

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：共聚合物組成

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2216-E-002-010-

執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

執行單位：國立臺灣大學材料科學與工程學系暨研究所

計畫主持人：廖文彬

計畫參與人員：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 94 年 12 月 19 日

一、摘要

本報告將報導研究計劃「機械鬆弛定量分析模式建立：共聚合物組成」研究的成果。採用系統是以冰片烯(norbornene) 與乙烯為共單體的環烯烴共聚物(cyclic olefin copolymer)。隨著冰片烯(環狀結構)含量增加，共聚物的玻璃轉移溫度向高溫移動。使用 DMA 量測頻率為 1Hz 不同溫度下的機械鬆弛行為，顯示分子運動受到環狀結構的影響。進一步以 Havriliak-Negami (HN)方程式分析機械鬆弛譜，可知冰片烯含量越高時，分子運動所需的活化能越高，熵值的變化也越大。由 HN 方程式參數 α 及 $\alpha\beta$ 的分析中可發現環狀結構明顯影響了局部、小規模分子鏈內(intra-chain)的運動，冰片烯含量較高的試片 $\alpha\beta$ 值較低。 α 值則因為共聚物為非晶質結構因而已經非常接近 1，較不易看出冰片烯含量對大規模分子鏈間(inter-chain)運動的影響。共聚合物由於另一種單體的加入造成了運動上的非均勻性(inhomogeneous structure)，致使運動鬆弛譜變寬。本分析方法非常清楚的呈現了此結果。

關鍵詞：環烯烴、共聚合物、機械鬆弛分析

Abstract

The effect of norbornene content on the isochronal mechanical relaxation spectra of cyclic olefin copolymers utilizing a dynamic mechanical analyzer (DMA) was studied in this work. As the amount of norbornene rings increased, the glass transition temperatures of the copolymers shifted to higher temperatures. From the result of DMA, it was clear the molecular motions were influenced by ring structures. Further analysis by Havriliak-Negami (HN) equation indicated that the higher the norbornene content, the larger the activation energy and the change of entropy of molecular motions. The analysis of parameters, α and β , of HN equation showed copolymers with higher norbornene contents had lower values of $\alpha\beta$. That is, the intra-chain molecular motions were affected by the ring structures. The values of α , however, were very close to unity due to the amorphous nature of the copolymers. Therefore, it was not easy to examine the effect of norbornene content on inter-chain motions.

Keywords: cyclic olefin copolymer, dynamic mechanical analysis

二、簡介

了解結構對高分子鬆弛運動的影響是了解結構對物性影響非常重要的管道。它提供了以分子觀念設計材料的重要基礎。多年來許多研究者均不斷的在探討這一個課題，以前是如此，以後仍是如此。

以介電鬆弛譜或機械鬆弛譜探討高分子結構與分子運動的關連開始得很早^{1,2}，近年來實驗儀器技術雖有長足進展，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不僅可以增加對材料結構與物性關連的了解，在材料設計與應用方面亦十分重要。本實驗室這幾年來即嘗試建立此種分析模式，也獲得了一些不錯的成果³⁻⁶。目前本實驗室已探討過幾個系統測試此種分析模式，分別是「硫化天然橡膠」、「硫化環氧化天然

橡膠」、「過氧化劑 DCP 交連天然橡膠」及「添加碳黑天然橡膠」等³⁻⁶。由於結構的變化會造成分子鏈內與分子鏈間作用力的改變因而影響分子運動。利用此套分析模式的確成功地分離出分子鏈內與分子鏈間各別對分子運動的影響，從而了解結構如何影響分子運動。

這次我們探討的是共聚合物系統。一般認為共聚合物由於加入另一種單體會造成分子鏈堆積的鬆散，因而導致共聚合物的鬆弛運動譜變窄。然而在多個共聚合物系統卻發現其鬆弛運動譜是變寬的，例如 2-methyl-1,2-epoxy-1,4-butanediyl, 2-methyl-1-butenylene, ethylene-co-propylene 等系統。文獻上認為這是由於加入另一種單體後造成非均勻性(inhomogeneity)所導致的結果。這些文獻通常是利用損失模數(loss modulus)對頻率或溫度的圖研判鬆弛運動譜的寬窄。然而會影響此鬆弛運動譜寬窄的因素除了上述分子鏈堆積、非均勻性之外，還有可能是由於運動的活化能改變所導致。若能利用我們最近發展出來的分析方式可以更清楚的看到這些影響。這次我們選擇了冰片烯(norbornene) 與乙烯為共單體的環烯烴共聚物(cyclic olefin copolymer)。此聚合物是最近發展出來頗具光電應用的材料。此類共聚物的機械鬆弛行為文獻中已有一些研究¹³⁻¹⁵，然大多是定性方面的探討。在此我們將利用先前發展的分析模式，量化分析組成對分子運動的影響。

一般普遍使用經驗式來分析高分子的介電鬆弛行為，常用的有 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 方程式^{7,8} 及 Havriliak-Negami (HN)方程式⁹。HN 方程式形式如下：

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

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， α 及 β 為可調整的參數($0 < \alpha \leq 1$, $0 < \alpha\beta \leq 1$)。Havriliak 及 Negami 綜合前人修正所提出的方程式，雖然比 KWW 方程式多了一個參數，但已證明可以精確地描述許多材料的介電鬆弛行為。

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 Schönhals 及 Schlosser¹⁰⁻¹² 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。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內的作用力在主導。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機械鬆弛譜與結構之

間關連的分析模式。對於機械鬆弛，HN 方程式改寫如下：

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

其中 E^* 為複數模數， E_u 及 E_r 分別代表未鬆弛及已鬆弛的模數。式中參數可假設與溫度 T 呈線性關係：

$$\begin{aligned} E_u &= E_u^0 + E_u^s(T - T_u) \\ E_r &= E_r^0 + E_r^s(T - T_r) \\ \alpha &= \alpha^0 + \alpha^s(T - T_\alpha) \\ \beta &= \beta^0 + \beta^s(T - T_\beta) \end{aligned}$$

而 τ 可假設為 WLF 的形式：

$$\log \tau = A/(T - T_0) + B$$

利用非線性迴歸方式即可求出 HN 方程式的參數。

三、實驗

採用之共聚物為 Ticona 生產之 TOPAS (thermoplastic olefin polymer of amorphous structure)，原料型態為顆粒，未再經過其他處理直接進行後續實驗。環狀結構(冰片烯)含量是將共聚物溶於 $CDCl_3$ 以 ^{13}C -NMR 測定。玻璃轉移溫度則先由 DSC (TA Instruments DSC 2010) 10 °C/分升溫掃描圖形決定。動態機械測試部分：將原料顆粒於 DSC 測得之 T_g 以上 100 °C 熱壓後，裁切成適當大小(約 20 mm × 10 mm × 2 mm)作為試片。以 TA Instruments DMA 983 在 1 Hz、5 °C/分升溫速率條件下，自室溫開始測試。

四、結果與討論

TOPAS 為冰片烯和乙烯的無規共聚物，不會結晶，僅具有單一 T_g 。由 ^{13}C -NMR 及 DMA 測得的基本性質列於表一，由表中可知，其 T_g 隨冰片烯含量增加而上升。這是由於共聚物中的冰片烯鏈段使主鏈變得更難運動。此外， T_g 與冰片烯含量呈一線性關係(相關係數 > 0.99)，亦與文獻一致^{13,14,16}。

動態機械測試結果為典型非晶質結構行為，在 T_g 以下儲存模數大約為 10^9 Pa，且隨溫度變化不大，在 T_g 附近才大幅下降至 10^6 Pa 以下。損失模數部分，在我們實驗溫度範圍中可以觀察到一個明顯的鬆弛峰，對應試片的玻璃轉移運動，隨冰片烯含量增加往高溫移動與 DSC 結果一致。文獻¹³⁻¹⁵中提到此類共聚物除了 -120 °C 附近的 γ 鬆弛及玻璃轉移運動(α 鬆弛)之外，兩者間尚有一 β 鬆弛，不過我們的實驗結果 β 鬆弛並不明顯。然而為了避免影響分析，我們分析的範圍是從 T_g 以下 20 °C 開始，盡量避開與 β 鬆弛重疊的部分，就算無法避開，由本實驗的數據與文獻的報告來看， β 鬆弛也是相對上很小，不至於影響分析。

以 HN 方程式進行非線性迴歸分析，意即求下列式子的最小值：

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

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。圖一與圖二中的點代表 5013

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。

圖三是常規化(normalized)損失模數($E''/E''_{\max}$)與 $\log(\tau_{\max}/\tau)$ 做圖的結果。鬆弛時間 τ 是由迴歸參數計算而得，下標 max 表示損失模數的峰值。圖形右半部(即高溫、低頻區域)不同試片差異並不大。圖形左半部(即低溫、高頻區域)則可以很明顯的看出冰片烯含量較少的試片(9506 及 8007)損失模數峰較窄，表示環狀結構對局部小規模的分子運動已造成影響。但並無法分出是由於活化能的增高或由於鬆弛運動譜(relaxation spectra)變寬了。

接著將由 HN 方程式所求得的鬆弛時間對溫度作圖。由於不同高分子玻璃轉移運動發生的溫度不同，其所表現出來的鬆弛時間不但與該材料的結構有關，亦與發生的溫度有關。為了分離溫度的影響，Angell¹⁷ 建議將鬆弛時間($\log\tau$)對 T_g/T 作圖，藉以分析分子運動的變化。圖四即為鬆弛時間與溫度的關係。在圖形左半部($T > T_g$)可以看到 9506 及 8007 的鬆弛時間較其他三個試片大；右半部($T < T_g$)鬆弛時間則隨著冰片烯含量增加而上升。依據 Eyring 的想法，可將分子運動視為由一個分子結構跳躍至另一分子結構¹⁸。由自由能變化的觀點而言，熵的效應在高溫較為顯著，故在高溫區域鬆弛時間隨著冰片烯含量增加而變小。圖四的曲線斜率與分子運動活化能有關係，由下式可求出活化能 H

$$H = 2.303RA \frac{T^2}{(T - T_0)^2}$$

圖五即活化能 H 對 T/T_g 作圖，分子運動活化能隨著冰片烯含量增加而上升。由於主鏈上環狀結構構成的剛硬片段變多增加能量障礙，活化能自然上升，其中 5013 及 6013 因為冰片烯含量極為接近，差異不明顯。所求得的活化約在 100 kcal/mole 以上，與文獻¹³⁻¹⁵ 吻合。又因為低溫時活化能效應較顯著，故圖四右半部($T < T_g$)鬆弛時間隨著冰片烯含量增加而增大。

依據 Schönhals 及 Schlosser 的模型¹⁰⁻¹²，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 $\epsilon''(\omega)$ 具有下面的比例關係：

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

其中 $m = \alpha$ ，此時主要的分子運動可預期較偏好分子鏈間的大規模運動。因此 α 與分子鏈間、較大規模的分子運動有關。圖六是利用 HN 方程式分析實驗數據所得之 α 對溫度作圖。為了將 α 的探討限於低頻率的區域，只畫出大於 T_g 的溫度範圍。由圖中可看出，無論哪一種結構， α 值均非常接近 1，這與其它完全非晶質高分子材料很類似。因此，環狀結構對大規模分子運動的影響並不容易由 α 值看出。這與之前圖三右半部(高溫區域)的分析是一致的。

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 $\epsilon''(\omega)$ 則具有以下比例關係：

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

其中 $-n = \alpha\beta$ ，此時主要的分子運動較偏好分子鏈內的小規模局部運動。因此 $\alpha\beta$ 與分子鏈內、較小規模的運動有關。圖七是利用 HN 方程式分析實驗數據所得之 $\alpha\beta$ 對溫度作圖。為了將 $\alpha\beta$ 的探討限於高頻率的區域，圖七只畫出小於 T_g 的溫度

範圍。從圖可知，冰片烯含量較少的 9506 及 8007 具有較大的 $\alpha\beta$ 值，5013、6013、6015 則較小且三者差異不顯著。這表示環狀結構增加的確影響了小規模、局部的分子運動，而冰片烯含量較高的 5013、6013、6015 因為環狀結構比例相差不多， $\alpha\beta$ 較小但並沒有明顯差異。

對共聚合物而言，引進另一個單體，有時會造成分子鏈與分子鏈之間的堆積變鬆散，使得分子鏈間對分子運動的限制變小，因而使的運動鬆弛譜變窄。然而由於引進另一個單體，也造成了結構上的非均性(inhomogeneous structure)，致使運動鬆弛譜變寬¹⁹。這些因素也會反映到常規化損失模數與鬆弛時間關係圖(圖三)的寬窄。除此之外活化能的高低也會影響此圖型的寬窄。換言之，單單由圖三的寬廣，並無法判斷共聚合物的效應。然而本報告利用這個分析模式卻可觀察到共聚合物的冰片烯含量增加時會使得分子鏈內小規模的運動受到影響，也就是結構上的非均勻性的影響。然而我們無法判斷分子鏈間的影響有多大。

本次計劃利用先前發展的分析模式成功地以量化觀點更清晰的分析共聚物組成對分子運動的影響方式。冰片烯含量增加時，HN 方程式中的參數 α 及 β 兩者乘積下降，顯示局部小規模的分子運動受到環狀結構的影響，這應該是來自結構的非均勻性影響。

五、參考文獻

- (1) Hedvig, P. *Dielectric Spectroscopy of Polymers*; Adam Hilger Ltd.: Bristol, 1977.
- (2) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1980.
- (3) Liao, W. B.; Cheng, K. C. *Polymer* **1998**, 39, 6007.
- (4) Liao, W. B. *Polymer* **1999**, 40, 599.
- (5) 李書銘、楊令樂、廖文彬，第二十六屆高分子研討會，**2003**.
- (6) 廖文彬、李書銘、楊令樂，第二十八屆高分子研討會，**2005**.
- (7) Williams, G.; Watts, D. C. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 80.
- (8) Williams, G.; Watts, D. C.; Dev, S. B.; North, A. M. *Trans. Faraday Soc.* **1971**, 67, 1323.
- (9) Havriliak, S.; Negami, S. *J. Polym. Sci., Part C* **1966**, 14, 99.
- (10) Schönhals, A.; Schlosser, E. *Colloid Polym. Sci.* **1989**, 267, 125.
- (11) Schlosser, E.; Schönhals, A. *Colloid Polym. Sci.* **1989**, 267, 133.
- (12) Schlosser, E.; Schönhals, A. *Colloid Polym. Sci.* **1989**, 267, 963.
- (13) Scrivani, T.; Benavente, R.; Pérez, E.; Pereña, J. M. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2547.
- (14) Forsyth, J. F.; Scrivani, T.; Benavente, R.; Marestin, C.; Pereña, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 2159.
- (15) Makrocka-Rydzys, M.; Orozbaev, B.; Nowaczyk, G.; Głowinkowski, S.; Jurga, S. *Acta Phys. Pol. A* **2005**, 108, 385.
- (16) Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromolecules* **1998**, 31, 4681.
- (17) Angell, C. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 131, 13.
- (18) Boyd, R. H. *Polymer* **1985**, 26, 1123.
- (19) Santangelo, P. G.; Ngai, K. L.; Roland, C. M. *Macromolecules* **1996**, 29,

3651.

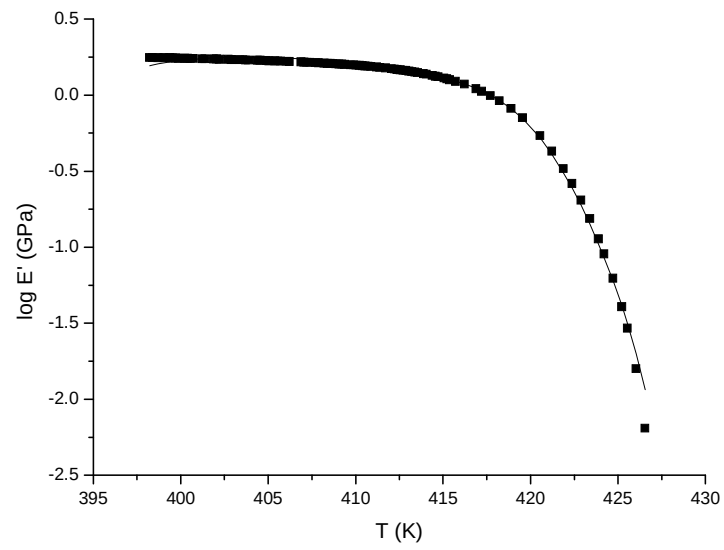
表一 試片基本性質

編號	9506	8007	5013	6013	6015
冰片烯含量 (mol %)	27.3	33.3	48.7	49.9	55.7
T _g (DMA) (°C)	79.0	89.7	146.4	151.0	171.7

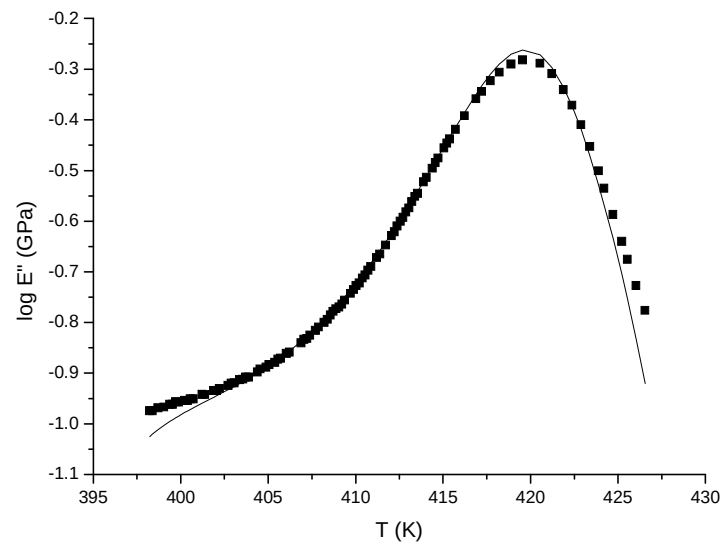
表二 HN 方程式參數

編號	9506	8007	5013	6013	6015
E _u ⁰	1.90	1.98	2.51	2.10	2.23
E _u ^s	-3.26×10 ⁻²	-1.82×10 ⁻²	-4.38×10 ⁻²	-3.15×10 ⁻²	-3.69×10 ⁻²
T _u	331.0	341.0	398.0	403.0	423.0
E _r ⁰	1.00×10 ⁻⁵	1.00×10 ⁻⁵	0.00	0.00	0.00
E _r ^s	-3.63×10 ⁻⁴	-3.63×10 ⁻⁴	0.00	0.00	0.00
T _r	365.0	378.0	427.0	434.0	454.0
A	396.73	471.40	420.42	424.10	424.05
B	-8.53	-9.95	-9.22	-9.29	-9.28
T ₀	302.0	312.0	370.0	374.0	395.0
α ⁰	0.979	0.952	1.025	1.009	1.013
α ^s	-1.89×10 ⁻³	-2.09×10 ⁻⁴	2.68×10 ⁻²	1.93×10 ⁻²	2.42×10 ⁻²
T _α	365.0	378.0	427.0	434.0	454.0
β ⁰	0.963	0.933	1.012	1.139	1.151
β ^s	2.56×10 ⁻²	2.26×10 ⁻²	2.62×10 ⁻²	3.01×10 ⁻²	2.86×10 ⁻²
T _β	365.0	378.0	427.0	434.0	454.0

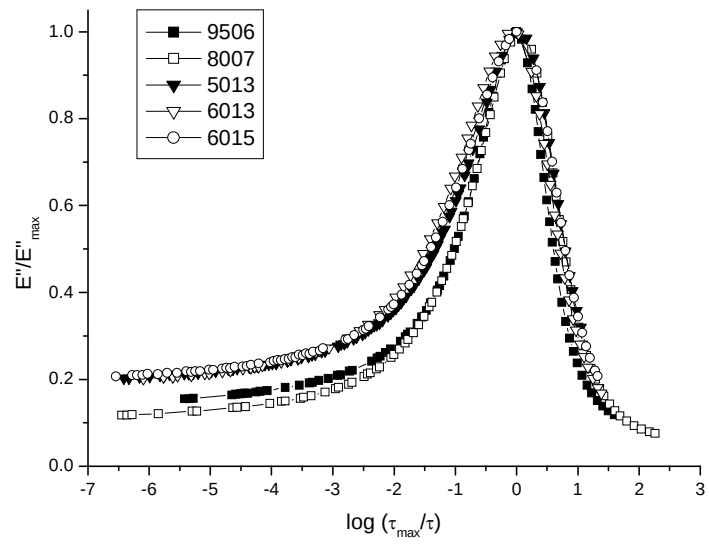
E_u⁰ 與 E_r⁰ 的單位為 GPa；E_u^s 與 E_r^s 的單位為 GPa/K；A、T_u、T_r、T₀、T_α、T_β 單位為 K。α^s 與 β^s 單位為 K⁻¹。



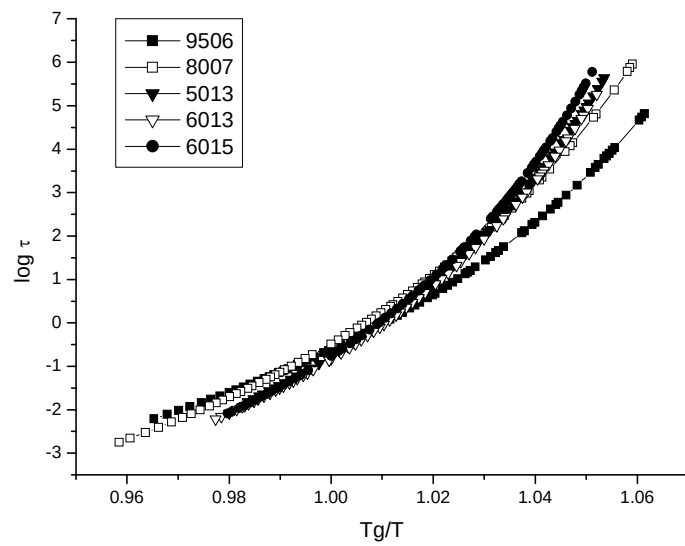
圖一 5013 之儲存模數與溫度之關係圖



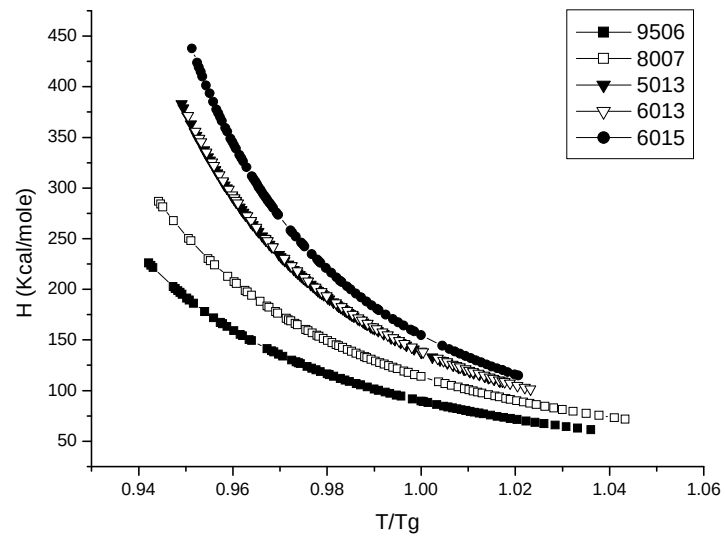
圖二 5013 之損失模數與溫度之關係圖



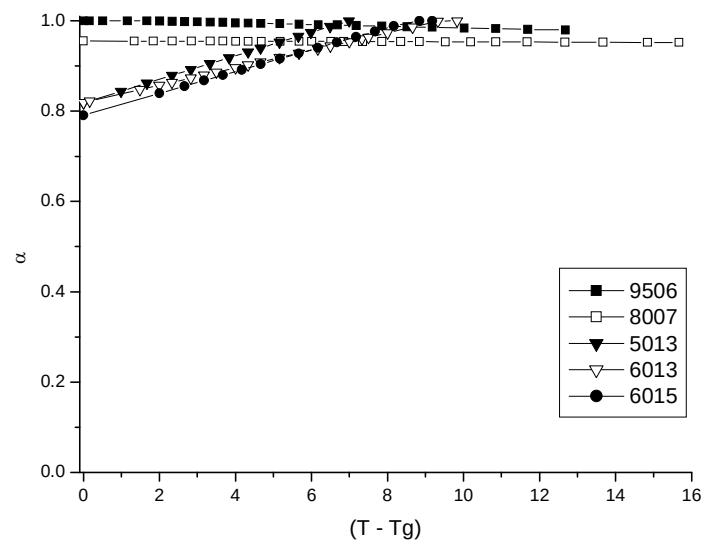
圖三 常規化損失模數與鬆弛時間之關係圖



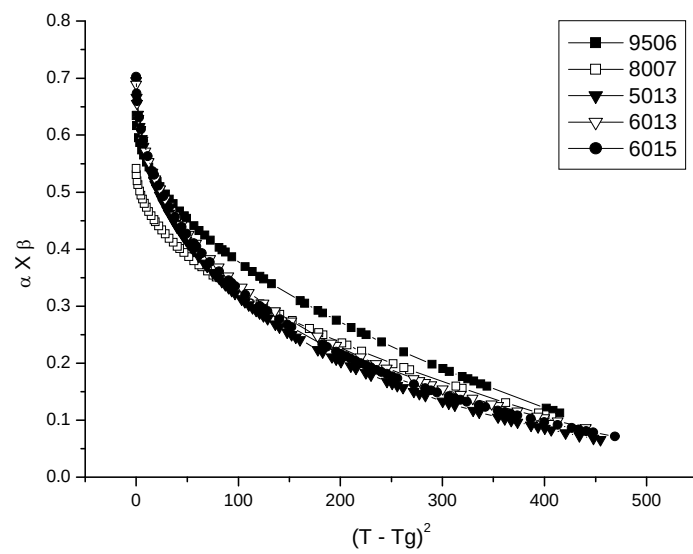
圖四 鬆弛時間與溫度之關係圖



圖五 鬆弛活化能與溫度之關係圖



圖六 α 與溫度之關係圖



圖七 $\alpha\beta$ 與溫度之關係圖

計劃成果自評

本次計畫執行結果完全達成當初的預定目標。經過這麼多年的研究證實了本實驗室建立的機械鬆弛定量分析模式的確可以清晰的分析結構對機械鬆弛運動的影響方式。

了解結構對高分子鬆弛運動的影響是了解結構對物性影響非常重要的管道。它提供了以分子觀念設計材料的重要基礎。多年來許多研究者均不斷的在探討這一個課題，以前是如此，以後仍是如此。但由於結構的變化往往複雜的引起了分子鏈內與分子鏈間作用力的改變，因而鬆弛運動變的很複雜。往往大家是由鬆弛運動譜(relaxation spectra)的改變推敲結構如何影響分子運動。然而由於鬆弛運動譜的複雜性，並不易分辨出是分子鏈間的作用力改變了，還是分子鏈內的作用力改變了；鬆弛運動譜的變寬是由於運動鬆弛時間分布變寬了，還是由於鬆弛運動的活化能改變了；是較低溫部分的運動改變了，還是高溫部分的運動改變了。

這些年來本實驗室建立的分析方式的確解決了上述的部分問題。我們經由一系列謹慎的挑選系統，利用實驗室建立的分析方式清晰的了解了這些結構的改變是如何影響分子運動。我們驗證了：

(1) 不會明顯影響分子鏈內與分子鏈間作用力的系統(輕微硫化環氧化天然橡膠：輕微的交連不明顯的影顯分子運動)

(2) 只會明顯影響分子鏈內，不會明顯影響分子鏈間作用力的系統(輕微硫化天然橡膠：硫化副反應在主鏈上產生環狀結構所引起的，輕微的交連仍不明顯的影響分子運動。);

(3) 不會明顯影響分子鏈內，只會明顯影響分子鏈間作用力的系統。(填加碳黑的輕微交連天然橡膠，碳黑扮演了交連點的作用。中等交連程度的系統——DCP 交連天然橡膠。)

(4) 同時會影響分子鏈內與分子鏈間作用力的系統。目前還在尋找。原先是估計高交連程度的系統應該會有此效應，但是高交連程度的系統往往交連的程度非常不均勻，造成分析的困擾。

本次探討的共聚聚合物的系統原先是預測也會同時影響分子鏈內與分子鏈間的作用力，但由於是非晶質的材料，在高溫部份其判斷指標— α 大都已非常接近1，因此無法判斷。

目前此系列的研究已經有兩篇發表在 Polymer 期刊上，仍有多篇已在準備中，將陸續發表。