

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫

成果報告
 期中進度報告

兩相及三相高分子混合物之相溶性研究

Miscribility Study of Binary and Ternary Polymer blends

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC-91-2216-E-041-005

執行期間：民國 91 年 8 月 1 日至民國 92 年 7 月 31 日

計畫主持人：徐文平 博士

共同主持人：

計畫參與人員：李威儒

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

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

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：嘉南藥理科技大學 醫藥化學系

中 華 民 國 九 十 二 年 十 月 一 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫名稱：兩相及三相高分子混合物之相溶性研究

計畫編號：NSC-91-2216-E-041-005

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：嘉南藥理科技大學醫藥化學系

徐文平

摘要

本次實驗研究使用 Poly(vinyl phenol) , 簡稱：PVP_n, 研究使用之分子量：(Mw=9000-11000) • Poly(ethyl methacrylate) , 簡稱：PEMA , 分子量：(Mw=340,000)g/mole • Poly(vinyl acetate) , 簡稱：PVAc , 分子量：(Mw=160,000) g/mole . 使用上述聚合體利用溶劑摻合的方法進行混合，且利用微分掃描熱卡計(DSC)探討摻合物之間的相溶性。

實驗分為兩大部分，第一部份是兩相摻合系統，系統分別為 PVAc/PEMA 、 PVP_n/PEMA 與 PVP_n/PVAc 。第二部分是三相摻合系統，分為 PVP_n/PEMA/PVAc 。由兩相摻合結果得知 PVAc/PEMA 系統，在 DSC 值測下，呈現兩個 T_g，是不相溶的。PVP_n/PEMA 與 PVP_n/PVAc，在 DSC 值測下，其呈現一個 T_g，所以是相溶的。在三相摻合系統中，PVP_n/PEMA/PVAc 在 DSC 值測下，其呈現一個 T_g，所以為相溶系統。在 FTIR 值測下，分子間有氫鍵存在。所以在三相摻合系統中，因為有 PVP_n 這個共溶劑存在，且 PVP_n 與 PEMA 及 PVAc 之間氫鍵作用力差別不大，而使得所探討之成份的熱分析結果皆呈現單一個 T_g。

一序論

在現實生活中，除了金屬及無機物之外，幾乎任何物體大多數為高分子。高分子又可稱為聚合體 (polymer)。聚合體“polymer”一詞是衍生自希臘，有多相構建組合的含義。聚合體是指由許多較小而簡單結構的單位，稱為小分子體“mer”或單體“monomer”，藉共用電子對形成共價鍵結合成高分子量的化合物。

聚摻合體 (polymer blend 或 polyblends) 是指聚合體與聚合體之間經由物理混合而得到新材料，以改善獲得

到某些特性。並非所有聚合體互相之間皆可摻合，必須是其聚合體成分之間的相溶性而定，所以摻合體個成分之間的互溶性是研究者主要探討的問題。

聚摻合體互溶性的研究方面，主要是利用儀器測定聚摻合體之玻璃轉移溫度 (T_g)，儀器包括微差熱分析 (differential thermal analysis, DTA)、微分熱掃描卡計 (differential scanning calorimetry, DSC)、帶狀扭轉分析 (torsional braid analysis, TBA)、傅立葉紅外線光譜儀 (FTIR)等。利用儀器測定摻合系統是否具有單一玻璃轉移溫度，來判定是否為互溶系統。若是互溶系統則會有清晰可見的單一玻璃轉移溫度，此值會異於個別成分的玻璃轉移溫度，通常會介於兩個成分高分子 T_g 之間。若是部份互溶或完全不互溶系統，由於彼此分離成兩相所以會偵測到兩個 T_g。

其實高分子摻合，最重要的課題就是相溶性。影響互溶的因素很多，如分子量、分子化學結構、分子間作用力等許多物理及化學因素，所以要得到一個具有相溶性的高分子摻合體實屬不易。在摻合系統中，若分子間因官能基存在而產生吸引力將可增進高分子之間的相溶能力，分子間作用力例如：氫鍵、偶極-極交互作用力、電子轉移、離子-偶極交互作用。

根據文獻，兩個化學分子結構相似者，因為其自由體積效應很小，因此結構中小的正鏈分子間交互作用能量允許得到負值之自由能而致使高分子摻合體呈現互溶狀態。本次實驗中所使用的 PE MA 和 PV Ac 化學分子結構相似，觀察結構，發現 PE MA 及 PV Ac 都具有 C=O 官能基，兩者之間因結構類似而可能彼此相溶。

根據文獻，分子量大小會影響到兩個高分子摻合後的相溶性。本次實驗中所使用的 PVP_n 分子量 (Mw=9000-11000)，觀察分子量大小是否會影響到高分子摻合

後的相溶性。

在本次實驗中，儀器測得兩相摻合系統的結果得知 PVPPh 分別與 PEMA 及 PVAc 互溶，但 PEMA 和 PVAc 不互溶。在此次實驗中，更進一步將 < PVPPh、PEMA 及 PVAc > 三個高分子依不同比例混合在一起，並使用 2-丁酮作為摻合系統的溶劑，觀察三相摻合系統是否會因 PVPPh 的加入而增加其相溶性。

本次研究中主要使用微分熱掃描計 (DSC) 測得 (Tg)，並根據是否單一 (Tg)，來判斷摻合體是否具有互溶性，且使用傅立葉紅外線光譜儀 (FTIR) 觀察兩相及三相高分子摻合系統之波峰有無位移情形，判斷摻合體之間是否存在任何交互作用。

二. 實驗

(一) 實驗之高分子及溶劑

高分子材料(Polymer)：

1. Poly(vinyl phenol)

學名：聚乙基酚，簡稱：PVPPh

研究使用之分子量：(Mw=9000-11000) g/mole

來源：Polysciences, Inc.

玻璃轉移溫度(Tg)：149.9°C

2. Poly(ethyl methacrylate)

學名：聚乙基丙烯酸甲酯，簡稱：PEMA

本次研究使用之分子量：(Mw=340,000)g/mole

來源：Polysciences, Inc.

玻璃轉移溫度(Tg)：80.7°C

3. Poly(vinyl acetate)

學名：聚乙基醋酸酯，簡稱：PVAc

本次研究使用之分子量：(Mw=160,000) g/mole

來源：Polysciences, Inc.

玻璃轉移溫度(Tg)：45.7°C

溶劑 (solvent)：

甲基乙基酮 (Methyl Ethyl Ketone)

1.CAS 名稱：2-Butanone

2.別名：MEK; 2-oxobutane

3.分子式：C₄H₈O

4.分子量：72.11g/mole

5.熔點：mp : -86°C. 沸點：bp : 79.6~73.4°C. 燃點：Flash pt, closed cup: -6°C.

6.密度：0.805g/cm³

7.特性：

- (1) 無色、具有芳香氣味的揮發性液體。
- (2) 帶有甘甜味，易燃，易溶水及大多數常見的有機溶劑(醇、醚及苯)中。

8.來源：Aldrich Chemical Company

(二) 實驗製備

1. 兩相摻合的製備

將 PVPPh/PEMA、PVPPh/PVAc 與 PEMA/PVAc 三組摻合系統，以重量比例分別為 0/100、25/75、50/50、75/25、100/0 進行摻合，並將摻合物放入閃爍瓶中，再將摻合物以 1:10 比例將溶劑注入瓶中，以磁石攪拌並密封。攪拌過夜後，使用滴管將混合液取出，滴在玻璃片上，並蓋上培養皿，放置數日，使其溶劑慢慢揮發。待溶劑慢慢揮發後，將所有玻璃試片移至真空烘箱中，慢慢抽氣及升溫，總計抽氣約 6~7 天，最終溫度約為 131-137°C，在最後溫度 137°C 時，將溶劑完全去除後，關掉真空箱及幫浦，使玻璃試片降至室溫後才取出。然後利用雕刻刀將高分子薄膜刮下，秤取 8-12 毫克摻合物放入液態鋁盤中，使用壓盤器製備樣品。此為 DSC 實驗之兩相高分子摻合物。

2. 三相摻合的製備

由兩相摻合系統得知：PEMA/PVAc 此摻合系統互不相溶，而 PVPPh 可以與 PEMA、PVAc 互溶。因此可以利用 PVPPh 加入來提高 PEMA 與 PVAc 之間的相容性。因此在三相摻合系統中，先將此組製備 PEMA/PVAc 比例設計為 1/3、1/1、3/1，然後在三個比例中逐漸增加 PVPPh 之比例。此次實驗 PEMA/PVAc /PVPPh 三相摻合物的重量配比：

(1) 6.25/18.75/75.0 (2) 12.5/12.5/75.0 (3) 18.75/6.25/75.0

(4) 12.5/37.5/50.0 (5) 25.0/25.0/50.0 (6) 37.5/12.5/50.0

(7) 18.75/56.25/25.0 (8) 37.5/37.5/25.0 (9) 56.25/18.75/25.0

將這兩組摻合物置入閃爍瓶中，以 10 倍溶劑攪拌溶解。如同兩相摻合之製備方式，攪拌過夜後，使用滴管

將混合液取出，滴在玻璃片上，並蓋上培養皿，放置數日，使其溶劑慢慢揮發。待溶劑慢慢揮發後，將所有玻璃試片移至真空烘箱中，慢慢抽氣及升溫，抽氣約6-7天，最終溫度約為131-137°C時，將溶劑完全去除後，關掉真空烘箱及幫浦，使玻璃試片降至室溫後才取出。然後利用雕刻刀將高分子薄膜刮下，秤取8-12毫克摻合物放入液態鋁盤中，使用壓盤器製備樣品。此為DSC實驗之三相高分子摻合物。

(三) 實驗儀器

微分掃描熱卡計 (differential scanning calorimeter, DSC)

型號：Perkin-Elmer DSC-7型

配備有壓縮冷媒之內部系統可降溫至-80°C，實驗中為了避免試片再高溫時產生氧化反應，在DSC測試進行中，接通入高純度氮氣（氮氣的流量速率為20ml/min）。配備有電腦可共分析及繪圖。掃描溫度從10°C至200°C，且升溫及降溫速率皆設定為20ml/min，共掃描兩次，於200°C時停留1分鐘，待冷卻降溫至10°C，再掃描一次。以第二次掃描之Tg為基準，稱為T_g。

三、結果與討論

3-1 PVAc/PEMA兩相摻合系統

熱分析研究：

將各種比例的PVAc/PEMA以溶劑MEK相互摻合，並利用微分熱掃描卡計(DSC)偵測玻璃轉移溫度(Tg)，將所得到的DSC圖形(Tg與摻合物成分關係圖)呈列在Fig.1中，數據則整理在Table.1中。在Table.1中T_g_{sc}(fast cooling)為第二次測得的Tg，因為在同一動態流程中第一次循環實驗裡，摻合物受“熱處理背景”影響很大，故不採用，則採用第二次循環實驗中的Tg作為探討，而ΔTg為開始產生玻璃轉換至終結之間的溫度差距。

根據文獻，兩個化學分子結構相似者，因為其自由體積效應很小，因此結構中小的正鏈分子間交互作用能量允許得到負值之自由能而致使高分子摻合體呈現互溶狀態。本次實驗中所使用的PEMA和PVAc化學分子結構相似，觀察結構，發現PEMA及PVAc皆具有C=O官能基，兩者之間因結構類似而可能彼此相溶。在Table.1中PVAc

與PEMA在各組成比例下皆呈現兩個Tg，表示兩則呈現相分離的現象。可能是實驗中把真空烘箱溫度調整至摻合物Tg附近或以上的溫度，如此一來摻合物中的高分子鏈可以不受限制的完全移動且充分混合，卻因高分子鏈之間缺乏特殊的交互作用，而在高溫時分離成兩相，致使摻合物在DSC掃描範圍下偵測到兩個Tg。

在兩相摻合系統中，兩高分子間的玻璃轉移溫度的差距必須夠大，才足以分辨出摻合系統為單一或多個Tg，若兩高分子間的Tg差距太小則不易判斷此摻合系統有幾個Tg，而PVAc與PEMA之間Tg差距夠大所以才可清楚判斷出此摻合系統有兩個Tg。

一般製備後的摻合物依形態可分為完全相溶、部分相溶和完全不互溶，三種類型。由Table.1中，PVAc/PEMA在各比例摻合下，皆呈現兩個Tg，表示此摻合系統有兩個相。從DSC掃描圖中看到PVAc/PEMA在各比例摻合下，皆呈現兩個Tg。且由Tg與摻合物成分關係圖(Fig.1)看到各個比例摻合高Tg及低Tg，高Tg主要成分为PEMA，而低Tg主要成分为PVAc。由此判定PVAc/PEMA為完全不相溶系統。

3-2 PVPb/PEMA與PVPb/PVAc兩相摻合系統

3-2-1 PVPb/PEMA兩相摻合系統

熱分析研究：

由上述3-1得知PEMA/PVAc此組摻合系統為一组幾乎不相溶系統。在此次實驗使用PVPb，個別依不同比例與PEMA進行摻合。

將各種比例PVPb與PEMA以2-丁酮為溶劑相互摻合，且利用DSC偵測玻璃轉移溫度(Tg)，而Tg與摻合物成分之關係圖呈列在Fig.2，數據則呈列在Table.2。

從DSC掃描圖中看到PVPb/PEMA在各比例摻合下，在圖中皆呈現一個Tg。由DSC數據表Table.2中，觀察到隨著PVPb比例增加，玻璃轉移溫度(Tg)也隨著比例增加而明顯遞增，且均呈現單一Tg。從DSC理論觀點來看，若摻合物測出的結果為單一Tg，則可說此兩個摻合系統呈現互溶狀態。

在Tg與摻合物成分關係圖Fig.2中，我們觀察到PVPb/PEMA摻合系統中，各比例的Tg值明顯落在平均值之上，即成現正偏差的現象。造成正偏差的原因是PVPb/PEMA摻合系統中，PVPb與PEMA之間形成氫鍵

交互作用力，進而促進兩者相溶而呈現單一 T_g ，所以兩個摻合系統為完全相溶的摻合系統。

3-2-2 PVPPh/PVAc 兩相摻合系統

熱分析研究：

由上述 3-1 得知 PEMA/PVAc 此組摻合系統為一組幾乎不相溶系統。在此次實驗使用 PVPPh 聚合體，個別依不同比例與 PVAc 進行摻合。

將各種比例 PVPPh 與 PVAc 以 2-丁酮為溶劑相互摻合，且利用 DSC 傳測玻璃轉移溫度 (T_g)。而 T_g 與摻合物成分之關係圖呈列在 Fig.3，數據則呈列在 Table.3。

從 DSC 掃描圖中看到 PVPPh/PVAc 在各比例摻合下，在圖中皆呈現一個 T_g 。由 DSC 數據表 Table.3 中，觀察到隨著 PVPPh 比例增加，玻璃轉移溫度 (T_g) 也隨著比例增加而明顯遞增，且均呈現單一 T_g 。從 DSC 理論觀點來看，若摻合物測出的結果為單一 T_g ，則可說此摻合系統呈現互溶狀態。

在 T_g 與摻合物成分關係圖 Fig.3 中，我們觀察到 PVPPh/PVAc 摻合系統中，當 PVPPh 含量為 25% 時有負偏差現象產生，可能的原因是 PVPPh 與 PVAc 之間的氫鍵交互作用力不大，因而導致此現象產生。故 PVPPh/PVAc 摻合系統中各比例 T_g 值與平均值相較下呈現 S 型。儘管如此，PVPPh/PVAc 摻合系統在 DSC 傳測下仍為完全相溶的摻合系統。

3-3 PVPPh/PEMA/PVAc 三相摻合系統

熱分析系統：

由上述兩相摻合系統結果得知，兩相摻合系統的 PEMA/PVAc 為不互容之摻合系統但 PVPPh 皆可與 PEMA、PVAc 呈現互容狀態，所以本實驗採用 PVPPh 作為 PEMA 與 PVAc 摻合之共溶劑，配製出

PVPPh/PEMA/PVAc 摻合系統。將 PVPPh/PEMA/PVAc 三相摻合系統利用 DSC 傳測，而 T_g 與摻合物成分之關係圖呈列在 Fig.4 中，並把各比例之摻合物的 T_{g_i} 值與 ΔT_g 整理在 Table.4 中。

從掃描圖中看到 PVPPh/PEMA/PVAc 在各比例摻合下在圖中皆呈現一個 T_g 。所以我們將相容的摻合物，運用 Fox equation 的延伸方程式進行計算，與實驗值作比較。此延伸方程式為：

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3}$$

T_g 為估計的玻璃轉移溫度，而 W_1 、 W_2 、 W_3 分別為三成份的重量百分比， T_{g1} 、 T_{g2} 、 T_{g3} 分別為三成分傳測出的 T_g 。將計算出的 T_gF 值整理於 Table.4 中，且大致上來看，幾乎所有摻合物的實驗值比估計值高，其可能的原因是摻合物的氫鍵結合力很強所導致。

在 T_g 與摻合物成分之關係圖 Fig.4 中，實心圓點表示相容，空心圓點表示不相容。由圖我們看到 PVPPh 確實可以幫助 PEMA 與 PVAc 之摻合系統相容。且我們也觀察到隨著 PVPPh 比例增加，摻合物的 T_g 值也著增加。綜合以上敘述，從 DSC 理論觀點來看，我們可以說三相摻合系統 PVPPh/PEMA/PVAc 呈現互容狀態。

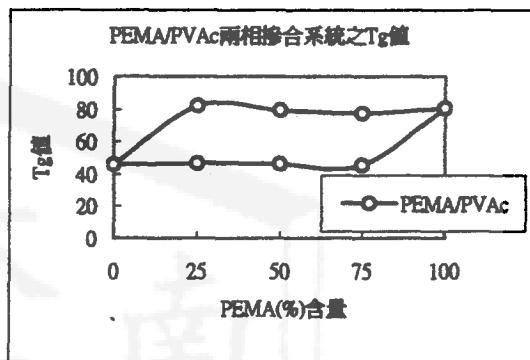


Fig.1

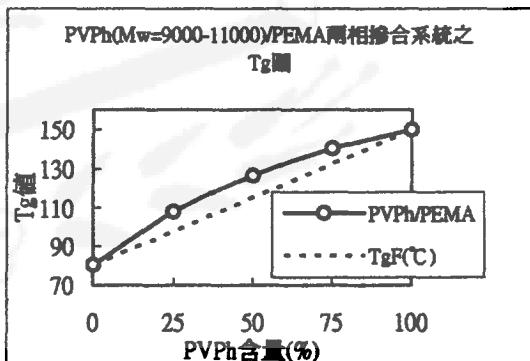


Fig.2

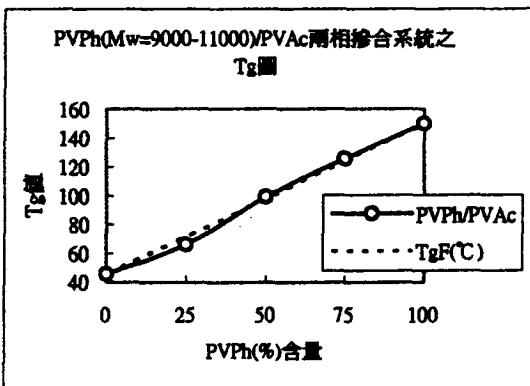


Fig.3

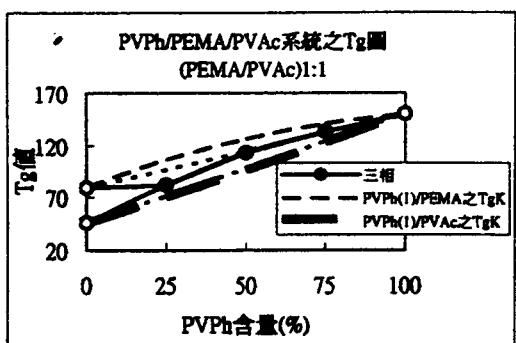


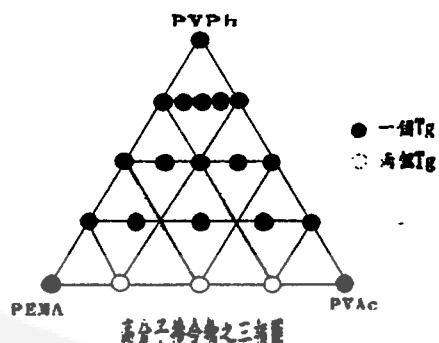
Fig.4

樣品系統 PEMA/PVAc	Tgfc(°C)	ΔT_g (°C)
0/100	45.7	11
25.01/74.99	46.5, 82.1	10.15
50.02/49.98	46.1, 79.3	11.15
74.91/25.09	45.5, 77.4	10.16
100/0	80.7	11

Table.1

樣品系統 PVPb/PEMA/PVAc	Tgfc(°C)	ΔT_g	Fox equation Calculated TgF(°C)
74.75/12.67/12.57	129.5	24.6	124.8
49.73/25.24/25.04	111.4	27.9	103.7
25.17/37.39/37.44	81.2	29.6	82.9

Table.4



四. 結論

(一) PEMA/PVAc 摻合系統

PEMA/PVAc 此組摻合系統在 DSC 值測下，其各種組成比例皆呈現兩個玻璃轉移溫度 (Tg)，表示兩者聚合體呈現相分離的現象。由此可知 PEMA/PVAc 幾乎呈現不相容的現象。

(二) PVPb/PEMA 及 PVPb/PVAc 兩相摻合系統

PVPb/PEMA 及 PVPb/PVAc 摻合系統在 DSC 值測下，皆呈現單一 Tg，可判定 PVPb/PEMA 及 PVPb/PVAc 為相溶系統。

(三) PVPb/PEMA/PVAc 三相摻合系統

由上述兩相摻合系統結果得知，PVPb 皆可與 PEMA、PVAc 呈現互容狀態，因此本實驗採用 PVPb 作為 PEMA 與 PVAc 摻合之共溶劑，配置 PVPb/PEMA/PVAc 三相摻合系統。由 DSC 值測結果得知，PVPb 實質可以幫助 PEMA/PVAc 相溶，呈現單一 Tg。在 FTIR 方面，因為 PVPb 的加入，出現有交互作用力的存在。

五. 參考資料

- 薛敏和高分子化學 台北：高立圖書有限公司.民國八十七年.
- Song,M.:Long,F.Eur.Polym.J.,27,9(1991)
- Hsu,W.P.J.Appl.Polym.Sci.74,2894(1999)
- Hsu,W.P.,Yhe,C.F.,Polymer.J.,31,7(1999)

樣品系統 PVPb/PEMA	Tgfc(°C)	ΔT_g (°C)	Fox equation Calculated TgF(°C)
0/100	80.7	11	80.7
25.05/74.95	107.9	19	91.2
50.02/49.98	126.3	20	104.9
75.09/24.91	140.3	19	123.4
100/0	149.9	16	149.9

Table.2

樣品系統 PVPb/PVAc	Tgfc(°C)	ΔT_g (°C)	Fox equation Calculated TgF(°C)
0/100	45.7	11	45.7
25.01/74.99	66.1	18	55.3
49.90/50.10	99.1	19	70.0
74.94/25.06	125.3	17	95.4
100/0	149.9	16	149.9

Table.3