

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

合成增容劑對聚乙烯與聚醯胺奈米混成材料之探討

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2216-E-032-001-

執行期間：91年08月01日至92年09月30日

執行單位：淡江大學化學系

計畫主持人：陳幹男

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 12 月 30 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告
合成增容劑對聚乙烯與聚醯胺奈米混成材料之探討

計畫編號 NSC 91-2216-E-032-001

執行期限:91 年 7 月 1 日至 94 年 6 月 30 日

主持人:陳幹男

執行機構:淡江大學

中文摘要

本計畫以熔融法研究高密度聚乙烯(HDPE)與耐隆-6(PA6)之相容行為。將馬來酞(MAH)及苯乙烯或 MANA4(鈉離子化之馬來酸)或 SMA(苯乙烯和馬來酞之共聚物)與起始劑 DCP(過氧化異丙苯)利用自由基反應以熔融法接枝於高密度聚乙烯上;再將耐隆-6 加入此熔融系統中使於高密度聚乙烯與耐隆-6 之界面上原位生成(in-situ formation)其所需之相容性共聚物,而此相容性共聚物即於此摻合系統中充當相容劑,以減少高密度聚乙烯與耐隆-6 之界面張力及增加其界面黏著力,有效地提高了高密度聚乙烯與耐隆-6 之相容性。以 FT-IR 光譜上可以觀測到接枝反應及相容化前後之不同,並可以定量其接枝率之多寡。以 SEM(掃描式電子顯微鏡)明顯地看到加了反應性單體之高密度聚乙烯與耐隆-6 摻合系統的分散相減小及界面黏著力提升,足以顯示系統相容性之提高。依 DSC(微差掃描式熱分析)、TGA(熱重分析)、XRD(X光繞射分析)等測試分析之結果亦證明了此一系原

Abstract

Compatibilizers were prepared for the blends of high-density polyethylene (HDPE) and polyamide-6 (Nylon 6). A compatibilizer precursor (CP) was prepared from a grafting reaction of maleic anhydride/styrene, partial neutralized maleic acid or styrene/maleic anhydride copolymer on molten HDPE, respectively by a free radical process and dicumyl peroxide was an initiator. Then polyamide (Nylon-6) was added in the subsequent process and formed in situ compatibilizer for HDPE/Nylon-6 blend. The better compatibility was resulted and demonstrated on decreasing surface tension and increasing adhesion between HDPE and Nylon-6.

The grafting percentage of HDPE was measured by

FT-IR. The compatibility and the adhesion between HDPE and Nylon-6 were improved and exhibited on SEM and XRD. The thermal properties on TGA and DSC also demonstrated the better compatibility resulted from the in-situ compatibilizer formation occurred during the process.

緣由與目的

以傳統 PE 而言,因其質輕、價格低廉、抗環境應力龜裂性佳、低吸濕性、成型品設計富彈性、易加工等特性,而使之成為最廣泛的包裝材料之一。但在抗溶劑性上不佳,所以在儲存烴類溶劑(如苯、二甲苯、汽油等)及氯化溶劑等有機液體及其蒸氣時,卻會發生滲漏導致環境的污染,甚至危害人體健康。相對於 PE 而言,PA 在抗烴類溶劑的能力則強化許多,但因為 PA 無法自吹成瓶或膜,必須加入 PE 基材加以補強。

然而從熱力學的角度來看,PE 與 PA 聚參時為一不互溶二相系,因此須加入相容劑,使此兩種高分子形成具相容效果的聚參和物,以達到相互補強之功效。

有鑑於此,我們將利用自由基反應,以熔融的方式接枝於高密度聚乙烯上,再將耐隆-6 加入此熔融系統中,藉以減少高密度聚乙烯與耐隆-6 的介面張力,並增加其介面黏著力,有效提高兩者間的相容性。

實驗

(一) 鈉離子化 MAH 單體之合成

1. MANA 之合成

將 98 克的 MAH 和 200 毫升的去離子水共同置入反應槽中,用攪拌棒以 500rpm 之速度持續攪拌,徐徐加熱至溶解控制系統溫度為 80°C。將 80 克 NaOH 置入燒杯中,慢慢加入 200 毫升的去離子水,以玻璃棒攪拌至溶解後倒入等壓漏斗中,將 NaOH 水溶液慢慢滴入反應槽中,待滴完後關閉加熱裝置繼續攪 30 分鐘。在 80°C 下以減壓濃縮方式將水分除去,待白色晶體產生後置入室溫中 24 小時,使晶體完全析出後以真空抽

濾法濾去剩下的水分，置入 40°C 真空烘箱中烘 24 小時後置入乾燥箱保存。混鍊機螺桿運轉後一分鐘即將 PA6 慢慢餵入反應槽中，於半分鐘內餵完，第二分鐘餵入 SMA，混鍊後迅速取出產物於室溫中冷卻。

2. MANA4 之合成

按照 MANA 的合成步驟，將 NaOH 改成 20 克、去離子水改為 50 毫升即可。

(二) HDPE 接枝物之製備

首先將混鍊機預熱至 180°C，螺桿轉速設定為 80rpm，運轉時間 5 分鐘。以燒杯取高密度聚乙烯 (HDPE) 40 克，以鋼杯量取反應物配方，將適量液態氮加入反應物配方中，使反應物變脆、易模碎而能混合均勻，更重要的因素為降低反應物溫度，使稍後進入混鍊機時反應機率增加。

混鍊機螺桿運轉後一分鐘即將 HDPE 慢慢餵入反應槽中，於半分鐘內餵完，第二分鐘餵入反應物配方，混鍊後迅速取出產物於室溫中冷卻。

(三) HDPE/PA6 參和系統之製備

首先將混鍊機預熱至 250°C，螺桿轉速為 80rpm 運轉時間為 7 分鐘。分別以燒杯量取 36 克 HDPE、4 克 PA6，以鋼杯取反應物配方，將適量液態氮加入反應物配方中，使反應物變脆、易模碎而能混合均勻，更重要的因素為降低反應物溫度，使稍後進入混鍊機時反應機率增加。

混鍊機螺桿運轉後一分鐘即將 HDPE 慢慢餵入反應槽中，於半分鐘內餵完，第二分鐘餵入反應物配方，第四分鐘餵入 PA6，混鍊後迅速取出產物於室溫中冷卻。

(四) PA/SMA 參和系統之製備

首先將混鍊機預熱至 250°C，螺桿轉速為 80rpm 運轉時間為 3 分鐘。以燒杯取 36 克 PA6，以鋼杯量取 4 克 SMA 將適量液態氮加入 SMA 中。

混鍊機螺桿運轉後一分鐘即將 PA6 慢慢餵入反應槽中，於半分鐘內餵完，第二分鐘餵入 SMA，混鍊後迅速取出產物於室溫中冷卻。

(五) 性質測試

1. NMR 光譜鑑定

將待測物置入 NMR 專用試管，以 D₂O 溶解之，用 FT-NMR-300 測量。

2. FTIR 光譜鑑定

固態單體鑑定 (MAH、MANA、MANA4、SMA)、液態單體鑑定 (Styrene)、固態高分子鑑定 (熱洗前、熱洗後、交聯部分)。

接枝率鑑定

$$\text{接枝率} = \text{Weight}_{\text{MAH}} / (\text{Weight}_{\text{PE}} + \text{Weight}_{\text{MAH}})$$

3. SEM 微觀相型態的觀察

混鍊後的聚參和物取其斷面部份以甲酸熱洗 30 分鐘，使表面分散相 (PA6) 部分溶蝕，如此可清楚觀察斷裂面上因溶蝕造成的孔洞，藉以判斷分散相與連續相間介面黏著的情形。

4. DSC 熱行為分析 (MAH、MANA、MANA4)

5. X 光繞射分析

6. DMTA 動態機械測試

7. TGA 熱重分析

8. Gel Content 膠含量測試

$$\text{Gel Content}\% = (W'/W) \times 100\%$$

結果與討論

一、HDPE 接枝反應之 FT-IR 分析

1. EM 系列

MAH 單體 c=O 之吸收 1722.9cm⁻¹，由樣品 EM1 和 EM5 之 FT-IR 光譜來看我們發現 MAH 接枝於 HDPE 上乃向右位移顯示於 1716.3cm⁻¹，此光譜與未經二甲苯熱洗之樣品的光譜圖比較，發現殘留於樣品的 MAH 相當多。

2. EMS 系列

由樣品 EMS1 與 EMS5 之 FTIR 光譜來看，此部份與 EM 比較，發現吸收較長，表示接枝率高。

3. EN 系列

由樣品 EN1 及 EN5 之 FTIR 光譜發現 MANA4 接枝於 HDPE 上，顯示於 1709.7cm⁻¹，較 EM 向右偏移了些許，此光譜與未經二甲苯熱洗之樣品的光譜圖比較，殘留於樣品上的 MANA4 相當多。

4. ECO 系列

由樣品 ECO1 及 ECO5 之 FT-IR 光譜來看發現 SMA 接枝於 HDPE 上顯示於 1716.3cm⁻¹，與 EM、EMS 相同。亦發現殘留的 SMA 相當多。

5.各系列之接枝率

由實驗步驟中性質測試之接枝率鑑定方法計算各系列之接枝率，看出接枝率有依反應配方之增加而增加的趨勢。

二、SEM 微觀型態觀察

PA6 與 HDPE 之間有很大的表面張力，感覺不到任何一點的界面粘著力，表示相容性極差，而 PA/SMA 分散相顆粒小，據一定程度的相容性。當 HDPE 與 PA6 接枝界面形成原位相容反應，即提高了相容性。

三、熱分析測試

DSC 測試

EMA1 中 HDPE 之熔點由 134.5 移至 136.8，PA6 之熔點由 222.1 移至 219.0，HDPE 與 PA6 之熔點有互相靠近的趨勢，此乃相容性提高之有效佐證。

TGA 測試

當 HDPE 與 PA6 之熔點有互相靠近的趨勢，此乃相容性提高之有效佐證。PA6 與 HDPE 之 α -transition 由兩個變一個也是相容性提高的有效佐證。MAH 於氮氣與空氣條件下有相同的趨勢，於 110 時已剩約 3% 含量。MANA4 為鈉離子化之 MAH，使得熱安定性及抗氧化性皆大幅提高。顯然 HDPE 之熱穩定性較 PA6 為高，而 EA(HDPE/PA 6)介於其中。出乎意料的是，在空氣條件下之抗氧化性卻高於 HDPE，而 EA 亦介於 PA6 與 HDPE 之間。EM1 於氮氣環境中熱穩定性差，但在空氣環境明顯相反，證明 HDPE 接枝 MAH 降低 HDPE 之熱穩定性卻提高了 DPE 之抗氧化性。同理，HDPE 接枝 MAH 與 styrene 之共聚物，HDPE 接枝 MANA4，HDPE 接枝 SMA 都可看出熱穩定性降低，反而提高 HDPE 之抗氧化性。反應性單體之高密度聚乙烯與耐隆-6 摻合系統之介面原位生成摻合系統所需之相容性共聚物，造成分子作用力提高，提高摻合物之裂解溫度。

四、XRD 測試

隨 MAH、Styrene、DCP 添加量之增加結晶度慢慢下降，因為接枝率的增加亦提高分子結構整體亂度，使得分子之規則排列更為不易，因此結晶度減小。

結論

一、FT-IR 光譜上可以觀測到接枝反應及相容化前後之不同，並可以定量其接枝率多寡。

二、以 SEM(掃描式電子顯微鏡)明顯地看到加了反應性單體之高密度聚乙烯與耐隆-6 摻合系統的分散相減小及界面黏著力提升，顯示摻合系統的相容性提高。

三、由 DSC (微差掃描式熱分析)發現到加了反應性單體之高密度聚乙烯與耐隆-6 摻合系統之熔點有相互靠近之趨勢，證明了摻合系統相容性之提高。

四、由 TGA (熱重分析)發現加了反應性單體之高密度聚乙烯與耐隆-6 摻合系統之界面上原位生成(in-situ formation)摻合系統所需之相容性共聚物，造成分子鏈間的作用力提高，物理性纏結增加，因此提高了摻合物之裂解溫度。

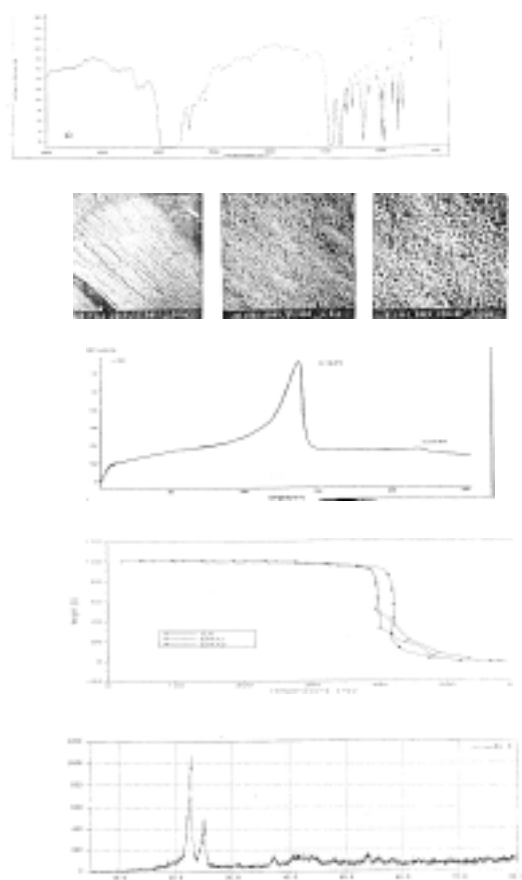
五、由 XRD (X 光繞射分析)發現因加了反應性單體之高密度聚乙烯與耐隆-6 摻合系統之界面上原位生成(in-situ formation)摻合系統所需之相容性共聚物，造成系統之亂度增加，分子不易規則排列，因此結晶度下降。

Reference

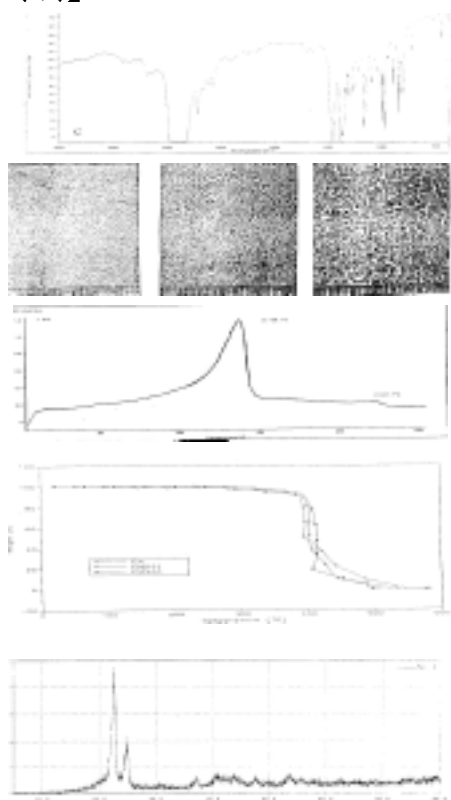
1. R. G. Armstrong, U.S. Patent, 3,373,222 (1968)
2. R. G. Armstrong, U.S. Patent, 3,373,223 (1968)
3. B. K. Kim, S. Y. Park and S. J. Park, Eur. Polym. J., 27, 4/5, 349 (1991)
4. H. Raval and S. Devi, Polymer, 32, 3, 493 (1991)
5. M. M. Dumoulin, P. Toma, L. A. Utracki, I. Jinnah and M. R. Kamal, ANTEC, 534 (1985)
6. H. K. Chuang and Chang, ANTEC, 537 (1985)
7. R. Greco, M. Malinconico, E. Martuscelli, G. Ragosta and G. Scarinzi, Polymer, 28, 1185 (1987)
8. S. Wu, Polym. eng. sci., 27, 335 (1987)
9. J. Hell, et al., Czechoslovakian, 241, 863 (1987)
10. G. Fairley and R. E. Prud'homme, Polym. Eng. Sci., 27, 1495 (1987)

圖表

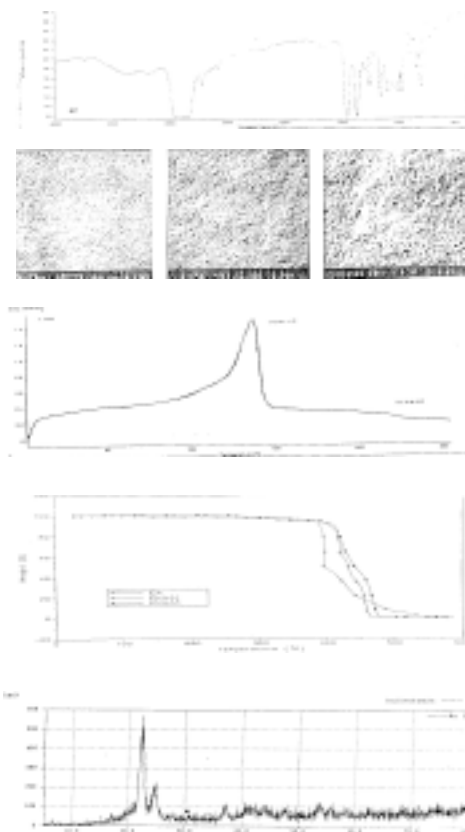
【EM 系列】



【EMS 系列】



【ENAA1 系列】



【ECO 系列】

