

壹、緒論

1-1 研究背景與動機

高分子加工改質時，工業上常利用添加不同的添加劑或加工助劑至高分子基材中，用以增強基材加工性或產生新的複合材料，此為目前塑膠加工產業重要的一種程序。除了滿足生活及商業應用的要求，並且可以使高分子複材的應用範圍更加廣泛且實際。吾人可依不同高分子材料與加工過程，分別加入不同的添加劑以符合各種不同用途的需求。因此目前在各項產業都廣泛的使用高分子複合材料，由於此種加工程序不斷的開發改良，使所用的材料種類和功能亦趨於多元化，進而加速的改善大眾的生活。

熱塑性塑膠之特性，具有成品外觀良好、加工容易、用途廣泛與價格低廉等優點，因此於熱塑性塑膠中添加木質纖維以製成近年來漸為廣泛使用之塑木複材，使用上已日漸受到重視，亦針對此製程加以開發與改良。木質纖維填充劑具有價格便宜及容易取得之特點，能有效降低成本。由於木質纖維的加入可達成複材改質的目的，使得複材具有良好的機械性質，可運用於取代木材，且可再生、加工方便、填充劑為生物可分解材料，兼具水土保持與生態保持等相關環保議題，儼然成為一新興之高分子複材。由於塑木複材具有上述諸多優點，所以選擇在混煉程序中

添加木質纖維為填充劑的高密度聚乙烯複材作為研究的對象，進行其性質的改良。

而由於複材中填充劑的加入，其本身的特性將會影響到混合後新複材之機械性質，諸如所使用之填充劑的大小、形狀和填充濃度等，都會造成重大影響，而且填充劑是否能均勻的分散於基材當中，即分散度的高低，亦為一重要的影響因素，若能均勻分散的話，則可將複材視為為一連續體，對於複材之機械性質具有重要的影響。針對改善分散效果的方法，大體上可由兩方面著手，一為混合加工設備之設計與選擇，二為操作條件之配合，三為相容劑的選擇及其添加濃度。

於混煉系統中，不論填充劑本身是否易分散或是混煉後複材機械性質的好壞，都會與基材和填充劑之間之界面性質，有著相當密切的關係。因此若以適當相容劑來改善基材與填充劑間之相互界面作用，將有助於提升複材之機械性質。就塑木複材而言，所使用的相容劑一般包括：馬來酸酐以及丙烯酸處理之相容劑等，藉由相容劑的作用，促使界面作用有效的改善，對複材之形變作用、破壞行為及其巨觀之機械性質等皆有重大的影響。

1-2 研究方法與目的

本研究分為複材之機械性質及基材與填充劑之相容

性兩大部分，其中複材之機械性質方面，探討添加不同高分子主鏈或不同官能基改質成分與濃度之相容劑其對機械性質的影響。而相容性之探討則希望利用更便利的方式來決定添加於複材中相容劑之種類，有助於實際混煉前相容劑的選擇，而減少經由混煉後種種測試後，方能決定相容劑之好壞所浪費的時間。

本研究混合複材之設備上，使用單元組合式同向雙螺桿押出機混煉，製成以高密度聚乙烯為基材，木粉為填充劑之複合材料。於複材組成、微觀結構及機械性質等之測定，探討於相同加工條件和組態之混煉效果下，添加不同濃度處理與不同高分子主鏈之相容劑對複材之影響。而利用熱重量分析儀檢測木粉濃度作為混煉後複材巨觀均勻度之分析，用以確定填充劑之添加比例；繼而將複材以射出成型機製成拉伸及衝擊試片，檢測經不同濃度與不同高分子烷基鏈之相容劑處理之複材，其拉伸強度、衝擊強度及破壞韌性的關係；並擷取拉伸及衝擊試片斷面，利用電子顯微鏡觀察複材之拉伸及衝擊斷面的顯微結構，作為複材破壞之定性分析。

而經由分析顯微相片中，木粉的分散狀態以及基材與木粉之界面黏著狀態，藉此探討填充劑在基材中之分散狀態及基材與填充劑界面是否經相容劑處理而有所改善，作為相容劑添加量與機械性質提升效果衡定，探討相容劑種類及官能基接枝度與機械性質的關係。

而傅立葉轉換紅外光譜分析，則用以了解複材中相容劑對木粉之作用情形，而基材與相容劑組成之複材的動態機械分析，則為了了解基材與相容劑高分子烷基鏈之相容性。

貳、文 獻 回 顧

2-1 影響機械性質的因素

塑木複材最早開始於 25 年前由義大利的押出機製造商 ICMA 和加工製造商 G. O. R. 所擁有，為填充重量百分比 50% 的木粉至聚丙烯之程序，名為 Woodstock 的專利。而目前在高分子工業中，常見之塑膠如 PP、PE、PVC、PS 和 ABS 早已廣為使用添加 5~70% 重量百分比的木粉，此類製程所生產的產品種類及產量，有逐年增加的趨向，1998 年時，工業上估計塑木複材市場需求有 3 億磅遠比 1996 年的 1 億磅多，而交易市場成交金額由 1993 年的三百五十萬美元成長到 1997 年的三千四百萬美元，而且前景持續看好 [Schut, 1999]。目前已知常用的木質纖維填充劑有：黃麻 (jute)、瓊麻纖維 (sisal fiber)、纖維素 (cellulose)、甘蔗纖維 (bagasse)、棕櫚果殼 (oil palm empty fruit bunch) 以及木粉 (wood flour) 等。而木粉的來源又有：松樹 (pine)、赤松 (spruce)、楓樹 (maple)、橡樹 (oak) 和樺樹 (birch) 等，而日本更以竹子 (bamboo) 為材料。

複合材料良好的硬度與強度使其在過去十年內受到工業界極高的矚目。由於環保觀念的提升，近來複材也開始使用可再生的有機填充料。而因木粉具有價格低廉、低密度、可再生與生物可分解等特質，而一般的天然木材有

易受潮、腐朽及蛀蟲的缺點，這使得木粉在塑膠工業上成為引人注意的有機填充劑之一。因此，利用木粉補強的塑膠複材已被應用在車門內裝、屋內的裝飾品、樓梯扶手、門檻及窗戶的邊框等用途上。因此隨著此等塑木複材之重要性日增的緣故，在學術界及產業界，有許多學者針對這方面作深入的討論，所發表的文獻也相當多。

天然木質纖維素填充於在熱塑性材料上，具有顯著改變材料性質進而取代木材的潛力，於押出程序中可使基材因纖維的結合改質，而具有良好的應用。塑料基材加入無水物(酐)後會使木質纖維素表面產生鍵結。在押出的過程中纖維會使高分子的組織改變產生結構變化。重要的是，在木質纖維/填充物與改變後的高分子鍵中之多重反應，而於纖維表面與材料結構間形成的新的結構變化，與單純的混合兩物質比較之，將會影響原有之機械性質。因此，吾人針對自然木質纖維素這類填充劑，大致上可歸納為以下幾項分析之：填充劑的幾何形狀、相容劑於基材與填充劑的相容化作用。

2-1-1 填充劑的幾何形狀

天然木質纖維素填充劑因其具有方向性及強化複材的功能，所以亦可被歸類為補強劑。一般根據添加劑的形狀，大體上可分成等向性(isotropic)及非等向性(anisotropic)兩大類，等向性形狀近似球形，或是顆粒狀；而非等向性之幾何形狀，可由徑長比(aspect ratio)來表

示，如木粉(wood flour)、黃麻纖維、瓊麻纖維等，徑長比愈大其非等向性愈強。一般來說，當複材受到應力時，會發生應力集中的現象，而填充劑在複材中具有吸收應力的角色，因此對機械強度造成影響，而且徑長比愈大其非等向性愈強，對複材機械性質之增強效果愈佳[Ramsteiner, 1984]。而對於填充劑形狀的研究，Chow(1982)等人提出，在 PMMA 填充玻璃纖維的系統中，填充劑的形狀對機械性質的影響，發現填充徑長比越大的複材，其極限抗張應力 (ultimate tensile stress) 愈高，而 Fujiyama(1992)提出針對多種平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 的礦物性填充劑複材之徑長比與機械性質的關係，結果顯示，當填充劑徑長比越大時，其撓曲模數 (flexural modulus) 與極限抗張應力亦相對提高。同樣的道理，於天然木質纖維素中亦有相同的現象，纖維徑長比在混煉加工的過程中，此變數也會對塑木複材巨觀的機械性質有相當的影響[Dalvag, 1985]。

商業上常使用的木粉大小界於 20~100mesh 間，而以徑長比來分類，木纖(wood fiber)之徑長比為 10~20 而木粉(wood flour)之徑長比則為 1~4 左右。而應用於熱塑性塑膠應用上則使用大小為 40~80mesh 之木粉[Schut, 1999]。

此外，就自然木質纖維素之微觀機構得知，所含纖維素分子鏈之幾何形狀乃是呈現扭曲且堆疊，此種形狀易因纖維的表面轉折堆疊之處而呈膝蓋狀出現，當受外力時

纖維易產生斷裂，此類缺陷將會影響塑木複材之機械性質 [Rowland S. P., 1972]。此外，若纖維置於極性溶液中(譬如：水溶液等)，將加強羥基的鍵結強度，使得相關反應更加容易進行。文獻中提到，膨潤溶劑會滲入纖維素的分子結構 [Bikales, 1971]。反之，非膨脹性溶劑(譬如苯)加入，則會使得纖維素之表面之羥基將被迫轉向纖維素結構裡層，促使其幾何形狀發生變化。

2-1-2 相容劑改質原理

有鑑於界面性質不佳將會影響機械性質，化學處理法例如氧化、接枝或是官能基化便成為研究之目標，其中以添加相容劑使複材界面官能基化較為常用。關於塑木複材的研究，已經有許多文獻資料發表。其中較常用的相容劑有：PPgMA、HDPEgMA 和 SEBSgMA 等。對於相容劑的選擇主要有兩點，分別是以高分子之烷基鏈的及官能基接枝度 (degree of grafting) 為依據。高分子之烷基鏈之結構及分子量愈是與塑膠基材相似，兩者的相容性愈高；且另一端的官能基要能跟木質纖維上的羥基反應。有許多文獻研究有關利用添加木粉以補強聚烯類，如：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等 [Oksman, 1996 and 1998; Karnani, 1997]。然而木粉為親水物質，但聚烯類多為疏水性。這使得木粉和聚烯類間的反應不易，而兩者之間會形成明顯的間隙，使得應力無法從基材傳遞到木質纖維。由於表面性質的不相容通常會加入相容劑來改善此一問題。相容劑在塑木複材中的作用機制(如圖 2.1 所示) [Woodhams, 1984; Maldas, 1990]。相容

劑一端具有可反應的官能基，可以跟木質纖維表面的羥基反應，形成酯鍵或氫鍵的鍵結；另一端為長烷鏈與基材的結構相似，可與基材相容。相容劑填補了木質纖維與塑膠基材界面的空隙，將兩者連接起來，塑木複材的機械強度因此得到顯著的提升。相容劑在界面的作用，可利用 SEM 的觀察來瞭解。

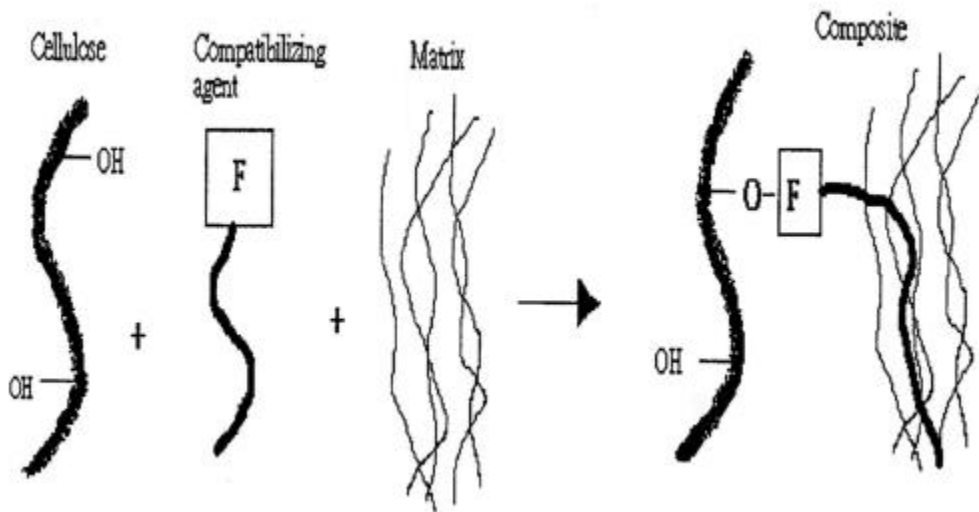


Figure 2.1 The interaction between compatibilizer and cellulosic wood flour.

PPgMA(聚丙稀接枝馬來酸酐，Maleic anhydride grafted polypropylene)為文獻中最常使用之相容劑[Felix, 1991; 1993]，其製作原理為馬來酸酐先形成過氧化物，然後接枝於 PP 鏈上，依其馬來酸酐含量、不同之接枝馬來酸酐的分佈、反應條件以及不同分子量之聚丙稀，而有不同的結構[Sathe, 1994]。此類產品目前已有許多商品化之產品。

於低溫或溶液中，馬來酸酐會沿著 PP 之分子鏈發生接枝反應，不過並不會影響 PP 基材之初始長度，而呈蜂巢狀之結構。於混煉同時會使用數個固定點與木質纖維之纖維素反應，進一步產生 coating 的效果。於高溫狀態時，反應會牽涉 PP 分子鏈中之 β -scission，伴隨著 scission end 時，形成馬來酸酐之預聚物[B. de Roover, 1995]。

Oksman(1996; 1998)等人研究改質過的聚丙烯/聚乙烯-木粉複材之機械性質與衝擊形態。他們的結果顯示加入相容劑 SEBSgMA 會提升拉伸及耐衝擊強度，他們亦利用電子顯微鏡來觀察填充劑與基材間黏著情形。結果顯示主要影響來自於 SEBS 上的馬來酸酐與木粉表面的羥基之間的鍵結。此外，SEBS 的高分子主鏈與聚烯類基材間的相容性對於聚烯類/木粉複材而言，亦為一重要的影響因素。經處理的聚丙烯被證實對於木粉/聚烯類複材的機械性質有提升效果。其他種類的相容劑，包括官能性乙烯-丙烯雙烯橡膠(EPDM)、聚乙烯等，亦對其他複材系統具影響力[Zadorecki, 1989; Park, 1997]。

塑木複材中加入適量的相容劑，使得填充劑在基材中除了能均勻分散外並增加填充劑與基材的結合。在相容劑的選擇上，目前以酸類接枝為大宗，諸如丙烯酸及馬來酸酐等都是應用的材料[Rajeev, 1997]，其原理在於能將填充劑及基材以接枝的方式做為鍵結，讓木粉纖維被基材均勻包覆，藉以增強木粉與基材在混合時的機械性質[Park,

1997]，生物木質纖維素在熱塑性材料上亦具有顯著補強材料性質的潛力[Rowell, 1994]，在混煉成型時可使基材因纖維及偶合劑的結合改質，使具有好的界面黏著力。塑料基材加入無水物(酐)後會使木質纖維素表面產生鍵結[Narayan, 1992]。Xanthos(1983)曾探討射出成型設定條件對聚丙烯/木粉之機械性質影響，Myers(1991)等人對馬來酸酐接枝聚丙烯/木粉系統進行組成變化對其機械性質影響之研究。

Pandey(1999)以傅立葉紅外光研究不同木粉不為的特性官能基。而 Kazayawoko 等人(1997)與 Oksman 等人(1998)則分別利用紅外光譜分析木粉纖維與相容劑馬來酸酐處理之聚丙烯及 SEBSgMA 形成酯化反應之官能基變化情形。而 Moon 等人(1998)則比較利用紅外光譜之 DRIFT(diffuse reflectance fourier transform infrared)及 ESCA(electron spectroscopy for chemical analysis)分析經處理後木粉官能基定量分析之優劣。

2-1-3 木粉之熱裂解

塑木複材製造過程中，由於遷就於塑膠基材之加工溫度的關係，木粉於混煉加工時極易受高熱影響，而會產生焦化或劣化等現象。針對此點，有必要於實驗中探討木粉劣化的原理，以作為加工時之參考。

木質纖維素因具有水份及其他種類之碳水化合物，本身容易因高溫的影響而使得其成分發生變化，但由於各成份之裂解溫度不一，因此，隨著加工溫度的提升或是加工時間的增加，木質纖維素中之成份會開始因達到裂解溫度而發生裂解。各種木質纖維素之成分不一，於相同的加工過程中所會發生的裂解現象也不盡相同。不過可以確定的是，於塑膠基材混煉的加工過程中，木質纖維素填充劑將會有部分成份因加工溫度的緣故而分解劣化，進而影響複材機械性質 [Gonzalez, 1993]，此外，相容劑之添加將催化複材中之木粉使其劣化。而劣化現象須考慮因素很多，其中包括纖維素之種類及成份、加工溫度及加工之設備條件等均有可能影響木質纖維素於混煉加工過程後使得塑木複材之機械性質發生變化。

2-1-4 塑木複材吸濕之影響

所有複材是在潮濕的環境或浸泡至水中而製造得到的，因而吸收了不少水份，因為塑木複材中木粉細胞壁上具有許多的親水性的羥基，因此塑木複材可以吸收許多的水份，而可發現隨著環境中溼度的增加會造成機械性質的下降（除了極限抗張形變,ultimate strain) [Marcovich, 1998]。因為木粉之吸濕能力，因此押出時 0.5%~0.7%的水份就足以使複材發泡 [Schut, 1999]。

2-2 雙螺桿混合元件之設計

雙螺桿押出機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，可針對實際之混煉製程需要，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,1991]，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(fully intermeshing)、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 [Rauwendaal, 1986]，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，因此對於同向交合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，由於螺桿元件其幾何形狀複

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，亦尚有研究開發的空間。

2-2-1 混煉機構與原理

「混煉」是降低混合物不均勻度的程序，更為高分子材料加工程序上非常重要的一環。材料之機械、物理及化學性質與表面光澤等，皆與組成之均勻度有密切的關係。大體而言，分析流體流動模式可以分為以下三種基本模式，分別為分子擴散、渦流以及對流[Brodkey, 1996]。應用於高分子材料之各種混合程序均具有一共同的特徵即為混煉系統中熔融體的黏度甚高，因而混煉時，幾乎不會有亂流產生，且分子間之擴散速率極低，由此可知渦流擴散與分子擴散於混煉時幾乎不存在，因此「對流」(convection) 成為高分子混煉時最重要的一個機制。針對對流之移動，吾人可增加次要成分與主要成分間兩者之界面面積，或是可在加工時促使次要成分在主要成份中進行比較均勻之分配而界面面積並無增加等進行探討，因此藉次要成分之反覆重置，無需形變而達成混合目的，此對流混合通稱為分配混合 (distributive mixing); 但是如果於混煉系統內之某一成分在達到一定之降服應力後破裂，則應力的大小將十分重要。譬如將碳黑等填充劑凝塊混入高分子內，即需要施予一相當應力以破壞凝塊，方能達到均勻分散於基材內部之效果，此種型態之混合通稱為分散混合 (dispersive mixing)。

依上所述，混煉機構根據上述混煉的原理，可以將其區分為兩種，一為分配式混煉，另一則為分散式混煉兩大部分。如果藉以分配式混合以達成兩相間之均勻分配，則需對整個系統施予永久之形變才可達到效果，同時為增加兩相界面之面積，則需使兩相產生流動；而考慮分散式混合，固體粒子間之凝聚力與高分子之黏彈性質則為重要之決定因素，同時在分散混合之後欲使破裂之凝塊均勻分佈於高分子基材中，則需再藉以分配式混合作用之。總而言之，無論分配式混合或分散式混合，兩者在混煉過程中均扮演重要之角色，彼此間具有相互輔助之關係。

2-2-1-1 分配式混煉機構

Tadmor (1979) 等人研究指出，當兩種黏塑性流體經過混合時，兩者之間的界面面積 (interfacial area) 也將會增加，而這兩種流體界面面積之增加率，可視為一種定量的分析測量，可做為混煉時的指標，若假設一單純剪切流動 (simple shear flow) 而言，可藉圖 2.2 說明之。

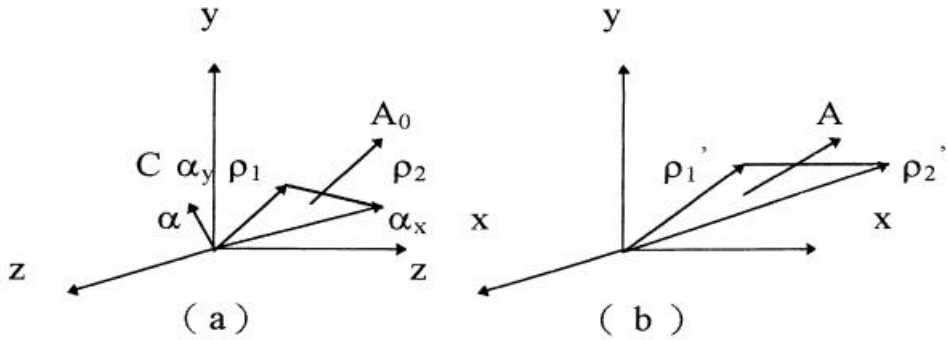


Figure 2.2 Surface element area at (a) t_0 and (b) t
 在時間 t_0 時，初始的元素表面面積（surface element area） A_0 可表示如下：

$$A_0 = \frac{1}{2} |\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2| \dots\dots\dots (2-2.1)$$

其中 \mathbf{r}_1 與 \mathbf{r}_2 分別表示位置向量，向量 $C = \mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2$ 和表面元素垂直，並且有以下的關係式：

$$\cos^2 \mathbf{a}_x + \cos^2 \mathbf{a}_y + \cos^2 \mathbf{a}_z = 1 \dots\dots\dots (2-2.2)$$

$$A_0 = \frac{1}{2} |C_x^2 + C_y^2 + C_z^2|^{1/2} \dots\dots\dots (2-2.3)$$

其中 C_x 、 C_y 、 C_z 為 C 的分量

可得面積的增加率 A/A_0 :

$$\frac{A}{A_0} = \left(1 - 2 \cos \mathbf{a}_x \cos \mathbf{a}_y \mathbf{g} + \cos^2 \mathbf{a}_x \mathbf{g}^2\right)^{1/2} \dots\dots (2-2.4)$$

其中 \mathbf{g} 為剪應變 $\mathbf{g} = \int_0^{t_0} \mathbf{g}_{yx}(t) dt$ 。

若考慮於較大的形變之下，則面積之增加率為

$$\frac{A}{A_0} = |\cos \mathbf{a}_x| \mathbf{g} \dots\dots\dots (2-2.5)$$

若流體以張力拉伸流動 (tensile elongation flow)，根據 Erwin 等人推導的結果。界面面積增加率可表示如 (2-2.6) 式：

$$\frac{A}{A_0} = \left[\left(\frac{\cos \mathbf{a}_x}{\mathbf{l}_x} \right)^2 + \left(\frac{\cos \mathbf{a}_y}{\mathbf{l}_y} \right)^2 + \left(\frac{\cos \mathbf{a}_z}{\mathbf{l}_z} \right)^2 \right]^{1/2} \dots\dots\dots (2-2.6)$$

因此，當混合元件所造成的流體形變愈大時，由分配混煉原理可得知，複材之混煉效果就愈好。一般而言，於混煉過程中若想得到較大的形變，可以提高螺桿的轉速，以施予較大的剪切力促使其產生大的形變。此外，混合元件的幾何形狀亦非常重要，假使設計良好的分配式混合元件，則可於混煉過程中給予較佳分割流場的能

力，進而增加材料本身其界面面積，使得混煉時之不均勻度降低。

2-2-1-2 分散式混煉機構

於填充劑的顆粒細微時(如碳酸鈣、碳黑等填充劑),因為填充劑本身容易因環境與各種粒子間的交互作用力而相互凝聚，而填充劑之凝聚之作用力如 liquid-bridge、van der waals force、electron attractive force 等均是。複材中的填充劑若產生了凝聚之現象，則可能因填充劑分配不均，無法讓填充劑均勻分配於基材之中，而使得複材之機械性質降低。因此，分散式混煉之主要目的，即是要藉由混煉機械或元件所產生之高剪應力，藉其產生之剪切力以打散或打碎凝聚結塊的顆粒。

而由 Tadmor 等人 (1979) 研究出，於一個不可壓縮牛頓流體的均勻速度場中，分離兩顆半徑為 r_1 和 r_2 之凝聚顆粒所需要的最大作用外力：

$$F_{MAX} = 3\mu g r_1 r_2 \dots\dots\dots (2-2.7)$$

其中 μ : viscosity
 g : shear rate

所以 μ 代表剪應力 (shear stress)。此項所需的作用力，等於造成顆粒凝聚的粒子間交互作用力總和。

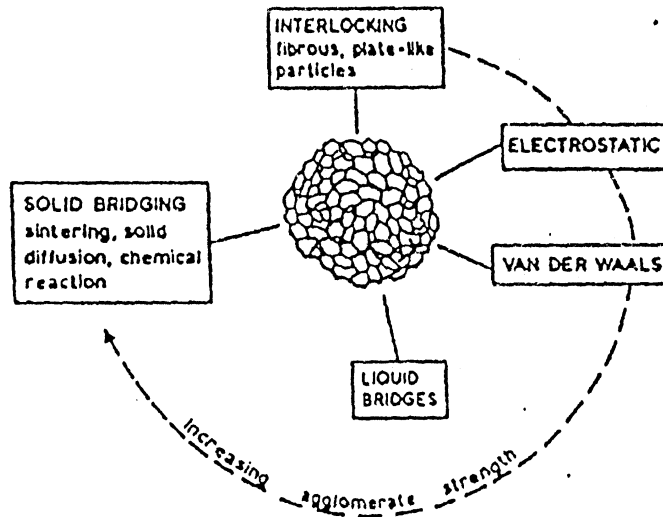


Figure 2.3 The cohesion of agglomerate particles.

Bagster 與 Tomi(1974)將固體凝聚顆粒視為一整體移動之均勻球體。而在球體中某一平面上，流場作用於其上之應力為決定分散的主要因素。而 Horwatt 等人(1992)亦提出在單純剪切流動的流場中分析固體凝聚顆粒結構之方法。吾人可以推論出，由於粒子之間的作用力是固定的，所以當混煉機械所提供的剪應力高於一個臨界值時，即可分離兩個聚集的顆粒。而顆粒愈大時，則因分子間彼此之交互作用力增多，將會愈難分離。於混煉的過程中，對剪應力的影響主要來自於流體之黏度與混煉機械施予之剪速率，一般而言，高分子熔融體的黏度會隨著加工溫度的上升而下降，但是對分散式混煉機構來說，溫度昇高並非定有利於混煉。其次，增加混

煉機械轉速時，因所施予之機械能增加，使得剪速率提升，故此時螺桿的轉速亦不宜過低，以免因複材所受之機械能不足，而失去混煉效果。

2-2-2 雙螺桿混合機制

雙螺桿押出機內的流動傳輸與混煉效果深受使用元件幾何形狀的影響，而對於元件幾何形狀的設計，Booy(1978a)對於交合式雙螺桿之幾何研究中定義出螺桿直徑(diameter)、螺桿中心間距(centerline ratio)、螺紋間距(lead)、及螺頂數目(number of tips)對螺桿元件之幾何設計、傳輸體積以及接觸表面積等因素的影響。一般來說，交合式雙螺桿元件之特點為其具有自清(self-wiping)的功能，因其在交合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塑料，以防止塑料劣化，影響其他組別實驗結果。

而對於螺桿元件之結構[Hudgin, 1991]，常見設計可分為單一螺頂(tip)、雙頂及三頂，並且藉轉接元件而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，如融膠之勻化、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。

螺旋元件通常因具有不同之螺距(pitch)或螺距角度(pitch angle)，其可影響物料傳輸時之滯留時間與填充度，因此在進料區及排氣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，應使用較小螺距之螺旋元件以提高填充度。此外左旋元件(left-handed)是主要產生背壓(back-pressure)的元件，具有檔料及增加滯留時間的效果，因此可使用於區域性之降壓及增長滯留時間，以增強剪力的效果(圖 2.4)。

而在螺桿元件中，產生混煉效果通常由捏合元件[Tadmor, 1994]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，與螺旋元件相似，本身亦具有自清的效果，而且不同碟葉寬度及不同碟葉交錯角度(staggment angle)所造成的混合效果亦有不同，通常較寬碟葉寬度之捏合元件，會具有較佳之分散混合(dispersive mixing)效果，而較窄碟葉寬度之捏合元件則具有較佳之分配混合(distributive mixing)效果，且輸送能力亦較寬碟葉捏合元件強(圖 2.5)；交錯角度較大者，具有較佳之分散混合效果，交錯角度較小者則具有較佳之分配混合效果。此外，捏合元件之斜置角有右旋、中性及左旋

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但具有較好的分配混合效益，左旋元件與螺旋元件相似同為主要產生背壓之元件，有助於填充度的提升(圖 2.6)。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，以符合混煉實驗的需求。

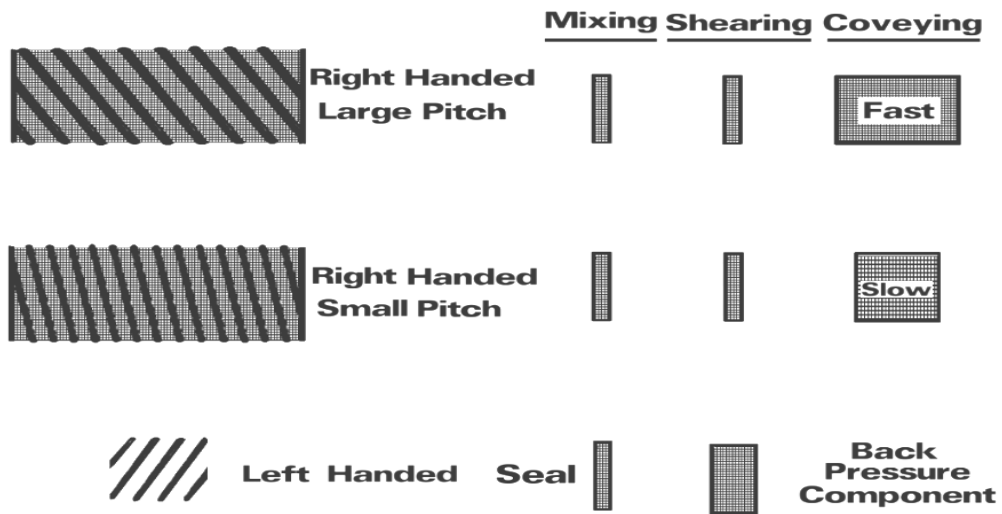


Figure 2.4 The effect of pitch for different screw elements.

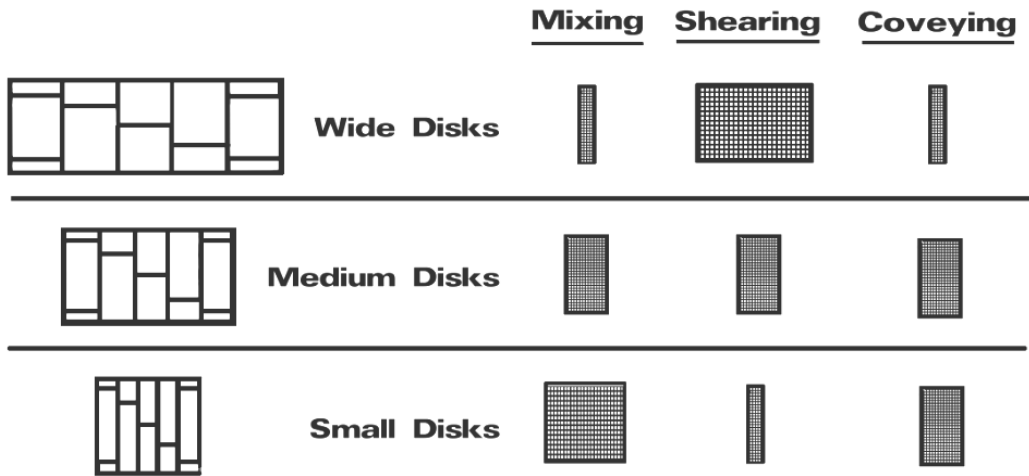


Figure 2.5 The effect of disk width for different kneading elements.

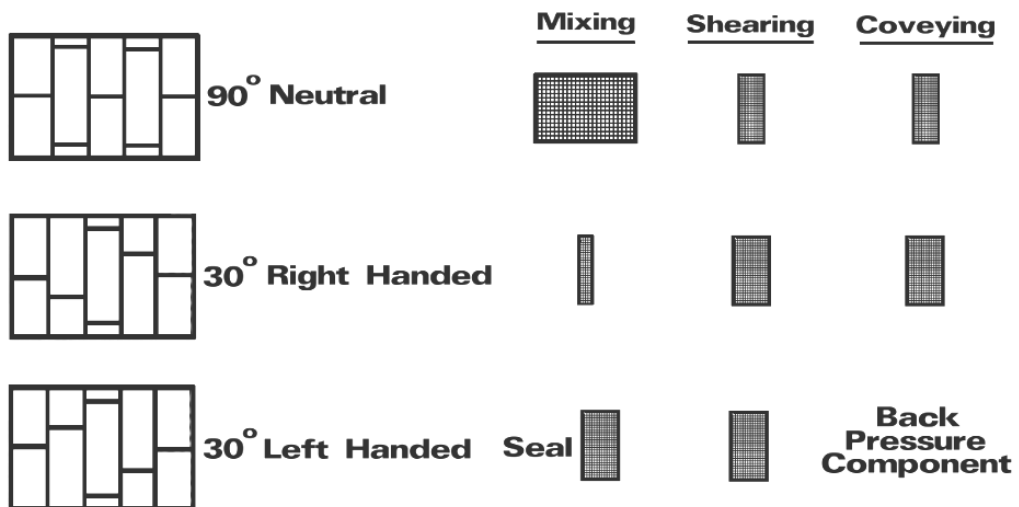


Figure 2.6 The effect of staggering angle for different kneading elements.

2-2-3 雙螺桿混合元件與操作設計

單元式同向交合型雙螺桿押出機(modular intermeshing co-rotating twin screw extruder)，在工業上為應用甚廣之雙螺桿押出機，其應用範圍甚廣，諸如聚合反應、反應性改質以及高分子複材混煉加工等，均需使用連續混煉技術，就可使用此混煉機型。而且由於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，因此是一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，如螺旋元件(screw elements)、捏合元件(kneading elements)及混煉齒輪(gear mixing elements)等，並且元件均具互相交合並具備自清(self-wiping)之功能，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。

而雙螺桿元件組合之一般的設計理念，有以下五點為：

- (1) 可使複材成分及溫度均勻化，可控制不會超過基材之裂解溫度。
- (2) 可產生高剪應力區使填充劑得以分散於高分子基材內。
- (3) 可使用兩種不同黏度之基材均勻分配，避免層狀結構產生。
- (4) 可使混煉過程中任何區域均具有同樣之應力及溫

度歷史。

(5) 混煉過程中能精確的控制。

針對高分子混煉而設計的雙螺桿押出機均以上述之標準為設計基礎，而交合式機型通常會產生較寬的滯留時間分配，因此對混煉程序有很重要之影響。由於具備不同之混合元件組合，可組成理想之混合幾何形狀。

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)、抽氣段(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，所以將設計的一般性原則，依序做簡單的敘述表示之。

進料段之組合：

一般可多用寬間距之正向傳輸螺旋元件，用以增大進料之體積流量，而如需再於下游進料時，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螺旋元件。

熔融段之組合：

因其主要目的為使塑料於固定溫度下熔融，所以一般多合併使用逆向的螺旋元件或是捏合元件施予剪切以達到熔融之目的，其中逆向之元件可置於融熔區之末

端，能有效過濾未融之塑膠顆粒，亦可安排正向螺旋元件於高應力元件間，以避免發生過度之溫度梯度。

混煉段之組合：

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，另外逆向之螺旋元件也有助於分散混合。

抽氣段之組合：

因其目的為排除原本殘留在複材內的水氣或低分子量之揮發性物質，其設計原則需要於抽氣口之前端使用逆向的捏合元件減壓，並且配合使用較大螺距的螺旋元件降低填充度，以免產生溢流而由抽氣口冒出。

增壓段之組合：

因其目的在提高壓力，將複材推出模頭，其增壓能力在於能填充連續之正向螺旋元件，並在甚短區間內產生增壓之效果，所以可使用較小間距的螺旋元件以增加複材之填充度，其完全填充的長度，則必須與融膠黏度、螺旋間距、螺桿轉速和押出量等條件相互配合。

2-2-4 操作條件的選擇與應用

於混煉過程中，欲達到最佳的混煉效果，除需針對混煉系統設計最佳的螺桿組合之外，亦得適當的操作條件加以配合以利加工。一般來說，雙螺桿之操作條件可包括螺桿轉速、進料流量、料缸溫度及螺桿的徑長比（L/D）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、形變及複材的輸送過程等都受到影響，且直接影響到混煉的均勻度。而料缸溫度則是影響高分子熔融體的黏度，會間接影響混煉效果。而考慮 L/D 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，較有利於捏合元件分散填充物。

針對高分子基材添加生物性填充劑，分散度之要求需要很高，因此於混煉過程中，需要能有效的分散填充劑，以降低複材其不均勻度。因此於螺桿組合方面，需使用可給予較佳分割流場的能力之元件。因而混煉時，需先將基材熔融後，再將填充劑加入混煉，並於進料段使用大螺距捏合元件降低螺桿填充度。不過因填充劑進料口的位置和進料量與螺桿的長度、料缸溫度、螺桿元件組合和操作條件等均需互相配合，所以於加工應用

時，除了理論與原則的遵循之外，仍需要以實驗來確定設計是否達到功效。

參、物性分析之原理及方法

3-1 機械測試

3-1-1 拉伸性質

拉伸強度測試是機械測試中常見的一種，簡單的說，就是以力量拉扯試片兩端，形成試片之單軸延伸變形直至斷裂。本研究採用的測試規格為 ASTM D638，即是採用塑膠基材之拉伸測試(Plastic tensile test)。由於基材之性質有所差異，測試規格及條件，於 ASTM 中針對基材的性質規定了不同規格的拉伸測試，本研究所使用的方法即為應用於塑膠材料之其中一種。實際應變定義如下，示意圖如圖 3.1 所示：

$$e = \Delta L / L_0 \dots\dots\dots (3-1.1)$$

而伸長量百分比 a 方程式為：

$$a = [(L - L_0) / L_0] \times 100 \dots\dots\dots (3-1.2)$$

其中 L_0 ：於原點(t=0)所標定的距離長度
 L ：於任何時間時，所標定的距離長度

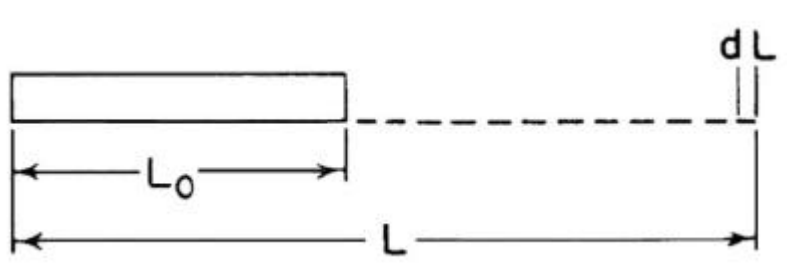


Figure 3.1 Illustration of true strain equation.

拉伸數據圖形如圖 3.2 所示，三種圖形分別表示不同模式之拉伸模式，其中本研究複材所表現的乃是第二種模式，其表示複材具有一定的剛性，但其剛性強度介於第一及第三種模式，但複材之延展性亦介於上述兩種模式之間，由第二種模式的趨勢可知，於 B 點達到最大拉伸強度，此時之負載為最大負荷，然後開始下降至斷裂強度點 C 時試片斷裂，此時之負載為斷裂負荷。其他兩種模式由於本研究並無使用之，故在此不再贅述。

3-1-2 衝擊強度的測定

衝擊強度的測試是採用有刻痕的衝擊實驗 (Notched Izod impact test)，根據測試規格 ASTM D256，以圖 3.3 簡單表示之：

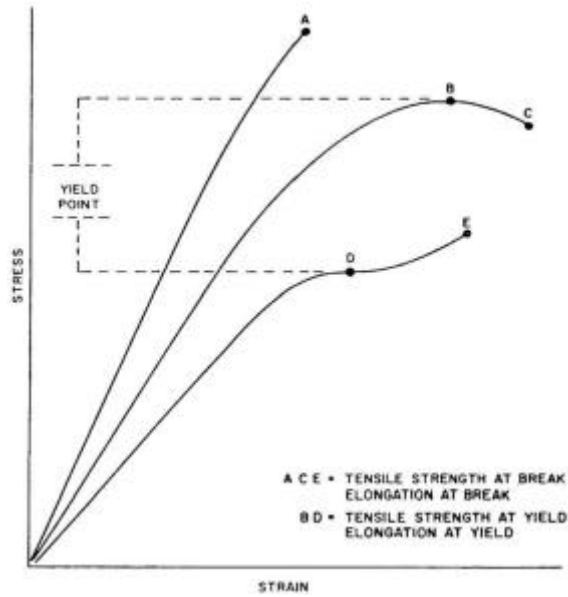


Figure 3.2 Tensile Designation.

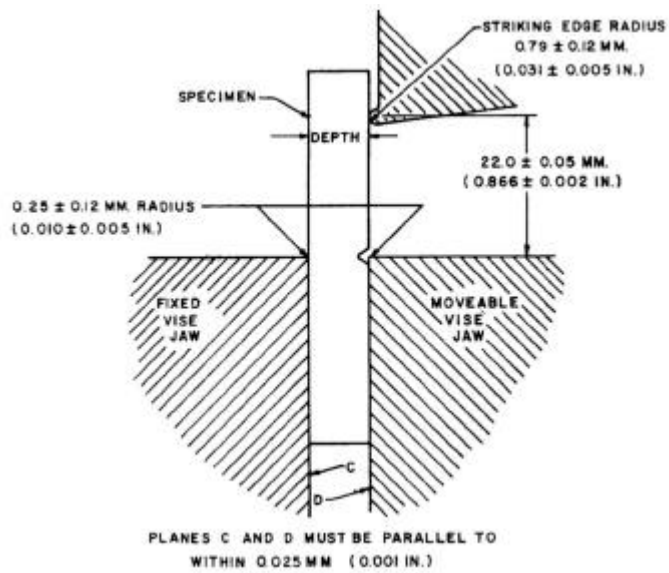


Figure 3.3 Notched Izod impact test.

使用擺錘來撞擊試片，試片斷裂時損耗的能量即為衝擊能量，衝擊能量 j 可表示為：

$$j = MgL(\cos \mathbf{b} - \cos \mathbf{a}) \dots\dots\dots (3-1.3)$$

其中 M : 擺錘質量
 g : 重力加速度
 L : 擺錘長
: 衝擊前角度
: 衝擊後角度

3-2 複材成色之色差分析

顏色之表示有許多理論已被提出，其中塑膠業界最適用的為國際照明委員會(Commission Internationale de l' Eclairage, CIE)於 1976 年所推薦之 $l^*a^*b^*$ 表色系，其意義為將顏色之立體空間用三屬性，其中包括明度(Lightness)、色調(Hue)、及彩度(Saturation)以具體數值表示。但由於測試規格需將混料粒子壓成約 30mm 直徑之圓板，而經過熱壓成型後混料粒子將會與原有顏色不同，且與粉末的木粉比較亦會有較大的誤差。因此不考慮此複雜之測試方法，而選擇使用灰階比色法來比較混料之顏色。

塑木複材之混煉加工過程，除了機械性質的要求外，混料顏色是否因劣化而與纖維素原色差異變大，亦為加工條件中所須注

意的重點，色差分析即為一量化的數據。藉由測量混料之顏色上的灰階顏色比值差異，與填充劑進行比較，進而了解混煉加工條件對填充劑顏色的影響，以判定填充劑是否有焦化或是裂化的現象。

3-3 傅立葉轉換紅外光譜

3-3-1 紅外光吸收光譜

紅外光能量較紫外光與可見光為低，基本上侷限於觀察分子內不同振動能階(vibrational levels)間的躍遷。因分子內原子的相對位置並不固定，會藉不同型態的振動而改變位置，振動形式主要分為伸展(stretching)及彎曲(bending)。除光學異構體外每一分子之紅外光譜各個不同，且分子中各官能基具有一定之吸收頻率，受分子其餘部分影響甚小，故紅外光譜為甚有效探詢分子結構之工具。傅立葉轉換紅外光譜儀是將干涉器(interferometer)所得到的吸收強度對時間的關係圖，即時間範圍光譜(time-domain spectrum)，利用數學之傅立葉轉換方法處理後，轉換成吸收強度對頻率的關係圖，即頻率範圍光譜(frequency-domain spectrum)。

傅立葉轉換紅外光譜(Fourier transform infrared, FTIR)為一種迅速、容易且非破壞性的方式，即使極少量的樣品亦可得到相當好且精確的光譜，可用以直接了解樣品的特性及變化[Pandey,1999]。

3-3-2 散射式傅立葉轉換紅外光譜

實驗利用 DRIFT(Diffuse reflectance fourier transform infrared)技術之裝置，用以直接量測得固態木粉表面之相關變化。此裝置之示意圖(如圖 3.4)。於塑木複材中我們利用 FTIR 進行觀察相容劑之具可反應的官能基的一端與木質纖維表面之羥基反應，是否形成酯鍵或氫鍵的鍵結觀察。

3-3-3 Kubelka-Munk 紅外光譜分析

Kubelka-Munk 經由穿透光譜分析(transmission spectrum)及吸收光譜分析(absorbance spectrum)創造出 Kubelka-Munk 光譜。而 Kubelka-Munk 單位與濃度呈線性關係，而且被應用於散射式光譜分析中。Kubelka-Munk 將穿透及吸收光譜轉換成 Kubelka-Munk 光譜，其轉換方程式如下：

$$Kubelka - Munk = \frac{[1 - Transmission]^2}{[2 \times Transmission]} \dots\dots\dots (3-3.1)$$

$$\%Transmission = 10^{(2-absorbance)} \dots\dots\dots (3-3.2)$$

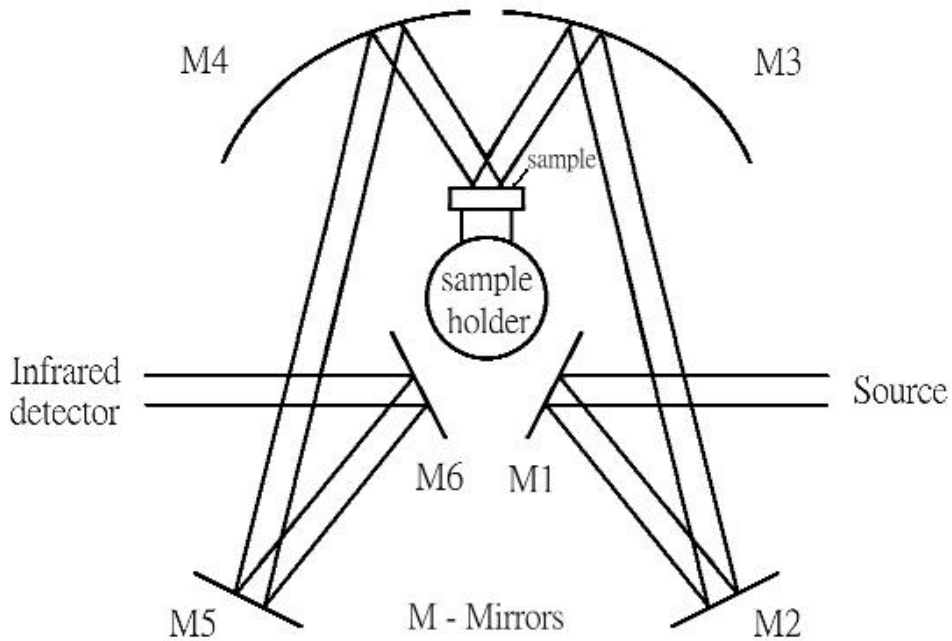


Figure 3.4 Optical diagram of the diffuse reflection attachment for transfer of IR radiation to the sample and for direction of IR radiation to the detector.

3-4 動態機械測試

3-4-1 動態機械性質

高分子材料有別於傳統的金屬材料，在低溫下與一般的固態分子化合物相似，其行為合乎虎克定律，呈現彈性特性；於較高溫的條件下卻呈現黏性流動的特性，黏性過程的發生導致高分子具有時間的相依性，並且有時會伴隨應力 應變(stress-strain)的特

性無法逆轉。綜合言之，高分子材料於正常應力作用下，其回應之行為介於固體與液體之間，亦即具有黏彈(viscoelastic)性質之材料。因此高分子聚合物的性質與應力、應變、時間、溫度及頻率有相當重要的關係存在。其間關係可以利用動態機械分析獲得。

由動態機械分析中乃是於高分子材料上加一已知週期性循環的應力(或應變)，而觀察其回應之應變(或應力)之變化情形。可得到材料的動態機械性質，提供我們對材料之了解，如分子之排列、玻璃轉移溫度、分子量大小及分佈情形、交聯度和結晶度等性質及使用環境或外力變數，如溫度、壓力、時間、頻率、變形及溼度等有密切關係。

為獲得高分子的動態機械性質，如儲存模數(storage modulus, E')為彈性特性及儲存能量之能力，即為動態機械強度之指標，由此可觀察材料之加工特性、剛性、老化現象及凝膠點之決定等特性；及損失模數(loss modulus, E'')為黏彈特性及消耗能量之能力，還有阻尼因子(damping factor)或損失正切(loss tangent)等。常常加入一週期性的各種振盪方式的試驗至材料上，而觀察其回應情形。一般而言，若對一材料加以一週期性的正弦波型的應變，則彈性體、黏性體及黏彈性體各自呈現不同的回應，如圖 3.5 所示。在彈性體中其應變與應力同相，黏性體中應變與應力成 90° 之相差，而高分子之黏彈性則居於兩者之間(即 $0\sim 90^\circ$)。

圖 3.6 所示為當輸入一正弦之週期變化之應變於高分子中，則其應力的回應情形與相位角應如下所示：

$$\dot{a} = \dot{a}_0 \sin \omega t \dots\dots\dots (3-4.1)$$

$$s = s_0 \sin(\omega t + \alpha) \dots\dots\dots (3-4.2)$$

其中 a : 應變
 a_0 : 應變極大值
 ω : 角頻率($\omega = 2\pi f$)
 α : 相位角
 s : 應力
 s_0 : 應力最大值

$$\begin{aligned} \text{又 } s &= s_0 (\sin \omega t \cos \alpha + \cos \omega t \sin \alpha) \\ &= e_0 \left(\frac{s_0}{e_0} \cos d \sin \omega t + \frac{s_0}{e_0} \sin d \cos \omega t \right) \\ &= E' e_0 \sin \omega t + E'' e_0 \cos \omega t \dots\dots\dots (3-4.3) \end{aligned}$$

其中 $E' = s_0 / e_0 \cos d$ $E'' = s_0 / e_0 \sin d$

損失正切 $\tan d$ 為 :

$$\tan d = E'' / E' \dots\dots\dots (3-4.4)$$

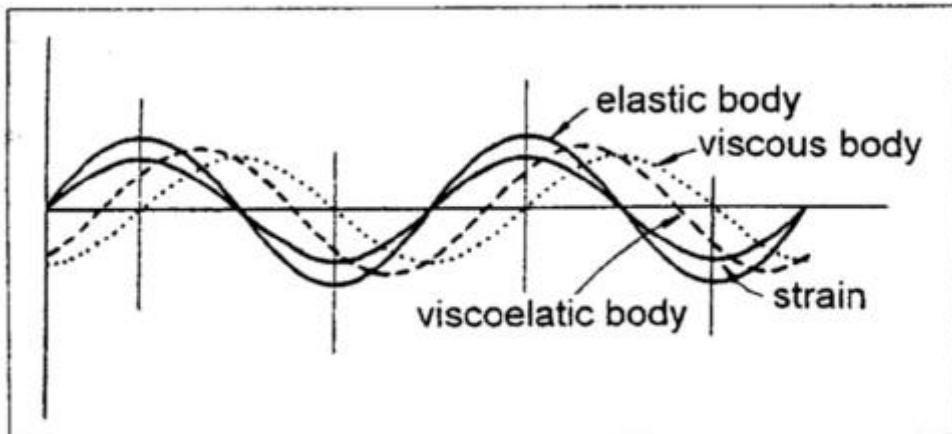


Figure 3.5 The different variation of stress and strain with time for elastic, viscous and viscoelastic materials.

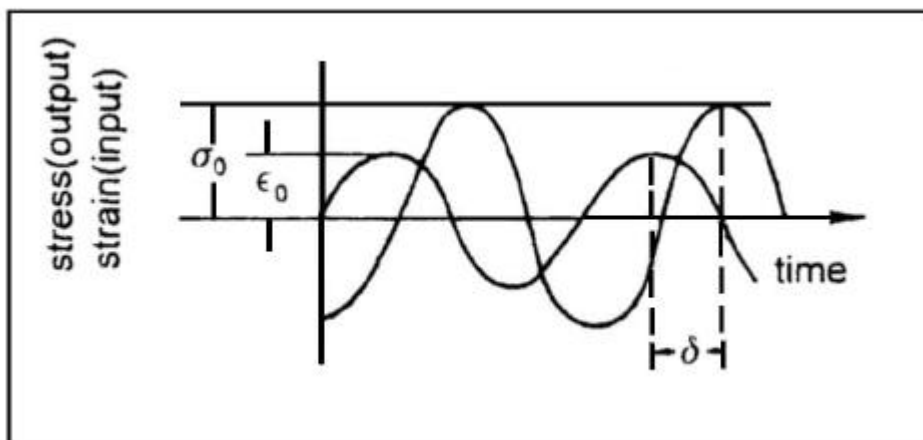


Figure 3.6 The variation of stress and strain with time for a viscoelastic material.

3-4-2 動態機械性質測試及分析

用來測量動態機械性質之動態機械分析儀，主要由四組件構成：

(1)力量馬達(force motor)：

馬達提供精確之施力控制，如：靜態力(static force)、動態力(dynamic force)及頻率控制。

(2)中心軸桿(core rod)與量測系統：

將馬達力量傳輸至樣品上，而樣品所承受之應力及所獲得之應變訊號，將分別經由軸桿所施予及量測系統所接收。

(3)溫控線性位移伺服器(Linear Variable Displacement Transformer, LVDT)：

利用具溫度控制之 LVDT，使 LVDT 於環境改變或溫度升降的操作中，不受任何影響。使能夠精確獲得探頭之位置、振幅及相位角等。

(4)爐體(furnace)：

提供寬廣的操作溫度範圍及靈活的溫度控制能力。

動態機械分析儀器可進行許多之分析：如玻璃轉移溫度(glassy transition temperature, T_g)與分子運動行為。高分子聚合物之分子鏈對於 $\tan\delta$ 的影響極為敏感，當發生分子鏈段產生運動現

象時，在 $\tan\delta$ 對溫度作圖的曲線中會出現一個波峰。而不定形聚合物除了玻璃轉移溫度外，當其具有側鏈或末端基時，溫度低於 T_g 部分會產生一些 $\tan\delta$ 之小波峰。因而通常把主要的 T_g 稱為 α -轉移 (α -transition)，其他低於 T_g 以下之訊號則依序稱為 β -轉移、 γ -轉移；由分子運動之研究，可說明這些訊號是由於不同大小分子鏈的局部運動或是側基團等運動所造成。

動態機械性質測試通常採用固定頻率，但於低頻率的測試中， $\tan\delta$ 波峰溫度與玻璃轉化溫度接近。而聚摻合物中兩聚合物之相容性好壞可依兩者之 $\tan\delta$ 波峰相互靠近來判斷，而最佳之狀況為形成單一波峰。因此可藉由動態機械分析中觀察 T_g 溫度移動之現象與波峰大小，進而分析聚合物之相容性與聚摻合效果，並可分析聚摻合後相分離現象。而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，會因為填充劑跟基材之間的交互作用，而變寬及平移。

肆、實驗方法

4-1 實驗材料

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 g/cm^3 ，熔點 132°C ，MFI 為 0.3 g/10min 。

填充劑：

木粉由德商 J. Rettenmainer&Sohne GMBH 提供，品名 Celluflex 為纖維素之一種，纖維平均長度為 $156.4 \mu\text{m}$ ，平均寬度為 $25.3 \mu\text{m}$ (由 SEM 測得)，視密度為 $0.10\sim 0.12 \text{ g/cm}^3$ ，濕度 $6\pm 2\%$ 。

本研究使用五種不同之相容劑，茲分述如下：

1. LLDPEgMA：為 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°C 。

2. HDPEgMA：同為 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°C 。

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 25%的苯乙烯) , 接枝率為 2%。

5. PPgMA : 亦由 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%。

溶劑 :

對二甲苯由美商 Tedia 公司提供 , certified 99% , 沸點為 138 , 密度為 0.866 g/cm³。

將本研究之基材與相容劑經由熔融指數儀測試後 , 可將結果與相容劑之接枝度列表如表 4.1。

Table 4.1 Physical properties of matrix and compatibilizers.

Compatibilizer	HDPE9003	LLDPEgMA	HDPEgMA	HDPEgAA	SEBSgMA	PPgMA
MFI, 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

(MFI 為實測值 , ASTM D1238, 2.16 kg, 190)

4-2 實驗方法

4-2-1 熔融指數

熔融指數 (melt flow rate) 的測定，是根據 ASTM D1238 的規定，先將測試樣品置於 65 之烘箱中，烘乾 48 小時後，以熔融指數儀(高鐵科技製造，型號 GT-7100-MI) 進行測試，設定溫度為 190，荷重為 2.16kg，將待測樣品置於料缸中恆溫 15 分鐘後，以 150~300 秒內熔融體之流出重量，取樣 6 次平均，以獲得塑料的熔融指數值(即 10 分鐘流出之熔融體重量)。

4-2-2 混煉實驗

混煉實驗所使用的設備為雙螺桿押出機，如圖 4.1 所示。由台灣弘煜機械公司(Sino)製造，型號為 PSM30，螺桿直徑為 31.2mm，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，並使用同為弘煜機械公司所製造之側邊進料器、主進料器，以及粉體進料器(由 Engelhardt 公司製造，型號為 FA 50/500 VBR)，為量測混煉段之溫度除了於模頭位置加裝 Dynisco 公司製造溫度壓力感測器(型號 TPT4636-2CK-6/18)經由與電腦連線用以使雙螺桿押出機操作於安全範圍，而於所量測之加熱段則加裝 Dynisco 公司之溫度壓力感測器(型號分別為 TPT463E-5M-6/18、TPT432A-1M-6/18、以及 TPT463E-1M-6/18)以得知待測段之溫度與壓

力。

混煉的步驟如下：

- 1.木粉預先置入熱循環式烘箱(廠牌為 RISEN，型號為 RHD902)，設定溫度為 65℃，再以紅外線水份分析儀(Karl Fisher 製造)測定，控制木粉之含水率於 3 % 以下(乾燥時間約 48 小時)，以利於混煉加工。
- 2.將基材與相容劑預拌後，置入雙螺桿押出機之主進料器中(若不加相容劑則省略此步驟)。
- 3.調整側邊進料器於木粉預定下料之料缸後，打開雙螺桿押出機之電源及控制電腦，設定各加熱段之加工溫度，並打開冷卻水開關，直至加熱段之溫度到達設定溫度。
- 4.當各加熱段溫度達到設定的溫度時，加入高密度聚乙烯進料以進行清機的工作。
- 5.複材組成為 30 份木粉、70 份高密度聚乙烯、以及相容劑若干，相容劑添加量之基準為木粉與高密度聚乙烯為 100 份，而添加量以 1 份之添加量定為 1 phr，以此類推。
- 6.設定螺桿組態、加工溫度、主進料器及粉體進料器之進料量：

於 PSM30 進行混煉實驗，加工溫度設定由主進料口後依序為 170、170、175、180、180、185、190、190、195、195 與模頭溫度為 200，所使用之螺桿組態為先前研究關於組態與混料成色關係中較佳者為 PSM6-2(見圖 4.2 所示)[詹訓誌,2000]，木粉於第六缸進料，距主進料口 755mm，依實驗需要，決定複材組成為未添加相容劑之複材與分別添加相容劑重量濃度為 2~10 phr 之複材，而聚乙烯的流量控制在 4.2 kg/h，木粉流量設定為 1.8 kg/h，並設定螺桿轉速於 80 RPM。

7.當複材熔融體從模頭押出時，使其經過水浴冷卻製成直徑約為 5mm 的長條。

8.將長條狀複材，經由切粒機切成重量約為 30mg 的顆粒。

9.收集切粒約 2kg，置入熱循環式烘箱(廠牌為 RISEN，型號為 RHD902)，設定溫度為 65 烘至定重(約 48 小時)，然後取出進行射出成型。

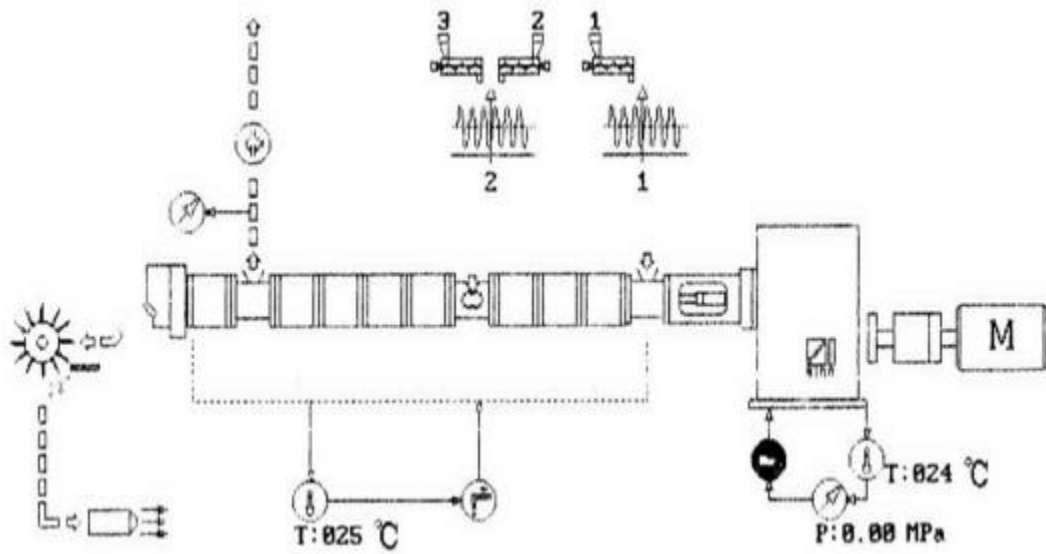


Figure 4.1 Schematics of co-rotation twin screw extruder (PSM30).

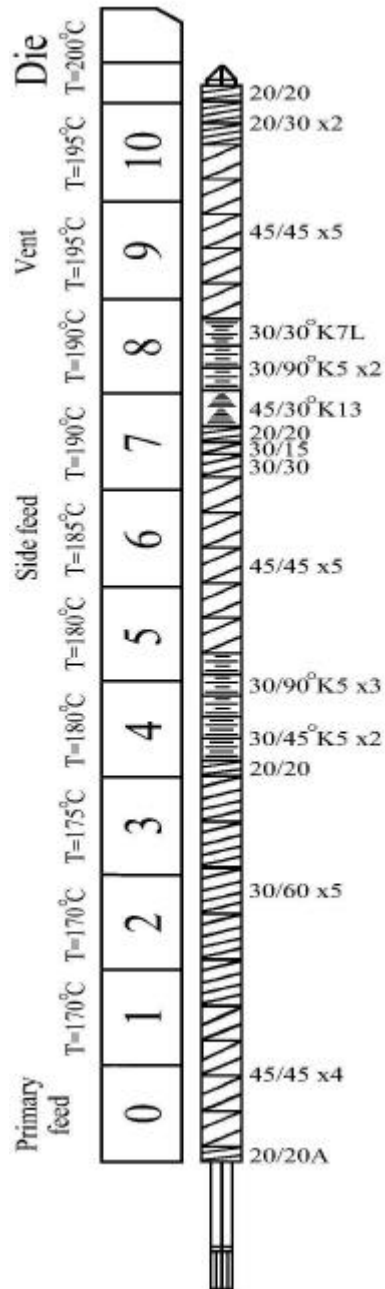


Figure 4.2 Schematics of twin screw configuration and barrel temperature profiles of PSM30.

4-2-3 熱重分析儀檢測

將雙螺桿押出機之混煉實驗製成之複材顆粒於 65 之烘箱中，烘乾 48 小時後隨機取 3 個樣品，利用熱重分析儀（thermal gravimetric analysis, TGA, 為 Dupont 公司製造，型號 951）檢測，以確定經過混煉實驗後，塑木複材中所含之木粉百分比是否準確與均勻，以作為複材巨觀均勻度之分析[詹訓誌, 2000]，而實驗時，每個樣品重量約為 15mg 左右，升溫速率為 20 /min，加熱溫度由室溫至 600 。

4-2-4 射出成型

將混煉過的複材顆粒置於 65 之烘箱中，烘乾 48 小時後，以射出成型機(巴頓公司製造，型號為 BA 750CD plus，鎖模力為 75 噸)製成拉伸及衝擊試片，步驟如下：

1. 打開總電源、馬達電源、加熱電源，模具油溫控制器以及冷卻水開關。
2. 將射出成型機各加熱段溫度分別設定在 165、170、175、180，且模具溫度設定於 100，螺桿轉速設定為 172~180RPM，當溫度達到設定溫度，以高密度聚乙烯(品名為台塑烯，品別為 9001)清機。

- 3.調整模具模厚至 256 mm，射出量為 90 g，設定最大射出壓力為 66%，射出速度為 15。
- 4.將混料置於進料料筒中，打開進料開關，進行製作試片，並觀察試片之外觀及斷面，確定符合試驗標準後，進行試片取樣 30 份。

4-2-5 拉伸測試

於試片製作完成後，將測試試片於溫度為 23℃，濕度為 60%之環境下靜置 48 小時，進行拉伸測試。本實驗拉伸測試採用啞鈴型的拉伸測試 (Tensile test)，採用 ASTM D638，試片規格如圖 4.3 所示，試片寬度為 $12.7\pm 0.13\text{mm}$ ，厚度為 $3.2\pm 0.4\text{mm}$ 。試片規格為 $183\times 12.7\times 3.2\text{mm}$ ，測試機台為萬能試驗機 (廠牌為 Instron，型號為 4467，操作軟體版本為 8.0040，無延伸計)，進行拉伸測試其荷重元為 3059Kg，設定拉伸速率為 5 mm/min(等速度拉伸)及延伸量之原始間距長為 50mm，每一樣本共取六片試片，進行拉伸測試，由電腦擷取數據計算，求得拉伸斷裂強度、斷裂時之延伸率以及形變為 0.5%時之拉伸模數。

4-2-6 衝擊測試

本實驗衝擊測試採用有刻痕的衝擊試驗，根據

ASTM D256，試片規格如圖 4.4。衝擊試片未磨前之規格為 63x13.2x3.26mm，以試片磨平機（東元電機製造，型號為 GF 7015）將試片磨平至厚度為 12.70 ± 0.15 mm，再以衝擊試片 V 形缺口裁切機(ATLAS 公司製造，型號為 ASN，規格為 ASTM D256)，將試片中間裁切成 V 字形缺口，切割之缺口尖端距試片底部厚度為 10.16 ± 0.05 mm，試片規格為 63x10.16x3.26mm，每一樣品製作六個試片，試片製作完成後，將測試試片於溫度為 23℃，濕度為 60% 之環境下靜置 48 小時，進行衝擊測試。衝擊測試以耐衝擊試驗機(ATLAS 公司製造，型號為 CPI，規格為 ASTM D256)進行測試，擺錘重量為 0.47Kg，擺錘長度為 0.41m，磨擦校正係數為 0.027J，擺錘釋放能量為 2.830J，進行衝擊測試，並計算得衝擊能量。

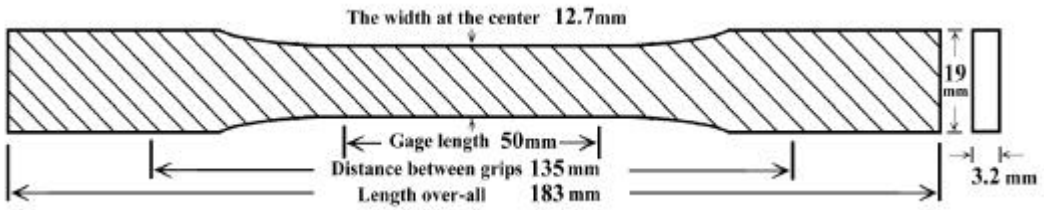


Figure 4.3 Dimension of tensile test specimen.

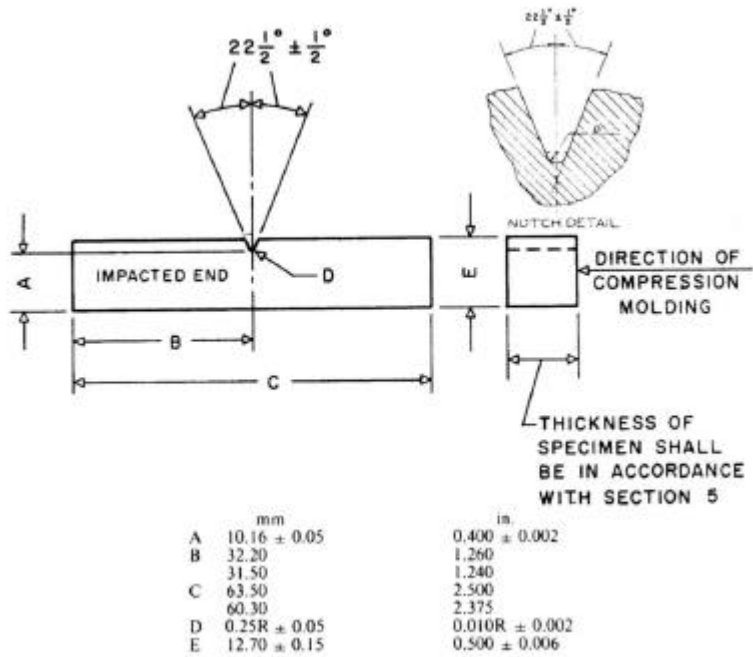


Figure 4.4 Dimension of Izod type test specimen.

4-2-7 影像分析處理

將拉伸及衝擊後的試片，截取下半段約 2mm 的厚度，於烘箱乾燥 12 小時後，以真空噴射鍍膜儀（VG Microtech SC7610 sputter coater），在衝擊斷面鍍上一層黃金薄膜。以掃描式電子顯微鏡（TOPCON sm-300）15KV 的電子束，捕捉二次電子為影像，利用映像列印機（Sony UP-880）將放大 500 倍以及 1500 倍的影像拍下以觀察斷面結構並分析之，且利用掃描器（Acer 610S）將 SEM 相片轉為數位影像，其處理流程如圖 4.5 所示。

4-2-8 色差分析

將混料置於 65 之烘箱中，烘乾 48 小時後，於混料顆粒每個樣品各取四粒，藉掃描器（Acer，型號為 610S）將混料顆粒掃描成數位影像（顏色定義於灰階），並注意不使其產生反光等干擾灰階比色之因素，並以所使用之木粉為標準，以 Optimas 5.1 之灰階比色進行色度分析（範圍為 0~255，0 為黑色，255 為白色），用以了解添加不同之相容劑與所添加的量，對塑木複材混煉過程所產生之焦化情形的影響。

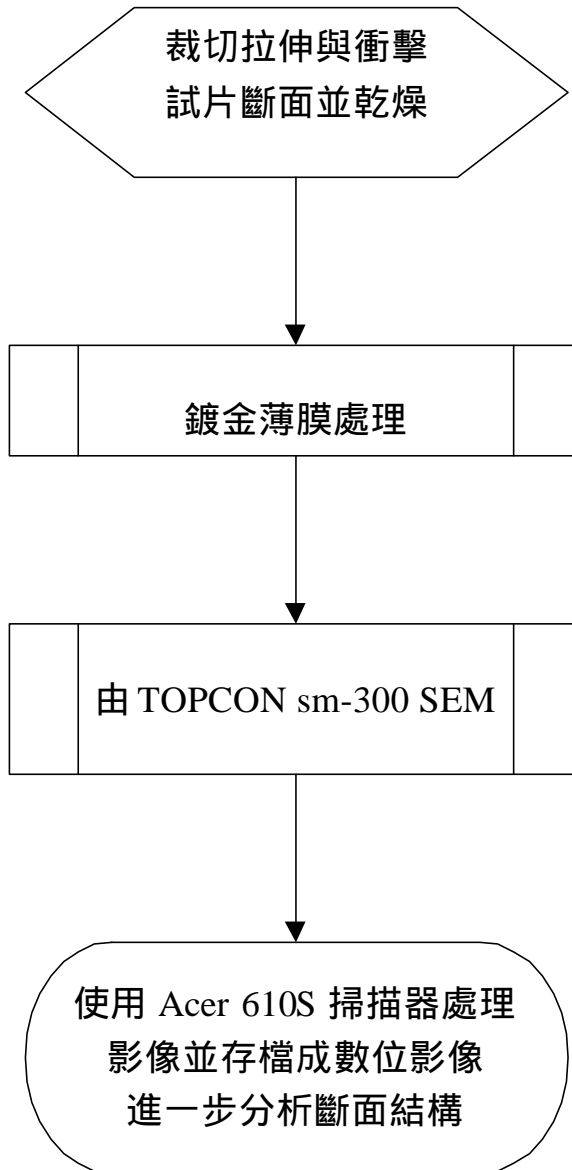


Figure 4.5 Flow chart for imaging analysis.

4-2-9 複材混料密度測試

將混料顆粒置於 65 之烘箱中，烘乾 48 小時後，使用密度儀(廠牌為 Mirage，型號為 SD-120L)進行量測，每一樣品各取六粒量測其平均密度，步驟如下：

- 1.熱機 30 分鐘，於水槽中加入去離子水後，量測實驗環境之水溫。
- 2.進行對水 4 時的密度之溫度補正，待校正完成後，即可利用經由量測分別於空氣中與去離子水中重量之不同進行複材密度之測量。

4-2-10 複材纖維之萃取

為了解添加相容劑對塑木複材中木粉纖維的影響，因而需要進一步利用萃取的方式將木粉纖維由複材中取出，步驟如下：

- 1.取混煉的複材顆粒約 0.2g，加入至添加有的對二甲苯溶劑之 20ml 樣品瓶中，並置於 110 之烘箱中，進行大部分基材的溶解的過程，其間置換數次溶劑，如此反覆動作為時約 24 小時，直至大部分木粉纖維呈分散狀。
2. 利用 Soxhlet extractor (如圖 4.6 所示) 裝置，將經過初步萃取之木粉置入管型濾紙中，取適量之溶劑(對二甲苯)，使溶劑操作

於沸騰狀態，以連續迴流萃取的方式進行殘餘物質的萃取，萃取操作時間為 72 小時。

3. 取出管型濾紙中之木粉纖維烘乾，以利於接下來欲了解複材中添加相容劑對複材的影響之研究。



Figure 4.6 Illustration of Soxhlet extractor.

4-2-11 傅立葉轉換紅外光譜分析

實驗使用傅立葉轉換紅外光譜儀(廠牌為 Bio-RAD , 型號 FTS-40 , 分析軟體 Bio-RAD Win-IR v.4.14) , 偵測器為 DTGS , 並應用 DRIFT 技術之樣品測試裝置 , 而測試之木粉為預先萃取而得。利用 12.5 及 3mm 的樣品盤,以 KBr 為 background , 以木粉進行 Absorbance 測試 , 掃描範圍為 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$, 並設定 Resolution 為 4 cm^{-1} , Speed 為 5KHz 及掃描次數為 100 次 , 掃描遲滯時間為 3 秒 , 最後以 Kubelka - Munk 單位進行木粉纖維之紅外光譜分析。

4-2-12 塑譜儀混料實驗

塑譜儀混料分析使用之設備為塑譜儀(廠牌為 Barbender , 型號為 PL 2000 , 使用 Mixer 混合轉子 , 型號 W50)進行複材混合 , 並以電腦設定參數)如圖 4.7 所示 , 實驗物料總重設定為 40g , 料溫設定於 170°C , 轉速為 80RPM, 將聚乙烯與各種不同相容劑分別以 95-5 %、90-10 %、80-20 % 及 50-50 % 分別進行塑譜儀混料實驗 , 混料時間設定為 10 min , 待到達混料時間後 , 取出混料進行稍後之測試。



Figure 4.7 Plasti-corder with controlling computer.

4-2-13 動態機械性質分析

由動態機械性質分析儀（廠牌為 Perkin Elmer，型號為 7e）測量，其測試步驟如下：

1. 試片製備：將塑譜儀混料後之複材，利用熱壓成型機(廠牌為駿諺精密機械)，以上下加熱板 170 的溫度將混料壓製成一厚 3mm 之平板，再將平板裁切至動態機械分析所需之試片大小其規格為 12×13×3 mm。
2. 將動態機械性質分析儀經由偵測探頭秤重及偵測探頭位置歸零校正。測試方式為矩形試片之三點撓曲試驗，設定之測試頻率為 1 Hz，靜態作用力控制為 Tension 110%，動態實驗控制振

幅為 $5\ \mu\text{m}$ ，並設定升溫之範圍為 $-140\ \sim 100$ ，及以 $2\ \text{/min}$ 之升溫速度加熱。

3. 加入液態氮使加熱爐之溫度降至 -140 以下，當溫度達到 -140 左右，則進行量測試片之高度，接著開始使達到測試條件平衡後，於 -140 平衡 3 分鐘後開始進行損失正切、儲存模數及損失模數與溫度變化關係之量測，以作為進一步之分析。

伍、實驗結果與討論

本研究依其性質可將其分為複材組成以及相容性加以說明。

5-1 相容劑對塑木複材之影響

5-1-1 相容劑對機械性質之影響

本研究使用高密度聚乙烯與木粉以 70-30 重量百分比以雙螺桿進行混料實驗，並分別以 2~10phr 五種不同重量濃度添加五種相容劑，進行塑木複材中添加不同種類的相容劑其拉伸測試之拉伸模數、斷裂伸長百分比、拉伸強度與衝擊強度等測試，並將結果繪成圖 5.1、5.2、5.3 與圖 5.4。

圖 5.1 顯示拉伸模數與相容劑添加之關係，可由圖觀察到 PPgMA 隨著添加量的增加而拉伸模數呈些許增加的趨勢，應是因其具較高之剛性造成。而添加相容劑 HDPEgAA 則其拉伸模數較未添加相容劑之複材略低而較 LLDPEgMA 及 HDPEgMA 添加後複材為高，可能因其高接枝度而造成具較高剛性的緣故，而 SEBSgMA 因具有性質較柔軟之彈性丁二烯區段，因而使得拉伸模數值隨著相容劑的添加而隨著下降，而添加 LLDPEgMA 及 HDPEgMA 之複材，其拉伸模數較未添加相容劑之複材為低，且隨添加量增加並無明顯變化。而圖 5.2 顯示斷裂伸長量與添加相

容之關係，可看出剛性較低之 HDPEgMA 及 LLDPEgMA 具有較高的斷裂伸長量具有較高之斷裂伸長量，而 SEBSgMA 則因其橡膠區段具延展性之關係而造成隨添加量有增加之趨勢；HDPEgAA 及 PPgMA 與基材由熔融指數可看出相容性較差，且 HDPEgAA 之高接枝度而造成過度黏著及 PPgMA 的高剛性造成延展性較低，這都可能是造成斷裂伸長量較未添加相容劑之複材為低之原因。

圖 5.3 顯示拉伸強度與相容劑添加之關係。而相容劑的加入會提高聚乙烯基材與木粉界面間的引力，使得應力得於兩者之間傳遞，因而提高了複材的拉伸強度，因此拉伸強度與複材中基材和木粉之界面的相互黏著有關係。而在隨後的斷面之顯微鏡觀察分析中會有詳盡的說明。由圖 5.3 可看出以 LLDPEgMA 及 HDPEgMA 的添加改質複材效果最佳，與熔融指數與基材接近之緣故(即分子量與基材較相近)，當添加少量(2 phr)相容劑其拉伸強度即有明顯的增加，而添加量超過 6phr 時，拉伸強度增高之趨勢會漸趨於平緩 而 HDPEgAA 及 PPgMA 雖其與基材相容性較差，但仍有補強拉伸張力之效益。而 SEBSgMA 因橡膠區段彈性特性之影響使得呈現隨添加量增加而拉伸強度下降趨勢，所以造成對拉伸強度的改善最不明顯 此與 Oksman 等人(1997)之研究結果相似，同樣會隨著添加量增加而使

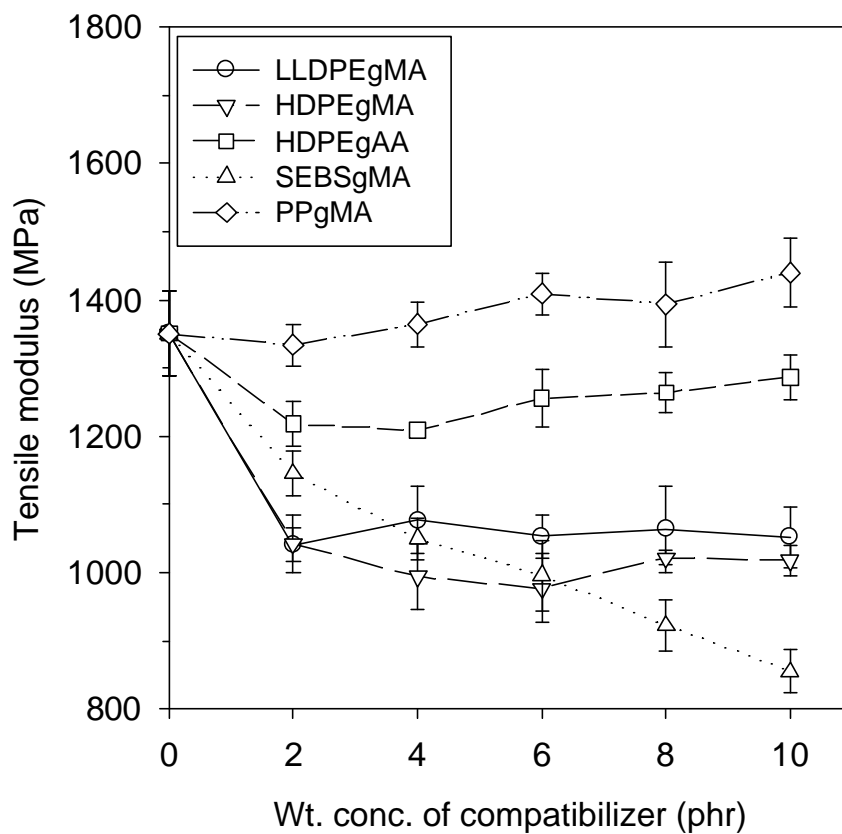


Figure 5.1 Tensile modulus of HDPE/WF composites with various types of compatibilizers.

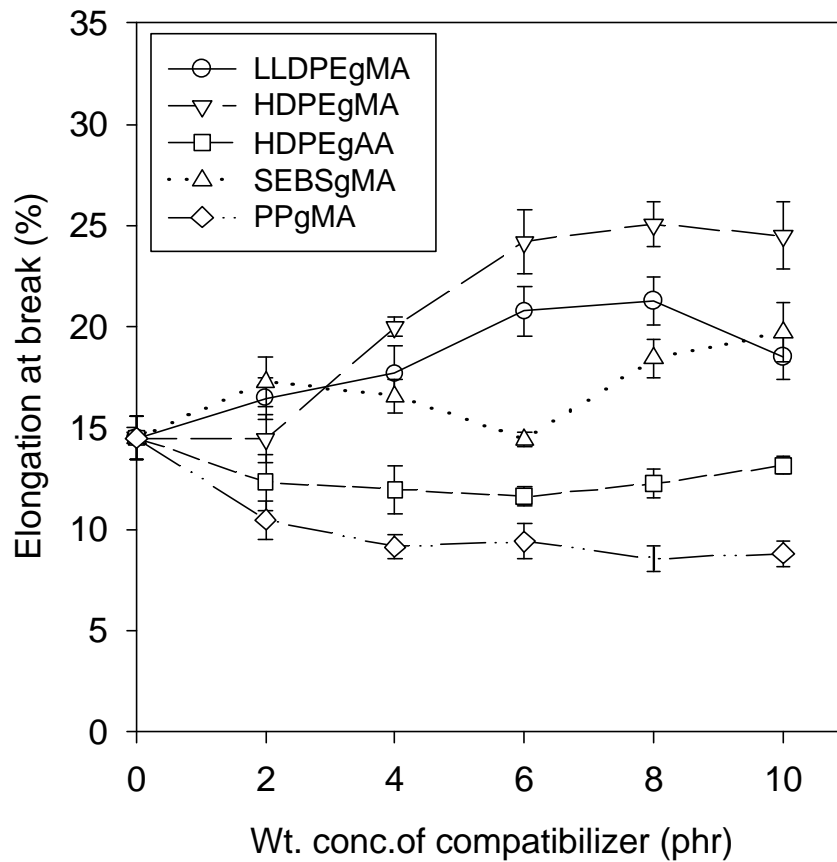


Figure 5.2 Elongation at break of HDPE/WF composites with various types of compatibilizers.

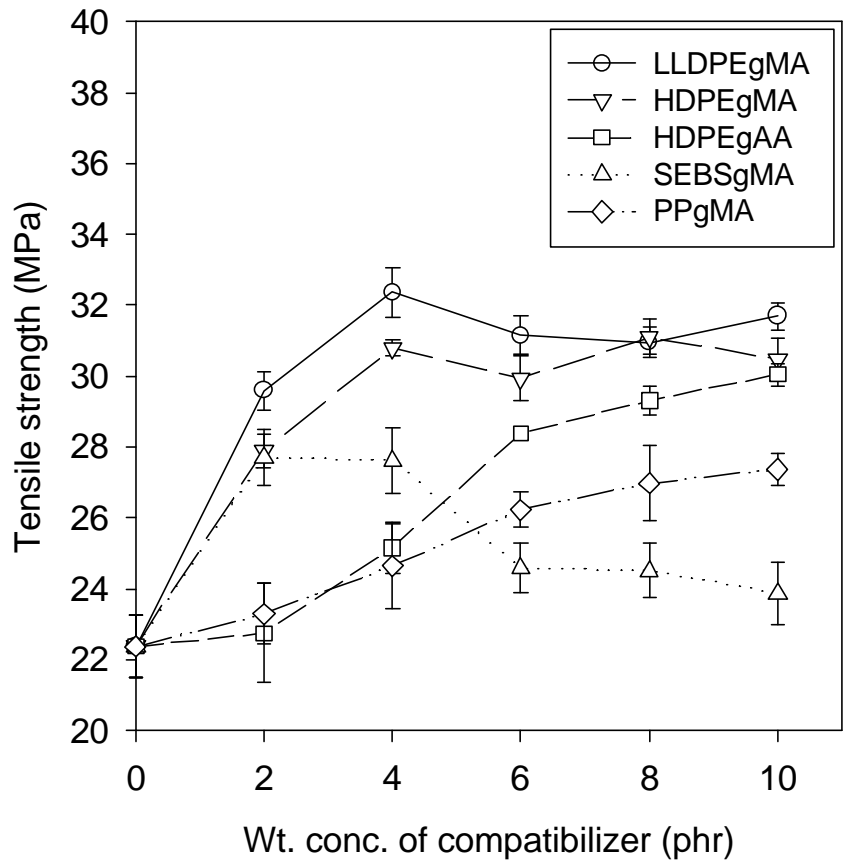


Figure 5.3 Tensile strength of HDPE/WF composites with various types of compatibilizers.

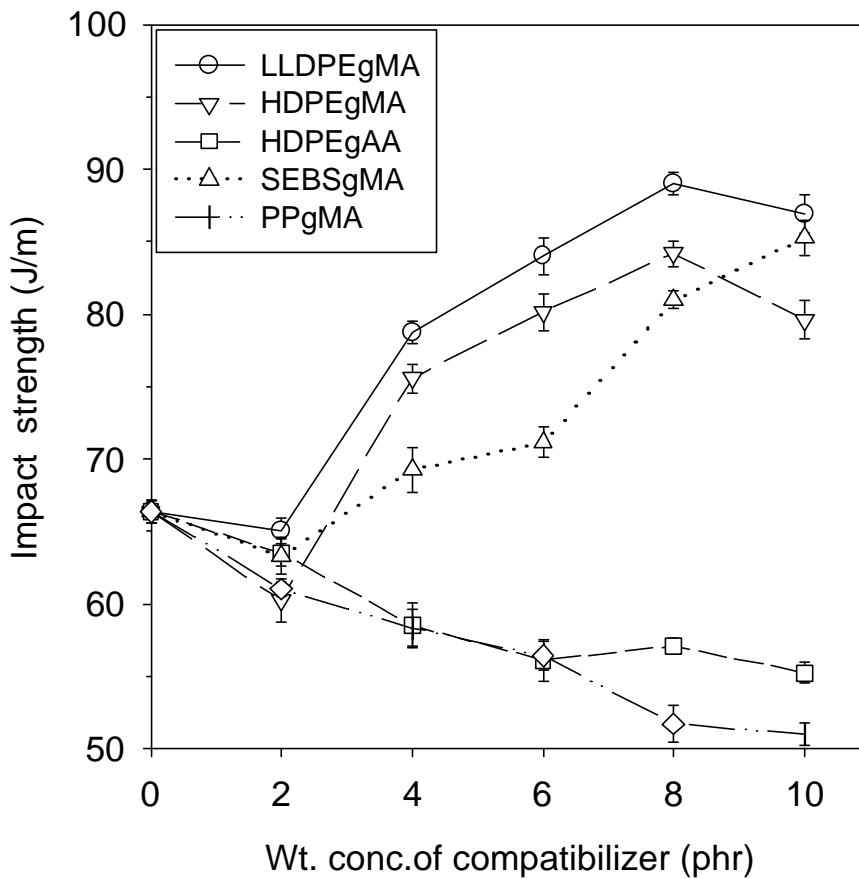


Figure 5.4 Impact strength of HDPE/WF composites with various types of compatibilizers.

複材的拉伸模數降低及使斷裂伸長量會增高。

而衝擊強度與添加相容劑的關係如圖 5.4 所示。以添加 LLDPEgMA 及 HDPEgMA 之改質效果較佳。而添加 PPgMA 及 HDPEgAA 時，隨著添加量的增加複材的耐衝擊強度卻下降，顯示添加 PPgMA 及 HDPEgAA 兩種相容劑對塑木複材補強效果較差。有數種可能造成此現象的因素：相容劑之高分子主鏈與基材的相容性、相容劑濃度以及相容劑本身的特性。首先，LLDPEgMA 與 HDPEgMA 之高分子主鏈的分子組態與基材較為相似，因而相較於 SEBSgMA 與 PPgMA 兩種相容劑更具有相容性，而 HDPEgAA 之高分子主鏈之分子量可由熔融指數值初略可得知，相較於 LLDPEgMA 和 HDPEgMA 與基材分子量相差較大，因而相容性較差。再來，在聚丙烯上相對較低的馬來酸酐接枝度造成相容劑與填充劑木粉表面間的鍵結不足。最後，相容劑在界面間的鏈段移動能力與其玻璃轉移溫度有關。如聚丙烯的玻璃轉移溫度約為-10，所以在高速衝擊測試中，其抵抗瞬間高速斷裂的能力成長有限，而高剛性之特性使得於高速斷裂時易產生脆性而破裂因而產生衝擊強度較未添加相容劑之複材為低。Myers 等人(1991a;1991b)研究 PPgMA 對 PP/WF 之複材的影響。發現在拉伸強度與硬度上會有正面影響，但在衝擊強度上則否。耐衝擊強度的減低是因為過度黏著造成此複材系統不均勻的應力分布所導致。此外，如相容劑的分子量，亦在複材的耐衝擊性質上的表現扮演一個重要的角色。

Oksman 等人(1997)研究對於 LLDPE/WF 複材中添加未改質與改質過之 SEBS 對衝擊性質之影響，結果顯示添加未改質之

SEBS 對衝擊強度並無明顯的影響，但經由馬來酸酐處理過後之 SEBS 則對衝擊強度有正向之補強效果，此顯示相容劑上之具活性之官能基對塑木複材具有使增強界面性質之效果。而就相容劑的拉伸模數而言，由於 PPgMA 本身即具有最大之模數值，因而使得添加 PPgMA 之塑木複材具最高之模數值，而各種相容劑之拉伸模數值列表如表 5.1。

Table 5.1 Tensile modulus of matrix and compatibilizers.

Compatibilizer	tensile modulus (MPa)	S.D.
HDPE9003	516.9	5.7
LLDPEgMA	110.7	7.3
HDPEgMA	533.3	7.7
HDPEgAA	463.5	1.8
SEBSgMA	41.1	4.6
PPgMA	1113	24

5-1-2 機械測試斷面之觀察

針對塑木複材中，基材與木粉間之界面研究，吾人利用掃描式電子顯微鏡觀察複材添加 10phr 重量濃度相容劑後之影響研究。吾人分別以拉伸與衝擊試驗兩種不同機制之試片斷面進行微觀之觀察。

當分析未添加相容劑之複材拉伸斷面圖 5.5(a)時，可看到未經改質的複材其木粉表面呈現光滑無其他物質黏著，並可觀察到因黏著效果不佳而在 HDPE 基材與木粉間產生的明顯間隙。並可觀察得知斷面有許多坑洞存在或外露之表面光滑之纖維，可證明木粉與基材之界面作用效果不佳，木粉因受力而被拉出複材斷面。而圖 5.5(b)~(f)為經由 SEM 觀察到未經改質與添加重量濃度為 10phr 之相容劑改質後的塑木複材之拉伸試片斷面。而添加入 LLDPEgMA、HDPEgMA、SEBSgMA 及 HDPEgAA 四種相容劑至複材中，觀察不平滑的基材與木粉界面間並無發現清晰的間隙，木粉表面有高分子附著且基材與木粉有不錯的包覆及相互黏著效果。而添加及 PPgMA 之複材，則可看到基材與木粉之界面有略為明顯間隙，而木粉表面則具些許高分子黏著，顯示略具黏著效果，此為拉伸強度較添加其他相容劑為低之緣故。由此獲知在不同相容劑系統的比較下，微觀形態上並無太大的差異。這提供了我們相容劑的加入會增加界面強度的證明。經由 SEM 的觀察，發現相容劑的加入能提高 HDPE/WF 複材界面的黏著，也使得

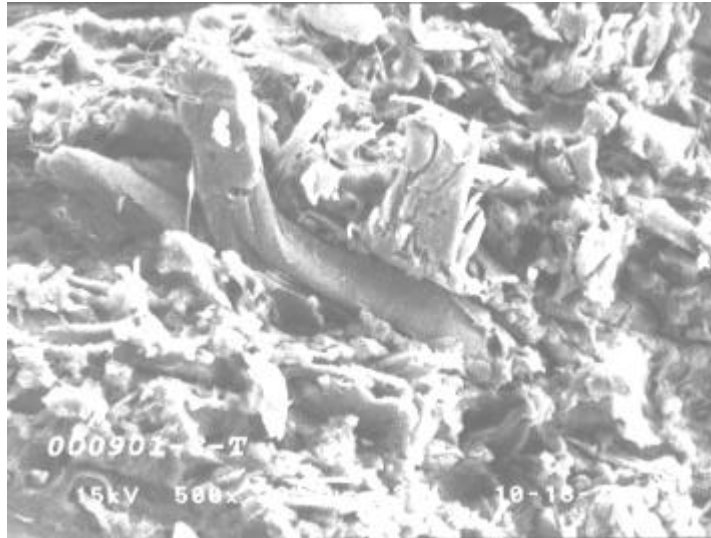


Figure 5.5(a) SEM micrographs of fracture surface of tensile specimens for unmodified composite.

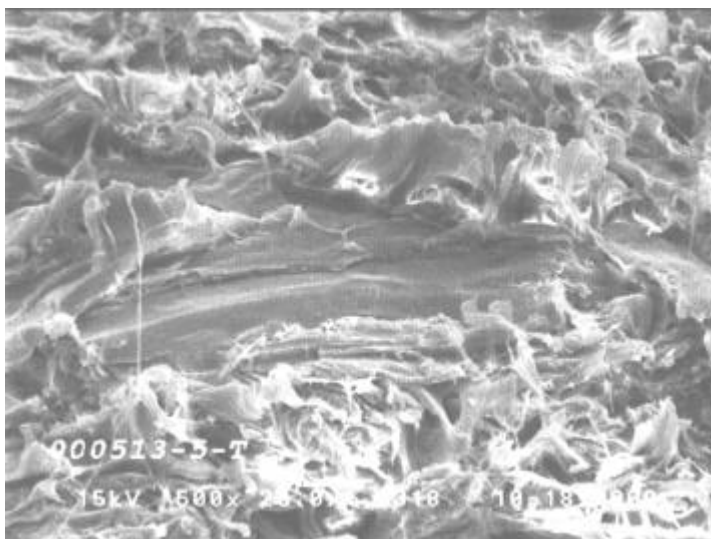


Figure 5.5(b) SEM micrographs of fracture surface of tensile specimens for LLDPEgMA compatibilized composite.

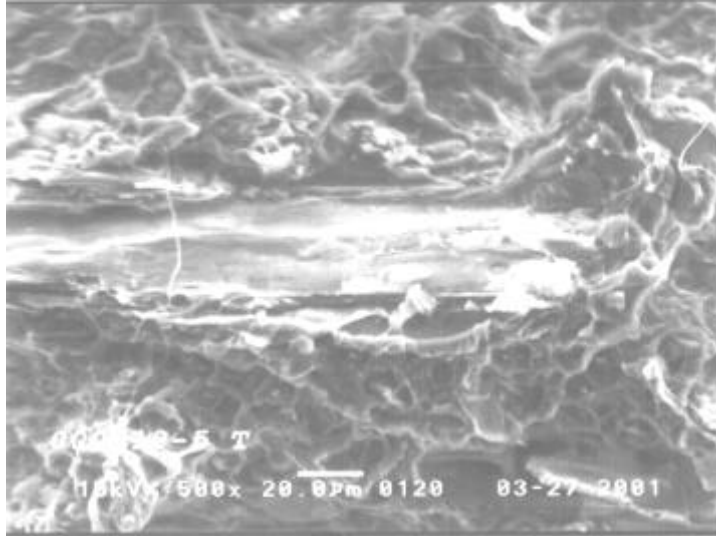


Figure 5.5(c) SEM micrographs of fracture surface of tensile specimens for HDPEgMA compatibilized composite.

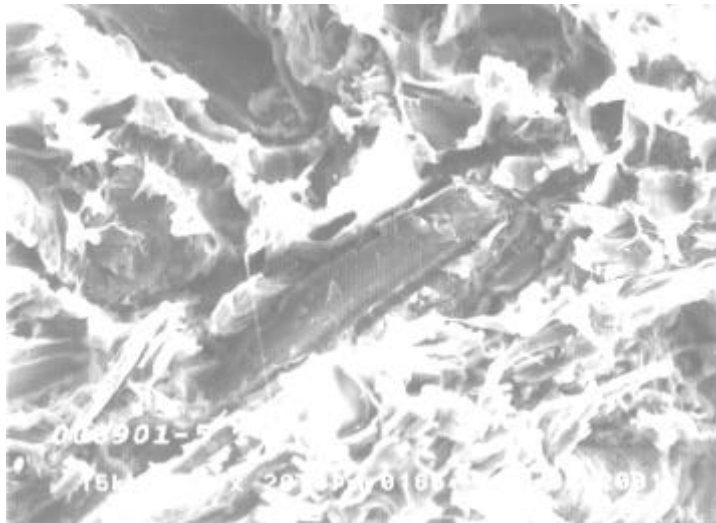


Figure 5.5(d) SEM micrographs of fracture surface of tensile specimens for HDPEgAA compatibilized composite.

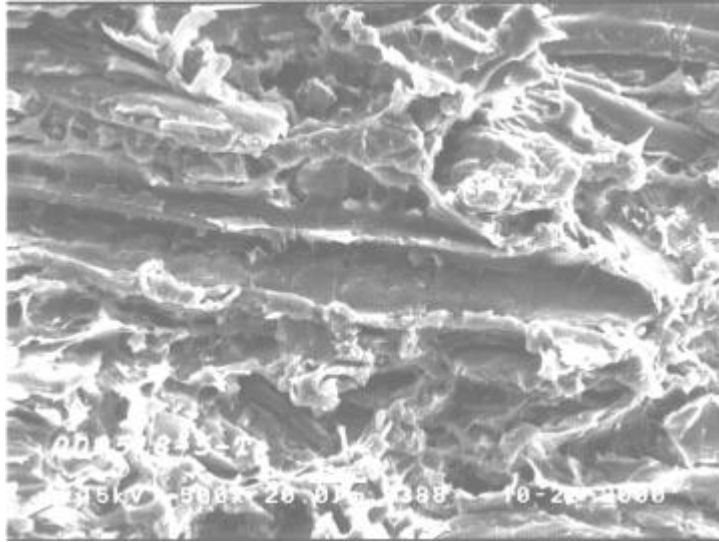


Figure 5.5(e) SEM micrographs of fracture surface of tensile specimens for SEBSgMA compatibilized composite.

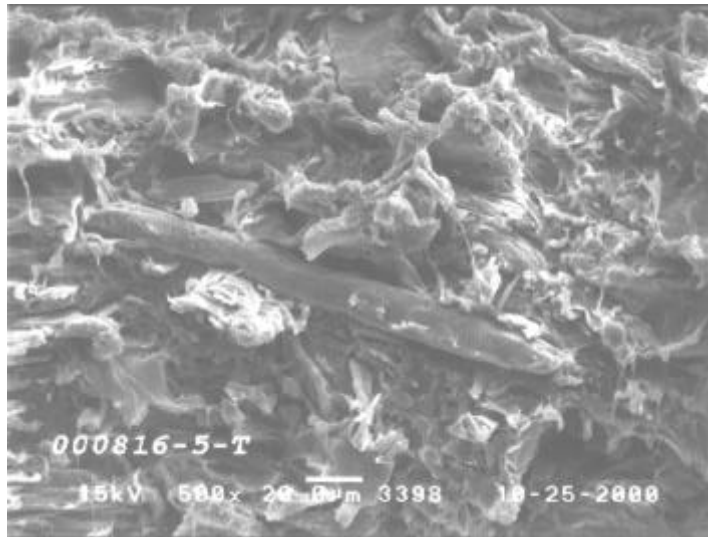


Figure 5.5(f) SEM micrographs of fracture surface of tensile specimens for PPgMA compatibilized composite.

拉伸強度提升。

當分析未添加相容劑之複材衝擊斷裂面，如圖 5.6(a)，可看到未經改質的複材其木粉表面與拉伸斷面相似，呈現表面光滑，並可觀察到因黏著效果不佳而在 HDPE 基材與木粉間具明顯間隙。圖 5.6(b)~(f)為經由 SEM 觀察到未經改質與添加重量濃度為 10phr 之相容劑改質後的塑木複材之衝擊試片斷面形態。其中添加 LLDPEgMA、HDPEgMA 及 SEBSgMA 三種相容劑的複材，基材與木粉之界面並無明顯之縫隙存在，且木粉呈現與高分子基材黏著包覆的現象，且觀察斷面並看到少數木粉纖維裸露於基材外。而添加 HDPEgAA 及 PPgMA 之複材其界面形態與未經改質的複材形態相仿，推測是 HDPE/WF 界面間的作用力較低所導致。利用 SEM 在 PPgMA 系統中拉伸與耐衝擊試片發現的特殊現象可能歸因於 PPgMA 的低接枝率。又在高速之衝擊測試下的聚丙烯分子移動力較低速拉伸測試受限的多，這導致聚乙烯基材透過剪切形變阻止斷裂的機會減少。此實驗可證實以 PPgMA 為相容劑的複材系統具較低的耐衝擊之能力。



Figure 5.6(a) SEM micrographs of fracture surface of notched impact specimens for unmodified composite.

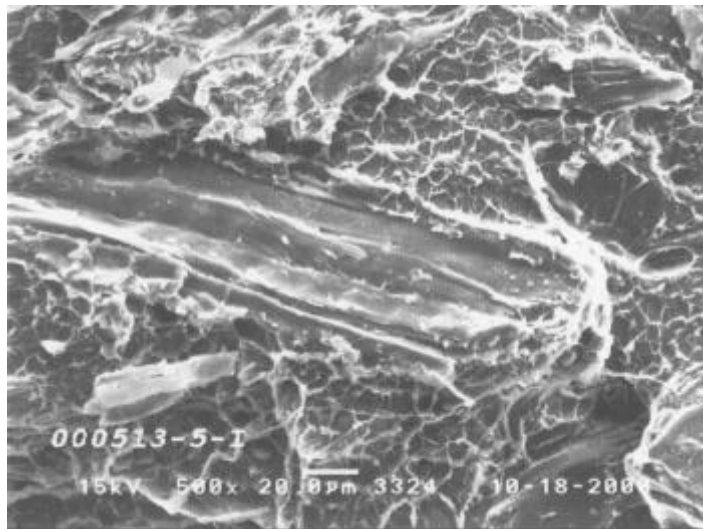


Figure 5.6(b) SEM micrographs of fracture surface of notched impact specimens for LLDPEgMA compatibilized composite.

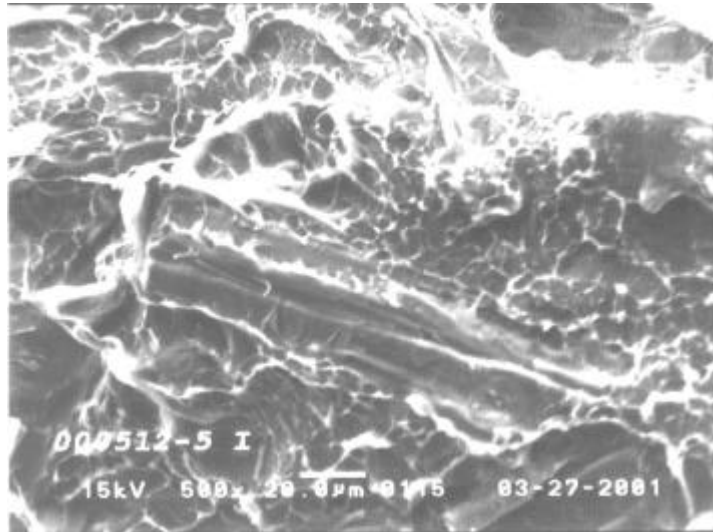


Figure 5.6(c) SEM micrographs of fracture surface of notched impact specimens for HDPEgMA compatibilized composite.

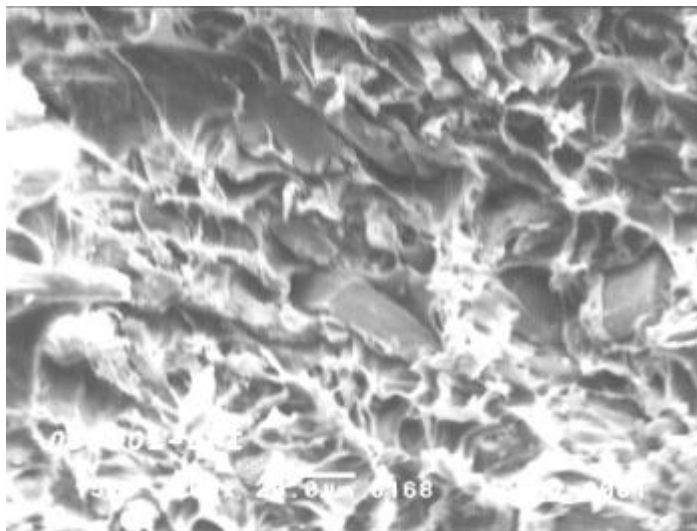


Figure 5.6(d) SEM micrographs of fracture surface of notched impact specimens for HDPEgAA compatibilized composite.

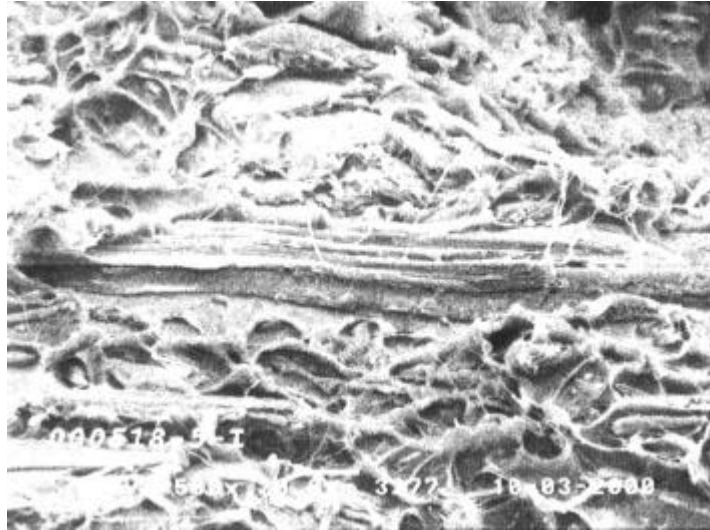


Figure 5.6(e) SEM micrographs of fracture surface of notched impact specimens for SEBSgMA compatibilized composite.

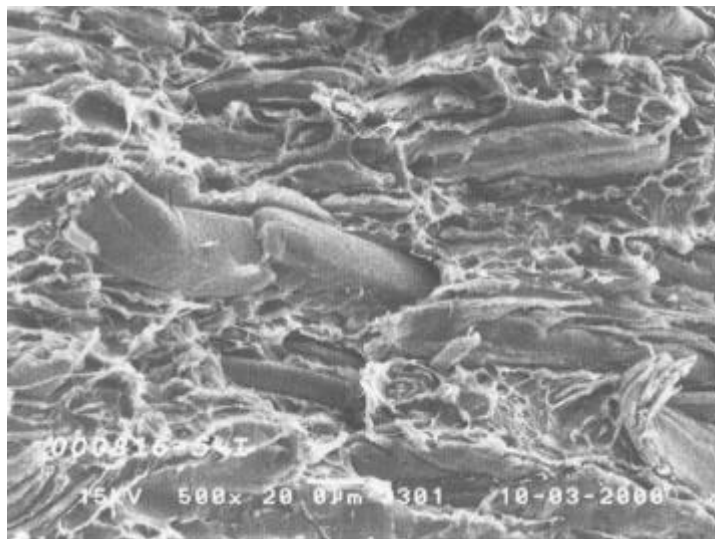


Figure 5.6(f) SEM micrographs of fracture surface of notched impact specimens for PPgMA compatibilized composite.

5-1-3 相容劑對複材劣化影響

於複材之加工過程中，由於木粉極易受熱與剪切力的影響而使得劣化變深，而此次研究中所使用的螺桿組態與加工條件皆相同，因而可進一步探討添加相容劑對塑木複材劣化的影響。而添加相容劑之塑木複材混料的灰階色度趨勢，可由圖 5.7 之彩色照片可知，未經混煉之木粉具有最淺之顏色，在經混煉後之未添加入相容劑之複材顏色較淡，相對於灰階比色值為 181.3，而當分別加入本研究之五種相容劑，皆可由照片看出顏色有變深之變化，相對使灰階值變低的趨勢。此表示相容劑的添加對複材中之木粉具有催化使木粉產生劣化的作用。

由灰階比色結果如圖 5.8 所示。可得知當複材中加入相容劑 PPgMA 時，對複材成色造成變化影響最小(灰階比色值介於 172~155 之間)；而添加 LLDPEgMA、HDPEgMA 和 SEBSgMA 這三種相容劑時，所造成複材混料顆粒成色變深程度較為明顯(灰階比色值介於 148~126 之間)。造成此結果之原因應為 PPgMA 所含之馬來酸酐接枝度較低(0.2%)之緣故，而對另三種為馬來酸酐接枝之相容劑而言，雖然 SEBSgMA 具有最高之馬來酸酐接枝度(2%)，但可能因與木粉產生催化反應之馬來酸酐濃度於 0.9% 左右即幾乎達飽和，因而更高的接枝度便無法產生更多的效果。而研究中所使用之 HDPEgAA 雖然具有 6% 的丙烯酸接枝度，但其造成木粉劣化的效果較不如具馬來酸酐接枝之相容劑嚴重，其灰階比色值介於 179~152 之間，因此可知，馬來酸酐對木粉催化使劣化的能力較丙烯酸為強。

Figure 5.7 The color photograph of HDPE/WF composites with various types of compatibilizers at 10phr.

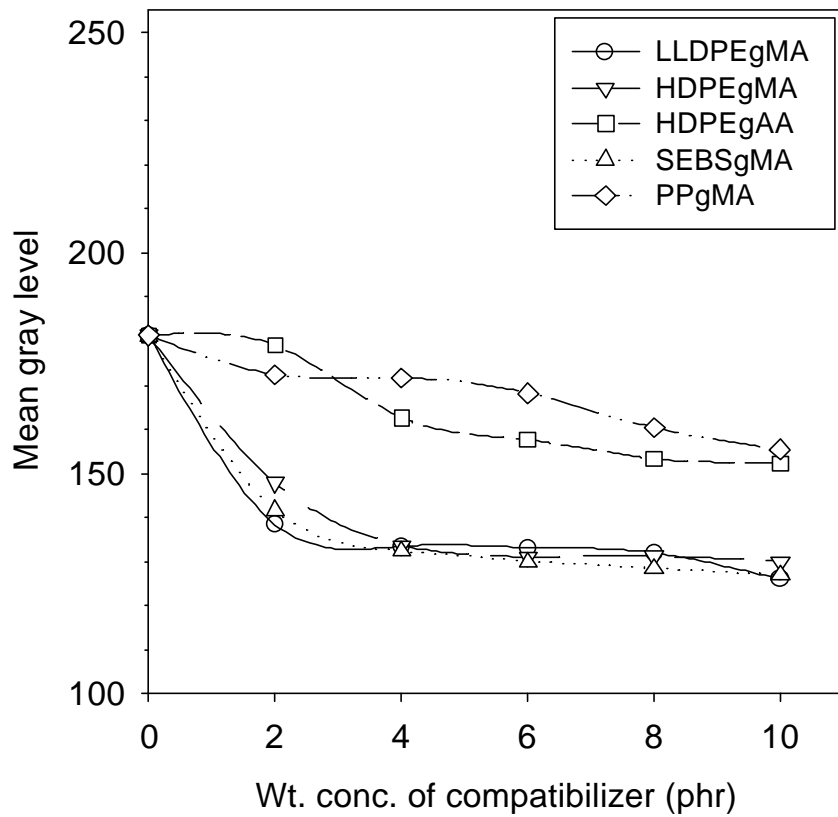


Figure 5.8 Mean gray level of HDPE/WF composites with various types of compatibilizers.

5-1-4 相容劑對複材密度之影響

將複材混料顆粒及射出成形試片之碎片經烘乾後經由密度儀測試，圖 5.9 為基材與未處理及以重量濃度 10phr 相容劑處理之複材之比重變化圖，可分別看出押出之顆粒與射出試片密度不因添加之相容劑不同而有太大差異。而添加其他重量濃度之複材整理如表 5.3 由表 5.3 可得知，當複材中添加不同濃度之相異相容劑時，複材混料顆粒之比重約介於 0.67~0.71 之間，而吾人取各複材之射出成形試片進行密度測試，其比重值約於 1.03~1.04 左右，由此可知於射出成形之過程中，複材因受高壓之影響，使得試片之比重均較複材顆粒之比重為大且亦均趨於一定值，可表示複材比重與實驗所添加不同相容劑之重量濃度組成成分並無很大之影響。但塑木複材混料顆粒與射出成形後試片比重有約 0.34 差距，可能產生此差距之原因為混料顆粒表面空洞，因此當實驗測試時仍有少許空氣存在於顆粒表面之縫隙中無法移除，或因木粉所含的水分在混煉加熱過程中所產生的些微發泡現象形成空洞所造成。

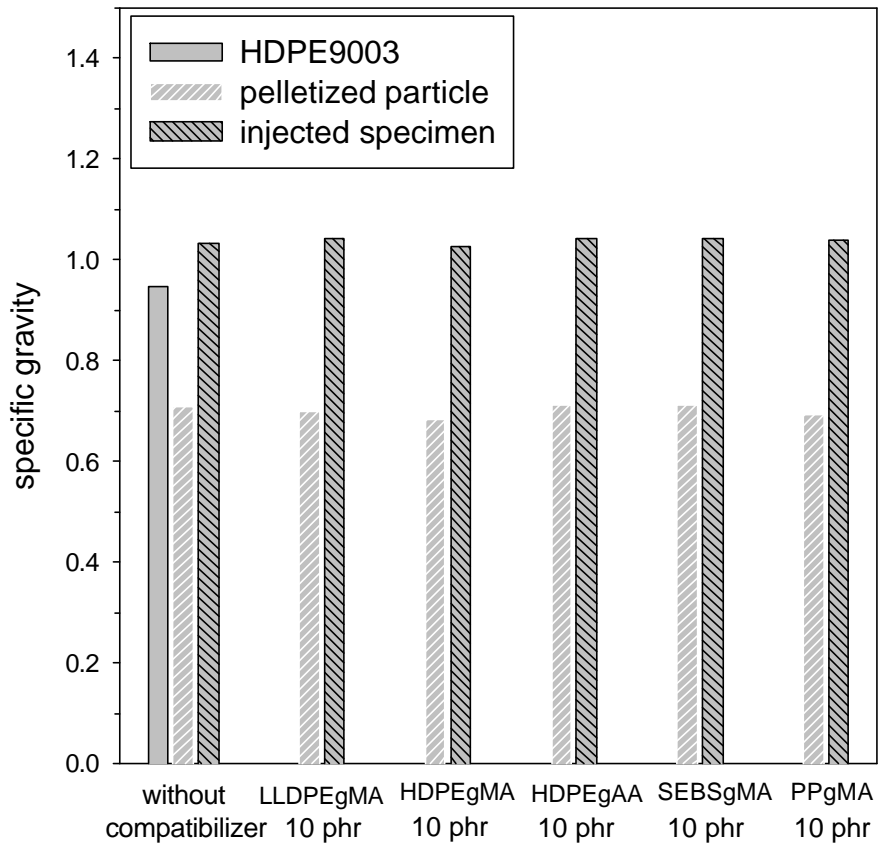


Figure 5.9 The specific gravity change of HDPE/WF composites with various types of compatibilizers.

Table 5.2 The specific gravity of unmodified and compatibilized composites.

Material \ Specific gravity	Pelletized particle	Injected specimen
Unmodified HDPE/WF composite	0.708	1.033
with 2phr LLDPEgMA	0.703	1.031
with 4phr LLDPEgMA	0.703	1.038
with 6phr LLDPEgMA	0.672	1.035
with 8phr LLDPEgMA	0.686	1.034
with 10phr LLDPEgMA	0.698	1.041
with 2phr HDPEgMA	0.700	1.030
with 4phr HDPEgMA	0.679	1.030
with 6phr HDPEgMA	0.674	1.025
with 8phr HDPEgMA	0.674	1.027
with 10phr HDPEgMA	0.682	1.025
with 2phr HDPEgAA	0.688	1.030
with 4phr HDPEgAA	0.688	1.034
with 6phr HDPEgAA	0.698	1.037
with 8phr HDPEgAA	0.703	1.038
with 10phr HDPEgAA	0.711	1.042
with 2phr SEBSgMA	0.722	1.030
with 4phr SEBSgMA	0.693	1.035
with 6phr SEBSgMA	0.703	1.035
with 8phr SEBSgMA	0.714	1.040
with 10phr SEBSgMA	0.712	1.043
with 2phr PPgMA	0.700	1.030
with 4phr PPgMA	0.689	1.034
with 6phr PPgMA	0.692	1.039
with 8phr PPgMA	0.691	1.039
with 10phr PPgMA	0.694	1.040

5-2 相容劑對塑木複材界面之影響

5-2-1 動態機械性質分析

藉由動態機械性質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 5.10 為研究中使用的基材與五種相容劑，其各別的動態機械試驗之損失正切與溫度的關係。由圖可看出除了 SEBSgMA 與 PPgMA 分別約於-55 與 10 時產生 $\tan\delta$ 之波峰，其餘皆約於-115 時產生 $\tan\delta$ 之波峰，因此可判定相容劑與基材材料之間的相容性以 LLDPEgMA、HDPEgMA 及 HDPEgAA 較佳。而圖 5.11 為基材與五種相容劑，各別的動態機械試驗之儲存模數與溫度的關係。可看出於常溫時有與拉伸模數之結果相似之趨勢。以 SEBSgMA 之模數值最低，PPgMA 最高。而接著使用經由塑譜儀混料後經由熱壓後之試片，其添加相容劑之重量濃度分別為 10% 與 50%。經由動態機械測試可得結果如圖 5.12~圖 5.15 所示。

圖 5.12 表示基材 HDPE 與添加重量濃度 10% 的五種不同相容劑混料之損失正切與溫度的關係。由圖可觀察知各個混料均有 $\tan\delta$ 之波峰相近於 -115 附近，因而可知相容劑與基材之間應都有部分的相容性存在。而圖 5.13 為基材 HDPE 與添加重量濃度 10% 的五種不同相容劑混料之儲存模數與溫度的關係，此添加之重量濃度接近於混煉實驗所添加的 10phr，而可看出儲存模數值於常溫範圍以添加相容劑 PPgMA 之模數值最高，而添加 LLDPEgMA 之模數最低。此與機械性質之拉伸測試相較，添加

PPgMA 所得之拉伸模數值最高與添加 LLDPEgMA 之拉伸模數值最低的趨勢相符。

而由儲存模數亦可看出，添加相容劑後混料之儲存模數值皆有提高的趨勢，此可顯示相容劑相對於基材皆具有相容性。而圖 5.14 則是於基材中添加重量濃度 50% 之相容劑的損失正切與溫度的關係。亦可同樣觀察出相容劑與基材的相容性，而於 -55 可觀察到明顯的 SEBS 之丁基波峰與 PP 在 10 時 $\tan\delta$ 的波峰出現。而圖 5.15 為基材 HDPE 與添加重量濃度 50% 的五種不同相容劑混料之儲存模數與溫度的關係。由此結果可知，當 SEBSgMA 添加量增加時，較為容易表現與基材之不相容特性。

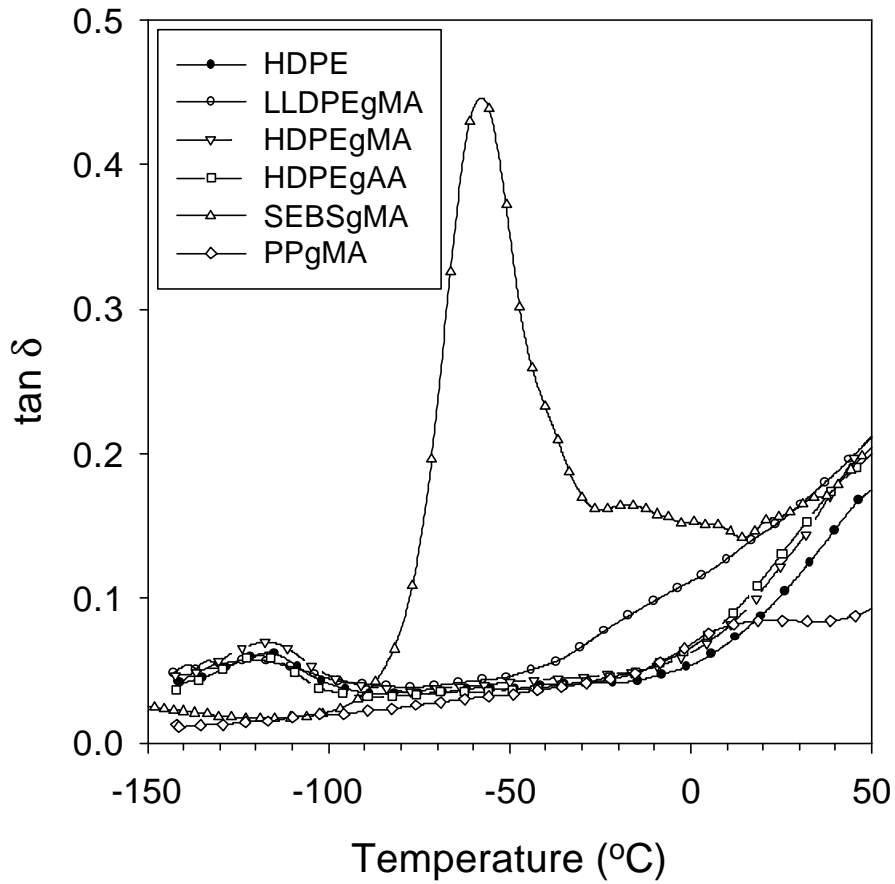


Figure 5.10 DMTA curves of the matrix and compatibilizers. The loss tangent is presented as a function of temperature.

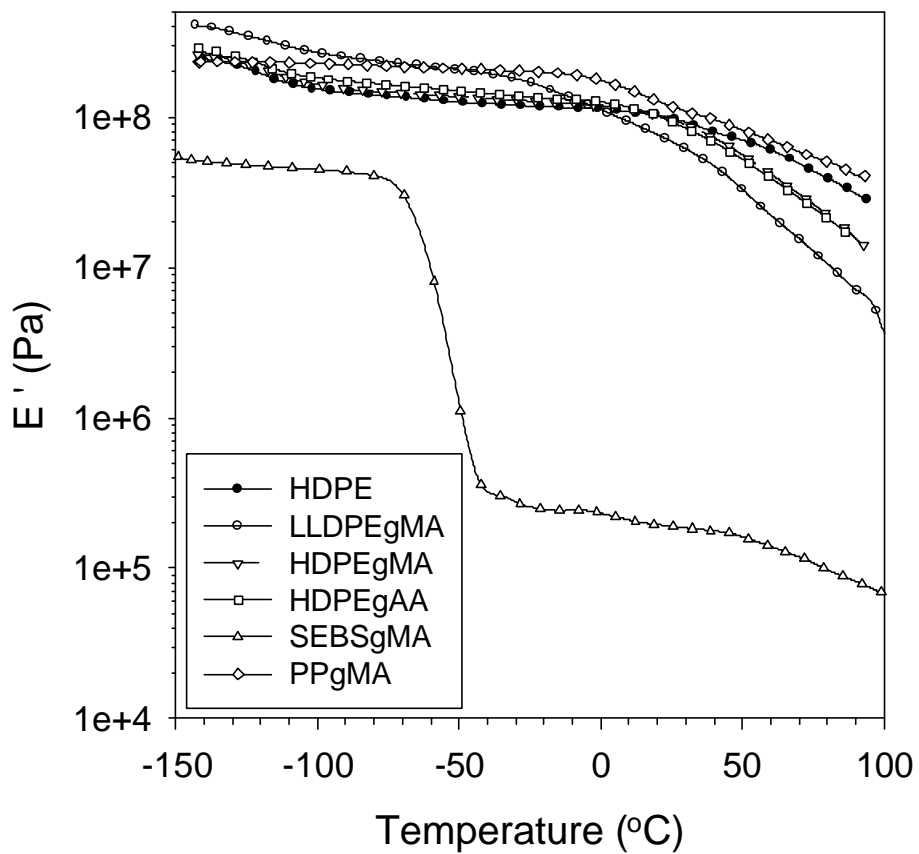


Figure 5.11 DMTA curves of the matrix and compatibilizers. The storage modulus (E') is presented as a function of temperature.

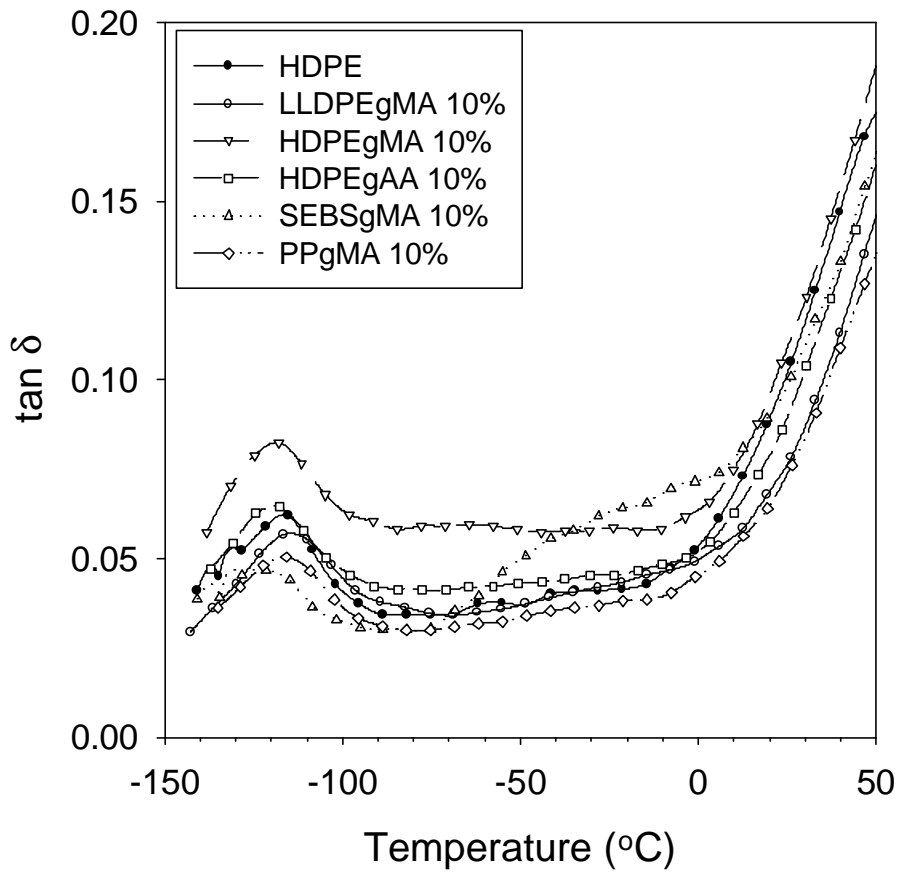


Figure 5.12 DMTA curves of the HDPE and blends with various types of compatibilizers at 10%wt. The loss tangent is presented as a function of temperature.

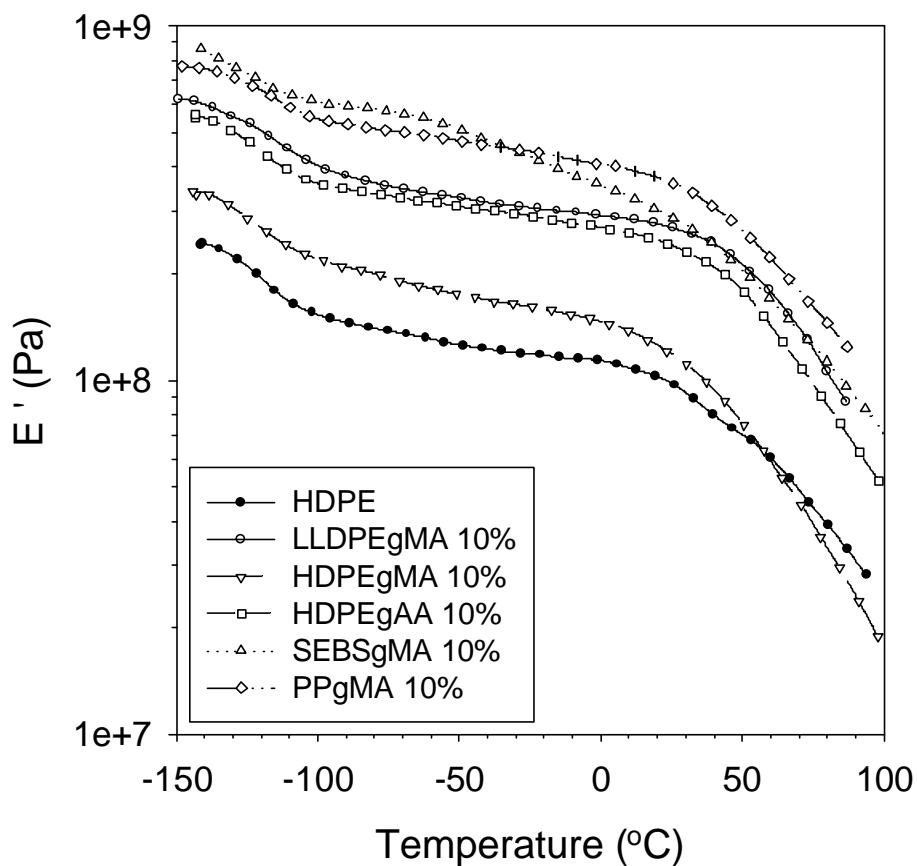


Figure 5.13 DMTA curves of the HDPE and blends with various types of compatibilizers at 10%wt. The storage modulus (E') is presented as a function of temperature.

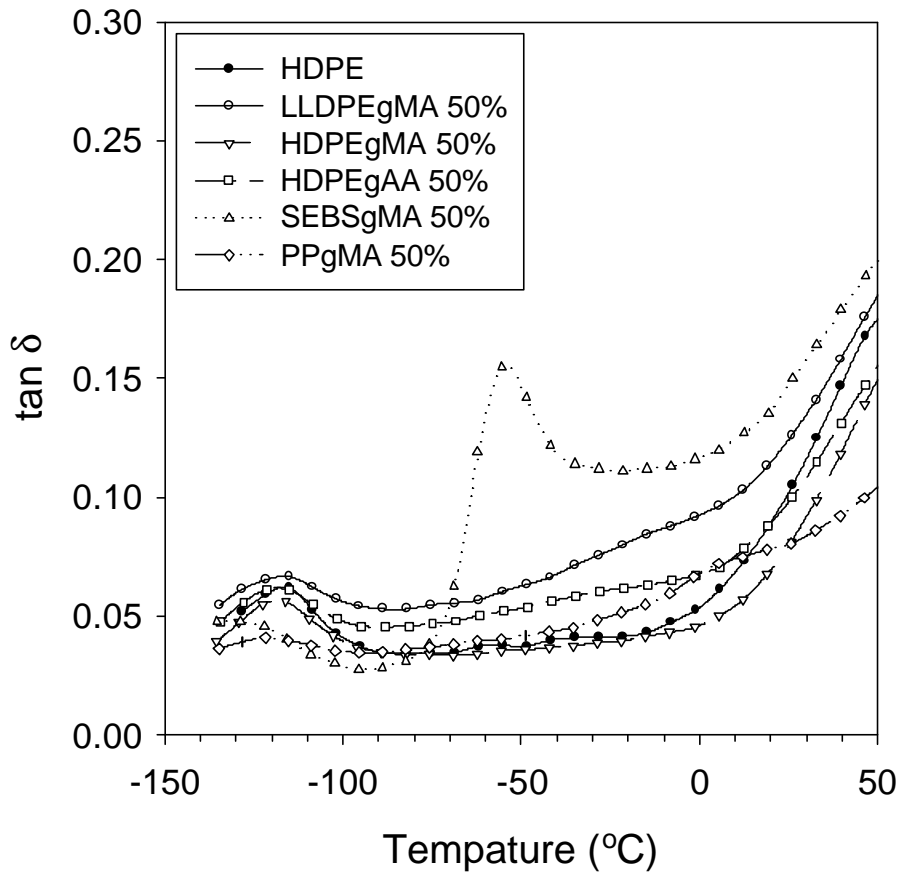


Figure 5.14 DMTA curves of the HDPE and blends with various types of compatibilizers at 50% wt. The loss tangent is presented as a function of temperature.

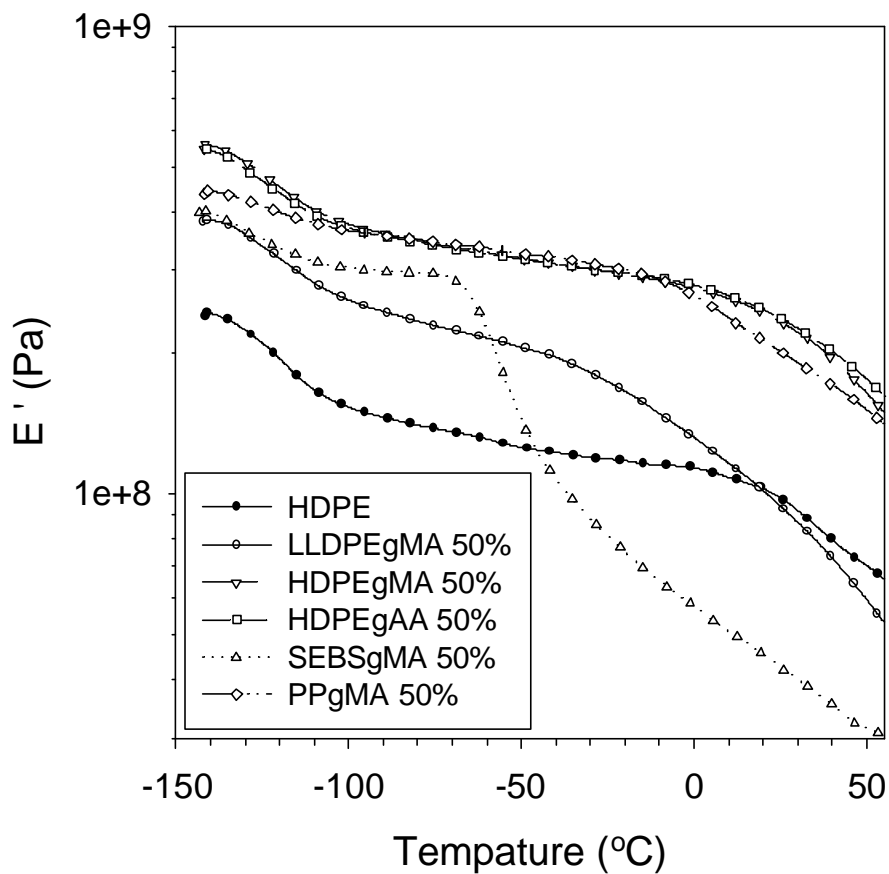


Figure 5.15 DMTA curves of the HDPE and blends with various types of compatibilizers at 50%wt. The storage modulus (E') is presented as a function of temperature.

5-2-2 紅外線光譜分析

為了了解添加相容劑對於塑木複材之影響，我們利用紅外光譜分析之 DRIFT 技術，用以直接觀察添加相容劑後對木粉纖維的影響。圖 5.16 及 5.17 分別為相容劑之特性官能基光譜吸收位置及相容劑上酸或酸酐之羰基(C=O 基)光譜吸收位置於 1709cm^{-1} 而以相容劑 HDPEgAA 之吸收最為明顯，應是其接枝度較高之緣故 [Daimay, 1991]，而 2913cm^{-1} 、 2847cm^{-1} 及 1469cm^{-1} 皆為相容劑上甲基的吸收光譜位置，而光譜吸收位置為 1018cm^{-1} 是 SEBSgMA 中苯乙烯之苯環吸收光譜。而圖 5.18 為未經處理之木粉與經由摻合五種相容劑 10phr 重量濃度的塑木複材後，再經溶劑萃取而得的木粉纖維，而於 $1750\sim 1720\text{cm}^{-1}$ 為反應酯化生成之羰基之光譜吸收位置 [Kazayawoko, 1997]，以 KM (Kubelka-Munk) 轉換後。可觀察試驗的結果並沒有明顯顯示出因相容劑添加，而使其與木粉生成酯化反應的作用，可能因為所添加的相容劑量並不多，而且純木粉本身在 1735cm^{-1} 光譜位置已有較明顯的吸收波峰存在，因而使酯化的產生變得不明顯。而在 2920 、 2850cm^{-1} 為 CH_2 與 CH_3 之 C-H 伸展的光譜吸收位置可看到添加相容劑產生較明顯不同於純木粉的吸收峰高度變化。而相關的光譜位置整理於表 5.4 中。

圖 5.19 為利用圖 5.18 中光譜吸收位置為 897cm^{-1} (即木粉纖維中葡萄糖環狀結構伸展)之波峰面積為光譜標準

Table 5.3 FTIR absorption bands and assignments of bands of wood flour.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignments
3500~3300	OH stretching
3100~2600	CH stretching of CH ₂ and CH ₃
1750~1700	C=O stretching
1645	Adsorbed OH, conjugated C=O
1430	CH deformation(asymmetric)
1372	CH deformation(symmetric)
897	Glucose ring stretch

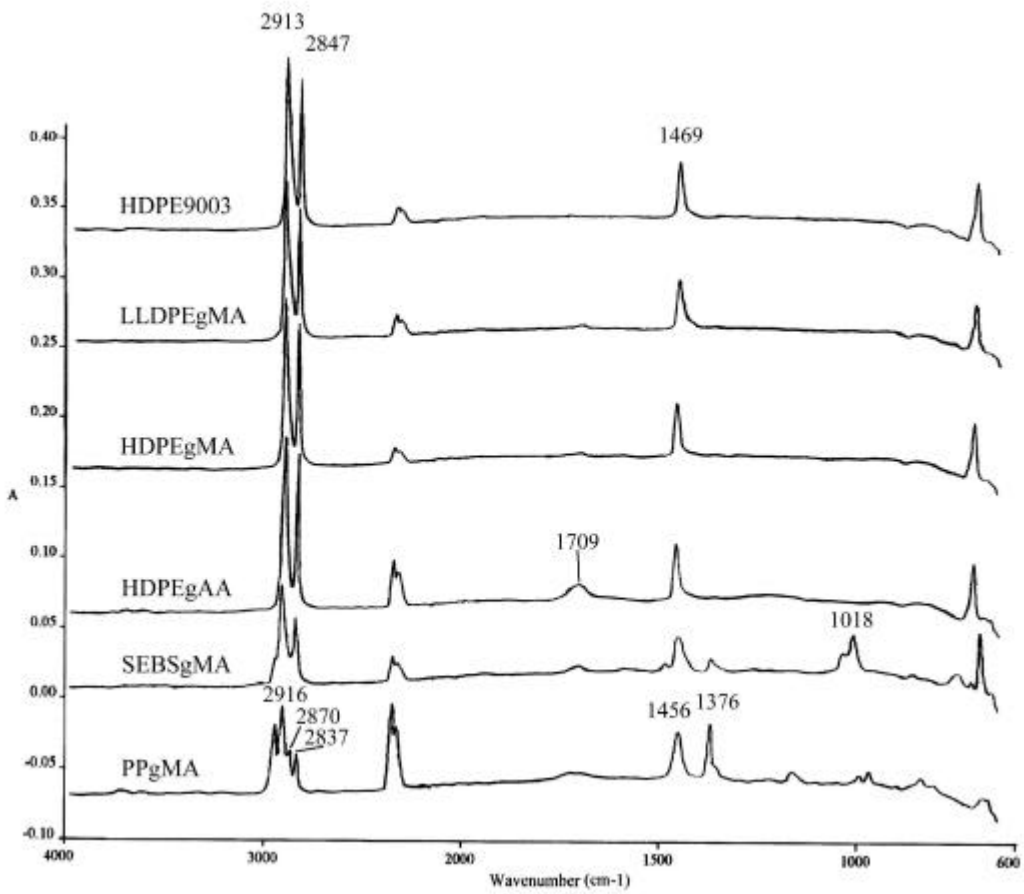


Figure 5.16 FTIR spectra of matrix and compatibilizers.

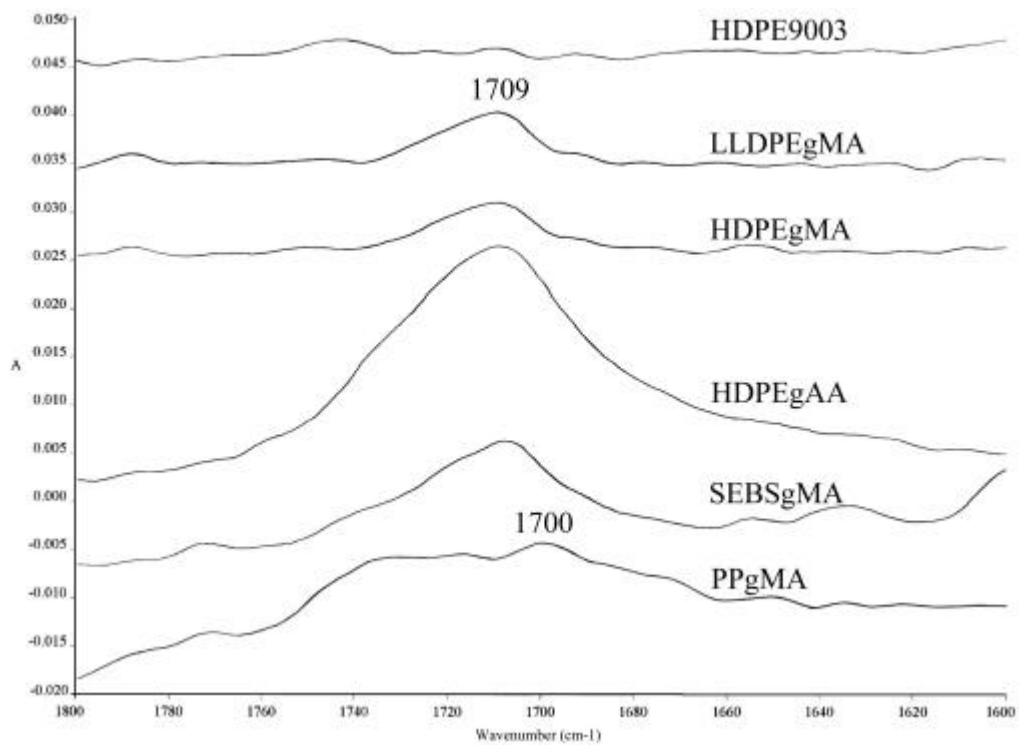


Figure 5.17 C=O stretching absorption peak of compatibilizers .

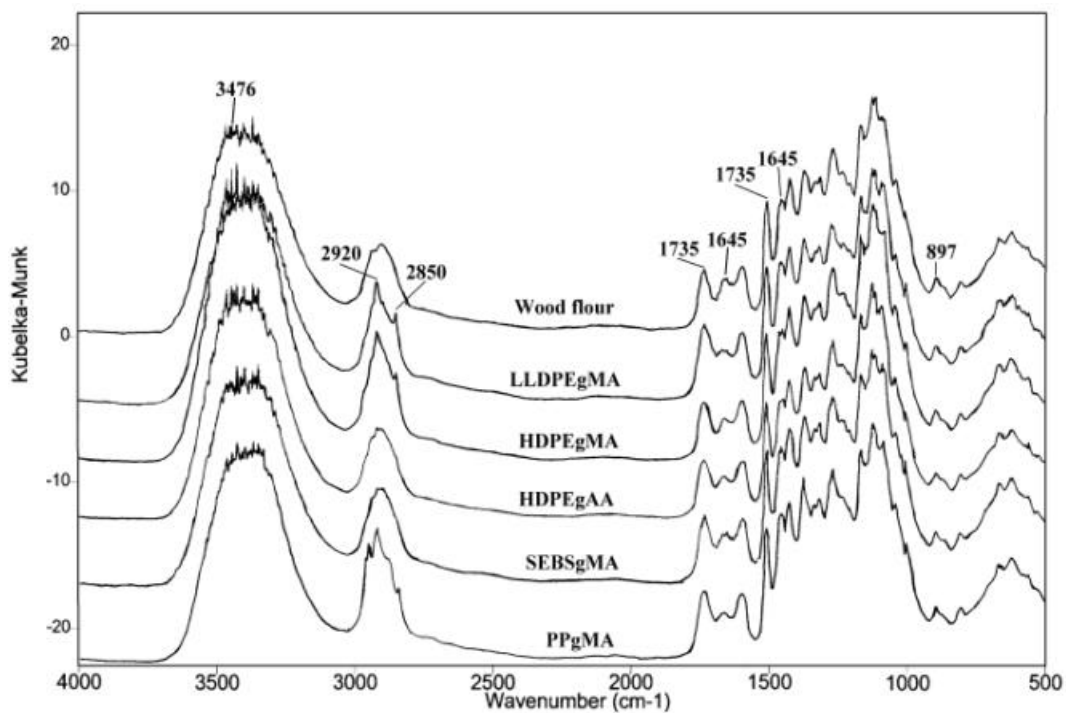


Figure 5.18 FTIR spectra of untreated wood flour and treated flour with various types of compatibilizers at 10phr.

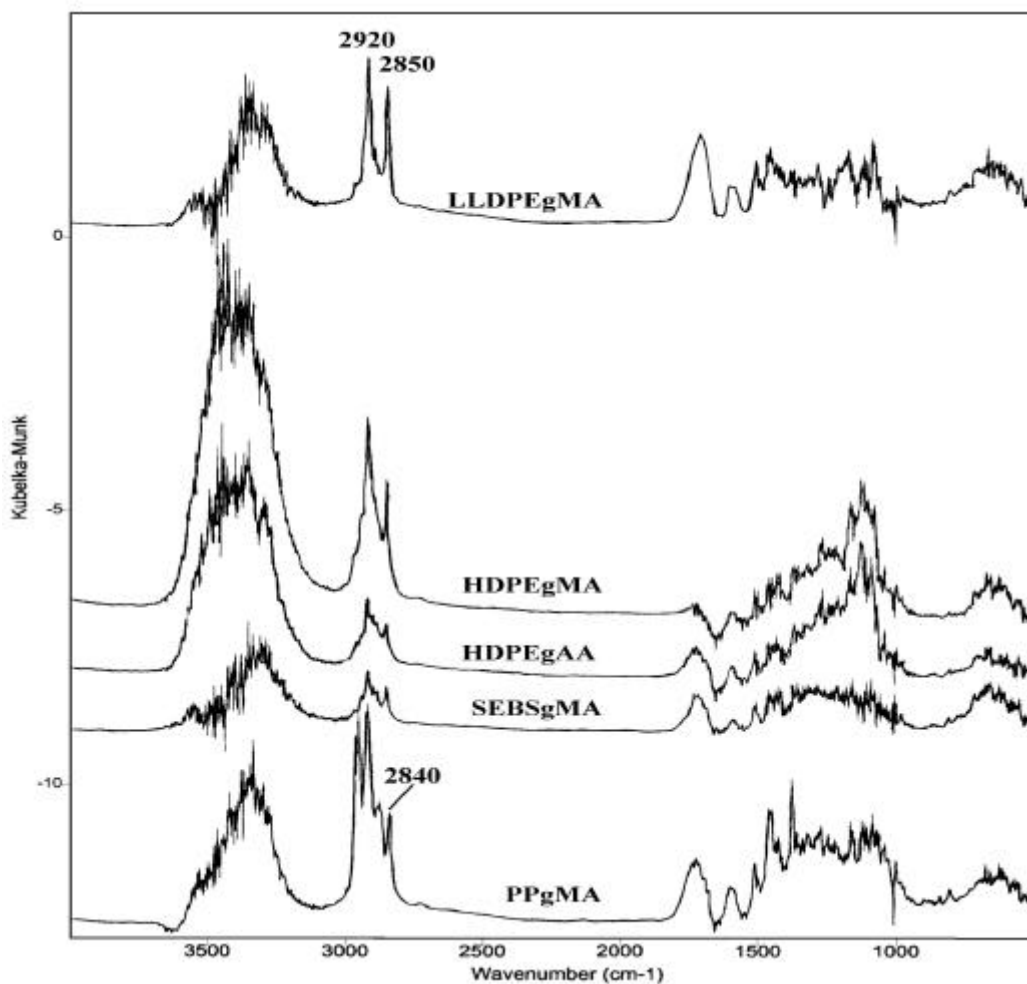


Figure 5.19 The normalized DRIFT difference spectra of treated wood flour with various types of compatibilizers at 10phr.

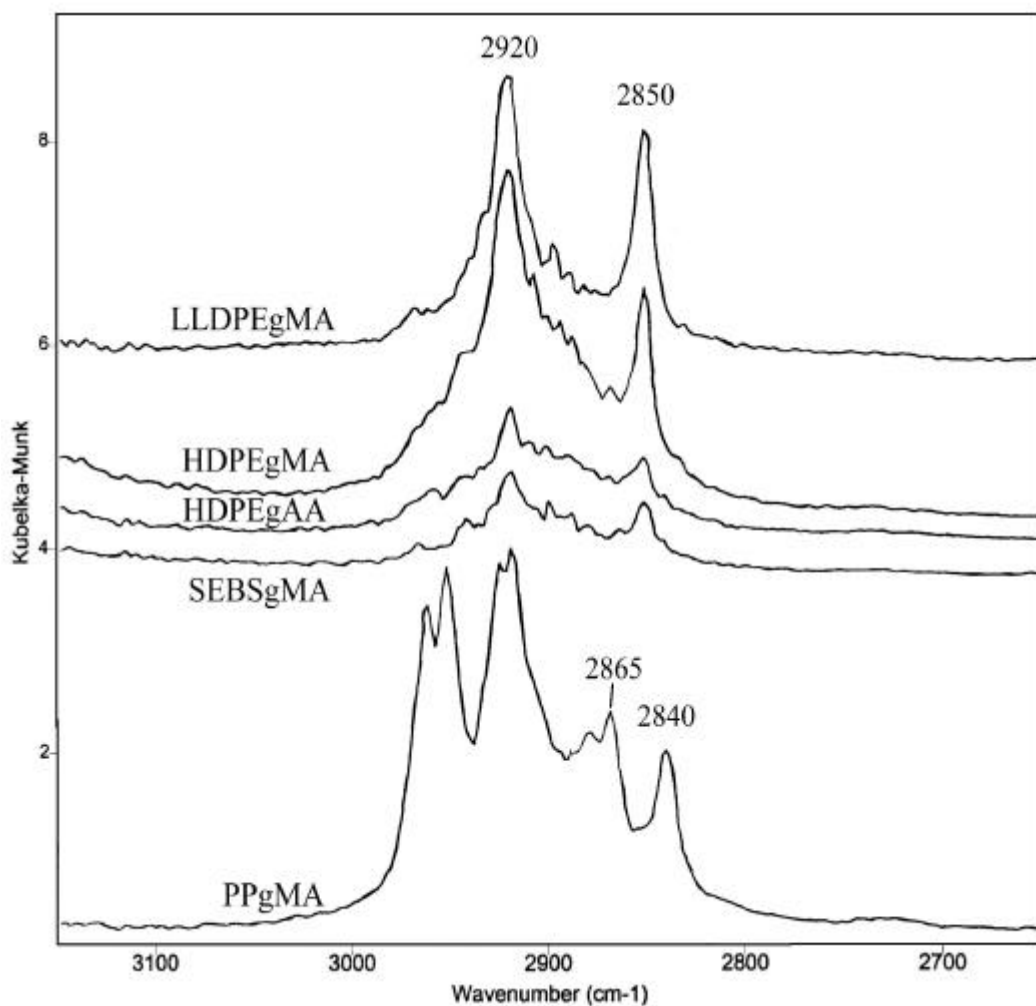


Figure 5.20 C-H stretching absorption peak from normalized DRIFT difference spectra of treated wood flour with various types of compatibilizers at 10phr.

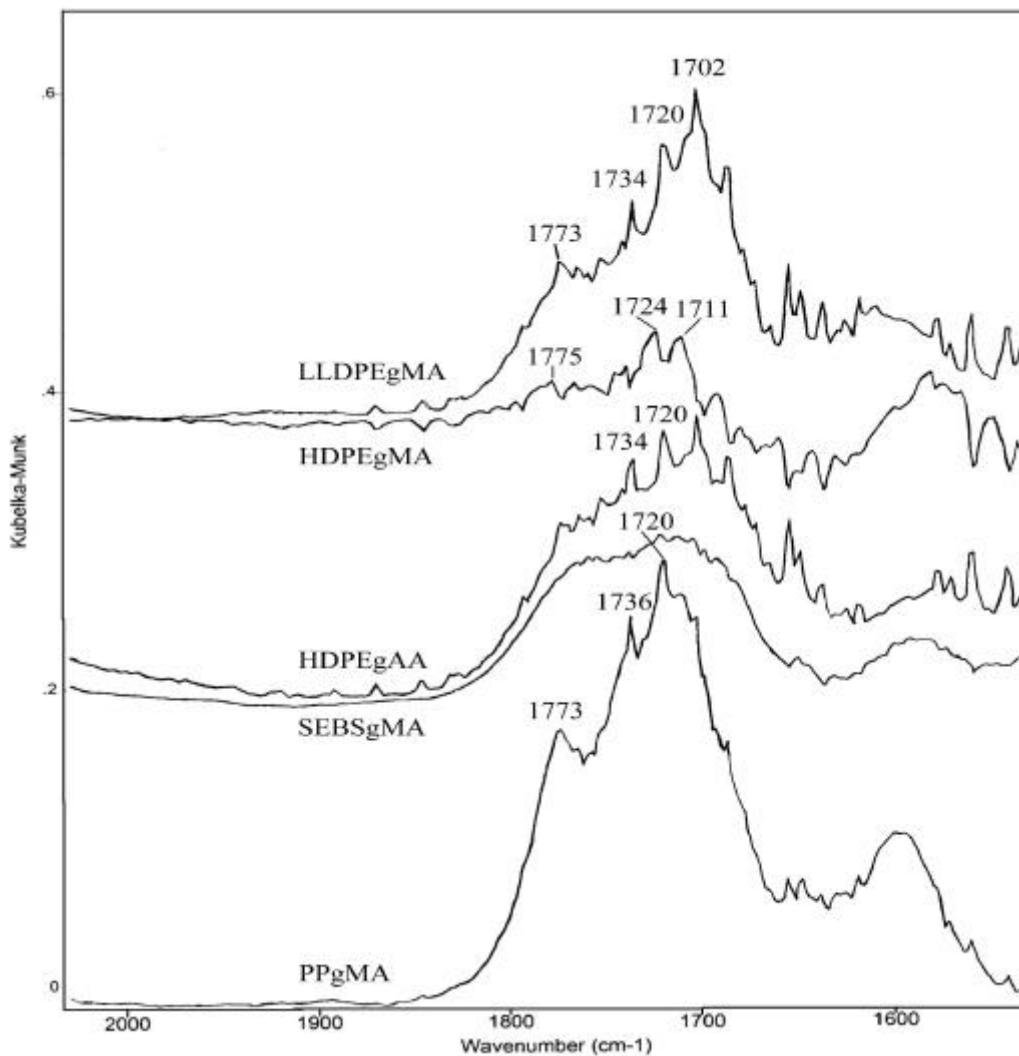


Figure 5.21 C=O stretching absorption peak from normalized DRIFT difference spectra of treated wood flour with various types of compatibilizers at 10phr.

化之圭臬[Pandey, 1999]，而減去未經處理之木粉吸收光譜以進行光譜之差異性分析，由圖 5.19 中可更明顯看出 C-H 伸展的光譜吸收之差異，而經此差異性分析後其確切的光譜變化位置可由圖 5.20 及 5.21 看出，於 C=O 基之光譜吸收位置可看到 1773cm^{-1} 有未反應之 C=O 基，而 $1773\sim 1720$ 間有酯化反應產生之羰基於 1734cm^{-1} 位置產生，可作為相容劑與木粉反應產生酯化作用之證明。

而複材經 LLDPEgMA、HDPEgMA、HDPEgAA 及 SEBSgMA 四種相容劑處理後，C-H 伸展之光譜範圍中，於 2920 及 2850cm^{-1} 會有所變化，而 PPgMA 則於 2920 、 2865 及 2840cm^{-1} 有明顯的變化，而於就光譜吸收能量高低而言，LLDPEgMA、HDPEgMA 及 PPgMA 於 C-H 伸展上較為明顯，而於 C=O 伸展光譜吸收位置上除了 HDPEgMA 外，亦有明顯的相異，因此可知相容劑與木粉應有酯化反應產生。

而就相容劑的添加量與木粉之界面反應之影響，吾人利用添加不同重量濃度之 LLDPEgMA 及 PPgMA 兩種相容劑來討論其紅外光譜分別表示於圖 5.22 及 5.26 中，可看出隨著添加量的增加羥基之吸收位置(3476cm^{-1})有降低的趨勢，此顯示木粉纖維上之羥基與馬來酸酐或丙烯酸產生酯化反應而減少。而經由標準化後不同重量濃度間的差異光譜如圖 5.23 及 5.27 所示，分別於 C-H 及 C=O 伸展的光譜位置皆呈現出因相容劑與木粉纖維反應而產生不同之變化。

而就兩種相容劑於 C-H 伸展之光譜位置進行不同重量濃度對光譜能量之差異觀察，分別可由圖 5.24 及 5.28 看出，當添加 LLDPEgMA 至 8phr 濃度時，光譜波峰即不再有增高的趨勢而轉趨降低，而 PPgMA 則於此濃度時光譜漸趨於緩，其中由波長 2865cm^{-1} 之光譜位置可看出添加相容劑後波峰生成之明顯不同。而由酯化反應所生成之 C=O 伸展的光譜位置可由圖 5.25 及 5.29 看出濃度造成之差異，由波長為 1720 及 1734cm^{-1} 可看出酯化造成的結果，而波長 1702cm^{-1} 之光譜位置為酸或酸酐之羰基所造成，此顯示 LLDPEgMA 上有較多之活性基位與木粉反應，而 PPgMA 因其馬來酸酐之接枝度低，因而其於 1702cm^{-1} 光譜位置之波峰不如 LLDPEgMA 明顯。

PPgMA 的低接枝率造成於圖 5.17 中酸酐上羰基的紅外光譜的吸收不明顯，但於圖 5.21 中添加 PPgMA 10phr 則於 1773cm^{-1} 有明顯的羰基吸收波峰，可能是因為實驗時木粉上具較多相容劑殘留而造成之緣故。

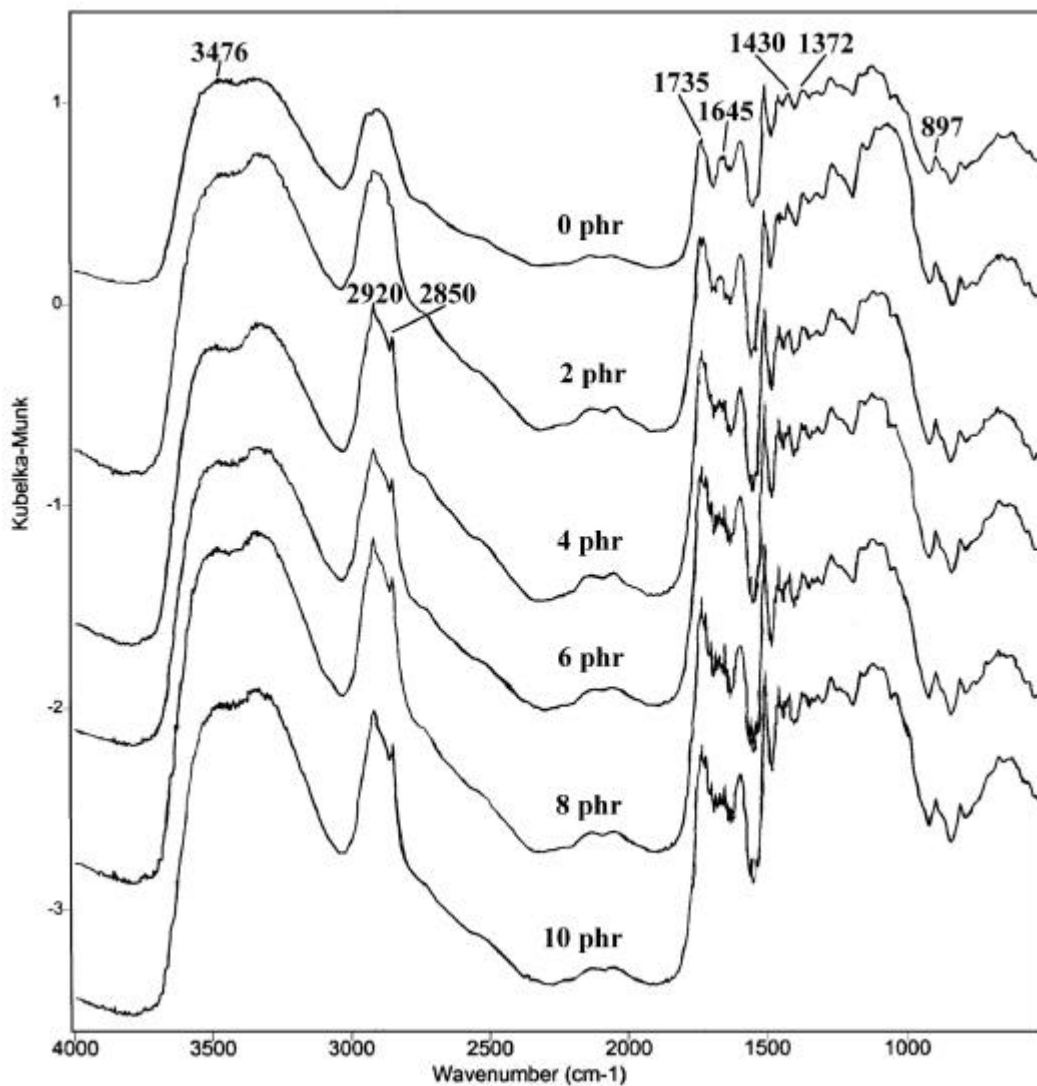


Figure 5.22 FTIR spectra of untreated wood flour and treated wood flour with LLDPEgMA at different weight concentration.

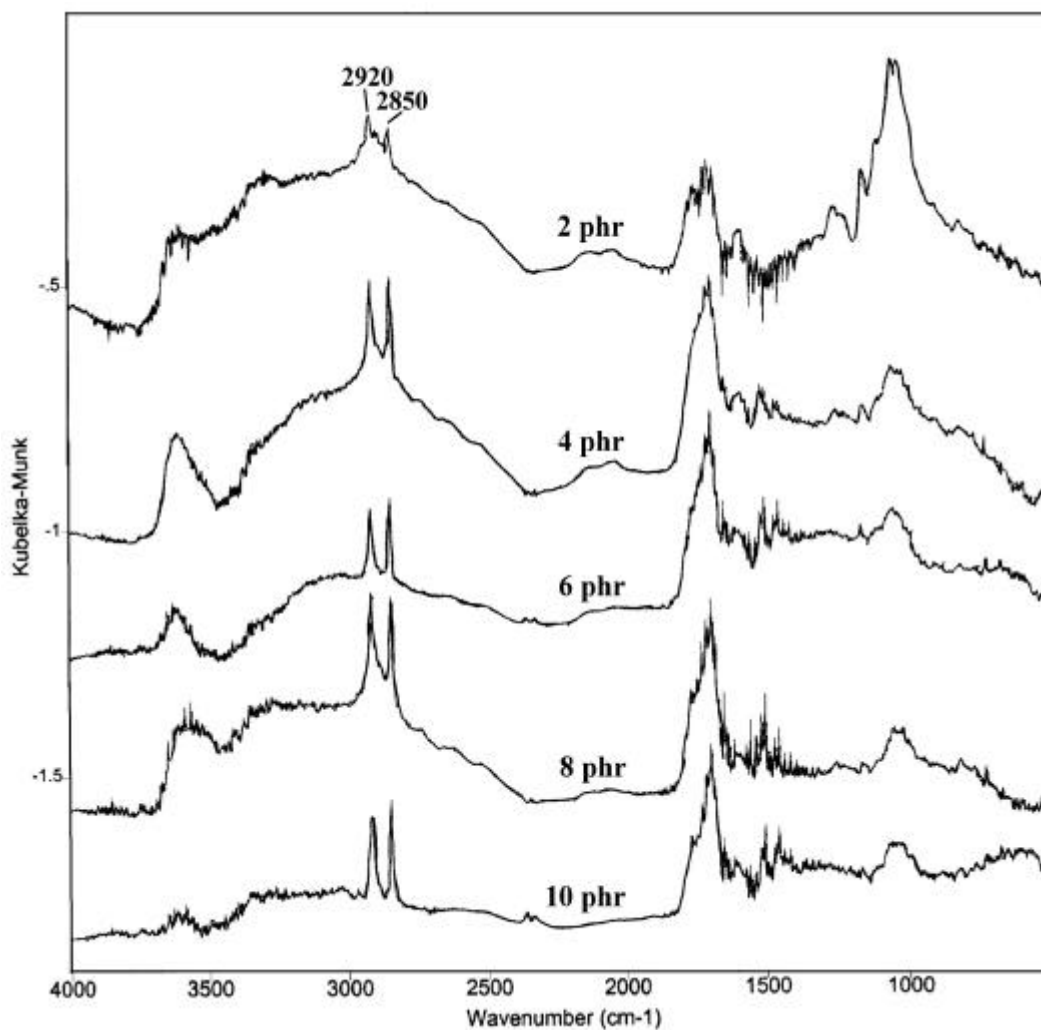


Figure 5.23 The normalized DRIFT difference spectra of treated wood flour with LLDPEgMA at different weight concentration.

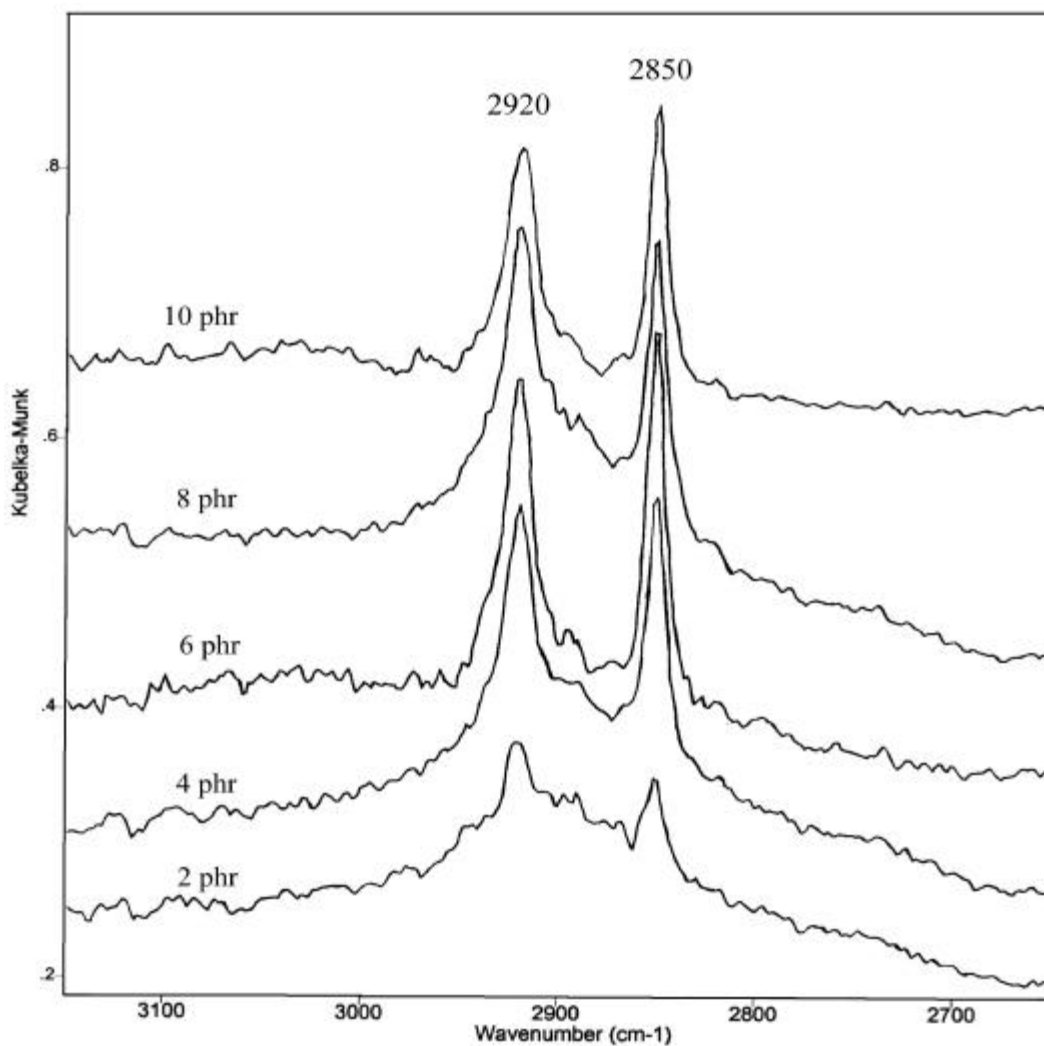


Figure 5.24 C-H stretching absorption peak from normalized DRIFT difference spectra of treated wood flour with LLDPEgMA at different weight concentration.

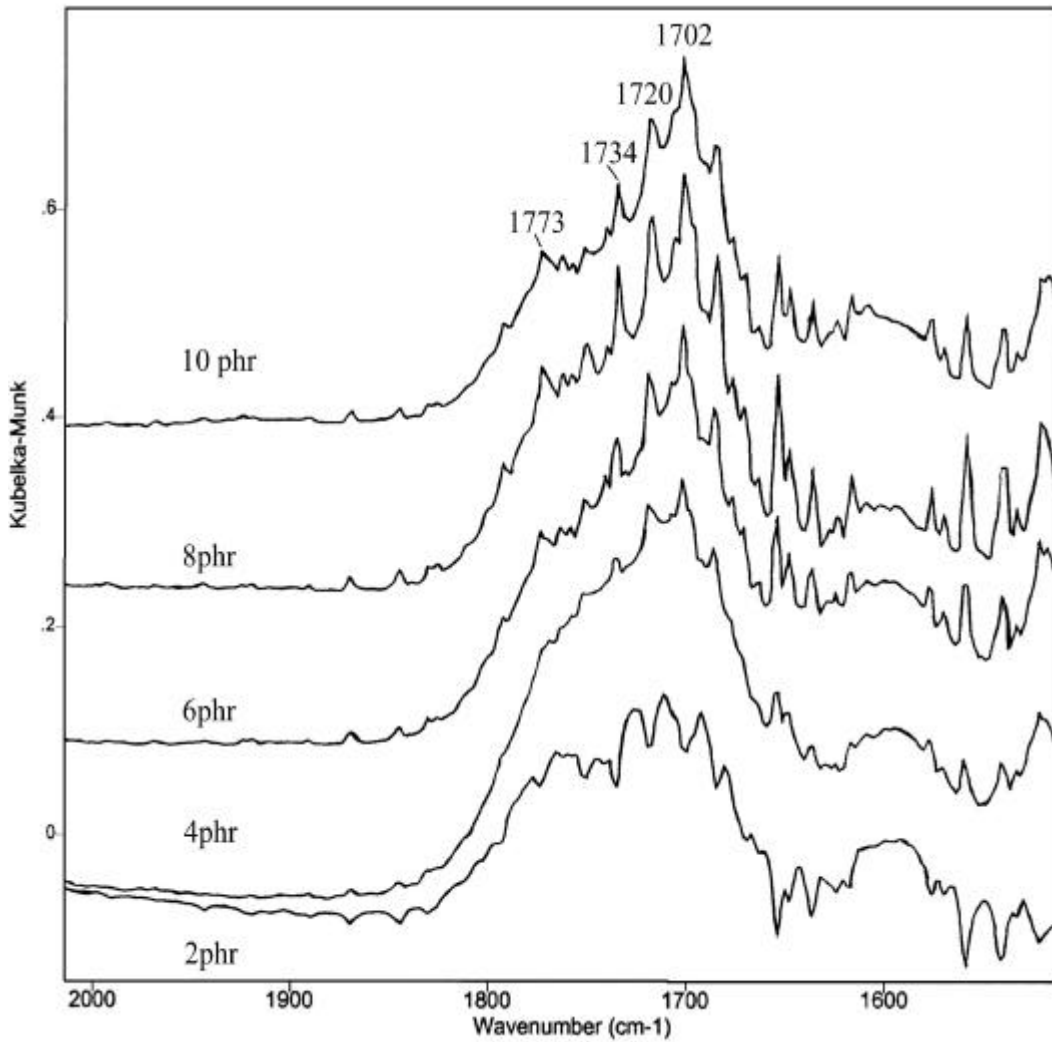


Figure 5.25 C=O stretching absorption peak from normalized DRIFT difference spectra of treated wood flour with LLDPEgMA at different weight concentration.

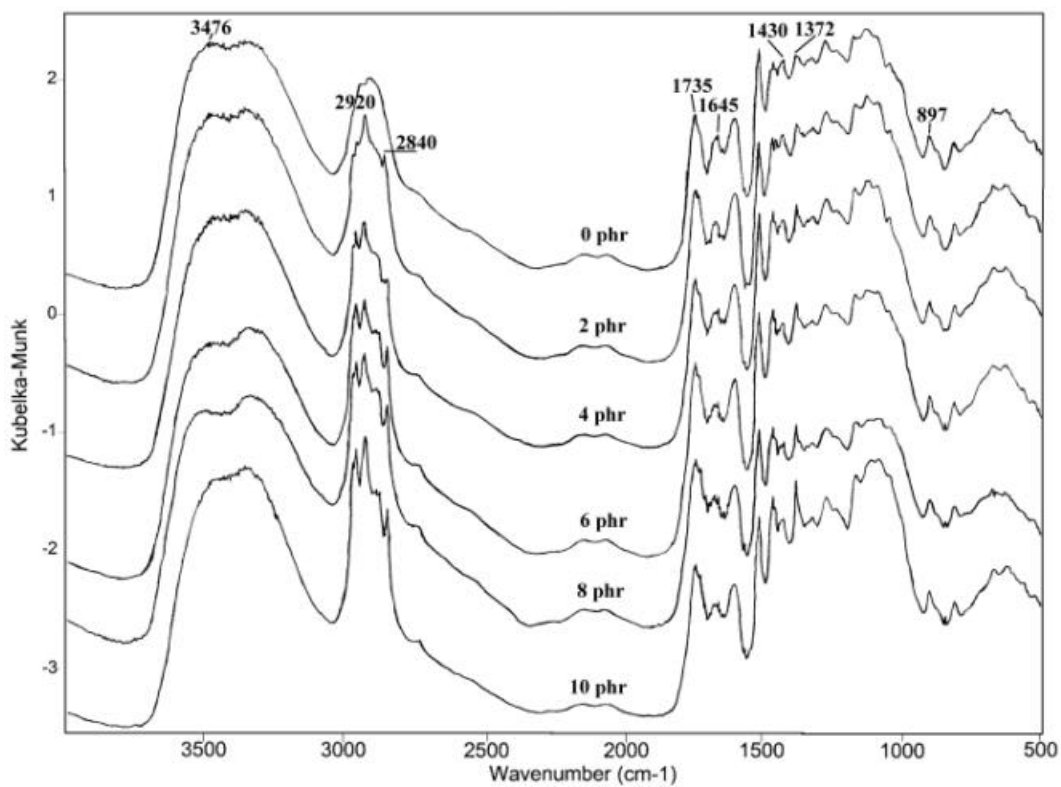


Figure 5.26 FTIR spectra of untreated wood flour and treated wood flour with PPgMA at different weight concentration.

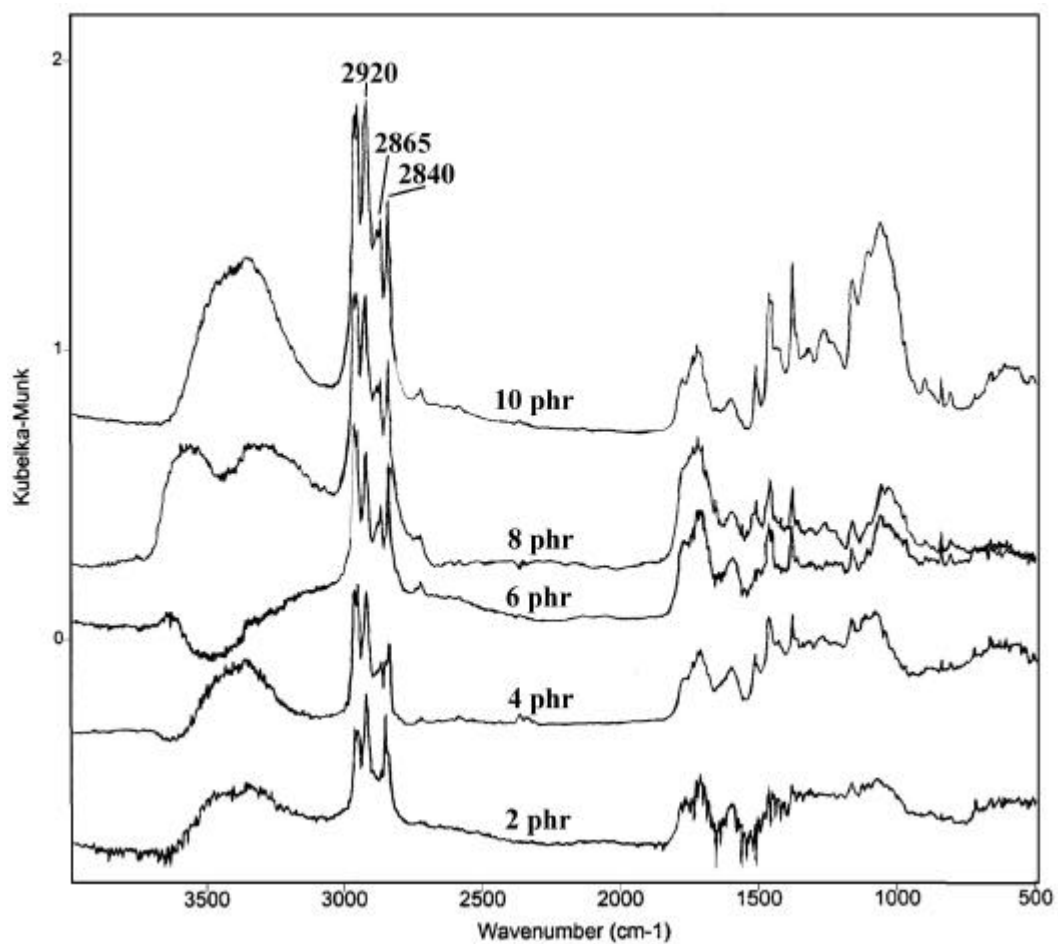


Figure 5.27 The normalized DRIFT difference spectra of treated wood flour with PPgMA at different weight concentration.

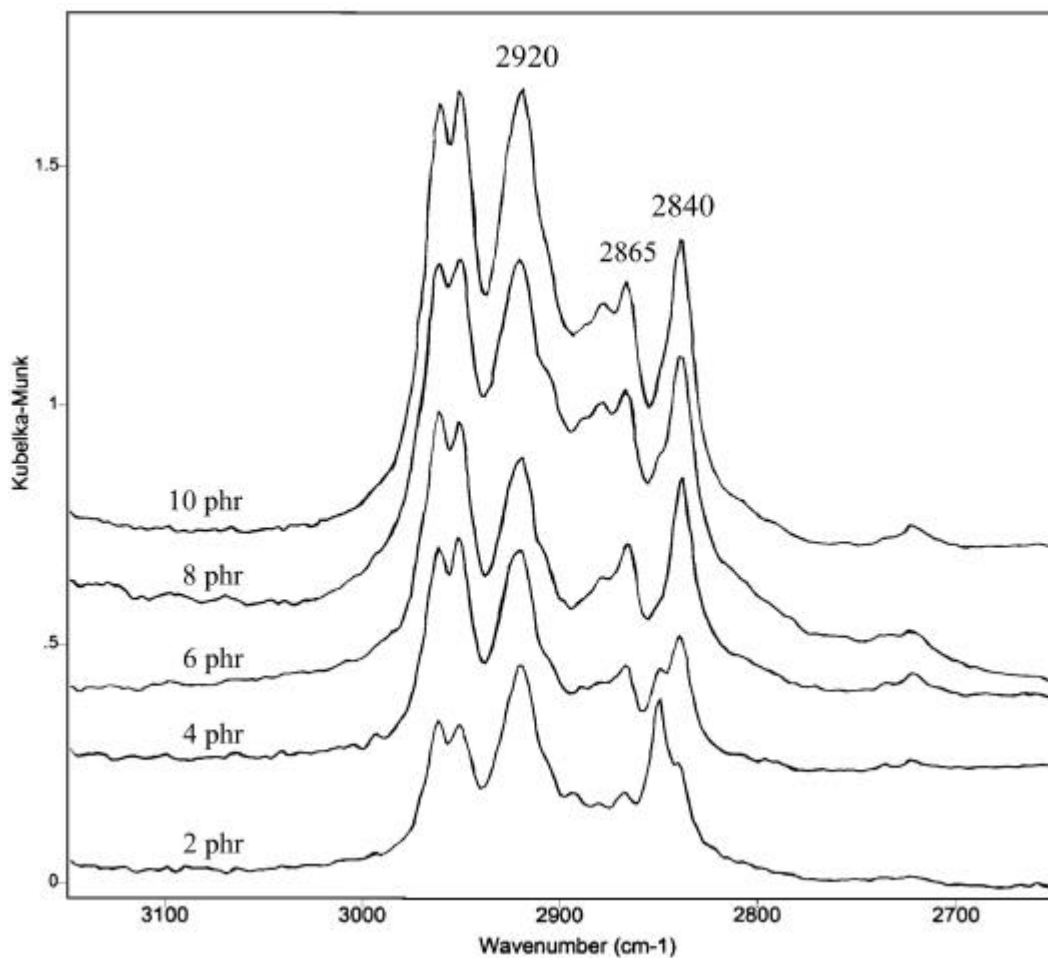


Figure 5.28 C-H stretching absorption peak from normalized DRIFT difference spectra of treated wood flour with PPgMA at different weight concentration.

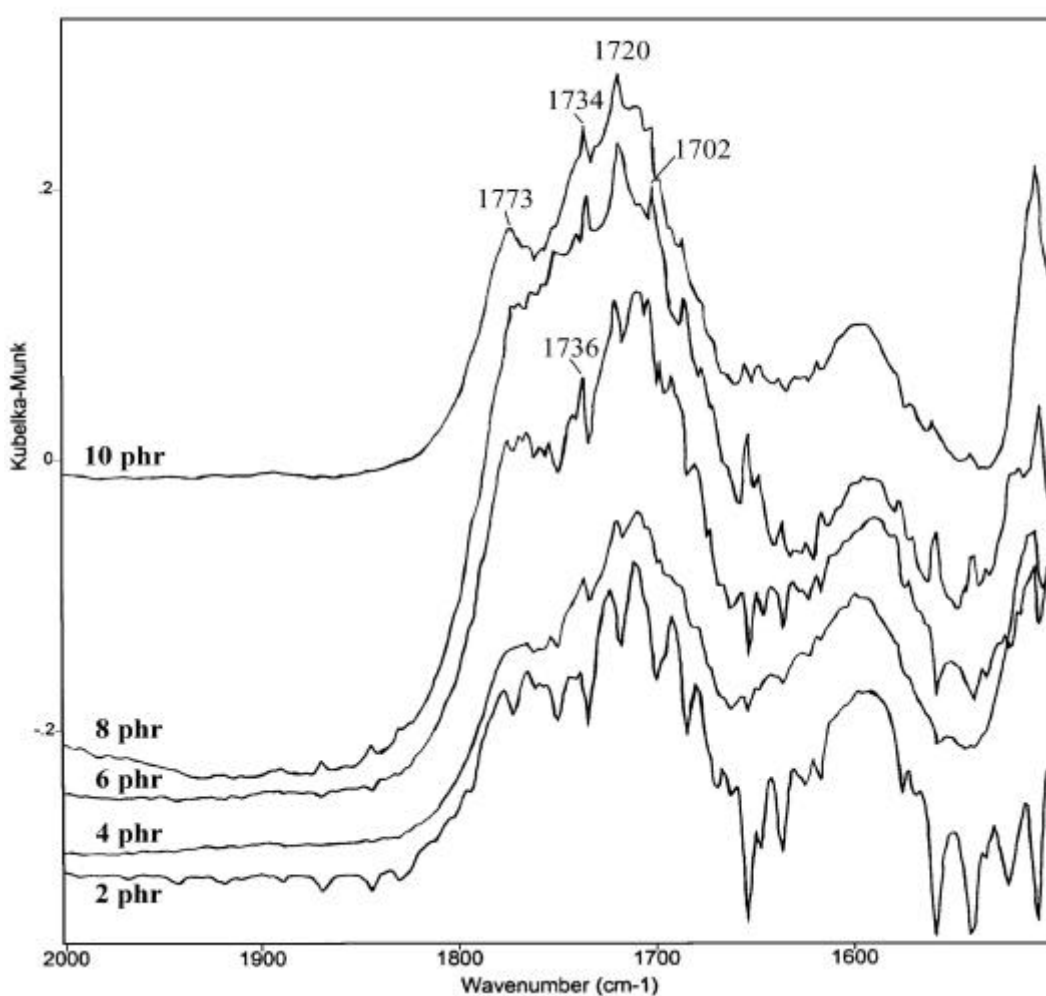


Figure 5.29 C=O stretching absorption peak from normalized DRIFT difference spectra of treated wood flour with PPgMA at different weight concentration.

陸、結 論

本研究主要針對不同種類之相容劑其對高密度聚乙烯之塑木複材所造成的影響進行探討。藉由分別就相容劑對複材之機械性質與界面之影響進行研究。以期能由本實驗研究獲得相容劑之高分子主鏈與基材相容性之關係，及相容劑之具活性官能基與木粉產生反應鍵結之關係，並就這些影響塑木複材之機械性質的因素，能更進而了解適用於此系統之相容劑種類及相容劑之添加比例，期能提供一迅速、方便且正確的選擇方式。

6-1 相容劑對複材之機械性質影響

- (1) 本研究為以木粉 30% 及高密度聚乙烯 70% 所組成之複材，並添加相容劑進行複材之改質。當添加相容劑 LLDPEgMA 時其對拉伸強度與抗衝擊強度方面的補強最具成效。推測是因為 PE 基材與相容劑(LLDPE)的高分子主鏈結構相近，所以造成其相容性較佳的原因。此外，相容劑上的馬來酸酐與木粉上的羥基間強大的化學鍵結亦可改善其機械性質。
- (2) 由實驗結果可證明，添加相容劑對於塑木複材之機械性質有一定程度的改善效果，而因為拉伸測試與衝擊測試之機制不同，因而添加 PPgMA 與 HDPEgAA 兩種相容劑於高速之衝擊下，所得

之抗衝擊強度較未添加相容劑之複材為低，因此基材高分子主鏈的性質與分子量大小的選擇是相容劑挑選重要指標之一。而由實驗結果可看出相容劑之官能基接枝度對部分機械性質有影響。

- (3) 透過掃描式電子顯微鏡，可清楚的觀察到相容劑添加對複材於拉伸與衝擊測試之相關影響。且經由 SEM 亦可觀察到 LLDPEgMA、HDPEgMA 與 SEBSgMA 系統的界面鍵結現象相似。但是在 PPgMA 與 HDPEgAA 系統中，發現具有兩種不同的形態，在拉伸試片斷面上木粉與基材界面呈部分黏著及包覆效果，但在衝擊試片斷面上木粉纖維表面為光滑狀。此一結果導致其可提升拉伸強度，卻減低複材的耐衝擊強度，因此 SEM 提供吾人直接觀察木粉纖維界面間之作用情形。
- (4) 就相容劑添加對於複材之比重與雙螺桿押出之複材顆粒劣化而言，由實驗結果顯示相容劑之添加對比重之影響不大，而對於複材劣化而言，相容劑的加入皆有使顏色變深，而以 PPgMA 對複材劣化之影響最小。實驗結果顯示，複材顆粒之劣化除了與複材之加工條件有關外，更與相容劑上之官能基及接枝度有關。
- (5) 由相容劑與基材之熔融指數值可看出，當相容劑之高分子主鏈結構相似時，其熔融指數值愈接近於基材則會有愈好之相容性。由此可知相容劑與基材之相容性亦會影響塑木複材之機械性

質。

- (6) 由本研究所使用之相容劑可看出，所使用之相容劑於塑木複材中之添加量約以 6~8phr 為最適量，可達到較好之機械性質效益，而相容劑與基材之相容性亦是於相容劑選擇上重要之標準。
- (7) 添加相容劑 SEBSgMA 時，由於其對基材及界面性質都具有改質效果，當添加少量 2~4phr 時對界面性質可能具有最適的改質效果，而添加較高量相容劑時可對基材有不錯的改質效果。

6-2 相容劑對複材之界面性質影響

- (1) 利用 DMTA 可看出相容劑於複材中其與基材間相容性的差異。由實驗結果看出，當相容劑添加量為重量濃度 10% 時，可經由損失正切之玻璃轉移波峰位置看出添加五種相容劑之複材相較於基材皆呈現具部分相容之結果。而當添加高濃度 50% 時，則會呈現出不相容之相分離結果。
- (2) 相容劑作用於塑木複材中之效果可由動態機械測試之損失正切偏移結果觀察出，而相容劑與高分子基材之相容性愈高，則界面改質之效果愈好。

- (3) 利用 FTIR 中 DRIFT 的技術，可直接量測有關於木粉纖維之化學變化，可知紅外光譜波長於 1720 至 1773cm^{-1} 範圍之間可看出木粉於添加相容劑後，相容劑與木粉產生酯化反應所造成的光譜變化，而於 $3100\sim 2600\text{ cm}^{-1}$ 為可觀察到 CH_2 與 CH_3 之 C-H 伸展的光譜變化，因而利用 FTIR 可獲得有關酯化反應定性之變化。
- (4) 由於實驗利用 FTIR 無法獲得酯化反應定量上之變化，因此可考慮利用 ESCA(Electron spectroscopy for chemical analysis) 分析，可獲得有關於相容劑與木粉上羥基產生酯化反應之定量上鍵結比例的結果。