

以化學合成法製備聚醯胺 6 熱感切片之研究

A Study on the Fabrication of Warming Polyamide 6 Chips by Using Chemical Synthesis Method

蔡瑞文¹, 秦治平¹, 黃富亮², 劉仁湧², 張景棠², 鄭國彬^{1,2}
Ruei-Wen Tsai¹, Chih-Ping Chin¹, Fu-Liang Huang², Jen-Yung Liu², Jing-Tang Chang², Kou-Bin Cheng^{1,2}

¹逢甲大學纖維與複合材料學系

²逢甲大學紡織與材料工業研究中心

¹Department of Fiber and Composite Materials, Feng Chia University

²Textile and Material Industry Research Institute, Feng Chia University

鄭國彬:kbcheng@fcu.edu.tw

摘要

本研究主要分為兩個部分：第一部分係探討將經濕式研磨後之熱感粉體與陰離子型分散劑焦磷酸鈉(sodium pyrophosphate, SPP)添加於水性溶液中，並進行其之分散性分析；第二部分為以化學合成法(chemical synthesis method)係在原位聚合法(*in-situ* polymerization)合成 PA6(Polyamide 6, Nylon 6)過程中添加具有蓄熱保溫能力之熱感粉體，經過開環反應、聚合反應、冷卻、破碎、純化、乾燥之程序製得聚醯胺 6 熱感切片之試樣，最後再對其相對黏度及遠紅外線放射係數進行測試，用以評估熱感粉體的添加量對其材料性能的影響。實驗結果發現，熱感懸浮液添加焦磷酸鈉後其平均粒徑 D50 為 444.22nm，表面電位於 pH 值 11.79 時有最佳值-48.52mV，且熱感懸浮液於第三天時才有沉降現象；聚醯胺 6 熱感切片之相對黏度可達 2.292，遠紅外線放射係數可達 0.926。

關鍵字：熱感、懸浮液、聚醯胺 6、化學合成法、原位聚合法

Abstract

This study is divided into two parts. The first part was fabrication of warming additive slurry. The slurry is made by adding warming powders and sodium pyrophosphate in deionized water (DI Water) solvent, then ball milled. The effects of sodium pyrophosphate on the average particle size and zeta potential of the warming powders was discussed. The second part was fabrication of polyamide 6 warming chips by using *in-situ* polymerization of ϵ -caprolactam (CPL). After open-ring reaction, polymerization, then cooled, the composite was produced. The composite was crushed, purified and dried as the chip form. The far infrared ray emission coefficient of composites was measured to determine the heat preservation ability. The best performance of warming slurry suspension for added sodium pyrophosphate for dispersant, it has the best average particle size D50 is 444.22nm at pH value is 11.79 with -48.52mV zeta potential. The suspension could be conserved more than three days. The synthesized warm-retention polyamide 6 chips with such suspension exhibits a relative viscosity value is 2.690 which could be spun. The far infrared ray emission coefficient value of obtained composite is 0.926.

Keyword: Warming, Slurry, Polyamide 6, Chemical Synthesis Method, In-Situ Polymerization

前言

隨著人類社會文明高度發展，大量的消耗全球的自然資源，同時也對環境生態造成了很大的衝擊[1]，故蓄熱保溫型紡織纖維材料的開發是必需的，本研究也以聚醯胺 6 熱感切片之製備為主。目前，在市面上已有許多具有功能性的紡織品或相關產品在市場上販售，而這些功能性織物及面料的製造方法為物理法混煉法，此方式為將高分子聚合物母粒和功能性粉體均勻混合，接著進行抽絲、假撚、織造等工程，其缺點為在製程中，由於高分子聚合物母粒和粉體在混煉時容易混合不均，使粉體於纖維中分散不均，且經由多次熱處理，影響後段的加工製程，亦影響其織物成品的功能性，效益大大受到影響。

如圖 1 所示，化學合成法(chemical synthesis method)是一種以原位聚合法(*in-situ* polymerization)為基礎的製備奈米複合材料之方法。原位聚合法是先使奈米顆粒溶解到單體溶液中，並均勻地分散在單體溶液中，再引發單體聚合的方法，單體經過聚合後，使奈米材料在聚合物基材中實現均勻分散，形成奈米複合材料[2]。而本研究利用化學合成法製備聚醯胺 6 熱感切片，期望可以改善往昔傳統物理混煉法分散性不佳，亦可因為次微米級熱感粉體功能性提升，並能大幅改善經濟效益。



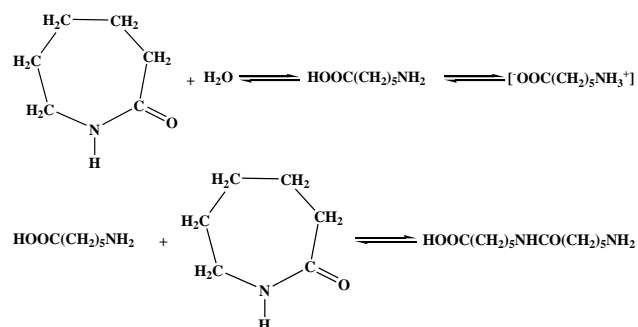
圖 1 化學合成法合成功能性切片製造流程圖

理論

聚醯胺 6 之聚合理論[3]

聚醯胺 6 (polyamide 6, PA 6) 通常以己內醯胺行開環反應聚合而得，其觸媒通常含有胺基(amine)及羧酸基(carboxylic acid)之化合物或二胺類及二羧類形成之鹽類，如氨基己酸(aminocaproic acid)、己二酸己二胺鹽(nylon 6,6 鹽)。其反應可依觸媒不同而區分為陰離子聚合及陽離子聚合之反應機構，只有很少的例子是以自由基方式聚合。例如利用有機鎂金屬鹽(正丁基鋰，n-BuLi)為觸媒時，稱為陰離子聚合機

構；利用 BF_3 或 AlCl_3 (以微量水當共觸媒) 為觸媒時，為陽離子聚合機構。將無水之己內醯胺(ϵ -caprolactam, CPL)在惰性氣體中，在 250°C 以上長時間加熱，此單體無法聚合。若添加水、酸、胺基及羧酸基之化合物或二胺類及二羧類形成之鹽類，則加熱後即可開環聚合得 PA 6，反應如下：



實驗

實驗材料

- (1) 熱感粉體(warming powders)
- (2) 焦磷酸鈉(sodium pyrophosphate, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
- (3) 己內醯胺(ϵ -caprolactam, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$)
- (4) 對苯二甲酸(terephthalic acid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$)
- (5) 乙二醇(ethylene glycol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$)
- (6) 去離子水(DI water)
- (7) 氮氣(nitrogen, 99%)

實驗流程

1. 熱感懸浮液之製備

如圖 2 所示，將定量之去離子水 70g 及焦磷酸鈉 1.5g 添加於 250mL 燒杯中，進行超音波震盪處理 30min，使分散劑充分溶解於去離子水中。接著添加熱感粉體 30g，進行行星攪拌脫泡處理，再超音波震盪 30min，即可製得熱感懸浮液。

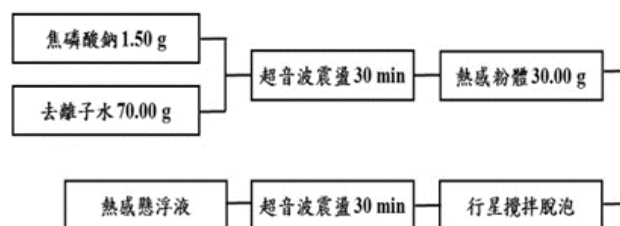


圖 2 熱感懸浮液製備流程圖

表 1 熱感懸浮液製備參數及添加量

樣本	去離子水	熱感粉體	焦磷酸鈉
FIR	30.00	70.00	0.00
FIRSP	30.00	70.00	1.50

註：單位為公克

2. 聚醯胺 6 熱感切片之合成

如圖 3 及圖 4 所示，取定量之己內醯胺、對苯二甲酸及熱感懸浮液放入四頸反應瓶中，並完成合成反應裝置後反應全程通入氮氣 開環反應 190℃ 2hr，聚合反應 250℃、8hr，反應完成後將聚醯胺 6 高分子倒入水中冷卻固化、乾燥破碎，純化 110℃、3hr，乾燥 120℃、24hr，即製得聚醯胺 6 熱感切片。

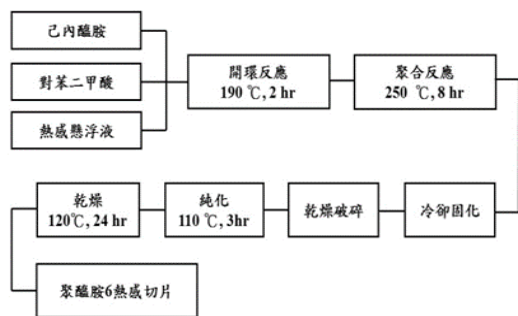


圖 3 聚醯胺 6 熱感切片合成流程圖

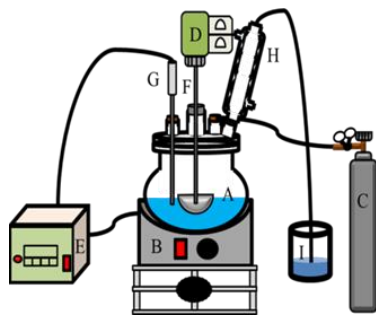


圖 4 聚醯胺 6 合成反應裝置

(A)四頸反應瓶；(B)加熱包；(C)氮氣瓶；(D)攪拌控制馬達；(E)溫度控制器；(F)攪拌棒；(G)溫度計；(H)冷凝管；(I)氣體溢散瓶

表 2 聚醯胺 6 熱感切片參數及添加量說明

樣本	成份			
	CPL	TPA	DI Water	FIRSP
PA6	300.00	0.45	14.70	0.00
FIR08	300.00	0.45	9.03	8.10
FIR12	300.00	0.45	6.02	12.40
FIR15	300.00	0.45	3.85	15.50
FIR20	300.00	0.45	0.00	21.00

註：單位為公克

測試項目

1. 粒徑測試

分析設備為界面電位分析儀 (zeta potential analyzer 90Plus PALS, Brookhaven)，先將預測試之熱感懸浮液超音波震盪 30 分鐘，使其混合均勻，再以微量滴管取一滴懸浮液於 20mL 之去離子水溶液中，均勻攪拌後，取樣裝八分滿於比色管中，置入測試機台開始進行測試。

2. 表面電位測試

分析設備為界面電位分析儀 (zeta potential analyzer 90Plus PALS, Brookhaven)，先將預測試之熱感懸浮液超音波震盪 30 分鐘，使其混合均勻，再以微量滴管取一滴懸浮液於 20mL 之去離子水溶液中，均勻攪拌後，以 0.01M 硝酸水溶液及 0.01M 氫氧化鈉水溶液進行酸鹼滴定，滴定酸鹼值範圍為 pH 值 2-12，取樣裝八分滿於比色管中，置入測試機台開始進行測試。

3. 沉降觀察

取 50g 之熱感懸浮液於試管中，並超音波震盪 30 分鐘，使其混合均勻，靜置明亮處每 24 小時觀察一次，連續 5 次，觀察沉降效果。

4. 相對黏度測試

使用 96% 之硫酸當溶劑，並將溶液配製為 0.5wt%，測試相對黏度之方法為 Ubbelohde[4-6]，再由相對黏度 (relative viscosity) 轉換成極限黏度 (intrinsic viscosity)，使用 Mark-Houwink-Sakurada 方程式計算平均分子量：

$$[\eta] = KMn^{\alpha}$$

式中之 K 值為 $5.24 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$ ， α 值為 0.741[6]。

5. 遠紅外線放射係數測試

分析設備為遠紅外線放射率測定器 EMS302M (廠商：和德科儀企業有限公司)，先將聚醯胺 6 熱感切片以射出成型之方式製備成聚醯胺 6 熱感複合材料，試片大小為 110mm×110mm×2mm，測試時以黑體片進行校正，測試時環境溫度為 25℃，黑體片所得之遠紅外線放射係數需為 0.950 ± 0.005 ，校正無誤後將試片放入，進行測試。

結果與討論

熱感懸浮液分散性分析-粒徑測試

由圖 5、表 3 中可知，熱感懸浮液中無添加分散

劑時，熱感粉體之平均粒徑 D50 為 663.63nm，添加分散劑焦磷酸鈉後，其熱感粉體之粒徑 D50 為 444.22nm，有明顯之下降，發現在添加焦磷酸鈉後，可以增加熱感粉體表面之親水性，使熱感粉體分散均勻，減少團聚，可得到較細之粒徑，使其均勻分散於懸浮液中[7]。

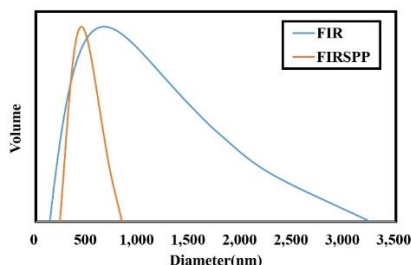


圖 5 添加焦磷酸鈉對熱感懸浮液粒徑分佈影響

表 3 熱感懸浮液粒徑測試結果

樣本	平均粒徑(nm)		
	D05	D50	D95
FIR	135.53	663.63	3249.60
FIRSPP	235.11	444.22	839.31

熱感懸浮液分散性分析-表面電位測試

由圖 6、表 4 中可知，兩個熱感懸浮液樣本 FIR 及 FIRSPP 之表面電位，隨著 pH 值上升，其表面電位皆有上升之趨勢。而添加焦磷酸鈉後，熱感懸浮液亦有增加之趨勢，在 pH6-12 時可以有效增加熱感懸浮液之表面電位，於鹼性環境中可保有較佳的表面電位值。主要的原因為當焦磷酸鈉溶解於去離子水中解離後，成功包覆附著於熱感粉體表面，而由於焦磷酸鈉為陰離子型分散劑，故使得熱感粉體之表面電位負電荷增加，粉體間斥力增強、粒徑下降，避免團聚現象發生，而沉降現象較不明顯[8]。

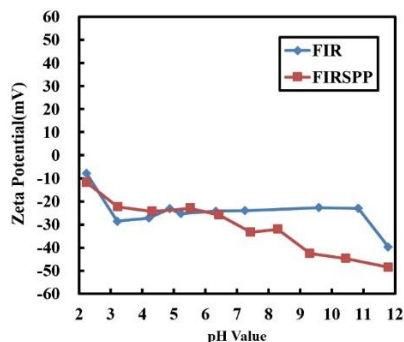


圖 6 添加焦磷酸鈉對熱感懸浮液表面電位之影響

表 4 熱感懸浮液表面電位值之測試結果

FIR		FIRSPP	
pH	mV	pH	mV
2.24	-7.83	2.25	-11.85
3.21	-28.59	3.23	-22.38
4.21	-27.20	4.32	-24.28
5.87	-23.15	5.53	-23.01
6.22	-25.21	6.44	-25.91
7.33	-24.18	7.44	-33.38
8.25	-23.93	8.29	-32.04
9.59	-22.71	9.31	-42.54
10.84	-23.02	10.45	-44.71
11.78	-39.63	11.79	-48.52

熱感懸浮液分散性分析-沉降觀察

如圖 7 所示，未添加分散劑之熱感懸浮液樣本 FIR 已於第二天時，明顯開始有出現沉降現象，而有添加分散劑焦磷酸鈉之熱感懸浮液樣本 FIRSPP 則於第三天時才明顯開始發生沉降，這表示添加分散劑焦磷酸鈉後可使熱感懸浮液中之熱感粉體較不易發生沉降，而粒徑測試及表面電位之測試結果也同樣說明了添加分散劑焦磷酸鈉可以使熱感粉體分散性增加之效果。

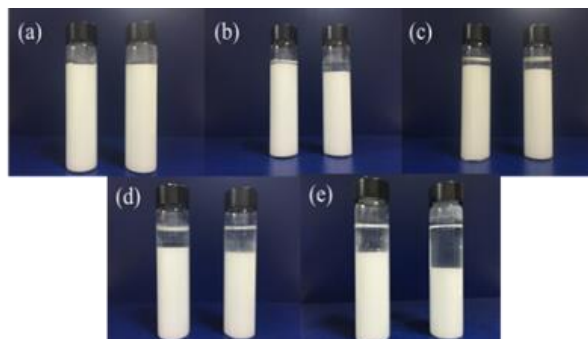


圖 7 熱感懸浮液之沉降觀察，左為熱感懸浮液 FIR SPP；右為熱感懸浮液 FIR：(a)第一天；(b)第二天；(c)第三天；(d)第四天；(e)第五天

聚醯胺 6 熱感切片相對黏度測試

如圖 8、圖 9 及表 5 所示，隨著熱感粉體添加量的增加，聚醯胺 6 之相對黏度有明顯下降的趨勢，推測在熱感粉體的成份中會阻礙己內醯胺之聚合，造成聚醯胺 6 熱感切片中寡聚物較多，使相對黏度降低。

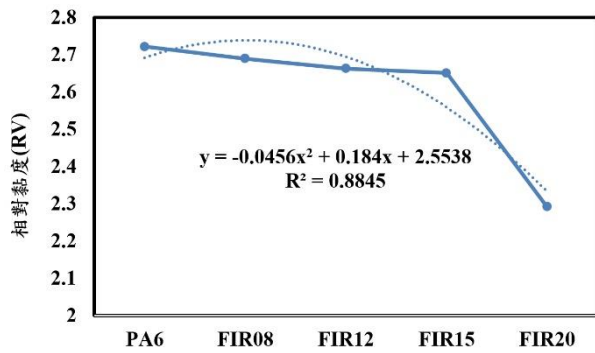


圖 8 熱感粉體添加量對聚醯胺 6 熱感切片相對黏度之影響

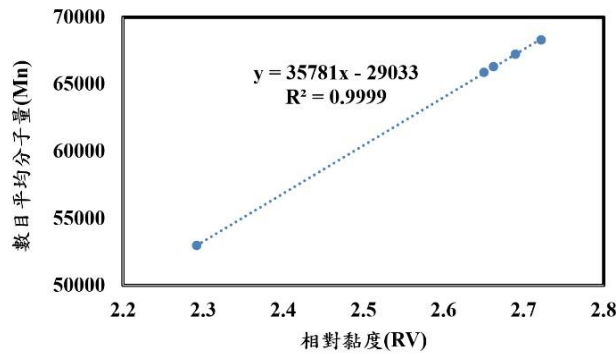


圖 9 相對黏度與數目平均分子量對照圖

表 5 聚醯胺 6 熱感切片相對黏度與數目平均分子量

樣本	相對黏度(RV)	數目平均分子量(Mn)
PA6	2.722	68297
FIR08	2.690	67211
FIR12	2.663	66288
FIR10	2.651	65876
FIR20	2.292	52965

聚醯胺 6 熱感複合材料遠紅外線放射係數測試

如圖 10、表 6 所示，熱感粉體之遠紅外線放射係數為 0.943，PA6 之遠紅外線放射係數為 0.898，而隨的熱感粉體的添加量增加，會使聚醯胺 6 之遠紅外線放射係數增加，且皆大於 0.900，這表示熱感粉體的添加，可以成功賦予及提高聚醯胺 6 蓄熱保溫之功能。

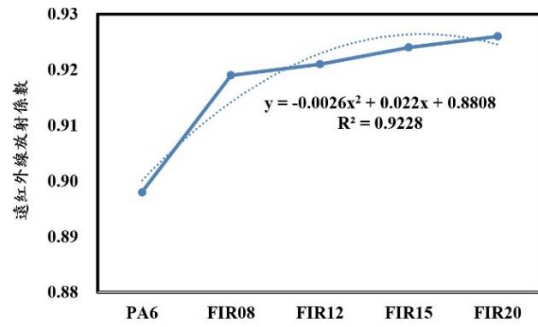


圖 10 熱感粉體添加量對聚醯胺 6 熱感複合材料遠紅外線放射係數之影響

表 6 聚醯胺 6 熱感複合材料遠紅外線放射係數

樣本	遠紅外線放射係數
PA6	0.898
熱感粉體	0.943
FIR08	0.919
FIR12	0.921
FIR15	0.924
FIR20	0.926

結論

1. 由粒徑測試結果中可知，熱感懸浮液在添加分散劑焦磷酸鈉後其平均粒徑 D50 為 444.22nm，D95 為 839.31nm，可以得到較細之熱感粉體，團聚現象不明顯。
2. 由表面電位測試結果中可知，熱感粉體表面帶負電荷，添加分散劑焦磷酸鈉後，在鹼性環境中有較佳之表面電位，pH 值 11.79 時表面電位為 -48.52mV。
3. 熱感懸浮液在添加分散劑焦磷酸鈉後於第三天開始沉降。
4. 相對黏度測試顯示，本研究所合成之聚醯胺 6 熱感切片之相對黏度皆大於 2.292，具可紡性。
5. 遠紅外線放射係數測試顯示 0.926，本研究合成之聚醯胺 6 熱感切片皆具有蓄熱保溫之功效。

參考文獻

1. Global climate change report, Pacific Marine Environmental Laboratory, USA.
2. 陳偉，MC 尼龍奈米複合材料的製備和性能研究，碩士學位論文，南京理工大學，(2006)

3. 廖德章，高分子實驗法，高立圖書有限公司，(2000)
4. 葉人彰、鄭國彬，PA6 散熱涼感複合材料之合成與功能性質研究，碩士學位論文，國立台北科技大學有機高分子研究所，p64，(2008)
5. 張心如、鄧道興、鄭國彬，以原位聚合法製備 PA6/Nano-Ag 複合材料之功能性研究，碩士學位論文，國立台北科技大學有機高分子研究所，p70-p72，(2011)
6. 羅欽焄，聚氨纖維(Nylon-6)生產技術及管理，臺灣區人造纖維製造工業同業公會，p45-p28，(2004)
7. 林清安，界面活性劑與紡織工業應用，臺灣區人造纖維製造工業同業公會，p15-p42，(2004)
8. 趙承琛，界面科學基礎，復文圖書有限公司，p60-p68，(2007)