



茂金屬聚乙烯複合材料流動性質的探討

劉俊良¹ 李宗翰²

1. 國立宜蘭大學化學工程與材料工程學系（所）副教授
2. 國立宜蘭大學化工學程與材料工程學系（所）研究生

摘要

本研究針對奈米顆粒含量、表面改質後的奈米顆粒及相容劑存在與否對聚合物奈米複合材料在熔融狀態的流動狀態作系統的探討。選用測試樣品為茂金屬聚乙烯、奈米黏土及聚乙烯改質相容劑。測試方法含兩類：動態機械測試及穩定狀態剪切流動。利用動態機械測試所得之數據製成的主曲線顯示，儲存模數及損失模數兩主曲線均出現交錯現象。結果不含相容劑系統的樣品無法辨視其差異，但加入相容劑使得填充量影響出現極為顯著的變化。由 mCC Plot 的曲線，則可觀察出對表面處理後的奈米顆對複合材料的影響。在穩定剪切流動的測試中，樣品因相容劑的存在，導致樣品出現明擬塑性流動。利用 Cox-Merz 定律發現，未經改質奈米顆粒樣品的均出現完全的非線性黏彈性質；而其餘兩個系列的樣品在較高的奈米含量材會出現該性質。

關鍵詞：奈米複合材料、動態機械性質、剪切黏度

*通訊作者 E-mail : jliliu@niu.edu.tw



Flow Behavior of Metallocene Polyethylene/Clay Nanocomposites

Jung-Liang Liu¹, Zong-Han Li²

1. Associate Professor, Department of Chemical and Materials Engineering, National ILan University
2. Graduate Student, Department of Chemical and Materials Engineering, National ILan University

ABSTRACT

This paper presents the effect of surface treatment on molten flow behavior of polyethylene nanocomposites. Enhancement effect of addition of coupling agent to the nanocomposites is also discussed. Two types of measurements, namely DMA and steady shear flow, were performed. All samples showed crossover in the master curves of storage and loss moduli. However, only coupling system shows effect of nanoclay content on the dynamic properties of nanocomposites. Effect of surface treatment is identified from modified Cole-Cole plot. In steady state shear flow, addition of coupling agent to the nanocomposites results in significant pseudo-plastic flow behavior. By making use of Cox-Merz rule, one can observe nonlinear viscoelastic behavior for the nanocomposites containing the clay without surface treatment. The nanocomposites having clay with surface treatment behave nonlinear elasticity in the higher shear rate region.

Keywords: Nanocomposites, Dynamic mechanical properties, Shear flow

***Corresponding author E-mail:** jlliu@niu.edu.tw

一、前言

在聚合物材料科學與工程的領域中，欲改善性質以符合某一特定用途所需的要求或達到更適合使用的境界，最為簡易及普遍的方式有二：一為將一種或數種聚合物材料混成新的材料稱之為合膠(Blends)；有關合膠的備製技術及其的相關性質，不論學術界或產業界均已達到一相當成熟的程度，且亦已有專書討論(Paul and Newman, 1978；Olabisi et al., 1979；Walsh et al, 1985；Bucknall 1977)。另一方式為選取恰當的補強劑(Reinforcement agents)摻入聚合物材料中形成複合材料。有關聚合物複合材料，亦有相關書籍作系列的探討(Nielsen and Landel, 1994；Astrom 2002；Gutoski 1997)。近年來，奈米材料之興起，以奈米顆粒作為補強之聚合物材料吸引了產業界及學術界之重視。聚合物奈米複合材料優於一般傳統聚合物複合材料乃在於奈米材料用量甚少(低於 10%)即可達到傳統複合材料(填充量最高可達 40%)之性質。近年來對聚合物奈米複合材料已有諸多的探討。如 Nylon6 (Usukiw et al., 1993)、Epoxy (Massam and Pinnavaia, 1998)、PU (Wang and Pinnavaia, 1998；Chen et al., 1999)、SBR (Laus et al., 1997)、Polysiloxane (Wang et al., 1998)、Polyimide(PI) (Yano et al., 1997)、PS (Vaia and Giannelis, 1997；Tseng et al., 2001)、PET (Ke et al., 1999)、PP (Hasegawa et al., 1998)。本研究選擇了已商業化之茂金屬聚乙烯(Metallocene Polyethylene, mPE)所備製成的奈米複合材料作為研究對象。

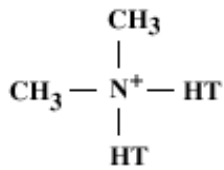
奈米黏土顆粒加入聚合物材料以改善聚合物材料之性質之機制，已有諸多之探討。奈米複合材料之性質是否可達到所期盼之標準，奈米顆粒於聚合物基材中所形成之形態與奈米顆粒表面及基材間之相互作用力有極密切的關係。有學者認為兩者至少需形成兩度空間之結構(Giannelis, 1996)；亦有認為奈米顆粒之展弦比(Aspect ratio)為一重要的因素(LeBaron et al., 1999)。然而，絕大部份之文獻認為，奈米顆粒於基材中完全形成剝落型式(exfoliated nanocomposite)才是使對聚合物基材獲致最大之補強效果的最大主因。但實際之補強效應之主因，除了考量基材與補強材料界面間的相互作用力外，補強材料如何與基材間有效的結合亦是一重要的因素。但此等論述，大部份是針對最終應用時所呈

現性質的探討。實際上，聚合物在製作成最終產品時，大多經過熔融態流動的加工過程。當奈米填充劑加入於聚合物基材時，亦必然影響其流動性質。故本文所探討的範圍集中在熔融態的流動現象。其方式為以流變數據及黏彈理論來探討奈米顆粒含量及其表面改質性質與聚合物基材分子如何相互作用形成一有效的結合為主要項目。

近來，以流變量測之方式來探討聚合物奈米複合材料漸受重視。一般之量測方式為動態機械測試(Dynamic mechanical measurements)。所探討的性質為儲存模數(G')、損失模數(G'')及損失正切(Loss tangent, $\tan\delta$)對頻率及溫度的關係。為使數據之理論探討單一化，實驗控制在線性範圍之內，即 G' 、 G'' 及 $\tan\delta$ 僅為時間之變數。通常，材料於此一測試狀態下的形變現象為均一性，我們稱之為"Affine deformation"。同時，常製作 G' 與 G'' 主曲線(Master curve)，以便在寬廣的頻率觀察材料性質。在此一狀態，奈米顆粒與聚合物基材間之作用力方可藉由此性質獲取。另外，聚合物加工過程常涉及了剪切流動。為瞭解材料的加工性，穩定流動剪切黏度測試(Steady state shear viscosity measurement)為一重要方式。剪切黏度與剪切速率所製作的曲線，常被稱為流動曲線(Flowcurve)。在剪切速率涵蓋的範圍足夠大時，聚物流體的流動出現兩個牛頓流體(Newtonian fluid)區域分別位於高、低剪切速率區。兩牛頓流體區之間，則屬擬塑性流體(Pseudo-plastic fluid)。本研究是以上述兩種測試所得之性質，來探討奈米材料含量、表面處理與否及奈米材料與基材間相容與否，對熔融態聚合物奈米複合材料的影響。

二、材料與方法

本研究所選用的聚合物基材為 Dow Chemical Co. 型號 Engage 8100 之茂金屬聚乙烯(Metallocene polyethylene, mPE)，其成分含有 38% 之 Octene，熔點為 60°C ，MI 值為 1。奈米黏土則採用 Southern Clay Co 之 Cloisite[®] Na⁺ 及 Cloisite[®] 20A。兩者的差異在於 Cloisite[®] 20A 之表面以四級銨鹽的氯化物改質。該成分如下：



HT: hydrogenated tallow (65% C_{18} ; 30% C_{16} ; 5% C_{14})

Anion: chloride

偶合相容劑(Coupling agent)為 Dow Chemical Co.型號 DuPontTM Fusabond[®] MN493D (POE-g-anhydride 共聚物)。共備製三種系統：含 Cloisite[®] Na⁺之樣品簡稱 mPE-Na；Cloisite[®] 20A 為 mPE-20A；另外簡稱 mPEC-20A 的樣品則為 mPE 與相容劑以 9:1 為基材含 Cloisite[®] 20A 的樣品。奈米材質的含量則為 1 phr、3phr、5 phr 及 10 phr (phr: part per hundred resin)。

所欲測試的奈米複合材料以 Plastograph Brabender 於 160°C、50 rpm、進行 10 min. 的混煉。混煉後的材料則於相同溫度及高壓下製成約 1 mm 的薄片而後裁切成測試樣品。樣品的測試以一高性能動態流變儀(TA AR2000)在錐平板(Cone-and Plate)模式下進行。在預測試下，選定 0.01 的應變進行動態機械測試。在此應變下，樣品為線性黏彈性的範圍。測試方式為在不同的溫度下，進行頻率掃描。掃描範圍為 0.1~100 rad/s。所獲取的數據為儲存模數(G')與損失模數(G'')。穩定層流測試(steady state flow measurement)，主要探討樣品在一個較大的形變量時(即在非線性變化範圍內)，改變剪切速率對於樣品黏度上的變化。測試的溫度界於 140~200°C 之間；而剪切速率範圍為 0.1~10 s⁻¹。

三、結果與討論

圖 1 為純 mPE 動態機械測試在線性形變範圍內所得的數據；即不同溫度下，儲存模數及損失模數對頻率的作圖。結果顯示，定溫下，儲存模數隨頻率增加而呈上升的趨勢；同時，亦隨著溫度的上升儲存模數亦隨之的下降。此為具有黏彈性質材料的典型現象。對同一聚合物材料而言，若觀察頻率範圍足夠寬廣時，損失模數為隨頻率增加先上升至最大值而後下降。其最大值的範圍則為材料形變由彈性控制範圍轉換為黏性控範圍的轉移區域。由圖 1 中損失模數曲線所示，各溫度所測得的損失模數均隨著頻率的增加而呈上升的趨勢；這說明了雖然測試溫度的範圍已高於測試樣的熔點，但樣品的線性

形變仍處於彈性控制範圍。為更瞭解樣品在長時間的動態行為，將不同溫度所得的數據，應用時間-溫度重疊原理建樣品的主曲線。其方式為先以圖 1 中 160°C 的儲存模數為基準溫度的進行平移使其可形成一曲線；此即為 160°C 儲存模數的主曲線。此一溫度的選定乃在配合混練過程的溫度。損失模數的建構所採用的平移因子則以儲存模數的平移因子相同；其結果示於圖 2。觀察兩曲線的走勢，出現了交錯現象。以交錯點為區隔，在高於交錯點的頻率範圍，儲存模數大於損失模數。由於測試的溫度範圍在熔點之上；樣品為熔融態的狀態。故在形變流動過程中，損失模數合理的高於儲存模數。但當隨著頻率的增加，長鏈的聚合物分子無法完全的鬆弛，因此，在此頻率範圍出現彈性化的現象。其餘樣品均出現相同的趨勢，在此不再贅述。

本文除了探討填充奈米材質含量對熔融態流動性質影響外，同時亦討論奈米顆粒表面處理及聚合物基材對其流動性質的影響。如前所述，儲存模數與損失模數的交錯現象代表了線性流動過程，黏性及彈性變化情形。圖 3 及圖 4 分別為 mPE-Na 系統及 mPE-20 系統儲存模數及損失模數的主曲線。由數據點的分佈情形來判斷，mPE-Na 受奈米顆粒含量的影響可能較 mPE-20A 來的大。最主要的原因乃在於 mPE-Na 系統中各樣品的數據點座落的範圍重疊性較 mPE-20A 的為低。但對此兩系統而言，各自樣品與未添加奈米顆粒(0 phr)比較，兩主曲線所交錯的頻率範圍，應相去不遠。這意味著，所測試的系統，其顆粒含量及顆粒表面的處理與否，對熔融態動態線性流動(或形變)的影響不大。然而，當基材加入相容劑後，即 mPEC 的系統，則出現極大不同的現象，如圖 5 所示。當 20A 顆粒含量增加時，主曲線的交錯點不但往低頻率遷移，顆粒含量為 3 phr 及 5 phr 的樣品更出現兩個交點。而含 10 phr 的樣品，儲存模數曲線僅於中間頻率範圍與損失模數略為重疊；於高、低頻率範圍，均高於損失模數。於頻率高於高頻率交錯點區域，其動態機械流動形變為彈性支配區域；而兩交錯點間的頻率範圍仍屬黏性支配流動區域。而隨著逐漸往低頻率移動，長分子鏈經較長流動時間而得以鬆弛，系統所含固體奈米顆粒即反應於代表彈性現象的儲存模數中。與 mPE 系統比較，很明顯的，相容劑的加入提高了固體顆粒與基材間的作用。為進一步瞭顆粒含量及基材中含有相容劑於對 mPEC

系統的影響；圖 6 比較了各含量分別對儲存模數及損失模數的影響。由圖中觀察，儲存模數隨顆粒含量增加而上升。甚至於在低頻率區域，出現了持平現象的趨勢；這與前述 mPE-Na(圖三)及 mPE-20A(圖四)系統所呈現的現象不同。根據的文獻中解說(Drumus et al., 2007；Carastan et al., 2008)，這是一種類固體(solid-like or pseudo solid-like)的現象。Drumus et al. (2007)以動態機械測試探討段式聚苯乙烯-丁二烯共聚物奈米複合材料之線性黏彈行為時，其結論之一為當聚合物分子鏈與奈米顆粒表面之作用力增加時，則儲存模數在低頻率範圍出現一平台區域。而將其歸因於奈米顆粒的均勻分佈，與分子鏈相互作用時生成物理交聯所致。在此可推論，本研究所採用之相容劑不但可提昇奈米顆粒與聚合物基材間的作用力，亦可增加其分散性。圖 6(b)中亦顯示損失模數曲線則為在 0 phr、1 phr 及 3 phr 之樣品幾乎重疊。再與儲存模數的變化趨勢比較，可得知 mPEC 的系統中，由於相容劑的存在，加入奈米顆粒使得彈性流動的效應大於黏性流動。本文無意探討將 Na 顆奈加入 mPEC 的系統，其主因乃在於該奈米顆粒與所加入的相容劑無任何相互作用的機制存在。

為瞭解加入奈米材質對流體的彈性及黏性兩者性質的影響，本研究以損失模數對儲存模數作圖，此方法源自於探討介電性質中的 Cole-Cole Plot，在此簡稱為 mCC Plot，即改良型 Cole-Cole Plot。圖 7 即為三個奈米系統之 mCC Plot，為方便說明，圖中以趨勢線取代數據點。同時圖中之 45°直線為等模數線，即 $G''=G'$ 線。於該線的左方為黏性流動大於彈性流動的區域；反之，則為彈性流動較大的域區。對於 mPE-Na 的系統，不同含量的奈米顆粒樣品，幾乎是呈重疊的現象；這說明該系統不受奈米顆粒存在的影響。有趣的觀察則於 mPE-20A 的系統中發現。前述圖 4，該系統不同含量的主曲線呈重疊的現象，無法判定加入奈米材質後對流體的實質影響。但於本圖中發現，雖然與 mPE-Na 系統相似；曲線僅於高頻率區域在等模數線右向，這與主曲線的現象是一致的。但曲線的大部份，均位於等模數線左方說明了系統為黏性支配流動。仔細觀察，含 10 phr 奈米顆粒之樣品，曲線向等模數線偏移；很明顯的，經過表面處的奈米顆粒可提供的流體基材某種程度的彈性現象，但可能必需高於某一定含量。對於 mPEC 系統，則各曲線

呈規律性的變化；即隨著奈米顆含量增加，曲線向右偏移，甚致 10 phr 的樣品可視為完全位於等模數線右方。這現象乃說明了相容劑與顆間的相互作用所形的結果。然而此處更提供了判定些微變化動態流動的方式，即以 mCC Plot 來觀察乎優於以主曲線的方式。

由於聚合物材料為具黏彈性質的本質，如前所述，其流動過程均包含了黏性及彈性兩者性質。為有效的表現兩者的存在所導致的流動現象，本文將儲存模數與損失模數合併成複變黏度(Complex viscosity, η^*)的方式來探討奈米材質含量與含相容劑的基材，對流動性質的影響。圖 8 為固定含量的奈米顆量下，不同樣品的複變黏度曲線。為方便比較，圖中的紅色曲線為不含奈米材質基材的複變黏度。圖中顯示，隨著顆粒含量增加，mPEC-20A 的樣品往高黏度方向移動的程度愈清晰。Carastanet et al. (2008)以動態機械測試探討不同相容劑對聚乙烯奈米複合材料時，以冪次方程試(Power Law)

$$\eta^* = k\omega^{-n}$$

來探討複變黏度(η^*)與頻率(ω)之間的關係。其中k為與材料因子，而n則為剪切致稀指數。n值的高低亦代表奈米顆粒在在基材內的分散性。如圖8所示，mPEC-20A的黏度曲線，在低頻率範圍的n值(η^* - ω 曲線斜率之絕對值)隨著奈米顆粒含量增加而變大。再次說明了相容劑存在，提昇了固體材質在基材中的分散性及材料整體熔蝕態強度。

由於聚合樣品於加工過程中，常處於熔蝕狀態下的剪切流動。故本研究亦探討樣品於穩定狀態流動的剪切黏度。一般而言，剪切黏度的流動曲線(即黏度對剪切速率曲線)均隨著溫度的上升而下降，如圖 9 所示。由圖中顯示，兩個(mPE 與 mPEC)未添加奈米填充物的基材，所呈現的現象相似；均出現牛頓流體的流動。於 140°C 下，mPEC 的黏度略為高；但隨著測試溫度上升，兩似乎在同一範圍內。由此可知，加入相容劑對 mPE 的黏度影響不大。圖 10 為含 3 phr 奈米顆粒的樣品在不同溫度下流動曲線的比較。於低剪切速率範圍，mPEC-20A 系統均出現較高的黏度，亦呈現較高程的剪切致稀擬塑性流動的現象。其餘的奈米顆粒含量，也觀察到類似的現象。而且隨著奈米顆粒含量增加，剪切致稀的現象愈顯著。此一結果與動態機械測試的結果一致。可見表面處理後的 20A 奈米顆粒與相容劑作用所導致顆粒表面與基材分子具有增強的介面作用力，故分子鏈隨

著剪切速率的增加，當聚合物長鏈分子進行展開流動時，而形成此一擬塑性流動。

如前述，聚合物加工過程常涉及了剪切流動。而剪切流動中，聚合物的分子鏈經歷了由捲曲纏繞至延伸展開；這過程可能涉及了熔融態的非線性形變。為瞭解其形變程度，可借由 Cox-Merz 定律來探討。於 Cox-Merz 定律中，由動態機械測試中複變黏度與頻率(rad/s)的曲線與剪切流動中剪切黏度與剪切速率(1/s)的曲線在低頻率之範圍具一致性。由於複變黏度為樣品在線性範圍形變所反應出的性質，可視為在形變過程分子鏈不因應變的變化而改變性質。本研究因此以此為基準製作 Cox-Merz 定律圖。圖 11 為 mPE 及 mPEC 不含奈米顆粒之流動曲線。由於複變黏度為 160°C 之主曲線，因此圖中剪切黏度亦取 160°C 之曲線作為比較。mPE 樣品在低頻率範圍呈重疊現象，較高頻率範圍則呈偏離現象乃造因於分子鏈完全的伸展流動。mPEC 樣品剪切黏度則略呈偏高的趨勢；但往低頻率範圍觀察，仍具有其重疊性。加入奈米顆粒後的樣品，則列於圖 12。與其它兩系統比較，mPE-Na 系統在低填充量(1 phr)即出現偏離現象且立刻明顯呈現於較高的填充量。這可歸因於分子與顆粒表面無接著作用產生剝離所造成的結果。故 mPE-Na 的系統即使在低的剪切速率下，即出現非線性的黏彈行為。而 mPE-20A 的系統中，填充量低於 5 phr 的樣品與 mPE 相似，顯示在剪切流動過程與純料相近。而 10 phr 的樣品則明顯往低黏度方向偏離。至於 mPEC 系統，其現象與 mPE-20A 系統相近，但黏度往較低數值方向偏離則在 5 phr 的樣品即出現。綜觀 mPE 系統及 mPEC 系統所得之數據，加入相容劑較易使樣品出現非線性黏彈性質出現。

四、結論

本研究利用線性黏彈範圍的動態機械測試及穩定狀態剪切流動測試探討聚乙烯彈性體奈米複合材料在熔融狀態下的黏彈性質。系統中含二種奈米顆粒：一為表面未經處理 Na-Clay，另一為上項奈米材質經表面處理後的 20A 材質。所組成的複合材料分別為 mPE-Na 及 mPE-20A 的系統。另外為探討相容劑對複合材料的影響，亦備製了 mPEC-20A 的系統。奈米顆粒的填充量有四：1 phr、3 phr、5 phr 及 10 phr。利用動態機械測試所得之數據，製作成 160°C 的主曲線。結果顯示，儲存模數及損失模數兩主曲線均出現交

錯現象。對 mPE-Na 及 mPE-20A 的系統，幾乎無法辨視填充量對其影響。而在 mPEC-20A 的系統，因相容劑的存在，使得填充量影響出現極為顯著的變化：由於相容劑與顆粒表面及 mPE 基材的作用，填充量的增加提昇了樣品的熔融彈性性質。雖然主曲線無法辨視 mPE-Na 及 mPE-20A 奈米顆粒填充量對它們的影響，但由 mCC Plot 的曲線，亦可判別出足量的奈米含量，亦可觀察出對 mPE-20A 的影響。在本測試範圍內，mPE-Na 的系統完全不受奈米顆粒填充量的影響。此外，由複變黏度曲線，亦可明顯的察覺相容劑對 mPE 基材的影響。

在穩定剪切流動的測試中，mPE-Na 系統出駝背式下降的流動曲線，本文認為未經表面處理奈米顆粒與 mPE 基材形成界面剝離所致。mPE-20A 及 mPEC-20A 的系統則未觀察出類似的現象。另外，在測試的範圍，內因相容劑的存在，導致樣品出現明擬塑性流動。利用 Cox-Merz 定律發現，mPE-Na 系統的樣品均出現完全的非線性黏彈性質；而其餘兩個系列的樣品在較高的奈米含量材會出現該性質。

參考文獻

- Astrom, B.T., *Manufacturing of Polymer Composites*, Nelson Thornes, Inc., U.K., 2002.
- Bucknall, C.B., *Toughened Plastic*, Applied Science, London, U.K., 1977.
- Carastan, D.J., Demarquette, N.R., Vermogen, A., Masenell-Varlot, K., 2008, "Linear viscoelasticity of styrenic block copolymers-clay nanocomposites," *Rheological Acta*, Vol. 47, pp. 521–536.
- Chen, T.K., Tien, Y.I., Wei, K.H., 1999, "Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposite via poly(ϵ -caprolactone)/clay," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 37, pp. 2225–2233.
- Durmus, A., Kasgoz, A., Mocosko, C.W., 2007, "Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites, part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology," *Polymer*, Vol. 48, 4492–4502.
- Giannelis, E.P., 1996 "Polymer Layered Silicate Nanocomposites," *Advanced Materials*, Vol. 8, pp. 29–35.

- Gutoski, T.G., *Advanced Composites Manufacturing*, John Wiley & Sons Inc., N.Y., 1997.
- Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A., Okada, A., 1998 "Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids Using a Maleic Anhydride-Modified Polypropylene Oligomer," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 67, pp. 87–92.
- Ke, Y., Long, C., Qi, Z., 1999, "Crystallization, properties, and crystal and nanoscale morphology of PET-clay nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71, pp. 1139–1146.
- Laus, M., Francescangeli, O., Sandrolini, F., 1997, "New hybrid nanocomposites based on an organophilic clay and poly(styrene-*b*-butadiene) copolymers" *Journal of Materials Research*, Vol. 12, pp. 3134–3139.
- LeBaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J., 1999, "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview," *Applied Clay Science*, Vol. 15, pp. 11–29.
- Massam, J., Pinnavaia, T.J., 1998, "Clay Nanolayer reinforcement of a glassy epoxy polymer," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 520, pp.223–233.
- Nielsen, L.E., Landel, R.F., *Mechanical Properties of Polymer and Composites*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.
- Olabisi, O.L., Robeson, M., Shaw, M.T., *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic, New York, 1979.
- Paul, D.R., Newman, S., *Polymer blends*, Academic, New York, 1978.
- Tseng, C.R., Wu, J.Y., Lee, H.Y., Chang, F.C., 2001, "Preparation and crystallization behavior of syndiotactic polystyrene-clay nanocomposites," *Polymer*, Vol. 42, pp. 10063–10070.
- Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., 1993, "Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam," *Journal of Materials Research*, Vol. 8, pp. 1174–1178.
- Vaia, R.A., Giannelis, E.P., 1997, "Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment," *Macromolecules*, Vol. 30, pp. 8000–8009.
- Walsh, D.J., Higgins, J.S., Maconnachie, A., *Polymer Blends and Mixtures*, Nartinus Nijhoff, Dordrecht, Netherlands, 1985.
- Wang, S., Li, Q., Qi, Z., 1998, "Study on Silicone Rubber/Montmorillonite Hybrid

Composites," *Key Engineering Materials*, Vol. 137, pp. 87–93.

Wang, Z., Pinnaviaia, T.J., 1998," Nanolayer Reinforcement of Elastomeric Polyurethane," *Chemistry of Materials*, Vol. 10, pp. 3769–3771.

Yano, K., Usuki, A., Okada, A., 1997, "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 35, pp. 2289–2294.



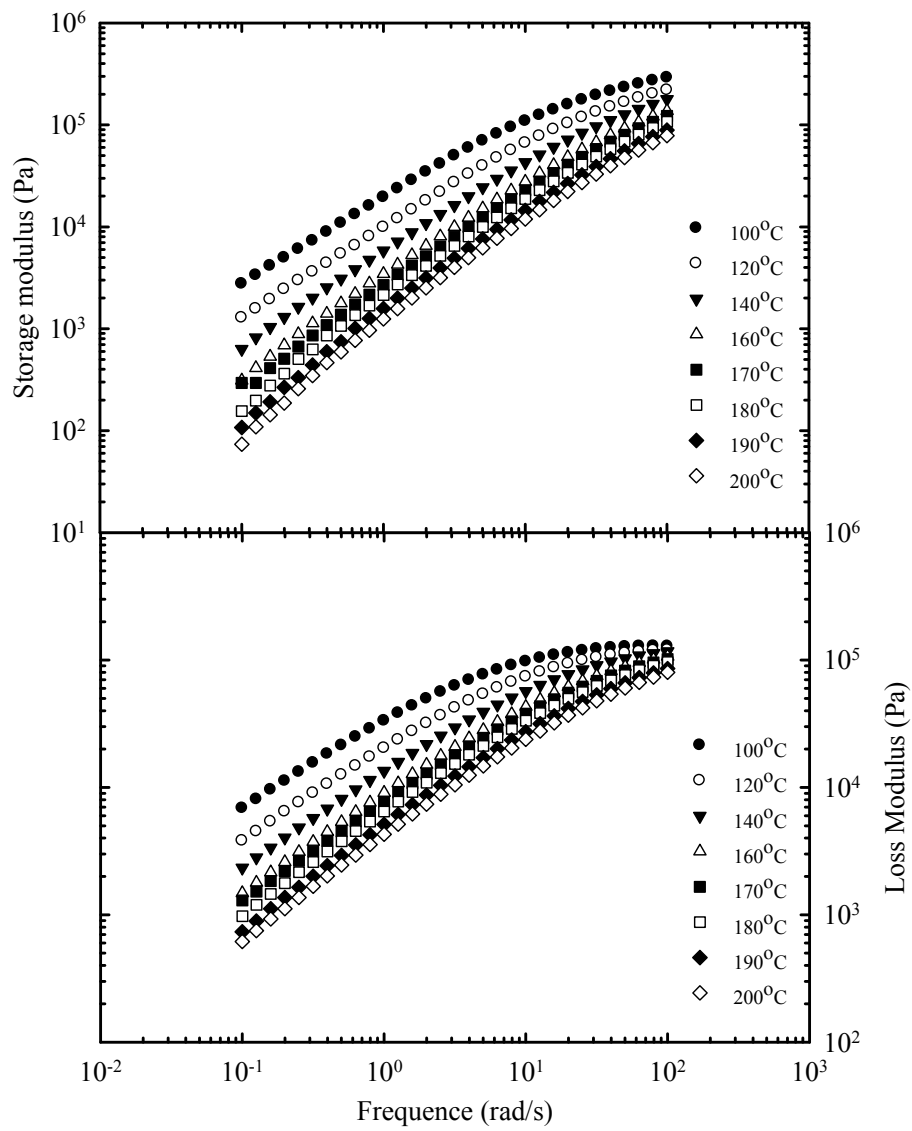


圖 1. mPE 不同溫度之儲存模數及損失模數

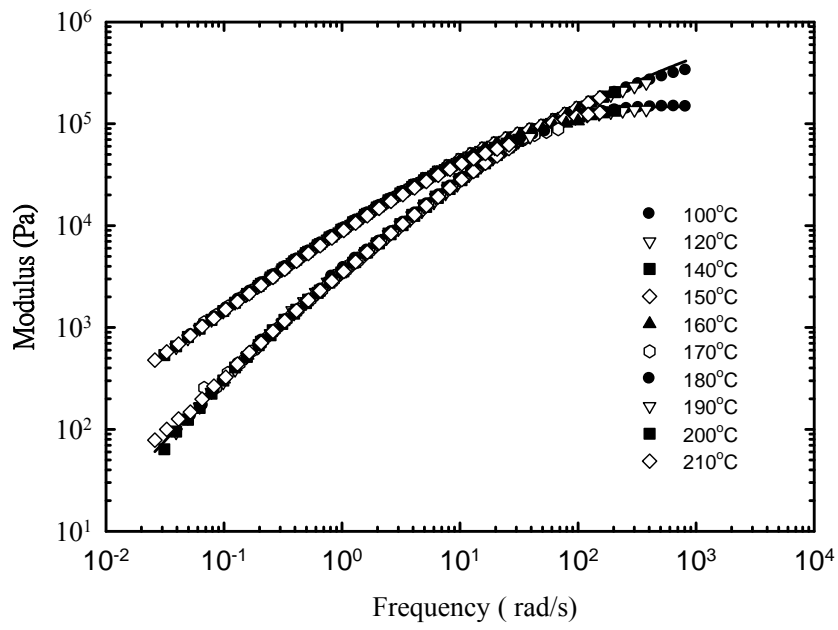


圖 2. mPE 儲存模數(G')與損失模數(G'')主曲線

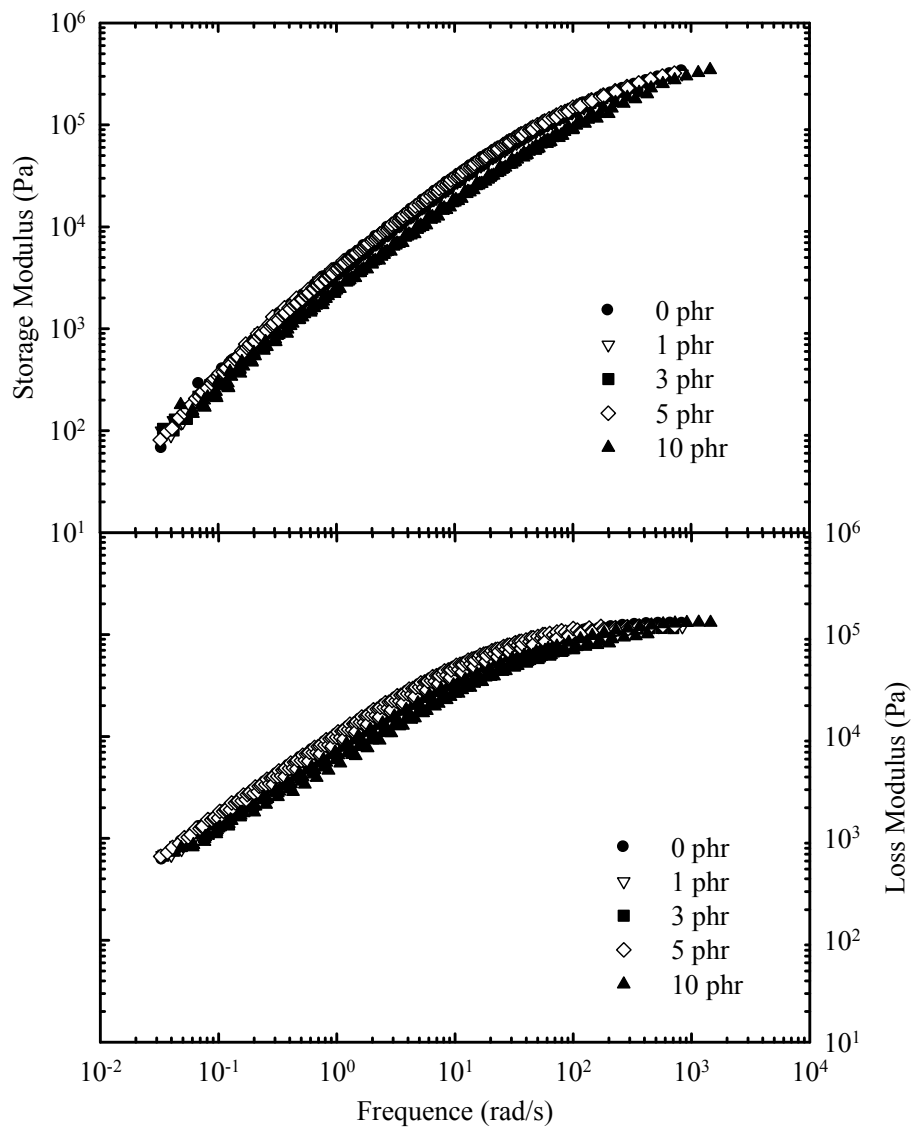


圖 3. mPE-Na 系統主曲線

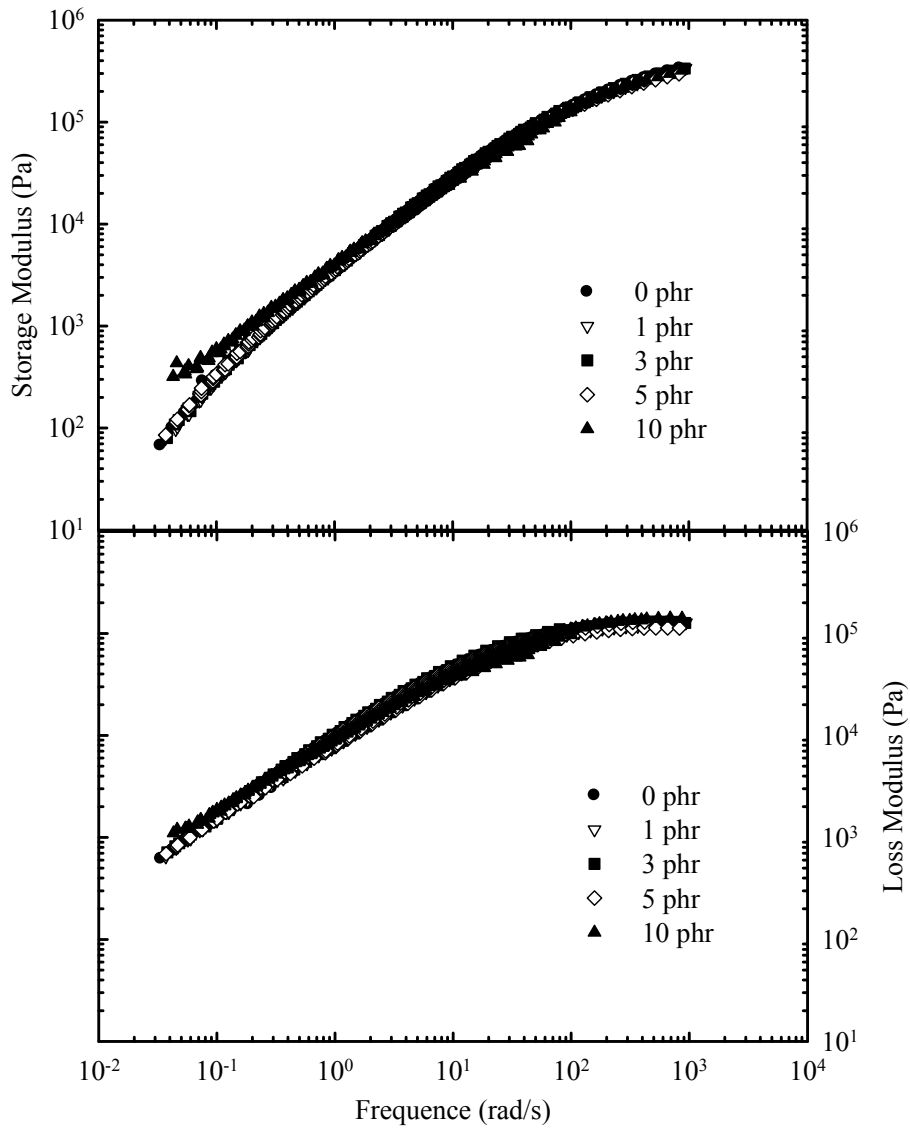


圖 4. mPE-20A 系統主曲線

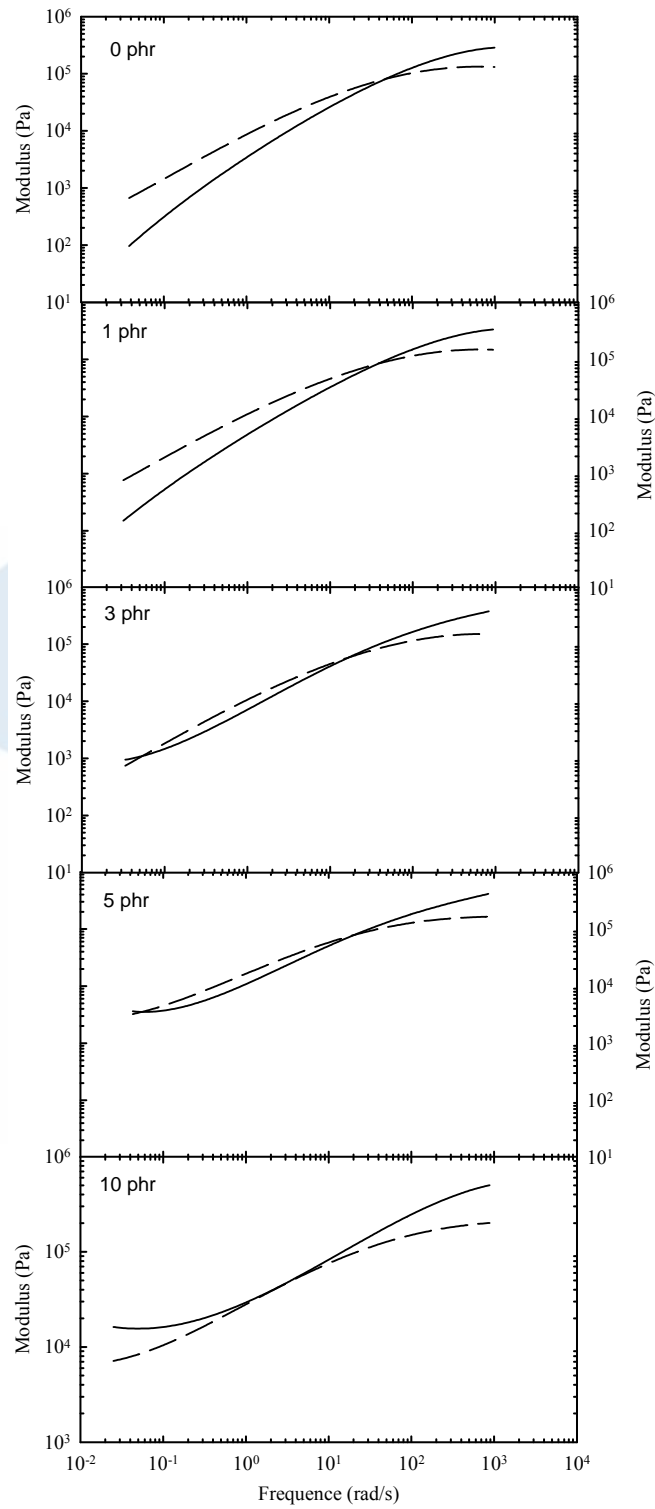


圖 5. mPEC-20A 系統主曲線(實線： G' 、虛線： G'')

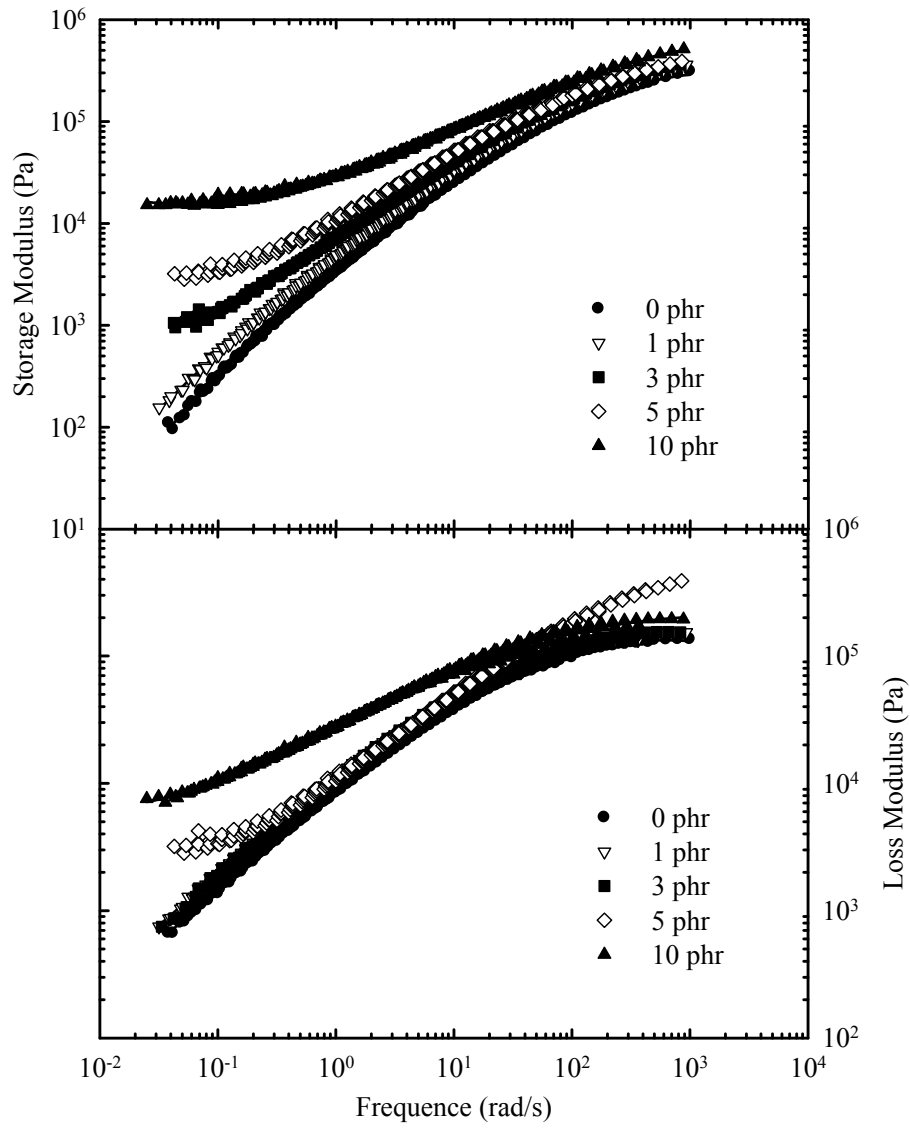


圖 6. 奈米顆料含量對 mPEC 系統之儲存模數與損失模數的影響

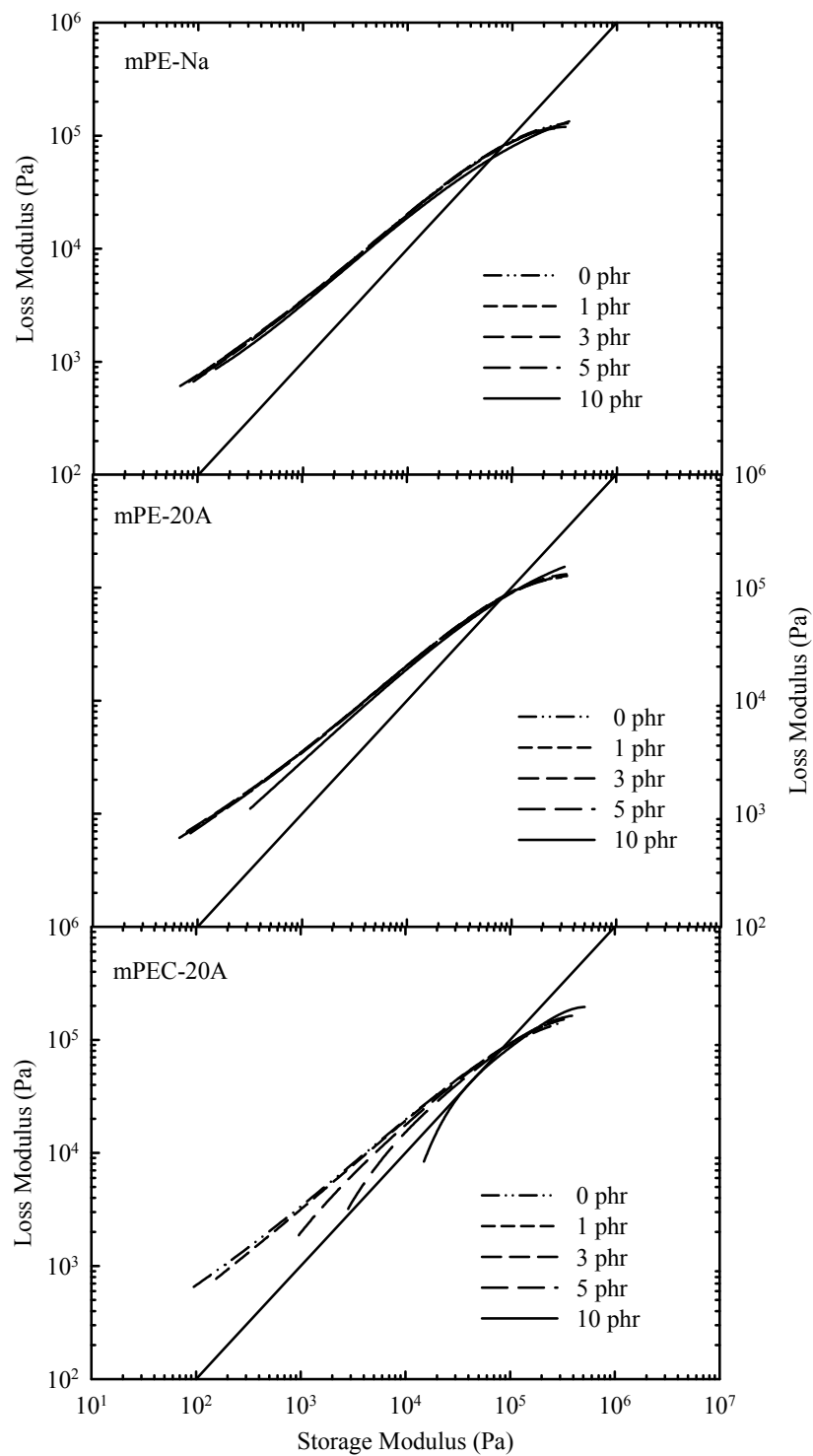


圖 7. 改良型 Cole-Cole Plot (mCC plot)

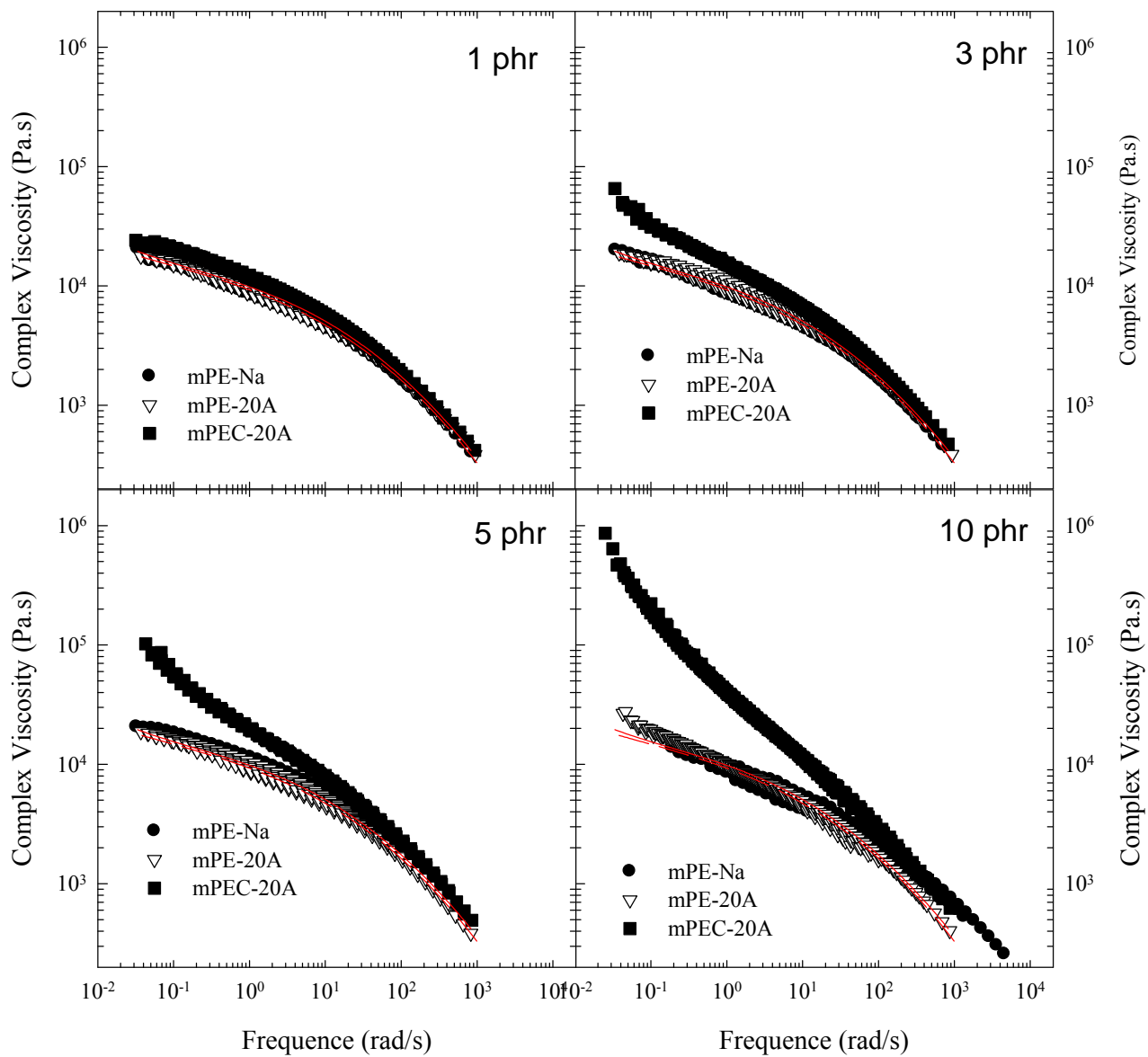


圖 8. 複變黏度(紅色實線：mPE、紅色虛線：mPEC)

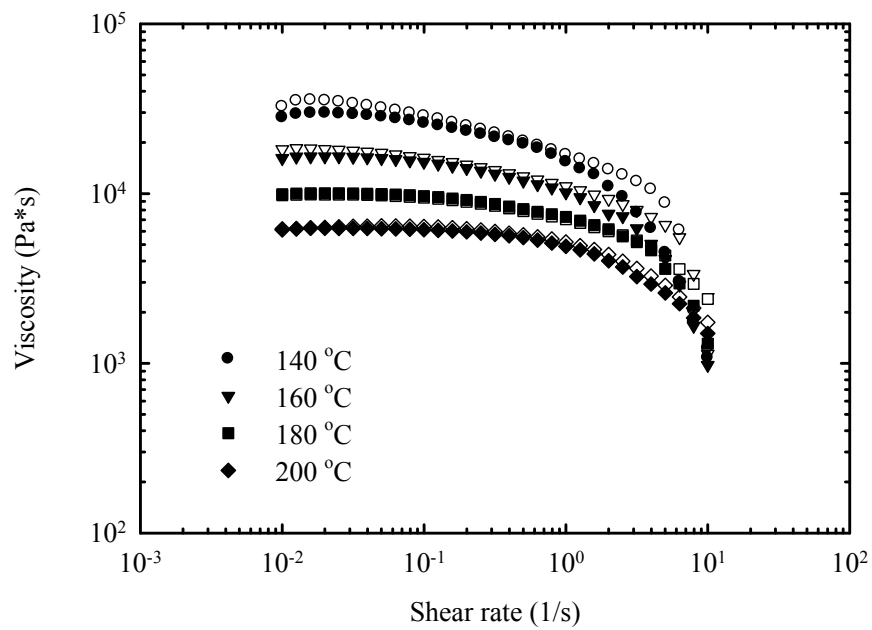


圖 9. 不含奈米材質之 mPE(實心)與 mPEC(空心)剪切黏度

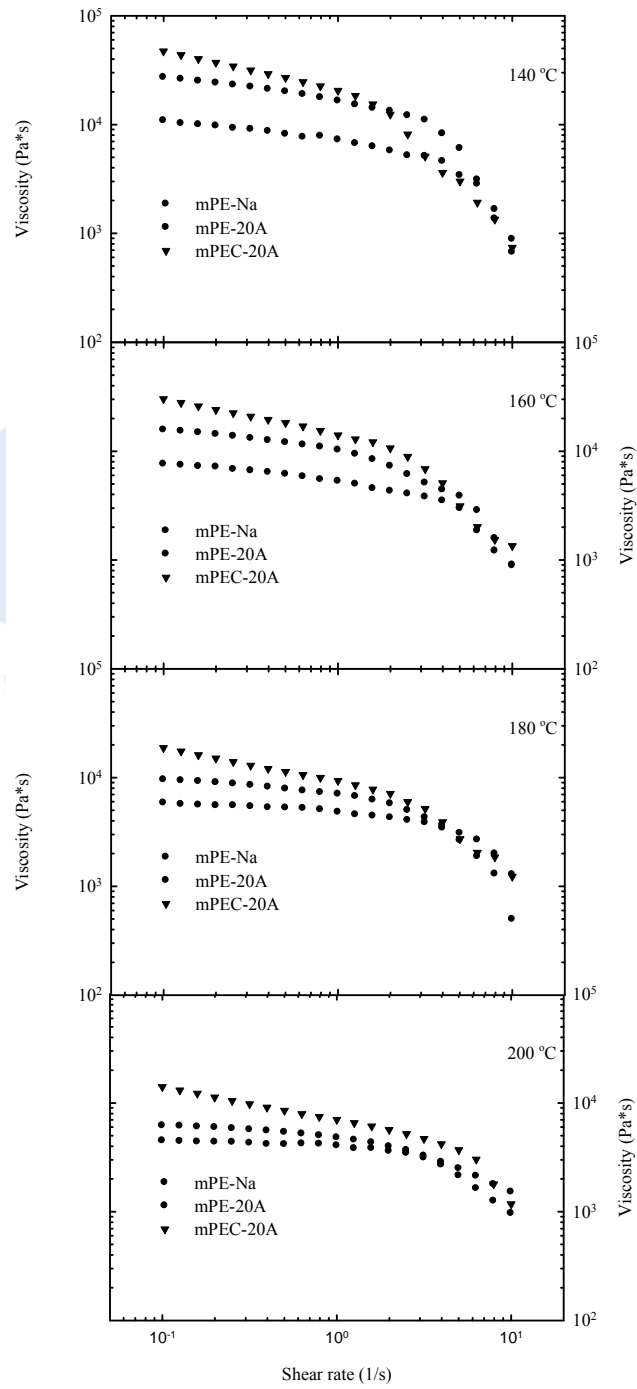


圖 10. 含 3 phr 樣品之剪切黏度曲線

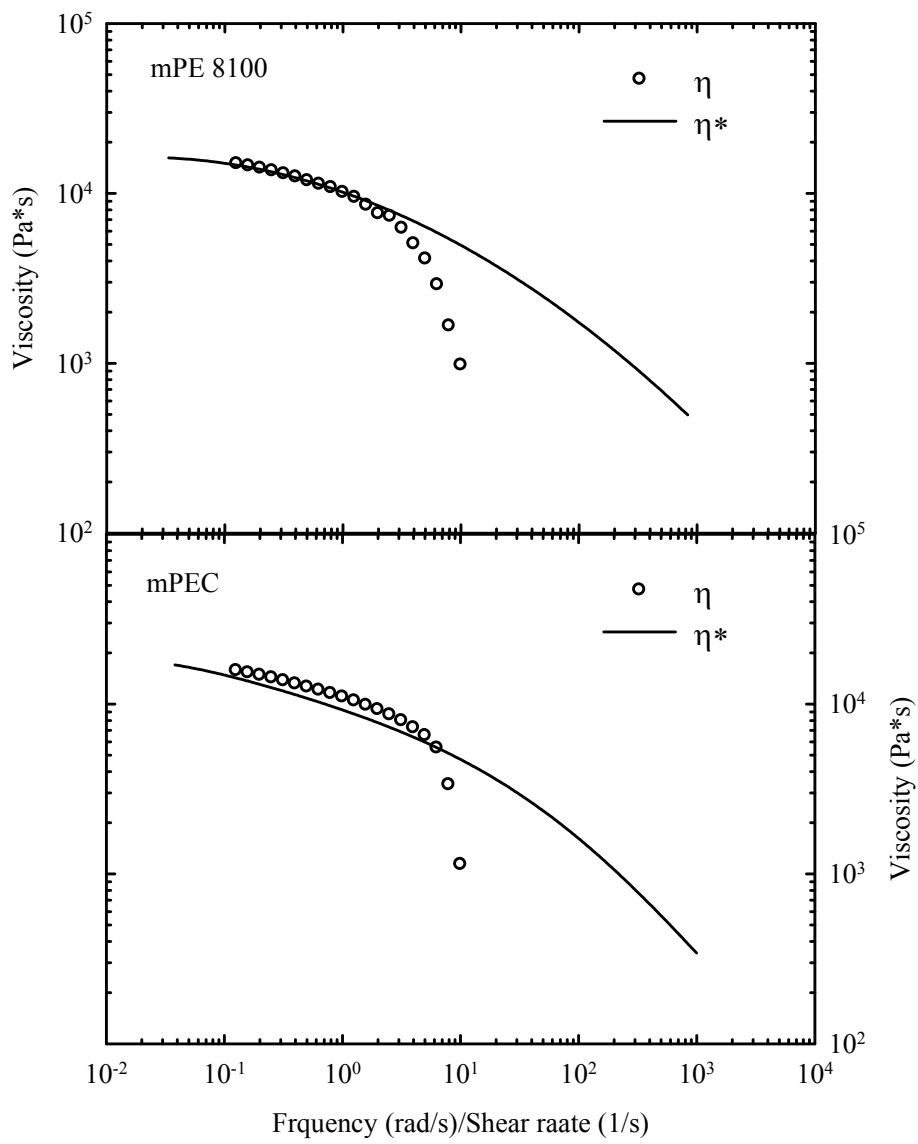


圖 11. 基材於 160°C 流動曲線與複變黏度曲線

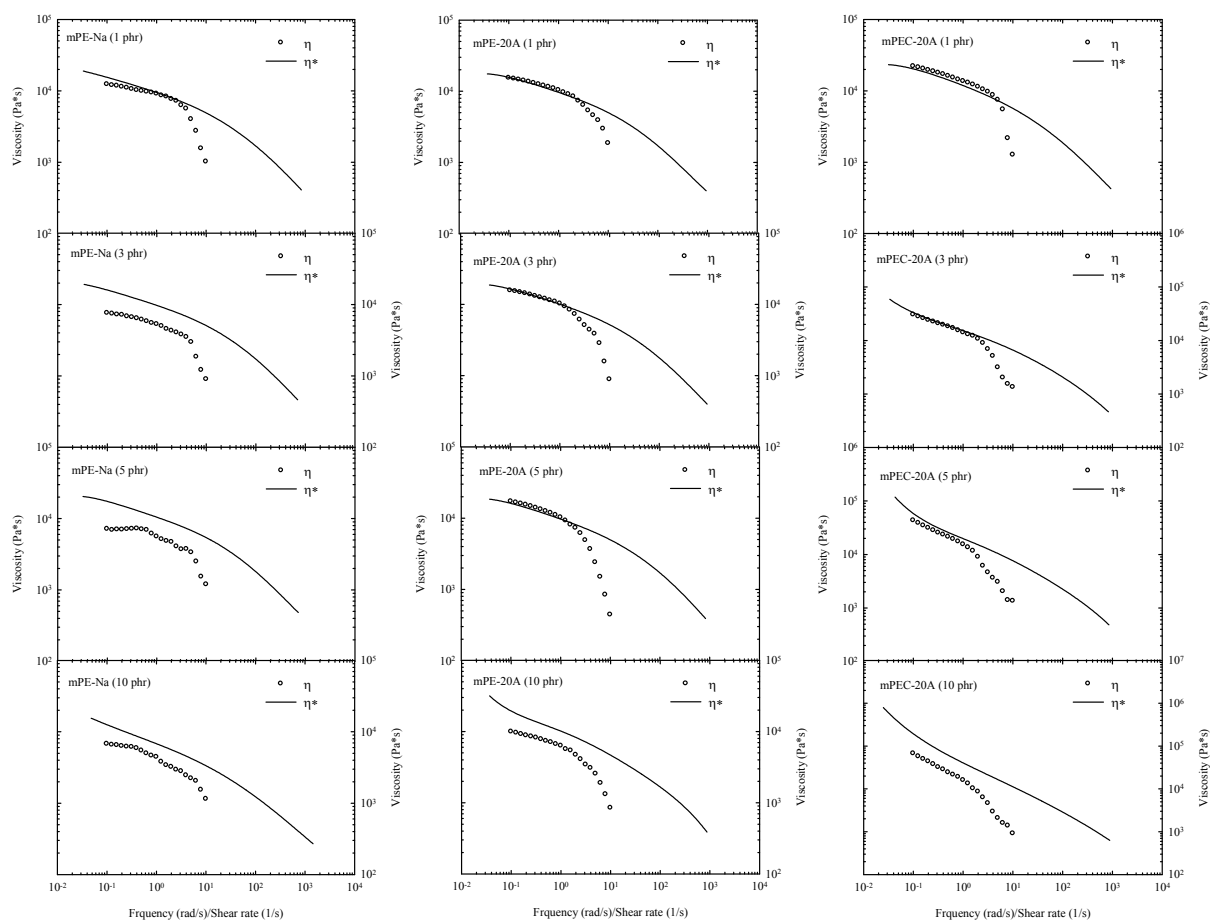


圖 12. 各成分奈米複合材流動曲線與複變黏度比較圖