

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 90-2113-M-002-34

執行期限：90年8月1日至91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/PDMS)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PDMS/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。將產物以熱壓製膜，測試了產物之機械性質，檢討其與產物結構之關係。

關鍵詞：PDPS/PDMS-PDMS-PDPS/PDMS
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/PDMS as hard blocks (A) and PDMS as soft blocks (B). The triblock copolymers were successfully synthesized through 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/PDMS-PDMS-PDPS/PDMS 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°C ，應是極具潛力的設計。但是PDPS之 T_i (各向同性溫度) $>500^\circ\text{C}$ 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°C 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。但原料獲得困難，因此本研究擬依據本研究室以往在PDMS/PDPS共聚物之結構與熱物性的關係之心得，選出適合作為取代PDPS成為硬鏈段的PDPS/PDMS共聚物之組成及合成方法再加上PDMS為軟鏈段，合成具有可溶及可溶特性之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

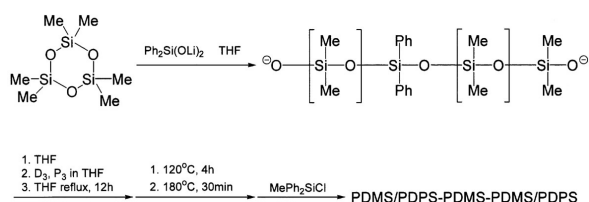
PDPS/PDMS硬鏈段因可溶性較差，不適於採耦合法進行下一階段之合成。本研究合成三團聯共聚物所用的方式為採雙端引發法。

本合成方法步驟可以分成三部分：(1)先合成共聚物軟鏈段PDMS部分且具有活性末端。(2)由軟鏈段PDMS繼續引發雙端硬鏈段PDMS/PDPS之共聚合反應。(3)共聚物鏈段之活性末端的終止反應。詳細的合

成流程說明如下：

以自製 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OLi})_2$ 為雙端引發劑，THF為溶劑， D_3 為單體先聚合PDMS軟鏈段部分，以迴流溫度反應30分鐘，之後再加入預先秤好重量且溶於適當量THF之 D_3 及 P_3 ，以溶液聚合法或改良總體聚合法聚合PDMS/PDPS硬鏈段部分，此時反應升溫至 120°C 反應4小時，反應終止前再升溫至 180°C 將未反應之反應物反應完全，最後再加入終止劑即可合成出目標產物-三團聯共聚物(圖一)。

Scheme 1 Synthesis of Triblock copolymer



圖一 雙端引發法製備三團聯共聚物流程圖

有鑑於前期 PDPS/PMPS-PDMS-PDPS/PMPS 三團聯共聚物當 $-\text{Ph}_2\text{SiO}- \geq 70\%$ 以上且分子量較大時的難溶性，以致發生結構鑑定上的困難，本期目的物之組織有稍做調整。製成上因自製引發劑是由 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 與 $n\text{-BuLi}$ 反應後直接使用(未經單離純化)，如有多餘之 $n\text{-BuLi}$ 存在時聚合反應結果會有雙團聯共聚物混雜其中，產物組成之再現性也難控制，為了探討熱性質與結構關係，本報告僅以四種不同組成之產物為對象，這些產物均經 GPC、 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{29}\text{Si-NMR}$ 鑑定而確定(圖二、表一)。

表一 產物之結構與性質

Copolymer	Product	PDMS block ^a			PDMS/PDPS block		DSC		POM	DMA			TGA		
		Mn (K ^b)	Mn (K)	DP	-Ph ₂ SiO- mol%	Tm (°C)	Tg (°C)	Ti (°C)		tan δ	Temp (°C)	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	
1	21.3	9.3	126	56	- ^c	-10	- ^c	1.237, 0.615	55.68, 121.86	364	432	474			
2	32.5	14.8	200	65	145 ^d	-4	330	0.528, 1.091, 0.433	12.02, 86.64, 167.10	381	427	494			
3	54.2	15.6	211	75	- ^c	-9	- ^c	0.523, 1.414, 0.343	8.02, 62.64, 103.11	385	462	509			
4	48.6	29.6	400	64	141 ^d	-3	344	0.482, 0.831, 0.424	8.48, 78.02, 153.42	388	445	496			

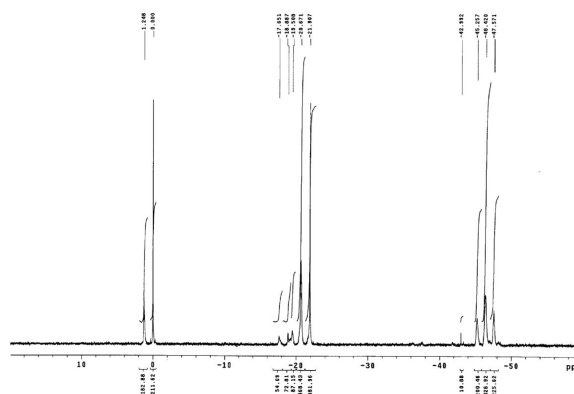
a) Mn of product 由 GPC (UV detector)測得，經校正計算得到。

b) PDMS/PDPS block 中 $-\text{Ph}_2\text{SiO}-$ 的 mol% 由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 光谱計算得到。

c) Tm 不明顯，無法測得。

d) 此吸熱峰只在 cooling 時看得到。

e) 升溫至 400°C ，仍看不到 Ti，但亮點並未完全消失。(由 TGA 判斷此溫度時共聚物應已 decompose)



圖二 三團聯共聚物的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 光譜 (copolymer 1)

產率約在 $85\sim 89\text{wt}\%$ 附近。溶解度方面此系列共聚物在本報告之組成範圍內還稱尚可，以 THF 溶解產物僅需加溫至 $45\sim 50^\circ\text{C}$ 之間。

(二) 三團聯共聚物之熱性質

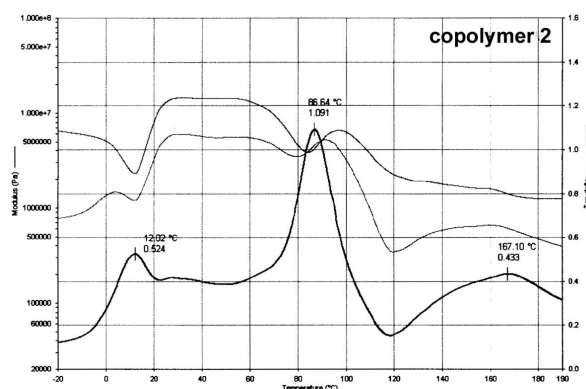
T_m 的變化因三團聯共聚物的組成與軟鏈段長短的改變，三團聯共聚物硬鏈段的結晶性受到很大的影響。由共聚物 2 和 4 可看出在近似的硬鏈段組成時，軟鏈段 PDMS 的增加明顯造成 T_m 下降，不論是從 DSC 或是 DMA 所得到的結果都一致。而在本研究發現，PDMS/PDPS-PDMS-PDMS/PDPS 三團聯共聚物與前期之 PDPS/PMPS-PDMS-PDPS/PMPS 三團聯共聚物相比較，視差掃描卡計(DSC)的 T_m 更不明顯，只有部分產物在降溫時看得到 T_m ，有鑑於此，引進動態機械分析儀(DMA)的數據決定 T_m 。在 Ti 方面的判定也並不容易，以偏光顯微鏡(POM)觀察時，有部分產物在加熱至裂解溫度時仍看不見 Ti (仍有亮點存在)。

(三) 三團聯共聚物之機械性質

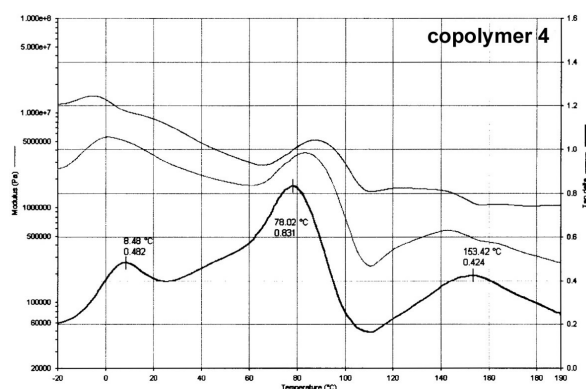
要測量其機械性質之前，必須先將樣品製成薄膜以供測試之用。本研究所得之 PDMS/PDPS-PDMS-PDMS/PDPS 三團聯共聚物以溶液鑄造法(solvent casting)來進行製膜的工作。熱壓成型之樣品呈不均勻狀

態，無法測試拉力。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 $\tan \delta$ 。

由前面合成實驗所製得之三團聯共聚物中，圖三、圖四為代表性之DMA圖。



圖三 三團鏈共聚物 2 之DMA圖



圖四 三團鏈共聚物 4 之DMA圖

本研究之 PDMS/PDPS-PDMS-PDMS/PDPS 三團聯共聚物測DMA後發現，與前期研究之 PDPS/PMPS-PDMS-PDPS/PMPS 三團聯共聚物相比較，由表二可得知 $\tan \delta$ 值高出許多，表示本期之三團聯共聚物雖然分子量比前期小許多，硬鏈段也短許多，但高溫彈性卻反而好，因此有研發的價值。

表二 前期本期產物之物理性質比較

Copolymer	Product	PDMS block ^a			PDMS/PDPS block		DSC			DMA	
		Mn (K) ^b	Mn (K)	DP	-Ph ₂ SiO- mol% ^c	Tm (°C)	Tg (°C)	Ti (°C)	tan δ		
1		21.3	9.3	126	56	- ^d	-10	- ^e	1.237, 0.615		
2		32.5	14.8	200	65	145 ^d	-4	330	0.524, 1.091, 0.433	12.02, 86.64, 167.10	
3		54.2	15.6	211	75	- ^d	-9	- ^e	0.482, 0.831, 0.424		
4		48.6	29.6	400	64	141 ^d	-3	344	0.482, 0.831, 0.424		
HDT-3		55.9	11.2	151	60	159, 184	50	336	0.355		
HDT-4		62.0	19.6	265	60	165, 192	42	353	0.347, 0.378	41.515, 152.391	
HDT-5		67.6	25.7	347	61	171, 195	43	367	0.258, 0.206	42.801, 158.891	
HDT-6		76.1	35.9	485	61	184, 197	26	393	0.299	25.817	

a) 今期(Copolymer 1, 2, 3, 4) 其 Mn of product 由 GPC (UV detector)測得，經校正計算得到；前期(Copolymer HDT series) 其 Mn of product 由 GPC 直接測得不需校正。
 b) PDMS/PDPS block 中-Ph₂SiO-的 mol%是由 ²⁹Si-NMR 光譜計算得到。
 c) Tm 不明顯，無法測得。
 d) 此吸熱峰只在 cooling 時看得到。
 e) 升溫至 400°C，仍看不到 Ti，但亮點並未完全消失。(由 TGA 判斷此溫度時共聚物應已 decompose)

四、計畫成果自評

1. 目的物之合成條件如期完成。
2. 目的物之鑑定方面因硬段分子量GPC測定需校正，尚須深入檢討。
3. 產物製備再現性困難，需有純熟的技術。
4. 鑄模方法與條件尚須檢討。
5. 產物具高溫彈性，應有不錯之前景。

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. 國科會補助專題研究計畫成果報告 (NSC-89-2113-M-002-048).
3. 黃永欣，碩士論文，國立台灣大學化學研究所 (1995).
4. 黃永欣，博士論文，國立台灣大學化學研究所 (2000).
5. F. A. Bovey, *Accounts of Chem. Res.*, 1, 175, (1968).
6. G. N. Baber, S. S. Christopher and R. A. Newmark, *Macromolecules*, 20, 2564, (1987).