嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

計畫名稱
含立體異構性 PMMA 高分子混合物的 TGA 研究

計畫類別：☑個別型計畫　　□整合型計畫

計畫編號：90-AC-04

執行期間：90 年 1 月 1 日至 90 年 12 月 31 日

計畫主持人：徐文平　博士

執行單位：嘉南藥理科技大學　醫藥化學系

中華民國九十一年二月一日

含立體異構性 PMMA 高分子混合物的 TGA 研究

90-AC-04

徐文平

嘉南藥理科技大學　醫藥化學系

摘要

本研究利用（Isotactic）（Atactic）和（Syndiotactic）不同立體規則性的｛Poly｛methyl methacrylate｝｝[PMMAs]個別簡稱為〔iPMMA〕〔aPMMA〕和〔sPMMA〕與 Poly(styrene-co-p-hydroxystyrene)[為 PS 和 PVPh 的共聚合物,其中含 15mole%的 hydroxystyrene(HS)]簡稱為[MPS-15]在溶劑[2-丁酮]中摻雜混合後,製成六組兩相的摻合物系統。利用熱重量分析儀(thermal gravimetric analysis 簡稱為 TGA)來進行研究,進一步探討單一聚合體與兩種聚合體混合的摻合物中熱穩定性參數的差異,以及在不同立體規則性下的 PMMA 中熱穩定性差異變化。經實驗結果得知[PMMA/MPS-15]摻合系統中,將 MPS-15 加入至 PMMA 可明顯提高 $T_{d1/2}$ 值,T_{dmax} 值和焦碳殘餘量,因此顯示出熱穩定性有所改善,但活化能[Ed]就沒有很大的改善,其可能的原因是兩種聚合體之間的氫鍵結合度大小與其比例之間有關。另外在[PMMA/Phenoxy]摻合系統裡,將 Phenoxy 加入至 PMMA 得其熱穩定性參數也有明顯提高,但沒有[PMMA/MPS-15]系統來的大,而其[Ed]值也沒有改善,表示出此兩種聚合體之間氫鍵結合度沒有[PMMA/MPS-15]系統間來的高。

簡介

在多年之前就知道,聚合體的化學側鏈中立體規則性會影響聚合體與聚合體之間的相容性。[1] 因 PMMA 的（對排）和（同排）結構容易取得,所以 PMMA 的立體規則性變化也就經常使用在研究上中。PMMA 是屬熱塑性體（Thermoplastics）的物質,文獻中顯示不同立體規則的 PMMA 不常混雜可溶混性，當 PMMA 與一化學性質不同的聚合體混雜時，因樣品之間有不同的分子量與不同的配製方法,其所結果有時不太一致,但亂排與對排的結果常常相似。Phenoxy 是一種相對堅韌和易延長的熱塑性體物質。[2] 文獻上一致認為 Phenoxy 可溶混在脂肪族或聚酯類中，其聚合體之間成份可相容性的主要因素是有很強的氫鍵。[3] 以氫鍵來說 Phenoxy 是扮演質子的提供者，但是酯類或醚類的聚合體因官能基常扮演質子的接受者。一般知道 Phenoxy 與大多數的熱塑性物質不太相容。但與 PMMA 互相摻雜時，它們之間可藉由適當的分子間作用力(氫鍵)來增加混合。MPS-15 是由 PHS 中含 15mole%的 hydroxystyrene 經改良後稱為 MPS-15，而與 PMMA 的混合是要增加聚合體之間氫鍵結合度,因而造成 PMMA 與 MPS-15 互容。

實驗

（A）材料

本研究中以聚甲基丙烯酸甲酯簡稱為（PMMA）和苯氧基樹脂簡稱為（Phenoxy）以及 MPS-15 的聚合體為主。PMMA 為二次元聚合體｛若加熱打斷其鍵，分子沒有很大影響｝，其中聚合體若從立體規則性來分類可分：（1）同排聚合體（Isotactic polymer）：所有側鏈基均排列於主鏈平面之同側。（2）亂排聚合體（Atactic polymer）：側鏈基之分佈無一定規則。（3）對排聚合體（Syndiotactic polymer）：所有側鏈基規則地交替排列於主鏈平面之異側。而本實驗中所使用的 Isotactic,Atactic 和 Syndiotactic 的 PMMA 是來自於 Polysciences，Inc.Warrington，PA。承製廠商給予 iPMMA，aPMMA 和 sPMMA 聚合體一致的資訊為分子量(Mw)大約是 100000g/mole。Phenoxy 是來自於 Scientific Polymer Products，Inc.Ontario.N.Y.其分子量(Mw)為 70000 g/mole，而 MPS-15 聚合體其分子量(Mw)為 85600 g/mole，Mw/Mn=1.47。

研究中利用 Phenoxy 和 MPS-15 聚合體摻雜在 PMMA 聚合體中，其重量百分比率大約為 75/25，50/50，和 25/75 來製成摻合物。其中 PMMA 為百分率規則性變動，而 MPS-15 和 Phenoxy 為改變不同比例的聚合體，並且比較 PMMA 中的立體規則性變動對實驗所得的數據有何影響。

（B）薄膜配製

研究中薄膜是藉由單一聚合體和摻合物混合溶液倒入至玻璃片上成型之。2-丁酮當作摻合物的溶劑，但 PMMA 是用甲苯。2-丁酮和甲苯是兩種 A.C.S 的試劑，來自於 Aldrich 化學公司，分別從

Inc.(Milwaukee, I) 和 Fisher Scientific (Fair Lawn,NJ)所購買。實驗中最後乾燥步驟是將全部的薄膜，置於 92℃~125℃的真空烘箱抽至一天。而這些聚合體溫度要在玻璃轉移溫度之上,然後藉著冷空氣將薄膜緩慢冷卻至室溫中。且所有的薄膜在冷卻之後是成透明的，無任何明顯的相分離。最後再將高分子薄膜刮除下來，便得實驗用的混合薄膜。此 As-cast 薄膜可使用於 DSC 和 FTIR 及 TGA 方面的熱分析研究。

（C）儀器

本研究採用熱重量分析儀（thermal gravimetric analysis 簡稱為 TGA）〔屬柱邦 2050 型熱天平〕。儀器的組件中，天平與爐子成水平的設計以及試樣容器的位置，可使爐管用各種惰性氣體作軸向的沖洗。使用的氣體以氮氣（N_2）為主。而天平設定的氣體流量在天平是 10c.c/min，而爐子是 90c.c/min 為基準；實驗測試範圍為 70~700℃。實驗樣品量範圍設定約 5mg~20mg，實驗加熱的速率設定在 20℃/min。

結果與討論

一、 (表 1)

研究中所得熱穩定性參數是由不同比例混合而成的 PMMA/Phenoxy 摻合物，進行 TGA 實驗所測得的數據，加以推算得之。(i，a，s) 系統裡〔PMMA/Phenoxy〕摻合體所得的參數如表 1 所示。

由表 1 可判斷出 Phenoxy 加入至 PMMA 中可提高 $T_{d1/2}$ 的值。其中 iPMMA/Phenoxy 摻合系統的 $T_{d1/2}$ 值大部份比其它兩個摻合物系統的 $T_{d1/2}$ 值較來的高，而當三種摻合系統都皆含 75% 的 Phenoxy 時以 aPMMA/Phenoxy 摻合系統的 $T_{d1/2}$ 值最為高。整體而言三個摻合系統的 $T_{d1/2}$ 值都比平均值高，顯示熱穩定性有所改善。在(i，a，s)系統裡比例不同的〔PMMA/Phenoxy〕摻合物,同樣看到 Phenoxy 的 $T_{d.max}$ 值比(i，a，s)系統中 PMMA 的 $T_{d.max}$ 值較來得高。但當三種摻合物系統含 25%的 Phenoxy 時，只有 sPMMA/Phenoxy 摻合系統的 $T_{d.max}$ 值出現兩個數據，換言之在微分圖中出現兩個最大值。以 iPMMA/Phenoxy 系統而言，每一數據點都比平均值約來得高，而以 aPMMA/Phenoxy 系統而言，只有在含 25%的 Phenoxy 時接近於平均值，其餘數據點都在平均值之上。所以得知將 Phenoxy 加入至 PMMA 中可明顯提高 $T_{d.max}$ 值，因此更顯示出熱穩定性有所改善。從(i，a，s) 系統裡比例不同的〔PMMA/Phenoxy〕摻合物在 600℃時焦碳殘餘量中可得知，Phenoxy 的焦碳殘餘量較 (i，a，s) 系統的 PMMA 的焦碳殘餘量約來得高。就以 iPMMA/Phenoxy 系統而言，只有在含 25%的 Phenoxy 中焦碳殘餘量值接近平均值其餘都高於平均值。而以 aPMMA/Phenoxy 系統而言，只有在含 50%的 Phenoxy 的焦碳殘餘量值接近平均值其餘都在平均值之上，以 sPMMA/Phenoxy 系統而言，每一數據點都高過於平均值。另外當含 75%的 Phenoxy 時三種摻合系統裡，以 sPMMA/Phenoxy 摻合物系統所得的值為最大，而其它兩個摻合物系統皆都接近於平均值之上。研究中(i，a，s) 系統裡比例不同的〔PMMA/Phenoxy〕摻合物中所得的 (E_d) 值得知 Phenoxy 的 (E_d) 值較 (i，a，s) PMMA 的 (E_d) 值約來的高些。但對整體系統而言，三個比例不同的摻合系統中 (E_d) 值都比平均值低，顯示出加入 Phenoxy 至 PMMA 中對於 (E_d) 值並沒無提高。因此可研判出〔PMMA/Phenoxy〕摻合物系統中，兩者聚合體混合時氫鍵的鍵結強度並非很強。所以得知若要提高兩種或兩種以上的聚合體混合物的活化能大小，所在的關鍵在於兩聚合體物中分子間作用力的大小有關。

二、 (表 2)

研究中所得熱穩定性參數是由不同比例混合而成的 PMMA/MPS-15 摻合物，進行 TGA 實驗所測得的數據，加以推算得之。而研究中 (i，a，s) 系統裡〔PMMA/MPS-15〕摻合物所得的參數如表 2 所示。

由表 2 得的 $T_{d1/2}$ 中可判斷出 MPS-15 的 $T_{d1/2}$ 值比 (i，a，s) 系統中 PMMA 的 $T_{d1/2}$ 值較來得高，因此加入 MPS-15 至 PMMA 中可明顯提高 $T_{d1/2}$ 的值。其中 iPMMA/MPS-15 系統的 $T_{d1/2}$ 值大部份都比其它兩個系統的 $T_{d1/2}$ 值較為高，但差別不大。而對整體而言三個摻合物系統的 $T_{d1/2}$ 值都比平均值高，也就顯示出熱穩定性有所改善。[6] 另外在文獻中通常立體規則性的聚合體其熱安定性的大小為同排≧對排≧亂排，在此三個混合物系統中，其立體規則性下單一聚合體的熱安定性為對排≧亂排≧同排。在 (i，a，s) 系統裡比例不同的〔PMMA/MPS-15〕摻合體所得的 $T_{d\cdot max}$ 中同樣看到 MPS-15 的 $T_{d.max}$ 值比 (i，a，s) 系統中 PMMA 的 $T_{d.max}$ 值較來得高，所以將 MPS-15 加入至 PMMA 中可以明顯提高 $T_{d.max}$ 值。而對整體而言 sPMMA/MPS-15 系統中的 $T_{d.max}$ 值比其它兩個摻合系統的 $T_{d.max}$ 值約來得高，但差別不大。況且三個摻合系統的 $T_{d.max}$ 值，

都在平均值之上。[7] 又因為立體規則性下單一聚合體的熱安定性變動為對排≧同排>亂排，所以更顯示出熱穩定性有所改善，因此得知 $T_{d\,max}$ 的結果和 $T_{d\,1/2}$ 的熱安定性相差不大，其唯一的差別在於立體規則性下聚合體中同排及亂排之間熱安定性的大小。而在（i、a、s）裡比例不同的〔PMMA/MPS-15〕摻合物在 390℃時焦碳殘餘量中可看出 MPS-15 的焦碳殘餘量較（i、a、s）系統中 PMMA 的焦碳殘餘量約來得高。而對整體而言三種系統的摻合物，所有的數值都高於平均值。[13] 其中立體規則性下單一聚合體的熱安定性的變動約是對排>亂排≧同排，因此由 $T_{d\,1/2}$ 及 $T_{d\,max}$ 的結果和焦碳殘餘量(390℃)比較下，得到其熱安定性的結論是一致的，差別不大。由表 2 得知（i、a、s）系統裡比例不同的〔PMMA/MPS-15〕摻合物所得的（E_d）值中可判斷 MPS-15 的（E_d）值較（i、a、s）PMMA 的（E_d）值約來的高些。但對整體系統而言，三個摻合系統中（E_d）值大多比平均值低，而有些比例的數值較高於平均值，以 sPMMA/MPS-15 系統而言在含 25%的 MPS-15 時，此系統及 iPMMA/MPS-15 系統中含 75%的 MPS-15 的摻合物，兩者的數據值都高於平均值。由此更顯示出 MPS-15 加入 PMMA 中對於（E_d）值並沒有很大的改善。因此可研判出〔PMMA/MPS-15〕系統中兩者聚合體摻合時，可能是因為它們之間氫鍵結合度與比例有相當大關係。

結論

本研究中兩大摻合系統經由〔TGA〕熱裂解實驗，可得知兩種不同比例混合的摻合物，會比單一聚合體中所測得的熱穩定性參數都有所改善，但[Ed]值部分有所改善。以〔PMMA/Phenoxy〕摻合系統來說當 Phenoxy 加入至 PMMA 裡可提高此系統的大部分參數值，而[Ed]值沒有明顯提高。而以〔PMMA/MPS-15〕摻合系統而言，除了 [Ed]值以外的特徵參數;也是都有所改善。在此系統內 iPMMA/MPS-15 及 sPMMA/MPS-15 各有一成份的[Ed]值有所提高。至於兩大系統的[Ed]值無明顯改善的原因，可能是由於 PMMA 與 Phenoxy 和 MPS-15 之間氫鍵的結合度大小有關。[15] 但又在文獻中得知，立體規則性的聚合體其熱安定性大小通常為同排≧對排>亂排。由本研究中兩大系統來比較其熱安定性其在 $T_{d1/2}$ 值時為對排≧亂排≧同排,而在 $T_{d\,max}$ 值為對排≧同排>亂排,由此可知與上一文獻中有所差異。

參考文獻

1．李育德〔高分子導論〕,〔國興出版社〕1993。

2．薛敬和〔高分子化學〕,〔高立出版社〕1998。

3．林建中〔高分子材料性質與應用〕,〔高立出版社〕1998。

4．陳道達．釋〔熱分析〕,〔國立編譯館〕1992。

5．Hsu.W.P.；Yeh.C.F.〔Polymer Blends of Stereo regular Poly（methyl methacrylate）and Poly（styrene-co-p-hydroxystyrene）〕Journal of Applied Polymer Science，Vol.73.431-440，(1999).

6．Hsu.W.P.；Yeh.C.F.〔Miscible Blends of Stereo regular Poly（methyl methacrylate）and Poly（hydroxyl ether of Bisphenol A）〕，Polymer Journal，Vol.32.127-132，(2000).

7．Lu．M．G．，Shin．M．J．，Kim．S．W．，〔Thermal Degradation of LC Epoxy Thermo sets〕，Journal of Applied Polymer Science . 1997，Vol.75.1514-1521，(1999)

8．Vijayalaxmi Rao，P．Latha，P．V．Ashokan，and M．H．Shridhar〔Thermal Degradation of Poly（N-vinylpyrrolidone）〕Poly（vinyl alcohol）Blends〕，Journal of Applied Polymer Science，Vol.31.No.10.1246-1252，(1999).

9．Hsu.W.P. and Yeh.C.F.,J.Appl.Polym.Sci.,73,431(1999) and references therein.

10．Coleman.M.M and Moskala.E.J,Polymer,24,251(1983).

11．Hsu.W.P.;Li,R.J.;Myerson,A.S;Kwei,T.K.Polymer,34,597. (1993)。

12．Jong,Lei;Pearce,E.M;Kwei,T.K.Polymer,34,48. (1993).

13．Osawa,T.J.Polymer Sci.Part A-2,7,1761. (1969).

14．Horowitz,H.H;Metzger,G.Anal.Chem.,35,1464. (1963).

15．Chiou.J.S and Paul.O.R,J.Appl.Polymer Sci.,42,279. (1991).

16．Kim.B.K and Choi.C.H.,Polymer,37,807(1996).

(表 1)

iPMMA/Phenoxy	$T_{d.1/2}$（℃）	$T_{d.max}$（℃）	殘餘量（600℃）	E_d（KJ/mol）	T_S（℃）
100/0	379.49	381.3	3.20%	174	387.02
75.1/24.9 （3：1）	416.45	431.9	4.98%	126	429.57
50.0/50.0 （1：1）	430.75	435.2	8.28%	141	440.08
25.0/75.0 （1：3）	438.57	438.0	10.15%	172	446.12
0/100	440.52	439.5	10.46%	321	444.64
aPMMA/Phenoxy	$T_{d.1/2}$（℃）	$T_{d.max}$（℃）	殘餘量（600℃）	E_d（KJ/mol）	T_S（℃）
100/0	381.11	381.4	2.364%（530℃）	202	388.05
75.5/24.5 （3：1）	405.61	394.8	5.83%	161	418.03
49.9/50.1 （1：1）	418.60	436.9	5.92%	154	430.80
25.1/74.9 （1：3）	443.01	448.6	10.54%	195	448.85
0/100	440.52	439.5	10.46%	321	444.64
sPMMA/Phenoxy	$T_{d.1/2}$（℃）	$T_{d.max}$（℃）	殘餘量（600℃）	E_d（KJ/mol）	T_S（℃）
100/0	382.81	386.5	2.407%（570℃）	161	390.79
75.2/24.8 （3：1）	410.16	391.1，431.9	7.05%	121	425.28
49.8/50.2 （1：1）	426.55	433.5	7.92%	132	436.17
23.7/76.3 （1：3）	438.11	438.0	13.92%	179	445.62
0/100	440.52	439.5	10.46%	321	444.64

(表 2)

iPMMA/MPS-15	$T_{d\cdot 1/2}$（℃）	$T_{d\cdot max}$（℃）	殘餘量（390℃）	E_d（KJ/mol）	T_S（℃）
100/0	379.49	381.3	31.93%	174	387.02
74.9/25.1 （3：1）	405.05	407.7	70.65%	169	413.70
50.1/49.9 （1：1）	415.78	418.3	82.90%	176	423.78
24.9/75.1 （1：3）	423.90	425.9	89.16%	208	431.14
0/100	395.05	395.6	84.24%	210	395.39
aPMMA/MPS-15	$T_{d\cdot 1/2}$（℃）	$T_{d\cdot max}$（℃）	殘餘量（390℃）	E_d（KJ/mol）	T_S（℃）
100/0	381.11	381.4	33.21%	202	388.05
75.0/25.0 （3：1）	402.74	400.1	59.41%	184	411.08
49.9/50.1 （1：1）	415.54	419.8	82.28%	192	423.90
24.9/75.1 （1：3）	419.99	421.3	86.19%	189	427.88
0/100	395.05	395.6	84.24%	210	395.39
sPMMA/MPS-15	$T_{d\cdot 1/2}$（℃）	$T_{d\cdot max}$（℃）	殘餘量（390℃）	E_d（KJ/mol）	T_S（℃）
100/0	382.81	382.8	38.06%	161	390.79
75.0/25.0 （3：1）	404.24	406.2	70.27%	181	412.95
49.9/50.1 （1：1）	413.10	418.3	78.66%	173	421.54
24.9/75.1 （1：3）	422.96	428.9	86.62%	191	430.88
0/100	395.05	395.6	84.24%	210	395.39