

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

機械鬆弛定量分析模式建立：有機-無機混成及高交連程度 系統

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2216-E-002-014-

執行期間：91年08月01日至92年10月31日

執行單位：國立臺灣大學材料科學與工程學研究所

計畫主持人：廖文彬

計畫參與人員：郭俊男 楊令樂

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 2 月 3 日

機械鬆弛定量分析模式建立：有機 無機混成及高交連程度
系統

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 91 - 2216 - E - 002 - 014 -

執行期間： 91 年 08 月 01 日至 92 年 10 月 31 日

計畫主持人： 廖文彬

共同主持人：

計畫參與人員： 郭俊男 楊令樂

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： 國立台灣大學材料科學與工程學研究所

一、 中文摘要

本論文主要是利用 DMA 測量交連性高分子共聚合物（聚甲基丙烯酸甲酯-聚丙烯酸丁酯）之動態機械儲存模數與損耗模數，再以量化方式分析交連程度對高分子運動行為的影響。利用添加不同交連劑量控制共聚合物系統交連程度，並以膨潤比例法測得共聚合物系統內交連程度。再利用 DMA 測試，發現 T_g 隨著交連度增加而上升，在定頻環境下，損失正切峰也會逐漸往高溫部分移動，鬆弛強度亦逐漸減弱。根據 HN 方程式及 Schönhals 和 Schlosser 提出的模型進行分析，方程式參數 α 隨交連度增加而減少，說明大規模分子間運動已受到影響。而 $\alpha\beta$ 值則沒有明顯的變化，可能交連度的程度尚未達到影響小規模的運動。分子運動鬆弛時間則大致隨著交連程度的增加而上升。

關鍵詞：聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丁酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、交連程度、動態機械鬆弛、HN 方程式

Abstract

The influence of cross-linking on the molecular relaxation near its glass transition temperature of the copolymer (PMMA-PBA) was studied. The degree of cross-linking of samples was controlled by the amount of cross-linker added and was assessed by swelling ratio method. Mechanical relaxation spectra were measured by DMA, and the results were analyzed using the empirical HN equation. The fitting parameters obtained from the data fitting were used to interpret the relation between molecular motions and structure of polymers based on the model proposed by Schönhals and Schlosser. The values of α decreased with increasing cross-linker amount, which meant intermolecular interactions were affected by cross-linking. However, the values of $\alpha\beta$ were not significantly changed, which meant intramolecular interactions were not affected by cross-linking. Besides, the relaxation time in general also rose with the increment of the level of cross-linking.

Keywords: PMMA, PBA, EGDMA, Cross-Link, Relaxation, Dynamic Mechanical Analysis, H-N Equation

二、 簡介

以機械鬆弛譜或介電鬆弛譜來探討材料結構與分子運動的關聯已經是歷史悠久了，對材料的應用與設計也是非常重要。最近這些年來在儀器上的設計與使用方便上也進展的非常多。然而發展一套理論模式來解釋材料鬆弛譜與分子運動的關連卻不是那麼的順利。但這種分析模式的建立卻是非常重要。不但可以增加對材料結構與物性關連的了解，對材料的應用與設計均幫助非常大。目前本實驗室即是嘗試建立此種模式，也有了些許的成果與經驗。

目前使用經驗式來分析高分子的介電鬆弛行為十分普遍，主要有兩個經驗方程式：Kohlrausch-Williams-Watts 程式^{1,2}及 Havriliak-Negami (HN)方程式³方程式。雖然 HN 方程式最早是使用在介電鬆弛運動方面，但也已有不少例子成功的使用在機械鬆弛運動上。本實驗室即是使用 HN 方程式來描述機械鬆弛。HN 方程式其形式如下：

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_U}{\varepsilon_R - \varepsilon_U} = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta}$$

其中 ε^* 為複數介電常數， ε_U 與 ε_R 分別代表未鬆弛和已鬆弛的介電常數， τ 為鬆弛時間， ω 為角頻率， $0 < \alpha < 1$ ， $0 < \alpha\beta < 1$ 。

實際上描述介電鬆弛現象的模型最早是由 Debye⁴ 所提出，接下來 K.S. Cole、R.H. Cole 及 D. W. Davidson、R.H. Cole 分別提出了修正^{5,6}。Havriliak 及 Negami 綜合這了些修正，最後提出了 HN 方程式。這個方程式雖然比 KWW 方程式多了一個參數，但已經被證明可以精確的描述大部分高分子材料的鬆弛運動。

HN 方程式中的參數與分子運動有關。也就是說材料結構有了變化時，分子運動就會受到影響，也就呈現在 HN 方程式的參數， $(\varepsilon_R - \varepsilon_U)$ 、 τ 、 α 、 β 上面。而要了解結構與分子運動的關係，了解這些參數與結構的關係是一個非常好的方法。早期 $(\varepsilon_R - \varepsilon_U)$ 、 τ 與材料結構的關係較清楚。而 α 、 β 與材料結構的關係則不清楚。1989 年 Schönhalz 及 Schlosser⁷ 兩人建立一個模型，可以應用到玻璃轉移溫度附近的分子運動。他們認為在玻璃轉移溫度附近的分子運動主要是由分子鏈內與分子鏈間的作用力所控制。但在 $\omega\tau \ll 1$ 時(也就溫度很高或頻率很低的區域)，分子運動相對上屬於較大規模(較全面性)的分子運動，分子運動相對上主要是由分子鏈間的作用力在主導。相反的， $\omega\tau \gg 1$ 時(也就溫度很低或頻率很高的區域)，分子運動相對上屬於較小規模(較局部性)的分子運動，分子運動相對上主要是由分子鏈間的作用力在主導。而在 $\log \varepsilon''$ 對 $\log \omega\tau$ 的圖中，在低頻區($\omega\tau \ll 1$)，圖形的斜率與 α 成正比，相反的，在高頻區($\omega\tau \gg 1$)，圖形的斜率與 $-\alpha\beta$ 成正比。也就是說， α 與分子鏈間的作用力有關，與大規模的運動有關。而 $\alpha\beta$ 與分子鏈內的作用力有關，與小規模的運動有關。如此一來，HN 方程式中的參數與結構及分子運動的關連就更清楚了。

因此本實驗室就利用此種想法，建立一套可以量化分析鬆弛譜與結構之間的關連。本實驗使用的是機械鬆弛譜。對於機械鬆弛行為的數據，同樣也可以用 HN 方程式來描述，

但其形式則需改寫如下：

$$\frac{E^* - E_U}{E_R - E_U} = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta}$$

其中 E_U 及 E_R 分別代表未鬆弛及已鬆弛的模數 (modulus)

不過機械鬆弛實驗無法像介電鬆弛實驗一樣，於同一溫度下將頻率作大幅的改變，所以在這種情形下，必須利用固定頻率，但改變溫度的方法，來得到更多的數據。然後再假設公式中 E_U 、 E_R 、 α 、 β 在溫度變化不大的情況下，與溫度 T 呈線性關係：

$$E_U = E_U^0 + S_U(T - T_U^0)$$

$$E_R = E_R^0 + S_R(T - T_R^0)$$

$$\alpha = \alpha^0 + S_\alpha(T - T_\alpha)$$

$$\beta = \beta^0 + S_\beta(T - T_\beta)$$

而 在玻璃轉移溫度則可假設為 WLF 的形式：

$$\log \tau = \frac{A}{T - T_\infty} + B$$

再利用非線性迴歸方式即可求出 HN 方程式的參數。

本實驗室已經系統性的探討過幾個系統以測試上述量化分析模式。這些系統分別是"硫化天然橡膠"、"硫化環氧化天然橡膠"及"過氧化劑 DCP 交連天然橡膠"。在硫化天然橡膠系統，硫的添加量很低，因此所造成的交連程度很低，理論上影響分子運動很小⁸⁻¹³。但是硫化時會在天然橡膠主鏈上形成環狀結構，會對分子運動影響很大^{8,9,10,13}。但因為硫的添加量不是很多，所以環狀結構並不是很多。因此由結構上判斷會透過分子鏈內作用力影響局部性的運動，但尚不至於影響大規模的運動，因而會造成 HN 方程式中參數 $\alpha\beta$ 的改變，但 α 則不會改變。同時也拿硫化環氧化天然橡膠系統作對照。因為在這個系統，硫的添加量很少且不會產生環狀結構。因此 α 或 $\alpha\beta$ 都不會明顯改變。實驗結果透過發展出來的分析模式，的確證實如此^{8,9}。在硫化天然橡膠系統中 $\alpha\beta$ 值隨著硫的添加量增加(也就環狀結構的增加)而變小。為了繼續探討新的分析模式是否能驗證結構透過分子鏈間的作用力影響較大規模的運動。選擇了以 DCP 作為天然橡膠與環氧化天然橡膠的交連劑。此時交連度可以提高但不會產生環狀結構。因此由結構上可以預估交連度高到某種程度後，會透過分子鏈間的作用力影響較大規模的分子運動。因而會造成 HN 方程式中 α 參數的改變，但 $\alpha\beta$ 則不會改變。實驗結果的確如此¹⁰。 α 值隨著 DCP 的添加量增加(也就交連程度的增加)而變小。但是 DCP 量不能太多，否則會析出。

本研究則採用聚甲基丙烯酸甲酯-聚丙烯酸丁酯交連性高分子共聚合物作為系統，希望能對此作一全面而量化的分析。

三、 實驗

將純化後之甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA)單體 丙烯酸丁酯(butyl acrylate, BA)單體、起始劑(BPO)與交連劑(EGDMA),依所需的組成比例混合放入反應器中,反應一段時間後,將反應器內高黏度流體倒入模具內熱壓成型。最後將模具置於 50 真空烘箱內,使其繼續反應至少 72 小時後再取出試片。添加 BA 主要是為了讓系統的玻璃轉移溫度不要太高,材料不要太脆,以方便 DMA 的測試。BA 及起始劑 BPO 的含量是固定的。而改變的是 MMA 與 EGDMA 的相對含量。意即交連劑的含量 EGDMA 是變動的。

試片交連程度在本研究中將以膨潤比例法評估:將加工至適當大小之試片浸泡於甲醇中,由於試片本身會吸收溶劑而膨潤,故其重量會略為增加,當重量不再變化後,可求得試片所吸收的溶劑重與試片膨潤前原重之比例(swelling ratio, Q)。

動態機械性質測試方面,將試片裁切至約 20 mm × 10 mm × 2 mm 規格後,浸泡於甲醇將試片中尚未完全反應之單體、小分子、或寡聚物萃取出來,以免影響測試結果。待萃取足夠時間,取出並放置於真空烘箱內,升溫至其玻璃轉移溫度以上持溫一段時間並施加壓力,充分去除殘留之溶劑及表面水氣並消除萃取後試片內部可能遺留之孔隙。測試儀器為 Du Pont DMA 983,測試頻率:1Hz,升溫速率:5 /min,描範溫度範圍:-150 300 。

四、 結果與討論

試片在做 DMA 測試及膨潤測試時,都必須先浸泡過甲醇將未反應之單體及小分子萃取出來。試片的膨潤程度與玻璃轉移溫度列於表一。表一顯示膨潤程度與玻璃轉移溫度的變化趨勢相符合。玻璃轉移溫度越高著其膨潤程度越低。也就是說,交連程度越高,玻璃轉移運動受到交連點增加的影響變的較難運動,因此玻璃轉移溫度也就跟著升高,同時分子鏈因而不易移開讓溶劑進入試片內,試片所能吸收的溶劑量也就越少,試片膨潤程度也就變低。故各試片相對交連度的高低應可從 Q 值的大小判斷。

表一中 DMA 所測得之玻璃轉移溫度,與文獻¹¹所記載的玻璃轉移溫度值相當接近。雖然試片 1 與試片 2 交連劑的添加量並不同,但觀察其膨潤程度與玻璃轉移溫度相對上並沒有明顯的差異。由下面的動態機械鬆弛譜分析也發現差異較小。可能的原因是這兩個是片的交連程度都在低交連度的情況,因此交連程度對分子運動的影響並不明顯。

動態機械鬆弛圖譜結果呈現典型交連系統行為。儲存模數在玻璃態時約為 10^9 Pa,過了玻璃轉移溫度時儲存模數大幅度的降低。交連度提高,分子鏈間阻礙分子運動的交連點增多,導致分子鏈更難運動,玻璃轉移溫度因此隨之上升,損失正切 ($\tan\delta$) 在 T_g 附近所形成的峰則高度逐漸降低,寬度變得更寬。

為了深入了解結構對分子運動的影響以及測試所提出的分析方式的適用性,針對不同

交連程度的試片的玻璃轉移部分進行數據分析，以 HN 方程式進行非線性迴歸分析。意即是求下列式子的最小值。

$$f = \sum (\log E'_{\text{cal}} - \log E'_{\text{exp}})^2 + \sum (\log E''_{\text{cal}} - \log E''_{\text{exp}})^2$$

式子中的 cal 與 exp 分別代表由 HN 方程式算出與實驗測出的值。結果如同以往的經驗，HN 方程式可以很成功的描述實驗數據。圖一與圖二中的空心點代表試片 1 實驗所得數據，實線部分則代表 HN 計算所得之結果，兩者相當接近。其餘試片的結果也都類似。計算所得 HN 方程式的參數如表二。

玻璃轉移運動可以認為是由許多大大小小不同運動規模的鬆弛運動所組合成的，他們各自有不同的鬆弛時間。因而呈現一個鬆弛時間的分佈。不同交連程度對分子運動的影響不同。交連程度不高時，交連點間分子鏈的長度大於玻璃轉移運動的規模時，玻璃轉移運動不太受影響；交連程度較高時，交連點間的分子鏈長度已經小於某些運動規模較大的玻璃轉移運動時，這些較大規模的玻璃轉移運動就受到影響。但是這時候玻璃轉移運動中規模較小的運動則仍不受到影響；只有等到交連程度更高時，交連點間的分子鏈長都已經很接近小規模運動的玻璃轉移運動時，這時玻璃轉移運動中大大小小的運動都已經受到影響。又根據 Schönhalz 及 Schlosser 所提出的模型⁷，在低頻率的區域（ $\omega\tau$ 很小，相對上屬於溫度較高區域）時，損耗介電係數 $\epsilon''(\omega)$ 值（the loss dielectric constants）具有下面的關係：

$$\epsilon''(\omega) \propto (\omega\tau)^m$$

其中 $m = \alpha$ ，此時主要的分子運動較偏好分子鏈間的大規模運動。在高頻率的區域（ $\omega\tau$ 很大，即相對上溫度較低區域）時，損失介電係數 $\epsilon''(\omega)$ 值則具有以下關係：

$$\epsilon''(\omega) \propto (\omega\tau)^{-n}$$

其中 $n = \alpha\beta$ ，而此時主要的分子運動可預期是較偏好分子鏈內局部性的運動。因此可以將 α 值視為較大規模運動的指標，而 $\alpha\beta$ 值則是較小規模的運動指標。換言之，在交連程度很小的時候， α 及 $\alpha\beta$ 都不會受到影響；在交連程度稍高的時候， α 將受到影響；在交連程度更高時候，則 α 與 $\alpha\beta$ 都會受到影響。交連程度很低的系統，本實驗室已經在輕微交連的硫化天然橡膠及硫化環氧化天然橡膠的系統驗證了。本實驗則在觀察以 EGDMA 為交連劑時交連程度的影響是否如上所預測。

首先觀察 α 值的變化。依據 Schönhalz 及 Schlosser 的模型， α 值代表在低頻或高溫的環境下，較大規模的玻璃轉移運動指標。因此觀察 α 值的變化情形應在高溫下才有意義。所以我們以玻璃轉移溫度為基準，計算高於此溫度時， α 值的變動情形。但是即使是同樣的結構， α 值也會隨著溫度的變化而改變。然而我們有興趣的是結構的變化所引起的改變，因此我們針對溫度，以玻璃轉移溫度作為參考，做了一個溫度的常規化(normalization)。結果如圖三。

由圖三可發試片 1 與試片 2 的 α 值在高於玻璃轉移溫度時，互有高低。但若考慮實驗誤差，試片 1 與試片 2 的 α 值可說是沒有明顯的差異。由圖三亦可發現交連程度很低時（試片 1 與 2）， α 值為最大。當交連度繼續提高，結構內交連點的數目變多， α 值隨之降低。這顯示交連點的形成及程度上的差異明顯的改變了分子鏈間的運動環境，因而導致較大規模的分子運動模式受到影響。

可是交連程度是否已經高到了影響較小規模的分子運動呢？因此接下來觀察 $\alpha\beta$ 值。同樣的依據 Schönhal's 及 Schlosser 的模型， $\alpha\beta$ 值代表在高頻或低溫的環境下，較小規模的玻璃轉移運動指標。因此觀察 $\alpha\beta$ 值的變化情形應在低溫下才有意義。因此我們針對低於玻璃轉移溫度的部分計算 $\alpha\beta$ 值，如圖四。此時的溫度座標軸仍然經過常規化。由圖四所顯示的結果，並無法觀察到 $\alpha\beta$ 值規則性的變化， $\alpha\beta$ 值約在 0 到 0.2 之間不規則跳動，為何如此則尚有待進一步的實驗釐清。依據前文的推論，一個可能的原因是，試片的交連程度並沒有高到開始影響較小規模的分子運動。

由 α 與 $\alpha\beta$ 值得變化，可推測本系統之交連程度較低時(試片 1 與試片 2)，並不明顯影響分子運動，因此 α 與 $\alpha\beta$ 值沒有明顯受到影響；然後增加到較高時，開始影響較大規模的分子運動，因而 α 值有了明顯的改變；但交連程度並沒有增加到開始影響較小規模的分子運動。這樣的結果與文獻 12 的結果非常類似，文獻 12 研究的是以 divinylbenzene 為交連劑之聚苯乙烯 聚丙烯酸丁酯交連共聚合物。該文獻交連劑的添加量最多只到 20wt%。當 divinylbenzene 濃度小於 2.5wt%時 α 與 $\alpha\beta$ 值並沒有明顯的差異，而 divinylbenzene 量由 2.5wt%開始到 20wt%為止，則隨著 divinylbenzene 的增加 α 值有明顯的降低，但是 $\alpha\beta$ 值則仍沒有明顯的變化。本研究也嘗試將交連劑 EGDMA 的量提高，但試片變得太脆了，實驗很難進行。所以此問題仍待克服。

最後再觀察另一個參數，鬆弛時間 τ 。由於不同的高分子其玻璃轉移運動發生的溫度不同，但是鬆弛時間不但與該材料的結構有關，亦與發生的溫度有關。為了去除溫度因素的影響，以便觀察材料結構的影響，Angell¹³建議將鬆弛時間（ τ ）對 T_g/T 作圖，藉以分析分子運動的變化。圖五即為系統各成分的 $\log \tau$ 對 T_g / T 所做關係圖。當 τ 值很大時，鬆弛時間大致上隨交連度增加而增加。也就是說較大規模運動的鬆弛時間受到交連度的影響。進一步可求出高分子運動時所需克服之活化能，如圖六所示。觀察得知交連度不太高時對活化能的影響並不很大，試片 1, 2, 3 的分子運動所需活化能非常接近，但當交連程度繼續提高後（試片 4），其活化能便有明顯的提昇。當然由熱力學的觀點而言，鬆弛時間是受到商 ΔH 與 ΔS 的共同影響而造成。而交連度對 ΔS 的影響一定是有的。但 ΔS 的分析較難，目前仍有待進一步的探討。

五、 參考文獻

1. G. Williams and D. C. Watts, Trans. Faraday Soc., 66, 80 (1970).

2. G. Williams, D. C. Watts, S. B. Dev and A. M. North, Trans. Faraday Soc., 67, 1323 (1971).
3. S. Havriliak and S. Negami, J. Polym. Sci., Part C, 14, 99 (1966).
4. P. Debye, in Polar Molecules. Chemical Catalogue Company, New York, 1929.
5. K. S. Cole and R. H. Cole, J. Chem.Phys., 9, 341 (1941).
6. D. W. Davidson and R.H. Cole, J. Chem.Phys., 18, 1417 (1950); 19, 1484 (1951).
7. A. Schönhal and E. Schlosser, Collect. Polym. Sci., 267, 125 (1989); 267, 133 (1989); 267, 963 (1989).
8. W. B. Liao and K. C. Cheng, Polymer, 39, 6007 (1998).
9. W. B. Liao, Polymer, 40, 599 (1999).
10. 李書銘, 交連度對天然橡膠機械鬆弛行為的影響(碩士論文), 民國八十九年。
11. M. Fernandez-Garcia, R. Cuervo-Rodriguez and E. L. Madruga, J. Polym. Sci., Part B, 37, 2512 (1999).
12. J. K. W. Glatz-Reichenbach, L. J. Sorriero and J. J. Fitzgerald, Macromolecules, 27, 1338 (1994).
13. N.G. McCrum, B.F. Read, and G. Williams, in Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, Dover Publication Inc., New York, 1991.
14. C.A. Angell, J. Non-Cryst.Solids, 13, 131 (1991).

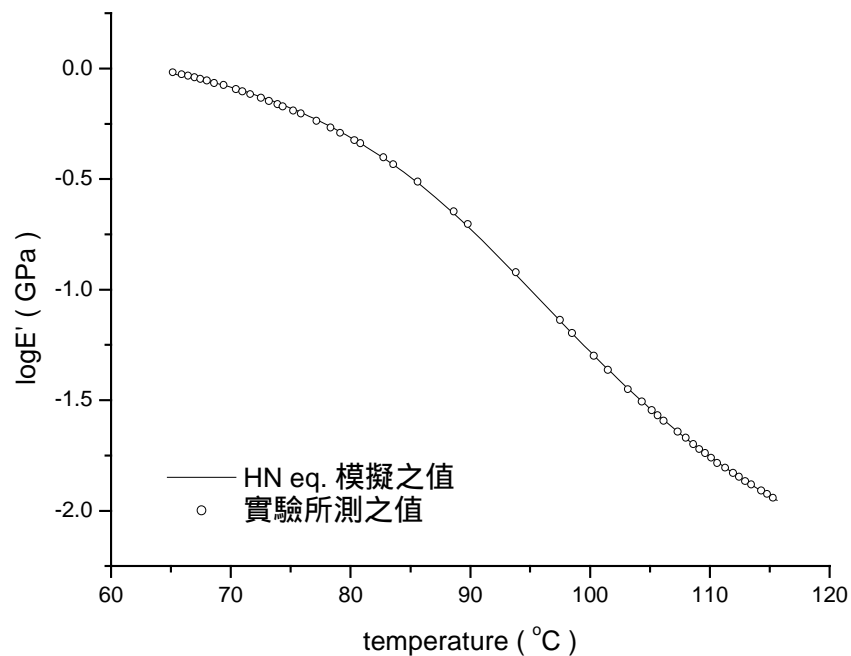
表一 試片基本性質

試片編號	1	2	3	4
膨潤比例 Q	0.343	0.355	0.262	0.112
DMA 測得 T _g ()	79.52	80.23	84.93	95.72

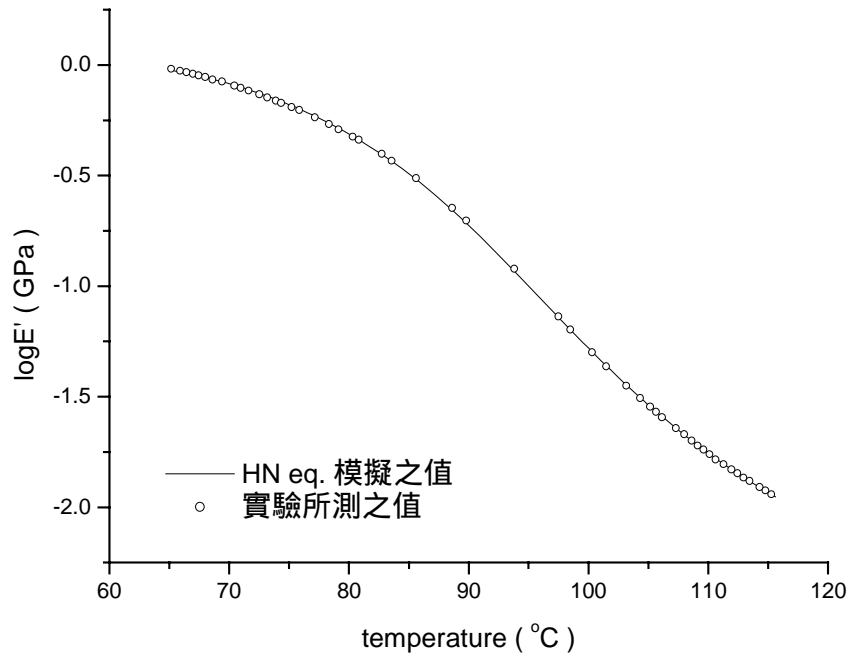
表二 HN 方程式參數

	1	2	3	4
E _u ^o	1.50	2.52	3.87	6.12
E _u ^s	-3.76E-2	-4.92E-2	-6.14E-2	-7.66E-2
T _u ^o	338	338	338	338

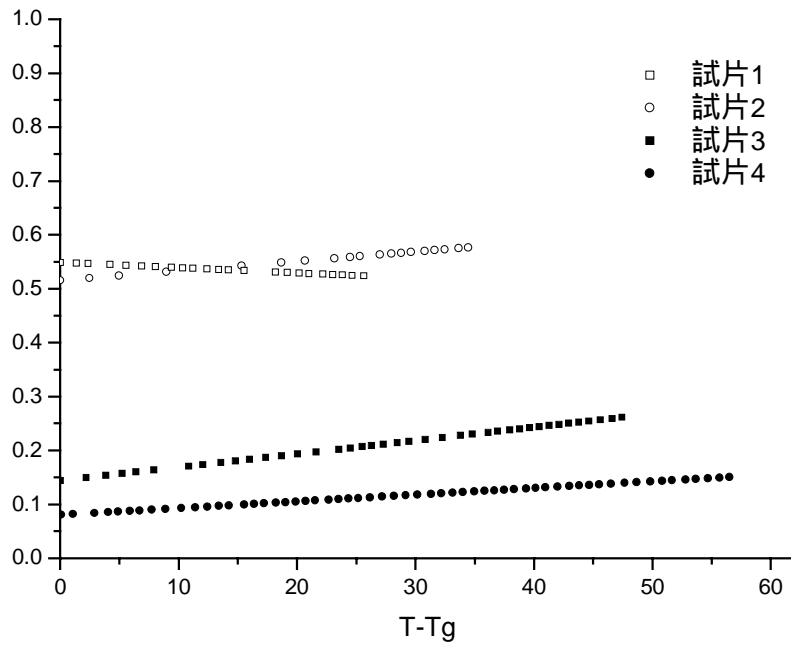
E_r^o	1.01E-2	7.52E-3	6.13E-2	1.15E-1
E_r^s	-4.78E-4	-3.11E-4	-2.97E-4	1.35E-3
T_r^o	400	400	400	400
A	520	557	535	646
B	-8.98	-9.12	-8.13	-9.32
T_o	296.35	298.65	296.65	303
α^o	5.02E-1	5.97E-1	2.64E-1	1.32E-1
S_α	-9.84E-4	1.77E-3	2.48E-3	1.24E-3
T_α	400	400	400	400
β^o	8.46E-1	3.18E-1	3.86E-1	2.96E-1
S_β	1.09E-2	3.99E-3	3.27E-3	2.26E-3
T_β	400	400	400	400



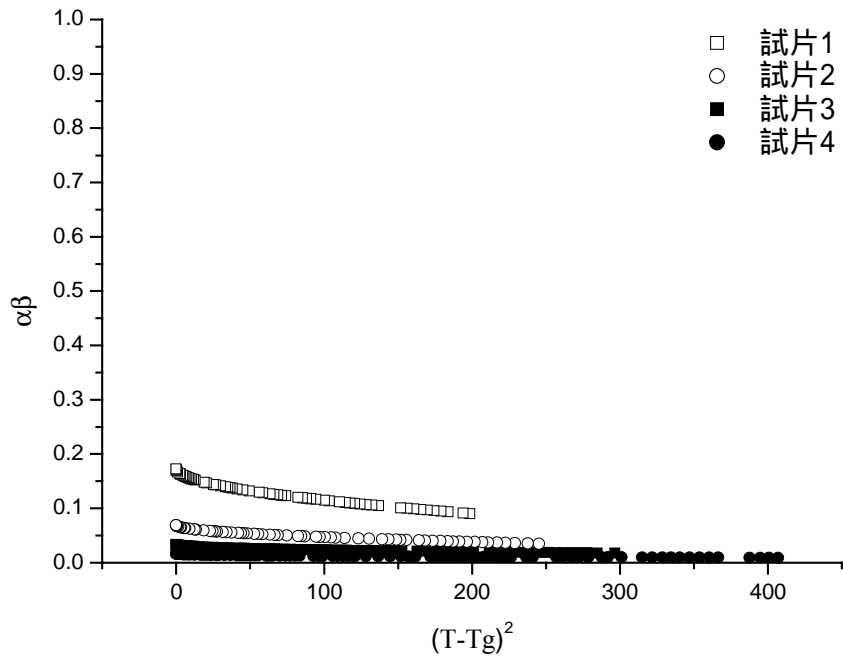
圖一 HN 方程式與實驗所得損耗模數比較 (試片 2)



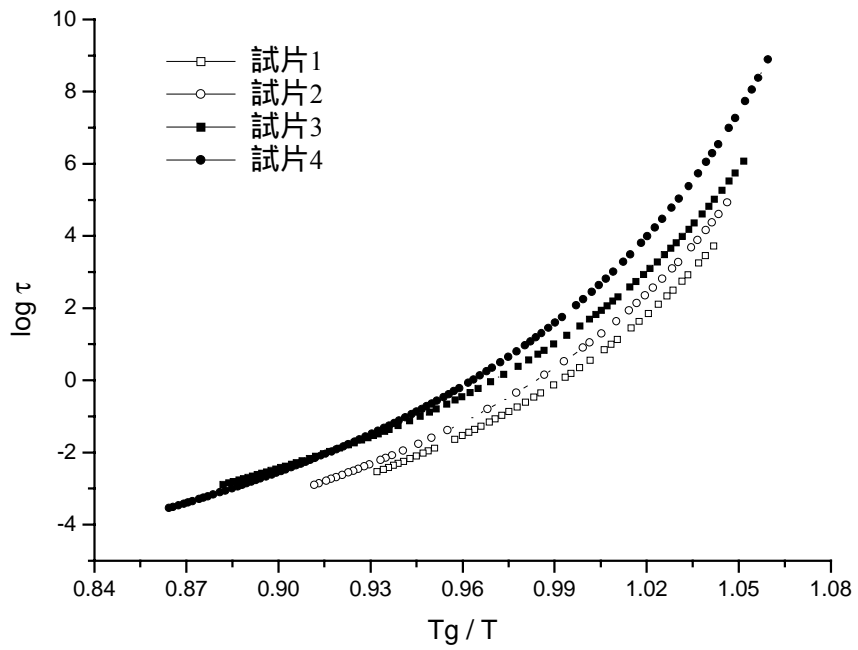
圖二 HN 方程式與實驗所得儲存模數比較 (試片 2)



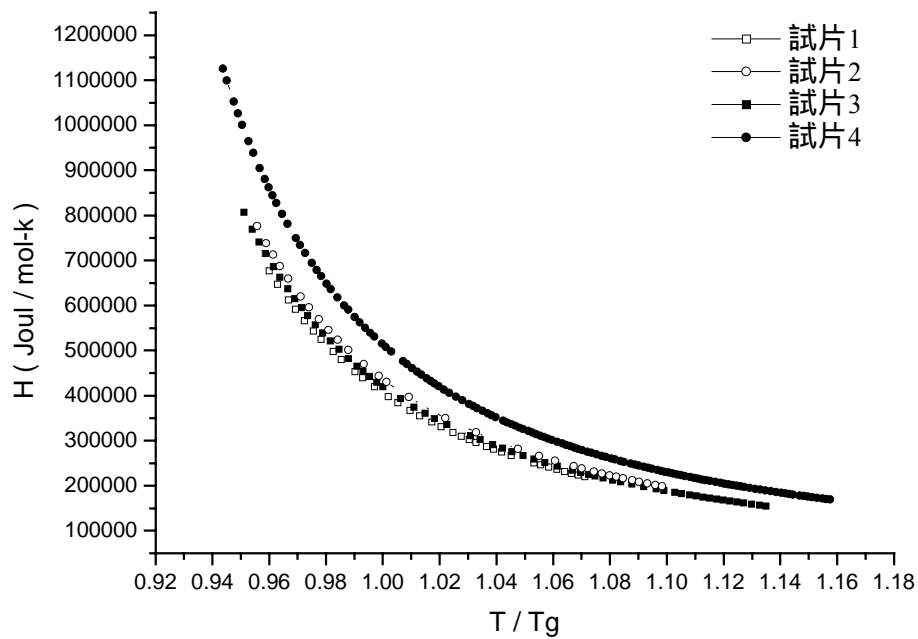
圖三 α 值與溫度關係圖



圖四 $\alpha\beta$ 值與溫度的關係圖



圖五 鬆弛時間與溫度關係圖



圖六 活化能與溫度關係圖

六、計劃成果自評

本計劃原先是規劃三年，然而只核准了第一年，因此本精簡報告只含了第一年的工作內容。內容則與原先第一年的計劃完全相符。目前的結果部分是郭俊男同學的碩士論文，同時也正在整理，計劃發表在 SCI 的期刊上。而 93 年的高分子研討會上，主持人承蒙被邀請將作 30 分鐘的報告。屆時將整理主持人這些年來在機械鬆弛定量分析方面相關的研究成果，作一完整性的報告。希望能對結構與物性之間的一個關聯作較深入的認識，以便對學術界及業界在材料的運用及設計有所助益。