

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

PP/metallocene PE 動態交聯合膠之製備及性質研究

計畫類別： 個別型計畫

計畫編號：NSC 90-2216-E-034-001

執行期間：90 年 08 月 01 日至 91 年 07 月 31 日

計畫主持人：賴森茂

共同主持人：沈曉復

計畫參與人員：邱宗鈺、黃朝國

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：中國文化大學化工系

中 華 民 國 91 年 10 月 30 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

PP/metallocene PE 動態交聯膠之製備及性質研究

The preparation and properties of dynamic vulcanized PP/metallocene PE blend

計畫編號：NSC 90-2216-E-034-001

執行期限：90 年 08 月 01 日至 91 年 07 月 31 日

主持人：賴森茂 中國文化大學化工系（現職宜蘭技術學院化工系）

共同主持人：沈曉復 塑膠工業技術發展中心專案技術組

計畫參與人員：邱宗鈺、黃朝國 中國文化大學材料科學與製造研究所

一、中文摘要

本研究中 PP/mPE 動態交聯膠之製備，以 DCP 作為交聯劑，透過交聯程度測試發現 Gel content 隨著 DCP 交聯劑含量的增加而提高；當 DCP 含量增加時，其 T_m 及結晶度則因交聯效應而略微下降；在本研究中，合膠的抗張強度隨著 mPE 交聯程度的增加，有一最低值而撕裂強度則隨之下降，但隨著溫度的增加，mPE 結晶熔解時，抗張強度與撕裂強度則呈現出下降之趨勢，此時主要原因可能為交聯效應之貢獻所致，不同的 DCP 含量中，交聯程度及結晶度的改變，將使合膠機械性質（抗張強度、撕裂強度）產生變化。

關鍵詞：動態交聯、熱塑性彈性體、茂金屬觸媒聚乙烯

Abstract

Dynamic vulcanized PP/metallocene PE(mPE) blends were prepared in a laboratory internal mixer. Gel contents increase with increasing DCP concentrations. As degree of vulcanization increases, melting temperature and crystallinity slightly decrease. It is found, there seems to have a lowest value in tensile strength as the degree of cure increases at a given temperature. On the other hand, tear strength continues to decrease under a specific degree of cure. In short, the variation of crystallization through a different degree of vulcanization would contribute to the strength of blend as well. Both factors(crosslinking and crystallization) would affect the interfacial strength and ultimate properties of resulting blend.

Keywords: Dynamic vulcanization, Thermoplastic elastomer, metallocene Polyethylene

二、緣由與目的

熱塑性彈性體一般簡稱為 TPE(Thermoplastic elastomer)，具有傳統塑膠的加工成形快速之便，並具傳統橡膠彈性佳，低壓縮變形等優點。此外，TPE 成品仍可再回收成型，改進了一般傳統熱固性橡膠的廢料回收問題。並能有效地降低資源浪費及環境污染。因此，TPE 在這些方面之應用有逐漸取代部份橡膠之趨勢。在 TPE 之兩大類中，一為嵌段共聚物(Block copolymer)，如聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)，聚胺基甲酸酯(TPU)等；另一類為橡膠混成合膠(TPO)及交聯型 TPO(TPV)。其中

由於合膠在製備成本上較低，許多新興產業便藉由多種新開發之橡膠原料，製備新型之 TPE。在這些合膠中又以動態交聯方式(Dynamic vulcanization)製備者，因為具有高度交聯橡膠分散相，所以其耐熱性較一般未交聯型合膠為高。特別是抗永久變形性質，是所有 TPE 中最優者。而這些受到最矚目之新商品化橡膠原料中，則包含了茂金屬觸媒(Metallocene catalyst)系統合成之聚合物。例如乙烯-辛烯共聚物(Ethylene-octenecopolymer, mPE)、metallocene PP (mPP)、syndiotactic(sPS)、metallocene cyclic olefin copolymer (mCOC)等【1~3】。由於 metallocene 觸媒之開發使的這些新材料在 TPE 領域也開啟了另一新紀元。DuPont Dow Elastomer 強調相較於 EPDM，mPE 具 Mooney viscosity 低，加工性佳、且機械性質高等之優點。Fritz 指出基於上述特性，mPE 在 TPO(PP/EPDM)之應用已有逐漸取代 EPDM 之趨勢。然而 TPO 之抗強度、耐熱性、彈性、耐永久變形等性質仍不及 TPV。Fischer 最早提出部份交聯分散相與未交聯分散相之差異。Coran 則更進一步指出只有在近乎完全交聯橡膠分散相下，TPV 之性質方具有競爭力。因此 Coran 並探討了多種系列橡膠在不同交聯劑下之組合，其中又以動態交聯 PP/EPDM(Santoprene)系列最早商品化，之後另有 PP/NBR(Geolast)等符合不同領域需求【4~6】。就 TPV 而言，因為組成中含有兩種材料，各項機械性質變化將因其交聯度、結晶度、及相容性等因素所影響，例如交聯度之增加可能造成 mPE 分散相微結晶之破壞，使得抗張強度反而有可能下降【7~10】。因此本計畫將進行 PP/mPE 動態交聯膠製備，並經由熱分析探討結晶程度之變化，並以 mPE 交聯為代表模式(Model)，探討強度受交聯之影響，並進而分析 PP 及 mPE 之界面鍵結程度以了解形態學、結晶與其破壞行為之關聯性。

三、實驗

3-1 材料

- (1)mPE：
Dow EG8003，MI=1.0 (Octene% = 18%)
- (2)PP：
福聚 PT 181，MI=0.4
- (3)DCP：
試藥級，高銀化學股份有限公司提供
- (4)Acetone：
Acros，試藥級

- (5) Para-Xylene :
Acros, 試藥級

3-2 設備

- (1) 混練試驗機
茂聚興工業有限公司, MIXER
- (2) 真空烘箱
華夏科學有限公司
- (3) 熱壓成型機
駿諺精機股份有限公司, GY6468
- (4) 萬能拉力機
駿諺精機股份有限公司, GY6040A4
- (5) 示差掃描熱卡計 (DSC)
TA instruments, 2010
- (6) 偏光顯微鏡 (POM)
OLYMPUS, BX5

3-3 實驗流程

混練：

(a) 預混練：

1. 設定混練機溫度為 110 。
2. 將 mPE 塑膠粒以“飽和容量”(約 38 克)稱重後飼入混練機中, 並以 25rpm 之混練速度先行攪拌, 隨後再加入不同比例 (0.2、0.5、1、2phr) 之 DCP 進行預混練。
3. 混練時間依過氧化物之劑量而定, 當混練扭力趨近於穩定三分鐘後, 即可取出混料並於室溫冷卻。

(b) 動態交聯：

1. 設定混練機溫度為 185 。
2. 將 PP 和預混練之 mPE 塑膠粒以“飽和容量”(約 38 克)依 PP/mPE 比例稱重後飼入混練機中, 並以 80rpm 之混練速度進行交聯。
3. 混練時間依過氧化物之劑量而定, 當混練扭力趨近於穩定五分鐘後, 即可取出混料並於室溫冷卻。

成型試片：

(a) 靜態交聯：

將預混練後之 mPE 混料以熱壓成型機做靜態交聯成型, 先將溫度設定在 110 , 以模具進行試片之成型, 再將成型後之試片直接進行交聯, 此時熱壓機的溫度設定在 165 , 所需之交聯時間為 45 分鐘, 交聯後再將試片靜置一日後再進行相關性質測試。

(b) 動態交聯：

以熱壓機成型試片, 先將溫度設定在 190 。將 PP/mPE 合膠混料置於模具中預熱三分鐘, 再以 1000psi (70Kg/cm²)之壓力進行熱壓, 每熱壓三分鐘即洩壓 30 秒, 如此連續操作三次即可成型, 所需試片規格, 依測試規範成型。並於靜置一日後再進行相關機械性質測試。

交聯程度測定：

將交聯後之 mPE 試片(約 0.2g)與 P-Xylene(約 50ml)置於有冷凝管的裝置中, 以 130 的溫度加熱一小時後取出, 然後放入真空烘箱以 100 烘乾約 2 小時後取出稱重, 並量測未交聯 mPE 的比量。

熱性質分析：

以熱分析儀(DSC)之方式, 設定溫度為 5~200 以 10 /min 之升溫速率進行了解及測定, 在不同交聯程度下, 熔點(Tm)及結晶度的變化。

破壞強度測試：

(a) 抗張強度測試(Tensile test)：

以 ASTM-D638 為測定基準, 速度設定為 10mm/min, 以測定不同溫度之抗張強度。

(b) 撕裂測試(Tear test)：

試片裁成大小為 150mm×20mm×1mm, 自中心線上下預割 0.4mm, 使撕裂厚度為 0.6mm, 以進行不同溫度之撕裂強度測試。

(c) 切割測試：

將試片裁成大小為 150mm×20mm×0.2mm 與切割架置於萬能拉力機上, 於溫度 23 下進行, 速度設定為 10mm/min, 分別對不同 DCP 含量之合膠作切割測試, 得到數據 P(J/m²)為撕裂能量, C 為切割能量, 兩者之和 Gc 為破壞能量。

(d) 界面強度測定(Interfacial adhesion test)：

PP 與 mPE 界面作用力之大小將影響合膠強度。以交聯後之 mPE 成型試片為底材(Substrate), 上面再壓一層未交聯之 PP 形成一基層試片, 於熱壓機上以 190 之溫度進行貼合, 再將貼合後的試片置於拉力機上進行剝離測試(Peel test)。

偏光顯微鏡(POM)測試：

切下一小塊合膠, 置於兩圓形玻片間, 於 190 下壓成 POM 試片, 再將試片置於加熱板(Hot stage)上, 以 20 /min 之升溫速率加熱至 200 時等溫 2 分鐘進行除核, 再以 20 /min 之降溫速率降溫至 80 等溫 2 分鐘, 再以 10 /min 之降溫速率降溫至室溫後, 使用 cross nicol 方式觀察其形態。

四、結果與討論

將交聯後的 mPE 試片, 置於對二甲苯中, 量測未交聯 mPE 的比量, 進而探討不同 DCP 含量對 mPE 交聯程度的影響, 由 Table 1 可知 mPE 的交聯程度隨著 DCP 含量的增加而提高, 而 DCP 含量在 1phr 以上時, 其交聯程度變化逐漸變小。針對不同 DCP 含量的 PP/mPE 合膠進行 DSC 測試, 以瞭解 mPE 相的熔點(Tm)及熔解熱(H)的變化, 再藉由熔解熱(H)的計算以瞭解結晶度的改變, 由 Table 2 和 Fig 1 可知 Tm 會隨著 DCP 含量的提高而略微下降, 最多下降約 5 , 而 H 會略微下降, 最多下降約 4J/g, 下降幅度則隨著 DCP 含量的提高而略微下降, 結晶度亦隨著 DCP 含量的增加而略微下降。Fig 2 代表 mPE 於不同的 DCP 含量時, Gel contents 與結晶度之比較。

針對不同 DCP 含量的 PP/mPE 合膠進行抗張強度測試, 以瞭解不同 DCP 含量對 PP/mPE 合膠抗張性質之影響, 由 Fig 3 可知抗張強度隨著溫度的上升而有下降的趨勢, 尤其在 80 時, 強度下降較為劇烈, 這可能是因為 mPE 的熔點在 80 的原因所導致; 而隨著 DCP 含量的增加抗張強度也有下降的趨勢, 一般而言, 交聯度上升抗張強度將隨之上升, 但此處 mPE 分散相亦有部份結晶, 且依前述 DSC 量測結果, 應造成抗張強度隨之下降, 兩者效應比較下, 此處結果顯示在低交聯度時, 結晶之影響大於交聯效應, 但在高交聯度時則相反, 特別是 DCP

含量在 1phr 及 2phr 時，抗張強度有逐漸上升之趨勢，這可能是因 mPE 的交聯度較高，而使得 mPE 相能夠均勻的分散在 PP 相中所造成，而此部分之假設有待進一步確認。

針對不同 DCP 含量的 PP/mPE 合膠進行撕裂測試，以瞭解不同 DCP 含量對 PP/mPE 合膠撕裂性質之影響，由 Fig 4 可知撕裂強度隨著 DCP 含量的增加而有下降的趨勢，其中 DCP 含量在 0.5phr 以下時，合膠撕裂強度呈現急速下降，如上所述可能是 mPE 產生交聯效應的因素，造成分子運動限制，而使結晶度降低，使得合膠之撕裂強度下降；但撕裂強度隨著溫度的增加而有下降之趨勢，尤其在 40~60 及 60~80 時，其撕裂強度的變化較為劇烈，這可能因為 mPE 在 50 開始熔解，而在 80 時完全熔解所造成的影響。

Fig 5 為室溫下(23)以 10mm/min 切割速度所得之切割能量對撕裂能量作圖。如圖所示，可經由線性回歸而得斜率為-1 的直線，且破壞能量(Gc)可由截距求得為 590 ± 100 (J/m²)。

Fig 6 為切割測試和撕裂測試之破壞能量比較，切割測試之破壞能量較撕裂測試所得之破壞能量小，在撕裂測試中隨著 DCP 含量愈高，其 Gc 值降低愈多，而切割測試中，DCP 含量愈高 Gc 值略有下降，但並不明顯，探討其中原因，撕裂測試由於形變區逐漸變大，而在形變區變大過程中分子鏈因應力作用而由鬆弛狀態，經拉直，乃至斷裂，造成高分子因內部磨擦(internal friction)而產生能量消耗，故實驗上量測之破壞能量大小取決於此能量消耗機構，造成破壞能量亦隨之增加，反觀切割測試由於其形變區受切割刀刀鋒(blade tip diameter)限制範圍保持固定，其 crack tip diameter 等於 blade tip diameter，造成由切割測試所得之 Gc 均比撕裂測試所得之 Gc 低。

將不同交聯程度的 mPE 交聯試片與未交聯的 PP 試片進行貼合，再將貼合後的試片置於拉力機上進行剝離測試(Peel test)，以瞭解不同 DCP 含量對 PP/mPE 合膠界面強度之影響，由實際測試結果發現，貼合的試片在進行剝離測試時，皆從已交聯的 mPE 試片產生破裂，而無法使 PP 與 mPE 從介面間分離，如此將可判斷 PP/mPE 合膠間之界面強度很大。

將不同 DCP 含量的 PP/mPE 合膠置於偏光顯微鏡下進行結晶形態之觀察，以瞭解不同 DCP 含量對 PP/mPE 合膠形態的變化，由 Fig 7(A)~Fig 7(E)可知 PP/mPE 合膠隨著 DCP 含量的增加 PP 球晶的形態也愈不明顯，可能是 mPE 在較低的交聯度時，其 Gel particle 較大，而影響球晶的形成；但 DCP 含量在 1phr 及 2phr 時，PP 球晶的形態漸形明顯，這可能是因 mPE 的交聯度較高，而使得 mPE 相的 Gel particle 變小且能夠均勻的分散在 PP 相中所造成，而此部分之假設有待進一步確認。

五、結論

1. 以 DCP 交聯 mPE 的 Gel content 會隨著 DCP 含量的增加而提高，且交聯程度至少可達 40 % 以上。

2. 交聯後的 mPE 熔點及結晶度因交聯效應的影響造成分子運動受限，而略為下降。
3. 在同一溫度下當交聯度增加時，抗張強度有一最低值，而撕裂強度則隨之下降，可能是伴隨著結晶變化所造成之影響。
4. 在同一交聯度下當溫度增加時，抗張及撕裂強度均因分子運動增加而造成下降。
5. 不同的 DCP 含量對於 PP/mPE 合膠間界面強度並無明顯的變化。
6. 在撕裂測試中其形變區較大且無法固定範圍，其破壞能量較大，而在切割測試中，crack tip diameter 等於 blade tip diameter，讓形變區可以限制於奈米變形範圍，使得切割測試所求得之 Gc 能量較撕裂測試低。

六、自評

本研究均依原定計畫完成，並將成果發表於年度高分子研討會。

七、參考文獻

1. *Asian Plastics News*, 14, May (1999)
2. J. C. W. Chien and Z. Salajka, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29**, 1253 (1991)
3. M. Arndt and W. Kaminsky, 225, *Macromol. Symposium*, 97'
4. DuPont Dow Elastomer, Inc., *Technical Brochure* (1993)
5. H. G. Fritz, p. 3, *PPS-14*, Japan, (1998)
6. A.Y. Coran, B. Das and R.P. Patel, *US patent* 4,130,535 (1978)
7. R. J. Chang, A. N. Gent and S. M. Lai, *ACS, Polymeric Material: Science and Engineering* **67**, 41, (1992)
8. T. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 709 (1994)
9. R. Mori, R. Sato and M. Tasaka, *ANTEC SPE Conference Proceedings*, 3450 (1997)
10. J. W. Teh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 605 (1983)

Table 1 Gel contents with different DCP concentrations.

DCP(phr)	0.0	0.2	0.5	1.0	2.0
Gel content (%)	0.0	40	88.9	96.7	97.9

Table 2 Thermal analysis of mPE with different DCP concentrations.

項目 DCP(phr)	Tm ()	ΔH (J/g)	結晶度 (%)
0.0	78.8	49.5	17.0
0.2	77.6	48.7	16.7
0.5	76.9	43.5	15.0
1.0	75.7	41.0	14.0
2.0	73.4	39.5	13.5

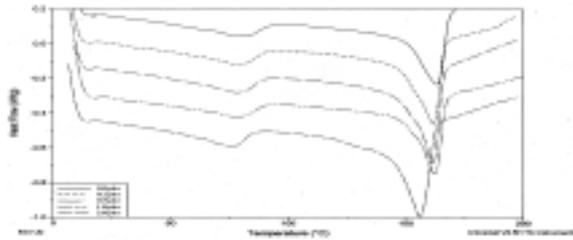


Fig 1 DSC curves of PP/mPE with different DCP concentrations.

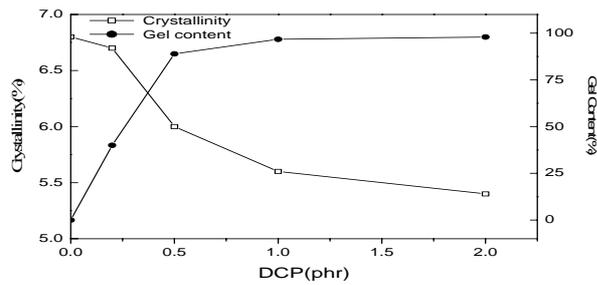


Fig 2 Crystallinity and Gel contents of mPE with different DCP concentrations.

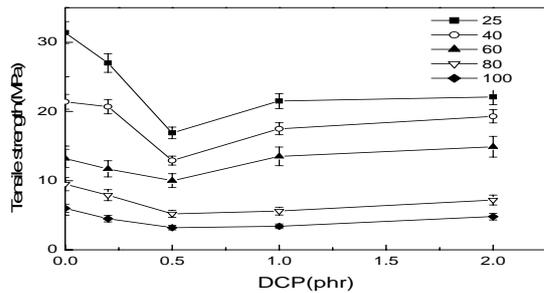


Fig 3 Effect of DCP concentrations on tensile strength of

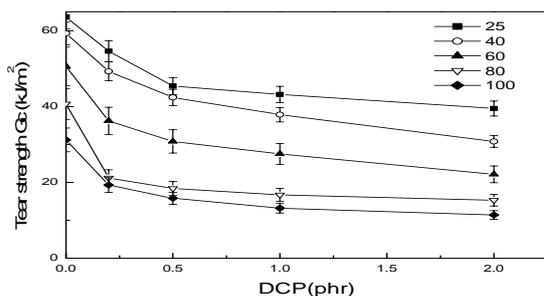


Fig 4 Effect of DCP concentrations on tear strength of PP/mPE under different temperatures.

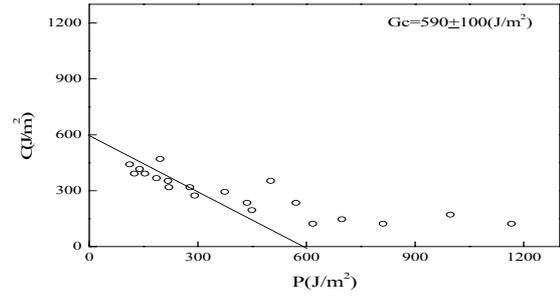


Fig 5 Cutting energy (C) versus pulling energy (P) for PP/mPE.

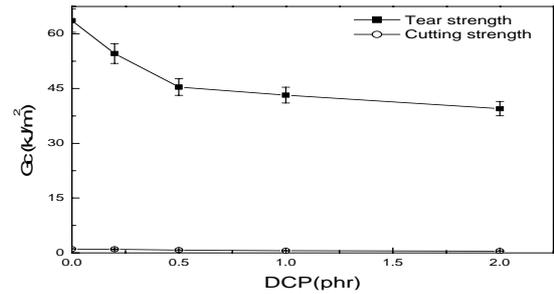


Fig 6 A comparison between tear strength and cutting strength for PP/mPE. effect under different DCP concentrations.

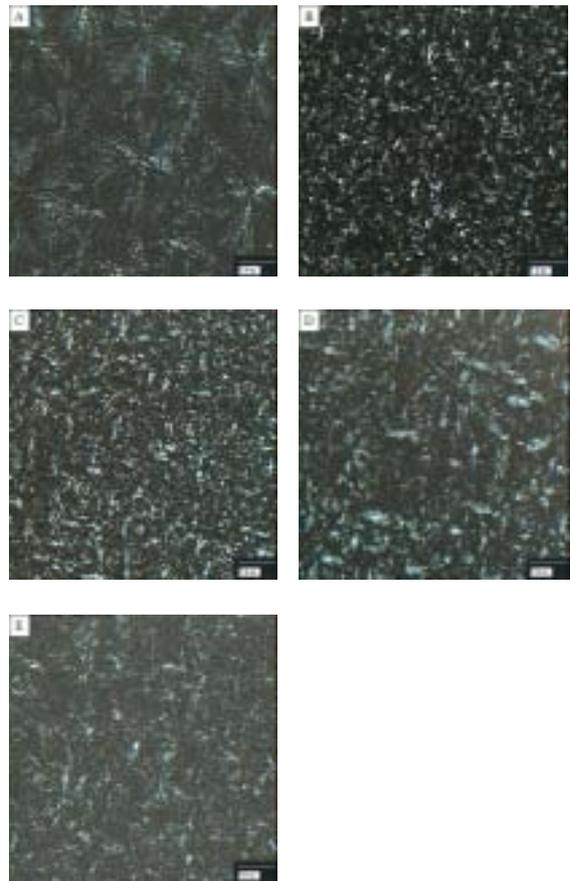


Fig 7 Polarized optical micrographs observed from crystallization at 80 for 2min of PP/mPE blends with different DCP concentrations at (A)0phr, (B)0.2phr, (C)0.5phr, (D)1phr, (E)2phr.