

東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授： 喬緒明 博士

尼龍 66 合膠研究

A Study of High Temperature Nylon66 Blend

研究生： 王煜智 撰

中華民國一百零二年七月

## 致謝

首先我必須感謝我的指導教授，喬緒明老師。您一再包容學生的不成熟與怠慢，而不驗其煩地教導學生，讓我在這兩年內學到很多寶貴的經驗、也度過了很是難忘的研究所時光。也感謝楊怡寬老師、王曄老師、林其昌老師、黃建銘老師、徐武軍老師，在研究的日子裡你們都給予我非常多實質的建議，也感謝你們對這本論文所作的細心修改。

另外也謝謝陪我研究所兩年的好夥伴，華嚴，在我轉換研究領域的時候，耐心帶著我跑過很多實驗。也謝謝實驗室的阿典學長跟小綠學姐，在碩一還懵懵懂懂的時候，提供了很多個人的經驗。我也要感謝好朋友斯堯，在我還不知道怎麼作實驗的時候，常常麻煩你幫我看東看西的，也謝謝在研究計畫上一路走來的好夥伴峻榮，辛苦你了！

另外我們實驗室有一群很棒的學弟，偉傑、俊傑、宏瑋還有半個 217 人的良余，光明的 217 就交給你們了！我還要感謝我的一群嘛吉朋友，元岑、凱翰、囧高、阿貓、誠哥、腹黑、PUMA、小傑、五樓、星星、黑紅，還有不知道啥時才能畢業的高中生陳俊霖，哈哈，因為有你們這群無聊人陪我，我的研究所才不會顯得太無聊。

最後我要感謝一路支持我的家人，你們都是我最大的依靠，謝謝你們。

## 摘要

尼龍 66 (Nylon66, PA66) 是一種使用廣泛的工程性塑膠，在本實驗中，我們將利用聚醚醯亞胺 (Polyetherimide, PEI) 與聚醚砜 (Polyethersulfone, PES) 這兩種玻璃轉移溫度超過 200 °C 的高分子塑膠提高尼龍 66 的耐熱性質。但由於雙方分子結構差異性較大，導致兩者結合性不佳，形成的合膠中會有明顯的相分離行為，所以我們也進行相容劑的研究開發。在 PA66/PEI 系統中，我們以 PA66 接枝環氧樹脂作為相容劑，並發現相容劑可以大幅改善合膠中之分散相粒徑，且對兩者的玻璃轉移溫度均有改變。而在 PA66/PES 系統裡，我們以環氧樹脂改質 PES 作為相容劑，實驗並發現相容劑可以減少分散相粒徑，改善合膠之相容性。此外我們並利用馬來酸酐 (Maleic anhydride, MA) 可以接枝到尼龍和 PEI、PES 上，並和環氧基反應的特性，添加少量 MA 以增加合膠之性質。

## **Abstract**

Nylon 66 is one of the most widely used engineering plastics. In this study, PEI(Polyetherimide) and PES (Polyethersulfone), whose glass transition temperatures is well above 200°C, were employed to improve thermal stability of Nylon66. Due to the huge differences on both the molecular structures and the polarities between the two polymers, significant phase separations were observed, and a compatibilizer is needed. In PA66/PEI system, we therefore first developed a long epoxy chain grafted PA66 compatiblizer, and tested its effect on the compatibility of the blend. It was found that the compatiblizer can shrink the sizes of the discrete phase, and also change the glass transition temperatures of both phases in the blend. In PA66/PES system, PES was modified with DGEBA epoxy resin as compatibilizer. It was found that the sizes of descret phase of the blend was also greatly reduced. Shifting on the glass transition temperatures of both phases were obvious. Both the thermal and mechanical properties of the blend has been improved. The reactive compatiblization could be largely enhanced by adding a small amount of Maleic Anhydride.

# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	III
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	X
壹、 緒論.....	1
1-1 研究背景與動機.....	1
1-2 研究目的.....	2
貳、 文獻回顧.....	4
2-1 尼龍 66 性質與特性.....	4
2-1-1 聚醯胺族簡介.....	4
2-1-2 尼龍 66 簡介.....	8
2-1-3 尼龍 66 的纖維性質.....	10
2-1-4 尼龍 66 的改質.....	11
2-2 聚醯醯亞胺(PEI)簡介.....	14
2-3 聚醯砜(PES)簡介.....	18
2-4 環氧樹脂(Epoxy)簡介.....	22
2-5 相容劑.....	26
2-5-1 相容劑簡介.....	26

2-5-2 尼龍 66 與環氧樹脂共聚物.....	29
參、 實驗方法.....	32
3-1 實驗藥品.....	32
3-2 實驗儀器.....	35
3-3 複合材料製備.....	35
3-4 材料熱壓成型條件.....	42
3-5 性質分析及操作條件.....	42
肆、 結果與討論 PA66/PEI 合膠.....	45
4-1 基材基本性質.....	45
4-1-1 基材之 DSC 熱分析.....	45
4-1-2 基材之 DMA 動態機械性質分析.....	50
4-1-3 基材之熱重性質分析.....	52
4-2 PA66/E1010 之相容劑製備.....	54
4-2-1 相容劑之塑譜儀混煉圖.....	55
4-2-2 相容劑的 DSC 分析.....	58
4-2-3 相容劑的 DMA 分析.....	62
4-2-4 相容劑的 FT-IR 分析.....	65
4-2-5 相容劑的交聯分析.....	67
4-2-6 相容劑的 TGA 分析.....	68

4-2-7 相容劑的微結構分析.....	70
4-3 PA66/PEI 合膠製備方法.....	73
4-4 直接混煉 Epoxy 的 PA66/PEI 合膠.....	76
4-4-1 直接混煉法之塑譜儀混煉圖.....	76
4-4-2 直接混煉合膠之 FT-IR 分析.....	78
4-4-3 直接混煉合膠 DSC 分析.....	80
4-4-4 直接混煉法 DMA 分析.....	84
4-4-5 直接混煉法 TGA 分析.....	87
4-4-6 直接混煉法 SEM 分析.....	90
4-5 添加 PA66/Epoxy 相容劑的 PA66/PEI 合膠.....	92
4-5-1 相容劑混煉合膠塑譜儀混煉圖.....	92
4-5-2 相容劑混煉合膠之 FT-IR 分析.....	95
4-5-3 相容劑混煉合膠 DSC 分析.....	98
4-5-4 相容劑混煉合膠 DMA 分析.....	101
4-5-5 相容劑混煉合膠 TGA 分析.....	104
4-5-6 相容劑混煉合膠 HDT 分析.....	107
4-5-7 相容劑混煉合膠之交聯分析.....	109
4-5-8 相容劑混煉合膠微觀結構分析.....	110
伍、 PA66/PES 合膠.....	114

5-1 PES 相容劑測試.....	114
5-1-1 PES 相容劑的塑譜儀混煉圖.....	114
5-1-2 PES 相容劑的 FT-IR 光譜分析.....	117
5-1-3 PES 相容劑 DSC 分析.....	119
5-1-4 PES 相容劑 DMA 分析.....	122
5-1-5 PES 相容劑 TGA 分析.....	125
5-1-6 PES 相容劑 SEM 分析.....	127
5-2 PA66/PES[60-40]合膠製備.....	130
5-2-1 PA66/PES 合膠的塑譜儀混煉圖.....	133
5-2-2 PA66/PES 合膠的 FT-IR 光譜分析.....	137
5-2-3 PA66/PES 合膠 DSC 分析.....	130
5-2-4 PA66/PES 合膠 DMA 分析.....	146
5-2-5 PA66/PES 合膠 TMA 分析.....	151
5-2-6 PA66/PES 合膠 TGA 分析.....	153
5-2-7 PA66/PES 合膠 HDT 分析.....	156
5-2-8 PA66/PES 合膠交聯分析.....	158
5-2-9 PA66/PES 合膠的微觀結構分析.....	160
5-3 PA66/PES[80-20]合膠製備.....	165
5-3-1 PA66/PES[80-20]合膠塑譜儀混煉圖.....	166



5-3-2 PA66/PES[80-20]合膠 DSC 分析.....	168
5-3-3 PA66/PES[80-20]合膠 DMA 分析.....	172
5-3-4 PA66/PES[80-20]合膠 TGA 分析.....	174
5-3-5 PA66/PES[80-20]合膠 SEM 分析.....	176
陸、 結論.....	179
柒、 參考文獻.....	181

## 表目錄

表 2-1 尼龍之種類.....	6
表 2-2 尼龍的性質表.....	7
表 3-1 PA66/E1010 混煉時間溫度表.....	37
表 3-2 直接混煉組時間溫度表.....	38
表 3-3 添加相容劑混煉組時間溫度表.....	39
表 4-1 基材之 DSC Tg 比較表.....	48
表 4-2 基材之 DSC 結晶分析.....	49
表 4-3 基材之 DMA 分析比較表.....	51
表 4-4 基材之 TGA 分析表.....	53
表 4-5 相容劑的升溫 DSC 整理表.....	56
表 4-6 相容劑的一次降溫 DSC 整理表.....	56
表 4-7 相容劑的 DMA 整理表.....	61
表 4-8 相容劑交聯分析表.....	64
表 4-9 直接混煉合膠 DSC 結晶分析.....	72
表 4-10 直接混煉合膠之 DMA 分析比較表.....	75
表 4-11 PA66/PEI 合膠之 TGA 分析結果.....	76
表 4-12 PA66/PEI/E1010/MA 的降溫 DSC 整理表.....	82
表 4-13 PA66/PEI/E1010/MA 的二次升溫 DSC 整理表.....	82

表 4-14 PA66/PEI 合膠之 DMA 分析比較.....	83
表 4-15 PA66/PEI 相容劑混煉合膠之 TGA 分析結果.....	86
表 4-16 PA66/PEI[60/40]相容劑混煉合膠分析表.....	91
表 5-1 PES 相容劑混煉時間溫度表.....	96
表 5-2 PES 相容劑 DSC 分析表.....	99
表 5-3 PES 相容劑 DMA 分析表.....	102
表 5-4 PES 相容劑 TGA 分析表.....	103
表 5-5 PA66/PES 合膠代號表.....	110
表 5-6 PA66/PES 合膠 DCS 整理表.....	114
表 5-7 PA66/PES 合膠 DMA 整理表.....	119
表 5-8 PA66/PES 合膠 TMA 整理表.....	122
表 5-9 PA66/PES 合膠 TGA 整理表.....	124
表 5-10 PA66/PES 合膠 HDT 整理表.....	126
表 5-11 PA66/PES 合膠交聯分析表.....	129
表 5-12 PA66/PES[80-20]合膠配方與代號表.....	135
表 5-13 PA66/PES[80-20]合膠的升溫 DSC 整理表.....	139
表 5-14 PA66/PES[80-20]合膠的一次降溫 DSC 整理表.....	139
表 5-16 PA66/PES[80-20]合膠 TGA 整理表.....	142

## 圖目錄

圖 2-1 尼龍 66 結構式.....	8
圖 2-2 聚醚醯亞胺分子結..圖.....	14
圖 2-4 PA66/PES 合膠 SEM 圖.....	21
圖 2-5 雙酚 A 型環氧樹脂結構與單體機能.....	25
圖 2-6 相容劑示意圖.....	27
圖 2-7 尼龍與環氧樹脂反應式.....	30
圖 2-8 尼龍/環氧樹脂[80/20] FT-IR 分析圖.....	31
圖 2-9 尼龍/環氧樹脂[20/80] FT-IR 分析圖.....	31
圖 3-1 塑譜儀轉子零件示意圖.....	37
圖 4-1 基材第一次升溫 DSC 圖.....	47
圖 4-2 基材第二次升溫 DSC 圖.....	47
圖 4-3 基材第一次降溫 DSC 圖.....	48
圖 4-4 相容劑的第一次升溫 DSC 曲線.....	57
圖 4-5 相容劑的一次降溫 DSC 曲線圖.....	57
圖 4-6 相容劑的第二次升溫 DSC 曲線.....	58
圖 4-9 相容劑 FT-IR 分析圖.....	63
圖 4-10 相容劑 FT-IR 分析圖(環氧基位置).....	63
圖 4-11 PA66 添加 30wt%E1010 的 SEM 圖.....	66

圖 4-12 PA66 添加 30wt%E1010 和 1phrMA 的 SEM 圖 .....	66
圖 4-13 PA66 添加 50wt%E1010 的 SEM 圖 .....	67
圖 4-14 PA66 添加 50wt%E1010 和 1phrMA 的 SEM 圖 .....	67
圖 4-15 直接混煉合膠的第一次升溫 DSC 曲線 .....	71
圖 4-16 直接混煉合膠的第一次降溫 DSC 曲線 .....	71
圖 4-18 直接混煉合膠的第二次升溫 DSC 曲線 .....	72
圖 4-19 直接混煉合膠的 DMA 損失模數圖 .....	74
圖 4-20 直接混煉合膠的 DMA 儲存模數圖 .....	74
圖 4-22 PA66/PEI[70-30]合膠 SEM 影像 .....	78
圖 4-23 PA66/PEI/E1010[70-30-20phr]SEM 圖 .....	79
圖 4-24 PA66/PEI/E1010/MA[70-30-20phr-1phr]SEM 圖 .....	79
圖 4-25 相容劑混煉合膠第一次降溫 DSC 圖 .....	81
圖 4-26 相容劑混煉合膠第二次升溫 DSC 圖 .....	81
圖 4-27 相容劑混煉合膠合膠之損失模數 .....	84
圖 4-28 相容劑混煉合膠合膠之儲存模數 .....	85
圖 4-29 PA66/PEI[60/40]相容劑混煉合膠之 TGA 分析 .....	87
圖 4-30 PA66/PEI[60/40]相容劑混煉合膠之 HDT 分析 .....	77
圖 4-31 PA66/PEI[60-40]合膠 SEM 影像 .....	93
圖 4-32 PA66/PEI/E1010/MA[60/40/5/0]合膠 SEM .....	93

圖 4-33 PA66/PEI/E1010/MA[60/40/5/1]合膠 SEM.....	94
圖 4-34 PA66/PEI/E1010/MA[60/40/10/0]合膠 SEM.....	94
圖 4-35 PA66/PEI/E1010/MA[60/40/10/1]合膠 SEM.....	95
圖 5-1 PES 相容劑 DSC 第一次升溫圖.....	98
圖 5-2 PES 相容劑 DSC 第二次升溫圖.....	98
圖 5-3 PES 相容劑 DSC 第一次降溫圖.....	99
圖 5-4 PES 相容劑 DMA 損失模數圖.....	101
圖 5-5 PES 相容劑 DMA 儲存模數圖.....	101
圖 5-6 PES 相容劑 TGA 分析.....	104
圖 5-7 PES+E1010[90-10]合膠 SEM 影像.....	106
圖 5-8 PES+828[90-10]合膠 SEM 影像.....	106
圖 5-9 PES+828[90-10]+MA 合膠 SEM 影像.....	107
圖 5-9 PA66/PES 合膠 DSC 降溫圖.....	115
圖 5-10 PA66/PES 合膠 DSC 二次升溫圖.....	116
圖 5-11 PA66/PES 合膠 DMA 儲存模數.....	120
圖 5-12 PA66/PES 合膠 DMA 損失模數.....	121
圖 5-13 PA66/PES 合膠 TMA 分析圖.....	123
圖 5-14 PA66/PES[60/40]合膠之 TGA 分析.....	125
圖 4-15 PA66/PES[60/40]合膠之 HDT 分析.....	127

圖 5-16 PA66/PES[60-40]合膠 SEM.....	131
圖 5-17 (PA66+2phr 828+MA)+(PES+MA)合膠 SEM.....	131
圖 5-18 (PES+2phr 828+MA)+PA66 合膠 SEM.....	132
圖 5-19 (PES+2phr 828+MA)+(PA66+MA)合膠 SEM.....	132
圖 5-20 (PES+5phr 828+MA)+PA66 合膠 SEM.....	133
圖 5-21(PES+5phr 828+2phrMA)+PA66 合膠 SEM.....	133
圖 5-22(PES+5phr 828+2phrMA)+(PA66+MA)合膠 SEM.....	134
圖 5-23 PA66/PES[80-20]合膠第一次升溫圖 .....	137
圖 5-23 PA66/PES[80-20]合膠第二次升溫圖 .....	137
圖 5-25 PA66/PES[80-20]合膠第一次降溫圖 .....	138
圖 5-26 PA66/PES[80-20]合膠儲存模數圖 .....	141
圖 5-27 PA66/PES[80-20]合膠損失模數圖 .....	141
圖 5-28 PA66/PES[80-20]合膠之 TGA 分析.....	143
圖 5-29 PA66/PES[80-20]的 SEM 圖.....	145
圖 5-30 (PES+5phr828+MA)+PA66 的 SEM 圖.....	145
圖 5-31 (PES+5phr828+MA)+(PA66+MA)的 SEM 圖.....	146

# 壹、緒論

## 1-1 研究背景與動機

塑膠產品自二十世紀出現後，對人類的影響越發重大，堪稱為石化工業最偉大的成就之一。因塑膠材料擁有各種優良的性能，且原料與加工成本比金屬、陶瓷等傳統材料低廉，故成為傳統材料之替代品；另一方面，隨著全球人口總數的增加，傳統材料也逐漸不堪其龐大的負荷量，亦助長了塑膠材料的普及。現今，高分子塑膠已被廣泛應用於人類的日常生活中。舉凡食衣住行、健康育樂等，均可窺其蹤跡。材料是隨著人類社會的變遷而不斷改良與多元化的智慧結晶，從古文明的石器、鐵器、銅器，走進至今天的高分子塑膠，亦是見證人類社會改革的表徵。

而隨著日新月異的科技與技術演變，傳統的高分子塑膠也漸漸的不敷現代科技的使用，不管在熱學或是力學等性質，都因應著使用上的需求而不斷地被提高。應運而生的就是工程塑膠與高分子複合材料技術。

工程塑膠(Engineering plastics)是指在二十世紀中期以後，隨著電子、通訊、汽車、航太以及國防等高科技工業的發展，在 PE、PP、PVC 等泛用塑膠的基礎之下，發展出的較新型的高分子塑膠材料。



工程塑膠一般而言是指在較寬的溫度範圍和較長期的使用時間中，能夠持續保持優良性能，並能承受機械應力道可以做為結構材料使用的塑膠材料[1]。因此，工程塑膠已經部分可以代替金屬作為結構性的材料。工程塑膠中最先提出來的是美國杜邦公司的卡洛斯(W.H. Carothers)於 1931 年發明尼龍 66，並於 1939 年商業化，堪稱為二十世紀百大科學發明之一。自尼龍 66 開發之後，許多的工程塑膠陸續被研究及商業。

雖然尼龍 66 具有各種優點，但是其長期使用溫度(RTI)較低，因此無法在高溫環境下持續使用；然而近年來因為電子產業對耐熱溫度的要求越來越高，使尼龍 66 無法適用，但是以高溫尼龍而言，一方面其價位較高，另一方面由於操作溫度甚高，造成製程上的困擾，對多數廠商而言，更需添購高溫設備，負擔更重，因此如何改良尼龍 66，使其能提高使用溫度，便成為業界的興趣與發展目標。

## 1-2 研究目的

本實驗之目的在於研究尼龍 66 與芳香族高溫型工程塑膠如聚醚醯亞胺(PEI)，聚醚砜(PES)之合金系統。並開發此兩系統適用之相容劑，以促進兩種不同高分子間的增容，同時藉由第二成分提高尼龍 66 的耐熱性質。

## 貳、文獻回顧

### 2-1 尼龍 66 性質與特性

#### 2-1-1 聚醯胺族簡介

1928 年美國杜邦(Du Pont)公司成立了基礎化學研究所，並由卡羅瑟斯(Wallace H. Carothers,1896~1937)博士受聘擔任該所有機化學部的負責人。他主持了一系列用聚合方法獲得高分子量物質的研究。1935 年以己二酸與己二胺為原料製得聚合物，由於這兩個組分中均含有 6 個碳原子，當時稱為聚合物 66。他又將這一聚合物熔融後經注射針壓出，在張力下拉伸稱為纖維。這種纖維即聚醯胺 66 纖維，1939 年實現工業化後定名為尼龍 (Nylon)，是最早實現工業化的合成纖維品種；自此，許多的工程塑膠也陸續被研究及商業化[2]。

聚醯胺類（即俗稱尼龍）為目前使用數量最多，種類最多的工程塑膠材料。他是五大泛用工程塑膠材料之一（五大泛用工程塑膠指 PA 聚醯胺、PC 聚碳酸脂、POM 聚甲醛、聚脂類（主要為 PBT）及 PPO 聚苯醚）。常用的尼龍材料有—尼龍 6，尼龍 66，尼龍 46，尼龍 11，尼龍 12，尼龍 6T，尼龍 9T，尼龍 610 等超過二十幾種尼龍，具代表性者如下表 2-1 所示。其中以尼龍 66 和尼龍 6 為最大量，約占總產量的 80%強，尼龍 11 和尼龍 12 用量次之。而約 80%的尼龍用

作人造纖維，20%或每年 120 萬噸（2004 年）用作塑膠。作為人造纖維用尼龍的分子量約在 15,000~18,000，而用作塑膠或工業用纖維（例如輪胎簾布）的則在 40,000 以上，尼龍 6、66、11 和 12 的性質如表 2-2 所示[3]。但是因為電子產業對耐熱溫度的要求越來越高，所以近年來高溫尼龍的用料量逐年持續增加。所謂高溫尼龍，計有尼龍 46 和聚對苯芳香族尼龍(尼龍 6T，尼龍 9T，MXD 尼龍)等。

聚醯胺類之原始合成法，計有：

1. 縮合聚合型：尼龍 66、尼龍 62、尼龍 69、尼龍 610 及其改質型
2. 開環聚合型：尼龍 4、尼龍 6、尼龍 7、尼龍 9、尼龍 11
3. 其他型：非結晶性尼龍、雜環耐熱聚醯胺及亞胺、芳香族尼龍、聚合脂肪酸聚醯胺、胺基酸樹脂等

由於聚醯胺具有無毒、質輕、優良的機械強度、耐磨性及良好的耐腐蝕性，因此廣泛應用於代替銅等金屬在機械、化工、儀表、汽車等工業中製造軸承、齒輪、泵葉及其他零件。聚醯胺熔融紡成絲後有很高的強度，主要做合成纖維並可作為醫用縫線。

表 2-1 尼龍之種類[2]

名稱	原料	備註
尼龍 66	己二胺和己二酸	為纖維和模塑之原料
尼龍 6/10	己撐二胺和癸二酸	為刷子毛之原料
尼龍 6	己內醯胺	為纖維和模塑之原料
尼龍 11	11-氨基十一酸	為纖維和模塑之原料
尼龍 12	12-氨基十二酸	為纖維和模塑之原料
尼龍 4	吡咯烷酮(pyrolidone)	
尼龍 7	7-氨基庚酸脂	UCC 所開發
尼龍 8	辛內醯胺(caprylactam)	為德國所開發
尼龍 9	9-氨基壬酸	
聚草醯胺	草酸和二胺類	由英人所開發
HT-1	m-苯二胺和異鈦酸	杜邦公司開發為耐高溫纖維之原料

表 2-2 尼龍的性質表[3]

	尼龍 6	尼龍 66	尼龍 11	尼龍 12
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.13	1.14	1.04	1.02
MKP 斷裂伸長率(%)	76	80	38	46
楊氏係數(MKP)	50~100	80~100	300	200
衝擊強度(J/M)	2800	3000	1400	1400
熱變形溫度(°C)	53	30~50	95	100
飽和吸水率(wt%)	160~180	200	150	140
	9.5	8	2	1.8

## 2-1-2 尼龍 66 簡介

圖 2-1 為尼龍 66 結構式。這種聚合體為直線型，分子量在 10000 以上，其結晶構造有  $\alpha$  型與  $\beta$  型。 $\alpha$  型指其分子間是以氫鍵固定著，並形成平板形狀(sheet)，這些平板再堆成三斜晶形的晶細胞，形成彎曲的長鏈。近來有更多的證據顯示：順向的 nylon-66 具有兩種結晶型態，即延伸鏈(extended chain)與摺疊鏈(folded chain)[2]。

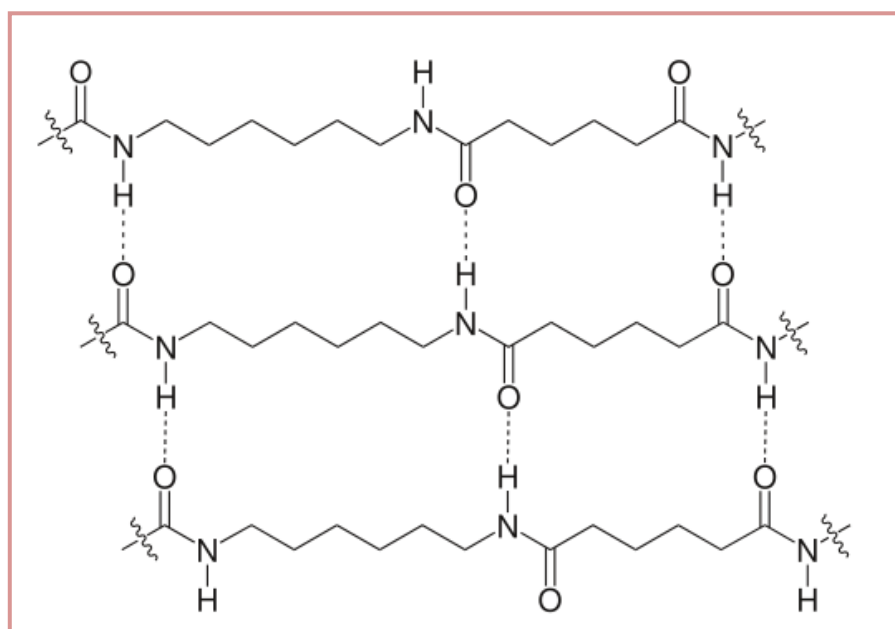
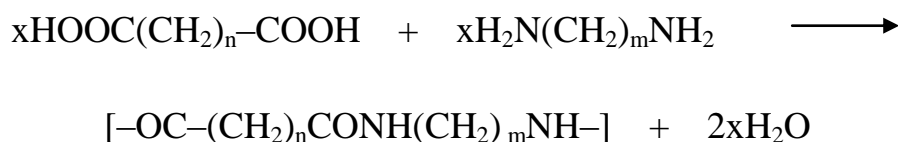


圖 2-1 尼龍 66 結構式

尼龍 66 因為分子具有高度對稱性，又具有能形成強大氫鍵的醯胺基，因此為半結晶性高分子，其結晶度可達約 40%。而其特性也受此結晶行為影響，玻璃轉移溫度約為  $65^{\circ}\text{C}$ ，融熔溫度可達約  $260^{\circ}\text{C} \sim 262^{\circ}\text{C}$ ，此值依測定方法不同而略有差異。其他優點包括耐磨耗，具自滑性，耐酸鹼，耐油污，耐腐蝕，耐高溫(熱變形溫度 HDT 可達 200

°C)，耐低溫；同時抗潛變，有極佳韌性，機械強度亦高；在電子產業應用上則有高的抗絕緣強度，低的氧氣透過率，以及滿足 UL94 V-2 的自熄性。缺點則主要是吸水性高(吸水率約為 1.3%)，因而機械強度與電氣性質都受吸濕影響；此外較易氧化，容易變黃，且耐酸性較差。

生產尼龍 66 之聚合法，其為二元酸與二元胺之縮和聚合。醯胺鏈從氨基組和羧酸的縮合反應生產，並同時脫去水分子聚合而成，如下所示。



將混合物熱融化行聚縮合，或在溶劑中形成尼龍鹽再行聚縮合，即可生成尼龍 66。



### 2-1-3 尼龍 66 的纖維性質

在乾濕狀態下，尼龍碎片能熔融，藉延伸而紡成長絲。於約 260°C 經熔融紡絲後，急冷、延伸，則分子配列整齊化，其彈性與強度將增大許多。延伸主要是增加分子排列的順向性和晶化度。此纖維具有頗高的強度，其強度的大小是其分子量的大小及製備的條件之不同，所產生纖維的定向性、強度也不同。範圍在 3.0g/d 到 10g/d 之間，回覆性良好（可回復到 5% 的延伸度）。強度和延伸度的大小依其分子量、純度、紡絲和牽伸條件而異。

尼龍 66 在常溫下不受水的影響，但在 150°C 的水中且有壓力之下將完全水解。如有鹼液存在時，則解聚作用將加速進行，礦物鹼的稀液浴中也能使之水解。在鹽酸中，纖維的強度將立即消失，其原因是由於在濃鹽酸中溶解所致。氧化劑如過氧化氫、次氯酸鹽、過錳酸鉀等，均能損傷纖維。

尼龍 66 也會因氧化而劣化，尤其對光氧化(photooxidation)，以 3000Å 之波長最為敏感。氧化的結果將使強度、伸長率減低，並使纖維脆化，回溯率降低。

#### 2-1-4 尼龍 66 的改質

尼龍 66 較尼龍 6 之熱穩定性為差，在 300°C 的蒸氣下置放 14 個小時即開始膠化(gel)，故也有如耐熱性不足、強度下降等缺點。

尼龍中可加入 10~40% 的玻璃纖維，再加入玻璃纖維之後，其強度可增加 50~300%，強度模數增加 200~400%；熱變形溫度和可使用最高溫度提高約 50°C；吸水率和收縮率也依加入纖維的量而相對減少。

此外，在應用上也有許多改質法，在化學改質方面，交聯和共聚合(crosslinking and copolymerization)使尼龍 66 之胺基和甲醛起交聯反應[4]。交聯後，纖維仍保有良好的可染性、強度和回復性、交聯的應力緩和(stress relaxation)效果。

尼龍 66 也可與雙異氰酸鹽(diisocyanates)和雙氯酸(diacid chlorides)起交聯反應，而使其物性發生改變[5]。另以異氰酸鹽結合的矽氧烷(siloxanes)能同時改善撕裂強度、耐磨性和抗水性。

另外接枝也可以改善尼龍各項性質，如增加其親水性和增加熔點等。如尼龍 66 和環氧乙烯反應生成乙二醇之衍生物時，除可保有尼龍之溶性和高熔融的性能外，可增加具可撓性與親水性[6]。

另為了增加尼龍的熔點，可用馬來酸(maleic acid)和丙烯酸(acrylic acid)接枝，可增加熔點。接枝可用過氧化氫當引發劑，或用

水溶性的甲醛次硫酸鹽(formaldehyde sulfoxylate salt)[7-8]。

另外，高分子合膠(Polymer Blend)亦是常用的改質技術，且易於實施[9]。其優點是只要應用現有設備，幾乎在無須添加固定成本的情形下即能提高材料性質。作為歷史悠久的高分子材料，尼龍 66 的合膠研究也有諸多的文獻報導。傳統上對於尼龍 66 合膠的研究，多集中在一些較低溫高分子的應用上。如 Nylon-66/ABS 合膠[10-16]，多是利用衝擊強度較佳的 ABS 補足尼龍的性質，在此系統中尼龍為連續相而 ABS 為分散相，並使用相容劑如甲基丙烯酸縮水甘油酯/甲基丙烯酸甲酯(glycidyl methacrylate/methyl methacrylate)(GMA / MMA)[10, 12]、nylon 6 (PA)/styrene-acrylonitrile (SAN)[11]、styrene-acrylonitrile-maleic anhydride copolymer (SANMA)[14]等增加兩相之相容性。另外也有文獻指出，以玻璃纖維(SGF)增強的 ABS，與尼龍混煉之後，可有效增加複合材料的韌性[15-16]。

而在 Nylon-66/PS 的合金系統中，styrene-maleic anhydride (SMA) 與 styrene glycidyl methacrylate (SG)，這兩種可與尼龍 66 反應形成共聚物，降低介面張力並增容，是 Nylon-66/PS 系統的有效相容劑[17]。另外也有關於 Nylon-66/PC 合膠的文獻[18-20]，利用尼龍添加進 PC 中，提昇其韌性，並運用雙酚 A 型環氧樹脂作為相容劑，增加兩相之相容性質。其他如 Nylon-66/PP[21-24]合膠，Nylon66/PVC[25]合膠

等，也均有文獻的紀載與報導。至於和超高溫型的工程塑膠之間，則因分子型態相差較大，少有成功的例子[26-27]。

本實驗所製備之 Nylon-66/PEI 與 Nylon-66/PES 合膠，在文獻上則鮮少有其相關資料。並因這兩者在分子結構與性質上的差異，使得兩相行為的相容性並不好，進而影響到合膠的其餘性質。我們分別製備了 Nylon-66 接枝環氧樹脂的合膠，作為 Nylon/PEI 系統的相容劑，與 PES 混摻環氧樹脂的合膠作為 Nylon/PES 系統的相容劑。

## 2-2 聚醚醯亞胺(PEI)簡介

聚醚醯亞胺(Polyetherimide, PEI)是一種非結晶性、外觀呈現透明琥珀色（透明深黃色）的超級工程塑膠，是 1972 年由美國 GE 公司開始研究開發。聚醚醯亞胺可廣泛應用耐高溫端子，IC 底座、照明設備、FPCB（軟性線路板）、液體輸送設備、飛機內部零件、醫療設備和家用電器等。圖 2-2 為 PEI 的分子結構圖。

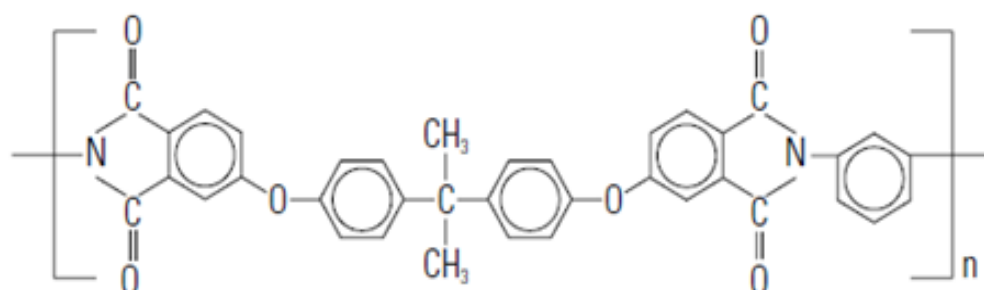


圖 2-2 聚醚醯亞胺分子結構圖

聚醚醯亞胺的特點包括下列幾個項目：耐高溫（HDT 超過 200 °C，UL 連續應用溫度超過 170°C）、優異的阻燃性（氧指數大於 4.7，低發煙量）、傑出的電氣性能（在寬廣的頻率和溫度範圍中有穩定的介電常數和介電損耗及極高的介電強度）、極佳的耐化學品和耐輻射性能，以及透明性。PEI 的密度為 1.28~1.42g/cm<sup>3</sup>，玻璃化溫度可達 215°C，熱變形溫度約 198~208°C，且可在 160~180°C 下長期使用，允許間歇最高使用溫度為 200°C。

因為聚醚醯亞胺具有優秀的綜合平衡性能，目前被廣泛運用於電機、電子和航空等工業部門，且也被用作製備傳統產品與生活用品的金屬替代材料。

在電器、電子工業部門，聚醚醯亞胺材料製造的零部件獲得了卓越且有成效的應用，包括高強度和尺寸穩定的連接件、普通和微型繼電器外殼、電路板、線圈、軟性電路、反射鏡、高精度密光纖元件。此外值得注意的是，用它取代金屬製造光纖連接器，可使元件結構最佳化，簡化其製造和裝配步驟，保持更精確的尺寸，從而保證最終產品的成本降低約 40%。

利用其優良的機械特性、耐熱特性和耐化學藥品特性，PEI 也被用於航空與汽車領域，如用以製造飛機的各種零部件（如舷窗、機頭部部件）、汽車內部的高溫連接件、高功率的車燈和指示燈等等。此外，PEI 耐水解性優良，因此也被用作醫療外科手術器械的手柄、托盤、夾具、假肢、醫用燈反射鏡和牙科用具。於食品工業中，也用作產品包裝和微波爐的托盤。

PEI 兼具優良的高溫機械性能和耐磨性，故也是優良的塗層和成膜材料，能形成適用於電子工業的塗層和薄膜，並可用於製造孔徑  $< 0.1\mu\text{m}$ 、具有高滲透性的微孔隔膜。還可用作耐高溫膠粘劑和高強度纖維等。

而 PEI 在合膠的共混複合材料的研究上，多著重於與芳香族高分子的共混合金，因其 PEI 分子結構也大多是由苯環所構成，與其他的芳香族高分子有一定的相容性。如 2000 年，S. D. Mikhailenko 等人 [28] 將微量(5wt%)的 PEI 使用溶劑法與 sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) 共混，製備 SPEEK/PEI 合膠，並將成品運用於薄膜上，研究指明 PEI 呈現球狀粒徑分佈於 SPEEK 基體中，同時也有部份溶於 SPEEK 中，從而降低合膠之膨脹係數，並利用 PEI 各項良好的性質，提昇合膠的耐用度。

1995 年，M.C. Chen 等人 [29] 將 PEI 合膠添加進 Epoxy(型號為 Epikote 828) 中，並利用固化劑 DEAPA 製備成 Epoxy/PEI 合膠。研究指出，PEI 可在無須犧牲熱性質的前提之下，有效增韌 Epoxy 且提昇合膠其餘性質，PEI 所佔的重量比例為 15wt% 與 20wt%。

2004 年，L.Q Shen 等人 [30]，先將 PEI 溶於二氯甲烷 (1,2-dichloroethane) 中並以 chlorosulfonic acid (CSA) 磺化，製成親水性與離子交換量(ion-exchange capacity (IEC))較好的 SPEI，但同時在韌性與熱性質上會有所下降，故將 SPEI 再與 PEI 合膠混煉，製備為 SPEI/PEI 合膠。並將此複合材料運用於薄膜，研究指出該薄膜擁有良好的親水性與選擇性，在韌性上也有不錯的表現。

而 PEI 與聚醯胺類的共混合膠則鮮見於文獻中。且因 PEI 的操作溫度約 300 度左右，而尼龍在高溫有著容易氧化的問題，增加了 PEI 與尼龍之間反應系統的難度。



### 2-3 聚醚砵(PES)簡介

聚醚砵 (Polyethersulfone, PES) 是英國 ICI 公司在 1972 年開發的一種綜合性能優異的熱塑性高分子材料，是得到應用的為數不多的工程塑膠之一。它具有優良的耐熱性能、物理機械性能、絕緣性能等，特別是具有可以在高溫下連續使用和溫度急劇變化的環境中仍能保持性能穩定等突出優點，在許多領域已經得到廣泛應用。下圖為聚醚砵的分子結構式。

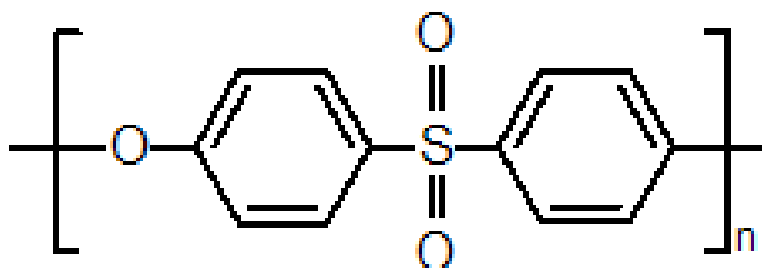


圖 2-3 聚醚砵分子結構式

聚醚砵是一種非結晶性、通常外觀呈現淡黃色至灰褐色之間的高分子材料。密度約 1.37~1.51 g/cm<sup>3</sup>，玻璃轉移溫度約 220°C，他可在 180~200°C 的溫度下長期使用，且耐用度良好，在 180°C 下可連續使用達 20 年，熱變形溫度約 200~220°C，耐燃性好，即使燃燒也不發煙。耐蠕變性好，在 150 °C 和 20MPa 壓力下的應變只有 2.55%。

利用 PES 的可耐焊錫性、尺寸穩定性好、耐各種清洗劑、可鑲嵌金屬件、與環氧樹脂粘結性好等優點，作為 H 級絕緣材料用於電子、電器領域。已經開發的主要製品有線圈骨架，電位計的外殼和底座，吹髮器零件，印刷線路板、按鈕式開關、可控硅的絕緣體，電動工具馬達的絕緣體、打印機、送風機、繼電器等的線圈骨架、DIP 開關，各類接插件等。還可以採用擠出成型法製成不同厚度的薄膜用於各種電子設備和電器產品。

而在 PES 合膠研究方面，多是著重於 PES 優良的工程塑膠性能，而被用來提昇其餘高分子的機械與熱學性質。另外也因 PES 的結構屬芳香族高分子，與其餘芳香族高分子有一定的相容性，故 PES 合膠研究也多著重於其上。如 1989 年，Zhongwen Wu 等人[31]將芳香族高分子聚醚醚酮（polyetheretherketone，PEEK）與 PES，使用溶劑法共混，製備合膠。其研究結果發現該系統會產生一嵌段共聚物的結構，並在高溫時可觀察到有相分離的現象；而合膠中 PEEK 的  $T_g$  被提高，且同時 PES 的  $T_g$  下降；另外 PEEK 的  $T_m$  也有所下降，顯示合膠行為影響到其結晶情況，表示該系統為部份可溶，兩相並有一定的相容性。

1995 年，Bong Sup Kim 等人[32]利用末端基接枝上 Amine chain 的 PES(PES-NH<sub>2</sub>)，與 triglycidyl p-aminophenol(Epoxy)共混，製備

Epoxy/PES 合膠。研究並顯示藉由結構尾端的胺基反應，可與 Epoxy 形成一嵌段共聚物，並大幅縮減分散相粒徑。當使用反應過的 PES 共混時，分散相非常微小，只有約 20nm；而使用未反應的 PES 混煉時，分散相粒徑則增加至 20nm~1 $\mu$ m。作者並指出，PES 與環氧樹脂應屬一部份相容的系統，然利用特殊的 PES 作末端基反應，可有效增容使該結構之相容性更佳。

而關於 PES 與醯胺族的共混合膠，則因兩者的結構差異性與操作溫度差別很大而鮮見於文獻。1996 年，Wensheng Bu 等人[33]則直接指出 Nylon 66 與 PES 合膠結構是一個不相容的系統，他們並分別調整不同的混煉比例與混煉時間，製備 PA66/PES 合膠。取出樣品後，先行將尼龍利用溶劑洗掉，保留 PES 相，並拍攝電子顯微鏡照片。圖 2-4 為他們的研究結果，左邊的列表表示混煉的時間，下方的數字為 PES 在合膠中添加的重量比例，由圖中我們可明顯看出，PES 相的粒徑與混煉的時間有直接關係。當各個比例的 PES 混煉時間為 2 分鐘時，可明顯看出因為時間不足所導致的混煉不均勻，PES 相粒徑在大小與形狀上面都不統一。而在混煉時間為 10 分鐘時，添加量 50wt% 組可看出較為均一的粒徑分佈，大部分是圓形，少部份可看出為稍微被拉長的橢圓形；而在添加量為 55wt% 的組別，可以看出粒徑明顯被拉長，由球形轉變為棒狀型；在 57.5wt% 時，PES 則由分散相

轉變為連續相。推測粒徑的形變與混煉的時間長短和添加量有直接關係

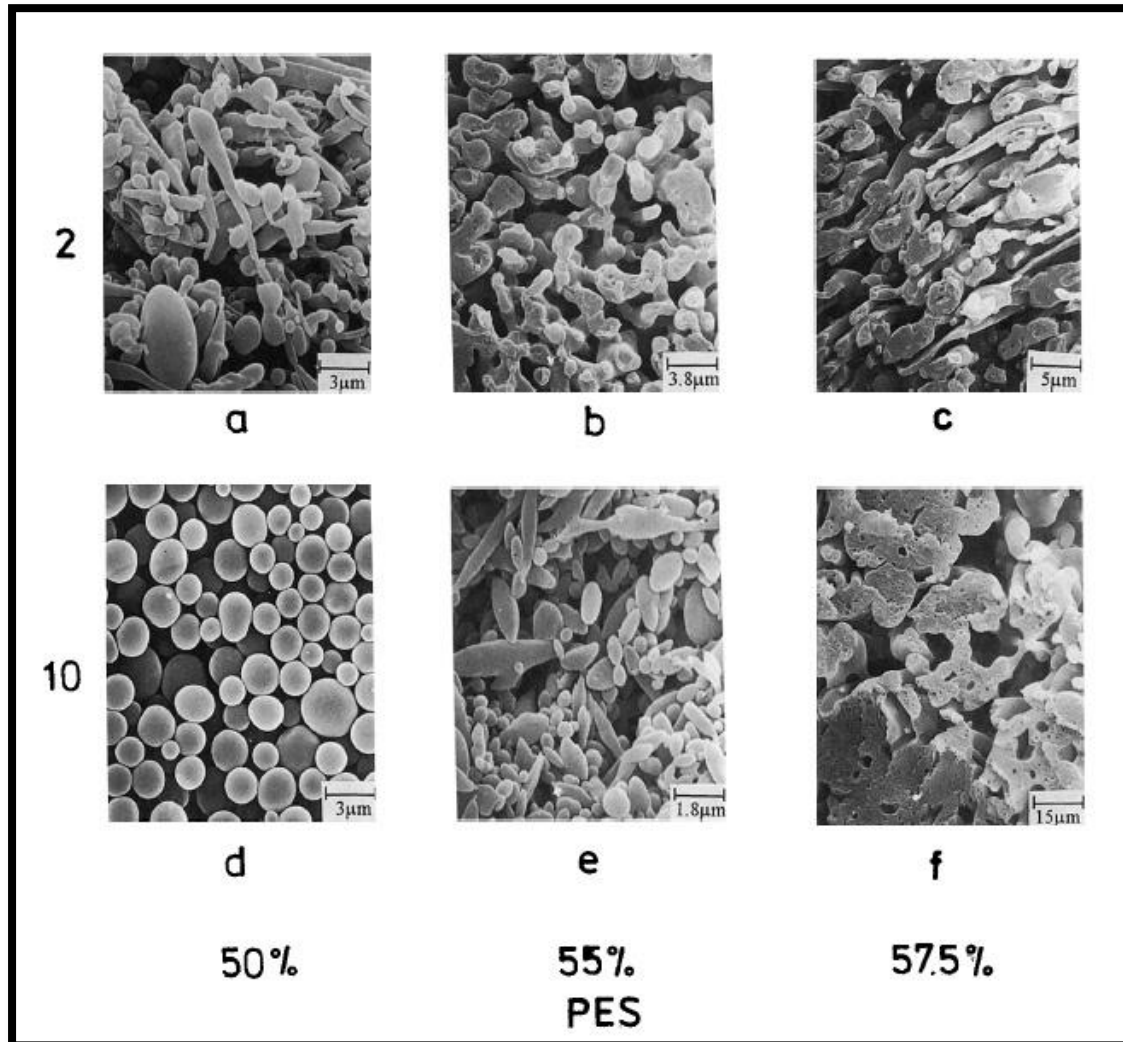


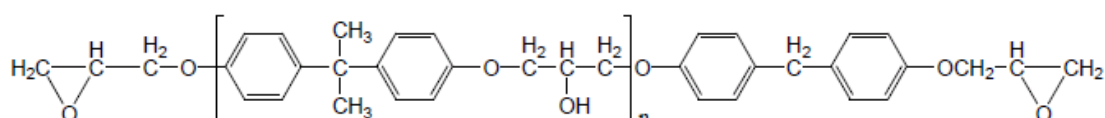
圖 2-4 PA66/PES 合膠 SEM 圖，左邊的列表代表混煉的時間(min)，下方代表 PES 的添加重量比例

## 2-4 環氧樹脂(Epoxy)簡介

環氧樹脂主要是由一個氧原子與兩個碳原子形成環狀化合物的高分子樹脂，最早由瑞士的 Pierre Castan 和美國的 Sylvan Greenlesse 共同提出，直接將環氧氯丙烷(epichloro hydrin)與雙酚 A (bisphenol-A)反應，得到環氧樹脂。環氧樹脂具有良好的耐化學性質、接著性、吸濕性、電絕緣性、粘結性、容易製備與價格低等特性，以直接或間接使用的形式滲透到日常生活用品與高新技術領域，例如：飛機、航天器中的複合材料、大型積體電路的封裝材料、發電機的絕緣材料、機械土木建築用的膠粘劑、汽車底漆、面漆、食品罐頭內壁塗層和金屬抗蝕電泳塗裝等。

環氧樹脂的特點主要為分子鏈上具有環氧基，生成的環氧基的方法與原料不同，使得環氧樹脂種類眾多。環氧樹脂的合成方法主要有兩種，一種是將以含有羥基、縮酸基與氨基等活潑氫的化合物，與含有環氧基團的化合物反應；另一種是將含有烯鍵的化合物經過氧化形成環氧基團。第一種合成的環氧樹脂可分為五大類：

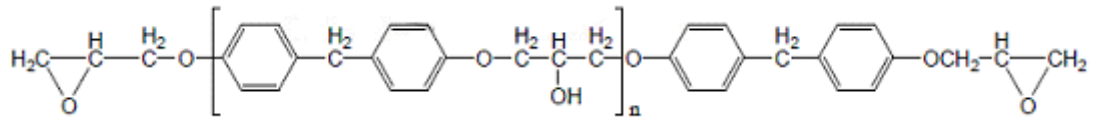
一、 雙酚 A 型環氧樹脂(Diglycidyl Ether of Bisphenol-A, DGEBA, BPA)



可分為液態與固態，n 值 0~0.8 為液體，若混合其他環氧樹脂與

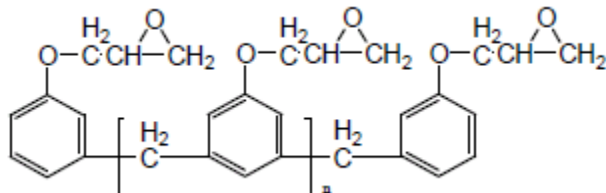
奈米粒子可增強機械與耐熱性質。

二、 雙酚 F 型環氧樹脂(Diglycidyl Ether of Bisphenol-F, DGEBF, BPF)

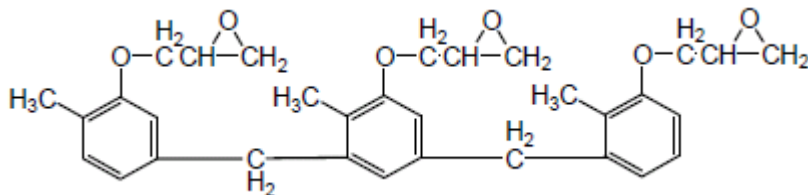


當 n 值為 0.1 左右時為液體，最大特徵為低黏度。當 n 值為 2~4 的固體環氧樹脂，機械性質與加工性較佳。

三、 Phenol Novolac 型環氧樹脂

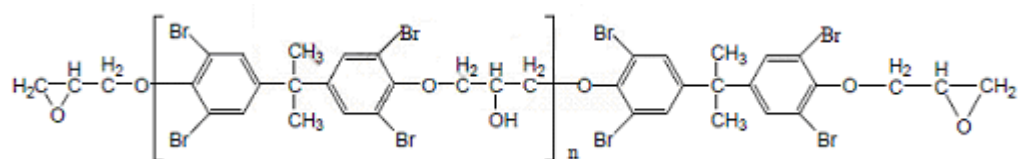


四、 Cresol Novolac 型環氧樹脂



Novolac 型環氧樹脂具有 Phenol Novolac 型與 Cresol Novolac 型兩種形式。這類型環氧樹脂是多官能基環氧樹脂，硬化後架橋密度高，具有高耐熱與耐藥性，缺點過於硬脆。

五、 溴化環氧樹脂



溴化環氧樹脂主要可分為(1)四溴化 BPA 型(2)溴化 Phenol Novolac 型(3)溴化環氧樹脂改質型。而大部分的溴化環氧樹脂都以四溴化 BPA 型(TBBPA)為原料，因為其具有較高的耐熱性。

第二種含有烯鍵的化合物合成的環氧樹脂種類也不少，大多是具有脂環結構的環氧化合物，如 3,4 環氧環己烷縮酸-3,4-環氧環己基甲酯、二氧化乙烯基環己烯等，這類型環氧樹脂的黏度偏低，耐溫性能及耐光性能較好，但是生產成本高，使用量較少。

目前使用最廣泛的環氧樹脂為雙酚 A 型(BPA)環氧樹脂，圖 2-9 為雙酚 A 型環氧樹脂結構與單體機能。合成雙酚 A 型環氧樹脂的反應條件不同，可得到不同 n 值的環氧樹脂，n 值小的環氧樹脂分子量小，環氧當量小，環氧值(每 100 克樹脂所含的環氧基數)大，為黏稠的液態，當 n 值增加，黏度也增加，進而得到固態的環氧樹脂，分子量較大，交聯度較小，柔韌性較好，但高溫性能較差。液態的雙酚 A 型環氧樹脂利於工業上加工，廣泛應用於黏著劑、塗料、電子材料等用途。搭配不同類型硬化劑如酸酐、一級胺與二級胺等進行硬化反應，得到不同性質的固化環氧樹脂，而有多樣化的應用。因此環氧樹脂具有以下特性：

- 一、 容易硬化：隨著硬化劑不同，硬化溫度約在 5°C~150°C 之間。
- 二、 低體積收縮率：因為環氧樹脂的重排性很小，在硬化過程的

體積收縮率約只有 3% 遠低於一般樹脂的 10%，可以運用在對於尺寸精密度要求較高的用途上。

三、 高接著性：經過硬化後的環氧樹脂，產生含有極性的氫氧基與醚基，提高環氧樹脂的接著性。

四、 良好的絕緣性質：經過硬化後的環氧樹脂鏈上有雙鍵結構的極性官能基，因為雙鍵的共振能有效吸收外來電子，進而阻止電子傳送，而有良好的絕緣性質。

五、 良好的機械性質：硬化時架橋密度高，低收縮率也能減少應力的產生，而有良好的機械性質。

六、 高抗化性：經過硬化後的環氧樹脂氧原子上的電子對會產生共振，形成抗酸鹼的特性。

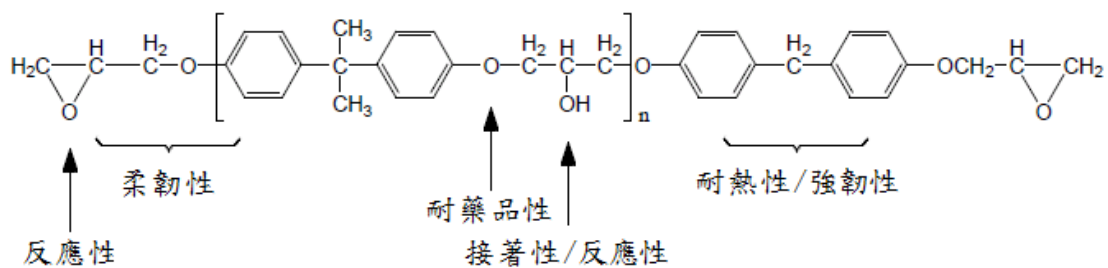


圖 2-5 雙酚 A 型環氧樹脂結構與單體機能



## 2-5 相容劑

### 2-5-1 相容劑簡介

相容劑是近年發展起來的一種新型功能塑料助劑，又稱為增容劑、高分子偶聯劑。相容劑是為了改善高分子在共混時相容性不好的缺點，借助於相容劑與高分子的分子間作用力，降低介面張力，促使不相容的兩種高分子結合，降低分散相的凝聚，增加兩種高分子間的相容性，使兩種高分子間的黏結力增大，形成穩定的共混結構

圖 2-5 為高分子型相容劑的結構與兩種高分子間的作用方式。圖中的共聚物即為相容劑，分散在分子 A 相與分子 B 相間。將相容劑共聚物分為 A 區黑色圈圈與 B 區白色圈圈兩區塊，A 區可以是分子 A 相的單體或寡聚體，也可以是與分子 A 相相容的化合物，增加 A 區與分子 A 相間的吸引作用力(attraction interaction)；相同原理，B 區可以是分子 B 相的單體或寡聚體，也可以是與分子 B 相相容的化合物，增加 B 區與分子 B 相間的吸引作用力。因此相容劑的結構可以為接枝共聚物(graft copolymer)、兩嵌段共聚物(diblock copolymer)與三嵌段共聚物(triblock copolymer)。

市面上常見的相容劑：PE-g-ST、PP-g-ST、ABS-g-MAH、PE-g-MAH、PP-g-MAH 等，增加塑料間的相容性，可以添加在 PA6/ABS、PC/PET、PC/ABS、PS/PBT 等合金材料中，得到性能好的共混性材料。在相容性差的塑料合金材料中添加相容劑，可以調整合金材料的性質，滿足在各領域如電子、家電電器、機械零件、汽車零件、休閒運動器材、電動玩具、電器外殼等等的需求，提供更優異的材料與更便利完善的產品。

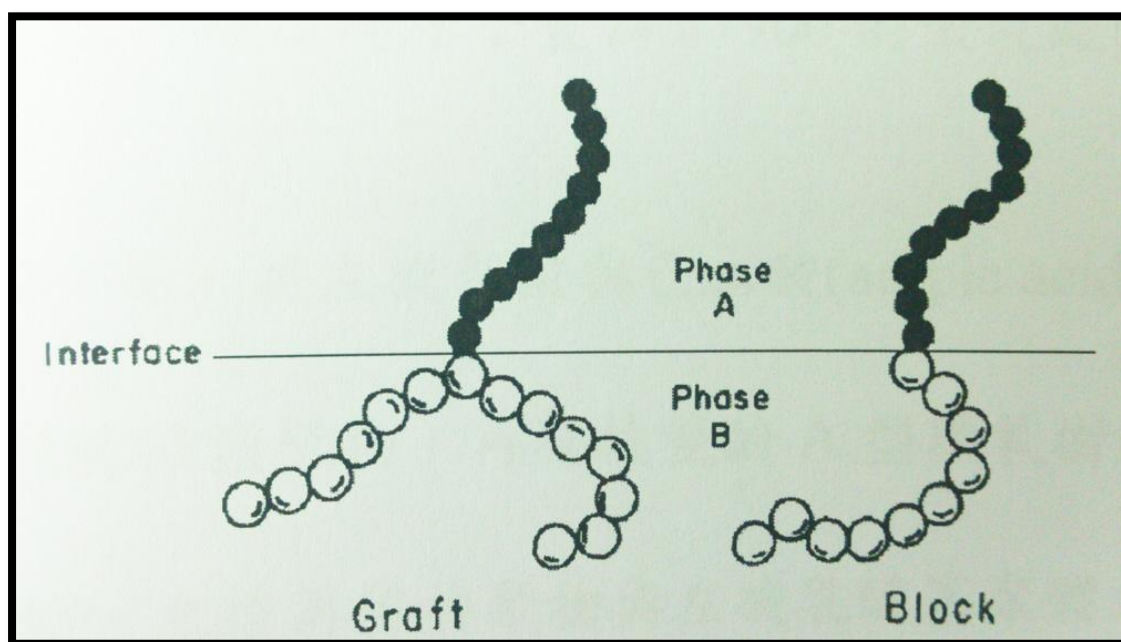


圖 2-6 相容劑示意圖

相容劑的應用也有許多文獻的發表，如 2004 年，Tjong 等人使用雙酚 A 型環氧樹脂為相容劑在尼龍與 PC 的合膠系統中，提高了 tensile modulus 與 elongation at break 性質，認為在這樣的混摻系統中有嵌段共聚物的產生，因此添加 1phr 比 0.5phr 效果來的好[34]。

而在尼龍與 ABS 的合金系統中，甲基丙烯酸縮水甘油酯/甲基丙烯酸甲酯 (GMA / MMA)[10, 12]、nylon 6 (PA)/styrene-acrylonitrile (SAN)[11]、styrene-acrylonitrile-maleic anhydride copolymer (SANMA)[14]等，也都是被使用的相容劑，並證實可藉由加入相容劑的作用以降低界面張力，使兩相相容性更佳，尼龍可以更好的增韌 ABS。

至於尼龍與 PS 的合金系統中，styrene-maleic anhydride (SMA) 與 styrene glycidyl methacrylate (SG)，這兩種可與尼龍 66 反應形成共聚物，降低界面張力並增容，是 Nylon-66/PS 系統的有效相容劑[17]。

而在 PEI 的合膠研究中，也被證實在 sulfonated polystyrene (SPS) 與 PEI 的合膠系統裡，加入 thermotropic liquid crystalline polymer (LCP) 當作相容劑，形成 LCP/SPS/PEI 的三元結構，可以明顯的加強拉伸強度與彈性係數[35]。

PES 的合膠相容劑系統也有文獻做出討論。1997 年，Tae Oan Ahn 等人[36]利用末端基接枝上氯的 PES(PES-Cl)，利用陰離子聚合法而合成 Nylon 6-polyethersulfone (PES)-nylon 6 嵌段共聚物，研究並指出在 PA6/PES 系統中加入該相容劑，可以分散相粒徑大幅減少，並改善拉伸強度與耐熱性。

## 2-5-2 尼龍 66 與環氧樹脂共聚物

本實驗以尼龍接枝上環氧樹脂共聚物，作為 PA66/PEI 合膠系統之相容劑。借助此相容劑與高分子之分子間作用力，降低介面張力，改善兩相行為。

在文獻資料中，低分子量的醇溶尼龍(alcohol soluble nylon)與雙酚 A 型環氧樹脂的合膠，被來拿作為航太業的結構黏著劑(structural adhesive)已經被廣泛的研究[37-39]。1964 年，Gorton 等人的團隊發現了環氧基(epoxy rings)可以跟尼龍的醯胺鍵(amide hydrogens)發生反應，進而形成網狀交聯(crosslinking networks)[40]，顯示了尼龍系統與環氧樹脂系統的反應性。

1980 年，王詠雲等人[41]，將醇溶尼龍(alcohol soluble nylon)與代號 Epon 828 型低分子量環氧樹脂，一併溶於乙醇中並固化合膠，經由熱分析與動態分析顯示，當合膠中環氧樹脂重量比例高於 10wt% 時，該合膠系統存在三相：Crystalline nylon phase、Crosslinked nylon-epoxy resin phase 與 Crosslinked epoxy resin phase，此外，亦有未反應完成的尼龍鏈(unreacted nylon chains)分佈於前兩相之中。

1997 年，Zhikai Zhong 等人[42]，將醇溶尼龍與雙酚 A 型環氧樹脂 DGEBA，一起溶於乙醇中，並固化合膠。接著以 FT-IR 鑑定合膠的反應程度，下圖為反應式。

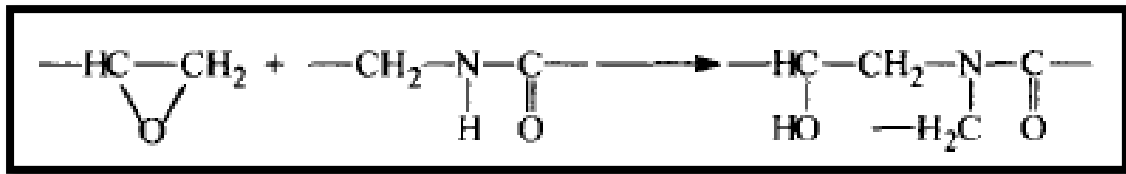


圖 2-7 尼龍與環氧樹脂反應式

藉由尼龍的醯胺基對環氧基進行親核性攻擊，進而將環氧樹脂接枝上尼龍，形成接枝型共聚物。而由圖 2-8 與圖 2-9，顯示了兩種不同比例的 FT-IR 分析顯示。我們可看出，在進行固化反應之後，N-H 基 ( $3304\text{cm}^{-1}$ ) 的峰值強度明顯減弱，而 O-H 基 ( $3480\text{ cm}^{-1}$ ) 的峰值則有些微增加的趨勢，這兩者均隨著添加環氧樹脂比例的增多而增加；另外環氧基 ( $916\text{cm}^{-1}$ ) 的峰值，也可觀查到在固化反應之後的明顯削減，表示環氧基與醯胺基進行反應，進而產生尼龍/環氧樹脂接枝聚合物。

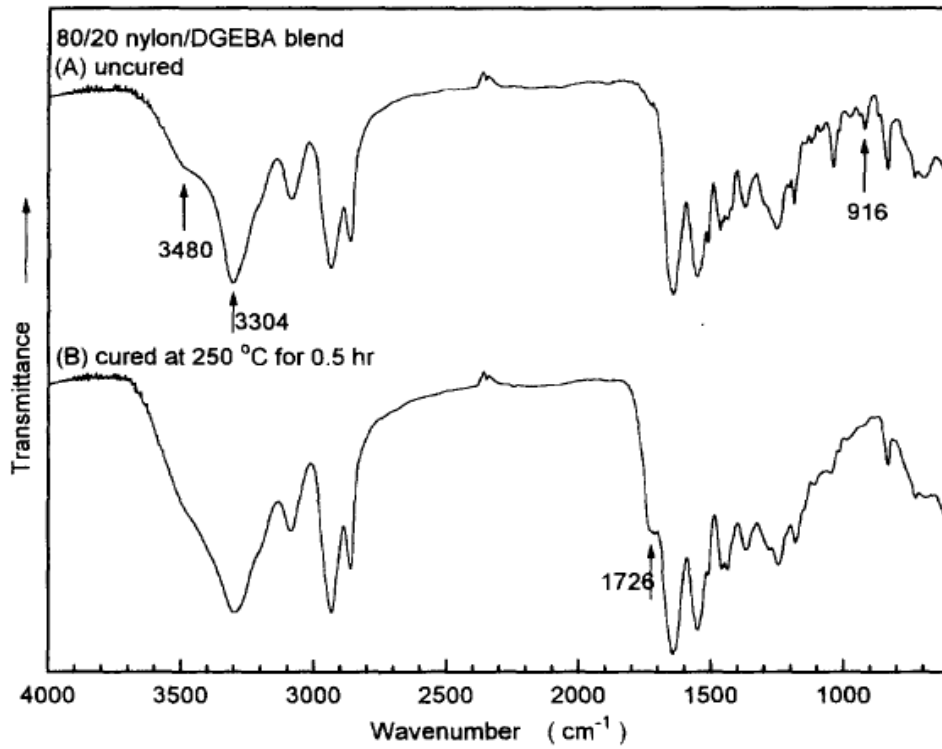


圖 2-8 尼龍/環氧樹脂[80/20] FT-IR 分析圖

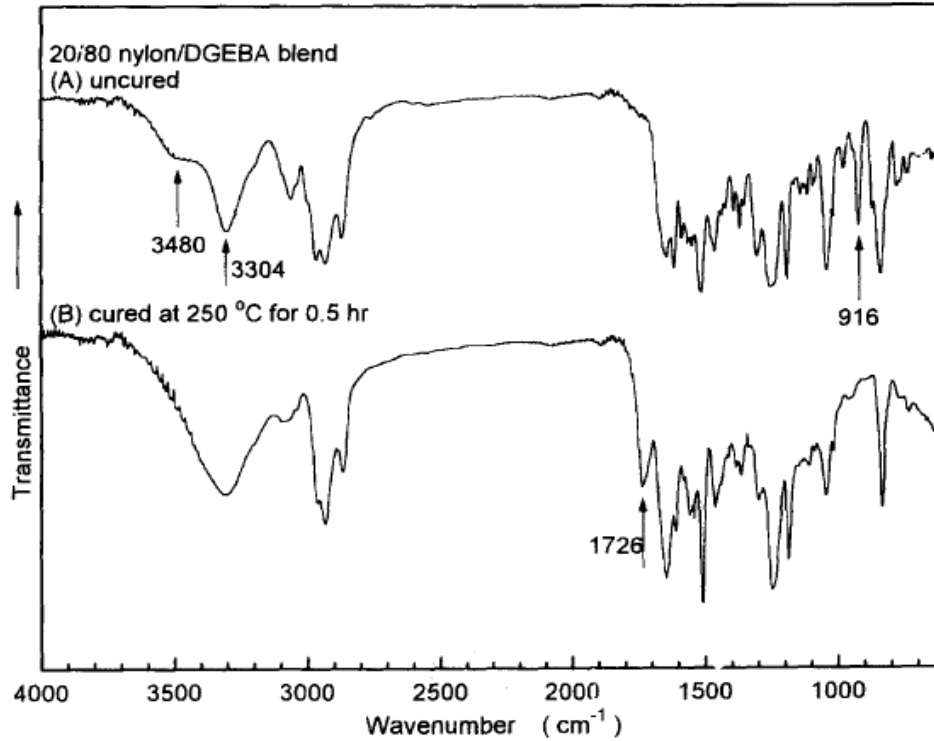


圖 2-9 尼龍/環氧樹脂[20/80] FT-IR 分析圖

## 參、實驗方法

### 3-1 實驗藥品

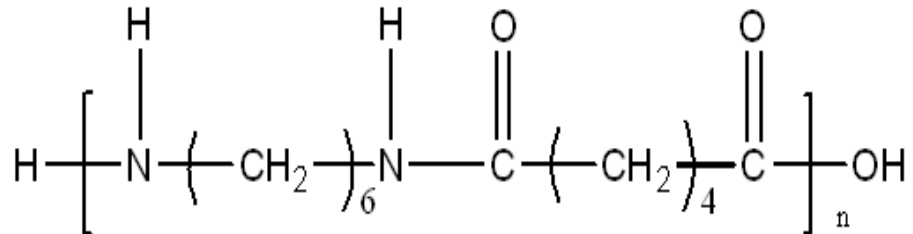
#### A. 高分子材料

##### 1. 尼龍 66 (Nylon66, PA66)

來源：DuPont™ Zytel®

型號：101L NC010

結構式：

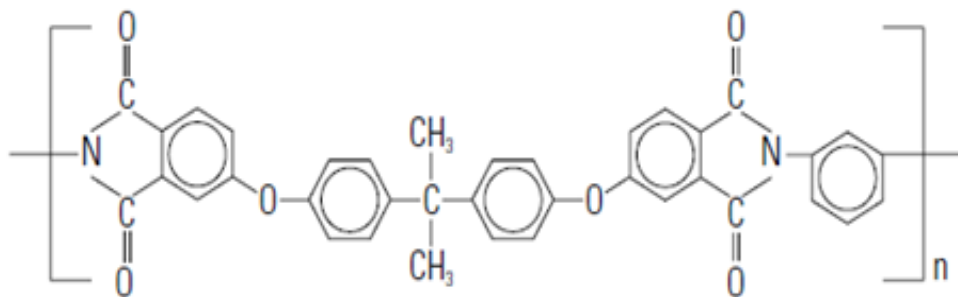


##### 2. 聚醚醯亞胺(Polyetherimide, PEI)

來源：沙特基礎工業公司 (SABIC)

型號：Ultem\* Resin 1010

結構式：

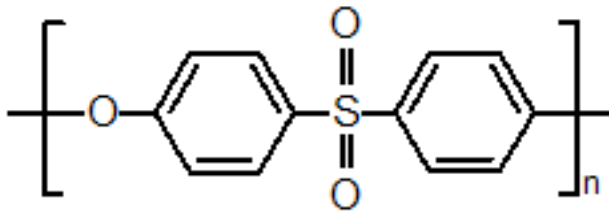


### 3. 聚醚砵(Polyethersulfone, PES)

來源：Solvay Advanced Polymers

型號：Veradel® 3300 PREM

結構式：



## B. 相容劑與交聯劑

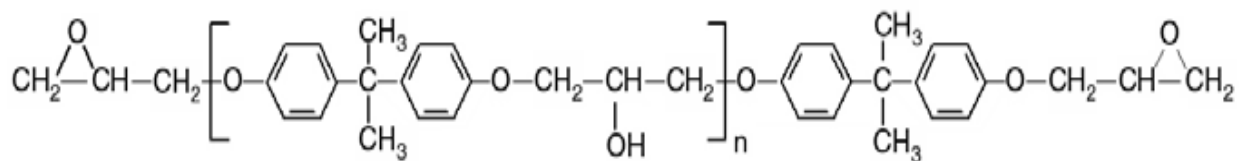
### 1. 環氧樹脂(Epoxy)

來源：Shell

型號：epikote 1010

環氧當量：3030~4762 g/equivalent of epoxide

結構式：(n 值大於 10)





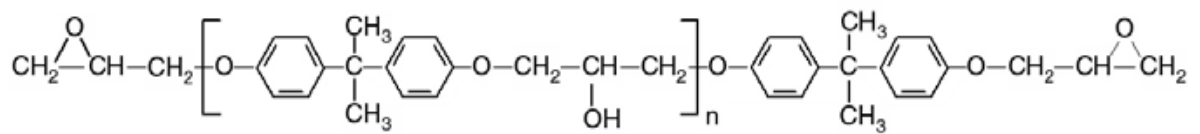
## 2. 環氧樹脂(Epoxy)

來源：Shell

型號：EPON 828

環氧當量：185-192 g/equivalent of epoxide

結構式：(n 值約等於 0.16)



## 3. 馬來酸酐(Maleic anhydride, MA)

來源：昭和化學株式會社製造，純度 98%

結構式：

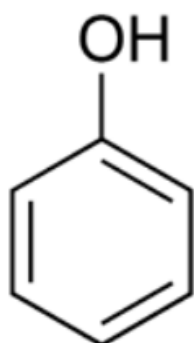


## C. 有機溶劑

### 1. 酚(phenol)

來源：昭和化學株式會社製造，純度 99%<sub>s</sub>

結構式：



## 3-2 實驗儀器

### 1. 示差掃描熱卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

製造廠牌：Perkin Elmer

產品型號：Pyris DSC 7

### 2. 動態機械性質分析儀 (Dynamic Mechanical Analyzer, DMA)

製造廠商：Perkin Elmer

產品型號：7e (三點彎曲式)

### 3. 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA)

製造廠商：TA Instruments

產品型號：TGA Q50

4. 熱機械分析儀 ( Thermomechanical analyzer, TMA)

製造廠牌：TA instruments

產品型號：TMA2940

5. 熱變形測試(Heat deflection temperature, HDT)

製造廠牌：HUNG TA

產品型號：HT-8054C

6. 熱場發射掃描式顯微鏡 ( Thermal type Field Emission Scanning  
Electron Microscope , TFSEM )

製造廠牌：JEOL

產品型號：JSM7000F

7. 塑譜儀

製造廠商：Brabender® GmbH & Co

產品型號：Plastograph® E

### 3-3 複合材料製備

#### A. 塑譜儀融熔混煉法

塑譜儀混料分析使用之設備為塑譜儀(廠牌為 Brabender plasti-corder，型號為 **Plastograph EC**，使用 Mixer 混合轉子，型號 W50 進行複材混合，並以電腦設定參數)如圖 3-1 所示，實驗物料總重設

定為 50g，依進料的不同將溫設定為 280°C~300°C，轉速為 100r.p.m，並設定混煉時間。依各個實驗將不同的配方進入塑譜儀混煉，直到達混料時間後，取出混料進行測試。



圖 3-2 塑譜儀轉子零件示意圖

#### B. 相容劑—尼龍 66/環氧樹脂 (PA66/Epoxy)合膠製備

1. 稱取定量的 PA66 與環氧樹脂(型號 E1010)放入真空烘箱 70°C 下乾燥一晚，去除材料中的水分。馬來酸酐(MA)亦然，惟烘箱設定溫度為 50°C (MA 之熔點約 60°C)。
2. 將塑譜儀溫度設定在 280°C，轉速 100r.p.m，將不同的配方一齊進入混煉，總時間為 5 分鐘。配方表 3-1 所示。

表 3-1 PA66/E1010 混煉時間溫度表

PA66	E1010	MA phr	混煉溫度(°C)	混煉時間(min)
70	30	0	280	5
70	30	1	280	5
50	50	0	280	5
50	50	1	280	5

### C. 尼龍 66/聚醚醯亞胺 (PA66/PEI)合膠製備

1. 稱取定量的實驗物品，於烘箱中乾燥一晚，以去除水分。乾燥溫度如下：PA66、PEI、環氧樹脂（型號為 E1010）、上述製備之相容劑，置放於真空烘箱 70°C。MA 置放於 50°C 烘箱。
2. 將塑譜儀溫度設定在 300°C，轉速 100r.p.m，將不同的配方一齊進入混煉，總時間為 5 分鐘。本實驗並分為
  - (1) 直接混煉組：不添加(B)所製備之相容劑，以環氧樹脂直接加入混煉。
  - (2) 添加相容劑混煉組：添加(B)所製備之相容劑。並為了表示上的方便，將相容劑中所含的環氧樹脂比例，換算為合膠整體所佔之比例。表 3-2 與 3-3 列出此處合膠配方：

表 3-2 直接混煉組時間溫度表

PA66	PEI	E1010 (phr)	MA (phr)	混煉溫度(°C)	混煉時間 (min)
70	30	0	0	300	5
70	30	20	0	300	5
70	30	20	1	300	5

表 3-3 添加相容劑混煉組時間溫度表

PA66 (wt%)	PEI (wt%)	相容劑 (wt%)	MA (phr)	混煉溫度(°C)	混煉時間 (min)
60	40	0	0	300	5
52.38	38.09	9.53	0	300	5
52.38	38.09	9.53	1	300	5
45.45	36.36	18.19	0	300	5
45.45	36.36	18.19	1	300	5

#### D. 相容劑—聚醚砜/環氧樹脂 (PES/Epoxy)合膠製備

1. 稱取定量的實驗物品，於烘箱中乾燥一晚，以去除水分。乾燥溫度如下：PES 置放於真空烘箱 70°C。MA 置放於 50°C 烘箱。環氧樹脂（型號為 828）於常溫下為液狀，不置放於烘箱。
2. 將塑譜儀溫度設定在 300°C，轉速 100r.p.m，將不同的配方一齊進入混煉，總時間為 5 分鐘。下表列出此處合膠配方：

表 3-4 PES/Epoxy 混煉時間溫度表

PES	828 (phr)	MA (phr)	混煉溫度(°C)	混煉時間 (min)
100	10	0	300	5
100	10	1	300	5

#### E. 尼龍 66/聚醚砜 (PA66/PES)合膠製備

1. 稱取定量的實驗物品，於烘箱中乾燥一晚，以去除水分。乾燥溫度如下：PA66、PES 置放於真空烘箱 70°C。MA 置放於 50°C 烘箱。環氧樹脂（型號為 828）於常溫下為液狀，不置放於烘箱。
2. 將塑譜儀溫度設定在 300°C，轉速 100r.p.m，將不同的配方依

序進入混煉，並設定混煉時間。此處分為兩個組別。

(1)PA66/PES[60/40]：先行混煉時間為 2.5min，其餘再加入的時間也是混煉 2.5min，共混煉 5min。

(2)PA66/PES[80/20]：先行混煉時間為 2.5min，並因為後面加入混煉的重量比例較多，為了可以混煉均勻，將後面混煉的時間提昇至 4.5 分鐘，共混煉時間為 7 分鐘。

表 3-5 添加相容劑混煉組時間溫度表

PA66	PES	828 (phr)	MA (phr)	混煉溫度 (°C)	混煉時間 (min)
60	40*	0	0	300	5
60*	40	2*	0*+1	300	5
60	40*	2*	1*+0	300	5
60	40*	2*	1*+1	300	5
60	40*	5*	1*+0	300	5
60	40*	5*	2*+0	300	5
60	40*	5*	2*+1	300	5
80	20*	0	0	300	7
80	20*	5*	1*+0	300	7
80	20*	5*	1*+1	300	7

(\* 代表混煉合膠時，先行加入塑譜儀。其餘則在混煉 2.5min 後加入)



### 3-4 材料熱壓成型條件

欲熱壓之材料需在 80°C 真空烘箱中乾燥至少一個晚上，以去除材料中的水分。將熱壓機上下版設定為 300°C，鋪上鐵氟龍紙以及欲熱壓成型的模具，並將料塊置放於模具之上。恆溫約 10 分鐘待料塊軟化並填滿模具，期間並不定時觀察，若有隨著料塊軟化而多出來的空間，隨時添加新的料塊，務使料塊之間盡量沒有空隙。並兼以堅硬之物隨時擠壓軟化的料塊，使空氣跑出。在確認沒有其餘問題之後，即可進行熱壓，緊壓 2 分鐘之後洩壓，並以水冷式冷卻系統冷卻 1 分鐘，再將冷卻的料塊輕輕敲出模具即可。

### 3-5 性質分析及操作條件

#### A. DSC 測試條件

本實驗取 3~5 毫克的待測樣品，於 80°C 的真空烘箱中至少乾燥一個晚上。首先在氮氣流量 50ml/min 下，樣品於 20°C 恆溫一分鐘，接著以 10°C/min 的速率升溫至 300°C，並恆溫一分鐘，以消除材料之熱歷史，再以 10°C/min 的速率降溫至 20 分鐘，同樣恆溫一分鐘，再以 10°C/min 的速率升溫到 300°C，進行第二次升溫。觀察其熱流變化，並紀錄玻璃轉移溫度、熔點、結晶溫度等各項數據。

## **B. DMA 測試條件**

本實驗之樣品測試需經過退火(annealing)及表面磨平處理，前者是為了消除材料之內部應力，後者是為了使探針在測試時能平均失力於樣品，退火處理是將樣品置於 100°C 真空烘箱下至少一個晚上，並緩慢的溫度降回室溫。樣品大小為長 13x12x3mm。於實驗後紀錄儲存模數與損失模數之數據。

## **C. TGA 測試條件**

本實驗取 10~15 毫克的待測樣品，於 80°C 的真空烘箱中至少乾燥一個晚上。首先在氮氣流量 45ml/min 下，樣品於室溫下恆溫約五分鐘，待待測重量與溫度穩定。接著以 10°C/min 的速率升溫至 800°C。紀錄樣品損失其重量 1% 時的溫度為起始裂解溫度，與樣品之重量損失比例和最大裂解溫度。

## **D. TMA 測試條件**

本實驗之樣品測試需經過退火(annealing)及表面磨平處理，前者是為了消除材料之內部應力，後者是為了使探針在測試時能平均失力於樣品，退火處理是將樣品置於 100°C 真空烘箱下至少一個晚上，並緩慢的溫度降回室溫。樣品大小為長 7x7x3mm。並於實驗後紀錄數據。

## **E. HDT 測試條件**

將待測樣品經過熱壓處理，壓製成長 120x13x3mm 之試片。將之置放於機台之中，並設定溫度以 2°C/min 的速率升溫到 250°C，並於實驗後紀錄數據。

## **F. SEM 測試條件**

將待測樣品置放於液態氮之中，至少 10 分鐘後，進行冷凍斷裂。並修剪斷裂面，後置於 70°C 的烘箱中乾燥一晚。將之固定於銅柱後，於表面以 20ma、40s 的條件鍍上導電金屬，並以加速電壓 8~10kV，設定觀察倍率 1000~10000 倍進行表面觀察。

## 肆、PA66/PEI 合膠

### 4-1 基材基本性質

在此部份我們觀察基材 PA66、PEI 與 PES 的 DSC 熱分析、DMA 動態機械性質分析、與 TGA 熱重分析。分析的材料均來自由廠商購買所得的料塊，並進行前製作業如烘乾、壓片等程序之測試結果與討論。

#### 4-1-1 基材之 DSC 熱分析

DSC 測試的第一次升溫為材料加工完狀態的表徵，在此其升降溫速率皆為  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。一開始我們將溫度升溫到  $300^{\circ}\text{C}$  後，恆溫 1min 使測試材料完全熔融，同時消除材料之熱歷史，之後再降溫回  $0^{\circ}\text{C}$ ，恆溫一分鐘後，再做第二次升溫到  $300^{\circ}\text{C}$ 。而第二次升溫所代表的即為控制條件下材料本身的熱性質，相較第一次升溫較易受到加工的影響，第二次升溫的數據較方便我們作整理與討論。

由於尼龍 66 為高度結晶之聚合物，故其在第一次與第二次升溫曲線的玻璃轉移溫度並不明顯。由圖 4-1 與 4-2 可見，在文獻中尼龍的  $T_g$  點(約  $60^{\circ}\text{C}$ )附近，於熱流量上並無明顯之變化；但如把圖形放大細查，則可發現在  $60^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$  之間，還是有一微小之階段性轉折，但是可能有相當誤差，故在這邊僅供參考。而在約  $260^{\circ}\text{C}$  時開始有結晶熔融的吸熱峰出現，一次升溫的最大值約落於  $264^{\circ}\text{C}$  左右，二次升

溫約落於 263°C。同時，我們觀察兩次升溫的熔融熱，一次升溫約需 79.4J/g，大於二次升溫所需的 60.4J/g，顯見一次結晶較為完整，且若需把基材作直接加工，我們需要耗費比較多的熱能與稍高的溫度。而二次升溫時的熔融熱取決於一次降溫時的控制條件，所表現出來的是在該受控條件下的材料熱性質。至於 PEI 和 PES，則因非結晶型高分子，所以沒有熔融峰的出現，但在 220°C 左右，則可清楚的觀察到一玻璃轉移溫度。

而於基材的 DSC 降溫曲線，我們可觀察到尼龍的結晶峰，其結晶溫度為 211.2°C，結晶熱為 -64.9J/g。PES 與 PEI 則皆觀察不到結晶行為，但可看到一組玻璃轉移溫度。基材之 DSC 實驗結果整理於表 4-1、4-2。

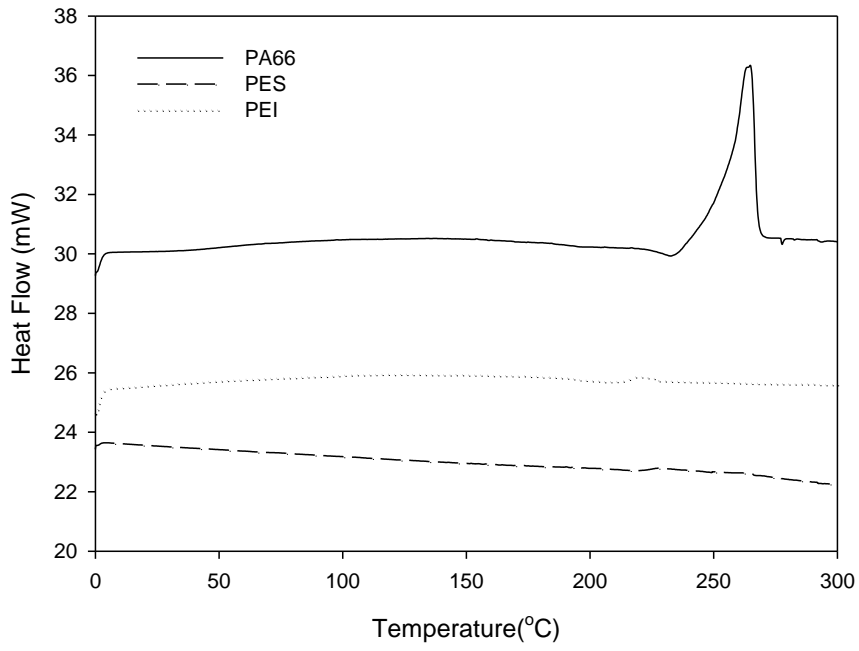


圖 4-1 基材第一次升溫 DSC 圖

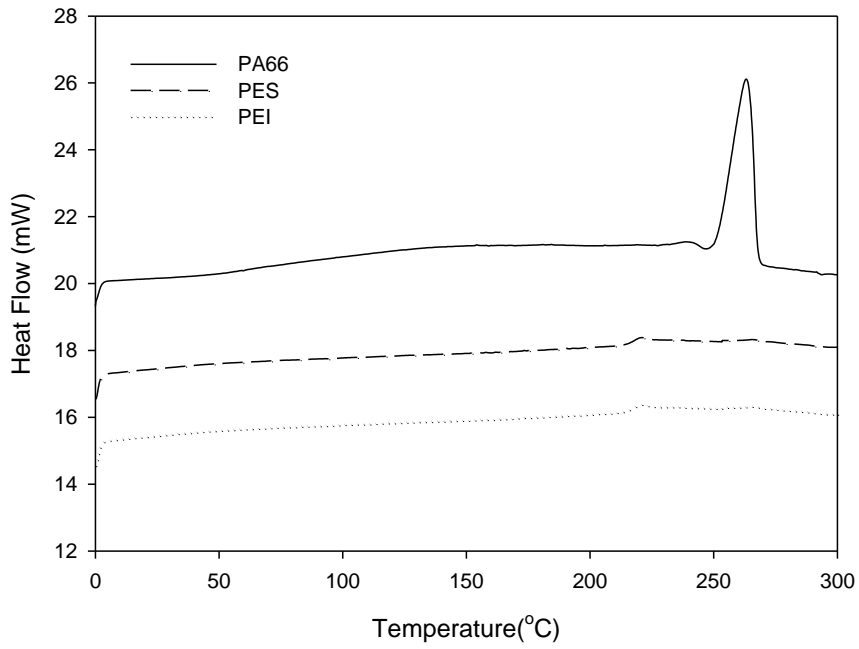


圖 4-2 基材第二次升溫 DSC 圖

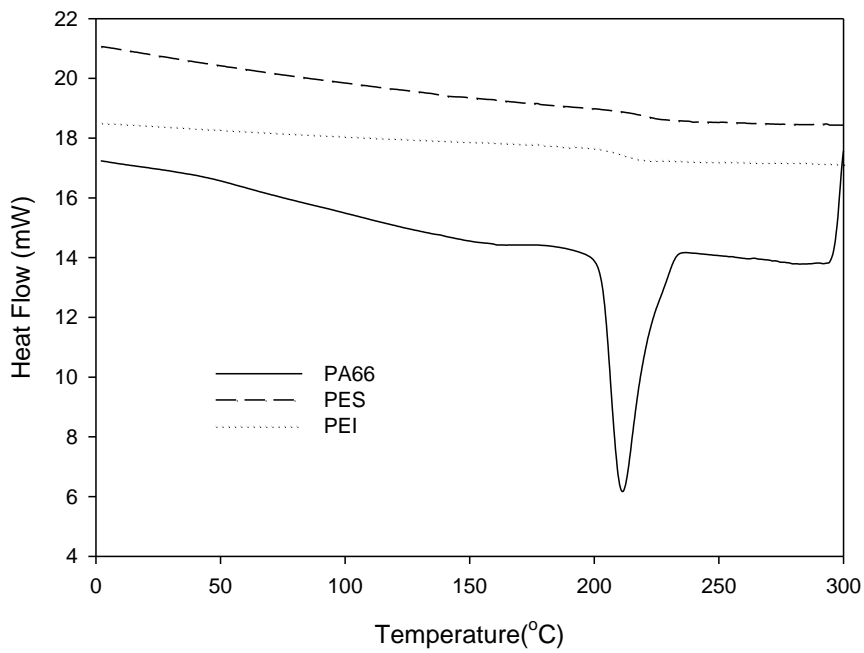


圖 4-3 基材第一次降溫 DSC 圖

表 4-1 基材之 DSC Tg 比較表

PA66 (wt%)	PEI (wt%)	PES (wt%)	第一次升溫	第二次升溫	第一次降溫
			Tg °C	Tg °C	Tg °C
100	0	0	60~85	60~85	-
0	100	0	216.9	216.9	207.5
0	0	100	224.0	224.3	219.4

表 4-2 基材之 DSC 結晶分析

PA66 (wt%)	PEI (wt%)	PES (wt%)	一次升溫		二次升溫		降溫	
			$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c$ (J/g)
100	0	0	264.7	79.4	263.6	60.5	211.2	-64.9
0	100	0	-	-	-	-	-	-
0	0	100	-	-	-	-	-	-



#### 4-1-2 基材之 DMA 動態機械性質分析

圖 4-4 與 4-5 分別是三種基材的儲存模數與損失模數隨溫度變化圖。由圖中可看出尼龍 66 在溫度高於約 60°C 後，即呈現軟化行為，但由於高度結晶的關係，儲存模數並未如非結晶高分子般有大幅度下降，並由損失模數圖可觀察到一明顯的玻璃轉移溫度。而 PEI 與 PES 則均在溫度高於 T<sub>g</sub> 點後，因沒有結晶作緩衝，而有大幅軟化的行為出現，於儲存模數與損失模數皆可觀察到明顯的玻璃轉移溫度。尼龍在低溫段的儲存模數表現優於 PEI，並與 PES 並駕齊驅，但因尼龍 T<sub>g</sub> 點較低，在高溫段時表現遠低於 PEI 和 PES。DMA 相關數據列於表 4-3。

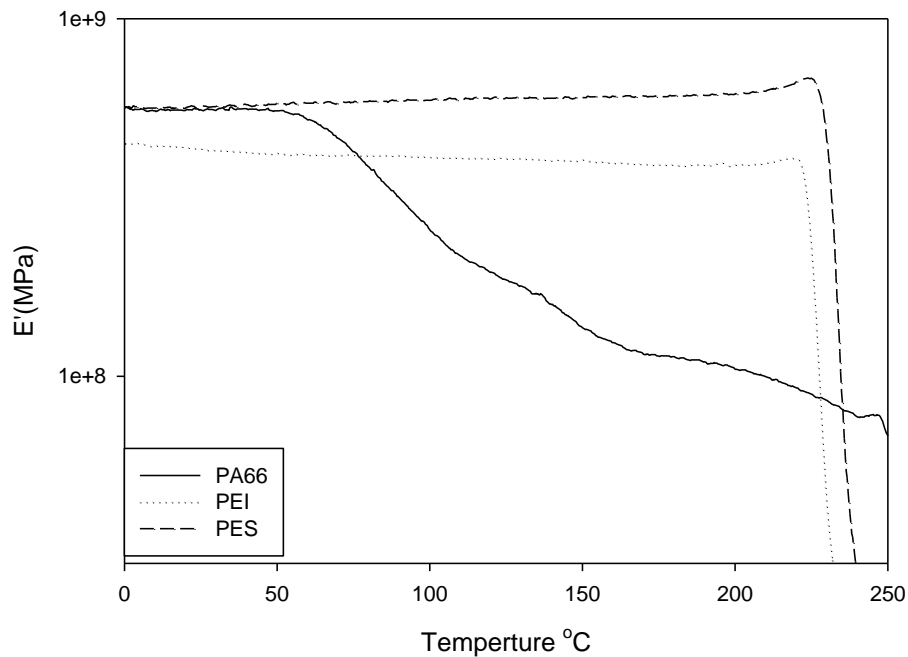


圖 4-4 基材之儲存模數

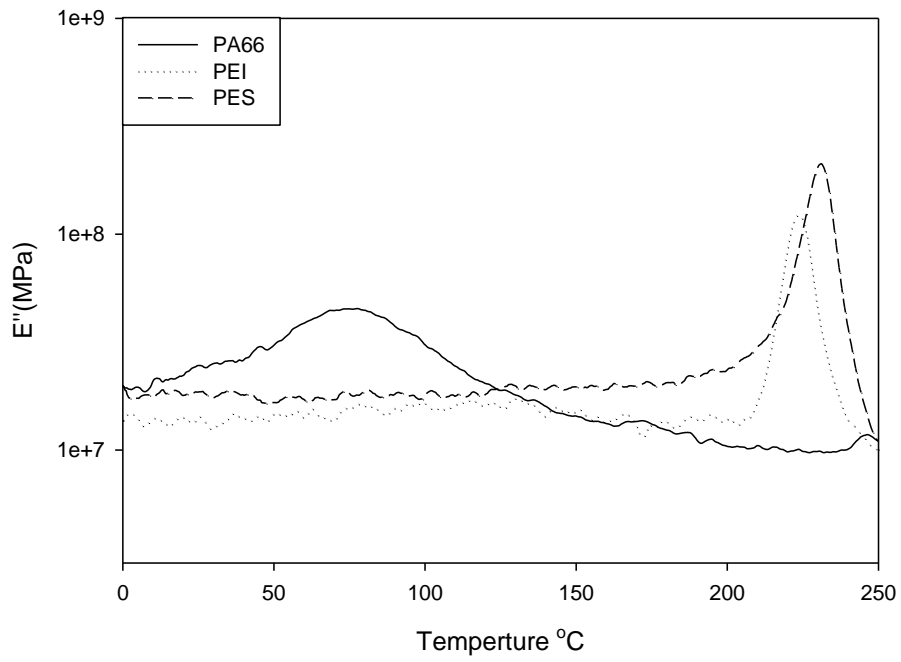


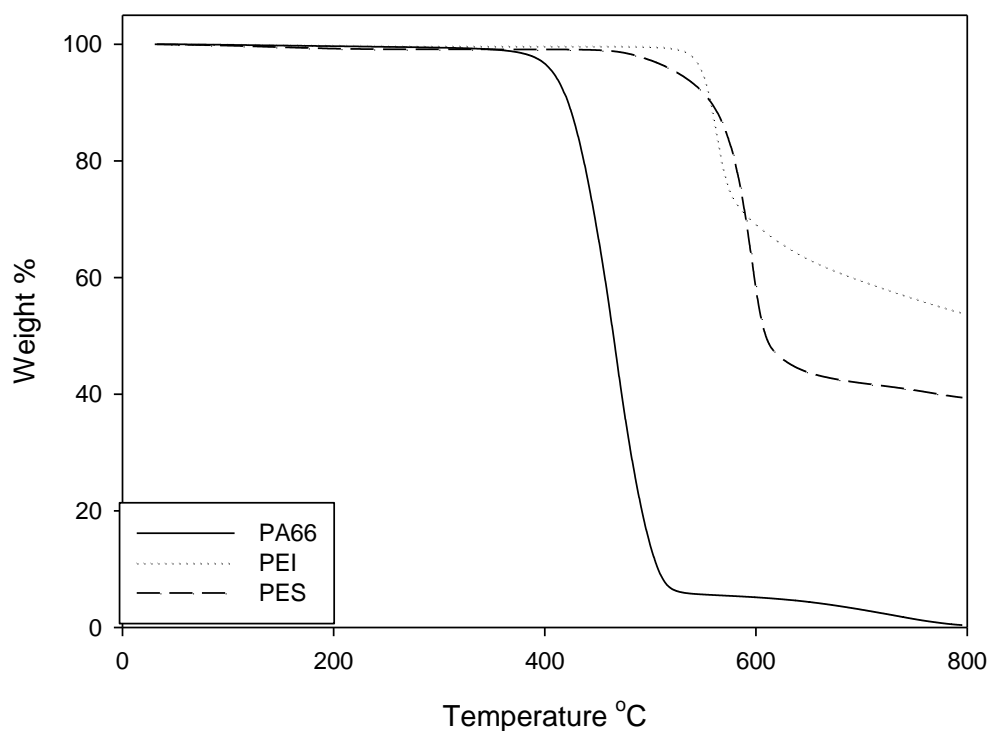
圖 4-5 基材之損失模數

表 4-3 基材之 DMA 分析比較表

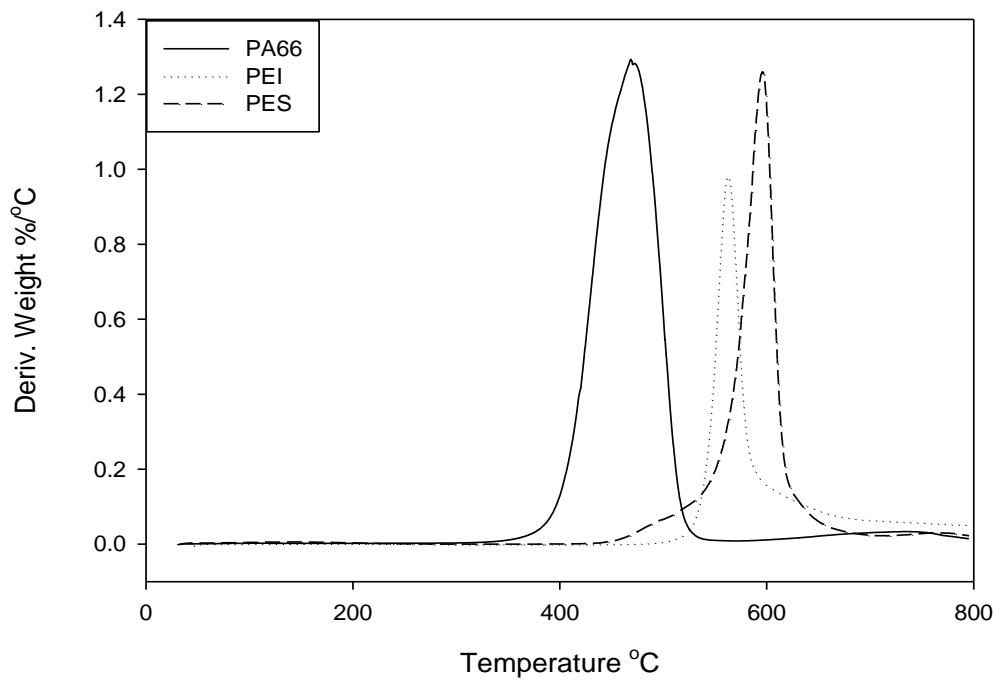
	$T_g$ $^{\circ}\text{C}$	$E'$ (MPa)	
		30 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$
PA66	76.8	553	104
PEI	223.3	429	390
PES	230.7	567	617

### 4-1-3 基材之熱重性質分析

基材之 TGA 實驗結果整理於表 4-4，圖 4-6 為基材之 (a) 熱重分析圖與(b)熱重損失對溫度一次微分曲線圖。PA66 起始裂解溫度(定義為重量損失 1%時的溫度)為 362°C，其次為 PES 的 450°C，最高則為 PEI 的 528°C；最大裂解溫度則是 PES 居冠，達 596°C，次者為 PEI，561°C，而尼龍則為 468°C。而由熱重分析圖，也可觀察到 PEI 的損失重量最小，僅有 46.0%，PES 也有只有 60.6%，由此可觀察到他們出色的耐熱性質。而尼龍則高達 99.6%，顯示在高溫時的裂解情況高於 PEI 與 PES。



(a)熱重分析圖



(b)熱重損失對溫度一次微分曲線圖

圖 4-6 基材之 TGA 分析

表 4-4 基材之 TGA 分析表

	起始裂解溫度 °C	最大裂解溫度 °C	損失重量 %
PA66	362.6	468.6	99.6
PEI	528.8	561.2	46.0
PES	450.4	596.0	60.6

## 4-2 PA66/E1010 之相容劑製備

由文獻回顧我們可得知，尼龍與環氧樹脂應屬兩個相容、或部份相容的系統，且尼龍的醯胺基也可與環氧基進行開環反應，形成接枝型共聚物[40]。而在 PEI 與環氧樹脂上的合膠研究上，也有文獻的報導指出這兩個系統良好的相容性[41-42]。故在此篇的實驗，我們嘗試添加不同比例的尼龍與環氧樹脂（型號為 E1010），讓環氧樹脂與尼龍反應形成接枝共聚物；再藉由與 PA66 接枝的環氧樹脂，降低與 PEI 的介面張力，增加兩相的相容性，而達成相容劑的效果。

另外，也於該合膠中添加少量馬來酸酐（MA）作為改質，並觀察是否可使該合膠性質更為穩定。不過 MA 上所帶有的羧基，在高溫之下可能會作為親核性試劑攻擊環氧基使之開環，進而接枝上去。此外，MA 上的 C=C 雙鍵若同時與尼龍上的 C-H 鍵作反應，即有可能會在系統中形成交聯的副作用。故我們並利用溶劑為酚（phenol）（可以同時溶解掉尼龍與環氧樹脂，但無法溶解其交聯物），溶解掉合膠後，過濾並烘乾，計算其交聯比例。而尼龍與環氧樹脂的接枝反應，我們則以傅立葉紅外線光譜儀，以反應前後官能基峰值的強弱，判定反應的進行。我們也對此相容劑進行熱性質與動態機械性質的分析，分析討論並列於此章節之中。

#### 4-2-1 相容劑之塑譜儀混煉圖

圖 4-7~圖 4-10 為在塑譜儀中之相容劑混煉圖，橫軸為時間，混煉時間為 5 分鐘，縱軸為力矩值 (torque)。混煉的尼龍與環氧樹脂重量比例分別是[70/30]與[50/50]，並個別添加 1phr 的馬來酸酐(MA)。一開始進料時，溫度因加進塑料而降低，隨著螺桿混煉所產生的摩擦熱量與分子間黏滯力產生的熱，使得混煉溫度慢慢提昇，最後上升至 260~280°C 之間。我們可藉由溫度與力矩的變化來觀察混煉的進行，混煉過程中力矩會逐漸穩定。[70/30]的組別約在混煉 2 分鐘之後力矩呈現一個穩定的狀態，添加 MA 之後則是在超過 4 分鐘之後可達穩定。而[50/50]的組別則因力矩值較低而略難觀測，不過也均約在 4 分鐘左右達到穩定。在[70/30]的組別中，未添加 MA 的最終溫度為 260°C 左右，而添加 MA 的會上升到約 287°C；而[50/50]的組別中，未添加 MA 的最終溫度約 265°C，添加 MA 的也來到 280°C 左右。推測添加 MA 可能會讓系統發生交聯反應，使得高分子間黏滯力上升，摩擦力也因此增加，而使混煉過程中釋放出更多熱能。

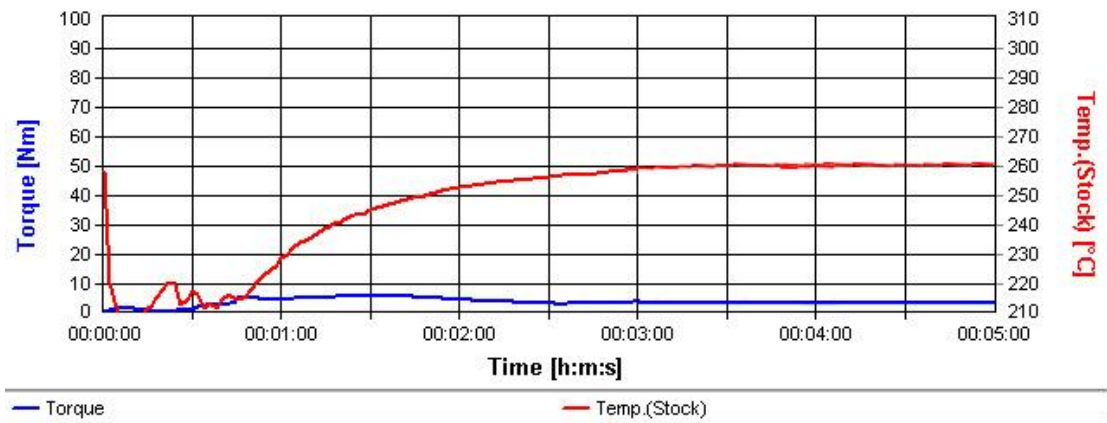


圖 4-7 PA66+E1010[70-30]混煉圖

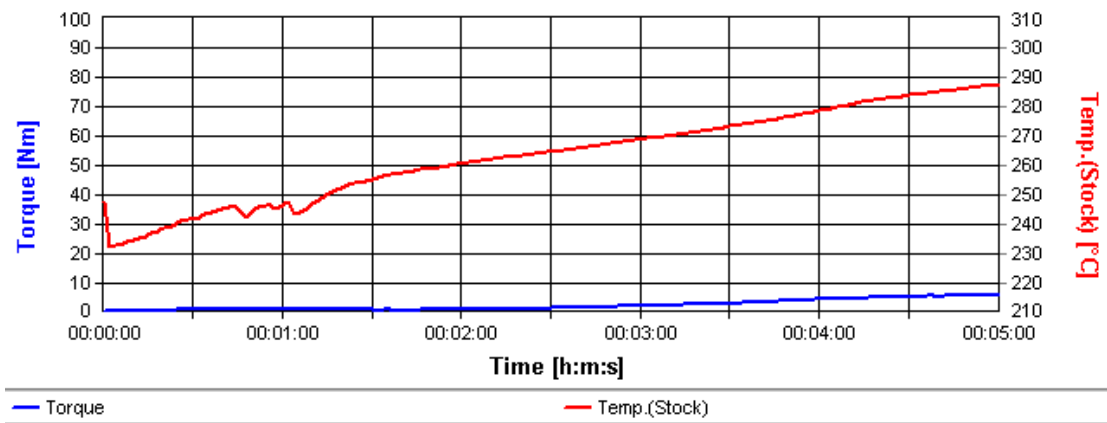


圖 4-8 PA66+E1010+MA[70-30-1phr]混煉圖

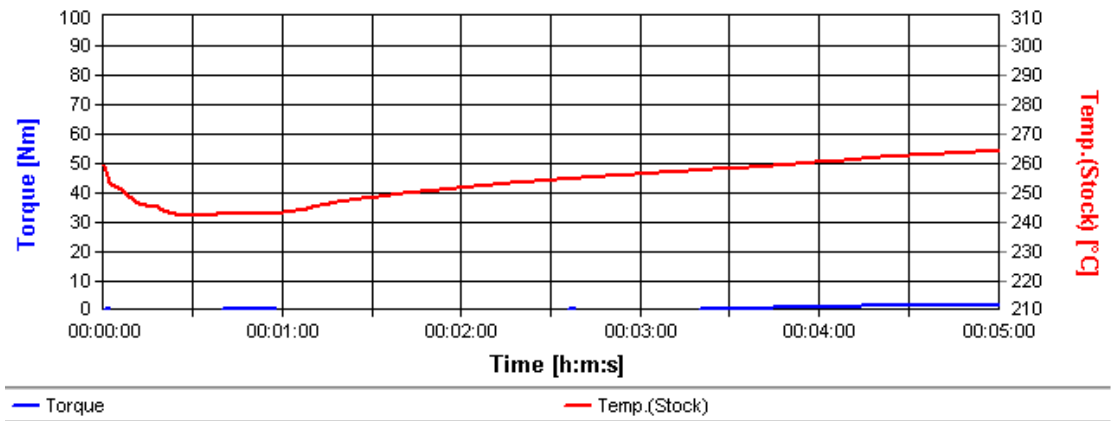


圖 4-9 PA66+E1010[50-50]混煉圖

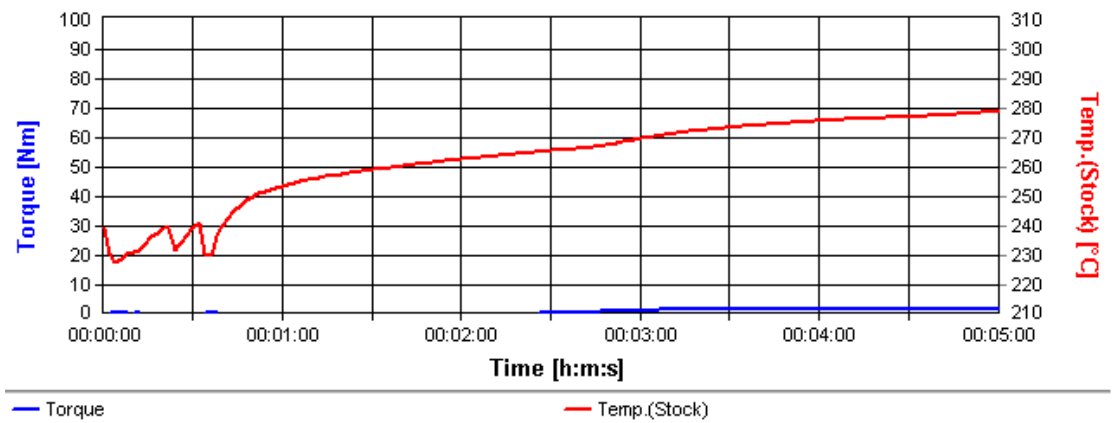


圖 4-10 PA66+E1010+MA[50-50-1phr]混煉圖



#### 4-2-2 相容劑的 DSC 分析

圖 4-11~4-13 為 PA66/E1010 合膠比例[50/50]與[70/30]相容劑之 DSC 圖，實驗數據並整理於表 4-5、4-6。我們首先由表 4-5 來比較一次升溫的數據，可看到相容劑在熔融熱上的數據，較純尼龍來的低，且降低幅度隨著 E1010 添加比例的上升而增多，推測是 E1010 與 PA66 發生了官能基的反應，進而影響到後者的結晶度，而在熔點的部份，則普遍略低於純尼龍。而第二次升溫為消除掉熱歷史後的數據，同樣在結晶熔融熱的部份，有著跟第一次升溫差不多的趨勢，均隨著環氧樹脂的加入而降低；而在額外加入 MA 的組別，其結晶熱與沒添加的相比會更低，推測是因為 MA 與環氧樹脂、尼龍之間彼此交聯，進而影響到尼龍的結晶行為，降低了結晶度。

而在降溫曲線圖的表現上，與純尼龍相比，我們也可看到結晶熱的降低，推測原因與討論升溫時一樣，因為添加環氧樹脂而影響結晶的行為。另外，我們也觀察到相容劑的結晶溫度高於純尼龍，推測可能因環氧樹脂屬一低熔點材料，其約在 200°C 時仍屬熔融態，故在該系統中或可充當一個潤滑劑的角色，使尼龍分子在高溫時較易流動，便於結晶，進而提高結晶溫度。至於 70/30 的組別，其結晶溫度又比 50/50 的高，則有可能是 50/50 的組別，其尼龍與環氧基反應較為完整，在合膠中形成一網絡結構，間接阻礙了合膠的結晶行為，但其結

晶溫度仍然高於純尼龍。至於添加 MA 的組別，則可觀察到結晶溫度略低於未添加的，應是合膠交聯之故。

表 4-5 相容劑的升溫 DSC 整理表

PA66 (wt%)	E1010 (wt%)	MA (phr)	第一次升溫		第二次升溫	
			$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m$ (J/g PA66)	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m$ (J/g PA66)
100	0	0	264.7	79.4	263.6	60.5
70	30	0	262.3	57.5	258.0	57.3
70	30	1	261.1	53.7	259.1	55.7
50	50	0	261.3	46.4	255.0	44.0
50	50	1	261.8	48.3	257.1	40.3

表 4-6 相容劑的一次降溫 DSC 整理表

PA66 (wt%)	E1010 (wt%)	MA (phr)	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c$ (J/g PA66)
100	0	0	211.2	-64.9
70	30	0	226.4	-62.9
70	30	1	225.4	-58.6
50	50	0	218.4	-50.8
50	50	1	217.7	-45.1

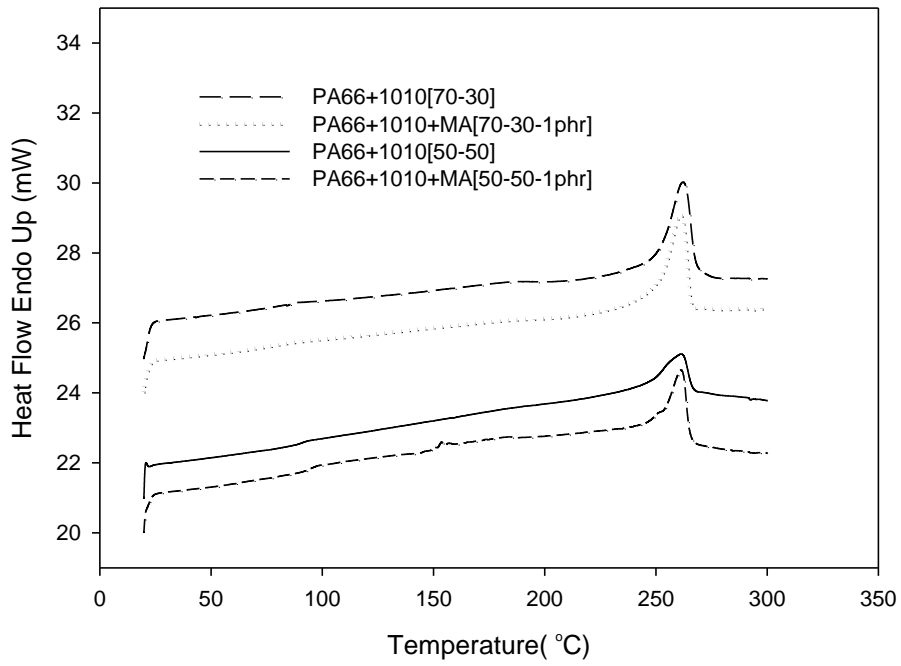


圖 4-11 相容劑的第一次升溫 DSC 曲線

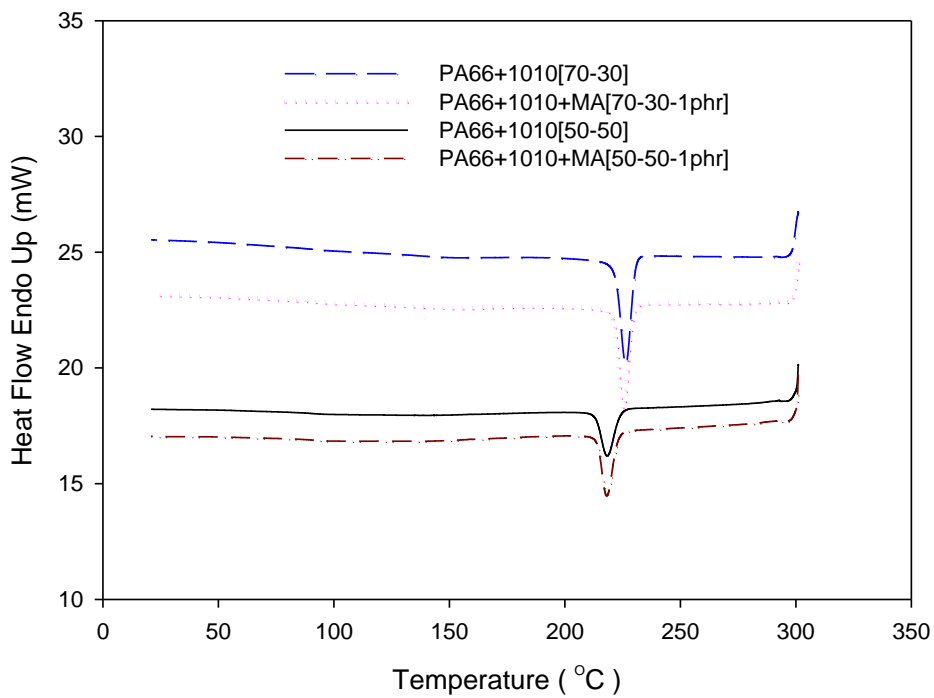


圖 4-12 相容劑的一次降溫 DSC 曲線圖

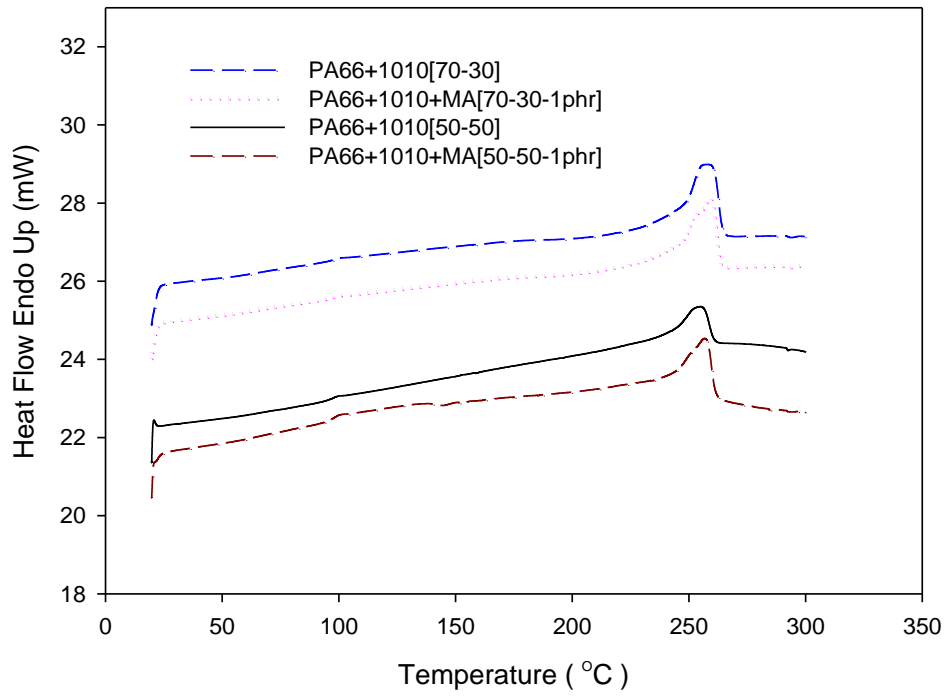


圖 4-13 相容劑的第二次升溫 DSC 曲線

### 4-2-3 相容劑的 DMA 分析

圖 4-14、4-15 為 PA66/E1010 合膠比例[50/50]與[70/30]相容劑之 DMA 圖，實驗數據並整理於表 4-7。而從損失模數來看，添加比例為 70/30 時，呈現一個寬大且較為平緩的峰值，較為明顯峰值約在 99~101°C，應是環氧樹脂的玻璃轉化溫度，而若細看之，約在 70~80°C 左右，也有一不明顯的小峰，應屬尼龍之玻璃轉化溫度，因雙峰均不甚明顯，顯示兩者有一定的相容性。而添加比例為 50/50 時，在 70~80°C 左右也可看到一不甚明顯的小峰，推測亦為尼龍之玻璃轉移溫度。而第二個峰值約莫為 95°C，應是環氧樹脂的玻璃轉移溫度，他略低於[70/30]組別環氧樹脂的峰值讀數，推估環氧樹脂與尼龍發生較為大量的接枝反應，而使得相容性提昇，也降低了環氧樹脂的玻璃轉移溫度，使其更為靠近尼龍的玻璃轉移溫度。至於添加 MA 的影響，在兩個比例上則都沒有太大的差別。

而在儲存模數方面，首先可觀察到所有的圖形都有一樣的趨勢，約略在 60~70°C 左右有一個階段性的轉折，而在靠近 100°C 時會有第二個轉折點，顯示了兩個基材各自的玻璃轉移溫度。另外，因環氧樹脂屬質地較軟的材料，故儲存模數會隨著環氧樹脂的添加比例上升而下降。而兩個重量比例在各別添加 MA 之後，於儲存模數上則會有些微的下降。

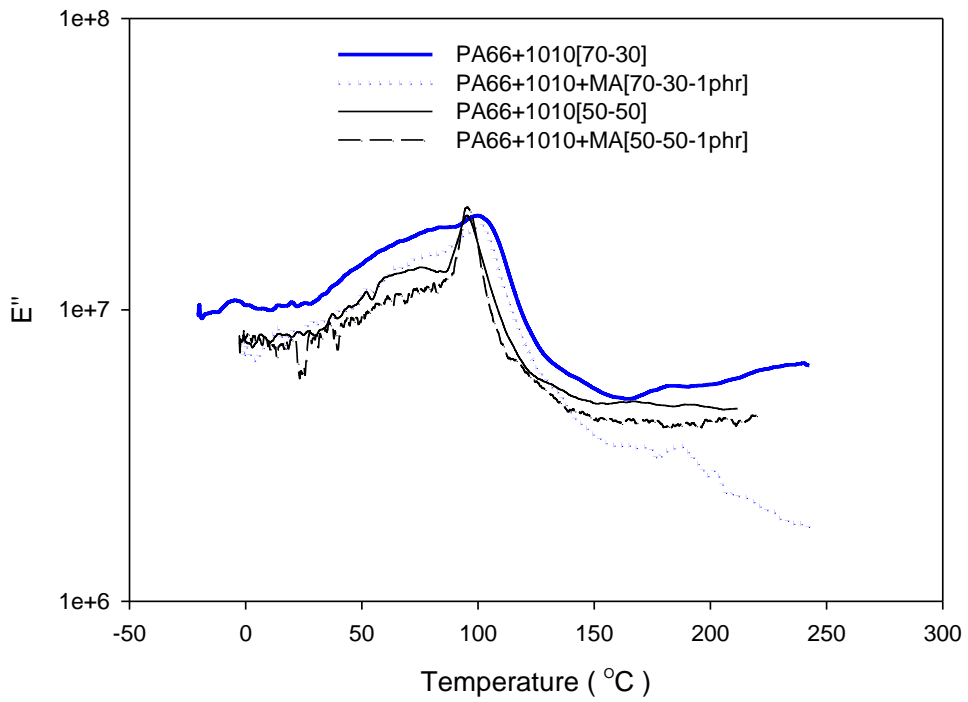


圖 4-14 相容劑的損失模數圖

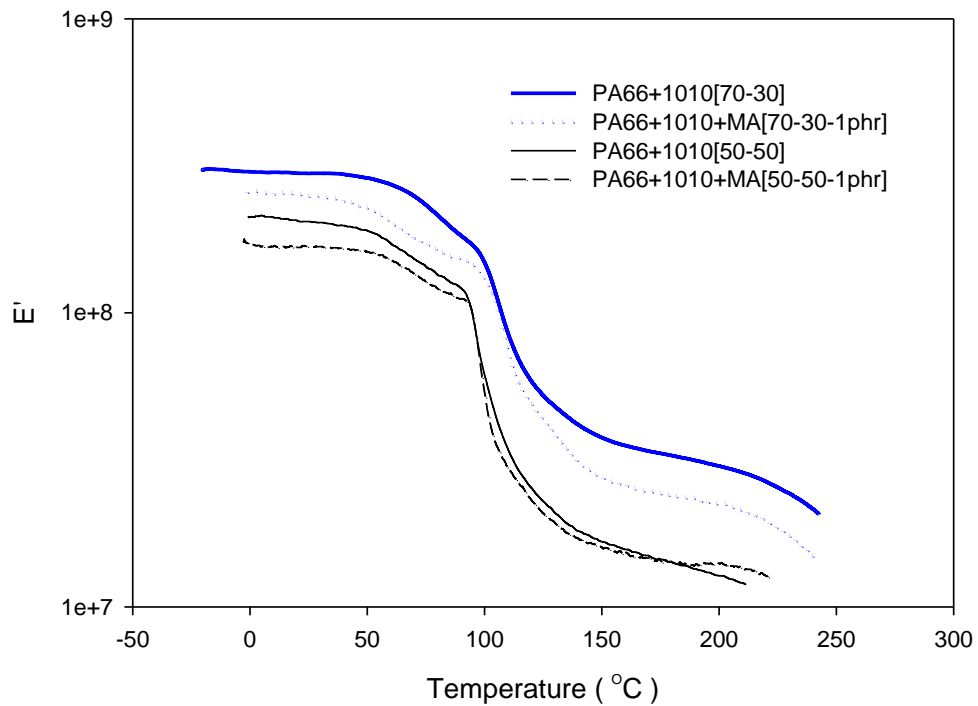


圖 4-15 相容劑的儲存模數圖

表 4-7 相容劑的 DMA 整理表

PA66 (wt%)	E1010 (wt%)	MA (phr)	T <sub>g</sub> (°C)		E'(M Pa) 30°C	E'(M Pa) 200°C
100	0	0	76.8		553	104
70	30	0	78.3	99.9	298	30
70	30	1	76.6	101.1	249	22
50	50	0	77.4	95.3	203	13
50	50	1	74.4	95.4	168	14

#### 4-2-4 相容劑的 FT-IR 分析

圖 4-9 和圖 4-10 為相容劑之 FT-IR 分析圖。於純尼龍的部份，我們可在峰值為  $3303(\text{cm}^{-1})$  時看到 N-H 基， $3480(\text{cm}^{-1})$  時看到 O-H 基，並在  $1541(\text{cm}^{-1})$  和  $1635(\text{cm}^{-1})$  時看到 Amide I 跟 Amide II。於純環氧樹脂 (E1010) 時，我們可在  $915(\text{cm}^{-1})$  時看到環氧基。此處分析的兩隻相容劑為尼龍/環氧樹脂[50-50]的比例。

尼龍的醯胺基與環氧基的反應，本應可由反應前後，環氧基峰值的削減而明顯看出，但因 E1010 屬大分子之環氧樹脂，擁有非常長鏈段的分子結構，進而縮減了環氧基數量，故即使是在純 E1010 的 IR 結果 (圖 4-10)，環氧基的峰值並不明顯。故我們在此利用其他官能基反應前後的結果來判明反應的發生。

位於  $3303(\text{cm}^{-1})$  的 N-H 基，在反應之後，可看到兩隻相容劑的峰值有明顯減弱，且有變的更為寬廣的趨勢，而在  $3480(\text{cm}^{-1})$  的 O-H 基也有增長的趨勢。另外在  $1541(\text{cm}^{-1})$  和  $1635(\text{cm}^{-1})$  的 Amide I 跟 Amide II 也有大幅減弱的趨勢發生，故我們依此判定，反應是有進行的。



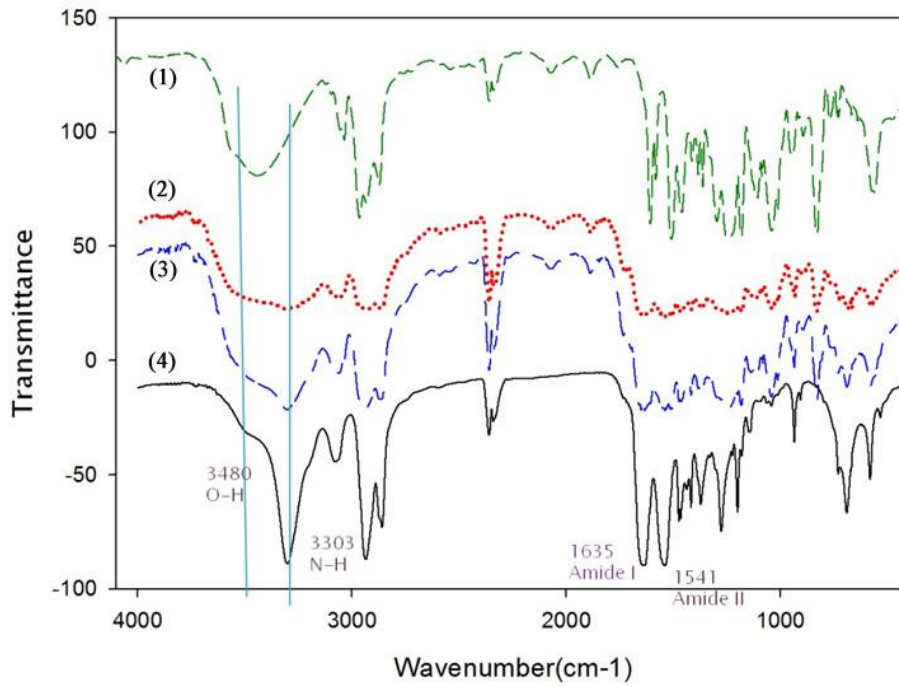


圖 4-16 相容劑 FT-IR 分析圖。

(1) E1010 (2) PA66+E1010[50/50] (3) PA66+E1010[50/50]+MA  
(4) PA66

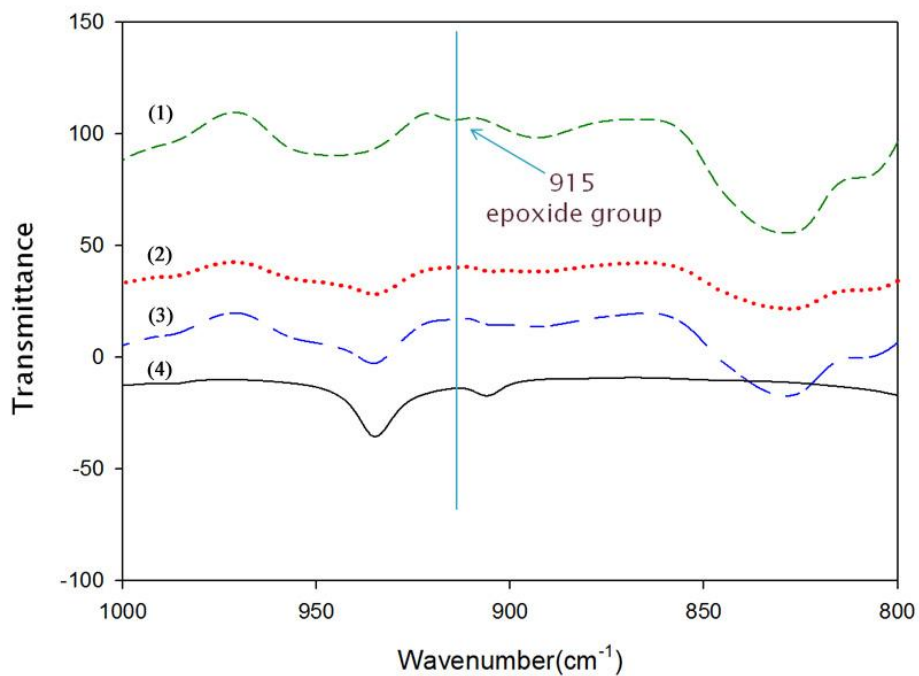


圖 4-17 相容劑 FT-IR 分析放大圖

(1) E1010 (2) PA66+E1010[50/50] (3) PA66+E1010[50/50]+MA  
(4) PA66

#### 4-2-5 相容劑的交聯分析

因 phenol 可以溶解尼龍與環氧樹脂，但對於其交聯物則無法溶解，在此我們將相容劑溶於酚(phenol)之中，並置於 90°C 的熱水中隔水加熱溶解約一個晚上，再將溶解液過濾，並置於 200°C 的真空烘箱中烘乾去除 phenol（沸點為 182°C）並稱重的結果。下表為交聯分析結果的列表。

我們由分析表可看出，50/50 比例沒有添加 MA 的，其交聯程度均會比有添加 MA 的來的低，而且交聯與混煉時間並沒有太大的關係，顯示反應速度很快，且 MA 的確會促使交聯反應的進行。

表 4-8 相容劑交聯分析表

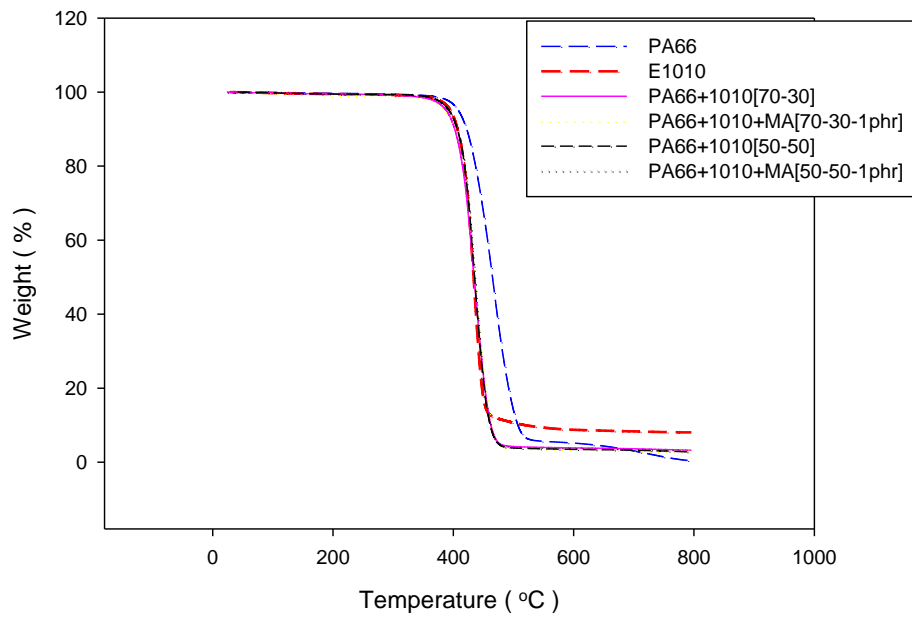
PA66	E1010 (phr)	MA (phr)	Time	交聯平均比例 (wt%)
50	50	0	3.5	4.8
50	50	0	5	5.8
50	50	1	3.5	9.8
50	50	1	5	10.9

#### 4-2-6 相容劑的 TGA 分析

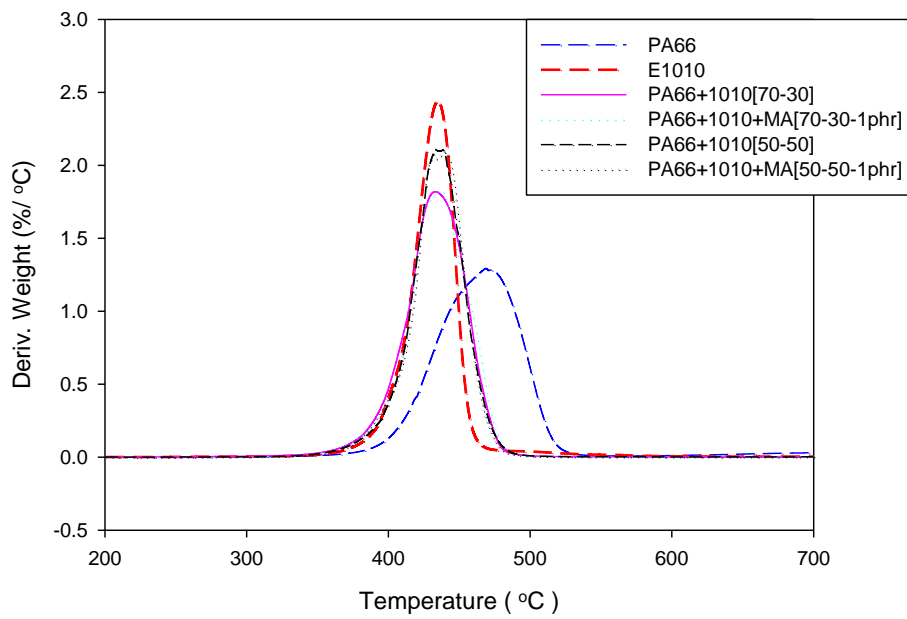
圖 4-18 與表 4-9 為相容劑之 TGA 圖與數據整理表。由熱重分析圖中，我們可看到各組相容劑的起始裂解溫度差異並不明顯，均位於約 344°C 左右，並介於尼龍與環氧樹脂起始裂解溫度的範圍之中。而在熱重損失對溫度一次微分圖中，我們可看到相容劑的最大裂解溫度集中於約 435~438°C，介於環氧樹脂與尼龍之最大裂解溫度（432°C 與 468°C）之間，而其趨勢偏向環氧樹脂，且為單一峰，受到環氧樹脂影響較大。可見相容劑之耐熱性，受到環氧樹脂影響較大。而添加重量比例為 50/50 的組別，其最大裂解峰的峰值，也較高於添加比例為 70/30 的組別。

表 4-9 相容劑的 TGA 分析結果

PA66	E1010 (phr)	MA (phr)	起始裂解 溫度(°C)	最大裂解 溫度(°C)	損失重量 (%)
100	0	0	362.6	468.6	99.6
0	100	0	332.5	432.8	90.9
70	30	0	342.7	435.3	97.4
70	30	1	344.5	434.8	97.2
50	50	0	346.3	438.4	97.2
50	50	1	348.4	439.5	96.8



(a)熱重分析圖



(b)熱重損失對溫度一次微分圖

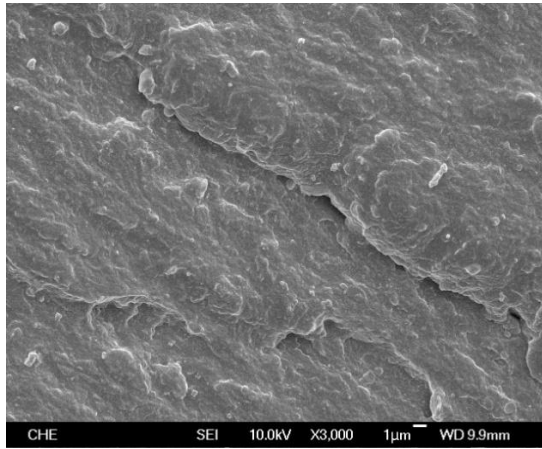
圖 4-18 相容劑的 TGA 分析圖

#### 4-2-7 相容劑的微結構分析

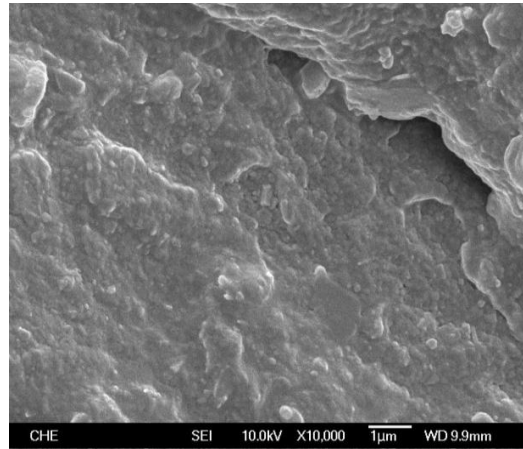
在這邊我們利用 SEM 圖，觀察 E1010 合膠在細微結構的分相情況。圖 4-19~4-122 分別是 PA66 與 E1010 不同比例的合膠 SEM 圖。E1010 添加的比例分別為 30wt%、50 wt%；又個別有添加 MA 的改質攝影圖。而所拍攝的放大倍率分別為 3000 和 10000。

由添加 30wt%E1010 這組可看出，微結構在整體上呈現一個雲片狀的分佈，在倍率為 3000 時，相整體觀看均勻，無明顯分相。而於 10000 時，則可看到有細微顆粒被包附於基材，呈現一種外觀小粒突起狀的廣範圍勻相分佈。而添加 1phrMA 組，在整體平滑度的表現上優於不添加的，且小顆粒狀似乎分佈的更多也更加平均。又，由於 E1010 只有添加 30wt%，所以可以推定基材為 PA66，被包附的小顆粒為 E1010，而顆粒大小約 100nm 甚至於不明顯，難以判定直徑範圍。由此一結果，可推定 PA66/E1010 相容性良好，無明顯分相。

而添加 50wt%E1010 組為：無添加 MA 與添加 1phrMA 這兩個組別。雖然添加 E1010 的比例變多，但與添加 30 wt%E1010 相比，在結構上反而變得更加平滑與完整，推測是內部小顆粒分散的更小、更為均勻、被基材包附後，反而不見於基材之上。而添加 1phr MA 這組，材料表面的平滑性與完整度優於未添加的，這點跟 30 wt%E1010 時的結論一樣。

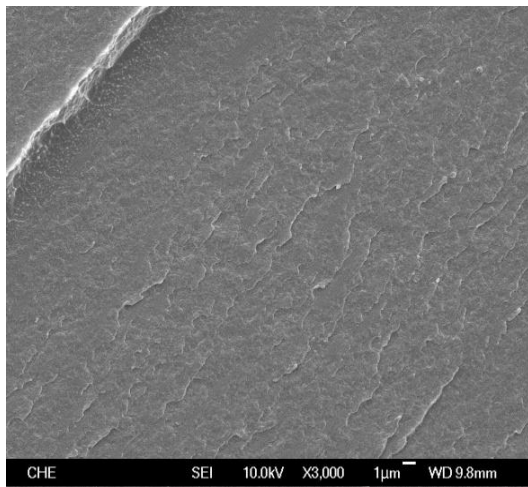


(a) 3000X

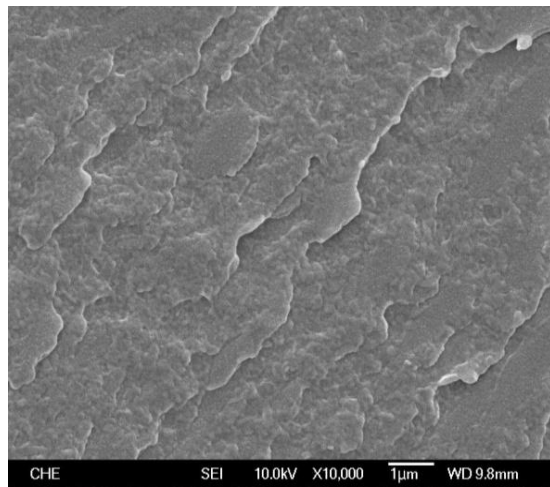


(b)10000X

圖 4-19 PA66 添加 30wt%E1010 的 SEM 圖



(a) 3000X



(b) 10000X

圖 4-20 PA66 添加 30wt%E1010 和 1phrMA 的 SEM 圖

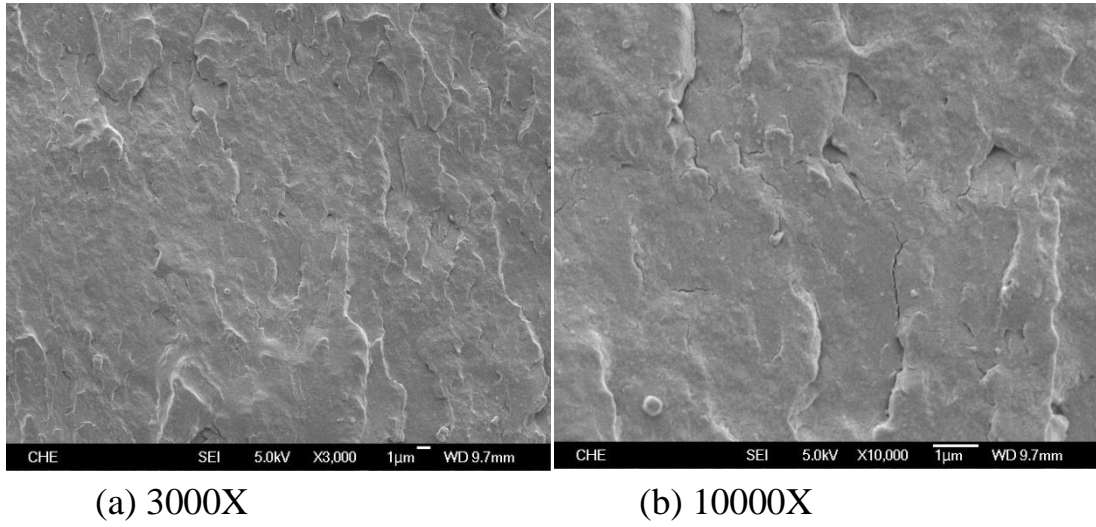


圖 4-21 PA66 添加 50wt%E1010 的 SEM 圖

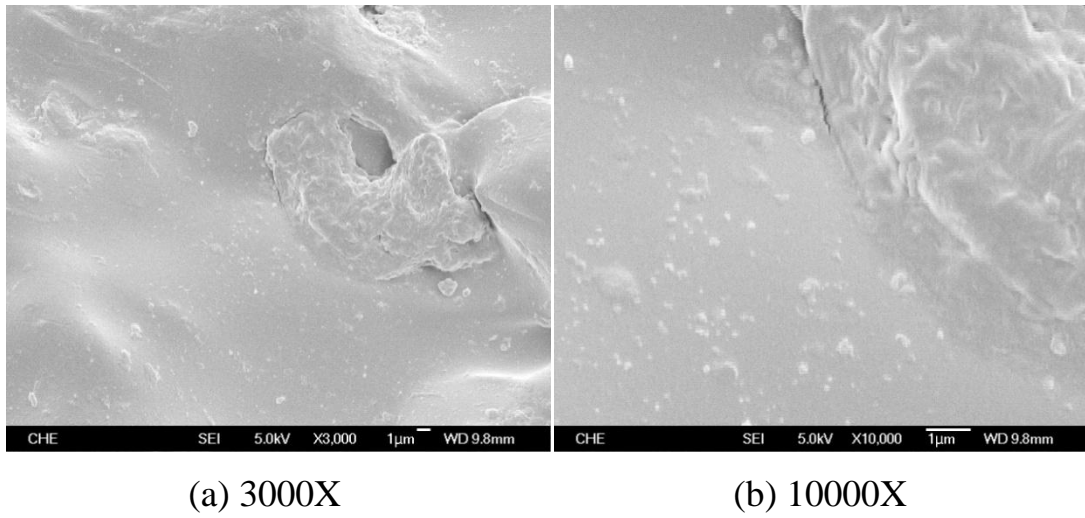


圖 4-22 PA66 添加 50wt%E1010 和 1phrMA 的 SEM 圖

### 4-3 PA66/PEI 合膠製備方法

此部份以 PA66/PEI 合膠作一基準，並添加 MA 和環氧樹脂作為相容劑，以期可以改善合膠之相分佈和性質。

由於熔融混煉需同時溶解 PA66 和 PEI，故熔融溫度挑選為 PEI 可融的 300°C。在此我們分為(a)與(b)兩個部份製備合膠。

(a) 直接混煉法：將 PA66、PEI、環氧樹脂（型號為 E1010）和馬來酸酐（MA），於烘乾後依比例直接進入塑譜儀混煉。此處 PA66/PEI 之重量比例為 70/30，添加環氧樹脂比例為 20phr，添加馬來酸酐比例為 1phr。

(b) 相容劑混煉法：將章節 4-2 所製備出的相容劑（選用 PA66/E1010/MA[50-50-1phr]）與 PA66、PEI，烘乾後一齊進入塑譜儀混煉。此處 PA66/PEI 之重量比例為 60/40，而相容劑添加量則計算為（PA66+PEI）總重量的 10phr 與 20phr；亦即，若（PA66+PEI）總重量為 40 克，則相容劑添加量則為 4 克（10phr）與 8 克（20phr）。

但考量到相容劑內含有一半重量的尼龍，故於混煉時，理應會先溶入尼龍相，此時相容劑內含的尼龍將增加合膠中尼龍的總重。故我們在計算 PA66/PEI 合膠重量時，先行把合膠中的尼龍重量，扣掉相容劑裡所含有的尼龍重量，使得「PA66/PEI/相容劑」這個系統在混煉完成之後，PA66 與 PEI 的重量比例維持在 60：40。



舉例而言，若 PA66 加 PEI 的總重量為 40 克，重量比例為 60：40，則 PA66 為 24 克，PEI 為 16 克，加入的相容劑為 4 克（以 10phr 為例子）。但相容劑中含有一半的 PA66，也就是 2 克，故將 PA66 減去 2 克，添加量變為 22 克。合膠總重是 42 克，其中 PA66 佔 52.38wt%，PEI 佔 38.09wt%，相容劑佔 9.53wt%。相容劑添加量 20phr 的以此類推，下表列出合膠中成份的真實重量比例。

表 4-10 相容劑混煉合膠真實重量比例表

編號	PA66 (wt%)	PEI (wt%)	相容劑 (wt%)	MA (phr)	PA66/PEI/E1010/MA (wt% / wt% / phr / phr)
(1)	60	40	0	0	60/40/0/0
(2)	52.38	38.09	9.53	0	60/40/5/0
(3)	52.38	38.09	9.53	1	60/40/5/1
(4)	45.45	36.36	18.19	0	60/40/10/0
(5)	45.45	36.36	18.19	1	60/40/10/1

但由於此重量比例較為繁複，為了在之後的結果中便於討論，我們將此表簡化為以添加環氧樹脂（代號為 E1010）為主的表示方法，並列於表 4-11 之中，編號相同的代表同一組別。

接下來的章節，我們會探討利用這兩種不同的混煉方法，對混煉合膠進行分析。

表 4-11 相容劑混煉合膠比例簡化表

編號	PA66 (wt%)	PEI (wt%)	環氧樹脂 (E1010) (phr)	MA (phr)
(1)	60	40	0	0
(2)	60	40	5	0
(3)	60	40	5	1
(4)	60	40	10	0
(5)	60	40	10	1

## 4-4 直接混煉 Epoxy 的 PA66/PEI 合膠

### 4-4-1 直接混煉法之塑譜儀混煉圖

圖 4-23~4-25 為直接混煉法之混煉圖。尼龍與 PEI 之重量比例為 70/30，並額外添加 20phr 之環氧樹脂（型號 E1010）與 1phr 馬來酸酐（MA）。

單純混煉 PA66 與 PEI [70/30]時，力矩約在 2 分鐘左右可達到穩定，並因尼龍在高溫時呈現一流動性良好的液狀，溫度提高時，力矩也會跟著降低，且螺桿間的摩擦力較少，混煉產生的熱量也稍低，而最終溫度來到約 290°C 附近。再添加了 20phr 的環氧樹脂組別中，力矩約在 2 分鐘左右達到穩定，而最終溫度來到約 300°C。額外添加 MA 的組別，力矩也是在 2 分鐘可達一穩定值，而最終溫度則臨近 310°C。

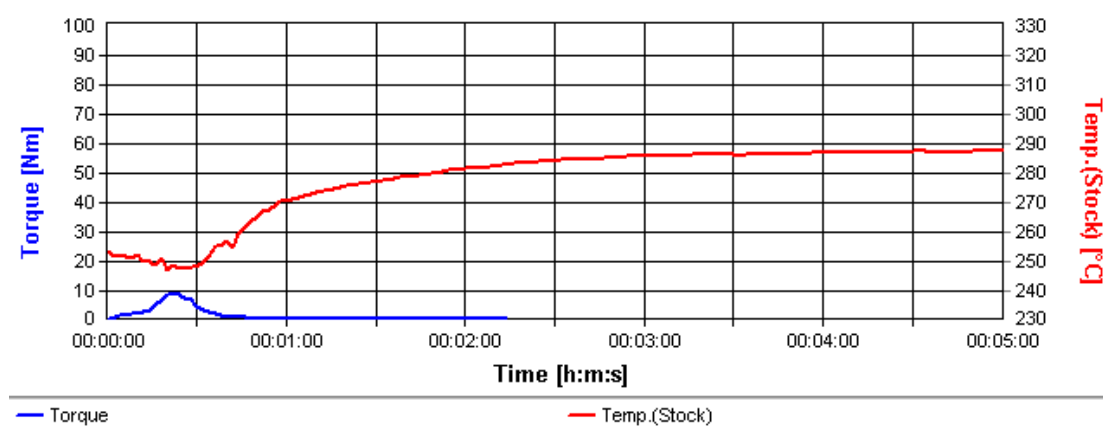


圖 4-23 PA66+PEI[70/30]混煉圖

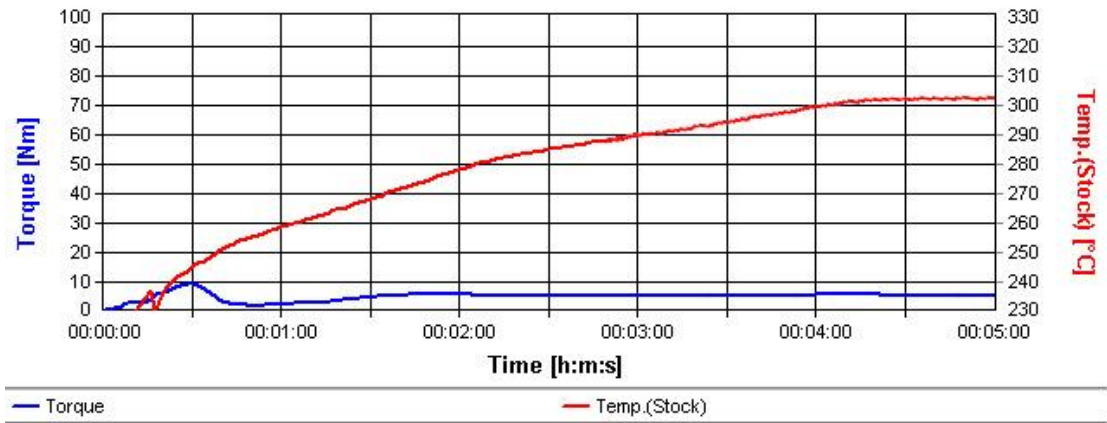


圖 4-24 PA66+PEI[70/30]+20phr E1010 混煉圖

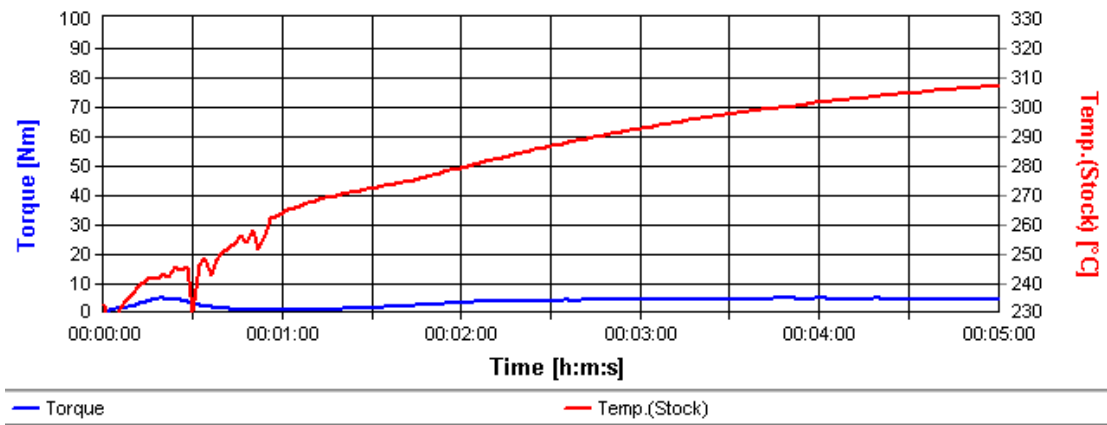


圖 4-25 PA66+PEI[70/30]+20phr E1010+1phr MA 混煉圖

#### 4-4-2 直接混煉合膠之 FT-IR 分析

圖 4-26 為 PA66/PEI 直接混煉合膠之 FT-IR 傅立葉轉換紅外光譜儀分析圖，利用紅外光譜進行官能基特徵穿透峰的判讀。

純合膠在光譜圖上具有尼龍與 PEI 兩者的特徵峰，最明顯應屬在  $3303(\text{cm}^{-1})$  出現尼龍 N-H 鍵，與在  $1720$ 、 $1782(\text{cm}^{-1})$  出現的 PEI 的 C=O 鍵。而在  $1608(\text{cm}^{-1})$  的地方，則會出現 PEI 苯環中的 C=C 雙鍵，但因為受到鄰近尼龍的醯胺鍵 ( $1635$  與  $1541(\text{cm}^{-1})$ ) 峰值較大的影響，較難觀察到。

而在添加了環氧樹脂的組別上，因為環氧樹脂的環氧基會與尼龍的醯胺基發生反應，雖在  $3303(\text{cm}^{-1})$  的 N-H 鍵峰值上看不出明顯的強弱削減。但在  $3480(\text{cm}^{-1})$  的 O-H 鍵，則相比純合膠呈現一個較為寬大的峰值，可能與環氧基和醯胺基反應後生成的 O-H 鍵增多而較為明顯有關。至於 MA 則可能在高溫下與尼龍和 PEI 上的 C-H 鍵 (位置約在  $3100(\text{cm}^{-1})$ ) 發生反應，但可能 MA 添加量較少，於圖中我們較難觀測到此一現象。

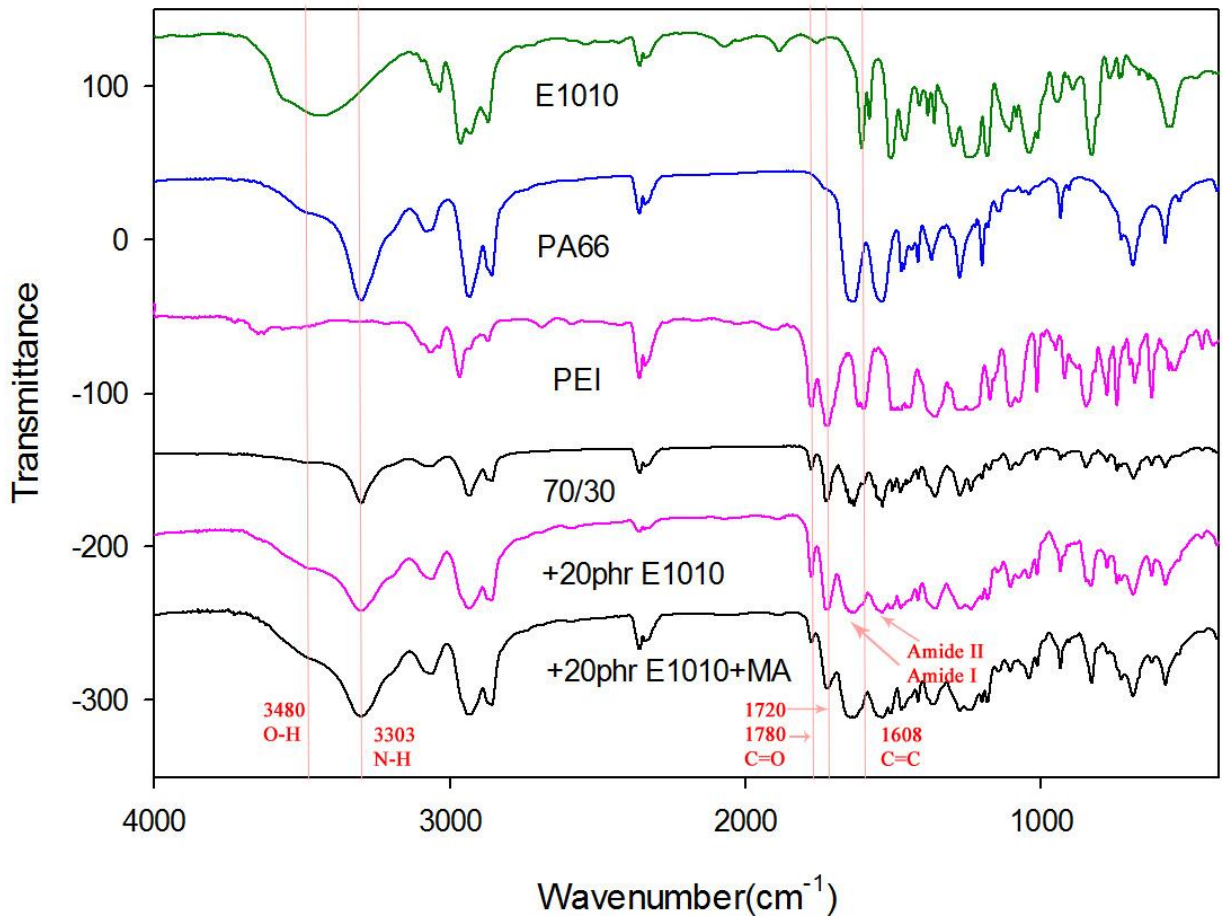


圖 4-26 直接混煉合膠之 FT-IR 分析圖

### 4-4-3 直接混煉合膠 DSC 分析

圖 4-27~圖 4-29 為合膠 DSC 分析圖，並整理表於 4-12。首先我們看到一次升溫的圖，在純料 70/30 的比例中，尼龍的玻璃轉移溫度約在 76°C (DMA 數據) 左右，而在圖上並看不到此 Tg 轉折點，原因可能是尼龍本屬高結晶的高分子，在合膠混煉之後，Tg 的表現可能會更加隱晦。而環氧樹脂的玻璃轉移溫度約 88°C (DSC 數據)，同樣的我們也觀測不到。而在約 220°C 左右，也因為尼龍的熔融峰影響，看不到 PEI 的玻璃轉移溫度 (約 223°C)。在熔點的部份，受到合膠的影響，尼龍的熔點有稍微降低的現象，而在熔融熱的部份，則呈現較不規律的數值。因一次升溫主要為合膠在加工過程的表徵，故我們較難以討論材料本身的熱性質現象。

而在一次降溫的部份，我們可看到 PA66/PEI 純合膠在結晶溫度的表現上比純尼龍要來的高。而單純添加環氧樹脂會稍微降低合膠的結晶溫度，可能因為環氧樹脂會與尼龍發生反應，進而交聯掉部份的尼龍，影響其結晶行為。而在環氧樹脂額外添加 MA 的組別，在結晶溫度的表現上會再稍低於未添加的，推測添加 MA 使得合膠的交聯反應更加明顯，更不易來的結晶所致。

而在二次升溫的部份，首先在圖上，關於玻璃轉移溫度的表現我們還是難以觀測，這部份跟一次升溫有著相同的現象。另外，在純合膠 70/30 熔融峰的部份，此為一個複合峰，表示有兩種明顯結構差異的結晶產生[2]，尼龍的結晶可能受到 PEI 的影響而產生結構不完整的結果；而在添加環氧樹脂的部份，我們可看到結晶峰在複合峰的表現上較為不明顯，顯示環氧樹脂可能有助於尼龍與 PEI 系統間的相容。而在熔融熱的部份，兩者的差距並不十分明顯。在額外添加 1phrMA 的組別，其熔融熱與熔點會稍低於未添加的與純料組，MA 可能在合膠裡交聯掉部份的環氧樹脂與尼龍，而被交聯掉的尼龍除了難以結晶，也會阻礙到其餘尼龍的結晶行為，而使得結晶熔融熱降低。



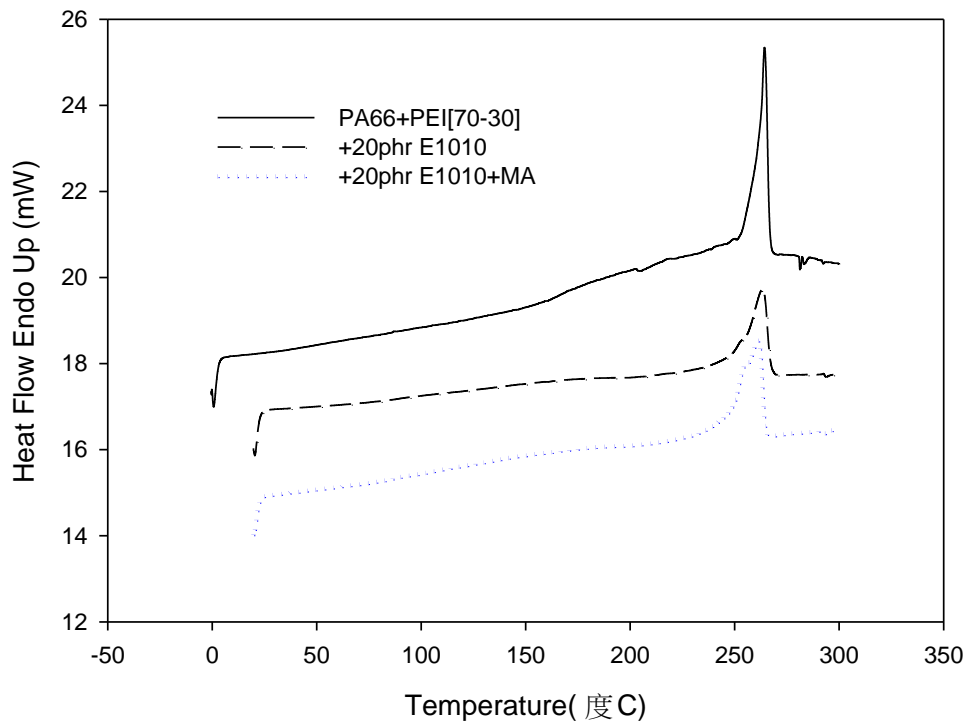


圖 4-27 直接混煉合膠的第一次升溫 DSC 曲線

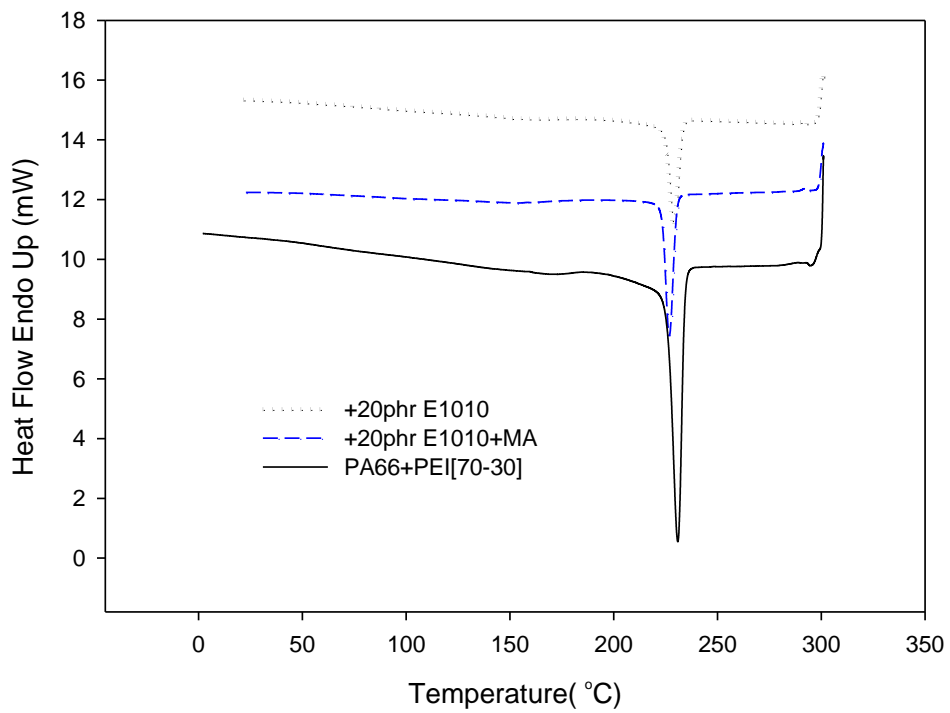


圖 4-28 直接混煉合膠的第一次降溫 DSC 曲線

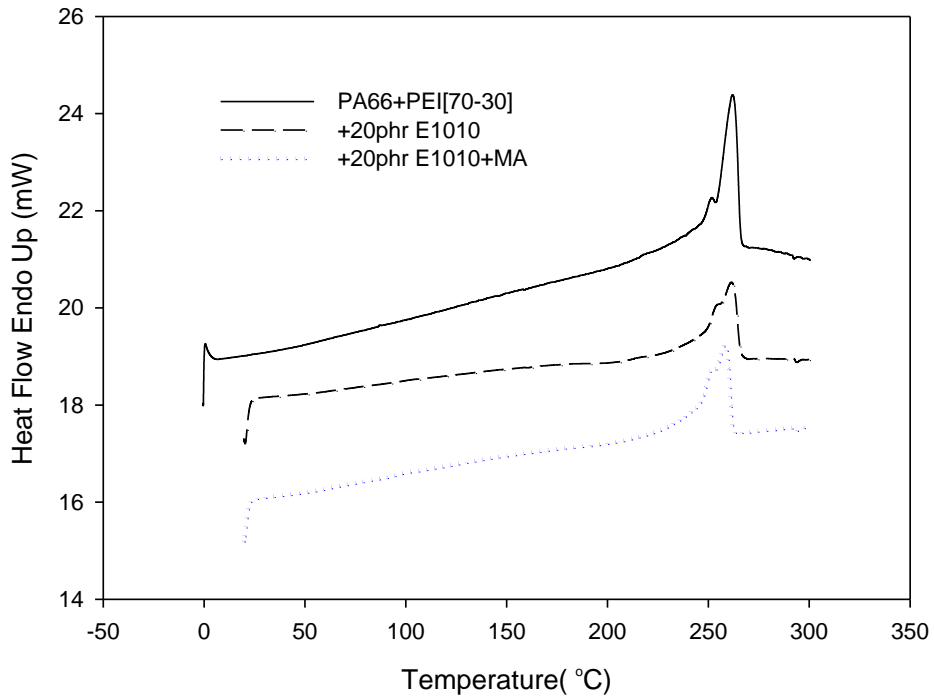


圖 4-29 直接混煉合膠的第二次升溫 DSC 曲線

表 4-12 直接混煉合膠 DSC 結晶分析

PA66	PEI	E1010 (phr)	MA (phr)	一次升溫		二次升溫		降溫	
				$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m$ (J/g PA66)	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m$ (J/g PA66)	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c$ (J/g PA66)
100	0	0	0	263.7	79.1	263.6	60.5	211.2	-64.9
70	30	0	0	262.3	53.1	262.0	54.4	231.0	-54.4
70	30	20	0	263.2	60.1	261.5	53.6	228.9	-49.3
70	30	20	1	261.2	55.3	258.2	51.4	226.7	-48.4

#### 4-4-4 DMA 分析

圖 4-30、4-31 為直接混煉 DMA 圖，整理於表 4-13。首先我們看到損失模數圖，添加環氧樹脂會降低損失模數，而 MA 則較無影響，在純合膠 70/30 的數據上，其尼龍的 Tg 點（約 78°C）與 PEI 的 Tg 點（約 220°C），相比純料並無太大的差別。而在添加環氧樹脂的組別，因尼龍的 Tg 與環氧樹脂的 Tg 過於相近，將之表現於圖形，則我們可觀察到一寬大復合峰的產生，其高點的位置偏向於環氧樹脂的 Tg 點（約 95°C~97°C），而於尼龍的 Tg 點則出現一隱晦不明的微小峰，我們難以判斷其正確的位置，不過也說明了合膠中尼龍與環氧樹脂的結合性應該還不錯。而於 PEI 玻璃轉移溫度方面，單純添加環氧樹脂組的有拉低的現象，顯示環氧樹脂有進入 PEI 相產生一定的效用。再加了 MA 後，則由於交聯效應，使尼龍結晶固定住 PEI 分子運動，所以 Tg 上升。

而在儲存模數圖上面，首先我們可觀察到所有曲線均有二次轉折的現象，第一次是尼龍或是環氧樹脂的玻璃轉移溫度，第二次是 PEI 的。另外，添加環氧樹脂組的，儲存模數會大幅降低，因環氧樹脂屬於質地較軟的材料，故儲存模數會隨著添加量的上升而降低。而在額外添加 1phr MA 的組別，低溫時模數會較低，

可能是拉低了尼龍的結晶度所致，而其在高溫段的表現會優於未添加的，則可能是因為交聯的影響，在高溫時得以穩固合膠。

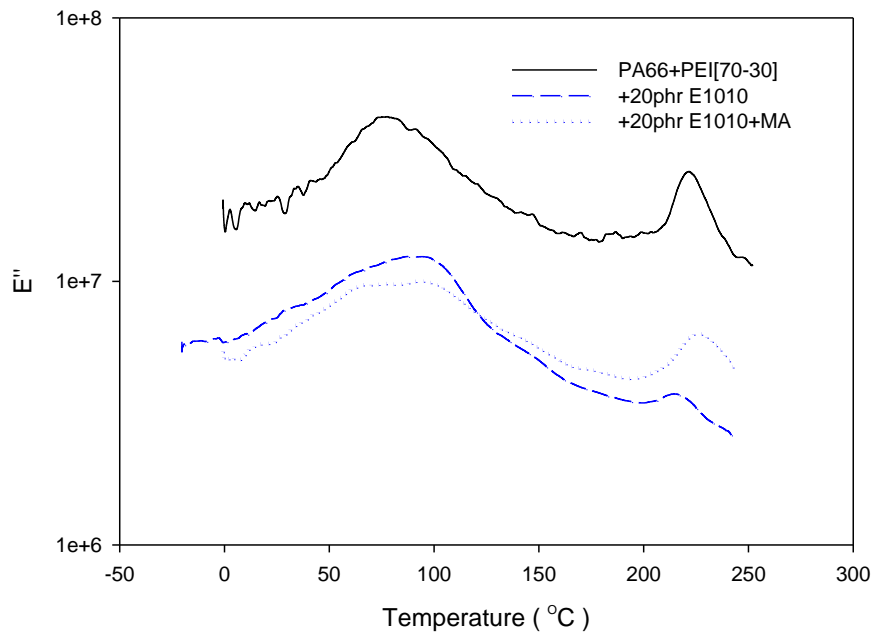


圖 4-30 直接混煉合膠的 DMA 損失模數圖

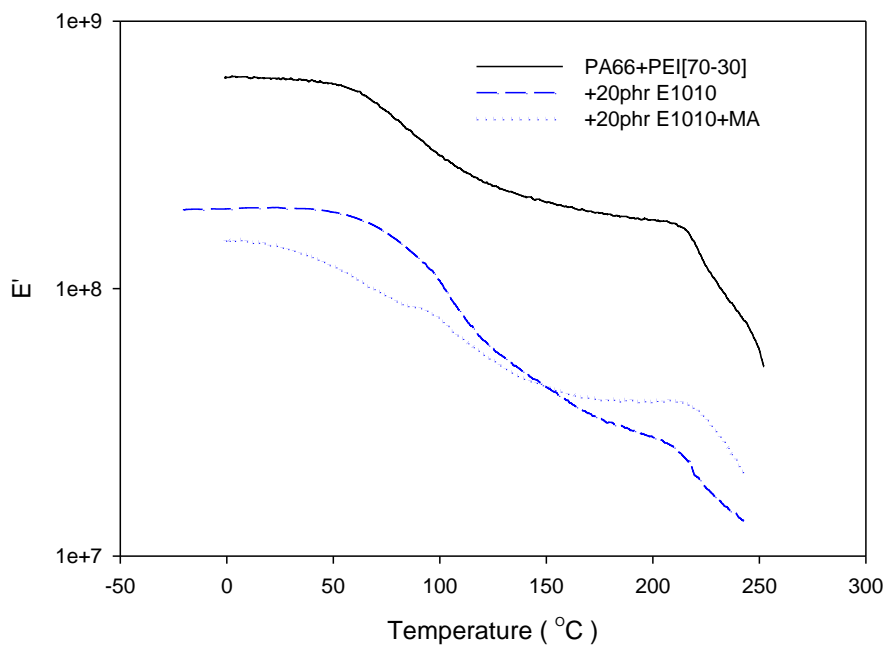


圖 4-31 直接混煉合膠的 DMA 儲存模數圖

表 4-13 直接混煉合膠之 DMA 分析比較表

PA66	PEI	E1010 (phr)	MA (phr)	Tg (°C)		E'(MPa) 30°C	E'(MPa) 200°C
100	0	0	0	76.8		553	104
0	100	0	0	223.3		429	390
70	30	0	0	78.2	220.1	512	180
70	30	20	0	97.7	214.7	200	28
70	30	20	1	95.6	225.1	140	38

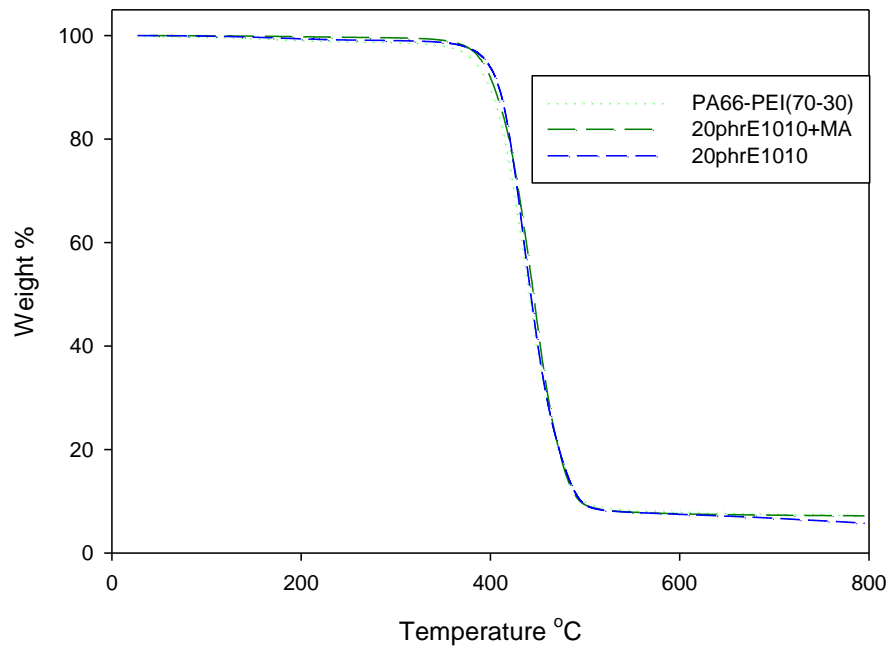
#### 4-4-5 TGA 分析

圖 4-32 與表 4-14 為 PA66-PEI 直接混煉合膠之 TGA 分析。首先由圖 4-32(b)顯示，所有系統均呈現單峰裂解行為，顯示尼龍的裂解予以催化 PEI 的裂解行為。而在起始裂解溫度方面，純 70/30 合膠可能因混煉過的原因，其起始裂解溫度會低於純料尼龍（未進入塑譜儀作混煉）。但其降幅在一可接受的範圍，而添加環氧樹脂的結果，因環氧樹脂的耐熱性質較差，會再降低起始裂解溫度，額外添加 MA 則可改善此一現象；在最大裂解溫度方面也可觀察到單純添加環氧樹脂會稍微降低裂解溫度，而添加 MA 交聯有助於提高裂解溫度。

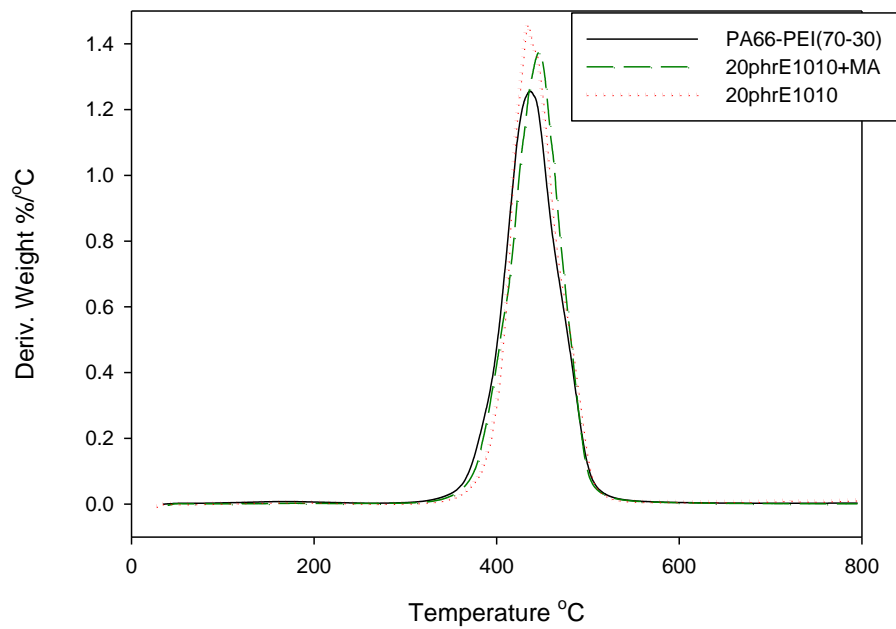
另外，在損失重量的表現上，由於尼龍對 PEI 裂解的催化作用，整體重量損失可達 92%，環氧樹脂與 MA 的添加則對裂解量的影響不大。而可能因尼龍會催化 PEI 的裂解之故，我們並觀察不到 PEI 的最大裂解溫度。

表 4-14 PA66/PEI 合膠之 TGA 分析結果

PA66	PEI	E1010 (phr)	MA (phr)	起始裂解 溫度(°C)	最大裂解 溫度(°C)	損失重量 (%)
100	0	0	0	362.6	468.6	99.6
0	100	0	0	528.8	561.2	46.0
70	30	0	0	332.8	436.7	92.6
70	30	20	0	311.0	433.6	94.3
70	30	20	1	321.5	444.3	92.8



(a)熱重分析圖



(b)熱重損失對溫度一次微分曲線圖

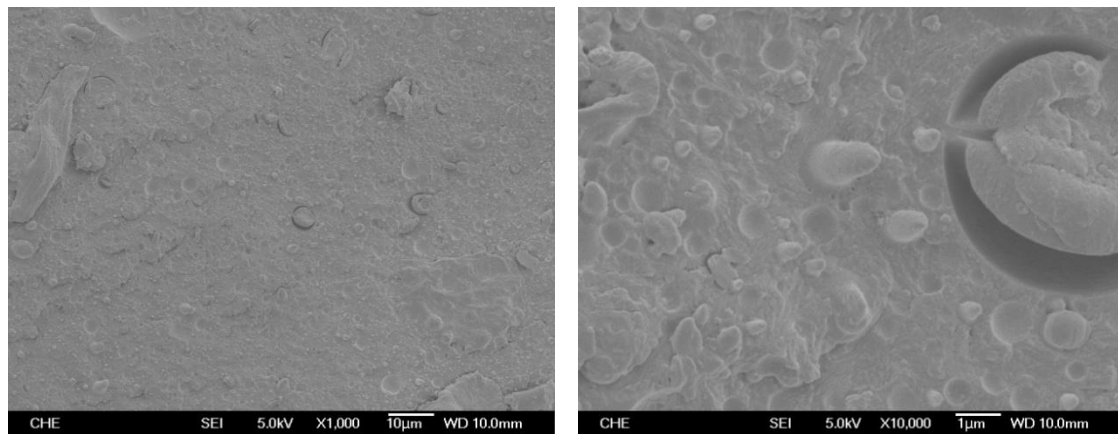
圖 4-32 直接混煉合膠之 TGA 分析



#### 4-4-6 SEM 分析

從圖 4-33~4-35 為 PA66/PEI 合膠直接混煉 SEM 影像。4-33 為 70/30 純合膠，因尼龍所佔重量比例較多，且熔點較低，在高溫時流動性比 PEI 好，故基體連續相為尼龍，而分散相為 PEI。由圖上可看出分散相與連續相之間存在明顯的空隙，且分散相粒徑大小不一，約從  $1\mu\text{m}$  到  $4、5\mu\text{m}$ 。

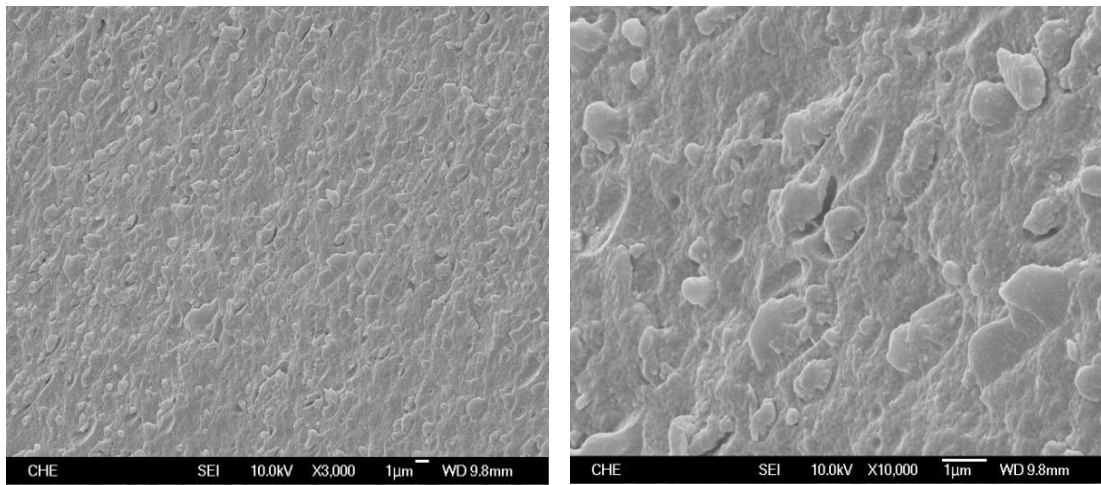
而在加入環氧樹脂之後，可明顯改善分散相的分佈狀況，且與連續相間的空隙也有縮小的趨勢，粒徑大小也較為平均，約莫  $1\mu\text{m}$  左右。而在添加了 MA 之後，分散相與連續相之間的缺陷更小了，粒徑也縮減到約 100 至 200nm，相整體呈現一個較為平滑感覺，推測添加環氧樹脂與 MA，在改善相分佈的狀況上，應可達一相輔相成的效用。



(a)1000X

(b)10000X

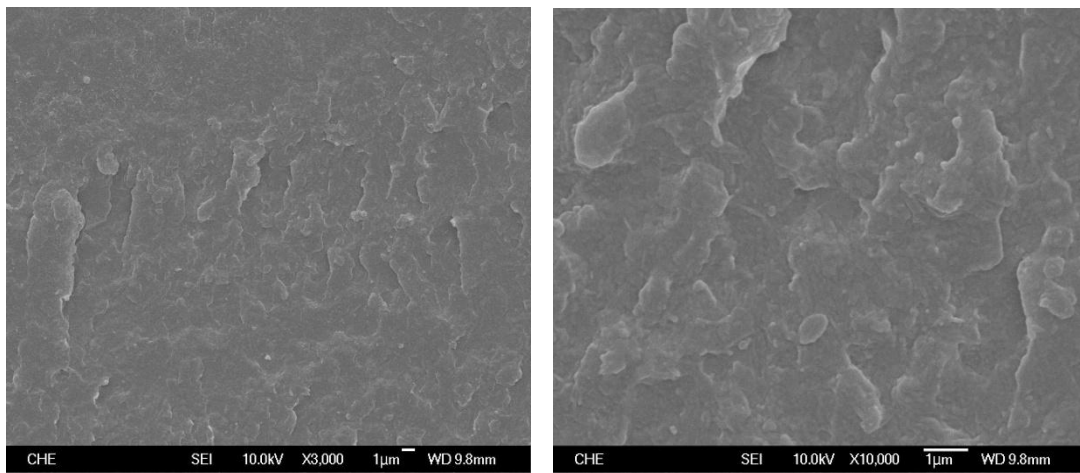
圖 4-33 PA66/PEI[70-30]合膠 SEM 影像



(a) 3000X

(C) 10000X

圖 4-34 PA66/PEI/E1010[70-30-20phr]SEM 圖



(a) 3000X

(b)10000X

圖 4-35 PA66/PEI/E1010/MA[70-30-20phr-1phr]SEM 圖

## 4-5 添加 PA66/Epoxy 相容劑的 PA66/PEI 合膠

### 4-5-1 相容劑混煉合膠塑譜儀混煉圖

圖 4-33 為未添加相容劑之純合膠 PA66/PEI 以 60/40 比例混煉之塑譜儀結果圖，4-34~4-37 為添加不同比例相容劑混煉合膠之塑譜儀結果。

由圖 4-33 純合膠圖中，我們可看到進料在約 30 秒之前力矩持續升高，在 30 秒之後隨著溫度的上升，力矩緩緩而降，而在約 2 分鐘之後有穩定的趨勢，同時因為 PA66 在高溫的流動性較佳，力矩維持在較低值，最終溫度達到 290°C 左右。而在添加了 5phr 的環氧樹脂組別中，力矩也約在 2 分鐘之後達到穩定，另外可能因環氧樹脂與尼龍的反應，使得力矩值稍高於純合膠，最終溫度約落在 300°C。而在額外添加 1phr MA 的組別，約在混煉時間 2 分鐘之後漸趨穩定，力矩最大值約落於 3 分半鐘，之後溫度持續上升，而最終溫度約落於 325°C，由於力矩下降但溫度提昇，因此可能是一方面有持續的交聯反應，另一方面則有裂解發生。

而在添加環氧樹脂比例為 10phr 的組別中，我們也可觀察到與添加 5phr 差不多的現象，其基本結論是相同的。合膠混煉均在約 2 分鐘之後慢慢穩定，而額外添加的 MA 的組別，其最終力矩與溫度均會高於未添加的。

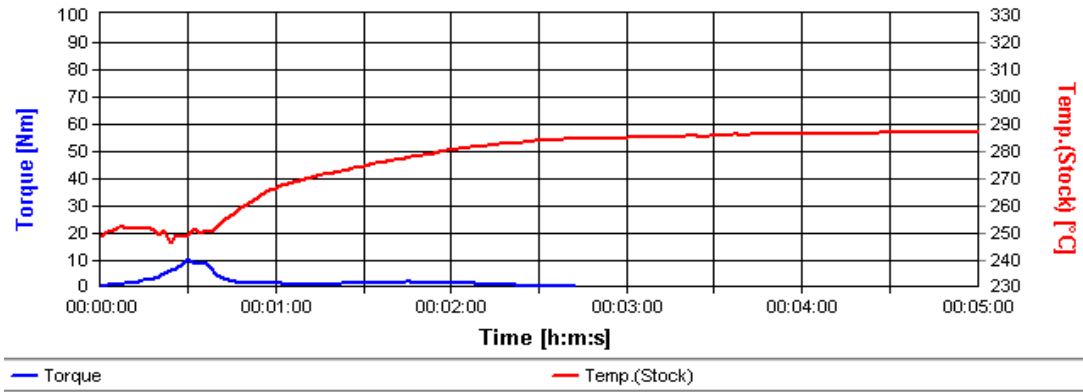


圖 4-33 塑譜儀混煉結果，材料組成為  
PA66/PEI/E1010/MA=60/40/0/0

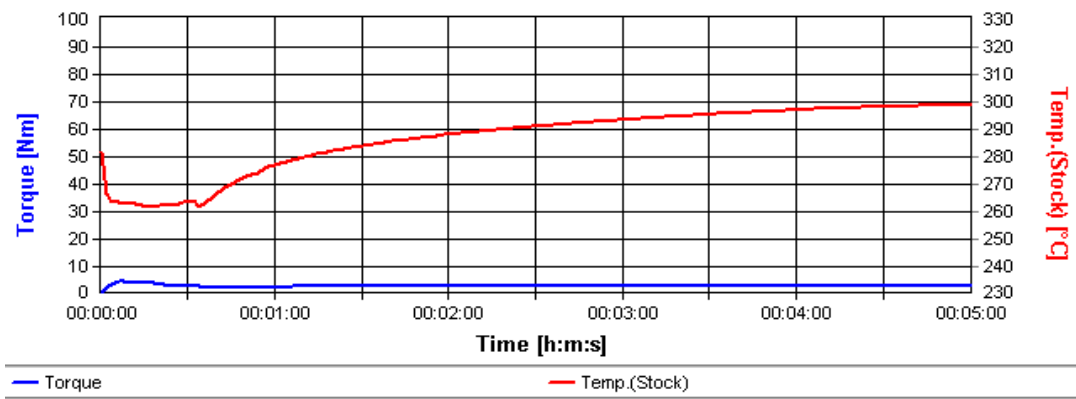


圖 4-34 塑譜儀混煉結果，材料組成為  
PA66/PEI/E1010/MA=60/40/5/0

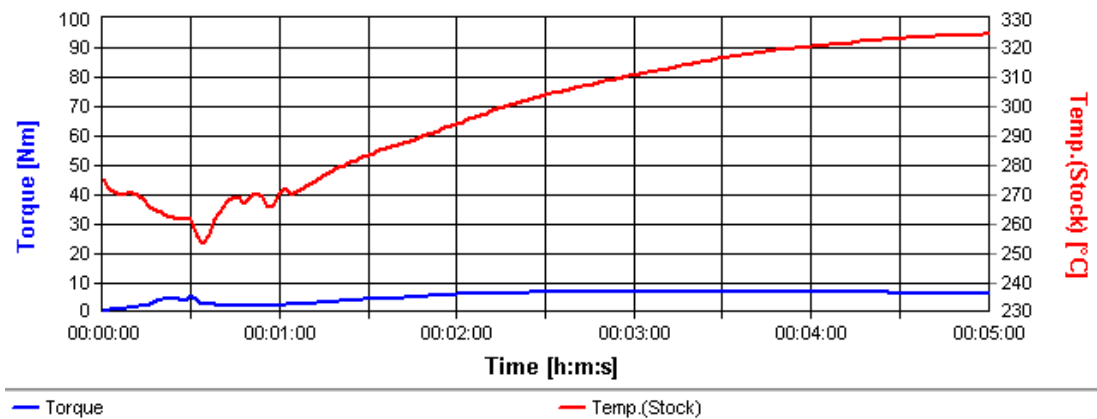


圖 4-35 塑譜儀混煉結果，材料組成為  
PA66/PEI/E1010/MA=60/40/5/1

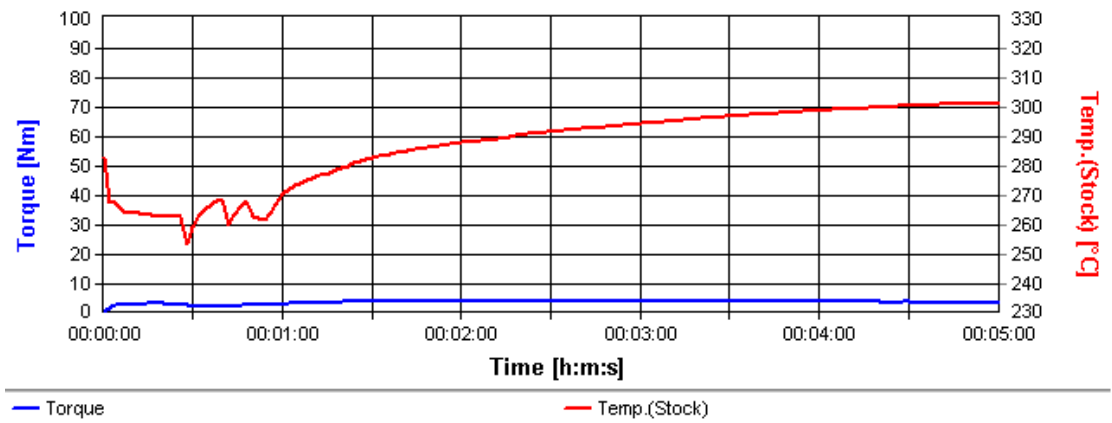


圖 4-36 塑譜儀混煉結果，材料組成為  
PA66/PEI/E1010/MA=60/40/10/0

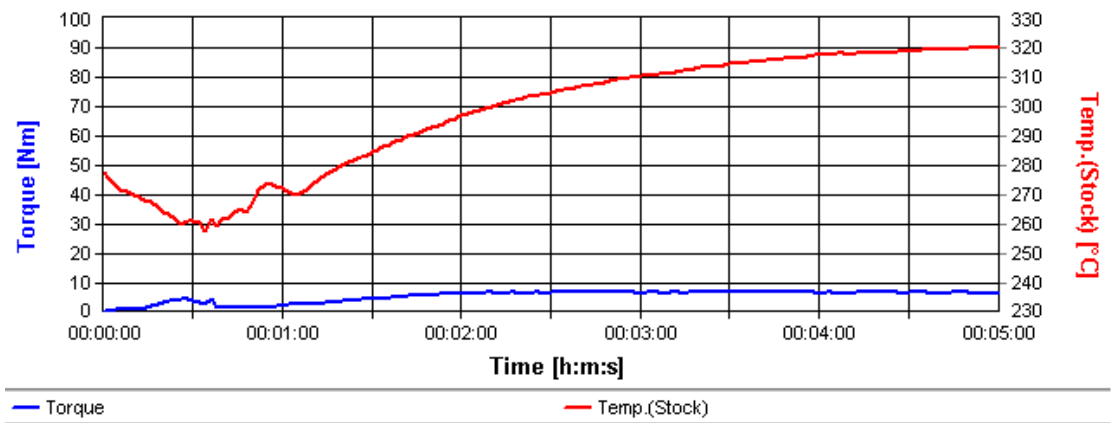


圖 4-37 塑譜儀混煉結果，材料組成為  
PA66/PEI/E1010/MA=60/40/10/1

#### 4-5-2 相容劑混煉合膠之 FT-IR 分析

圖 4-38、4-39 為 PA66/PEI 相容劑混煉合膠之 FT-IR 傅立葉轉換紅外光譜儀分析圖，利用紅外光譜進行官能基特徵穿透峰的判讀。

由圖中，我們可看到純合膠[60/40]在  $3303(\text{cm}^{-1})$  出現尼龍的 N-H 鍵，在  $1720$  與  $1782(\text{cm}^{-1})$  會出現的 PEI 的 C=O 鍵。而在  $1608(\text{cm}^{-1})$  的地方，則會出現 PEI 苯環中的 C=C 雙鍵，但因為受到鄰近尼龍的醯胺鍵（ $1635$  與  $1541(\text{cm}^{-1})$ ）峰值較大的影響，較難觀察到。

而在添加了 5phr 與 10phr E1010 的組別上，因為環氧樹脂的環氧基會與尼龍的醯胺基發生反應，而反應後會產生新的 O-H 基。我們則可在  $3480(\text{cm}^{-1})$  的 O-H 基上，觀測到相比純合膠，此處有一個較為寬大平緩的峰值呈現，推測可能與反應有關。至於 MA 則可能在高溫下與尼龍的 N-H 鍵、或者尼龍與 PEI 的 C-H 鍵（大約位於  $3100(\text{cm}^{-1})$ ）發生反應，但可能 MA 添加量較少，於圖中我們較難觀測到此一現象。另外，若觀察  $1608(\text{cm}^{-1})$  的 C=C 鍵結，則會隨著 E1010 的添加而有加強的現象。

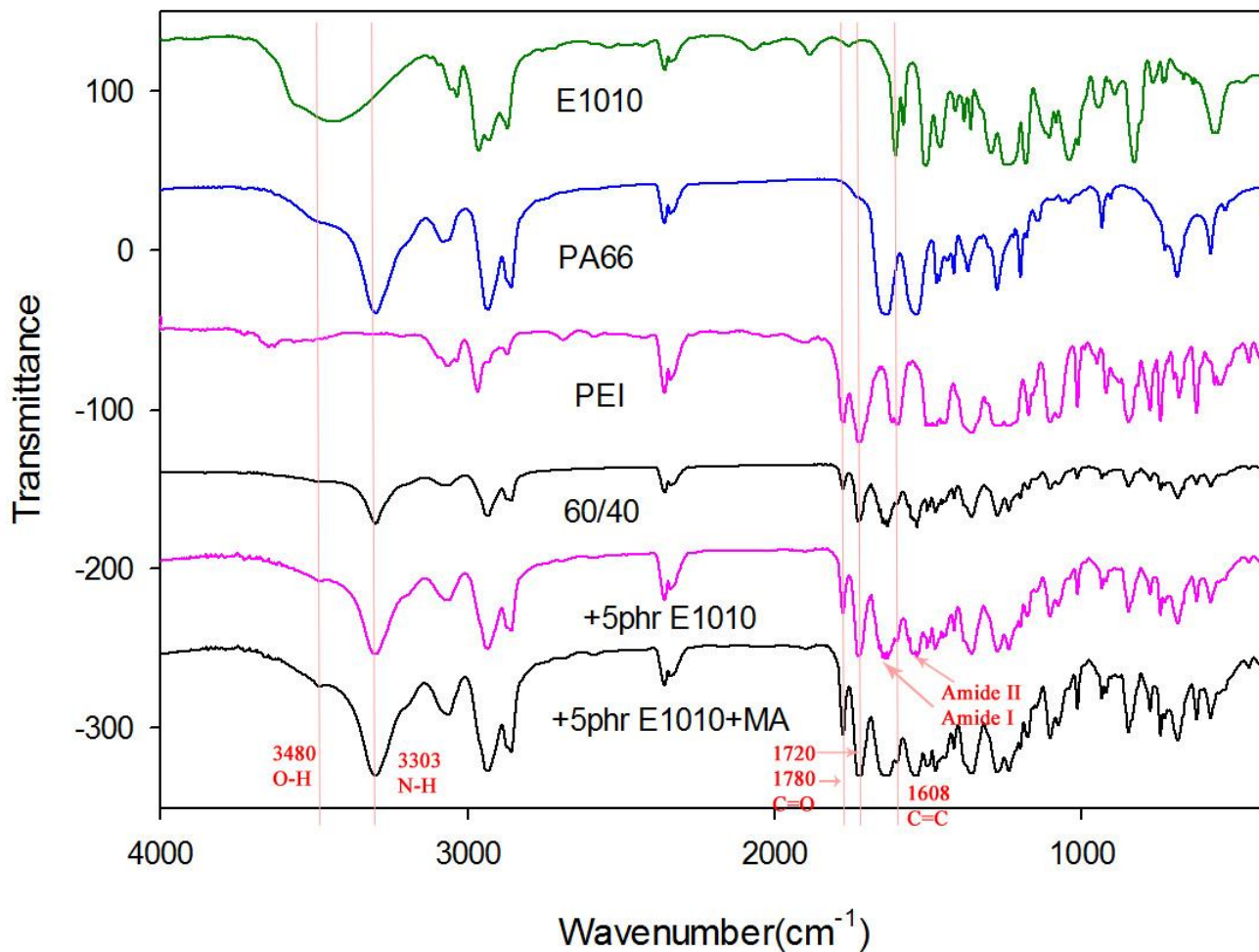


圖 4-38 添加 5phr 環氧樹脂之合膠 FT-IR 分析圖

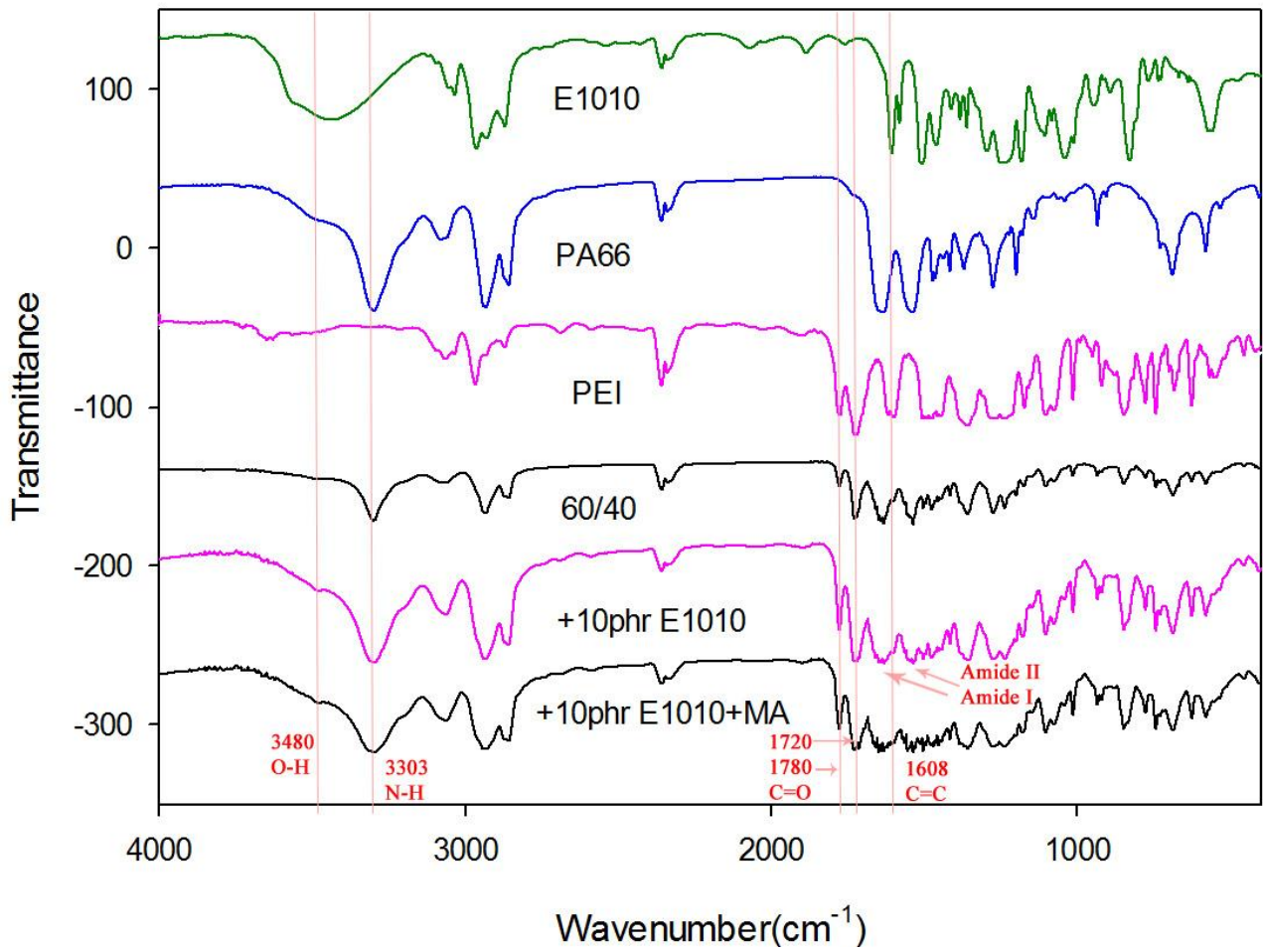


圖 4-39 添加 10phr 環氧樹脂之合膠 FT-IR 分析圖



### 4-5-3 DSC 分析

圖 4-40、4-41 為 DSC 一次降溫與二次升溫圖，實驗數據整理於表 4-15、4-16。在一次降溫方面，純合膠的結晶溫度高於添加環氧樹脂組的。而其中，單純添加環氧樹脂的，又要比額外添加 1phr MA 的結晶溫度來的略高，可能是因為添加 MA 交聯的影響，使得合膠較不容易結晶。

在二次升溫的部分，由純料 60/40 組，我們可以看到 PA66 的熔融峰，而且有雙峰的現象產生，並觀察不到尼龍與 PEI 的玻璃轉移溫度，熔點約 263°C，與純料尼龍相差無幾。添加相容劑（尼龍/環氧樹脂合膠）在此處的功用為改善合膠的相容性，可能的構想是，相容劑融入尼龍相之後，再藉由接枝在尼龍上面的環氧樹脂，拉近與 PEI 之間的分子距離。故若相容劑內環氧樹脂的量越多，PEI 可能分散在尼龍相就越小越均勻。而我們也在此過程中再額外添加 MA，其結果，MA 則可能交聯掉部份的尼龍與未反應的環氧樹脂，使得分子結構較為紊亂且不規則，拉低合膠熔點。而從合膠熔融熱來看，添加環氧樹脂的組別會低於純合膠組，其原因可能是因為散佈在其中的環氧樹脂分子，擾亂了尼龍結晶，而降低熔融熱。而額外再加添 MA 的組別，則可能因為 MA 導致的交聯影響，使得合膠之熔融熱再降低。

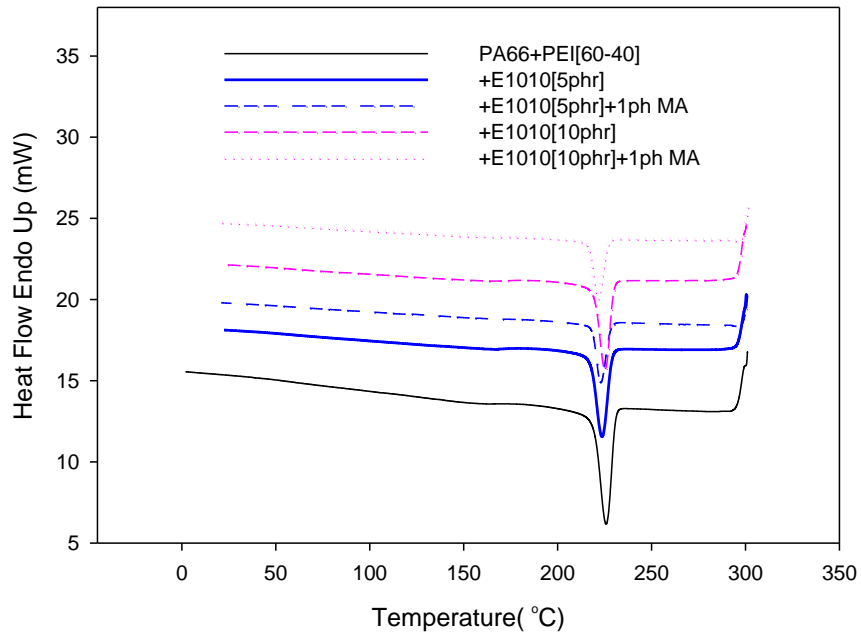


圖 4-40 相容劑混煉合膠第一次降溫 DSC 圖

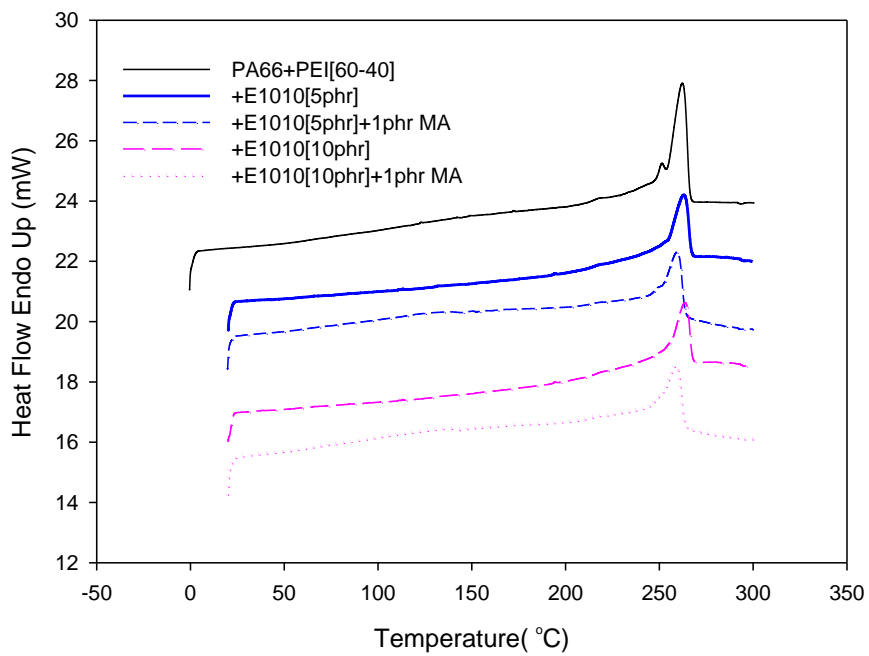


圖 4-41 相容劑混煉合膠第二次升溫 DSC 圖

表 4-15 PA66/PEI/E1010/MA 的降溫 DSC 整理表

PA66 (wt%)	PEI (wt%)	E1010 (phr)	MA (phr)	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g PA66})$
60	40	0	0	228.3	-65.5
60	40	5	0	223.6	-60.5
60	40	5	1	222.9	-57.2
60	40	10	0	225.3	-58.8
60	40	10	1	221.2	-60.5

表 4-16 PA66/PEI/E1010/MA 的二次升溫 DSC 整理表

PA66 (wt%)	PEI (wt%)	E1010 (phr)	MA (phr)	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m$ (J/g PA66)
60	40	0	0	263.6	71.3
60	40	5	0	263.0	65.0
60	40	5	1	259.5	60.5
60	40	10	0	263.7	63.3
60	40	10	1	258.6	60.5

#### 4-5-4 DMA 分析

圖 4-42、4-43 與表 4-17 為 PA66/PEI/E1010/MA 合膠之動態機械性質分析。由 DMA 之損失模數，可分別為純料組、添加環氧樹脂組、添加環氧樹脂與 MA 之改質組。首先，由損失模數圖上，可看到添加環氧樹脂會拉低模數，而 MA 的添加則反可以增加模數；由所有曲線我們均可看到明顯的兩個峰值，分別為 PA66 與 PEI 之玻璃轉移溫度。純料 60/40 組，其值約為 67°C 與 218°C，而添加 Epoxy 組別之玻璃轉化溫度，其兩個 Tg 點均有互相靠近的趨勢，顯示相容性優於純料組。另外，在環氧樹脂添加比例為 10phr 的組別，約莫在 105°C 左右，可看到一個小峰的存在，推估是環氧樹脂的 Tg 點；而添加比例為 5phr 組的，就無法觀測到。

而在儲存模數分析圖中，則可觀察到添加環氧樹脂有讓材料軟化的現象，且其幅度隨著添加量增多而上升；但在額外添加 1phr MA 的組別，其儲存模數會優於未添加的，特別是溫度高於 120°C 以後，顯示添加少量的 MA，可能使合膠產生交聯反應，而有助於儲存模數的提昇，進而提高合膠在高溫段時的表現。

表 4-17 PA66/PEI 合膠之 DMA 分析比較

PA66 (wt%)	PEI (wt%)	E1010 (phr)	MA (phr)	T <sub>g</sub> °C		E' (M Pa) 30°C	E' (M Pa) 200°C
60	40	-	-	67	218	402	141
60	40	5	-	78	216	181	54
60	40	5	1	78	218	295	69
60	40	10	-	83	105	215	189
60	40	10	1	82	104	218	259

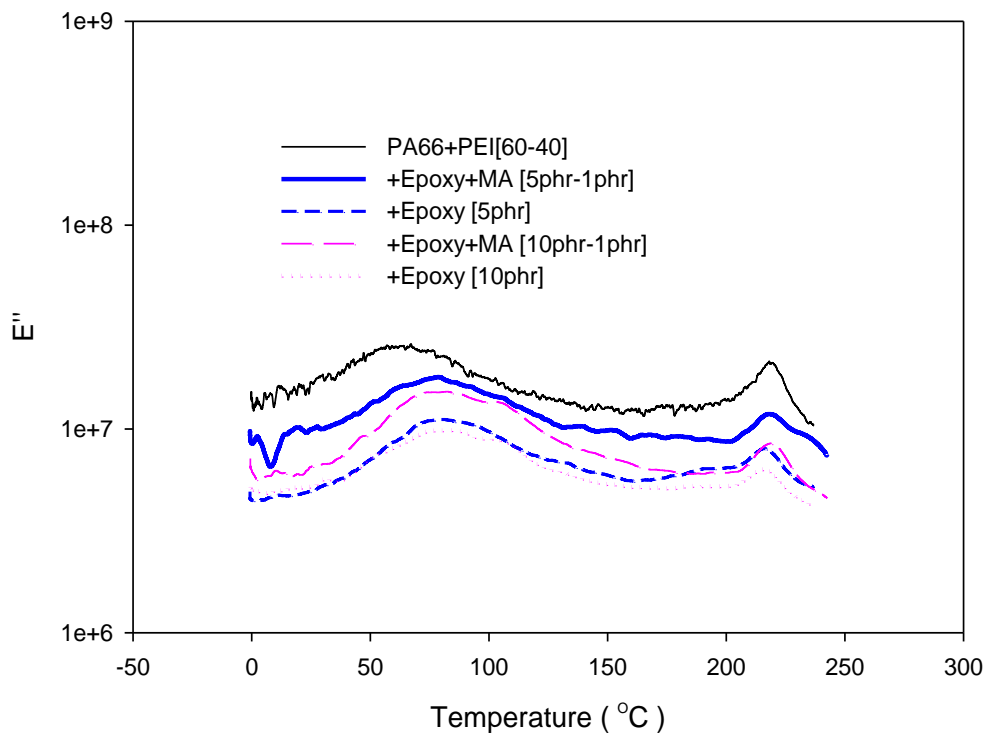


圖 4-42 相容劑混煉合膠合膠之損失模數

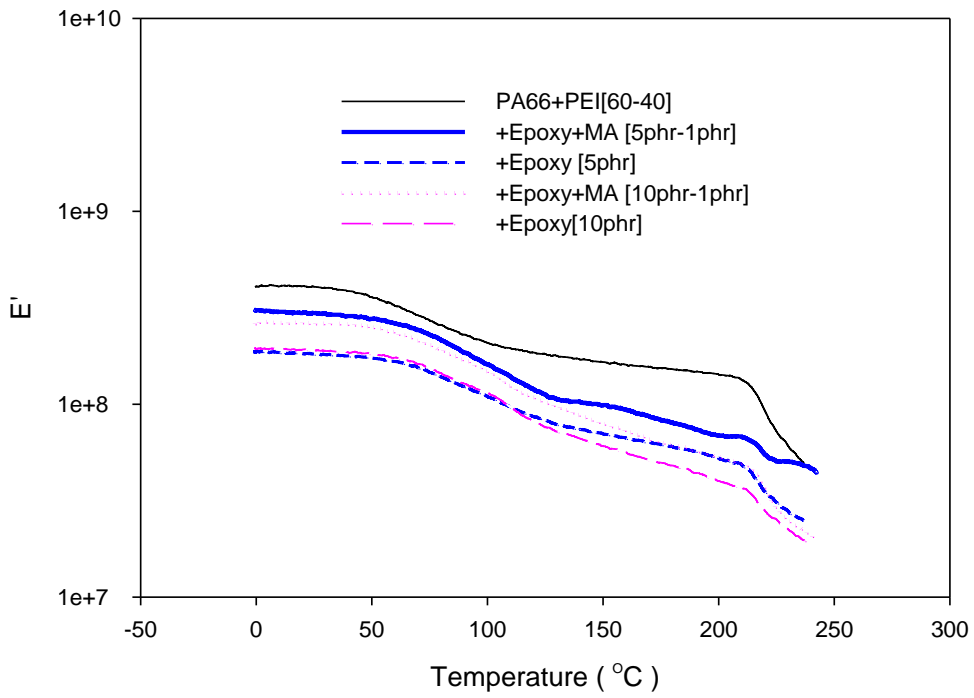


圖 4-43 相容劑混煉合膠合膠之儲存模數

#### 4-5-5 TGA 分析

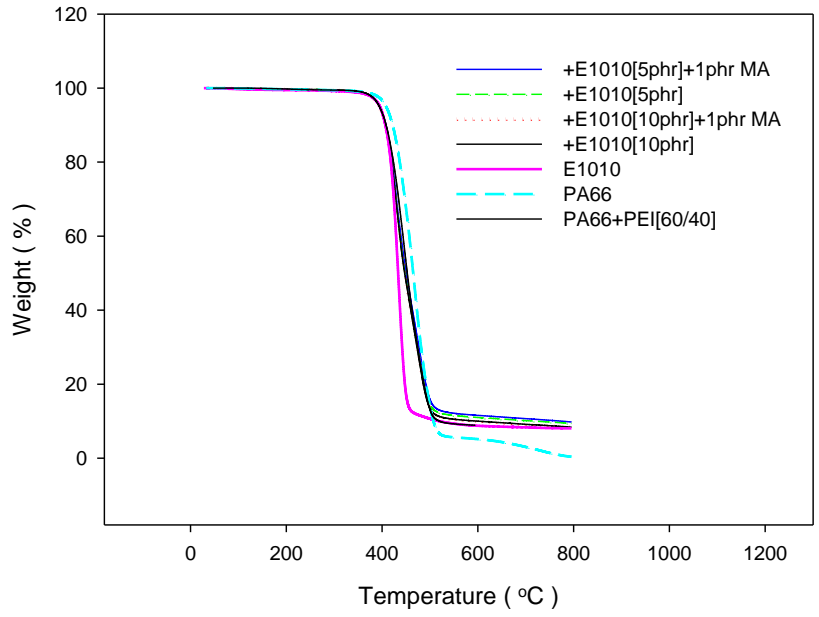
圖 4-18 與表 4-44 為 PA66/PEI 相容劑混煉合膠之 TGA 分析。我們可看到，有添加環氧樹脂的組別，起始裂解溫度會高於 60/40 純合膠，推測可能是藉由添加環氧樹脂，使得合膠之相容性上升，起始裂解溫度則有較為明顯的提昇，而與章節 4-4 的 PA66/PEI[70/30]相比，[70/30]的就僅有小幅度的提昇。

PA66/PEI[60/40]純合膠組別的最大裂解溫度則會出現兩個峰值，分別在 446°C 與 482°C，推測尼龍的裂解也會催化 PEI 的裂解，而分別顯示出兩個前後溫度的峰值。而有添加環氧樹脂組別的，則分別在 430°C（相容劑最大裂解溫度）與 468°C（尼龍最大裂解溫度）附近，可看到兩個裂解峰。推測相容劑裂解帶動尼龍裂解，而尼龍裂解又帶動 PEI 的裂解，因而降低整體的最大裂解溫度；若與章節 4-4 的純合膠[70/30]相比，則可能因 PEI 所佔比例較低，故合膠裂解性質以尼龍為主，也導致我們觀察到的是偏向單一裂解峰的狀態。

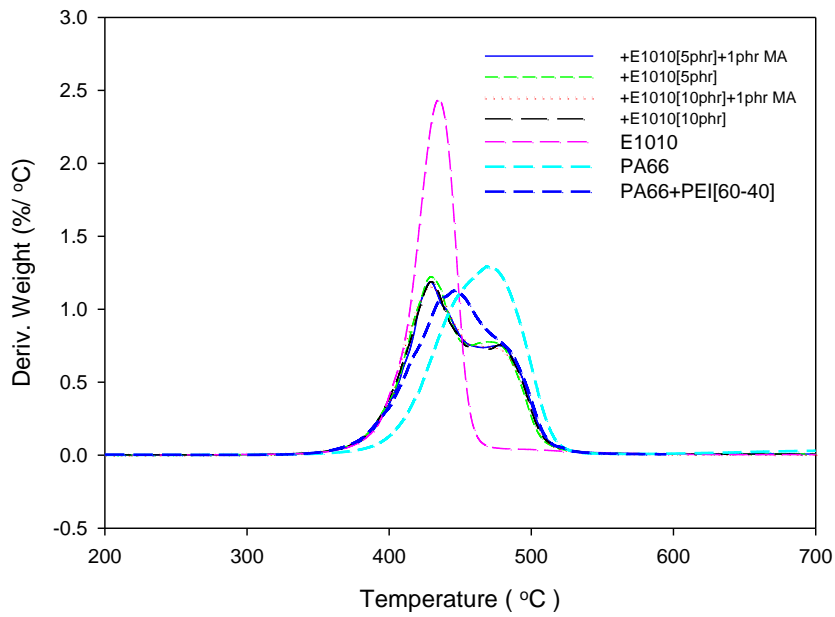
表 4-18 PA66/PEI 相容劑混煉合膠之 TGA 分析結果

PA66	PEI	E1010 (phr)	MA (phr)	起始裂解 溫度(°C)	最大裂解 溫度(°C)		損失重量 (%)
100	0	0	0	362.6	468.6		99.6
0	100	0	0	528.8	561.2		46.0
0	0	100	0	332.5	432.8		90.9
60	40	0	0	335.7	446.2	482.4	91.1
60	40	5	0	354.5	429.6	470.0	90.6
60	40	5	1	350.3	429.8	476.3	90.3
60	40	10	0	353.8	428.9	478.1	89.6
60	40	10	1	351.0	428.1	472.3	91.6





(a)熱重分析圖



(b)熱重損失對溫度一次微分曲線圖

圖 4-44 PA66/PEI[60/40]相容劑混煉合膠之 TGA 分析

#### 4-5-6 HDT 分析

圖 4-45 與表 4-19 為 PA66/PEI 相容劑混煉合膠之 HDT 分析。我們可看到，有添加環氧樹脂的組別，其熱變形溫度會因為添加的量增多，而導致有熱變形溫度些微下降的問題，推測是因為環氧樹脂屬於質地較軟的材料，且熔點較低，會間接軟化整體合膠，進而使得材料在高溫時呈現整體偏軟的現象。而有添加 MA 的組別，則可能藉著 MA 交聯的作用，提高合膠之熱變形溫度，提高在高溫段時的表現。

表 4-19 PA66/PEI 相容劑混煉合膠之 TGA 分析結果

PA66	PEI	E1010 (phr)	MA (phr)	熱變形溫度 °C
60	40	0	0	211
60	40	5	0	191
60	40	5	1	201
60	40	10	0	188
60	40	10	1	197

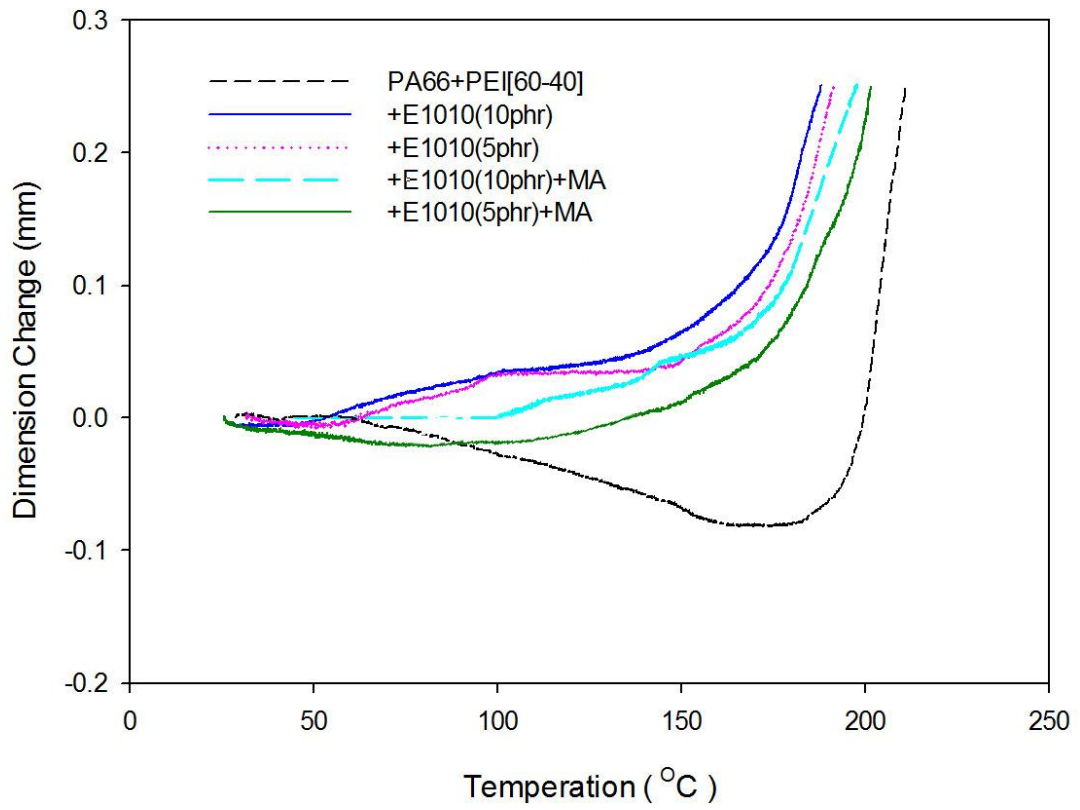


圖 4-45 PA66/PEI[60/40]相容劑混煉合膠之 HDT 分析

#### 4-5-7 相容劑混煉合膠之交聯分析

在此我們將相容劑混煉合膠溶於酚(phenol)之中，並置於 90°C 的熱水中，隔水加熱溶解約一個晚上，再將溶解液過濾，並置於 200°C 的真空烘箱中烘乾去除 phenol (沸點為 182°C ) 並稱重的結果。因 phenol 可以溶解尼龍、環氧樹脂與 PEI，但對於尼龍/環氧樹脂交聯物則無法溶解，故可依此測定合膠交聯的量。

我們由分析表可看出，未添加 MA 的組別，其交聯程度約 3~5wt%，而環氧樹脂的影響幅度並不明顯。再添加 MA 之後，交聯的程度會提升到約 14~16wt% 左右。由此可判斷合膠交聯與 MA 的影響較大，而與環氧樹脂影響較小，且 MA 的確有助合膠交聯的進行。

表 4-20 PA66/PEI[60/40]相容劑混煉合膠分析表

PA66	PEI	E1010 (phr)	MA (phr)	交聯平均比例 (wt%)
60	40	5	0	3.0
60	40	10	0	4.1
60	40	5	1	14.9
60	40	10	1	16.2

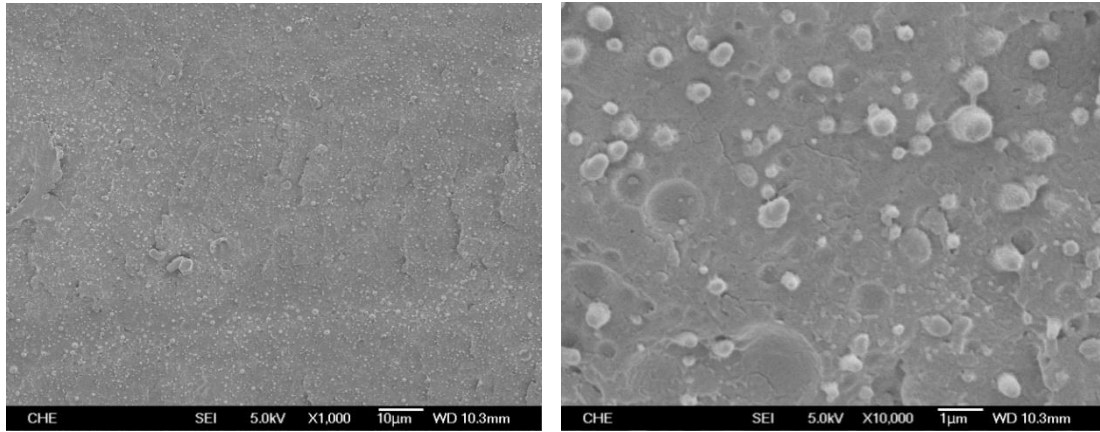
#### 4-5-8 微觀結構分析

當兩個高分子混煉成合膠以後，可以利用電子顯微鏡來觀察分散相的一方在連續相之中的分散情形以及相容性，如果當分散相的粒徑尺寸具有小於微米等級達奈米等級，影像畫面中所看到的幾乎是均一且連續的表面，則可以說此合膠在微米等級下是相容的。

圖 4-46~圖 4-50 為 PA66/PEI 相容劑混煉合膠之 SEM 微結構分析圖。拍攝比例分為 1000 倍、3000 倍、10000 倍，依各組需求而些微調整拍攝比例。圖 4-46 為 60/40 純料組，我們可以觀察到十分明顯的粒徑分佈，且粒徑大小並不勻稱。圖 4-47、圖 4-48 分別為添加 5phr Epoxy 與再添加 1phr MA 組，由 4-47 可觀查到分散相分佈較純料組來的勻稱，且粒徑有縮小的趨勢；而 4-48 為加入 MA 改質組，我們可發現到整體介面又相對 4-47 來的均勻，但在分散相粒徑可觀查到有些微變形的情形。圖 4-49、圖 4-50 為添加 10phr Epoxy 組與 MA 改質組，由 4-49 可看出兩相介面之間的空隙又較添加 5phr Epoxy 組來的少，且粒徑較小也較平均；至於添加 MA 改質後的 4-32，整體介面趨近於單一、平滑化，分散相亦有被連續相包覆之感。

我們可看出，單純添加相容劑，即可使 PA66/PEI 系統之分散相分佈更為勻稱，且粒徑大小有隨添加比例越多而越小的趨勢，兩相介面缺陷也更少；若加入相容劑時再加入 1phr 之 MA 作改質，則可更

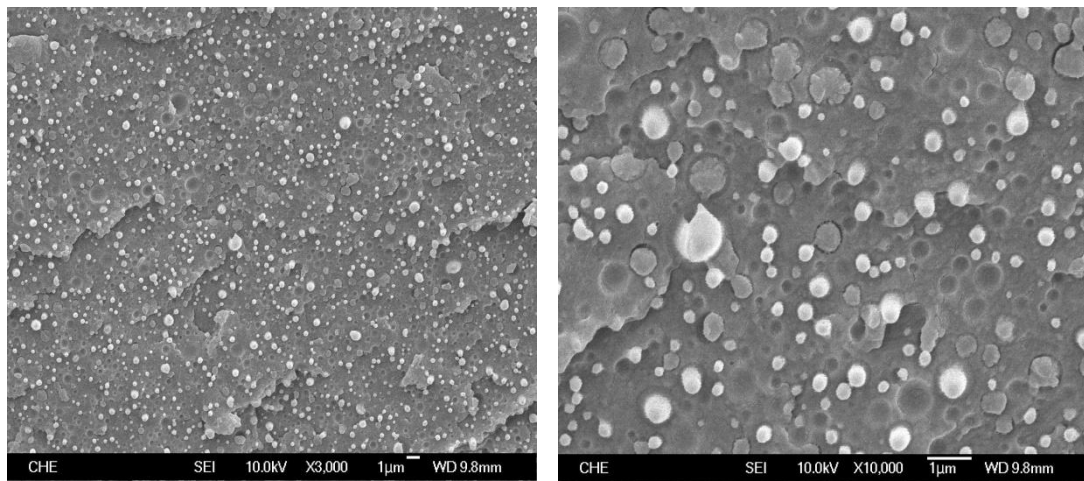
加改善兩相之界面，且效果有隨著 Epoxy 之添加量增加而上升的趨勢。



(a)1000X

(b)10000X

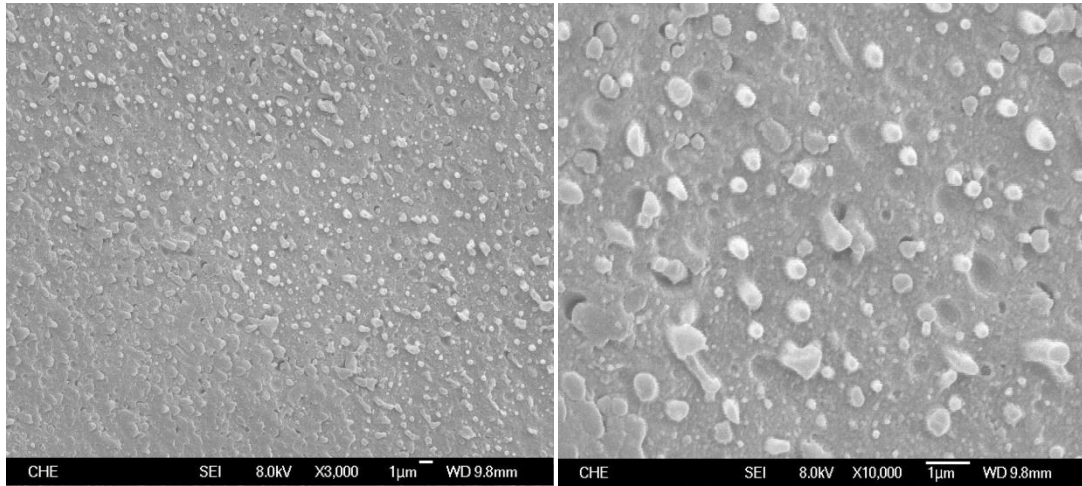
圖 4-46 PA66/PEI[60-40]合膠 SEM 影像



(a)3000X

(b)10000X

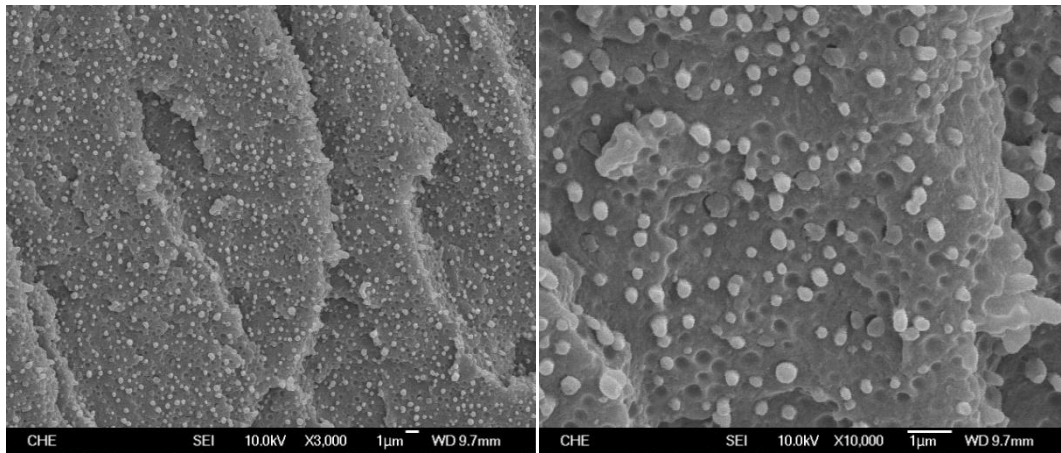
圖 4-47 PA66/PEI/E1010/MA[60/40/5/0]合膠 SEM



(a)3000X

(b)10000X

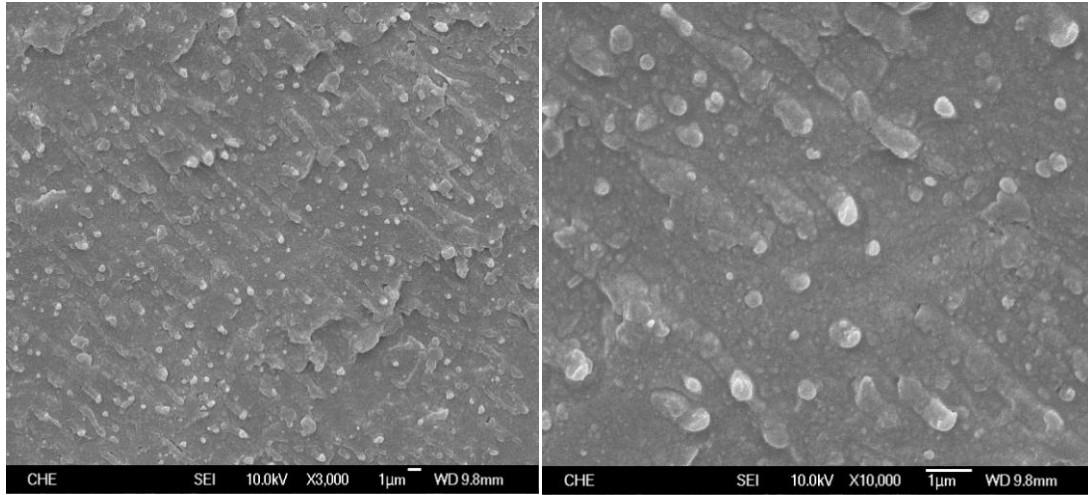
圖 4-48 PA66/PEI/E1010/MA[60/40/5/1]合膠 SEM



(a)3000X

(b)10000X

圖 4-49 PA66/PEI/E1010/MA[60/40/10/0]合膠 SEM



(a)3000X

(b)10000X

圖 4-50 PA66/PEI/E1010/MA[60/40/10/1]合膠 SEM



## 伍、PA66/PES 合膠

### 5-1 PES 相容劑測試

由文獻回顧我們可得知，PES 與環氧樹脂應該有著不錯的相容性，且尼龍與環氧樹脂的相容性，我們也在前面的 PA66/PEI 相容劑的章節得到驗證。

我們在此將測試 PES 與環氧樹脂的相容性，使用的環氧樹脂有兩支，一者為分子量較大的 E1010，一者為小分子量的 828。若環氧樹脂與 PES 有著良好的相容性，則可藉由這兩者先行混煉為相容劑，再將成品與尼龍混煉，利用摻雜在 PES 內部的環氧樹脂，降低與尼龍之間的分子張力，達成相容劑的效果。下表為此測試部份的混煉配方與時間表。另外，我們也嘗試添加少量 MA，其目的在於讓 MA 發揮交聯劑的角色，使該合膠性質更為穩定。MA 上所帶有的羧基，可作為親核性試劑攻擊環氧基使之開環，進而接枝上去。

表 5-1 PES 相容劑混煉時間溫度表

PES	E1010	828	MA(phr)	混煉溫度 (°C)	混煉時間 (min)
90	10	0	0	300	5
90	0	10	0	300	5
90	0	10	1	300	5

### 5-1-1 PES 相容劑的塑譜儀混煉圖

圖 5-1 為 PES 添加 10wt% 的 E1010 塑譜儀混煉圖，混練溫度為 300°C，時間為 5 分鐘。由圖上我們可看出，力矩在過了約 3 分鐘之後達到穩定，且溫度持續上升，最終溫度約來到 293°C 左右。

圖 5-2、5-3 為 PES 添加 10wt%，與再添加 1phr MA 的塑譜儀混煉圖，混練溫度為 300°C，時間為 5 分鐘。我們可看到力矩均約在 2 分鐘之後持平，漸趨穩定。兩組混煉圖並沒有太大的差異，最終混煉溫度也落在約 290°C 附近。

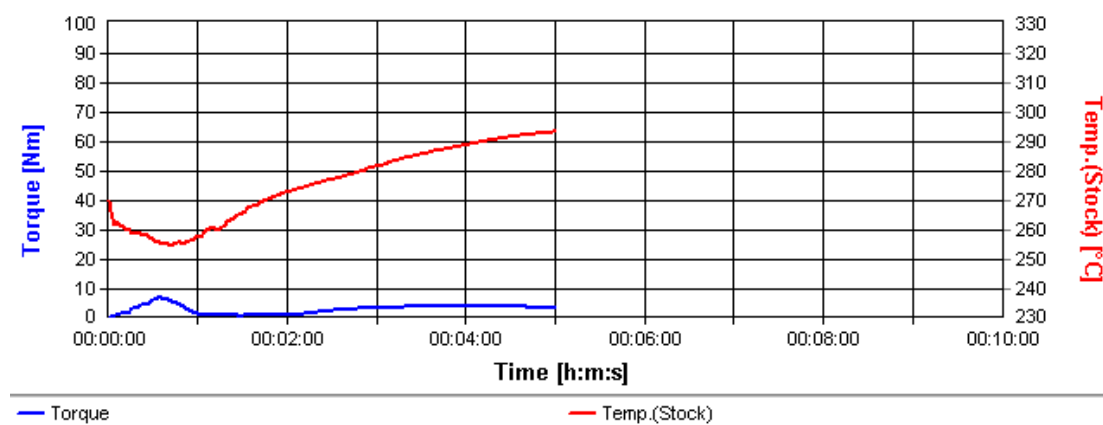


圖 5-1 PES+E1010[90-10]混煉圖

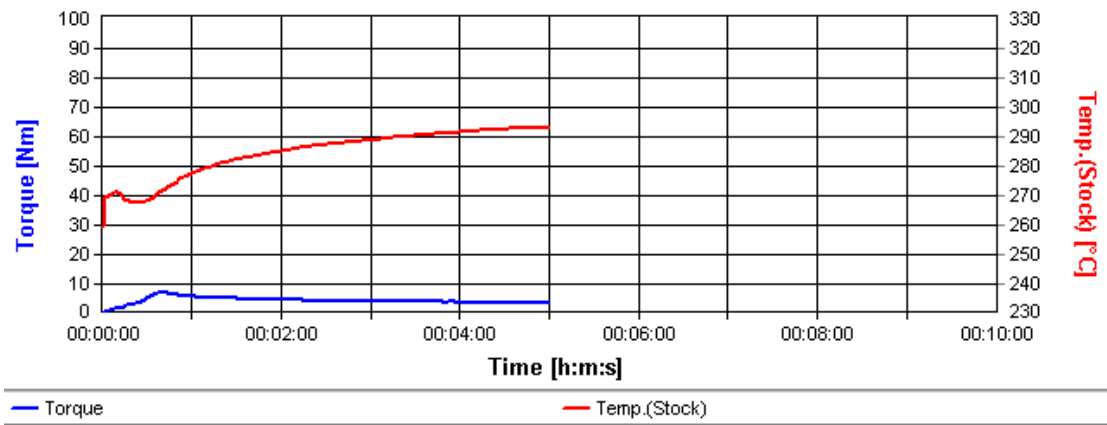


圖 5-2 PES+828[90-10]混煉圖

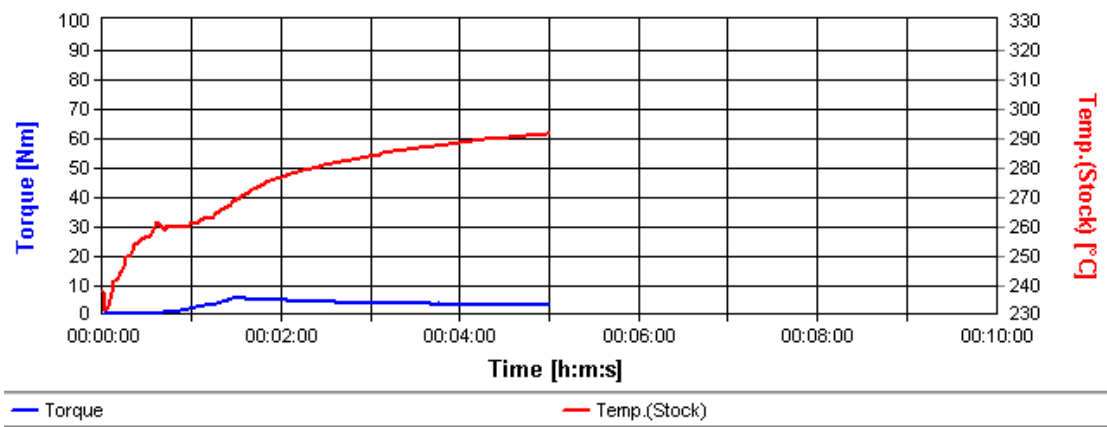


圖 5-3 PES+828[90-10]+MA 混煉圖

### 5-1-2 PES 相容劑的 FT-IR 光譜分析

圖 5-4 為 PES 相容劑之 FT-IR 光譜分析圖。分別加入 10wt% 的 E1010、10wt% 的 828，與 828 再加入 MA，測定這三個不同的混煉比例。

首先於圖上，我們可看到，這三組相容劑均存在有 PES 的特徵峰，分別是  $1241(\text{cm}^{-1})$  上的 C-O-C 鍵，位於  $1480(\text{cm}^{-1})$  上的 C-S 鍵，與位於  $1580(\text{cm}^{-1})$  上的 C=C 雙鍵。另外，在加添環氧樹脂為 828 的組別上，則因為 828 屬於較小分子量的環氧樹脂，其環氧當量約  $185\sim 192\text{g/equivalent of epoxide}$ ，而 E1010 的環氧當量約  $3030\sim 4762\text{g/equivalent of epoxide}$ ，故同重量下，828 佔有的環氧基多於 E1010。於添加 828 的組別中，我們可在  $915(\text{cm}^{-1})$  觀測到環氧基的峰值。至於 828 添加 MA 的效果則不明顯，可能添加的量較少（1phr），我們較不好觀測到明顯的峰值變化。

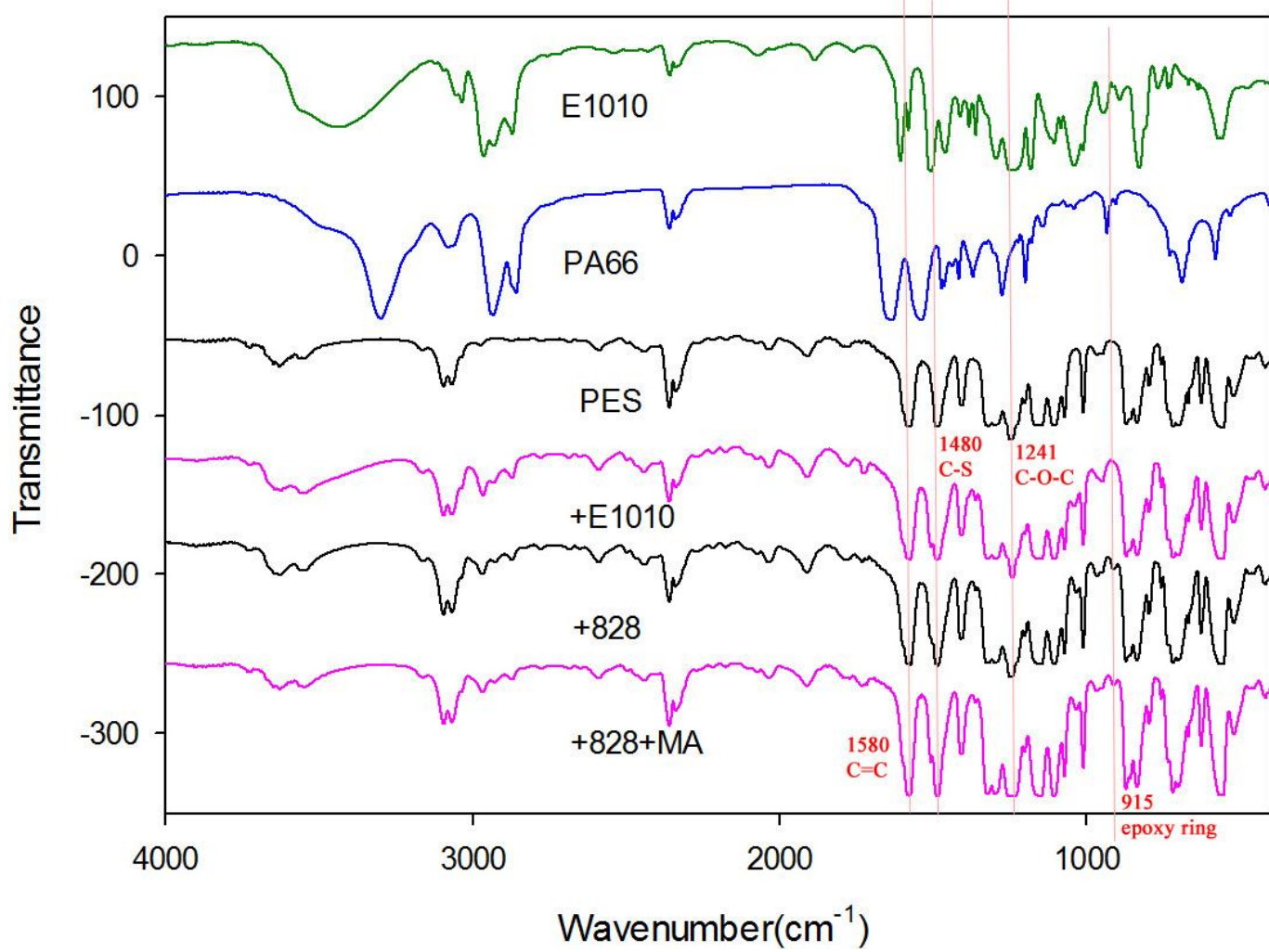


圖 5-4 PES 相容劑之 FT-IR 分析圖

### 5-1-3 PES 相容劑 DSC 分析

圖 5-5~圖 5-7 為 PES 相容劑 DSC 分析，並整理於表 5-2。首先，從 DSC 一次升溫圖，並看不到結晶熔融峰，因為 PES 與環氧樹脂皆屬非晶性高分子。另外，我們可看出各個曲線在 Tg 的表現上並不是十分明顯。有可能因為加工過程材料所受的影響大於材料本身的熱學性質，使得我們不好觀測 PES 的玻璃轉移溫度。而在二次升溫的圖形上，純料 PES 與 PES/E1010 的合膠，在 PES Tg 點的表現上就明顯許多。而在 PES/E1010 合膠上，可能因為 E1010 加入的量少，觀察不到 E1010 的 Tg 點(約 87°C)，而 PES 的 Tg 點則比純料低約 10°C，顯示系統有一定的相容性。

而加入 828 的組別，其玻璃轉化溫度在二次升溫方面仍然難以測定。而在一次降溫曲線圖中，我們也可以觀察到相同的情況。故玻璃轉移溫度方面的測定，留待 DMA 作更進一步的測試。

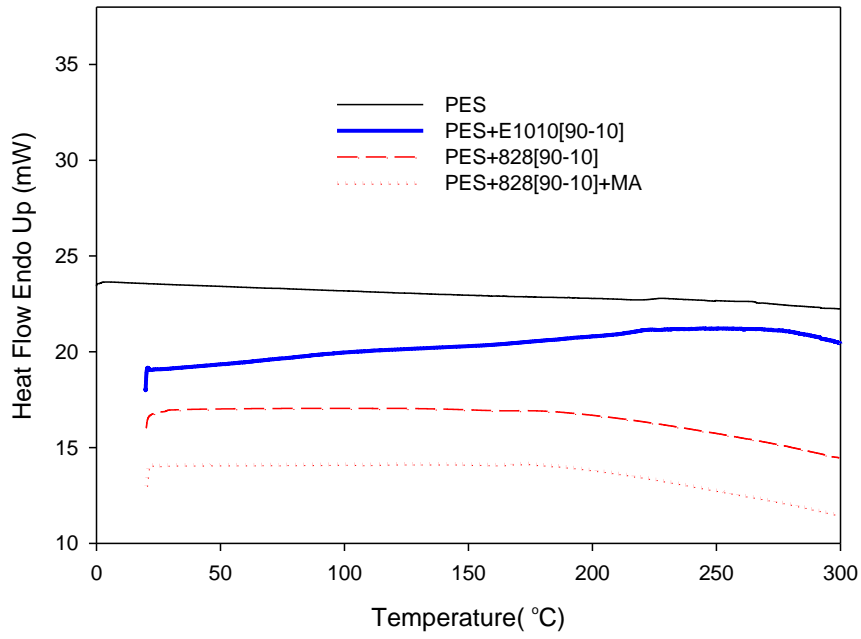


圖 5-5 PES 相容劑 DSC 第一次升溫圖

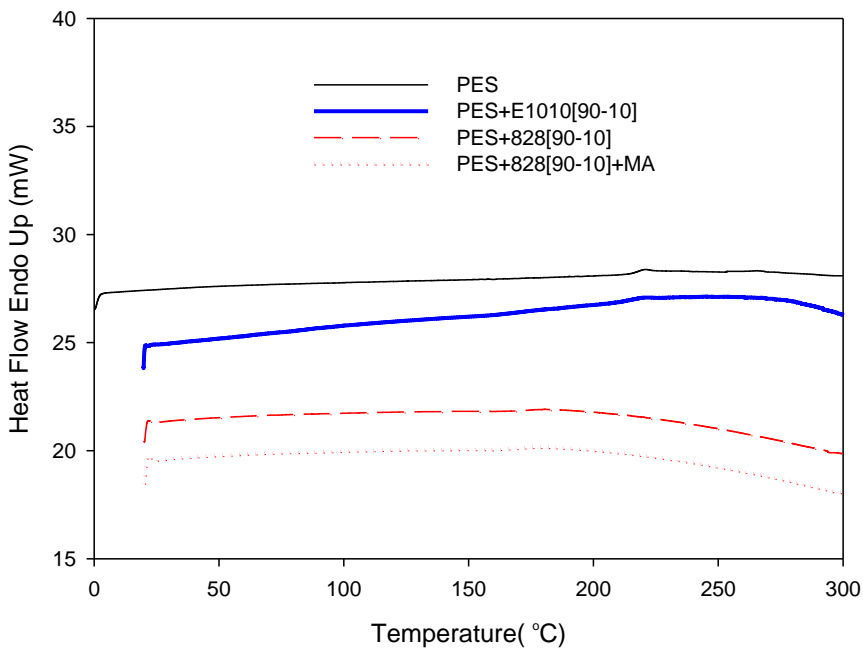


圖 5-6 PES 相容劑 DSC 第二次升溫圖

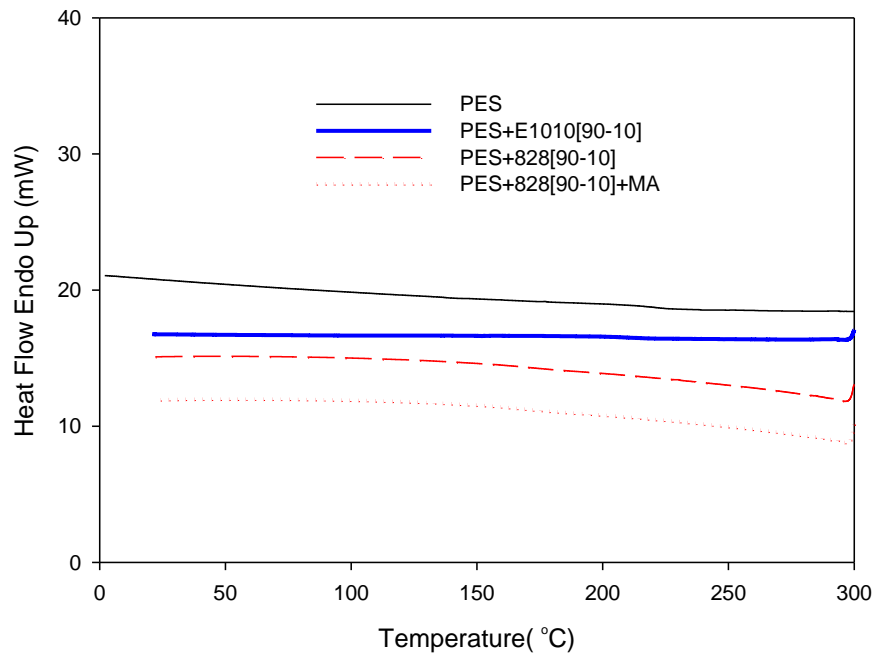


圖 5-7 PES 相容劑 DSC 第一次降溫圖

表 5-2 PES 相容劑 DSC 分析表

PES	E1010	828	MA(phr)	第一次升溫	第二次升溫	第一次降溫
				Tg °C	Tg °C	Tg °C
100	0	0	0	224.0	224.3	219.4
90	10	0	0	217.0	214.8	209.0
90	0	10	0	—	—	—
90	0	10	1	—	—	—



#### 5-1-4 PES 相容劑 DMA 分析

圖 5-8、5-9 為 PES 相容劑之 DMA 分析，並整理於表 5-3。

首先，我們可由損失模數圖看到，純料 PES 的玻璃轉移溫度約為 230°C，而這個數值在添加環氧樹脂 E1010 與 828 之後都有所下降，添加 E1010 數值約莫是 223°C，而添加 828 的數值更低，只有約 190°C。顯示 PES 與環氧樹脂應該有一定的相容性，若於玻璃轉移溫度的表現上，828 優於 E1010。而在添加 E1010 的組別，我們也可在約 98°C 看到一隻小峰，顯示為 E1010 的玻璃轉移溫度。

而在儲存模數圖上，首先可以看到，添加環氧樹脂組，在儲存模數上的降低，是因為環氧樹脂較軟所造成的。另外，在添加 E1010 的組別，我們也觀查到在約莫 90°C 左右，會有一個小轉折，為 E1010 的 T<sub>g</sub> 點，然後在過了 PES 的 T<sub>g</sub> 點，其儲存模數會大幅下降。而在添加 828 的組別，首先觀察到的，是無法像 PES 純料或 PES/E1010 組一樣，耐溫到約 250°C，大概只能耐溫到約 220°C，其儲存模數就會到降到低點。推測可能因為 828 為小分子的聚合物，在 PES 裡面分散的又很均勻，且屬低溫材料(常溫下為液態)，使得 PES 的耐熱性下降。而添加 MA 本應可以跟環氧樹脂作交聯，不過可能 828 的分子結構太小，添加的 MA 量也不足，而使得效果不彰。

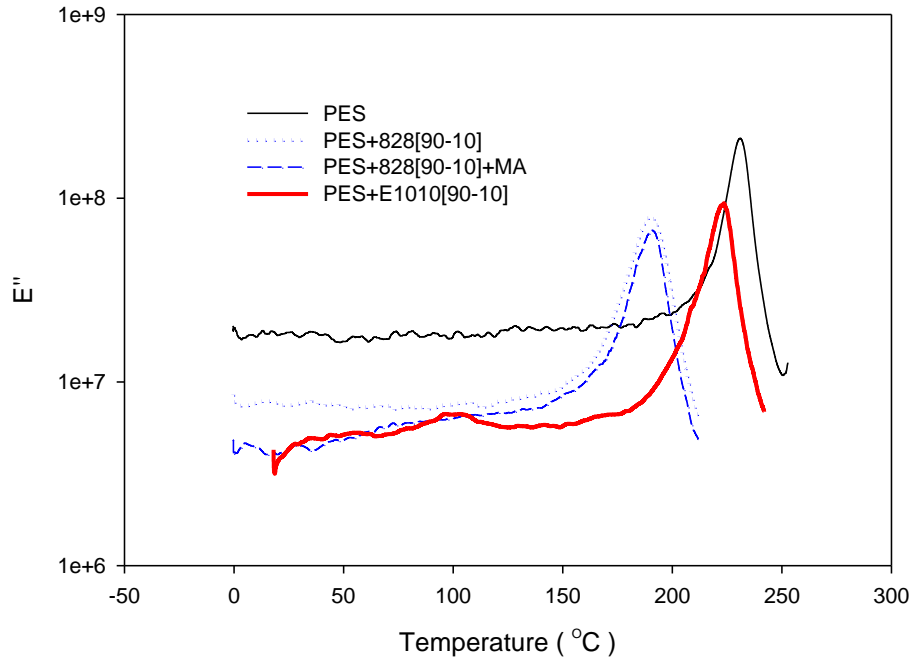


圖 5-8 PES 相容劑 DMA 損失模數圖

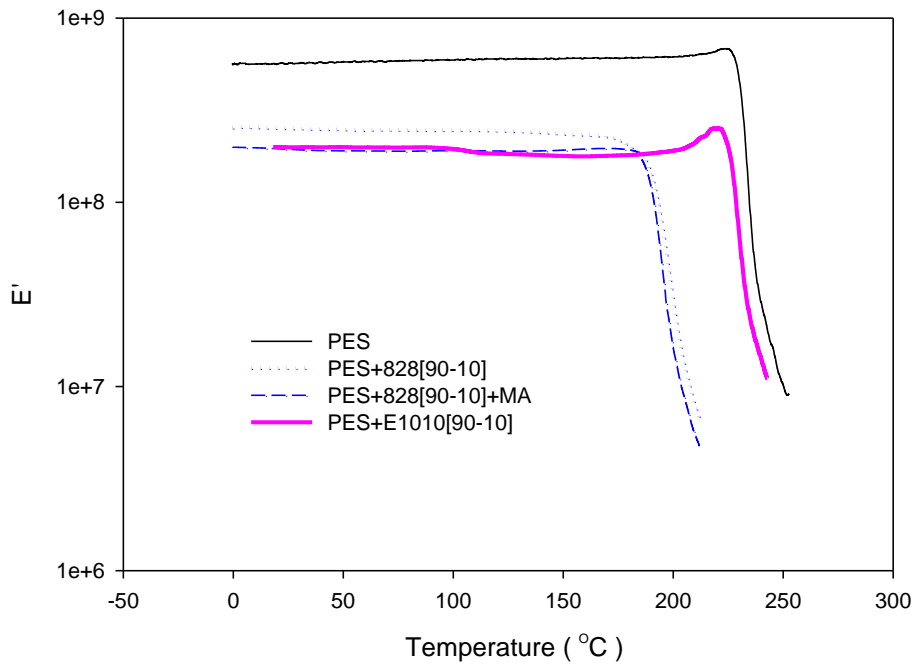


圖 5-9 PES 相容劑 DMA 儲存模數圖

表 5-3 PES 相容劑 DMA 分析表

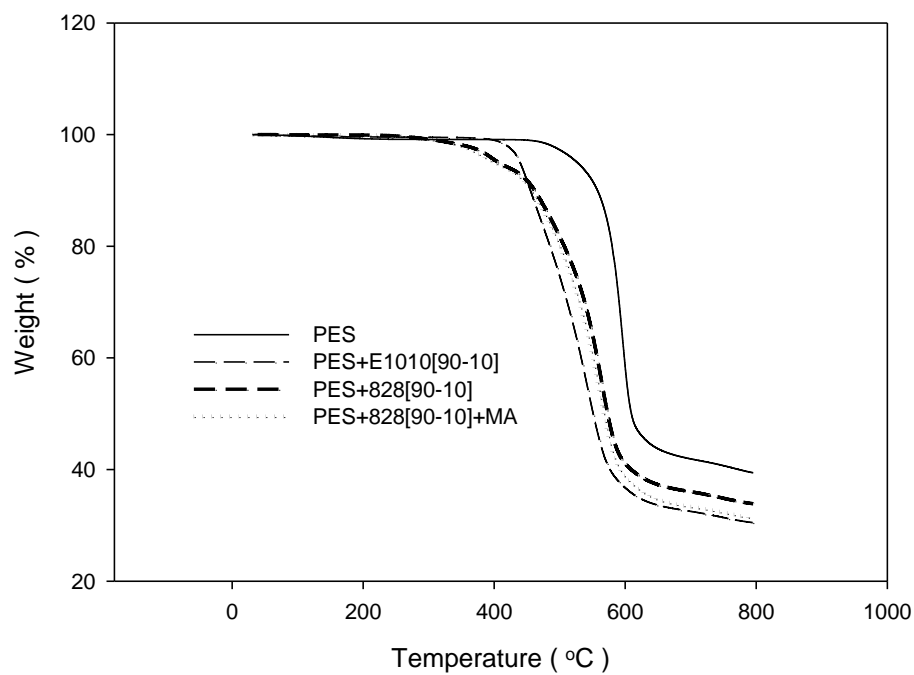
PES	E1010	828	MA(phr)	Tg °C		E'(Mpa)	E'(Mpa)
						30°C	200°C
100	0	0	0	230.7		567	617
90	10	0	0	98.8	223.3	250	295
90	0	10	0	190.4		250	19
90	0	10	1	191.1		295	16

### 5-1-5 PES 相容劑 TGA 分析

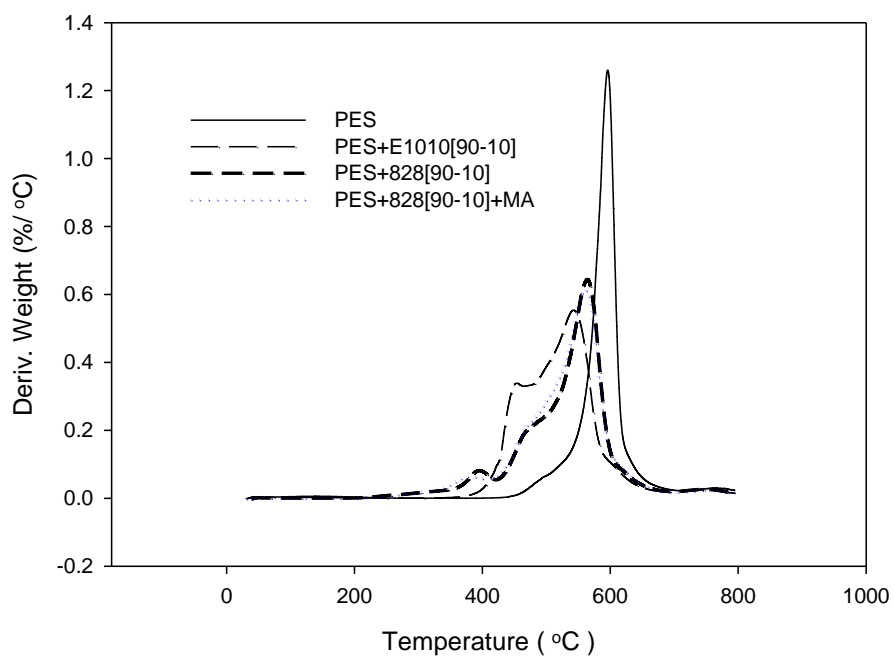
圖 5-10 為 PES 相容劑 TGA 分析圖，並整理於表 5-4。PES 在添加了環氧樹脂的重量損失對一次微分圖中，我們均可看到雙峰的情況產生。添加了 E1010 組別的，第一個最大裂解溫度為 453.5°C，推測應該是 E1010 的最大裂解溫度，因與 PES 混煉而得到些微的提昇，第二個最大裂解溫度方面相比純 PES 就有所下降。而在添加 828 的組別中，其在 380°C 與 395°C 左右均有一個裂解峰，應該是耐熱性較低的環氧樹脂裂解峰。而在約 460~470°C 左右有一個 shoulder 的產生。而在第二個 PES 裂解溫度方面一樣有所下降。至於在起始裂解溫度方面則均有下降，其中添加 828 的組別下降的比添加 E1010 的來的多，而添加 MA 的影響並不顯著。

表 5-4 PES 相容劑 TGA 分析表

PES	E1010	828	MA(phr)	起始裂解溫度°C	最大裂解溫度°C		損失重量%
100	0	0	0	450.4	596.0		60.6
0	100	0	0	332.5	432.8		90.9
90	10	0	0	399.9	453.5	542.7	68.5
90	0	10	0	309.8	395.3	564.3	66.1
90	0	10	1	308.9	380.4	559.8	68.6



(a) 熱重分析圖



(b) 熱重損失對溫度一次微分曲線圖

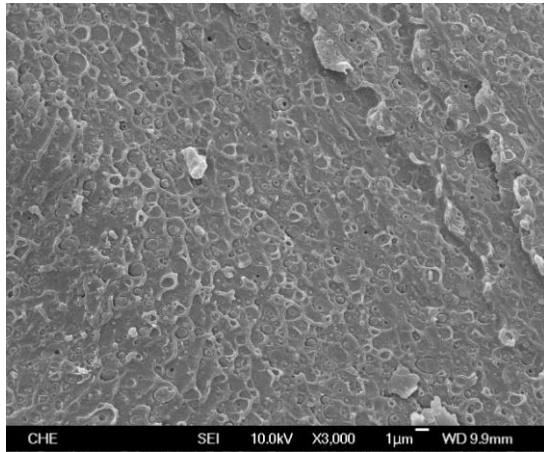
圖 5-10 PES 相容劑 TGA 分析

### 5-1-6 PES 相容劑 SEM 分析

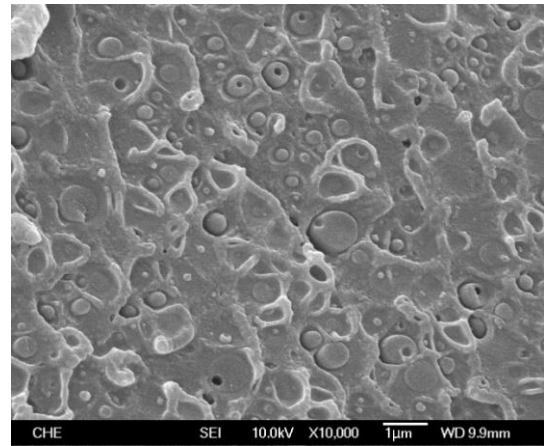
圖 5-11~圖 5-13 為 PES 相容劑添加不同的環氧樹脂的 SEM 電子顯微鏡照片，拍攝比例為 3000 倍與 1000 倍。

圖 5-11 為 PES 添加 10wt%E1010 的 SEM 圖，由圖上我們看到十分明顯的粒徑分佈，粒徑大小約為 500nm~1 $\mu$ m 不等，分散相與連續相之間的空隙十分明顯，表面呈現凹凸不平狀的崎嶇感，粒徑多為圓形或稍微被拉長的橢圓形，顯示 E1010 與 PES 的相容性並不佳。

而圖 5-12 與圖 5-13 為 PES 添加 10wt%828 與再額外添加 1phr MA 的組別。首先我們可以觀察到，其表面基本上勻稱，並無分散相之感。在平滑度與表面完整度上優於添加 E1010 的。不過我們也發現到，其表面上有雲片狀、類似另一種材料的分佈情形，因 828 屬於低溫材料，在常溫下為液體，所以 828 是否以這種形式存在混煉過的合膠裡面，我們並不得而知。不過就材料表面上的情況而言，添加 828 組別的優於添加 E1010 組別的，而添加 MA 的效用，於電子顯微鏡照片上並不明顯，一樣呈現出整體平滑化的結果。

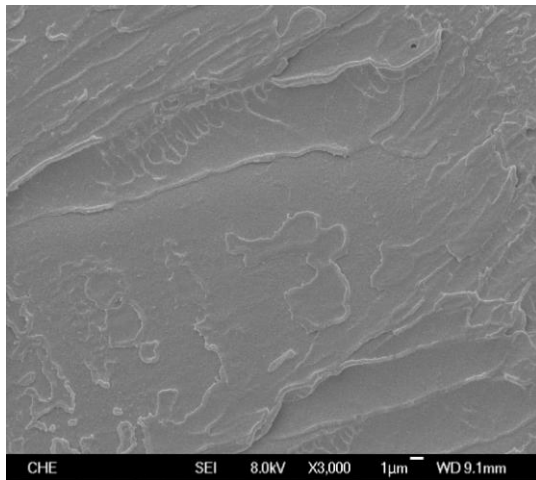


(a)3000X

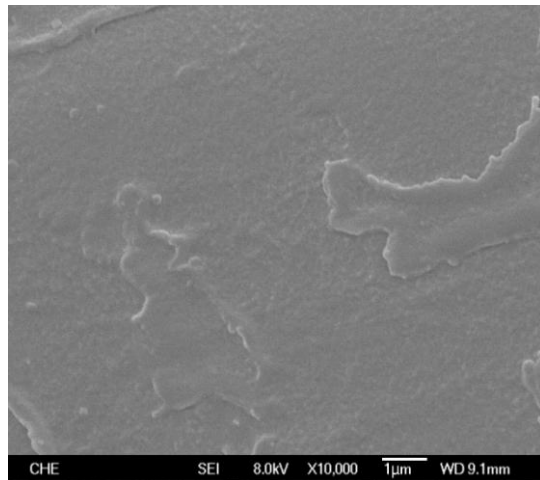


(b)10000X

圖 5-11 PES+E1010[90-10]合膠 SEM 影像

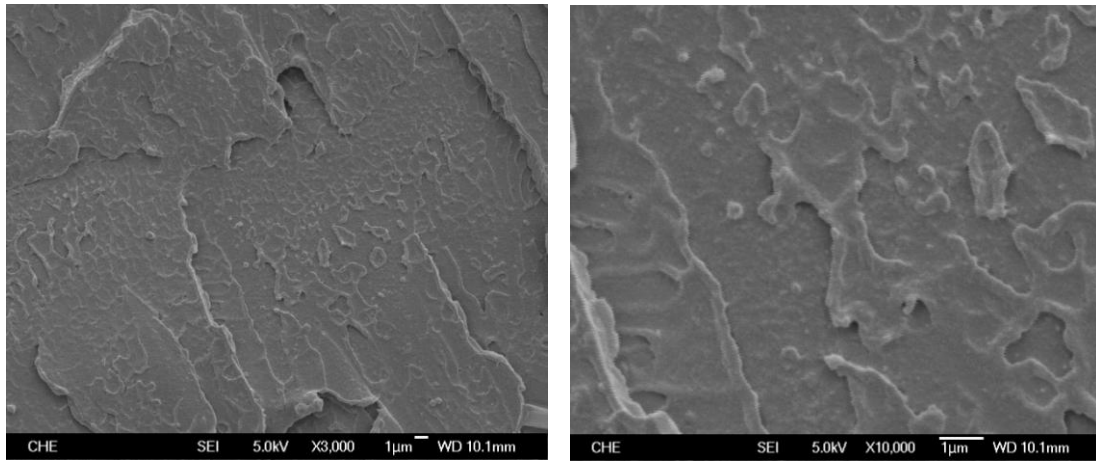


(a)3000X



(b)10000X

圖 5-12 PES+828[90-10]合膠 SEM 影像



(a)3000X

(b)10000X

圖 5-13 PES+828[90-10]+MA 合膠 SEM 影像



## 5-2 PA66/PES[60-40]合膠製備

在此章節中，我們準備製備 PA66/PES[60-40]合膠。其方法是利用與 PES 之間有一定的相容性的環氧樹脂。我們在先行混煉 PES 與環氧樹脂之後，再將 PA66 進入混煉，並藉由均勻分佈在 PES 內部的環氧樹脂，與尼龍發生官能基反應，使尼龍相與 PES 相彼此增容，達到相容劑的效用。

而我們也嘗試過將上述的實驗方法逆向以行：也就是先將尼龍與環氧樹脂混煉之後，再將 PES 加入其中。但是小分子量的環氧樹脂與尼龍似乎發生劇烈反應，且尼龍本身為高溫容易氧化的材料，而在這種實驗條件下混煉出來的合膠，尼龍的部份氧化黃化的相當嚴重，材料整體也已經呈現半沉黑的情況，故我們不予考慮此種作法，唯該組實驗資料仍列入此章節中一併討論。

而在這邊，我們選用的環氧樹脂為小分子量的 828，因在上一章節的測試中，PES 與大分子量的 E1010 相容性較差，故不選用之。我們也於合膠混煉時額外添加 MA，雖於上一章節的測試中，添加 MA 的效果並不顯著，但我們期望他還是可以起到一些交聯劑的效用。

此部份的實驗，雖然整體而言只有一個實驗步驟，不過於塑譜儀混煉的時候，我們是分為兩段下料（前段混煉組與後段混煉組），因此此處可分為兩個部份作討論：

1. 前段混煉組：主要下料的部份有 PES 與環氧樹脂 828，藉由環氧樹脂與 PES 先行混煉，權充 PA66/PES 合膠的相容劑，並額外再添加 MA 觀察反應。
2. 後段混煉組：主要下料的部份為尼龍，在這邊我們也嘗試額外添加 MA，讓 MA 與環氧樹脂起官能基反應，並觀察其結果。

合膠混煉的時間主要為 5 分鐘，「前段混煉組」先混煉 2.5min 之後，再將「後段混煉組」放入塑譜儀，混煉到 5 分鐘為止。此章節將討論他們熱性質、動態機械性質，微觀相性質等合膠特性。PA66/PES 混煉溫度時間表，詳細列於第三章的實驗方法中（表 3-3）。

另外，由於此部份混煉實驗的配方較為複雜，為了方便之後的討論與表示方法，我們將以代號的形式表示之，詳細的代號轉換法列於下表。

表 5-5 PA66/PES 合膠代號表

PA66	PES	828 (phr)	MA (phr)	代號
60	40	0	0	60/40
60*	40	2*	0*+1	PA6E2M01
60	40*	2*	1*+0	S4E2M10
60	40*	2*	1*+1	S4E2M11
60	40*	5*	1*+0	S4E5M10
60	40*	5*	2*+0	S4E5M20
60	40*	5*	2*+1	S4E5M21

(\*代表混煉時先行添加，混煉 2.5min 的組別，其餘的在 2.5min 後加入。)

純合膠 PA66/PES[60/40]，其代號即為[60/40]。而看到其他的組別，PA66 前段混煉的只有一組，代號為[PA6-E2-M01]，[PA6]表示 PA66 先行混煉，且重量比例為 60wt%，[E2]為環氧樹脂添加量為 2phr（請注意環氧樹脂總是位於先行混煉組），[M01]表示 MA 前後添加量，前面的數字為先行混煉時添加，後面的數字表後面混煉時添加。故這組表示混煉方法為：(PA66+2phr 828+0phr MA) + (PES+1phr MA)

我們再往下看一組，PES 前段混煉的代號為：[S4E2M10]。[S4]表示 PES 先行混煉，且重量比例為 40wt%，[E2]表示環氧樹脂添加量為 2phr，[M10]表示 MA 前後添加量，故這組混煉方法為：

(PES+2phr 828+1phrMA) + (PA66+0phr MA)

### 5-2-1 PA66/PES 合膠的塑譜儀混煉圖

圖 5-14 為 PA66/PES[60-40]純合膠之塑譜儀混煉圖。採用的方法是 PES 先行下料混煉，並於 2.5 分鐘之後下料 PA66 繼續混煉，溫度為 300°C，總混煉時間為 5 分鐘。單純將 PES 下料後，經過約一分鐘時，力矩已接近穩定，溫度維持在 300°C 左右，2.5 分鐘將 PA66 下料，約需經過 1 分多鐘的混煉時間，力矩與溫度會在 4 分鐘左右再度穩定，最終溫度約達 290°C。

圖 5-15 為 PA66 與 828 先行下料組，前段混煉時，可看出溫度約在 290°C 左右即可均勻混煉，於 2.5 分鐘加入 PES 時，力矩與溫度均會再度被提高，因 PES 熔點較高的關係，最終溫度會達約 310°C。

圖 5-16~5-20 為 PES 與 2phr 828、5phr828 先行混煉的組別，前段混煉時，溫度約接近 300°C，而力矩約在 1 分鐘左右可達穩定。將 PA66 加入後段混煉時，首先溫度會因為料溫較冷的關係而下降，力矩也會被提高，再來隨著混煉的進行，將料塊慢慢熔掉，力矩也會逐漸下降，之後力矩會二度的被提高，推測是因為 PA66 開始與環氧樹脂反應所造成的，而額外加入 MA 所造成的影響，在混煉圖上則較為觀測不出來，各組的最終溫度均約會落在 320°C 左右。

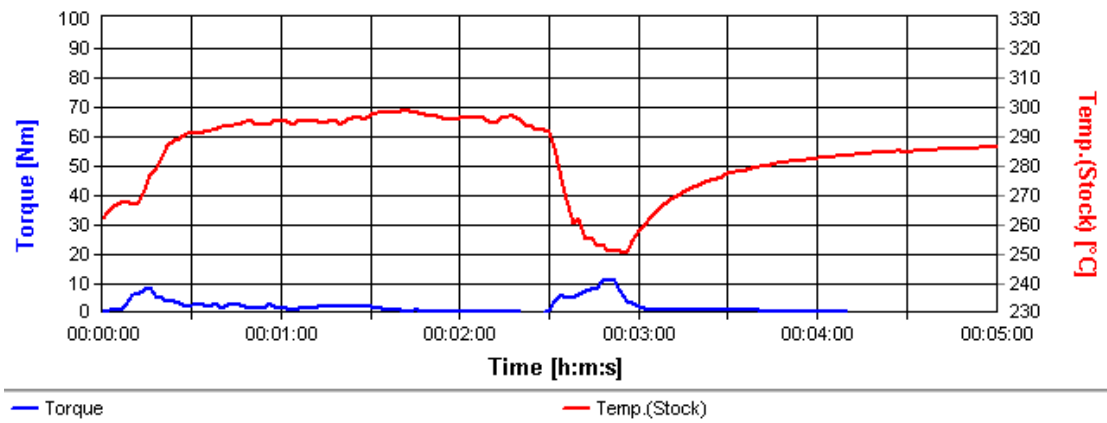


圖 5-14 PA66/PES[60/40]混煉圖

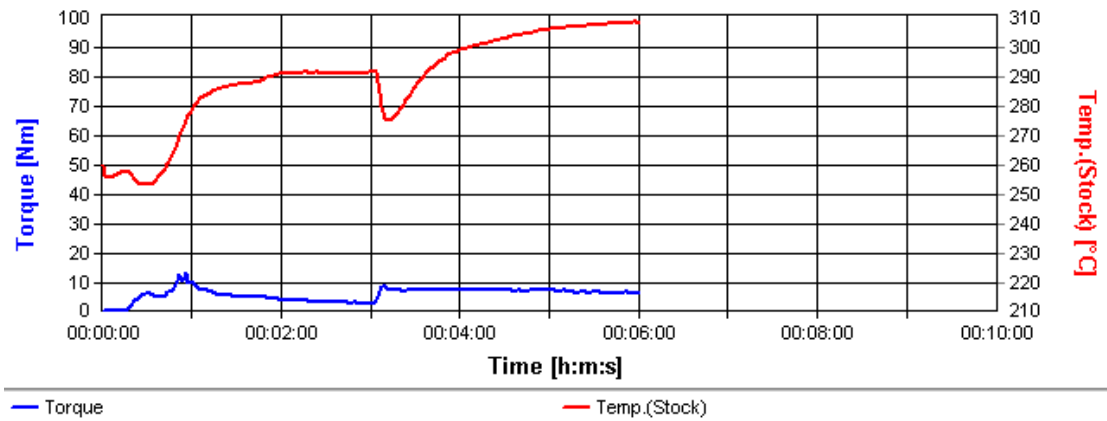


圖 5-15 PA6E2M01 混煉圖

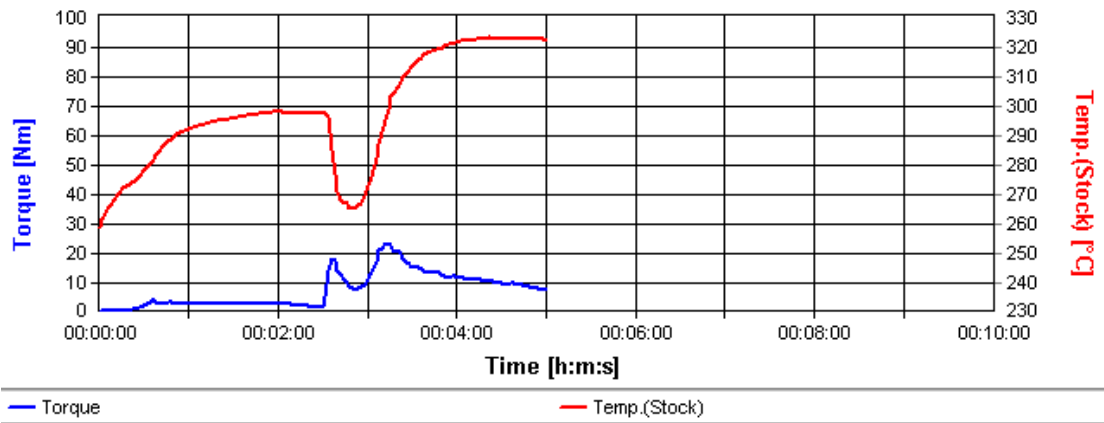


圖 5-16 S4E2M10 混煉圖

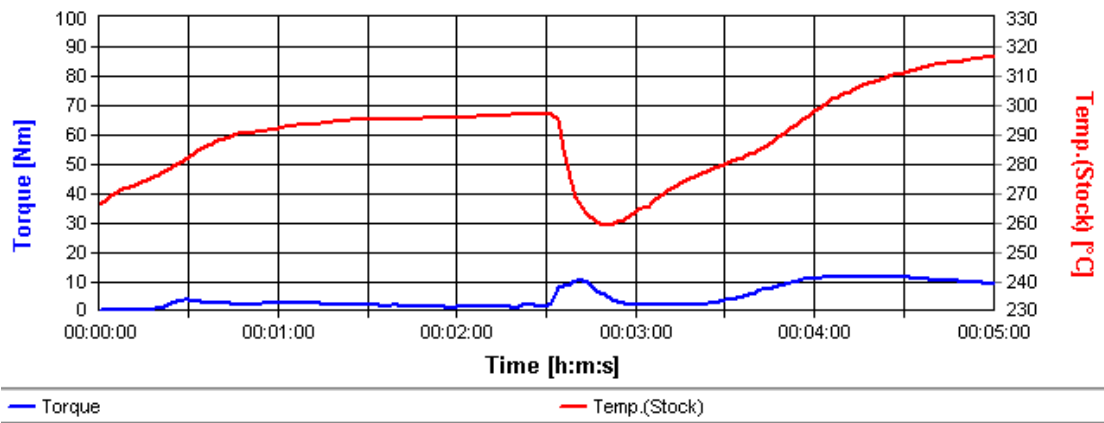


圖 5-17 S4E2M11 混煉圖

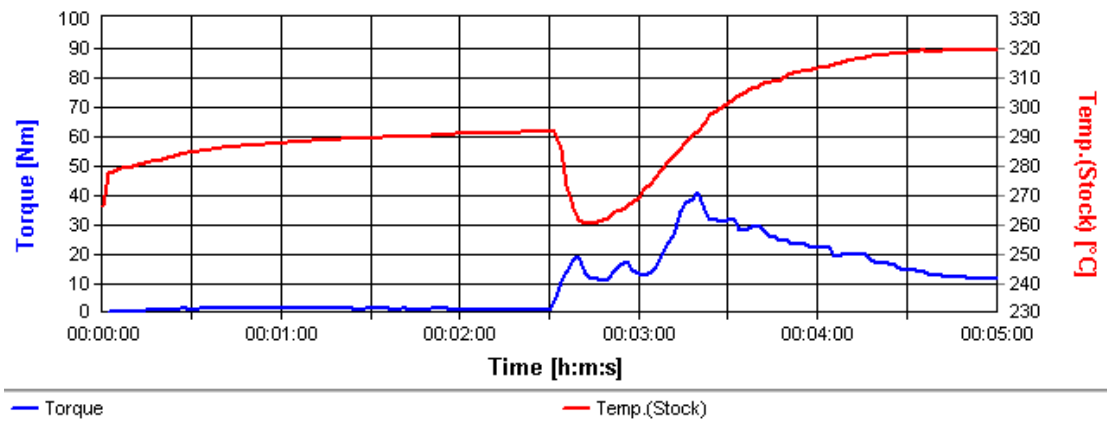


圖 5-18 S4E5M10 混煉圖

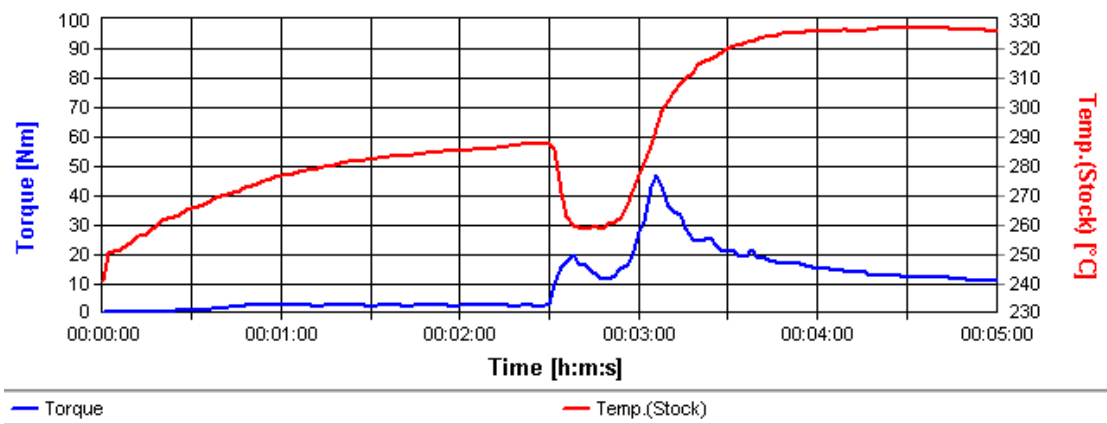


圖 5-19 S4E5M11 混煉圖

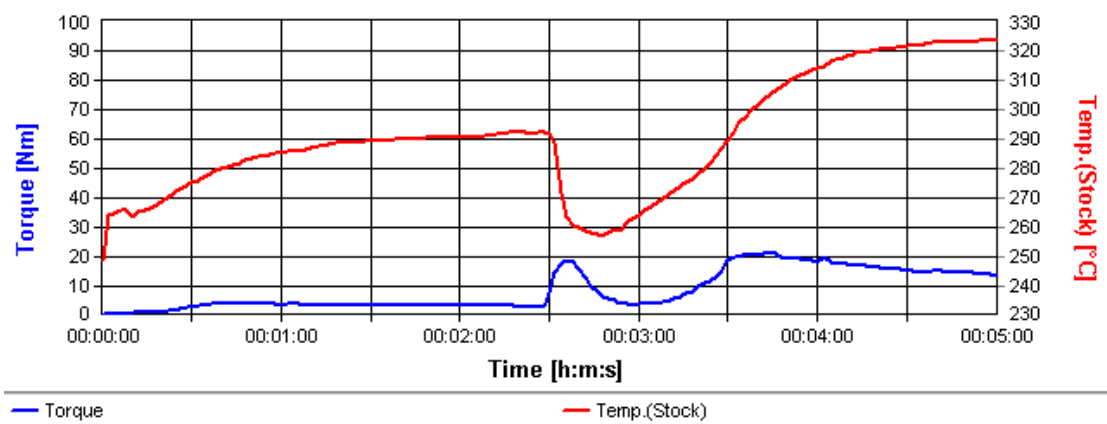


圖 5-20 S4E5M21 混煉圖

### 5-2-2 PA66/PES 合膠的 FT-IR 光譜分析

圖 5-21 與圖 5-22 為 PA66/PES 合膠的 FT-IR 光譜分析圖。

於 PA66/PES 純合膠[60/40]的部份，我們可看到 PA66 與 PES 的個別特徵峰：在  $3303(\text{cm}^{-1})$  的位子上有 N-H 鍵的峰值，另外在  $1635(\text{cm}^{-1})$  的 Amide I 與  $1654(\text{cm}^{-1})$  的 Amide II 也是尼龍的特徵峰。在  $1241(\text{cm}^{-1})$  的位子上我們可看見一個小峰，那是 PES 的 C-O-C 特徵峰； $1485(\text{cm}^{-1})$  則有 C-S 的峰值，至於在  $1580(\text{cm}^{-1})$  也有觀察到 C=C 雙鍵的峰值，不過因為受到尼龍的 Amide I 與 Amide II 峰值的影響，變得較不明顯。馬來酸酐在高溫時應可藉由打開 PES 苯環上的 C=C 雙鍵，進而接枝上去，但在此處因為峰值較為隱晦不明，使得我們較難觀測到該現象。



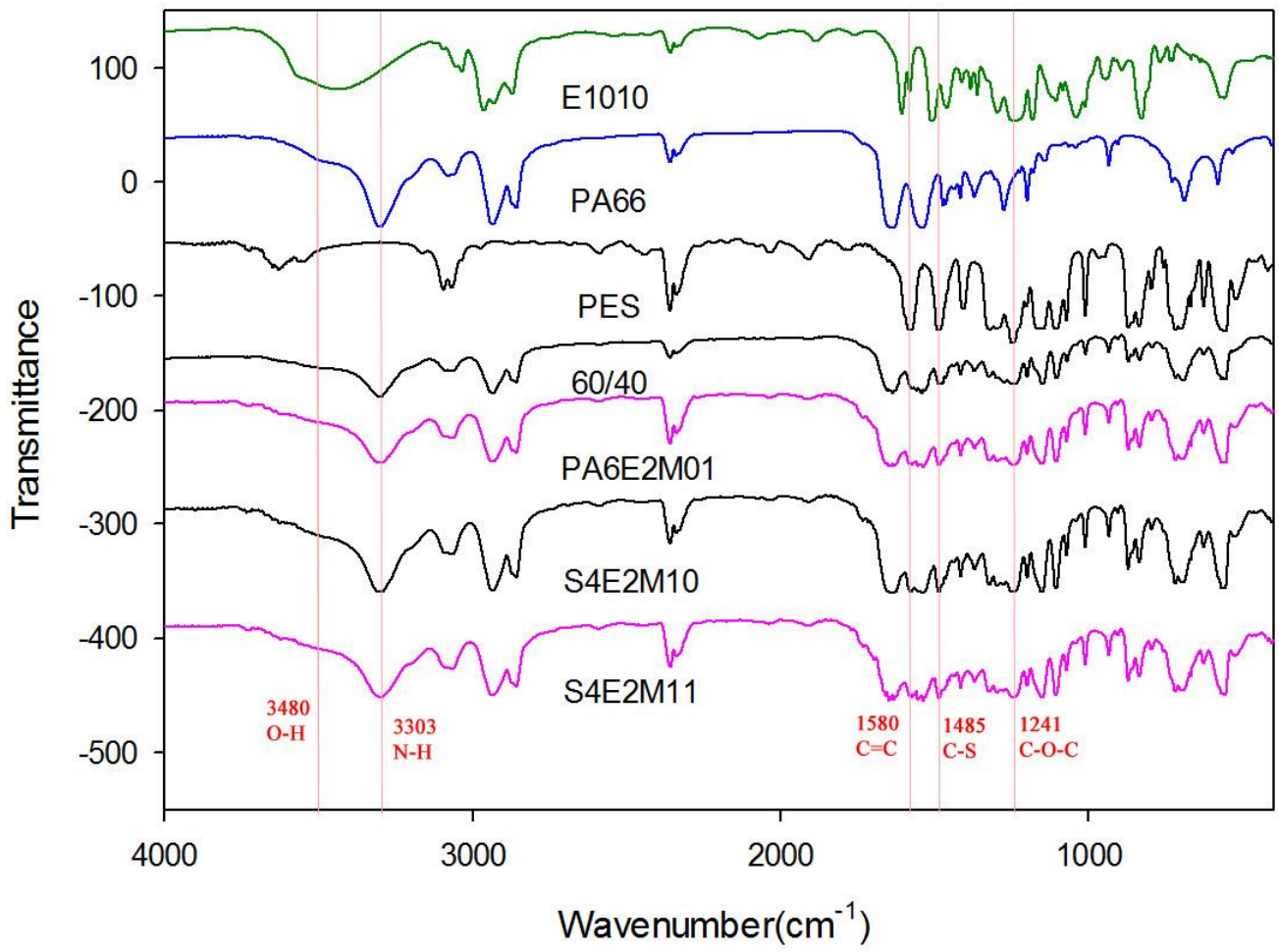


圖 5-21 環氧樹脂添加比例為 2phr FT-IR 分析圖

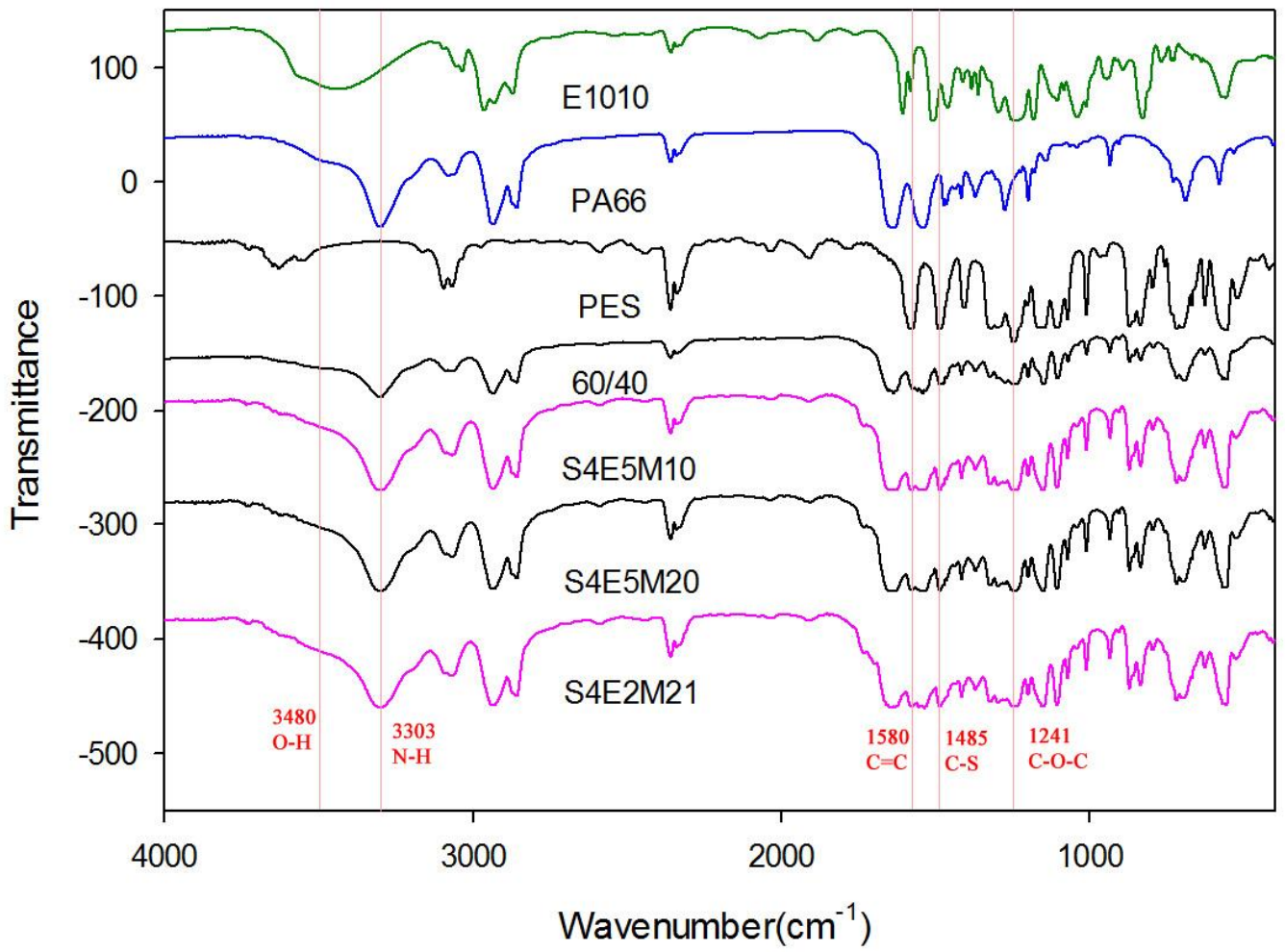


圖 5-22 環氧樹脂添加比例為 5phr FT-IR 分析圖

### 5-2-3 PA66/PES 合膠 DSC 分析

此部分我們將 PES 與環氧樹脂 828 先行混煉，作一相容劑，隨後再加入 PA66 混煉合膠。另有一組較為特殊，是先將 PA66 與環氧樹脂混煉，隨後再加入 PES。圖 5-23、5-24 為不同比例直接添加合膠之 DSC 圖，實驗數據並整理於表 5-6。

此處我們將分為環氧樹脂添加量為 2phr 與 5phr 討論。首先我們看到在添加量為 2phr 的部份。在二次升溫圖中，尼龍先下的組別 [PA6E2M01]，其熔點 ( $257.8^{\circ}\text{C}$ ) 與熔融熱 ( $54.1\text{J/g PA66}$ ) 皆低於純合膠 60/40 (分別為  $263.2^{\circ}\text{C}$  與  $59.25\text{J/g PA66}$ )。因尼龍與環氧樹脂先行混煉，尼龍可能與小分子量的環氧樹脂反應良好，而接枝了許多上去，而在後面 PES 與 MA 下料時，PES 則可能因為尼龍與環氧樹脂之間的作用力過於強大，而無法順利與尼龍相混，額外添加 MA 則可能有助於尼龍與環氧樹脂進一步交聯，進而拉低合膠整體的熔點與結晶熱。而在一次降溫圖中，結晶溫度 ( $223.7^{\circ}\text{C}$ ) 也低於純合膠 60/40 ( $228.6^{\circ}\text{C}$ )，顯示結晶受到阻礙，有可能是因為 PES 混摻與交聯的影響。

而在 PES 前段混煉的組別中，我們一同比較 [S4E2M10] 與 [S4E2M11] 這兩組，其差別只在後段混煉的時候，是否額外加入 1phr 的 MA。這兩組在前段混煉的時候，將 PES 與環氧樹脂一同進料，其

用意是在讓 PES 與環氧樹脂相混均勻，並觀察加入 MA 是否會對環氧樹脂與 PES 造成影響，前段混煉組也權充相容劑的角色。

而在後段混煉加入尼龍時，我們分別設計了不添加 MA 與添加 MA 兩種組合，其用意是在觀察額外加入新鮮的 MA，是否會對尼龍與在 PES 內部的環氧樹脂反應時，產生影響。我們看到數據的部份，[S4E2M10]的組別，其熔點（ $262.5^{\circ}\text{C}$ ）和純合膠 60/40（ $263.2^{\circ}\text{C}$ ）相比，差距並不大，而在熔融熱的部份則出現些微的差距，顯示添加環氧樹脂與 MA 會對結晶行為造成一定的影響；而[S4E2M11]組，其熔點（ $256.6^{\circ}\text{C}$ ）與結晶熱（ $50.8\text{ J/g PA66}$ ）均低於純合膠組，顯示在後面混煉時加入 MA，可能會使得合膠產生交聯或其他反應，而較大幅度地影響合膠本體性質。而這兩組在一次降溫時，於結晶溫度方面均低於純合膠，[S4E2M10]幅度較小，而[S4E2M11]幅度則較大，顯示合膠整體可能在結晶時阻礙較多，而難以結晶。

接著我們討論環氧樹脂添加比例為 5phr 的組別。首先看到[S4E5M10]與[S4E5M20]這兩組，我們主要討論的是，在前段混煉時，添加 MA 的量不同（分別為 1phr 與 2phr）是否會對合膠產生影響？而從二次升溫的數據上看起來，在熔點的部份其實差距無幾，而熔融熱的部份，添加 2phr MA 的會略低於添加 1phr MA 的，但幅度並不大。至於兩組的熔點均低於純合膠 60/40，則可能是因為添加了低分

子量的環氧樹脂之故，因 828 屬於低溫材料，添加的幅度若較多，就有可能影響到合膠的整體熱性質。

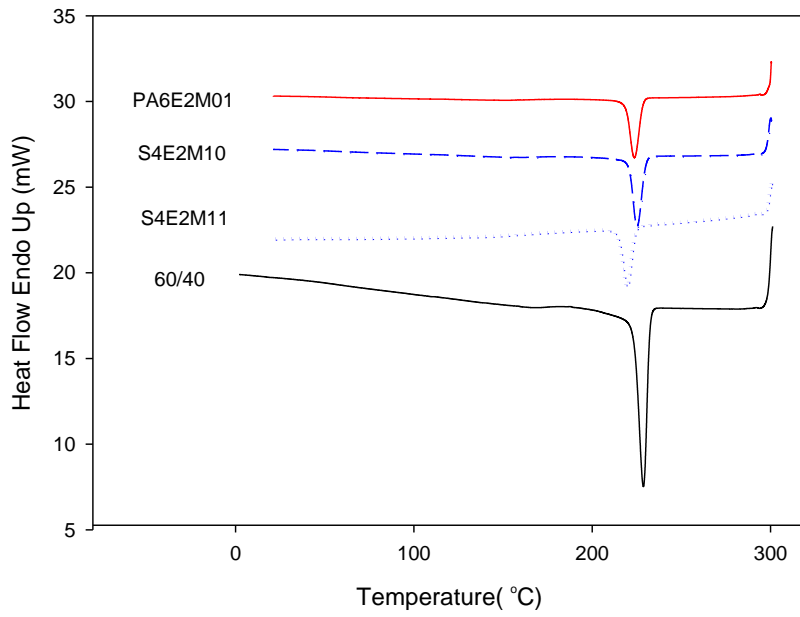
而在一次降溫方面，這兩組的結晶溫度均低於純合膠，則可能是因為受到尼龍與環氧樹脂的反應的影響，而拉低整體的結晶度，使得合膠較難結晶。而這兩組料在結晶溫度與結晶熱上，也並沒有太大的差別。故我們推論，在前段混煉時加入不同比例的 MA，其結果對合膠的影響較小。

最後我們討論[S4E5M21]這個組別，是在前段混煉時加入 2phr 的 MA，並在後段混煉時，再加入 1phr 的 MA。首先在二次升溫方面，熔點就有一定的降幅，且熔融熱也低於純合膠 60/40 許多。再一次降溫方面，我們也可看到結晶溫度有一定的下降，顯示後段混煉時加入 MA，對合膠整體的影響幅度較大。而值得注意的是，若將此組與[S4E5M11]這組相比數據，他們之間的差距並不大，也顯示了前段混煉時，加入 MA 對合膠的影響比較小。

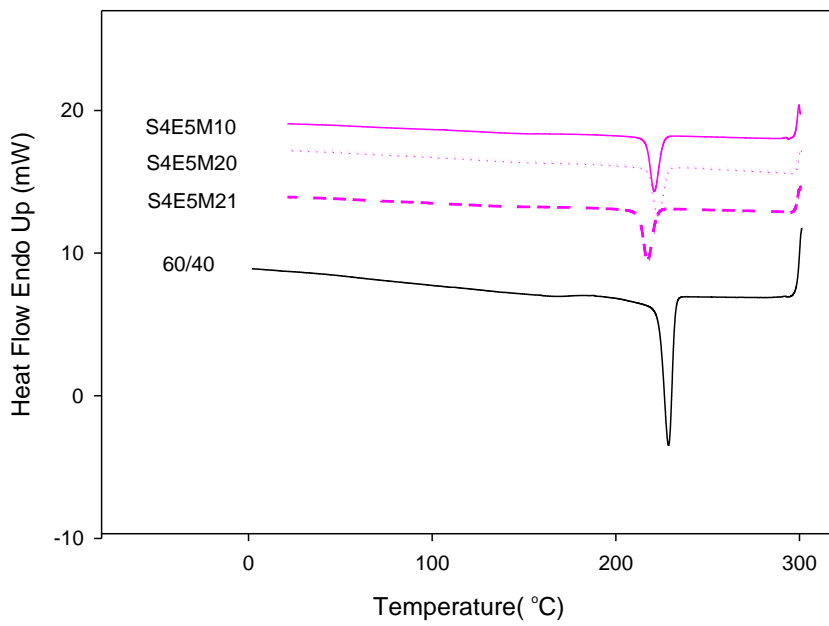
表 5-6 PA66/PES 合膠 DSC 整理表

PA66	PES	828 (phr)	MA (phr)	代號	一次降溫		二次升溫	
					T <sub>c</sub> (°C)	△H <sub>c</sub> (J/g PA66)	T <sub>m</sub> (°C)	△H <sub>m</sub> (J/g PA66)
60	40	0	0	60/40	228.6	-62.2	263.2	59.3
60*	40	2*	0*+1	PA6E2M01	223.7	-56.8	257.8	54.1
60	40*	2*	1*+0	S4E2M10	225.2	-61.6	262.5	56.9
60	40*	2*	1*+1	S4E2M11	219.5	-50.1	256.6	50.8
60	40*	5*	1*+0	S4E5M10	221.5	-60.4	259.8	59.2
60	40*	5*	2*+0	S4E5M20	222.4	-57.1	259.7	57.8
60	40*	5*	2*+1	S4E5M21	217.2	-53.3	256.2	52.1

(\*代表混煉時先行添加，混煉 2.5min 的組別，其餘的在 2.5min 後加入。)

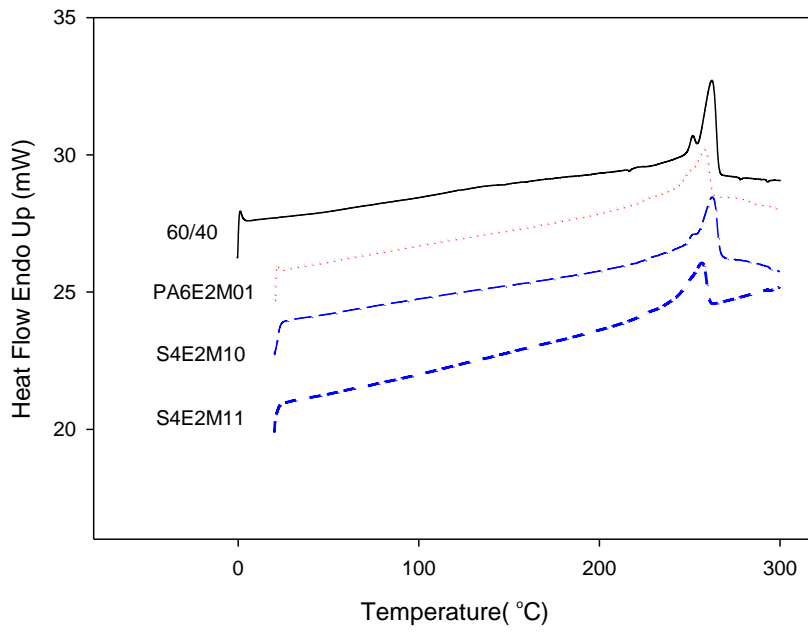


a. 添加 Epoxy828 為 2phr

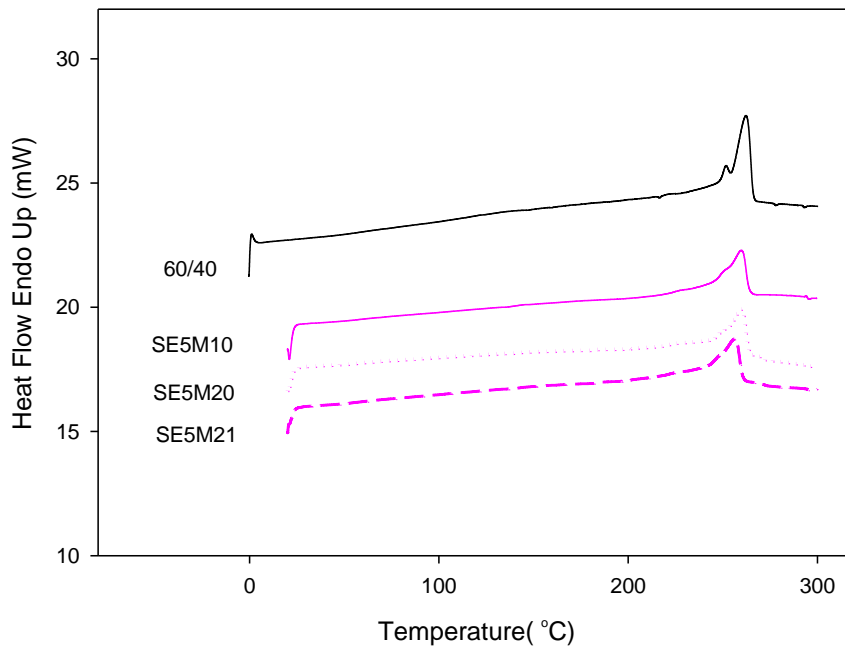


b. 添加 Epoxy828 為 5phr

圖 5-23 PA66/PES 合膠 DSC 降溫圖



a. 添加 Epoxy828 為 2phr



b. 添加 Epoxy828 為 5phr

圖 5-24 PA66/PES 合膠 DSC 二次升溫圖



#### 5-2-4 PA66/PES 合膠 DMA 分析

圖 5-11、5-12 與表 5-7 為 PA66/PES 合膠之動態機械性質分析。首先，由儲存模數分析圖中，我們看到環氧樹脂添加比例為 2phr 的三個組別，大概在 70~80°C 有著第一次的轉折，是為尼龍的玻璃轉移溫度，而在約 220°C 有第二次的轉折，為 PES 的玻璃轉移溫度。在觀察之，這三組的儲存模數相較純合膠 60/40 的組別，都有著一定程度的下降。因 828 屬於低分子量的環氧樹脂，故雖然添加量只有 2phr，仍然會影響到合膠整體的性質。而在 PES 先行混煉的兩組中，其與純合膠圖呈現差不多的趨勢，惟添加 MA 組，其儲存模數會優於未添加組，有可能是 MA 導致交聯的結果。而在尼龍先行混煉的組別 [PA6E2M01] 中，於 225°C 左右則有一個十分明顯的轉折點，是為 PEI 之 Tg 點左右，推測可能在前段反應時，尼龍與環氧樹脂結合性太好，使得其與 PES 之間的相容性反而變差，故在高溫段時，PES 的性質反而可以較為完整的表達出來。

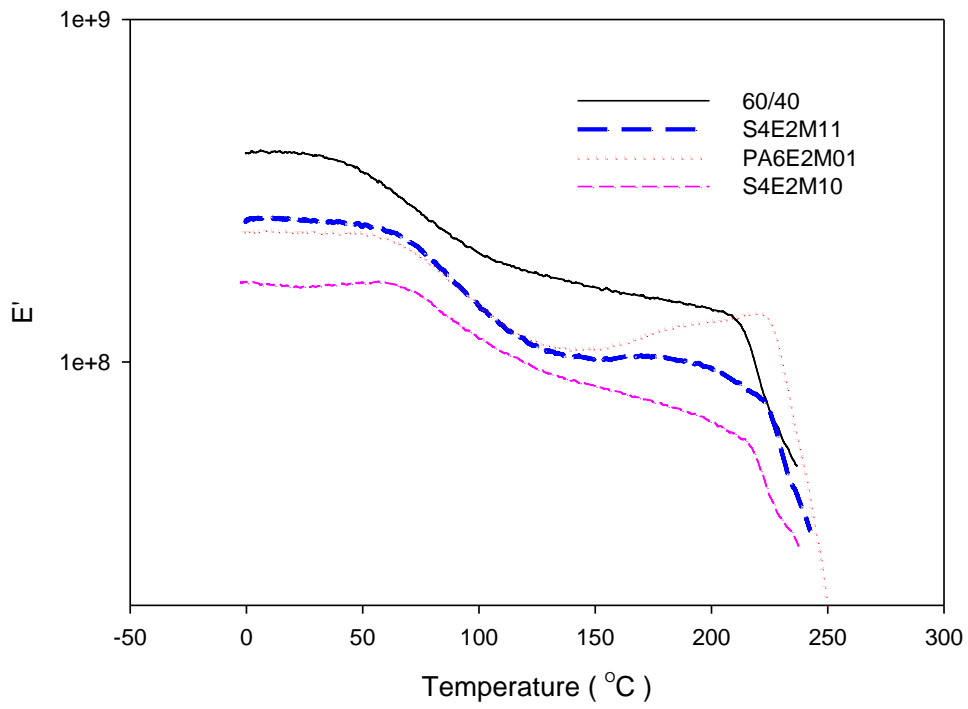
而在環氧樹脂添加量為 5phr 時，我們也可觀查到與添加量為 2phr 時差不多的趨勢，首先一樣是儲存模數的降低，再者，在後段混煉時加入的 MA 組 [S4E5M21]，在曲線高溫段的表現上較好。而在前段混煉時加入 1phr 與 2phr MA 的 [S4E5M10] 和 [S4E5M20]，則在儲存模數上有著差不多的表現。

而由 DMA 之損失模數圖，先概觀的看，所有的曲線均有兩個峰值，分別為尼龍與 PES 之玻璃轉移溫度。在純合膠 60/40 的部份，其值分別約略為 64°C 與 218°C。而在加了環氧樹脂的 PES 合膠系統中，相比純合膠 60/40，在尼龍 Tg 點的部份，我們可看到混煉的合膠均有提高的表現，而在 PES Tg 點的部份，雖普遍相比純合膠的值要來的高，但仍然低於純 PES 的 Tg 點（約 230.7°C），顯示添加環氧樹脂的 PES 合膠，與尼龍應該具有一定程度的相容性。

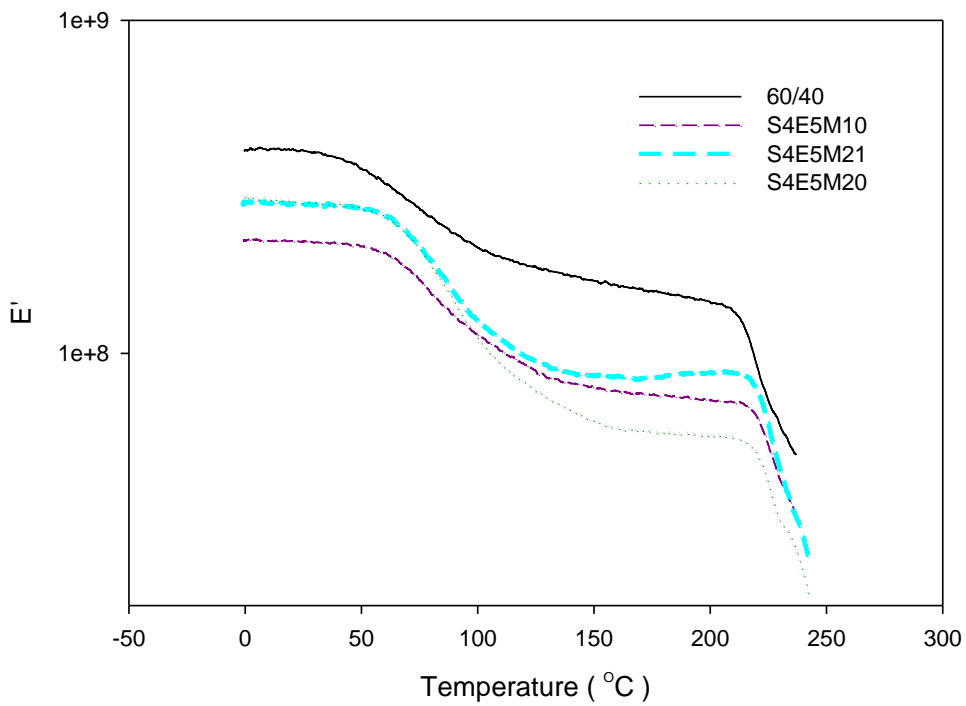
表 5-7 PA66/PES 合膠 DMA 整理表

PA66	PES	828 (phr)	MA (phr)	代號	E'(M Pa) 30°C	E' (M Pa) 200°C	T <sub>g</sub> (°C)	
60	40	0	0	60/40	336	120	64	218
60*	40	2*	0*+1	PA6E2M01	239	132	77	228
60	40*	2*	1*+0	S4E2M10	167	68	72	222
60	40*	2*	1*+1	S4E2M11	258	96	82	228
60	40*	5*	1*+0	S4E5M10	215	72	74	224
60	40*	5*	2*+0	S4E5M20	284	57	73	225
60	40*	5*	2*+1	S4E5M21	280	87	73	223

(\*代表混煉時先行添加，混煉 2.5min 的組別，其餘的在 2.5min 後加入。)

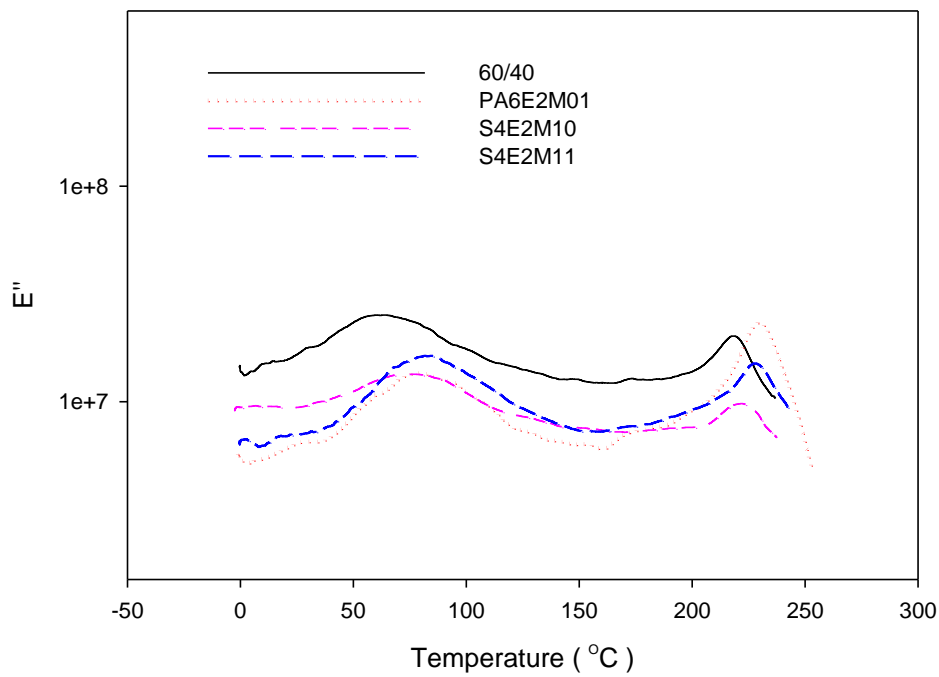


a. 添加 2phr 828

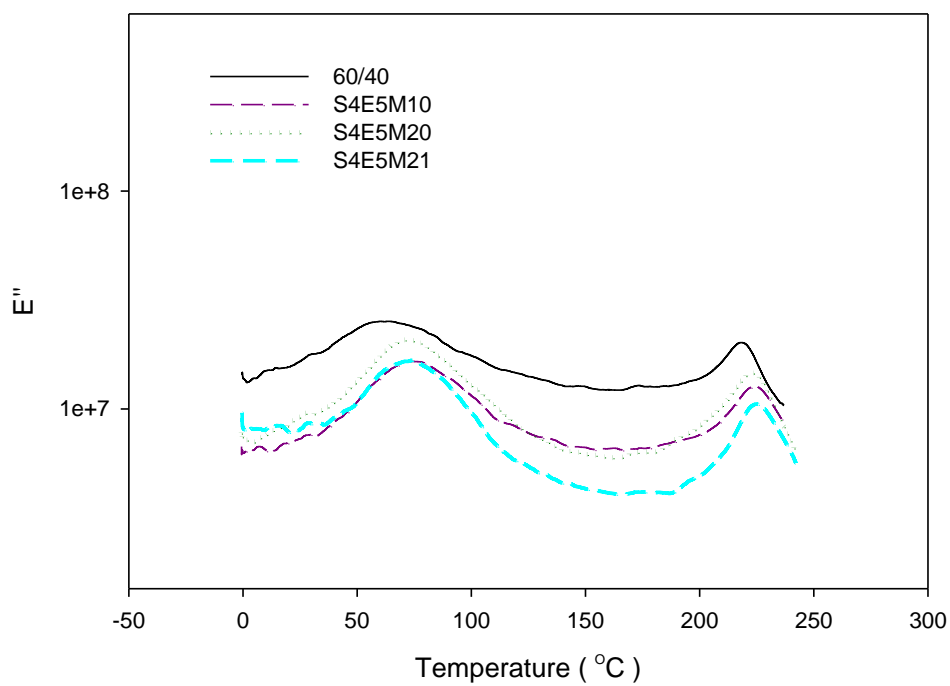


b. 添加 5phr 828

圖 5-25 PA66/PES 合膠 DMA 儲存模數



a. 添加 2phr 828



b. 添加 5phr 828

圖 5-26 PA66/PES 合膠 DMA 損失模數

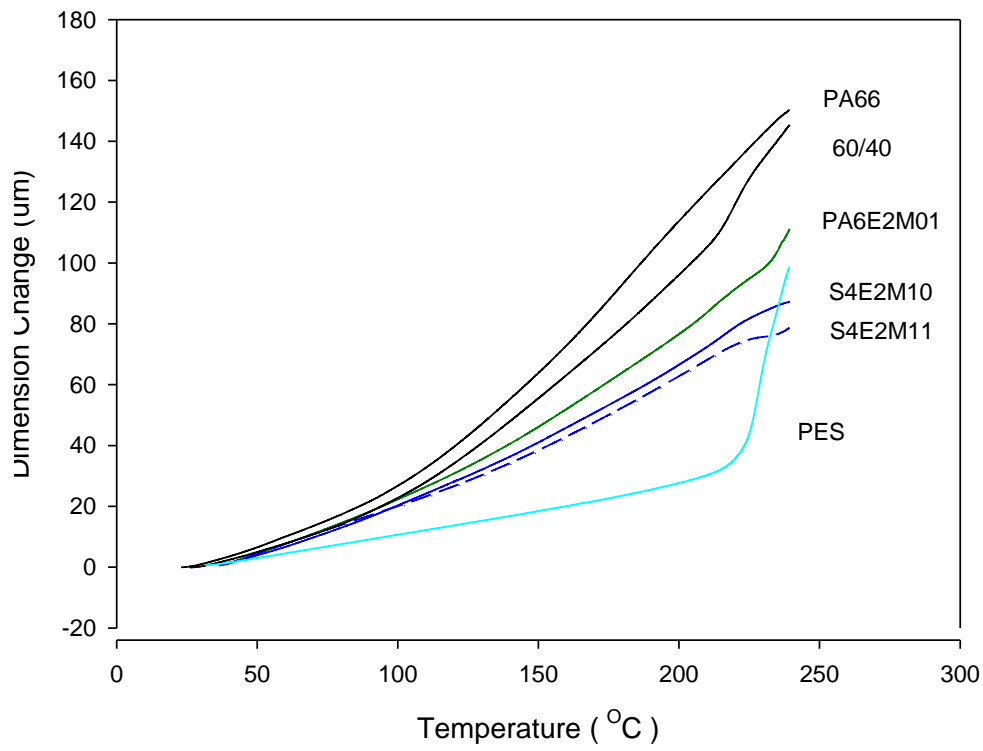
### 5-2-5 TMA 分析

圖 5-13 與表 5-8 為 PA66/PES 合膠之 TMA 分析。首先我們看添加 2phr 828 的圖，在純合膠 60/40 與 PA66 先行混練的組別[PA6E2M01]中，其在高溫的區段， $\alpha_2$  與  $\alpha_3$  的表現，行為曲線較類似於純 PA66；而在 PES 前段混練的組別中，其  $\alpha_2$  與  $\alpha_3$  則有明顯趨緩的情勢，尤其是  $\alpha_3$  的表現，在高溫段中則有一個拉平的趨勢，則比較偏近純 PES 的表現，且總膨脹量也低於純合膠，顯示添加 Epoxy 有助於合膠的相容。而在添加 5phr 828 的三個組別中，也可看到相同的傾向，且兩邊在後段混煉添加 MA 後，總膨脹量均有下降。

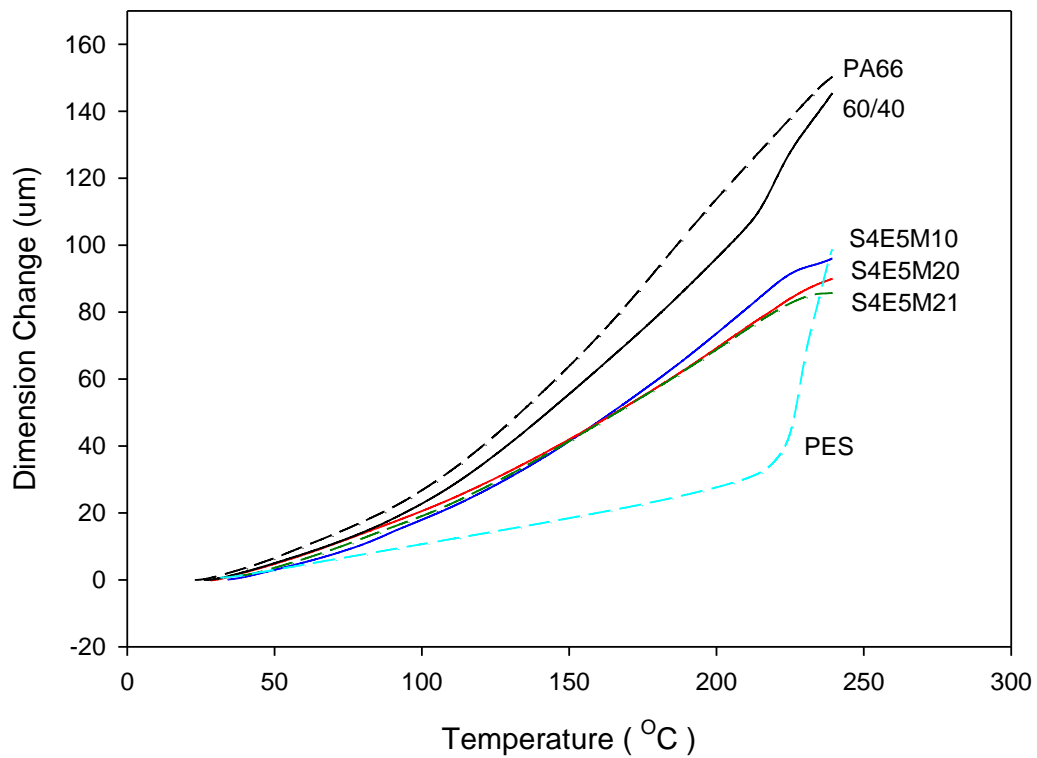
表 5-8 PA66/PES 合膠 TMA 整理表

PA66	PES	828 (phr)	MA (phr)	代號	$\alpha_1$ ( $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ )	$\alpha_2$ ( $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ )	$\alpha_3$ ( $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ )
60	40	0	0	60/40	0.26	0.77	1.27
60*	40	2*	0*+1	PA6E2M01	0.34	0.56	0.73
60	40*	2*	1*+0	S4E2M10	0.33	0.47	0.37
60	40*	2*	1*+1	S4E2M11	0.31	0.41	0.15
60	40*	5*	1*+0	S4E5M10	0.24	0.61	0.28
60	40*	5*	2*+0	S4E5M20	0.32	0.54	0.36
60	40*	5*	2*+1	S4E5M21	0.31	0.58	0.16

(\*代表混煉時先行添加，混煉 2.5min 的組別，其餘的在 2.5min 後加入。)



a. 添加 2phr 828



b. 添加 5phr 828

圖 5-27 PA66/PES 合膠 TMA 分析圖

### 5-2-6 PA66/PES 合膠 TGA 分析

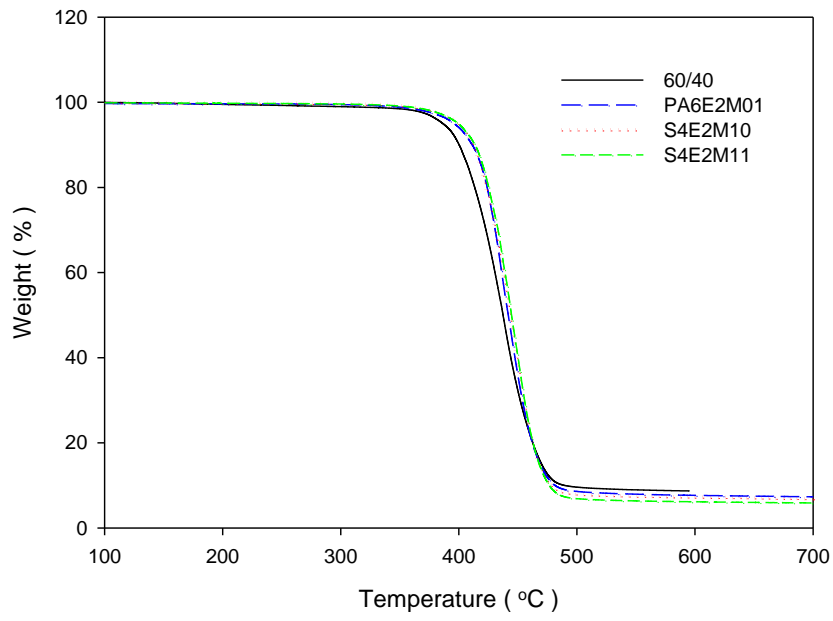
圖 5-28、5-29 與表 5-9 為 PA66/PES 合膠之 TGA 分析。我們可看到，有添加 Epoxy828 的組別，其之起始裂解溫度皆會高於 PA66/PES 之純合膠，推測可能是藉由添加 Epoxy828，使得合膠之相容性上升，進而拉高系統之起始裂解溫度。而在最大裂解溫度的部份，除了尼龍先行混煉組的之外，普遍也都有得到提高，可能是因為與 PES 相容性上升，而在最大裂解溫度的部份受到 PES 的影響。

表 5-9 PA66/PES 合膠 TGA 整理表

PA66	PES	828 (phr)	MA (phr)	代號	起始裂解溫度 °C	最大裂解溫度 °C	損失重量 %
60	40	0	0	60/40	331.5	438.3	91.3
60*	40	2*	0*+1	PA6E2M01	343.00	436.31	92.97
60	40*	2*	1*+0	S4E2M10	357.40	448.86	93.52
60	40*	2*	1*+1	S4E2M11	355.13	444.94	94.41
60	40*	5*	1*+0	S4E5M10	341.47	444.17	94.49
60	40*	5*	2*+0	S4E5M20	340.38	451.78	93.41
60	40*	5*	2*+1	S4E5M21	337.86	451.44	93.44

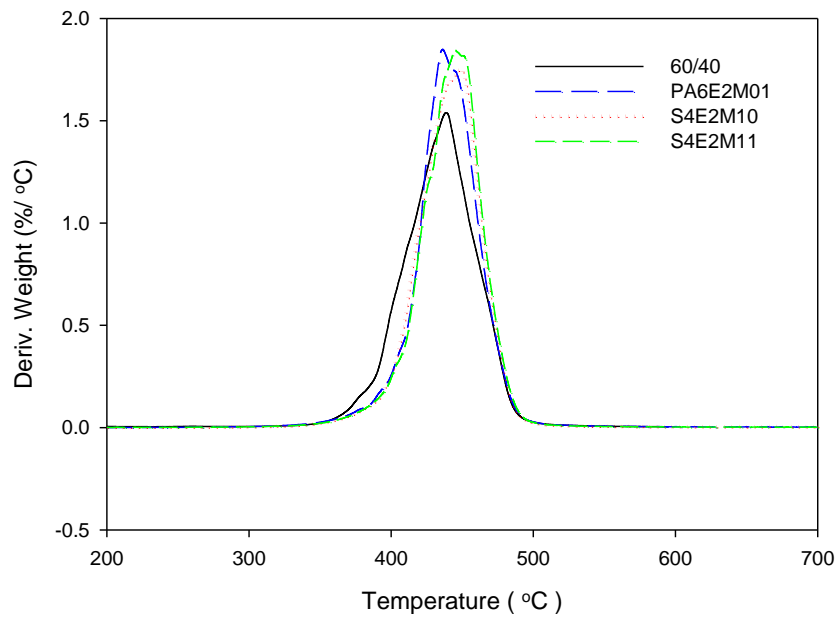
(\*代表混煉時先行添加，混煉 2.5min 的組別，其餘的在 2.5min 後加入。)





(a)熱重分析圖

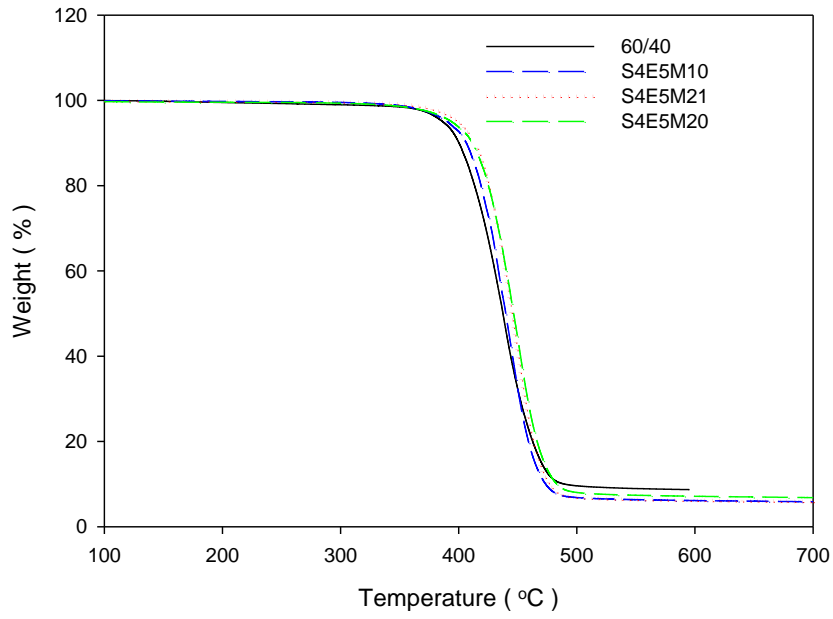
PA66+PES[60-40]



(b)熱重損失對溫度一次微分曲線圖

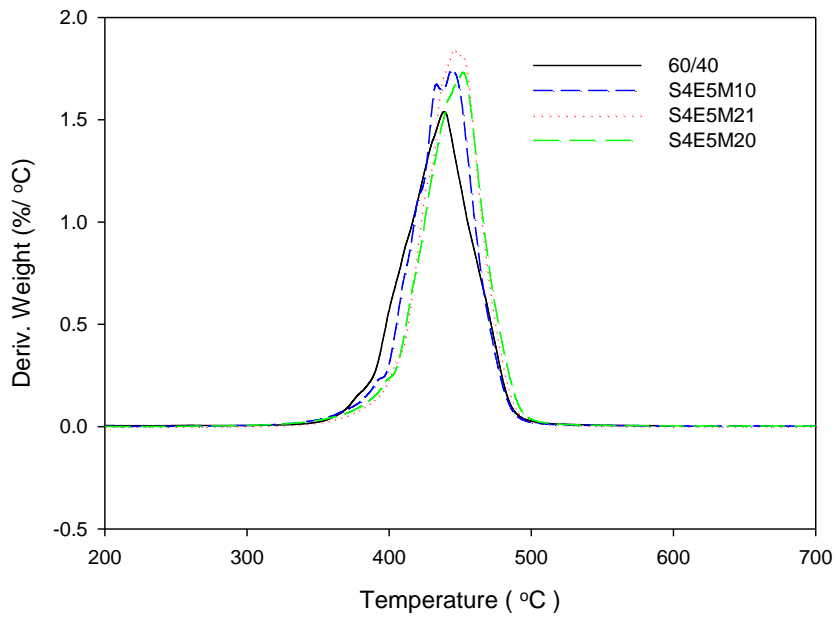
圖 5-28 添加 2phr 環氧樹脂合膠之 TGA 分析

PA66+PES[60-40]



(a)熱重分析圖

PA66+PES[60-40]



(b)熱重損失對溫度一次微分曲線圖

圖 5-29 添加 5phr 環氧樹脂合膠之 TGA 分析

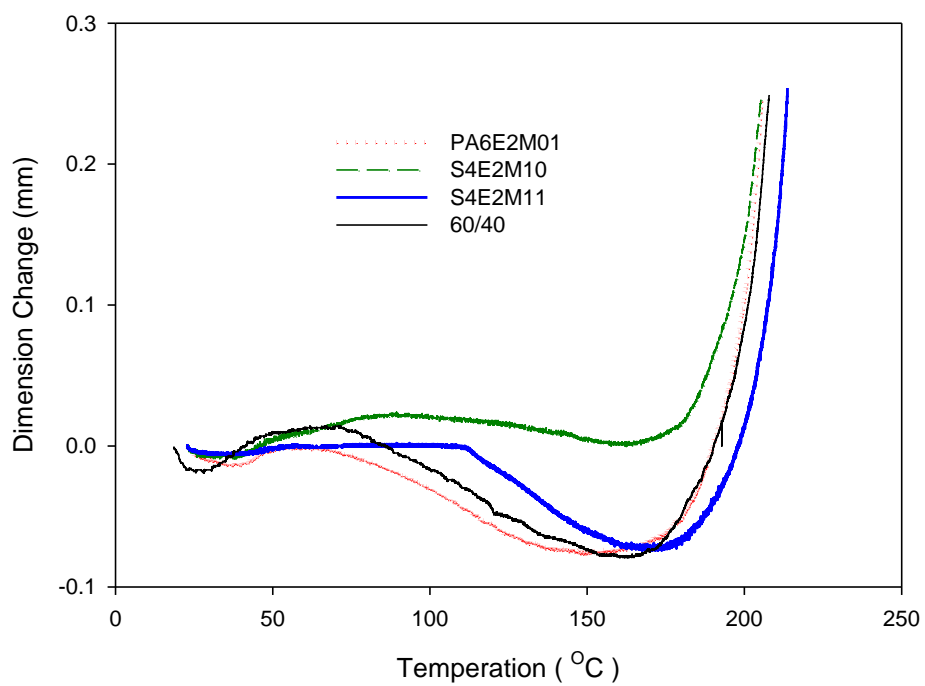
### 5-2-7 PA66/PES 合膠 HDT 分析

圖 5-15 與表 5-10 為 PA66/PES 合膠之 HDT 分析。我們可看到，有添加 Epoxy 828 的組別，其熱變形溫度會因為添加的量上升而下降，因為 Epoxy 828 的屬低溫材料，進而使得材料在高溫時呈現整體偏軟的現象，添加 5phr 的熱變形溫度會低於添加 2phr 的。而有添加 MA 的組別則可改善此一現象，進而提高合膠之熱變形溫度。

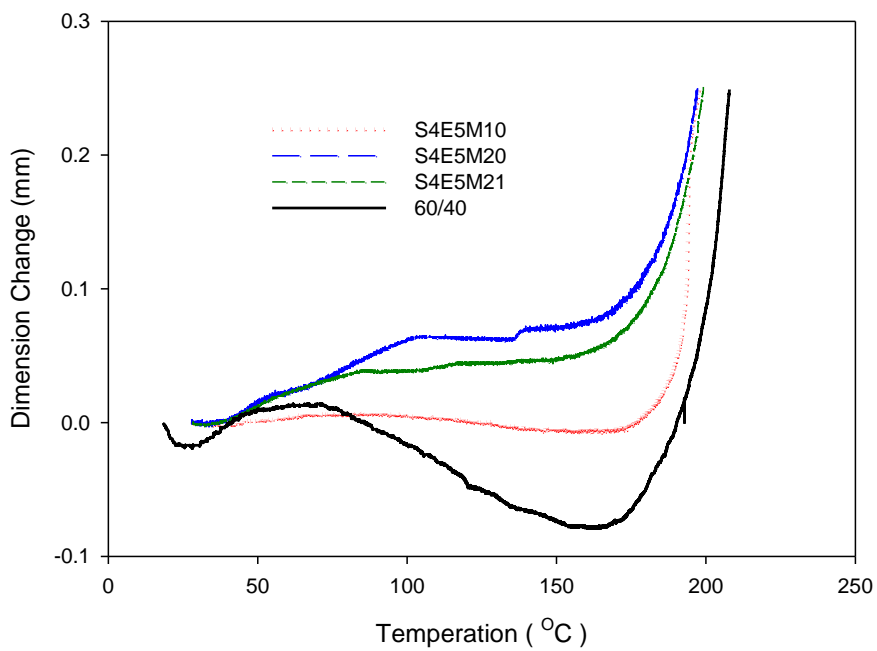
表 5-10 PA66/PES 合膠 HDT 整理表

PA66	PES	828 (phr)	MA (phr)	代號	熱變形溫度 °C
60	40	0	0	60/40	208
60*	40	2*	0*+1	PA6E2M01	205
60	40*	2*	1*+0	S4E2M10	205
60	40*	2*	1*+1	S4E2M11	212
60	40*	5*	1*+0	S4E5M10	198
60	40*	5*	2*+0	S4E5M20	198
60	40*	5*	2*+1	S4E5M21	203

(\*代表混煉時先行添加，混煉 2.5min 的組別，其餘的在 2.5min 後加入。)



a. 添加 2phr 828



b. 添加 5phr 828

圖 4-30 PA66/PES[60/40]合膠之 HDT 分析

### 5-2-8 PA66/PES 合膠交聯分析

在此我們將相容劑混煉合膠溶於酚(phenol)之中，並置於 90°C 的熱水中，隔水加熱溶解約一個晚上，再將溶解液過濾，並置於 200°C 的真空烘箱中烘乾去除 phenol (沸點為 182°C ) 並稱重的結果。因 phenol 可以溶解尼龍、環氧樹脂與 PES，但對於其交聯物則無法溶解，故可依此測定合膠交聯的量。下表為交聯分析表。

我們由分析表可看出，純合膠沒有交聯的問題。而先行混煉尼龍的組別，則會因為尼龍與環氧樹脂反應而交聯。其餘 PES 先行混煉的部份，未添加 MA 的組別，其交聯程度約 5~6%，而環氧樹脂的影響幅度並不明顯。再添加 MA 之後，交聯的程度會提升到約 13~15% 左右。由此可判斷合膠交聯與 MA 的影響較大，但與環氧樹脂可能會有相輔相成的效果，且 MA 的確會使合膠更容易有交聯反應的進行。

表 5-11 PA66/PES 合膠交聯分析表

PA66	PES	828 (phr)	MA (phr)	代號	交聯比例(wt%)
60	40	0	0	60/40	0
60*	40	2*	0*+1	PA6E2M01	7.3
60	40*	2*	1*+0	S4E2M10	5.1
60	40*	2*	1*+1	S4E2M11	13.8
60	40*	5*	1*+0	S4E5M10	5.7
60	40*	5*	2*+0	S4E5M20	6.3
60	40*	5*	2*+1	S4E5M21	15.4

(\*代表混煉時先行添加，混煉 2.5min 的組別，其餘的在 2.5min 後加入。)

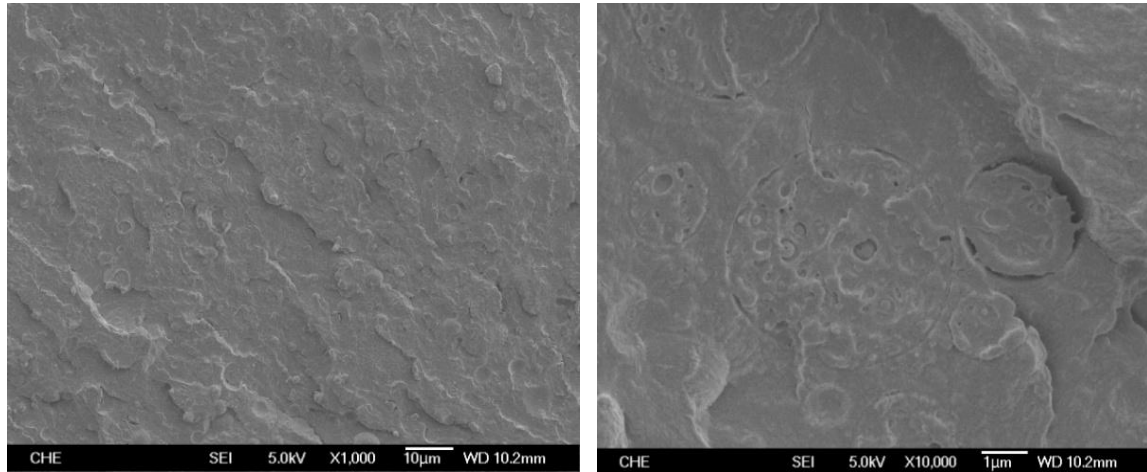
### 5-2-9 微觀結構分析

圖 5-31~圖 5-37 為 PA66/PES 合膠之 SEM 微結構分析圖。拍攝比例分為 5000 倍與 10000 倍。圖 5-31 為純合膠 60/40 組，我們可以觀察到十分明顯的粒徑，且粒徑大小並不勻稱，分散相與連續相之間存在明顯缺陷，粒徑大小約  $1\mu\text{m}$ 。圖 5-32 為 PA66 先行混煉組，可發現其粒徑分佈與相缺陷，較純合膠而言並沒有比較好，反而有嚴重加劇的現象，粒徑大小不一，且有變形與拉長的情況產生，推估因尼龍與環氧樹脂先行混煉，兩項結合力過強，使得 PES 難以介入其中，故相與相之間存在著明顯的缺陷，且粒徑也十分不均一。

5-33 與 5-34 為添加 2phr 828 的組別，可看出再加入環氧樹脂之後，其分散相有明顯改善，粒徑縮小且較為均一化，較純料組明顯來的均勻許多；而額外添加 MA 則會使得粒徑有伸長變形的傾向，且較為大顆，判斷此一變化有助於在高溫時支撐住材料。而 5-35 與 5-36 為添加 5phr 828 的組別，在其中，反而看不到明顯粒徑的情況，推測可能是粒徑散布的更為分散、平均，且粒徑大小更小，在層層堆疊後反而被包覆於表面；而再添加 MA 之後，可能因為粒徑變形的關係，反而可較為明顯的觀察到。

我們可看出，單純添加 Epoxy 828，即可使 PA66/PES 系統之分散相分佈更為勻稱，且粒徑大小有隨添加比例越多而越小的趨勢，兩

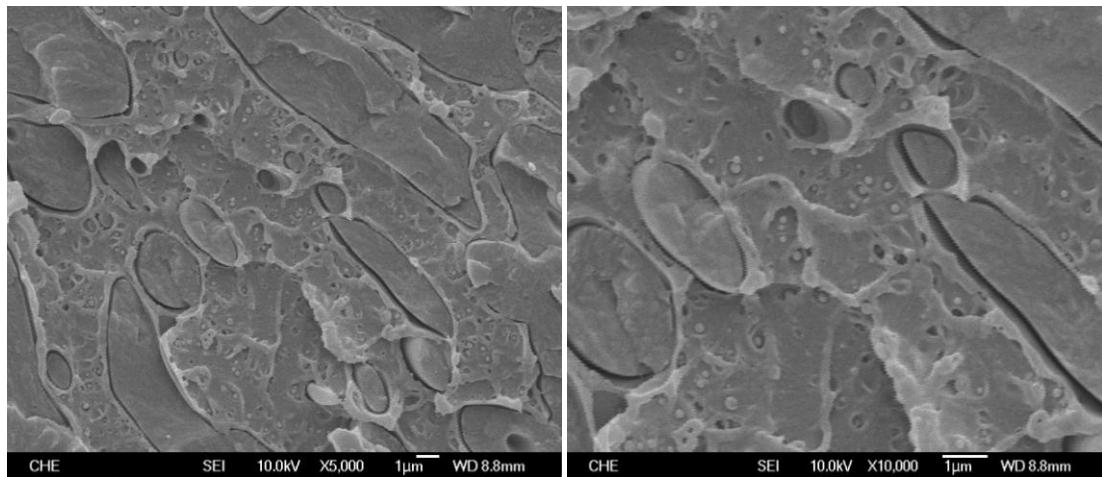
相介面缺陷也更少；若再加入少量 MA 作改質，則可在使粒徑稍微變形且變大，有可能是因為交聯所導致的影響，不過此一變化有助於增加合膠性質。



(a)1000X

(b)10000X

圖 5-31 PA66/PES[60-40]合膠 SEM

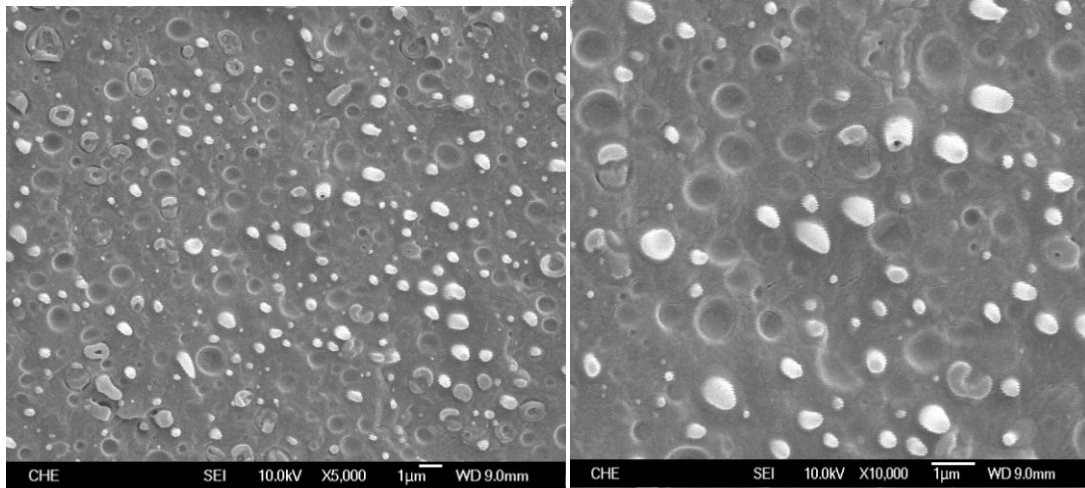


(a)5000X

(b)10000X

圖 5-32 (PA66+2phr 828+MA)+(PES+MA)合膠 SEM

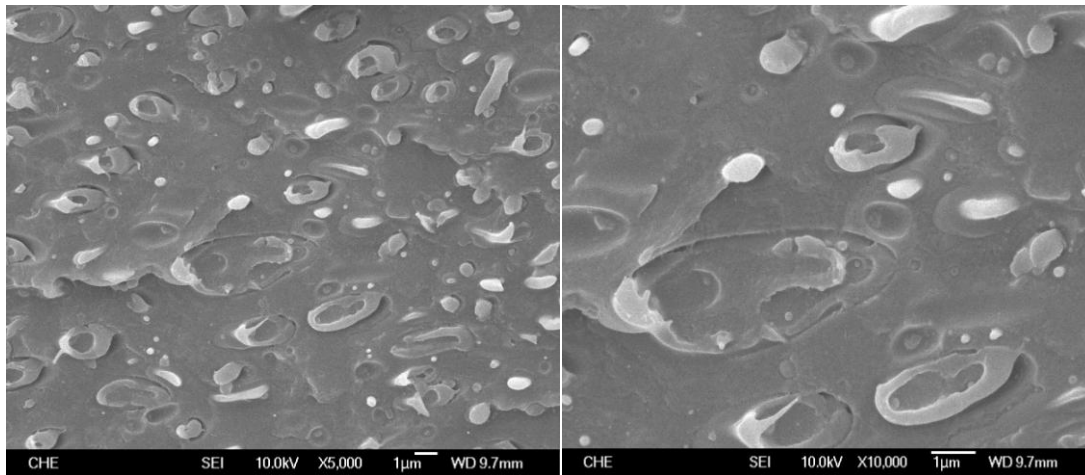




(a)5000X

(b)10000X

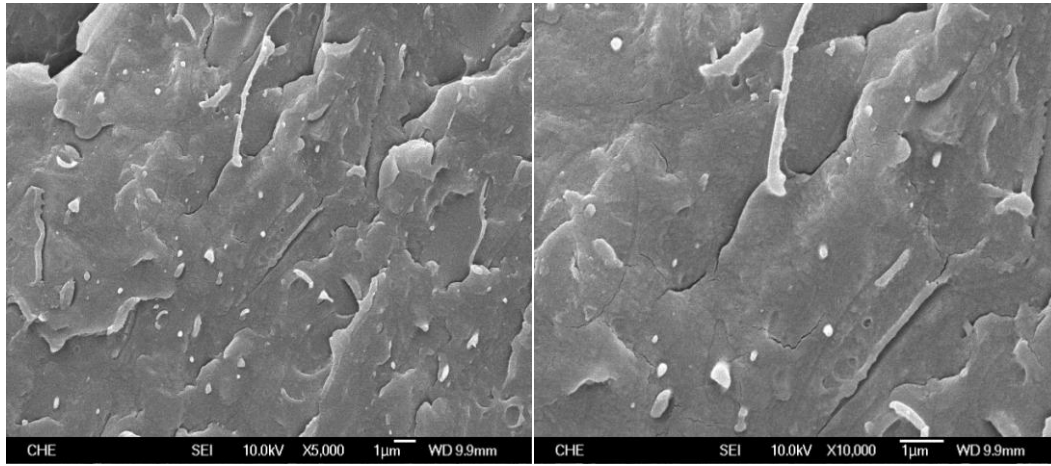
圖 5-33 (PES+2phr 828+MA)+PA66 合膠 SEM



(a)5000X

(b)10000X

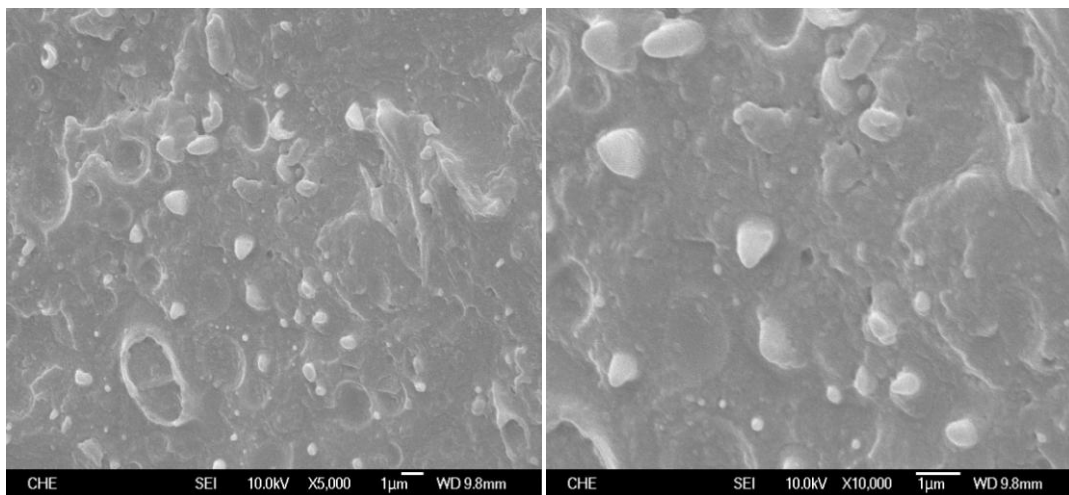
圖 5-34 (PES+2phr 828+MA)+(PA66+MA)合膠 SEM



(a)5000X

(b)10000X

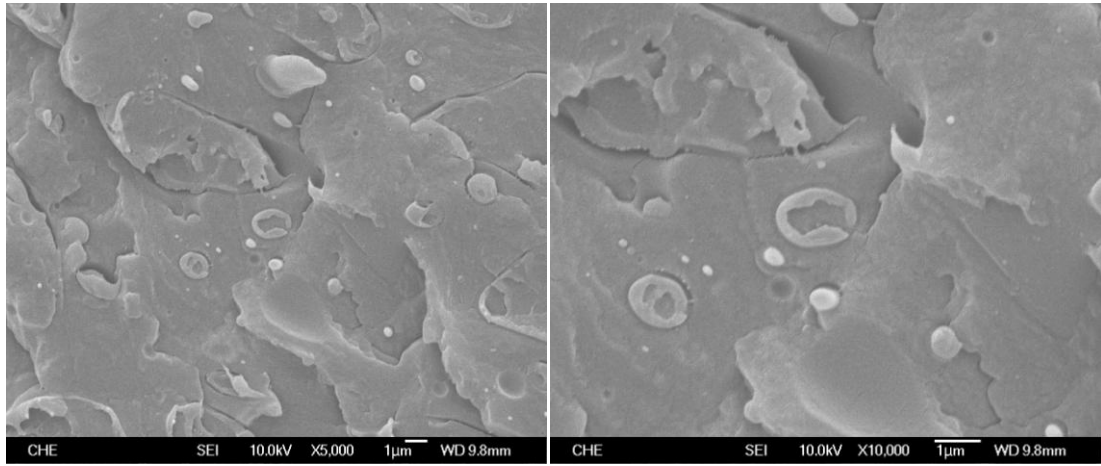
圖 5-35 (PES+5phr 828+MA)+PA66 合膠 SEM



(a)5000X

(b)10000X

圖 5-36(PES+5phr 828+2phrMA)+PA66 合膠 SEM



(a)5000X

(b)10000X

圖 5-37(PES+5phr 828+2phrMA)+(PA66+MA)合膠 SEM

### 5-3 PA66/PES[80-20]合膠製備

在此章節之中，我們仍進行 PA66/PES 合膠的製備工作。不過調整重量比例為 PA66/PES[80-20]。

我們選用從上一個章節所獲得的資訊，利用差不多的方法製備合膠。選用的環氧樹脂仍為小分子量的 828，而添加量則為 5phr，並也額外添加 MA 以觀察合膠。下表列出此處的合膠配方與討論代號。而次處因為後段混煉的進料佔了整體的 80wt%，故我把們把總混煉時間拉長為 7 分鐘，前段混煉維持 2.5 分鐘，後段混煉 4.5 分鐘，確保合膠可以均勻混煉。

表 5-12 PA66/PES[80-20]合膠配方與代號表

PA66	PES	828 (phr)	MA (phr)	代號	起始裂解 溫度 °C	最大裂解 溫度 °C	損失重量 %
80	20*	0	0	80/20	331.5	438.3	91.3
80	20*	5*	1*+0	S2E5M10	343.00	436.31	92.97
20	20*	5*	1*+1	S2E5M11	357.40	448.86	93.52

(\*代表混煉時先行添加，混煉 2.5min 的組別，其餘的在 2.5min 後加入。)

### 5-3-1 PA66/PES[80-20]合膠塑譜儀混煉圖

圖 5-23 是 PA66/PES[80-20]純料混煉圖，分開為 PES 先行混煉 2.5 分鐘，之後將 PA66 後入混煉。因此處 PA66 的量比較多，故後段混煉時間較長，確保兩相混煉均勻，總混煉時間為 7 分鐘。純料組在前段混煉 PES 的時候，溫度是約 280°C 的較低溫，這是因為進入塑譜儀混煉的料塊較少，使得料塊混煉時產生的溫度較低，因為也怕有混煉不均勻的問題，故我們在後段混煉時將時間延長，確保兩相的混煉。而該組最終混煉溫度約為 280°C。

圖 5-39 與 5-40 為添加 5phr 環氧樹脂、與後段混煉時額外再添加 MA 的合膠，總混煉時間一樣是 7 分鐘，最終溫度約落於 300~310°C。

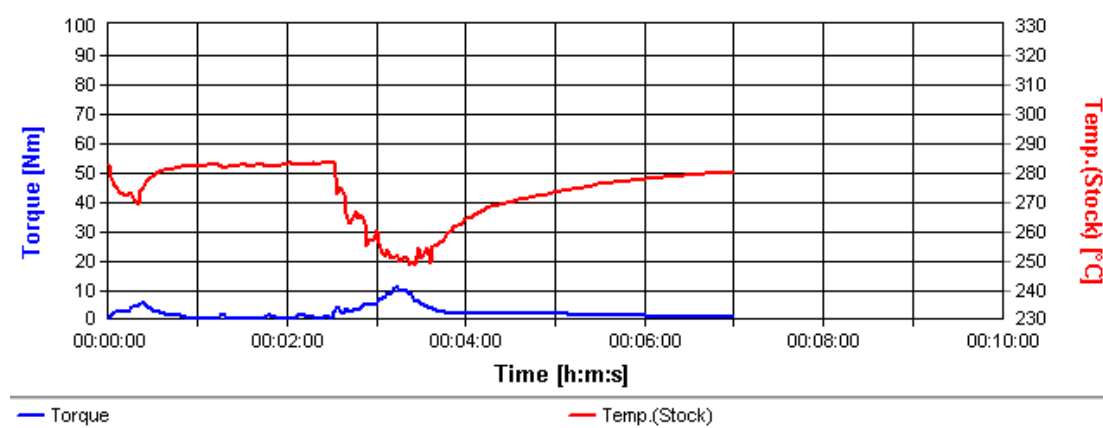


圖 5-38 PA66/PES[80-20]混煉圖

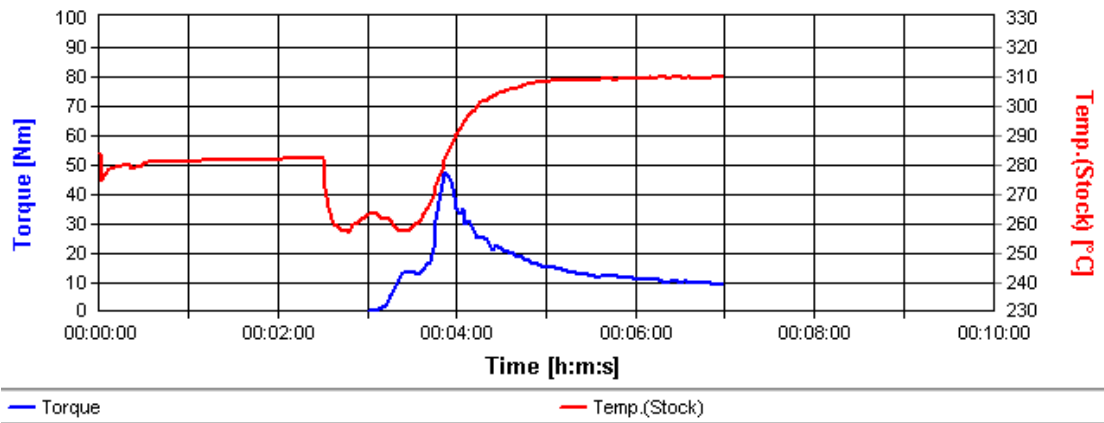


圖 5-39 S2E5M10 混煉圖

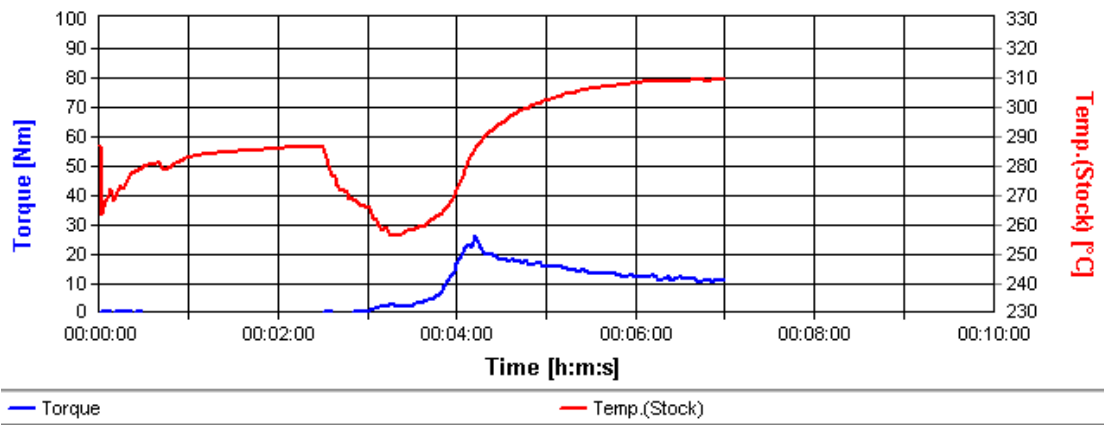


圖 5-40 S2E5M11 混煉圖

### 5-3-2 PA66/PES[80-20]合膠 DSC 分析

圖 5-41~5-43 為合膠 DSC 分析圖，並整理於表 5-13。DSC 第一次升溫數據是材料加工的表徵，先大略看一下此三條曲線，我們可看到在約 260°C 附近有一尼龍的熔融峰，而因熔融峰的影響，我們看不到 PES 的玻璃轉移溫度。在純合膠 80/20 與[S2E5M10]組的部份，我們可在熔融峰上觀察到一雙峰的情況，而[S2E5M11]則沒有。而在熔融熱與熔點的部份，添加環氧樹脂的組別均會低於純合膠的，可能因為環氧樹脂屬低溫材料，而降低了合膠熔點，而其中在[S2E5M11]的部份又特別低。我們在二次升溫也可觀查到一樣的狀況，根據上一章節的結果，我們可以確定[SE5M11]將會有著比較嚴重的交聯狀態，此交聯狀態也會影響到結晶，造成合膠結晶度的降低。又，二次升溫時，於三組曲線均可觀察到雙峰的產生，不過在添加環氧樹脂的組別會有比較不明顯的狀態產生，可能 PES 在內部分佈的較為均勻，影響結晶的結果比較小的關係。

而在一次降溫的部份，我們也可看到，[S2E5M11]的結晶溫度將會比[S2E5M10]來的低上許多，推測應該也是因為尼龍與環氧樹脂、MA 的交聯態，而影響到合膠整體分子結構，使得合膠比較不容易結晶。

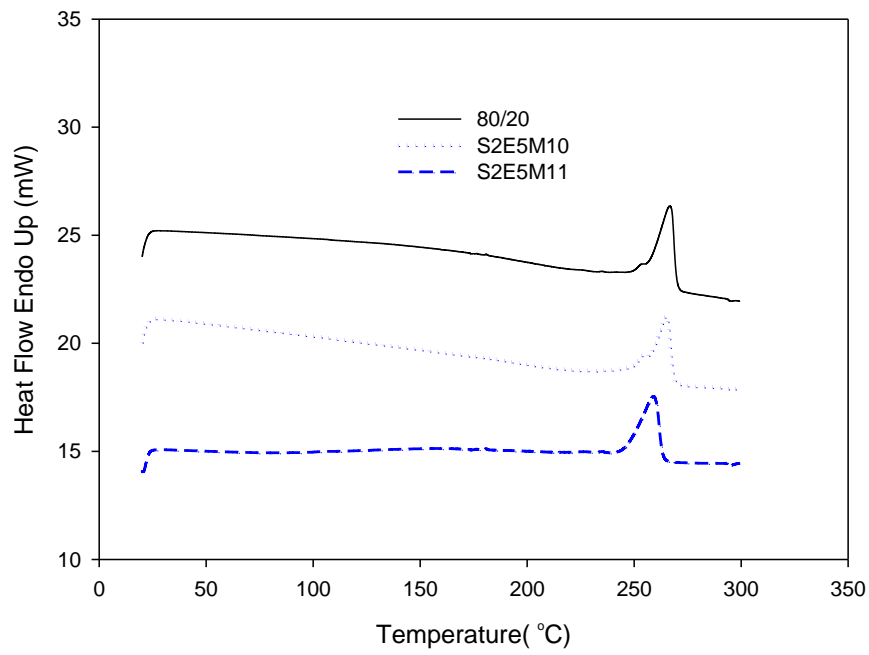


圖 5-41 PA66/PES[80-20]合膠第一次升溫圖

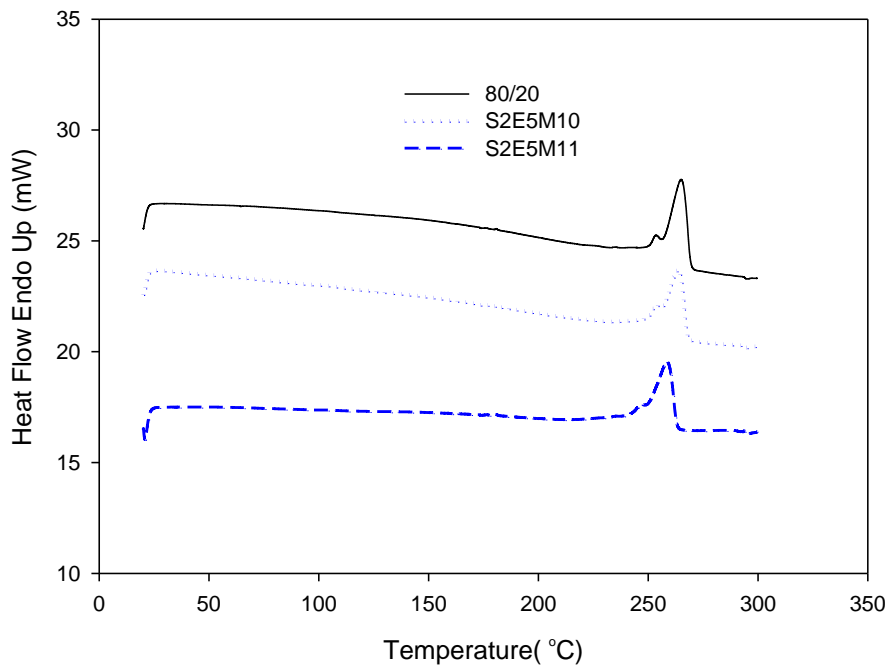


圖 5-42 PA66/PES[80-20]合膠第二次升溫圖



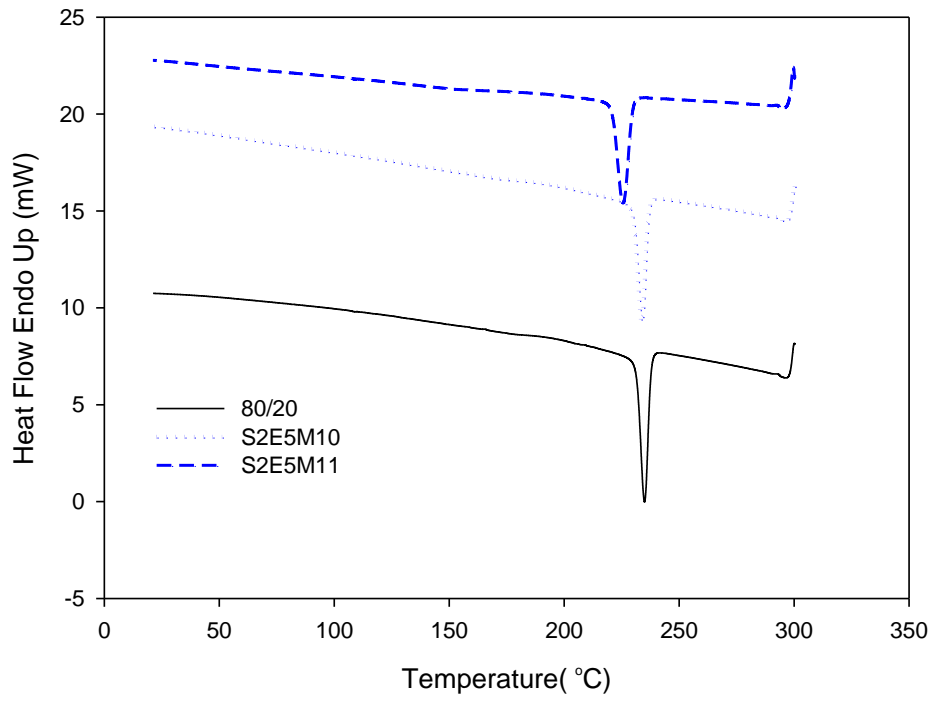


圖 5-43 PA66/PES[80-20]合膠第一次降溫圖

表 5-13 PA66/PES[80-20]合膠的升溫 DSC 整理表

PA66	PES	828 (phr)	MA (phr)	代號	第一次升溫		第二次升溫	
					T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g PA66)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g PA66)
80	20*	0	0	80/20	266.7	62.6	265.1	66.1
80	20*	5*	1*+0	S2E5M10	264.9	61.8	263.6	65.3
80	20*	5*	1*+1	S2E5M11	259.1	53.1	258.6	61.6

(\*代表混煉時先行添加,混煉 2.5min 的組別,其餘的在 2.5min 後加入。)

表 5-14 PA66/PES[80-20]合膠的一次降溫 DSC 整理表

PA66	PES	828 (phr)	MA (phr)	代號	第一次降溫	
					T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g PA66)
80	20*	0	0	80/20	235.0	-52.4
80	20*	5*	1*+0	S2E5M10	233.8	-47.7
80	20*	5*	1*+1	S2E5M11	225.6	-46.2

(\*代表混煉時先行添加,混煉 2.5min 的組別,其餘的在 2.5min 後加入。)

### 5-3-3 PA66/PES[80-20]合膠 DMA 分析

圖 5-44、5-45 為 PA66/PES[80-20]合膠 DMA 分析圖，整理數據於表 5-15。首先於儲存模數圖上，綜觀三條曲線，我們可觀察到每條線均有兩個轉折點，一個為尼龍，另一個為 PES 的玻璃轉移溫度。且因添加了環氧樹脂增容，在儲存模數上則有一定幅度的下降，不過 [S2E5M11]這組在後混煉時加入 MA，則可使合膠在高溫段時表現較好。

而從損失模數圖上觀測到的玻璃轉移溫度，在 PES Tg 的部份，三組曲線並沒有太多的差別，都約在 222~223°C 附近。而在尼龍玻璃轉移溫度的部份，各組的差距也均約在 75°C 左右可觀測到尼龍的 Tg 點。

表 5-15 PA66/PES[80-20]合膠 DMA 整理表

PA66	PES	828 (phr)	MA (phr)	代號	E'(M Pa) 30°C	E'(M Pa) 200°C	Tg(°C)	
80	20*	0	0	80/20	391	129	78	223
80	20*	5*	1*+0	S2E5M10	262	38	73	222
80	20*	5*	1*+1	S2E5M11	180	52	75	222

(\*代表混煉時先行添加，混煉 2.5min 的組別，其餘的在 2.5min 後加入。)

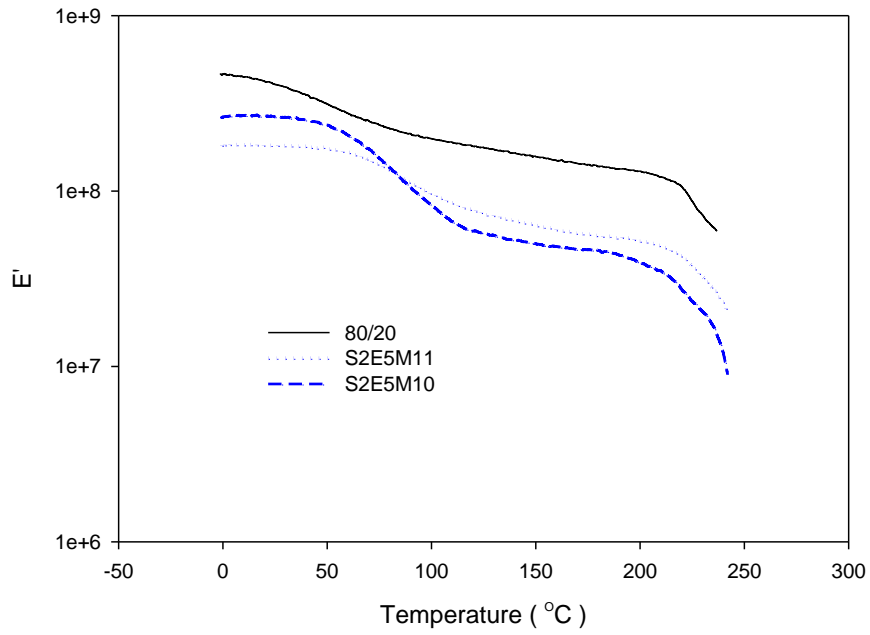


圖 5-44 PA66/PES[80-20]合膠儲存模數圖

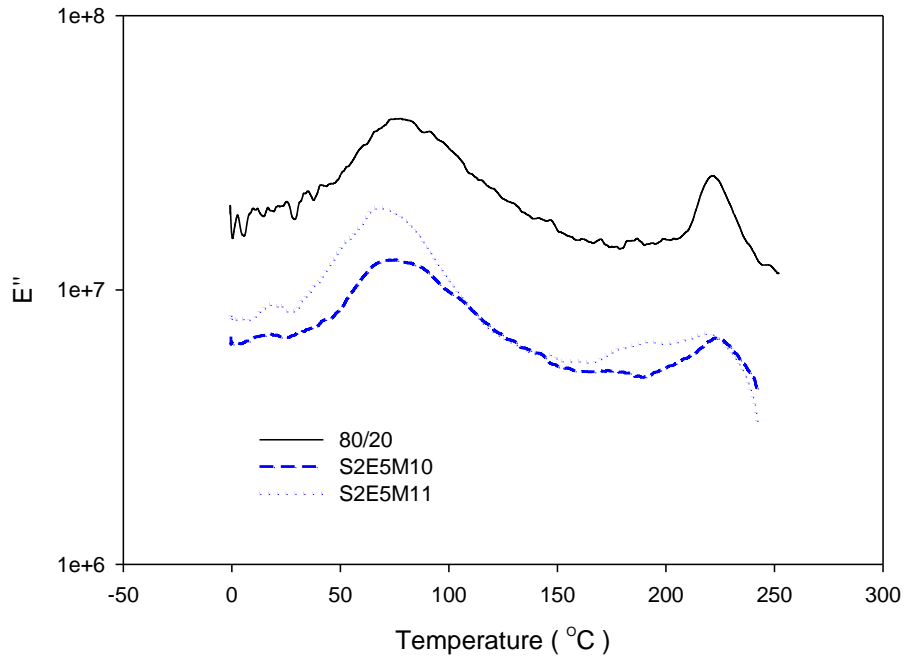


圖 5-45 PA66/PES[80-20]合膠儲存模數圖

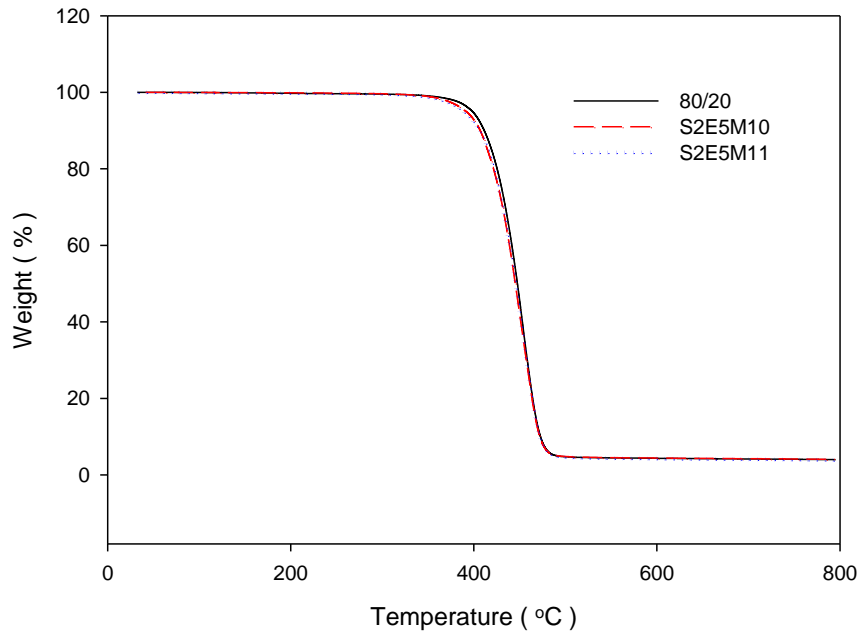
### 5-3-4 PA66/PES[80-20]合膠 TGA 分析

圖 5-46 為 PA66/PES[80-20]合膠 TGA 分析圖，整理數據於表 5-15。由表我們可看出，在添加了環氧樹脂之後，其起始裂解溫度均有稍微提高，可能是藉由添加環氧樹脂而使合膠相容性上升，進而提高起始裂解溫度。而在最大裂解溫度與損失重量部份，數值整體來說沒有相差很多。

表 5-15 PA66/PES[80-20]合膠 TGA 整理表

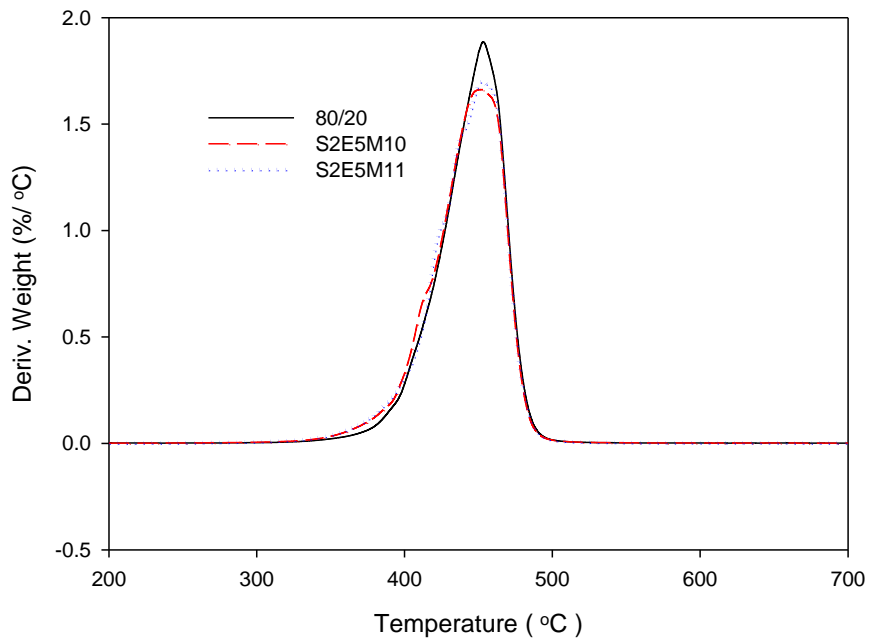
PA66	PES	828 (phr)	MA (phr)	代號	起始裂解 溫度(°C)	最大裂解 溫度(°C)	損失重量 (%)
80	20*	0	0	80/20	345.9	453.2	96.0
80	20*	5*	1*+0	S2E5M10	347.6	452.0	95.9
80	20*	5*	1*+1	S2E5M11	348.3	452.0	96.1

(\*代表混煉時先行添加，混煉 2.5min 的組別，其餘的在 2.5min 後加入。)



去

(a)熱重分析圖



(b)熱重損失對溫度一次微分曲線圖

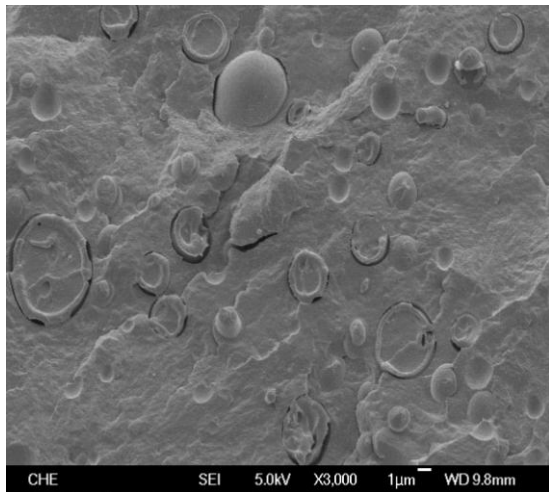
圖 5-46 PA66/PES[80-20]合膠之 TGA 分析

### 5-3-5 PA66/PES[80-20]合膠 TGA 分析

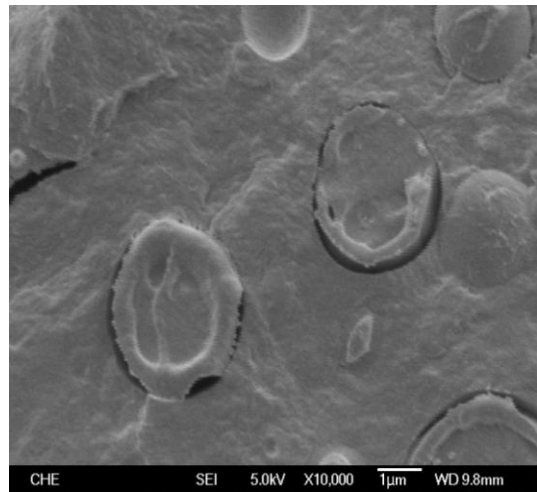
圖 5-47~5-79 為 PA66/PES[80-20]合膠 SEM 圖。拍攝的比例為 3000 倍與 10000 倍。

圖 5-47 為 PA66/PES[80-20]純合膠的比例，基體連續相為尼龍，分散相為 PES。我們可明顯看到分散相粒徑大小並不均一，且分散相與連續相之間有明顯的缺陷感，粒徑大小約 1~3 $\mu\text{m}$ ，但總體來說，PES 相分佈於 PA66 還算均勻散佈，較少會有在某處聚積成團塊的情況發生。

而圖 5-48 為 PES 先行混煉，並加入環氧樹脂與 MA 的 SEM 照片，我們可於圖中看到其分散相粒徑要比純合膠小上許多，雖仍有較大的、如同純料 80/20 合膠般的那種粒徑散佈，但明顯已經少掉許多。也證實了利用 PES 與環氧樹脂混煉，藉著 PES 內部的環氧樹脂降低與尼龍間的分子作用力，再將 PES 成功的散佈於 PA66 基體之中，結果就是比較小而且分佈更為均勻的分散相，基本思考是成功的。而在圖 5-31，我們在後段混煉時額外加入 MA，造成的結果就是會拉大分散相粒徑，並使得分散相粒徑拉長變形，這點討論，與在 PA66/PEI 合膠添加環氧樹脂時也是一樣的。而被拉長且比較大型的顆粒，有助於合膠在高溫段時支撐住本體，提高在高溫時的耐熱性。

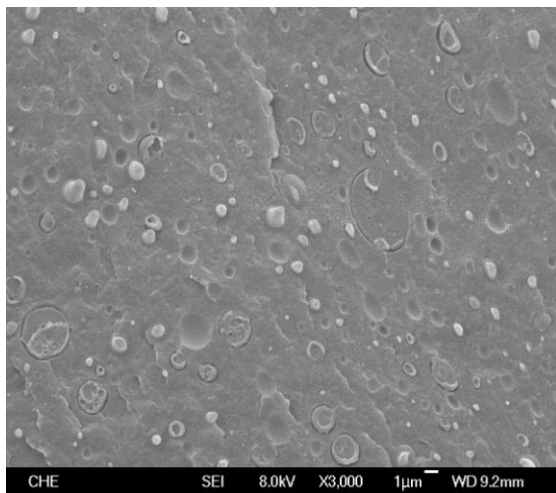


(a) 3000X

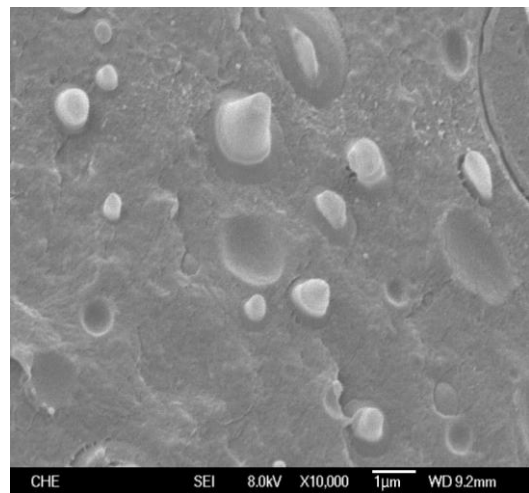


(b)10000X

圖 5-47 PA66/PES[80-20]的 SEM 圖



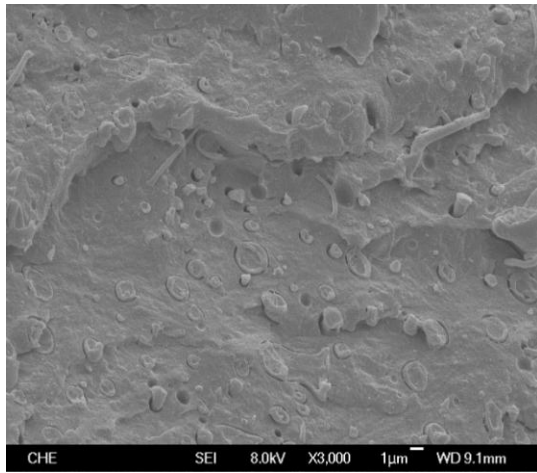
(a) 3000X



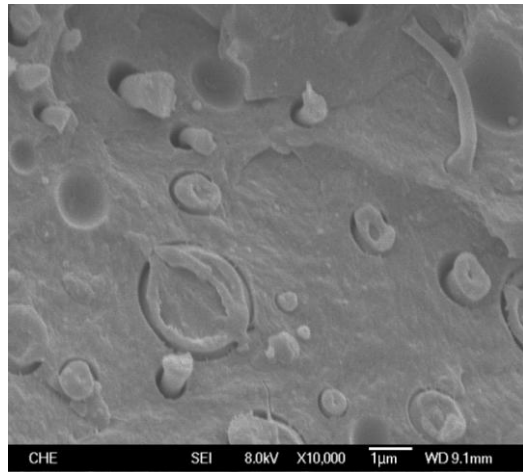
(b)10000X

圖 5-48 (PES+5phr828+MA)+PA66 的 SEM 圖





(a) 3000X



(b)10000X

圖 5-49 (PES+5phr828+MA)+(PA66+MA)的 SEM 圖

## 陸、結論

本研究之目的在於利用複合材料系統，提昇工程塑膠尼龍 66 之耐熱性與熱穩定性，使其運用範圍更加廣泛。其方法是利用耐高溫級工程塑膠，如聚醚醯亞胺(PEI)或是聚醚砜(PES)，利用高分子加工最為簡便的複合材料系統，與尼龍 66 作一混合合金。但其難度在於尼龍 66 作為聚醯胺族的高分子，與芳香族的聚醚醯亞胺或是聚醚砜，乃成一不相容的系統。故與此二高分子之間的相容劑開發，就成為本研究不可或缺的角色。

我們對於 PA66/PEI 系統，開發 PA66/環氧樹脂合金相容劑。此相容劑是在環氧樹脂與尼龍和 PEI 皆有一定相容性的前提下而開發出來的。其是利用接枝於尼龍內部的環氧樹脂，在混煉的時候得以降低與 PEI 分子間的作用張力，使分散相 PEI 更容易均勻地散佈於基體尼龍之中。我們也成功的縮減了 PEI 的分散相粒徑，且使其十分勻稱地分佈於尼龍之中。雖然因為添加了熔點與熱穩定性較低的環氧樹脂，而使得 PA66/PEI 合金在高溫時的表現不如預期，但我們也發現，只要於合金中添加少許 MA 作改質，MA 將交聯掉部份的尼龍與環氧樹脂，而提昇合金整體在高溫段時的表現。

而對於 PA66/PES 合金系統，我們則發展了 PES/環氧樹脂合膠相容劑。因在此部份用的是小分子量的環氧樹脂（意指可反應的環氧官能基將會增多），因此若先行與尼龍反應的話，將會因為尼龍的醯胺基與過多的環氧基反應而產生鏈結，甚或是交聯，而使其無法發揮相容劑的作用。故我們先將 PES 與環氧樹脂作混煉，讓 PES 內部均勻且廣泛地散佈環氧樹脂，再藉由環氧樹脂降低尼龍與 PES 的分子間作用力，達成增容且改善相容性的效果。而於 SEM 照片上，我們也可看到改質後的 PA66/PES 合金，其 PES 分散相有顯著的改善，粒徑分佈的更廣且更小，確實有達成增容的效用。雖因添加的環氧樹脂，其本身屬於較低熔點的材質，使得合膠之熱性質無法得到顯著的提昇，但我們也藉由額外添加改質劑 MA，試著交聯掉部份的環氧樹脂與尼龍，提昇合金在高溫時的熱穩定性與其表現。

## 柒、參考文獻

1. 劉士榮，高分子流變學（2版），滄海圖書（2005）
2. 彭耀寰，高分子材料，大中國圖書（1995）
3. 徐武軍，石油化學工業（2版），五南圖書（2005）
4. L. Ballard, *US Patent* 4, 992, 515 (1991).
5. E. Perry and J. Savory, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 11, Iss. 12, 2473–2483 (1967).
6. E.E. Magat, *US Patent* 3, 338, 985 (1967).
7. W.L. Hergenrother, M.G. Matlock, R.J. Ambrose, *US Patent* 4, 427, 828 (1984).
8. Z. Qingxiang, W. Yudong, L. Minying, *Polymeric Materials Science & Engineering* (1998).
9. D. Paul, and J. Barlow, Polymer blends. *Polymer Rev.*, 18, 109 (1980).
10. R.A. Kudva, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 41, 225 (2000).
11. N. Kitayama, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 41, 8041 (2000).
12. E.M. Araujo, E. Hage, and A.J.F. Carvalho, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 842 (2003).

13. S.H. Qin, J. Yu, Z. Luo, K.Z. Zhang, and Q. Zheng, *Acta. Polym. Sin.*, 1, 407 (2007).
14. S.H. Jafari, P. Potschke, M. Stephan, G. Pompe, H. Warth, and H. Alberts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 2753 (2002).
15. G. Ozkoc, G. Bayram, and E. Bayramli, *J. Appl. Polym. Sci.*, 104, 926 (2007).
16. H. Yang, X. Cao, Y. Ma, J. An, and Y. Ke, *Polym. Eng. Sci.*, 52, 281 (2012).
17. F.C. Chang and Y.C. Hwu, *Polymer Engineering & Science*, Vol. 31, Iss. 21, 1509–1519 (1991).
18. A. Granado, J. Eguiazábal, and J. Nazábal, *J. Appl. Polym. Sci.*, 121, 161 (2011).
19. Bruce, P. T.; Bruce, A. K. *U.S. Pat. 4,954,579* (1990).
20. Bruce, P. T. *U.S. Pat. 4,883,836* (1989).
21. Z. Yang, and K. Mai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 119, 3566 (2011).
22. Z. Yang, C. Chen, D. Liang, Z. Zhang, and K. Mai, *Polym. Int.*, 58, 1366 (2009).
23. Z. Yang, Z. Zhang, Y. Tao, and K. Mai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 112, 1 (2009).

24. Xian-Wu C.; Zi-Cong Z.; Ying X. and Jin-Ping Q., *Polymer Bulletin*, 64, 197 (2010).
25. R. Zhang, M. Min, Y. Gao, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 2600–2606 (2000).
26. X. Liu, K. Zhan, X. Wu, R. Bao, and W. Yang, *J. Macromole. Sci. (B)*, 49, 629 (2010).
27. P. Musto, F.E. Karasz, W.J. MacKnight, *Polymer*, Vol. 14, Iss 14, 2934-2945 (1993).
28. S. D. Mikhailenko, S. M. J. Zaidi, S. Kaliaguine, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 38, Iss. 10, 1386–1395 (2000).
29. M.C. Chen, D.J. Hourston, W.B. Sun, *European polymer journal*, Vol.31, Iss.2, 199-201 (1995).
30. L.Q Shen, Z.K. Xu, Q Yang, H.L. Sun, *Journal of applied*, Vol.92, Iss. 3, 1709–1715 (2004).
31. Z. Wu, Y. Zheng, H. Yan, T. Nakamura, T. Nozawa, R. Yosomiya, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol. 173, Iss. 1, 163–181 (1989).
32. B.S. Kim, T. Chiba, T. Inoue, *Polymer* (1995).

33. W. Bu, J. He, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 62, Iss. 9, 1445–1456, 28 (1996).
34. S.C. Tjong, Y.Z. Meng, *Materials Research Bulletin*, 39, 1791-1801 (2004).
35. J. He, J. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 67, Iss. 13, 2141–2151 (1998).
36. T.O. Ahn, S.C. Hong, H.M. Jeong, J.H. Kim, *Polymer* (1997).
37. J.W. Sprauer and J.R. Harrison, Nylon Plastics, Melvini Kohan, *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung*, New York (1973).
38. R. Houwink and G. Salomon, Ed., *Adhesion and Adhesives*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1965).
39. Robert L. Patrick, Ed., *Treatise on Adhesion and Adhesives*, Marcel Dekker, Inc., New York (1967).
40. B.S Gorton, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 1287 (1964).
41. Y. Y. Wang, S. A. Chen, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 20, No. 12 (1980).
42. Z. Zhong, Q. Guo, *Polymer*, Vol. 39, No. 15 (1998).