

第二章 文獻回顧

2-1 嵌段共聚合物

聚合物若其分子鏈僅由一種結構單元構成，則稱之為均聚物 (homopolymer)。含有兩種或兩種以上的結構單元的聚合物稱之為共聚物 (copolymer)。嵌段共聚合物是共聚物的一種，是屬於軟物質 (soft materials)。依照 IUPAC 的定義，這類的聚合物材料是由不同單體形成的嵌段經由線性排列而得到的化合物¹。嵌段共聚合物透過化學鍵結性質不同的嵌段之間的熱力學不相容性使得嵌段共聚合物本身具有自我組裝的能力，形成奈米級尺寸的微觀相，其尺寸大約 50nm 之間。圖 2-1 為嵌段共聚合物所呈現之微觀相結構由左到右分別為 BCC 球形結構、柱狀結構、螺旋結構或稱為雙連續結構以及層狀結構。

依照嵌段的組成結構方式可以分為兩嵌段 (diblock)、三嵌段 (triblock)、多嵌段 (multiblock)、接枝型 (graft) 以及四臂星形嵌段共聚合物 (four arm star block)，如圖 2-2 所示²。在嵌段共聚物的命名方式方面，通常以 A、B 代表重複單元所組成的嵌段；A-B 為最簡單的排列，稱之為兩嵌段共聚合物；A-B-A 則稱為三嵌段共聚合

物； $(A-B)_n$ 為多嵌段共聚合物； $(A-B)_nX$ 則稱為星形嵌段共聚合物，其核心為 X ，臂數為 n ($n=2、3、4\dots$)³。

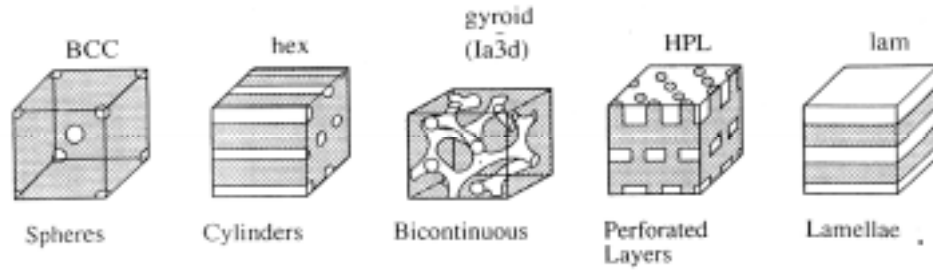


圖 2-1 微觀相結構的種類²

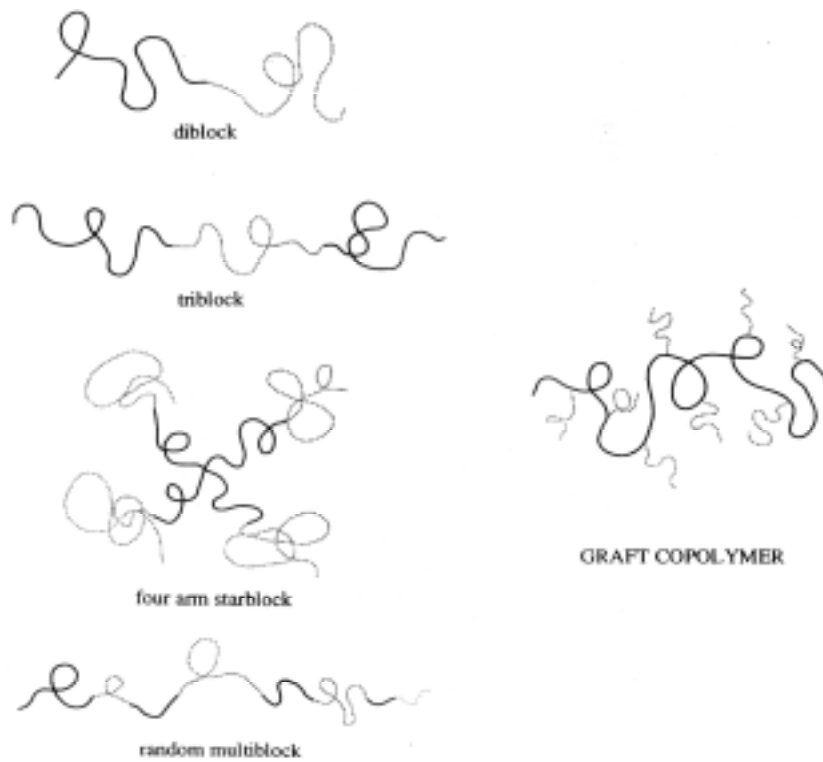


圖 2-2 嵌段共聚物的種類²

2-2 聚苯乙烯-聚(乙烯/丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚合物 (SEBS)

苯乙烯嵌段共聚物型的熱塑性彈性體是最早被研究的熱塑性彈

性體之一。由於聚苯乙烯-聚二烯烴類的嵌段共聚物的分子結構清晰、製備上的再現性好³。因此，早期關於嵌段共聚物的研究工作是將聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯（SBS）三嵌段共聚物上作為典型聚合物在理論上預測其他嵌段共聚物的性質，如今此材料的微觀相理論也已經拓展到所有三嵌段共聚物。在近期以聚丁二烯作為彈性鏈段的三嵌段共聚物研究也有很多進展。本研究當中所採用的聚苯乙烯-聚（乙烯/丁烯）-聚苯乙烯[polystyrene block poly(ethylene-co-but-1-ene) block polystyrene, SEBS]三嵌段共聚物是將聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯（SBS）中間軟鏈段的聚丁二烯不飽和鏈段氫化而得的共聚物，氫化示意圖如圖 2-3³。因此 SEBS 三嵌段共聚物除了具有 SBS 三嵌段共聚物的物理特性，在熱穩定性、耐老化性、耐候性以及力學特性等都比 SBS 優異⁴，因此應用範圍廣。早期是應用於與工程塑膠的高分子合膠、高機能黏著劑、構造用接著劑等方面，然後陸續發展新的用途。SEBS 與 SBS 相比，由於 SEBS 與塑膠的相溶性優，與塑膠混摻後對其耐衝擊性、機械強度等有很大的改善效果，因此 SEBS 主要用於工程塑膠等高性能塑膠的改良。

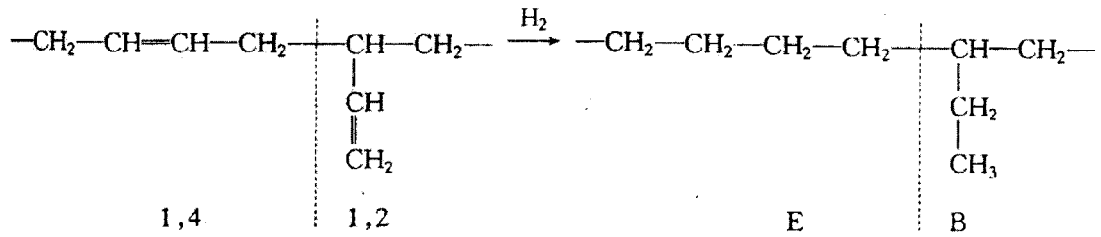


圖 2-3 聚丁二烯被氫化的過程²

2-3 嵌段共聚物的微觀相分離

嵌段共聚物先前所提到的是有兩種以上的不同的鏈段所組成其嵌段之間的性質差異性而導致不相容，也因為嵌段/嵌段的鏈段不相容而產生微觀相分離的現象。但是，並不是所有的嵌段共聚物都會形成微觀相分離的現象。在熱力學的原理上^{5,6}，嵌段共聚物的相分離以及相解離可從兩種聚合物共混前後的自由能來說明：

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (2-1)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k[n_1 \ln f_1 + n_2 \ln f_2] \quad (2-2)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = kT\chi_{12}Nf_1f_2 \quad (2-3)$$

其中， ΔG_{mix} 、 ΔH_{mix} 和 ΔS_{mix} 分別為混合前後自由能、焓與熵的差值。 f_i 、 n_i 分別為共聚合物 i 的體積分率以及聚合度， $N=n_1+n_2$ ，為總聚合度。 χ_{12} 則是聚合物的 Flory-Huggins 交互作用參數。當混合前後的自由能大於 0 時，高分子混合物是處在相分離（phase separation）的狀態；混合前後的自由能小於 0，混合物是處在相解離（phase dissolution）

的狀態。通常來說，混合前後的熵值差 ΔS_{mix} 是大於 0，這是因為混合會使熵值增加。但不同高分子鏈段之間的混合由於單體被串聯，所產生的 ΔS_{mix} 值極小。因此，混合前後的自由能差值的正負號通常被混合前後的焓差值的正負決定。由公式 (2-1) 到 (2-3) 可知控制高分子混合物相分離以及相解離的主要因素為總聚合度 N 、聚合物的體積分率 f_i 以及 Flory-Huggins 交互作用參數 χ_{12} 。相同的觀念也可以運用在嵌段共聚物的微觀相分離，但是對於嵌段共聚物而言，微觀相結構的變化除了上述的變因以外，還受到結構參數 n 的影響((A-B)_nX 嵌段共聚物:當 $n=1$ ，則代表雙嵌段共聚物； $n=2$ ，則代表三嵌段共聚物)。透過聚合的化學計量可以控制 N 、 n 以及 f_i ，這些參數影響平移熵和構型熵。而交互作用參數 χ_{12} 的取決於單體 i 的種類，交互作用參數又為溫度的函數，表示如下：

$$\chi_{12} = A/T + B \quad (2-4)$$

此式中的 A 、 B 參數會因單體的種類而有所不同。相同的理論也可以運用在嵌段共聚物上。

雖然目前可以透過不同的方法聚合出來各種形式的嵌段共聚物 (A-B-C、接枝形嵌段共聚物)，但是以陰離子聚合比較容易形成結構清晰、單分散性 (mono disperse) 的嵌段共聚物。由於目前嵌段聚合物的熱力學理論幾乎都是關於兩嵌段、三嵌段、多嵌段以

及星形嵌段共聚物為主。嵌段共聚物的熱力學理論討論只適用以上面幾種嵌段形式，其他類型的嵌段共聚物目前發展不多。

在平衡態時不相容的兩嵌段共聚物鏈段會排列成自由能最小的構形。增加 χ 值（降低溫度或選擇親和力較差的兩組單體）有利於降低 A、B 嵌段之間接觸的機會。對於對稱的兩嵌段共聚物（ $f_i = 0.5$ ），如果總聚合度 N 夠大，嵌段會經由局部組成有序化來使 A、B 兩種嵌段的接觸機會降低，這個過程會同時伴隨平移熵與構型熵下降。這種局部的有序化稱為微觀相分離（microphase separation）。相反地，如果 χ 和 N 值夠小，微觀相將會由熵產生主要作用，進而趨向於組成無序型態的狀況稱為微觀相解離（microphase dissolution）。因為熵與焓段於自由能密度的貢獻可別用 N^{-1} 與 χ 來表示，因此在理論相圖上為了方便討論通常是將 χ 和 N 值合併，並與體積分率 f_i 作圖來論嵌段共聚物在何種狀況下的微觀相。

2-4 強分離與弱分離

圖 2-4 說明兩嵌段共聚物微觀相分離時組成分佈存在的兩個極端情況。當 $\chi N \ll 1$ 時，嵌段共聚物熔融體處於無序態，A、B 兩種鏈段之間的相互作用很弱，每個分子鏈均為無擾鏈。當 χN 增加到 10 時，混合前後自由能基轉為正值發生有序-無序相轉變。在此轉變點

附近，A、B 之間的相互作用能相當弱，儘管組成分佈圖相似為正弦波形。我們稱此情況為弱分離限（weak segregation limits，WSL）。儘管尚無實驗體系能嚴格符合 WSL 假設，但由於 WSL 假設簡化計算過程，因此目前的有序-無序轉變理論大多是建立在 WSL 假設基礎上。第二種相分離限情況稱為強分離限（strong segregation limits，SSL），是指 $\chi N \gg 10$ 時的情況。A、B 之間的相互作用能局限於介面區，體系會自動減少介面層的總面積，但又受到了聚合物分子的不可壓縮性和對熵減少抑制作用的影響。

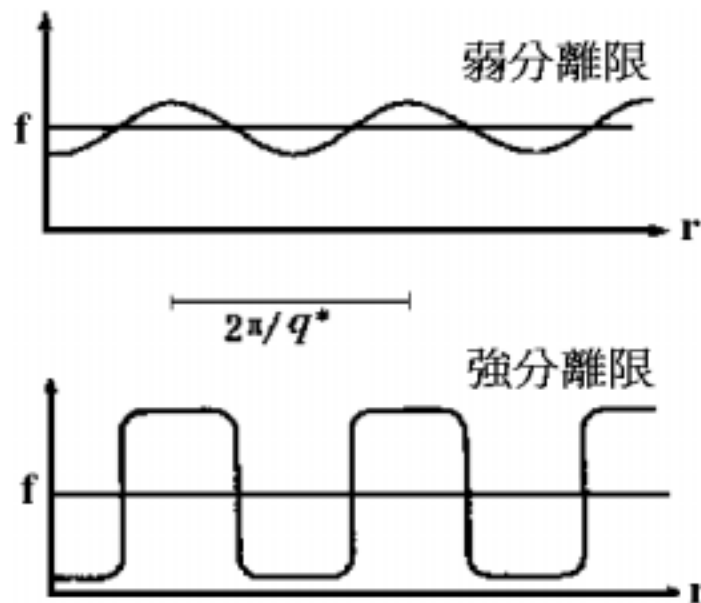


圖 2-4 弱分離限與強分離限的一維組成分佈比較圖³

(f 是 A 嵌段的局部體積組成)

2-4-1 強分離限

70 年代中期，Meier⁵、Leary 和 Willian⁷，以及 Helfand 和 Wasserman⁶ 學者們提出在強分離內控制微觀區大小以及型態結構的物理原理，其中 Helfand 和 Wasserman 學者們提出自洽場理論（self-consistent field theory）來定量地計算在某一溫度下或 χN 下，嵌段共聚物的自由能、組成分佈以及鏈結構。他們發現當 $\chi N \gg 10$ 時，對自由能貢獻的三個主要因素：（1）A、B 嵌段在界面處的接觸焓；（2）伸展鏈段構象為了保持不可壓縮而產生的熵損失；（3）由於嵌段之間連接點於界面區而產生的限制熵。因此藉由自洽場理論可計算出在何種狀況下所對應的最穩定結構。Helfand 和 Wasserman 還提出 SSL 範圍內計算相圖的數學方式，求解得到熱力學穩定球狀、柱狀和層狀型態結構的共聚物組成範圍。圖 2-5 顯示經由 SSL 計算獲得的相圖，由圖中可以得到共聚物的組成範圍，這些結果都與實驗結果（圖 2-6）比較吻合。

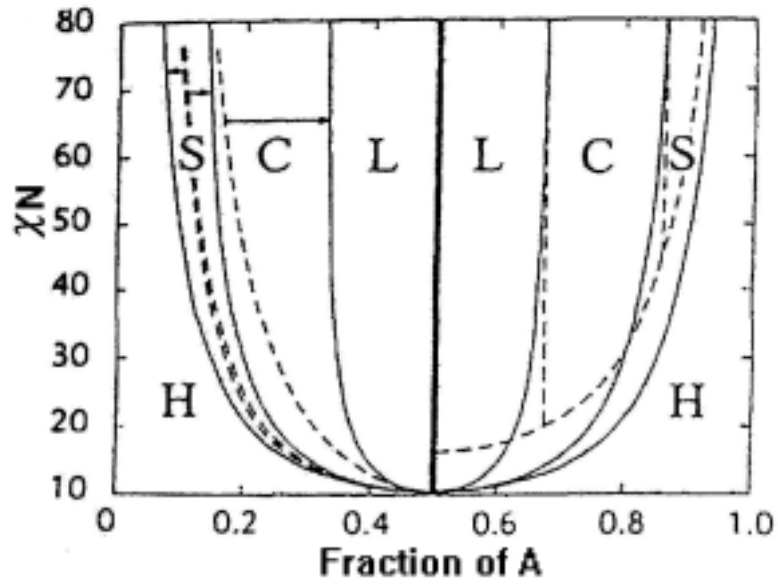


圖 2-5 強分離限與弱分離限計算得到的兩嵌段共聚合物組成相圖⁸

(實線為弱分離限，虛線為強分離限。H：無序；S：球狀結構；C：柱狀結構；L：層狀結構。)

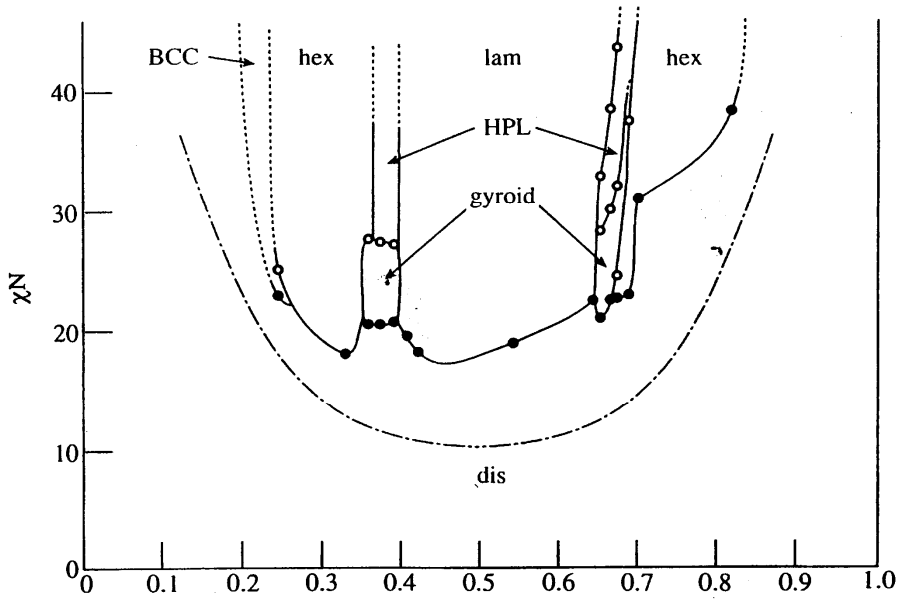


圖 2-6 PS-PI 兩嵌段共聚合物的實驗相圖⁹

2-4-2 弱分離限

Leilber¹⁰ 學者提出弱分離的理論文章，他以聚合度 N 、組成、單體體積以及統計鏈長度均相等的單分散兩嵌段共聚物熔融體作研究，建立自由能的 Landau 級數展開式並且畫出兩嵌段共聚物的有序-無序轉變附近的相圖，如圖 2-7 所示。

Landau 理論預測有序-無序轉變臨界點為 $(\chi N)_c = 10.5$ ， $f_c = 0.5$ ，在此點對稱兩嵌段共聚物熔融體發生相轉變，從無序轉變為層狀微觀結構。在該臨界轉變點，降低溫度（相當於增加 χN 值），層狀微觀區的厚度開始從零增長。對於不對稱的兩嵌段共聚物（ $f_i \neq 0.5$ ）Landau 理論預測這種兩嵌段共聚物會發生弱一級相轉變，從無序態轉變為體心立方（BCC）球形結構。

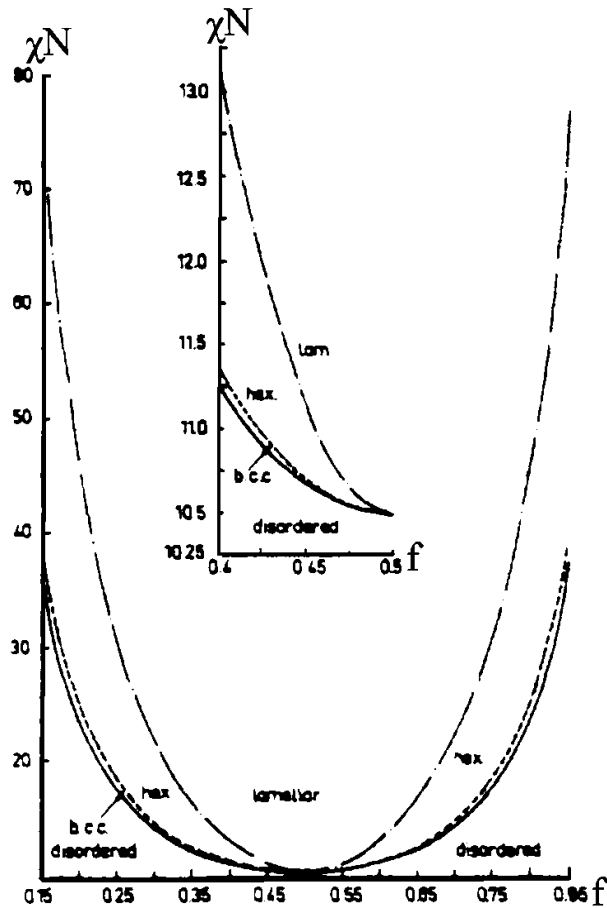


圖 2-7 弱分離限兩嵌段共聚物的理論相圖⁷

2-5 嵌段共聚物的有序-無序轉變

在嵌段共聚物微觀相轉變的研究方面可以大約分為有序-無序轉變與有序-有序轉變兩個方面。在”有序”的這種嵌段共聚物是形成長程有序的微區結構 (microdomain)，其空間周期 D 與嵌段共聚物無規則線團大小同一數量級。在”無序態”，AB 兩種嵌段以分子互相混合，形成均相結構。關於有序-無序轉變的機制可以用圖 2-8 來說明。如圖 2-8 (a, c)，有序態時，A 嵌段與 B 嵌段相互分離，分別處於長程有序、具有規則周期的 A 嵌段微區以及 B 嵌段微區。與均

聚物共混比較，由於嵌段共聚物 A、B 嵌段受到化學鍵相聯接，因此 A、B 嵌段分離現象不會造成兩種均聚物共混時的宏觀相分離，而是呈現微觀相分離的情形。而隨著微觀相分離的驅動力消失（如提高溫度），聚合物的分子會透過擴散的方式穿過界面層，隨著時間的增加化學連接點的空間分佈範圍變得越來越寬。在擴散時嵌段會失去原本的位置以及取向並且與不同的嵌段混合，導致界面層厚度增加，最後嵌段密度分佈均一，形成無序狀態，如圖 2-8 (b)(d) 所示。

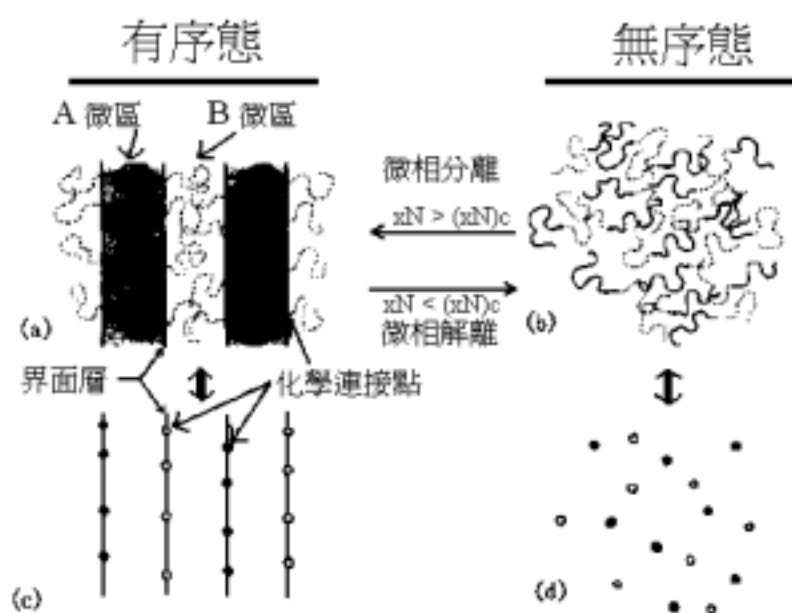


圖 2-8 有序-無序轉變示意圖³。

(a) (b) 分別是有序和無序態時分子的排列狀況；(c) (d) 分別
是無序態時鏈段之間化學連接的空間分佈。

2-6 微觀相結構測量方式

如 2-3 節所敘述，嵌段共聚物的交互作用參數隨著溫度變化而有所改變，因此，隨著溫度變化嵌段共聚物可能會發生有序-無序轉變或者是發生有序-有序轉變。當嵌段共聚物經歷有序-無序轉變溫度 (T_{ODT}) 或者是發生有序-有序轉變溫度 (T_{OOT}) 時，代表著原本的微觀相結構消失或者是轉變成另外一種微觀相結構。目前在研究微觀相結構主要的方法為流變方法以及小角 X 光散射 (SAXS) 與小角中子散射 (SANS)，後面會詳細的介紹。

2-6-1 流變方法

在流變方面是微觀相結構的變化透過動態實驗來觀摩，這實驗是使用在線性黏彈性內區域內的週期性定應變震幅剪切進行的頻率掃描。在圖 2-9 中顯示嵌段共聚物的動態譜：由圖中可以看見在高頻與中頻的響應皆服從時間-溫度重疊原則而可以良好重疊，而在低頻的響應與微觀相結構有關而無法重疊。這是因為在高頻與中頻的響應反應了嵌段與鏈段的鬆弛，而在低頻的響應則是反應奈米尺寸結構的鬆弛。1999 年 Bates、Morse、Kossuth 等學者¹² 提出不同的微觀相結構在低頻區內儲存模數 (G') 與頻率的相關性，圖 2-10 所示。所以取得低頻下的終端斜率對應圖 2-10 所顯示嵌段共聚物的動態頻率掃描

圖譜可以來判斷微觀相的結構，進而判斷是否發生相變化。因此，可以將動態頻率掃描的儲存模數 (G') 與損失模數 (G'') 利用時間-溫度重疊原理，以高頻的數據可以重疊為原則獲得重疊後之標準曲線再檢視低頻的分岔來決定相轉變。如圖 2-11 所示，在高頻區是可以重疊的；隨著溫度的改變相同的微觀相結構在低頻區重疊後之曲線是不會有不同的終端斜率且發生分岔的現象；如果產生相變化，不同的結構鬆弛能力會不同，也就是 G' 與頻率之關係不同，因此產生發岔，且岔線的在終端斜率上也會有明顯的不同。

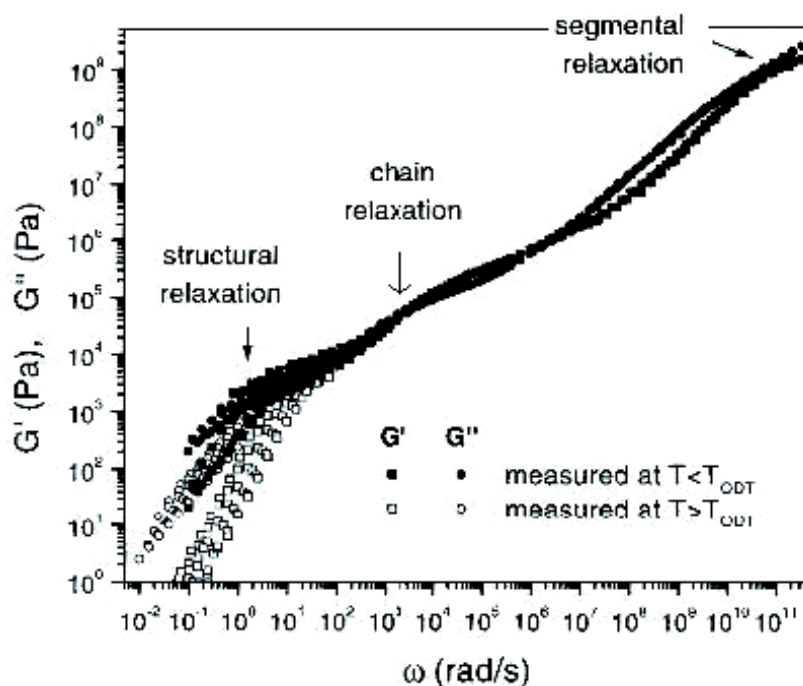


圖 2-9 嵌段共聚物的動態圖譜¹¹

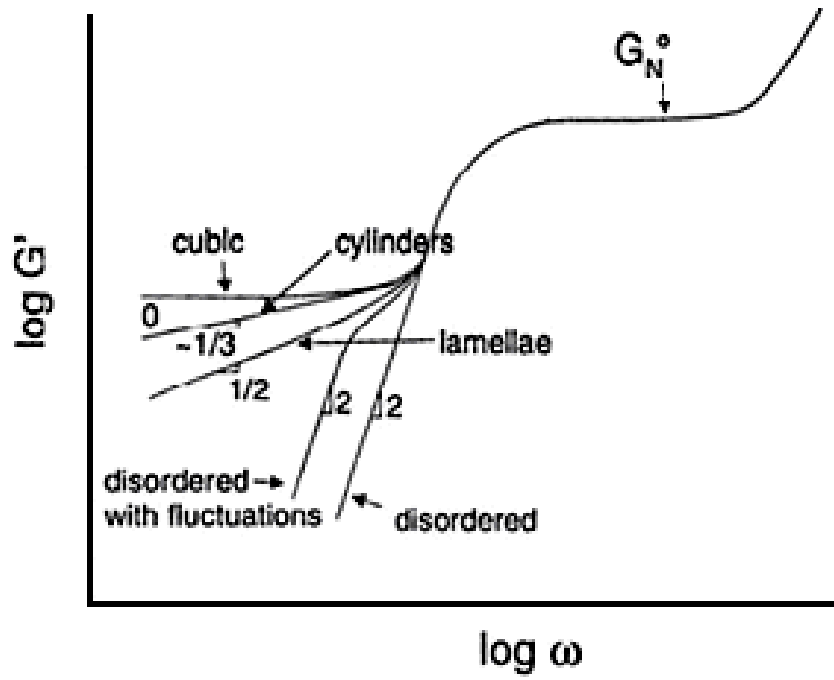


圖2-10 嵌段共聚物動態譜與形態的關係圖¹²

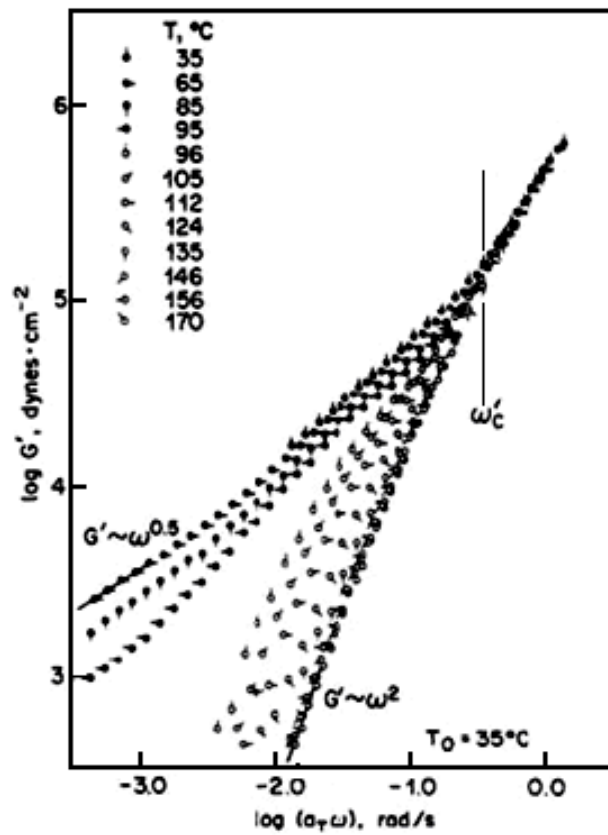


圖2-11 PEP-PEE兩嵌段共聚物的疊合曲線¹³

另外，1987 年學者 Han¹⁴⁻¹⁷ 提出在不同溫度下動態頻率掃描測量到的儲存模數 (G') 與損失模數 (G'') 並以 $\log G'$ 對 $\log G''$ 作圖觀察與相轉變之間的關係。如圖 2-12 所示，疊合曲線會隨著溫度變化而有所改變。因此學者 Han 提出當疊合曲線停止變化時的溫度為相轉變溫度 (T_{ODT})。

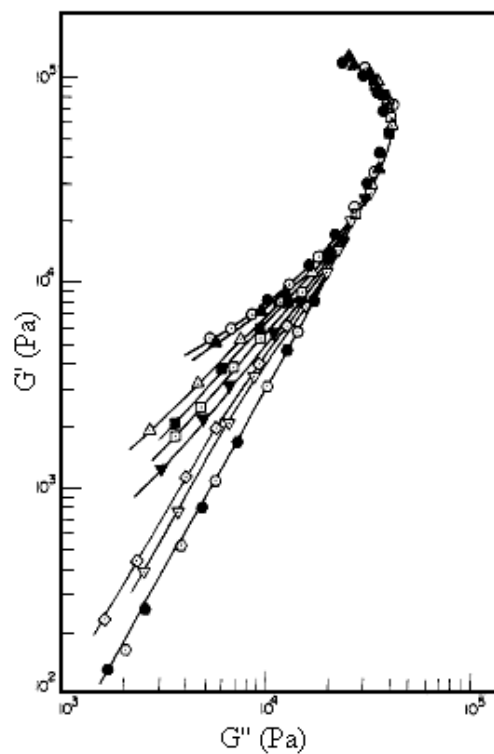


圖2-12 Kraton D 1107 $\log G'$ 對 $\log G''$ 圖¹⁴。() : 140 ; () : 148 ; () : 148 ; () : 170 ; () : 180 ; () : 190 ; () : 200 ; () : 210 ; () : 220 ; () : 230 ; () : 240 。

此外，還有另外一種判斷相轉移溫度的方法，即利用低頻下進行溫度掃描，當嵌段共聚物進行有序-無序的轉變時，所測量到的儲存模數會隨著溫度的增加而開始陡降的情況，如圖 2-13 所示。而儲存模數開始陡降的溫度為 T_{ODT} 。

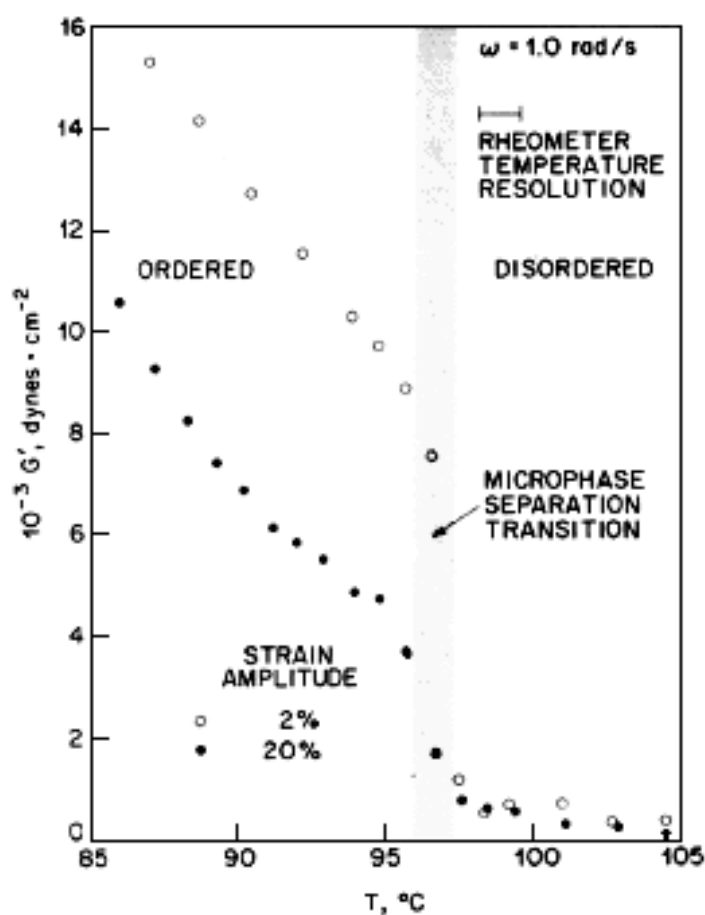


圖2-13 PEP-PEE 兩嵌段共聚物溫度掃描下 G' 的行為¹¹

2-6-2 小角散射

小角散射的散射角 (2θ) 小於 $5^\circ \sim 10^\circ$ ，是研究各種物質結構的方式之一；它可以觀察的尺寸約在幾奈米至幾百奈米之間，常用之入

射光源分別為 X 光以及中子兩種。小角散射主要的有兩方面的應用，一個是測量微顆粒形狀、大小以及其分佈，另一個是測量樣品長週期，並透過散射強度分佈進行相關的結構分析。目前來說，小角散射大多使用在物理、高分子、材料、生物方面。在高分子材料當中小角散射常被用來測量溶液中高分子的型態與尺寸；高分子膠體的形狀、粒徑以及粒徑分佈；結晶高分子的晶形、尺寸以及空間取向分佈等。嵌段共聚物的微觀相結構具有長週期的特性，其尺寸大約在幾奈米到幾百奈米之間。所以，可以利用小角散射測量微觀相結構組成的電子密度差所引起 X 光散射或中子散射的 Bragg 散射峰相對位置比來獲得微觀相的訊息，進一步獲得嵌段共聚物的微觀相型態。

小角散射原理以下將如圖 2-14 說明¹⁹，在此只考慮彈性散射。

入射光的波長與單位波向量分別為 λ 與 S_0 ，與兩個距離為 r 向量的散射點產生散射，散射波的單位向量為 S ，令其散射角為 2θ （即 S_0 與 S 之夾角）。

其散射所產生的相位差為：

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}(S_0 \cdot r - S \cdot r) = -2\pi s \cdot r \quad (2-5)$$

其中 s 定義為

$$s = \frac{S - S_0}{\lambda} \quad (2-6)$$

當令散射角為 2θ 時，散射向量 S 之長度為

$$|s| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (2-7)$$

在許多文章中通常把散射向量以 q 表示

$$q = 2\pi s \quad (2-8)$$

因此，其散射向量 q 的長度為

$$|q| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2-9)$$

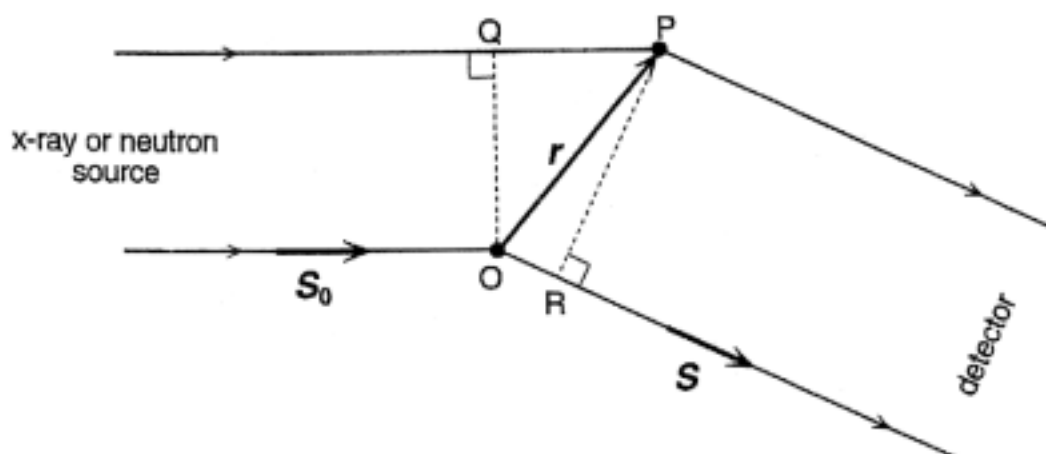


圖2-14 小角散射示意圖¹⁹

不同地結構在偵測器上會呈現不同地特徵圖形，可以利用此圖形作結構上的分析。通常分析結構是以散射向量長度 $|q|$ 與散射強度作圖（一維圖形），再判斷散射峰的特徵位置，分析材料的結構。另外，不同地結構經小角散射所測量的二維圖形以及三維圖形也會呈現不同地配向性。在表 2-1，是將學者們推導不同微觀相結構模型與散射

峰位置比值的關係列於其中¹³，而 q^* 則是最大強度散射峰（第一根散射峰）。所以，對於未知微觀相的嵌段共聚物，可以經由 SAXS 所得到的散射峰位置比回推此材料具有何種結構。然而，在表 2-1，需要注意的是在多重散射峰（高 q 值）只在強分離的嵌段共聚合物中出現，對於弱分離的嵌段共聚合物在 SAXS 圖形上只會呈現低階的散射峰（低 q 值）。

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: $\sqrt{3}$:2: $\sqrt{7}$:3: $\sqrt{12}$: $\sqrt{13}$:4
簡單立方 (PC)	1: $\sqrt{2}$: $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{5}$: $\sqrt{6}$: $\sqrt{8}$: $\sqrt{9}$
體心立方 (BCC)	1: $\sqrt{2}$: $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{5}$: $\sqrt{6}$: $\sqrt{7}$: $\sqrt{8}$: $\sqrt{9}$
面心立方 (FCC)	$\sqrt{3}$:2: $\sqrt{8}$: $\sqrt{11}$: $\sqrt{12}$: $\sqrt{16}$: $\sqrt{19}$
六角緊密堆疊球狀 (HCPC)	$\sqrt{32}$: $\sqrt{36}$: $\sqrt{41}$: $\sqrt{68}$: $\sqrt{96}$: $\sqrt{137}$
雙菱形 (DD)	$\sqrt{2}$: $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{8}$: $\sqrt{9}$: $\sqrt{10}$: $\sqrt{11}$
雙連續or螺旋相 (gyroid)	$\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{7}$: $\sqrt{8}$: $\sqrt{10}$: $\sqrt{12}$

表2-1 散射峰位置比值與微觀相結構關係¹¹

在測量微觀相轉變方面，圖 2-15 所示，為 Ulrich 和 Wiesner¹⁹ 利用 SAXS 在恆溫或者恆速升降溫下所獲得的 SAXS 圖譜取得散射峰位

置之間的關係並對照表 2-1 轉換出微觀相結構與相轉變溫度的資訊。

在圖 2-15：PI-PEO 5-1 在溫度為 313K 時特徵峰位置比呈現

$1:\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{5}$ ，則代表球狀結構；PI-PEO 11-4 在溫度為 303K 時特徵

峰位置比呈現 $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}:3$ ，則代表柱狀結構；PI-PEO 5-21 在溫度為

303K 時兩特徵峰位置比呈現 1:2，層狀、柱狀以及球狀結構都有此訊

號比，所以無法從特徵峰比來決定結構。但是，PI-PEO 5-21 在 343K

與 303K 這兩個溫度所呈現出的散射峰形式不同，也代表著在這兩個

溫度當中有發生微觀相的變化。

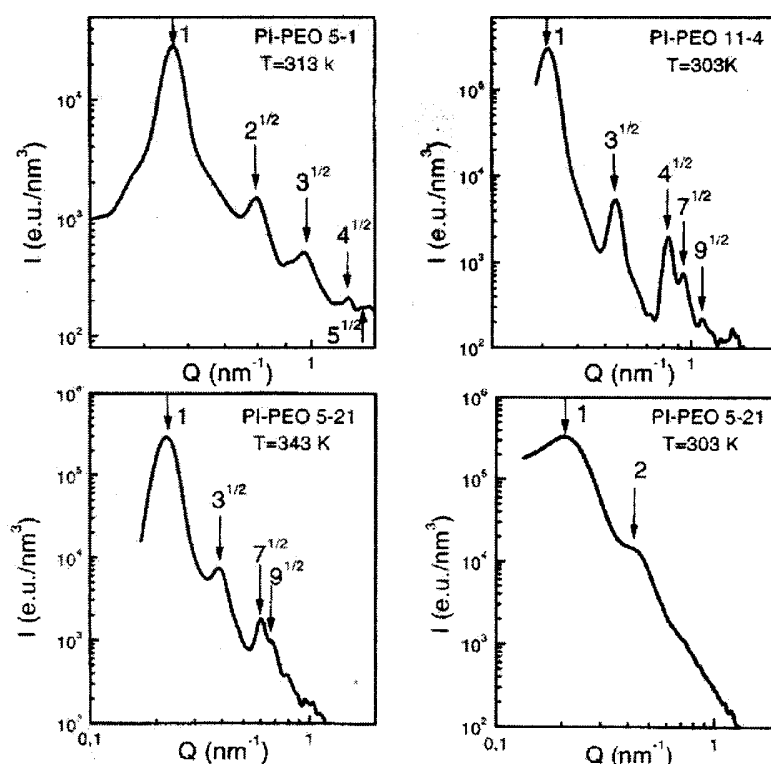


圖 2-15 PI-PEO 兩嵌段共聚物的有序-有序轉變¹⁹

SAXS 對於相轉移溫度的判斷方式可以發為兩種；在應用上，早期是利用 SAXS 圖形上最強散射峰的消失來判斷，如圖 2-16 所示²⁰。在圖上可以發現 SBS 三嵌段共聚物的最強散射峰強度大約在 100 開始減少，並且隨著溫度的增加持續減少，最後在大約 250 完全消失，所以可以推斷 T_{ODT} 約在 100 到 250 之間。

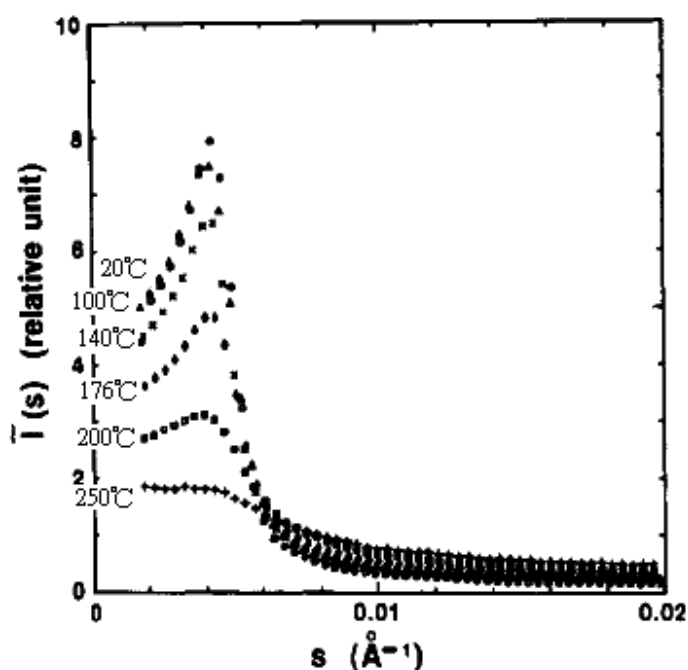


圖 2-16 以 SAXS 分析 SBS 三嵌段共聚物的 T_{ODT} ²⁰

但是，這種方式所得到的相轉移溫度範圍太大。Leibler 理論提供另一種判斷 T_{ODT} 的方法。依照 Leibler 的理論，SAXS 的強度 (I) 應該是相互作用參數 χ 的線性函數。如果當 χ 與溫度的關係如式(2-4)所示，由 Leibler 理論預測當嵌段共聚物處於無序態時， $1/T$ 與 $1/I$ 的關係應該是線性的，也就是

$$1/I = F(x)/N - 2A - 2B/T \quad (2-10)$$

其中 $F(x)$ 與溫度無關， N 為嵌段共聚物的聚合度。根據公式 (2-10)，Han¹⁴ 等人分析了 SIS 三嵌段共聚物的 T_{ODT} 。結果如圖 2-17(B) 所示，此 SIS 嵌段共聚物的 T_{ODT} 大約是 180 與流變測定的值相符。

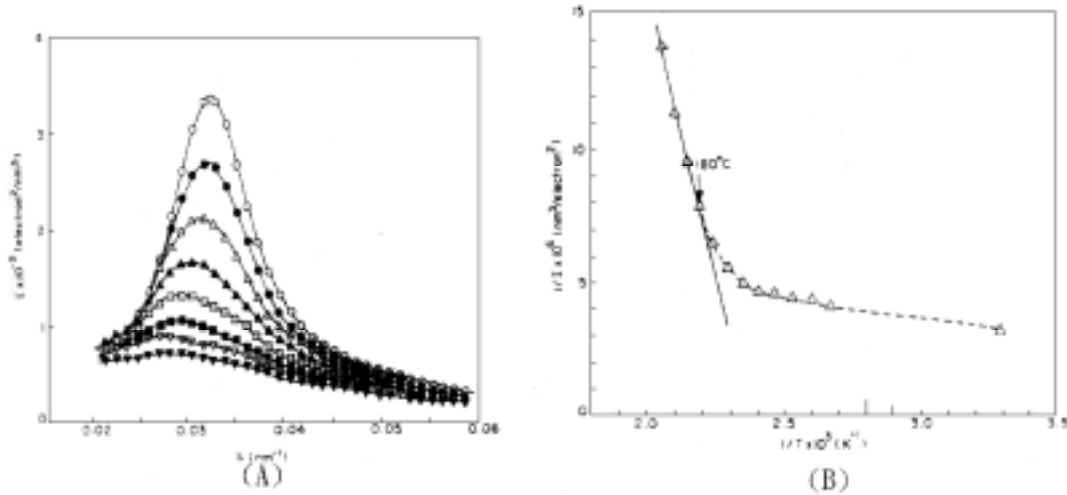


圖 2-17 在不同溫度 SIS 三嵌段共聚物的 SAXS 圖¹⁴

(A) $s = (2/\lambda) \sin\theta$ ， \circ 140、 \bullet 150、 \square 160、 \blacktriangle 170、 \square 180、 \blacksquare 190、 \square 200、 \blacktriangledown 210；(B) 絕對溫度倒數 ($1/T$) 對 SAXS 強度倒數 ($1/I$) 的圖。

2-7 有序轉無序的過度區域 micelle disorder

早期對於有序-無序的轉變機制，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²¹⁻²³。在有序-無序過程中的中間區域，學者 Han^{20,22} 等人認為有序-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。學者 Han¹⁷ 等人也定義有序-micelle disorder 的溫度為 T_{LDO} ；micelle disorder-無序的溫度為 T_{DMT} ，如圖 2-18 所示。在實驗方面 Han 等學者使用 SIS 三嵌段共聚物進行討論，如圖 2-19²³。在有序轉變成無序的過程中，從一維 SAXS 圖可以發現溫度在 164 200 時，在第一根特徵峰旁邊存在小峰且與低於 164 時的第一根特徵峰相比較可見有稍微變寬。在圖 2-19(C)TEM 的輔助下可以明顯看出該溫度下的結構雖然有微觀相的界面層，但其微觀相結構並沒有規則的排列情形，而是呈現短程有序的狀態，這也就是 micelle disorder 的情況。而 micelle disorder 的過程通常是發生在柱狀-無序轉變或者是球狀-無序轉變。

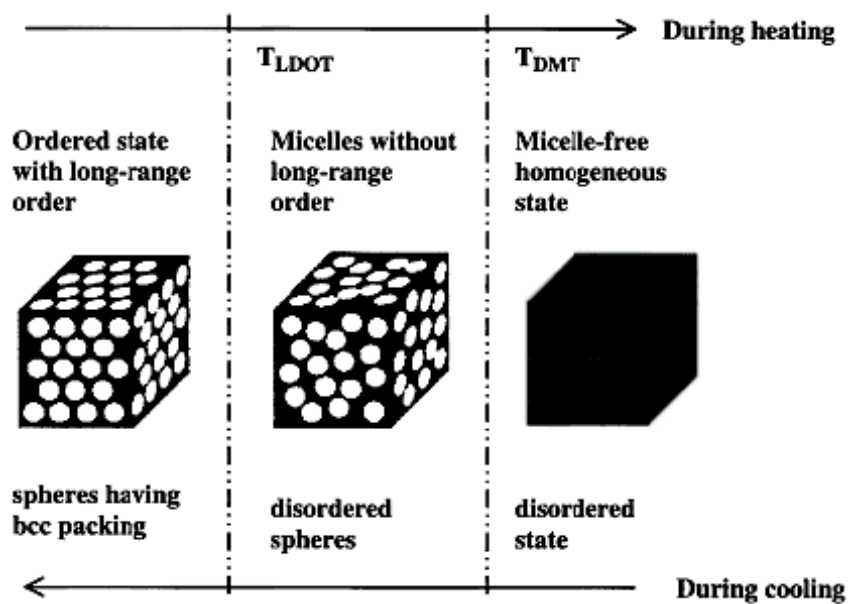


圖 2-18 有序-micelle disorder-無序示意圖²⁰

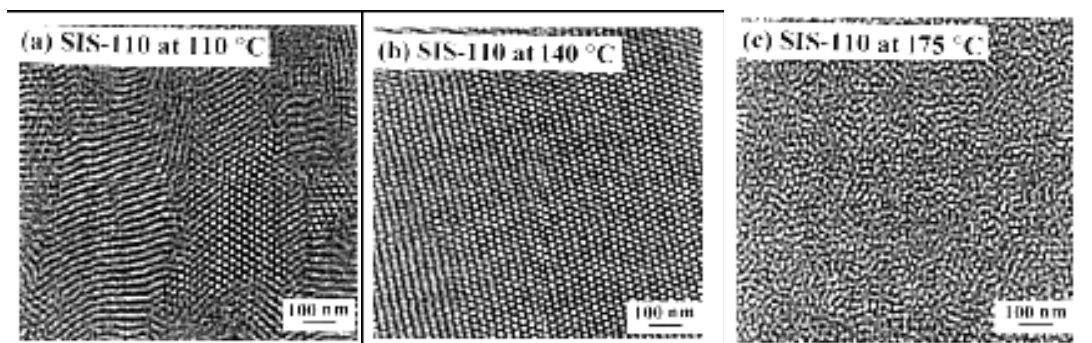
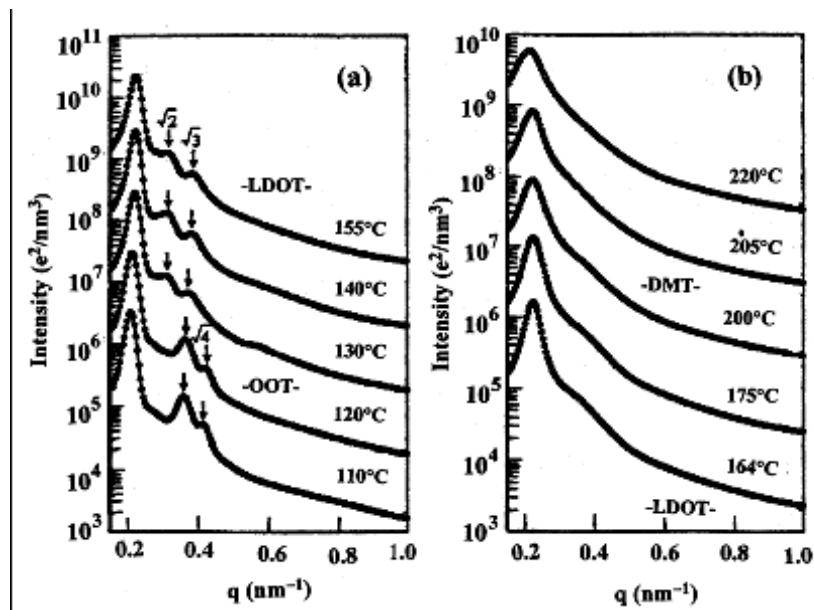


圖2-19 SIS三嵌段共聚合物升溫過程的SAXS-1D圖以及TEM圖²³。

2-8 剪切流場的影響

對於嵌段共聚合物微觀相結構已經在前幾個章節有作詳細的介紹。在已發表文獻當中大多是討論微觀相結構的形態學以及受冷熱循環過程所發生的相轉變過程，但是，在工業方面上，嵌段共聚合物常被射出或押出，在這些的過程中微觀相行為會受到流場的作用而影響，導致最終材料的應用性質。因此，流場的影響也是值得被關注的議題之一。此章節是要說明嵌段共聚合物受剪切流場的作用下微觀相行為的

變化。在此，要先說明一下，由於嵌段共聚物受流場的作用以及演變機制目前並沒有完整的討論以及研究，而主要以層狀結構的排列轉變最為普遍，柱狀結構的排列轉變的討論較少，而球狀結構由於並沒有配向排列上的問題。另外，對於微觀相轉變溫度受流場的作用而產生誘導效應是比較少見的情況也會在後幾節作討論。由於層狀結構與柱狀結構在排列上有其方向性的問題，因此為了往後描述方便，以圖2-20為流場與SAXS以及SANS實驗的直角座標系統示意圖來說明。在圖上左邊為流變儀的平行板所產生的剪切流場；右邊為將平行板中的樣品取一小方塊來作說明。接受小角散射實驗的樣品常是將流變儀所產生的剪切流場作用以後再驟冷下來再取樣。以剪切流場之特徵來標明方向，在X軸方向稱為切線方向或平行流場速度配向（ V ）；y軸方向稱為垂直方向或速度梯度方向（ ∇V ）；z軸方向稱為半徑方向或平行渦度方向（ $\nabla \times V$ ）。

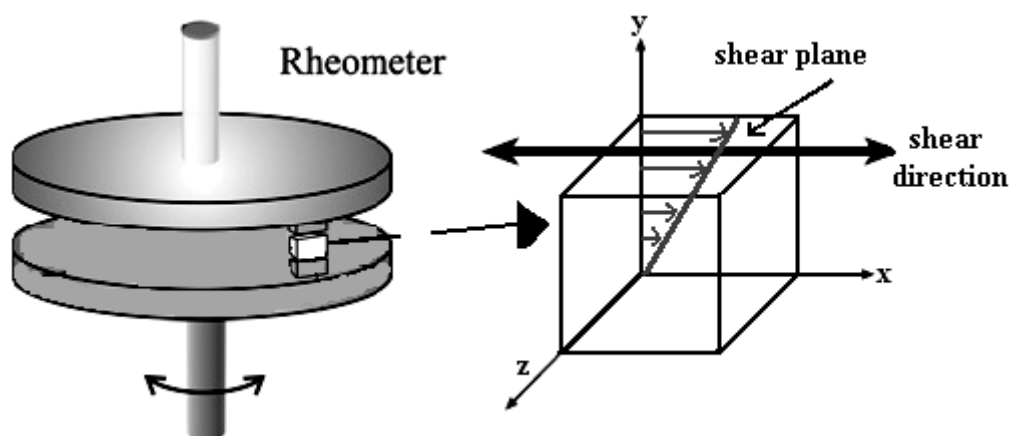


圖2-20 流場與SAXS以及SANS實驗的直角座標系統示意圖^{24,25}。

2-8-1 層狀微觀相受流場影響下的排列配向

1996 年 Schulz²⁶ 等學者使用 PS-PVP 雙嵌段共聚合物 ($f_{PS} = 0.4$) 進行剪切流場的實驗。他們所採用的材料本身為層狀結構，由圖 2-21 (a) 之 TEM 圖證實未受大振幅剪切之前的 PS-PVP 雙嵌段共聚合物為層狀結構，TEM 圖也說明 PS-PVP 雙嵌段共聚合物是具有很多層狀區塊 (grain)，而這些區塊的層法線方向並沒有一致性。而 PS-PVP 雙嵌段共聚合物受到大振幅震盪以後從 SANS 的 2D 圖形可以看到 xz 平面上沒有明顯的配向性，在 xy 平面與 yz 平面均有明顯的配向性，這說明層狀結構受到剪切流場影響後層狀面會與速度平行，層狀區塊的法線方向會隨著流場作用而產生配向。

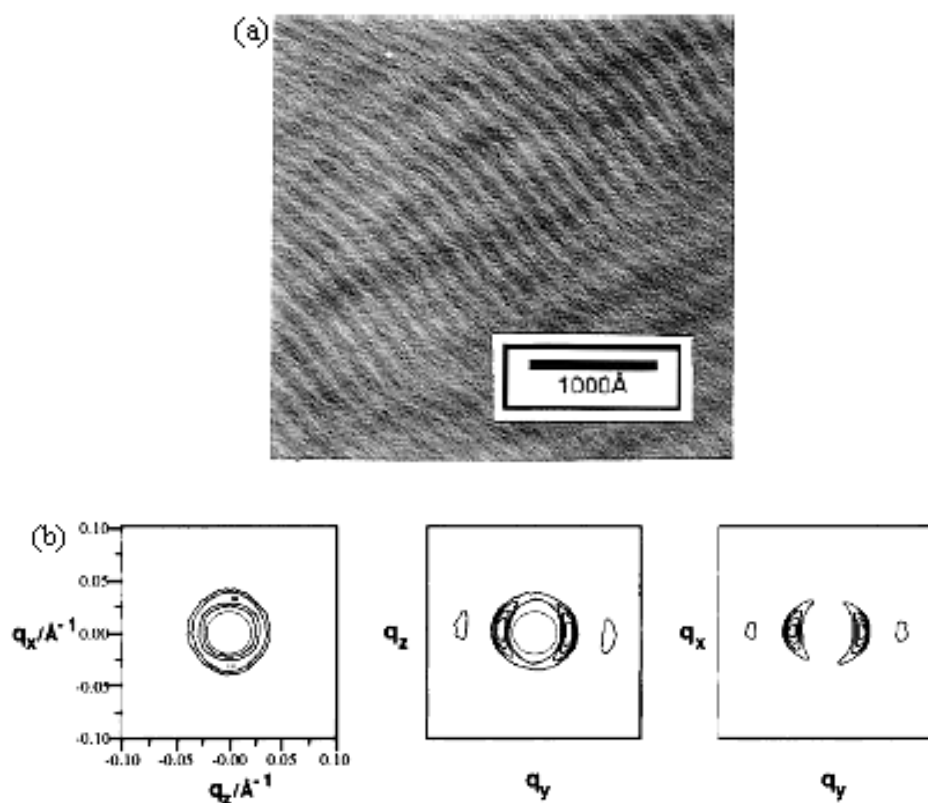


圖 2-21 PS-PVP 雙嵌段共聚合驟冷後 TEM 圖以及受流場作用後 SAXS

圖 (a) 140 持溫 6 小時在驟冷至液態氮的 TEM 圖形，亮區為 PS，暗區為 PVP。(b) 大振幅剪切以後的 SANS 圖形。²⁶

1995年Zhang²⁷⁻²⁹，Maring³⁰等學者對不同的PS-PI雙嵌段共聚物的層狀結構受到剪切流場的作用作一連串的討論。首先他們先證實層狀結構受到大振幅震盪的作用時會產生兩種不同地排列情形，如圖 2-22所示²⁶。在實驗中，他們固定剪切振幅，改變不同地頻率發現雖然層狀平面會與剪切流場方向平行，但是其層法線方向會有所不同。所以，對於剪切流場的條件而言，頻率也是需要注意的條件。

另外，在兩圓狀平板間受剪切後，不同地半徑位置也會不同地排列情況會同時存在，如圖2-23。他們將大振幅剪切的PS-PI樣品進行 SAXS分析發現，不同地半徑位置所呈現的3D圖形會不同，這代表著層狀結構的排列情形有所不同。所以對於層狀結構而言，流場會使層狀結構產生排列情形是可以肯定的，但是在不同的區域或者不同的半徑位置所產生的排列情形會又所不同。這是因為不同的半徑位置所產生的振幅不同，因此在實驗上必須要考量到測量的位置所造成的因素，也必須確定每次所測量的位置點。而從學者所證實的實驗當中也暗示著改變不同的應變振幅有可能會使層狀結構產生不同的排列情

形。

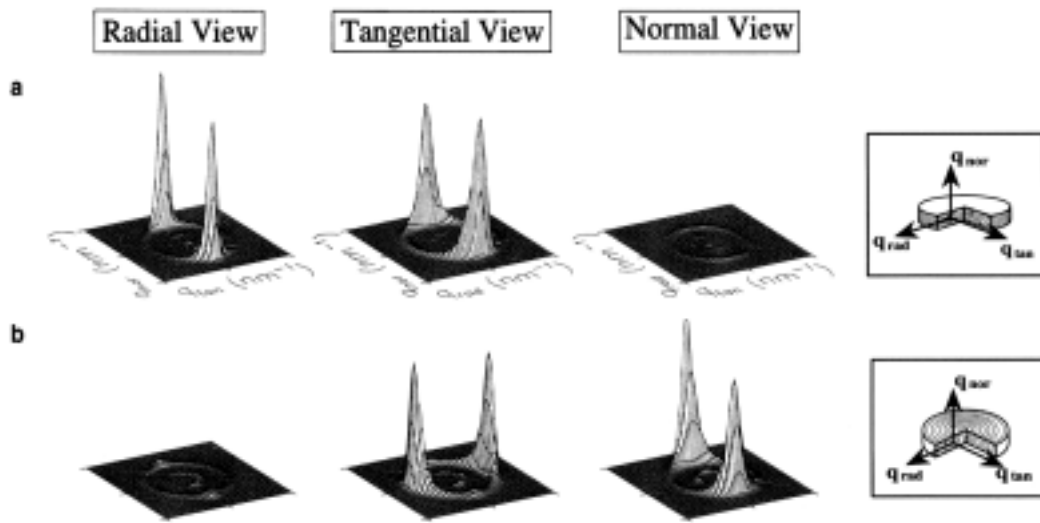


圖2-22 PS-PI雙嵌段共聚合物大振幅剪切後SAXS圖形²⁷，溫度：

111，應變：50%。（a）頻率 = 10rad/s，剪切5小時。（b）頻率 = 1rad/s，剪切7.5小時。

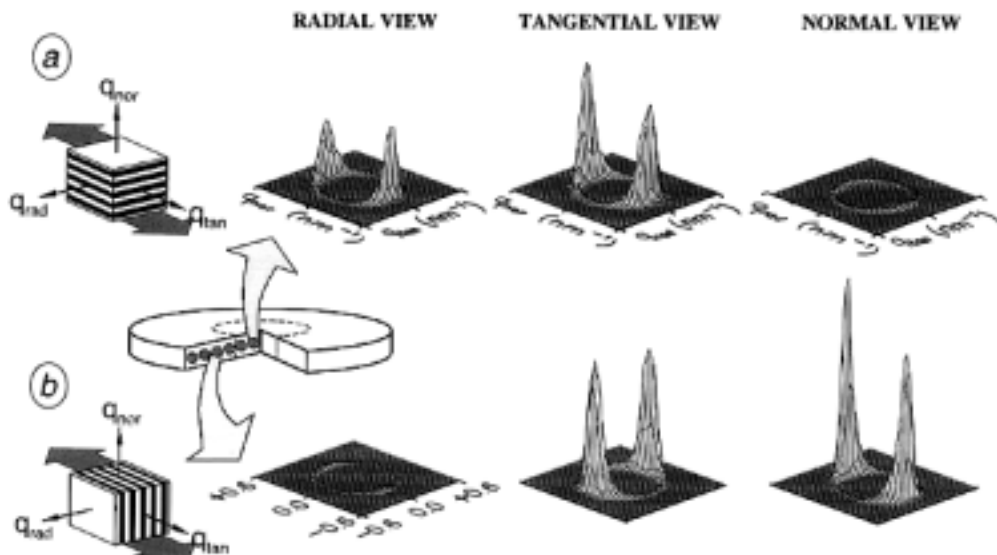


圖2-23 PS-PI雙嵌段共聚合物大振幅剪切後SAXS圖形²⁹，剪切時間：

10小時，應變：30%，頻率：10rad/s。（a）距離中心點1mm。（b）

距離中心點4mm。

1996年Gupta³¹等學者對SI雙嵌段共聚物的層狀結構排列方式的機械強度作討論，排列方式如圖2-24所示，皆與流場速度方向平行，但其層法線方向不相同。透過流變儀的頻率掃描發現不同地排列方式會產生不同地機械強度，如圖2-24，由上而下分別為亂排、層法線方向與z軸平行以及層法線方向與y軸平行。亂排配向對來回剪切給予的阻力是最大的，因此在機械強度會比較高；層法線方向與y軸平行時的阻力是最小，所以在機械強度上是三種情況中最小的；而層法線方向與z軸平行則是介於其中。

1992年Koppi³²等學者對於層狀結構受剪切流場誘導相轉變溫度作討論。如圖2-25 (A、B) 所示，當實驗溫度高於相轉變溫度時，在該溫度下應該為無序結構，但受到剪切誘導下會產生層狀結構。另外，也可以發現到不同地溫度所需要導致層狀結構出現的剪切速率也不同：實驗溫度為92 °C 時，層狀結構出現在剪切速率7.8 ~ 9.9s⁻¹之間；實驗溫度為91 °C 時，層狀結構則出現在剪切速率2.3 ~ 3.1s⁻¹之間。雖然，對於實驗溫度可能會存在著誤差的疑惑，但從圖上可以知道剪切速率以及實驗溫度也是需要考慮的因素之一。另外，在圖2-25 (C) 也可以發現到原本未剪切的PEP-PEE雙嵌段共聚物有序-無序相轉

移溫度為90，但是受到剪切流場的影響下會使相轉移溫度下降，約在84-86就開始發生相轉移的現象。

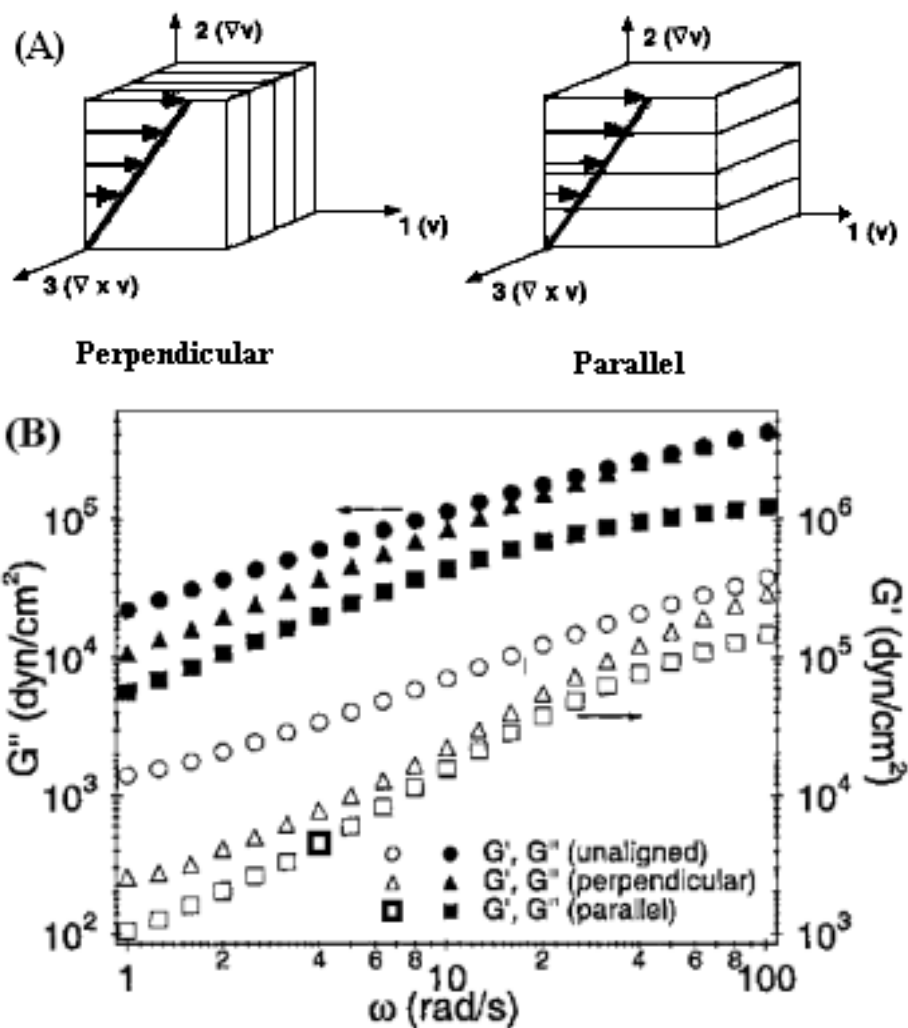


圖2-24 層狀結構排列方式示意圖以及機械強度³¹。(A)層狀結構三種排列示意圖。(B)SI雙嵌段共聚物柱狀結構三種排列的機械強度。

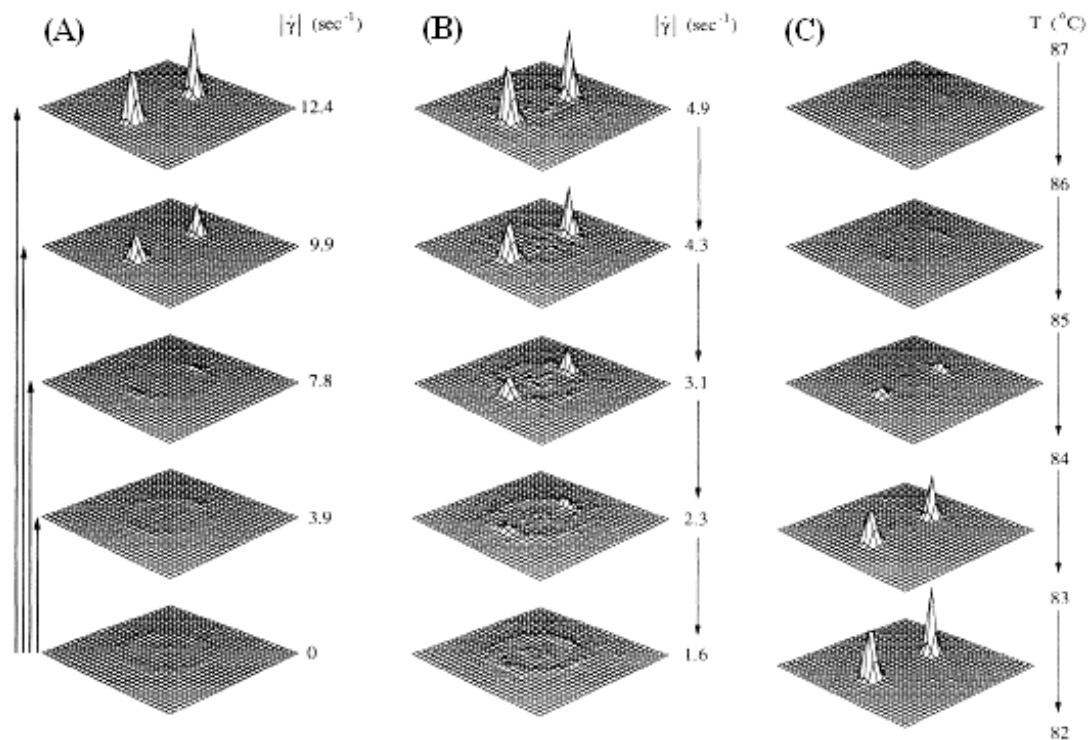


圖2-25 PEP-PEE雙嵌段共聚合物 ($f_{\text{PEP}} = 0.55$) 剪切後SAXS圖形³² ,
 $T_{\text{ODT}} = 90$ 。 (a) 實驗溫度為92 , 改變剪切速率。 (b) 實驗溫度
 為91 , 改變剪切速率。 (c) 剪切速率為 2.0s^{-1} , 改變實驗溫度。

2-8-2 柱狀微觀相受流場影響下的排列配向

柱狀結構受流場影響的研究最早是1970年Keller³³等學者將SBS三嵌段共聚合物 (Kraton TR1102, $f_{\text{PS}} = 0.24$) 擠壓成形時, 發現在室溫下是等向性 (isotropic) 的柱狀微觀相會受流場而產生排列配向, 長軸方向則是與流場方向相同。Almdal³⁴、Ryu³⁵ 以及 Schulz²⁶ 三組不同的學者研究團隊也發現相同的柱狀排列配向。如圖 2-26 (a), Schulz等學者發現原本沒有配向的柱狀結構的 PS-PVP 雙嵌段共聚合物 (f_{PS}

= 0.70) 經過大振幅剪切以後，隨著流場剪切方向會產生長程有序的配向柱狀排列，如圖 2-26 (b)。從 yz 平面 (垂直剪切方向平面) 的 2D 圖形可以發現到明顯的六角光點，所代表的意思是當入射光打到 yz 平面時，散射原為六角柱的柱頭部份，所以才會以六角光點呈現，也說明了流場作用下柱狀結構之軸向會隨流場產生與流場方向相同地排列配向。

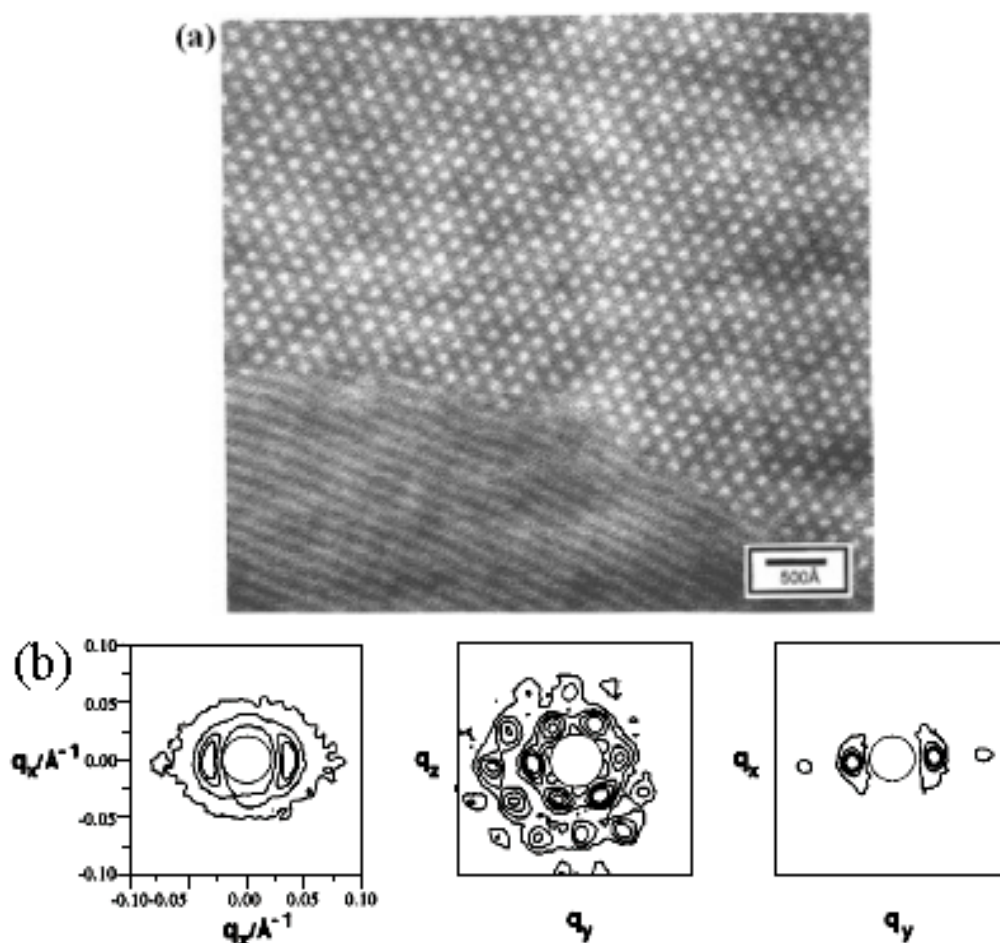


圖2-26 PS-PI雙嵌段共聚合物大震剪切後SAXS圖形²⁶，剪切時間：10小時，應變：30%，頻率：10rad/s。(a)未剪切前的TEM圖。(b)剪切後的SAXS二維圖形。

Tepe³⁶等學者使用 PE-PEP 兩嵌段共聚物的柱狀結構作討論。他們發現與層狀結構類似的現象，柱狀結構經流場剪切以後排列配向即軸向會與流場速度方向相同，但是存在兩種不同地排列方式，如圖 2-27 所示。圖 2-27 (A) 柱狀結構的(11)平面平行 xy 平面即六角形之邊與剪切平面平行以及圖 2-27 (B) 柱狀結構的(10)平面平行 xy 平面即六角柱之頂朝向剪切平面兩種排列方式。在他們所發表的文獻雖然並沒有提出 SAXS 的散射峰圖形，但他們認為散射峰強度會因為這兩種排列方式不同而有所不同。

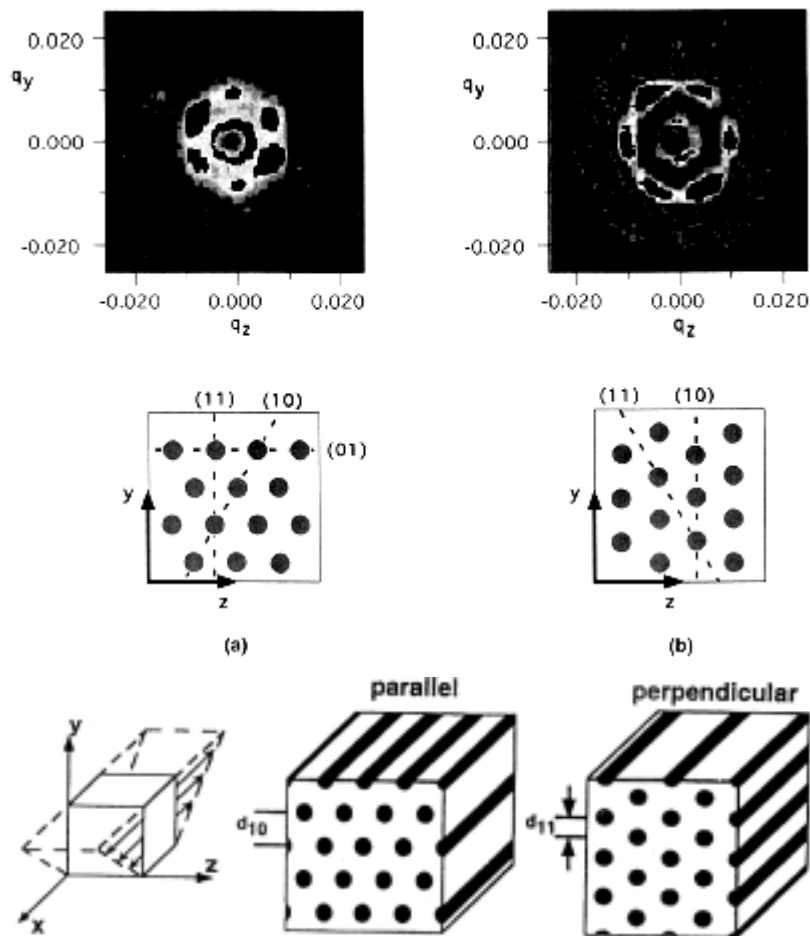


圖2-27 PE-PEP兩嵌段共聚物 ($f_{PE} = 0.37$) SANS圖以及示意圖³⁶。

(A) 實驗溫度為130 °。(B) 實驗溫度為185 °。

另外，在1997年Ryu³⁵等學者對SIS三嵌段共聚物的柱狀結構排列方式的機械強度作討論，排列方式的示意圖如圖2-28 (A) 所示，分別為平行流場速度方向、垂直流場速度方向與亂排三種情況。透過流變儀的頻率掃描發現不同地排列方式會產生不同地機械強度，如圖2-28 (B)，由上而下分別為平行渦度配向、亂排（即均向，isotropic）和平行速度配向。平行渦度配向來回剪切時給予的阻力是最大的，因此在機械強度會比較高；平行速度配向的阻力是最小，所以在機械強度上是三種情況中最小的；而亂排則是介於其中。

Morrison³⁷、Bates³⁸ 以及 Ryu³⁴ 等學者均報導研究柱狀結構受剪切誘導其微觀相結構的相轉變。Bates³⁸ 等學者則使用 PEP-PEE 雙嵌段共聚物 ($f_{\text{PEE}} = 0.77$) 進行研究，他們先證實所採用的材料是具有微觀相分離的現象（柱狀結構轉無序， $T_{\text{ODT}} = 155$ °），接著他們發現溫度高於此相轉變溫度時透過穩態剪切會誘使柱狀結構產生。如圖2-29 (a)，從 2D 圖形可以發現到明顯的配向性，而在圖 2-29 (b) 1D 圖形中其特徵峰位置比值為 $1 : \sqrt{3}$ 是屬於柱狀結構，而隨著剪切終止以後又發現到結構慢慢消失朝著原本該溫度下為受剪切的無序狀演變。當實驗溫度更高於相轉移溫度時的實驗如圖 2-19(c)也得到

相同的結果。

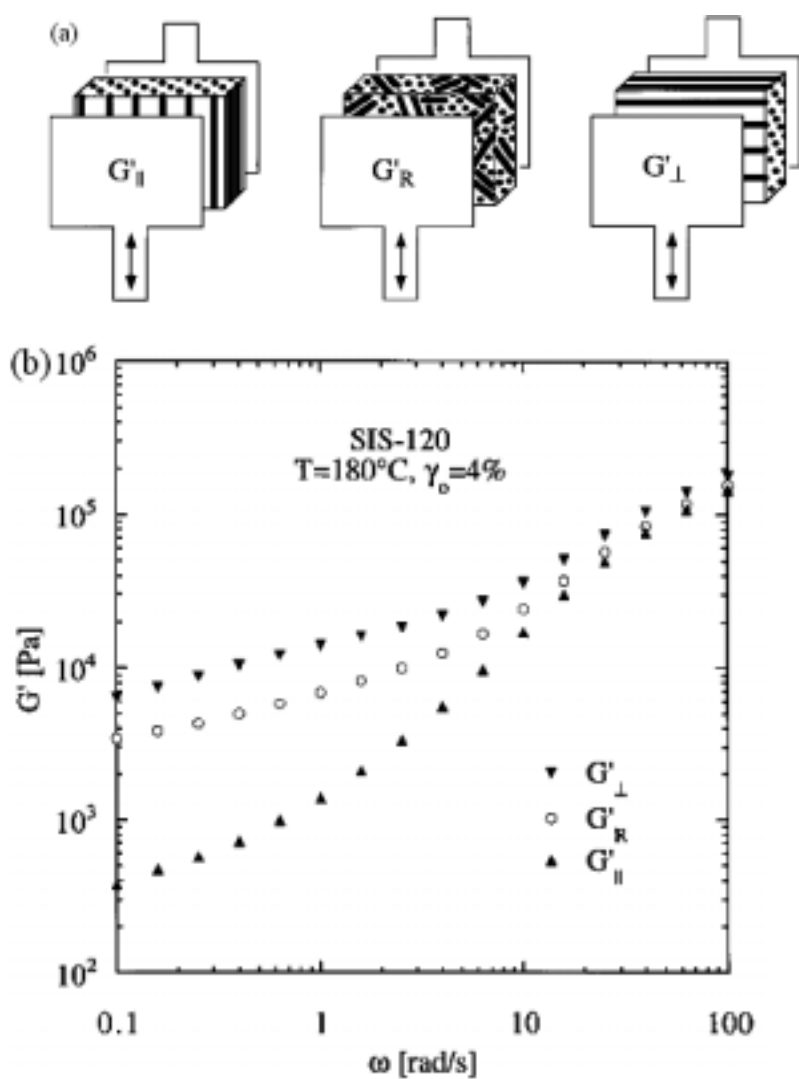


圖2-28 柱狀結構的排列方式以及機械強度³⁵。(A) 柱狀結構三種排列示意圖。(B) SIS三嵌段共聚物柱狀結構三種排列的機械強度。

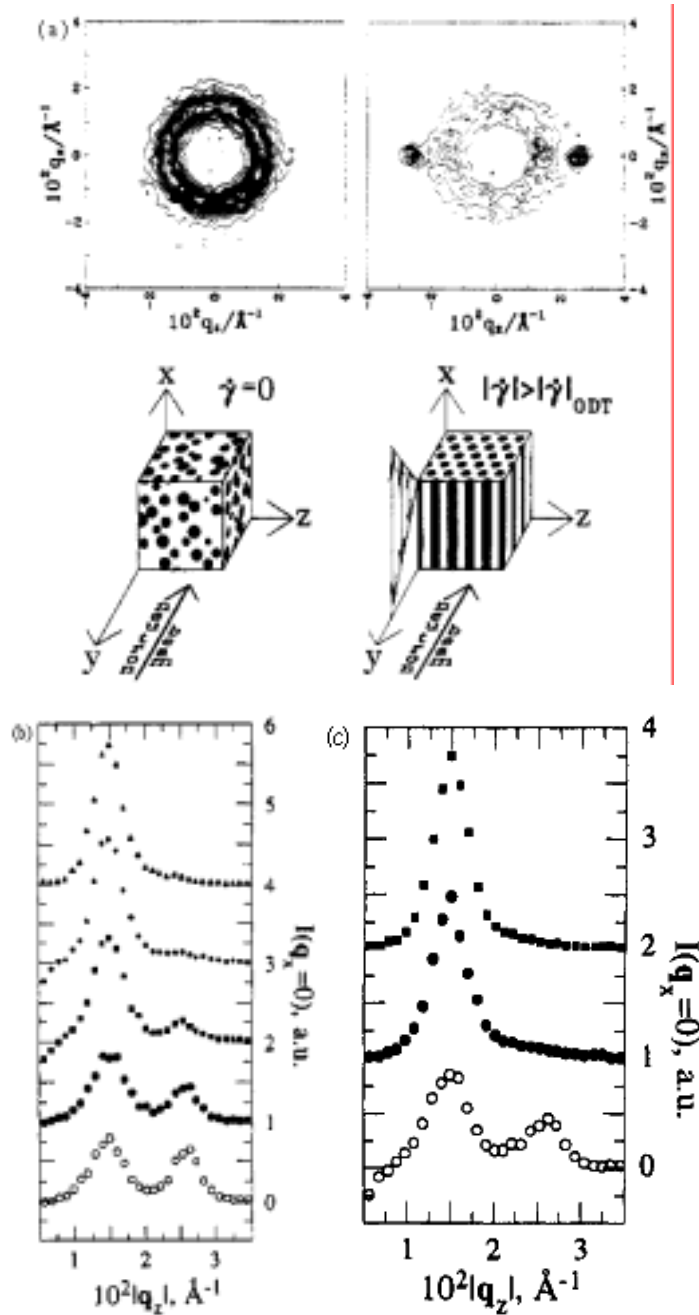


圖2-29 PEP-PEE兩嵌段共聚物柱狀微觀相結構受剪切誘導³⁸。

(a) 157 的SANS-2D圖。(左邊為未剪切；右邊為剪切過後，剪切速率為 0.6s^{-1}) (b) PEP-PEE在157 的SANS-2D圖， \circ 為剪切開始30s 接著馬上停止，往上的數據各間隔50s。(c) PEP-PEE在162 的SANS-2D圖， \circ 為剪切開始30s 接著馬上停止，往上的數據各間隔50s。

2-8-3 球狀結構受流場的影響

相對於層狀結構與柱狀結構，球狀結構並沒有配向上的問題，因為從三個方向的入射光對球狀結構而言是不會有差異。目前對於球狀結構受流場影響的討論非常少。在此將提出球狀結構原本的晶格位置受到剪切流場影響會不會產生破壞變形作討論³⁹⁻⁴⁰。Okamoto⁴⁰等學者使用 PS-PEP 雙嵌段共聚物（SI 氫化後產物）進行實驗，如圖 3-25 所示，他們發現隨著往復式剪切流場的作用球狀結構不會隨著剪切變形，但晶格位置會產生往復式的轉動，而在晶格轉動過程中相互正交的（110）面會產生變形的現象，如圖 2-30（c）。

另外在 2002 年時 Mortensen⁴¹等學者對於 Kraton G1650 SEBS 三嵌段共聚物與油混摻所形成的無序狀做的流場討論，而在該實驗溫度下材料本身為 BCC 結構。從圖 2-31 不論是改變應變振幅或者是剪切頻率，其結構均會往原本該溫度下穩定的結構邁進，而在相同地時間之內越大的應變振幅或者是剪切頻率使產生更完整的 BCC 結構。所以從 Mortensen 等學者所提出的實驗當中也可以再次知道剪切流場對於結構的影響是會依頻率、應變有關係。另外在流場條件之中，溫度也與時間也是需要考量的因素，實驗溫度越高於嵌段的玻璃轉化溫度，材料越軟越容易被破壞改變型態；剪切時間越長，材料越容易受

到變形或破壞而改變型態。

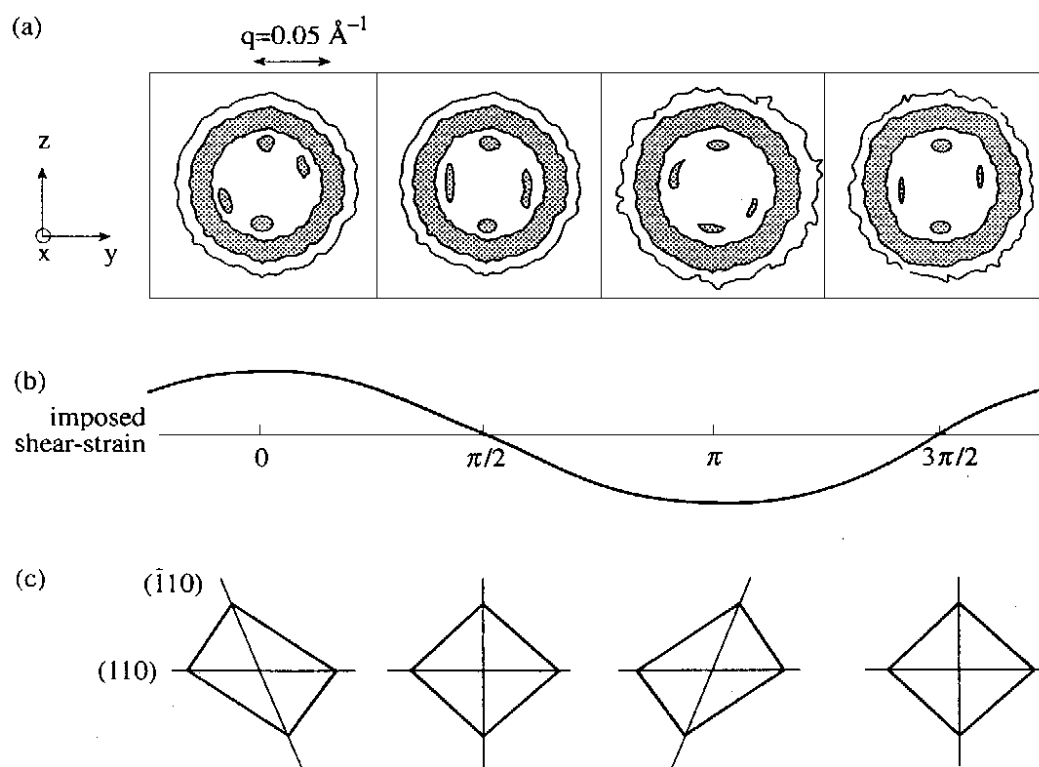


圖 2-30 PS-PEP 雙嵌段共聚物 ($f_{PS} = 0.103$) BCC 球形結構受往復式剪切實驗的結果⁴⁰。(a) 不同角度下的 SAXS 2D 圖。(b) 不同角度的應變振幅相位。(c) (110) 面與 $(\bar{1}10)$ 面隨不同角度震盪的示意圖。

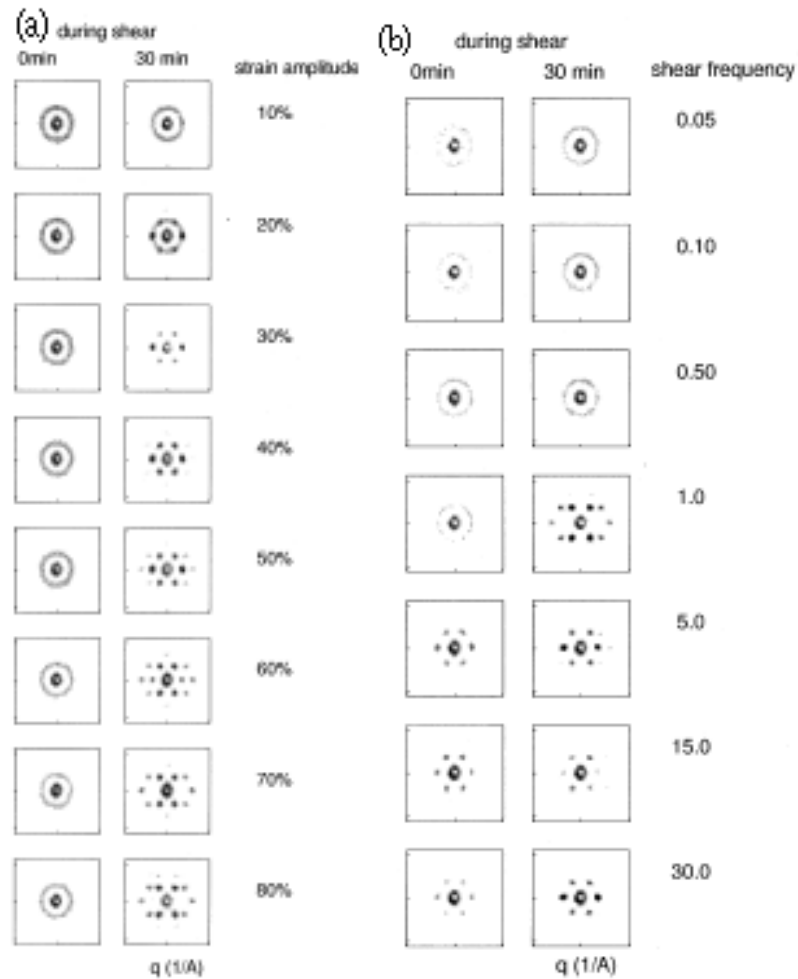


圖2-31 SEBS三嵌段共聚合物與油混摻後的結構經剪切後的SAXS圖

⁴¹，實驗溫度為95^o。 (a) 固定頻率為1s⁻¹改變應變 (b) 固定應變為80%改變頻率。

2-8-4 總結

大致上來說嵌段共聚合物之微觀相結構受到流場的作用影響下顯而易見的配向排列是最多被討論的，而在文獻所提出的實驗當中都可以明顯看到層狀結構與柱狀結構隨著流場而產生與流場速度方向相同地配向。以層狀結構而言是可能出現層法線方向不相同的情況即是

層狀結構可能翻轉但配向是與流場相同地情況，但其排列不同所影響的機械強度會有所不同。另外，隨著實驗溫度高於相轉移溫度的剪切誘導下是可能產生層狀結構，而相轉移溫度也可能受剪切誘導而改變。

柱狀結構所被研究當中與層狀結構相當類似，柱狀結構隨著流場的作用排列配向會與流場速度相同，但可能會產生以不同地六角形與剪切面相對關係的排列。柱狀結構而言不同地排列方式也會造成機械強度有所不同。另外，柱狀結構受剪切誘導使微觀相結構的相轉變部份也可能出現該溫度下為不穩定的柱狀結構。

對於球狀結構，因為沒有排列上的因素，在實驗上是發現可能產生晶格位置的變形以及轉動的情況。另外，對於原本該溫度下非穩定的微觀相結構也可能會透過剪切的誘導下而產生。文獻的報導當中應變以及頻率是最常使用的流場條件，但溫度以及時間也是不可忽略的條件。

值得一提的，Maring²⁹等學者所發現不同半徑方向上層狀結構層法線方向不相同的現象也是一個重要的因素之一，因此對 SAXS 實驗必須格外注意入射光的位置需均相同。