回收 PET/雲母複合材料之非等溫結晶動力與機械性質研究

吳昌謀[1] *卜繁智[1] 陳志維[1] 王國雄[2] 陳素貞[2]
[1]逢甲大學紡織工程研究所 [2]修平技術學院化學工程與生物科技系

回收聚對苯二甲酸乙二醇酯（R-PET）加工過程中容易降解，其分子鏈發生斷裂導致分子量大幅下降、流動穩定性差、脫膜困難、產品衝擊性能差等缺點。本實驗以 R-PET 添加雲母進行混摻，藉雲母改變 R-PET 的結晶與成核生長機理。由 R-PET 混摻雲母實驗之非等溫結晶動力學、Dobreva 成核活性分析中，可以發現其成核活性 ε 值分別為 5phr 之 0.40、10phr 之 0.36 和 15phr 之 0.32，證實雲母良好之成核作用，在機械性質方面，隨著雲母添加量增加其拉伸強度與彎曲強度及模數亦均隨之增加，其中彎曲模數可提升達 20%，而衝擊強度則由 R-PET 之 28.2 J/m 提升至 31.1J/m，約達 10%之提升。

關鍵字：回收聚對苯二甲酸乙二醇酯、雲母、非等溫結晶動力、機械特性、成核活性、結晶度

1. 前言

聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）是一種廣泛使用之熱塑性聚酯，因回收過後的PET耐衝擊性能差，結晶速度過慢、模塑週期長、分子量會大幅下降，導致加工成型後，其衝擊性能、機械強度變差[1]，而使R-PET於工程塑膠應用之技術門檻提高，因此R-PET結晶速度提升與機械特性改善尤其衝擊性能提升研究有其急迫性。

提高R-PET結晶速率的成核劑種類很多，一般可分為均相成核劑和異相成核劑，常見的異相成核劑例如無機化合物、雲母、奈米矽酸鹽…等。因文獻指出雲母具有結晶成核促進劑之作用，且片層狀結構可有效改善機械物性，故本實驗選用雲母作為結晶成核促進劑/補強材。

本研究以R-PET添加雲母進行混摻，藉雲母促進R-PET的結晶與成核生長，並配合非等溫結晶動力學、Dobreva成核活性分析以探討雲母之結晶成核作用，此外並實際製作R-PET/雲母複材試片，進行機械、物性與結晶度測試分析。

2. 實驗

2.1 實驗材料

本研究使用回收聚對苯二甲酸乙二醇酯（A3，上億公司），成核/補強用之雲母（KF-900 4.5μm，向陽公司），此外，另採用對PET具極佳結晶成核效果之有機羧酸鈉鹽(Na32)以比較雲母之結晶成核作用，為增加R-PET之衝擊韌性，並摻合PE-g-MAH作為增韌劑。

2.2 複合材料試樣製備

複合材料試樣按雲母添加比例 5phr、10phr 與 15phr 分別加入 R-PET，並固定添加 5phr PE-g-MAH，經雙螺桿押出機（KOBELCO，日本）擠出造粒。押出條件：頭段溫度 270℃ 分別以 5℃ 遞減共十一段溫度；螺桿轉速 100r.p.m；螺桿直徑 30mm；L/D=43.5。混摻造粒後使用單螺桿塑膠射出機（震雄 SM-50 台中，台灣）。射出條件：頭段 265℃ 以 5℃ 遞減共四段；鎖模力 50ton；進行 ASTM 標準試片射出。

2.3 非等溫結晶動力學

為探討雲母對 R-PET 之結晶行為影響，本研究使用 DSC（TA Q10 series）來進行非等溫結晶動力學之研究，試樣在氮氣（30ml/min）保護下快速升溫至 300℃ 並持溫 3min，消除熱歷史，熔融後分別以 2、5、10 和 20℃/min 四種降溫速率等速降溫至室溫，以進行非等溫結晶動力行為與成核活性的研究。

2.4 結晶度測定

使用X-Ray Diffraction（Rigaku PC-2000，美國）以掃瞄角度 2°/min掃瞄 15°~50°（Cu靶，λ= 1.54nm）進行結晶度測定。並使用DSC（TA Q10 series），從室溫以 50℃/min升溫至 300℃，進行熔融，並以T_m熔融峰熱焓值分析其結晶度。

3. 結果與討論

3.1 非等溫結晶動力學

不同雲母添加量及結晶成核劑Na32 對R-PET之結晶放熱曲線如圖一所示，結果顯示隨著雲母添加量的增加，可以有效將結晶起始溫度與結晶峰溫度(T_p)向高溫方向移動，亦即結晶成核提早發生，結晶峰溫度隨雲母添加量增加而升高，其結晶峰溫度從 0phr添加量(純R-PET)的 190.57℃提前到 15phr添加量的 220.97℃，將近有 30℃的提升，值得注意的是。相較於少量結晶成核劑Na32 添加之結果相比也有近 10℃的提升，證實本研究採用之雲母確實明顯促使R-PET於較高溫度成核結晶，而為R-PET優良之成核劑，因而值得深入探討雲母對於R-PET之非等溫結晶動力學及成核活性。

3.1.1 Ozawa 方程式

本研究之非等溫結晶動力學採用 Ozawa 非等溫結晶動力學模型進行分析，Ozawa 方程式[2]是由 Avrami 方程式經考量到結晶時不同降溫速率（a）後所修正的方非等溫結晶方程式，其公式如下：

$$1 - X_c(T) = \exp\left[-\frac{K(T)}{|a|^n}\right] \qquad (1)$$

或 $$Log\left[-\ln(1-X_c(T))\right] = LogK(T) - nLoga \qquad (2)$$

式中之 K（T）為與全部結晶速率 a 相關的函數為 Ozawa 指數。

本實驗之非等溫結晶動力學探討以四種不同降溫速率（20、10、5、2℃/min）分別對不同雲母添加量R-PET進行結晶放熱曲線分析，如圖二顯示以 20℃/min 之降溫速率對於不同雲母添加量R-PET之結晶動力曲線，圖三則顯示不同降溫速率下之R-PET之結晶動力曲線(以 5phr雲母添加為例)；根據Ozawa方程式(2)，可由圖三之 5phr R-PET結晶動力曲線分別取其特定溫度(T)之相對結晶度($X_c(T)$)，並取Log[-ln(1-$X_c(T)$)]對Log a 做圖(圖四)，取圖四各溫度結果之線性迴歸線之斜率平均值而可計算得Avrami常數n~1.0，同時取其線性迴歸線之截距平均值而可計算得結晶速率常數k~0.7，依此方法可分別求得不同雲母添加量R-PET之n、k值，其結果整理於表一，從表一中可以發現其n值約在1.0~1.4，說明Ozawa方法於本實驗並未能有良好解析，因此可以得知本實驗R-PET結晶行為不屬於Ozawa所規範的結晶行為，而可能與二次結晶現象有關。

3.1.2 成核活性

R-PET 樹脂的成核活性（Nucleation activeity，ε）[3]與外來的添加物有關，因外來添加物的影響，使得三維空間減少，因而導致成核活性（ε）也會跟著減少。添加物雲母的成核活性，根據 Dobreva 理論[4,5]，採用一種簡單的計算方法。首先非等溫結晶過程符合以下方程式：

$$Loga \approx cont - \frac{B}{2.3\Delta T_p^2} \qquad (3)$$

其中： $\Delta T_p = T_m - T_p$ （T_m為結晶熔融溫度）

填料的成核活性ε=A_f/A_o，A_f、 A_o分別表示有填料和無填料的三維成核功，三維成核功 $A=nT_mB$，n是Avrami指數。添加物成核活性越強，代表ε值越小；成核活性ε可以透過以Log a對 $1/T_p^2$做圖求得(如圖五所示)。實驗結果發現，隨著雲母添加量的增加，可以發現成核活性ε值分別為 5phr ε=0.40，10phr ε=0.36 和 15phrε=0.32，結果如表一所示。實驗所添加的雲母確實有很強的成核活性，所以可以得知雲母是一種很好的成核劑。

3.2 結晶度

R-PET結晶度可由DSC圖譜(圖六)分析不同雲母添加比例的熔融吸熱之熱焓變化。以百分之百完全結晶度之熔融吸熱峰（ΔH_f^0）基礎，根據以下公式求得絕對結晶度：

$$X_c = \frac{\Delta Hc}{\Delta H_f^0} * 100 \qquad (7)$$

由於R-PET之完全結晶熔融吸熱峰ΔH_f^0為

135.8Jg^{-1}，根據圖六熔融曲線可計算得到各雲母添加R-PET的熔融吸熱焓值ΔH_c，藉此可計算得到結晶度並整理於表二。此外，未避免熱掃描所致之R-PET冷結晶，影響結晶度之準確性，本研究並同時採用XRD進行結晶度之量測（圖七），由圖七之XRD圖譜分別積分繞射角 15°~50°中結晶區與非結晶區之面積，並據以計算得其相對結晶度如表二所示。由表二所示DSC與XRD之結晶度結果可以發現隨著雲母添加量的增加，其結晶度有上升的趨勢。DSC所測得之絕對結晶度趨勢差異主要是可歸因於熱掃描所致之R-PET冷結晶。

3.3 機械性能

R-PET/雲母複材試片之機械性能測試結果如表三所示，可發現隨著雲母添加量的增加其拉伸強度都有上升的趨勢，當添加量為 15phr 時約較純 R-PET 提升 15%；延伸率方面因雲母沒有插層的作用，在 R-PET 樹脂中型態接近粒子的補強，因而在延伸率方面在拉伸測試過程中，無法有效抵擋裂縫成長，所以導致延伸率下降；相似地，在彎曲強度與彎曲模數方面，可發現彎曲性能均隨著雲母添加量的增加而有上升的趨勢，當雲母添加量為 15phr 時，與 R-PET 相比有 12%的提升；彎曲模數則有 19%的提升。耐衝擊性能中，在前面提到結晶度有隨著添加物比例的增加而增加，而在耐衝擊性能上，可發現雲母之添加可提升衝擊強度約達 5~10%，使用 5phr 雲母摻合可有效提升 R-PET 之衝擊強度(由 28.2 J/m 提升至 31.1J/m) 達 10%。

4.結論

本研究以 R-PET 添加雲母進行混摻，藉雲母改變 R-PET 的結晶與成核生長機理。由 R-PET 混摻雲母實驗之非等溫結晶動力學、Dobreva 成核活性分析中，可以發現其成核活性 ε 值約 0.32~0.40，證實雲母良好之成核作用，並有效提升 R-PET 之結晶度，在機械性質方面，隨著雲母添加量增加其拉伸強度與彎曲強度及模數亦均隨之增加，其中彎曲模數可提升達 20%，而衝擊強度則由 R-PET 之 28.2 J/m 提升至 31.1J/m 約達 10%之提升。

5.參考文獻

[1] 劉峰；魏剛；閻光紅；王沖，塑料科技 35, 10, 108-111 （2007）

[2] T. Ozawa, Polymer 12, 150 （1971）

[3] J. Li, C. Zhou, W. Gang, Polymer Testing, 22, 217-223 （2003）

[4] A. Dvbreva, I. Gutzow, Non-crystalline Solids, 162, 1 （1993）

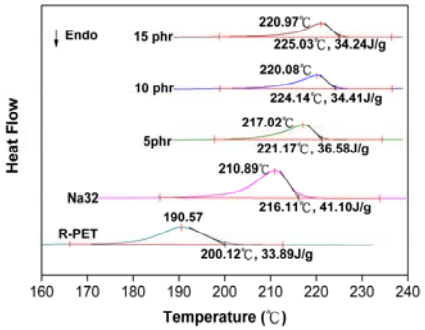
[5] A. Dvbreva, I. Gutzow, Non-crystalline Solids, 162, 13 （1993）

表一 不同雲母添加量之 n、k、ε 值

雲母含量 (phr)	n	K	ε
0 phr	1.4	0.9	NA
5 phr	0.9	0.7	0.4
10 phr	1.2	0.8	0.36
15 phr	1.4	1.0	0.32

表二 不同雲母添加量之結晶度

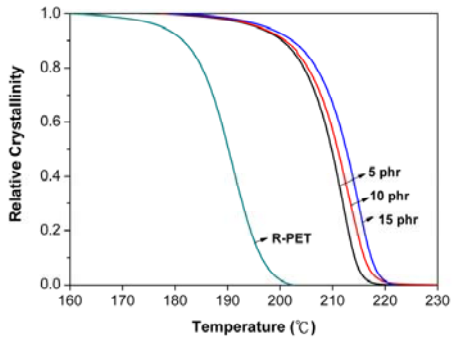
雲母含量 (phr)	DSC (%)	WAXS (%)
0 phr	37.7	0
5 phr	28.8	36.3
10 phr	33.7	39.7
15 phr	36.2	48.9



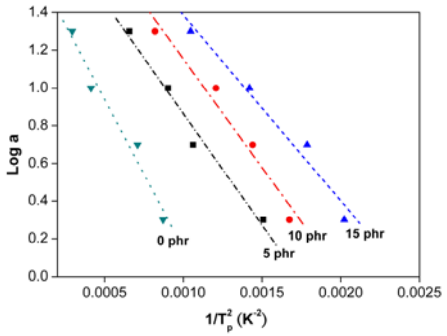
圖一 不同雲母添加量之非等溫結晶 DSC 降溫曲線

表三 不同雲母添加量之機械物性

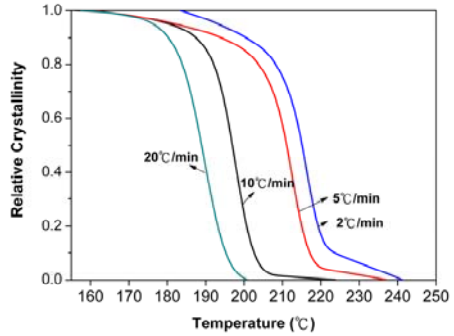
雲母含量（phr）	拉伸強度（MPa）	延伸率（%）	彎曲強度（MPa）	彎曲模數（MPa）	衝擊強度（J/m）
0 phr	42.8±0.9	11.6±6.5	59.2±2.1	1862.7±23.4	28.2±1.5
5 phr	49.4±0.5	10.4±2.9	63.6±1.4	2021.1±15.5	31.1±0.9
10 phr	47.2±0.7	4.8±0.7	65.2±2.7	2237.2±40.3	29.7±0.6
15 phr	50.8±0.3	5.4±0.6	66.4±1.4	2208.9±12.2	30.7±2.8



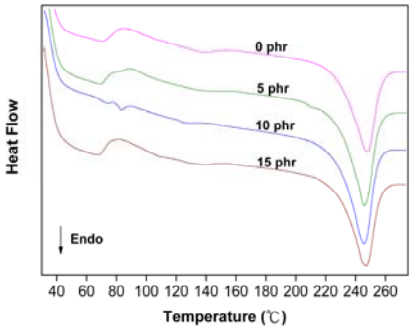
圖二 不同雲母添加量之 R-PET 結晶動力曲



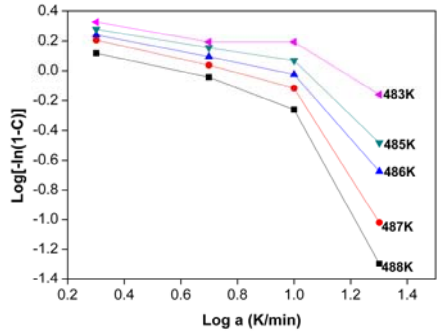
圖五 Log a對 $1/T_p^2$做圖之成核活性



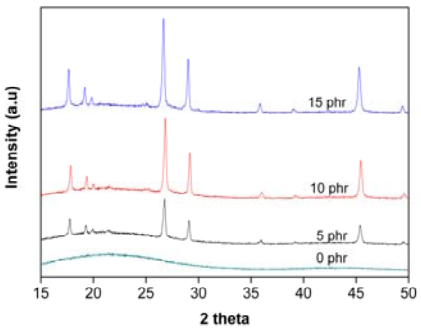
圖三 不同速率降溫之 R-PET 結晶動力曲線



圖六 不同雲母添加量之 DSC 圖形



圖四 Log[-ln(1-Xc(T))]對 Log a 之 Ozawa 圖形



圖七 不同雲母添加量之 XRD 圖形