嘉南藥理科技大學專題研究計劃成果報告

計劃名稱

含 **Poly（vinyl phenol）**的三相高分子混合物之相容性

計劃類別：☐個別型計劃　　　　☐整合型計劃

計劃編號：**CNAC－91－02**

執行期間：**91** 年 **1** 月 **1** 日至 **91** 年 **12** 月 **31** 日

計劃主持人：徐文平　博士

執行單位：嘉南藥理科技大學　醫藥化學系

中華民國九十二年二月一日

含 Poly（vinyl phenol）的三相高分子混合物之相容性

CNAC－91－02

徐文平

嘉南藥理科技大學　　醫藥化學系

摘要

我們用一般的溶劑摻合方式，將兩相及三相高分子（Phenoxy ／PVPh／PVP）混合均勻，並在玻璃片上成膜，將成膜的高分子混合物進行 DSC 的測量。由結果得知 PVPh 與 Phenoxy 完全不相容，而 PVP 與 PVPh 及 Phenoxy 兩者均相容，由於我們所使用的 PVP 有分子量爲 55,000g/mol 的 PVP2 及分子量爲 360,000g/mol 的 PVP3，因此我們設計了兩個三相混合系統（Phenoxy／ PVPh／PVP2 及 Phenoxy ／PVPh／PVP3）來探討 PVP2 與 PVP3 何者對 Phenoxy／PVPh 有較佳的共容性。

在 Phenoxy／ PVPh／PVP2 系統中，PVP2 含量高時（75wt% ），三者可完全相容，其餘均不互容；而 Phenoxy／ PVPh／PVP3 系統中，相容的區域主要是發生在 PVP3 與 PVPh 比例高而 Phenoxy 比例低時，而且在 PVPh／Phenoxy 比例固定時，PVP3 含量的增加，可以提高三者的相容性。

壹.序論

聚合體是以物理方法將兩種或兩種以上化學結構不同的高分子材料密切混合，以改善或得到某些特性，混合的效果或互容的程度會影響其物性和實用性。因此摻合體中各成份的相容性成爲研究者們主要探討的問題。

影響相容的因素有很多，如：分子量、分子化學結構、分子間的作用力等許多物理及化學方面的因素，由此可知要得到相容的高分子摻合物實屬不易。在分子間因官能基存在而產生吸引力將可增進高分子間的相容能力，例如：氫鍵、偶極-偶極交互作用力、電子轉移、離子-偶極交互作用。

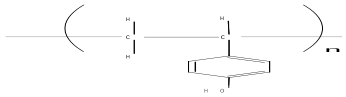
高分子摻合物相容性的研究，主要是藉由微分掃描熱卡計（differential scanning calorimetry，DSC）來測定摻合體是否具有單一玻璃轉移溫度。如果摻合體之間是相容的，則會呈現單一玻璃轉移溫度，通常會介於兩個成分高分子的 Tg 之間；反之，不相容系統，則由於兩高分子成分彼此分離，而呈現兩個 Tg。本次研究的第一部分中，PVP/PVPh 與 PVP/Phenoxy 系統均相容，觀察其結構，可能因爲 PVP/PVPh、PVP/Phenoxy 之間均會產氫鍵所致（PVP 具有 C=O 官能基，而 PVPh 及 Phenoxy 均具有 OH 的官能基）。而 Phenoxy/PVPh 並不相容。所以在第二部分主要是針對藉著 PVP 的加入是否可以提升 Phenoxy/PVPh/PVP 三相混合物之間的相容性來探討，並且探究不同分子量的 PVP【PVP2 分子量（MW）爲 55,000g/mol；PVP3 分子量（MW）爲 360,000g/mol】對三相系統的相容效果是否有所差異。

貳.實驗

一.　材料

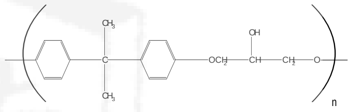
高分子：

（a）　Poly（4-vinyl phenol）簡稱 PVPh，分子量（Mw）爲 30,000g/mol。其重覆單位爲



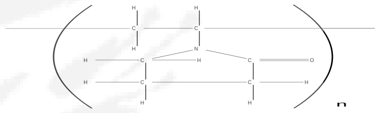
此高分子是從 Polysciences,Inc.所購買得。

（b）　Poly（hydroxy ether of bisphenol A）簡稱 Phenoxy，分子量（Mw）爲 70,000g/mol。其重覆單位爲



此高分子是從 Scientific Polymer Products,Inc.所購買得。

（c）　Poly（vinyl pyrrolidone）簡稱 PVP，分子量（Mw）有 55,000g/mol（PVP2）及 360,000g/mol（PVP3）兩種。其重覆單位爲



PVP2 是從 Aldrich Chemical Company,Inc.所購買得；PVP3 是從 Scientific PolymerProducts,Inc.所購買得。

溶劑（solvent）：

N,N-Dimethyl formamide（DMF），分子式爲 C3H7NO，屬於試藥級，雙極性非質子溶劑，沸點 152.8℃，凝固點-61℃，，與水及大多數有機溶劑（鹵化烴除外）互溶。可燃。此溶劑於 Riedel-de Haen 公司購買得。

二.　兩相混合物的製備：

將 PVP2/PVPh、PVP2/Phenoxy 、Phenoxy /PVPh、PVP3/PVPh、PVP3/Phenoxy 數個高分子混合系統，以 1/0、3/1、1/1、1/3、0/1 的重量比例混合。再將溶劑 DMF 加入裝有混合物的閃爍計數瓶，以磁石攪拌並密封。(溶劑：混合物的重量比例約 10：1）以上述方法置放並攪拌過夜，將完全溶解的混合物取出，滴在乾淨的玻璃片上，蓋上培養皿，使溶劑慢慢揮發。待溶劑揮發後，將所有的高分子混合物薄膜的玻璃試片放入真空烘箱中，慢慢升溫及抽氣，最後溫度設定爲 131～137℃及抽氣約 16～24 小時，將溶劑完全去除後，關掉烘箱及抽氣幫浦。等玻璃片完全冷卻後取出，將高分子薄膜刮下來，便得實驗用的兩相高分子混合薄膜。

三.三相混合物的製備：

我們由兩相混合物中發現 Phenoxy /PVPh 並不互溶，而 PVP2、PVP3 與 PVPh 及 Phenoxy 均互溶；所以我們設計了兩個三相混合物系統，先將 Phenoxy /PVPh 的重量比例設計爲 3/1、1/1、1/3，然後在三個比例中逐漸將 PVP2 或 PVP3 的比例提高。Phenoxy /PVPh/PVP2（PVP3）三相混合物的重量比例配置爲：（1）0/0/100（2）56.25/18.75/25（3）37.5/37.5/25（4）18.75/56.25/25（5）37.5/12.5/50（6）25/25/50（7）12.5/37.5/50（8）18.75/6.25/75（9）12.5/12.5/75（10）6.25/18.75/75。將（1）～（10）的混合物分別置入閃爍計數瓶，以重量約十倍的溶劑攪拌溶解。其餘步驟同兩相混合物。

四.實驗儀器：

本次實驗是使用微分掃描熱卡計（differential scanning calorimeter；DSC）（型號爲 Du Pont TA2000）來測量高分子混合物的玻璃轉移溫度（Tg），掃描的溫度範圍爲 50～300℃，升溫及降溫速率爲 20℃/min。爲了避免在加熱過程中因高分子裂解或氧化反應造成誤差，在測試過程中皆通入氮氣，氮氣的流速爲 90～110ml/min。本儀器配備有電腦可供數據分析及繪圖

分別取玻璃片上刮下來的各高分子混合物 8～12mg，置入 DSC 盤中，將 DSC 盤用蓋子密封，另取一空白的 DSC 盤當對照組，一起放入儀器中測量各個混合物的玻璃轉移溫度（Tg）。第一次掃描以升溫速率 20℃/min 的方式由 50℃加熱到 300℃，掃描所得的玻璃轉移溫度（Tg）稱爲 Tgsc。因爲儀器本身具有機械式冷卻系統，當溫度加熱到 300℃時，冷卻系統就會啓動，以降溫速率 20℃/min 的方式降溫到設定的 50℃。以同樣的方式再做第二次掃描，所的到的玻璃轉移溫度當作 Tgfc。因爲第一次加熱所得的 Tg 所受的熱處理背景影響較大，所以本次實驗主要以 Tgfc 作爲探討，並以單一 Tg 來決定兩相或三相混合物系統是否相溶。

參.結果與討論

一. 兩相混合物

將 PVP2/PVPh、PVP2/Phenoxy、Phenoxy/PVPh、PVP3/PVPh、PVP3/Phenoxy 五個高分子混合系統的 DSC 第二次掃描所測得的 Tgfc 及△Tg 整理於 Table1。因爲第一次掃描所測得的 Tgsc 受熱處理背景影響較大，所以在此我們只討論 Tgfc，而△Tg 指的是玻璃轉移溫度的起點和中點之間的溫度差，代表玻璃轉移溫度的差異兩相混合系統中，兩個高分子之間的玻璃轉移轉移溫度必須相差夠大，才能分辨單一 Tg 或多個 Tg，如果兩個高分子之間的玻璃轉移溫度差太小，就不易發現多個 Tg，例如 PVP、Phenoxy、PVPh 幾個高分子之間的玻璃轉移溫度差夠大，方可分辨單一或多重 Tg。

由 Table1 得知 PVP2/Phenoxy、PVP2/PVPh、PVP3/Phenoxy、PVP3/PVPh 爲相容系統（均呈現單一 Tg）。對於相容的混合物系統，可使用 Fox equation 來描述理論值與實驗值之間的關係，公式如下：1/Tg＝W1/Tg1＋W2/Tg2 W1 和 W2 是成分 1、2 的重量百分率，Tg1、Tg2 爲純成分 1、2 的玻璃轉移溫度，Tg 爲混合物的估計值。

將以上四個相容系統的比例所計算出的 Tg 估計值與整理於 Table1，並將其實驗值與估計值分別對 PVP2 或 PVP3 之含量作圖，如圖（一）、（二）所示。由圖中，可以明顯地看出 PVP2/PVPh、PVP3/PVPh 兩系統的 Tg 值均在估計值以上，亦即呈現所謂的正偏差，正偏差是因爲 PVP2、PVP3 與 PVPh 之間形成氫鍵而促使彼此相容並呈現單一 Tg，所以此兩系統是完全相容的。而 PVP2/Phenoxy 與 PVP3/Phenoxy 系統中，在 PVP2 或 PVP3 含量爲 25wt% 及 50wt% 時，產生了負偏差現象，導致曲線在估計值上呈現 S 型而非圓滑曲線，所以 Fox equation 無法也沒有較簡單的方程式能對這兩個系統作最佳的解釋。而負偏差並不表示二高分子之間沒有氫鍵產生，只是所產生的氫鍵數目較少，致使其間的交互作用力較弱，因此 PVP2/Phenoxy、PVP3/Phenoxy 仍爲相容系統。

而 Phenoxy/PVPh 系統則呈兩個 Tg，所以是不相容系統。

二 .三相混合物

由於 PVP2、 PVP3 均會與 Phenoxy 及 PVPh 相容，所以我們設計了兩組三相混合系統，分別爲 Phenoxy/PVPh/PVP2 和 Phenoxy/PVPh/PVP3，探討 PVP2 與 PVP3 是否可當作共容劑來幫助 Phenoxy/PVPh 之間的互容，並比較何者爲較佳的共容劑。我們將 Phenoxy/PVPh/PVP2 與 Phenoxy/PVPh/PVP3 三相混合系統之 DSC 第二次掃描所得的 Tgfc 和△Tg 整理於 Table2 及 Table3。由 Table2、3 中，發現無論 Phenoxy/PVPh/PVP2 或 Phenoxy/PVPh/PVP3 均只有少部分相容。

在此我們分別探討 Phenoxy/PVPh/PVP2 與 Phenoxy/PVPh/PVP3 兩個系統：

（一） Phenoxy/PVPh/PVP2 三相混合系統

由 Table2 中，可知編號（8）（9）（10）三種比例時，此系統是相容的（PVP2 含量達 75wt% ），將其代入 Fox equation 式子計算：

1/Tg＝W1/Tg1＋W2/Tg2＋W3/Tg3

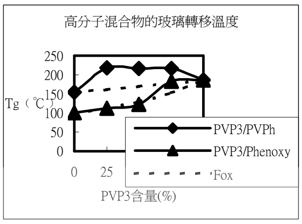
我們將三個比例所計算出的 Tg 估計值與實驗所得的 Tg 整理於 Table2。從 Table2 中發現 Tg 的實驗值都比 Fox equation 估計值大。

爲了更了解 Phenoxy/PVPh/PVP2 三相比例與其相容性，我們將它們的關係與其 Tg 繪製於三相圖中，如圖（三）所示。由圖（三）可知，只有在 PVP2 含量高時（75wt% ），此系統才會相容。爲了知道大概的相容區域，我們取相容與不相容點距離的中心，劃一虛線圖，在虛線內的區域大致上是不相容的。

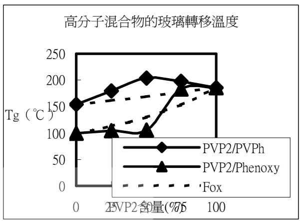
（二） Phenoxy/PVPh/PVP3 三相混合系統

Table1 兩相混合系統的玻璃轉移溫度

	Tgfc（℃）	△Tg（℃）	TgFox℃
PVP2/PVPh（1）100/0	185.9	12	------------
2）74.99/25.01	197.5	15	176.9
（3）50.00/50.00	203.5	16	168.8
（4）24.98/75.02	179.6	16	161.3
（5）0/100	154.5	13	-------------
PVP2/Phenoxy（6）75.02/24.98	183.3	18	153.1
（7）49.98/50.02	105.1	7	130.0
（8）24.99/75.01	104.0	7	113.1
（9）0/100	100.0	5	-------------
Phenoxy/PVPh	103.1	9	--------------
（10）75.02/24.98	183.2	13	--------------
（11）50.00/50.00	104.5	8	--------------
	183.9	17	--------------
（12）25.01/74.99	102.8	8	--------------
	200.7	17	---------------
PVP3/PVPh（13）100/0	185.8	6	---------------
（14）74.99/25.01	216.0	11	176.9
（15）50.00/50.00	219.9	15	168.7
（16）25.00/75.00	217.52	17	161.3
PVP3/Phenoxy			
（17）75.01/24.99	183.5	8	176.8
176.8	121.8	13	168.7
（19）25.00/75.00	111.7	14	161.3



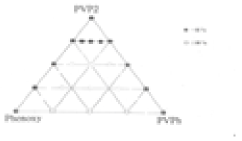
（圖一）



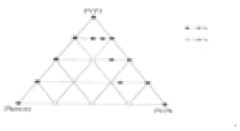
（圖二）

由 Table3 中可知編號（4）、（7）、（9）、（10）三種比例爲相容系統（呈單一 Tg），將其代入 Fox equation 計算，所得之 Tg 值整理於 Table3，此系統之實驗 Tg 值同樣地高於 Fox equation 估計值。

將 Phenoxy/PVPh/PVP3 的關係與其 Tg 繪製成三相圖，如圖（四）所示。由圖（四）可知，大部分相容的區域都偏向圖形的右邊（呈單一 Tg），也就是 PVP3 與 PVPh 含量多，而 Phenoxy 含量少的區域。我們由兩相混合系統中，觀察到 PVP3/PVPh 的交互作用力較 PVP3/Phenoxy 之間強，理論上而言，此三相系統的相容區域應偏向三相圖的左邊，亦即 PVP3 與 Phenoxy 含量高，而 PVPh 含量少的區域，但是實驗結果與理論相反。由此可知，此三相系統之相容性爲較特殊例子，無法用兩相混合系統中，兩兩高分子之間的交互作用力來解釋。同樣地，我們以虛線劃分相容與不相容的區域，虛線內的區域大致上是不相容的。圖（四）表示 Phenoxy/PVPh 雖不相容，但是隨著 PVP3 的增加，有助於 Phenoxy/PVPh 的相容性。



（圖三）



（圖四）

肆.結論

一. 兩相混合系統

由 Table 知 PVVPhPVP2/Phenoxy、PVP3/PVPh、PVP3/Phenoxy 爲相容系統(呈單一 Tg)，各個系統與 Fox equation 的關係如下：PVP2/PVPh、PVP3/PVPh 兩系統的 Tg 值均在估計值以上，亦即呈現所謂的正偏差，表示其間有很強的交互作用

Table2 Phenoxy/PVPh/PVP2 混合系統的玻璃轉移溫度

Phenoxy/PVPh/PVP2	Tgfc（℃）	△Tg	TgFox（℃）
（1）0/0/100	185.9	12	-----------
（2）56.08/19.02/24.90	100.9	11	-------------
	217.9	7	-------------
（3）37.50/37.46/25.04	102.0	12	-------------
	225.6	11	-------------
（4）18.77/56.22/25.01	102.0	6	-------------
	223.8	13	-------------
（5）37.51/12.44/50.05	105.6	11	------------
	198.2	18	------------
（6）24.99/24.99/50.02	102.9	9	------------
	214.9	13	------------
（7）12.49/37.53/49.98	101.8	14	------------
	217.2	13	------------
（8）18.75/6.26/74.99	190.9	13	158.4
（9）12.42/13.06/74.52	205.1	16	164.0
（10）6.24/18.73/75.03	199.3	20	170.3

力；PVP2/Phenoxy 與 PVP3/Phenoxy 系統呈現負偏差的部分，代表兩系統在此比例下，兩兩高分子之間的交互作用力較弱。

Phenoxy/PVPh 則為不相容的系統（2 個 Tg）。

二. 三相混合系統

由三相圖中可以清楚地看出，Phenoxy/PVPh/PVP2 和 henoxy/PVPh/PVP3 均只有部份呈相容狀態。大體而言 PVP3 為較佳的共劑，但此系統

Table3 Phenoxy/PVPh/PVP3 混合系統的玻璃轉移溫度

Phenoxy/PVPh/PVP3	Tgfc（℃）	△Tg	TgFox（℃）
（1）0/0/100	185.8	6	-----------
（2）56.21/18.79/25.00	100.6	9	-------------
	219.9	13	-------------
（3）7.54/37.39/25.07	102.0	4	-------------
	223.7	9	-------------
（4）18.73/56.24/25.03	229.1	10	145.8
（5）37.51/12.44/50.05	111.7	10	------------
	221.4	7	------------
（6）25.01/24.97/50.02	105.2	11	------------
	218.6	15	------------
（7）12.50/37.40/50.10	213.3	14	157.1
（8）18.74/6.23/75.03	186.5	11	-----------
	218.9	9	-----------
（9）12.51/12.40/75.09	220.4	11	164.1
（10）6.26/18.67/75.07	218.1	10	170.2

（Phenoxy/PVPh/PVP3）會受 Phenoxy 含量的影響，其相容部分為 PVP3、PVPh 含量高，而 Phenoxy 含量低的區域；而 Phenoxy/PVPh/PVP2 系統的相容部分，則只單純的在 PVP2 含量高（達 75wt% ）的區域。

參考資料

1. 薛敬和.高分子化學。台北：高立圖書有限公司，民國八十七年。
2. John,E；Ree,T.J Polym Sci Polym Chem Ed 1990,28,385.
3. Hsu,W.P.；Yeh,C.F.J.AppI.Polym. Sci. 1999,73,431.
4. Schurer,J.W；de Boer,A.；Challa,G.Polymer 1975,16,201.
5. Crispim,E.G.；Rubira,A.F；Muniz,E.C,Polymer,40,5129（1999）