

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

運用共聚高分子強化高分子界面

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2216-E-002-015-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：戴子安

計畫參與人員：戴子安，崔岱安，簡豪慶

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 31 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
期中進度報告

運用共聚高分子強化高分子界面

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 91 - 2216 - E - 002 - 015 -

執行期間： 91 年 8 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

計畫主持人：戴子安

共同主持人：

計畫參與人員：簡豪慶、崔岱安

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

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

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：台灣大學化工系

中 華 民 國 92 年 10 月 31 日

中文摘要

在兩不互溶高分子材料，聚苯乙烯(polystyrene, 簡稱 PS)及聚甲基丙酸甲酯(poly-methyl methacrylate, 簡稱 PMMA)間，加入苯乙烯與甲基丙酸甲酯聚合之無規共聚物[poly(styrene-co-methyl methacrylate) random copolymer]，以達到界面增強的效果。所添加之無規共聚物(random copolymer)以苯乙烯含量來區分，共有九種不同之組成，分別為 $f_s=0.9$ 、0.82、0.74、0.64、0.52、0.39、0.28、0.18、0.09。利用非對稱雙懸臂界面接著測量法(ADCB adhesion method)量測苯乙烯與聚甲基丙酸甲酯之界面接著強度，可得知藉由等比例混摻不同組成之九種無規共聚物(random copolymer)能夠有效的強化接著的強度，使界面破裂能量(G_c)達 $140(\text{J}/\text{m}^2)$ ，相較於未加任何共聚物之裸界面之界面破裂能量(G_c)的 $4(\text{J}/\text{m}^2)$ 有相當顯著之提升。在破壞面分析的部分，將非對稱雙懸臂界面接著測量法(ADCB adhesion method)破壞後的表面進行 ATR-FTIR (Fourier Transform Infrared Microscopy)進行表面析，發現塊材厚度比之幾何效應將會影響破壞裂縫(crack)行進的方向，使破壞位置改變，而顯現出不同的界面破裂能量(G_c)。

Abstract

We have measured the fracture toughness of interface between polystyrene (PS)/poly methyl methacrylate (PMMA) using mixed composition of different random copolymers of $\text{PS}_f\text{-r-PMMA}_{1-f}$, where f is the volume fraction of PS in the random copolymer. Nine different composition of PS-PMMA were used with f ranging from 0.1 to 0.9. We have found the fracture toughness of interface can be significantly increased with mixed random copolymer compared with that from the copolymer of single composition. It is found that with increasing concentration of the mixed random copolymer at the interface, the G_c of the interface increase quickly and finally reaches a plateau. The failure mechanism is examined by ATR-FTIR technique. With thick random copolymers layer at the interface, we found that beside the homopolymer PS crazes, the thick random copolymer itself also crazes. This method suggests a simple method for one to effectively use random copolymers for reinforcement.

前言

高分子與高分子之界面，在工業上有許多重要之應用，例如在電子構裝中，多層聚醯亞胺(polyimide)薄膜界面，在重要之工業高分子材料-耐衝擊聚苯乙烯(high impact polystyrene)中，聚苯乙烯(polystyrene)與橡膠(rubber)之界面，又例如在聚合物合金(polymer alloy)中。為了要結合兩種不同單聚高分子(homopolymer)之性質，將兩種不同之單聚高分子混合成聚合物合金為最直接之方式。但是，由於高分子/高分子間脆弱之界面，許多聚合物合金整體之機械性質，往往不能達

到預期結合兩高分子性質之效果，甚至於比原來任一高分子材料之機械性質還不如。此種問題之產生，主要可由佛里(Flory)與哈金斯(Huggins)所提之高分子混合自由能(free energy of mixing)之理論來解釋，其關係如下

$$\Delta G_{mix} = \frac{\phi}{N} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N} \ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi) \quad (1)$$

關係式(1)等號右方之前兩項為兩高分子間之混合亂度(entropy)，而第三項為兩高分子間作用力所產生之焓值(enthalpy)， χ 被稱為佛里-哈金斯作用參數(Flory-Huggins interaction parameter)。高分子由於長鏈之結構，其幫助兩高分子互相混合成為單一相之混合亂度值趨近於零(對高分子而言，聚合度 N 值越大，混合亂度之絕對值越小)，因此一般而言，只要兩高分子之化學結構稍微不相同時，於熔融狀態中相互混合，由於高分子間之排斥力($\chi > 0$)，將使混合自由能(ΔG_{mix})大於零，而造成高分子間不能相互混合形成單一相物質。此種不相容性之結果，將造成高分子間高表面張力(γ_{AB})及狹窄之高分子界面寬度(d)，其關係如下

$$\gamma_{AB} = a\rho kT \sqrt{\frac{\chi}{6}} \quad (2)$$

$$d \approx \frac{2a}{\sqrt{6\chi}} \quad (3)$$

a 是統計上的單元體長度(statistical segment length)，當 χ 之值越大時， γ_{AB} 之值越大、 d 之值越小。高表面張力將造成相分離區域(phase separation domain)之尺寸(size)較大，而狹窄之高分子界面寬度，將造成在此界面寬度中無兩高分子相互交纏(entanglement)之情形，而當兩相高分子無相互交纏之情形，則高分子間之界面接著(adhesion)將極為脆弱。因而造成許多高分子合金之整體機械性質不佳。

為了要強化界面接著強度，在高分子合金中或是高分子界面上添加高分子界面活性劑如團聯共聚合物(block copolymer)，為近年來有效之方法，例如對於 A、B 兩種單聚高分子系統，利用聚合反應合成出 A-B 雙團聯共聚合物(diblock copolymer)。將此 A-B 雙團聯共聚合物加入 A、B 單聚高分子之合金中，此合金經過熱處理(annealing)後，其中之 A-B 雙團聯共聚合物將集中聚集(segregation)至 A、B 單聚高分子之界面，以避免 A、B 單體間之接觸，雙團聯共聚合物之 A 段(A block)會留在 A 單聚高分子之相中，並與 A 單聚高分子形成交纏，而雙團聯共聚合物之 B 段(B block)會留在 B 單聚高分子之相中，與 B 單聚高分子形成交纏，因此形成由 A-B 雙團聯共聚合物所聯接之 A/B 兩相合金。由於此 A/B 兩相合金之單聚高分子已由 A-B 雙團聯共聚合物所聯接，當其中一相(A 相或 B 相)受外力時，此力可經由 A-B 雙團聯共聚合物將此力量傳至另一相中，避免因無 A-B 雙團聯共聚合物，當外力作用時，此外力可直接破壞界面，造成破裂(fracture)，影響整體機械性質之

問題。近來，利用無規共聚合物(random copolymer)強化高分子界面引起廣泛之研究與討論但在界面強化能力上卻不如團聯共聚物來的有效，由於相較於一般製備團聯共聚合物之陰離子聚合反應合成法之生產成本低並且製作方法亦較為簡單，故極具開發潛力。

研究目的

利用共聚合物來強化高分子，近來已有重要之發展，此研究以文獻為參考概念，著重在利用無規共聚合物(random-copolymer)來強化高分子界面，相較於一般製備團聯共聚合物之陰離子聚合反應合成法之生產成本低並且製作方法亦較為簡單，因此自由基聚合反應合成之無規共聚合物(random-copolymer)較具工業應用價值。藉由混摻不同組成的無規排列共聚合物(random-copolymer)於高分子界面來強化接著性為此研究主要之方法，以量測界面接著強度(fracture toughness，或簡稱 G_c)及破壞面之表面分析，來了解界面破壞之機制，建立適當的破壞機制模型。

實驗方法

(1) 無規共聚合物(random copolymer)之合成

苯乙烯與甲基丙酸甲酯聚合之無規共聚合物 [poly(styrene-co-methyl methacrylate) random copolymer]之合成，是以 AIBN(2-methylpropionitrile)為自由基熱起始劑，加入純化後之苯乙烯與甲基丙酸甲酯單體，溫度控制在攝氏 70 下，進行自由基鏈聚合反應(free radical polymerization)。反應完全後，以甲苯(toluene)為溶劑，將合成完全的共聚合物溶解出，去除雜質，再加入大量的甲醇(methanol)使共聚合物沉澱析出。利用單體不同之進料比例，來調配共聚合物中所含苯乙烯與甲基丙酸甲酯的比例，共聚合物之確切組成比例再以氫質譜(H^1 NMR)來確認。分子量(M_w)與分子量分布(polydispersity index，簡稱 PDI)由膠體透析儀(GPC)量測得知，共聚合物特徵如表一所示。

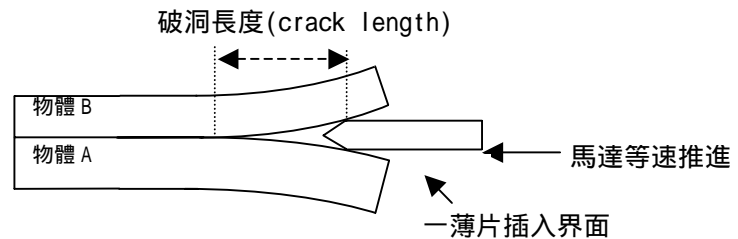
聚合物名稱	M_w	PDI	fs	E(MPa)	σ (MPa)
PS ₀	307 000	2.5	1.00	3000	55
PMMA	93 000	1.7	0.00	3300	100
P(S _{0.9-r} -MMA)	369 000	2.5	0.91		
P(S _{0.8-r} -MMA)	362 000	2.2	0.82		
P(S _{0.7-r} -MMA)	325 000	2.2	0.74		
P(S _{0.6-r} -MMA)	373 000	2.3	0.64		
P(S _{0.5-r} -MMA)	395 000	2.1	0.52		
P(S _{0.4-r} -MMA)	439 000	2.2	0.39		
P(S _{0.3-r} -MMA)	378 000	2.2	0.27		
P(S _{0.2-r} -MMA)	332 000	2.1	0.18		
P(S _{0.1-r} -MMA)	410 000	2.0	0.09		

(2) 接著測試試片備製

設計 7 公分乘 9 公分見方，厚度為 1.2、1.5、2.0 公厘不同的不鏽鋼模具，填充聚苯乙烯(PS)或聚甲基丙酸甲酯(PMMA)塑膠粒(resin)於其中，利用熱壓機施予模具上下擋板一適當壓力，同時升高溫度至 165 °C，約 10 到 20 分鐘即可壓模出一系列厚度不同的聚苯乙烯與聚甲基丙酸甲酯之塊材。將無規共聚物(random copolymer)-甲苯(toluene)溶液以旋轉塗佈之方式，均勻塗佈在熱壓好之聚甲基丙酸甲酯(PMMA)塊材表面，形成一層均勻的無規共聚物薄膜，再將聚苯乙烯(PS)塊材放置在共聚物(random copolymer)薄膜與聚甲基丙酸甲酯(PMMA)上方，形成三層結構，將此三層結構塊材至入熱壓機 165 °C 下退火(annealing)1.5 小時，完成界面之接著。最後將塊材以低轉速之鑽石刀切割器，裁切成寬 1.5 公分的試片。

(3) 非對稱雙懸臂界面接著測量法(Asymmetric Double Cantilever Beam Method)

非對稱雙懸臂界面接著測量法可減少拉申及彎曲所引起之多餘能量損耗，並且將破洞(crack)保留在界面上推進，其方法如下圖所顯示



如果物體 A 與物體 B 之厚度相同(對稱情形)，物體 A 較物體 B 柔軟且楊氏係數較小，當破洞(crack)被推進時，破洞有進入物體 A 之趨勢，因而所求得之破裂能量為物體 A 本身之破裂能量而非 A/B 界面之破裂能量。但如果此時將物體 A 之厚度增加(非對稱情形)，造成物體 A 較為堅硬(stiff)，此時可逼迫破洞往物體 B 方向推進，但由於物體 B 具備阻擋破洞(crack resistance)之性質，因此破洞將在界面上推進，因而可求得界面破裂能量。另外，根據已知之力學分析，界面破裂能量(G_c)與 A、B 物體楊氏係數(E)、厚度(h)，及破洞長度(a)有一函數關係，其關係如下

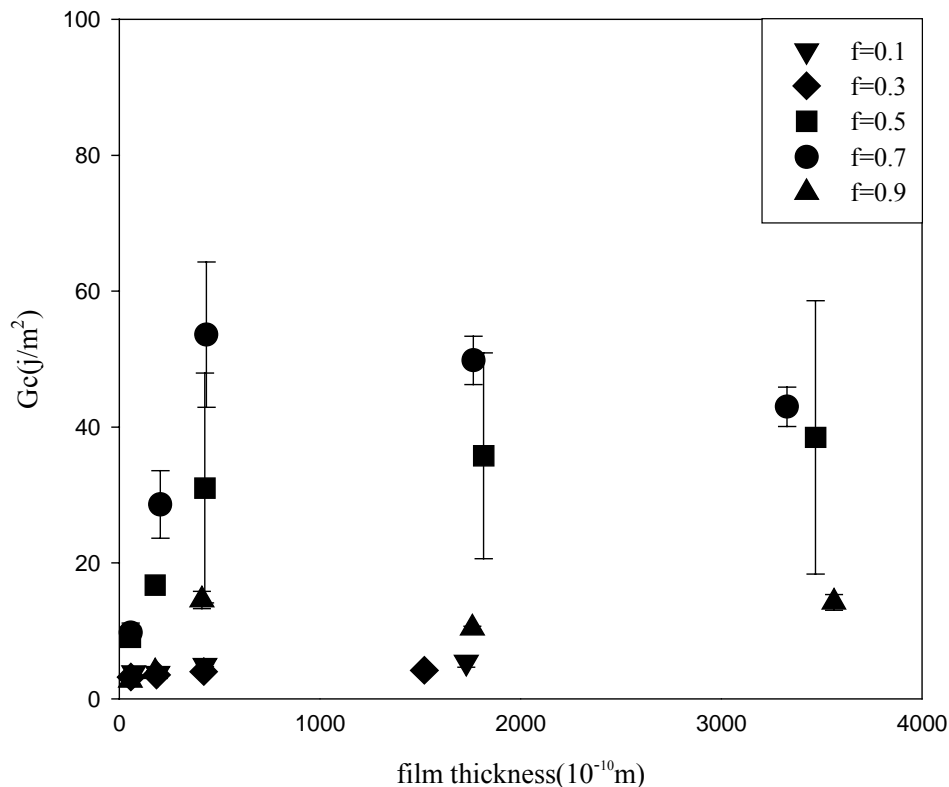
$$G_c = \frac{3\Delta^2}{8a^4} (E_A E_B h_A^3 h_B^3) \frac{(C_A^2 E_B h_B^3 + C_B^2 E_A h_A^3)}{(C_A^3 E_B h_B^3 + C_B^3 E_A h_A^3)^2} \quad (4)$$

其中 $C_A = 1 + 0.64h_A/a$ ， $C_B = 1 + 0.64h_B/a$ ， Δ 為一插入薄片之厚度。因此實驗之方法為將一薄片插入物體 A/B 之界面以產生一破洞，再利用一馬達將此薄片等速推進以達成一穩態(steady state)之破洞前進速度，測量此時之破洞長度再代入上式可求得定量之界面破裂能量(G_c)。

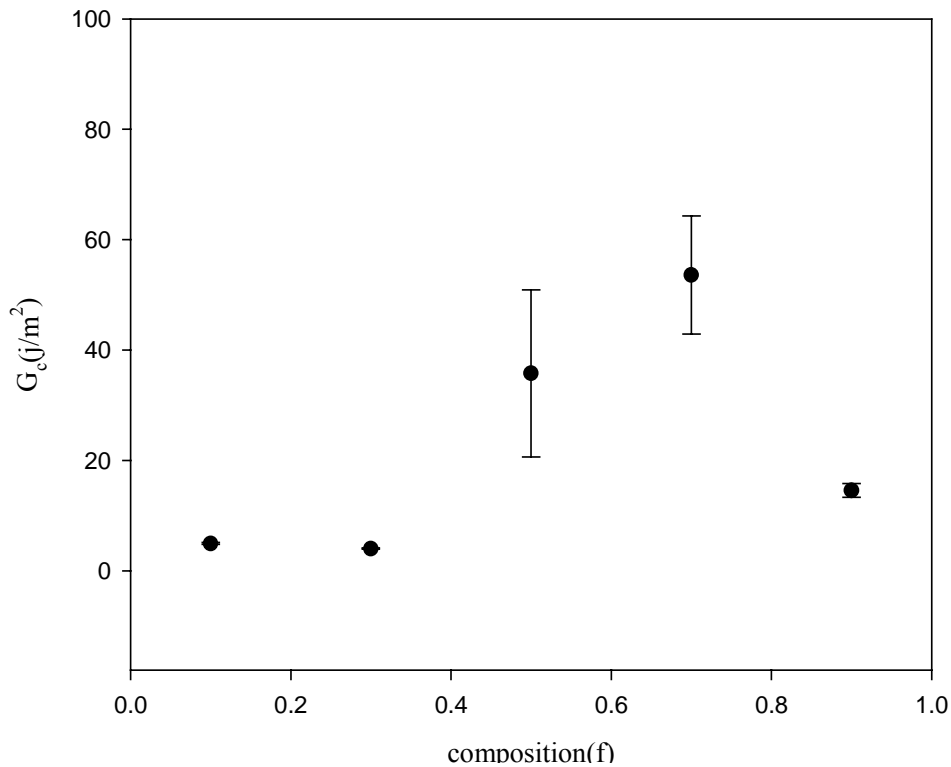
結果與討論

(1) 單一組成共聚物增強界面

利用不同組成的無規共聚物(random copolymer)單獨加於界面，測量界面破壞能(G_c)。圖一為不同組成共聚物之不同薄膜厚度與界面破壞能(G_c)之關係，由圖一可發現加入不同組成($f=0.1$ 、 0.3 、 0.5 、 0.7 、 0.9)之無規共聚物所表現出強化的能力各有不同，這是因為不同組成之無規共聚物在界面上對聚苯乙烯(PS)及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的接受度不同所致，通常在化學性質較接近的情況下，高分子間的混合接受度愈高，即 χ 值(佛里-哈金斯作用參數)越低，界面寬度就愈寬，界面就愈強，圖一的結果顯示出 $f=0.7$ 的無規共聚物有最佳的強化界面效果，最大界面破壞能(G_c)可達 $51.66(\text{j}/\text{m}^2)$ ，此結果和文獻中界面寬度實驗發現一致，在 PS、PMMA 系統中 $f=0.7$ 的無規共聚物對 PS 及 PMMA 有對稱等寬的界面寬度，故有最佳的接著效果；此外，五組不同組成之無規共聚物皆於薄膜厚度達 400 埃時，界面破壞能(G_c)達到飽和，達最大 G_c 值，可推斷此厚度為一臨界添加量。圖二為組成與飽和界面破壞能(G_c)之關係， $f=0.7$ 的無規共聚物有最高的界面破壞能(G_c)。



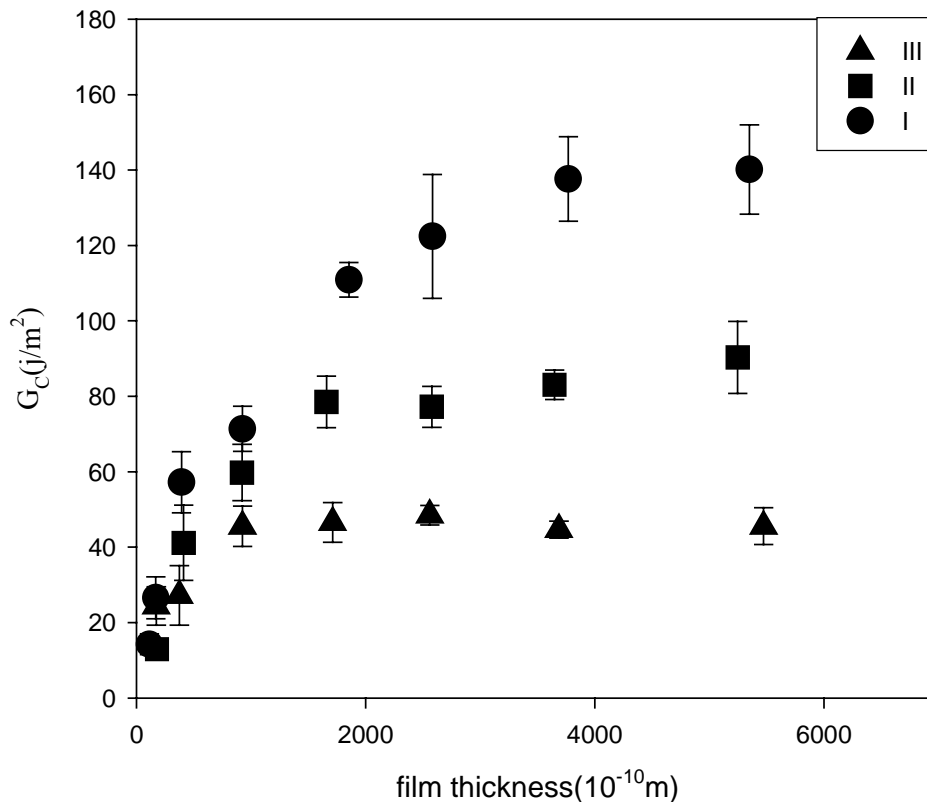
圖一



圖二

(2) 混摻多組成共聚物增強界面

為了能夠增加界面寬度而達到增強界面的效果，將不同組成的共聚物混摻加入界面，希望藉多達九種不同組成的無規共聚物能夠在界面上規律排列，形成一連續組成變化的界面，圖三中包含了三種混摻方式，I 為加入 $f=0.1$ 、 0.2 、 0.3 、 0.4 、 0.5 、 0.6 、 0.7 、 0.8 、 0.9 九種組成，II 為加入 $f=0.2$ 、 0.4 、 0.6 、 0.8 四種組成，III 為加入 $f=0.3$ 、 0.7 兩種組成，三種混摻方式皆是等重量比混合，結果顯示 I 的混摻方式有最佳的強化效果，II 的混摻法次之，III 的混摻法最差，由此可知，混摻的過程中若添加的共聚物種類較多、組成排列愈密集，越能夠形成一個組成連續變化的界面，使界面寬度愈寬，而達到界面增強的效果。這種現象是非混摻情況無法觀察到的，I 的混摻方式 (G_c) 遠比只加入 $f=0.7$ 共聚物的 $G_c=51.66$ 大很多，此外 I 的混摻方式的飽和厚度為 3700 埃，II 的混摻法的飽和厚度為 1650 埃，III 的混摻法的飽和厚度為 900 埃，除上混摻數量後均約為 400 埃，和單一共聚物強化界面時的飽和厚度一致。

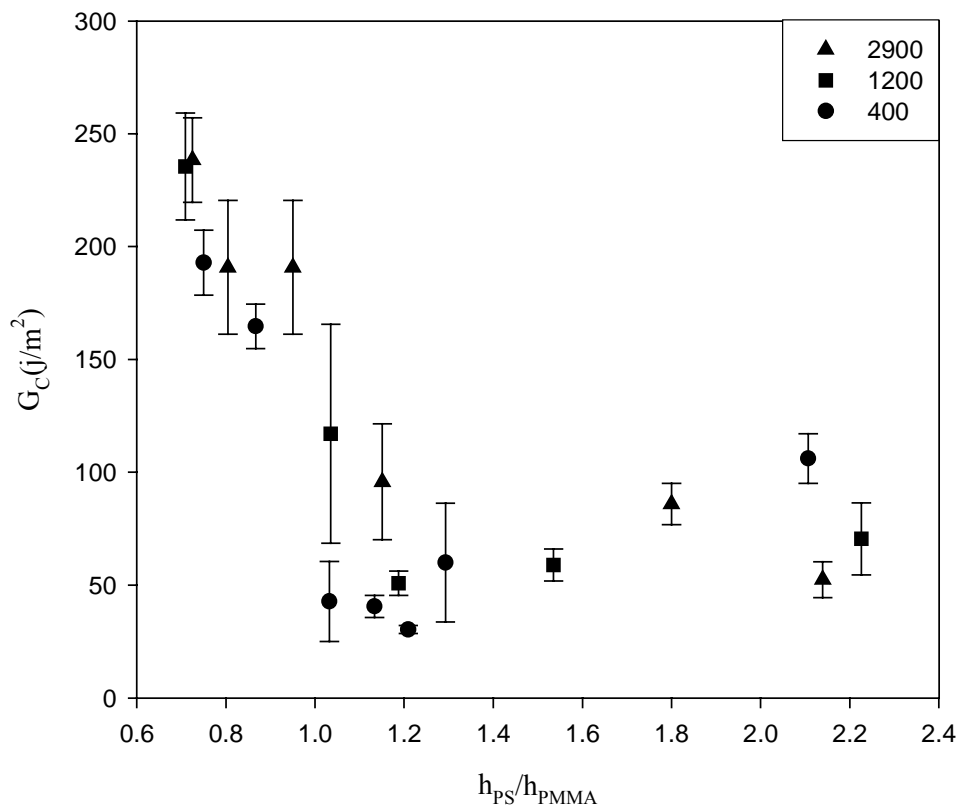


圖三

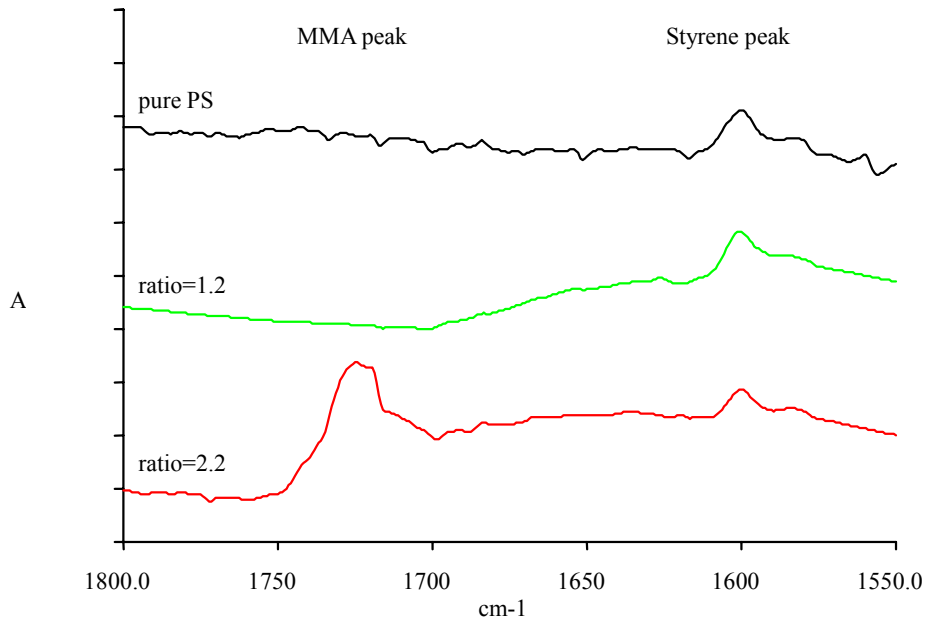
(3) 塊材厚度比之幾何影響

因為苯乙烯(PS)相對於聚甲基丙酸甲酯(PMMA)較柔軟，對裂縫(crack)的行進，抵抗較弱，因此界面破壞實驗的塊材厚度比例選擇，將對實驗數據有很大的影響，因為真正的界面強度應是裂縫(crack)持續保持在界面上的量測值，若裂縫(crack)因為材料本身的特性關係，而被較硬的一方強迫擠到較軟的一邊，即非界面強度的能量值。根據文獻結果得知，在苯乙烯(PS)、聚甲基丙酸甲酯(PMMA)系統中，界面強度在厚度比(h_{PS}/h_{PMMA})為 1.2 下有最小的 G_C 值，若以厚度比(h_{PS}/h_{PMMA})對界面能 G_C 作圖將得到一 U 型曲線，即厚度比(h_{PS}/h_{PMMA})為 1.2 時，且定義這個厚度比下的 G_C 為真實界面強度值。圖四為厚度比(h_{PS}/h_{PMMA})對混摻強化界面 G_C 值的實驗結果，三組數據都是混摻九種共聚物的情況，但個別代表不同共聚物薄膜厚度，厚度分別是 2900 埃、1200 埃、400 埃，由圖中可發現僅有在膜厚較薄的情況才符合文獻的 U 型曲線，隨著共聚物薄膜越厚，塊材厚度比(h_{PS}/h_{PMMA})大於 1.2 後，界面強度 G_C 將不隨之遞增，兩者反而漸漸轉換成遞減的關係，推論應該是當共聚物薄膜增厚時，薄膜內的連續層狀結構愈趨成熟穩定，若塊材厚度比(h_{PS}/h_{PMMA})持續變大，將使破壞位置在共聚物薄膜內的連續層中往 PMMA 方向移動，導致不同之結果，而共聚物薄膜厚度很薄時(400 埃)，薄膜內的連續層狀結構上

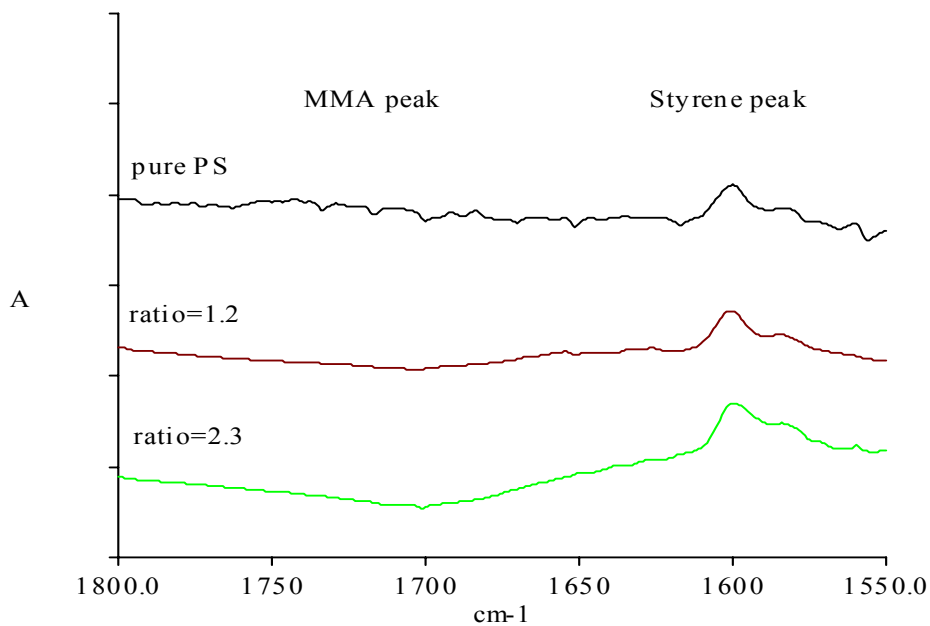
未成型，故塊材厚度比(h_{PS}/h_{PMMA})對界面強度 G_C 之影響和文獻中單獨組成的 U 型趨勢情況一致。破壞面的分析，可由 ATR-FTIR 的實驗發現破壞面位置改變的現象，由圖五、圖六，發現共聚物薄膜膜厚 2900 埃在 $h_{PS}/h_{PMMA} = 1.2$ 時，PS 破壞面上無 MMA 之訊號，當 $h_{PS}/h_{PMMA} = 2.3$ 時，在 PS 破壞面上可發現 MMA 之訊號，可證明破壞面由共聚物和純 PS 塊材之間，轉移到共聚物內部的層狀結構內；共聚物薄膜膜厚 400 埃在 $h_{PS}/h_{PMMA} = 1.2$ 時，PS 破壞面上無 MMA 之訊號，當 $h_{PS}/h_{PMMA} = 2.2$ 時，在 PS 破壞面上亦無 MMA 之訊號，可證明破壞面沒有受到後比 h_{PS}/h_{PMMA} 的影響而改變，始終保持在共聚物和純 PS 塊材之間。



圖四



圖五 共聚物膜厚 2900 埃之 ATR-FTIR 光譜



圖六 共聚物膜厚 400 埃之 ATR-FTIR 光譜

計畫成果自評

本計畫利用共聚高分子以強化高分子界面，以無規共聚高分子以強化界面，有極大之工業應用價值，由於無規共聚高分子可以自由基合成法製備共聚合物，此種方法具有製造成本低廉，方法簡易等工業應用價值，而其接著機制，目前尚未瞭解，因此極具學術探討之價值，本研究將可發表於 SCI 之相關雜誌。