

r-PLA 及 r-PLA/PLA 摻混物之加工及機械性質評估研究

鄭凱元、黃奇安

Kai-Yuan Cheng, Chi-An Huang

財團法人塑膠工業技術發展中心
Plastics Industry Development Center

E-mail : ky@pidc.org.tw

摘要

本研究評估回收聚乳酸 (r-PLA)之加工及機械性，並以兩種製程(經雙螺混練再射出及直接射出)將 PLA 射出原料 (90%、70%、50%)摻混入 r-PLA 中(10%、30%、50%)，研究並測試其摻混物之加工性及其試片之機械性。實驗結果顯示，直接使用 r-PLA 射出試片，良率約為 5 成。而 r-PLA 與 PLA 射出原料乾混後直接射出試片較經雙螺混練再射出之試片良率較佳且可提升至 9 成；而機械性質以乾混後直接射出表現出較佳之在拉伸強度、抗彎強度。考量 r-PLA 及 r-PLA/PLA 摻混物未來之應用性，本次研究的結果在機械性質類似聚苯乙烯(PS)材料，應可用於非耐熱性且非食品級之 PS 射出級相似產品上。

關鍵字詞：聚乳酸、回收再利用、摻混

Abstract

This study was conducted to evaluate the processability and the mechanical properties of recycling (abr. r-PLA) as well as mixture of r-PLA (10%、30%、50%) and raw PLA injection grade material (r-PLA/PLA) (90%、70%、50%). Two different processing systems were adopted to mix the material before injection, one was blending by twin screw extruder before injection, and another was injection directly after mixing. It showed that processing with latter system could yield a higher rate of acceptable injection specimens than that of the former one. Even so, only about 50% of acceptable specimen could be obtain from r-PLA. However, when r-PLA was mixed with raw PLA could greatly promote the acceptable specimen to more than 90%. Consider the application of r-PLA and r-PLA/PLA in future, the results of this study in mechanical properties were similar to Polystyrene (abr. PS). Therefore, it was suggested they could be used to instead of PS in the area of non-heat resistance、non-food grade and injection grade aspects.

Keywords: PLA、recycle、blend

1. 前言

聚乳酸(Polylactide, PLA)屬於脂肪族聚酯材料，來自再生資源(如玉米澱粉、或蔗糖、甜菜)是生物可分解材料中的明星產品，目前全球的年產量已達到 25 萬噸。由於聚乳酸具有與聚酯相似的防滲透性，同時具有與聚苯乙烯相似的光澤度、清晰度和加工性，可以被加工應用於塑膠容器、杯子、盤、食品容器(盒)、液體容器(瓶、桶)、餐具(刀、勺、叉)、各種包裝用材料，以及化工、紡織業用的不織布、聚酯纖維等。但隨著日常生活許多的領域使用 PLA 製品，如何處理 PLA 廢棄物將成為一個新的問題。歐美國家 PLA 回收再利用方式是以化學性降解後再合成聚乳酸為主。國內 PLA 回收再利用受限於使用量及市場規

模，不適合發展水解、再聚合技術，目前利用之方式包含堆肥、輔助燃料及物質回收等三項。堆肥及衍生燃料之經濟效益較低，故仍希望能透過和傳統塑膠一樣之方式，即熱融後重新製粒來達到回收再利用目的。

本研究除調查回收 PLA 的加工性及機械性外，並擬由兩種不同製程(如圖 1)摻配不同比例之回收 PLA(recycle PLA 簡稱 r-PLA) (10%、30%、50%)與射出級原料 PLA(90%、70%、50%)混合。探討 r-PLA/PLA 摻混物之加工性及機械性質，以達到回收 PLA 再利用目的。

2. 實驗材料與設備

2.1 實驗材料

(1)回收 PLA 粒:廠商將市場所回收之廢 PLA 容器,造粒為 r-PLA 再生粒料。

(2)押板級 PLA (NatureWorks 3001D), 偉盟代理商。

(3)射出級 PLA(NatureWorks 2003), 偉盟代理商。

2.2 實驗設備料

(1)射出成型機(型號:巴頓/750 CD PLUS)

(2)萬能試驗機(型號:ZWICK/Z010)

(3)衝擊試驗機(型號:高鐵/GT-HV2000)

2.3 實驗條件

(1) r-PLA 之機械性質測試:將烘乾後之 r-PLA,直接以 175°C 射出機射成試片後測試相關性質。

(2)r-PLA/PLA 摻合實驗是將 r-PLA 與 PLA 射出級原料分別以 2 種不同混煉方式進行摻合(如圖 1)

(a)製程一:將 r-PLA 與 PLA 射出級原料烘乾後進行乾混,經雙螺桿 170°C 混煉後,以 175°C 射成試片後測試相關性質。

(b)製程二:將 r-PLA 與 PLA 射出級原料烘乾後乾混,直接以 175°C 射出機射成試片後測試相關性質。

2.4 檢測條件

(1)拉伸測試:依據 ASTM D638 測試規範,做拉伸測試,試片規格為 165mm/寬 13 mm/厚 3.2mm 的啞鈴型,以每分鐘 5mm/min 速度,拉伸速度 5mm/min。

(2)彎曲強度測試:依據 ASTM D790 測試規範,做彎曲強度,試片規格為長 127mm/寬 12.7 mm/厚 3.2mm 的矩型,下壓速度為 1.4mm/min。

(3)衝擊測試:依據 ASTM D256 測試規範,做衝擊測試,衝擊測試採用有試片長 63.5mm/寬 12.7mm/厚 3.2mm,試片中間有 $22.5\pm 0.5^\circ$ 的缺口,擺錘長為 0.41m,擺錘釋放能量為 2.59J。

(4)重量分子量測試:以凝膠層析滲透儀測

試,載液流量每分鐘 1 毫升。

(5)耐熱性測試:以熱重分析儀測試,測試條件在通入空氣環境中,以每分鐘 10°C 升溫速度,從 30°C 到 700°C,重量損失達 5%為起始熱損失點,進行比較。

3. 結果與討論

r-PLA 在初期試片射出狀況與一般 PLA 原料相同,皆能順利加工,但經過多次射出試片後,射出狀況開始不穩定,試片內有氣泡、短射、銀紋等狀況(如圖 2(a)、(b)、(c)),射出 10 片試片,約有 5 片可達標準試片標準,良率達 5 成。探究原因,發現進料口處 r-PLA 粒子呈現部分團聚現象(如圖 2(d))。一般 PLA 原料射出並無此現象且能全部順利製造出標準試片。推測為 r-PLA 性質有改變。為分析其原因,因此進行熱重分析及分子量測試。r-PLA 為回收廢 PLA 容器之再生粒料,而 PLA 容器大多以 PLA 押出級原料所製造,所以將 r-PLA 粒子與 PLA 押出級原料進行測試,結果(如表 1)顯示,r-PLA 粒子與 PLA 新料相較確有分子量降低情形,其中熱重分析及分子量各減少約 6%和 31%,顯示 r-PLA 粒子有降解情形。推測在射出儲料時,螺桿往後快速轉動,導致 r-PLA 粒子在進料口處易結為團,阻礙進料而造成後續射出時品質不良及試片內有氣泡、短射、銀紋等狀況。

因 r-PLA 流動較快,希望藉 PLA 射出原料來提升摻混物的性質,改善加工不順現象。塑膠混練為塑膠業界常使用於兩種不同塑膠互相摻合之技巧。但 r-PLA 與 PLA 射出原料為性質相同的材料,因此本研究 r-PLA 摻混 PLA 射出級原料以兩種不同製程進行研究。實驗結果發現製程一較製程二較容易在射出機進料口處有結團及進料不順狀況。分析原因應是 r-PLA 在雙螺桿混煉時又經過一次高溫加熱,所以導致 r-PLA 再次熱裂解,產生進料不順情形。相較之下,製程二可透過小批次進料,降低 r-PLA 粒子團聚現象,可使良率提升至 9 成以上。此製程同時兼具簡單及高

良率的功能。

將 100%r-PLA 再生粒、100%PLA 射出級原料以及 r-PLA 再生粒摻混 PLA 射出級原料，依 ASTM 規範方法測試其機械性質(拉伸強度、抗彎強度及衝擊強度)。因 r-PLA 及兩種製程所製得 r-PLA/PLA 摻混物射出之試片不如 PLA 原料來的穩定，為了避免材料試片影響測試數據的結果，將試片有產生短射、氣泡、銀紋及明顯雜質等現象的試片排除後，再進行材料的物性測試。測試內容包括拉伸強度、抗彎強度及衝擊強度等測試，結果整理如表 2、3，表中括弧數值為樣品性質與 PLA 原料相較之比率。結果顯示 r-PLA/PLA 之機械性質隨摻配 PLA 原料比率增加而提升，其中以衝擊強度改善效果最為明顯，混入 50%、70%、90%PLA 新料後，兩種製程之衝擊強度皆有顯著增加，可達射出級原料強度九成以上。因 r-PLA 粒子之拉伸強度已達新料 83.5%，所以 r-PLA 粒子與射出級原料摻混後粒子的拉伸強度增加幅度較少。在不同比 r-PLA/PLA 粒子中，50%r-PLA 粒子與 50%PLA 射出級原料混煉後即可達到新料的 84.6%以上度。

為進一步檢視 r-PLA 粒子及 r-PLA/PLA 摻混物之應用性，參考過去研究資料，由於 PLA 屬機械性質與 PS、聚氯乙稀(PVC)相接近，因此研究將 r-PLA 粒子及 r-PLA/PLA 摻混物與市售與市售 PVC 產品之機械性及應用範圍比較並訂未來應用方向，如表 4。由表 4 之資料顯示，r-PLA 及 r-PLA/PLA 與 PVC 衝擊強度之差異較外，與 PS 主要的機械性質較為相近，未來可嘗試用於無耐熱性需求及非食用射出等級原 PS 材料之應用領域上。

4. 結論

(1)r-PLA 機械性質測試方面，與射出級原料相較，r-PLA 衝擊強度差異最多，強度僅射出級原料之 53%，抗彎強度則為新料之 67%、拉伸強度降低最少，為新料之 84%。主要因 r-PLA 有降解現象。

(2)對 r-PLA/PLA 摻混物而言，製程二在加工性及摻混物之機械性皆較製程一為佳，因可減少 r-PLA 再次加工導致高溫降解現象。50% r-PLA 與 50%PLA 摻混後衝擊強度、抗彎強度及拉伸強度皆達 PLA 射出級原料 90%以上，顯示 r-PLA/PLA 摻混因 PLA 射出級原料提升 r-PLA 性質，建議未來有興趣之業者，可以採製程二方式進行。

(3)r-PLA 及 r-PLA/PLA 摻混物類似 PS 材料的機械性質，且加工溫度相近，建議未來可嘗試用於原 PS 材料應用領域中，無耐熱性需求且非食品級之射出物件。

5. 誌謝

本實驗承行政院環保署「生質塑膠環境效益評估暨延伸生產者回收責任推動專案工作計畫」項下之經費補助，使本計畫得以順利進行，特此致以感謝之意。

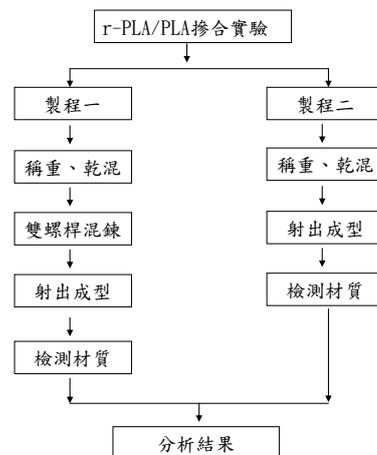


圖 1. r-PLA 與射出級 PLA 原料摻合的兩種製程

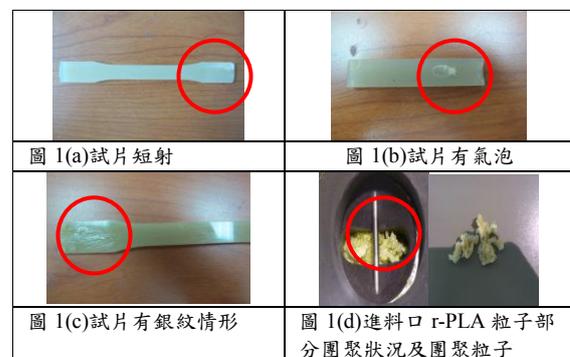


圖 2. r-PLA 射出試片缺失狀況

表 1. r-PLA 粒子與 PLA 押板級原料之熱重分析及
分子量(Mw)的檢測結果

種類及 差異 測試	PLA 押出級原料	r-PLA 粒子	兩者差異百分 比(%)
熱重分析 (°C)	339	316	6.7
分子量試驗 (g/mole)	115725	79810	31.0

表 2.r-PLA 與射出級 PLA 新材料利用製程一方式摻
合之試片的機械性質測試⁽¹⁾

種類 比率 測試	S3				
	S1	S2	S3		
PLA(wt%)	100	0	90	70	50
r-PLA(wt%)	0	100	10	30	50
合計	100	100	100	100	100
拉伸強度(Kg/cm ²)	652	545	586	567	552
(S/S1)*100%	(100)	(83.5)	(89.8)	(86.9)	(84.6)
抗彎強度(Kg/cm ²)	1015	685	972	959	924
(S/S1)*100%	(100)	(67.4)	(95.7)	(94.4)	(91.0)
衝擊強度(J/m)	25.1	13.5	24.3	24.0	23.5
(S/S1)*100%	(100)	(53.7)	(96.8)	(95.6)	(93.6)

註⁽¹⁾:S1: PLA 射出級原料; S2: r-PLA; S3: r-PLA/PLA 以製程一摻混

表 3.r-PLA 與射出級 PLA 新材料利用製程二方式摻
合之試片的機械性質測試⁽²⁾

種類 比率 測試	S4				
	S1	S2	S4		
PLA(wt%)	100	0	90	70	50
r-PLA(wt%)	0	100	10	30	50
合計	100	100	100	100	100
拉伸強度(Kg/cm ²)	652	545	642	621	596
(S/S1)*100%	(100)	(83.5)	(98.4)	(95.2)	(91.4)
抗彎強度(Kg/cm ²)	1015	685	989	972	940
(S/S1)*100%	(100)	(67.4)	(97.4)	(95.7)	(92.6)
衝擊強度(J/m)	25.1	13.5	24.1	23.8	23.5
(S/S1)*100%	(100)	(53.7)	(96.0)	(94.8)	(93.6)

註⁽²⁾:S1: PLA 射出級原料; S2: r-PLA; S4: r-PLA/PLA 以製程二摻混

表 4 r-PLA 及 r-PLA/PLA 摻混物與市售 PS 及
PVC 之機械性質比較

種類 測試項目	r-PLA	r-PLA/PLA (製程二)			市售 PS	市售 PVC
		10	30	50		
r-PLA 摻 配比(%)	100	10	30	50	-	-
拉伸強度 (kg/cm ²)	545	642	621	596	425	550
抗彎強度 (kg/cm ²)	685	989	972	940	540	無資料
衝擊強度 (J/m)	13.5	24.1	23.8	23.5	14.7	49
應用	一般非食品用射出產品				一般射 出成型 用	盛裝液 體之容 器

6. 參考文獻

1. 陳忠吾、蕭耀貴,『生質材料聚乳酸 PLA 簡介』,工業污染防治,第 113 期,第 151 頁,2010。
2. F. Carrasco、P. Pagès, "Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties", Polymer Degradation and Stability, Vol.95, Issue 2, pp. 116-125, 2010.
3. 蘇添貴,『聚乳酸(PLA)的回收』,化工資訊與商情,第 70 期,第 71 頁,2009。
4. V. TAUBNER, R. SHISHOO, "Influence of Processing Parameters on the Degradation. of Poly(L-lactide) During Extrusion", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 79, Issue 12, pp 22128-2135, 2001.
5. Effect of Processing Conditions on Morphology and Mechanical Properties of Injection-Molded Poly(L-lactic acid) ", POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, Vol. 47, Issue 7, pp 1141-1147, 2007.