

東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：王擘 博士

聚烯烴合膠多孔膜之製備與物性

Preparation and Properties of Polyolefin Porous

Membranes

研究生：王庭漢 撰

中華民國一百零七年

碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程研究所 王庭漢 君所提供之論文

聚烯烴合膠多孔膜之製備與物性

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程與材料工程研究所所長

指導教授：王庭漢

日期：107年8月10日

(註：本頁可依個人意願是否貼附，可自行繕打後，列印出給指導老師、系主任簽名)

碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程與材料工程研究所 王庭漢 君所提供之論文

聚烯烴合膠多孔膜之製備與物性

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

林其昌

王暉

沈曉霞

指導教授：

王暉

中華民國 107 年 8 月 10 日

摘要

薄膜結構對相關產品性能影響甚大，探討並掌控薄膜結構是創新薄膜及改善性能的基礎。本研究利用聚烯烴類高分子製作多孔膜，藉由混煉及押出過程中改變不同混煉機制以控制結構，樣品配方使用兩種熔融性質差異甚大的材料，以雙螺桿押出機製作雙成分合膠，使合膠的結晶結構產生差異，主要是以聚丙烯做為基材以利增強材料的機械強度，使薄膜有較佳的機械強度。製備完成的薄膜藉由 MD(Machine Direction)回火拉伸增加結晶度，再藉由 TD(Transverse Direction)方向拉伸製備成多孔膜。研究中使用熱分析儀 (DSC、TGA) 測定樣品結晶性與熱行為；廣角 X 光繞射 (WAXD) 將用於觀察樣品結晶相型態與延伸後之微孔結構；並以拉伸前驅膜製備不同結構的多孔膜；最後使用偏光顯微鏡、掃描電子顯微鏡(POM、SEM)觀察所製備出多孔膜的孔徑大小跟孔洞數量是否可進一步應用。

Abstract

The film structure wields huge impact on the performance of the film product. Investigating and controlling the film structure is essential for innovative film capability and versatile film properties. In this research we used the polyolefin to make porous films. The designated crystalline structure of film was achieved through adjusting resin compounding and casting processes. Blend formula was based on two grades of polypropylene and polyethylene with different melt flow indices. The two components, with polypropylene as the matrix, are blended on a twin-screw extruder; and a single extruder was used for casting film production. Polypropylene offered the benefit of enhancing the mechanical strength of the film, and polyethylene induced inhomogeneities in the blend films. The blend films were subject to annealing for enhancing the film crystallinity. Finally, the porous films was formed by annealing and stretching. Characterization methods included the differential scanning calorimetry and the thermo gravimetric analyzer (DSC and TGA); Wide angle x-ray diffraction (WAXD) were used to observe sample crystalline structures. Finally, polarized optical microscope and scanning electron microscope (POM and SEM) were used to observe the differences in structure of various porous films.

誌謝

在東海碩士班期間，得到恩師 王 曄博士的認真教導，獲益良多。老師那種定下目標便要盡力去達成的精神，更是讓我感同身受。無論在做事、或是與人相處方面，都有值得我們學習的地方。跟隨在恩師身邊，讓我各方面都有長足的進步，萬分的感謝恩師王曄博士的幫忙，讓我得以完善我的研究。

此外也感謝口試委員：博士、教授、撥空前來幫忙審核論文，並指出論文中不足的部分，而且提供許多寶貴的意見。在口試的過程中讓我獲益良多，讓此論文更趨完整。系上的張有義、許峰然、楊怡寬、謝樹木、林其昌、顏宏偉、楊芳鏘、喬緒明等幾位教授，也時常與我聊天，更在聊天的同時也得到他們的一些經驗，不論在日常上，實驗過程中，能與這些經驗十分豐富的教授們聊天，對我幫助很大，萬分的感謝他們。

在研究上，常常遇到許多的難題，但總是有許多的人給予我幫助。系上的韓怡娟、林月華兩位學姊，除了在實驗上大力的幫助之外，對於人生的經歷、待人處事方面，更是讓我學到許多寶貴的經驗。系辦的陳瑞秀、王英招兩位學姊，在處理合作廠商計劃、教學助理及實驗

研究的事情上給了我許多幫助，實在非常感謝。

在實驗上，我們一同度過實驗的漫長時間，培養出革命般的情感，很感謝有這麼好的學長姊帶我做實驗，感謝他們帶來的歡笑，以及在背後支持的好朋友陪我度過難關。兩年多的時間說長不長，說短不短，但中間的回憶很多，希望我們都能記住碩士班期間時瘋狂、歡樂、同甘共苦的日子，當永遠的好朋友。

最後謹將此論文獻給我最愛的家人。謝謝爸爸、媽媽的鼓勵，讓我支撐到最後。感謝你們讓我在全力完成論文時，讓我沒有後顧之憂，盡全力將論文完成。謝謝你們在我最難熬的時間裡，給予我最大的支持，也感謝你們給了我這麼大的期許，我會努力在未來達到，謝謝你們。

目錄

摘要	4
目錄	8
1、緒論	15
1-1 研究背景與動機	15
1-2 研究方法與目的	17
2、文獻回顧	17
2-1 聚乙烯及聚丙烯介紹	17
2-2 高分子合膠	19
2-2-1 合膠玻璃轉移行為	21
2-2-2 合膠介面層與界面張力	22
2-3 多孔材料	27
2-3-1 前驅膜製備	28
2-3-2 回火拉伸	29
2-3-3 多孔膜製備	30
3、實驗材料與方法	31
3-1 實驗材料	31
3-1-1 實驗儀器裝置	33

3-1-2 論文內所用代號	33
3-2 合膠製備方法	35
3-3 單螺桿前驅膜系統	36
3-4 前驅膜回火拉伸	38
3-4-1 回火	38
3-4-2 回火拉伸	39
3-5 橫向(TD)拉伸製備多孔膜	40
3-6 微結構分析	40
3-6-1 掃描電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy,SEM)	40
3-6-2 偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope,POM)	41
3-6-3 廣角 X-ray 繞射(Wide-Angle X-ray Diffraction,WAXD)	41
3-7 熱性質分析	42
3-7-1 示差掃描熱卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)	42
3-7-2 熱重分析(Thermal Gravimetric Analysis, TGA)	42
3-8 實驗中各步驟之參數	42
4、結果與討論	44
4-1 PP 前驅膜分析	44
4-1-1 DSC 分析	45
4-1-2 微結構分析	47

4-1-3 X-Ray 結構特徵分析	49
4-1-4 機械性質分析	50
4-2 PP 前驅膜回火拉伸	51
4-2-1 前驅膜回火拉伸	51
4-2-2 回火溫度影響	52
4-2-3 回火時間影響	53
4-2-4 縱向(MD)方向拉伸	55
4-3 橫向(TD)拉伸製備 PP 多孔膜	57
4-4 PP/PE 合膠前驅膜	60
4-4-1 PP/PE 合膠	60
4-4-2 DSC 分析	61
4-4-3 微結構分析	63
4-4-4 X-Ray 結構特徵分析	65
4-4-5 機械性質分析	66
4-5 合膠前驅膜回火拉伸	67
4-5-1 前驅膜回火拉伸	67
4-5-2 回火溫度影響	67
4-5-3 回火時間影響	68
4-5-4 縱向(MD)方向拉伸	70

4-6 橫向(TD)拉伸製備合膠多孔膜	72
5、結論	74
5-1 雙螺桿製備合膠	74
5-2 單螺桿製備前驅膜	74
5-3 前驅膜回火拉伸的影響	74
5-4 TD 拉伸對多孔膜的影響	75
6、參考文獻	76

圖目錄

圖 2-1	合膠相容性示意圖	19
圖 2-2	介面區兩相擴散示意圖	21
圖 2-3	分散相破碎機制示意圖	22
圖 2-4	熔融混煉分散相機制示意圖	25
圖 2-5	不同驟冷溫度下的 WAXD 分析圖	26
圖 2-6	DSC 分析不同溫度下回火的前驅膜	27
圖 2-7	PP 及 HDPE 多孔膜 SEM 表面分析	28
圖 3-1	聚乙烯結構式	29
圖 3-2	抗氧化劑 Evernox-10 結構圖	30
圖 3-3	雙螺桿溫度與組態分佈	33
圖 4-1	PP 前驅膜膜厚和拉伸比的關係	43
圖 4-2	PP 膠粒和前驅膜 DSC 熱行為	45
圖 4-3	PP OM 觀察前驅膜表面	46
圖 4-4	PP SEM 觀察前驅膜表面	47
圖 4-5	PP 膠粒和前驅膜 X-Ray 繞射分析	49
圖 4-6	PP 膠粒和前驅膜拉伸測試圖	50
圖 4-7	PP 前驅膜不同回火溫度 DSC 和 X-Ray 繞射分析	52
圖 4-8	PP 前驅膜不同回火時間 DSC 和 X-Ray 繞射分析	53

圖 4-9 PP 前驅膜回火拉伸表面 OM 分析圖	54
圖 4-10 PP 前驅膜回火拉伸 SEM 分析圖	55
圖 4-11 PP 多孔膜表面 SEM 分析圖	56
圖 4-12 PP/PE(70:30)合膠前驅膜膜厚和拉伸比關係	58
圖 4-13 PP/PE(70:30)合膠前驅膜 DSC 熱行為	60
圖 4-14 PP/PE(70:30) OM 觀察合膠前驅膜表面	61
圖 4-15 PP/PE(70:30) SEM 觀察合膠前驅膜表面	62
圖 4-16 PP/PE(70:30)合膠膠粒和前驅膜 X-Ray 繞射分析	63
圖 4-17 PP/PE(70:30)合膠膠粒和前驅膜拉伸測試圖	65
圖 4-18 PP/PE(70:30)前驅膜回火溫度 DSC 和 X-Ray 繞射	66
圖 4-19 PP/PE(70:30)前驅膜回火時間 DSC 和 X-Ray 繞射	68
圖 4-20 PP/PE(70:30)OM 觀察合膠前驅膜不同伸長量表面	69
圖 4-21 PP/PE(70:30)SEM 觀察合膠前驅膜不同伸長量表面	69
圖 4-22 PP/PE(70:30)合膠多孔膜表面 SEM 分析圖	71

表目錄

表 3-1	實驗儀器裝置	31
表 3-2	實驗使用代號	32
表 3-3	合膠組成比例	34
表 3-4	單螺桿製膜系統合膠溫度設定表	35
表 3-5	合膠系統齒輪幫浦及捲繞速度設定表	36
表 3-6	回火溫度及時間設定	36
表 3-7	回火溫度及拉伸參數設定	37
表 3-8	拉伸參數設定	38
表 3-9	各步驟參數設定	41
表 4-1	PP 膠粒和前驅膜 DSC 數據	44
表 4-2	PP/PE(70:30) 合膠前驅膜 DSC 數據	60

1、緒論

1-1 研究背景與動機

高分子材料有著許多獨特的性質，因此高分子材料在材料科學中有非常重要的地位。通常高分子材料的熱膨脹或熱膨脹係數會比金屬以及陶瓷材料還要高，高分子材料的熱膨脹和溫度升高的相關曲線並不是成正比，而會產生不規則的變化。

多孔膜：是置於電池正負極板中，為微孔性及多孔性之薄膜，材質以聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)為主，主要功能為隔絕正負極以防止電池自我放電及兩極短路等問題可使離子通過，並保持電解液的功能，另外必須對於電解液或是電極材料具有化學以及電化學穩定性；並且必須具有一定的機械強度，使其能忍受電池於組裝過程中的高張力強度。

1-2 研究方法與目的

在本研究中，多孔膜的製備過程中分為三個步驟，前驅膜製備，前驅膜 MD(Machine Direction)方向回火拉伸，TD(Transverse Direction)方向拉伸使前驅膜結構中的結晶間產生空隙。而本研究預計使用兩種

熔融指數差異較多的聚乙烯及聚丙烯經由雙螺桿壓出機製作雙成分合膠，使合膠的結晶結構產生差異性，並選用以聚丙烯做為基材以利增強材料的機械強度。經由雙螺桿造粒後之合膠再利用單螺桿製膜系統製作前驅膜，並探討前驅膜材料的微結構性質，及結晶性質的不同。最後再由單（雙）軸進行二次延伸使前驅膜的結構產生變化，並由光學顯微鏡及掃描式電子顯微鏡觀察材料經由二次延伸後的微結構的變化，並找出最佳的製備條件。

2、文獻回顧

2-1 聚乙烯及聚丙烯介紹

高分子材料

高分子(Polymer)也稱聚合物，是指具有巨大分子量的物質。它是由許多小分子的單體(Monomer)以共價鍵連續結合而成的長鏈分子，分子量高達數千、數萬或數十萬以上。高分子材料有著許多獨特的性質，其中高分子材料的熱膨脹係數會比金屬以及陶瓷材料還要高，然而高分子材料的熱膨脹和溫度升高的相關曲線不會成正比，而會產生不規則的變化。而高分子材料的結晶則影響高分子本身的機械性質，由單獨結晶(Single crystals)緩慢生長形成片狀結晶(Platelets);而結晶可能會因為冷卻速率的影響發展成球狀結晶型態(Spherulites)。隨著材料科學和科技的進步，人們對高分子材料的產品需求提高，數十年來針對高分子材料的改質及研究，是高分子材料領域重要的影響。

聚乙烯介紹及應用

聚乙烯(Polyethylene, PE)，是日常生活中最常使用的高分子材料之一，聚乙烯按其密度和分支分類。其機械性能顯著取決於變量，如分支的程度和類型，晶體結構和分子量。有幾種類型的聚乙烯：超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、超低分子量聚乙烯(ULMWPE)、高

密度聚乙烯(High Density Polyethylene, HDPE)、中密度聚乙烯(Medium Density Polyethylene, MDPE)、低密度聚乙烯(Low Density Polyethylene, LDPE)及線性低密度聚乙烯(Linear Low Density Polyethylene, LLDPE), 而性質也會因密度而有所不同, 大量用於製造塑膠袋, 塑膠薄膜等日常用品, 聚乙烯抗多種有機溶劑, 抗多種酸鹼腐蝕, 但是不抗氧化性酸, 例如硝酸。在氧化性環境中聚乙烯會被氧化。

聚乙烯的用途可依照分子量的分散狀況及分子量的高低可作為不同的用途, 分子量較小(重量平均分子量為 8 萬)、分子量分佈較窄($PDI \leq 4$)的聚乙烯大多用於射出或是擠出成型; 分子量較大(重量平均分子量為 15 萬)、分子量分佈較寬($PDI \leq 11$)的聚乙烯較多使用於吹膜成型, 而超高分子量($M_w=75\sim 200$ 萬)聚乙烯則適用於燒結壓製成型。

聚丙烯介紹及應用

聚丙烯(Polypropylene, PP), 是是一種半結晶的熱塑性塑膠, 為淡乳白色、無毒、無味的材料, 相對密度為 $0.90\sim 0.91\text{g/cm}^3$, 是泛用塑膠中密度最低的一種。具有較高的耐衝擊性, 機械性質強韌, 抗多種有機溶劑和酸鹼腐蝕。在工業界有廣泛的應用, 包括包裝材料和

標籤、紡織品、塑膠部件和各種類型的可重複使用的容器，實驗室中使用的熱塑性聚合物設備，揚聲器，汽車部件，和聚合物紙幣，是常見的高分子材料之一。缺點是容易老化，低溫時變脆，低溫衝擊強度較差，但可用加入添加劑或是共聚等方式有效改善。

聚丙烯是由丙烯單體為原料，聚丙烯的結構和聚乙烯接近，因此很多性能也和聚乙烯類似，特別是在溶液中的反應和電性能。由於其存在一個甲基側鏈，可以改善機械性能和耐熱性，但是聚丙烯更易在紫外線和熱能作用下被氧化降解，耐化學性降低。耐熱且化學穩定性比較高。本質上和高密度聚乙烯接近，結晶度比高密度聚乙烯略低，所以一般呈現半透明的狀態，而硬度與高密度聚乙烯差不多。聚丙烯的特性取決於分子量和分子量分布，結晶度，類型。

2-2 高分子合膠

高分子合膠(Polymer blends)是將兩種或兩種以上的高分子材料進行混和的加工技術，可以根據使用目的的不同，製備出新型且符合的創新材料，是開發新型功能高分子材料最簡單又快速的方式之一，高分子合膠可以藉由改變材料的種類、材料的比例、加入添加劑等，依照所需製造出最合適的材料。

高分子合膠相容性

合膠是指兩種或兩種以上的高分子經由溶劑或熔融的方式加工而成。混摻的效果或相容的程度，會影響合膠的物性與實用性，所以合膠中各成分間的相容性成為關鍵性的問題。一般而言，高分子合膠得情況大致可分成三種型態^[15]：

A. 完全不相容 (Immiscible)

合膠系統各個成分是以相分離的狀態存在，合膠系統中可以觀察到擁有多種材料型態及性質，大部分的合膠系統屬於此類。相分離的合膠內各成分含量較多的稱為連續相(Continuous Phase)，含量較少且分布在連續相中的稱為分散相(Dispersed Phase)。

B. 部分相容(Partially Miscible)

此類型的高分子在某些組成可呈現均勻混合，其餘組成則形成相分離，其型態及性質由具有均一性逐漸轉成組成物質各自的特性且共同存在，或是經由熱處理的溫度可發現其相分離的形態表現。

C. 完全相容(Miscible)

此類型的合膠能完全均勻混合且無明顯的界面，此類型具有單一的型態與性質，如單一的玻璃轉移溫度或熔點等。

圖 2-2 可以看到完全不相容的合膠分散相成現相分離狀態，

有部分相容性的合膠透過加入溶劑使相邊介較不明顯，完全相容的合膠會呈現均一相的狀態^[15]。

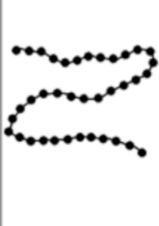
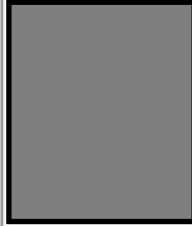
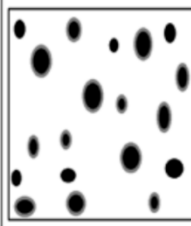
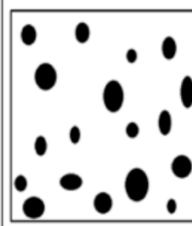
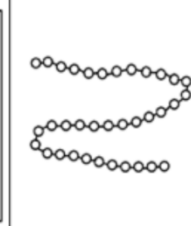
Monomer	A	A and B			B
Class of Blend	-	Miscible blend	Compatibilized blend	Immiscible blend	-
Schematic Chemical Structure					

圖 2-1 合膠相容性示意圖^[15]

2-2-1 合膠玻璃轉移行為

玻璃轉化溫度(Glass Transition Temperature, T_g)是指溫度在 T_g 以下時，高分子內的分子鏈無法運動而變成堅硬固體(Rigid)。加溫至 T_g 點時會因為高分子內部的分子鏈變成部分自由旋轉而造成高分子漸漸變軟，由玻璃態(Glass State)轉變成橡膠態(Rubbery State)。然而繼續加溫到 T_g 點以上時，由於吸收了更多的能量，造成高分子內部分子鏈可以自由旋轉，分子鏈與分子鏈間的空隙也逐漸變大，高能量也使的分子間運動更加的頻繁，高分子的比熱值(Specific Heat)也升高，故可由熱分析圖形中可以觀察到基線轉變的訊號。

影響 Tg 改變可簡單分類為：

- A. 側鏈基的分子量增加會使鄰位的分子鏈距離拉開，使得互相容易運動，造成 Tg 點降低。但當側鏈基的分子量增加太大，反而會阻礙運動造成 Tg 點上升。
- B. 有極性官能基的高分子的鄰位分子間的引力比無極性官能基的高分子大得多(互相阻礙運動)。因此具極性官能基的高分子其 Tg 點較高，且官能基的極性基強，Tg 越高。
- C. 添加可塑劑會降低分子間之引力，使得分子運動容易，Tg 點降低。
- D. 橡膠會因加硫催化後行成架橋結構，並因極性官能基的導入而提升 Tg 點^[62]。

其中判斷合膠成份相容性最直接的方式就是玻璃轉移溫度 (Tg) 的分析。合膠系統若完全相容時，應該只可發現單一 Tg，此 Tg 將會介於兩個成份的 Tg 之間；若合膠系統為部份相容，則具有二個 Tg 產生，分別介於兩個成份 Tg 之間，且接近原始 Tg；若為不相容合膠系統，彼此為相分離狀態，會發現各自的 Tg 存在^[62]。

2-2-2 合膠介面層與界面張力

高分子合膠還有相與相之間的介面層。特別是力場在合膠共混改性中材料中間的傳遞，介面層對其有決定性的影響。介面層對多相合

膠體系性能的影響，尤其是對力學性能的影響，在一定程度上比各相本身的結構還重要^[62]。

2-2-2-1 介面層的形成

合膠介面層的形成可分為兩步，第一步是不同相的接觸，第二步是聚合物大分子鏈段之間相互擴散。增加相與相的接觸面積有利於鏈段的相互擴散，提高相與相的作用力。在混煉過程中為了增加相間的接觸面積，提高分散程度，可以使用有效的混煉機械或添加相容劑等方法。

聚合物相互接觸時即發生鏈段之間的相互擴散。當聚合物分子具有相近的活性時，聚合物分子的鏈段就以相近的速度相互擴散；若聚合物分子的活性相差懸殊，則發生單向擴散。擴散的推動力是混合熵即鏈段的熱運動。若混合過程吸熱，熵增加最終被混合熱抵銷。擴散使聚合物的相介面兩邊產生明顯的濃度梯度。相介面以及介面兩邊具有濃度梯度的區域構成了相間的介面層^[12]。

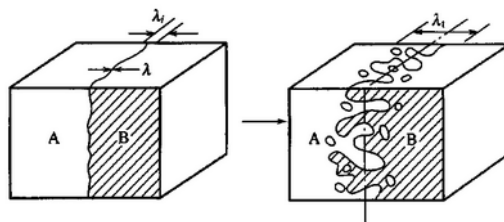


圖 2-2 介面區兩相擴散示意圖^[12]

2-2-2-2 介面張力

在合膠中，合膠的性能除了受聚合物的種類影響外，相與相之間的介面層也會影響合膠的性質。其中介面張力是介面性質中一個重要的物理性質，介面張力對合膠的型態、結構及性能有著重大的影響。

兩個粒子之間存在的作用力及分散相粒子的內力。內力是阻止分散像顆粒發生破裂的力，受高分子黏度與界面張力的影響，當分散像受到剪切力的影響，會發生拉長後破裂的現象，而顆粒是否均勻分散或集中及顆粒的尺寸大小會影響分散相在合膠的性質^[62]。

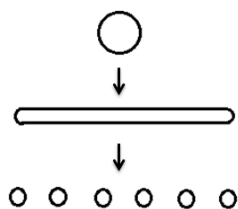


圖 2-3 分散相破碎機制示意圖^[62]

2-2-2-3 介面張力測定

介面層中高分子間的有兩種相互作用力：第一種是兩成分間化學鍵連接，如接枝共聚物和嵌段共聚物；第二種是兩成分僅靠凡德瓦力、氫鍵等次價力來結合。凡德瓦力雖然微弱但幾乎存在各個物體中，接枝共聚物、嵌段共聚物介面層中除了化學鍵外，也有凡德瓦力的影響。在一般的合膠體系中，相與相之間僅有凡德瓦力的作用，若加入容劑，

在混和過程中可能有化學反應發生，這樣介面層中除了次價力外，因為化學反應也會有化學鍵的作用力產生，而次價力，普遍認同是因為擴散理論^[13]和潤濕-接觸理論^[14]。根據潤濕-接觸理論，相與相間的結合強度主要取決於介面張力，介面張力越小，相對結合強度越大。

在介面層中，相與相之間聚合物大分子相互擴散，物質與能量從原本擴散至另一相。物質向介面擴散時需要的能量，建立在單位面積上所做的可逆功為熱力學上的介面張力，定義為：

$$\gamma = \left(\frac{\partial A}{\partial S} \right)_{T, P, n} \quad (2-1)$$

方程式中， γ 定義為介面張力；A 定義為可逆功；S 定義為介面面積；P 定義為壓力；n 定義為合膠中物質的摩爾數；T 定義為溫度。

然而要測量聚合物熔體中的介面張力非常困難，非常多的研究工作中，採用了一些替代的辦法，應用較多的是以表面張力差來計算介面張力的 Antonow 原則及一些近似的計算方法，提出藉由表面張力的計算介面張力的方法等並提出的調和平均方程式：

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (2-2)$$

方程式中， γ_1 、 γ_2 分別定義為兩相的表面張力； γ^d 和 γ^p 分別代表材料非極性部分和極性部分對表面張力的貢獻，則 $\gamma_i^p + \gamma_i^d = \gamma_i$ ($i=1, 2$)，

2)。

由於材料極性部分和非極性部分對表面張力的影響難以測量，方程式(2-2)使用上不是很方便。因此當材料介面張力對溫度不敏感時可以改寫成：

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\phi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} \quad (2-3)$$

方程式中， ϕ 代表材料測試溫度的影響； γ_1 、 γ_2 分別為兩相的表面張力。以上兩式較有代表性，但是它們在實用中都存在一定的困難，對(2-2)而言， γ_i^p 與 γ_i^d 的比例難以確定。由於公式的缺陷，計算過程中需要設定一些假設，使計算簡化，也更容易計算出介面張力。當被測材料的極性和非極性都很弱或很強時，假定極性部分或非極性部分的貢獻可以忽略不計，於是改進後介面張力公式為：

$$r_{12} = r_1 + r_2 - \frac{4r_1r_2}{r_1+r_2} \quad (2-4)$$

不相容的合膠，顆粒受外力作用，易使其變形呈纖維狀，若外力過大時，會使結構斷裂形成小顆粒，在流體力學中，毛細管數(Ca)表示相對於粘滯力對表面張力作用在介面上的液體和氣體，或是在兩個不相溶的液體。毛細管數 Ca 被定義為^[62]：

$$Ca = \frac{\eta_m \gamma R}{\sigma} \quad (2-5)$$

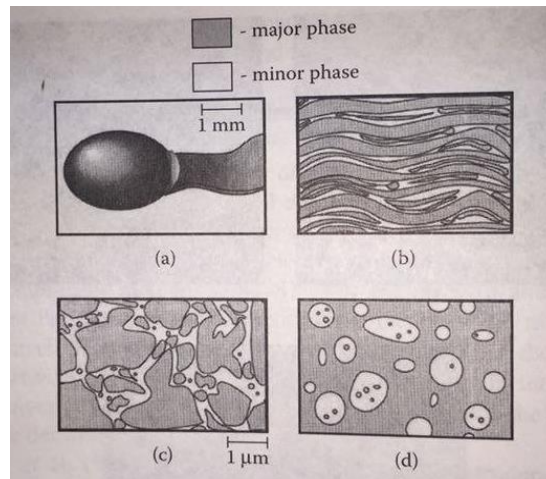


圖 2-4 熔融混煉分散相機制示意圖^[38]

(a)基材(灰色)和分散相(白色)因為熔融形成共連續相(b)受外力作用分別使兩相延伸變形(c)外力使共連續相破裂(d)基材聚集形成連續相

2-3 多孔材料

多孔材料的應用可以追溯到人類文明的生活應用，直到十八世紀工業革命開始，人類對孔洞材料才有更深入的了解與探討。隨著工業的進步與產品的需求，對孔洞材料的精準度要求也愈來愈高，孔洞材料如沸石(Zeolites)之應用以石化業煉油製程之需求量最大，主要應用於不同產品分子大小之分離。其他應用領域如氣體或溶劑純化、氣體吸附/濃縮、觸媒或粉體化學物質之載體、飲品業、奶製品或家庭飲水的淨化、消毒及分離；製藥與生物醫學的低分子化合物或蛋白質的滲透或分離應用等皆涵蓋其中，範圍相當寬廣。

2-3-1 前驅膜製備

2004 年 Li^[1] 使用不同溫度的冷卻滾輪來驟冷製備聚丙烯(PP)前驅膜，再藉由 WAXD 分析觀察不同溫度驟冷的前驅膜的結晶結構差異，溫度的高低影響驟冷的速率，而不同冷卻速率使前驅膜有著不同的結晶結構，如下圖 2-6 滾輪溫度 40°C 的前驅膜特徵峰訊號非常不明顯，顯示前驅膜中結晶結構不完整，因而形成較多非結晶區和缺陷；而滾輪溫度 150°C 時，前驅膜的降溫速率較慢，使前驅膜有足夠的時間可以結晶，所以可以看出在高溫驟冷下特徵峰值特別明顯，而溫度越低則前驅膜特徵峰越不明顯^[1]。

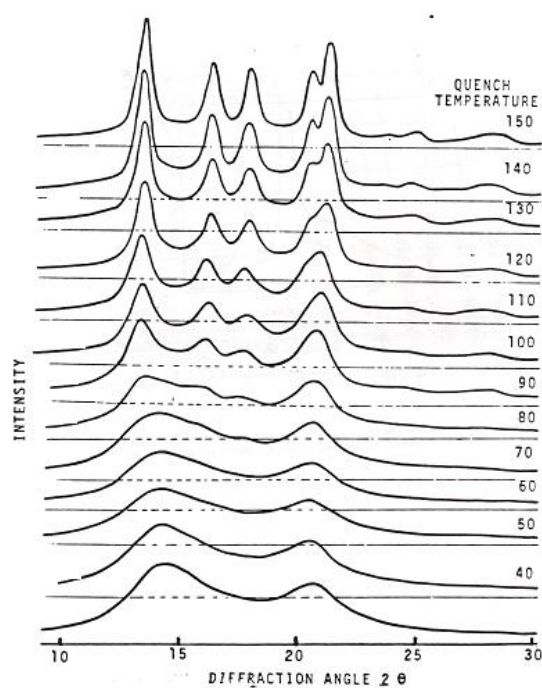


圖 2-5 不同驟冷溫度下前驅膜的 WAXD 分析圖^[1]

2-3-2 回火拉伸

膠粒經由單螺桿製作成前驅膜後由於使用較低溫的冷卻滾輪進行冷卻，因此前驅膜結晶結構變得較不完整，需透過後續對前驅膜的回火，以及一定程度的 MD 方向拉伸使前驅膜的結晶變得更加完整及增強方向性，結晶結構完整在最後製備多孔膜時，使結晶區和非結晶區更容易透過外力分離，而回火的影響主要有回火的溫度和時間，不同的材料需透過測試找出最適合的回火條件在圖 2-7 DSC 分析圖中回火時間為 60 分鐘，可以看出不同回火溫度對結晶度的影響。而拉伸主要的條件是試片的伸長量，在一定拉伸範圍的伸長量會使的前驅膜的結晶度增加，透過回火拉伸使結晶結構重新生長並排列進而增強結晶結構，不同的材料的需透過拉伸測試找出最是適合的伸長量範圍，當伸長量超過一定範圍，會使前驅膜結構破壞、頸縮、甚至斷裂^[50]。

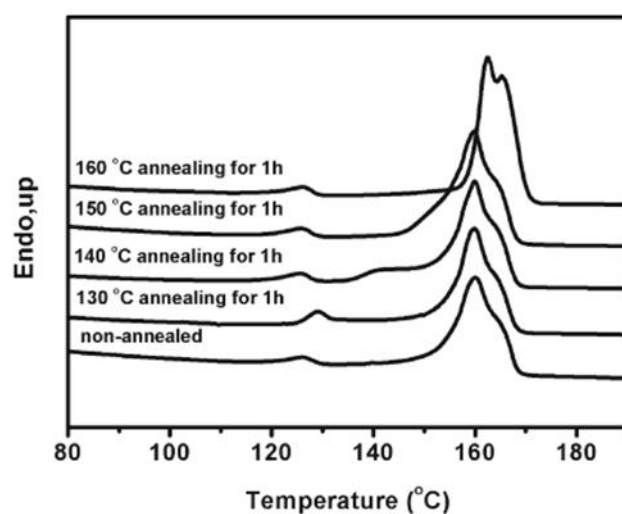


圖 2-6 DSC 分析不同溫度下回火的前驅膜^[50]

2-3-3 多孔膜製備

多孔薄膜就是指薄膜材料，經由後續加工處理之後在前驅膜中產生數量均勻且孔徑約為 0.2 μm 的孔隙，或在紡織業中製備基材。將前驅膜在熔點以下加熱進行回火拉伸增加結晶度，再以 TD 方向拉伸使原本的層狀結晶變成為纖維狀（ Fibrill ）之多孔構造。

2009 年，Seyed 等人利用聚丙烯和高密度聚乙烯，製備成前驅膜，再將前驅膜在高溫下進行回火拉伸，完畢後再將前驅膜進行 TD 方向拉伸使前驅膜結晶跟非結晶區分離，藉由 SEM 觀察中多孔膜中有明顯的孔洞產生，將高密度聚乙烯前驅膜以相同的延伸方式進行製備，會因為材料的不同使孔洞大小和均勻度不同^[20]。

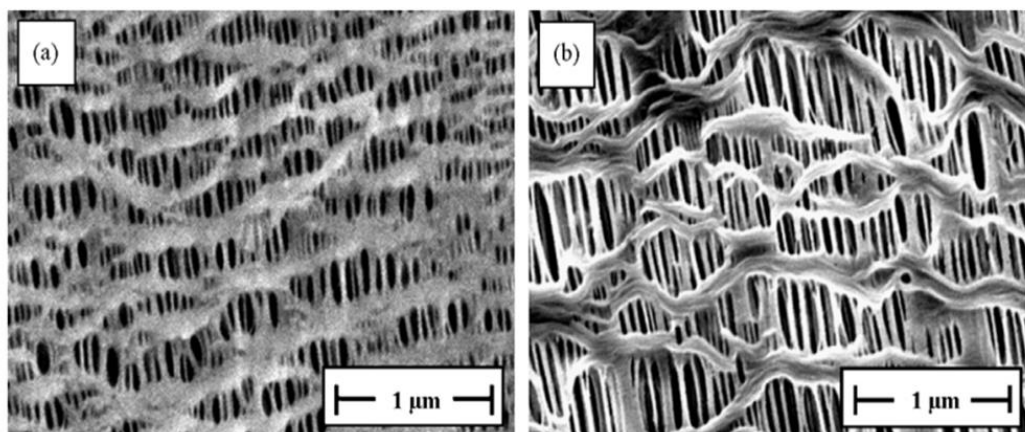


圖 2-7 PP 及 HDPE 多孔膜 SEM 表面分析^[20]

3、實驗材料與方法

3-1 實驗材料

基材：

1. 聚丙烯(Polypropylene, PP)，台塑永嘉烯公司提供，型號 2020，熔點約 165°C 左右，MI：3(g/10min，ASTM D1238，200°C，1.0 Kg)以下簡稱 PP。
2. 高密度聚乙烯(High-density polyethylene, HDPE)，台灣塑膠工業股份有限公司提供，型號：7200，熔點約 133°C，MI：22(g/10min，ASTM D1238，200°C，1.0 Kg)以下簡稱 PE。

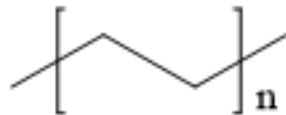


圖 3-1 聚乙烯結構式

抗氧化劑：

Pentaerythritol Tetrakis (3-(3,5-di-tert-butyl-4- hydroxyphenyl) propionate) Ever Spring Chemical Co., LTD. 型號：Evernox-10，分子量：1178，作為聚丙烯抗氧化使用。

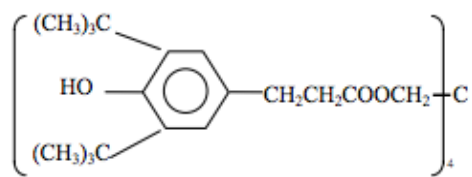


圖 3-2 抗氧化劑 Evernox-10 結構式

3-1-1 實驗儀器裝置

名稱	廠牌	型號
熱壓成型機	駿諺精機	
雙螺桿(Twin Screw)	弘煜機械	PSM30
單螺桿(Single Screw)	東太機械	TPS-96
塑譜儀(Barbender)	Brabender plasti-corder,corder	W50 EHT
循環式烘箱	YOTEC	OVP30
射出成型機	台中精機	Ve-90
偏光顯微鏡(POM)	Nikon	E400
掃描式電子顯微鏡(SEM)	JEOL Co.,Japan	JSM-7000F
示差掃描熱卡計(DSC)	Perkin Elmer	Pyris 1 DSC
動態機械分析(DMA)	Perkin Elmer	7e
熱重分析儀(TGA)	TA Instruments	Q50
拉伸測試(Tensile Test)	INSTRON	4467
X-Ray	SHIMADZU	XRD-6000

表 3-1 實驗儀器裝置

3-1-2 論文內所用代號

代號名稱	意義
MD	縱向(Machine Direction)
TD	橫向(Transverse Direction)
PP	本實驗使用之聚丙烯(Polypropylene)
PE	本實驗使用之高密度聚乙烯(High Density Polyethylene)
PP-Virgin	PP 的膠粒
PP-Film	使用 PP 製備成的前驅膜
PP/PE(70:30)-Pellet	使用雙螺桿製備出的 PP/PE 合膠顆粒
PP/PE(70/30)-Film	使用 PP/PE 製備成的前驅膜

表 3-2 實驗使用代號

3-2 合膠製備方法

雙螺桿熔融混煉

熔融混料系統使用之設備為雙螺桿(廠牌為弘煜機械,型號為PSM30)進行合膠混合,並以電腦設定參數,混煉合膠進料組態與溫度分布如圖 3-3 所示,轉速及進料速率依照不同合膠種類而進行調整,並以一次進料方式混煉合膠,低MI(70%)和高MI 二成分合膠系統進行混煉,將合膠混煉後押出造粒。

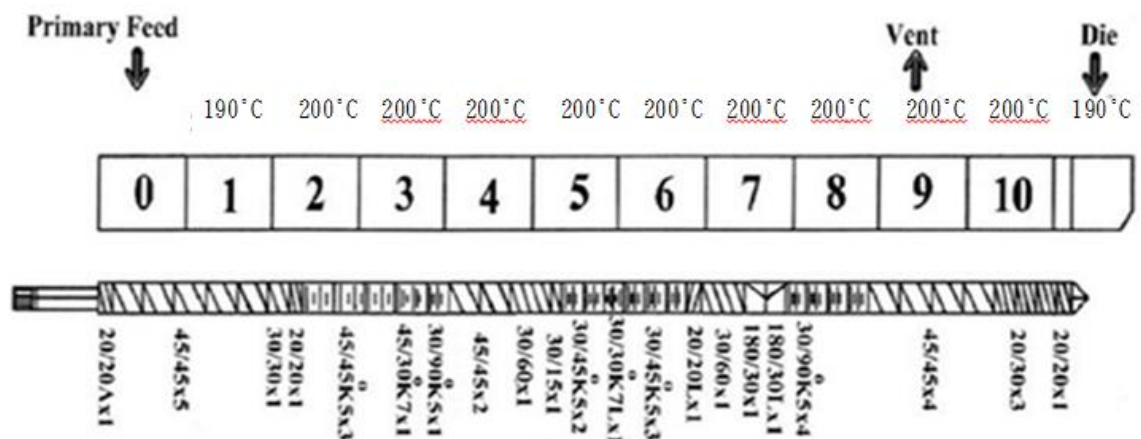


圖 3-3 雙螺桿溫度與組態分佈

實驗方法

將雙螺桿溫度設定如圖 3-3 所示，轉速及進料速率依照不同材料進行調整，並將材料依比例秤重後，放入進料器由主進料口一次進料。混煉後的合膠經冷卻後造粒，乾燥備用。使用單螺桿製膜系統進行前驅膜製備。

本實驗合膠主要使用低 MI 的聚丙烯搭配高 MI 的高密度聚乙烯進行混煉，低 MI 聚丙烯(型號：2020，本實驗代號為 PP)作為基材，而高 MI 高密度聚乙烯(型號：7200，本實驗代號為 PE)混煉比例皆是使用重量比，如表 3-3 所示。

70%	30%
PP	PE

表 3-3 合膠比例組成(重量比)

3-3 單螺桿前驅膜系統

前驅膜製備使用設備為單螺桿(廠牌為東太機械，型號為 TPS-96)進行製膜，並設定押出參數，加溫系統溫度設定、轉速及進料速率依照材料種類進行調整，將雙螺桿造粒後的材料以一次進料方式進行前驅膜製備。

前驅膜延伸。

將經由雙螺桿造粒後之合膠一次進料至單螺桿製膜系統如下圖，溫度設定(表 3-4)。調整滾輪捲取速率及膠粒出料速率至適合的條件(表 3-5)並計算其延伸比。熔融材料由模頭出來經過冷卻滾輪驟冷及延伸形成前驅膜。將製備完成之前驅膜使用儀器進行結構檢測，並觀察不同材料所製備之前驅膜差異性。



第一段	第二段	第三段	第四段	Die
加熱	加熱	加熱	加熱	
190	195	200	200	205

表 3-4 單螺桿製膜系統合膠溫度設定表(單位：°C)

延伸比為滾輪捲曲速率和出料速率之比值

前驅膜	齒輪幫浦 (ml/min)	捲取速度 (m/min)	延伸比
PP	35	7.3	30
PP/PE(70:30)	29	5.6	20

表 3-5 合膠系統齒輪幫浦及捲取速度設定表

3-4 前驅膜縱向(MD)回火拉伸

3-4-1 回火

將前驅膜放置在烘箱中，並使用不同溫度進行回火，並討論回火的最佳溫度設定如下（表 3-6），並回火 10、30、60 和 120 min。

前驅膜	回火溫度 (°C)	回火時間 (min)
PP	120	10
	130	30
	140	60
	150	120
PP/PE(70:30)	120	10
	130	30
	140	60
	150	120

表 3-6 回火溫度及時間設定

回火階段中我們討論條件為”溫度”和”時間”，溫度有 120°C、130°C、140°C、150°C，及時間 10、30、60 和 120min。

3-4-2 回火拉伸

將前驅膜材料以高溫進行回火 20 min，使用萬能拉力試驗機(廠牌為 Instron，型號為 4467)進行 MD 方向拉伸穩定結晶結構並增加結晶度，試片大小為 ASTM D638-IV 拉伸試片，拉伸速度為 50 mm/min，拉伸完畢固定式片持續回火至 60 min，應變量依照材料特性進行調整。

前驅膜	拉伸速率 (mm/min)	應變量 (%)	回火溫度 (°C)	回火時間 (min)
PP	50	20	140	60
		40		
		60		
PP/PE(70:30)	50	10	140	60
		20		

表 3-7 回火溫度及拉伸參數設定

拉伸階段中溫度跟時間都固定我們討論條件為”應變量”，純料 PP 為 20%、40%、60%，合膠 PP/PE(70:30)為 10 %、20 %。

3-5 橫向(TD)拉伸製備多孔膜

拉伸速度為 50 mm/min，進行拉伸，方向為 TD 方向，使結晶區和非結晶區互相分離產生破孔，並測試不同應變量下對破孔的影響。

拉伸參數如下表

前驅膜	拉伸速率(TD) (mm/min)	應變量(TD) (%)
PP	50	10
		20
		30
PP/PE (70:30)	50	5
		10

表 3-8 TD 拉伸參數設定

製作多孔膜階段中溫度跟時間都固定我們討論條件為” TD 方向應變量”，純料 PP 為 10 %、20 %、30 %，合膠 PP/PE (70:30)為 5 %、10 %。

3-6 微結構分析

3-6-1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

電子顯微鏡是利用特有的掃描線圈讓電子束對固態試片做二度空間的掃描，再利用偵測器對電子束和試片交互作用激發出來的二次電子或背向散射電子做訊號收集，經放大便可清楚的使用高倍率觀察

試片在微小區域的表面型態和影像。樣品首先經過真空蒸鍍 (Vapor Deposition) 鍍上一層白金的覆蓋層在樣品表面，接著在試片與實驗樣品間並塗上碳膠帶以增加導電度。以上動作是為了使測試樣品可以導電，並增加影像清晰度、降低電子轟擊後所造成的熱負載 (Thermal Load) 影響，以及避免生成干擾性的電子積聚 (Charging) 現象。製造商：JEOL Co., Japan，型號：JSM-7000F。

3-6-2 偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope, POM)

將合膠以延伸方式製成前驅膜後，再以光學顯微鏡 (Nikon, E400) 觀察前驅膜結構分散狀況與結晶狀態，以及經過 MD 及 TD 單軸延伸後的前驅膜表面差異，以及不同伸長量的多孔膜表面差異。

3-6-3 廣角 X-ray 繞射 (Wide-angle X-ray Diffraction, WAXD)

樣品放置於鋁製載台上，實驗中使用之 X 光繞射儀 (廠牌：SHIMADZU，型號：WAXD-6000) 之操作電壓為 40kV，電流 40mA，使用銅靶 (其激發波長 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$)，繞射範圍為 $10^\circ \sim 40^\circ$ ，速度為 $2^\circ/\text{min}$ 。

3-7 熱性質分析

3-7-1 示差掃描熱卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

由熱分析儀(廠牌為 Perkin Elmer，型號為 Pyris 1 DSC)測量，配有壓縮冷媒之冷卻系統，可降溫至 -60°C ，在實驗中皆通入氮氣，避免在高溫下樣品發生氧化反應。將合膠先置於真空烘箱 70°C 下烘乾 12 小時，以確認樣品無水分殘留。樣品重量約為 5mg 放置樣品盤中，並設定溫度範圍為 $0-200^{\circ}\text{C}$ ，在 0°C 平衡 5 分鐘後，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率加熱，再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之降溫速率，進行不同合膠之熱性質觀察。

3-7-2 熱重分析(Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

利用熱重分析儀(廠牌為 TA Instruments，型號為 Q50)檢測，確定經過塑譜儀混煉後，合膠受高溫混煉影響的狀態，確定製備合膠之操作參數不會傷害基材，以免影響合膠之特性。每個樣品重量約 10~20mg 之間，在純氮氣的環境下，升溫速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，加熱溫度由 30°C ~ 700°C 。

3-8 實驗中各步驟之參數

製作多孔膜分成 3 個步驟，1. 前驅膜製備 2. 回火拉伸 3. TD 拉

伸製作多孔膜，各步驟影響之參數如表下：

前驅膜	Step1 前驅膜製備			Step2 回火拉伸				Step3 TD 拉伸製備多孔膜	
	膜厚 (um)	延伸比	滾輪溫度 (°C)	Step2-1 回火		Step2-2 MD 拉伸		伸長量 (%)	速率 (mm/min)
				溫度 (°C)	時間 (min)	伸長量 (%)	速率 (mm/min)		
PP	20	21	40	120	10	20	50	10	50
	30	24		130	30				
	40	30		140	60				
				150	120				
PP/PE (70:30)	30	15	40	120	10	10	50	5	50
	40	19		130	30				
	50	24		140	60				
				150	120				

表 3-9 各步驟參數設定

4、結果與討論

4-1 PP 前驅膜分析

本章節是將 PP 進行單螺桿製膜，製作過程中主要參數有冷卻滾輪溫度及延伸比，使用高溫冷卻滾輪雖然可以使前驅膜結晶結構更加完整，但製作過程中容易斷裂且膜厚會增加，拉伸伸長量也較小。將冷卻滾輪溫度固定在 40°C，雖然在溫差較大且快速驟冷的情況下前驅膜結晶結構不完整，但可以經回火拉伸處理，使得結晶度上升。如圖 4-1 在冷卻溫度不變下改變三個延伸比製備並決定最佳的前驅膜，進行觀察和分析熱性質及微結構等，以及 PP 前驅膜的回火、拉伸等結晶結構性質探討，最後觀察所製作之多孔膜差異。

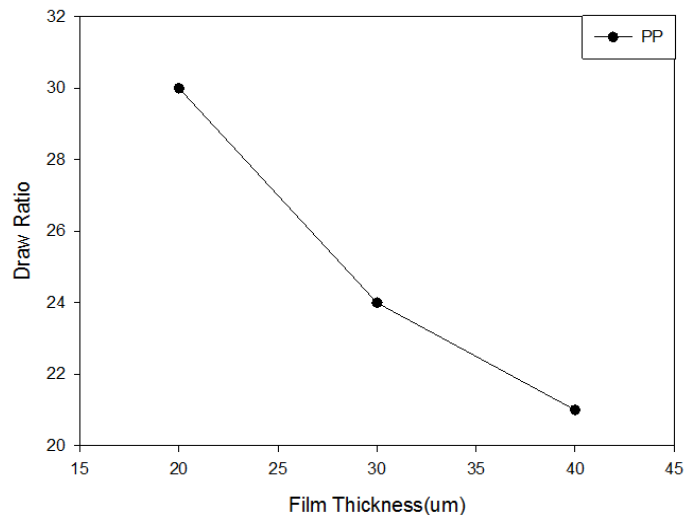


圖 4-1 PP 前驅膜膜厚和拉伸比的關係

上圖顯示延伸比和膜厚的關係，延伸比越大則膜厚越小，製作

過程中最大延伸比測試到 30，沒有再往上增加是因為過大的延伸比會使前驅膜在製作過程中相當容易斷裂，且前驅膜過薄無法承受後續的其它實驗。市面上通常使用的多孔膜厚度約為 20 μm ，因此後續實驗所使用之前驅膜選擇延伸比 30，膜厚為 20 μm 的一組與市面上所用之多孔膜較相符。

4-1-1 DSC 分析

由圖 4-2 DSC 分析圖中 PP-Virgin 代表原始的 PP 膠粒、PP-Film 代表 PP 前驅膜，每次測量時，將 5mg 樣品密封在樣品盤中，溫度設定範圍為 0~200 $^{\circ}\text{C}$ ，溫度變化速率為 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，將 PP 膠粒跟前驅膜做比較，首先在一次升溫中膠粒的熔融溫度和熱焓會比前驅膜來的高，推測是經由單螺桿押出後前驅膜的結構方向性會影響球狀結晶的結構，以及前驅膜再冷卻結晶時，驟冷的速度過快導致不完整及不相同的結晶結構，形成較多的缺陷和非結晶區，以至於前驅膜的熔融溫度隨之下降，熱焓的也比純料來的小。一次降溫中由於在熔融狀態下再結晶，且溫度變化速率相同，結晶結構相似，因此有較接近的結晶溫度和熱焓。二次升溫中經過加熱再結晶，兩個樣品的結晶結構變的較為相似，因此熔融溫度跟熱焓跟一次升溫相比有更接近的趨勢，為了更確定原始前驅膜和加熱再結晶的結晶差異，後面將使用偏光顯微鏡

(POM) 和電子顯微鏡(SEM)進行另外的觀察。

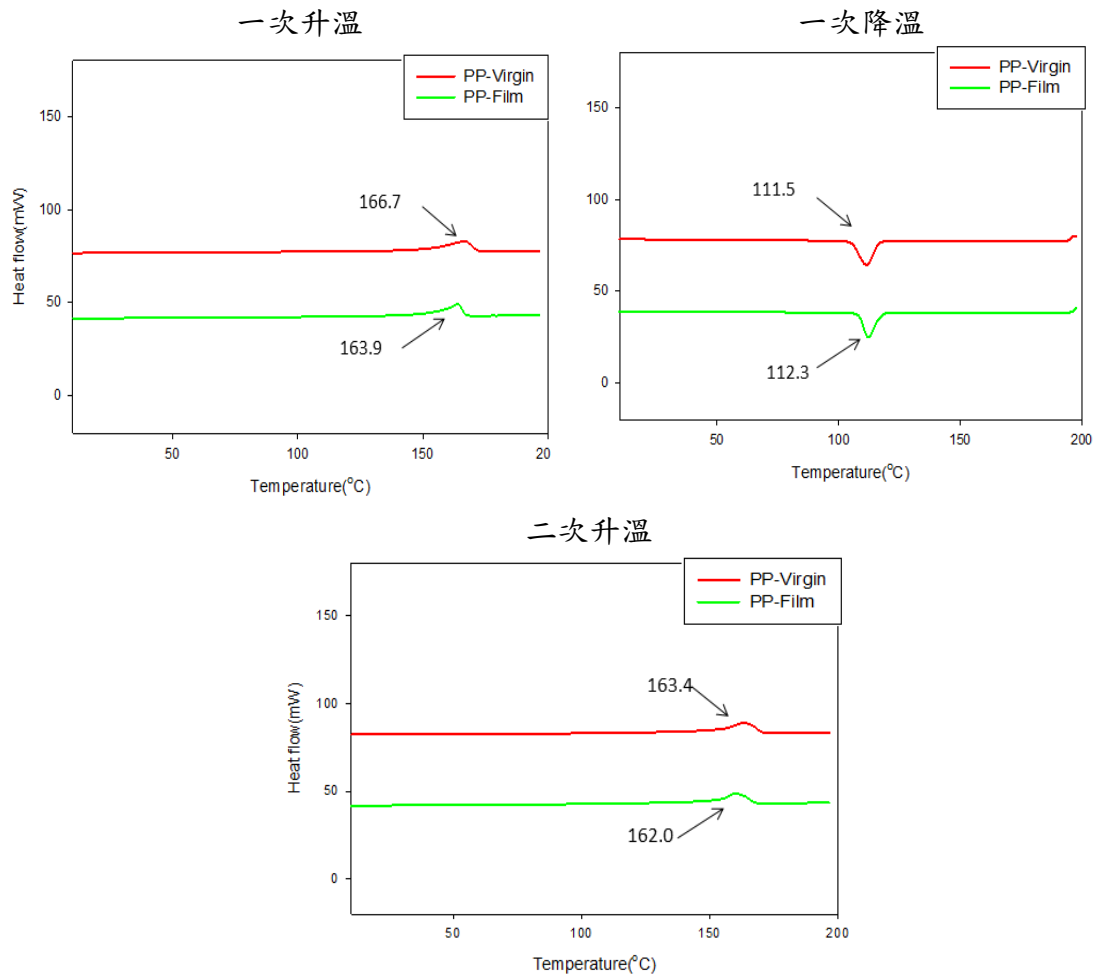


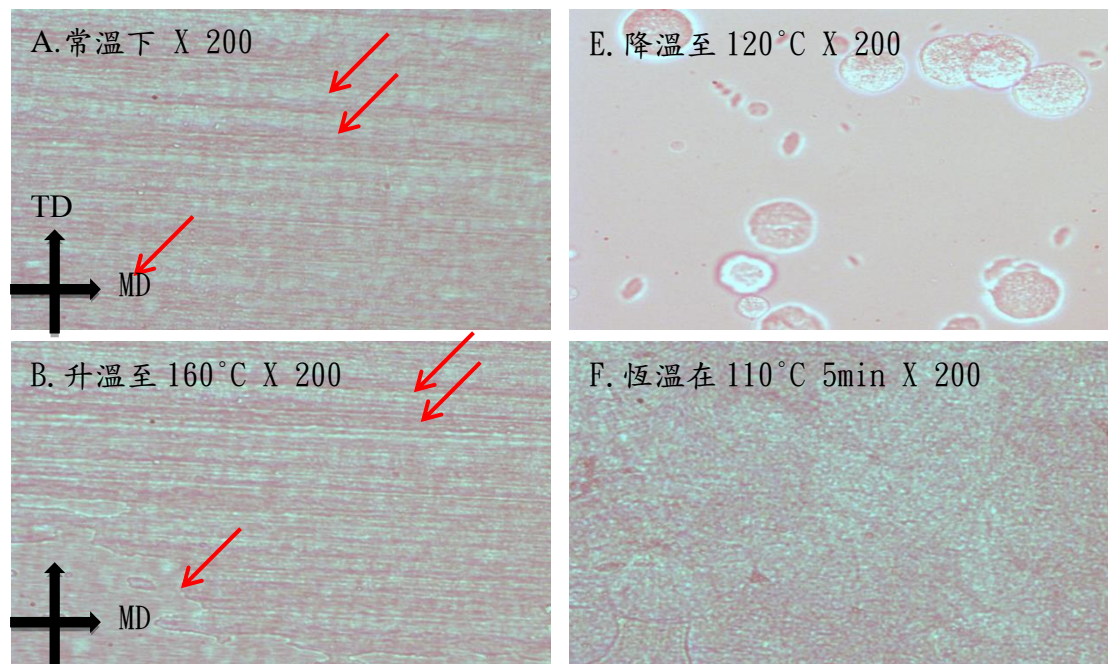
圖 4-2 PP 膠粒和前驅膜 DSC 熱行為

Sample	一次升溫		二次升溫		一次降溫	
	$T_m(^{\circ}C)$	$\Delta H_m(J/g)$	$T_m(^{\circ}C)$	$\Delta H_m(J/g)$	$T_c(^{\circ}C)$	$\Delta H_c(J/g)$
膠粒	166.7	60.0	163.4	56.1	111.5	-73.5
前驅膜	163.9	52.4	162	51.8	112.3	-60.2

表 4-1 PP 膠粒和前驅膜 DSC 數據

4-1-2 微結構分析

由圖 4-3 的前驅膜表面 OM 分析圖，藉由偏光顯微鏡(POM)和電子顯微鏡(SEM)觀察 PP 前驅膜表面加熱再結晶的前後變化，因為前驅膜製作過程中驟冷速率過快導致結晶結構較不完整，在顯微鏡下觀察到有條狀紋路和小的顆粒沿著 MD 方向生長，推測是結晶結構沿著冷卻滾輪(MD)方向生長，為了確認表面紋路為結晶結構，再次把前驅膜加熱至 170°C 並且恆溫使前驅膜熔融，再降溫且固定在結晶溫度 110°C ，觀察前驅膜表面熔融再結晶結構變化。



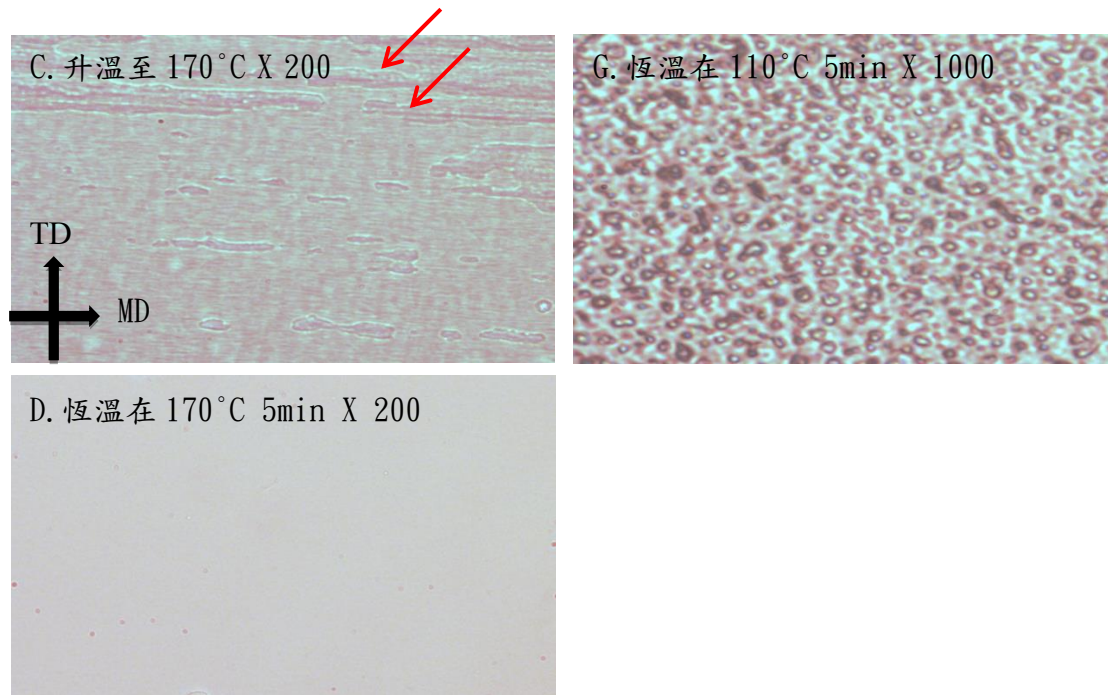


圖 4-3 PP OM 觀察前驅膜表面

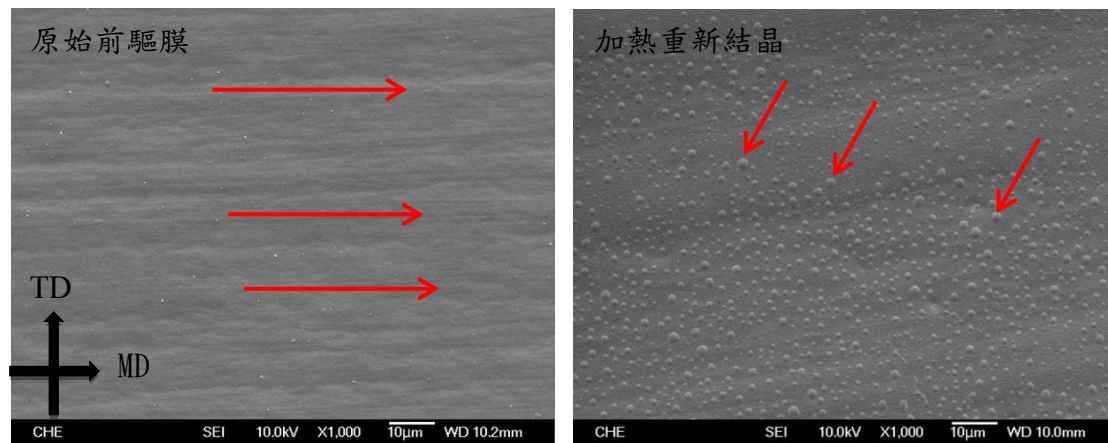


圖 4-4 PP SEM 觀察前驅膜表面

圖 4-3 中，偏光顯微鏡觀察前驅膜表面的不透光跟透光區為結晶區跟非結晶區的分布，可以看到加溫過程中前驅膜從透光區先開始熔融，當溫度到達 170°C 時只剩下少數結晶區還沒融化，最後恆溫 5min 可以看到前驅膜完全融化。而加熱後前驅膜表面降溫至結晶溫度

110°C 並且恆溫，結晶開始以球晶的型態出現，跟 DSC 二次升溫所觀察到的結果相符，可以推測前驅膜製備時，因為前驅膜冷卻滾輪和熔融造成不同的結晶結構與排列。圖 4-4 中，電子顯微鏡(SEM)觀察原始前驅膜跟加熱再結晶的前驅膜表面差異，可以看到原本沿 MD 方向生長的結晶，經由上述步驟加熱融化在結晶以後，表面以球晶的方式再結晶。

4-1-3 X-Ray 結構特徵分析

圖 4-5 X-Ray 繞射範圍為 $10^{\circ} \sim 40^{\circ}$ ，速率為 $2^{\circ}/\text{min}$ ，而聚丙烯為 α 特徵峰值 2θ 有五個，分別為 14.1° 、 16.9° 、 18.6° 、 21.6° 及 21.9° 五個，在 X-Ray 分析中可以觀察到聚丙烯前驅膜的特徵峰比膠粒弱，猜測可能製備前驅膜時原本的結晶結構被破壞，且冷卻溫度過快導致前驅膜結晶結構較不完整且非結晶區及缺陷較多，且晶體的種類不盡相同，使有些峰值訊號較弱。

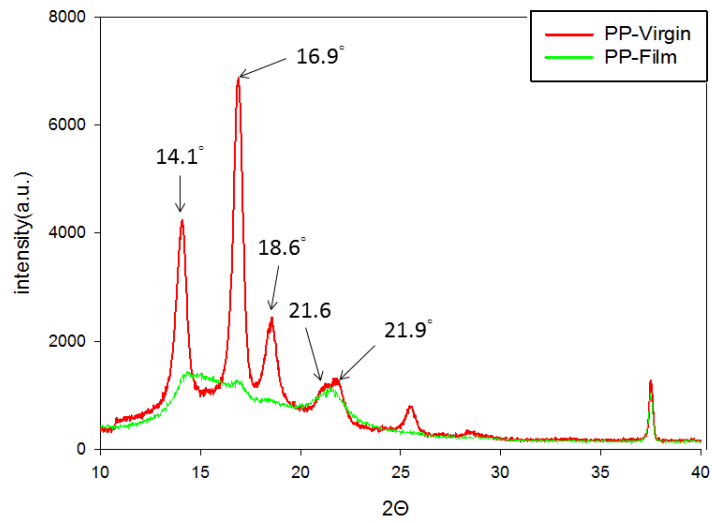


圖 4-5 PP 膠粒和前驅膜 X-Ray 繞射分析

$2\theta (^{\circ})$	晶格方向
14.1	(110)
16.9	(040)
18.6	(130)
21.6	(111)
21.9	(131)

4-1-4 機械性質分析

由圖 4-6 的拉伸測試中，拉伸速率為 50 mm/min，首先 PP 膠粒所製作成的標準拉伸試片，厚度為 3 mm，不具有明確的方向性且結晶結構主要為球狀結晶，厚度較厚所以強度較佳，雖然所能承受的應

力較大但試片因此無法大量延伸且非常容易斷裂。而由 PP 前驅膜所裁切製作成的拉伸試片由於結晶為層狀結構且沿著 MD 方向生長，因此沿著 MD 方向拉伸時試片有較佳的伸長量以及機械強度。而沿著 TD 拉伸，由於拉伸方向和結晶方向垂直導致試片因為機械強度降低更容易斷裂。

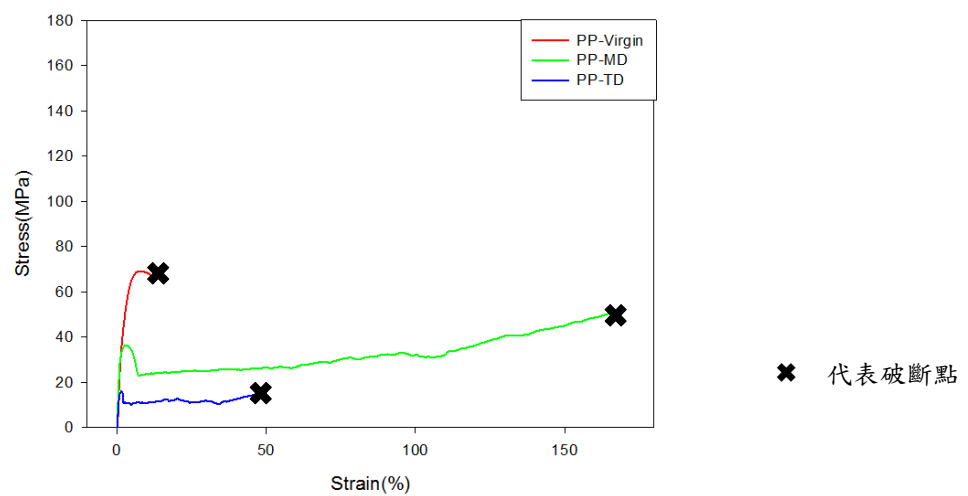


圖 4-6 PP 膠粒和前驅膜拉伸測試圖

4-2 PP 前驅膜回火拉伸

4-2-1 前驅膜回火拉伸

本小節是將前面所製作出之 PP 前驅膜進行 MD 方向回火拉伸：首先將前驅膜固定在拉伸烘箱中，加熱至高溫(140°C)下回火 20min，開始進行縱向(MD)拉伸，拉伸完畢固定在烘箱中再持續回火 40min，取出試片進行檢測。由於前驅膜驟冷速率過快，在晶體區域中不可避

免地存在一些缺陷和非結晶區。回火後，前驅膜中的缺陷含量會明顯降低且結晶度上升，將回火完成的前驅膜在一定拉伸範圍內進行 MD 方向拉伸，藉此提升前驅膜的結晶結構強度和方向性。

4-2-2 回火溫度影響

回火之中影響最大的參數可能就是溫度，由圖 4-7 首先回火時間固定為 60 min，由 DSC 以及 X-Ray 檢測可以看出前驅膜經由四個溫度 120°C、130°C、140°C、150°C 回火後，去除了晶體區域中的缺陷和減少非結晶區，增加了前驅膜的結晶度，並且提供了結晶結構重新排列的可能性，進而增強了前驅膜的強度。在圖 4-7 中 DSC 熔融峰值有明顯上升，且在 140°C 最為明顯，判斷 PP 前驅膜的最佳回火溫度約在 140°C 左右，溫度在 150°C 時取出試片發現會產生部分熔化，且前驅膜的結晶結構因為部分熔融重新結晶，導致結晶結構改變使前驅膜重新結晶成球狀結晶或轉變成非結晶區，破壞了原本要觀察的前驅膜的層狀晶體結構所以不使用 150°C 進行回火，在 X-Ray 分析中，前驅膜的特徵峰值訊號強度，在 120°C 回火後訊號強度較弱，不夠高的溫度使的結晶無法完整生長和排列，但經由 140°C 回火後，前驅膜的特徵峰值強度明顯提升也可以經由訊號強度判定材料的結晶性達

較穩定狀態，而經由 150°C 回火後，前驅膜因為熔融所以結晶結構改變產生較多非結晶區，導致特徵峰值下降，故後續實驗選擇 140°C 作為回火的最佳溫度。

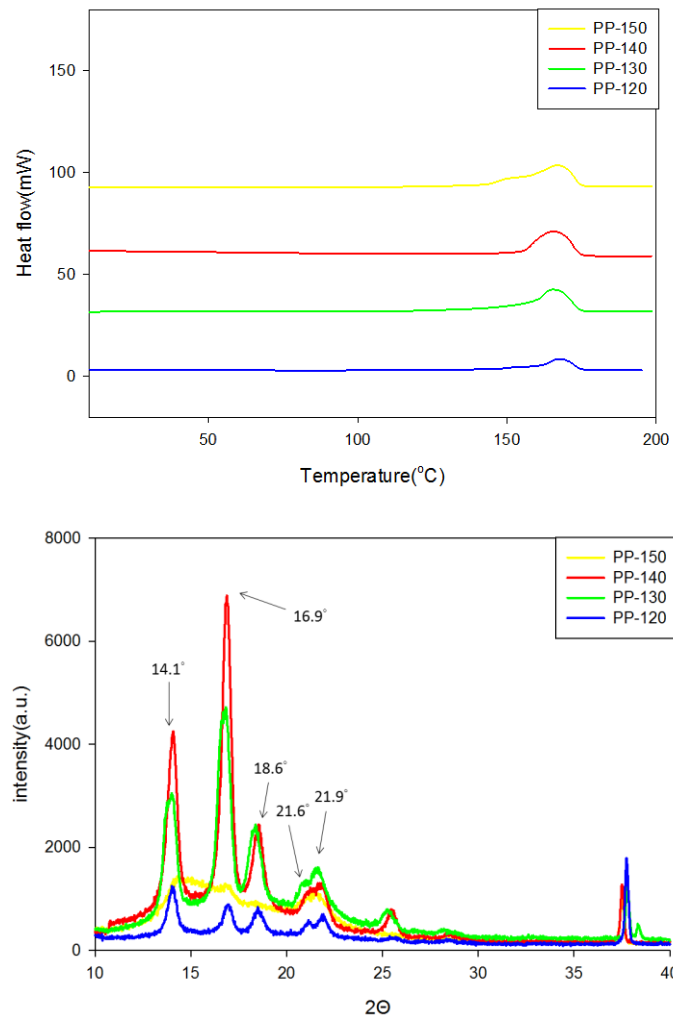
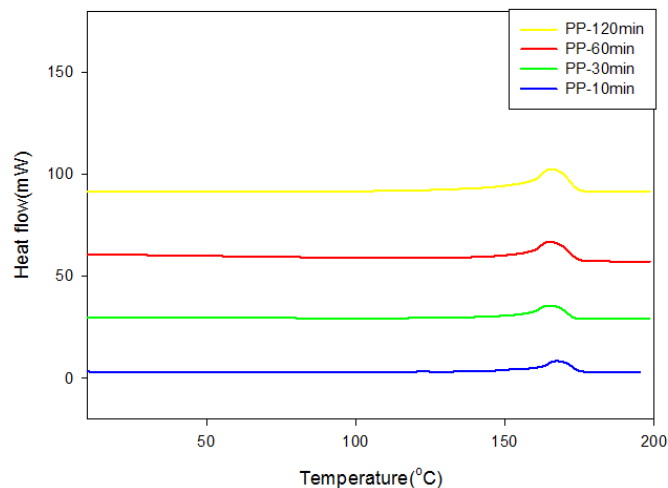


圖 4-7 PP 前驅膜不同回火溫度 DSC 和 X-Ray 繞射分析

4-2-3 回火時間影響

經過上一步驟的確認，由圖 4-8 回火溫度固定在 140°C，但回火的時間也影響著結晶的生長與排列，由 DSC 以及 X-Ray 檢測四個不同

的回火時間分別為 10、30、60、120 min，在過短的回火時間裡，晶體中的缺陷無法有效減少，且結晶度的強化也有限，因此在 10 分鐘的回火中，前驅膜的特徵峰相對較不明顯，顯示前驅膜中仍存在著較多非結晶區與缺陷。而聚丙烯熔融峰值在 60 min 回火後大幅上升，X-Ray 檢測前驅膜的特徵峰值訊號強度，在 10 min 時訊號弱且幾乎看不到，經由回火 30 和 60 min 後，訊號強度大幅上升，材經由訊號強度判定前驅膜的結晶性達較穩定狀態，120 min 回火後相比 60 min 並沒有明顯的增加結晶度，所以選用 60 min 為本實驗回火的時間。



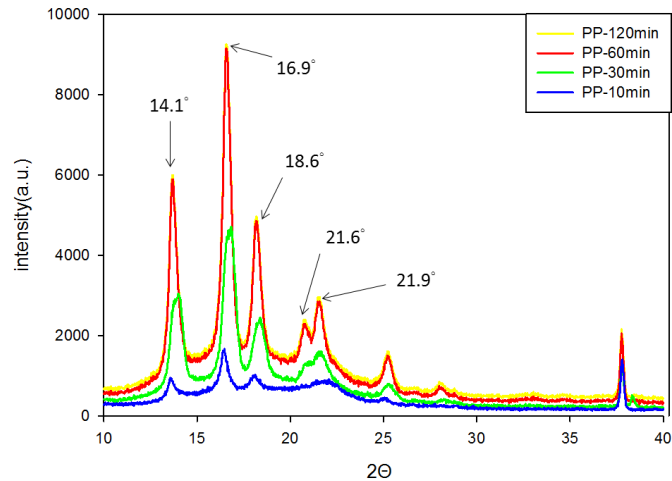


圖 4-8 PP 前驅膜不同回火時間 DSC 和 X-Ray 繞射分析

4-2-4 縱向(MD)方向拉伸

由圖 4-9 和 4-10 結晶和非晶區的結構排列強烈影響前驅膜的機械性能，因為結晶結構沿著 MD 方向生長，在進行回火後，晶體區域的缺陷含量降低非結晶區減少；且結晶度和方向性得到改善。在一定伸長量範圍內進行拉伸可以增強原本前驅膜的結晶強度和方向性，但回火過後結晶度上升相對材料強度上升會使原本的拉伸伸長量下降，本實驗中 PP 前驅膜的伸長量選用 20 %、40 %、60 % 三個伸長量，拉伸速率為 50 mm/min，回火拉伸完畢後使用偏光顯微鏡(POM)和電子顯微鏡(SEM)觀察前驅膜表面的結晶結構變化，以及不同拉伸伸長量所造成的 PP 前驅膜結構差異性。

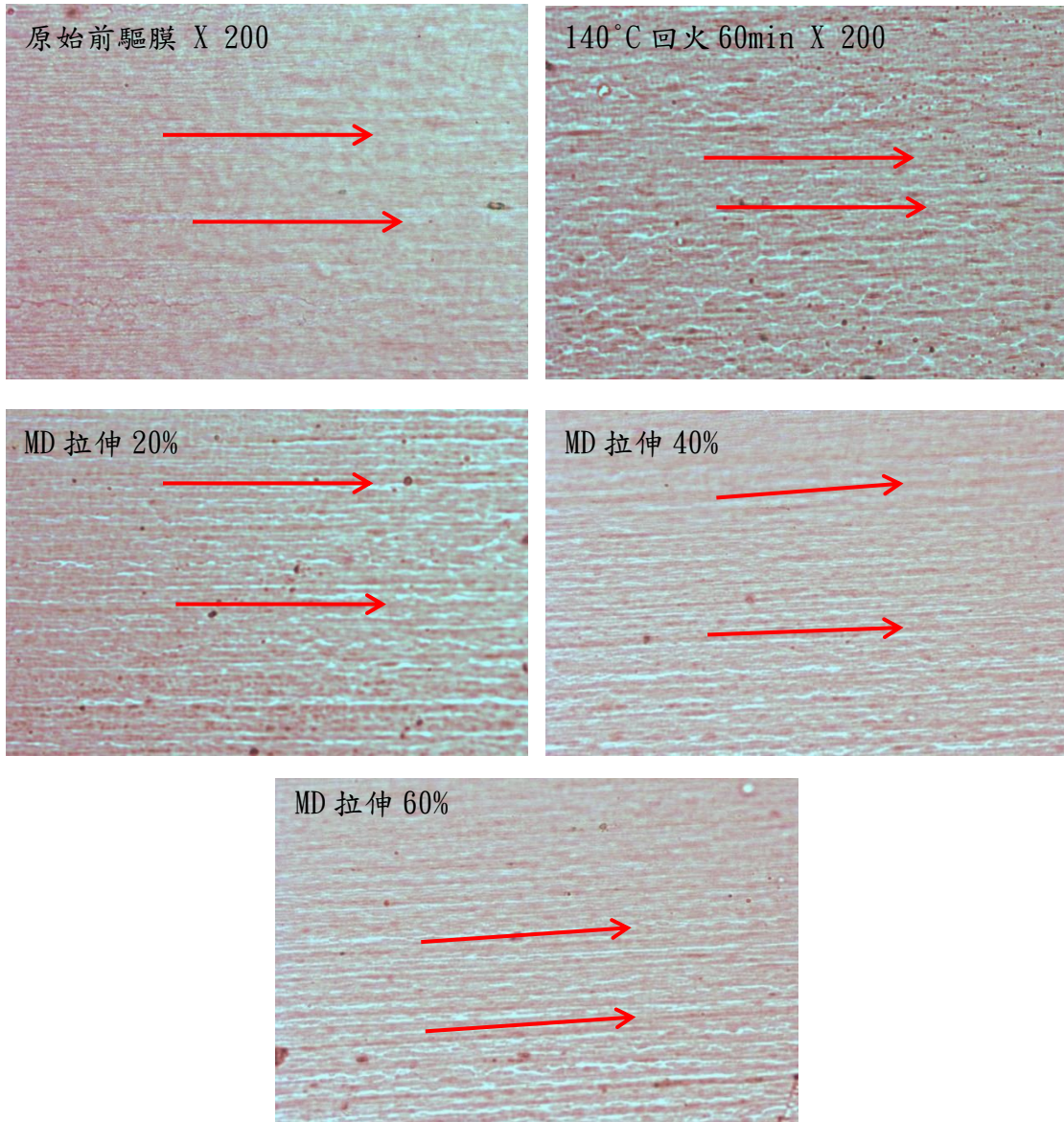
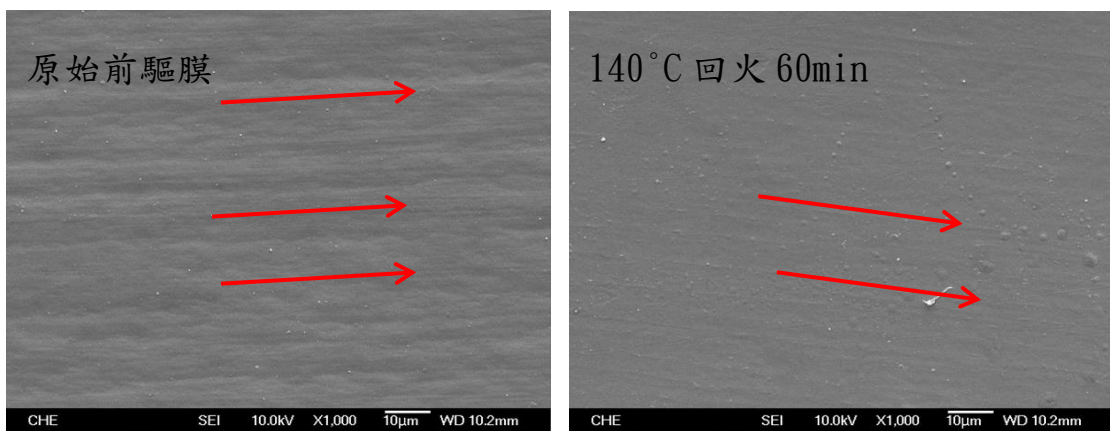


圖 4-9 PP 前驅膜回火拉伸表面 OM 分析圖



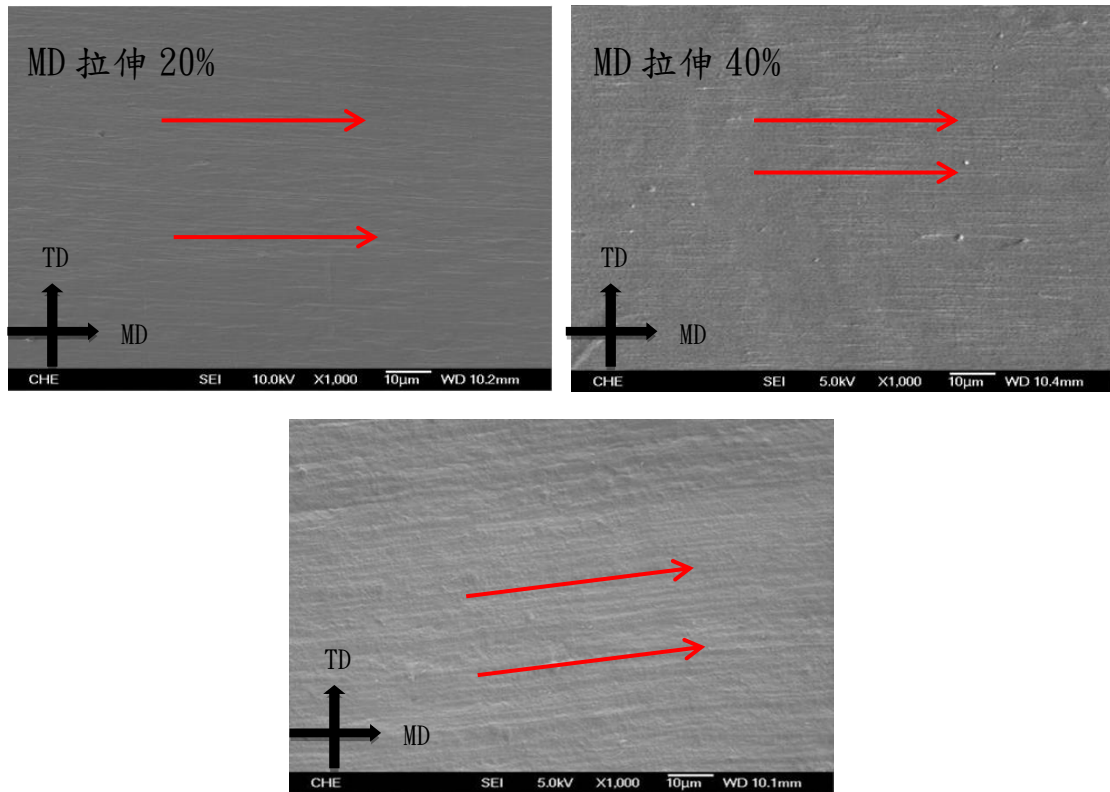


圖 4-10 PP 前驅膜回火拉伸 SEM 分析圖

圖 4-9 和 4-10 中前驅膜表面因為回火會使表面結晶結構更為明顯，再藉由 MD 方向拉伸加強結晶結構，透過觀察發現在一定伸長量範圍和應力內，伸長量越大 MD 方向條紋結晶結構越明顯。

4-3 橫向(TD)拉伸製備 PP 多孔膜

由圖 4-11 經過 140°C 回火且 MD 拉伸 60%處理增加結晶度，沿著 TD 方向進行拉伸將結晶和非結晶區拉開，但在機械性質分析結果中，TD 方向拉伸非常容易斷裂，所以使用了較低的伸長量，分別為 10%、20%、30%，拉伸速率為 50 mm/min，拉伸完後使用偏光顯微鏡(POM)

及電子顯微鏡(SEM)觀察所製作出不同 TD 伸長量的多孔膜表面結構差異。

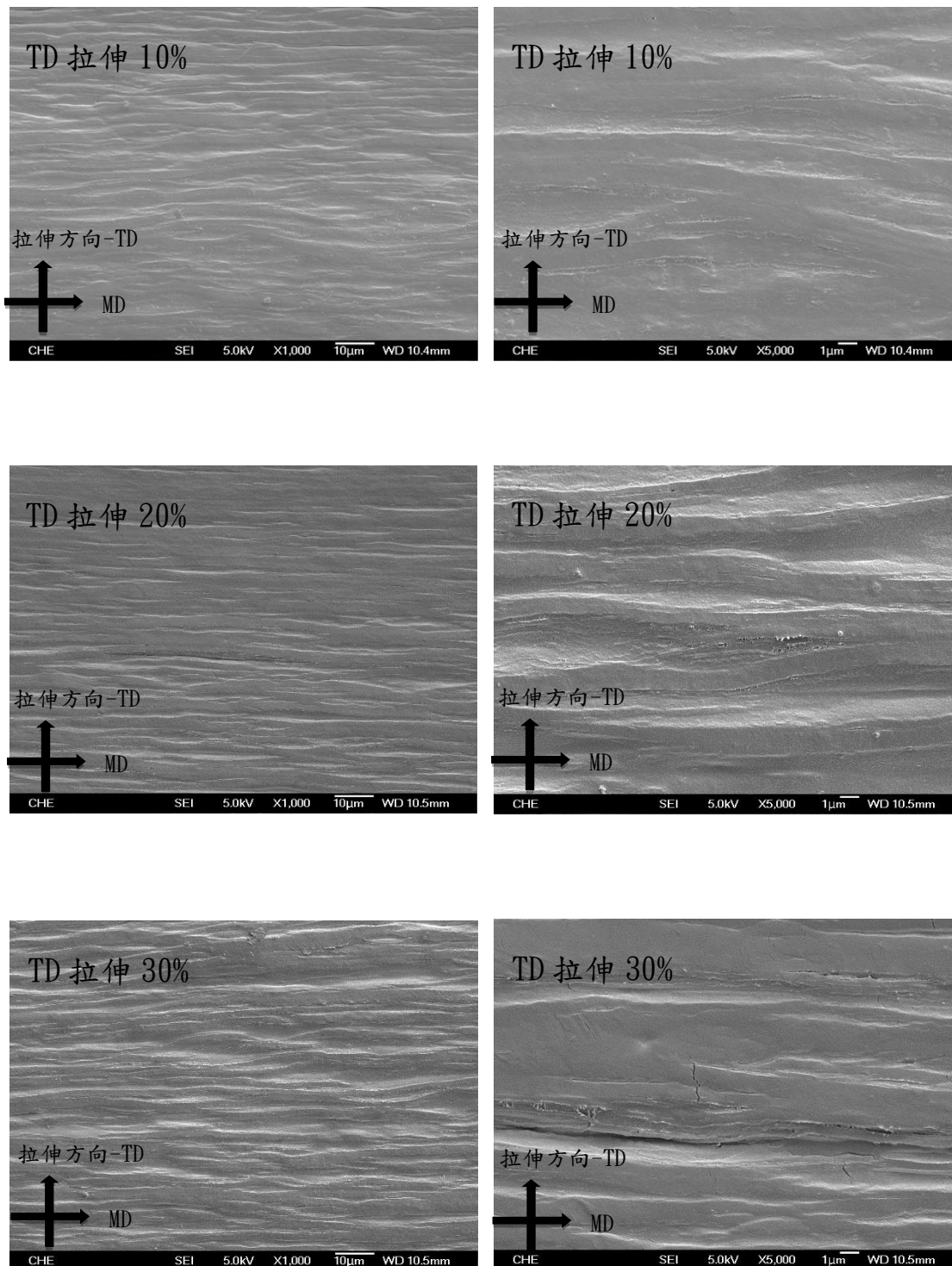


圖 4-11 PP 多孔膜表面 SEM 分析圖

在圖 4-11, 首先 10 % 伸長量看到前驅膜有些微的結晶區被拉開, 但沒有明顯的完全分離開來, 且沒有明顯的孔洞產生無法有效製作多孔膜, 增加伸長量後再觀察變化。20 % 伸長量時結晶和非結晶區更明顯分離且可以看到前驅膜表面有微小的纖維狀縫隙產生, 但由於孔洞太小以及數量不夠, 需要再增加伸長量改善。最後 30 % 伸長量薄膜表面縫隙間距增大且有許多小孔洞產生, 但孔洞的數量及太小仍然不夠, 然而再將伸長量增加至 40 % 以上拉伸過程中容易斷裂, 所以不繼續增加伸長量, 由實驗結果發現單成分 PP 前驅膜較難產生大且均勻的表面破孔, 後續加入 HDPE 改質前驅膜。

4-4 PP/PE 合膠前驅膜

4-4-1 PP/PE 合膠

本章節在雙螺桿製備過程中添加高密度聚乙烯(HDPE)製備合膠，製作過程中主要參數有冷卻滾輪溫度及延伸比，主要透過改變延伸比探討所製備出合膠前驅膜的性質與影響。本章節一樣依照前面章節，使用 PP 作為基材，所以以重量比 30wt% 添加高密度聚乙烯以下簡稱 PE，製備成 PP/PE(70:30) 聚丙烯合膠，由圖 4-12 製備過程中改變三個不同的延伸比，並從中決定最佳得製備條件。將冷卻滾輪溫度固定在 40°C，雖然在溫差較大且快速驟冷的情況下前驅膜結晶結構不完整，但可以經回火拉伸處理，使結晶度上升。

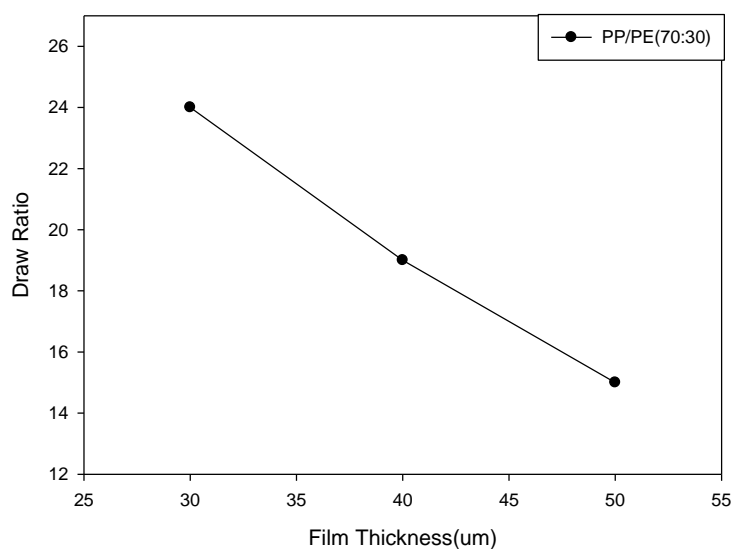


圖 4-12 PP/PE(70:30)合膠前驅膜膜厚和拉伸比關係

加入 PE 改質前驅膜，由於 PP 和 PE 的不相容性，所以製作過程

中延伸比增高到跟純 PP 前驅膜一樣時合膠前驅膜容易斷裂，而延伸比的降低相對膜厚增加到 30 um~50 um，推測是因為結構的不相容，所以需要較厚的膜厚來支撐整體前驅膜結構防止斷裂，後續實驗選擇 30 um 的合膠前驅膜執行此次實驗。

4-4-2 DSC 分析

由圖 4-13，PP/PE(70:30)-Pellet 代表的是 PP/PE 合膠顆粒、PP/PE(70:30)-Film 代表 PP/PE 合膠前驅膜，每次測量時，將 5mg 樣品密封在樣品盤中，溫度設定範圍為 0~200°C，溫度變化速率為 10°C/min，將合膠顆粒跟合膠前驅膜做比較，在一次升溫中出現兩個熔融峰為 130°C 和 165°C，PP:PE 比例為 70:30 但是熔融峰值卻相差不遠，因為聚乙烯相比聚丙烯較容易結晶，會使的 PE 的熔融峰值較高，並可以看出合膠的結晶度因為聚乙烯和聚丙烯不相容效果，導致 PP 結晶度下降，也因結晶度較低，熔融峰較小。一次降溫中由於 PP 和 PE 的結晶溫度非常接近，所以導致合膠的結晶溫度會相同。二次升溫中經過加熱再結晶，兩個樣品的結晶結構變的較為相似，因此熔融溫度跟熔融峰值跟一次升溫相比有較接近的趨勢，為了更確定原始前驅膜和加熱再結晶的結晶差異，將使用偏光顯微鏡(POM)和電子顯微鏡(SEM)進行另外的觀察。

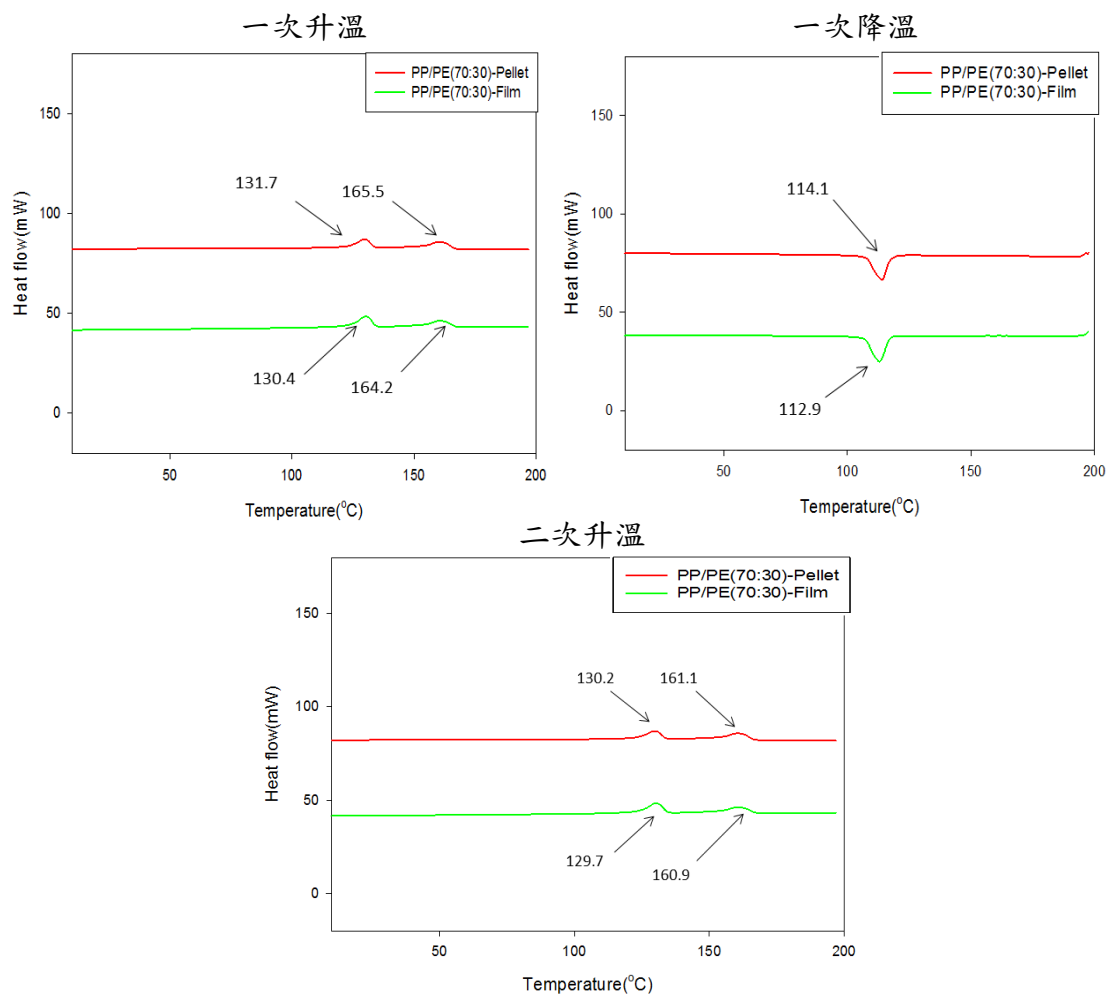


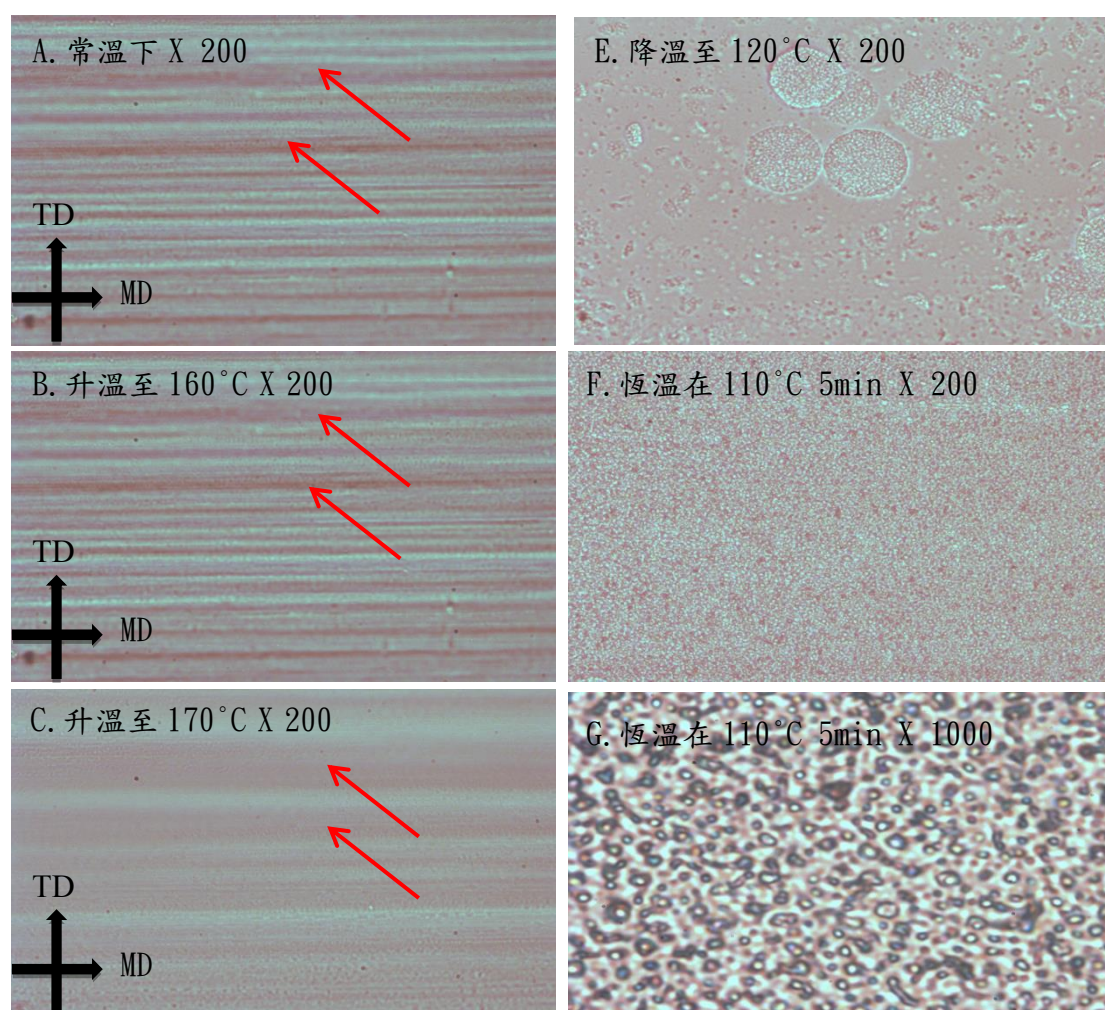
圖 4-13 PP/PE(70:30)合膠前驅膜 DSC 熱行為

Sample	一次升溫				二次升溫				一次降溫	
	$T_m(^{\circ}C)$		$\Delta H_m(J/g)$		$T_m(^{\circ}C)$		$\Delta H_m(J/g)$		$T_c(^{\circ}C)$	$\Delta H_c(J/g)$
合膠顆粒	131.7	165.5	36.9	33.8	130.2	161.1	36.9	33.8	114.1	-71.8
合膠前驅膜	130.4	164.2	33.3	31.6	129.7	160.9	32.5	30.3	112.9	-60.3

表 4-2 PP/PE(70:30) 合膠顆粒和前驅膜 DSC 數據

4-4-3 微結構分析

由圖 4-14 的前驅膜表面 OM 分析圖，藉由偏光顯微鏡(POM)和電子顯微鏡(SEM)觀察合膠前驅膜表面加熱再結晶的前後變化和表面橫向條紋結構，因為前驅膜製備過程中驟冷速率過快導致結晶結構較不完整，在顯微鏡下觀察到有條狀紋路和小的顆粒沿著 MD 方向生長，推測是結晶結構沿著冷卻滾輪(MD)方向生長，為了確認表面紋路為結晶結構，將前驅膜放置於 Hot Stage 上加熱至 170°C 使前驅膜熔融，再降溫且固定在結晶溫度 110°C，觀察合膠前驅膜表面變化。



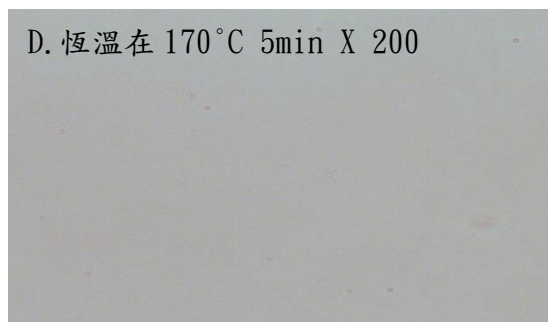


圖 4-14 PP/PE(70:30) OM 觀察合膠前驅膜表面

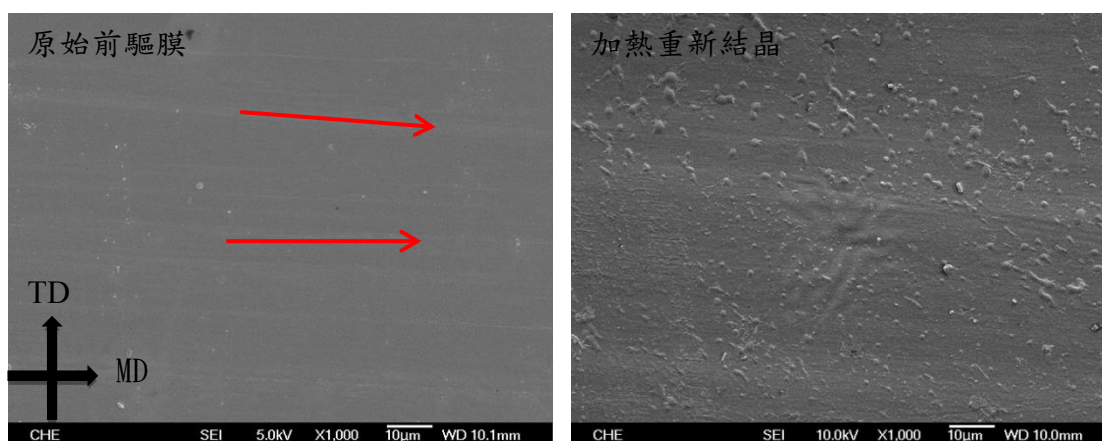


圖 4-15 PP/PE(70:30) SEM 觀察合膠前驅膜表面

圖 4-14 和 4-15 中，合膠前驅膜表面由於結構較不相容所以表面結構更明顯，前驅膜中的不透光跟透光區為結晶區跟非結晶區的分布，加溫過程中到達 140~150°C 時由於 PE 熔點較低已經有少部分開始融化，而加熱至 170°C 時剩下少數結晶區還沒融化，最後恆溫 5 min 可以看到前驅膜完全融化。而加熱後前驅膜表面降溫至結晶溫度 110°C 並且恆溫，觀察結晶狀態開始以球晶的型態出現此現象跟 DSC 二次升溫所觀察到的結果相符，推測前驅膜製備時，因為前驅膜冷卻滾輪溫度和材料不相容性造成不同的結晶結構與排列。

4-4-4 X-Ray 結構特徵分析

由圖 4-15 繞射範圍為 $10^{\circ} \sim 40^{\circ}$ ，速率為 $2^{\circ}/\text{min}$ ，聚丙烯的標準特徵峰值 2θ 有五個為 α 夾角，分別為 14.1° 、 16.9° 、 18.6° 、 21.6° 及 21.9° 五個，而聚乙烯為 α 特徵峰值有兩個，分別是 21.5° 及 23.7° ，在合膠系統中，由於聚乙烯相比聚丙烯較容易結晶，因此會有比較明顯的聚乙烯特徵峰出現，尤其在合膠顆粒中，聚乙烯的特徵峰特別明顯，高密度聚乙烯的結晶性較好，會影響到聚丙烯，合膠前驅膜由於製備前驅膜時原本的結晶結構受方向性影響，且冷卻溫度過快導致前驅膜結晶結構較不完整且非結晶區及缺陷較多，且晶體的種類不相同，使有些峰值訊號較弱，只能稍微觀察的到聚乙烯的 21.5° 特徵峰。

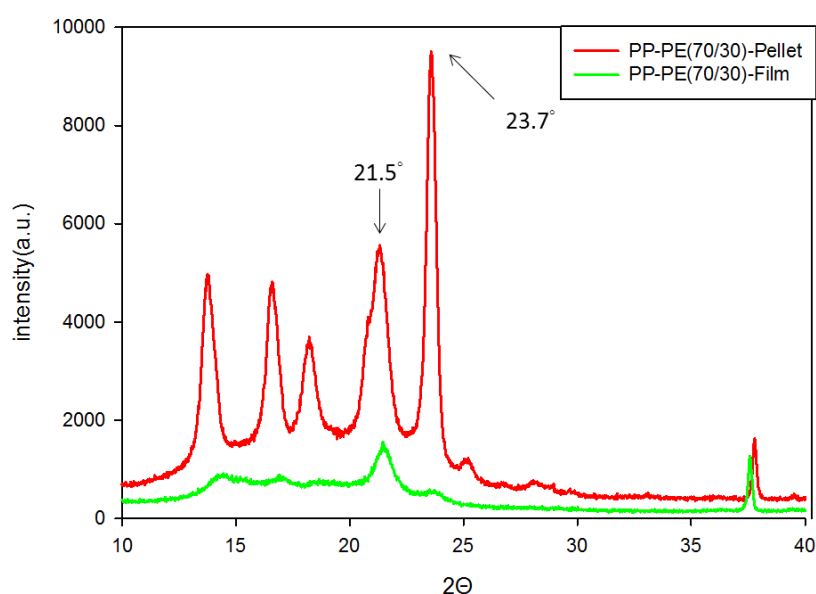


圖 4-16 PP/PE(70:30) 合膠膠粒和前驅膜 X-Ray 繞射分析

$2\theta (^{\circ})$	晶格方向
21.5	(110)
23.7	(200)

4-4-5 機械性質分析

由圖 4-17 的拉伸測試中，拉伸速率為 50 mm/min，PP/PE(70:30) 合膠膠粒所製作成的標準拉伸試片厚度為 3 mm，不具有方向性且結晶結構主要為球狀結晶，厚度較厚所以強度較佳，雖然所能承受的應力較大但試片因此無法大量延伸且非常容易斷裂。合膠前驅膜因為不相容結構較不完整，合膠支撐力會比純料來的差，合膠拉伸試片結晶一樣為層狀結構且沿著 MD 方向生長，沿著 MD 方向拉伸時試片有較佳的伸長量以及機械強度。而沿著 TD 拉伸，由於拉伸方向和結晶排列方向垂直導致試片因為機械強度降低更容易斷裂。

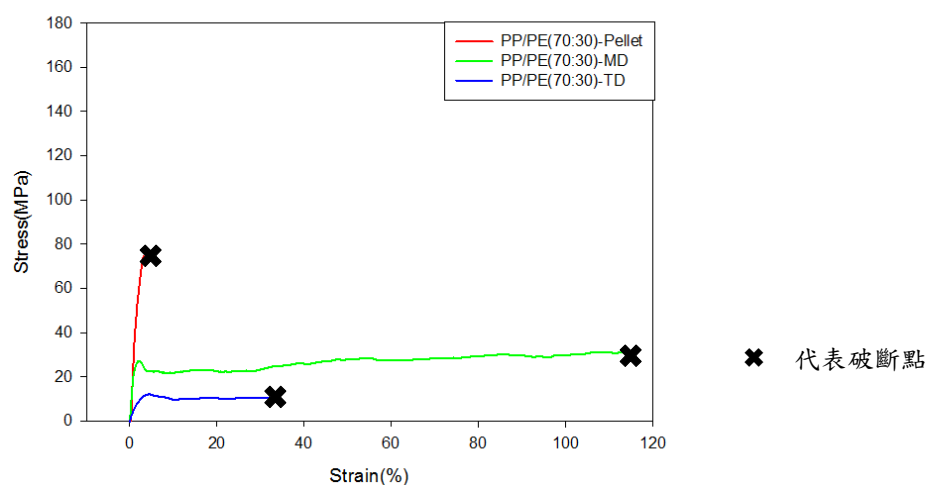


圖 4-17 PP/PE(70:30)合膠膠粒和前驅膜拉伸測試圖

4-5 合膠前驅膜回火拉伸

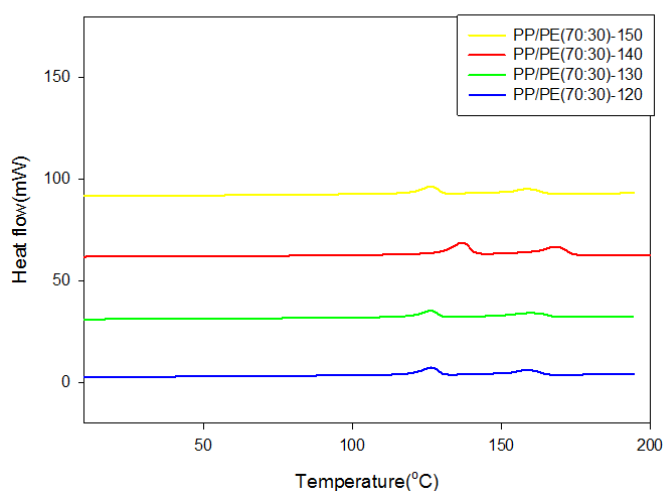
4-5-1 前驅膜回火拉伸

本小節是將前面所製作出 PP/PE(70:30)合膠前驅膜進行回火拉伸，前驅膜驟冷速率過快，在晶體區域中不可避免地存在一些缺陷和非結晶區。回火後，前驅膜中的缺陷含量會明顯降低且結晶度上升，將回火完成的前驅膜在一定拉伸範圍內進行 MD 方向拉伸，藉此提升前驅膜的結晶結構強度和方向性，以利後續製作多孔膜。

4-5-2 回火溫度影響

首先回火時間固定為 60 min，由 DSC 以及 X-Ray 檢測不同的溫度對前驅膜的影響，由圖 4-18 經由四個溫度 120°C、130°C、140°C、

150°C 回火後，去除了晶體區域中的缺陷和減少非結晶區，增加了前驅膜的結晶度，進而增強了前驅膜的強度。在圖 4-18 中 DSC 熔融峰值有明顯上升，且在 140°C 上升的最明顯，而 150°C 回火完反而產生部分熔化和再結晶成球晶或轉變成非結晶區，破壞了原本前驅膜的層狀晶體結構，使 DSC 熔融峰值下降，判斷合膠前驅膜的最佳回火溫度約在 140°C 左右，在 X-Ray 分析中，前驅膜的特徵峰值訊號強度，在 120°C 回火訊號強度較為弱，由於溫度不夠使的結晶無法完整生長和排列，經由 140°C 回火後，前驅膜的特徵峰值強度明顯提升尤其聚乙烯的兩個特徵峰訊號最為明顯，也可以經由訊號強度判定材料的結晶性達較穩定狀態，而 150°C 回火之後觀察 X-Ray 特徵峰結晶結構產生改變跟原本前驅膜的特徵峰不相同，所以後續實驗選擇 140°C 作為回火的最佳溫度。



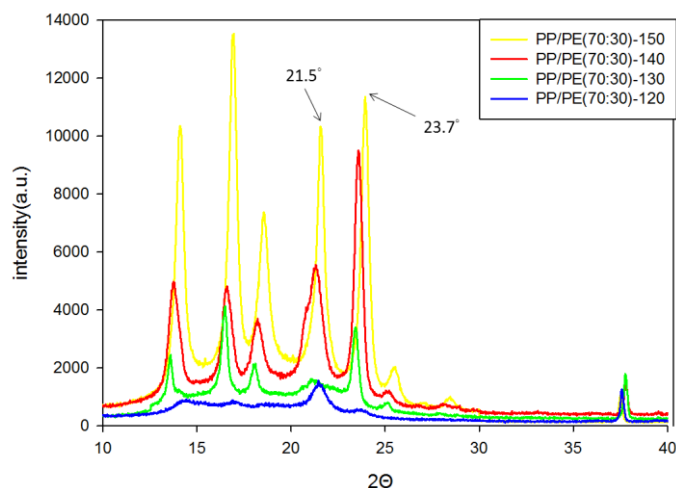


圖 4-18 PP/PE(70:30) 前驅膜回火溫度 DSC 和 X-Ray 繞射分析

4-5-3 回火時間影響

經過上一步驟的確認，如圖 4-19 將回火溫度固定在 140°C，但回火的時間也影響著結晶的生長與排列，由 DSC 以及 X-Ray 檢測四個不同的回火時間分別為 10、30、60、120 min，在過短的回火時間裡，晶體中的缺陷無法有效減少，且結晶度的強化也有限，因此在 10 min 的回火中，前驅膜的特徵峰相對較不明顯，顯示前驅膜中仍存在著較多非結晶區與缺陷。在圖 4-19 中聚丙烯熔融峰值在 60 min 回火後大幅上升，X-Ray 檢測前驅膜的特徵峰值訊號強度，在 10 min 時訊號弱且幾乎看不到，經由回火 30 和 60 min 後，訊號強度大幅上升，經由訊號強度判定材料的結晶性達較穩定狀態，而經過回火 120 min 後 DSC 和 X-Ray 訊號值沒有明顯改變，所以選用 60 min 為回火的時間。

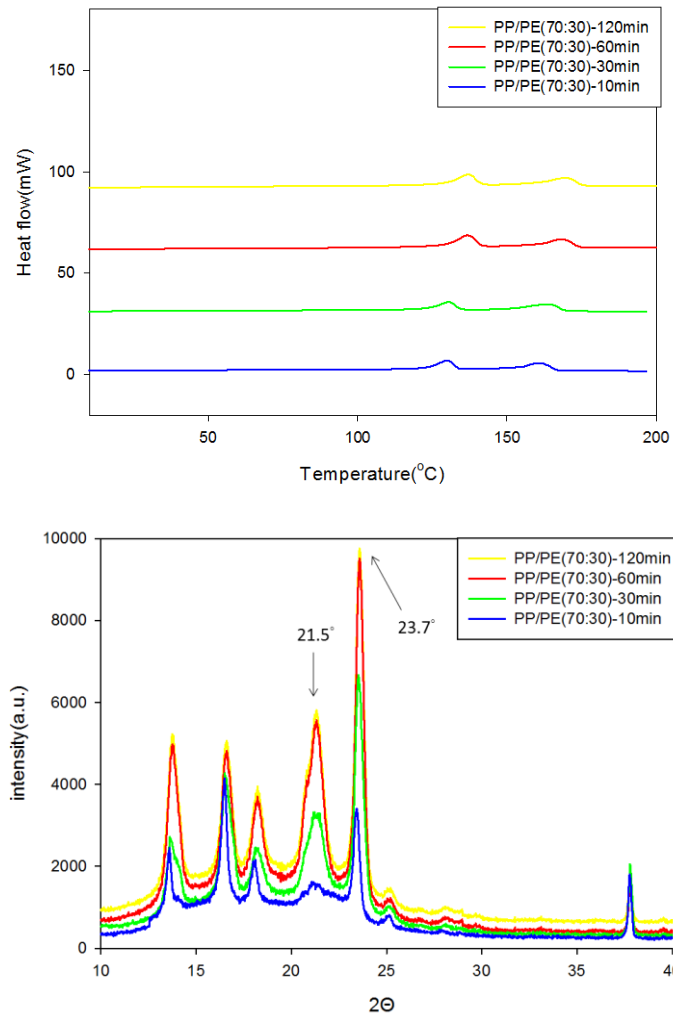


圖 4-19 PP/PE(70:30) 前驅膜回火時間 DSC 和 X-Ray 繞射分析

4-5-4 縱向(MD)方向拉伸

如圖 4-20 和 4-21 回火後，晶體區域的缺陷含量降低非結晶區減少；且結晶度和方向性得到改善。在一定伸長量範圍內進行拉伸可以增強原本前驅膜的結晶強度和方向性，但由於回火過後結晶度上升相對材料強度上升會使拉伸伸長量下降且合膠前驅膜的結構較差，所以伸長量會比純 PP 前驅膜來的少，PP/PE(70:30)合膠前驅膜伸長量

為 10 %、20 % 二個伸長量，30 % 以上的伸長量部分會有頸縮跟斷裂的現象產生所以不使用，拉伸速率為 50 mm/min，回火拉伸完畢後使用偏光顯微鏡(POM)和電子顯微鏡(SEM)觀察合膠前驅膜表面的結晶結構變化，以及不同伸長量所造成的合膠前驅膜結構差異性。

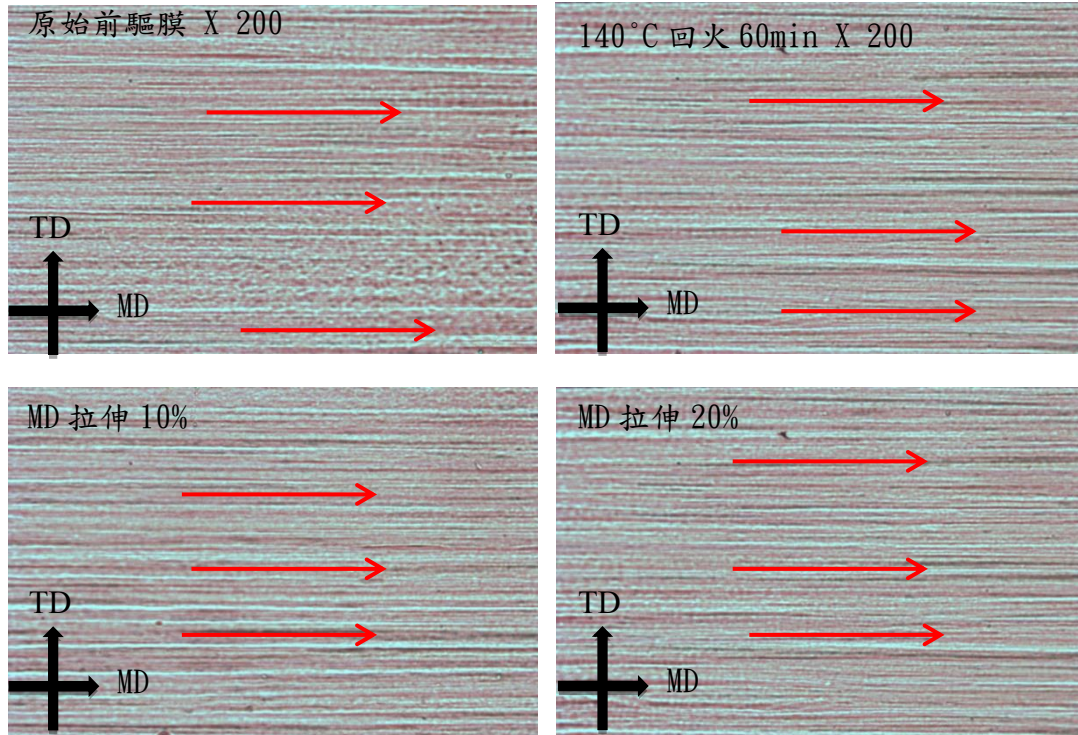
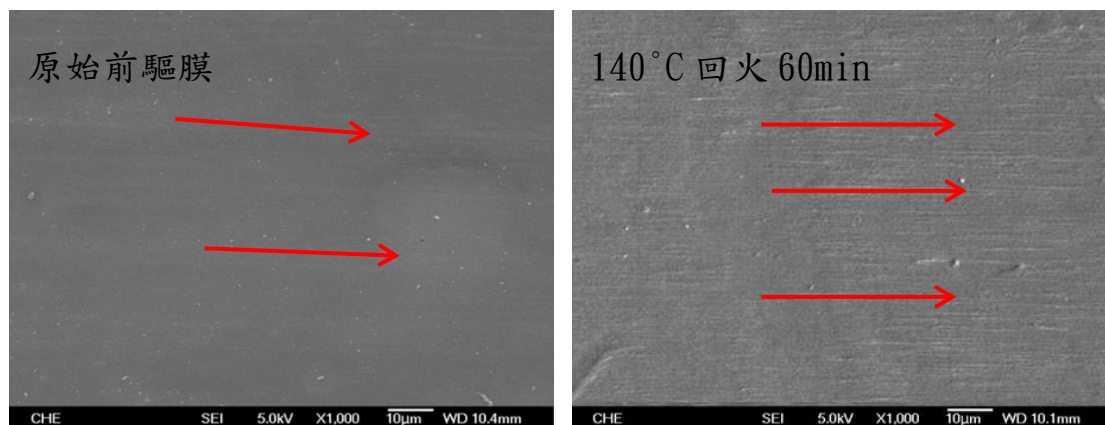


圖 4-20 PP/PE(70:30) OM 觀察合膠前驅膜不同伸長量表面



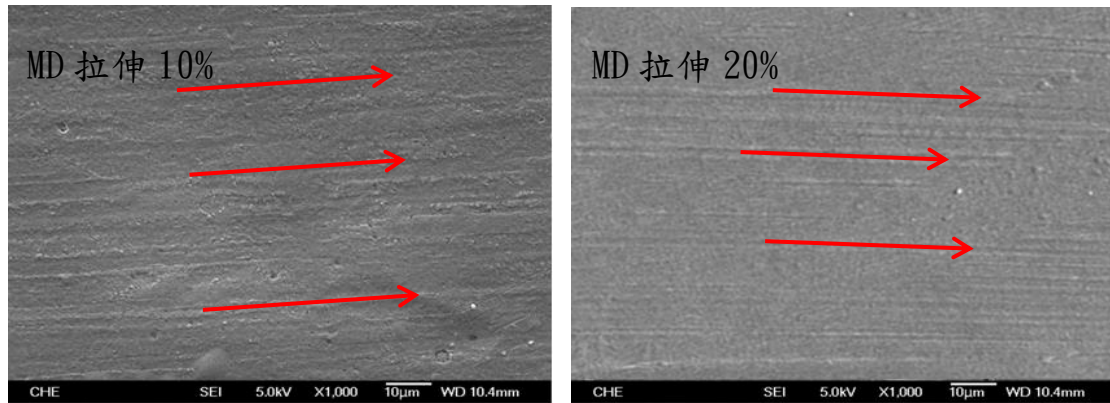


圖 4-21 PP/PE(70:30) SEM 觀察合膠前驅膜不同伸長度表面

圖 4-20 和 4-21 中前驅膜表面因為回火會使表面結晶結構更為完整，再藉由拉伸加強結晶強度，透過觀察發現在一定範圍和應力內，伸長度越大 MD 方向結晶結構越明顯，結晶結構強化後再透過 TD 方向拉伸，使其結晶跟非結晶區更容易分離產生破孔，製作成多孔膜。

4-6 橫向(TD)拉伸製備合膠多孔膜

如圖 4-22 因為結晶結構為沿著 MD 方向生長，PP/PE(70:30)合膠前驅膜經過 140°C 回火且拉伸 20 %增加結晶強度後，沿著 TD 方向進行拉伸將其結晶區和非結晶區分離，在機械性質分析結果中，由於 TD 方向拉伸非常容易斷裂，所以使用了較低的伸長度，分別為 5 %、10 %，拉伸速率為 50 mm/min，拉伸完後使用偏光顯微鏡(POM)及電子顯微鏡(SEM)觀察不同 TD 方向伸長量的多孔膜表面結構差異。

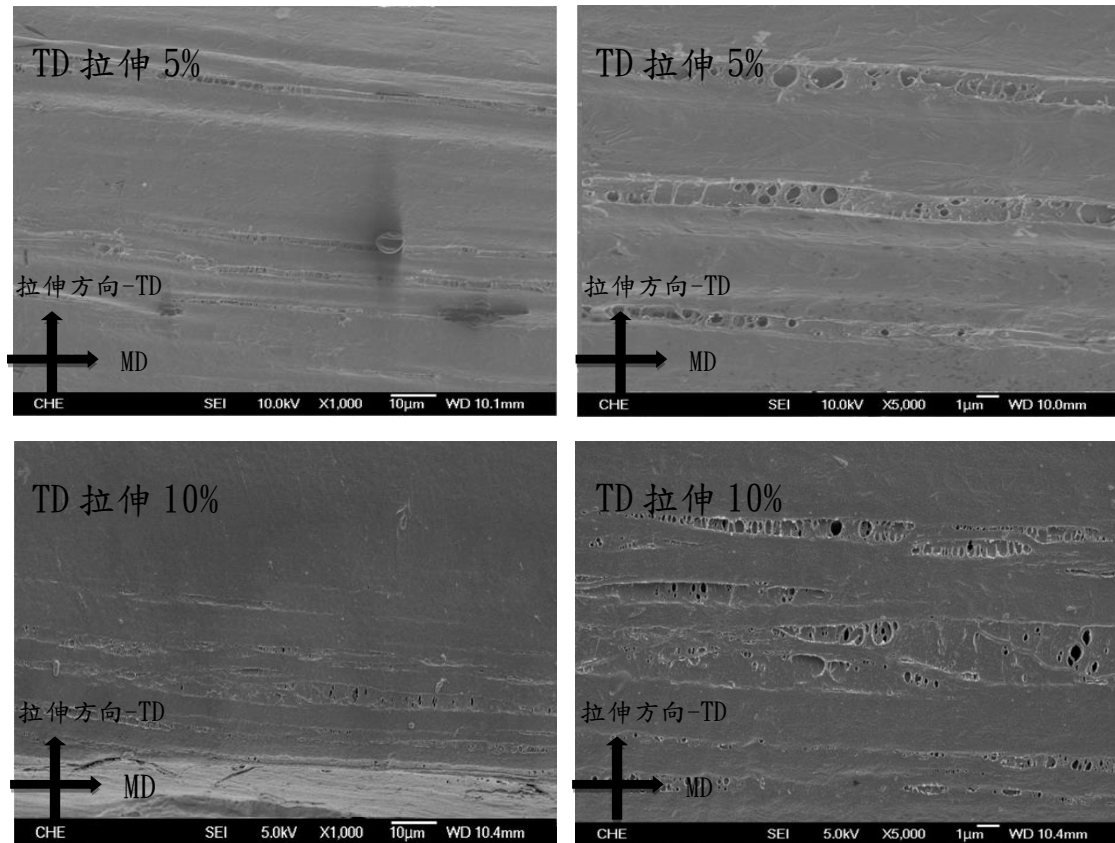


圖 4-22 PP/PE(70:30)合膠多孔膜表面 SEM 分析圖

在圖 4-22，5 %伸長量看到前驅膜有部分結晶和非結晶區被拉伸開，且產生較大且均勻的孔洞，可能是伸長量不夠導致產生的孔洞不夠多且看不太到纖維狀結晶。在 10 %伸長量時結構更明顯被拉伸開來，且可以看到前驅膜表面有產生纖維狀的結晶以及數量更多更均勻的縫隙和孔洞，然而再將伸長量增加至 15 %以上拉伸過程中容易斷裂，所以不繼續增加。

5、結論

5-1 雙螺桿製備合膠

1. PP/PE 合膠中，因為高密度聚乙烯的結晶性非常好，且聚丙烯和高密度聚乙烯不相容，所以在合膠系統中，會有明顯的 PP 及 HDPE 特性。
2. 在微結構觀察藉由 POM 及 SEM 可以看到合膠的 PP 連續相及 HDPE 分散相。

5-2 單螺桿製備前驅膜

1. 經由 DSC、WAXD 測試可看出前驅膜從模口出來後，經過滾輪的溫度和方向性影響，結晶結構會因冷卻的速度和方向性影響整體結晶結構。
2. 在微結構觀察可以看出前驅膜結晶大多都是延 MD 方向生長。
3. 經由拉伸測試發現前驅膜的機械強度會因為結晶的生長方向有所影響，MD 方向的機械強度明顯比 TD 方向好。

5-3 前驅膜回火拉伸的影響

1. 結晶度較低的前驅膜，可以利用後續回火拉伸步驟，使前驅膜的結晶度提升。
2. PP 前驅膜及合膠前驅膜最佳的回火條件為：在 140°C 下回火 60 min。

3. 由 DSC 及 X-Ray 可以確認 140°C 下回火可以有效提升結晶度。
4. PP 前驅膜在 60 % MD 拉伸範圍內，可以提升及穩定前驅膜的結構方向性和強度。
5. 合膠前驅膜在 30 % MD 拉伸範圍內，可以提升及穩定前驅膜的結構方向性和強度。

5-4 TD 拉伸對多孔膜的影響

1. TD 方向拉伸可以使前驅膜結晶跟非結晶區分離產生孔隙製備多孔膜。
2. 前驅膜為層狀結晶，而經由 TD 拉伸透過 SEM 觀察會產生纖維狀結晶。
3. 相容性較差的 PP/PE(70:30)合膠前驅膜比 PP 前驅膜較容易產生結構缺陷，使用較小伸長量即可製備多孔膜。
4. 在多孔膜斷裂之前，透過 SEM 觀察越大的伸長量可以產生更多更均勻的孔洞。
5. 前驅膜的伸長量無法繼續增加，可以藉由改變 MD 方向拉伸速率，使前驅膜結構更加穩定。以及降低 TD 方向拉伸速率使結構可以承受更大的伸長量。

6、參考文獻

1. Z. Li , Georgia Institute of Technology , Thesis of Degree Master of Science , 2004.
2. Tabatabaei S. H., Pierre J. Carreau , Abdellah Ajji , ” Microporous membranes obtained from polypropylene blend films by stretching ” Journal of Membrane Science 325 772–782 2008.
3. Sadeghi F., Abdellah Ajji, Pierre J. Carreau , ” Analysis of microporous membranes obtained from polypropylene films by stretching ” Journal of Membrane Science 292 62–71 2007.
4. Tabatabaei S. H., Pierre J. Carreau, Abdellah Ajji , “ Structure and properties of MDO stretched polypropylene ” Polymer 50 3981–3989 2009.
5. Tabatabaei S. H., Pierre J. Carreau, Abdellah Ajji , “ Structure and properties of MDO stretched polypropylene ” Polymer 50 3981–3989 2009.
6. Zhang S. S., “ A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries ” Journal of Power Sources 164 351–364 2007.
7. Cho K., Fengkui Li , Jaeseung Choi , “ Crystallization and melting behavior of polypropylene and maleated polypropylene blends ” Polymer 40 1719–1729 1999.
8. Jang Hoon Park , Joo-Hyun Cho , Woong Park , Dongjo Ryoo , Su-Jin Yoon , Jong Hun Kim , Yeon Uk Jeong , Sang-Young Lee , ” Close-packed SiO₂/poly (methyl methacrylate) binary nanoparticles-coated polyethylene separators for lithium-ion batteries ” Journal of Power Sources 195 8306–8310 2010.
9. Luo B., Zhang Jun , Wang Xiaolin , Zhou Yuan, Wen Jianzhi , “ Effects of nucleating agents and extractants on the structure of polypropylene microporous membranes via thermally induced phase separation ” Desalination 192 142–150 2006.
10. Jong Seok Park , In-Hee Cho , Sung Jin Gwon, Youn Mook Lim , Young-Chang Nho , “ Preparation of a high-density polyethylene (HDPE) film with a nucleating

- agent during a stretching process ” Radiation Physics and Chemistry 78 501-503
2009.
11. McCrum N. G., Buckley C. P., Bucknall C. B., Principles of Polymer Engineering, Oxford Science Publication 2009.
 12. Mark Geoghegana , Georg Krauschb , Program Polymer Science 28 261–302
2003.
 13. 李文林, 牛艷華, 王志剛, 聚合物熔體界面擴散理論與研究方法, 高分子學報
No. 7, Jul.2013.
 14. Haiyan Mo , Chixing Zhou , Wei Yu , J. “ A new method to determine interfacial
tension from the retraction of ellipsoidal drops ” Non-Newtonian Fluid Mech. 91
221–232 2000.
 15. 鄭凱云, 碩士論文, 生物可分解性共聚酯與聚碳酸酯摻合物之交酯化反應與
相容性研究, 國立成功大學化學工程系 2007。
 16. Thomas Knoche , b , Roland Lund , Oleg Prymak, Matthias Epple , Mathias
Ulbricht , Materials Today Communications , Volume 8 , P23–30 , September
2016.
 17. Y.X. Zhou , N.H. Wang , P. Yanb , X.D. Liang , Z.C. Guan , Journal of
Electrostatics , Volume 57, P381–388 , December 2001
 18. Amir Saffar , Pierre J. Carreau , Abdellah Ajjil , Musa R. Kamal , “ Correlation of
the melting behavior and copolymer composition distribution of
Ziegler–Natta-catalyst and single-site-catalyst polyethylene copolymers ” Journal
of Membrane Science 462 50–61, 15 March 2014.
 19. Amir Saffar , Abdellah Ajjil , Pierre J. Carreau , Musa R. Kamal ,” The impact of
new crystalline lamellae formation during annealing on the properties of
polypropylene based films and membranes” Polymer 55 3156~3167, 15 May
2014.

20. Seyed H. Tabatabaei , Pierre J. Carreau , , Abdellah Aji. “ Microporous membranes obtained from PP/HDPE multilayer films by stretching ” *Journal of Membrane Science* , Volume 345 , Pages 148–159,1 December 2009.
21. Sadeghi F, Aji A, Carreau PJ. J “ Microporous membranes obtained from polypropylene blends with superior permeability properties ” *Polym Sci Part B Polym Phys* 46(2): 148~57 , 2008.
22. Yinzheng Liang , Sichen Cheng , Jianmeng Zhao , Changhuan Zhang , Shiyuan Sun , Nanting Zhou , Yiping Qiu , Xiangwu Zhang ,” Heat treatment of electrospun Polyvinylidene fluoride fibrous membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries ” *Journal of Power Sources* 204~211, 12 April 2013.
23. D. Fu , B. Luan, S. Argue , M.N. Bureau , I.J. Davidson, J. “ Nano SiO₂ particle formation and deposition on polypropylene separators for lithium-ion batteries ” *Power Sources* 325~333 , 2012 .
24. M. B. Elias , R. Machado and S. V. Canevarolo ,” Thermal and dynamic-mechanical characterization of uni-and biaxially oriented polypropylene films ” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , Vol. 59 143–155 2000.
25. Seyed H. Tabatabaei , Pierre J. Carreau , Abdellah Aji , “ Rheology of PP/PP-g-MA and PP/PP-g-AA Blends and Incidence on Orientation and Crystalline Structure of Their Cast Films ” *Polymer* 50 3981–3989. 30 June 2009
26. D. Ferrer-Balas, M.L.L. Maspocho, A.B. Martinez, O.O. Santana,” Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films ”, *Polymer* 42 1697. 2001
27. H. Kwang, D. Rana, K. Cho, J. Rhee, T. Woo, B.H. Lee, S. Choe , “ Binary blends of metallocene polyethylene with conventional polyolefins: rheological and morphological properties ” *Polymer . Eng. Sci.* 40 2000.
28. Jong-Seok Park , In-Hee Cho , Sung-Jin Gwon , Youn-Mook Lim , Young-Chang Nho ,” Preparation of a high-density polyethylene (HDPE) film with a nucleating agent during a stretching process ” *Radiation Physics and Chemistry* 78 501–503, 2009.

29. Benzhe Luo , Jun Zhanga , Xiaolin Wang , Yuan Zhou , Jianzhi Wenc , “ Effects of nucleating agents and extractants on the structure of polypropylene microporous membranes via thermally induced phase separation ” *Desalination* 192 142–150, 2006.
30. Farhad Sadeghi , Abdellah Ajji “ Study of Crystal Structure of (Polyvinylidene fluoride/Clay) Nanocomposite Films: Effect of Process Conditions and Clay Type ” *Polymer Engineering and Science* 2009.
31. D.M. Taylor , T.J. Lewis , “ Electrical conduction in polyethylene terephthalate and polyethylene films ” *J. Phys. D* 4 1346–1357, 1971.
32. A. Jawad , Y.B. Li, X.Y. Lu, Z.Q. Chen, W.D. Liu , G.C. Yin, J. “ Controlled leaching with prolonged activity for Co–LDH supported catalyst during treatment of organic dyes using bicarbonate activation of hydrogen peroxide ” *Hazard. Mater.* 289 165–173 2015.
33. S. Mohanty , S. Nayak, J. “ Biodegradable nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) and organically modified layered silicates ” *Polym. Environ.* 20 195–207 2012.
34. S. Kasirajan, M. Ngouajio, Agron. “Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: a review” *Sustain. Dev.* 32 501–529 2012 .
35. A. Prasad , R. Shroff, S. Rane, G. Beaucage “ Morphological study of HDPE blown films by SAXS, SEM and TEM: a relationship between the melt elasticity parameter and lamellae orientation ” *Polymer* 42 3103~3113 , 2001.
36. Y.K. Mishra, S. Kaps, A. Schuchardt, I. Paulowicz, X. Jin , D. Gedamu, S. Wille, O. Lupan, R. Adelung , “ Versatile fabrication of complex shaped metal oxide nano-microstructures and their interconnected networks for multifunctional applications ” *KONA Powder Part. J.* 31 92 2014.
37. S.J. Pearton, F. Ren, *Curr. Opin.* “Advances in ZnO-based materials for light emitting diodes ” *Chem. Eng.* 3 51 2014.

38. Harrats C., Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces, United Kingdom: Taylor & Francis , 2005.
39. Nemanich, D.J. Smith, J.” Structural, microstructural, and electrical properties of gold films and Schottky contacts on remote plasma-cleaned, -type ZnO{0001} surfaces ” Appl. Phys. 97 103 517 2005.
40. P.K. Agarwal , R.H. Somani , W. Weng , A. Mehta, L. Yang, S. Ran, L. Liu , B. Hsiao” Shear-induced crystallization in novel long chain branched polypropylenes by in situ rheo-SAXS and –WAXD ” Macromolecules 36 5226 2003.
41. R.H. Somani , L. Yang, B.S. Hsiao ” Effects of molecular weight species on shear-induced orientation and crystallization of isotactic polypropylene ” Polymer 47 5657 2006.
42. Xiang Zhou , Jiachun Feng , Jianjun Yi , Li Wang “ Synergistic improvement of toughness of isotactic polypropylene: The introduction of high density polyethylene and annealing treatment ” Materials and Design 49 502–510 2013.
43. Chaffin KA , Knutsen JS , Brant P, Bates FS ” High-strength welds in metallocene polypropylene/polyethylene laminates ” Science 288:2187–90 2000.
44. Dasari A, Zhang Q-X, Yu Z-Z, Mai Y-W. “ Toughening polypropylene and its nanocomposites with submicrometer voids ” Macromolecules 43:5734–9 2010.
45. Xu T, Yu J, Jin Z. “ Effects of crystalline morphology on the impact behavior of polypropylene ” Mater Des ;22:27–31 2001.
46. Paul SA, Sinturel C, Joseph K, Mathew GDG, Pothan LA, Thomas S ” Dynamic mechanical analysis of novel composites from commingled polypropylene fiber and banana fiber ” Polym Eng Sci ;50:384–95 2010.
47. Drozdov AD, DeClaville Christiansen J. The effect of annealing on the time-dependent behavior of isotactic polypropylene at finite strains. Polymer ;43:4745–61 2002.
48. Men Y, Strobl G. Evidence for a mechanically active high temperature relaxation process in syndiotactic polypropylene. Polymer ;43:2761–8 2002.

49. Boyd RH. Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour — a review. *Polymer* ;26:323–47 1985.
50. Dongming Liu , Jian Kang , Ming Xiang , Ya Cao, Effect of annealing on phase structure and mechanical behaviors of polypropylene hard elastic films. 2013.
51. GB/T 9341-2000. Plastics-determination of flexural properties. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of P.R.C.; 2000.
52. Bishay IK , Abd-El-Messieh SL , Mansour SH. Electrical , mechanical and thermal properties of polyvinyl chloride composites filled with aluminum powder. *Mater Des* ;32:62–8 2011.
53. Li J, Bao RY , Yang W , Xie BH , Yang MB. Effect of annealing temperature on the mechanical properties , thermal behavior and morphology of b-iPP/PA6 blends. *Mater Des* ;40:392–9 2012.
54. Gross B, Peterman J. Synergisms of mechanical-properties in blends of semi-crystalline polymers. *J Mater Sci* ;19:105–12 1984.
55. Hedesiu C, Demco DE, Kleppinger R, Poel GV, Gijsbers W, Blümich B, et al. Effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility, and the thickness of domains in isotactic polypropylene studied by proton solid-state NMR, SAXS , and DSC. *Macromolecules* ;40:3977–89 2007.
56. D. Ferrer-Balas , M.Ll. MasPOCH , A.B. Martinez , O.O. Santana ” Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films ” *Polymer* 1697–1705, 13 June 2000.
57. N. ALBEROLA , M. FUGIER , D. PETIT , B. FILLON “ Tensile mechanical behaviour of quenched and annealed isotactic polypropylene films over a wide range of strain rates Part II Relationship v th microstructure ” *Journal of Materials Science* 30 860-868 1995.
58. Lei Caihong, Huang Weiliang, Xu Ruijie and Xu Yunqi “ The correlation between the lower temperature melting plateau endotherm and the stretching-induced pore

- formation in annealed polypropylene films ” Journal of Plastic Film & Sheeting 28(2) 151–164 2012.
59. Acro Felice, Napoli, Italy ” Crystallinity of isotactic polypropylene films annealed from the quenched state ” Journal of Materials Science 27 4350-4354 1992 .
60. Bai H , Luo F , Zhou T , Deng H , Wang K , Fu Q. New insight on the annealing induced microstructural changes and their roles in the toughening of beta-form polypropylene. Polymer ;52:2351–60 2011.
61. 洪儀庭，碩士論文，官能化聚乳酸與聚碳酸酯/聚乳酸合膠改質，東海大學化工所，民國106年。
62. 施易佑，碩士論文，聚乳酸降解與聚烯烴類合膠多孔膜之研究，東海大學化工所，民國105年。
63. 楊村悟，碩士論文，聚碳酸酯與生物可分解塑膠聚乳酸及聚琥珀酸丁酯-乳酸共聚物混摻改質研究，東海大學化工所，民國104年。