

雙醯氯與雙胺行介面聚合反應 Nylon 6,T 之動力學研究

摘要

本研究中所採行 Nylon 6t 聚合是以雙醯氯及雙胺之界面聚合的方式，利用醯氯的活性大於酸類的特點並於兩相的溶劑系統之下反應藉以得到 Nylon6t 的聚合產物。並藉由界面聚合反應，研究醯氯及胺類合成 Nylon 的反應性。

本研究將以幾種不同的比例，藉改變其反應條件，試著得到最佳的比例配方及反應條件：

1. 將不同的胺類依照不同的濃度進行界面聚合反應，觀察聚合產物的分子量，耐熱性之變化。
2. 利用改變不同的反應溶劑所合成的 Nylon 並觀察界面聚合反應產物的分子量、耐熱性之變化情形。
3. 改變不同的反應溫度合成 Nylon 並觀察界面聚合反應後的產物之分子量、耐熱性之變化情形。

將界面聚合反應後之聚合物作分子量、DSC、TGA、等性質測試，並評估本計畫可否用於量產。

Abstract

This study on nylon6T is from diacid chloride and diamine interfacial polymerization. Producing nylon 6t is even easier if you use a diamine and a diacid chloride instead of a diacid. This is because acid chlorides are much higher reactive than the acids with amine . In order to get the optimized reaction condition of the nylon materials, we will carry out the studies of interfacial polymerization between diacid chloride and diamine.

It seems a good method to tune different kinds of reaction conditions to achieve our final goals:

1. Produce nylon by using diacid chlorides and diamines for Nylon6t polymerization. Measure the properties of the polymerized products.
2. Synthesis nylons with different kinds of biphasic solvent systems. Test the mechanical properties and heat-resistance changes.
- 3 · Produce nylon by changing the temperature of the interfacial polymerized reaction.

Test the mechanical properties and heat-resistance changes. Compare the results of DSC, TGA, And then estimate this project for the practical application in the industry.

目錄

中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
目錄.....	3
圖索引.....	6
表索引.....	9
第一章 緒論.....	11
第二章 文獻回顧.....	12
2-1 Nylon6t 簡介.....	12
2-2 Nylon6t 聚合方法.....	19
2-3 實驗目的.....	21
第三章實驗方法.....	22
3-1 實驗藥品與儀器.....	22
3-1-1 實驗藥品.....	22
3-1-2 實驗儀器.....	26
3-2 實驗合成與製備流程.....	28
3-2-1 實驗合成.....	29

(1) Nylon66/6t 共聚合物合成.....	29
(2)加入 NaOH 中和對 Nylon6t 合成的影響.....	31
(3)改變醯氯相溶劑對 Nylon6t 合成的影響.....	33
(4)改變反應溫度對 Nylon6t 合成的影響.....	35
(5)改變反應攪拌速度對合成的影響.....	37
(6)改變反應方法對 Nylon6t 合成的影響.....	39
(7)改變 HDA 水溶液濃度對合成的影響.....	43
(8)改變二相溶液濃度對合成的影響.....	45
(9)HCl 酸化對產物的影響.....	47
第四章 結果與討論.....	49
4-1 Nylon66/6t 共聚合物合成.....	49
4-2 加入 NaOH 中和對 Nylon6t 合成的影響.....	52
4-3 改變醯氯相溶劑對 Nylon6t 合成的影響.....	55
4-4 改變反應溫度對 Nylon6t 合成的影響.....	58
4-5 改變反應攪拌速度對合成的影響.....	61
4-6 改變反應方法對 Nylon6t 合成的影響.....	63
4-7 改變 HDA 水溶液濃度對合成的影響.....	67
4-8 改變二相溶液濃度對合成的影響.....	70
4-9 HCl 酸化對產物的影響.....	73

第五章 結論.....	75
參考文獻.....	78
附錄圖形代號說明.....	83

圖索引

圖 2-1-1 Nylon6t 結構圖.....	12
圖 2-1-2 Nylon 6t 產品應用及特性表.....	14
圖 2-1-3 THT 封裝示意圖.....	16
圖 2-1-4 SMT 封裝示意圖(a).....	17
圖 2-1-5 SMT 封裝示意圖(b).....	17
實驗流程圖.....	28
圖 3-1 Nylon66/6t 共聚合物合成流程.....	30
圖 3-2 添加 NaOH 中和影響之合成流程圖.....	32
圖 3-3 不同溶劑反應之合成流程圖.....	34
圖 3-4 改變反應溫度之合成流程圖.....	36
圖 3-5 改變反應攪拌速度之合成流程圖.....	38
圖 3-6-a 界面聚合之合成流程圖.....	40
圖 3-6-b 溶液聚合之合成流程圖.....	41
圖 3-6-c Prepolymer 之合成流程圖.....	42
圖 3-7 改變不同 HDA 水溶液濃度之合成流程圖.....	44
圖 3-8 改變二相溶液濃度之合成流程圖.....	46
圖 3-9 HCl 酸化對產物的影響之合成流程圖.....	48

圖 4-1-1 Nylon66/6t 共聚合之 DSC 圖.....	87
圖 4-1-2 Nylon66/6t 共聚合之 TGA 圖.....	87
圖 4-1-3 Nylon66/6t 共聚合之 IR 圖.....	88
圖 4-1-4 Nylon66 與對抗品之 IR 圖.....	88
圖 4-1-5 Nylon66 與對抗品之 DSC 圖.....	89
圖 4-1-6 Nylon66 與對抗品之 TGA 圖.....	89
圖 4-2-1 添加 NaOH 影響之 DSC 圖.....	90
圖 4-2-2 添加 NaOH 影響之 TGA 圖.....	90
圖 4-2-3 添加 NaOH 影響之 IR 圖.....	91
圖 4-3-1 不同溶劑對合成影響之 DSC 圖.....	92
圖 4-3-2 不同溶劑對合成影響之 TGA 圖.....	92
圖 4-3-3 不同溶劑對合成影響之 IR 圖.....	93
圖 4-4-1 溫度對合成影響 DSC 圖.....	94
圖 4-4-2 溫度對合成影響 TGA 圖.....	94
圖 4-4-3 溫度對合成影響之 IR 圖.....	95
圖 4-5-1 反應攪拌速率影響之 DSC 圖.....	96
圖 4-5-2 反應攪拌速率影響之 TGA 圖.....	96
圖 4-5-3 反應速率影響之 IR 圖.....	97
圖 4-6-1 反應方式不同 DSC 圖.....	98

圖 4-6-2 反應方式不同 TGA 圖.....	98
圖 4-6-3 反應方式不同之 IR 圖.....	99
圖 4-7-1 不同 HDA 濃度影響之 DSC 圖.....	100
圖 4-7-2 不同 HDA 濃度影響之 TGA 圖.....	100
圖 4-7-3 不同 HDA 濃度影響之 IR 圖.....	101
圖 4-8-1 反應濃度不同對反應影響之 DSC 圖.....	102
圖 4-8-2 反應濃度不同對反應影響之 TGA 圖.....	102
圖 4-8-3 反應濃度不同對反應影響之 IR 圖.....	103
圖 4-9-1 HCl 酸化對產物影響之 DSC 圖.....	104
圖 4-9-2 HCl 酸化對產物影響之 TGA 圖.....	104
圖 4-9-3 HCL 酸化對產物影響之 IR 圖.....	105

表索引

表 2-1-1 用於 SMT 連接器各種工程塑膠之比較表.....	15
表 3-1 Nylon66/6t 共聚合物合成莫耳比.....	29
表 3-2 加入 NaOH 中和實驗之反應表.....	31
表 3-3 不同溶劑影響實驗之反應表.....	33
表 3-4 不同反應溫度影響實驗之反應表.....	35
表 3-5 不同反應攪拌速度實驗之反應表.....	37
表 3-7 不同 HDA 水溶液濃度實驗之反應表.....	43
表 3-8 改變二相溶液濃度實驗之反應表.....	45
表 4-1-1 Nylon66/6t 共聚合物合成之相對黏度表.....	50
表 4-1-2 Nylon66/6t 共聚合物合成之熱性質表.....	51
表 4-2-1 加入 NaOH 中和合成之相對黏度表.....	53
表 4-2-2 加入 NaOH 中和合成之熱性質表.....	54
表 4-3-1 改變醯氯相溶劑合成之 Nylon6t 性質表.....	56
表 4-3-2 改變醯氯相溶劑合成之 Nylon6t 熱性質表.....	57
表 4-4-1 改變反應溫度合成之 Nylon6t 相對黏度表.....	59
表 4-4-2 改變反應溫度合成之 Nylon6t 熱性質表.....	60
表 4-5-1 不同反應攪拌速度實驗之 Nylon6t 相對黏度表.....	61
表 4-5-2 不同反應攪拌速度實驗之 Nylon6t 熱性質表.....	62

表 4-6-1 不同反應方法實驗之 Nylon6t 相對黏度表.....	64
表 4-6-1 不同反應方法實驗之 Nylon6t 熱性質表.....	66
表 4-7-1 不同 HDA 水溶液濃度實驗之 Nylon6t 相對黏度表.....	68
表 4-7-2 不同 HDA 水溶液濃度實驗之 Nylon6t 熱性質表.....	69
表 4-8-1 改變二相溶液濃度實驗之 Nylon6t 相對黏度表.....	71
表 4-8-2 改變二相溶液濃度實驗之 Nylon6t 熱性質表.....	72
表 4-9-1 HCl 酸化對產物的影響實驗之 Nylon6t 相對黏度表.....	73
表 4-9-2 HCl 酸化對產物的影響實驗之 Nylon6t 熱性質表.....	74

第一章 緒論

對於 Nylon 6t 或者 Nylon 66 甚至其他工程塑膠材料提供一個更快更經濟方便的製成途徑，並期許加以應用於工業界，以更加強化我國工程塑膠材料於國際上的競爭力，得以面對正在快速改革的世界經濟循環。有鑑於先進國家也都爭相投資這個工程塑膠材料產業，而我國經濟部亦曾將此產業與半導體、光電等產業同時列為明星產業。

Nylon 除了可作為纖維使用之外，Nylon 具備優異的機械性質及其他應用價值之特點，所以得以作為工程塑膠之用；常見的 Nylon 有 Nylon 66、Nylon 6t…等，其中熔點最高的是 Nylon 6t，Nylon 66 又是 Nylon 系列產品中開發較早、產量最大、應用最廣的品種之一。Nylon 6t 的力學性能、耐磨性、自潤滑性、耐腐蝕性優良，成型加工性較好，耐熱性和低溫抗衝擊性能亦高，若得以藉由界面聚合方法製程 Nylon 6t 或者 Nylon 66 及其共聚物以改善其性質及提升其應用價值。

第二章 文獻回顧

2-1 Nylon6t 簡介

二十一世紀的產業發展已進入高科技時代，Nylon 工程塑膠材料依然在工業界之中扮演舉足輕重的角色，Wallace Hume Carothers 於西元 1935 發明了 Nylon，西元 1939^[1]杜邦公司正式使 Nylon 量產以來，由於其優異的物理性質以及其不同於其他合成纖維之優點，不斷的在這個世界上找到適合的應用功能，每一年的年產量保守的估計更是高達一千兩百五十萬磅^{[2][3]}，並持續以驚人的速度追加，而近年來各先進國家也都在這幾年來爭相投資工程塑膠材料的產業，而 Nylon66 纖維更是被視為下一世紀「高科技纖維」，從杜邦所推出的六大系列產品中不難發現，杜邦公司全力將 Nylon6T(圖 2-1-1)、Nylon66 纖維塑造成為「明星產品」的企圖心，進而使得工程塑膠的製造備受重視，進而找尋更經濟有效率的路徑，以加快生產的腳步使得材料不虞匱乏。

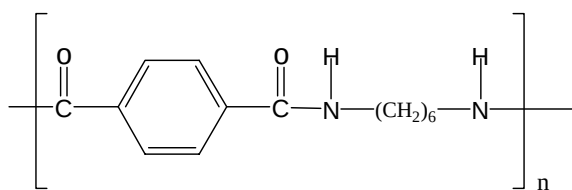


圖 2-1-1 Nylon6t 結構圖

工程塑膠材料於我國的工業中佔有著舉足輕中的角色，

Nylon(Nylons)更是由於其具優異的機械性質如強度、韌性、高熔點再加上絕佳的質感，為常見的一種工程塑膠，使其成為第一等的工程塑膠並常被用於電子、汽機車、資訊、通訊及電器機械零件等用途^{[4][5]}，加上其價格便宜，以及其反應性易於操控^[6-10]，所以論其應用性必列入第一考量。以常見 Nylon(Nylons)如 Nylon 6t 的合成步驟而言，一般使用雙酸 adipic acid 與雙胺(Hexane diamine , HDA 的逐步聚合反應與鏈成長聚合或者縮合聚合^[11-14]，並利用勒沙特列原理^[15]，抽取出所生成之聚合產物，使得平衡方向朝向生成物，而繼續進行聚合反應。

Nylon 6t 同時具有優良耐熱性與低吸濕性的熱可塑性工程塑膠，廣泛應用於電機／電子零件（SMT 製程），汽車引擎蓋下面的各種零件。Nylon 6t 在射出時成型容易，不易起毛邊，也使得它成為具有高附加價值的超級工程塑膠，並可添加碳纖維、玻璃纖維及變化顏色，以符合客戶的需求， T_m （融化點） 310°C ； T_g （玻璃轉換溫度） $85\sim 125^{\circ}\text{C}$ 。

下面列出 Nylon 6t 所整理的相關產品特性及應用⁽¹⁶⁾：

特性	產品特點
耐溫性	於進行押出及射出加工時，溫度需到達（300～340℃），於 SMT 作業溫度（240～260℃）下不變形
高強度	可依不同需求，製作強度佳或韌性佳的產品
耐化學品性	Nylon 6t 比一般 Nylon66 或 Nylon46 要好
低吸濕性	僅有 Nylon46 的一半
尺寸安定性	以 230℃熔焊 20 秒其尺寸變化僅 0.015%
其他	不易出毛邊、抗蠕變性



圖 2-1-2 Nylon 6t 產品應用及特性表

表 2-1-1 用於 SMT 連接器各種工程塑膠之比較表

	耐熱性	尺寸安定性		成型性 流動性	毛邊	強度 韌性	融合 強度
		通過熔 焊過後	吸濕				
Nylon6t	○~△	○	○	○	○	○~△	○
PA46	×	△	×	◎	○	○	○
PPS(線型)	△	○	◎	△	×	○	○
PPS(交連型)	△	○	◎	△	×	×	○
LCP	◎	◎	◎	◎	○	△	×

◎：性能遠超過規格

○：性能符合規格

△：性能勉強可使用

×：性能低於規格無法接受

SMT(Surface Mounted Technology) 表面黏著式封裝技術為印刷電路板上，零件封裝技術中的一種。

印刷電路板的零件封裝技術有二種，第 1 種是傳統的插入式封裝技術 (Through Hole Technology)：將零件安置在板子的一面，並將接腳焊在另一面上，這種技術稱為「插入式 (Through Hole Technology，THT)」封裝。這種零件會需要佔用大量的空間，並且要為每隻接腳鑽一個洞。所以它們的接腳其實佔掉兩面的空間，而且焊點也比較大。但另一方面，THT 零件和 SMT (Surface Mounted Technology，表面黏著式) 零件比起來，與印刷電路板連接的構造比較好。像是排線的插座，和類似的界面都需要能耐壓力，所以通常它們都是 THT 封裝。如下圖 2-1-3 所示



圖 2-1-3 THT 封裝示意圖

第 2 種 SMT(Surface Mounted Technology)表面黏著式封裝技術，顧名思義，與 THT 封裝不同，接腳是焊在與零件同一面。這種技術不用為每個接腳的焊接，而都在印刷電路板上鑽洞。如下圖 2-1-4 所示：

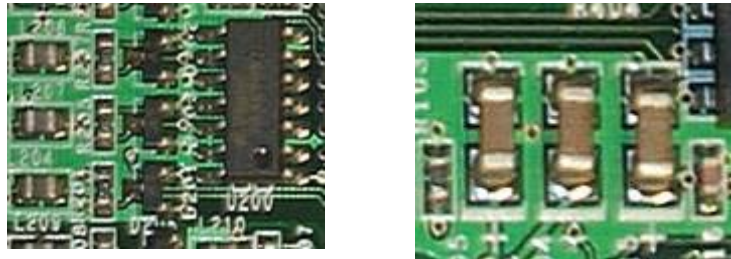


圖 2-1-4 SMT 封裝示意圖

表面黏著式的零件，甚至還能在兩面都焊上。表面黏著式的零件焊在印刷電路板上的同一面。如下圖 2-1-5 所示：



圖 2-1-5 SMT 封裝示意圖

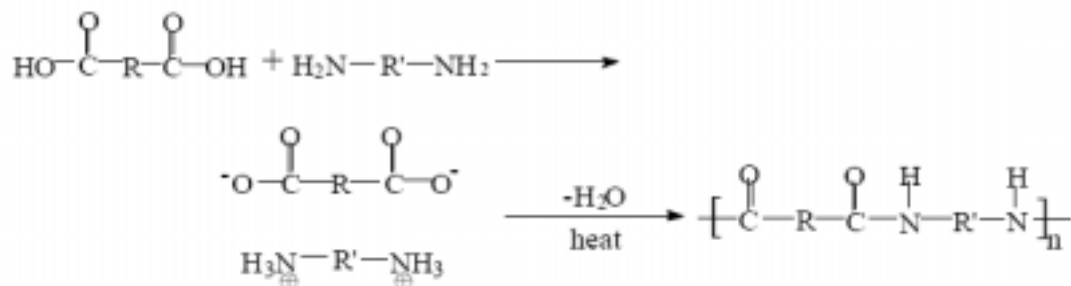
SMT 也比 THT 的零件要小，和使用 THT 零件的印刷電路板比起來，使用 SMT 技術的印刷電路板上零件要密集很多。SMT 封裝零件也比 THT 的要便宜。所以現今的印刷電路板上大部分都是 SMT。

由於封裝鉛錫材料鉛錫，原本都以添加鉛來降低熔點，由於鉛會污染環境及傷害人體，所以環保規範改變，要求無鉛鉛錫的產品。因此，鉛錫產品熔點相對提高，直接影響封裝上所使用的工程塑膠電子零件。因為封裝技術的改變，使得塑膠材料在封裝時，更接近高溫的鉛錫，所以 SMT 製程以及無鉛鉛錫的雙重影響，使得許多原本可以使用的工程塑膠材料，變成無法使用，例如 Nylon66。

而本研究所使用製造 Nylon 6t 的方法則是採用雙醯氯(adipic acid chloride)及雙胺((Hexane diamine , HDA)之界面聚合⁽¹⁷⁾的方式，是利用兩種不同溶劑的極性差異，以及不相容性達到分層，並分別使得兩種反應物於分層界面行聚合反應，且醯氯的活性大於酸類的兩種特點於兩相的溶劑系統之下反應藉以得到 Nylon 的聚合產物，並改變反應條件並做反應性之動力學研究，使得製造過程更佳經濟便利而由於 Nylon 6t 於機械性質亦或者是耐熱程度皆優於 Nylon 66 且從杜邦公司發展特達(Tactel®)及 Supplex® 兩種 Nylon 66 機能性產品一再被市場重視可以得知，積極研發各式各樣機能性產品供應全球市場已刻不容緩，由於 Nylon 66 機能性在電子材料上已經不敷使用。如何研發比 Nylon 66 更好產品已是眾家業者出奇制勝的武器之一，所以對於研究 Nylon 6t 以未雨綢繆，則更是具相當的急迫性。

2-2 Nylon6t 聚合方法

1. Nylon6t 的聚合方法有 2 種，第一種是目前商業上主要的方法，也就是熔融聚合法，如下式所示⁽¹⁸⁾：



Dicarboxylic acid 與 diamine 以 mole 比 1：1 反應，先形成分子量低的鹽類後，再加熱到 215°C，維持 1~2.5hr 進行脫水聚合反應，形成 Nylon。

2. 第二種界面聚合法是利用二相不互溶的溶劑中，分別溶解二種反應單體，並在二液相界面處進行不可逆的聚合反應⁽¹⁹⁾。此源於 Schooten-Baumann reaction 的概念，之後有 Morgan⁽²⁰⁻²¹⁾提出反應機構與參數，例如有機溶劑，濃度關係，反應速率影響等。另外 Conix⁽²²⁾，Schnell⁽²³⁾發表四級胺鹽可提高反應速率。界面聚合在許多高分子上也有許多的應用。⁽²⁴⁾

界面聚合時，二單體會在界面自動進行 1 比 1 莫耳比的比例進行聚合反應，所以不需考慮二相間莫耳比的關係。在本研究中，是以對苯二醯氯 (Terephthalic acid dichloride ,TPC)與 1,4-己 2 胺 (Hexane diamine , HDA)進行界面聚合，聚合成 Nylon6t (圖 2-1-1 Nylon6t 結構圖)。

另外許多利用界面聚合方法⁽²⁵⁻²⁸⁾，改變結構官能基⁽²⁹⁻³³⁾，或是與其他高分子產生共聚合，期望能達到所需要產物的性質。

2-3 實驗目的

由於市售 Nylon6t 大多以高溫熔融聚合法製作，需要高溫高壓設備，所以本研究主要以界面聚合法，不需高壓設備，只需室溫下即可反應。由於大多研究都以 Hexane 作為有機相溶劑，但由於 Hexane 有溶解度低，比重小的問題，導致量產不易。

所以在本研究中，要找出可以取代 Hexane 的溶劑，並希望能提高溶解度，高產量，並且找出的實驗條件，如溫度、濃度、反應速率、反應程序等相關參數對 Nylon6t 界面聚合反應的趨勢。此外，也希望能找出連續抽絲的操作條件。

由於合成出來的 Nylon6t 熔點過高(熔點高於 350°C)，所以在加工使用上不方便，所以本研究中將 Nylon 66 與 Nylon 6t 進行共聚反應，期望能降低熔點，而性質又可符合商品使用的產品。

由於 Nylon6t 無法溶於 DMF 或 THF 相關 GPC 使用的溶劑，所以在本研究中以濃硫酸溶解後，以毛細管黏度法，測試相對粘度，用以比較分子量大小。

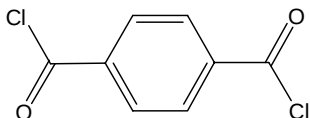
另外合成出之產物，可與其他合成方法不同所產生的產物來做比較⁽³⁴⁻⁴¹⁾，找出此研究中的變因與其它反應不同的原因。

第三章 實驗方法

3-1 實驗藥品與儀器

3-1-1 實驗藥品

1. 對苯二醯氯 (Terephthalic acid dichloride ,TPC)

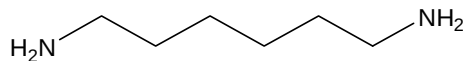


廠商：Acros Chemical

等級：試藥級

藥品前處理：直接使用

2. 1,4-己二胺 (Hexane diamine , HDA)

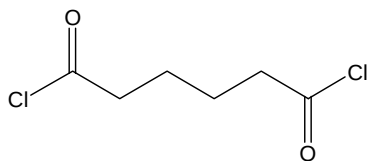


廠商：Acros Chemical

等級：試藥級

藥品前處理：直接使用

3. 己二醯氯 (adipoyl chloride , APC)



廠商：Acros Chemical

等級：試藥級

藥品前處理：直接使用

4. 正己烷 (n-Hexane)

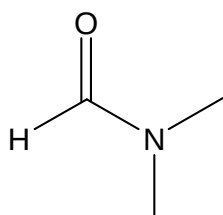


廠商：Acros Chemical

等級：試藥級

藥品前處理：直接使用

5. N,N-Dimethylformamide (DMF)

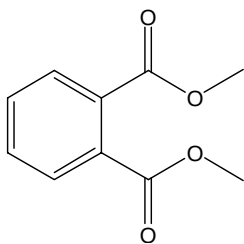


廠商：Acros Chemical

等級：試藥級

藥品前處理：30~35°C 下減壓蒸餾

6. Dimethyl phthalate (DMP)

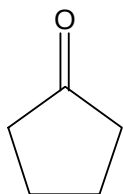


廠商：Acros Chemical

等級：試藥級

藥品前處理：直接使用

7. Cyclopentanone

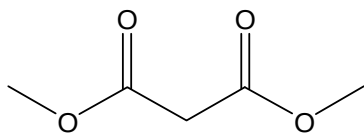


廠商：Acros Chemical

等級：試藥級

藥品前處理：直接使用

8. Dimethyl malonate (DMMa)



廠商：Acros Chemical

等級：試藥級

藥品前處理：直接使用

9. 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide)

廠商：Acros Chemical

等級：試藥級

藥品前處理：直接使用

10. 丙酮 (Acetone)

廠商：Acros Chemical

等級：試藥級

藥品前處理：直接使用

11. 硫酸 (Sulfured acid)

廠商：Acros Chemical

等級：試藥級 (97wt%)

藥品前處理：直接使用

3-1-2 實驗儀器

1.傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR)

廠商：Bio-Rad

型號：FTS3000

單位：台大化工所

2.熱重損失分析儀 (TGA)

廠商：Perkin-Elmer TGA-7

單位：台大化工所

升溫速率：20°C/min 氮氣流速：50ml / min

3.微差熱掃描卡計 (DSC)

廠商：TA Instrument

型號：DSC-2010

單位：台大化工所

升溫速率：10°C/min 氮氣流速：50ml / min

4.電熱攪拌器

廠商：大弘儀器公司

單位：台大化工所

5.電子數位天秤

廠商：A and D Co. Ltd., Japan

型號：四位及一位數天秤

單位：台大化工所

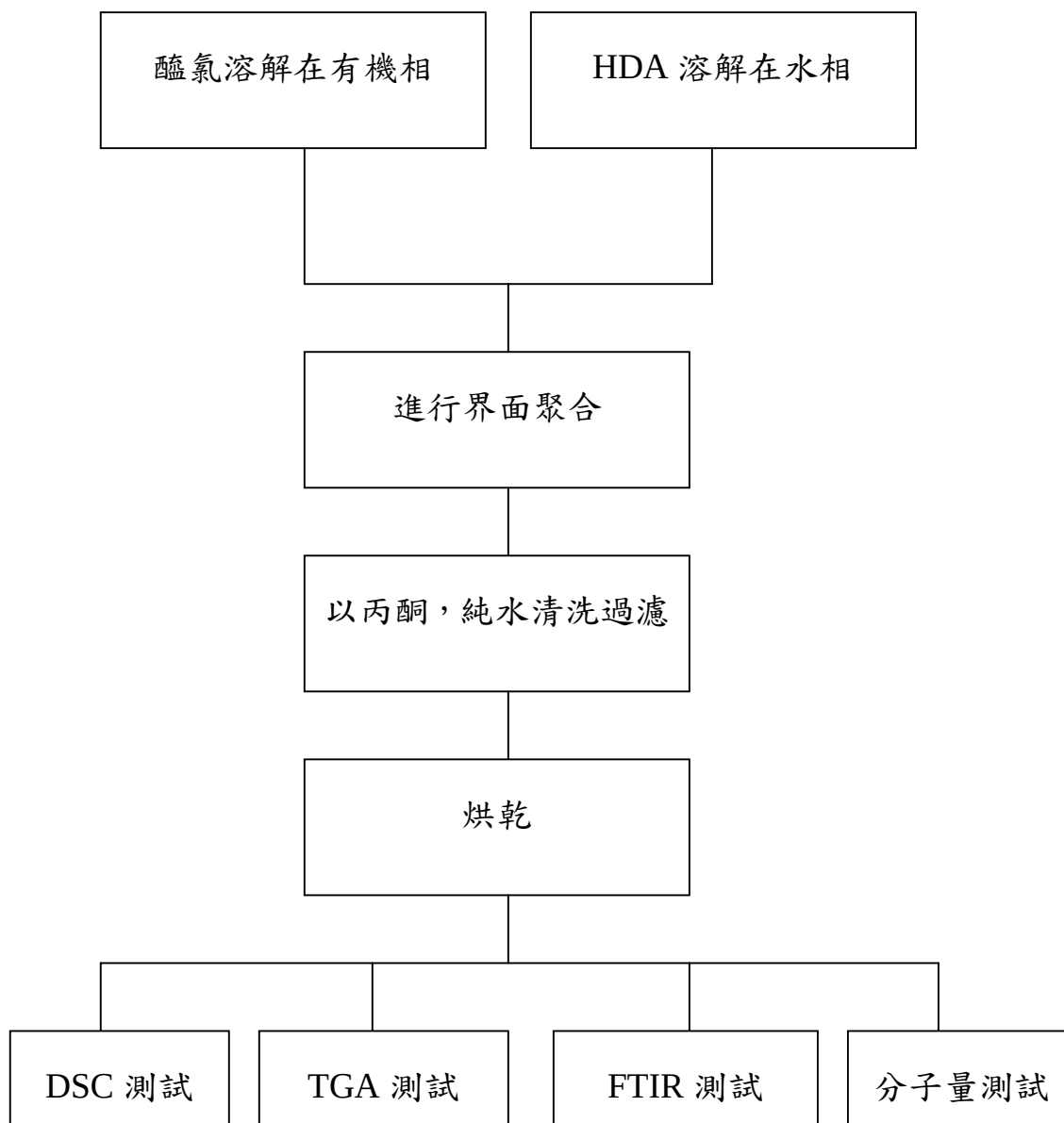
6.真空乾燥箱

廠商：Channel

單位：台大化工所

3-2 實驗合成與製備流程

實驗流程圖



3-2-1 實驗合成

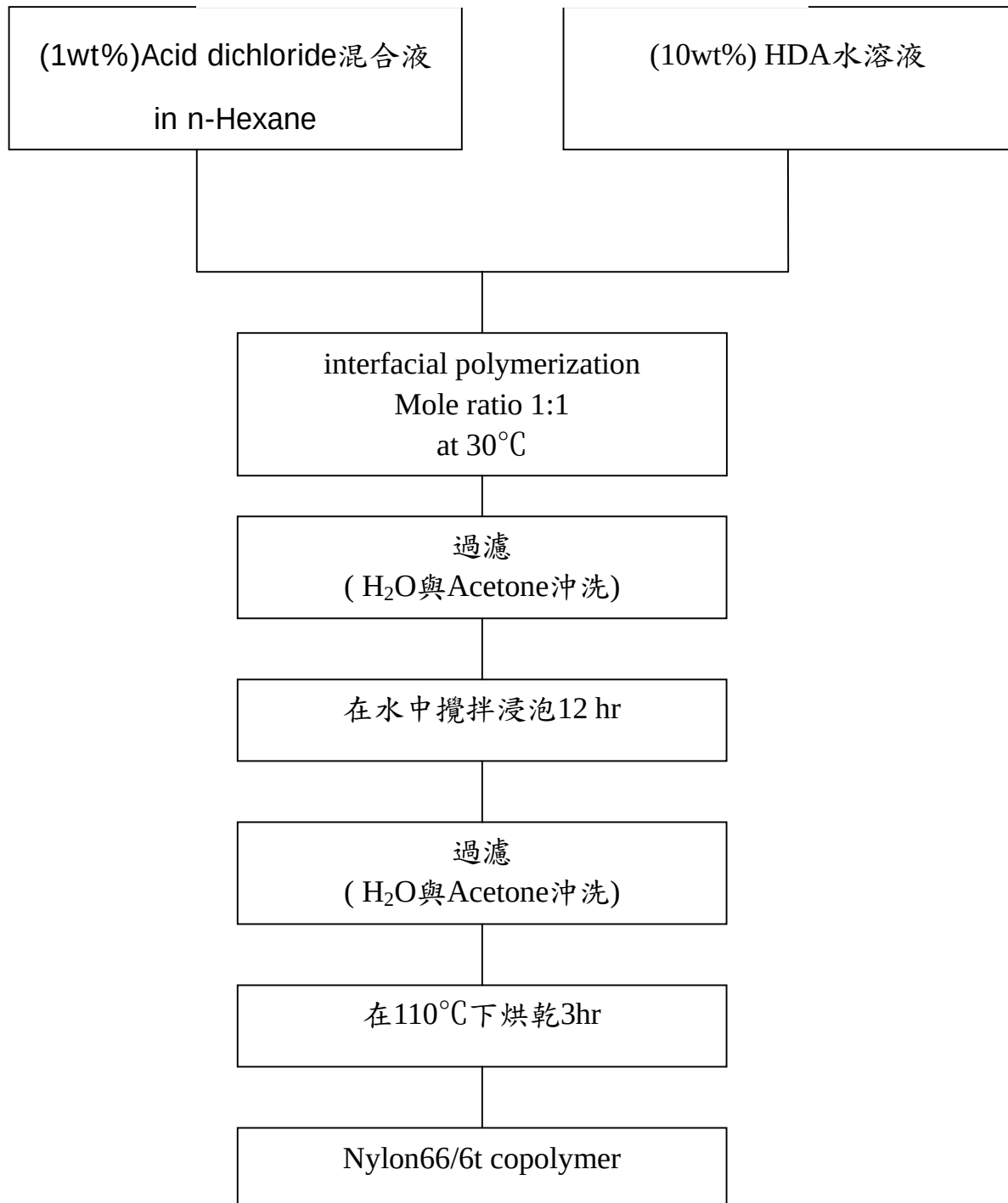
(1) Nylon66/6t 共聚合物合成

將 APC 與 TPC 照下表 3-1 的莫耳比混合後，以 n-Hexane 配成 1%wt，倒入反應瓶中，通入氮氣並恆溫至 30°C。另外取已成配製 10%wt 的 HDA 水溶液，使反應總醯氯莫耳數對/己二胺莫耳數比為 1/1，並倒入反應瓶中。待二液面界面分層明顯時形成薄膜後，用攪拌棒緩慢攪拌界面的薄膜，使其連續反應，並同時將薄膜取出反應瓶，詳細流程見圖 3-1 流程圖。

表 3-1 Nylon66/6t 共聚合物合成莫耳比

Mole ratio (%)	Nylon66/6t				
實驗例	1	2	3	4	5
Adipoyl chloride / Terephthaloyl chloride	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100

圖 3-1 Nylon66/6t 共聚合物合成流程



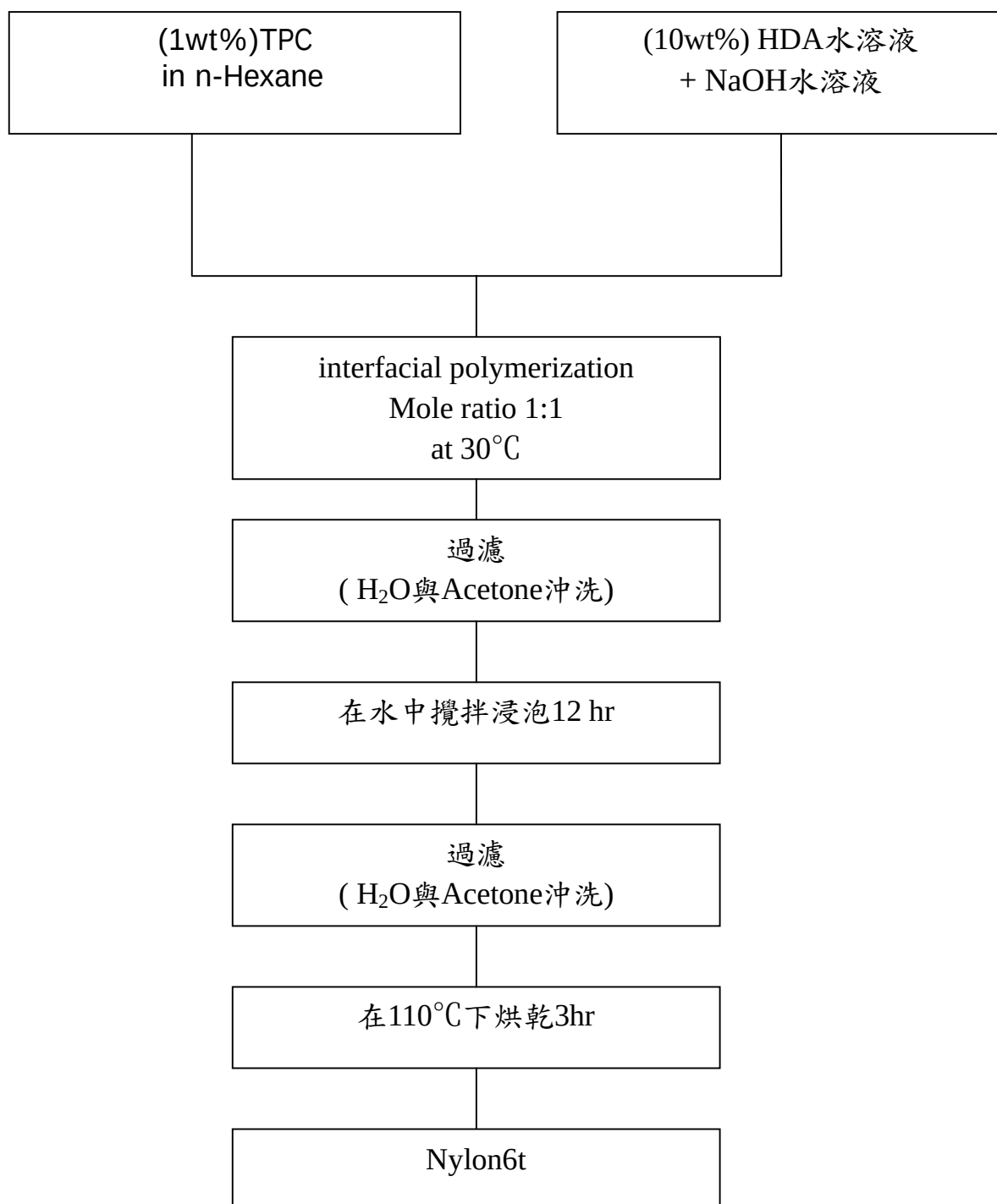
(2)加入 NaOH 中和對 Nylon6t 合成的影響

將 TPC 以 n-Hexane 配成 1%wt，依下表 3-2 莫耳數比例配製倒入反應瓶中，通入氮氣並恆溫至 30°C。另外取已成配製 10%wt 的 HDA 水溶液，使反應醯氯莫耳數對/己二胺莫耳數比為 1 /1，並倒入反應瓶中。待二液面界面分層明顯時形成薄膜後，用攪拌棒緩慢攪拌界面的薄膜，使其連續反應，並同時將薄膜取出反應瓶，詳細流程見圖 3-2 流程圖。

表 3-2 加入 NaOH 中和實驗之反應表

實驗例	反應莫耳數 (mole)			
	1	2	3	4
TPC 反應量	0.1	0.1	0.1	0.1
HDA 反應量	0.1	0.1	0.1	0.1
HCl 生成量	0.2	0.2	0.2	0.2
NaOH 添加量	0	0.1	0.2	0.4

圖 3-2 添加 NaOH 中和影響之合成流程圖



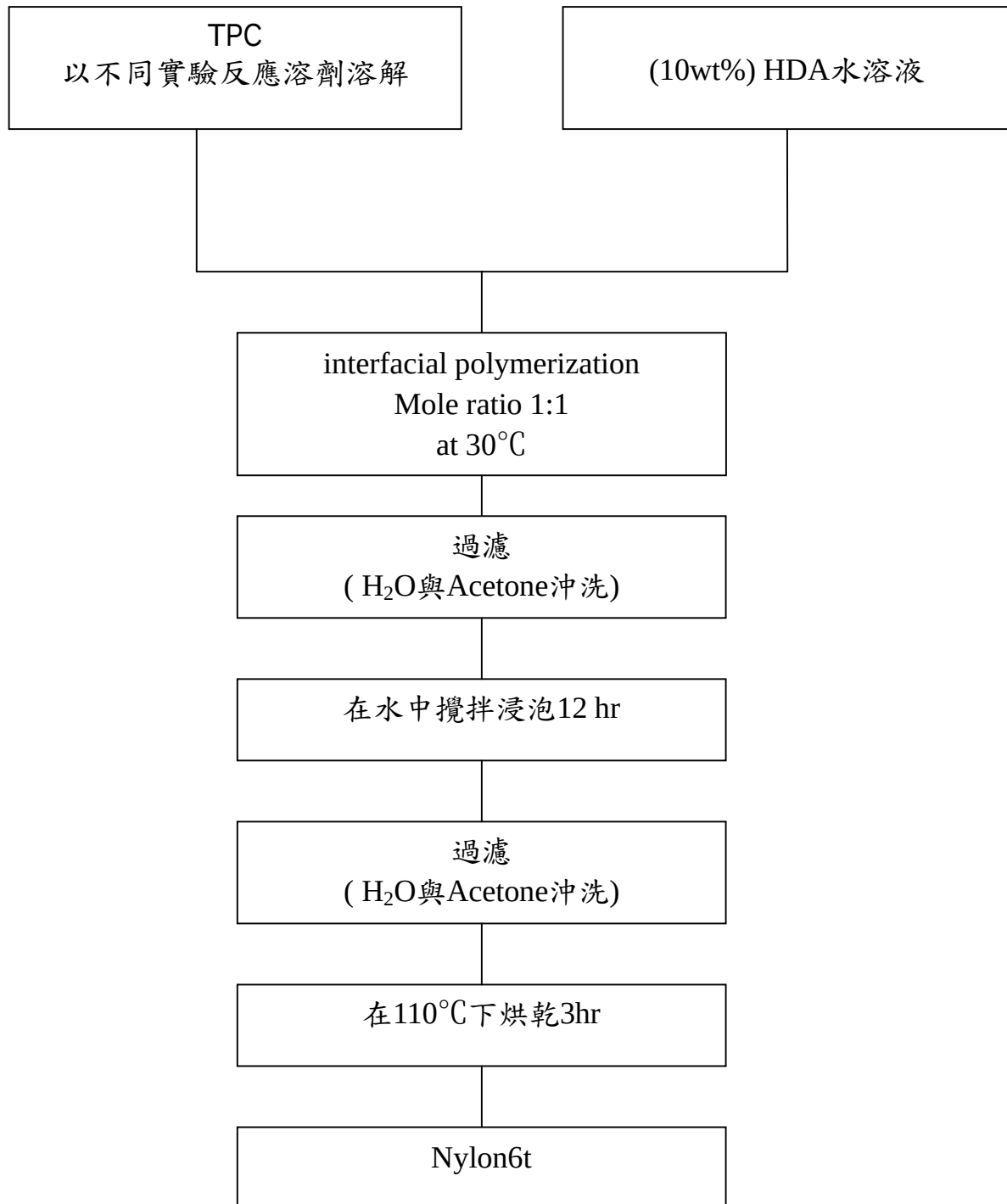
(3)改變醯氯相溶劑對 Nylon6t 合成的影響

將 TPC 依下表 3-3 不同溶劑溶解配製，測試最大溶解度。並以表 3-3 的反應比例配製倒入反應瓶中，通入氮氣並恆溫至 30℃。另外取已成配製 10%wt 的 HDA 水溶液，使反應總醯氯莫耳數對/己二胺莫耳數比為 1/1，並倒入反應瓶中。待二液面界面分層明顯時形成薄膜後，用攪拌棒緩慢攪拌界面的薄膜，使其連續反應，並同時將薄膜取出反應瓶，詳細流程見圖 3-3 流程圖。

表 3-3 不同溶劑影響實驗之反應表

	反應莫耳數 (mole)			
實驗例	1	2	3	4
溶劑	n-Hexane	Dimethyl phthalate (DMP)	Dimethyl malonate (DMMa)	Cyclo- pentanone
TPC	0.1	0.1	0.1	0.1
HDA	0.1	0.1	0.1	0.1

圖 3-3 不同溶劑反應之合成流程圖



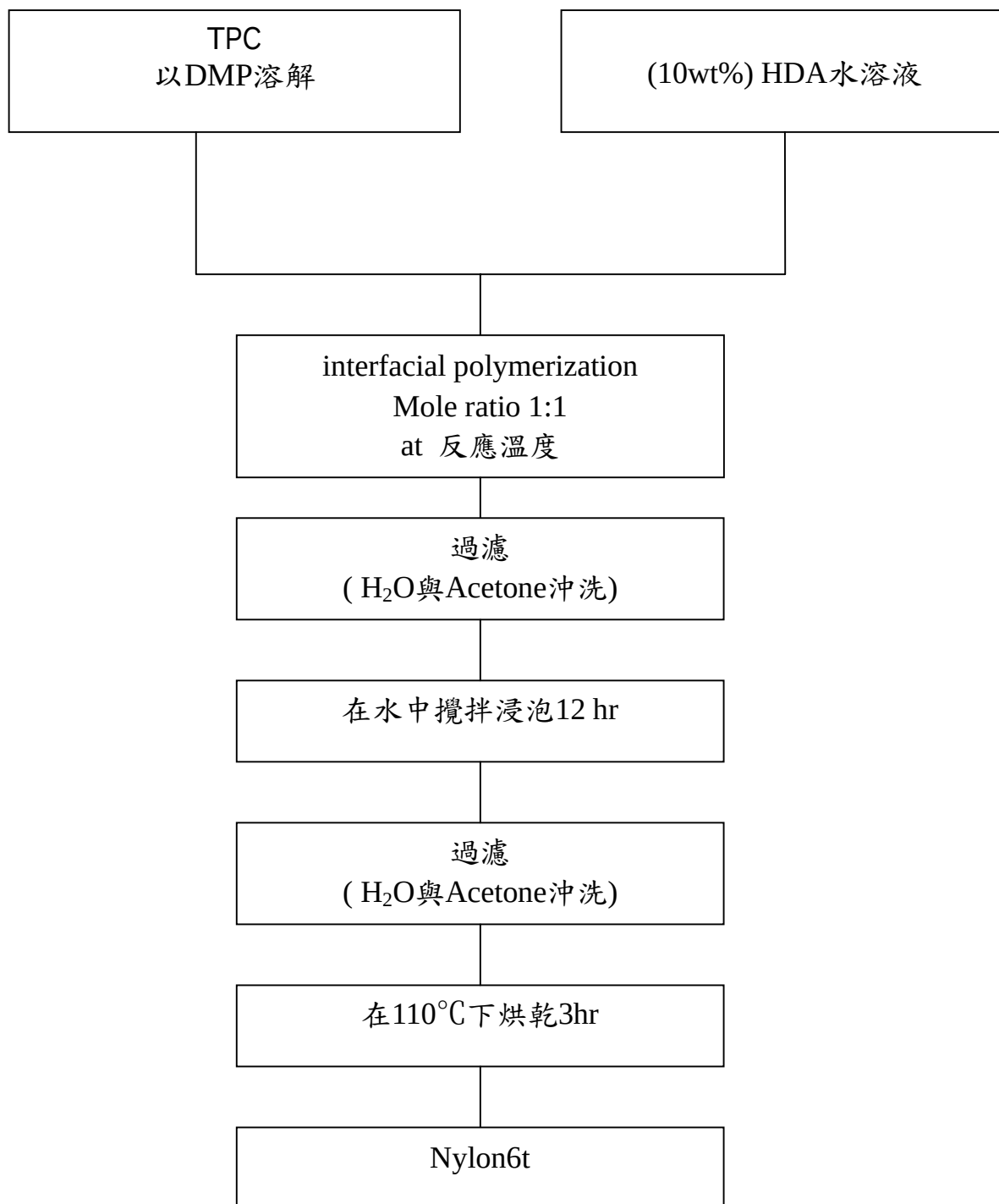
(4)改變反應溫度對 Nylon6t 合成的影響

將 TPC 以 DMP 溶解後倒入反應瓶中，通入氮氣並依下表 3-4 不同反應溫度下恆溫至實驗溫度。另外取已成配製 10%wt 的 HDA 水溶液，使反應總醯氯莫耳數對/己二胺莫耳數比為 1 /1，依同樣反應溫度下恆溫後倒入反應瓶中。待二液面界面分層明顯時形成薄膜後，用攪拌棒緩慢攪拌界面的薄膜，使其連續反應，並同時將薄膜取出反應瓶，詳細流程見圖 3-4 流程圖。

表 3-4 不同反應溫度影響實驗之反應表

實驗例	1	2	3	4
反應溫度 (°C)	10	30	50	70

圖 3-4 改變反應溫度之合成流程圖



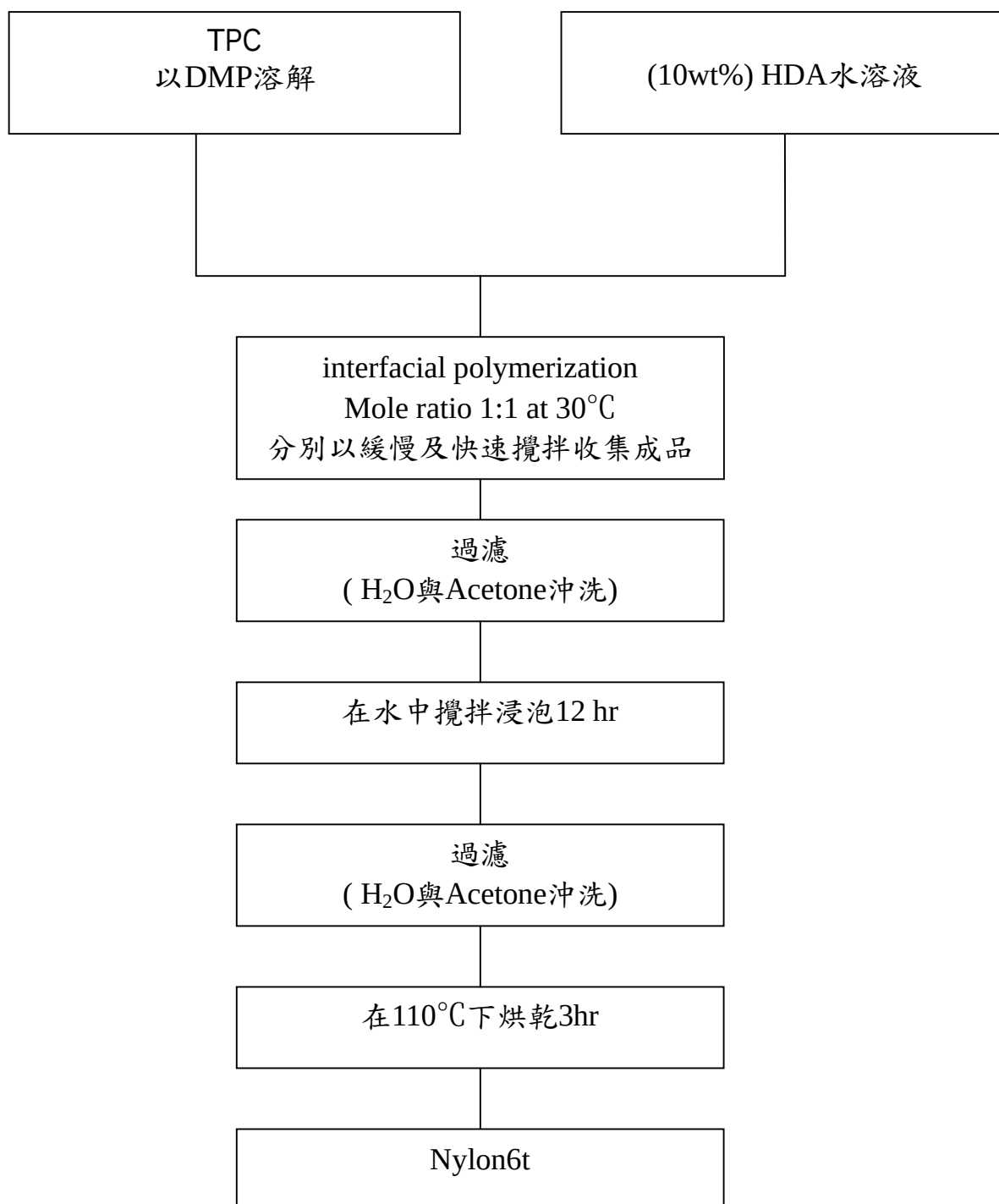
(5)改變反應攪拌速度對合成的影響

將 TPC 以 DMP 溶解後倒入反應瓶中，通入氮氣並依下表 3-5 不同反應溫度下恆溫。另外取已成配製 10%wt 的 HDA 水溶液，使反應總酯氯莫耳數對/己二胺莫耳數比為 1 /1，依同樣反應溫度下恆溫後倒入反應瓶中。待二液面界面分層明顯時形成薄膜後，用攪拌棒攪拌界面的薄膜，並分別以緩慢成膜及快速攪拌的方式合成 Nylon6t，並同時將薄膜取出反應瓶，然後清洗，烘乾。詳細流程見圖 3-5 流程圖。

表 3-5 不同反應攪拌速度實驗之反應表

實驗例	1	2	3	4
反應溫度 (°C)	10	10	30	30
攪拌速度	Slow	Fast	Slow	Fast

圖 3-5 改變反應攪拌速度之合成流程圖



(6)改變反應方法對 Nylon6t 合成的影響

1. 界面聚合法：將 TPC 以 Hexane 溶解後倒入反應瓶中，通入氮氣，恆溫至 30°C。另外取已成配製 10%wt 的 HDA 水溶液，使反應醯氯莫耳數對/己二胺莫耳數比為 1 /1，依同樣反應溫度下恆溫後倒入反應瓶中。待二液面界面分層明顯時形成薄膜後，用攪拌棒緩慢攪拌界面的薄膜，使其連續反應，並同時將薄膜取出反應瓶，詳細流程見圖 3-6-a 流程圖。
2. 溶液聚合法：將 HDA 以 DMF 溶解後倒入反應瓶中，通入氮氣，恆溫至-10°C。另外取 TPC，使反應醯氯莫耳數/己二胺莫耳數比為 1 /1，倒入反應瓶中。反應 2hr，然後過濾、清洗、烘乾。詳細流程見圖 3-6-b 流程圖。
3. 合成 prepolymer：將 HDA 以 DMF 溶解後倒入反應瓶中，通入氮氣，恆溫至-10°C。另外取 TPC，使反應醯氯莫耳數/己二胺莫耳數比為 2 /1，倒入反應瓶中。反應 2hr，然後過濾、清洗、烘乾。詳細流程見圖 3-6-c 流程圖。

圖 3-6-a 界面聚合之合成流程圖

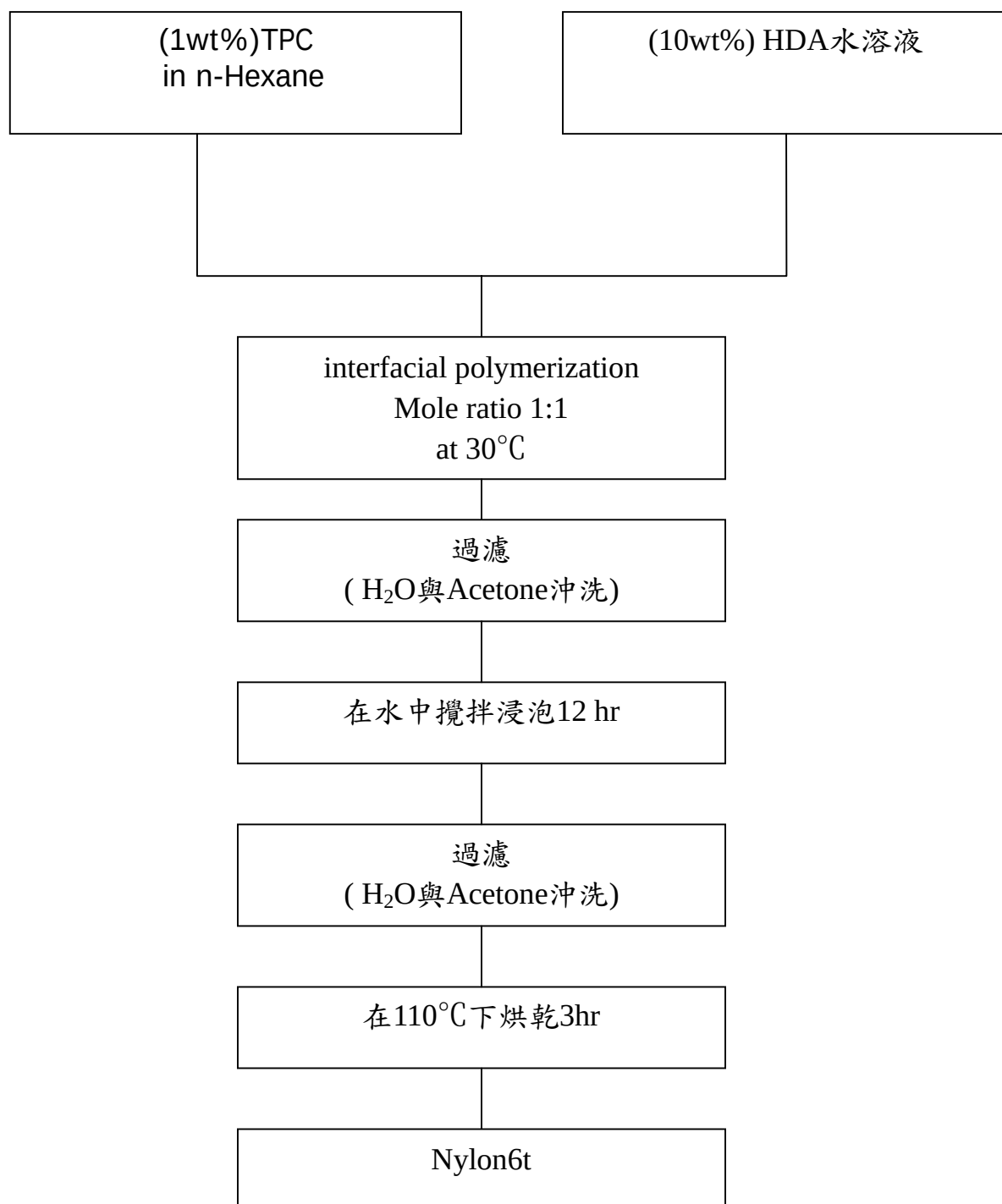


圖 3-6-b 溶液聚合之合成流程圖

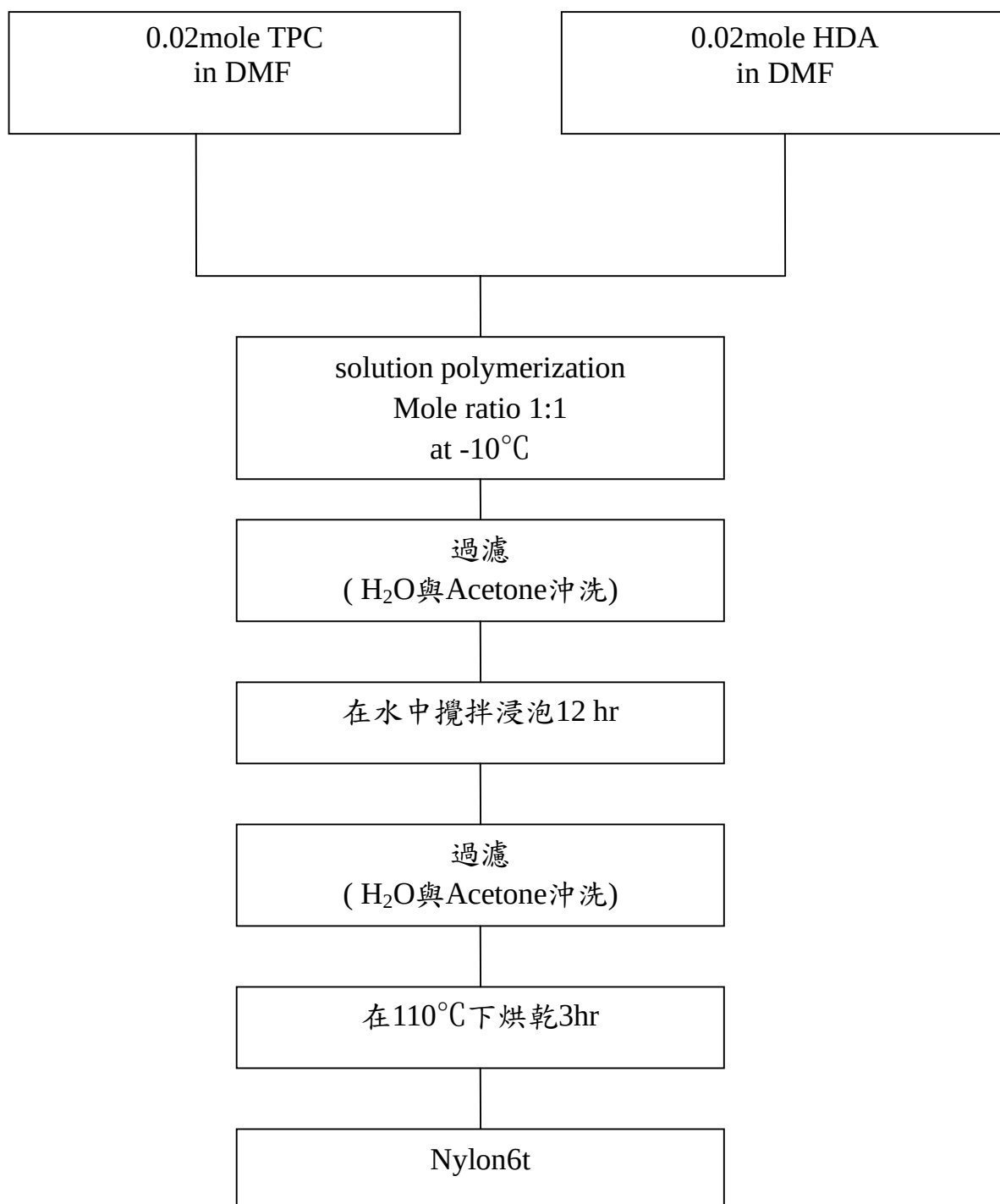
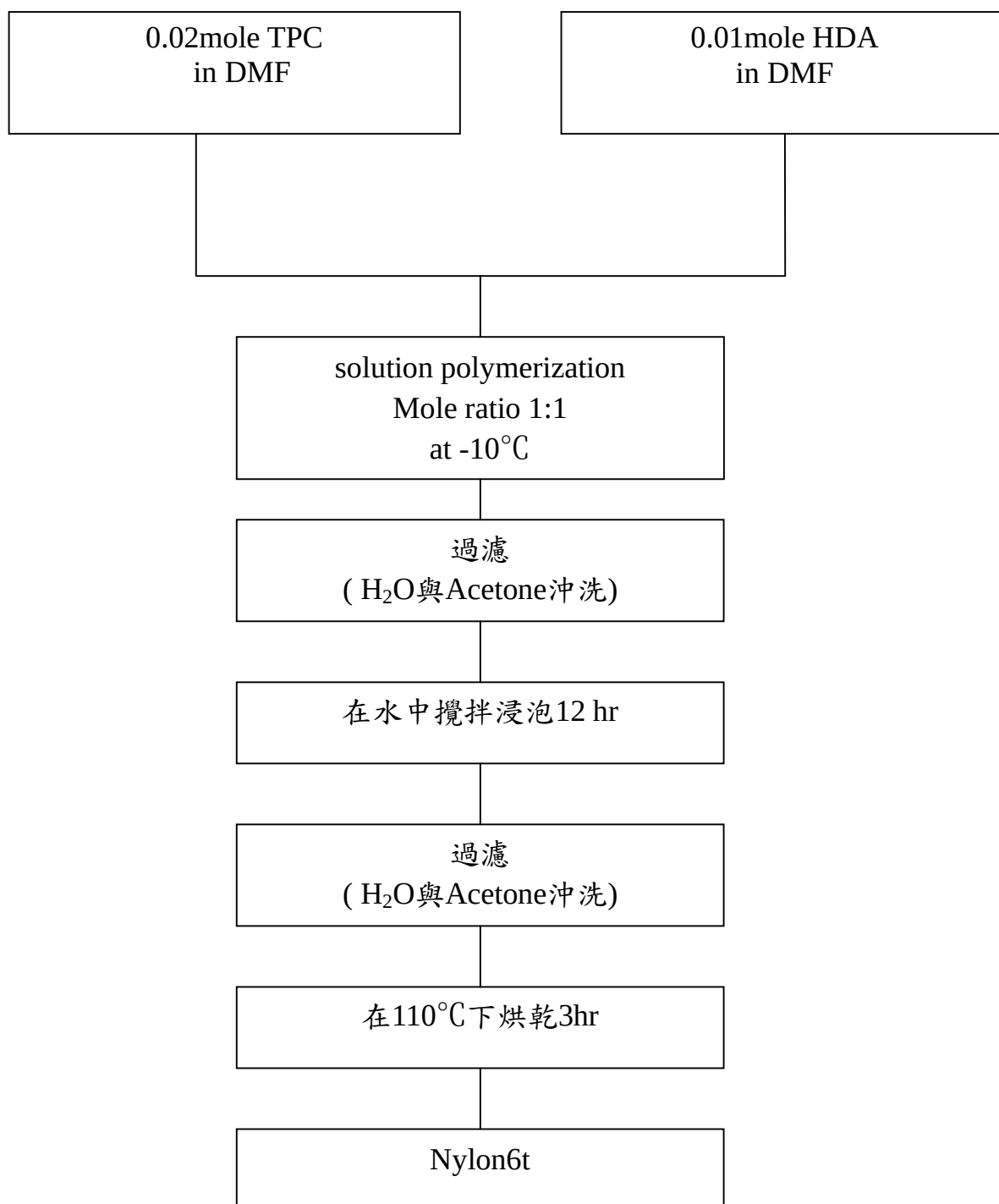


圖 3-6-c Prepolymer 之合成流程圖



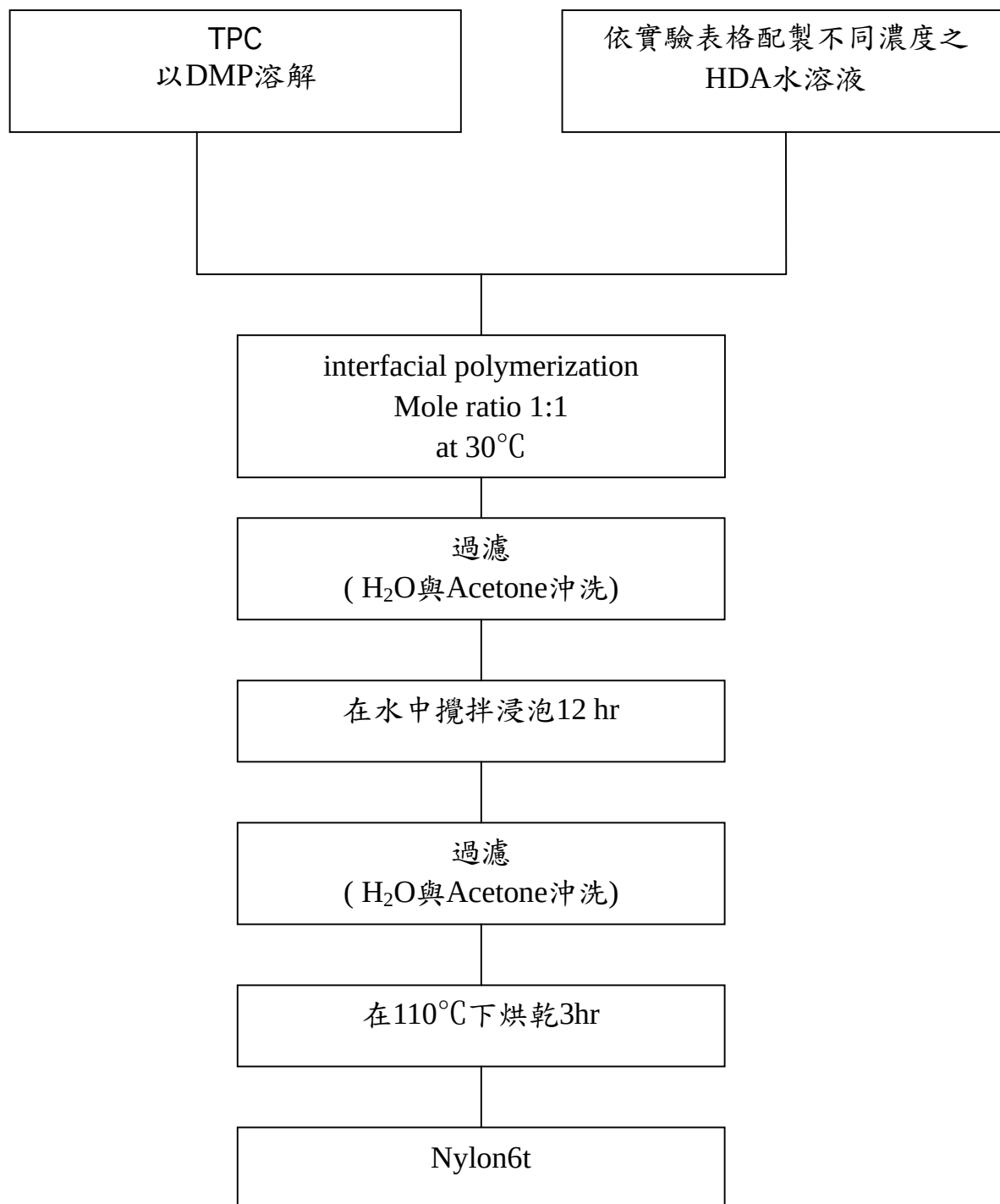
(7)改變 HDA 水溶液濃度對合成的影響

依下表配製不同濃度的 HDA 水溶液，並取相同重量，30°C 恆溫。另外將相同 mole 當量的 TPC 以 DMP 溶解後倒入反應瓶中，通入氮氣下 30°C 恆溫，使反應醯氯莫耳數/己二胺莫耳數比為 1/1，依同樣反應溫度下恆溫後將 HDA 水溶液倒入反應瓶中。待二液面界面分層明顯時形成薄膜後，用攪拌棒緩慢攪拌界面的薄膜，使其連續反應，並同時將薄膜取出反應瓶，詳細流程見圖 3-7 流程圖。

表 3-7 不同 HDA 水溶液濃度實驗之反應表

實驗例	1	2	3	4
HDA 水溶液濃度(wt%)	2	10	30	50

圖 3-7 改變不同 HDA 水溶液濃度之合成流程圖



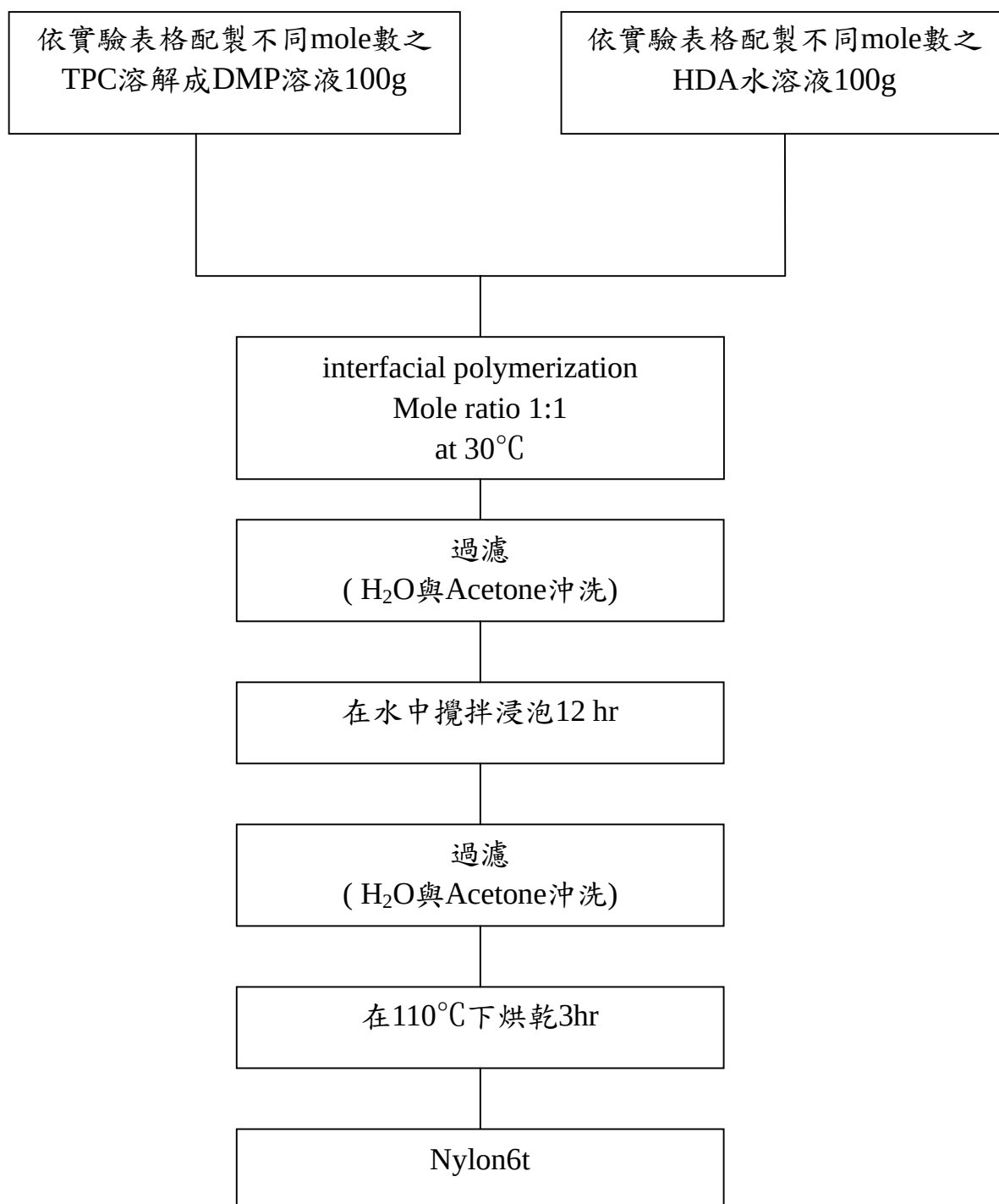
(8)改變二相溶液濃度對合成的影響

依下表配製不同 mole 的 HDA 溶解成 100g 水溶液，於 30°C 恆溫。另外將相同 mole 當量的 TPC 溶解成 100g DMP 溶液，然後倒入反應瓶中，通入氮氣下 30°C 恆溫，使反應醯氯莫耳數/己二胺莫耳數比為 1/1。將 HDA 水溶液倒入反應瓶中。待二液面界面分層明顯時形成薄膜後，用攪拌棒緩慢攪拌界面的薄膜，使其連續反應，並同時將薄膜取出反應瓶，詳細流程見圖 3-8 流程圖。

表 3-8 改變二相溶液濃度實驗之反應表

實驗例	1	2	3
HDA mole 數	0.01	0.05	0.1
TPC mole 數	0.01	0.05	0.1
HDA 相溶液濃度(wt%)	1.16	5.81	11.62
TPC 相溶液濃度(wt%)	2.03	10.15	20.3

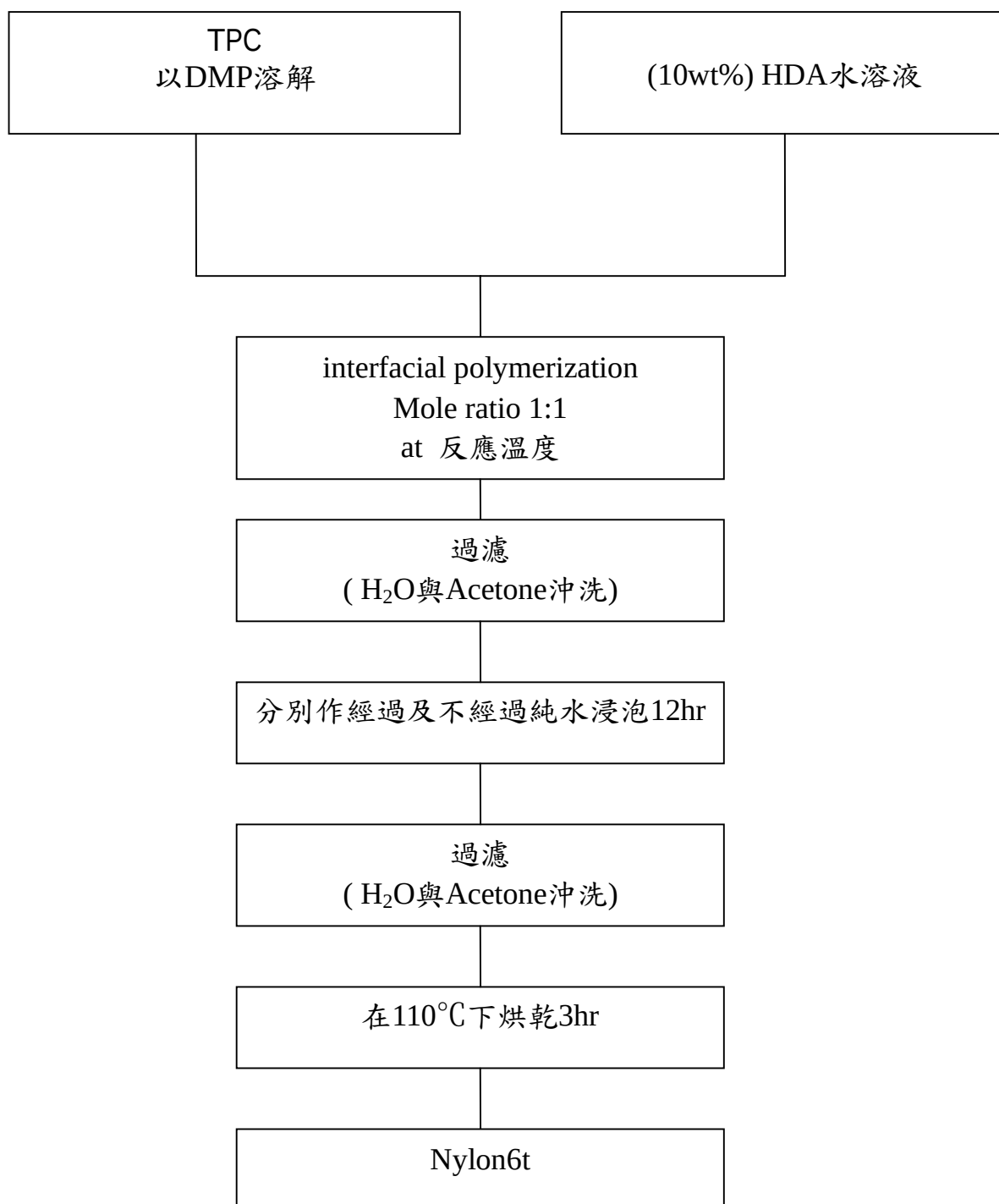
圖 3-8 改變二相溶液濃度之合成流程圖



(9)HCl 酸化對產物的影響

將 TPC 以 DMP 配成 2 %wt，配製後倒入反應瓶中，通入氮氣並恆溫至 30°C。另外取已成配製 10%wt 的 HDA 水溶液，使反應醯氯莫耳數/己二胺莫耳數比為 1 /1，並倒入反應瓶中。待二液面界面分層明顯時形成薄膜後，用攪拌棒緩慢攪拌界面的薄膜，使其連續反應，並同時將薄膜取出反應瓶，清洗過程中分成二部分，取一部分未進行 12hr 純水浸泡，另一部分則有浸泡純水。比較烘乾後對產物的影響，詳細流程見圖 3-9 流程圖。

圖 3-9 HCl 酸化對產物的影響之合成流程圖



第四章 結果與討論

4-1Nylon66/6t 共聚合物合成

Nylon6t 雖然有很高的機械強度及高耐熱的優點，但是也因為熔化溫度偏高，導致加工不容易。所以利用 Nylon66 與 Nylon6t 來進行共聚合反應，以期望能降低熔點。

由圖 4-1-1 DSC 圖中，可以得知混合 acid dichloride 後進行共聚合反應，其熔點有降低的效果，證明可以利用 Nylon66 與 Nylon6t 進行共聚合反應。在此實驗中亦可以證明界面聚合亦可以進行共聚合反應。

在圖 4-1-2TGA 圖中發現，當 Nylon6t 含量越多，裂解溫度越高，但當 Nylon6t 含量高於 75%後，合成出之 copolymer 之裂解曲線越不平順，其裂解溫曲線之低溫轉折曲線部分，與圖 4-6-2 TGA 圖中以溶液聚合法產生之低分子量 Nylon6t 相同，其表示在以 n-Hexane 作為有機相溶劑時，TPC 反應較不穩定，所以產生較多低分子量的產物。

由圖 4-1-3 IR 圖中可以看到其 Nylon66 與 Nylon6t 的吸收位置差不多，在 $1670-1640\text{ cm}^{-1}$ 的位置上有 C=O 吸收峰，在 $3500-3100\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1640-1550\text{ cm}^{-1}$ 的位置上有 N-H 吸收峰，證明有 amide 的結構。但正常 Nylon6t 應該在 1600 及 1475 cm^{-1} 的位置上有苯環 C=C 吸收峰來區分 Nylon66 與 Nylon6t，但是因為吸收峰並不明顯，所以二者間的圖譜是相當接近的。而在 $800\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 的苯環吸收峰，也不易來區分。

而 Nylon66 與對抗品比較，以 4-1-4 IR 圖可以發現吸收圖譜與對抗品相當，證明合成 Nylon66 沒有問題。而 Nylon6t 與對抗品比較的部分，在 4-3 部分會詳細做討論，其產物也是與對抗品相同的。而以 4-1-5 DSC 圖及 4-1-6 TGA 圖中可以看到，雖然 IR 證明結構相同，但相對熔點及裂解溫度都低於對抗產品，表示分子量比對抗產品來的低。

因為產物無法以 THF 或 DMF 溶解，所以無法以 GPC 測量分子量，所以以毛細管法，以濃硫酸當溶劑測試相對黏度來比較分子量大小。

下表 4-1-1 為相對黏度表

表 4-1-1 Nylon66/6t 共聚合物合成之相對黏度表

Mole ratio (%)	Nylon66/6t					Nylon66
分析測試圖形代號	Nylon66	7525	5050	2575	Nylon6t	base
Adipoyl chloride / Terephthaloyl chloride	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100	對抗品* ³
相對黏度* ¹	1.08	1.15	1.12	1.07	1.11	1.31

*¹：50mg 樣品溶於 30g 濃硫酸中，溫度 25±0.1℃

表 4-1-2 Nylon66/6t 共聚合物合成之熱性質表

Mole ratio (%)	Nylon66/6t					Nylon66
分析測試圖形代號	Nylon66	7525	5050	2575	Nylon6t	base
Adipoyl chloride / Terephthaloyl chloride	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100	對抗品* ³
熔化溫度(°C)* ²	256.4	264.8	294.2	343.5	360.8	262.1
5%wt-loss 裂解溫度(°C)	409.2	396.6	411.3	307.1	330.1	426.6
10%wt-loss 裂解溫度(°C)	422.6	420.1	428.9	363.6	385.2	441.7
50%wt-loss 裂解溫度(°C)	455.1	472.5	468.7	488.4	510.6	476.9

*²：熔化溫度取 DSC 圖形吸熱峰之 Heat flow 最低點時之溫度

*³：晉倫公司 Nylon66 原料，規格：RV=2.6

4-2 加入 NaOH 中和對 Nylon6t 合成的影響

此實驗中合成 Nylon6t 因為會生成副產物 HCl，所以需以鹼性物質來中和以利反應，所以在此部分來探討以 NaOH 來作中和物質時，其中和的效果。

由圖 4-2-1DSC 中可以發現在沒加或是不足當量比的 NaOH 時，其反應環境是偏酸的狀態，導致降低了反應性，發現相對產物的熔點比較低，因為反應是縮合反應，副產物是 HCl，所以在偏酸環境下表示 HCl 無法移除，降低了反應速率，所以相對合成物性質較差，而在圖 4-2-2 TGA 圖中亦可證明此趨勢。另外如果在中性或偏鹼的反應環境下，發現偏鹼雖然可以移除 HCl，但是過量 NaOH 卻也影響了反應，所以使產物反應性降低。最後實驗結果是當量中和環境下合成效果最好。

由圖 4-2-3 IR 圖中可以看到其 Nylon6t 的吸收圖譜並未因 NaOH 含量不同而有差異，其相對 amide 吸收位置也如同結果討論 4-1 中所列出的吸收位置。另外將 4-2-3 IR 圖比對圖 4-3-3 IR 圖的 base 線段，其 base 線段代表是市售 Nylon6t 的 IR 曲線。二者比較後曲線並無太大不同，所以可以證明實驗所生成的產物，證實為 Nylon6t。而在此實驗發現性質之所以有差異，利用 4-2-1 為相對粘度表作參考發現，造成性質有所差異，應該是與產物分子量高低有關。

下表 4-2-1 為相對粘度表

表 4-2-1 加入 NaOH 中和合成之相對黏度表

實驗例	1	2	3	4
分析測試圖形代號	0NaOH	0.5NaOH	1NaOH	2NaOH
NaOH 添加量* ¹ (mole ratio %)	0	0.5	1	2
相對黏度* ²	1.11	1.06	1.12	1.08

*¹：代表實驗所添加 NaOH 與副產物 HCl 的 mole 比

*²：50mg 樣品溶於 30g 濃硫酸中，溫度 25±0.1℃

表 4-2-2 加入 NaOH 中和合成之熱性質表

實驗例	1	2	3	4
分析測試圖形代號	0NaOH	0.5NaOH	1NaOH	2NaOH
NaOH 添加量* ¹ (mole ratio %)	0	0.5	1	2
熔化溫度(°C)* ²	360.8	339.9	379.7	378.4
5%wt-loss 裂解溫度(°C)	330.1	183.7	444.1	368.8
10%wt-loss 裂解溫度(°C)	385.2	217.3	457.5	393.4
50%wt-loss 裂解溫度(°C)	510.6	480.1	484.5	477.5

*¹：代表實驗所添加 NaOH 與副產物 HCl 的 mole 比

*²：熔化溫度取 DSC 圖形吸熱峰之 Heat flow 最低點時之溫度

4-3 改變醯氯相溶劑對 Nylon6t 合成的影響

許多介面聚合反應都是以 Hexane 與水做為兩相溶劑，但是因為 Hexane 比重小，而且對於 TPC 溶解度低(只有 1wt%)，所以不利於反應產量的提高；也因為 Hexane 比重小，所以在反應時，Hexane 相是處在反應兩相間的上層部分，只能進行批次反應，而無法進行連續式生產。理想的連續式生產反應是可以將固體反應物 TPC 在有機相溶劑的部份，添加過量反應物，並且在進行界面聚合反應時，可以一邊攪拌幫助溶解。但是當反應中有機相層在上層時，便無法進行攪拌，因為上層攪拌會使界面聚合反應無法進行。所以要進行連續式反應，有機相必須在下層，才能一邊攪拌，一邊反應。所以在此部分實驗中，找出幾種不同溶劑，一方面來測試反應性，一方面評估連續生產的可行性。

在圖 4-3-1DSC 圖及圖 4-3-2TGA 圖中發現 DMP 的效果最好。與對抗產品性質最接近。而且 DMP 的溶解度較高，揮發性低，比重大於水，所以反應時在下層，有利於進行過飽和時，一邊反應一邊攪拌溶解。

由圖 4-3-3 IR 圖中可以看到其 Nylon6t 的吸收圖譜並未有太大差異，所以可以得知結構並無不同，而是分子量有所差異。

下表 4-3-1 為基本性質表，

下表 4-3-2 為熱性質表，特別的是，發現對抗品本身的熔點溫度沒有那麼高，但裂解溫度及分子量卻依然很高，可見產物熔點與裂解溫度沒有絕對的相對關係。由圖 4-3-3 IR 圖的圖譜可以看到，合成的 Nylon6t 與對抗品相同。

表 4-3-1 改變鹼氣相溶劑合成之 Nylon6t 性質表

實驗例	1	2	3	4	5
分析測試圖形代號	base* ²	DMP	Hexane	Cyclopentanone	DMMa
實驗溶劑	-	DMP	Hexane	Cyclopentanone	DMMa
對 TPC 的溶解度 (wt%)	-	2~3	~1	2~3	<1
溶劑比重	-	1.19	0.66	1.15	0.95
相對黏度* ¹	1.27	1.2	1.11	1.05	1.03

*¹：50mg 樣品溶於 30g 濃硫酸中，溫度 25±0.1℃

*²：晉倫公司 Nylon6t 原料，規格：7748

表 4-3-2 改變醃氣相溶劑合成之 Nylon6t 熱性質表

實驗例	1	2	3	4	5
分析測試圖形 代號	base* ²	DMP	Hexane	Cyclopentanone	DMMa
實驗溶劑	-	DMP	Hexane	Cyclopentanone	DMMa
熔化溫度(°C)* ¹	305.2	370.9	360.8	324.7	352.2
5%wt-loss 裂解溫度(°C)	440.9	437.9	330.1	292.8	236.1
10%wt-loss 裂解溫度(°C)	462.2	463.9	385.2	330.9	298.05
50%wt-loss 裂解溫度(°C)	492.2	495.2	510.6	478.3	481.2

*¹：熔化溫度取 DSC 圖形吸熱峰之 Heat flow 最低點時之溫度

*²：晉倫公司 Nylon6t 原料，規格：7748

4-4 改變反應溫度對 Nylon6t 合成的影響

在上部份 4-3 結果與討論部分，已找出有機相的溶劑以 DMP 效果最好。所以在此實驗中以 DMP 為溶劑，繼續探討其它變因對反應的影響。在此實驗中針對反應溫度做探討，在圖 4-4-1DSC 圖及圖 4-4-2TGA 圖中可以發現，在 30°C 的反應性較好。而反應溫度達 50°C 以上後發現，反應液二相間的界面不易形成，反應效果較差。因為反應速率越快，反而越易產生低分子量的產物。到了 70°C 時，已經無法產生明顯的界面，表示溫度提高 TPC 的反應速率，增加低分子量產物的生成，就像圖 4-6-1DSC 圖中相同的熔化峰，因為反應速率越快，使得反應趨向溶液聚合的方式。而偏低的溫度使反應速率過低，造成薄膜不易形成，所以產物性質也不佳，所以以 30°C 效果最佳。

在表 4-4-2 中可以發現，到了 70℃ 時，已經產生二個明顯吸熱峰，其低溫吸熱峰性質接近溶液聚合，證實反應速率過快，會形成類似溶液聚合的低分子量產物。

表 4-4-1 改變反應溫度合成之 Nylon6t 相對黏度表

實驗例	1	2	3	4
分析測試圖形代號	10C	30C	50C	70C
反應溫度 (°C)	10	30	50	70
相對黏度* ¹	1.12	1.2	1.13	1.07

*¹：50mg 樣品溶於 30g 濃硫酸中，溫度 25±0.1℃

表 4-4-2 改變反應溫度合成之 Nylon6t 熱性質表

實驗例	1	2	3	4
分析測試圖形代號	10C	30C	50C	70C
反應溫度 (°C)	10	30	50	70
熔化溫度(°C)* ¹	372.2	370.9	366.8	321.1,366.9
5%wt-loss 裂解溫度(°C)	425.9	437.1	430.7	281.4
10%wt-loss 裂解溫度(°C)	449.8	463.9	461.1	306.7
50%wt-loss 裂解溫度(°C)	481.5	495.2	491.8	471.7

*¹：熔化溫度取 DSC 圖形吸熱峰之 Heat flow 最低點時之溫度

4-5 改變反應攪拌速度對合成的影響

在探討過溫度對反應的影響後，此實驗主要探討反應攪拌對產物性質的影響。在此實驗分別在 10°C 及 30°C 進行快速攪拌及緩慢攪拌成膜。而快速攪拌時會使二相界面破壞，類似混合的情形；緩慢攪拌則是以不破壞界面膜為主的情況下攪拌成膜。在圖 4-5-1DSC 圖及圖 4-5-2TGA 圖中可以發現，因為攪拌速度越快，破壞了薄膜在界面緩慢形成界面聚合的程序，導致反應速率越快，反而越易產生低分子量的產物。所以可以發現在熔點及裂解溫度，經過快速攪拌的程序，產物相對都偏低。

在分子量上，也相對因低分子量產物生成，而偏低。如下表 4-5-1 相對黏度表所示

表 4-5-1 不同反應攪拌速度實驗之 Nylon6t 相對黏度表

實驗例	1	2	3	4
分析測試圖形代號	10C slow	10C fast	30C slow	30C fast
反應溫度 (°C)	10	10	30	30
攪拌速度	Slow	Fast	Slow	Fast
相對黏度* ¹	1.12	1.09	1.2	1.11

*¹：50mg 樣品溶於 30g 濃硫酸中，溫度 25±0.1°C

表 4-5-2 不同反應攪拌速度實驗之 Nylon6t 熱性質表

實驗例	1	2	3	4
分析測試圖形代號	10C slow	10C fast	30C slow	30C fast
反應溫度 (°C)	10	10	30	30
攪拌速度	Slow	Fast	Slow	Fast
熔化溫度(°C)* ¹	372.2	368.7	370.9	359.4
5%wt-loss 裂解溫度(°C)	425.9	241.31	437.1	212.5
10%wt-loss 裂解溫度(°C)	449.8	428.4	463.9	395.2
50%wt-loss 裂解溫度(°C)	481.5	487.6	495.2	488.3

*¹：熔化溫度取 DSC 圖形吸熱峰之 Heat flow 最低點時之溫度

4-6 改變反應方法對 Nylon6t 合成的影響

經過前幾項變因探討後，發現當反應速率偏快的條件下，產物都會產生低分子量結構的產物，所以在此實驗中想要證明是否反應速率過快，真的會容易產生分子量低的產物。

在此實驗中主要分成三個實驗去探討，首先是標準的界面聚合合成反應。第二種以 DMF 為溶劑，TPC/HDA 莫耳比 1:1 的比例進行溶液聚合，探討與界面聚合的不同處。第三種以 DMF 為溶劑，TPC/HDA 莫耳比 2:1 的比例下進行溶液聚合(在此實驗稱為 prepolymer 程序)，探討當 TPC 過量時，所產生的單體，是否就是前面結果討論中，性質較差，分子量較低的產物。

在圖 4-6-1DSC 圖及圖 4-6-2TGA 圖中可以發現，在進行溶液聚合的程序時，因為 TPC 反應性太好，所以一加入反應瓶中，馬上與 HDA 進行反應。也因為反應速率太快，導致一倒入便產生低分子量的白色粉末沉澱。另外比對圖 4-6-3IR 圖中來看，其結構圖譜並非是如 prepolymer 程序中，產物為二端接 TPA 的單體，而是接近 Nylon6t 聚合物的結構圖譜。所以因此證明之前界面聚合反應率過快時，所生成性質較差的產物，其反應時仍進行 TPC/HDA 以 1/1 反應的機構，所以亦證明了界面聚合就算破壞界面，也是反應物仍會自動進行莫耳比 1/1 的比例反應。所以亦排除了當過量 TPC 存在時，界面聚合反應會進行

如 prepolymer 程序的可能。所以也證明了之前實驗討論中的性質較差的產物，並不是其他結構的產物，仍是 Nylon6t，只是分子量比較低。而且，溶液聚合及 prepolymer 程序反應中，反應溫度控制在低溫下反應，所以溫度提高反應速率的效應已經移除。證實溶液聚合的單體反應速率很快，產物不溶解在溶劑中，造成產物直接沉澱後，不再繼續進行反應，導致分子量無法提高。所以溶液聚合法不利於生成 Nylon6t。而界面聚合可以利用連續式的抽絲，來提高分子量，在前面部分已找出適合的溶劑，可以進行連續式反應，接下來要做的，就是要找出可以連續抽絲的反應條件。將在後面的實驗繼續做探討。

由下表 4-6-1 相對黏度表可以證明溶液聚合果然會產生分子量較低的產物。

表 4-6-1 不同反應方法實驗之 Nylon6t 相對黏度表

實驗例	1	2	3
分析測試圖形代號	interfacial	solution	prepolymer
聚合程序	界面聚合	溶液聚合	prepolymer
相對黏度* ¹	1.11	1.02	-

*¹：50mg 樣品溶於 30g 濃硫酸中，溫度 25±0.1℃

由下表 4-6-2 表可以發現分子量較低的溶液聚合產物，其熔點及裂解溫度都是偏低的。特別的是，在 4-6-2TGA 圖形中，在溶液聚合的裂解曲線上，其溫度有二段裂解轉折點，尤其在低溫約 280℃~300℃時的轉折點。由圖 4-6-3 IR 圖中，溶液聚合產物結構與界面聚合圖形相同，所以表示溶液聚合反應亦是產生 Nylon6t，只是分子量較低。許多界面聚合反應也擁有此部分的低溫轉折點，經過整理，大都是都界面聚合反應速率是比較快的時候。另外找出反應單體，溶劑的 TGA 曲線來比對，也排除此低溫轉折點為產物以外的物體所造成的可能。

舉例來說，可以回顧結果討論 4-5 中，在 70℃ 快速攪拌的反應裡，因為溫度提高及快速攪拌，提高了反應速率，造成反應速率過快，反應產物部分性質接近溶液聚合的結果。

所以經過整理分析，發現許多界面聚合反應，其反應速率快時，其界面聚合反應的產物性質，部分是類似溶液聚合的，證實應有低分子量產物產生。

表 4-6-2 不同反應方法實驗之 Nylon6t 熱性質表

實驗例	1	2	3
分析測試圖形代號	interfacial	solution	prepolymer
聚合程序	界面聚合	溶液聚合	prepolymer
熔化溫度(°C)* ¹	360.8	321.0	319.6
5%wt-loss 裂解溫度(°C)	330.8	297.6	302.4
10%wt-loss 裂解溫度(°C)	385.2	324.6	330.1
50%wt-loss 裂解溫度(°C)	511.4	461.2	384.7

*¹：熔化溫度取 DSC 圖形吸熱峰之 Heat flow 最低點時之溫度

4-7 改變 HDA 水溶液濃度對合成的影響

由於前面部份已找出溫度及溶劑的條件，也找出性質較差的原因，接下來探討反應濃度對反應性影響及連續抽絲的可行性評估。

在圖 4-7-1DSC 圖及圖 4-7-2TGA 圖中可以發現，HDA 水溶液濃度越低相對反應速率較慢，越易進行緩慢的界面聚合，所以聚合出來的產物熔點及裂解溫度較高。但由於在 2%wtHDA 濃度時，其效果如前面實驗 10℃ 實驗例一樣，因為反應速率過慢，雖然較易形成緩慢界面聚合，但性質不佳。不過雖然 2%wtHDA 濃度反應效果不佳，但是卻因反應速度慢，可以進行連續抽絲。可見反應速率慢可有利於連續抽絲，但是由 4-4 結果討論中發現，溫度低時，反應速率低，但是卻不能連續抽絲，回顧比對配方後發現，其 HAD 濃度都是 10%wt，所以，因此證明濃度偏高時，就算溫度降低使反應速率降低，卻仍然無法連續抽絲。所以證實溫度效應並不是連續抽絲的關鍵，關鍵在於反應濃度。

由下表 4-7-1 可以看出分子量差異，發現 2%wtHDA 濃度實驗例連續抽絲所產生的產物，分子量並未比攪拌成膜的其他實驗例來的高。

表 4-7-1 不同 HDA 水溶液濃度實驗之 Nylon6t 相對黏度表

實驗例	1	2	3	4
HDA 水溶液濃度(wt%)	2	10	30	50
相對黏度* ¹	1.12	1.2	1.1	1.08

*¹：50mg 樣品溶於 30g 濃硫酸中，溫度 25±0.1℃

由下表 4-7-2 可以看出熱性質差異，由 4-7-2TGA 圖中，當濃度高於 30 wt%後，反應速率已過快，便很容易產生分子量低的產物，因為與溶液聚合相同，產生了低溫轉折曲線。尤其到了 50 wt%更是明顯。

表 4-7-2 不同 HDA 水溶液濃度實驗之 Nylon6t 熱性質表

實驗例	1	2	3	4
HDA 水溶液濃度(wt%)	2	10	30	50
分析測試圖形代號	2wt	10wt	30wt	50wt
熔化溫度(°C)* ¹	370.1	370.9	368.8	363.4
5%wt-loss 裂解溫度(°C)	360.7	437.1	386.8	400.1
10%wt-loss 裂解溫度(°C)	431.1	463.9	433.8	424.1
50%wt-loss 裂解溫度(°C)	475.9	495.2	474.4	468.2

*¹：熔化溫度取 DSC 圖形吸熱峰之 Heat flow 最低點時之溫度

4-8 改變二相溶液濃度對合成的影響

在此實驗與 4-7 最大的不同在於，上個實驗 4-7 只固定水相溶劑部分的體積，而有機相不固定。而有機相是維持固定飽和濃度，且 TPC 反應 mole 數與水相溶劑的 HDA 反應 mole 數相同。所以只探討 HDA 濃度的影響。

在此實驗中，則是把二相溶劑的體積都固定，而將二相反應的濃度提高，同時探討二相濃度對反應的影響，且排除體積的影響。特別的是 TPC 部分，其有二個反應是在溶劑過飽和的狀態下反應的。

二個實驗主要不同在於，再上個實驗 4-7 的部分，溶劑體積是隨濃度改變，所以一方面發現濃度改變對反應有影響時，另一方面卻無法確定溶劑體積是否參與影響。所以再此部分 4-8 實驗時，利用二相溶劑體積都固定時，排除了體積的變因，而可以確定濃度是否為影響反應的主因。

在圖 4-8-1DSC 圖及圖 4-8-2TGA 圖中可以發現，與 HDA 水溶液濃度越的效應相似，越易進行緩慢的界面聚合，所以聚合出來的產物熔點及裂解溫度較高。

在此反應中，在實驗例 1 是可以抽絲，其他二個則不行。綜合結果討論 4-7 的資料發現，無論二相體積多寡，或是是否相同，都可以抽絲，但都必須在低濃度下才可連續抽絲。所以證明二相溶劑體積多寡對連續抽絲的可行性效果不大，反而是由濃度高低來決定是否可以連續抽絲。結果證明，濃度的確是影響反應的主因，溶劑體積對於性質及連續抽絲並無太多影響。

由下表 4-8 可以看出分子量差異，發現實驗例 1 可連續抽絲所產生的產物，其分子量比實驗例 2、3 中來的高，主要原因在於實驗例 2、3 的濃度過高，導致反應速率過快，成膜性反而不好。

表 4-8-1 改變二相溶液濃度實驗之 Nylon6t 相對黏度表

實驗例	1	2	3
分析測試圖形代號	0.01mole	0.05mole	0.1mole
HDA mole 數	0.01	0.05	0.1
TPC mole 數	0.01	0.05	0.1
HDA 相溶液濃度 (wt%)	1.16	5.81	11.62
TPC 相溶液濃度 (wt%)	2.03	10.15(過飽和)	20.3(過飽和)
相對黏度* ¹	1.12	1.08	1.05

*¹：50mg 樣品溶於 30g 濃硫酸中，溫度 25±0.1℃

表 4-8-2 改變二相溶液濃度實驗之 Nylon6t 熱性質表

實驗例	1	2	3
分析測試圖形代號	0.01mole	0.05mole	0.1mole
HDA mole 數	0.01	0.05	0.1
TPC mole 數	0.01	0.05	0.1
HDA 相溶液濃度 (wt%)	1.16	5.81	11.62
TPC 相溶液濃度 (wt%)	2.03	10.15(過飽和)	20.3(過飽和)
熔化溫度(°C)* ¹	372.4	361.5	363.4
5%wt-loss 裂解溫度(°C)	422.1	322.2	276.7
10%wt-loss 裂解溫度(°C)	443.2	411.0	350.2
50%wt-loss 裂解溫度(°C)	477.1	475.4	471.8

*¹：熔化溫度取 DSC 圖形吸熱峰之 Heat flow 最低點時之溫度

4-9 HCl 酸化對產物的影響

在此實驗中，主要探討有無浸泡純水對產物的影響。

在圖 4-9-1DSC 圖及圖 4-9-2TGA 圖中可以發現，當產物沒有進行 12hr 純水浸泡，無法將副產物 HCl 清洗乾淨，所以在經過烘乾過程後，使產物產生裂解，由熔點跟裂解溫度可以看出產物的裂解溫度及熔化溫度都相對降低。而沒有經過純水浸泡 12hr，亦無法把 DMP 溶劑去除，從 DSC 及 TGA 圖中便可以看出 DMP 的存在。(DMP 沸點約 300°C)

在 4-9-3IR 圖可以發現在 $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ 有一 C=O carboxylic acid 吸收峰。可見 amide 鍵被打斷，而產生有 carboxylic acid 結構的低分子量產物產生。

由下表 4-9 可以看出分子量被 HCl 酸化後，分子量下降很多。

表 4-9-1 HCl 酸化對產物的影響實驗之 Nylon6t 相對黏度表

實驗例	1	2
分析測試圖形代號	nonHCl	HCl
HCl 存在狀態	non-HCl	HCl
相對黏度* ¹	1.15	1.03

*¹：50mg 樣品溶於 30g 濃硫酸中，溫度 25±0.1°C

表 4-9-2 HCl 酸化對產物的影響實驗之 Nylon6t 熱性質表

實驗例	1	2
分析測試圖形代號	nonHCl	HCl
HCl 存在狀態	non-HCl	HCl
熔化溫度(°C)* ¹	370.9	256.8 , 345.1
5%wt-loss 裂解溫度(°C)	437.1	270.1
10%wt-loss 裂解溫度(°C)	463.9	289.6
50%wt-loss 裂解溫度(°C)	495.2	465.7

*¹：熔化溫度取 DSC 圖形吸熱峰之 Heat flow 最低點時之溫度

第五章 結論

雖然就文獻回顧中，以醯氯進行界面聚合都是以 Hexane 與水來合成，但是在此研究中發現，雖然 Hexane 有沸點低好處理的特性，但是卻有溶解度低，比重輕的缺點。溶解度低使得產量低，比重輕造成反應時與水相體積差異過大的問題，造成反應時操作不易，而且無法進行連續式生產反應，只能進行批次反應。所以在本研究中改以 DMP 取代 Hexane 作為 TPC 的溶劑。

- 1.DMP 比重比水大，反應分層時在下層，且對 TPC 溶解度比 Hexane 高。所以可以添加過量的 TPC，在一邊進行界面聚合時，一邊底層進行攪拌溶解，藉以提高產量，並且可以進行連續式反應，有助於移植工廠量產化生產。
- 2.在本研究中可以知道最佳的反應環境是必須以 NaOH 來中和 HCl，使反應環境維持中性。
- 3.反應速率快慢決定了產物性質的好壞，溫度越高，及濃度越高，反應速率越快。反應速率越快，形成產物分子量越低。所以當溫度高於 50°C，反應濃度高於 30wt%時，都是過高的，導致反應速率過快，界面易被破壞，反應產物性質趨向進行實驗 4-6 中溶液聚合法聚合的產物，分子量無法提高，而有機會產生偏低分子量的產物。此現象與一般溶液聚合的趨勢是不同的。一般溶液聚合反應速率越快，分子量越

高。造成二種反應不同的地方，在於此實驗之界面聚合產物無法溶解在溶劑中，一但沉澱，便無法繼續參與反應。所以想要提高分子量，必須控制在反應時，讓反應物能從溶劑中擴散出來繼續參與反應，使得產物聚合反應不中斷，相對性質會比較好，分子量相對也會提高。一但反應速率過快，產物快速產生沉澱，界面反應便中斷，所以在此實驗反而希望反應速率變慢，因為反應速率變慢，可以讓反應物有足夠的時間從溶劑中擴散出來參與反應，使界面反應不中斷。這便是此實驗反應速率影響與一般溶液聚合趨勢不同的原因。

- 4.而偏低的溫度及偏低的濃度，如溫度低於 10°C ，反應濃度低於 2wt%，雖然可以緩慢的進行界面聚合，但因為反應速率過慢，也不易持續進行界面聚合，所以分子量無法拉高。
- 5.在測試連續抽絲的實驗發現，反應體積及溫度並不是決定是否可以連續抽絲的主要原因，另外反應速率慢有利抽絲，但不是絕對，因為濃度必須配合。所以較低的濃度越有利於連續抽絲，但濃度也不可太低，以免發生結論 4 中描述的情況。
- 6.如果沒有將副產物 HCl 清洗乾淨，在進行烘乾程序時，會造成產物酸化裂解，導致產物被破壞。所以在進行合成中，可利用 NaOH 中和，以及需要用大於 3 倍重量純水至少浸泡 12hr 來洗淨。浸泡純水不但對清洗 HCl 有幫助，亦利於溶劑的去除。

本研究中的 Nylon6t，雖然其分子量仍偏低於市售對抗品，但可利用此研究中所找出的新連續抽絲製程，配合其他參數趨勢，再深入找出最佳參數，使得連續抽絲製成更完整，進而提高分子量。更進一步的，可以評估大量生產的可行性。

參考文獻

1. Kohan, M. I., Ed. *Nylon Plastics*; Wiley: New York, 1973.
2. Hajduk, F. Nylon Fibers. *Chemical Economics Handbook*; SRI International: Menlo Park, CA, Mar 1-2, 2002.
3. Davenport, R. E.; Riepl, J.; Sasano, T. Nylon Resins. *Chemical Economics Handbook*; SRI International: Menlo Park, CA, Jul 1-4, 2001.
4. 張超群等，”1999 年中華民國高分子工業年度報告”，工業技術研究院化學工程研究所，第 3，4 章，民 88。
5. 馬振基編著，”高分子複合材料 上冊”，國立編譯館，第 1，2，5，12，13，20，21 章，民 84。
6. Robinson, M. J.; Charette, R. O.; Leonard, B. G. *SAMPE Q.* **1991**, 26-37.
7. Bergmann, H. W. *SAMPE Q.* **1990**, 51-67.
8. Maison, S.; Thibout, C.; Garrigues, C.; Garcin, J.; Payen, H.; Sibois, H.; Coiffer-Colas, C.; Vautey, P.; Boulnois, P. *SAMPE J.* **1998**, 34 (5), 33-39.
9. Stonier, R. A. *Int. Encycl. Compos.* **1991**, 6, 404-430.

10. Kirk, R. E.; Othmer, D. F. *Encyclopedia of Chemical Technology*; Interscience: New York, 1955; p 10.
11. Leblanc, J.-P, Jois, Y. H. R.; Gibson, H. W. *Macromolecules*. **1992**, 25, 6752-6755.
12. Angelo, R. J.; Miura, H.; Gardner, K. H.; Chase, D. B.; English, A. D. *Macromolecules* **1989**, 22, 117-121.
13. Ueda, M.; Sugiyama, H. *Macromolecules* **1994**, 27, 240-244.
14. Chapman, T. M.; Benrashid, R.; Marra, K. G.; Keener, J. P. *Macromolecules* **1995**, 28, 331-335.
15. Edson Cocchieri Botelho. *Macromolecules* **2001**, 34 , 3367 -3375,.
16. 陳原振,”高溫尼龍”,晉倫公司簡報
17. Rodriguez, F. *Principles of Polymer Systems*; Washington, DC, **1996**.
18. 吳信玠,”Preparation of microparticles of thermoplastic polymers and their toughening properties”, 台大材料碩士論文
19. Reza Arshady and M. H. George, *Polymer. Eng. Sci.*, Vol.33, No.14,p.856 (1993)
20. E.L. Wittbecker and P. W. Morgan, *J.Polymer. Sci.*, Vol.40, p.289 (1959)

21. P. W. Morgan and S.L. Kwolek, *J.Polymer. Sci.*, Vol.40, p.299 (1959)
22. A. Conix, *Ind. Eng. Chem.*, Vol.51, p.147 (1959)
23. H. Schnell, *Ind. Eng. Chem.*, Vol.51, p.157 (1959)
24. F. Millich and C.E. Carraher, "Interfacial Synthesis-polymer application and technology", Vol.2(1977)
25. Dietmar Mäder, Martine Collaud Coen, Jörg Kressler, Rolf Mülhaupt, Martin Weber, *Journal of Applied Polymer Science*, v 65, n 3, Jul 18, 1997, p 567-579
26. Roh, I.J. *Journal of Membrane Science*, v 198, n 1, Mar 31, 2002, p 63-74
27. S. Konagaya*, O. Watanabe, *Journal of Applied Polymer Science*, v 76, n 2, 2000, p 201-207
28. Abu-Sharkh, B.F. Yahaya, G.O.; Ali, S.A.; Kazi, I.W., *Journal of Applied Polymer Science*, v 82, n 2, Oct 10, 2001, p 467-476
29. N. Sarkar, L. D. Kershner, *Journal of Applied Polymer Science*, v 62, n 2, Oct 10, 1996, p 393-408
30. Rebouillat, S.; Peng, J.C.M.; Donnet, J.-B. *Polymer*, v 40, n 26, Sep, 1999, p 7341-7350

31. Song, Yujun; Liu, Fuan; Sun, Benhui , *Journal of Applied Polymer Science*, v 95, n 5, Mar 5, 2005, p 1251-1261
32. Eccleston, M.E.; Slater, N.K.H.; Tighe, B.J. *Reactive and Functional Polymers*, v 42, n 2, Nov, 1999, p 147-161
33. Ueda, Mitsuru; Sato, Akira; Imai, Yoshio, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, v 16, n 2, Feb, 1978, p 475-482
34. MacDonald, Robert N.; Sharkey, W. H, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, v 11, n 10, Oct, 1973, p 2519-2536
35. Mulhaupt, Rolf; Rosch, Joachim , *Polymers for Advanced Technologies*, v 5, n 5, May, 1994, p 282-286
36. Diaz, F. R.; Gargallo, L.; Lizana, C.; Gilbert, S., *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, v 17, n 7, Jul, 1979, p 2181-2191
37. Ueda, Mitsuru; Hara, Osamu; Sato, Akira; Imai, Yoshio , *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, v 17, n 3, Mar, 1979, p 769-775
38. Ueda, Mitsuru; Sato, Akira; Imai, Yoshio, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, v 16, n 2, Feb, 1978, p 475-482

39. Morgan, Paul W., *Journal of Macromolecular Science - Chemistry*, v A15, n 5, Apr, 1980, p 683-399
40. Ogata, Naoya ; Sanui, Kohei; Onozaki, Takao; Imanishi, Shoehei ,
Journal of Macromolecular Science - Chemistry, v A15, n 5, Apr, 1980,
p 1059-1063
41. Hinderer, H. E.; Smith, R. W.; Preston, J, *Applied Polymer Symposia*,
n 2, 1973, p 1-9

附錄圖形代號說明

適用圖形：圖 4-1-1、圖 4-1-2、圖 4-1-3、圖 4-1-4、圖 4-1-5、圖 4-1-6

Mole ratio (%)	Nylon66/6t					Nylon66
分析測試圖形代號	Nylon66	7525	5050	2575	Nylon6t	base
Adipoyl chloride / Terephthaloyl chloride	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100	對抗品* ¹

*¹：晉倫公司 Nylon66 原料，規格：RV=2.6

適用圖形：圖 4-2-1、圖 4-2-2、圖 4-2-3

	反應莫耳數 (mole)			
實驗例	1	2	3	4
分析測試圖形代號	0NaOH	0.5NaOH	1NaOH	2NaOH
TPC 反應量	0.1	0.1	0.1	0.1
HDA 反應量	0.1	0.1	0.1	0.1
HCl 生成量	0.2	0.2	0.2	0.2
NaOH 添加量	0	0.1	0.2	0.4

適用圖形：圖 4-3-1、圖 4-3-2、圖 4-3-3

	反應莫耳數 (mole)				
實驗例	1	2	3	4	5
分析測試圖 形代號	base* ¹	DMP	Hexane	Cyclopentanone	DMMa
溶劑	-	n-Hexane	Dimethyl phthalate (DMP)	Dimethyl malonate (DMMa)	Cyclopentanone
TPC	-	0.1	0.1	0.1	0.1
HDA	-	0.1	0.1	0.1	0.1

*¹：晉倫公司 Nylon6t 原料，規格：7748

適用圖形：圖 4-4-1、圖 4-4-2、圖 4-4-3

實驗例	1	2	3	4
分析測試圖形代號	10C	30C	50C	70C
反應溫度 (°C)	10	30	50	70

適用圖形：圖 4-5-1、圖 4-5-2、圖 4-5-3

實驗例	1	2	3	4
分析測試圖形代號	10C slow	10C fast	30C slow	30C fast
反應溫度 (°C)	10	10	30	30
攪拌速度	Slow	Fast	Slow	Fast

適用圖形：圖 4-6-1、圖 4-6-2、圖 4-6-3

實驗例	1	2	3
分析測試圖形代號	interfacial	solution	prepolymer
聚合程序	界面聚合	溶液聚合	prepolymer

適用圖形：圖 4-7-1、圖 4-7-2、圖 4-7-3

實驗例	1	2	3	4
分析測試圖形代號	2wt	10wt	30wt	50wt
HDA 水溶液濃度(wt%)	2	10	30	50

適用圖形：圖 4-8-1、圖 4-8-2、圖 4-8-3

實驗例	1	2	3
分析測試圖形代號	0.01mole	0.05mole	0.1mole
HDA mole 數	0.01	0.05	0.1
TPC mole 數	0.01	0.05	0.1
HDA 相溶液濃度 (wt%)	1.16	5.81	11.62
TPC 相溶液濃度 (wt%)	2.03	10.15(過飽和)	20.3(過飽和)

適用圖形：圖 4-9-1、圖 4-9-2、圖 4-9-3

實驗例	1	2
分析測試圖形代號	nonHCl	HCl
HCl 存在狀態	non-HCl	HCl

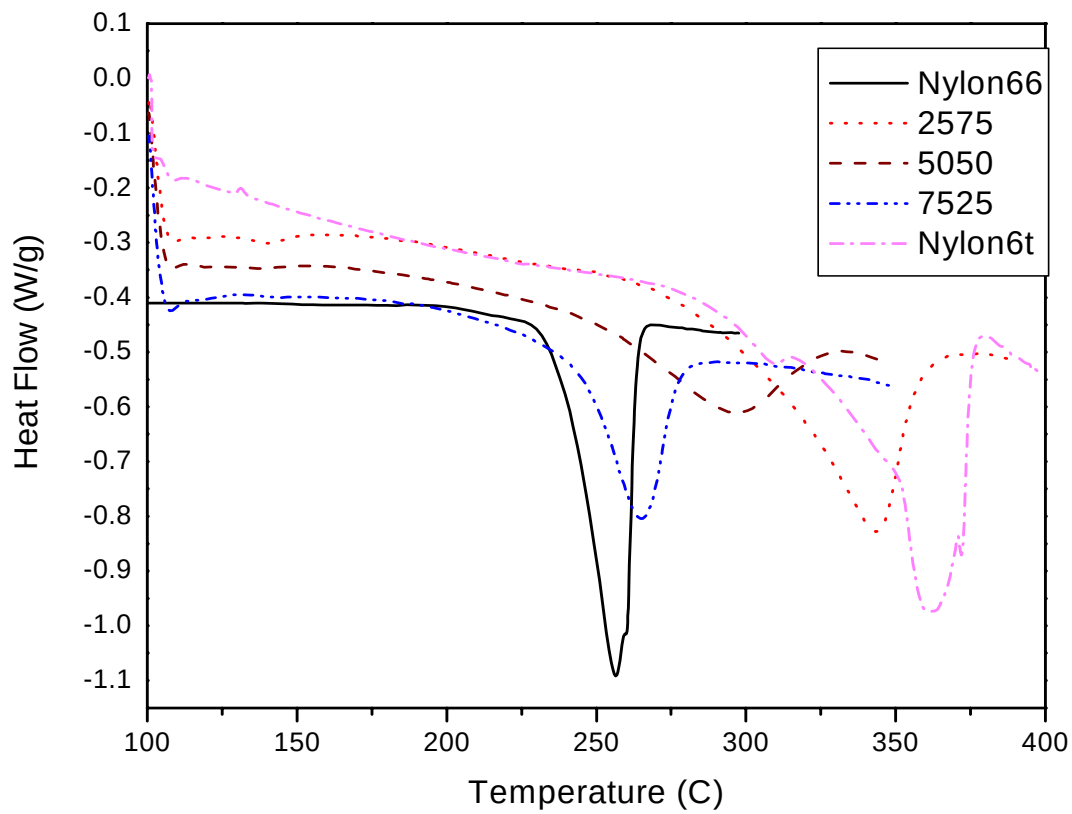


圖 4-1-1 Nylon66/6t 共聚合之 DSC 圖

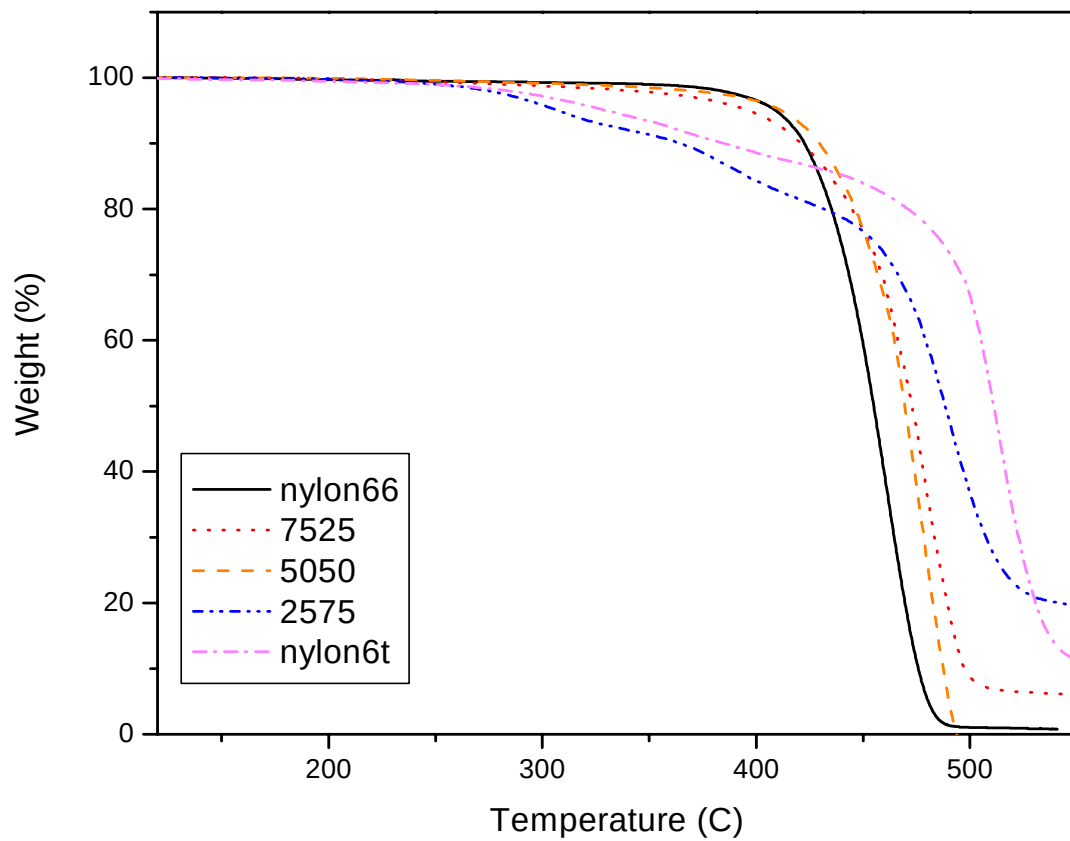


圖 4-1-2 Nylon66/6t 共聚合之 TGA 圖

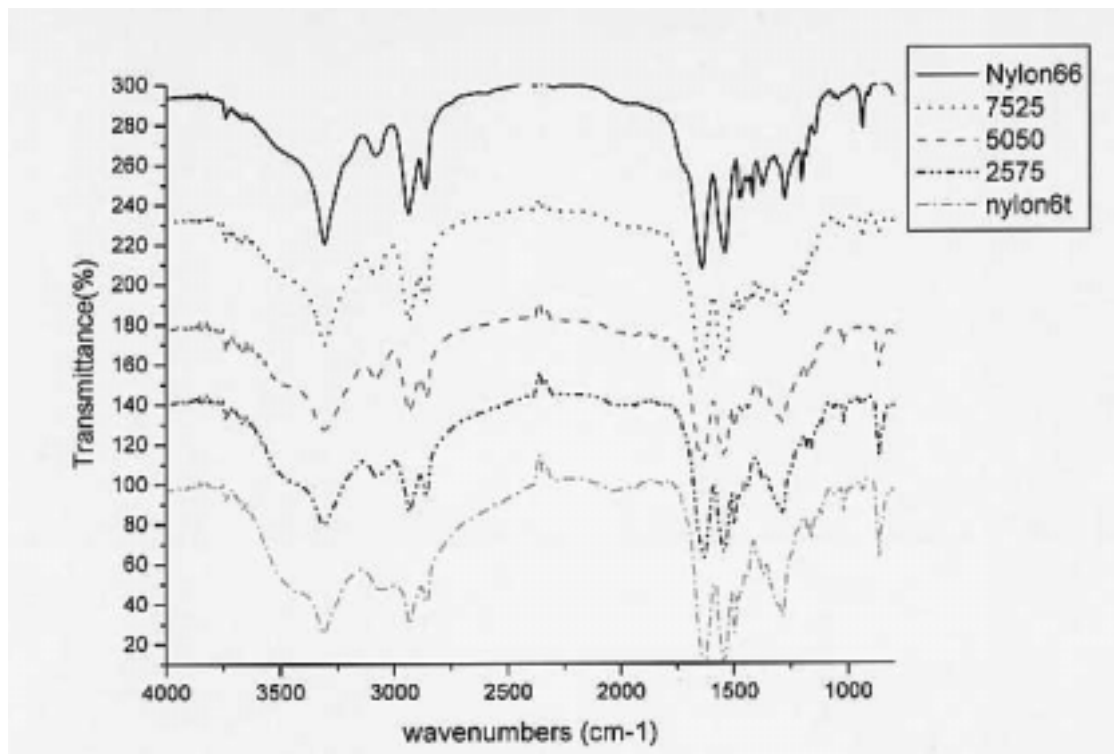


圖 4-1-3 Nylon66/6t 共聚合之 IR 圖

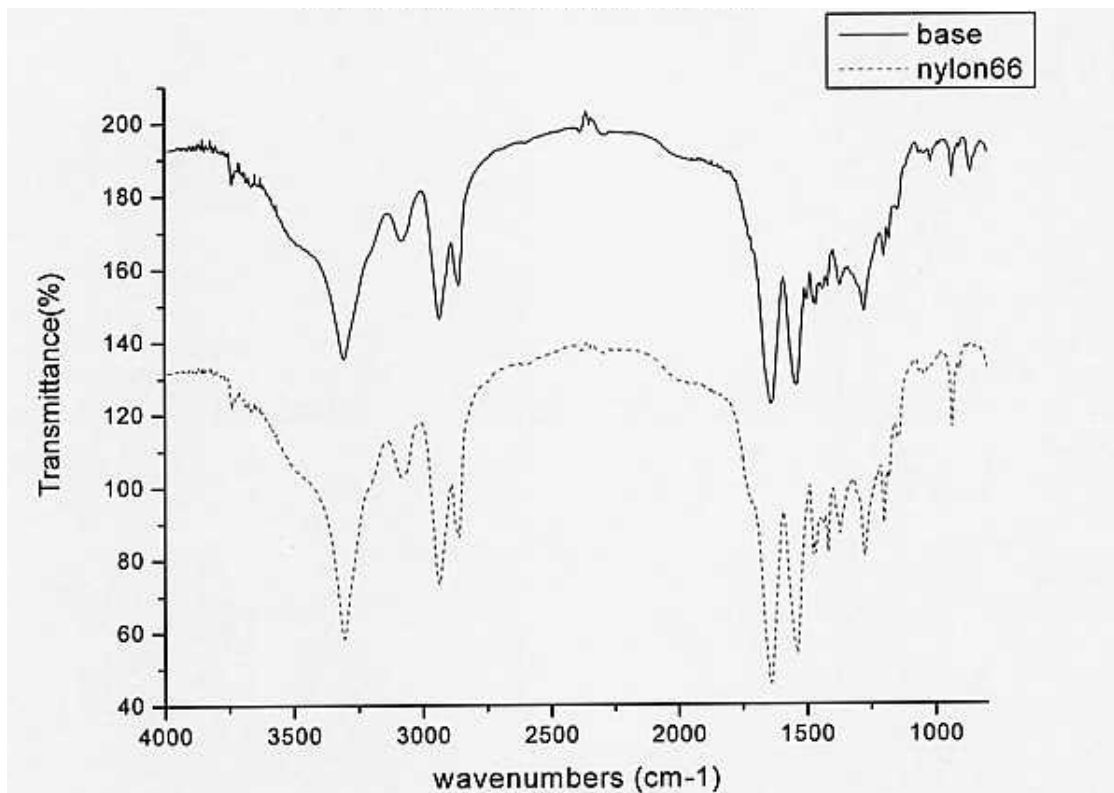


圖 4-1-4 Nylon66 與對抗品之 IR 圖

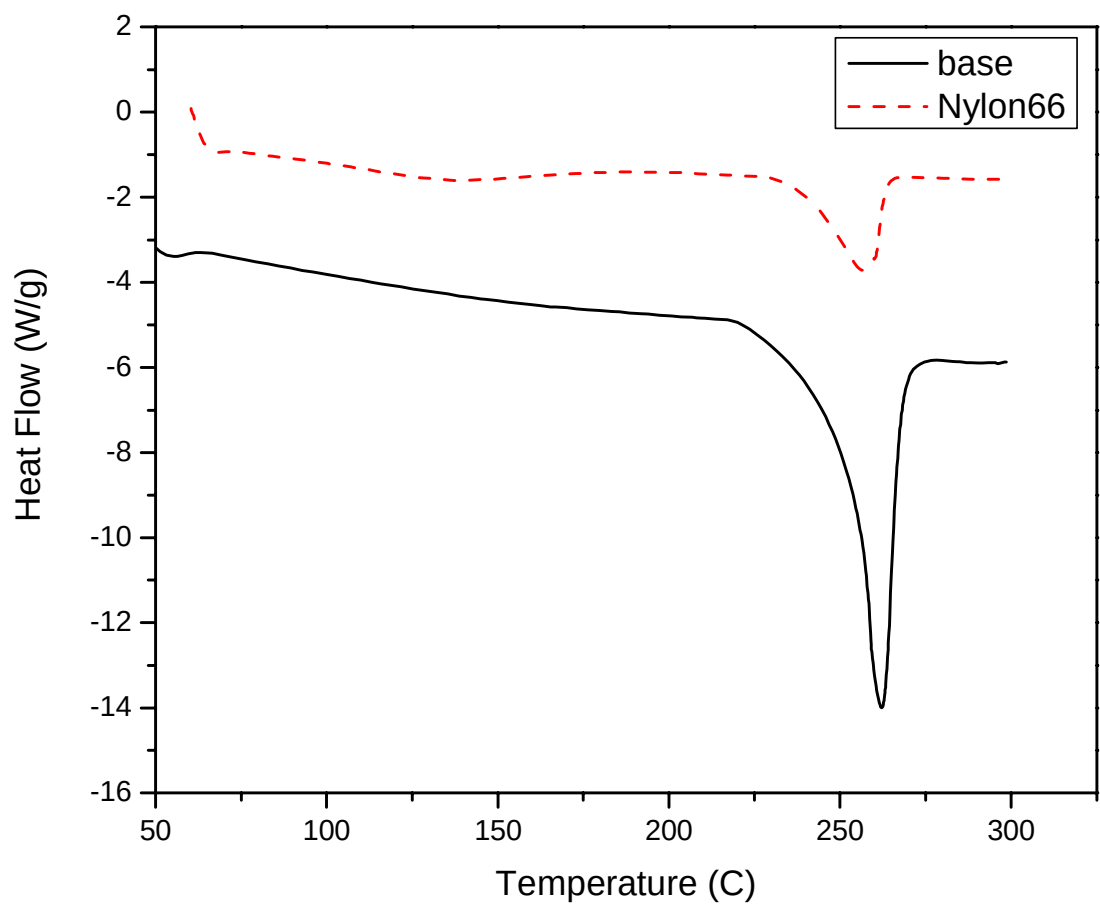


圖 4-1-5 Nylon66 與對抗品之 DSC 圖

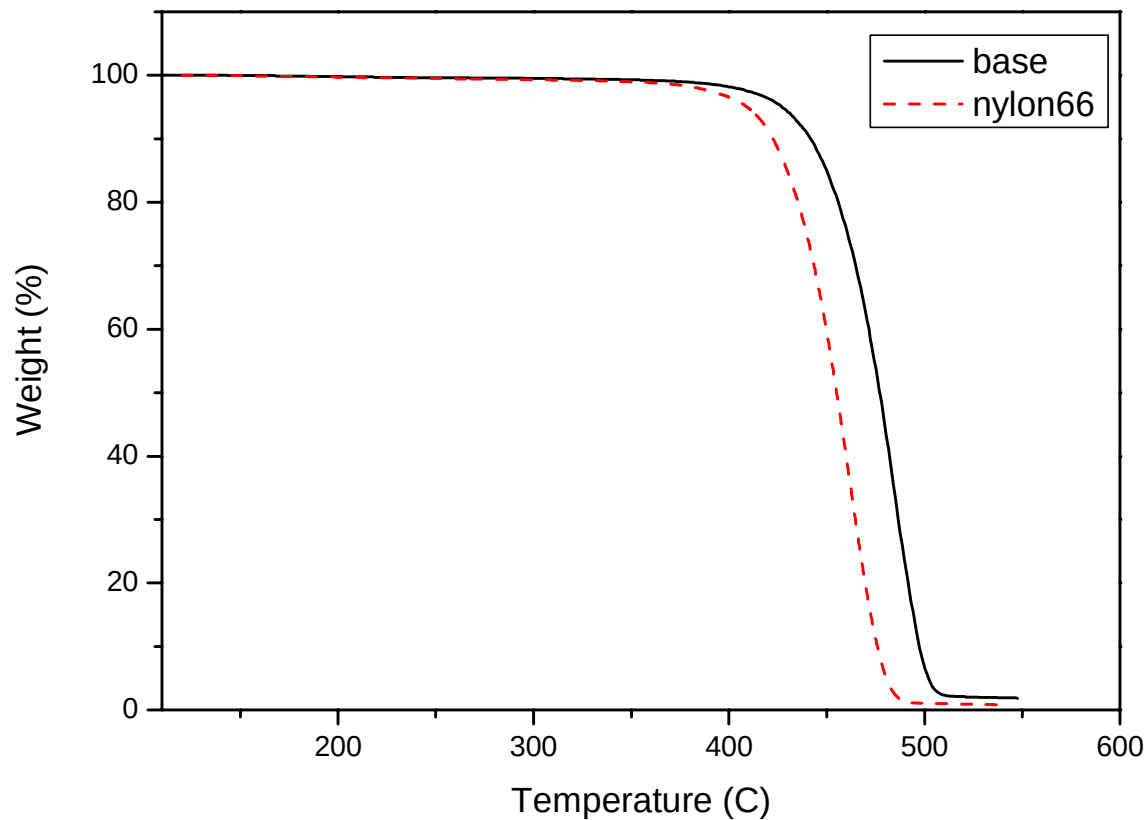


圖 4-1-6 Nylon66 與對抗品之 TGA 圖

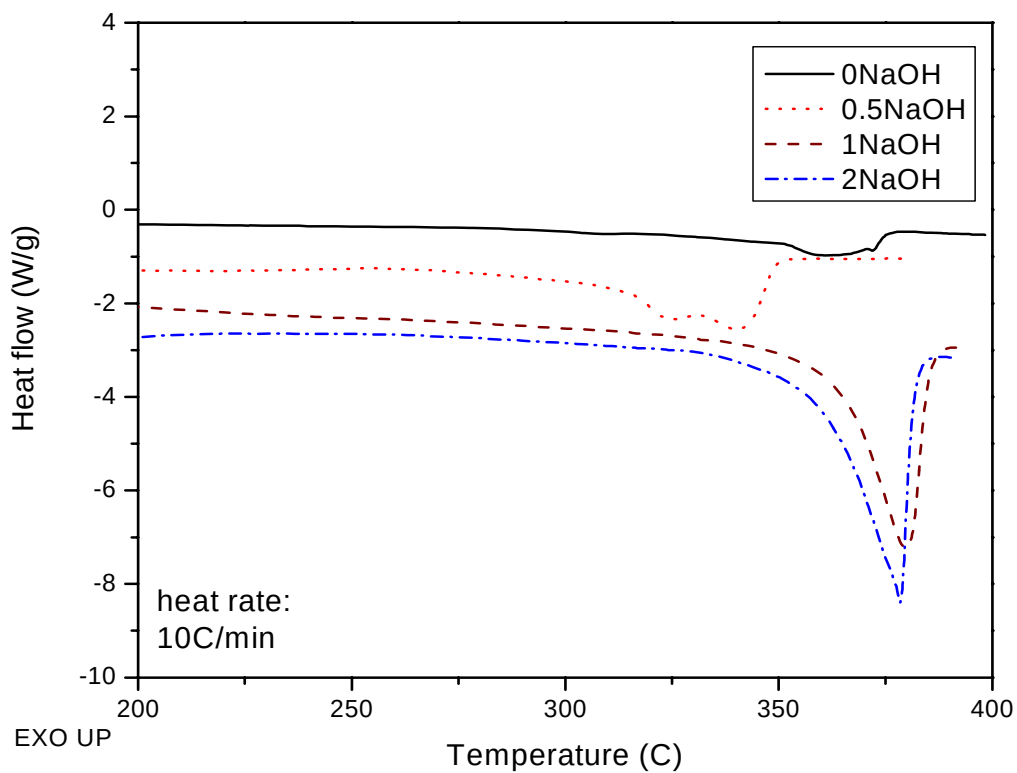


圖 4-2-1 添加 NaOH 影響之 DSC 圖

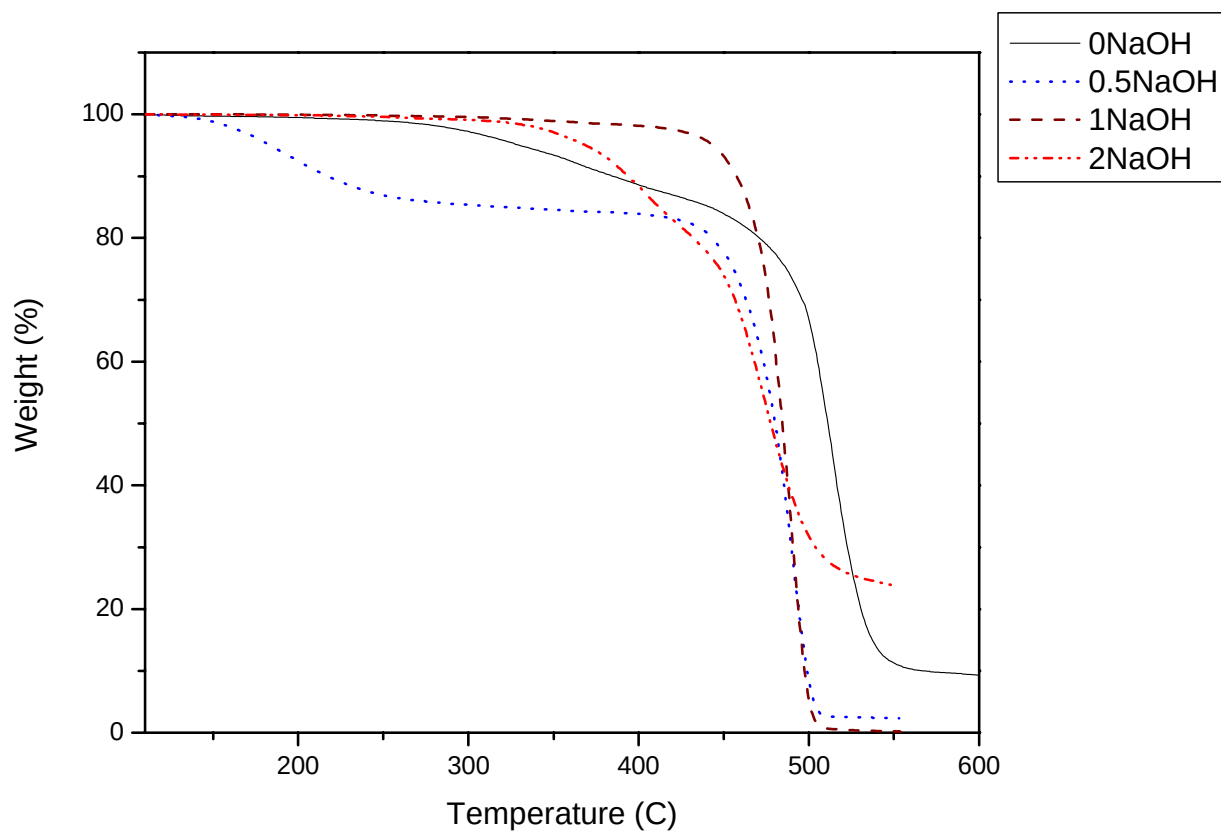


圖 4-2-2 添加 NaOH 影響之 TGA 圖

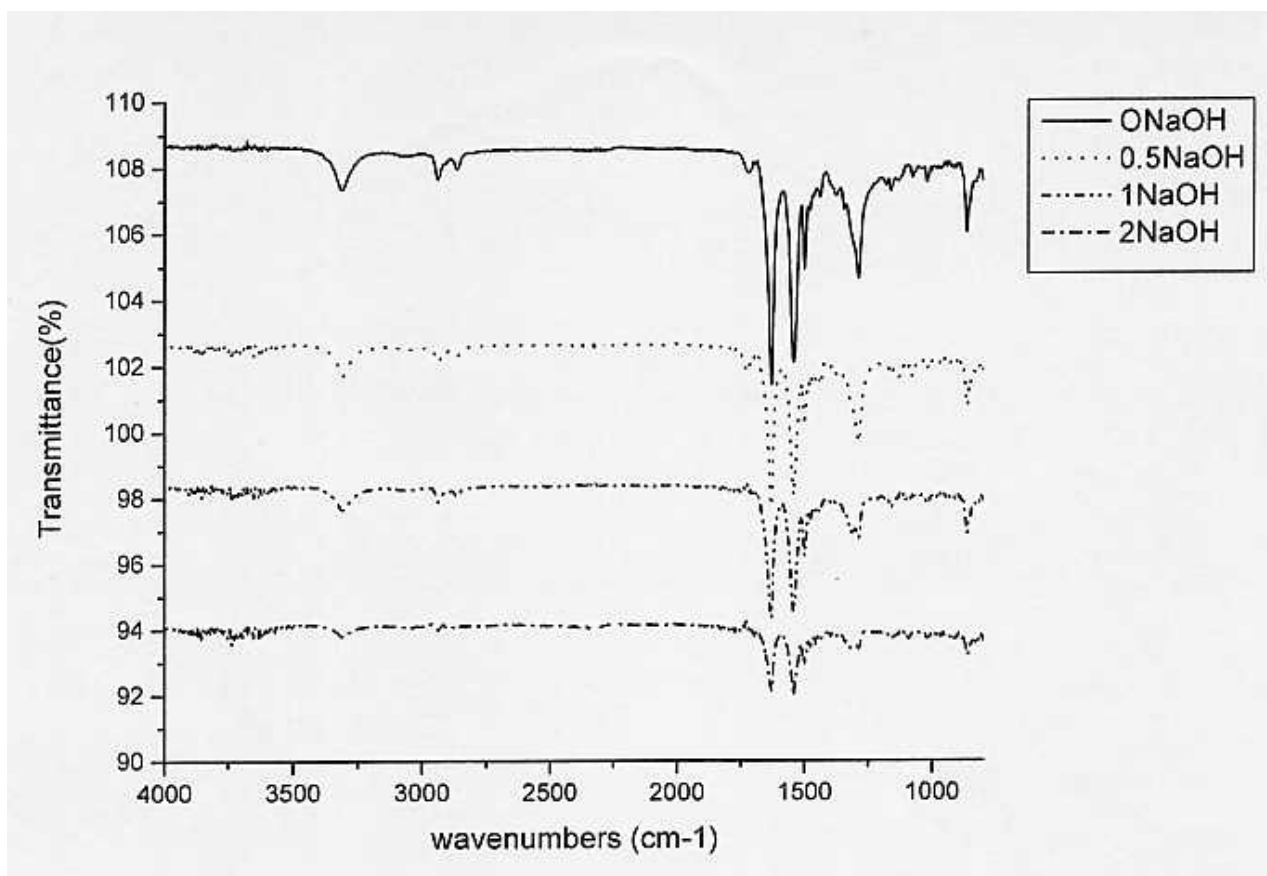


圖 4-2-3 添加 NaOH 影響之 IR 圖

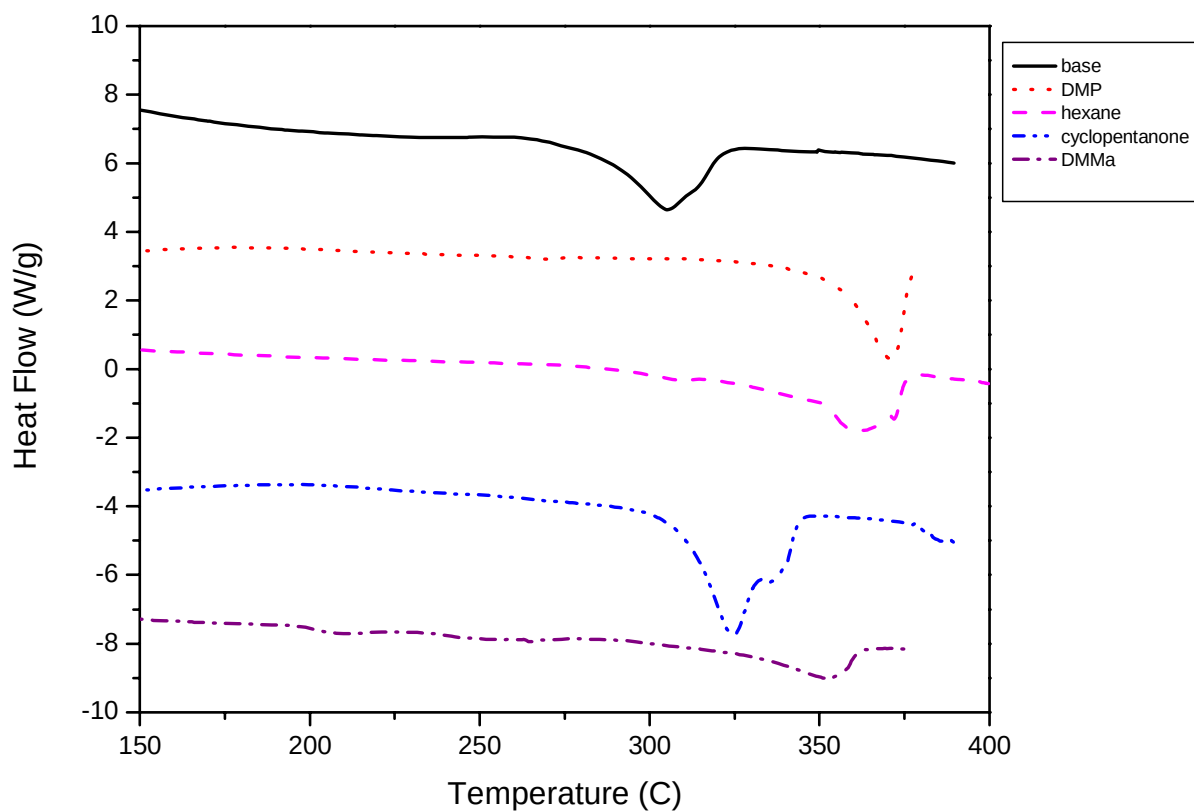


圖 4-3-1 不同溶劑對合成影響之 DSC 圖

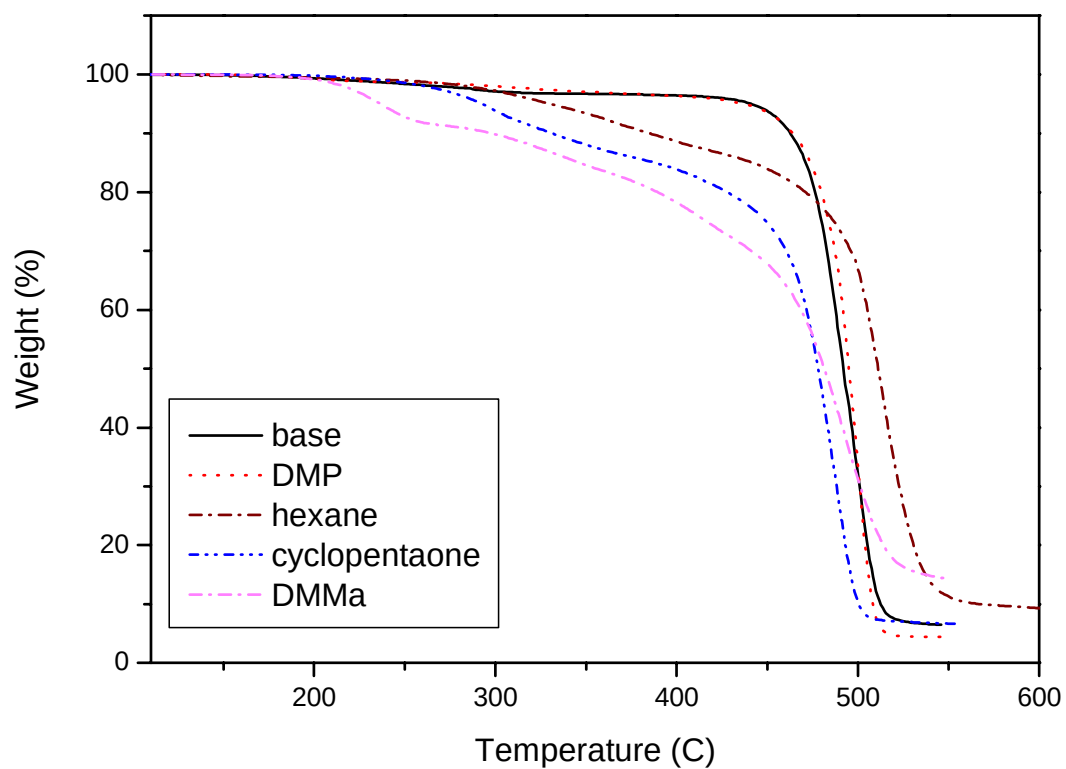


圖 4-3-2 不同溶劑對合成影響之 TGA 圖

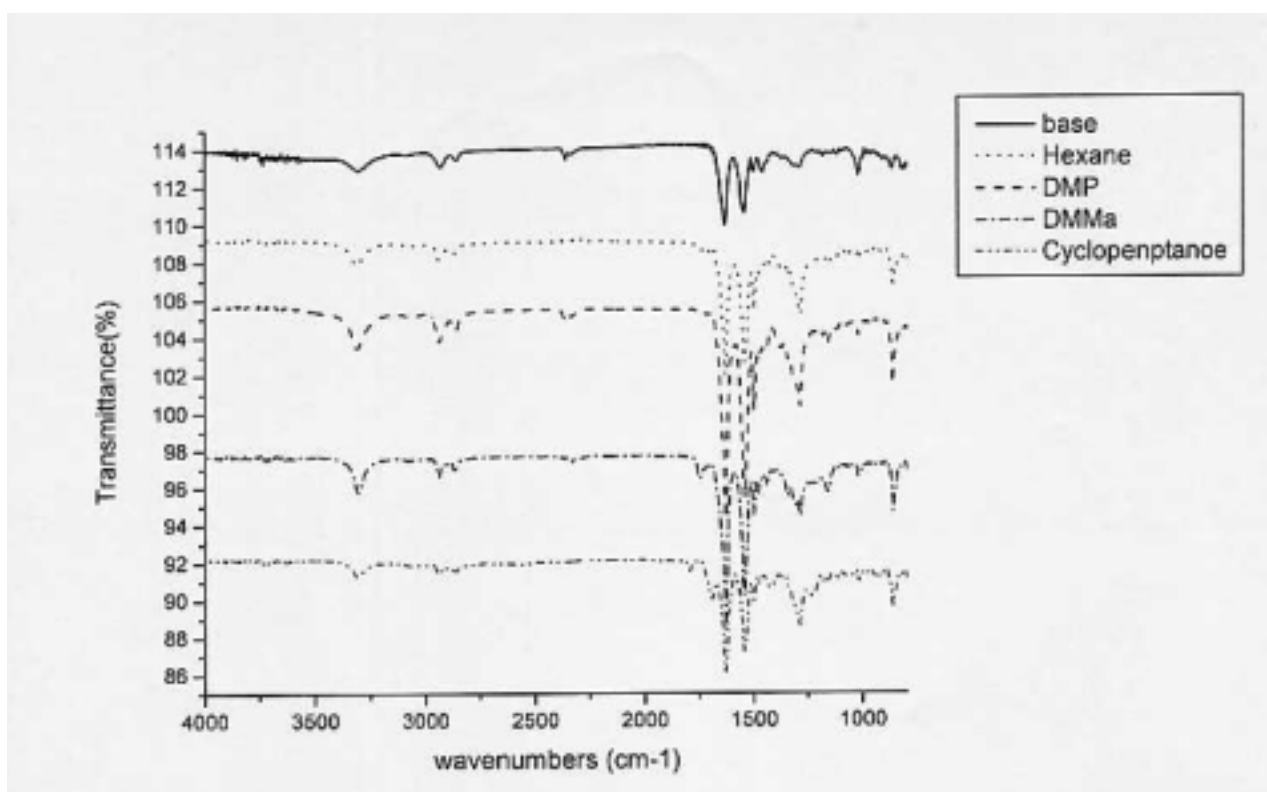


圖 4-3-3 不同溶劑對合成影響之 IR 圖

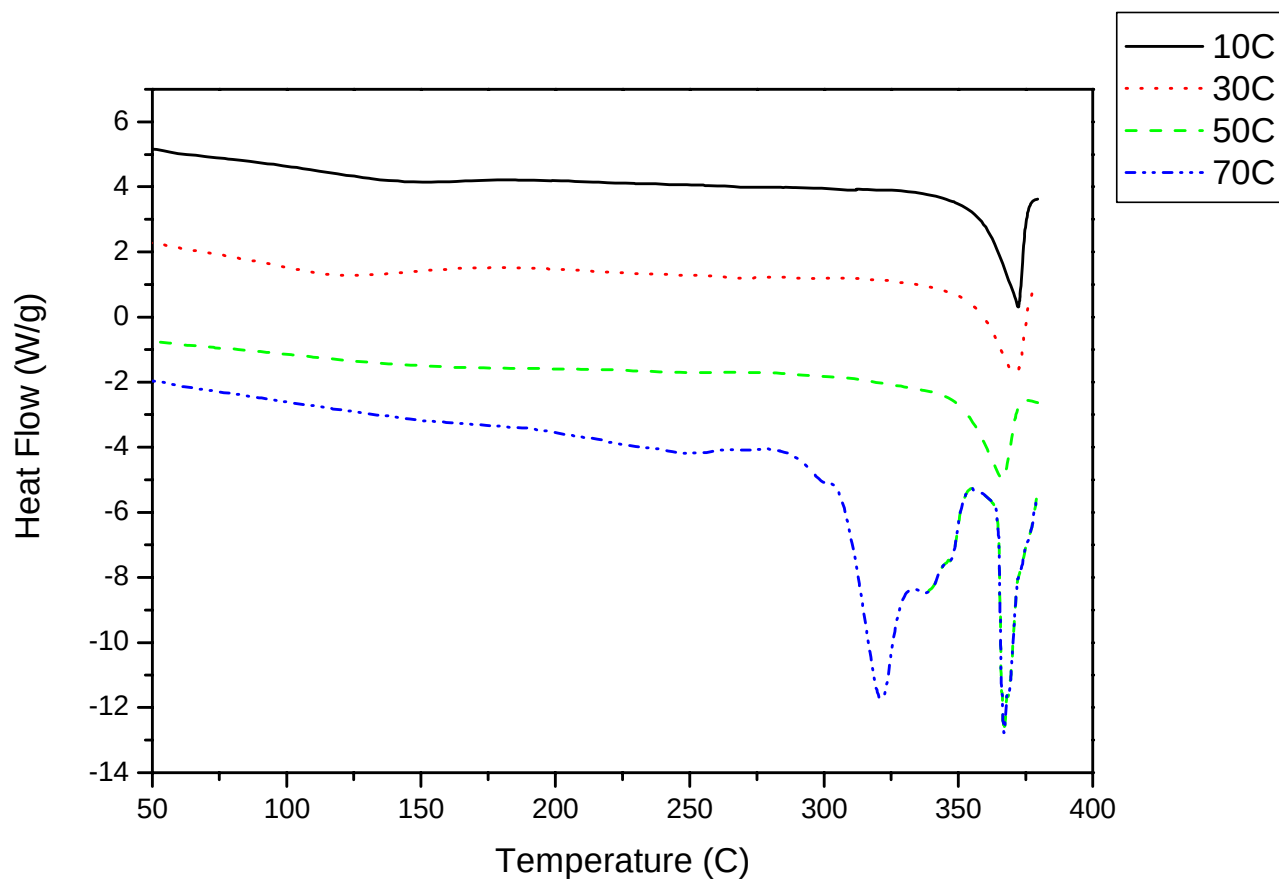


圖 4-4-1 溫度對合成影響 DSC 圖

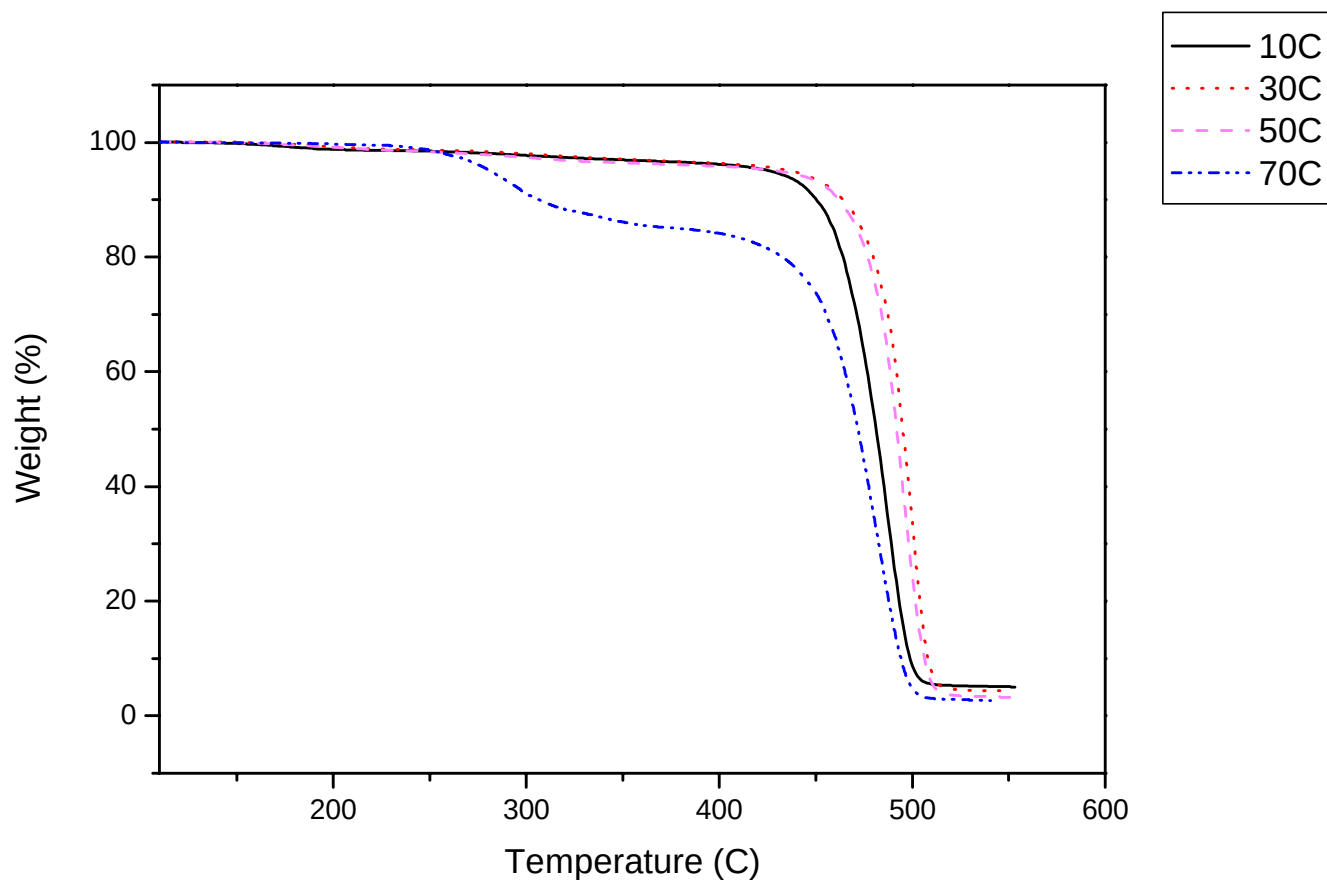


圖 4-4-2 溫度對合成影響 TGA 圖

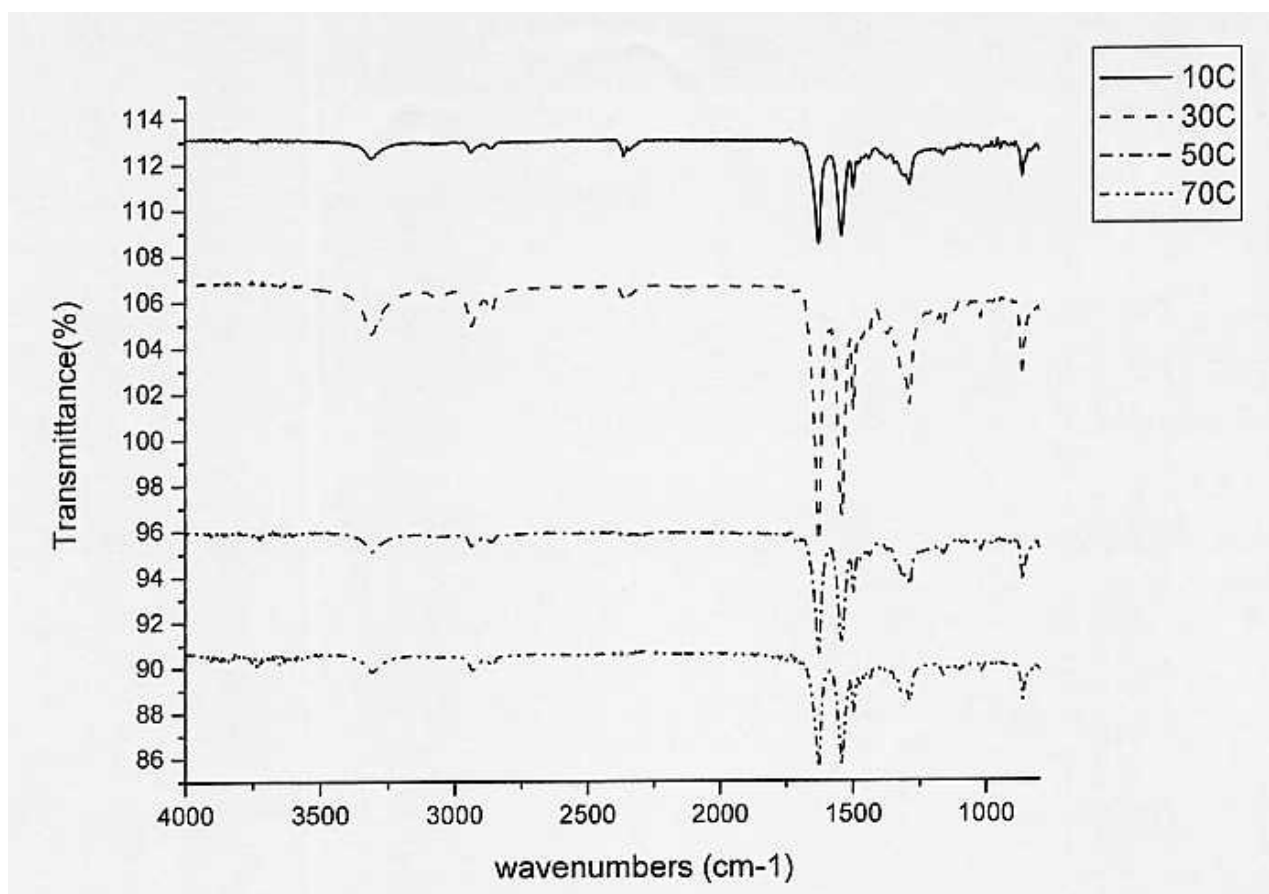


圖 4-4-3 溫度對合成影響之 IR 圖

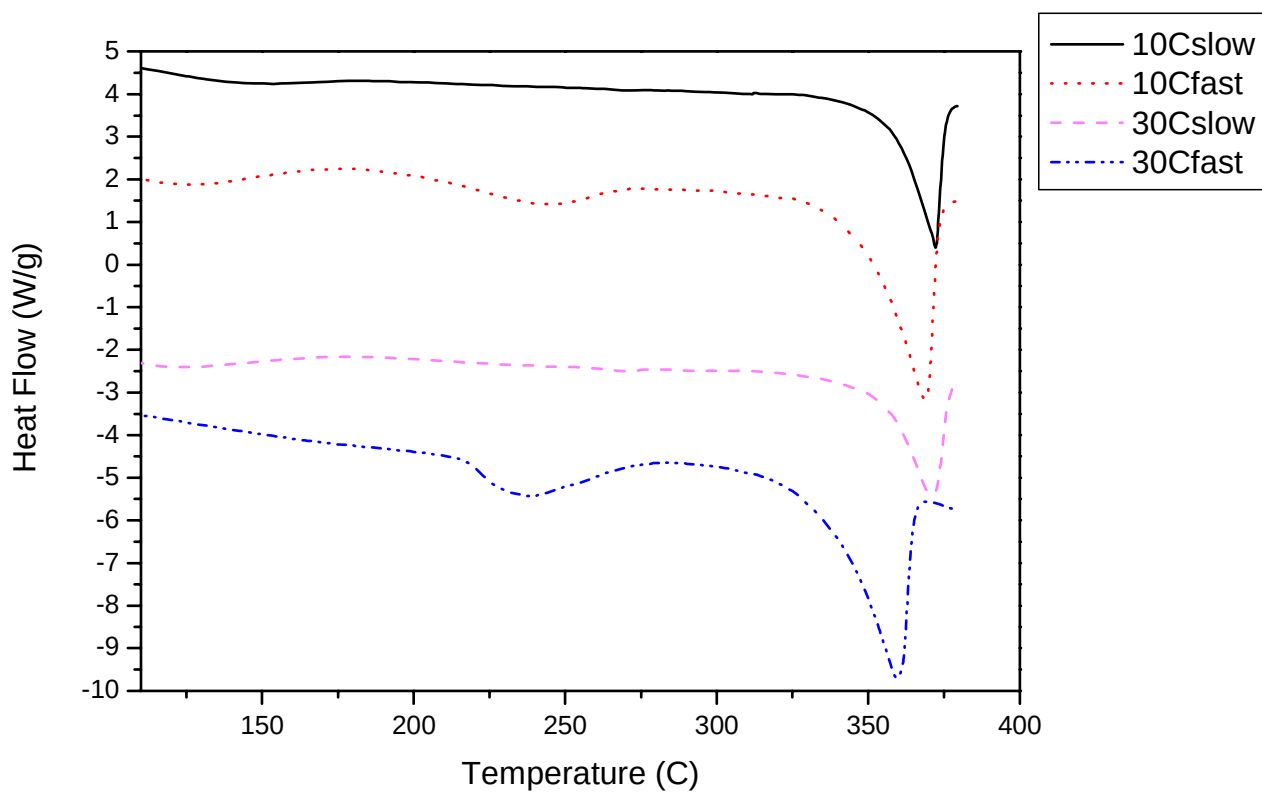


圖 4-5-1 反應攪拌速率影響之 DSC 圖

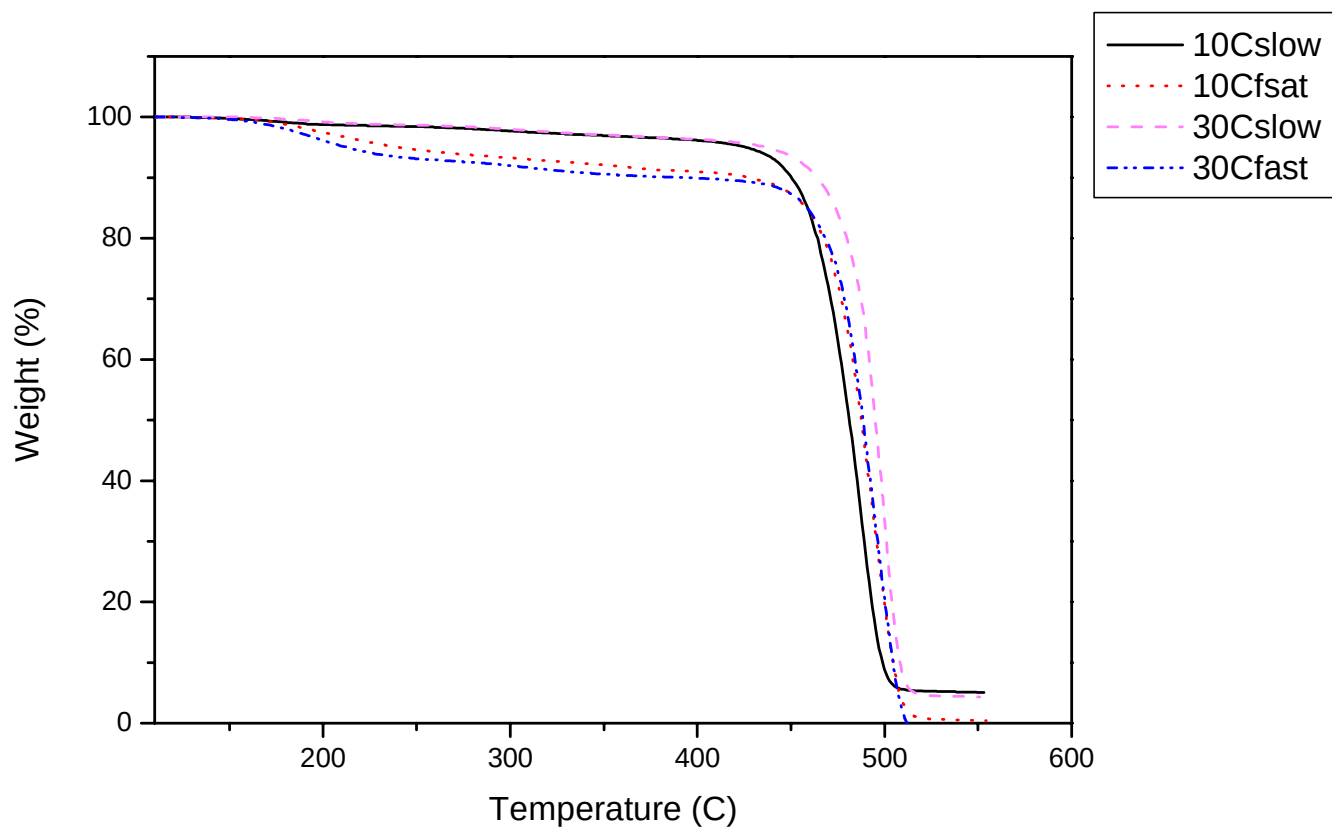


圖 4-5-2 反應攪拌速率影響之 TGA 圖

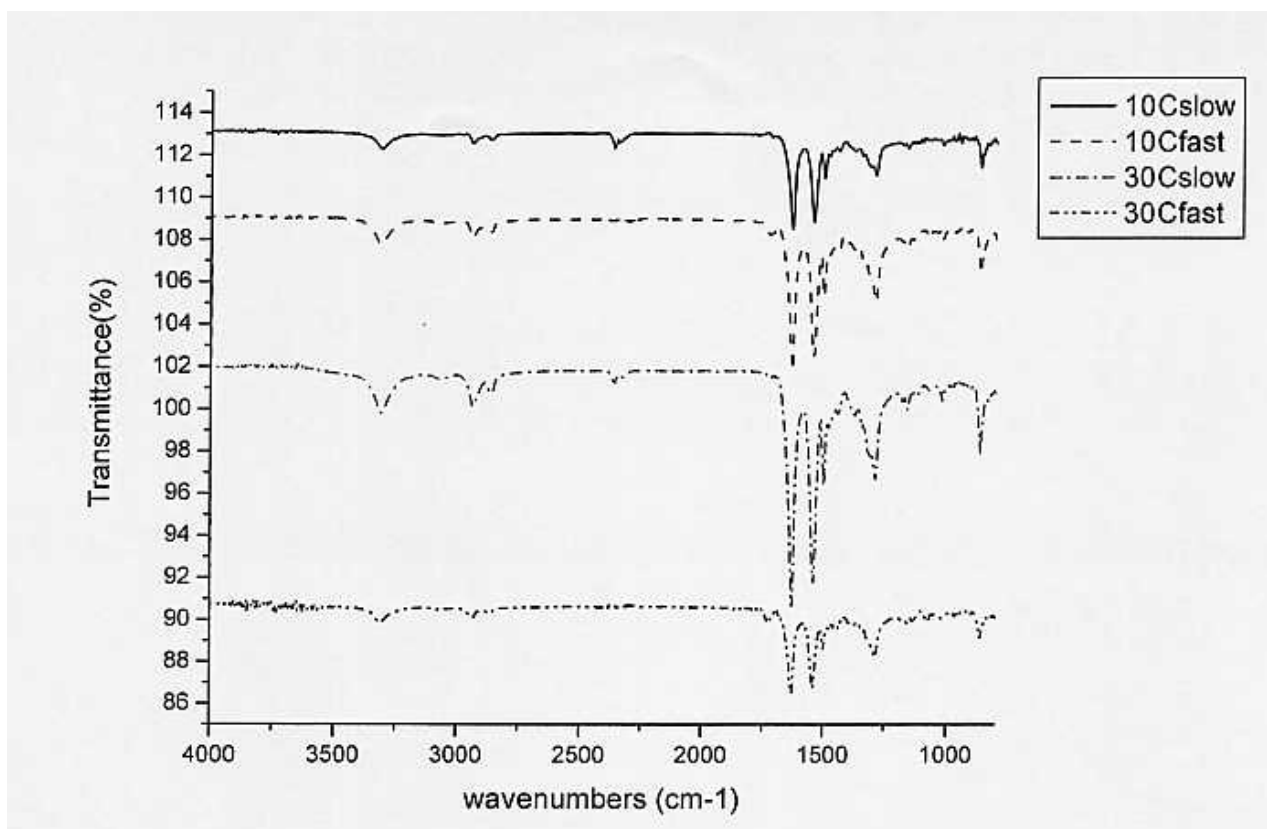


圖 4-5-3 反應攪拌速率影響之 IR 圖

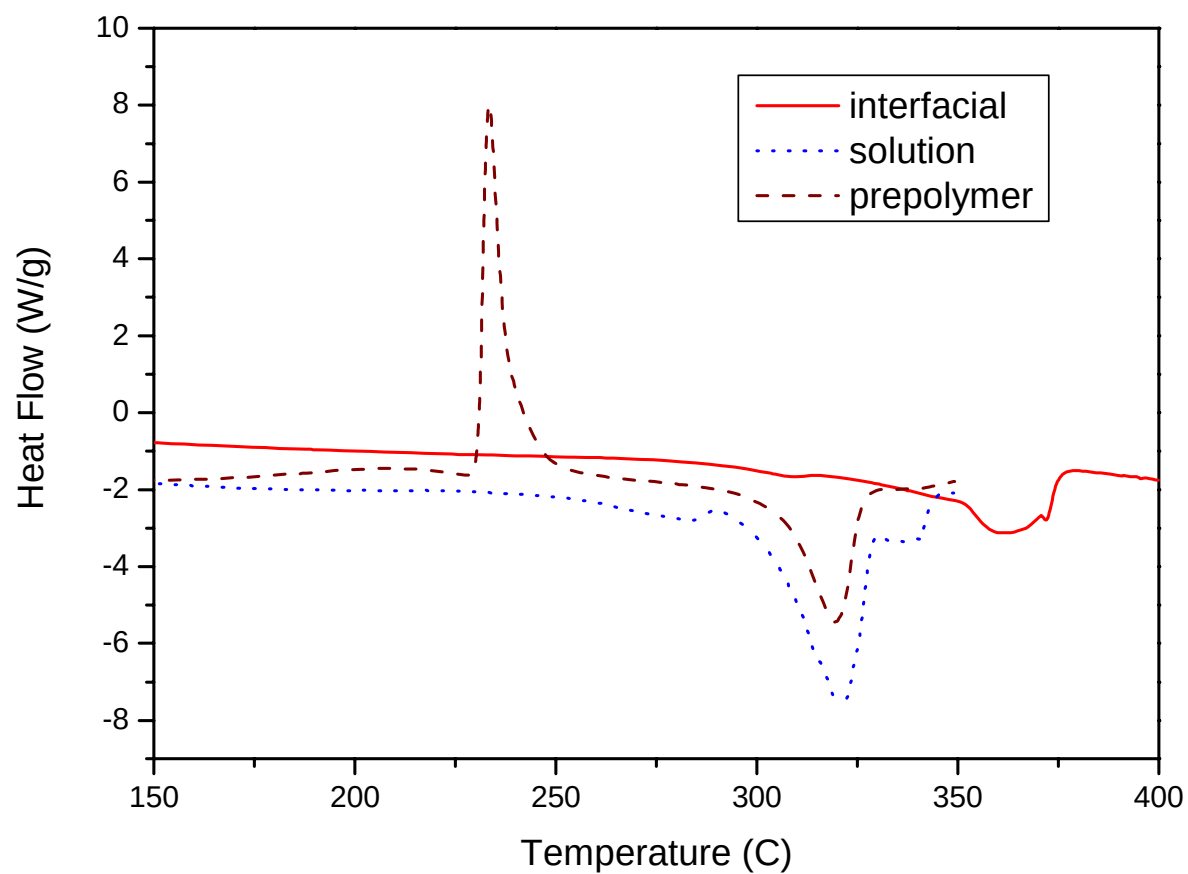


圖 4-6-1 反應方式不同 DSC 圖

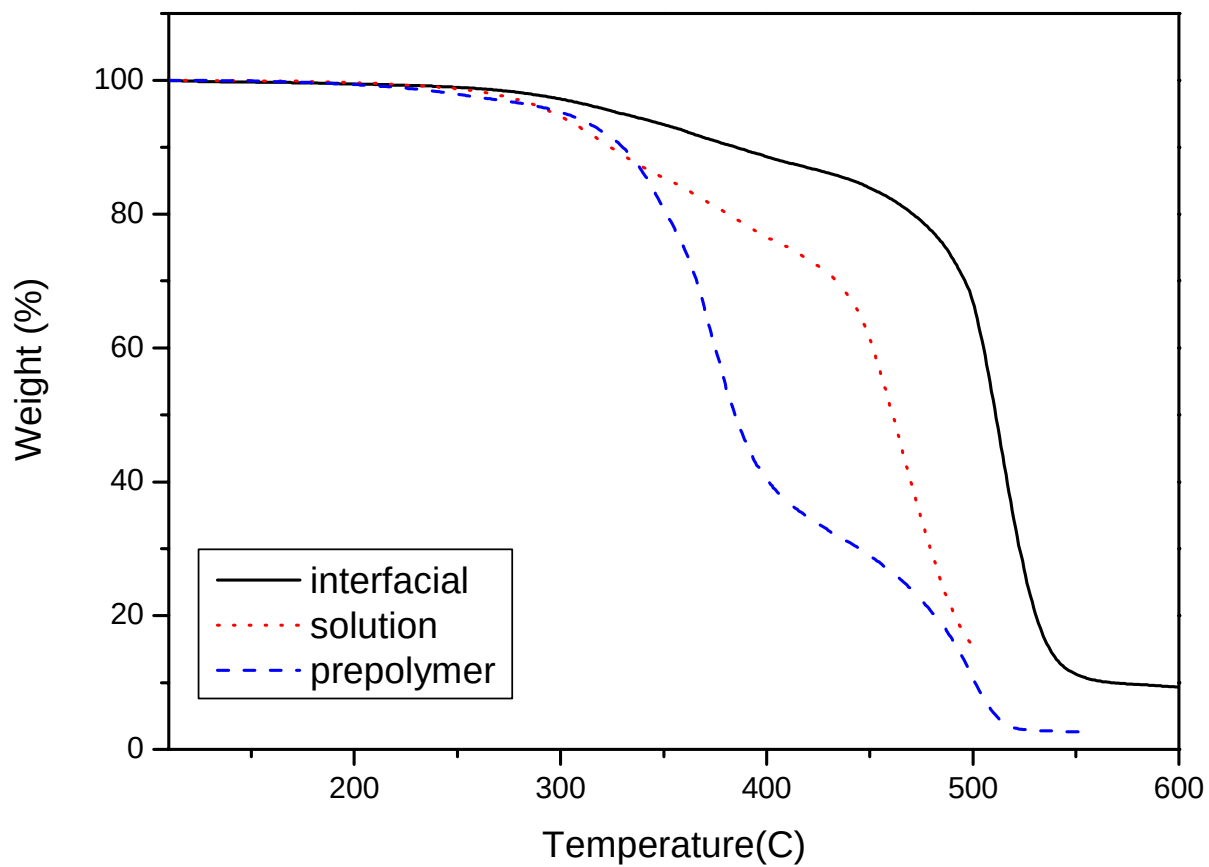


圖 4-6-2 反應方式不同 TGA 圖

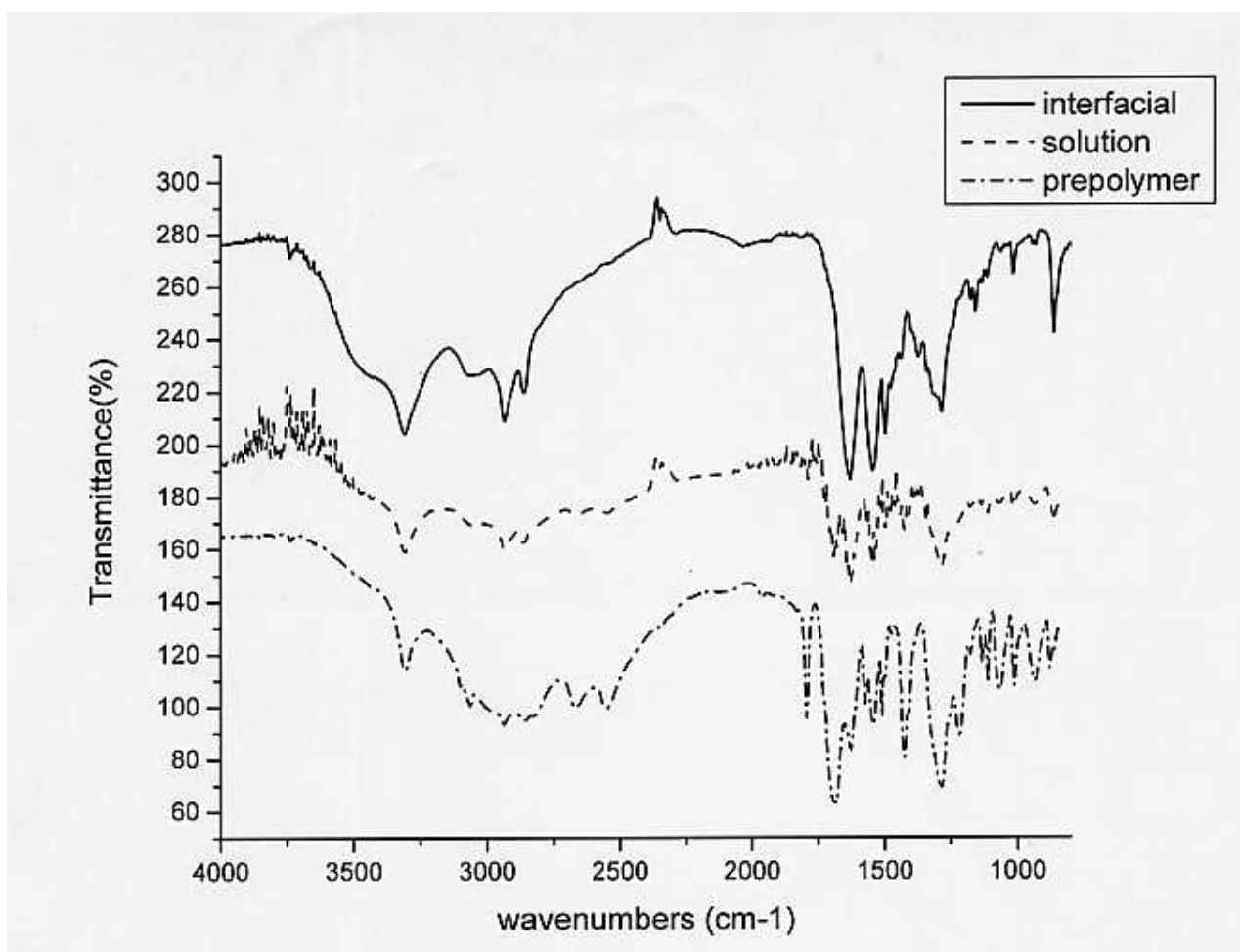


圖 4-6-3 反應方式不同之 IR 圖

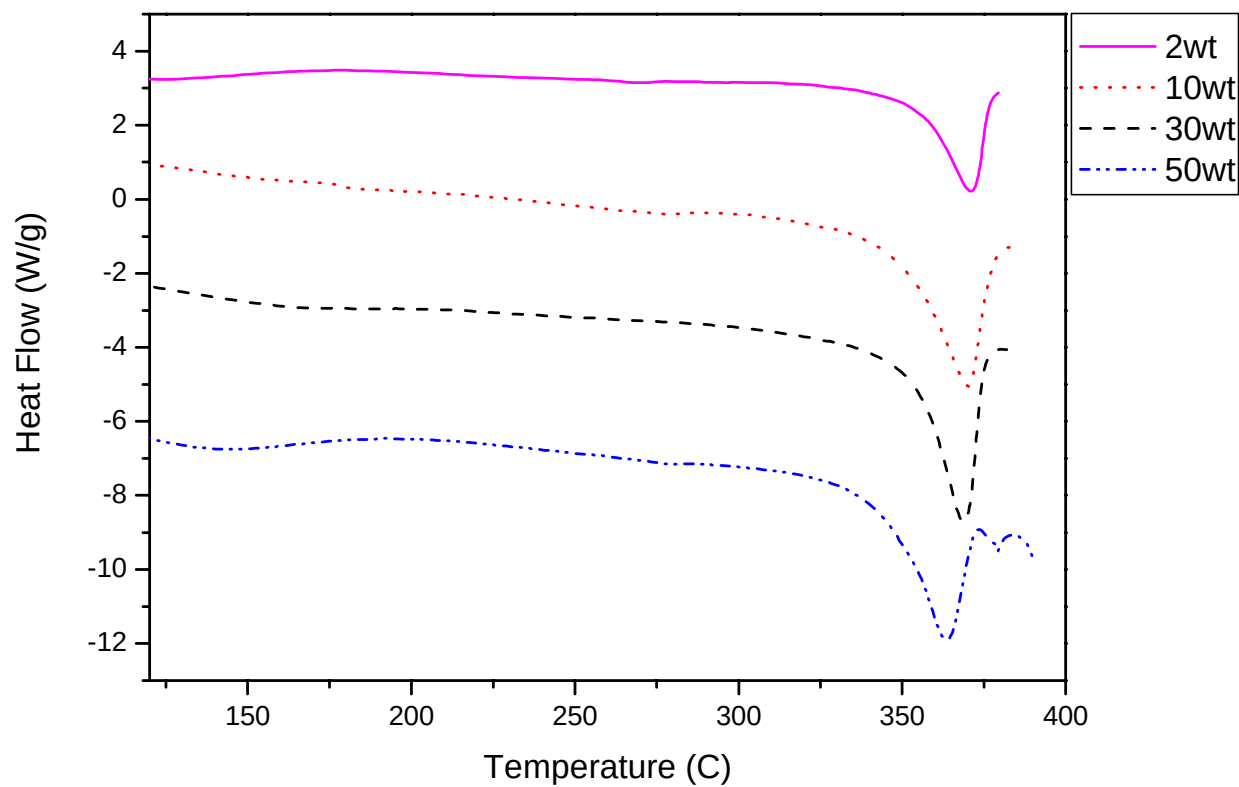


圖 4-7-1 不同 HDA 濃度影響之 DSC 圖

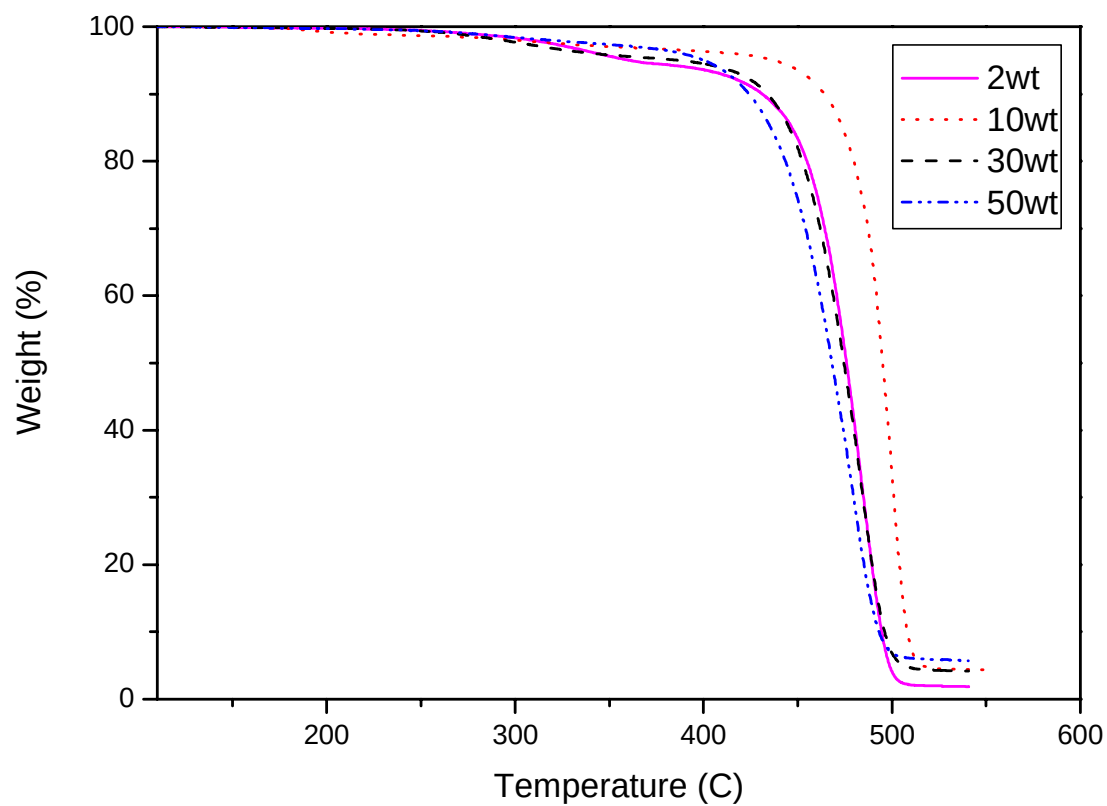


圖 4-7-2 不同 HDA 濃度影響之 TGA 圖

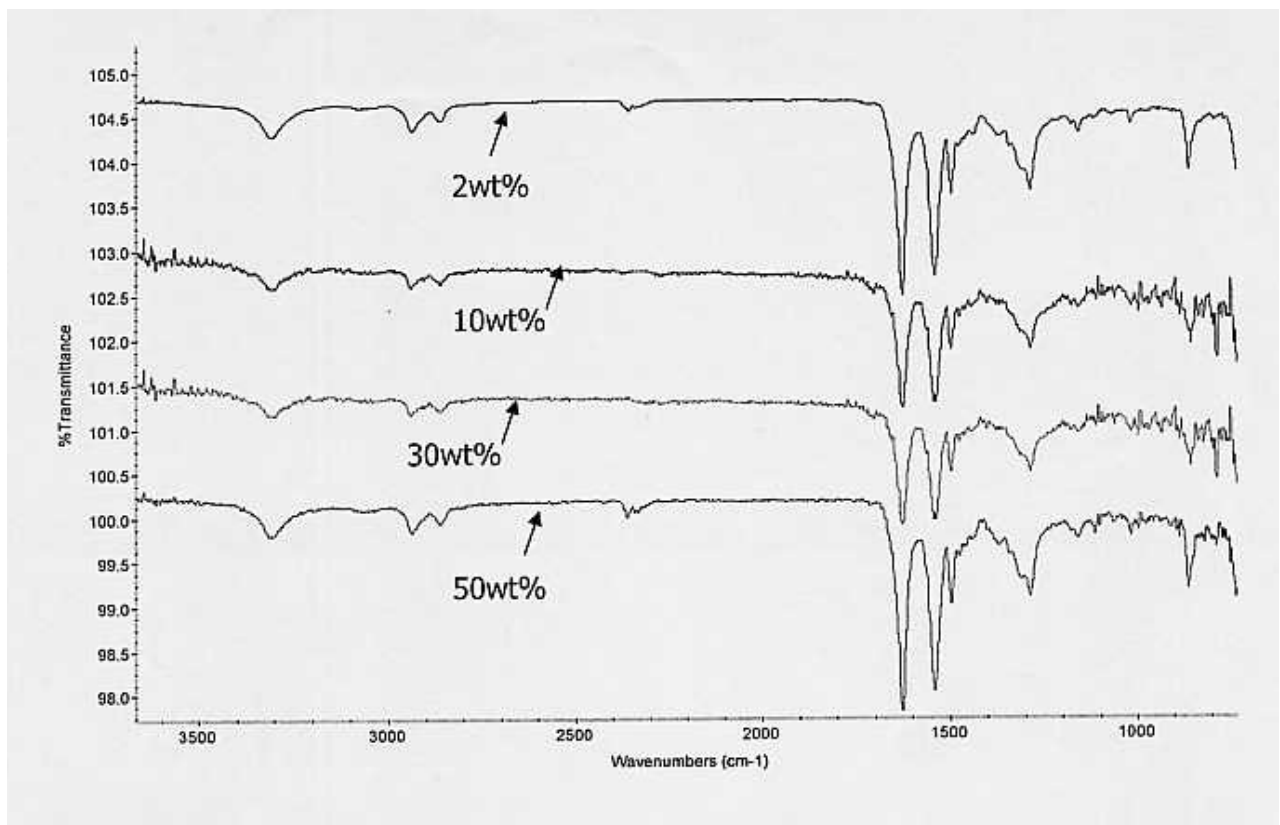


圖 4-7-3 不同 HDA 濃度影響之 IR 圖

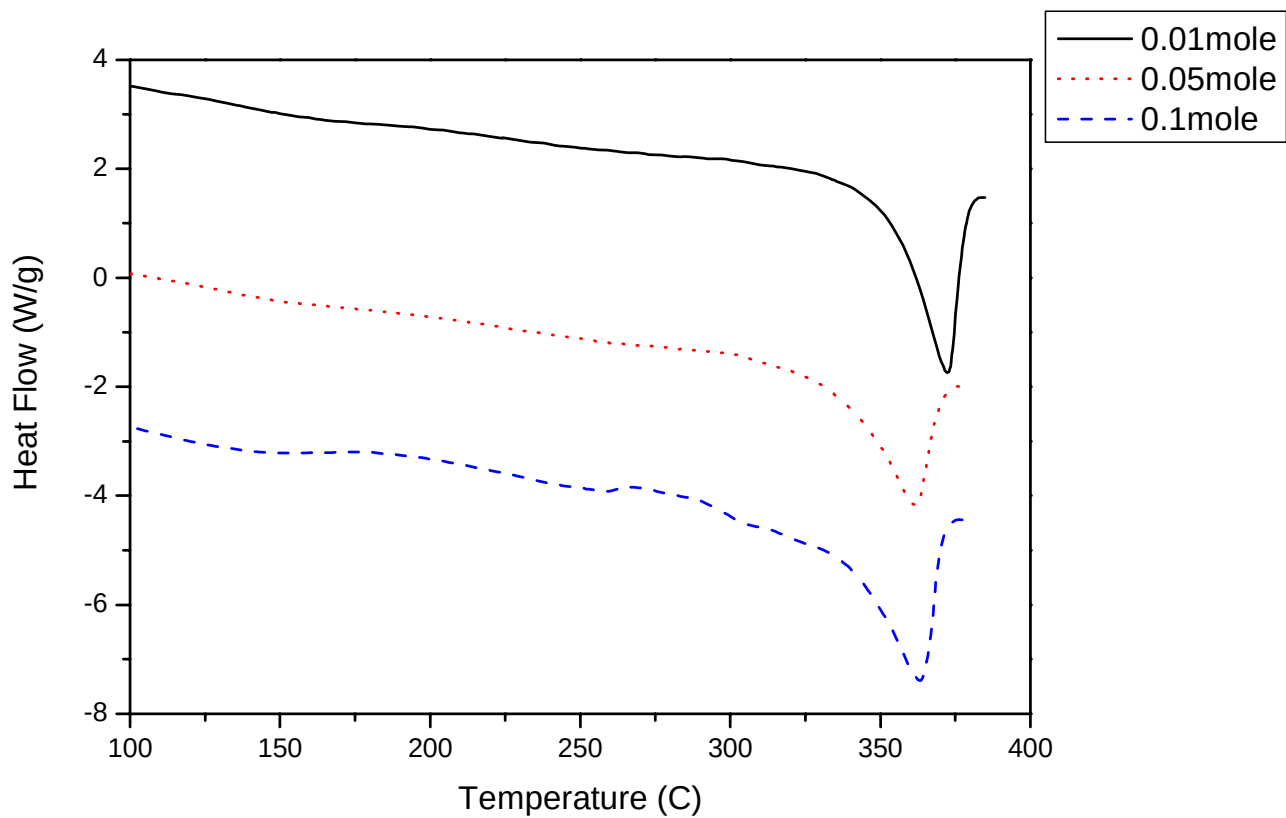


圖 4-8-1 反應濃度不同對反應影響之 DSC 圖

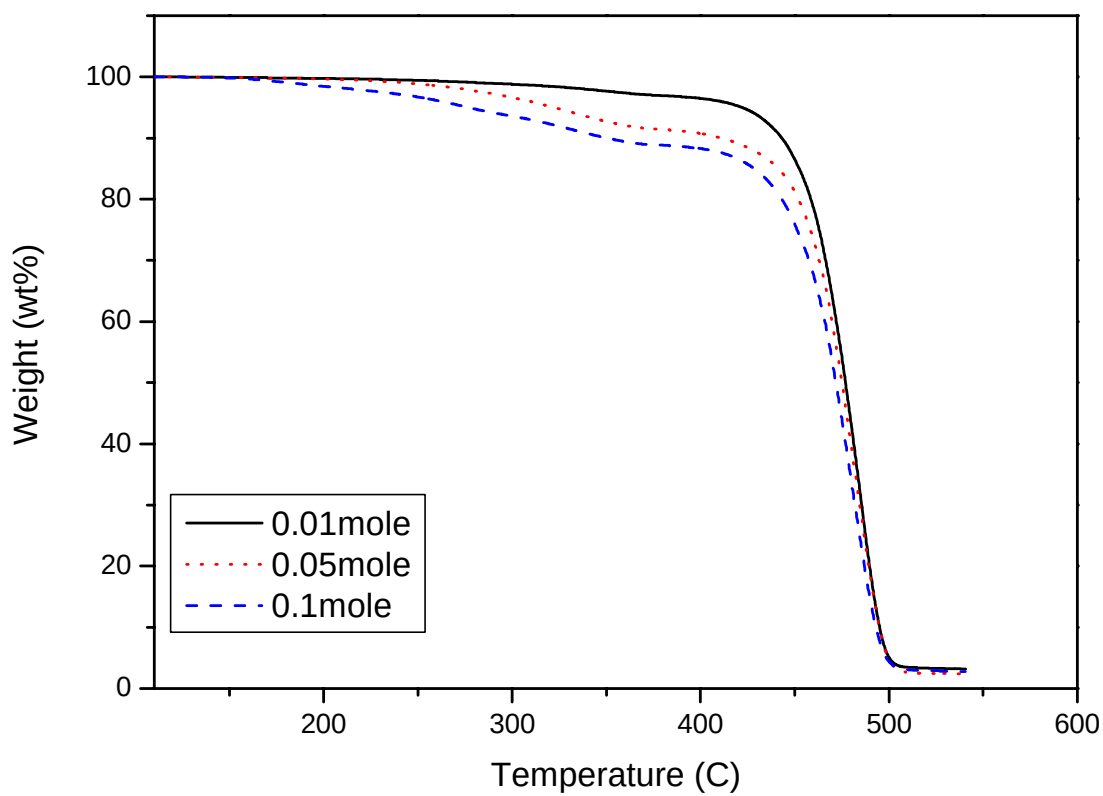


圖 4-8-2 反應濃度不同對反應影響之 TGA 圖

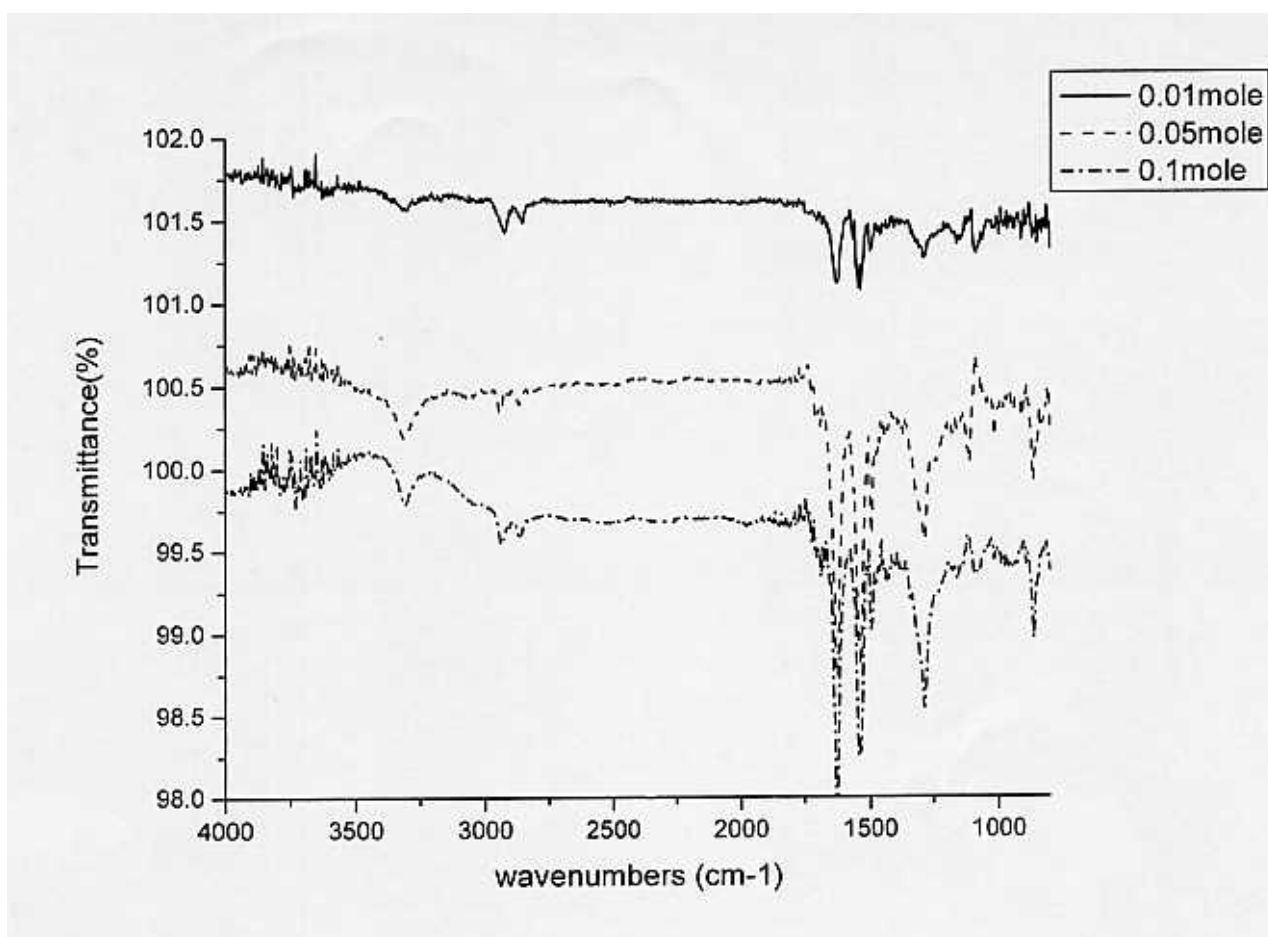


圖 4-8-3 反應濃度不同對反應影響之 IR 圖

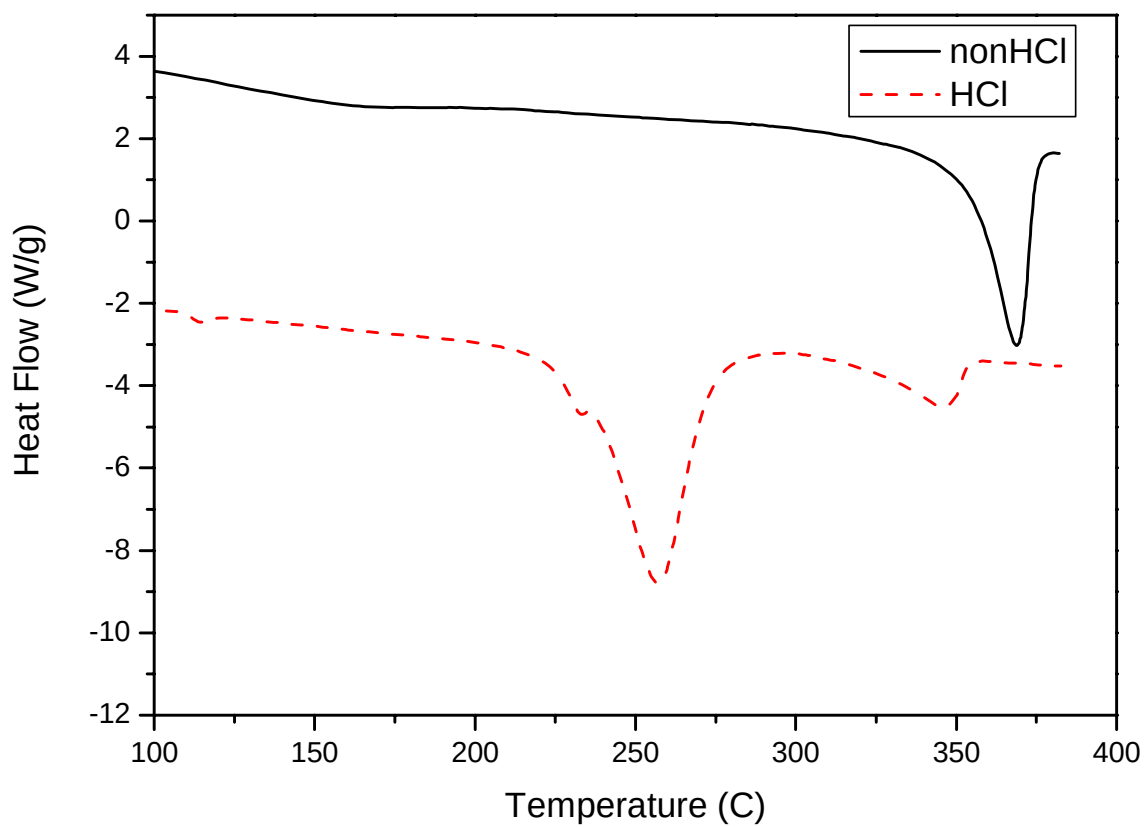


圖 4-9-1 HCl 酸化對產物影響之 DSC 圖

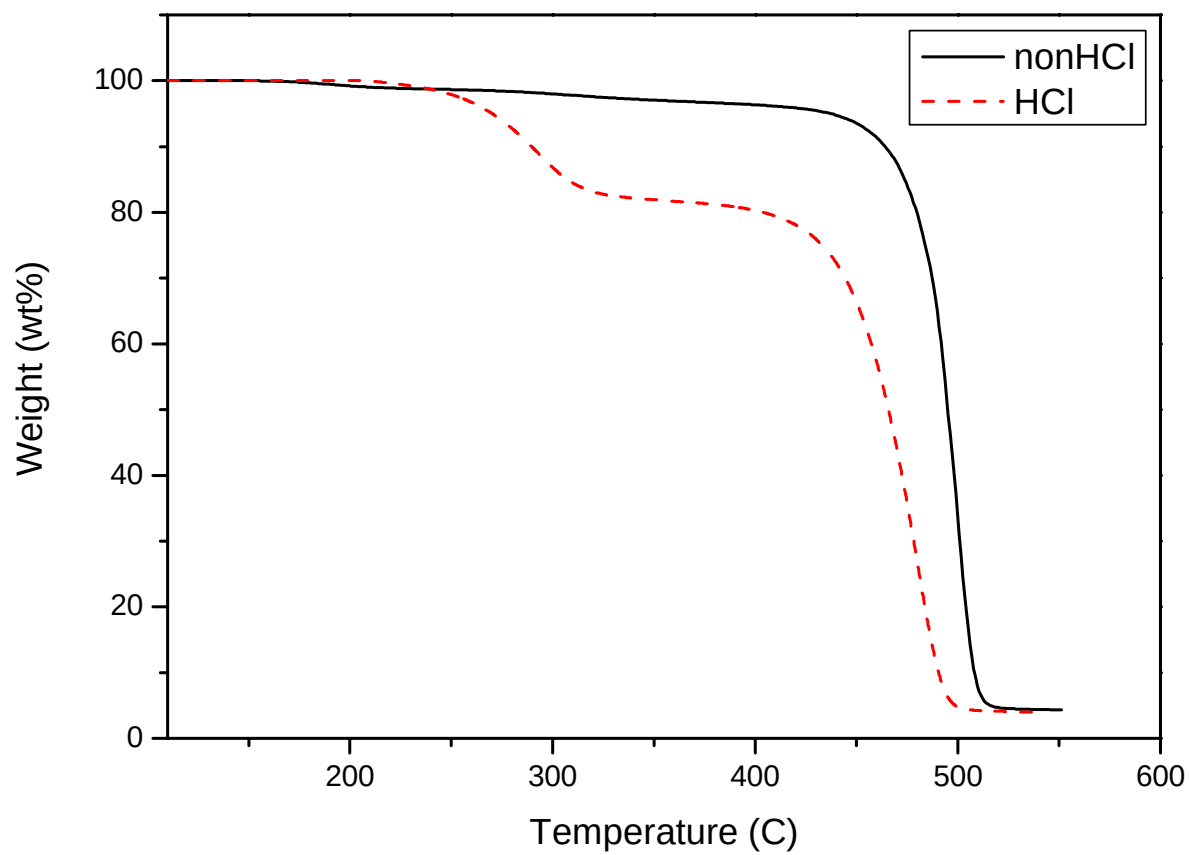


圖 4-9-2 HCl 酸化對產物影響之 TGA 圖

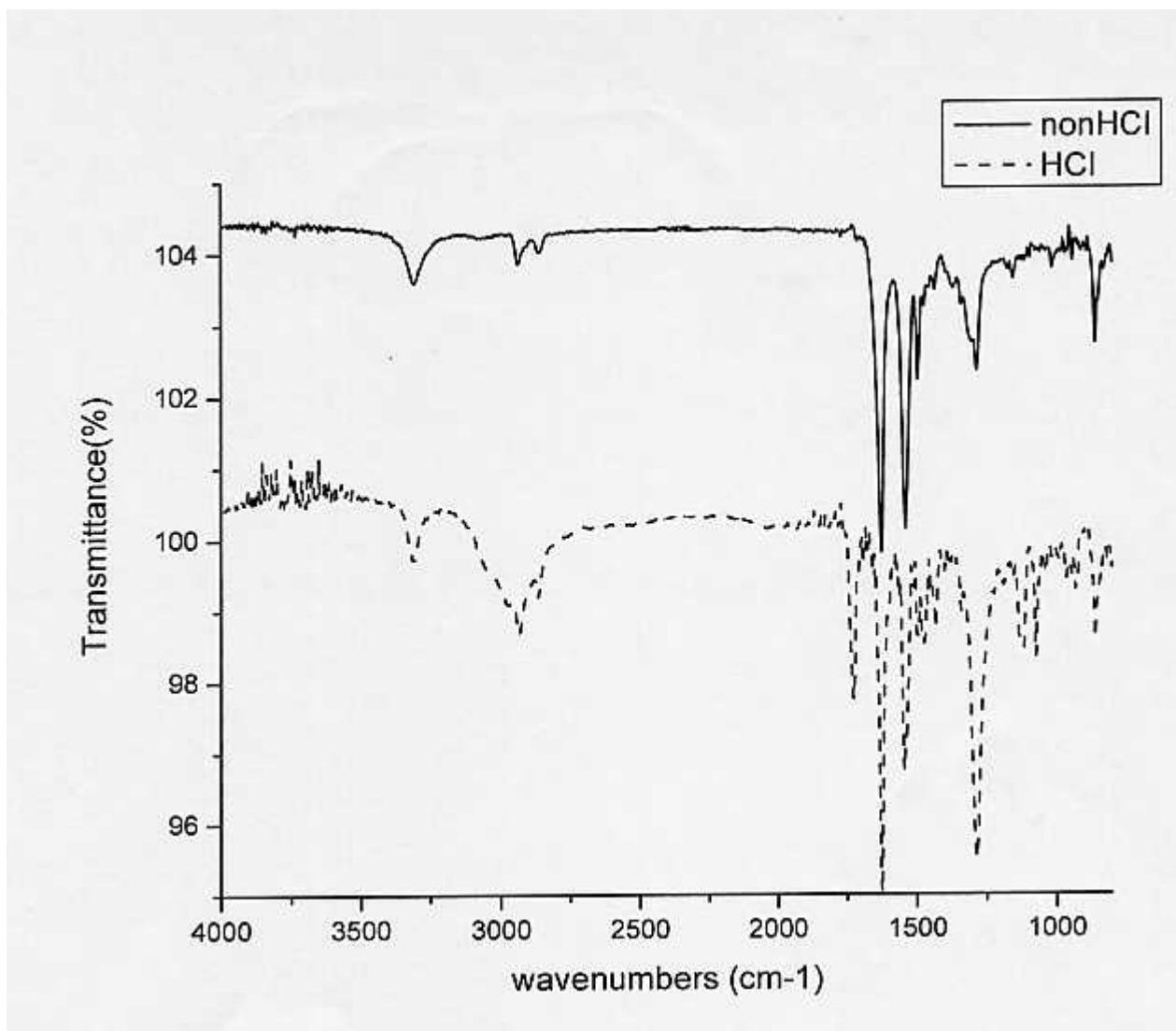


圖 4-9-3 HCl 酸化對產物影響之 IR 圖