

私立東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：楊怡寬 博士

嵌段高分子六角柱相在剪切流場下之配向研究

Investigations on the Orientation at Evolution of a Hexagonal Phase of  
a Triblock Copolymer under Shear



研究生：鍾懷慶 撰

中華民國 九十九 年 一 月

## 摘要

本研究探討的是三嵌段共聚物—聚苯乙烯-聚(乙烯/丁烯)-聚苯乙烯 SEBS Kraton G1652M 的微觀相結構在預先配向下，其熔融態被剪切時的配向演變。實驗的樣品是先以溝渠鋼模製成主要單一配向排列的片材，然後將之裁接成平行於剪切流場的方向、速度梯度方向和渦度(vorticity)方向的樣品。樣品再經由正弦式大震幅剪切與單方向剪切的作用，探討柱狀結構排列的變化；並且藉由改變不同的震幅、頻率與剪切率，來了解這些變因對配向及排列的影響。本研究除了利用流變動態分析儀(RDAII)、小角 X 光散射(SAXS)、原子力顯微鏡(AFM)與雙折射測量柱狀結構排列所響應的機械強度與排列方向外，也利用同步輻射中心的光源現場測量渦度配向樣品及無配向性樣品在單方向剪切流動的結構與配向變化。在單方向剪切方面，由 SAXS 的結果得知在高剪切率下渦度排列樣品比無配向樣品能在更短的時間內產生最佳的配向；而在低剪切率下則正好是相反的。而在動態大振幅震盪剪切(LAOS)方面，三種配向樣品皆發現到低頻的儲存模數( $G'$ )隨著應變振幅增大後被抑制的效果也增加；在頻率影響方面則是渦度預配向樣品在 1 rad/s 剪切下低頻的儲存模數抑制效果最佳，但速度梯度預配向樣品卻不受頻率的影響，而速度預配向樣品則是頻率越大其抑制效果越好。

## Abstract

The work investigates the orientation development of the pre-oriented structure of a tri-block copolymer, polystyrene-poly(ethylene/butylene)-polystyrene SEBS Kraton G1652M, under shear. SEBS in this study were pre-oriented by a channel die to form sheets. The sheets were then cut and joined to prepare specimens that were oriented in the direction of velocity, velocity gradient or vorticity. The specimens were subject to large amplitude oscillatory shear(LAOS) or a step shear to investigate the effect of strains, frequencies and shear rates on the orientation of the hexagonal packed cylinder structure. The study not only use RDAII, SAXS, AFM and birefringence to investigate the mechanical viscoelasticity and orientation of cylinder structure, but also use the X ray-source of National Synchrotron Radiation Research Center to measure the changes of the orientation of the samples pre-oriented in the vorticity direction and isotropic samples upon a step shear.

When the specimens were subject to a step shear, the SAXS result showed that samples pre-oriented in the vorticity direction were easier to be aligned than isotropic samples at high shear rates. LAOS on samples of three different pre-orientations found that the storage modulus( $G'$ ) at low frequencies decrease with increasing strain amplitude. At a constant amplitude, samples pre-oriented in the vorticity direction suppressed storage modulus the most at frequency of 1 rad/s, while samples pre-oriented in the velocity gradient direction were not effected by the changes of frequency. Samples pre-oriented in the velocity direction were more suppressed at higher frequencies.

## 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	VIVIVI
圖目錄.....	VI
表目錄.....	XII
第一章 緒論.....	1
第二章 背景知識.....	3
2-1 熱塑性彈性體.....	3
2-2 聚苯乙烯-聚(乙烯/丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS).....	4
2-3 原子力顯微鏡基本原理(Atomic Force Microscopic : AFM).....	6
2-4 雙折射基本原理(Birefringence).....	10
2-5 小角散射理論.....	12
第三章 文獻回顧.....	14
3-1 嵌段共聚物的微觀相分離.....	14
3-1-1 熱力學分析.....	14
3-1-2 強分離與弱分離.....	15
3-2 嵌段共聚物的微觀相判定及其結構方向測量.....	19
3-2.1 小角 X 光散射.....	19

3-2.2 流變方法.....	22
3-2.3 雙折射法(Birefringence).....	26
3-3 嵌段共聚物的微觀相結構配向方式.....	28
3-3.1 溝渠鋼模(channel die)熱壓.....	29
3-3.2 剪切(Shear).....	30
3-3.3 擠壓(Extrusion).....	30
3-4 嵌段共聚物在剪切流場下的結構形變.....	31
第四章實驗方法.....	38
4-1 實驗流程.....	38
4-2 實驗藥品.....	39
4-3 實驗儀器.....	41
4-4 樣品製備及儀器測試操作條件.....	49
第五章 結果與討論.....	54
5-1 微觀相配向判定及其機械性質比較.....	54
5-2 剪切流場的作用.....	58
5-3 單方向剪切下結構配向的演變.....	61
5-3.1 渦度排列樣品的單方向剪切.....	61
5-3.2 無配向樣品的單方向剪切.....	83
5-3.3 結論.....	101

5-4 動態剪切之配向結構的機械強度與光學測量 .....	103
5-4.1 預先配向樣品受剪切應變的影響 .....	103
5-4.2 預先配向樣品受剪切頻率的影響 .....	112
5-4.3 渦度配向樣品受剪切時間的影響 .....	120
5-4.4 結論 .....	122
第六章 總結論與建議 .....	124
參考文獻 .....	126

## 圖目錄

圖 2-1-1 軟硬或軟軟鏈段的結構分類圖 .....	4
圖 2-1-2 為彈性體的分類 .....	4
圖 2-2-1 聚丁二聚被氫化的過程 .....	5
圖 2-3-1 原子力顯微鏡 (AFM) 的結構示意圖 .....	9
圖 2-3-2 兩原子隨距離改變的受力情形 .....	9
圖 2-4-1 冰洲石的重影現象 .....	11
圖 2-4-2 雙折射儀裝置示意圖 .....	11
圖 2-5-1 為兩電子的散射圖 .....	13
圖 3-1-1 各結構相圖 .....	17
圖 3-1-2 ABA 型三嵌段與兩嵌段在層狀的鏈段形式 .....	17
圖 3-1-3 SIS 三嵌段與 SI 兩嵌段動態溫度掃描 .....	18
圖 3-1-4 ABA 型三嵌段理論相圖 .....	18
圖 3-2-1 不同入射光方向照射的柱狀結構，(a)柱頭散射(b)柱身散射(c)結構 示意圖 .....	21
圖 3-2-2 嵌段共聚物的動態譜 .....	24
圖 3-2-3 嵌段共聚物的動態譜與型態的關係 .....	24
圖 3-2-4 柱狀結構三種排列示意圖 .....	24
圖 3-2-5 SIS 三種柱狀排列的頻率掃描 .....	24

圖 3-2-6 SEBS 三種柱狀排列的時間-溫度疊圖 .....	25
圖 3-2-7 層狀結構兩種排列示意圖 .....	25
圖 3-2-8 SI 三種層狀排列的頻率掃描 .....	25
圖 3-2-9 柱狀結構的雙折射示意圖 .....	27
圖 3-2-10 不同剪切速率隨光強比的變化情形 .....	28
圖 3-2-11 SIS 在大振幅剪切下雙折射的變化 .....	28
圖 3-3-1 溝渠鋼模(channel die)示意圖 .....	29
圖 3-4-1 層狀排列隨大振幅震盪剪切的頻率變化(a) $W_a=10\text{rad/s}$ (b) $W_b=0.1\text{rad/s}$ .....	34
圖 3-4-2 層狀排列的轉變 .....	35
圖 3-4-3 嵌段共聚物在鏈段有無糾纏的特徵頻率判斷 .....	35
圖 3-4-4 動態黏度對頻率作圖 .....	35
圖 3-4-5 雙折射隨剪切頻率的變化(a) $\omega < \omega_c$ (b) $\omega_c < \omega < 10\omega_c$ (c) $\omega > 10\omega_c$ .....	36
圖 3-4-6 三嵌段 SBS 柱狀單方向排列 .....	37
圖 3-4-7 三嵌段 SBS 柱狀在不同形變下的方向演變 .....	37
圖 4-1-1 實驗流程圖 .....	38
圖 4-3-1 熱壓機 .....	45
圖 4-3-2 定速度熱壓機 .....	45
圖 4-3-3 真空烘箱 .....	46
圖 4-3-4 動態分析儀 .....	46



圖 4-3-5 流變動態分析儀 .....	47
圖 4-3-6 冷凍超薄切片機 .....	47
圖 4-3-7 原子力顯微鏡 .....	48
圖 4-3-8 小角 X 光散射儀.....	48
圖 4-3-9 雙折射儀 .....	49
圖 4-4-1 即為三個方向排列的示意圖(a) radiation alignment(b) tangent alignment(c) vertical alignment .....	53
圖 5-1-1 (a)、(b)分別為單一方向排列與垂直排列樣品的二維三維 SAXS 圖 .....	56
圖 5-1-2 垂直排列樣品的 AFM 相圖 .....	56
圖 5-1-3 各種排列所呈現的頻率掃描 .....	57
圖 5-1-4 (a)在三點彎曲操作測試下，各種排列所呈現的儲存模數(E') (b)三種不同配向的樣品，分別是平行於形變方向的 D direction 與垂直於形變方向的 H direction、V direction .....	57
圖 5-2-1 各種排列所呈現的應變掃描 .....	60
圖 5-2-2 動態黏度對頻率作圖 .....	60
圖 5-3-1 渦度配向樣品在不同剪切速率下單方向剪切的時間掃描 .....	67
圖 5-3-2 渦度配向樣品在剪切速率 $3.2\text{s}^{-1}$ 下單方向剪切的 SAXS(a)1-D(b)1-D 的第一階散射峰(c)2-D(d)3-D，(e)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖(f)秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖 .....	70

圖 5-3-3 渦度配向樣品在剪切速率 $0.63\text{s}^{-1}$ 下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D，(d)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖(e) 秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖 .....	73
圖 5-3-4 渦度配向樣品在剪切速率 $0.3\text{s}^{-1}$ 下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D，(d)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖(e) 秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖 .....	75
圖 5-3-5 渦度配向樣品在剪切速率 $0.1\text{s}^{-1}$ 下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D，(d)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖(e)秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖 .....	78
圖 5-3-6 渦度配向樣品在剪切速率 $0.038\text{s}^{-1}$ 下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D，(d)-1~3 為第一階散射峰光強對週邊角關係圖(e) 秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖.....	82
圖 5-3-7 無配向樣品在不同剪切速率下單方向剪切的時間掃描 .....	88
圖 5-3-8 無配向樣品在剪切速率 $3.2\text{s}^{-1}$ 下單方向剪切的 SAXS(a)1-D(b)1-D 的第一階散射峰(c)2-D(d)3-D(e)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖，(f)秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖 .....	91
圖 5-3-9 無配向樣品在剪切速率 $0.63\text{s}^{-1}$ 下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D(d)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖，(e)秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖.....	93

圖 5-3-10 無配向樣品在剪切速率 $0.3\text{s}^{-1}$ 下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D(d)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖，(e) 秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖 .....	95
圖 5-3-11 無配向樣品在剪切速率 $0.1\text{s}^{-1}$ 下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D(d)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖，(e) 秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖 .....	98
圖 5-3-12 無配向樣品在剪切速率 $0.038\text{s}^{-1}$ 下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D(d)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖，(e)秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖 .....	101
圖 5-4-1 渦度配向樣品在固定頻率 $1\text{rad/s}$ 不同應變的 LAOS 後的頻率掃描 .....	107
圖 5-4-2 速度梯度方向配向樣品在固定頻率 $1\text{rad/s}$ 不同應變的 LAOS 後的頻率掃描 .....	107
圖 5-4-3 速度方向配向樣品在固定頻率 $1\text{rad/s}$ 不同應變的 LAOS 後的頻率掃描 .....	108
圖 5-4-4 渦度排列樣品在固定頻率 $1\text{rad/s}$ 不同應變的 LAOS 操作後的 AFM 相圖 .....	109
圖 5-4-5 渦度配向樣品光軸與 d 光 h 光示意圖 .....	110
圖 5-4-6 光強比隨著 $\alpha$ 角度改變的變化 .....	111
圖 5-4-7 渦度配向樣品在固定頻率 $1\text{rad/s}$ 不同應變的光強變化圖 .....	111

圖 5-4-8 柱軸轉變的示意圖.....	112
圖 5-4-9 渦度排列樣品在固定應變 50%，不同頻率震盪後的頻率掃描..	116
圖 5-4-10 渦度排列樣品在固定應變 100%，不同頻率震盪後的頻率掃描 .....	116
圖 5-4-11 速度梯度排列樣品在固定應變 50%，不同頻率震盪後的頻率掃描 .....	117
圖 5-4-12 速度梯度排列樣品在固定應變 100%，不同頻率震盪後的頻率掃 描.....	117
圖 5-4-13 速度方向排列樣品在固定應變 50%，不同頻率震盪後的頻率掃描 .....	118
圖 5-4-14 速度方向排列樣品在固定應變 100%，不同頻率震盪後的頻率掃 描.....	118
圖 5-4-15 渦度排列樣品在固定應變 50%，不同頻率震盪的光強變化圖	119
圖 5-4-16 渦度排列樣品在固定應變 100%，不同頻率震盪的光強變化圖 .....	119
圖 5-4-17 渦度排列樣品在固定應變 50%固定及頻率 1rad/s 不同時間震盪 後的頻率掃描.....	121
圖 5-4-18 渦度排列樣品在固定應變 50%固定頻率 1rad/s 不同時間震盪後的 AFM 相圖 (a) 5min(b) 10min.....	122

## 表目錄

表 3-1 散射峰位置比值與微觀相結構的關係.....	21
表 4-1 為 Kraton G1652MA SEBS 工業型錄.....	40
表 5-1 渦度配向樣品在不同剪切率下的現象與數值整理 .....	1102
表 5-2 無配向樣品在不同剪切率下的現象與數值整理 .....	1102
表 5-3 渦度配向樣品在不同操作未剪切的起始雙折射值( $\Delta n$ ) .....	110

## 第一章 緒論

熱塑性彈性體(thermoplastic elastomer, TPE)被廣泛的應用在許多領域上，其成長趨勢也是其他工程塑膠、高性能橡膠無法比擬。熱塑性彈性體大多是以嵌段共聚物(block copolymer)的形式存在著；而嵌段共聚物常會出現奈米尺寸的微觀有序結構，這種現象也造成了嵌段共聚物有自我組裝能力。所以當嵌段共聚物自組裝成不同結構或不同結構排列在不同方向時，其材料本身的性質會跟隨改變。現今在高分子材料加工多半是以加熱熔融塑型的方式進行，這無疑會牽涉到材料的流動與形變，且流動與形變勢必影響奈米結構或其排列。因此，當嵌段共聚物在進行加工時，微觀結構將改變，並會影響到加工後嵌段共聚物的機械性質。對於嵌段共聚物之微觀結構受流動或剪切作用的探討過去大多集中於層狀結構，因此層狀結構受剪應力時所呈現的機械性質及其光學變化在資料上也較為完整，而柱狀結構的研究資訊相對的匱乏。學者<sup>1</sup>指出不同柱狀排列時其機械性質也跟隨不同，但是並沒有進一步探討柱狀結構在剪切作用下配向的演變所引起的力學及光學性質上的變化。為了深入瞭解柱狀微結構在剪切流場下之結構演變，本論文以聚苯乙烯-聚(乙烯/丁烯)-聚苯乙烯[polystyrene block poly(ethylene-co-butene) block polystyrene, SEBS]工業級的三嵌段共聚物Kraton G1652M 作為研究對象。由動態機械分析儀可得知材料在不同排列下的儲存與損失模數，接著再以流變儀、小角 X 光散射儀和雙折射儀來研究

Kraton G1652M 熔融態時在受剪切時六角柱狀結構之破壞與排列的演變行為。

## 第二章 背景知識

### 2-1 熱塑性彈性體

熱塑性彈性體(thermoplastic elastomer, TPE)是指在常溫下具有加硫橡膠的性質(即是彈性體的性質)，在高溫下又可以塑性變形，乃至於可用塑膠的加工機器來成型的高分子材料。由於它是受熱即具可塑性的彈性體，故稱為熱塑性彈性體<sup>2</sup>。此特性是由提供橡膠性質的軟鏈段(Soft Segment)與提供塑膠性質的硬鏈段(Hard Segment)所構成。在室溫下，軟鏈段因其低玻璃轉移溫度而可以自由的移動；因為室溫並未高過硬鏈段的玻璃轉移溫度，所以硬鏈段區可以視為架橋點，有防止塑性變形的作用；當溫度上升時，硬鏈段的塑膠成分也變成可移動，失去做為架橋點的作用，而具備可塑性變形之性質。可作為軟鏈段的分子包括：聚丁二烯(BR)、聚異戊二烯(IR)、天然橡膠(NR)、乙烯-丙烯橡膠(EPDM)、聚異丁烯、聚乙烯-聚丁烯、非結晶性聚乙烯、聚醚及聚酯等。另一方面，可作為硬鏈段的分子有：聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、反式1,4聚異戊二烯、PU、聚酯及聚醯胺等。人造橡膠的結構大致是以七種構造存在著，如圖 2-1-1 所示，分別是：A 為兩嵌段(diblock)或三嵌段(triblock)共聚物，B 為四臂星形嵌段共聚物，C 為多嵌段共聚物，D 為橡膠與塑膠的混摻物，E 為接枝共聚物，F 為金屬離子架橋型高分子( $Me^{++}$ 為金屬離子)，G 為銨離子架橋型高分子( $Y^{++}$ 為銨離子)；相同地，硬鏈段的固定方式也可分為以下四種，分別是：(一)為凍



結相，即是利用溫度在未超過硬鏈段的玻璃轉移溫度使其固定不動且硬鏈段間並沒有其他作用力存在，(二)為氫鍵結合，(三)為結晶相，(四)離子架橋。而一般利用硫磺與過氧化物的橡膠架橋，是屬於共價鍵結合，與熱塑性彈性體的架橋有與不同。圖 2-1-2 是彈性體的分類圖。

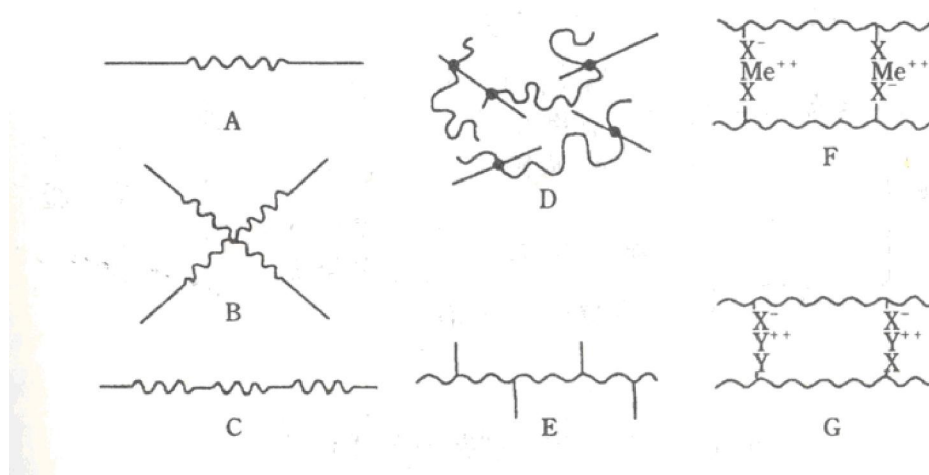


圖 2-1-1 軟硬或軟軟鏈段的結構分類圖

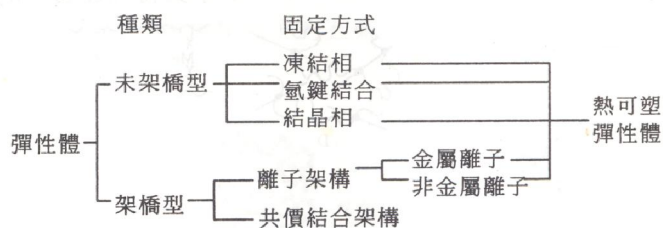


圖 2-1-2 為彈性體的分類

## 2-2 聚苯乙烯—聚(乙烯/丁烯)—聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)

聚苯乙烯(PS)系列的熱塑性彈性體(TPE)的分子中，硬鏈段為 PS，軟鏈段為聚丁二烯或聚異戊二烯等聚二烯及其氫化的嵌段共聚物。此類嵌段共聚物的硬鏈段固定方式為凍結相固定法。代表性的商品有以下四種：(1) 聚

苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)，(2)聚苯乙烯-聚異戊二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SIS)，(3)聚苯乙烯-聚(乙烯/丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)，(4)聚苯乙烯-聚(乙烯/丙烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEPS)。美國 Shell 公司於 1965 年開發出 SBS 三嵌段共聚物時，以”Kraton”之商品名上市販售，也首次發表了 TPE 的概念。經過四十多年至今，Kraton 仍為世界上需求量最大的 TPE。在 1990 年時，SBS、SIS 和 SEBS 的需求量在美國為 13.6 萬噸，西歐為 11.8 萬噸，日本為 2.75 萬噸，全世界總需求量約為 30 萬噸/年，而 TPE 之需求量有成長的趨勢。本研究材料是使用 SEBS，它是由 SBS 在聚合過程中加入微觀結構調節劑，使軟段的聚丁二烯嵌段含有相當量的 1,2 結構再氫化所得。在圖 2-2-1 顯示了聚丁二烯的 1,4 與 1,2 結構在加氫之後如何形成聚乙烯與聚丁烯結構。SEBS 主要用於黏著劑、接著劑或塑膠助溶劑，自 1991 年以來，每年均有 10%之高成長率，很引人注目。也由於 SEBS 的力學特性、耐熱性、耐候性均優，與塑膠或其他添加劑的相容性亦佳，所以依需要開發出多種不同規格的 SEBS。

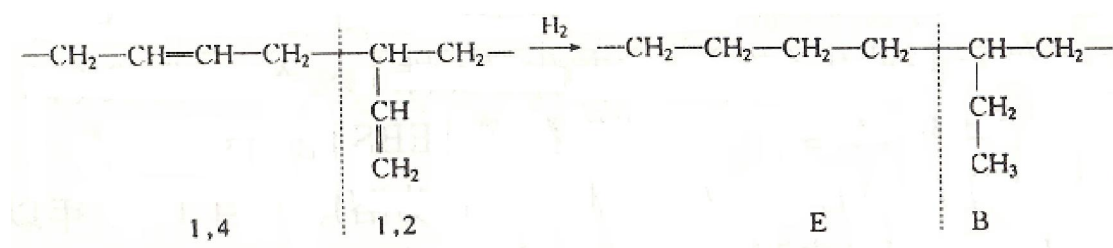


圖 2-2-1 聚丁二聚被氫化的過程

## 2-3 原子力顯微鏡基本原理(Atomic Force Microscopic : AFM)

原子力顯微鏡為掃描探針顯微技術的代表儀器之一。而掃描探針顯微技術 (Scanning Probe Microscopy : SPM) 是指具有『掃描機制與動作』及『微細探針機制』的顯微技術。

AFM 的主要結構可分為探針、偏移量偵測器、掃描器、迴饋電路及電腦控制系統五大部分，最常見的機構如圖 2-3-1 所示。距離控制方式運用光束偏折技術。光是由二極體雷射產生出來後，聚焦在鍍有金屬薄膜的探針尖端背面，然後光束被反射至四象限光電二極體，在經過放大電路轉成電壓訊號後，垂直部份的兩個電壓訊號相減得到差分訊號。當電腦控制 x、y 軸驅動器對樣品掃描時，探針會上下偏移，差分訊號也跟著改變，因此迴饋電路便控制 z 軸驅動器調整探針與樣品距離，此距離微調或其他訊號送入電腦中，記錄成為 X、Y 的函數，便是 AFM 影像。AFM 是利用原子之間的凡得瓦力 (van der Waals Force) 作用來呈現樣品的表面特性。假設兩個原子中，一個是在懸臂 (cantilever) 的探針尖端，另一個是在樣品的表面，它們之間的作用力會隨兩者間距離的改變而變化，其作用力與距離的關係如圖 2-3-2<sup>3</sup> 所示：當原子與原子很接近時，彼此電子雲斥力的作用大於原子核與電子雲之間的吸引力作用，所以整個合力表現為斥力的作用，反之若兩原子分開有一定距離時，其電子雲斥力的作用小於彼此原子核與電子雲之間的吸引力作用，故整個合力表現為引力的作用。若以能量的角

度來看，這種原子與原子之間的距離與彼此之間能量的大小也可以以

Lennard-Jones 的公式中描述之。

$$E^{pair}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2-1)$$

其中  $\epsilon$  為原子間能量壁的深度； $\sigma$  是原子間能量為零的距離； $r$  為原子之間的距離； $E^{pair}$  為原子間的能量

從公式中知道，當  $r$  降低到某一程度時其能量為  $+E$ ，也代表了在空間中兩個原子是相當接近時能量為正值；當  $r$  增加到某一程度時，其能量就會變為負值，同時也說明了空間中兩個原子之間距離相當遠。所以在原子力顯微鏡利用斥力與吸引力的方式發展出兩種操作模式：

(1) 利用原子斥力的變化而產生表面輪廓為接觸式原子力顯微鏡 (contact AFM)，探針與試片的距離約數個 Å。

(2) 利用原子吸引力的變化而產生表面輪廓為非接觸式原子力顯微鏡 (non-contact AFM)，探針與試片的距離約數十到數百 Å。

AFM 的操作模式可大略分為以下三種：接觸式 (Contact mode)、輕拍式 (Tapping mode)、非接觸式 (Non-contact Mode)。以下就三種模式分別說明：

#### a. 接觸式 (Contact mode)

在接觸式操作下，探針與樣品間的作用力是原子間的排斥力，這是最早被發展出來的操作模式，由於排斥力對距離非常敏感，所以接觸式 AFM

較容易得到原子尺寸的解析度。在一般的接觸式量測中，探針與樣品間的作用力很小，約為  $10^{-6}$  至  $10^{-10}$ N (Newton)，但由於接觸面積極小，因此過大的作用力仍會損壞樣品表面，但較大的作用力通常可得到較佳的解析度。因此選擇適當的作用力，接觸式的操作模式是十分重要的。接觸式的 AFM 利用探針和樣品原子間的排斥力來測量，當懸臂的探針接觸且輕壓表面，由於反作用力使得探針的懸臂產生偏折，而偏折量的大小代表反作用力的大小，所以掃描表面時利用維持相同的偏折量就可以描繪出 3D 的表面結構。

#### b. 非接觸式(Non-contact Mode)

為了解決接觸式 AFM 可能損壞樣品的缺點，便有非接觸式 AFM 發展出來。這是利用原子間的長距離吸引力『凡得瓦力』來運作。一般非接觸式 AFM 只有約 50nm 的解析度，不過在真空環境下操作，其解析度可達原子級的解析度，是 AFM 中解析度最佳的操作模式。

#### c. 輕拍式(Tapping-Mode)

第三種輕敲式 AFM 則是將非接觸式加以改良；其原理是將探針與樣品距離加近，然後增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品。由於樣品的表面高低起伏，使得振幅改變；再利用類似非接觸式的迴饋控制方式，便能取得高度影像。由於接觸式掃描容易刮傷試片表面，所以後來改用驅動探針跳動來掃描試片，如此接觸試片表面時探針施予的力量不但小了許

多，且只有正向作用力，但是此時系統不再利用探針懸臂的偏折量來作回饋，而是探針跳動時懸臂的振幅量來回饋。本論文的 AFM 操作即是使用 Tapping-Mode 來測量樣品。

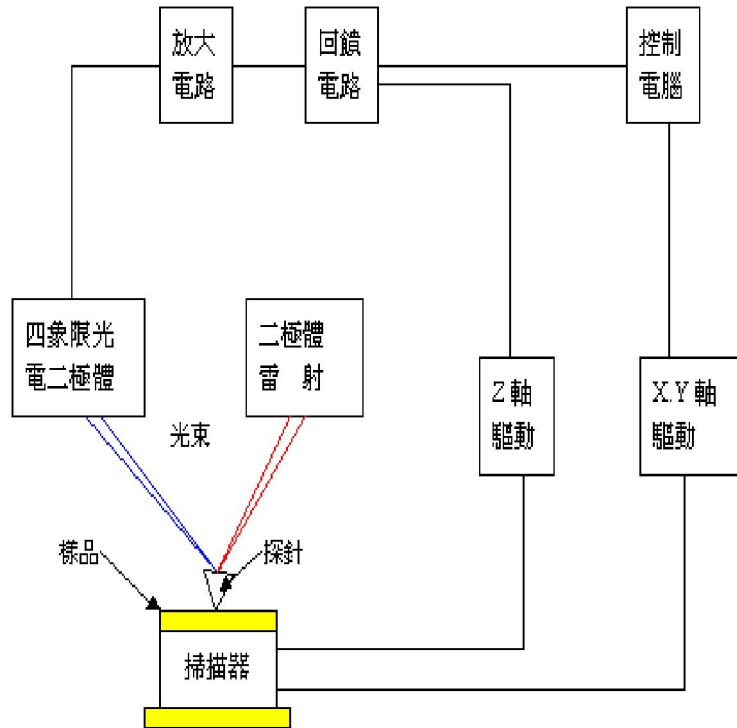


圖 2-3-1 原子力顯微鏡 (AFM) 的結構示意圖

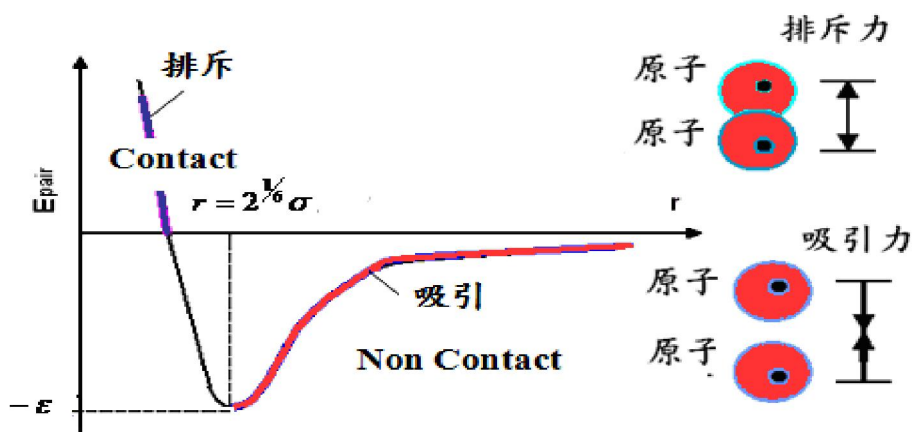


圖 2-3-2 兩原子隨距離改變的受力情形<sup>3</sup>

## 2-4 雙折射基本原理(Birefringence)

取一塊冰洲石，放在一張有字的紙張上，我們將可以發現雙重疊影，如圖 2-4-1 所示，這種現象即稱為雙折射。造成雙折射的現象是因為一束光在經過冰洲石時，被分解成兩束朝著不同方向前進的折射光。其中一束折射光符合折射定律，稱為尋常光(ordinary light，簡稱 o 光)；另一條則稱成爲非尋常光(extraordinary light，簡稱 e 光)。以上的區分僅限用於單軸晶體，對於雙軸晶體兩者皆不符合折射定律。而什麼又是單軸、雙軸晶體呢？在這我們必須先說明什麼是晶體光軸，當光線沿著某個方向傳播時 o 光與 e 光不分開(即是兩者的傳播速度和傳播方向都一樣)，這方向稱為晶體的光軸。單軸晶體就是只擁有一個光軸的晶體，這類晶體有冰洲石、石英、紅寶石、藍寶石；雙軸晶體則是有兩個光軸的晶體，這類晶體有雲母、橄欖石、硫磺。因為 o 光與 e 光在晶體中前進速度不同，分別為  $v_o$  和  $v_e$ ，所以形成不同的折射率，分爲是  $n_o$  和  $n_e$ 。

我們將使用雙折射儀測量嵌段共聚物在熔融態下受剪切作用時，微觀相的配向演變所造成光強變化的情形，儀器裝置示意圖為 2-4-2 所示。



圖 2-4-1 冰洲石的重影現象<sup>4</sup>

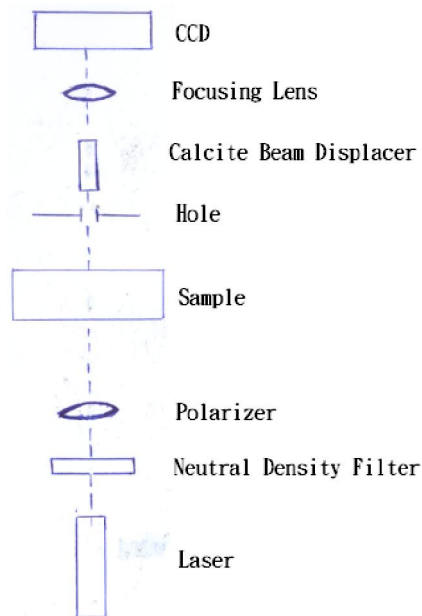


圖 2-4-2 雙折射儀裝置示意圖



## 2-5 小角散射理論

所謂”小角散射”，是指被研究的樣品在接近 X 射線入射光附近很小角度內的散射現象<sup>5</sup>。X 射線繞射主要用於研究晶體的結構，建立晶體的原子排列。射線繞射從純晶體學擴展到缺陷晶體、微晶大小，甚至擴展到非晶體原子結構的研究。

在 X 射線繞射理論中不可不提到的一條公式，即是著名的 Bragg 公式：

$$2d\sin\theta=\lambda \quad (2-2)$$

上式中，d 為晶面間距； $\theta$  為光強高峰之散射角(或稱為繞射角)； $\lambda$  為 X 射線波長。由上式可得知，在一定的波長時，d 與  $\theta$  大約是以反比關係存在著，這表示當晶面間距，或具週期結構物之週期越大，則光強高峰所落在的散射角就越小。晶體的結構單元是原子，其晶面間距大多小於 1.5nm，如果用 X 射線波長  $\lambda=0.15 \text{ nm}$  如  $\text{CuK}_\alpha$  之光源進行照射，則  $2\theta$  將大於  $5^\circ$  以上，此情況反應是以繞射(Diffraction)現象為主。而對於兩相體系即一相(分散相或微區)分散在另一相(連續相)的材料，如合金、半結晶聚合物、嵌段共聚物和蛋白質溶液而言，這些材料的分散相區域結構和間距往往大於 1.5 nm，達幾十奈米，有的甚至可達幾百奈米等級，其微區結構和周期性排列引起的散射或繞射一般都反映在  $2\theta$  將小於  $5^\circ$  的範圍內，所以這些材料反映大多都是散射(Scattering)現象。因此我們以  $2\theta$  在  $5^\circ$  時作為一各分界，當散射角大於  $5^\circ$  時稱為廣角 X 射線繞射(Wide Angle X-ray Diffraction，簡稱 WAXD 或 XRD)；把  $2\theta$  小於  $5^\circ$  範圍內的散射和繞射稱為小角 X 射線散射(Small Angle

X-ray Scattering，簡稱 SAXS)。由此我們可以知道 WAXD 主要研究是晶體的結構，即是原子尺寸上的排列；SAXS 是研究微觀奈米結構和型態，尺寸遠大於原子尺寸大小，涉及範圍更廣，如微晶堆砌的顆粒、非晶體。

現在我們以兩個電子的散射來做說明，設沿著入射 X 射線方向的單位向量分別以  $S_0$  和  $S_1$  表示，兩者的夾角為  $2\theta$ 。以一個電子為原點，另一電子  $K$  與原點  $O$  相距的向量為  $r$ ，如圖 2-5-1 為兩電子的散射圖。現以  $O$  點的散射波為基準，散射點  $K$  的散射波與  $O$  點的光程差為

$$\delta = O_n - K_m = \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}_1 - \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}_0 = \mathbf{r} \cdot (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0) = \mathbf{r} \cdot \mathbf{S} \quad (2-3)$$

其中  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0$  (2-4)

又因為  $|\mathbf{S}| = S = 2\sin\theta$  (2-5)

所以  $\delta = \mathbf{r} \cdot \mathbf{S} = |\mathbf{r}| 2\sin\theta$  (2-6)

此時相位差為  $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} n\delta = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \left( \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \right) \cdot \mathbf{r} = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$  (2-7)

上式中， $\lambda_0$ 、 $\lambda$  分別為真空和介質中的電磁波波長； $n$  為介質的折射率； $\mathbf{q}$  稱為散射向量，是研究散射現象裡重要的指數。

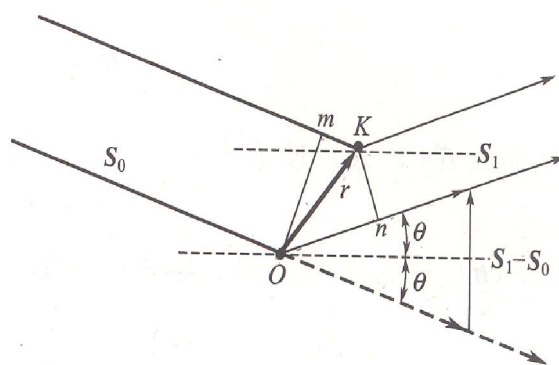


圖 2-5-1 為兩電子的散射圖

### 第三章 文獻回顧

#### 3-1 嵌段共聚物的微觀相分離

##### 3-1-1 熱力學分析

如前面所提：嵌段共聚物由於各鏈段的不相容性，造成各自鏈段的自組裝，形成微區結構，但並不是所有嵌段共聚物皆可以形成微觀相分離的現象。現由兩種聚合物的混合熱力學方程式<sup>6、7</sup>，來加以說明嵌段共聚物的微觀相分離，方程式如下：

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (3-1)$$

上式中

$$\Delta S_{mix} = -k[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2] \quad (3-2)$$

$$\Delta H_{mix} = kT\chi_{12}N\phi_1\phi_2 \quad (3-3)$$

其中， $\Delta G_{mix}$ 、 $\Delta S_{mix}$ 和 $\Delta H_{mix}$ 分別為兩聚合物混合前後的自由能、熵與焓的差值。 $\phi_i$ 、 $n_i$ 各代表是成份*i*的體積分率和聚合度，而 $N=n_1+n_2$ 是聚合物的總聚合度。 $\chi_{12}$ 則是兩聚合物的 Flory-Huggins 交互作用參數。當混合前後的自由能差值大於 0 時，兩聚合物的混合是屬相分離狀態(phase separation)；反之，當混合前後的自由能差值小於 0 時，兩聚合物的混合是屬相解離狀態(phase dissolution)，即是指在這情況下只有單一相的存在。一般而言，混合前後的熵差值理應大於零，但由於是聚合物的互相混合，所以混合後熵的增加量相當微小。因此混合前後自由能差值的大小將取決於焓差值的多

寡。所以由上式 3-3 可以知道總聚合度  $N$ 、體積分率  $\phi_i$  及 Flory-Huggins 交互作用參數  $\chi_{12}$  都是影響著混合後的成相關鍵。同樣的理論也可以應用在嵌段共聚物得微觀相分離。但是對於嵌段共聚物而言，微觀相的變化除了受到上述的變因的影響之外，還受到結構參數  $f$  的影響。而  $\chi_{12}$  的大小受制於 1、2 單體的種類與溫度，關係如下式<sup>8</sup>：

$$\chi_{12} = (Z/k_2)[\varepsilon_{12} - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})/2] \quad (3-4)$$

其中， $\varepsilon_{12}$  每個單體單元介在 1、2 單體時的相互能； $Z$  是鄰近於共聚物形態單元的單體數。因為熵與焓對於自由能的貢獻，分別與  $N^1$ 、 $\chi$  有關，所以之後研究微相分離者，皆是以  $\chi N$  做為重要參數來進行研究。

### 3-1-2 強分離與弱分離

一般嵌段共聚物相分離的程度，可以藉由  $\chi N$  值來作區分。當  $\chi N > 100$  時，我們稱為強分離(strong segregation limits, SSL)；此時嵌段共聚物的自組裝完整，這代表著相區域清楚。而當  $\chi N \sim 10$  時，此時的嵌段共聚物是剛從相解離轉變成相分離，所以相結構模糊，我們稱這為弱分離(weak segregation limits, WSL)。最後則是  $\chi N$  介於兩者之中，雖然有相結構存在，但並不像強分離結構這麼清楚，此時稱為過渡結構(intermediate segregation regimes, ISR)。

70 年代中期，Meier<sup>6</sup>、Leary 和 Willian<sup>9</sup> 以及 Helfand 和 Wesserman<sup>7</sup> 等提出了強分離內控制微區域大小與型態結構的物理原理，其中又以 Helfand

和 Wesserman 提出的自洽平均場理論(self-consistent mean-field theory)更為重要，此理論最主要能計算在某一個溫度或  $\chi N$  下，嵌段共聚物的自由能、組成分佈以及鏈結構，進而決定在此狀態下所對應最穩定結構。

### 3-1-3 兩嵌段共聚物與 ABA 型三嵌段共聚比較

兩嵌段共聚物不管在理論推導相圖或是由實驗上證實的相圖都已經有相當完備的研究，而且理論相圖與實驗所作的結果也相當的吻合。至於三嵌段共聚物的相圖研究，以 ABC 型的三嵌段共聚物有較多的衍生相產生，這是因為三鏈段都不相同，所以有更多不同的變化。至於 ABA 型三嵌段共聚物由於嵌段頭尾的鏈段是相同組成，所以將可視為兩嵌段共聚物。早期 Helfand 和 Wesserman<sup>7</sup> 預測勻相三嵌段和兩嵌段在強分離下會有相同的熔融相行為。確時在之後的實驗中也發現，ABA 型三嵌段擁有跟兩嵌段相同的相，如層狀(L)、六角柱狀(C)、立方體心球狀(S)和雙連續狀(雙螺旋狀)(G)，各結構如圖 3-1-1 所示。Matsushita<sup>10</sup> 也藉由實驗證明了勻相三嵌段和兩嵌段在熔融時有著相似的層狀結構。而 ABA 型三嵌段與兩嵌段的主要差別在於前者之頭尾硬鏈段可以存在不同微疇內，中間鏈段有如橋一般連接兩個微疇，或是頭尾鏈段在同一個微疇裡，此時中間鏈段有如迴圈一樣。圖 3-1-2 顯示了 ABA 型三嵌段與兩嵌段在層狀的鏈段形式；也因為 ABA 型三嵌段有架橋跟迴圈的鏈段形式，所以比起兩嵌段能在更高溫度下維持相分離現象；另外一方面，兩嵌段中微疇與微疇間只有鏈段的糾節，所以

受到外力做作用下，鏈段的糾節容易脫離，所表現的機械性質也來的比 ABA 型三嵌段低。下圖 3-1-3 即是 Ryu<sup>1</sup> 對同鏈段長度的 SIS 三嵌段和 SI 兩嵌段進行流變測試結果：由圖中可發現在相同溫度下 SIS 三嵌段的儲存模數( $G'$ ) 大於 SI 兩嵌段。1999 年，Matsen<sup>11</sup> 提出 ABA 型三嵌段相圖，文中假設 A 和 B 鏈段不可壓縮及完全可彎曲，藉由 A 和 B 鏈段統計長度  $a_A$ 、 $a_B$  比例不同，造成相有所不同。圖 3-1-4 即是  $a_A/a_B$  比值各為 0.77、1.0、1.3 時的理論相圖。

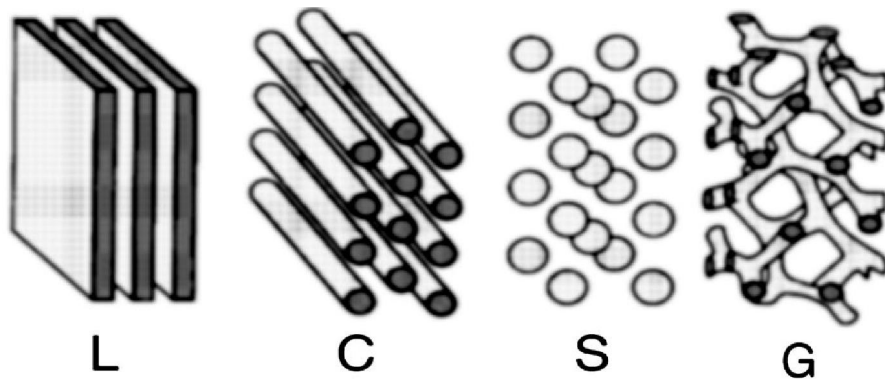


圖 3-1-1 各結構相圖

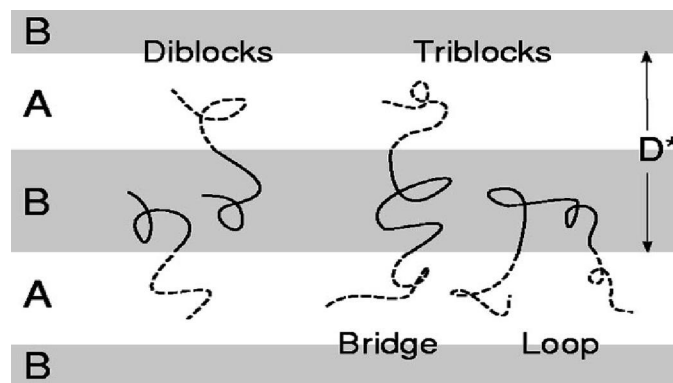


圖 3-1-2 ABA 型三嵌段與兩嵌段在層狀的鏈段形式

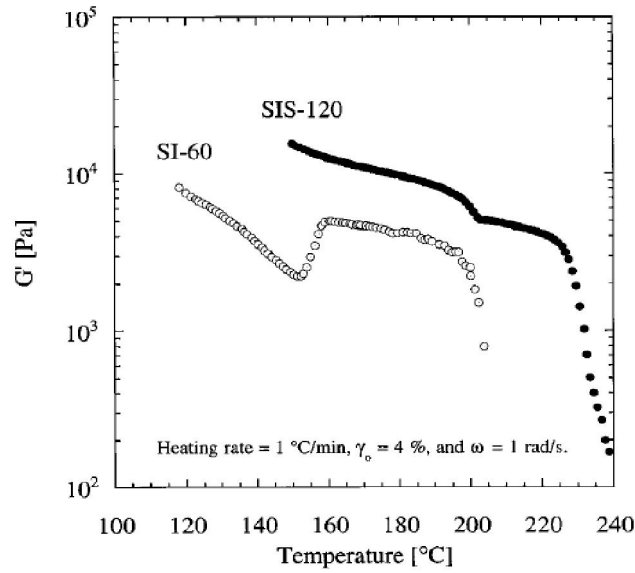


圖 3-1-3 SIS 三嵌段與 SI 兩嵌段動態溫度掃描

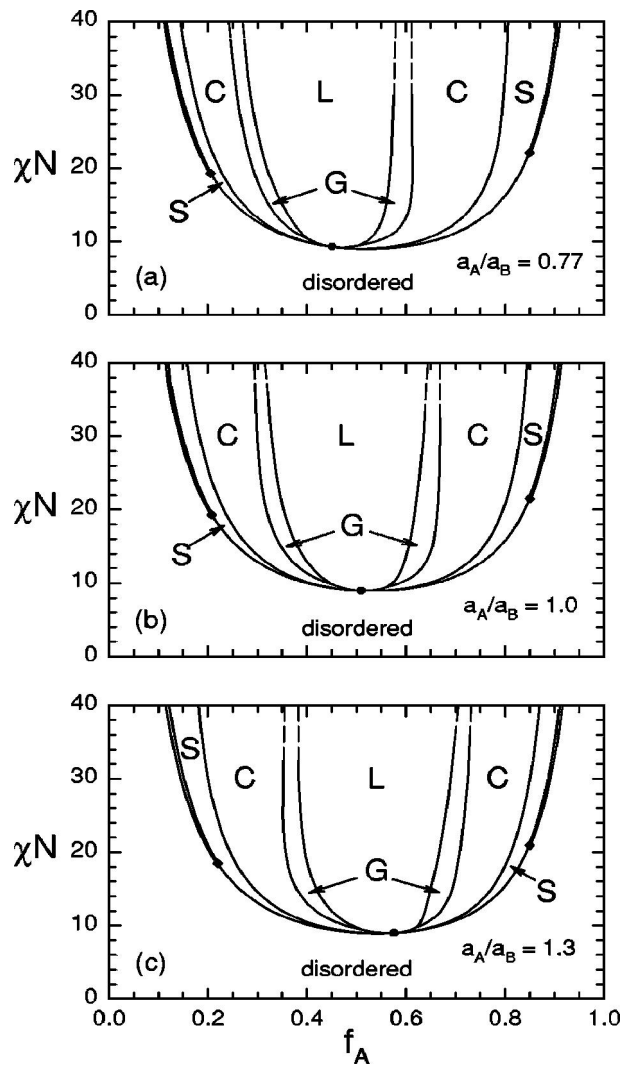


圖 3-1-4 ABA 型三嵌段理論相圖

### 3-2 嵌段共聚物的微觀相判定及其結構方向測量

觀察嵌段共聚物的微觀相通常是藉由小角 X 光散射法測其散射峰相對位來判定結構；或是進行流變分析，由樣品在頻率掃描中的終端斜率(低頻區)來分辨當時條件下樣品的微觀結構。然而以上敘述的兩個方法都是先前的研究者<sup>8</sup>所作出來的研究歸納結果。這些結果並沒有真正得到結構相圖，所以以往會搭配原子力顯微鏡(AFM)或是穿透式電子顯微鏡(TEM)來做進一步確認的實驗。雙折射法則是藉由樣品的非向同性(anisotropic)所產生的折射率差，來判別結構配向改變的趨勢。下面將會介紹小角 X 光散射法、流變法是如何測其嵌段共聚物的微觀相。

#### 3-2.1 小角 X 光散射





由於嵌段共聚物的微觀相結構週期大約在幾十奈米至幾百奈米之間，所以適用於 SAXS 的測量範圍。因為各個微觀相結構的特徵長度不同，所對應得到的 SAXS 一維散射圖形也有所不同。學者<sup>6</sup>將第一散射峰的散射向量長度做為分母與其他根散射峰的散射向量長度相比，所得到散射峰位置比值，即是此結構才有的特徵散射峰比，像是六角柱狀結構；其散射峰比將會出現在  $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}:3:\sqrt{12}:\sqrt{13}:4$  的比值上。表 3-1 中說明不同相分離結構時，所對應的散射峰位置比值。此處必須強調此方法只適用於強分離的嵌段共聚物，對於弱分離的嵌段共聚物由於結構的模糊，造成散射峰強度很弱的情況下，要去定峰的位置變得相當困難，所以弱分離的嵌段共聚物



常無法利用此法來判定微觀相結構。

雖然 SAXS 得到的圖形是經由傅立葉轉換而來倒易圖形，但我們還可以從 SAXS 測量的二維或三維圖形中了解結構方向性。圖 3-2-1 即是 Ryu 學者對於預先剪切配向的 SIS 柱狀結構進行測量的結果：入射光由不同方向入射，所得之散射圖 3-2-1(a)與(b)截然不同；可以在圖(a)中發現有明顯六角光點的散射圖，這意味入射光是朝著六角柱狀的柱頭方面向入射，才會出現的特徵散射圖；而相較於圖(a)，圖(b)只有在垂直方向出現兩個散射強度，表示此方向的入射光是照射到水平橫躺的柱身結構；若此時對周邊 (azimuthal)角進行掃描，將可得到散射強度為周邊角函數的圖形變化，則可以進一步確認結構配向。由上面敘述，將圖(a)、(b)所得資訊整理合成圖(c)，圖(c)即是此結構的示意圖。學者 Lee<sup>12</sup> 及 Hamley<sup>13</sup> 也相繼研究得到三嵌段共聚物微觀柱狀結構因入射光的方向所得到不同的散射圖形。更值得一提的是學者 Lee<sup>12</sup> 也發現測量微觀層狀結構也有其類似情形發生。相對於層狀結構與柱狀結構，球狀立方結構並沒有結構方向性問題，所以入射光從三軸方向入射時，其散射圖形並沒有明顯不同。

表 3-1 散射峰位置比值與微觀相結構的關係<sup>8</sup>

微觀相結構	散射峰位置比值
層狀 	1:2:3:4:5:6:7
六角柱狀 	1:√3:2:√7:3:√12:√13:4
體心球狀 	1:√2:√3:2:√5:√6:√7:√8:3
雙連續 	√3:2:√7:√8:√10:√11:√12

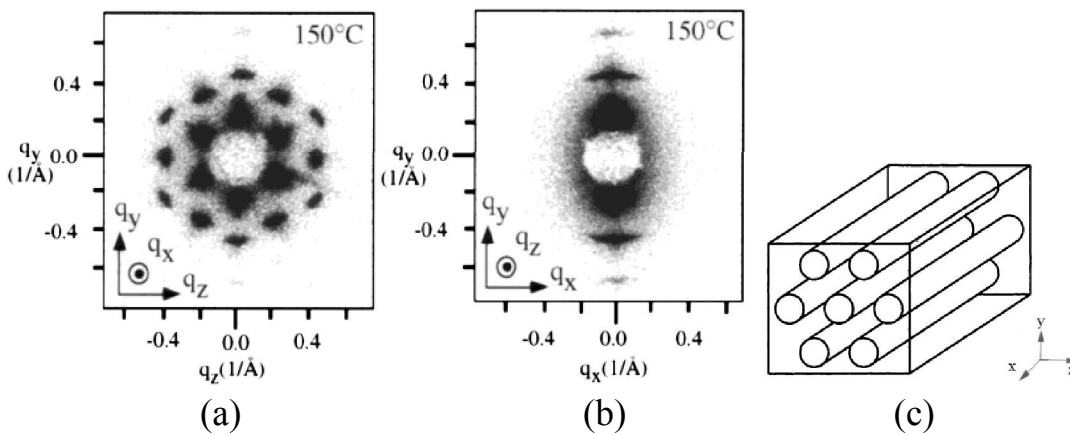


圖 3-2-1 不同入射光方向照射的柱狀結構，(a)柱頭散射(b)柱身散射(c)結構示意圖

### 3-2.2 流變方法

流變法在測量微觀相結構，主要是在線性黏彈性範圍內以不同之頻率施給樣品正弦式來回震盪，再以  $\log G'$  對  $\log f$  關係圖中低頻區的斜率來判斷。這是由於頻率掃描中，高頻區為鏈段的響應，即是鏈段的鬆弛回覆，而中頻區是單鏈段的響應範圍，最後低頻區則是奈米結構上的響應。由圖 3-2-2<sup>14</sup> 可以發現當微區結構不同時，其頻率掃描在高頻和中頻區的溫度-時間疊圖仍可以重疊一致，但唯有在低頻區是無法緊密重疊的。1999 年時，學者 Bates<sup>14</sup> 對三種主要的微區結構測其頻率掃描，比較其低頻終端斜率的不同；其總結在圖 3-2-3：柱狀結構的斜率大約在 1/3；立方球狀結構時斜率為 0；層狀結構時斜率為 1/2。

雖然上述的流變測量是在各向同性的樣品身上，但流變性質可以因為結構配向的不同而反應出不同的頻率掃描結果。學者 Ryu<sup>1</sup> 將三嵌段 SIS 柱狀結構以三種排列方式在回振盪的剪切流場中進行頻率掃描測試，排列方式如圖 3-2-4 左至右分別為平行於剪切流場方向排列、亂排和垂直於剪切流場方向排列。而這三種排列所測得的儲存模數又以  $G'_{\parallel}$ 、 $G'_R$  和  $G'_{\perp}$  表示。由圖 3-2-5 可以發現在高頻區沒有太大差異，但是在低頻區顯著的發現  $G'_{\perp} > G'_R > G'_{\parallel}$ 。這是由於柱軸平行排列於剪切流場方向的柱狀結構中未糾纏的 PS 柱能藉由滑動使應力鬆弛，所以儲存模數相較之下比其他兩各方向還來的低許多。Hamley 和 Daniel<sup>15</sup> 也於 2000 年對於柱狀結構的三嵌段 SEBS 得到了相

類的結果。在圖 3-2-6 中，圖(a)和圖(b)各代表著 SEBS 不同的型號，而 FD、CD 表是流動方向和相對方向(FD、CD 將會在下面的 channel die 章節裡詳細介紹)；FD、Dense sheet 和 CD 等同於上面所提及的柱軸平行於剪切流場方向排列、柱軸亂排和柱軸垂直於剪切流場方向排列。從圖(a)中 CD 配向結構所測得儲存模數值大約為 Dense sheet 測得儲存模數的兩倍，更是 FD 配向結構的儲存模數值四倍左右；圖(b)中 CD 配向結構所測得儲存模數值約為 Dense sheet 測得儲存模數的兩倍，而是 FD 配向結構的儲存模數值的三倍。

而層狀結構的研究也有其類似的結果，學者 Chen 和 Kornfield<sup>16</sup> 對於 SI 兩嵌段的亂排、垂直與平行排列層狀結構進行頻率掃描。前句話中的垂直排列是指層堆疊時，層的法向量平行於渦度方向；平行排列則是面的法向量平行於速度梯度方向，其配向結構如圖 3-2-7 所示。由圖 3-2-8 中，比較儲存模數的高低可知：亂排的層狀結構  $G'$  大於垂直排列者，再大於平行排列者，推測平行排列時各層所受的速度不同，造成層與層易受剪切作用而產生層間的滑動，所以響應的儲存模數最低。由此我們便知道，雖然在相同結構下，但不同的排列下也會反應出不同的機械性質及不同之終端斜率。

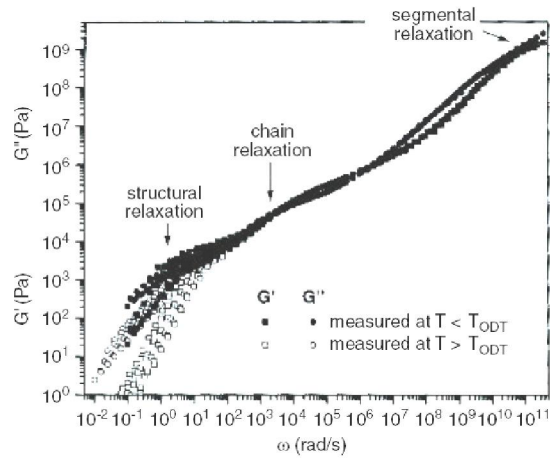


圖 3-2-2 嵌段共聚物的動態譜

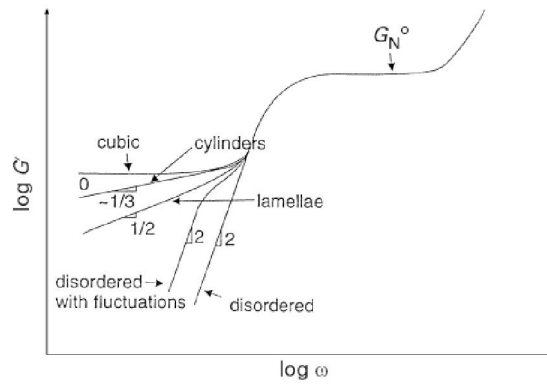


圖 3-2-3 嵌段共聚物的動態譜與型態的關係

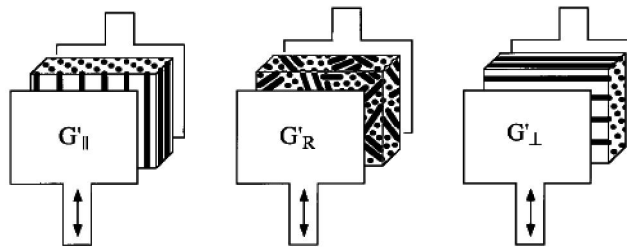


圖 3-2-4 柱狀結構三種排列示意圖

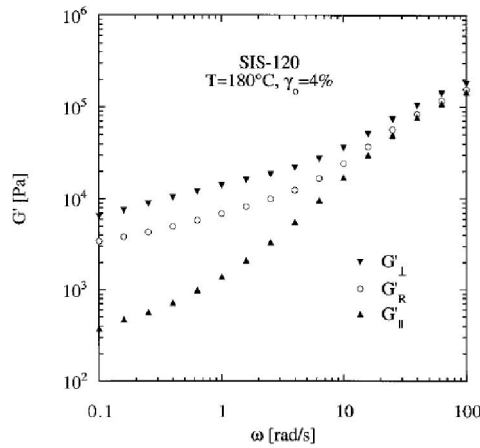


圖 3-2-5 SIS 三種柱狀排列的頻率掃描

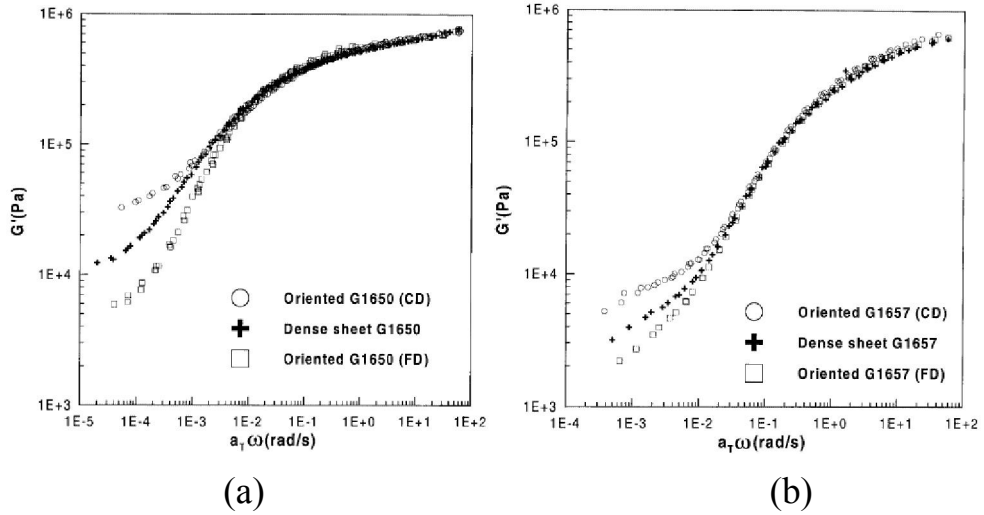


圖 3-2-6 SEBS 三種柱狀排列的時間-溫度疊圖

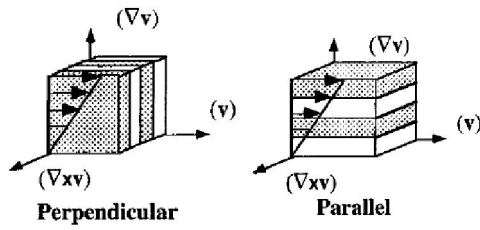


圖 3-2-7 層狀結構兩種排列示意圖

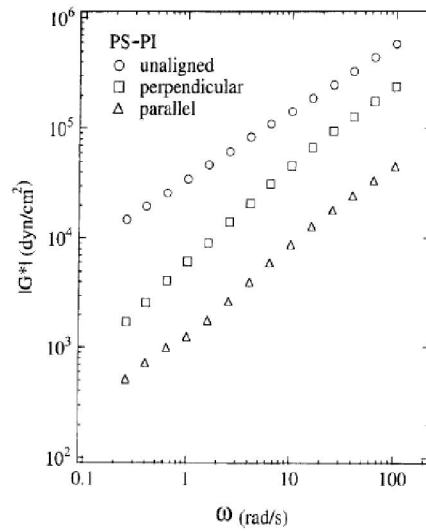


圖 3-2-8 SI 三種層狀排列的頻率掃描

### 3-2.3 雙折射法(Birefringence)

雖然雙折射不能用來判斷微觀相結構，但可以藉由測量雙折射值  $\Delta n$  的變化趨勢，來了解結構改變或結構配向改變的程度。學者 Scbirrer<sup>17</sup> 利用 Wiener theory 來理論預測柱狀結構在單一方向排列下的雙折射值。公式如下：

$$n_e^2 - n_o^2 = \frac{v_c v_m (n_c^2 - n_m^2)^2}{(v_c + 1)n_m^2 + v_m n_c^2} \quad (3-5)$$

上式中  $n_e$  和  $n_o$  分別為光從垂直和平行柱軸方向射入所得的折射率；而  $n_c$  與  $n_m$  各代表著柱體(分散相)與柱體間連續相的折射率，示意圖如 3-2-9 所示。 $v_c$  與  $v_m$  則是柱體(分散相)與柱體間連續相所佔的體積分率。假設  $n_e$  與  $n_o$  相差不大則  $n_e + n_o \approx 2n_e$ ，3-5 式可導出

$$\Rightarrow \Delta n = |n_e - n_o| = \frac{v_c v_m (n_c^2 - n_m^2)^2}{2n_e [(v_c + 1)n_m^2 + v_m n_c^2]} \quad (3-6)$$

對於本研究材料三嵌段 SEBS 而言，c 為 PS 柱體，而 m 為 PEB 的連續相。 $v_c$  與  $v_m$  各是 0.3 與 0.7。 $n_c$  與  $n_m$  經由 Polymer Handbook<sup>18</sup> 查得  $n_c=1.59$ ， $n_m=1.518$ (由 PB 代替 PEB)。將這些數值代入(3-6)的公式中，我們將可以得到 SEBS 雙折射值  $\Delta n=6.939 \times 10^{-4}$ 。這雙折射值將可做為實驗數據上的參考值，藉此判定實驗數據的準確性。

Garetz 和 Balsara<sup>19</sup> 的研究團隊在 2000 年時，觀察 SI 兩嵌段共聚物柱狀結構隨著不同剪切速率下的光強變化情形：在圖 3-2-10 的三條曲線中，快速剪切率( $\gamma=0.67s^{-1}$ )的光強比( $P/P_0$ ，P 為偵測光強， $P_0$  為入射光光強)有著

明顯增長後減落的趨勢；相較於低速剪切( $\gamma=0.067s^{-1}$ )率時，其光強比隨著剪切時間先增長，然後持續在一個範圍內做來回的振盪；而未受剪切的樣品，其光強比始終維持在 0 左右。文中提到快速剪切率後樣品其微疇有 97% 進行配向排列，而低速剪切率樣品卻只有 40% 配向排列，所以我們能猜想低速剪切率並不能給予結構足夠能量使其完全配向。2002 年時，學者 Lee 和 Jeong<sup>20</sup> 觀察 SIS 三嵌段共聚物柱狀結構在動態來回剪切下的雙折射變化，圖 3-2-11 是 SIS 在大振幅剪切(形變 100%，頻率 1rad/s)作用下，所偵測的雙折射，觀察到雙折射值隨著剪切時間增加由零逐漸增加後達到平穩，這代表著樣品排列的起始狀態是個均勻分布的無向排列，因此沒有雙折射的產生，但隨著剪切作用時樣品有排列配向的生成，其雙折射值跟隨上升直到樣品排列達一個程度後其值才趨於平穩。。而學者 Vigild<sup>21</sup> 也有觀測到相改變時雙折射的變化情形。

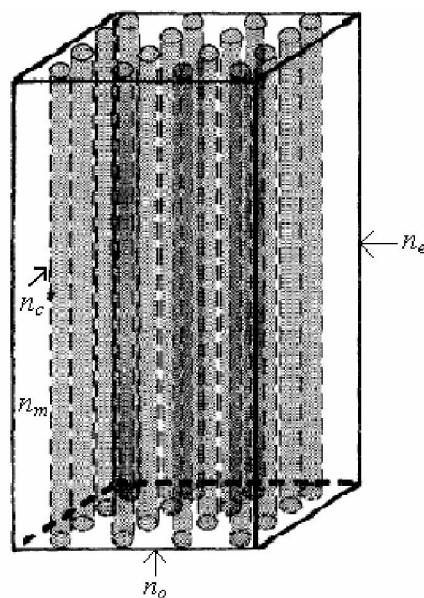


圖 3-2-9 柱狀結構的雙折射示意圖



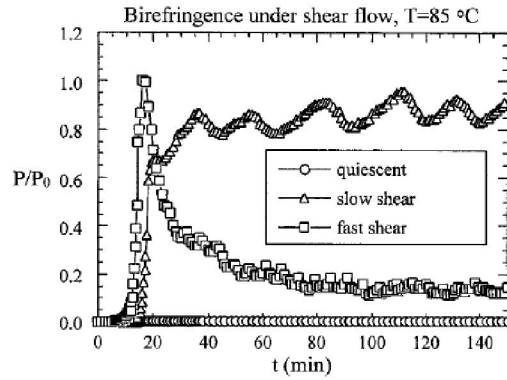


圖 3-2-10 不同剪切速率隨光強比的變化情形

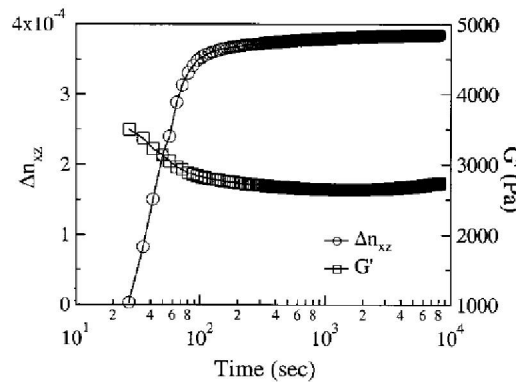


圖 3-2-11 SIS 在大振幅剪切下雙折射的變化

### 3-3 嵌段共聚物的微觀相結構配向方式

在上一小節中說明了即使是相同微觀相結構，但因為不同的結構配向也會造成不一樣的光學及流變性質。所以結構配向也是影響嵌段共聚物性質的重要因素之一。若能配製出不同配向結構的樣品，必能有效測其性質及其形變過程的觀察。Thomas 及 Honeker<sup>22</sup> 提出一份嵌段結構配向及形變的完整回顧整理。配向方式有溝渠鋼模、剪切、擠壓、旋轉塗層<sup>23</sup> 和外加電場等。以下本節將會介紹幾種主要的配向方式。

### 3-3.1 溝渠鋼模(channel die)熱壓

溝渠鋼模主要是由一個 T 型模跟一個凹型模所組成，如圖 3-3-1 所示。材料經由溝渠鋼模融熔熱壓後，會呈現出三個流動方向，分別為主流動方向(FD：flow direction)、受限方向(CD：constraint direction)及施力方向(LD：loading direction)。由於此模之幾何型態所致，熱壓時主流動方向的流動遠大於其他兩個方向的流動，所以當嵌段共聚物的微觀相分離結構為柱狀時，此時柱狀的柱身將平行排列於主流動方向。此時薄膜將可視單一方向排列的薄膜。Lee<sup>1</sup>、Hamley<sup>13</sup>、Scott<sup>24</sup> 學者們也先後相繼使用溝渠鋼模來製備有方向性的結構。

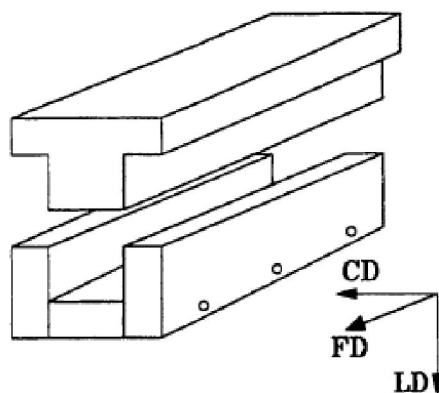


圖 3-3-1 溝渠鋼模(channel die)示意圖，三各主要流動方向，主流動方向(FD：flow direction)、受限方向(CD：constraint direction)及施力方向(LD：loading direction)，內部溝渠面積 (CD×FD)

### 3-3.2 剪切(Shear)

材料藉由流變儀(Rheometer)或往復式剪切儀來進行剪切配向。兩者差別在於往復式剪切儀只能進行來回振盪的動態形式剪切，而所用的夾具類型也僅限於平行板夾具。跟往復式剪切儀相比下，流變儀既有動態振盪剪切模式，也可以進行單一方向剪切，而夾具方面除了平行板可使用外，還有上板為錐板，下板為平板的夾具。2007年時，學者 Bondzic<sup>25</sup> 及其研究團隊在平行板流變儀操作下，對 PI-b- P2VP(OG)<sub>0.5</sub> 兩嵌段柱狀結構，進行預先振盪剪切排列，探討剪切過後再施予樣品擠壓的排列情形。而 Morrision<sup>26</sup>、<sup>27</sup> 分別於 1989 年和 1900 年先後對 SBS、SIS 三嵌段柱狀結構使用錐板夾具在流變儀上進行剪切排列探討。

### 3-3.3 擠壓(Extrusion)

擠壓是商業對於熱塑彈性體的一般加工方式，當材料被加熱至熔融態時，施予材料應力使其流動通過一小孔洞，隨後冷卻材料。此加工同時也有結構配向的產生。Keller<sup>28</sup> 與共同研究者是第一個應用擠壓方式來製備具配向性嵌段結構的團隊，他們證實藉由擠壓誘導可使 SBS 三嵌段結構有效的整體排列。

### 3-4 嵌段共聚物在剪切流場下的結構形變

嵌段共聚物中兩嵌段層狀結構是最早被研究，也是研究最完備的結構。所以大多數的實驗及理論分析都來自兩嵌段層狀結構。在前面 3-2.2 小節中提到層狀結構會有垂直與平行兩種不同的排列。而學者 Zhang<sup>29</sup> 於 1996 年時發表兩嵌段 SI 層狀在剪切流場中，因為不同頻率的大振幅震盪剪切作用下，結構呈現出不同的排列方式。圖 3-4-1 中(a)和(b)是兩嵌段 SI 經由不同的頻率( $\omega_a=10\text{rad/s}$  和  $\omega_b=0.1\text{rad/s}$ )相同的振幅剪切( $\gamma=100\%$ )後，X-ray 分別以三個正交方向(輻射方向、切線方向和垂直方向)入射，所得的 SAXS 圖形。由 SAXS 圖形所組合成的結構示意圖可以發現：層狀結狀隨著剪切的頻率從  $10\text{rad/s}$  減少至  $0.1\text{rad/s}$  時，其層狀排列也從垂直排列轉成平行排列。

學者 Wiesner<sup>30</sup> 也證實兩嵌段 SI 層狀在大振幅震盪剪切作用下，隨著頻率的漸減時，層結構由平行排列轉為垂直排列後，再轉變回平行排列，如圖 3-4-2 所示。在圖中我們藉由排列方向的轉變，定義了兩個特徵頻率的範圍，分別為  $\omega_c$  與  $\omega_d$ 。在高過頻率  $\omega_c$  時，所測得的響應是以鏈段形態變形為主；當頻率低於  $\omega_d$  時，晶疇的鬆弛變為更重要的響應因素；而頻率介在  $\omega_c$  與  $\omega_d$  之間為奈米結構形變的響應。圖 3-4-3 中 Chen<sup>16</sup> 說明嵌段共聚物在鏈段有無糾纏的情況下，如何辨別  $\omega_c$ 、 $\omega_d$  兩特徵頻率。他們也提出利用動態黏度  $\eta'$  ( $\eta'=G''/\omega$ ,  $G''$  為損失模數) 對頻率作圖，藉由曲線的轉折來判別特徵頻率，雖然從圖 3-4-4 中發現不同排列時動態黏度的轉折明顯不同，但

我們還是可以以此粗略判別特徵頻率。而早在 1980 年，學者 Scbirrer<sup>31</sup> 也有利用此方法觀察到 SIS 三嵌段的特殊頻率  $\omega_0$ 。

光學流變方面，Chen<sup>32</sup> 在三個不同頻率的範圍內觀察兩嵌段 SI 層狀受大振幅震盪剪切的雙折射變化。三個範圍是  $\omega < \omega_c$ 、 $\omega_c < \omega < 10\omega_c$  和  $\omega > 10\omega_c$ ，由圖 3-4-5(a) 中觀察到，當  $\omega < \omega_c$  時， $\Delta n$  隨著剪切時間增加而有逐漸增加至平穩的趨勢，此時層狀為垂直排列；相較於第一個頻率範圍，第二個頻率範圍內的  $\Delta n$  隨著剪切時間持續增加有先增加後遞減的現象發生；而當頻率遠大於  $\omega_c$  時， $\Delta n$  呈現先減後增的情況。層狀排列在第二個與第三個頻率範圍裡最終都是以平行排列，但由於兩者結構配向方式不同，造成雙折射變化也大不相同。

上面所提及的文獻都是以兩嵌段層狀為主，而柱狀結構受剪切流場作用，探討方向排列改變的文獻是相當缺乏的。學者 Scott<sup>23</sup> 利用溝渠鋼模對於三嵌段 SBS 柱狀結構進行預先排列，配製成主要單一方向排列，由圖 3-4-6(a) 與 (c) 得知柱身水平躺於 bc 平面和 ab 平面，旁邊則是 bc 平面上樣品的 TEM 圖。從圖 (b) 中發現六角形散點代表著柱頭朝著 b 方向排列，這也可由旁邊的 TEM 圖形加以驗證。Scott 再將單一方向排列薄膜剪裁成 18 個扇形(每個圓周角為 20 度)，拼湊成一個柱身為輻射方向排列(▽xv 溫度方向)的圓，示意圖如圖 4-3-6(a)。圖 3-4-7 即是三嵌段 SBS 在預先排列下，以不同的形變進行剪切後，X-ray 以三個正交方向的(輻射方向、切線方向

和垂直方向)入射，所觀察到的 SAXS 圖形。雖然每次進行的形變量不同，但我們可以將小形變實驗所得之結果視為大形變實驗在短時間內的暫態，因此當我們把形變由小排列到大時，這將模擬一個連續性的時間觀察。圖 3-4-6(a)之 X-ray 由垂直方向入射 SAXS 結果來看，在圖(1)中起初柱身排列仍保持在輻射方向，所以在黃道線上 (equator) 出現散射光強，隨著形變增加後，排列方向被打亂呈現無方向性，此時散射光強以圓環圖形出現，如圖(a-2)所示。形變持續遞增下，在圖(a-3)中發現散射光強翻轉呈垂直方向，代表著柱身已朝著切線方向排列(速度方向)，而隨形變增加又可見圖(a-4)中的兩個弧形之跨度又比圖(a-3)來的窄，這表示有更加一致性的方向排列。3-4-7(b)和(c)則相反的現象，(b)是六角散射光點的逐漸消失，而(c)則是六角散射光點的生成。這都與圖(a)所得之柱軸配向的演變一致。這邊值得一提的是(c)部分的圖(1)與圖(2)中可發現除了兩弧形外，在正交方向還有兩個散射點的出現，這說明了方向轉變除了藉由完成打亂再重組外，還有可能出現部分轉向的情形發生。

而本實驗是承接周季衛學長的研究做進一步的探討，在前者的研究當中，已了解 Kraton G1652MA SEBS 三嵌段共聚物，在操作溫度低於 270<sup>0</sup>C 時，仍維持穩定的柱狀微觀結構<sup>33</sup>。接著前者在 220<sup>0</sup>C 時，將無配向性的樣品進行單方向的剪切觀察，發現到無序的柱軸排列隨著剪切率的增高，柱軸越快速的配向於速度方向，且隨著剪切時間的增加，配向柱軸仍穩定的

排列在速度方向上，並沒有太大的變化。由於前者無法製備出較一致的預先配向樣品，所以這將是本實驗樣品製備所需要克服的地方。

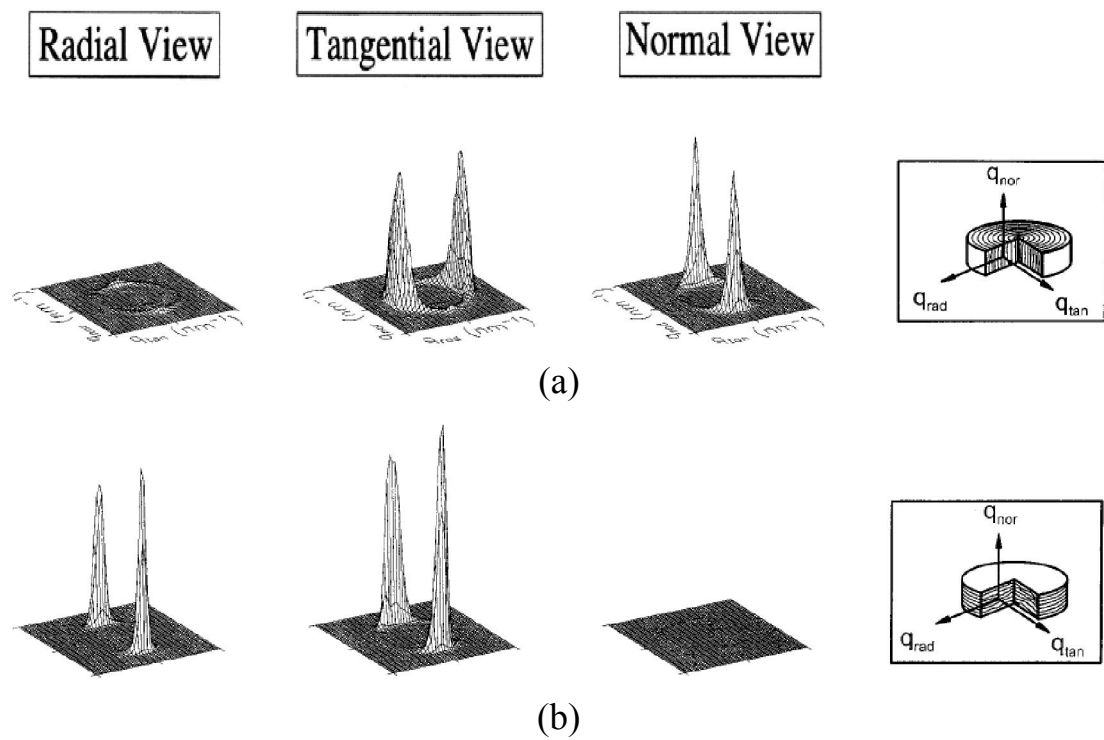


圖 3-4-1 層狀排列隨大振幅震盪剪切的頻率變化(a)  $W_a = 10 \text{ rad/s}$  (b)  $W_b = 0.1 \text{ rad/s}$

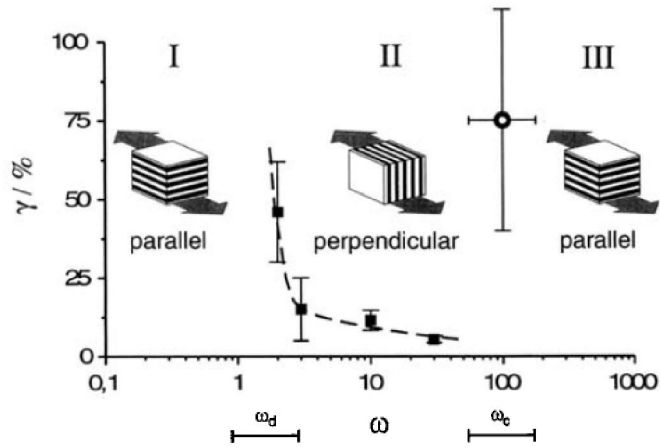


圖 3-4-2 層狀排列的轉變

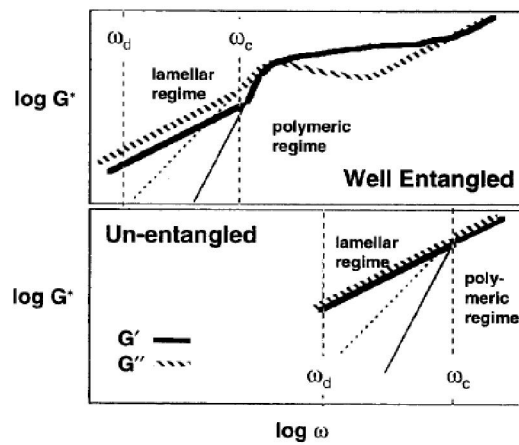


圖 3-4-3 嵌段共聚物在鏈段有無糾纏的特徵頻率判斷

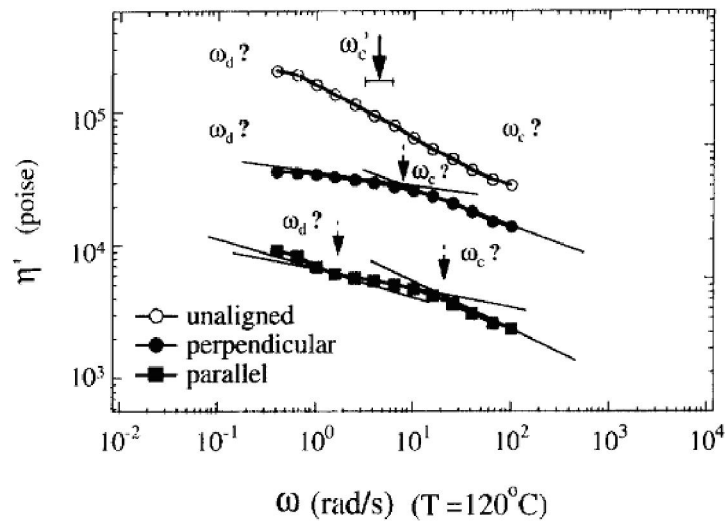
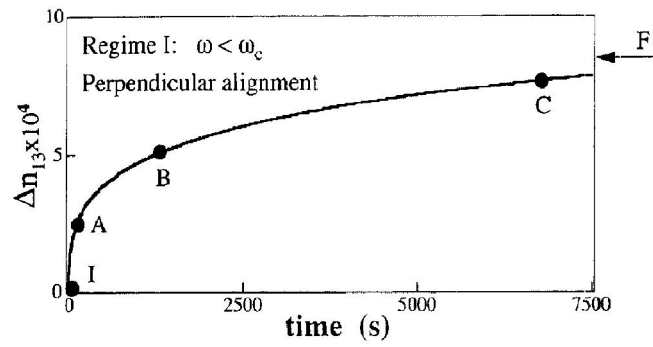
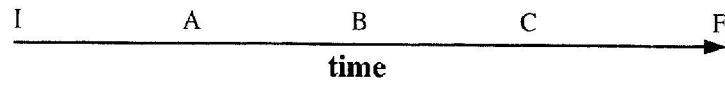
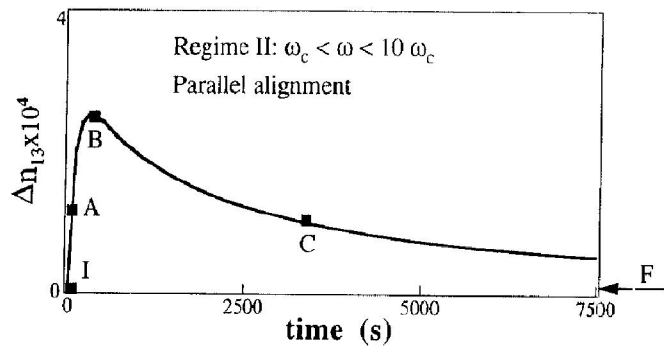


圖 3-4-4 動態黏度對頻率作圖

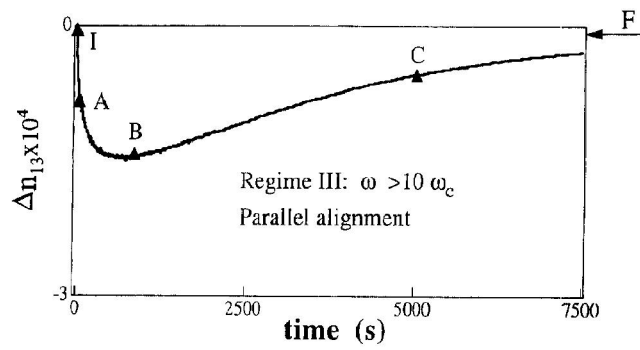




(a)



(b)



(c)

圖 3-4-5 雙折射隨剪切頻率的變化(a)  $\omega < \omega_c$  (b)  $\omega_c < \omega < 10 \omega_c$  (c)  $\omega > 10 \omega_c$

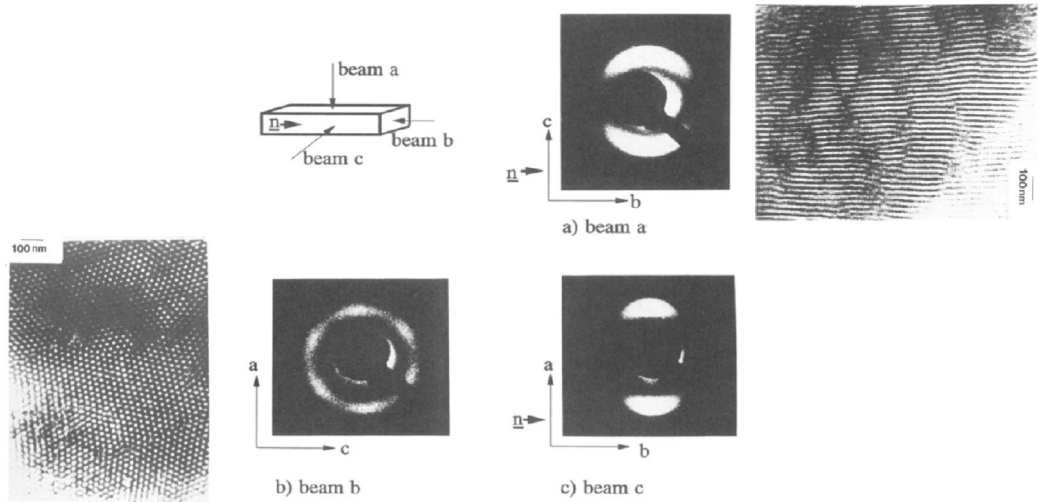


圖 3-4-6 三嵌段 SBS 柱狀單方向排列

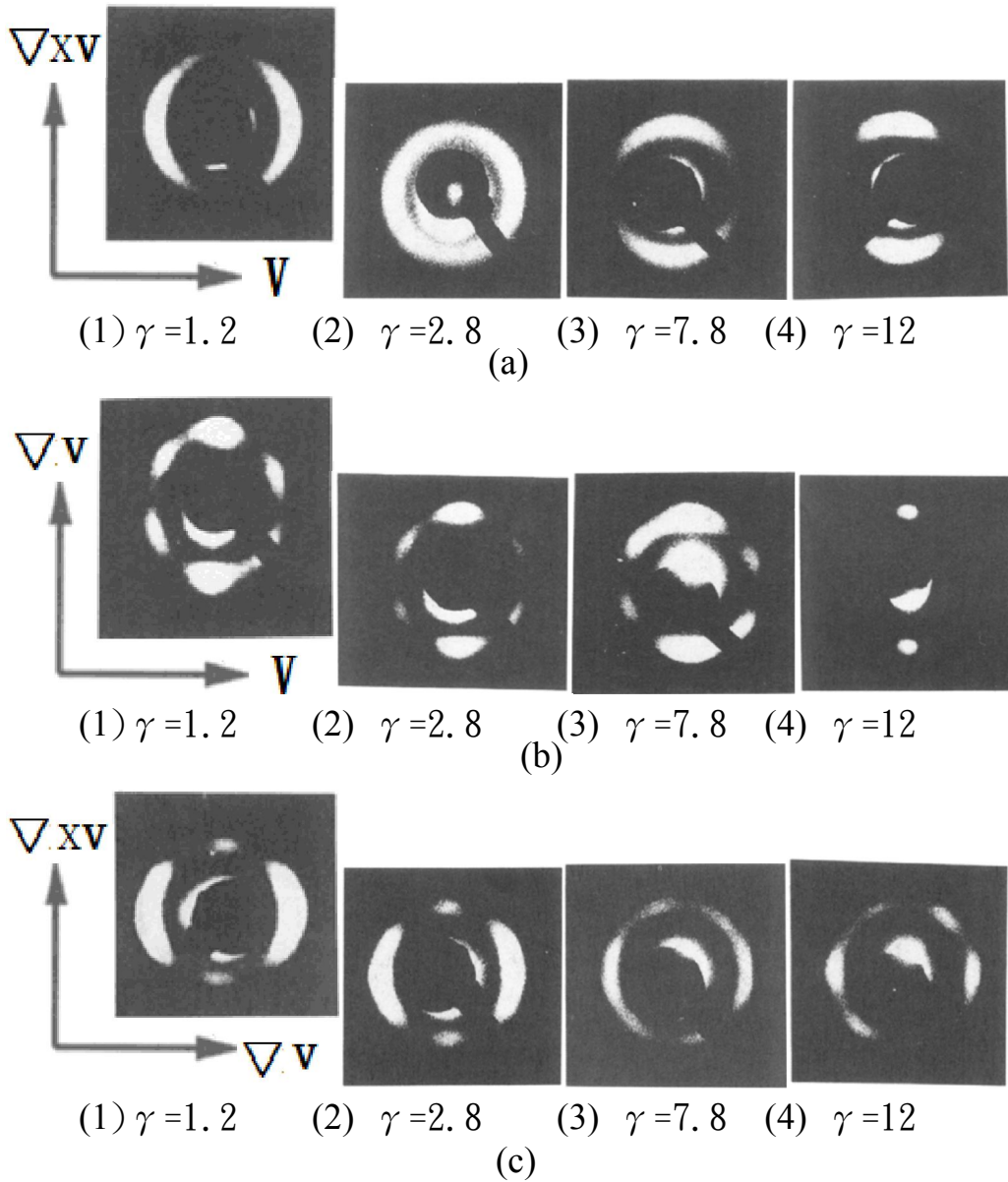


圖 3-4-7 三嵌段 SBS 柱狀在不同形變下的方向演變

## 第四章實驗方法

### 4-1 實驗流程

圖 4-1-1 為本實驗的流程圖，實驗首先藉由熱壓與裁黏方式製備具配向之樣品，接著利用 AFM 圖與 SAXS 圖來進行柱軸配向的判定。然後在 RDAII 與 DMA 的操作中測其儲存模數隨柱軸配向改變的變化。此後分別在單方向剪切與動態大振幅剪切中測其 SAXS 圖和雙折射光強比的變化。而無配向樣品是藉由溶劑鑄造法製成，然後觀察在單方向剪切流場中 SAXS 圖的變化。

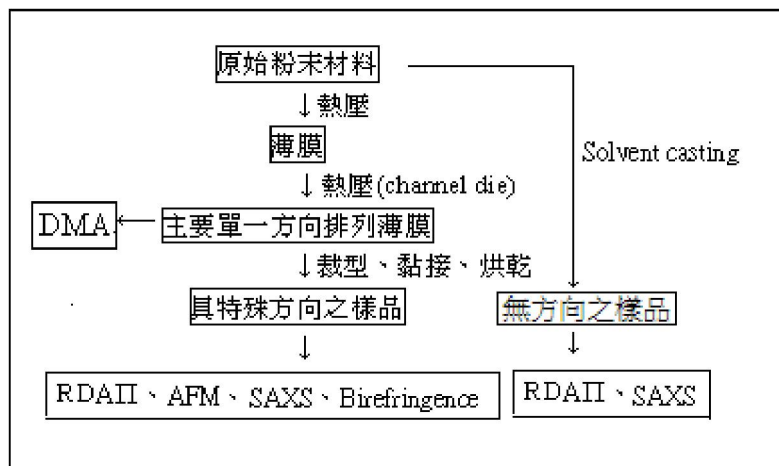


圖 4-1-1 實驗流程圖

## 4-2 實驗藥品

(1) 聚苯乙烯-聚(乙烯/丁烯)-聚苯乙烯[polystyrene block

poly(ethylene-co-but-1-ene) block polystyrene , SEBS]

廠商名：Kraton G1652MA SEBS

$W_{PS}:W_{PEB}=0.3:0.7$

比重:0.91

表 4-1 為 Kraton G1652MA SEBS 的型錄，當中記有相關性質

(2) 甲苯(toluene)

供應商：中油(工業級)

表 4-1 為 Kraton G1652M SEBS 工業型錄



K0084 North America 2/11/2009	Kraton® G1652M Polymer	Data Document
-------------------------------------	------------------------	---------------

Identifier : K084DDh09U

**Description**

Kraton G1652M is a translucent, linear triblock copolymer based on styrene and ethylene/butylene (SEBS) with a Styrene / Rubber ratio of 30/70 . It is supplied from North America in the physical form identified below.

- Kraton G1652M supplied as a powder.

Kraton G1652M is used as a modifier of bitumen and polymers. It is also suitable as an ingredient in formulating compounds for footwear applications and may be used in formulating adhesives, sealants, and coatings.

**Sales Specifications**

Property	Test Method	Units	Sales Specification Range	Notes
Polystyrene Content	BAM 919	%w	29.0 TO 30.8	c
Volatile Matter	BAM 907	%w	<= 0.6	
Total Extractables	BAM 1206	%w	<= 1.0	
Vis, Sol (Toluene) 20.0%w @25C	BAM 922	cP	400 TO 525	
Antioxidant	BAM 929	%w	0.03 TO 0.10	d

**c** Measured on the polymer before hydrogenation.

**d** Non-staining phenolic antioxidant

**Typical Properties** (These are typical values and may not routinely be measured on finished product)

Property	Test Method	Units	Typical Value	Notes
Elongation at break	ASTM D-412	%	500	
Specific gravity	ASTM D4025	gm/cc	0.91	
Tensile strength	ASTM D-412	psi	4500	
300% Modulus	ASTM D-412	psi	700	
Melt index 230°C, 5kg	n/a	gms/10 min.	5	
Hardness	ASTM 2240	Shore A (10s)	69	
Styrene / Rubber ratio	n/a		30/70	

**Packaging**

Kraton Polymers are available in a number of different package types. For information specific to this grade, please contact your local Kraton Polymers representative.

(R) KRATON and the KRATON logo are trademarks owned by the KRATON Polymers Group of Companies

### 4-3 實驗儀器

#### A. 熱壓機

製造廠商：高鐵精機

型號：GT-7014-10

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

如下圖 4-3-1 所示

#### B. 定速熱壓機

製造廠商：高鐵精機

型號：GT-7014-30C

升降速度：27 cm/min

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

如下圖 4-3-2 所示

#### C. 真空烘箱

製造廠商：CHENG SANG

型號：CVO 30L

真空泵製造廠商：東元電機

真空泵型號：BSGV

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

如下圖 4-3-3 所示

#### D.動態機械分析儀(DMA)

製造廠商：PerkinElmer

型號：DMA 7e

夾具：3-Point Bending(跨距 5mm)

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

如下圖 4-3-4 所示

#### E.流變儀(RDA II)

製造廠商：Rheometrics

型號：Dynamic Analyzer II

夾具：25mm 平行板

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

如下圖 4-3-5 所示

#### F. 冷凍超薄切片機

製造廠商：LEICA

型號：ACUTR 及 EM FCS 切片機

提供單位：長庚大學－顯微鏡中心

如下圖 4-3-6 所示

## G. 原子力顯微鏡(AFM)

製造廠商：NT-MDT

型號：Solver P47

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

如下圖 4-3-7 所示

## H. 小角 X 光散射儀(SAXS)

(a)

實驗站：國家同步輻射中心 BL23A

偵測器型號：MarCCD165

偵測器 pixel size：0.316mm

樣品到偵測器距離：2031.41mm

樣品曝光時間及訊號傳輸時間：5sec/3sec

操作模式：穿透模式

剪切加熱平台：Linkam CSS450

提供單位：國家同步輻射中心

儀器如下圖 4-3-8 所示

(b)

製造廠商：Osmic

型號：PSAXS-USH-WAXS-002



偵測器 pixel size : 0.103mm

樣品到偵測器距離 : 625.2mm

操作模式 : 穿透模式

提供單位 : 清華大學化學工程學系

## I. 雙折射儀

雷射光廠牌 : LASOS

雷射光型號 : LGK7655S

偵測器廠牌 : Apogee

偵測器型號 : U4000

偵測器 pixel size : 0.0074mm

剪切加熱平台 : Linkam CSS450

提供單位 : 東海大學化學工程與材料工程學系

如下圖 4-3-9 所示 ; 而儀器裝置示意圖如 2-4-2 所示



圖 4-3-1 熱壓機



圖 4-3-2 定速度熱壓機



圖 4-3-3 真空烘箱

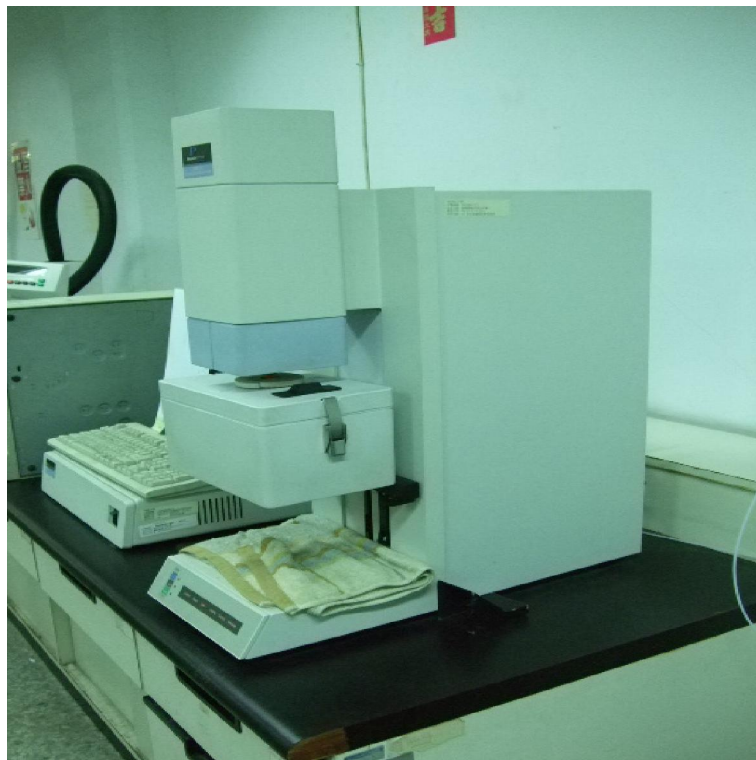


圖 4-3-4 動態分析儀



圖 4-3-5 流變動態分析儀



圖 4-3-6 冷凍超薄切片機

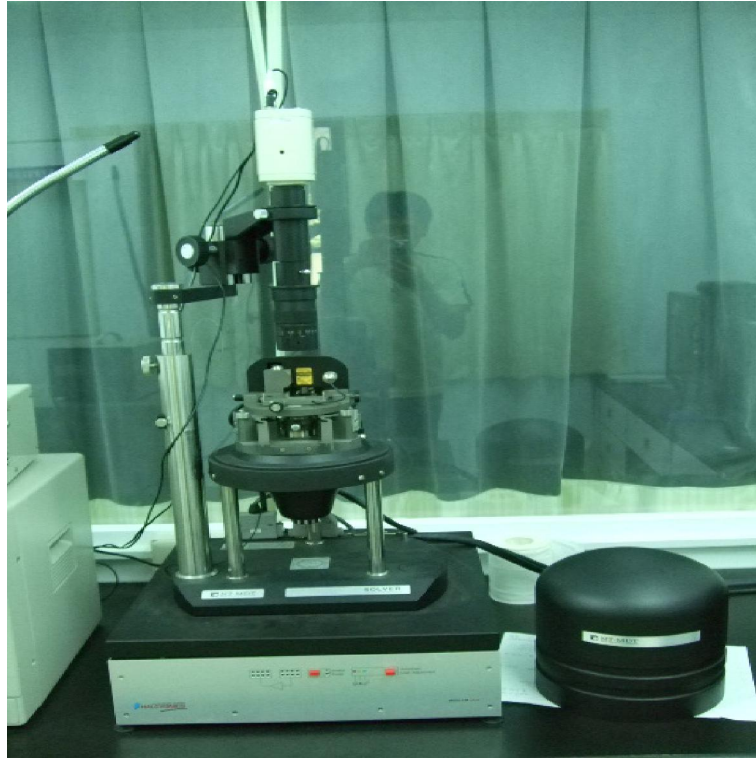


圖 4-3-7 原子力顯微鏡

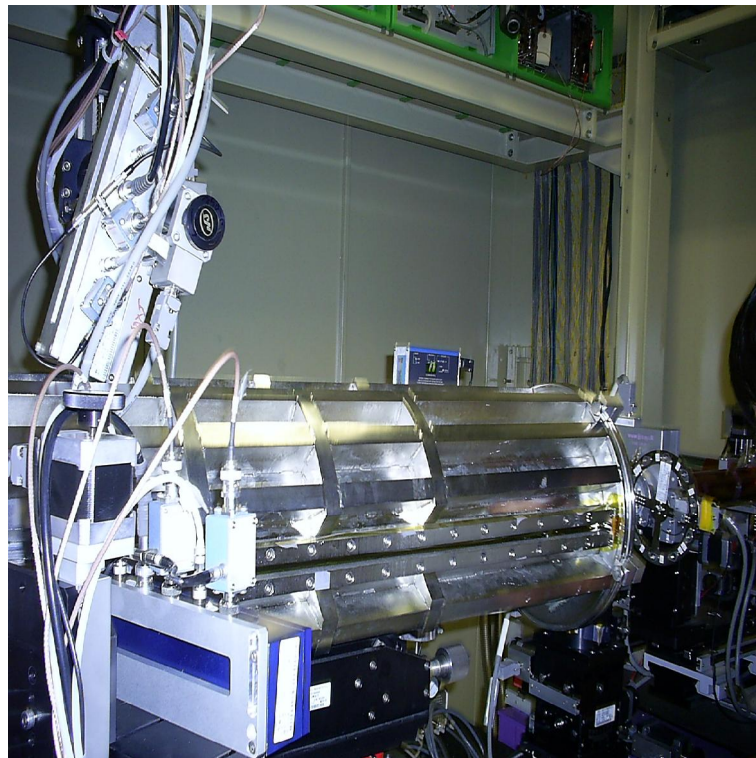


圖 4-3-8 小角 X 光散射儀



圖 4-3-9 雙折射儀

#### 4-4 樣品製備及儀器測試操作條件

此章節將分為本研究的樣品製備方式以及所使用的儀器操作條件。製備的方式可分成具配向性樣品與無配向性樣品兩種。具有配向性樣品的製備方式是藉由熱壓機將原始粉末材料(SEBS G1652M)加熱熔融熱壓成膜，以下為熱壓機的操作程序。

熱壓機操作程序：

先將熱壓機在  $160^{\circ}\text{C}$  預熱 20 分鐘後，將嵌段共聚物及 2mm 厚度的板框放入熱壓機中以  $160^{\circ}\text{C}$  預熱 5 分鐘，之後以同樣的溫度加壓至  $300\text{kg}/\text{cm}^2$ ，使聚合物能均勻擴散，之後再洩壓至  $100\text{kg}/\text{cm}^2$  使中間氣泡能被趕出，此加

壓洩壓動作來回三次後，以  $100\text{kg}/\text{cm}^2$  的壓力維持 3 分鐘，關閉加熱器然後在保壓狀態下自然降溫至室溫，所製成的模厚約為 2.3mm。

當材料製成薄膜後，接下來進行第二次的熱壓，目的在於配成主要單一方向排列的薄膜。作法是將上一步驟的板框換成溝渠鋼模(channel die)，圖 3-3-1 為溝渠鋼模的示意圖，本溝渠的面積為  $4\text{cm}(\text{CD}) \times 10\text{cm}(\text{FD})$ ，而熱壓機換成可以定速度升降壓板的熱壓機台，這使材料在熔融態時受力流動程度達一致。以下為定速熱壓機的操作程序。

定速熱壓機操作程序：

將熱壓機在  $160^\circ\text{C}$  預熱 20 分鐘後，將先前熱壓薄膜剪裁成  $4\text{cm} \times 2\text{cm}$  的大小，然後兩片相疊放置於溝渠鋼模中，再與鋼模一起置入熱壓機以  $160^\circ\text{C}$  預熱 10 分鐘，之後以同樣的溫度加壓至  $250\text{kg}/\text{cm}^2$ ，使材料能前後擴散擠出，以  $250\text{kg}/\text{cm}^2$  的壓力維持 5 分鐘，後迅速降下壓力，將溝渠鋼模取出置於充滿  $25^\circ\text{C}$  冷卻水的板框內，冷卻降溫。

當完成二次熱壓，所得即是主要單一方向排列薄膜，而模厚會因後續實驗儀器的準確性要求，因此製成 0.65mm 與 0.4mm 的膜厚，前者用在流變儀上後者用在 Linkam CSS450 上。主要單一方向排列薄膜製備後，接著進行單一方向排列薄膜的裁接；為了配合流變動態分析儀的圓盤式夾具及 Linkam 剪切室之幾何，裁接方式如圖 4-4-1 所示，我們可將樣品製備成柱

身排列垂直於剪切方向(即是樣品受力的速度方向)的輻射排列(radiation alignment)或稱為渦度排列、柱身排列平行於剪切方向的切線排列(tangent alignment)以及柱身排列平行於速度梯度的垂直排列(vertical alignment)。在裁型排列好後，我們以甲苯作為黏接劑來黏接個小三角塊或直條。當樣品黏接完成後，會先放置於通風環境下一至二天，再放入真空烘箱中以 70°C 抽風一個小時，以便儘可能去除樣品在黏接面上的甲苯。這即完成了有配向性的樣品製備。接著就可做一系列的測試性質及分析。

無配向性樣品的製備是藉由溶劑鑄造法(Solvent casting)將原始粉末材料溶於十倍重量的甲苯當中，讓其自然靜置成膜。接著放入真空烘箱中，分別以 80°C、100°C、120°C 各烘至一天，確實將薄膜中的甲苯烘乾。最後再放置於 170°C 的一般烘箱 20min。即完成了無配向性的樣品製備。所製成的膜厚約為 0.4mm。

流變動態分析儀操作程序：

在流變的測試中，我們主要分為動態與單方向剪切來討論。在動態方面，我們藉由不同排列方向、振幅、頻率及時間的頻率掃瞄來判斷結構方向受這些因素作用下，對配向演變的影響程度為何，以及它所響應的儲存與損失模數為何；在單方向剪切方面，經由不同的剪切率，使聚合物接受單方向的剪切以探討方向是否被改變。在進行以上實驗時，將樣品由原厚度緩緩壓至 0.6mm 的厚度，刮去被擠壓出來的材料；接著在 202°C 或 220°C



持溫 10 分鐘後進行實驗。實驗中為了避免樣品因溫度過高產生氧化與裂解情形發生，全程均使用氮氣。

冷凍超薄切片機操作程序：

樣品經由流變儀操作過後，急速將樣品以冰水冷卻下來，目的在於保留樣品受剪切過後的狀態。接著將樣品剪裁為  $1\text{mm}^2$  的大小，黏貼於樣品基座上，使用玻璃刀在零下  $130^\circ\text{C}$  的溫度進行切片，薄片厚度約  $10\mu\text{m}$ 。

原子力顯微鏡操作程序：

將切片所得之超薄樣品黏貼在雲母片上，在顯微鏡操作參數中的 Mag 值定為 10，Set point 值定為 5 的條件下進行 tapping mode 掃描。

動態機械分析儀操作程序：

將厚度約為  $0.6\text{mm}$  的樣品放置於三點彎區夾具上，維持  $0^\circ\text{C}$  的環境，測量不同排列下的儲存與損失模數。

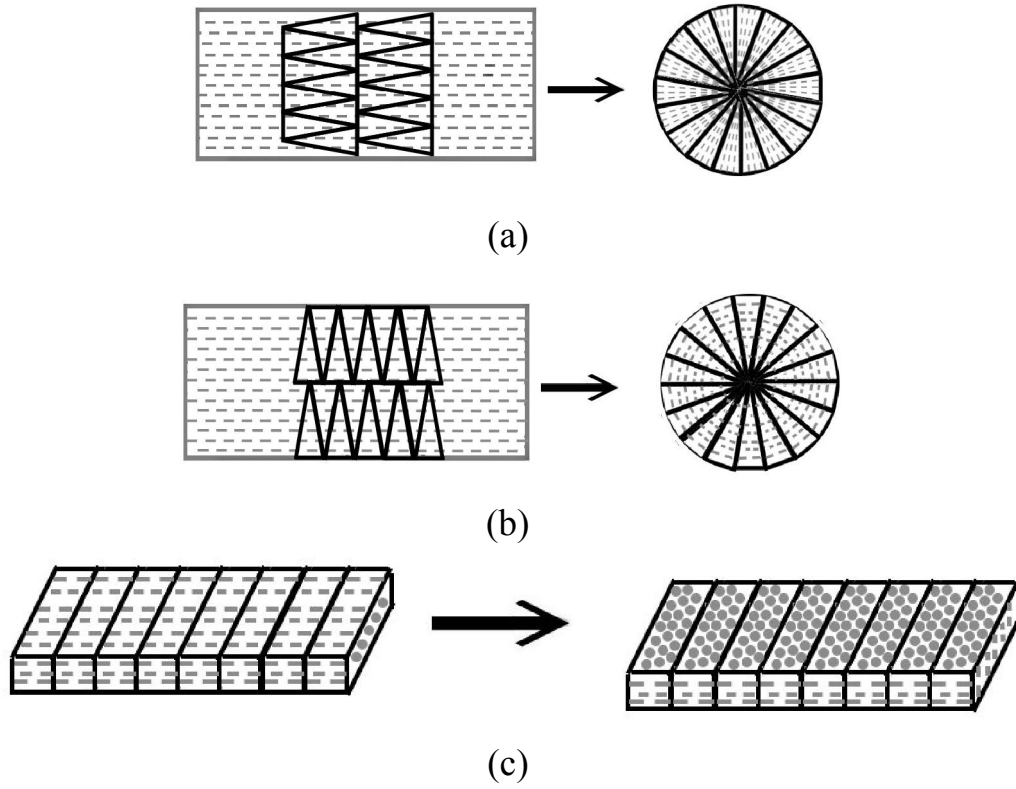


圖 4-4-1 即為三個方向排列的示意圖(a) radiation alignment(b) tangent alignment(c) vertical alignment

## 第五章 結果與討論

### 5-1 微觀相配向判定及其機械性質比較

圖5-1-1 (a)、(b)分別為單一方向排列與垂直排列的樣品立體SAXS圖形。在圖(a)中X光由垂直於鋼模主流動之方向射入，我們可以清楚看到散射峰在0度與180度的週邊角存在，其餘角度上散射強度均很低，這可以證實藉由溝渠鋼模融熔熱壓的樣品其排列具有一定的排列整齊性。而圖(b)所呈現的六角光點散射圖形證明了確實將柱狀結構的柱頭朝向入射之X光排列，與學者Ryu<sup>1</sup>得到的結果類似，而這也間接驗證所製備出的SEBS G1652M三嵌段共聚物樣品在此狀態的微觀相為六角柱狀結構。除了利用SAXS圖形來判斷配向外，我們還用AFM來測量樣品表面的真實結構，圖5-1-2即是垂直排列樣品的AFM相圖，在圖中可以發現許多一顆顆類似鵝卵石的小圓形，這些圓形就是柱狀結構裡的柱頭部分。由圖中可以看出排列雖沒有堆疊非常一致，但仍然可以從綠色圍圈內看出六角柱狀的堆疊排列存在。

當得知樣品有其配向性的存在時，我們接著想知道配向所造成機械性質上的差異，是否與前面文獻所提及的有相同效應<sup>1</sup>。圖5-1-3為各種不同排列方向的樣品在RDAII進行動態頻率掃瞄的結果，由圖中我們可以看出輻射排列與垂直排列的樣品（radial alignment、vertical alignment）在低頻區所測得的儲存模數大於切線排列樣品的模數。模數大小即是呈現了樣品排列給予剪切流場阻力的多寡。輻射排列得到的模數大於切線排列者，而這結果

與文獻相符合。但數據中比較令人驚訝是垂直排列的樣品並沒有如同輻射排列的樣品有遠高於切線方向排列的儲存模數，我們懷疑垂直排列的樣品中的柱軸在測量中部分被重新配向到平行於流場方向。

我們也以DMA裡三點彎曲固定力改變震幅的操作模式來進行測量固態樣品的模數。在三點彎曲的跨具測量中，配向分別為H direction、V direction和D direction。圖5-1-4(a)為三種排列的SEBS和純PS所測得的儲存模數( $E'$ )，圖5-1-4 (b)則是三種不同配向的樣品的示意圖。在圖中我們可以觀察到V direction和H direction的排列測得的數值小於D direction，這結果顯然與RDAII得到的結果大不相同。推測其原因與形變和排列配向有關，首先我們藉由圖已知PS受力後能測得較高的儲存模數，所以儲存模數高低間接代表著排列變形過程中PS受力的響應。因此D direction相較於H direction存在著較多的PS柱身形變，這是由於，這是由於D direction柱軸排列平行於主要變形方向，所以形變過程中PS和PEB會一起受力變形；而H direction柱軸排列垂直於主要變形方向，所以形變會以PEB為主；至於V direction則是六角柱頭受作用力，通常此情況下柱身會彎曲變形，但是所測得值明顯的偏低，所以猜測是樣品受力面積外的PEB響應造成。除此之外兩儀器的操作溫度也不盡相同，RDAII操作的溫度是高於硬鏈段 $T_g$ 的 $220^{\circ}\text{C}$ 而DMA的操作溫度則是在硬鏈段與軟鏈段之 $T_g$ 間的 $0^{\circ}\text{C}$ 。因此材料於兩者中所呈現的特質不同，所測得的結果自然會有所不同。

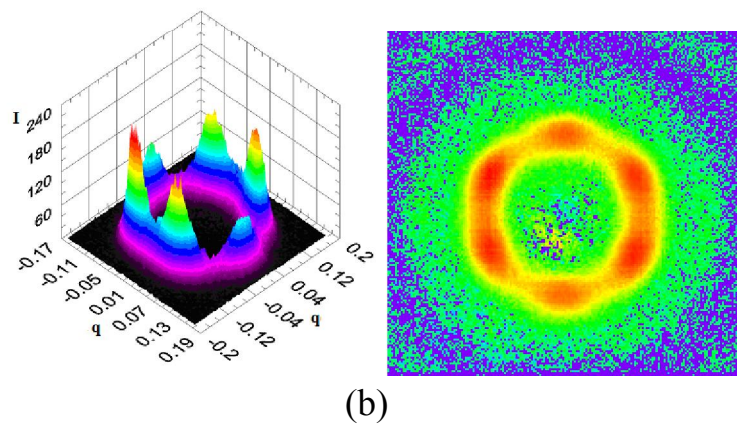
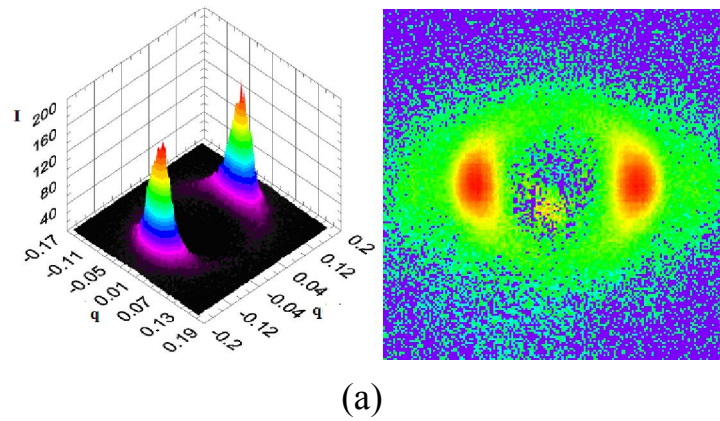


圖 5-1-1 (a)、(b)分別為單一方向排列與垂直排列樣品的二維三維 SAXS 圖

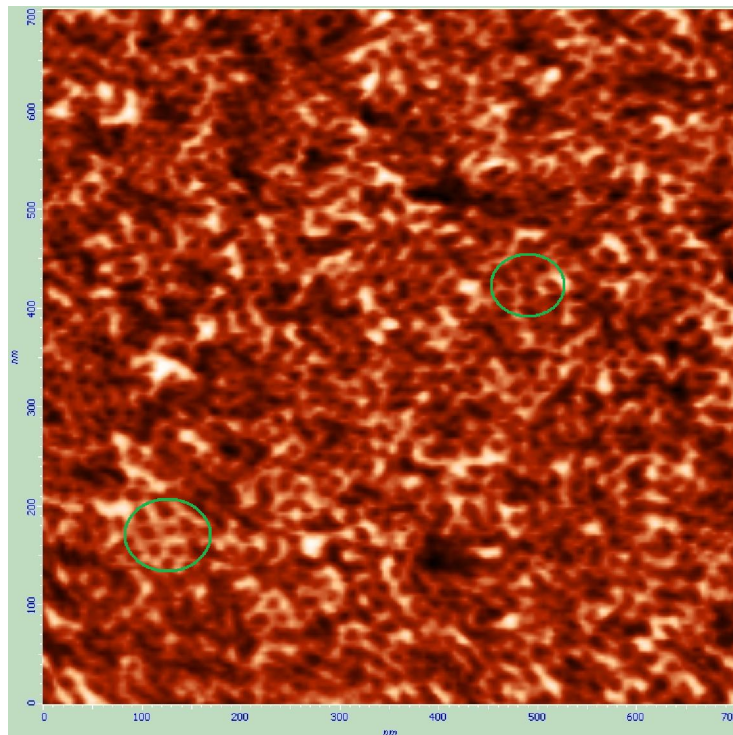


圖 5-1-2 垂直排列樣品的 AFM 相圖

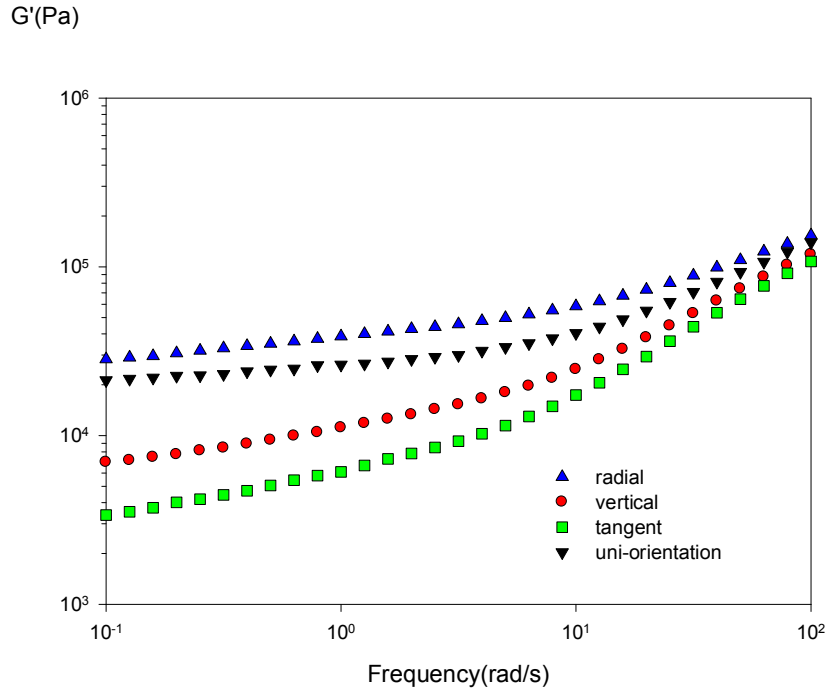


圖 5-1-3 各種排列所呈現的頻率掃描

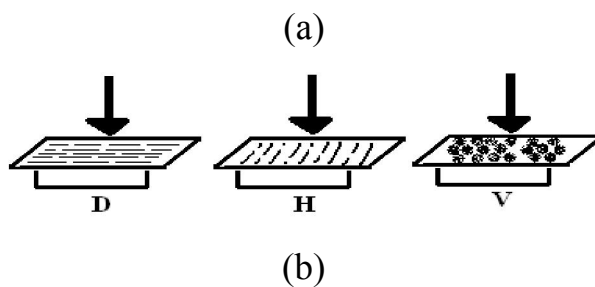
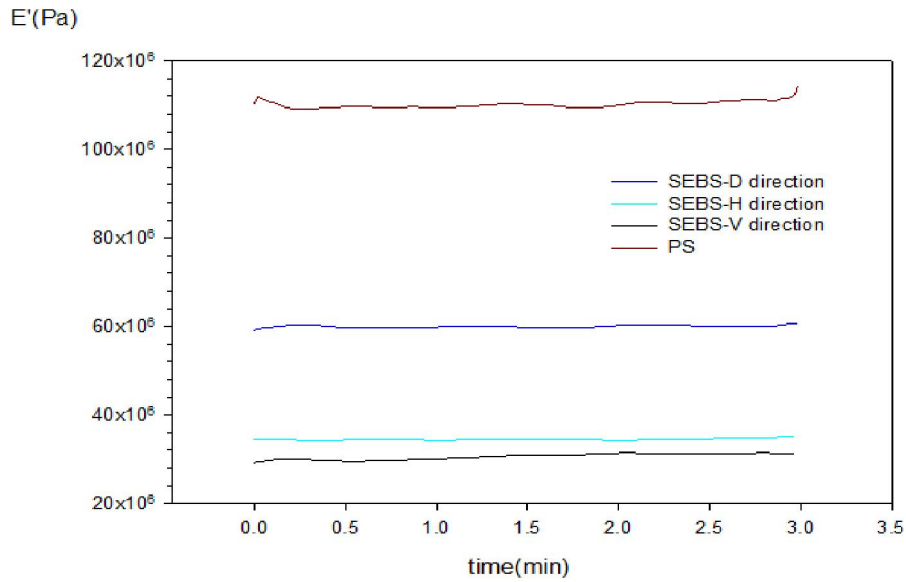


圖 5-1-4 (a)在三點彎曲操作測試下，各種排列所呈現的儲存模數(E') (b)三種不同配向的樣品，分別是平行於形變方向的 D direction 與垂直於形變方向的 H direction、V direction

## 5-2 剪切流場的作用

本研究中樣品受剪切流場的作用可以分為動態大振幅震盪剪切(large amplitude oscillatory shear, LAOS)以及單方向剪切。單方向剪切是以剪切率(shear rate)作為操作條件，下面的章節裡面我們將以五個不同的剪切率來觀察渦度配向樣品與無配向樣品的配向演變。

而在動態的LAOS操作中，樣品是受到來回週期性的大振幅即是大應變量的剪切。這裡我們將必須先提及材料的線性黏彈性範圍；而什麼是線性黏彈性呢？當材料在較小形變量時，儲存模數與損耗模數均與應變量無關，即所回應的受力與應變為線性相依這就是在線性黏彈性，有如材料拉伸時的虎克定律。但隨著應變量的逐漸增加，材料的回應受力將不與形變呈線性相依，而此刻的應變即是超出線性黏彈性範圍內。在線性黏彈性範圍內材料結構並不會受到嚴重的破壞及變形，所以可以藉此觀察材料當時的結構為何。但反過來說，若要觀察配向受剪切流場的影響，在線性黏彈性範圍內的操作將不會是一個好的操作條件，因為材料受剪切流場變化太過微小不易導致配向的演變。因此作剪切配向之操作時應變必須高於線性黏彈性範圍內，即是本段一開始所提的大振幅剪切。圖5-2-1為三種不同排列的形變掃描，不管是渦度方向、速度方向還是速度梯度方向的預先配向在應變量小於10%以下時，其儲存模數都趨近一個常數，代表著配向樣品仍在線性黏彈性範圍內。當形變增加至20%時，儲存模數才開始有顯著的下

降，這時將可以判定此應變已超出線性黏彈性範圍內。

動態剪切中除了應變(strain)的影響外，還有受到另一個操作變因控制，即是頻率(frequency)。在前面文獻回顧裡說明了隨著剪切頻率的減少出現兩個特徵頻率 $\omega_c$ 與 $\omega_d$ 。當中 $\omega_d$ 更是我們要探討的頻率，因為配向的改變就是微疇上的變化。藉由圖5-2-2 動態黏度 $\eta'$ 對頻率作圖可以發現特徵頻率 $\omega_d$ 因為不同的排列其值有所不同，配向於速度方向樣品的 $\omega_d$ 大於渦度方向和速度梯度方向最後才是單一方向排列的樣品。但數值都介於1至2 rad/s之間。因此我們可以大致判定對四種預先配向的樣品而言 $\omega_d$ 介於1至2 rad/s當中，所以作LAOS時我們選擇三個不同頻率，分別為高於 $\omega_d$ 的5rad/s、接近 $\omega_d$ 的1 rad/s和遠低於 $\omega_d$ 的0.06rad/s。

在往後的章節裡面我們將會以應變量50%和100%與頻率0.06rad/s、1rad/s和5rad/s來進行討論。



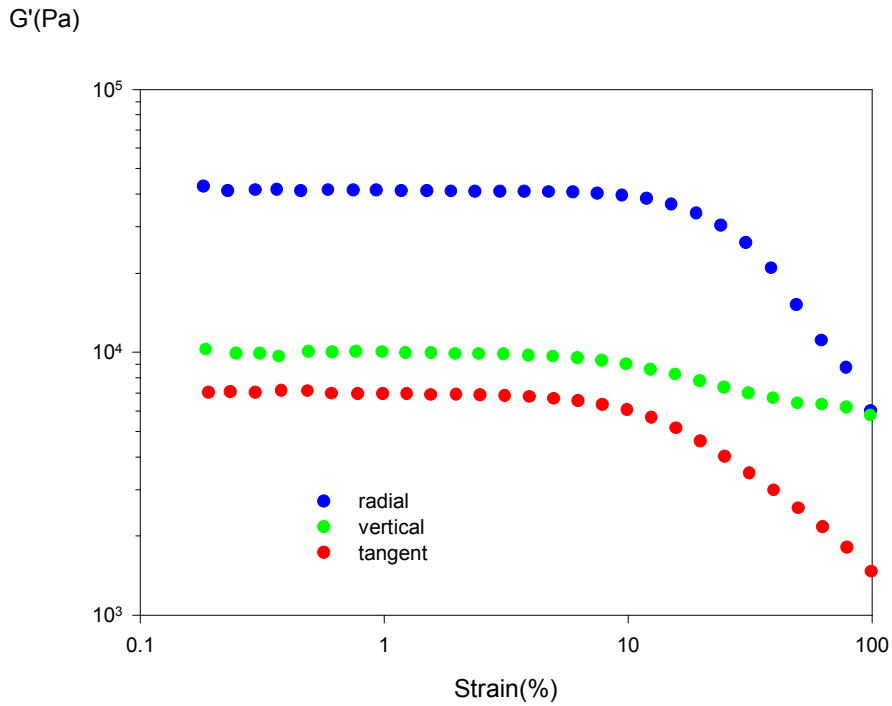


圖 5-2-1 各種排列所呈現的應變掃描

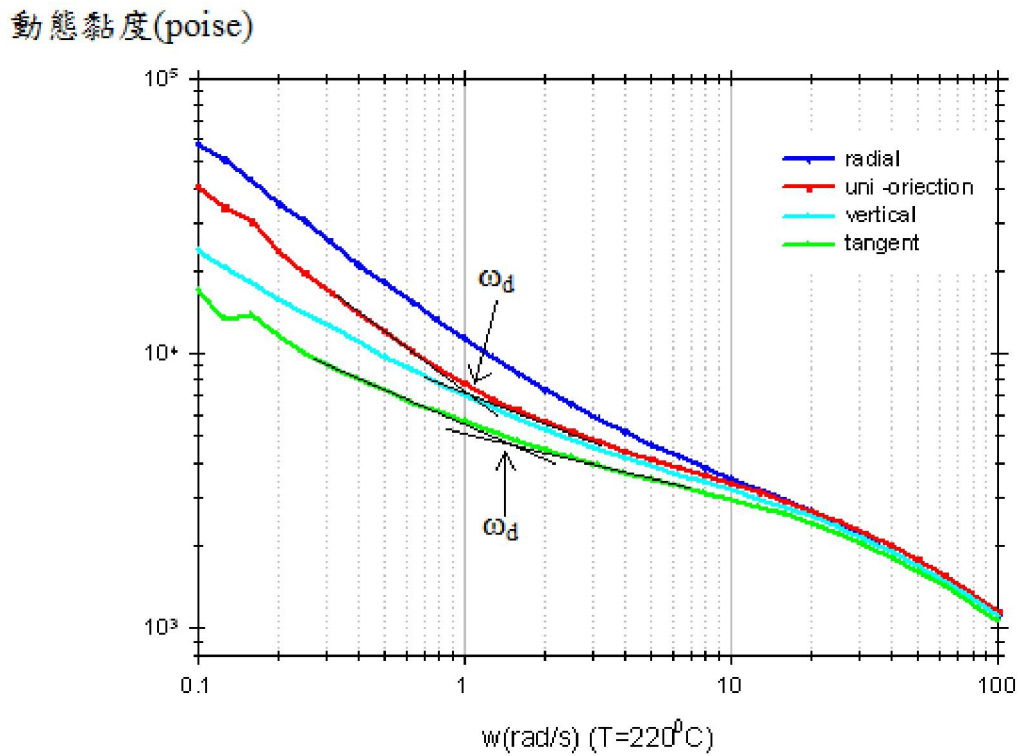


圖 5-2-2 動態黏度對頻率作圖

## 5-3 單方向剪切下結構配向的演變

### 5-3.1 渦度排列樣品的單方向剪切

圖 5-3-1 為渦度配向樣品在不同剪切率下單方向剪切的時間對剪切應力的圖，除剪切率為  $3.2\text{s}^{-1}$  者外，在其他剪切率中都可以發現曲線會經過一個應力的高峰，然後再平緩下來。圖中應力的高峰都是在非常短暫的時間達到。當中最高剪切率是因為甩料現象的產生所以應力才會無法達穩態。由機械性質快速且劇烈的反應推測配向理因也是快速配向完成，所以下面藉由 SAXS 圖形進一步加以驗證。

圖 5-3-2(a) 為渦度排列樣品在高剪切率 ( $3.2\text{s}^{-1}$ ) 下 SAXS 一維圖形中散射強度隨著散射向量的變化。當樣品未受剪切作用時，散射強度分別在  $q(\text{nm}^{-1})$  值為 0.2585、0.4604 和 0.7062  $\text{nm}^{-1}$  出現散射峰，而三者的散射峰比為 1:1.781:2.732 與文獻提到的散射峰比  $1:\sqrt{3}(1.732):\sqrt{7}(2.645)$  稍有落差，這原因可能來自於渦度排列樣品的製備是先以熱壓強制配向，而導致柱狀結構的不完整性。然而從 SAXS 一維圖形中想進一步了解微疇尺寸或完美度的變化，因此將 SAXS 一維圖形中的第一根散射峰單獨提出來討論，見圖 5-3-2(b)，藉由峰高與半高寬的比值可以粗估微疇尺寸或完美度，當散射峰越高越窄時，微疇越大，反之，微疇越小。為了更清楚了解微疇的變化，因此於圖 5-3-2(b) 的右上方放置微疇尺寸隨剪切時間的變化圖。從圖中得知當剪切作用開始後峰高的降低與峰寬的變大，都代表著微疇變小，所以微

疇尺寸急遽下降，當作用10.5sec與42.5sec時，峰頂值與半高寬之比有略微增加，但遠遠不及未剪切時的峰頂值與半高寬比，且比值增加後隨即減弱，呈現震盪的現象。而剪切時間的增加，峰寬變窄且峰高也跟著變小，所以微疇尺寸仍然持續縮小直至剪切結束。

從圖5-3-2(c)SAXS的2-D圖中，可以清楚發現到在0sec與2.5sec時，樣品在這短暫的時間內做了很劇烈的配向改變，快速的改變過後配向就已大致完成，所以在2.5sec之後的配向變化變得相當微小不顯著，然而在圖5-3-2(d)SAXS的三維圖中，發現在剪切的初期散射峰寬隨時間呈現震盪現象，從0sec窄峰的渦度排列轉變為2.5sec較寬的速度排列，接著散射峰呈現震盪的變窄變寬，直至50.5sec過後才達至穩定的散射峰寬。為了進一步分析配向的效果，我們接著作圖5-3-2(e)，而此圖為二維SAXS中第一階散射峰隨著週邊角的變化曲線，即是以週邊角作為變數的散射光強變化圖。在0sec時，散射光強只出現在90度與270度的角度上，這與期待預先渦度配向的樣品所出現散射光強角度相符合，因此意味著此樣本的預先配向是成功的。當剪切作用2.5sec後配向就已由原本的渦度方向被剪切排列至剪切速度方向上，因此散射光強的分布也由90度與270度轉變為接近0度與180度，接著隨剪切時間的增加，散射峰並沒有在其他角度的出現。

然而上面的敘述都是以定性討論配向程度，有時不易察覺較細微的變化，所以藉由引入二維秩序參數張量(2D-order parameter tensor)來定量分析

柱軸排列的秩序程度以及總體柱軸所落在的角度，公式如下：

$$\frac{\int_0^\pi \left[ \vec{n}\vec{n} - \frac{1}{2}I \right] f(\theta) d\theta}{\int_0^\pi f(\theta) d\theta} = \frac{\int_0^\pi \begin{bmatrix} \cos^2 \theta - 0.5 & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta - 0.5 \end{bmatrix} f(\theta) d\theta}{\int_0^\pi f(\theta) d\theta}$$

在上式中  $\vec{n} = \begin{bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{bmatrix}$  為沿著兩軸的單位向量， $I$  為單位矩陣， $f(\theta)$  則為散射強度的分佈曲線，由此算出張量的特徵值(eigenvalues)  $\lambda_{\pm}$ ，當中  $\lambda_{+}$  即為配向的秩序參數(Order parameter)，接著以  $\lambda_{+}$  所求得的特徵向量(eigenvector) 即可推得總體柱軸所落在的角度。若柱軸為均一單方向排列時，秩序參數為0.5，反之，柱軸呈現無序時，秩序參數為0。

從圖5-3-2(f)左圖(紅線)發現樣品受剪切作用2.5sec後秩序參數快速下降，然後在剪切10.5sec時，秩序參數回升達到最大值0.437，接著在42.5sec、50.5sec出現秩序參數的轉折，這與三維圖形所觀測的現象吻合，剪切至最終秩序參數為0.363。圖5-3-2(f)右圖(藍線)為總體柱軸角度的變化，可以看到角度轉變在剪切2.5sec時已達到速度方向，但往後的時間點仍有配向輕微的轉動，然而變動的角度在10度以內，且在剪切50.5sec後柱軸排列以維持在速度方向附近。

圖5-3-3(a)為渦度排列樣品在剪切率  $0.63\text{s}^{-1}$  下 SAXS 一維圖形的第一根散射峰隨著散射向量的變化。從圖中發現微疇尺寸在剪切2.5sec後迅速縮至最小，此刻的散射峰峰頂值最小且峰寬最大，然後隨著剪切時間的增加，微疇尺寸也慢慢的變大，在434.5sec時微疇尺寸回復到最接近未剪切的狀

態，但尺寸仍小於未剪切的狀態，接著在434.5sec之後微疇尺寸隨著時間增加而減小。由圖5-3-3(d)第一階散射峰光強對週邊角關係圖得知樣品在起始配向上就與渦度方向差了19度左右，所以我們無法與前面剪切率 $3.2\text{s}^{-1}$ 的結果進行配向演變上的比較，但是我們仍然可以觀察樣品在配上的演變。這次樣品的演變沒有直接轉向速度方向，而是在剪切2.5sec後，柱軸先向速度方向作一個58度的轉移同時散射峰的減弱且在整各360度上散射強度差異縮小，這代表樣品配向趨向於隨機排列，所以秩序參數下降至最低值，接著分別在剪切10.5sec與18.5sec時柱軸又各轉移了7度，此時秩序度已漸漸增加。在剪切18.5sec配向轉到接近速度方向上，此後排列趨於穩定。且在剪切42.5sec後速度方向的散射峰才有較顯著之增強情況，但隨著剪切時間的增加於306.5sec和594.5sec，發現到除了在速度方向穩定排列的散射峰外，於30度、210度和170度、340度上出現了隨剪切時間漲跌的微弱側峰。從圖5-3-3(e)秩序參數隨剪切時間的變化圖中發現，在剪切2.5sec後秩序參數逐漸增加，在434.5sec時達到最高值0.417，此後開始下降，在剪切結束時秩序參數為0.397。

當剪切率下降時，配向演變所需的時間將會越長，而 CCD 的捕捉及傳遞訊號能力就可以得到更多關於配向演變的資訊。當剪切率下降至  $0.3\text{s}^{-1}$  時，我們可以從圖 5-3-4(a)為渦度排列樣品在剪切率  $0.3\text{s}^{-1}$  下 SAXS 一維圖形的第一根散射峰隨著散射向量的變化。微疇尺寸的變化在剪切 2.5 sec 和

10.5 sec 都呈現最小的狀態，在剪切 18.5 sec 後微疇才有逐漸變大的趨勢，而剪切 314.5sec 後微疇尺寸回到尚未剪切作用的大小，之後維持一個定值，接著在 562.5sec 後又逐漸增大。由圖 5-3-4 (b)(d)的 SAXS 二維與第一階散射峰光強對週邊角關係圖觀察到樣品受剪切作用 2.5sec 時，樣品原有的配向消失而呈現出幾乎均向的狀態。當剪切 10.5sec 後，從圖 5-3-4(c)三維圖中可看到已稍有速度方向的排列產生，可是散射峰寬仍相當大，且光源即將被支撐剪切樣品室的鐵肋遮蔽，所以散射光強也變得很微弱。樣品持續受剪切 26.5sec 時，柱軸已排列於速度方向上，而隨著時間繼續作用，散射峰也漸漸的變窄，直到最終演變為兩根細長的散射峰。由圖 5-3-4 (e)左圖秩序參數隨剪切時間的變化圖中發現，在剪切 154.5sec 後，秩序參數已經增加到超過尚未剪切的狀態，而在受剪切 314.5sec 後，數值達到一個局部最大值 0.457 隨後下降，但在剪切 562.5sec 後再次出現秩序參數隨剪切時間增加的現象，於作用 794.5sec 後秩序參數達至最大值 0.463。

在圖 5-3-5(a)為渦度排列樣品在剪切率  $0.1\text{s}^{-1}$  下 SAXS 一維圖形的第一根散射峰隨著散射向量變化。當中觀察到微疇尺寸的演變出現震盪的情況，原本只出現在剪切作用初期的微疇變小，在剪切 50.5sec 時，再次發現此情況，這與剪切率  $3.2\text{s}^{-1}$  有類似的現象。從圖 5-3-5(b)SAXS 二維圖看到，樣品受到剪切作用柱軸配向的轉變相當緩慢。這情況有別於前三者的高剪切率中的配向迅速改變的現象。柱軸配向由一開始的渦度方向逐步地往速

度方向進行轉移，且從圖 5-3-5(d)得知柱軸在轉移的同時，轉變成相鄰之雙峰其秩序也同時變差。持續剪切 42.5sec 後配向才轉了 45 度，而要將配向轉到速度方向上則需要 114.5sec 的持續剪切，然後要使散射峰能穩定於速度方向增長，其作用時間須超過 154.5sec。由圖 5-3-5(e)左圖中秩序參數在剪切 18.5sec 時發現，數值已降到最低 0.131，之後開始逐漸的增加，但在 42.5sec 與 106.5sec 可看到下降的情況，然而秩序參數隨剪切時間的趨勢仍持續跳動上升，在剪切 794.5sec 後，數值已達到 0.435。

在圖 5-3-6(a)為渦度排列樣品在剪切率  $0.038\text{s}^{-1}$  下一維圖形的第一根散射峰隨著散射向量變化，由圖中發現到微疇的尺寸竟然沒有隨著剪切開始先下降，反而微疇是先行變大，在剪切 18.5sec 後才開始下降，在 74.5sec 後轉為上升，此後秩序度隨著作用時間的增加持續震盪。接著在圖 5-3-6(d)中，樣品進行單方向剪切所呈現的配向行為我們可以以三個階段來劃分。第一個階段與剪切率為  $0.1\text{s}^{-1}$  的行為相近，為緩慢轉移。但此剪切速率下的樣品經剪切 90.5sec 後配向從渦度方向轉向 45 度之後進入第二階段。第二階段則是出現多個散射峰也許是因為柱軸的曲折，由第一階散射峰光強對週邊角關係圖中在 250.5sec 發現了六支峰與 538.5sec 時四支峰的散射圖形，而我們將兩者與起始渦度方向的圖形進行疊圖比較，發現到三者散射峰的位子都不盡相同，此圖為 5-3-6(d)-2。在這也代表著此階段內的柱軸的行為是較複雜的。再經過較長時間的剪切作用後，樣品達到第三個階段，

如圖 5-3-6(d)-3 所示，此時配向大多排列於速度方向，但仍會有少數如 55 度和 345 度或 110 度和 290 度的其他方向存在。由於第二階段中出現多了個散射峰，所以只有討論單一散射峰的秩序度時，將會失去秩序參數的真實性。因此我們只分析第一階段與第三階段中散射峰的秩序參數，在剪切 18.5sec 內，秩序參數先增加，然後在 18.5sec 至 138.5sec 數值快速地減少，而在剪切 1034.5sec 後秩序度數值為 0.355。

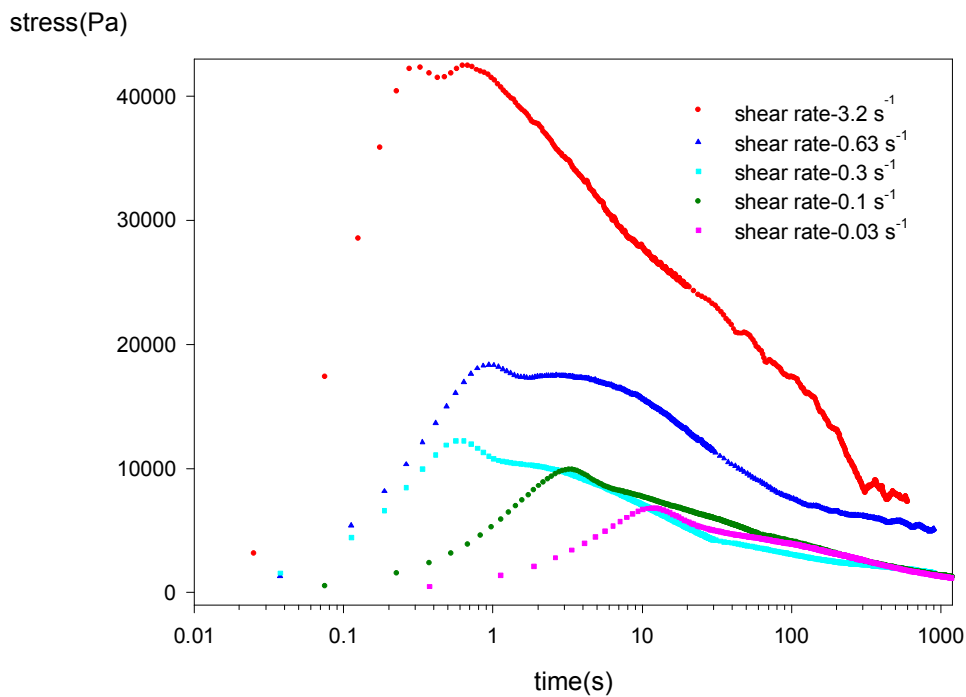
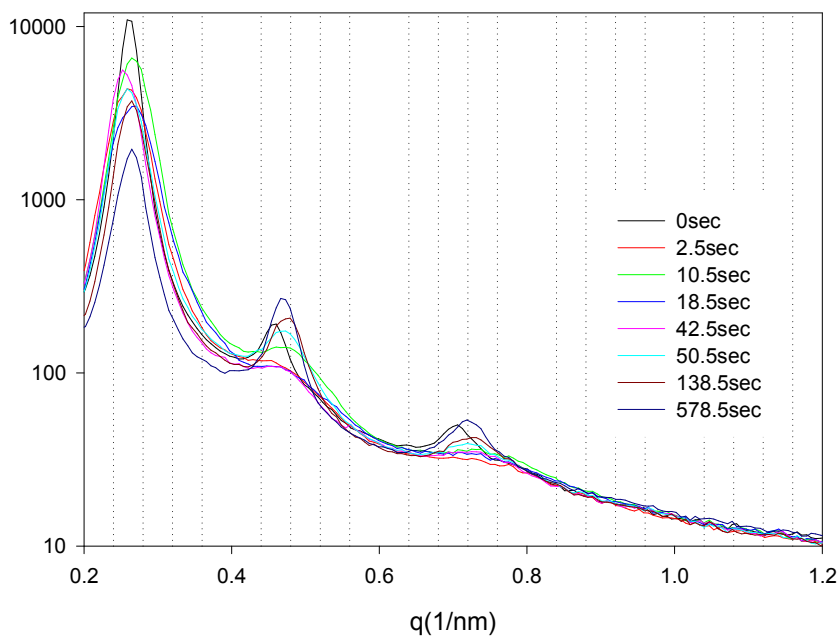


圖 5-3-1 渦度配向樣品在不同剪切速率下單方向剪切的時間掃描

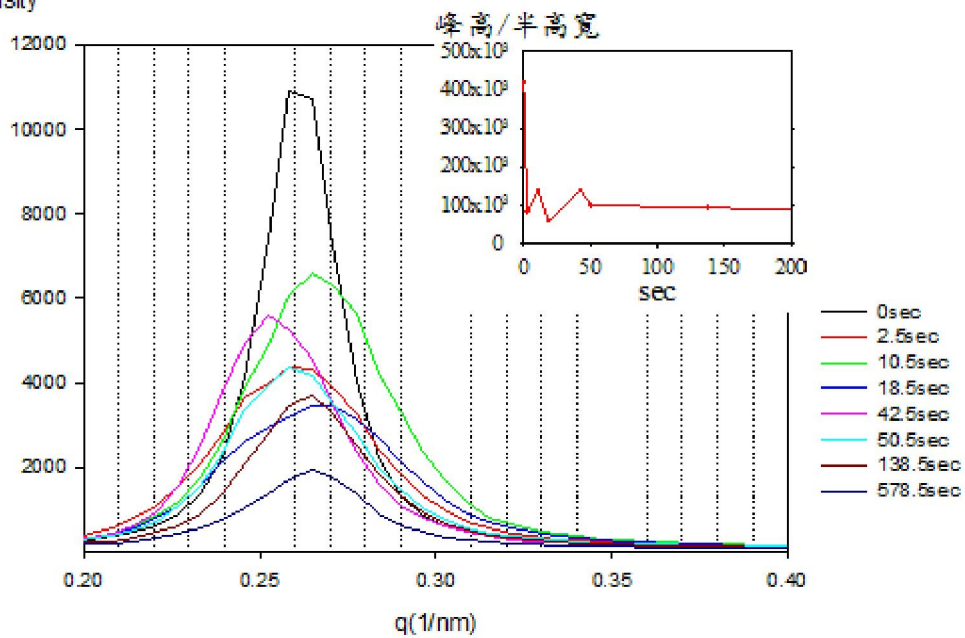


intensity

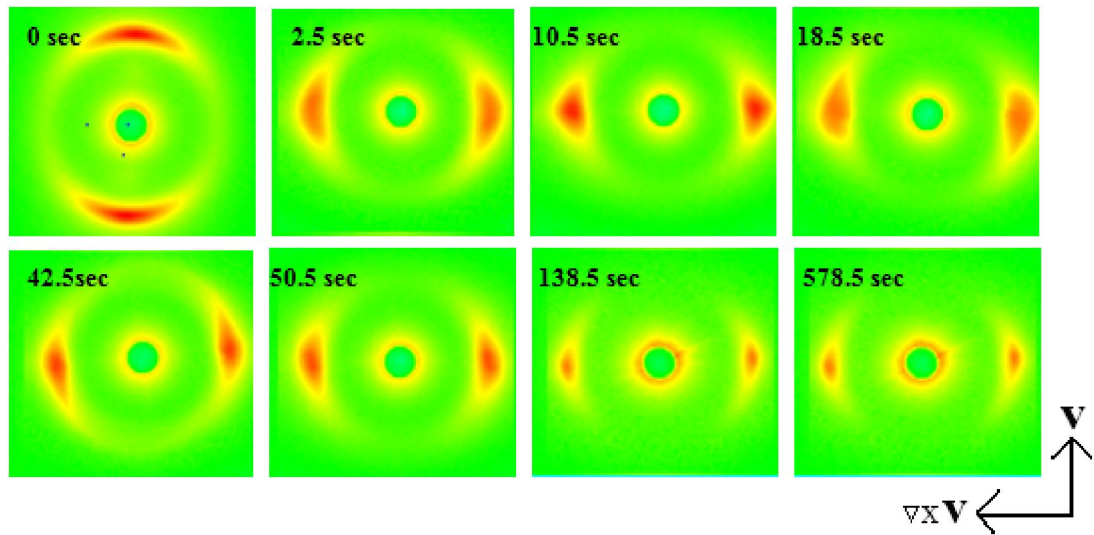


(a)

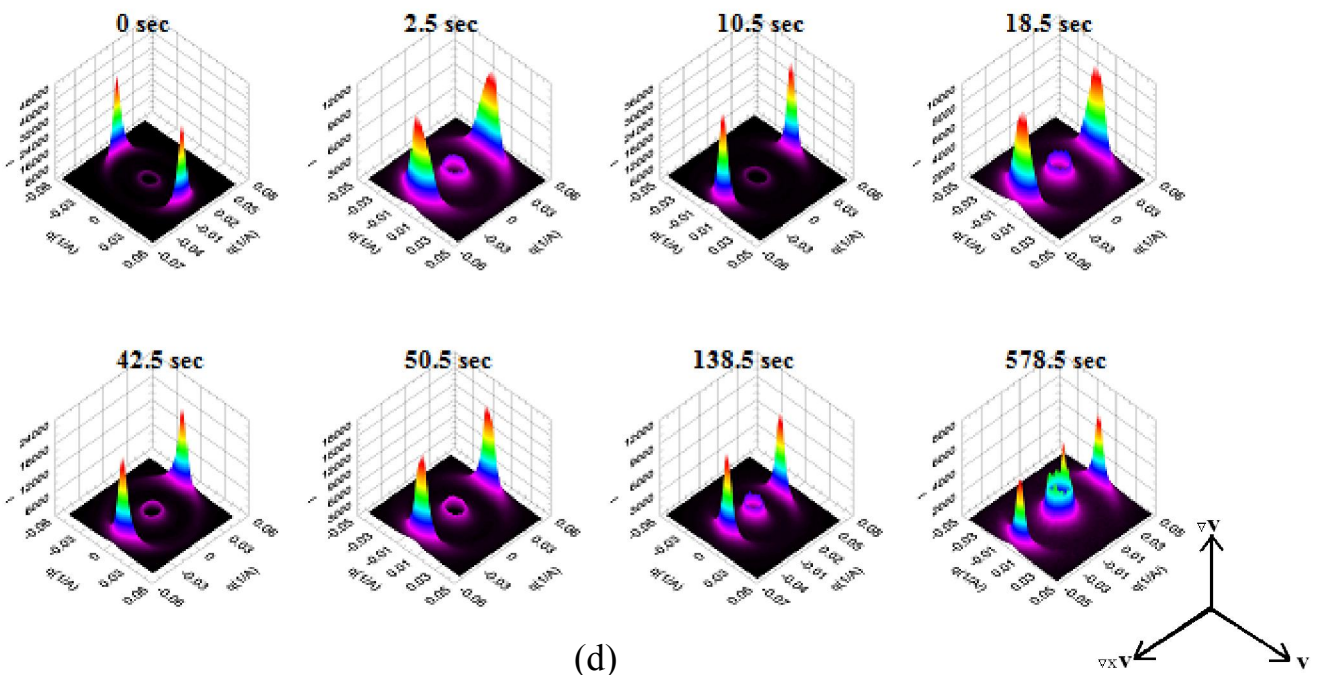
intensity



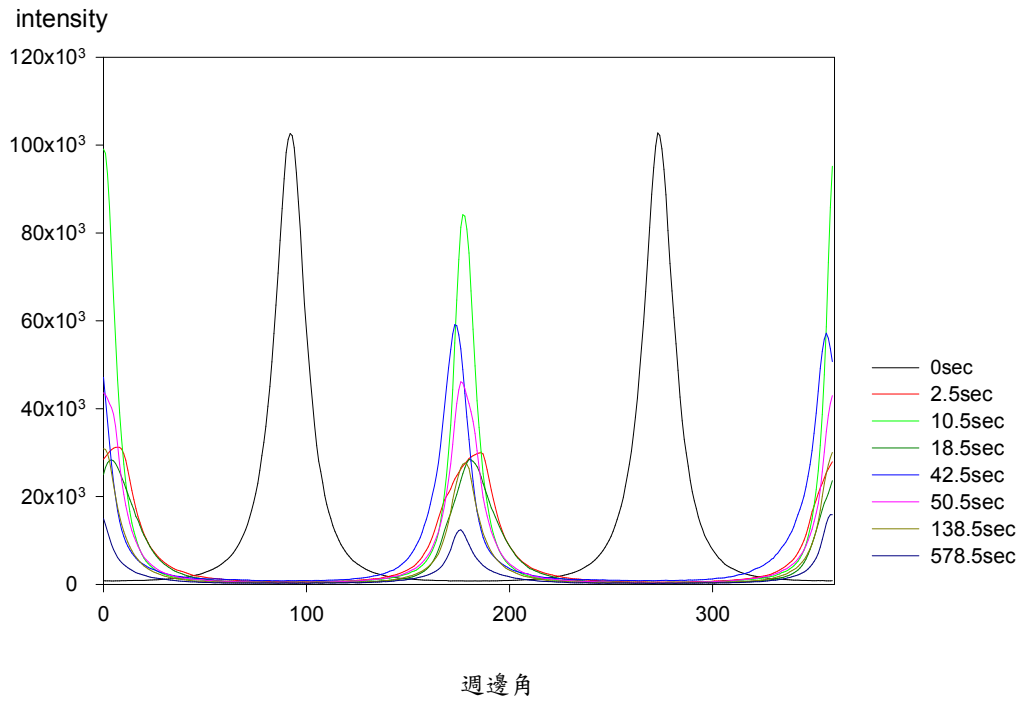
(b)



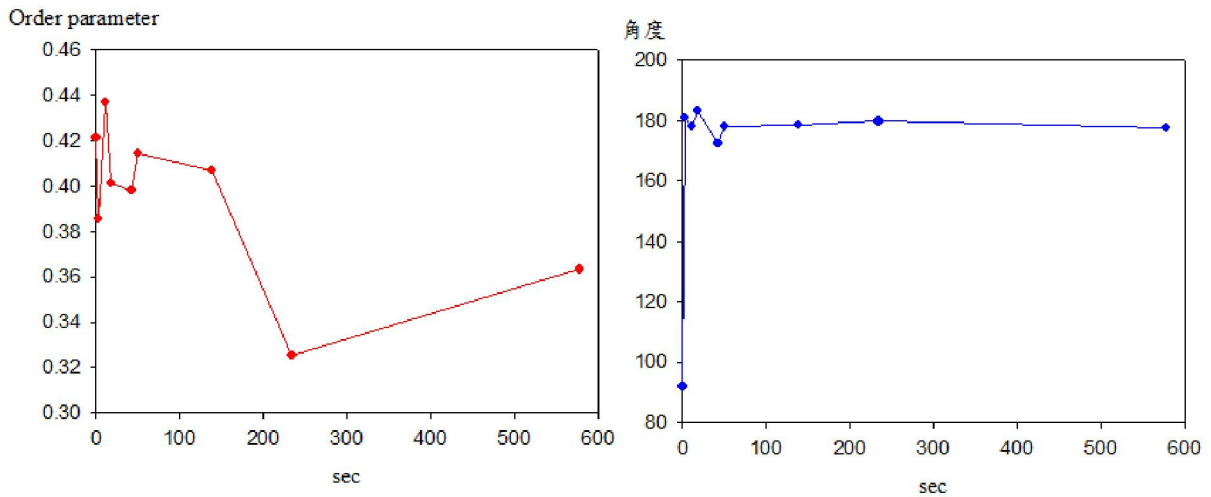
(c)



(d)

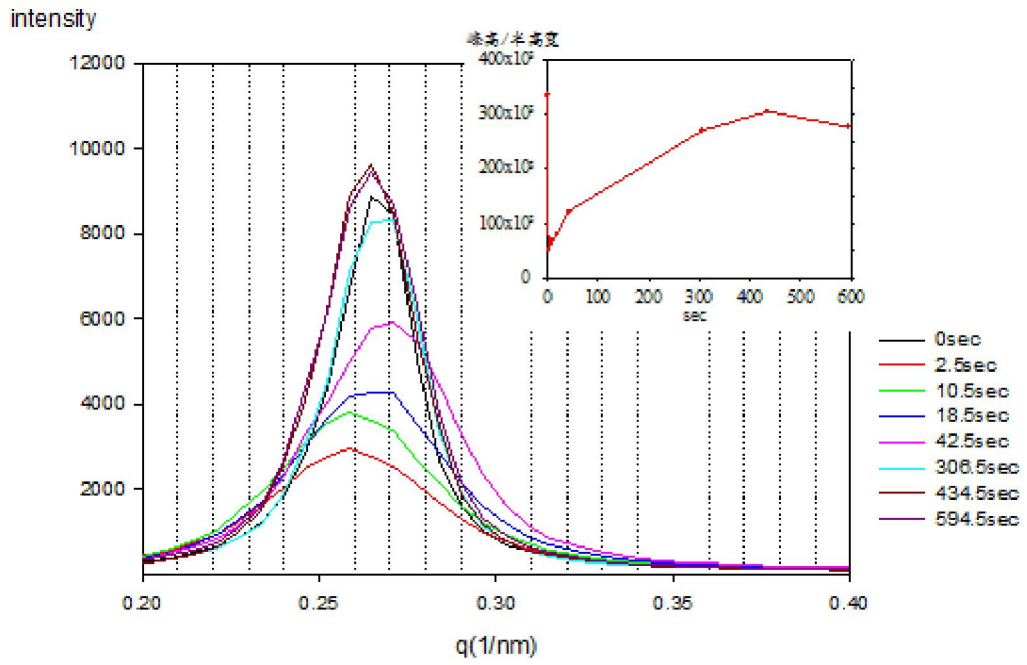


(e)

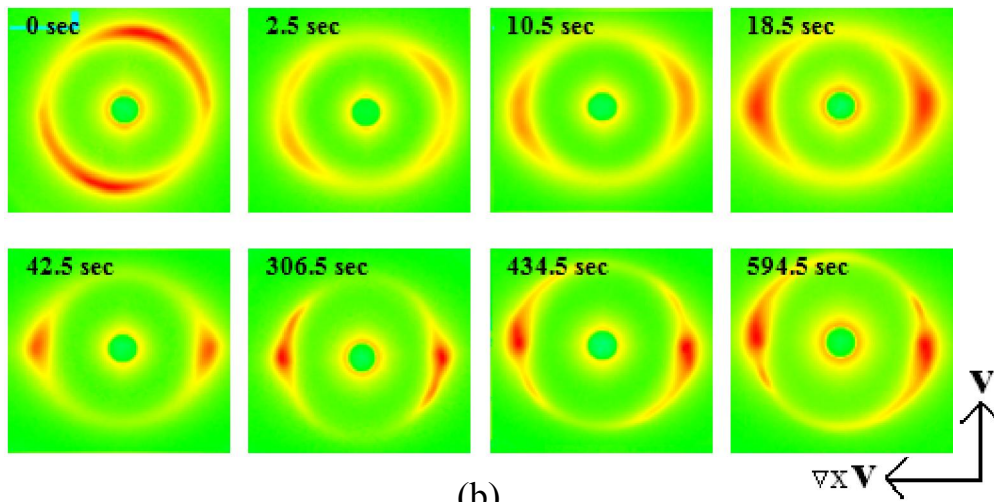


(f)

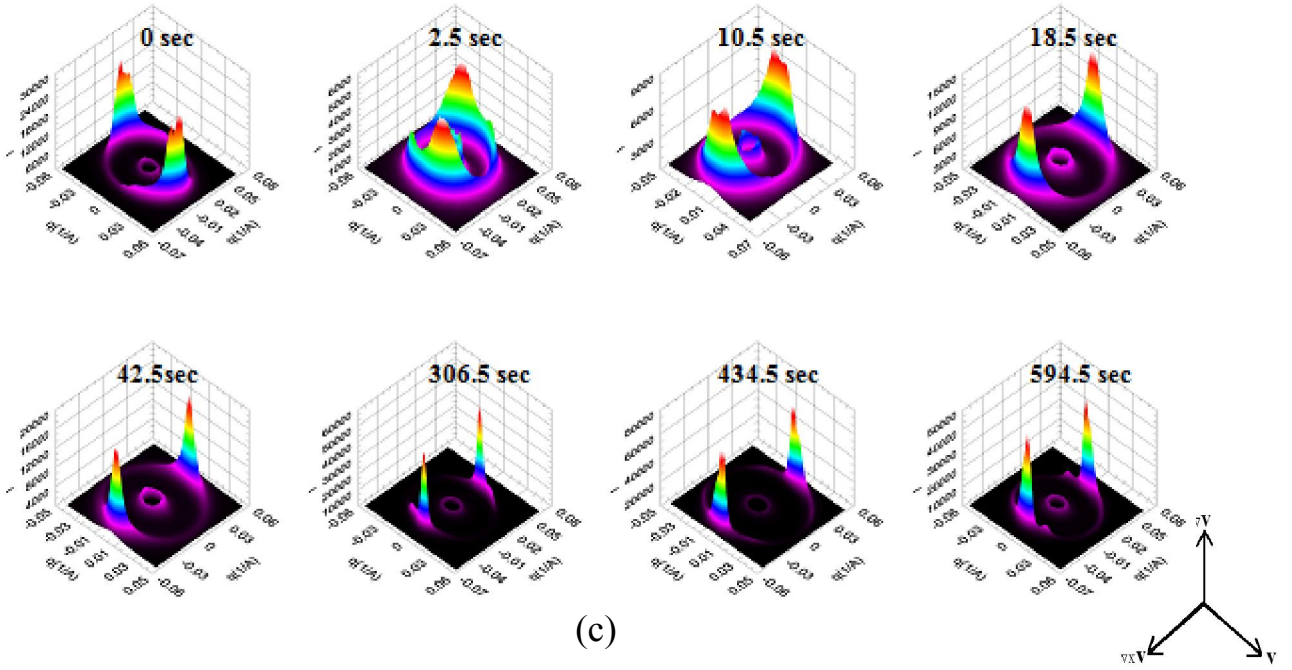
圖 5-3-2 渦度配向樣品在剪切速率  $3.2s^{-1}$  下單方向剪切的 SAXS (a) 1-D (b) 1-D 的第一階散射峰(c)2-D(d)3-D (e)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖，(f)秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖



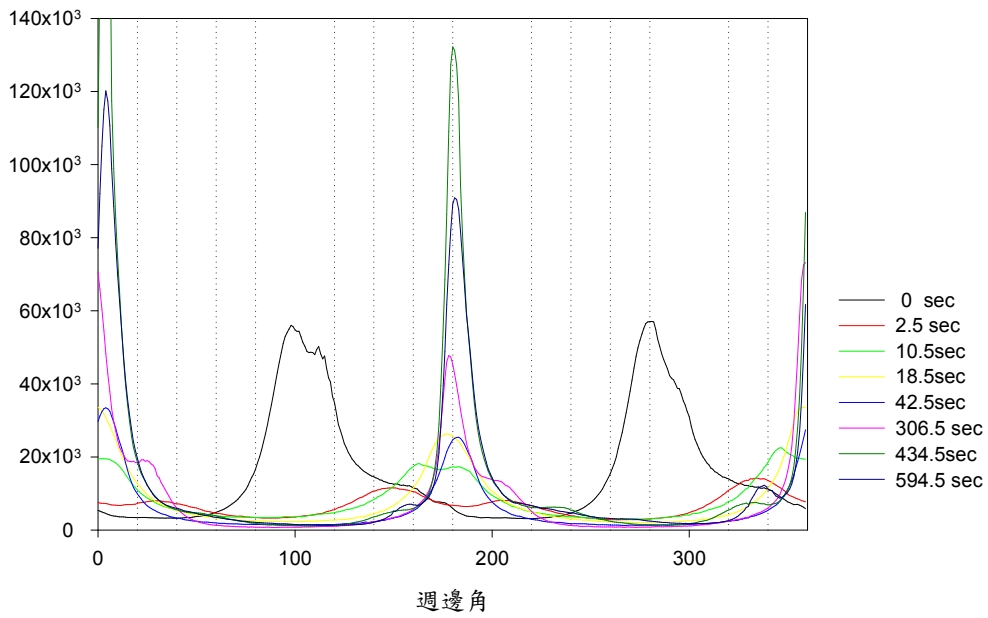
(a)



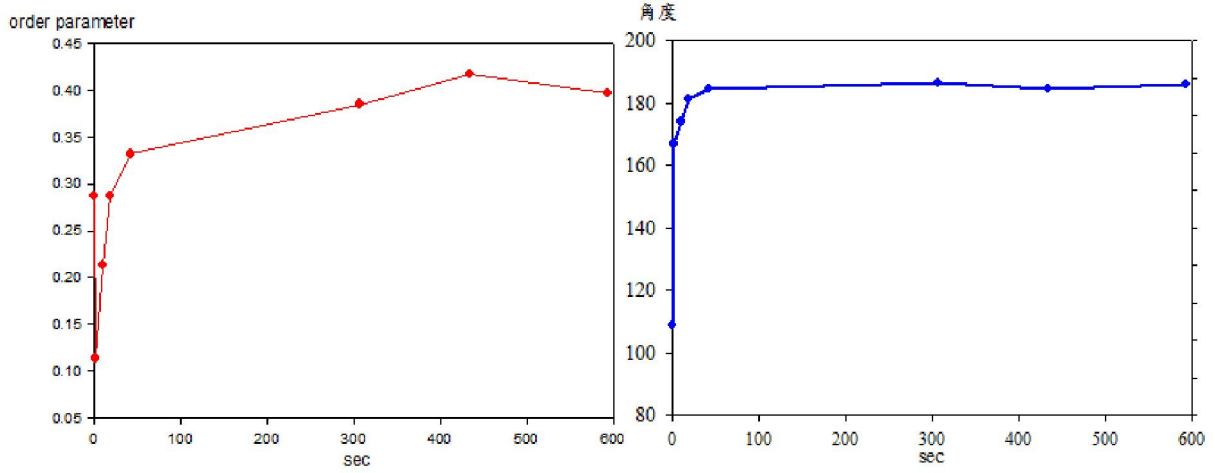
(b)



intensity

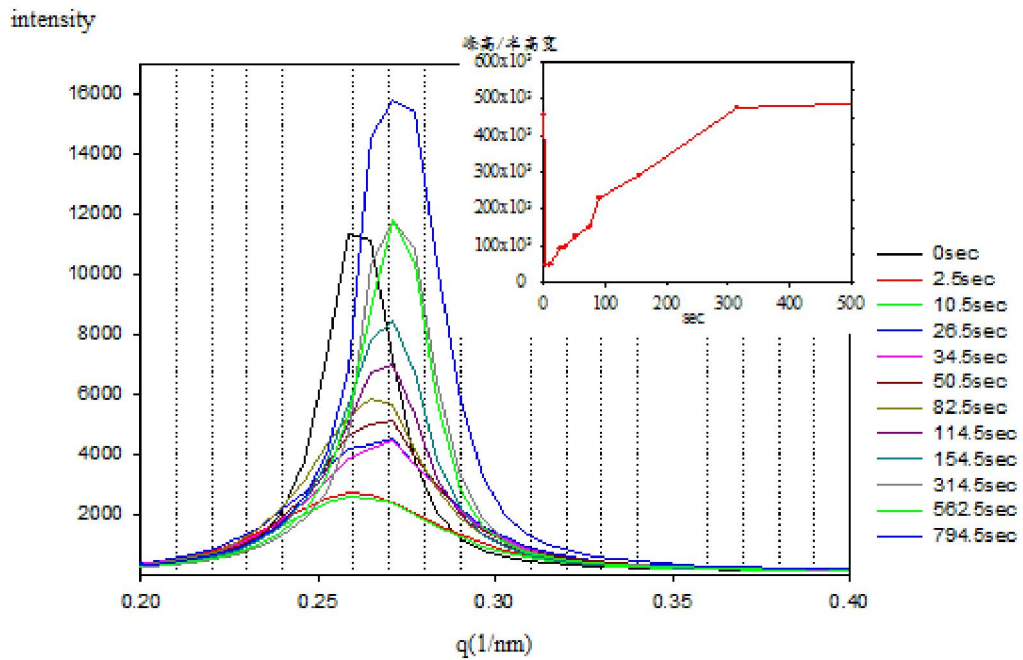


(d)

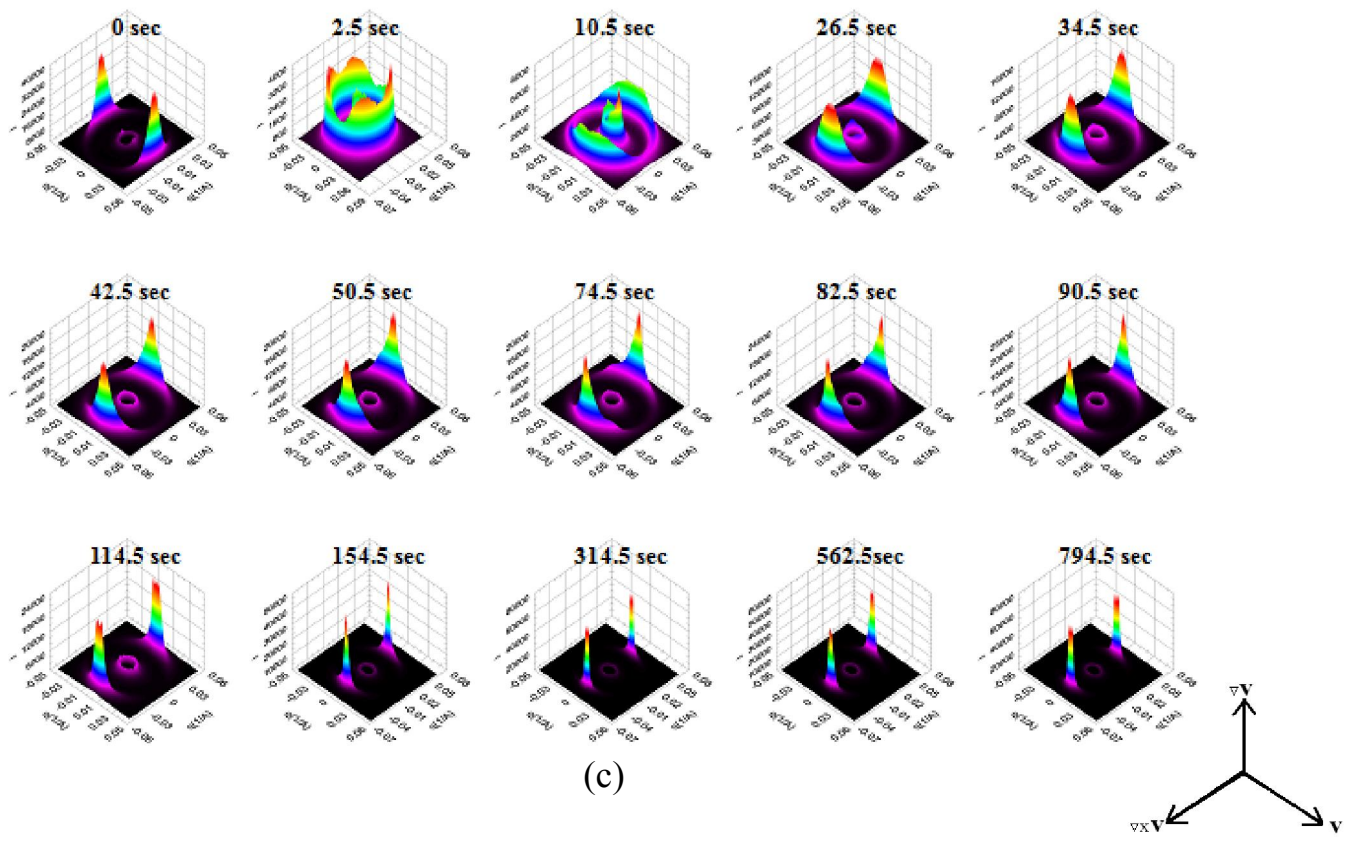
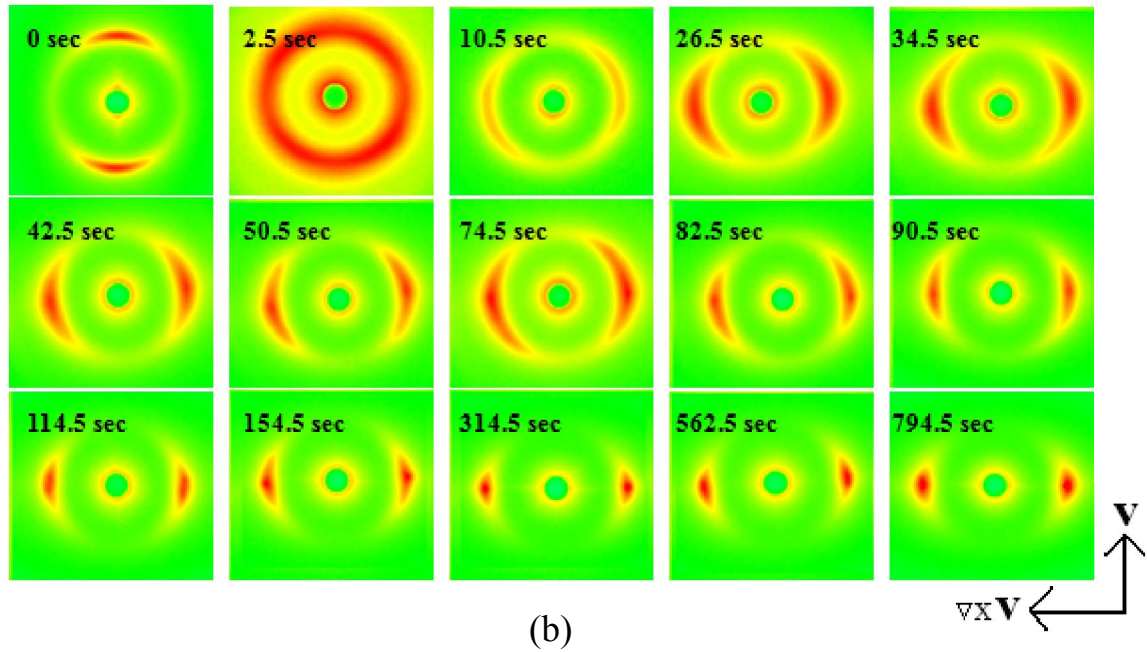


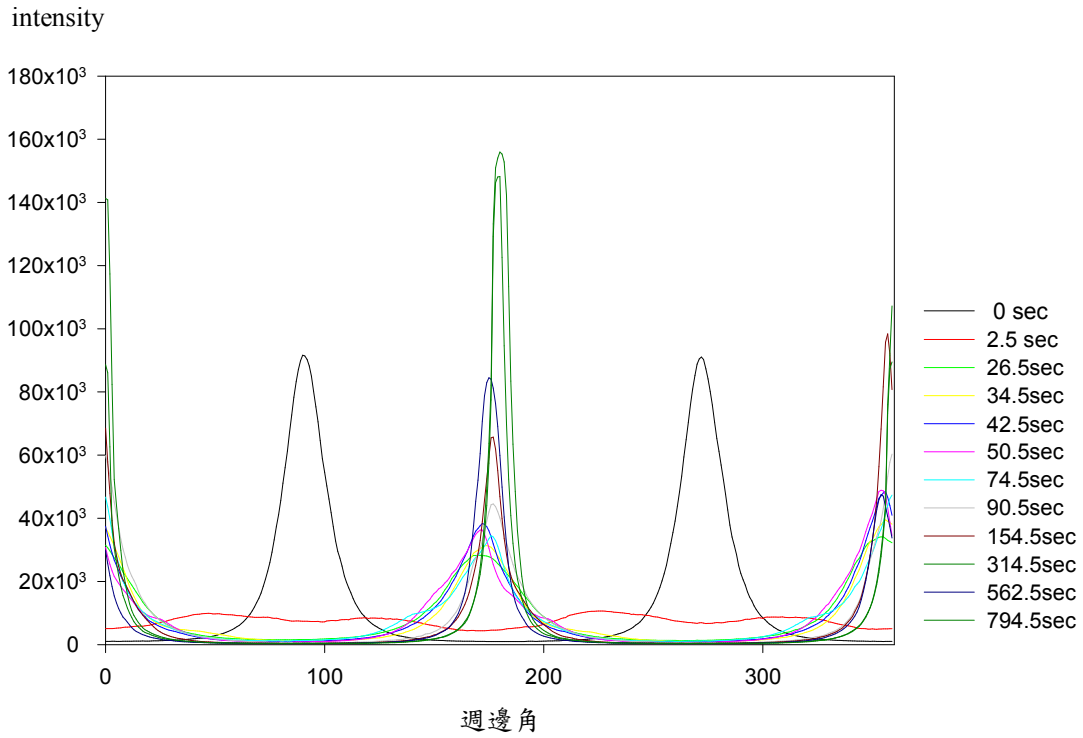
(e)

圖 5-3-3 渦度配向樣品在剪切速率  $0.63\text{s}^{-1}$  下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D (d)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖，(e) 秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖

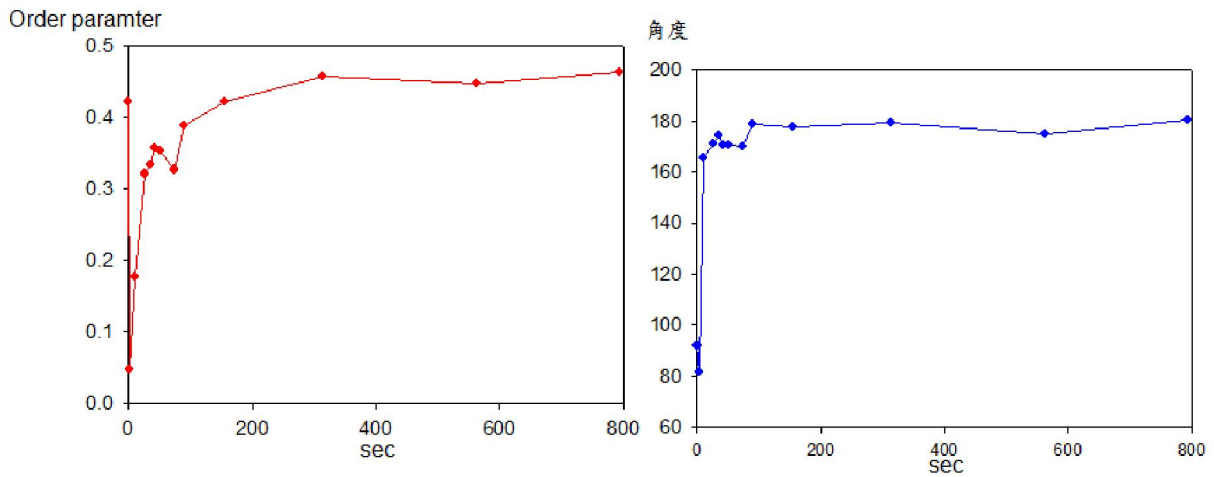


(a)





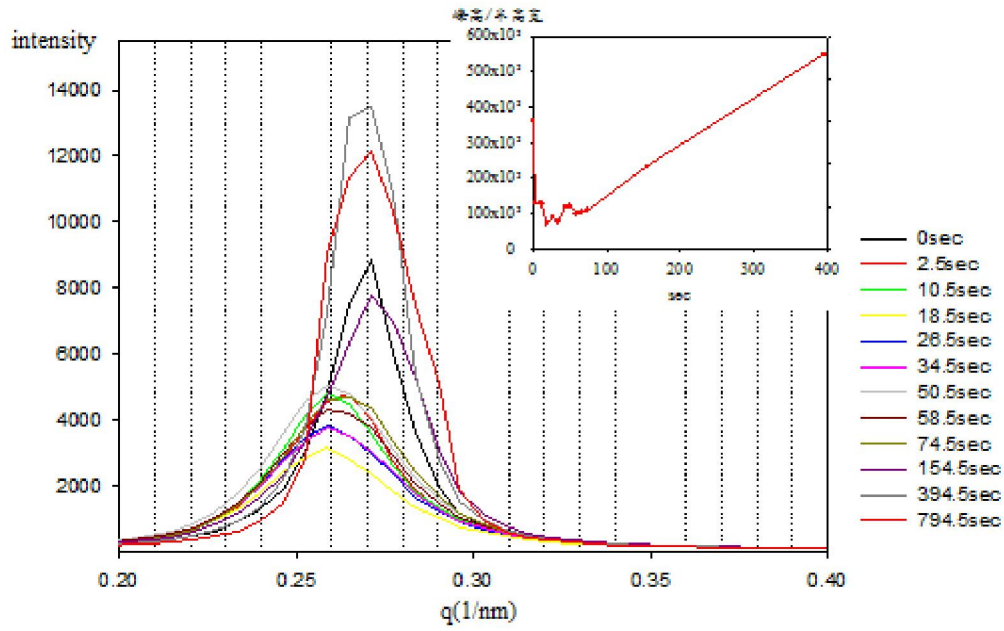
(d)



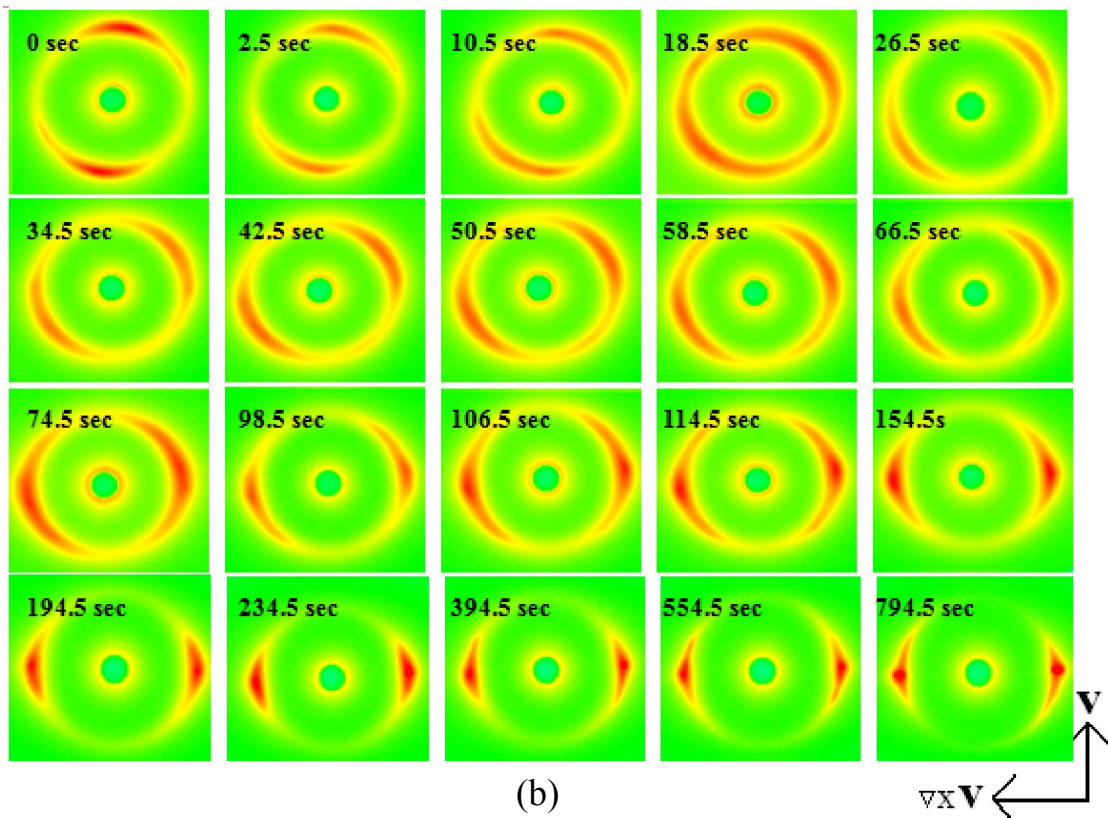
(e)

圖 5-3-4 渦度配向樣品在剪切速率  $0.3\text{s}^{-1}$  下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D(d)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖，(e) 秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖

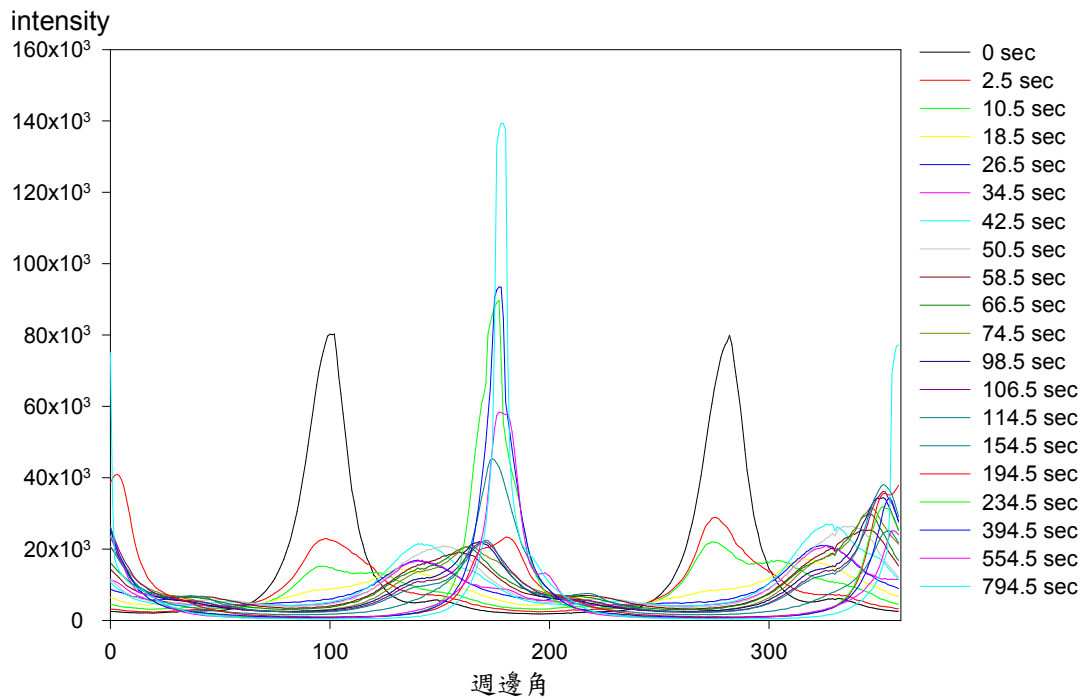
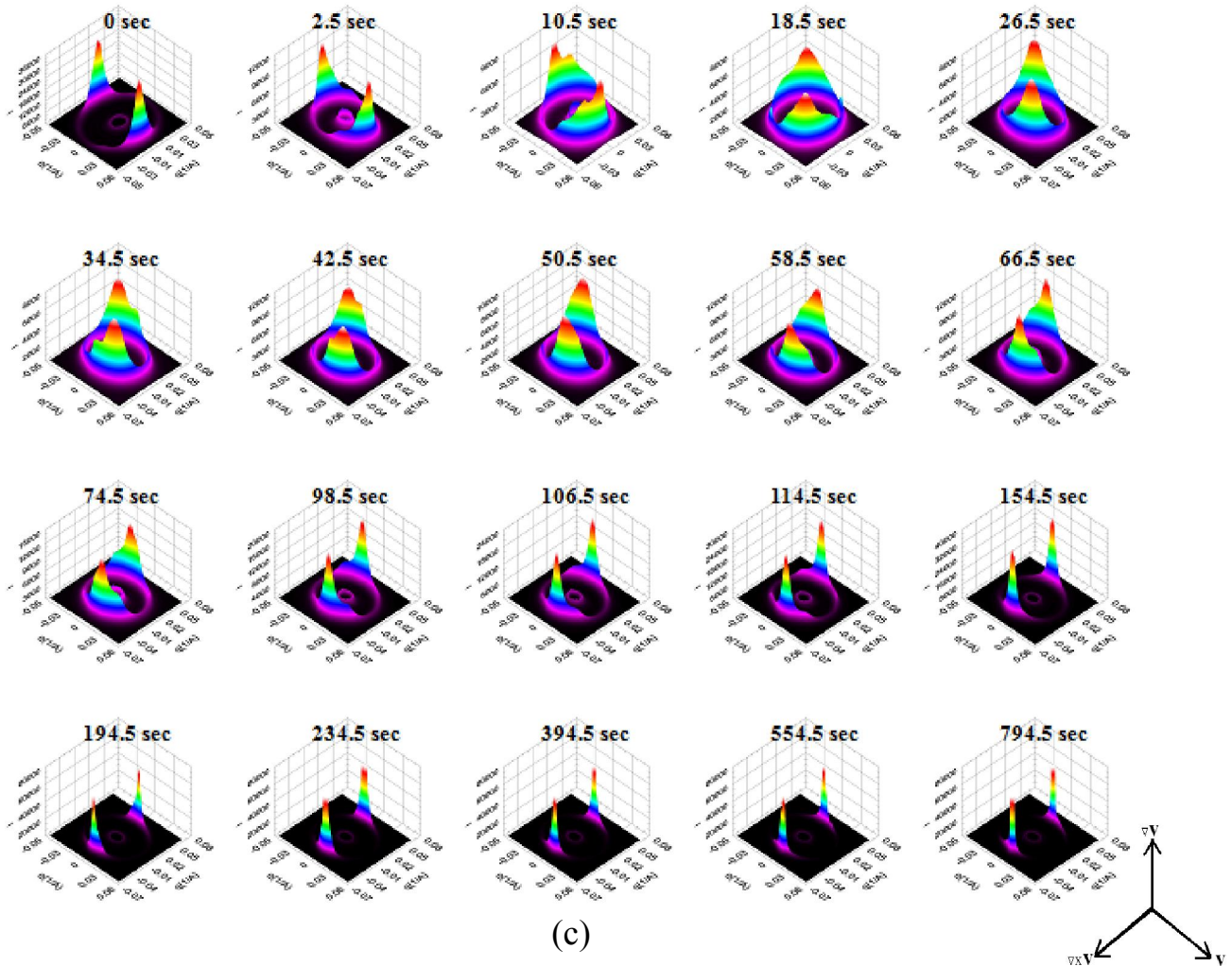


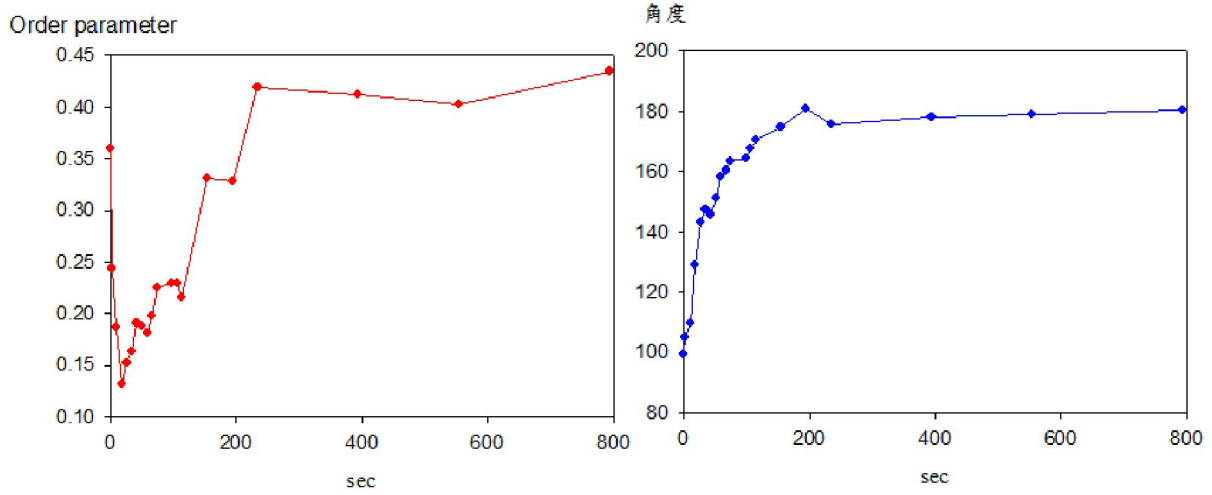


(a)



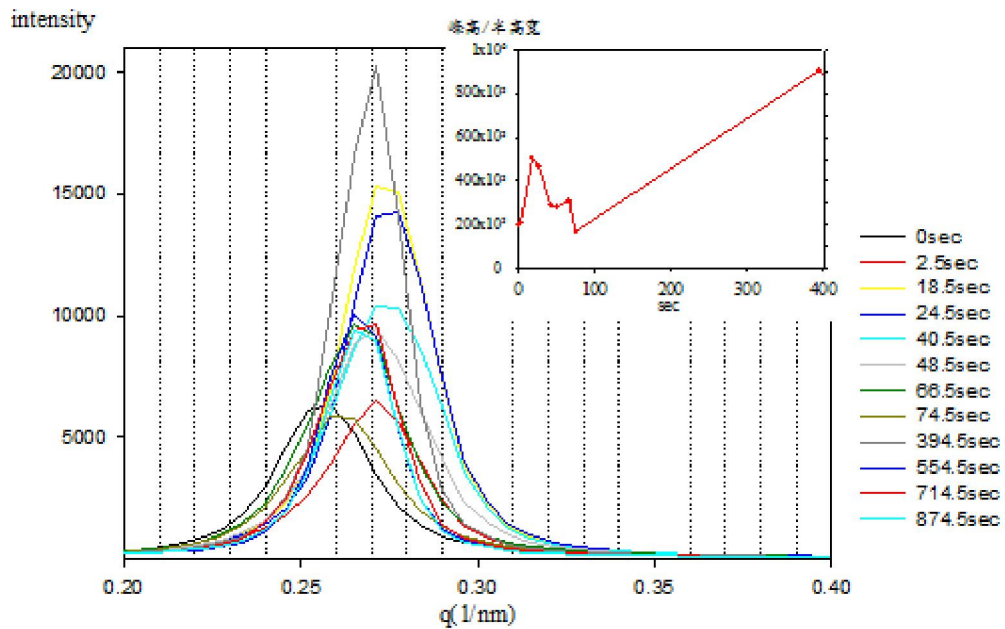
(b)



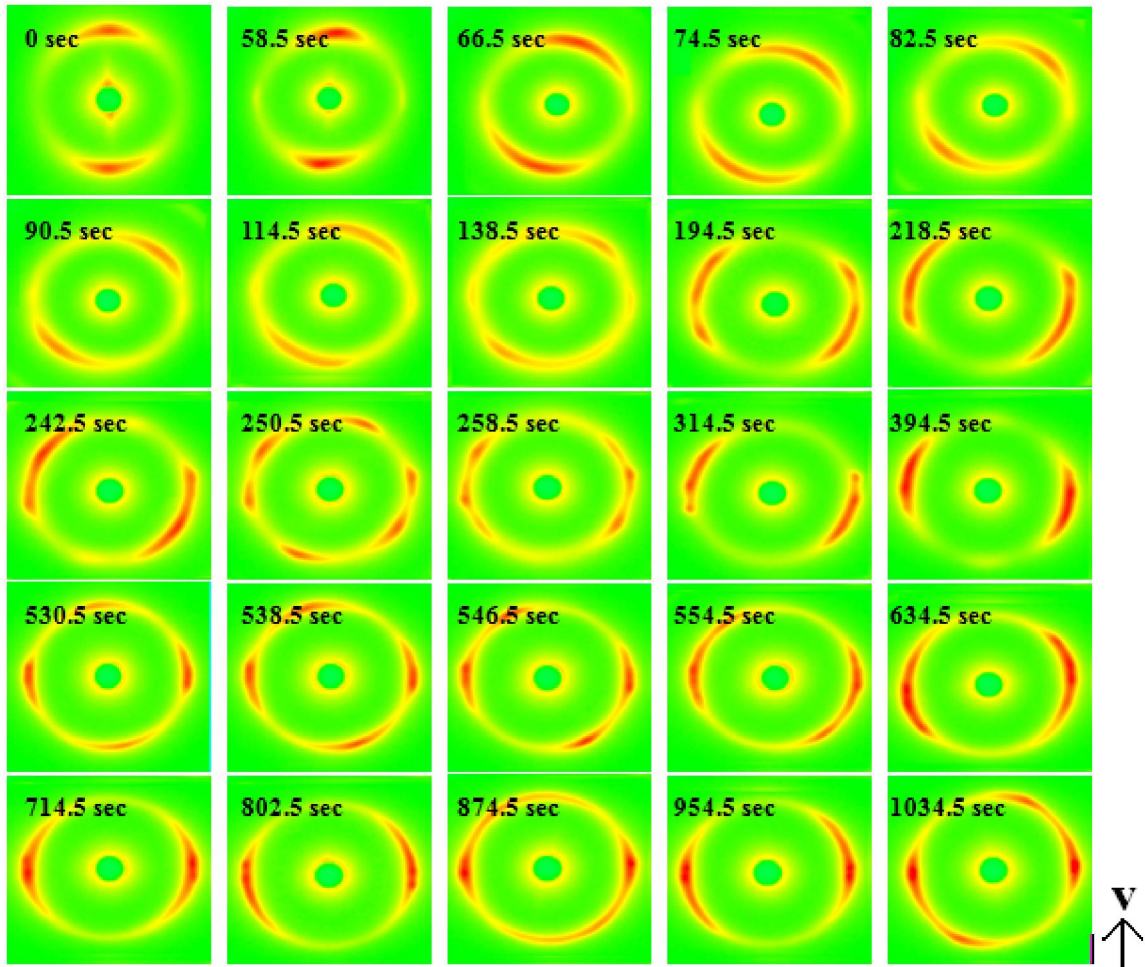


(e)

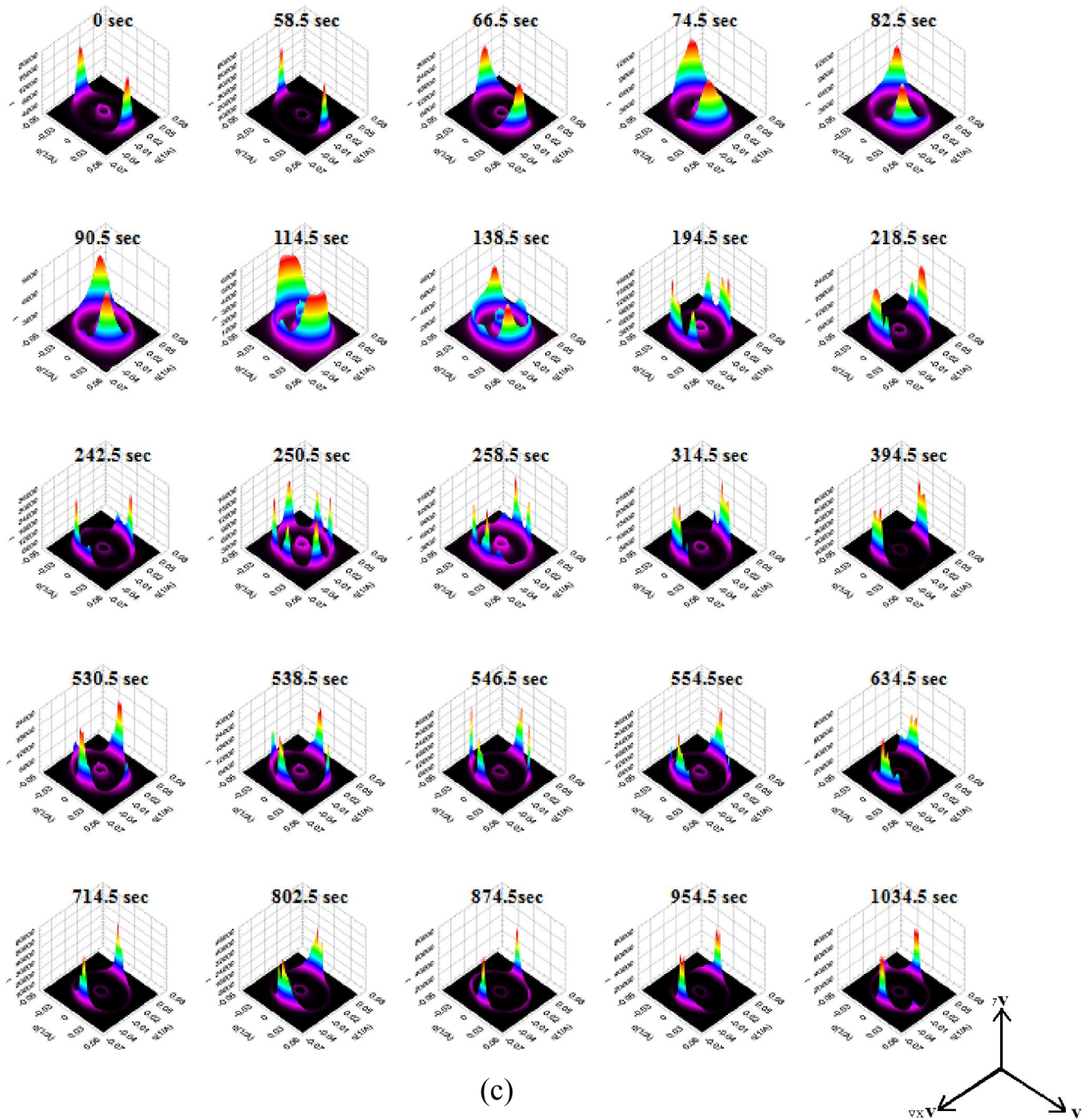
圖 5-3-5 渦度配向樣品在剪切速率  $0.1\text{s}^{-1}$  下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D (d)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖，(e) 秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖

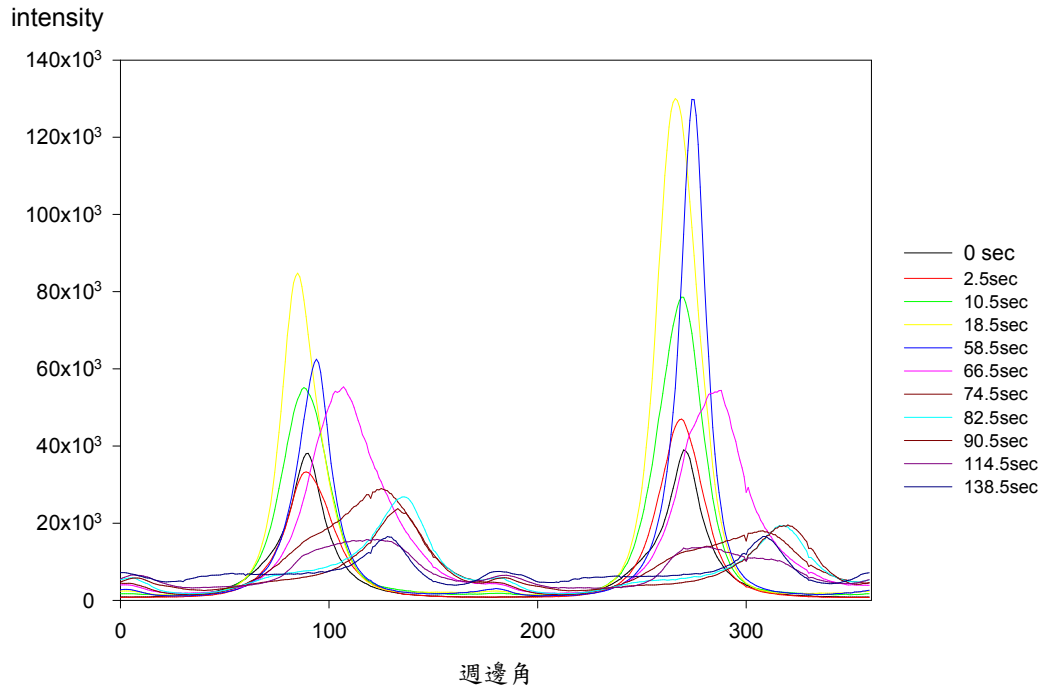


(a)

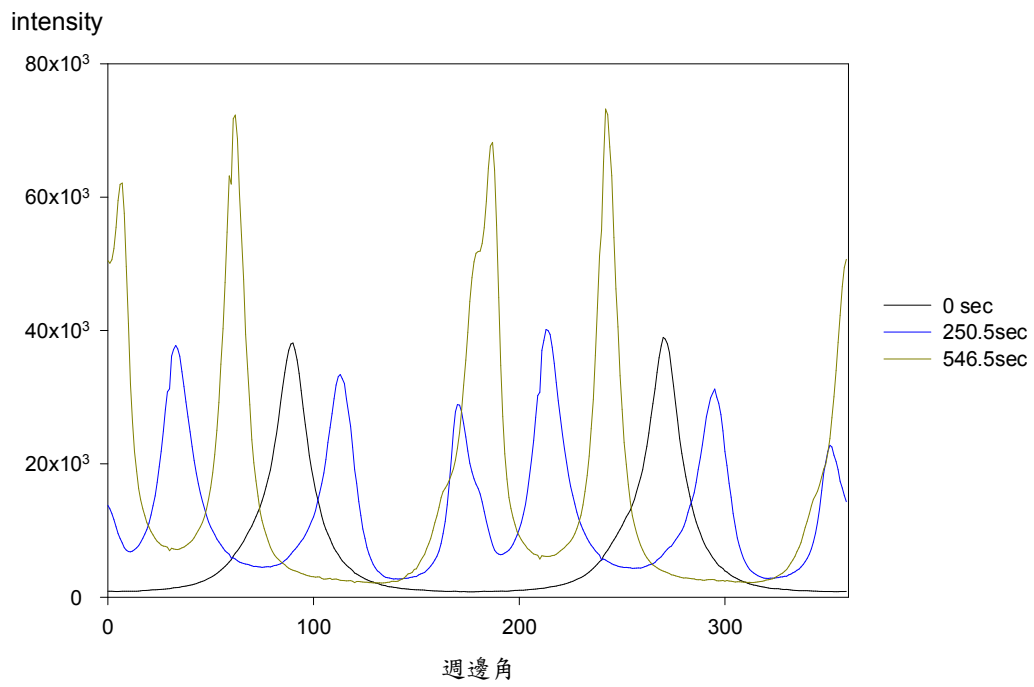


(b)

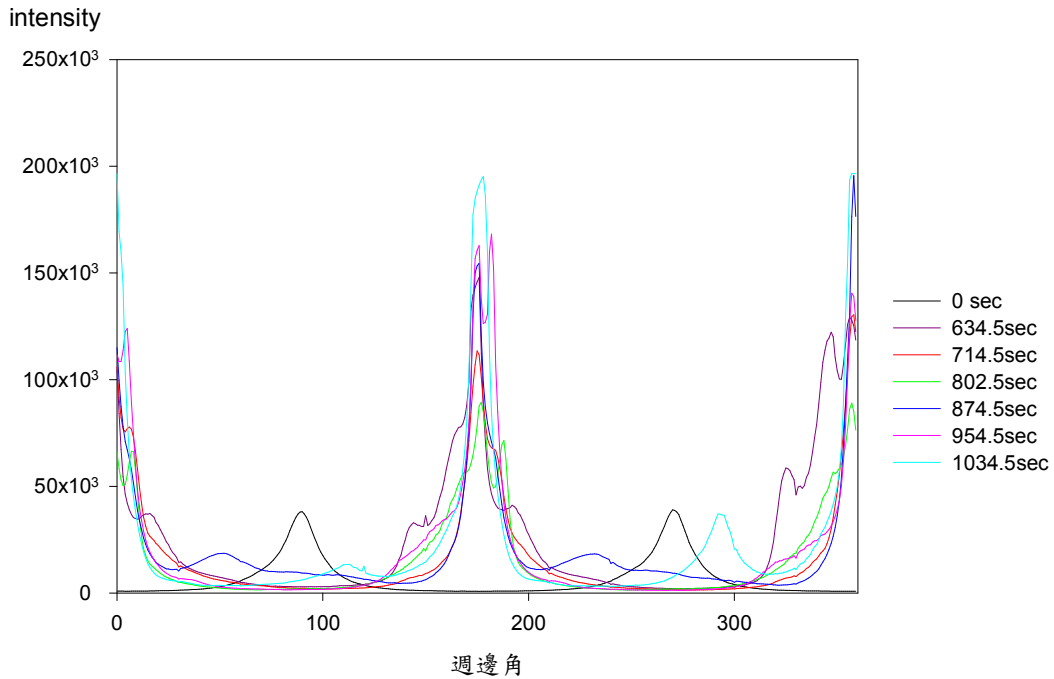




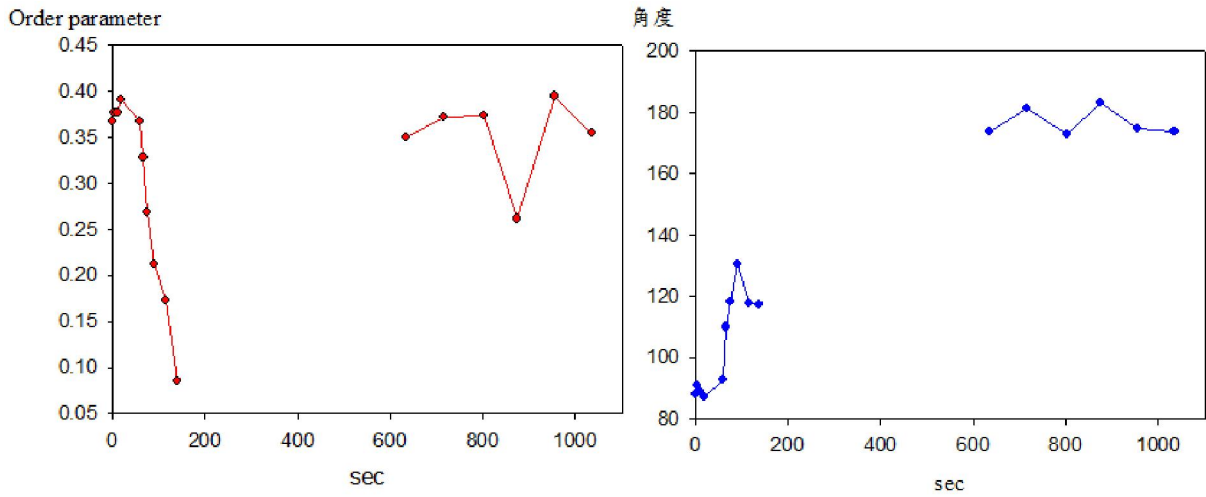
(d)-1



(d)-2



(d)-3



(e)

圖 5-3-6 渦度配向樣品在剪切速率  $0.038s^{-1}$  下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D (d)-1~3 為第一階散射峰光強對週邊角關係圖，(e) 秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖

### 5-3.2 無配向樣品的單方向剪切

圖 5-3-7 為無配向樣品在不同剪切速率下單方向剪切的時間掃描圖，從圖中我們仍舊可以發現應力高峰的存在。但和渦度排列樣品相比無配向樣品在低剪切速率( $0.1\text{s}^{-1}$ 、 $0.038\text{s}^{-1}$ )下其應力高峰較不顯著，這是因為無配向樣品在低剪切速率時材料給予阻抗較小，自然應力的呈現也會較小。而在高剪切速率甩料的情況依然發生著。我們接著以 SAXS 圖形來觀察無配向樣品的配向演變。

圖 5-3-8(a)為無配向樣品在高剪切率( $3.2\text{s}^{-1}$ )下 SAXS 一維圖形中散射強度隨著散射向量的變化。在樣品未受剪切作用時，散射強度分別在  $q(\text{nm}^{-1})$  值為  $0.2585$ 、 $0.4477$  和  $0.6872 \text{ nm}^{-1}$  出現散射峰，而三者的散射峰比為  $1:1.732:2.658$  相較於渦度排列樣品的散射峰比更符合文獻所提的比值，這也意味著無配向樣品柱軸結構有更佳的完整性。然後我們觀察圖 5-3-8(b) SAXS 一維圖形的第一根散射峰隨著散射向量變化，藉由散射峰的峰頂值與半高寬的比值來判斷樣品在受到剪切後微疇尺寸或完美度的變化。在此剪切中微疇尺寸或完美度呈現震盪的現象，在作用初期微疇尺寸或完美度下降，於作用  $10.5\text{sec}$  後隨即上升，但在剪切  $26.5\text{sec}$  後又再次下降，而剪切  $34.5\text{sec}$  時微疇尺寸將縮至最小。之後微疇尺寸雖有上升但仍然是以跳動的形式存在。

我們接著探討配向的演變，由圖 5-3-8(c)SAXS 3-D 圖中發現樣品在未



受到剪切時，柱軸已稍微有配向的現象，這並非我們所預期的無配向排列。因為起始狀態的不同，所以無法與其他剪切率的實驗結果作比較，只能就其整體演變趨勢來加以分析。樣品受到剪切作用 2.5sec 過後，配向明顯平行於剪切方向，然後在剪切 26.5sec 時，柱軸配向已落在速度方向。但樣品的配向並非持續穩定的，因為再經過 2.5sec 剪切後的圖形排列略有傾斜且離原散射峰約  $90^{\circ}$  的方向上出現了散射峰，這說明有柱軸大約相互正交的微疇共存。從圖 5-3-8(d) 中可知道此時在速度方向上的散射峰明顯漸漸變寬，直到 114.5sec 時出現最大的散射峰寬，此時 SAXS 2-D 看似再度回到環狀圖形，但從 3-D 和週邊角圖將可以發現排列仍以速度方向為主。而我們推測這是配向達成後又遭破壞的現象，其肇因於柱本身太過細長，雖然迅速排列於剪切方向但仍處於不穩定的狀態，所以在持續作用下柱軸傾斜彎曲，最終斷裂成更短的軸身。我們觀察到散射峰寬的增加維持了相當長的一段時間，在接下來的 194.5sec、274.5 sec 仍以此圖形存在。然後在 354.5sec、434.5sec、514.5sec 這三個時間點上發現有稍微配向恢復的現象。最後在作用 594.5sec 後配向依然以速度方向為主，但還是發現到接近與之垂直排列微疇所產生的散射峰仍存在著。在圖 5-3-8(f) 中為秩序參數隨著剪切時間的變化(紅線)和整體柱軸角度的變化(藍線)。而秩序參數在剪切 26.5sec 時達到最大值 0.378，而後數值迅速下降至 0.178，隨著剪切持續作用下秩序參數於 354.5sec 已達較穩定的數值，當剪切至最終數值為 0.244。

由圖 5-3-9(a)觀察無配向樣品在剪切率  $0.63\text{s}^{-1}$  下 SAXS 一維圖形中散射強度隨著散射向量的變化，從中得知微疇尺寸隨著剪切作用表現出震盪的現象，在 10.5sec、50.5sec、98.5sec、194.5sec 和 506.5sec 呈現多處尺寸的轉折，當中又以剪切 194.5sec 時的微疇尺寸最為接近尚未剪切樣品的微疇大小。雖然從圖 5-3-9 (c) 三維圖形中發現到樣品的起始狀態仍有輕微的排列存在，但受到剪切作用 2.5sec 後，排列快速轉變成速度方向的配向，而在作用 18.5sec 秩序達至最佳的程度，但當剪切時間增加至 98.5sec 時，原已配向於速度方向的排列出現了 11 度的偏移。隨著剪切時間再度增加，於 154.5sec 時，除了原先排列在速度方向的散射峰變寬外，還有其他角度上的散射光強也逐漸增加。從圖 5-3-9 (d)得知在剪切 154.5sec 以後的時間中，配向除了在速度方向上，還有在其他方向上有另一個側峰的產生，如 274.5sec 時為 75 度與 255 度，在 506.5sec 時為 55 度與 235 度。由 5-3-9 (e)秩序參數隨著剪切時間的改變圖中得知秩序參數從接近 0 的值，經 18.5sec 剪切後，秩序參數達到最大值 0.4，而後在 74.5sec、98.5sec 和 274.5sec 都有秩序參數的轉折，當剪切至 586.5.5sec 時，數值為 0.194。

此樣品的配向行徑與前者相似，都是樣品配向完成後先經過柱軸角度輕微旋轉，然後速度方向的散射峰減弱同時伴隨著其他角度上的散射強度增加，最後則是有其他角度的散射峰生成。

由圖 5-3-10(a) 無配向樣品在  $0.3\text{s}^{-1}$  剪切率中觀察 SAXS 一維圖形的第

一根散射峰隨著散射向量變化，微疇尺寸在剪切開始後迅速下降，於 10sec 時尺寸縮至最小值，然後逐漸增大，在剪切 66.5sec 後，微疇尺寸接近回復到未剪切的狀態，而在 114.5sec 和 394.5sec 時有微疇尺寸的轉折。從圖 5-3-10(c)觀察樣品在未受剪切作用下，其起始的三維 SAXS 圖形以環狀呈現，這也代表著柱軸並沒有特定朝某方向排列，而是隨機排列在各個方向上。在圖 5-3-10(d)我們都可以清楚發現到無配向樣品隨著剪切的作用，在剪切 2.5sec 時，配向已朝著速度方向排列，其他方向的散射強度已減弱許多，在剪切 26.5sec 過後，速度方向的散射峰逐漸增強，在往後的剪切時間中，散射峰仍然穩定的存在於速度方向，直到剪切終了。秩序參數由未剪切時接近 0 的數值，在剪切 0sec 至 2.5sec 當中數值已大幅的增加，隨後則以較緩慢的速度持續增大，當剪切 114.5sec 時，數值達最大值 0.453，此後秩序參數隨著長時間剪切有減少的趨勢，而在剪切 794.5sec 時，數值為 0.427。

由圖 5-3-11(a) 無配向樣品在  $0.1\text{s}^{-1}$  剪切率中觀察 SAXS 一維圖形的第一根散射峰隨著散射向量變化，微疇尺寸在剪切開始後逐步變小，在剪切 34.5sec 時微疇尺寸減至最小。接著剪切時間從 42.5sec 至 74.5sec，微疇尺寸有微量的增加，但並不顯著，而在剪切 114.5sec 後，才有明顯的增加。在 394.5sec 以內微疇尺度先降後升。從圖 5-3-11(c) SAXS 三維圖觀察到樣品的起始狀態仍有部分方向排列存在，而此排列的散射峰並不落於速度方

向上，所以當剪切開始後，原始存在的散射峰將逐漸減弱，同時間散射峰在速度方向持續地增長。在剪切 154.5sec 時，排列已確實配向於速度方向上，且沒有其他方向的散射峰出現，當達至剪切終了時，配向仍穩定排列於速度方向。在圖 5-3-11(e)中觀察到秩序參數隨著剪切時間的增加而持續增大，在剪切 554.5sec 後，秩序參數達到最大值 0.458，此後數值輕微下降，在剪切 778.5sec 後，數值為 0.45。而整體柱軸角度的變化由起始的 153 度經剪切 74.5sec 後，配向已排列於 180 度的方向，隨著間切時間的增加角度變化又略微超過 180 度，然後在恢復的現象。

圖 5-3-12(a)為無配向樣品在  $0.038\text{s}^{-1}$  剪切率中觀察 SAXS 一維圖形的第一根散射峰隨著散射向量變化，從圖中可以觀察到微疇受剪切 10.5sec 後，尺寸變到最小，隨後在剪切 10.5sec 至 74.5sec 間微疇尺寸緩慢的增加。由 5-3-12(b) SAXS 2D 圖的觀察，樣品配向隨著剪切時間的增加逐步配向於速度方向。接著從 5-3-12(c) SAXS 3D 圖中可以看出樣品的起始配向相當分散，所以散射圖形才會以環狀存在。由 5-3-12(d)可以得知速度方向的散射峰隨剪切時間增加而增大，且沒有出現其他角度上的散射峰。在 5-3-12(e)秩序參數隨著剪切時間的增加而持續增大，在剪切 874.5sec 後，數值為 0.447。而此樣品的柱軸角度演變與剪切速率  $0.3\text{s}^{-1}$  時相同。

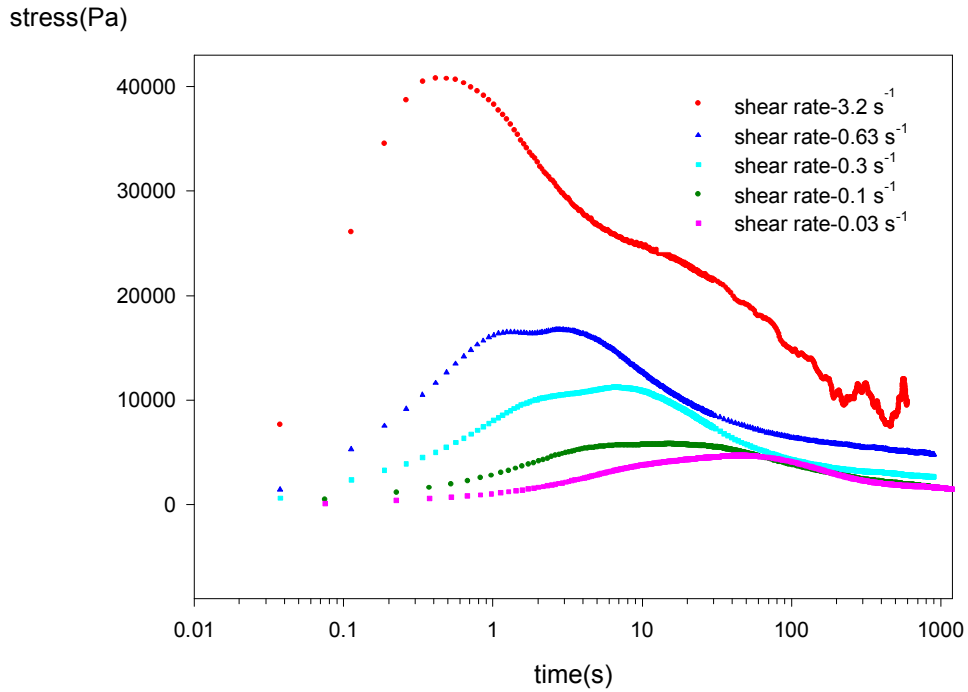
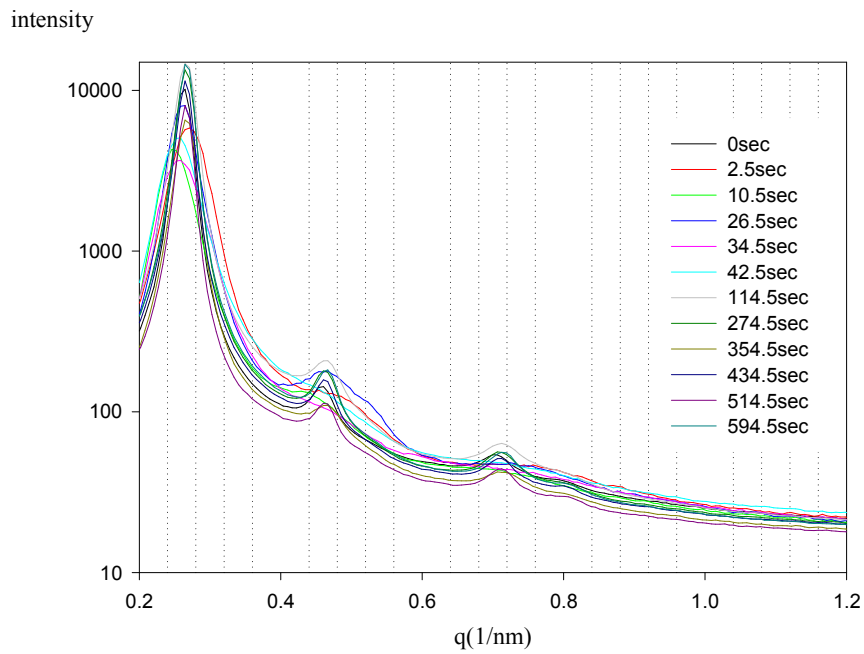
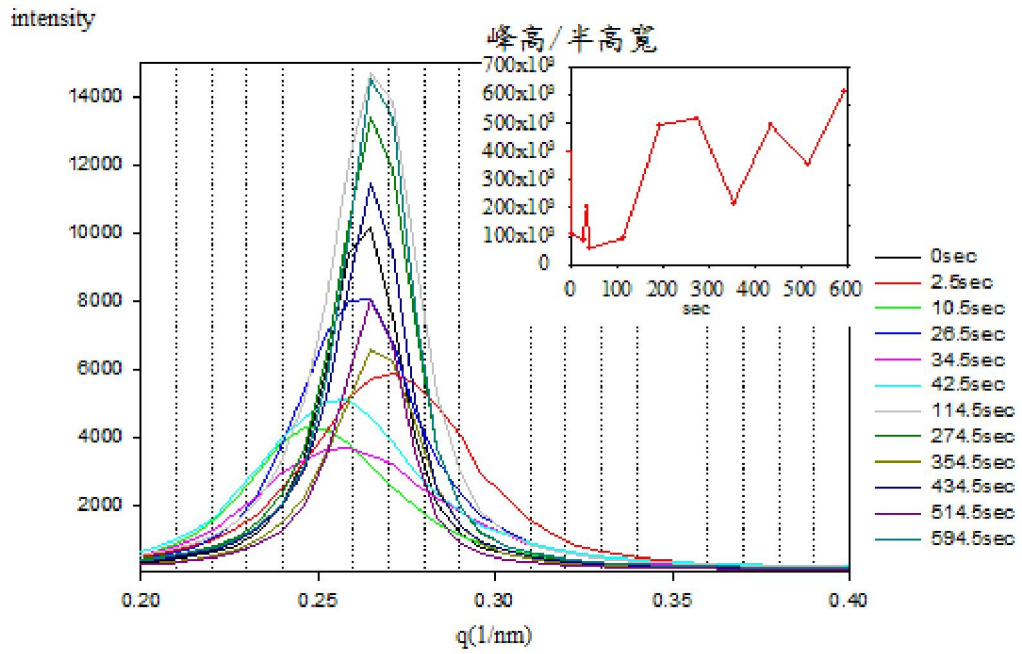


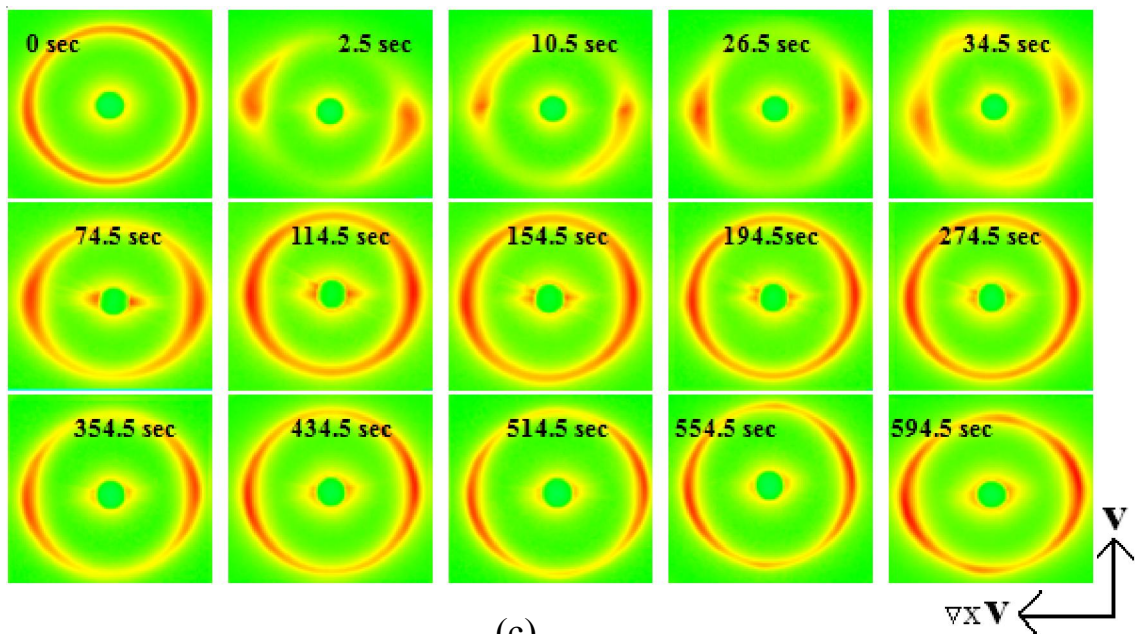
圖 5-3-7 無配向樣品在不同剪切速率下單方向剪切的時間掃描



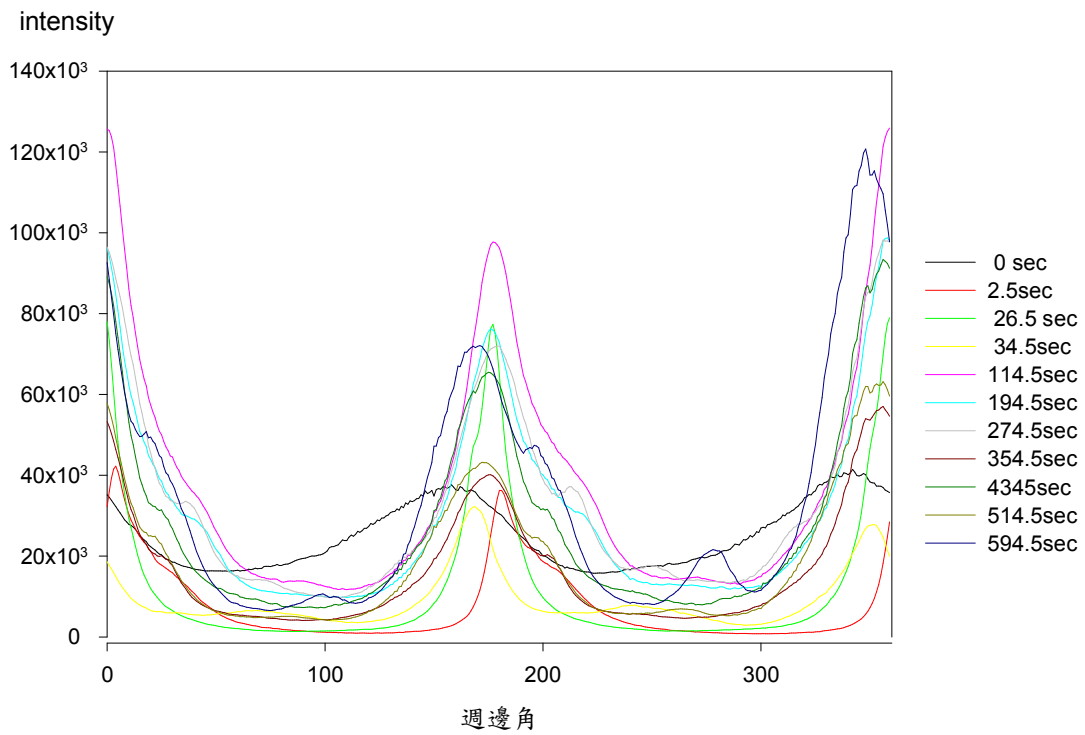
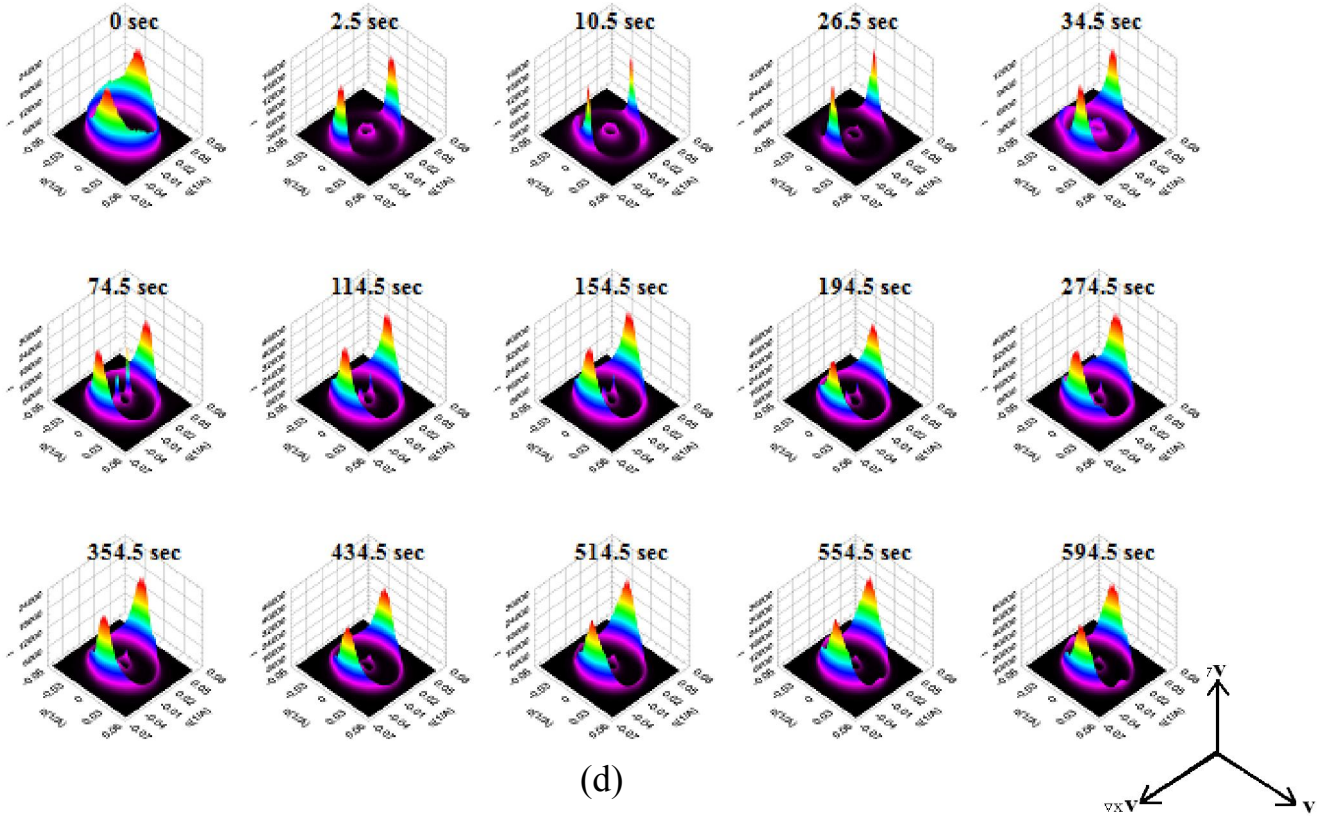
(a)

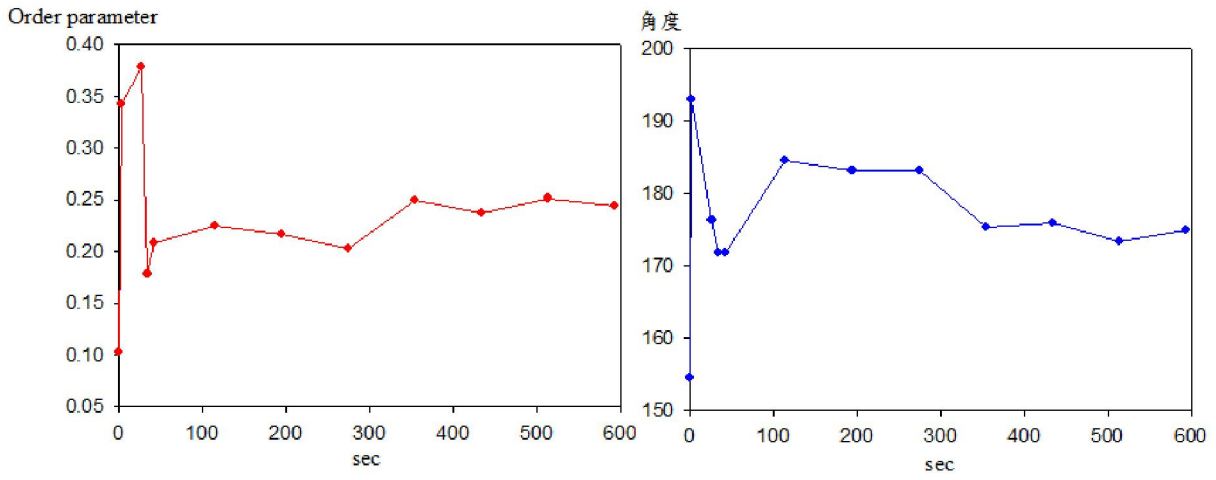


(b)



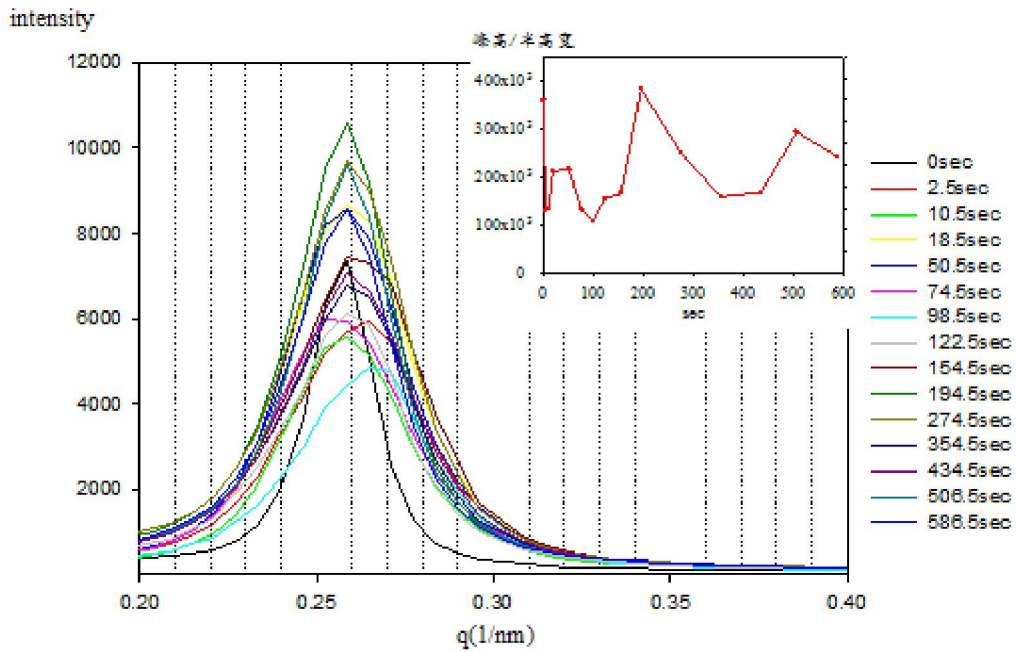
(c)





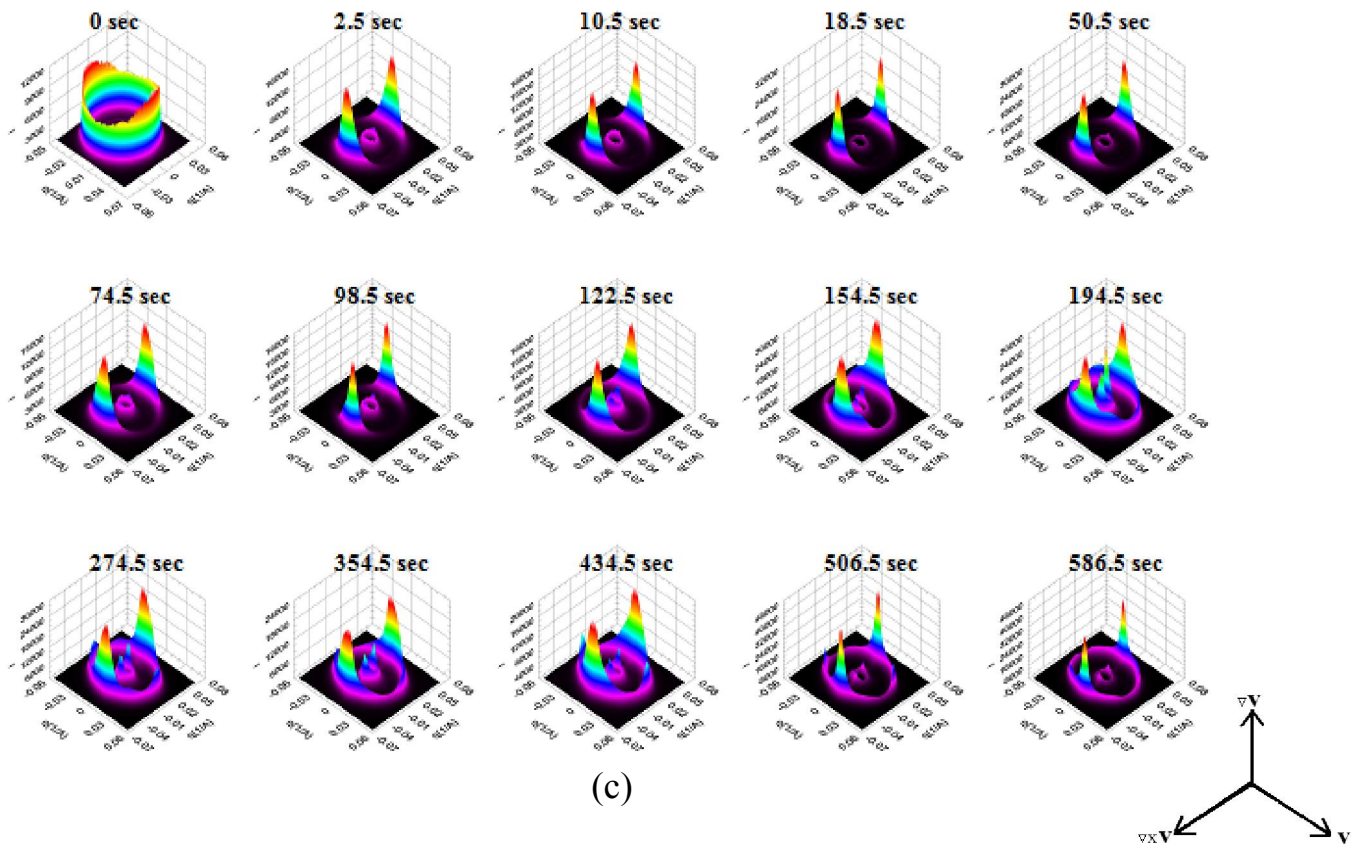
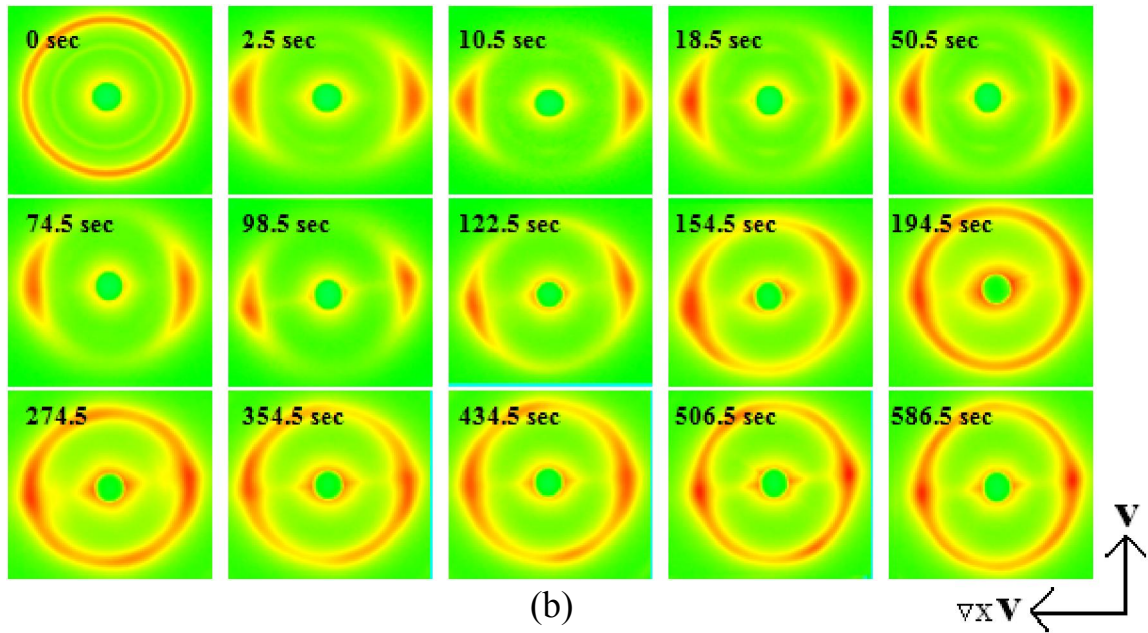
(f)

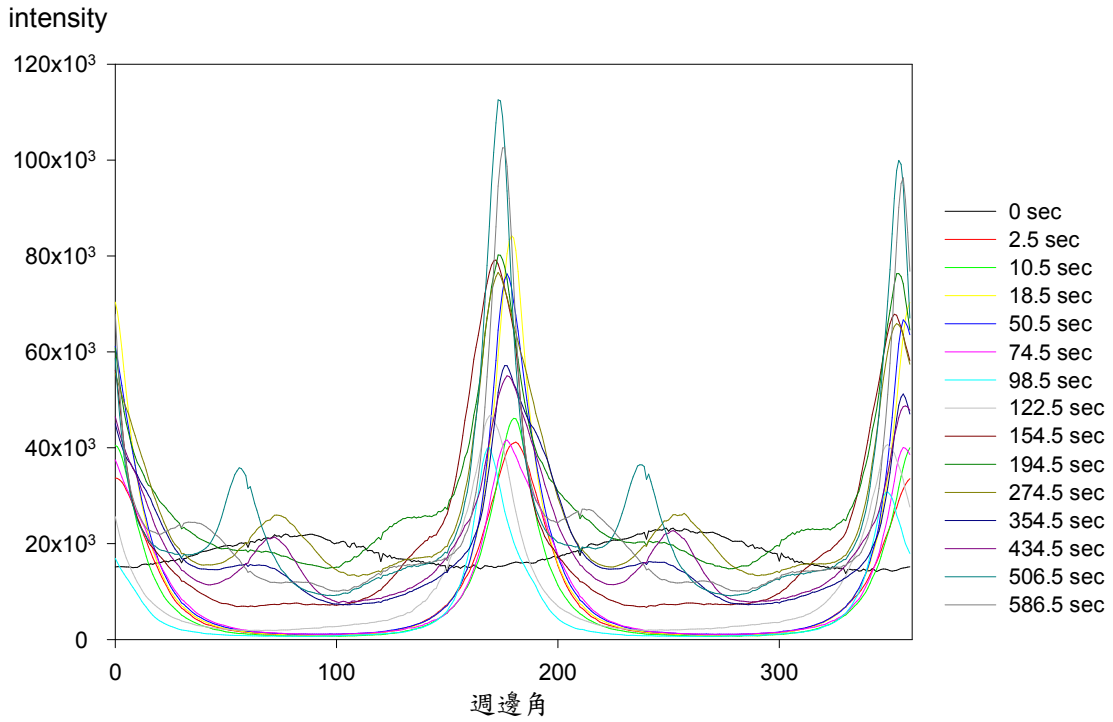
圖 5-3-8 無配向樣品在剪切速率  $3.2s^{-1}$  下單方向剪切的 SAXS(a)1-D(b)1-D 的第一階散射峰(c)2-D(d)3-D(e)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖，  
 (f)秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖



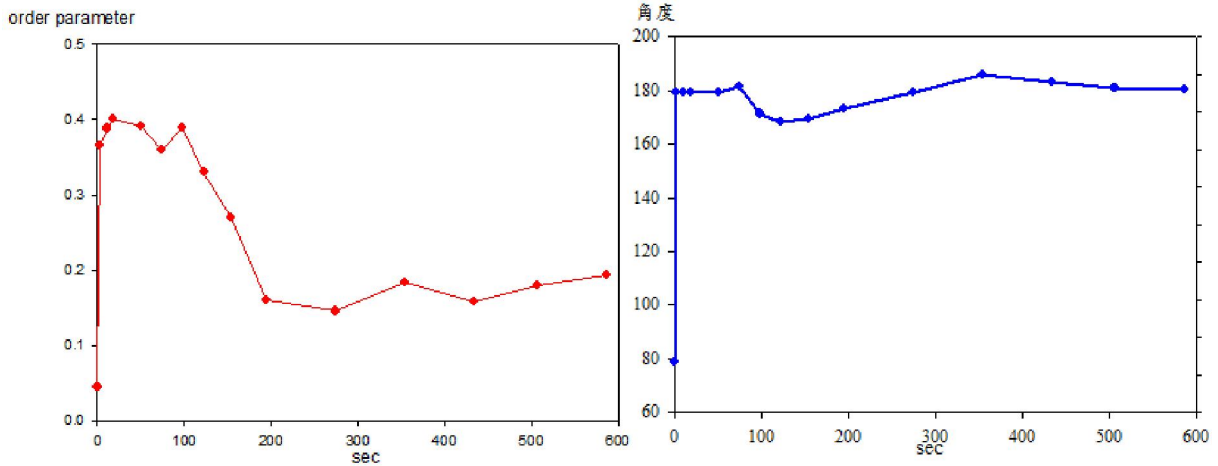
(a)





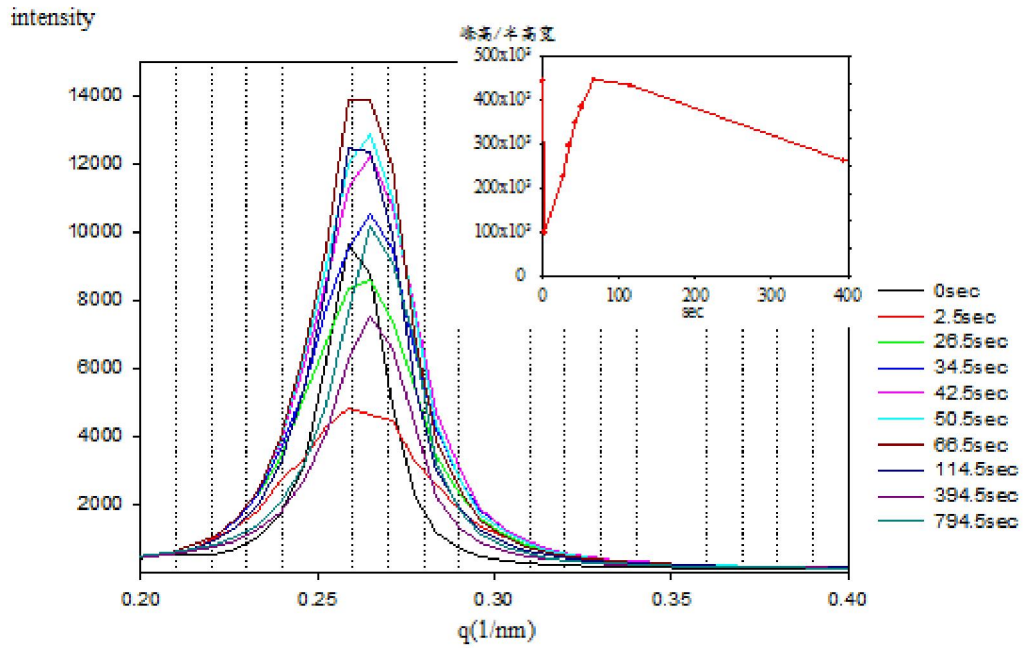


(d)

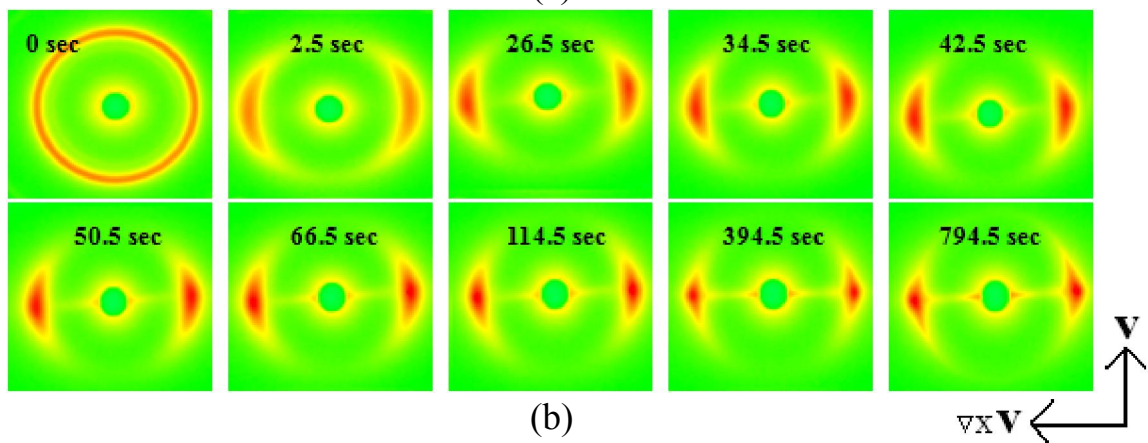


(e)

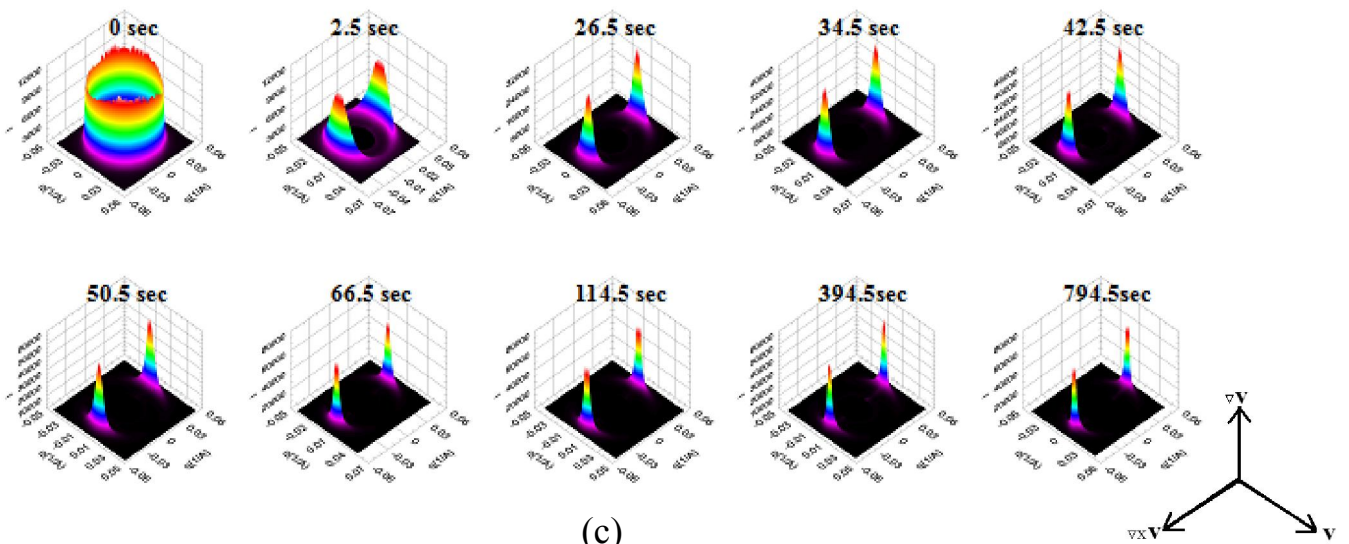
圖 5-3-9 無配向樣品在剪切速率  $0.63\text{s}^{-1}$  下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D(d)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖，(e) 秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖



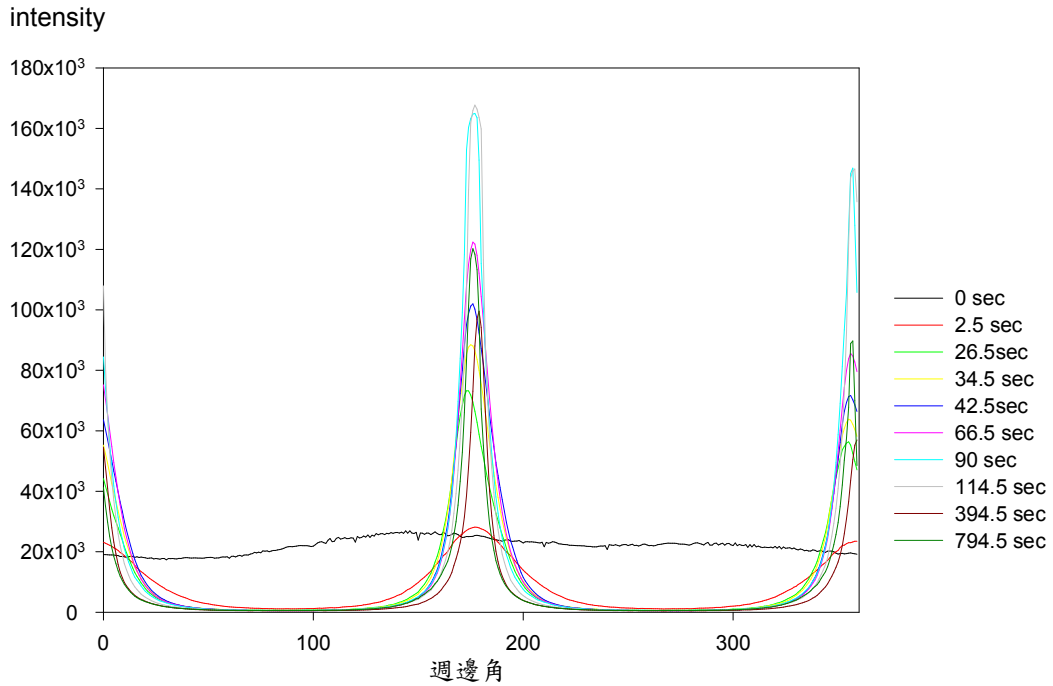
(a)



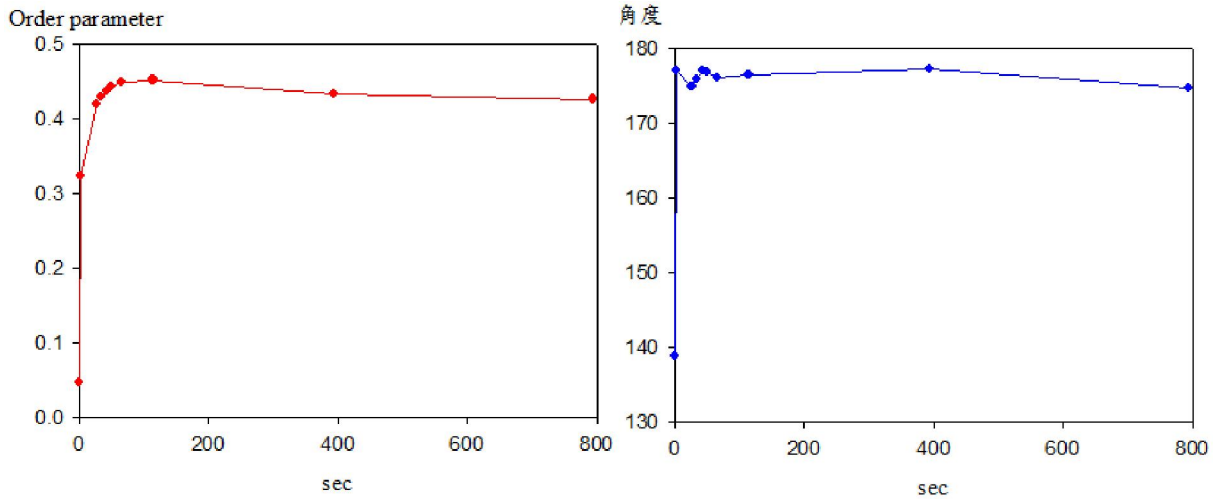
(b)



(c)

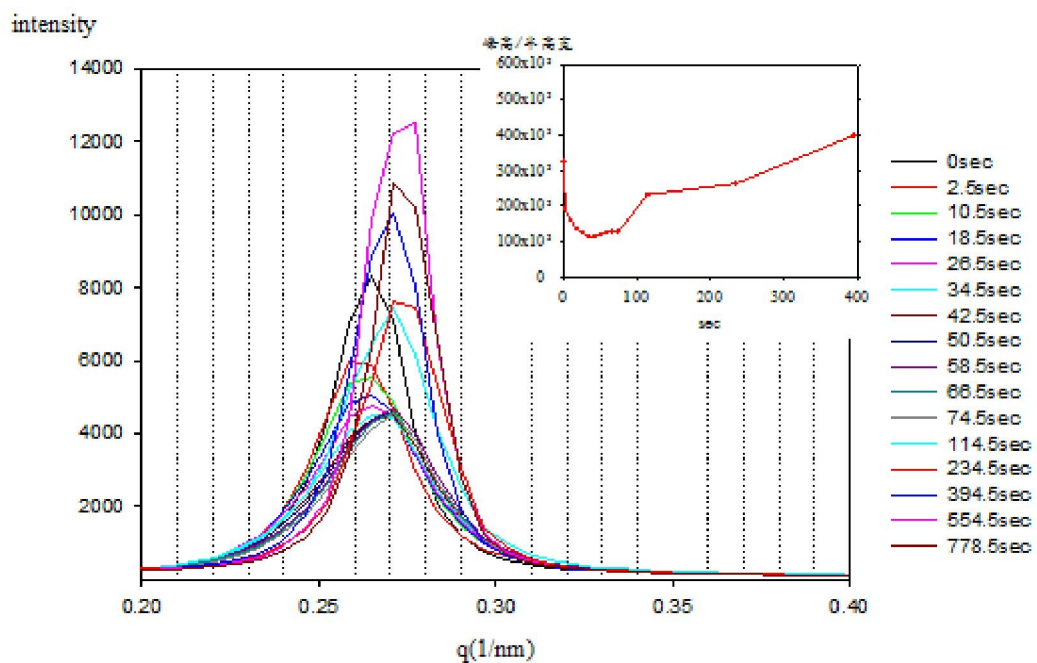


(d)

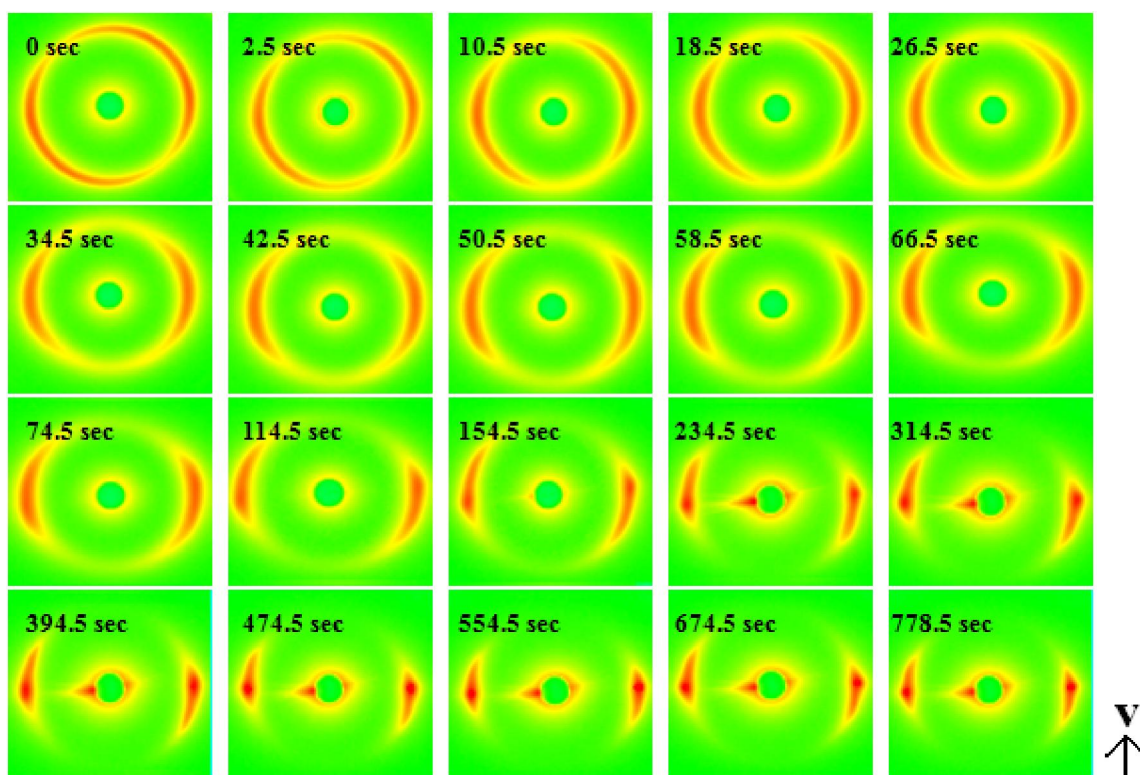


(e)

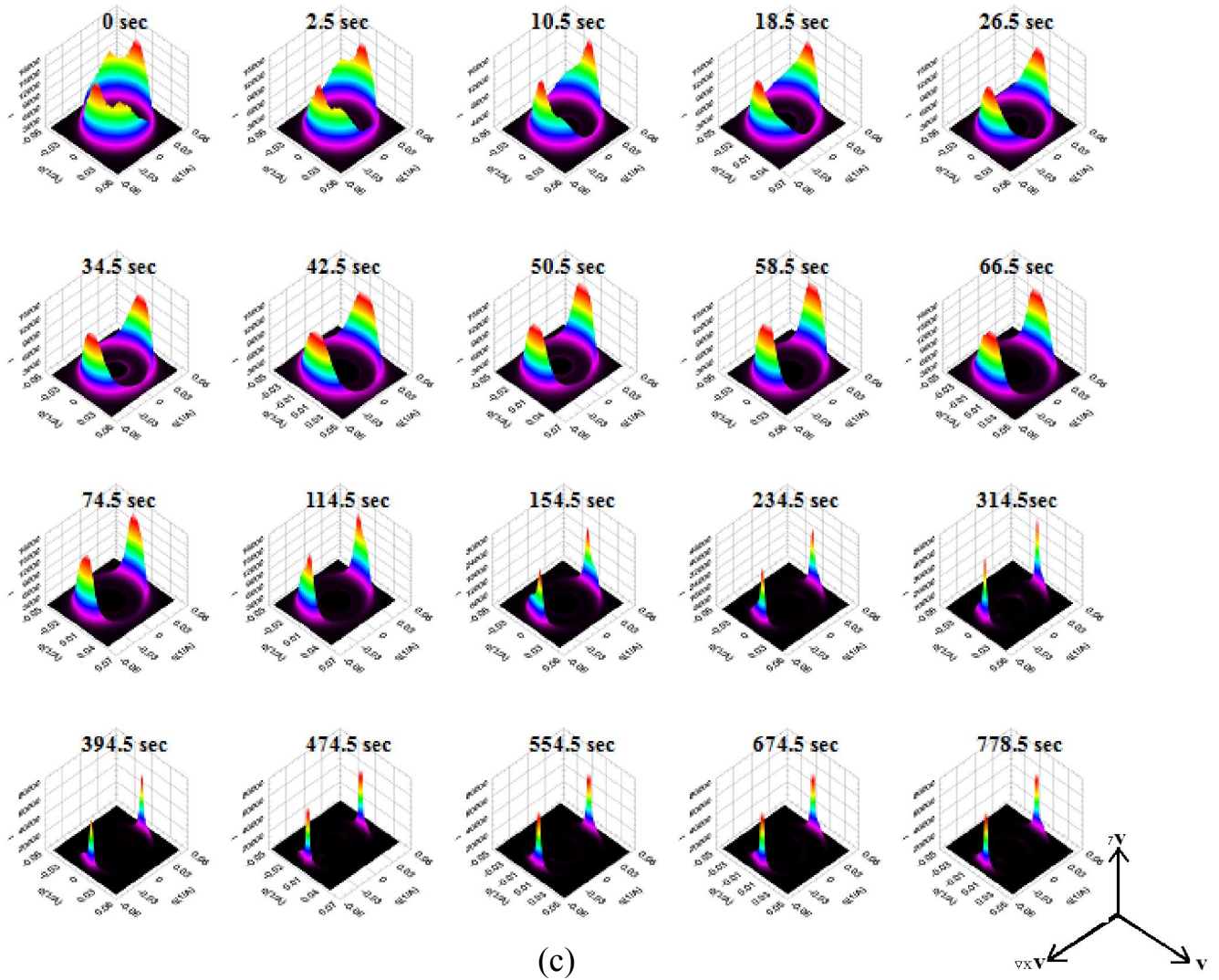
圖 5-3-10 無配向樣品在剪切速率  $0.3\text{s}^{-1}$  下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D(d)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖，(e) 秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖

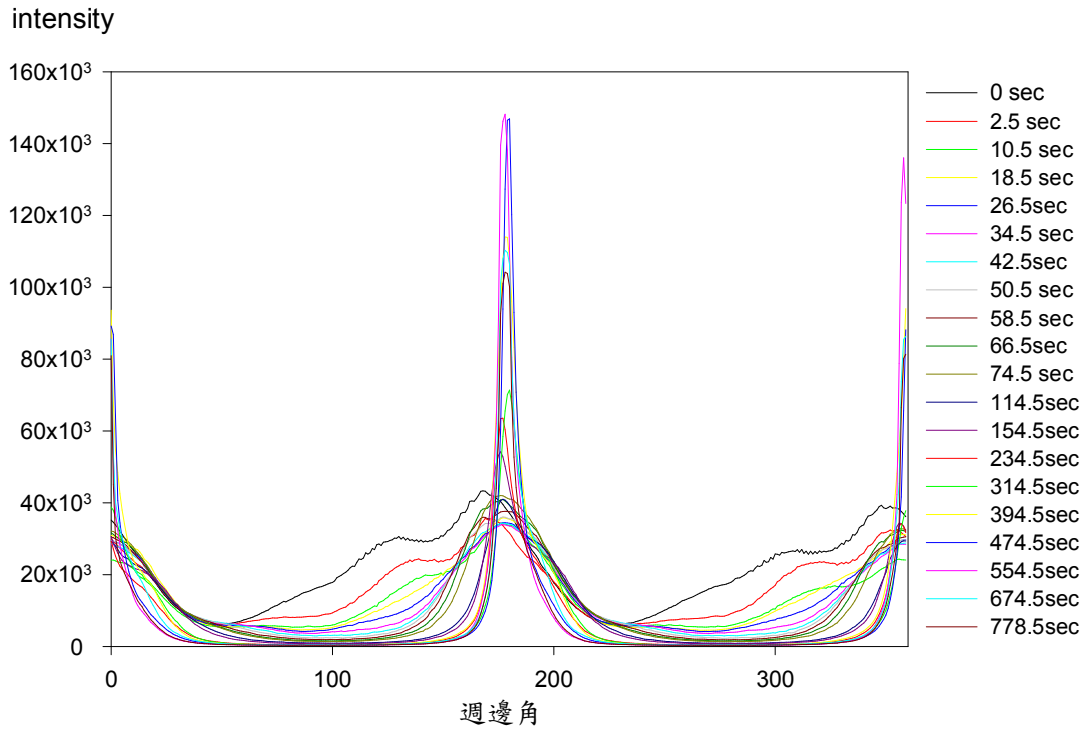


(a)

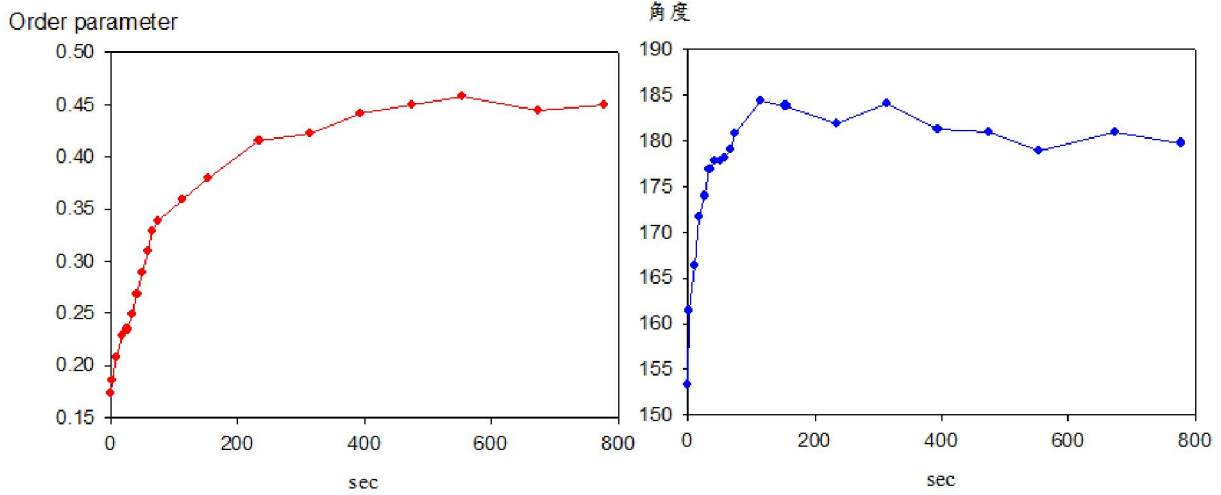


(b)



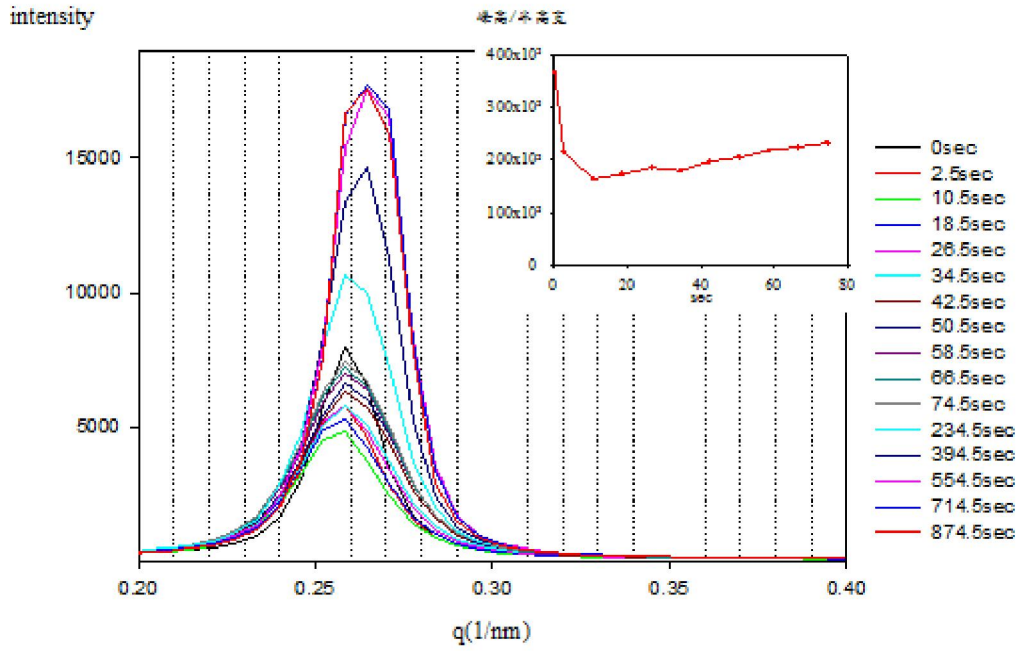


(d)

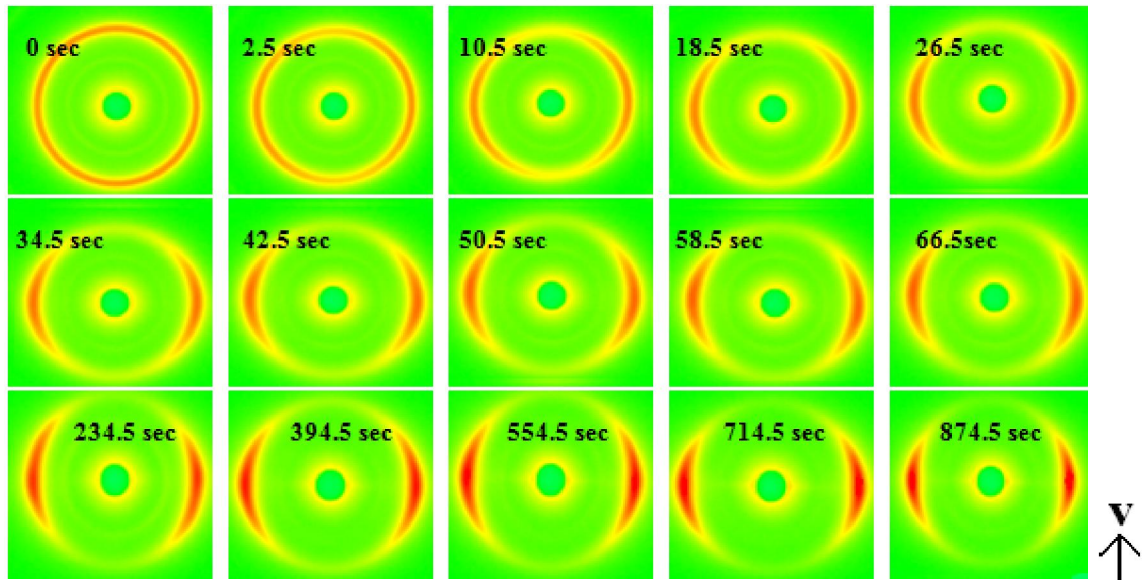


(e)

圖 5-3-11 無配向樣品在剪切速率  $0.1s^{-1}$  下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D(d)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖，(e) 秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖

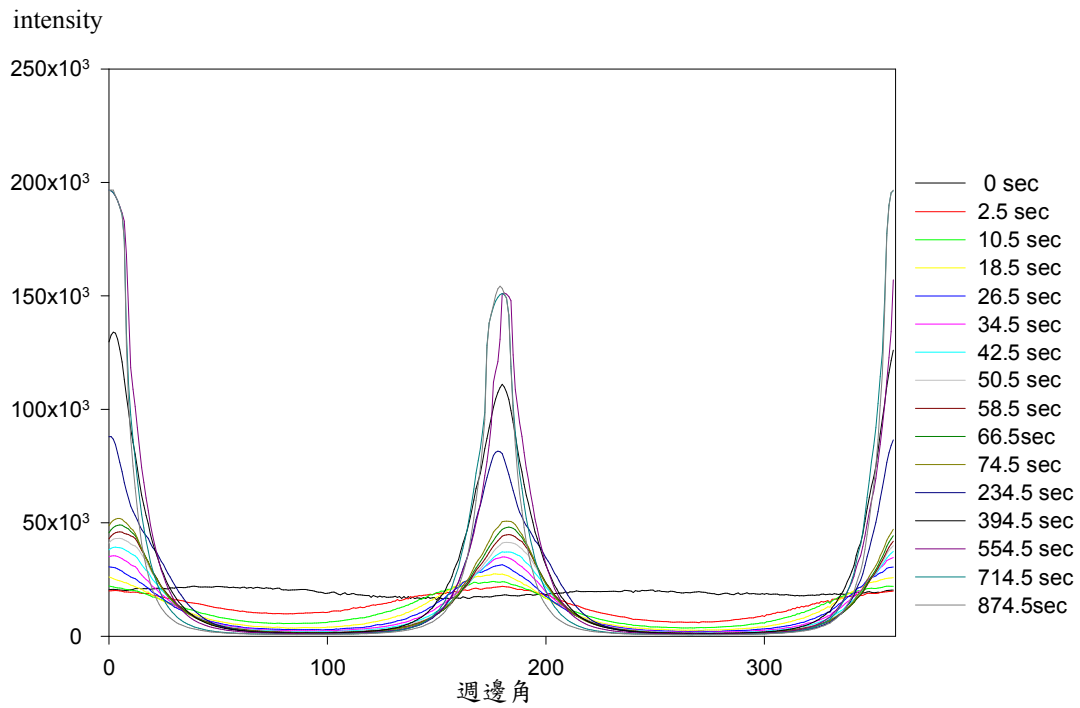
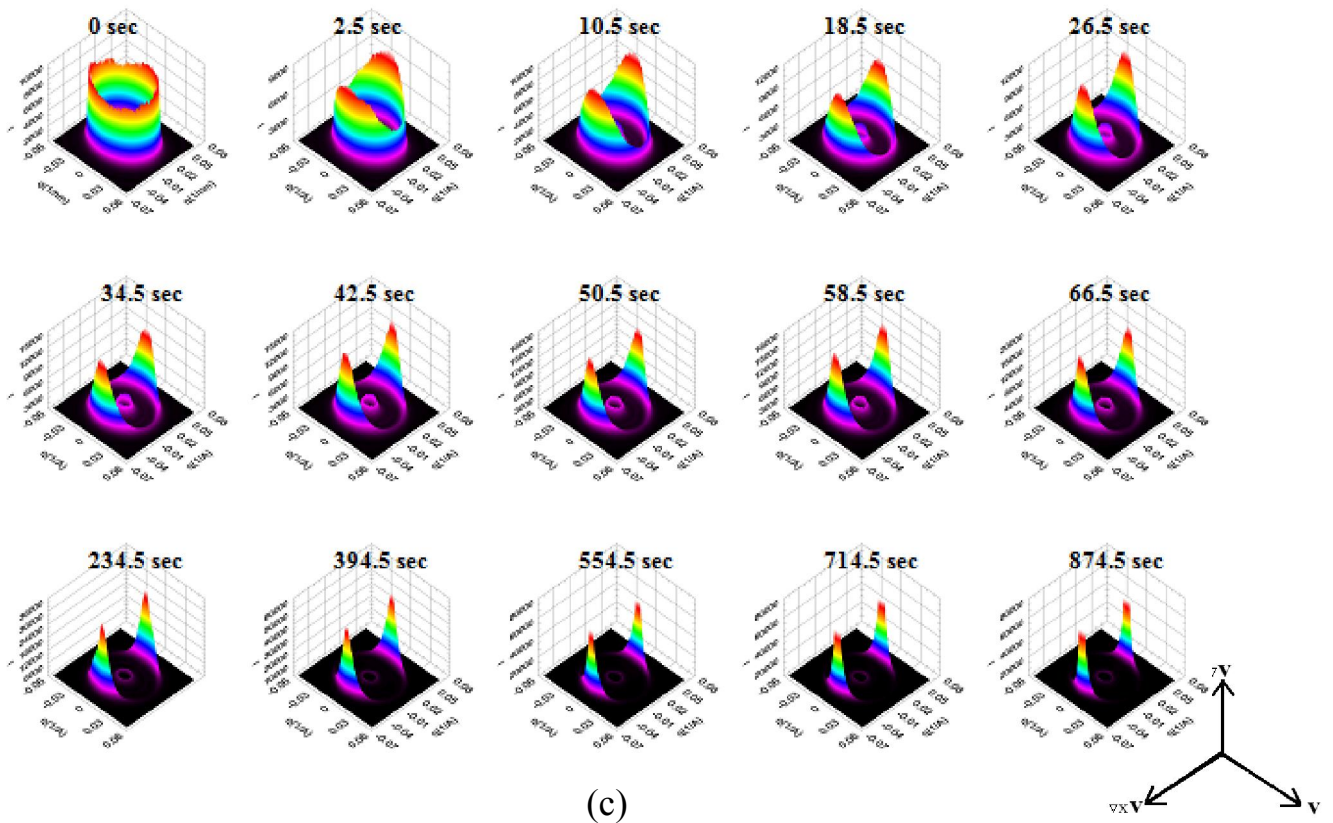


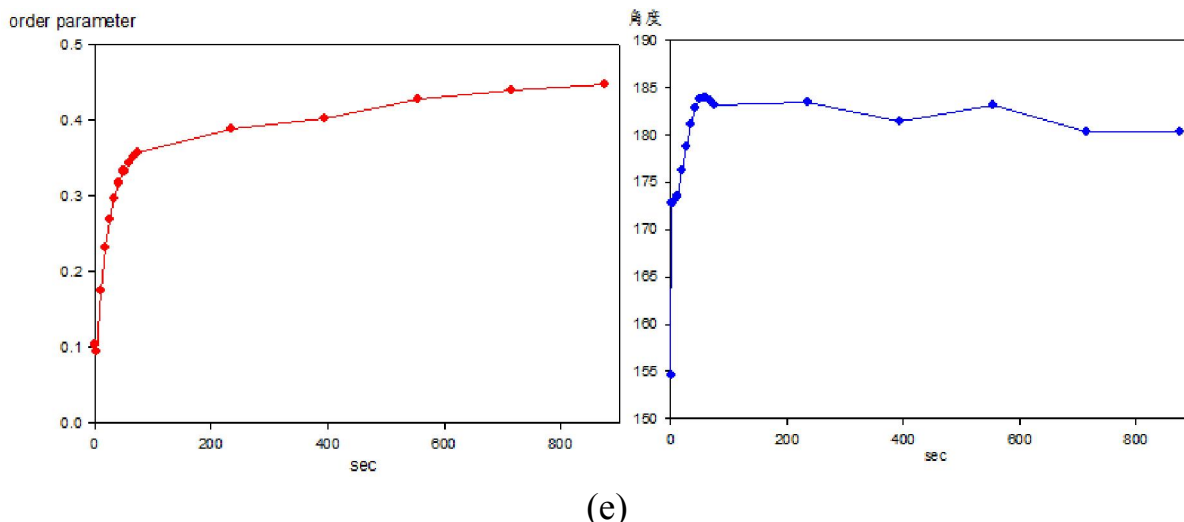
(a)



(b)







(e)  
圖 5-3-12 無配向樣品在剪切速率  $0.038\text{s}^{-1}$  下單方向剪切的 SAXS(a)1-D 的第一階散射峰(b)2-D(c)3-D(d)為第一階散射峰光強對週邊角關係圖，(e)秩序參數與柱軸角度隨切時間作圖

### 5-3.3 結論

不管是渦度配向樣品或是非配向樣品兩者在單一方向的剪切應力測量上，在剪切初期都呈現出快速且激烈的變化，且隨著剪切率越快其應力高峰值越大，但發生的時間點並沒有太大差距。

藉由 SAXS 觀察預先配向於渦度方向樣品隨著剪切率由高至低其配向演變可以以剪切率  $0.1\text{ s}^{-1}$  作為區分。當剪切率高於  $0.1\text{ s}^{-1}$  時預先渦度配向的樣品受剪切時會有瞬間或跳躍式的角度轉變；當剪切率為  $0.1\text{ s}^{-1}$  時，配向的演變是緩慢的轉移，逐步地由渦度方向排列至速度方向上；而當剪切速度低於  $0.1\text{ s}^{-1}$  的情況時，又可分成三個階段，按時間順序分別為緩慢轉移、複雜形變和穩定排列。在剪切率  $0.1\text{ s}^{-1}$  以上的剪切下，樣品之柱軸最終都能朝的速度方向排列。雖然低於  $0.1\text{ s}^{-1}$  的剪切率在長時間作用下也能將多數柱軸

配置於速度方向，但始終會有其他角度的排列存在。從表 5-1 得知在剪切率  $0.038\text{s}^{-1}$  時，SAXS 一維圖形的第一支散射峰隨剪切時間的變化有別於其他剪切率，其峰高與半高寬比值是先行增加，意味著微疇在剪切初期有變大的情況。在剪切率  $0.3\text{s}^{-1}$  時，渦度配向樣品能擁有最大的秩序參數。

相較於渦度配向樣品，無配向樣品在低的剪切率下並沒有觀察到特殊的情況發生，配向只是單純地從無序轉變到速度方向配向；但是在高剪切率時，在達到速度方向的配向排列後卻有配向被破壞的產生，所以導致高剪切率下的配向秩序不及於低剪切率者，由表 5-2 可觀察到此現象。而無配向樣品則是於剪切率  $0.1\text{s}^{-1}$  作用下呈現最大的秩序參數。

表 5-1 渦度配向樣品在不同剪切率下的現象與數值整理

渦度配向樣品 剪切率(1/s)	SAXS-1D 的第一支散射峰 (峰高/半高寬)	秩序參數最大值及最終值
3.2	先急速下降，後震盪向下	0.437/0.363
0.63	先急速下降，後慢慢上升	0.417/0.397
0.3	先急速下降，後慢慢上升	0.463/0.463
0.1	先急速下降，後震盪向上	0.435/0.435
0.038	先升，後降再升	0.394/0.355

表 5-2 無配向樣品在不同剪切率下的現象與數值整理

無配向樣品 剪切率(1/s)	SAXS-1D 的第一支散射峰 (峰高/半高寬)	秩序參數最大值及最終值
3.2	先急速下降，後震盪向上	0.378/0.244
0.63	先急速下降，後震盪上升	0.4/0.194
0.3	先急速下降，後上升再降	0.453/0.427
0.1	先急速下降，後上升	0.458/0.449
0.038	先降，後緩慢上升	0.447/0.447

## 5-4 動態剪切之配向結構的機械強度與光學測量

在上一節裡我們已經探討過渦度排列與無配向樣品在單方向剪切下配向演變的過程。接下來本節將探討以動態大振幅來回剪切(LAOS)作用下，預先配向樣品因配向演變所造成的儲存模數及其雙折射的變化。

### 5-4.1 預先配向樣品受剪切應變的影響

圖5-4-1中為渦度排列的樣品在經以相同頻率（1rad/s），相同的時間（20min），不同應變（25%、50%、75%、100%）的大振幅震盪剪切作用後，接著進行頻率掃描來觀察樣品於此狀態下的儲存模數。我們可以發現儲存模數隨著剪切應變的增大而有逐漸被抑制的現象。藉此可以推測剪切應變越大時，樣品受剪應力也越大其柱軸排列也越趨向於剪切的速度流場方向，所以樣品顯現出越小的儲存模數。這種情況預先在速度梯度方向排列樣品與速度方向排列者也同樣被發現到，圖5-4-2、圖5-4-3即是另外兩種排列樣品受不同應變後的頻率掃描。然而三者剪切前後儲存模數的變化幅度仍是渦度排列者大於速度梯度方向排列者，接著才是速度方向排列者，如渦度排列者在應變為100%的LAOS操作下，儲存模數的變化幅度為相同條件下速度梯度方向排列者的3.5倍，更是速度方向排列者的18倍之多。我們進一步觀察到渦度排列與速度梯度方向排列的樣品在經由應變為100%的LAOS操作下，所測得的儲存模數與預先配向於速度方向的樣品相近，因此我們可以證實了前面的推測：當應變越大時，柱軸也越朝向速度

流場方向排列。

在得知樣品在動態剪切過程中有機械性質的變化產生，這些配向裡面又以渦度排列所呈現的性質差異最為顯著後，我們進而以AFM和雙折射來偵測渦度排列的配向演變行為。圖5-4-4為渦度排列樣品在不同應變之LAOS後所觀察到的AFM圖：圖(a)至(c)分別為應變25%(剪切20min)、應變50%(剪切20min)和應變100%(剪切30min)。在圖(a)可看出中樣品排列的主要方向由原始渦度方向稍為朝向剪切方向(速度流場方向)傾斜，且整體的排列仍相當清楚。而圖(b)也類似於(a)的情況，可是樣品的排列出現兩個現象，分別是柱軸排列的破碎與相鄰柱軸的相連，這可由圖上綠色圈處看出。接著在應變100%的圖(c)中，柱軸排列呈現相當複雜的情況，多數柱軸配向於剪切方向上，部分的柱軸仍排列於之原始渦度方向(見綠色圈處)，還有部分排列於45度角上(見藍色圈處)。當中我們可以清楚的區分微疇的存在和微疇間的皺褶(見橙色圈處)與梳形結構(見黃色圈處)。由此我們可以得知樣品的排列與配向轉變並不是整體一致的行動，而是許多獨立的微疇進行配向上的轉變。

在雙折射的測量方面，我們藉由光分散鏡(displacer)將通過起偏器與樣品的偏振光 $I_0$ 分為兩個相互正交的線偏振光d與h，所以 $I_0$ 之光強即為d與h的光強合，這樣做可以測知 $I_0$ 以避免光源強度不穩所帶來之困擾。在未放上樣品時，我們將光強調整至唯獨d光存在這代表著d光之偏振向與起偏器相同，其目的在於置入樣品後藉測得h光強的消長，來推測配向的改變。由於

原始光強的不穩性，所以我們會藉由光強比( $h/I_0$ )來取代 $h$ 進行討論：若讓 $d$ 光(起偏器)的偏振向與渦度配向樣品的光軸夾角 $\alpha$ 為 $60^\circ$ ，由圖5-4-5所示，我們就可以測得配向樣品之雙折射值。表5-1為渦度排列樣品在不同操作下尚未剪切的起始雙折射值( $\Delta n$ )，藉此與理論所推測的數值做比較，來確認實驗數值的準確性。兩者的差異可能來自於理論是以PB取代PEB來進行預測，而樣品本身的配向差異性也可能造成數值得不同。當開始剪切後，配向的改變所造成光強比的變化包含了兩個部分：一各是樣品光軸的轉動，即是 $\alpha$ 的改變；另一各則是雙折射值( $\Delta n$ )的變化，但由於本實驗設備所得數據不足於同時測得兩者，所以我們將變化程度較小的雙折射值視為定值，而定性的分析光強比隨 $\alpha$ 轉動的變化。而 $\alpha$ 的轉動中又因為 $h$ 光與起偏器的偏振為正交，所以當 $\alpha$ 為 $0^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $180^\circ$ 和 $270^\circ$ 時，光強比為0；而在 $45^\circ$ 、 $135^\circ$ 、 $225^\circ$ 和 $315^\circ$ 時，可能出現光強比的極大值，由圖5-4-6所示。

圖5-4-7為渦度配向樣品在固定頻率1rad/s受不同應變LAOS的光強比隨剪切時間變化。渦度配向樣品在未受剪切時，光強比隨著時間雖有微幅的下降，但大致數值為0.2，因此我們可以推測當柱軸配向於速度方向時，其光強比會是0.8的比值。由於渦度方向的柱軸可以逆時針(ccw)與順時針(cw)轉至速度方向，因此光強比的變化也有兩種不同的演變途徑，各別為0.2變為最大值然後變0最後變為0.8或是0.2先變為0然後再變最大值最後變為0.8，如圖5-4-8所示。

渦度排列樣品在應變50%LAOS的作用下，經過200sec後光強比增加至0.8以上，由於一開始的光強比增加來判斷柱軸循逆時針(ccw)旋轉。在剪切作用450sec後光強比開始震盪下降，這表示 $\alpha$ 角的變動已經超過光強比的最大值，而接著持續剪切1200sec這當中光強比呈震盪，到1200sec其數值已降至於0.4左右，但並沒有出現接近0的現象，所以判斷此時柱軸方向與原渦度方向相差的角度在小於 $60^{\circ}$ 以內。相對於應變100%的剪切，光強比在作用350sec以內快速的變化，在100sec時達到光強比的高峰而後快迅下降至0.05的比值，然後緩慢上升至350sec時，光強比以0.65的穩定值，循環震盪直至1200sec。此樣品在剪切過程中，光強比於短時間內增加為最大值，接著迅速減至接近0的數值，然後再逐步慢增加，所以我們推測柱軸也是遵循逆時針路徑轉變，而 $\alpha$ 的轉變量已超過 $60^{\circ}$ 。

由光強比的演變過程來判斷渦度樣品的配向時，應變100%的樣品其最終 $\alpha$ 的角度轉變大於應變50%的樣品，且應變50%的樣品光強比仍未達穩定狀態，所以應變100%的樣品配向比應變50%的樣品更趨向於速度方向排列。

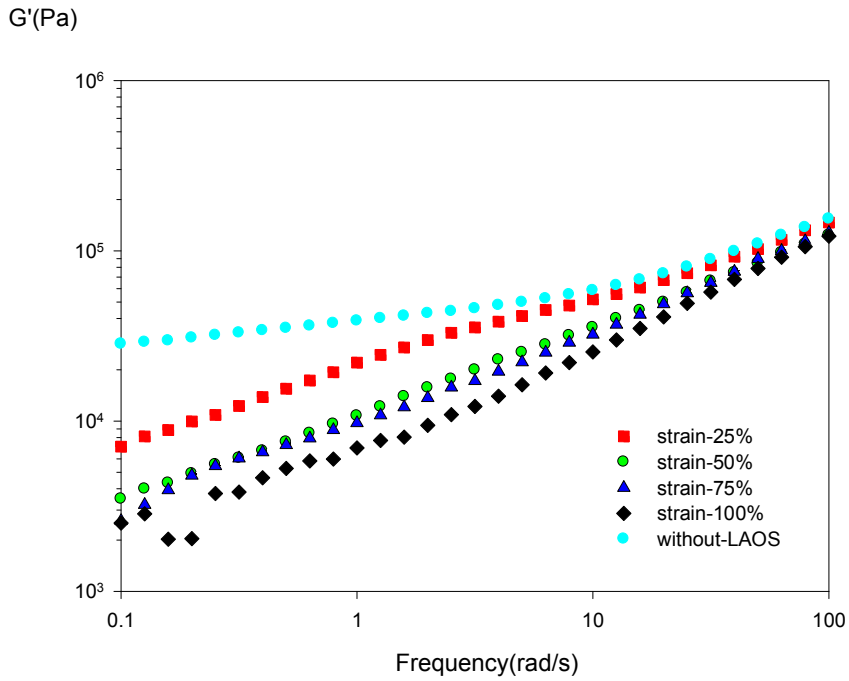


圖 5-4-1 渦度配向樣品在固定頻率 1rad/s 不同應變的 LAOS 後的頻率掃描  $G'$ (Pa)

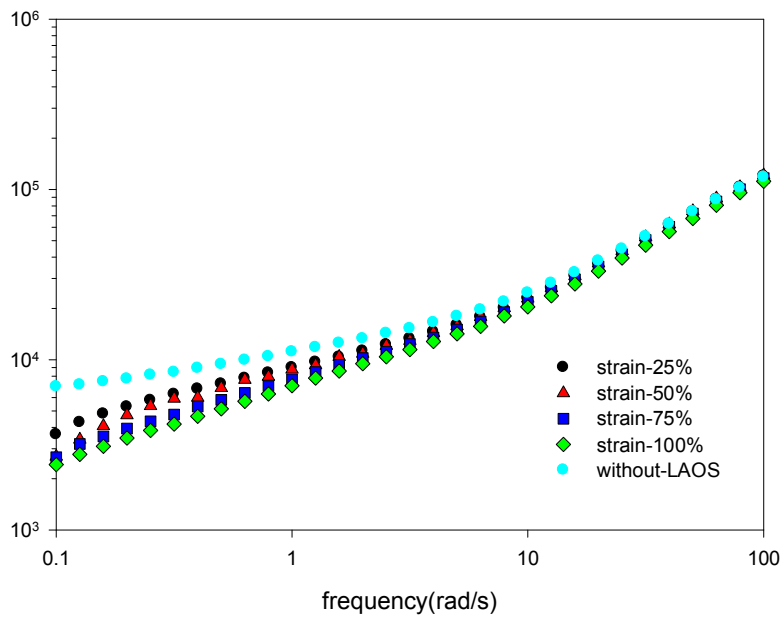


圖 5-4-2 速度梯度方向配向樣品在固定頻率 1rad/s 不同應變的 LAOS 後的頻率掃描



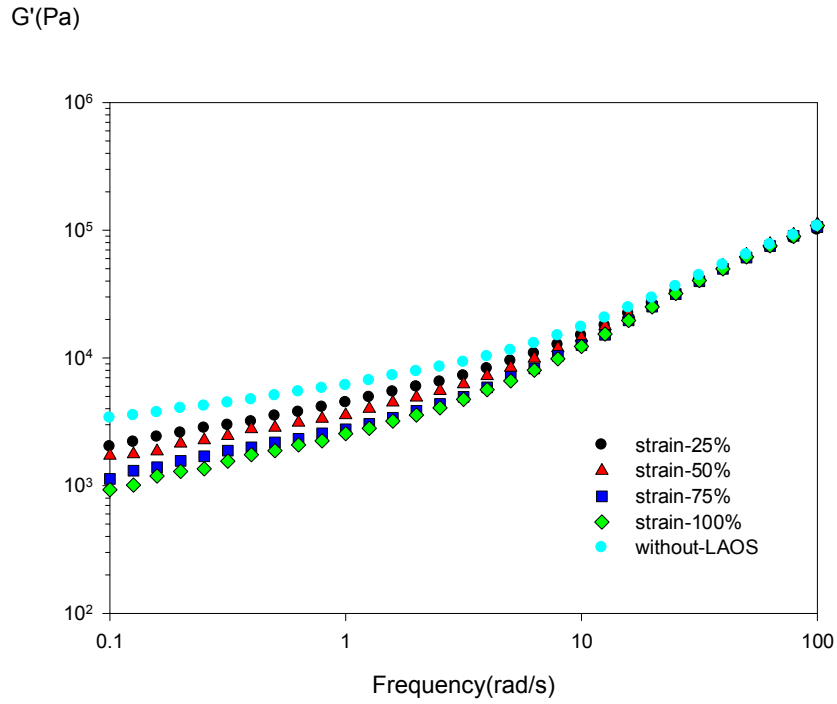
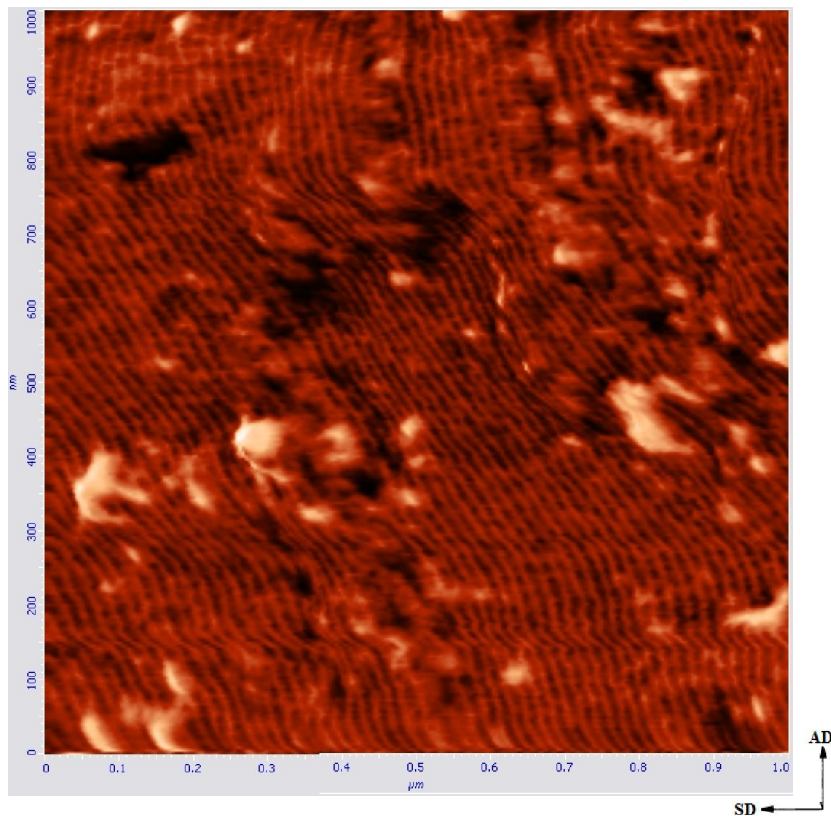
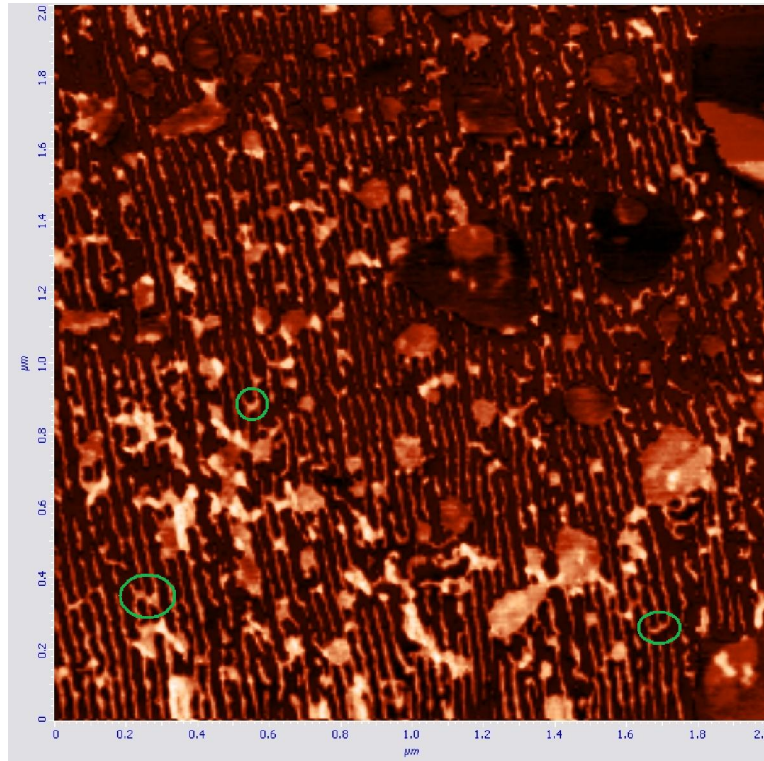


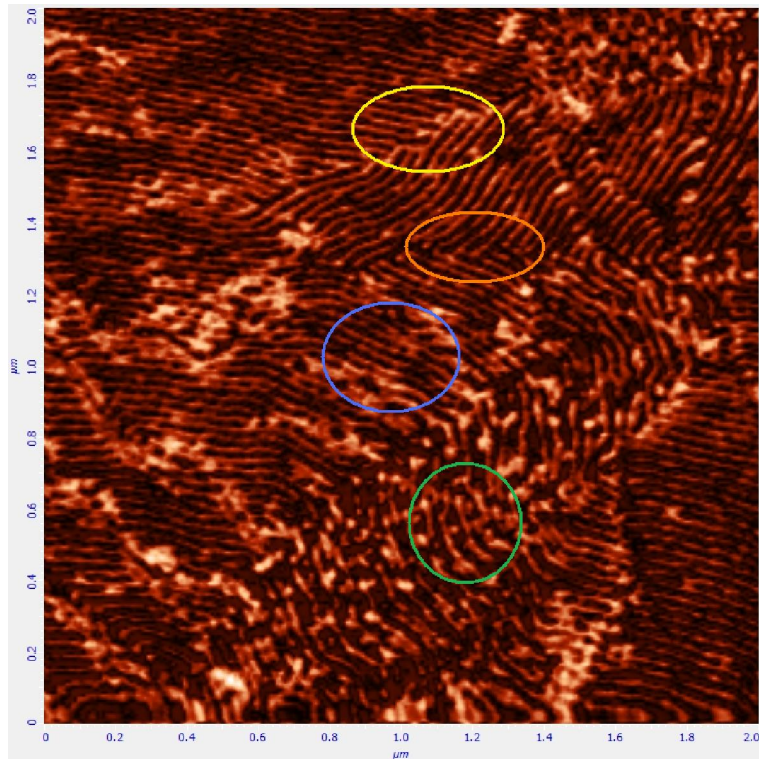
圖 5-4-3 速度方向配向樣品在固定頻率 1rad/s 不同應變的 LAOS 後的頻率掃描



(a)



(b)



(c)

圖 5-4-4 渦度排列樣品在固定頻率 1rad/s 不同應變的 LAOS 操作後的 AFM 相圖，其中 AD (alignment direction) 為原始排列方向，SD (shear direction) 為剪切方向(a) strain25%-20min(b) strain50%-20min(c) strain100%-30min

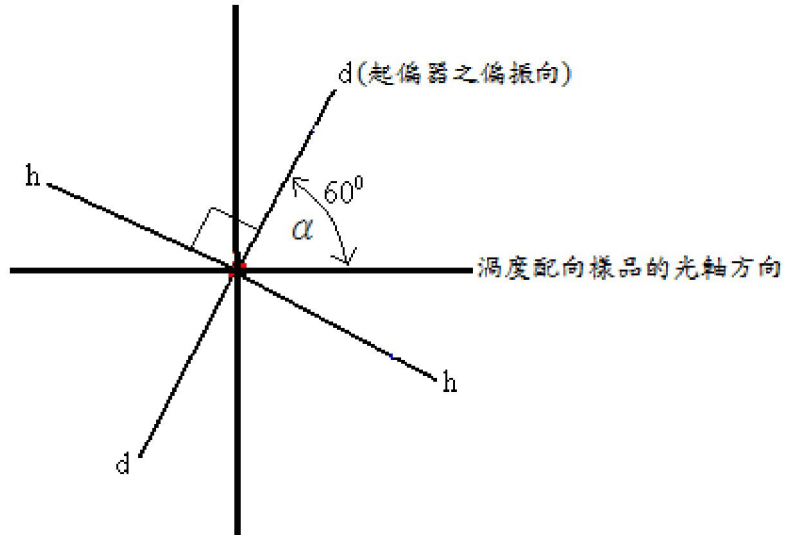


圖 5-4-5 渦度配向樣品光軸與 d 光 h 光示意圖

表 5-3 渦度配向樣品在不同操作未剪切的起始雙折射值( $\Delta n$ )

渦度排列	
	$\Delta n$
理論推測	$6.939 \times 10^{-4}$
strain50%-5rad/s	$1.1667 \times 10^{-4}$
strain50%-1rad/s	$1.3665 \times 10^{-4}$
strain100%-5rad/s	$2.6710 \times 10^{-5}$
strain100%-1rad/s	$7.4895 \times 10^{-5}$
strain100%-0.06rad/s	$2.2051 \times 10^{-4}$

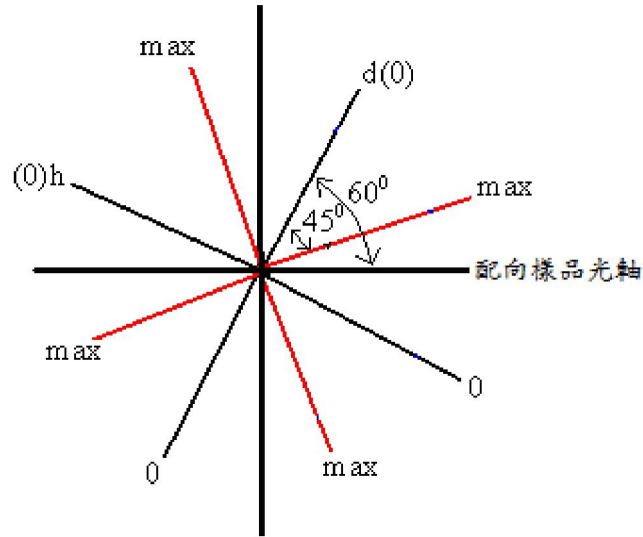


圖 5-4-6 光強比隨著  $\alpha$  角度改變的變化

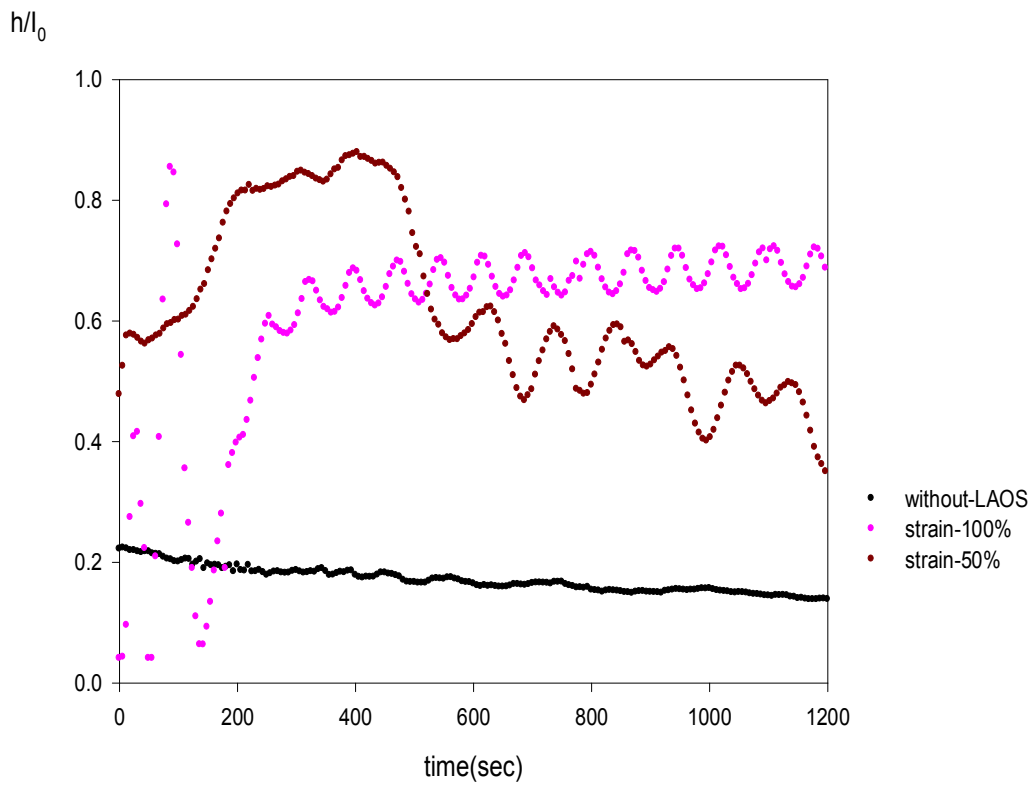


圖 5-4-7 渦度配向樣品在固定頻率 1rad/s 不同應變的光強變化圖

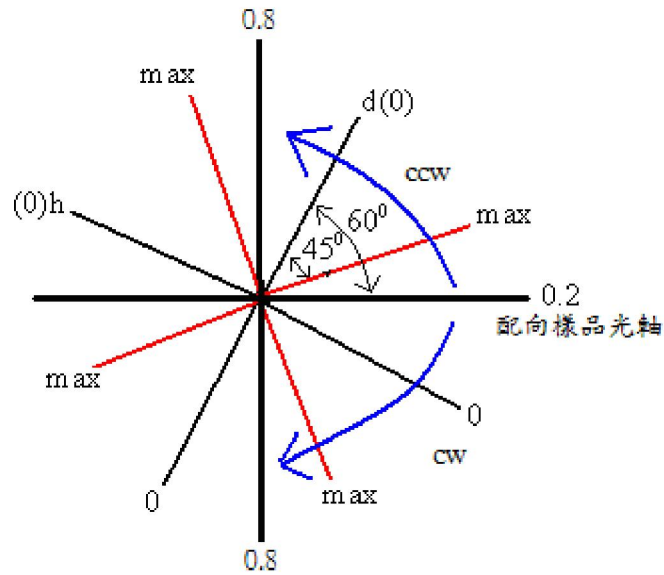


圖 5-4-8 柱軸轉變的示意圖

#### 5-4.2 預先配向樣品受剪切頻率的影響

探討完應變因素後，接下來我們討論頻率所造成的影響。圖5-4-9即是渦度排列樣品在固定應變50%，以五個不同頻率（10rad/s、5 rad/s、1 rad/s、0.06 rad/s和0.05rad/s）震盪後的頻率掃描結果。頻率抑制儲存模數的效果並不與應變相同，在圖中頻率1 rad/s所抑制儲存模數的效果最佳，低頻率的0.06 rad/s與0.05rad/s次之，再來才是5 rad/s和10rad/s的高頻率操作。這結果與以往的觀念有所違背，我們推測會有這樣的結果是因為較低頻率操作時施以樣品排列轉變的驅使力過小，所以無法有效達到配向的作用。至於高頻率時因為震盪過快造成奈米尺寸之結構排列來不及轉變，只以部分鏈段上的鬆弛效果為主。只有頻率1 rad/s時達到足夠的驅使力使奈米結構排列轉變，且鏈段上的鬆弛不是以此頻率剪切的主要效應，這同時也符合前面章

節中所推測的特徵頻率  $\omega_d$  介於1至2rad/s。由圖5-4-10渦度排列樣品在應變100%的情形中，也發現相同的現象。

然而此現象並未在速度梯度配向的樣品中觀察到，圖5-4-11和圖5-4-12為速度梯度排列樣品在固定應變50%、100%以三個不同頻率(5 rad/s、1 rad/s、0.06 rad/s) 震盪後的頻率掃描結果。從圖中我們可以發現以不同頻率的剪切下樣品的儲存模數沒有太大差異，這意味著頻率的改變對抑制儲存模數的效果沒有顯著差別。而抑制效果的差別來自於樣品配向上的改變，所以我們猜測以這三個頻率作用下的樣品其結構最終都能達到相同的配向。

速度方向排列樣品在不同頻率震盪後的頻率掃描結果，由圖5-4-13可看出受固定應變50%LAOS後儲存模數的受抑制程度隨著頻率的增加而增大，也就是0.06 rad/s樣品的儲存模數大於1rad/s樣品，再來才是5rad/s樣品。然而三者的差異並沒有如同渦度樣品隨著頻率改變來得明顯，也不像速度梯度樣品的曲線重疊，所以速度方向排列樣品受頻率剪切作用的影響程度介於前兩種排列之間但其低頻的值是最低的，代表其在速度方向的配向沒有受到干擾甚至秩序度有加強的現象。圖5-4-14速度方向排列樣品在應變100%的情形中，也發現相同的現象。

接著我們以雙折射的光強比來探討渦度排列樣品受頻率改變的影響。在前面的章節中有提到光強比隨著渦度柱軸的轉變有逆時針與順時針兩種

路徑的選擇來進形轉變。從圖 5-4-15 的預先配向在渦度方向的樣品在固定應變 50% 下兩個不同頻率(5 rad/s、1 rad/s) LAOS 的光強變化中可發現到高频與中頻作用下的光強比變化正是柱軸的兩種轉向的方式。當中 5 rad/s 作用的樣品，所表現的光強比由起始的 0.1 經過 280sec 的作用後，比值下降接近為 0，而後隨即上升，直至最終光強比增至 0.6，這種先降後升的現象即是柱軸順時針的轉動造成的，但由於光強比仍未穩定，也沒能達到最大值，所以將推測  $\alpha$  的轉動角度將小於  $75^{\circ}$ 。而 1 rad/s 剪切下的樣品，光強比所表現的情況恰與高频相反，光強比為先升後降，所以柱軸是以逆時針轉，也由於光強比未降至 0，所以推測  $\alpha$  的轉動角度將小於  $60^{\circ}$ 。由於兩者的光強比皆未達穩定值，所以不易判斷配向的優劣。

而預先配向在渦度方向的樣品在固定應變 100% 下，三個不同頻率(5 rad/s、1 rad/s、0.06 rad/s) LAOS 的光強變化情形，由圖 5-4-16 所示。在高频率 5 rad/s 的情況，樣品經過 50sec 作用後，光強比已達到 0.55 的穩定值，此後不再有太大的變化，藉此知道在高應變與高频率的環境中，柱軸的配向是相當迅速的。雖然變化時間短暫，但我們能可從光強比急遽上升至最大值，然後下降到接近 0 時，再上升到 0.55 的穩定值，所以此推斷柱軸的轉動為逆時針的轉動，且  $\alpha$  角度的轉變大於  $60^{\circ}$ 。當頻率為 1 rad/s 時，樣品的光強比變化較為緩慢，直到 350sec 後，光強比才達在 0.65 作穩定震盪，此操作條件下的柱軸的轉動與 5 rad/s 剪切下的樣品有類似的光強比變化，

所以為逆時針的轉動。藉由前面得知當柱軸配向於速度方向時，光強比會是 0.8，所以在頻率 1 rad/s 的作用，最終樣品的光強比 0.65 比頻率 5 rad/s 的樣品光強比更佳接近 0.8，所以推論在頻率 1 rad/s 的作用，最終樣品配向將比 5 rad/s 的樣品更趨向速度方向排列。

然而當頻率減至 0.06 rad/s 時，樣品所呈現的光強比與前兩者大不相同，此時光強比變動的幅度劇烈，只能由整體的趨勢來進行判斷。光強比在 100sec 的作用後升至 0.8 以上，但隨即逐漸跳動下降，400sec 時光強比只剩下 0.2，直到最後數值已趨近於 0。所以推斷此條件下，配向轉動也是以逆時針的轉動，且  $\alpha$  角度的轉變約略為  $60^0$ 。

由光強比來判斷渦度樣品的配向時，在應變 50% 的情況下，頻率 5 rad/s 與 1 rad/s 兩者排列仍未達到穩定態。而應變 100% 的情況中，頻率 1 rad/s 的作用，最終樣品配向比 5 rad/s 的樣品更趨向速度方向排列，而 0.06 rad/s 時，配向也仍未達穩定。



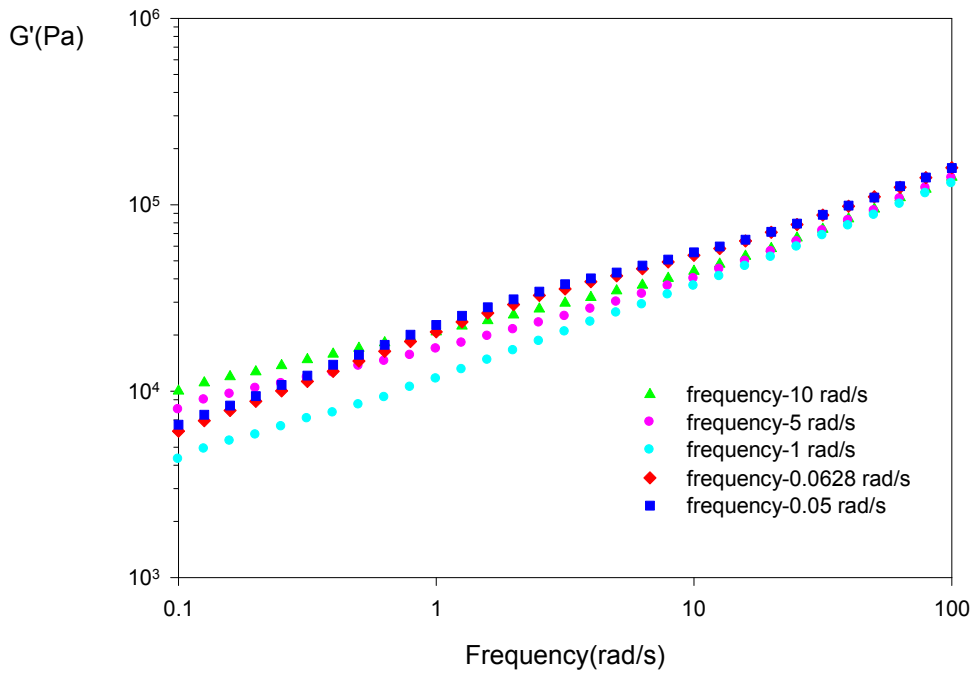


圖 5-4-9 渦度排列樣品在固定應變 50%，不同頻率震盪後的頻率掃描

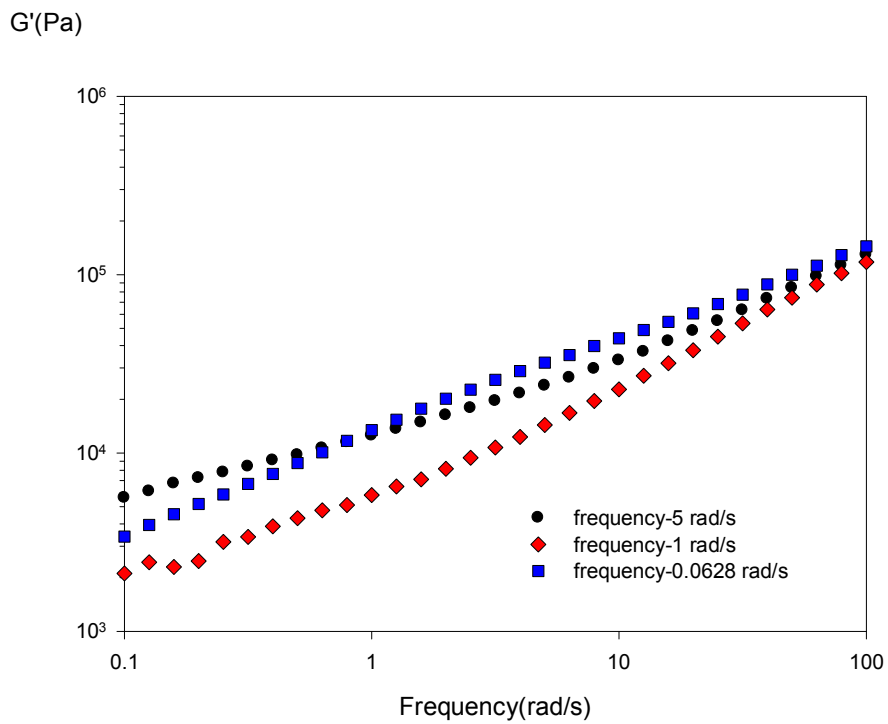


圖 5-4-10 渦度排列樣品在固定應變 100%，不同頻率震盪後的頻率掃描

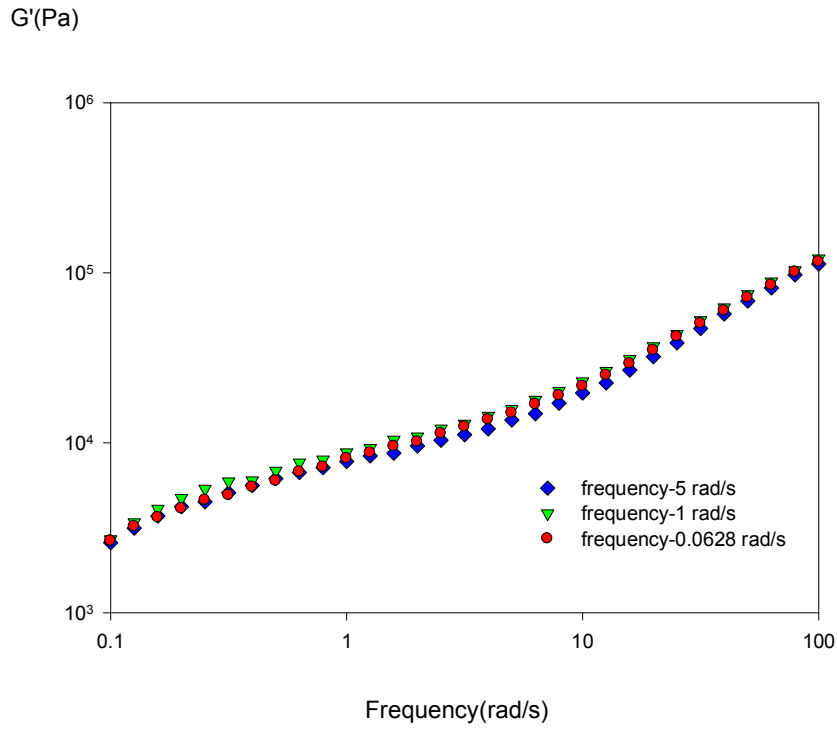


圖 5-4-11 速度梯度排列樣品在固定應變 50%，不同頻率震盪後的頻率掃描

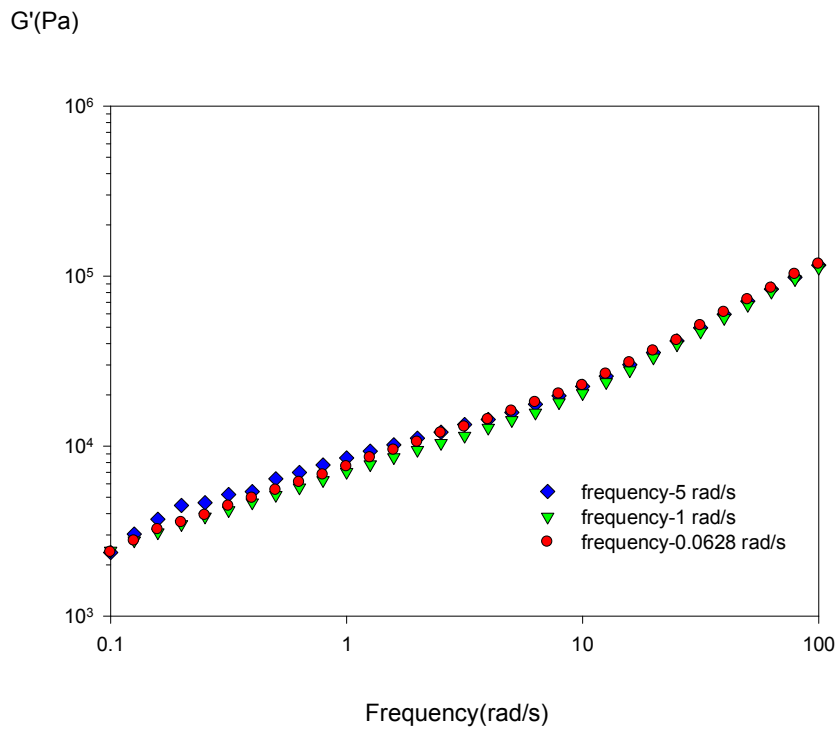


圖 5-4-12 速度梯度排列樣品在固定應變 100%，不同頻率震盪後的頻率掃描

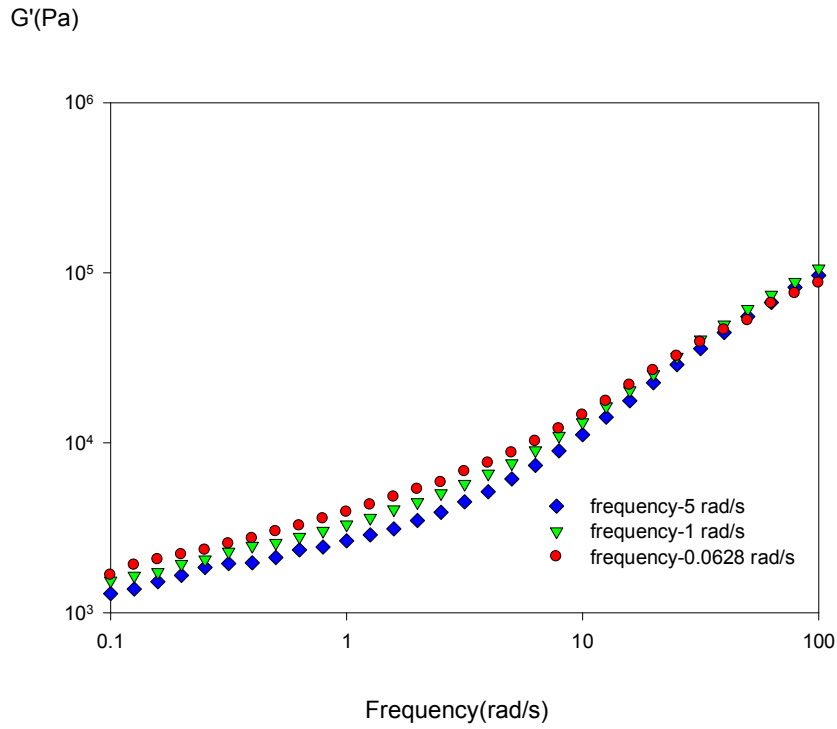


圖 5-4-13 速度方向排列樣品在固定應變 50%，不同頻率震盪後的頻率掃描

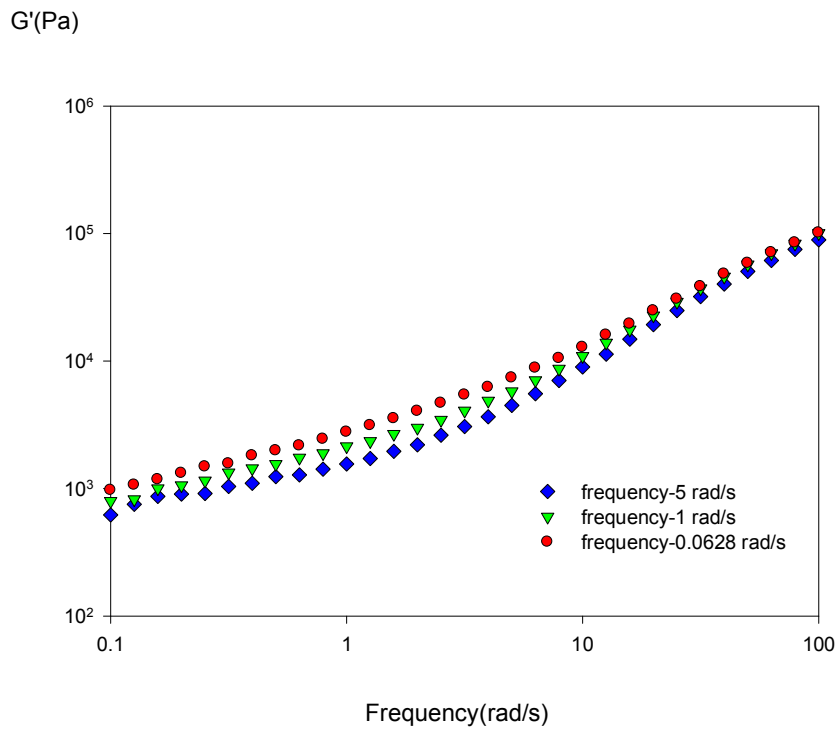


圖 5-4-14 速度方向排列樣品在固定應變 100%，不同頻率震盪後的頻率掃描

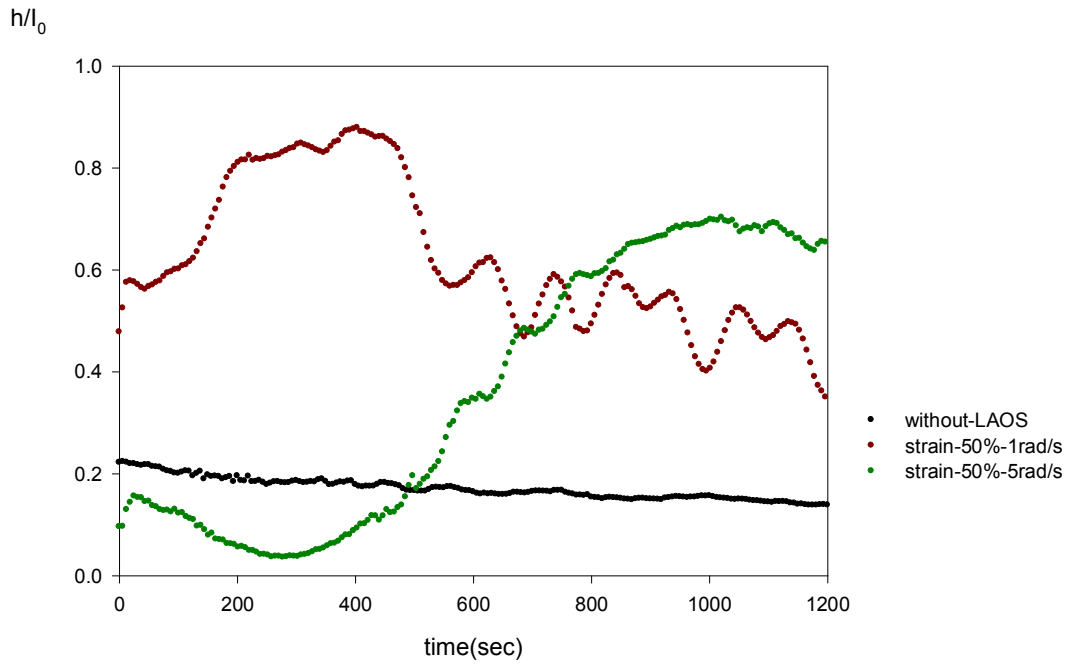


圖 5-4-15 渦度排列樣品在固定應變 50%，不同頻率震盪的光強變化圖

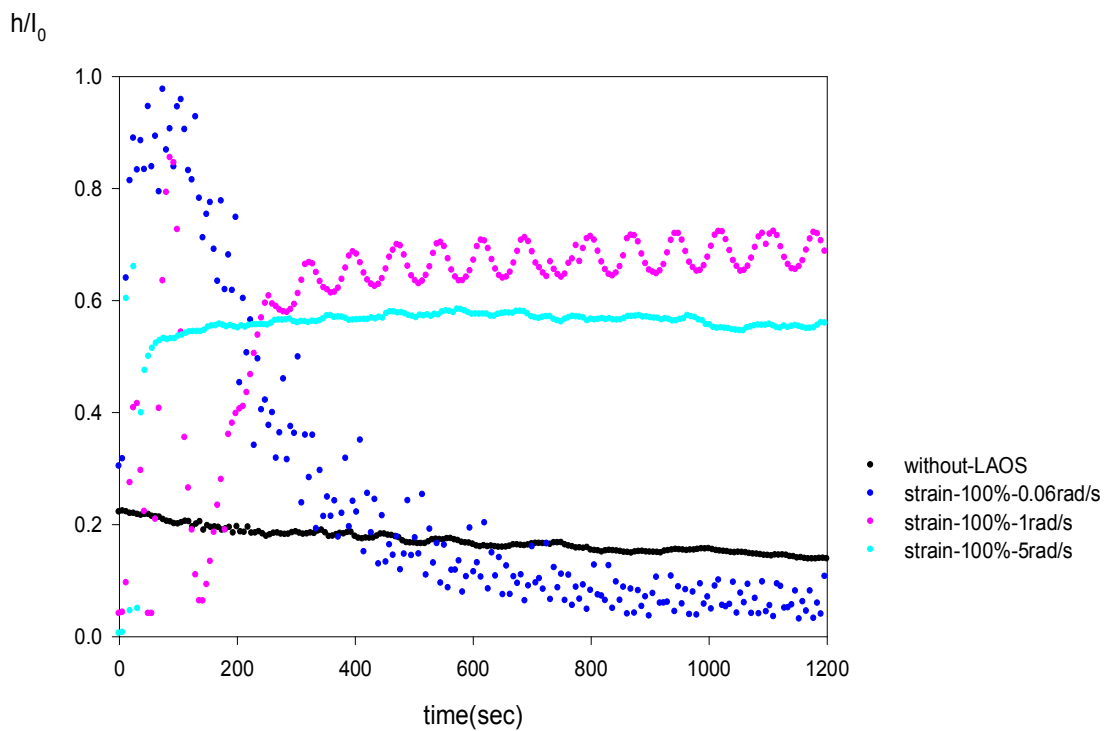


圖 5-4-16 渦度排列樣品在固定應變 100%，不同頻率震盪的光強變化圖

### 5-4.3 渦度配向樣品受剪切時間的影響

由前面章節中了解到樣品受剪切作用後其儲存模數將有所抑制，所以本小節我們以不同的剪切時間來探討渦度配向所受的影響。圖5-4-17為渦度排列樣品在固定應變50%及固定頻率1rad/s的情況下，四個不同時間(0min、5min、10min、20min)LAOS之後的頻率掃描。當中我們可以發現樣品在剪切5min後，儲存模數被劇烈的抑制，從原本的28000下降至9000，再經由5min的剪切，儲存模數受抑制的程度已是原始量的1/5。而20min後的儲存模數與10min的相去不遠。所以渦度配向樣品在作用的前10min為最激烈的變化階段，之後儲存模數的變化趨於平穩。圖5-4-18為渦度排列樣品在固定應變50%及固定頻率1rad/s，以不同時間(5min、10min) LAOS後的AFM圖。在圖5-4-18(a)中，發現原本配向於渦度方向的柱軸出現了斷裂的現象，且斷裂方式為相鄰柱軸交叉斷裂為主，因此沒有共同的斷裂面存在(如綠色圈出處)，而此時的軸向排列仍相當一致；接著在圖5-4-18(b)裡，柱軸在部分微區內被進一步切成更短的柱條(如綠色圈出處)，而短柱條間的斷裂也是以交叉斷裂呈現，同時於其他微區出現點狀及雜亂的情況(如藍色圈出處)，整體之軸向較為混亂分布。

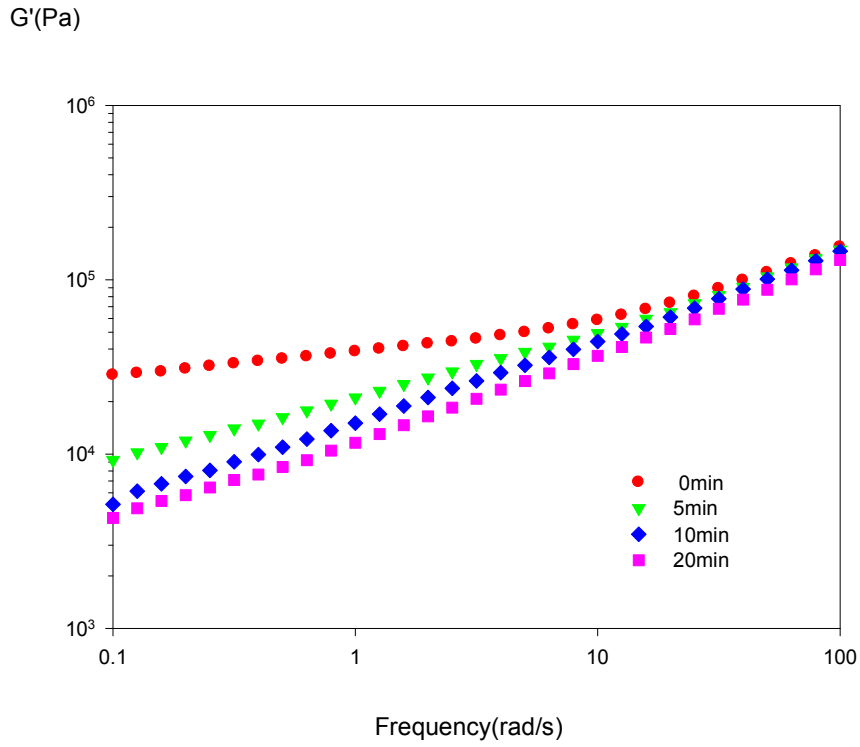
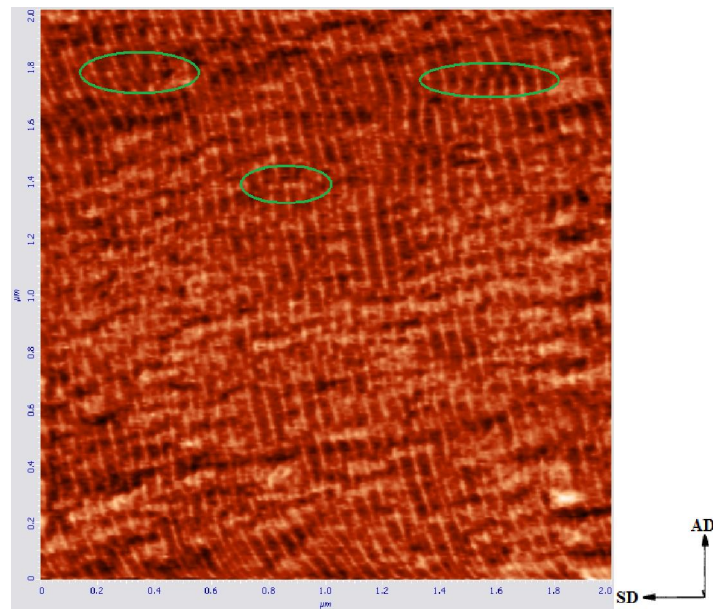
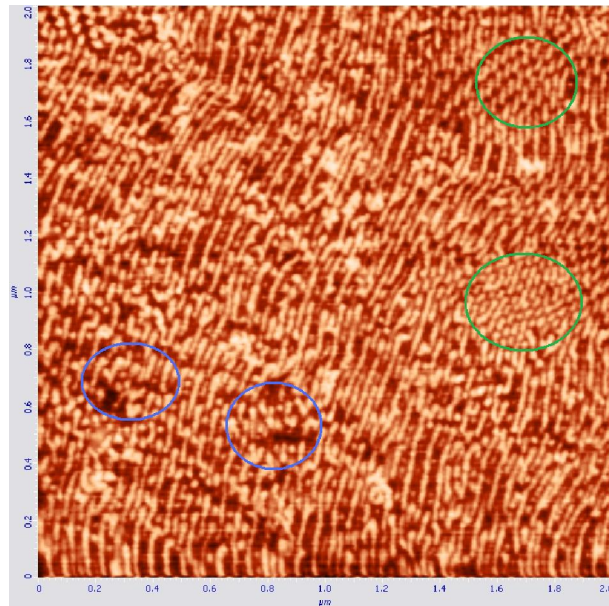


圖 5-4-17 渦度排列樣品在固定應變 50% 固定及頻率 1rad/s 不同時間震盪後的頻率掃描



(a)



(b)

圖 5-4-18 渦度排列樣品在固定應變 50% 固定頻率 1rad/s 不同時間震盪後的 AFM 相圖 (a) 5min(b) 10min

#### 5-4.4 結論

在 5-4.1 節中，我們以不同的應變對三種不同配向的樣品進行 LAOS 探討，然而三者儲存模數皆是隨著應變的增大其抑制效果跟隨增加，而在相同條件下渦度排列樣品被抑制的幅度最大，其次為速度梯度排列樣品，最後才是速度方向排列樣品。

而經過 5-4.2 節探討 LAOS 的剪切頻率對三種不同配向樣品的影響後，發現到三者之儲存模數被抑制後所呈現的抑制效果有所不同：渦度排列樣品在頻率為 1rad/s 時，出現最佳的抑制效果；而頻率的改變對速度梯度排列樣品並沒有顯著的影響；速度方向排列樣品則是隨著頻率的增加其抑制效果跟隨增加。

在雙折射的觀察中，渦度排列樣品在 LAOS 時，受到越大的應變剪切， $\alpha$  轉動的角度也越大。而渦度排列樣品受到不同頻率剪切，在固定應變 100% 時，以操作頻率 1rad/s 的樣品其  $\alpha$  轉動的角度最大；在固定應變 50% 時，排列仍未達穩定，所以無法比較。



## 第六章 總結論與建議

已知 Kraton G1652M SEBS 三嵌段共聚物在低於 270<sup>0</sup>C 時，其微觀相結構皆以六角柱狀結構存在著。在單一方向剪切的研究中主要樣品是柱軸配向於垂直剪切方向的渦度排列樣品，並以無配向樣品來進行對照；而在動態大振幅剪切裡，則是與配向於速度梯度方向排列及速度方向來加以比較。在單一方向剪切中，本研究顯示，在高剪切率下渦度配向樣品比無配向樣品能在更短的時間內產生最佳的配向；而在低剪切速率下則正好是相反的，無配向樣品有較快，較好的配向。渦度配向樣品與無配向樣品分別於剪切率 0.3s<sup>-1</sup> 和 0.1s<sup>-1</sup> 時，擁有著最高的秩序參數。當剪切率為 0.1s<sup>-1</sup> 時，觀察到預先渦度配向樣品的柱軸轉向為緩慢的一點一點由渦度方向轉至速度方向。

在動態剪切方面，三種預配向的樣品受頻率掃描所呈現的儲存模數以渦度預配向者最高，其次為速度梯度預配向者，最後則是速度預配向者。接著在大振幅震盪剪切探討中，三種預配向樣品的儲存模數皆隨著應變的增大其抑制跟著增加；在頻率影響部分，渦度預配向者受到 1 rad/s 剪切下儲存模數抑制效果最佳，但速度梯度預配向者卻不受頻率改變的影響，而速度預配向者則是頻率越大其抑制效果越好。改變剪切時間，發現到渦度預配向樣品變化最為劇烈的時段是在剪切作用後的 10min 內。

本實驗中，由於單一方向的剪切與大振幅震盪剪切所操作溫度相差

18<sup>0</sup>C，以致無法進行兩模式變化的比較探討。而且無法觀察大振幅震盪剪切作用下樣品變化的即時 SAXS 圖形，因此柱軸的轉變藉由 AFM 圖與雙折射來觀察。但兩者都有其缺憾存在：雙折射的測量方面，由於數據無法同時分析  $\alpha$  及  $\Delta n$ ，所以只能做定性上的探討；而藉由 AFM 圖象的觀察，則是面臨到觀測樣品薄片的製備不易，薄片表面的粗糙度將會影響到圖像的呈現。這些都是未來需要改進的地方。

## 參考文獻

1. Ryu C. Y., Lee S., Hajduk D. A., Lodge D. A., Journal of Polymer Science: PartB: Polymer Physics, 35, 2811(1997)
2. 小松 公榮 編, 謝立生 譯, 熱可塑彈性體技術手冊, 高分子工業雜誌社, 台北, (2003)
3. 陳哲雄 林俊勳 林玟瑞 吳靖宙, 原子力顯微鏡成像原理與中文簡易操作手冊, 成功大學醫學工程所生醫感測實驗室
4. 趙凱華 編, 新概念物理教程-光學, 高等教育出版社, 北京, (2004)
5. 朱育平 編, 小角x射線散射, 化學工業出版社, 北京, (2008)
6. Meier D. J., Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Symposia, 26, 81(1969)
7. Helfand E., Wasserman Z. R., Macromolecules, 9, 879(1976)
8. Nikos H., Stergios P., George F., BLOCK COPOLYMERS, John Wiley & Sons, (2003)
9. Leary D., Williams M., Journal of Polymer Science: PartB: Polymer Letter, 8, 335(1970)
10. Matsushita Y., Nomura M., Watanabe J., Mogi Y., Noda I., Imai M., Macromolecules, 28, 6007(1995)
11. Matsen M. W., Thompson R. B., Journal of Chemical Physics, 111, 15, 7139(1999)
12. Lee H.H., Register R. A., Polymer Engineering And Science, 36, 10, 1414(1996)
13. Hamley I. W., Daniel C., Mortensen K., Polymer, 41, 9239(2000)
14. Kossuth M. B., Morese D. C., Bates F. C., Journal of Rheology, 43, 167(1999)
15. Hamley I. W., Daniel C., Rheol. Acta., 39, 191(2000)
16. Chen Z.-R., Kornfield J. A., Polymer, 39, 4679(1998)
17. Scbirrer R., Pixa R., Colloid & Polymer Sci., 259, 435(1981)
18. Brandrup J., Immergut. E. H., POLYMER HANDBOOK-3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc.(1989)
19. Garetz B. A., Balsara N. P., Chang M. Y., Newstein M. C., Wang H., Macromolecules, 33, 3719(2000)
20. Lee H. H., Jeong W. Y., Kim J. K., Macromolecules, 35, 785(2002)
21. Vigild M. E., Eskimergeren R., Mortensen K., Physica B, 350, e885 (2004)

22. Honeker C. C., Thomas E. L., Chem. Mater., 8, 1702(1996)
23. Honeker C. C., Thomas E. L., Albalak R. J., Hajduk D. A., Gruner S. M., Capel M. C., Macromolecules, 33, 9395(2000)
24. Scott D. B., Waddon A. J., Lin Y.-G., Karasz F. E., Winter H. H., Macromolecules, 25, 4175(1992)
25. Bondzic S., Polushkin E., Schouten A. J., Ikkala O., Brinke G. T., Polymer, 48, 4723(2007)
26. Morrision F. A., Winter H. H., Macromolecules, 22, 3533(1989)
27. Morrision F. A., Winter H. H., Gronski W., Barnes J.D., Macromolecules, 23, 4200(1990)
28. Folkes M. J., Keller A., Scalisi F. P., Colloid Polym. Sci., 251, 1(1973)
29. Zhang Y., Wiesner U., Yang Y., Pakula T., Spiess H. W., Macromolecules, 29, 5427(1996)
30. Wiesner U., Macromol. Chem. Phys., 198, 3319(1997)
31. Scbirrer R., Pixa R., Colloid & Polymer Sci., 258, 802(1980)
32. Chen Z.-R., Issaian A. M., Kornfield J. A., Smith S.D., Grothaus J. T., Satkowski M. M., Macromolecules, 30, 7096(1997)
33. 周季衛,私立東海大學化學工程學系碩士論文,(2007)