

壹、緒論

1-1 研究背景與動機

目前在高分子加工業中，添加不同的添加劑於基材內進行混煉，已是相當的重要的程序。如安定劑 (stabilizers)、顏料 (colorants)、可塑劑 (plasticizers)、補強劑 (reinforcing agents)、填充劑 (fillers)、交聯劑 (crosslinking agent)、發泡劑 (foaming agents)、潤滑劑 (lubricants)、耐燃劑 (flame retardants) 等，其中填充劑 (fillers) 為常用的添加劑之一。高分子複合材料種類繁多，依生產方式及本身物性不同，大致上可以區分為兩大類：長纖或橡膠與低黏度反應性樹脂浸沾的熱固型複合材料，以及高分子熔融體與補強短纖或顆粒填充物混煉的熱塑型複材 [Gachter,1985]。

而添加填充劑的主要目的在於降低生產成本，並且可改變高分子聚合物的物理性質。這些性質包括增加硬度、增強機械性質、減少成品收縮現象，同時也有著色的功能。並且填充劑的種類相當多，如雲母 (mica)、滑石粉 (talc)、高嶺土 (kaolin)、矽粉 (silica) 以及碳酸鈣 (calcium carbonate)、木粉 (wood flour) 等，都是常用的填充劑。填充劑對機械性質的影響，其因素歸納為下列幾點：填充劑顆粒的濃度、大小、形狀、分散狀態、以及界面性質。

由於天然纖維如木質纖維的加入可達成改質的目的，使得複材具有良好的機械性質，可運用於取代木材。更因具有價格低廉、取得容易與生物可分解、可再回收等較優於無機填充劑的特性，因而普遍被用於聚烯烴的填充劑或補強劑。由於塑膠基材本身屬於非極性和親油性的物質，而木質纖維素因表面佈滿氫氧基，而呈現極性和親水性，此兩者並不易互溶，所以基材與填充劑兩者間之界面產生互斥的狀態，但如兩者間缺乏好的黏著效果，則應力無法有效的在界面間轉移，因而影響複材的機械性質，因此添加相容劑來增加兩接觸面的鍵結情形。

相容劑或偶合劑的反應，是由末端官能基與自然木質纖維素表面之氫氧基產生鍵結反應，而另一端之烷基乃是與基材相似結構之分子鏈，藉著兩者非極性分子間同性相容的原理，產生鍵結的橋樑，使得基材與木質纖維填充劑具有最佳的相容性。在自由基反應性改質上，因為過氧化劑本身的不穩定，當溫度升高後形成自由基狀，進而攻擊烷基上的氫使其自由基化，自由基化的烷基在與單體發生反應，最後與自然木質纖維素表面之氫氧基產生鍵結反應。

簡單來說，藉由基材中添加適當的改質劑，預先對基材進行改質，再於混煉中所添加之木質纖維素表面之氫氧基形成鍵結，以促進基材與填充劑兩者之界面性質改善。因此，於基材中加入適合的改質劑以補強材料的機械性質，而改善基材與填充劑兩者之界面性質為此研究的重點。

1-2 研究方法與目的

本研究主要是藉由填充劑顆粒之表面處理，降低填充劑表面親水性，進而增加與親油性基材間的界面作用，其處理方法可分為乾式法，濕式法及直接混煉法，乾式法係將木粉和偶合劑在機械力較大的攪拌槽混合攪拌，濕式法為將偶合劑溶在溶劑中再加入木粉懸浮在溶劑中，攪拌使改質劑以化學鍵結方式覆著在木粉表面。本研究選擇乾式法與混煉押出法進行實驗，乾拌實驗中所使用的改質劑有 PMPPIC、MA、以及 AA，為了增加改質劑與木粉的處理效果，我們利用溶劑先將改質劑加以溶解後，再放入乾式攪拌機中進行木粉改質，目的為使改質劑能均勻更有機會接觸到每個木粉顆粒的表面。而混煉押出實驗使用雙螺桿押出機，改質劑為 LLDPEgMA，基材與 LLDPEgMA 利用主進料器進料，木粉由測進料器進料，經由雙螺桿押出混煉以改質木粉表面。

影響混煉效果及複材物性的重要因素之一為填充劑與基材間之界面強度，一般界面強度則以界面自由能或表面張力表示。基材與未處理顆粒之界面性質，非極性之基材則會在界面因凡得瓦爾力(van der Waals force)產生微弱之二次鍵結。顆粒之界面自由能可由逆向氣相色層分析(Inverse gas chromatograph ,IGC)來測定[Schreiber,1989]。主要利用極性及非極性分量表面能量的變化，並利用表面張力極性交互能量進一步探討木粉經改質處理過後之界面

能量的變化。進一步使用 FTIR 對於處理過後之木粉顆粒進行表面化學吸附分析，而使用的方法為 Diffuse reflectance fourier transform infrared(DRIFT) [Tabtiang, 1999]。

貳、文獻回顧

2-1 塑木複材開發簡介

塑木複材於工業界的發展，算是較新的製程開發，過去由於木材使用量增大，但因種植不易，產量十分有限，造成在建材應用上有諸多限制。近年來隨著混煉技術日益進步，國內高分子業者藉著以往開發混料的技術，應用在仿木的研究上，目前在國內外的文獻中，均有提到類似的開發狀況[Li Rongzhi etc., 1997]。一般進行的方式是先將木粉除水到一定程度，其加工方式可以烘乾、真空烘乾、萬馬力機加熱混煉等方式進行前處理的工作。但由於木粉的回潮甚快，因此在加工時亦需特別注意此因素。接著便進行粒子製粒步驟，此時須注意混煉中滯留時間不宜過長，剪切應力不宜過高，且加工溫度亦儘量降低，避免木粉或其中成分產生裂解之現象。製成的粒子可供射出成型、異型押出成型等後段加工應用。1998年在德國 K-98 展覽中，已有類似產品進入商品化階段。然而由於上述製粒過程仍稍冗長，因此，利用連續混煉製程之方式，近年來已受到先進國家等之重視，此種製程主要利用雙螺桿之高脫水能力，配合較窄之滯留時間分佈等優點，進行塑膠、木粉、添加劑等之一次混合技術。但是對於此種製程之開發上，國內業者仍在起步階段

，並沒有實際大量生產的製程。而隨著雙螺桿押出機在國內應用漸廣，且其混煉效能均比單螺桿押出機及其他混煉設備擁有更大的產能及更高混煉效果，也因此值得進行塑木複材於雙螺桿押出機上的製程研究。

2-2 木粉表面性質

因為木粉的結構中含有許多的氫氧基，因此能藉著氫鍵與水分子結合，本身具有很高的吸濕性，而木粉的吸濕性與空氣中的相對濕度有關，就結構來說吸濕性決定於木粉的純度，未處理過(刷洗)的木粉其吸濕性是處理過的兩倍。因為木粉表面有很多氫氧基，所以木粉表面屬親水性，而塑膠基材屬疏水性，兩者化學結構不同，因此結合不易。

木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]。因為木粉之吸濕性高，押出時 0.5%~0.7%的水份就足以使複材發泡 [Schut, 1999]。

2-3 表面處理

基材與填充劑之間的界面作用，主要由界面面積與界

面強度所決定，其中界面面積與顆粒大小有關，而界面強度則與基材與填充劑間之鍵結有關，並且其強度對複材之形變量、破壞行為、及巨觀的機械性質，都有重大影響，因此在顆粒填充複材中，界面強度亦為一重要的考慮因素。

添加劑劑顆粒的表面處理，一般可區分成四大類：(a)非反應性表面處理；(b)反應性表面處理；(c)高分子潤濕吸附顆粒表面；(d)彈性界面層形成於顆粒表面。最常使用之表面處理方式為第一類，亦即將低分子量有機物質，又稱為界面活性劑，覆蓋於顆粒表面。通常此等偶合劑（coupling agent）同時具有極性之親水基，及恐水基。而極性親水基易吸附於顆粒表面並易生成離子鍵；而恐水基雖然與非極性高分子基材較為相容，但是顆粒之濕潤度（wettability）反而減低[Pukanszky, 1989]。

顆粒之表面處理，可以降低顆粒與顆粒間之聚集度，但高分子基材與顆粒間之界面作用強度亦會減弱。另一方面，偶合劑濃度亦不應過高或過低，濃度過低則表面處理之效果不大，若濃度過高則部分偶合劑僅以物理性吸附於顆粒表面，在混煉過程中易與顆粒分離，反而會對複材性質造成負面影響。最佳之偶合劑濃度應可完全覆蓋顆粒表面，並形成化學鍵結。至於反應性表面處理，則是藉偶合劑與顆粒表面及高分子基材同時形成化學鍵結，以改善基材與顆粒間之界面強度。

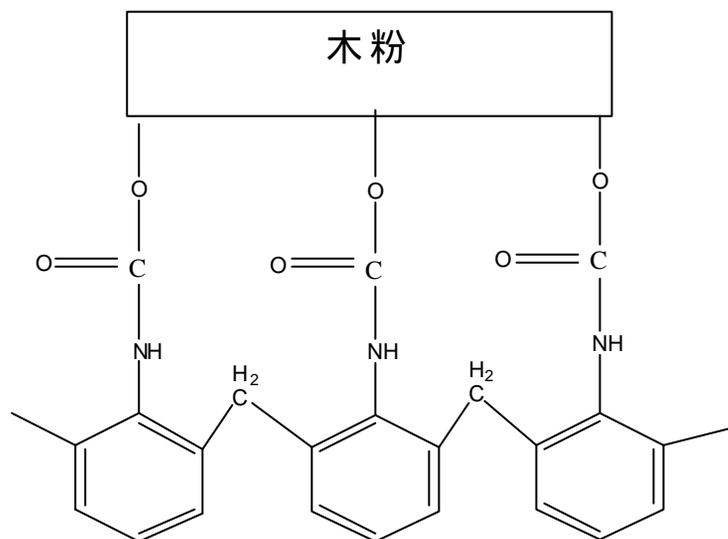
2-3-1 相容劑改質

於塑木複材中，相容劑扮演著極關鍵的角色，由於塑膠基材本身屬於非極性、親油性物質，而木質纖維素因其表面佈滿氫氧基(OH)呈現出極性、親水性物質之特徵，兩者並不能互溶，而基材與填充劑兩者間之界面也因為這個原因使得產生互斥的狀態，有鑑於界面性質不佳將會影響機械性質，反應處理法例如氧化、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、LLDPEgMA 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。

首先以 PMPPIC 為含有氰胺基之化合物，可以和顆粒表面之氫氧基形成化學鍵結，有著苯環間的交互作用，對於木粉與基材間的相容的過程是很有幫助的，而 PMPPIC 通常應用於一般之塑膠材料如 PVC、PE、PP，此偶合劑含有極性之親水基(異氰胺基, -N-C=O)及蜂巢式苯環結構，會因為纖維素上的網狀組織，兩者結合後對於塑木複材機械性質方面有所改善。

而 PMPPIC 與木粉之反應機構如下：



氰胺基 (-NCO) 與 Cellulose-OH (填充劑的水合物) 反應，並且破壞 Cellulose-OH 的鍵結，使偶合劑能與填充劑之間產生鍵結，使填充劑之間的界面更為緊密，並有助於與基材之間的作用。

其次以 LLDPEgMA 反應機制為例，如圖 2-1，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。雖然反應性之相容劑化學反應機構複雜，然而與非反應性偶合劑一樣，應該針對特定基材選擇最佳之相容劑，能夠使用最適合之相容劑及濃度，方能形成最低成本及最佳物性之複材系統。

關於相容劑之使用，接枝度與所接枝高分子烷基鏈乃是最重要的參數。其中接枝度為酸類藉由接枝反應所成功加入之重量濃度，而高分子烷基鏈可能為小的烷基鏈，或是一些能官能基化高分子結構，因此，基材與相容劑所接枝之高分子烷基鏈是否相容也相當重要。

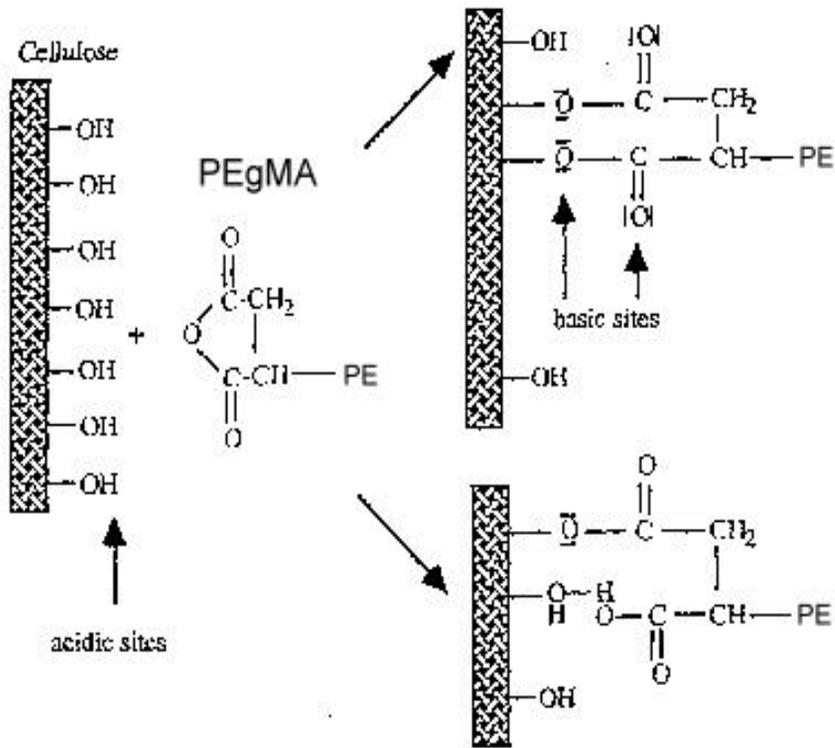


圖 2-1 PEGMA 改質木粉機制圖

2-3-2 反應性改質

反應性單體有機化合物純粹是木質纖維與塑膠基材間的直接連結的偶合橋樑，是一種提供兩種不同的官能基的一種小分子。第一個官能基就先要與纖維素上的 OH 基反應。第二，就是要擁有一個雙鍵，能與 PP 的 tertiary carbon

或 PE 的 secondary carbon 反應，例如除去一個氫原子後座自由基反應。其中文獻中常使用改質製備之相容劑[Felix, 1991; 1993]，如 PPgMA(聚丙稀接枝馬來酸酐，Maleic anhydride grafted polypropylene) 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。

於低溫或是溶液中，馬來酸酐會與 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，其蜂巢狀之結構如圖 2-2 之 PPgMA(a)所示。於混煉同時，其會使用數個固定點與木質纖維之纖維素反應，進而產生包覆的效果。於高溫狀態時，反應會牽涉 PP 分子鏈中之 *-scission*，而於斷鏈之末端形成馬來酸酐之共聚物，如圖 2-2 之 PPgMA(b)所示 [B. de Roover etc. , 1995]。

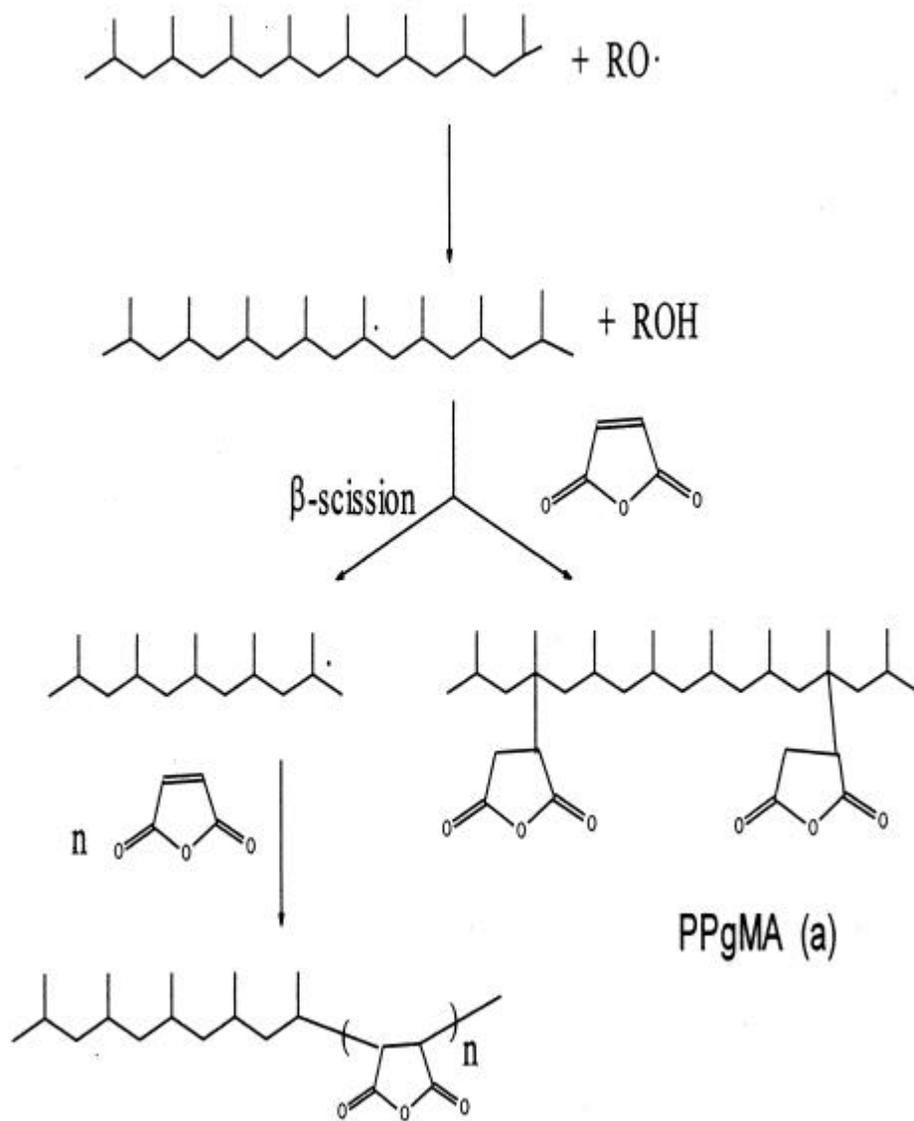


圖 2-2 PPgMA 之反應機構推測

PEgMA 製備以傳統的自由基反應形式進行，而接枝反應的機制尚未完全清楚，因為高分子長鏈的關係反應機制非常複雜，反應為一個多成分的反應，但大致上反應本身可以分為起始、增長、終止階段，起始階段為馬來酸酐或 PE 因過氧化物分解形成自由基，如圖 2-3(a);增長階段中自由基與基材或單體反應鍵結形成更長的鏈，如圖 2-3(b);最後終止階段因自由基間的反應而終止，如圖 2-3(c) [Gaylord etc. ,1983]。

影響反應接枝率與交聯的因素很多，例如过氧化物的半衰期與有效含氧量、單體的種類、實驗溫度、物料分散性、反應器中氧氣含量等等，各因素都息息相關，而文獻中最常利用單體種類與含量、過氧化劑與單體比值、混煉轉速來加以探討。

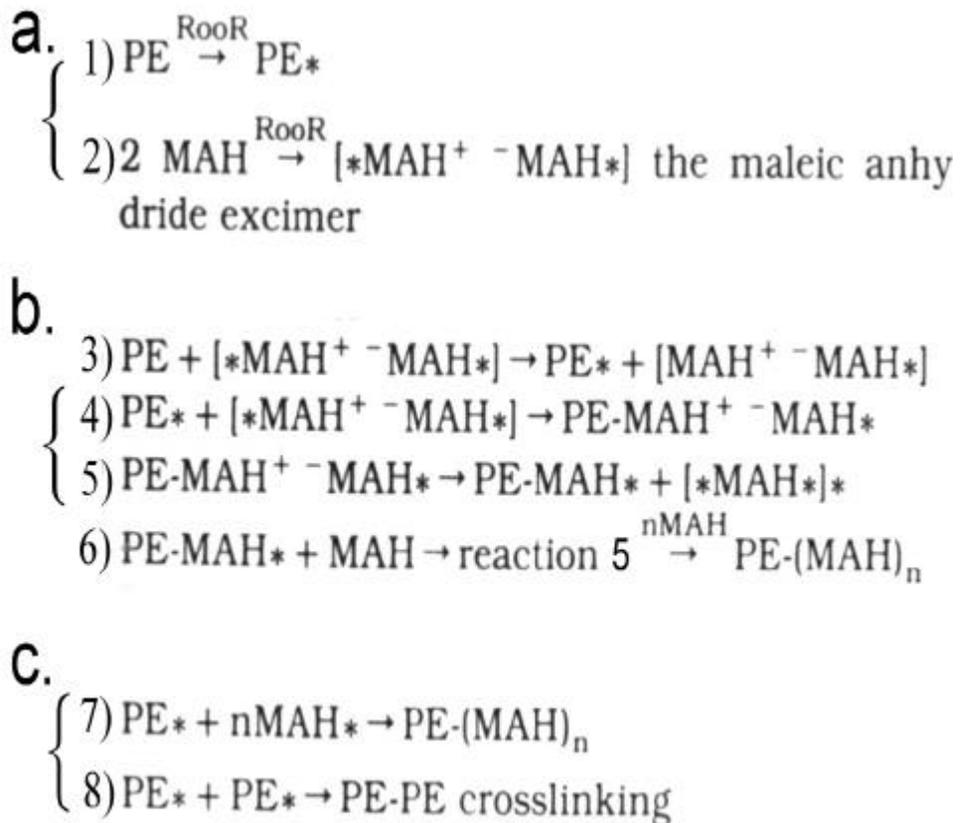


圖 2-3 製備 PEGMA 反應機制

(a).起始階段(b).增長階段(c).終止階段

文獻中也常直接將單體、過氧化劑、基材、木粉經由混煉押出製成複材，在混煉押出過程中，單體一邊與木粉氫氧基反應一邊與基材鍵結，這種方式為在反應押出中製備相容劑並與木粉作用，進而增加木粉與基材間的相容性。

2-3-3 滴定法測接枝率

在測定相容劑的接枝率方面，大部分的文獻所使用的方法為酸鹼滴定測定法，而最常使用的鹼性滴定液為有機鹼滴定液(TBAOH)，指示劑為溴化瑞香酚藍，而實驗的原理為利用甲醇來讓 MA 先開環如圖 2-4(a)，在利用有機鹼來加以酸鹼中和如圖 2-4(b)。而當溶液的顏色變成藍色為滴定終點，藉以來測定相容劑的接枝率。

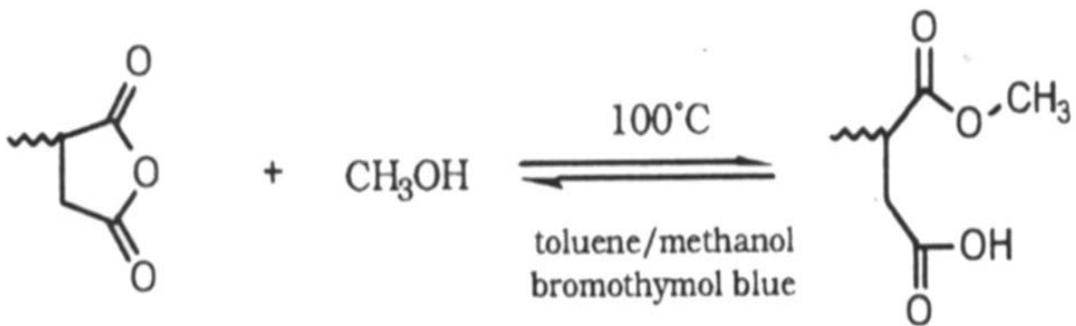


圖 2-4(a) TBAOH 酸鹼滴定原理

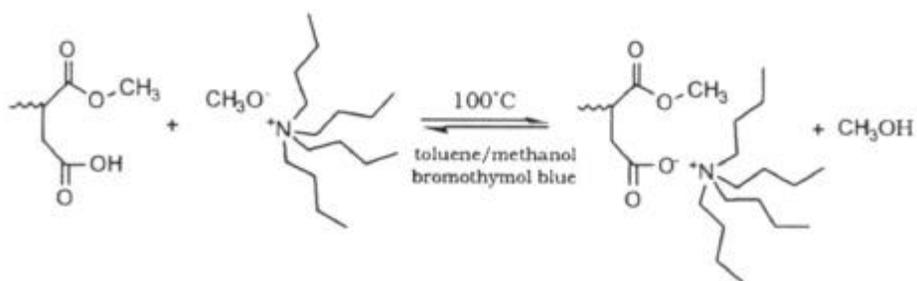
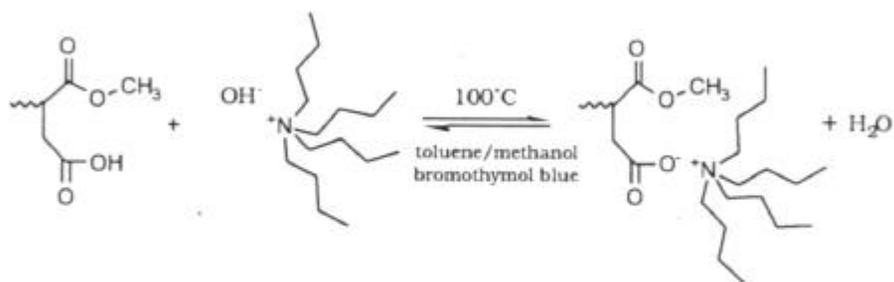
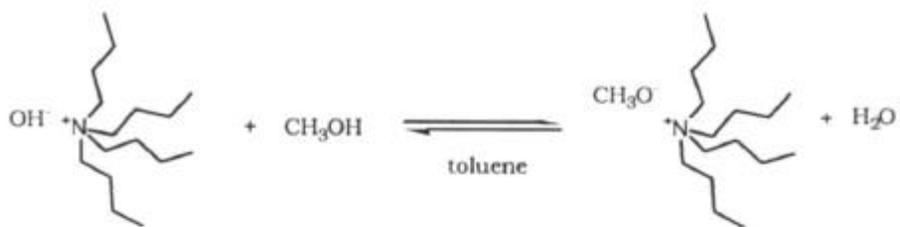


圖 2-4(b) TBAOH 酸鹼滴定原理

2-4 表面性質檢測

2-4-1 表面張力的定義及測定

在大部分的討論中界面一直是很難被定義的，因每個系統不盡相同，不過表面基本上可以說是一個突然的物性變化所決定的邊界，這變化可以是密度、結晶結構、結晶方向、化學吸收度、或不規則磁場排列等。所以表面通常只有幾個分子或原子的厚度。但表面的性質及組成通常會牽涉到界面的穩定性，這牽涉到蒸發、冷凝、溶解、沉澱、和凝聚等，所以可見表面的重要性，而其中最重要的性質就是表面張力。

Gibbs (1993)認為表面張力是由物質分子間之互相吸引力所產生的，當液相和氣相接觸時，液體表面分子在液面受左右均等之引力，但對液面上氣體分子的引力則近乎等於零，結果只剩下拉向液體內部之引力，此力量使液體表面面積盡量縮小而形成收縮內引力，此即為表面張力(surface tension)或稱為表面自由能(surface free energy)。一般而言，兩接觸界相若其中一相為氣相時，則其交界處稱為表面(surface)，若此兩交界相均非氣相，其交界處稱為界面(interface)。

表面張力(γ_s)由極性分量(polar component, γ_s^p)及分散分量(dispersion component, γ_s^d)組合而成，其中極性分

量由偶極 - 偶極與偶極 - 感應偶極力以及氫鍵鍵結力所決定，分散分量由凡得瓦力及 London 分散力(London dispersion force)所決定[Adamson,1990]。

常見之測定表面及界面張力方法有靜態法(static)，分離法(detachment)及在相當短時間內測定的動態法(dynamic)。如毛細管上升法(capillary rise method)、wilhelmy 平板法(plate methods)、圓環法(ring method)、液滴體積及液滴重量法(drop-volume and drop-weight Methods)、擺動噴射法(oscillating jet method)等[Adamson,1990]，這些方法都是針對液態而言，並不適用於本研究之碳酸鈣顆粒表面張力之測定，而必需選擇較為複雜之 IGC(逆向氣相色層分析法)測定[Schreiber,1989]。

2-4-2 IGC 之基礎原理與應用

2-4-2.1 IGC 之簡介

IGC 在 1967 年開始發展[Kiselev,1967]，理論和研究方法於 1976[Smidsrod, 1976]年開始至今，在表面科學領域它的重要地位一直增加，當 IGC 剛發展時，只有學合成高分子的人在使用，今天除了合成高分子應用之外，還可用應於生物高分子、共聚合物、高分子鍵結、玻璃纖維、碳纖維、觸媒、和固體食物等[Schreiber, H. P., 1989]。

逆向氣相色層分析儀 (inverse gas chromatography, IGC) 是研究氣相色層分析儀 (GC) 管柱中不移動的非揮發性物質，本身為任意選擇填充性 GC。固定相的特質由鈍氣攜帶已知成份的分子通過管柱來檢驗。

IGC 與 GC 的差別為，GC 大都用於測定未知的氣相或液相之定量及定性分析，由進料口注入未知成分試料經由載流氣體帶動通過分離管柱，由於分子大小的不同，在管柱中的滯留時間也跟著不同，而被分離析出。IGC 為將待測顆粒自行填充於填充管柱內，由進料口注入已知性質溶劑，沿著填充管柱流經，藉由靜止相 (stationary phase) 固-氣吸附特性，可決定溶劑的等溫吸附線，再配合 BET 等溫吸附理論可求其待測物之比表面積，利用表面熱力學性質，可求其待測物之表面性質。

IGC 會引起如此大的使用動機主要是因為具有彈性且對於高分子物理化學的數據在廣泛的範圍中都非常有用，另外一個關鍵則是連結於 IGC 和熱力學的相互關係，測量出填充於管柱內物質的熱力學性質。

2-4-2.2 IGC 之基礎原理

在定溫下進行等溫吸附，首先在注入口將溶劑氣化 (溫度設定為高於溶劑沸點 50)，使分子以氣態的方式在管

中流動。分子的大小不同在管柱中的滯留時間(retention time)也會跟著不同，小分子流動的速率較快，大分子的流動速率較慢，因此會在不同的時間被分離析出。如圖 2-5 為 methane、hexane、heptane 和 octane 蒸汽在恆溫 40 的 GC 管柱的色層分析圖，管柱填充物為 aramid fibers，以極稀薄(infinite dilution)濃度注入。

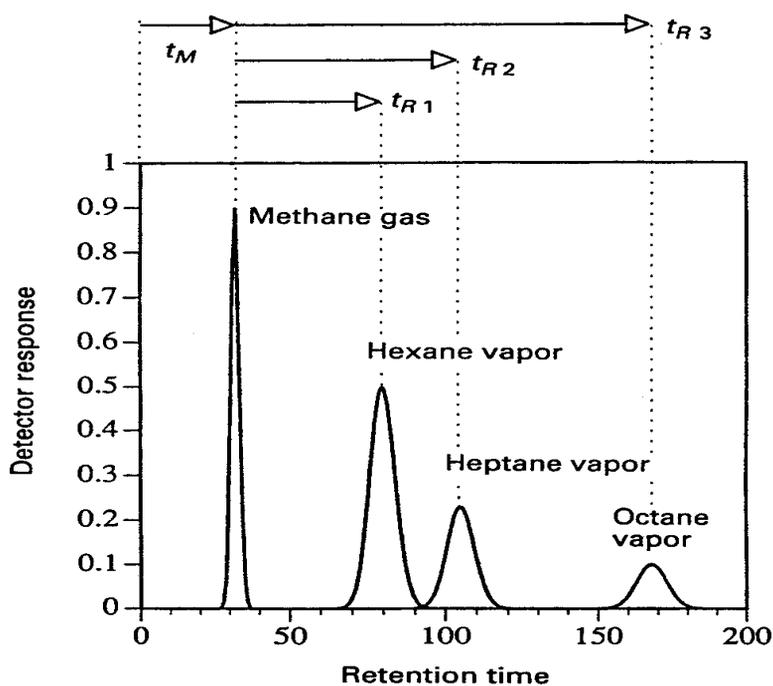


圖 2-5 不同蒸汽之 GC 層析圖

在管中的遲滯常以滯留體積(retention volume)表示 [Conder,1979] :

$$V_N = jF(t_R - t_M) \quad (2-1)$$

或

$$V_N = \frac{3}{2}(t_R - t_M)F\left(\frac{T}{273.15}\right)\frac{(P_i/P_o)^2 - 1}{(P_i/P_o)^3 - 1} \quad (2-2)$$

V_N : 淨滯留體積(net retention volume)

t_R : 溶質滯留時間(retention time)

t_M : 非吸附物質的滯留時間

j : 壓降校正因子(pressure-gradient correction factor)

F : 載流氣體之流速

P_i : 進入填充管柱之壓力

P_o : 離開填充管柱之壓力

V_N 與靜止相固態的表面積 A 的關係可以下式表示 :

$$V_N = K_s A \quad (2-3)$$

其中 K_s 為溶質在移動相(mobile phase)和靜止相(stationary phase)的分配係數, 其定義如下 :

$$K_s = \frac{C_s}{c} \quad (2-4)$$

其中 C_s 為溶質在靜止相的濃度， c 為溶質在移動相的濃度。

$$V_N = A(1 - jy_o) \frac{dc_s}{dc} \quad (2-5)$$

其中 j 為壓降校正因子， y_o 為溶質在氣相中的莫耳分率，當 $y_o \rightarrow 0$ 時，可簡化成(2-4)，式中 $(dC_s/dC) \rightarrow K_s$ 。 dC_s/dC 不是常數，但會隨注入濃度而改變，在極稀薄濃度時，所得的層析圖(圖 2-6,a)，波峰會在固定的位置出現，波為左右對稱，溶質分配係數 K_s 為 1。在有限濃度時，低濃度時測得的層析圖(圖 2-6,b)呈現不對稱的波，波開始時很陡峭，結束時變得較寬，前端為快速上升，尾線則會拉長，微分式 dC_s/dC 隨被吸附物的濃度增加而下降。在高濃度時(圖 2-6,c)，呈現不對稱的波，波的起始較寬，但尾線陡峭，微分式 dC_s/dC 隨被吸附物濃度增加而增加。色層分析出來的形狀能幫助我們界定一般的等溫吸附曲線，相反的，等溫線也能告訴我們色層分析大致會出現的形狀。

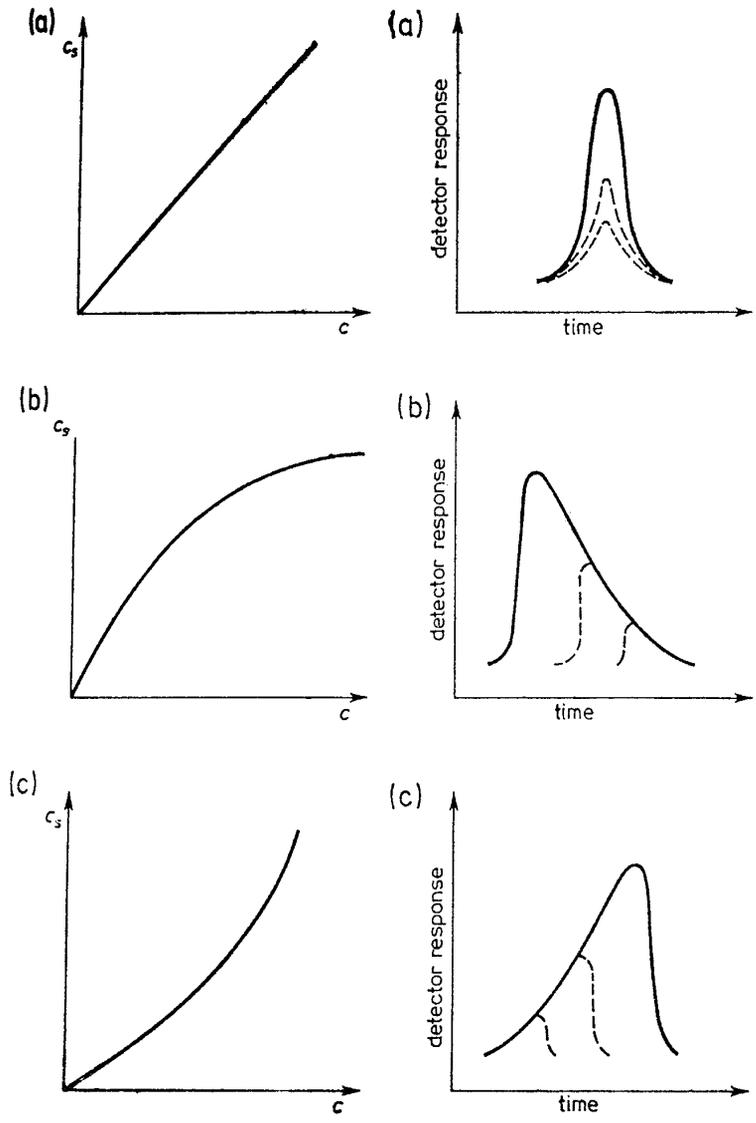


圖 2-6 不同注射量之 GC 層析圖
 (a)極稀薄濃度(b)低濃度(c)高濃度

2-4-2.3 IGC 之應用

極稀濃度測定法

(a). 表面張力非極性分量 γ_s^d 之計算

將欲待測表面性質的固體填充於 IGC 管柱中進行等溫吸附，採用的注射量為極稀薄濃度，應用熱力學關係，其吸附自由能定義如下 [Schultz, 1989]

$$-\Delta G_A^o = RT \ln \left[\frac{K_s p_{s,g}}{P_s} \right] \quad (2-6)$$

其中 R 為氣體常數， T 為吸附時的溫度， $p_{s,g}$ 及 P_s 分別為在參考狀態時溶質的部分蒸氣壓及擴張壓，其值分別為 $101\text{kN/m}^2(1\text{atm})$ 和 0.338mJ/m^2 。

聯立(2-3)及(2-6)可得

$$-\Delta G_A^o = RT \ln \left[\frac{V_N p_{s,g}}{A P_s} \right] \quad (2-7)$$

等溫吸附 $T, R, A, p_{s,g}$ 和 V_N 皆為常數，方程可簡化成

$$\Delta G_A^o = RT \ln V_N + \text{const} \quad (2-8)$$

從非極性的碳氫(hydrocarbon)蒸氣(直鏈的烷類)在無限稀薄色層分析數據中可求得 London 分散力成分的表面自由能 g_s^d , 熱力學 $G_A^{CH_2}$ 改變量可從一個甲烯基團(methylene group)CH₂ 吸附得知 , 其定義如下 :

$$\Delta G_A^{CH_2} = \Delta G_A^{C_{n+1}H_{2n+4}} - \Delta G_A^{C_nH_{2n+2}} \quad (2-9)$$

London 分散力分量的表面張力非極性分量 g_s^d 由下式求得

$$g_s^d = \frac{1}{g_{CH_2}} \left[\frac{\Delta G_A^{CH_2}}{2NA_{CH_2}} \right]^2 \quad (2-10)$$

聯立(2-8)(2-9)(2-10)可得

$$g_s^d = \frac{1}{g_{CH_2}} \left[\frac{RT \ln \frac{V_{N(C_{n+1}H_{2n+4})}}{V_{N(C_nH_{2n+2})}}}{2Na_{CH_2}} \right]^2 \quad (2-11)$$

其中 N 為 Avogadro's 常數 , A_{CH_2} 為甲烯基團截面積 , ($A_{CH_2}=0.06nm^2$) , g_{CH_2} 為只有甲烯基團聚乙炔 (polymethylene)的假設面的表面張力 , 計算式如下

$$g_{CH_2} = 35.0 + 0.056(20 - T) \quad (\text{mJ/m}^2) \quad (2-12)$$

其中 T 為實驗溫度

(b). 極性交互能量 I^{sp} 之計算

由(2-6)式也可以化成

$$-\Delta G_A^o = RT \ln \left[\frac{C \cdot V_N}{S \cdot g} \right] \quad (2-13)$$

其中 R 為氣體常數，T 為管柱溫度，C 為 299，S 為比表面積， V_N 為滯留體積，g 為管柱填充克數

$$V_g = \frac{V_N \cdot 273}{T \cdot W_s} \quad (2-14)$$

利用上式取對數對 $\log V_g$ 及不同碳數 (Cn) 做圖，觀察是否成線性關係。

固體吸附的表面自由能 (γ_s) 可分為分散分量 (倫敦力或非特定) 及特定分量 (極性、酸鹼及氫鍵)

$$g_s = g_s^d + g_s^p \quad (2-15)$$

上式之 g_s^d 為表面張力之分散分量， g_s^p 為表面張力之極性分量

由 (2-9) 可得到下式

$$\Delta G_A^{CH_2} = -RT \ln \frac{V_{N(n)}}{V_{N(n+1)}} \quad (2-16)$$

上式 $G_A^{CH_2}$ 提供烷基的之間的分散分量的估算值，在固體表面及烷基之間沒有極性的作用下。

在非極性液體和表面之間可以定義黏著功 a 為

$$a = 2 \left(\frac{d}{l} \frac{d}{s} \right)^{1/2} \quad (2-17)$$

黏著功 a 是跟 $-CH_2-$ 吸附的自由能增加有關，因此黏著功 a 又可以寫成下式

$$a = \frac{\Delta G_{CH_2}}{Na} = 2 \left(\frac{d}{CH_2} \frac{d}{s} \right)^{1/2} \quad (2-18)$$

黏著功 a 有可以表示成兩個分量

$$a = \frac{d}{a} + \frac{sp}{a} \quad (2-19)$$

上式 $\frac{d}{a}$ 為黏著功之分散分量， $\frac{sp}{a}$ 為黏著功之極性分量
 一個被吸附劑在靜止相層析管柱的吸附情況下可以寫成下式

$$-\Delta G_A^o = Na \frac{d}{a} + Na \frac{sp}{a} \quad (2-20)$$

由上式- G_A^o 對分子表面積 S.A 做圖，由極性的被吸附劑
 與烷基鏈之間的差可以到的到- G_A^o ，如圖 2-7 所示。

$\frac{d}{a} = \frac{d-ref}{a}$ ($\frac{d-ref}{a}$ 為烷基鏈的黏著功)，代入上式即可得

$$-\Delta G_A^o = Na \frac{d-ref}{a} + Na \frac{sp}{a} \quad (2-21)$$

因- $G_A^{0-ref} = Na \frac{d-ref}{a}$ ，故可得

$$-\Delta G_A^o = -\Delta G_A^{0-ref} + Na \frac{sp}{a} \quad (2-22)$$

由上式得

$$-\Delta \Delta G_A = -(\Delta G_A^o - \Delta G_A^{0-ref}) = Na \frac{sp}{a} \quad (2-23)$$

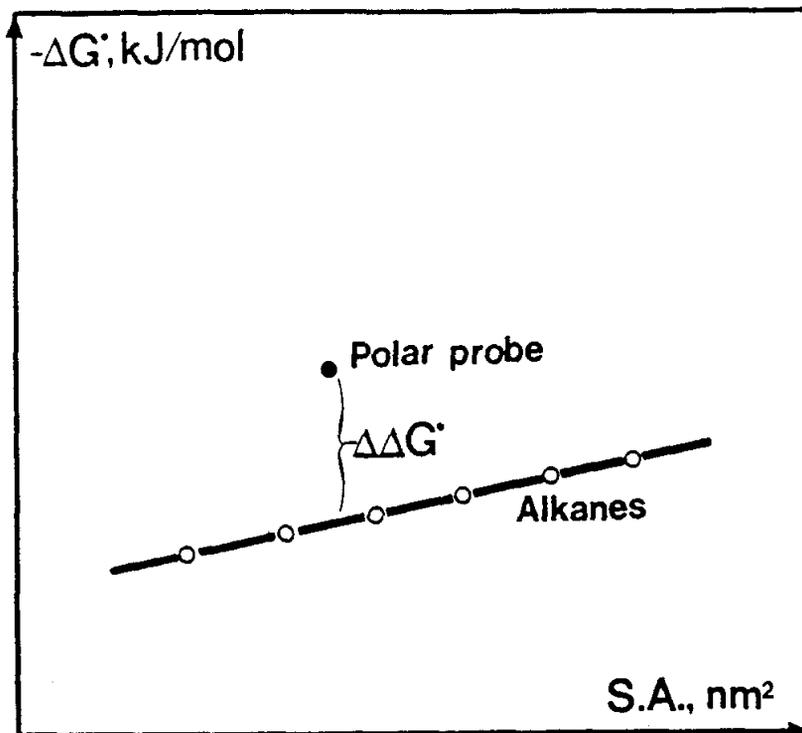


圖 2-7 - G_A^0 與分子表面積的關係圖[Wang,1991]

上式配合圖 2-6 可得表面張力極性交互能量 I^{SP} 為

$$I^{SP} = \frac{SP}{a} = \frac{-\Delta\Delta G_A}{Na} \quad (2-24)$$

(c).表面酸鹼特性測定

Schult's 認為要決定特定的交互能量一定要注射極性的注射劑，可以利用酸鹼注射劑與直鏈烷類間的自由能差可以寫成下式：

$$G^{sp} = RT \ln V_N - RT \ln V_N(\text{ref}) \quad (2-25)$$

而 G^{sp} 又可以寫成與溫度的關係式如下：

$$G^{sp} = H^{sp} - T S^{sp} \quad (2-26)$$

而 H^{sp} 又可以寫成下式：

$$H^{sp} = K_A DN + K_B AN \quad (2-27)$$

在以 H^{sp} / AN 為 y 軸， DN/AN 為 x 軸作圖，可以從截距與斜率找出 K_A 與 K_B 。

而如果 K_A 越大代表其酸性特質越強，就木粉而言，其值越大表示木粉表面氫氧基越多，因此可以利用 K_A 值的改變來加以解釋木粉表面氫氧基的量變化。

2-4-3 傅立葉紅外光譜

Pandey(1999)以傅立葉紅外光研究不同木粉不同的特性官能基。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。

2-4-3.1 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 (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]。

2-4-3.2 漫射式傅立葉紅外光譜

實驗利用 DRIFT 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 2-8)。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。

2-3-4.3 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：

$$Kubelka - Munk = \frac{[1 - Transmission]^2}{[2 \times Transmission]} \quad (2-28)$$

$$\% Transmission = 10^{(2 - absorbance)} \quad (2-29)$$

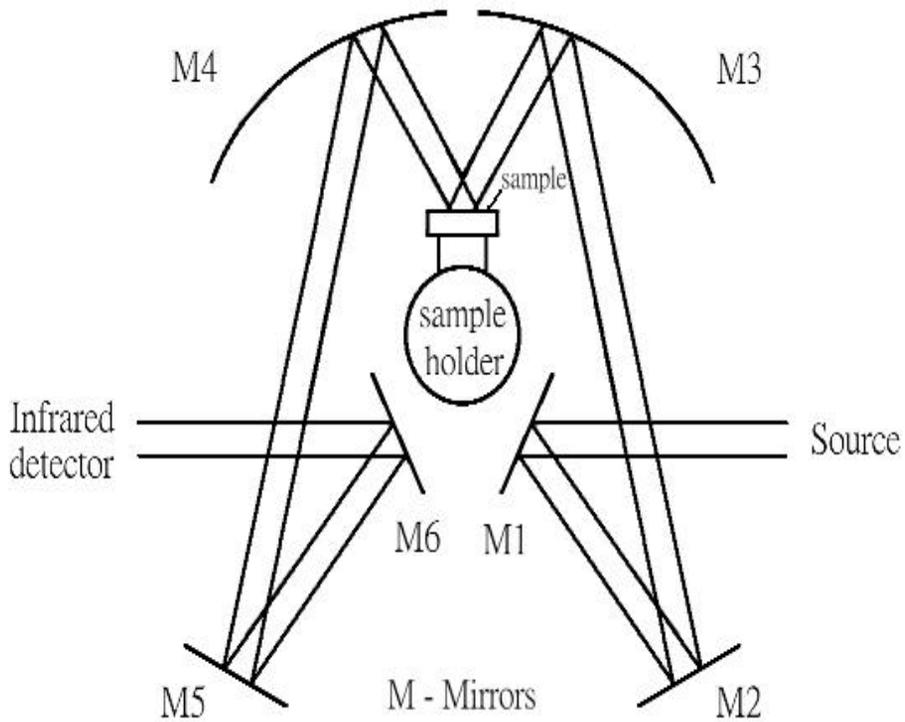


圖 2-8 Optical diagram of the diffuse reflection attachment for transfer of IR radiation to the sample and for direction of IR radiation to the detector.

參、實 驗

3-1 實驗材料及藥品

(A) 基材：

- (1). 熱塑性商用高密度聚乙烯，品名為台塑烯，商品名為 Taisox 9003，吹膜成型級，密度為 0.954g/cm^3 ，熔點 132 。
- (2). 熱塑性商用高密度聚乙烯，品名為台塑烯 7004，吹膜成型級，密度為 0.952g/cm^3 ，熔點 131 。

(B) 填充劑：

- (1). 進口木粉 (GW)：德商 J.Rettenmainer & Sohne GMBH 提供，品名：Celluflex 為纖維素的一種，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 $0.10\sim 0.12\text{g/cm}^3$ ，含水率 $6\pm 2\%$ 。
- (2). 國產木粉 (TW)，德新環保公司提供，含水率 $7\pm 2\%$ 。

(C). 相容劑

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 。

(D)偶合劑：

PMPPIC：Poly(Methylene(Polyphenyl)Isocyanate)，Polysciences 公司製造，景明化工提供。棕色黏稠性液體，specific gravity: 1.200，flash point >109，boiling point：200。

(E). Monomer：

1. 馬來酸酐(maleic anhydride)，由景明化工公司提供，純度 99.0% ，沸點 200，熔點 52-54。
2. 丙烯酸(acrylic acid)，純度 99.3% ，沸點 139，密度 1.051g/ml，熔點 13。

(F). Peroxide：

- a. dicumyl peroxide, DCP，分子量 270.37 g/mol，熔點 38，半衰期在 116 時為 10 小時，171 時為 1 分鐘。
- b. di-t-butyl peroxide, DTBP，分子量 146.2 g/mol，半衰期在 124 時為 10 小時，190 時為 1 分鐘。

(G).被吸附劑：

a. 正-己烷 (n-hexane,C6)

物性：無色液體； $M_w=86.18$ ；比重 0.6603 (20/4)；沸點 68.7 ，凝固點 -95 ；Tedia company, made in USA , HPLC 級。

b.正-庚烷 (n-heptane,C7)

物性：無色液體； $M_w=100.21$ ；比重 0.6837 (20/4)；沸點 98.4 ，凝固點 -90.6 ；Tedia company, made in USA , HPLC 級。

c.正-辛烷 (n-octane,C8)

物性：無色液體； $M_w=114.23$ ；比重 0.7026 (20/4)；沸點 125.6 ；凝固點 -56.8 ；Tedia company, made in USA , HPLC 級。

d.正-壬烷 (n-nonane,C9)

物性：無色液體； $M_w=128.26$ ；比重 0.7176 (20/4)；沸點 150.8 ；凝固點 -51 ；Tedia company, made in USA , HPLC 級。

e.苯 (benzene)

物性：無色液體； $MW=78.12$ ；比重 0.8765 (20/4)，沸點 80.1 ；凝固點 5.5 ；Tedia company,

made in USA , HPLC 級。

f. 甲苯 (toluene)

物性：無色液體；MW=92.15；比重 0.8669 (20/4)，沸點 110.6 ；凝固點 -95 ；Tedia company, made in USA , HPLC 級。

g. 乙基苯 (Ethylbenzene)

物性：無色液體；MW=106.16；比重 0.867(20/4)，沸點 136 ；凝固點 -93 ；Tedia company, made in USA , 試藥級。

h. 丙基苯 (Propylbenzene)

物性：無色液體；MW=120.19；比重 0.862 (20/4)，沸點 159 ；凝固點 -99 ；Tedia company, made in USA , 試藥級

i. 三氯甲烷 (trichloromethane) 或 (chloroform)

物性：無色液體；MW=119.38；比重 1.493 (20/4)，沸點 62.26 ；凝固點 -63.5 ；Tedia company, made in USA , HPLC 級。

j. 乙酸乙酯 (Ethyl acetate)

物性：無色液體；MW=88.11；比重 0.902 (20/4

), 沸點 77 ; 凝固點 -84 ; Tedia company, made in USA , HPLC 級。

k. 乙醚 (Diethyl ether)

物性: 無色液體 ; MW=74.12 ; 比重 0.706 (20/4), 沸點 77 ; 凝固點 -116 ; Tedia company, made in USA , HPLC 級。

probe	CCl ₃	乙醚	乙酸乙酯
AN	23.1	3.9	9.3
DN(kcal/mol)	0	19.2	17.1

AN、DN: Gutmann's acceptor and donor number

(H). 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。

(I). 有機鹼滴定液 :

tetrabutylammonium hydroxide solution, TBAOH , 25% in methanol (0.8M) , Fluka 公司提供 , flpt : 11 。

(j). 指示劑 :

溴化瑞香酚藍，bromothymol blue，PH<6.2，黃色；6.2<PH<7.6，綠色；PH>7.6，藍色。

3-2 實驗儀器

- a. 乾式攪拌器：恆志機械，型號：MIXT15L，如圖 3-1
- b. 氣相層析儀（GC）：廠牌：Perkin Elmer，型號：AutoSystem XL，如圖 3-4
- c. 烘箱：廠牌：RISEN，型號：RHD-453
- d. 萃取裝置：Soxhlet extractor，如圖 3-2
- e. 紅外線光譜儀（FTIR）：廠牌：Bio-Rad，型號：FTS-40，配件：DRIFT，分析軟體 Bio-RAD Win-IR v.4.14
- f. 塑譜儀：廠牌：Barbender，型號：PL200，如圖 3-3

3-3 實驗方法

3-3-1 木粉的表面處理

3-3-1.1 預拌處理

此方式主要是讓處理劑與木粉能過因高速攪拌混合均勻，處理的有 PMPPIC 與木粉、反應性改質的預處理部分，而為了讓處理劑均勻的分散於木粉表面，實驗採

用乾式法作表面處理，乾式攪拌機如圖 3-1，方法為利用溶劑(丙酮)約 200ml 將處理劑溶解後，將 1400g 木粉放於乾式攪拌機，再將配好之處理劑依多次少量的方式加入，以免因一次加入太多而讓木粉因為濕度太高而黏於攪拌機中，讓處理劑可以更均勻的分佈於木粉中，PMPPIC 處理濃度為 1、2、3、4、5phf；反應性改質單體(MA、AA)處理濃度為 4phf，DCP 添加量與單體比值為 0.02、0.05、0.08、0.11、0.14，而乾式攪拌機轉速設定為 60rpm/min，處理時間為 2 個小時，溫度控制在 110 以 避免木粉焦化，讓處理劑與木粉充分混合作用，使處理劑中無機性官能基能與木粉表面氫氧基產生化學鍵結而覆蓋於顆粒外層。

3-3-1.2 混煉處理

(a).PMPPIC

利用乾式攪拌機處理後之木粉，於烘箱中烘乾，溫度設定 65 烘乾 48 小時，取烘完之木粉 30 份，70 份 HDPE(9003)，基材由主進料進料，處理後之木粉由測進料進料，經雙螺桿混煉押出複材。

(b).LLDPEgMA

取 70 份 HDPE(9003) , 30 份木粉 , LLDPEgMA 處理濃度分別為 6.67、13.33、20、26.67、33.3phf , 基材與 LLDPEgMA 混合後由主進料進料 , 木粉於烘箱中烘乾 , 溫度設定 65 烘乾 48 小時後由測進料進料 , 經雙螺桿混煉押出複材。

(c).反應性塑木複材改質

利用乾式預混後之木粉於烘箱中烘乾 , 取烘完木粉 30 份 , 70 份基材(7004) , 木粉由測進料進料 , 基材由主進料進料 , 經雙螺桿押出製成複材。

3-3-1.3 木粉萃取

為了解處理劑對塑木複材中木粉的影響 , 因而需要進一步利用萃取的方式將木粉由複材中取出 , 步驟如下 :

- a. 取混煉的複材顆粒約 0.2g , 加入至添加對二甲苯溶劑之 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。
- b. 利用 Soxhlet extractor (如圖 3-2 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。

- c.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木粉的影響之研究。

3-3-2 反應性接枝分析

實驗中主要探討單體與基材間的接枝效果，改變不同的過氧化劑添加量，以決定 PE 改質配方，以利我們在雙螺桿下的操作。

(a). 塑譜儀接枝反應

實驗中儀器上的設定為轉速為 100 rpm/min，料溫為 170℃，基材(PE7004)與單體(MA、AA)總重為 30g，基材為 94%，單體為 6%，過氧化劑(DCP、DTBP)添加量與單體的比值為 0.02、0.05、0.08、0.11、0.14，而實驗步驟如下：

1. 先利用粉碎機將基材與 MA 粉碎成粉末。
2. 待塑譜儀溫度穩定後，將基材粉末 3/4 的量先行加入塑譜儀中待完全熔解，再將單體(MA、AA)、過氧化劑與

剩餘的 1/4 的 PE 加入，實驗時間為 12 分鐘。

3. 記錄最後溫度與扭力。

(b). 滴定法測定接枝率

為了找出我們自備的相容劑其接枝率，實驗中我們利用酸鹼滴定的方式來加以測定，而鹼性滴定液選用 TBAOH，指示劑為溴瑞香草藍。實驗步驟如下：

1. 將由塑譜儀得到的自備相容劑減成小片狀，置於 110 的烘箱中 24 小時，此動作在於將沒有與 PE 鍵結的單體排除。
2. 取 1g 的相容劑至於 200ml 的燒瓶中，加入 80ml 的對-二甲苯，放於 110 的烘箱中 1 個小時待相容劑溶解。
3. 將燒瓶至於磁石攪拌機中，一邊加熱一邊攪拌，加入配好(1wt% in methanol)的指示劑，再利用有機鹼滴定液加以滴定，待溶液從黃變綠，再由綠變藍，記錄滴定液體積。

(c). 凝膠分析

將由塑譜儀得到的自備相容劑減成小片狀，置於 110 的烘箱中 24 小時，取 1g 的相容劑至於 200ml 的燒瓶中，加入 80ml 的對-二甲苯，放於 110 的烘箱中 1 個小時待相容劑完全溶解，先將濾紙與漏斗加熱，利用抽氣過濾法乘熱將溶液過濾，收集濾餅置於 110 烘乾後秤重。

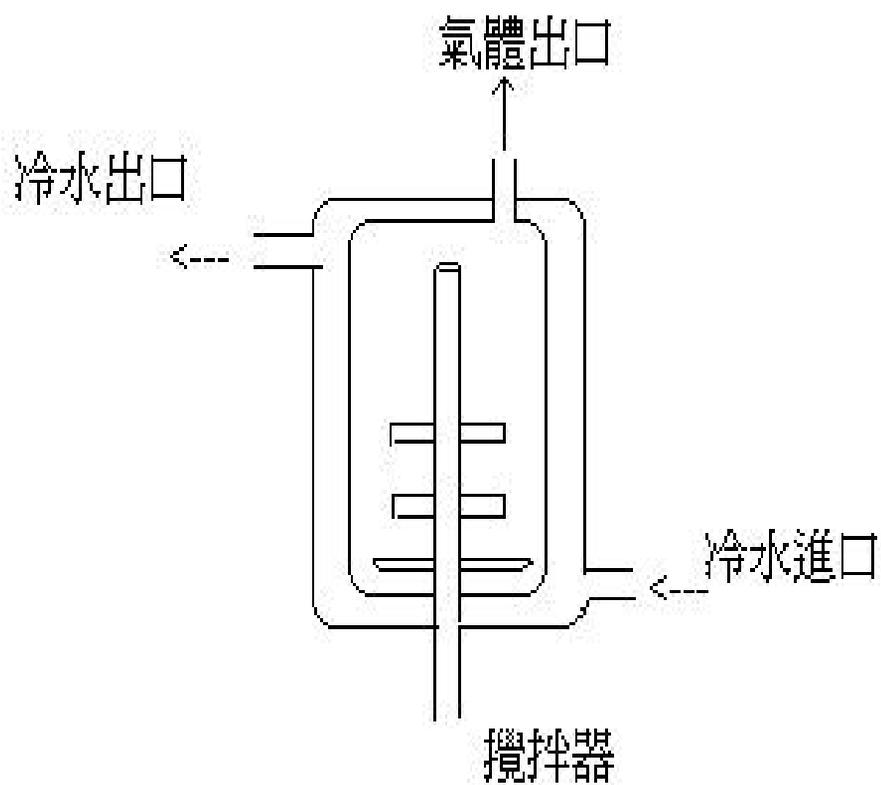


圖 3-1 乾式攪拌機裝置圖

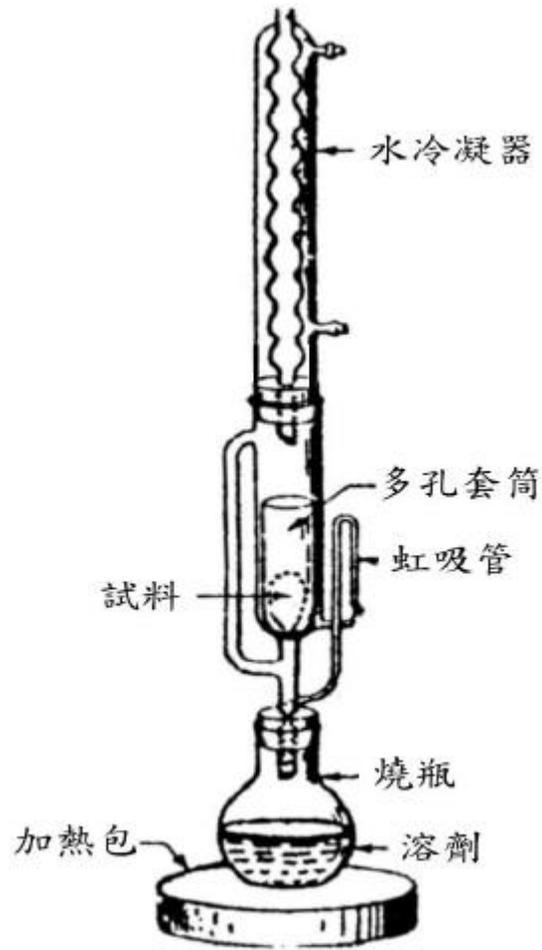


圖 3-2 Soxhlet extractor 裝置圖

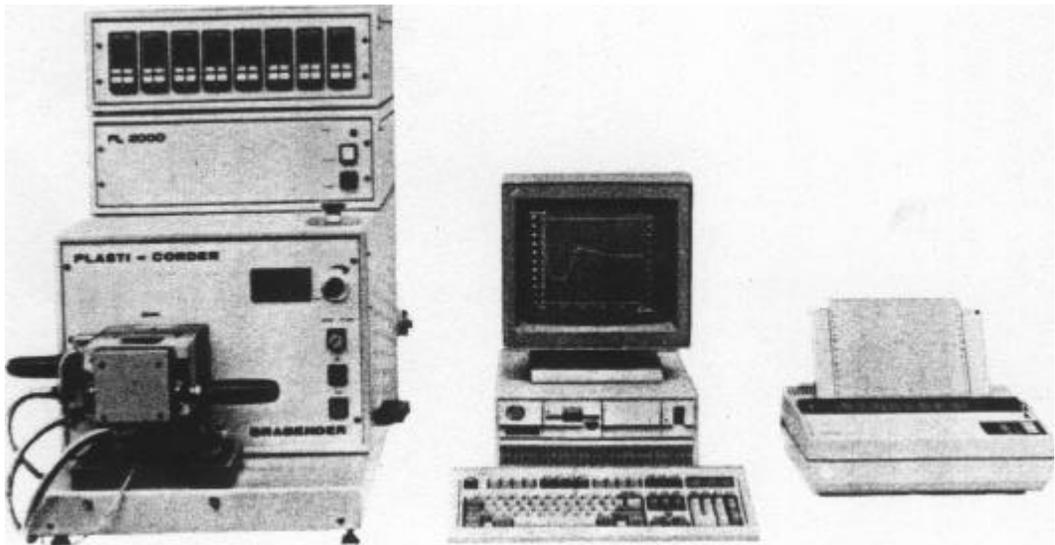


圖 3-3 Barbender 塑譜儀

3-3-3 表面鍵結 FTIR 光譜儀測定方法

測試之木粉為不同方式處理之木粉。利用 12.5mm 的樣品盤，配件：DRIFT，分析軟體 Bio-RAD Win-IR v.4.14)，以 KBr 與未處理木粉當 background，分別測得未處理的木粉、PMPPIC 乾式攪拌與雙螺桿押出萃取之木粉，乾式處理濃度分別為 1、2、3、4、5phf;及 MA、AA 處理濃度 4phf，DCP 添加量分別為 0.08、0.2、0.32、0.44、0.56phf，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。

3-3-4 表面能量 IGC 測定方法

1. 將木粉以 110 烘箱烘乾 6 小時。
2. 將烘乾後的木粉稱重 0.6g，慢慢的填充於填充管 (OD=4mm, ID=3.25 mm, L=50cm) 內，在管柱的前後二端加石英綿來固定木粉。(讓木粉不會因載體流動而被帶出)。
3. 將填充管裝於 IGC 裝置內，裝置如圖 3-4 所示，並檢查接頭是否鎖緊，在管的前端處加裝一個壓錶，可測得流經填充管的壓降，(其出口的壓力為大氣壓 1atm)。
4. 打開氮氣 (N_2) 鋼瓶上的閥，其壓力調至 7 kg/cm^2 ，設定氮氣流量為 12ml/min、管柱溫度 60、入口

溫度 118 、 FID 偵測器溫度 200 、 空氣氫氣流量皆為零，先空跑 48 小時，以待管柱內填充床的穩定。

5. 空跑完後將空氣及氫氣流量調為 450 及 45 ml/min，其壓力調至 7kg/cm^2 ，當流量穩定後點燃 FID 的火，熱機空跑 2 小時，等儀器穩定，再作實驗。
6. 儀器穩定後，注入口管柱溫度設定為高於注射劑的沸點 50（以讓注射劑可以馬上汽化），注射口處注射 $0.01\ \mu\text{l}$ 的被吸附劑，帶被吸附劑完全跑出停止，由電腦記錄層析圖（應答對時間的關係）。

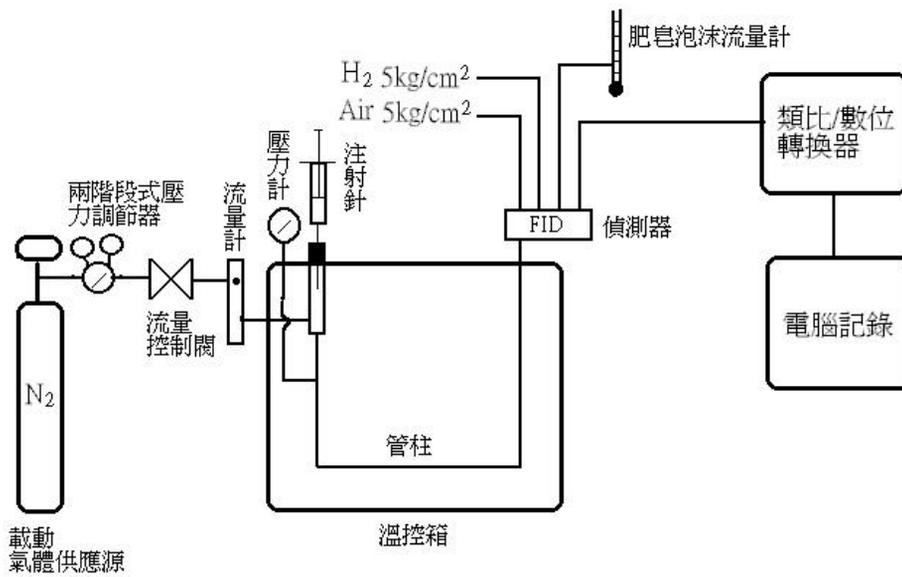


圖 3-4 IGC 裝置簡圖

3-3-5 表面性質計算流程

(極稀濃度法, Gray's method)

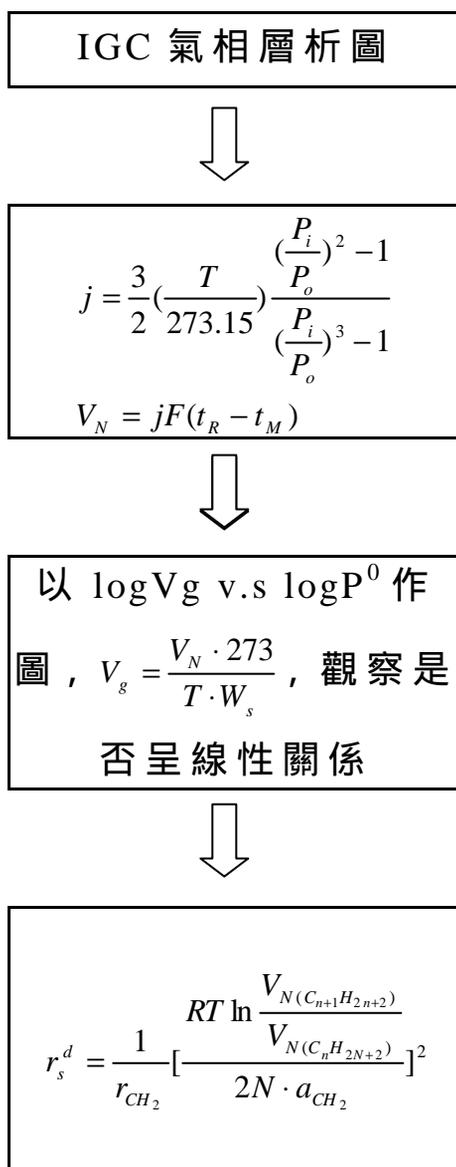
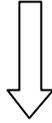


圖 3-5 表面張力之非極性分量(g_s^d)計算流程圖

IGC 氣相層析
圖



$$j = \frac{3}{2} \left(\frac{T}{273.15} \right) \frac{\left(\frac{P_i}{P_o} \right)^2 - 1}{\left(\frac{P_i}{P_o} \right)^3 - 1}$$

$$V_N = jF(t_R - t_M)$$

求得 C6、C7、C8、
C9 及苯之滯留體積
 V_N

$$-\Delta G = RT \ln \left(\frac{C \cdot V_N}{S \cdot g} \right),$$

(S為比表面積, C為常數299)



由 $-\Delta G$ 對 S.A(分子截
面積, 查表得) 作圖, 並
由圖求得 $-\Delta G$ (為
苯及烷基之間的差
距)



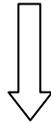
$$N = 6.023 \times 10^{23}$$

$$a = 0.06 \text{ (甲烯基團截面面積)}$$

$$I^{sp} = \frac{-\Delta \Delta G}{N \cdot a}$$

圖 3-6 表面張力極性交互能量 (I^{sp}) 計算流程圖

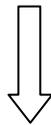
IGC 氣相層析
圖



$$j = \frac{3}{2} \left(\frac{T}{273.15} \right) \frac{\left(\frac{P_i}{P_o} \right)^2 - 1}{\left(\frac{P_i}{P_o} \right)^3 - 1}$$

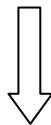
$$V_N = jF(t_R - t_M)$$

由 $RT \ln V_N$ 對 $a\sqrt{g_i^d}$ (查表) 作圖, 並由圖求得 G^{SP} (為酸鹼注射劑及烷基之間的差距)



$$G^{SP} = H^{SP} - T S^{SP}$$

$$H^{SP} = ANK_A + DNK_B$$



K_A 、 K_B

圖 3-7 酸鹼性質 K_A 、 K_B 計算流程圖

肆、結果與討論

4-1 相容劑改質

將未處理與表面處理過的木粉分別進行 IGC 測定，管柱溫度為 60 。木粉經 PMPPIC 乾式預混與雙螺桿押出處理，處理濃度分別為 1、2、3、4、5phf，而 LLDPEgMA 雙螺桿押出處理木粉濃度為 6.67、13.33、20、26.67、33.3phf。

4-1-1 PMPPIC 乾拌處理分析

(a).IGC

圖 4-1、4-2 為不同碳數所測得的 GC 層析圖，所得的圖形極為對稱，此為極稀濃度之標準層析圖形，並且發現分子愈小越容易通過管柱，即滯留時間愈短，分子愈大越不易通過管柱，即滯留時間愈長，並進一步由圖 4-3 未處理與 PMPPIC 乾拌處理之木粉其淨滯留體積的指數 ($\log V_g$) 對不同碳數的烷基 (C_n) 作圖皆呈線性關係，更進一步表示注射劑濃度在極稀薄濃度之範圍內，因此進一步可利用 Gray's method 來計算表面張力分散分量。

而表面張力極性交互能量 I^{SP} 測定，其計算過程由圖 3-6 所示，圖 4-4 為被吸附劑的吸附自由能對分子面積作圖，並從圖中計算求得非極性分子與極性分子（苯）之間的垂直距離為 $-G$ ，並利用方程式（2-24）式，即可計算得 I^{SP} 。

圖 4-5 利用不同碳數相同溫度 60 °C 下進行極稀濃度等溫吸附之測試結果，由圖中得知進口木粉經 PMPPIC 處理，隨著處理濃度的增加而降低，進口木粉經 PMPPIC 乾拌處理濃度約大於 3phf 後 s^d 並無明顯的變化，推斷 PMPPIC 乾式攪拌處理進口木粉飽和濃度約在 3phf。

未處理木粉及經 3phf PMPPIC 乾拌處理，以不同烷基及極性的被吸附劑進行 IGC 測定，圖 4-6 為未處理木粉滯留體積對飽合蒸汽壓關係圖，由圖中可發現不同烷基間呈線性關係，並且烷基與極性之間有明顯的間距，表示極性分子是比假設有相同蒸汽壓的烷基分子有較強的交互作用，因此推斷木粉的表面應由極性分子所支配，而其間的差距越大代表極性表面越強。圖 4-7 為 PMPPIC 乾拌處理過後的滯留體積對飽合蒸汽壓關係圖，由圖中明顯發現處理過後極性被吸附劑的滯留體積降低，並且完全落在非極性被吸附劑線上，推斷極性與非極性的分子在處理過後對木粉表面作用相同的所致，極性分子的作用降低，表示經表面處理後表面極性能量有明顯降低，這也代表木粉經處理後表面氫氧基被反應而減少。

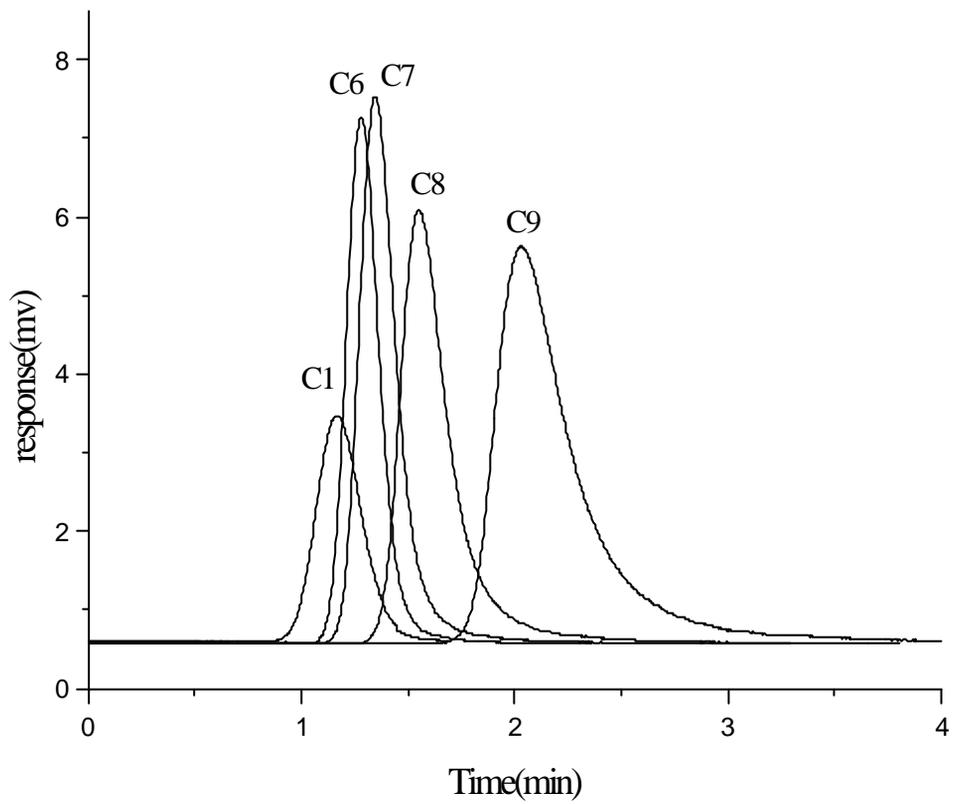


圖 4-1 未處理木粉 IGC 層析圖

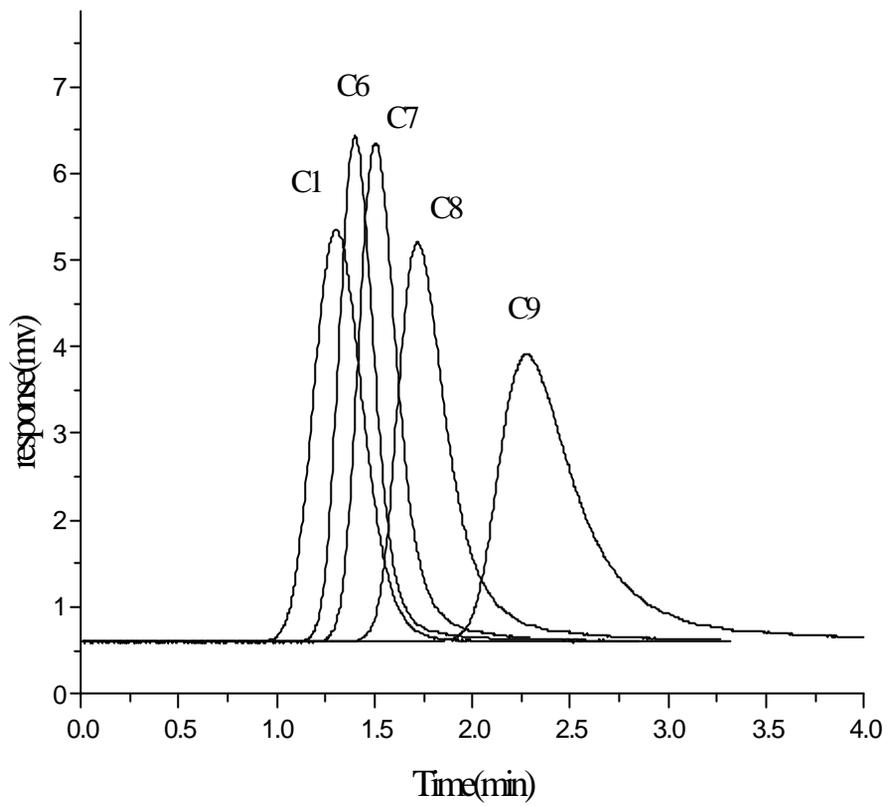


圖 4-2 3phf PMPPIC 乾拌處理木粉 IGC 層析圖

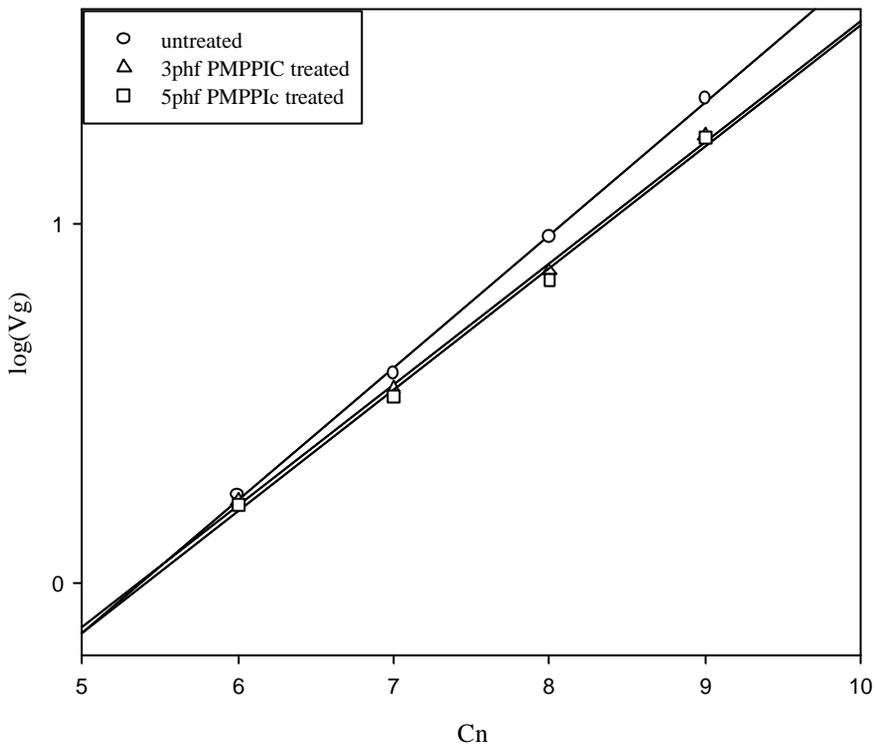


圖 4-3 未處理與 PMPPIC 乾拌處理木粉
淨滯留體積對注射劑碳數關係圖

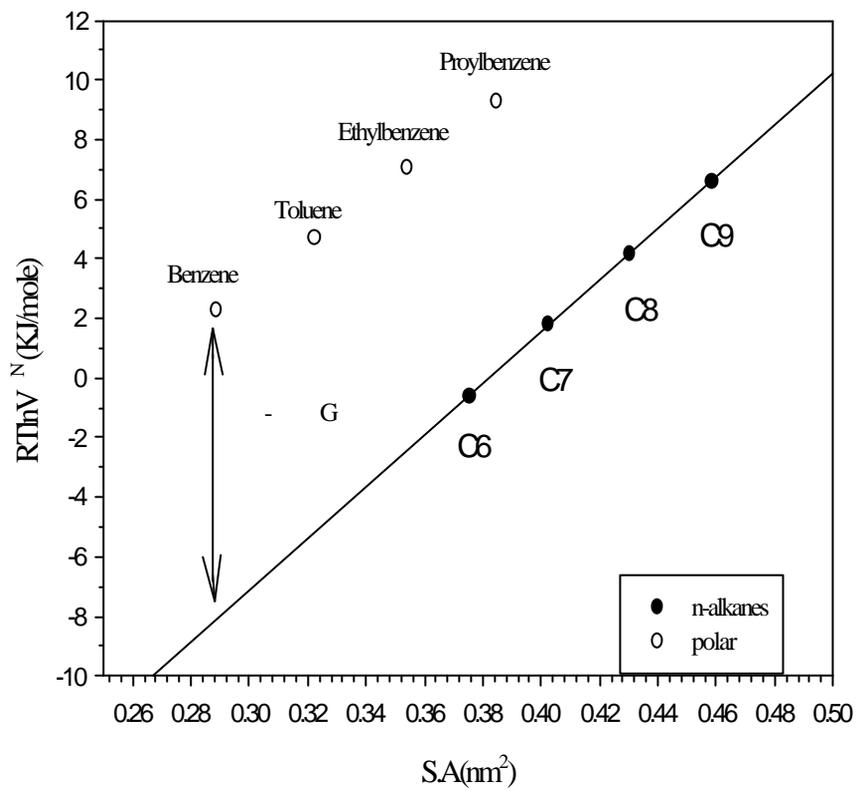


圖 4-4 木粉表面自由能對注射劑分子截面積關係圖

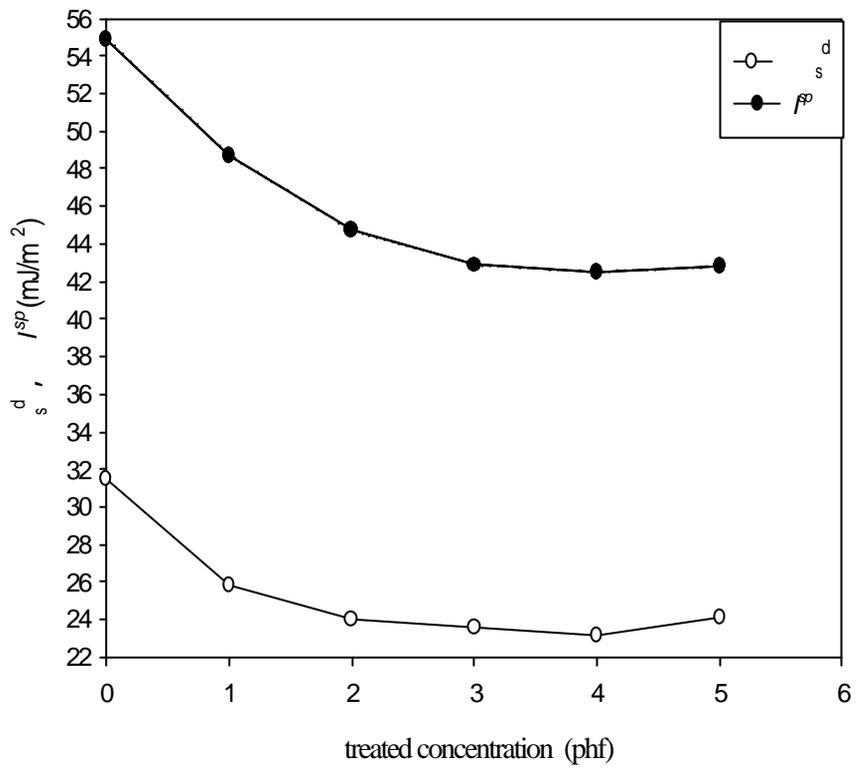


圖 4-5 PMPPIC 處理表面能量對處理濃度關係圖

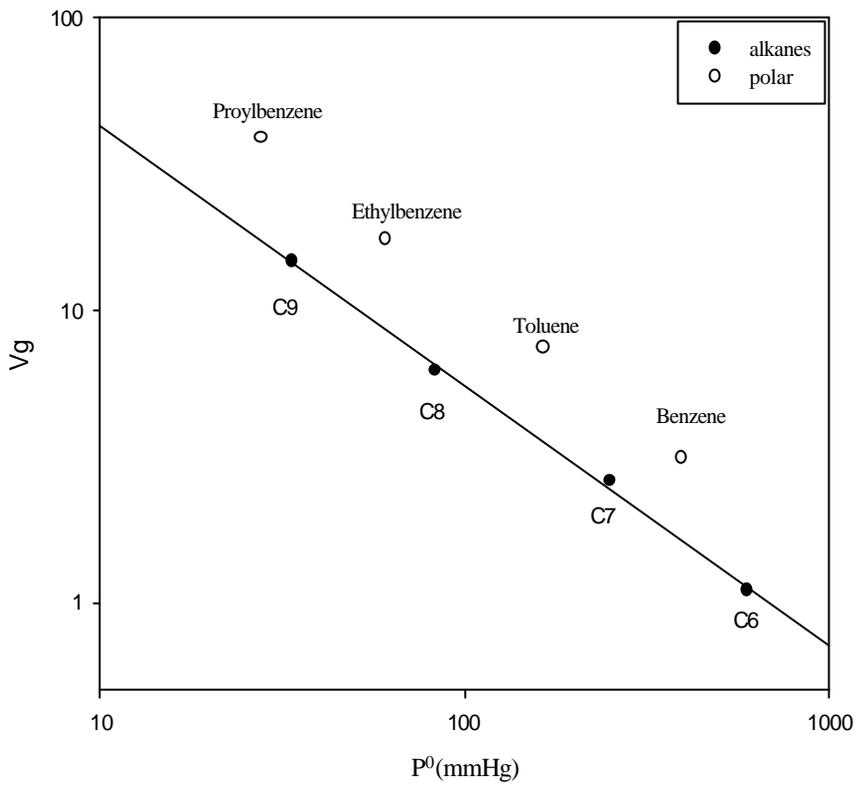


圖 4-6 未處理木粉淨滯留體積對注射劑蒸汽壓關係圖

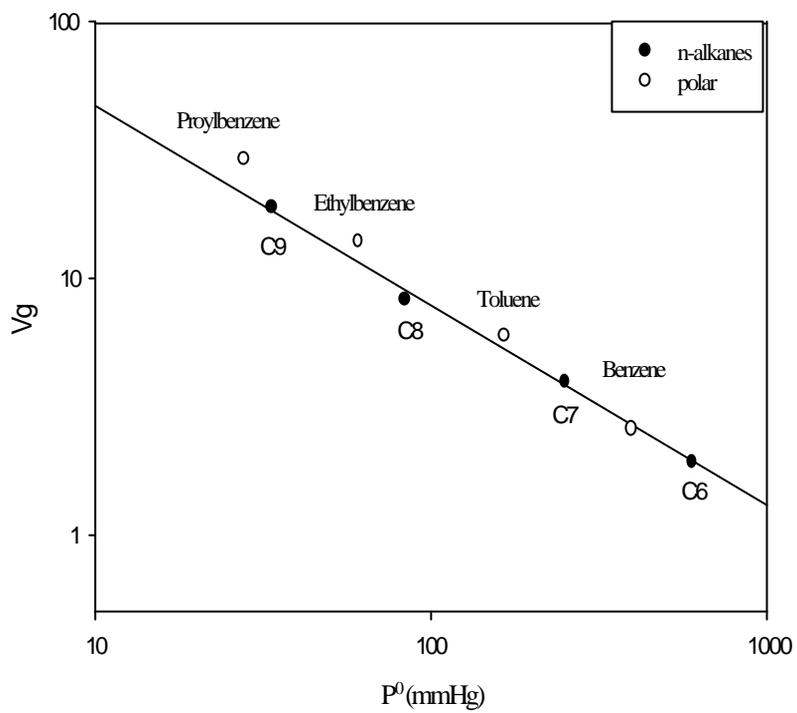


圖 4-7 3phf PMPPIC 處理木粉淨滯留體積對注射劑蒸汽壓關係圖

(b)FTIR

測定乾式攪拌後 PMPPIC 表面濃度

為了了解處理對於木粉表面之影響，我們利用紅外光譜分析之 DRIFT 方法，用以直接觀察處理後對木粉纖維的影響。當以 KBr 當 background，進一步對於處理過後之木粉進行定性分析，首先測得利用 PMPPIC 處理進口之光譜圖，如圖 4-8 所示，而木粉與經 PMPPIC 處理產生之主要特性波峰如表 4-1，我們可以發現經 PMPPIC 處理後產生之官能基 $-C-N-H(1538\text{cm}^{-1})$ ， $-C=O(1700\text{cm}^{-1})$ 並無很明顯的變化。

當我們利用未處理木粉當 background 進行分別測試 PMPPIC 乾拌處理濃度 1、2、3、4、5phf，光譜圖如圖 4-9 所示，處理後產生之官能基波峰 $C-N-H(1538\text{cm}^{-1})$ 、 $C=O(1700\text{cm}^{-1})$ 、 $-NCO(2277\text{cm}^{-1})$ 的強度隨處理濃度的增加而增加，再將波峰高度與處理濃度作圖如圖 4-10 所示，當處理濃度達 3phf 左右， $C-N-H(1538\text{cm}^{-1})$ 、 $-C=O(1700\text{cm}^{-1})$ 波峰高度就無明顯變化，與 IGC 表面能量測定有相同之結果，推斷 PMPPIC 乾拌處理木粉其飽合濃度約在 3phf，而在未反應之氰胺基 $-NCO(2277\text{cm}^{-1})$ 隨處理濃度增加而增加。

表 4-1 FTIR 測量木粉吸收波峰與官能基對照表

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)
892	Glucose ring stretch
2277 *	-NCO stretching
1700 *	-C=O stretching
1538 *	-C-N-H stretching
1280 *	-N-C=O stretching

*PMPPIC 處理過後產生的官能基,其餘為木粉本身所有

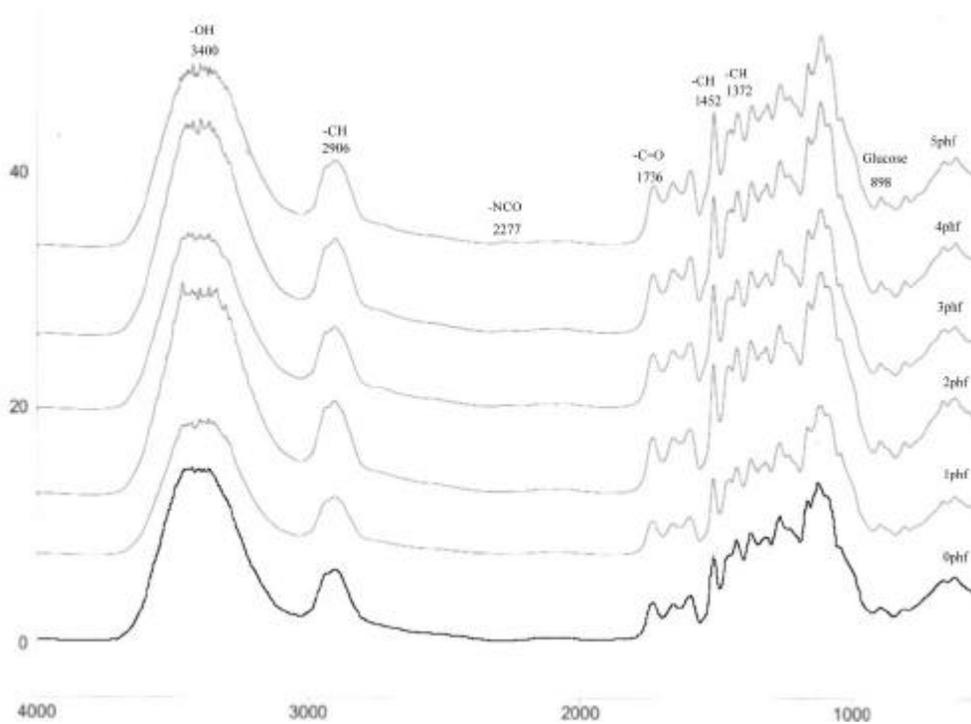


圖 4-8 PMPPIC 處理進口木粉漫射式紅外線光譜圖

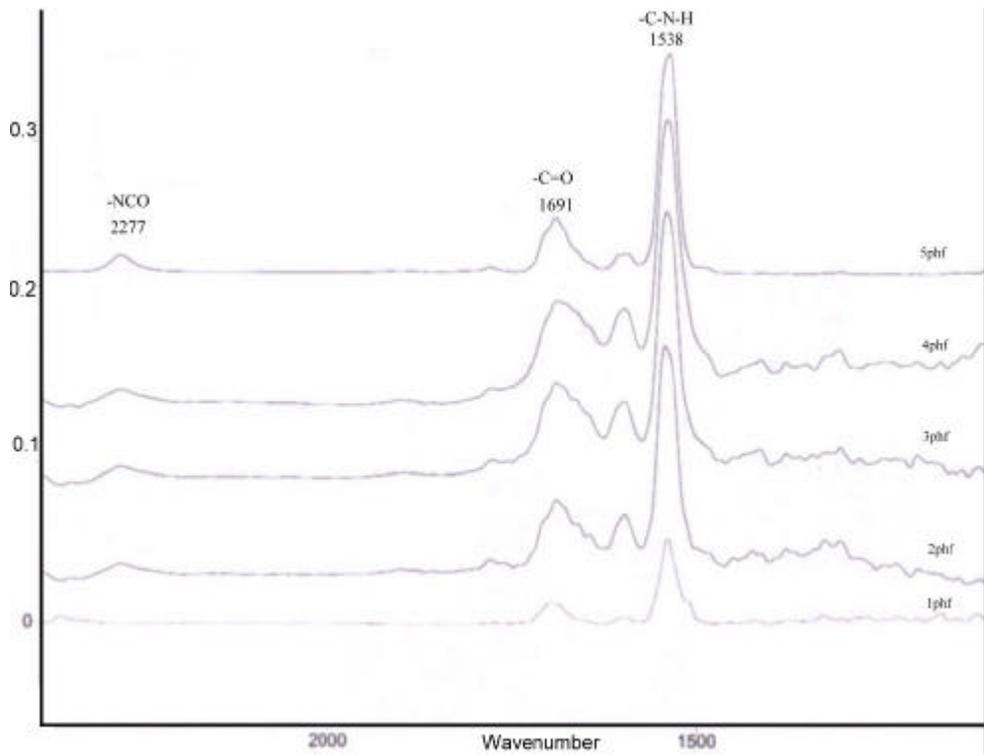


圖 4-9 以未處理木粉為 background
PMPPIC 乾式攪拌處理後木粉之紅外線光譜圖

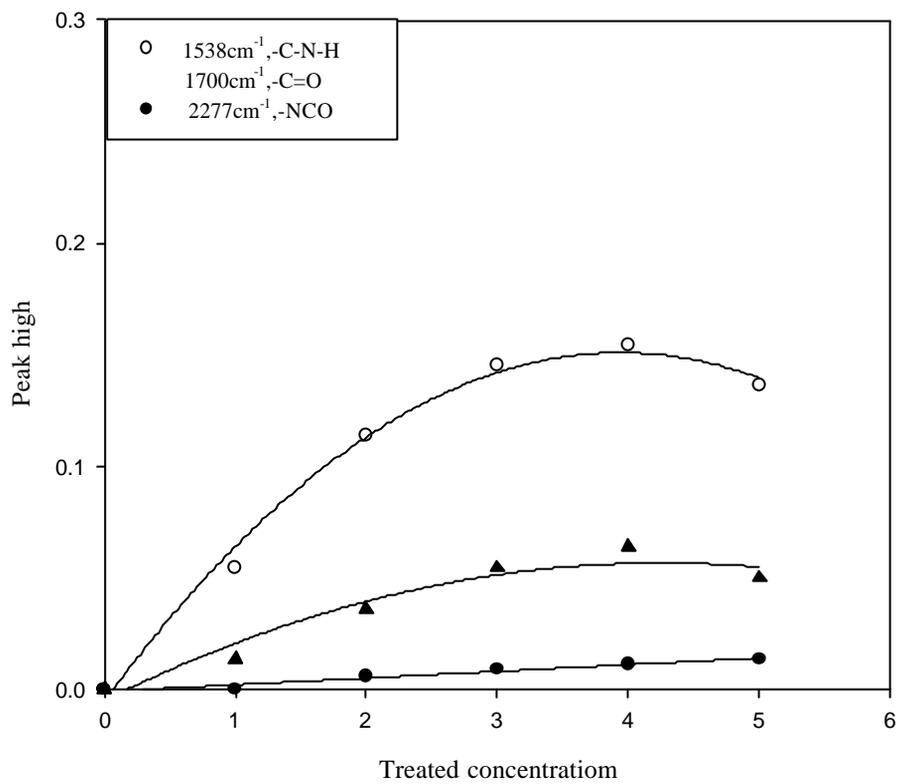


圖 4-10 由圖 4-9 決定之波峰高度與處理濃度比較

4-1-2 PMPPIC 混煉改質之分析

(a). IGC

我們為了進一步瞭解木粉表面處理與機械性質的關係，所以我們再將 PMPPIC 乾拌處理的進口木粉在雙螺桿中混煉製成複材，複材經萃取所得之木粉進行測試。

在圖 4-11 與表 4-2 中我們可以發現經雙螺桿混煉押出後， I_s^d 隨處理濃度的增加而下降，處理濃度超過 4phf 後， I_s^d 下降的比乾式攪拌處理時還低，推斷經雙螺桿混煉押出會將乾拌時未反應之 PMPPIC 會再與木粉表面進行反應造成。而參考另外一位同學機械性質方面，最適處理濃度約 3~4phf，與表面能量的測試有相同的結果。

由表 4-2 我們可以發現經雙螺桿混煉押出後，處理濃度超過 4phf 後， I^{sp} 下降的比乾式攪拌處理時還低，因此推測經雙螺桿混煉會將乾拌時未反應之 PMPPIC 再與木粉表面進行反應，與表面能量分散分量有相似之結果。

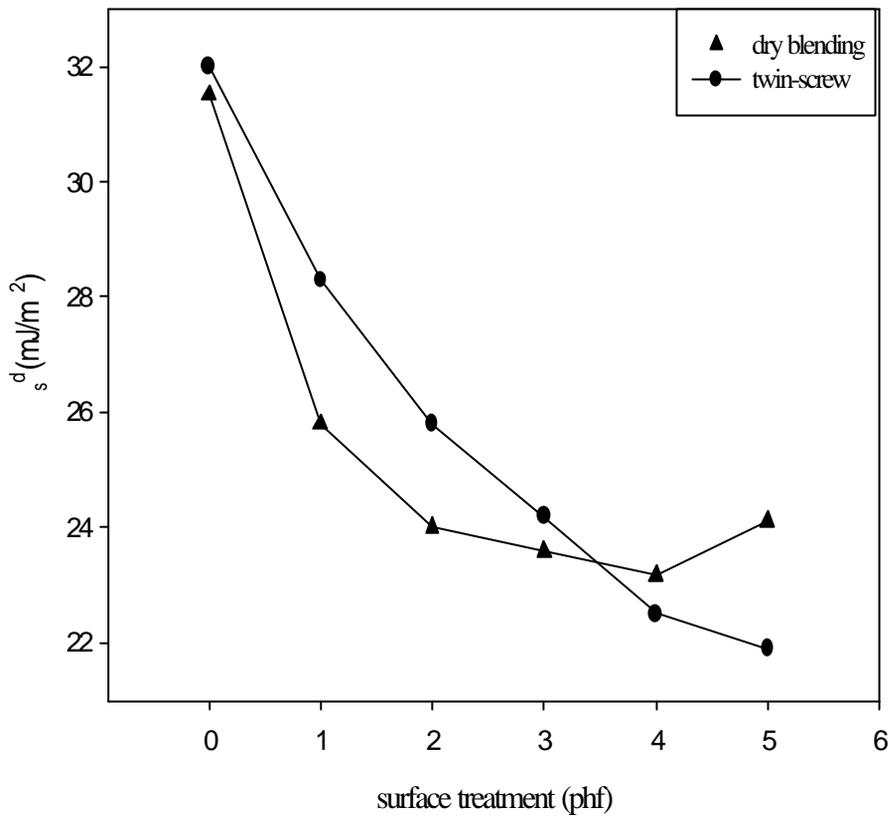


圖 4-11 在不同處理方式下表面張力分散分量 d_s 對相容劑處理濃度關係圖

表 4-2 PMPPIC 乾拌與混煉處理表面能量的比較

PMPPIC	0	1	2	3	4	5
Dry blending (phf)						
s^d (mJ/m ²)	31.5	25.8	24	23.59	23.17	24.11
I^{sp} (mJ/m ²)	54.90	48.7	44.7	42.87	42.50	42.80

PMPPIC	0	1	2	3	4	5
Twin-screw (phf)						
s^d (mJ/m ²)	32.0	28.3	25.8	24.2	22.5	21.9
I^{sp} (mJ/m ²)	55.50	49.4	46.6	43.2	41.30	40.5

(b) FTIR

測定雙螺桿混煉萃取 PMPPIC 表面濃度

利用未處理木粉當 background 進行，分別測試 PMPPIC 乾拌處理後再經雙螺桿混煉押出萃取，而乾拌處理濃度為濃度 1、2、3、4、5phf，光譜圖如圖 4-12，發現處理後產生之官能基波峰 C-N-H(1538cm^{-1})、C=O(1700cm^{-1}) 的強度隨處理濃度的增加而增加，再將波峰高度與處理濃度作圖如圖 4-13 所示，反應產生之官能基 (-C-N-H) 波峰高度一直增加，尚未有一明顯飽和濃度出現，表示經雙螺桿押出其處理飽和濃度比乾式攪拌處理為大，與 IGC 表面能量測定有相同之結果，而在未反應之異氰胺基-NCO(2277cm^{-1})並未出現，進一步測定萃取液是否有 PMPPIC 殘留，如圖 4-14，由圖中可以發現萃取液與對-二甲苯相同，沒有-NCO 吸收峰出現，因此推斷乾拌未反應之 PMPPIC 會在雙螺桿押出中再進一步與木粉反應。

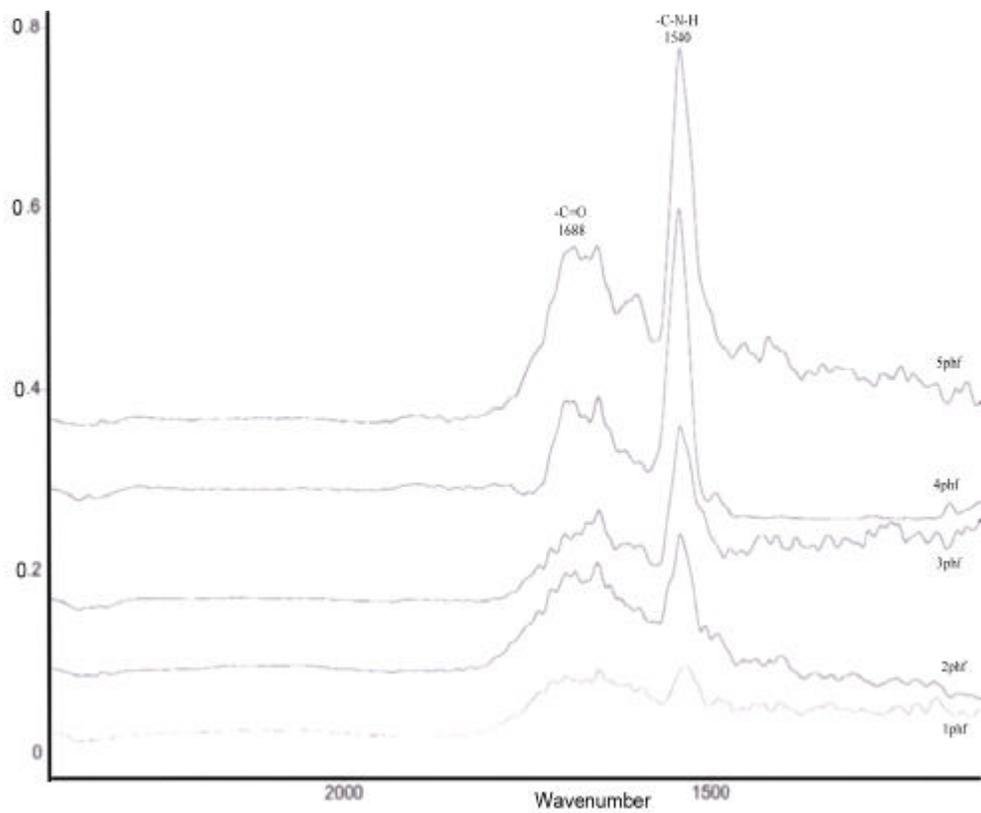


圖 4-14 以未處理木粉為 background
PMPPIC 雙螺桿押出萃取後木粉之紅外線光譜圖

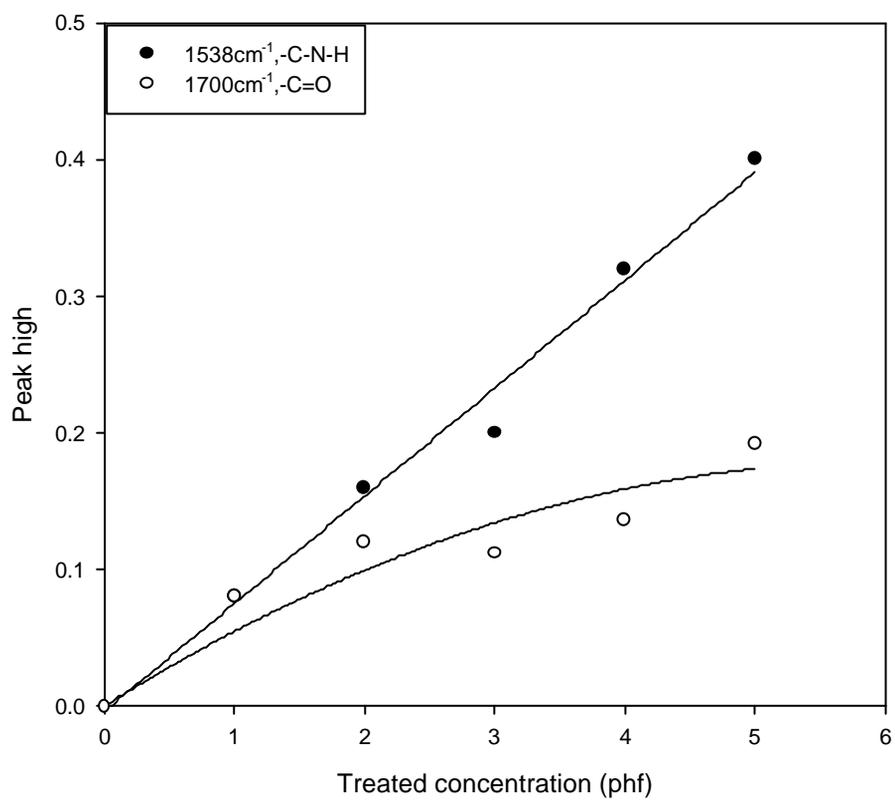


圖 4-13 由圖 4-12 決定之波峰高度對處理濃度比較

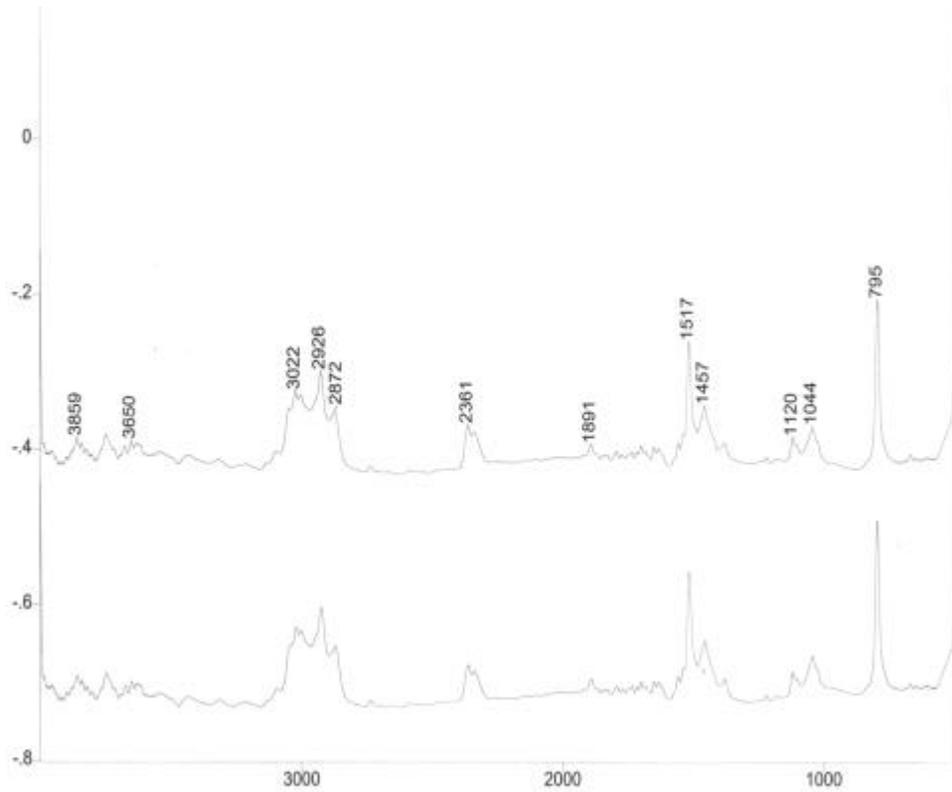


圖 4-14 5phf PMPPIC 雙螺桿押出
複材之萃取液與對-二甲苯之光譜圖

4-1-3 LLDPEgMA 混煉改質之分析

圖 4-15 為測定 20phf LLDPEgMA 改質之木粉，在不同碳數下溫度 60 下所測得的 GC 層析圖，所得的圖形極為對稱，此為極稀濃度之標準層析圖形，證明了打入濃度在極稀薄濃度範圍內。

圖 4-16 為 LLDPEgMA 處理過後的滯留體積對飽合蒸氣壓關係圖，與未處理木粉如圖 4-6 比較，明顯發現處理過後極性被吸附劑的滯留體積降低，並且幾乎落在非極性被吸附劑線上，推斷極性與非極性的分子在處理過後對木粉表面作用相同的所致，極性分子的作用降低，表示經表面處理後表面極性能量有明顯降低，這也代表木粉經 LLDPEgMA 處理後表面氫氧基被反應而減少。

圖 4-17 為 I^{sp} 和 γ_s^d 與 LLDPEgMA 處理濃度關係圖，由圖中得知經 LLDPEgMA 處理 γ_s^d 隨著處理濃度的增加而增加，濃度達 20phf，表面能量分散分量無明顯變化，推斷進口木粉經 LLDPEgMA 處理飽合濃度約為 20phf。而另外另外一位同學機械性質方面比較，飽和濃度約 20~26.67phf，與這裡表面能量的測試有相似的結果。這是因為經過 LLDPEgMA 處理後，木粉表面會被 PE 所覆蓋，而木粉表面能量分散分量會趨於 PE 的表面能量分散分量。圖中也可以發現木粉表面張力極性交互能量 I^{sp} 隨著相容劑處理濃度的增加而下降，表面極性作用降低，

LLDPEgMA 處理濃度大於 20phf 後表面張力極性交互能量無明顯變化，因此推斷飽合濃度約在 20phf，此趨勢與表面能量分散分量 γ_s^d 相似。

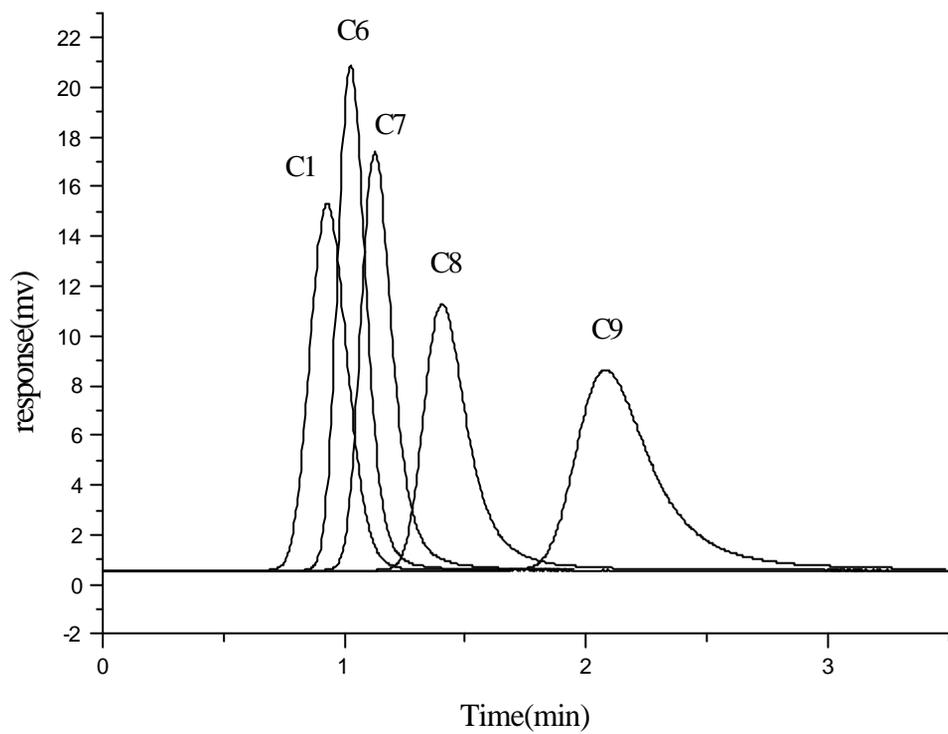


圖 4-15 20 phf LLDPEgMA 處理木粉 IGC 層析圖

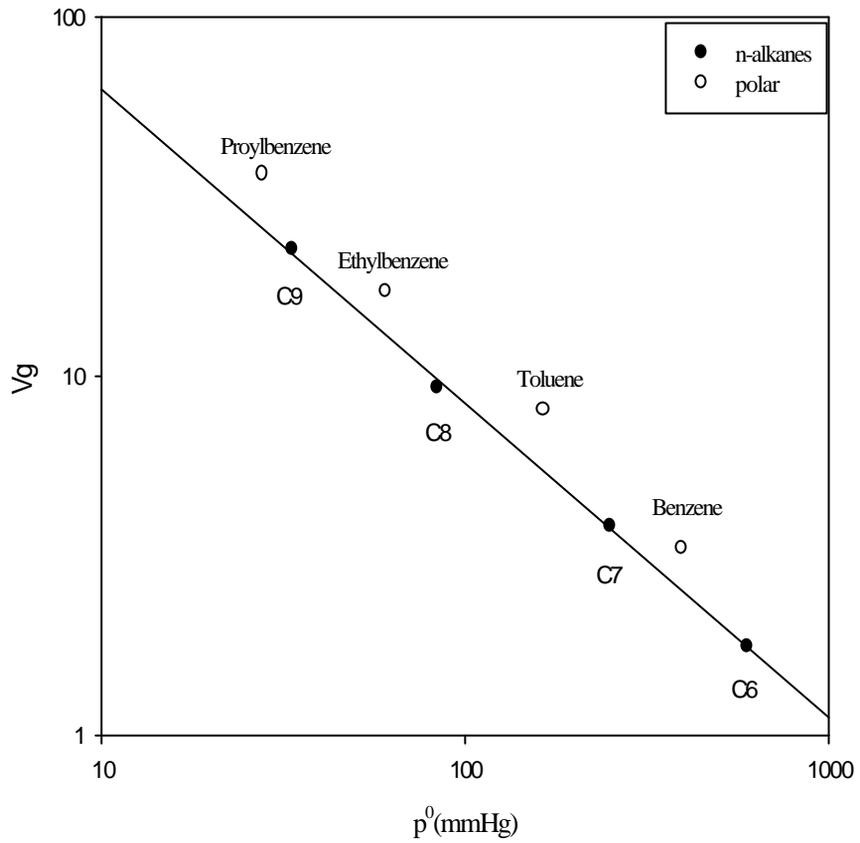


圖 4-16 20phf LLDPEgMA 處理木粉
淨滯留體積對注射劑蒸汽壓關係圖

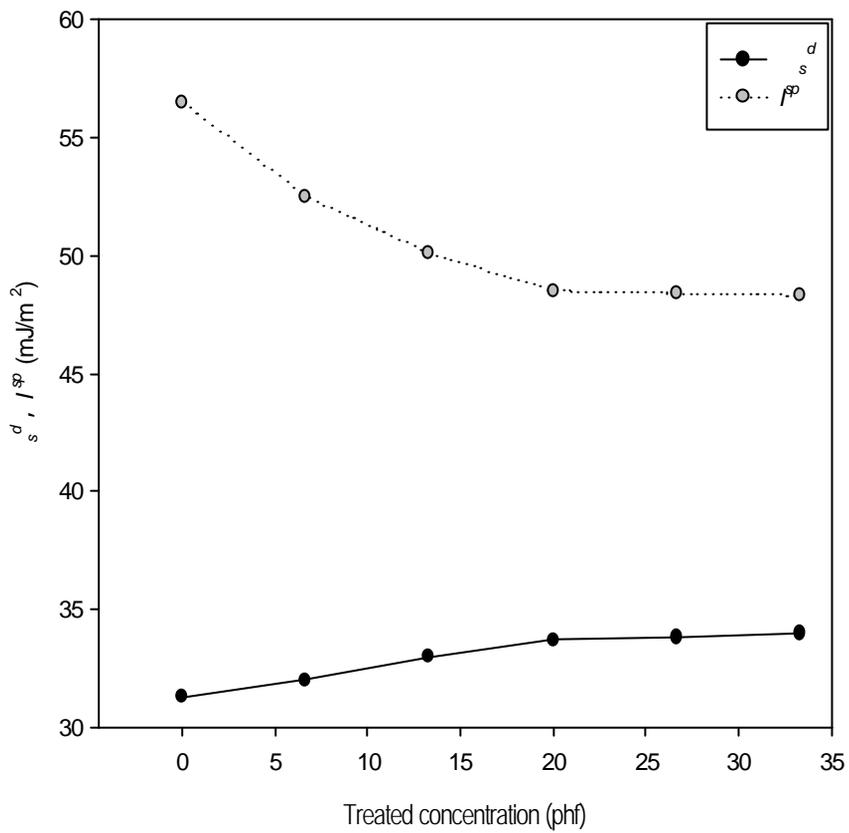


圖 4-17 表面極性交互作用能量 I_s^d 、 I_s^{sp} 與 LLDPEgMA 處理濃度關係圖

4-1-4 LLDPEgMA 與 PMPPIC 混煉改質之比較

由表 4-3 我們可以發現木粉經 PMPPIC 雙螺桿押出處理濃度超過 2phf 後, I^{sp} 下降的比 LLDPEgMA 處理的還多, 因為 PMPPIC 本身有很多的異氰胺基可以與木粉表面氫氧基作用, 所以只要使用較少的量就可以達到很好的效果。但是 PMPPIC 價格較為昂貴, 在處理成本上略高一些。

表 4-3 不同相容劑處理表面能量的比較

PMPPIC Twin-screw (phf)	0	1	2	3	4	5
s^d (mJ/m ²)	32.0	28.3	25.8	24.2	22.5	21.9
I^{sp} (mJ/m ²)	55.50	49.4	46.6	43.2	41.30	40.5
LLDPEgMA Twin-screw (phf)	0	6.67	13.33	20	26.67	33.3
s^d (mJ/m ²)	31.3	32.0	33.0	33.7	33.8	34.0
I^{sp} (mJ/m ²)	56.50	52.50	50.10	48.50	48.40	48.30

4-2 PE 反應接枝

在 PE 改質的實驗中基材為 94 份，單體為 6 份，而過氧化劑額外添加量為與單體比值 0.02、0.05、0.08、0.11、0.14 實驗中主要改變過氧化劑的添加量對改質效果的差異性加以探討。

圖 4-18 中發現當 DCP 過氧化劑添加後溫度與扭力都有很明顯的提升，扭力與溫度隨著過氧化劑的增加而增加，在 DCP 的添加量達與 MA 比值 0.08 0.11 時溫度與扭力接有趨緩的趨勢；而在圖 4-19 中，添加 DTBP 過氧化劑時也有類似的情形。

過氧化劑添加量與接枝率的關係如圖 4-20，圖中發現接枝率隨著 DCP 的添加量增加而增加，過氧化劑添加量達與 MA 比值 0.11，接枝率無明顯的變化，推測添加 DCP 的最適量應與單體比值為 0.11 左右；DTBP 方面，接枝率也是隨添加 DTBP 的量增加而增加，添加量達與 MA 比值為 0.08 0.11 後無明顯變化，推測添加 DTBP 最適量與單體比值應在 0.08 0.11 間，在這溫度下使用 DCP 相容劑有較高的接枝率。

表 4-4 中可以看出單體在塑譜儀混煉過程中因為揮發損失，導致 MA 剩餘原來的四分之一左右，因此在混煉過程中必須注意單體揮發損失的問題，以利改善接枝率。

表 4-5 中可以看出過氧化劑添加量越多反應後凝膠量越多，因為接枝反應中除了 PE 改質接枝外也有交聯反應產生，而利用增加過氧化劑量來提高反應接枝率的方式，同時也增加了凝膠的產生，因此必須改善實驗條件以利提高反應接枝率並控制凝膠量。

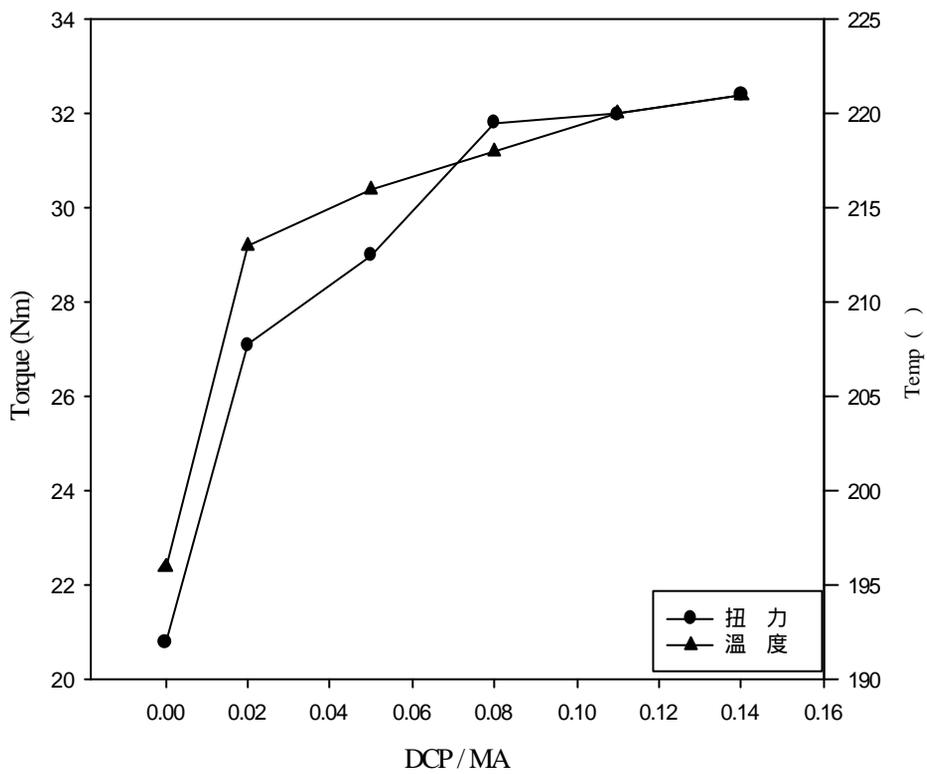


圖 4-18 扭力和溫度與添加 DCP 量關係圖

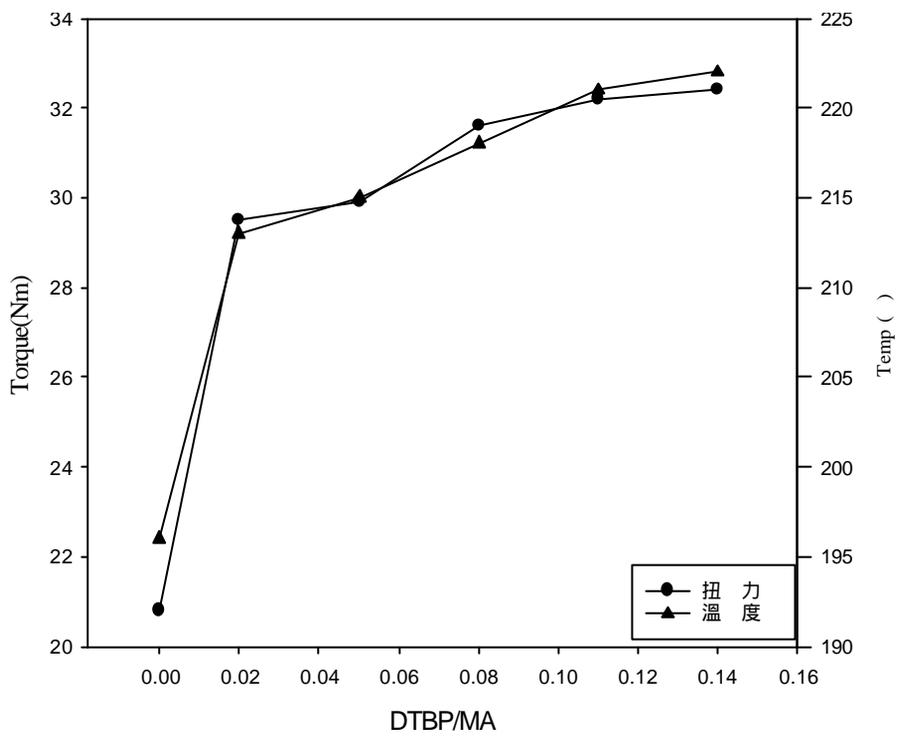


圖 4-19 扭力和溫度與添加 DTBP 量關係圖

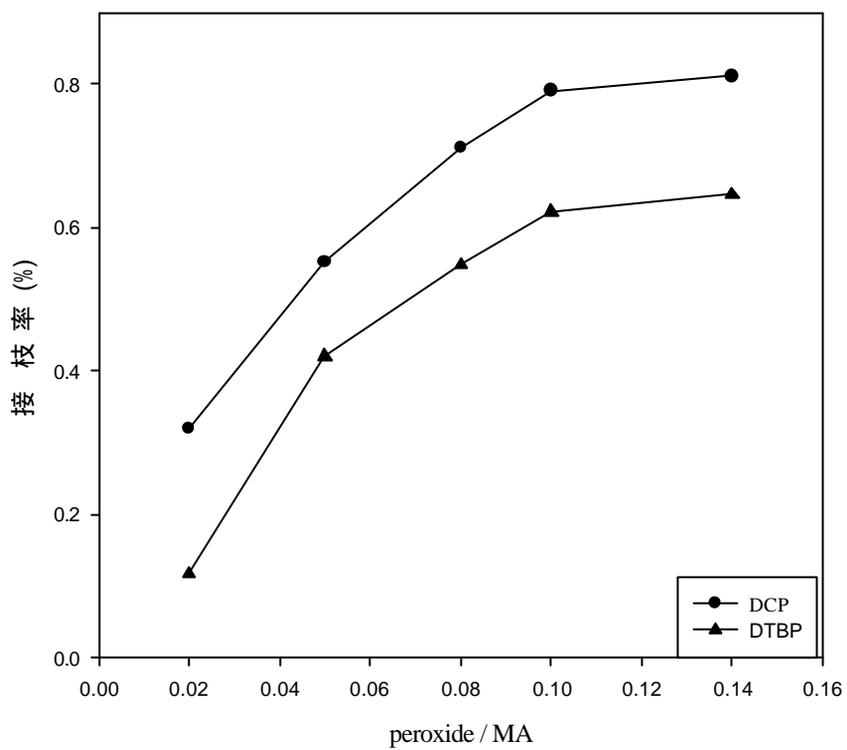


圖 4-20 接枝率與添加 DCP 與 DTBP 之比較

表 4-4 混煉接枝改質 MA 量比較表

	混煉添加量	混煉後剩餘量	接枝率
DCP/MA	MA/PE (%)	MA/PE (%)	MA/PE (%)
0.02	6.383	1.432	0.51
0.05	6.383	1.432	0.55
0.08	6.383	1.432	0.71
0.11	6.383	1.594	0.79
0.14	6.383	1.594	0.81

	混煉添加量	混煉後剩餘量	接枝率
DTBP/MA	MA/PE (%)	MA/PE (%)	MA/PE (%)
0.02	6.383	1.352	0.12
0.05	6.383	1.352	0.42
0.08	6.383	1.432	0.55
0.11	6.383	1.432	0.62
0.14	6.383	1.594	0.65

表 4-5 過氧化劑量與 Gel Content 關係

Peroxide/MA	0.02	0.05	0.08	0.11	0.14
DCP	61.3	-	72.1	-	76.8
Gel content(%)					
DTBP	62.1	-	70.3	-	72.5
Gel content(%)					

4 - 3 反應性改質

取雙螺桿混煉押出之複材進行萃取所得之木粉進行 IGC 與 FTIR 測定，木粉先經過乾拌處理，單體(MA、AA)處理濃度為 4phf，過氧化劑添加量為與單體比值為 0.02、0.05、0.08、0.11、0.14，主要改變過氧化劑添加量對改質效果上的差異性加以探討，進一步確定最佳的過氧化劑添加量。

(a) IGC

圖 4-21、4-22 為不同碳數所測得的 GC 層析圖，所得的圖形極為對稱，此為極稀濃度之標準層析圖形，驗證注射量在極稀薄濃度範圍內。

圖 4-23 為 MA 單體處理，發現表面能量分散分量 σ_s^d 隨 DCP 添加量的增加而增加，而表面張力極性交互能量 I^{sp} 隨 DCP 添加量增加而下降，DCP 添加量與單體比值為 0.08~0.11 表面能量無明顯變化，在此推斷 DCP 最適添加量應該在此範圍內。

圖 4-24 為 AA 單體處理發現表面能量分散分量 σ_s^d 隨 DCP 添加量的增加而增加，而表面張力極性交互能量 I^{sp} 隨 DCP 添加量增加而下降，DCP 添加量與單體比值為 0.08~0.11 表面能量無明顯變化，與利用 MA 處理時有類似

情形，推斷 DCP 最適添加量與單體比值應該為 0.08~0.11 左右。並由兩圖中發現 AA 單體處理時其表面張力極性交互能量下降較多，表面處理效果較佳。

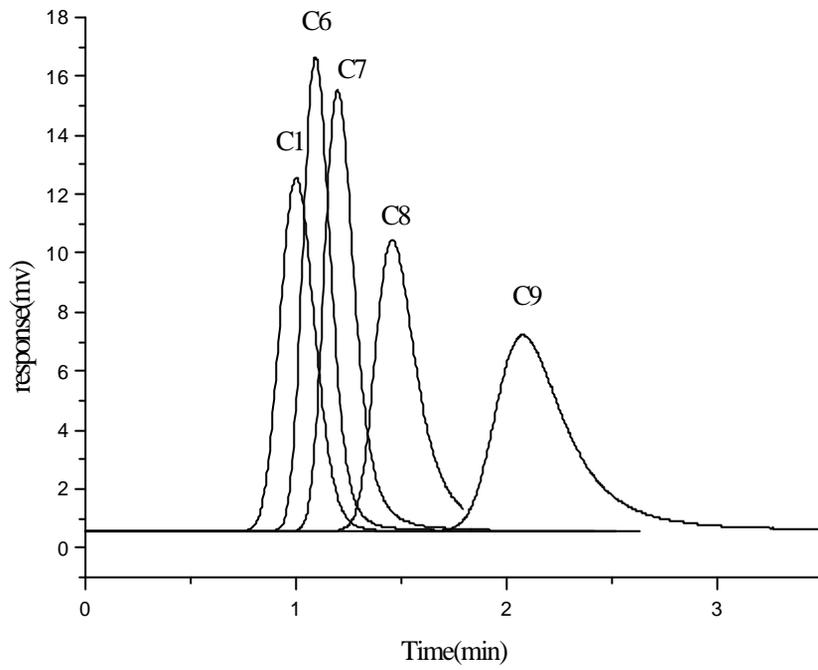


圖 4-21 4phf MA, DCP/MA=0.08 處理木粉 IGC 層析圖

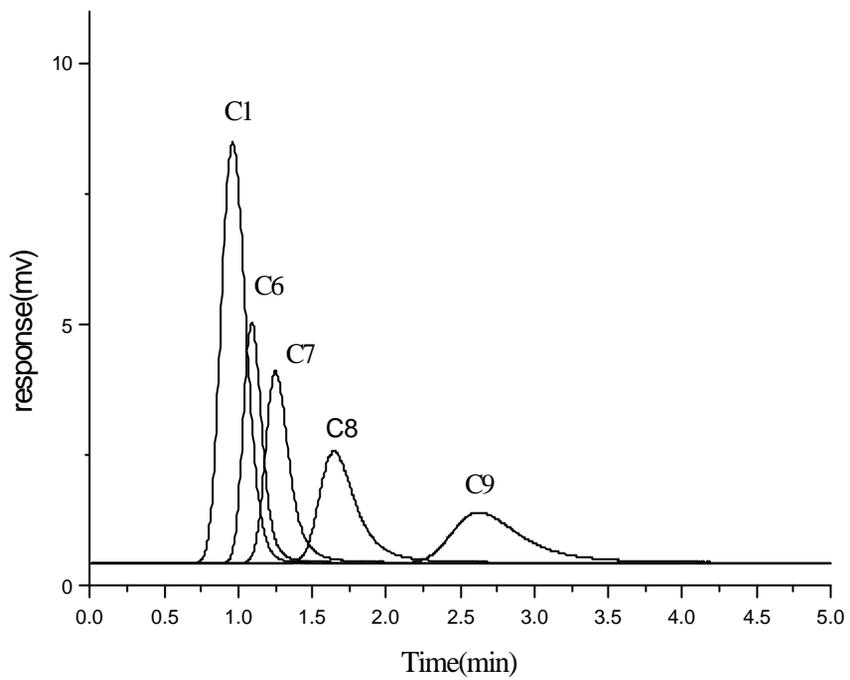


圖 4-22 4phf AA, DCP/AA 處理木粉 IGC 層析圖

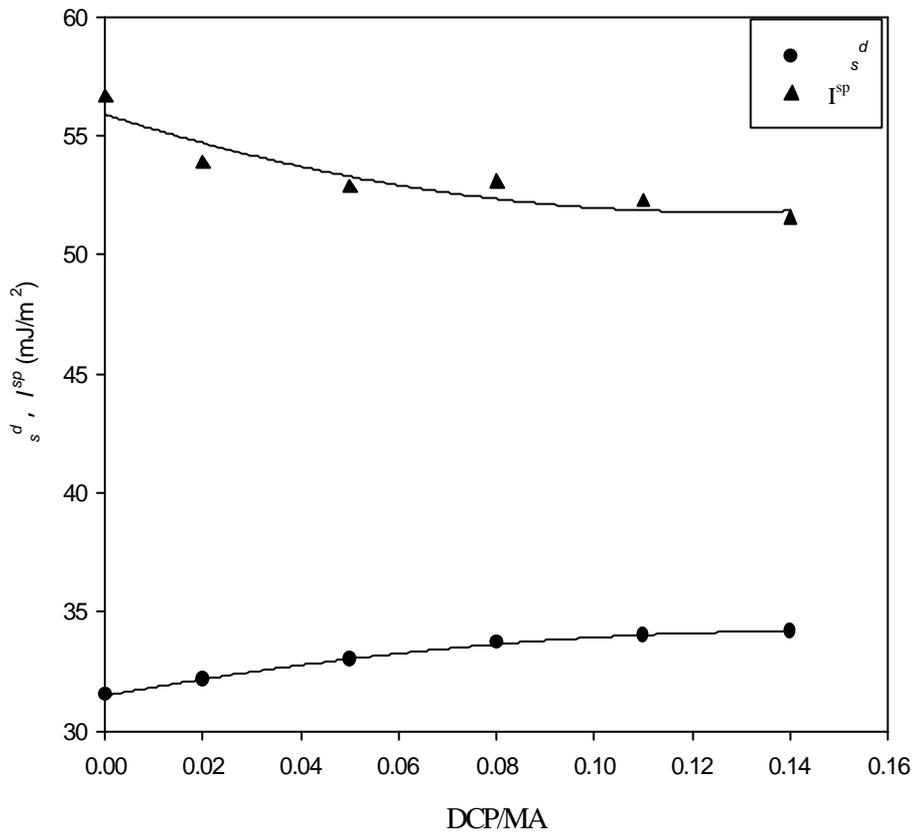


圖 4-23 表面極性交互作用能量 I^{sp} , d_s 與 DCP/MA 比關係圖

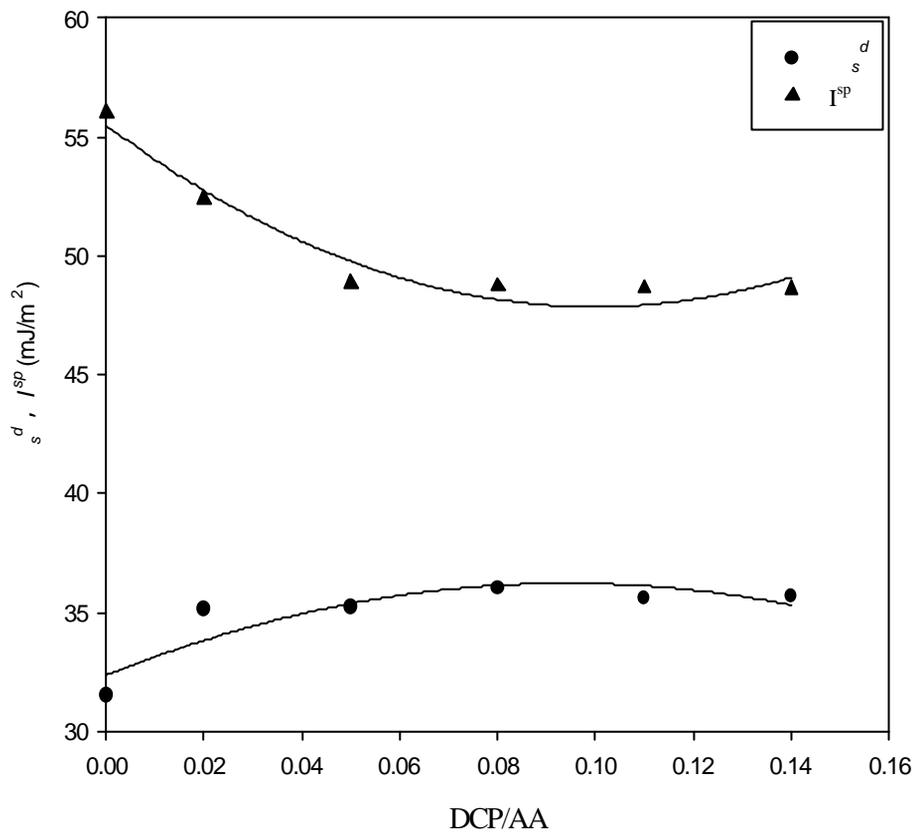


圖 4-24 表面極性交互作用能量 I^{sp} , I_s^d 與 DCP/AA 比關係圖

(b)FTIR

以 KBr 當 background 對於處理過後之木粉進行定性分析，首先測得利用反應性處理進口之光譜圖，如圖 4-25 及 4-28 所示，發現木粉經反應性 MA 處理在波峰 2850cm^{-1} 隨著過氧化劑增加而有增加的趨勢，代表木粉經處理後表面與相容劑鍵結，而有相容劑的波峰出現。

利用未處理木粉當 background 進行測定，由酯化反應所生成之 C=O 伸展的光譜位置可由圖 4-26 及 4-29 中可以看出過氧化劑濃度造成的差異，由波峰 1726cm^{-1} 可以看出酯化造成的結果，波峰 1702 及 1780cm^{-1} 為酸或酸酐之 C=O 基，酯化反應造成之 C=O 波峰與酸或酸酐的波峰有重覆，但是還是可以觀察出 AA 處理酯化反應造成 C=O 波峰比 MA 處理時來的明顯，木粉表面處理效果較佳，與表面極性交互能量方面有相同結果，而酸與酸酐波峰隨過氧化劑的濃度增加而增強，達添加量與單體比為 0.11 時不再有明顯的增強趨勢。

反應性處理後因木粉表面被相容劑覆蓋造成 C-H 伸展於 2850 及 2920cm^{-1} 會有所變化，如圖 4-27 及 4-30，隨過氧化劑濃度增加而增強，添加量與單體比達 0.14 時波峰有明顯的增強，推測是因為過氧化劑量太多造成基材交聯所造成。因此從 IR 的觀點來看過氧化劑添加與單體比應該不要超過 0.11 較為適當，且可以看出利用 AA 處理時 C-H 波峰來的強些，可能是因為 AA 處理時較容易接枝於 PE

上使得相容劑接枝率較高，處理木粉時有較多的相容劑覆蓋於木粉表面，讓木粉表面有較多的 C-H 官能基造成波峰較 MA 來的強些，其次原因可能是 AA 讓 PE 較容易交聯導致凝膠殘留於木粉造成。

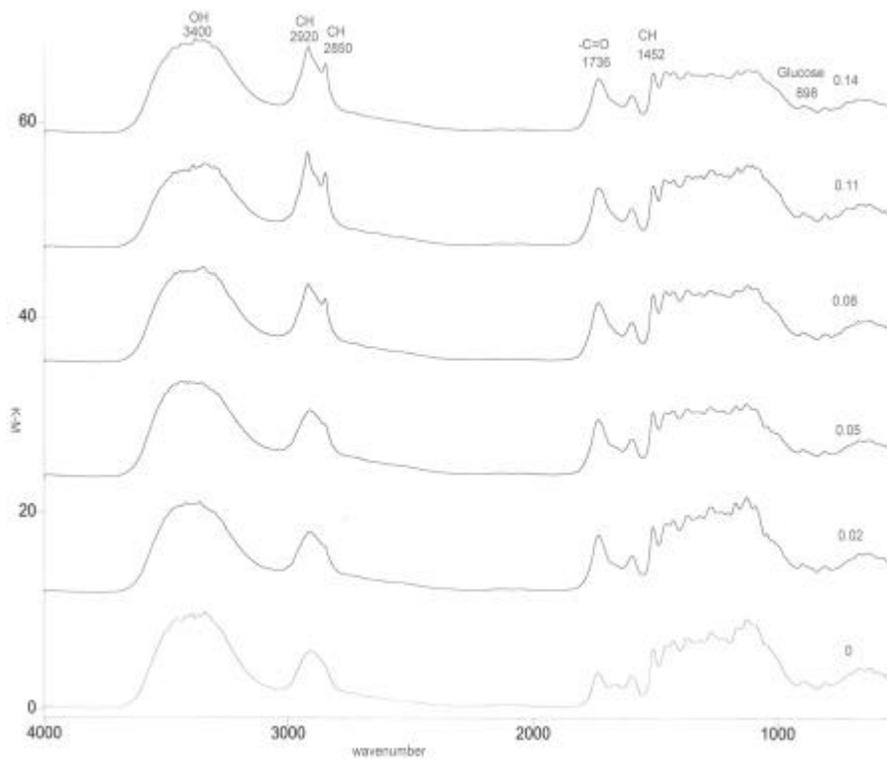


圖 4-25 MA 反應性處理下萃取木粉漫射式紅外線光譜圖

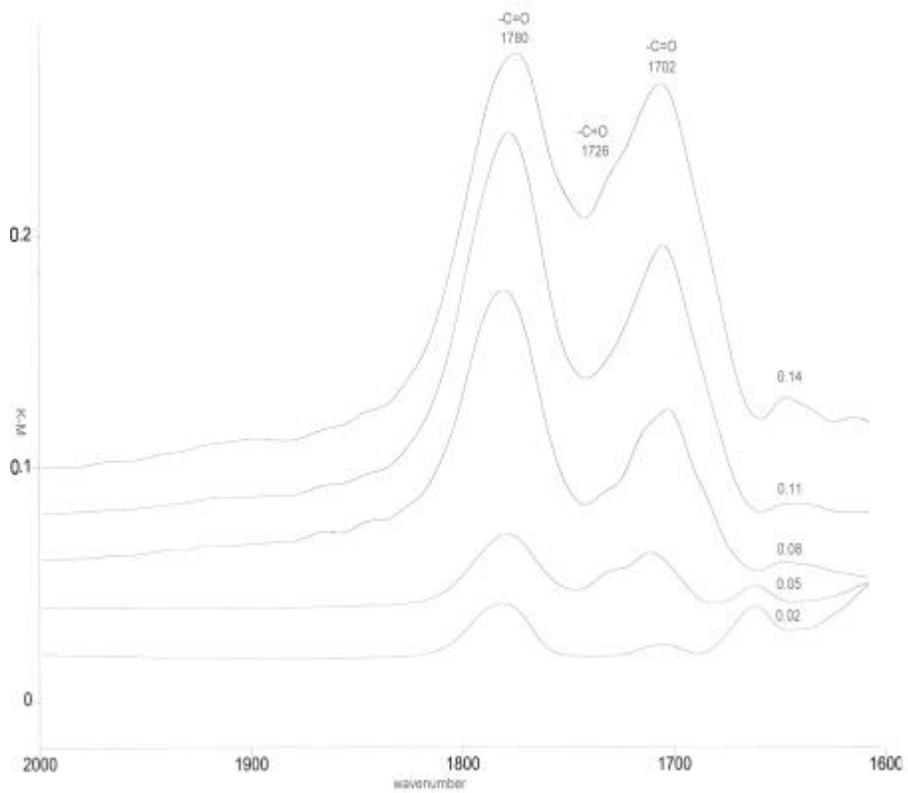


圖 4-26 MA 反應性處理下萃取木粉 C=O 波峰與過氧化劑添加量關係圖

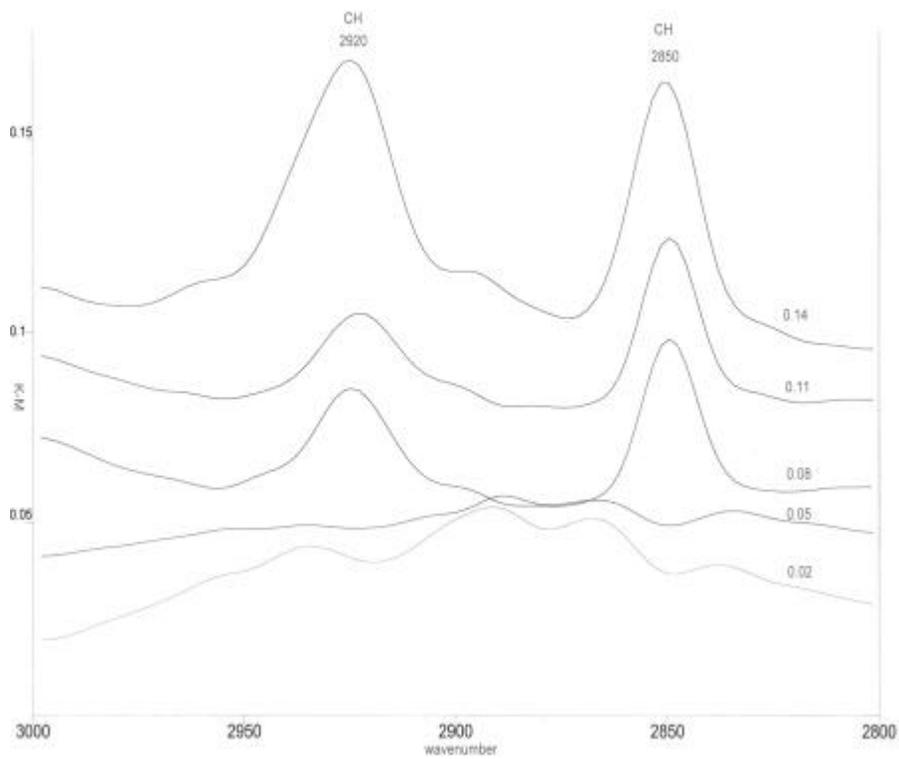


圖 4-27 MA 反應性處理下萃取木粉 C-H 波峰與過氧化劑添加量關係圖

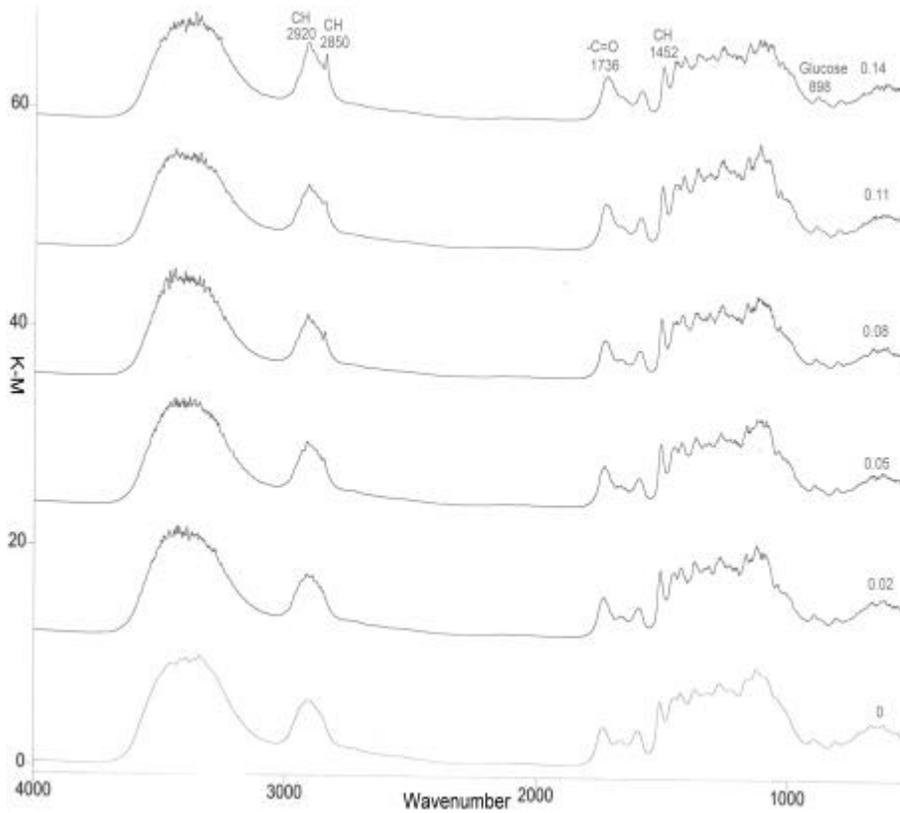


圖 4-28 AA 反應性處理下萃取木粉漫射式紅外線光譜圖

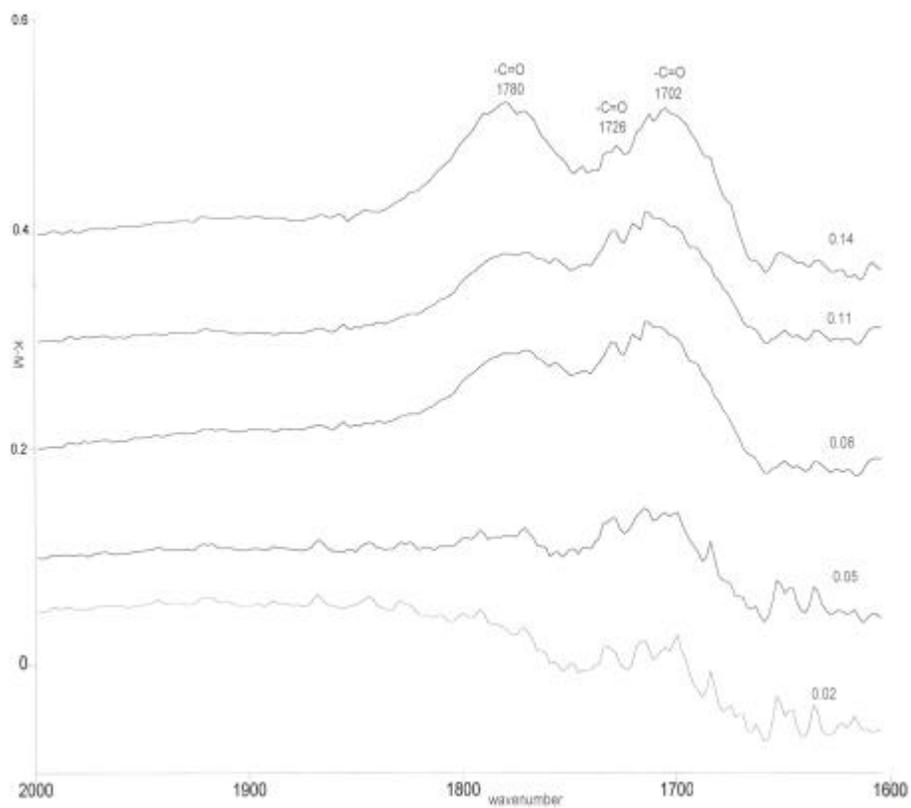


圖 4-29 AA 反應性處理下萃取木粉 C=O 波峰與過氧化劑添加量關係圖

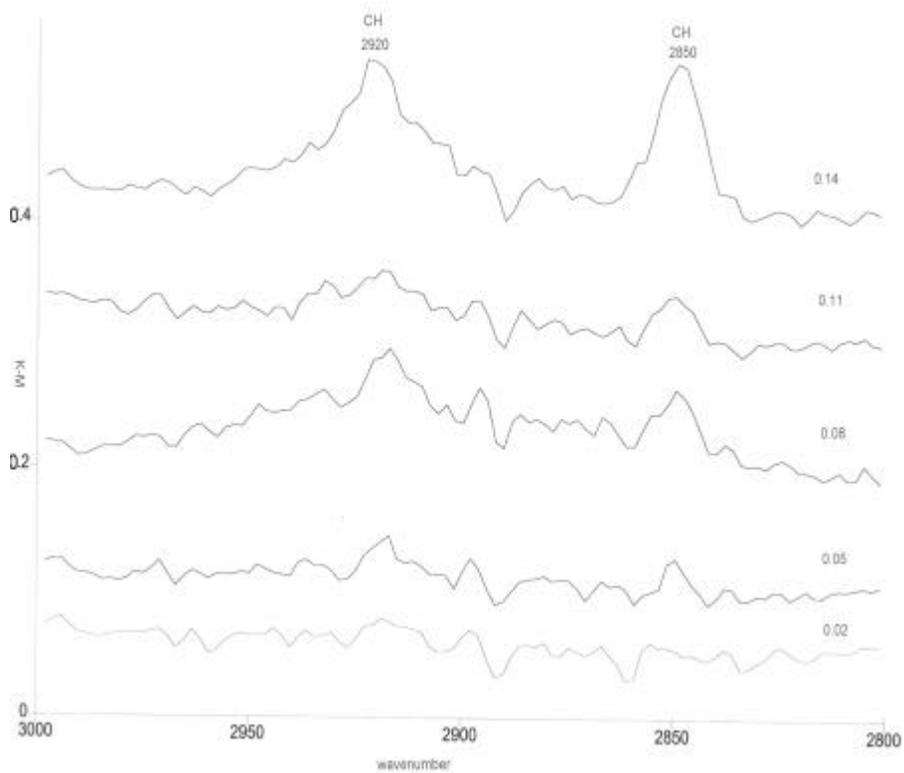


圖 4-30 AA 反應性處理下萃取木粉 C-H 波峰與過氧化劑添加量關係圖

4-4 國產與進口木粉比較

將未處理與表面處理過的木粉進行 IGC 測定，IGC 管柱溫度設定分別為 50、60、70、80 °C，國產與進口木粉經 PMPPIC 乾拌處理，處理濃度分別為 1、2、3、4、5phf。

(a).表面能量

由圖 4-31 中發現進口木粉經 PMPPIC 乾拌處理濃度約達 3phf 後 γ_s^d 並無明顯的變化，國產木粉經 PMPPIC 乾拌處理濃度達 4phf 後 γ_s^d 也無明顯變化，推斷 PMPPIC 乾式攪拌處理進口木粉飽和濃度約在 3phf;處理國產木粉約在 4phf。

圖 4-32 為 I^{sp} 對 PMPPIC 處理濃度之關係圖，由圖中發現 PMPPIC 處理進口木粉，木粉表面張力極性交互能量 I^{sp} 與 γ_s^d 的變化情形相當接近，表面張力極性交互能量皆隨表面處理濃度的增加而降低，這是因為木粉經過處理表面氫氧基被反應而減少，導致其極性能量的下降，而處理濃度達 3phf 後無明顯變化，推斷飽和濃度約在 3phf。在國產木粉方面，表面張力極性交互能量也隨表面處理濃度的增加而降低，處理濃度達 4phf 後無明顯變化，推斷飽和濃度約在 4phf。而由圖中我們可以發現未處理國產木粉的表面張力極性交互能量較未處理進口木粉高，推斷是因為國

產木粉表面氫氧基較多導致，這也可以證明國產木粉本身有較高的吸濕性。

(b).表面酸鹼特性

利用極稀濃度的測定方法，改變不同管柱溫度，表面酸鹼性質 K_A 、 K_B 測定結果，其計算過程由圖 3-7 所示，酸鹼注射劑 $RT \ln V_N$ 對 $a\sqrt{g_i^d}$ 作圖，並從圖中計算求得酸鹼分子與非極性分子之間的垂直距離為 G^{sp} ，並利用方程式 (2-25、2-26、2-27) 式，即可計算得 K_A 、 K_B 。

圖 4-33 為不同溫度(50、60、70、80)下之未處理進口木粉 IGC 層析圖，由圖中可以發現分子滯留時間隨著溫度的增加而變短，即溫度愈高吸附及脫附的速率愈快導致，進一步利用 s^d 對 T 做圖，如圖 4-34，圖中發現表面能量分散分量隨溫度增加呈線性下降關係，因此可以判定 C7 及 C8 於不同溫度下所決定的表面張力其可信度均良好。

以 H^{sp}/AN 對 DN/AN 做圖，如圖 4-35 我們可以計算出斜率為 K_A ，而 K_A 越高代表木粉本身的氫氧基越多，由圖中發現經 PMPPIC 處理木粉表面酸性特質 K_A 下降，表示經處理後表面氫氧基因反應而減少，驗證處理對木粉表面氫氧基的作用，而在未處理國產木粉方面 K_A 值高於進口木粉，表示未處理國產木粉表面氫氧基較多，較容易和

水作用驗證國產木粉有較高之吸濕性。

由表 4-6 可以發現木粉經過處理後， K_B 比值都有很大的增加，因為木粉與 PMPPIC 鍵結形成酯基鍵，酯基鍵為一個電子提供者，代表這經過改質處理後木粉表面越呈現鹼性特性。

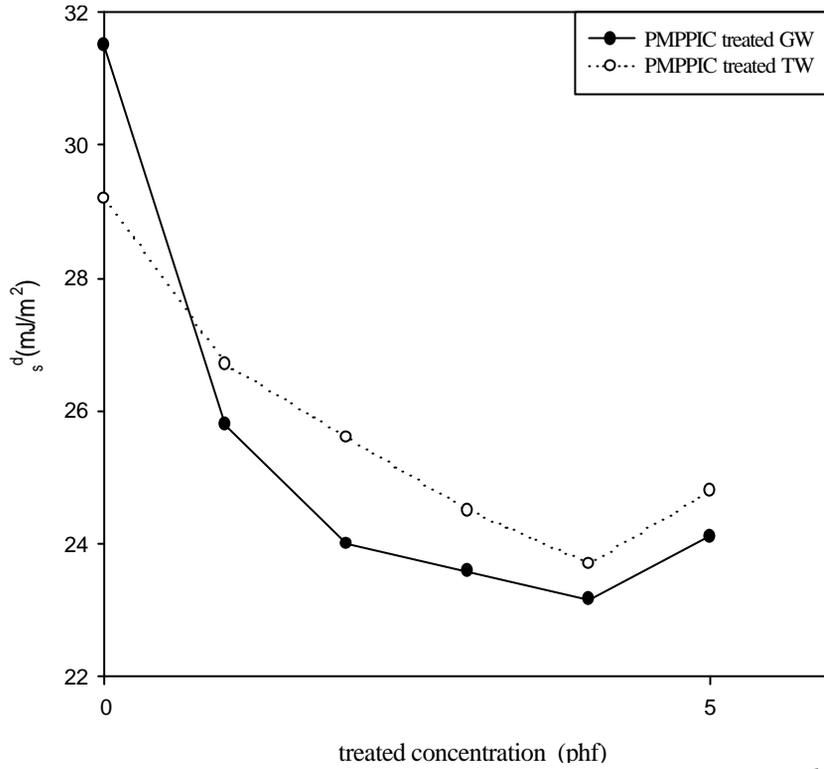


圖 4-31 PMPPIC 處理不同木粉表面能量分散分量 γ_s^d 對相
容劑處理濃度關係圖

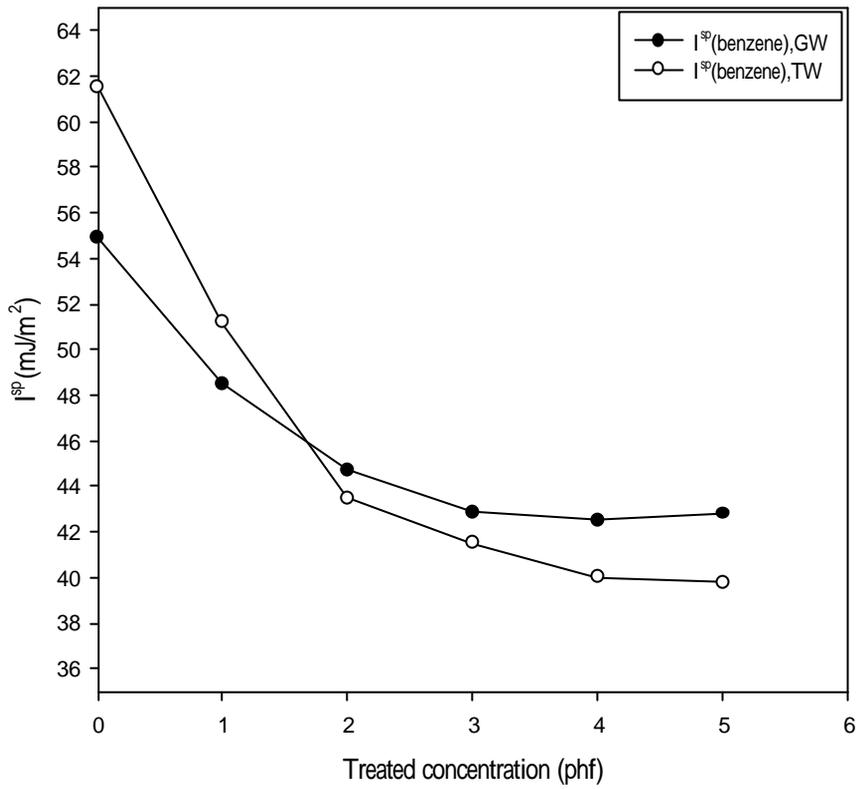


圖 4-32 表面極性交互作用能量 I^{sp} 與 PMPPIC 處理濃度關係圖

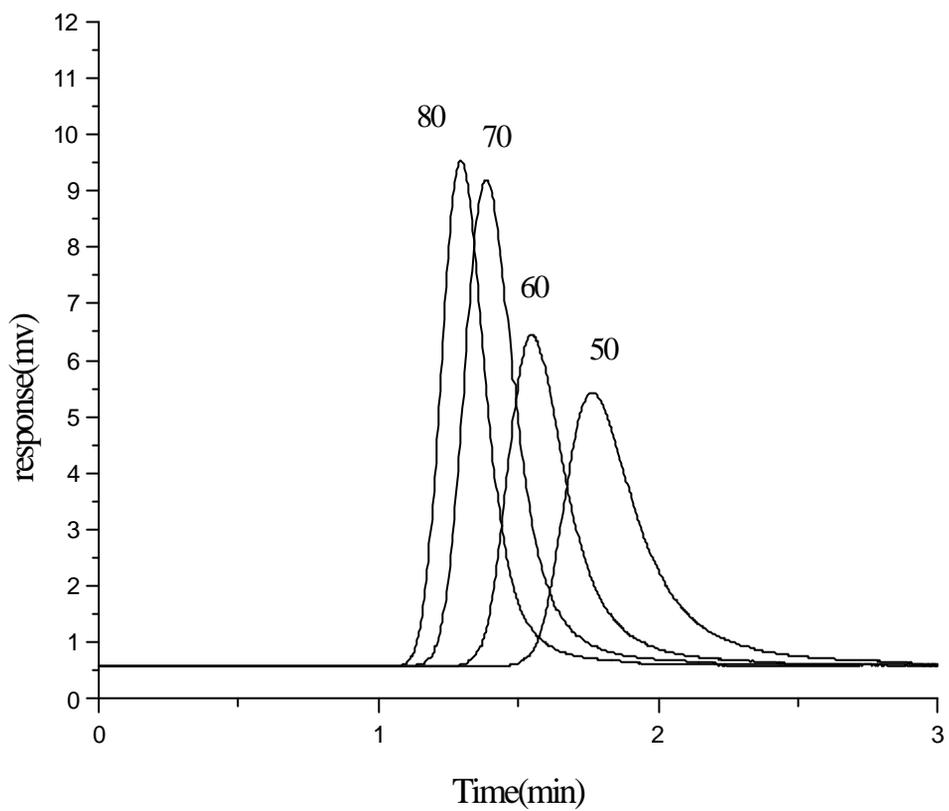


圖 4-33 未處理進口木粉在不同溫度下 C8 注射劑層析圖

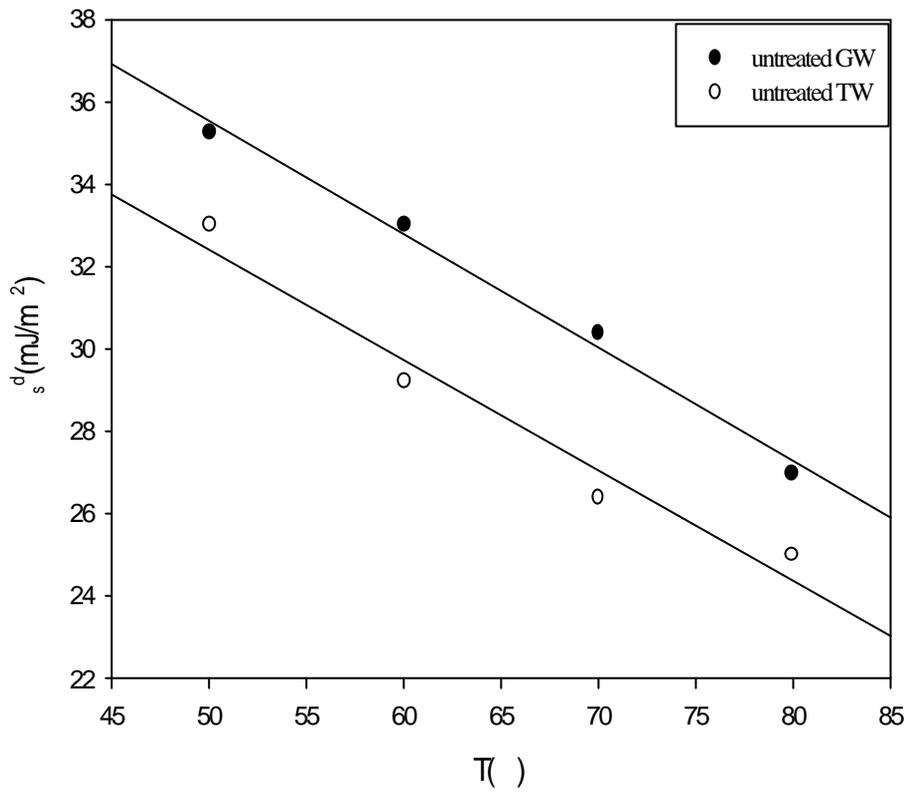


圖 4-34 表面張力分散方量 γ_s^d 與溫度關係圖

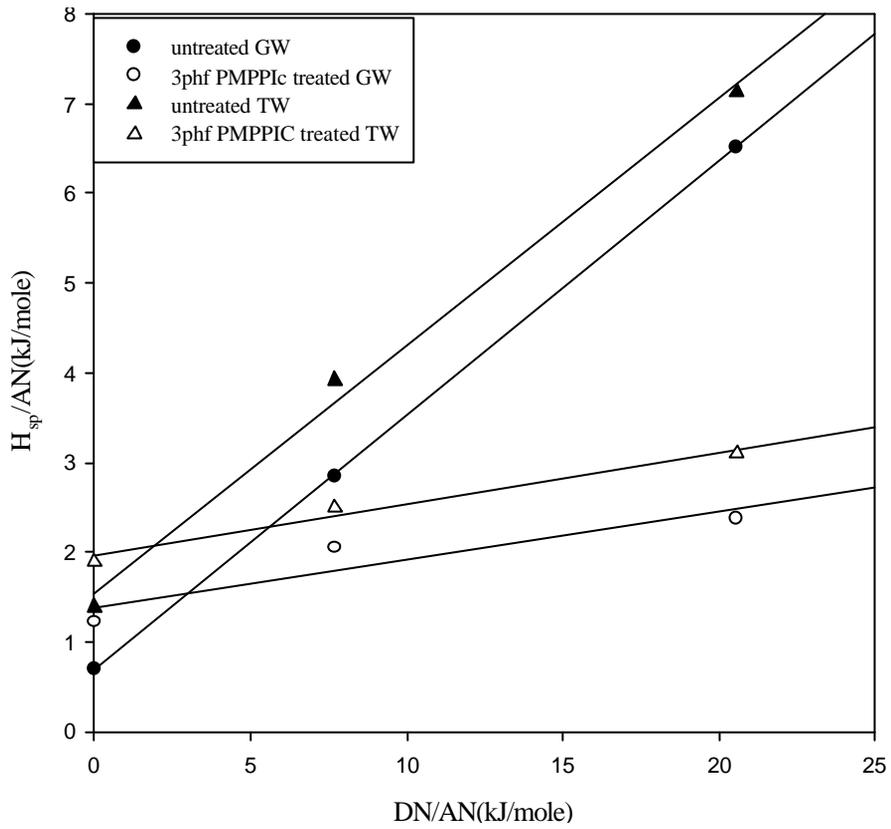


圖 4-35 PMPPIC 處理不同木粉注射劑 H^{sp}/AN 對 DN/AN

表 4-6 不同木粉表面酸鹼特性質比較

Material	K_A	K_B	K_B / K_A
未處理 進口木粉	0.276	0.686	2.48
未處理 國產木粉	0.283	1.55	5.477
3phf PMPPIC 處理進口木粉	0.053	1.38	26.04
3phf PMPPIC 處理國產木粉	0.057	1.85	32.456

伍、結 論

5-1 相容劑改質

1. 等溫吸附實驗中由表面能量分散分量的改變可以得知 PMPPIC 處理木粉，進口木粉經乾拌處理處理飽合濃度約 3phf，國產木粉處理飽合濃度約 4phf，經雙螺桿押出機押出萃取後，木粉表面能量還會有些微下降現象，推斷於乾式攪拌中沒有反應之 PMPPIC 還會再進一步與木粉表面做鍵結，而達到更高之處理濃度；而 LLDPEgMA 處理方面，表面能量有些為上升，這是因為經過 LLDPEgMA 處理後，木粉表面會被 PE 所覆蓋，而木粉表面能量分散分量會趨於 PE 的表面能量，進口木粉處理飽合濃度約 20phf。
2. 在表面張力極性交互能量方面，表面張力極性交互能量隨處理濃度的增加而下降，推斷因為木粉表面氫氧基被反應減少，導致表面極性下降所致，而進口木粉處理濃度達 3phf，國產木粉達 4phf 下降趨於平緩，與表面能量分散分量相似，推測有一飽合濃度，而比較未處理前之木粉，國產木粉表面氫氧基較多，表面極性較強，所以有較高的極性交互能量。進口木粉方面經雙螺桿押出又可以達到更高的處理濃度；而 LLDPEgMA 處理，進口木粉處理飽合濃度推測約 20phf。

3. 經 PMPPIC 處理後產生鍵結官能基如 C-N-H(1538cm^{-1})、C=O(1700cm^{-1})吸收波峰的變化情形，與表面能量變化有相同的結果，PMPPIC 乾拌處理進口木粉飽合濃度約 3phf，而在光譜中發現於乾式攪拌中有未反應之官能基如-NCO(2277cm^{-1})，隨著處理濃度的增加而增加。而在乾拌處理未反應之 PMPPIC 可以經由雙螺桿混煉下再與木粉表面發生反應，達到更高之處理濃度。
4. 非等溫實驗中，發現表面能量 γ_s^d 隨溫度的增加有線性下降關係；在酸鹼測定中，如果 K_A 高代表木粉表面有較多氫氧基，而利用 PMPPIC 處理過後的木粉進行檢測，表面酸性特質 K_A 皆下降，因此推斷木粉經處理後表面氫氧基因反應而減少，驗證氫氧基被反應掉。
5. 國產木粉的酸性特質與表面極性交互能量皆高於進口木粉，推斷其表面之氫氧基較多，進而導致其吸濕性較高的原因。

5-2 反應性改質改質

1. 表面能量方面，發現表面能量分散分量 σ_s^d 隨 DCP 添加量的增加而增加，而表面張力極性交互能量 I^{sp} 隨 DCP 添加量增加而下降，DCP 添加量達與單體比值為 0.08~0.11 後表面能量無明顯變化，在此推斷 DCP 最適添加量應該與單體比值為 0.08~0.11，而與另外一位同學機械性質方面有相同之結果。
2. 表面鍵結方面，發現經反應性處理有酯化反應產生，並且隨增加過氧化劑濃度酸或酸酐的波峰皆有明顯增強，而 C-H 伸展波峰在超過 DCP/單體為 0.11 時有明顯的增加，應為基材交聯造成，因此過氧化劑添加量與單體比值最好不要超過 0.11。

5-3 反應性接枝

1. 改質 PE 基材時過氧化劑太多接枝率高連帶著交聯也高，太低則接枝率太低，而過氧化物添加量應與單體比值為 0.08 左右最為恰當。
2. 單體在塑譜儀混煉過程中因為揮發損失，導致 MA 剩餘原來的四分之一左右，因此在混煉過程中必須改善單體揮發損失的問題，以利提高接枝率。