

RRPB89091347 (4 .P)

行政院國家科學委員會專題研究計

應用類神經網路與遺傳法則在奈米 Nylon 6 與 ABS 合膠系統之最佳化研究

計畫編號：NSC 89-2214-E-034-002

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：陳文智 中國文化大學化工系

共同主持人：賴森茂 中國文化大學化工系

一、中文摘要

本計畫應用類神經網路與遺傳法則在奈米 Nylon 6 與 ABS 合膠系統之最佳化研究。類神經網路模式的建立是用來建立奈米 Nylon 6 (Nano-Nylon 6) / ABS 合膠系統之機械性質模式。藉由所建立之模式，來進行預測系統之機械性質並試圖找出合膠組成之最佳比例。本計畫以奈米 Nylon 6 與 ABS 合膠系統為對象來進行模擬的研究，由測試的結果可了解 Nano-Nylon 6 / ABS 二合膠系統之差別，並進行最佳組成及其機械性質之探討。

關鍵詞：奈米尼龍 6，聚丙稀晴-丁二烯-苯乙烯樹脂，類神經網路

Abstract

This study focuses on the optimizing technology for the reactive blend of nano-Nylon 6 and ABS by using neural networks and genetic algorithms. A neural network system is developed to estimate the mechanical properties of Nylon 6/clay (Nano-Nylon 6) blended with ABS. Results of the study are presented to demonstrate the ability of the proposed method on the Nano-Nylon 6 / ABS blends with compatibilizers.

Keywords: Nano-Nylon 6, ABS, compatibilizer, neural network

二、緣由與目的

近年來高分子複合材料 (Nanocomposite) 在學術界及工業界均受到許多之重視【1-4】，此種系統主要兼取高分子及無機填充物之特性，並將無機

填充物均勻的分散在高分子基材中。由於分散的 scale (尺寸大小) 近於奈米 (Nanometer) 之比例且所添加之量較低 (約在 5% 以下)，因此所形成之複合材料在分子特性之方面不因填充物之添加而下降太多；反而是由填充物之有效分散在極微小的 scale 而有效增加了填充物之特性。以 Nylon 6 (尼龍 6) 為例，最早於 1993 年日本的豐田中央研究所 (Toyota Central Research) 提出以單體插層 (Intercalation) 於黏土 (clay) 間，在行聚合【5-6】。藉此方式可使黏土均勻分散於 Nylon 6 之基材中，不會有傳統分散之缺點如聚集 (Aggregate) 等現象。因此在低填充量時便能達到傳統高填充量所得之性質，例如剛性、硬度及耐熱性等。同時比重也較輕。另外在加工性部分，由於含有之填充物比例較低，使得粘度之變化不如 Nylon 6、玻璃纖維等複合材料為大，且流動性佳，可以在一般加工成形設備中製備成品。其產品應用包含了電子零件，交通運輸 (如連接器、空氣導流器等)。市場規模正逐漸擴大中。

由於奈米級高分子複合材料為近年開發之產品，因此在應用上受到相當的矚目，尤其是奈米 Nylon 6 系列合膠摻配，可藉由無機填充物及兩種特性互補之合膠來達到一定之品質要求。在過去，Nylon 系列相當活躍之領域包含了彈性體與 Nylon 之合膠。此合膠系統之目的在兼取 Nylon 之優良機械性質，及彈性體之韌性。然而兩者相容性是達到均勻合膠之主要因素，因此通常加入相容劑 (Compatibilizer) 或在混合時藉由共聚物之形成幫助兩者混練均勻成為反應合膠 (Reactive Blend)。這種彈性體包含了苯乙烯-氯化丁二烯-苯乙烯共聚合體接枝馬來酸酐 (SEBS-g-MA)【7-8】，乙烯-丙烯接枝馬來酸酐共聚合物 (EPR-g-MA)【9-10】，丙烯晴-丁二烯-苯乙烯共聚合物【11-12】等，其他亦有許多文獻回顧之發表【13-16】。Wu【9】在研究 Nylon 6 與 EPR-g-MA 系統中，表示界面張力 (Interfacial tension) 及流變性 (Rheology) 是控制分散粒徑大小及界面粘著之重要因素。並指出脆性、韌性、轉移溫度與

相容劑種類及含量有關，粒徑大小必須在一適當值 (Optimal Value) 方能達到最佳耐衝擊之機械性質。Paul [11] 也對 Nylon 6/ ABS 合膠探討形態學與機械性質之關係，並指出以苯乙烯馬來酸酐共聚物為相容劑時，增加劑量會使 ABS 之分散粒徑變小，但僅在一特定含量時，其韌性到達最高，過多的相容劑卻使韌性又下降。Lyu et. al [17] 以線性彈性破壞力學 (Linear Elasticity Fracture Mechanics) 方式解釋經表面處理之 CaCO_3 填充於 LDPE 線性低密度聚乙烯之增韌機構。並指出並非僅有彈性體方能增韌，高剛性之工程塑膠或泛用塑膠。因此將無機填充物及彈性體同時考慮時應可形成高剛性、高韌性及高耐熱合膠系統。

由於奈米高分子複合材料之開發正在起步，各種相關合膠及除了 Nylon 6 之外的奈米高分子也逐漸開發中。Unitika [18] 已商業化氟化雲母填充 Nylon 6 之奈米複材，並與 PPO、EPR 等進行合膠混練，結果顯示各種機械性質均較非奈米複材者為佳。但是對於合膠中各組成最佳比例、加工條件之最適化、形態學等未有系統性探討。因此本計劃擬以 Nylon 6 與國內生產量佔世界最大之 ABS 作合膠混練，並探討最佳組成及加工條件之最佳化等問題。

最佳化如此複雜的系統通常需包括兩個步驟：第一步驟是建立一個足以代表系統特性的模式，第二步驟則利用此一模式進行最佳化。觀此 Nylon 6 與 ABS 合膠混練系統其組成配方及加工條件組態各有其繁複的變化，若以質能平衡之數學模式定義則其工程浩大，費時甚久難以完成。所以，本計畫擬以類神經網路 (Neural Network) 利用實驗數據建立此系統之模式，因為類神經網路是一個全體性函數近似器 (Universal-function Approximator)，其運算效率與準確性在文獻上亦多有應用成功的例子 [19-21]。在完成類神經網路模式後即可進行最佳化搜尋，為避免搜尋的結果落入局部極點，本計畫擬以遺傳演算法則 [22-23] (Genetic Algorithm) 搜尋整體最佳解，以獲取最佳組成及加工條件。

三、結果與討論

在本章將簡單地介紹本計畫中所使用的神經網路模式理論與遺傳演算法則。

類神經網路是由許多功能類似的處理單元

(processing element or neuron) 所組成，這些處理單元間彼此互相連結而構成複雜的網路，並且每一個處理單元之間又有著控制訊號強弱的鍵值 (connective weight)，知識就分散地存在這些鍵值上。這些知識是經由‘訓練’以後才能獲得，在這些訓練的過程中，類神經網路將相關的輸入輸出數據、圖型等資訊，經由調整鍵值的大小後，產生分類、歸納、關聯、總合等認知上的關係。因此，類神經網路具有很大的潛力來表現複雜的行為 [24-25]。

類神經處理單元因模擬腦神經細胞而具有下列三項功能：(1) 接受外界或來自其他處理單元的訊號，此訊號經相關處理後而得到活化能量 (activation level)；(2) 將此活化能量經一轉換函數 (transfer function) 運算；(3) 再將運算之結果，經鍵值加權後送至其他處理單元。這些處理單元經過層層排列，相互連結而成為多層式網路。典型的多層式網路由輸入層、隱藏層 (可以不只一層) 與輸出層所組成。

而值得注意的是，在此輸入層之處理單元僅將輸入訊號傳送至其他處理單元，未經轉換函數的運算。各層中每一處理單元所接受之輸入訊號雖然相同，但每一單元內部之參數並不相同，因此其演算所得之活化能量都不相同，因而每一處理單元的輸出也各自不同。輸入訊號經過類神經網路層層運算而得到網路的輸出訊號，因為每一層中各處理單元均僅接收來自上層的輸出訊號，各單元之輸出訊號並均送達至下一層的每一個處理單元，因此，此網路又稱為多層式前饋網路。

類神經網路的學習過程，亦即輸入與輸出訊號之間，未知非線性函數關係的建立，乃經由網路設計，使得輸出訊號與真實值儘可能接近。而網路設計包括網路結構的決定與網路參數的調整兩大部份：其中，網路參數乃是經由學習法則來調整，亦即，在指定網路結構之後，透過適當的最適化策略以調整網路參數使網路之輸出儘可能接近實際輸出值；而在網路結構的決定方面包括為轉換函數的選擇與各層處理單元個數的選取。

轉換函數的選擇視所須之網路特性 (例如：整體性與局部性) 來決定；輸入輸出層處理單元個數的選取由程序之特性所決定；而隱藏層處理單元個數的選取目前仍為一尚待解決的研究課題，過多的處理單元徒然增加計算負擔，同時也造成內差上的誤差，過少的處理單元將使網路無能力代表程序的

特性。雖有學者研究如何增減處理單元個數以達到最佳的網路結構，但其計算過於複雜，且在適量的處理單元個數上增減對學習效率上並無明顯改進。

在本研究中使用了廣為人知的逆傳遞修正法則來修正網路的鍵值，此為典型的監督式訓練方式，也就是在訓練的過程中，必需先知悉目標值，以便計算網路的輸出值與目標值間的誤差，再將此誤差以逆向方式傳遞至網路中的每一處理單元以修正網路的鍵值，而使得網路的輸出值愈來愈接近目標值。

遺傳演算法則是近年來廣泛應用的最佳化工具之一，其演算法則以自然演化法則為基礎，模擬大自然中生物之「物競天擇」的演化機制來進行最佳化搜尋。可將搜尋的變數編碼成字串，亦即所謂的染色體，而族群即為這些染色體所組成，接著便進行模擬自然界的「交配」、「突變」、「選擇與複製」等機制來選取最好的基因，亦即最佳解。遺傳演算法則具有強大的韌性來尋求最佳解，非常適合用於非常複雜的最佳化問題，近年來也多與類神經網路合用，來尋求網路的最佳神經鍵結鍵值。

在本研究中，以類神經網路模式的建立是用來建立奈米 Nylon 6 (Nano-Nylon 6) / ABS 合膠系統之機械性質模式，其設計概念則是希望以最少的實驗次數，尋求最佳條件。在接近最佳解附近，則經由中心組合設計法來選擇實驗點，並進一步地驗證模式的準確性。

相容劑 POE-g-MA 與 PB-g-MA 對合膠之機械性質探討：

(1) 耐衝擊強度測試

由實驗可得知，Nano-Nylon6 之衝擊度為 40.4 J/m，當加入 10phr 之相容劑 POE-g-MA 時則提升至 101 J/m，增加了 2.2 倍。在 Nano-Nylon6/ABS 合膠系統中，耐衝擊強度皆會隨著 ABS 含量增加而下降，合膠中相容 POE-g-MA 含量為 10phr 時有較高的耐衝擊曲線。在 Nano-Nylon6/ABS = 80/20 中，其耐衝擊強度由 37.4 J/m 提昇至 63.6 J/m，增加幅度不大，可能是 Nano-Nylon6 所呈現之剛性較強，因而影響耐衝擊效果。此與相容劑 SEBS-g-MA 添加於 UBE/ABS 合膠中所得結果一致。如圖 1 所示，隨相容劑 POE-g-MA 含量由 0phr 至 10phr 時，Nano-Nylon6/ABS = 80/20 之室溫耐衝擊數值由 37.4 J/m 增至 63.6 J/m，-40°C 時之低溫耐衝擊數值則由 29.6 J/m 增加至 44.4 J/m，此系統與 Paul 等人所得之結果相似。

(2) 抗張測試

由實驗得知，可得知，Nano-Nylon 6/POE-g-MA 系統中，尚相容劑 POE-g-MA 含量加入 10phr 時，其 Tensile strength 數值由 79.1 下降至 66.3 MPa，有明顯的下降，如圖 2 所示，因為加入相容劑之軟值段造成剛性下降之故；而 Tensile modulus 方面亦有相同之趨勢。在 Nano-Nylon 6/ABS 合膠系統中，當 Nano-Nylon 6/POE-g-MA 之含量增加時，其 Tensile strength 與 Tensile modulus 數值皆有上升之趨勢；此外在此系統中當相容劑 POE-g-MA 之含量增加時，Tensile strength 與 Tensile modulus 則會有下降之趨勢。

伸長量方面，由於 Nano-Nylon6 之剛性強、伸長率低之故，使得 Nano-Nylon6/ABS 系統的中間組成之伸長量數值較高，尤在相容劑含量較高時更為明顯。

(3) 抗折測試

在 Nano-Nylon 6 依序加入相容劑 POE-g-MA 含量為 3.6phr、5phr、10phr 時可觀察到 Flexural strength 與 Flexural modulus 之曲線有先升後降之趨勢，可見當加入微量相容劑 POE-g-MA 時可稍微提升 Flexural strength 與 Flexural modulus，但加入之含量漸增時又會因相容劑之軟值段造成剛性下降之故，而使 Flexural strength 與 Flexural modulus 下降。由圖 3 可得知，在 Nano-Nylon 6/ABS 合膠系統中，當 Nano-Nylon 6/POE-g-MA 之含量增加時，其 Flexural strength 與 Flexural modulus 皆有上升之趨勢，而且不含相容劑之 Nano-Nylon 6/ABS 合膠其 Flexural strength 與 Flexural modulus 之數值會明顯的比合膠中加入相容劑者高，當合膠中加入之相容劑 POE-g-MA 含量較多時如 10phr，其 Flexural strength 與 Flexural modulus 之數值會明顯的比合膠中含有相容劑 POE-g-MA 3.6phr 或 5phr 低，如在 Nano-Nylon 6/ABS = 80/20 時，加入相容劑 POE-g-MA 10phr 之 Flexural strength 與 Flexural modulus 數值為 88.2 MPa，遠比加入相容劑 POE-g-MA 5phr 或 3.6phr 之 105.4 MPa 與 109.1 MPa 要低，其原因可能是相容劑中之彈性體使合膠之 Flexural strength 與 Flexural modulus 數值下降，加上 Nano-Nylon 6 之 Flexural strength 與 Flexural modulus 之數值較高，故相較之下，不含相容劑之合膠之 Flexural strength 與 Flexural modulus 數值皆比有加相容劑者高。

總結前述，Nano-Nylon 6/ABS 合膠系統中以 PB-g-MA 為相容劑時，可發現除了合膠組成在 Nano-Nylon 6/ABS=80/20 時，耐衝擊強度有較明顯增加，其餘合膠組成之耐衝擊強度卻是提升不多。在 Nano-Nylon 6/ABS 合膠系統中，當 Nano-Nylon 6 之含量增加時，其 Tensile strength 與 Tensile modulus 數值皆有上升之趨勢；此外在此系統中當相容劑 PB-g-MA 之含量增加時，Flexural strength 與 Flexural modulus 則會有下降之趨勢。

四、計畫成果自評

本計畫之研究內容大體與原計畫相符程度符合，達成目標為：熟悉奈米 Nylon 6/ ABS 系統之理論與實務；相容劑比例對奈米 Nylon 6/ ABS 之機械性質影響；混練組態對奈米 Nylon 6/ ABS 之影響；最佳組成(包含相容劑等)之探討。適合在學術期刊發表。

五、參考文獻

[1] J. E. Mark, ANTEC '97, p.1813 (1997)
 [2] Georgieva, O. and T. 鍾政政, 廖建勳, 葉宗燕, 第 22 屆高分子研討會, p.21 (1999)
 [3] J. D. Mackenzie, Y. J. Chung, Y. Hu, J. Non-Cryst. Solids, 148, 271(1992)
 [4] S. Lu, M. M. Melo, J. Zhao, E. M. Pearce, T. K. Kwei, Macromolecules, 28, 4908 (1995)
 [5] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, J. Mater. Res, 8, 1179, 1993
 [6] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, J. Mater. Res, 8, 1185, 1993
 [7] A. Gonzalez-Montiel, H. Keskkula, and D. R. Paul, Polymer, 36, 4587 (1995)
 [8] A. Gonzalez-Montiel, H. Keskkula, and D. R. Paul, Polymer, 36, 4605 (1995)
 [9] S. Wu, J. Appl. Polym. Sci., 35, 549 (1988)
 [10] R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, Polymer, 30, 63 (1989)
 [11] B. Majumdar, H. Keskkula, and D. R. Paul, Polymer, 35, 3164 (1994)
 [12] A. Mamat, T. Vu-Khanh, P. Ciganca, B. D. Favis, J. Polym. Sci., Polym. Physics, 35, 2583 (1997)
 [13] M. Xanthos, and S. S. Degli, Polym. Eng. Sci., 31, 929 (1991)
 [14] L. A. Utracki, Polymer Alloys and Blends, Hanser Publishers, New York, 1989
 [15] M. J. Folkes and P. S. Hope, Polymer Blends and Alloys, Blackie Academic and Professional, London, 1993
 [16] F. C. Chang, "Compatibilized Thermoplastics Blends" in Handbook of Thermoplastics, Marcel, Dekker Publisher (1998)
 [17] S. Lyu, X. Zhu and Z. Qi, 兩岸高分子聚研討會, p.142 (1995)
 [18] T. Ida, T. Santaku, and S. Hayase, Japan Patent 8-3439 (1996)

[19] S. Belsito, P. Lombardi, P. Andreucci, and S. Banerjee, AIChE Journal, 44, 2675 (1998)
 [20] A. Hugget, P. Sebastian, and J.-P. Nadeau, AIChE Journal, 45, 1227 (1999)
 [21] A. Tholudur and W. F. Ramirez, AIChE Journal, 45, 1660 (1999)
 [22] J. E. Baker, Proc. Int. Conf. On Genetic Algorithms, 101 (1985)
 [23] D. E. Goldberg, "Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning", Addison-Wesley, New York (1989)
 [24] R. Lippmann, IEEE ASSP Magazine, 4, April (1987).
 [25] J. C. Hoskins, D. M. Himmelblau, Comput. Chem. Engng., 12, 881 (1989).

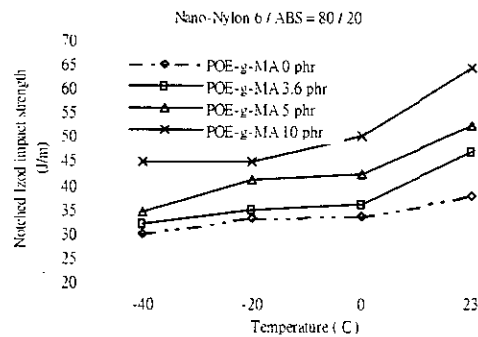


Fig.1. Effect of temperature on the notched izod impact strength of Nano-Nylon 6 / ABS = 80/20 blends as function of the compatibilizer contents of the POE-g-MA

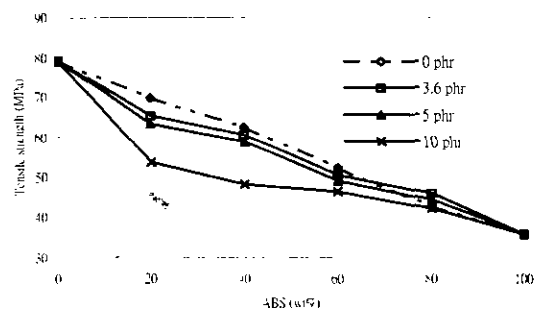


Fig.2 Effect of blends composition on the tensile strength of Nano-Nylon 6 / ABS blends as a function of the compatibilizer contents of the POE-g-MA

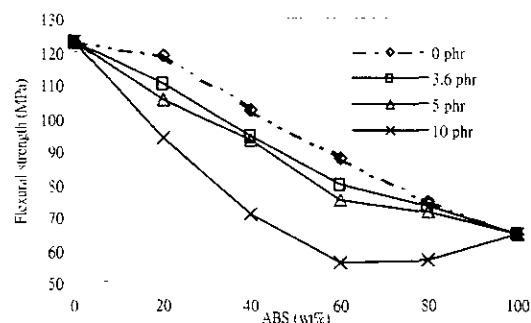


Fig.3. Effect of blends composition on the flexural strength of Nano-Nylon 6 / ABS blends as a function of the compatibilizer contents of the PB-g-MA