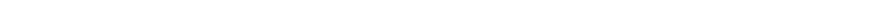


行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告



※ 機械鬆弛定量分析模式建立—交連程度影響 ※

























計畫類別： ☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2216-E-002-018-

執行期間： 90 年 8 月 1 日至 91 年 10 月 31 日

計畫主持人：廖文彬

共同主持人：

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

執行單位：國立台灣大學材料研究所

中 華 民 國 91 年 10 月 31 日

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

機械鬆弛定量分析模式建立—交連程度影響

Development of Quantitative Analysis of Dynamic Relaxation-Cross-linking Effect

計畫編號：NSC 90-2216-E-002-018

執行期限：90 年 8 月 1 日 ~ 91 年 10 月 31 日

主持人：廖文彬 國立臺灣大學材料研究所

參與人員：李書銘、楊令樂 國立臺灣大學材料研究所

一、中文摘要

本報告將報導研究計劃「機械鬆弛定量分析模式建立—交連程度影響」研究的成果。以不同的 DCP 含量硫化天然橡膠，調整其交連程度。再利用膨潤實驗及 Flory-Rehner 方程式計算交連密度。使用 DMA 量測頻率為 1Hz 不同溫度下 DCP 硫化天然橡膠的機械鬆弛。從 DMA 的數據中可發現硫化天然橡膠系統，玻璃轉移溫度均會受到試樣交連密度影響。交連密度越大，玻璃轉移溫度亦隨之上升。顯示分子運動受到交連點的限制。這主要是由於 DCP 形成的化學交連的限制。進一步以 Havriliak-Negami (HN) 方程式分析機械鬆弛譜，可知當交連密度越高時，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。

Abstract

The effect of cross-link density on the dynamic mechanical relaxation of DCP-cured natural rubber utilizing Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) was studied in this work. The cross-link density was adjusted by the amount of DCP added in natural rubber. The cross-link density of sample was calculated by the Flory-Rehner equation. From the result of DMA, the glass-transition temperature increased with the increase of cross-link density. It was shown the molecular motions were influenced

both by the cross-link density. Further analyzing by Havriliak-Negami (HN) equation, it was found that the higher the cross-link density, the larger activation energy and the change of entropy to molecular motions. This could be explained by the influence of cross-link density on molecular motions and chain conformation. The analysis of parameters, α and β of HN equation, it was found the crosslinking influenced the inter-chain molecular motions obviously, but not obvious to the intra-chain molecular motions. Thus, the α decreased with the decrease of cross-link density. However, the change of $\alpha\beta$ did not have a trend.

二、簡介

高分子運動與高分子物性及高分子結構之間的關連一直是高分子研究領域的一大主題。其重要性自然不言而喻^{1,2,3}。本實驗室近年來也在此方面有所探討，亦已有一些不錯的成果^{4,5,6}。探討分子運動的方法不少，其中機械鬆弛與介電鬆弛乃是兩種重要及常用的方式。利用機械鬆弛行為探討高分子運動與結構關連的研究開始的非常早，也非常的多⁷。然而大部分都是定性上的探討，定量上的探討則相當少見。因此目前仍須要發展一套理論模式藉由機械鬆弛譜 (mechanical relaxation spectrum) 定量上的分析分子運動與結構之間的關連⁸。目前在這一方面的發展最近有增多的趨勢^{4,5,8-14}。因此本實驗室亦嘗試建立此種模式。目前本實驗室所採用的方法是利用經常被用來描述介電鬆弛譜與機械

鬆弛譜的 HN 經驗方程式分析機械鬆弛譜求得其中的參數 α 、 β 及 τ 。HN 方程式可以下列式子表示

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

E 是楊氏模數； u 及 r 代表未鬆弛與已鬆弛； ω 為頻率； α 及 β 則為參數。 τ 則為鬆弛時間。它們與溫度的關係則假設如下：

$$E_u = E_u^0 + E_u^s(T-T_u)$$

$$E_r = E_r^0 + E_r^s(T-T_r)$$

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

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

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

再配合 Schönhal's 及 Schlosse¹⁰ 所提出的模式發展一套定量方式的分析方法。此方法已成功的解釋輕微交連天然橡膠與環氧化天然橡膠的機械鬆弛譜與分子運動及結構之間的關連。此方法可以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。但是先前的研究主要的對象是以硫作為交連劑的天然橡膠與環氧化天然橡膠，交連程度很小。結果影響分子運動的主因是硫在分子鏈內形成的環狀結構，而不是交連結構。因此先前的結果只證明了分子鏈內的作用力的影響。並沒有觀察到分子鏈間作用力的影響。為了驗證本實驗室所發展出來的分析方式可以廣泛應用於各種結構，不僅能量化分析分子鏈內作用力對分子運動的影響，亦可量化分析分子鏈間作用力的影響。因此本研究將以交連程度對分子運動的影響作為主要的探討主題，從而檢驗新發展的分析方法是否適用。

三、實驗

天然橡膠以雙滾輪在 70°C 素鍊，然後填加不同量的硫化劑 dicumyl peroxide (DCP) 混鍊，。將混鍊好的材料以熱壓機在 150°C，150kgf/cm² 下，熱壓硫化。硫化後的試片裁切成 30mmX20mmX3mm 的 DMA 試片。為除去未反應之 DCP，先將試片浸泡在丙酮 48 小時後，將試片取出置入真空烘箱烘乾。以 DMA983 在 1Hz、升溫速度為 2°C/min

情況下，由 -100°C 測至 20°C。

交連密度則以 n-decane 為溶劑，作膨潤試驗，再依照 Flory-Rehner 方程式計算。結果如下

編號	A1	A2	A3	A4	A5
交連密度 X10 ⁵ mole/cm ³	14.58	21.24	33.12	37.50	45.99
T _g (DMA)(°C)	-51.96	-51.45	-50.62	-49.25	-48.92

A 代表是天然橡膠。

四、結果與討論

由 DMA 測得的玻璃轉移溫度隨著試片的交連程度的增加而提高。但增加的程度遠不如以硫為硫化劑的天然橡膠系統^{3,4}。主要的原因是以硫為硫化劑時，不但會形成交連反應，同時還會在主鏈上形成環狀的結構。此種主鏈上環狀結構對玻璃轉移溫度的升高影響遠大於交連結構。但在以 DCP 為硫化劑的系統則不會產生環狀的結構。因此其玻璃轉移溫度的增加不是那麼的明顯。

圖一為 A5 的機械鬆弛圖譜。點代表實驗的數據。實線則是以 HN 方程式計算的結果。其他試片的鬆弛圖譜與之類似。HN 所使用的參數如下表：

	A1	A2	A3	A4	A5
E_u^0	3.15	3.03	4.14	1.49	1.91
E_u^s	-5.35E-4	-2.16E-2	0	-1.82E-3	-1.32E-4
T_u	213	213	213	213	213
E_r^0	-1.08E-3	2.04E-5	-3.45E-4	1.72E-5	-7.85E-4
E_r^s	-4.61E-5	-6.23E-5	-6.30E-5	-1.96E-5	-8.30E-5
T_r	300	260	260	260	260
A	795	969	1051	1101	1205
B	-12.9	-15.7	-16.6	-17.6	-18.5
T_0	160	160	160	160	160
α^0	6.18E-1	4.30E-1	3.83E-1	3.43E-1	2.37E-1
α^s	-1.09E-2	-1.36E-2	-1.56E-2	-1.64E-2	-2.05E-2
T_α	260	260	260	260	260
β^0	2.01E-1	3.74E-1	1.65E-1	5.29E-1	2.18E-1
β^s	1.07E-3	4.85E-3	2.18E-3	7.25E-3	2.13E-3
T_β	260	260	260	260	260

E_u^0 與 E_r^0 的單位為 GPa; E_u^s 與 E_r^s 的單位為 GPa K:

A 、 T_u 、 T_r 、 T_0 、 T_α 、 T_β 、單位為 K、 α^δ 與 β^δ 單位為 K^{-1} 。

實驗所呈現出的結果是典型的交連結構行為。在玻璃轉移溫度之下，楊氏模數在 10^9 Pa 經過玻璃轉移溫度後則下降為 10^6 Pa。另一方面，HN 方程式也如其他文獻所示，的確可以很好的描述實驗數據。其他的試片實驗結果與 A5 類似。

進一步的將由 HN 方程式所求得的鬆弛時間對溫度作圖。由於不同的高分子其玻璃轉移運動發生的溫度會有所不同，因此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，因此 Angell¹⁵ 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。圖二的曲線斜率與分子運動活化能有關。 $H = 2.303RT^2/(T-T_0)^2$ 。圖三即活化能對溫度的作圖。依據 Eyring¹⁶ $\log \tau$ 對 $1/T$ 作圖，圖中曲線在縱軸的截距與運動的熵變化量有關。由實驗可知，玻璃轉移運動的活化能隨著交連密度的增加而增大，而熵的變化量則隨著交連密度的增加而增加。因此在低溫時 ($T < T_g$)，活化能的影響比較明顯，鬆弛時間於是隨著交連密度的增加而增大。相對的在高溫時 ($T > T_g$)，熵的變化量影響較主要，因此鬆弛時間隨著交連密度的增加而變小。

依據 HN 方程式，文獻 10 指出在高頻率 ($\omega\tau$ 很大，即相對上溫度較低區域) 的區域時，loss dielectric constant $\epsilon''(\omega)$ 與 $(\omega\tau)^{-n}$ 成正比，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的運動，也較偏向較局部的運動。因此 $\alpha\beta$ 與分子鏈內、較小規模的運動有關。當在低頻率的區域 ($\omega\tau$ 很小，相對上溫度較高區域) 時，則 loss dielectric constant $\epsilon''(\omega)$ 與 $(\omega\tau)^m$ 成正比，其中 $m = \alpha$ 。此時主要的分子運動較偏好分子鏈間的運動，也較偏向較大規模的運動。因此 α 與分子鏈間、較大規模的分子運動有關。圖四與圖五。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，圖四只畫出大於 T_g 的溫度範圍。同樣的，圖五只畫出小於 T_g 的溫度範圍。由圖中可看出， α 值隨著交聯程度的增加

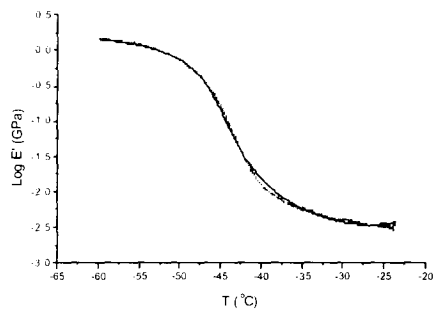
而減小。顯示交聯點的形成及程度上的差異大幅改變了分子鏈間的運動環境，因而引起分子運動的不同。理論上，靠近交聯點的分子運動與遠離交聯點的分子運動應該會有所不同。所以交聯點增加使得分子運動的活化能分佈會變寬，從而使鬆弛時間的分佈變寬。所以 α 會隨之變小。這與之前由鬆弛時間 τ 及活化能 H 的分析是一致的。而從圖中也可以觀察出交聯密度的變化似乎影響 $\alpha\beta$ 不大，這顯示出交聯點的存在並不會影響較小規模的局部分子運動。可能是由於交連點的密度仍不夠，含交聯點的小規模運動佔所有小規模運動的比列不大，尚不足以明顯的影響小規模的運動。

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交連結構對分子運動的影響方式。若綜合先前與目前的研究結果⁴⁵，可以說此模式的確可以量化觀點分析結構對分子運動影響的方式。可以單獨的分辨分子鏈內與分子鏈間的影響方式。顯然的此量化分析方式可以適用於不同的結構系統。

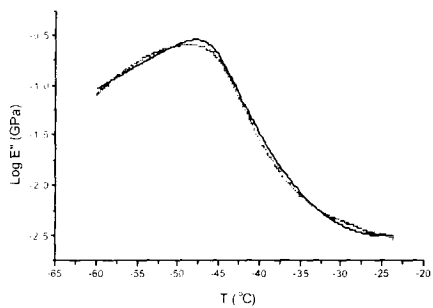
參考資料

1. J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 1980
2. P. Hedvig, "Dielectric Spectroscopy of Polymers", 1977
3. McCrum, N. G., Read, B. E. and Williams, G. "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", Dover Publications, Inc. New York, 1991.
4. W.B. Liao and K.C. Cheng, **Polymer**, 1998, 39, 6007.
5. W.B. Liao, **Polymer**, 1999, 40, 599.
6. 廖文彬，黃逸仁，第二十三屆高分子研討會。
7. R.H. Boyd, **Polymer**, 1985, 26, 323.
8. J.K.W. Glatz-Reichenbach, L.J. Sorriero, and J.J. Fitzgerald, **Macromolecules**, 1994, 27, 1338.
9. A. Schönhals, F. Kremer, and E. Schlosser, **Phys. Rev. Lett.** 1991, 67, 999.
10. A. Schönhals and E. Schlosser, **Collect. Polym.**

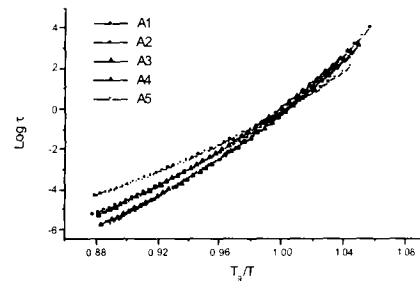
- Sci., 1989, 267, 125; 1989, 267,133; 1989, 267, 963.
11. K.L. Ngai, **Comments Solid State Phys.**, 1979, 9, 127; 1980, 9, 141.
 12. K.L. Ngai and R.W. Rendell, **J. Non-Cryst. Solids**, 1991, 131-133, 942.
 13. C.M. Roland and K.L. Ngai, **Macromolecules**, 1991, 24, 5315.
 14. C.M. Roland, **Macromolecules**, 1992, 25, 7031.
 15. C.A. Angell, **J. Non-Cryst. Solids**, 1991, 13, 131.
 16. R.H. Boyd, **Polymer**, 1985, 26, 1123



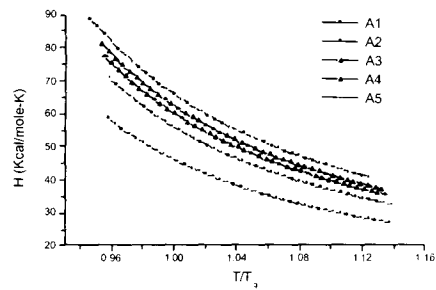
圖一、A5 之儲存模數與溫度之關係圖



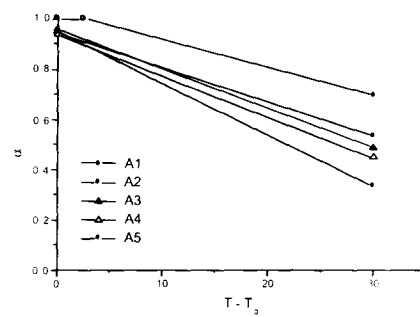
圖二、A5 之損失模數與溫度之關係圖



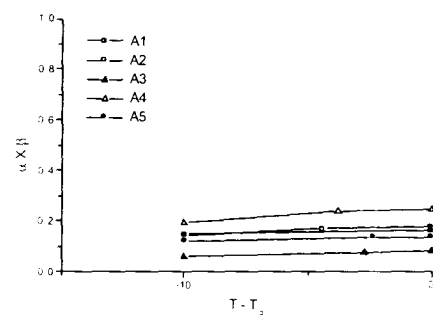
圖三、鬆弛時間與溫度之關係圖



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、αβ與溫度之關係圖