

行政院國家科學委員會

八十八年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

整合型計畫

功能性高分子應用技術開發

上冊

(共三冊)

中華民國八十八年七月三十一日

功能性高分子應用技術開發 上冊 (共三冊)

子計畫一 林雲山 積層型複合材料相容劑之開發

子計畫二 陳幹男 單液型防蝕塗料之開發

子計畫三 葉正濤 阻煙類溶劑滲透積層阻隔性聚乙烯／改質聚醯胺
摻合瓶開發

子計畫五 林達鎔 高密度窄間距電子連接器應用之工程塑膠的開發
研究

石油暨石化產業科技學術合作

八十八年度期末報告

功能性高分子應用技術開發

子計畫一：積層型複合材料相容劑之開發

計畫編號：88-CPC-E-032-009

執行期間：87年8月1日至88年7月31日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：林雲山

執行單位：淡江大學 化學系

中華民國 八十八年 七月 三十一日

目 錄

中文摘要

英文摘要

計畫緣由與目的

研究方法及步驟

(一)、鈉離子化 MAH 單體之合成

(二)、HDPE 接枝物之製備

(三)、HDPE/PA6 摻合系統之製備

(四)、PA/SMA 摻合系統之製備

(五)、性質測試

結果與討論

結論

參考資料

圖 表 目 錄

表 1-1、EM 系列之配方

表 1-2、EMS 系列之配方

表 1-3、EN 系列之配方

表 1-4、ECO 系列、EX 系列之配方

表 2-1、E5A、EA、E5MA 系列、EMA 系列配方

表 2-2、EMSA 系列之配方

表 2-3、ENAA 系列之配方

表 2-4、ECO A 系列、EXA 系列之配方

表 3、AX 之配方

圖 A、校正曲線圖

圖 1-1、MAH 單體之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖

圖 1-2、MAH 單體之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖

圖 1-3、MANA 單體之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖

圖 1-4、MANA 單體之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖

圖 1-5、MANA4 單體之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖

圖 1-6、MANA4 單之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖

圖 2-1、HDPE 之 FT-IR 光譜圖

圖 2-2、PA6 之 FT-IR 光譜圖

圖 2-3、Styrene 之 FT-IR 光譜圖

圖 2-4、SMA 之 FT-IR 光譜圖

圖 2-5、(a) MAH (b) MANA (c) MANA4 之 FT-IR 光譜圖

圖 3-1、EA (PE/PA, 9/1) 之 SEM 照片

圖 3-2、EA (PE/PA, 9/1) 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-3、AX (PA/SMA, 9/1) 之 SEM 照片

圖 3-4、EMA1 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-5、EMA2 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-6、EMA3 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-7、EMA4 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-8、EMA5 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-9、EMA1 之 SEM 照片

圖 3-10、EMA2 之 SEM 照片

圖 3-11、EMA3 之 SEM 照片

圖 3-12、EMA4 之 SEM 照片

圖 3-13、EMA5 之 SEM 照片

圖 3-14、EMSA1 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-15、EMSA2 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-16、EMSA3 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-17、EMSA4 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-18、EMSA5 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-19、EMSA1 之 SEM 照片

圖 3-20、EMSA2 之 SEM 照片

圖 3-21、EMSA3 之 SEM 照片

圖 3-22、EMSA4 之 SEM 照片

圖 3-23、EMSA5 之 SEM 照片

圖 3-24、ENAA1 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-25、ENAA2 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-26、ENAA3 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-27、ENAA4 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 3-28、ENAA5 以甲酸熱洗之後之 SEM 照片

圖 4-1、MAH 單體之 DSC 圖

圖 4-2、MANA 單體之 DSC 圖

圖 4-3、MANA4 單體之 DSC 圖

圖 4-4、HDPE 之 DSC 圖

圖 4-5、PA6 之 DSC 圖

圖 4-6、EA (PE/PA, 9/1) 之 DSC 圖

圖 4-7、EM1 之 DSC 圖

圖 4-8、EMS1 之 DSC 圖

圖 4-9、EN1 之 DSC 圖

圖 4-10、ECO1 之 DSC 圖

圖 5-1、XHDPE 之 XRD 圖

圖 5-2、HDPE 之 XRD 圖

圖 5-3、XPA6 之 XRD 圖

圖 5-4、PA6 之 XRD 圖

圖 5-5、XEA 之 XRD 圖

圖 5-6、EA 之 XRD 圖

圖 5-7、XEM1 之 XRD 圖

圖 5-8、EM1 之 XRD 圖

圖 5-9、EM2 之 XRD 圖

圖 5-10、EM3 之 XRD 圖

圖 6-2、比較 (O) HDPE (+) EM1 (X) EM5 之 DMTA 圖

圖 6-3、比較 (+) HDPE (X) EMS1 (O) EMS5 之 DMTA 圖

圖 6-4、比較 (+) HDPE (X) EN1 之 DMTA 圖

圖 6-5、比較 (+) HDPE (X) ECO1 之 DMTA 圖

圖 6-6、比較 (+) E5A (X) E5MA1 (O) E5MA5 之 DMTA 圖

圖 6-7、比較 (+) EMA1 (X) EA (O) EMA5 之 DMTA 圖

圖 6-8、比較 (+) EMSA1 (X) EMSA5 (O) EA 之 DMTA 圖

中文摘要 (關鍵詞: 丙烯酸接枝聚乙烯、馬林酞接枝 聚乙烯、聚乙烯/聚醯胺之相容劑)

一般溶劑的容器均以金屬(如鐵、鋁等)或玻璃等耗能源的材質為主，傳統的塑膠均是石化下游產品具有耐撞、質輕、易加工及價廉等優點，但是泛用塑膠材質(如聚乙烯)的容器是由非極性聚合物之分子排列成膜，溶劑中的小分子經由器壁聚合物分子間的空隙滲透逸出。因此結合極性聚醯胺與非極性聚乙烯的積層射出的容器是項恰當的選擇，可是此種極性差異的材質卻無法相容。本計畫擬設計開發此種極性與非極性材料積層攙合的相容劑。本計畫用自由基接枝反應將馬林酞接枝在高密度聚乙烯(吹瓶級)形成含有羧酸基的高分子相容劑。此相容劑與聚乙烯和聚醯胺摻合時，其中之相容劑部份羧酸基可與聚醯胺之胺基或醯胺基產生化學鍵或氫鍵；相容劑中所含聚乙烯長鏈與非極性聚乙烯材料可發生凡得瓦力；此相容劑可使得聚乙烯/聚醯胺兩種材質相互摻合。相容劑所含部份羧酸基進行金屬離子交換，羧酸鹽的高極性幫助達成積層型複合材料吹瓶的要求，此種積層複合材料可防止溶劑分子的穿透(或滲透)。本計畫合成之相容劑除了定量、定性分析外，將提供第三計畫葉正濤教授主持之“阻烷類溶劑滲透積層阻隔性聚乙烯/聚醯胺攙合瓶開發”之評估。

Abstract (Keywords: maleic anhydride grafted PE,PE/Polyamide compatibilizers)

Metals (aluminum, iron, and etc.) and glass are the major materials for the conventional solvent containers. Universal plastics are the down-stream petrochemical products, they own several merits on their applications, such as, light-weighted, durable, easy processing and less expensive to make. The containers made of plastics, such as, PE bottles, they are formed by the layers of non-polar polymeric molecules. Smaller molecules of organic solvents can penetrate through polymer molecules and escape from the container.

The combinations of these polar and non-polar polymers for laminar extrusion composite material will be the best choice. However, these two polymers have big difference on their polarity and non-compatible each other. The compatibilizer serves these purposes is the target.

Free-radical grafting reaction with high density polyethylene (HDPE) by acrylic acid (AA) or maleic anhydride (MA) carried out in a solution copolymerization. The resulting carboxylic acid containing HDPE serves as a PE/ Polyamide blending compatibilizer. The polar carboxylic acid of compatibilizer will react with amino groups of polyamides or form hydrogen bonding with amido groups of polyamides; the non-polar long chain polyethylene fragments of compatibilizer

forms van der Waals force with HDPE. Furthermore, the carboxylic acids of compatibilizer are partially ion-exchanged with metallic ions. The high polarity of carboxylic metallic salt of compatibilizer will help to improve petrochemical solvent migration from these laminar composite material bottles.

The preparations and characterizations of the compatibilizers carried out on this project according to the requirements by “Petroleum Resistant Bottles Blow-molded from PE/ Polyamide Blends” (3rd Sub-project).

計畫緣由與目的

聚烯類塑膠是泛用塑膠中最多之產品，而且是應用性相當廣泛且價廉物美的聚合物，尤其是其具有易加工性的熱塑性質和耐衝擊之機械性質，質輕而防水的物理性質。譬如聚乙烯（PE）可因製程和觸媒的改變而產生具有不同側鏈之聚合物；如 HDPE（高密度聚乙烯），LDPE（低密度聚乙烯），LLDPE（直線型低密度聚乙烯）或 VLDPE（超低密度聚乙烯）等不同應用性質的聚合物。

聚乙烯是由烴類所聚合的非極性高分子，其吹製成容器無法盛裝烴類（Hydrocarbons）之油品是由於油品分子容易從器壁逸散，因此石化產品將無法使用此種「物美價廉」的塑膠容器。塑膠容器（如 PE 或 PP）逐漸由器壁釋出低分子量油品，不僅造成油品的浪費，更會造成環境的汙染。

具有極性的聚醯胺鍵（Polyamides）具有相當優良之阻隔烴類油品的功能，可是其成膜的機械性質較差，無法吹製成堪用的容器，這是聚醯胺無法取代金屬或玻璃容器的原因所在。故聚乙烯和聚醯胺的配合形成複合材料將是一項理想的組合。然而兩者材質的極性相差甚大，無法以一般的機械摻合獲得均勻混摻的複合材料。若以多層射出成形，又需要昂貴的多層射出成型機。因此在第一年之整合型研

究計畫：“功能性高分子應用技術開發”之第一子計畫“高分子特用添加劑製備開發”研究成果發現相容劑製備技術的掌握有助於開發“阻油型積層塑膠複合材料容器”的加工。至於相容劑的極性，羧基的含量和鹽類的多寡將有利於阻隔各種烴類（分子量大小）的容器利用。相容劑中之聚合物鏈結構和官能基，也將對其他具較高極性之“溶劑阻隔”有決定性影響⁽⁵⁾。

研究方法及步驟

聚烯烴類(如聚乙烯、聚丙烯等)高分子接枝馬來酸 (MAH) 之研究已經很多發表在文獻上。本研究以馬來酞融熔接枝在高密度聚乙烯(HDPE)，再以所製備之 PE-g-MAH 充當高密度聚乙烯與聚醯胺(PE / PA) 間之相容劑，然後探討其相容性質。並探討以反應單體直接於其界面原位相容性質。

除了 MAH 以外，我們亦加入苯乙烯研究，以觀察另一種原位相容之性質。因於反應過程中 MAH 和苯乙烯會形成共聚物，為觀察此共聚物可能造成的影響，與市售之 SMA (MAH 和苯乙烯之共聚物)做比較。

另外，為了解離子化之相容劑對摻合系統之影響，大部分離子化之 MAH 單體其熔點皆大為提升，唯 MANA4(部分鈉離子化之 MAH)尚可在要求之實驗條件下進行反應。

以 FTIR 觀察接枝反應後官能基之變化，並定量其接枝率。亦比較摻合增容前後之差異。從 SEM (掃描式電子顯微鏡) 照片中可觀察到加了反應性單體之摻合系統的分散相減小及界面黏著力提升，顯示系統相容性之提高。DSC (微差掃描式熱分析)、DMTA (動態機械熱分析)、TGA (熱重分析)、XRD (X 光繞射分析)等一系列測試分析之結果亦證明此合成相容劑對(PE / PA)系統之相容性質。

將馬來酞(MAH)及苯乙烯或 MANA4(鈉離子化之馬來酞)或 SMA (苯乙烯和馬來酞之共聚物) 與起始劑 DCP (過氧