

國科會專題研究計畫成果報告

計畫名稱：剪切流場對嵌段共聚物微觀相轉換的影響

計畫編號：NSC 96-2221-E-029-011

執行期限：96年8月1日至97年7月31日

主持人：楊怡寬（東海大學化學工程學系）

摘要

本研究探討聚苯乙烯-聚(乙烯/丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物 SEBS Asahi H1052 在熔融態下的微觀相結構受到剪切流場的影響。本研究所探討之薄膜材料是使用熱壓成型方式而成，再透過真空烘箱在設定的溫度下乾燥24小時，最後驟冷至冰水溫度，以保持在設定溫度下的微觀結構。本研究利用流變的測量以及小角散射所產生的散射峰位置比來鑑定材料的微觀相。接著透過流變儀產生大振幅震盪的剪切流場，再驟冷來觀察微觀相行為受剪切的影響。討論的流場變因主要為溫度、時間、應變。本研究結果顯示在170°C時，H1052之相型態不受大震幅剪切的影響而在150°C下受大震幅剪切時，此共聚物會經由一個中間結構轉換後產生配向效果，但相型態基本上不會改變。

關鍵詞：嵌段共聚物、剪切流場、小角散射、微觀相結構

Abstract

This work investigates the effect of shear flow on the microphase structure of a tri-block copolymer (SEBS, Asahi H1052). The tested samples were prepared by hot press and annealed in vacuum oven for 24 hours before quenched by ice water to freeze the structure at the designated temperature. SAXS were performed to characterize and monitor the evolution of the microphase structure of the copolymer. Oscillatory shear was applied to the melt of the copolymer at different temperatures, frequencies, amplitudes for different periods. It was found that at 170°C oscillatory shear has

essentially no effect on the phase structure, while at 150°C, the melt evolved into an intermediate structure before an orientation established with the pristine structure.

Keywords: block copolymers, shear flow, SAXS, microphase separation

一、緣由與目的

嵌段共聚物為共聚物之中的一種，依照嵌段的排列結構可以分為雙嵌段、三嵌段、多嵌段以及星形嵌段。嵌段共聚物因為結構排列而產生的不同的用途，主要是應用聚合物本身或者與相似均聚物混摻所產生熱可塑性以及黏彈性。傳統工業上常見的產物包含對介面活性劑、對壓力敏感的黏著劑、高衝擊性的塑膠、油添加劑等多種。在近幾年來因為技術上的需要材料，有自我組裝能力的嵌段共聚物所形成的微觀相結構受到重視並作為特殊的用途，例如藥物釋放與奈米模板等。

在加工上，高分子材料常需要流動。高分子材料會因受流場的作用影響產生不同的性質，而性質又影響到產品最終的應用。因此，本研究主要是討論 SEBS 三嵌段共聚物在不同的剪切流場下對微觀相行為轉變的影響或微觀相的破壞與配向。

目前在研究微觀相結構的測量方式有很多種，以下介紹本研究中主要所使用的測量方式：

流變的方法主要是觀察在線性黏彈性區域內的應變震幅下，在不同溫度下經動態頻率掃描所測量到與模數之間的關係並取得低頻下的終端斜率來判斷微觀相的結構，進而判斷是否發生相變化。另外一方面，使用超

出線性黏彈性範圍的大振幅正弦函數週期性剪切結構，來觀察微觀結構是否會產生變化。圖一為1999年學者Bates提出在低頻下不同微觀相結構與儲存模數 G' 終端斜率的關係¹。所以，獲取嵌段共聚物之動態頻率掃描數據後，可以對照圖一來判斷為何種微觀相結構。同時，學者Bates也提出圖中的趨勢是透過理論推導，在實際上終端斜率的值，與此圖中的值可能有些微的差距。對於不同定溫下之模數與頻率曲線，可以利用時間-溫度重疊原理，以高頻區的數據重疊為原則，平移後所獲得的模數與頻率曲線後來檢查低頻區。對於相同的微觀結構，在重疊後低頻區的曲線會完全重疊，反之如在圖二低頻區下的終端斜率呈現分岔，就表示溫度對此材料微觀相結構的影響。²

小角X光散射(SAXS)是利用微觀相結構組成的電子密度差所引起X光散射來獲得微觀相的訊息，不同的微觀相會得到不同的散射峰位置比。表二是不同微觀相結構藉模型推導出的散射峰比值。所以，經由SAXS所得到的散射峰位置比就可以回推此材料具有何種結構。

值得一提的，從前對於有序-無序的轉變，很多學者認為是屬於直接變化的過程。近年來由於實驗技術上的突破，在有序-無序的轉變中已經被證實存在中間區域的過程。而這過程通常是發生在柱狀-無序轉變或者是球狀-無序轉變。在有序-無序過程中的中間區域，學者 Han 等人^{3,4}認為有序-無序的轉變中間區域是屬於一種晶格位置上的破壞而形成晶格無序狀態，也就是說微觀結構從原本的長程有序的狀態轉變成短程有序的狀態，而最後才進入真正的無序狀態，而這無序狀態又可稱為 micelle disorder。從圖三，有序-無序的過程中，一維 SAXS 圖可以發現溫度在 164°C~200°C 時，第一根特徵峰旁邊存在小峰，在 TEM 的輔助下可以明顯看出這短程有序的狀態。

在微觀結構受流場影響的方面目前主要的研究是在微觀結構在流場下的配向排列。以柱狀結構而言，不同的排列方式所呈現出來的終端斜率會有所不同，如圖四，但對其終端斜率值並不會差異太多⁴。另外，Tepe 學者等人⁶證實嵌段共聚物受到週期性震盪剪切時，相轉變溫度會隨著震盪剪切而改

變。圖五，含有 18.5% 油的 SEBS 隨著剪切流場的應變不同，而產生微觀相的轉變。在相同的時間內，隨著應變的增加，微觀相的秩序度也增加⁵。

二、研究方法

2.1 材料與樣品製備

實驗中所使用的材料為 Asahi 公司的 SEBS H1052 三嵌段共聚物。PS/EB = 20/80(莫爾比)。Mn=16157，Mw=31594，Pd=1.955。受測之樣品先使用熱壓機壓成厚度為 0.5mm 的膜，熱壓溫度為 160°C，時間為 20 分鐘成為被測品；也有被測品再被放入真空烘箱中以預定受測之設定的溫度真空恆溫一天以後，再丟入冰水溫度迅速冷卻才進行各樣測試。

2.2 測量

本研究所使用的儀器主要分為旋轉流變儀以及小角 X 光散射。流變測量之手續是將 2.1 所製成之膜先在流變儀 (RDAII, Rheometrics) 上恆溫 20 分鐘後再進行動態頻率掃描測量。流變測量使用平板夾具直徑為 25mm。小角散射的測量包括 2.1 所製成之膜以及在流變儀用大震幅週期剪切以後再迅速冷卻的後取出的膜。從流變儀取出的膜用刀切取圓週邊緣的小區塊送至台灣科技大學以小角 X 光散射機器 (Osmic, USA; PSAXS-USH-WAXS-002) 取得二維 SAXS 干涉圖樣。

三、結果與討論

3.1 微觀相結構

圖六是透過流變儀所測得各溫度下的頻率掃描的時間-溫度重疊結果。從此圖可以發現就 150°C 流變數據而言，24 小時持溫處理過的樣品與未持溫處理的樣品兩者所測得之流變數據幾乎完全一樣，這代表 H1052 在 150°C 下即使靜置 24 小時也不會有相變化這可能說明。155°C 之下的結果與在 150°C 下的結果不同，H1052 熱壓後直接進行測量與將熱壓之膜經持溫在 155°C 24 小時再驟冷後所測得的 G' 在低頻下完全不同當然終端斜率也不相同。這結果說明在流變儀上於 155°C 持溫 20 分鐘無法讓材料完全達到該溫度下

熱力學平衡的結構。因此，為了確定被測材料在接受流變測量時所呈現之結構確實是所測之溫度下之達到熱力學平衡的結構，被測材料需放置在控制在被測溫度的烘箱內靜置一段充分的時間以達到平衡，然後取出驟冷隨即轉至流變儀進行測量。在 160°C 下僅在真空烘相持溫 4 小時就與未經持溫處理的樣品有不同之低頻行為則，這是合理的因為比起 155°C 較高的溫度需要達到平衡的時間較短。而 170°C 未持溫處理的樣品與 180°C 下從經 24 小時持溫處理過的樣品的流變數據可以重疊，這說明 170°C 與 180°C 下 H1052 的微觀結構是相同的，同時也說明在 170°C 下只要在流變儀上持溫 20 分鐘就足以達到平衡而 180°C 下持溫 24 小時就達成熱力學平衡之結構而言過於冗長。從圖六而言，H1052 應具有兩種微觀相結構，溫度在 150°C 以下終端斜率約 1/3 為柱狀結構，溫度高於 170°C 是另一種結構；其終端斜率為 1，此斜率在流變方面無法明確推斷其結構，而 150°C ~ 170°C 之間為過渡區域。

圖七是先將 H1052 在真空烘箱中持溫在不同溫度 24 小時以後，再迅速冷卻至冰水的溫度，將在該溫度下之結構鎖死，所得的小角散射圖。從圖七可以發現當所持之溫度高於 160°C 時，第一根特徵峰的旁邊出現側峰，這側峰可能代表 micelle disorder。150°C 的散射圖顯示 H1052 在此溫度下展現出柱狀結構。但是，從流變的數據來看持溫過之 160°C 下 G' 的低頻數據 170°C 的數據有些微差別，這代表在 160°C 與 170°C 下 H1052 處於兩種相差不大之狀態或結構，這種些微差距可能是因為所選用的材料的分子量分散度較大有關係。由於 150°C 與 170°C 的流變數據充分顯示兩者擁有完全不同之結構。因此，往後的探討是以 150°C 以及 170°C 為主，以避免過渡區域結構上模稜兩可的困擾。

4.2 剪切流場的影響

從圖八可知 H1052 在 150°C 下受到大振幅震盪剪切以後低頻下的 G' 值變低終端斜率變高，有朝向於 170°C 終端行為靠近的趨勢。圖九是在 150°C 下受到不同振幅震盪剪切 3 小時再經驟冷後從流變儀取出之樣品的 SAXS-1D 圖形。從此圖可以發現原在未受剪切時存有的第三特徵峰經剪切後消失，而第

二特徵峰經剪切後明顯變寬，這現象震幅越大則越明顯。以上的結果說明微觀相的確經剪切後發生變化。

由圖十震幅為 50%，溫度 150°C 下承受不同時間之大振幅震盪剪切後樣品的 SAXS 一維圖，此處一維的圖是由二維之圖樣對圓週角平均的結果。從此圖可以發現到隨著時間的增加，第一根特徵峰的位置基本上沒有變更，第二根特徵峰的位置有隨剪切時間的增加而稍往低 q 值遷移且特徵峰明顯變寬，第三根特徵峰則隨剪切時間的增加漸消失，經過 3 小時剪切第二根特徵峰的高度增加了不少。

另外一方面，由圖十一 SAXS-3D 圖可以看出，未受剪切的樣品呈現配向的圖樣，代表柱狀之結構在特定方向呈有秩序的排列，且此柱狀之結構柱軸不與流場之速度平行。隨著剪切時間的增加，柱狀結構之配向被打散呈幾乎無配向之狀態(剪切 15 分鐘)，然後柱狀結構之配向又顯著地恢復(剪切 45 分鐘)，最後配向程度繼續增長(剪切 1.5 小時，3 小時)且在剪切 3 小時後可以看出第二特徵峰顯著變高。如此看來，將一個原先具有配向之柱狀結構加以大震幅之剪切最終會使柱狀結構之柱軸平行於流場之速度但須經過一個配向流失的中間過程來達成。

由圖十二應變為 100%，溫度為 150°C 的大振幅震盪前後之 SAXS 一維圖形。由於散射圖形呈現有明顯的方向性，因此，此處之一維圖形是對涵蓋散射峰之圓週角作積分的結果。H1052 之樣品在剪切前一具有配向。剪切 15 分鐘後第三根特徵峰就已經消失。剪切 45 分鐘以及剪切 1.5 小時的第二根特徵峰明顯強度高於第一根特徵峰，這現象可能暗示有新結構之產生，但目前無法鑑定出此新結構。到三小時第二特徵峰又轉弱高度低於第一特徵峰且呈現出變寬。圖十三的 3D 圖形更可以明顯發現配向的轉變與特徵峰強弱的變化。在此，對特徵峰做數據上得處理，將第二特徵峰的高度除以第一特徵峰高度得到表二。表中可明顯看出 150°C 大振幅剪切後散射強度比的變化。從這結果可以得知原有配向之 H1052 之樣品在遭受較高震幅之週期剪切時期演化的過程與較低的震幅完全不同。在此大震幅之剪切下，H1052 迅速改變配向且可能產生新結構，持續的剪切讓這新

結構漸漸消失還原成柱狀結構。從這兩種震幅的剪切實驗結果看來，剪切最終並沒有誘生相變化，但在配向之演變過程中會有過渡性之結構產生。

由圖十四可知材料在 170°C 受到振幅不同之剪切以後低頻之 G' 值稍微上升但終端斜率並沒有任何的改變。對照圖十五以及圖十六的 SAXS-1D 以及 SAXS-2D 圖形，可以發現到當材料在 170°C 下受到兩種不同振幅的剪切都沒有產生微觀相轉變。而對於 G' 的上升現象可能是微觀結構受到大振幅震盪以後，秩序度產生改變的結果。

四、參考文獻

1. Kossuth, M.B., Morese, D.C., Bates, F.S., Journal of Rheology, 43,167(1999)
2. Rosedale, J.H., and Bates, F.S., Macromolecules, 23, 2329(1990)
3. Han, C.D., Vaidya, N.Y., Kim, K., Shin, G., Yamaguchi, D., Hashimoto, T., Macromolecules, 33, 3767(2000)
4. Choi, S., Vaidya, N.Y., Han, C.D., Sota, N., Hashimoto, N., Macromolecules, 36,7707(2003)
5. Mortensen, K., Theunissen, E., Kleppinger, R., Almdal, K., Reynaers, H., Macromolecules, 35, 7773 (2002)
6. Tepe, T., Schulz, M. F., Zhao, J., Tirrell, M., Bates, F. S., Mortensen, K. and Almdal, K., Macromolecules, 28, 3008 (1995)

五、計畫成果自評

在本計畫中，原先的設定是希望討論剪切流場的影響下對微觀相的影響。在這之中必須先測量所選定的材料是否有微觀相變化。在研究的結果中，所選用的材料 Asahi SEBS 1052 三嵌段共聚物具有微觀相轉變。在流場的作用下，在 150°C 時的大振幅震盪發生微觀結構的轉變。雖然在目前為止對剪切後產生新的微觀結構無法確定出為何種結構。在應變為 100% 下的大振幅剪切後，第

二根特徵峰高於第一根特徵峰現象也暗示產生新的微觀結構。在 170°C 時的大振幅震盪推論為秩序度的改變。所以，整體來說在此次的研究當中與原計畫是相符合且達成預定的目標。

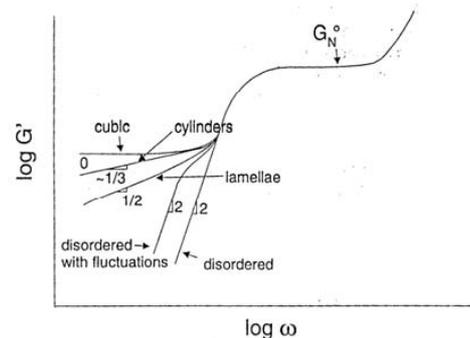
六、圖表

微觀相結構	散射峰位置比值(q/q*)
層狀 lamellar	1:2:3:4:5:6:7
六角堆積柱狀 HPC or HCPC	1:√3:2:√7:3:√12:√13:4
簡單立方 PC	1:√2:√3:√4:√5:√6:√8:√9
體心立方 BCC	1:√2:√3:√4:√5:√6:√7: √8:√9
面心立方 FCC	√3:2:√8:√11:√12:√16:√19
六角緊密堆疊 球狀 HCPC	√32:√36:√41:√68:√96: √137
雙菱形 DD	√2:√3:√4:√8:√9:√10:√11
雙連續 or 螺旋相 gyroid	√3:√4:√7:√8:√10:√12

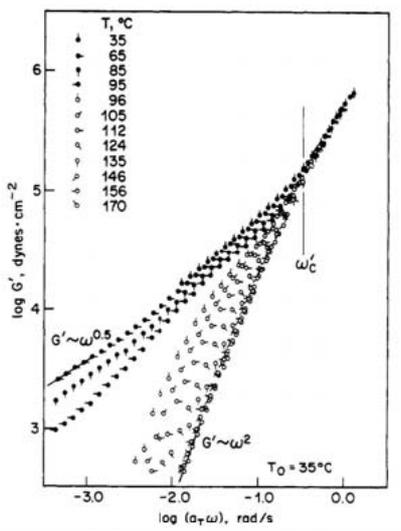
表一 散射峰位置比值與微觀相結構關係。

溫度	應變	剪切時間	peak2/peak1
150°C		未剪切	0.11
150°C	100%	15 分鐘	0.65
		45 分鐘	1.15
		1.5 小時	1.33
		3 小時	0.39

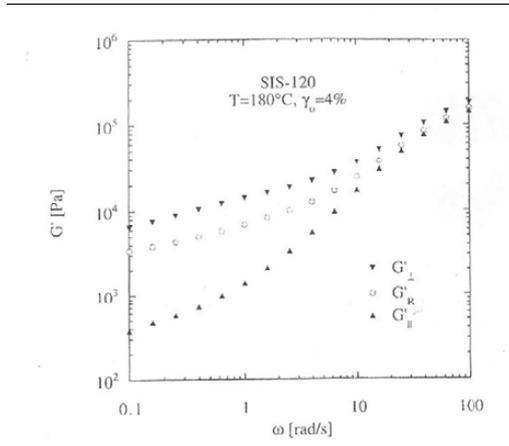
表二 150°C 大振幅震盪散射峰強度比值，strain=100%



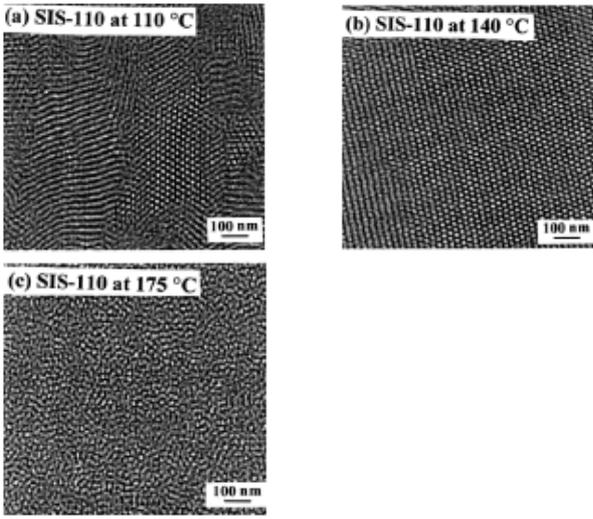
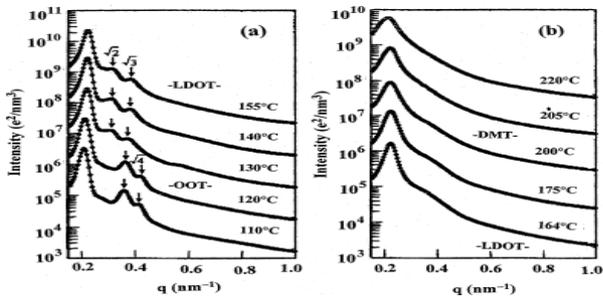
圖一 嵌段共聚物動態譜與形態的關係圖¹



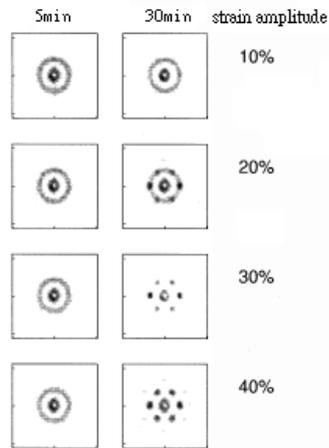
圖二 PEP-PEE兩嵌段共聚物的疊合曲線²



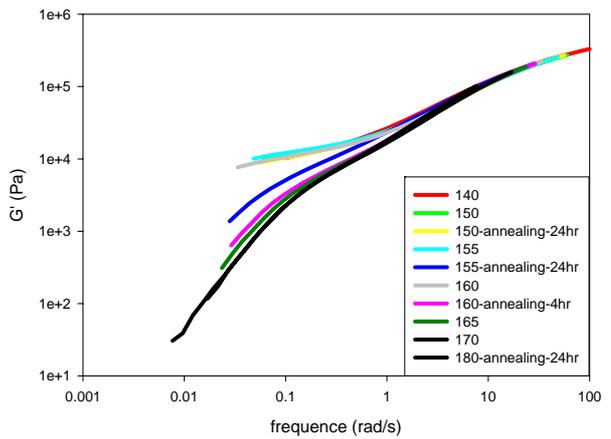
圖四 SIS 平行渦度配向 (G'_{\perp})，亂排 (G'_R)，平行速度配向 (G'_{\parallel}) 的流變機械性質。⁵



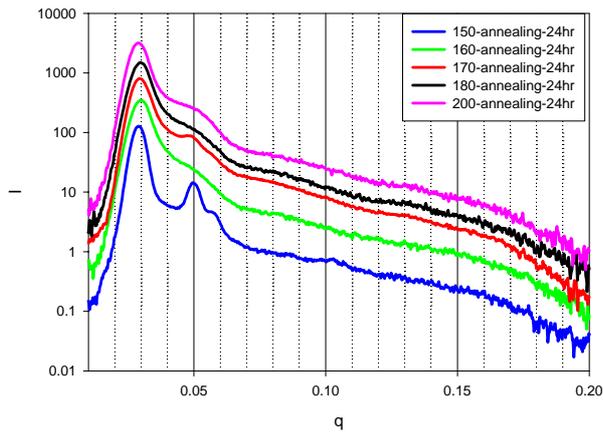
圖三 SIS 三嵌段共聚合物升溫過程的 SAXS-1D 圖以及 TEM 圖⁴



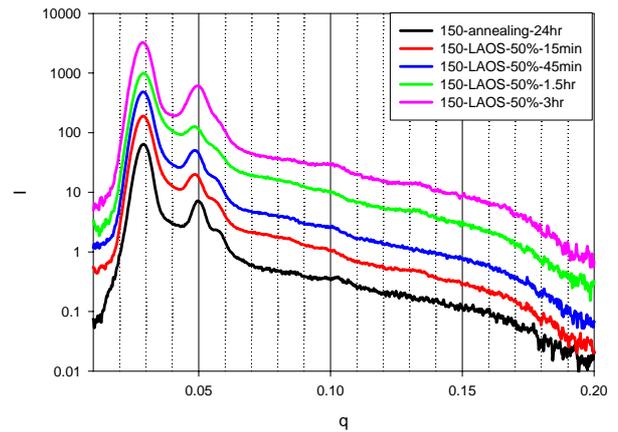
圖五 含有 18.5% 油的 SEBS 受剪切流場下的影響。⁵



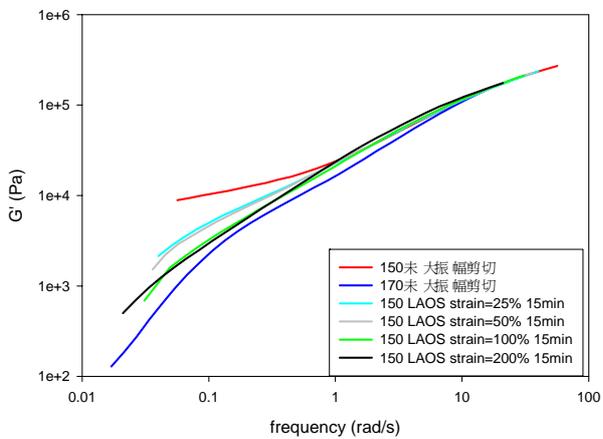
圖六 各溫度下頻率掃描，strain=1.5%



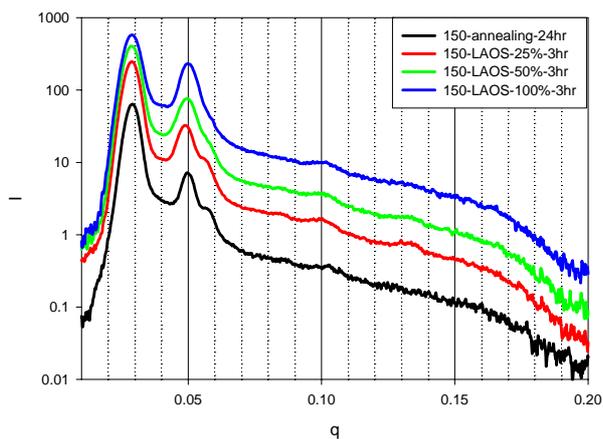
圖七 各溫度恆溫 24 小時再迅速冷卻 SAXS 圖。



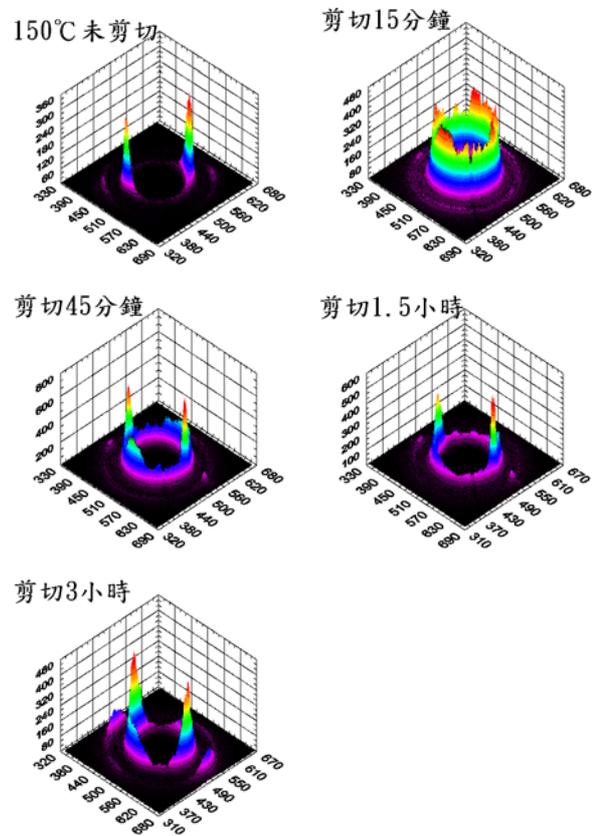
圖十 150°C 大振幅震盪 SAXS-1D，strain=50%。



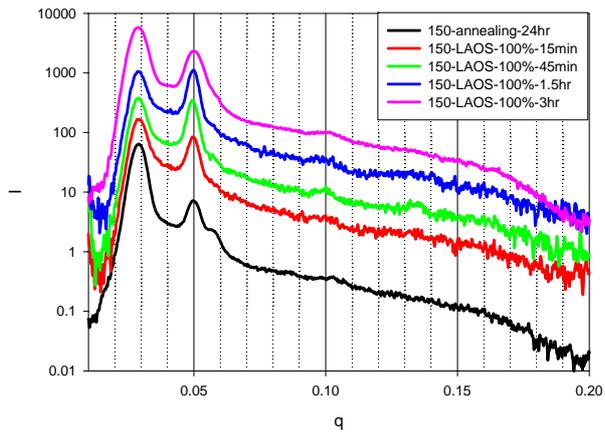
圖八 150°C 大振幅震盪後與 150°C 未剪切比較。



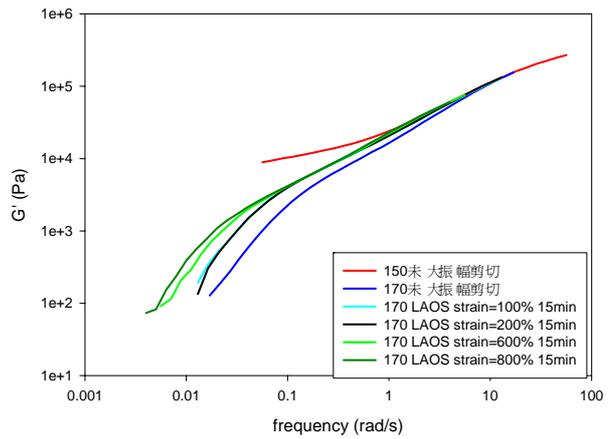
圖九 150°C 大振幅震盪與 150°C 恆溫比較。



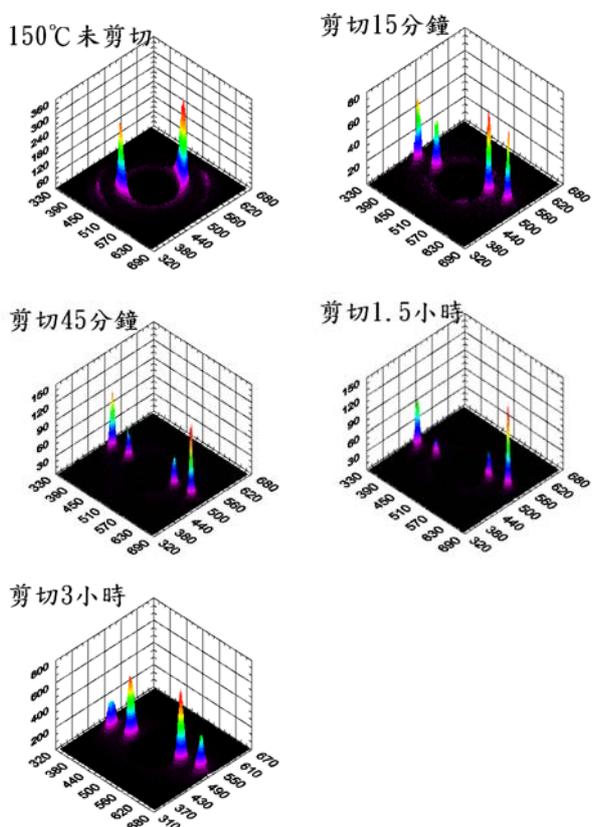
圖十一 150°C 大振幅震盪 SAXS- 3D 圖，strain=50%。



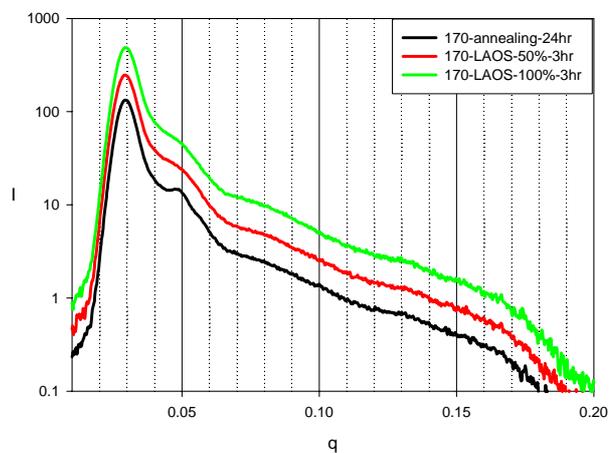
圖十二 150°C 大振幅震盪 SAXS-1D, strain=100%)



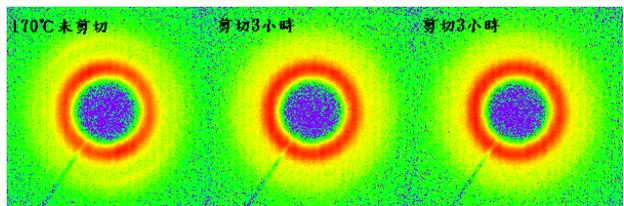
圖十四 170°C 大振幅震盪與 170°C 恆溫比較。



圖十三 150°C 大振幅震盪 SAXS-3D 圖, strain=100%。



圖十五 170°C 大振幅震盪與 170°C 恆溫 SAXS-1D。



圖十六 170°C 大振幅震盪剪切 3 小時與 170°C 未剪切 SAXS-2D 圖。