

剪切流場之高分子酯交換反應

潘柏宏 楊怡寬*

東海大學化學工程研究所

剪切操作，且單向剪切於剪切率 $50s^{-1}$ 下之反應程度比所有週期性返覆剪切結果多達約 10~40%。剪切流場能提升酯交換反應程度主要是因其能提高異相高分子間之質傳能力所致。

Abstract :

This study attempts to discern the influences of different shear flows in transesterification between PET(Polyethylene Terephthalate) and PCL (Polycaprolactone) at temperature 543K. The extent of transesterification in each blend was determined using proton NMR. In the one way shear tests in RDA , the extents of transesterification increase with shear rate, while in the oscillatory shear tests, they increase as frequency and strain increases. The results indicate that the raising of the rate of transesterification is probably due to the enhancement of the mass transfer rate by the flow fields.

一、中文摘要：

本研究企圖瞭解不同之剪切流場對於兩聚酯高分子 PET(Polyethylene Terephthalate) 與 PCL(Polycaprolactone)之酯交換反應之影響，並與靜態反應結果比較。研究結果顯示 270 下，兩聚酯之靜態反應於 15min 內是緩慢的；若於系統中加入剪切流場，則能提高其酯交換反應程度達約 3~75%。於 RDA 流變儀下，單向剪切之反應程度隨剪切率升高而增加；週期性返覆剪切之反應程度則隨頻率與 strain 升高而增加。單向剪切操作之反應程度優於週期性返覆

二、簡介：

工業上為達到高分子改質之目的，常在押出機內進行高分子之混煉。一般高分子混煉之研究對於押出機內部流場對高分子反應性之影響並不多做探討，可能是因押出機內部流場過於複雜，故在選擇押出機最佳操作時，往往須嘗試各種操作條件而造成成本與時間上之不必要耗費。

根據文獻[2-6]得知酯交換反應於聚酯高分子之混煉上扮演著相當重要之角色，這是因酯交換反應可提升原本不互溶高分子間之互溶性。本研究企圖了解不同之剪切流場對於 PET 與 PCL 之酯交換反應之影響，以期能對押出機操作條件上提供建議以減少不必要之耗費。

三、實驗：

本實驗以工業上常用之聚酯高分子 PET(研磨後平均粒徑 0.105~0.210mm)及 PCL 以單體比為 1 之比例進行物理混合，再進行 270 下之靜態反應與 RDA 流變儀施與反應系統不同程度之單向及週期性反覆剪切。利用 SEM 觀察靜態反應後薄膜表面 PET 粒徑之變化；利用 ^1H-NMR 分析各種不同操作條件下之酯交換反應程度與 GPC 分析其分子量變化。藉以上結果來研究各種剪切運動對不互溶高分子間反應程度之影

響。

PET 與 PCL 之分子量分佈：

樣品名稱	Mw	Mn
PET	19100	7360
PCL-a	16200	9380
PCL-b	56800	34500
PCL-c	-	80000

四、結果與討論：

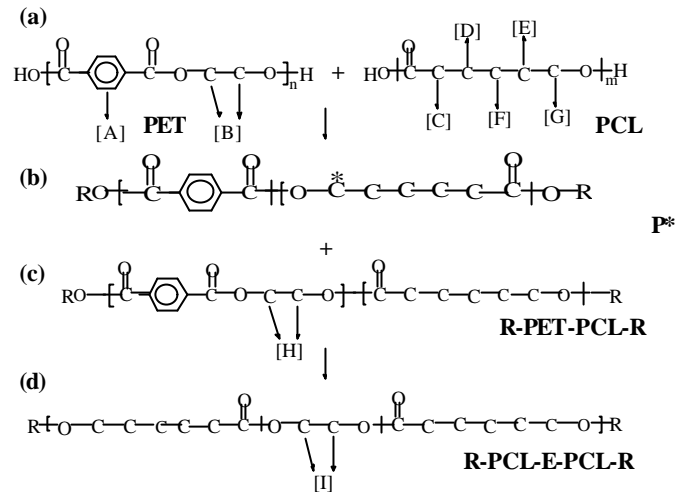
SEM 觀察：

於靜態反應，反應視為 PCL 包覆於 PET 粒子表面上，於 270 熔融狀態下進行酯交換反應，如 Fig1.(a)所示。隨反應時間增長，薄膜表面上 PET 之粒徑逐漸縮小。反應時間為五分鐘時，可見薄膜表面上 PET 粒徑已縮小；反應時間為十分鐘以上時，薄膜表面已呈現出平坦狀。此現象顯示 PET 與 PCL 經較劇烈酯交換反應後可能已融為一相而使顆粒變小、甚至消失，如 Fig1.(b)~(c)所示。SEM 照片中非每張圖皆為同一放大倍率，但於不同倍率下仍可看出粒子粒徑之變化趨勢。

靜態反應中較特殊地方在於反應時間一至五分鐘內，薄膜表面上出現 PCL 之捆束狀不成熟球晶，於偏光顯微鏡楷體下並無黑十字消光圖形，如 Fig1.(d)所示。反應時間三分鐘時，球晶之大小及出現密度最大；於反應時間五分鐘後球晶大量消失，這是因為此時較激烈無規共聚破壞 PCL 長鏈之對稱性，迫使 PCL 球晶逐漸地消失。

可能之動力學模型探討：

當 PET 與 PCL 進行酯化或酯交換反應時，第一次酯交換將形成兩種產物，即結構(b)與(c)；再次酯交換則生成結構(d)：



其中 R 可能為 H 或 PET 或 PCL 或其餘劣化後之分子。根據上述論點，產物中將會主要有此五種結構不同之高分子：經酯交換反應後則先後出現[H]與[I]兩位置吸收峰(分別出現於約 4.65 與 4.55 ppm，以 TMS 為標定物)，此二吸收峰之生成與增加可代表酯交換反應發生之程度大小，如 Fig2. 所示。以動力學觀點而言，上述反應可視為(a) (c) (d)此種序列反應 (consecutive reaction)，結構(c)為一中間產物。分析氫光譜數據發現 270 下反應 15min 內吸收峰[H]與[I]生成量皆持續增長中，故判斷此酯交換反應尚屬於反應初期。

酯交換反應程度分析：

於靜態測試上，酯交換反應之程度隨時間之增長而增大，與 PCL 分子量有關，如 Fig3.

所示。PCL 之分子量越大，其與 PET 行酯交換程度越緩慢。PCL-a 與 PET 反應後生成吸收峰 [H] 程度為 PCL-b 之 1.09~1.24 倍，且為 PCL-c 之 1.14~1.35 倍；而另一吸收峰 [I] 則分別為 1.14~1.39 倍與 1.24~1.47 倍。

單向剪切流場下之酯交換反應程度比靜態反應高，且酯交換程度隨著剪切率之升高而增加。如 Fig4. 所示。於剪切率 50s^{-1} 下反應 2min 之程度便可達至靜態反應時間 4min 之程度，故流場於酯交換反應中所扮演之角色亦有等於靜態系統反應時間增長之效果。分析氫光譜數據發現吸收峰 [I] 生成量之增加程度比 [H] 大，若根據所提之序列反應模型來看，流場加入系統而使得反應越遠離反應最初期，因此便使得吸收峰 [I] 之增加程度大增。於剪切率 1s^{-1} 下兩吸收峰 [H] 與 [I] 反應量在 2 至 10min 的反應時間內為靜態反應量之 0.96~1.09 倍與 1.02~1.41 倍；剪切率 10s^{-1} 下之反應量平均約為靜態反應量之 0.96~1.21 倍與 1.14~1.82 倍；剪切率 50s^{-1} 下則分別平均約為 1.09~1.53 倍與 1.21~2.73 倍，此意謂著剪切率越大越能提高酯交換反應之程度。

週期性反覆剪切流場下之酯交換反應程度比靜態反應高，且酯交換反應程度大致上隨著頻率與 strain 升高而有稍微增加之趨勢，如 Fig5.(a)~(b) 所示。分析氫光譜數據發現流場使得吸收峰 [I] 生成量之增加程度比吸收峰 [H] 大，若根據所提之序列反應模型來看，流場加入系統使得反應越遠離反應最初期，因此便使得吸收峰 [I] 之增加程度大增。週期性反覆剪切操作之反應程度較單向剪切操作之反應程度為差；即

單向剪切於剪切率 50s^{-1} 下之反應程度比所有週期性反覆剪切結果多達約 10~40 %。因此單就酯交換程度結果而言，單向剪切操作較週期性反覆剪切操作為佳。

剪切流場對酯交換反應影響之討論：

單向剪切於剪切率 50s^{-1} 下操作時，PET 之剪黏度值為 PCL 之 126 倍，故不論剪切率多大則分散相 PET 之液滴都將不會嚴重變形或分裂成更小之液滴，因此剪切率無法對分散相液滴之表面積有顯著之增加。

流變實驗所得之結果較靜態實驗為佳，故推斷流場對高分子間反應性之影響以提高質傳能力較為可能。流變實驗中，不論單向剪切或週期性反覆剪切反應皆是使得平行鋁板轉動或震盪，以利未反應之反應物間接觸以提升反應程度。

週期性反覆剪切測試之反應結果比單向剪切測試之結果為差，此可能主要因週期性反覆剪切操作只為平行鋁板來回地震盪，對每個週期而言，平均起來並未造成大量促成未反應之反應物接觸以進行反應，而單向剪切操作則是不停地帶走產物並繼續帶著大量未反應之反應物接觸以進行酯交換反應。

GPC 之分析討論：

隨著靜態反應時間之增長，發現樣品之 M_w 與 M_n 皆有越低之現象。滯留時間點之延長則主要應為聚酯混合物於高溫長時間下產生劣化導致小分子增多所致。於反應時間 2min~8min 內，

Pd 值稍微增大，這是因酯交換反應後樣品之分子量分佈變寬。

剪切率 $50s^{-1}$ 操作下之樣品所分析得到之 Mn 與 Mw 有略小於剪切率 $1s^{-1}$ 操作下之現象，這可能是由於剪切流場加速了一些分子之劣化。反應時間 2~8min 內，可發現 Pd 值有稍微增大之趨勢，這應為雜亂酯交換程度隨時間增長而增大所致。

比較不同頻率與 strain 操作條件，無法清楚比較出 Mn、Mw 和頻率、strain 間之關係。於反應時間 2min~6min 內可發現 Pd 值稍微增大，這應為雜亂酯交換程度隨時間增長而增大所致。

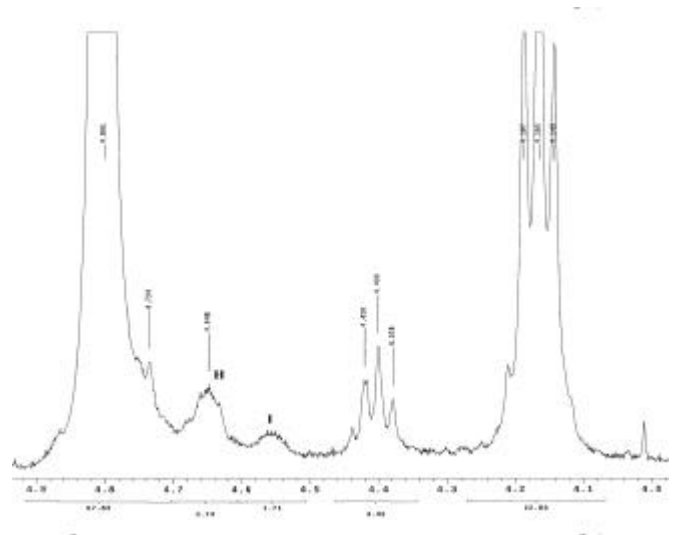


Figure 2. PET 與 PCL 進行酯交換反應後產生兩吸收峰[H]與[I]。兩吸收峰之生成與增加代表酯交換反應之程度大小。

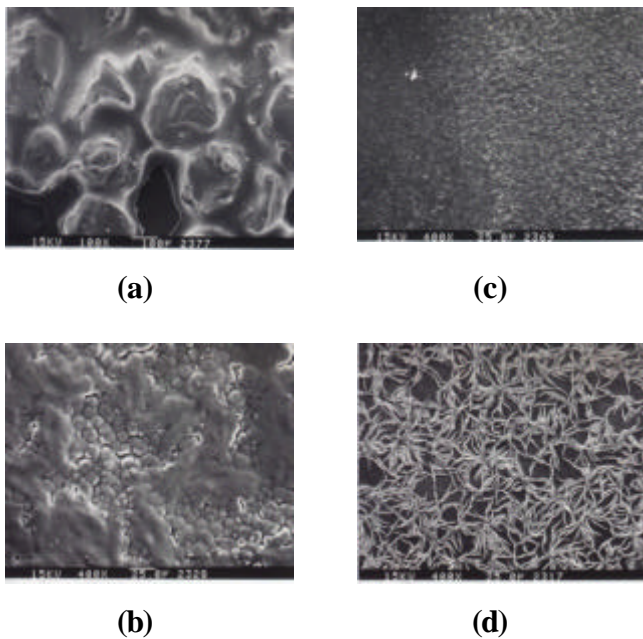


Figure 1. SEM 照片：(a)室溫下 PCL 覆蓋於 PET 粒子表面上，放大倍率 100 倍；(b)靜態反應 5min 後薄膜表面，放大倍率 400 倍；(c)靜態反應 10min 後薄膜表面，放大倍率 400 倍；(d)PCL 之不成熟捆束狀球晶，放大倍率 400 倍。

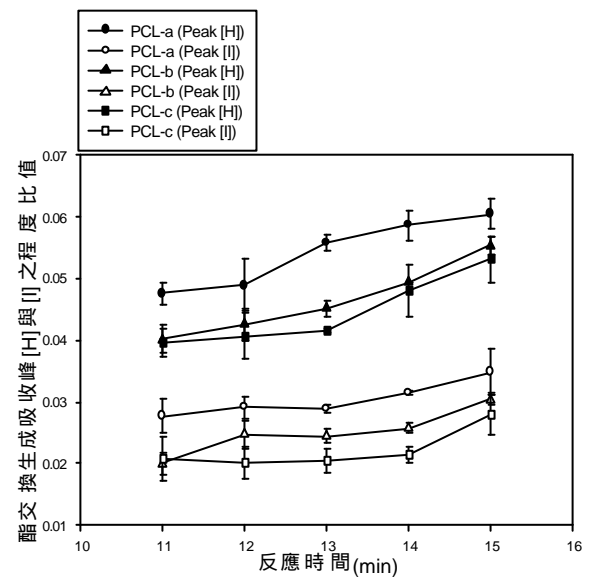


Figure3. 3 種不同分子量之 PCL 與 PET 行酯交換反應，生成兩吸收峰[H]與[I]之程度比值。比值隨反應時間增長而增大；聚酯高分子之分子量越大則其反應越緩慢。

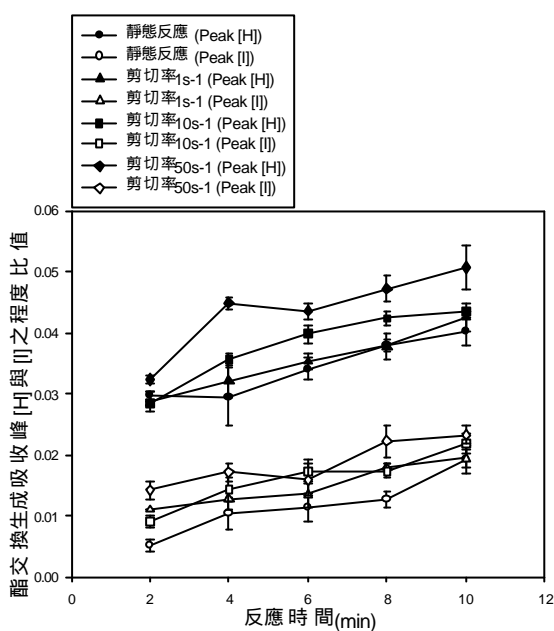


Figure 4. 不同單向剪切操作下所得之酯交換程度，並與靜態反應結果比較之。於剪切率 $50s^{-1}$ 下所得之酯交換反應程度為最大。

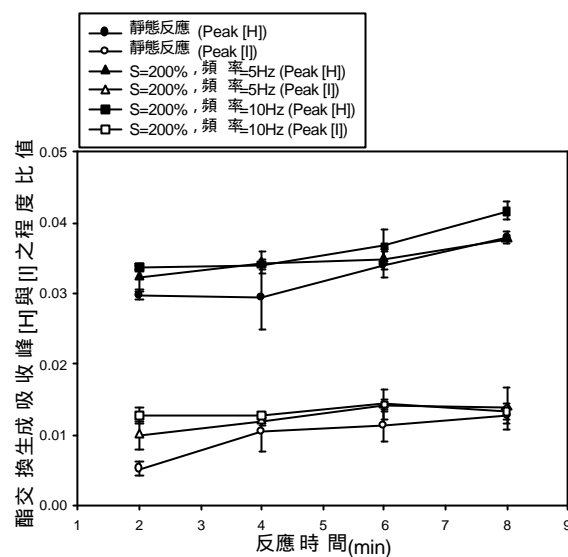


Figure5(b)

Figure5. (a)固定頻率於 5Hz，改變 strain；(b)固定 strain 於 200%，改變頻率之週期性反覆剪切操作下所得之反應程度比值。程度大致隨頻率與 strain 之升高而增加，且此種操作下之反應程度比靜態略高。

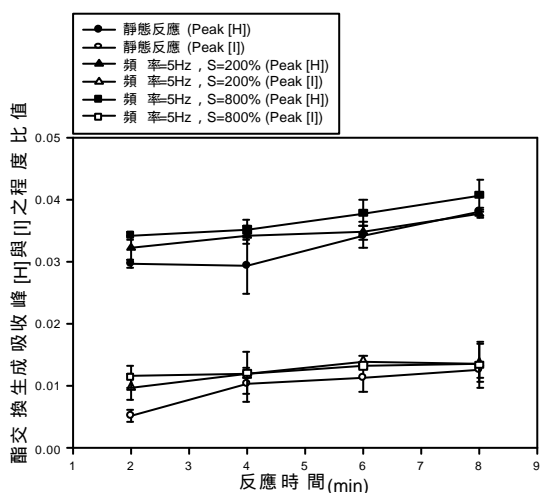


Figure5.(a)

五、參考文獻：

- 1.馬德柱、何平笙、徐種德、周漪琴編，高聚物的結構與性能，科學出版社出版，p106~110(1995)
2. S. Collins, S.K. Peace, R.W. Richards, *Macromolecules* 2000,33, 2981
3. A.M. Kenwright, S.K. Peace, R.W. Richards, A. Bunn, W.A. MacDonald, *Polymer* 1999;40:5851
- 4.S.C.E. Backson, A.M. Kenwright, R.W. Richards, *Polymer* 1995;36:1991
5. S. Collins, A.M. Kenwright, C. Pawson, S.K.

Peace, R.W. Richards, *Macromolecules* 2000,33,
2974

6.洪政揚，東海大學碩士論文，1999