

聚硫化苯與聚二氟乙烯摻合的界面相容性反應與物性之分析

Characterization of interfacial compatibility and physical properties of polyphenylene sulfide and polyvinylidene fluoride reactive blends

計劃編號：NSC 89-2216-E-032-002

執行期限：88/08/01-89/07/31

計劃主持人：林達鎔 執行機構：淡江大學化學工程學系

計畫參與人員：周運昇

一、摘要(關鍵詞：聚硫化苯、聚偏二氟乙烯、相容性、摻合、電漿、)

本研究係利用電漿活化接枝技術，將不同單體(壓克力酸：AA 及甲基丙烯酸環氧丙酯：GMA)接枝於聚二氟乙烯(PVDF)上，利用酸鹼滴定法及核磁共振儀分析來檢測接枝量。並將不同單體接枝量之改質 PVDF 利用摻合(Blending)技術，使其與聚硫化苯(PPS)充分混煉。利用電子顯微鏡(SEM)觀察聚摻合後之材料界面間相容性與相形態的變化，並以 DSC 的檢測摻合物之物理性質隨相容性的變化關係。

Abstract

This research covers the grafting of different monomers, Acrylic acid (AA) and Glycidyl methacrylate (GMA), to polyvinylidene fluoride (PVDF) by using technology of plasma reaction. The modified PVDF is blended with PPS by in-situ reactive process. The phase morphology and the thermal behavior of blends are studied with SEM and DSC. The interfacial compatibility and physical property is observed and discussed.

二、計劃緣由與目的

單純高分子材料在當前材料研究日盛、科技日新月益的時代，已無法滿足多重應用之競爭需求，各方菁英無不致力於複合材料之研究，配合各式各樣的加工方式；諸如物理性的藉溶劑、外力之提供而達到混合之目的，亦或化學性的以反應性相容劑(reactive compatibilizer)的加入、UV 光照射、電漿接枝等達成化學鍵結之目的，冀望能提供更多、更優質的應用。本研究係同時利用物理性(外力攪拌)及化學性(產生化學反應鍵結)的作用，使二種高分子在熔融的流體狀態予以混煉的摻合技術。配合電漿處理之接枝技術，將不具官能基之 PVDF 活化使其與單體(AA、GMA)接枝後帶有官能基(羧酸基、環氧基)，並將 PPS 與改質後之 PVDF 摻合，達成複合材料均勻分散、降低界面張力、增加界面黏著力之目的，以提供性質更加相互補強的複合材料。

三、研究方法

1. 材料製備

電漿活化改質

將 PVDF 放入功率為 50 瓦特之電漿反應器中進行電漿活化反應，再置於 AA 及 GMA 單體溶液中進行活化接枝反應，反應條件整理如表一所示。

相容性摻合

利用混煉機在操作條件為 295°C 的高溫並施以剪切力的作用下，將 PPS 及 PVDF 高分子塑料依 80:20 比例進行熱摻合(第 0 分鐘飼入 PPS。第 4 分鐘飼入 PVDF)。系統飼入混煉機的摻合條件整理如表二所示。

2. 材料分析

a. 紅外線光譜

接枝後之 PVDF 以 ATR 的方式進行紅外線光譜分析。結果整理於圖一。

b. 酸鹼滴定

將與壓克力酸接枝後之 PVDF，浸漬於 0.01N 之 NaOH 水溶液中，再以 0.001N 之 HCl 水溶液進行反滴定。所得到之壓克力酸接枝量整理如表三。

c. 核磁共振光譜

將接枝甲基丙烯酸環氧丙酯之 PVDF 溶於重氫之 DMSO 溶劑中，以貴儀中心核磁共振儀(NMR, Varian-300)分析。所得到之甲基丙烯酸環氧丙酯接枝量整理如表四。

d. 秤重法

將接枝甲基丙烯酸環氧丙酯後之 PVDF 置於天秤上秤重，扣除未接之前之重量即得甲基丙烯酸環氧丙酯的接枝重量。整理如表五。

e. 熱微差掃描卡計(Netzsch DSC 200)

將 PPS 與 PVDF 之摻合材料浸漬於液氮後敲碎，取約 10mg 進行測試。所得到之 T_m 隨相容性之變化關係整理如表六。

f. 相形態學

使用場放射掃描式電子顯微鏡(FESEM: Leo 1530)，對摻合材料進行相形態觀察。

三、結果與討論

在紅外線光譜分析儀(FT-IR)方面的結果如圖一所示。在圖一(a)為未經改質的PVDF，而圖一(b)為經過接枝壓克力酸的PVDF，圖一(c)為經過接枝甲基丙烯酸環氧丙酯的PVDF。圖一(b)顯示在 1720cm^{-1} 的位置有明顯的吸收峰，其為壓克力酸結構中的C=O stretching 所造成的；而在圖一(c) 1722cm^{-1} 的位置有明顯的吸收峰，其為甲基丙烯酸環氧丙酯結構中的C=O stretching 所造成的。由此可以證明壓克力酸及甲基丙烯酸環氧丙酯可藉由電漿改質法成功的接枝到PVDF表面上。

在酸鹼滴定(定量壓克力酸之接枝量)方面之結果整理於表三，由趨勢圖(圖二)可知，接枝量隨時間的增加而增加，而當接枝時間超過 50 分鐘後，壓克力酸的接枝量變趨於定值。

在核磁共振儀(NMR)測試(定量甲基丙烯酸環氧丙酯之接枝量)方面，圖三(a)為未接枝的 PVDF、圖三(b)為聚 GMA、圖三(c)為 PVDF 接枝 GMA(100°C , 12hr)之 NMR 圖譜。在圖三(c) $0.8\sim 1.0\text{ppm}$ 處為聚甲基丙烯酸環氧丙酯之 CH_3 及 CH_2 的氫譜位置，我們可利用 $0.8\sim 1.0\text{ppm}$ 及 3.25ppm 的積分面積值，計算出甲基丙烯酸環氧丙酯之接枝量，其結果整理於表四，由趨勢圖(圖四)可知，甲基丙烯酸環氧丙酯的接枝量隨時間的增加而增加。

在秤重法定量甲基丙烯酸環氧丙酯方面之結果整理於表五，由圖四可知，甲基丙烯酸環氧丙酯的接枝量隨時間的增加而增加，且和由核磁共振儀(NMR)測試所得到的結果相近。

在形態學(Morphology)觀察方面，由圖五可知當混煉機的轉速為 90rpm 時，可得到較好之相容性。而由圖六可知，接枝壓克力酸對相容性之改善效果較不明顯，原因為 PPS 的官能基(硫醇)與羧酸基的反應性較不強烈且羧酸基的改質接枝量較低，使得在熔融摻合時，相容共聚合物(PPS-g-PVDF)產生的量不夠，無法降低 PPS 與 PVDF 之界面張力。而由圖七可知，接枝甲基丙烯酸環氧丙酯的系統，分散相(PVDF 相)粒徑可縮小約四到五倍，明顯擁有較好的相容摻合效果，原因為硫醇與環氧基的反應性較劇烈且環氧基的改質接枝量較高，可得到較多的相容聚合物(PPS-g-PVDF)，進而增進 PPS 與 PVDF 之相界面黏著性，達到改善相容性的效果。

在熱微差掃描卡計(DSC)測試的部分，由圖八與表六可知，當甲基丙烯酸環氧丙酯之接枝量增加，PPS 與 PVDF 的相容性變好，使得 PVDF 的溶點(T_m)由 167.8°C 位移到 159.7°C 。

四、計畫成果自評

利用電漿活化接枝可使 PVDF 改質具有酸基或環氧基，其中以 GMA 改質的單體接

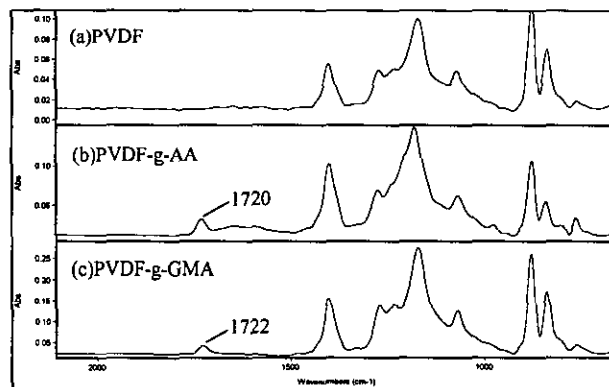
枝量明顯較高，且超出預期的多。電漿活化接枝的技術仍有值得再深入探討，以控制反應接枝的程序，增加接枝點的數量而不只是單體的接枝量。

在配製的摻合物中，具有環氧基的改質 PVDF 與 PPS 之界面相容性較佳，其表現在分散相的相區變化達到約減小 4 到 5 倍的程度，效果顯著。符合在相界面的原位化學反應與改質接枝量的預期關係。未來的目標，將研究使分散相的相區減小到 0.5 微米以下的技術。

相容性較佳時 PVDF 的融化溫度發生明顯下降的趨勢，最多有 8°C 。對於 PVDF 因為改質而影響的界面行為，將有益於此材料的發展與應用。

五、參考文獻

- Chin-Rong Chiang and Feng-Chih Chang, *J. Polym. Sci.*, **36** (1998) 1805.
- 歐宗和, "PPO/PA66 摻合系統之相界面相容性反應研究與分析", 碩士論文, 中華民國 87 年 6 月。
- 許宏, "高密度聚乙烯與聚醯胺之相容行為探討", 碩士論文, 中華民國 88 年 5 月。
- Juin-Yin Lai, Yuh-Hsiu Chu, Shih-Liang Huang and Yih-Lang Yin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53** (1994) 999.
- Toshisiro Hirotsu and Shigeru Nakajima, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36** (1988) 177.
- Mariana D. Duca, Carmina L. Plosceanu and Tatiana Pop, *Polymer Degradation and stability* **61** (1998) 65-72
- Grigori M. Sigalov, Joel Ibuki, Tsuneo Chiba and Takashi Inoue, *Macromolecules*, **30** (1997) 7759.



圖一 PVDF 接枝單體之 IR 比較圖

表一 電漿活化條件整理表

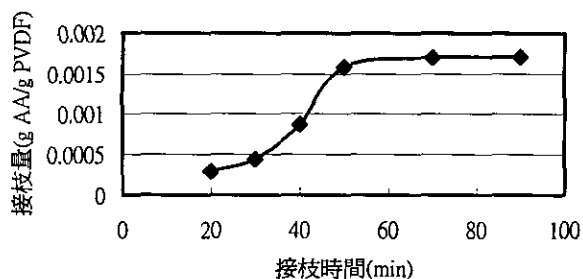
單體	溫度	接枝時間					
		20min	30min	40min	50min	70min	90min
AA	40°C						
GMA	100°C	2hr	4hr	6hr	8hr	10hr	12hr
GMA	110°C	1hr	2hr	3hr	4hr	5hr	6hr

表二 摻合條件整理表

PVDF 與單體之接枝條件			混煉條件			混煉編號
單體	溫度 (°C)	時間	溫度 (°C)	轉速 (rpm)	時間 (min)	
純 PVDF			295	80	10	Blend-1
純 PVDF			295	90	10	Blend-2
純 PVDF			295	100	10	Blend-3
AA	40	20min	295	80	10	Blend-4
AA	40	30min	295	80	10	Blend-5
AA	40	40min	295	80	10	Blend-6
AA	40	50min	295	80	10	Blend-7
GMA	100	4hr	295	90	10	Blend-8
GMA	100	8hr	295	90	10	Blend-9
GMA	100	12hr	295	90	10	Blend-10
GMA	110	4hr	295	90	10	Blend-11
GMA	110	6hr	295	90	10	Blend-12

表三 壓克力酸接枝量整理表

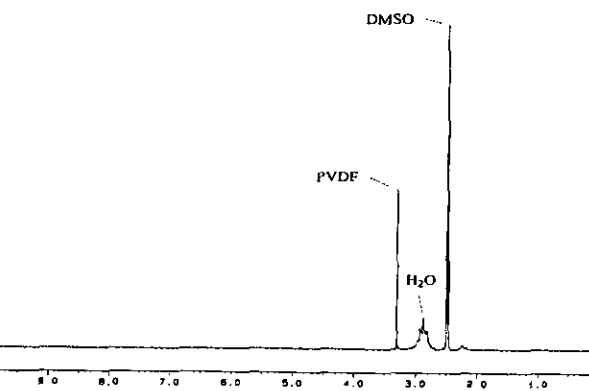
接枝時間(min)	接枝量(g AA/g PVDF)
20	0.000290
30	0.000440
40	0.000871
50	0.001588
70	0.001706
90	0.001714



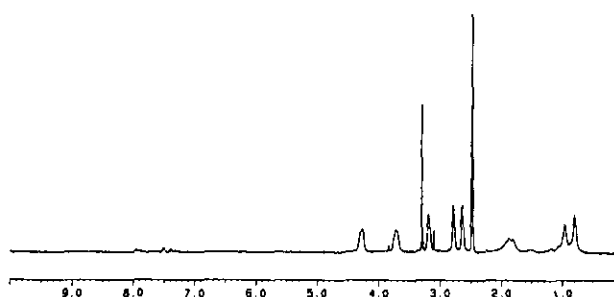
圖二 壓克力酸接枝量趨勢圖

表四 甲基丙烯酸環氧丙酯接枝量整理表

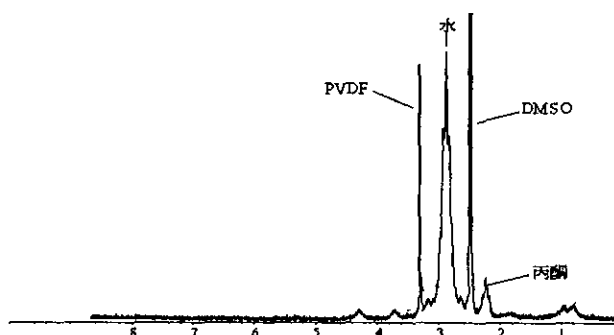
接枝溫度(°C)	接枝時間(hr)	接枝量(g GMA/g PVDF)
100	4	0.018299
100	6	0.076071
100	8	0.158168
100	10	0.224211
100	12	0.377660
110	4	0.153954
110	5	0.181122
110	6	0.219558



(a) pure PVDF

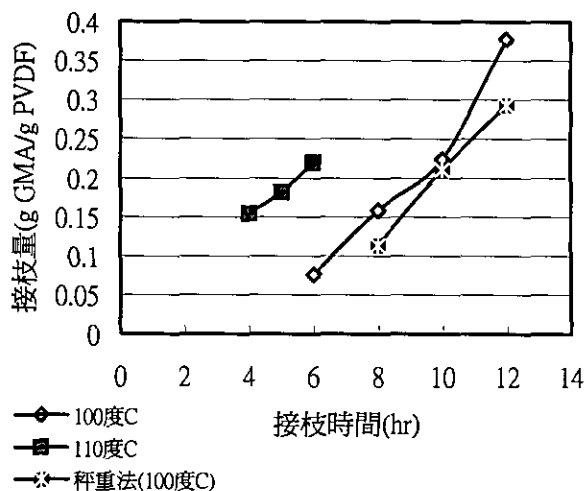


(b) pure polyGMA



(c) PVDF-g-GMA

圖三 PVDF 接枝 GMA 之 NMR 比較圖

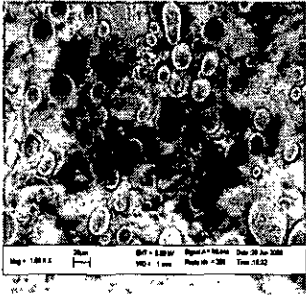


圖四 甲基丙烯酸環氧丙酯接枝量趨勢圖

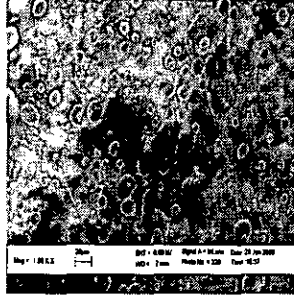
表五 甲基丙烯酸環氧丙酯接枝量整理表(秤重法)

接枝溫度 (°C)	接枝時間(hr)	接枝量(g GMA/g PVDF)
100	8	0.113853
100	10	0.210963
100	12	0.292864

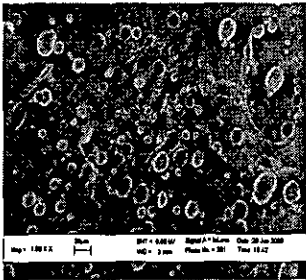
(a)80rpm(blend-1)



(b)90rpm(blend-2)

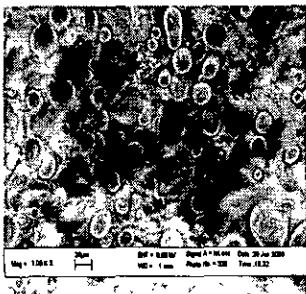


(c)100rpm(blend-3)

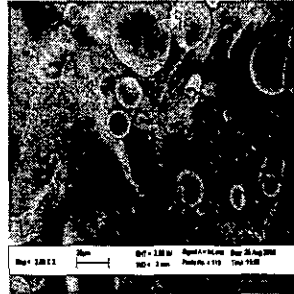


圖五 不同混煉轉速之SEM圖

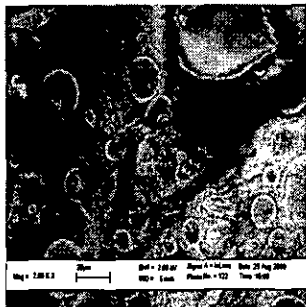
(a)未接枝(blend-1)



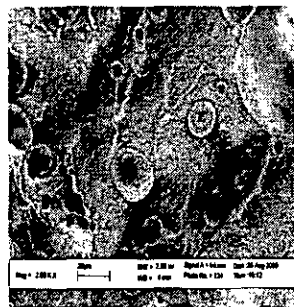
(b)接枝 20min(blend-4)



(c)接枝 30min(blend-5)

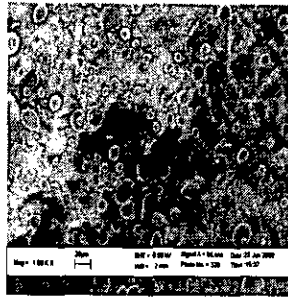


(d)接枝 50min(blend-7)

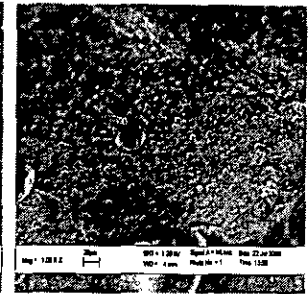


圖六 接枝壓克力酸系統之摻合材料 SEM 圖

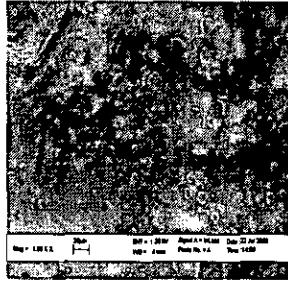
(a)未接枝(blend-2)



(b)110°C 接枝 4hr(blend-11)



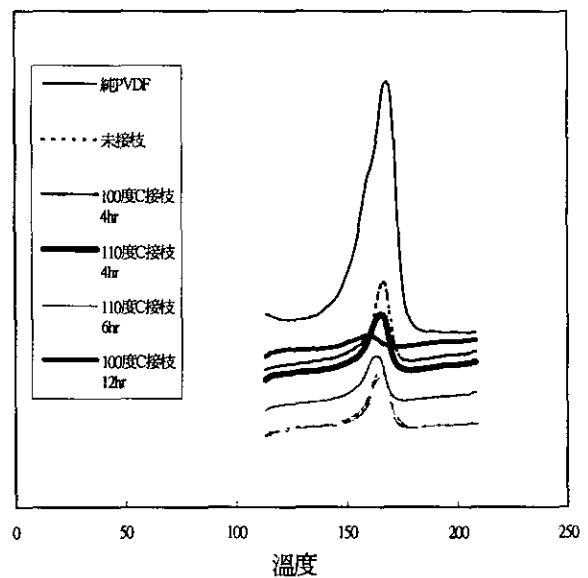
(c)110°C 接枝 6hr(blend-12)



圖七 接枝環氧基系統之摻合材料 SEM 圖

表六 熱微差掃描卡計(DSC)分析結果整理表

GMA 接枝量(g GMA/g PVDF)	PVDF 之 Tm(°C)
純 PVDF	167.8
0(blend-2)	166.7
0.018299(blend-8)	165.7
0.153954(blend-11)	165.6
0.219558(blend-12)	163.9
0.37766(blend-10)	159.7



圖八 DSC 比較圖