

填充性高分子熔融流變性質之研究

計劃主持人： 林國廣
執行單位： 淡江大學化學工程研究所
執行期限： 87/08/01-88/07/31
計劃編號： NSC 88-2216-E-032-003

Abstract

The study aimed at the rheological and physical properties of the nylon composites with different concentration of fillers. It was found that the shear viscosity and storage modulus increase with increasing concentration. On the other hand, the structure of the fillers has more effect for the composites than the size of fillers. Beside that, on DMTA experiments, the glass transition temperature increases with concentration of filler.

摘要

本研究主要在探討添加不同種類及濃度之耐隆 6(Polyamide 6)複合材料的流變及物理性質。由實驗結果發現，填充物的濃度增加而剪切黏度也相對提高，而儲存模數 G' 亦提高；但對於 cole-cole plot 而言，濃度的效應則不明顯。在 cole-cole 中，填充物結構效應對複合材料黏彈性的影響比填充物大小的影響來的大。在動態機械熱分析實驗中，填充物濃度越高，儲存模數越高；此外，濃度的提高，玻璃轉移溫度亦提高。

簡介

在工業界，高分子中添加無機填充材料以改善其機械性質的方法已受到廣泛

使用。但由於添加無機填充材後，雖可提高其機械強度，但對複合材料本身的流變性質亦造成影響，使其在加工過程中須付出較大的加工成本。近年來，工業界開發出填充物大小達到納米(nanometer)級的複合材料【1】，乃是利用層間插入法(Intercalation)，將耐隆單體插層入人工合成雲母的層狀結構中，再進行聚合反應，其在低濃度下即可提升其強度，因此有必要對複合材料作深入的探討。

填充物對複合材料流變性質的影響因素主要有：1. 濃度；2. 大小；3. 填充物與基材(matrix)的相互作用等【2-4】。在濃度方面，通常填充物濃度越高，其剪切黏度也越高，且在低剪切率下剪稀薄(shear thinning)現象越明顯。在填充物大小方面，填充物粒徑越小，剪切黏度也越高。在填充物與基材間的相互作用方面，當填充物與基材的接觸面積越大或與基材的相互作用力越大，則黏度越高。

在物性方面，填充物的添加對複合材料整體物性亦會造成影響。在添加填充物後，由於填充物對耐隆分子形成結構上的阻礙，因此複合材料的結晶度會下降。在玻璃轉移溫度方面，隨填充物濃度的提高，其玻璃轉移溫度亦略為升高【5,6】。本研究主要以不同濃度及不同填充物類型的角度，來探討複合材料中填充物對流變性質的影響。

實驗

實驗材料

本研究中以耐隆 6 及其他五種不同的填充材濃度的耐隆 6 複合材料，其詳細物性如下表所示：

	Filler	Conc	MI	Mn
A1025	-	0	23	14000
A1022GFL 15	Glass Fiber	15%	23	14000
A1022GFL	Glass Fiber	30%	23	14000
A3130	Talc	35%	23	14000
A3030N-2	Talc	30%	19	15000
M1030D	人工合 成 mica	4.2%	19	15000

* 以上填充材皆為日本 UNITIKA 公司產品。

實驗儀器

a. 剪切流變性質的量測：

平行板式流變儀：

製造廠商：德國 Parr Phisica

用途：可量測線性範圍、剪切黏度及從動態測試中得到儲存模數 G' 和損失模數 G'' 。

b. 拉伸黏度之量測：

本研究中拉伸行為之研究是以抽絲法來量測，所使用之主要設備如下：

1. 單螺桿擠出機

2. RHEOTENS 流變計：

用途：以轉輪將高分子熔束夾住向下拉產生拉伸流動，並感應其拉力，再由數據讀取機讀取其數值。

3. 數據讀取機：

用途：讀取 Rheotens 轉換之拉力與轉速之訊號。

c. 微分掃描熱卡計(DSC)：

製造廠商：德國 NETZSCH DSC 200

用途：可測出融解熱、結晶熱等熱性質。

d. 動態機械測試 (DMTA, Dynamic mechanical thermal analysis)

製造廠商：Polymer Lab Version 5.40

用途：可觀察 E' 與 $\tan \delta$ 隨溫度變化之情形，及玻璃轉移溫度 T_g 。

結果與討論

圖 1 為各複合材料之剪切黏度隨剪切率變化之關係圖，由此圖發現在添加不同填充物後，複合材料在低剪切率下出現剪稀薄現象，而隨著填充物濃度的提高，剪切黏度亦相對提高。圖 2 為拉伸黏度隨拉伸率變化之關係圖，由此圖發現，不同填充物之複合材料的拉伸黏度，隨填充物濃度之增加其拉伸黏度亦提高。黏度增加的原因主要在於添加填充物後填充物與基材間的相互作用力的影響，當濃度逐漸增加時，填充物與基材間的相互作用力也增加，而使黏度相對提高。而在複合材料受到一應力之作用後，減弱了此相互作用力的影響，當外來應力逐漸提高，而複合材料內的相互作用力相對逐漸降低，因此有剪稀薄現象產生。

圖 3 為動態測試所得之儲存模數 G' 與頻率之關係圖，由此圖發現當複合材料中填充物濃度增加時，其儲存模數亦增加，此現象乃是填充物的加入所造成之影響。圖 4 為動態測試時所得的儲存模數 G' 與損失模數 G'' 所作之 cole-cole plot 關係圖。在此圖中，取濃度為 30% 的不同種類填充物和納米級複合材料 (M1030D, PA6+mica) 及耐隆 6 作比較，發現此一納米複合材料之曲線有明顯較高的現象，由於 M1030D 所加入之填充物為一雲母層狀之立體結構，由此可推論對複合材料的黏彈行為，填充物結構效應的影響會大於填充物大小的影響。

圖 5 為由動態機械熱分析(DMTA)所得 $\tan \delta$ 對溫度之關係圖。由此圖發現隨濃

度之增加複合材料之玻璃轉移溫度亦提高。但在耐隆 6 與其他複合材料作比較，發現耐隆 6 的玻璃轉移溫度較高於其他複材，造成此一現象之可能原因是耐隆 6 本身含有氫鍵，在加入填充物後造成氫鍵的數量相對減少，因此在複合材料中玻璃轉移溫度略為下降。

結論

納米複合材料由於所加入的填充物大小僅數十 nano-meter，且在填充物立體結構中含有基材存在，填充物與基材間的接觸面積大，相互作用力提高，對其機械及物理性質有相當的提升，因此僅須加入少量即可達到一定的效果，且在剪切黏度對剪切率之圖中發現，在剪切率較高時，其剪切黏度比其他複合材料低，因此有較好的加工性，適於作為射出成形加工使用。

參考文獻

1. 廖建勛, 長谷川博三 “納米複合材料研討會” 86.5.27
2. KYU, G. C. ZHU, Z. L. ZHOU, Y. TAJUDDIN, AND S. QUTUBUDDIN, J. Polymer Science, Part B: Polymer Physics, Vol.34, 1769-1775, 1996
3. LIQING SUN, J. J. AKLONIS, and R. SALOVEY, POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, OCTOBER 1993, Vol.33, No. 20, 1308-1319
4. HIDEHO TANAKA and JAMES L. WHITE, J. Non-Newtonian Fluid Mechanics, 7 (1980) 333-343

5. CLAES O. HAMMER and FRANS H. J. MAURER, POLYMER COMPOSITES, Vol. 19, No. 2, 1998
6. N. D. ALBEROLA and K. BENZARTI, POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, Vol. 38, No. 3, 1998

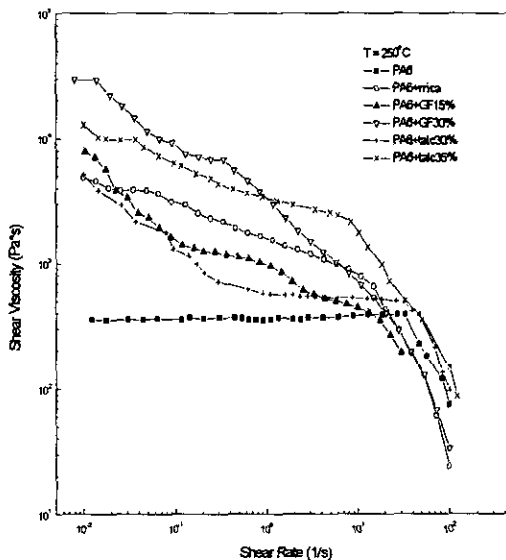
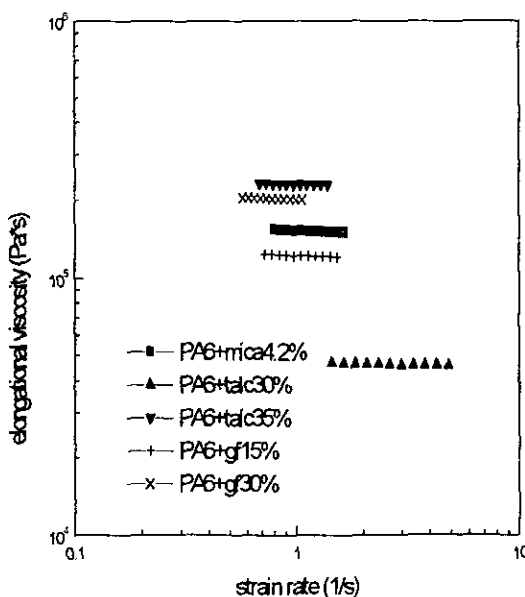


圖 1 不同複合材料之剪切黏度對剪切率



關係圖

圖 2 不同複合材料之拉伸黏度對拉伸率關係圖

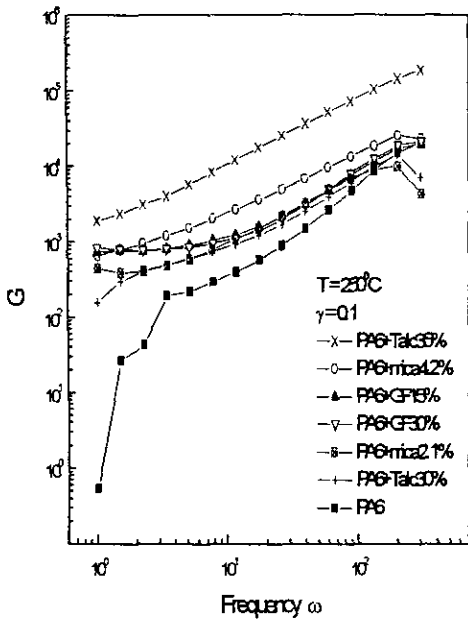


圖 3 儲存模數對頻率之關係圖

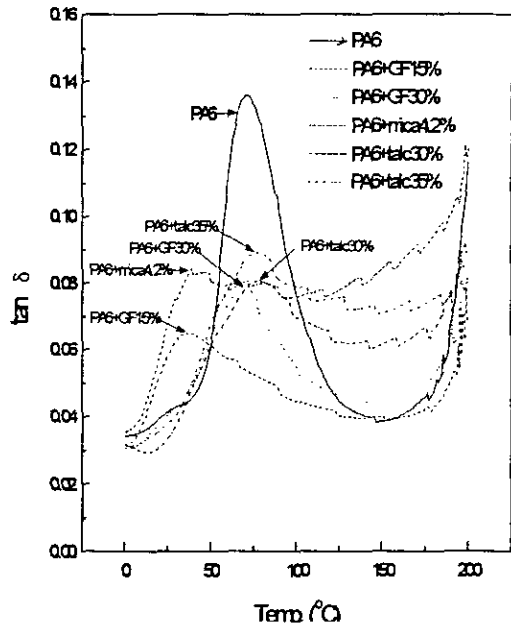


圖 5 不同複合材料之 $\tan \delta$ 對溫度之關係圖

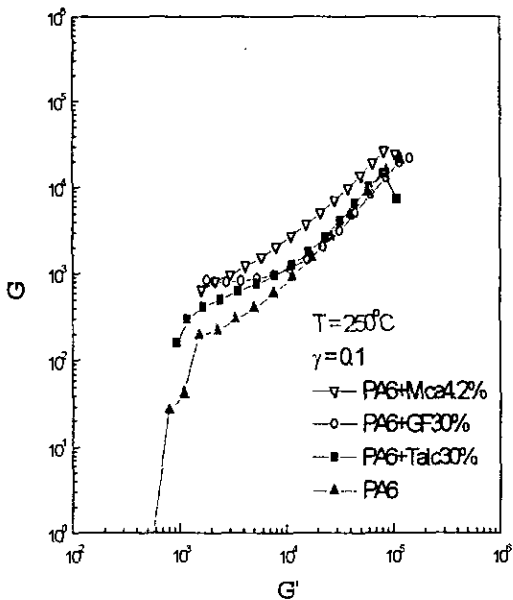


圖 4 不同複合材料之 cole-cole plot