

## 塑木複材界面交互作用與流變性質之影響

陳建源 王 曄

東海大學化學工程學系

### 摘要

在高密度聚乙烯與木粉系統的塑木複材中，木粉跟乙烯基材界面之間微弱的交互作用，使得複材的機械性質無法有效提升。為此加入相容劑以改善界面作用，提升複材的機械性質。本研究利用動態機械分析（DMTA）以及流變儀，觀察複材動態機械性質以及穩態流變性質跟界面之間的變化關係。

**關鍵字：**動態機械分析、流變學、木粉、動態機械性質、剪黏度

### 壹、前言

高分子材料的製品，在我們日常生活中已成爲不可或缺的物品；如塑膠製品、橡膠製品、塗料、纖維、發泡製品、複合材料等。其中複合材料的應用更爲廣泛，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。以亞麻纖維爲例，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<sup>(1)</sup>。機械性質得到強化之後，塑木複材可以作爲仿木材料使用。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。

但是利用木質纖維作爲補強材料，也有其困難需要克服。木質纖維表面爲親水性，而塑膠基材爲疏水性，兩者表面性質差異極大會形成明顯的界面層，這對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；木質纖維在高溫的環境下容易焦化，這會影響機械性質、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，影響機械性質。因此如何使木質纖維與塑膠基材更爲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。

### 貳、文獻回顧

#### 一、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，如此對於機械強度有極大的損失<sup>(2)(5)</sup>。爲使兩者更爲相容，添加相容劑是常被使用的方式。相容劑在塑木複材中的作用機制如圖（一）所示<sup>(3)</sup>。相容劑一端具有可

反應的官能基，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，與基材的分子結構相似，可以跟基材相容。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，從 SEM 可以清楚的觀察到。

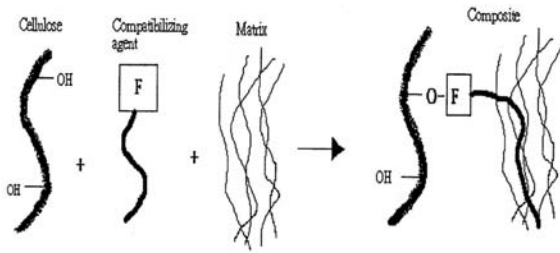


Fig. 1 Interaction of compatibilizer between cellulosic filler and matrix.

關於塑木複材的研究，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。對於相容劑的選擇主要有兩點，分別是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；另一端的官能基要能跟木質纖維上的羥基（OH）反應。

Oksman 等人<sup>(4)(5)</sup>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 基材的分子結構相差較大，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。

## 二、纖維的幾何形狀

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<sup>(6)</sup><sup>(7)</sup>。複材的拉伸強度與拉伸模數，隨著纖維長度的增加而增加；複材中的纖維若呈軸向排列，會

有更大的拉伸強度及拉伸模數。

## 三、流變性質

對於塑木複材流變性質的研究，已經有許多文獻發表<sup>(7-12)</sup>。填充木質纖維後，複材的黏度隨著纖維填充量的增加而增加；纖維長度較長，黏度也較大<sup>(10)(12)</sup>。較長的纖維因為容易糾纏、不易分散，因此填充長纖維的複材有較大的黏度；另外纖維的排列方向也會影響複材的黏度。複材中纖維順著流動方向排列，會有最小的黏度。

複材熔融體的彈性，也會隨著木質纖維含量的增加而減小。因為填充物本身不具彈性，而且填充物與基材界面的不連續，使得應力無法傳遞，造成彈性的降低，所以模口膨脹效應降低<sup>(10)</sup><sup>(13)</sup>。

為了改善複材的相容性所加入的相容劑，對複材的流變性質也會有影響。加入相容劑之後，木質纖維跟塑膠基材界面之間的交互作用增強，使得塑膠基材的流動受到木粉阻礙與干擾的情形更顯著；因此加添加相容劑之後複材的黏度會增加。

當高分子從壓出模中被壓出時，隨著壓出速率的增加，使其相對剪應力超過某一臨界值（critical stress），原本光滑平坦的表面漸漸變成不光滑，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）有關。

## 四、動態機械分析（Dynamic Mechanical Analysis）

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  $\tan \delta$  波峰, 會因為填充材料跟基材之間的交互作用, 而變寬、平移<sup>(5)(14)</sup>。

## 參、實驗方法

### 一、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  $132^\circ\text{C}$ , 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  $122^\circ\text{C}$ 。
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  $136^\circ\text{C}$ 。
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%。

### 二、實驗步驟

(a) 木粉乾燥: 先置於熱循環式烘箱, 設定溫度為  $65^\circ\text{C}$  烘乾約 48 小時。

(b) 混煉實驗: 雙螺桿押出機(台灣弘煜機械公司製造, 型號為 PSM30, 螺桿直徑為  $31.2 \text{ mm}$ ,  $L/D=44.9$ , 料缸為 10 段, 螺距 (Centerline Distance) =  $26.2 \text{ mm}$ , 螺桿與套筒之間隙為  $0.25 \text{ mm}$ , 溫度範圍設定為  $170^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ , 螺桿轉速為 80RPM)。

(c) 流變實驗: 利用毛細管流變儀 (Dynisco LCR 7001) 及旋轉式流變儀 (Rheometrics RDA2) 測量塑木複材的黏度, 實驗溫度  $150^\circ\text{C}$ 、 $170^\circ\text{C}$ 、 $190^\circ\text{C}$

(d) 動態機械性質: 由動態機械分析儀測量 (PerkinElmer 7e), 試片規格為  $12 \times 13 \times 3 \text{ mm}$ ; 測試方式為三點撓曲, 測試頻率  $1 \text{ Hz}$ , 升溫速度為  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

## 肆、結果與討論

### 一、複材的黏度

圖(二)及圖(三)分別為純 HDPE 及塑木複材 (重量比為 HDPE/WF = 70/30) 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; 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, 擠出物表面發生熔融破裂 (melt fracture) 的情形。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。

不穩定流動的剪切應力變化如圖（四）及圖（五）。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。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。

由圖（二）及圖（三）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；而比較圖（四）圖（五），雖然填充木粉後，發生不穩定流動的臨界剪速率降低，但是其臨界剪應力差異卻不大。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。

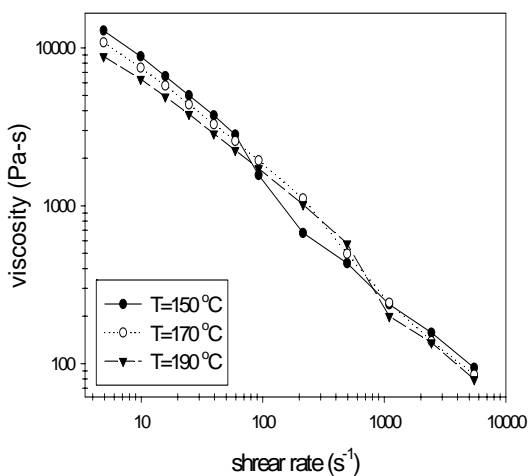


Fig. 2 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE at different temperature.

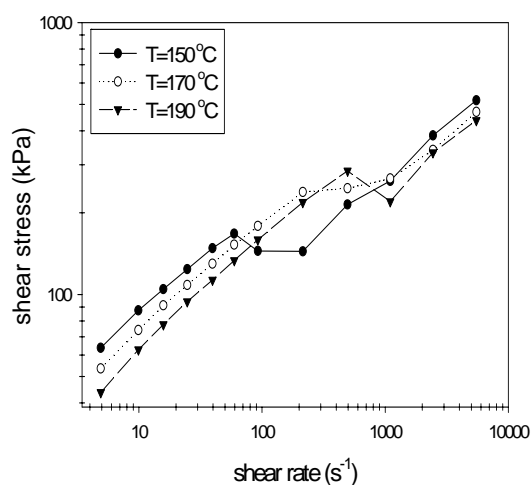


Fig. 4 The shear stress of HDPE at different temperatures.

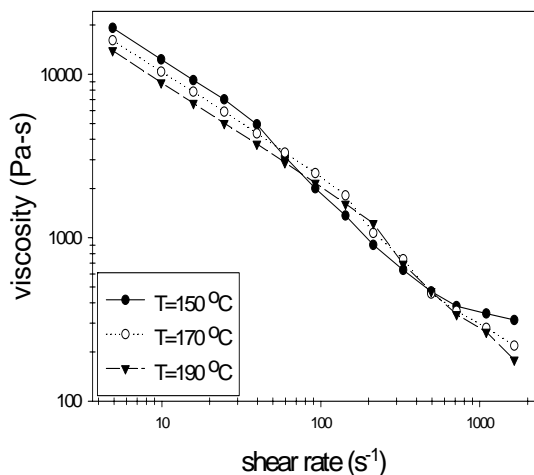


Fig. 3 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio at different temperatures

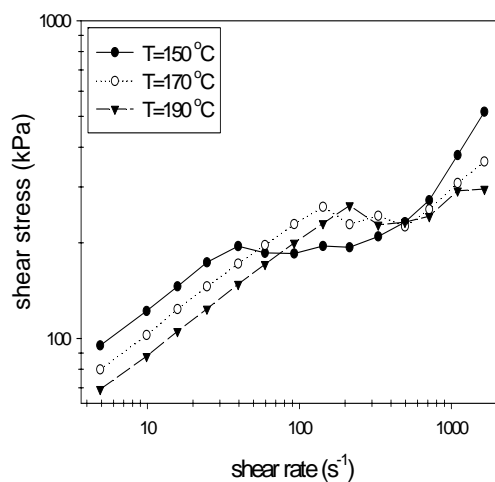


Fig. 5 The shear stress of HDPE/WF composite of 70/30 weight ratio at different temperatures.

圖(六)為 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，會阻礙 HDPE 的流動，使得黏度增加；隨著木粉填充量的增加，黏度也隨著增加。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減小，不同填充木粉濃度的塑木複材的黏度值與純 HDPE 相近。已經有文獻對此種現象提出解釋<sup>(10)(12)</sup>。在低剪速率時，木粉在基材中任意的分佈，彼此之間的相互碰撞，造成黏度的增加；隨著木粉濃度的增加，木粉之間的碰撞隨之增加。隨著減速率的增加，木粉受剪切力而呈方向性排列，而且彼此之間碰撞的機率也降低；因此對黏度的影響也就降低。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，木粉的幾何形狀也接近纖維狀，因此有著與木質纖維相似的流變行為<sup>(12)(15)</sup>。

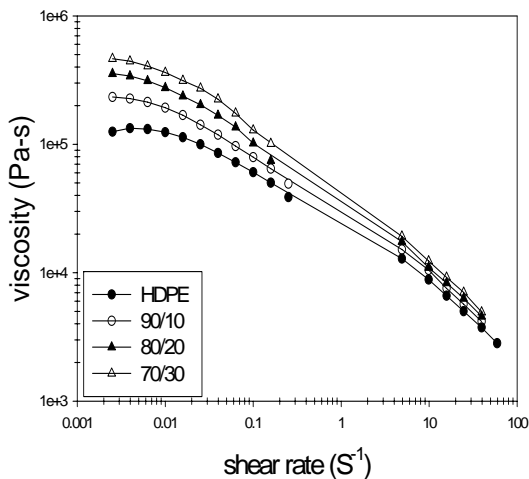


Fig. 6 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of various weight ratio at the temperature of 150°C.

圖(七)為添加不同相容劑 (10 phr) 之後，塑木複材 (重量比為 HDPE/WF = 70/30) 黏度與剪切速率的關係。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阻礙與干擾，因而使得黏度增加。

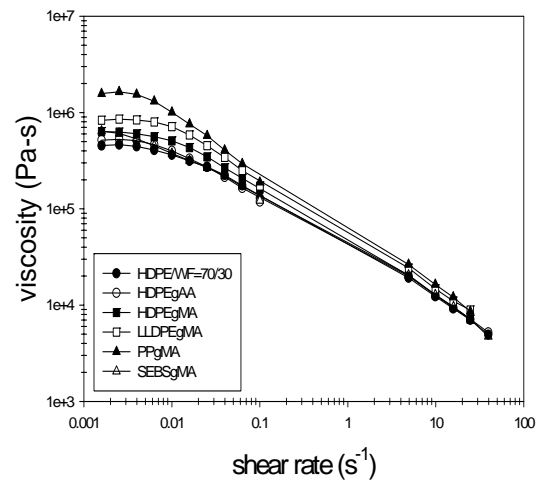


Fig. 7 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with different compatibilizers (10 phr) at 150°C.

圖(八)為溫度對塑木複材黏度影響的關係圖，以添加 10 phr LLDPEgMA 的塑木複材 (重量比為 HDPE/WF=70/30) 為例。複材的黏度隨著溫度的增加而降低。熱塑性塑膠在高溫時有自由體積增加，分子與分子之間的作用力降低，因此黏度也較低。而以熱塑性塑膠 (HDPE) 作為基材的複材當然也有相同的行為。

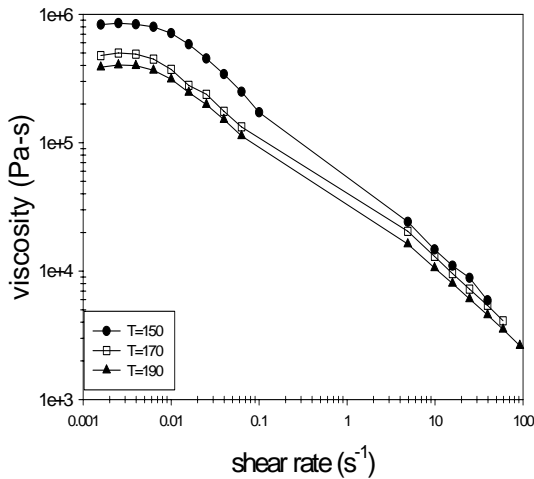


Fig. 8 Melt viscosity vs. shear rate for HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with LLDPEgMA compatibilizer at different temperature.

## 二、動態機械性質

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（九）為塑木複材 HDPE/WF=70/30（重量比）加入不同相容劑（10 phr）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  $\tan \delta$  波峰溫度在  $-120^{\circ}\text{C}$ 。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木粉表面跟 HDPE 表面之間的交互作用增強了；另外  $\tan \delta$  波峰的高度也因此而降低。

圖（十）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，所以提升複材的機械性質。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。也因為儲存模數（ $E'$ ）的增加，所以  $\tan \delta$

波峰的高度會降低。

## 伍、結論

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，會發生不穩定流動的現象。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，臨界剪速率以及臨界應力都隨之增加。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，木粉對複材黏度的影響變得不明顯。

在加入相容劑之後，塑木複材的黏度都增加了；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。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。

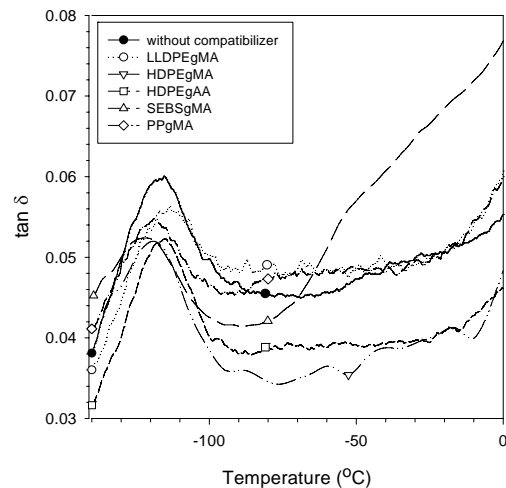


Fig. 9 DMTA curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with different compatibilizers at 10 phr. The HDPE  $\tan \delta$  peaks are presented as a function of temperature.

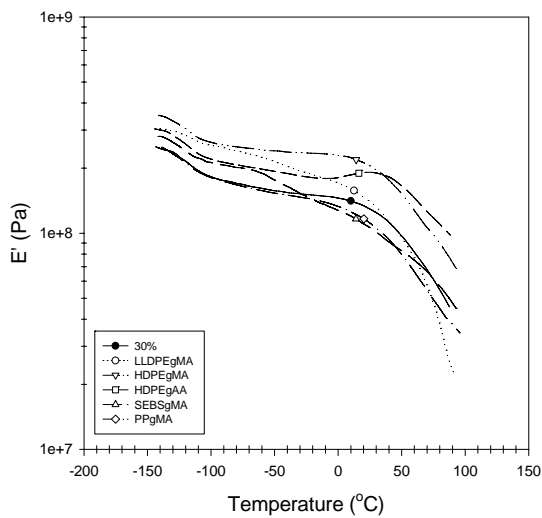


Fig. 10 DMTA curves of the HDPE/WF composites of 70/30 weight ratio with different compatibilizers at 10 phr. The storage modulus ( $E'$ ) are presented as a function of temperature.

## 陸、參考文獻

1. R.T. Woodhams, G. Thomas and D.K. Rodgers, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 1166 (1984)
2. K. Oksman, C. Clemons, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1503 (1998)
3. D. Maldas and B.V. Kokta, *J. Adhes. Sci. Technol*, 4, 89 (1990)
4. K. Oksman, *Wood Sci. Technol*, 30, 197 (1996)
5. K. Oksman and H. Lindberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1845 (1998)
6. Kuruvilla Joseph, Sabu Thomas and C. Pavithran, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1731 (1993)
7. M. Fujiyama and J. Kawasaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 481 (1991)
8. K. J. Wang and L. J. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 431 (1987)
9. J. Crown, M. J. Follkes and P. F. Bright, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 925 (1980)
10. K.C.M. Nair and R.P. Kumar, *Composites: Part A*, 31, 1231 (2000)
11. G. F. Molden, *J. Mater. Sci.*, 4, 283 (1969)
12. Jayamol George, R. Janardhan, J. S. Anand, S. S. Bhagawan, and Sabu Thomas, *Polymer*, 37, 5421 (1996)
13. S.N. Maitl and M.R. Hassan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 2019 (1989)
14. K. Oksman, H. Lindberg, *Holzforchung*, 52, 661 (1998)
15. 詹訓志，碩士論文，東海大學化學工程學系，(2000)

# **The Interfacial Interaction and the Rheological Properties of Polyethylene-Wood Flour Composites**

**Jiahn-Yuarn Chen and Yeh Wang**

**Department of Chemical Engineering  
Tung-Hai University**

## **ABSTRACT**

The mechanical properties of the polyethylene/wood flour (HDPE/WF) composite systems are not satisfactory due to the weak interaction between the wood flour and HDPE matrix. Several compatibilizers are added into the composites to enhance the interfacial interactions. Dynamical mechanical thermal analysis (DMTA) and rheological properties were used to investigate the interaction of the interface between the wood flour and HDPE matrix. The drop in the amplitude and the shift in the damping peak( $\tan \delta$ ) indicates the strong interaction between the wood flour and the HDPE matrix. The increase in shear viscosity is also an indication of interfacial interaction. On the other hand, the increase in the storage modulus ( $E'$ ) demonstrates the improvement of mechanical properties.

**Key words:** dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), rheology, wood flour, shear viscosity