

# 第一章 緒論

## 1-1 研究背景與動機

在經濟高度發展的社會，人們對物質的需求大幅的增加，同時也產生許多廢棄物，對生態環境造成莫大的衝擊。然而地球的資源有限，可是人們的慾望無窮；為使人們能夠長久永續的享受不虞匱乏的資源，資源回收再利用為兩全其美的方法。資源回收再利用一方面可以滿足需求而資源不至匱乏，另一方面可以降低對環境的衝擊。

高分子材料的製品因為價格低廉、容易加工及其性質的可調配性，在我們日常生活中已成為不可或缺的物品。如塑膠製品、橡膠製品、塗料、纖維、發泡製品、複合材料等等。其中複合材料的應用更為廣泛，如電子、建築、運動器材、交通運輸工具等產業，都大量使用複合材料。

複合材料常用的填充物有無機粉末以及人造纖維；其中人造纖維對高分子材料有絕佳的補強效果。在我們自然界中，也有許多天然纖維可供利用，如黃麻（jute）、瓊麻（sisal）、甘蔗（sugar cane bagasse）等。與常用的補強材料如玻纖、滑石粉、碳酸鈣等相比，天然纖維具有價格低、重量輕、韌度高等優點。另外天然纖維不像滑石粉、碳酸鈣等粉末補強材料，會產生粉塵，影響人體健康；天然纖維的硬度也比人造纖維低，對人體或加工設備的損傷也較少。以亞麻纖維為例，它的最大剛性可以比美克維拉纖維，與玻璃纖維比較，亞麻纖維複材密度較低，但是在加入相同比例之下，卻有相似的機械強度

[Woodhams,1984]。機械性質得到強化之後，塑木複材可以作為仿木材料使用。塑木複材成品不僅外觀上與天然木材製品相似，還有防火、抗濕、防蛀等優點。

熱塑性塑膠與木質纖維混煉及加工成形的技術的研究已經有一段時間，唯近年來塑木複材被大量的運用，才備受重視。國內外已經有許多公司成功開發的出商業化的產品，如窗臺、家俱、汽車內裝等。

## 1-2 研究目的與方法

雖然木質纖維是很好的補強材料，但是在應用上仍有其困難需要克服。木質纖維表面為親水性，而塑膠基材為疏水性，兩者表面性質差異極大會形成明顯的界面層，這對塑木複材機械性質的補強有嚴重的負面影響。

再者，木質纖維不像一般無機補強材料，可以耐熱、耐高溫；木質纖維在高溫的加工環境下容易劣化，劣化的木質纖維對塑木複材的機械性質有負面的影響，並且使得塑木複材成品色澤變深。如果木質纖維在高剪切力的作用之下，會造成纖維破損，影響塑木複材的機械性質。因此如何使木質纖維與塑膠基材更為相容以及找出適宜的加工條件，是開發塑木複材的關鍵所在。

填充固體顆粒後的高分子熔融體，其流變性質與未填充固體顆粒的高分子熔融體有明顯的差異。為改善相容性而加入的相容劑，其所造成界面性質的改變，對流變性質亦有所影響。本研究即在探討塑木複材界面的交互作用，以及利用流變性質探討複材界面作用之機制。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 塑膠基材與木質纖維的相容化

由於塑膠基材與木質纖維表面性質的不相容，在兩者之間會形成明顯的界面層，使得應力無法從基材傳遞到木質纖維，如此對於塑木複材的機械強度有極大的損失 [Oksman, 1998]。為使兩者更為相容，添加相容劑是常被使用的方式。適當的相容劑可以提升界面黏著力，因而提高機械性質。一般常用的相容劑可分為反應型與非反應型相容劑。

非反應型相容劑為 A-b-B 嵌段共聚物或 A-g-B 接枝共聚物；此類相容劑可以有效地增容 A/B 聚摻系統。因為 A-B 共聚物中的 A 鏈段及 B 鏈段，分別與 A/B 聚摻和物的組成成分有相同的分子結構；所以此種相容劑能夠在 A/B 的界面，分別以 A、B 分子鏈段溶入分子結構相似的兩相中，達到類似架橋的連結效果。

反應型相容劑為一端具有可反應官能基的共聚物，其官能基可以跟木質纖維表面的氫氧基反應形成鍵結；另一端為長烷鏈，其分子結構與基材的分子結構相似，能夠跟基材相容。反應型相容劑在塑木複材中的作用機制如圖 2-1 所示 [Maldas, 1990]。此種反應型相容劑，以馬來酸酐 (maleic anhydride) 接枝改質的共聚物最多。

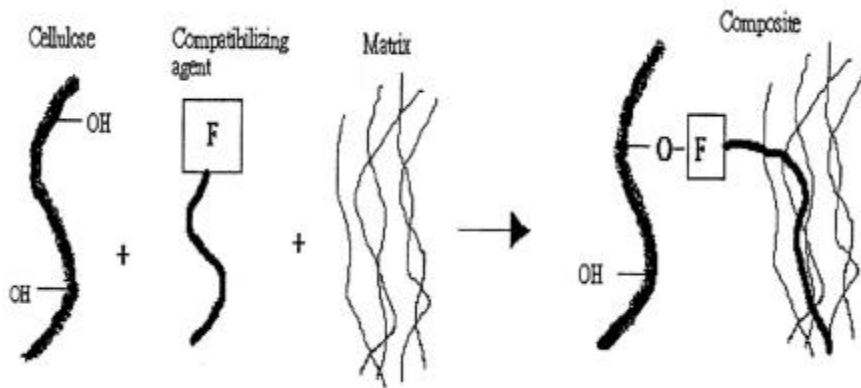


Figure 2-1 Interaction of compatibilizer between cellulosic filler and matrix.

根據上述相容劑的增容原理，對於適當相容劑的選擇主要有兩點，分別以長鏈的烷基及官能基為依據。長鏈烷基的結構及分子量與塑膠基材越相似，兩者的相容性越高；官能基與木質纖維上羥基（OH）越容易反應、鍵結數越多，增容效果越好。關於塑木複材添加相容劑的研究，已經有許多文獻發表。在塑木複材中常添加的相容劑有 PPgMA、HDPEgMA、SEBSgMA 等。

Oksman 等人[Oksman,1996;1998]指出相容劑 SEBSgMA，對於木粉與 PE 的複材也有相容效果；加入相容劑之後，複材的拉伸強度、耐衝擊強度都有明顯的提升。雖然 SEBS 與 PE 基材的分子結構差異較大，但是 SEBS 的橡膠特性，有助於機械性質的提升；而且經由 SEM 確認 SEBSgMA 能使得木粉跟 PE 之間的黏著更為緊密。

## 2-2 塑木複材的機械性質

影響塑木複材機械性質的因素，除了上述纖維與基材之間的相容性之外；纖維的徑長比（aspect ratio）排列方向，也關係著複材的性質[Kuruvilla,1993; Fujiyama,1991]。纖維長度較長的複材，有較大的拉伸強度與拉伸模數；如果複材中的纖維呈軸向排列，會有更大的拉伸強度及拉伸模數。

木質纖維容易吸濕及低耐熱性，為影響混煉加工及成形的關鍵因素[林錦泰，1998]。高含水量會使得在混煉加工時，因為加熱而產生大量的水蒸氣蒸發，影響入料或出料的連續性。加工成形時則因水氣無法排除，導致成品內產生氣孔的發泡結構；或水蒸氣溢出成品表面，造成粗糙或收縮翹屈的情形。

塑木複材之吸濕性絕大部分是因木質纖維造成。濕氣的吸收隨著木質纖維的含量而增加。Eiichi[1998]等人研究吸水率對塑木複材機械性質的影響，結果指出當含水量為8%時，複材的楊氏模數（Young's modulus）為最大。

## 2-3 塑木複材的穩態流變性質

高分子基材填充木質纖維之後的黏度，都比純塑料時的黏度高。因為不具流動性的木纖維的存在，會擾亂高分子基材的正常流動，並且阻礙高分子的流動性，黏度因而增加。

塑木複材的黏度會隨著木質纖維含量的增加而增加，特別是在低剪速率的時候，塑木複材中木質纖維的含

量對複材黏度的影響特別顯著[Matti,1989;George,1996]。一般而言塑木複材中填充顆粒的外形為類似纖維般的不對稱形狀，當受到剪切力作用的時候，原本呈任意方向分佈的木質纖維會因而改變其分佈型態。在未受剪切力作用或者在低剪切力作用之下，原本呈任意方向分佈的木質纖維並不會受到影響；隨著剪切力的增加，塑木複材中木質纖維的分佈方向逐漸順著剪切力的方向分佈，黏度因此而降低。隨著剪速率的增加，這種現象更為顯著。在低剪速率的時候，僅有少數的木質纖維的分佈方向受到改變，但是隨著剪速率的增加，木質纖維逐漸呈剪切力方向分佈，在高剪速率的時候，幾乎所有的木質纖維的方向都是順著剪切力的方向。

對於高填充濃度的塑木複材，木質纖維彼此之間會有交互作用存在，使得木質纖維產生聚集的現象。在低剪切力的作用之下，木質纖維彼此之間的交互作用較為明顯，因此有較高的黏度。當剪切力逐漸增加，木質纖維彼此之間的交互作用變得不明顯，彼此之間的聚集被打散，纖維方向順著剪切力的方向分佈，因此有較低的黏度[George, 1996]。

在低剪速率的時候，木質纖維呈任意方向分佈，不同方向的纖維彼此之間容易產生碰撞，此時會有較高的黏度；隨著木質纖維濃度的增加，發生碰撞的機會也隨著增加。當剪速率逐漸增加，木質纖維的方向逐漸一致，彼此之間發生碰撞的機會隨之減少，因此在高剪速率的時候，木質纖維含量對塑木複材黏度的影響變得不明顯[Crowson,

1980]。

塑木複材的黏度在高剪速率的時候，跟未填充木質纖維的純塑料黏度相近的特性，使得塑木複材具有良好的加工性；以射出成形為例，對於填充纖維後的塑木複材的加工，其所需的能量並未明顯的增加。

George 等人研究木質纖維長度（2-10 mm）對塑木複材黏度的影響，發現隨著木質纖維長度的增加，塑木複材的黏度隨之增加。長度較長的纖維容易產生糾纏，使其不容易分散；在受到剪切力作用的時候，長度較長的纖維也不容易成方向性分佈。因此長纖維的塑木複材的比短纖維的塑木複材有較高的黏度。

可塑性高分子的黏度隨著溫度的增加而降低。因為在高溫的時候，高分子具有較大的自由體積，分子變得更容易移動，黏度自然就變得較低。然而填充木質纖維之後的高分子複材，黏度對溫度的變化變得較不敏感。因為在複材中只有高分子部分具有可流動性，其自由體機會隨著溫度的增加而增加，而木質纖維則不具有這種特性；因此填充顆粒之後的高分子的黏度對溫度的變化變得不敏感 [Matti,1989]。塑木複材的彈性也有類似的變化。隨著木質纖維濃度的增加，塑木複材的模口膨脹隨之減少。這一方面是因為木質纖維不具有黏彈性質，使得複材的彈性降低。另一方面是因為木質纖維跟塑膠基材界面之間的不連續，使得應力無法傳遞，因而導致彈性的降低。

### 2-3-1 加入相容劑之後的變化

塑木複材之中木質纖維跟塑膠基材界面的不相容，使得塑木複材的機械性質無法有效提升，因此木質纖維跟塑膠基材界面的相容化，是開發塑木複材最關鍵的因素之一。木質纖維跟塑膠基材之間界面關係的改變，對塑木複材的流變性質也有顯著的影響。文獻上對於塑木複材的相容化，常用的方式為加入相容劑或者偶合劑，使木質纖維跟塑膠基材之間產生共價鍵結，或者同性質的相容效果。另外也有使用鹼性溶液，沖洗木質纖維，將木質纖維上的蠟質（waxy）洗去，留下許多坑洞。高分子基材可以吸附於這些坑洞中，因此木質纖維跟塑膠基材產生較強的機械作用力（mechanical interlocking），有助於界面性質的改善。

不論使用哪一種方式來增加塑木複材的相容性，其基本原理都是使木質纖維跟塑膠基材之間產生交互作用，使彼此能更緊密的黏著。而木質纖維跟塑膠基材之間的交互作用，使得木質纖維阻礙塑膠基材的流動，黏度因而增加。所以塑木複材的相容化會使得塑木複材的黏度增加。

### 2-4 不穩定流動現象

當高分子從壓出模中被壓出時，隨著壓出速率的增加，使其剪應力超過臨界剪應力（critical stress），原本光滑平坦的表面漸漸變得不光滑，稱之為鯊魚皮（shark skin）；隨著壓出速率繼續增加，壓出物最後將會呈現扭曲變形的狀態。此一臨界應力值隨著溫度的增加而增加；相



對的臨界剪速率也有相同的趨勢。造成熔融破裂的原因，一般認為與高分子融體在模壁處產生滑動（slip stick）以及入口區的不穩定狀態有關。

部分學者利用照相與顯示劑（tracer）的技巧來探討透明毛細管內的不穩定流動的情形。在穩定流動的情形下，如圖 2-2-a 的平滑流動可以在儲存槽與入口區交界區域中觀察得到，而在漏斗邊界區內，可發現內部環流的死角（dead pots）。這是由流動的切變作用所引起的，雖然死角區內的靜壓與其他地方相同，但由於其所處的幾何形狀不同而導致它無法流入細管內。在臨界剪應力作用下，流線（streamline）於漏斗邊界產生破裂（fracture）現象，如圖 2-2-b，死角內的高分子湧入毛細管而產生暫時性的彈性回流（elastic snapback），這種情形造成毛細管中規則性的壓力與流動方式產生重建的現象。如此週期性的變化一再重複，因而導致擠出物表面呈現週期性起伏的情形。

這種現象可從分子的觀點來解釋，在熔融狀態下的高分子其分子間彼此互相糾纏，當他們一旦受到剪應力，便會解除糾纏（disentangle），在流線的邊緣，也就是渦流與順流處的交界處，會產生一高應變區域，在正常操作下，解除糾纏將平穩地產生。但當應變速率增大時，由於高分子來不及解除糾纏，於是便導致彈性張力的形成，因此當熔融體被壓入模口處時，這種張力使得流線有如延伸的橡膠發生斷裂及延伸回復，直到彈性能量由摩擦和流動消耗為止[胡德，1990]。發生不穩定流動的臨界應力會隨著溫度的增加而增加，如圖 2-3 所示，以及分子量的增加而

減少，如圖 2-4 所示[Howells,1962]。

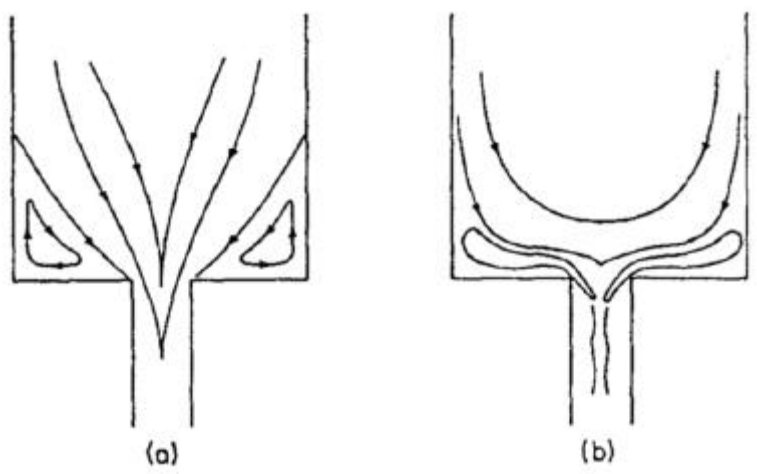


Figure 2-2 Inlet borne instability

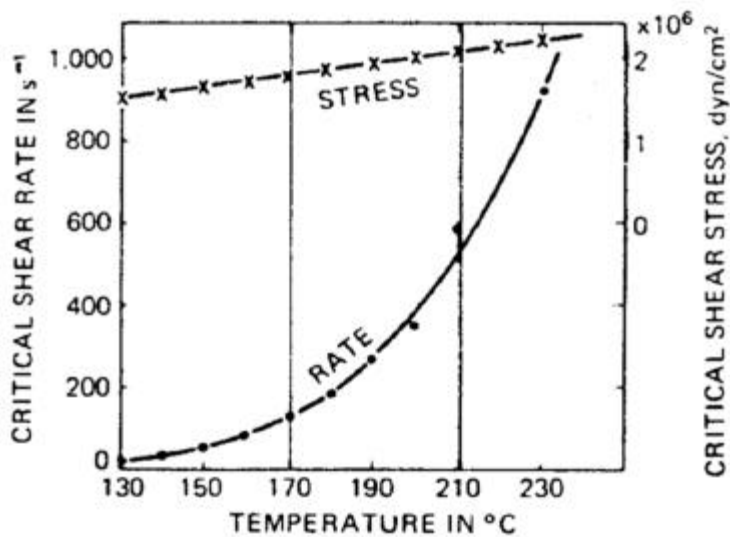


Figure 2-3 Effect of melt temperature on onset of elastic turbulent in polyethylene. [Howells,1962]

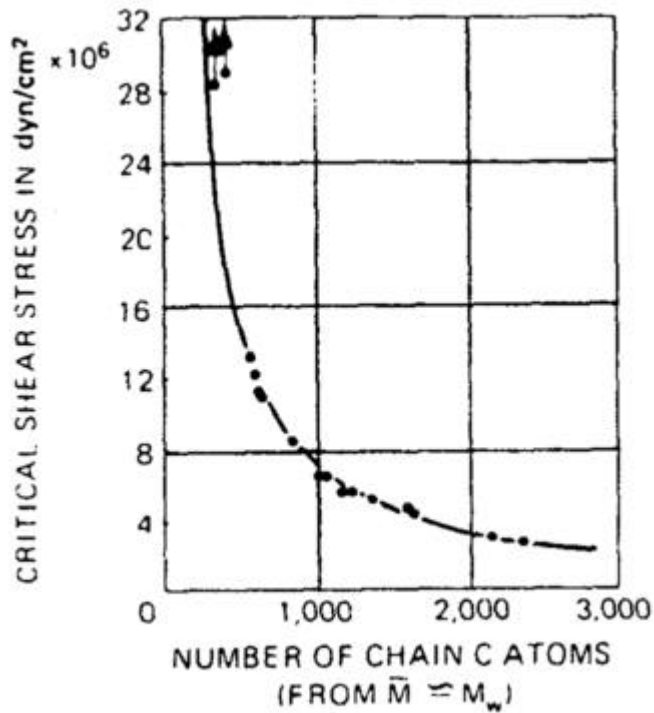


Figure 2-4 Effect of molecular weight on critical shear stress at onset of elastic turbulence in poly(methyl methacrylate). [Howells,1962]

## 2-5 塑木複材的動態機械分析

藉由動態機械分析，可以瞭解複材分子運動的情形。從其中所得到的儲存模數（storage modulus）為彈性特性及儲存能量的能力，即為動態機械強度的指標；損失模數（loss modulus）為黏彈特性及消耗能量的能力。從損失正切（loss tangent,  $\tan \delta$ ）的波峰溫度可以得知玻璃轉化溫度（ $T_g$ ），在塑膠基材中加入補強材料，會使得儲存模數（ $E'$ ）

增加；補強材料對模數的影響，在複材溫度高於玻璃轉化溫度 ( $T_g$ ) 比溫度低於玻璃轉化溫度時明顯。複材的  $\tan$  波峰，會因為填充材料跟基材之間的交互作用，而變寬、平移[Oksman,1998]。

Oksman 等人在 LDPE/WF 的複材中，嘗試以 S B S 共聚物作為相容劑，並且利用 DMTA 來觀察複材的界面性質，是否因相容劑的加入而改善。在 DMTA 的分析中，觀察複材中丁二烯及苯乙烯的  $\tan$  波峰的變化。丁二烯的  $\tan$  波峰位置大約在  $-80$ ，在加入木粉之後丁二烯的  $\tan$  波峰溫度並沒有改變，但是  $\tan$  波峰的振幅隨著木粉加入而降低。這表示高分子中類似分子量的分子鏈段數目減少，因此在其轉變區的  $\tan$  振幅降低。在  $100$  附近，聚苯乙烯的  $\tan$  波峰溫度，在加入木粉之後也並沒有改變。

他們另外再以 LDPE/PS 的系統與 LDPE/SBS 的系統作比較，發現 LDPE/PS 在加入木粉之後，聚苯乙烯的  $\tan$  波峰振幅不僅減小， $\tan$  的波峰溫度也往高溫移動。代表聚苯乙烯跟木粉之間確有交互作用的存在，而對分子的運動造成阻礙，因此造成轉移溫度往高溫移動；另外  $\tan$  波形加入木粉之後變寬，這也是聚苯乙烯跟木粉之間的交互作用所引起的。然而在 LDPE/SBS 的系統中，因為聚苯乙烯的含量太少，因此跟木粉之間的交互作用以 DMTA 不容易觀察。

加入木粉之後可以增加複材的儲存模數 ( $E'$ )，然而木粉強化複材的效應，在溫度低於丁二烯的玻璃轉化溫度的

範圍並不明顯。這個結果表示，木粉顆粒並未被 SBS 包覆，如果有包覆發生，會使得儲存模數在丁二烯的玻璃轉移溫度附近有驟降的現象[Kolarik, 1987]。

Nielsen 對填充顆粒後， $\tan \delta$  振幅的增加提出解釋：

1. 當顆粒與顆粒之間因微弱的吸引力而凝聚，彼此之間的摩擦會使得振幅增加。
2. 顆粒與高分子基材的摩擦會使得振幅增加。顆粒與高分子基材僅是表面的接觸，並非黏著在一起。
3. 高分子界面熱應力 (thermal stress) 的增加，或者是型態的改變。

Oksman 等人在 SEBS/WF 的研究中觀察丁二烯 (EB) 及聚苯乙烯 (PS) 的  $\tan \delta$  振幅發現，丁二烯的振幅隨著木粉濃度的增加而降低；聚苯乙烯的振幅隨著木粉濃度的增加而增加。根據 Nielsen 的解釋，振幅的降低表示沒有任何顆粒與顆粒之間的摩擦；而聚苯乙烯跟顆粒之間則會有摩擦，但並不會黏著[Oksman,1998]。此外  $\tan \delta$  的振幅的增加跟木粉的含水量也有關係。隨著木粉含水量的增加， $\tan \delta$  的振幅也會隨之增加[Marcovich,1996]。

### 2-5-1 頻率掃瞄

高分子材料在線性黏彈性範圍的性質，為振盪頻率的函數，與週期性的形變振幅，或是時間無關。在振盪頻率很低的時候，損失模數值略高於儲存模數，材料性質主要為黏滯性(類似高溫的狀態)。隨著頻率的增高，損失模數表現出線性變化；而儲存模數則較不規律[Ferry,1970]。當

振盪頻率逐漸增大到較高程度時（類似低溫的狀態），模數對頻率的依存性會越來越小，且最後會趨近於一個常數值，形成一個高原平坦區。

對於高分子填充顆粒之後的變化如圖 2-5 [Nuyen,1992]。在低頻的區域中，對於高填充濃度的高分子熔融體，明顯表現出填充物濃度與動態流變性質間的相互依存關係。當高分子中未含任何固體填充物時，流體所表現出來的是典型黏彈性行為；隨著填充濃度的增加，儲存模數對頻率的變化變得不敏感。這是因為高填充濃度的複材熔融體中，由於粒子與粒子及粒子與高分子基材間的交互作用，使得流體的行為會類似彈性固體；在低頻的振盪下，儲存模數會趨於定值，進而形成一個平坦的高原區域[Tanaka,1983]，流體將有相當長的鬆弛時間。

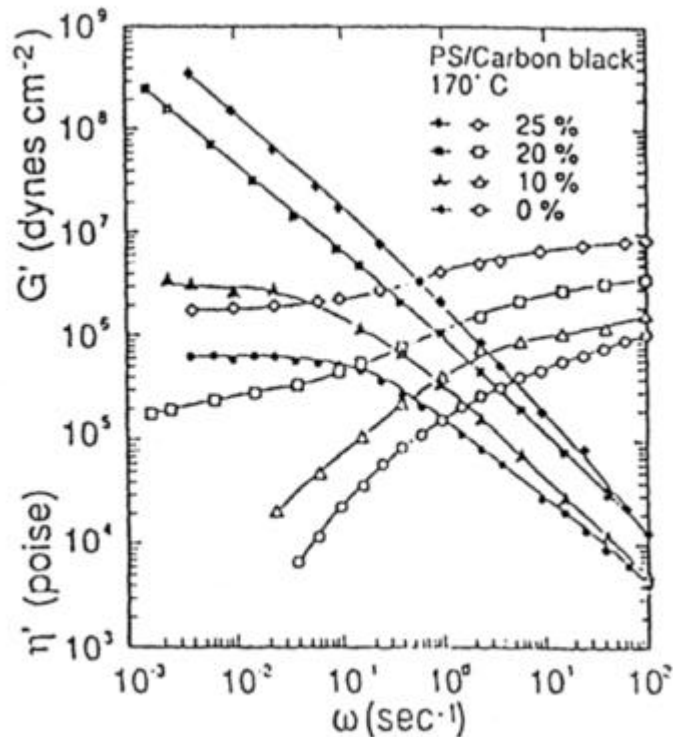


Figure 2-5 The storage modulus and complex viscosity as a function of frequency. [Nuyen,1992]

### 2-5-2 振幅應變的影響

形變振幅 (amplitude) 對複材的影響比對未填充的高分子顯著。在低應力或低形變振幅之下的線性黏彈性範圍，動態機械性質幾乎與振幅無關。然而在高振幅之下，模數會降低、 $\tan \delta$  會增加，其原因約略如下：

- a) 顆粒與高分子之間的鍵結或黏著被破壞。

b) 應力集中在顆粒周圍，導致高分子基材之破壞。

c) 顆粒之間的聚集被打散。

這些現象會使得儲存模數降低，導致  $\tan \delta$  的增加。

### 2-5-3 填充高分子之動態性質

高分子聚合體填充固體顆粒之後，動態機械性質的變化如圖 3-12 [Schwarzl,1996]。填充顆粒之後，模數顯著地提升；而在高於  $T_g$  的區域，補強效果更為顯著。填充顆粒也使得產生模數驟降的轉變溫度往高溫平移；在高填充濃度時，在轉變區模數的變化也比較緩和。

在  $\tan \delta$  方面，如圖 3-13 所示，高填充濃度對  $\tan \delta$  最明顯的影響為使得轉變區域變大，特別是填充石墨、雲母等薄片顆粒，影響更為顯著；這種特性常被利用來製造防震或隔音材料。填充顆粒常常也會使得  $\tan \delta$  在轉換區的波峰振幅降低，對於  $\tan \delta$  的變化可以簡單的表示如下：

$$\tan \delta = G''/G' \cong \left(G''/G'\right)_1 J_1 + \left(G''/G'\right)_2 J_2$$

其中  $J_1$ 、 $J_2$  為體積分率

填充顆粒的  $G''/G'$  與高分子基材相較之下非常的小，可以忽略，所以填充顆粒後的損失正切會減低。然而填充顆粒也會使得  $\tan \delta$  的震幅增加，這個可能是因為填充物的加入產生新的作用機制的關係[Nielsen,1974]。

填充顆粒也會使得  $T_g$  往高溫平移。 $T_g$  的增加與填充物的表面積成正比，因此填充濃度的增加以及粒徑的減小，會增加  $T_g$  的平移。 $T_g$  的改變是因為高分子基材與填



充物之間有更好的黏著，阻礙分子的運動、改變分子鏈的密度，而且改善表面附近高分子的形態及鏈段的排列。

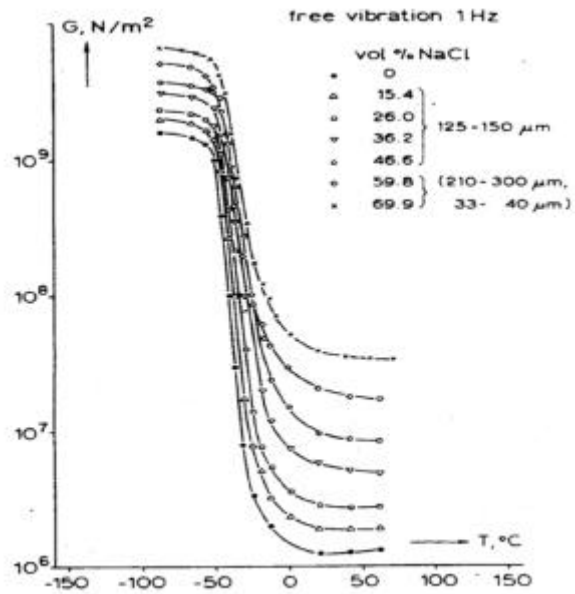


Figure 2-6 Shear modulus( $G$ ) at 1 Hz versus temperature for a polyurethane rubber filled with increasing amounts of sodium chloride.[Nielsen,1974]

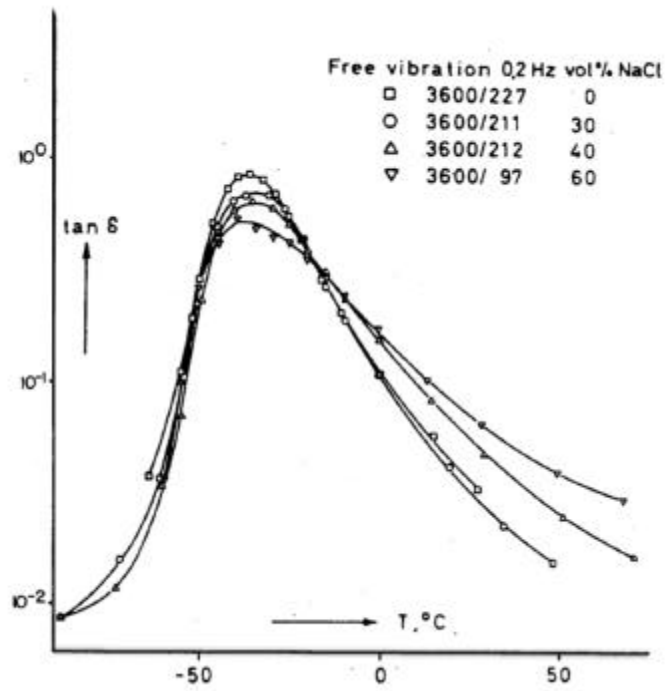


Figure 2-7 Damping( $\tan \delta$ ) at 0.2 Hz versus temperature for a polyurethane rubber filled with increasing amounts of sodium chloride. [Nielsen,1974]

## 第三章 流變性質之原理與量測

### 3-1 流變性質

流變學是研究材料受力時，所得到的機械響應；這個響應包含不可逆的流動變形與可逆的彈性變形。由外界施力於材料所產生的流動形變，在外力移除後，不會回復到受力前的形狀，外界施加於材料的力轉變成材料的黏滯熱，此為材料的黏性。彈性形變將所受的力儲存於形變之中，待外力移除之後，把儲存的能量釋放，材料回復成受力前的形狀，此為材料的彈性。一般高分子材料為兼具有黏性與彈性的黏彈性（viscoelastic）物質。

用來測量材料流變行為的儀器稱為流變儀。流變儀測量的基本方式為將待測材料置於已知的簡單流場中，給予刺激後測量其響應。依給予材料的刺激的不同，可將儀器分為應變（strain）控制與應力（stress）控制兩種。應變（strain）控制為給予材料一定的形變量，測其應力隨時間的變化；此種流變儀適用於測量材料的應力鬆弛（stress relaxation）圖 3-1。應力（stress）控制為給予材料一定的力，測其應變隨時間的變化；此種流變儀適用於測量材料的潛變與回復（creep and recovery）圖 3-2。

而依據測試型態的不同，又可分為毛細管（capillary）流變儀，圖 3-3 與旋轉式（rotational）流變儀，圖 3-4。毛細管流變儀適用於測量高剪速率範圍（ $10^3 - 10^5 \text{ s}^{-1}$ ）的流變性質，旋轉式流變儀適用於低剪速率範圍（ $10^{-3} - 1 \text{ s}^{-1}$ ）的流變性質。旋轉式流變儀測試範圍被限制於低剪速率之

下，主要是因為在高剪速率時，高分子流體會產生二次流動或因邊界效應導致高分子流體被拋出的現象，如圖 3-5 所示。

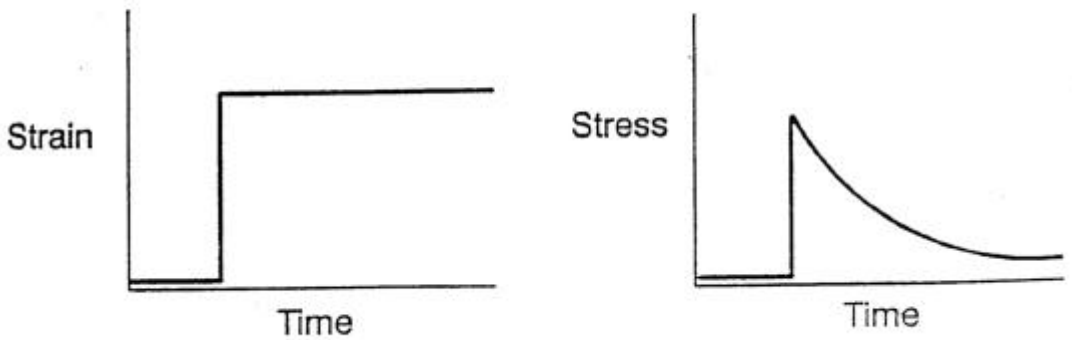


Figure 3-1 The behavior of stress relation.

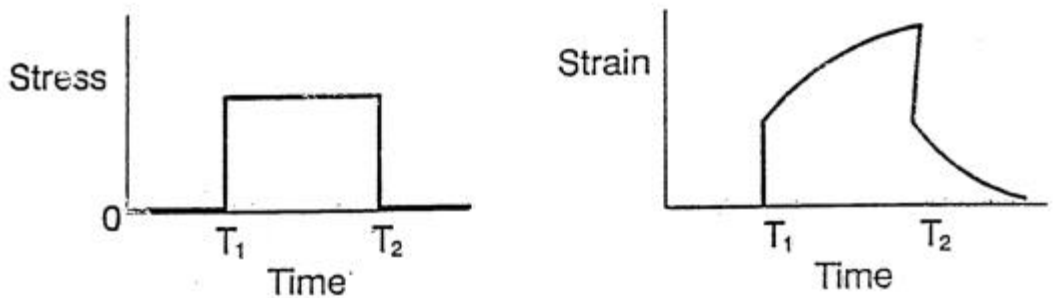


Figure 3-2 The behavior of creep and recovery.



Figure 3-3 Schematic representation of capillary rheometer.

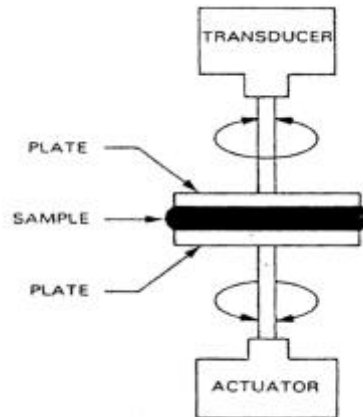


Figure 3-4 Schematic representation of rotational rheometer.

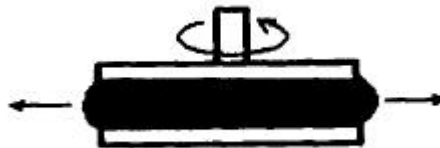


Figure 3-5 The edge effect of rotational rheometer at high shear rate.

### 3-2 黏度的測量

黏度為高分子流體受外力作用使其流動的阻力。影響高分子黏度的因素有高分子本身的化學結構、分子量的分佈，以及剪速率、溫度、壓力等。

我們可以使用流變儀，在簡單的流動中量測高分子流體的黏度。當使用平板式旋轉流變儀時，黏度值為：

$$t_R = \frac{M}{2\rho R^3} \left[ \frac{d \ln M}{d \ln \dot{g}_R} + 3 \right]$$

$$\dot{g}_R = \frac{R\Omega}{h}$$

$$h = \frac{M}{2\rho R^3 \dot{g}_R} \left( 3 + \frac{d \ln M}{d \ln \dot{g}_R} \right)$$

其中 M：扭力

R：平行板半徑

$\Omega$ ：角速度

h：厚度

毛細管流變儀的黏度值為：

$$t_w = \frac{\Delta P}{2(L/R)}$$

$$\dot{g}_w = \frac{4Q}{\rho R^3}$$

$$h_{app} = \frac{\rho R^4 \Delta P}{8QL}$$

其中  $h_{app}$ ：表觀黏度

- $\Delta P$  : 壓力降
- R : 細孔模半徑
- L : 細孔模長度
- Q : 流量

對於牛頓流體，其黏度與剪速率無關；但是一般的高分子熔融體為非牛頓流體，其黏度為剪速率的函數。非牛頓流體可分為切稀性 (shear thinning) 與切稠性 (shear thickening) 兩種。當黏度隨著剪速率增加而下降時，視為切稀性，此種流體稱之為擬塑性流體 (pseudoplastic fluid) 而增加時，是為切稠性，稱之為膨脹性流體 (dilatant fluid)。圖 3-6 為各種流體黏度對剪速率的關係。

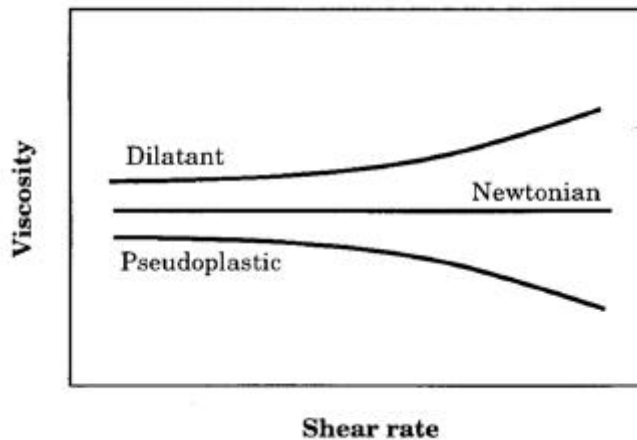


Figure 3-6 Viscosity as a function of shear rate for Newtonian, Pseudoplastic and Dilatant fluids.

高分子熔融體填充固體顆粒之後，其流變性質會有很大的變化。這些變化主要有黏度的增加、彈性效應的降低等。這些變化主要是因為固體顆粒彼此之間的交互作用，以及固體顆粒與基材之間的作用力以及固體顆粒的分散度等所造成。

### 3-3 動態流變性質的測量

高分子材料在線性黏彈性範圍中其模數為頻率（時間）的函數，與形變振幅無關。動態流變測試為對高分子熔融體在線性黏彈性範圍，施予週期性的刺激，測得回應之應力與落後的相位角，獲得熔融體的動態黏彈特性。於動態測試實驗中週期性的施加一正弦波應變，測得的響應亦是正弦波，如圖 3-7。輸入一正弦的週期性變化的應變於高分子材料，並測得回應之應力與落後的相位角（phase angle）。對於完全彈性體，其應變與應力同相，而黏性體其應變與應力有  $90^\circ$  的相差；而高分子的黏彈性則介於兩者之間（ $0-90^\circ$ ），如圖 3-8。其應變與應力的關係如下：輸入正弦應變： $g = g_0 \sin(\omega t)$ ，最大應變（振幅）： $g_0$ ，角度頻率：

$$g = g_0 \sin(\omega t)$$

應變響應為： $t = t_0 \sin(\omega t + d)$ ，最大應力： $t_0$

$$t = t_0 \sin(\omega t + d)$$

$$t = g_0 \left( \frac{t_0}{g_0} \sin(\omega t) \cos(d) + \frac{t_0}{g_0} \cos(\omega t) \sin(d) \right)$$

$$= G' g_0 \sin(\omega t) + G'' g_0 \cos(\omega t)$$



其中  $G' = \frac{t_0}{g_0} \cos(\mathbf{d})$  ,  $G'' = \frac{t_0}{g_0} \sin(\mathbf{d})$

$G'$  為同相 ( in-phase ) 的彈性回應 , 定義為儲存模數 ;  $G''$  為不同相 ( out-of-phase ) 的黏性回應 , 定義為損失模數。而複數剪切模數 ( complex shear modulus ) 為 :

$$G^*(\omega) = \frac{t^*}{g^*} = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

或為  $E^* = E' + iE''$

其中  $E^*$  : 複數模數 ,  $E'$  : 儲存模數 ,  $E''$  : 損失模數  
定義損失正切 (  $\tan \delta$  ) 為 :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{E''}{E'}$$

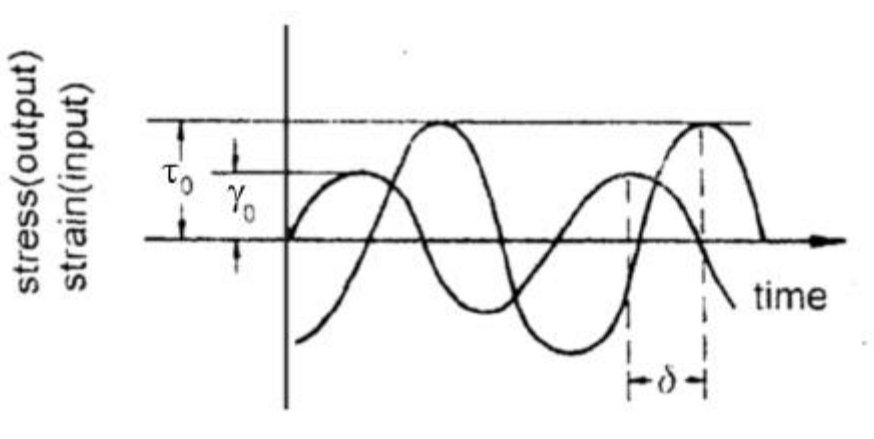


Figure 3-7 The variation of stress and strain with time for a viscoelastic material.

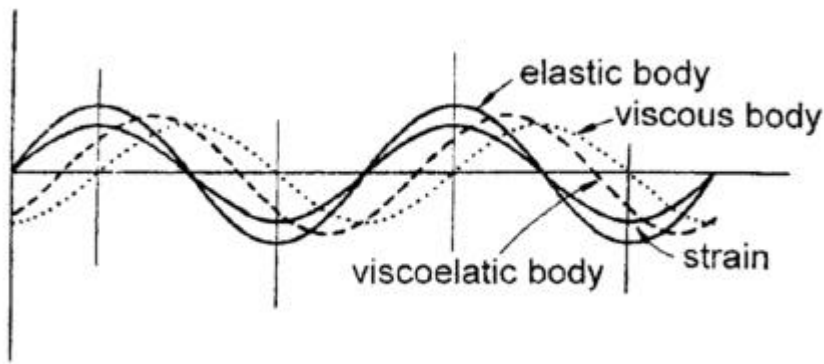


Figure 3-8 The different variations of stress and strain with time for elastic, viscous and viscoelastic material.

### 3-4 動態機械熱分析 (Dynamic Mechanical Thermal Analysis)

動態機械熱分析的原理與動態流變測試相同，均是給予材料一個週期性的正弦波振盪激發材料回應，並測得其響應，獲得應力、應變、角頻率、相位角等，進而求得材料的模數、黏度、損失正切。藉由動態機械熱分析，可以瞭解複材分子運動的情形。從其中所得到的儲存模數

(storage modulus) 為彈性特性及儲存能量的能力，即為動態機械強度的指標；損失模數 (loss modulus) 為黏彈特性及消耗能量的能力。從損失正切 (loss tangent,  $\tan \delta$ ) 的波峰溫度可以得知玻璃轉化溫度 ( $T_g$ )。在塑膠基材中加入補強材料，會使得儲存模數 ( $E'$ ) 增加；補強材料對模數的影響，在複材溫度高於玻璃轉化溫度 ( $T_g$ ) 比溫度

低於玻璃轉化溫度時明顯。複材的  $\tan \delta$  波峰，會因為填充材料跟基材之間的交互作用，而變寬、平移[Oksman, 1998]。

高分子聚合物在溫度的效應下，有不同的狀態改變，會劇烈地改變自身的物理和機械性質。在圖 3-9 中以聚苯乙烯為例。在 100 °C 時，非定型 (amorphous) 聚苯乙烯的模數驟降約 1000 倍，這個轉變稱之為“玻璃轉變”；所有非定型聚苯乙烯在玻璃轉變溫度 ( $T_g$ ) 的模數-溫度曲線都有相同的變化。溫度在  $T_g$  以下的區域，模數約為 3 GPa；在此狀態下僅有少量的分子可以移動，分子鏈被混亂的固定，除了極少數可以擴散移動而重新排列外，其餘只能在固定的位置上振動，材料不易變形，稱之為“玻璃態”。 $T_g$  區域為玻璃轉變區，模數驟降 1000 倍。在溫度低於  $T_g$  的狀態下，當溫度增加，分子振動幅度加大，分子間第二級鍵結力的應力也跟著增加。當溫度繼續上升至轉變區域時，部分分子鏈段已獲得足夠的能量去克服分子間的鍵結力，因而產生更高的運動模式，如圖 3-10 所示，其中包括鏈端、鏈的節段、鏈迴路的旋轉和移動。這些運動能提供一個重要的能量吸收機構。由於此區域上唯有整個分子的運動，所以稱之為鏈段運動 (segmental motion) 或短程擴散運動 (short-range diffusional motion)。在溫度高於  $T_g$  的區域，稱之為“橡膠態”，此時模數約為 10<sup>6</sup> Pa；橡膠態的短程鏈段運動非常激烈，但分子運動仍被鏈間糾纏所限制，並無永久形變。對於交聯的聚苯乙烯，橡膠態的區域可延伸到裂解溫度。在區域  $T_g$  以上，隨著分子間糾纏程度

的下降，分子滑動逐漸變得重要，但仍有若干彈性，材料產生類似黏彈性質的流動，稱為“橡膠流動區”。在更高溫的區域，材料缺乏彈性回復，分子間的滑動變為主要的運動方式，形狀產生極大的變化，主要為黏性流動，彈性變得不明顯。

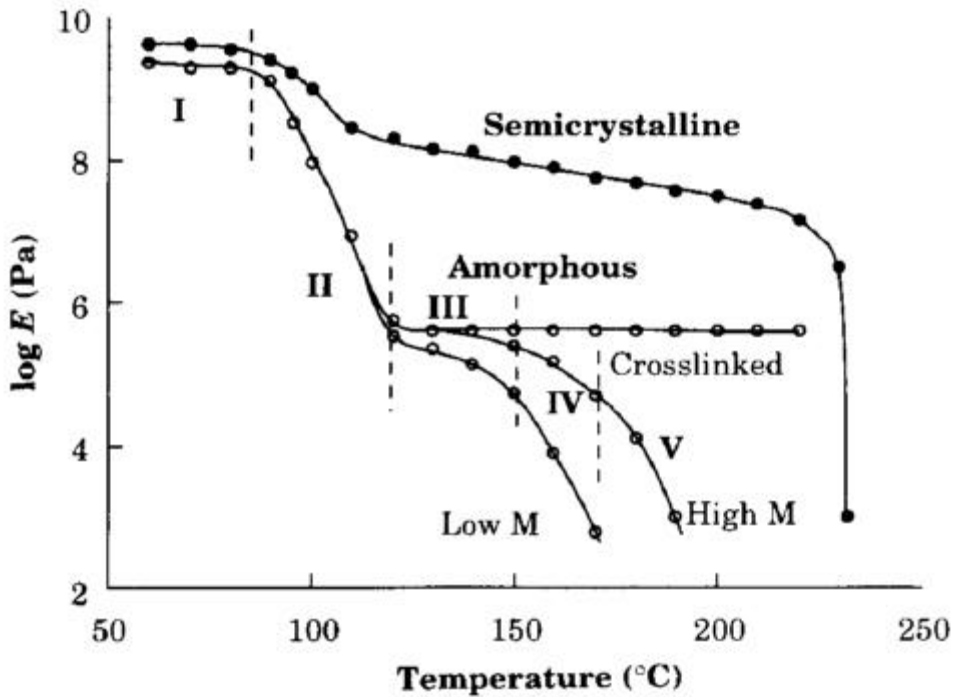


Figure 3-9 The logarithm of the relation modulus as a function of temperature for semicrystalline(isotactic) polystyrene and fully amorphous(atatic) polystyrene in three 'versions' : low molar mass uncrosslinked, and high molar mass uncrosslinked and crosslinked.[Gedde,1995]

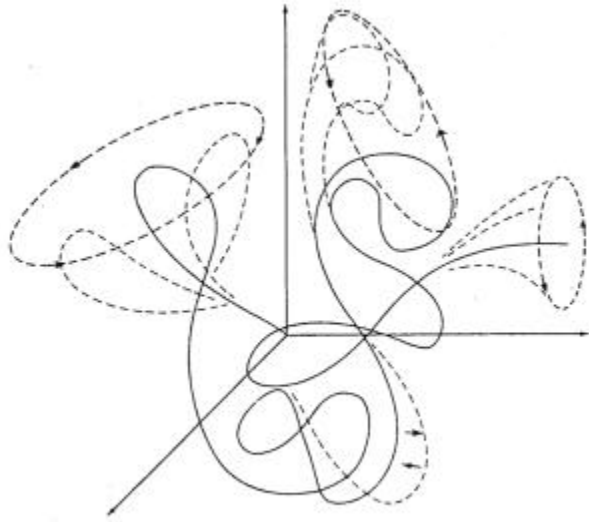


Figure 3-10 Segmental motions at the glassy transition region.

半結晶性 (semicrystalline) 聚苯乙烯在  $T_g$  點的玻璃轉變並不明顯；而對於結晶 (crystalline) 材料，並無玻璃轉變區。明顯的變化在 230 時的熔融轉變。高分子聚合體材料的物理性質在發生這些轉變的時候有極大的變化，因此這些轉變溫度皆代表重要的工程設計參數。

$\tan \delta$  對於分子運動的變化極為敏感，當發生轉變現象時，在  $\tan \delta$  對溫度的曲線中會出現一個波峰，如圖 3-11 所示。不定形聚合物除了玻璃轉變溫度外，當其具有側鏈或末端基時，溫度低於  $T_g$  部分會產生一些  $\tan \delta$  的小波峰。通常把高溫的轉移稱為  $\beta$ -轉移 ( $\beta$ -transition)，其他則依序稱為  $\gamma$ -轉移、 $\delta$ -轉移、 $\epsilon$ -轉移；此轉移區代表不同大小分子鏈的局部運動，或是側基團運動所造成，這些

轉移稱之為二次轉移。

在低頻率的機械測試時， $\tan \delta$  波峰溫度與玻璃轉化溫度 ( $T_g$ ) 相當接近；當以頻率為 1 cycle/s 測得的  $\tan \delta$  波峰溫度，通常比以熱差分析儀所測得的  $T_g$  高 5 ~ 15

。

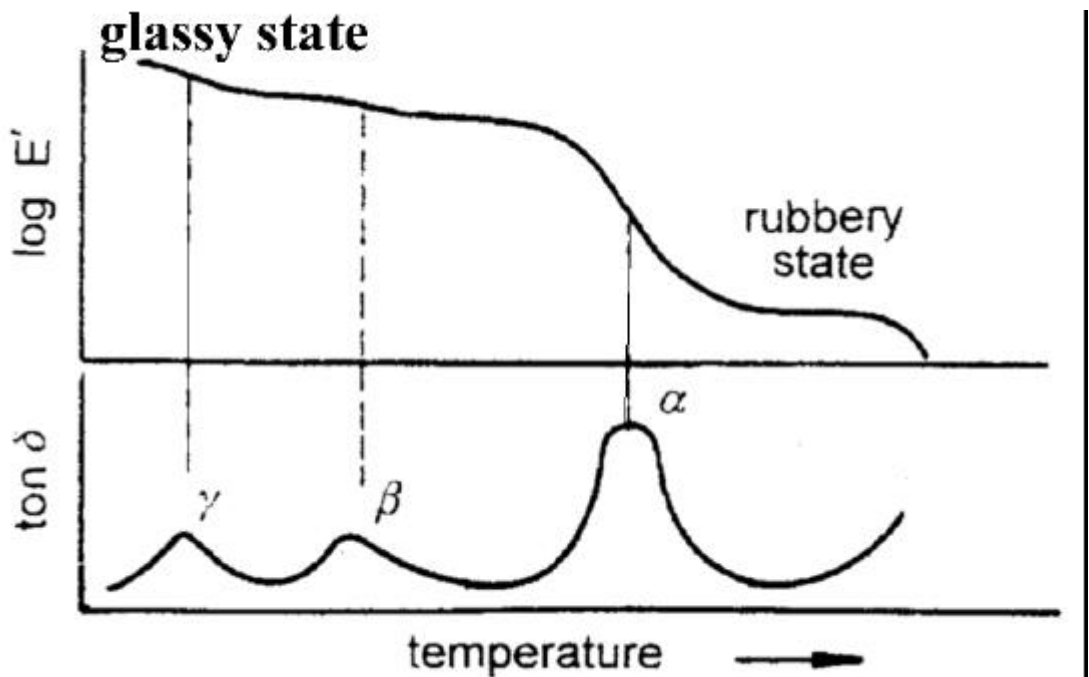


Figure 3-11 The secondary transition

## 第四章 實驗方法

### 4-1 實驗材料：

(a)基材：熱塑性商用高密度聚乙烯，品名為台塑烯，商品名為 Taisox 9003，為吹膜成型級，密度為  $0.954 \text{ g/cm}^3$ ，熔點  $132$ ，MFI 為  $0.3 \text{ g/10min}$ 。

(b)填充劑：木粉由德商 J. Rettenmainer&Sohne GMBH 提供，品名 Celluflex 為纖維素之一種，纖維長度分佈為 100% 小於  $250 \mu\text{m}$ ，87% 小於  $100 \mu\text{m}$ ，37% 小於  $50 \mu\text{m}$ ，厚度分佈為  $20\sim 30\mu\text{m}$ ，視密度為  $0.10 \sim 0.12 \text{ g/cm}^3$ ，濕度  $6 \pm 2\%$ 。

### (c)相容劑：

1. LLDPE-MA：Du Pont 公司所提供，產品名為 Fusabond E Series。型號為 MB-226D(馬來酸酐處理之低密度線性聚乙烯)，接枝率為 0.9%，熔點為  $122$ 。
2. HDPE-MA：Du Pont 公司所提供，產品名為 Fusabond E Series。型號為 MB-100D(馬來酸酐處理之高密度聚乙烯)，接枝率為 0.9%，熔點為  $136$ 。
3. HDPEgAA：由 Uniroyal Chemical 公司所提供。型號為 PB1009(丙烯酸處理之高密度聚乙烯)，接枝率為 6%。
4. SEBSgMA：由 Shell Karton 公司提供，型號為 FG-1901X(馬來酸酐處理之苯乙烯聚乙烯，含重量百分比為 28% 的苯乙烯)，接枝率為 2%。
5. PPgMA：由 Uniroyal Chemical 公司所提供。型號為

PB3002(馬來酸酐處理之聚丙烯)，接枝率為 0.2%。

Table 4.1 Physical properties of matrix and compatibilizers.  
(ASTM D1238, 2.16 kg, 190 )

Compatibilizer	HDPE 9003	LLDPE gMA	HDPEg MA	HDPEg AA	SEBSg MA	PPgMA
MI, g/10min.	0.3	0.6	0.78	4.41	17.5	2.95
Degree of grafting, wt %	—	0.9	0.9	6	2	0.2

#### 4-2 實驗步驟

- (a) 木粉乾燥：將木粉置於熱循環式烘箱，設定溫度為 65 烘乾 48 小時。
- (b) 混煉實驗：雙螺桿押出機(弘煜機械)，型號為 PSM30，螺桿直徑為 31.2 mm，L/D=44.9，料缸為 10 段，螺距 (Centerline Distance)= 26.2 mm，螺桿與套筒之間隙為 0.25 mm，螺桿轉速為 80 RPM)。木粉的進料以粉體進料器 (Engelhardt，型號為 FA 50/500 VBR) 控制進料量，由側邊進料器 (弘煜機械) 進料。相容劑先行與基材在室溫下預拌。
- (c) 流變實驗：將混煉後的顆粒置於 65 烘箱中，烘乾 48 小時後，以毛細管流變儀 (Dynisco LCR 7001) 圖 4-1，測量塑木複材高剪速率時的黏度。另外以熱壓成形機 (駿諺



精機), 製成厚度約 0.5 mm 的試片, 熱壓溫度為 170 , 以旋轉式流變儀 ( Rheometrics RDA2 ) 圖 4-2, 測量塑木複材低剪速率時的黏度。實驗溫度為 150 、 170 、 190 。

(d) 動態機械性質：由動態機械分析儀測量 ( PerkinElmer 7e ) 圖 4-3, 試片規格為 12×13×3 mm ; 測試方式為三點撓曲, 測試頻率 1 Hz, 升溫速度為 2 /min。測試前將試片置於 65 烘箱中, 烘乾 48 小時。



Figure 4-1 The dynisco capillary rheometer.

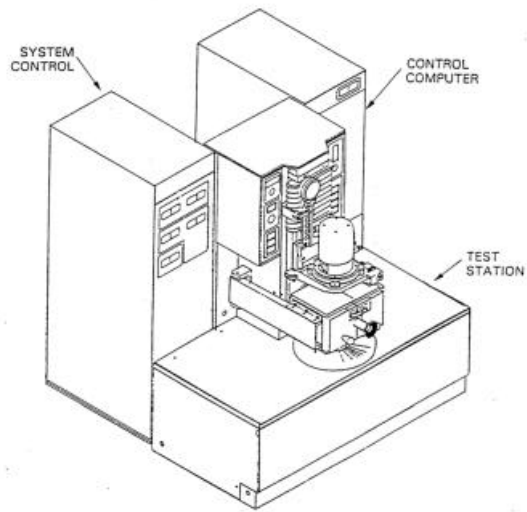


Figure 4-2 The RDA rheometer.

### DMA 7 Analyzer

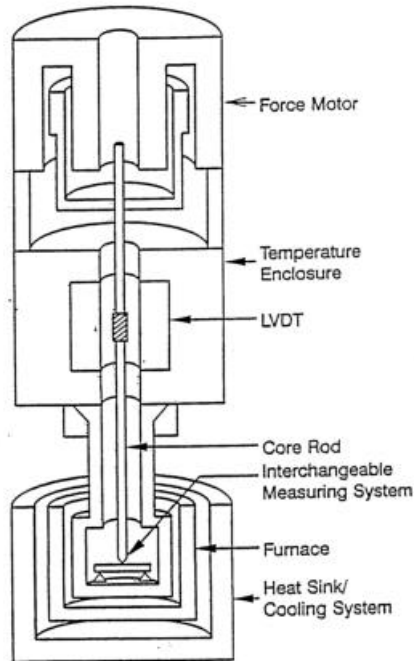


Figure 4-3 The schematic of dynamic mechanical analyzer.

## 第五章 結果與討論

### 5-1 不穩定流動

圖 5-1 及圖 5-2 分別為純 HDPE 及木粉含量 30 wt% 的塑木複材在不同溫度下，由毛細管流變儀測得的黏度與剪速率的關係。在圖中除了不穩定的區域之外，黏度隨著溫度的增加而降低，並且隨著剪速率的增加而降低。在剪速率大於  $40 \text{ s}^{-1}$  之後，發生不穩定流動 (unstable flow) 的現象，當剪速率達  $1000 \text{ s}^{-1}$  以上才又恢復。在不穩定流動區域，擠出物發生熔融破裂 (melt fracture) 的現象，表面扭曲變形。這種擠出物表面的破損，對加工成品的物性有極大的負面影響。隨著剪速率的增加，押出物表面產生嚴重的不規則扭曲變形之前，壓出物的表面就會變得粗糙，稱之為“鯊魚皮” (shark skin)。圖 5-9 所示，為 HDPE 壓出物的鯊魚皮表面；圖 5-8 則是 HDPE 在剪速率為  $1.44 \text{ s}^{-1}$  時壓出物的光滑表面，圖 5-10 為加入木粉後，在同樣的剪速率下的壓出物表面已經變得非常粗糙。

不穩定流動的剪切應力變化如圖 5-3 圖 5-6。在正常流動狀態，剪切應力會隨著剪速率的增加而增加；但是在剪切應力高於臨界應力 (critical stress) 之後，剪切應力會突然降低，或者呈現一定值，不隨剪速率而變化。實驗時我們發現在不穩定流動發生的時候，押出物流出模口的速度忽快忽慢，所測得的壓力值為一上下振盪的不穩定值。由圖 5-1 及圖 5-2 發現填充木粉之後，不穩定的流動在較低的剪速率時就會發生。圖 5-7 為不同濃度及溫度的

臨界應力，雖然填充木粉後，發生不穩定流動的臨界剪速率降低，但是在同一個溫度之下，其臨界剪應力差異卻不大。在溫度的影響方面，臨界應力會隨著溫度的升高而增加，臨界剪速率也隨之增加。為避免不穩定流動的困擾，我們實驗的剪速率範圍選擇在穩定流動的區域。

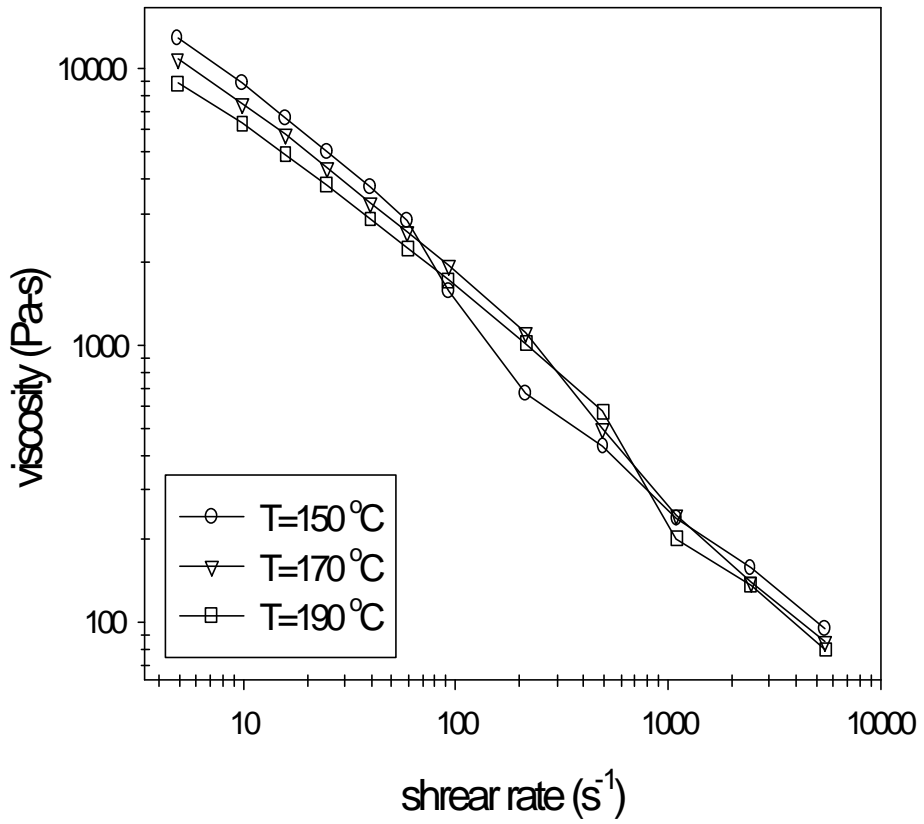


Figure 5-1 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE at different temperature.

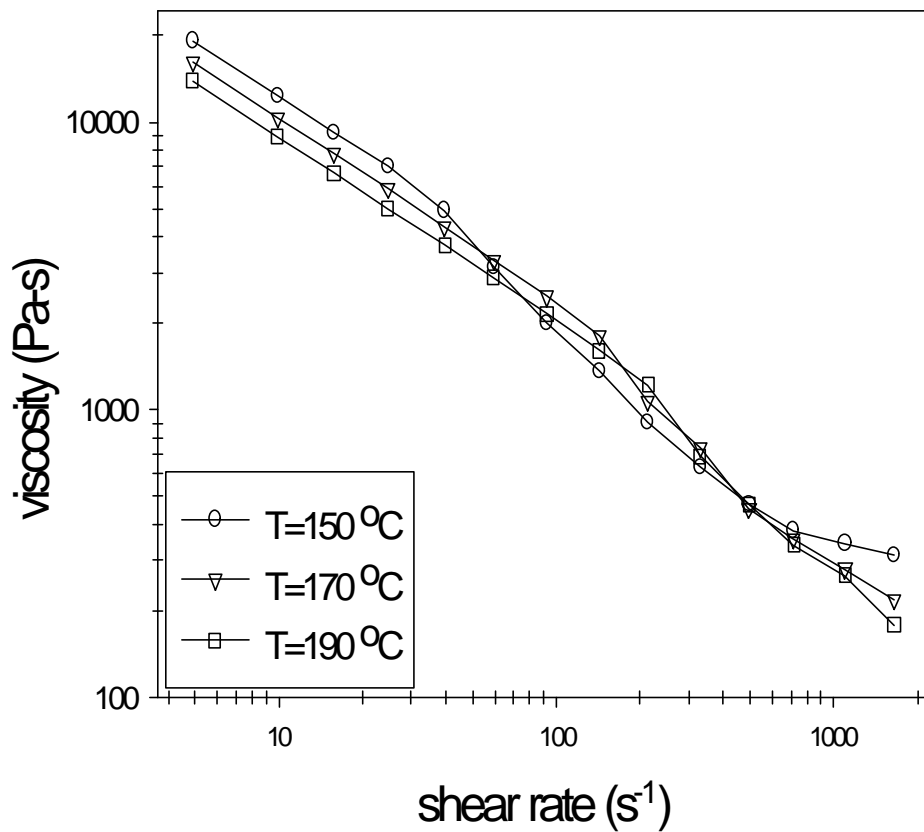


Figure 5-2 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio at different temperatures.

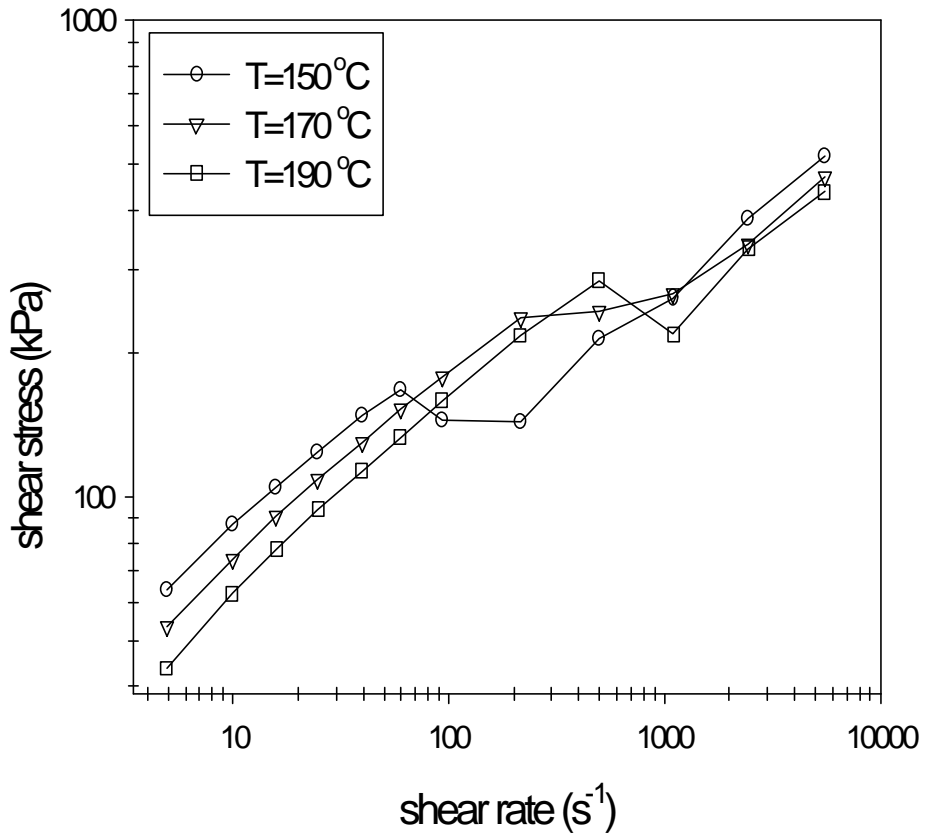


Figure 5-3 Shear stress vs. shear rate for HDPE at different temperatures.

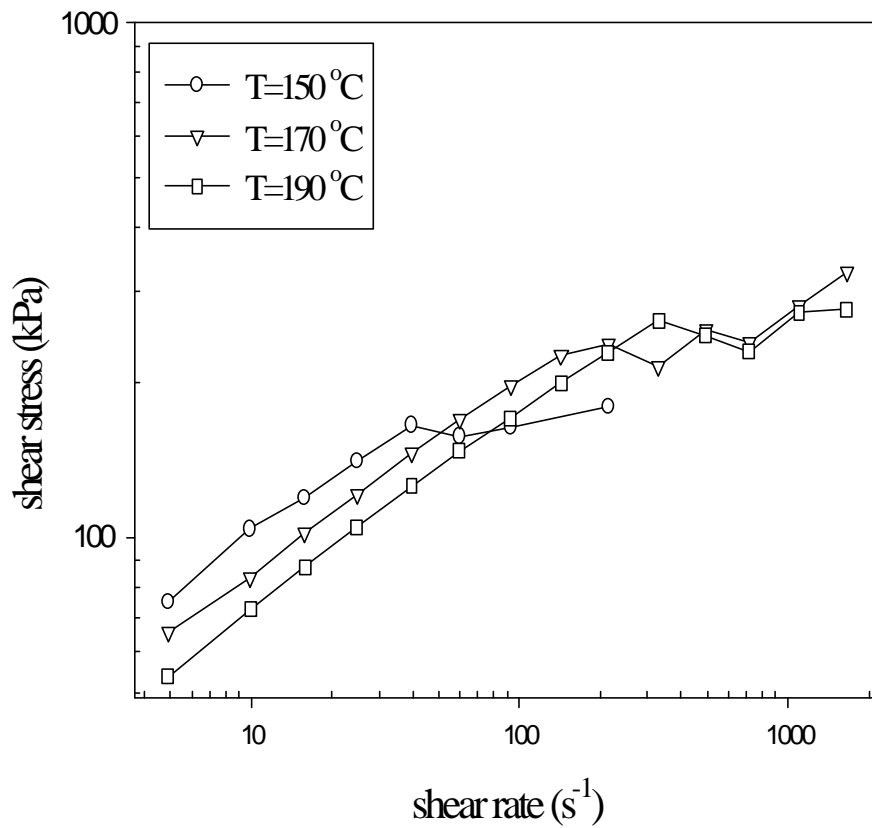


Figure 5-4 Shear stress vs. shear rate for HDPE/WF composite of 90/10 weight ratio at different temperatures.



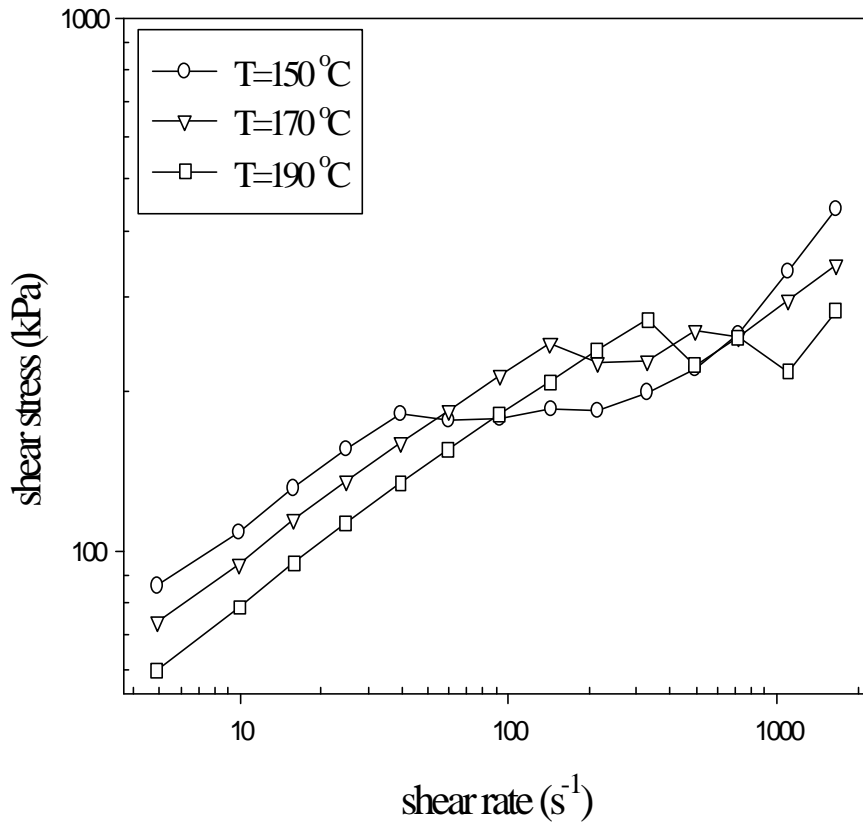


Figure 5-5 Shear stress vs. shear rate for HDPE/WF composite of 80/20 weight ratio at different temperatures.

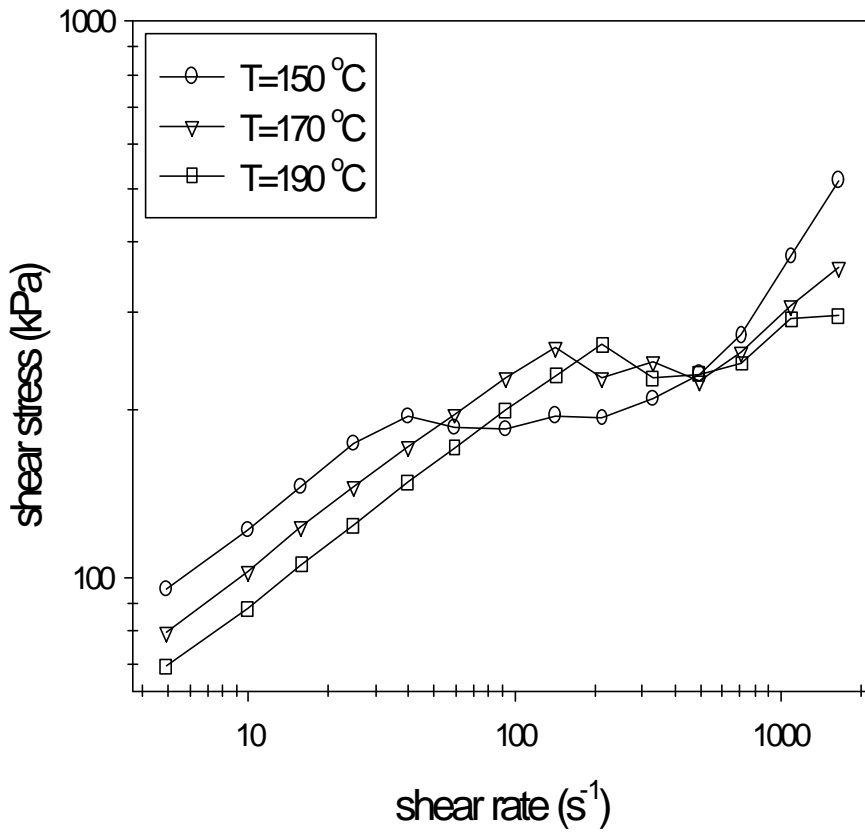


Figure 5-6 Shear stress vs. shear rate for HDPE/WF composite of 70/30 weight ratio at different temperatures.

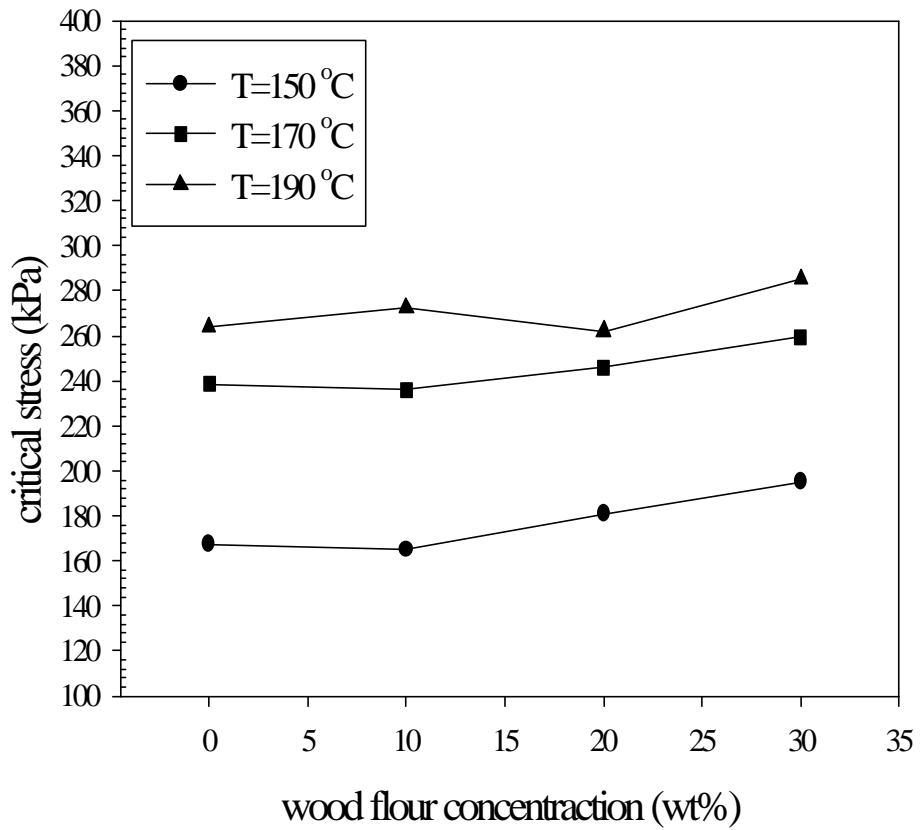


Figure 5-7 The critical stress(kPa) for neat HDPE and HDPE/WF composites at various temperatures.

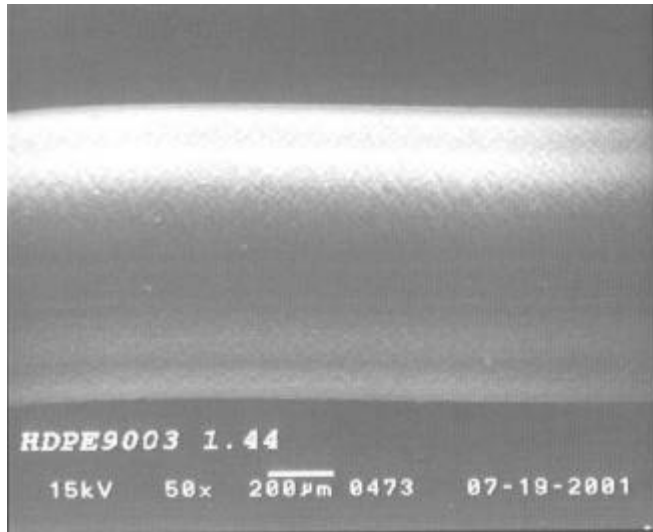


Figure 5-8 HDPE extrudate displaying glossy surface at 150 °C, shear rate =  $1.44\text{s}^{-1}$ .

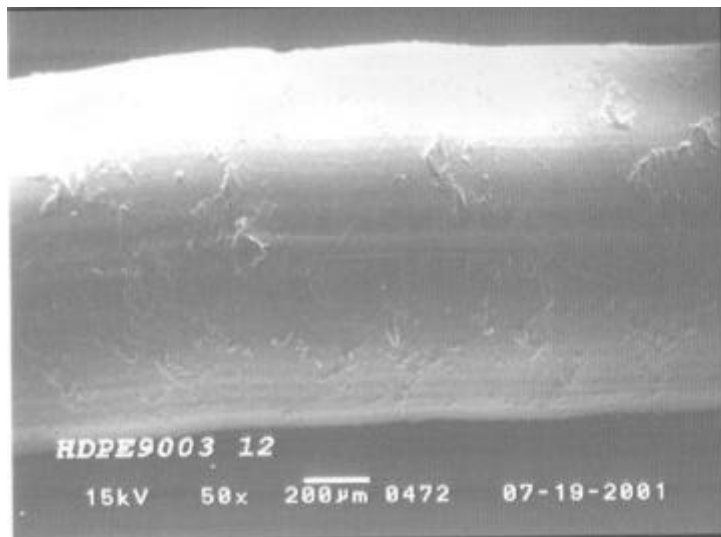


Figure 5-9 HDPE extrudate displaying sharkskin fracture at 150 °C, shear rate =  $12\text{s}^{-1}$ .

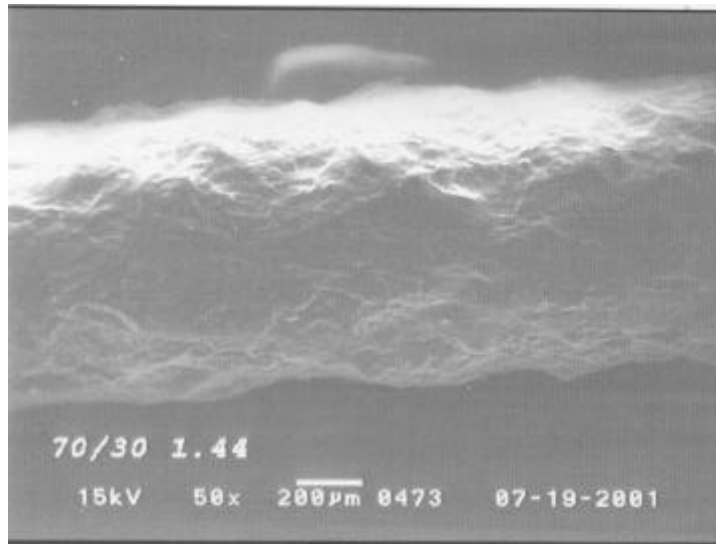


Figure 5-10 HDPE/WF=70/30 extrudate displaying rough surface at 150 , shear rate =  $1.44s^{-1}$ .

## 5-2 塑木複材之穩態黏度

### 5-2-1 木粉濃度對黏度的影響

圖 5-11~圖 5-13 分別為在不同溫度時，HDPE 填充不同重量濃度的木粉後，黏度與剪切速率的關係。低剪速率區域 ( $<1s^{-1}$ ) 由平板式流變儀測得，高剪速率區域 ( $>1s^{-1}$ ) 由毛細管流變儀測得。填充高剛性的木粉顆粒，會擾亂基材熔融體的正常流動，並且阻礙基材的流動性，使得黏度增加。在低剪切率時，隨著木粉濃度的增加，黏度也明顯的增加；而在高減速率時，木粉濃度對黏度的影響變得不明顯，不同填充木粉濃度的塑木複材的黏度值與純 HDPE

的黏度值相近。

雖然木粉 ( wood flour ) 不像木質纖維 ( wood fiber ) 有大的徑長比 ( aspect ratio ) , 但是經由影像分析 , 木粉的徑長比大約等於 5 , 外型接近纖維狀。當填充木粉這一類不對稱形狀的顆粒時 , 填充顆粒在基材中的排列分佈 , 對於複材的黏度有顯著的影響。在低剪速率時 , 木粉在基材中呈任意方向的分佈 , 彼此之間容易發生碰撞 , 造成黏度顯著的增加 ; 隨著木粉濃度的增加 , 木粉之間發生碰撞的機會增加 , 黏度亦隨之升高。當剪速率逐漸增加 , 木粉受剪切力作用而呈方向性的排列 , 彼此之間發生碰撞的機率也會降低 , 因此在高剪速率的時候 , 木粉濃度對複材黏度的影響也就降低。

圖 5-14 比較不同木粉濃度對第一正向應力差的關係。一般而言 , 於高分子中填充剛性顆粒 , 會降低高分子複材的彈性。這是因為所填充的顆粒受到剪切力時 , 並不會有形變的發生 ; 因此當填充顆粒的濃度越高 , 複材的彈性效應越不明顯。而在我們的實驗中 , 當填充的木粉顆粒濃度逐漸增加 , 複材的彈性並未隨著減少。反而高填充濃度的複材有較高的彈性 , 這或許是因為我們在 RDA 流變儀上所使用的測試元件為平板式元件 , 其對正向力的量測較不靈敏。

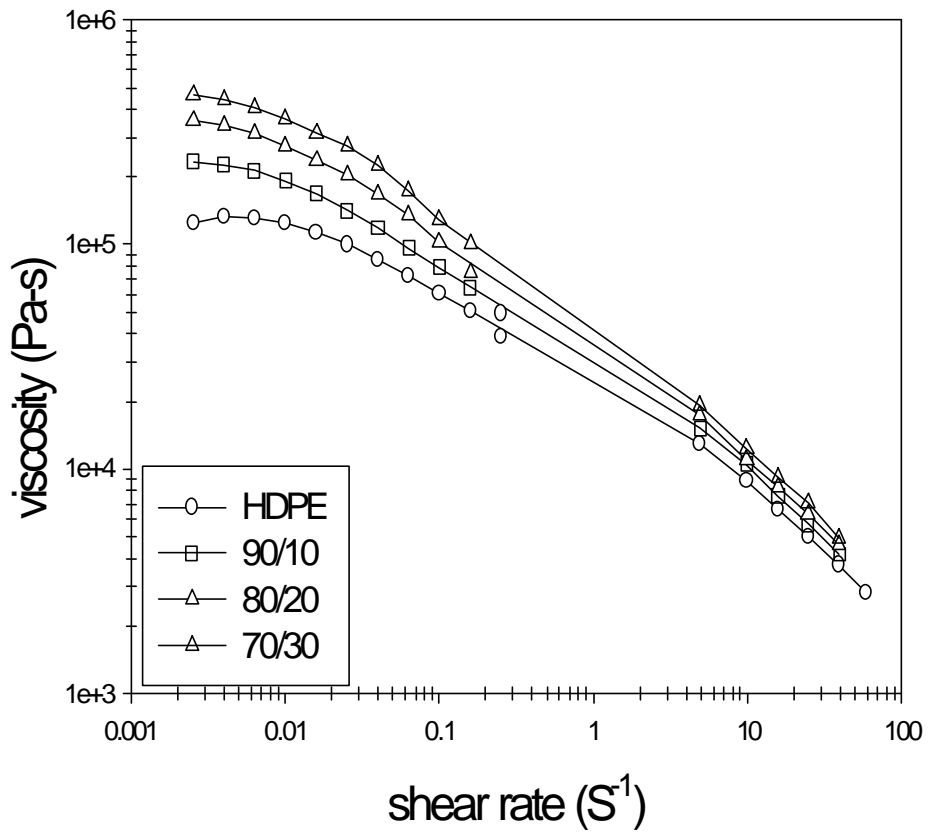


Figure 5-11 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of various weight ratio at 150 °C.

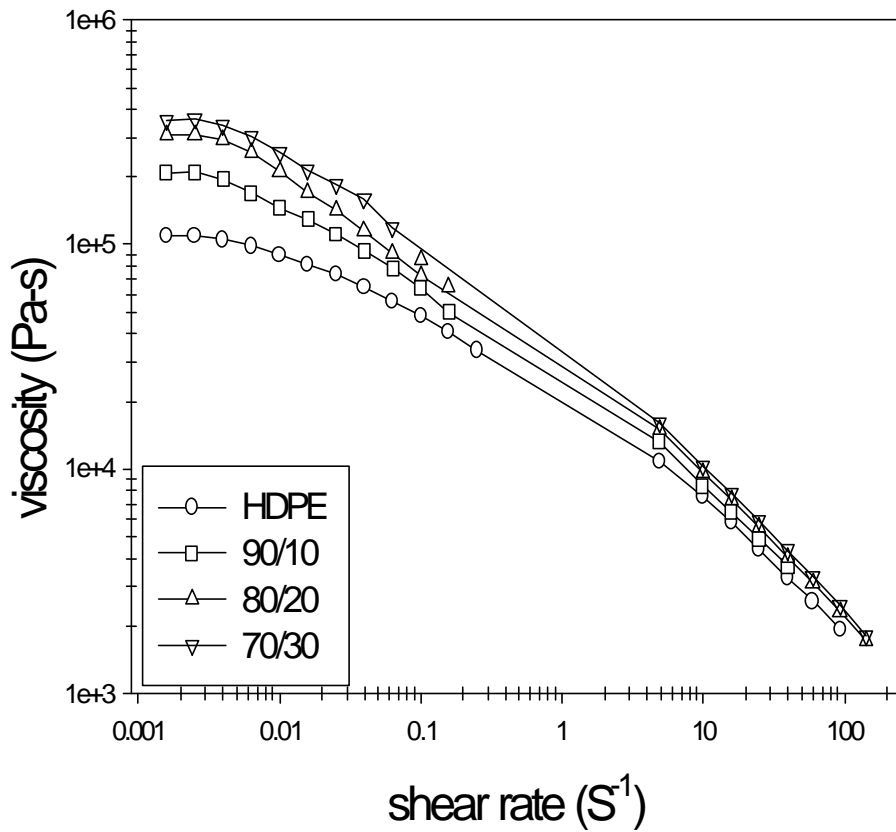


Figure 5-12 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of various weight ratio at 170 °C.



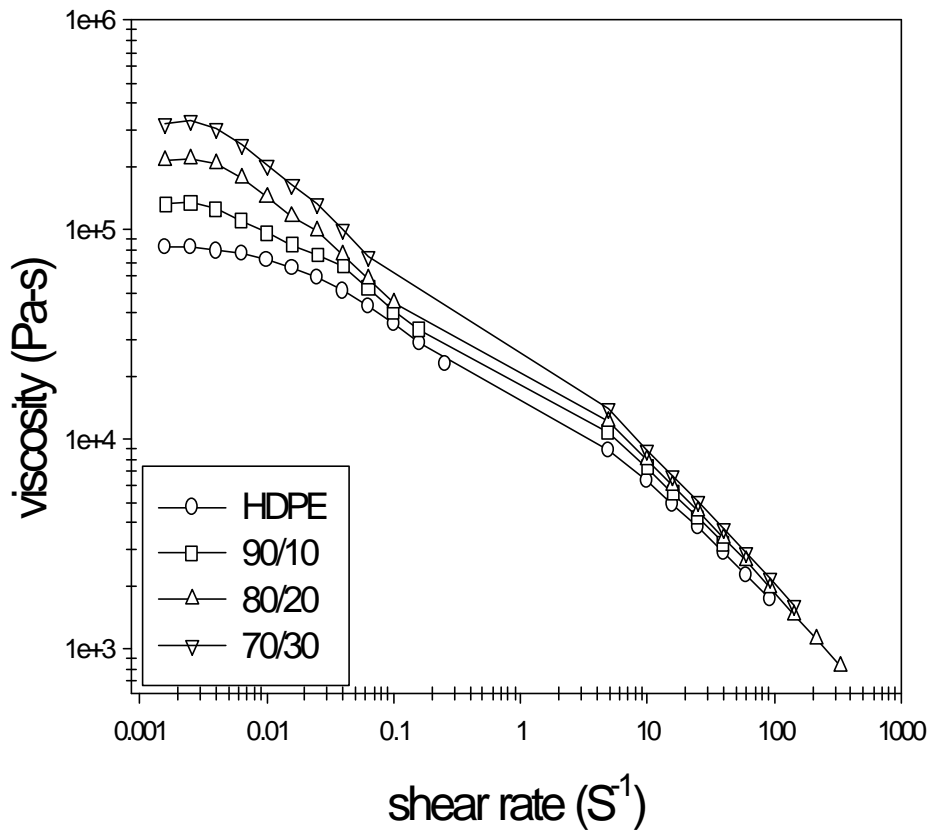


Figure 5-13 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of various weight ratio at 190 .

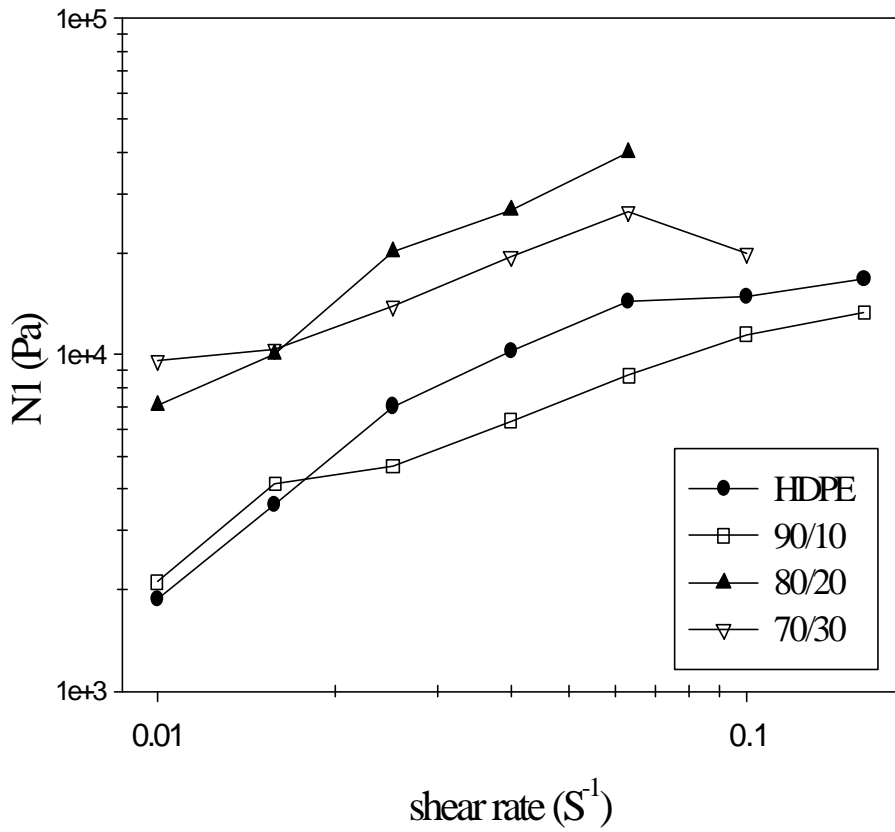


Figure 5-14 The N1 vs. Shear rate for HDPE/WF composites of various weight ratio at 150 .

### 5-2-2 溫度暨相容劑之效應

填充木粉之後的塑木複材，其黏度對溫度的變化變得較不敏感，因為黏度的降低源於高分子中自由體積的增加，使高分子鏈變得容易移動，而自由體積隨著溫度的增加而增加。但是對於木粉，溫度的變化對其自由體積幾乎沒有影響；因此複材的黏度隨溫的變化，不像純 HDPE 那樣敏感，如圖 5-15 圖 5-18 所示。圖 5-18 為含有 30% 重量比的塑木複材，其黏度隨溫度的增加而降低的趨勢，不像圖 5-5 純 HDPE 的黏度對溫度有較大幅度的變化。

圖 5-19、圖 5-20 分別是 PPgMA 及 LLDPEgMA 在溫度為 170 °C 時，相容劑含量對塑木複材（重量比為 HDPE/WF = 70/30）黏度的關係。加入相容劑會增加複材的黏度，因為相容劑的作用，使得 HDPE 與木粉之間的作用力增加，木粉與 HDPE 能更緊密的黏著，導致 HDPE 的流動性受到木粉的限制與干擾，因而使得黏度增加。所以黏度的增加表示相容劑能夠改善木粉跟基材之間的界面關係，使兩者更能緊密的黏著。

圖 5-21 圖 5-23 分別是在不同溫度下，在複材中（重量比為 HDPE/WF = 70/30）添加 10 phr 的不同相容劑對塑木複材黏度的影響。其中在 150 °C 時，添加 PPgMA 相容劑的塑木複材有最大的黏度，這或許表示 PPgMA 對複材的界面有最佳的改質效果，但並不能完全肯定；因為 PPgMA 的熔點也是最高的，在 150 °C 時可能尚未完全熔融，這也是導致黏度較高的原因。在高剪速率的測試中，除了在 150 °C 時，添加 PPgMA 的複材有最高的黏度外，其餘均以添

加 LLDPEgMA 的複材有最高的黏度值；因此 LLDPEgMA 有最佳的界面改質效果。至於其他相容劑相信也有助於增強木粉顆粒跟基材之間的交互作用，因為添加相容劑之後，複材的黏度都比未添加時為高。

圖 5-24 圖 5-26 為合併圖 5-21 圖 5-23 中的低剪速率區，圖 (a) 與剪速率區，圖 (b)。在合併高、低剪速率的圖中可以發現相容劑在高剪速率的時候對黏度的影響較不明顯。以添加 LLDPEgMA 的複材為例，在低剪速率下其黏度增加的幅度，比在高剪速率時顯著。而溫度越高，相容劑對複材黏度的影響也越低。這或許是在高溫、高剪速率時，相容劑中溶入基材中的高分子鏈，其與基材之間的作用力，不像相容劑中的官能機與木粉之間有著強力的鍵結。因此在高剪速率的作用之下，相容劑對複材黏度的影響變得不明顯；在高溫時高分子的自由體積增加，更為加強這種效應。

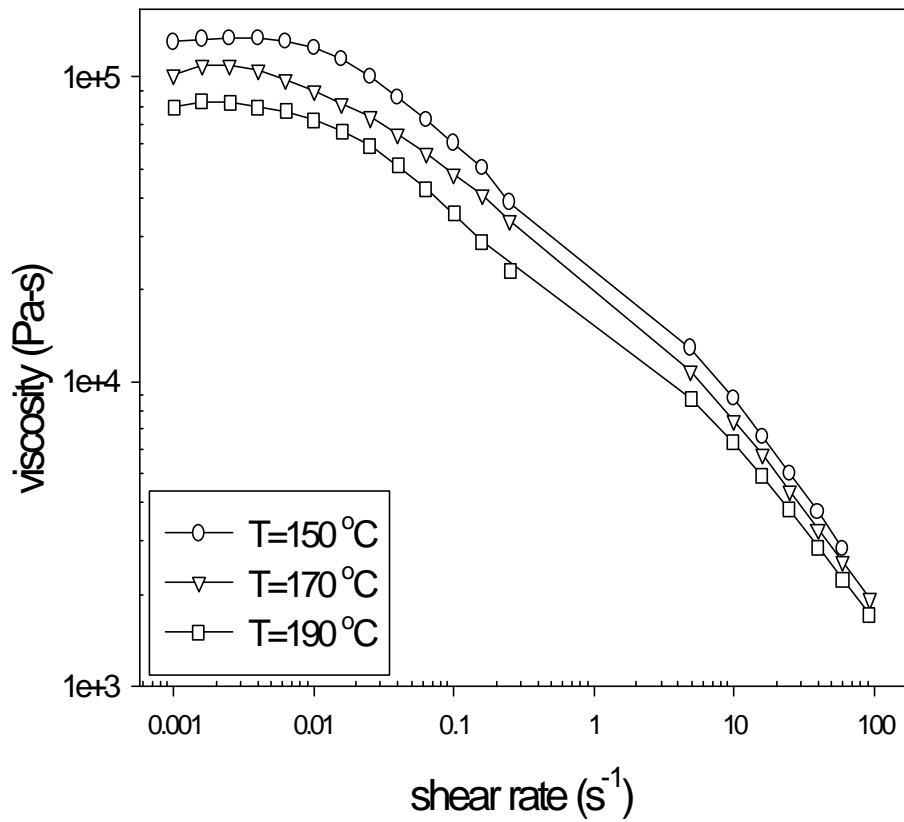


Figure 5-15 Melt viscosity vs. shear rate for neat HDPE at various temperatures.

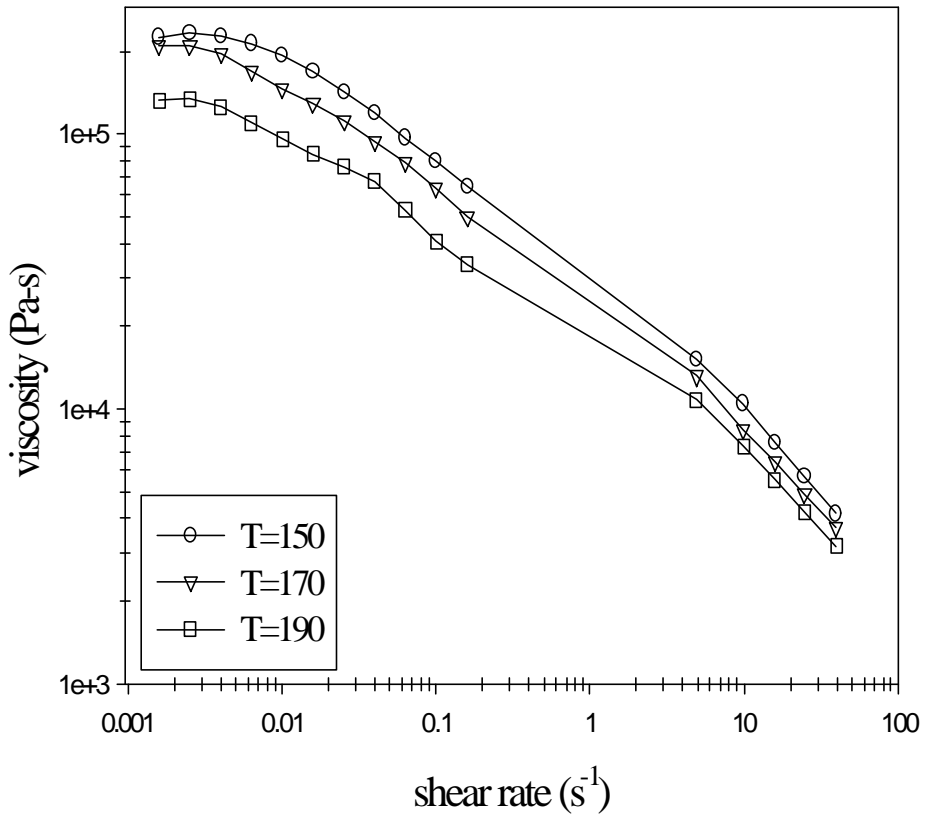


Figure 5-16 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF=90/10 at various temperatures.

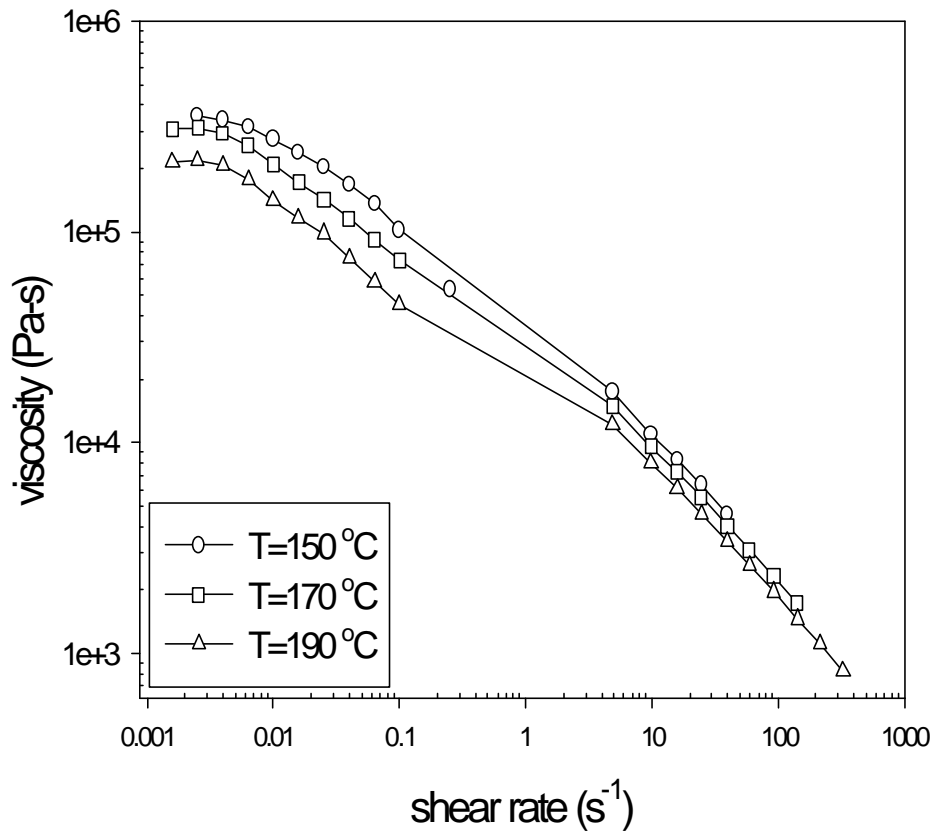


Figure 5-17 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF=80/20 at various temperatures.

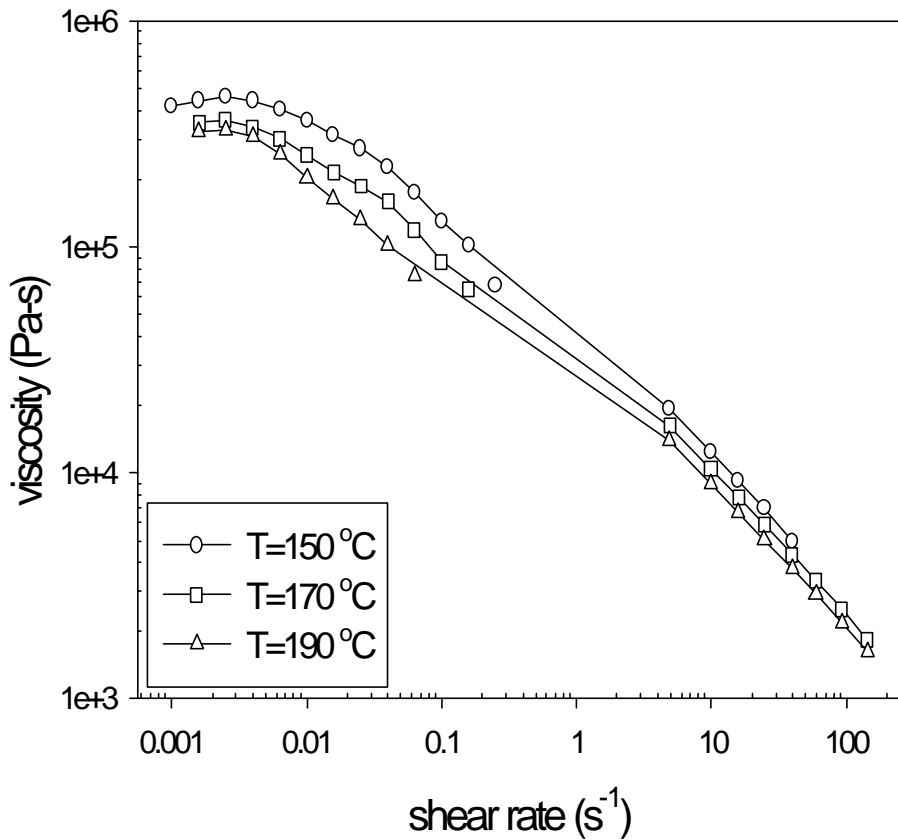


Figure 5-18 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF=70/30 at various temperatures.



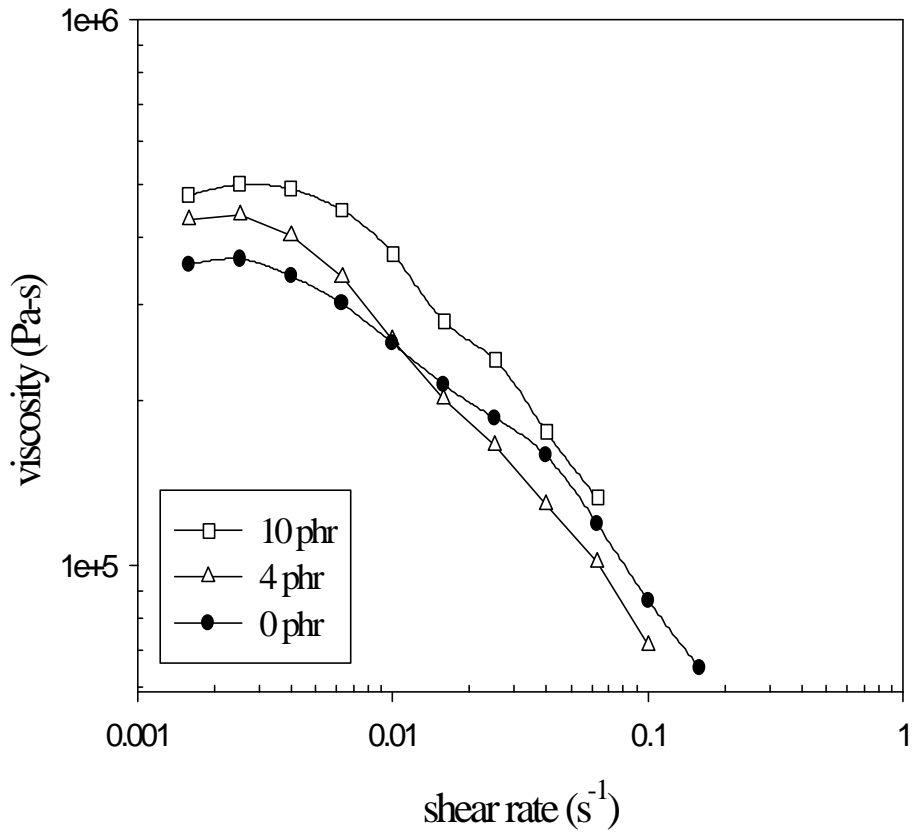


Figure 5-19 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF=70/30 modified with PPgMA at 170 °C.

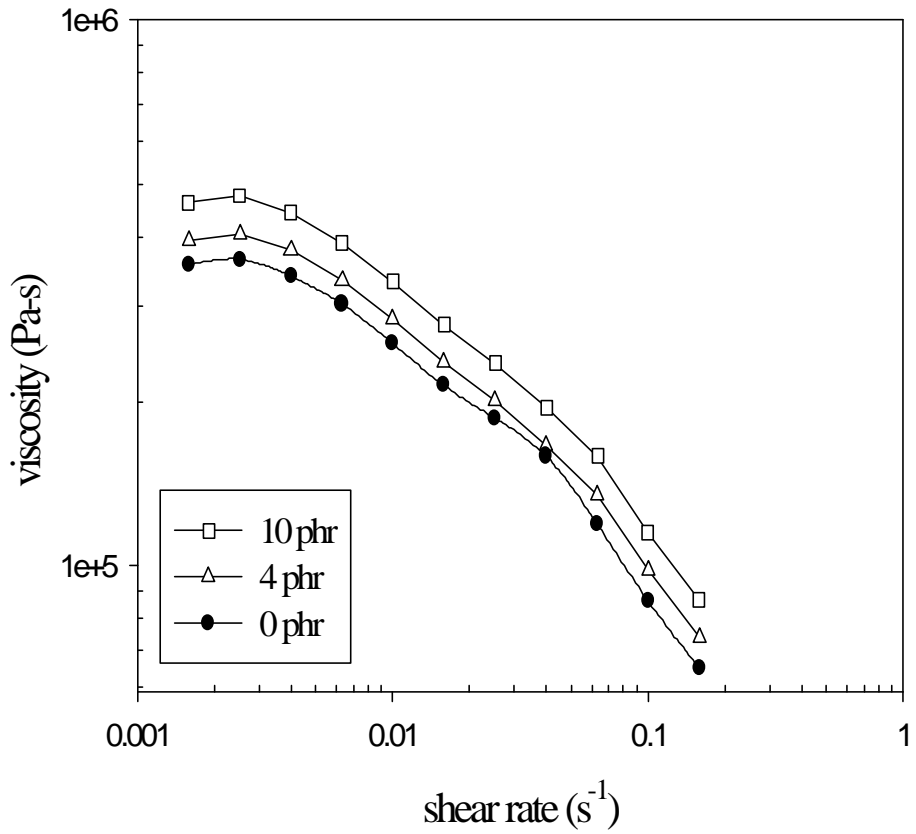
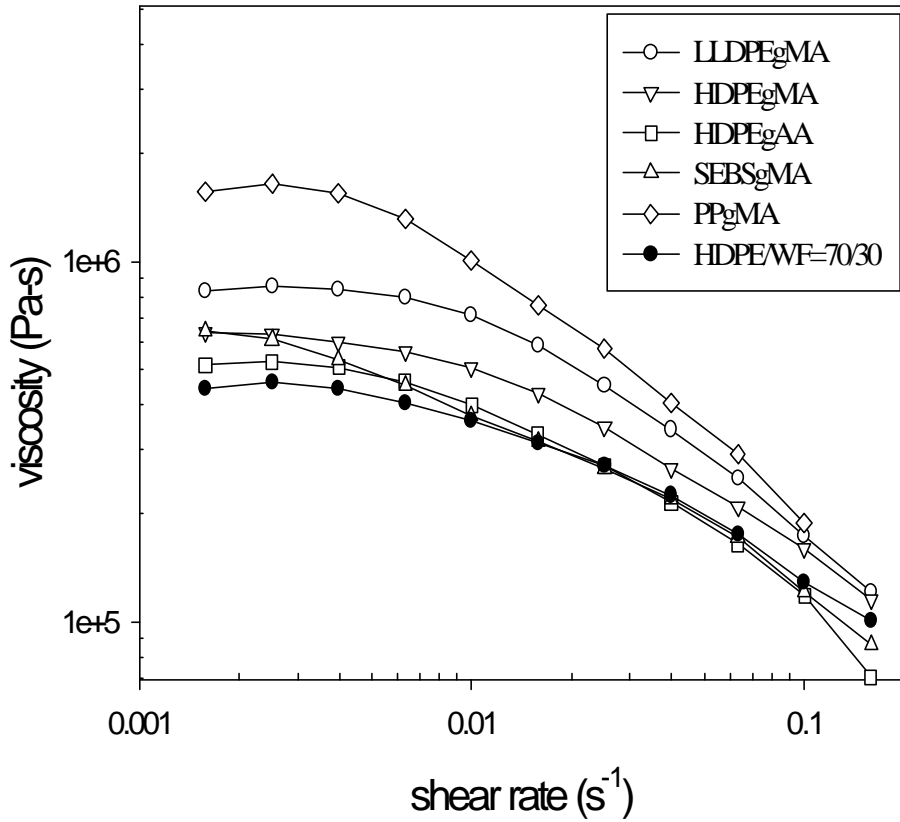
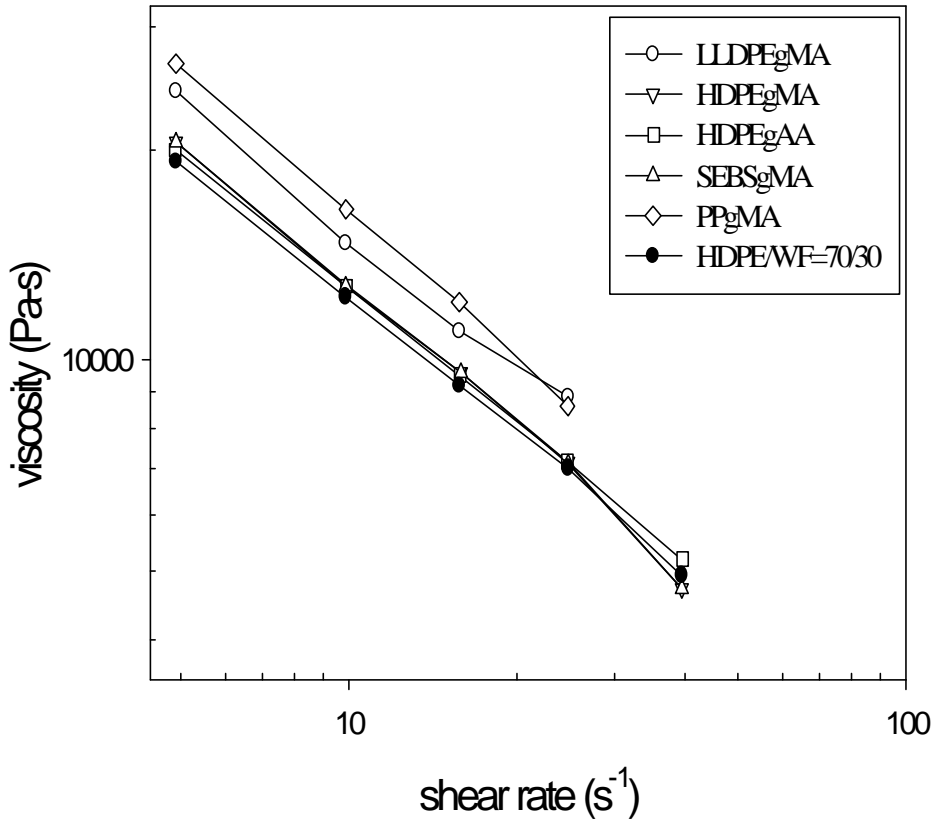


Figure 5-20 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF=70/30 modified with LLDPEgMA at 170 °C.



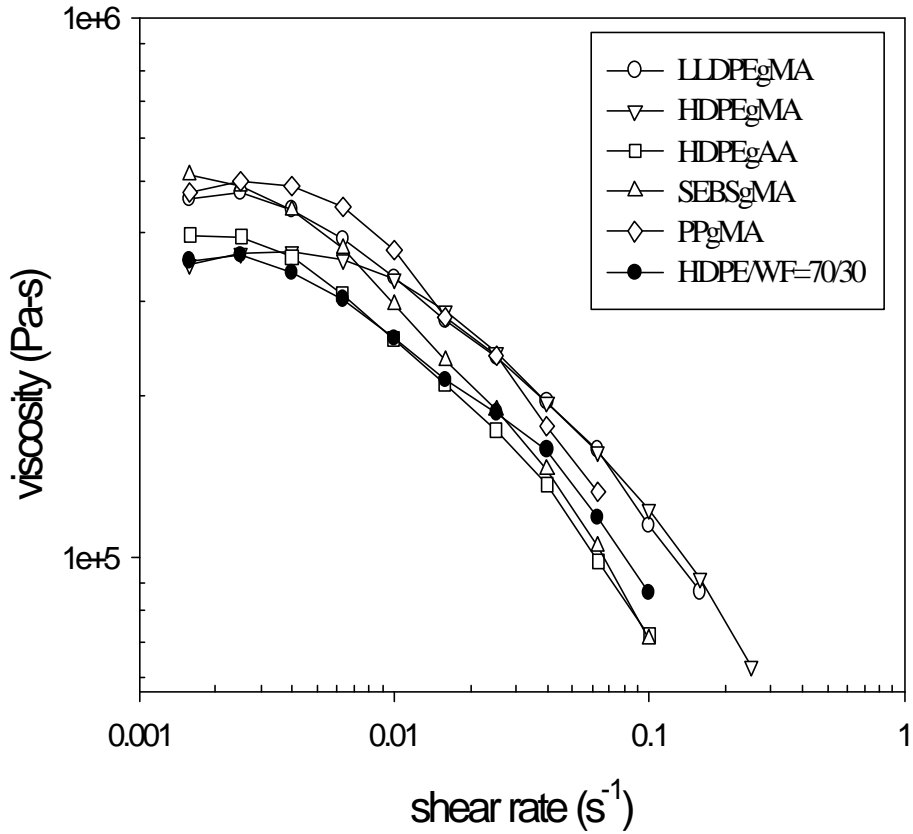
(a)

Figure 5-21-a Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with different compatibilizers(10 phr) at 150 in low shear rate region.



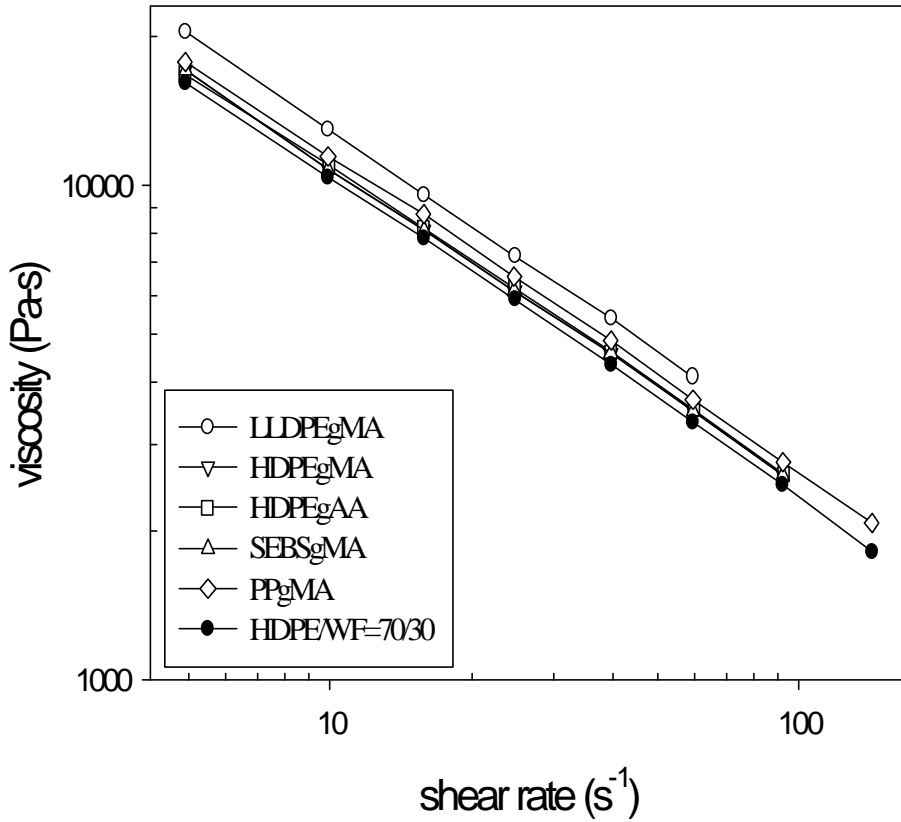
(b)

Figure 5-21-b Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with different compatibilizers(10 phr) at 150 in high shear rate region.



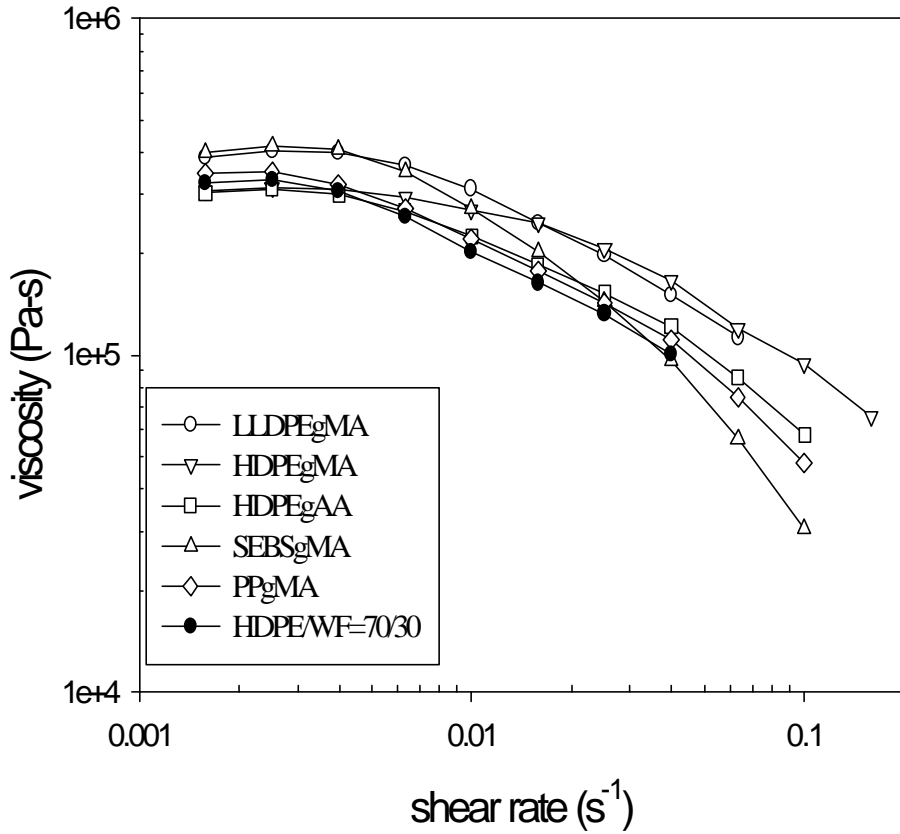
(a)

Figure 5-22-a Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with different compatibilizers(10 phr) at 170 °C in low shear rate region.



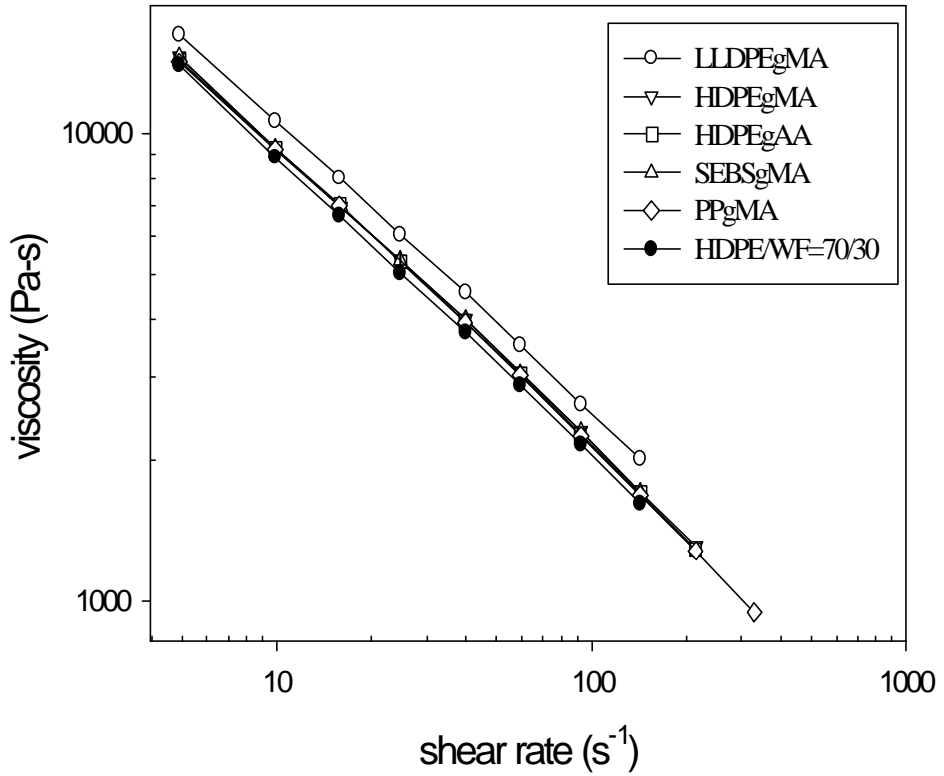
(b)

Figure 5-22-b Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with different compatibilizers(10 phr) at 170 °C in high shear rate region.



(a)

Figure 5-23-a Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with different compatibilizers(10 phr) at 190 °C in low shear rate region.



(b)

Figure 5-23-b Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with different compatibilizers(10 phr) at 190 in high shear rate region.



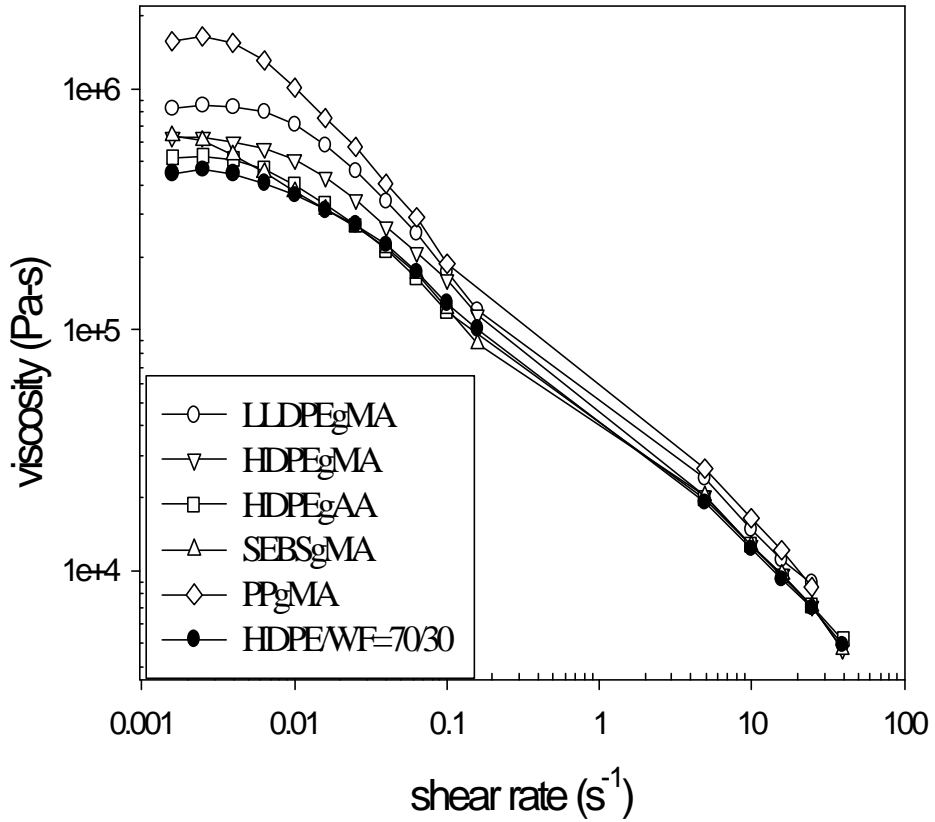


Figure 5-24 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with different compatibilizers(10 phr) at 150 .

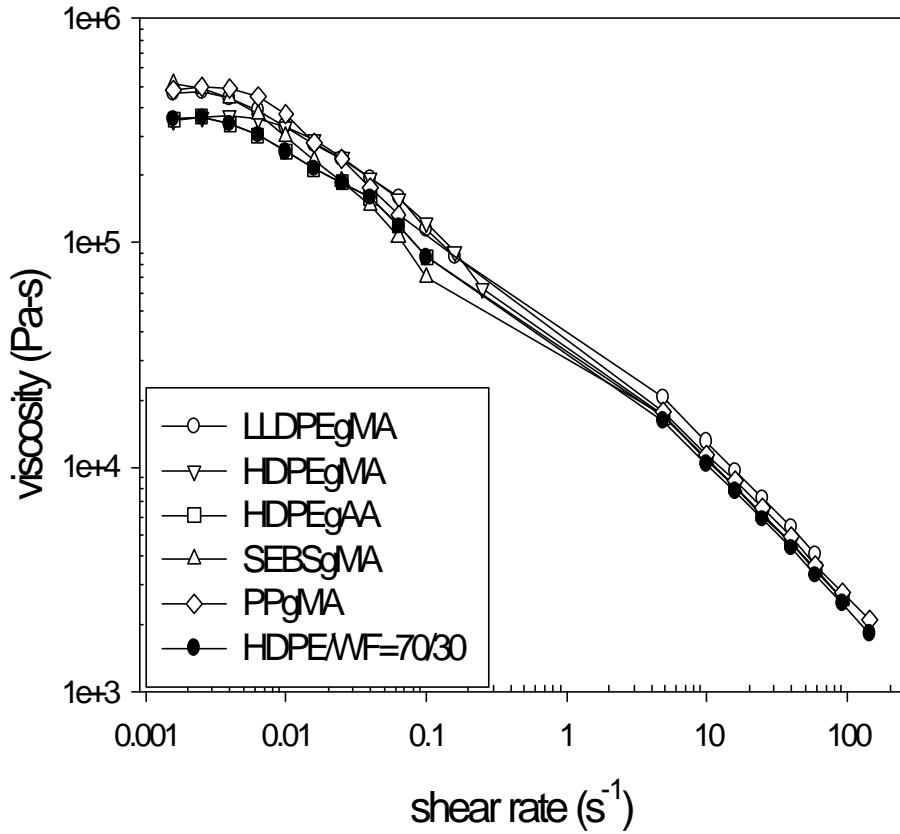


Figure 5-25 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with different compatibilizers(10 phr) at 170 .

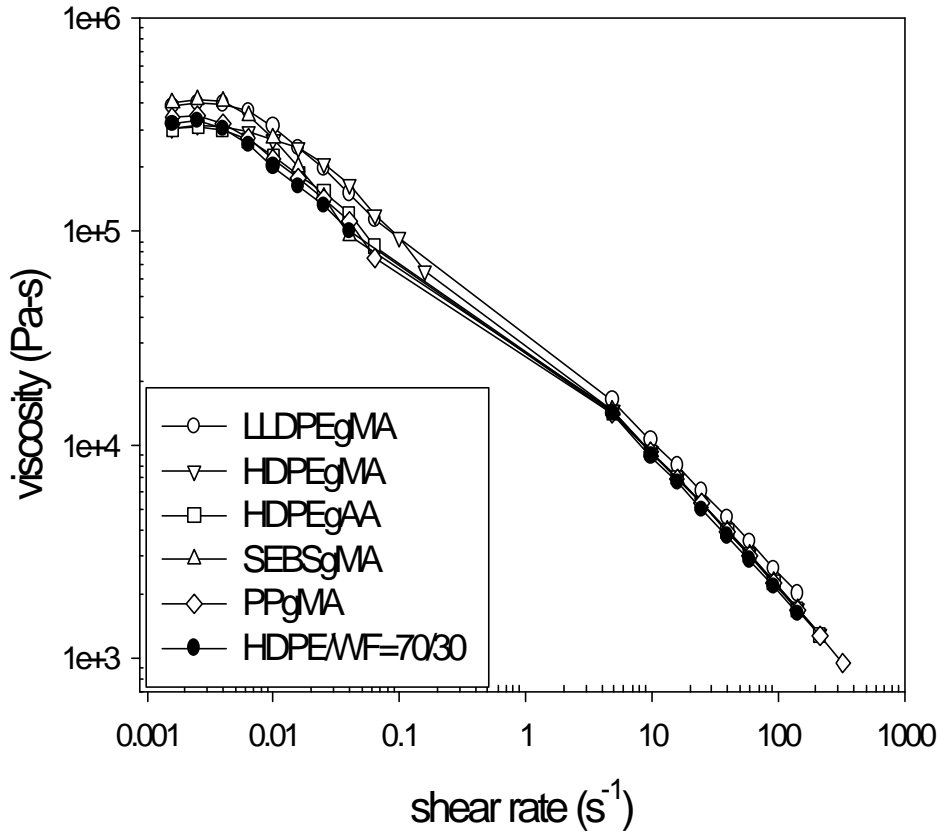


Figure 5-26 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with different compatibilizers(10 phr) at 190 .

### 5-3 動態機械性質

#### 5-3-1 動態機械溫度掃描

藉由動態機械測試可以幫助我們了解複材中，不同成份分子之間的交互作用。圖 5-27 圖 5-36 分別是塑木複材（重量比為 HDPE/WF = 70/30）添加不同相容劑在不同濃度的下動態機械分析。如果所添加的相容劑有改善塑木複材的界面的效果，那麼隨著相容劑含量的增加，複材的機械性質也會隨著增強。然而我們的實驗結果，隨著相容劑含量的增加，儲存模數並沒有等量的增加；不過基本上沒有添加相容劑的複材，其儲存模數為最低，表示相容劑對於塑木複材界面性質的改善有正面的效果。圖 5-28 為添加 LLDPEgMA 塑木複材的儲存模數與溫度的關係，隨著複材中 LLDPEgMA 含量的增加複材的模數也隨之增加。在圖 5-30 添加 HDPEgMA 以及圖 5-32 添加 HDPEgAA 的塑木複材的儲存模數也都有相似的趨勢。

在表 4-1 列出各種相容劑的接枝率，其中 HDPEgAA 的接枝率為最高。在圖 5-32，塑木複材中 HDPEgAA 含量的增加，對複材的儲存模數幾乎沒有影響。因為 HDPEgAA 有最高的接枝率，在低添加量時與木粉的反應就已經接近飽和，因此隨著添加量的增加儲存模數幾乎沒有隨著改變。由此接枝率高的相容劑，相對的有較好的界面改質效果；但是達飽和濃度之後，更多的相容劑對複材的界面改質並無幫助。當相容劑的含量逐漸增加時，相容劑本身的性質對複材的性質也會有相當程度的影響。從儲存模數的變化可以發現，當相容劑的含量逐漸增加，原本基材在-115

附近的玻璃轉變區，逐漸變得不明顯，轉變區也逐漸擴大。這種情形以 SEBSgMA 最為明顯，圖 5-35。當複材中 SEBSgMA 含量增加到 8 phr 以上時，基材的玻璃轉變區以及平原區變得不明顯；模數在 -50 附近有明顯下降的趨勢，在 -40 附近模數低於未添加相容劑的複材的模數；而 SEBS 中丁二烯 (EB) 的玻璃離轉變溫度大約在 -55 。所以當複材中第三成分的含量逐漸增加時，對整個複材性質的影響也逐漸增加。

$\tan \delta$  波峰振幅的變化基本上也是隨著相容劑濃度的增加而降低。 $\tan \delta$  波峰振幅的高低，可以表示相似分子量的分子鏈段的多寡。相似分子量的分子鏈段，會在相同的溫度下產生運動；因此當加入少量的相容劑時，對塑木複材的界面關係的改善效果有限， $\tan \delta$  波峰的振幅會相對的增加。在圖 5-34 添加 SEBSgMA 的塑木複材的  $\tan \delta$  振幅與相容劑含量的關係圖中，當添加 SEBSgM 含量為 2 phr 時有最高的振幅；而當相容劑含量逐漸增加，複材的儲存模數也逐漸增加，導致  $\tan \delta$  振幅的降低。圖 5-30 添加 HDPEgAA 的複材的  $\tan \delta$  振幅，也是在低相容劑含量時有較高的振幅。

另外添加相容劑因為界面之間交互作用的增強，會使得  $\tan \delta$  的波峰溫度往高溫移動。這種現象在圖 5-27 添加 LLDPEgMA 的複材中可以明顯的看出，隨著相容劑含量的增加， $\tan \delta$  的波峰溫度逐漸往高溫移動；表示因為界面交互作用的增強，使得分子鏈段的運動受到木粉的限制，也驗證 LLDPEgMA 改善塑木複材界面性質的成效。

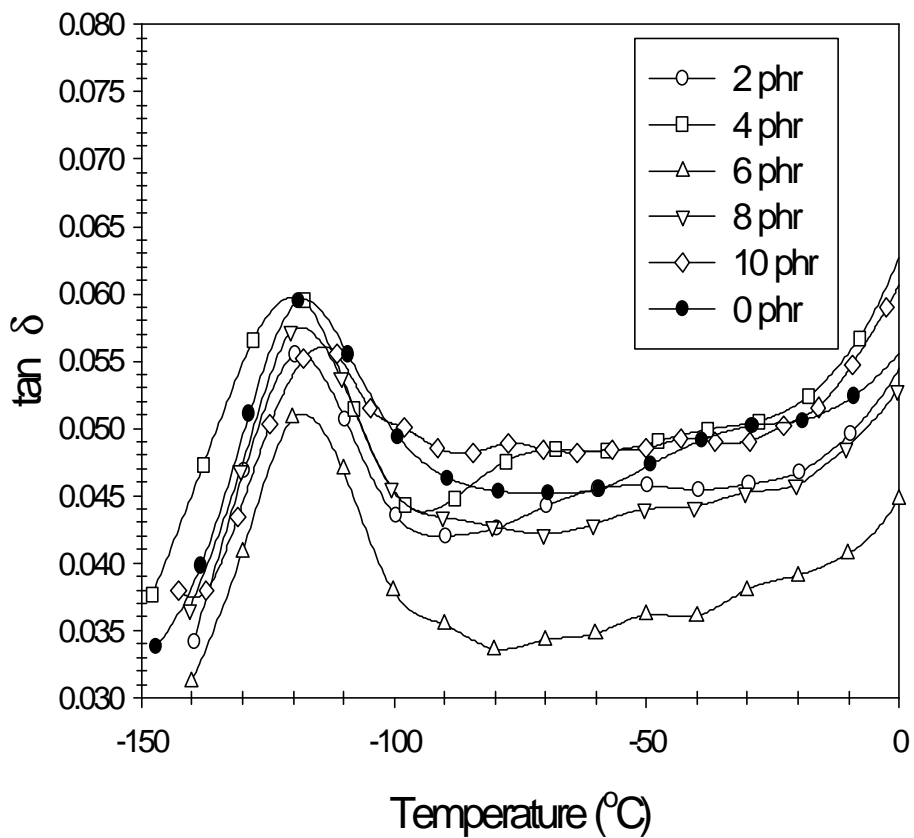


Figure 5-27 DMTA curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with LLDPEgMA at different concentration. The  $\tan \delta$  peaks are presented as a function of temperature.

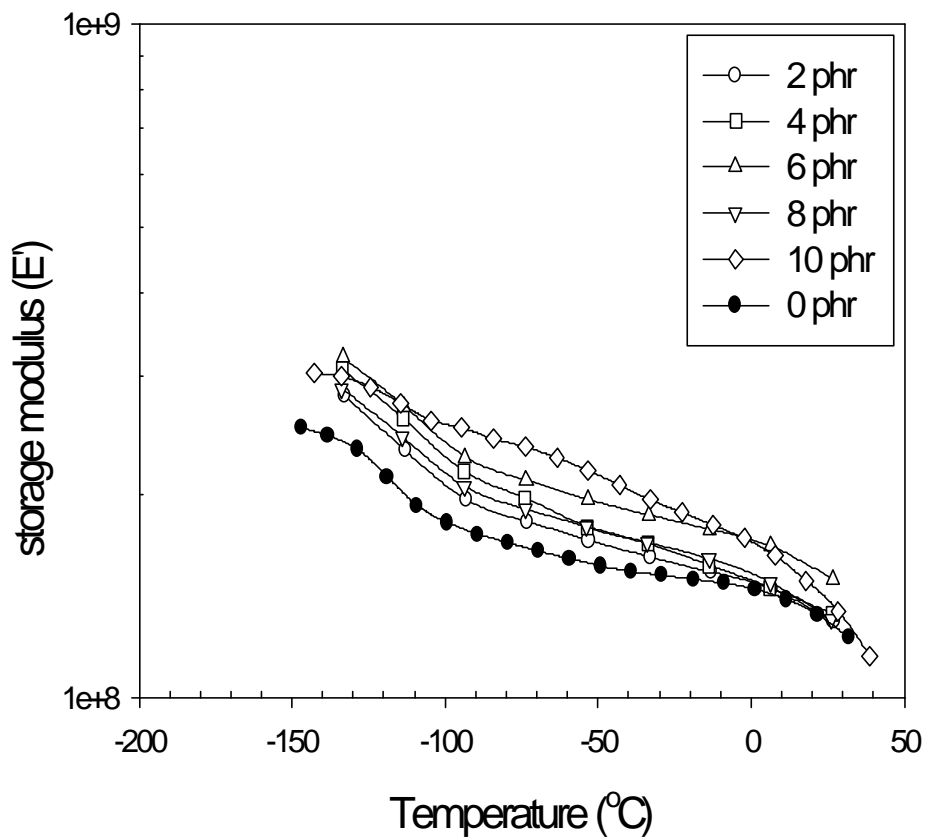


Figure 5-28 DMTA curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with LLDPEgMA at different concentration. The storage modulus( $E'$ ) are presented as a function of temperature.

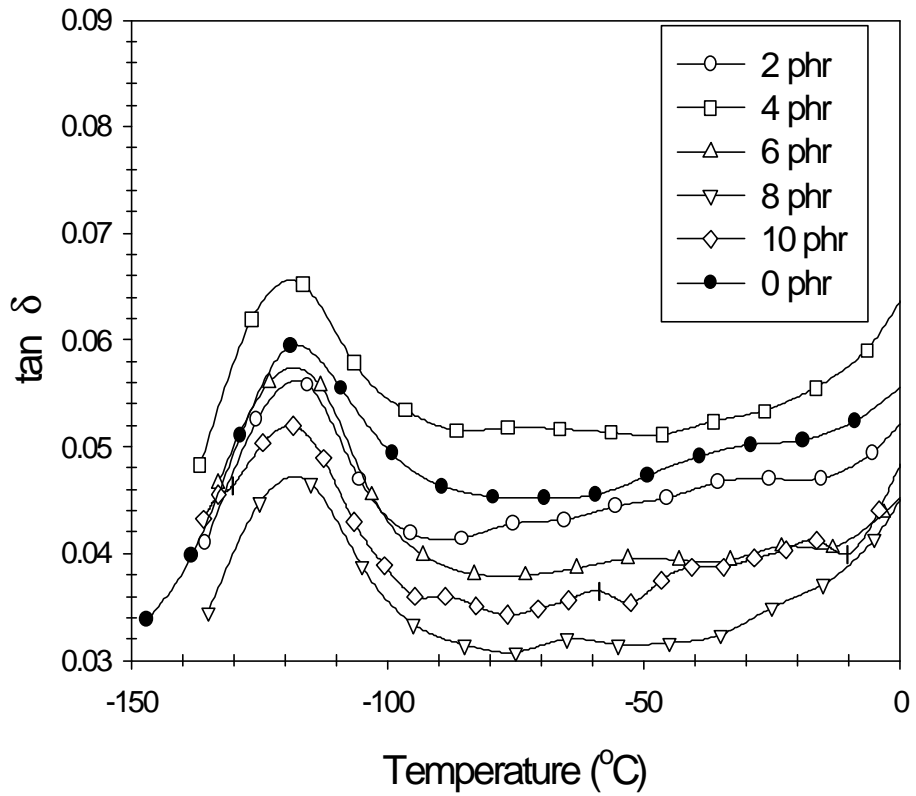


Figure 5-29 DMTA curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with HDPEgMA at different concentration. The HDPE tan peaks are presented as a function of temperature.



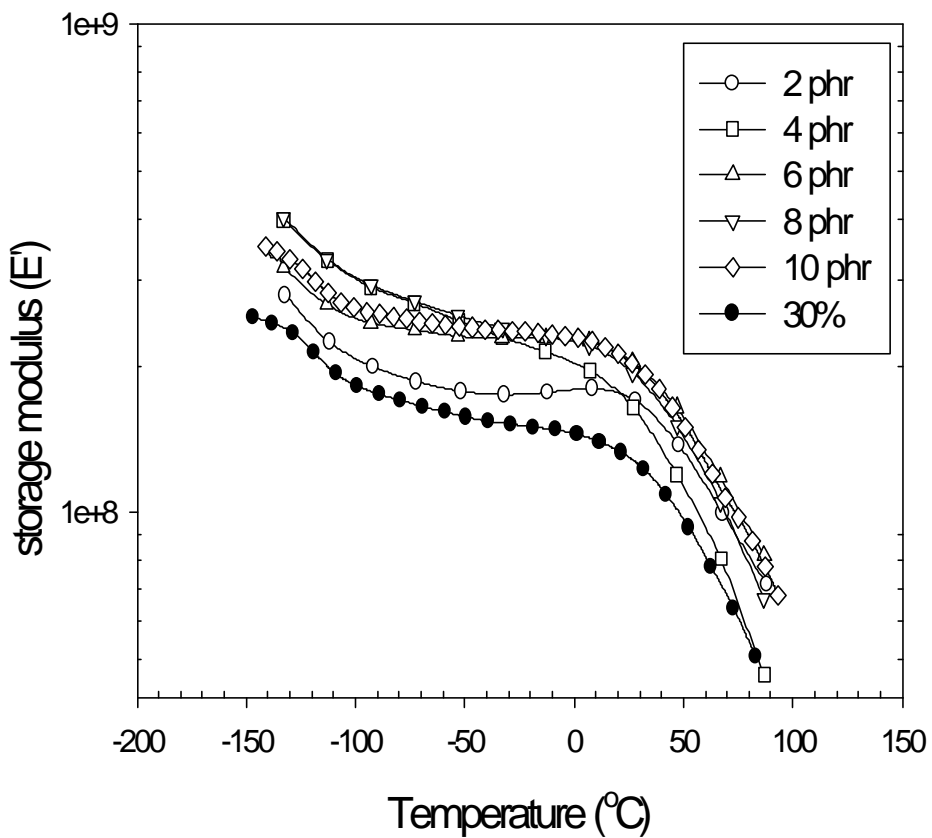


Figure 5-30 DMTA curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with HDPEgMA at different concentration. The storage modulus( $E'$ ) are presented as a function of temperature.

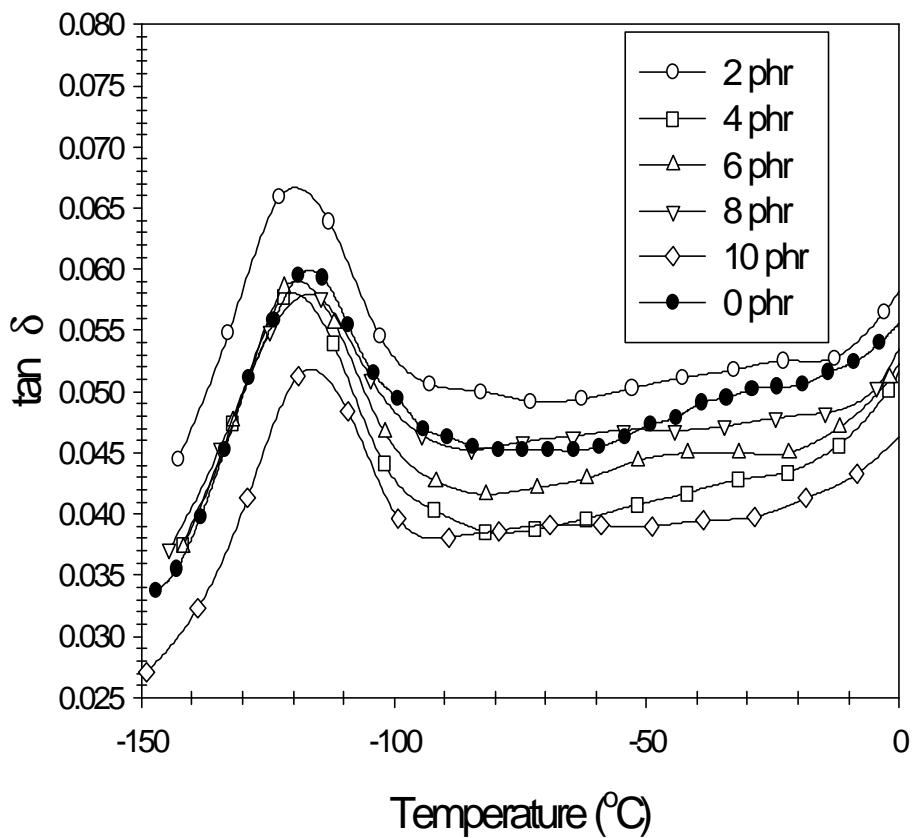


Figure 5-31 DMTA curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with HDPEgAA at different concentration. The HDPE tan peaks are presented as a function of temperature.

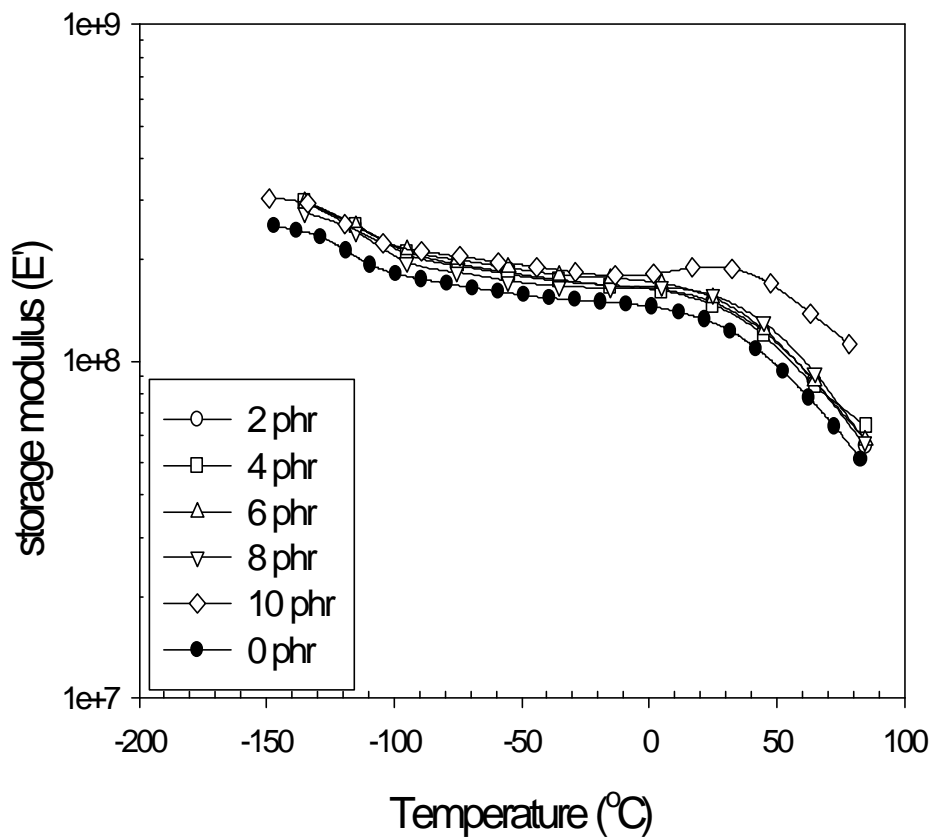


Figure 5-32 DMTA curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with HDPEgAA at different concentration. The storage modulus( $E'$ ) are presented as a function of temperature.

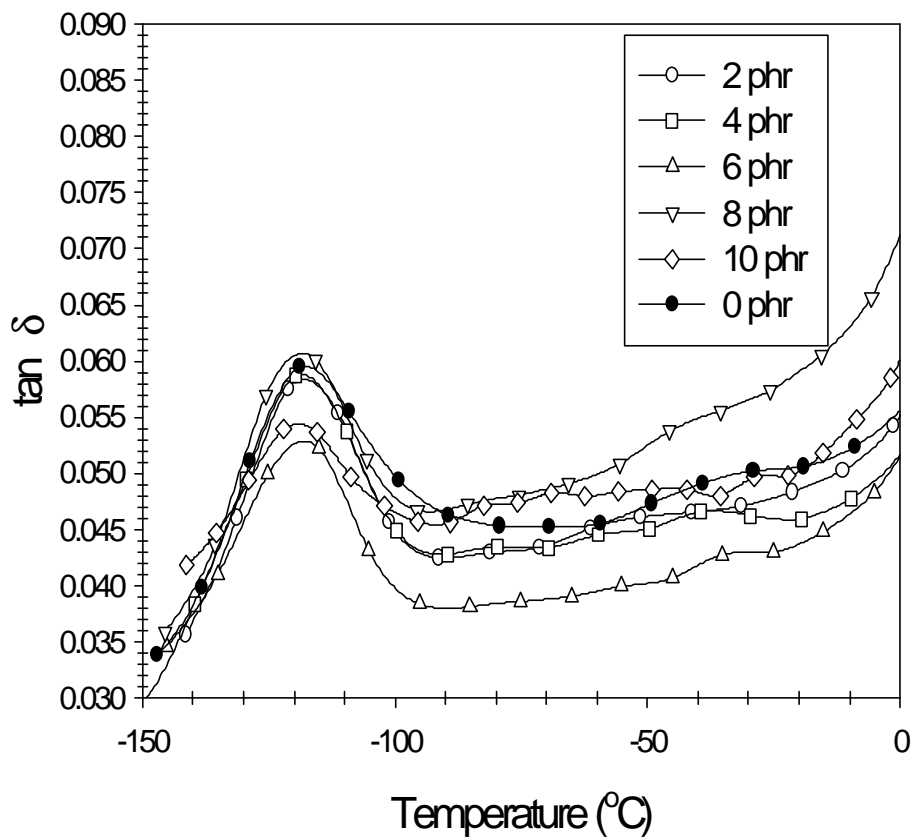


Figure 5-33 DMTA curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with PPgMA at different concentration. The HDPE  $\tan \delta$  peaks are presented as a function of temperature.

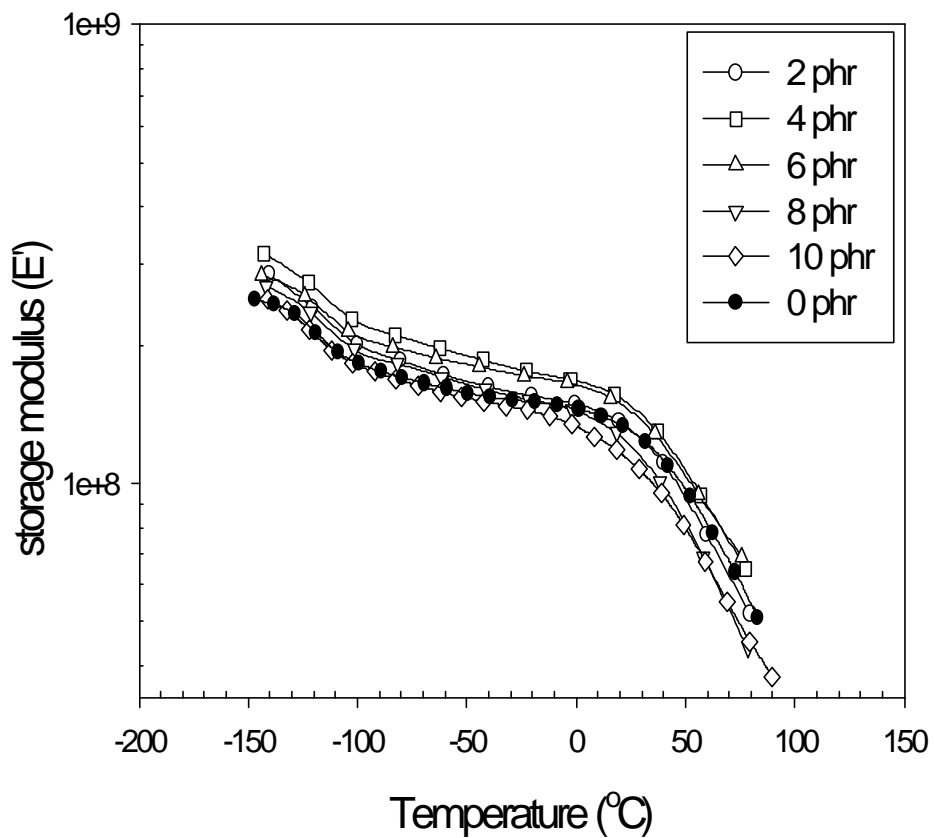


Figure 5-34 DMTA curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with PPgMA at different concentration. The storage modulus( $E'$ ) are presented as a function of temperature.

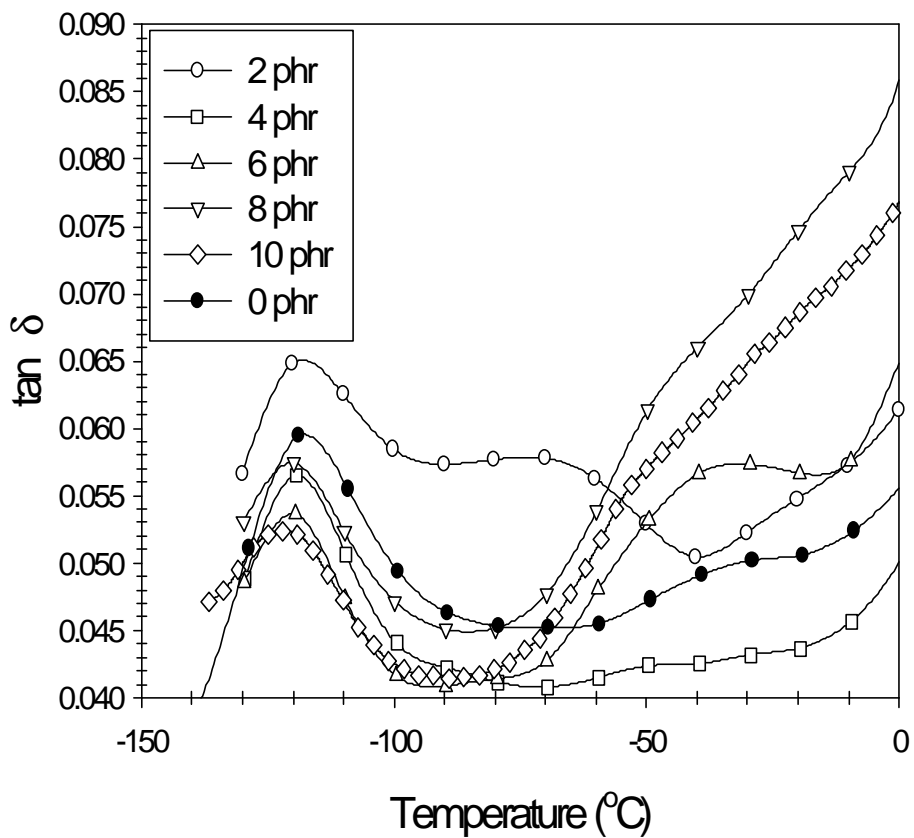


Figure 5-35 DMTA curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with SEBSgMA at different concentration. The HDPE  $\tan \delta$  peaks are presented as a function of temperature.

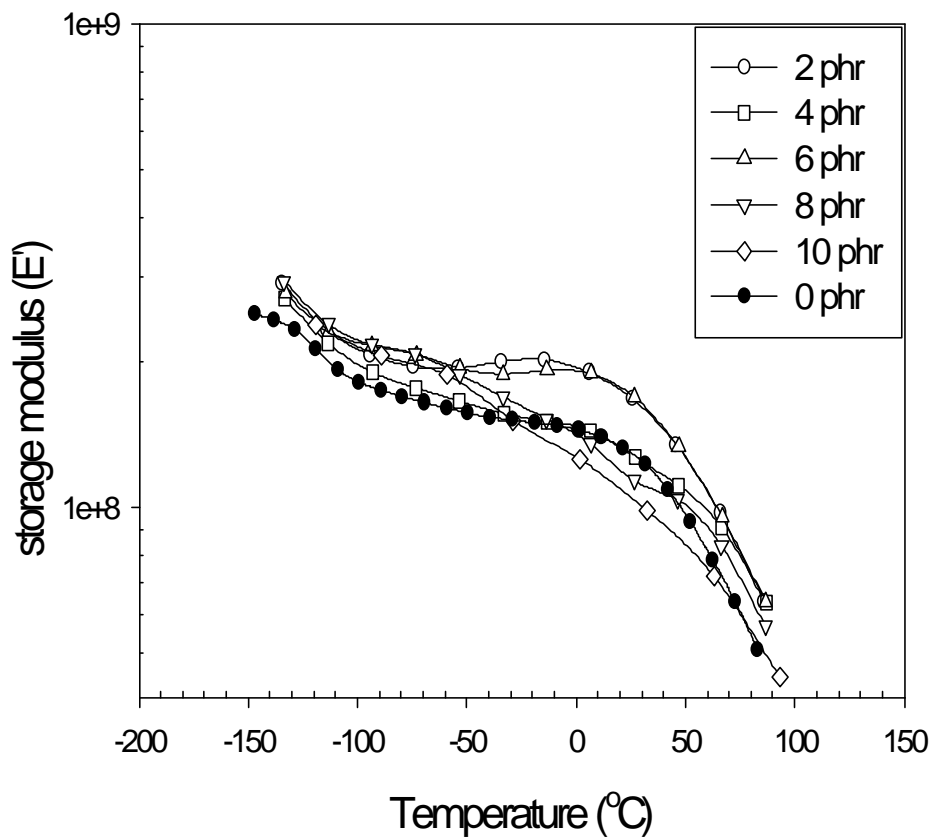


Figure 5-36 DMTA curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with SEBSgMA at different concentration. The storage modulus( $E'$ ) are presented as a function of temperature.

圖 5-37 為塑木複材 HDPE/WF = 70/30 (重量比) 加入 10 phr 的不同相容劑後,  $\tan \delta$  與溫度的關係。經由動態機械測試 (DMTA), 塑木複材 (重量比為 HDPE/WF = 70/30) 的  $\tan \delta$  波峰溫度大約在 -115 °C。其中加入相容劑 LLDPEgMA 的塑木複材,  $\tan \delta$  波峰往高溫移動。 $\tan \delta$  波峰溫度的升高證明相容劑可以增強木粉表面跟 HDPE 表面之間的交互作用, 所以基材分子鏈段的運動受到木粉的阻礙, 因而使得  $\tan \delta$  的波峰往高溫移動。另外  $\tan \delta$  波峰的振幅也因為相容劑的加入而降低。 $\tan \delta$  波峰振幅的降低是因為加入相容劑之後, 複材儲存模數 ( $E'$ ) 的增加。

圖 5-38 為添加不同相容劑後, 儲存模數 ( $E'$ ) 與溫度的關係。添加相容劑之後, 塑木複材的儲存模數 ( $E'$ ) 得到提昇; 證明加入相容劑可以改善基材的機械性質。因為相容劑的作用, 填補木粉跟塑膠基材之間的空隙, 使木粉與基材緊密連結, 所以複材的機械性質得以提升。因此動態機械測試的結果也確認相容劑在木粉與基材之間的交互作用。在不同相容劑中以 HDPEgMA 對複材模數的提升效果最好。



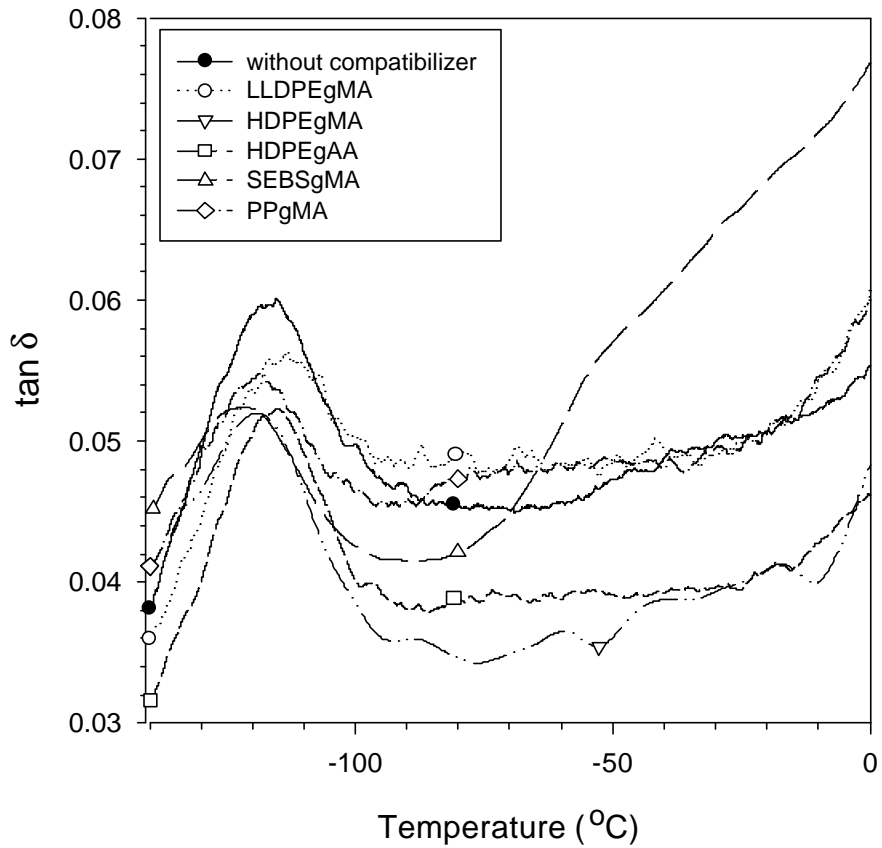


Figure 5-37 DMTA curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with different compatibilizers at 10 phr. The HDPE tan peaks are presented as a function of temperature.

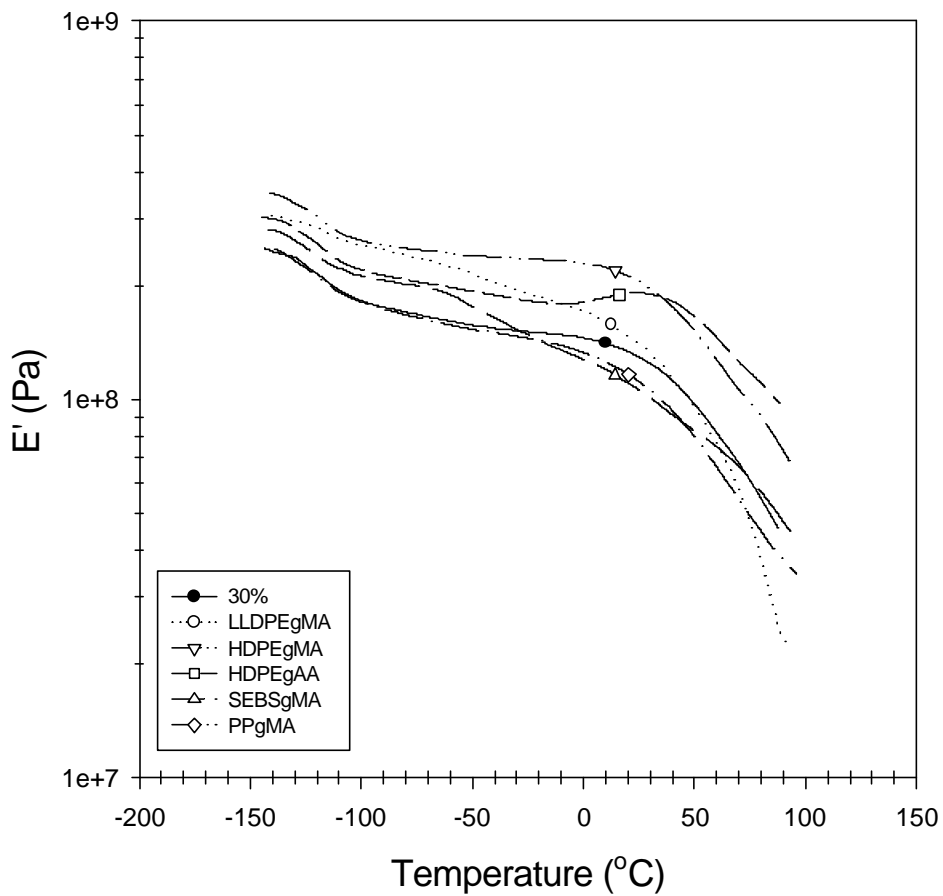


Figure 5-38 DMTA curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with different compatibilizers at 10 phr. The storage modulus( $E'$ ) are presented as a function of temperature.

### 5-3-2 動態頻率掃描

圖 5-39~圖 3-42 分別為在測試溫度 150 及 170 下，線性黏彈區之頻率掃描測試，掃描應變量為 3%。儲存模數隨著頻率的增加而增加，其變化與從高溫到低溫的溫度掃描類似。在高頻率時，分子及分子鏈的移動會被限制住，導致其行為像彈性固體。若頻率持續增加，所有填充的高分子熔融體之儲存模數會趨於一定值，類似玻璃態。的複數黏度則隨著頻率的增加而降低。

在 150 時，添加 PPgMA 的塑木複材在儲存模數及複數黏度值都最高；而在 170 時，其值相對的就降低許多。此一結果與穩態黏度測試相同。除了在 150 時添加 PPgMA 的複材外，在 150 或者 170 時，儲存模數以未添加相容劑的塑木複材最低，以添加 LLDPEgMA 的塑木複材為最高，複數黏度也以添加 LLDPEgMA 的複材為最高。此一結果與黏度的測量相同，因此 LLDPEgMA 對塑木複材界面的改質，相對於其他相容劑有較好的效果。

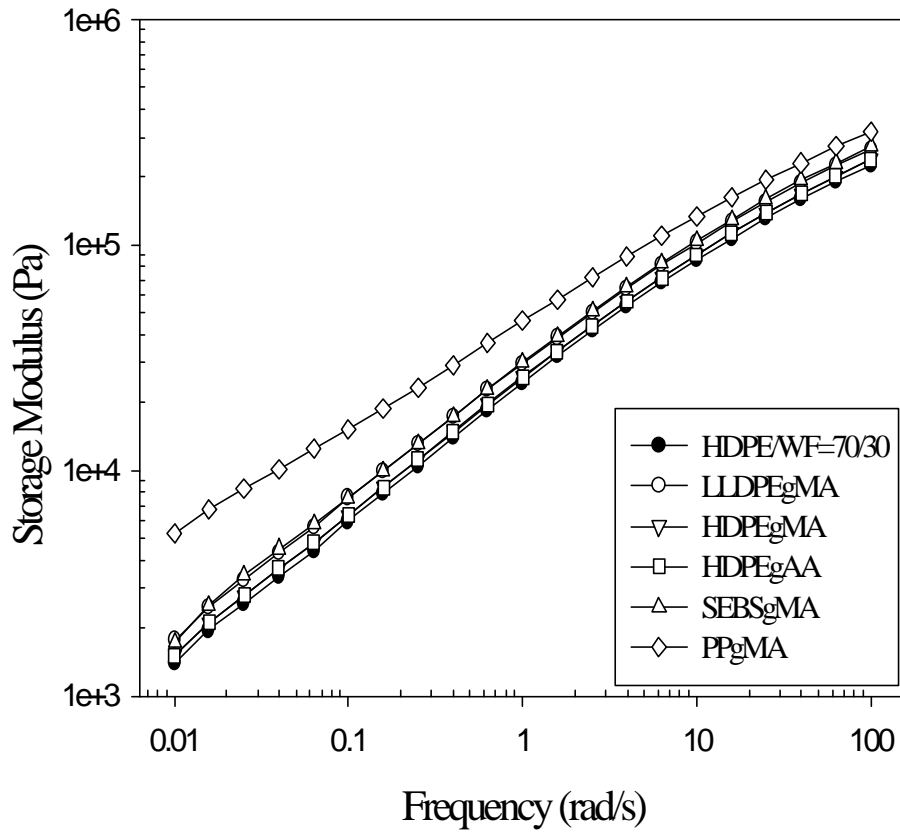


Figure 5-39 The frequency sweep curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with various compatibilizers. The storage modulus are presented as a function of frequency at 150 .

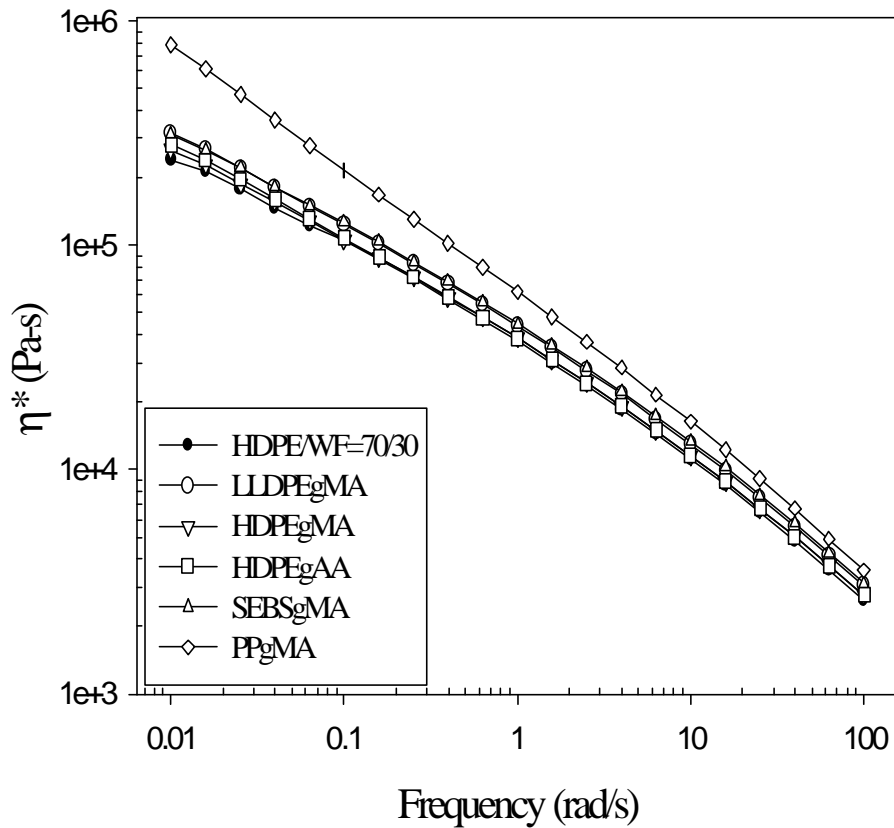


Figure 5-40 The frequency sweep curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with various compatibilizers. The complex viscosity are presented as a function of frequency at 150 .

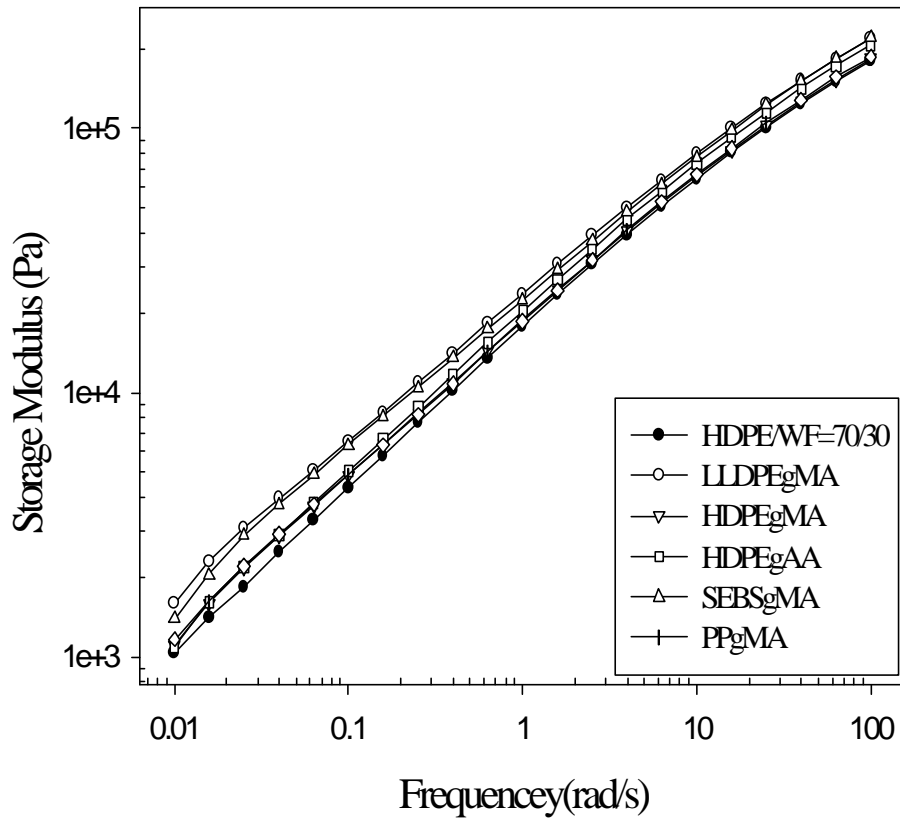


Figure 5-41 The frequency sweep curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with various compatibilizers. The storage modulus are presented as a function of frequency at 170 .

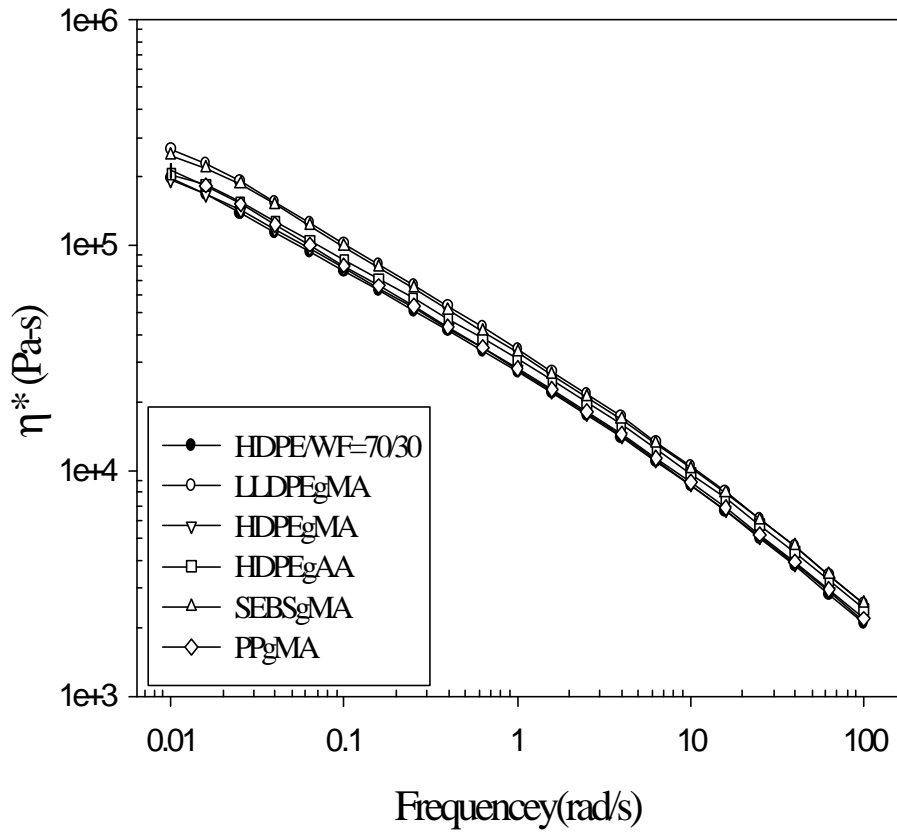


Figure 5-42 The frequency sweep curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with various compatibilizers. The complex viscosity are presented as a function of frequency at 170 .

## 第六章 結論

### (1) 不穩定流動現象

經由毛細管流變儀，瞭解到 HDPE 熔融體在押出的時候，如果剪速率達到臨界剪速率，高分子熔融體在管壁上發生滑動，導致不穩定流動現象的產生。填充木粉之後會導致臨界剪速率降低；但是對臨界剪應力的影響較小。而隨著溫度的增加，臨界剪切速率以及臨界應力都隨之增加。

### (2) 塑木複材的穩態黏度

塑木複材的黏度隨著木粉含量的增加而增加，但是在高剪切速率時，木粉含量對複材黏度的影響變得不明顯。因為在高剪切力的作用下，木粉在複材之中順著剪切力的方向排列，所以木粉對基材流動性的阻礙變小，導致複材的黏度在高剪速率時與純 HDPE 相近。

在加入相容劑之後，塑木複材的黏度都隨之增加；主要是因為相容劑的作用，使得木粉跟 HDPE 的界面有更好的黏著，阻礙 HDPE 的流動性。其中以 LLDPEgMA 對複材黏度的影響最為顯著，表示 LLDPEgMA 對界面的改質效果最好。然而在 150 時，添加 PPgMA 的複材有最高的黏度，這可能是因為 PPgMA 在 150 時尚未完全熔融所導致。而隨著剪速率及溫度的增加，相容劑對複材黏度的影響變的不明顯；這是因為相容劑與木粉之間存在著化學鍵結，而與基材之間則是分子間互溶的狀態，因此在高溫時



自由體積增加，加之以高剪切力作用時，相容劑的作用變得不明顯。

### (3) 動態機械性質

在動態機械性質分析方面，由  $\tan \delta$  波峰的變化證實相容劑能夠強化木粉跟 HDPE 界面之間的交互作用。儲存模數 ( $E'$ ) 的增加，亦證實加入相容劑對複材機械性質的提升有所幫助。觀察  $\tan \delta$  波峰溫度的變化，以添加 LLDPEgMA 的塑木複材其溫度有明顯的增加，在儲存模數方面，則以 HDPEgMA 為最高；由此認定 LLDPEgMA 及 HDPEgMA 對塑木複材界面的改質，相對於其他相容劑有較好的效果。另外在頻率掃描測試顯示，LLDPEgMA 在模數或者複數黏度，相對於其他相容劑都有較高的值；對 LLDPEgMA 為較佳的相容劑亦提供佐證。

因為試片製作的變異較大以及在長時間的測試過程之中吸濕的緣故，對於添加不同濃度相容劑的塑木複材，在動態機械溫度掃描測試的結果，並未隨著相容劑的濃度而呈現規律的變化。

## 第七章 參考文獻

林錦泰，“塑膠/木質纖維複合材料的研究”，塑膠資訊，第 53 頁，1998 年 5 月。

胡 德，“高分子物理與機械性質”，渤海堂，第 277 頁

R. J. Crowson, and M. J. Folkes, Polym. Eng. Sci., **20**, 934 (1980)

Eiichi Obataya, Misato Norimoto and Joseph Gril, Polymer, **39**, 3059(1998)

E. R. Howells, and J. J. BENBOW, Trans. Plastics Inst., **30**, 242(1962)

H. Tanaka, L. Czarnecki, J. L. White, Rubber Chem. Technol., **53**, 823(1983)

J. R. Scott, Trans. Iuse. Ribber Ind, **7**, 169(1931)

J. D. Ferry, “Viscoelastic Properties of Polymer”, 2<sup>nd</sup>, New York(1970)

Jayamol George and J. S. Anand, Polymer, **37**, 5421 (1996)

Kristiina Oksman and Henrik Lindberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1845 (1998)

Kristiina Oksman and Henrik Lindberg, *Holzforschung*, **52**, 661 (1998)

L. E. Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 422~425(1974)

N. E. Marcovich, M. M. Reboredo and M. I. Arangren, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 119

S. Onogi, T. Masuda, T. Matsumoto, *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 275(1970)

Q. D. Nuyen, D. V. Boger, *Annu. Rev. Fluid. Mech.*, **24**, 47(1992)

R. T. Woodhams, G. Thomas and D. K. Rodgers, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1166 (1984)

S. R. Nanguneri, N. S. Rao, N. Subramanian, *Rheol. Acta.*, **26**, 301(1987)

Schwarzl, et al., Rheol. Acta, 5, 270(1966), Dr. Dietrich  
Steinkopff Verlag, Darmstadt

S. N. Maiti and M. R. Hassan, J. Appl. Polym. Sci., **37**, 2019  
(1989)

W. Gedde, Polymer Physics, Chapman & Hall (1995), p.14.