

壹、緒論

1-1 研究背景與動機

大部分高分子在離開反應器後，包含了一些較低分子量的物質，如未反應單體、溶劑、反應後之副產物。這些物質通常都是可揮發性物質，而這些物質存在於高分子中的濃度可以低到幾 ppm 或高到百分之十以上。

為維持人體的健康，衛生署對於食品器具、容器、包裝衛生有加以規定，我們選擇塑膠類中可揮發性物質的殘餘量列於表 1.1 中[4]。根據表 1.1 的結果，故吾等期望脫揮後，可揮性物質殘餘量能降至 1000ppm 以下。

在 高 分 子 生 產 製 程 中 ， 將 低 分 子 量 的 未 反 應 單 體 、 反 應 物 之 副 產 物 、 溶 劑 、 或 是 不 純 物 質 從 高 分 子 溶 液 中 移 除 的 程 序 ， 是 高 分 子 加 工 過 程 中 重 要 的 一 種 操 作 程 序 。 而 這 些 物 質 的 移 除 可 提 升 高 分 子 的 品 質 、 維 持 操 作 員 的 健 康 ， 增 加 環 境 保 護 、 消 除 氣 味 、 提 高 高 分 子 的 聚 合 程 度 ， 此 外 ， 單 體 及 溶 劑 也 可 以 加 以 回 收 。 因 此 可 在 經 濟 與 健 康 取 得 雙 贏 的 局 面 。 [2]

在工業上，將較低分子量的物質從高分子溶液中移除之程序稱之為脫揮（devolatilization），而這些低分子量的物質通常比高分子物質較易揮發。此脫揮程序也已被視為

一種分離操作 [50]，故脫揮程序之機制研究與製程設計已顯得日益重要。

表 1.1 食品器具、容器、包裝衛生標準合格標準

原 材 料	材 質 試 驗 項 目 及 合 格 標 準
聚氯乙炔 Polyvinyl-chloride[PVC]	氯乙炔單體：1ppm 以下
聚偏二氯乙炔 Polyvinyl-idenedichloride[PVDC]	偏二氯乙炔單體:6ppm 以下。
聚苯乙炔 polystyrene[PS]	苯乙炔、甲苯、乙苯、正丙苯、異丙苯之合計：5000ppm 以下。
發泡聚苯乙炔 polystyrene[PS]	苯乙炔、甲苯、乙苯、正丙苯、異丙苯之合計：2000ppm 以下。其中苯乙炔及乙苯各應在 1000ppm 以下。

在眾多脫揮裝置中，常用的有單螺桿押出機、雙螺桿押出機、滾輪式押出機、萬馬力押出機、與批次式押出機等，吾人可針對不同的製程需求，選擇適當的設備以操作之。其中單元組合式雙螺桿押出機因其具有高效率、高彈性、高性能等特點，並且可針對不同的混煉系統及脫揮需要來組合設計。可產生較佳的混煉效率，可使用在高分子混煉中的連續操作，且具有良好

的混合效率，與不斷產生新的氣液接觸面之特性，因此可產生較佳的脫揮效率。此外，雙螺桿可避免高分子膠體附著於螺桿表面，使得高分子在押出機內的滯留時間分佈（residence time distribution）變窄，因此產品品質也較穩定。所以，若要達到最佳的脫揮效率，必須考慮諸多操作條件。

1-2 研究方法與目的

由於低分子量的物質比高分子物質較易揮發。因此脫揮實驗主要是利用減壓或抽真空方式將低分子量的物質揮發成氣體抽出。本研究主要是針對欲達到最佳脫揮效率，如何改變操作條件諸如進料流量、加工溫度、螺桿轉速，並尋求此等操作參數之最佳組合。

在實驗的部分，實驗材料以 ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) 與 SAN (styrene-acrylonitrile) 為基材且與苯乙烯單體混合之低濃度高分子溶液。在脫揮裝置上，則使用單元組合式同向雙螺桿押出機。在不同的操作條件下的高分子溶液以氣相層析儀 (gas chromatography, GC) 來分析苯乙烯單體於高分子溶液中的濃度。藉以得知脫揮質傳係數 (mass transfer coefficient) 及脫揮效率與各實驗參數之間的關係。

本論文之第一章說明實驗動機與目的，第二章為主要簡述高分子溶液性質、脫揮質傳模式及雙螺桿裝置之設計原理。第三章為同向雙螺桿押出機之連續脫揮理論（continuous devolatilization theory）的介紹及推導。第四章為詳細敘述實驗方法、第五章對實驗結果加以分析及討論，第六章則為本論文之結論。

貳、文獻回顧

『脫揮』，主要為包含高分子溶液內可揮發性物質移動至氣-液相界面及將此揮發性物質移除的一種混合質傳分離程序。為使高分子溶液可維持在均勻液相，將實驗溫度操作在高分子的玻璃轉移溫度之上，或在結晶性高分子的熔點之上。脫揮效率則主要受高分子溶液的性質與質傳方式所影響。

2-1 脫揮理論

2-1-1 高分子溶液之性質

任一種分離程序的驅動皆需要一驅動力。所以想獲得高分子溶液在脫揮時，液相與氣相間的活性驅動力。就必須先瞭解高分子溶液的熱力學性質。由於可揮發性物質的濃度很低，是故可依據亨利定律（Henry law）來描述。當高分子溶液達氣-液相平衡時，可揮發性物質在氣相中的重量分率可以式（2.1）來求得。但在實際脫揮程序情況中，乃是在有限時間內進行，因此在脫揮時，高分子溶液未必處於平衡狀態，因此會產生較大之誤差。圖 2.1 為 Styrene-PS 系統亨利常數與溫度關係圖[14]。

$$W_e = \frac{P_l}{K_w} \quad (2.1)$$

其中：

W_e ：平衡時重量分率

P_1 ：在氣相中可揮發性物質的分壓(atm)

K_w ：亨利常數(atm)

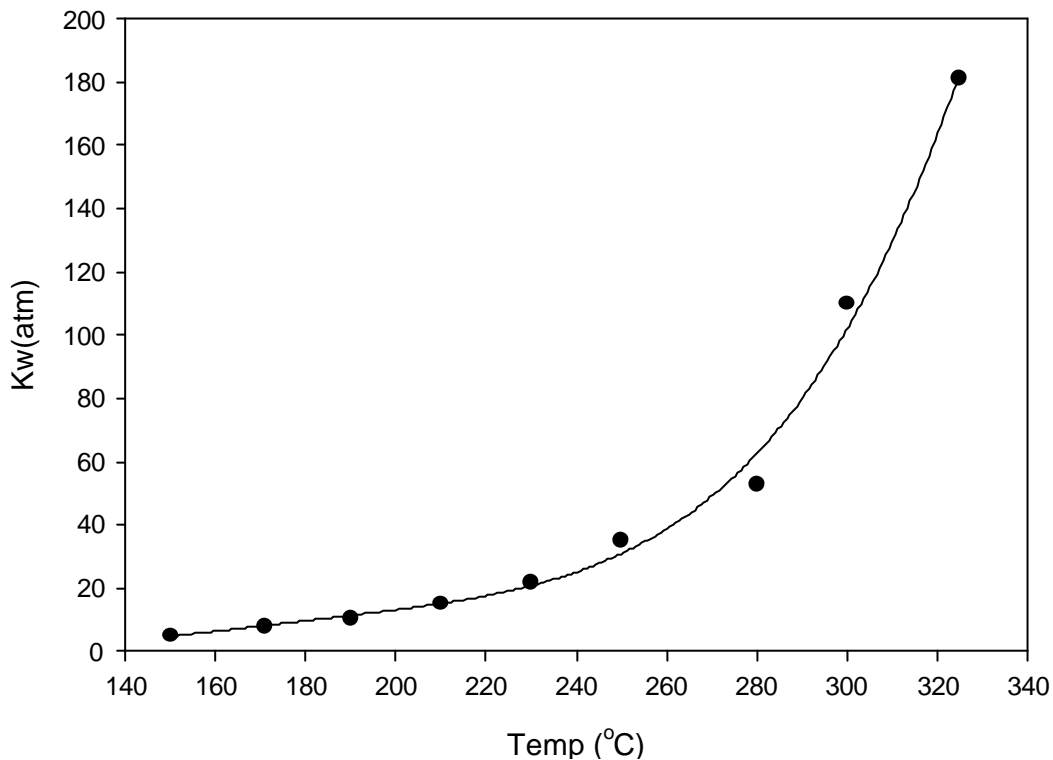


圖 2.1 Styrene-PS 系統中亨利常數與溫度關係圖 [14]

可揮發性物質在聚合物溶液內移動，會受聚合物溶液的黏力所影響。但因低濃度聚合物溶液，黏度不因濃度而改變。所以可揮發性物質在聚合物溶液內的移動主要是受聚合物溶液的擴散係數所控制。聚合物溶液的擴散係數最理想的描述方式為 Vrentas-Duda theory [54]。此理論是由

WLF 方程式所計算之自由體積 (free volume) 來估計可揮發性物質的擴散係數。

2-1-2 脫揮質傳機構

脫揮質傳機構大致可分為兩種機制。一般而言，低濃度高分子溶液會遵行只以擴散來進行質傳的 diffusion film 模式；高濃度高分子溶液則會遵行質傳以產生氣泡的 bubble transport 模式。以下將分述之。

2-1-2-1 Diffusion film 模式

大致而言，在動態裝置下，脫揮現象的產生是存在於不斷再生曝露表面的區域。Laitinen [32]首先提出小於 1% 的苯乙烯-聚苯乙烯高分子溶液在 vented screw extruder 中的苯乙烯脫揮程序，提出脫揮質傳是產生於曝露表面 (exposed surface)，並且建議氣泡不太可能會在低濃度高分子溶液中形成。Coughlin and Canevari [19]及 Roberts [44]研究在單螺桿裝置中的脫揮程序，則提出當單螺桿轉動時，高分子溶液會累積在套筒壁上。圖 2.2 為 Roberts 所提出的部分填充之單螺桿的表面蒸發模式。

Valsamis 及 Canedo [53]則建立了在連續式混合裝置中的 diffusion film 模式。Laitinen 模式假設低濃度高分子溶液由於高黏度而使其流動趨近於層流的流動方式。因此

Latinen 模式通常應用在不具逆流系統中。因此 diffusion film 模式假設高黏度高分子溶液以層流流動在流道 (channel) 中會有兩個伴隨發生的基本步驟：

- (1) 曝露表面上的擴散：可揮發性物質的移除只因擴散而產生。
- (2) 曝露表面的更新 (surfaces renewal)：產生於高分子溶液的循環流動所致。

Coughlin and Canevari 假設在流道中高分子流動如圖 2.2 所示，若螺桿固定不動，而以套筒壁旋轉的狀況，即假設流體於兩平板流動，其中一板靜止 (即螺桿)，另一板移動 (即套筒)。其中高分子溶液在流道中的流動不會越過螺瓣與套筒之間隙，且假設氣泡並不存在。此時套筒壁的移動速率為 V_z ：

$$V_z = U D \sin \alpha \quad (2.2)$$

其中：

α ：helix angle (flight 與 z 方向的角度)

U 為螺桿轉速 (RPM)

D 為螺桿直徑 (m)

在流道中，與套筒壁接觸之高分子溶液在 z 方向也產生與套筒壁相同方向及相同流速之流動。這會造成兩個

重要的結果：第一在 $y-z$ 平面上會形成高分子溶液的循環流動，第二在高分子溶液於 $z=a$ 時會連續有新的表面在此更新。不幸的是，並無任何研究將此循環流動加以定量分析，因此他們建議高分子溶液的表面流速 V_y 會等於套筒移動 V_z 。因此分析 rolling pool 中的速率分佈圖，可看出其 pool 中的流體呈循環流動而有優良的混合效果，但在實際上，低濃度高分子溶液亦會有氣泡產生，但由於此環狀的層流系統，因此將系統假設為氣泡並不會移動至氣-液相的界面之上。

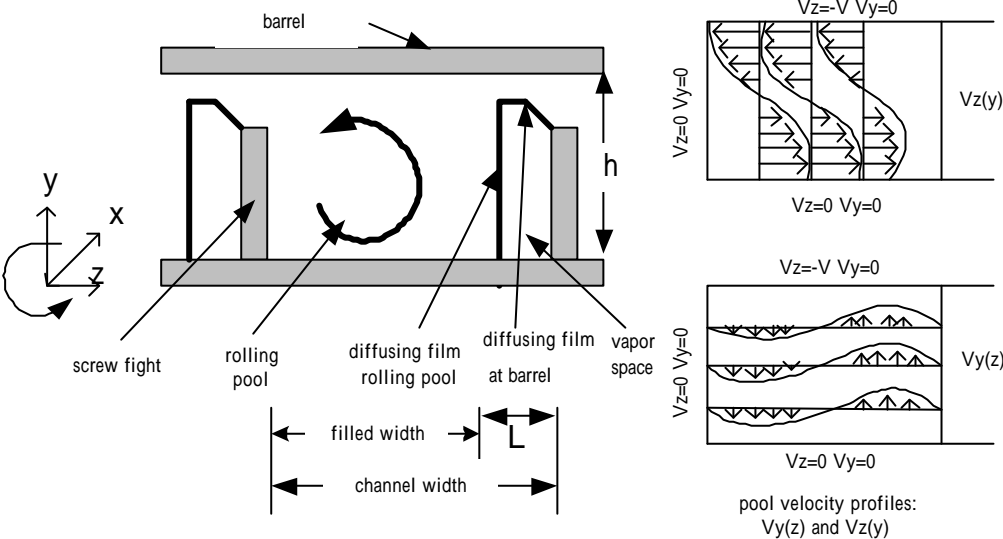


圖 2.2 部分填充之單螺桿的表面蒸發模式

根據前述的假設，可知高分子溶液在真空下的曝露時間是非常的短。因此在單螺桿押出機中之更新表面（ s ）與套筒上（ b ）的曝露時間為：

$$t_s : h / U D \sin \theta \quad (2.3)$$

$$t_b : L / U D \sin \theta \quad (2.4)$$

其中：

L：在螺桿中氣相所佔的長度(mm) = (1 - f)W

f：Degree of Fill 填充度

W：脫揮段長 (mm)

t_s ：高分子溶液在螺桿的曝露時間(sec)

t_b ：高分子溶液在套筒的曝露時間(sec)

h：流道深度(mm)

而在套筒上的曝露時間為，在更新表面與套筒上的曝露時間會與螺桿轉速有明顯的關係，而在套筒上的曝露時間也會受填充度的影響。

Biesenberger 在 1980 年 [9] 發展出單螺桿裝置中的簡易模式。其中他定義了脫揮效率 E_f 會與擠押數 (extraction number) E_x 、Peclet 數 P_e 及分離段數 N 有關，如式 (2.5)。其中 E_x 為與可揮發性物質的擴散、高分子的曝露時間及儀器的幾何形狀有關的無因次群擠壓效率。無因次群 P_e 是與高分子溶液在螺桿中的逆流流動情況有關。

$$E_f = f(E_x, P_e, N) \quad (2.5)$$

其中 E_f 、 E_x 及 P_e 皆為無因次群。

Biesenberger [10]進一步提出式 (2.6) 及式 (2.7)。其中式 (2.6) 是描述高分子溶液是沒有逆流流動。而式 (2.7) 則為在螺桿裝置中高分子溶液不僅沒有逆流流動外而且只在在曝露表面進行脫揮。而我們將此種機制定義為 diffusion film 模式。

$$E_f = 1 - (1 - E_x)^N \quad (2.6)$$

$$E_f = 1 - \exp (-E_x) \quad (2.7)$$

Diffusion film 模式具有下列一些特性：[42]

- (1) 分子溶液以塞流 (plug flow) 或蠕流 (creeping flow) 的方式流動。
- (2) 當進行脫揮時，可揮發性物質的分壓小於其蒸氣壓。
- (3) 動態裝置即使操作於高轉速時，脫揮質傳仍維持只在曝露表面上的擴散。

本論文實驗樣品為 1-3% 之低濃度高分子溶液，故約可視為定黏度、定密度及定擴散係數之高分子溶液，而在流道中的 rotating pool 乃以層流方式流動。所以吾等將依據此模式來處理實驗數據。

2-1-2-2 Bubble transport 模式

Diffusion film 模式雖可解釋大部分的動態裝置如 Todd [51]及 Padberg[40]。但對於一些觀測結果就無法加以解釋。諸如，高濃度高分子溶液通常會預先在不具有表面再生步驟的靜態裝置中脫揮，反而也可得到較高的脫揮效率。而若只以 diffusion film 模式計算高濃度高分子溶液的擴散係數，在螺桿裝置所獲得的數值會異常高於同樣狀態的高分子溶液的擴散係數，而非單純只與曝露表面再生的速率有關。[10、34]。

因此，Newman 和 Simon[38]提出 bubble transport 模式的質傳機制來修正上述差異。在此種模式中，首先定義過熱度（degree of superheat, SH_0 ）為氣泡內部與操作環境下的壓力差。

$$SH_0 = P_0 - P_e \quad (2.8)$$

其中：

P_0 ：氣泡內部的飽和壓力（atm）

P_e ：為脫揮段之操作壓力（atm）

假設高濃度高分子溶液置於小於其可揮發性物質的飽和蒸氣壓之下，高分子溶液中會有大量氣泡形成。Bubble transport 模式包含以下三個步驟，如圖 2.3 所示：

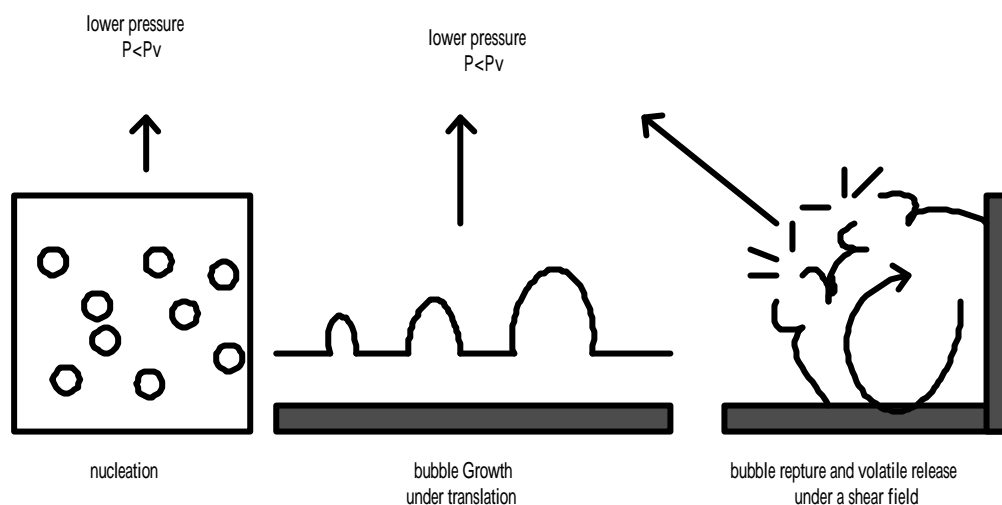


圖 2.3 bubble transport 模式

- (1) Bubble nucleation: 因壓力差而使高分子溶液內產生大量氣泡。
- (2) Bubble growth: 氣泡成長且移動至高分子溶液的液相-氣相界面。
- (3) Bubble rupture: 當氣泡破裂將可揮發性物質釋放至氣相中。

Simon[48]進而指出若高濃度高分子溶液之可揮發性物質為瞬間氣化時，會進行三個不同階段的質傳分離速率決定步驟機制，且會與過熱度有關相當大的關係。第一階段為『free boiling』：當過熱度大且高分子溶液擁有較低的黏度，高分子溶液內會有大量氣泡急遽產生。氣泡主要是以對流的方式在高分子溶液內部移動。此階段之質傳速率

決定步驟主要控制在操作溫度用以將氣泡膨脹及移動至氣-液界面的對流速率。第二階段為『bubble growth』：當過熱度稍微下降或（和）高分子溶液的黏度增加，即使提高操作溫度氣泡的移動依舊比較慢，因此質傳速率決定步驟將會控制在氣泡的形成與成長上。第三階段為『diffusion control』：在此由於可揮發性物質的消耗或（和）溫度的下降以致較低的過熱度。在此時就不會有新生的氣泡產生，且氣泡成長速率也緩慢許多，而質傳速率決定步驟則會控制氣-液相界面上的可揮發性物質之擴散。

依據 Biesenberger[13]所觀測得的結果顯示，氣泡的產生是由於壓力差與高分子溶液的表面張力，他們試著導出氣泡形成的方程式（bubble formation），如式（2.9）所示：

$$R_{cr} = \frac{2s}{P_0 - P_e} \quad (2.9)$$

其中：

R_{cr} ：氣泡的臨界半徑（m）

：高分子溶液的表面張力（N/m）

當低壓狀態時， $SH_0 > 0$ 且 $R_{cr} > 0$ ，當高壓狀態時， $SH_0 < 0$ 且 $R_{cr} < 0$ ，所以當低壓狀態氣泡是會開始形成的（bubble nucleation）。

Blander and Katz[16]探討到氣泡形成的速率，方程式為式(2.11)，再基於Fisher [26]之研究進而提出的勻相 bubble nucleation theory 其可寫成如式(2.12)，他們亦認為氣泡形成的速率會與系統的溫度、壓力及高分子溶液的表面張力、分子量、黏度與擴散因素等有關。

$$J = \exp(-) \quad (2.11)$$

$$J = r \left(\frac{2s}{\rho M e} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-16ps^3}{3kT(P_0 - P_e)^2} \right) \quad (2.12)$$

其中：

J ：形成氣泡的速率 (# / m³ sec)

#：氣泡成長至超過臨界半徑的數量，即是破掉的氣泡數量。

：基材的熱力學參數群

：系統的熱力學參數群

：高分子溶液密度 (kg/m³)

M ：高分子溶液的分子量

k ：Boltzman 常數 = $5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$

：頻率因子

由於氣泡的成長及移動會因高分子溶液的內部的擴散能力或因高分子溶液的黏度而成為質傳速率決定步驟。

Barlow 和 Langlois [8]因而發展出氣泡成長半徑 R 與時間 t 的一般關係式：

$$R(t) = R_{cr} + (R_0 - R_{cr}) \exp \frac{(P_B - P_e)t}{4\mu} \quad (2.13)$$

其中：

μ ：高分子溶液的黏度 (Pa S)

R_0 ：當 $t = 0$ ，氣泡起始半徑 (m)

R_{cr} ：氣泡臨界半徑 (m)

氣泡的成長，可能需要幾秒乃至於幾分鐘以上，在靜態裝置中只有高分子溶液的黏度及表面張力會對氣泡的移動與破裂有較大的影響。而在動態裝置中輸送元件的轉動造成剪切力場 (shear field) 會影響高分子溶液中的壓力分佈，因此需要再考慮動態裝置如螺桿元件的轉速。 [14]

除了高濃度高分子溶液會因壓力差而產生氣泡外，現今亦有學者研究通入氮氣等的惰性氣體或二氧化碳等的超臨界流體來促使低濃度高分子溶液進行發泡 (foaming)，在此狀態中，則前述之可揮發性物質的飽和蒸氣壓就可以用通入之氣體的壓力置換之。因此過熱度不會因高分子濃度的降低而減少，在高分子溶液內部的氣泡皆因以對流方式移動，就可維

持較高的脫揮效率。[11]

Bubble transport 模式具有下列一些特性：[42]

- (1) 操作壓力小於可揮發性物質的飽和蒸氣壓，而使高分子溶液產生氣泡。
- (2) 氣泡的產生並非由擾動等外力所致，故流體也以塞流方式流動。
- (3) 當高分子溶液再一次形成氣泡 (renucleate bubble) 時，原先表面的凹陷因產生剪切流場而缺乏內部壓力。

2-2 雙螺桿之簡介

脫揮裝置主要是用於減少可揮發性物質於高分子溶液中的濃度。由於高分子溶液的濃度和裝置的不同，脫揮機制也會不同。所以吾等只將脫揮裝置於 2-2.1 做一簡介。至於吾等實驗裝置所使用之雙螺桿押出機則將於 2-2-2 及 2-2-3 針對儀器及元件部分做較為詳細的介紹與說明。

2-2-1 脫揮裝置

以早期的說法可將脫揮裝置分為不旋轉裝置 (圖 2.4) 與旋轉裝置 (圖 2.5) 兩大類。[23, 42]

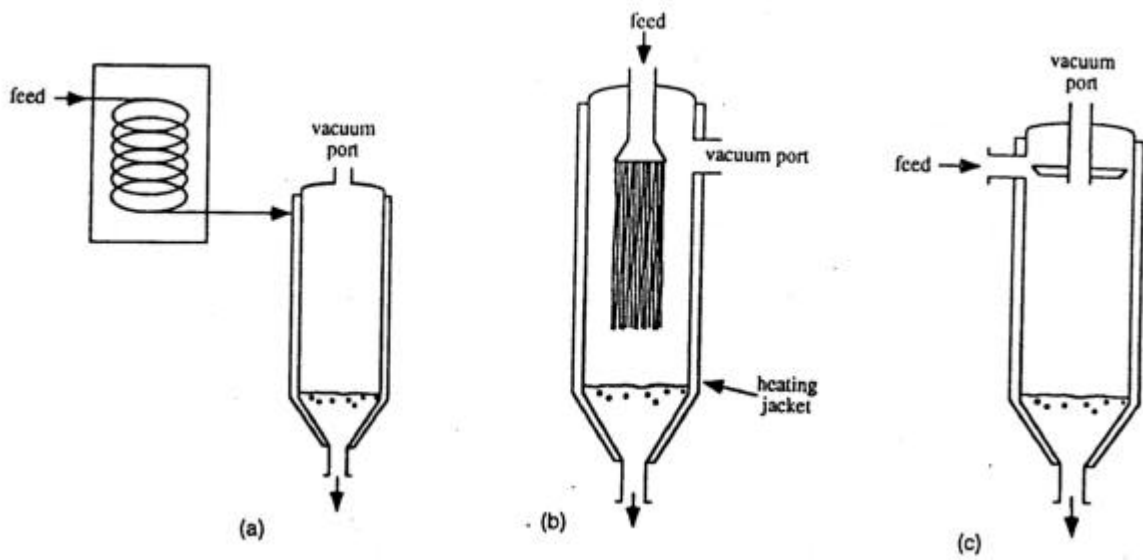


圖 2.4 靜態裝置圖 (a) flash evaporator ; (b) falling-strand devolatilizer ; (c) falling-film devolatilizer。

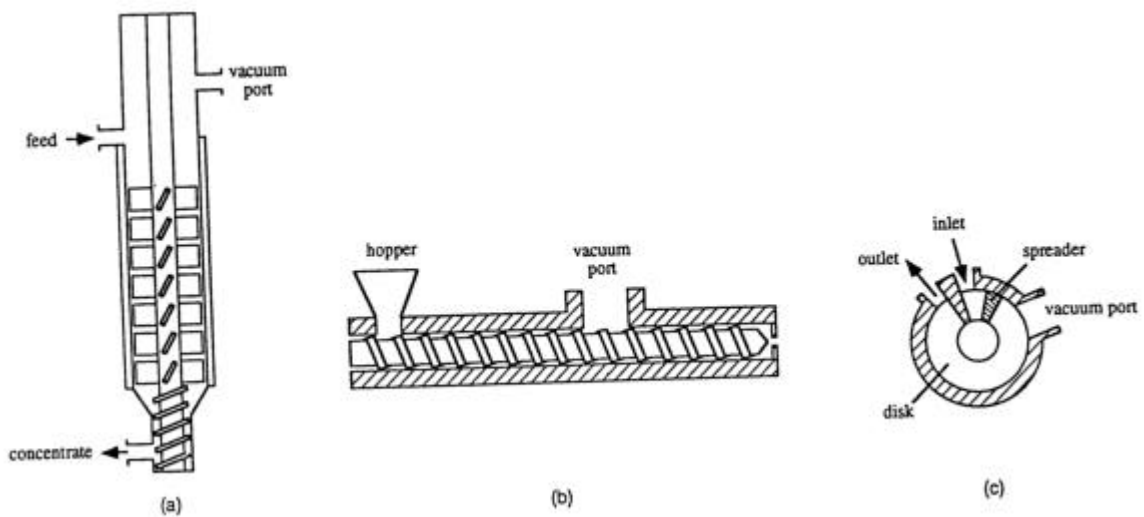


圖 2.5 動態裝置圖 (a) thin-film vaporizer (b) vented extruder (c) diskpack

其中不旋轉裝置即靜態 (still) 裝置包含有瞬間蒸發器 (flash evaporators)、降膜式脫揮器 (falling-film devolatilizers)、降條式脫揮器 (falling-strand devolatilizers) 等。旋轉裝置即動態裝置包括有薄膜蒸發器 (thin-film vaporizers)、單螺桿押出機 (single-screw extruders)、多螺桿押出機 (Multi-screw extruders)、碟式器 (diskpacks)、捏合器 (kneaders)。

靜態裝置中之高分子溶液主要是以重力的方式移動至脫揮區域。相反的，動態裝置則以輸送元件輸送高分子溶液到脫揮區域。因此高分子溶液的黏度在動態裝置通常遠大於在靜態裝置。

2-2-2 雙螺桿混合元件

雙螺桿押出機 (twin-screw extruder) 的使用已有數十年的歷史，而由於其具特定組合之裝置與設計，在混煉 (compounding)、反應押出 (reactive extrusion) 等方面均有廣泛的使用，並且由於其高彈性的特點，可針對實際之製程需要，以配置元件之幾何形狀與組合。而對於雙螺桿押出機之分類 White [56]，若根據兩螺桿轉動的方向來區分，可以分為同向轉動 (co-rotating)、反向轉動 (counter-rotating)；若根據兩螺桿之螺瓣間隙大小來區分，可以分為分離式 (separated)、切線式 (tangential)、交錯式

(intermeshing), 而分離式即指兩螺瓣間有一空隙 ; 而切線式指兩螺瓣尖端恰可接觸 ; 交錯式則代表兩螺瓣前後錯開 , 伸入另外一螺桿之流道中 , 並且依螺瓣深入之深淺 , 可區分為完全交錯式 (fullyintermeshing)、及部分交錯式 (partially intermeshing)。根據上述雙螺桿押出機的特性 , 與單螺桿押出機最大之不同處 [43] , 一為單螺桿的輸送方式主要是靠拖曳力 (drag force), 而雙螺桿主要是靠物料之正向推擠 (positive displacement) 力 , 根據此點 , 因此對於同向交錯型雙螺桿押出機而言 , 利用完全交錯式的設計將可產生較高推動效果 , 但相對而言 , 其操作成本也因磨擦損耗而上升。二為其在螺桿中之流動方式不同 , 雙螺桿之流動分析會較單螺桿之流動分析複雜許多 , 因此對於單螺桿押出機內之流動目前之研究 , 有較完整之討論 , 但是對於雙螺桿押出機而言 , 由於螺桿元件之幾何形狀複雜 , 流動分析較為不易 , 因此對於此方面之研究有非常多學者投入 , 亦尚有相當多研究開發的空間。

雙螺桿押出機內的流動傳輸深受使用元件幾何形狀的影響 , 而關於交錯式雙螺桿元件幾何形狀的設計 , Booy [17] 定義出螺桿直徑 (diameter)、螺桿中心間距 (centerline ratio)、螺紋間距 (lead)、及螺頂數目 (number of tips) 等因素對於螺桿元件之幾何設計、傳輸體積、以及接觸表面積的影響。一般來

說，交錯式雙螺桿元件之特點為其具有自清（self-wiping）的功能，因在交錯區時一螺桿上之螺頂會切過另一元件之側面，而且兩螺桿之相對速度甚高，因此可產生較大之應力以清除螺桿上所殘留之高分子溶液，可防止高分子溶液之劣化。

Hudgin 定義螺桿元件之結構 [31]，常見設計可分為單一螺頂（tip）、雙頂、及三頂，並且藉著轉接元件，均可運用於同一螺桿上，其中單一螺頂之螺桿元件具有較大之固體傳輸能力，可改善進料並增進傳輸效率；而雙頂之螺桿元件具較深之流道，而且作用之剪力較低，故可使用於傳輸低密度粉體或纖維成分；至於三頂之螺桿元件通常具有較淺之流道，若需高應力之狀況，如高分子溶液之勻化、聚集顆粒之打散等，可使用三頂之元件，而且較淺之流道亦有較佳之熱傳效果。

螺桿元件通常因具有不同之間距（pitch）或間距角度（pitch angle），其可影響物料傳輸時之滯留時間與填充度，因此在進料區及脫揮區可使用較大間距之元件以降低填充度及滯留時間；而在熔融區可使用較小間距之元件以增加填充度、與套筒壁之接觸面積，來增強熱傳效果；欲增強增壓效果，應使用較小間距元件以提高填充度。此外左旋元件（left-handed）可產生背壓（back-pressure）的效果，因此可使用於

區域性之降壓，並且左旋元件亦可增長滯留時間，以增強剪力的效果。

在螺桿元件中，產生混煉效果通常由捏合元件（kneading disks）[49]的安排來達成，此等捏合元件亦具有單一碟葉、雙葉、三葉等變化，與捏合元件相似，本身亦具有自清的效果，而且不同間距（pitch）、不同碟葉交錯角度（stagger angle）所造成的混合效果亦有不同，通常較寬間距之捏合元件，會具有較佳之分散式混合的（dispersive mixing）效果，而較窄間距之捏合元件則具有較佳之分配式混合（distributive mixing）效果，且輸送能力較強；交錯角度較大者，具有較佳之分散式混合效果，交錯角度較小者則具有較佳之分配式混合效果。此外，捏合元件之斜置角有右旋、中性、左旋三種方向，其中右旋元件在混煉時，具有逆向流動的特性，而中性元件不具有傳輸的能力，左旋元件會產生逆壓，有助於填充度的提升。因此對於不同螺桿元件特性的了解，將有助於元件的配置，藉由混煉程序之物性及所需之剪應力加以調整，以符合製程的需求。

於雙螺桿押出機中，欲達到最佳之脫揮效率，除了需要對各種元件之特性，有著充分的了解，且配合適當之螺桿組態之外，在實際脫揮實驗時，高分子溶液在螺桿中之填充度、壓力分佈、熱傳效應、及滯留

時間 (residence time) 等 , 亦為相當重要之考慮因素。針對此方面之研究 , 如 White [57] 等人 , 以滑石粉添加於熱塑性塑膠的系統 , 以非恆溫流動 , 模擬其填充因子 (fill factor)、溫度分佈 (temperature profiles)、以及壓力分佈等在雙螺桿中的變化。Ess [25] 等人 , 探討操作條件、填充度等 , 對不同填充劑的混煉效率的影響 , 此些題目都有相當的研究價值。

2-2-3 雙螺桿元件組合

此類機型為組合單元式 , 不論是套筒或是螺桿元件 , 均可自由拆卸及換裝 , 因此是種變化彈性相當高之連續式混煉機械。螺桿組合通常可為數種不同元件所組成 , 如捏合元件 (screw elements)、碟式元件 (kneading disks)、混煉齒輪 (gear mixing elements) 等 , 並且此種元件均互相交錯並具備自清之功能 (self-wiping) , 因此可以針對不同混煉系統條件 , 設計其螺桿組合方式 , 來達成分配式或分散式混煉效果之需求。

雙螺桿混煉機之混合元件的組合設計 , 因拆卸具彈性 , 亦較複雜 , 且針對不同的系統混煉需求 , 適用的組合設計也不盡相同 , 所以較無標準可以依循。Morand [25] 曾以不同螺桿組態對 PP/PET 的脫揮加以研究。一般來說 , 於雙螺桿混煉機的混煉過

程可區分為數段，分別是進料段（feeding）、熔融段（melting）、混煉段（mixing）、脫揮段（venting）以及增壓段（pumping）等，不過因混煉系統不同，各段的元件組合與相關位置都將會受到影響，所以僅能將設計的一般性原則，做一簡單敘述表示之。

關於進料段之組合，可多用寬間距之正向傳輸捏合元件，以增大進料之體積流量，而且如需於下游進料時，則鄰近之元件不可有太高之填充度，亦可使用寬間距之正向傳輸捏合元件；關於熔融段的組合，因其主要目的就是在固定溫度之下使高分子溶液熔融，所以一般多合併使用逆向的捏合元件或是捏合元件施予剪切以達到熔融之目的，其中將逆向之元件置於熔融區之末端，可有效過濾未融之塑膠顆粒；關於混煉段的組合，因其作用即是將基材與填充物充分分散混合，所以混煉段可設計成分配式混煉或是分散式混煉，對分配式混煉而言，可使用較窄之捏合元件或是交錯角度較小之捏合元件；分散式混煉則需選用較寬之捏合元件，或交錯角度較大之捏合元件；脫揮段之目的是排除原本殘留在內的水氣或低分子量之可揮發性物質，其設計原則需要於脫揮口之前端使用逆向的捏合元件減壓，並且配合使用大螺距的捏合元件降低填充度，以免產生溢流，而由脫揮口冒出，影響實驗進行；增壓段的目的是提高壓力，將高分子溶液推出模

頭，其增壓能力在於能填充連續之正向捏合元件，並在區間內產生增壓之效果，所以可使用較小的捏合元件，增加填充度，以達到增壓之效果，其完全填充的長度，則必須與高分子溶液的黏度、螺旋間距、螺桿轉速、押出量等條件相互配合。

參、連續脫揮理論

在討論同向交錯雙螺桿押出機之連續脫揮理論 (continuous devolatilization theory) 之前，應該先得知脫揮環境下的壓力及高分子溶液的溫度，才可推測出在此狀態下的可揮發性物質的平衡濃度。可揮發性物質的轉移速率則根據與溫度及濃度有關的擴散係數，但由於可揮發性物質的濃度很低，故可視為是定黏度、定密度及定擴散係數的勻相高分子溶液。所以吾等將此脫揮質傳模式以 diffusion film 模式來討論。

為了簡化高分子溶液在螺桿中流動的狀況，吾人考慮螺桿固定不動，而以套筒壁旋轉的狀況，即假設流體於兩平板流動，其中一板靜止 (即螺桿)，另一板移動 (即套筒)。如圖 3.1 所示。並假設以下條件：

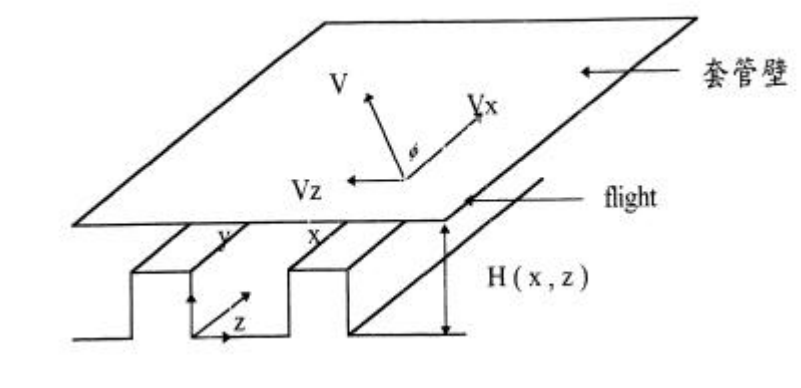


圖 3.1 流道之簡圖

- (1) 流體於直角座標中流動。
- (2) 流體設定於恆溫狀態。
- (3) 流體本身為穩態流動。
- (4) 流體的流動為潤滑近似。

其中：

x : down - channel direction

y : normal to the screw direction

z : transverse direction

 : helix angle (flight 與 z 方向的角度)

V = N D (N 為螺桿轉速 , D 為螺桿直徑)

3-1 蒸發與擴散的機制

若局部的可揮發性物質在聚合物溶液內的重量分率及擴散係數為已知的，那麼一個可揮發物質的微分質量平衡方程式就可瞭解此程序的機構。如果是可揮發性物質的擴散來控制分離，那麼在一個兩成分系統中，可揮發性物質（下標為 1 者）的質量平衡方程式可以式(3.1)加以表示[42]：

$$\frac{\partial r_1}{\partial t} + \nabla \cdot r_1 V - \nabla \cdot r D \nabla W_1 = R_1 \quad (3.1)$$

其中：

W_1 : 可揮發性物質的重量分率

V : 高分子溶液的局部速率 (m/sec)

ρ_1 : 可揮發性物質的局部密度 (kg/m³)

ρ : 高分子溶液的局部密度 (kg/m³)

D : 局部質量擴散係數 (m²/sec)

R_1 : 由反應所生成可揮發性物質的速率 (kg/m³/sec)

∇ : del 操作符

在考慮軸向 z 方向的質量平衡時，根據 Biesenberger [13]，且定密度和定擴散係數在穩態且不進行反應的軸向的一維系統，則可揮發性物質的軸向總質量平衡式(overall mass balance equation)可寫為：

$$r_1 V = \frac{W_1 \dot{m}}{A} \quad (3.2)$$

其中：

\dot{m} : 局部高分子溶液的質量流速 (kg/sec)

A : 高分子溶液流經流道之截面積 (m²)

繼續考慮可揮發性物質的在邊界上的質量通量方程式 (boundary flux equation)，若在均相高分子溶液的邊界上，高分子內的擴散質量通量會等於的在氣相中的質量通量。加上高分子溶液的邊界條件：在邊界層內，其濃度即是高分子溶液內的濃度；而在邊界層外，其濃度則是可揮發性物質在操作壓力下的平衡濃度。此邊界質量通量方程

式會相似於熱通量的展開結果。

$$D_s \frac{\partial W_1}{\partial x} = r k_{loc} S (W_1 - W_e) \quad (3.3)$$

D_s : x 方向的軸向擴散係數

k_{loc} : 局部質量傳輸係數 (m/sec) , 只於發生於高分子
溶液氣-液相界面

S : 高分子溶液氣-液相界面面積

因此在雙螺桿押出機 , 在穩態下且不進行反應的兩成分系統中 , 可揮發性物質的質量平衡方程式最後可寫為 :

$$0 = \dot{m} \frac{\partial W_1}{\partial x} - r A D_s \frac{\partial^2 W_1}{\partial x^2} + r k_{loc} S (W_1 - W_e) \quad (3.4)$$

3-2 高分子溶液氣-液相脫揮之行為

3-2-1 高分子溶液-蒸氣脫揮操作

一螺桿押出機脫揮裝置的設計將影響方程式參數者的有 : [42]

A : 流動截面積會因通道的形狀及被高分子溶液填充的通道體積而受影響。

D_s : 軸向分散係數則會因高分子溶液結構和操作狀況所產生的逆流 (backmixing) 而影響。

k_{loc} ：界面部分質傳係數則是與高分子溶液氣-液相界面上的可揮發性氣體的消耗平均速率有關。

S ：氣-液相界面面積則是無論氣泡是否存在，都只與脫揮段的形狀及操作條件有關。

將方程式 (3.4) 則可改寫為無因次群的形式，： [9]

$$0 = -\frac{\partial W_1}{\partial \hat{x}} + Pe^{-1} \frac{\partial^2 W_1}{\partial \hat{x}^2} - Ex(W - W_e) \quad (3.5)$$

其中：

$$Pe = \frac{LV}{D_s} ; \quad Ex = \frac{rk_{loc}S}{\dot{m}}$$

Pe ：無因次群 Peclet 數，為估計在脫揮段的的逆流(值越高代表高分子流動不具逆流)

L ：脫揮段高分子溶液的部分填充下氣項存在空間的長度

\hat{x} ：無因次長， x/L

Ex ：擠押數 (extraction number) 指達到分離的能力

一般將脫揮效率定義為：

$$E_f = \frac{W_0 - W_f}{W_0 - W_e} \quad (3.6)$$

其中：

E_f ：脫揮效率

W_0 : 進料時的可揮發性物質之重量分率

W_f : 出料時的可揮發性物質之重量分率

W_e : 脫揮段中平衡時的可揮發性物質之重量分率

在先前許多文獻中，逆流是一個非常重要的因數 (Herman, [30]; Todd, [52]; Curry, [21])。對於高分子材料而言，由於擁有高黏度的特性，雷諾數較低，使得高分子溶液的流動一般均為層流。但在押出機中由於模頭流動阻力造成背壓，使高分子溶液在螺桿內有逆流的現象。

3-2-2 高分子溶液氣-液相脫揮螺桿組態

由於高分子脫揮會與其脫揮段的形狀有關，是以考慮其流道中與形狀有關之參數。若同向交錯式雙螺桿的脫揮機制只以擴散方式進行，則其界面面積是存在於螺桿上高分子溶液的部分填充的 pool 與套筒的薄膜表面上，則可將此部分質傳係數以 shallow penetration theory 來表示為與高分子溶液的擴散係數及曝露時間有關如式 (3.7) [12]，而擴散係數亦可由其獲得 [29]。

將與外界接觸的流道視為 semi-infinite media，以適用於低濃度高分子溶液的 penetration theory 來描述。

$$k_{loc} = 2 \left(\frac{D}{pl} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

其中 t 為曝露時間。而曝露時間主要與表面更新的速率有關。且與主螺桿轉速、流體流速有關。Collins et al. (1985) [18] 曾針對同向交錯式押出機的脫揮裝置加以分析。他們認為高分子溶液氣-液相界面面積會存在於螺桿交錯處、套筒 (barrel) 壁、螺桿表面。曝露時間會與幾何形狀、螺桿轉速、填充度有關等。若當高分子溶液薄膜存在於脫揮段，而薄膜是因螺桿轉動與自清功能而產生的。吾等以本實驗中脫揮段所使用之 45/45mm 之螺旋元件對其曝露時間及界面面積作一分析。圖 3.2 所示的為長度為 45mm 之螺旋元件，交錯角 45° 之螺桿元件的幾何形狀且圖 3.3 為在其各區域下高分子溶液上薄膜分佈。圖 3.4 two-tips, $S=45\text{mm}$ 之螺旋元件之幾何形狀。

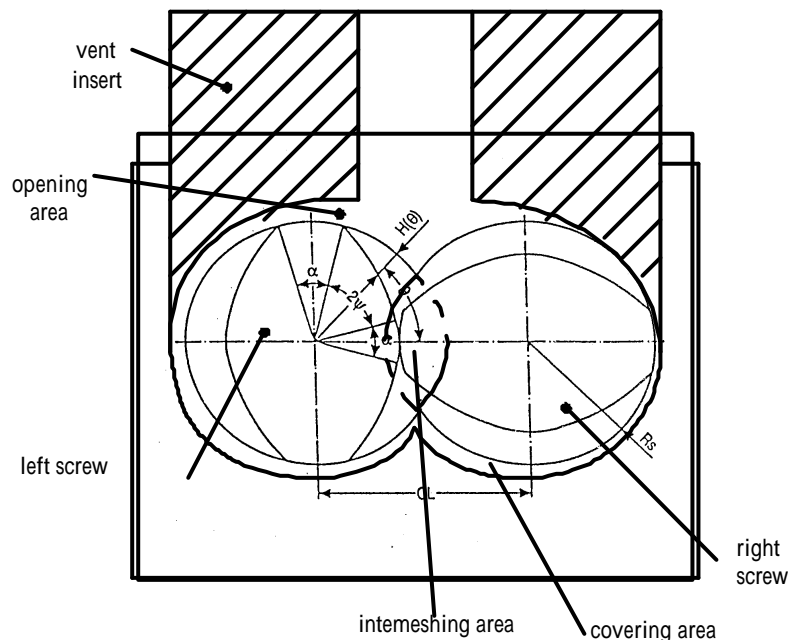


圖 3.2 流道之簡圖雙頂元件之剖面簡圖

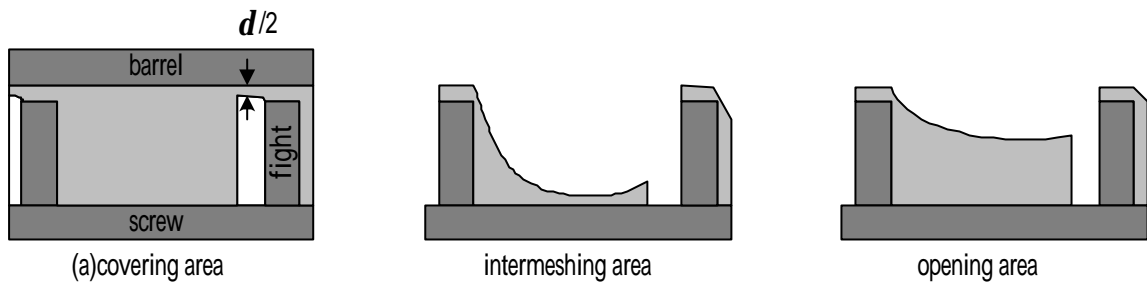


圖 3.3 流道各區域高分子溶液薄膜分佈

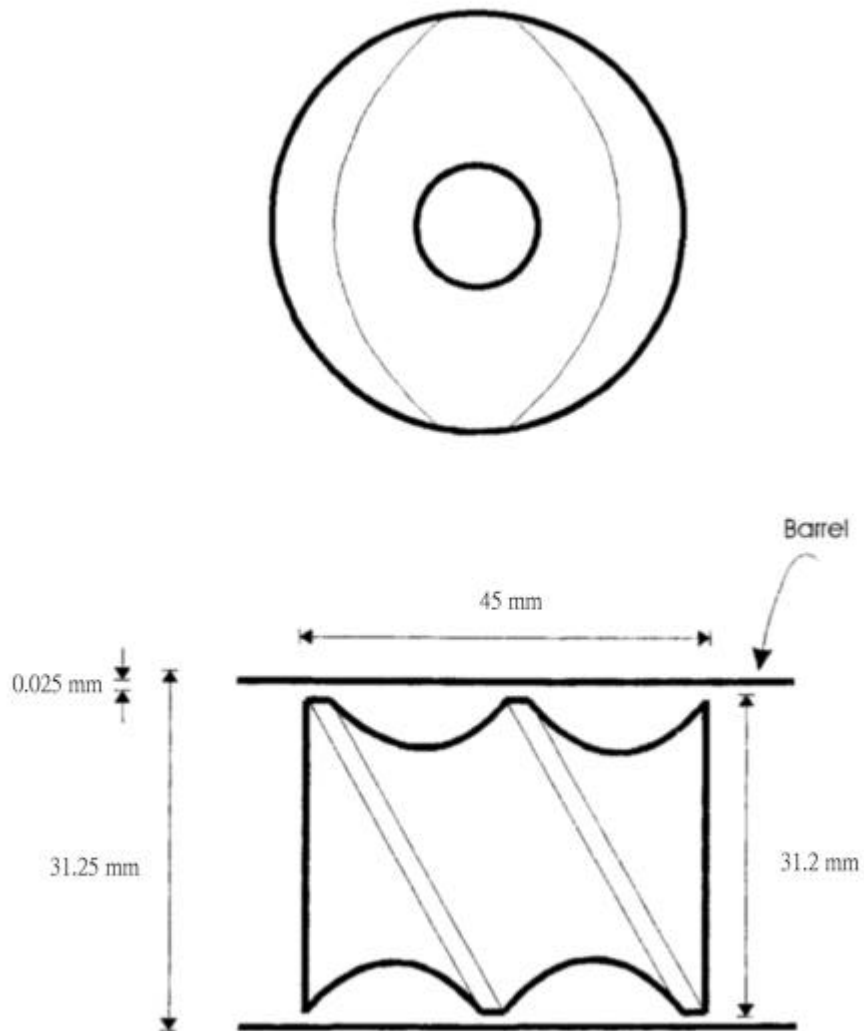


圖 3.4 two-tips , $S=45\text{ mm}$ 之螺旋元件之幾何形狀

吾人根據規格，參考 Booy 研究中，流道深度與幾何參數間關係，可引用 (3.8)、(3.9)、(3.10) 三個式子表示其狀態之：

$$H(\mathbf{q}) = R_s(2 - r_c) \quad \text{at} \quad 0 \leq \mathbf{q} \leq \frac{\mathbf{a}}{2} \quad (3.8)$$

$$H(\mathbf{q}) = R_s \left[1 + \cos \left(\mathbf{q} - \frac{\mathbf{a}}{2} \right) - \sqrt{r_c^2 - \sin^2 \left(\mathbf{q} - \frac{\mathbf{a}}{2} \right)} \right]$$

at $\frac{\mathbf{a}}{2} \leq \mathbf{q} \leq \frac{\mathbf{p}}{Z} - \frac{\mathbf{a}}{2}$ (3.9)

$$H(\mathbf{q}) = \mathbf{d}_0 \quad \text{at} \quad \frac{\mathbf{p}}{Z} - \frac{\mathbf{a}}{2} \leq \mathbf{q} \leq \frac{\mathbf{p}}{Z} \quad (3.10)$$

其中：

$$r_c = \frac{C_L}{R_s} \quad \text{and} \quad \mathbf{a} = \frac{\mathbf{p}}{Z} - 2 \cos^{-1} \left(\frac{r_c}{2} \right)$$

依據圖 3.3 為在其各區域下高分子溶液上薄膜分佈，與圖 3.4 two-tips, S=45mm 之螺旋元件之幾何形狀。Wang [39] 可進一步分析其曝露時間及其高分子溶液的界面面積。

- (1) 假設交錯體積忽略。
- (2) 螺桿薄膜曝露時間為：

$$I_s = \frac{2p}{U} \quad (3.11)$$

螺桿薄膜界面面積為：

$$S_s = 2Z L (R_s + \frac{d}{2}) (2 \frac{r_c}{d} - 1) \quad (3.12)$$

(3) 套筒薄膜曝露時間為：

$$l_b = \frac{2p}{ZU} \left[\frac{1}{2} + \frac{Z}{p} \cos^{-1} \frac{r_c}{2} \right] \quad (3.13)$$

套筒薄膜界面面積為：

$$S_b = \frac{4L(p - a)(R_s + \frac{d}{2})}{W} \quad (3.14)$$

其中：

W：脫揮段總長 (mm)

Z：螺桿頂數

U：螺桿轉速 (RPM)

$\frac{r_c}{d}$ ：螺距和套筒半徑的比率

界面面積與填充度有相當密切的關係，因前幾段捏合元件的關係，因此填充度的獲得並不容易，吾等假設其為全填滿的狀態下進行脫揮。

3-3 設計效率

在上一節，吾等考慮的為高分子溶液只在一個流道中

流動的微觀狀態，一般而言，可能有多個流道且其他影響參數可能存在。故依據 Biesenberger [13]的考量，在巨觀情況且穩態下，總可揮發性物質質量平衡方程式可寫為：

$$\dot{m}(W_0 - W_f) = r k_m S_m (W_0 - W_e) \quad (3.15)$$

其中：

W_0 ：可揮發物質的進料分率

W_f ：可揮發物質的出口分率

k_m ：可揮發物質的質傳係數

S_m ：混合物溶液與蒸氣的界面面積

與之前的脫揮效率做合併則：

$$k_m = \frac{\dot{m}}{r S_m} E_f \quad (3.16)$$

由上式，可得知若要維持較高的部分質傳係數，就需要在較高的高分子溶液速率並且在較小的界面面積。在這裡的界面面積只跟機械形狀與螺桿元件有關。

接著將式(3.16)代入，得到多個脫揮段（也可視為多個流道系統）的可揮發性物質濃度：

$$W_j - (1 - E_{f_j}) W_{j-1} = E_{f_j} W_{e_j} \quad (3.17)$$

其中：

E_{fj} ：第 j 段的脫揮效率

W_j ：進入第 j 段的溶液中可揮發物質含量

W_{j-1} ：進入第 $j-1$ 段的溶液中可揮發物質含量

當
依據 Todd [51]，考慮在 N 段中的最小總蒸氣流速，

$$P_j = \left(\frac{W_{N,e}}{W_0} \right)^{\frac{1}{N}} P_{j-1} \quad (3.18)$$

其中：

$W_{N,e}$ ：最末段可揮發物質含量

W_0 ：進入雙螺桿可揮發物質含量

N ：脫揮段數

然而，在此最小值可得在大型機械中的理論段數。

其蒸氣的壓力分佈可寫為：

$$F_s = \frac{a(1 - a^N E_f) - (a - E_f)[1 + (a - 1)(1 - E_f)^N]}{a - (1 - E_f)} \quad (3.19)$$

$$F_s = W_0 - \frac{W_N}{W_0} = (1 - E)E_f, \quad \text{其中 } E = \frac{W_{N,e}}{W_0} \quad (3.20)$$

$$a = \left(\frac{W_{N,e}}{W_0} \right)^{\frac{1}{N}} \quad (3.21)$$

$$E_f = W_0 - \frac{W_N}{W_0} - W_{N,e} \quad (3.22)$$

但在實際上，因抽真空與高分子溶液本身之性質，操作壓力下平衡之濃度並非真是如亨利定律所獲得之數值。且因低濃度之高分子溶液，是以在操作壓力下實際平衡濃度會小於由亨利定律所獲得之值。但因真空度之不同，也會有明顯的差距。因此吾等假設，抽真空下並無氣相質傳阻率，而在常壓下，氣相的質傳會與因氣相的質傳阻力有關，如氣-液相濃度差，故吾等則將常壓下之質傳以阻率關係式 (3.23) Collin [18]考慮之：

$$\frac{1}{K_{atm} S_m} = \frac{1}{k_L S_m} + \frac{A}{M_G k_w k_G S_m} \quad (3.23)$$

其中：

k_{atm} ：常壓下總質傳係數(m/sec)

k_G ：氣相局部質傳係數(m/sec)

k_L ：液相局部質傳係數(m/sec)

S_m ：實際氣-液相界面面積 (m^2)

除此以外，我們亦可加入總能量平衡方程式 (3.24)，各參數如圖 3.5 所示。可得知其增溫所具有之能量皆供給於可揮發性物質的排出的速率。[42]

$$\dot{m}_p C_p (T_j - T_{j-1}) + \dot{m}_v C_v (T_j - T_{j-1}) + \dot{m}_v \Delta H_v = \dot{Q}_{ext} + P_w \quad (3.24)$$

其中：

C_p : 高分子溶液之熱含量

C_v : 可揮發性物質之熱含量

ΔH_v : 可揮發性物質之潛熱

\dot{Q}_{ext} : 外部所供給之能量，即雙螺桿所供應之能量

P_w : shaft power

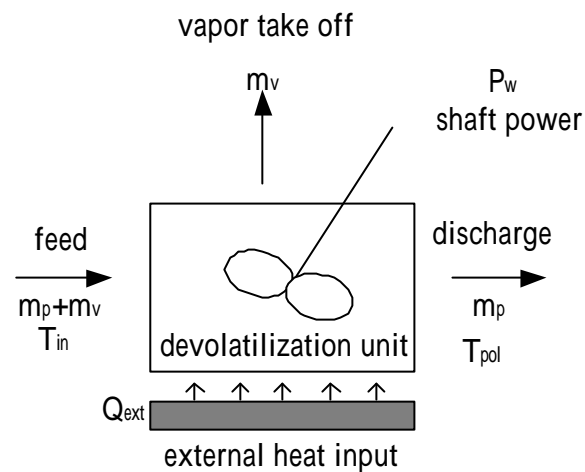


圖 3.5 脫揮段之總能量平衡

Yang(1998) [47]曾提出螺桿機械組合時欲達到最佳的混煉效果的設計原理。一般來說，雙螺桿之操作條件可包括螺桿轉速、進料流量、料缸溫度、及螺桿的長徑比（長徑比）等。這些操作條件一般可依循以下原則，於流量固定時，提高螺桿轉速可增加剪速率，並降低螺桿的填充度，高剪速率可提供較高之分散能力，以達到均勻混煉的目的。於固定螺桿轉速時，流量為控制螺桿填充度的方式，不同的填充度其剪切速率、形變等的輸送過程都受到影響，並直接影響到混煉的均勻度。料缸溫度則是影

響高分子熔融體的黏度，且間接影響混煉效果。考慮長徑比值之影響時，較長的螺桿在操作過程中因為混煉所造成的溫度梯度較小，較利於捏合元件分散填充物。

針對脫揮製程來設計雙螺桿機械組合時，以下為設計理念：[42]

- (1) 在連續操作之下，應與脫揮前的的反應製程加以配合。
- (2) 在機械中應使高分子溶液維持薄膜狀，使高分子溶液能達到均相。
- (3) 盡可能連續處理，在機械設計中應維持真空狀態，調節高分子所產生的氣泡大小，才可估計極限真空量及最大段數。
- (4) 製程過程中，持續供應因可揮發性物質氣化所喪失的潛熱，而使高分子高分子溶液可維持在熔融狀態。
- (5) 在脫揮段之處，通入可幫助脫揮之物質於熔融高分子，例如，供應超臨界流體 CO_2 以帶走可揮發性物質。

第四章 實驗方法

4-1 實驗材料與儀器

4-1-1 實驗材料

藥品：

表 4.1 實驗試藥

藥品名稱	等級	成分%	廠商
Dichlormethane(DCM)	HPLC 級	99.99	TEDIA
Styrene	工業級	98	第一化工
Styrene	試藥級	99	TEDIA
Toluene	HPLC 級	99.95	TEDIA

氣體：

表 4.2 實驗氣體

氣體	成分	廠商
空氣	21% O ₂ +79% N ₂	東洋公司
氫氣	99.99%	東洋公司
氮氣	99.99%	東洋公司

基材：

本研究所使用之基材為奇美塑膠公司所製造之 ABS 及 SAN 兩種，其基本資料如表 4.3 及表 4.4 所示。

表 4.3 ABS 基材資料

品名	POLYLAC		
商品名	PA-707	PA-709	PA-716
比重	1.06	1.03	1.04
熔點	105	105	105
MFI g/10min	1.9	0.5	3.0
Acrylonitrile content %	22 26	22 26	23 27
Butadiene content %	22 26	19 23	16 20
Styrene content %	60 64	51 55	53 57
添加劑 %	1 3	2 4	1 3
特性	高光澤性 高剛性	超高衝擊 強度	高流動性 射出成型

表 4.4 SAN 基材資料

品名	KIBISAN		
商品名	PN-117C	PN-127	PN-127H
比重	1.06	1.06	1.06
熔點	104	105	107
MFI g/10min	5.0	1.5	1.5
Acrylonitrile content %	22 26	26 74	30 34
Styrene content %	74 78	68 74	66 70
添加劑 %	< 1 %	< 1 %	< 1 %
特性	高流動 高透明	耐熱性	耐化學性

4-1-2 實驗儀器

4-1-2-1 雙螺桿押出機

本研究使用之同向雙螺桿押出機為由台灣弘煜機械公司所製造（型號為 PSM30）如圖 4.1 所示。料缸為 10 段另有一段模頭，並使用同為弘煜機械公司所製造之主進料器及側邊進料器。除了於模頭位置加裝 Dynisco 公司製造溫度壓力感測器（型號 TPT 4636-2CK-6/18 - TCG）外於各加熱段分別加裝

Dynisco 公司之溫度壓力感測器(型號分別為 TPT463F- 5M-6/18、TPT432A-1M-6 /18、以及 TPT463E -1M-6/18)以測知各段之溫度壓力。雙螺桿幾何數據如表 4.5 所示。螺桿組態編號為 PSM6-3(詳細螺桿組態如圖 4.3 所示)於脫揮實驗中,待進料量穩定後,以測速槍測量雙螺桿押出機經馬達減速器後螺桿之實際轉速。本研究中,所表示之螺桿轉速值均為直流馬達經變速器變速後之轉速(nominal screw speed),此乃由於高分子溶液會影響雙螺桿的螺桿轉速。

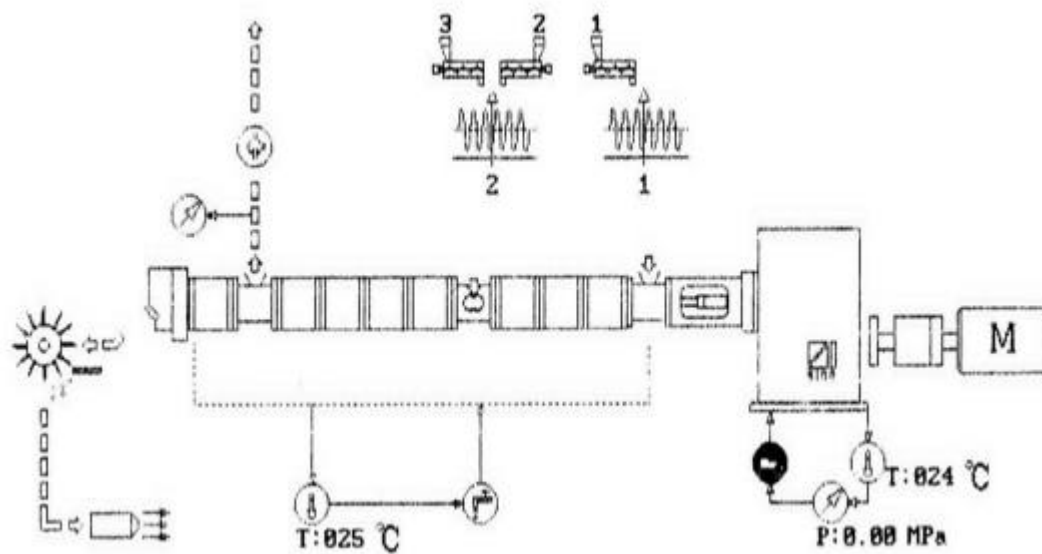


圖 4.1 弘煜機械製造之雙螺桿押出機

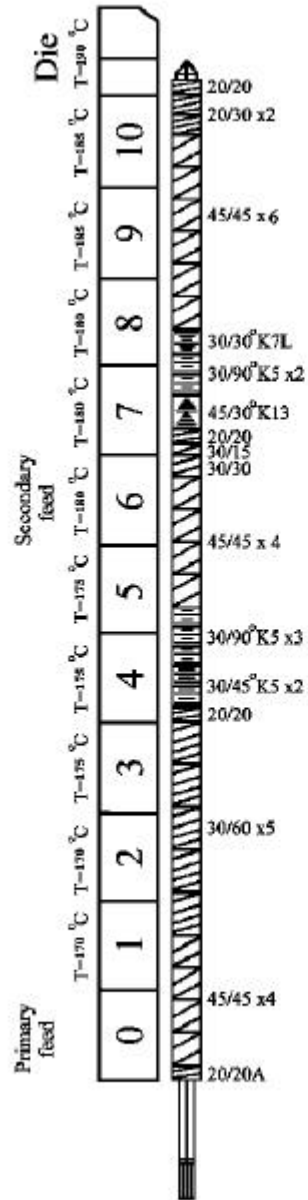


圖 4.2 PSM6-3 螺桿組態

表 4.5 同向雙螺桿幾何數據

螺桿直徑 D	31.2mm
螺桿總長度	1436.8mm
脫揮段數 N	1
脫揮段長度 W	35mm
螺距(雙螺桿軸心距離) C_L	26.2 mm
套筒直徑	31.25mm
螺桿與套筒之間隙 flight clearance	0.25 mm
螺桿元件旋轉半徑 R_s	15.6 mm
螺頂數目 Z	2
螺桿長徑比	44.9
脫揮段長徑比	1.12
空套筒截面積	1513.50mm ²
單支螺桿截面積	468.18 mm ²
空間面積	57714 mm ²

4-1-2-2 氣相層析儀

本研究主要用以分析高分子溶液中苯乙烯單體的含量的儀器為氣相層析儀，以氮氣為 carry gas，偵測器為 FID，且 GC 儀器設定如表 4.6 所示，GC 所繪製之圖譜如圖 4.4 所示，其中滯留時間各是 DCM 為 1.43min，toluene 為 2.25min，苯乙烯為 3.30min。氣相層析儀選用的儀器型

號如下所示：

- (a) GC: SHIMADZU , GC-14B。
- (b) column: 2 公尺長 SE-30 , 80/100mesh 不銹鋼金屬管。
- (c) 積分儀: SHIMADZU , C-R6A。

表 4.6GC 與積分儀分析設定值

GC		積分儀	
Inj	210	atten	7
Oven	120		
Fid	220		
Range	10^2	停止時間	4 分鐘
N ₂	50kPa		
H ₂	60kPa		
Air	60kPa		

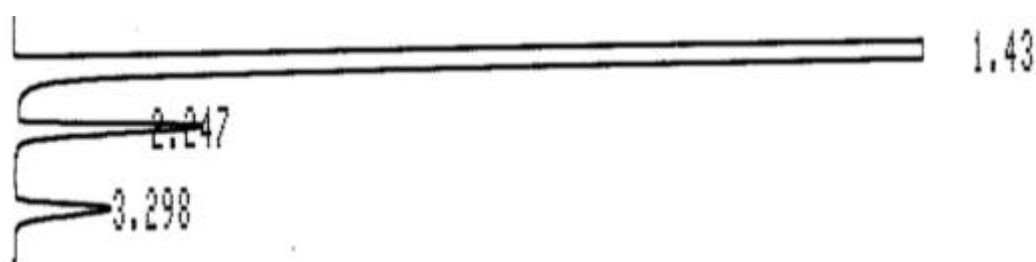


圖 4.3 GC 分析圖譜

4-2 實驗方法

4-2-1 同向雙螺桿脫揮實驗

1. 將 ABS 基材與苯乙烯預拌約為 1.0 ~ 3.0 wt% 的苯乙烯-ABS 高分子溶液，以粉碎機將其結塊打散，置入雙螺桿押出機之主進器中，取樣品分析所包含苯乙烯之濃度。
2. 打開雙螺桿押出機之電源及控制電腦，設定加工溫度及螺桿組態編號為 PSM6-3(詳細螺桿組態如圖 4.3 所示)，並打開冷卻水開關、以及抽真空馬達，直至加熱段之溫度到達設定溫度。其中 6 表示側邊進料器為第六缸，距主進料口 755mm，且 9 表示脫揮段為第九缸。
3. 調整主進料器之進料量、側邊進料器、主螺桿轉速及抽真空壓力維持在 60cmHg，進行清機的工作。
4. 於 PSM30 進行脫揮實驗，設定螺桿轉速及側邊進料器轉速為 100 RPM，而苯乙烯-ABS 高分子溶液的進料流量控制約在 5kg/h。
5. 當高分子溶液熔融體自模頭流出時，待其達到穩態 (steady state) 約為 3 ~ 5 分鐘，其經過水浴冷卻

製成直徑約為 5 mm 的長條。

6. 將長條狀高分子溶液，經切粒機切成重量約為 30mg 的顆粒。
7. 收集切粒約 20g，進行氣相層析儀分析切粒內苯乙烯之殘餘量。
8. 茲依據加工溫度、真空狀態、螺桿轉速及進料流量、不同基材等加工條件，依實驗需要加以改變，重複上述步驟。

4-2-2 高分子溶液中苯乙烯單體含量之分析 [28]

1. 精稱 2.0g ABS，且確實量取 0.0005 ~ 0.1g 不同重量之 styrene 加入，算得其 ppm 濃度，且取 10ml DCM，再加入 5ml 的 0.5w/v% 的 toluene/DCM 溶液，待其溶解。注入 GC 用以取得校正曲線。
2. 精稱 2.0g 樣品，取 10ml DCM，再加入 5ml 的 0.5w/v% 的 toluene/DCM 溶液，待其溶解。
3. GC 測量溫度設定成如表 4.7 所示。待其溫度達到所設定值，即可開始分析。

4. 取 $1\ \mu\text{l}$ 溶液注入 GC，記錄其面積。
5. 每隔 50 針，必須將注射部分的玻璃管取出以 DCM 溶液浸泡加以清洗。

伍、結果與討論

本研究之雙螺桿脫揮實驗是進行於稀薄高分子溶液中，即高黏度高分子溶液。在脫揮段中，長徑比長徑比為 1.12；因此在本研究的實驗操作下，較少的脫揮質傳機制會發生於 bubble transport 模式，而以 diffusing film 為主。

要考慮高分子溶液的性質與雙螺桿各參數對脫揮效率的影響時，我們依據以下各式用以計算其結果。

$$\text{氣相的平衡濃度： } W_e = \frac{P_1}{K_w} \quad (5.1)$$

$$\text{脫揮效率： } E_f = \frac{W_0 - W_f}{W_0 - W_e} \quad (5.2)$$

$$k_m = \frac{\dot{m}}{rS_m} E_f = \frac{\dot{m}}{rS_m} \frac{W_0 - W_f}{W_0 - W_e} \quad (5.3)$$

$$\Rightarrow \text{質傳係數與界面面積 } k_m S_m = \frac{\dot{m}}{r} \frac{W_0 - W_f}{W_0 - W_e} \quad (5.4)$$

$$\text{平均滯留時間} = \text{空間體積} / \text{體積流速} \quad (5.5)$$

其中氣相的平衡濃度的獲得，是假設苯乙烯單體只會溶於 ABS 中之聚苯乙烯中，其中亨利常數值 k_w

是以其所含之苯乙烯 / 聚苯乙烯所知在各溫度下之亨利常數計算得知 (亨利常數值由圖 2.1 中得到), 而亨利常數則為

$$K_{wi} = K_w Z_i \quad (5.6)$$

其中 :

K_{wi} : 基材的亨利常數

K_w : styrene-PS 系統之亨利常數

Z_i : 聚苯乙烯在基材中的比率

本研究將對各種不同實驗條件 : 諸如溫度、螺桿轉速、進料流量及不同基材等條件加以討論。為分析實驗結果, 吾等需將一些數值加以定量, 以下為各數值之校正圖。圖 5.1 為 ABS 溶液中揮發性苯乙烯濃度之 GC 校正圖。圖 5.2 為不同苯乙烯-ABS 溶液濃度之雙螺桿進料流量與螺桿轉速之關係圖。

5.1 螺桿操作條件

5.1.1 溫度及壓力效應

溫度效應之實驗, 雙螺桿溫度最初設定依序為 170、170、175、175、175、180、180、180、185、185、190, 且控制進料流量為 5kg/h 及螺桿轉速為 100RPM。針對脫揮段、第八段第七段進行增加 20 的升溫且脫揮段之壓力

分別為常壓及 60cmHg vacuum 兩種。

增溫對高分子溶液溫度的影響，如圖 5.3 所示，a 曲線是當第九段（即脫揮段）升溫時，高分子溶液溫度變化之情形，b 曲線是當第八、九段升溫時，高分子溶液溫度變化之情形，c 曲線是當第七、八、九段升溫時，高分子溶液溫度變化之情形，我們可看出其中高分子溶液內部溫度上升不大。但因相隔兩段之溫度若差距過大的話，對機械的傷害也相對提高，且造成高分子溶液之劣化亦對於高分子溶液的機械性質也會影響，故得審慎考量升溫程度。

圖 5.4 顯示當脫揮段（第九段）升溫時，升溫對脫揮效率之關係圖。a 曲線為常壓下之實際結果，b 曲線為 60cmHg vacuum 下之實際結果。只升溫一段，則脫揮效率對於溫度在常壓下趨近於一正比關係。

圖 5.5 顯示當第八段與脫揮段升溫時，升溫對脫揮效率之影響。a 曲線為常壓下之實際結果，b 曲線為 60cmHg vacuum 下之實際結果。若升溫兩段，高分子溶液在前段預熱至脫揮段，脫揮效率增加。但在常壓下，脫揮氣相濃度過高，而使脫揮效果並不顯著變化，且趨於不變。而在真空狀態下，脫揮效率則有急遽上升之趨勢，此外脫揮效率對於溫度在常壓下趨近為一正比關係。

圖 5.6 顯示當第七段、第八段與脫揮段升溫時，升溫對脫揮效率之影響。a 曲線為常壓下之實際結果，b 曲線為 60cmHg vacuum 下之實際結果。三段升溫，其雖具有兩段升溫之優點，可使高分子溶液預先加熱，但升溫過高時，由於過份供給能量，反不見隨升溫有明顯之脫揮效率。以此實驗以三段皆升溫 40 為佳。

5.1.1.1 壓力效應

在上述溫度效應之實驗中，第九段升溫實驗在真空中與在常壓中之脫揮效率有較明顯之差距，但在三段升溫下並無如此明顯的差距，是以吾等假設其影響脫揮效率的因素可能為其氣相質傳阻力。吾等將常壓下之質傳以阻率關係式(5.6)考慮之，而以第九段升溫實驗之結果推算，

$$\frac{1}{K_{atm} S_m} = \frac{1}{k_L S_m} + \frac{A}{M_G k_w k_G S_m} \quad (5.7)$$

其中左式為在常壓下之質傳阻力，右式中第一項為液相之質傳阻力，即為壓力為 60cmHg vacuum 之質傳；第二項為氣相質傳阻力。圖 5.3 的結果，以脫揮段升溫的情況為例，吾等可觀察出高分子溶液的溫度趨於 190，如圖 5.3(a)所示。圖 5.7 為質傳係數與界面面積之乘積（由式 5.4 計算之）對套筒溫度的關係，a 曲線為 60cmHg vacuum 下之實際結果，液相部分 60cmHg vacuum 下的質傳係數與界面面積之乘積為 $6.0 \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$ ，b 曲線為常壓

下之實際結果，常壓下的的質傳係數與界面面積之乘積為 $3.1 \sim 5.9 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$ ，c 曲線為由式 (5.7) 所計算之結果，可得出氣相部分的質傳係數與界面面積之乘積 ($k_G S_m$) 為 $2.2 \sim 6.1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{sec}$ ，是以真空壓力則是用以維持其壓力驅動力 (superheat)，以降低其氣相質傳阻力，即降低氣相之可揮發性物質之濃度。操作壓力小於可揮發性物質之蒸氣壓，亦可視為可揮發性物質的濃度驅動力，以致氣相中不因可揮發性物質的擴散而達到飽和而降低其脫揮效率。

5.1.1.2 溫度效應

溫度效應主要會影響高分子溶液之亨利常數值及擴散係數值、密度及表面張力等數值，但由於圖 5.3 觀察得知，其溫度對高分子溶液內的溫度實際影響結果也不甚巨大，故可將上述數值視為不變。同樣的計算二段升溫之質傳係數與界面面積 (由式 (5.4) 計算之) 對溫度的關係如圖 5.8 所示，b 曲線為 60cmHg vacuum 下之實際結果，液相部分 60cmHg vacuum 下的的質傳係數與界面面積之乘積為 $0.6 \sim 1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{sec}$ ，a 曲線為常壓下之實際結果，常壓下的的質傳係數與界面面積之乘積為 $3.1 \sim 8.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$ 。三段升溫之質傳係數與界面面積 (由式 (5.4) 計算之) 對溫度的關係如圖 5.9 所示，b 曲線為 60cmHg vacuum 下之實際結果，液相部分 60cmHg vacuum 下的的質傳係數與界面面積之乘積為 $0.6 \sim 1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{sec}$ ，a 曲線為常壓下之實際結果，常壓下的的質傳係數與界面面積

之乘積為 $0.3 \sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{sec}$ 。同樣以 5.1.1.1 之壓力效應的考慮方式由式 (5.7) 所計算之，進而探討在溫度效應下氣相部分的質傳係數與界面面積之乘積 ($k_G S_m$) 為 $1.1 \sim 4.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{sec}$ ，忽略壓力所造成的影響，反以能量平衡式 (5.7) 觀察，若以三段不升溫與皆升溫 40°C 兩種狀態為例，高分子溶液內溫度差距並不大，高分子溶液的進料和出料在此兩者之溫度相似，且皆處於相同之螺桿操作條件，而脫揮效率卻明顯上升。因此可觀察得知其增溫所具有之能量皆供給於可揮發性物質的排出的速率，如圖 5.9 當達到 240°C 以上時，乃由於在氣相中的可揮發性氣體真正達到平衡濃度，且因為氣相質傳很小，因此質傳係數與界面面積趨近維持一定值。

$$\dot{m}_p C_p (T_j - T_{j-1}) + \dot{m}_v C_v (T_j - T_{j-1}) + \dot{m}_v \Delta H_v = \dot{Q}_{ext} + P_w \quad (5.8)$$

5.1.2 螺桿轉速效應

圖 5.10 為真空度 60cmHg 和進料流量 5kg/h 下，螺桿轉速對脫揮效率圖。螺桿轉速主要會影響其曝露時間。而螺桿形狀則主要影響界面面積。界面面積則會存在於交聯部分、螺桿與套筒壁上，而螺桿元件則會因其幾何形狀而影響界面面積。此實驗之曝露時間與界面面積則於式 (3.11) 至式 (3.14) 等計算得知。而吾等於脫揮段中所使用之螺桿元件為 $45/45$ 者，計算其界面面積與曝露時間，如表 5.1 所示。試以此界面面積計算螺桿實驗之質傳

係數。所以曝露時間越短則脫揮效率越好，即表面更新的頻率增加。但螺桿交聯部分並不容易加以瞭解且影響不大，故視為不存在。

但因為高分子溶液的高黏度及機械負荷的考量，過高的螺桿轉速反倒會使機械無法負荷而跳機，且未必有正比之脫揮結果。所以在此螺桿實驗中以螺桿轉速 200RPM 以上為佳（圖 5.10），即曝露時間為 0.0358sec，界面面積 0.2309 m²。

表 5.1 界面面積與曝露時間

	螺桿	套筒	
界面面積 (m ²)	0.1920 由式 (3.12) 計算得之	0.0389 由式 (3.14) 計算得之	質傳係數 (m/sec) 由式 (5.3) 計算得之
螺桿轉速 (RPM)	曝露時間(sec) 由式 (3.11) 計算得之	曝露時間(sec) 由式 (3.13) 計算得之	
100	0.0628	0.0161	1.45E-03
150	0.0419	0.0107	1.65E-03
200	0.0314	0.0080	2.12E-03

5.1.3 進料流量效應

圖 5.11 為真空度 60cmHg 和螺桿轉速 100RPM 下，進料流量對脫揮效率之圖。脫揮效率在低進料流速時為佳，進料流速越高，則會因填充度升高而降低界面面積，致使無法達到脫揮的目的，且因前幾段之混練段中之捏和元件的影響而致使脫揮段螺桿元件中高分子溶液填充度較高。且因過高的進料時約 8kg/h 會讓高分子溶液輸送不正常，而塞於螺桿中造成溢流，無法具有脫揮成效，但因進料器進料流量過低時約 1kg/h，進料器會無法運轉，是故在此實驗中，以進料 2-3kg/h 為最佳進料。而以平均滯留時間加以考慮。當流速為 3.72 kg/h 滯留時間為 14.2min，流速為 5kg/h 滯留時間為 10.6min，流速為 7.6kg/h 滯留時間為 6.9min，由此可知進料流量越低對於其平均滯留時間有增加的作用。因此滯留時間越久脫揮效率越好。

5.2 不同基材實驗

不同基材物質主要是影響可揮發性物質與高分子溶液之間的亨利常數值及擴散係數數值，其中亨利常數值 k_{wi} 是以式 (5.8) 所計算得知。圖 5.12 為不同基材以脫揮效率對脫揮段升溫做一比較。實驗結果顯示基材的影響並不大但還是約可看出 Henry law 常數值大者脫揮效率較高。乃因為平衡壓力會隨 Henry law 常數增加而增加，由此其壓力驅動力 $superheat (SH_0)$ 也越大。

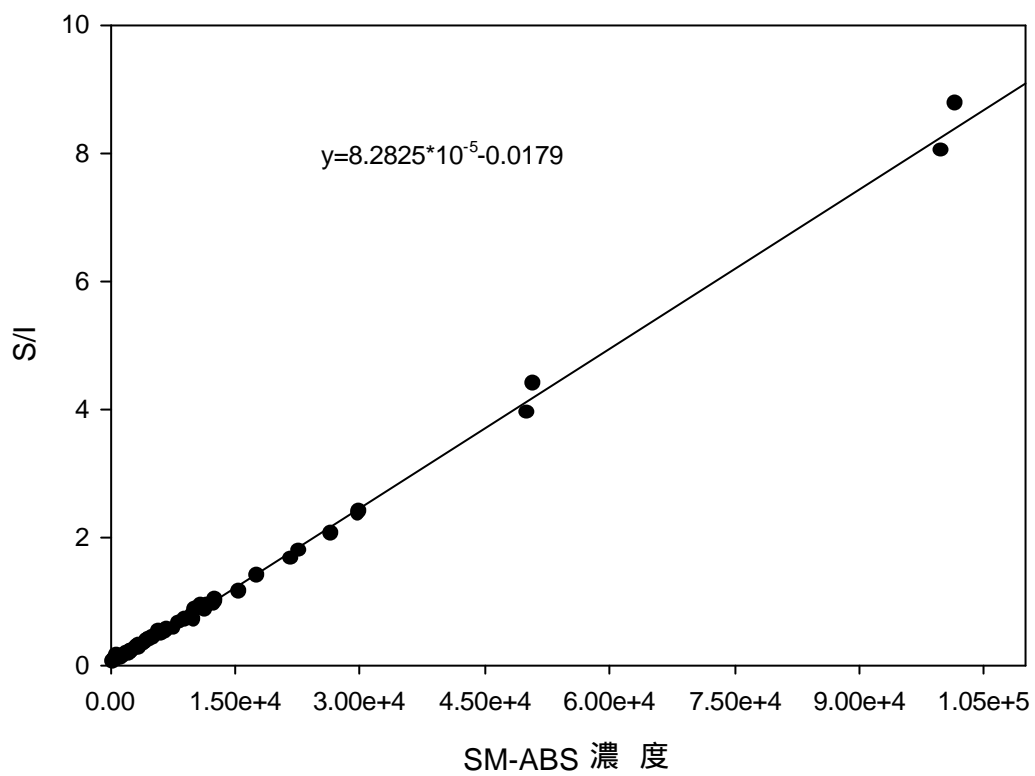


圖 5.1 ABS 溶液濃度 GC 校正圖

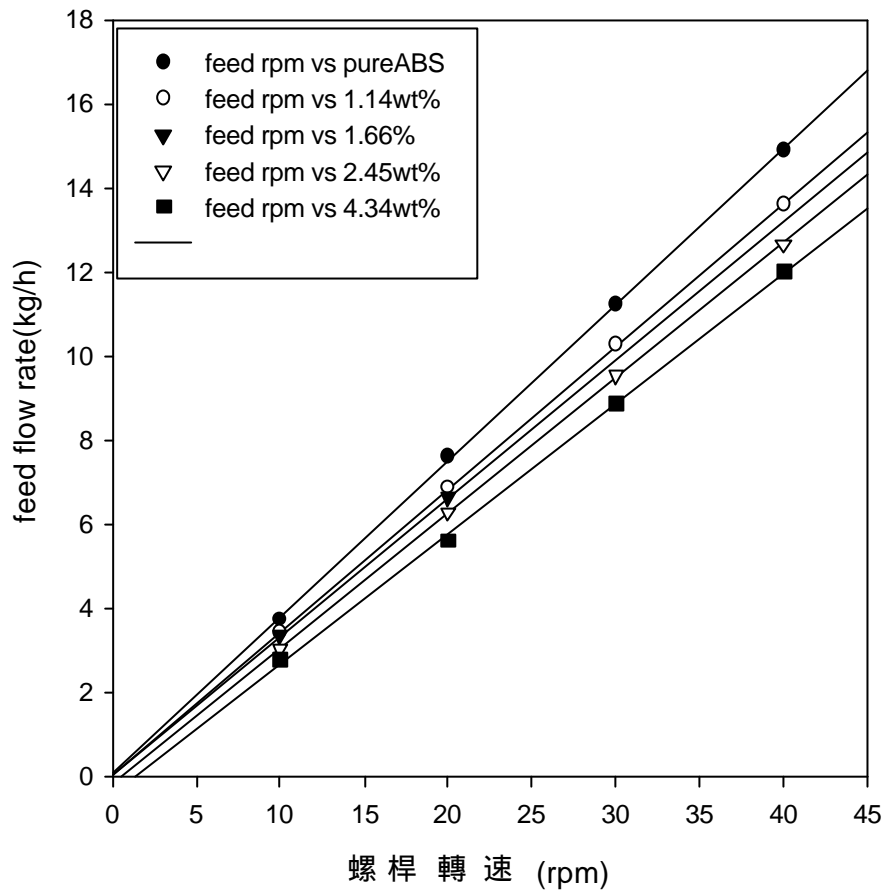
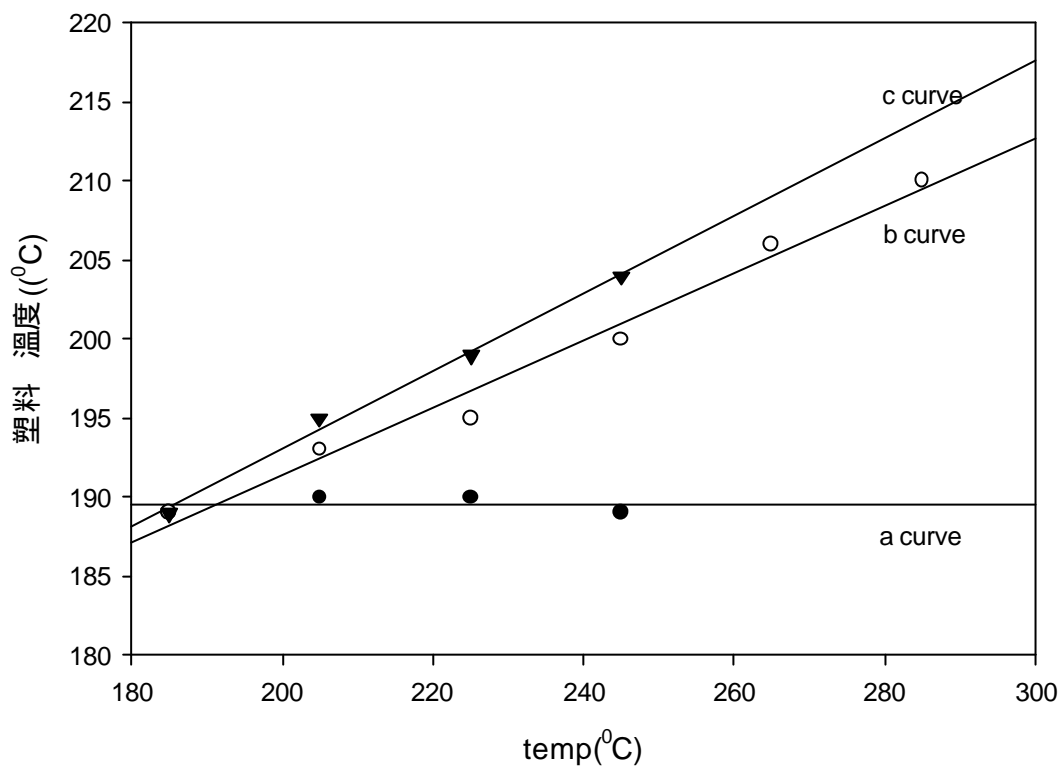


圖 5.2 不同苯乙烯-ABS 溶液濃度之雙螺桿進料流量校正圖



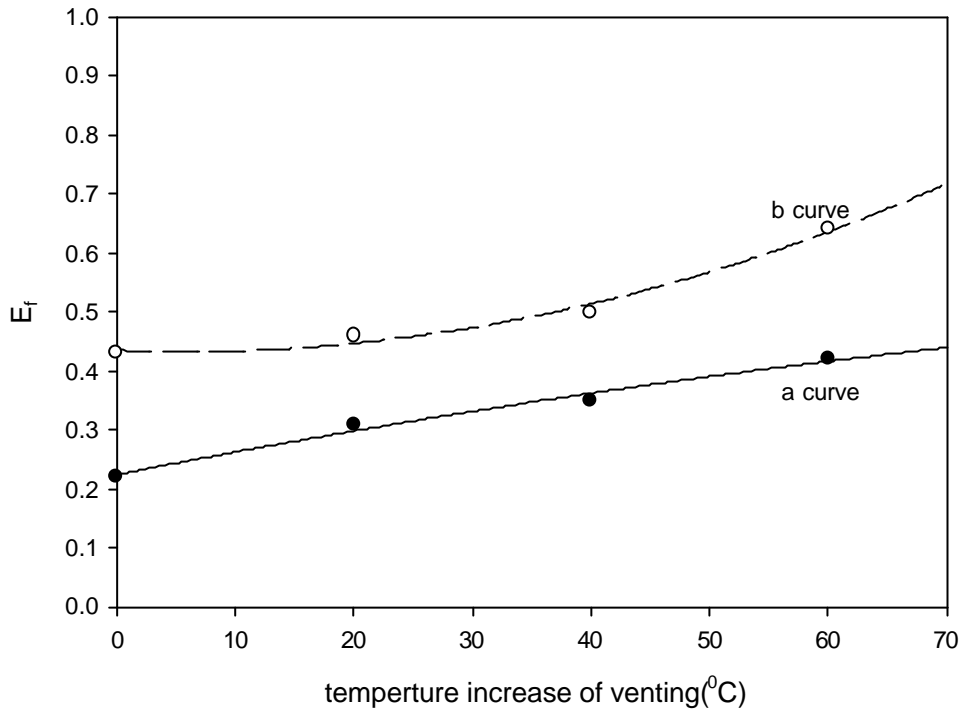
note:

a curve:temperature increase of stage7,stage8 and venting.

b curve:tmperature increase of stage8 and venting.

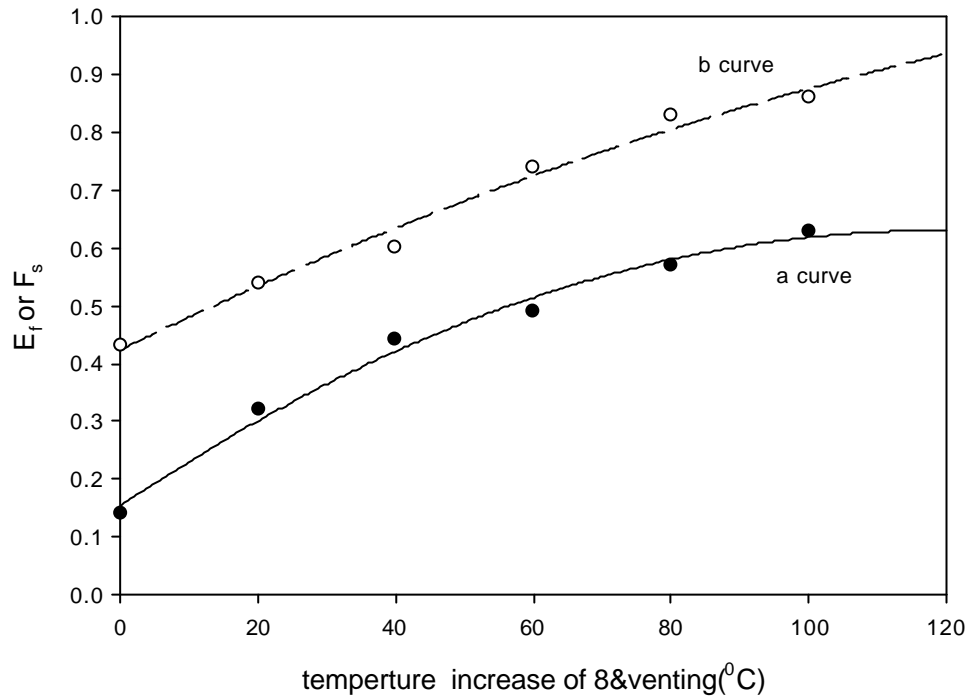
c curve:temperature increase of venting

圖 5.3 增溫對脫揮段高分子溶液溫度的影響



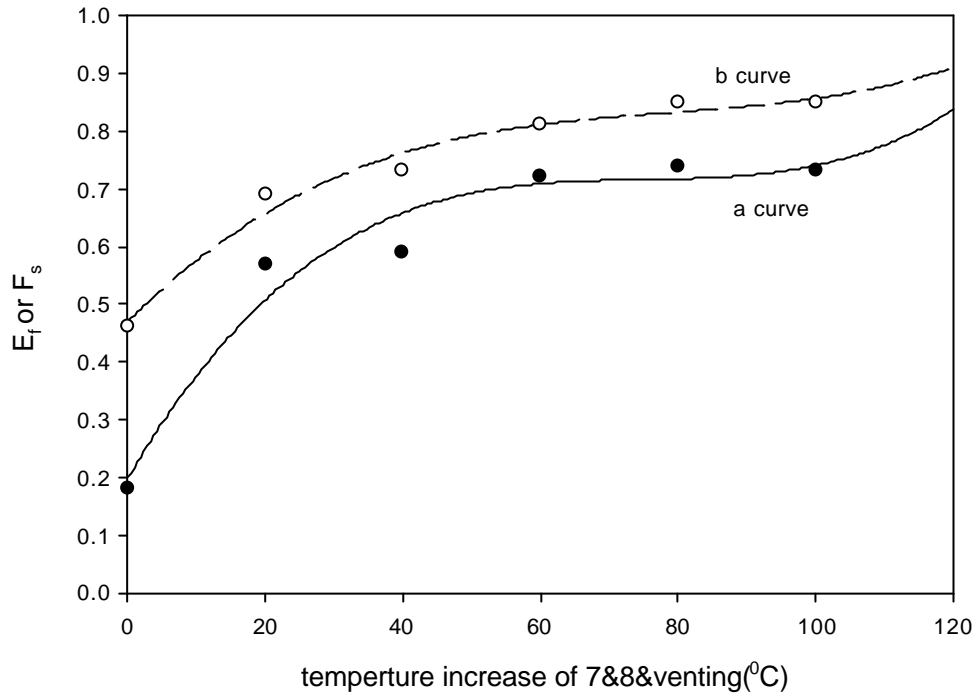
note:
 a curve:operated at atmosphere.
 b curve:operated at 60cmHg vacuum.

圖 5.4 進料流量 5kg/h 及螺桿轉速 100RPM, 脫揮段升溫對脫揮效率之關係圖



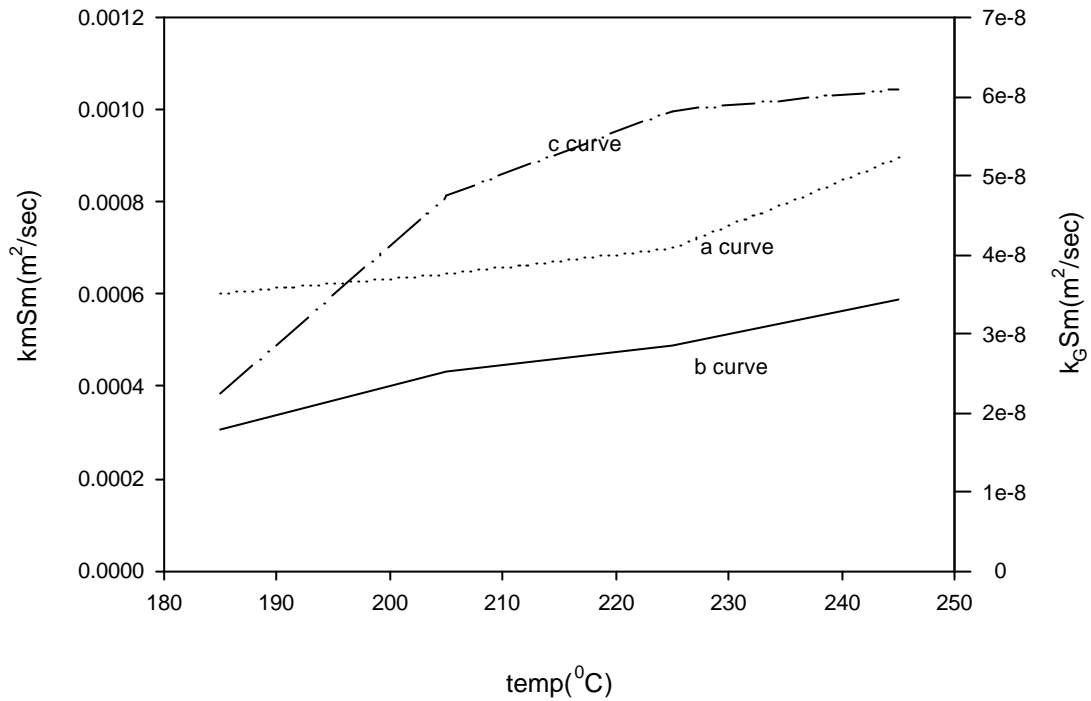
note:
 a curve:operated at atmosphere.
 b curve:operated at 60cmHg vacuum.

圖 5.5 進料流量 5kg/h 及螺桿轉速 100RPM，與第八段、脫揮段升溫對效率之關係圖



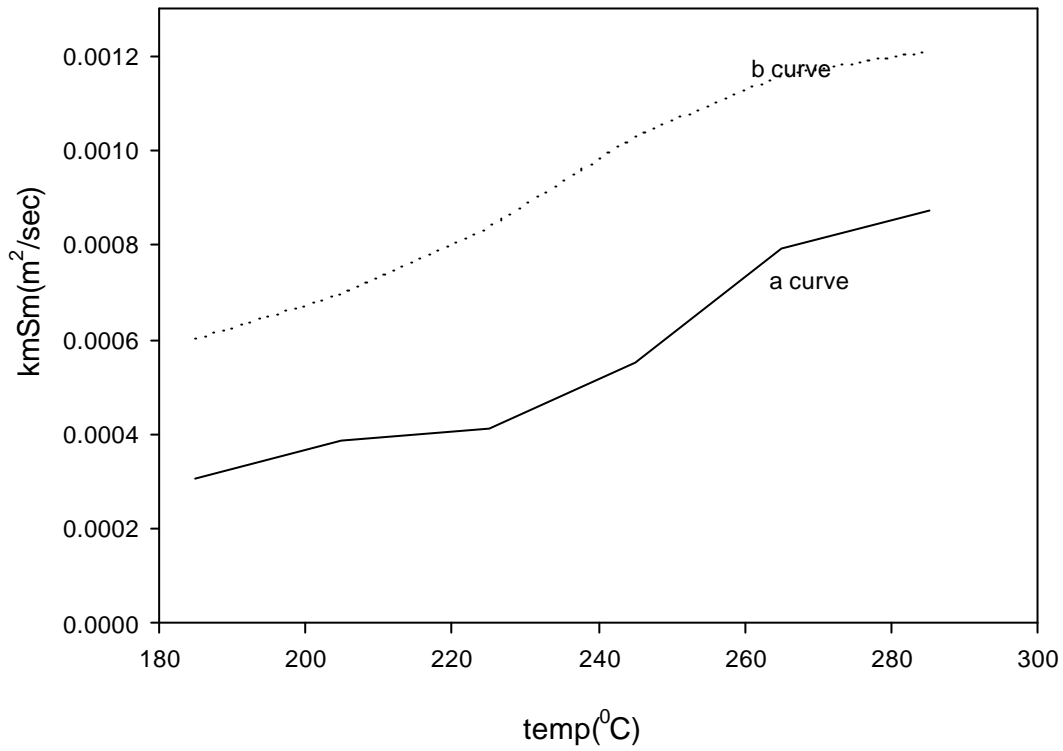
note:
 a curve: operated at atmosphere.
 b curve: operated at 60cmHg vacuum.

圖 5.6 進料流量 5kg/h 及螺桿轉速 100RPM，與第七段、第八段、脫揮段升溫對效率之關係圖



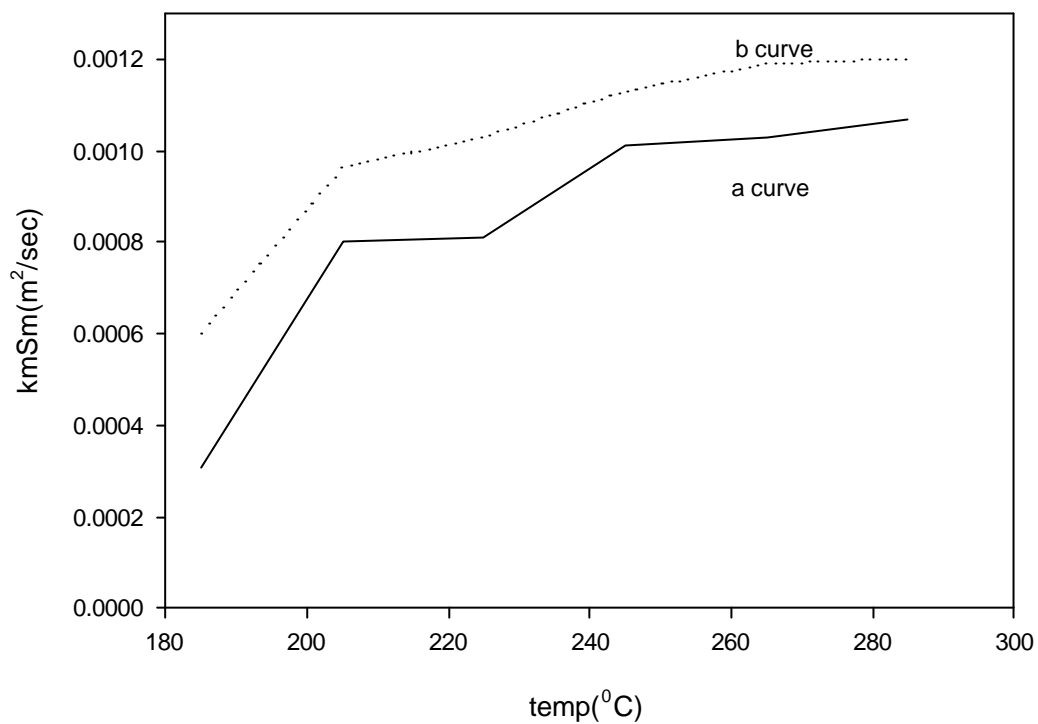
note:
 a curve: $(k_L S_m)$ operated at 60cmHg vacuum.
 b curve: $(k_{atm} S_m)$ operated at atmosphere.
 c curve: the value $(k_G S_m)$ of gas phase caculated by eq.(5.5).

圖 5.7 脫揮段溫度對脫揮段高分子溶液質傳係數與界面面積的關係



note:
 a curve:operated at atmosphere.
 b curve:operated at 60cmHg vacuum.

圖 5.8 第八段和脫揮段溫度對脫揮段高分子溶液質傳係數與界面面積的關係



note:
 a curve:operated at atmosphere.
 b curve:operated at 60cmHg vacuum.

圖 5.9 第七段、第八段和脫揮段溫度對脫揮段高分子溶液質傳係數與界面面積的關係

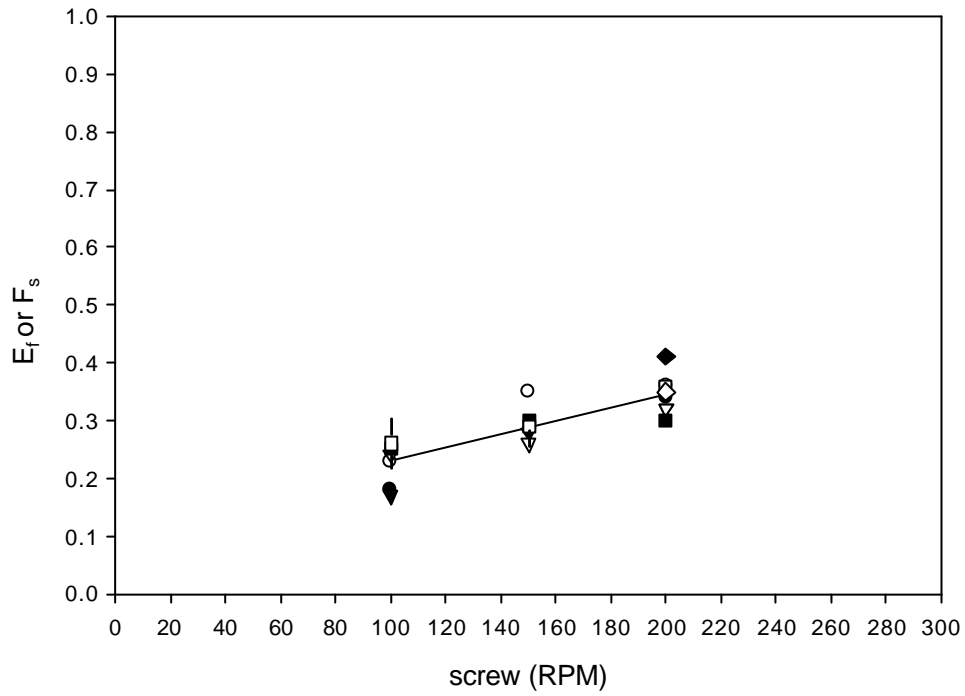


圖 5.10 為真空度 60cmHg 和進料流量 5kg/h 下，螺桿轉速對脫揮效率之圖

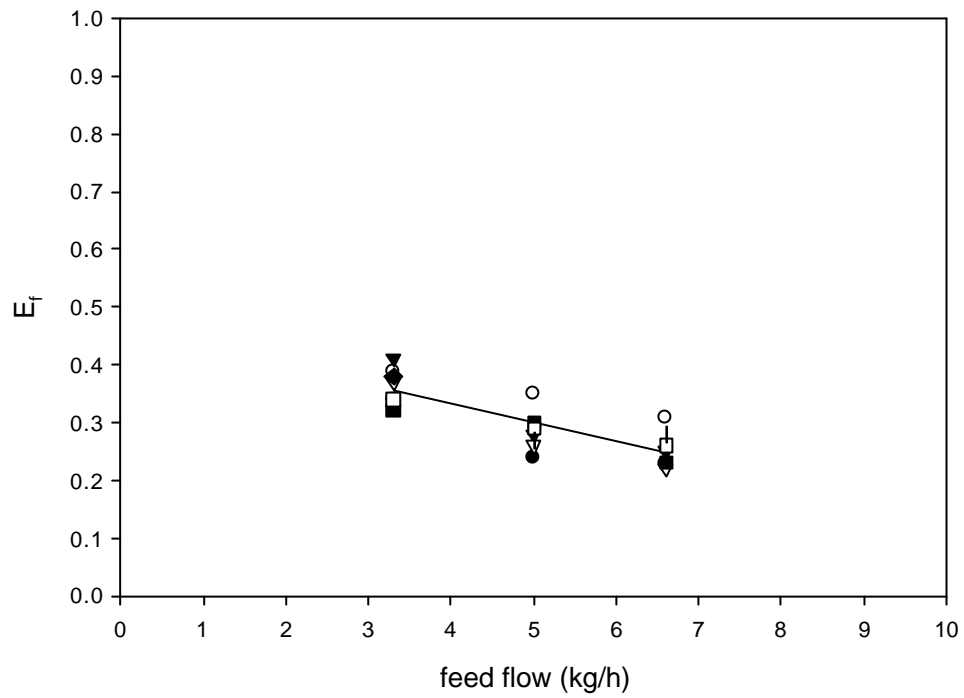


圖 5.11 為真空度 60cmHg 和進料流量 5kg/h 下，進料流量對脫揮效率之圖

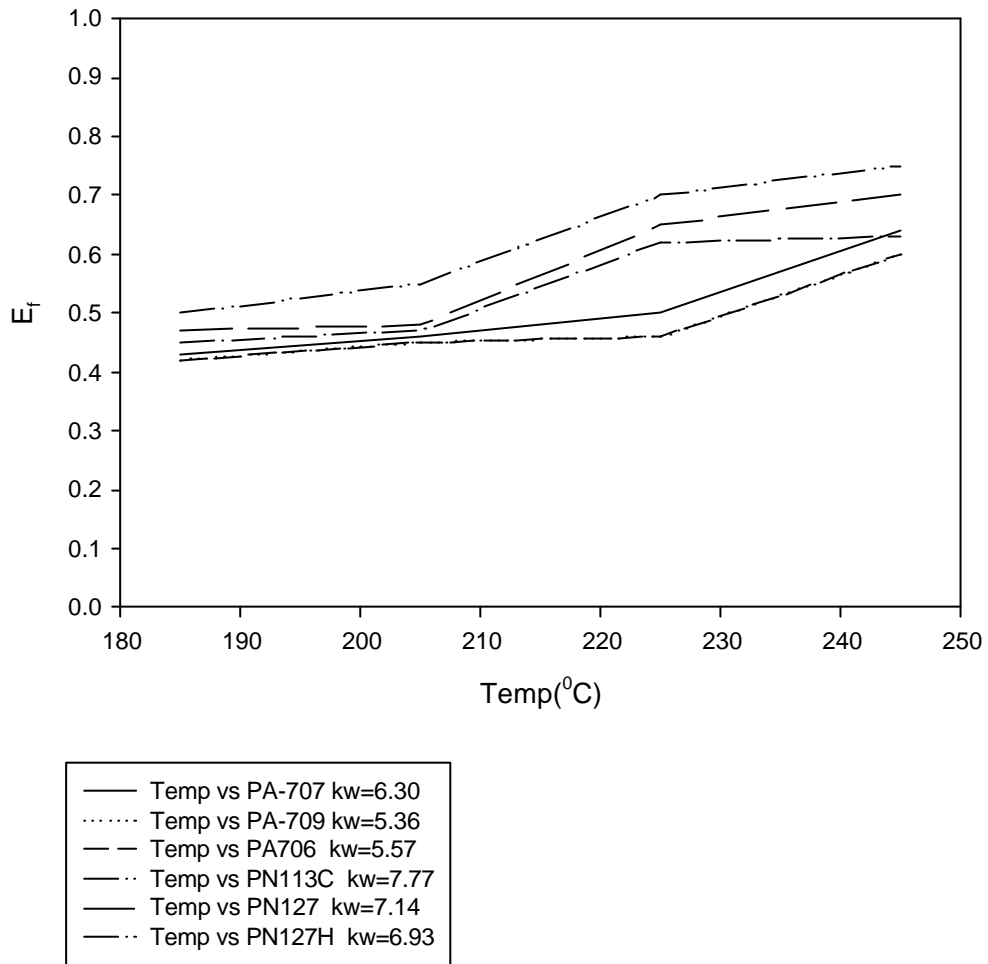


圖 5.12 不同亨利常數值之基材的脫揮效率對脫揮段升溫圖

陸、結論

同向式雙螺桿在過去 40 年已普遍地被研究。高分子脫揮也有許多學者紛紛相繼探討。在本研究中，我們探討在雙螺桿中的各參數對其脫揮效率的影響，以便獲得較佳的操作條件。

本研究之雙螺桿脫揮實驗是進行於稀薄高分子溶液中。在脫揮段中，長徑比長徑比與高分子溶液的表面張力、黏度和平均滯留時間等條件的限制下，造成在本研究的實驗操作下，脫揮質傳會以 *diffusing film* 模式為主。進而吾等可假設本研究之交聯式同向式雙螺桿押出機之脫揮模式趨於 *dussion film model*。

脫揮實驗主要以下列幾個部分進行討論：

1. 壓力的影響

在常壓下高分子溶液的脫揮會受到氣相中的質傳而影響，在常壓及 60cmHg 質傳係數與界面面積的乘積為 $3.1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$ 及 $6.0 \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$ 。以阻率關係推算其氣相質傳係數與界面面積的乘積 ($k_G S_m$) 為 $2.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{sec}$ 。在真空狀態下，是以真空壓力是用以維持其驅動力，是以操作壓力越低越好。

2. 溫度的影響

而在增溫實驗中，二段增溫在常壓及 60cmHg 質傳係數與界面面積的乘積為 $3.1 \quad 8.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$ 及 $0.6 \quad 1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{sec}$ 。三段增溫在常壓及 60cmHg 質傳係數與界面面積的乘積為 $0.3 \quad 1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{sec}$ 及 $0.6 \quad 1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{sec}$ 。其氣相質傳係數與界面面積的乘積($k_G S_m$)更小為 $1.1 \quad 4.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{sec}$ 。增溫之能量皆供給於氣相之可揮發性物質之移除速率。以本實驗中情況實際推論以三段升溫 40 度為佳。

3. 螺桿轉速的影響

螺桿轉速主要會影響曝露時間，即曝露表面的更新速率，以本實驗中顯示螺桿轉速越快越好，最好在 200RPM 以上為較佳螺桿轉速。本實驗之 45/45 螺桿元件計算之界面面積為 0.2309 m^2 且曝露時間為 0.0358 sec ，60cmHg vacuum 的質傳係數為 $2.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{sec}$ 。

4. 進料流量的影響

進料流量主要會影響雙螺桿押出機中的填充度，進而影響其滯留時間，而滯留時間越長對脫揮效率越好。以本實驗中進料情況實際推論以進料 $2 \quad 3 \text{ kg/h}$ 為最佳進料量。

5. 基材的影響

不同基材物質主要是影響可揮發性物質與高分子溶液之間的 Henry law 常數值及擴散係數數值。而本實驗之結果顯示，其脫揮效率會隨 Henry law 常數之增加而增加。

柒、參考文獻

1. 朱林杰等,中國高分子溶液, 13, 90(1999)。
2. 倪家慶,碩士論文,東海大學化工所,民國八十八年。
3. 詹訓誌,碩士論文,東海大學化工所,民國八十九年。
4. 衛署食字第 8246254 號公告增修訂 - 食品器具、容器、包裝衛生標準。
5. Albalank R.J., and Tadmor Z., *AIChE Journal*, 33, 80(1987).
6. Alexander T., and Yeshayhu T., *AIChE Journal*, 39, 359(1993).
7. Alexander T., and Yeshayhu T., *AIChE Journal*, 40, 670(1994).
8. Barlow E. J., and Langlois W. E., *IBM J. Res. Dev.*, 6, 329(1962).
9. Biesenberger J. A., *Polym. Eng. Sci.*, 20, 1015 (1980).
10. Biesenberger J. A., and Kessidis G., *Polym. Eng. Sci.*, 22, 82 (1982).
11. Biesenberger J. A., and D. H. Sebastian, *Principles of polymerization engineering*, Wiley, New York(1983).
12. Biesenberger J. A., and Lee S.T., *Polym. Eng. Sci.*, 26, 982 (1986).
13. Biesenberger J. A., and Ahau-Tarng Lee, *Polym. Eng.*

- Sci.*, 27, 510(1987).
14. Biesenberger J. A., and Lee S.T., *Polym. Eng. Sci.*, 29, 782 (1989).
 15. Bigio D., and Wang K., *Polym. Eng. Sci.*, 23, 2832 (1996).
 16. Blander M., and Katz J. L., *AIChE Journal*, 21, 833(1975).
 17. Booy M. L., *Polym. Eng. Sci.*, 18, 973(1978).
 18. Collins G. P., Denson C., and Astarita G., *AIChE Journal*, 31, 1288(1985).
 19. Coughin R.W. and Canevari G. P., *AIChE Journal*, 15, 560(1969).
 20. Coughin R.W. and Canevari G. P., *AIChE Journal*, 16, 881(1970).
 21. Curry J., Kiani A., and Dreiblatt A., *Intern. Polym. Process.*, 6 , 148(1991).
 22. D. W. Van Krevelen, *Polymer of polymers their estimation and correlation with chemical structure*, Elsevier, New York(1976).
 23. Eric A.G., *Polymer process engineering*, PTR Prentice Hall, New Jersey(1994).
 24. Eric B., and Crederic B., *Polym. Eng. Sci.*, 39, 315(2000).
 25. Ess J. W. and P.R. Hornsby, *Plast. Rubber Proc. Appl*, 8,147(1987).

26. Fisher J. C., *Appl. Phys.*, 19, 1062(1948).
27. Forster R. W., and Lindt J. T. , *Polym. Eng. Sci.*, 30, 621(1990).
28. George C. C., *Analyt. Chem.*, 36, 2282(1964).
29. George W. R., *AIChE Journal*, 16, 879(1970).
30. Herman H., *Chem. Ing. Tech.*, 38, 25(1966).
31. Hudgin D. E., *Mixing in Polymer Processing*, Marcel Dekker, New York(1991).
32. Latinen G. A., *Adv. Chem. Ser.* , 34, 235(1962).
33. Mahendra D. B., *Plastics polymer science and technology*, Wiley, New York(1982).
34. Mehta P. S., Valsaamis L. N., and Todmor Z, *Polym. Proc. Engin.*, 2, 103(1984).
35. Misovich M. J., and Grulke E.A., *Polym. Eng. Sci.*,27, 303(1987).
36. Morand L., and Gou-Hua Hu, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 676(1996).
37. Mose F, and Zhihui Z, *Polym. Eng. Sci.*, 40, 1350(2000).
38. Newman R. E., and Simon R. H. M.,*A Mathematical Model Of Devolatilization Promoted By Bubble Formation*, 73rd Annual AIChE Mtg., Chicago(1980).
39. Ning He Wang, *Polym. Eng. Sci.*, 40, 1833(2000).
40. Padberg G., *Fundamental Principles Of Polymer Devolatilization* ,VDI-Verlag GmbH, Dusseldorf(1980).
41. Ramon J. A., and Tadmor Z., *AIChE Journal*, 36,

- 1313(1990).
42. Ramon J. A., *Polymer devolatilization*, Marcel Dekker , New York (1996).
 43. Rauwendaal C., *Polymer Extrusion*, Hanser, New York(1986).
 44. Roberts G.W., *AIChE Journal*, 16, 878(1970).
 45. Russell J. N, and Richard K. S ,*Advances polymer technology*, 3, 6(1984).
 46. Secor R. M., *Polym. Eng. Sci.*, 26, 647(1986).
 47. Theodore G, S., and Chi-tai Yang, *Ind. Eng. Chem.Res.*, 37, 1464 (1998).
 48. Simon R. H. M., *Flash Evaporators And Falling Strand Devolatilizers*, Hanser Publishers, New York(1983).
 49. Tadmor Z., E. Broyer and C. Gutfinger, *Polym. Eng. Sci.*, 14,660(1974).
 50. Tadmor Z. and C.C.Gogos (ED.), *Principles Of Polymer Processing* , Wiley, New York(1979).
 51. Todd D. B., *Polymer devolatilization* ,Proc. SPE' s 32nd ANTEC, San Francisco(1974).
 52. Todd D., *Polym. Eng. Sci.*, 15, 427(1975).
 53. Valsamis L.N., and Canedo E. L., *Intern. Polym. Proc. IV*, 4, 247(1989).
 54. Vrentas J. S.and Duda J.L., *J. Poly. Sci. Part B: Poly. Phys.*,15,403(1977).
 55. Vrentas J. S., and Duda J.L., *J. Appl. Polym. Sci.*,30,

4499(1985).

56. White J. L., *Twin Screw Extrusion: Technology and Principles*, New York(1991).
57. White J. L., and Z. Chen ,*Inter. Polym. Process.*, 4, 310(1994).
58. Wohlfarth C, *Vapour-liquid equilibrium data of binary polymer solution*, *Physical sciences data*, purlizlier 44 (1994).

簡 歷

姓 名：王 美 玲

籍 貫：台灣省新竹縣

出生年月日：民國六十四年一月十一日

學 歷：淡江大學化學工程學系(1997)
東海大學化學工程研究所(2001)

經 歷：東海大學化學工程學系助教(1999)