

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：填充顆粒效應

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-002-016-

執行期間：92 年 08 月 01 日至 93 年 07 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：楊令樂 李書銘

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 11 月 3 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：填充顆粒效應」研究的成果。採用添加碳黑的天然橡膠為系統。添加碳黑會使橡膠產生物理交連，程度隨碳黑量增加上升，但橡膠的化學交連則沒有顯著變化。使用 DMA 量測頻率為 1Hz 不同溫度下的機械鬆弛行為，顯示分子運動受到交連點的限制。進一步以 Havriliak-Negami(HN)方程式分析機械鬆弛譜，可知碳黑添加越多時，分子運動所需的活化能越高，熵值的變化也越大。其原因可由交連對分子運動及分子鏈構形的影響來加以說明。由 HN 方程式參數 α 及 $\alpha\beta$ 的分析中可發現交連現象主要影響分子鏈間(inter-chain)的運動，因此造成 α 值的減小。但分子鏈內(intra-chain)運動則沒有受到很大的影響，因而 $\alpha\beta$ 的變化並沒有一定的趨勢。

關鍵詞：天然橡膠、碳黑、機械鬆弛分析

Abstract

The effect of carbon black on the dynamic mechanical relaxation of DCP-cured natural rubber utilizing Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) was studied in this work. Adding carbon black increased physical cross-links, while the chemical cross-link density basically maintained the same. From the result of DMA, it was clear the molecular motions were influenced by cross-linking. Further analyzing by Havriliak-Negami (HN) equation, it was found that the more the amount of carbon black, the larger activation energy and the change of entropy of molecular motions. This could be explained by the influence of cross-link density on molecular motions and chain conformations. The analysis of parameters, α and β of HN equation, revealed the cross-linking influenced the inter-chain molecular motions obviously, but not the intra-chain ones. Thus, α decreased with the increase of cross-link density. However, the change of $\alpha\beta$ did not have a trend.

Keywords: natural rubber, carbon black, dynamic mechanical analysis

二、簡介

以介電鬆弛或機械鬆弛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，然而仍然需要建立一套理論模式量化分析結構與分子運動的關連。這方面的研究對於材料設計與應用十分重要，因此一直受到相當的重視³⁻¹¹，本實驗室這幾年來嘗試建立機械鬆弛定量分析模式，也獲得了一些不錯的成果⁹⁻¹¹。

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^{12,13}及 Havriliak-Negami (HN)方程式¹⁴。HN 方程式形式如下：

$$\epsilon^* = \epsilon_u + \frac{\epsilon_r - \epsilon_u}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta}$$

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($0 < \alpha \leq 1$ ， $0 < \alpha\beta \leq 1$)。描述介電鬆弛現象的模型最早是由 Debye¹⁵ 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¹⁶⁻¹⁸。Havriliak 及 Negami 綜合這些修正提出的方程式，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^{3-5,8,19}。

雖然 HN 方程式通常用於介電鬆弛，但同樣可以成功描述機械鬆弛譜^{9-11,19,20}。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。

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， $(\epsilon_r - \epsilon_u)$ 、 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 $(\epsilon_r - \epsilon_u)$ 、 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 Schlosser³⁻⁵ 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間的作用力在主導。而在 $\log \epsilon''$ 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，建立一套探討機械鬆弛譜與結構之間關連的量化分析模式。目前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」等⁹⁻¹¹。在這些系統中，此套分析模式也的確成功地定量分離出分子鏈內與分子鏈間作用力對分子運動的影響。本研究採用添加碳黑的天然橡膠為系統，探討填充顆粒對分子運動的影響，進一步檢驗此分析方法是否可以廣泛應用於各種結構。

三、實驗

將天然橡膠先置於捏和機中於 70°C 進行素煉，素煉後的膠料經由雙滾輪混煉機依序將硫化劑 dicumyl peroxide(DCP)及不同比例之碳黑 HAF 加入於 70°C 進行混煉。將混煉好的材料以熱壓機在 150°C、150kgf/cm² 下熱壓硫化。交連密度以正癸烷為溶劑，作膨潤試驗，再依照 Flory-Rehner 方程式^{21,22} 計算。基本性質如表一。動態機械測試方面，試片尺寸為 30mm×20mm×3mm，以 DuPont DMA 983 在 1Hz、升溫速度為 2°C/min 情況下，由-100°C 測至 20°C。

四、結果與討論

由 Flory-Rehner 方程式可計算出交連密度，由表一中可知，Flory-Rehner 方程式求得的交連密度隨著碳黑加入而上升。

動態機械測試所呈現出的結果是典型的交連結構行為，低於玻璃轉移溫度時楊氏模數變動不大，經過玻璃轉移溫度模數則下降為約千分之一，同時因為交連結構，模數在一定溫度範圍內變化很少。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，針對碳黑含量不同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。圖一與圖二中的點代表試片 2 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。

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，Angell²⁴ 建議將鬆弛時間(log τ)對 T_g/T 作圖，藉以分析分子運動的變化。圖三即為鬆弛時間與溫度的關係。依據 Eyring 的想法，若將分子運動視為由一個分子結構跳躍至另一分子結構¹⁹，則 Y 軸截距代表與熵變化量(- ΔS)有關。因此可得到熵變化量隨著碳黑含量增加而增加。圖三的曲線斜率與分子運動活化能有關，由下式可求出活化能 H

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

圖四即活化能 H 對 T/T_g 作圖，分子運動活化能隨著碳黑含量增加上升。由於碳黑造成物理交連限制分子運動，增加能量障礙，活化能自然上升。又因為高溫時以熵的效應為主，故圖三左半部($T > T_g$)鬆弛時間隨著碳黑含量增加而變小；低溫時活化能效應較顯著，右半部($T < T_g$)鬆弛時間隨著碳黑含量增加而增大。

依據 Schönhals 及 Schlosser 的模型³⁻⁵，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。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。圖五與圖六分別是利用 HN 方程式分析實驗數據所得之 α 及 $\alpha\beta$ 對溫度 T 作圖。為了將 α 的探討限於低頻率的區域, 圖五只畫出大於 T_g 的溫度範圍。同樣的, 圖六只畫出小於 T_g 的溫度範圍。由圖五中可看出, α 值隨著碳黑含量增加而減小。顯示碳黑造成的物理交連度大幅改變了分子鏈間(較大規模)的運動環境, 因而引起分子運動的不同。理論上, 靠近交連點的分子運動與遠離交連點的分子運動應該會有所不同。交連點增加使得分子運動的活化能分佈會變寬, 從而使鬆弛時間的分佈變寬, 所以 α 會隨之變小。這與之前由鬆弛時間 τ 及活化能 H 的分析是一致的。而從圖六中也可以觀察出 $\alpha\beta$ 並未隨碳黑含量有很大改變, 這顯示出碳黑造成的物理交連並不會影響較小規模的局部分子運動。可能是由於交連點的密度仍不夠, 含交連點的小規模運動佔所有小規模運動的比例不大, 尚不足以明顯的影響小規模的運動。

本次實驗的結果與之前天然橡膠加入不同量交連劑 DCP 的結果類似²⁵。(加入的 DCP 並沒有造成很高的交連度, 因為加入更多的 DCP 時, DCP 會析出)。都是大規模的分子鏈間分子運動受到影響, 而小規模的分子鏈內的運動尚未受到的影響。顯然碳黑所形成的物理性交連與 DCP 引起的化學性交連引起的影響類似。雖然碳黑加入的量最高達到 50 phr, 但顯然並沒有高到足以影響小規模的運動。可能是因為有些碳黑聚集在一起了。

本次計劃成功的驗證所提出的分析模式可以用量化的觀點分析填充顆粒對分子運動的影響方式。綜合先前與目前的研究結果, 可以說此模式的確可以量化觀點分析結構對分子運動的影響, 單獨分辨分子鏈內與分子鏈間的影響方式, 且顯然可以適用於不同的結構系統。

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*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1980.
- (3) Schönhals, A.; Schlosser, E. *Colloid Polym. Sci.* **1989**, 267, 125.
- (4) Schlosser, E.; Schönhals, A. *Colloid Polym. Sci.* **1989**, 267, 133.
- (5) Schlosser, E.; Schönhals, A. *Colloid Polym. Sci.* **1989**, 267, 963.
- (6) Ngai, K. L.; Rendell, R. W. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 131, 942.
- (7) Roland, C. M. *Macromolecules* **1992**, 25, 7031.
- (8) Glatzreichenbach, J. K. W.; Sorriero, L. J.; Fitzgerald, J. J. *Macromolecules* **1994**, 27, 1338.
- (9) Liao, W. B.; Cheng, K. C. *Polymer* **1998**, 39, 6007.
- (10) Liao, W. B. *Polymer* **1999**, 40, 599.
- (11) 李書銘、楊令樂、廖文彬, 第二十六屆高分子研討會, 2003.
- (12) Williams, G.; Watts, D. C. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 80.

- (13) Williams, G.; Watts, D. C.; Dev, S. B.; North, A. M. *Trans. Faraday Soc.* **1971**, 67, 1323.
- (14) Havriliak, S.; Negami, S. *J. Polym. Sci., Part C* **1966**, 14, 99.
- (15) Debye, P. J. W. *Polar Molecules*; Chemical Catalogue Company.: New York, 1929.
- (16) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 341.
- (17) Davidson, D. W.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 1417.
- (18) Davidson, D. W.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 1484.
- (19) Boyd, R. H. *Polymer* **1985**, 26, 1123.
- (20) Boyd, R. H. *Macromolecules* **1984**, 17, 903.
- (21) Flory, P. J.; Rehner, J. *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 521.
- (22) Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 108.
- (23) Porter, M. *Rubber Chem. Technol.* **1967**, 40, 866.
- (24) Angell, C. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 131, 13.
- (25) 李書銘、楊令樂、廖文彬，第二十三屆高分子研討會，2001.

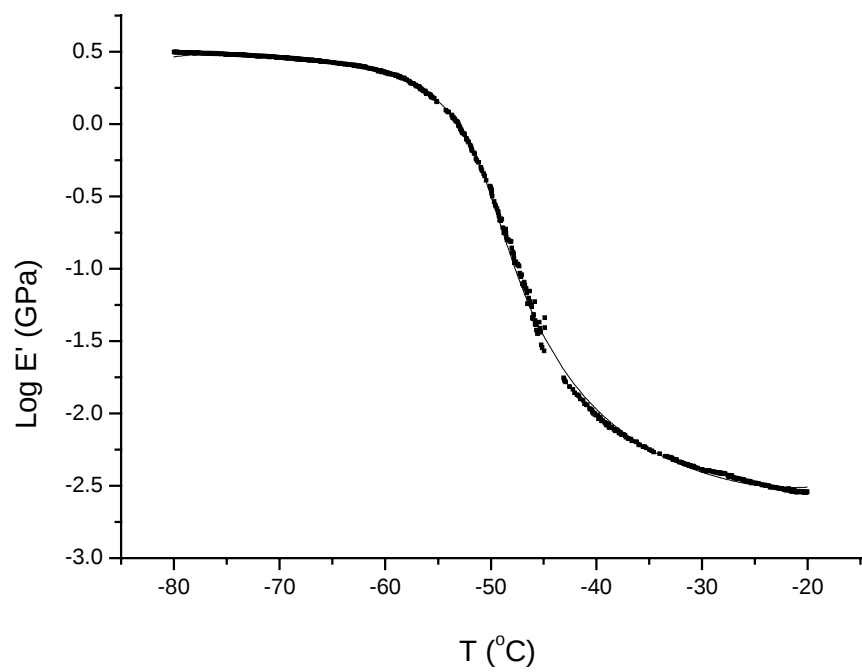
表一 試片基本性質

編號	1	2	3	4	5
HAF (phr)	0	20	30	40	50
交連密度 $\nu \times 10^5$ (mol/cm ³)	21.24	23.56	23.64	27.48	33.85

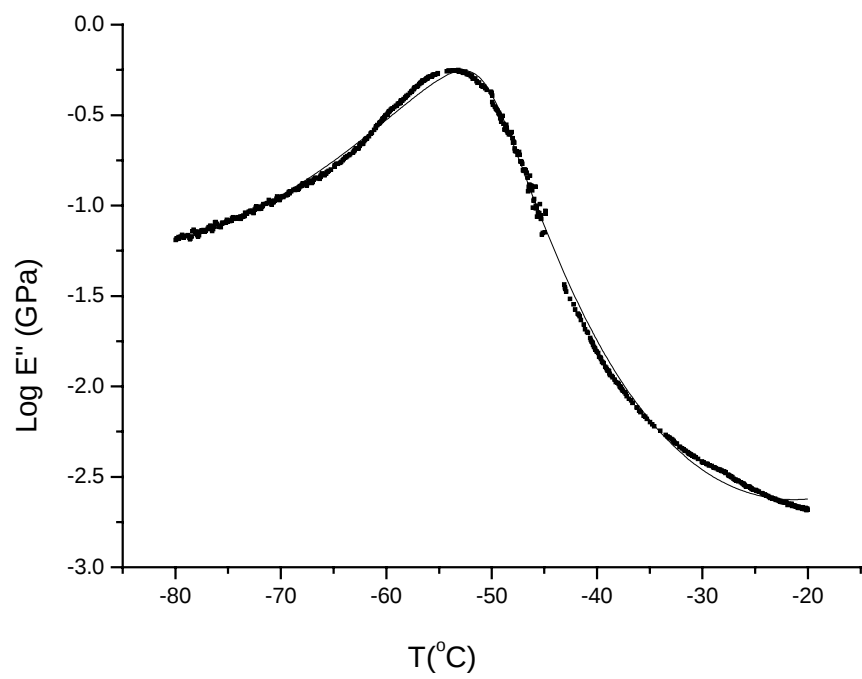
表二 HN 方程式參數

編號	1	2	3	4	5
E_u^o	3.03	3.65	3.13	3.02	3.33
E_u^s	-2.16×10^{-2}	-1.33×10^{-2}	0	-9.01×10^{-5}	-9.29×10^{-3}
T_u	213	213	213	213	213
E_r^o	2.04×10^{-5}	-9.20×10^{-5}	-4.41×10^{-4}	1.18×10^{-3}	3.08×10^{-3}
E_r^s	-6.23×10^{-5}	-9.03×10^{-5}	-8.38×10^{-5}	-1.27×10^{-5}	-1.99×10^{-4}
T_r	260	260	260	260	260
A	969	1019	1089	1155	1164
B	-15.7	-16.9	-17.8	-18.6	-18.7
T_o	160	160	160	160	160
α^o	4.30×10^{-1}	3.90×10^{-1}	3.43×10^{-1}	3.72×10^{-1}	3.69×10^{-1}
α^s	-1.36×10^{-2}	-1.27×10^{-2}	-1.32×10^{-2}	-1.16×10^{-2}	-8.91×10^{-3}
T_α	260	260	260	260	260
β^o	3.74×10^{-1}	3.68×10^{-1}	3.57×10^{-1}	3.76×10^{-1}	6.05×10^{-1}
β^s	4.85×10^{-3}	4.90×10^{-3}	4.67×10^{-3}	5.11×10^{-3}	8.47×10^{-3}
T_β	260	260	260	260	260

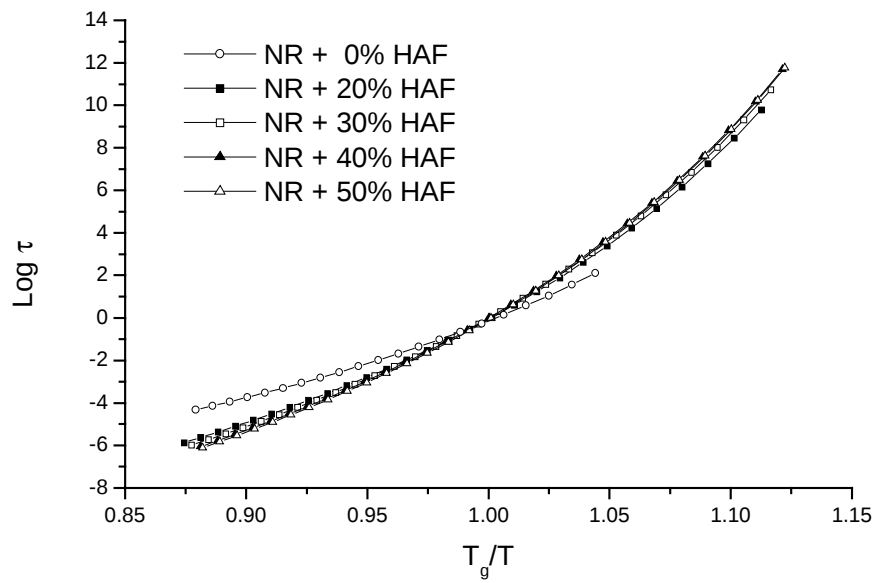
E_u^o 與 E_r^o 的單位為 GPa ; E_u^s 與 E_r^s 的單位為 GPa/K ; A、 T_u 、 T_r 、 T_o 、 T_α 、 T_β 單位為 K。 α^s 與 β^s 單位為 K⁻¹。



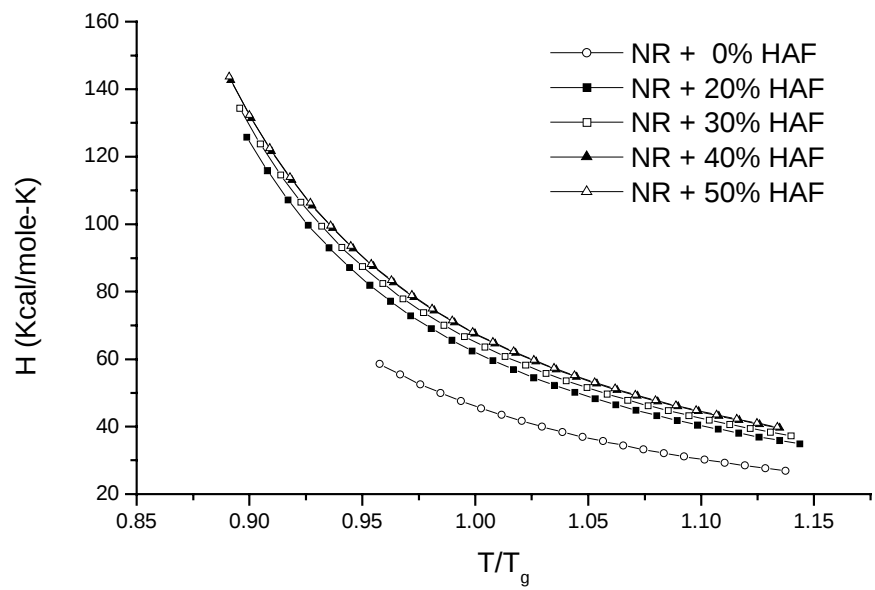
圖一 試片 2 之儲存模數與溫度之關係圖



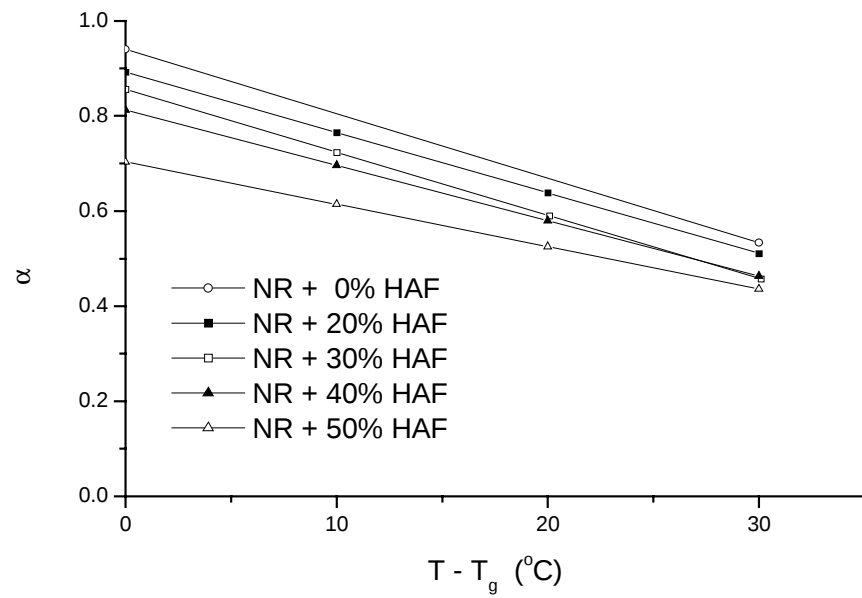
圖二 試片 2 之損失模數與溫度之關係圖



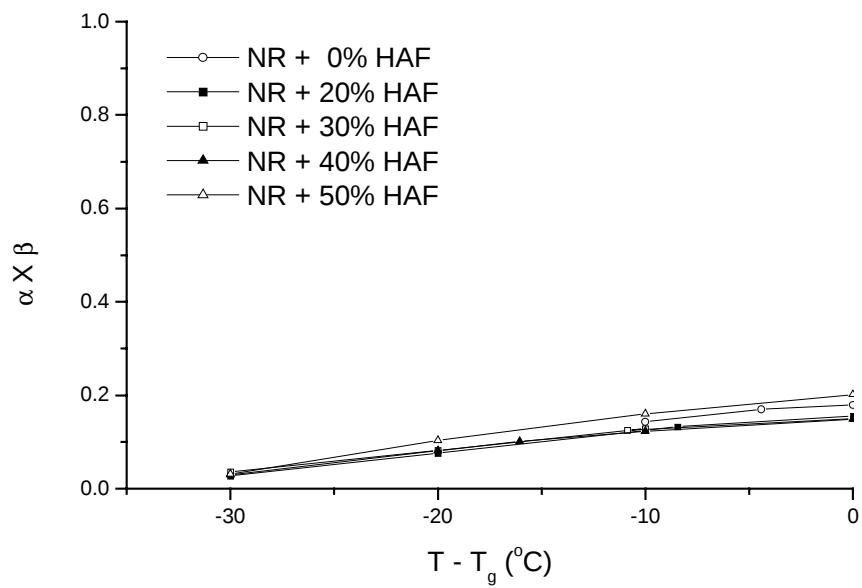
圖三 鬆弛時間與溫度之關係圖



圖四 鬆弛活化能與溫度之關係圖



圖五 α 與溫度之關係圖



圖六 $\alpha\beta$ 與溫度之關係圖