

# 行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

計劃名稱：新型聚醚相容劑應用於 PS/Nylon

摻合物之研究(I)

計劃編號：NSC88-2216-E009-006

執行期限：87/08/01~88/07/31

計畫主持人：張豐志

執行機構：國立交通大學應用化學系

## 一、摘要

本研究主要探討新型聚醚相容劑在 PS/Nylon 摻合系統中的相容效果。三種新型聚醚相容劑藉由 SMA、Jeffamine® M-2070 及小分子胺類利用溶液反應產生。所得的相容劑以紅外線光譜儀及微差掃描熱分析儀來鑑定。其加入摻合系統的相容效果由電子顯微鏡觀察的相形態、微差掃描熱分析及機械性質來檢驗。由這些檢驗可得到所合成的相容劑的確有達到改質的效果，而且發現所有性質在添加量達到 3 phr 時得到最佳的結果。

## Abstract

The goal of this proposed research is mainly focused on the compatibilized effect of poly(oxyalkylene)-grafted SMA on PS/Nylon blend system. Three kinds of poly(oxyalkylene)-grafted SMA were prepared in a solution by the reaction of poly(oxyalkylene)monoamine, N, N-dimethylene-1,3-propane diamine and SMA, and used as compatibilizers for Nylon (PA6) and PS blends. The compatibilizers were characterized by DSC and IR spectroscopy. The compatibilization effect is examined in terms of morphologies, thermal and mechanical properties. These compatibilized blends showed improvements in mechanical properties, such as flexural strength and flexural modulus, and reached the optimized effect in the addition of 3 phr.

## 二、計劃緣由與目的

利用高分子聚摻(polymer blend or alloy)技術開發新的塑膠材料，雖然是簡便、低成本的方法，但除了少數的高分子材料(如 PPO 與 PS，SAN 與 PMMA)之外，大部份的高分子摻合物均屬不互溶(immiscible)且不相容(incompatible)系統。這些系統之摻合成份在分子結構上差異大，且彼此間沒有特殊的作用力存在，在摻混後容易有粗大聚集(gross segregation)現象，導致摻合物中相與相間的界面明顯、界面張力大且黏著力弱，因此無法有效地將應力傳遞(Stress transition)，造成摻合系統的機械性質不佳。

因此改善摻合系統相界面的問題，一直是許多專家學者研究的重點，最直接的方法是增加摻混成份間的相容性(compatibility)。通常是藉由加入第三種物質，即所謂的相容劑(compatibilizer)，或稱界面劑(interface agent)、偶合劑(coupling agent)、黏著促進劑(adhesion promoter)等，來達到其目的。相容劑的加入可降低界面張力，提升界面黏著力，使原來較大的相區域(phase domain)或分散相粒徑均會變小，且相形態穩定性增加，相界面變得較不明顯，可提高摻合物的性質。故相容劑的開發與應用便成了學術界與工業界的研究重點。

PS/Nylon 兩高分子摻合系統是典型的不相容系統。近年來利用非反應型與反應

型相容劑來增加兩系統相容性的研究均有不錯的效果。其中以利用高壓反應器合成含聚醚鏈段非反應型相容劑的效果最佳，選擇聚醚之結構(polyoxyalkylene)乃是利用其 C-O 之柔軟、易旋轉性，以及 polyoxyethylene 之結晶性及容易產生氫鍵之相容性質。但由於其合成反應牽涉到具有爆炸性的反應物且反應過程煩瑣。故本計劃擬利用較簡單且安全的反應。以商業化之 SMA(8 wt% MA) 相容劑與具有聚醚(polyoxyalkylene) 化學基之胺類反應藉以合成具有聚醚化學基(polyoxyalkylene copolymer) 之高分子型界面活性劑，用來相容 PS/Nylon 兩高分子摻合系統。並藉由 SEM、DSC 及機械性質來分析其相容效果。

### 三、研究方法

第一部份為相容劑的合成，所合成相容劑的結構如 Scheme 1 所示。其中 MA/M-2070 的莫耳比分別為 2/1、4/1 及 8/1 三種。所剩餘的 MA 則利用小的單官能基胺類(N,N-dimethyl-1,3-propane diamine) 反應掉，以避免接下來在押出機的摻混過程中與 nylon 反應形成更為複雜的結構。故最終相容劑組成之莫耳比為 MA/M-2070/Monoamine=2/1/1、4/1/3 及 8/1/7。第二部份為將所合成相容劑以 1 phr, 3 phr 及 5 phr 的量加入 PS/Nylon (PA6) 的摻混系統。

### 四、結果與討論

圖一為合成相容劑之 FT-IR 光譜圖。純 SMA 中， $1948\text{ cm}^{-1}$ 、 $1857\text{ cm}^{-1}$  及  $1780\text{ cm}^{-1}$  為馬來酐(MA) 的特性吸收峰。加入胺類反應後發現原有 MA 的特性吸收峰幾乎消失。取而代之的是因反應開環所產生酸基的特性吸收峰( $1700\text{ cm}^{-1}$ )，另外還有醚基的特性吸收峰( $1110\text{ cm}^{-1}$ ) 出現。可證實反應確實有進行。

圖二為合成相容劑的 DSC 升溫曲線圖。明顯地看到隨著 M-2070 量的增加，相容劑的玻璃轉移溫度( $T_g$ ) 逐漸下降。其中 2/1/1 組成的相容劑其  $T_g$  非常的低，使得在摻混加工過程中相容劑本身容易自行凝聚卻不容易均勻分散因而造成加工困難。

圖三為 Nylon /PS =70/30 摻混系統加入不同含量相容劑 8/1/7，經過 etching 後所呈現的 SEM 圖。圖中所顯示的孔洞是 PS 經由甲苯 etching 去除後所殘留的，由圖中孔洞之大小變化，就可以知到摻混系統中兩相容性的好壞。明顯地，原本顆粒較大的分散相(圖三A)，在加入 1 phr 相容劑 8/1/7 後，分散相的顆粒急速變小(圖三B)。再加入更多量的相容劑(3 phr, 圖三C 及 5 phr, 圖三D) 分散相的顆粒雖然有變得更小，但變化已經不大。更可發現添加 3 phr 及 5 phr 相容劑 8/1/7 其分散相的顆粒大小幾乎一樣。由 SEM 的相形態圖可以知道相容劑 8/1/7 是一個非常有效果的相容劑，而且添加量 3 phr 即可達到飽和的效果。

圖四及圖五分別為 Nylon /PS =70/30 摻混系統加入不同含量相容劑 8/1/7 的 DSC 降溫及升溫曲線圖。由圖四可發現加入相容劑後，PA6 的結晶溫度下降約  $2^\circ\text{C}$ 。顯示加入相容劑後由於聚醚鏈段與 PA6 之間有作用產生(氫鍵)，因而妨礙或是干擾 PA6 相的結晶而使得結晶較慢，結晶溫度下降。由圖五可看到 PA6 的結晶熔融溫度並沒有明顯地變化。但是 PS 相的  $T_g$  卻隨著相容劑含量的增加往低溫偏移，最大偏移溫度大約  $4^\circ\text{C}$ (5 phr)。由一般文獻知道 PA6 相的  $T_g$  比 PS 相低，這可說明由於相容劑的加入使 PS 及 PA6 兩相的相容性增加，因而造成 PS 相的  $T_g$  往低溫偏移。

表一為 Nylon /PS =70/30 摻混系統加

入不同種類及不同含量相容劑所得到的機械性質。由表中可發現不同種類相容劑隨著添加量的增加，抗拉性質並沒有多大的增加，與未加入相容劑系統比較，有些甚至更差。但是，在抗折性質上卻有明顯的增加。由表中更可發現所有性質在添加 3 phr 含量的相容劑情形下增加最多。可知這些相容劑在 3 phr 的添加量已達到飽和的最佳化。此項性質可映證前面 SEM 圖所觀察到的現象。由表中亦可發現在相同添加量下，機械性質並沒有隨著聚醚含量的增加而增加。這是因為相容劑為雙性結構，除了作為相容劑外，本身亦可自行排列(self assembly)，由於這兩種作用相互競爭所造成的結果。

#### 五、結論

本研究主要目的探討新型聚醚相容劑對於 PS/Nylon 摻合系統的相容效果。首先利用不同比例的 SMA、Jeffamine® M-2070 及小分子胺類合成三種不同含量聚醚鏈段的聚醚相容劑，經由 FT-IR 鑑定及 DSC 分析結果顯示相容劑已成功獲得。將這三種相容劑依不同含量加入 PS/Nylon 摻合系統，由 SEM 圖片可發現加入相容劑後，由於兩相間的界面張力降低，使得分散相的顆粒變得更小更均勻。由 DSC 分析可知加入相容劑後，由於兩相間的相容性增加使得 PS 相的玻璃轉移溫度往低溫偏移。由機械性質的分析可發現相容劑的加入對於抗拉性質並無明顯的影響，但是對於抗折性質卻有明顯的增加效果。由 SEM 圖片及機械性質互相映證可發現所合成的相容劑在添加量達到 3 phr 後已達到飽和的最佳含量。

#### 六、計畫成果自評

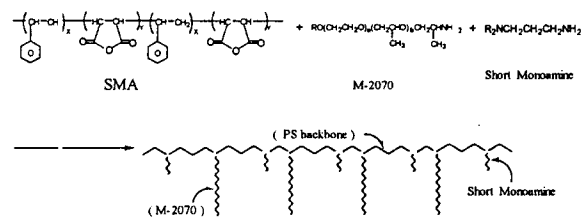
本計畫所合成新型聚醚相容劑對於 PS/Nylon 摻合系統的確有達到改質的效果，目前正進行國外期刊的撰寫。研究期

間除了本類型的聚醚相容劑外，亦研發出不同結構的聚醚高分子界面活性劑，並實際應用於高分子材料中，目前已有國外期刊投出。

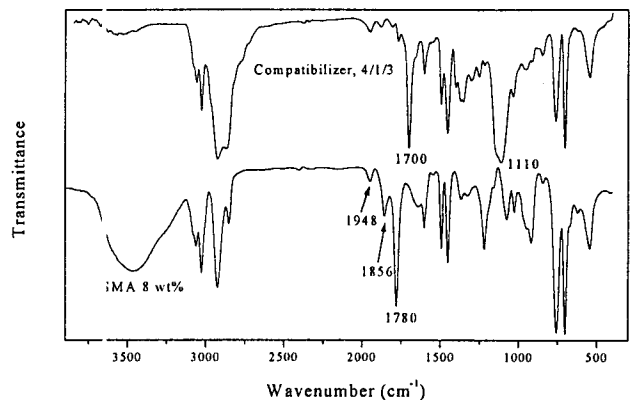
除了已合成新型聚醚相容劑外，未來亦可在聚醚鏈段長度變化及聚醚含量多寡對於相容性及自行排列的性質上詳加探討，最終目標為所合成新型界面活性劑除了學術價值外，亦可有商業化的價值。

#### 七、參考文獻

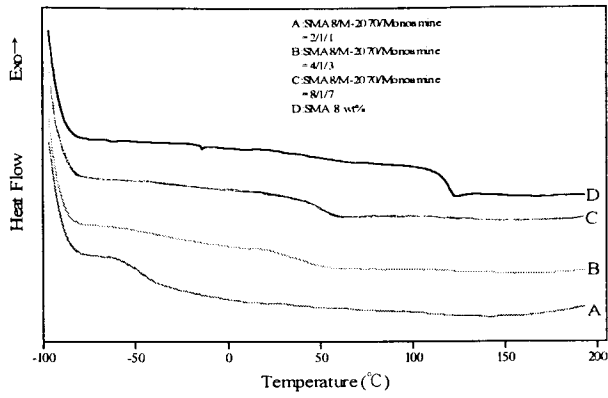
- [1] F. Ide, A. Nasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.* 1974 18, 963.
- [2] F. C. Chang, Y. C. Hwu, *Polym. Eng. Sci.* 1991 31, 1509.
- [3] S. S. Dagli; K. M. Kamdar, *Polym. Eng. Sci.* 1994, 34, 1709.
- [4] P. Jannasch, B. Wesslen, *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 58, 753.
- [5] B. Ohlsson, H. Hassander, B. Tornell, *Polymer* 1998, 39, 6705.
- [6] N. G. Gaylord, *Chemtech* 1989, July, 435.



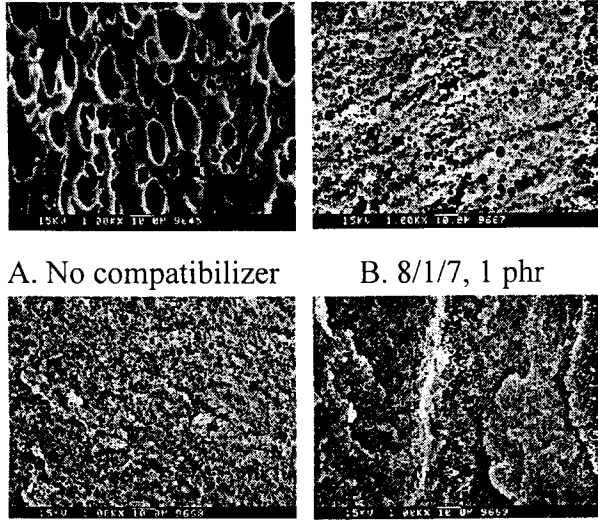
Scheme 1. 合成相容劑結構示意圖



圖一. 合成相容劑 IR 光譜圖



圖二. 合成相容劑 DSC 升溫曲線圖



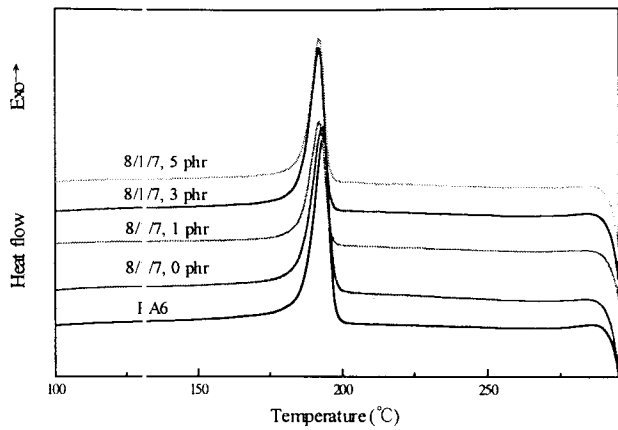
A. No compatibilizer

B. 8/1/7, 1 phr

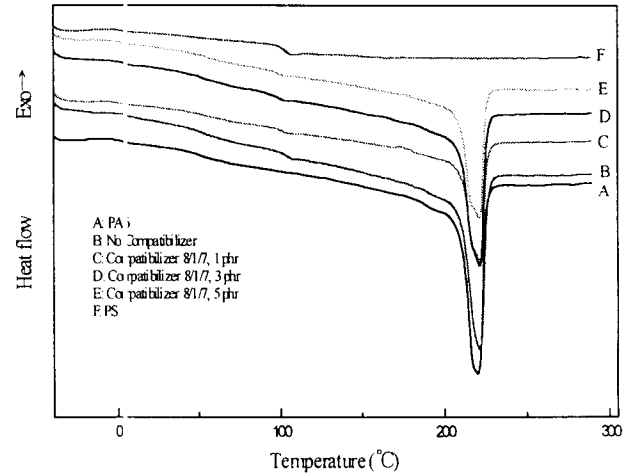
C. 8/1/7, 3 phr

D. 8/1/7, 5 phr

圖三. PA6/PS=70/30 系統 SEM 相形態圖



圖四. PA6/PS=70/30 系統 DSC 降溫曲線圖



圖五. PA6/PS=70/30 系統 DSC 升溫曲線圖

表一. PA6/PS=70/30 摻混系統的機械性質

Composition	Weight Fraction	Tensile Properties		Flexural Properties	
		Tensile Strength (MPa)	Tensile Strain (%)	Flexural Strength (MPa)	Flexural Modulus (MPa)
PA6/PS	70/30	43.0± 0.7	6.9± 0	64.4± 0.5	1550± 0
PA6/PS/SMA <sup>a</sup> -M2070-Monoamine <sup>b</sup> (2:1:1)	70/30/1	40.6± 1.5	7.0± 0.2	69.5± 0.9	1735± 19
PA6/PS/SMA-M2070-Monoamine <sup>b</sup> (2:1:1)	70/30/3	43.2± 0.2	7.0± 0.2	74.5± 1.4	1860± 51
PA6/PS/SMA-M2070-Monoamine <sup>b</sup> (2:1:1)	70/30/5	38.3± 1.0	11.5± 2.2	65.0± 0.2	1542± 6
PA6/PS/SMA-M2070-Monoamine <sup>b</sup> (4:1:3)	70/30/1	41.2± 0.4	6.4± 0.2	74.2± 0.5	1697± 11
PA6/PS/SMA-M2070-Monoamine <sup>b</sup> (4:1:3)	70/30/3	44.6± 1.6	7.1± 0.2	77.9± 1.2	1720± 16
PA6/PS/SMA-M2070-Monoamine <sup>b</sup> (4:1:3)	70/30/5	43.4± 1.1	7.7± 0.4	69.1± 0.5	1491± 31
PA6/PS/SMA-M2070-Monoamine <sup>b</sup> (8:1:7)	70/30/1	37.8± 1.3	6.2± 0.3	76.1± 1.4	1659± 18
PA6/PS/SMA-M2070-Monoamine <sup>b</sup> (8:1:7)	70/30/3	43.1± 1.1	6.3± 0.2	87.9± 1.4	2006± 20
PA6/PS/SMA-M2070-Monoamine <sup>b</sup> (8:1:7)	70/30/5	43.2± 2.3	6.5± 0.4	82.0± 1.8	1832± 46

<sup>a</sup> 8 wt% of maleic anhydride in SMA

<sup>b</sup> N,N-Dimethyl-1,3-propane diamine