

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

聚 1,1-二氟乙烯摻合體的相形態結構與界面相容性之研究

**Characterization of interfacial compatibility and physical properties of
polyvinylidene fluoride reactive blends**

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2216-E032-001

執行期間：90年08月01日至92年01月31日(申請延期)

計畫主持人：林達鎔

計畫參與人員：黃郁馨，劉國勝

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：淡江大學化工系

中華民國 92 年 04 月 28 日

聚 1,1-二氟乙烯摻合體的相形態結構與界面相容性之研究

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

計劃編號：NSC 90-2216-E032-001

執行期限：90 年 08 月 01 日至 91 年 7 月 31 日延至 92 年 1 月 31 日止

主持人：林 達 鎔 淡江大學化工系 副教授

計畫參與人員：黃郁馨，劉國勝

一、摘要(關鍵詞：聚偏二氟乙烯、相容性、摻合、電漿)

聚偏二氟乙烯以電漿活化，再將苯乙烯單體接枝聚合於聚偏二氟乙烯上。接枝改質產物利用紅外線光譜分析及秤重方法分別定性與定量檢測接枝量。將接枝改質之聚偏二氟乙烯利用溶液摻合方式，使其與聚苯乙烯充分混練，再以乾式成膜方法配製成薄膜。利用電子顯微鏡觀察緻密薄膜，整體基本上為雙連續相形態的奈米結構，並以 DSC、XRD 檢測其熱行為性質，薄膜結晶形態等變化關係。

Abstract (Keywords: PVDF, solution blend, nano-structure, bi-continuous phases, morphology)

Polyvinylidene fluoride (PVDF) was activated by plasma and modified by grafting of polystyrene (PS), which was characterized with FTIR and weighing method. The modified PVDF and polystyrene were employed to make solution blends, which were used in turn to prepare dense films by drying method. Electron microscopy was employed to study bi-continuous phases morphology of film. The thermal behavior and crystallinity were analyzed with DSC and XRD.

二、計劃緣由與目的

由近年來許多高分子物理的研究顯示，段式共聚合體由於兩邊鏈段長度的不同變化，就會使得同類分子鏈段在奈米尺度的相

分離產生球狀(Spheres)、柱狀(Cylinders)、規則性雙連續配對鑽石形狀(OBDD 或稱為 Gyroid)、片狀(Lamellae)等的形態變化。其相區域尺度小至 5 到 10 奈米【1、2】。

然而，段式共聚合體的實用性有限。因此，對於摻合系統而言，奈米尺度的相區域的合成，就非常重要。不互溶的高分子的相分離尺度，依照相界面的相容性的差異而有不同，也可經由成形的過程改變不同的參數，使其區域尺度(domain size)的變化，可從數微米以上至奈米的範圍。摻合體中的不同成分，隨著組成比率的改變，通常呈現出連續相與分散相的形態，而在較特殊的組成範圍則會行成共連續相【3、4】。

一般討論相分離可主要分為兩種機構：晶核成長(nucleation and growth: NG)和液液分相(spinodal decomposition: SD)，其兩者最大的差別在於晶核成長，必須是結晶性高分子，剛開始的相分離區域是極小的球核狀結構，隨著時間的增加與環境的條件，可能成長成枝狀或較大的晶球，並且最後個別的相區域互相結合在一起，形成更大的球狀相分離區域或者特殊的網狀結構形態。

本研究係同時利用電漿活化結晶型高分子 PVDF，將其化學改質接枝 PS 的。增進 PVDF 與 PS 的相容性。使兩種高分子在溶液摻合狀態下，能夠達成較佳的溶液狀態。以不同比例的改質 PVDF 與 PS 摻合，藉由乾式成膜技術，製成薄膜並分析雙連續相的形態結構，與探討物理化學特性的變化關係。

三、研究方法

實驗材料

1. PVDF
來源：寶坤；型號：HYLAR 500 HP
2. Styrene monomer
來源：Fluka；等級： $\geq 99.9\%$
3. DMF
來源：ACROS；等級： $\geq 99.9\%$
4. THF
來源：Pharmco；等級： $\geq 99.9\%$
5. Acetone
來源：Mallinckrodt；等級：analytical reagent

實驗步驟

1. 材料製備

1.1 PVDF 薄膜製作

由高分子(PVDF)、溶劑(DMF)所組成之一定比例的製膜液置於旋轉烘箱中 24hr，待其溶解完全後，以濕式相轉化法之製膜程序，來製備所需之薄膜基材。

1.2 電漿活化改質

將 PVDF 薄膜裁成 $3.5 \times 3.5 \text{ cm}^2$ 大小放入電漿反應器(RF power 200 W，電極板直徑 40 cm)中進行電漿活化反應，再置於 styrene 單體溶液中進行活化接枝反應。

1.3 溶液摻合

將 PS 高分子塑料及 PVDF 高分子依 40:60、30:70、20:80、10:90 比例配製摻合溶液如表一，其配製高分子溶液的比例為摻合高分子 10 wt%，DMF 90 wt%，置於 60°C 旋轉烘箱中 12 小時。

1.4 摻合薄膜製作

將摻合後之高分子溶液，以乾式相轉化法之製膜程序來製備。

2. 材料分析

2.1 紅外線光譜分析(Nicolet Magna 550)

將接枝苯乙烯之改質 PVDF 溶於 DMF，取微量溶液滴在 KBr 鹽片上並烘乾，利用紅外線光譜定性分析接枝反應的樣品。

2.2 秤重法

將接枝苯乙烯後之 PVDF 置於天秤上秤重，扣除未接之前之重量即得苯乙烯的接枝重量。

2.3 熱微差掃描卡計(Netzsch DSC 200)

剪取經過真空乾燥的 PS 與 PVDF 之摻合薄膜約 5~10mg，置於樣品盤中，於氮氣環境下以升溫速率 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)，由 30°C 至 250°C 之升溫範圍，量測結晶熔點及溶解熱。

2.4 結構觀察(FESEM: Leo 1530)

將摻合薄膜之樣品置於 THF 中以淬取 PS 相，加上超音波震盪處理 1 小時後烘乾。淬取處理的樣品及未處理的樣品，都以電子顯微鏡觀察摻合薄膜的上下表面及截面之結構形態。截面樣品的準備是先將薄膜浸漬於液氮後敲碎，取其斷裂面。

2.5 寬角度 X 光繞射(XRD)

將薄膜固定於樣品座上，進行寬角度 X 光繞射，分析繞射強度與特性繞射角。

四、結果與討論

1. PVDF 電漿活化接枝 PS 之 FTIR 定性分析

PVDF 經電漿改質後置入含有單體的溶液中，在一定溫度與時間反應聚合，使其接枝上聚苯乙烯(PS)的高分子鏈。藉由 FTIR 的光譜分析，如圖一(a)為純 PVDF 之圖譜與圖一(b)溫度 80°C 之下，接枝反應 12 小時的改質 PVDF 的紅外線光譜。結果顯示改質後的聚偏二氟乙烯(m-PVDF)在 2920 與 2850 cm^{-1} 的聚苯乙烯分子主鏈上(-C-CH₂-C-結構)的 CH₂， 1492 cm^{-1} 與 1450 cm^{-1} 的苯環上雙鍵(C=C)的結構， 700 cm^{-1} 的苯環上碳氫鍵(C-H)的結構等光譜訊號。因此，定性分析上顯示苯乙烯可藉由電漿活化 PVDF 後，再經由聚合反應接枝到 PVDF 表層分子上。

2. PVDF 電漿活化接枝 PS 之定量分析

圖二為利用稱重法來量測不同接枝條件所得之單位面積 PVDF 薄膜上所接枝聚苯乙烯的重量。其接枝量的一般趨勢為溫度越高其接枝量越高；在不同反應溫度下其接枝量隨時間增加而增加。

3. 改質 PVDF 薄膜之熱性質

在熱性質的分析上，由圖三 DSC 檢測可知，純聚偏二氟乙烯薄膜熔點(T_m)約略約在 170~171°C 之間。而改質聚偏二氟乙烯薄膜除了 170°C 的 PVDF 結晶峰外，在 100~110°C 之間有一明顯的玻璃轉化現象，這對應於聚苯乙烯的熱行為特性。表示接之上的聚苯乙烯及聚偏二氟乙烯之間並沒有親合力，呈現分相的區域特性。

4. 摻合薄膜之相形態

圖四、五為改質聚偏二氟乙烯 (m-PVDF) 與聚苯乙烯 (PS) 以不同比例配製的摻合溶液，以乾式法製成的緻密薄膜，取其冷凍淬裂截面，並且以 THF 淬取聚苯乙烯相後，用電子顯微鏡觀察到的相形態圖像。

PS 與 PVDF 原為兩不相容的高分子，使用改質聚偏二氟乙烯，由於改質聚偏二氟乙烯 m-PVDF 中，部分的 PVDF 分子鏈上接枝上聚苯乙烯 PS。因此，在兩相界面上可以促進這兩種高分子間的相容性。

PVDF 與 PS 的分子在 DMF 溶劑中，部分形成溶液狀態。在乾式成膜的過程，由於溶劑的減少，首先使得 PVDF 先沉澱分相出來，造成雙連續的分相行為。PVDF 的相區尺度約為 10 nm。

在此分相的同時，PS 與溶劑構成的液態之溶液相，一部分構成典型共連續相的另外一相，其相區尺度約為 10~50 nm，另一部份則凝聚成類似分散相的球狀顆粒形態，其相區尺度約為 1~3 μm 。然而，此兩部分則是互相連結的。此時，整個 PS 與殘餘溶劑的形態是由球狀顆

粒區域，與連結球狀顆粒與顆粒之間的典型雙連續相區域共同組成。

在成膜的後階段，溶劑逐漸減少，而由於兩種高分子的相界面之表面張力大，使得 PS 也逐漸由雙連續的區域空間，縮回到分散相形態的區域中。最後 PS 便在此球狀顆粒區域中沉澱出來。

薄膜經過淬取 PS 後，應該只剩下 m-PVDF。經由秤重，紅外光譜檢測，熱行為分析，都驗證確實剩下的成分為 m-PVDF。在典型雙連續相區域，電子顯微圖像可以觀察到完美的共連續相的 PVDF 相形態，如前所述圖四，其相區域大小為約為 10 nm。而球狀顆粒區域與典型雙連續區域之間的界面，在經過淬取 PS 後所殘留下來的 PVDF，由電子顯微圖像也同樣可以觀察到完美的雙連續相中的 PVDF 相形態，如圖五。然而由於表面張力的影響，使得在此界面上 PVDF 的區域尺度稍微較大，約為 20~30 nm。

5. 摻合薄膜之結晶分析

文獻上指出 PVDF 高分子主要可分為 4 種結晶型態 (α 、 β 、 γ 、 δ)，其中最常見的是 α 型態，而 γ 型態則為 α 型態與 β 型態混合而成的，其結晶型態相關資料附於表 (一)。由圖六、七 XRD 圖譜可知，PS 與 PVDF 摻合薄膜，基本上為 α 型態的結晶。

摻合 PS 的量亦影響 PVDF 結晶的現象，PS 的含量越大則 PVDF 結晶峰稍微較不明顯。可能的影響來自於 m-PVDF 上接枝的 PS 鏈段，其受到摻合溶液中 PS 的作用，使得 PVDF 的結晶過程受到較為明顯的干擾。

結晶型態 (crystal type)	2 倍角 (2θ)
α	18.4、20.1、21.22、26.7
β	20.6、20.8、27.58、35.02
γ	α 與 β 混合型態

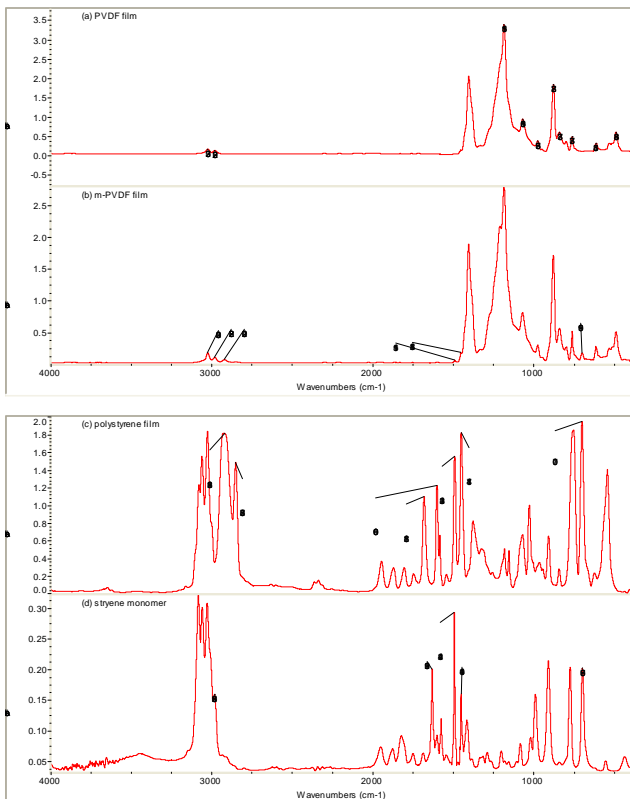
五、參考文獻

1. A. Harsch, J. Calderon, R. B. Timmons, G. W. Gross, *Journal of Neuroscienc Methods*, **98**, 133-144, 2000.
2. Gert Strobl, *The Physics of Polymers*, Springer Ed. 1996.
3. *Macromolecules* 1996, 29, 5091-5098.
4. Hsieh, K.H.; Han, J.L.; Yu, C.T.; Fu, S.C, *Polymer*, Volume: 42, Issue: 6, March, 2001, pp. 2491-2500.

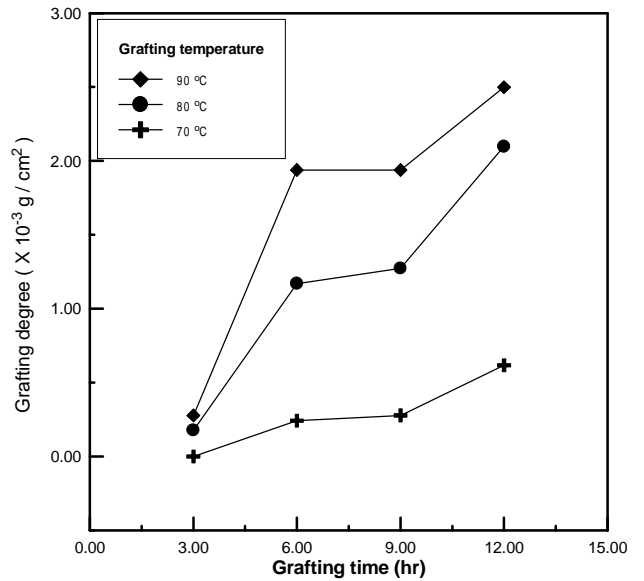
Sample	Form	mPVDF-Polystyrene	
		Dense film	Etched film
m-A		X-01	X-05
m-B		X-02	X-06
m-C		X-03	X-07
m-D		X-04	X-08
Sample	Form	PVDF-Polystyrene	
		Dense film	Etched film
A		X-09	X-13
B		X-10	X-14
C		X-11	X-15
D		X-12	X-16

表一 溶液摻合比例範圍

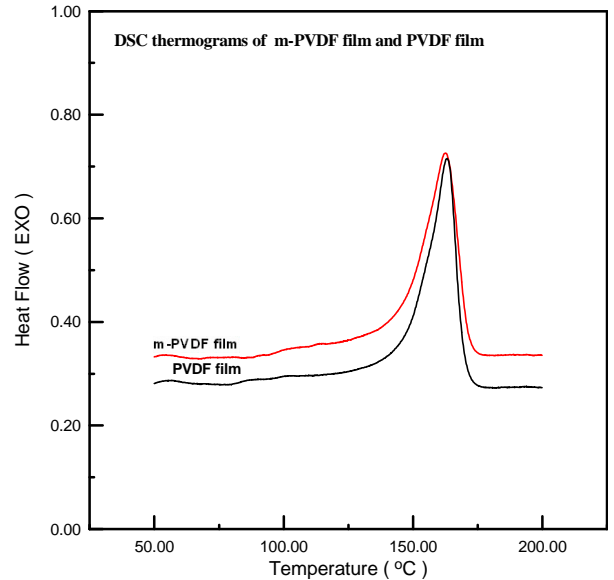
摻合條件	摻合比例範圍 (PS/PVDF)				
	比例	(4/6)	(3/7)	(2/8)	(1/9)
PS / PVDF	代號	A	B	C	D
	比例	(4/6)	(3/7)	(2/8)	(1/9)
PS / m-PVD	代號	m-A	m-B	m-C	m-D



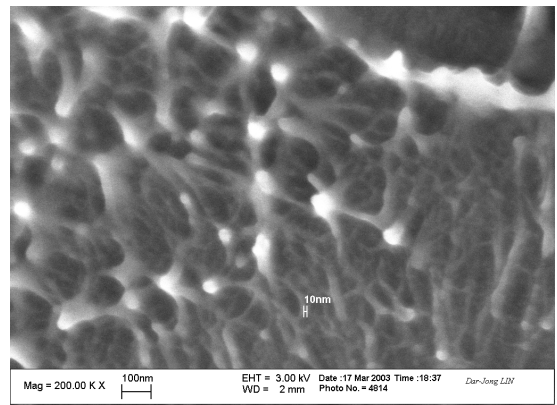
圖一 PVDF 接枝苯乙烯之 IR 光譜圖



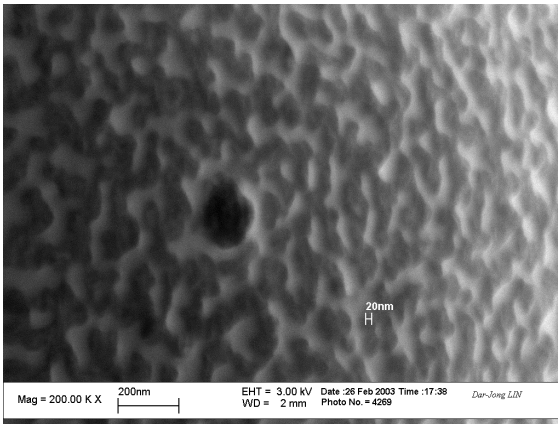
圖二 改質 PVDF 的苯乙烯之接枝量與反應條件的關係



圖三 PVDF 薄膜及改質 PVDF 薄膜之 DSC 圖譜



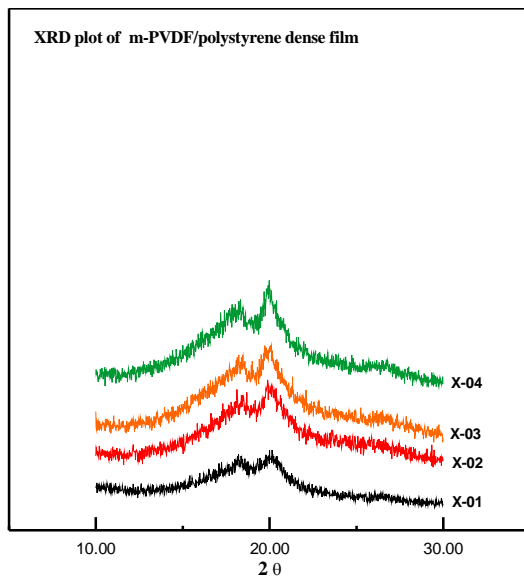
圖四 摻合薄膜 (m-PVDF/PS)，在典型雙連續相區的 PVDF 相形態圖(200,000 倍)



圖五 摻合薄膜 (m-PVDF/PS)，經過 THF 淬取與超音波震盪處理，所呈現出求中顆粒區與典型雙連續相區的界面之 PVDF 相形態圖(200,000 倍)

六 計畫成果自評

1. 研究內容與原先計畫大致上相符合。
2. 原計畫目標為配製有奈米區域尺度的雙連續相形態結構，初步的研究結果達到此設定目標。
3. 對於奈米尺度結構與雙連續相的研究，提供非常有創新性的發展方向。
4. 非常有創新性，適合發表再學術期刊，並值得進行相關應用開發性研究。



圖六 四種摻合複材比例薄膜 (m-PVDF/PS) 的 XRD 分析的圖譜

圖七 四種摻合複材比例 (PVDF/PS) 薄膜的 XRD 分析的圖譜

