

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

耐高溫熱塑性矽彈膠之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89 - 2113 - M - 002 - 009

執行期間： 88年 8月 1日至 89年 7月 31日

計畫主持人：楊美惠

共同主持人：

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：台灣大學化學系

中 華 民 國 89年 9月 6日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫編號：NSC 89-2113-M-002-009

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：楊美惠 執行機構及單位名稱：台灣大學化學系

計畫參與人員：黃永欣

執行機構及單位名稱：台灣大學化學系

一、中文摘要

本研究之目標是開發耐高溫之熱塑性矽彈膠，本年度計畫是以合成具有結晶性且兼具可溶及可熔性之ABA型三團聯矽氧共聚物為目的；其中硬鏈段A為改質之高結晶性聚二苯基矽氧(PDPS/PMPS)共聚物，軟鏈段B為聚二甲基矽氧(PDMS)。以不同方法合成具有不同單體序列分佈之可溶性耐高溫PMPS/PDPS雜亂共聚物。以²⁹Si nmr鑑定序列分佈類型，並探討共聚物結構與熱性質之間的關係。其中有二系列PMPS/PDPS共聚物適合取代PDPS作為合成三團聯共聚物的硬鏈段A。本研究成功的經由耦合法與雙端引發聚合法合成了三團聯共聚物；並探討了硬鏈段PMPS/PDPS區段之結構以及軟鏈段PDMS區段聚合度大小對熱性質之影響。

關鍵詞：PDMS/PMPS 共聚物、三團聯共聚物、介相、熱塑性矽彈膠

Abstract

The objectives of this study is to synthesize and characterize high temperature resistant thermoplastic silicone elastomers. The target materials were designed as a series of ABA triblock copolymers, with PDPS/PMPS as hard blocks (A) and PDMS as soft blocks (B). By varying the Mn, PDPS%, comonomers sequence of the hard block, four series of PDPS/PMPS copolymers with different sequential structure were synthesized, and the phase diagrams were discussed. Two series of them were chose to serve as the hard block A of the ABA triblock copolymers. The triblock copolymers were successfully synthesized

through either coupling process or double-end initiating process. The relationships among the thermal properties and structure of A block as well as the length of B block were discussed.

Keyword: thermoplastic elastomer, triblock polysiloxane copolymer, PDPS /PMPS copolymer, mesophase

二、緣由與目的

熱塑性彈膠(thermoplastic elastomer)具有高應用價值，聚矽氧三團聯共聚物PDPS-PDMS-PDPS因PDPS具有高結晶性，T_m(介相轉移溫度)高達260，應是極具潛力的設計。但是PDPS之T_i(各向同性溫度)>500且極難溶於任何溶劑，使得在實際加工應用上有困難而大受限制。

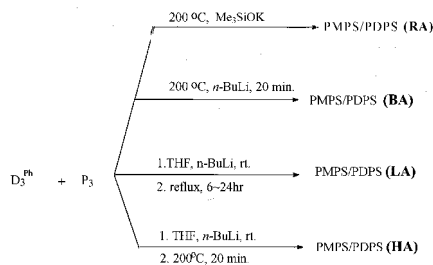
根據以前本研究室成果，PDPS中引入軟鏈段如PDMS或PMPS會變成較易於處理之物質。但是隨著引入鏈段後之結構不同，結晶性差異甚大，難於掌控使符合實用需要(具有PDPS相近之T_m，但T_i降至400以下)。PMPS本身之矽原子上取代基為甲基與苯基，具有不對稱性，對降低共聚物之T_i有很大的幫助。因此本研究擬詳細探討PMPS/PDPS共聚物之單體序列分佈與熱物性的關係，選出適合作為取代PDPS成為硬鏈段的PDPS/PMPS共聚物之組成及合成方法再加上PDMS為軟鏈段，合成具有可熔及可溶特性之ABA型聚矽氧熱塑性彈膠。

三、結果與討論

(一) PDPS/PMPS共聚物之合成與鑑定

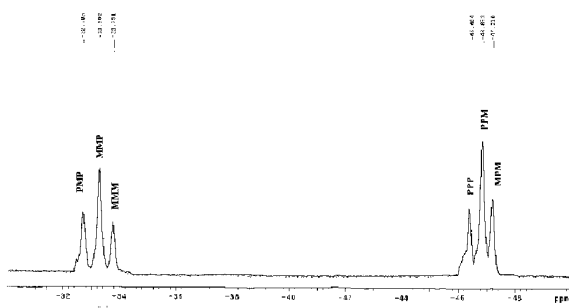
由環矽氧的陰離子開環共聚合反應合成的線性共聚物，結構上可具有團聯、偽團聯、交替及雜亂等序列分佈類型。其中

團聯及偽團聯兩種類型，在共聚物的分子量大於10K(K=1000)或 Ph_2SiO mol%>50%時，因PDPS區段較長，物性與PDPS相似，不能達到改良效果。交替型共聚物則因為沒有夠長的PDPS區段，而不具結晶性。因此本研究重點將放在以不同合成條件方法得到不同序列分佈之雜亂型共聚物系列(圖一)，探討其單體序列分佈與熱性質的關係。



圖一 PDPS/PMPS共聚物之合成

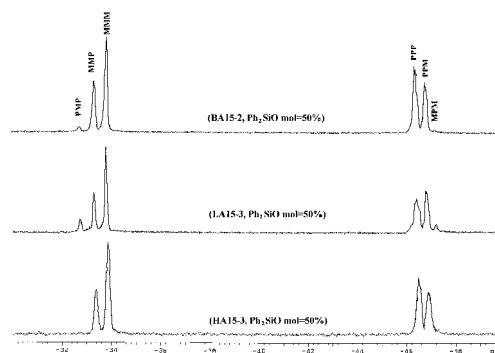
本研究採用總體平衡聚合法。(圖一中RA系列)製得單體序列分佈類型最多的平衡雜亂型共聚物。 ^{29}Si nmr圖譜(圖二)可以得到共聚物中各波峰吸收位置，參考相關資料，決定了共聚物中單體序列分佈類型所對應各波峰吸收位置。再依據這些資料，判斷共聚物單體序列分佈的雜亂程度。



圖二 以平衡聚合法製得之PMPS/PDPS雜亂共聚物 RA-50(Ph_2SiO mol% = 50%)的 ^{29}Si nmr光譜圖

雜亂度不同之各系列共聚物的結構決定於聚合反應條件的選擇，我們依共單體(D_3^{Ph} 與 P_3)在不同條件下之反應性差異，製得了四系列共聚物(圖一)。其中RA系列因近乎交替型雜亂度，過於柔軟非本研究所期待之產物，但卻是作為序列分佈之好模

型。圖三為其他三系列之 ^{29}Si nmr譜圖。



圖三 不同單體序列分佈PMPS/PDPS共聚物之 ^{29}Si nmr光譜圖

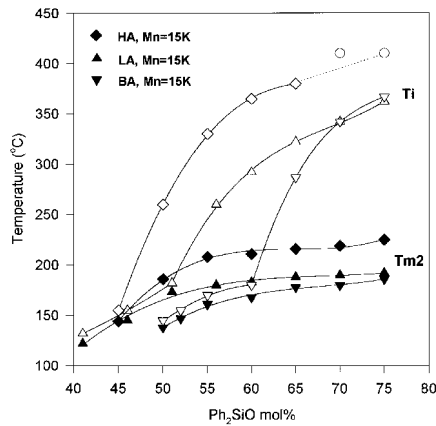
以 ^{29}Si nmr光譜中 Ph_2SiO 區各波峰面積(A)進行計算，發現其中 $A_{\text{PPP}}/A_{\text{PPM}}$ 比值可視為單體序列分佈的參考值。在相同組成下， $A_{\text{PPP}}/A_{\text{PPM}}$ 值愈大，表示單體序列愈偏向團聯。依此推算共聚物之序列雜亂度為 $\text{BA} > \text{LA} > \text{HA}$ ，此結論可由其外觀性質及熱性質認證。

(二) PDPS/PMPS共聚物之熱性質與結構關係

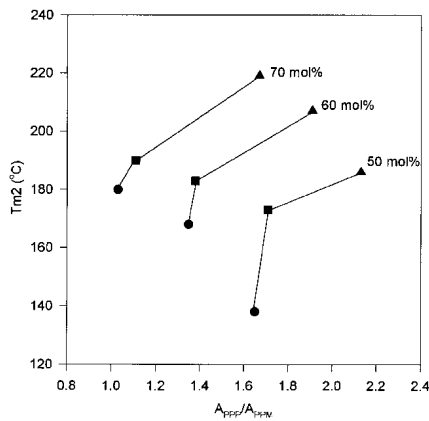
本研究主要目的在將PMPS/PDPS共聚物之 T_m 與 T_i 值當作設計硬鏈段時的一種指標。圖四為HA、LA、BA三系列共聚物之相圖，圖五中 T_m 與 ^{29}Si nmr光譜中， Ph_2SiO 區域 $A_{\text{PPP}}/A_{\text{PPM}}$ 值有很好的關係，此現象與外觀性質確認了序列分佈的推論結果。

綜合前面三系列PMPS/PDPS雜亂共聚物的各項性質，合成BA系列的總體聚合法雖然具有合成時間短、產率高及不需溶劑的優點，但是因為 T_m 值較低而不適合成為本研究後面部分之三團聯共聚物的硬鏈段。合成HA系列共聚物的改良總體聚合法具有合成時間短及產率高的優點，而合成LA系列共聚物的溶液聚合法，雖有合成時間較長及產率較低的缺點，但因所得共聚物具有較高的 T_m ，均可成為合成硬鏈段的選擇。在共聚物的組成方面，以 Ph_2SiO 含量範圍約為55-70mol%之間較為適當，此時之共聚物具有可溶與可熔之特性，而且

具有可接受的結晶性(Tm)。



圖四 HA, BA, LA三系列共聚物之相圖



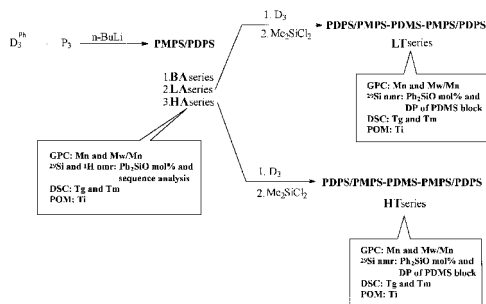
圖五 PMPS/PDPS共聚物Tm2隨A_{PPS}/A_{PPM}變化圖
(●: BA系列, ■: LA系列, ▲: HIA系列)

(三) 三團聯共聚物之合成與鑑定

合成三團聯共聚物方式有二種：

1. 耦合法

本合成步驟可以分成三部分(圖六):(1)硬鏈段PMPS/PDPS共聚物的聚合反應。(2)PMPS/PDPS-PDMS中間物 PDMS區段的聚合反應。(3)共聚中間物鏈段之活性末端的耦合反應。



圖六 耦合法製備三團聯共聚物流程圖

依據的²⁹Si nmr分析,推論在三團聯共聚物共聚合反應的過程中,PMPS/PDPS共聚物鏈段共聚合反應完成時,活性末端為較為安定的Ph₂SiO陰離子,當繼續加入D₃進行PDMS鏈段的聚合反應時,D₃之Me₂SiO是直接接在Ph₂SiO上,而不是接在MePhSiO上。當共聚物鏈段的活性末端變成Me₂SiO時,此活性末端可繼續與D₃反應形成PDMS鏈段。根據²⁹Si nmr光譜圖共聚物中各組成單體的含量比值與計算值十分接近,而硬鏈段之Ph₂SiO含量也都十分接近進料時預計值。

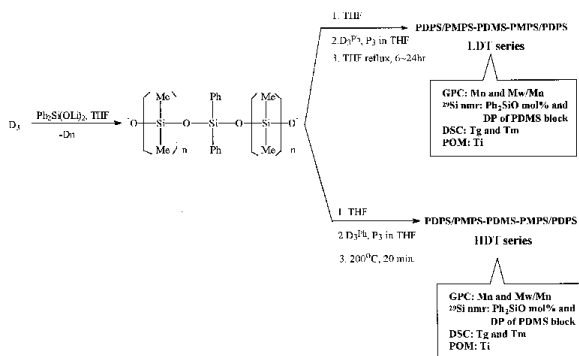
HA系列中高Ph₂SiO含量共聚物之溶解度較差,在合成三團聯共聚物的耦合過程中必須加入相當多之THF以溶解共聚中間物。本耦合反應對耦合劑的量要求非常嚴格,量過多或過少都會造成共聚物耦合不完全的缺點。產率方面,LT系列在76~82%之間,HT系列則在85~90%之間。共聚物的溶解度隨著硬鏈段中的Ph₂SiO含量增加而降低,並未因為軟鏈段PDMS的引入,而有明顯的改善。

2. 雙端引發法

以自製Ph₂Si(OLi)₂為雙端引發劑,THF為溶劑,D₃為單體先聚合PDMS軟鏈段部分,再加入預先秤好重量且溶於適當量THF之D₃^{Ph}及P₃,以溶液聚合法或改良總體聚合法聚合PMPS/PDPS硬鏈段部分,合成三團聯共聚物(圖七)。此合成法優點在於合成的順序中是先合成易溶之中間鏈段(PDMS),不需使用多量THF去溶解反應中間共聚物。產率約在80~90wt%附近。溶解度方面HDT系列共聚物都不佳,當Ph₂SiO達70%時甚至非常難溶於THF而無法測得分子量與分子量分佈資料。

根據²⁹Si nmr光譜圖中各吸收區波峰的積分面積,共聚物中各組成單體的含量比值與計算值相當接近,而硬鏈段之

Ph₂SiO含量也都十分接近進料時預計值。



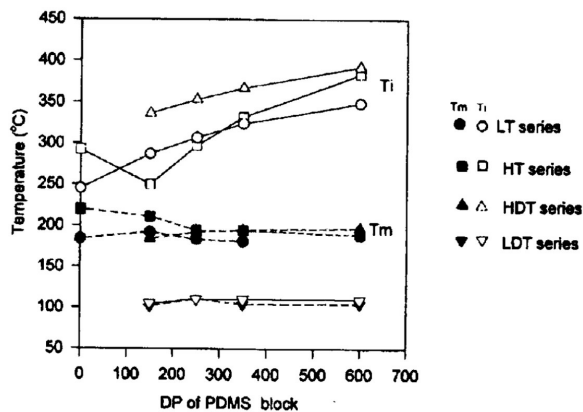
圖七 雙端引發法製備三團聯共聚物流程圖

(四) 三團聯共聚物之熱性質與結構關係

T_m與T_i部分的變化受三團聯共聚物的組成與硬鏈段的序列分佈影響；從DSC結果顯示了硬鏈段PMPS/PDPS雜亂共聚物所增加的PDMS鏈段部分會直接影響到T_m的高低與波峰形狀。比較LA硬鏈段與LT三團聯系列，PDPS/PMPS之分子量同為15K，Ph₂SiO含量為60mol%，T_{m1}從166降低到155，三團聯共聚物的T_{m2}則無法以DSC判定。T_i則從292升高到318，是分子量增加的影響。

HA硬鏈段與HT三團聯硬鏈段比較時，分子量同為15K，Ph₂SiO含量為60mol%，T_{m2}從207降低到185，T_i更從365降低到220附近，顯示了當硬鏈段分子量只有15K時，引入軟鏈段PDMS之後，三團聯共聚物硬鏈段的結晶性受到很大的影響，造成T_m與T_i之大幅下降。當硬鏈段分子量較大時，引入軟鏈段PDMS之後，三團聯共聚物硬鏈段的T_{m2}受到的影響很小，T_i仍然受到很大的影響。各系列三團聯共聚物隨軟鏈段PDMS增加熱性質之變化情形以硬鏈段中Ph₂SiO含量為60mol%，分子量為25K之樣品為例圖示於圖八，由圖得知PDMS聚合度(DP)達250時熱性質即可達到預定目的(LDT系列除外)。而隨著硬鏈段的Ph₂SiO含量增加，各

系列共聚物的T_m與T_i都會上升。



圖八 三團聯共聚物之T_m與T_i隨PDMS聚合度之變化關係

四、計畫成果自評

1. 本研究內容與原計劃相符合，且比原計劃中超前獲得更具體的三團聯共聚物資料，可有效的提供下年度製備熱塑性矽彈膠之用。
2. 建立了以PMPS改變PDPS之可控性的合成條件以及結構與熱性質之規則關係。
3. 建立了各種不同結構之PMPS/PDPS-PDMS-PMPS/PDPS三團聯共聚物之可控性合成條件，及各種影響熱性質之結構因素。
4. 確立了²⁹Si nmr光譜分析決定矽氧共聚物之單體序列分佈的可靠性。
5. 本研究結果在學術上是首見的，在應用上如緣由一節所預期，極具潛力。
6. 下年度擬系統性的檢討三團聯共聚物之結構與熱性質及其熱彈性的相互關係，因此本期成果雖已具體呈現了，仍須等熱彈性之研究完成後再一起公開成果。

五、參考文獻

1. S. J. Clarson and J. A. Semlyen, "Siloxane Polymers", PTR Prentice Hall, Eaglewood Cliffs, New Jersey (1993).
2. 陳錦民, 碩士論文, 國立台灣大學化學研究所 (1997).
3. 蔡仁佑, 碩士論文, 國立台灣大學化學研究所 (1998).
4. F. A. Bovey, *Accounts of Chem. Res.*, 1, 175, (1968).
5. G. N. Baber, S. S. Christopher and R. A. Newmark, *Macromolecules*, 20, 2564,

(1987).