

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

反應型相容劑 SG 對 sPS/PBT 摻合之增容研究

In Situ Compatibilization of sPS/PBT Blends through Reactive Copolymer

計畫編號：NSC-89-2216-E-009-005

執行期間：88年8月1日至89年7月31日

主持人：張豐志 教授 國立交通大學應用化學系

一、口之摘要

本研究是探討反應型增容劑 styrene glycidyl methacrylate (SG) 來增進對位聚苯乙烯(syndiotactic polystyrene, sPS)和聚對苯二甲酸丁酯(PBT)摻合中的增容效果，藉由雙螺桿押出機的熔融加工，使 SG 中的環氧基和 PBT 的末端基進行反應，於界面生成 PS-g-PBT 接枝共聚物，因此對 sPS/PBT 之摻合，發揮了增容作用。

PS-g-PBT 共聚物在界面的形成造成熔融黏度提升，界面張力減低及分散相顆粒明顯減小。

關鍵詞：聚苯乙烯甲基丙烯酸環氧丙酯、增容劑、對位聚苯乙烯

Abstract

This study uses styrene-glycidyl methacrylate (SG) copolymer as the reactive compatibilizer to compatibilize incompatible sPS/PBT blends. During melt processing, the epoxy functional group of the SG copolymer is able to react with PBT terminal groups to form PS-g-PBT grafted copolymer at interface to function as an effective compatibilizer of the sPS/PBT blend. The formation of the PS-g-PBT copolymer results in higher melt viscosity, reduced interfacial tension, and finer phase domain size of the

compatibilized blend.

Keywords: SG、compatibilizer、sPS

二、緣由與目的

高分子摻合(polymer blend)是高分子改質的重要方法之一，因為利用化學合成方法欲合成一新的、性質優異的高分子材料，所需投入的人力、物力與時間極為可觀。若經由不同高分子材料的摻合，則較容易獲得所需性質的新材料⁽¹⁻³⁾。

在高分子摻合中，欲保有原各別高分子的優點，而去除其缺點，則摻合所用的高分子，基本上必須是熱力學不相容⁽⁴⁾。可是，不相容高分子的摻合卻會遭遇二大難題，其一為分散性差，其二為相界面強度低。此二因素若不加以克服，則仍是得不到有用的摻合材料，改善之道就是設法加入合適的增容劑⁽⁵⁾。

藉由增容劑以改善摻合分散性及相界面強度的原理，乃是增容劑基本上為嵌段共聚物(block copolymer)或接枝共聚物(graft copolymer)。因此，若使增容劑分子上的相異鏈段(segment)能分別和參與摻合的各別高分子為互溶(miscible)，自可降低界面張力(surface tension)而達到良好分散且提高界面強度了⁽⁶⁾，當然，藉由反應型相容劑，亦可達相同效果，例如帶官基的共

聚物分子，若所含分子鏈段和其中之一基材高分子相容，而官能基又能於熔融摻合時和另一基材高分子反應，亦是增進相容性的方法⁽⁷⁾。

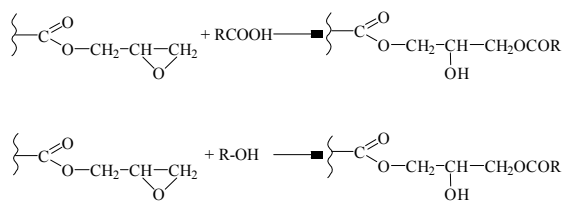
本研究即是探討自行合成之反應型相容劑 styrene glycidyl methacrylate (SG) 在對位聚苯乙烯 (sPS) 和聚對苯二甲酸丁酯 (PBT) 摻合時之增容效果。

對位聚苯乙烯是耐熱性佳、介電常數低、尺寸安定之高分子。聚對苯二甲酸丁酯亦為具有優異性能之高分子材料，二者的摻合當更能使用途擴大。

三、結果與討論

1. SG-g-PBT 在熔融摻合下的形成及增容原理

反應型相容劑 SG 的分子側鏈上帶有環氧官能基(epoxide)。此環氧基會和 PET 的端基—COOH 或—OH 在界面起鍵結反應是已獲得證實之事⁽⁸⁾，因此 SG 和 PBT 的反應，其理亦當相仿，亦即會形成 SG-g-PBT 共聚物，如下式所示：



當 SG-g-PBT 在界面形成後，由於主鏈上 styrene 鏈段和 sPS 相容，而支鏈又和 PBT 相容，因此就可作為 sPS/PBT 摻合之增容劑。

2. 塑譜儀扭力測試分析

塑譜儀可測出高分子混合物在熔融混煉下的扭力變化情形，由此可推斷是否產生鍵結反應，以致黏度升高。

測試是在 290°C 下進行，測試結果如圖 1。由圖 1 可知，純 SG 的扭力值並不隨時間而變化，可見 SG 本身在 290°C 下並不會起開環聚合反應造成分子量的增大。純 PBT 的扭力值亦不起變化，但是 PBT 和 SG 的混合物則出現扭力值較純 PBT 或 SG 高之情形，且隨著 SG 中官能基含量的增加而升高 (SG 2.5 為 SG 中含 2.5% glycidyl methacrylate，餘類推)。足見在 290°C 下，藉自反應形成了 SG-g-PBT 之共聚物。

由圖 1 中亦可看出，加入 5phr SG 5 的 sPS/PBT 摻合物，其扭力值高於純 sPS/PBT 之摻合物，而加入 5phr SG10 時，扭力值更高，亦可作為 SG-g-PBT 相容劑生成之證明。

3. 流變性質分析

利用毛细管流變儀所測摻合物的剪切黏度關係亦可以作為相容劑增容效果的判定。因為若 SG 和 PBT 反應在界面形成 SG-g-PBT 共聚物，則分子量增大，黏度會上升。因 SG-g-PBT 與 sPS、PBT 分別相容，因此會存在於 sPS 與 PBT 之相界面，導致增加了界面摩擦，將使剪切黏度升高。

流變試驗結果如圖 2，圖中是未加入 SG 及加入 SG 但 SG 中官能基含量不同之比較。SGO 即是不含環氧基之 PS 單聚物，所以含 SGO 之摻合物，其剪切黏度反較純 sPS/PBT 微低。

當 SG 中 GMA 含量為 2.5% 時，摻合物的剪切黏度即大幅提高，由此可證明 SG-g-PBT 之生成且存留於 sPS/PBT 相界面。當 GMA 含量由 2.5% 增至 5%、10% 時，剪切黏度亦隨著提高，凡此皆說明了 SG-g-PBT 的確產生了增容作用。

4. 相形態觀察結果

藉自掃描式電子顯微鏡 (SEM) 對試片

低溫斷裂表面進行觀察，可以直接看出摻合物的微觀分散情形，若增容劑是否發揮作用之證據。

試驗結果如圖 3(a)~3(d)，3(a)為未加相容劑時 sPS/PBT=70:30 之斷面，其中孔隙即是分散相 PBT 被蝕刻後的孔隙(以 $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{phenol}=1:2$ 之混合液蝕刻)，圖 3(b)是加入 SGO 後之斷面。比較 3(a)、3(b)可知，SGO 的加入並未促進 PBT 之分散，此結果和前述流變試驗之結果是吻合的，因此更能確認 SGO 之未存在於相界面，當然不具增容作用。

而 3(c)、3(d)則分別是含 5phr 之 SG 2.5、SG 10 之摻合物斷面，和 3(a)、3(b)比較，可以看出分散相顆粒明顯變小，足見是 SG-g-PBT 的增容作用促進了 PBT 在 sPS 中之分散。

四、結論

經日本研究，可知反應型相容劑 SG 可以提高 sPS、PBT 摻合之相容性，原因就是 SG 的主鏈上的苯乙烯鏈段和 sPS 是相容的，而所含環氧官能基能和 PBT 的末端基 -COOH、-OH 起反應，於界面形成 SG-g-PBT 之故。SG 和 PBT 的反應可以明確地由塑譜儀的扭力變化看出，而 SG-g-PBT 的增容作用，則除了由扭力變化可以得知外，從毛细管流變儀的剪切黏度試驗及 SEM 的相形態觀察都可以獲得證明。

當添加的是不含環氧基的聚苯乙烯聚合物，則從 SEM 照片可以看出，對 PBT 的分散無促進作用，且剪切黏度還較純 sPS/PBT 摻合物微低，亦可證明含環氧基

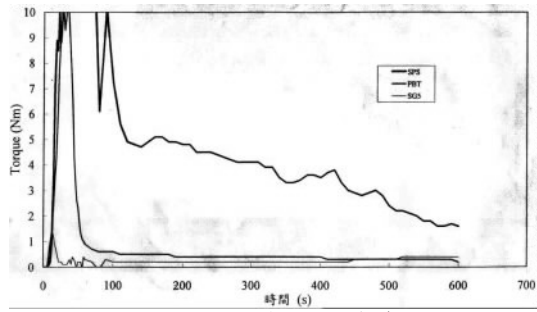
之 SG，確實和 PBT 形成 SG-g-PBT 之接枝共聚物，而發揮了增容之作用。

五、計畫成果自評

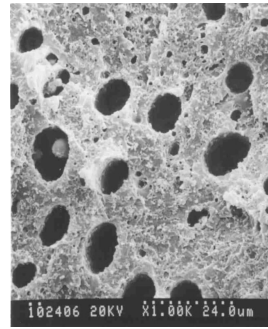
本計畫以自行合成之 SG 增容劑，完成了對 sPS/PBT 摻合之反應性增容探討，由研究結果知，SG 上的環氧基如所預期地在摻合時和 PBT 的端基起鏈結反應，且生成之 SG-g-PBT 共聚物停留於 sPS、PBT 之相界面，因此對不相容的 sPS/PBT 摻合，達到了增容之目的，故本計畫之目標完全達成，此成果預期將會使 sPS 之應用獲得擴展。

參考文獻

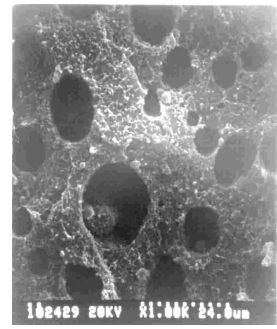
1. L.A. Utracki, Polym. Eng. Sci., 22, 1166 (1982)
2. M. T. Shaw, Polym. Eng. Sci., 22, 115 (1982)
3. M. Rappaport, Plast. Eng., 4, 33 (1985)
4. M. K. Akkapeddi and B. VanBuskirk, Advances in Polym. Tech. Vol.11. No.4, 263 (1992)
5. R. Holsti-Miettinen & et al., Polym. Eng. Sci., 32, 868 (1992)
6. M. Xanthos, Polym. Eng. Sci., 28, 1392 (1988)
7. M. Xanthos, and S.S. Dagli, Polym. Eng. Sci., 31, 929 (1991)
8. C. T. Maa and F. C. Chang, J. Applied Polym. Sci. 49, 913 (1993).



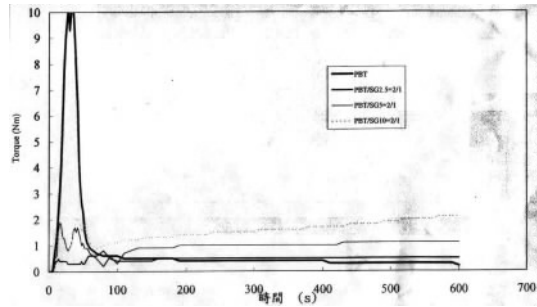
(a) sPS, PBT, SG 個別之扭力變化。



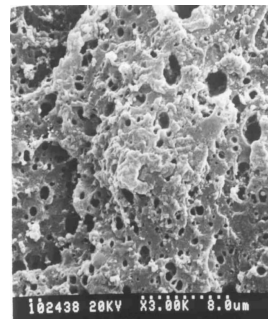
(a) sPS/PBT=70/30



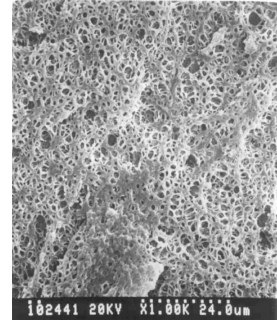
(b) sPS/PBT/SG0=70/30/5



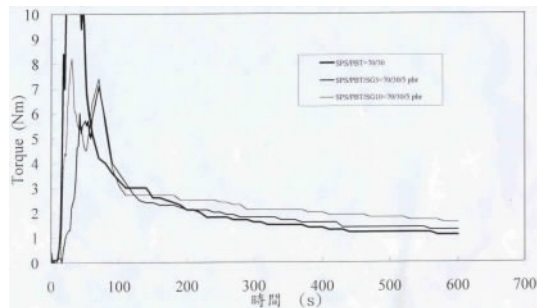
(b) PBT 加入 SG 後之扭力變化。



(c) sPS/PBT/SG2.5=70/30/5



(d) sPS/PBT/SG10=70/30/5



(c) sPS/PBT 加入 SG 後之扭力變化。

圖 3 SEM 相形態圖。

圖 1 扭力對時間變化圖 (30g, 290°C, 30 rpm)。

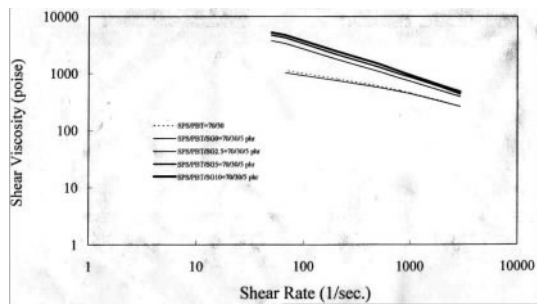


圖 2 sPS/PBT/SG 剪切黏度變化圖。