

# 聚醚醯胺彈性體最優化合成及特性之研究

陳昭仁、

E-mail: 8919778@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

本研究以混合反應曲面法設計及評估聚醚醯胺彈性體 (thermoplastic polyamide elastomers, TPAEs) 合成反應產物。在TPAE配方方面固定聚醚二元醇、鏈延長劑及己內醯胺莫耳比為1:1:10。鏈延長劑為己二酸(AA)、對苯二甲酸(TPA)與聚二酸(DA)，依不同比例之混合進行TPAE的合成。經由微差掃描熱卡計(DSC)、熱重量分析儀(TGA)及吸水率等的分析驗證結果顯示，TPAE的密度隨著鏈延長劑TPA添加比例的增加有上升的趨勢，在吸水率方面則以添加TPA為最低；在熱安定性質方面，發現鏈延長劑改變對TPAE之起始熱解溫度影響不大，而TGA之一次微分peak溫度則隨著DA添加比例上升而有明顯上升的趨勢。

關鍵詞：混合反應曲面法；聚醚醯胺彈性體；聚醚二元醇；鏈延長劑；聚二酸；己二酸；對苯二甲酸；己內醯胺

## 目錄

封面內頁	簽名頁	授權書	iii	簽署人須知	iv	中文摘要	v	英文摘要	vi	誌謝	vii	目錄	viii	圖目錄	xi	表目錄	xiii	第一章 緒論	1	第二章 文獻回顧	3	2.1 前言	3	2.2 TPAE之沿革	7	2.3 TPAE的組成	13	2.3-1 硬節段	13	2.3-2 軟節段	13	2.3-3 鏈延長劑	14	2.4 TPAE彈性形成機構	15	2.5 TPAE的優點及應用	17	第三章 研究方法	24	3.1 研究動機	24	3.2 實驗設計	24	3.3 儀器設備	28	3.4 原料藥品	29	3.4-1 聚合用藥	29	3.4-2 原料與藥品	32	3.5 研究方法及步驟	33	3.5-1 原料分析	33	3.5-2 傳統製程模擬	41	3.5-3 TPAE改良製程合成方法	41	3.5-4 改良製程用之反應槽介紹	44	3.5-5 產品分析	44	第四章 結果與討論	49	4.1 原料分析	49	4.2 傳統製程模擬試做	49	4.3 TPAE之改良製程聚合反應製程探討	50	4.4 合成技術探討	51	4.5 相對黏度測定	53	4.6 密度測定	54	4.7 吸水率測定	54	4.8 TPAE之微差掃描熱卡計分析	55	4.9 TPAE之熱重量分析	64	4.10 統計分析結果探討	64	4.10-1 密度探討	64	4.10-2 吸水率探討	65	4.10-3 DSC結果探討	65	4.10-4 TGA結果探討	67	4.10-5 模型確認	67	4.10-6 最優化配方	68	第五章 結論與未來展望	81	5.1 結論	81	5.2 未來展望	83	參考文獻	84	附錄一 TPAE2~TPAE7之氮氣下TGA圖	88	圖目錄	圖2-1 TPAE結構	8	圖2-2 傳統聚醚醯胺彈性體聚合流程	11	圖2-3 傳統聚醚醯胺反應式	12	圖2-4 鏈延長劑己二酸反應作用	16	圖2-5 聚二酸結構圖	16	圖2-6 軟節段與硬節段示意圖	18	圖2-7 TPAE柔軟度	20	圖2-8 TPAE的硬度範圍	22	圖2-9 TPAE之應用實例	23	圖3-1 1.5升聚合反應設備	30	圖3-2 玻璃聚合反應設備	31	圖3-3 熱安定劑1010	31	圖3-4 醋酸酐與多元醇進行酯化反應式	34	圖3-5 一次進料法流程簡圖	42	圖3-6 改良之反應流程圖	43	圖4-1 TPAE1之DSC第一次升溫曲線	57	圖4-2 TPAE1之DSC降溫結晶曲線	58	圖4-3 TPAE1之DSC第二次升溫曲線	59	圖4-4 TPAEs之DSC第一次升溫曲線	60	圖4-5 各樣品之DSC第二次升溫曲線(1)	61	圖4-6 各樣品之DSC第二次升溫曲線(2)	62	圖4-7 TPAE1之TGA熱分析圖	70	圖4-8 TPAE之TGA熱分析圖	71	圖4-9 以DA、AA及TPA混合鏈延長劑計算之理論密度 三角等高分布圖	74	圖4-10 以DA、AA及TPA混合鏈延長劑計算之理論吸水率三角等高分布圖	75	圖4-11 以DA、AA及TPA混合鏈延長劑計算之理論低溫 熔點三角等高分布圖	76	圖4-12 以DA、AA及TPA混合鏈延長劑計算之理論高溫 熔點三角等高分布圖	77	圖4-13 以DA、AA及TPA混合鏈延長劑計算之理論起始 熱解溫度三角等高分布圖	78	圖4-14 以DA、AA及TPA混合鏈延長劑計算之理論一次 微分peak溫度三角等高分布圖	79	圖4-15 最優化配方區域	80	表目錄	表2-1 熱固性與熱塑性彈性體比較	5	表2-2 1990年代橡膠消費量	6	表2-3 TPE發展歷史	9	表2-4 各彈性體比重	21	表3-1 TPAE 鏈延長劑組成配方表	27	表3-2 多元醇分子量與脛值關係表	37	表3-3 脛值與多元醇試料重關係表	37	表3-4 多元醇酸值與試料重關係表	40	表3-5 液態水密度表	48	表4-1 TPAE 之相對黏度數據、密度及吸水率數據	56	表4-2 TPAE之DSC熱分析結果	63	表4-3 TPAE之氮氣環境下裂解溫度	69	表4-4 TPAE之密度、吸水率、熔點及裂解溫度實驗值與預測值對照表	72	表4-5 性質之預測模式的各係數值	73
------	-----	-----	-----	-------	----	------	---	------	----	----	-----	----	------	-----	----	-----	------	--------	---	----------	---	--------	---	-------------	---	-------------	----	-----------	----	-----------	----	------------	----	----------------	----	----------------	----	----------	----	----------	----	----------	----	----------	----	----------	----	------------	----	-------------	----	-------------	----	------------	----	--------------	----	--------------------	----	-------------------	----	------------	----	-----------	----	----------	----	--------------	----	-----------------------	----	------------	----	------------	----	----------	----	-----------	----	--------------------	----	----------------	----	---------------	----	-------------	----	--------------	----	----------------	----	----------------	----	-------------	----	--------------	----	-------------	----	--------	----	----------	----	------	----	-------------------------	----	-----	-------------	---	--------------------	----	----------------	----	------------------	----	-------------	----	-----------------	----	--------------	----	----------------	----	----------------	----	-----------------	----	---------------	----	---------------	----	---------------------	----	----------------	----	---------------	----	-----------------------	----	----------------------	----	-----------------------	----	-----------------------	----	------------------------	----	------------------------	----	--------------------	----	-------------------	----	--------------------------------------	----	---------------------------------------	----	---	----	---	----	---	----	---	----	---------------	----	-----	-------------------	---	------------------	---	--------------	---	-------------	----	---------------------	----	-------------------	----	-------------------	----	-------------------	----	-------------	----	----------------------------	----	--------------------	----	---------------------	----	------------------------------------	----	-------------------	----

## 參考文獻

王爾貝 (1997), 聚醯胺類熱塑性彈性體經反應押出的改質, 橡膠工業, 21 (3), 頁6-15。王爾貝 (1998), 21世紀熱塑性彈性體的市場性, 22 (11), 頁35-42。李鍾熙 (1994), 熱塑性彈性體專題調查報告, 工研院化工所。李瓊雲 (1989), 染色學, 復文圖書出版社, 高雄。吳丁凱 (1988), 熱可塑性彈性體市場及技術, 頁1-5, 工業技術研究院。林振煌 (1999), 高性能尼龍聚醚醯胺彈性體 PEBA, 塑膠資訊, 28, 頁30-38。?耀國、劉俊男 (1999), 以聚二酸改質聚醯胺彈性體之製備與性質研究, 大葉學報, 8 (2), 頁127-133。洪克明 (1994), 熱塑性彈性體市場概況 國外篇, 化工資訊, 8 (5), 頁30-42。洪克明 (1994), 熱塑性彈性體市場概況 國內篇, 化工資訊, 8 (6), 頁52-59。郭人鳳 (1997), 熱塑性彈性體簡介, 塑膠資訊, 14, 頁1-7。郭文法 (1988), 熱可塑性彈性體, 化學工業資訊月刊, 2 (5), 頁48-64。陳文章、顏誠廷 (1997), 熱塑性彈性體 Poly (ether-block- amide) PEBA, 塑膠資訊14, 頁34-37。陳光榮 (1988), 熱可塑性彈性體國內市場

簡介, 化學工業資訊月刊, 2 (1), 頁64-71。 陳宏謨 (1993), 耐隆6及耐隆66工程塑膠之應用, 化工資訊, 3, 頁38-52。 陳瑞祥 (1998), 高分子材料於生物醫學領域之應用及展望, 工研院化工所。 健士貿易有限公司, 工程塑膠elf atochem, 頁3-6。 張詔斌 (1999), 熔融級熱可塑性聚胺酯彈性體合成與特性探討, 大葉大學食品工程研究所碩士論文。 張錫銘 (1999/5/11), 公元2002年全球合成橡膠需求一千兩百萬公噸, 工商時報, 第16版。 蔡獻逸 (1996), TPE之市場、技術和工業結構, 高分子工業, 60, 頁80-88。 劉世忠 (1996), 熱可塑性彈性體業, 華銀月刊, 46 (8), 頁39-41。 劉俊男 (1999), 聚醯胺彈性體製程與特性研究, 大葉大學食品工程研究所碩士論文。 謝立生 (1997), 熱可塑性彈性體技術手冊, 高分子工業雜誌社, 台北。 蔡照雄, 耀國, 秋榮新 (1998), 聚醯酯醯胺彈性體及彈性纖維之製造方法, 專利93972號。 Chung, L. Z., D. L. Kou, A. T. Hu, H.B. Tsai (1992) Block copolyetheramides. II. synthesis and morphology of nylon-6 based block copoly- etheramides. *Journal of Polymer Science : Part A: Polymer Chemistry*, 30, 951-953. Chung, L. Z., D. L. Kou, A. T. Hu, and H. B. Tsai (1994) Preparation of block copolyether-ester-amide. U.S. Patent 5,280,087. Chung, L. Z., D. L. Kou, A. T. Hu, and H.B. Tsai (1995) Blending compositions of polyamides and block copoly- etheramides. U.S. Patent 5,416,171. Cornell, J. A. (1981) *Experiments with mixtures: Designs, Models, and Analysis of Mixture Data*. John Wiley & Sons, New York. Fakirov, S., K. Goranov, E. Bosvelieva, and A. D. Chesne (1992) Mutilblock poly(ether-ester-amide)s based on polyamide-6 and poly(ethylene glycol), *Makromolecul Chemistry*, 193, 2391-2404. Hatfield, G. R., Y. Guo, W. E. Killinger, R. A. Andrejad, P. M. Roubocek (1993) Characterization of structure and morphology in two poly (ether- block-amide) copolymerd. *Macromolecules*, 26, 6350-6353. Hutten, P. H., E. Walch, A. M. Veeken, and R. J. Gaymams (1990) Segmented block copolymers based on polyamide-4,6 and poly (propylene oxide), *Polymer*, 31, 524-529. Koch, R. B. (1994) Polyether block amide, *Advances in Polymer Technology*, 5 (3), 160-162. Liedloff, H. J. (1986) Preparation of block polyetherester amide form carboxy terminated polyamide and dihydroxy polyether with tin compound catalyst, U.S. Patent 46,89,393. Morton, M. (1987) *Rubber Technology*, 3rd ed., Van Nostand Reinhold, New York, 453-455. Ott, L. (1988) *An Introduction to Statistical Methods and Data Analysis*, 3rd ed., PWS-Kent Publishing Co., Boston. Perry, R. H. and C. H. Chilton (1973) *Chemical Engineers ' Handbook*, 5th ed., McGraw-Hill, New York. Pougalan, M. F., et. al. (1988) Perfumed polymeric resin essentially consisting of a polyether- esteramide. U.S. Patent 4,734,278. SAS Institute, Inc. (1985) *SAS User ' s Guided: Statistics*. Cary, NC. Sikkema, D. J. (1991) Preparation, morphology, and deformation behavior of polyoxypropylene-co- nylon 6 thermoplastic elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 43, 877-881. Sifniades et al., (1997) Process for depolymerizing nylon- containing waste to form caprolactam by superheated steam in the absence of catalysts. WO 9720813. Shah, V. H. (1983) *Handbook of Plastics Testing Technology*, John Wiley & Sons, New York, 243-244. Shieh, C-J.,P.E. Koehler, and C.C Akoh (1996) Optimization of Sucrose Polyester Synthesis Using Response Surface Methodology, *Journal of food Science*, 61, 97-100. Tsai, R.S. and Y.D. Lee (1998) Block Copolyetheresters with Poly (trimethylene 2,6-naphthalene- dicarboxylate) Segments: Effect of Composition on Thermal properties, *Journal of Polymer Research*. 5 (2), 77-84. Unchema International ( 1997 ) Pripol ? dimer acid :Technology & Application.