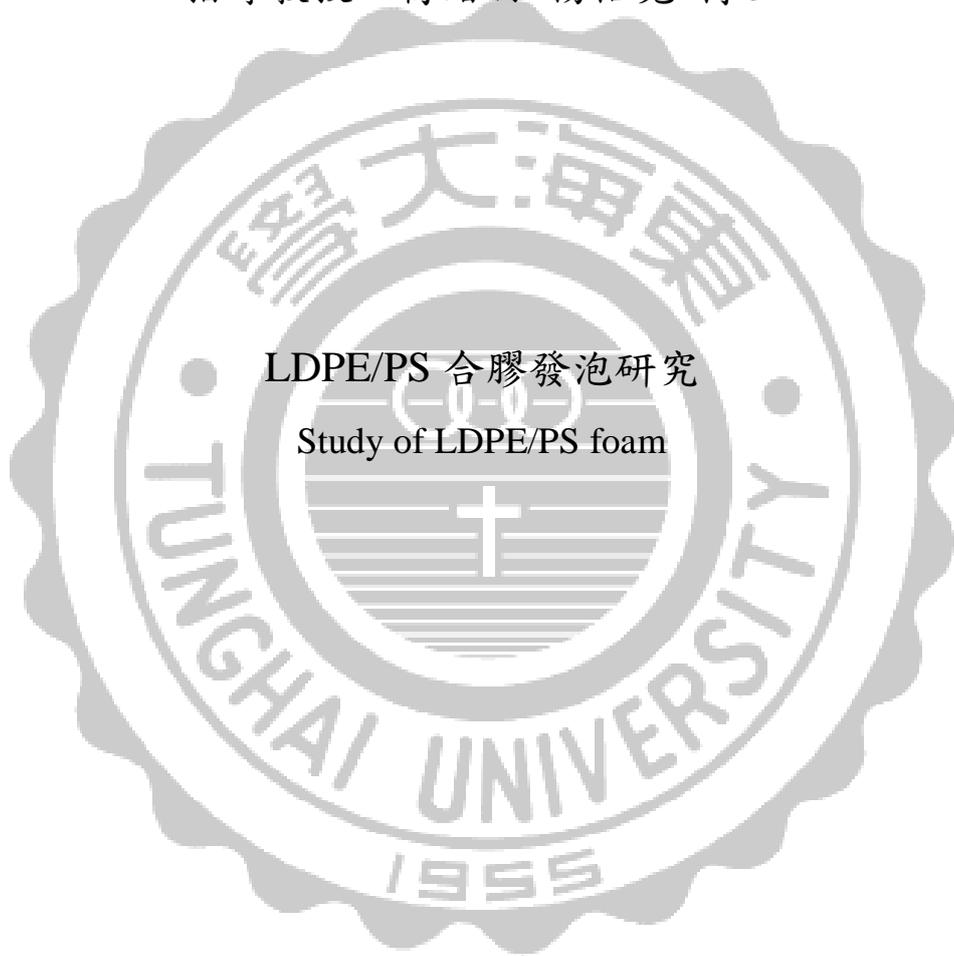


東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：喬緒明 楊怡寬 博士



LDPE/PS 合膠發泡研究
Study of LDPE/PS foam

研究生：卓敬民 撰

中華民國一百零五年七月

中文摘要

目前較常見的發泡材料為發泡性聚苯乙烯(Expandable Polystyrene, EPS)，普遍用於緩衝包裝材上，但是 EPS 韌性不足，容易破壞成碎片，在使用上有所限制，且有回收的問題。相較於 EPS，發泡性聚乙烯(Expandable Polyethylene, EPE)柔軟且具有韌性，可容忍較大的變形，但相對於 EPS 可以發泡粒方式生產成型，EPE 多只能以押出發泡方式生產，成形方法比較受到限制。因此本研究進行 PE/PS 合膠改質，希望加強單一聚合物在性能上的缺點。

在製備合膠方面，主要分為改質與未改質，改質的系統分別是相容劑(Styrene–Ethylene–Butylene–Styrene，SEBS)、Dicumyl peroxide(DCP)交聯、以及分別交聯相容劑三種；從未改質的系統中我們可以知道 PE 與 PS 的相容性極差，因此透過改質系統來改善。在添加相容劑 SEBS 系統中，在 PS 中增加 PE 的比例或是提升 SEBS 的添加量，均會明顯降低合膠的儲存模數，PE 的增加會增加泡孔密度，而 SEBS 的增加同樣會增加泡孔密度；在 DCP 交聯的系統中，我們嘗試讓 PE 與 PS 進行交聯，使合膠的儲存模數得到明顯的提升，也發現泡孔密度也隨之提升。最後我們嘗試讓 PE 和 PS 分別先與 SEBS 做交聯後再混鍊，我們觀察到發泡的結果並不如預期。

Abstract

Most of the PE foams do not have enough melt viscosity to support their structure during expansion. In this study, we proposed using PS blending to overcome this difficulty, and to improve the property and application of PE foams. PE and PS, however, are incompatible polymers. We further resolved this incompatibility issue by adding compatibilizers, such as Styrene–Ethylene–Butylene–Styrene copolymer (SEBS), to reduce the interfacial tension.

Our results show that, for simple PE/PS blends, the storage modulus decreased with increasing PE level.

On the other hand, particle sizes of PS in the blend shrank with the application of SEBS, which shows the effectiveness of SEBS in compatibilizing the blend. Storage modulus, however, decreased.

Another way to modify the compatibility of blends is by crosslinking, which can also increase the melt strength of the system. Dicumyl peroxide (DCP) was used as crosslinking agent. Larger values on the storage modulus were obtained. Moreover, the foam cells were more uniform than other systems.

The last method we tried in this work was to crosslink PE and PS with SEBS separately using DCP, and then melt blend the two polymers. The interfacial adhesion was increased apparently, and the particle sizes were smaller than the systems modified with SEBS.

致謝

一轉眼在東海就六年了，一切都好像是昨天才發生的事情一樣，想起剛進東海的樣子，到現在即將離開，這裡的每一個角落都充滿了無數的回憶，想起來還是有些不捨。

在研究所的這段日子裡，我要感謝我的指導教授喬緒明老師，對於總是散漫的我，不斷地給予我指導與要求，使我在求學過程中不斷的成長，並在我迷惘的時候，給予我方向，在此我由衷的感謝老師對我的照顧與包容。此外，要感謝楊怡寬老師，在研究的過程中，給予我更多的建議以及方向，幫我解決在實驗上的困擾，最後，感謝徐武軍老師在口試中給予我的建議，讓我了解自己仍有不足的地方。

在趕數據的這些日子裡，要感謝韓助教的協助，不論在 SEM 或是 DMA 上都給予我很大的協助；感謝黃先生在這段時間讓我不斷地問問題；感謝勤益科技大學的杜老師以及湯同學的幫忙，讓我有機會能夠使用貴校的儀器；感謝顧老師與系辦學姊，在我迷糊的時候，給予我最大的協助，讓我能夠順利口試。

此外，想要感謝其他實驗室的協助，謝謝 118 借用塑譜儀並且給予儀器上的指導，也感謝 104 能夠在我最需要幫忙時，給予我幫助。我想在這過程中最重要的還是實驗室的夥伴-春憲，謝謝你跟我一起

奮鬥了兩年，這兩年間謝謝你對我的包容，以及給予我在實驗上的建議，以後我一定會很懷念在實驗室在大半夜感實驗趕論文的這些日子，如果沒有你跟我一起努力，我想我沒辦法順利的自己走到這裡。謝謝實驗室的兩個學弟-承逸與崇皓，謝謝你們在我們畢業前這段時間的幫忙，以後實驗室就要交給你們了，希望你們能夠更精進自己的能力。

謝謝住輔組的各位，謝謝情同手足的你們，謝謝鶴齡的幫忙，謝謝志桓跟晴雯總是關心我的研究，謝謝丸丸在衝刺論文的日子里，給予我最大的支持，要感謝的你們實在太多了，謝謝你們出現在我生命中，謝謝你們讓我感受到家人一般的溫暖，我會永遠都記得這份感情。

最後，我最想感謝的人是我的家人，雖然在求學過程中，我們在觀念上起了很多衝突，也同時對於研究生的認知不同有很多的誤會，但所幸，在最後的這個階段得到你們最大的支持，謝謝你們在我身邊，謝謝你們期待我的成長。

目錄

中文摘要	II
Abstract.....	III
致謝	V
目錄	VII
圖目錄	IX
表目錄	XII
第一章緒論.....	1
第二章文獻回顧.....	2
2.1.1 聚合物發泡.....	2
2.1.2 聚乙烯.....	4
2.1.3 聚苯乙烯.....	4
2.1.4 高抗衝聚苯乙烯.....	4
2.2 常見的發泡成型方法.....	5
2.3 發泡劑的種類.....	6
2.4 發泡成型的原理.....	8
2.5 高分子共混改性.....	9
2.6 共混添加劑及相關文獻.....	10
2.6.1 相容劑.....	10
2.6.2 填充劑.....	14
2.6.3 交聯劑.....	14
第三章實驗方法.....	18
3.1 實驗藥品.....	18
3.2 實驗儀器.....	19
3.2.1 混鍊設備.....	19
3.2.2 樣品處理設備.....	20
3.2.3 發泡設備.....	20
3.2.4 性質檢測設備.....	21
3.3 實驗方法.....	22
3.3.1 合膠的製備.....	22
3.3.2 製備發泡片.....	22
3.3.3 發泡實驗.....	23
3.3.4 微觀相行為分析.....	24
3.3.5 動態黏度分析.....	24
3.3.6 發泡倍率分析.....	25
3.3.7 發泡泡孔分析.....	25

3.4 實驗流程.....	26
第四章結果與討論.....	27
4.1 未改質之 PE/PS 合膠.....	27
4.1.1 微觀相行為分析.....	27
4.1.2 動態機械分析.....	31
4.1.3 發泡泡孔分析.....	34
4.1.4 發泡體之動態機械分析.....	37
4.2. 添加 10phr SEBS 之 PE/PS 合膠.....	39
4.2.1 微觀相行為分析.....	39
4.2.2 動態機械分析.....	42
4.2.3 發泡泡孔分析.....	45
4.2.4 發泡體之動態機械分析.....	48
4.3 PE/PS(50/50)改變相容劑量.....	50
4.3.1 微觀相行為分析.....	50
4.3.2 動態機械分析.....	52
4.3.3 發泡泡孔分析.....	54
4.3.4 發泡體之動態機械分析.....	57
4.4. 添加 0.5phr DCP 交聯之 PE/PS 合膠.....	59
4.4.1 微觀相行為分析.....	59
4.4.2 動態機械分析.....	62
4.4.3 發泡泡孔分析.....	65
4.4.4 發泡體之動態機械分析.....	68
4.5 PE 與 PS 分別交聯相容劑 SEBS 後共混之合膠.....	70
4.5.1 微觀相行為分析.....	70
4.5.2 動態機械分析.....	73
4.5.3 發泡泡孔分析.....	76
4.5.4 發泡體之動態機械分析.....	80
第五章結論與建議.....	83
參考文獻.....	86
附錄.....	89

圖目錄

圖 2-2-1 泡孔結構示意圖 (a)開孔結構 (b)閉孔結構[1].....	3
圖 2-4-1 發泡原理示意圖[7].....	9
圖 2-5-1 SEBS 結構[10].....	11
圖 2-5-2TEM micrographs for PS/SBR/PE blends of different PE/PS composition (wt%) (a) 20/80 (b) 30/70 (c)40/60 (d) 50/50 (e) 70/30 (f) 80/20.....	12
圖 2-5-3SEM micrographs showing cryofracture surfaces of PS/LDPEblends compatibilized by 10% SEBS after extraction with THF (a) 70/30 (b) 60/40(c) 40/60(d) 20/80.	13
圖 2-5-4 高分子添加 DCP 交聯反應示意圖.....	15
圖 2-5-5 PE/PS(20/80)合膠材料之微觀相行為(a)未改質 (b)添加 0.05 wt%DCP 交聯(c)添加 10 wt%SBS 改質 (d)SBS 改質加 DCP 交聯	17
圖 3-3-1log10 of n-pentane vapor pressure[18]	23
圖 3-3-2 發泡模具圖(a)俯視(b)側視(c)上蓋(d)底座.....	24
圖 4-1-1 PE/PS(90/10)合膠之微觀相行為(a)未蝕刻 (b)蝕刻	29
圖 4-1-2 PE/PS(70/30)合膠之微觀相行為(a)未蝕刻(b)蝕刻	29
圖 4-1-3PE/PS(50/50)合膠之微觀相行為(a)未蝕刻(b)蝕刻	29
圖 4-1-4PE/PS(30/70)合膠之微觀相行為(a)未蝕刻(b)蝕刻	30
圖 4-1-5 PE/PS(10/90)合膠之微觀相行為(1000X)	30
圖 4-1-6 PE/PS 合膠之儲存模數圖.....	33
圖 4-1-7 PE/PS 合膠之損失模數圖.....	33
圖 4-1-8PE/PS 合膠發泡切面圖 (a)100/0(b)90/10(c)70/30(d)50/50(e)30/70(f)10/90(g)0/100	35
圖 4-1-9 PE/PS 合膠發泡之儲存模數圖	38
圖 4-1-10 PE/PS 合膠發泡之損失模數圖	38
圖 4-2-1 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 之微觀相行為.....	41
圖 4-2-2PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 之儲存模數圖.....	44
圖 4-2-3PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 之損失模數圖.....	44
圖 4-2-4 添加 10phr SEBS 對 PE/PS 合膠發泡切面圖 (a)90/10(b)70/30(c)50/50(d)30/70(e)10/90	46
圖 4-2-5PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 發泡之儲存模數圖	49
圖 4-2-6 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 發泡之損失模數圖	49
圖 4-3-1-PE/PS(50/50)添加不同份量相容劑之微觀相行為	

(a)0phr(b)10phr(c)20phr(d)30phr	51
圖 4-3-2 相容劑份量對合膠的影響之儲存模數圖	53
圖 4-3-3 相容劑份量對合膠的影響之損失模數圖	53
圖 4-3-4 不同份量相容劑之發泡切面圖(a)0phr(b)10phr(c)20phr(d)30phr	55
圖 4-3-5 相容劑份量對合膠發泡的影響之儲存模數圖	58
圖 4-3-6 相容劑份量對合膠發泡的影響之損失模數圖	58
圖 4-4-1PE/PS(90/10)添加 0.5phr DCP 之微觀相行為(a)未蝕刻 (b)蝕刻	61
圖 4-4-2 PE/PS(70/30)添加 0.5phr DCP 之微觀相行為(a)未蝕刻 (b)蝕刻	61
圖 4-4-3-PE/PS(50/50)添加 0.5phr DCP 之微觀相行為(a)未蝕刻 (b)蝕刻	61
圖 4-4-5PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 之儲存模數圖	64
圖 4-4-6PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 之損失模數圖	64
圖 4-4-4PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 發泡切面圖 (a)100/0(b)90/10(c)70/30(d)50/50	66
圖 4-4-5PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 發泡之儲存模數圖	69
圖 4-4-6 PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 發泡之損失模數圖	69
圖 4-5-1 PE 與 PS 分別交聯 SEBS 後以比例 90/10 共混之微觀相行為 (a)5phr (b)10phr	72
圖 4-5-2 PE 與 PS 分別交聯 SEBS 後以比例 70/30 共混之微觀相行為 (a)5phr (b)10phr	72
圖 4-5-3 PE 與 PS 分別交聯 SEBS 後以比例 50/50 共混之微觀相行為 (a)5phr (b)10phr	72
圖 4-5-4PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混之儲存模數圖	74
圖 4-5-5PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混之損失模數圖	74
圖 4-5-6PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混之儲存模數圖	75
圖 4-5-7 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混之損失模數圖	75
圖 4-5-8PE 交聯 SEBS 發泡切面圖(a)5phr (b)10phr	77
圖 4-5-9PE 與 PS 分別交聯 SEBS 後以比例 90/10 共混發泡切面圖(a)5phr (b)10phr	77
圖 4-5-10PE 與 PS 分別交聯 SEBS 後以比例 70/30 共混發泡切面圖(a)5phr (b)10phr	78
圖 4-5-11PE 與 PS 分別交聯 SEBS 後以比例 50/50 共混發泡切面圖(a)5phr (b)10phr	78
圖 4-5-12 PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混發泡之儲存模數圖	81
圖 4-5-13 PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混發泡之損失模數圖	81

圖 4-5-14 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混發泡之儲存模數圖	82
圖 4-5-15 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混發泡之損失模數圖	82
圖 A.500 倍 PE/PS(30/70)純合膠之微觀相行為(1)未蝕刻 (2)蝕刻	89
圖 B.500 倍 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 之微觀相行為(1)50/50(b)30/70	89
圖 C.5000 倍 PE/PS(90/10)添加 0.5phr DCP 之微觀相行為(1)未蝕刻 (b)蝕刻	90
圖 D.5000 倍 PE/PS(90/10)交聯相容劑 SEBS 之微觀相行為(1)5phr (2)10phr	90
圖 E.不同組分 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 發泡結果 (1)90/10(2)70/30(3)50/50	91
圖 F. PE/PS 合膠添加不同份量 SEBS 發泡結果(1)10phr (2)20phr (3)30phr	92
圖 G.不同組分 PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 交聯發泡結果 (1)90/10(2)70/30(3)50/50	93
圖 H.不同組分 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混發泡結果 (1)90/10(2)70/30(3)50/50	94

表目錄

表 4-1-1 PE/PS 合膠對發泡倍率之影響	36
表 4-1-2 PE/PS 合膠之泡孔分析	36
表 4-2-對 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 對發泡倍率之影響	47
表 4-2-2PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 之泡孔分析	47
表 4-3-1 相容劑份量對發泡倍率之影響	56
表 4-3-2 不同相容劑份量之泡孔分析	56
表 4.4-1 PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 對發泡倍率之影響	67
表 4.4-2PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 之泡孔分析	67
表 4-5-1 PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混對發泡倍率之影響 ...	79
表 4-5-2 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混對發泡倍率之影響 .	79
表 4-5-3 PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混之泡孔分析	79
表 4-5-4 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混之泡孔分析	79

第一章緒論

發泡塑膠(Foamed Plastics)是利用添加適當發泡劑，將塑膠加工成多孔性結構之產品，具有隔熱、隔音、防震等用途。為了提高發泡塑料的物理機械性能，可以採用添加劑或是合膠的方式對塑料進行改質。

低密度聚乙烯(LDPE)是一種可以作為發泡材料的聚合物，柔軟且具有韌性，應用性廣泛，但是 PE 發泡受限於成形的機制，當溫度接近熔點，熔體的黏度會急遽下降，會造成剛成形的發泡體的塌陷。

因此本研究中嘗試使用 PS 進行合膠改質，由於 PS 和 PE 兩者分子結構差異大，導致相容性不佳，所以我們嘗試加入苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)來改善相容性的問題，觀察 PS 的比例對於發泡的影響，並討論相容性對發泡的影響，另外嘗試加入交聯劑使聚合物產生網狀結構，目的是提升發泡體的結構與機械強度。

第二章文獻回顧

2.1.1 聚合物發泡

發泡塑膠是利用添加適當發泡劑，將塑膠加工成多孔性結構之產品。發泡塑膠具有相當多優異的性能，如下[2]：

- (1) 密度小：塑料中有大量的氣泡，使密度大幅的下降，具有質輕的特性。
- (2) 耐衝擊性：發泡體在受到衝擊時，泡孔中的氣體會因為受力而壓縮，藉以抵銷衝擊的能量，表現出優異的減震緩衝能力，因而常用於電子、食品、化妝品、等包裝上。
- (3) 隔熱性能好：由於塑料中含有大量的氣泡，氣體的熱導率相較於塑膠低一個數量級，所以發泡塑膠的熱導率相對較低。另外，泡孔具有防止空氣對流的作用，有利提升發泡塑膠的隔熱性。
- (4) 隔音效果好：當聲波接觸到泡孔時，泡孔會壓縮並吸收聲波的能量，使聲波不能反射傳遞。
- (5) 比強度高：比強度是指材料強度與密度的比值，發泡塑膠的密度相對一般塑膠低，因此強度也相對較高。

發泡塑膠在分類上相當多樣；常見的分類方法有以下三種：

(1) 依據硬度區分：分為軟質、半硬質、硬質 3 種，主要分類

依據是在 23°C 及 50% 的相對溼度下其彈性模量的值而定。

(2) 依據密度區分[2]：

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{低發泡：密度大於 } 0.4 \text{ g/cm}^3 \text{，發泡倍率小於 } 1.5 \text{ 倍} \\ \text{中發泡：密度介於 } 0.1 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3 \text{，發泡倍率小於 } 1.5 \sim 9.0 \text{ 倍} \\ \text{高發泡：密度小於 } 0.1 \text{ g/cm}^3 \text{，發泡倍率大於 } 9 \text{ 倍} \end{array} \right.$$

另外還有依據泡孔的結構作區分，可分為開孔發泡材料及閉孔發泡材料，所謂開孔發泡材料(圖 2-2-1a)即為材料中所含的泡孔互相連通，泡體中的氣相即為連續相，可互相流通於泡孔之間，具有較好的吸音、緩衝的性能；閉孔發泡材料(圖 2-2-1b)的每個泡孔是獨立的，均勻分布在發泡材料中，互不連通，具有較好的隔熱性與防水性[2]。

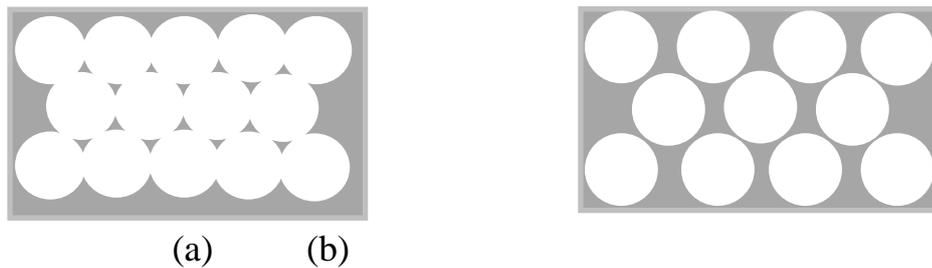


圖 2-2-1 泡孔結構示意圖 (a)開孔結構 (b)閉孔結構[1]

2.1.2 聚乙烯

聚乙烯(Polyethylene, PE), 根據製備方法的不同, 可分為低密度聚乙烯(Low Density Polyethylene, LDPE)、高密度聚乙烯(High Density Polyethylene, HDPE), 他們的分子結構和性能都不同。聚乙烯屬於結晶性聚合物, 當溫度接近熔點, 熔體的黏度會急遽下降, 不利發泡成型, 因此在發泡過程中為保持泡孔結構, 熔體必須保持一定黏彈性, 文獻中常提到, 加入各種添加劑以提升熔體的黏彈性。[6]

2.1.3 聚苯乙烯

聚苯乙烯 (polystyrene, 簡稱 PS), 屬於非結晶型高分子, 其製品具有極高的透明度, 透光率可達 90% 以上, 電絕緣性能好, 易著色, 加工流動性好, 剛性好及耐化學腐蝕性好, 具有較高的穩定性。

泡性聚苯乙烯(Expandable Polystyrene, EPS), 俗稱保麗龍, 是利用懸浮聚合的 PS 粒子加入正戊烷製成的材料。具有閉孔結構, 吸水性小, 良好的介電性質, 隔熱性質佳等優點, 是目前使用於發泡的材料之一, 常用於建築材料、包裝材料等方面。

2.1.4 高抗衝聚苯乙烯

高抗衝聚苯乙烯(High Impact Polystyrene, HIPS), 是在聚苯乙烯

中添加聚丁二烯顆粒進行改質而製成的產品，是由橡膠相和連續的聚苯乙烯相構成的兩相體系。透過接枝的方式把聚苯乙烯和橡膠顆粒連接在一起，當受到衝擊時，裂痕擴展的尖端應力會被相對柔軟的橡膠顆粒釋放掉。因此裂痕的擴展受到阻礙，抗衝擊性比聚苯乙烯還高。

2.2 常見的發泡成型方法

在工業上常見的發泡技術有擠出發泡、射出發泡、模壓發泡、和澆鑄發泡。其中擠出發泡是最主要的發泡成型方式。隨著聚合物加工的技術和應用領域的提升，發泡技術發展得更完全，新的發泡材料也因應需求而出現。

在這個趨勢下，也發展出新的發泡技術，其中主要有微孔發泡技術、超微孔發泡技術、結構發泡以及動態釋壓和冷卻(DDC)等技術。

2.3 發泡劑的種類

任何物質如能在某一特定的情況下體積變大，即可用作發泡劑。依據發泡過程中產生氣體的方式不同，一般分為物理發泡劑及化學發泡劑，以下針對兩種發泡劑作較詳細的介紹：

1. 物理發泡劑：

物理發泡劑又稱揮發性發泡劑，一般包含惰性壓縮氣體、可溶於基材的低沸點液體。或易昇華的固體。當含有低沸點發泡劑的基材受熱時，此時發泡劑會產生大量氣體，使基材發泡。在這過程中，發泡劑僅是物理型態發生改變，化學組成不變，如戊烷、己烷等；而惰性壓縮氣體發泡即為在壓力下氣體被基材所吸收，而到常壓下時膨脹，使基材發泡，如氮氣、二氧化碳等。

一般而言，理想的物理發泡劑有以下幾點要求[3]：

- (1) 無臭及無毒，否則工作工人的健康會發生問題。
- (2) 不燃燒及無腐蝕性。
- (3) 不影響塑膠的性質。
- (4) 在氣體狀態時不會起化學反應，也不會受熱分解。
- (5) 在改變物理形狀時所需要的能量低，以液體變為氣體為例，液體的氣化熱要低。

(6) 分子量低，這是特指由液體變為氣體的發泡劑而言，克分子量一定時，氣化後的體積是一定的，選用分子量低的發泡劑即是希望能較經濟的使用發泡劑。

2. 化學發泡劑：

化學發泡劑通常具有粉狀的熱分解型發泡劑，能夠均勻的分散在基材中，在加工溫度下迅速分解，產生大量氣體使其發泡。化學發泡劑依據結構的不同可以分為無機發泡劑及有機發泡劑；常用的無機發泡劑為碳酸氫鈉、碳酸銨、亞硝酸銨等，其中碳酸氫鹽類較安全，效果較好，產生的氣體為二氧化碳。而有機發泡劑種類非常多，主要特徵為在基材中分散性佳，分解溫度範圍較窄，以釋放氮氣為主，如二偶氮氨基苯(DAB)、偶氮二甲醯胺(AC)等。

一般而言，化學發泡劑有以下幾點要求[3]：

- (1) 發泡劑需在某一狹小的溫度範圍內分解，分解的速度要快且不會爆炸。
- (2) 發泡劑的分解溫度要在塑膠的軟化溫度以上(否則即無法將發泡劑均勻混入塑膠)即塑膠的分解溫度以下。
- (3) 發泡劑在塑膠中要穩定而且不起化學反應。
- (4) 分解後的剩餘物在塑膠中要無色、無臭、不會滲出。

(5) 同物理發泡劑要求的(1)、(2)及(4)項。

化學發泡劑的優點是發泡效果好，但缺點是價格昂貴，而且在製造過程中會產生不必要的化合物；而物理發泡劑的優點是發泡倍數高、泡體穩定性良好，發泡劑殘留量低，價格相對於化學發泡劑低。

2.4 發泡成型的原理

要製出泡孔均勻細密的泡體，必須先形成大量的氣泡核，因此在發泡成型的初始階段，必須要同時出現大量成核點以及過飽和蒸汽，才能夠形成大量的氣泡核，進而發泡，如果在熔體中能同時出現大量均勻分布的氣泡核，將有利得到泡孔細密均勻的泡體。

發泡成型的四個階段如下[2]：

- (1) 發泡劑必須完全均勻的分散在聚合物內，聚合物通常為液體或熔融態。發泡劑此時在聚合物中可以形成真正的溶液，或是在均勻的分散在聚合物中，形成兩相系統，即形成大量的發泡核。
- (2) 大量的氣泡成型後，系統轉變成一個氣體分散在液體中的狀態。文獻中提出在聚合物中加入成核劑，可以促進大量小氣泡形成。
- (3) 最初形成的泡孔不斷在膨脹，這是因為有更多的氣體擴散並

透過聚合物進入了泡孔。如果時間夠長，則單一的泡孔會互相接觸。有些壁孔會開始破裂，就會開始形成更大的泡孔。

(4) 當聚合物黏度增加，泡孔不能再增長時，泡孔就會趨近穩定。

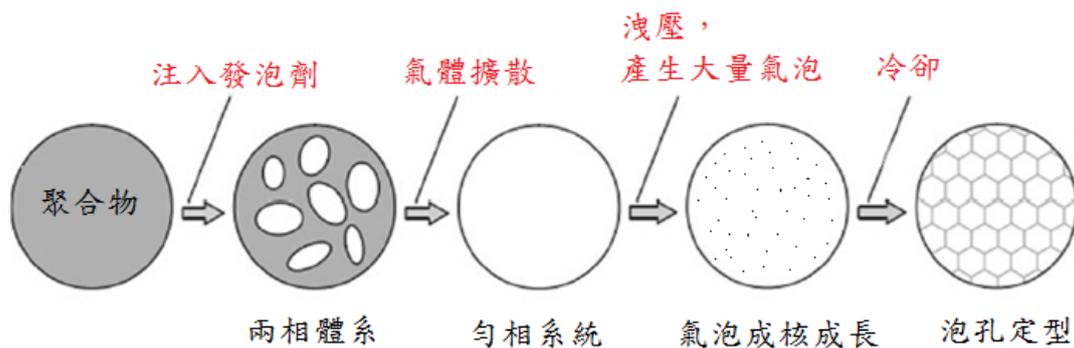


圖 2-4-1 發泡原理示意圖[7]

刑哲等人使用超臨界二氧化碳發泡，研究發泡溫度、發泡壓力對LDPE微孔塑料的影響。研究發現，當發泡溫度升高時，泡孔直徑增大，泡孔密度降低，最佳發泡溫度在100°C左右，溫度過高則容易出現泡孔塌陷；飽和壓力升高則泡孔直徑下降，泡孔密度增大。[8]

2.5 高分子共混改性

高分子共混的定義為兩種或兩種以上的聚合物組成。其目的是為了將原聚合物進行改質，加入第二種或以上的聚合物提升使用的範圍及加工性。不相容的聚合物所形成的共混物是一個多相的組成，存在不同相的介面及結構型態，相介面的分離造成共混物的機械性能下降，

甚至會低於原本的聚合物。

結晶性聚合物 LDPE 溫度超過熔點後，熔體黏度急劇下降，在發泡的過程中，就會導致發泡氣體逸散。為了保留氣體，熔體必須在較寬的加工溫度範圍內有一定的黏彈性，而 LDPE 適於發泡加工的溫度範圍非常窄，加工過程不容易控制，因此在發泡時要擴大其加工溫度範圍，一般採用會進行以下幾種方法：與其它聚合物共混發泡、化學交聯或輻射交聯、添加其他加工助劑。

共混是目前普遍用以改善 LDPE 的加工溫度範圍和成品性能的方法。共混會使 LDPE 較容易發泡成型，而且使材料的性能得到提高，目前用於 LDPE 共混發泡的聚合物主要有聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)等。[9]

2.6 共混添加劑及相關文獻

2.6.1 相容劑

絕大多數的聚合物都是不相容的，為了改善相介面與微結構，通常會加入相容劑，藉以降低相介面張力，增進相之間的相互作用。目前常用於 PE/PS 合膠的相容劑為苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene, SEBS)[10]，其結構如圖 2-5-1，是利用 Styrene 相和 PS 相容，利用 Ethylene 與 Butylene 相和 PE 相容，

其次則有 EPDM(Ethylene-Propylene-Diene-Monomer) 、
SBS(Styrene-Butylene-Styrene)等相容劑。

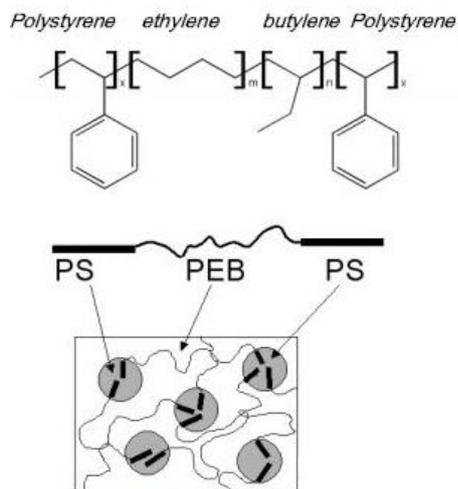


圖 2-5-1 SEBS 結構[10]

Luzinov 等人以 HDPE/PS 進行混鍊，並添加 25wt% SBR，並使用 TEM 進行微觀項行為的觀察，並且敘述在各組份下不同的相行為。圖 2-5-2 為合膠相行為，文獻中提到當 PE/PS 比例在 40/60、50/50、60/40 時，SBR 包覆分散相，形成殼層結構。[11]

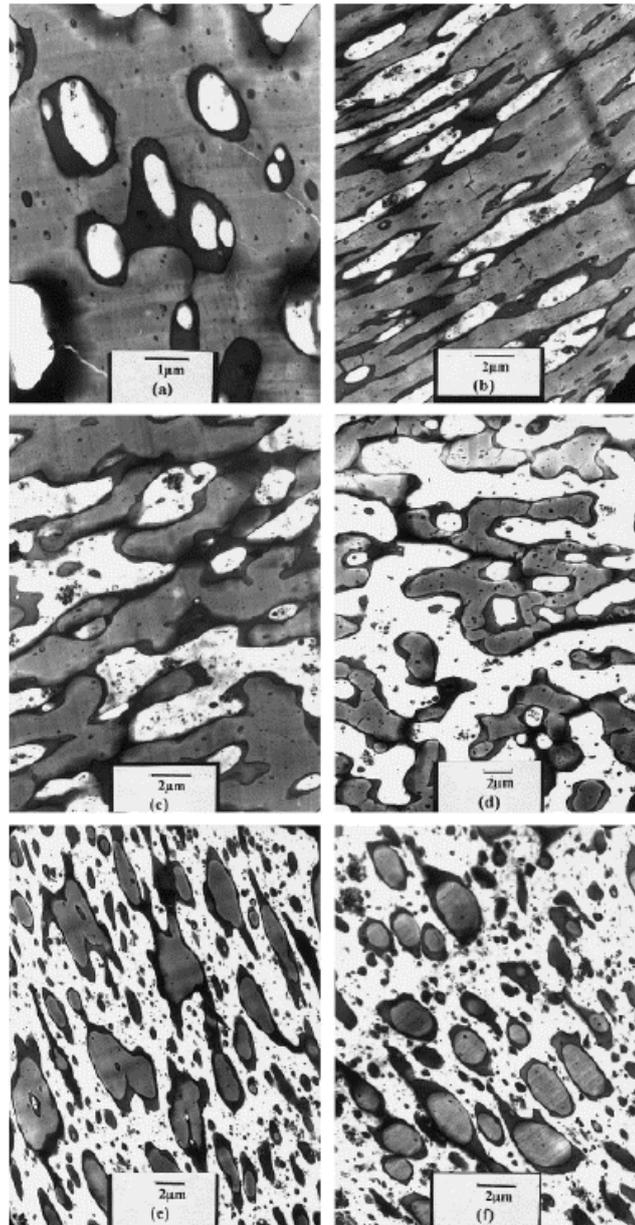


圖 2-5-2TEM micrographs for PS/SBR/PE blends of different PE/PS composition

(wt%) (a) 20/80 (b) 30/70 (c)40/60 (d) 50/50 (e) 70/30 (f) 80/20.

Xu等人進行PS/PE合膠的混鍊之微觀相行為研究，加入相容劑SEBS(G1652)，文獻中選擇四氫呋喃(THF)對PS相進行蝕刻，並在圖2-5-3中觀察到，PE的比例從30變成40，會形成雙連續相；當PE比例大於60，PE會成連續相，PS的顆粒會隨著比例變小[12]。

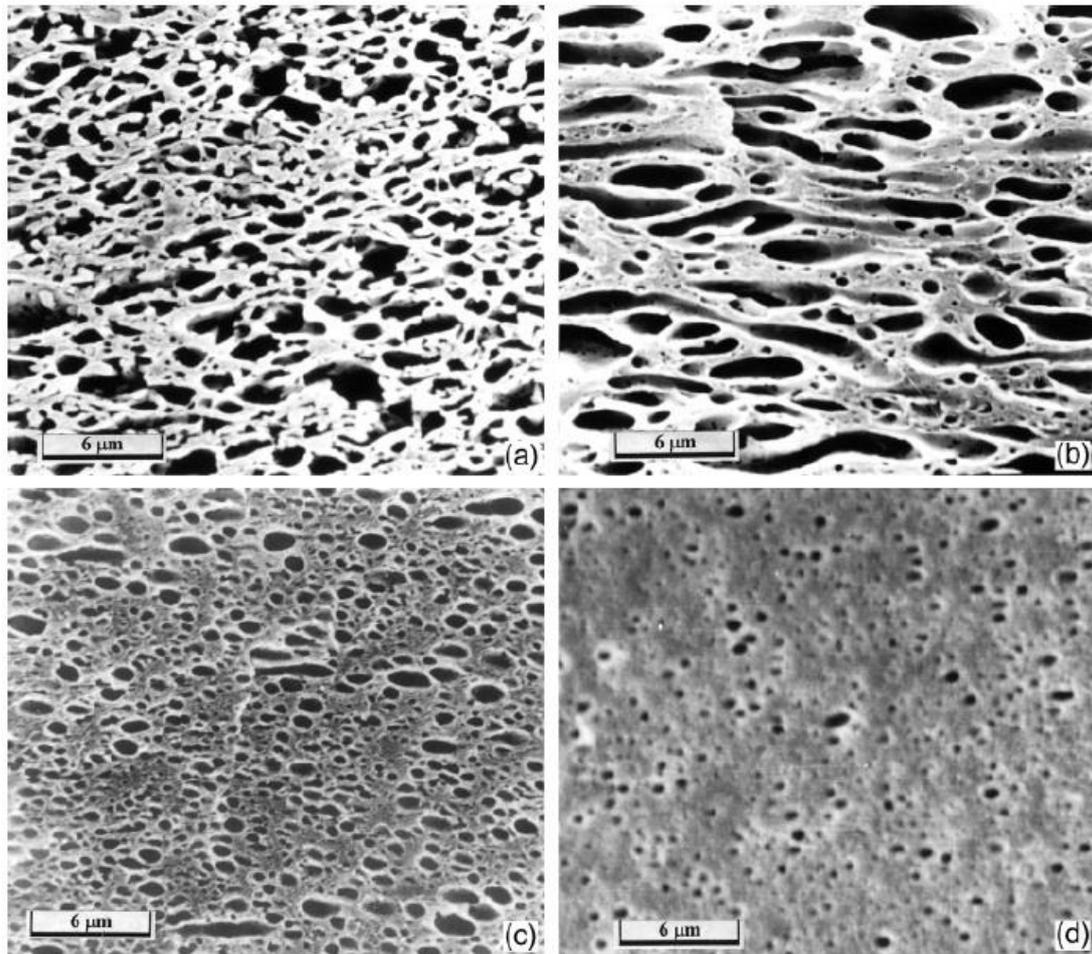


圖 2-5-3 SEM micrographs showing cryofracture surfaces of PS/LDPE blends compatibilized by 10% SEBS after extraction with THF (a) 70/30 (b) 60/40 (c) 40/60 (d) 20/80.

Kunyawut對PE/PS合膠進行退火研究，加入相容劑SEBS(G1651)，並提出增加相容劑量能夠將分散相PS的顆粒縮小，並且分散的均勻。

[13]

Razavi Aghjeh 等人進行 HIPS/HDPE 合膠流變行為與微觀相行為之研究，改變不同比例與相容劑，結果顯示添加 SEBS 會使相縮小，改善兩相間作用力，使兩項的黏合性提升。文獻中提到，SEBS 的增容比於 SBS 來的更有效，這是由於乙烯嵌段的結構使其與合膠

間相容性大幅提升。[15]

2.6.2 填充劑

塑料中添加無機填充劑的目的是為了改變材料的性能以及降低成本，用於發泡的填料的類型有很多，常見的填充劑有玻璃纖維、碳酸鈣、碳黑、矽酸鹽，還有較新型的奈米碳酸鈣[4]。文獻中常用填充劑來增加發泡材料的機械強度，例如加入奈米碳酸鈣，由於易分散且相容性佳，可以提升產品的性能及安定性[4]。

2.6.3 交聯劑

交聯劑是一種能在線型分子間起架橋作用，使多個線型分子相互鍵合交聯成網狀結構，從而改變聚合物的機械性質、流變性質。文獻中提到，在 PE 中添加交聯劑，目的是希望藉由交聯產生的網狀結構，來改善 PE 在發泡後容易塌陷的缺點[6]。

常見用於聚烷烴的交聯劑有過氧化二異丙苯(Dicumyl peroxide, DCP)、二叔丁基過氧化物(Di-Tert-Butylphenol, DTBP)，或是使用輻射處理。圖 2-5-4 為高分子添加 DCP 進行交聯反應，藉由自由基反應讓高分子鏈間產生新的鍵結，形成網狀結構。

而交聯劑的劑量也容易對發泡產生影響，以常見的交聯劑 DCP 為例，當 DCP 含量過少時，交聯的程度過低，熔體強度低，發泡產生的氣

體無法停留在發泡體內，而導致發泡倍率降低；當交聯劑含量過大時，則會過度交聯，不能充分膨脹，難以提高發泡倍率。

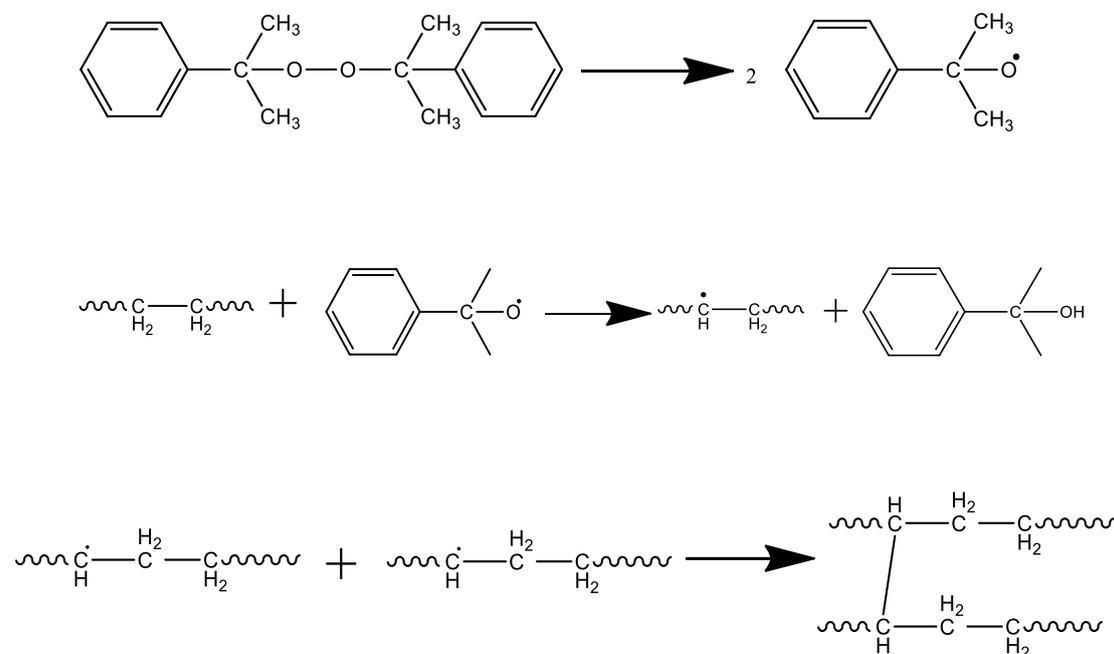


圖 2-5-4 高分子添加 DCP 交聯反應示意圖

陳思等人進行交聯低密度聚乙烯之研究，改變交聯劑過氧化二異丙苯 (DCP) 的比例進行改質，文獻中提到發泡倍率會隨著 DCP 的含量增加先增大後減小，當 DCP 的添加量達 0.4phr，發泡劑偶氮二甲醯胺 (Azodicarbonamide, ADC) 含量 1phr，則發泡倍率會達到 10 倍。[15]

Zakaria 等人研究了交聯劑濃度、發泡劑濃度和溫度對 LDPE 泡沫塑料的結構和力學性能的影響。結果顯示，當交聯劑的用量增加時，發泡體的密度變大，膠化的比例也跟著提升；當發泡劑偶氮二甲醯胺 (ADC) 的用量和發泡溫度都提高時，發泡體的密度、膠化的比例都下

降；當DCP的用量和發泡溫度都提高時，泡孔尺寸降低；當DCP、ADC的用量和溫度同時提高時，發泡體的吸收衝擊能下降，這代表交聯劑會使LDPE交聯，發泡體的膠化的比例增加，泡孔密度也會增加，但由於發泡體的網狀結構強度較高，導致分子鏈間的彈性較差，會造成泡孔尺寸減小。[16]

Wang等人進行兩步驟交聯PE/PS合膠之研究，以不同的交聯方式，進行合膠機械強度的討論。文獻中提到加入相容劑後再加入交聯劑進行混鍊，可以讓合膠的機械性質大幅的提升。交聯劑量會提升合膠的機械性質，但是過量的交聯劑會造成過度的交聯，在文獻中提到DCP的添加量達5phr時，對於機械性質的提升是最顯著的，為混鍊時的最適濃度。圖2-5.2-5是合膠衝擊斷面的微觀相行為圖，由觀察(a)、(b)兩圖的分散相PE具有不同的形態，文獻中提到(b)部分可能是因為在交聯過後，PE不容易因為衝擊而產生變形而造成的結果。(c)圖中可以得知，添加相容劑能有效的使分散相變得更小，進一步證明相容劑是能有效改善兩相間的作用力。而在(d)圖中，可以觀察到經由交聯相容劑的合膠，在斷面上有明顯的拉扯痕跡，這證明合膠的強度明顯的提升。[17]

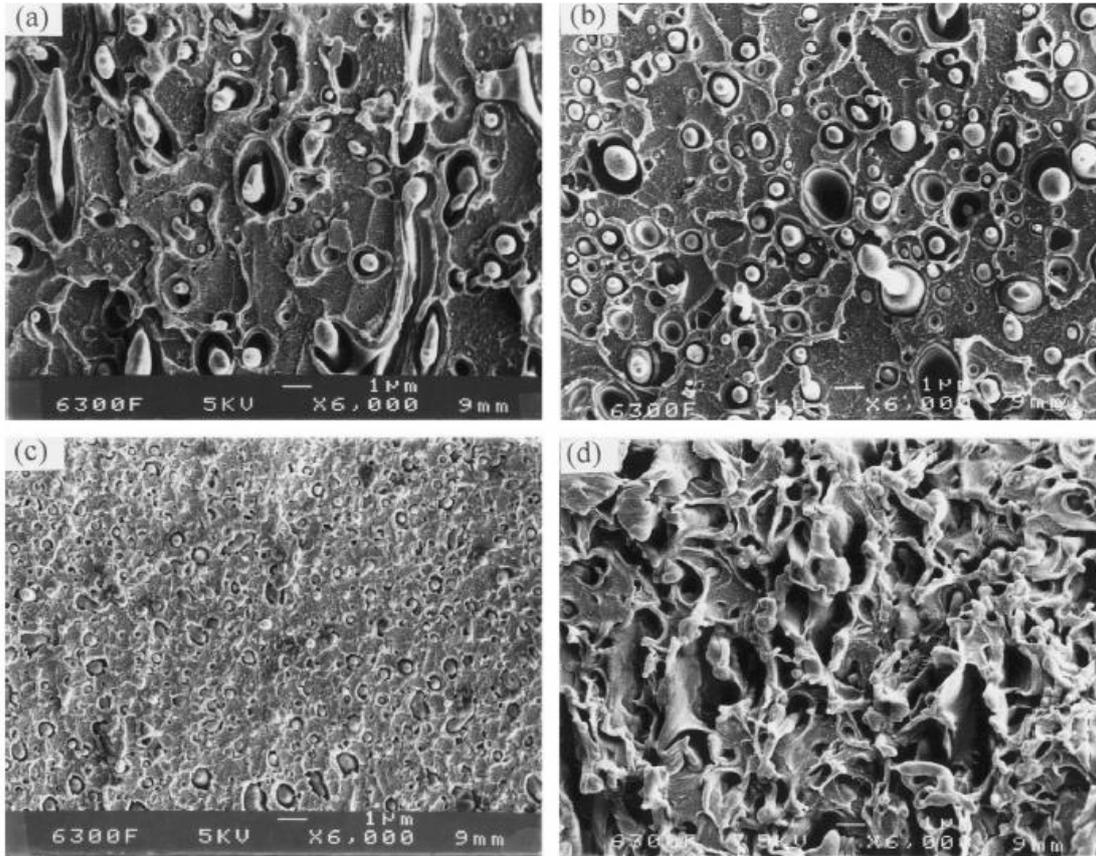


圖 2-5-5 PE/PS(20/80)合膠材料之微觀相行為(a)未改質 (b)添加 0.05 wt%DCP 交聯(c)添加 10 wt%SBS 改質 (d)SBS 改質加 DCP 交聯

第三章實驗方法

3.1 實驗藥品

本實驗所使用的藥品如下：

1. 低密度聚乙烯(Low Density Polyethylene，LDPE)

型號：LD165BW1

密度：0.922

供應商：ExxonMobil

2. 高抗衝聚苯乙烯(High Impact Polystyrene，HIPS)

型號：D6007

密度：1.03

供應商：ASTOR

3. 苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(Styrene – Ethylene –

Butylene – Styrene，SEBS)

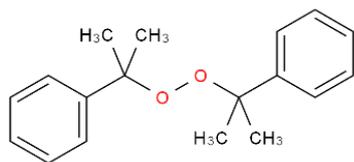
型號：G1651H

供應商：Kraton

4. 正戊烷(n-pentane)

供應商：TEDIA，HPLC 級

5. 過氧化二異丙苯(Dicumyl Peroxide, DCP)



供應商：Acros

6. 四氫呋喃(Tetrahydrofuran, THF)



供應商：Avantor

3.2 實驗儀器

本節介紹實驗所使用的實驗器材，針對實驗的部分主要分為四大類，分別為混鍊設備、樣品處理設備、發泡設備及性質測試設備。

3.2.1 混鍊設備

(1) 塑譜儀

製造廠商：Brabender®GmbH & Co

型號：Plastograph®E

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

3.2.2 樣品處理設備

(1) 熱風循環高溫烘箱

製造廠商：RISEN

型號：0261

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

(2) 熱壓機

製造廠商：高鐵精機

型號：GT-7014-30C

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

3.2.3 發泡設備

(1) 恆溫水槽

儀器商：雷伯斯

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

(2) 發泡模具

製造廠商：聖傑企業社

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

3.2.4 性質檢測設備

(1) 動態機械分析儀(DMA)

製造廠商：Perkin-Elmer

型號：7e

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

(2) 熱場發射掃描式顯微鏡(Thermal type Field Emission Scanning

Electron Microscope , TFSEM)

製造廠商：JEOL

型號：JSM7000F

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

(3) 電子比重計

型號：SD-120L

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

3.3 實驗方法

3.3.1 合膠的製備

將欲混鍊的材料，置於70°C的烘箱中 12hr，利用塑譜儀將材料進行混鍊。塑譜儀的操作溫度為220°C，螺桿轉速為60rpm，混鍊時間為10 分鐘。

本實驗的合膠材料分為四部分，以下是混鍊的過程：

- A. PE/PS：將 PE 與 PS 置入塑譜儀中進行混鍊。
- B. PE/SEBS/PS：將 PE 與 PS 置入塑譜儀中進行混鍊，待 Torque 穩定後，將 SEBS 加入。
- C. PE /DCP/ PS：將 PE 與 PS 置入塑譜儀中進行混鍊，待 Torque 穩定後，將 DCP 加入，使 PE 與 PS 產生交聯的結構。
- D. PE /DCP/ SEBS+PS /DCP/ SEBS：先將 PE(PS)與 SEBS 置入塑譜儀中進行交聯後，再將經過交聯的材料，按照不同比例進行混鍊。

3.3.2 製備發泡片

將混鍊完成的合膠置入厚度為 1.0mm，直徑 25.8mm 的模具中，在220°C下用熱壓機熱壓 10 分鐘，冷卻至室溫取出。

3.3.3 發泡實驗

在此實驗中，我們將熱壓機所製備的圓形試片置入模具中進行沸水發泡實驗，在本實驗中我們選用戊烷作為發泡劑，由圖 3-3-1 中我們可以得到戊烷在 100°C 下的蒸氣壓為 4000mm-Hg 約為 5 atm。

由此壓力下，計算可以使氣液相共存的添加量，並且達到發泡的效果。

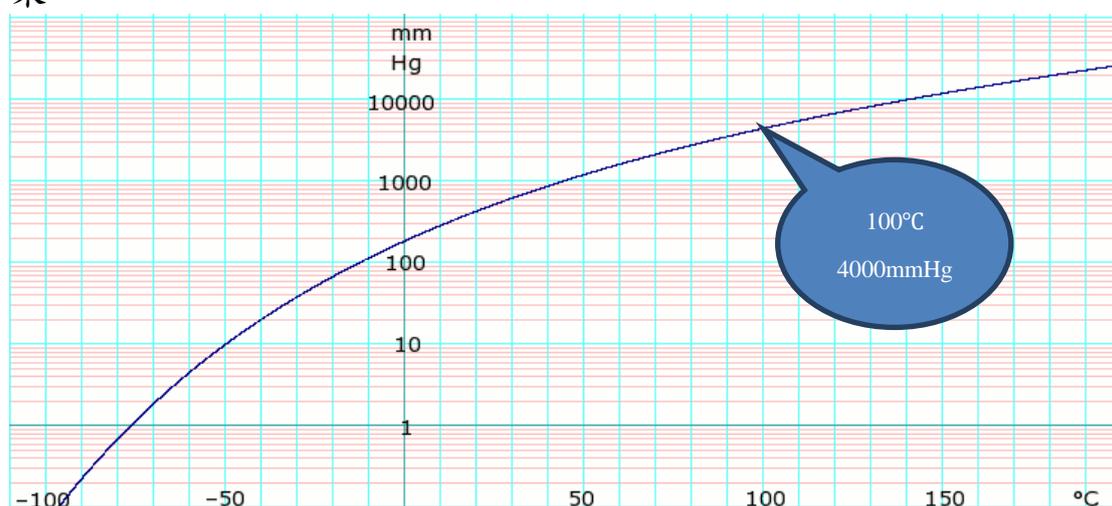


圖 3-3-1 log10 of n-pentane vapor pressure[18]

以下為本實驗步驟：

- (1) 在模具(如圖 3-3-2 所示)中添加戊烷 2ml，然後將模具鎖緊，並關上閘門，置入 100°C 的恆溫水槽。
- (2) 加熱 1 小時後打開模具上的閘，使模具洩壓，得到發泡製品。
- (3) 發泡結束後，將成品置於 70°C 的烘箱中 12hr 進行熟化。

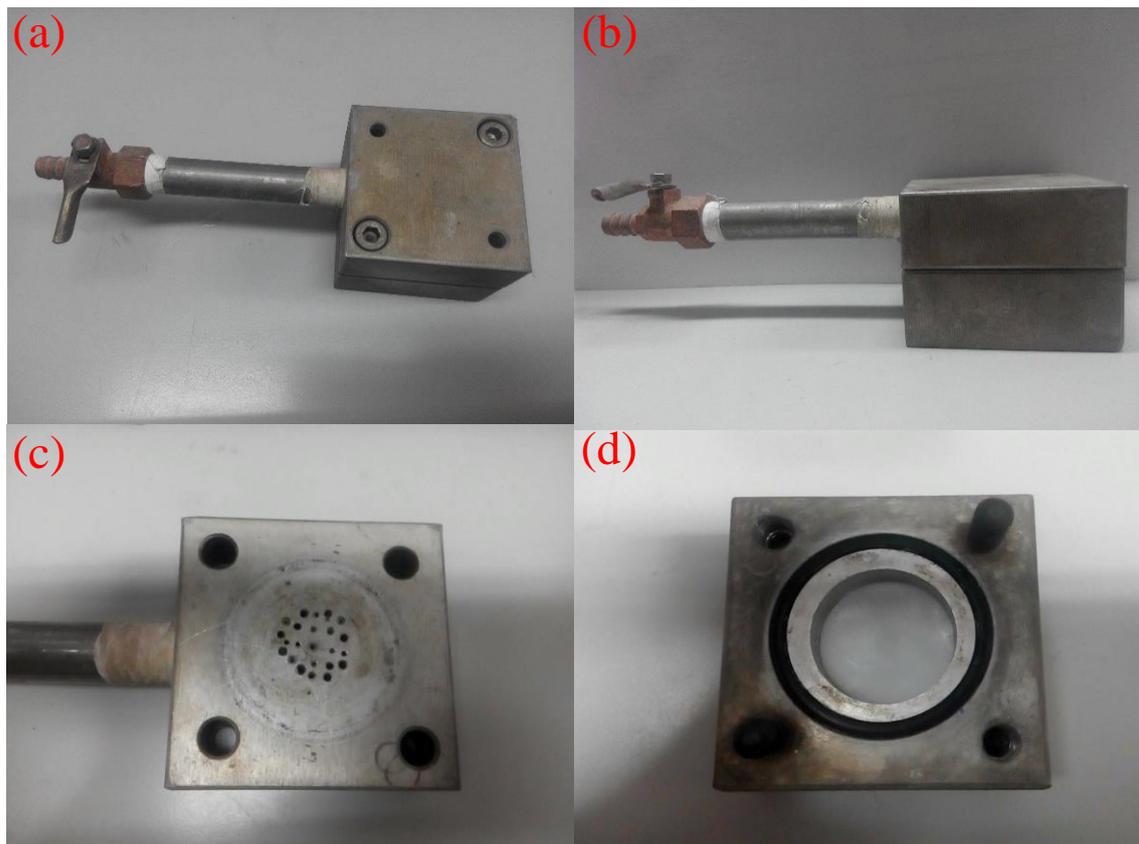


圖 3-3-2 發泡模具圖(a)俯視(b)側視(c)上蓋(d)底座

3.3.4 微觀相行為分析

在微觀相行為分析中，我們會利用掃描式電子顯微鏡(SEM)進行觀察。進行分析的樣品是經由熱壓退火後，浸泡於液態氮中一段時間，將試片取出後敲碎，可得試片的冷凍斷面。將樣品至於真空鍍金機上鍍上一層白金，將樣品利用碳膠帶固定於載台上，將載台送入儀器中，進行分析。

3.3.5 動態黏度分析

在動態黏度分析中，我們使用三點撓曲(3-Point Bending)的探針進

行測試，樣品分為發泡前與發泡後，主要的條件如下：

1. 發泡前：振幅 $5\mu\text{m}$ ，頻率 1Hz，升溫速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。
2. 發泡後：振幅 $80\mu\text{m}$ ，頻率 1Hz，升溫速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

在儀器操作的限制下，操作溫度必須在 PE 的 T_m 以下，因此本實驗的升溫條件選擇 $25^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 。

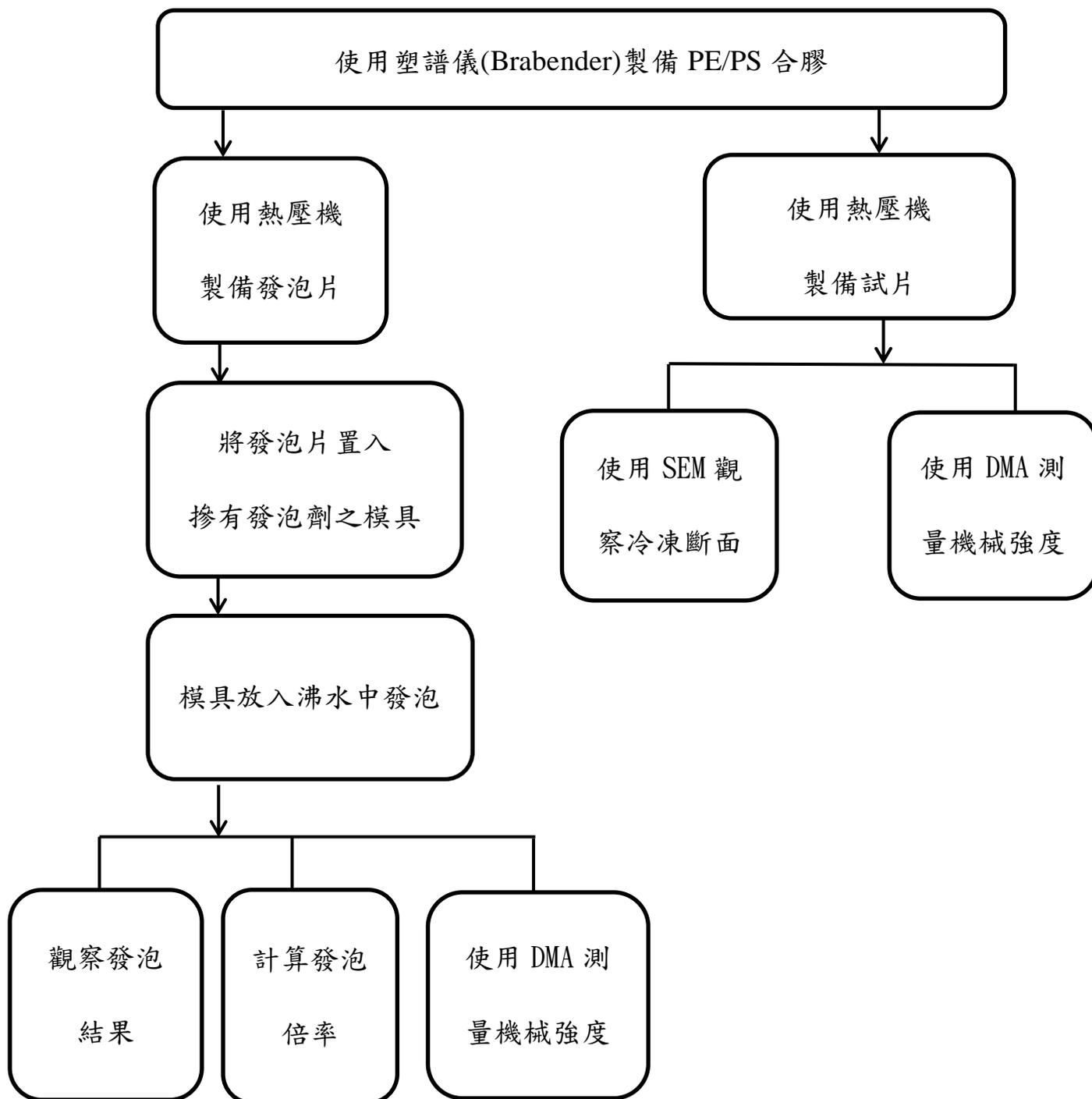
3.3.6 發泡倍率分析

在本分析中，我們使用電子比重計測量合膠在發泡前與發泡後的密度，利用阿基米德原理可以測得樣品的密度。測試前必須先將樣品至於烘箱中，去除水氣後進行測量，以避免實驗誤差。

3.3.7 發泡泡孔分析

在本分析中，我們會將發泡體進行裁切，並藉由數位相機進行拍攝。這個分析方法僅能計算最小孔徑約 0.1mm ，因此小於 1mm 的泡孔無法直觀辨識，進行分析。因此藉由影像分析軟體 Image J，進行泡孔個數的計算與量測。

3.4 實驗流程



第四章結果與討論

本研究中進行 LDPE 的合膠改質發泡，希望藉由合膠的方式改善 PE 發泡後易塌陷的缺點，提升發泡體的機械性質。本研究主要分為未改質、添加相容劑 SEBS、DCP 簡單交聯、先與相容劑交聯再依比例混練，並探討在各系統下不同組分對發泡的影響，針對發泡的型態與倍率進行分析：

4.1 未改質之 PE/PS 合膠

4.1.1 微觀相行為分析

圖 4-1-1(a)為 PE/PS(90/10)合膠之微觀相行為未蝕刻的冷凍斷面結果，由圖上可以觀察到在未蝕刻的情況下，並不容易分辨分散相 PS，經過蝕刻後，在圖 4-1-1(b)上有明顯的顆粒相，經蝕刻後的孔洞大約 1~3 μm ，少部分分散的大顆粒相大約為 5~10 μm 。

圖 4-1-2(a)為 PE/PS(70/30)合膠之微觀相行為未蝕刻的冷凍斷面結果，在圖上能夠清楚地觀察到兩種不同的相行為存在，這表示兩相之間的相容性很差。另外，可以觀察到顆粒相明顯的增加，粒徑也有變大的趨勢，應是 PS 的比例提升所造帶來的結果；經過蝕刻後，在

圖 4-1-2(b)上可以觀察到孔洞的分布，相較於圖 4-1-1(b)孔洞的尺寸變大，大約為 3~5 μm ，部分分散的大顆粒相大約為 10~15 μm 。

圖 4-1-3(a)為 PE/PS(50/50)合膠之微觀相行為未蝕刻的冷凍斷面結果，圖上可以觀察到是一雙連續相，兩相之間介面有分離的行為，這表示兩聚合物之間的黏合力極差，造成這個現象的原因是 PE 與 PS 分子結構差異所造成的不相容性。

圖 4-1-4(a)為 PE/PS(30/70)合膠之微觀相行為未蝕刻的冷凍斷面結果，由圖上可以觀察到相尺寸變大，因此在倍率 1000X 並不容易觀察其相，在附錄圖 A 中倍率 500X 下可以觀察到相行為依然保有雙連續相。在未蝕刻的情況下，僅能觀察有兩相的存在，並無法分辨其相分布，由蝕刻結果圖 4-1-4(b)中，我們可以判斷較光滑的相是 PE 相，另一較粗糙的相為 PS 相，同時可以觀察到當粗糙相蝕刻後，PE 相呈現枝狀的結構。

圖 4-1-5 為 PE/PS(10/90)合膠之微觀相行為，由於連續相是 PS，不容易做蝕刻相行為分析，但是由圖上可以觀察到 PE 呈分散相時，顆粒相對來說較大，分布幾乎在 10 μm 左右。

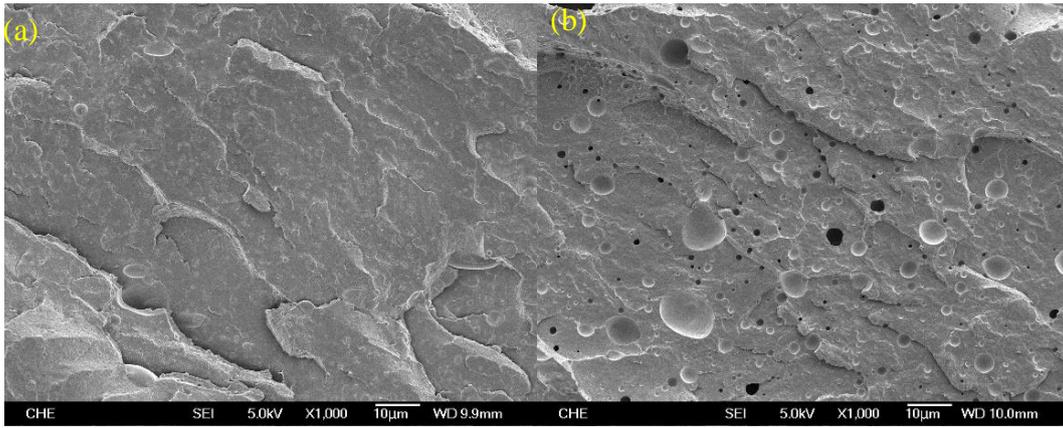


圖 4-1-1 PE/PS(90/10)合膠之微觀相行為(a)未蝕刻 (b)蝕刻

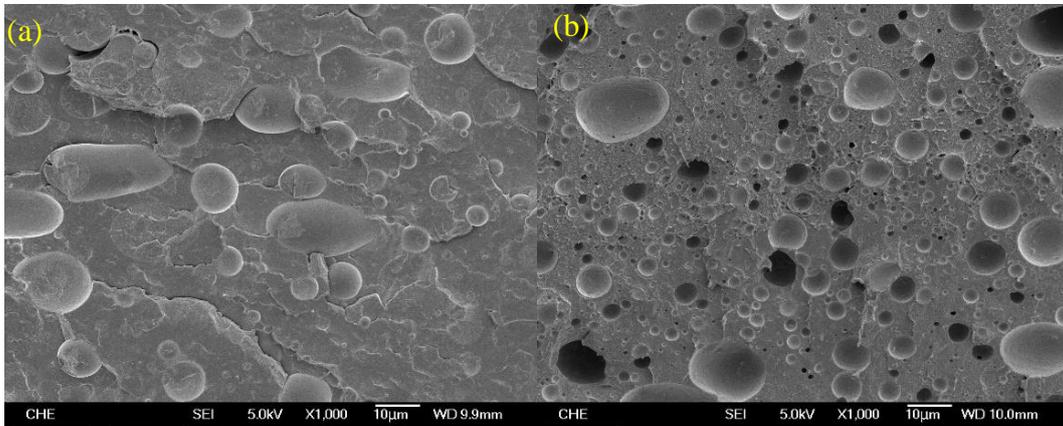


圖 4-1-2 PE/PS(70/30)合膠之微觀相行為(a)未蝕刻(b)蝕刻

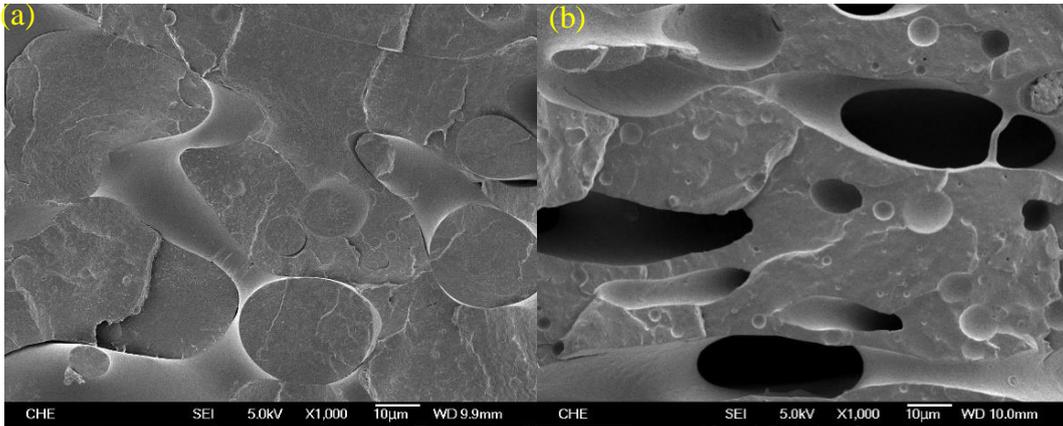


圖 4-1-3PE/PS(50/50)合膠之微觀相行為(a)未蝕刻(b)蝕刻

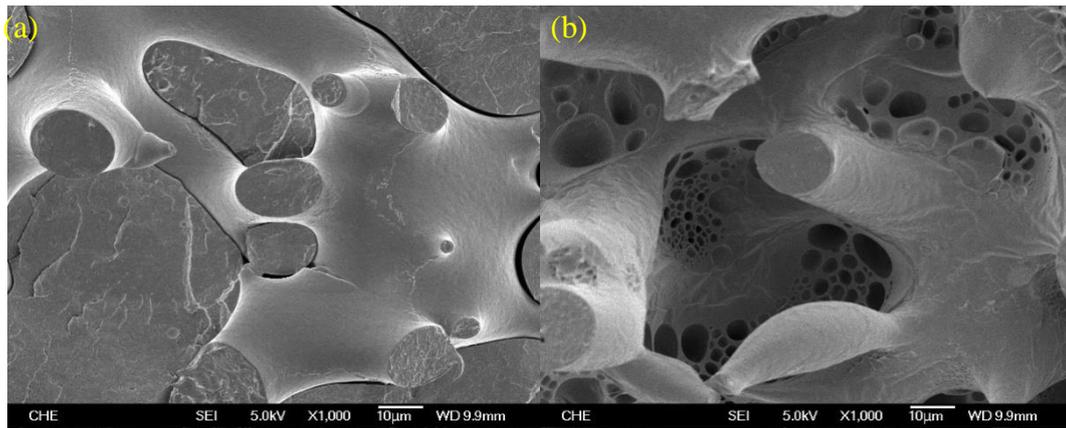


圖 4-1-4PE/PS(30/70)合膠之微觀相行為(a)未蝕刻(b)蝕刻

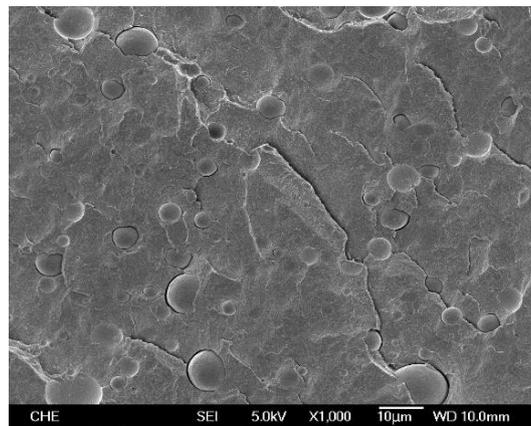


圖 4-1-5 PE/PS(10/90)合膠之微觀相行為(1000X)

4.1.2 動態機械分析

圖 4-1-6 為 PE/PS 合膠之儲存模數圖，黑色線段為純料 PE 的儲存模數，圖上可以觀察到儲存模數會隨著溫度的上升而降低，此結果乃因溫度在 PE 的 T_g 以上，PE 逐漸隨著溫度上升而軟化，導致模數的下降；天藍色線段為純料 PS 的儲存模數，可以發現 PS 在升溫的過程中，儲存模數的變化量很小，這是因為我們測量的溫度範圍，在其 T_g 以下，高分子在玻璃態下幾乎不會運動，所以模數變化很小，呈現剛性。

由圖 4-1-6 上 PE 比例佔 70wt% 以上的綠色線段以及紅色線段，可以觀察到儲存模數會隨著 PS 的比例增加有明顯的提升，但是 PE 仍然是比例較高的連續相，因此儲存模數仍會有較為明顯的下降；50/50 的橘色線段上可以觀察到儲存模數下降的幅度漸緩，推測當 PE/PS 比例達到 50/50，PS 成為連續相會有效的改善 PE 在高溫下模數大幅下降的問題。

圖 4-1-6 上 PE/PS=30/70 的藍色線段可以觀察到模數隨著溫度的變化量減為更小，但由於仍然佔有部分的 PE，因此在整體的模數，相較於 PS 較低。

圖 4-1-7 為 PE/PS 合膠之損失模數圖，我們觀察到 PE 比例佔 70wt% 以上的黑色、紅色、綠色線段的損失模數，隨著 PE 比例減少而上升，隨著溫度上升而下降，溫度上升會使分子間的運動加劇，分子鏈間的纏結會逐漸解開，分子鏈間互相影響的程度變小，造成模數的下降；橘色線段上可以觀察到損失模數有拉平的趨勢；由藍色線段以及粉紅色線段觀察到，隨著 PS 比例增加損失模數有增加的上升的趨勢，當升溫越接近 PS 的 T_g ，分子鏈開始運動，損失模數也跟著溫度拉高，但是相較純料 PS 損失模數上升的幅度卻較低，可能因為是分散相 PE 在高溫時，接近熔融溫度會模數會下降，因此拉低損失模數的上升幅度。

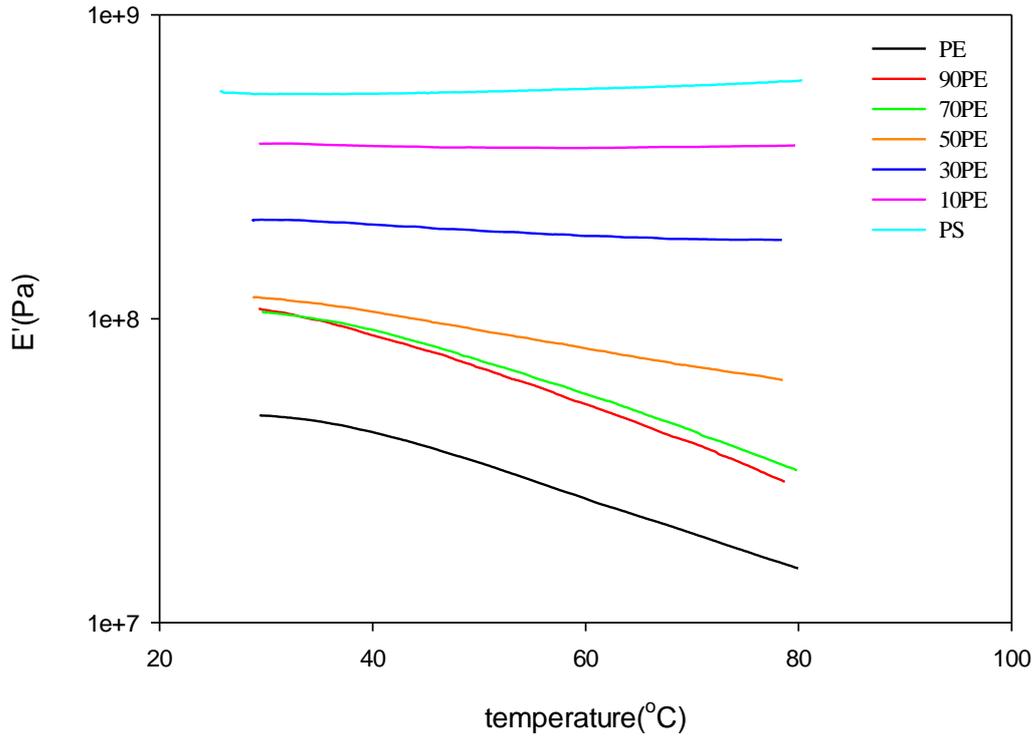


圖 4-1-6 PE/PS 合膠之儲存模數圖

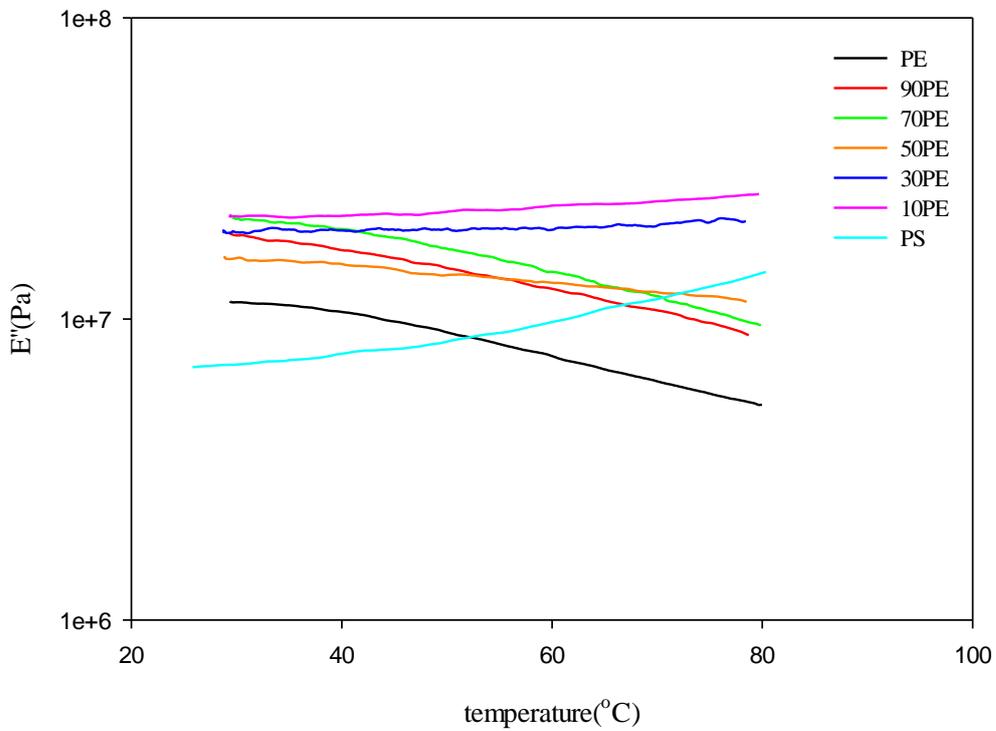


圖 4-1-7 PE/PS 合膠之損失模數圖

4.1.3 發泡泡孔分析

表 4-1-1 為 PE/PS 合膠對發泡倍率之影響，由表中我們可以觀察到當 PS 的比例越高，合膠的密度就會越高，而發泡後密度受到實驗模具的限制，致使發泡倍率固定在 13 倍左右，但是 PS 的比例若增加，可以觀察到發泡倍率有些微的提升，這表示 PS 比例仍會影響最後發泡的結果。

圖 4-1-8 為 PE/PS 合膠發泡切面圖，基本上泡孔分布皆不均勻，(a)PE/PS=100/0、(b)PE/PS=90/10 以及(c)PE/PS=70/30 三圖的泡孔尺寸較大；當比例 50/50 時，(d)圖上可以觀察到泡孔分散的較為均勻；在高 PS 比例下，(c)、(d)、(e)圖的泡孔有略為變大的趨勢，但相較於 PE 較多時，泡孔分布較為均勻。

表 4-1-2 為 PE/PS 合膠之泡孔分析，表中可以觀察到孔徑大小會隨著 PE 比例下降而減小；泡孔密度為單位面積下所計算出的泡孔數，由表上可以看出，當比例達 50/50 時，泡孔密度是最大，泡孔分布較為均勻。

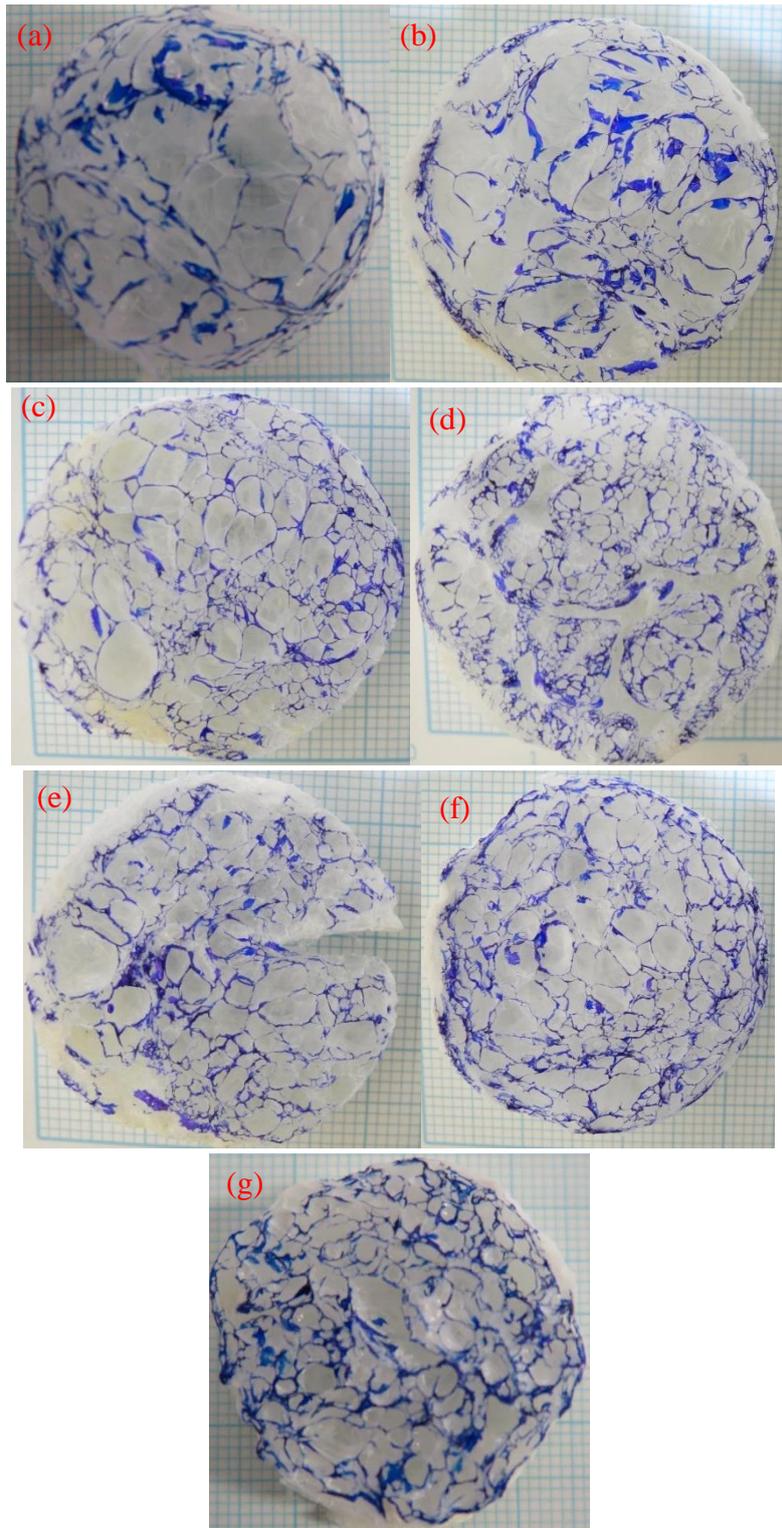


圖 4-1-8PE/PS 合膠發泡切面圖

(a)100/0(b)90/10(c)70/30(d)50/50(e)30/70(f)10/90(g)0/100

表 4-1-1 PE/PS 合膠對發泡倍率之影響

PE/PS	發泡前密度	發泡後密度	發泡倍率
100/0	0.922	0.075	13.1
90/10	0.9157	0.0683	13.4
70/30	0.9389	0.0702	13.4
50/50	0.9491	0.0688	13.8
30/70	0.9747	0.0706	13.8
10/90	1.0186	0.0731	13.9
0/100	1.03	0.0724	14.2

表 4-1-2 PE/PS 合膠之泡孔分析

PE/PS	泡孔數 (個)	泡孔密度 (個/cm ²)	最小孔徑 (mm)	最大孔徑 (mm)
100/0	88	10.9	0.798	8.023
90/10	140	17.4	0.424	10.126
70/30	222	27.6	0.215	7.007
50/50	255	31.7	0.192	2.81
30/70	183	22.8	0.563	7.26
10/90	215	26.7	0.593	5.139
0/100	190	23.6	0.348	4.102

4.1.4 發泡體之動態機械分析

圖 4-1-9 為 PE/PS 合膠發泡之儲存模數圖，由圖中可以看到 PS 發泡後的機械性質仍然居高，且模數在升溫過程中，並無太大的變化，由此得知當 PS 比例高時，儲存模數在升溫過程中較為穩定，而當 PE 比例高時，則會隨溫度上升呈下降的趨勢，這是因為 PE 仍會因為接近 T_m ，而使發泡體軟化。在比例 50/50 的藍色線段上，我們觀察到升溫過程中，模數呈現略微下降的趨勢，這表示在此比例下 PS 不足夠撐住結構。

圖 4-1-10 為 PE/PS 合膠發泡之損失模數圖，圖中可以觀察到在高 PE 比例下，模數皆呈下降的趨勢，當高 PS 比例時，則會略為的抬升，這是因為升溫過程中接近 PS 的 T_g 所造成的結果。

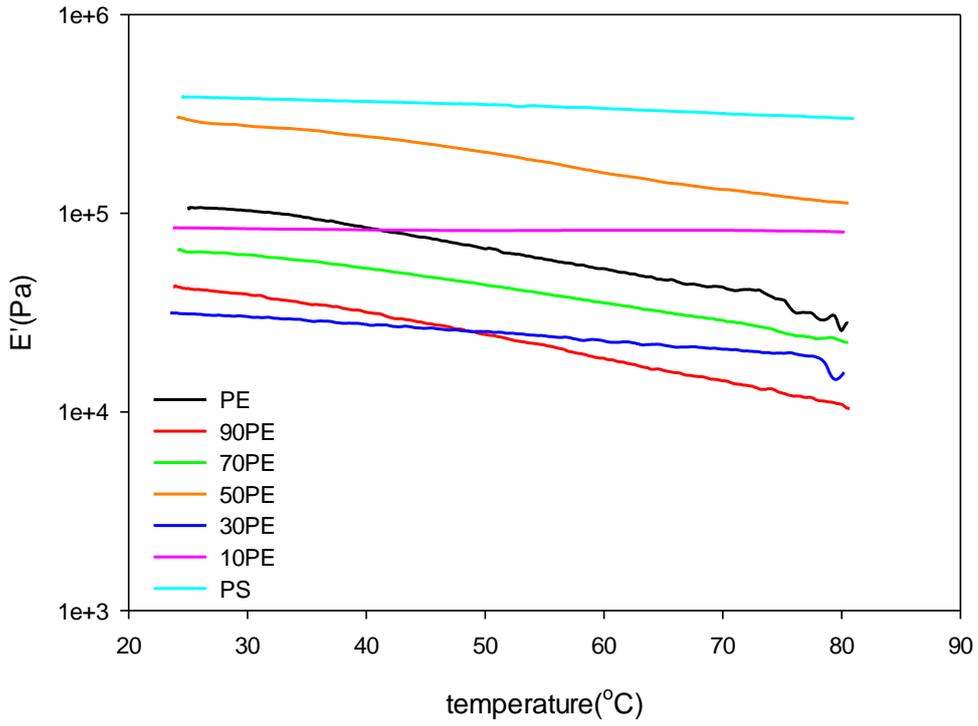


圖 4-1-9 PE/PS 合膠發泡之儲存模數圖

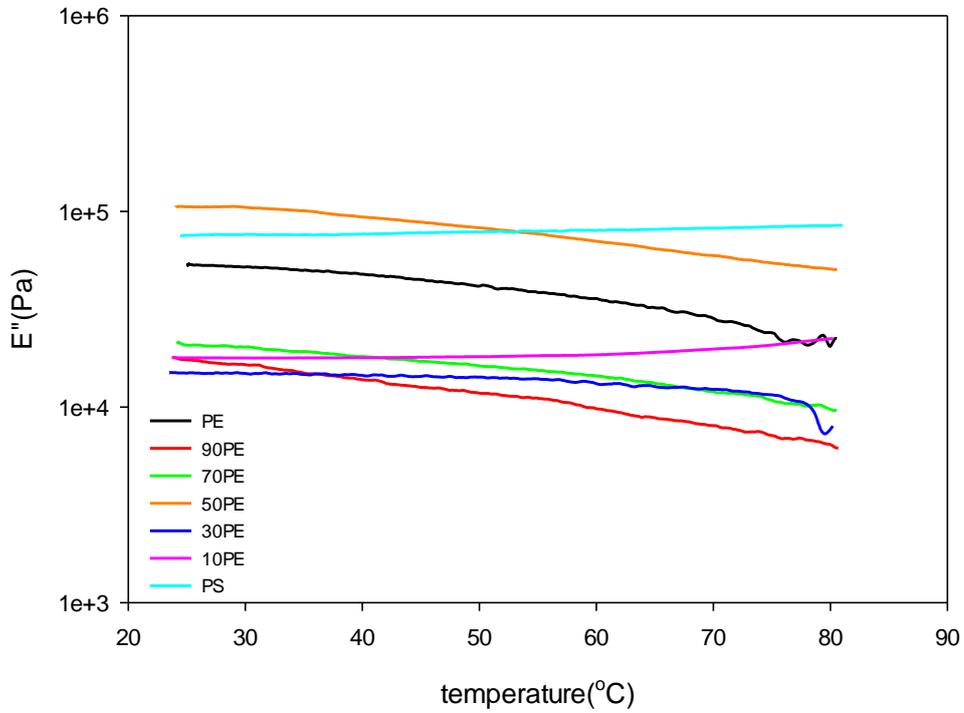


圖 4-1-10 PE/PS 合膠發泡之損失模數圖

4.2.添加 10phr SEBS 之 PE/PS 合膠

為了提升兩相容性，我們添加 10phr 相容劑進行改質，由圖 4-2-1 與未改質系統中的圖 4-1-1~5 比較，我們可以觀察到分散相的顆粒有明顯的變小，在連續相上不會看到相之間的介面有明顯的界限，這顯示相容劑確實會提升兩聚合物之間的相容性。

4.2.1 微觀相行為分析

圖 4-2-1 為 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 之微觀相行為蝕刻的結果，圖 4-2-1(a)以及圖 4-2-1(b)顯示，當 PE 比例達 70wt% 以上時，PE 會呈現近似連續相，並且在圖上觀察到分散相 PS 的尺寸會隨著 PS 的比例增加而變大。

圖 4-2-1(c)為 PE/PS 比例 50/50 的蝕刻結果，由圖上可以觀察到，當比例達到 50/50，會呈現雙連續相，相的尺寸也會同時的變大，但與未添加 SEBS 相比，PS 相的尺寸明顯變小，附錄圖 B(1)有倍率 500X 下可以更清楚的觀察其相行為。

圖 4-2-1(d)為 PE/PS 比例 30/70 的蝕刻結果，由於 PS 的比例提升造成相尺寸變大，在圖上無法直接分辨其相行為，因此由附錄圖 B(2)中可以觀察到近似層狀的結構，與圖 4-1-4 中觀察到的枝狀結構相比，我們可以推測相容劑能夠使相之間產生連結，使結構變得更均勻。

圖 4-2-1(e)為 PE/PS 比例 10/90 的蝕刻結果，由於連續相是 PS，不容易做蝕刻相行為分析。與圖 4-1-5 比較，添加相容劑的系統，顆粒相的數量明顯地減少。

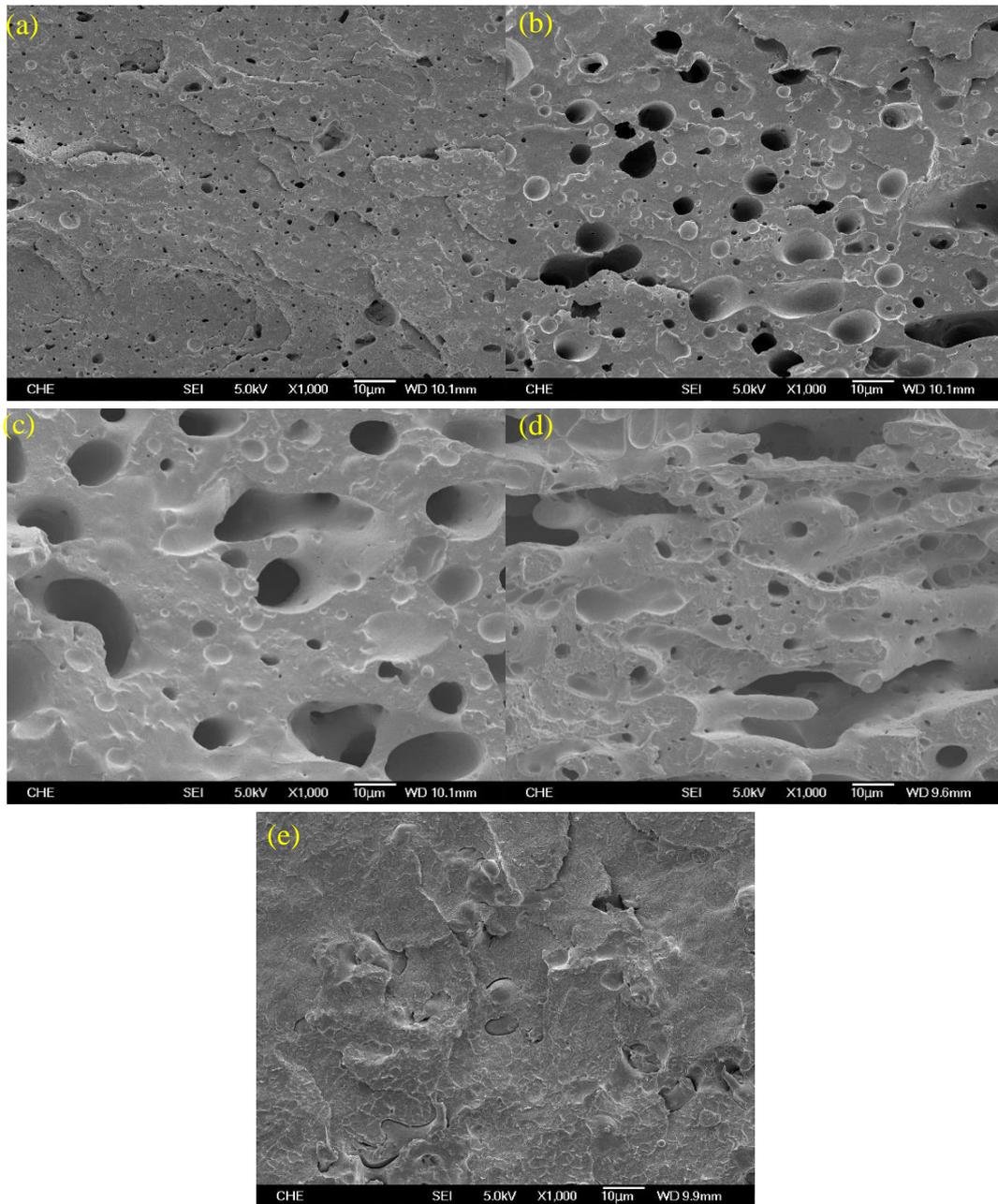


圖 4-2-1 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 之微觀相行為
 (a)90/10(b)70/30 (c)50/50 (d)30/70(e)10/90

4.2.2 動態機械分析

相較於未改質的系統，將圖 4-1-6 與圖 4-2-2 比較，我們可以觀察到添加相容劑的系統，儲存模數會相對較低，這是因為相容劑 SEBS 會提升兩相間的相容性，相介面間黏合性提升，相容劑 SEBS 本身性質較為柔軟，會使儲存模數下降。

圖 4-2-2 是 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 之儲存模數圖，PE 比例為 90wt%、70wt% 和 50wt% 的紅色、綠色以及橘色線段，可以觀察到儲存模數隨著分散相 PS 比例而提升，且隨著溫度上升而下降，這是因為 PE 仍然是比例較高的連續相，所以當操作溫度在 PE 的 T_g 以上，PE 逐漸隨著溫度上升而軟化，會導致模數的下降。其中 50wt% 的系統，因 PS 相的尺寸明顯縮小，因此隨溫度的下降幅度較未添加 SEBS 大。

PS 比例佔 70wt% 以上的藍色以及粉紅色線段，可以觀察到儲存模數可以觀察到儲存模數是比較高的，在 10/90 的粉紅色線段上，我們與圖 4-1-6 中的粉紅色線段相比，儲存模數相對來說是下降的，這是因為 SEBS 會降低合膠的儲存模數。

圖 4-2-3 為 PE/PS 添加 10phr SEBS 合膠之損失模數圖，我們觀察到黑色、綠色、紅色線段的損失模數，隨著 PE 比例減少而上升，

隨著溫度上升而下降，溫度上升會使分子間的運動加劇，分子鏈間的纏結會逐漸解開，分子鏈間互相影響的程度變小，造成損失模數的下降；由橘色及藍色線段上觀察到，損失模數有上升的趨勢，我們推測這是當 PS 呈連續相時，操作溫度接近 PS 的 T_g ，分子鏈開始運動，損失模數也跟著一起拉高，但是 30/70 橘色線段 PS 損失模數上升的幅度卻較低，可能因為是分散相 PE 在高溫時，接近 T_m 會模數會下降，因此拉低損失模數的上升幅度。

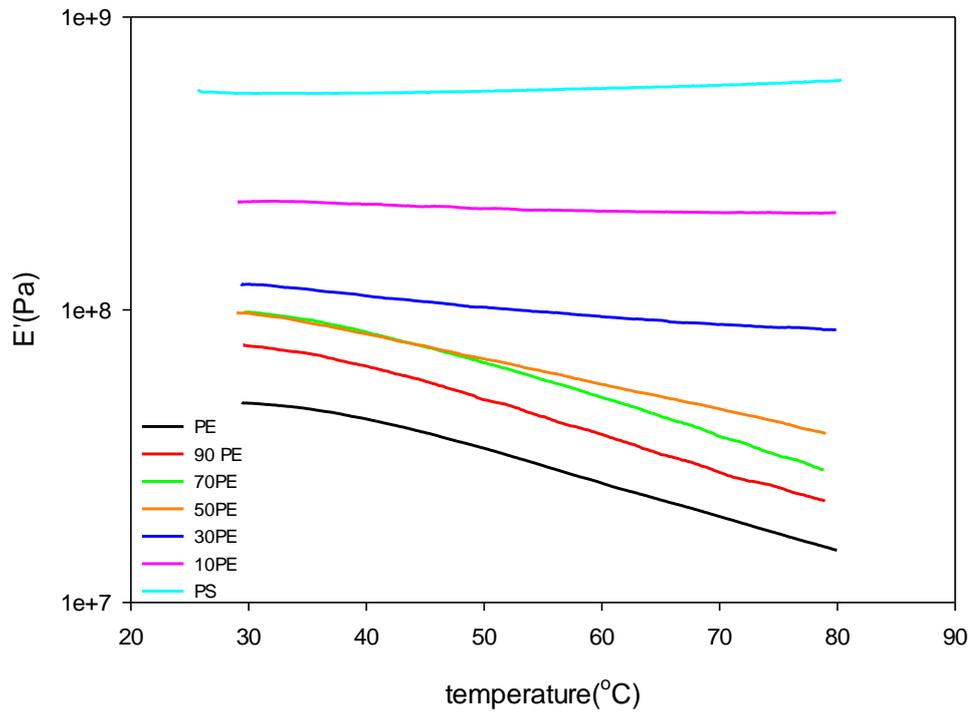


圖 4-2-2PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 之儲存模數圖

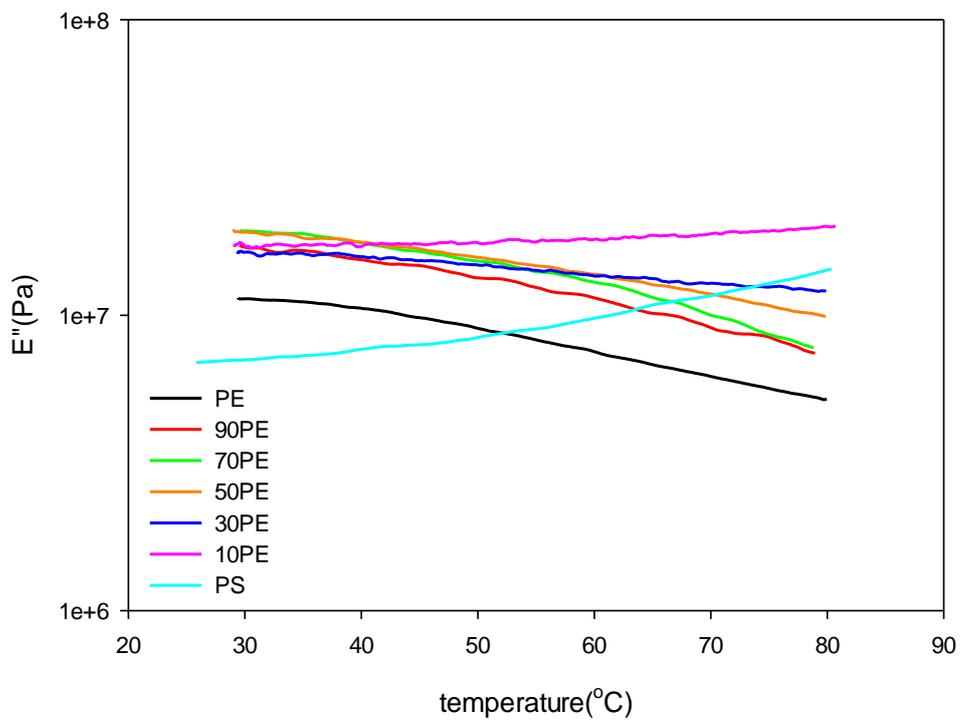


圖 4-2-3PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 之損失模數圖

4.2.3 發泡泡孔分析

表 4-2-1 為 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 對發泡倍率之影響，由表中我們可以觀察到當 PS 的比例越高，合膠的密度就會越高，發泡後密度受到實驗模具的限制，同時也會限制發泡倍率，但是 PS 的比例若增加，可以觀察到發泡倍率有些微的提升，這表示 PS 比例仍會影響最後發泡的結果。

圖 4-2-4 為 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 發泡切面圖，與圖 4-1-8 比較，我們觀察到發泡孔分布較均勻，這表示相容性的提升，可以提升泡孔的均勻性，也會讓泡孔縮小，但 PS 量較多時，大孔徑的泡孔會較多。

表 4-2-2 為 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 之泡孔分析，由表上可觀察到，在高 PE 比例下，泡孔較為緻密，並隨著 PS 的比例，而泡孔密度略有提升；在高 PS 比例下，我們觀察到分布較為不均勻。

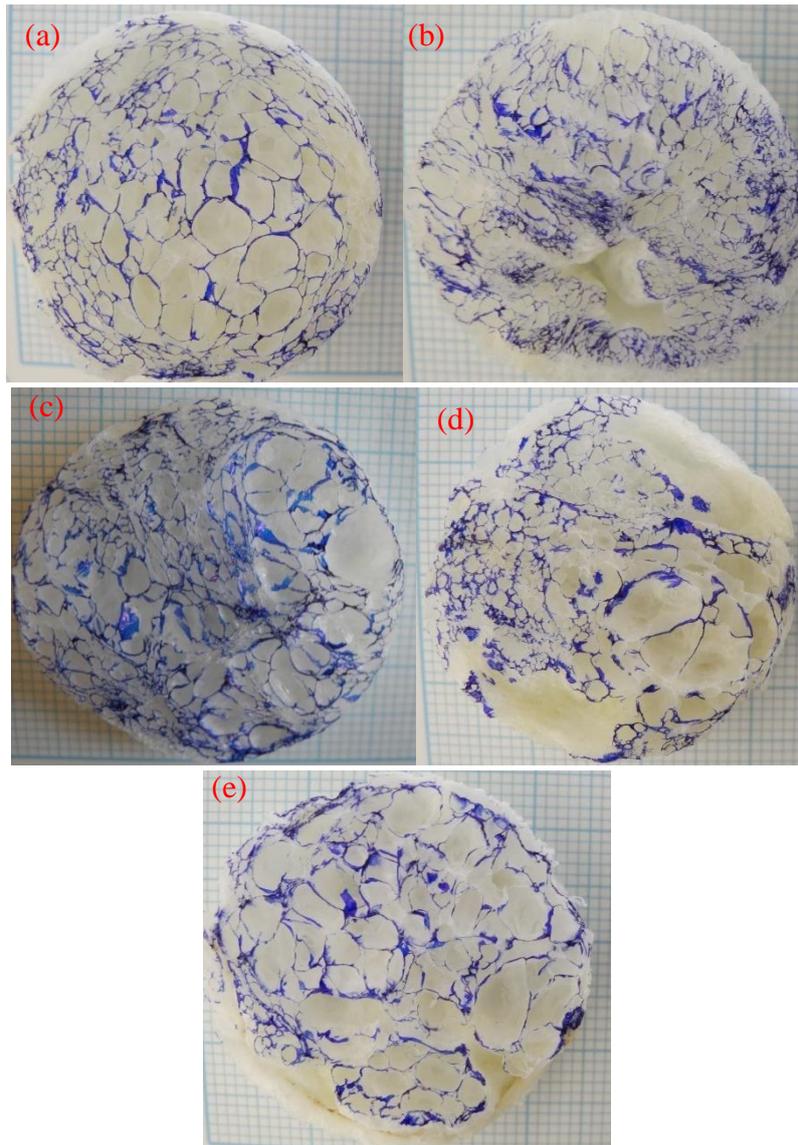


圖 4-2-4 添加 10phr SEBS 對 PE/PS 合膠發泡切面圖

(a)90/10(b)70/30(c)50/50(d)30/70(e)10/90

表 4-2-對 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 對發泡倍率之影響

PE/PS	發泡前密度	發泡後密度	發泡倍率
PE(純料)	0.922	0.075	13.1
90/10	0.9411	0.0643	14.6
70/30	0.9428	0.0638	14.8
50/50	0.9445	0.0625	15.1
30/70	0.9739	0.0601	16.2
10/90	0.9973	0.0627	15.9
PS(純料)	1.03	0.0724	14.2

表 4-2-2PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 之泡孔分析

PE/PS	泡孔數 (個)	泡孔密度 (個/cm ²)	最小孔徑 (mm)	最大孔徑 (mm)
PE(純料)	88	10.9	0.798	8.023
90/10	230	28.6	0.325	5.329
70/30	270	33.6	0.202	3.998
50/50	240	29.9	0.233	7.478
30/70	194	27.6	0.413	7.13
10/90	124	15.4	0.361	8.552
PS(純料)	190	23.6	0.348	4.102

4.2.4 發泡體之動態機械分析

在發泡前，我們觀察到添加相容劑後的合膠，儲存模數會下降是因為相容劑 SEBS 本身性質較為柔軟。在發泡後，我們觀察到儲存模數也會略低於未添加相容劑的系統。

圖 4-2-5 為 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 發泡的影響之儲存模數圖，由圖上觀察到當 PE 比例高時，會呈下降的趨勢，這是因為連續相 PE 仍會因為接近 T_m ，造成發泡體軟化；當 PS 達一定比例，模數下降的幅度會趨於平緩，這是因為 PS 會提升發泡體在高溫時的結構強度。

圖 4-2-6 為 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 發泡之損失模數圖，其中可以觀察到當 PS 達一定比例時，在高溫段會微幅拉升，這是因為升溫過程中接近 PS 的 T_g 所造成的結果。

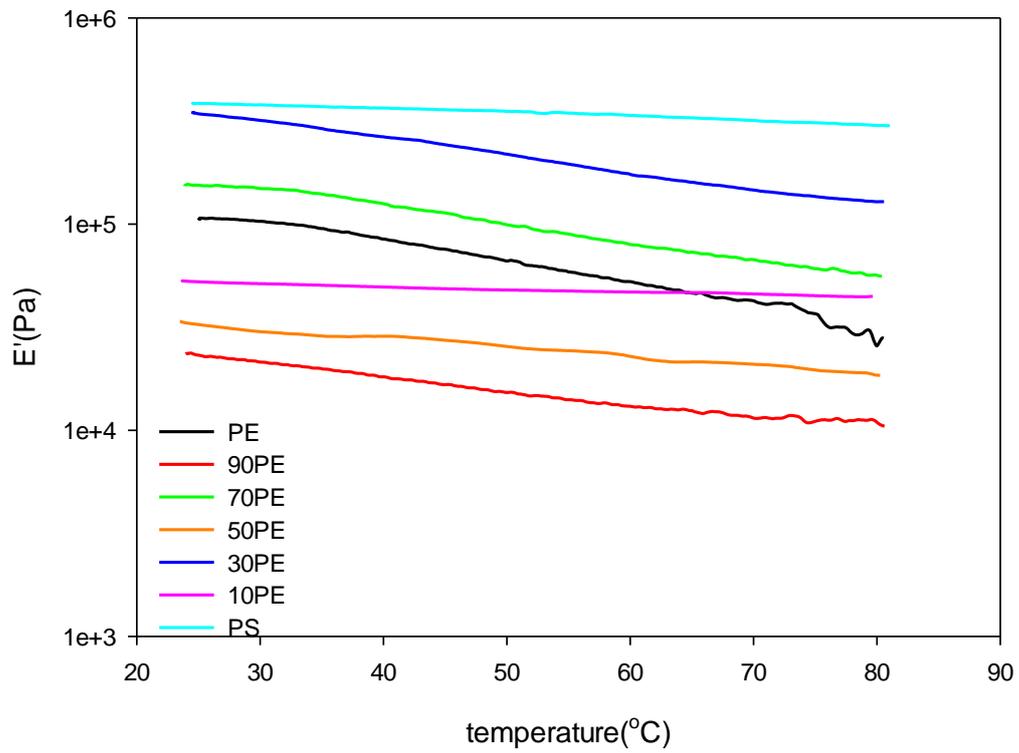


圖 4-2-5PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 發泡之儲存模數圖

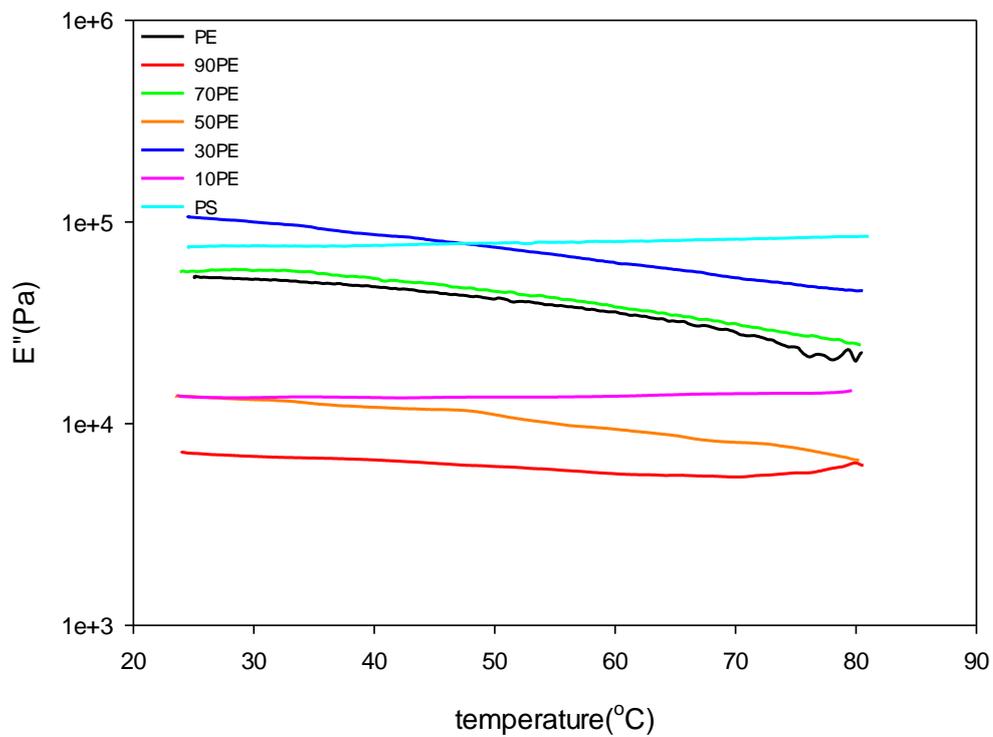


圖 4-2-6 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 發泡之損失模數圖

4.3 PE/PS(50/50)改變相容劑量

在上一個系統中，我們添加 10phr 相容劑進行改質，在微觀相行為上觀察到添加相容劑，會讓 PS 相的尺寸縮小，在發泡結果中，我們觀察到添加相容劑讓泡孔的孔徑變小，因此我們我們在本系統中固定 PE/PS 為 50/50，討論增量相容劑的影響。

4.3.1 微觀相行為分析

圖 4-3-1 為 PE/PS(50/50)添加不同份量相容劑之微觀相行為的蝕刻結果，從圖中可以觀察到是雙連續相的分布，圖 4-3-1 (a)是未添加相容劑的相行為，在相介面上的黏合性極差，孔洞的尺寸也較大，這是兩聚合物之間的不相容性造成的結果。圖 4-3-1 (b)是添加 10phr SEBS 進行改質，從相介面上觀察，相較於圖 4-3-1 (a)介面間的分層消失，黏合性有明顯的增加，這表示相容劑確實會提升兩相的相容性。

由圖 4-3-1 (c)及圖 4-3-1 (d)中觀察，兩相的尺寸縮小，蝕刻相也逐漸變小，代表增加相容劑份量會使兩相間作用力減小，相容性也變得更好。

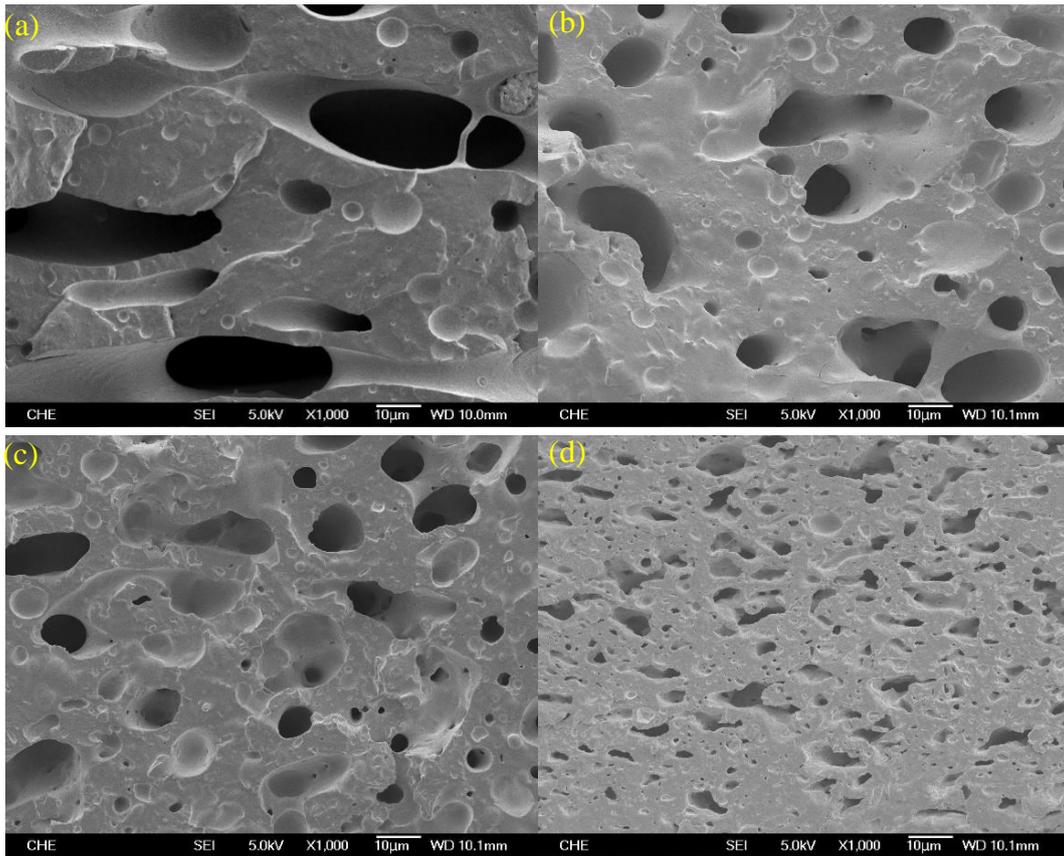


圖 4-3-1-PE/PS(50/50)添加不同份量相容劑之微觀相行為
(a)0phr(b)10phr(c)20phr(d)30phr

4.3.2 動態機械分析

圖 4-3-2 是相容劑份量對合膠的影響之儲存模數圖，在 PE/PS 比例為 50/50 的系統中，可以觀察到儲存模數隨著相容劑份量的增加而下降，這是因為相容劑 SEBS 會提升兩相間的相容性，相介面間黏合性提升，相容劑 SEBS 本身性質較為柔軟的緣故。

圖 4-3-3 是相容劑份量對合膠的影響之損失模數圖，PE/PS 比例為 50/50，可以觀察到損失模數隨著 SEBS 份量的增加而下降。黑色線段為 SEBS 份量 0phr，其損失模數變化量與其他線段相比較為平坦，在高溫的部分損失模數相對較高，後者是因為未添加 SEBS 兩者相容性較差，PS 的特性顯出所造成的結果。

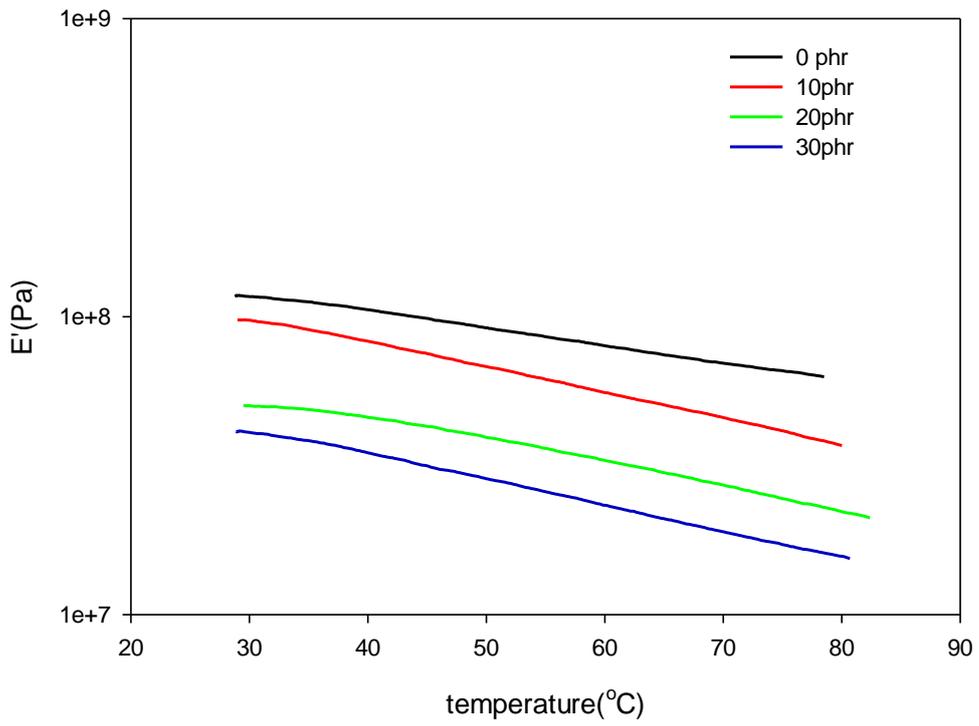


圖 4-3-2 相容劑份量對合膠的影響之儲存模數圖

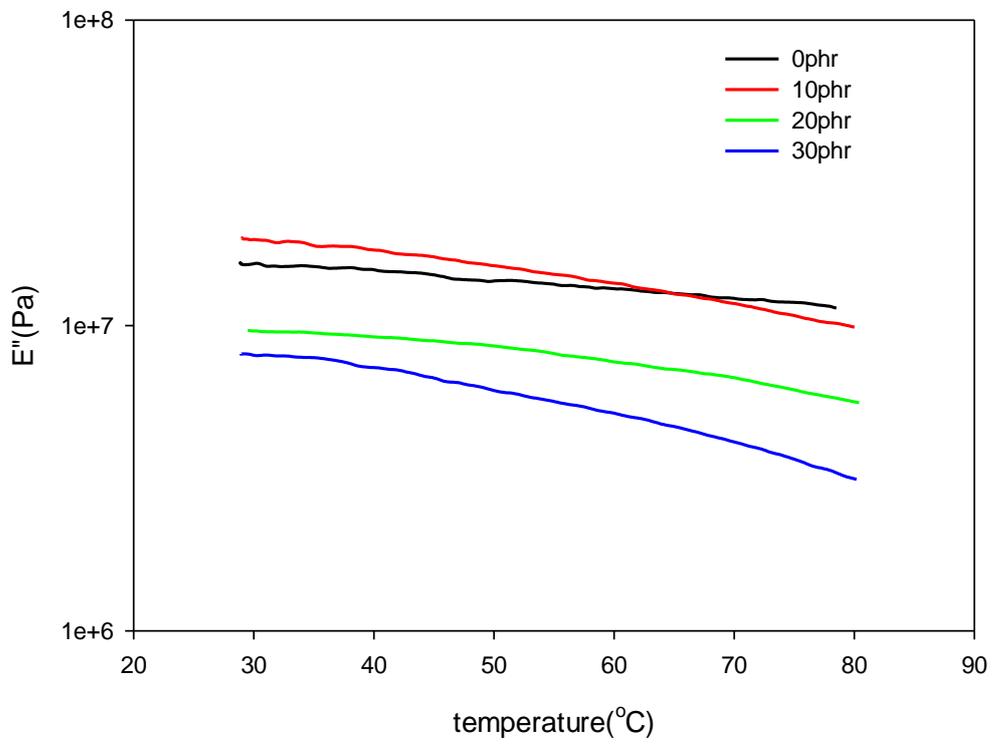


圖 4-3-3 相容劑份量對合膠的影響之損失模數圖

4.3.3 發泡泡孔分析

表 4-3-1 為相容劑份量對發泡倍率之影響，由表中可以觀察到，添加 SEBS 會使發泡倍率提升，但由於模具限制其發泡倍率，因此發泡倍率最多只達到 15 倍，不易比較相容劑間的差異性。

圖 4-3-4 為不同份量相容劑之發泡切面圖，由圖中可以發現，添加 SEBS 會使泡孔縮小，並且平均分散在發泡體中。

表 4-3-2 為不同相容劑份量之泡孔分析，表中可以觀察到孔徑有縮小的趨勢，並且小孔徑有增加的趨勢，代表發泡均勻性會隨著 SEBS 份量而提升。

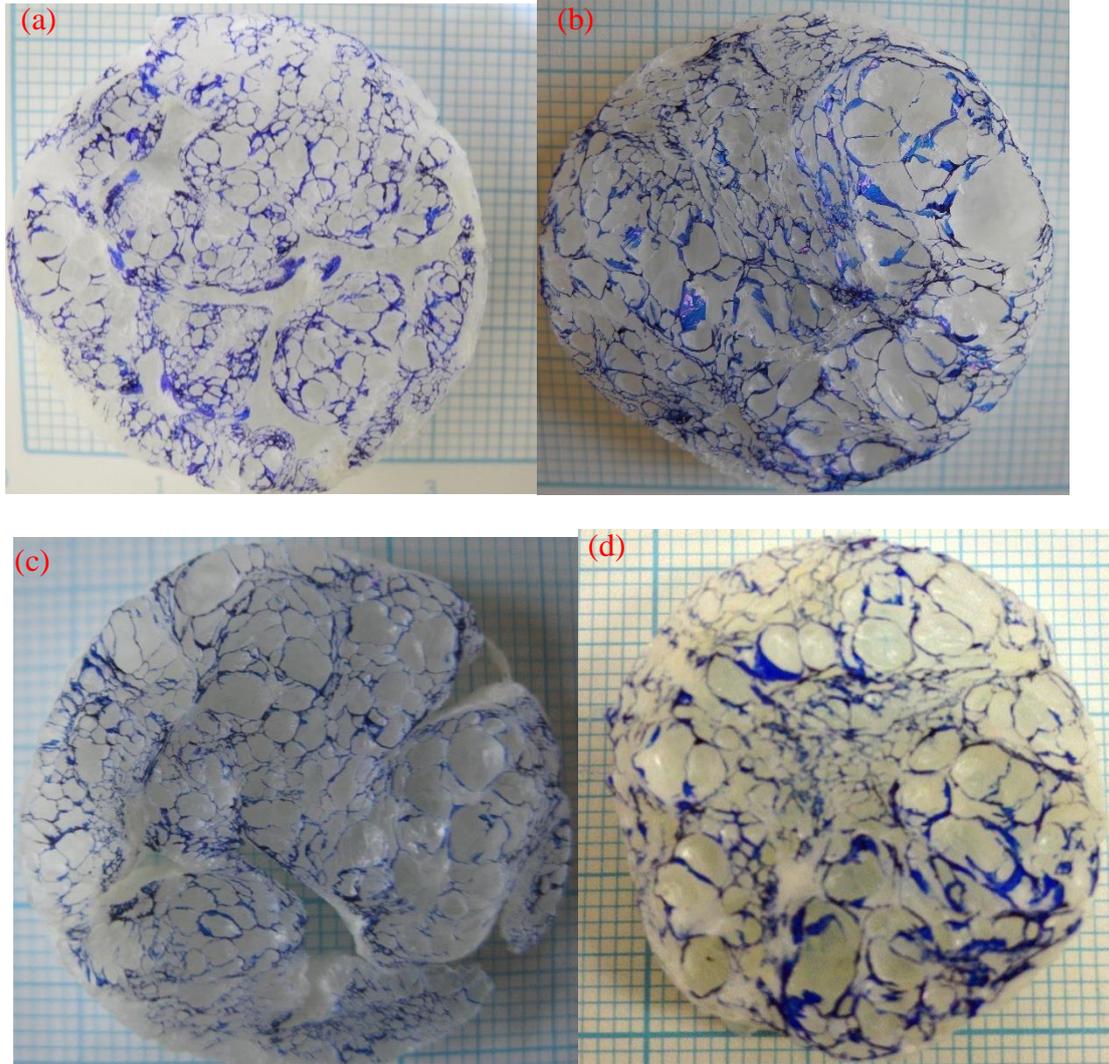


圖 4-3-4 不同份量相容劑之發泡切面圖(a)0phr(b)10phr(c)20phr(d)30phr

表 4-3-1 相容劑份量對發泡倍率之影響

相容劑量	發泡前密度	發泡後密度	發泡倍率
0phr	0.9491	0.0688	13.8
10phr	0.9445	0.0625	15.1
20phr	0.9450	0.0624	15.1
30phr	0.9506	0.0624	15.1

表 4-3-2 不同相容劑份量之泡孔分析

相容劑量 (phr)	泡孔數 (個)	泡孔密度 (個/cm ²)	最小孔徑 (mm)	最大孔徑 (mm)
0	255	31.7	0.192	2.81
10	240	29.9	0.233	7.478
20	456	58.2	0.146	4.502
30	344	45.8	0.078	5.371

4.3.4 發泡體之動態機械分析

圖 4-3-5 為相容劑份量對合膠發泡的影響之儲存模數圖，由圖上可以觀察到添加相容劑的部分會造成儲存模數的降低，而在升溫過程中，儲存模數會隨之下降；黑色線段代表相容劑量 0phr，與其他線段相比，在升溫過程中的表現上，明顯有較大的下降。紅色線段為相容劑量 10phr，發泡孔徑較大造成儲存模數較低；綠色、藍色線段分別為相容劑量 20phr、30phr，發泡孔徑較小造成儲存模數較高。

圖 4-3-6 為相容劑份量對合膠發泡的影響之損失模數圖，在圖上可以觀察隨著溫度的上升，損失模數會有微幅的下降。同時在圖上觀察到添加相容劑後損失模數會下降，與圖 4-3-3 有相同的結果。

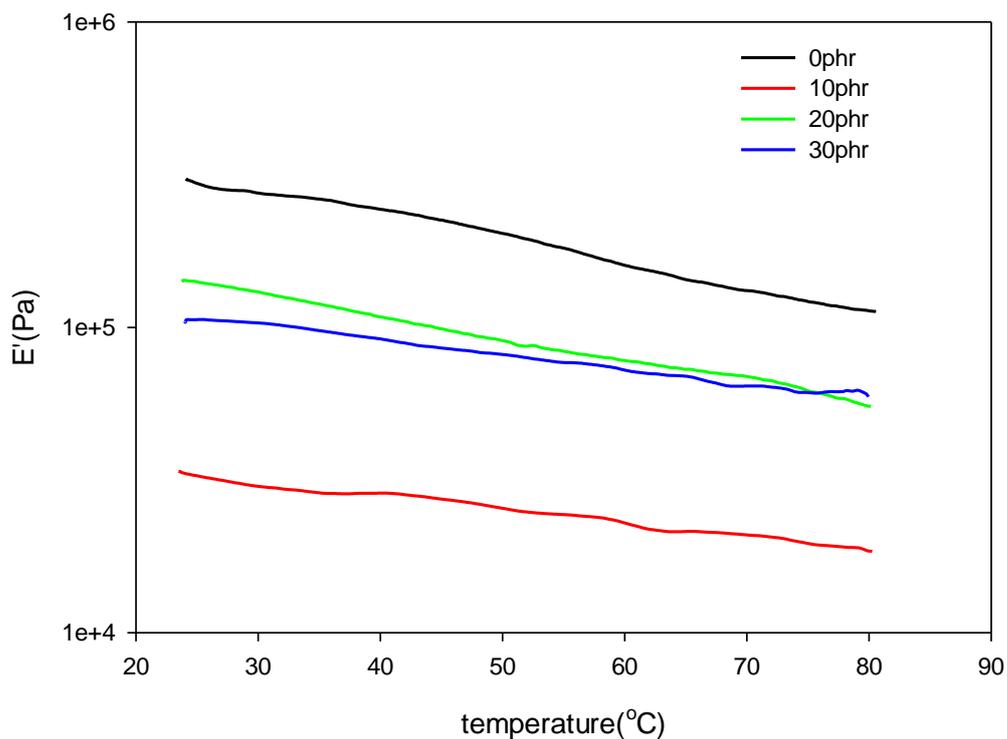


圖 4-3-5 相容劑份量對合膠發泡的影響之儲存模數圖

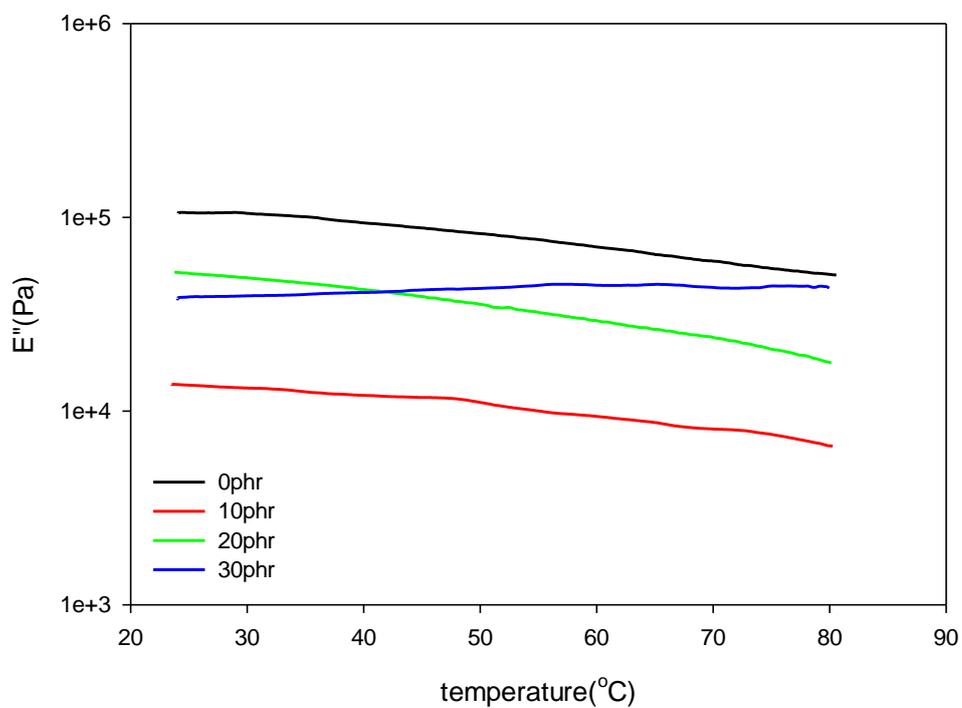


圖 4-3-6 相容劑份量對合膠發泡的影響之損失模數圖

4.4.添加 0.5phr DCP 交聯之 PE/PS 合膠

為了改善 PE 發泡在發泡過程中塌陷的缺點，我們嘗試添加 0.5phr DCP 進行交聯，藉由交聯後的結構來解決容易塌陷的問題。我們也嘗試藉由交聯 PE 和 PS 兩種高分子，讓發泡體除了自身交聯結構以外，不同他高分子間也有交聯的現象，有助於相容性和機械強度的提升。

4.4.1 微觀相行為分析

圖 4-4-1(a)為 PE/PS(90/10)添加 0.5phr DCP 之微觀相行為未蝕刻的冷凍斷面結果，我們觀察到相介面上有許多的紋路，且有部分顆粒包被紋路所包圍，在非交聯的系統中並沒有觀察到此一現象，我們判斷這是高分子交聯產生的膠化現象，此相行為在附錄圖 C 中可以更清楚的看到這個結果。經過蝕刻後，圖 4-4-1(b)上可以看見分散相 PS 的顆粒大約都小於 $1\mu\text{m}$ ，並且發現連續相上的紋路並沒有被蝕刻，因此我們判定此為 PE 交聯後的現象。

圖 4-4-2(a)為 PE/PS(70/30)添加 0.5phr DCP 之微觀相行為未蝕刻的冷凍斷面結果，從圖上可以觀察到連續相 PE 上的紋路數量變少，分散相 PS 顆粒明顯的變大，約為 $5\sim 10\mu\text{m}$ ，這表示相尺寸會隨著 PS 的比例變大。經過蝕刻後，圖 4-4-2(b)可以觀察到孔洞中有些微的顆

粒，我們推測這是 PE 與 PS 交聯後會互相包埋，造成蝕刻沒有辦法完全將分散相 PS 的顆粒洗掉。

圖 4-4-3(a)為 PE/PS(50/50)添加 0.5phr DCP 之微觀相行為未蝕刻的冷凍斷面結果，我們觀察到相行為呈一雙連續相，在未蝕刻的情況下，僅能觀察有兩相的存在，並無法分辨其相分布，與圖 4-1-4 相比較，我們可以判斷較光滑的相是 PE 相，另一較粗糙的相為 PS 相。經過蝕刻處理後，圖 4-4-3(b)上可以觀察到層狀的結構，並且在蝕刻的孔洞中發現層狀之間有所連接，我們推測這是兩高分子互相交聯後產生的結構。

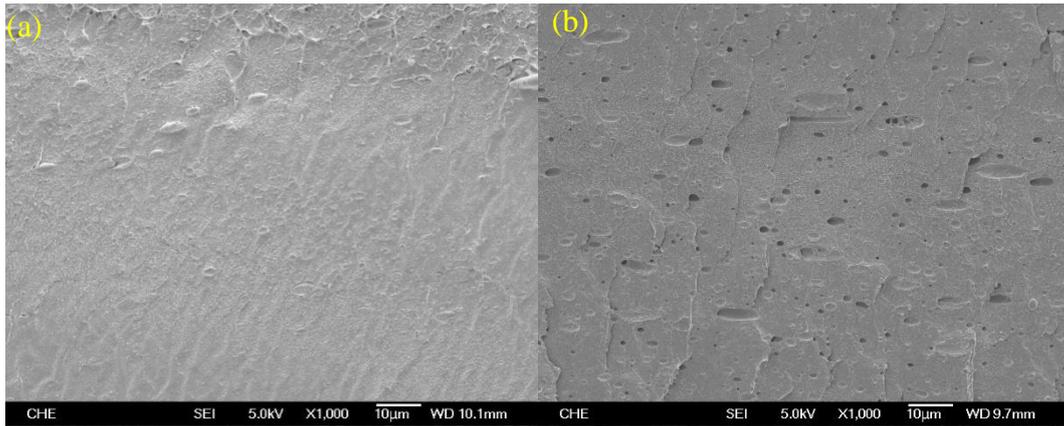


圖 4-4-1PE/PS(90/10)添加 0.5phr DCP 之微觀相行為(a)未蝕刻 (b)蝕刻

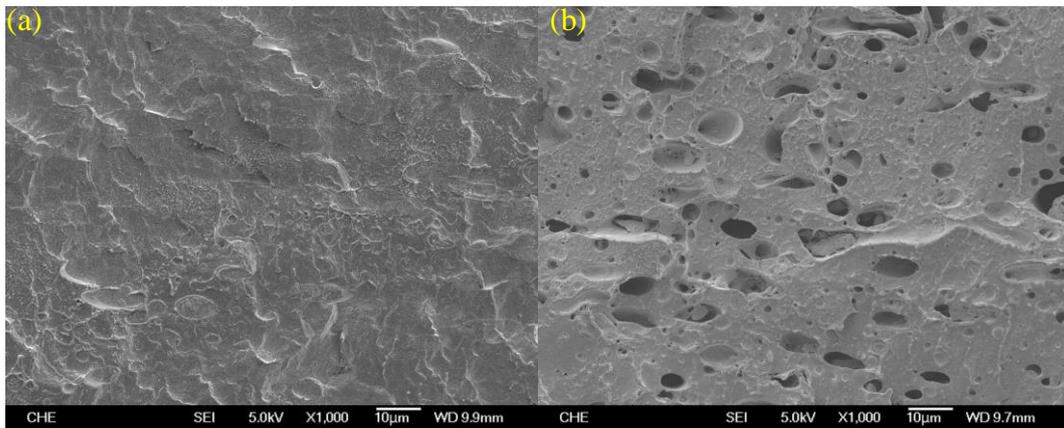


圖 4-4-2 PE/PS(70/30)添加 0.5phr DCP 之微觀相行為(a)未蝕刻 (b)蝕刻

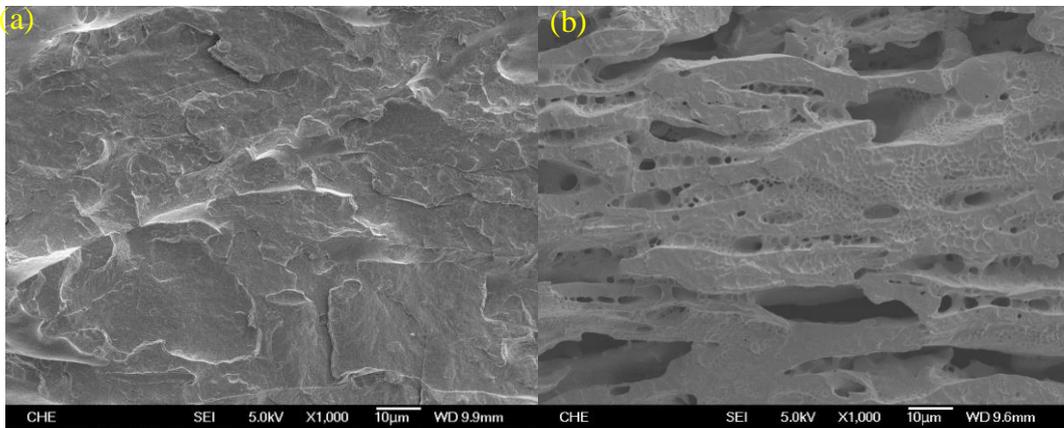


圖 4-4-3-PE/PS(50/50)添加 0.5phr DCP 之微觀相行為(a)未蝕刻 (b)蝕刻

4.4.2 動態機械分析

圖 4-4-5 為 PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 之儲存模數圖，紫色線段為 PE 交聯，與黑色線段純料 PE 相比，其儲存模數相對較高，這是因為交聯反應會讓結構變硬。在合膠系統中觀察，可以觀察到儲存模數隨著分散相 PS 比例增加而提升，隨著溫度上升而下降，前者可能是 PS 的比例增加，PE 與 PS 互相交聯的比例也增加，使模數提升；後者是因為 PE 仍然是比例較高的連續相，所以當操作溫度在 PE 的 T_g 以上，PE 逐漸隨著溫度上升而軟化，會導致模數的下降。

PE/PS=50/50 的橘色線段上，可以觀察到儲存模數仍呈現下降，但是在高溫段時，下降的幅度逐漸平緩，由圖 4-4-3 中可以觀察到其相行為是雙連續相，經蝕刻後觀察是一層狀結構，我們推測在 50/50 的比例下 PS 與 PE 互相交聯的比例提升，會改善 PE 在高溫段下，模數下降的問題。

圖 4-4-6 為 PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 之損失模數圖，我們觀察到交聯改質的損失模數比純料高，推測可能是交聯結構會提高分子量，而且讓分子的纏繞較為緊密的結果。由圖上可以看到合膠的損失模數，隨著 PE 比例減少而上升，隨著溫度上升而下降，溫度上升會使分子間的運動加劇，分子鏈間的纏結會逐漸解開，分子鏈間互相影響

的程度變小，造成模數的下降。

由橘色線段上觀察到損失模數下降的幅度減緩，於圖 4-4-3(b)中觀察到此比例下的相行為是一層狀結構，PS 成為連續相時，會造成損失模數降幅變小。

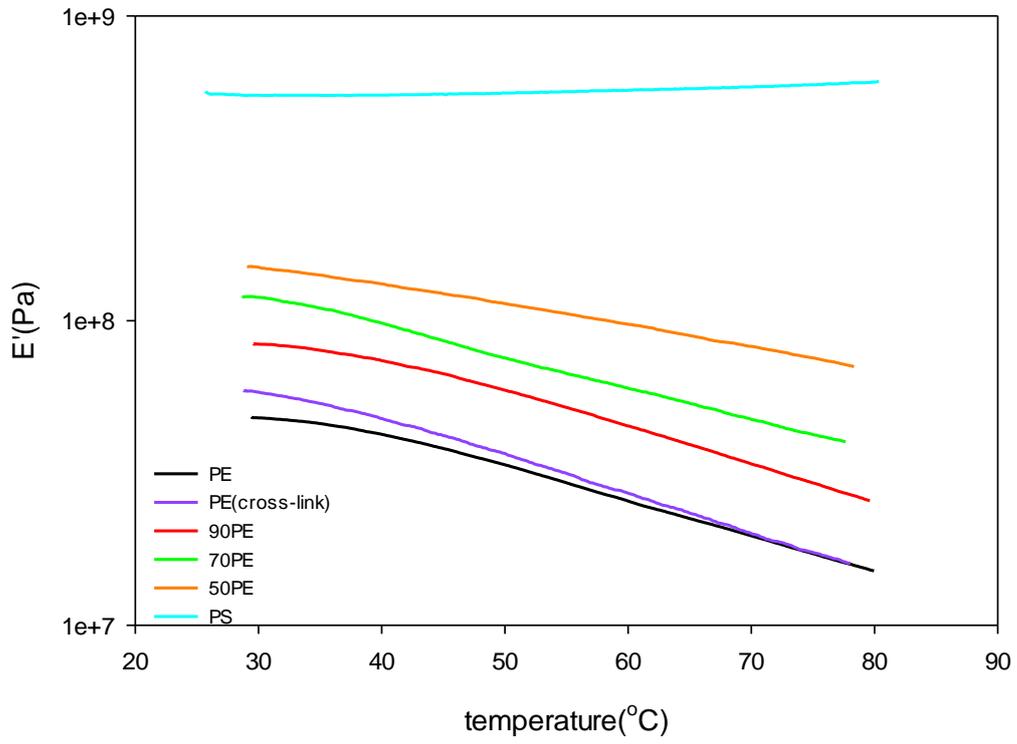


圖 4-4-5PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 之儲存模數圖

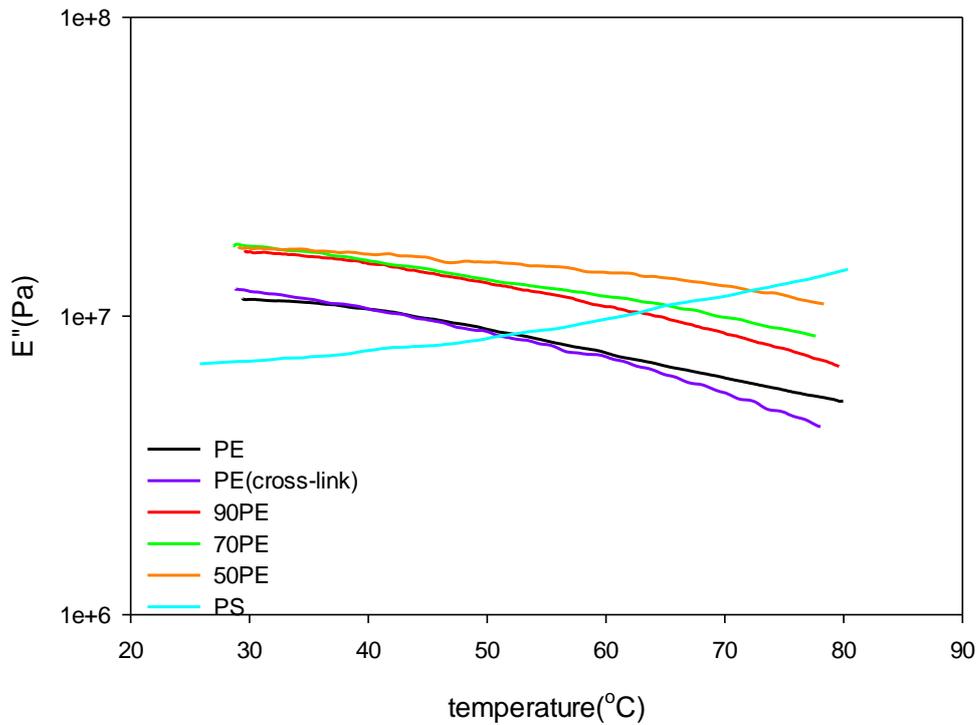


圖 4-4-6PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 之損失模數圖

4.4.3 發泡泡孔分析

表 4.4-1 為 PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 對發泡倍率之影響，由表中我們可以觀察到合膠的發泡倍率約為 14 倍，其中 PE 交聯的部分相較下是偏低的；當 PS 的比例提升，合膠的密度也會隨著上升。

圖 4-4-4 PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 發泡切面圖，由圖上可以觀察到，(a)圖為 PE 交聯，泡孔相對是較大的，隨著 PS 的比例提升，我們可以觀察到更多小泡孔出現，(d)圖 PE/PS=50/50 發泡結果，由圖上可以觀察到泡孔均勻分散在切面上，這表示 PS 比例增加後，兩高分子間的交聯會有效改善泡孔的不均勻性。

表 4.4-2 為 PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 之泡孔分析，由表中我們可以觀察到單位面積下的泡孔數會隨著 PS 比例而提升，這顯示 PS 與 PE 之間的交聯除了可以改善發泡塌陷的問題，同時能讓泡孔達到最好的分散性，孔徑也隨之下降。

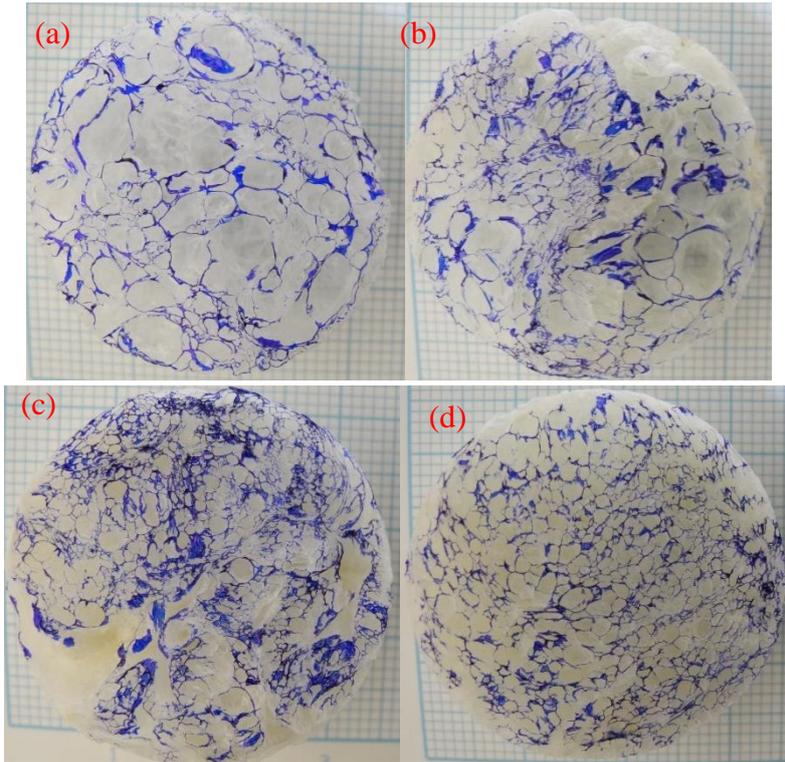


圖 4-4-4PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 發泡切面圖(a)100/0(b)90/10(c)70/30(d)50/50

表 4.4-1 PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 對發泡倍率之影響

PE/PS	發泡前密度	發泡後密度	發泡倍率
PE(純料)	0.922	0.075	13.1
100/0	0.9129	0.0746	12.2
90/10	0.9164	0.0633	14.5
70/30	0.9380	0.0657	14.3
50/50	0.9493	0.0668	14.2
PS(純料)	1.03	0.0724	14.2

表 4.4-2PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 之泡孔分析

PE/PS	泡孔數 (個)	泡孔密度 (個/cm ²)	最小孔徑 (mm)	最大孔徑 (mm)
PE(純料)	88	10.9	0.798	8.023
100/0	104	12.9	0.653	9.657
90/10	150	18.7	0.331	6.459
70/30	278	34.6	0.277	2.433
50/50	337	41.9	0.245	2.069
PS(純料)	190	23.6	0.348	4.102

4.4.4 發泡體之動態機械分析

圖 4-4-5PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 發泡之儲存模數圖，圖上可以觀察到隨著 PS 的比例提升，儲存模數也會跟著提升，但是由於 PE 仍是連續相，我們可以觀察到在升溫過程中，所以當操作溫度在 PE 的 Tg 以上，PE 逐漸隨著溫度上升而軟化，會導致模數的下降；在比例 50/50 的粉紅色線段上，我們觀察到其儲存模數比同系統中的合膠高許多。

圖 4-4-6PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 發泡之損失存模數圖，由圖上可以觀察到隨著 PS 的比例增加，損失模數會跟著增加，當 PE/PS=50/50 時，在高溫段略有拉平的趨勢，這是因為升溫過程中接近 PS 的 Tg 所造成的結果。

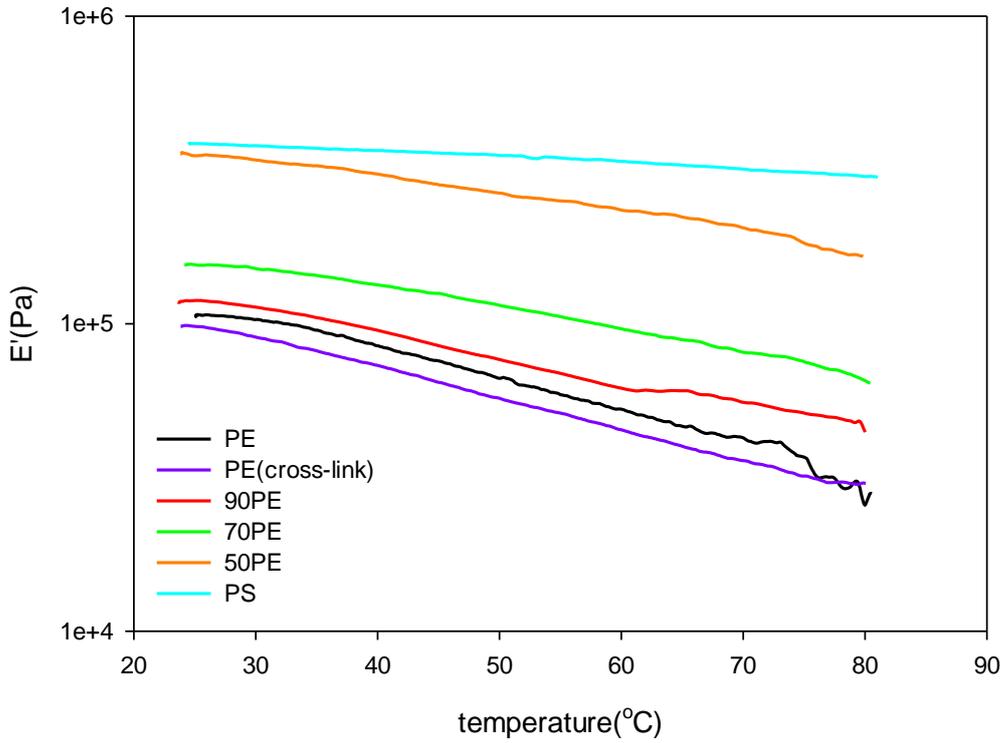


圖 4-4-5 PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 發泡之儲存模數圖

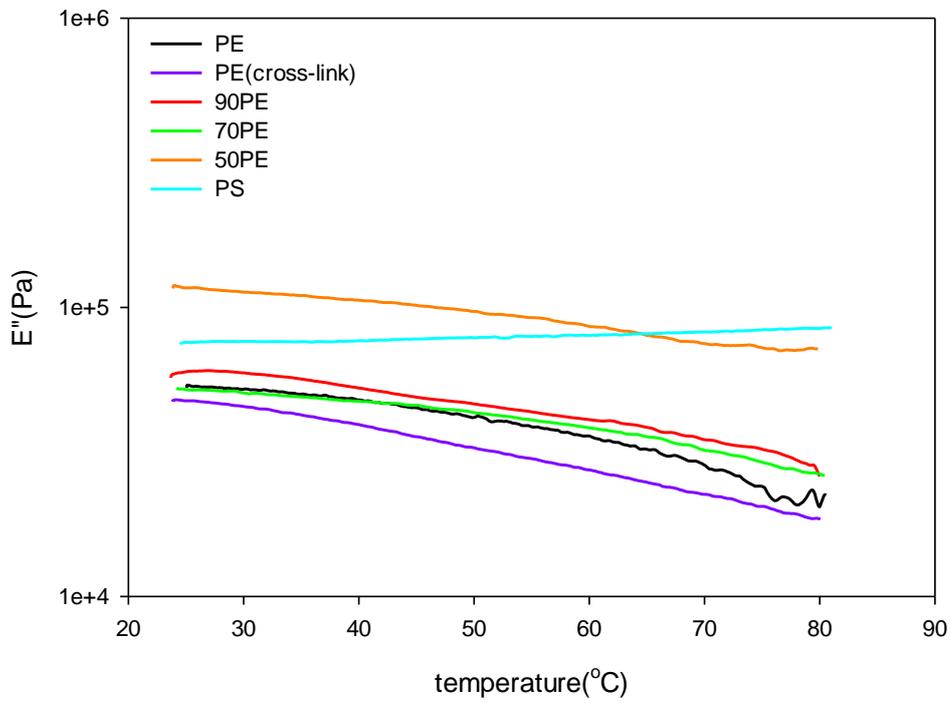


圖 4-4-6 PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 發泡之損失模數圖

4.5 PE 與 PS 分別交聯相容劑 SEBS 後共混之合膠

嘗試添加相容劑進行改質後，我們發現相容劑有助於改善泡孔的孔徑，而添加交聯劑，我們觀察到合膠的機械強度有所增加，因此我們嘗試利用 PE 與 PS 對 SEBS 先進行各別的先交聯，再依照比例進行共混，我們期待可以同時提升發泡體的機械強度，又可以提升小泡孔的數量。

4.5.1 微觀相行為分析

圖 4-5-1 為 PE 與 PS 分別交聯 SEBS 後以比例 90/10 共混之微觀相行為蝕刻的結果，在(a)、(b)圖上觀察到有許多分散的孔洞，我們推測小於 $1\mu\text{m}$ 的孔洞，是 SEBS 被蝕刻的結果。附錄中的圖 D 為倍率 5000X 之微觀相行為圖，我們觀察到相介面上有些紋路，由簡單交聯系統我們知道這是交聯產生的膠化，由圖上我們觀察到膠化的比例會隨著 SEBS 的添加量增加而增加。

圖 4-5-2 為 PE 與 PS 分別交聯 SEBS 後以比例 70/30 共混之微觀相行為蝕刻的結果，由(a)、(b)兩圖比較，我們觀察到 SEBS 的增加會讓分散相 PS 變小，這表示 SEBS 增加會使兩相間作用力減小，相容性也變得更好。

圖 4-5-3 為 PE 與 PS 分別交聯 SEBS 後以比例 50/50 共混之微觀

相行為蝕刻的結果，由(a)、(b)兩圖觀察，在比例 50/50 時會轉變為雙連續相，而 SEBS 的增加會造成雙連續相的減小。

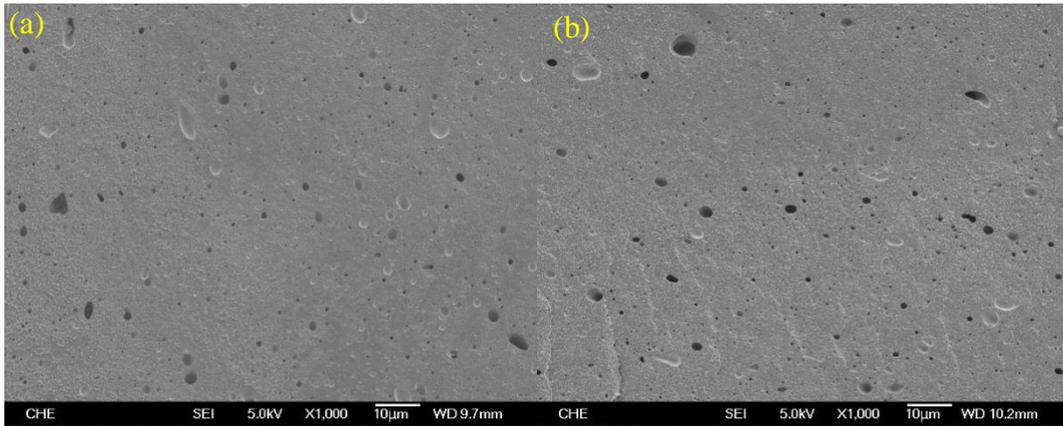


圖 4-5-1 PE 與 PS 分別交聯 SEBS 後以比例 90/10 共混之微觀相行為(a)5phr (b)10phr

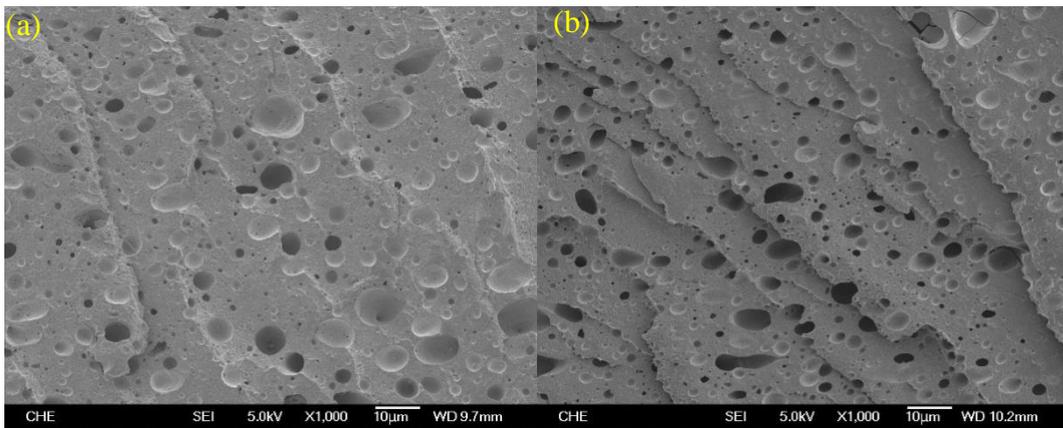


圖 4-5-2 PE 與 PS 分別交聯 SEBS 後以比例 70/30 共混之微觀相行為(a)5phr (b)10phr

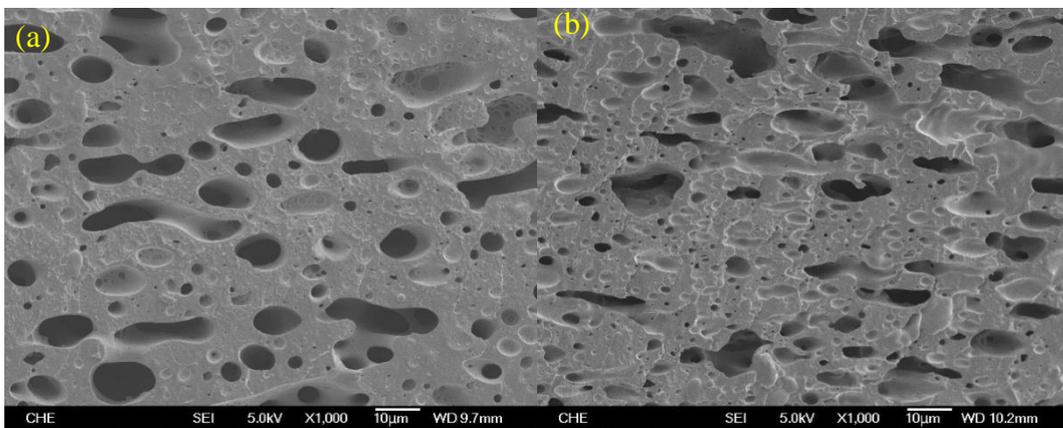


圖 4-5-3 PE 與 PS 分別交聯 SEBS 後以比例 50/50 共混之微觀相行為(a)5phr (b)10phr

4.5.2 動態機械分析

圖 4-5-4 為 PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混之儲存模數圖，黑色線段與天藍色線段為純料交聯交聯相容劑結果。由圖中我們觀察到 PE 比例為 90wt%,70wt% 的紅色以及綠色線段，可以觀察到儲存模數隨著分散相 PS 比例增加而提升，隨著溫度上升而下降。圖 4-5-6 為 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混之儲存模數圖，我們也觀察到儲存模數仍會分散相 PS 的比例提升，隨著溫度上升而下降。

圖 4-5-5 為 PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混之損失模數圖，黑色線段與天藍色線段為純料交聯交聯相容劑結果。我們觀察到損失模數隨著 PS 比例提升而略有提升，隨著溫度上升而下降，當 PS 比例達 50 wt% 時，下降的幅度逐漸平緩；天藍色線段為 PS 比例 100wt%，在圖中可以觀察到隨著升溫的過程，損失模數有往上拉的趨勢，這是因為在升溫的過程中，接近 PS 的 T_g 時所造成的現象。圖 4-5-7 為 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混之損失模數圖，我們也觀察到損失模數仍會分散相 PS 的比例提升，隨著溫度上升而下降。

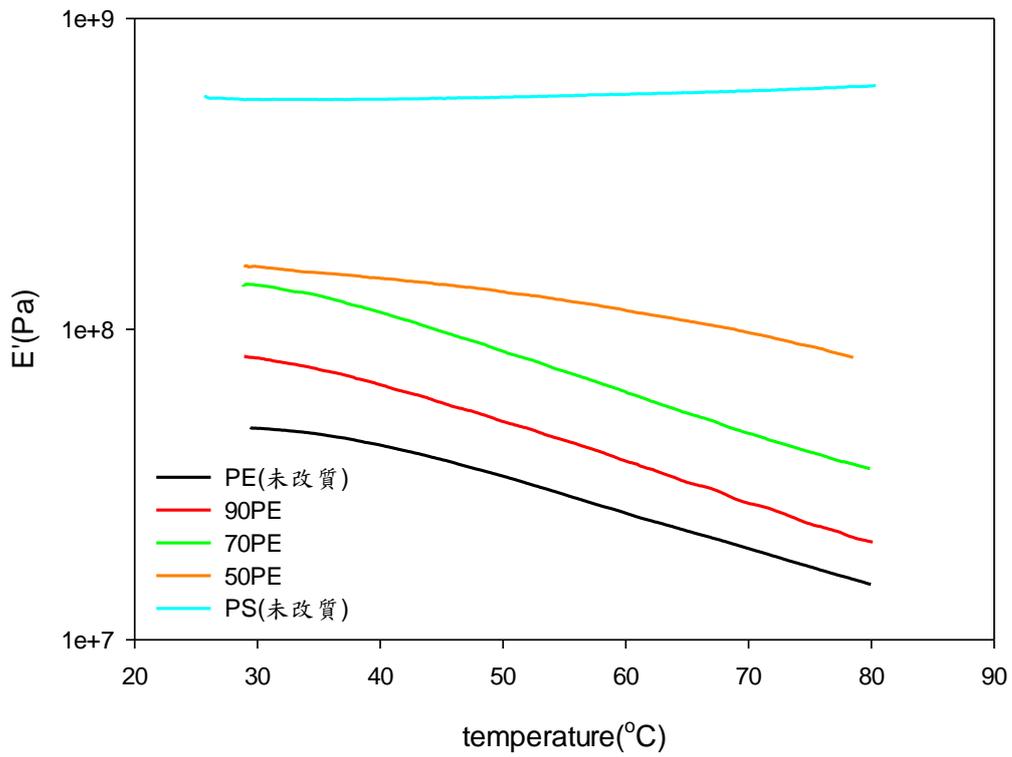


圖 4-5-4PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混之儲存模數圖

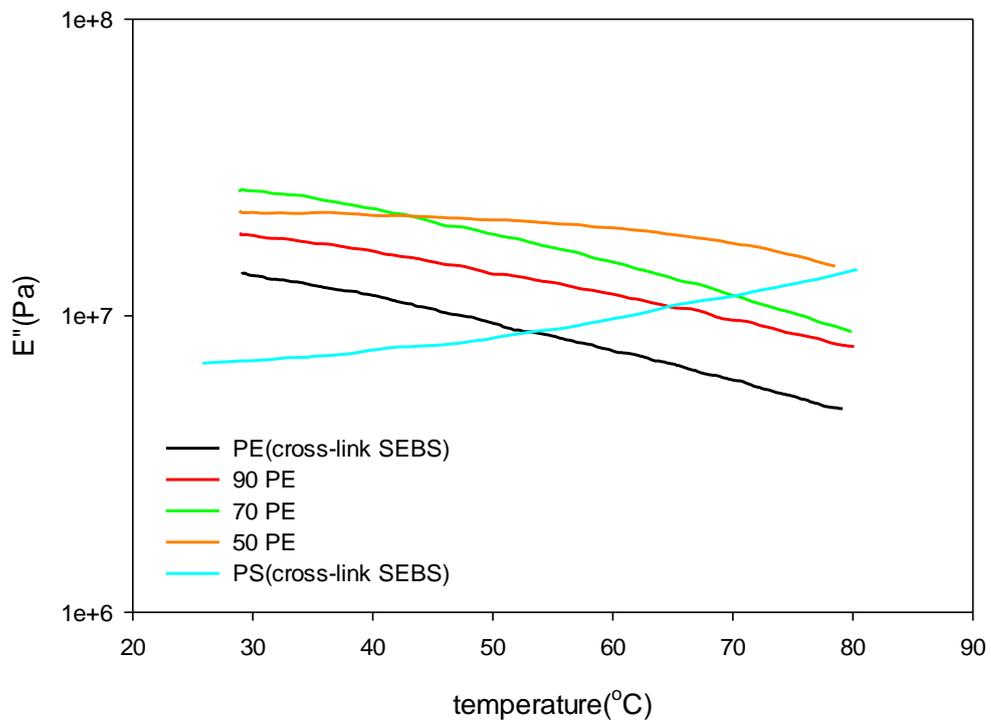


圖 4-5-5PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混之損失模數圖

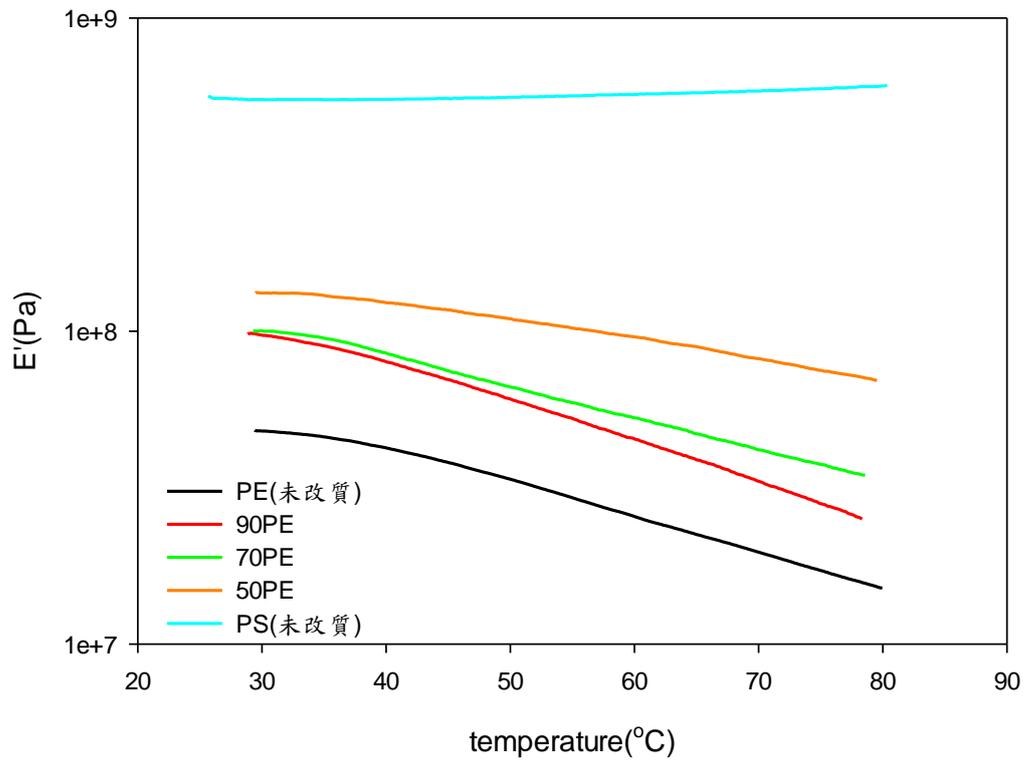


圖 4-5-6 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混之儲存模數圖

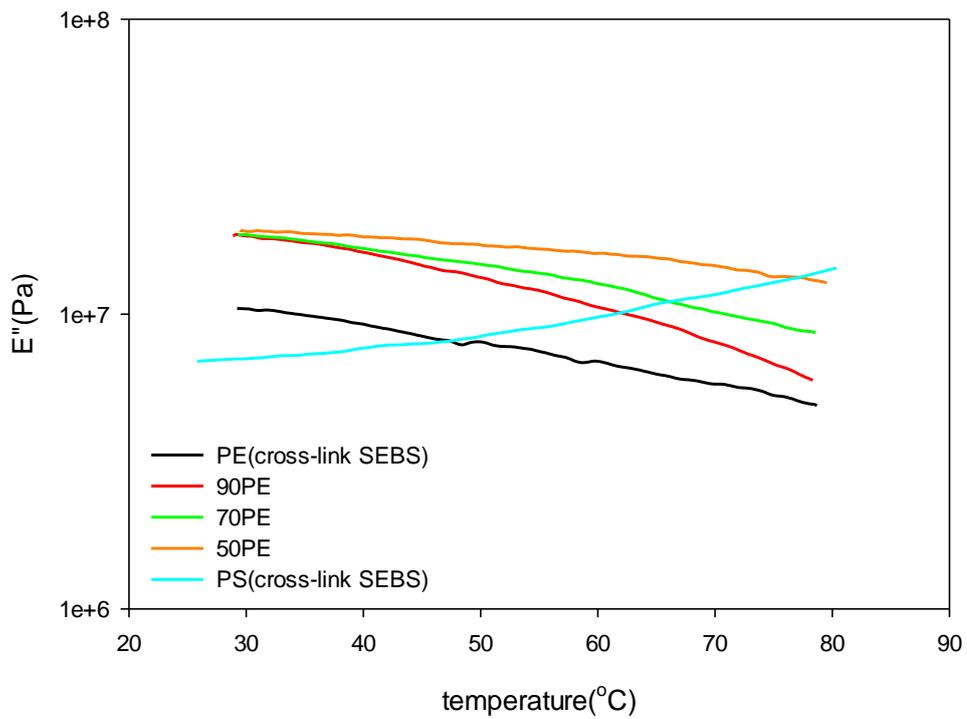


圖 4-5-7 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混之損失模數圖

4.5.3 發泡泡孔分析

表 4-5-1 與表 4-5-2 分別是 PE 與 PS 交聯 5phr SEBS 共混、PE 與 PS 交聯 10 phr SEBS 共混對合膠發泡的影響，由表中得知交聯 10phrSEBS 的發泡倍率相對來說較高，表示增加 SEBS，會產生更多交聯相，使發泡倍率提升。

圖 4-5-8~11 為 PE 與 PS 分別交聯 SEBS 共混發泡切面圖，由圖上我們可以清楚的觀察到，交聯 10phr SEBS 的(b)部分，相對於交聯 5phr 系統，泡孔比較均勻，且泡孔也有減小的趨勢；由表 4-5-3 與表 4-5-4 中我們可以觀察到，交聯 10phr SEBS 與交聯 5phr SEBS 相比，泡孔密度相對高，且泡孔孔徑相對來說較小。

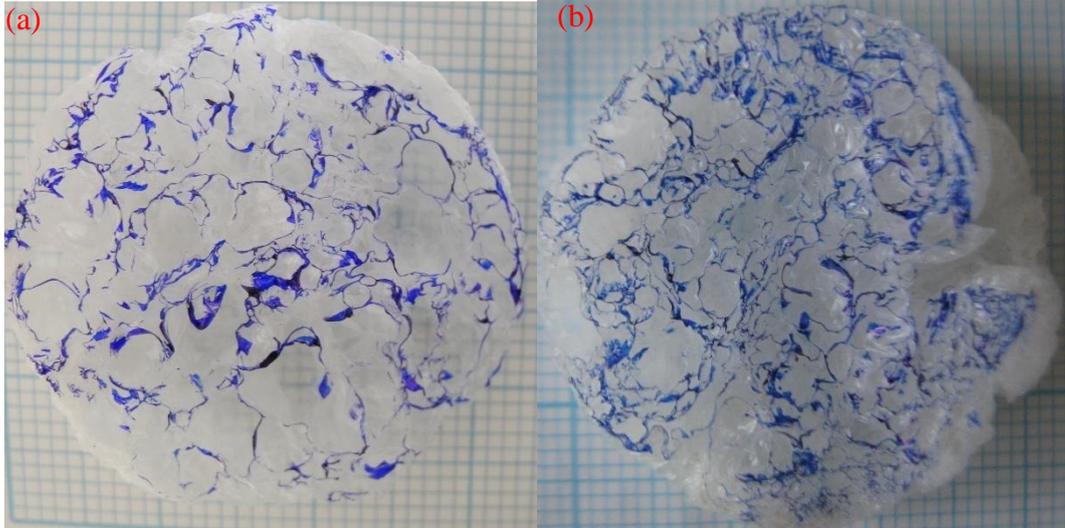


圖 4-5-8PE 交聯 SEBS 發泡切面圖(a)5phr (b)10phr

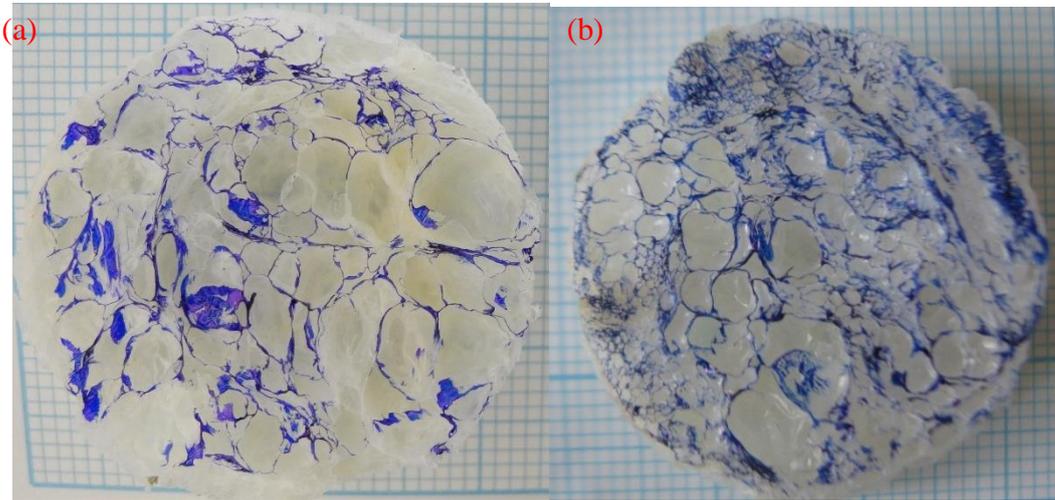


圖 4-5-9PE 與 PS 分別交聯 SEBS 後以比例 90/10 共混發泡切面圖(a)5phr (b)10phr

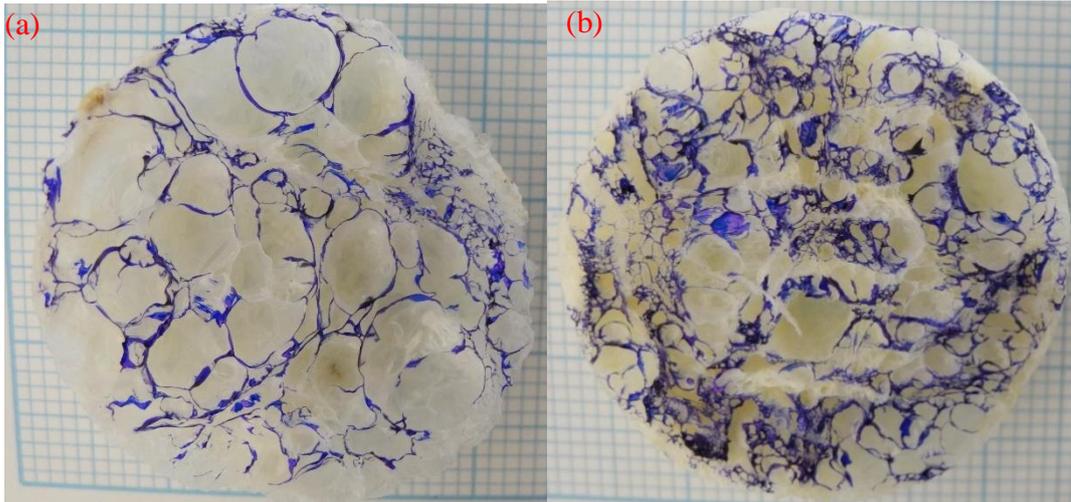


圖 4-5-10PE 與 PS 分別交聯 SEBS 後以比例 70/30 共混發泡切面圖(a)5phr (b)10phr

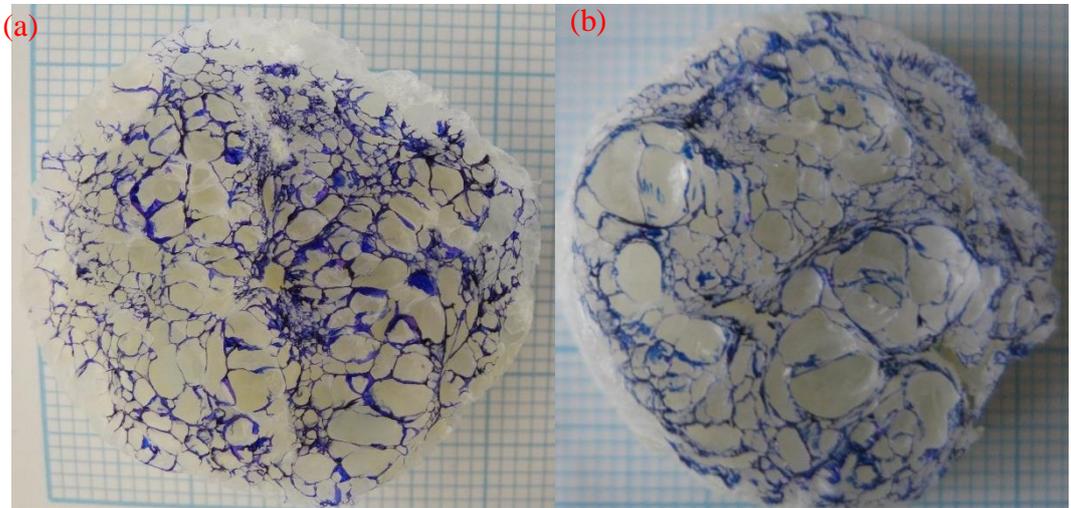


圖 4-5-11PE 與 PS 分別交聯 SEBS 後以比例 50/50 共混發泡切面圖(a)5phr (b)10phr

表 4-5-1 PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混對發泡倍率之影響

PE/PS	發泡前密度	發泡後密度	發泡倍率
PE(純料)	0.922	0.075	13.1
100/0	0.8846	0.0926	9.6
90/10	0.9246	0.0854	10.8
70/30	0.9356	0.0686	13.6
50/50	0.9608	0.0700	13.7
PS(純料)	1.03	0.0724	14.2

表 4-5-2 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混對發泡倍率之影響

PE/PS	發泡前密度	發泡後密度	發泡倍率
PE(純料)	0.922	0.075	13.1
100/0	0.9063	0.0705	12.9
90/10	0.9215	0.0778	11.8
70/30	0.9435	0.0736	12.8
50/50	0.9686	0.0659	14.7
PS(純料)	1.03	0.0724	14.2

表 4-5-3PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混之泡孔分析

PE/PS	泡孔數 (個)	泡孔密度 (個/cm ²)	最小孔徑 (mm)	最大孔徑 (mm)
PE(純料)	88	10.9	0.798	8.023
100/0	72	9.0	0.822	5.590
90/10	97	12.1	0.376	6.325
70/30	76	9.5	0.595	5.744
50/50	195	24.3	0.335	3.49
PS(純料)	190	23.6	0.348	4.102

表 4-5-4PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混之泡孔分析

PE/PS	泡孔數 (個)	泡孔密度 (個/cm ²)	最小孔徑 (mm)	最大孔徑 (mm)
PE(純料)	88	10.9	0.798	8.023
100/0	124	15.4	0.677	3.792
90/10	171	21.3	0.666	5.787
70/30	209	26.0	0.333	5.275
50/50	232	28.9	0.236	4.698
PS(純料)	190	23.6	0.348	4.102

4.5.4 發泡體之動態機械分析

圖 4-5-12 為 PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混發泡儲存模數圖，黑色線段與天藍色線段為純料發泡結果。由圖上我們可以觀察到，在 PE 比例高於 70wt% 時，儲存模數會隨著溫度的上升而有下降的趨勢；當 PS 比例達 50wt% 時，儲存模數會有微幅的拉平，圖 4-5-14 為 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混發泡儲存模數圖中，可以觀察到在高溫段拉平的現象。

圖 4-5-13 為 PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混發泡損失模數圖，黑色線段與天藍色線段為純料發泡結果。由圖中我們可以觀察到損失模數會隨著溫度的上升而有下降的趨勢，當 PS 比例達 50wt% 以上時，在高溫段會微幅拉升，這是因為升溫過程中接近 PS 的 T_g 所造成的結果，圖 4-5-14 為 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混發泡損失模數圖，也看到損失模數會隨著溫度的上升而有下降的趨勢。

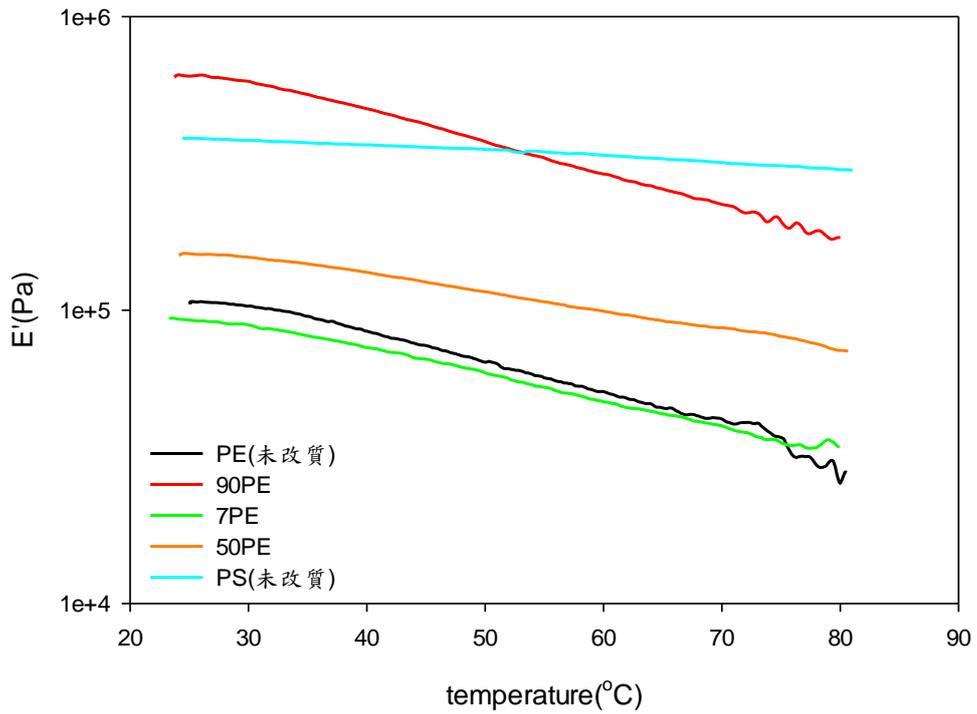


圖 4-5-12 PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混發泡之儲存模數圖

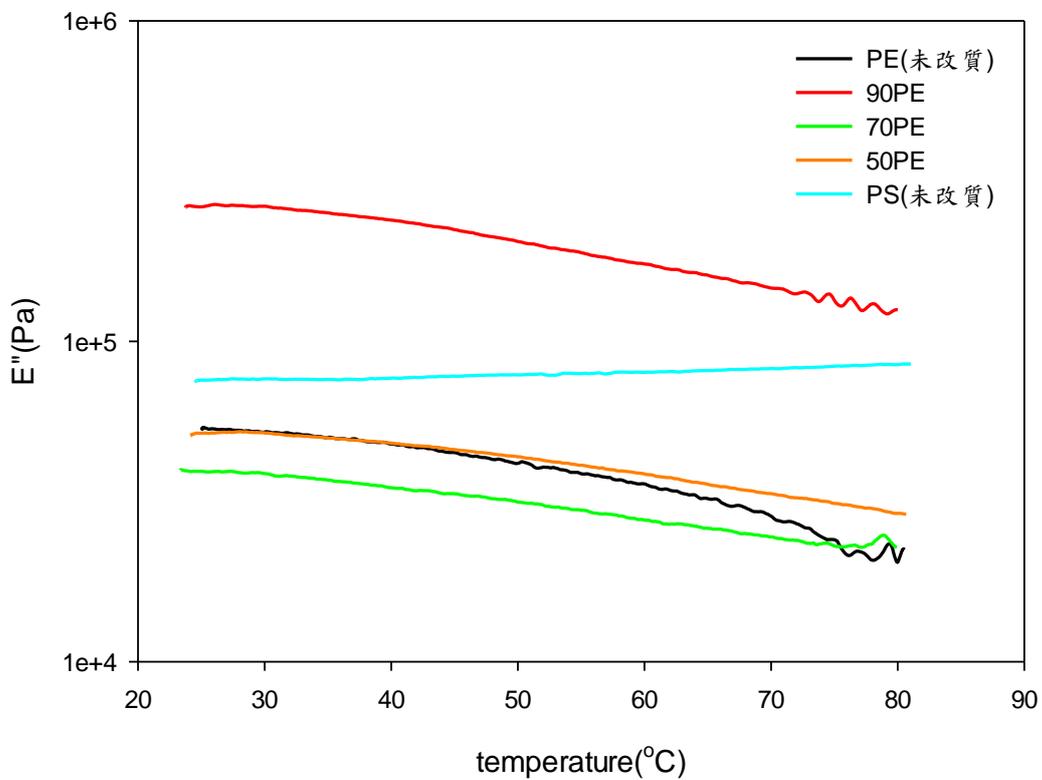


圖 4-5-13 PE 與 PS 分別與 5phr SEBS 交聯後共混發泡之損失模數圖

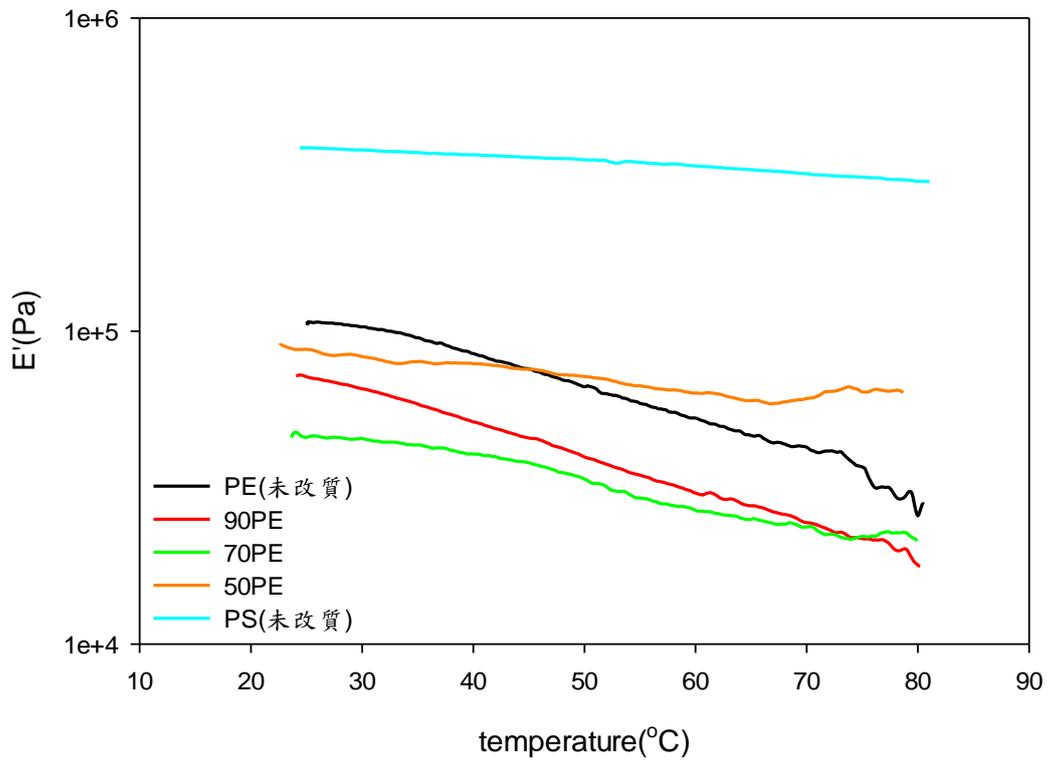


圖 4-5-14 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混發泡之儲存模數圖

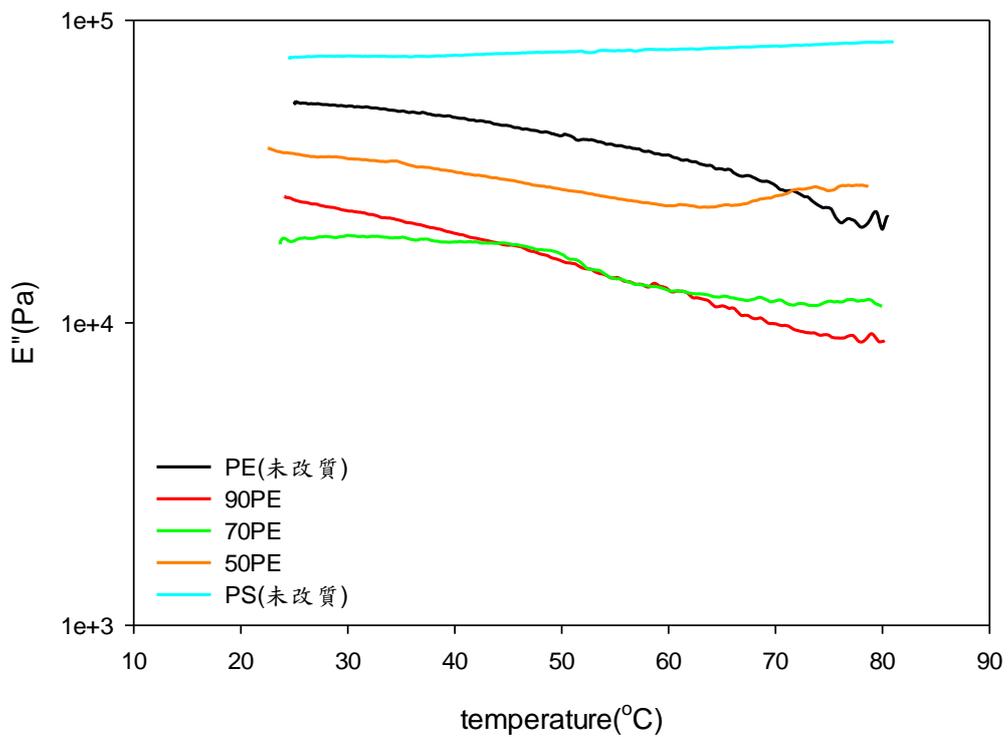


圖 4-5-15 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混發泡之損失模數圖

第五章結論與建議

本研究中嘗試對 PE 進行合膠改質發泡，在我們選擇的發泡製程中，我們發現 PE 容易有塌陷、發泡倍率低以及泡孔過大的問題，我們嘗試進行不同的製程，添加不同量的發泡劑，改變不同的發泡溫度，卻沒有辦法有效改善這個問題，因此我們嘗試採用合膠的方式進行，一方面希望 PS 可以在高溫的時候幫助 PE 提升機械強度，另一方面希望藉由 PS 的高發泡倍率，提升 PE 的發泡倍率。

對於合膠部分，我們曾先嘗試做未改質的系統，在此系統中，我們由微觀相行為中觀察到兩相間的不相容性，並在進行發泡後觀察到泡孔數量少，且發泡的孔徑並不均勻，所以我們嘗試添加其他助劑來進行對合膠的改質。以下為改質發泡的幾個系統：

(1) 相容劑系統：在合膠中嘗試添加相容劑，目的是為了提升兩高分

子間的相容性，兩相間的相容性提升，會有助於發泡的穩定性。

在微觀相行為中，添加相容劑後會讓分散相的顆粒縮小，並隨著

相容劑量而讓相行為縮小。在發泡上的表現，我們觀察到明顯的

降低降低發泡孔徑，且提升了泡孔密度；另外，我們改變相容劑

添加量，也發現到相容劑量的提升除了有效增加兩相間的黏合性，

也讓泡孔變得更綿密。

- (2) 簡單交聯系統：在合膠中嘗試添加交聯劑，目的是為了藉由交聯後的結構，改善 PE 發泡在發泡過程中塌陷的缺點。在微觀相行為中，藉由與 PS 交聯，會使兩高分子間有一定程度的連結，讓儲存模數提高。在發泡上的表現，我們觀察到發泡倍率有略為的下降，但隨著 PS 比例的增加，泡孔的孔徑縮小，且分散均勻；另外，發泡後的動態黏度分析中，我們明顯觀察到其模數確實有比較高，這表示交聯確實可以改善發泡塌陷的缺點。
- (3) 交聯相容劑共混系統：在本系統中利用 PE 與 PS 與相容劑 SEBS 交聯後進行不同比例共混，目的是為了利用相容劑提升兩相的相容性，同時可以用交聯來改善發泡後塌陷的缺點。在微觀相行為上，我們觀察到兩相間介面黏合性佳，在動態機械分析上也有所提升。在發泡試驗中，與我們所預期的結果略有偏差，在結果中我們觀察到泡孔的分布並不均勻，且發泡倍率比起其他系統略低。另外，我們觀察到交聯 5phr 相容劑的系統，其發泡倍率、發泡密度相較於交聯 10phr 相容劑差，因此我們推測交聯相容劑量對於合膠的機械強度有所影響。

本實驗的原理是利用戊烷的低沸點高蒸氣壓，在沸水中發泡進行壓力釋放，而製成發泡體。其操作簡單是最大的優點，但在許多控制上都是很大的變數，包含戊烷的浸含量、發泡時間、模具上，需要比

較長時間進行測試。本實驗中進行 PE 改質發泡的研究，在實驗過程中，藉由合膠改質的方式，期待在發泡上有更好的表現，但在實驗結果中，我們觀察到即使合膠的機械強度增加，對於發泡體未必有好的改善。

在這幾個系統中，我們觀察到在各系統中發泡中表現最好的比例為 50/50，我們推測可能是因為在此比例下，兩相間成雙連續性，且藉由添加劑使兩高分子間黏合性變好。由所有的結果中可以得知在交聯系統中，泡孔都相較其他系統來的穩定且分散均勻，發泡後的動態機械性質表現也是相當好，未來也許能夠往這個部分深入討論。

參考文獻

1. 蕭佳容，真空消失模用之 PMMA 發泡材料製作與改善，台灣台中，東海大學，碩士論文，2013
2. 楊經濤、奚志剛，發泡塑料製品與加工，北京，化學工業出版社，2012
3. 徐武軍，高分子材料導論，台灣，五南圖書出版，2004
4. M.Abbasi, S.N.Khorasani,R.Bagheri,J. M.Esfahani, Microcellular foaming of low-density-polyethylene using nano-CaCO₃ as a nucleating agent, Polym. compos., 32:1718–1725, 2011
5. 何繼敏，新型聚合物發泡材料及技術，北京，化學工業出版社，2009
6. 吳舜英、徐敬一，塑膠發泡成形技術，台灣台北，台灣復文出版，2003
7. 王岡、陳靜波，聚合物發泡成型研究進展，鄭州大學，精密成行工程，第 8 卷第 1 期，2016
8. 刑哲等，用超臨界二氧化碳發泡製備輻射交聯聚乙烯微孔材料，輻射研究與輻射工藝學報，26(4)，193–198，2008
9. R. Gendron, Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development, CRC Press, 2004
10. P. Sengupta, PhD Thesis, Morphology of olefinic thermoplastic

elastomer blend,2004

11. I. Luzinov, C. Pagnouille and R. Jerome, Dependence of phase morphology and mechanical properties of PS/SBR/PEternary blends on composition: transition from core – shell to triple-phase continuity structures, *Polymer* 41(9), pp. 3381-3389, 2000
12. S. A. Xu, J. W. Xie, Morphology and deformation of compatibilized polystyrene low density polyethylene blends, *Polym Int* 48:1121-1128, 1999
13. C. Kunyawut, A Study of Droplet Coalescence in Immiscible PS/LDPE Blends Under Annealing Conditions. *J. Sc. Tech.*, Vol. 11, No. 2, 2006
14. M. K. Razavi Aghjeh, M. Khodabandelou, M. Khezrefaridi, Rheology and Morphology of High Impact Polystyrene/ Polyethylene Blends and the Effect of Compatibilization on Their Properties, *J Appl Polym Sci* 114: 2235–2245, 2009
15. 陳思、唐國棟、徐建明、嚴井凱，過氧化二異丙苯交聯聚乙炔發泡材料，浙江工業大學，7th National Conference on Functional Materials and Applications, Changsha, 2010
16. Z. Zakaria, Z. M. Ariff, C. S. Sipaut, Effects of Parameter Changes on the Structure and Properties of Low-Density Polyethylene Foam, *J. Vinyl Addit. Technol.* 15:120–128, 2009
17. Z. Wang, C. M. Chana, S. H. Zhu and J. Shen, Compatibilization of polystyrene and low density polyethylene blends by a two-step crosslinking process, *Polymer* 39(26), pp. 6801–6806, 1998
18. "Pure Component Properties" (Queriable database). Chemical

Engineering Research Information Center.,

<https://www.cheric.org/research/kdb/hcprop/showprop.php?cmpid=5>

附錄

一、冷凍斷面之微觀相行為圖

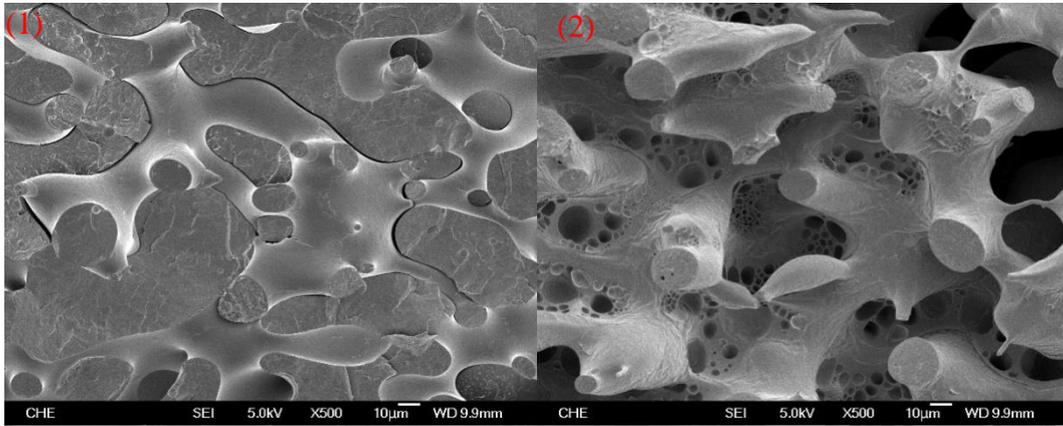


圖 A.500 倍 PE/PS(30/70)純合膠之微觀相行為(1)未蝕刻 (2)蝕刻

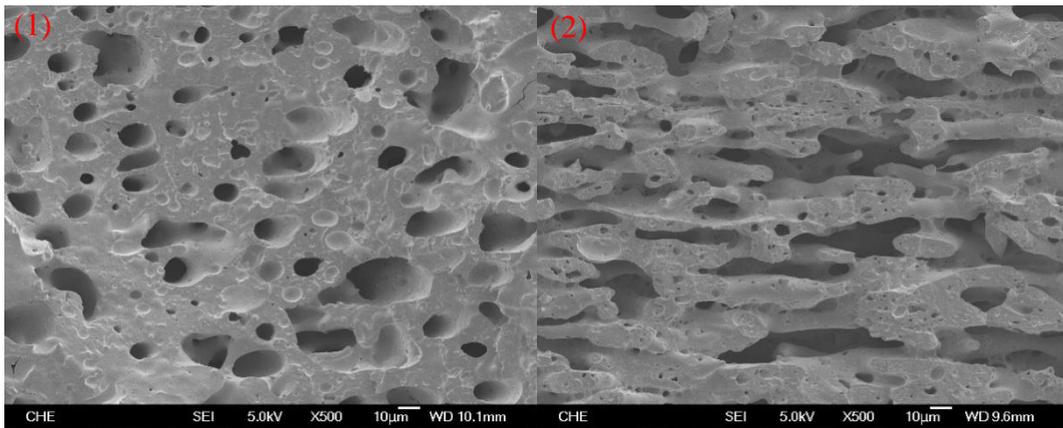


圖 B.500 倍 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 之微觀相行為(1)50/50(b)30/70

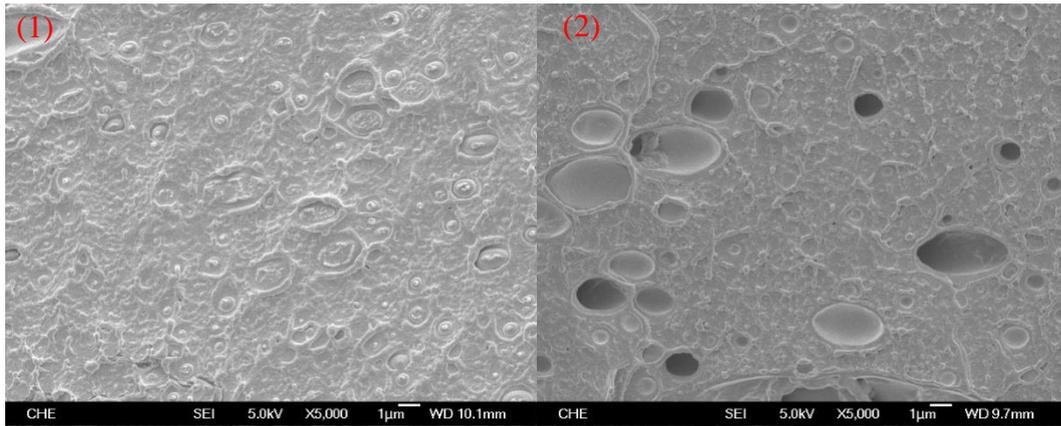


圖 C.5000 倍 PE/PS(90/10)添加 0.5phr DCP 之微觀相行為(1)未蝕刻 (b)蝕刻

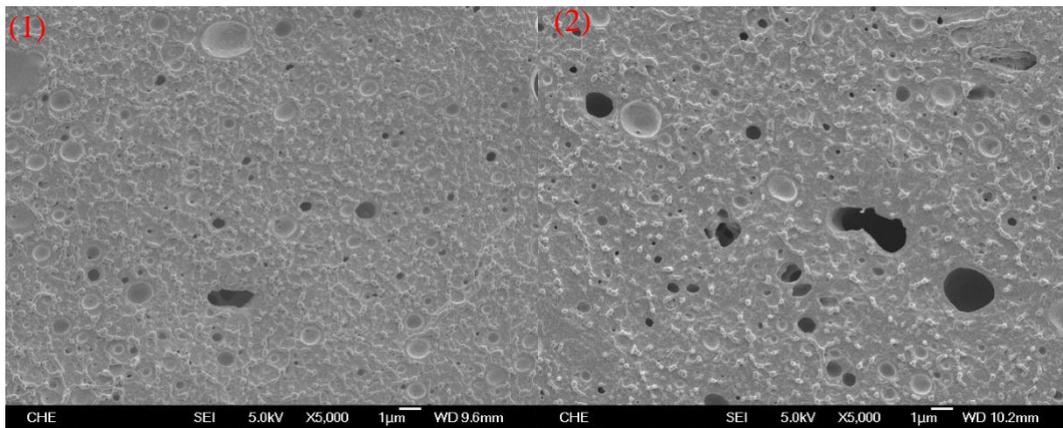


圖 D.5000 倍 PE/PS(90/10)交聯相容劑 SEBS 之微觀相行為(1)5phr (2)10phr

二、發泡截面之 SEM 圖

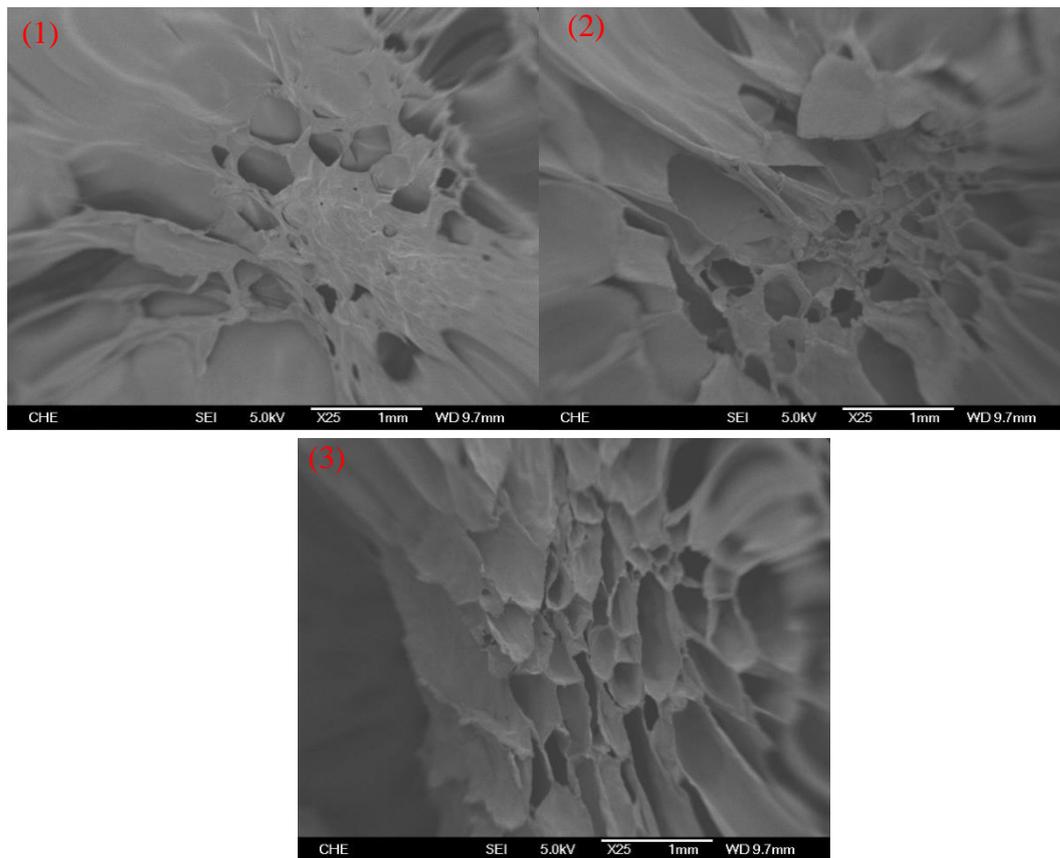


圖 E.不同組分 PE/PS 合膠添加 10phr SEBS 發泡結果(1)90/10(2)70/30(3)50/50

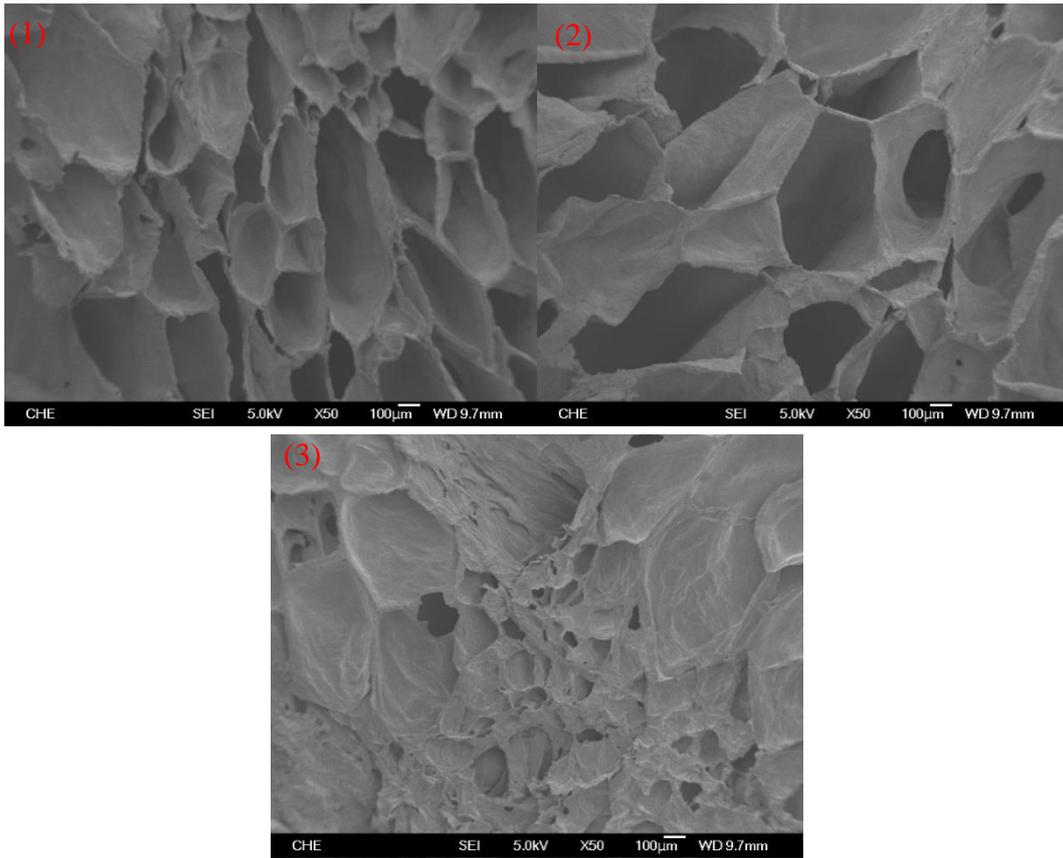


圖 F. PE/PS 合膠添加不同份量 SEBS 發泡結果(1)10phr (2)20phr (3)30phr

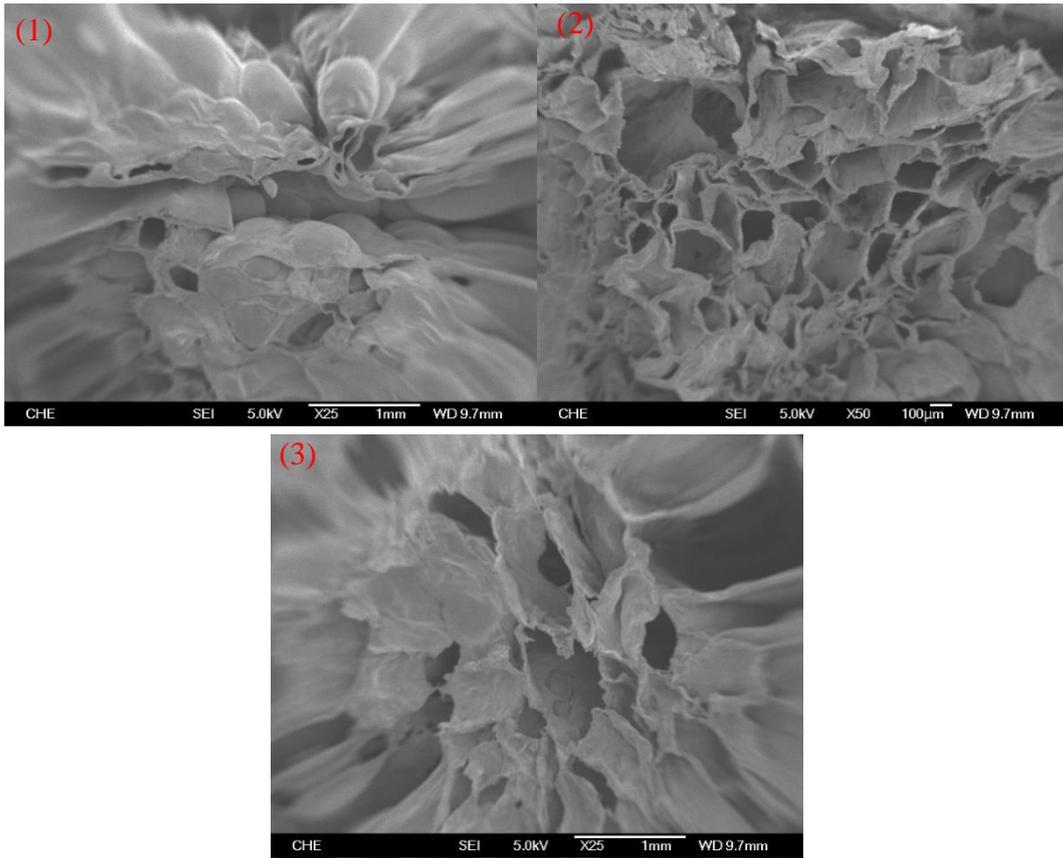


圖 G.不同組分 PE/PS 合膠添加 0.5phr DCP 交聯發泡結果(1)90/10(2)70/30(3)50/50

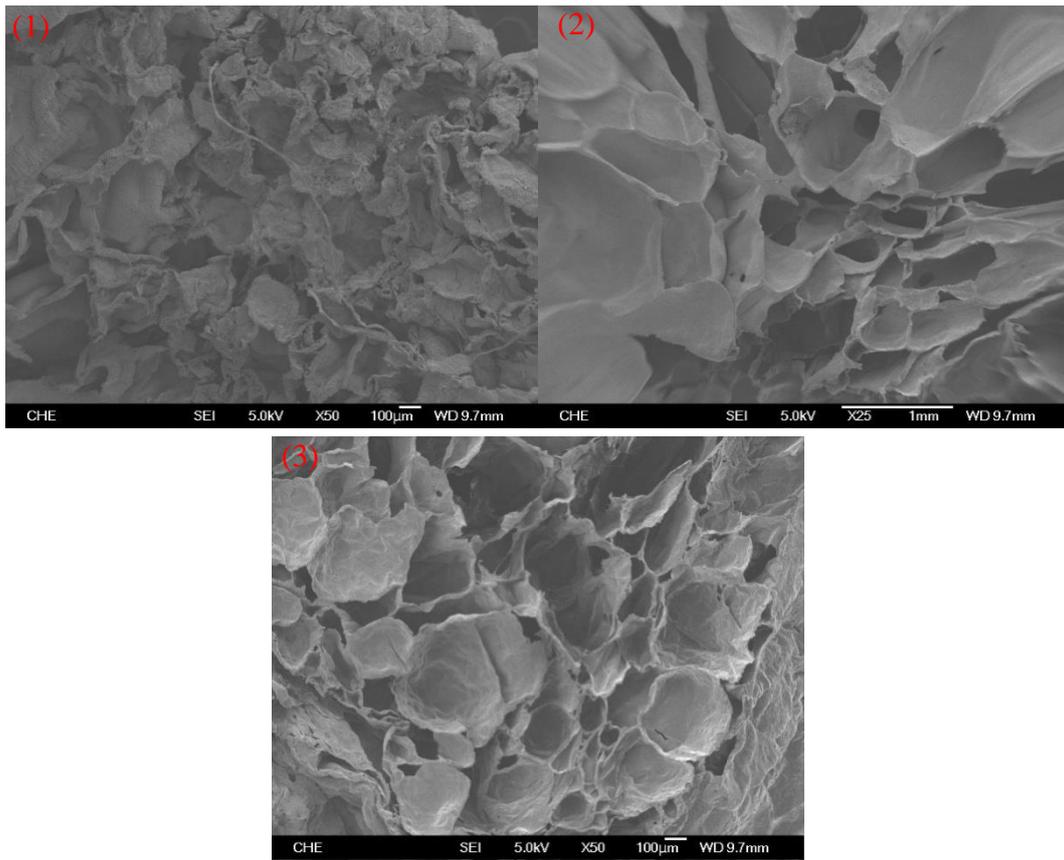


圖 H.不同組分 PE 與 PS 分別與 10phr SEBS 交聯後共混發泡結果

(1)90/10(2)70/30(3)50/50