

PEVA/clay 複合材料的製備

粘譽薰、張雅婷

崑山科技大學高分子材料系

摘要

本實驗是將不同比例之 Poly(ethylene vinyl acetate)(EVA)/CLAY 進行混摻，再以熱壓法將不同比例的 15A 級與 25A 級的奈米黏土與 EVA 混摻來做比較，進而探討各種比例的混摻材之結晶性、熱穩定性等。經 SEM 分析確認在表面形態上可以發現 15A 與 EVA 的結合性較好亦無塊狀的 CLAY 聚集。在 TGA 分析上，可以知道加入 CLAY 會提升混摻材的裂解溫度。

關鍵字：EVA、奈米黏土、熱壓法、奈米複合材

一、前言

奈米 (nanometer) 是物理長度單位，所謂的奈米尺度為 1-100nm 之間，奈米微粒度必須用電子顯微鏡放大才能看見單個奈米微粒的大小和形貌，當物質到奈米級並製成奈米材料後，在物理性能和化學性質上會發生巨變，奈米的領域下 (1~100nm)，許多物質的現象都將改變，如質量變輕、表面積增高、表面曲度變大、熱導度或導電性也明顯變高等，因此也就衍生了許多新的應用【1】。

乙烯-醋酸乙烯酯樹脂縮稱 EVA 由乙烯(E)和醋酸乙烯酯(VA)共聚而製得的熱塑性樹脂。EVA 為半結晶共聚物，具備了剛性的乙烯結晶相區，及軟性不定形醋酸乙烯酯分子鏈結構，適當的控制 EVA 共聚物中之剛性的乙烯，和軟性的醋酸乙烯酯之相對含量，即可合成出綜合結晶與不定形兩種不同高分子材料之優點，由於此可操控之材料特性，所以使得 EVA 複合材成為備受注意及用途廣泛的高分子材【2-3】。

本研究以 EVA 及 CLAY 的混摻來觀測奈米複合材之各項性質，在反應若干小時後是否可達成奈米複合材料以不同比例的 CLAY 來改質 EVA 的熱穩定性與結晶性【4-5】，再以熱重量分析儀(TGA Thermal Gravimetric Analyzer)、視差掃描熱分析儀(DSC, Perkin-Elmer)、X-RAY 繞射分析(X-ray diffraction)，來檢測各項性質。

二、實驗方法

2.1 材料與藥品

1. Poly(ethylene vinyl acetate)(EVA)，明昱公司
2. 奈米黏土(CLAY)，15A：125meq/100gClay
25A：95meq/100gClay 百康股份有限公司
- 3.(Tolucne)：SHIMAKYU'S PURE CHEMICALS，JAPAN，試藥級

2.2 儀器設備：

1. 加熱板
2. 烘箱
3. 熱壓機
4. Thermogravimetric Analyzer(TGA)，PerkinElmer，PYRIS 1 TGA
5. Differential Scanning Calorimeter(DSC)，PerkinElmer，PYRIS DIAMOND DSC
6. Scanning Electron Microscope(SEM)，JEOL，JSM-6700F
7. X-Ray Diffraction

2-3 實驗步驟

- 1：將 EVA 顆粒(當溶劑)、CLAY 粉末(當溶質)配製 2%、5%、10%及純 EVA 溶液。
- 2：將步驟 1 加入適量的甲苯使其顆粒狀溶解至液狀。，放置加熱平台攪拌 60°C 混合攪拌六小時，直到完全溶解為止。
- 3：將樣品取出後利用烘箱依照 60°C、70°C、90°C、110°C 半個小時，與 115°C 一小時烘乾，甲苯揮發【6】。
- 4：將烘乾之樣品取出放置於熱壓鐵片中，利用熱壓機於 75°C 下壓模二十分鐘後冷卻，冷卻後小心取出即為樣品。

2-4 分析與測試

- 1 熱重量分析儀(TGA Thermal Gravimetric Analyzer)
混摻材熱穩定性質量測：升溫曲線由 25°C 到 600°C，升溫速度 20°C/min。
- 2 視差掃描熱分析儀(DSC，Perkin-Elmer)
混摻材的結晶溫度(Tc 點)與 Delta H 值：其共有三段曲線，第一段為升溫曲線 25°C 到 160°C，升溫速率 10°C/min；第二段為降溫曲線 160°C 到 25°C，降溫速率 20°C/min；第三段為升溫曲線 25°C 到 160°C，升溫速率 10°C/min。取第三段為量測之分析。
- 3 X-RAY 繞射儀(X-ray diffraction)
混摻材的原子平面間距：繞射角從 3° 到 23°，1°/min 為止。
4. 場發射電子顯微鏡(FE-SEM)
混摻材的表面結構形態：以 4 萬倍放大觀測。

三、結果與討論

3-1 混摻材 TGA 測試

由表 I 可以得知純 EVA 在裂解溫度上與適當比例的 CLAY 只有少許的溫度變化差別存在，反而在相同 15A-CLAY 間的不同比例 CLAY 對於熱穩定上並無改變。由圖 1 可以看出 EVA 與各比例之 CLAY 的熱穩定性而言只有限定在 10% 時才有較好的情形出現，然而比例愈高者熱穩定無較好的情形，這個可能是因為 EVA 要與適當的比例數混摻才可以達到熱穩定性。

3-2 混摻材 DSC 測試

由表 II 中可以知道純 EVA 的結晶點溫度比有混摻的數據還要來的低，但是以不同比例相較之下其結晶點並無太大的改變，以 Delta H 值而言在純的 EVA 與不同比例間的混摻下也是相同的情形出現，也就是說混摻的比例多與少並沒有影響到結晶點的溫度與 Delta H 值。

3-3 混摻材 X-Ray 分析

由表 III 中分別將不同比例的 CLAY 加入 EVA 中會有不同的混摻結果出現。以 15A-CLAY 而言，在 10% 時會與 EVA 產生剝離現象，讓 CLAY 與 EVA 形成充分混摻；25A-CLAY 時，會將 CLAY 充分攪開使 EVA 填入，而有較完善的混摻效果出現。所以加 CLAY 愈多時，間距也愈大，混摻效果也愈好。

3-4 混摻材 SEM 分析

圖 2 為 EVA 混摻複合材之 SEM 圖，由圖可知純的 EVA 表面光滑亦無孔隙或是不平整面的出現，而比較 b、d 與 c、e 圖，可以看見圖 b、d 中表面雖然有間隙或是不平整面的出現而圖 c、e 較無此不平整出現，但是這些不平整的狀態是因為取樣品薄膜時的拉扯間所造成的。屏除這個原因可以看見圖 c、e 的表面仍然有些許的小顆粒出現於薄膜的表面上附著，而圖 b、d 中可以看見比例愈高的複合材料表面並無任何攪拌未完成的 CLAY 聚集附著於薄膜上。由此可以知道 15A 的 CLAY 與 EVA 混摻結果比 25A 的 CLAY 較容易與 EVA 進行均勻混摻，是因為 15A 的 CLAY 與 EVA 親油性較好。

四、結論

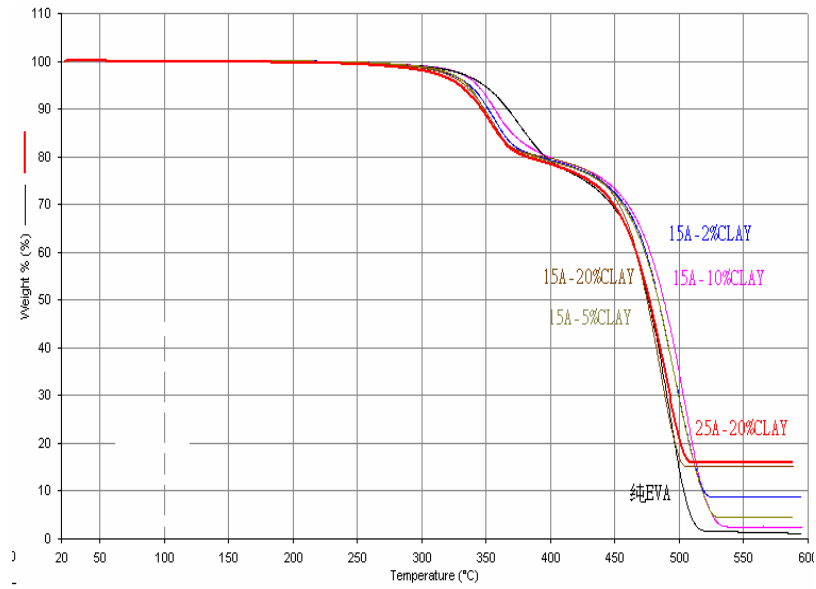
本研究是以溶劑共混法而製得 EVA/CLAY 複合材料，並探究其性質，經由實驗結果可以得到下列各項結論：

- 1.由 SEM、XRD 分析結果顯示 EVA 與 CLAY 之間的混摻均勻度與表面形態上是以 15A-CLAY 而言較佳。
- 2.在裂解溫度上，有加入 CLAY 改質的 EVA 溫度會比純 EVA 高出些許溫度，原因是加入 CLAY 後會改善其受熱崩潰之溫度提高。
- 3.在結晶溫度中，Tc1 影響不大，Tc2 會因為添加 CLAY 而提升；Delta H 1 影響亦是，而 Delta H 2 也是因為添加 CLAY 而提升。

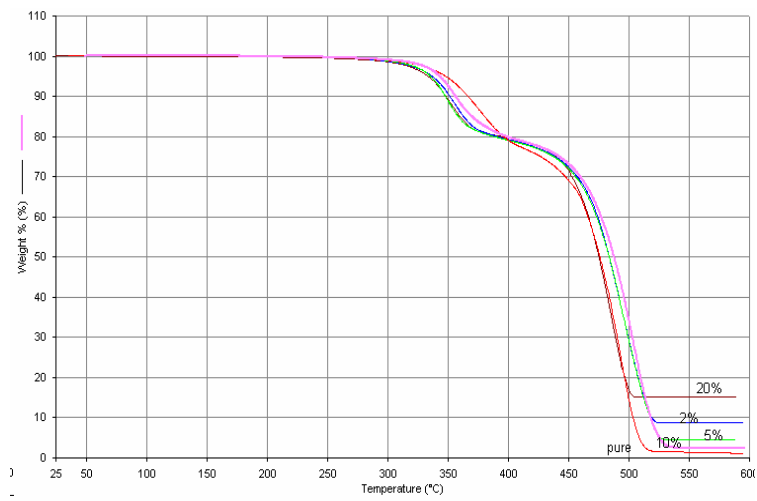
五、參考文獻

- 1.科技年鑑奈米網，http://nano.nsc.gov.tw/main/1/1_03.html
- 2.<http://psdn.pidc.org.tw/ike/doclib/2003/2003doclib/2003ike13-0/2003ike13-0-307.asp>
- 3.<http://big5.plasway.com/gate/big5/www.dgplasway.com/news/sqjsfw/103-12-16/1615537.html>
- 4.Met Blending of Ethylene-vinyl Alcohol copolymer/clay Nanocposites:Effect of the clay Type and Processing Conditions 40(2002),1741-1753
- 5.P.J.Raffield Br.Polym.J,221-224(1969)
6. <http://www.iosh.gov.tw/data/f11/n117.htm>

六、圖與表



a

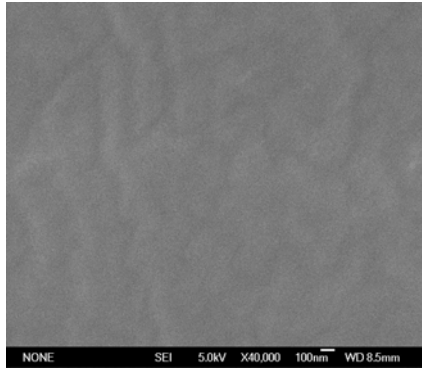


b

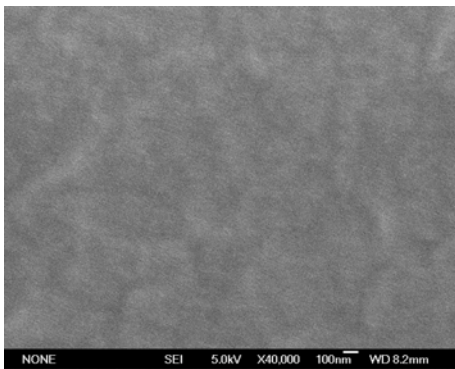
圖 1：混摻後的 TGA 疊圖

a：所有樣品之疊圖

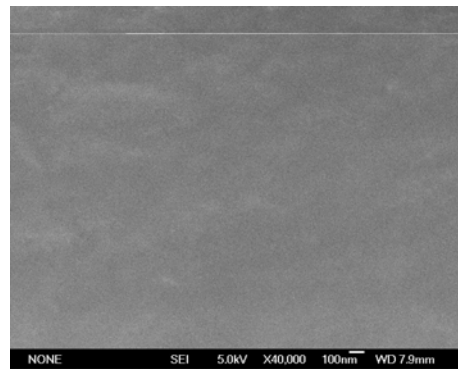
b：純 EVA 與 15A 之 CLAY



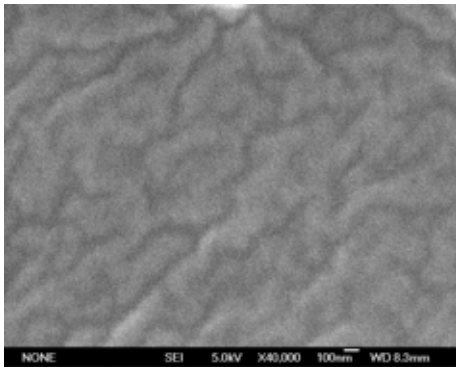
a



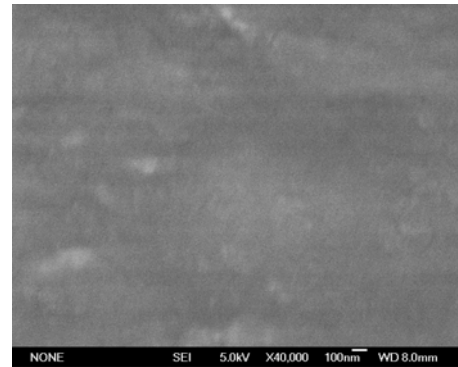
b



c



d



e

圖 2：不同比例下 SEM 圖

a：純 EVA

b：15A-5%CLAY

c：25A-5%CLAY

d：15A-10%CLAY

e：25A-10%CLAY

表 I : TGA 下 50% 重量時裂解溫度

| 樣品名稱 | 燃燒至 50%時之裂解溫度(°C) |
|-------------|-------------------|
| 純 EVA | 475.936 |
| 15A-2%CLAY | 483.574 |
| 15A-5%CLAY | 483.454 |
| 15A-10%CLAY | 487.992 |
| 15A-20%CLAY | 475.450 |
| 25A-20%CLAY | 476.557 |

表 II : DSC 下 Tc(°C)與 Delta H(J/g) 值

| 樣品 | Tc 1 | Tc 2 | Delta H 1 | Delta H 2 |
|-------------|-------|-------|-----------|-----------|
| 純 EVA | 48.12 | 59.84 | -7.58 | -2.87 |
| 15A-2%CLAY | 47.75 | 69.87 | -4.77 | -5.99 |
| 15A-5%CLAY | 48.08 | 70.87 | -6.48 | -5.00 |
| 15A-10%CLAY | 48.09 | 69.87 | -5.23 | -4.83 |
| 15A-20%CLAY | 45.29 | 69.73 | -7.59 | -4.61 |
| 25A-20%CLAY | 45.61 | 69.39 | -7.51 | -4.56 |

表 III : XRD 下原子間間距

| | D=原子平面上的間距(Å) |
|-------------|---------------|
| 15A-CLAY | 32 |
| 15A-10%CLAY | 剝離 |
| 15A-20%CLAY | 34 |
| 25A-CLAY | 18 |
| 25A-10%CLAY | 35 |
| 25A-20%CLAY | 37 |