中會以最小鏡像法 (Minimum Image Criterion)，處理邊界的問題。

二、 虛擬牆邊界條件(Wall Function Boundary Condition)

我們設假牆為一無限大的平板，以密度 ρ 的密度排列，把固體邊界的分子以 Lennard-Jones 勢能來計算，假設固體粒子不動或等速移動時，可將所有粒子受的力累加積分，得出整個平板對系統內部粒子的影響勢能函數：

$$U_{L-J} = \iiint_V 4\epsilon\rho \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] dV \quad (3-3)$$

當分子與平板距離為 R 時，經由計算可以得一解析數值解：

$$u(D) = \frac{A}{R^9} - \frac{B}{R^3} \quad (3-4)$$

$$A = (4\pi/45)\rho\epsilon\sigma^{12} \quad , \quad B = (2\pi/3)\rho\epsilon\sigma^6$$

3.1.4 系統溫度的恆定

在恆溫的系統中，我們必須控制使整個系統的溫度保持一定值，然而溫度即是粒子動能總合的表現，故透過控制粒子的速度，進而可以修正系統溫度。

一、 Simple Velocity Scaling

根據氣體動力學理論與和動能方程式可得下二式：

$$E_k = \frac{3}{2} NkT \quad (3-5)$$

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (3-6)$$

其中 E_k 表示為分子動能的總和， N 為系統的總粒子數， k 為 Boltzmann's 常數， m 為分子的質量， v 為粒子運動的速度，結合上兩式可得到：

$$T = \frac{1}{3Nk} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (3-7)$$

由上式就可計算出系統的溫度 T_A ，若我們設定的溫度為 T_D ，則分子的速度可以藉由下式直接做調整：

$$v_i^{new} = v_i \sqrt{\frac{T_D}{T_A}} \quad (3-8)$$

T_A ：為系統真正的溫度

T_D ：為系統的設定溫度

v_i ：系統分子真正的速度

v_i^{new} ：分子經過修正後的速度

二、 Nosé-Hoover Thermostat

W. G. Hoover^[42]在 1986 年，以 S. Nosé^[41]在 1984 年所提出的修正牛頓運動方程式為基礎，來改寫成較簡單易使用的方程式，所得的式子如下。

$$\mathbf{v}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (3-9)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F} - \zeta \cdot \mathbf{p}_i \quad (3-10)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} - gkT_D \right) \quad (3-11)$$

其中 ζ 為摩擦係數， g 為系統自由度， T_D ：系統設定的溫度， Q 為溫控質量， $Q=gkT_D\tau^2$ ， τ 為控溫的特徵時間，利用這三個式子，可修正每個粒子受力的關係，達到修正系統溫度的目的。



3.1.5 物理性質的計算

藉由分子動力學模擬，悉利用牛頓運動定律來模擬分子的行為，所得的資料為粒子的位置、速度及加速度，但我們可以利用統計力學的相關推導公式，方可代入去求出我們所欲觀察在巨觀方面的物理性質，如溫度、壓力、高分子的排向性等。

1. 溫度(Temperature)

以微觀的角度下，我們所得到的溫度其實是由粒子運動的能量所表現出來，所要若是我們要得到系統的溫度就必須去計算分子的速度，下列所示為其計算方法：

$$E_k = \frac{3}{2} NkT \quad (3-12)$$

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (3-13)$$



將上列兩式合併，便可求得系統的溫度，如下：

$$T = \frac{1}{3Nk} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (3-14)$$

2. 壓力(Pressure)

在分子動力學模擬中，系統壓力的組成可分成兩部分，第一部分為粒子通過一平面所造成的動量通量(Momentum Flux)，另一部分為分子間的作用力所產生的能量場差，所以依照這兩部分，系統的壓力可表示為：

$$P = \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i^N m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \quad (3-15)$$

3. 瞬間的應力張量(Stress Tensor)

系統中分子會因模擬的狀況不同，而所受的壓力情況也不同，在每個分子在同一時間上，所承受的壓力也將會不同，我們利用 Irving-Kirkwood model 來求得，位置上瞬時的應力張量(stress tensor)，計算方法如下：

$$\sigma = -\frac{1}{V} \left[\sum_i^N m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \right] \quad (3-16)$$

而時間平均下的瞬時張量為：

$$\langle \sigma \rangle = -\frac{1}{V} \left\langle \sum_i^N m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \quad (3-17)$$

最大正向應力、剪切應力

首先我們必須先求得各方向的應力張量後，再利用 Mohr's circle 應力分析去求得主應力(Principle Stress)及最大剪切應力，以一個二維系統為例，其應力張量以二維矩陣表示：

$$\Pi = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{bmatrix}$$

應力張量的兩個特徵值為 σ_1, σ_2 可分別求得如下：

$$\sigma_1 = \frac{(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) + \sqrt{(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})^2 - 4(\sigma_{xx}\sigma_{yy} - \sigma_{xy}^2)}}{2} \quad (3-18)$$

$$\sigma_2 = \frac{(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) - \sqrt{(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})^2 - 4(\sigma_{xx}\sigma_{yy} - \sigma_{xy}^2)}}{2} \quad (3-19)$$

所以系統中的最大正向應力 σ_N 與最大剪切應力 σ_S 分別為

$$\sigma_N = \sigma_1 \quad (3-20)$$

$$\sigma_S = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2) \quad (3-21)$$

4. 高分子鏈物理性質

高分子排向性(Orientation)

當高分子鏈在遭受壓力及擠壓時，高分子鏈會產生拉伸或彎曲的情形，我們可以藉由排向性參數(orientation order parameter)來得知高分子鏈的排向行為：

$$S_i = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta_i - 1) \quad (3-22)$$

S_i 為第 i 個共價鍵在以某一方向為參考方向，所計算出對於這方向的排向性參數， θ_i 為與參考方向的夾角。

將同一時間下的排向性參數相累加，再對時間作平均即可得到系統的平均排向性參數 $\langle S \rangle$ 。

$$\langle S \rangle = \left\langle \frac{1}{M} \sum_j \left(\frac{1}{N_j - 2} \sum_i^{N_j - 2} S_i \right) \right\rangle \quad (3-23)$$

平均的排向性參數將會介於 $1 \sim -0.5$ 間，當其值愈接近 1 時，這代表高分子鏈的排向愈接近平行於所取的參考方向；然而，當所計算出的值愈靠近 -0.5 時，這就代表著高分子鏈的排向愈垂直於參考方向。而當所得的數值在 0 附近時，這就意味著系統中高分子鏈的排向為亂數分佈的(Random

Distribution)。

末端末端距離

排向性可以知道分子鏈的排列方向，而分子鏈的末端末端距離則可以讓我們知道分子鏈在系統中的伸展情形，尤其在系統受到壓力、引力作用時，以下是方均末端末端距離：

$$\langle R_{EndtoEnd} \rangle = \sqrt{\langle R_{EndtoEnd}^2 \rangle} = \sqrt{\left\langle \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M |\mathbf{r}_{i,head} - \mathbf{r}_{i,end}|^2 \right\rangle} \quad (3-24)$$

其中 $r_{i,head}$ 與 $r_{i,end}$ 分別為粒子鏈結的頭跟尾， M 為分子鏈的總數目。



3.2 加速分子動力學模擬方法

欲加速分子動力學計算的時間，加快電腦的運算速度是最直接的方式，但就礙於經費及現在電腦運算速度發展的限制下，我們要減少運算的時間，就必須在程式上作適當的簡化設計，因此如何有效地簡化計算時間，也是在分子動力學模擬上很重要的一環，在許多發表的文獻中都有提出不同的簡化方法。由於在分子動力學模擬中，大部分的時間是花在計算粒子間作用力，所以簡化在計算作用力上為最具效果，以下是常見的簡化方法：

3.2.1 分子勢能截斷法(Cutoff Distance)

不論所使用的分子勢能為何，但所有的分子勢能在超過某一個距離後，分子間的作用力將會變的很小，因此我們取一個截斷距離(Cutoff Distance)，當兩分子間的距離大於此截斷距離時，就不計算之間的交互作用力，且因為在截斷距離外的分子間作用力很微小，所以對分子的預測不會有大的影響，卻可大幅度的提昇計算速度，並且為了使取截斷距離後，勢能函數為一連續性的函數，將勢能函數做一個位移。

以 Lennard-Jones 勢能為例，分子間距離在截斷距離 r_c 之外，作用力為零。

$$U(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (3-34)$$

為使勢能函數為連續的方程式所以做一位移(shift)，如下所示：

$$U_s(r) = \begin{cases} U(r) - U(r_c) - [r - r_c] \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r_c} & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (3-35)$$

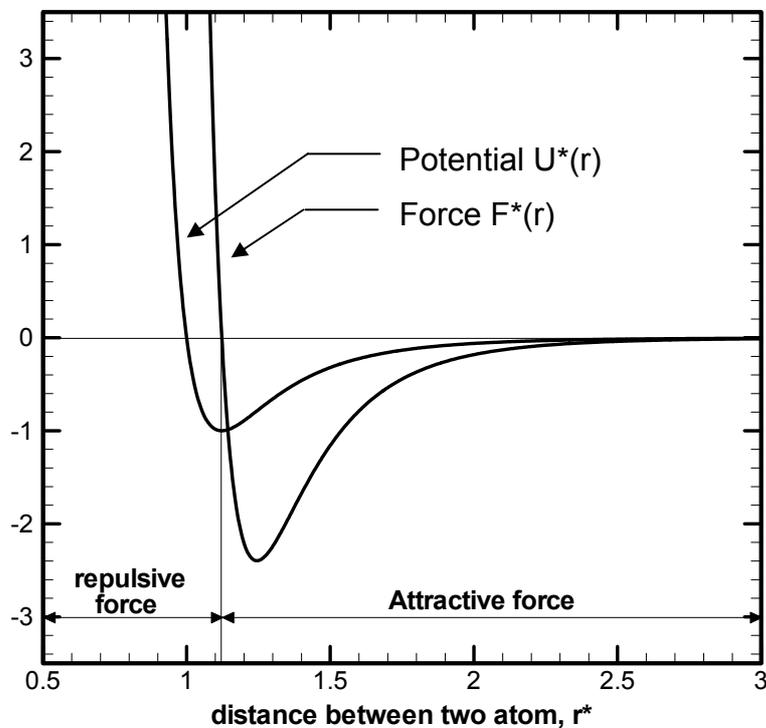


圖 3-2 Lennard-Jones 勢能方程式及作用力

3.2.2 Verlet 鄰近列表法(Neighbor List)

計算作用力前，必須先判斷分子間的距離是否超過截斷距離，這樣的計算量是相當的大，計算量與粒子數量平方關係成長，如果粒子數量過多，其計算量將會非常地大，所以在 1967 年 Verlet 提出鄰近列表法，以減少判斷分子間距離的次數。

鄰近列表法乃是先取得一個列表距離(List Distance)，這個列表距離是比截斷距離大的適當數值，由圖 3-3 所示，以 1 號粒子為例，僅僅要判斷在列表距離內的粒子是否在截斷距離之內即可，不須考慮在列表距離之外的粒子，因此就可以大大減少在判斷上的計算時間，當然在適當的時機必須要更新列表距離內的粒子數。

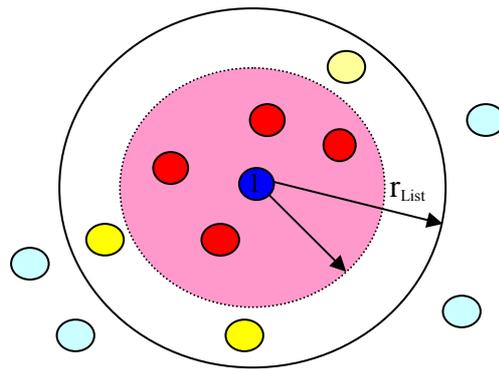


圖 3-3 鄰近列表法示意圖

3.2.3 Cell-Linking 列表法

鄰近列表法減少了每次都要去判斷與所有粒子間的距離，只須跟少部分的粒子作判斷算，但在每次需重新列表時，所需要耗費的時間仍然相當的大，因此又提出 Cell-Linking^[43]的列表法，這個方法大幅的降低了每次重新列表時所須運算的量，將其與鄰近列表法結合，將大大增快計算的效率。

我們以二維的圖形來做解釋，如圖 3-4 所示，它是把系統切割成大小相等的方格，在重新列表時，僅要判斷圓圈有接觸到方格裡的粒子，是否在列表距離內，這個大大地減少在列表時所要判斷的粒子數。

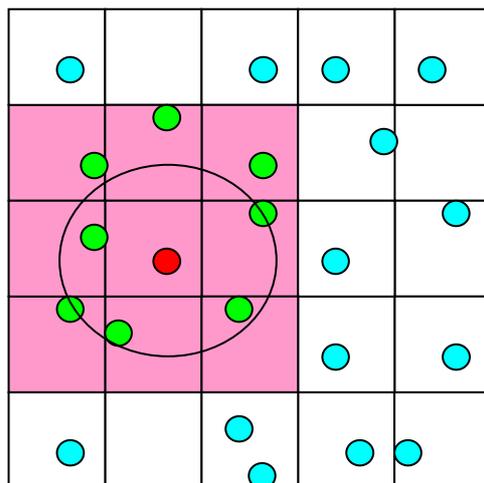


圖 3-4 Cell-Linking 列表法示意圖



第四章 模擬系統

4.1 玻璃轉化溫度模擬系統

一· 模擬系統介紹

玻璃轉化溫度的測量有許多的方法，其中的 PVT 性質是最常見的方式，所以在此我們就使用分子動力學去模擬高分子的 PVT 性質。

我們模擬高分子鏈在一正立方體的系統中，保持固定的鏈長，不改變系統的總粒子數，僅改變不同組別的系統體積，以得到不同的密度，再改變系統的溫度，得到不同密度的壓力作圖後，選定在一大氣壓下，分別求得在不同密度下的溫度，再將密度轉成比體積 (Specific Volume)，便可得到在一大氣壓下，比體積與溫度變化情形。

以下是高分子鏈在一正立方體系中的分佈情形：

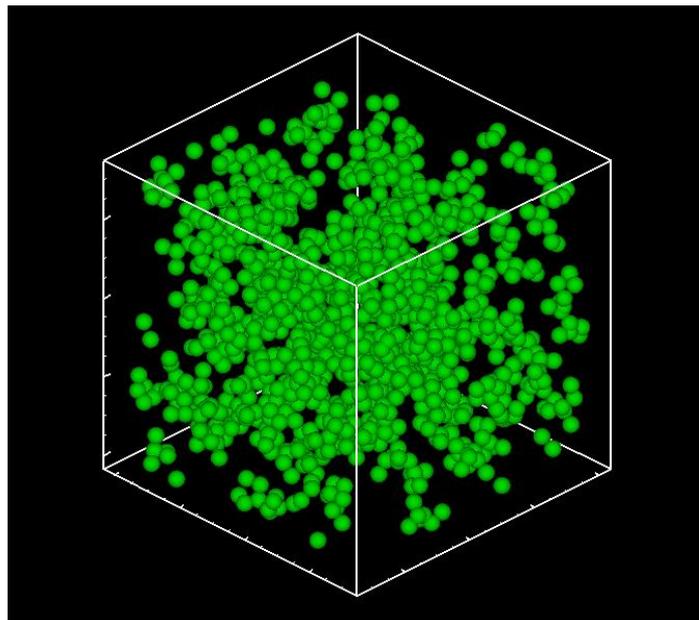


圖 4-1 分子鏈在系統中分佈的情形

二· 模擬方法

首先我們為了以少量的粒子去模擬巨觀的性質，我們在三個方向(X, Y, Z)都使用了週期性邊界，以達到在各個方向都是無限大的情形，以得到類似巨觀的性質。

系統為 PVT 系統，所以系統中的粒子總數，一直保持恆定。系統控溫則是採用 Nose-Hoovêr Thermostat，使系統的溫度維持不變。在預測粒子運動軌跡的方程式則是用五階 Gear Predictor-Corrector 方程式。

粒子間作用力包含了凡得瓦爾作用力(Van der Waals force)、鍵結拉伸(bond-stretching)、鍵角彎曲(bond-bending)、鍵角扭轉(bond-torsion)及庫倫靜電力(electrostatic force)，而為了使模擬較有效率，我們採用截斷半徑 $r_c=2.5\sigma$ 在計算凡得瓦力上，在截斷半徑距離外的作用力很小，故可以忽略。

以下是各函式的方程式：

Lennard-Jones Potential	$U_v = \varepsilon_v \left[2\left(\frac{r_{\min}}{r}\right)^9 - 3\left(\frac{r_{\min}}{r}\right)^6 \right]$
Stretching Potential	$U_s = \frac{1}{2}K_s(x - x_0)^2$
Angle bending Potential	$U_b = \frac{1}{2}K_b(\theta - \theta_0)^2$
Torsion Potential	$U_t = V_n - V_n \cos(n\tau) \quad n=1\sim 6$
Electrostatic Potential	$U_e = \frac{S_e q_1 q_2}{\varepsilon_e r}$

表 4-1 系統所使用之勢能函數^[27]

以上使用的勢能函式的參數如表所示：

Van der Waals energy	$\epsilon_v=0.0844(\text{kcal/mol})$
Bond Stretching energy	$K_{s_CC}=722.46(\text{kcal/mol})$ $K_{s_CF}=892.60(\text{kcal/mol})$
Angle bending energy	$K_{b_CCC}=110.30(\text{kcal/mol}\cdot\text{rad}^2)$ $K_{b_FCC}=152.98(\text{kcal/mol}\cdot\text{rad}^2)$ $K_{b_FCF}=256.80(\text{kcal/mol}\cdot\text{rad}^2)$
Torsional energy	$V_1=-0.4005(\text{kcal/mol})$ $V_2=-0.9980(\text{kcal/mol})$ $V_3=-2.3612(\text{kcal/mol})$ $V_4=-1.6149(\text{kcal/mol})$ $V_5=-1.1447(\text{kcal/mol})$ $V_6=-1.0025(\text{kcal/mol})$
Electrostatic energy	$e=1.60219\cdot 10^{-19}\text{coulomb}$ $q_1(\text{C})=0.18e$ $q_2(\text{F})=-0.09e$ $\epsilon_e=2.0$

表 4-2 系統所使用之勢能參數^[27]

4.2 奈米延壓模擬系統

一. 系統介紹

延壓是在加工製程中很重要的製程，經常運用在橡膠、鋼鐵工業中，是很常見及成熟的一種加工技術。而在未來奈米延壓也一定是一項不可或缺的重要技術，所以我們在這裡先以最簡單的單組滾筒，來模擬在奈米的延壓製程中的情形。

首先是模具的部分，我們所用的金屬是金(Au)原子，每個滾筒長 5.1nm，直徑為 6.11nm，兩圓筒間距為 3.05nm，整個模具總共包含 11440 個金原子，高分子共 100 條，分子鏈長 75 個碳，總粒子數為 22500 顆，整個系統粒子數為 33900 個粒子，模具圖形如圖 4-2 所示：

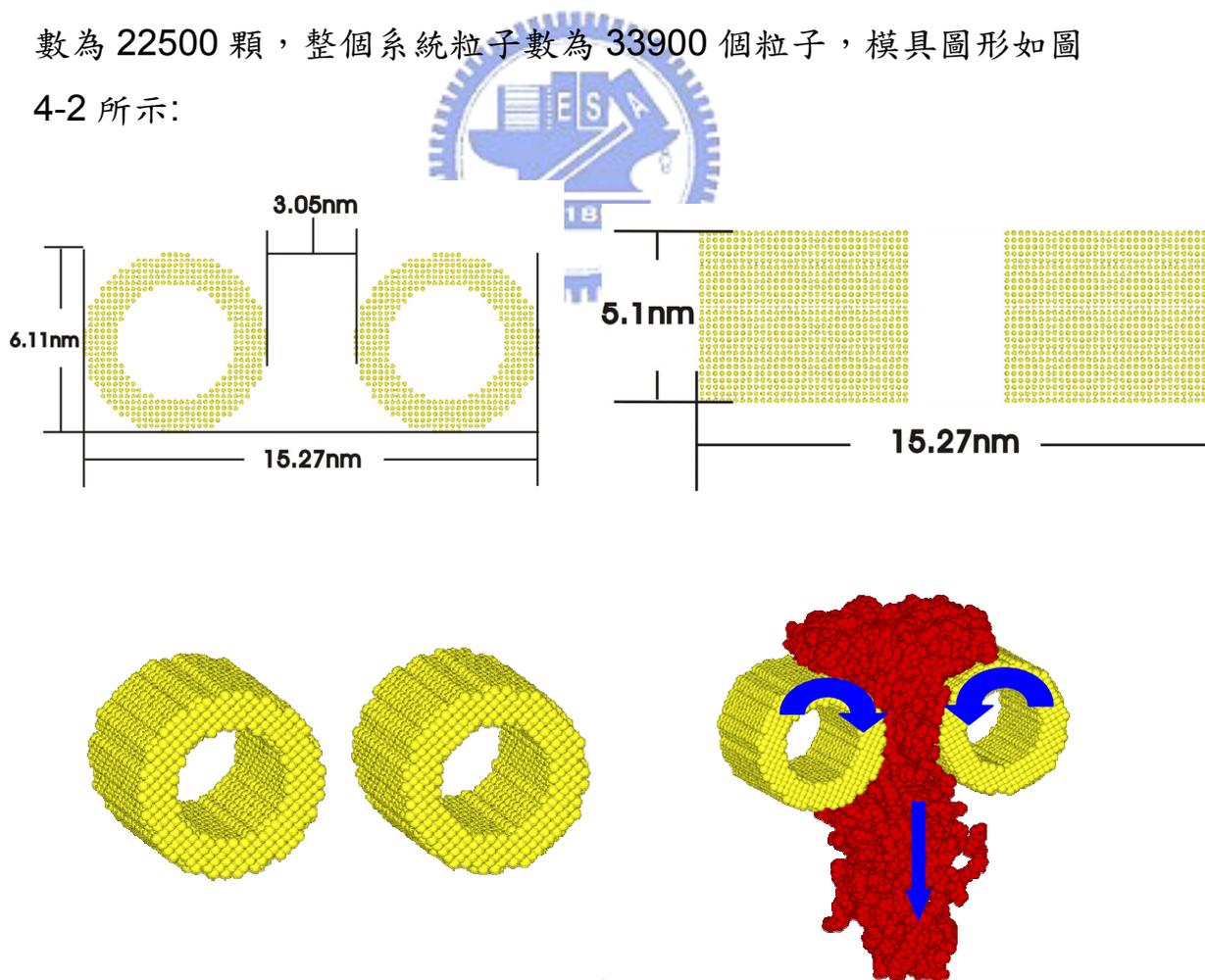


圖 4-2 系統金屬模具示意圖

二. 模擬方法說明

我們定義 X 軸為縱深方向、y 軸為寬度方向、z 軸為延壓流動方向，在 X 方向採取週期性邊界，目的在於以有限的分子數量來模擬無限長度的圓筒。

在金屬勢能方面，在這我們是使用非線性的彈性勢能^[31]，方程式如下：

$$U_{nonlinear} = \frac{H_1}{2} R^2 + \frac{H_2}{4R_{cr}^2} r^4 + \frac{H_3}{6R_{cr}^4} R^6$$

其中 $H_1=57(\epsilon \sigma^{-2})$ ， $H_2=20(\epsilon \sigma^{-2})$ ， $H_3=50(\epsilon \sigma^{-2})$ ，R 為粒子與原始晶格位置的距離， R_{cr} 為粒子的臨界位移距離。

在分子勢能方面，與上節所使用的勢能相同，而分子與金屬之間的作用力勢能則也是使用 Lennard-Jones Potential 來模擬，所使用的參數如下表：

Lennard-Jones Potential	$\epsilon_w=0.5985(\text{kal/mol})$
Au - C	0.3449(nm)

表 4-3 高分子與金原子間 Lennard-Jones 作用力參數

控溫的方法在分子方面是使用 Nose-Hoovêr Thermostate，而在金屬部分則是使用 Simple Velocity Scaling 去使金屬的溫度達到恆定。在預測運動軌跡的數值方法與上節一樣是使用五階的 Gear Predictor-Corrector。以下是系統模擬中設定與參數表：

系統模擬設定	系統模擬條件與參數
金屬控溫	Simple velocity scale
高分子控溫	Nosê-Hoover Thermostat
金屬晶格	FCC 晶格
數值演算法	Gear Predict-Corrector Algorithms
金屬粒子數	11440
高分子鏈條數	100
高分子粒子數	22500
總粒子數	33940
時間間隔	1.5(fs)

表 4-4 壓延模擬系統參數表



4.3 模擬流程圖

系統架構、理論原理及數值方法在前面章節已經介紹，再加上流程圖就可更清楚了解，整個模擬過程的架構，以下是模擬的流程說明：

1. 系統初始化：在此我們將設定系統環境，例如：粒子數、溫度、時間步長...，及粒子的初始狀態，例如：粒子位置、速度...。
2. 進入程式的主要迴圈，程式花費了絕大部分的時間在這裡。
3. Gear Predictor：在此我們利用 Gear Predictor 來預測下一時間，粒子的位置、速度、加速度.....。
4. 計算粒子間作用力：其中包括凡得瓦爾力、鍵結拉伸、鍵角彎曲、鍵角扭轉及靜電力等。
5. 系統控溫：金屬粒子是使用 Simple Velocity Scaling，而高分子是使用 Nose-Hoovêr Thermostate 方法來維持溫度的恆定。
6. Gear Corretor：我們利用 Gear Corretor 數值方法來修正位置、速度、加速度.....
7. 計算統計性質：使用上述章節介紹的各項公式及方法，去統計出平均粒子的各項資訊，例如：溫度、粒子順向性、應力張量....。
8. 當未達所設定之時間終點時，程式將會再回到第 2 步驟，並重覆第 2~7 步驟，直到達到時間終點。

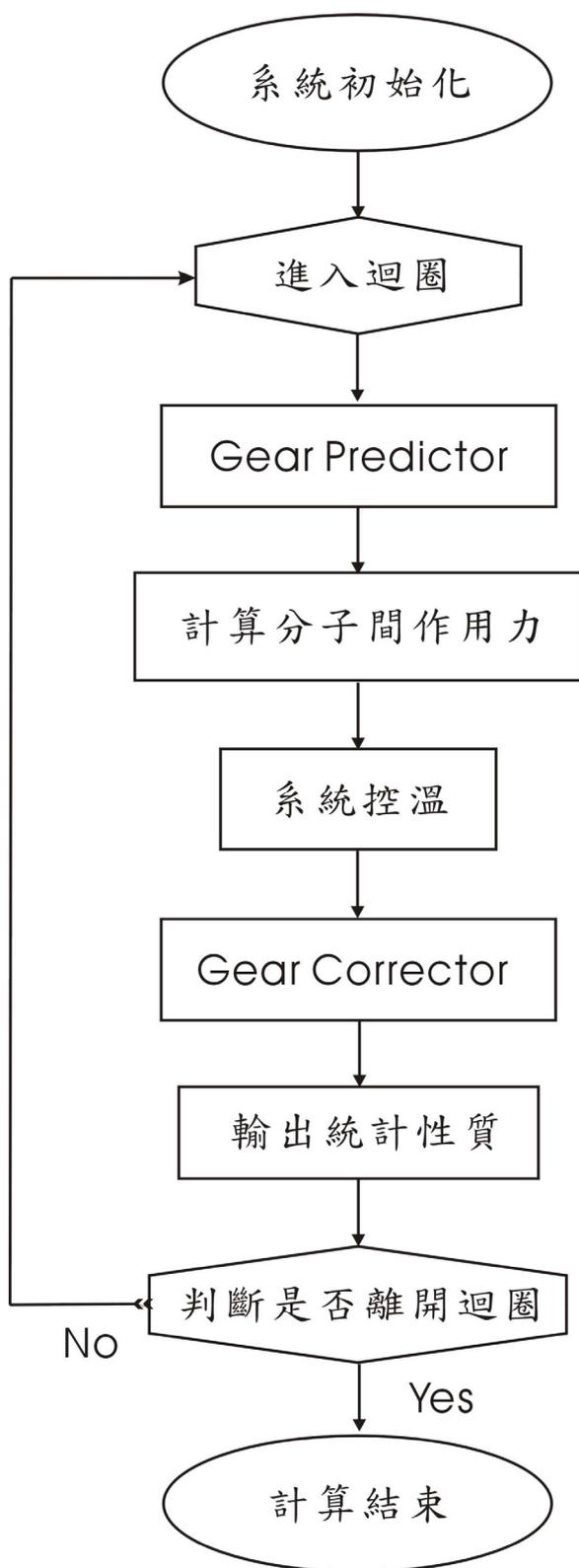


圖 4-3 系統流程圖

第五章 結果與討論

5.1 玻璃轉移溫度

5.1.1 玻璃轉移溫度簡介

高分子的相轉變與一般低分子物質很不相同，其分子鏈的剛柔性對其玻璃轉變溫度有很大的影響。在玻璃轉移溫度以上時，高分子進入橡膠狀態(rubbery state)，而具有橡膠的特徵-軟而富彈性;但在玻璃轉移溫度以下時，高分子則為玻璃狀態(glass state)，呈現玻璃的特徵-堅硬且易碎。

結晶狀態的高分子，具有較低的膨脹係數，在熔點時有一不連續的體積變化發生，在玻璃轉移點並無不連續的體積變化，但卻有膨脹係數不連續的情形出現，體積-溫度曲線的斜率改變。

而在對高分子作加工時，加工的溫度通常高於玻璃轉移溫度之上，因為在這時高分子為橡膠態，具有很高的柔軟性、延伸性，易隨著加工而改變形狀，所以我們在加工過程中，設定系統的溫度都維持在玻璃轉移溫度之上。

5.1.2 玻璃轉移溫度的計算

以分子動力學來測量高分子的玻璃轉移溫度，首先我們會先求得在不同密度下的溫度與壓力的關係圖如圖 5-1，在固定一大氣壓下，取得在不同密度下的溫度，再由這些數據去得到，密度與溫度的關係，再將密度轉換成比容，即可得到比容與溫度的關係圖如圖 5-4，進而從關係圖中可得到在固定鏈長下的玻璃轉移溫度。以下是在不同鏈長下的相關資料：

組別	分子鏈長度	分子鏈數目	分子總數
1	100	4	1200
2	200	2	1200
3	400	1	1200

表 5-1 不同鏈長的系統分子鏈數目及粒子數

圖 5-1~5-3 分別為鏈長 100、200、400 在不同密度下的溫度與壓力的關係圖。我們固定系統粒子數、密度，在不同溫度下求得壓力，以得到溫度與壓力關係，並對它們作圖，由此我們可以發現隨著溫度上升，壓力也會跟著上升。而在密度較大時，即系統體積較小，粒子間距離較小，粒子碰撞頻率及作用力均會增大，所以我們可以看出在相同溫度下，密度較大的系統所測到的壓力值較大。以下是各鏈長在不同密度下對溫度的關係圖：

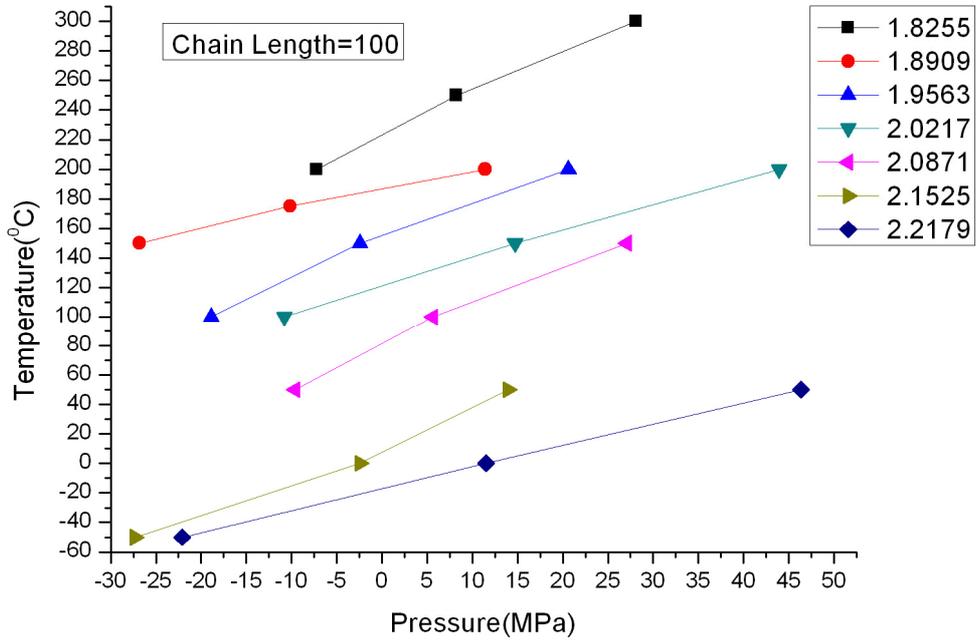


圖 5-1 鏈長 100 在不同密度下溫度與壓力作圖

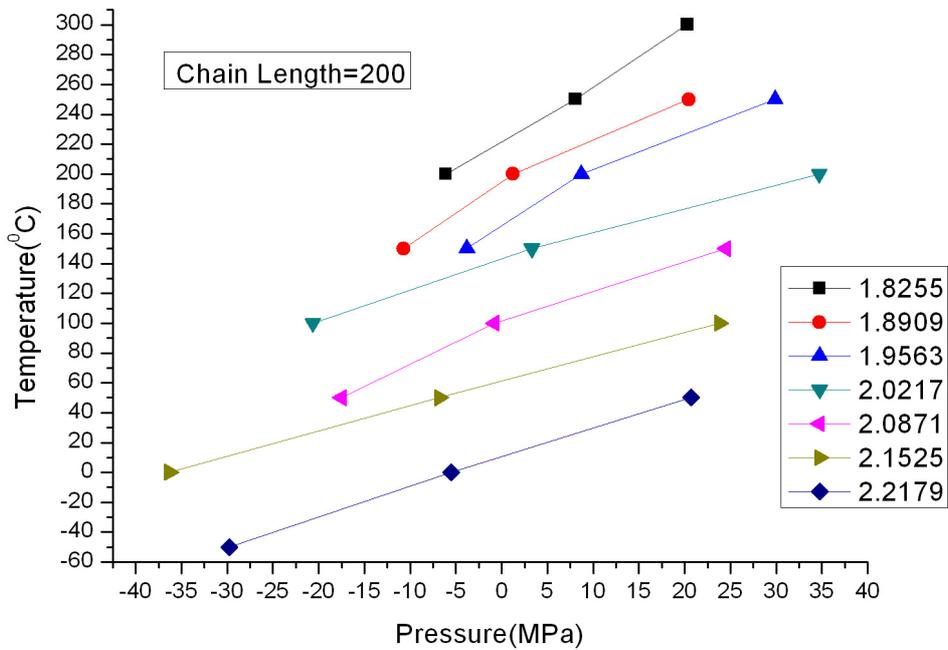


圖 5-2 鏈長 200 在不同密度下溫度與壓力作圖

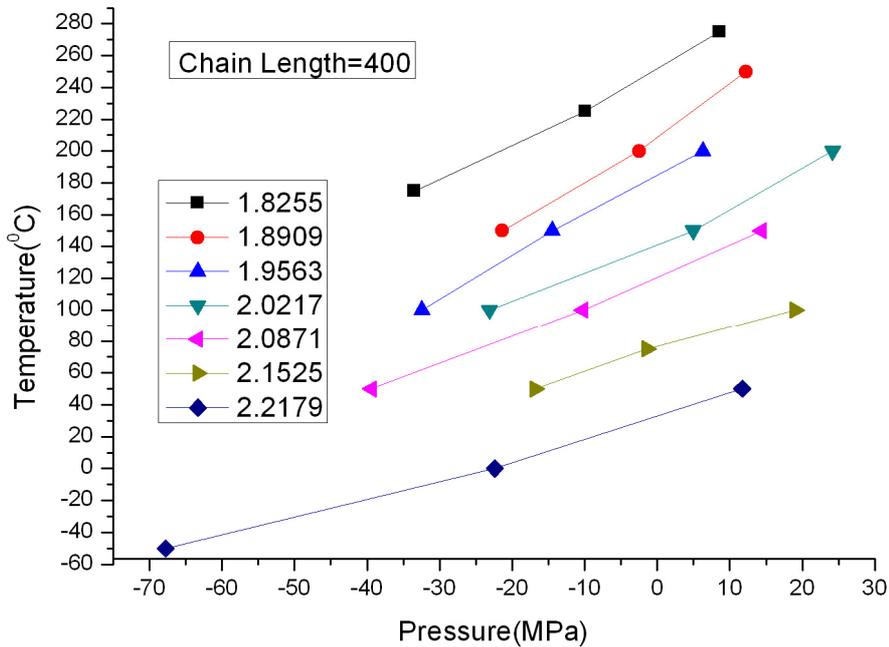


圖 5-3 鏈長 400 在不同密度下溫度與壓力作圖

當高分子聚合物從富有彈性的橡膠狀態(rubber states)進入堅硬的玻璃態(glass states)時，比較明顯的差異是在比容與溫度的斜率在接近玻璃轉移溫度時會有所改變，在 T_g 之上時斜率會較大，而在 T_g 以下時斜率會因不同的高分子種類不同而有不同程度的減少，此時我們可以在比容與溫度的關係圖中可以發現一轉折點，而此一斜率不連續的折點就是玻璃轉移溫度，以下為在不同鏈長，比容對溫度的變化情形。

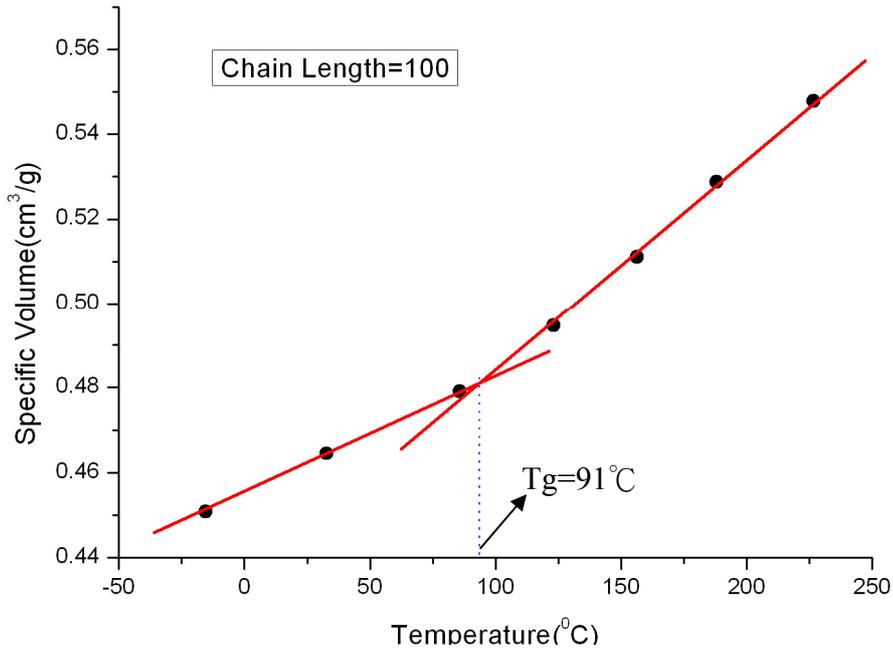


圖 5-4 鏈長 100 比容對溫度關係圖

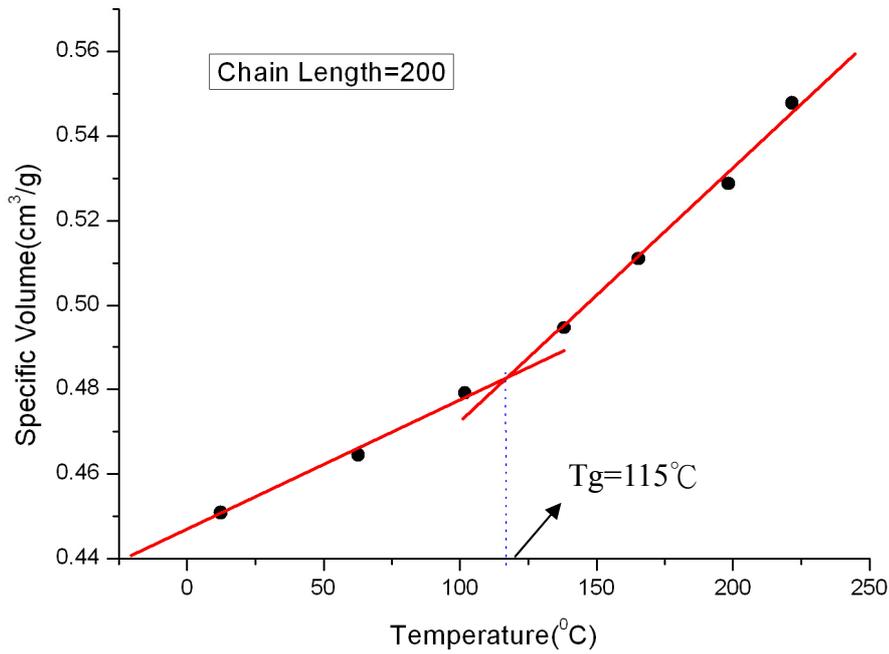


圖 5-5 鏈長 200 比容對溫度之關係圖

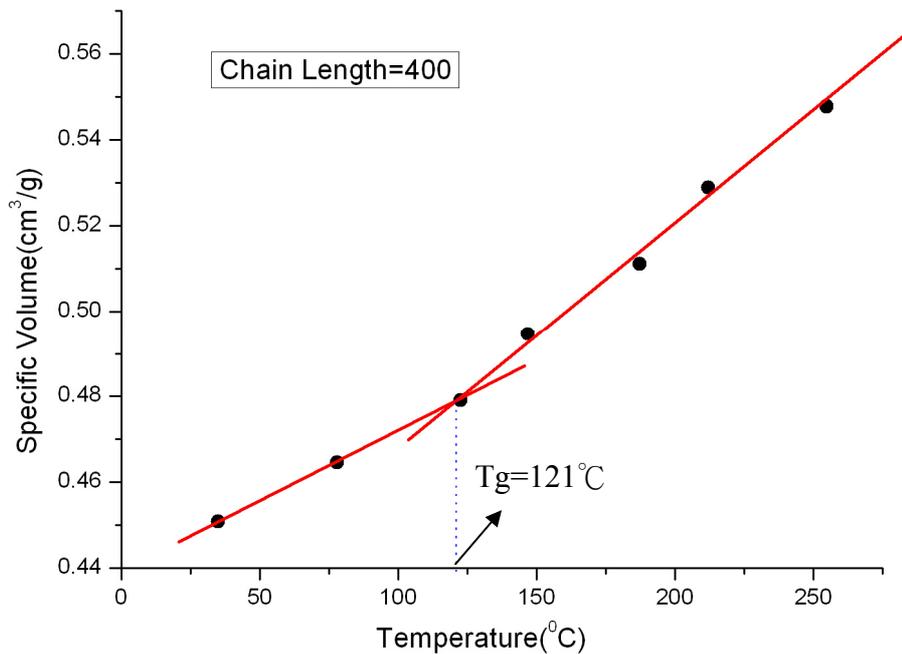


圖 5-6 鏈長 400 比容對溫度之關係圖

由圖 5-4、圖 5-5 及圖 5-6 可以得到在不同鏈長下的 T_g ，所得的玻璃轉移溫度範圍在 364K~390K(91°C~121°C)左右，可以發現隨著鏈長的增加，玻璃轉移溫度也會跟著增加。在圖 5-7 之曲線為聚四氯乙烯之分子量與其玻璃轉移溫度的關係圖，在其中也可以看見其玻璃轉移溫度會隨著鏈長的增加而呈現非線性升高的現象，並且在分子量在愈大時，其玻璃轉移溫度會趨近於實驗中所測得的玻璃轉移溫度 390K(117°C)，這與模擬中所發現到的性質大致上相符合。而圖 5-7 上的紅點為模擬在不同鏈長(分子量)下，分別得到的玻璃轉移溫度，與其做比較發現，在模擬中所得的 T_g 數值高出理論值 9K~16K 左右。這主要可能是在測量高分子玻璃轉移溫度時，不同的降溫速度所得到數值也會跟著不同，降溫速度較快所得到的 T_g 相較之下會來的比較高，在一般實驗中所降溫的時間尺度都在時、分及秒之下，而在分子動力學模擬中我們所降溫至平衡的時間只有在奈秒(nanoseconds)左右，所以得到的結果將會比實驗數值來的較高。

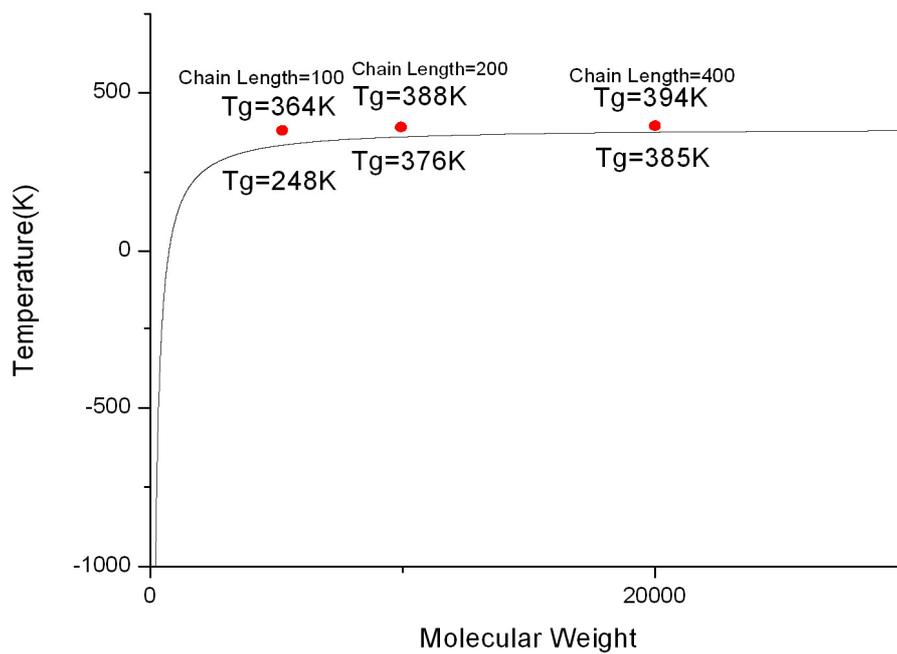


圖 5-7 玻璃轉移溫度對分子量關係圖^[44]與模擬結果相比較



5.2 奈米壓延系統之研究

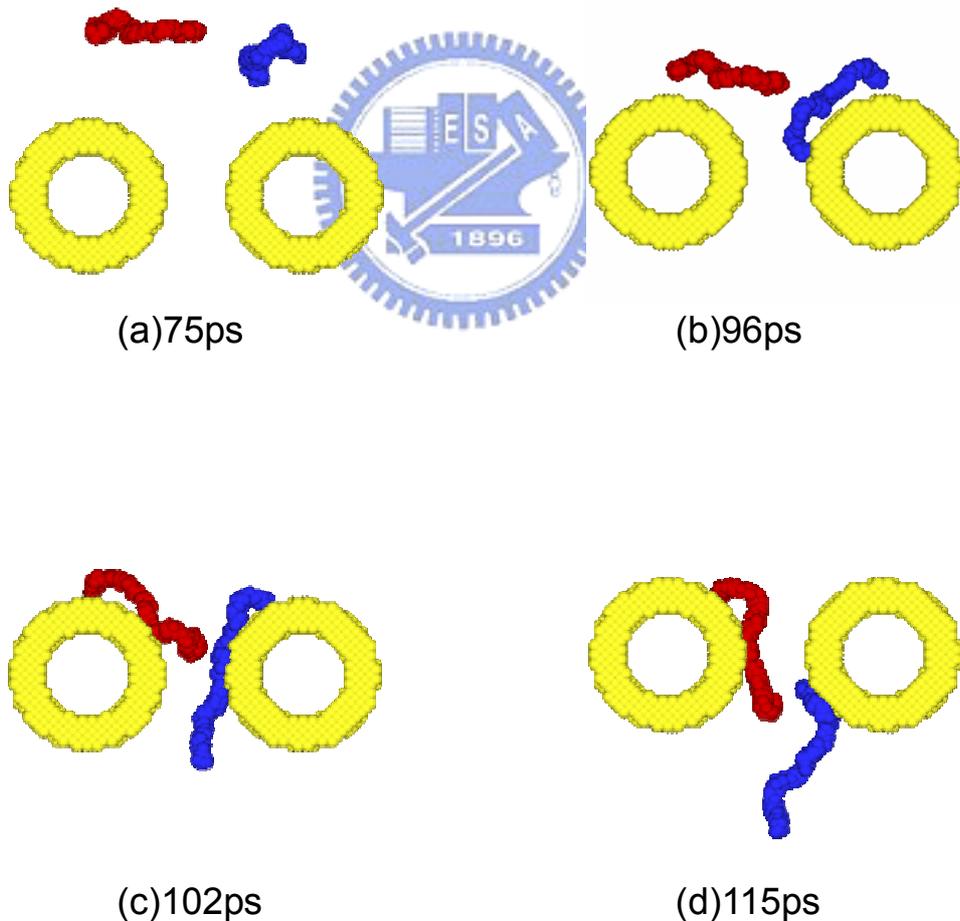
奈米壓延是在目前業界還尚未發展的加工技術，而壓延卻是在加工中非常重要的一門技術，將壓延製程加入奈米的世界裡，是未來相當重要也必須探索、研究的領域，而我們率先使用分子動力學來模擬、研究在奈米世界裡壓延加工的過程中，所產生的一些現象，進而事先預測在這麼微小的奈米尺寸下加工，所產生的問題，並希望能夠提供在未來發展奈米加工製程的一些資訊，進一步得到解決的方式，為奈米加工的研究科學盡一份心力。

5.2.1 奈米壓延之過程模擬

模擬之系統為一壓延製程在奈米尺度下，在兩滾筒中心為界設兩虛擬牆，將高分子維持在滾筒中心之內。滾筒中心高為 28.54nm，直徑為 6.11nm，滾筒狹縫為 3.05nm，滾筒的轉速保持恆定，在切線速度上維持恆定，整個系統在 x 軸(垂直畫面)方向為 5.12nm，y 軸(平行)方向為 17.27nm，z 軸(高度)方向為 50.88nm，在奈米延壓的過程中，首先我們將高分子置於滾筒上方 1.36nm，給予一虛擬牆使其不下墜，在達到平衡後，給予高分子一類似重力的拉伸作用力，使其自然向下墜落，經過滾筒的擠壓之下，而成形為一奈米薄膜。本研究主要討論的有兩個部分，第一是溫度，目的是要找出較佳操作溫度，應用在第二部分的操作條件之中；而第二部分是討論不同的拉伸作用力下，在奈米壓延系統之中高分子在加工過程的性質及現象。

5.2.1.1 奈米壓延加工過程之瞬時圖

為了更清楚了解高分子在壓延過程的變化情形，我們以圖 5-9 為例，在 200°C 的操作溫度下、 320m/s 的切線速度以及拉伸作用力為 $0.5(\sigma/\epsilon)$ 的狀態下，以二條分子鏈表示在製程過程的瞬時圖，由圖中可以比較清楚地看到分子鏈與金屬滾筒之間的作用情形，從捲曲的初始狀態，到與滾筒接觸而被擠壓，然後拉長、沾黏，最後脫離滾筒。以在圖(c)中藍色分子鏈為例，可發現到分子鏈被滾筒擠壓、牽引而被拉長，而在圖(d)中與金屬滾筒有明顯的沾黏現象，紅色分子鏈也有相同的情形。



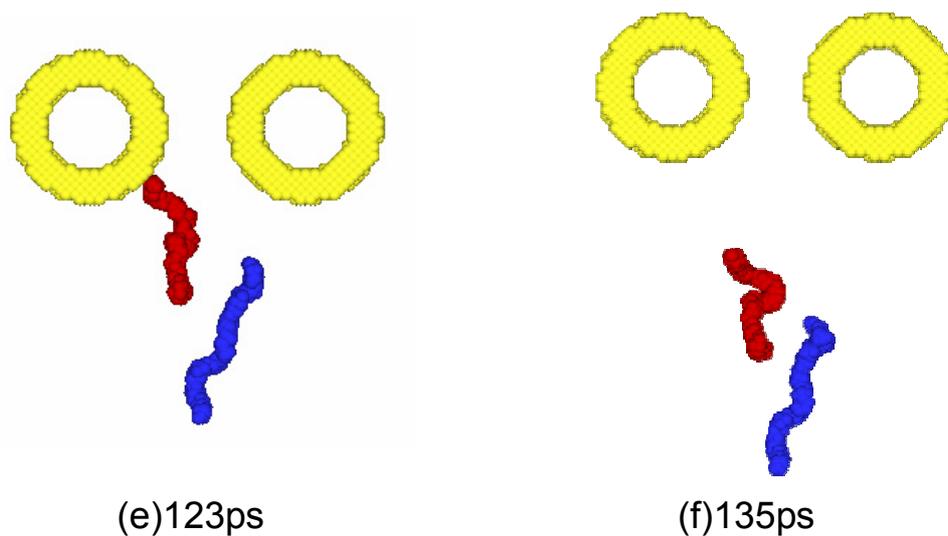
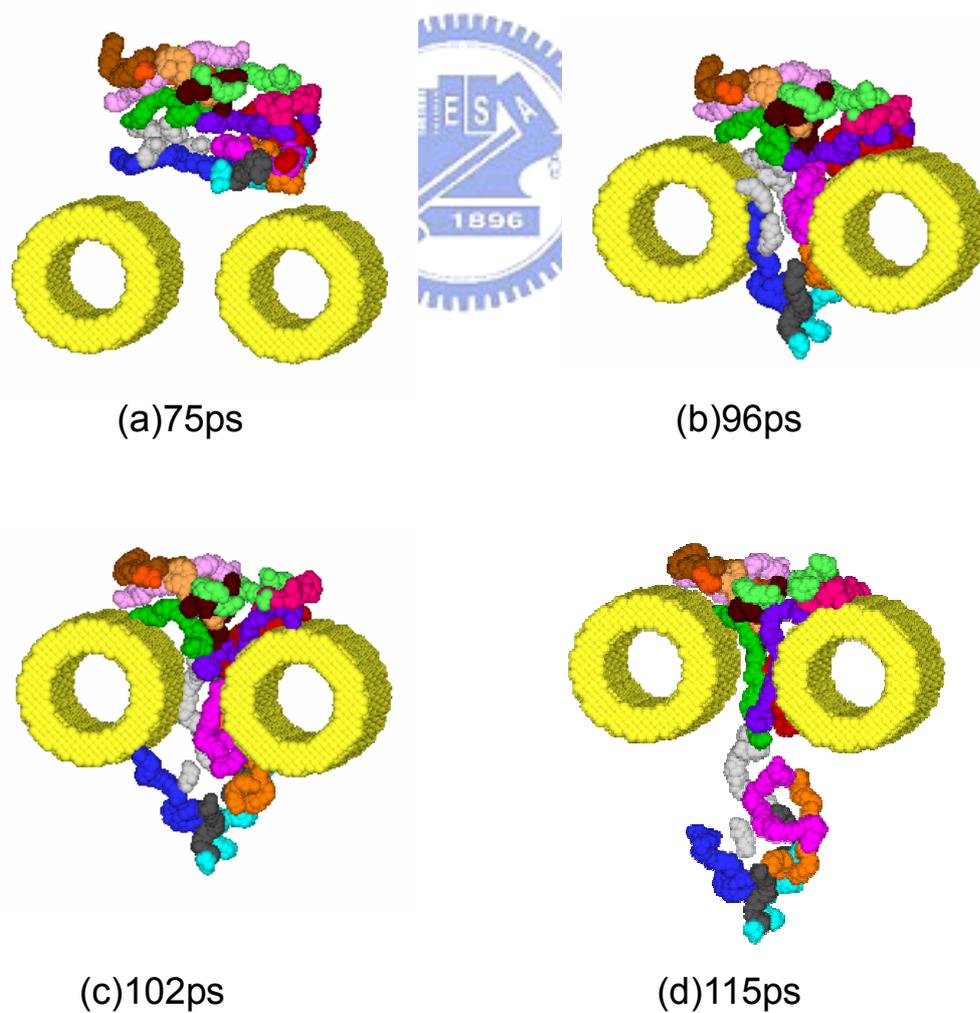
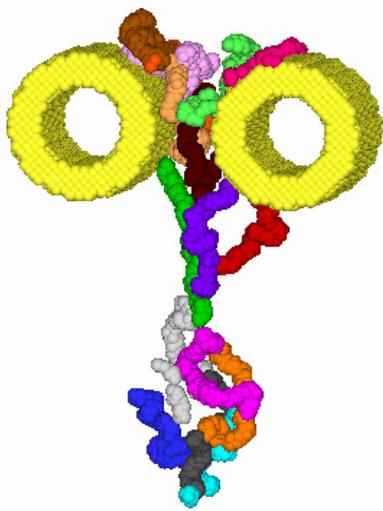


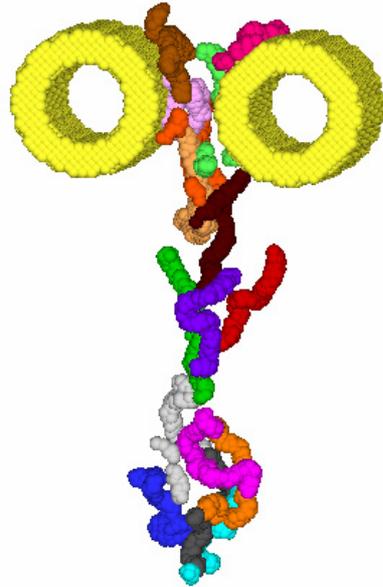
圖 5-8 200°C 時兩條分子鏈之瞬時圖

圖 5-9 則是在用 16 條不同顏色的分子鏈，以一個角度的視角，來觀察和圖 5-8 同樣的模擬條件下，奈米壓延的模擬過程：





(e)123ps



(f)135ps

圖 5-9 200°C 時 16 條分子鏈之模擬瞬時圖



5.2.2 不同溫度下奈米壓延

首先我們要討論的是不同操作溫度下的奈米壓延加工的情形，其目的除了可以了解不同的操作溫度下的壓延加工情形，還可以得知較佳的加工溫度，以利應用在往後所討論之拉伸力大小及轉速中，可得到較好的加工結果。

溫度	拉伸作用力	切線速度
150°C	0.5(ϵ/σ)	320m/s
200°C	0.5(ϵ/σ)	320m/s
250°C	0.5(ϵ/σ)	320m/s

表 5-2 在不同溫度下的變因條件

5.2.2.1 瞬時圖

在圖 5-10、圖 5-11、圖 5-12 分別是系統在 150°C、200°C 及 250°C 溫度下加工過程的瞬時照。

圖 5-10、圖 5-11 及圖 5-12 中的(a)圖為初始平衡時的狀態，在(b)圖中高分子開始進入狹縫，而在(d)圖中看到在分子鏈在出狹縫後有膨脹的情形出現，這是高分子黏彈特性中三種“滯後效應”(hysteresis effect)之一的“蠕變行為(creep)”，也就是在對高分子突然施力時，高分子會有遲滯的應變回應，所以此時具有黏彈性質(viscoelastic)的高分子鏈會自然的膨脹，然而此時的膨脹現象就會破壞壓出的高分子薄膜結構。在圖 5-11 的(e)圖中可以清楚地看出高分子與金屬滾筒的沾黏現象，並且在與金屬滾筒沾黏時，會破壞分子鏈的結構而造成在奈米薄膜表面的不平滑及內部空洞的形成。而在圖 5-12 中 250°C 的操作條件下，可以明顯發現到，高溫對高分子的影響，會使得分子鏈結構較柔軟、黏性增加，易因沾黏而使結

構被撕開，而造成結構不均、鬆散。在圖 5-10 中 150°C 操作溫度下分子鏈的部分，因為溫度較低，使得分子鏈收縮的很明顯，因而破壞了整個薄膜的均勻性，甚至有快要斷裂的情形。在比較不同溫度的操作溫度下所產生的奈米薄膜後，可比較出在圖 5-11 中 200°C 的操作溫度下所產生的高分子薄膜，其厚度比較平均，空洞(cavity)也較少，較易分析其在不同拉伸作用力下的分子鏈情形，較不會因受到分子鏈在過高或過低的溫度時產生的性質影響。

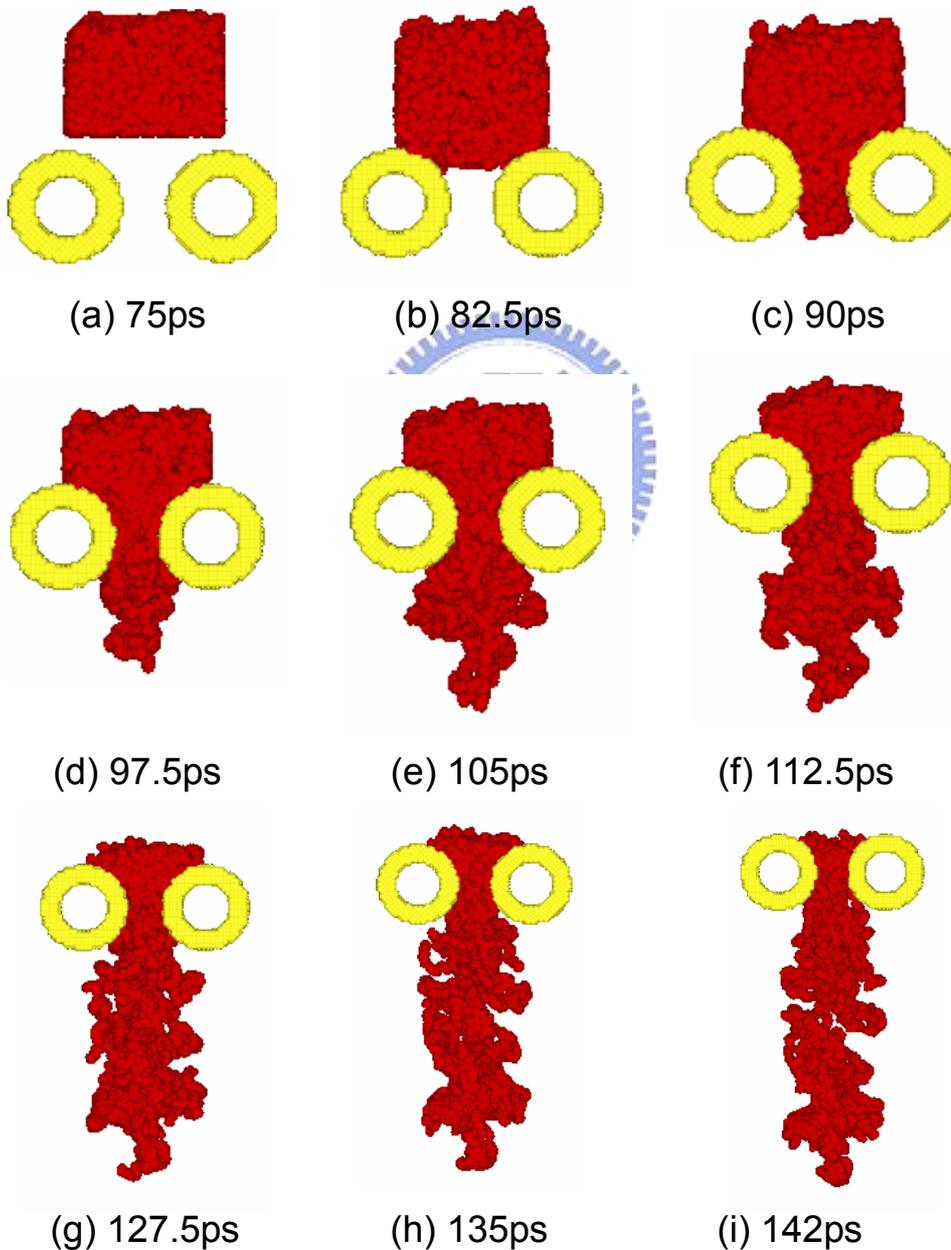


圖 5-10 150°C 時系統之瞬時圖

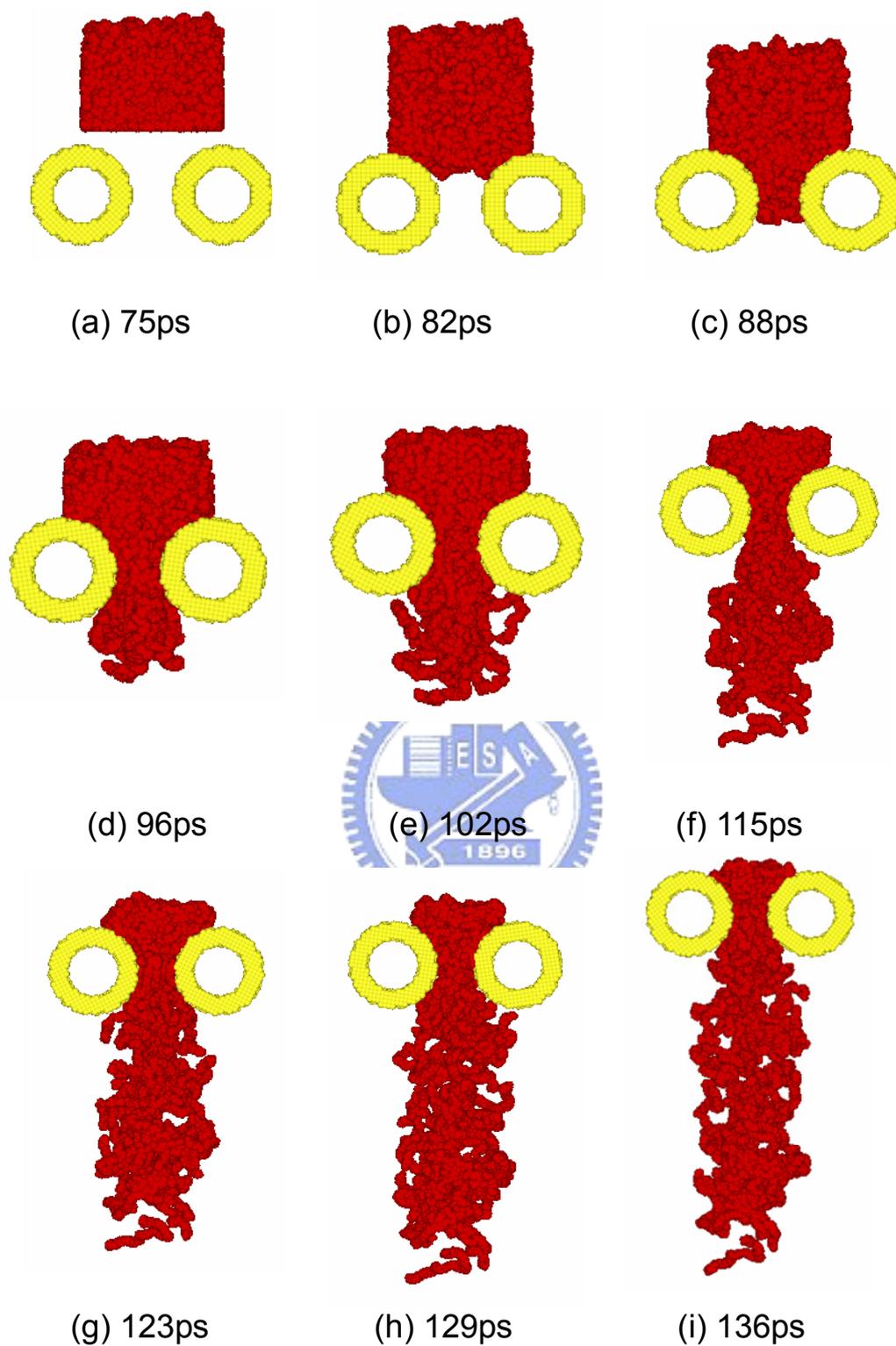


圖 5-11 200°C時系統之瞬時圖

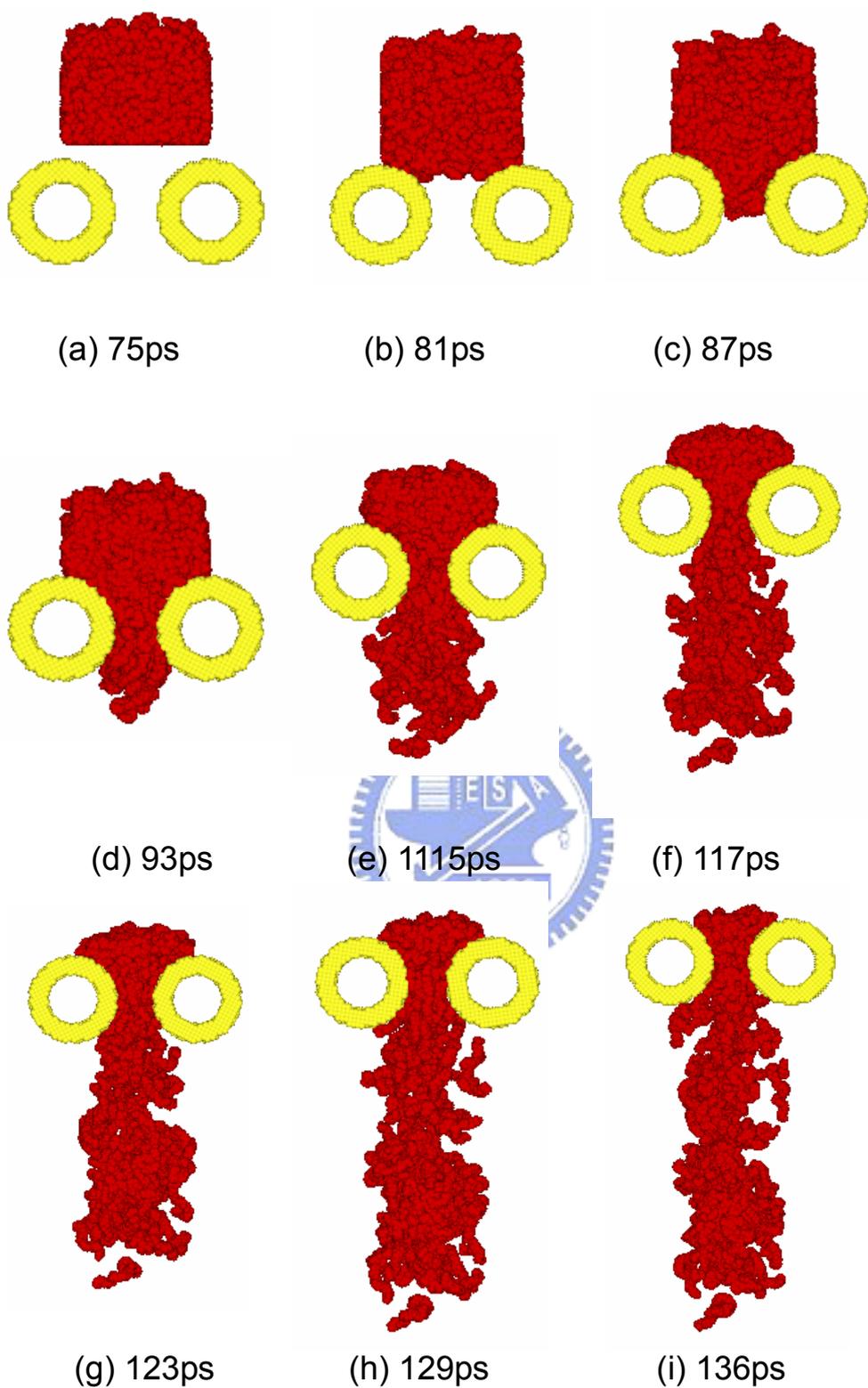


圖 5-12 250°C 時系統之瞬時圖

5.2.2.2 密度、流線與速度

延壓系統之平均密度分佈如圖 5-13，由圖中可發現整體系統密度分佈相當不均一，尤其在兩滾筒間上方處，形成一高密度群，而在滾筒開口出口，由於在開口處截面積突然變大，再加上滾筒將高分子帶開，造成密度快速下降；此外高分子在被擠壓墜落後，由於高分子內聚力影響，在中間下方有另一高密度群，且發現在溫度較低的系統其密度稍高，這也是因高溫中的高分子結構較為鬆散的緣故。

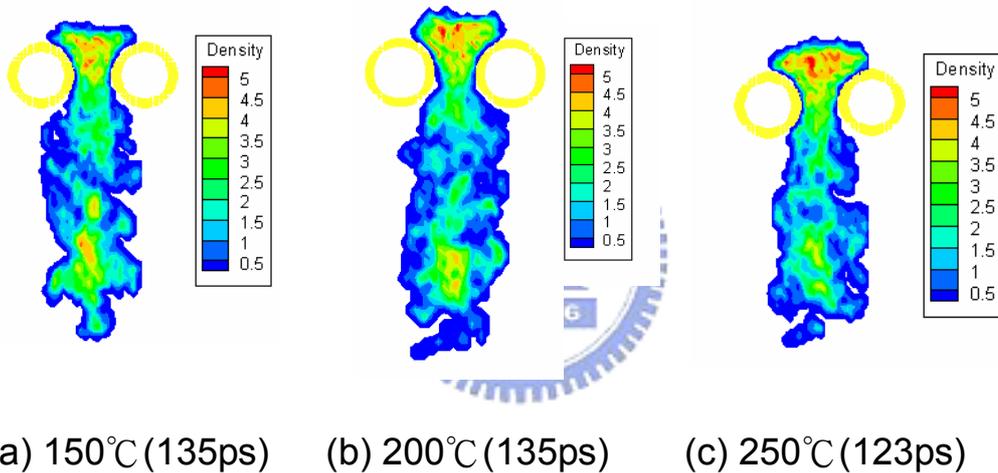
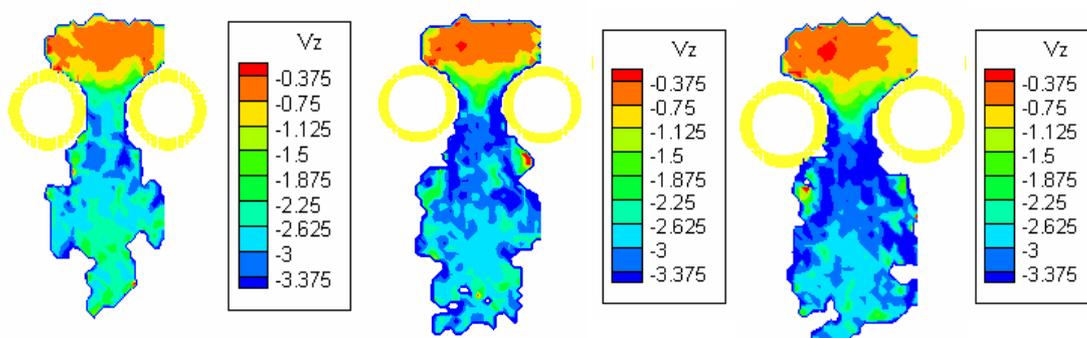


圖 5-13 不同操作溫度下系統之密度分佈圖

圖 5-14 為系統在 z 方向之速度分佈圖，明顯得知在狹口下方之速度較快，而在滾筒上方之區域因出口截面積減小，而造成阻塞的現象。這主要還是受到滾筒快速轉動、帶動分子鏈及分子鏈因出了狹口後壓力釋放的緣故，使得狹口附近速度加快。在出狹口之後，減少了來自滾筒的作用，速度明顯變慢，而且我們可以看到在狹口下方的高分子薄膜區域中，有明顯速度差，那是因為剛出狹口的後方分子鏈速度較快，推擠到下方分子鏈，而形成一塊具有高正向應力及高剪切應力之區域，我們可在圖 5-16 最大正向應力分佈圖及

圖 5-17 最大剪切應力分佈圖中發現此一現象。



(a) 150°C (112.5ps) (b) 200°C (115ps) (c) 250°C (111ps)

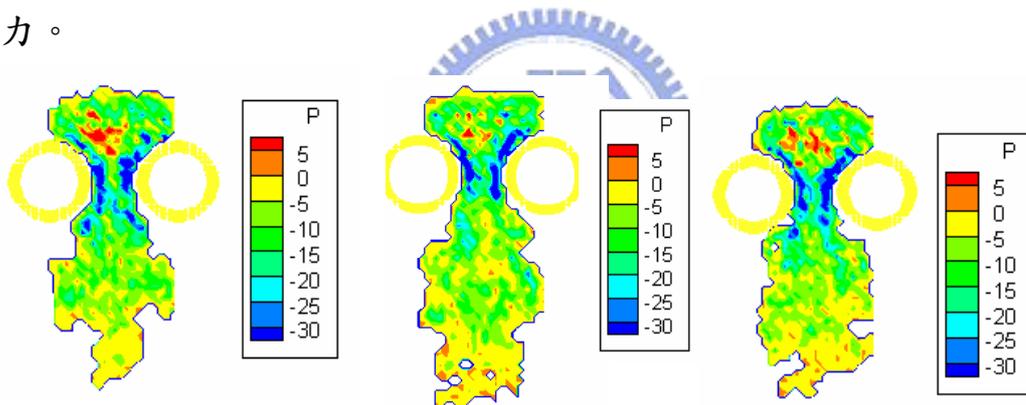
圖 5-14 不同操作溫度下系統在 z 方向速度分佈圖



5.2.2.3 奈米壓延之應力張量

一、壓力分佈 (Pressure)

奈米延壓於各瞬時之壓力分佈如圖 5-15 所示，在狹口處上方，因下方出口截面積快速減小，並且受後面高分子壓力推擠影響，造成壓力的累積，反觀在接近金屬滾筒處，有兩塊極明顯之負壓，這也是因為此區域受滾筒快速旋轉影響，分子鏈速度較快，而形成的低壓區域，附近的分子鏈會受吸引而往此區移動，且此處的高分子會受到高剪切作用力之影響，會被拉伸而變長並且改變其排列方向。在圖 5-14 z 方向速度分佈圖中，可觀察到此兩區域速度較快。而在圖 5-17 最大剪切應力分佈則可觀察到此而低壓帶有高剪切應力。



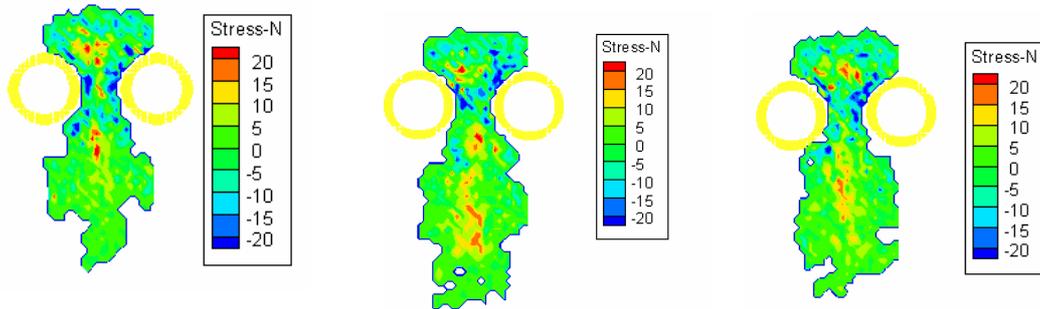
(a) 150°C (112.5ps) (b) 200°C (115ps) (c) 250°C (111ps)

圖 5-15 不同溫度下系統壓力分佈之瞬時圖

二、最大正向應力分佈 (Normal Stress)

奈米延壓模擬在最大正向應力分佈如圖 5-16 所示，在圖中最先觀察到的就是滾筒狹縫上方的區塊，由於前方截面積突然減小，後方高分子又再推擠過來，使得在區塊之分子鏈受到擠壓，而有這一較高的應力區塊。而在狹口接近滾筒的兩側，則有明顯的低壓區，這也顯示此一區域的分子鏈是正受到吸引及拉伸作用。而狹口下方

則因分子鏈因速度差而有推擠的現象產生。

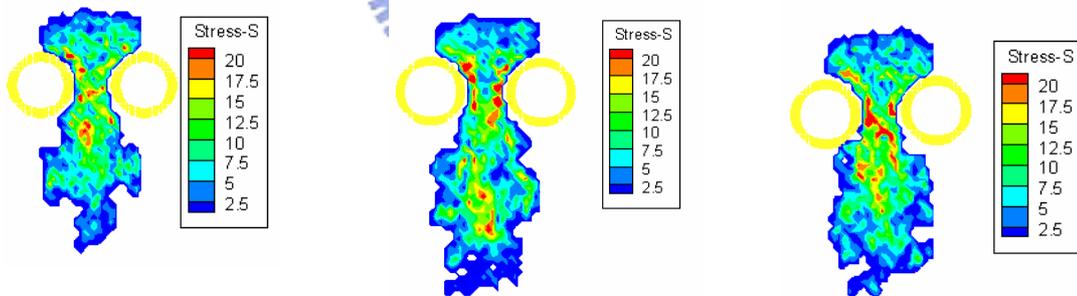


(a) 150°C (112.5ps) (b) 200°C (115ps) (c) 250°C (111ps)

圖 5-16 不同操作溫度下系統最大正向應力分佈之瞬時圖

三、最大剪切應力(Shear Stress)

在圖 5-17 中我們可以很清楚的發現，在靠近滾筒區塊的最大剪切應力累積地很明顯，這主要是受到滾筒快速旋轉，帶動牽引所造成的，這表示此區域裡的分子鏈，互相摩擦的很明顯。



(a) 150°C (112.5ps) (b) 200°C (115ps) (c) 250°C (111ps)

圖 5-17 不同操作溫度下系統最大切剪應力分佈之瞬時圖

5.2.2.4 分子長鏈結構行為

一、排向性分佈 (Orientation)

圖 5-18 及圖 5-19 為壓延系統加工前及加工後期分子排向性分佈圖。首先比較圖 5-18 和圖 5-19，可以發現加工後期分子鏈排向性明顯提升許多，這表示分子鏈經壓延加工後，分子鏈被拉伸後排向趨向 Z 方向。並且我們又可在圖 5-19 中，觀察到狹口附近區域，其排向性比其他地方來的高，這也來說明在此區域的分子鏈很明顯的受到滾筒拉伸作用，分子鏈排列趨向 Z 方向。

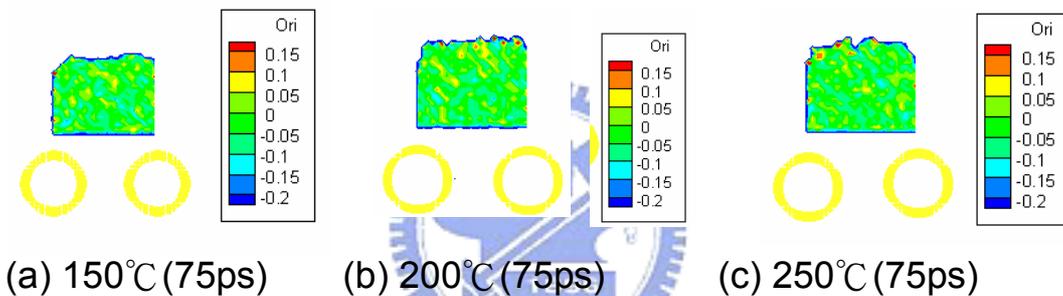


圖 5-18 不同操作溫度下系統加工前排向參數分佈之瞬時圖

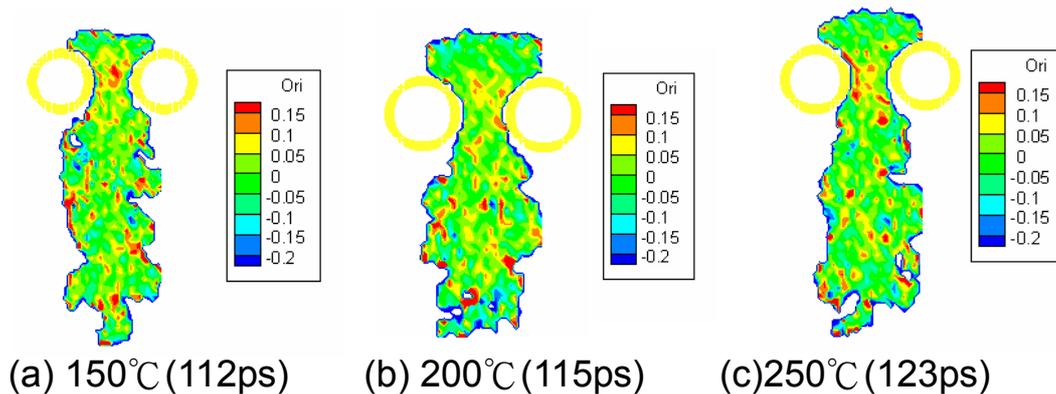


圖 5-19 不同操作溫度下系統加工後期排向參數分佈之瞬時圖

二、末端末端距離分佈 (EndtoEnd)

圖 5-20 及圖 5-21 分別為系統加工前及加工後期的末端末端距離 Z 方向分佈圖，首先比較圖 5-20 及圖 5-21，可以觀察到加工後期的 Z 方向末端末端距離明顯較加工前的值高，這就表示分子鏈被拉伸後，排列趨向與 Z 方向平行。仔細觀察圖 5-21 可以看到在狹縫中區域的數值，並沒有出現左右對稱的情形產生，而且在加工後薄膜中的分佈也不對稱，這主要的原因應是高分子鏈在初期時排列並不整齊，並且這樣的情形，當鏈長愈長時會愈明顯。

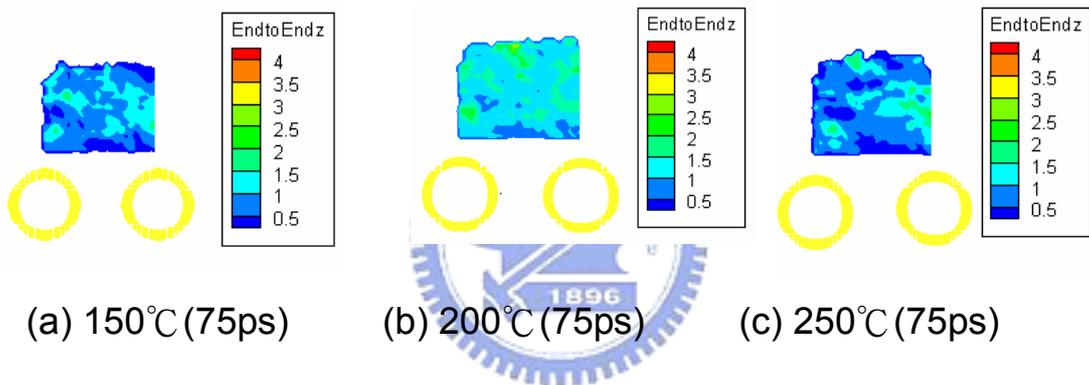


圖 5-20 不同溫度下系統加工前 Z 方向末端末端距離分佈圖

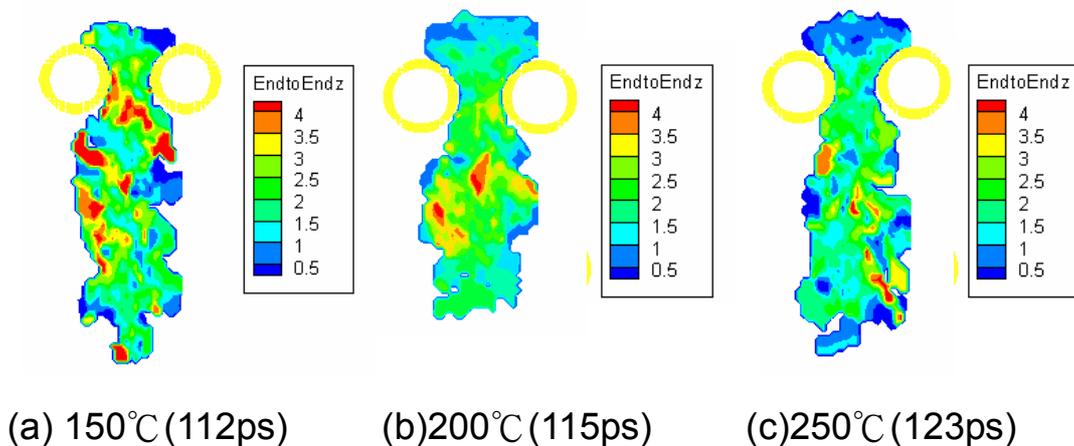


圖 5-21 不同溫度下系統加工後期 Z 方向末端末端距離分佈圖

5.2.2.5 系統性質與時間關係圖

圖 5-22 平均鍵長與時間關係圖，我們看到圖中在 A 點之前(未達平衡)，系統因受一重力及隱形牆的擠壓，而使分子鏈受到擠壓而被壓縮，當平衡時間一到，隱形牆消失，分子鏈隨即落下在未碰到滾筒之前，分子鏈因沒有隱形牆與重力擠壓下，鍵結會有舒張的現象，所以在到達 B 線之前，鍵長是一直上昇的，在到達 B 點時，分子鏈碰到金屬滾筒，進入滾筒狹縫之中，而鍵結再一次被擠壓，鍵長因為縮短，在到達 C 點時，高分子鏈被擠出了狹縫最窄處後，開始因滾筒的轉動，拉伸分子鏈鍵結，而使鍵結再度被拉長，鍵結也再度上昇，在到達 D 點之後，加工系統達到一平衡狀態，鍵長也因此到達一平衡值。

相同的情形也可以在圖 5-23 系統平均鍵角與時間關係圖中看到，比較不同的是在 A 點到 B 點，即平衡開始到碰到滾筒之間變化不大，可見重力與隱形牆的擠壓對分子鏈的影響不大。當分子鏈觸碰到滾筒受到拉伸時(在 B 點)，鍵角開始快速上昇，同樣在分子鏈要擠出狹縫最窄處時(C 點)，鍵角被拉伸到最大，當分子鏈持續被擠壓、拉伸之後，狹縫開始變大，拉伸效應稍為降低，當達到 D 點時，分子鏈被擠出的情形達到了平衡，也使得鍵角達到一平衡值。

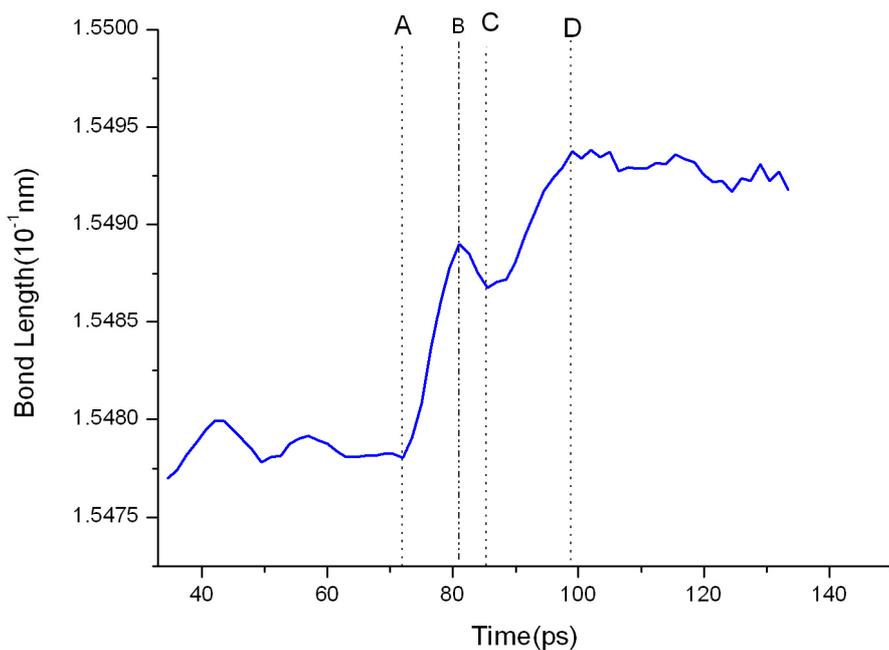


圖 5-22 200°C 系統平均鍵長與時間關係圖

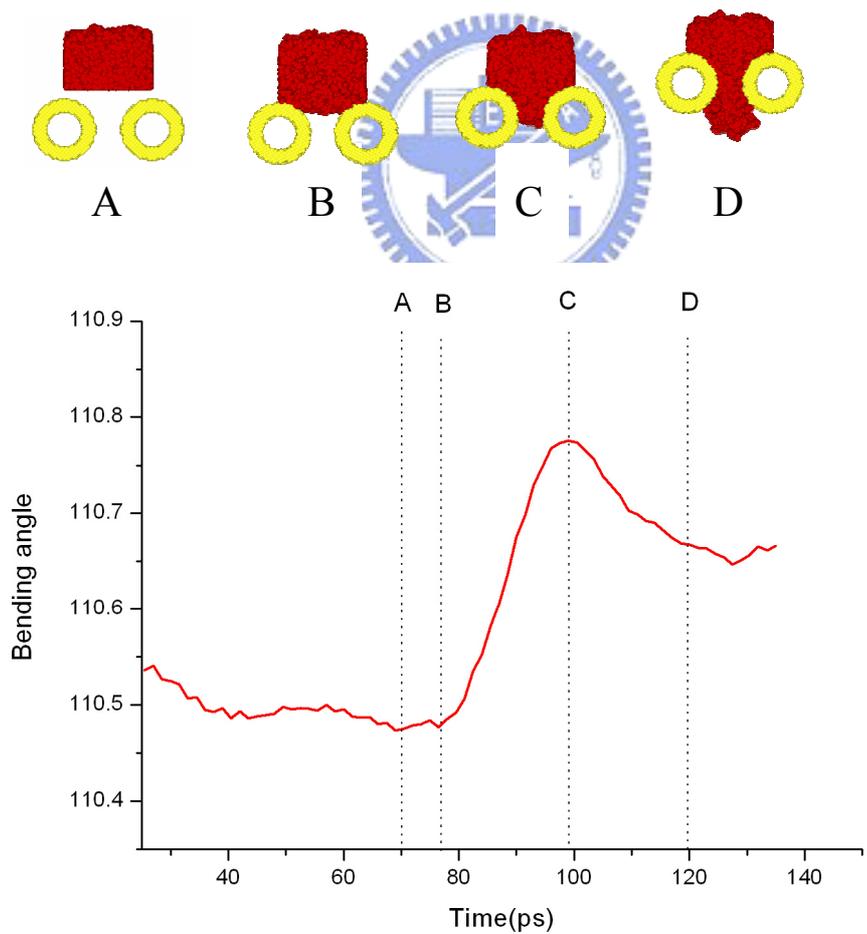


圖 5-23 200°C 系統平均鍵角與時間關係圖

在圖 5-24 系統平均排向性與時間關係圖中，我們可看到時間在 75ps 時，因平衡結束分子鏈開始落下，分子鏈的排向性因被滾筒拉伸而提昇，可以與鍵長與時間關係圖 5-22 來比較，發現在系統一開始時，排向性快速上昇與鍵長被拉長有相當的一致性，可見分子鏈鍵結不僅被拉伸而且是延 Z 方向拉伸；排向性在過 C 點時，其上昇趨勢有舒緩的現象，可以知道分子鏈剛過了狹縫最窄處，狹口面積突然變大，滾筒拉伸作用力稍微下降，使得排向性升高趨緩甚至下降，當分子鏈出了狹口後，排向性又穩定地上昇，到達高點後又緩慢下降趨向平衡，而且可以比較出在愈高溫的加工溫度其排向性下降的愈快，這可由高分子溫度愈高，其動能愈大，自由度也愈大，分子鏈愈柔軟，分子鏈狀態則愈趨向糾纏的特性來解釋，這樣的特性就使得在高溫中的分子鏈雖經加工後，但又會在瞬間恢復成紊亂的分子鏈形態。



圖 5-25 系統 Z 方向末端末端距離與時間關係圖，可看到一開始末端末端距離快速上升，是因分子鏈碰到滾筒並且進入狹縫，因分子鏈過了狹縫最窄處(C 點)，狹口截面積擴大，拉伸作用減小而使末端末端距離的上升趨勢舒緩；我們可以看到在一直上昇的趨勢中，曲線有波峰的情形產生，而且愈低溫時，這樣的情形愈明顯，這可從瞬時圖 D 來解釋，圖 D 中的分子鏈在狹口出處有一阻塞的情形產生，這會使得分子鏈因而捲曲，使 Z 方面末端末端距離縮短，而這樣的情形在愈高溫時愈明顯，是因為分子鏈較為柔軟，一旦有阻塞的情形，就容易彎曲糾纏；當分子鏈持續擠壓出時，阻塞的情況排除時，末端末端距離又會再度上升。而在比較過後發現 250°C 操作溫度下的末端末端距離明顯較小，其原因應是高分子鏈在高溫時動能較高，收縮的程度較為明顯，才使得末端末端距離相對較小。

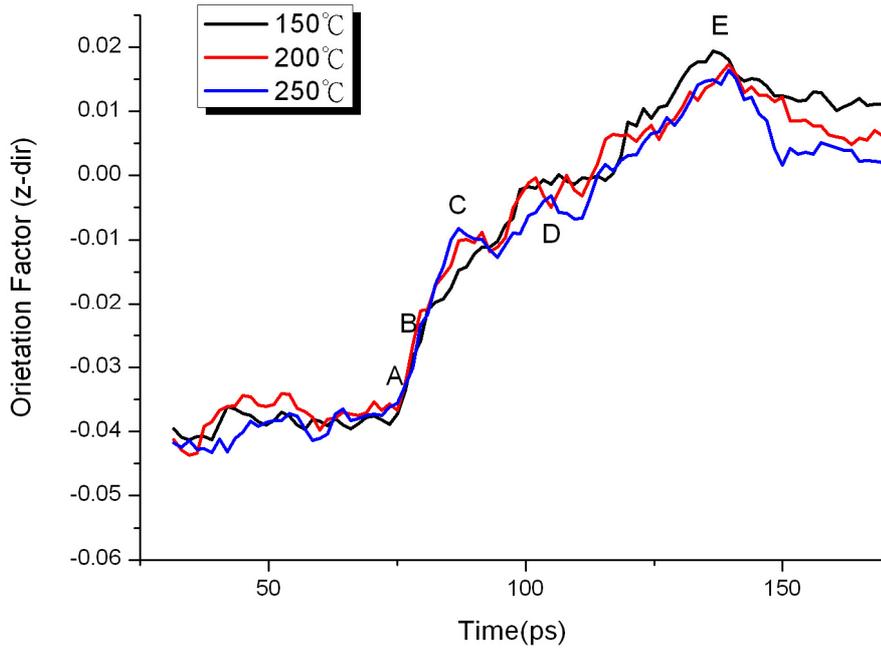


圖 5-24 不同操作溫度下系統平均排向性與時間關係圖

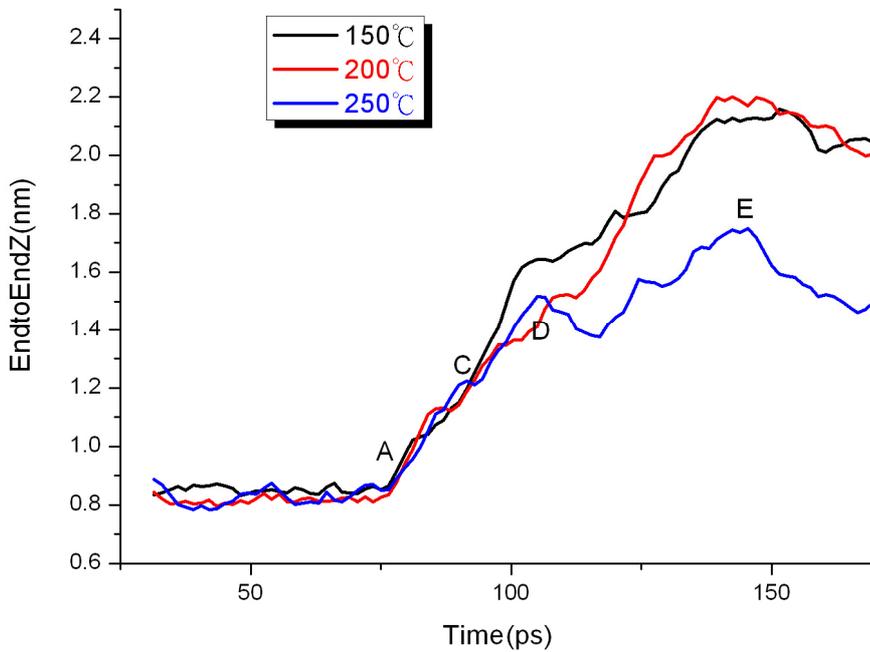
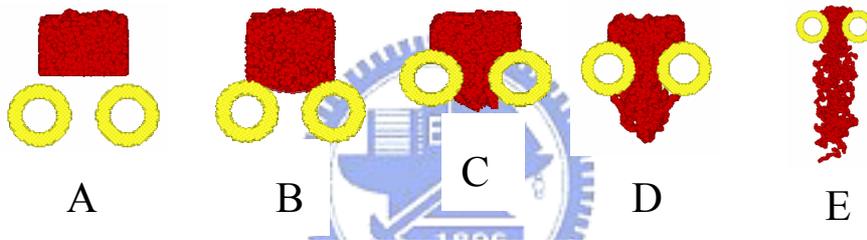


圖 5-25 不同操作溫度下系統 Z 方向末端末端距離關係圖

5.2.3 不同拉伸作用力下的奈米壓延

在上一節我們已經討論了操作溫度對奈米壓延的影響後，我們選擇了效果較為理想的溫度 200°C，作為我們在探討在不同拉伸力作用下奈米壓延的操作溫度。

這一節我們所要探討的是在不同的拉伸作用力下對奈米壓延加工高分子的影響，拉伸作用力在壓延加工系統之中是非常重要的——個影響因素，拉伸作用力會提高分子鏈排向性，增加結晶度、膜厚均勻性，高分子的機械性質及熱學性質皆會受到提升，進而強化薄膜結構，擴大其應用性。

溫度	拉伸作用力 $F(\epsilon/\sigma)$	轉速(m/s)
200°C	0.25	320
200°C	0.5	320
200°C	1	320
200°C	2	320

表 5-3 在不同拉伸作用力下的變因條件

5.2.3.1 瞬時圖

在圖 5-26、圖 5-27、圖 5-28 及圖 5-29 分別系統拉伸作用力 $F=0.25$ 、 $F=0.5$ 、 $F=1$ 及 $F=2$ 時加工過程的瞬時照。

拉伸作用力的主要作用除了可以拉伸分子鏈、提高排向性之外，還有另一功用是減少高分子鏈與金屬滾筒的沾黏，降低因沾黏而破壞薄膜的結構，使奈米薄膜的結構完整、厚度均勻。在圖 5-26 中的圖(f)可以看到分子鏈沾黏滾輪的情形很明顯，分子鏈整個被撕裂開，造成滾輪壓出的分子鏈的結構相當鬆散；再比較各拉伸作用力

下，圖 5-26、圖 5-27、圖 5-28 及圖 5-29，可以清楚地比較出當拉伸作用力愈大，分子鏈沾黏金屬滾筒的程度就愈小，而其高分子薄膜的結構也愈完整、扎實，內部的空洞也更少，厚度也較均勻。當然拉伸作用力愈大，其高分子加工速度也愈快，這也可以在比較加工的時間中發現到。

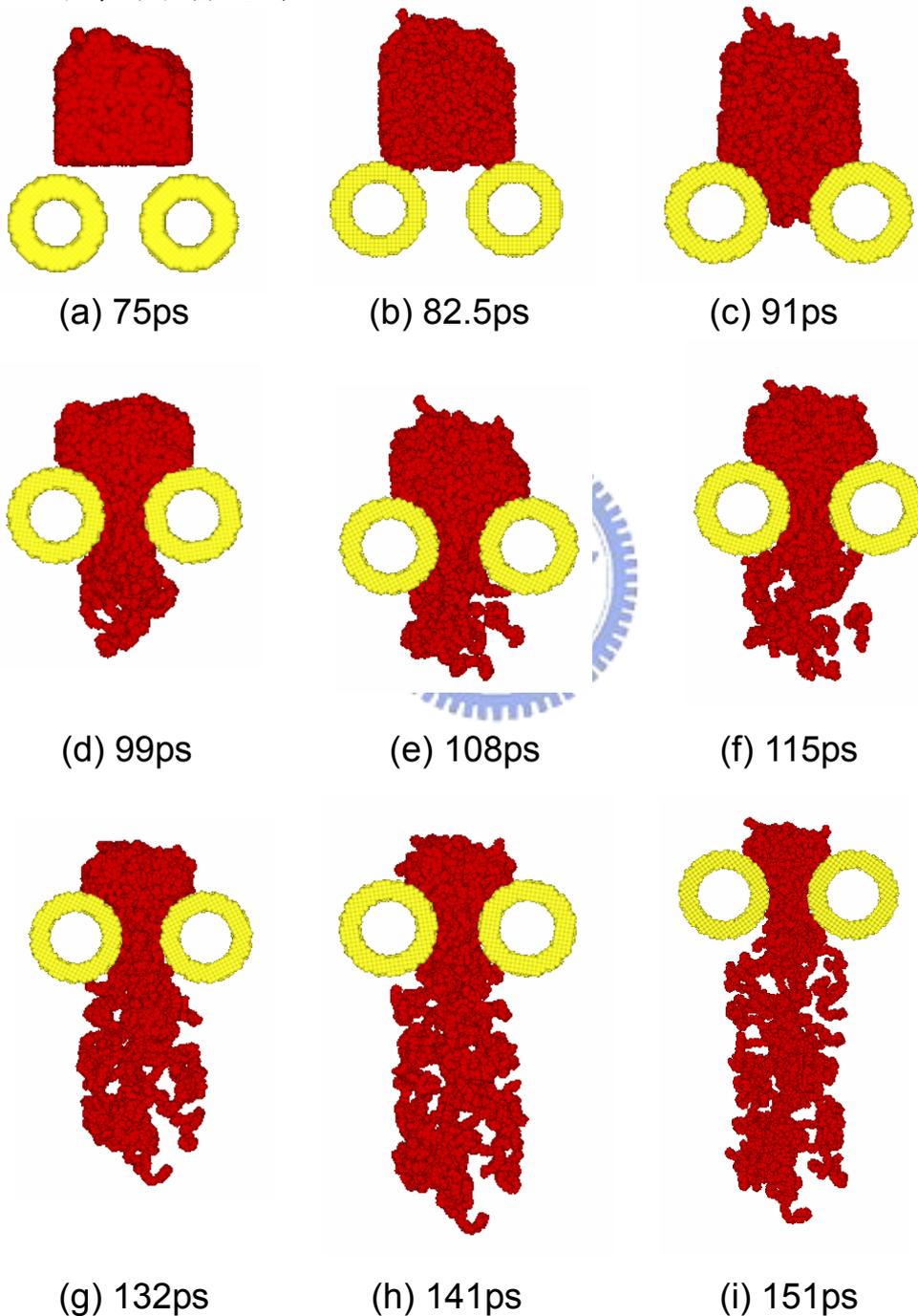


圖 5-26 拉伸作用力 $F=0.25$ 時系統之瞬時圖

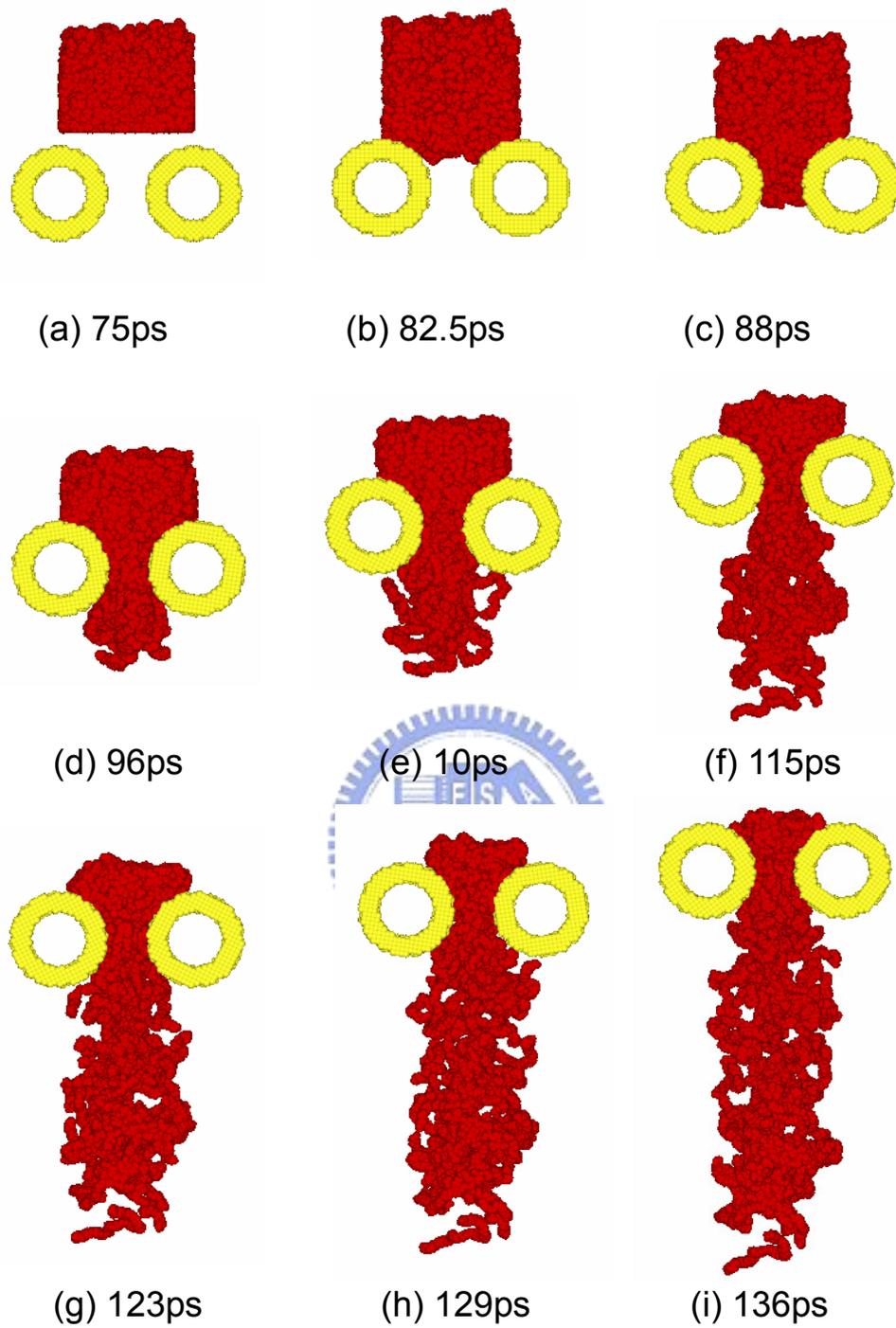


圖 5-27 拉伸作用力 $F=0.5$ 時系統之瞬時圖

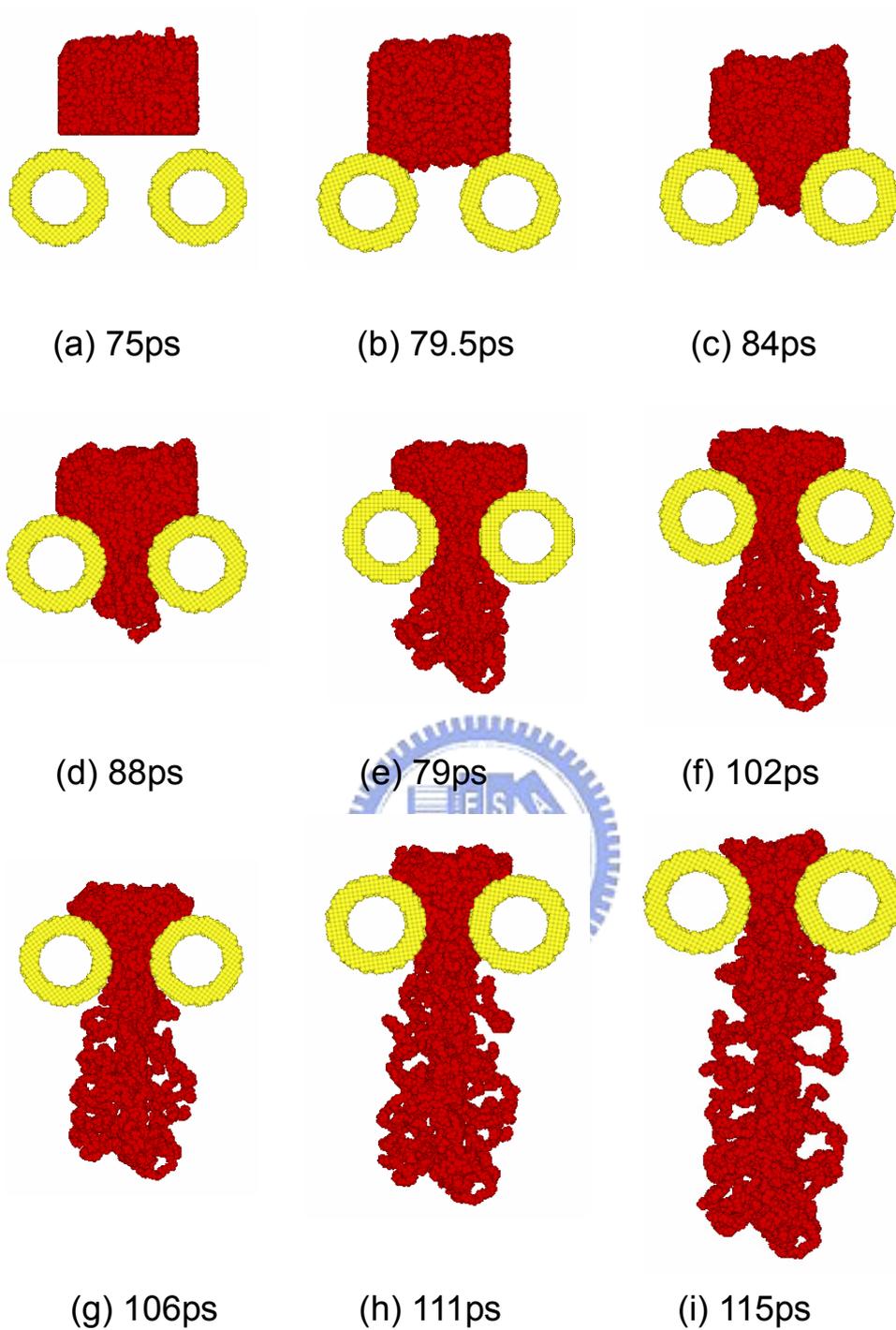


圖 5-28 拉伸作用力 $F=1$ 時系統之瞬時圖

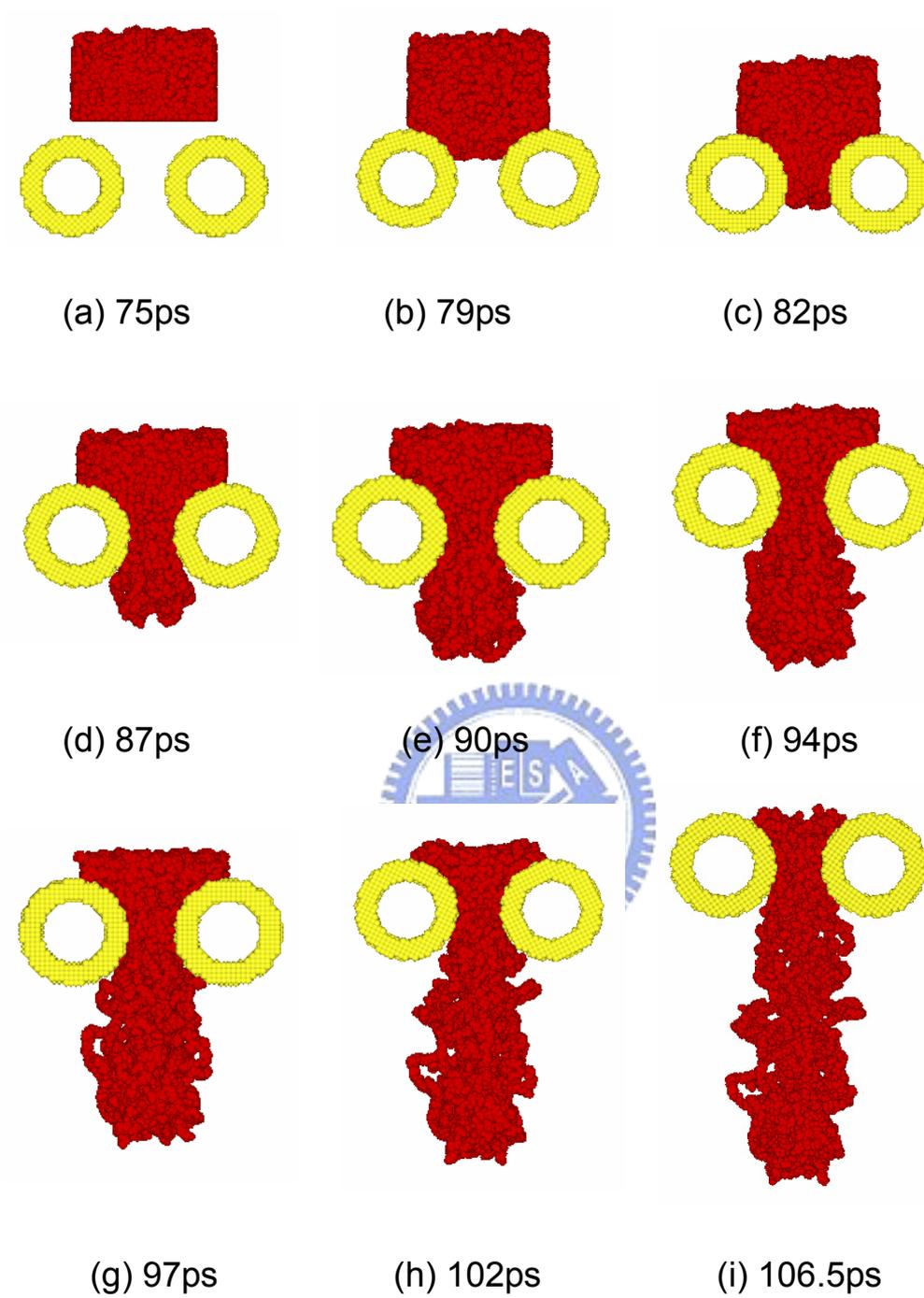


圖 5-29 拉伸作用力 $F=2$ 時系統之瞬時圖

5.2.3.2 密度分布與速度

首先我們看到在圖 5-30 密度分佈圖，除了可以比較出在作用力較大的操作條件下(圖 d)其結構較完整外，它的密度分佈較均勻，在薄膜內的密度也較大。

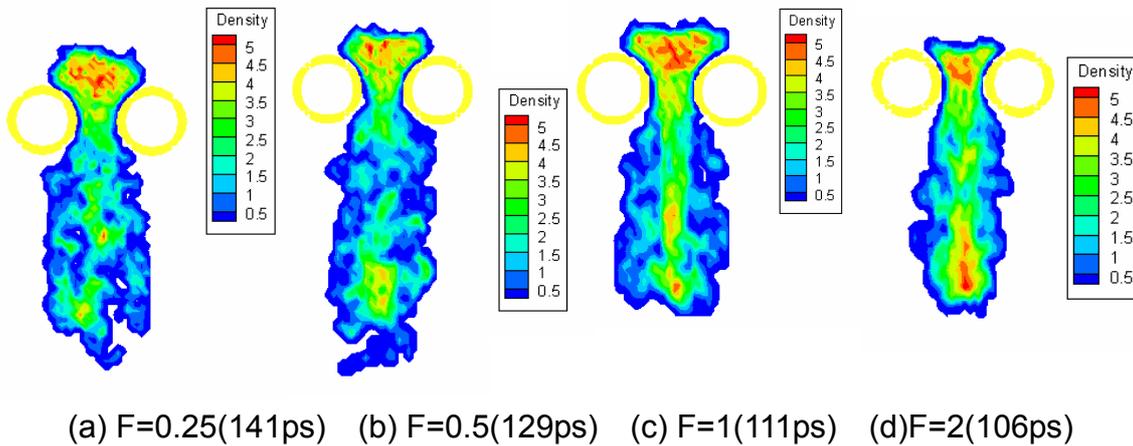


圖 5-30 不同拉伸作用力下系統密度分佈圖

圖 5-31 為不同拉伸作用力下 z 方向速度分佈圖，速度在狹口附近有一快速流區域，那是因為分子鏈在出狹口時，狹口截面積突然增大，再加上滾筒的轉動使得分子鏈速度增加，並且會隨著拉伸作用力增大而加快，使得與下方的區塊的速度差加大，也造成高分子薄膜在後期時整體的速度加快，壓力、正向應力及剪切應力也因而增加。並且在圖(d) $F=2$ 中看到在狹口附近的的速度很快，並有很大的速度落差，這會造成此一區塊的剪切應力上昇。

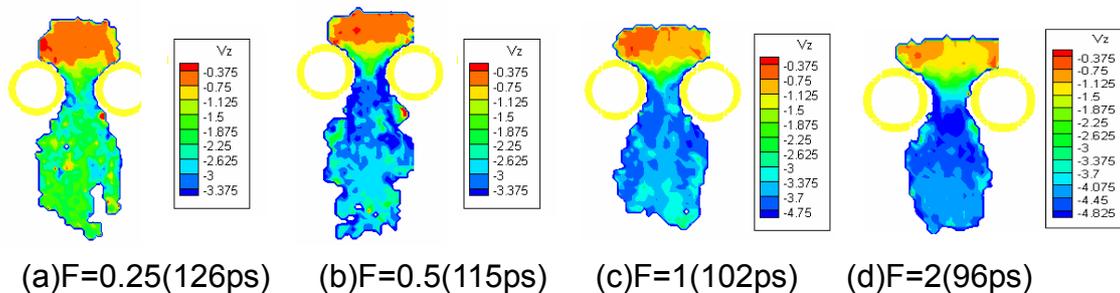


圖 5-31 不同拉伸作用力下 z 方向系統速度分佈圖

5.2.3.3 奈米壓延之應力張量

一、壓力分佈

圖 5-32 為不同拉伸作用下系統壓力分佈圖，比較後發現當拉伸力愈大時，在狹口兩側的低壓帶愈不明顯，這是由於拉伸作用力會影響滾筒對高分子鏈的剪切作用；而在狹口上方的高壓區，則同樣是受到流動截面積減小而造成壓力的累積，並且當作用力愈大時，壓力累積更是明顯。

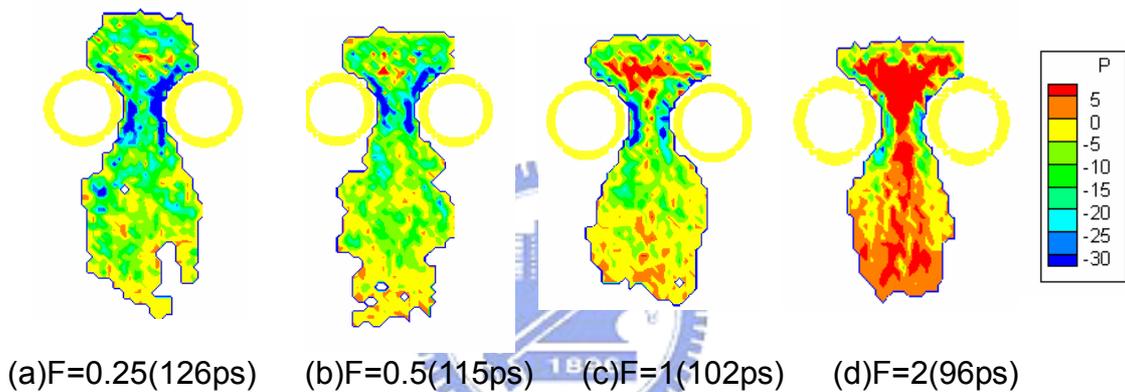
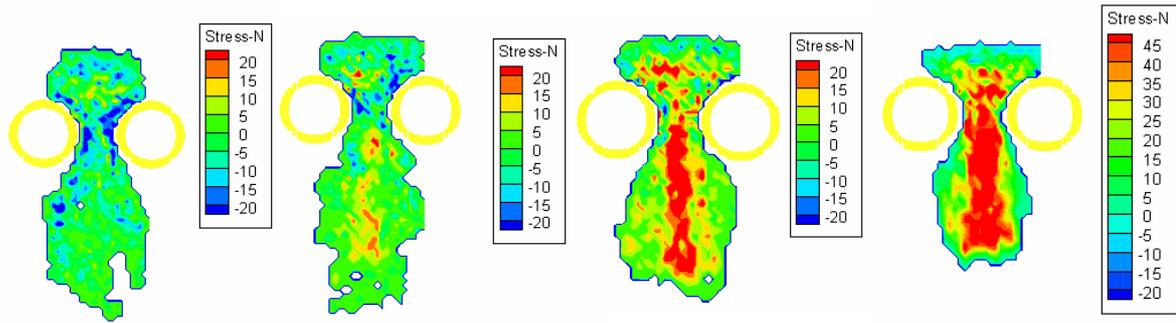


圖 5-32 不同拉伸作用力下系統壓力分佈圖

二、最大正向應力

圖 5-33 為不同拉伸作用力下系統最大正向應力分佈圖，可以觀察到其分佈與壓力分佈圖相似，同樣是在狹口上方有一高壓區域，靠近滾筒處有兩條低壓帶，而且當拉伸作用力愈大，低壓帶的區域愈小，高壓區則愈大。

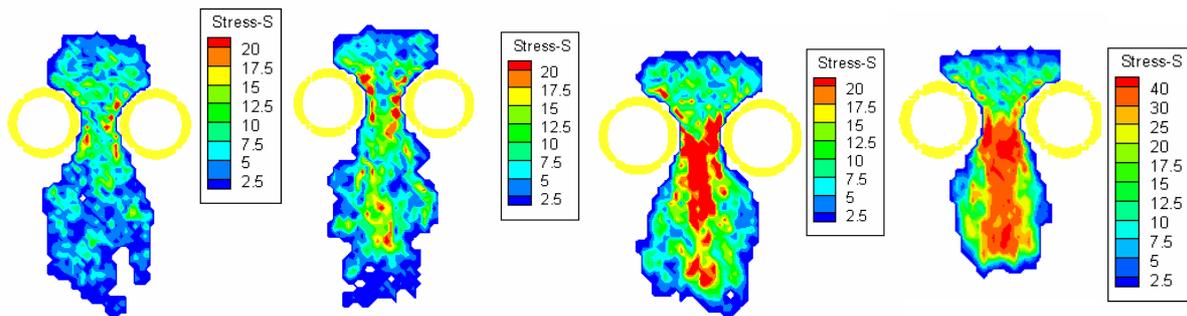


(a)F=0.25(126ps) (b)F=0.5(115ps) (c)F=1(102ps) (d)F=2(96ps)

圖 5-33 不同拉伸作用力下系統最大正向應力分佈圖

三、最大剪切應力

圖 5-34 為系統最大剪切應力分佈圖，在靠近狹口兩側，有兩條因金屬滾筒快速轉動而造成的高剪切應力帶，且拉伸作用力的增大會使在狹口下方造成有一塊很高剪切應力區塊，這是因為在此區域的速度很快，再加上滾筒旋轉造成這裡的速度並不是很一致，愈靠近滾筒速度愈快，而產生很高的剪切應力，這可由圖 5-31 z 方向速度分佈圖中 F=2(d)中在狹口附近的高速度差來解釋。



(a)F=0.25(126ps) (b)F=0.5(115ps) (c)F=1(102ps) (d)F=2(96ps)

圖 5-34 不同作用力下系統最大剪切應力分佈圖

5.2.3.4 分子長鏈結構行為

一、排向性

從圖 5-35 及圖 5-36 分別為不同拉伸作用力下系統加工前及加工後期排向性分佈圖，比較圖 5-35 及圖 5-36 後發現加工前後的排向性分佈，可以知道排向性有明顯的提昇；並在圖 5-36 中觀察到在狹口附近的區域的分子排向性特別高，是因為分子鏈正受到滾筒的劇烈拉伸影響，並且作用力愈大時，其排向性分佈有愈趨向較高的趨勢。

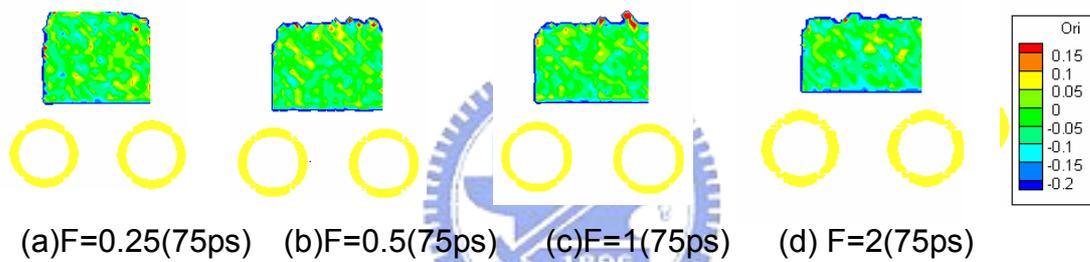


圖 5-35 不同拉伸作用力下系統加工前排向性參數分佈圖

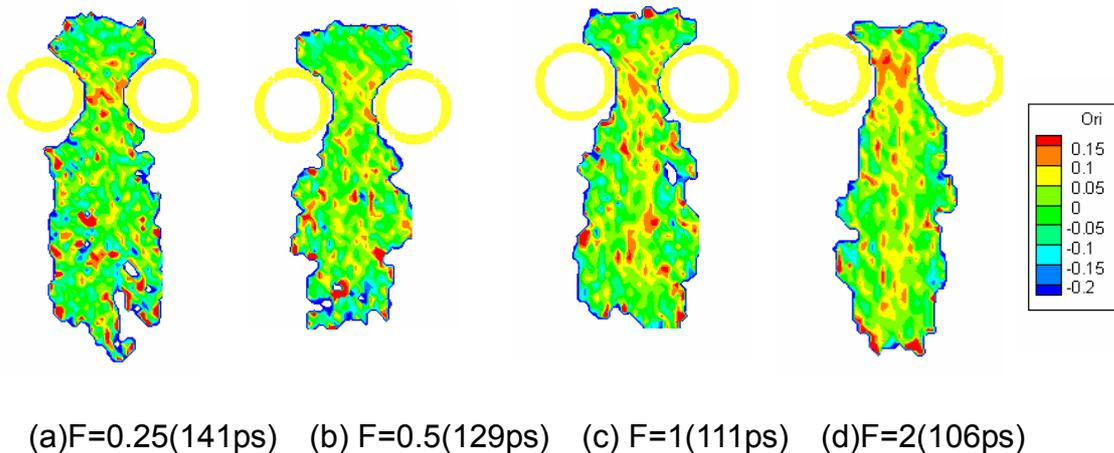


圖 5-36 不同拉伸作用力下系統加工後期排向性參數分佈圖

二、末端末端距離

圖 5-37 及圖 5-38 分別為不同作用力下加工前及加工後期 Z 方向末端末端距離分佈圖，首先比較圖 5-37 及圖 5-38 兩圖，可清楚從兩圖比較發現加工後 Z 方向的末端末端距離有明顯地增加，這表示分子鏈被拉伸的方向與 Z 方向平行。再看到圖 5-38 中在狹口附近的區域，因為滾筒的拉伸影響，末端末端距離呈現一個較高的分佈，這是因為在此區域的分子鏈正被劇烈地拉伸，而分佈不對稱則是因為分子鏈排列不整齊的緣故。

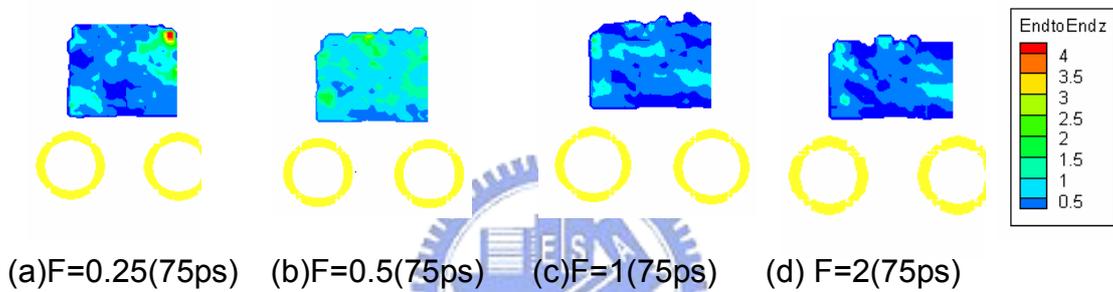


圖 5-37 不同作用力下系統加工前末端末端距離分佈圖

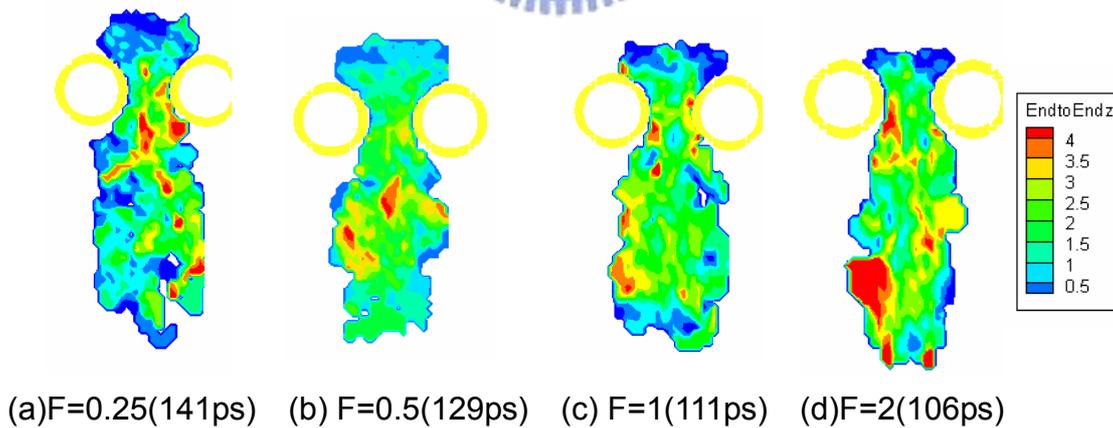


圖 5-38 不同作用力下系統加工後期末端末端距離分佈圖

5.2.3.5 系統性質與時間關係圖

圖 5-39 為排向性參數與時間作圖，我們看到在平衡時間下，不同作用力大小的初始排向性參數會因作用力大而較小，是因為在平衡時分子鏈亦受作用力擠壓。在比較圖中曲線後發現，拉伸作用力較大者，其排向性參數明顯較高，這是因為拉伸作用力大者，拉伸分子鏈的作用也較大，使分子鏈趨向一致的方向(z 方向)的程度也較大。而在 z 方向末端末端距離與時間關係圖 5-40 中，我們也發現到拉伸作用力大者，在 z 方向末端末端距離長度愈長，這與圖 5-39 排向性參數的趨勢相同，這表示分子鏈不僅僅被拉長，而且拉伸排列的方向與 z 方向平行。再看到圖 5-41 y 方向末端末端距離與時間關係圖中，很清楚發現到拉伸力最大(F=2)的操作條件下，在 y 方向末端末端距離數值最小，這也表示在其加工出來的分子鏈在 y 方向(垂直系統拉伸方向)的分子鏈排列程度小，也可間接說明了高分子的結構排向應較為一致。

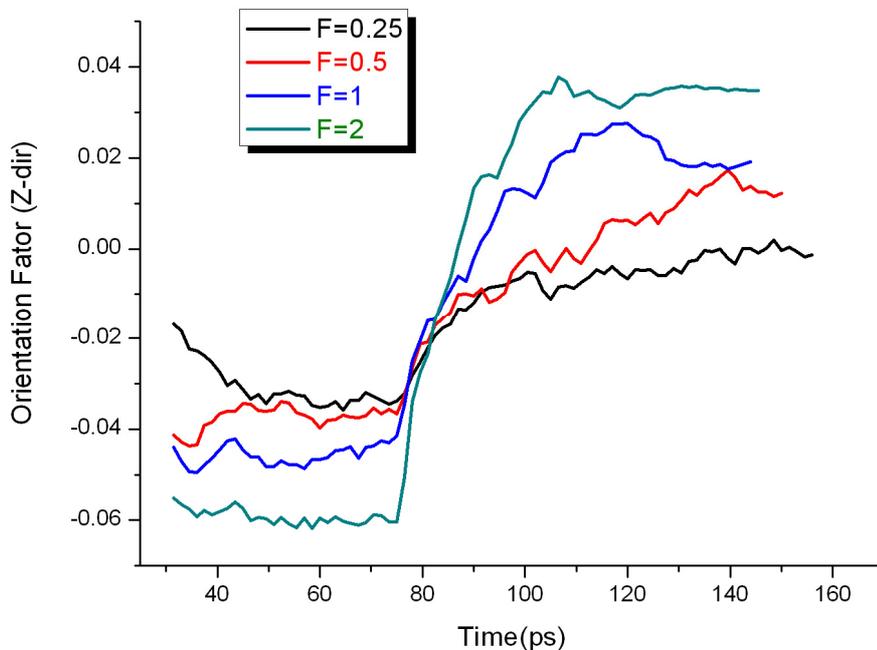


圖 5-39 不同作用力下排向性參數與時間關係圖

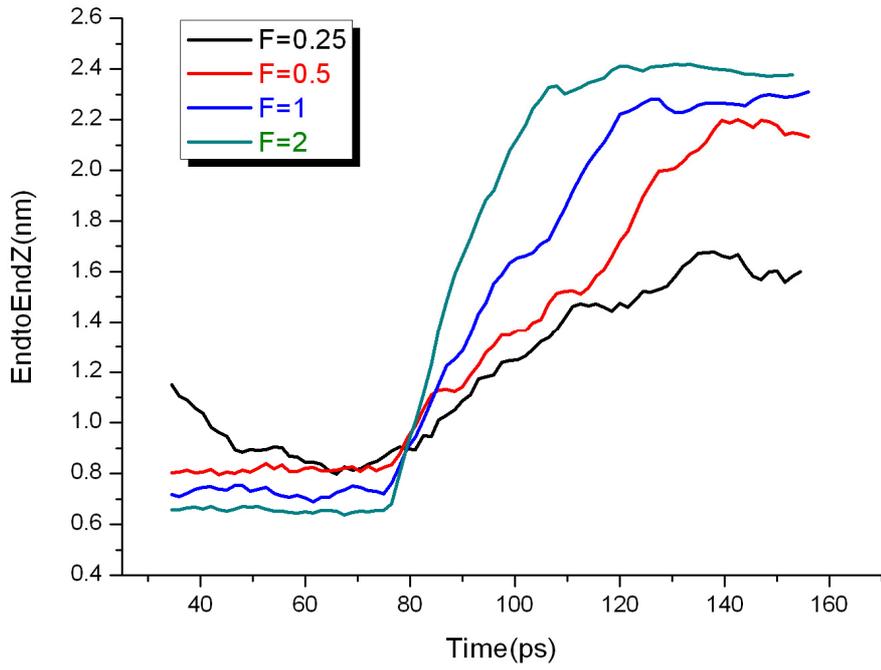


圖 5-40 z 方向末端末端距離與時間關係圖

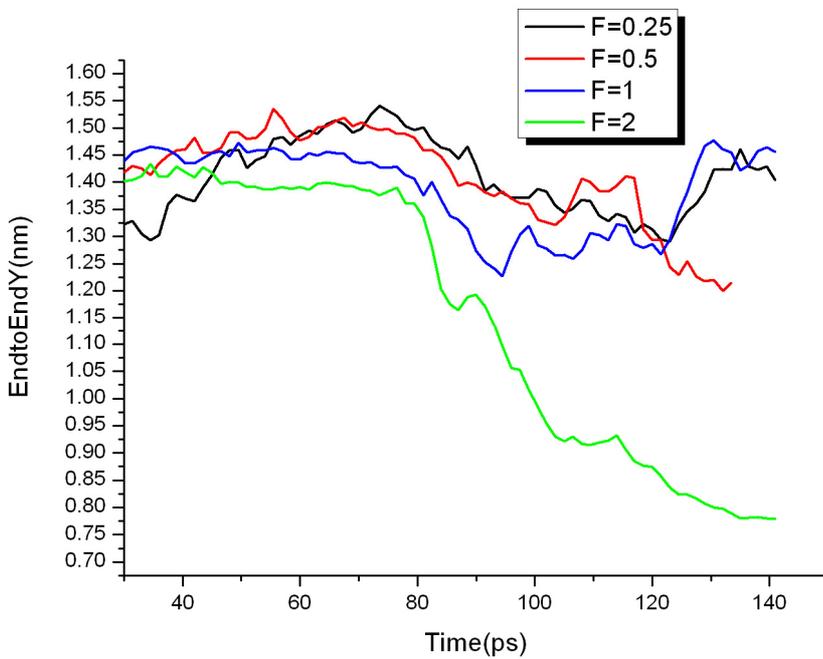


圖 5-41 y 方向末端末端距離與時間關係圖

5.2.4 不同轉速下奈米壓延

在壓延加工製程中轉速也是另一個重要的影響因素，當滾筒在擠壓、拉伸高分子時，同時使高分子薄膜定形在一定的厚度，當轉速過慢時，分子鏈與滾筒作用時間過長，使得拉伸速度快過壓出速度，這使得滾筒作用力會殘存在薄膜內部，使薄膜結構在蠕變過程中，會產生結構不均勻，產生機械性質不良的後果；反觀若是轉速過快，則可能會噴濺出料材，在料材尚未成形之前即已離開滾筒，甚至擠壓到前面已壓出產品，而破壞料材成形及結構，所以適當的轉速配合適當的拉伸作用力及速度，才能製造最佳的產品。

溫度	拉伸作用力()	切線速度 (m/s)
200°C	1	320
200°C	1	640
200°C	1	1280

表 5-4 在不同切線速度下的變因條件

5.2.4.1 瞬時圖

在圖 5-42、圖 5-43 及圖 5-44 分別為滾輪切線速度 320m/s、640m/s 及 1280m/s 下系統加工過程的瞬時照。

經過比較圖 5-42、圖 5-43 及圖 5-44 後發現在切線速度較快 1280m/s 圖 5-44 的瞬時照中，其結構較為扎實、平整，分子鏈與滾筒沾黏的情形很少，為較佳的操作條件，反觀在切線速度為 320m/s 的操作情形下圖 5-42 中，在壓出滾筒之後，分子鏈結構有逐漸鬆散的趨勢，而使得在壓出的高分子薄膜，表面有較不平整的現象產生。這推論是較大的滾筒切線速度會給予分子鏈較大的切線速度，當切線方向與拉伸力方向相同時，分子鏈會較有較大的動能脫離滾筒，

減少分子鏈沾黏滾筒，並使分子鏈的速度方向較一致，而使分子鏈膨脹的現象減少，保持分子鏈結構的完整。

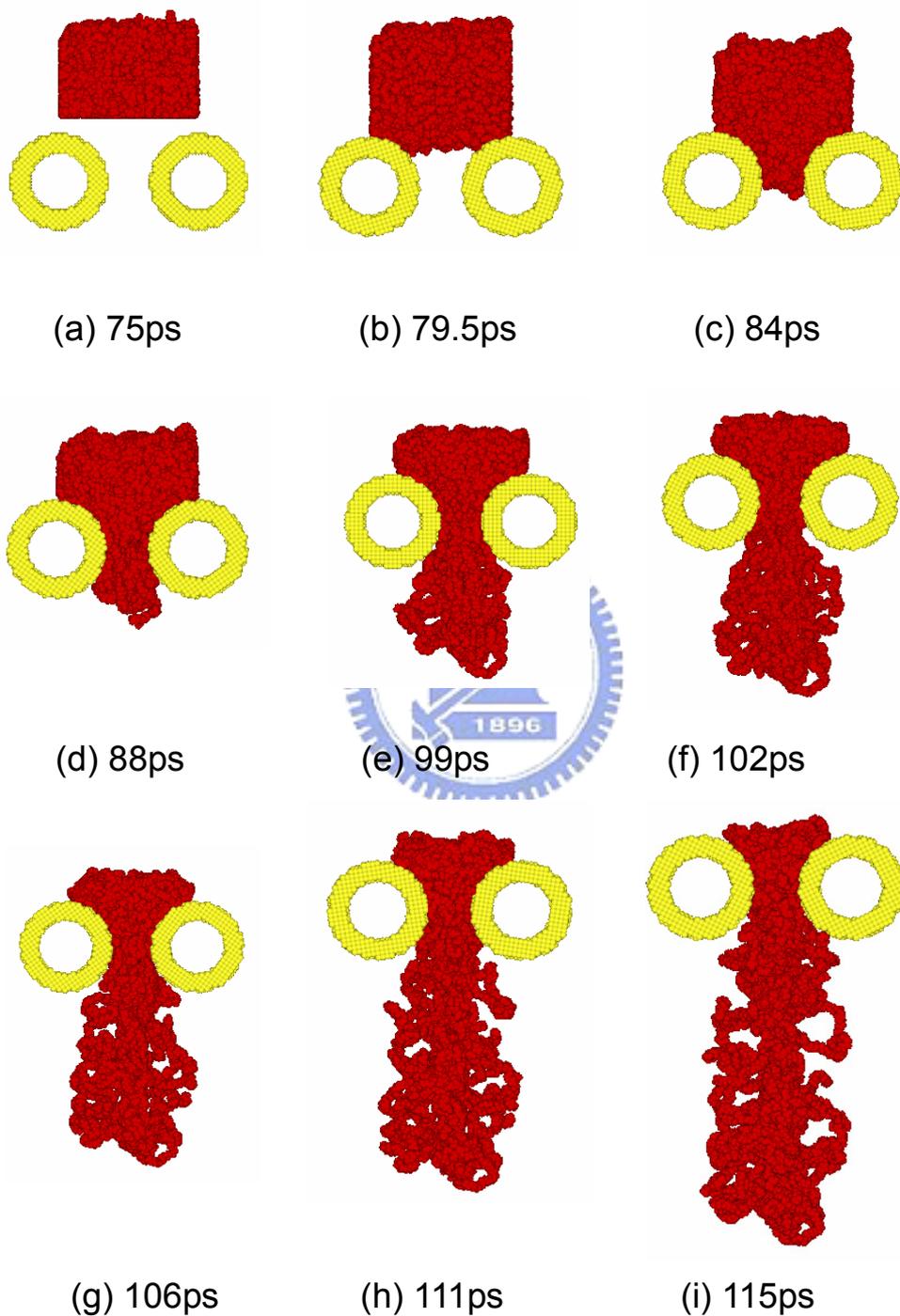


圖 5-42 切線速度為 320m/s 下系統之瞬時圖

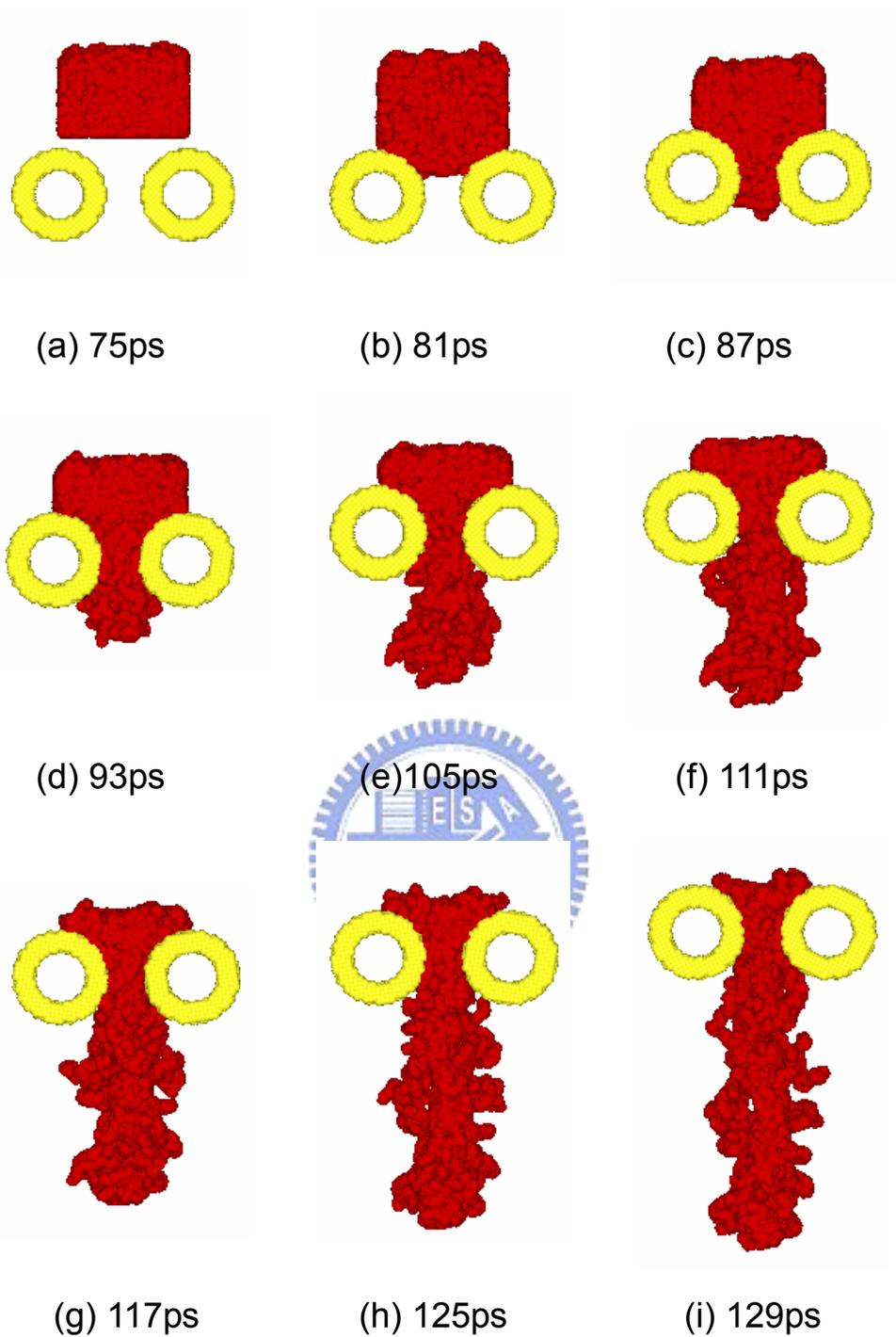


圖 5-43 切線速度為 640m/s 下系統之瞬時圖

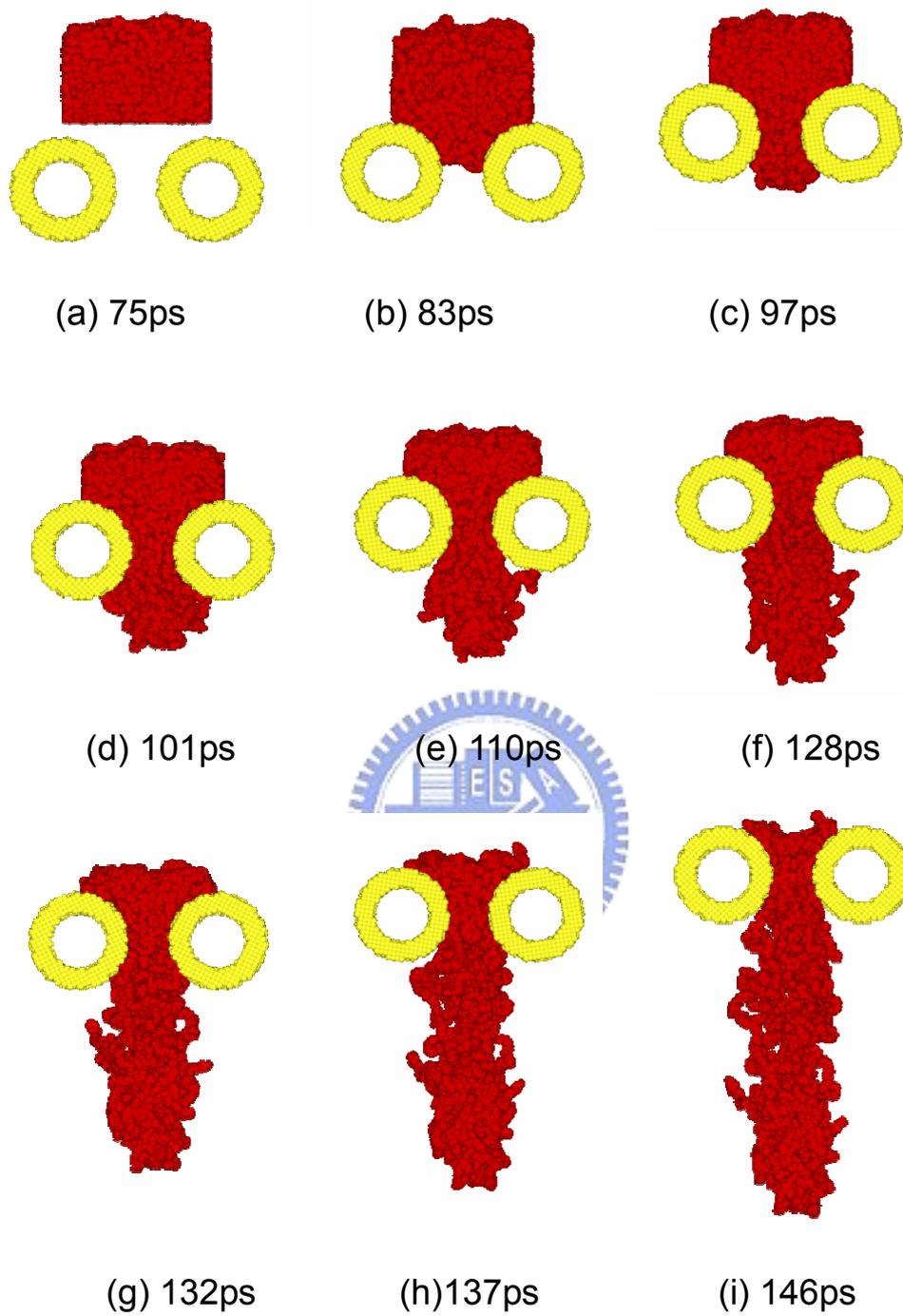
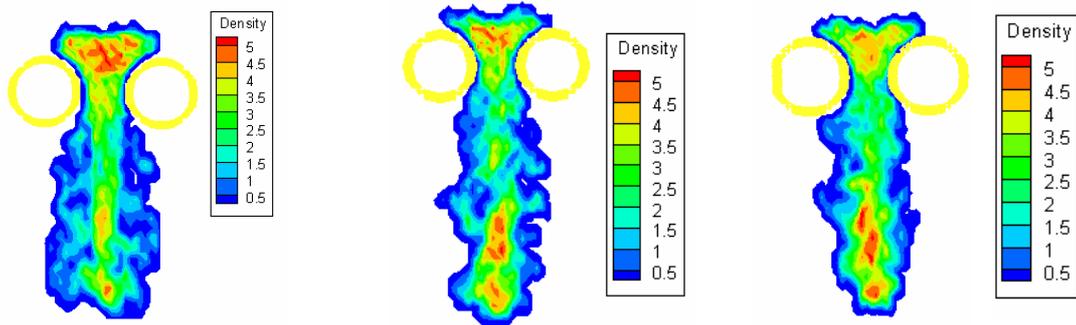


圖 5-44 切線速度為 1280m/s 下時系統之瞬時圖

5.2.4.2 密度

圖 5-45 為不同切線速度下密度分佈圖，從圖中除了可看到在狹口上方因受滾筒及後方分子鏈的推擠而產生的外高密度區外，仔細比較圖(a)及圖(c)可以看出，圖(c)即 1280m/s 切線速度操作下的分子薄膜其密度較大，分佈也較平均。



(a)320m/s(111ps) (b)640m/s(126ps) (c)1280m/s(137ps)

圖 5-45 不同切線速度下密度分佈圖

5.2.4.3 奈米壓延之應力張量

一、壓力分佈

圖 5-46 為不同切線速度下壓力分佈圖，在圖中依然可以清晰地看在狹口上方有一高壓區域，壓力分佈在各切線速度下，大致上相同，但在 320m/s 圖(a)的壓力分佈圖中，靠近滾筒的兩條低壓帶，很明顯地比其他兩個速度要來的小，也是因為其切線速度較小，所產生的拉伸、牽引的作用力也較小，才使得兩條低壓帶表現得並不明顯，這足以表示其低壓帶為滾筒旋轉拉扯分子鏈所造成的。

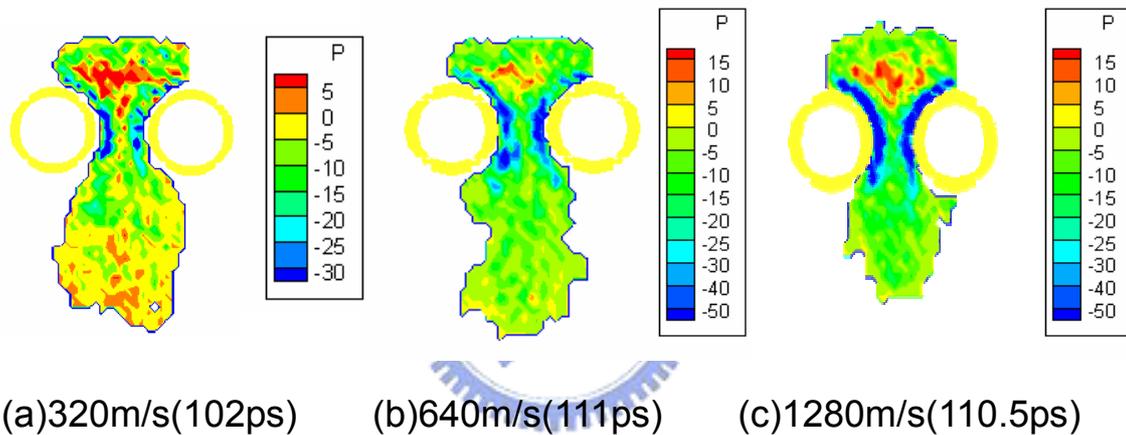
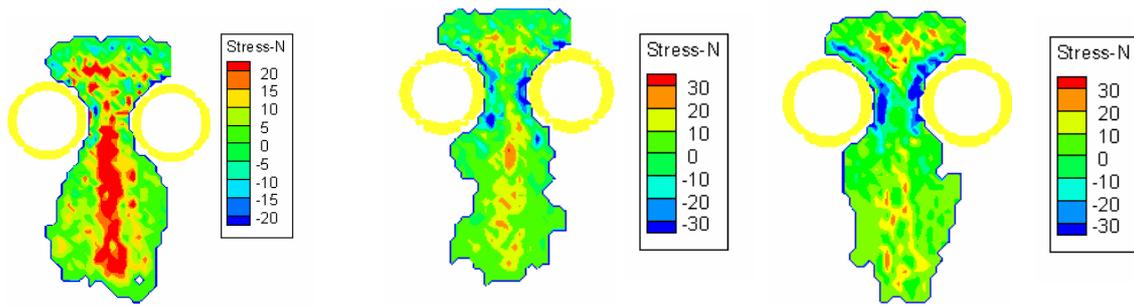


圖 5-46 不同切線速度下壓力分佈圖

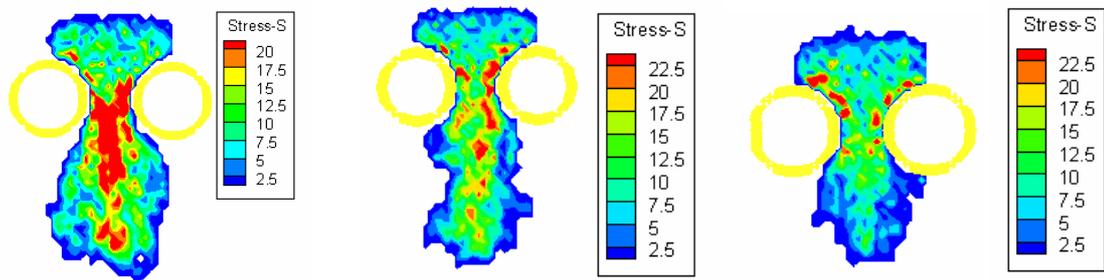
二、最大正向應力與最大切剪應力分佈

在圖 5-47 不同切線速度下最大正向應力分圖中，清楚地看到在聚合物薄膜內部的正向應力分佈情形，比較後發現當切線速度在 320m/s 時，內部正向應力忽然增大，在圖 5-48 最大剪切應力分佈圖中也有相同的情形，這推論主要是因為拉伸作用力相對的比滾筒所提供的的作用力來的大，使得拉伸作用力與旋轉滾筒的剪切力的大小不一致，造成分子鏈內部彼此速度不一致，而造成許多的應力殘存在分子鏈內部。



(a)320m/s(102ps) (b)640m/s(111ps) (c)1280m/s(110.5ps)

圖 5-47 不同切線速度下最大正向應力分佈圖



(a)320m/s(102ps) (b)640m/s(111ps) (c)1280m/s(110.5ps)

圖 5-48 不同切線速度下最大切剪應力分佈圖



5.2.4.4、分子長鏈結構行為

一、排向性

圖 5-49 及圖 5-50 分別為不同滾筒切線速度下系統加工前及加工後期排向性分佈圖，經比較圖 5-49 及 5-50 加工前後的排向性分佈，可以發現排向性有明顯的提昇；並且在圖 5-50 中滾筒狹縫附近的區域的分子排向性特別高，是因為分子鏈正受到滾筒旋轉拉伸影響，而排列方向與 Z 方向較為平行。

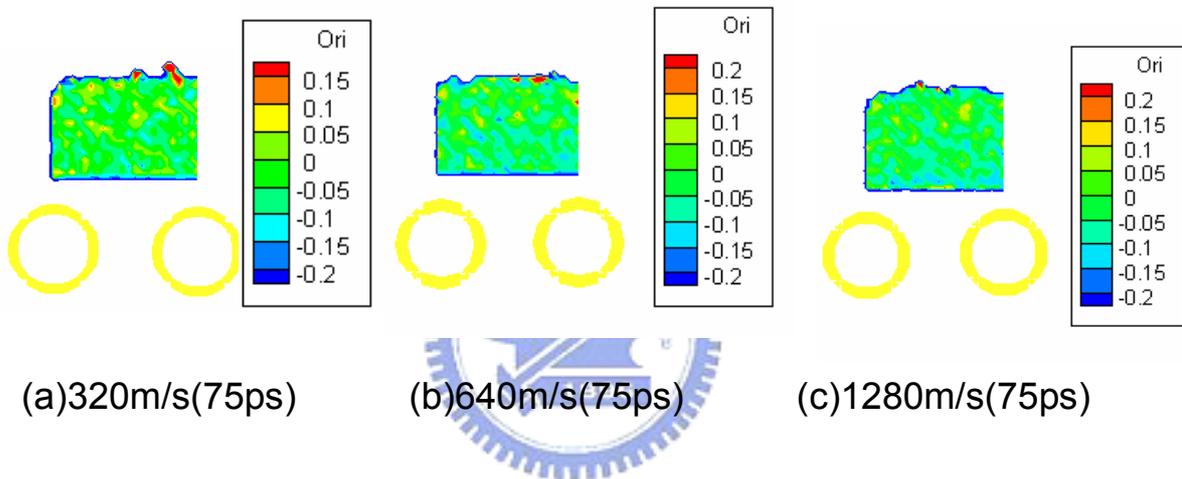


圖 5-49 不同滾筒切線速度下系統加工前排向性分佈圖

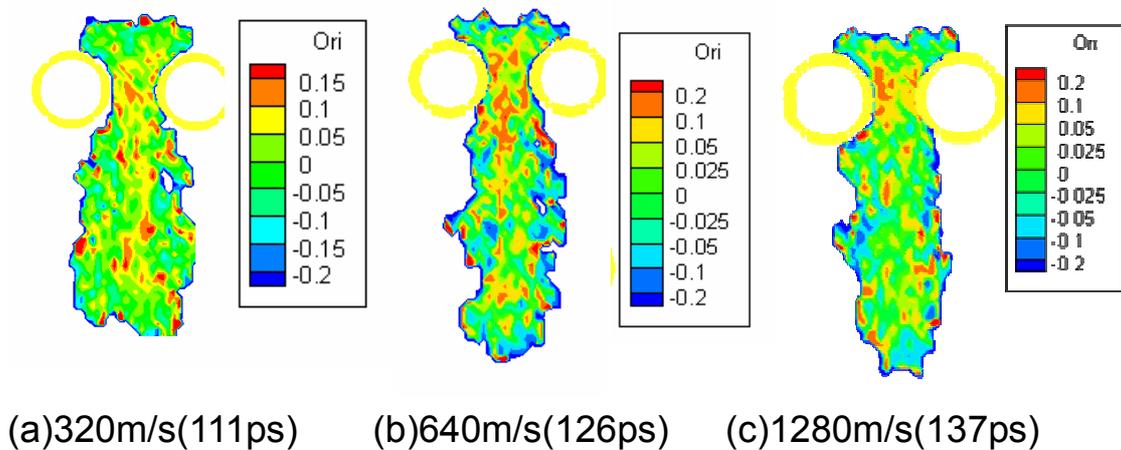
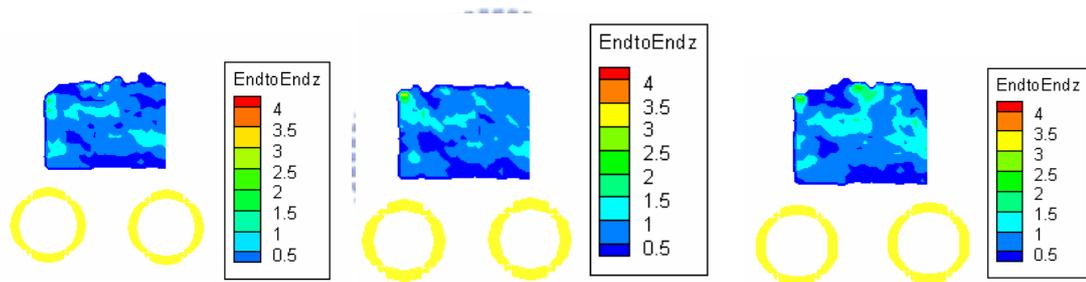


圖 5-50 不同滾筒切線速度下系統加工後期排向性分佈圖

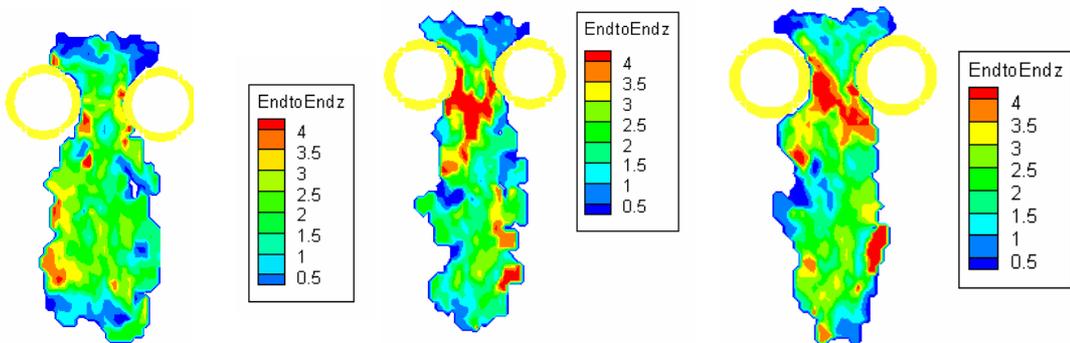
二、z 方向末端末端

圖 5-51 及圖 5-52 分別為系統加工前及加工後期末末端距離 z 方向分佈圖，比較圖 5-51 及 5-52 兩個之後，觀察到加工後的 z 方向末端末端距離明顯較加工前的值高，這就表示分子鏈被加工拉伸後，排列方向與 z 方向平行。再仔細觀察圖 5-52 中我們可以看到在狹縫中區域的數值，發現在狹縫中末端末端距離較長，這表示狹縫中的分子鏈被拉伸的情形較明顯，而在加工後薄膜中的分子鏈的分佈也不對稱，這也可從末端末端距離數值分佈來觀察出，並且在較大的滾筒切線速度下，其 z 方向末端末端距離分佈也有較高的趨勢。



(a)320m/s(75ps) (b)640m/s(75ps) (c)1280m/s(75ps)

圖 5-51 不同切線速度下系統加工前 z 方向末端末端距離分佈圖



(a)320m/s(111ps) (b)640m/s(126ps) (c)1280m/s(137ps)

圖 5-52 不同切線速度下系統加工後期 z 方向末端末端距離分佈圖

5.2.4.5 系統性質與時間關係圖

在圖 5-53 平均排向性與時間關係圖與圖 5-54 z 方向末端末端距離與時間關係圖來做比較後，可發現排向性與末端末端距離有相同趨勢，以 640m/s 為例，更可以明顯知道排向性與末端末端距離的趨勢有相依的情形，所以就可以用來判定分子鏈的排列及延伸情形。並且從兩圖中不難發現較大的切線速度其分子鏈的平均排向性與 z 方向末端末端距離均較大，這推論是較大的滾筒切線速度會給予分子鏈較大的切線速度，當切線方向與拉伸力方向相同時，分子鏈會有最大的動能脫離滾筒，而使分子鏈沾黏的現象減少，分子鏈拉伸情形及排列均較趨向與 z 方向平行，保持分子鏈結構的完整。

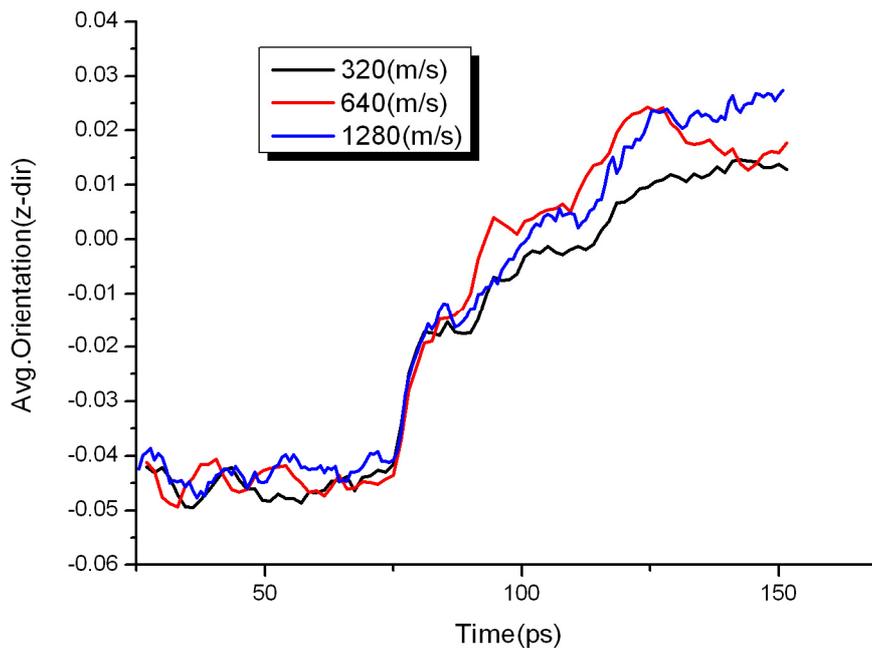


圖 5-53 平均排向性與時間關係圖

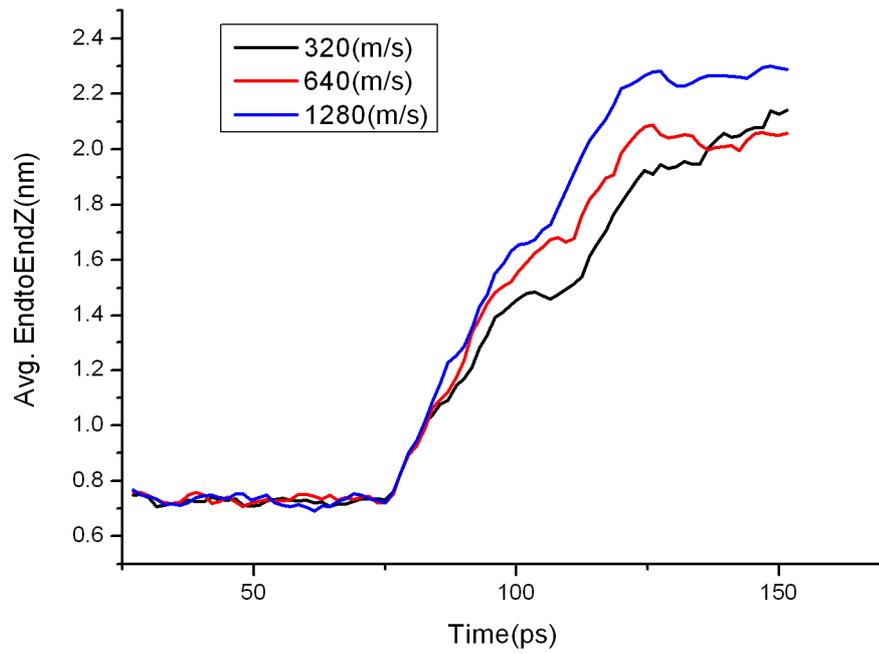


圖 5-54 z 方向末端末端距離與時間關係圖



第六章 結論與未來展望

在模擬聚四氟乙烯分子的玻璃轉移溫度的研究發現，其玻璃轉移溫度會隨著分子鏈長度(分子量)增長而增加，並與文獻的理論模型作比較，雖相近但皆略高於其值，這樣的原因應是在模擬的過程，降溫的速度較快，使得模擬的結果會比預期來的高。

藉由在分子動力學模擬，去了解在奈米壓延加工裡分子鏈的變化情形，首先我們發現分子鏈會受到金屬滾筒快速轉動的拉伸、牽引，最大剪切應力也發生在接近滾筒附近，而壓力則在滾筒狹縫上方為最大，但在滾筒兩側則有低壓帶生成，並且當滾筒切線速度愈快時，低壓帶則愈明顯，這表示此處的速度較快及分子鏈正被劇烈拉伸，而形成吸引區，會吸引其他區域之分子鏈，當然這也造成系統壓力的不平均，分子鏈的速度也不一致，分子鏈或被擠壓、或被拉伸，讓高分子的排向趨向 z 方向，即排向性提高，且在末端末端距離上有明顯地增加。

另外在研究中也顯示加工溫度、拉伸作用力及滾筒切線速度對薄膜成形的影響，發現高分子的加工溫度過高、不足的拉伸作用力及較慢的滾筒切線速度，會使得分子鏈對金屬滾筒的沾黏程度增大，而使高分子薄膜結構因而遭到破壞，也因此造成加工後的成形的薄膜密度過低，甚至有空洞的情形發生；但在溫度過低時，高分子鏈則有收縮的情況產生，使得高分子薄膜厚度的不平均；而較大的拉伸作用力及較快的滾筒切線速度確實會使沾黏的情形降低，讓分子薄膜成形結構較佳，但過高的拉伸作用力將可能使高分子薄膜斷裂，而過快的切線速度，可能會因後面的分子鏈速度較快而受到擠壓變形；所以適當的加工溫度、拉伸作用力及滾筒切線速度對於加工

後的薄膜成形結構，有相當大的影響。

壓延是目前相當常用的加工製程，在未來使用的範圍達奈米尺度時，一定有些問題須要去克服，若能在研究設計實驗之前，預先利用分子動力學模擬，去了解在奈米壓延過程中，高分子的各種資訊包括速度、流線、壓力及應力分佈及排向行為等，還有在加工過程中有可能發生的問題，期望能在預先得知，將問題提前解決並縮短研發時間，為未來的奈米加工製程在發展上提供一點點幫助，盡一份心力。

微小化、輕量化仍然是未來科技發展的趨勢，奈米級的製程已經在半導體產業中，發展日趨成熟並且開始量產，再加上電腦的演算速度不斷提升及平行化技術的發展，這使分子動力學所能模擬的系統愈來愈大，也愈來愈接近真實的狀態，讓分子動力學模擬的準確性及真實性大大的提升，有了讓原本僅在研究領域居多的分子動力學，也能在產業界加工製程上展露曙光，並在這往更小尺寸方向研究的趨勢中，提供另一種研究方法。

參考文獻

1. <http://www.ucl.itri.org.tw/>
2. <http://www.bccresearch.com/>
3. <http://yearbook.stpi.org.tw/>
4. 蔡信行，” 聚合物化學” ，新文京開發出版有限公司，2002
5. G. Pompe, U. Lappan, L. Häußler, “Analysis of the influence of the polymerisation degree on the thermal properties of irradiation-modified poly(tetrafluoroethylene)”, *Thermochimica Acta*, Volume 391(2002), pp.257-269
6. Eric N.Brown ,Dana M.Datrlbaum,”The role of crystalline phase on fracture and microstructure evolution of polytetrafluoroethylene(PTFE)”, *Polymer*, Vol 46(2005), pp.3056-3068
7. 陳劉旺、丁金超，” 高分子加工” ，高立圖書有限公司，1999
8. <http://taiwan.asus.com.tw/>
9. <http://www.fujifilm.com/>
10. <http://www.microhardcorp.com/>
11. Siebel E. ,Berichile des Walzwerksausschusse, Verein deustcher Eisenhüttenleute, No.37, 1924, See Also *Stahl und Eisen*, Vol.45(1925), p.1563
12. Von Karman Th.,”On the Theory of Rolling” *Zeitschrift fur angewandte Mathematik and mechanik*, Vol.5(1925), p.138-141
13. Hitchcock J.H.,”Elastic Deformation of Rolls During Cold Rolling ”, A.S.M.E.Report of Special Research Committee on Roll Neck Bearings, June, 1935, p.33-41
14. Nadai A.,”The Force Required for Rolling Hessenberg W.F., Sims R.B., ”The Effect of Tension on Torque and Roll Force in Cold Strip Rolling ”, *Journal of Iron and Steel Institute*, June, 1951, pp.155-164
15. Hessenberg W.F., Sims R.B., ”The Effect of Tension on Torque and Roll Force in Cold Strip Rolling ”, *Journal of Iron and Steel Institute*, June, 1951, pp.155-164
16. Alexander J.M., ”On the Theory of Rolling”, *Proc.Roy Soc.Lond.A*, 1972, pp.535-563
17. Christensen P., Everflet H. and Bay N. “Pressure Distribution in Plate Rolling”, *Annals of the CIRP*, Vol.35(1986), pp.141-146
18. S.G.Chung, K.Kuwahara, “Streamline-Coordinate Finite-Difference Method

- for Hot Metal Deformations”, Journal of Computational Physics, Vol.108(1993), pp.1-7
19. Yeong-Maw Hwang, Gow-Yi Tzou, “An analytical approach to asymmetrical cold- and hot-rolling of clad sheet using the slab method”, Journal of Materials Processing Technology, Vol.62(1996), pp.249-259
 20. Shang-wu Xiong, Xiang-hua Liu, Guo-dong Wang, Qiang Zhang, “Simulation of slab edging by the 3-D rigid-plastic FEM”, Journal of Materials Processing Technology, Vol.69(1997), pp.37-44
 21. Kazutake Komori, “Simulation of deformation and temperature in multi-pass three-roll rolling”, Journal of Materials Processing Technology, Vol.92-93(1999), pp.450-457
 22. Z.Y.Jiang, A.K.Tieu, “A 3-D finite element method analysis of cold rolling of thin strip with friction variation”, Tribology International, Vol.37(2004), pp.185-191
 23. James Huang, Yuan-Haun Leen, “Evaluation of uni-axially expanded PTFE as a gasket material for fluid sealing applications”, Materials Chemistry and Physics, vol 70(2001), pp.197-207
 24. L. Levine, C. M. Corvalan, O. H. Campanella , M. R. Okos , ” A model describing the two-dimensional calendaring of finite width sheets”, Chemical Engineering Science, Vol 57 (2002), pp.643-650
 25. R. Ali, S. Iannace, L. Nicolais , “Effects of processing conditions on the impregnation of glass fibre mat in extrusion/calendering and film stacking operations”, Composites Science and Technology ,Vol63(2003), pp.2217-2222
 26. D. B.Holt ,B. L.Farmer ,K. S.Macturk and R.K.Eby ,”Fluoropolymer force fields derived from semiempirical molecular orbital calculations” ,Polymer Volume 37(1996) ,pp.1847-1855
 27. D.B. Holt, B.L. Farmer, “Modeling of helix reversal defects in polytetrafluoroethylene I. Force field development and molecular mechanics calculations”, Polymer, Volume 40(1999), pp.4667-4672
 28. V.N. Balbyshev , K.L. Anderson , A. Sinsawat , B.L. Farmer, M.S. Donley,” Modeling of nano-sized macromolecules in silane-based self-assembled nano-phase particle coatings”, Progress in Organic Coatings, Volume 47(2003), pp.337-341
 29. Kenneth S.Mactrck ,R.K.Eby and B.L.Farmer ,”Kinetic aspects of the IV –

- II phase transformation in PTFE” ,Polymer ,Volume 37(1996) ,pp.4999-5003
- 30.D.B. Holt, B.L. Farmer, “Modeling of helix reversal defects in polytetrafluoroethylene II. Force field development and molecular mechanics calculations”, Polymer, Volume 40(1999), pp.4673-4684
- 31.X.J. Fan, N. Phan-Thien, N.T. Yong ,X. Diao, "Molecular Dynamics Simulation of A Liquid in A Complex Nano Channel Flow", Physical of Fluid, vol.14 (2002), pp.1146-1153
- 32.Susumu Fujiwara and Tetsuya Sato ,” Molecular dynamics simulations of structural formation of a single polymerchain: Bond-orientational order and conformational defects” ,The journal of Chemical Physics ,vol. 107(1997), pp.613-622
- 33.M. Moseler, U. Landman, "Formation, Stability, and Breakup of Nanojets", Science, vol.289(2000), pp.1165-1169
- 34.卓志哲，“奈米噴流之分子動力學模擬”，碩士論文，國立清華大學，2003
- 35.王鎮杰，“以分子動力學模擬高分子在奈米尺度下之流變性質與擠出行為”，碩士論文，國立清華大學，2003。
- 36.Rong-Yeu Chang, Chi-Fu Dai, “Analyze Rheology of Polymer Thin Film by Nano-Rheometrics Simulation”, pp1258-1264, vol1, ANTEC 2005, SPE’s 63th Annual Technical Conference, Boston, U.S.A., 2005
- 37.Rong-Yeu Chang, Chi-Fu Dai “ Conformational dynamics and entanglement phenomenon of polymer chains during glass transition”, pp1659-1663, Annual Technical Conference Proceedings, SPE Antec 2006, Charlotte, North Carolina, May 7-11, 2006(USA)
- 38.林俊儀，“以分子動力學模擬奈米壓印的加工行為”，碩士論文，國立清華大學，2006
- 39.Huan-Chuang Tseng, Jiann-Shing Wu,Rong-Yeu Chang, , “Application of Parallel Computing on Die Swell of Nano-scale Polymer Extrusion”, pp2325-2329, Annual Technical Conference Proceedings, SPE Antec 2006, Charlotte, North Carolina, May 7-11, 2006(USA)
- 40.林弘凡，“運用分子動力學與平行運算於奈米流場之研究”，碩士論文，國立清華大學，2004。
- 41.S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods”, J. Chem. Phys., vol.81(1984), pp.511-519
- 42.W. Hoover, “Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions”,

- Physical Review A, vol.31(1985), pp.1695-1697
43. W. Mattson, B. M. Rice, "Near-neighbor calculations using a modified cell-linked list method", Computer Physics Communications, vol.119(1999), pp.135-148
44. R.F. Boyer, "Variation of Polymer Glass Temperatures with Molecular weight ", Macromolecules Journal, (1974)
45. Rong-Yeu Chang, Chi-Fu Dai " The Fractional Phenomenon of nano Polymer Thin Films by Shear Deformation", 41st International Symposium on Macromolecules, Macro 2006, Av. Sernambetiba, 2630 Barra da Tijuca - CEP 22620-170 - Rio de Janeiro (Brazil)
46. Huan-Chuang Tseng; Jiann-Shing Wu; Rong-Yeu Chang , "Surface phenomena of nano-extrusion flow behavior of a polyethylene melt by molecular dynamics simulation ", 41st International Symposium on Macromolecules, Macro 2006, Av. Sernambetiba, 2630 Barra da Tijuca - CEP 22620-170 - Rio de Janeiro (Brazil)
47. Jenn-Jye Wang, Rong-Yeu Chang, "The Study of the Application of Molecular Dynamics On Contraction-Expansion Flow " , 41st International Symposium on Macromolecules, Macro 2006, Av. Sernambetiba, 2630 Barra da Tijuca - CEP 22620-170 - Rio de Janeiro (Brazil)



Appendix A 減縮單位轉換

由於防止計算數值過小而造成電腦計算溢位的問題，因此通常都會採用減縮單位來處理計算數值。研究中模擬的基本單位為分子鏈的 C，因此所有減縮單位皆以此為基本單位，主要設定的部分為分子 C 的質量、特徵長度與能量，以及其他衍生的參數性質，如表 A.1 所示。

減縮單位相關參數數值		SI 制單位
Mass	m	$1.99 \times 10^{-26}(\text{kg})$
Length	σ	$3.884 \times 10^{-10}(\text{m})$
Energy	ε	$5.86 \times 10^{-22}(\text{J})$
Time	τ	$2.263 \times 10^{-12}(\text{s})$
Density		$3.396 \times 10^2(\text{kg}/\text{m}^3)$
Gravity		$7.4 \times 10^{14}(\text{m}/\text{s}^2)$
Pressure		$1.000138 \times 10^7(\text{N}/\text{m}^2)(\text{Pa})$
Temperature		42.44K
Velocity		$1.716 \times 10^2(\text{m}/\text{s})$

表 A.1 減縮單位換算表