

# 尼龍 12 彈性體延伸薄膜之探討

Oriented Film Properties of Nylon 12 Elastomer

劉弘仁

Hung-Jen Liu

工業技術研究院

Industrial Technology Research Institute

chierlyliu@itri.org.tw

## 摘要

本研究利用雙螺桿押出機押出尼龍 12 彈性體薄膜，並進行不同倍率雙軸延伸，研究薄膜熱性質與結晶取向關係。首先使用示差掃描量熱儀進行熱性質分析，並探討尼龍 12 彈性體結晶動力學。再來分析雙軸延伸尼龍薄膜之性質，包括光學性質、氧氣穿透率及水蒸氣穿透率，以及探討薄膜之延伸與結晶度之間的關係。

**關鍵字：**尼龍 12, 彈性體, 雙軸延伸, 結晶

## Abstract

In this study, Nylon 12 elastomer film was casted by twin screw extruder and followed by bi-axially stretching with various ratios. In the first part, the thermal properties and crystallization kinetics were analyzed by measuring the heat flow in the adiabatic process by using differential scanning calorimetry (DSC). Furthermore, the properties of BOPA film were analyzed including optical properties, oxygen transmission rate (OTR), water vapor transmission rate (WVTR) and the relationship among the stretching and the crystallinity.

**Keywords :** Nylon 12, Elastomer, Bi-Axially Orientation, Crystallization

## 前言

雙軸延伸薄膜(Bi-axially Oriented Film)製程在工業上極具代表性,並且在多種樹脂上皆有相關應用,包含 BOPP、BOPET、BOPA、BOPPS 及 BOPVDF 等等,其中 BOPA 薄膜在高性能應用上佔有很重要的角色。相較於 BOPP 或 BOPET, BOPA 薄膜具有更高的抗衝擊、韌性、耐穿刺性、耐磨損性及氧氣阻隔性,並且對酸、鹼、油脂都有良好的抵抗力。主要應用於四大領域,包括食品包裝、化學用品包裝、藥品包裝與電子材料包裝。其中冷凍食品、蒸煮食品與液體產品等強調氣味阻隔性強,且重視包裝材質強度的食品包裝,都已開始採用 BOPA 薄膜,應用及市場相當廣大。現階段 BOPA 仍以 PA6 為主,然而,PA12 比 PA6 吸水率低、尺寸安定性好、熔點較低,因而加工成型容易,玻璃化溫度低、使用溫度範圍廣,低溫性能優良;耐油和化學藥品性好,能在 100°C 油中長期使用,在惰性氣體中長期使用溫度為 110°C;耐衝擊、耐磨擦、自潤滑性好,並有很好的抗衝擊性;相對密度較低,產品質輕。柔軟、化學穩定性好,適於製造柔軟性製品,故本次實驗 PA12 彈性體薄膜並與一般 PA6 薄膜做比較。

## 理論

雙軸延伸薄膜 [1-2]是指將高分子聚合物熔體通過具狹縫之模頭進行押出成片材或厚膜,接著在特定的溫度區間和速率下進行延伸製程,包含膜的機械方向與垂直方向(MD×TD),並經過適當的冷卻、熱處理或表面加工(如塗佈、電暈處理等)等特殊程序製成的薄膜。

在雙軸延伸薄膜的生產過程中,由於聚合物在 MD 與 TD 兩方向經過延伸,使得分子與鏈段的排列方式改變,因而造成延伸薄膜和未延伸薄膜的機械性質與結晶取向度(orientation)有很大的差異。經過雙軸延伸的塑膠薄膜在挺性與抗拉強度上會明顯的增加。延伸後的薄膜透明性、光澤度都會提高,而抗衝擊強度、耐彎曲性、耐寒及耐熱性也會有明顯的增加,一般氣體與水氣的阻隔能力也會提升。而經過表面加工後之薄膜可提升其利用性,包含平

整度、尺寸穩定性、耐磨損性的提高與熱收縮率的降低。

## 實驗

### 熱性質與結晶動力學分析

將尼龍 12 樹脂使用 TA DSC Q100 進行結晶動力學分析,升溫速率設定為 10°C/min 升至 250°C,恆溫 1 分鐘後,再以速率 37°C/min 降至不同之  $T_c$  點(130°C、135°C 及 140°C),並恆溫 10 分鐘,量測恆溫區間時之熱焓量(Heat flow)。絕熱熱性質分析:升溫速率設定為 10°C/min 升至 250°C,恆溫 2 分鐘後,再以速率 37°C/min 降至室溫,再重新以 10°C/min 加溫至 250°C,量測加熱區間時之熱焓量(Heat flow)變化。

### 薄膜押出及雙軸延伸

選擇尼龍 12 彈性體樹脂(EVONIK E55-S3),利用裝置 T 型模頭之雙螺桿押出機以 248°C 進行薄膜押出。接著,將尼龍 12 薄膜於 135 °C 預熱條件下進行雙軸延伸 對角線速度 500 mm/min 進行 3x3 倍之 Machine direction (MD) 及 Transverse direction (TD)方向同步延伸。(TOYOSEIKI FILM STRETCHING TESTER XGH-S 雙軸延伸機)

### 延伸薄膜性質分析

雙軸延伸尼龍薄膜之氧氣穿透率(Oxygen Transmission Rate, OTR)使用 Mocon OX-TRAN® Model 2/21 於 50cm<sup>2</sup> 薄膜面積下,按照 ASTM D3985 之標準做氧氣穿透率(OTR)量測。BOPA12 薄膜之晶體微結構使用 Bruker AXS NANOSTAR SAXS 系統與 1.542Å 波長之 X 光源(Cu K $\alpha$  radiation)進行分析。廣角部分使用 FUJIFILM FLA-700 顯影板(2000x2000 pixel)裝置在 50 mm 處進行偵測,可得  $2\theta$  介於 3.6°~ 45°區域之訊號。小角部分使用 VANTEC-2000 偵測器(2048x2048 pixel)裝置在 1070 mm 處進行偵測,可得  $2\theta$  介於 0.1°~3.2°區域之訊號。

## 結果與討論

熱性質分析

尼龍 12 彈性體樹脂(E55-S3) 使用 TA DSC Q100 進行熱性質量測，得到其溫度跟熱焓的關係圖(圖 1)。由圖 1 指出尼龍 12 彈性體樹脂之結晶度約為 11.9%，而結晶度的計算如下(PA12 之熱焓為 245 J/g)：

$$H_m - H_{cc} / H_{total} = \text{Crystallinity (\%)}$$

而結晶溫度峰值為 123°C。此外，在 130、135 及 140°C 下做恆溫結晶分析，可以看出材料隨著溫度差異之結晶趨勢及生長方式(圖 2 及圖 3)。隨著越接近結晶溫度，材料的結晶半生期越來越短，如下表 1。另外，結晶生長方式偏向二維(片狀)，Avrami 指數 n 可大略指出結晶生長方式，然而非整數 n 的出現是均相成核與異相成核同時存在，或者是成核有時間依賴性造成。而在非恆溫分析中，將 PA12 完全熔融，再以每分鐘 5°C/10°C/37°C 之降溫速度降至室溫，可看出在不同溫度下材料結晶半生期(圖 4)，降溫速度越快結晶半生期越短，自 2.67 分(5°C/min)降至 0.62 分(37°C/min)。

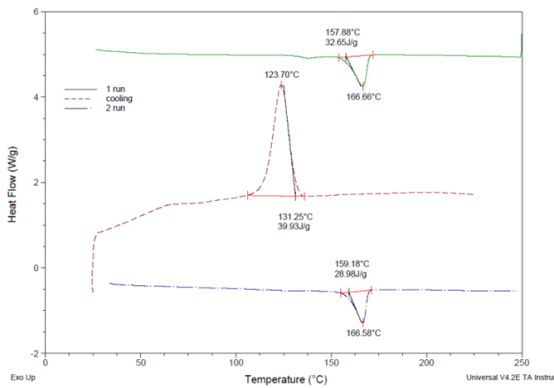


圖 1 PA12E 之熱性質分析

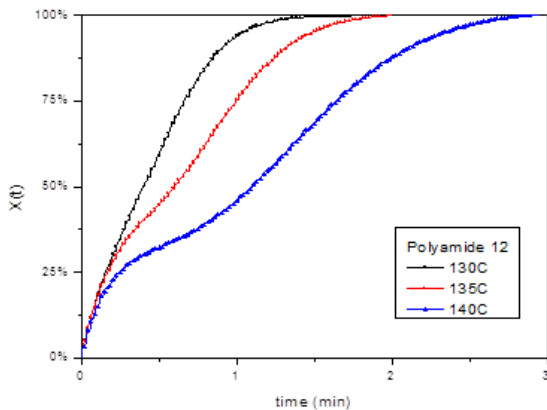


圖 2 PA12E 之恆溫結晶動力學

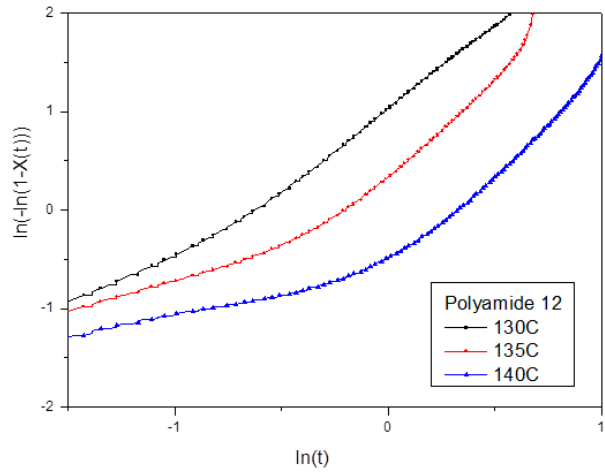


圖 3 PA12E 之 avrami number

表 1 PA12E 之結晶參數

Temperature(°C)	n value	KA	Half time (min)
130	1.72	1.02	0.4
135	1.81	0.39	0.6
140	2.06	0.07	1.1

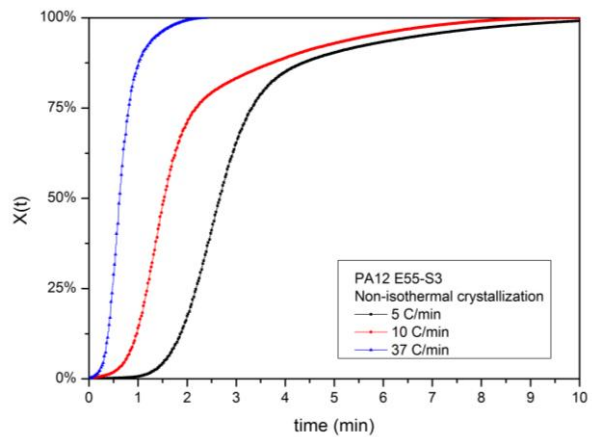


圖 4 PA12E 之非恆溫結晶動力學

延伸尼龍薄膜性質探討

利用雙螺桿押出機將尼龍 12 彈性體進行單層押出，並用金屬滾輪進行高速冷卻，收取幅寬 12cm 之薄膜一卷，將 PA12E 薄膜進行不同拉伸比例(MD×TD)的雙軸延伸，其中○:Good △:Fair ×:Poor，結果如表 2。從表 2 看出 PA12E 薄膜可以達到 3×3 或是以上的倍率，並擁有極高的成功率，其中延伸速度自 200mm/min、300mm/min 至 500mm/min 結果都相同，溫度在本實驗中測試為 135°C，但 115-135°C 區間都可得到一樣的延伸結果。

表 2. PA12E 薄膜之延伸性分析

PA12	MD			
	2	2.5	3	3.5
2	○	○	○	△
2.5	○	○	○	△
3	○	○	○	×
3	△	△	×	×

相較於 PA6 薄膜而言，可 3x3 達到高成功率延伸的 PA12E 具有更優秀的延伸性。利用霧度計及氧氣穿透率測定儀來針對 BOPA12 薄膜作性質測定，結果如表 3，可以看出厚度為 25  $\mu\text{m}$  之 BOPA12 薄膜具有優良的透明度以及等同一般尼龍 6 薄膜之阻氣性能(普通尼龍雙軸延伸膜之氧氣穿透率約為 20-40  $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ )，然而水氣的阻隔性較差，穿透率約為 1129  $\text{g}/\text{m}^2\text{-day}$ (一般 PA6 約為 170-220  $\text{g}/\text{m}^2\text{-day}$ )。延伸之結果照片如圖 5。

表 3. BOPA12 光學性質與氧氣穿透率(OTR)

性能	BOPA 25 $\mu\text{m}$
Transmittance (%)	86
Haze (%)	8
Oxygen Transmission Rate ( $\text{cc}/\text{m}^2\text{-day}$ )	28
Water Vapor Transmission Rate ( $\text{g}/\text{m}^2\text{-day}$ )	1,129



圖 5. 雙軸延伸膜

探討在不同延伸比例下，BOPA12 薄膜的結晶變化及 lamella size 的差異，總共分成六組，自不延伸(1x1)、2x1、3x1、4x1、3x2 到 3x3，分別測其 lamella size，結果如圖 6。由結果可知，在未延伸的 PA12E，lamella size 較小，層層之間結構較為

緊密，而延伸前後約略在 9.6-13.8 nm 左右(表 4)。此外也進行了延伸前後薄膜的廣角(WAXS)及結晶度分析(圖 7、圖 8 及圖 9)，結果指出，延伸的比例對於薄膜整體結晶度沒有太大影響，結晶度皆於 12-15%附近。而廣角分析中，於 21.4°之結晶明顯(001 晶面， $\gamma$  type)而在延伸後分別在 5.7°及 11.2°有訊號產生，推測是延伸造成分子列排列規整引導出不同型式的結晶。整體而言 BOPA12 薄膜具有優秀的透明度、氧氣阻隔性以及較高的延伸性，適合做為包裝等多種用途。

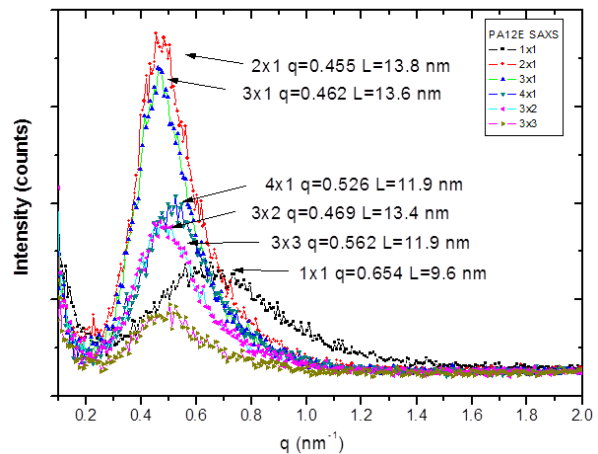


圖 6. BOPA12 薄膜結晶層間距差異

表 4. BOPA12 lamella size 與延伸倍率之關係

Drawn ratio	Lamella size (nm)	Crystallinity (%)
1x1	9.6	15.79
2x1	13.8	14.81
3x1	13.6	13.75
4x1	11.9	-
3x2	13.4	12.57
3x3	11.9	15.79

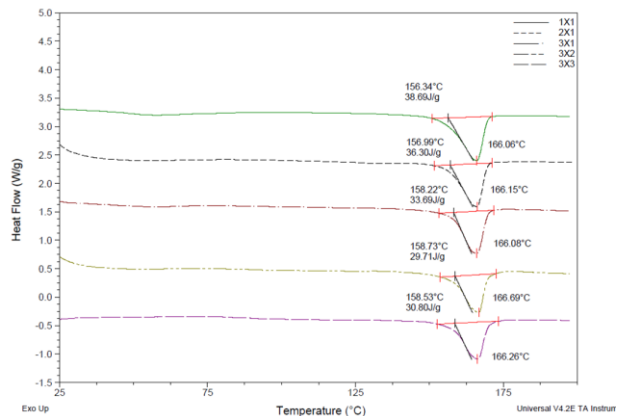


圖 7. BOPA12 薄膜結晶度

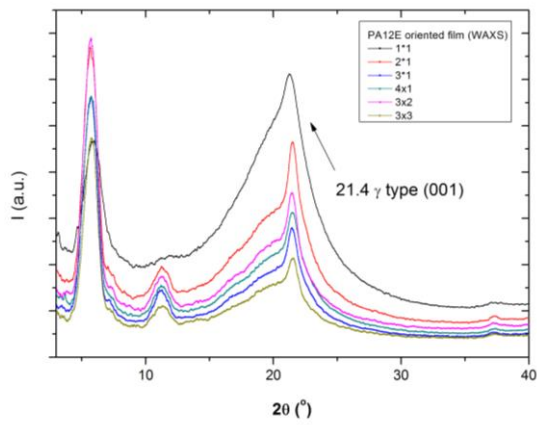


圖 8. BOPA12 之 SAXS 分析

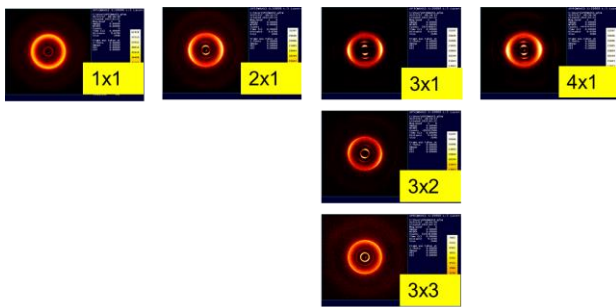


圖 9. BOPA12 之 WAXS 分析

## 結論

本研究探討 PA12E 之性質分析，並進行雙軸延伸製程 BOPA12，結果顯示，薄膜結晶度不高，延伸性好，且透明度及氧氣阻隔性優異，適合做為包裝等應用之膜材，是很有潛力的產品。

## 參考文獻

1. 尹燕平，双向拉伸塑料薄膜，北京化學工業出版社。
2. Nie, H-Y, *Polymer* 41.6: 2213-2218. (2000)