



電漿改質聚 1,1-二氟乙烯與反應摻合加工之研究
Study of plasma modified polyvinylidene fluoride and its reactive processing

計劃編號：NSC 89-2216-E-032-008

執行期限：89/0801 ~90/07/31

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共連續相形態的變化，並以 DSC 及流變儀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。

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 分鐘餉入 PPS。第 4 分鐘餉入 PVDF)。

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。

b. 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，以貫儀中心核磁共振儀(NMR, Varian-300)分析。

c. 酸鹼滴定

將與壓克力酸及甲基丙烯酸環氧丙酯接枝後之 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。

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。

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。

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。

g. 平行板式流變儀黏度測試

將在混煉機內完成摻合反應之摻合物，放入待測區中，系統溫度設定為 290°C，於試片熔融後，以平行板式流變儀測試摻合物之黏度與剪切率的關係。

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。圖一(c)顯示在 1727cm^{-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(e) 1720cm^{-1} 及 910cm^{-1} 的位置有明顯的吸收峰，其分別為甲基丙烯酸環氧丙酯結構中的C=O 及環氧基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上。

在酸鹼滴定方面之結果，由趨勢圖(圖二)可知，壓克力酸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。由圖三可知，在接枝溫度為 80°C 接枝時間為 24 小時的時候，可以得到最多的 GMA 接枝量。

在核磁共振儀(NMR)測試方面，在圖四(b)中 $0.7\sim 1.2\text{ppm}$ 處為聚甲基丙烯酸環氧丙酯之 CH_3 的氫譜位置，而 $1.7\sim 2.1\text{ppm}$ 為聚甲基丙烯酸環氧丙酯之 CH_2 的氫譜位置；在圖四(a)中 3.25ppm 處為PVDF之 CH_2 的氫譜位置，我們可以很明顯的由圖四(c)看出甲基丙烯酸環氧丙酯成功的接枝於PVDF上。

在形態學(Morphology)觀察方面，由圖五可知，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。而由圖六可知，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，由表一可知，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 移到 163.9°C 。

在共連續相形態學(Morphology)觀察方面，圖七為 PPS 與 PVDF(沒經過接枝單體改質)摻合系統在共連續相形態之 SEM 圖；圖八為 PPS 與 PVDF(經過接枝單體改質)摻合系統在共連續相形態之 SEM 圖，其中 PVDF 部分經過 DMF 熱洗溶解掉，所以孔洞的部分原為 PVDF。由結果可知 PVDF 經改質後可提高共連續相的範圍。

在平行板式流變儀(Parallel disks plate rheometer)黏度測試方面，圖九與圖十為 PPS 與 PVDF 摻合系統在共連續相的比例下利用平行板式流變儀測試黏度的結果。其中有改質的 PVDF 其改質條件為於 80°C ，接枝甲基丙烯酸環氧丙酯 24 小時。

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

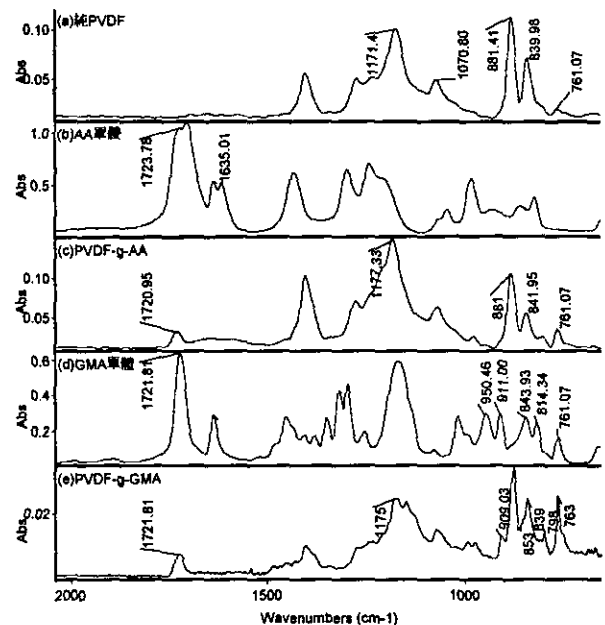
枝量明顯較高，且超出預期的多。電漿活化接枝的技術仍有值得再深入探討，以控制反應接枝的程序，增加接枝點的數量而不只是單體的接枝量。

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。

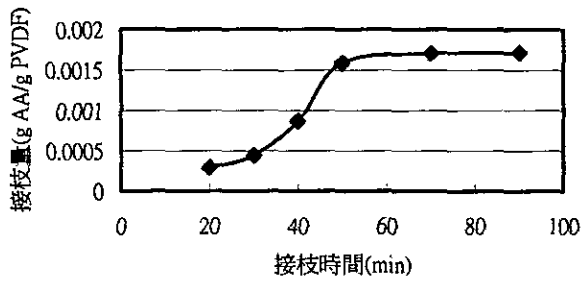
相容性較佳時 PVDF 的融化溫度發生明顯下降的趨勢，最多有 8°C 。對於 PVDF 因為改質而影響的界面行為，將有益於此材料的發展與應用。

五、參考文獻

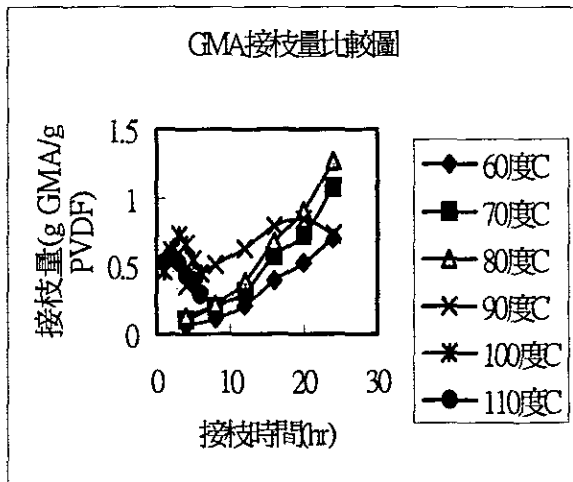
1. Chin-Rong Chiang and Feng-Chih Chang, *J. Polym. Sci.*, **36** (1998) 1805.
2. 歐宗和, "PPO/PA66 摻合系統之相界面相容性反應研究與分析", 碩士論文, 中華民國 87 年 6 月。
3. 許宏, "高密度聚乙烯與聚醯胺之相容行為探討", 碩士論文, 中華民國 88 年 5 月。
4. Juin-Yin Lai, Yuh-Hsiu Chu, Shih-Liang Huang and Yih-Lang Yin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53** (1994) 999.
5. Toshisiro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



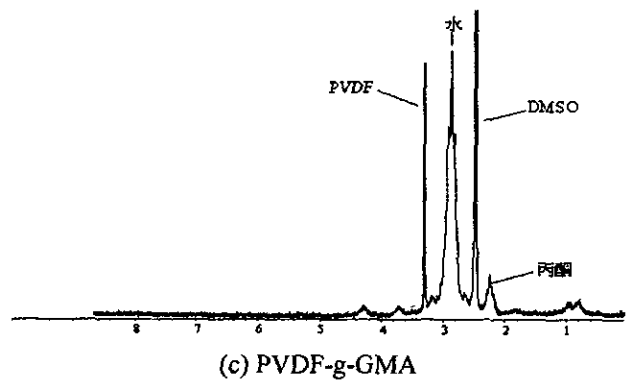
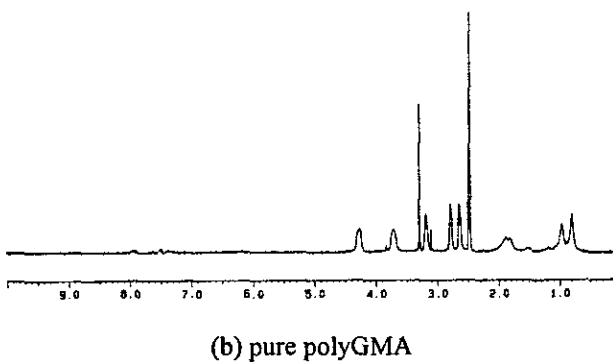
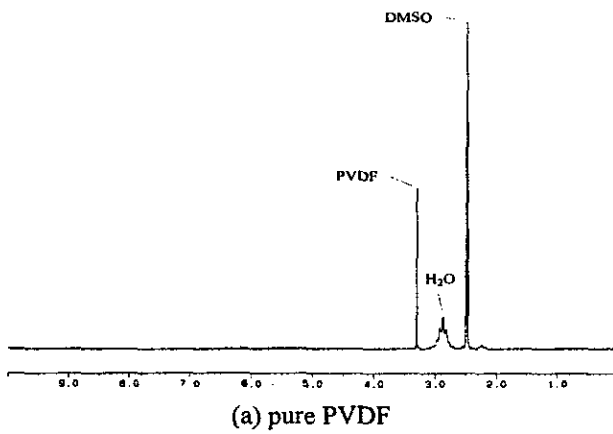
圖一 PVDF 接枝單體之 IR 比較圖



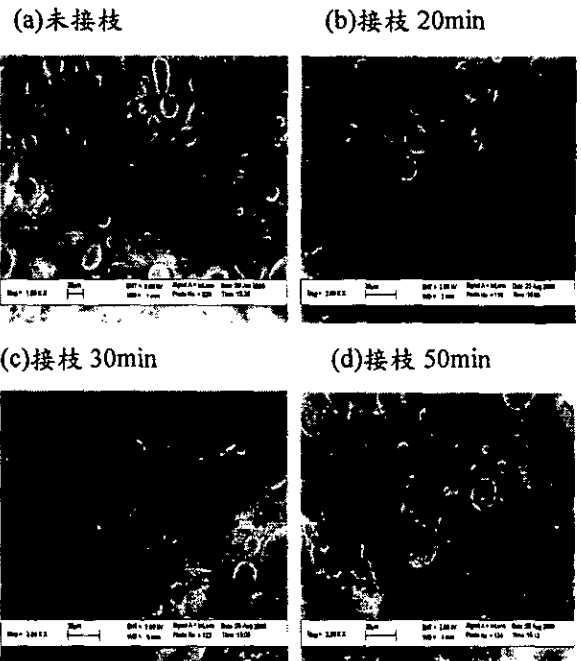
圖二 壓克力酸接枝量趨勢圖



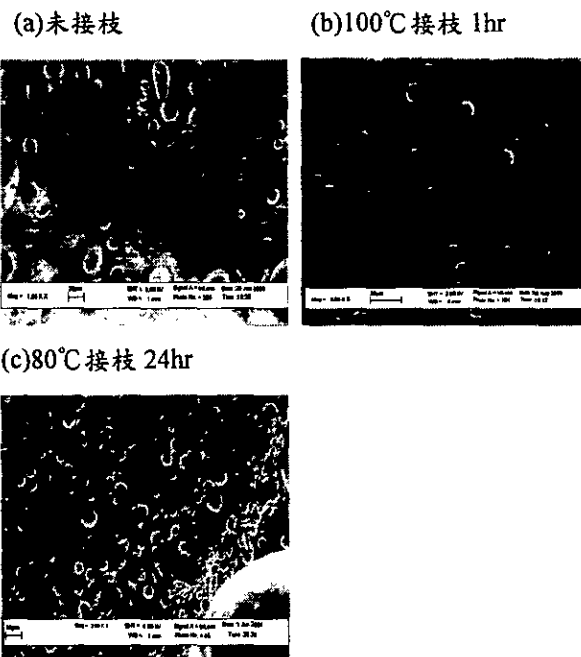
圖三在不同溫度下接枝，GMA 接枝量(滴定法)比較圖



圖四 PVDF 接枝 GMA 之 NMR 比較圖



圖五 接枝壓克力酸系統之摻合材料 SEM 圖



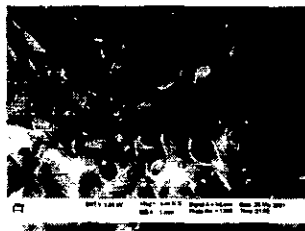
圖六 接枝環氧基系統之摻合材料 SEM 圖

表一 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	166.7
0.7892	165.7
0.8699	165.6
0.9543	163.9



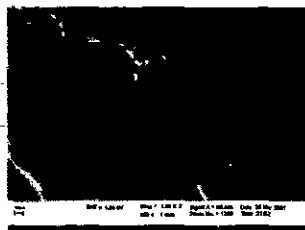
(a) (PPS/PVDF)(28/72)



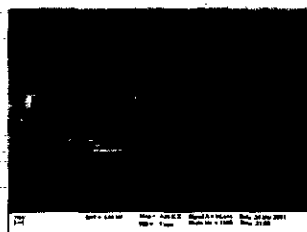
(b) (PPS/PVDF)(30/70)



(c) (PPS/PVDF)(32/68)



(d) (PPS/PVDF)(34/66)

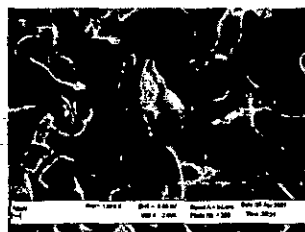


(e) (PPS/PVDF)(36/64)

圖七 PPS 與 PVDF(未改質)摻合體之共連續相 SEM 圖



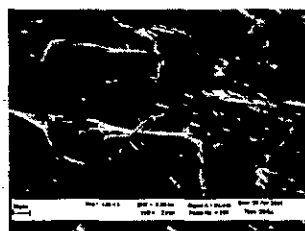
(a) (PPS/PVDF)(26/74)



(b) (PPS/PVDF)(28/72)



(c) (PPS/PVDF)(30/70)



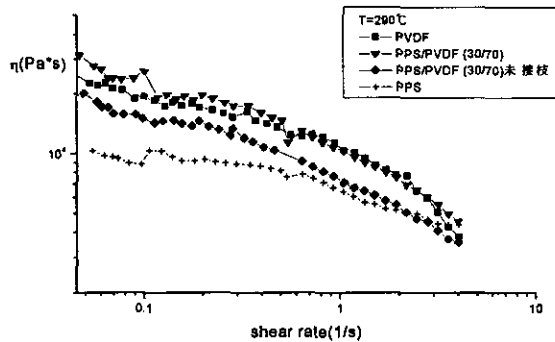
(d) (PPS/PVDF)(34/66)



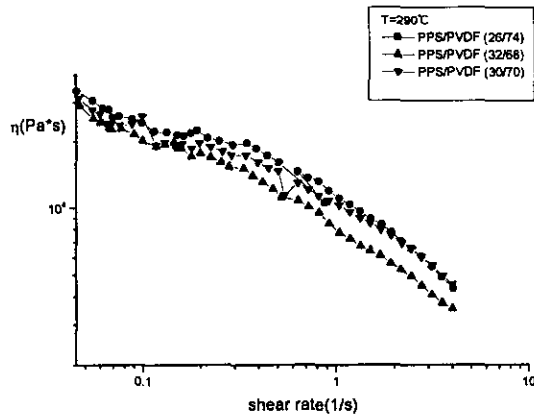
(e) (PPS/PVDF)(36/64)

(f) (PPS/PVDF)(38/62)

圖八 PPS 與 PVDF(經改質)摻合體之共連續相 SEM 圖



圖九 PPS 與 PVDF 在相同共連續相摻合比例下, PVDF 經改質與未經改質之黏度比較圖



圖十 PPS 與 PVDF 在不同共連續相摻合比例下(PVDF 經改質)之黏度比較圖