

# 國科會專題計劃成果報告

計劃名稱：對排聚苯乙烯(s-PS)的結晶行為及熱力學研究

Crystallization and Thermodynamical Behavior of Syndiotactic Polystyrene

計劃編號：NSC89-2216-E009-027

執行期間：88/08/01~89/07/31

計劃主持人：張豐志教授

執行機構：國立交通大學應用化學研究所

## 一、摘要

本論文主要探討黏土(clay)在對位聚苯乙烯(sPS)中所引發的結晶效果。藉由適當的界面活性劑，我們成功的製備對位聚苯乙烯/黏土納米級複合材料，由XRD與TEM的分析結果顯示，基材中的無機矽酸鹽層具納米分散效果。且在DSC等溫結晶過程中，對位聚苯乙烯/黏土納米級複合材料相較於對位聚苯乙烯有較高的結晶溫度與較快的結晶速率，此說明納米分散之矽酸鹽層具有促進結晶作用。

### Abstract

This study evaluates effects of clay on preperitions of the syndiotactic polystyrene (sPS). Using Cetylpyridinium chloride (CPC) as a surfactant, we have prepared sPS/clay nano-composites successully. X-ray

diffraction (XRD) and TEM revealed that the silicate layers of the hybrid were dispersed in the sPS matrix. The rate of crystallization for sPS/clay nanocomposites is faster than the pure sPS that is due to the nucleate agent effect of nanoscale dispersed phyllosilicates.

Key words : clay, sPS, nanocomposites, CPC, XRD, TEM.

## 二、計劃緣由與目的

對排聚苯乙烯 (Syndiotactic Polystyrene ,sPS)於1985年由日本出光公司首先合成，由於其具有頗高的熔點且原料苯與乙烯價廉立刻被認為有可能成為下個世紀最重要的工程塑膠。幾個國際大公司不僅在觸媒研究投入大批人力，對於其下游應用也不忽視。sPS不但原料成本低且具有耐熱性、對抗酸鹼溶劑性佳、低

比重、低介電性、流動性佳及收縮低等諸多優點，唯其主要缺點在於結晶速率慢且物性較為脆弱。

本研究中將製備高分子/黏土複合材料。製備納米複合材料時，離子界面活性劑對黏土陽離子的離子交換能力亦是非常重要的。製備完成對位聚苯乙烯/黏土納米級複合材料後，再經由 XRD、TEM、DSC 來分析其分散效果與結晶行為。

### 三、結果與討論

#### 層間距離的討論

本研究利用 X-ray 散射方法鑑定黏土層間距離；在圖 1 中顯示 s-PS 與天然黏土、s-PS 與有機化黏土，在熔融摻混，未再經熱處理的情形下，不同的黏土層間距離，以及單獨的 s-PS 的 X-ray 散射光譜圖。由圖 1(a)顯示可知：純黏土的散射峰出現在  $2\theta = 7^\circ$ ，為純黏土層間未被破壞的距離。圖 1(b)顯示為正常的對排聚苯乙烯的散射峰，其結晶形態為 $\alpha$ 、 $\beta$ 型態。在  $2\theta = 6^\circ$  的散射峰屬於正常之對排聚苯乙烯結晶所有。當沒有界面活性劑加入

在對排聚苯乙烯各和黏土的摻混物時(黏土的重量百份比為 5%)，在圖 1(c)顯示散射峰出現在  $2\theta$  略小於  $7^\circ$ ，且半高寬有十分明顯增大的現象。表示黏土的層間距離有被撐開的現象，但是效果有限。當系統加入和黏土對等量的界面活性劑時，使黏土有機化，在圖 1(d)顯示散射峰出現在  $2\theta = 5.9^\circ$ ，表示黏土的層間距離增加，比未加界面活性劑時可以得到更好的黏土分散效果。由 X-ray 散射光譜的結果可以證明，在本發明之中，用某一特定的製作程序，即可以製作出相對應之對排聚苯乙烯納米複合材料。

圖 2 為根據本發明之對排聚苯乙烯/黏土納米複合材料，其添加界面活性劑與否對黏土間層間距離的影響。在未添加界面活性劑時，出現與黏土同樣位置的散射峰(1.2 nm)，說明未添加界面活性劑時，黏土的層間距離並未撐開，造成對排聚苯乙烯不易進入，兩者間無相容性。而在添加界面活性劑情形下，X-ray 已無黏土的散射峰

(1.2 nm)，顯示黏土的層間距離已至少被撐開至 5.0 nm 以上，由於界面活性劑與對排聚苯乙烯的相容性良好，使得黏土可均勻分散在對排聚苯乙烯中。

#### 型態學(morphology)的討論

就型態學上而言，黏土的分散性在含有界面活性劑之對排聚苯乙烯納米複合材料，較未含者之複合材料，有更均勻細密之分佈。這種含有界面活性劑之對排聚苯乙烯納米複合材料所展現之相容性，極優於未含者之複合材料之相分離之現象。我們就此兩種不同的摻混物就測試的結果作一比較，其顯示在穿透式電子顯微鏡圖 3 中。在相同放大倍率的情形下，圖 3 分別為 (a) 對排聚苯乙烯/黏土(95/5 重量比)及 (b) 對排聚苯乙烯/黏土/界面活性劑(95/5/5 重量比)的穿透式電子顯微鏡。圖 3(a)可觀察黏土的紋理依然明顯，其致密性被對排聚苯乙烯少許的破壞，但其紋理的規則性仍可見。在圖 3(b)中，黏土的紋理已被完

全破壞，取而代之的是分散良好的黏土層在對排聚苯乙烯之中。因為是由界面活性劑增加兩者的相容性，並由陽離子交換的情形下，對排聚苯乙烯的分子鏈可以完全進入黏土的層間之中。此型態學之黏土均勻分散在對排聚苯乙烯之中，其性質將大幅提升意義極為重大，是傳統的高分子複合材料所無法達成。

#### 結晶速率的討論

圖 4 為根據本發明之對排聚苯乙烯/黏土納米複合材料，以不同加工方式與是否添加界面活性劑的等溫(248°C)結晶圖，在黏土含量皆為 5%時，由圖中可知以熔融方式摻混比以溶液方式摻混其結晶速率要快上許多，而未添加界面活性劑的對排聚苯乙烯/黏土納米複合材料又較有添加界面活性劑的快，這是因為界面活性劑與對排聚苯乙烯間有良好的相容性，雖然分散性較佳，卻反而阻礙對排聚苯乙烯的晶核成長，而降低其結晶速率。

圖 5 根據本發明之對排聚苯乙烯/

黏土納米複合材料，在未添加界面活性劑的情形下，不同黏土含量的等溫 (248° C) 結晶圖。黏土含量分別為 0.5、1.0、2.5、5.0%。其中當添加極少量(0.5%)的黏土時，對排聚苯乙烯的結晶速率已大幅增快，唯當黏土含量分別為 0.5、1.0、2.5%時，其結晶速率相差不大。當添加黏土的含量至 5.0%時，可達到最快的結晶速率。

圖 6 根據本發明之對排聚苯乙烯/黏土納米複合材料，在相同黏土含量 (5%) 下，不同界面活性劑與黏土的陽離子交換當量比的等溫 (248° C) 結晶圖，由於黏土的含量已達 5%，所有的樣品其結晶速率均比經過熔融押出後的對排聚苯乙烯快，但隨界面活性劑的增加其結晶速率減慢，其中黏土與界面活性劑的陽離子交換當量比為 1/0.25 時，結晶速率最快，並已趨近於未添加界面活性劑時(s-PS/clay = 95/5，圖 4)，隨著黏土與界面活性劑的陽離子交換當量比增加為 1/0.5、1/1、1/2 後，其結晶速率亦減慢。

圖五為 sPS/clay 與 sPS/CPC/clay 經過熔融摻合後之 TEM 圖，圖中顯示熔融插入法的 sPS/CPC/clay 確實將 clay 的層間距離撐開至 10nm 以上，而未加界面活性劑的 sPS/clay 未有插層，結果與 X-ray 相符。由 DSC 測得的結晶速率，表示 clay 確實有增快結晶的效果。

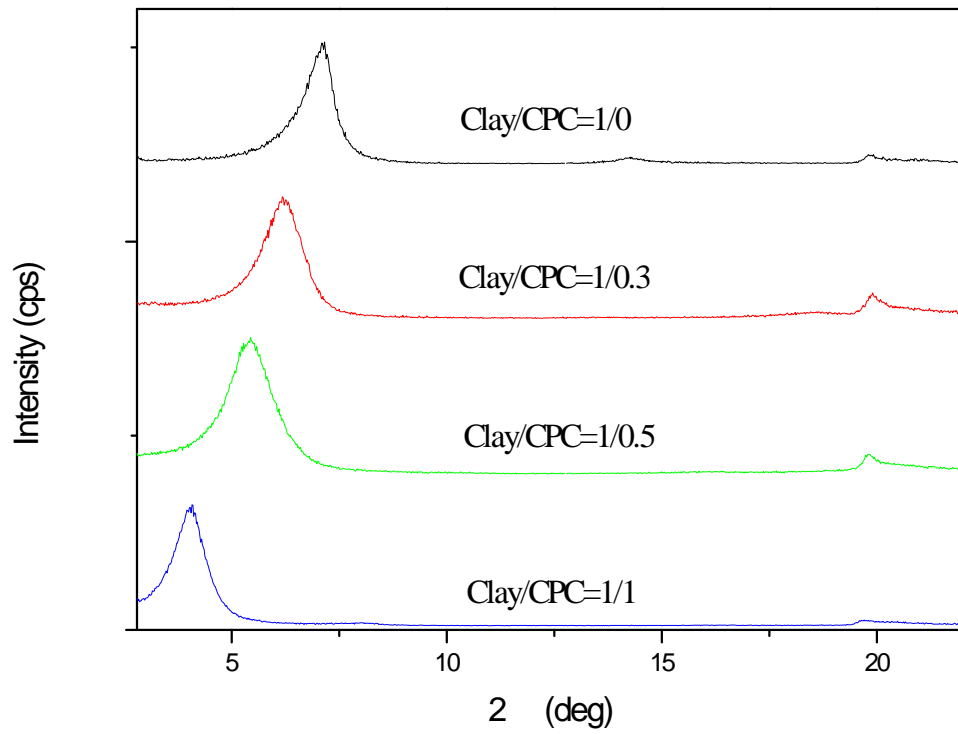
#### 四、結論

本研究中首先探討界面活性劑對黏土層間間距的影響，由於高分子材料與界面活性劑的相容性效果佳，故我們成功的製備對位聚苯乙烯/黏土(sPS/clay)納米級複合材料，可由 X-ray 與 TEM 測試來說明，並經由 DSC 分析測試發現，在等溫過程中，添加 clay 的 sPS，其結晶溫度與結晶速率皆比 sPS 進步許多。

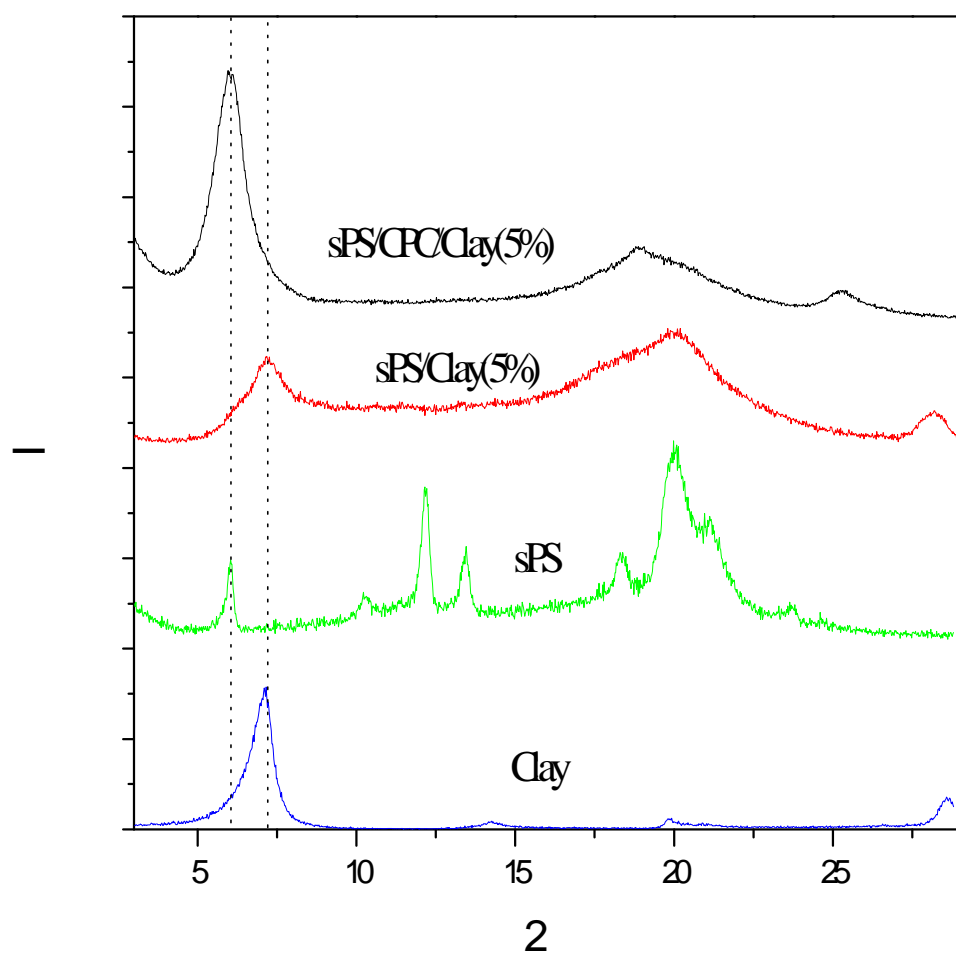
#### 五、計劃成果自評

在 sPS/clay 納米級複合材料的開發方面，目前已與國內廠商進行計劃，著重於 sPS 在工業應用上的缺點改良，即結晶速率慢及韌性較低，皆可由 clay 改善，正撰寫專利中。

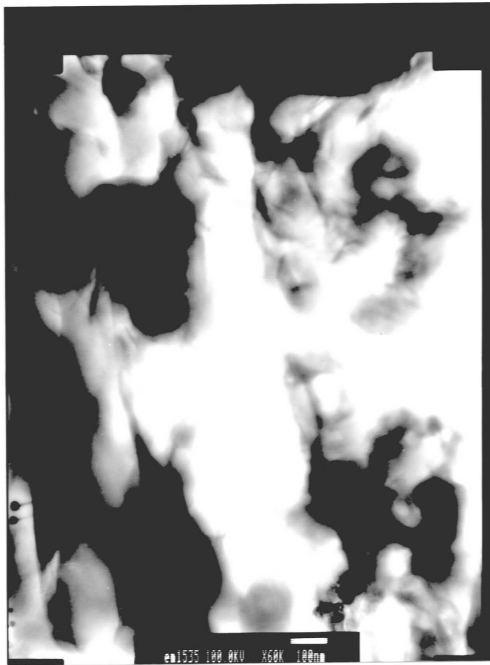
圖一 黏土(clay)與界面活性劑(CPC)不同陽離子交換當量比時的 X-ray  
圖



圖二 是否添加界面活性劑(CPC)之 X-ray 圖



圖三 是否添加界面活性劑(CPC)之 TEM 圖

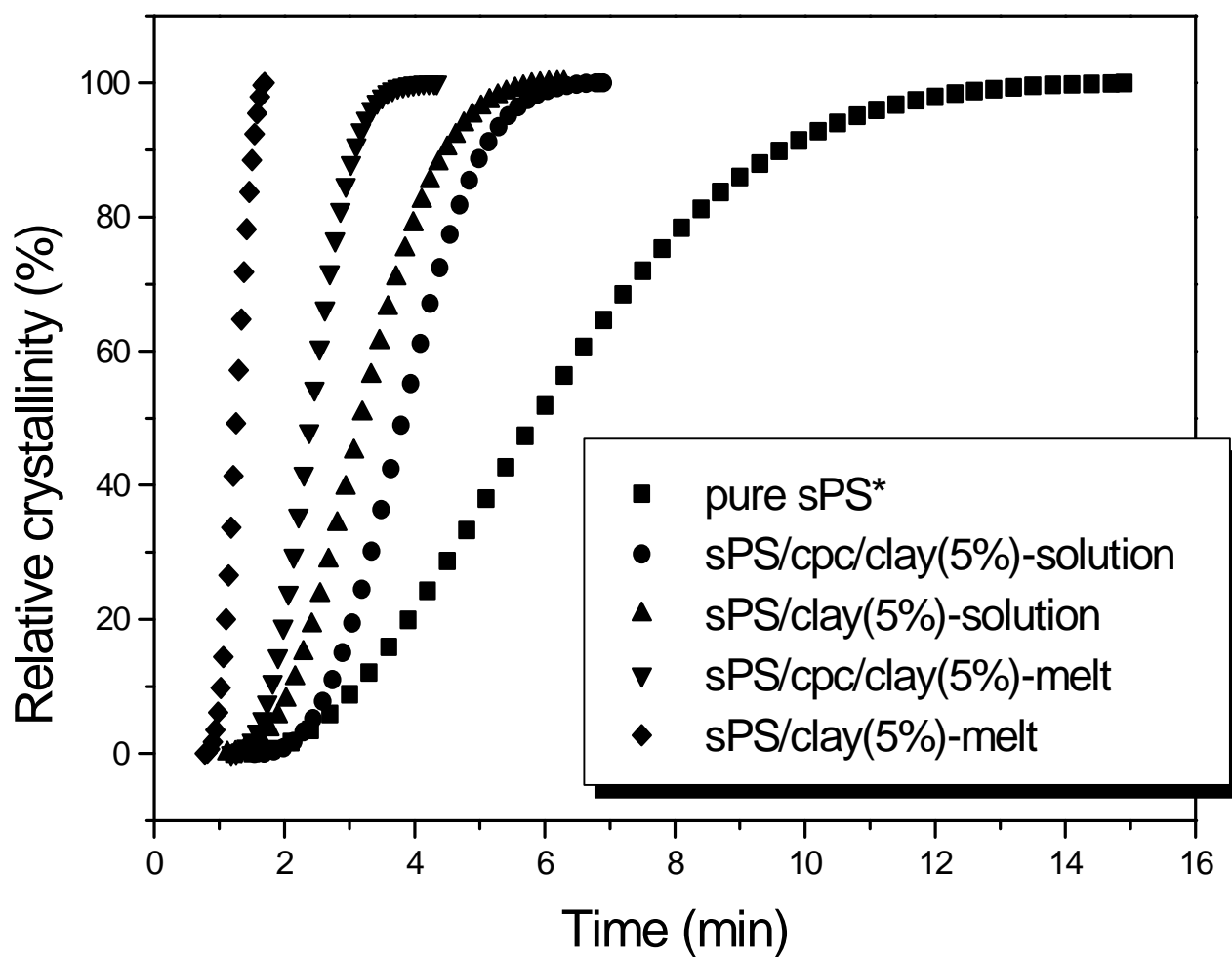


sPS/clay-CPC=95/5



sPS/clay=95/5

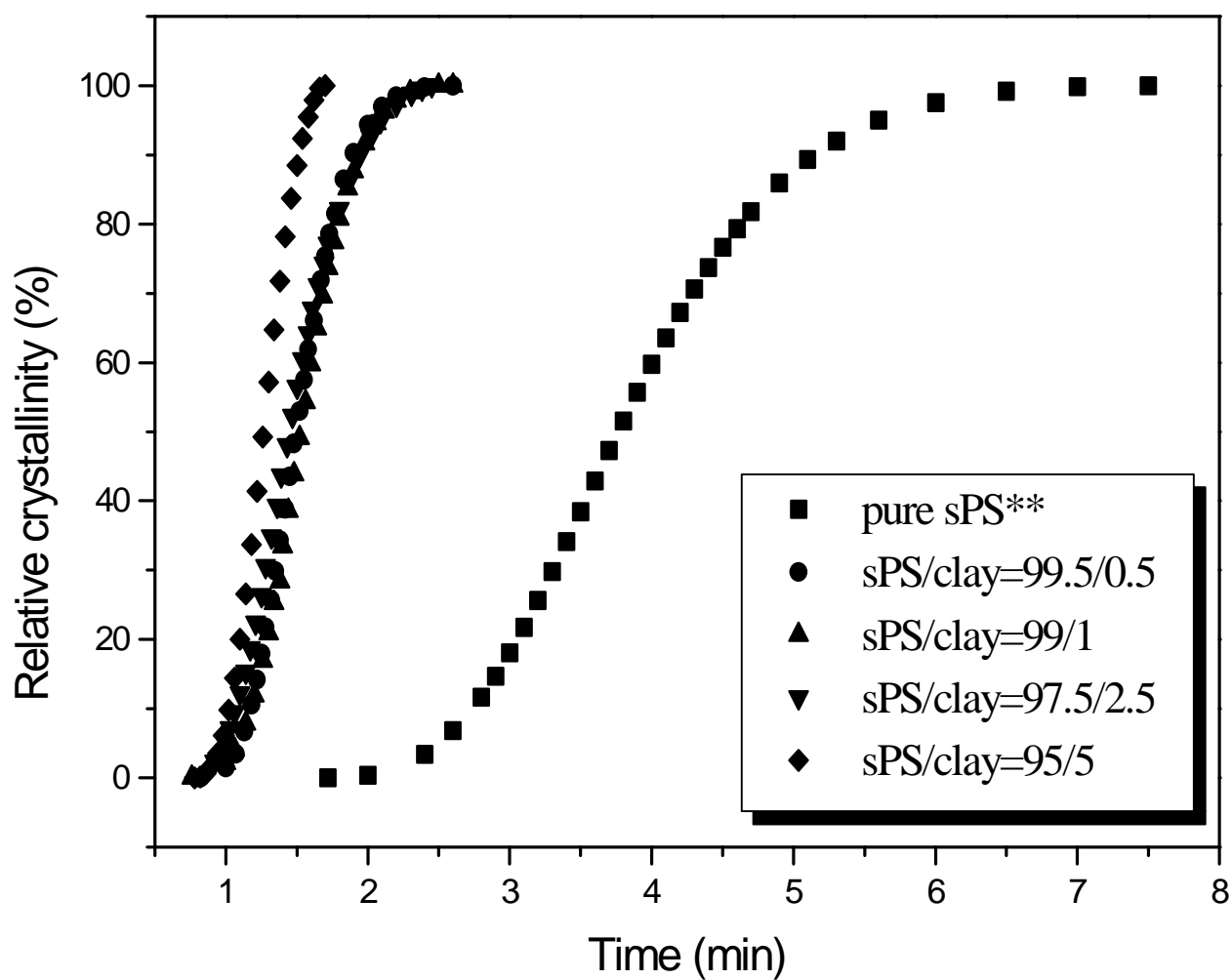
圖四 不同加工方式與是否添加界面活性劑(CPC)的等溫(248 )結晶圖





圖五 未添加界面活性劑(CPC)的情形下，不同黏土(clay)含量的等溫

(248 )結晶圖



圖六 相同黏土(clay)含量(5 %)下,不同界面活性劑(CPC)與黏土(clay)的陽離子交換當量比的等溫(248 )結晶圖

