

行政院國家科學委員會

八十八年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

苯氧基聚合物之合成與物性研究

中華民國八十九年一月

苯氧基聚合物之合成與物性研究

期末報告

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫類別：

計畫編號：NSC88-CPC-E-009-016

執行日期：八十八年一月一日至八十八年十二月三十一日

計畫主持人：張豐志教授

共同主持人：

執行單位：國立交通大學應用化學研究所

# 苯氧基聚合物之熔融聚合

學生:陳俊仁

指導教授:張豐志博士

國立交通大學應用化學研究所

## 摘要

本研究中已成功合成出新型分支狀苯氧基聚合物，以 BPA、BPZ 這兩類雙酚類化合物與環氧樹脂 (D.E.R. 332) 進行開環聚合，並藉由三官能基酚類化合物 (TPA) 的加入，產生分支狀結構，得到高分支狀之熱可塑性苯氧基聚合物。藉由 ASTM E698 動力學分析可以得到最適化的反應條件參數，分支點的導入可以得到截然不同的流動行為，輕微的分支結構能有效改善其流動性質，隨著分支點漸漸的增多，分支結構更趨於複雜化，而此高度的物理性交聯大大降低了流動性。BPZ 單體的引入，雖然使得苯氧基聚物流動性變差，但卻能有效改善其氣體障蔽能力，而分支狀結構不利於氣體障蔽能力。BPZ 系統苯氧基聚合物的熱膨脹性會較 BPA 系統苯氧基聚合物為低。分支結構對於熱膨脹性質的影響，與苯氧基聚物流動行為有著類似的趨勢。根據薄膜拉伸機械性質分析，BPA 系統苯氧基聚合物與 BPZ 系統苯氧基聚合物其延展性皆不甚高，而 BPZ 系統苯氧基聚合物會有較高之拉伸模數。

# Melt Polymerization of Poly hydroxy ether

Student: Jean-Ren Chen

Advisor: Dr. Feng-Chih Chang

Institute of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

## Abstract

In the study, poly hydroxy ether has been prepared by reacting a dihydric phenol (BPA, BPZ) with a diepoxide (D.E.R. 332) in the presence of Ethyl triphenylphosphonium bromide (ETPB) catalyst. The reaction between the dihydric phenol and the diepoxide is conducted in bulk system. By adding tri-functional phenol (TPA), highly branching poly hydroxy ether has been prepared by the new process. The optimal synthesis parameter can be calculated by dynamical analysis. Slightly branching mechanism improved fluid property, but highly branching mechanism decreased fluid property. BPZ-type poly hydroxy ethers have lower oxygen permeability than BPA-type poly hydroxy ethers. The linear thermal expansion properties of poly hydroxy ethers have the same trend with fluid properties. All of these poly hydroxy ethers have low elongation. BPZ-type poly hydroxy ethers have higher tensile modulus.

## 謝 誌

本計畫承蒙雲林科技大學王怡仁教授在薄膜透氣實驗方面的協助，大格化學工業股份有限公司在部分實驗原料的提供，以及中國石油公司給予經費補助方得以順利完成，謹此致上謝忱。

# 目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
謝誌.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VII
圖目錄.....	VIII
一、緒論.....	1
二、文獻回顧.....	5
2-1 合成苯氧基聚合物之相關文獻.....	5
2-2 合成分支狀苯氧基聚合物之相關文獻.....	11
2-3 苯氧基聚合物應用之相關專利.....	11
三、研究目的與內容.....	13
3-1 研究目的.....	13
3-2 研究內容.....	14
3-2-1 苯氧基聚合物合成法 SG 的合成.....	14
3-2-2 苯氧基聚合物性質分析.....	15
四、實驗部分.....	17

4-1 實驗藥品與溶劑.....	17
4-2 實驗設備與儀器.....	18
4-3 實驗方法.....	20
4-3-1 動力學實驗.....	21
4-3-2 苯氧基聚合物合成實驗.....	21
4-3-2-1 合成直鏈狀苯氧基聚合物.....	22
4-3-2-2 合成分支狀苯氧基聚合物.....	22
4-3-3 成膜實驗.....	23
4-4 測試方法.....	24
4-5 實驗流程圖.....	26
五、結果與討論.....	27
5-1 反應動力學分析.....	27
5-2 凝膠滲透層析分析.....	32
5-3 核磁共振光譜分析.....	33
5-4 玻璃轉移溫度比較.....	33
5-5 熔融指數分析.....	34
5-6 毛細管流變行為分析.....	36
5-7 薄膜透氣性分析.....	37
5-8 薄膜熱膨脹性分析.....	39

5-9 薄膜機械性質分析.....	41
六、結論.....	42
七、參考文獻.....	44



# 表 目 錄

表5-1 動力學參數.....	49
表5-2 BPA 系統-直鏈狀苯氧基聚合物之平均重量分子量、分 子量分佈.....	50
表5-3 BPA 系統-苯氧基聚合物之平均重量分子量與分子量分 佈.....	50
表5-4 BPZ 系統-苯氧基聚合物之平均重量分子量與分子量分 佈.....	51
表5-5 苯氧基聚合物玻璃轉移溫度(°C).....	51
表5-6 BPA 系統-直鏈狀苯氧基聚合物之 250°C 熔融指數.....	52
表5-7 BPA 系統-苯氧基聚合物之 250°C 熔融指數.....	52
表5-8 BPZ 系統-苯氧基聚合物之 300°C 熔融指數.....	52
表5-9 各系統氧氣透過率.....	53
表5-10 各系統氮氣透過率.....	53
表5-11 BPA 系統之機械性質.....	54
表5-12 BPZ 系統之機械性質.....	54

# 圖 目 錄

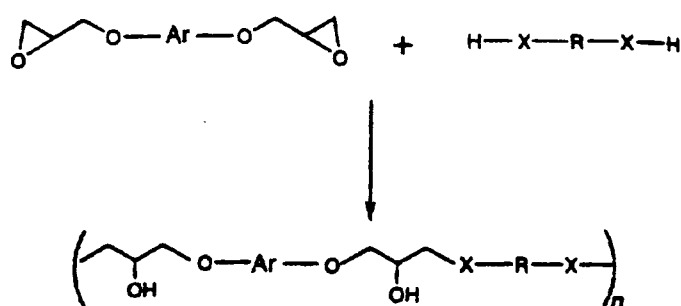
圖 5-1 1%ETPB/D. E. R332 以 5°C/min 昇溫速率掃描的 DSC 圖譜.....	55
圖 5-2 BPA/D. E. R. 332/1% ETPB 以 5°C、10°C、15°C、20°C/min 昇溫 速率掃描的 DSC 圖譜.....	56
圖 5-3 BPZ/D. E. R. 332/1% ETPB 以 5°C、10°C、15°C、20°C/min 昇溫 速率掃描的 DSC 圖譜.....	57
圖 5-4 Tri-BPA/D. E. R. 332/1%ETPB 以 5°C、10°C、15°C、20°C/min 昇 溫速率掃描的 DSC 圖譜.....	58
圖 5-5 昇溫速率對數值對反應放熱峰溫度 (K) 倒數的 1000 倍之關係 圖.....	59
圖 5-6 BPA、Tri-BPA 在 190°C 的單體消耗速率.....	60
圖 5-7 BPZ、Tri-BPA 在 200°C 的單體消耗速率.....	61
圖 5-8 PKHH 之 NMR 圖譜.....	62
圖 5-9 BPA 直鏈狀苯氧基聚合物之 NMR 圖譜.....	63
圖 5-10 BPA(100:1) 苯氧基聚合物之 NMR 圖譜.....	64
圖 5-11 BPA(75:1) 苯氧基聚合物之 NMR 圖譜.....	65
圖 5-12 BPA(50:1) 苯氧基聚合物之 NMR 圖譜.....	66
圖 5-13 BPA(25:1) 苯氧基聚合物之 NMR 圖譜.....	67

圖 5-14 BPZ 直鏈狀苯氧基聚合物之 NMR 圖譜.....	68
圖 5-15 BPZ(100:1)苯氧基聚合物之 NMR 圖譜.....	69
圖 5-16 BPZ(75:1)苯氧基聚合物之 NMR 圖譜.....	70
圖 5-17 BPZ(50:1)苯氧基聚合物之 NMR 圖譜.....	71
圖 5-18 BPZ(25:1)苯氧基聚合物之 NMR 圖譜.....	72
圖 5-19 各系統玻璃轉移溫度之比較圖.....	73
圖 5-20 各系統熔融指數之比較圖.....	74
圖 5-21 BPA 系統不同分支密度苯氧基聚合物其剪切黏度對剪切速率作 圖.....	75
圖 5-22 BPZ 系統不同分支密度苯氧基聚合物其剪切黏度對剪切速率作 圖.....	76
圖 5-23 BPA、BPZ 直鏈狀苯氧基聚合物與 PKHH 剪切黏度比較 圖.....	77
圖 5-24 BPA 系苯氧基聚合物剪切速率對剪切應力作圖.....	78
圖 5-25 BPZ 系苯氧基聚合物剪切速率對剪切應力作圖.....	79
圖 5-26 BPA、BPZ 直鏈狀苯氧基聚合物與 PKHH 剪切應力比較 圖.....	80
圖 5-27 BPA 系統氧氣透過率.....	81
圖 5-28 BPZ 系統氧氣透過率.....	82

圖 5-29 BPA 系統氮氣透過率.....	83
圖 5-30 BPZ 系統氮氣透過率.....	84
圖 5-31 各直鏈狀系統氧氣透過率之比較.....	85
圖 5-32 各直鏈狀系統氮氣透過率之比較.....	86
圖 5-33 BPA 系統之 TMA 圖譜.....	87
圖 5-34 BPZ 系統之 TMA 圖譜.....	88
圖 5-35 各種系統之 TMA 圖譜.....	89
圖 5-36 BPA 系統苯氧基聚合物熱膨脹係數比較圖.....	90
圖 5-37 BPZ 系統苯氧基聚合物熱膨脹係數比較圖.....	91
圖 5-38 各種系統苯氧基聚合物熱膨脹係數比較圖.....	92
圖 5-39 分支度與伸長量之比較.....	93
圖 5-40 分支度與斷裂應力之比較.....	94
圖 5-41 分支度與拉伸模數之比較.....	95
圖 5-42 直鏈狀系統伸長量之比較.....	96
圖 5-43 直鏈狀系統斷裂應力之比較.....	97
圖 5-44 直鏈狀系統拉伸模數之比較.....	98

# 一、緒論

苯氧基聚合物最早是由美國聯碳 (Union Carbide) 化學公司所開發出來，其構造類似高分子直鏈狀之環氧樹脂，這一系列高分子材料，主要是由脂肪族系雙官能基之環氧樹脂與雙酚類、雙胺類、二元羧酸、二元硫醇及其衍生物進行開環加成聚合而得。



[X = -O-, -N(R)-, -C(O)O-, -SO<sub>2</sub>N(R)-, etc.]

苯氧基聚合物可以如一般熱可塑性塑膠，進行射出成型 (Injection Molding)、押出成型 (Extrusion Molding)、熱壓成型 (Thermal Compression)、吹瓶 (Bottle Forming) 等加工。其成品具高韌性、富延展性，且抗拉強度大、耐衝擊性大，耐化學藥品性佳，成型收縮率小 (約為 3%)，所以常用為精密成型的材料。此外，其具有耐長期荷重變形性，而熱膨脹率也是屬於塑膠中最小者之一，可說是非常有用的工程塑膠材料。

苯氧基聚合物可以用來增韌環氧樹脂<sup>1-2</sup>，而得到透光性良好的產

品。若與特殊的異氰酸酯 (isocyanate) 反應<sup>3-4</sup>，則會產生非線性光學性質 (non-Linear Optical Property)。若配合異氰酸酯 (isocyanate)、酸酐及三聚氰胺等，可作為熱硬化用為烤漆塗料或玻璃、橡膠等的接著劑。苯氧基聚合物隨著主鏈結構的改變，也會有特殊的氣體障蔽能力，是食品容器的理想材料。此類高分子被廣泛的應用在接著劑<sup>5</sup>、電子封裝<sup>6-8</sup>、工業塗料<sup>9-15</sup>及食品、飲料包裝<sup>16</sup>等各方面。

早期有許多研究，如 N. H. Reinking<sup>17-19</sup> 等人及 E. G. Olsen<sup>20-21</sup> 等人均提出以雙酚類化合物與環氧氯丙烷 (epichlorohydrin, ECH) 反應，並用氫氧化鈉 (NaOH) 脫鹽，來合成苯氧基聚合物。然而此類反應，反應條件並不易控制，且會產生鹽類副產物 (如 NaCl) 及其他不純物。因此近年來，H. C. Silvis<sup>22-23</sup> 等人、M. Ochi<sup>24</sup> 等人、K. Watanabe<sup>25</sup> 等人及 H. V. Hoom<sup>26</sup> 等人，紛紛提出以環氧樹脂與二元親核性試劑 (dinucleophilic reagent) 進行苯氧基聚合物合成，F. B. Alvey<sup>27</sup> 等人及 P. N. Son<sup>28</sup> 等人則對其相關的反應進行研究，觸媒的選擇也從氫氧化鈉 (NaOH) 演進到高選擇性的觸媒如銨鹽 (ammonium salt)、磷鹽 (phosphonium salt) 化合物。

苯氧基聚合物的合成有別於一般加成聚合反應，因為在其合成過程中無可避免的會產生分支 (branching) 結構。微量的分支可以有效改善流動性質，如 PET、PSF、PE 皆有類似效應；而過度分支則會降低流動性質，這是因為分子鏈節有著十分複雜的糾纏，不易脫開導致流動行為變差。然而藉由觸媒的選擇一如銨鹽、磷鹽及反應條件的控制，可有效抑制過度的分支。H. Batzer<sup>29-31</sup> 等人曾針對不同合成法所合成出直鏈狀苯氧基聚合物，其產生的側鏈結構進行一系列的研究，並透過理論計算及 NMR、GPC 等儀器分析。其結果顯示雙酚類化合物與環氧氯丙烷

(epichlorohydrin, ECH) 反應，會產生相當複雜的側鏈結構。而以環氧樹脂與雙親核性試劑 (dinucleophilic reagent) 進行苯氧基聚合物合成反應中，觸媒則扮演相當重要的角色。選用高選擇性觸媒，分支結構可被有效控制。一般說來，若想要合成出高分子量的苯氧基聚合物，不得不考慮到其分支現象的產生，因此，在反應中必須要添加過量 1-5%<sup>32</sup> 的環氧樹脂，以補充在分支反應所消耗的官能基。隨著單體選擇，環氧樹脂也會有不同的最適化用量。在 J. A. Schomaker<sup>33</sup> 等人研究中，分支狀苯氧基聚合物是由強迫其接枝反應的發生而產生分支結構，然而此類反應之缺點為不易控制其分支程度。

苯氧基聚合物具有高氣體遮蔽率，這是來自於分子間緊密的堆疊。由於受到主鏈上極性基團如羥基 (-OH) 的影響，而由氫鍵造成的強烈的內聚力造成分子的排列較為緊密結合。此外一般常見的苯氧基聚合物，均是以直鏈狀為主，並無龐大的側鏈基團，這也是造成分子堆疊較為緊密的原因之一。近年來，有相當多的學者，如 H. C. Silvis 等人<sup>34</sup>、J. E. White 等人<sup>35-36</sup> 及 D. J. Brennan<sup>37-39</sup> 等人，皆著重在藉由單體的選擇，合成出不同系統的苯氧基聚合物，希望能得到兼具強機械性質及低氣體透過率之苯氧基聚合物。

本篇研究中，苯氧基聚合物的合成是由環氧樹脂 (D.E.R.. 332) 與不同雙酚類化合物—4,4'-二羥基-2,2-二苯基丙烷 (雙酚 A(2,2'-bis(4-hydroxy phenyl)butane)—BPA、雙酚 Z(1,1'-bis(4-hydroxy phenyl) cyclohexane)—BPZ，以三級磷鹽 (Ethyl triphenylphosphonium Bromide) —ETPB 為觸媒進行開環加成聚合。首先，利用 DSC 以 ASTM E698 法進行動力學分析，並藉由合成參數的改變，單體的選擇及三官能基之酚類化合物

(Trisphenol A, TPA) 的導入，以合成出不同系列、不同分支程度之苯氧基聚合物。並藉由一系列物性、透氣性及機械性質測試，探討不同單體及不同分支度對苯氧基聚合物的影響。



## 二、文獻回顧

### 2-1 合成苯氧基聚合物之相關文獻：

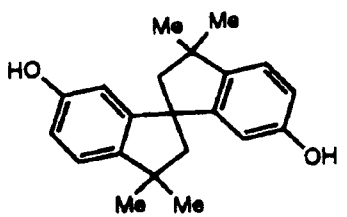
1. 1963 年 N. H. Reinking<sup>17-19</sup> 等人，提出在雙酚化合物與環氧氯丙烷等當量的情形下，以氫氧化鈉來脫鹽會得到高分子量苯氧基聚合物。這是最早的苯氧基聚合物合成法，可得到分子量介於 8000g/mol 至 45000g/mol 左右。此研究藉由單體的改變合成出一系列高分子量苯氧基聚合物，並藉由玻璃轉移溫度、氧氣透氣性及機械性質作一系列的比較。並由環氧氯丙烷與不同雙酚化合物反應得到交替 (alternating)、隨意 (random) 及區塊 (block) 共聚物 (藉由不同單體比率及反應速率快慢來控制)。
2. 1969 年 F. B. Alvey<sup>27</sup> 等人，對於合成苯氧基聚合物的反應性做了一系列研究。此研究主要針對環氧樹脂與雙酚化合物反應中，在那一種觸媒結構下會有較高的選擇性 (減少副反應發生)。其研究使用胺類 (amine) 觸媒，其中以 tri-n-butylamine 的選擇性最好，隨著觸媒添加量的減少，選擇性也會提高。
3. 1973 年 P. N. Son<sup>28</sup> 針對環氧樹脂與雙酚化合物反應觸媒的選擇提出研究結果，其中以 3-(p-chlorophenyl)-1, 1-dimethylurea 效果最好。
4. 1975 年 H. Batzer<sup>29-31</sup> 等人，分別以環氧氯丙烷加上雙酚化合物，在甲醇溶劑中以氫氧化鈉脫鹽合成及環氧樹脂與雙酚化合物，以氫氧化鈉為觸媒合成苯氧基聚合物作比較，由於後者合成法中，氫氧化鈉觸媒的選擇性並不是很好，故於前述合成法較易合成出分支度

低、高分子量之苯氧基聚合物。

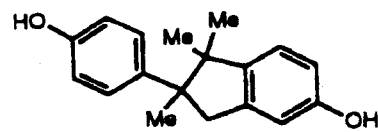
5. 1983 年 E. G. Olsen<sup>21</sup> 以對二甲苯、環氧氯丙烷在甲醇為溶劑下，用氫氧化鈉脫鹽來合成對二甲苯系苯氧基聚合物。本研究比較特別之處，在於對二甲苯在反應初期即有高分子量之析出物，而造成聚合反應在異相中進行，導致分子量成長速度太慢，造成分子量低且分子量分佈廣。且溶劑的效應使得析出相生成結晶構形，造成產物之變異很大。但 BPA 系則不會有此現象，因其聚合物並不會結晶。故在此反應中要再加入 cyclohexanone 及 benzyltriethylammonium chloride（做為相轉移觸媒）在 50~100°C 下反應 2~6 小時。藉由相轉移觸媒使得單體由溶劑中進入半固形高分子，以獲得高分子量苯氧基聚合物。此苯氧基聚合物對氧氣及二氧化碳有很好的氣體阻絕能力，可應用在多層膜上。
6. 1987 年 H. C. Silvis<sup>22</sup> 等人，提出以環氧樹脂及雙酚化合物直接溶於醚類溶劑中，加入 butyltriphenyl phosphonium bicarbonate 做為觸媒在 130~140°C 反應 6~7 小時，並藉由苯環上取代基的改變（如 -Br、-Cl、-Me 及其混和）合成出各種苯氧基聚合物。此類苯氧基聚合物具有較高的熱變形溫度(107~122°C)。
7. 1987 年 K. Watanabe<sup>25</sup> 等人，以丙丁酮為溶劑，氫氧化鈉為觸媒，將多種雙酚化合物與環氧樹脂進行反應而獲得苯氧基聚合物，此研究之缺點為反應性較差，欲獲得分子量為 20000g/mol 的 BPA 系苯氧基聚合物需要反應 18 小時。
8. 1990 年 R. C. Whiteside<sup>13</sup> 等人，提出低黏度苯氧基聚合物塗料製成法。一般說來分子量增加會提升其接著特性，但其流動性會變差，

因而需要較多的溶劑，不符合環保要求。本研究以環氧樹脂與低分子量的苯氧基聚合物（分子量為 10000g/mol），在觸媒催化下聚合而得高分子量之苯氧基聚合物，並藉異氰酸酯(isocyanate)來硬化。如此一來，在起始狀態下有較低的黏度，較佳的流動性，且溶劑的需求也較低。

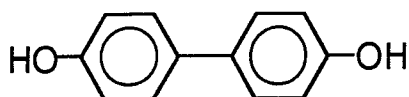
9. 1992 年 H. C. Silvis<sup>32</sup> 等人，提出以環氧樹脂及雙酚化合物直接溶於醚類溶劑中，加入 tri-phenylphosphonium acetate 作為觸媒在 150~180 °C 反應。此研究藉由較剛硬的單體結構，以獲得如下列兩種特殊的雙酚結構 Spirobiindanediphenol 及 Indanediphenol。而提升苯氧基聚合物的軟化溫度。由機械性質測試發現，以 D.E.R. 332 與 p,p-Bisphenol 的反應生成物，其最大延伸率可以到達 65%（BPA 系是 6%），且機械性質—拉伸模數（Tensile modulus）、缺口艾氏衝擊強度（Notched Izod impact strength）甚至比聚碳酸酯還要好。



Spirobiindanediphenol

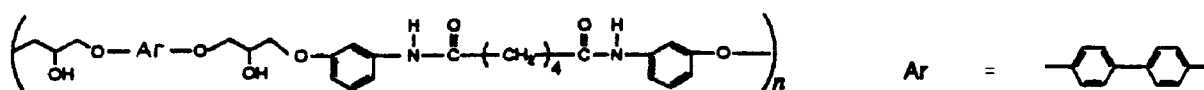


Indanediphenol

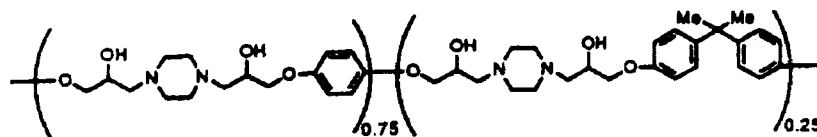


p,p-Bisphenol

10. 1993 年 D. J. Brennan<sup>37</sup> 等人，以不同的環氧樹脂與含醯胺鍵結的雙酚化合物合成出新型苯氧基聚合物。本研究發現主鍵上含有龐大側鏈基團，會使得氧氣透氣性上升，且玻璃轉移溫度上升。一般常見的苯氧基聚合物均是無定形高分子，比較特殊的是屬於下列結構之苯氧基聚合物，藉由回火可使其結晶而使得氧氣透氣性大大的降低，而玻璃轉移溫度則會些微提高。



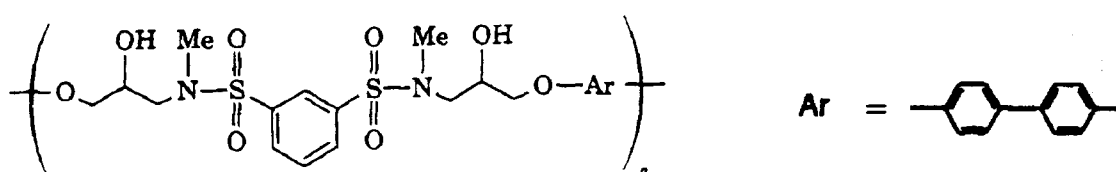
11. 1993 年 J. E. White<sup>35</sup> 等人，對不同種類的苯氧基聚合物 (poly hydroxy ethers、poly hydroxy ester ether、poly hydroxy amino ethers) 進行機械性質及透氣性測試，其中有一種材料會結晶，結構如下式。這種材料有最低的氧氣透過性，但其阻隔水氣的效果最差。拉伸模數 (Tensile Modulus) 以 poly hydroxy ethers 最小，poly hydroxy ester ether 最大。延伸性以 poly hydroxy ester ether 最小，poly hydroxy ethers 最大。



12. 1995 年 D. J. Brennan<sup>16</sup> 等人，以含醯胺鍵結之雙酚化合物與環氧氣丙烷在 80°C 下，以乙醇為溶劑用氫氧化鈉水溶液來脫鹽進行縮合反

應。反應 8 小時後，高分子產物由溶液中析出。這是含醯胺鍵結之雙酚化合物第一次由環氧氯丙烷與氫氧化鈉脫鹽而合成的高分子量苯氧基聚合物。

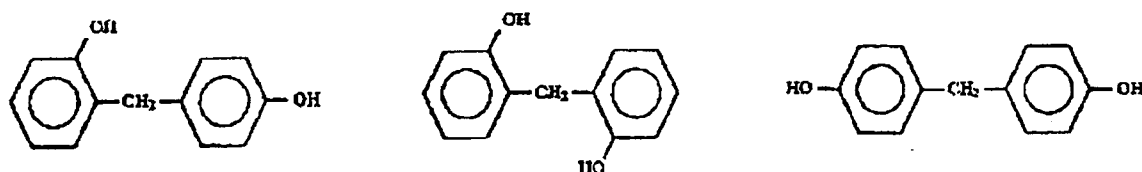
13. 1996 年 J. E. White<sup>36</sup> 等人，以含有碸基的醯胺與不同的環氧樹脂合成新型苯氧基聚合物，其合成法是藉由等當量的醯胺與環氧樹脂在通氮氣下 190°C 以進行反應，並隨著分子量增加、黏度提高時，加入適量溶劑，使整個總體系統能維持一定的攪拌速率。所得產物以 DMF 溶解，甲醇作為 non-solvent 洗去不純物；然後在真空下除去所有溶劑即為產物。其玻璃轉移溫度在 58~127°C。一般說來，在苯氧基聚合物主鏈結構上若是多一個苯環結構，玻璃轉移溫度會提高 7~13°C，但下列特殊結構卻有著最低的玻璃轉移溫度，而且屬於半結晶性材料。在本研究中，所有苯氧基聚合物均屬於脆性、低延伸性、高模數的材料。主鏈上帶有碸基的苯氧基聚合物，有著最低的氧氣透過率。



14. 1996 年 D. J. Brennan<sup>38</sup> 等人，合成出一種新型的雙酚類化合物，希望藉由雙酚化合物本身結構的改質，得到高氧性遮蔽性、高玻璃轉移溫度及成形加工性好的苯氧基聚合物。此研究把醯胺鍵結引入雙酚化合物上使得分子間會有更強的氫鍵效應，造成更低的氧氣透過率。本研究並發現當苯環上羥基 (-OH) 鍵結位置改變時對氧氣透

氣性的影響。若羥基 (-OH) 鍵結在鄰位則透氣性會大大的提升，若鍵結在間位上則會有最低的氧氣透過率，對位鍵結則介於其中。其合成法則是以環氧樹脂 (D.E.R. 332) 與含醯胺鍵結的雙酚化合物，以醚類 (propylene glycol monophenyl ether) 做為溶劑，並以 ethyltriphenylphosphonium acetate 做為觸媒，由於醯胺鍵結也有可能參與反應而造成分支甚至產生交聯現象，因此作者以較低的溫度 (140~165°C)，用較長的反應時間來得到直鏈狀苯氧基聚合物。

15. 1997 年，R. A. Dubois<sup>11</sup> 等人，以 BPF 系雙酚化合物 (含有其同分異構物，如下圖) 此類苯氧基聚合物由環氧樹脂與雙酚化合物以 triphenylethylphosphonium acetate 為觸媒，在無溶劑下進行加成聚合。此類苯氧基聚合物有較低的黏度及物理性質 (如柔曲性)，應用範圍很廣。並藉鄰位及對位鍵結的分佈，研究其對流動性的影響。結果顯示鄰位較多則會有較高的流動性。



16. 1998 年 D. J. Brennan<sup>39</sup> 等人，以另一種合成法合成出新型醯胺鍵結化合物，其苯氧基聚合物合成法類似 1996 年所發表之方法。因為醯胺鍵結對環氧樹脂是常用的硬化劑，所以必須在溶液中進行反應，以降低反應性及增加選擇性，否則會很容易產生交聯結構。此研究中，並探討軟鍵段 (-CH<sub>2</sub>-) 的增加對透氣性的影響，發現到兩種極性基團 (-OH 或 -NH-) 必須間隔在 3 個碳-碳鍵結上，才能

顯現加成的效果，有最低的氧氣透氣性。

## 2-2 合成分支狀苯氧基聚合物之相關文獻：

1. 1995 年 J. A. Schomaker<sup>33</sup> 等人，提出合成分支狀苯氧基聚合物之方法。此法主要是利用當觸媒在剛剛加入反應槽中，所引起的大量反應熱，促使環氧基開環後所產生的羥基 (-OH)，與環氧基反應而產生接枝的副反應，而得到分支狀苯氧基聚合物。其反應步驟是先以 BPA 單體與 D.E.R. 332 在 130°C 下，以 propylene glycol phenyl ether 為溶劑混合均勻 3 小時，接著加入 1phr Ethyltriphenylphosphonium acetateacetic acid (ETPPA) 觸媒，反應 1 小時，接著在 160°C 下，反應 18 小時，再加入 2phr 觸媒，在 180°C 下，反應 8 小時，整個反應費時 30 小時，最後產物分子量為 80000g/mol 左右，其固有黏度 (Inherent Viscosity) 較直鏈狀苯氧基聚合物為低，流動性較好但機械性質降低(如 Notched Izod、Dynatup Load 及 Dynatup Energy)。作者是藉由逐步昇溫及加入大量觸媒，並且延長反應時間，以增加產生分支結構的機會。

## 2-3 苯氧基聚合物應用之相關專利：

1. 1975 年 Y. Fujiwara<sup>5</sup> 等人，利用苯氧基聚合物搭配硬化劑(如 dicyano diamine ; benzyl dimethyl amine) 用以形成交聯機制，並配合一些較長鏈的環氧樹脂(但環氧當量必須小於 4000g/eq.) 用來提高交聯

密度，增加接著強度。本篇提出數種配方（以苯氧基聚合物為基準）  
—環氧樹脂用量約 20~400wt%；交聯劑用量約 2~30wt%。

2. 1980 年 O. Hayashi<sup>8</sup> 等人利用多官能基環氧樹脂加上苯氧基聚合物及酸酐類硬化劑，以醚類化合物（如 monohydric alcohol glycidyl ether）做為溶劑。苯氧基聚合物 8phr 加上 Epon. 828 在 methyl tetrahydrophthalic acid anhydride (MTHPA) 下會有最佳接著強度（Tensile strength-686.8Kg/mm<sup>2</sup>）及最快膠化時間（150℃ 下 14min），最佳的電氣阻絕能力（tan δ -0.9%）。
3. 1985 年 L. Biorcio<sup>6</sup> 等人，利用 BPA 系苯氧基聚合物搭配（1）酚醛樹脂（phenolic resins）（2）美耐皿（melamine resins）（3）聚異氰酸酯（polyisocyanates）等配方，在電導體外面形成一層厚度約 2~200 μm 的交聯物質作為封裝材料。而以苯氧基聚合物與聚異氰酸酯在醚類溶劑的組合中，會有最佳的電氣絕緣性，耐化學藥品性及尺寸安定性。
4. 1986 年 L. Biorcio<sup>7</sup> 等人，利用聚異氰酸酯在 BPC 系苯氧基聚合物中同樣會得到最佳的電氣絕緣性。
5. 1998 年 Y. Kamekura<sup>12</sup> 等人，提出以 BPF 為主體的苯氧基聚合物與環氧樹脂搭配壓克力樹脂（acrylic resin）及壓克力改質環氧樹脂（acrylic resin-modified epoxy）及其他添加物的塗料配方。這種塗料有黏度低、安定性及耐腐蝕佳的特性。BPF 系苯氧基聚合物的分子量若低於 7000g/mol 則較易導電，但若大於 50000g/mol 則安定性差，不易保存。



## 三、研究目的與內容

### 3-1 研究目的：

對於苯氧基聚合物這種材料而言，其應用範圍相當的廣泛，雖然它早在 70 年代就已經被開發出來，但一直到現在工業界的需求仍然相當大。各種新結構之苯氧基聚合物，也一直陸陸續續被開發出來，並且不斷發展其新的應用範圍。苯氧基聚合物製程方法也由早期的環氧氣丙烷與雙酚化合物，以氫氧化鈉脫鹽的合成反應，演變到現今的環氧樹脂與雙酚化合物，以添加高選擇性觸媒進行的合成反應。

就 BPZ 這種特殊的雙酚化合物而言，我們希望能藉由雙酚化合物結構的改變，觀察其對苯氧基聚合物性質的影響。至於選用 BPZ 單體的原因，在於以 BPZ 單體與光氣合成之聚碳酸酯 (PC)<sup>40</sup> 及含有此特殊構型的聚砜 (PSF)<sup>41-42</sup> 均呈現出較低的氣體透過率，較高的玻璃轉移溫度等性質。而含有此特殊構型的苯氧基聚合物，是否會有類似的結果，以及對於苯氧基聚合物性質的影響，則是本研究想瞭解的地方。

雖然苯氧基聚合物發展多年，但對於合成分支狀苯氧基聚合物卻一直都沒有相關的研究，直到 1995 年 J. A. Schomaker<sup>33</sup> 等人才提出合成分支狀苯氧基聚合物之方法。但是這種利用逐步昇溫及加入大量觸媒，並且延長反應時間以增加產生分支結構的方法，並不容易控制苯氧基聚合物分支程度。因此，本研究藉由添加三官能基酚類化合物 (TPA)，使其產生分支結構，並以其添加量來控制分支程度。

## 3-2 研究內容：

### 3-2-1 苯氧基聚合物合成法

早期的苯氧基聚合物合成方法，是由環氧氯丙烷與雙酚化合物，以氫氧化鈉脫鹽而得。但這類反應的缺點在於合成時會有很多的副反應需要控制，就如同在合成環氧樹脂一樣，非常容易產生交聯結構。而且在反應中期後，就會有苯氧基聚合物析出，而使得接下來的反應類似非均相反應，單體再與這些半固型苯氧基聚合物反應就比較困難。因此並不是每一種雙酚化合物都能合成出高分子量之苯氧基聚合物。再者，反應所產生大量的副產物—鹽類，亦造成純化困難。後來則發展出環氧樹脂與雙酚化合物的合成反應。但發展初期由於觸媒(如NaOH、amine 系列)的選擇性不高，因此應用不大。但隨著觸媒的發展，此類合成技術漸漸成熟。

此類苯氧基聚合物合成法，主要分為一總體聚合(bulk polymerization)、溶液聚合(solution polymerization)及混合這兩種合成方法。隨著不同的單體結構有著不同的適用方法。一般說來，總體聚合因為聚合時黏度增加，反應熱消除不易，在大規模生產時反應熱去除困難。因此反應溫度不易控制，進而影響反應程序的控制，同時聚合時殘餘單體不易去除，而影響聚物品質。此法優點則為不必使用溶劑，製造方法簡單，故應用範圍仍相當的廣。溶液聚合法是將單體溶於適當溶劑中，形成高分子聚合物。惰性溶劑可減少反應系統的黏度，以利於攪拌，使反應系統均勻，且可增加反應系之熱含量，方便去除

聚合反應熱。其缺點為聚合速度較慢，生成物分子量較小，而溶劑的去除也較困難，也造成聚合物的純度較低。

在本實驗中以添加 TPA 使其產生分支結構。然而 TPA 的反應性非常低，如果使用溶液聚合法，更降低了系統的反應性，很有可能會使 TPA 的反應率過低，或需要非常長的時間才能完成反應。因此，選用總體聚合是比較好的選擇。至於反應熱去除的問題，本研究採用平板狀容器，使聚合反應在厚度很薄的狀況下容易讓熱量釋出。為了可有效阻絕氧氣及水氣的影響，本研究之聚合反應皆在真空狀態進行。產物中可能殘餘單體及小分子量不純物由溶劑洗去。

### 3-2-2 苯氧基聚合物性質分析

1. 熱微差掃描式熱分析儀 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) — 動力學分析、熱性質 (玻璃轉移溫度)
2. 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC) — 分子量、分子量分佈
3. 核磁共振儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR) — 結構鑑定
4. 流變學分析 (Rheology) — 應用熔融指數測定儀 (Automatic Flow Rate Timer, MI/MFI)、毛細管流變儀 (Capillary Rheometer) 觀察流動行為
5. 氣體透過率分析儀 (Gas Permeability Analyzer) —  $O_2$ 、 $N_2$  透過率
6. 熱機械性質分析儀 (Thermomechanical Analyzer, TMA) —

熱膨脹性

7. 萬能拉力試驗機 (Universal Tensile Test Machine) — 伸長量、斷裂  
應力、拉伸模數

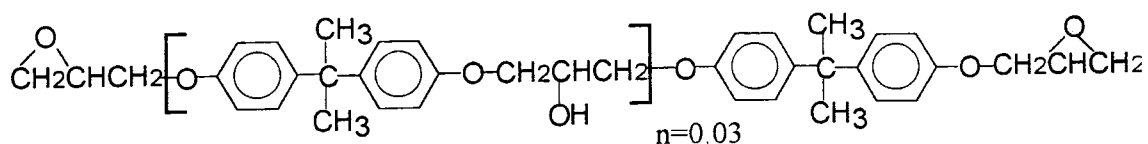
## 四、實驗部份

### 4-1 實驗藥品與溶劑：

#### 1. 環氧樹脂 (編號 D.E.R. 332)

來源：台灣陶氏化學股份有限公司

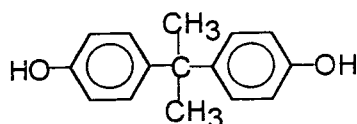
化學結構：



#### 2. 雙酚 A (Bisphenol A, 本實驗以簡寫 BPA 代表)

來源：Showa Company

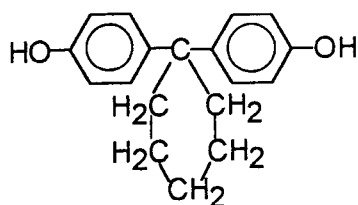
化學結構：



#### 3. 雙酚 Z (Bisphenol Z, 本實驗以簡寫 BPZ 代表)

來源：中技社觸媒中心

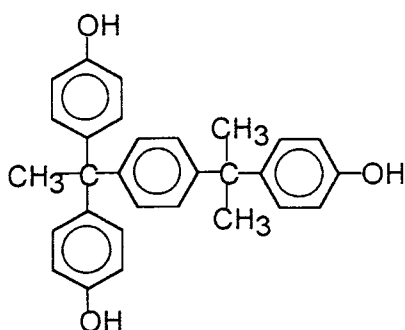
化學結構：



4. 三酚 A ( Trisphenol A, 本實驗以簡寫 TPA 代表 )

來源：中技社觸媒中心

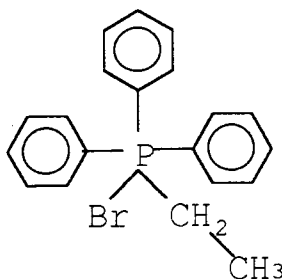
化學結構：



5. 三級磷鹽 ( Ethyl triphenylphosphonium Bromide 本實驗以簡寫 ETPB 代表 )

來源：Lancaster Synthesis Ltd.

化學結構：



6. 甲醇 ( methanol )

來源：Tedia Company, Inc.

7. 四氫呋喃 ( Tetrahydrofuran, THF )

來源：Tedia Company, Inc.

8. 二甲基醯胺 ( N,N-Dimethyl-formamide, DMF )

來源：Tedia Company, Inc.

## 4-2 實驗設備與儀器

1. 熱微差掃描式熱分析儀 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)  
製造公司：Seiko Co.，日本  
型號：Mold Seiko I SSC-5000
2. 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC)  
製造公司：Waters Co.，美國  
型號：Serial No. 510，DMF/LiBr 溶劑系統，以 PS 為 Standard
3. 核磁共振儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR)  
製造公司：Bruker Co.，德國  
型號：Serial No. 400
4. 熔融指數測定儀 (Automatic Flow Rate Timer, MI/MFI)  
製造公司：Ray-Ran Co.，英國  
型號：Mold 3A，鏈重 2.16 kg
5. 毛細管流變儀 (Capillary Rheometer)  
製造公司：Kyeness Co.，美國，L/D=40  
型號：Galaxy V
6. 氣體透過率分析儀 (Gas Permeability Analyzer)  
製造公司：Yanco Co.，日本  
型號：Model GTR-10 Serial No. 8GX-06
7. 氣相層析儀 (Gas Chromatograph Spectrometer, GC)  
製造公司：Yanco Co.，日本  
型號：Model G2800T
8. 萬能拉力試驗機 (Universal Tensile Test Machine)

製造公司：Instron，美國

型號：Model 4201

9. 刮刀 (Film Applicator)

製造公司：Erichsen，美國

型號：Model 288-9710

10. 平移式塗膜機

製造公司：TL. Electric Co.,LTD，美國

型號：Model 9002

11. 真空幫浦

製造公司：新光精密儀器，台灣

型號：Serial No. SV-150A

12. 熱機械性質分析儀 (Thermomechanical Analyzer, TMA)

製造公司：Du Pont Instruments，美國

型號：TMA 2940

13. 熱風烘箱

製造公司：謙銳儀器有限公司，台灣

型號：DV455

14. 螺旋測微器

製造公司：Mitutoyo，日本

型號：Series No. 293-561-30

### 4-3 實驗方法



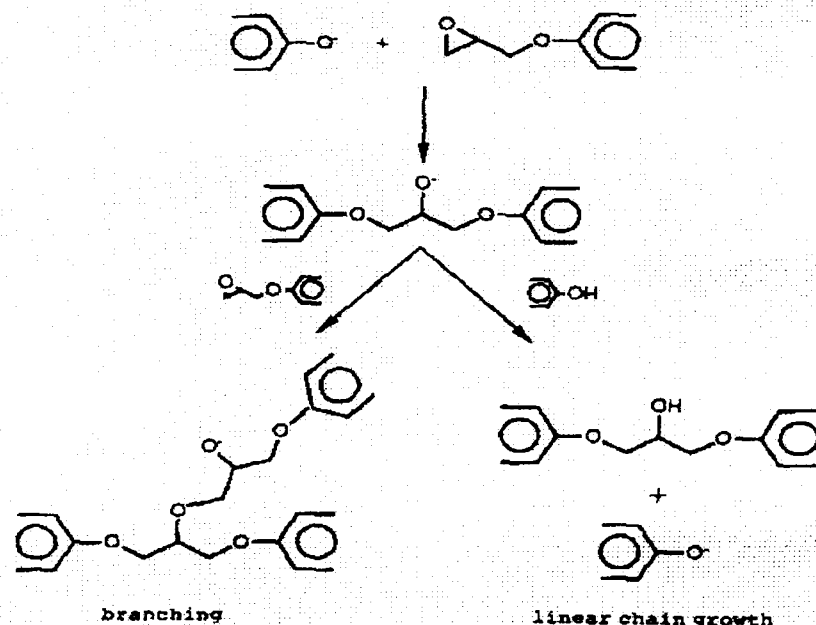
### 4-3-1 動力學實驗

將 0.05 莫耳的 BPA、BPZ、TPA 單體分別與 0.052 莫耳 D.E.R. 332 環氧樹脂（環氧樹脂過量 4%）與 1phr ETPB 觸媒加以混合。稱取配好的樣品約 5~10mg 放入液態鋁錠樣品槽中並加蓋密封。並在氮氣流量 25~30ml/min 下，以 DSC 利用不同的升溫掃瞄速率 5、10、15、20°C/min，自 30°C 昇溫掃瞄到 300°C，可得到放熱反應尖峰溫度。再依據 ASTM E698 法，得到動力學參數。

### 4-3-2 苯氧基聚合物合成實驗

根據以往酚類化合物與環氧樹脂反應的研究，隨著單體結構不同，環氧樹脂必須過量 1~5%<sup>32</sup>，用以補償側鏈上產生分支的消耗量，如此才會得到高分子量之苯氧基聚合物，其反應機制如圖 4-1 所示。在本實驗中以過量 4% 進行反應得到高分子量之苯氧基聚合物。在反應中，若造成分支的副反應發生過於劇烈，則會形成交聯結構而失去熱可塑性物質的本性。

圖 4-1 合成時所產生之分支機制



在反應之前，觸媒、雙酚類及三酚類化合物與環氧樹脂分別放入真空烘箱內，以 90°C 乾燥 12 小時以上。本實驗中，所有反應系統均以添加入觸媒後開始起算為反應時間。

#### 4-3-2-1 合成直鏈狀苯氧基聚合物：

將 0.05 莫耳的 BPA、BPZ 單體分別與 0.052 莫耳 D.E.R. 332 環氧樹脂攪拌均勻後，放入真空烘箱加熱。當溫度達到 190°C 後，加入 1phr ETPB 觸媒，當 BPA/332 系統達到 190°C 後，分別維持恆溫 0.5、0.75、1、2、3 小時，而 BPZ/332 系統達到 200°C 後，維持恆溫 1.5 小時後，即得粗產物。接著，將粗產物溶於四氫呋喃（THF）中，再以甲醇緩緩滴入，用以洗去可能未反應完全之單體，及分子量太小之不純物，然後再以濾紙過濾，即可得到高分子量之苯氧基聚合物粉末。重複此步驟 2~3 次，確保所得到產物的完全都是高分子量之苯氧基聚合物，最後將所析出之苯氧基聚合物粉末置入真空烘箱中在 80°C 下抽真空 24 小時以上，最後即得產物。

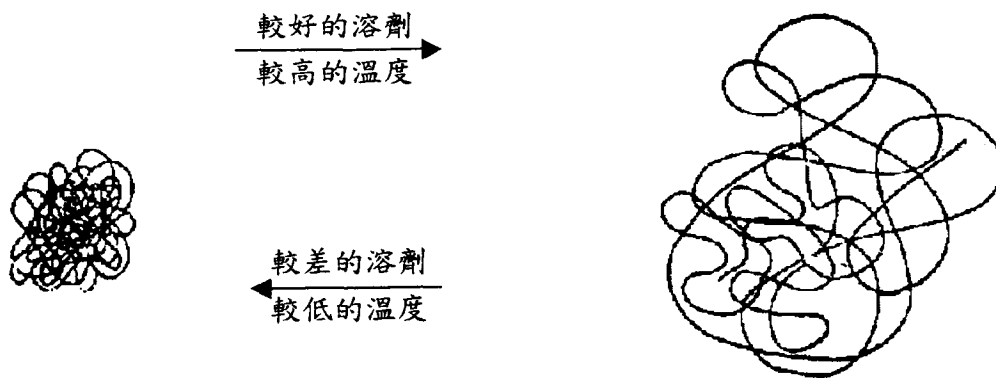
#### 4-3-2-2 合成分支狀苯氧基聚合物：

在反應系統中，添加入三酚類化合物 (TPA)，合成方法類似上述合成直鏈狀苯氧基聚合物，反應溫度分別為 BPA 系統 190°C；BPZ 系統 200°C，BPA 系統反應時間均為 1 小時，BPZ 系統反應時間均為 1.5 小時，惟依照雙酚類與三酚類化合物的莫耳比共有 100:1、75:1、50:1 及 25:1 等四種組成，以下則分別簡稱為 100:1、75:1、50:1 及 25:1。

### 4-3-3 成膜實驗 (刮刀法)

在溶液塗佈法中，選擇一良好的溶劑是相當重要的，在良好的溶劑中，聚合體分子鏈易於伸展開。在一不良的溶劑中，分子鏈則會緊緊地捲成球形，而無法均於塗佈，如圖 4-2 所示，此外，溶液的濃度必須適當，過高的濃度在烘乾後，薄膜上會有一些小微粒；而過低的濃度會造成膜厚不足。

圖 4-2 溶劑相容性好壞與溫度對溶液中高分子的效應



聚合物溶劑選擇以低沸點的溶劑為佳。但在本實驗中，若以四氫呋喃 (THF) 做為溶劑，雖其沸點 (b.p.  $66^{\circ}\text{C}$ ) 不高，但其揮發性過高致使高分子薄膜表面易形成小氣泡、小孔洞，故選用沸點較高的溶劑—二甲基甲醯胺 (DMF, b.p.  $153^{\circ}\text{C}$ )。

實驗步驟：

- 1.取一片鐵氟龍板，先以丙酮清洗，再的去離子水清洗乾淨，確定表面並無殘料，無微粒附著，然後再置入烘箱乾燥。
- 2.取 0.5 g 聚合物加入 16ml 的溶劑 (DMF) 置於玻璃瓶中，加入磁石，攪拌至溶解後 (在不使溶劑揮發情況下，可微熱以加速聚合物之溶解)，隨後倒於玻璃板上。
- 3.用厚度 350  $\mu\text{m}$  的刮刀，用成膜機以 0.25m/min 的速度水平推出後，水平置於烘箱中，以 50°C - 1hr, 60°C - 1hr, 70°C - 1hr, 80°C - 3hr, 100°C - 1hr, 120°C - 0.5hr 乾燥，而後緩慢冷卻至 80°C，再以真空抽氣 12 小時以上，則可得到不含溶劑之聚合物薄膜。
- 4.以刀片取下玻璃板上薄膜。若不易取下時置於水或甲醇等不良溶液中，讓薄膜脫離。取下後再讓水、甲醇揮發，最後產物，即可得到膜厚約 15~30 微米。

#### 4-4 測試方法

- 1.微差掃描式熱性質分析 (Different Scanning Calorimeter, DSC Analysis)  
將合成出之苯氧基聚合物乾燥後，稱取樣品約 5~10mg 放入液態鋁碗樣品槽 (Sample Pan) 中。並在氮氣流量 25~30ml/min 下，以 DSC 利用 10°C/min 升溫掃描速率自 30°C 升溫掃描到 150°C，觀察玻璃轉移溫度 ( $T_g$ )。
- 2.分子量及分子量分佈  
將合成出之苯氧基聚合物，以 2mg/1ml (DMF 含 LiBr) 的比例配成溶液，以流速 1ml/min，流經管柱 (Column)，觀察分子量及分子量分佈。

### 3. 熔融指數 (Melting Index)

試料在測試前要先乾燥，以避免在熔融過程中產生氣泡。測定依據 ASTM D1283 規格，以溫度 250°C、300°C，負重 2.16Kg，預熱 1 分鐘的條件下，測量樣品於 10 分鐘內所熔融流過銳孔(半徑 1mm)的重量。

### 4. 流變性質分析 (Rheology Property Analysis)

試料在測試前先乾燥。參考 ASTM D3835 方法，利用毛細管流變儀 (Capillary Rheometer) 於 300°C 之固定溫度下，測試摻合物黏度 (Shear Viscosity) 和剪切速率 (Shear Rate) 之間的關係。

### 5. 薄膜透氣性質 (Gas Permeability Property)

參考 ASTM D1434 方法，將薄膜剪成直徑約 6cm 的圓，在相對濕度 50%，錶壓 0.3Kgf/cm<sup>2</sup>—壓力 98.2cm Hg，膜溫—35°C 下，測試薄膜對氧氣及氮氣的透氣性。

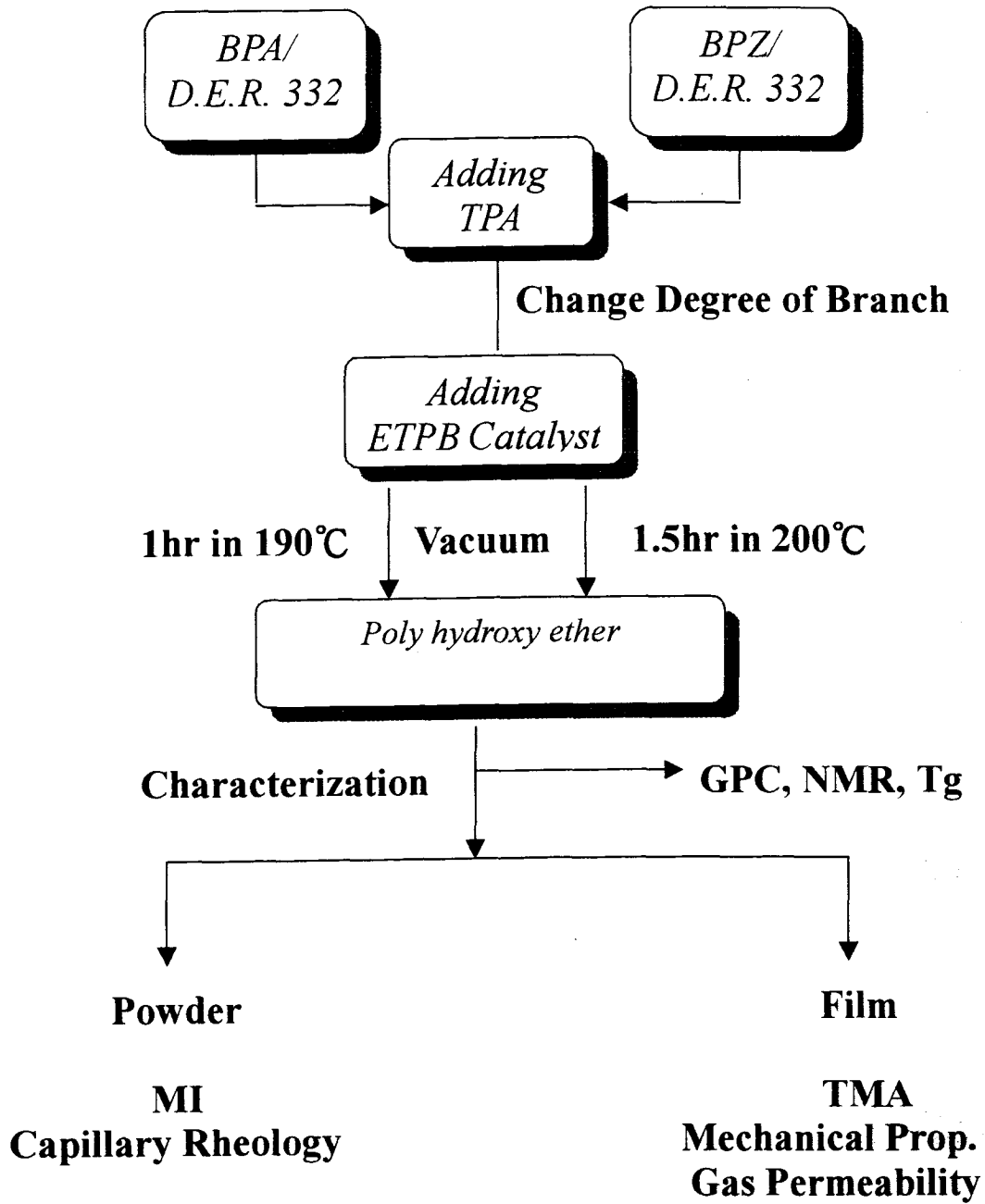
### 6. 薄膜熱膨脹性 (Thermal Expansion Property)

參考 ASTM E831-86 方法，將薄膜剪成長—2.5cm，寬—0.5cm 的試片，以 0.05N 的力量向上、下兩個方向施力，同時以每分鐘 10°C 的昇溫速率，觀察薄膜從 30°C~80°C 的尺寸變形量。

### 7. 薄膜機械性質 (Mechanical Property)

參考 ASTM D882-83 方法，將薄膜剪成長—10cm，寬—2.5cm 的試片，以 10mm/min 的速度向上、下兩個方向施力，測得拉伸模數 (Tensile Modulus)，延伸率 (Elongation) 及斷裂應力 (Stress at Break)。

#### 4-5 實驗流程圖



# 五、結果與討論

## 5-1 反應動力學分析

ASTM E698 法適用範圍、優點及假設

一、 適用範圍：

1. 適用於一次反應模型
2. 適用於熱裂解反應
3. 至少需要三個不同的昇溫速率
4. 反應速率需要符合 Arrhenius 方程式

二、 優點：

適用於多重放熱峰，以及不規則放熱峰基線之系統。

三、 假設：

在不同昇溫速率之放熱峰處，其轉化率相同。

ASTM E698 法之推導

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ze^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha)$$

$$\frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = Ze^{-\frac{E}{RT}} dt$$

假設昇溫速率為  $\beta$ ，

$$T = \beta t + \text{const.}, \quad dT = \beta dt$$

$$\int \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = Z \int e^{-\frac{E}{RT}} \left( \frac{dT}{\beta} \right) = \left( \frac{Z}{\beta} \right) \int e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

$$F(\alpha) = \left( \frac{Z}{\beta} \right) \left[ \frac{E}{R} P \left( \frac{E}{RT} \right) \right]$$

$$\ln F(\alpha) = \ln \left( \frac{ZE}{R} \right) - \ln \beta + \ln P \left( \frac{E}{RT} \right)$$

當  $20 < x < 60$  時，

在放熱峰時  $\alpha$  相同，所以  $\ln F(\alpha)$  為常數

$$\ln \beta = -0.4567 \left( \frac{E}{RT} \right) - 2.315 + \ln \left( \frac{ZE}{R} \right) - \ln F(\alpha)$$

以  $\ln \beta$  對  $1/T$  做圖，可由斜率  $-0.4567 (E/R)$  求得反應活化能

$$\ln p(x) \cong -0.4567x - 2.315$$

由於苯氧基聚合物的合成反應是屬於一級放熱反應，並符合上述適用範圍，因此選用 ASTM E698 動力學軟體對其合成反應進行動力學分析。首先，藉由 DSC 來判斷 ETPB 觸媒是否適用於苯氧基聚合物的合成反應，是否會促使環氧樹脂引發自身開環聚合的副反應發生，因此將 1%ETPB 與 D.E.R. 332 混合均勻後，用來模擬反應進行，



結果如圖 5-1 所示。圖 5-1 是 1%ETPB/D.E.R. 332 以 5°C/min 昇溫速率掃描的 DSC 圖譜。由圖可以看到，隨著溫度的漸漸升高，環氧樹脂在高溫下開始揮發，DSC 昇溫掃描一直到 300°C 都沒有任何反應放熱峰。由此可知 ETPB 觸媒並不會促使環氧樹脂進行自身開環聚合反應。由於 ETPB 觸媒的高選擇性確保了環氧樹脂與雙酚類化合物的反應行進方向。接著則是以 DSC 在不同昇溫速率下，進行不同組成之苯氧基聚合物合成反應。圖 5-2、圖 5-3、圖 5-4 均是以環氧樹脂與酚類化合物（莫耳比—1.04:1）在 1%ETPB 觸媒下利用各種不同昇溫速率，觀察其反應放熱峰值。圖 5-2 是 BPA/D.E.R. 332/1% ETPB 以 5°C、10°C、15°C、20°C/min 昇溫速率掃描的 DSC 圖譜。圖 5-3 是 BPZ/D.E.R. 332/1% ETPB 以 5°C、10°C、15°C、20°C/min 昇溫速率掃描的 DSC 圖譜。圖 5-4 是 TPA/D.E.R. 332/1%ETPB 以 5°C、10°C、15°C、20°C/min 昇溫速率掃描的 DSC 圖譜。圖 5-2、圖 5-3、圖 5-4 均顯示隨著昇溫速率提高，反應放熱峰值也隨之提高，BPA 系統由 170.24°C 到 213.49°C、BPZ 系統由 185.45°C 到 219.45°C、TPA 系統由 197.78°C 到 243.10°C，由反應放熱峰值即可約略看出各組成反應性之差異，隨著反應溫度升高，代表越差的反應性。而根據反應放熱峰值與昇溫掃描速率的數據，在不同組成中，昇溫速率取對數值為 X 軸，反應放熱峰溫度 (K) 倒數為 Y 軸，對同一組成的點，取線性回歸即可得斜率 K 值。帶入下式可得反應活化能：

$$E_a = -2.19R \cdot [d \log(\beta) / d(1/T)]$$

$$E_a = -2.19 \cdot 8.314/K$$

$E_a$  = 反應活化能 (kJ/mol)

$\beta$  = 昇溫速率 (°C/min)

$R = 8.314$  (J/mol · K)

$T$  = 反應放熱峰溫度 (K)

圖 5-5 是反應放熱峰值對不同昇溫速率以 ASTM E698 進行動力學分析，由圖可得到 BPA、BPZ、TPA 系統的 K 值。而根據 BPA、BPZ、TPA 系統的 K 值，透過下列公式計算可得反應速率常數 k 值，進而得到單體消耗速率。

$$\Lambda = \beta \cdot E_a \cdot \text{Exp}(E_a/RT)/RT^2$$

$$k = \Lambda \cdot \text{EXP}(-E_a/RT_R)$$

$$-d[M]/dt = kt$$

$$[M]/[M]_0 = e^{-kt}$$

$\Lambda$  = 碰撞因子 (1/min)

$T_R$  = 反應溫度 (K)

$k$  = 反應速率常數 (1/min)

t=反應時間 (min)

以上述 ASTM E698 動力學方法進行動力學分析，結果列於表 5-1，由反應速率來看，不論反應溫度在 190°C 或 200°C 下，反應速率依序是 BPA>BPZ>TPA。由圖 5-6、圖 5-7 可知 BPA、BPZ 與 TPA 系統在不同反應溫度下的單體消耗速率。圖 5-6 是 BPA、TPA 在 190°C 的單體消耗速率。圖 5-7 是 BPZ、TPA 在 200°C 的單體消耗速率。由圖可知單體消耗速率均十分快速，理論上皆會在 1 小時內反應完全。然而，因為本研究採用固態聚合，單體消耗速率到達約 50% (所謂的膠化點) 以後，則會偏移理論曲線。因為在高聚合濃度時，成長鏈端移動非常困難 (須從糾纏的聚合體鏈團中拖拉其鏈)。但單體於反應系統中的移動並非如此困難。故此時以從反應控制 (Reaction Control) 變成擴散控制 (Diffusion Control)。因此，實際上單體完全消耗所需時間會超過理論反應時間，但這條理論曲線仍能作為我們在合成低分子量苯氧基聚合物的一個重要指標，且反應速率常數可做為合成反應時溫度選擇的參考。苯氧基聚合物隨著反應時間的增加 (至三小時)，分子量在單體消耗完後，仍會藉由鏈段與鏈段間的結合而慢慢變大，但在固態聚合下其分子量分佈也會越來越廣。

我們希望能藉由動力學分析來合成出不同系統，但具有相同分子量之直鏈狀苯氧基聚合物，以探討其差異性。由反應速率常數來看，BPA 系統在 190°C 下，與 BPZ 系統在 200°C 下有著相近的反應速率常數 (BPA— $0.30\text{min}^{-1}$ ；BPZ—

$0.27\text{min}^{-1}$ )，但 BPZ 系統仍略小於 BPA 系統，因此，我們藉由反應時間的增加，希望能使這兩個系統有著相近的分子量。以商品名—PKHH 為標準，其分子量約為  $47000\text{g/mol}$  左右。而根據 GPC 分析合成 BPA 系直鏈狀苯氧基聚合物，可知在反應時間 1 小時，會有相近的分子量。所以 BPA 系統之反應時間為  $190^\circ\text{C}$  下 1 小時，BPZ 系統則設定為  $200^\circ\text{C}$  下 1.5 小時，以得到兩個相近分子量之苯氧基聚合物系統。在分支系統方面，TPA 的單體消耗速率，在  $200^\circ\text{C}$  下只稍微大於  $190^\circ\text{C}$  下的反應速率常數 ( $200^\circ\text{C} - 0.15\text{min}^{-1}$ ;  $190^\circ\text{C} - 0.11\text{min}^{-1}$ )，這造成了 BPZ 系統的分子量，除了因為本身單體較大分子量外，還會因為其更複雜的交聯性，而使其分子量較 BPA 系統要來的大。

## 5-2 凝膠滲透層析分析

高分子的分子量大小與分佈情形對其結構與性質關係之闡明扮演極為重要的角色。表 5-2 為 BPA 系直鏈狀苯氧基聚合物在各個不同的反應時間下，所得到之 GPC 數據。表 5-3、表 5-4 分別為不同分支密度 BPA/TPA 與 BPZ/TPA 系統之 GPC 數據。由表可知越高分支密度的系統有越高的分子量，分子量分佈也隨之略微增加。其原因為本實驗所設計的分支結構具有與主鏈相同的官能基，因此聚合反應進行時主鏈與分支結構可同時成長。因此擁有越多分支點的系統能獲

得越高的分子量。另一方面，BPZ 系統比 BPA 系統有較高的分子量，這是因為本身 BPZ 單體的分子量比 BPA 大所致。

### 5-3 核磁共振光譜分析

由 NMR 光譜分析可確認高分子的化學結構，提供定性上有力的證據。由 BPA 系直鏈狀苯氧基聚合物與目前商品化產品—PKHH 的 NMR 圖譜相比較，會發現到兩個圖形幾乎一模一樣，以此可證明的確已成功的合成出我們所想要的化學結構式，而 BPZ 系直鏈狀苯氧基聚合物的 NMR 圖譜，也證明我們所想要得到的化學結構式已被成功合成出來。在分支狀的苯氧基聚合物方面，由於分支劑添加量相較於其他成分要來的更少，再加上由於分支劑屬於  $AB_2$  形式，因此，分支結構十分複雜而不易預測，所以無法以此來進行定量分析，只能由 NMR 圖譜可看出其分支結構。各鍵結所代表的位置均標於 NMR 圖譜上。圖 5-8 為 PKHH 之 NMR 圖譜。圖 5-9 至圖 5-13 為 BPA 系統苯氧基聚合物 NMR 圖譜。圖 5-14 至圖 5-18 為 BPZ 系統苯氧基聚合物 NMR 圖譜。以高分子而言，由 NMR 圖譜可看出各組成的純度相當高。

### 5-4 玻璃轉移溫度比較

高分子之玻璃轉移溫度高低與分子結構、分子量等因素

有關。高分子玻璃轉移溫度的高低，直接影響到其性質與用途。過去的研究中指出，直鏈狀高分子其玻璃轉移溫度會較分支狀高分子為高，此乃因直鏈狀高分子其分子鏈間距會較分支狀高分子更為緊密，分支狀高分子由於分支點會使分子鏈間距撐開，使分子會較易移動，因此玻璃轉移溫度會較低。圖 5-19 為各系統之玻璃轉移溫度之比較圖，表 5-5 為本實驗各系統之玻璃轉移溫度。表中數據顯示不論是直鏈或分支狀聚合物，都有相近的玻璃轉移溫度。BPA 系統由 85.55°C 至 94.55°C，BPZ 系統由 95.18°C 至 101.56°C。這顯示了因熱而產生震盪之分子鏈其尺度（約 50 個 C-C 單鍵）小於本實驗分支點之間距（對 25:1 系統而言分支點間距約 500 個 C-C 單鍵），因此對玻璃轉移溫度並不會有明顯的變化。另外，BPZ 系統擁有比 BPA 系統更高的玻璃轉移溫度，這是因為 BPZ 單體上六元環結構較 BPA 單體有著更大的立體障礙所致。

## 5-5 熔融指數分析

熔融指數儀依照 ASTM D1283 規範製造，主要用於量測在固定溫度、固定荷重及固定時間下，熔融高分子由已知直徑及長度細孔模（orifice die）中流出之質量速率，此稱為熔融指數（melt index, MI）或熔融流動指數（melt flow index, MFI）。一般而言熔融指數與高分子材料之分子量大都成反比的關係。熔融流動指數愈大則其熔融黏度就

愈小，反之若值愈小則其熔融黏度就愈大。如不同分子量之 BPA 系統直鏈狀苯氧基聚合物的流動行為，其結果見表 5-6。其結果即如上述熔融指數與分子量成反比的關係。

由於熔融指數可表示高分子熔融之流動性，因此熔融指數亦可作為熱可塑性高分子之成型加工性或流動特性的指標。雖然，熔融指數可說明高分子在加工過程中流動程度的難易，但卻無法完整詮釋其流動行為，此乃因為高分子之流動行為，除與分子量大小有關外，亦與分子結構、製程及加工條件等因素有關。一般說來側鏈的導入有助於改善加工性<sup>43-46</sup>，藉由不同程度的分支，會呈現出截然不同的流動行為。換言之，具有相同熔融指數值的高分子，其流動行為未必是相同的。

熔融指數可視為高分子在低剪切速率下的流動行為，表 5-7 是 BPA 系統苯氧基聚合物在 250°C 下的熔融流動指數。由於分支點的導入，我們可以得到截然不同的流動行為，由表可知當導入少量的三官能基化合物 (TPA)，會造成輕微的分支，造成 100:1 的系統有著最大的熔融指數值，然而三官能基化合物的漸漸增多，則使得分子鏈段被纏繞越來越緊密，大大的降低了流動性，以直鏈狀苯氧基聚合物與 100:1 相比較，在相近的分子量分佈下，雖然 100:1 有著較高的分子量，但確有較高的熔融指數值，這即是由於輕微分支結構的導入所造成的效果。而 BPZ 系統，由於主鏈上的六元環，造成較低的流動性，使得 BPZ 系統必須要在較高的溫度下才能觀察其流動行為，表 5-8 是 BPZ 系統苯氧基聚合物在 300°C 下的熔融流動指數。由表 5-8，我們也可看出與 BPA 系統有著相同的趨勢，而兩個不同系統的流動性，由

測試溫度即可一窺端倪。BPZ 系統苯氧基聚物流動性較 BPA 系統苯氧基聚合物低很多。

## 5-6 毛細管流變行為分析

高分子材料屬於非牛頓流體，因此，當剪切速率增加時，剪切黏度會降低。藉著毛細管流變儀可以瞭解不同系統，不同分支密度下苯氧基聚合物的熔融流變行為。本實驗以苯氧基聚合物在 250°C 以  $L/D=40$  毛細管流變儀測得其黏度關係，剪切應力對剪切速率的關係。圖 5-21 是 BPA 系統不同分支密度苯氧基聚合物，剪切黏度對剪切速率作圖，由圖 5-21 可看出在分支密度 100:1 下其剪切黏度會較直鏈狀苯氧基聚合物為低，隨著分支密度的增大，剪切黏度也隨之增大。微量的分支結構對高分子的流動行為影響並不太大，在 100:1 的情形下，由於其分支相當稀少而不至於增加分子間的糾纏，反而會因為立體障礙增加分子鏈的距離，也可說是產生較大的自由體積，而降低了剪切黏度。當分支度隨三官能基化合物 (TPA) 添加而變大時，致使分支結構越來越複雜，分支結構太密以致參與糾纏，而形成物理性的交聯，使得分子間相對運動所發生的流動變的較不容易，造成剪切黏度的提高。由圖 5-22 可看出 BPZ 系統中也有相同的趨勢。此外，由此二圖可知，在兩個系統中低剪切速率下，因分支所造成的流動性差異較高剪切速率下來的更明顯。Graessley 與 Bueche<sup>47</sup> 提出，當剪切速率增加時，分子糾纏會減少，且分子糾纏會在一動態穩定狀態的剪切場 (Shear Field) 裡形成與消失。高分子材料在拉伸情況下<sup>48</sup>，其內部變化主



要有下列三種情形。(1) 鍵角的變化，屬瞬時彈性變形。(2) 捲曲分子鏈伸直成為鋸齒狀分子，屬遲滯彈性變形。(3) 分子與分子間的滑行，屬塑性變形。切變率非常低時，在產生足夠的應力使分子順向之前，糾纏現象有時間藉由滑動 (slip) 而解脫 (engaged); 而切變率較高時，在糾纏消失前，糾纏間的鏈節會先產生順向性 (oriented)。在高剪切速率下，受到遲滯彈性變形的影響，高分子結構來不及解脫，就又被擠壓回去，分支結構所造成的差異就變得不如在低剪切速率下那樣明顯了。BPZ 系統受到本身單體結構的影響，因為主鏈上的六元環，大大降低了流動性。相似的情況，分支的效應隨剪切速率的提高而降低。由圖 5-23 可比較出 BPA、BPZ 直鏈狀苯氧基聚合物與 PKHH，在相同溫度下剪切黏度的差異性。同樣屬於 BPA 系統，PKHH 卻有稍微高的剪切黏度，這是因為其分子量分佈較窄之故，且我們自行合成之直鏈狀苯氧基聚合物，相較於 PKHH 可能會多出一點輕微的分支。剪切應力與剪切黏度的關係，呈現相反的結果，在相同剪切速率下，低剪切黏度對應到高剪切應力。在不同系統及不同分支度下，剪切速率對剪切應力所得到的圖，如圖 5-24、圖 5-25、圖 5-26 可作為苯氧基聚合物在高分子加工上的參考。

## 5-7 薄膜透氣性分析

高分子用途廣泛，常常製成各種薄膜，以供各種用途使用如：人

工皮膚、人工血管、人工腎臟、濾水器之薄膜、包裝袋或分離技術用薄膜（如分離廢水、廢氣<sup>49-50</sup>）。一般而言，聚合物分子量愈高，越容易成膜，其所形成之膜強度亦較佳。因此聚合物之成膜，需以溶解度佳之溶劑溶解，使分子鍵能完全展開，以增加彼此間纏繞程度。而熱塑型聚合物常見的成膜法有一押出、吹袋法、熱壓、旋轉塗佈及刮刀法。

若薄膜的製程方式不同也會影響到高分子薄膜的透氣性，一般說來押出、熱壓成型出的高分子薄膜，在無沒有使用溶劑下，高分子薄膜相對的較為緻密，故其透氣性會較溶劑塗鑄（Solution Casting）所得薄膜要低。測試環境的相對濕度也會影響其透氣性，通常的情況下，相對濕度的提高會造成高分子薄膜的透氣性降低。在本實驗中則是統一在相對濕度 50% 下進行。某些特殊的高分子材料其透氣性質，甚至會隨著測試壓力的改變及測試氣體的不同而有所變化，如聚碳酸酯（PC）<sup>40</sup>、聚矽（PSF）<sup>41-42</sup> 對二氧化碳及甲烷的透氣性即是隨壓力增加而減低（屬於 Pressure Dependent），但對氧氣、氮氣及氫氣則不隨測試壓力變化而變化（屬於 Pressure Independent）。在本實驗中則統一在 105.6 cm Hg 的壓力下測試。

由表 5-9 可知，在氧氣透過率方面，BPA 系列均較 BPZ 系統要來的高，這是因為 BPZ 單體上的六元環屬於龐大側鏈基團，但特別的是由於此一特殊結構，不但沒有撐開分子間距離，對自由體積的影響反而是下降，同樣的情形也發生在 PC 這種材料上，BPZ 做成的 PC 透氣性會較 BPA 做成的 PC 為低。由於 BPZ 的特殊結構使高分子的自由體積減小，造成分子結合較為緊密，所以 BPZ 系列氧氣透氣率會較 BPA

低。在不同分支度的比較，見圖 5-27、圖 5-28，不論在 BPA 或 BPZ 系統均有著相同的趨勢，輕微的分支造成分子間距離被側鏈所撐開，而增加了自由體積，分子間會有較多孔隙可供氧氣透過，所以氧氣透過率會激增，但隨著分支度的提高，分子鏈糾結情形也會愈來愈複雜，這種物理性的交聯，反而造成分子間排列愈來愈緊密，所以氧氣透氣性質隨分支漸漸變小，但仍會比直鏈狀系統為高。相同的情形也出現在 BPZ 系統，直鏈狀苯氧基聚合物會有最佳的氧氣遮蔽性，輕微的分支有最大的氧氣透過率，氧氣透氣性質隨分支度漸漸變小。在氮氣透過率方面，BPZ 也較 BPA 系統有著較低的透氣性，見圖 5-29、圖 5-30，隨著分支度的提高約略看出與氧氣透過率方面，有著相同的趨勢，但並不十分明顯。就 BPA 與 BPZ 系統而言，BPZ 系統不僅有著較低的氧氣透過率，氮氣透過率方面也較 BPA 系統低，分支度的變化可約略得到有如氧氣透氣性的趨勢，但並不如氧氣透氣性來的明顯。這是因為苯氧基聚合物的高氧氣遮蔽率，乃是來自於分子間緊密的堆疊而主鏈上極性基團（羥基（-OH））產生的氫鍵造成強烈的內聚力使得分子的排列較為緊密結合。而氧氣較氮氣有著較高的極性，因此在分支度的變化，氧氣透過率會較氮氣透過率更為敏感，所以有著更大的差異性和較明顯的趨勢。直鏈狀苯氧基聚合物的比較見圖 5-31、圖 5-32，PKHH 的氣體透過率與 BPA 系直鏈狀苯氧基聚合物相近，而 BPZ 系直鏈狀苯氧基聚合物的氣體透過率均較前兩著為低。

## 5-8 薄膜熱膨脹性分析

熱膨脹係數 (Coefficient of Linear Expansion) 為單位長度 (如 1in、1cm) 因溫度升高一度攝氏而膨脹的伸長量 (1in、1cm)。亦即所產生的熱力應變。由 TMA 來測試薄膜在固定施力下，由 30°C 到 80°C 的熱變形量。若測試溫度繼續升高，薄膜會因為接近玻璃轉移溫度而有著劇烈的變形量 (變形量會超過 100%)，直到拉斷為止。在某些特殊的結晶性材料 (如 sPS)，其 TMA 圖形會呈現先收縮再熱膨脹的情況，這是因為在此溫度及受拉力的情況下，造成結晶現象，所以會先有尺寸收縮的情形。而苯氧基聚合物屬於無定型 (Amorphous) 高分子，所以隨著溫度變化，其熱變形量會呈現線性關係。由 TMA 圖形中 (見圖 5-33、圖 5-34、圖 5-35) 可看出各個組成中，即使在受溫度及拉力 (使分子結構順向性) 的影響下，均不會使其產生結晶構型，也不會有任何尺寸收縮的現象產生。由表 5-11 可知，BPZ 系統苯氧基聚合物的熱膨脹性較 BPA 系統苯氧基聚合物為低。原因就如同前述討論的薄膜透氣性質一樣，BPZ 系統苯氧基聚合物其分子間結合較為緊密，連帶使得薄膜在受一固定拉力的情況下，其熱變形量較低。在不同分支度的比較方面，由圖 5-37—BPA 系統苯氧基聚合物及圖 5-38—BPZ 系統苯氧基聚合物的比較來看。就整體而言，無論是 BPA 系統或是 BPZ 系統，分支結構並沒有對熱膨脹性有非常大的影響，但我們仍能觀察到在 BPA 系統中，流動行為與熱膨脹性的關係，在 100:1 的組成中，其熱膨脹性有較明顯的提升，且分支度而漸漸變小，在純粹直鏈狀結構中，有著最低的熱膨脹性，而且與 PKHH 相近，見圖 5-39。在 BPZ 系統中，幾乎沒有太大的差異性，但在純粹直鏈狀結構中，相較於分支結構，也有著最低的熱膨脹性。

## 5-9 薄膜機械性質分析

高分子材料之機械性質對其製程加工及應用上均極重要。首先由 BPA 系統來看，由圖 5-39 可看出不同分支度對伸長量的變化，在 100:1 的組成有最大的伸長量，直鏈狀的伸長量最低。除了 100:1 的組成變化較為明顯外，其餘則差異性不大。在拉伸斷裂應力方面，其結果與伸長量類似，但 25:1 最小、100:1 最大，見圖 5-40。在拉伸模數方面，如圖 5-41 所示，輕微的糾纏會使得拉伸模數降低，而隨著高分子交纏程度的增加，越不容易拉伸，拉伸模數也越大。在 BPZ 系統中也有相同的趨勢，但是因為在同樣分支度的比較下，BPZ 系統的糾纏度略大於 BPA 系統，所以關於微量分支的影響方面，BPZ 系統的效果沒有 BPA 系統來的明顯，比如伸長量方面，BPA 系統可由 4.28% 上升至 7.49%，而 BPZ 系統只由 4.14% 上升至 5.395%。此外，在兩個系統中 75:1 的組成，由實驗數據來看，伸長量方面，會有較直鏈狀苯氧基聚合物柔軟的特性，但其實並沒有太大的變化，且拉伸模數與拉伸斷裂應力仍較直鏈狀苯氧基聚合物為高。

## 六、結論

1. 由 ASTM E698 動力學分析，可獲得適合的反應條件參數，提供合成之參考。惟反應後期因擴散控制因素影響反應進行，而無法與動力學參數相符合。
2. 越高分支密度的系統有越高的分子量，但分子量分佈也會越來越大。BPZ 系統比 BPA 系統有較高的分子量，這是因為 BPZ 單體的分子量比 BPA 大，且 TPA 消耗較多所造成之複雜交聯所致。
3. 不論是直鏈或分支狀苯氧基聚合物，其玻璃轉移溫度並無明顯變化。其原因為本研究之分支密度不夠大（約 500 個 C-C 單鏈）而無法影響玻璃轉移溫度。
4. 由於分支點的導入，我們得到截然不同的流動行為，由熔融指數及毛細管流變儀顯示，分支狀結構改善了加工性。在高剪切速率下，分支效應會較低剪切速率下為低。
5. 以 BPZ 單體合成出苯氧基聚合物，因為單體上特殊之六元環結構，造成自由體積的減少，導致較低的氣體透過率。輕微分支結構會提高苯氧基聚合物之透氣性，而隨分支程度的增加，透氣性也會慢慢下降。
6. BPZ 系統苯氧基聚合物的熱膨脹性會較 BPA 系統苯氧基聚合物為低。分支結構對熱膨脹性的影響，與苯氧基聚物流動性質有著類似的趨勢。
7. 根據薄膜機械性質分析，BPA 系統苯氧基聚合物與 BPZ 系統

苯氧基聚合物其延展性皆不高，而 BPZ 系統苯氧基聚合物有較高之拉伸模數。

8. 藉由本研究之方法，可合成出各種不同分子量，分支程度的苯氧基聚合物。並藉由分支點的導入，改善其加工性，並藉由一系列的研究，從中建立一模型用以探討分支度對苯氧基聚合物性質的影響。

苯氧基聚合物之合成與物性研究

期末報告

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫類別：

計畫編號：NSC88-CPC-E-009-016

執行日期：八十八年一月一日至八十八年十二月三十一日

計畫主持人：張豐志教授

共同主持人：

執行單位：國立交通大學應用化學研究所



## 七、参考文献

1. K. C. Teng and F. C. Chang, *Polymer*, Vol. 34, No. 20, pp. 4291-4299 (1993).
2. Q. Guo, *Polymer*, Vol. 36, No. 25, pp. 4753-4760 (1995).
3. J. C. Kim, T. Yamada, C. Ruslim, K. Iwata, T. Watanabe and S. Miyata, *Macromolecules*, Vol. 29, No. 12, pp. 7177-7185 (1996).
4. O. Sugihara, H. Nakayama, N. Okamoto, T. Sakakibara and Y. Taketani, *Japan Journal Applied Physics: Part 2*, Vol. 33, No. 3A, pp. 321-323 (1994).
5. Y. Fujiwara, K. Naito and T. Odajima, United States Patent No. 3873637, 1975.
6. L. Biorcio and C. Mensi, United States Patent No. 4526912, 1985.
7. L. Biorcio and C. Mensi, United States Patent No. 4578312, 1986.
8. O. Hayashi, K. Okahashi and H. One, United States Patent No. 4212960, 1980.
9. P. S. Sheih and J. L. Massingill, *Journal of Coatings Technology*, Vol. 62, No. 781, pp. 25-30 (1990).
10. J. L. Massingill, P. S. Sheih, R. C. Whiteside, D. E. Benton and D. K. Morisse-Arnold, *Journal of Coatings Technology*, Vol. 62, No. 781, pp. 25-30 (1990).
11. R. A. Dubois, H. Ohnishi and A. J. Malzman, United States Patent No. 5654382, 1997.

12. Y. Kamekura, T. Ihara and K. Morita, *Metal Finishing*, Vol. 96, No. 11, pp. 119 (1998).
13. R. C. White, P. S. Sheih and J. L. Massingill, *Journal of Coatings Technology*, Vol. 62, No. 788, pp. 61-67 (1990).
14. K. D. Weiss, *Progress in Polymer Science*, Vol. 22, No. 2, pp. 203-245 (1997).
15. Y. Kamekura, T. Ihara and K. Morita, United States Patent No. 5767175, 1998.
16. D. J. Brennan, H. C. Silvis, J. E. White and C. N. Brown, *Macromolecules*, Vol. 28, No. 19, pp. 6694-6696 (1995).
17. N. H. Reinking, A. E. Barnabeo and W. F. Hale, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 7, No. 6, pp. 2153-2160 (1963).
18. N. H. Reinking, A. E. Barnabeo and W. F. Hale, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 7, No. 6, pp. 2145-2152 (1963).
19. N. H. Reinking, A. E. Barnabeo and W. F. Hale, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 7, No. 6, pp. 2135-2144 (1963).
20. E. G. Olsen and J. Jackson Jr. , United States Patent No. 4267301, 1981.
21. E. G. Olsen and J. Jackson Jr. , United States Patent No. 4383101, 1983.
22. H. C. Silvis, J. R. Berman and L. Jackson, United States Patent No. 4647648, 1987.
23. H. C. Silvis and T. A. Morgan, United States Patent No. 4672102, 1987.
24. M. Ochi, H. Kageyama and M. Shimbo, *Polymer*, Vol. 29, No. 2, pp. 320-324 (1988).

25. K. Watanabe and Y. Fukuyama, United States Patent No. 4657954, 1987.
26. H. V. Hoorn, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 12, No. 4, pp. 871-888 (1968).
27. F. B. Alvey, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 13, No. 7, pp. 1473-1486 (1969).
28. P. N. Son and C. D. Weber, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 17, No. 7, pp. 2415-2426 (1973).
29. H. Batzer and S. A. Zahir, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 19, No. 2, pp. 585-600 (1975).
30. H. Batzer and S. A. Zahir, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 19, No. 2, pp. 601-607 (1975).
31. H. Batzer and S. A. Zahir, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 19, No. 2, pp. 609-617 (1975).
32. H. C. Silvis, J. E. White and S. P. Crain, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 44, No. 10, pp. 1751-1757 (1992).
33. J. A. Schomaker, J. E. White and A. P. Haag, United States Patent No. 5401814, 1995.
34. H. C. Silvis and J. E. White, Polymer News, Vol. 23, No. 1, pp. 6-10 (1998).
35. J. E. White, H. C. Silvis, M. N. Mang, D. J. Brennan, J. A. Schomaker, A. P. Haag, S. L. Kram and C. N. Brown, Polymer Preprints, Vol. 34, No. 1, pp. 904-905 (1993).
36. J. E. White, A. P. Haag, R. G. Pews, S. L. Kram, C. E. Pawloaki and C.

- N. Brown, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 34, No. 14, pp. 2967-2973 (1996).
37. D. J. Brennan, J. E. White, A. P. Haag, S. L. Kram, C. N. Brown and S. Pikulin, *Polymer Preprints*, Vol. 34, No. 1, pp. 906-909 (1993).
38. D. J. Brennan, J. E. White, A. P. Haag, S. L. Kram, M. N. Mang, S. Pikulin and C. N. Brown, *Macromolecules*, Vol. 29, No. 11, pp. 3707-3716 (1996).
39. D. J. Brennan, A. P. Haag, J. E. White and C. N. Brown, *Macromolecules*, Vol. 31, No. 8, pp. 2622-2630 (1998).
40. J. S. McHattie, W. J. Koros and D. R. Paul, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 29, No. 6, pp. 731-746 (1991).
41. J. S. McHattie, W. J. Koros and D. R. Paul, *Polymer*, Vol. 32, No. 14, pp. 2618-2625 (1991).
42. J. C. Lee, M. H. Litt and C. E. Rogers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 36, No. 1, pp. 75-83 (1991).
43. C. J. Carriere and H. C. Silvis, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 66, No. 6, pp. 1175-1181 (1997).
44. D. N. Bikiaris and G. P. Karayannidis, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 33, No. 10, pp. 1705-1714 (1995).
45. H. Inata and S. Matsumura, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 33, No. 10, pp. 3069-3079 (1987).
46. H. Inata and S. Matsumura, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 34, No. 10, pp. 2769-2776 (1987).

47. L. E. Nielsen, " Polymer Rheology" , Ch. 4, Elsevier, New York, 1982.
48. U. W. Gedde, " Polymer Physics" , Ch. 6, Chapman & Hall, London, 1995.
49. R. R. Light and R. W. Seymour, Polymer Engineering and Science, Vol. 22, No. 14, pp. 857-864 (1982).
50. M. Salame, Polymer Engineering and Science, Vol. 26, No. 22, pp. 1543-1546 (1986).

表 5-1 動力學參數

	BPA/332/1%ETPB	BPZ/332/1%ETPB	TPA/332/1%ETPB
K	-0.3589	-0.2604	-0.295
Ea(KJ/mol)	50.73185	69.92189	61.72088
$\beta$	10	10	10
$\Lambda$	158163	14425282	1015109
k(min <sup>-1</sup> )-190°C	0.300122	0.187483	0.110995
k(min <sup>-1</sup> )-200°C	0.396486	0.275191	0.155751

表 5-2 BPA 系統-直鏈狀聚醚醇之平均重量分子量、分子量分佈

BPA/332/1%ETPB	0.5 小時	0.75 小時	1 小時	2 小時	3 小時
Mw	19532	23575	48010	67731	96180
PDI	3.259	3.160	4.053	5.563	5.923

表 5-3 BPA 系統-聚醚醇之平均重量分子量與分子量分佈

BPA/TPA	直鏈狀	100 : 1	75 : 1	50 : 1	25 : 1
Mw	48010	52163	54205	60451	74180
PDI	4.053	4.325	4.573	4.921	5.383

表 5-4 BPZ 系統-聚醚醇之平均重量分子量與分子量分佈

BPZ/TPA	直鏈狀	100 : 1	75 : 1	50 : 1	25 : 1
Mw	49213	55071	60358	71212	96003
PDI	4.143	4.496	4.837	5.102	6.413

表 5-5 聚醚醇玻璃轉移溫度 (°C) \*

	直鏈狀	100 : 1	75 : 1	50 : 1	25 : 1
BPA/TPA	91.57	89.73	89.32	88.45	94.55
BPZ/TPA	98.28	97.36	98.50	99.26	100.89

\* : 以 DSC 升溫 10°C/分測量圖譜反曲點得。



表 5-6 BPA 系統-直鏈狀聚醚醇之 250°C 熔融指數 (公克/10 分鐘) \*

BPA/332/1%ETPB	0.5 小時	0.75 小時	1 小時	2 小時	3 小時
MI	41.33	22.13	17.1	2.48	-

\*: -表示黏度太高，無法得到準確數據。

表 5-7 BPA 系統-聚醚醇之 250°C 熔融指數 (公克/10 分鐘) \*

BPA/TPA	直鏈狀	100 : 1	75 : 1	50 : 1	25 : 1
MI	18.1	31.23	25.22	15.64	10.21

表 5-8 BPZ 系統-苯氧基聚合物之 300°C 熔融指數 (公克/10 分鐘) \*

BPZ/TPA	直鏈狀	100 : 1	75 : 1	50 : 1	25 : 1
MI	27.91	48.85	34.69	18.31	4.18

表 5-9 各系統氧氣透過率 (Px 10<sup>12</sup> (CC · cm/cm<sup>2</sup> · Sec · cm Hg) )

	Linear	100:1	75:1	50:1	25:1
BPA/TPA	11.5109	18.3959	16.7344	15.2565	13.2297
BPZ/TPA	1.9336	5.1702	4.4276	3.8135	3.0485

\*PKHH=9.6135 (Px 10<sup>12</sup> (CC · cm/cm<sup>2</sup> · Sec · cm Hg) )

表 5-10 各系統氮氣透過率 (Px 10<sup>13</sup> (CC · cm/cm<sup>2</sup> · Sec · cm Hg) )

	Linear	100:1	75:1	50:1	25:1
BPA/TPA	17.4845	21.3317	18.4570	17.9049	17.2104
BPZ/TPA	1.4171	2.4931	2.4388	2.2392	1.4588

\*PKHH=9.5271 (Px 10<sup>13</sup> (CC · cm/cm<sup>2</sup> · Sec · cm Hg) )

表 11 BPA 系統之機械性質

BPA System	Linear	100:1	75:1	50:1	25:1
Elongation (%)	4.28	7.49	4.56	5.195	4.475
Tensile Strength at Break (Kg/mm <sup>2</sup> )	5.56	4.82	5.75	6.36	7.43
Tensile Modulus (Kg/mm <sup>2</sup> )	132.5	108.2	137.6	142.3	170.3

表 12 BPZ 系統之機械性質

BPZ System	Linear	100:1	75:1	50:1	25:1
Elongation (%)	4.14	5.395	4.78	3.910	3.440
Tensile Strength at Break (Kg/mm <sup>2</sup> )	6.53	5.76	6.908	7.67	8.21
Tensile Modulus (Kg/mm <sup>2</sup> )	134.0	134.0	168.06	198.3	242.6

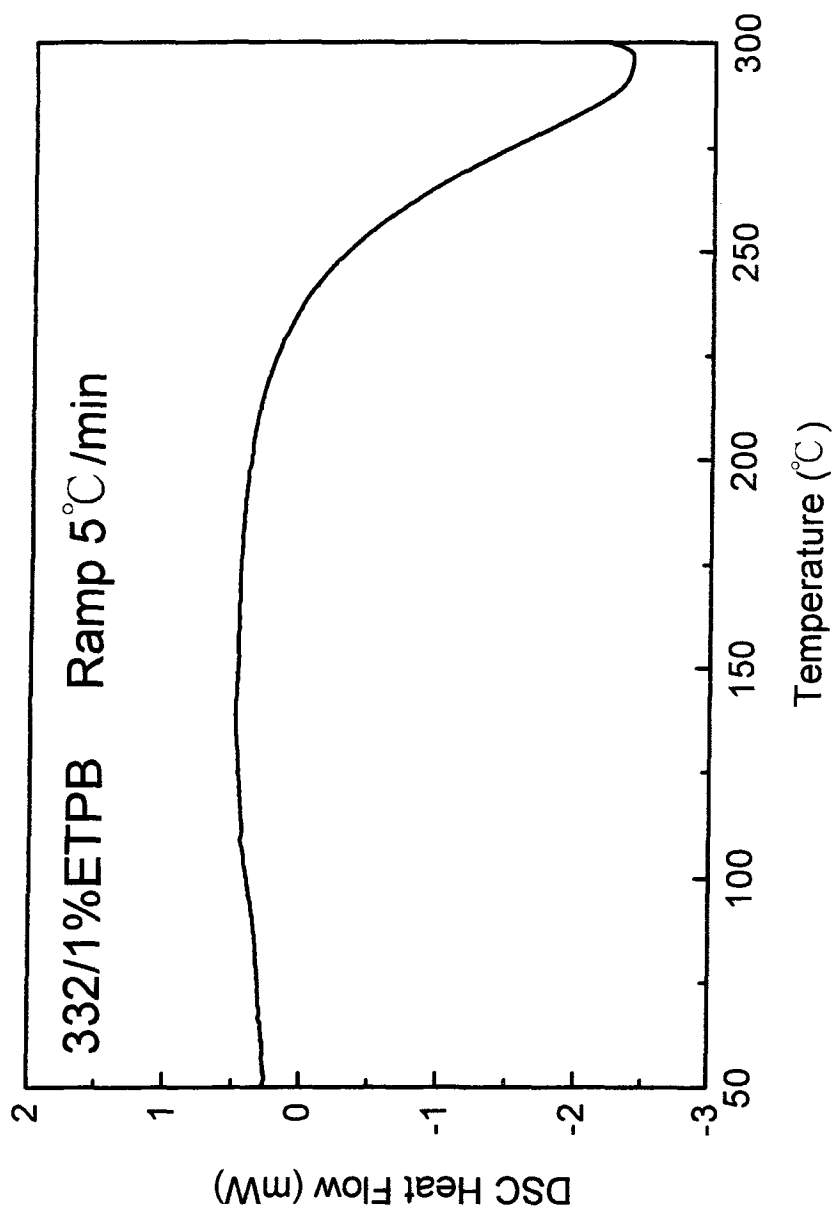


圖 5-1 1%ETPB/D.E.R.332 以 5°C/min 昇溫速率掃描的 DSC 圖譜

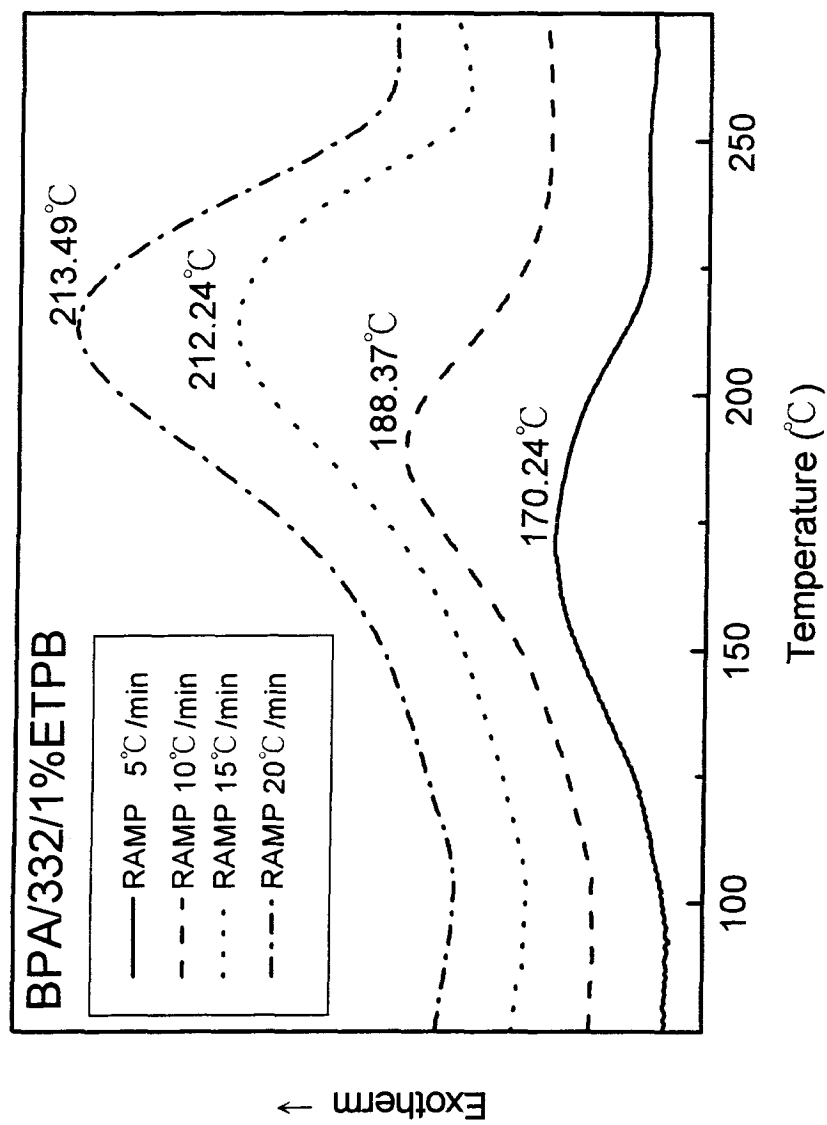


圖 5-2 BPA/D.E.R.332/1%ETPB 以 5°C、10°C、15°C、20°C/min 昇溫速率掃描的 DSC 圖譜

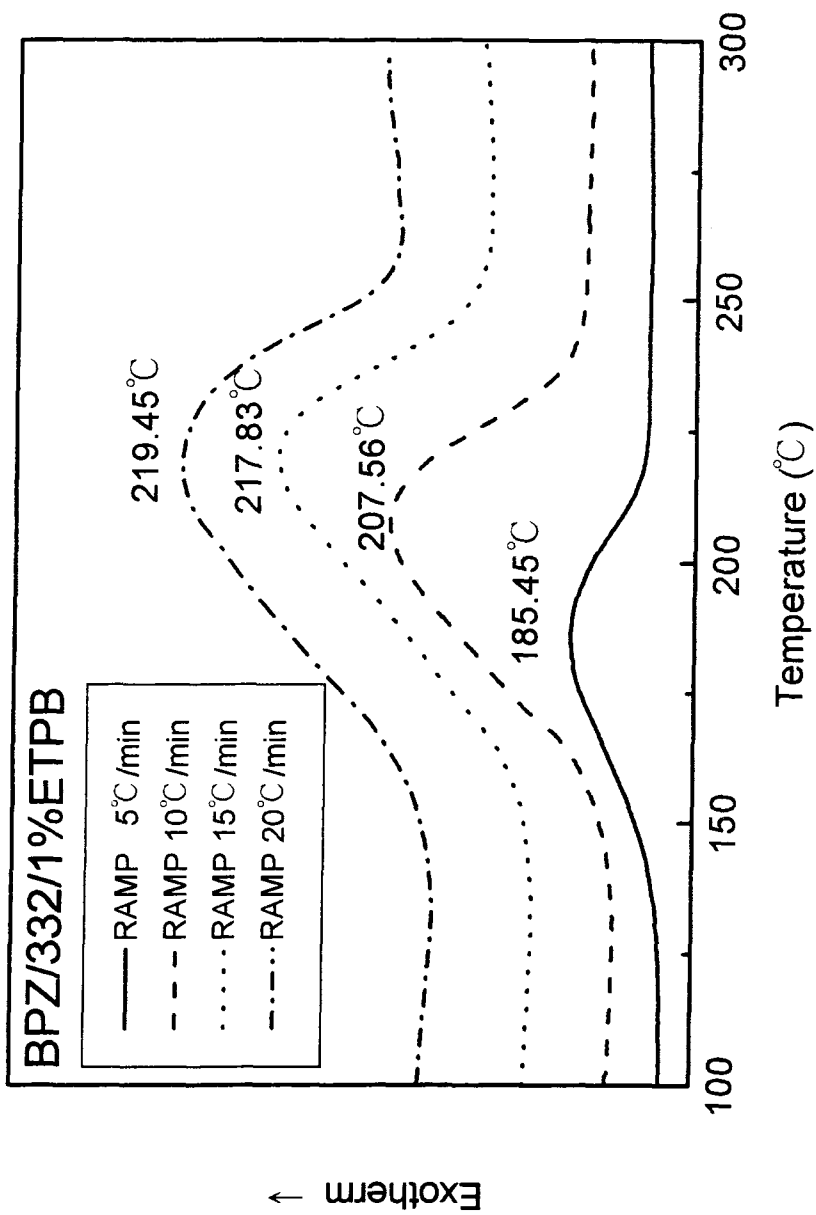


圖 5-3 BPZ/D.E.R.332/1%ETPB 以 5°C、10°C、15°C、20°C/min 昇溫速率掃描的 DSC 圖譜

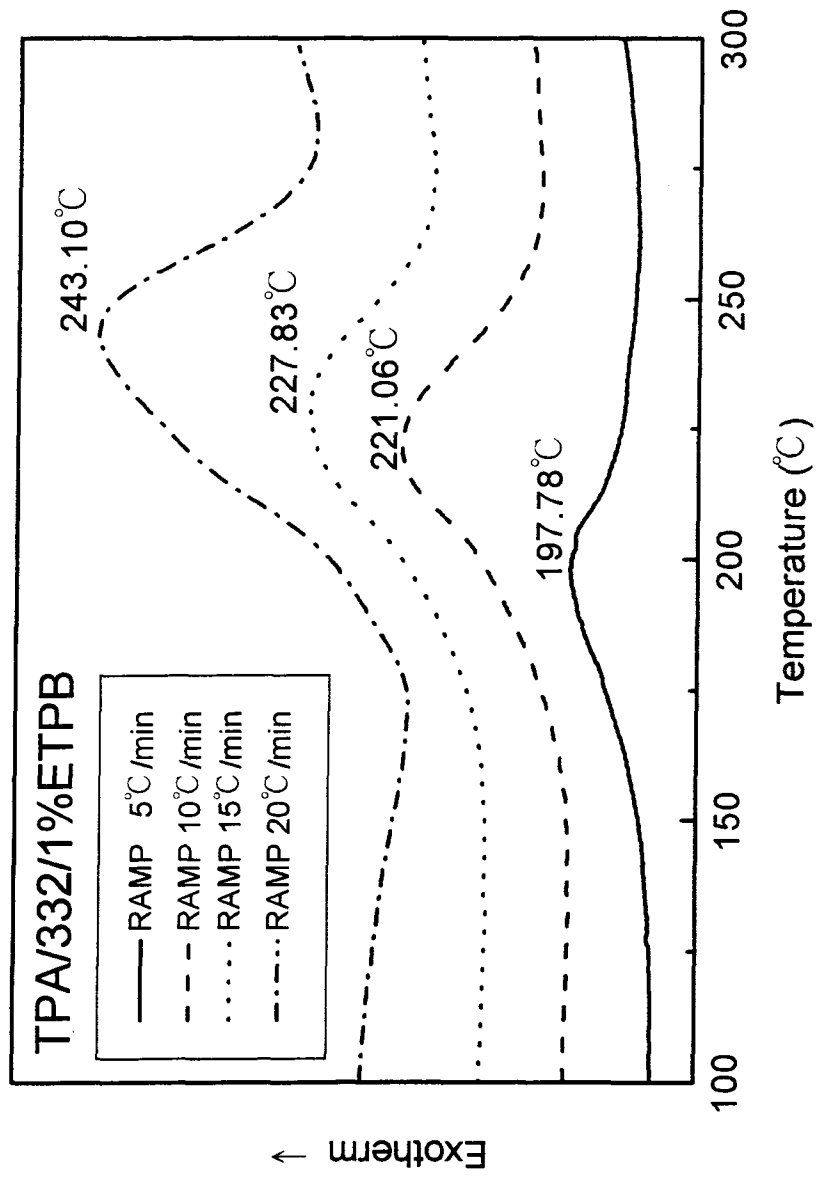


圖 5-4 TPA/D.E.R.332/1%ETPB 以 5°C、10°C、15°C、20°C/min 昇溫速率掃描的 DSC 圖譜

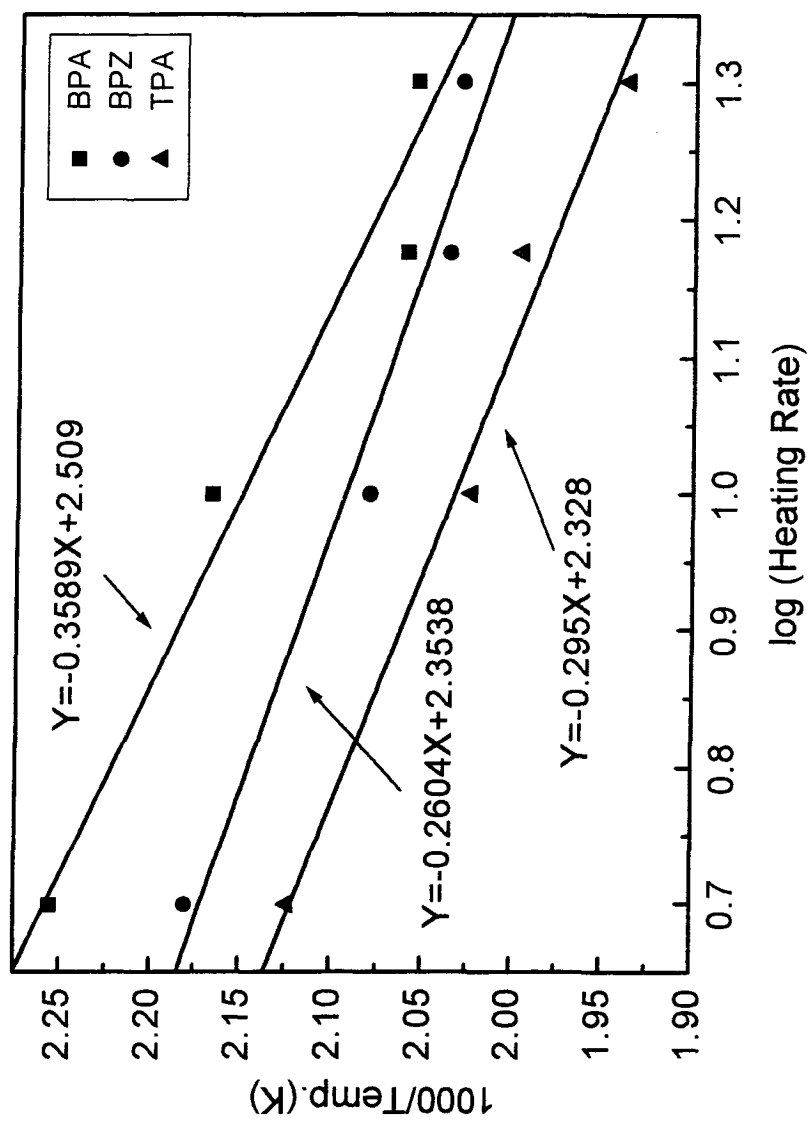


圖 5-5 昇溫速率對數值對反應熱峰溫度 (K) 倒數的 1000 倍之關係圖



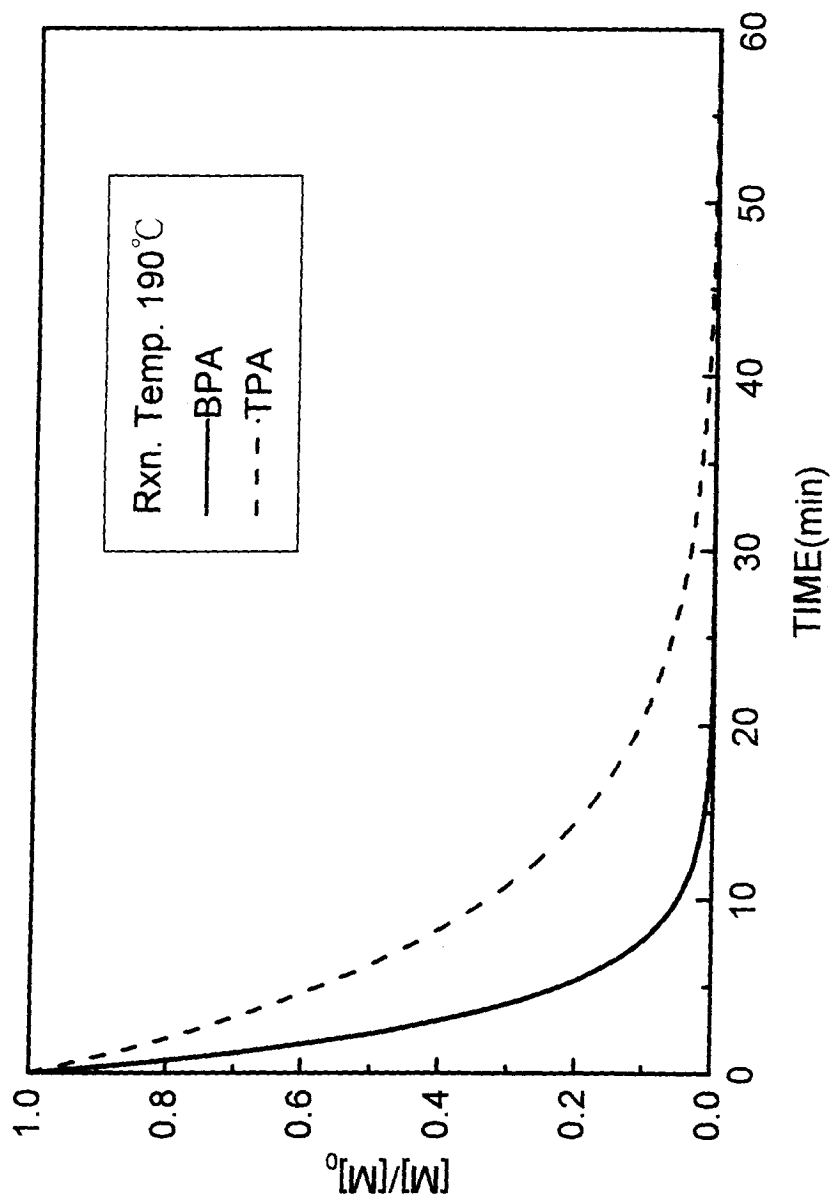


圖 5-6 BPA、TPA 在 190°C 的單體消耗速率

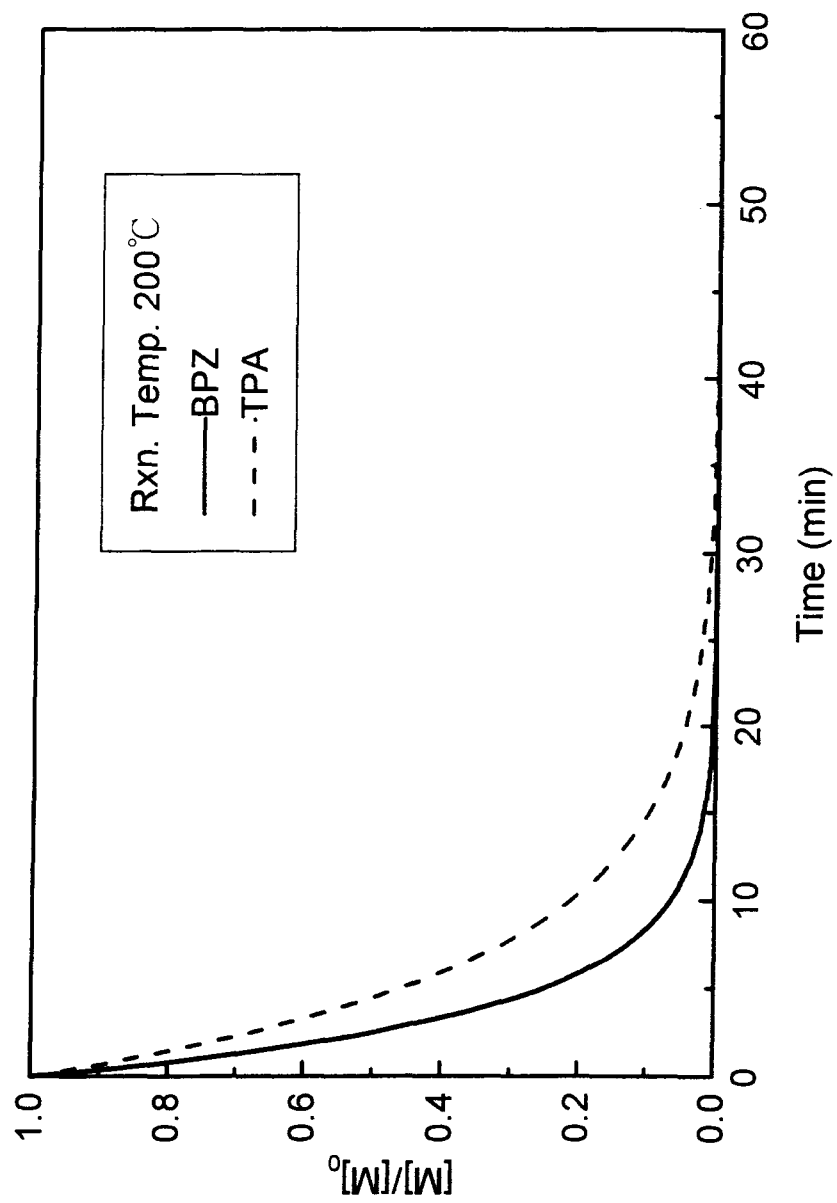


圖 5-7 BPZ、TPA 在 200°C 的單體消耗速率

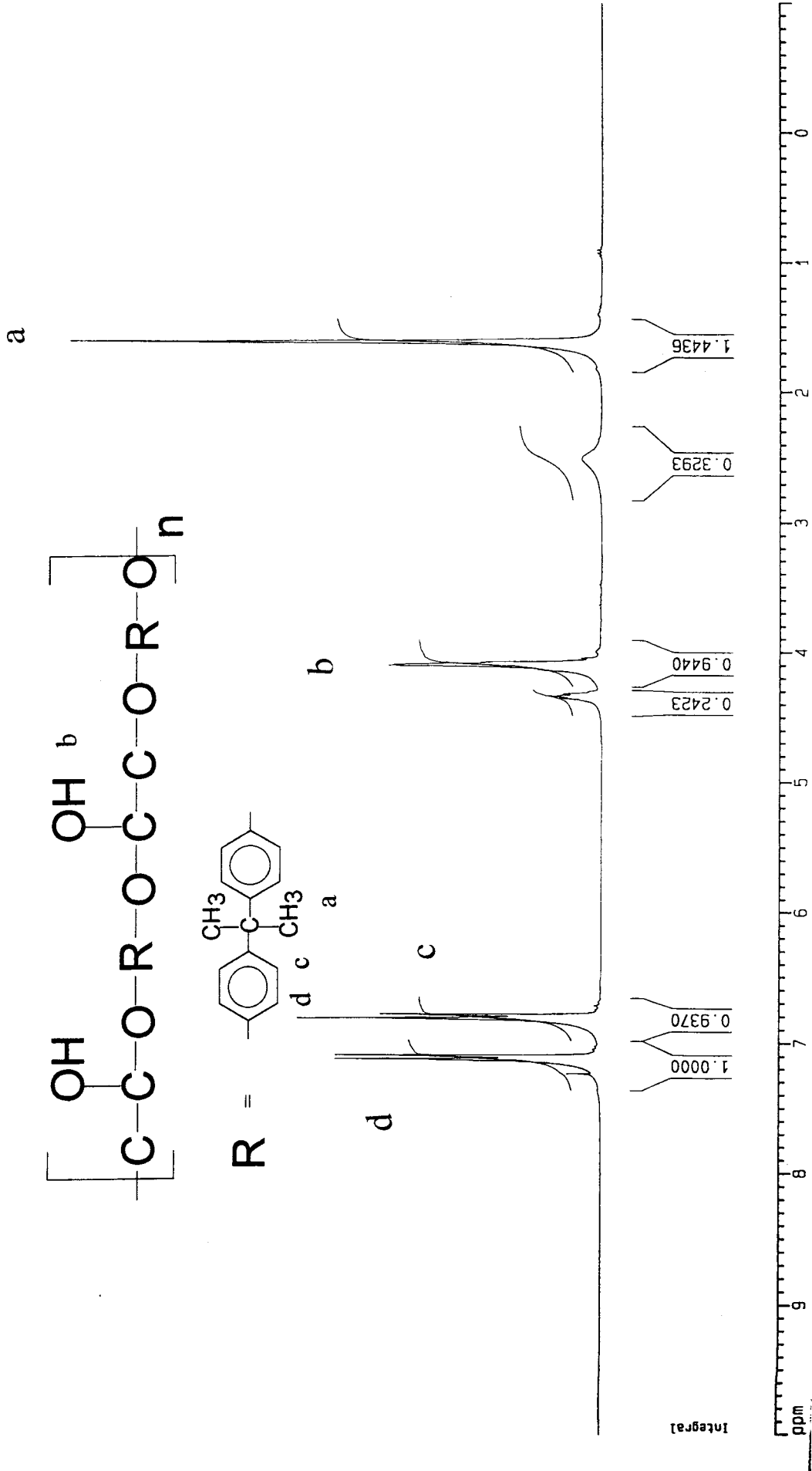


圖 5-8 PKHH 之 NMR 圖譜 62

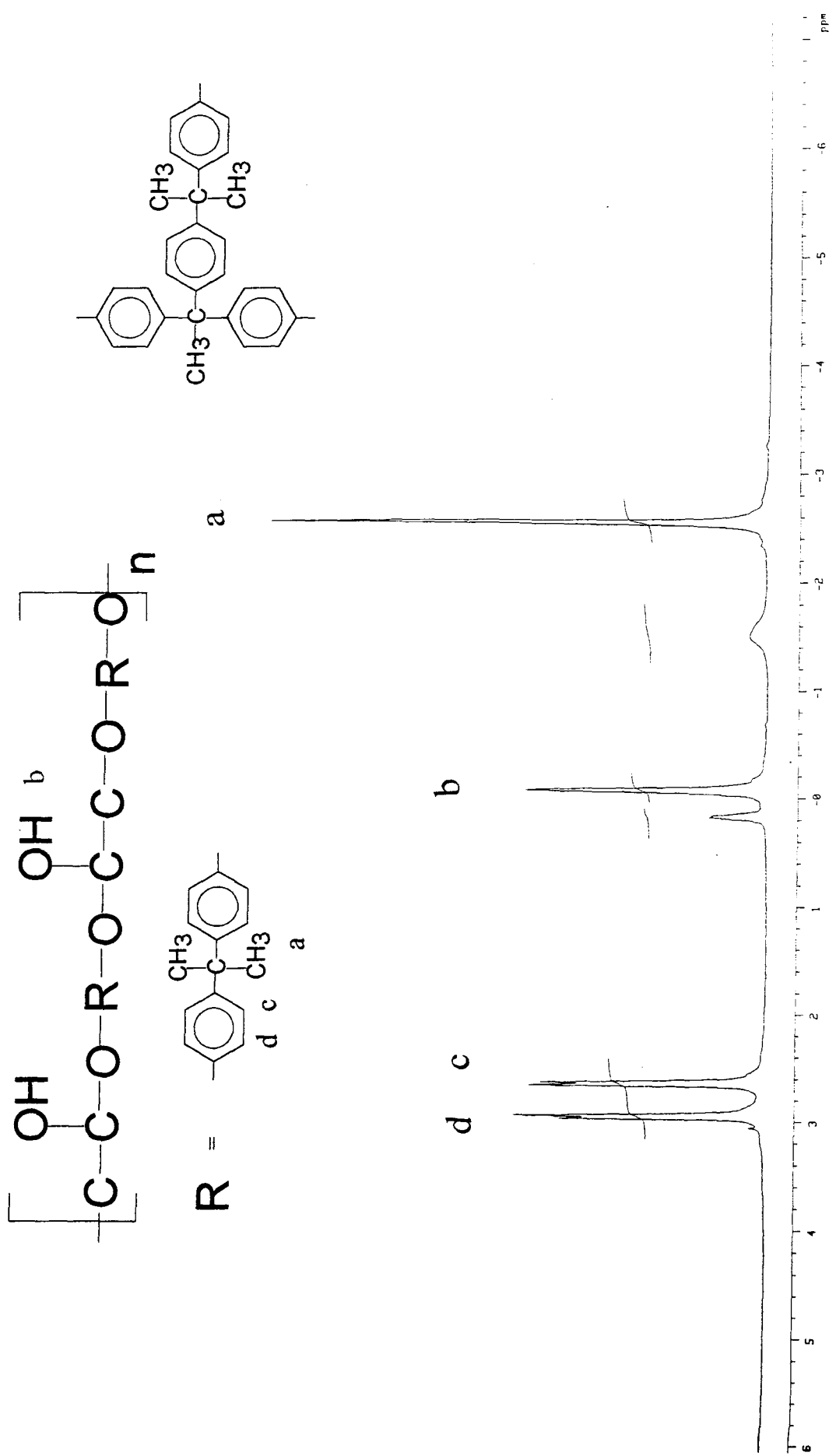


圖 5-9 BPA 直鏈狀聚醚醇之 NMR 圖譜

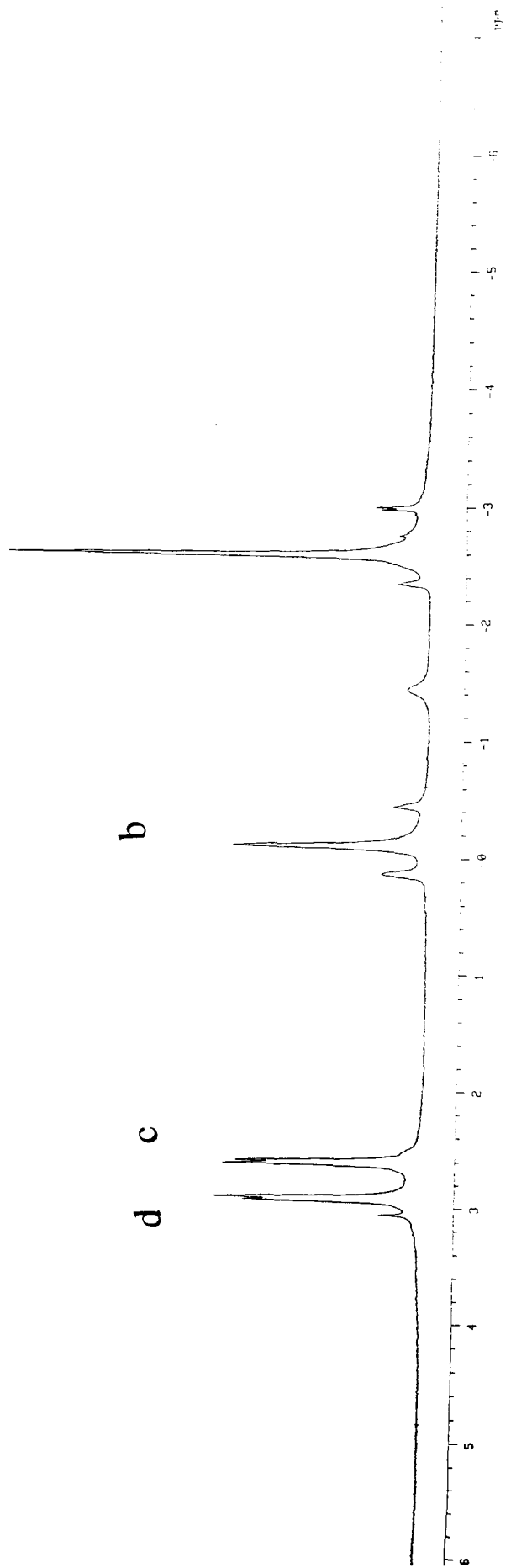
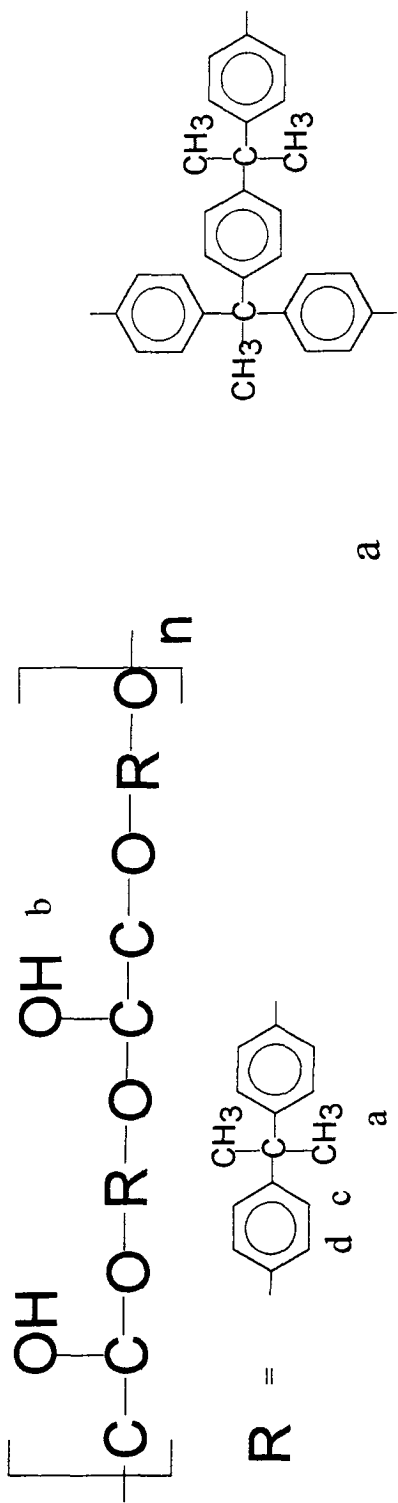


圖 5-10 BPA (100:1) 聚醚醇之 NMR 圖譜

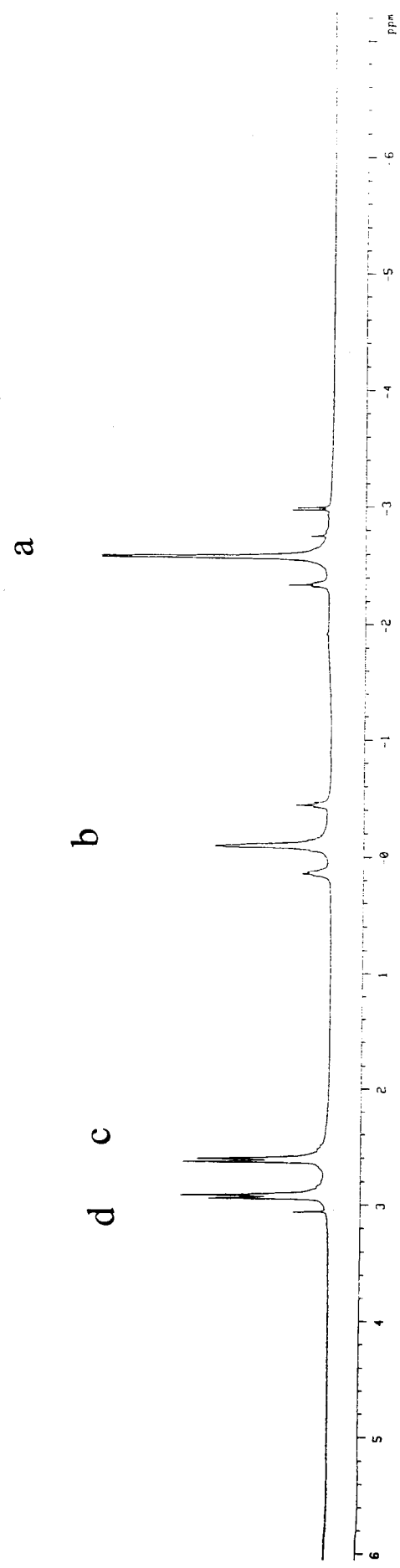
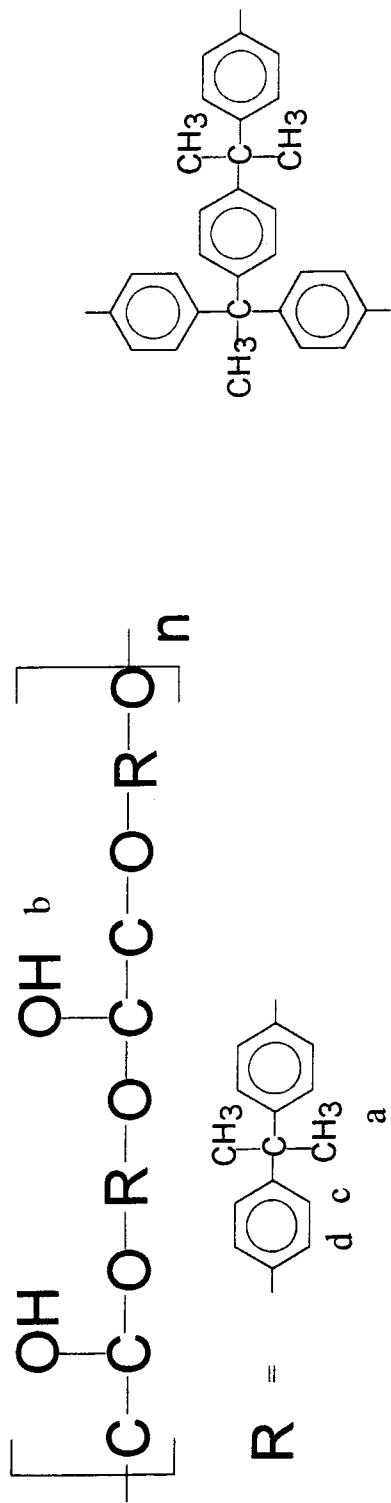


圖 5-11 BPA (75:1) 聚醚醇之 NMR 圖譜 65

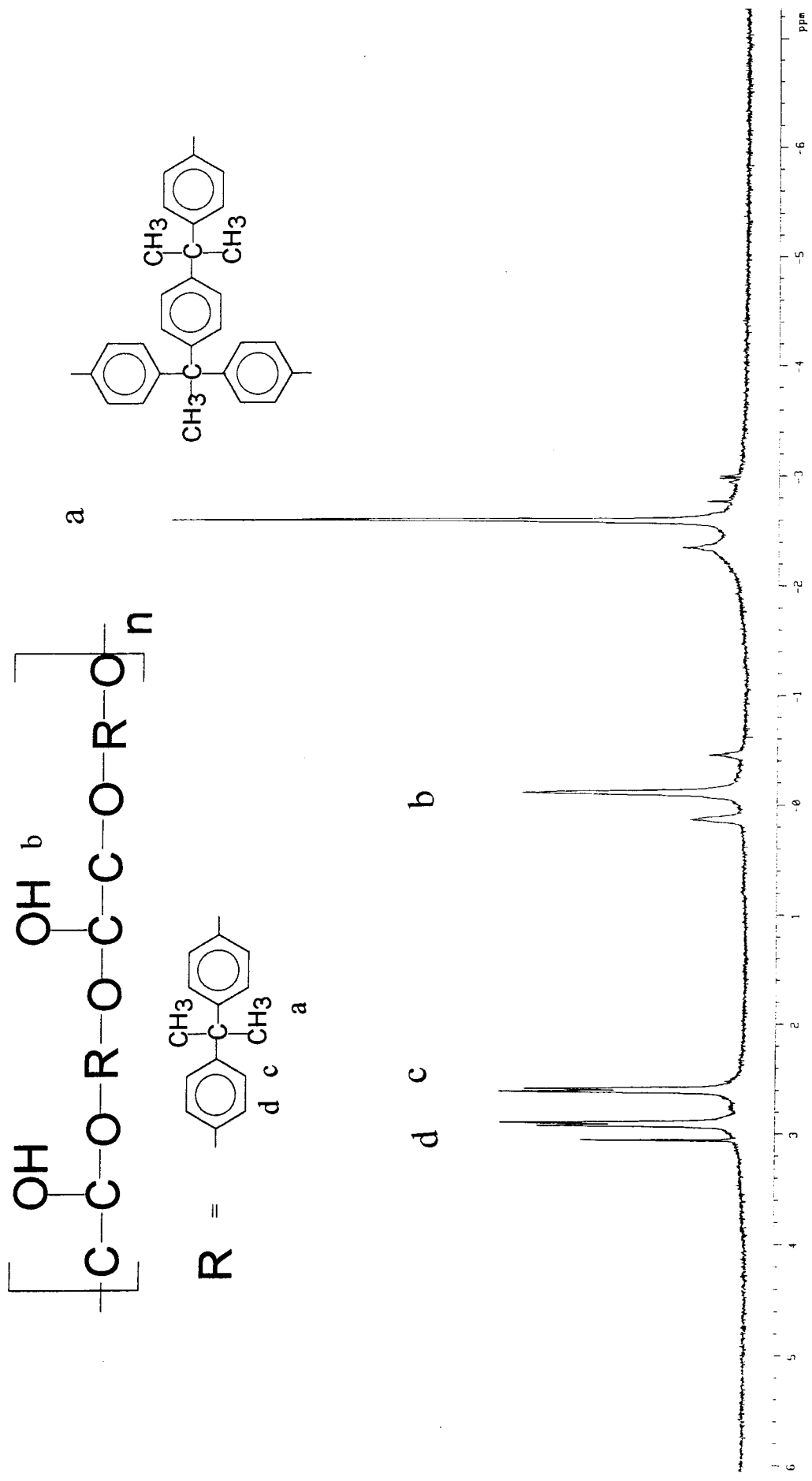


圖 5-12 BPA (50:1) 聚醚醇之 NMR 圖譜 66

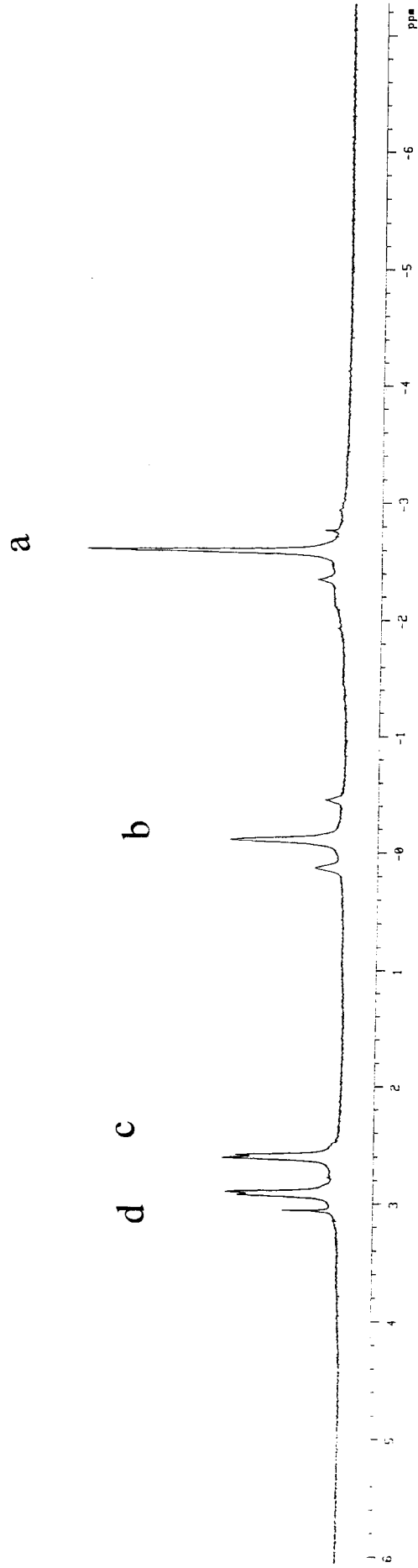
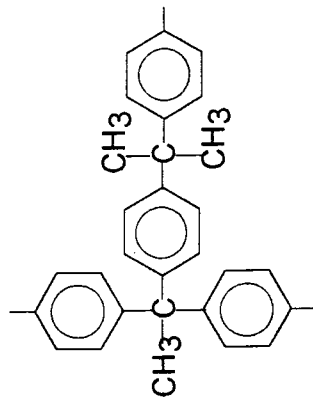
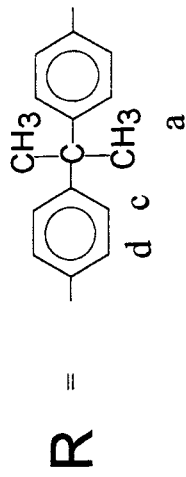
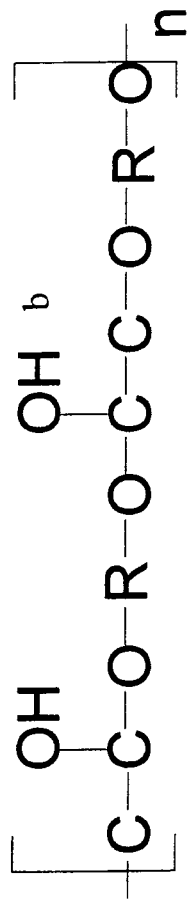


圖 5-13 BPA (25:1) 聚醚醇之 NMR 圖譜 67



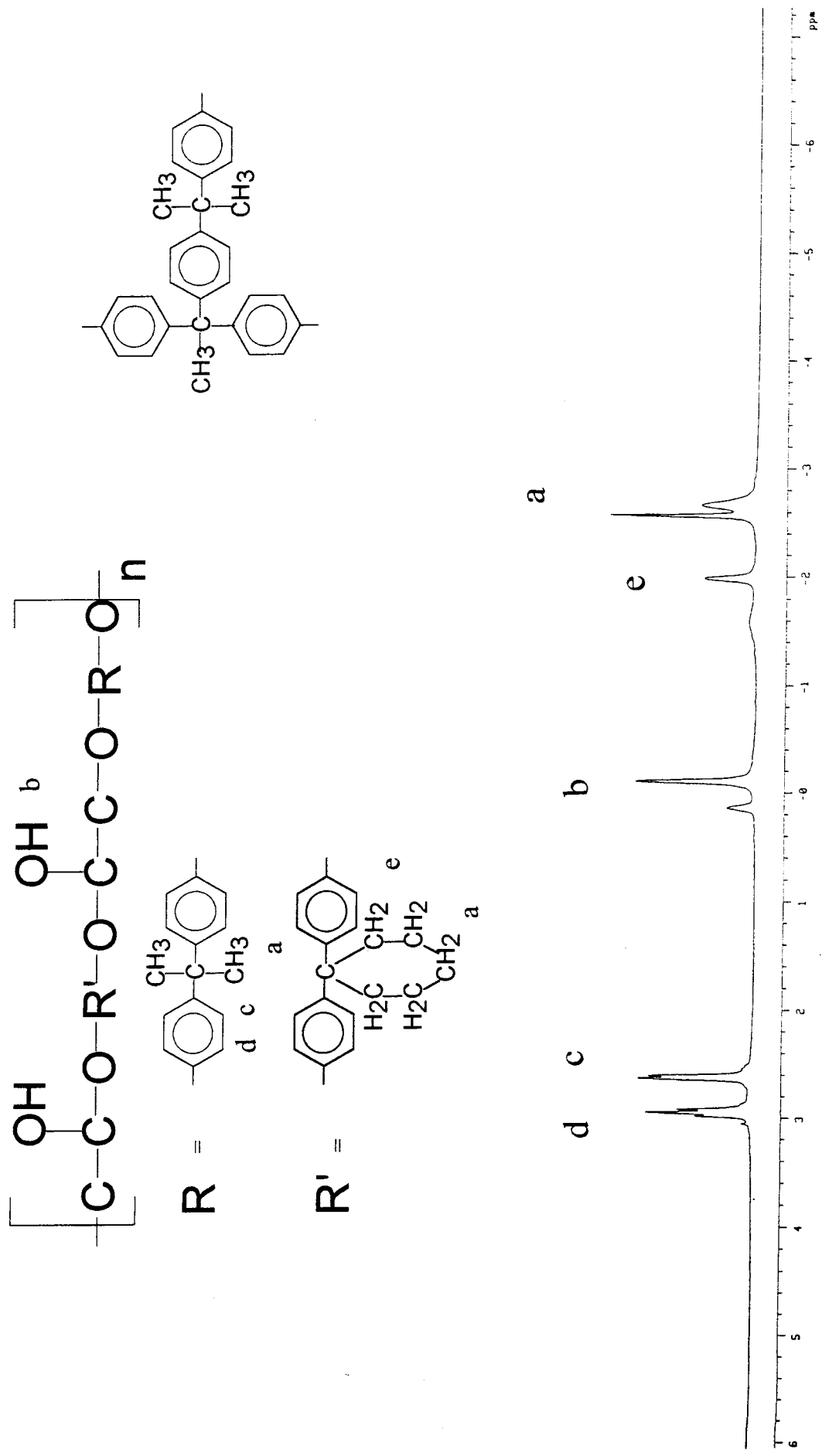


圖 5-14 BPZ 直鏈狀聚醚醇之 NMR 圖譜

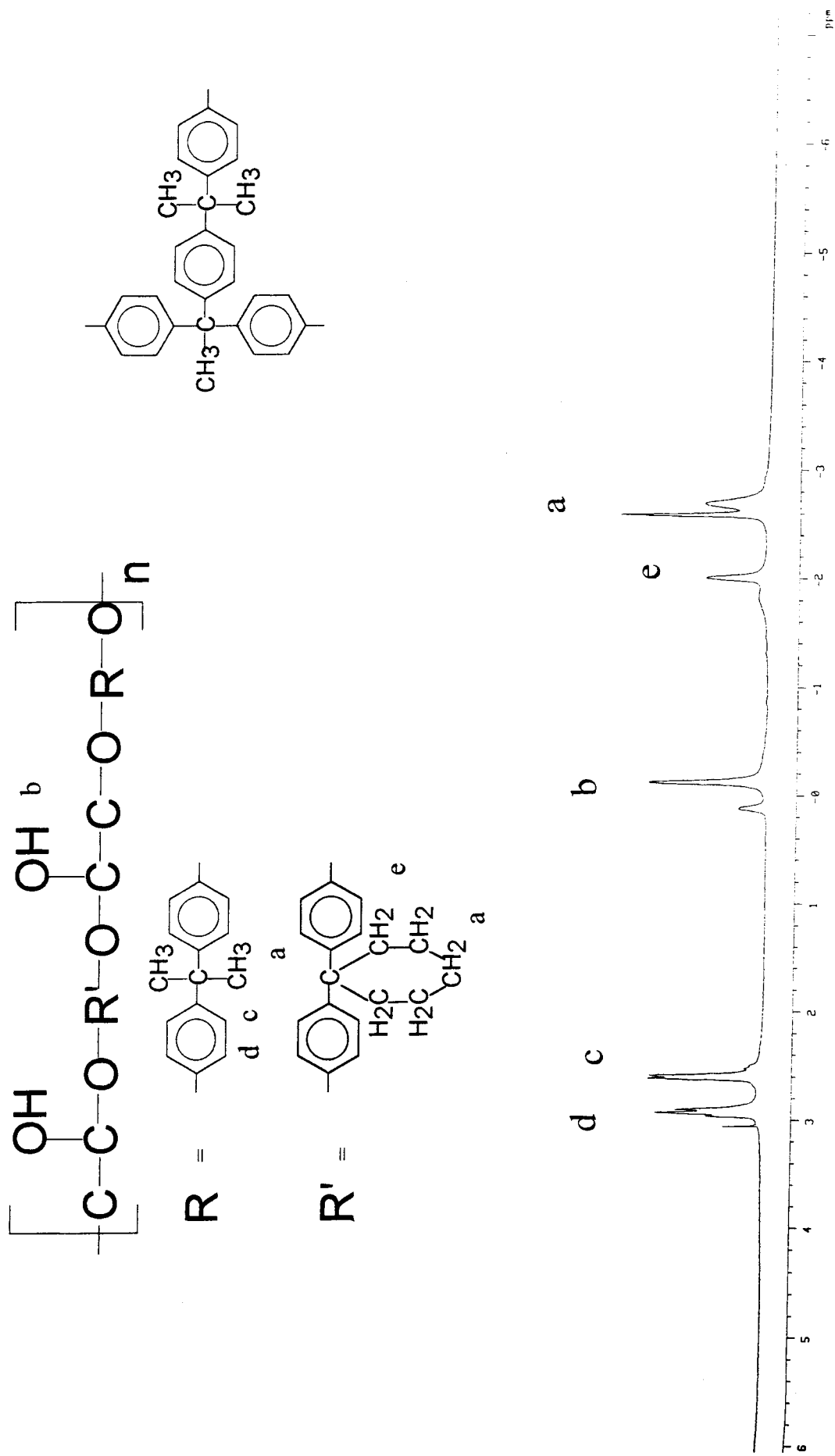


圖 5-15 BPZ (100:1) 聚醚醇之 NMR 圖譜 69

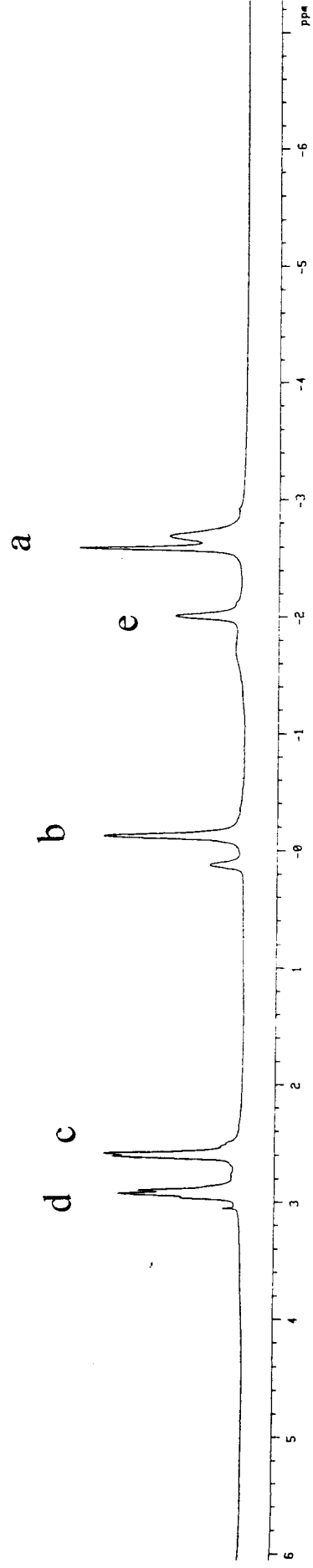
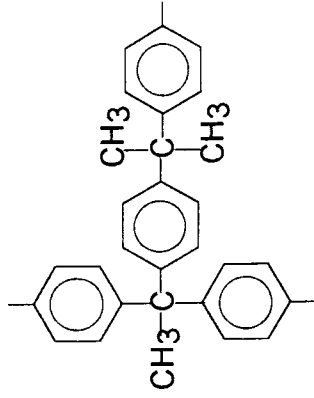
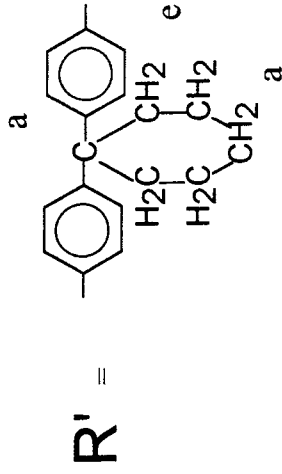
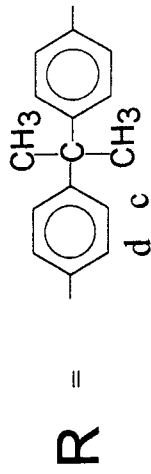
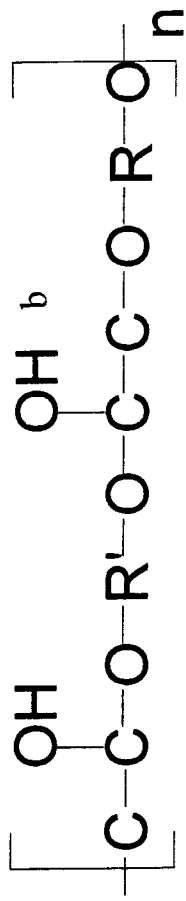


圖 5-16 BPZ (75:1) 聚醚醇之 NMR 圖譜 70



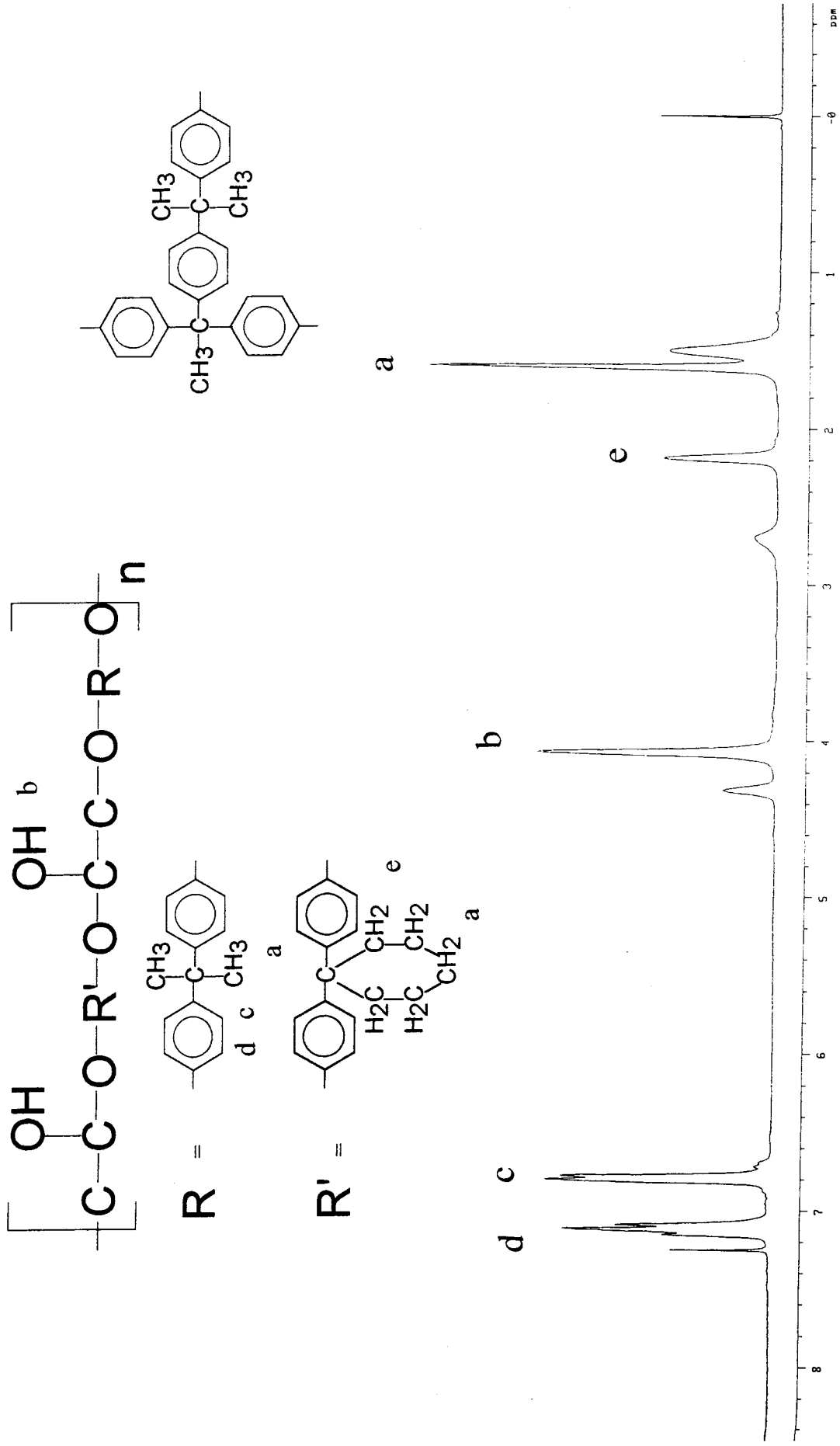
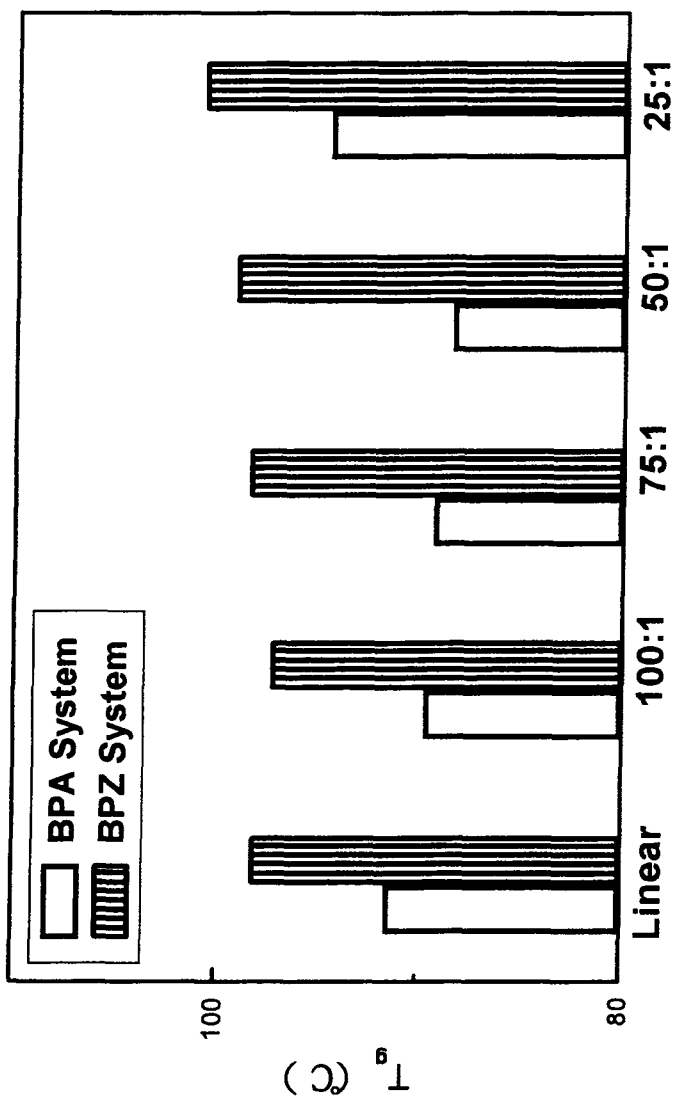


圖 5-18 BPZ (25:1) 聚醚醇之 NMR 圖譜 72



\* : 以 DSC 升溫 10°C/分測量圖譜反曲點得

\* : PKHH  $\square \rightarrow T_g=92^\circ\text{C}$

圖 5-19 各系統之玻璃轉移溫度之比較圖

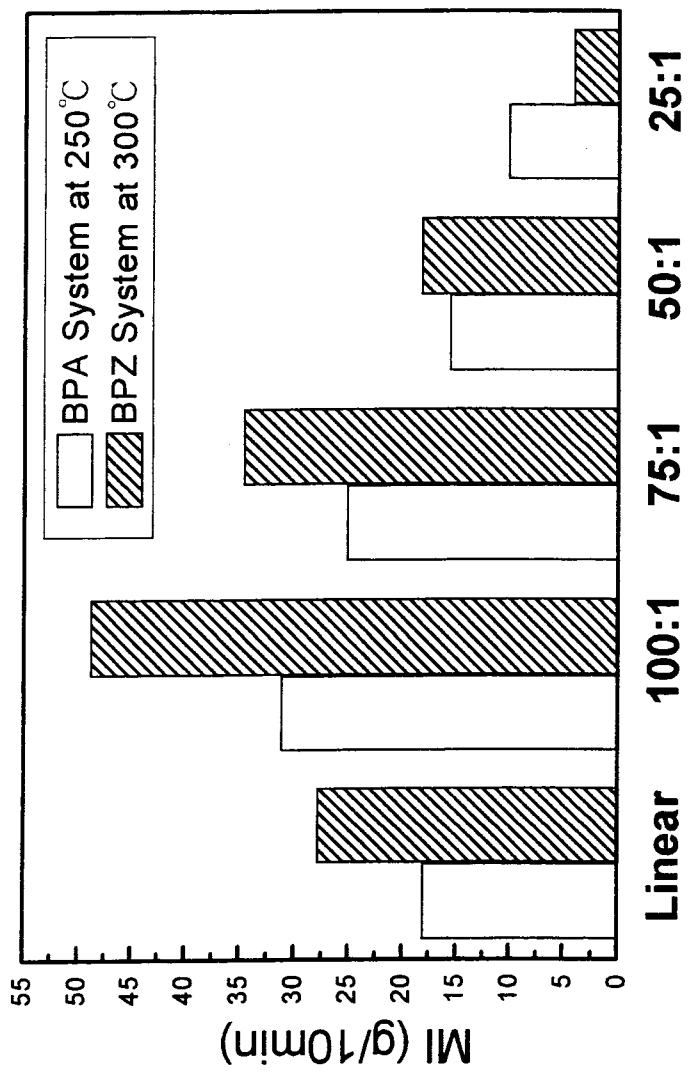


圖 5-20 各系統熔融指數之比較圖

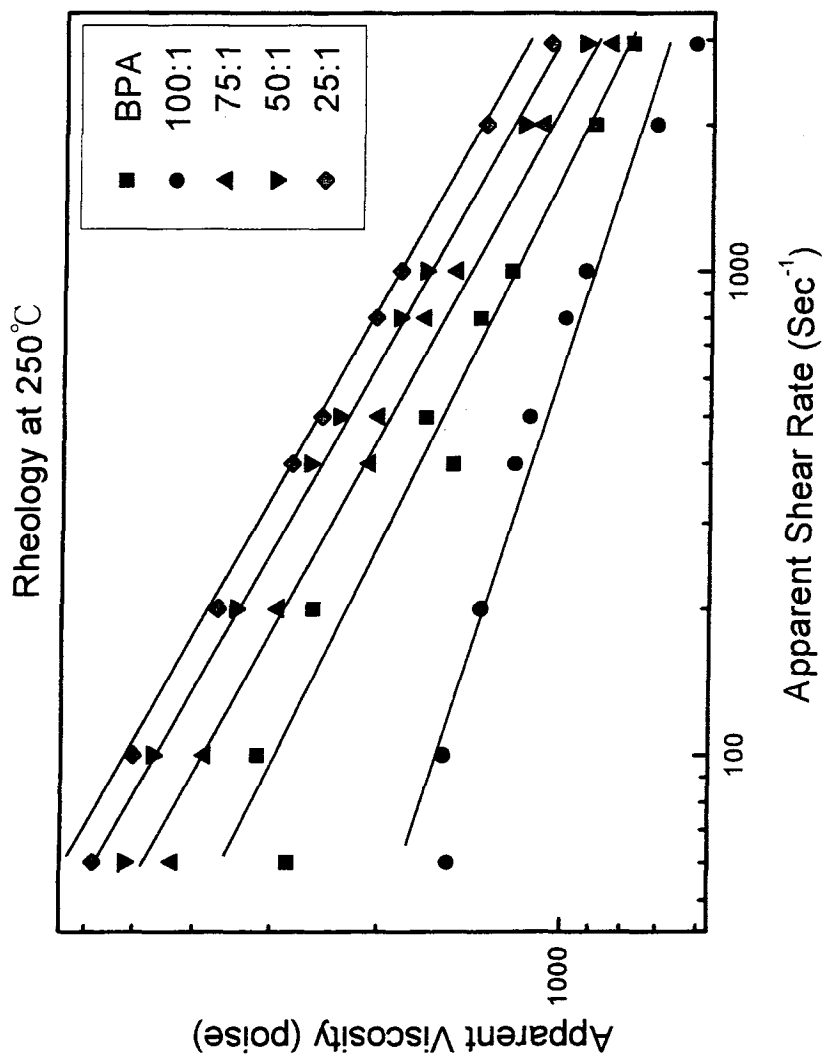


圖 5-21 BPA 系統不同分支密度聚醚醇，剪切黏度對剪切速率作圖



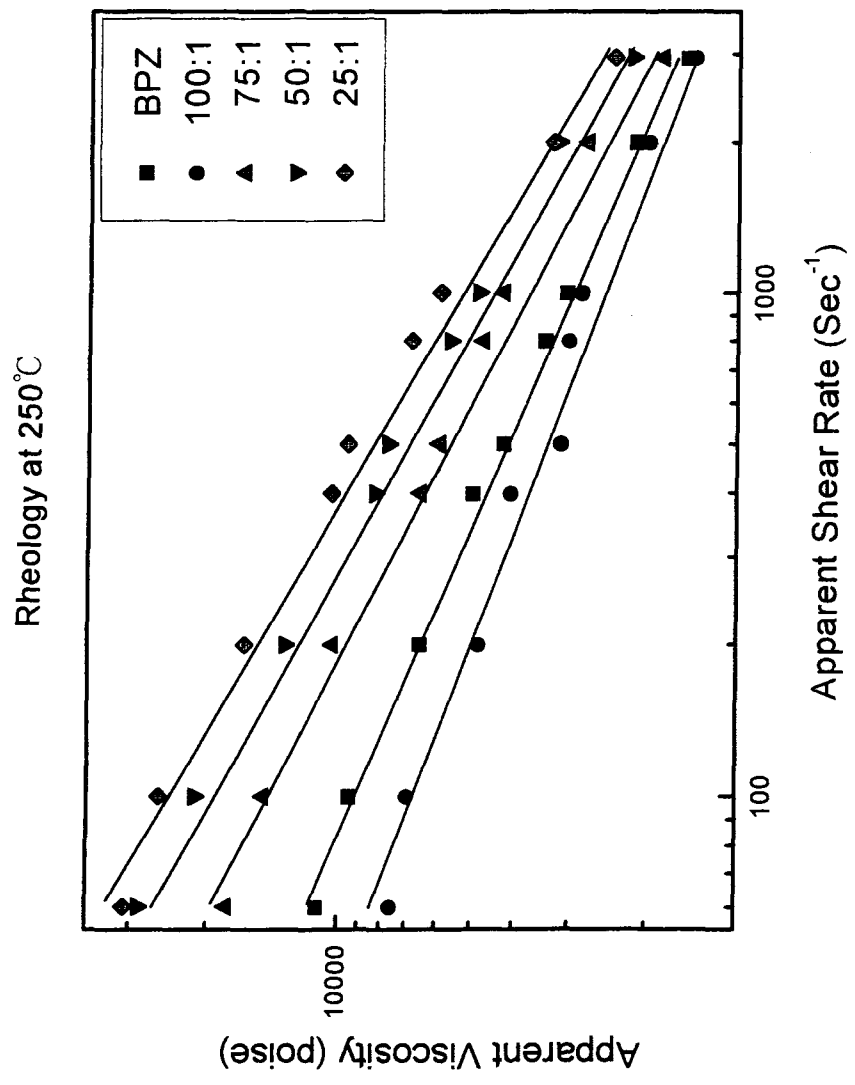


圖 5-22 BPZ 系統不同分支密度聚醚醇其剪切黏度對剪切速率作圖

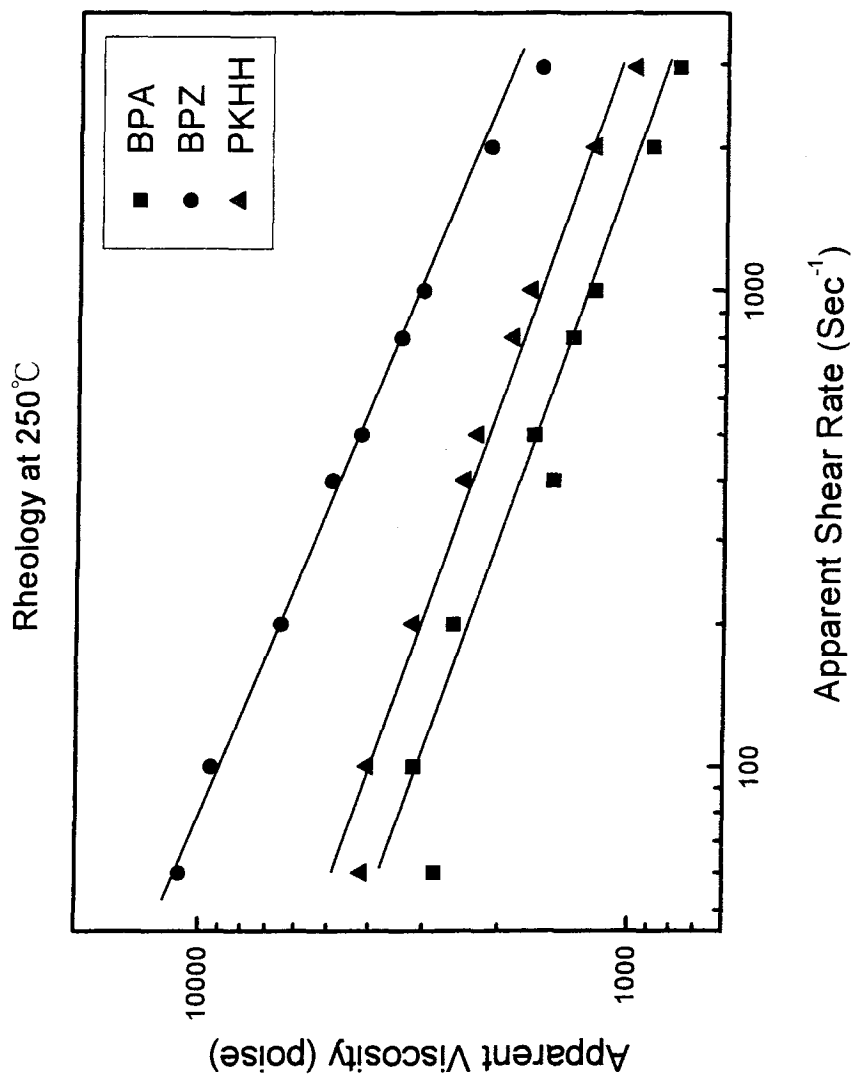


圖 5-23 BPA、BPZ 直鏈狀聚醚醇與 PKHH 之剪切黏度比較圖

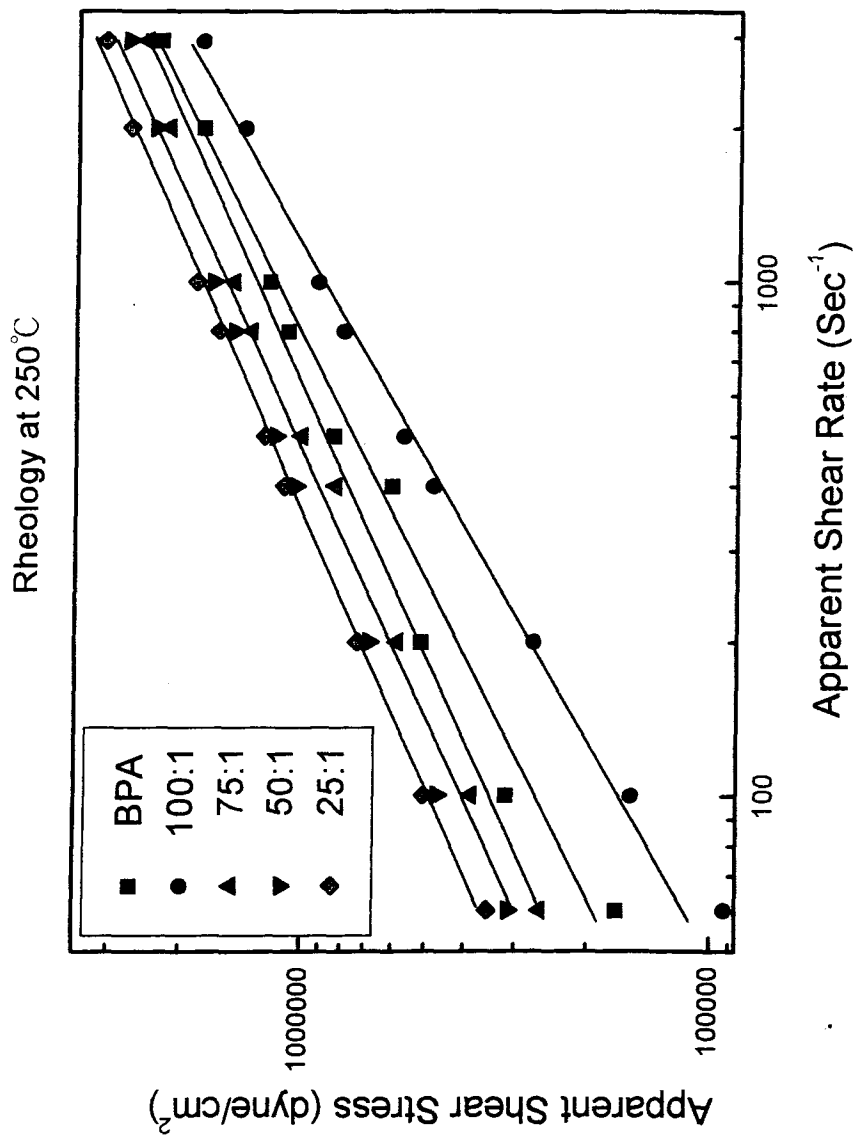


圖 5-24 BPA 系聚醚醇剪切速率對剪切應力作圖

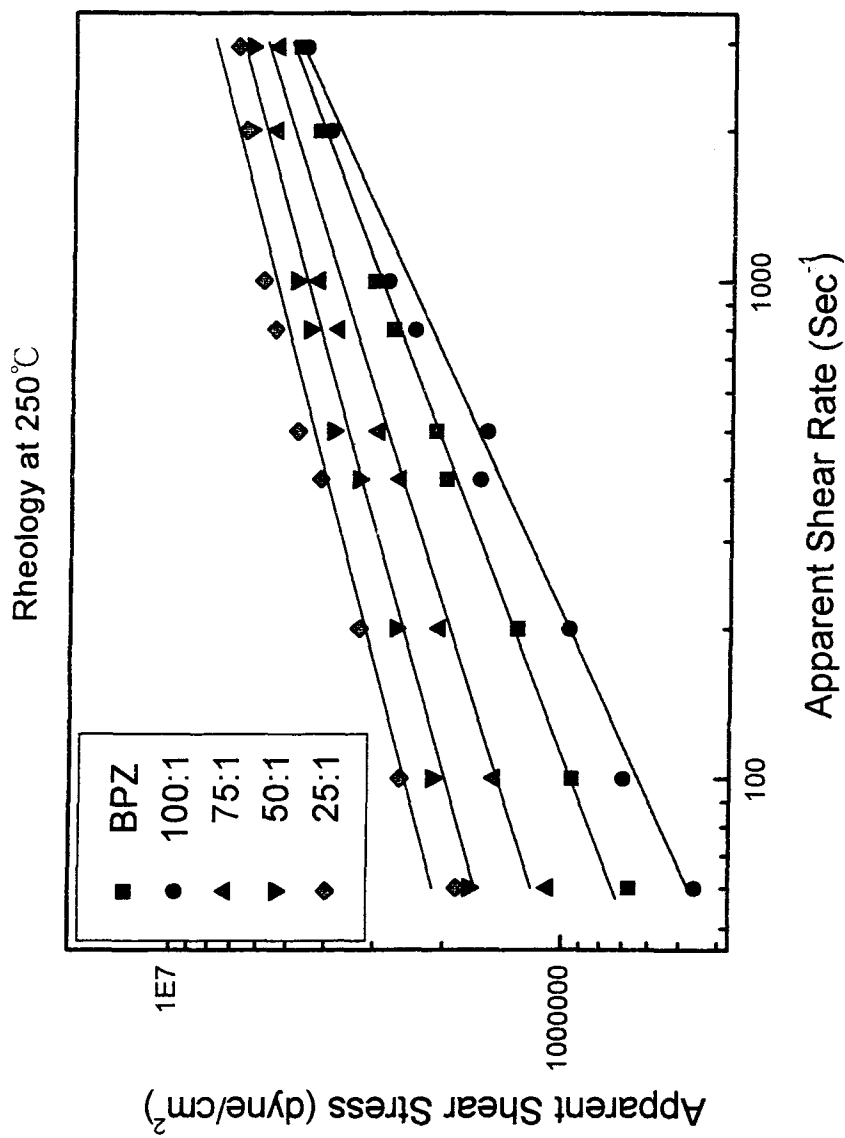


圖 5-25 BPZ 系聚醚醇剪切速率對剪切應力作圖

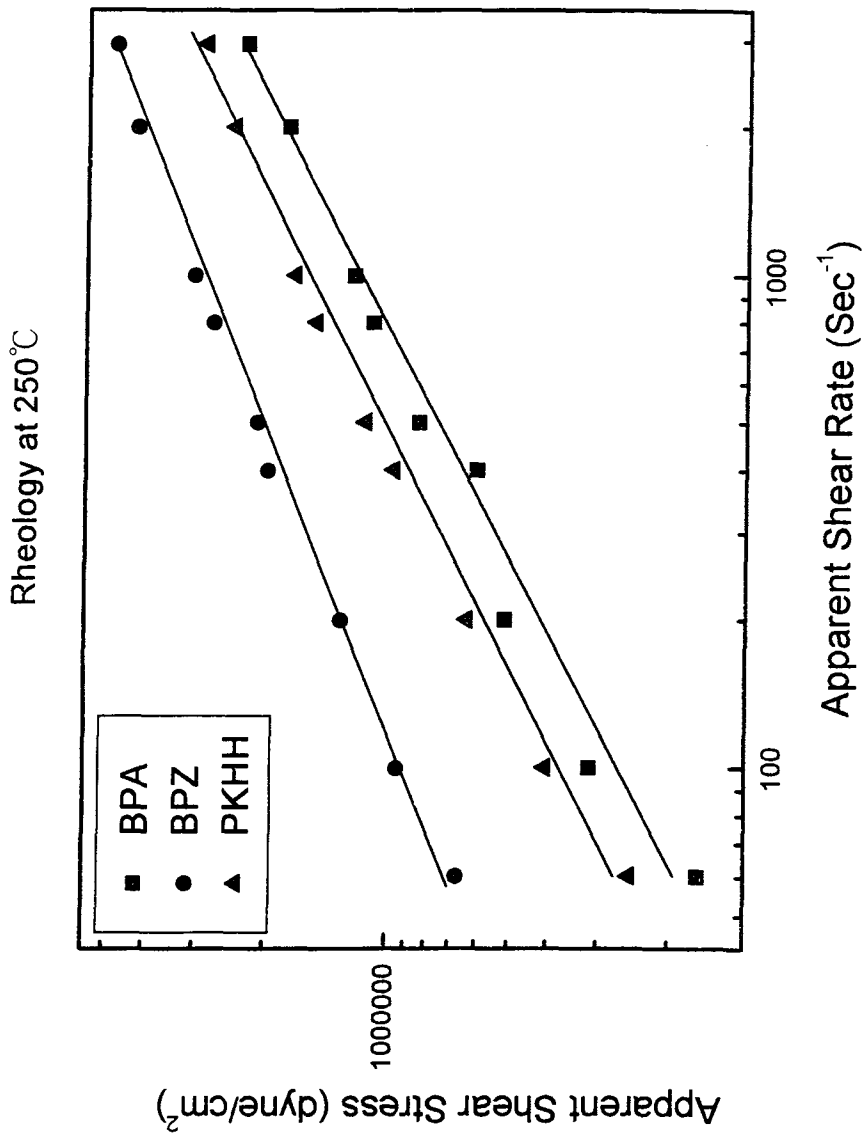
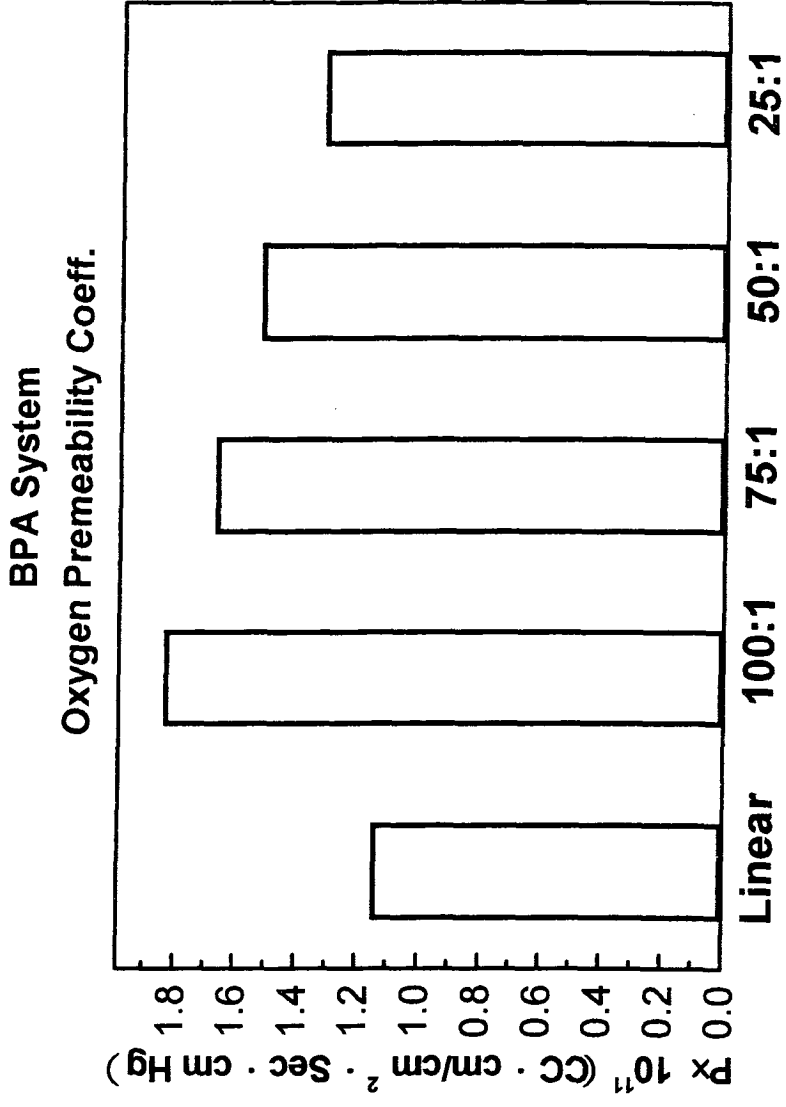


圖 5-26 BPA、BPZ 直鏈狀聚醚醇與 PKHH 之剪切應力比較圖

圖 5-27 BPA 系統氧氣透過率



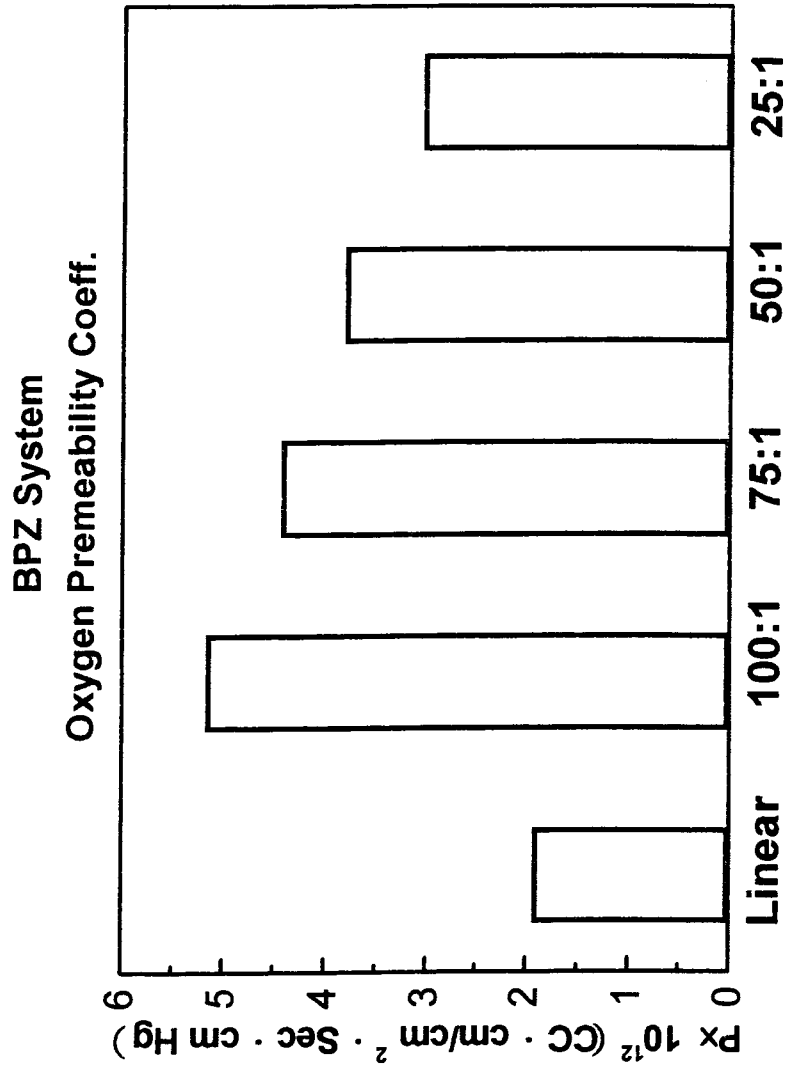


圖 5-28 BPZ 系統氧氣透過率

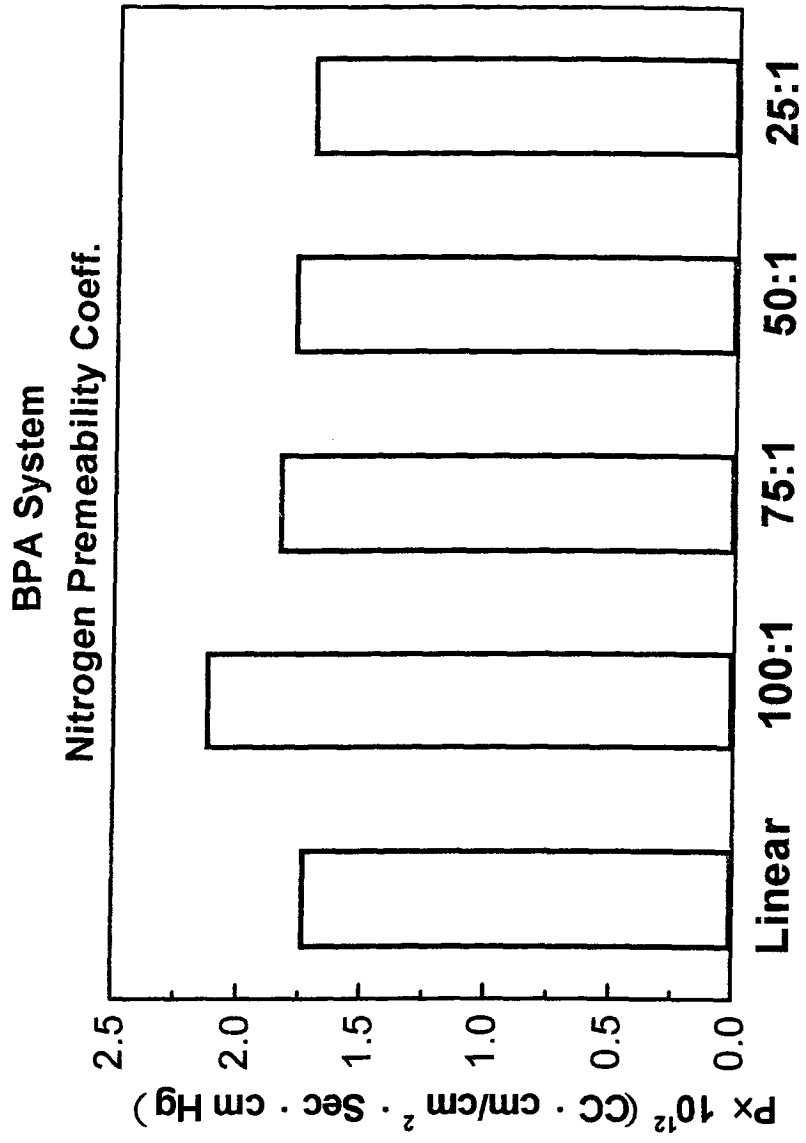


圖 5-29 BPA 系統氮氣透過率



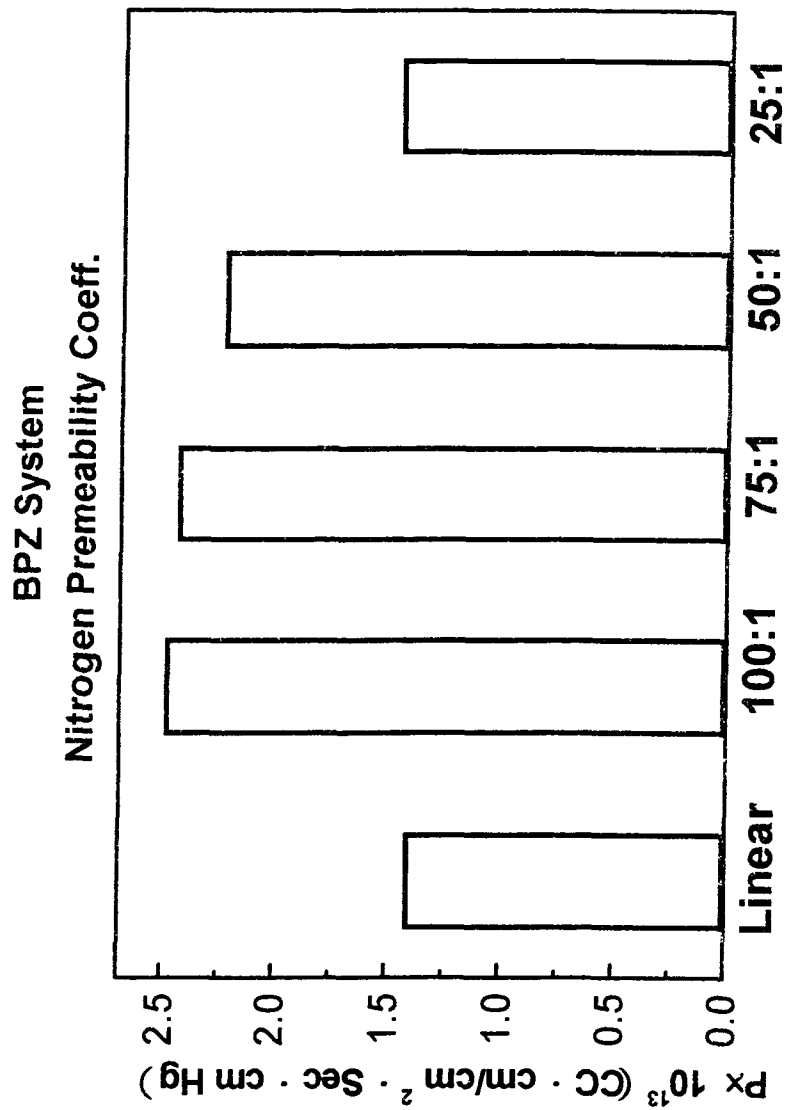


圖 5-30 BPZ 系統氮氣透過率

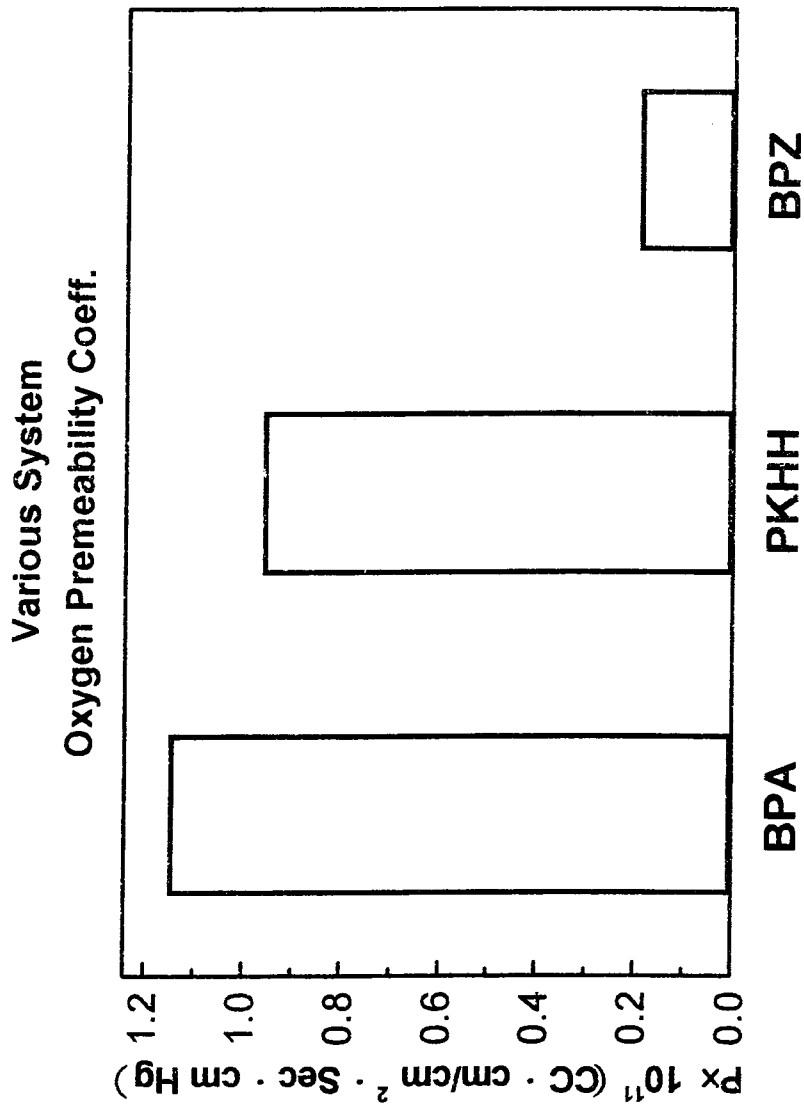


圖 5-31 各直鏈狀系統氧氣透過率之比較

Various System  
Nitrogen Premeability Coeff.

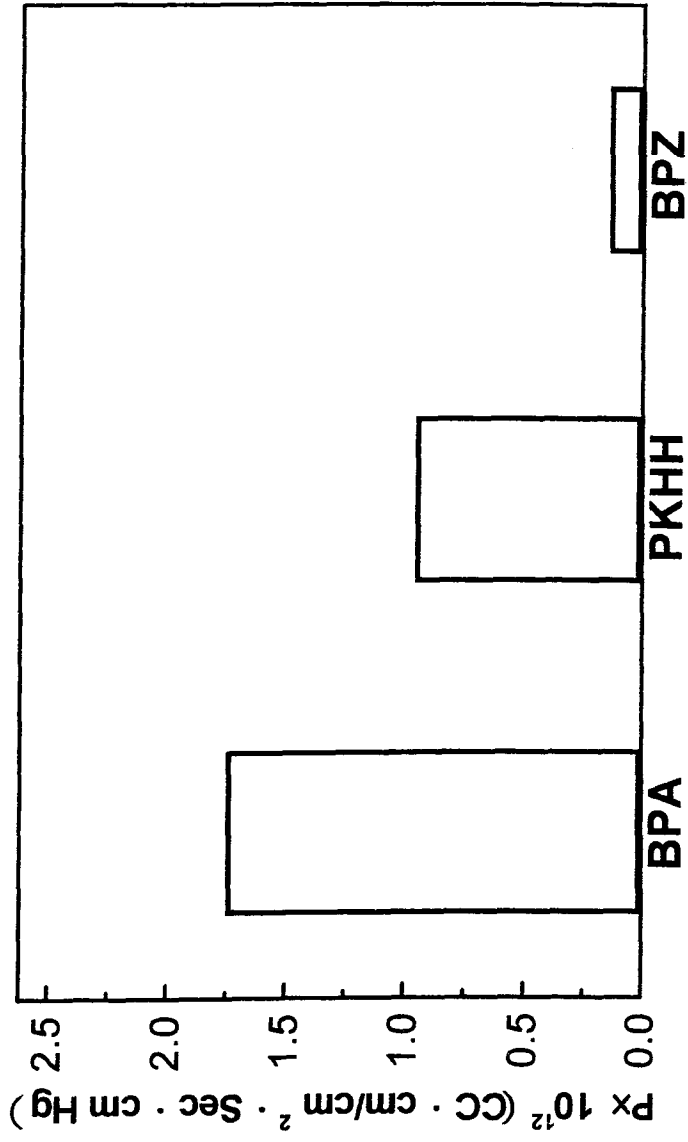


圖 5-32 各直鏈狀系統氮氣透過率之比較

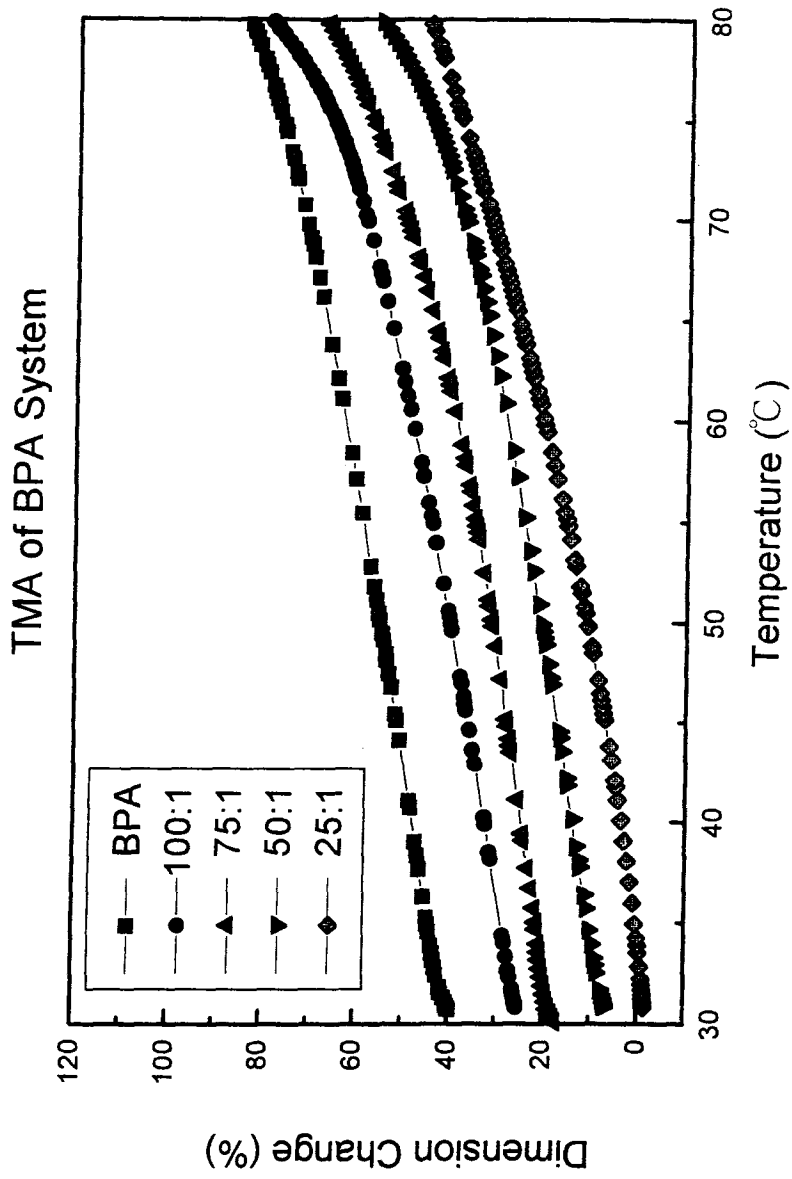


圖 5-33 BPA 系統之 TMA 圖譜

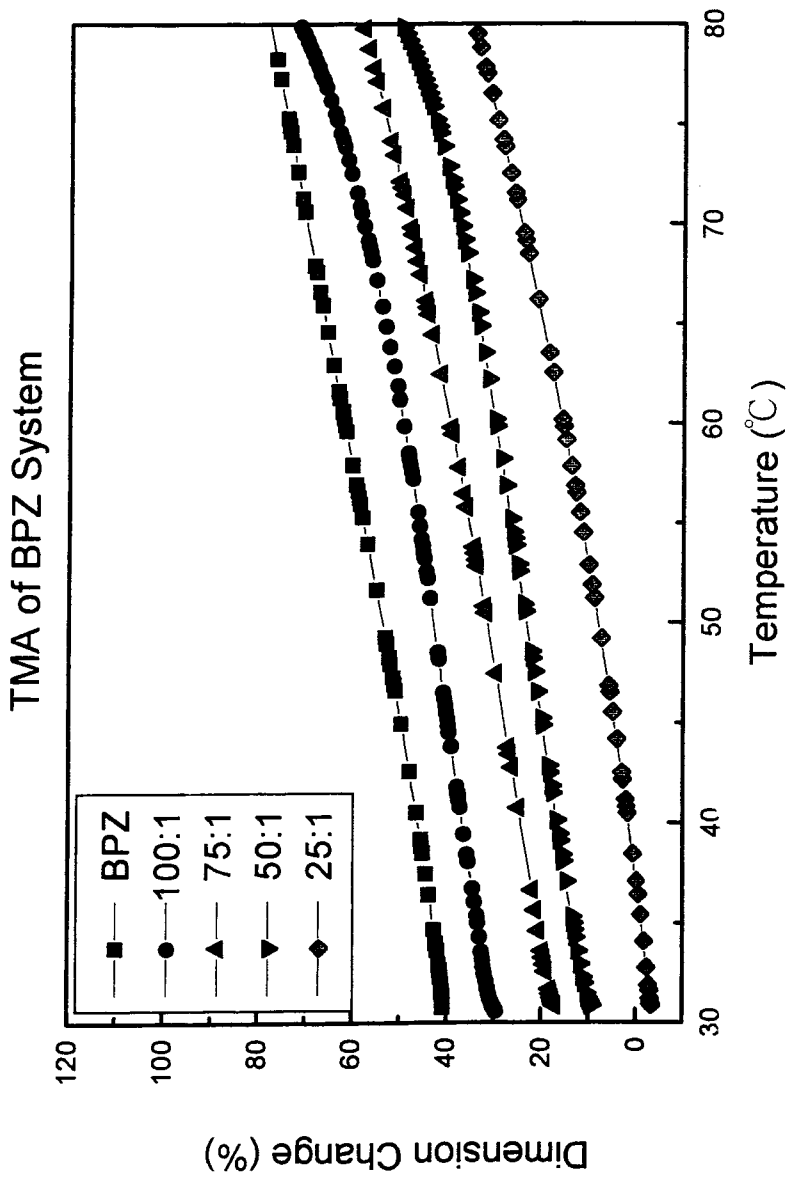


圖 5-34 BPZ 系統之 TMA 圖譜

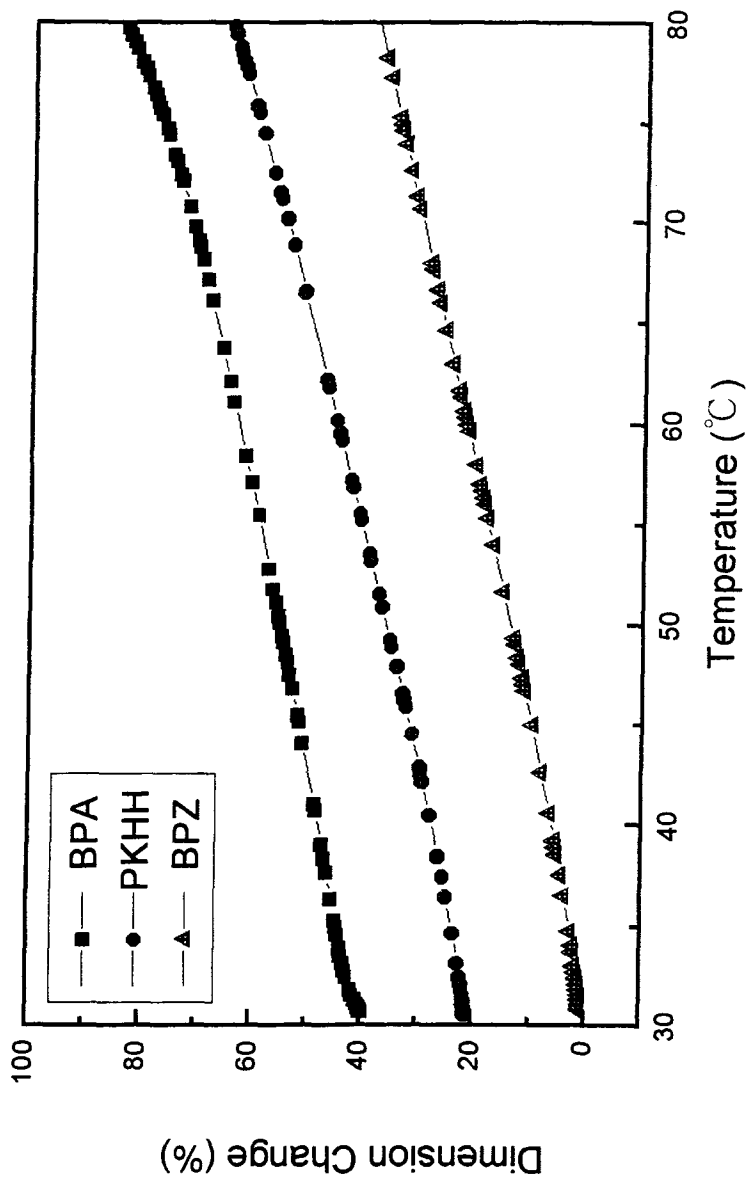


圖 5-35 各種系統之 TMA 圖譜

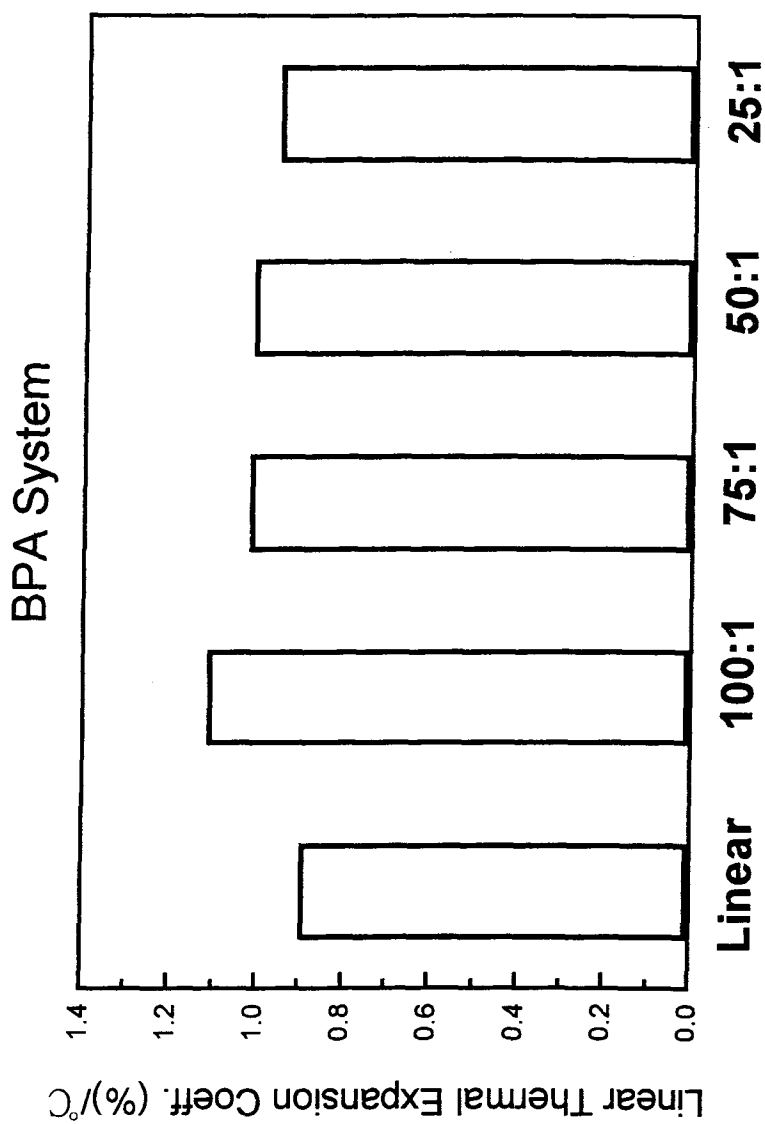


圖 5-36 BPA 系統聚醚醇熱膨脹係數比較圖

# BPZ System

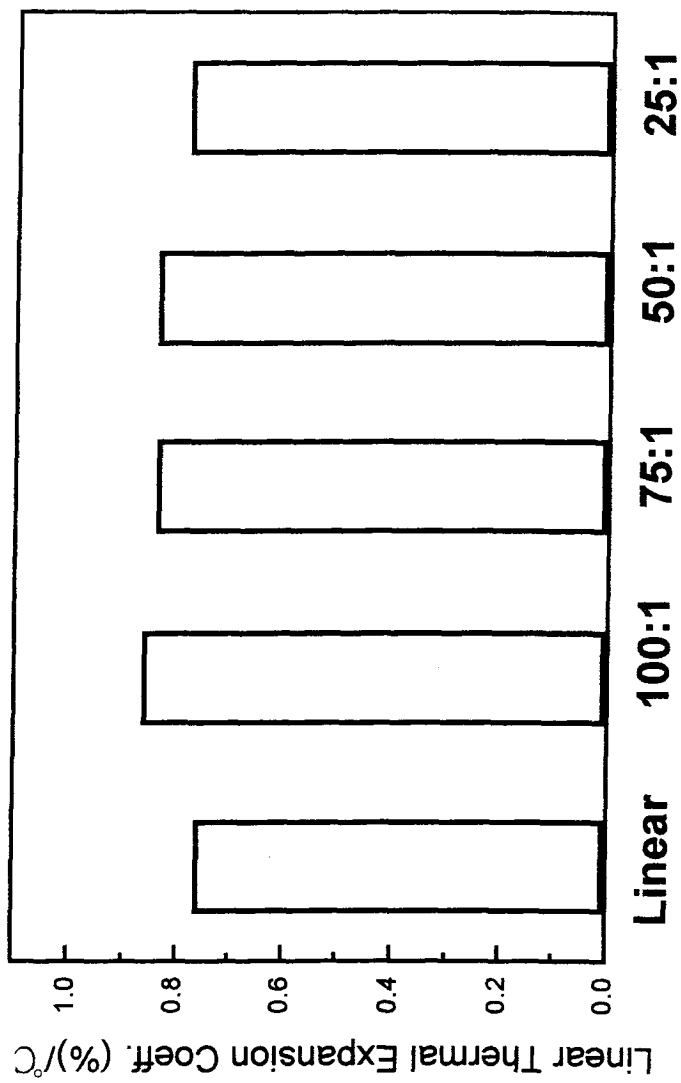


圖 5-37 BPZ 系統聚醚醇熱膨脹係數比較圖



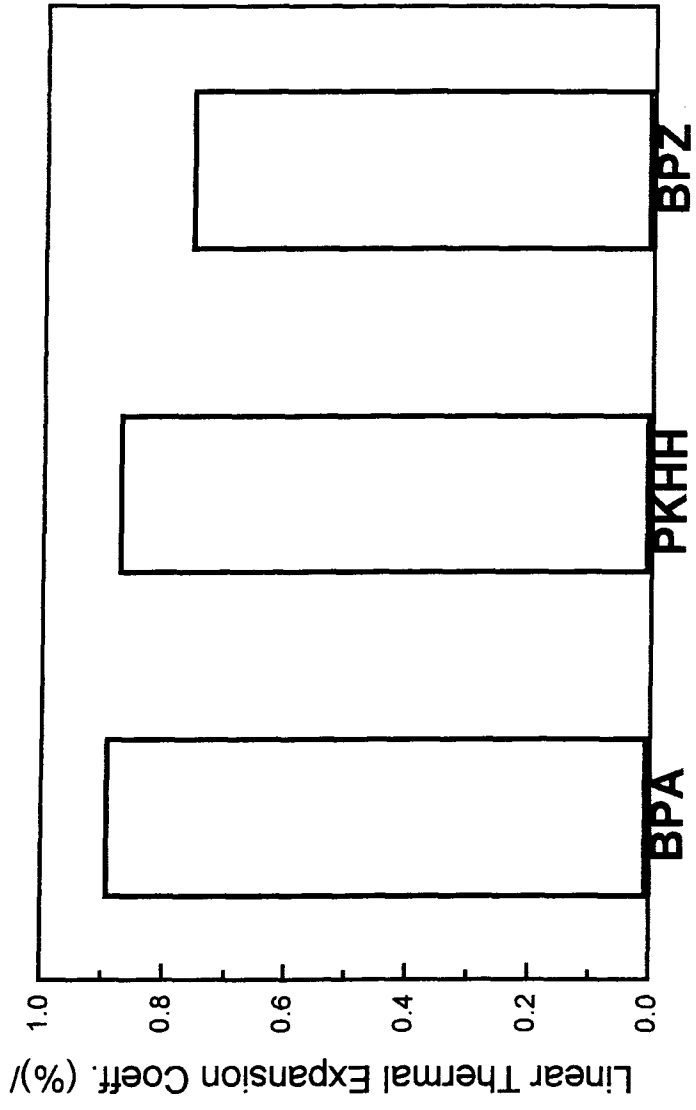


圖 5-38 各種系統聚醚醇熱膨脹係數比較圖

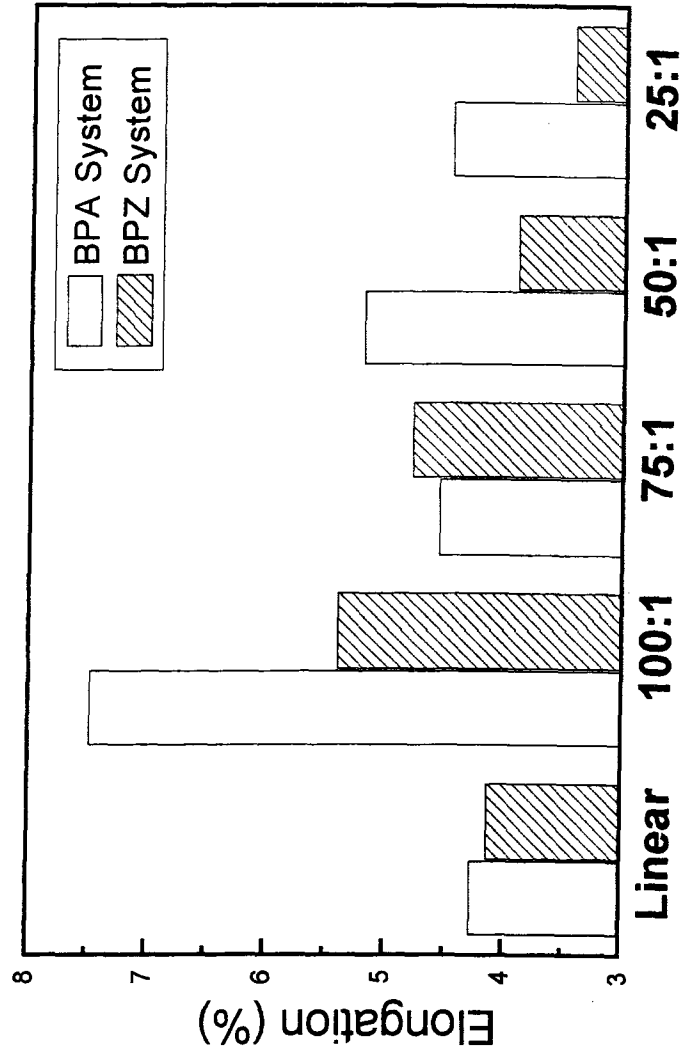


圖 5-39 分支度與伸長量之比較

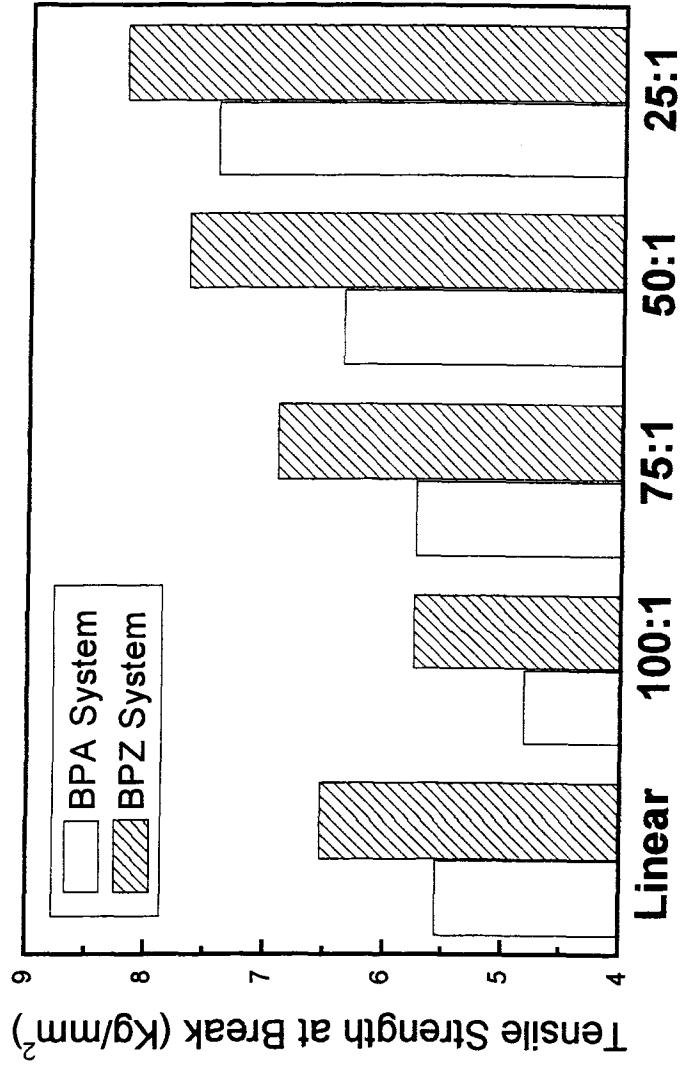


圖 5-40 分支度與伸拉斷裂應力之比較

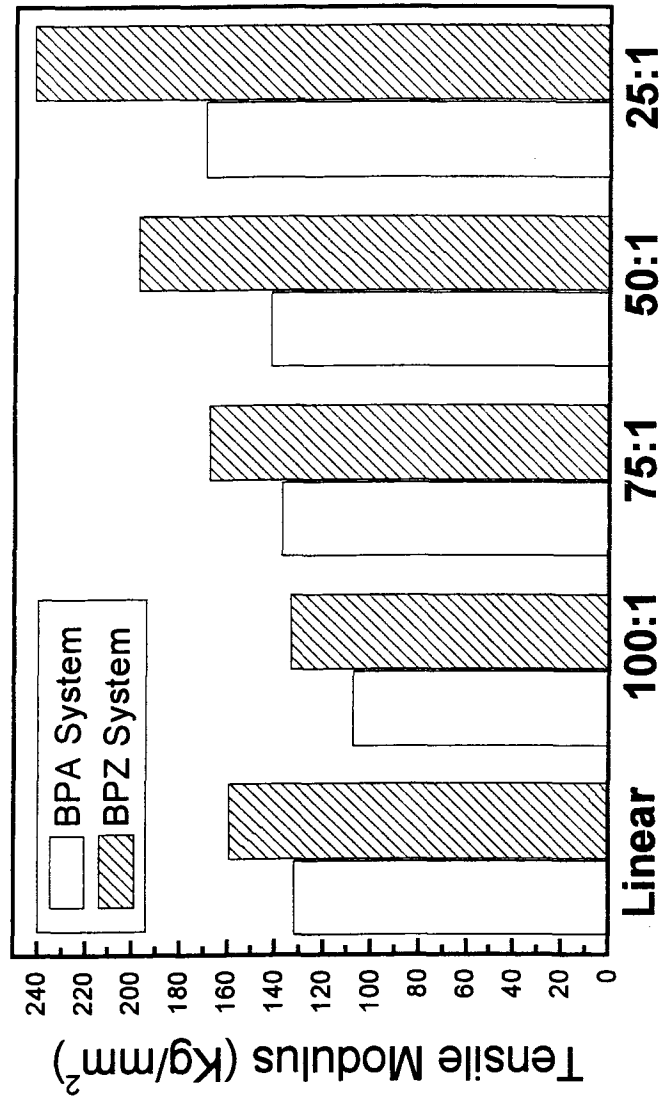


圖 5-41 分支度與拉伸模數之比較

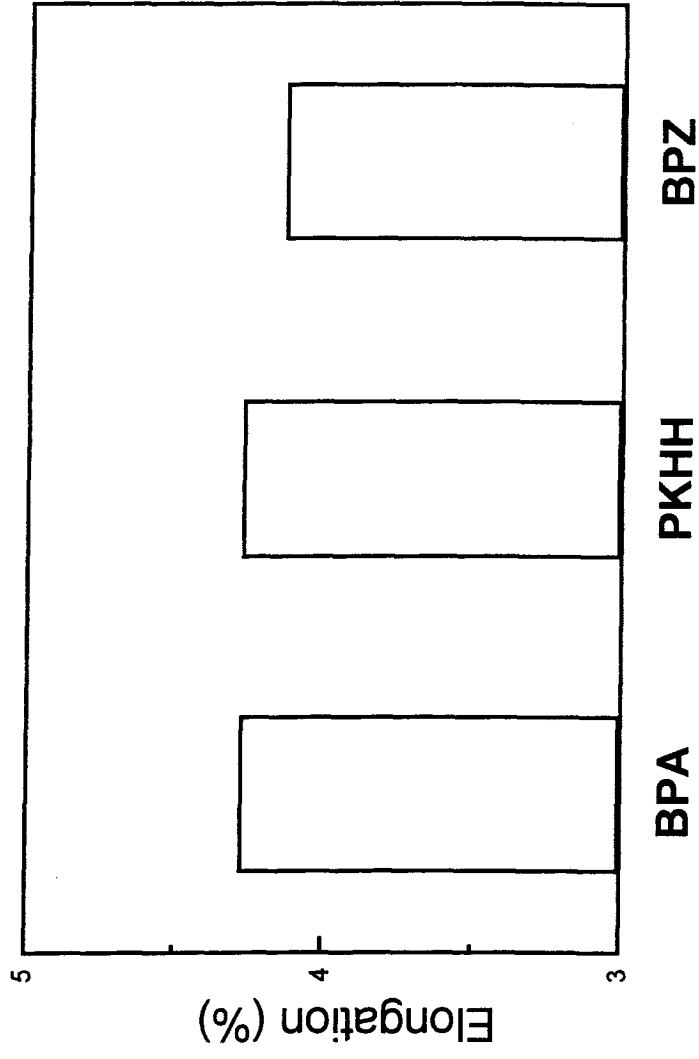


圖 5-42 直鏈狀系統伸長量之比較

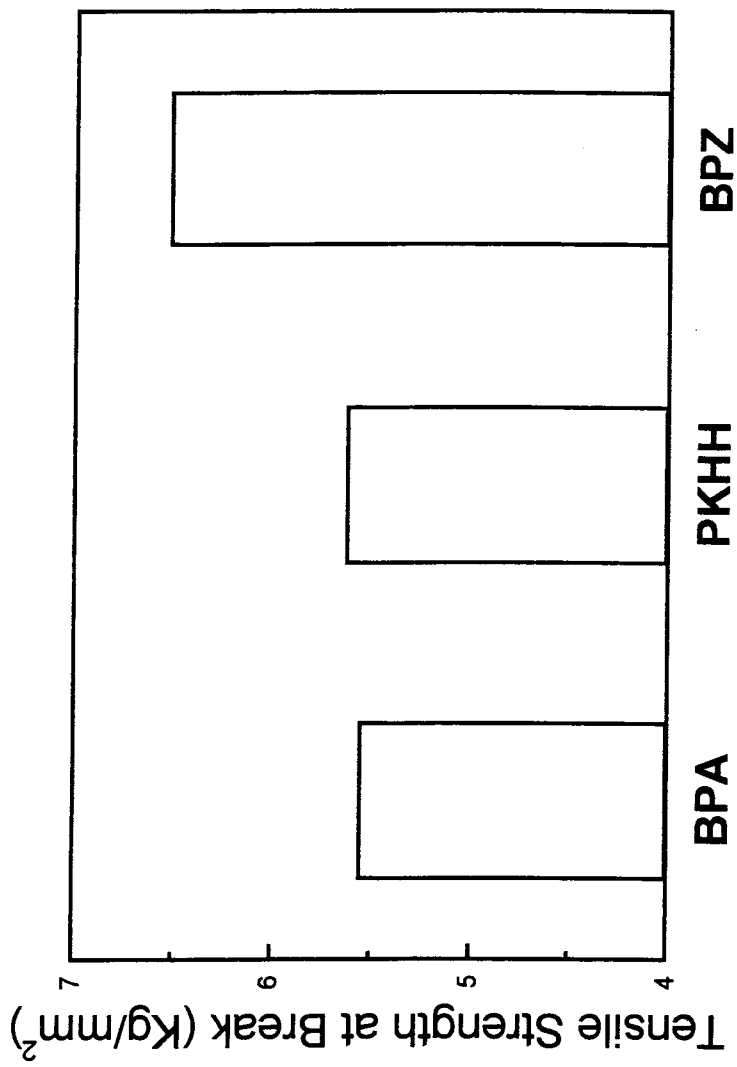


圖 5-43 直鏈狀系統拉伸斷裂應力之比較

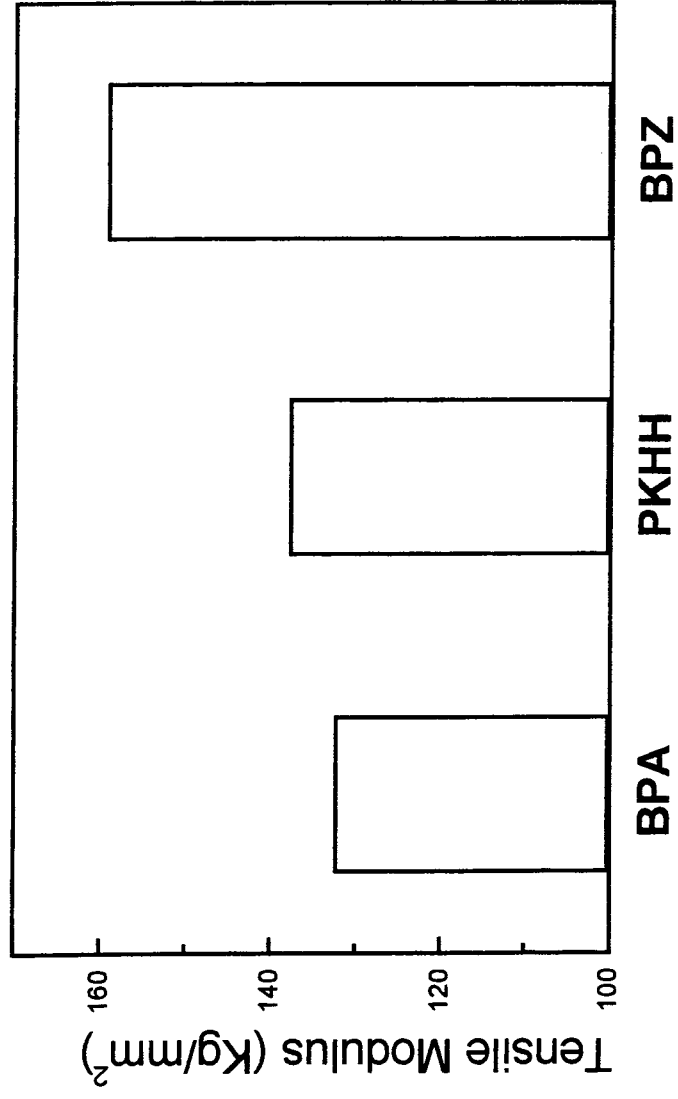


圖 5-44 直鏈狀系統拉伸模數之比較