

# 聚醚醯胺彈性體製程與特性探討

劉俊男、

E-mail: 9808763@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

聚醚醯胺彈性體 (thermoplastic polyamide elastomers, TPAEs) 具有良好之機械性質與強度、高低溫之安定性、比重輕、及優良之成型加工性質，依據文獻所示，聚醚醯胺彈性體之製程缺點，包括聚合反應時間過長、單體反應率偏低及產物有較高之吸水率等。本研究目的，即針對現有製程缺失，改善聚醚醯胺彈性體製程、縮短聚合反應製程時間、降低產物內單體及寡聚合物含量及改善吸水率等問題。本研究為解決高吸水性之缺點，採用三十六碳聚二酸做為聚醚醯胺彈性體之改質劑，利用不同比例之聚二酸與己二酸混合成的鏈延長劑，以己內醯胺為硬節段和聚四甲基醚二醇為軟節段，以一次進料法進行TPAE的合成。並探討配方與TPAE產物性質的相關性。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，改質TPAE的耐熱性質隨著聚二酸比例的增加有上升的趨勢；在吸水率方面則隨著聚二酸比例上升而有明顯的下降。本研究另嘗試以尼龍 6 為反應原料，以二次進料法進行聚醚醯胺彈性體合成，首先將尼龍 6 解聚成寡聚合物，再將PTMEG及己二酸加入聚合，所得之TPAE聚合度不高，物化性質差，有待進一步研究。

關鍵詞：聚醚醯胺彈性體；熱塑性彈性體；三十六碳聚二酸；聚四甲基醚二醇；鏈延長劑；硬節段；軟節段；尼龍 6

## 目錄

第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	5
2.1 前言	5
2.2 聚醯胺系彈性體	13
2.3 TPAE材料簡介	18
2.3-1 硬節段材料	18
2.3-2 軟節段材料	19
2.3-3 鏈延長劑	19
2.4 TPAE彈性形成機構	20
2.5 TPAE的優點及應用	22
2.5-1 優越的機械特性	22
2.5-2 低溫柔軟特性	22
2.5-3 比重低	25
2.5-4 優良加工性質	25
2.5-5 硬度範圍大	25
2.5-6 染色性佳	27
2.5-7 農業及香水應用	30
2.6 TPAE市場調查	30
2.7 國內外有關本論文之研究情況	30
第三章 聚醚醯胺彈性體製程研究	32
3.1 前言	32
3.2 儀器設備	34
3.3 原料與藥品	35
3.3-1 聚合用藥	35
3.3-2 解聚用藥	39
3.4 研究流程	40
3.4-1 原料分析	40
3.4-2 相容性探討	44
3.4-3 傳統聚合反應	45
3.4-4 TPAE之聚二酸取代反應	45
3.4-5 解聚及聚合反應	46
3.4-6 產品分析	46
第四章 結果與討論	54
4.1 前言	54
4.2 原料分析	54
4.3 相容性探討	54
4.4 傳統聚合製程反應	55
4.5 TPAE之聚二酸取代反應	56
4.6 解聚及聚合反應	57
4.7 產品分析	58
4.7-1 CPL及寡聚合物的殘留率分析	58
4.7-2 TPAE萃取液成份分析	60
4.7-3 密度分析	70
4.7-4 相對黏度測試	70
4.7-5 吸水率測定	73
4.7-6 TPAE之微差熱掃描熱卡計分析	76
4.7-7 TPAE之熱重量分析	82
4.8 結論	89
第五章 結論與未來展望	91
參考文獻	94
附錄一 TPAE2~TPAE7之氮氣下TGA圖	99
附錄二 TPAE2~TPAE7之空氣下TGA圖	102

## 參考文獻

1. 林振煌, 1999, "高性能尼龍聚醚彈性體-PEBAX", 塑膠資訊, 28:30-38.
2. 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.
3. 吳丁凱, 1988, "熱可塑性彈性體市場及技術", 工研院化工所.
4. 王爾貝, 1997, "聚醯胺類熱塑性彈性體反應押出的改質", 橡膠工業, 21 (3):6-15.
5. 李鍾熙, 1994, "熱塑性彈性體專題調查報告", 工研院化工所.
6. 洪克明, 1994, "熱塑性彈性體市場概況-國內篇", 化工資訊, 8 (6):52-59.
7. 陳文章、顏誠廷, 1997, "熱塑性彈性體- Poly (ether-block-amide) PEBA", 塑膠資訊14:34-37.
8. 劉世忠, 1996, "熱可塑性彈性體業", 華銀月刊, 46 (8):39-41.
9. 日本工業材料月刊, 1996, "熱可塑性彈性體技術課題的挑戰", 石化工業, 18 (5):10-12.
10. 彭正中, 1987, "染料與染色", 台灣中華書局, 台北.
11. 李瓊雲, 1989, "染色學", 復文圖書出版社, 高雄.
12. 謝立生, 1997, "熱可塑性彈性體技術手冊", 高分子工業雜誌社, 台北市.
13. 陳宏謨, 1993, "耐隆6及耐隆66工程塑膠之應用", 化工資訊, 3:38-52.
14. 蔡照雄、?耀國, 秋榮新, 1998, "聚醚醯胺彈性體及彈性纖維之製造方法", 專利93972號.
15. 賴耿陽, 1997, "聚?酯樹酯PU原理與實用", 復漢出版社, 台南市.
16. 經濟部技術處, 中國紡織工業研究中心, "尖端科技纖維產品研討會", 經濟部科技研究發展專案計劃 - 紡紗技術開發五年計劃 (三).
17. 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.
18. 健士貿易有限公司, 工程塑膠elf atochem, p.3-6.
19. C. S. Schollenberger and K. Dinbergs, "Thermoplastic Polyurethane Elastomer Molecular Weight-Property Relations" in Advances in Urethane Science and Technology, Vol.7, Technomic Publ.co., Lancaster, PA, 1979, p.1-34.
20. Unchema International "PRIPOL Dimer Acid: Technology & Application" 1997.
21. DSM FIBER INTERMEDIATES, Technical service Caprolactam & Nylon-6, DSM, p.1-9.
22. MACHEREY-NAGEL, HPLC, Liquid Chromatography, p.46-52.
23. D.J. Sikkema, 1991, "Preparation, Morphology, and Deformation Behavior of Polyoxypolypropylene-co-Nylon 6 Thermoplastic Elastomers", J. of Applied Polym. Sci.: 43: 877-881.
24. L.Z. Chung, D.L. Kou, A.T. Hu, and H.B. Tsai, 1995, "Blending compositions of polyamides and block copolyetheramides.", USP 5,416,171.
25. L.Z. Chung, D.L. Kou, A.T. Hu, and H.B. Tsai, 1994, "Preparation of block copolyether-ester-amide.", USP 5,280,087.
26. M. Morton, 1987, "Rubber Technology", 3rd Ed., p. 453-455,

Van Nostand Reinhold, New York. 27. Sifniades et al., 1997, "Process for depolymerizing nylon-containing waste to form caprolactam by superheated steam in the absence of catalysts.", WO 97/20813. 28. Moran, Jr., 1994, "Conversion of nylon 6 and/or nylon 6,6 to monomers", USP 5,310,905. 29. Moran, Jr., et. al., 1995, "Conversion of nylon 6 and/or nylon 6,6 to daipic acid." USP 5,468,900. 30. G.R. Hatfield, Y. Guo, W.E. Killinger, R.A. Andrejad, and P.M. Roubocek, 1993, "Characterization of Structure and Morphology in Two Poly(ether-block-amide) Copolymers", *Macromolecules*, 26,6350-6353. 31. L.Z. Chung, D.L. Kou, A.T. Hu, H.B. Tsai. 1992. "Block Copolyetheramides. II.Synthesis and Morphology of Nylon-6 Based Block Copolyetheramides. " *J. of Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem.* , 30: 951-953. 32. R.S. Tsai and Y.D. Lee. 1998. " Block Copolyetheresters with Poly (trimethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate) Segments: Effect of Composition on Thermal properties. " *Journal of Polymer Research*. 5 (2): 77-84. 33. R.B. Koch, "Polyether Block Amide", *Advances in Polymer Technology*.5 (3): 160-162. 34. D.D. Kale, et. al., 1998. " Blend of Nylon 6-PET Waste ", *Korea Polymer Journal* .6 (1): 105-109. 35. Y.C. Yu. and W.H. Jo, 1994. "Segment Block Copolyetheramides Based on Nylon 6 and Polyoxypropylene. I. Synthesis and Characterization." *Journal of Applied polymer Science*, 54 (5): 585-591. 36. C.J. Wu, J.F. Kuo and C.Y. Chen, 1993 " Rubber Toughened Polyamide 6: The Influences of Compatibilizer on Morphology and impact Properties" *Polymer Engineering and Science.*, 33 (20): 1329-1335. 37. H.J. Liedloff, 1986 "Preparation of Block Polyetherester Amide form Carboxy Terminated Polyamide and Dihydroxy Polyether with Tin Compound Catalyst." , USP46,89,393. 38. D.J. Sikkema , 1991, " Preparation, morphology, and Deformation Behavior of Polyoxypropylene-co-Nylon 6 Thermoplastic Elastomers." *Journal of Applied polymer Science*, 43 : 877-881. 39. M.F. Pougalan, et. al., 1988, " Perfumed Polymeric Resin Esswntially Consisting of A Polyether-Esteramide. " , USP 4,734,278. 40. R.M. Holsti-mietinen and J.V. Seppala, 1994, " Functionalized Elastomeric Compatibilizer in PA 6/PP Blends and Binary Interactions Between Compatibilizer and Polymer." , *Polymer Engineering and Science.*, 34 (5): 395-404. 41. V.H. Shah, 1983, "Handbook of Plastics Testing Technology", 243-244. John Wiley & Sons, New York.