

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 - 048

執行期間： 89年 8月 1日至 90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 90年 9月 26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-002-048

執行期限：89年8月1日至90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

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；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)。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。將產物分別以溶劑及熱壓製膜，並測試了產物之機械性質，檢討其與產物結構及製膜方法之關係。

關鍵詞：PDPS/PMPS-PDMS-PDPS/PMPS
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). 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. Preliminary examination of the mechanical properties of the products was studied.

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

二、緣由與目的

熱塑性彈膠(thermalplastic 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) 三團聯共聚物之合成與鑑定

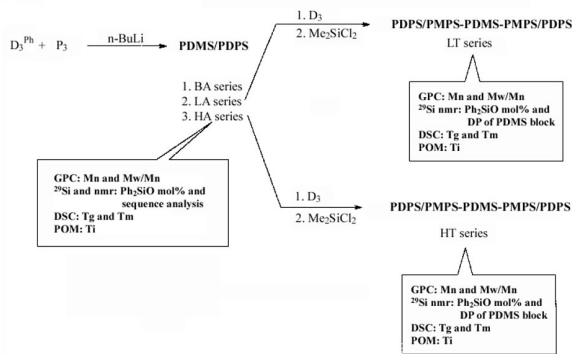
合成三團聯共聚物方式有二種：

1. 耦合法

本合成步驟可以分成三部分(圖一)：

(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。

依據GPC與 ^{29}Si nmr的追蹤分析可得知在三團鏈共聚物的聚合過程中，分子量與組成的變化關係。



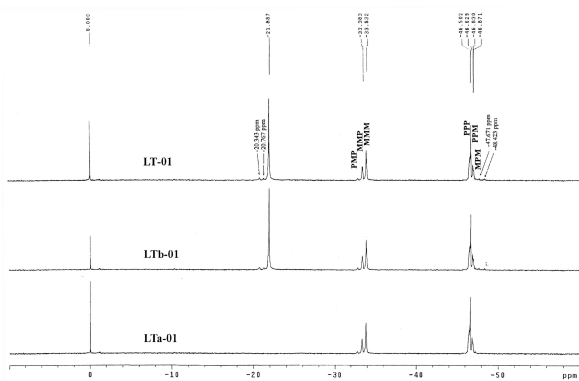
圖一 耦合法製備三團鏈共聚物流程圖

由表一可看出，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。更由圖二推論在三團聯共聚物共

表一 三團聯共聚物LT-01與LT-02合成反應以GPC追蹤高分子量聚合物部分的結果

Polymers ^a	DP of PDMS block	Me ^b (K)	Mn ^c (K)	Mw/Mn ^c	Ph ₂ SiO mol%	
					Feed ^d	Found ^e
LTa-01	-	15	14.9	1.30	60	60
LTb-01	115	24	23.7	1.37	25	25
LT-01	230	48	33.1	1.58	25	25
LTa-02	-	15	14.8	1.33	60	60
LTb-02	330	40	39.2	1.40	12	12
LT-02	660	80	48.6	1.79	12	12

- LT-01的PDMS軟鏈段預計聚合度為150DP，LT-02的PDMS軟鏈段預計聚合度為600DP，兩者預計的硬鏈段組成均為Ph₂SiO含量60 mol%與分子量15K。
- 預計分子量，由聚合時進料單體的重量與引發劑莫耳數之比計算而得。
- 以GPC測得。
- 以²⁹Si nmr測定計算而得。
- 進料時P₃單體之莫耳百分比。

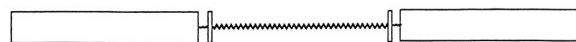


圖二 三團聯共聚物LT-01聚合反應之²⁹Si nmr光譜變化圖

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。所以本產物可視為三團連共聚物，其結構推測為：

(MMMPPP)_n-PPDPDDPPP-(DDD)_m-PPPDDPPPP-(PPM₂MM)_n 示意圖形：

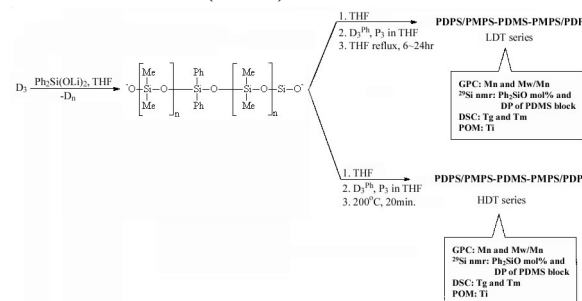


其中M為MePhSiO，P為Ph₂SiO，D為Me₂SiO，m、n為聚合度，為硬鏈段PMPS/PDPS共聚物，為軟鏈段PDMS。

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(圖三)。此合成法優點在於合



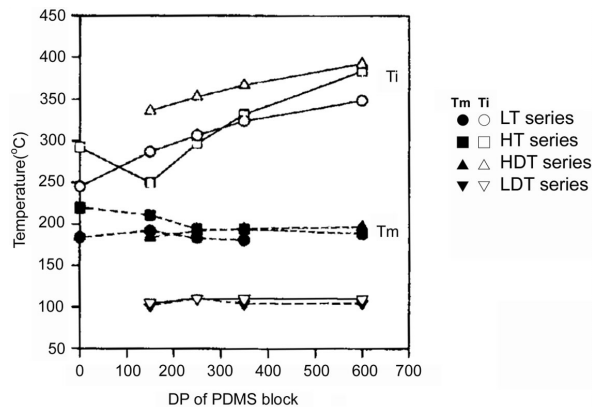
圖三 雙端引發法製備三團聯共聚物流程圖

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，但²⁹Si nmr之資訊則與預期相當符合，可提供三團聯共聚物組成與結構重要資料，包括Ph₂SiO含量、分子量與軟鏈段聚合度將在後與熱性質一起討論。

(二) 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；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四，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。



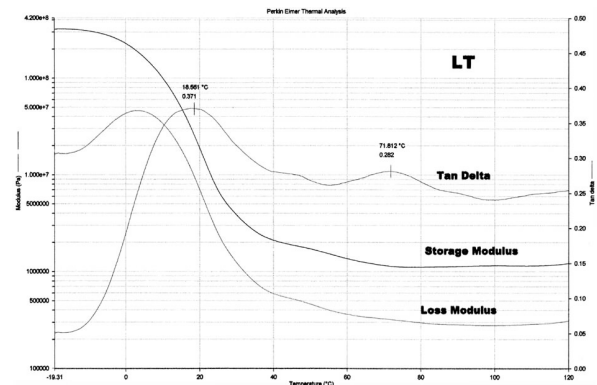
圖四 三團聯共聚物之 T_m 與 T_i 隨 PDMS 聚合度之變化關係

(三) 三團聯共聚物之機械性質

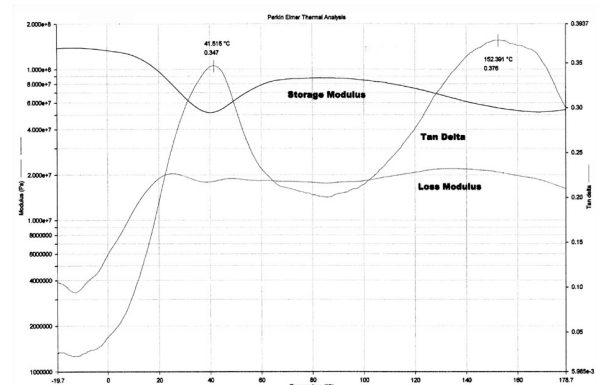
要測量其機械性質之前，必須先將樣品製成薄膜以供測試之用。本研究以溶液鑄造法(solvent casting)及熱壓法來進行製膜的工作。在機械性質測試方面，本研究採用DMA來進行測定，可得到儲存模數(storage modulus, G')、損失模數(loss

modulus, G'')與tan δ。當本研究欲進行樣品抗張強度方面的機械性質測試時，樣品總是從被夾具夾住的區域斷裂，難以求得試樣真正的抗張強度，故採壓縮方式測量其機械強度。

由前面合成實驗所製得之四系列三團聯共聚物中，先從各系列共聚物選擇一個共聚物進行製膜及機械性質測試，以得知各系列共聚物機械強度的概略狀況。選定樣品的硬鏈段分子量範圍為21~25K，Ph₂SiO含量為60mol%及軟鏈段聚合度為265~289的三團聯共聚物。圖五、圖六為代表性之DMA圖。圖七為HDT三團聯共聚物



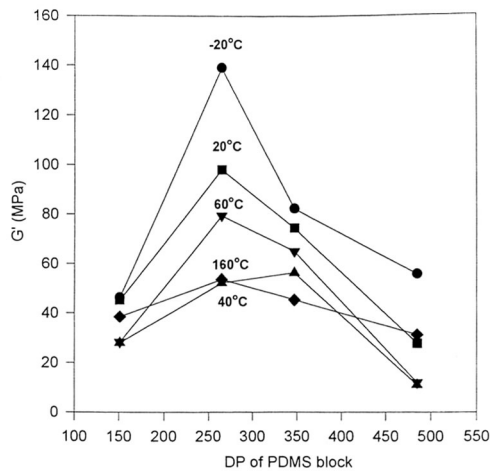
圖五 三團聯共聚物 LT-8 之 DMA 圖



圖六 三團聯共聚物 LDT-4 之 DMA 圖

系列之G''值與PDMS鏈長之關係，推測在本系列三團聯共聚物軟鏈段聚合度以265附近時有最高的G'值。

表二、表三為兩種製膜方法得到之樣品分別測試之機械性能之比較。由表中數據比較，得知下列結果：



圖七 HDT系列三團聯共聚物各溫度下的所測得的G'值對軟鏈段聚合度關係圖

●: -20°C, ■: 0°C, ▼: 20°C, ▲: 60°C, ◆: 160°C

表二 產物之DMA data 比較

Polymer ¹	DP of soft block (feed)	DP of block ²	Mc (K) ²	tan δ		Temp (°C) ³	
				A ³	B ³	A ³	B ³
LT-8	350	266	75.9	0.371, 0.282	0.385, 0.329	18.56, 71.812	10.277, 157.338
HT-3	150	289	68.5	0.385	0.397	14.024	5.772
LDT-3	150	167	61.1	0.308, 0.299	- ⁴	31.109, 54.251	- ⁴
LDT-4	250	268	68.5	0.312, 0.301	0.58	38.906, 66.028	25.915
LDT-5	350	362	75.9	0.481	- ⁴	26.15	- ⁴
LDT-6	600	642	94.4	0.228, 0.394	0.302, 0.515	29.754, 148.755	22.60, 175.73
HDT-3	150	151	61.1	0.355	- ⁴	49.892	- ⁴
HDT-4	250	265	68.5	0.347, 0.378	0.402	41.515, 152.391	10.769
HDT-5	350	347	75.9	0.258, 0.206	- ⁴	42.801, 158.891	- ⁴
HDT-6	600	485	94.4	0.299	- ⁴	25.817	- ⁴

1) LT: 低溫耦合法、HT: 高溫耦合法、LDT: 低溫雙端引發法、HDT: 高溫雙端引發法。

2) 根據 ²⁹Si nmr 光譜，配合 GPC 計算得到。

3) 以 DMA 測得。A: 以溶劑鑄膜；B: 以熱壓製膜。

4) 原料不足，無法以壓片機壓片。

表三 拉力 data 比較

Polymer	Mn(K)	Solubility (THF, CHCl ₃)	Tm (°C)	Tg (°C)	Ti (°C)	Modulus (10 ⁹ Pa)	Static Stress at the break time (10 ⁶ Pa)	Static Stress (10 ⁶ Pa)	Static Strain (%)
LT-8	70.2	++	160, 183	19	307	14.7620	6.45	2.06	0.98
HT-3	61.6	+	171, 194	14	297	9.6465	3.32	1.16	0.98
LDT-3	63.2	+++	102	31	105	1.1454	3.11	1.15	7.78
LDT-4	70.1	+++	111	39	110	2.8831	5.64	2.49	9.19
LDT-5	77.1	+++	104	26	110	1.9498	4.37	1.55	5.58
LDT-6	95.1	+++	105	30	110	1.0641	2.48	0.96	6.14
HDT-3	55.9	+	159, 184	50	336	18.4510	10.01	3.31	1.50
HDT-4	62.0	+	165, 192	42	353	16.5640	8.55	2.25	0.95
HDT-5	67.6	++	171, 195	43	367	13.6350	13.60	2.90	1.67
HDT-6	76.1	++	184, 197	26	393	23.0680	11.22	2.73	0.83

1. 各系列測DMA後發現tanδ(壓片法)>tanδ(溶液鑄造法)，增加0.012~0.168，且在DMA圖中波峰右移至較高溫處，例如樣品LT-8波峰從72.812 提升至157.33，表示壓片法所得之膜片在高溫時之機械性質較佳。

2. 以高溫雙端引發法合成的聚合物其tanδ較低溫雙端引發法合成的聚合物大。

3. 高溫合成下使得聚合物硬鏈段單體序列較雜亂，和低溫合成法相比，硬鏈段部分更硬而脆，造成在測試拉力時拉伸所需

力量也較大，拉斷所需力量也較大，使得static stress: HDT>LDT。又從可拉伸的程度來看，LDT>HDT，可能是在較團聯型(blocky)的PDMS/PDPS硬鏈段中，較軟的PDMS部分反倒給硬鏈段一個緩衝，使其能有較大的可拉伸比例。

四、計畫成果自評

1. 開發新型之改良總體聚合方法，具有反應時間短，可製得高產率、高結晶性、具可溶及可熔性之雜亂共聚物，並成功應用於三團聯共聚物硬鏈段之合成。
2. 以兩種合成策略—耦合法及雙端引發法，分別合成之三團聯共聚物。HDT系列有較高的Tm與Ti。
3. 在三團聯共聚物之機械性質方面，以雙端引發法合成之共聚物LDT與HDT系列在室溫附近(20)有較高的G'值；耦合法所得之共聚物LT與HT系列在較低的溫度下(<0)有較高的G'值，兩法所得共聚物的最佳應用溫度範圍不同。其中硬鏈段分子量為於25~35K，Ph₂SiO含量為60 mol%附近時，共聚物具有較高之G'。由其G'值得知所合成的三團聯共聚物為優良之熱塑性彈膠。
4. HDT系列在高於Tg時有G'值升高的現象，表示G'值會受到熱歷史之影響。在適當的條件控制之下，這些三團聯共聚物有可以在高溫下使用之潛力。

五、參考文獻

1. 國科會補助專題研究計畫成果報告 (NSC-89-2113-M-002-009).
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).