

# 第三章 實驗方法

## 3-1 實驗樣品

本實驗中所使用的樣品如下

聚苯乙烯—聚(乙烯/丁烯)—聚苯乙烯三嵌段共聚物 (SEBS)

苯乙烯含量：22:78

廠商名：Asahi Kasei Tuftec H1052 SEBS

供應商：Asahi Kasei

表 3-1 是 SEBS 的型錄其中 H1052 之相關性質

Property	Test method	Value
Specific gravity	ASTM D 297	0.89
MFR (g/10 min) 230 °C, 2.16 kg load	ASTM D 1238	13
Hardness Type A	JIS K 6253	67
Tensile strength (MPa) #3 dumbbell, 500 mm/min	JIS K 6251	11.8
Elongation (%) #3 dumbbell, 500 mm/min		700
300% tensile stress (MPa)		2.5
Styrene/(ethylene/butylene) (wt%)	Asahi Kasei method	20/80
Product form	—	Pellet

表 3-1 Asahi Kasei Tuftec H1052 SEBS 工業型錄

## 3-2 實驗儀器與操作程序以及測試過程

此章節介紹的儀器主要可以分為樣品製備所使用的儀器以及樣品性質檢測兩種。下面會針對實驗中所用的儀器、操作程序以及測試過程逐一介紹。

### 3-2.1 樣品製備

#### (1) 儀器設備：

##### A. 熱壓機

製造廠商：高鐵精機

型號：GT-7014-10

板框：0.5 mm × 10 cm × 10 cm

供應單位：東海大學化學工程與材料工程學系

##### B. 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

供應單位：東海大學化學工程與材料工程學系

### C. 低溫冰箱

製造廠商：Themo

型號：700

供應單位：東海大學化學工程與材料工程學系

#### (2) 樣品製備過程

(A) 熱壓機：先將熱壓機以及板框在160 預熱30分鐘後，再將嵌段共聚合物放入熱壓機的板框中以160 預熱10分鐘，之後以相同的溫度加壓至 $300\text{kg/cm}^2$ ，等待靜置40秒後再迅速洩壓至 $0\text{kg/cm}^2$ 。加壓洩壓來回三次後，以 $70\text{kg/cm}^2$ 的壓力固定10分鐘，再關閉加熱器然後保持 $70\text{kg/cm}^2$ 狀態下自然降溫至室溫。(B) 真空烘箱：將熱壓成型的薄膜材料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。(C) 低溫冰箱：驟冷後的材料均放置-80 的冰箱保持其結構與性質，後續實驗測量前再拿出來料升溫至室溫才進行實驗。

### 3-2.2 樣品性質檢測

#### A. 核磁共振儀 (NMR)

##### (1) 儀器設備

製造廠商：Varian

型 號：Unity 300

供應單位：東海大學共同貴重儀器中心

## B. 高溫凝膠滲透層析儀 ( HGPC )

### (1) 儀器設備

製造廠商：Waters

型 號：GPCV-2000

供應單位：東海大學化學工程與材料工程學系

### (2) 分子量及其分佈簡要步驟

測試濃度為 1mg/ml，升溫至 45 ，使用溶劑為鄰-二氯苯，注入量為 311.5  $\mu$ l，以聚苯乙烯 ( PS ) 當作標準物。

## C. 熱重分析儀 ( TGA )

### (1) 儀器設備

製造廠商：Dupont

型 號：951

供應單位：東海大學化學工程與材料工程學系

### (2) 測試方式

取約 12mg 的樣品放置在白金盤上，接著通入氮氣使其與空氣隔絕避免氧化，再由室溫加熱至 700 ，觀察樣品重量百分比的減少

趨勢。以微分重量百分比，輔助判斷樣品何時開始產生裂解。

#### D. 動態機械分析儀 ( DMA )

##### 1 儀器設備

製造廠商：PerkinElmer

型號：DMA 7e

夾具：3-Point Bending ( 跨距 5mm )

供應單位：東海大學化學工程與材料工程學系

##### 2 測試方式

將厚度約為 1mm 的樣品放置於三點彎曲夾具上，使用液態氮將溫度降至-150℃，再以 5℃/min 的升溫速率升溫至 140℃，測量儲存模數與損失模數。

#### E. 示差掃描熱分析儀 ( DSC )

##### 1 儀器設備

製造廠商：PerkinElmer

型號：Pyris 1 DSC 7

供應單位：東海大學化學工程與材料工程學系

##### 2 測試方式

主要測量樣品的玻璃轉化溫度 (  $T_g$  ); 以 5℃/min 的升溫速率在

-50 到 130 溫度範圍進行測量。全部的 DSC 分析在氮氣下進行。樣品均用液態盤當作載盤。

## F. 流變儀 ( RDAII )

### 1 儀器設備

製造廠商：Rheometrics

型號：Dynamic Analyzer II

夾具：25mm 平行板以及 25mm 平行板拋棄式夾具

供應單位：東海大學化學工程與材料工程學系

### 2 測試方式

流變測試過程中主要分為材料基本流變性質、微觀相結構的鑑定以及大振幅剪切兩部份。首先，先進行不同溫度、頻率為 0.75rad/s 作應變掃描找出線性黏彈性範圍，每組時間時間為 20 分鐘。接著透過不同溫度、頻率為 1rad/s、振幅為 1.5% 進行時間掃描找出不同溫度下材料能不變質的時間。在微觀相的鑑定是藉由頻率掃描的儲存模數終端斜率來判斷嵌段共聚物的結構，振幅為 1.5%。大振幅剪切的部份是以超過線性黏彈性範圍的振幅先進行時間掃描觀察儲存模數的變化，接著再透過頻率掃描的曲線與未經大振幅剪切的頻率掃描曲線作對照。

## G. 小角散射 ( SAXS )

### 1 儀器設備

能 量：45 KV

檢測器 pixel size：0.386mm

光源波長：0.15418nm

樣品-檢測器距離：3546.5mm

操作模式：穿透模式

曝光時間：20min

製造廠商：Osmic

型 號：PSAXS-USH-WAXS-002

供應單位：台灣科技大學化學工程學系

測驗方式：High Flux 以及 High Resolution

### 2 測試過程

先將測試樣品黏貼至具有孔洞的盤子上，再抽真空 20min，每組樣品曝光 20min，測量在室溫下的散射訊息。

## H. 小角散射 ( SAXS )

### 1 儀器設備

能 量：45 KV

檢測器 pixel size：0.103mm

光源波長：0.15418nm

樣品-檢測器距離：65.25mm

操作模式：穿透模式

曝光時間：3 小時

製造廠商：Osmic

型 號：PSAXS-USH-WAXS-002

供應單位：清華大學化學工程學系

## 2 測試過程

先將測試樣品黏貼至具有孔洞的盤子上，每組樣品曝光 3 小時，測量在室溫下的散射訊息。

## 1 冷凍超薄切片機（Cryo-ultramicrotome）

儀器設備

操作模式：Tapping mode (輕敲式)

操作溫度：-150

製造廠商：LEICA

型 號：ULTRACUT R 及 EM FCS

供應單位：長庚大學顯微鏡中心



## 2 測試過程

將樣品先降溫至-150 並等待溫度達到平衡 (約 2 3 分鐘),  
接著以手動的方式切片。

### I. 原子力顯微鏡 ( AFM )

#### 1 儀器設備

操作模式：Tapping mode (輕敲式)

探針型號：NSG-11

探針共振頻率：150.443 kHz

掃描速率：1.01 $\mu$ m/s

製造廠商：NT-MDT

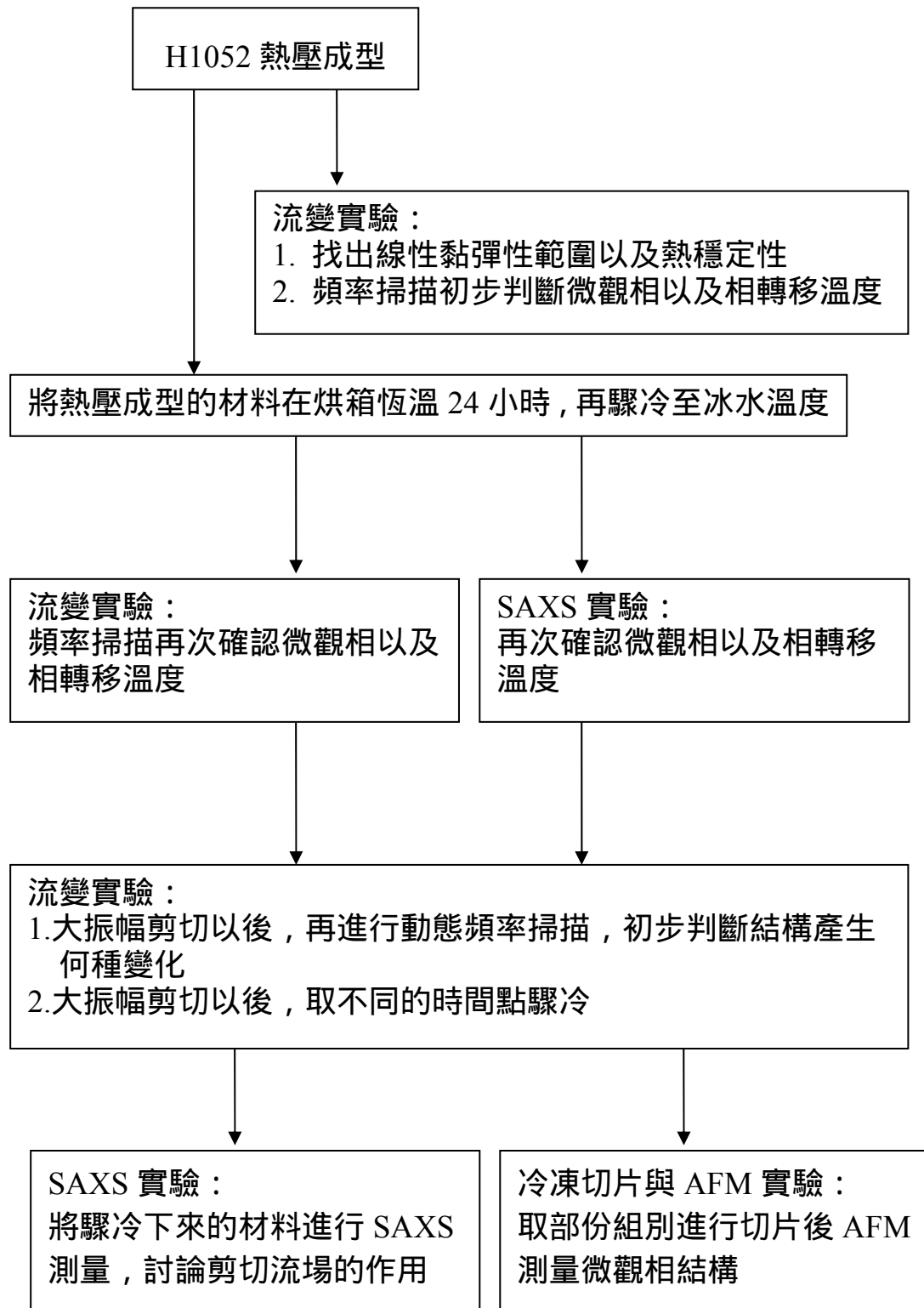
型 號：SOLVER P47

供應單位：東海大學化學工程與材料工程學系

#### 2 測試過程

先將低溫切片的樣品黏貼至雲母片上，接著使用輕敲模式測量  
相圖。掃描方式先掃描 1 $\mu$ m\*1 $\mu$ m 的範圍，接著再將掃描範圍縮小掃  
描 0.5 $\mu$ m\*0.5 $\mu$ m 的範圍。

### 3-3 實驗流程



### 3-4 驟冷步驟說明

在流變儀驟冷實驗當中，我們是採用直徑 25mm 的拋棄式平行板夾具。當流變儀的實驗結束時（此時還保持在實驗溫度），先將夾具鬆開，接著打開流變儀恆溫爐，將預先取出放置冰水裡的毛巾取出整個包覆夾具，再將夾具完全鬆開放入冰水裡面。上述的步驟約略在兩分鐘就完成。為了瞭解驟冷步驟是否足夠迅速而凍住原有結構，因此以下述在流變儀上的實驗材料的儲存模數變化來作說明。在這部份的實驗是以未經過持溫靜置以及 150 持溫靜置 24 小時再驟冷至冰水溫度的樣品進行頻率掃描實驗來作比較。當樣品經過驟冷過程當中可能會因為降溫速度不夠快而無法凍住原有結構，從圖 3-1 上可以發現兩組樣品的終端斜率（儲存模數）是相同的，也就是說這兩組樣品的結構相同。因此，也說明樣品再驟冷過程當中結構是不會受到溫度驟降而改變。

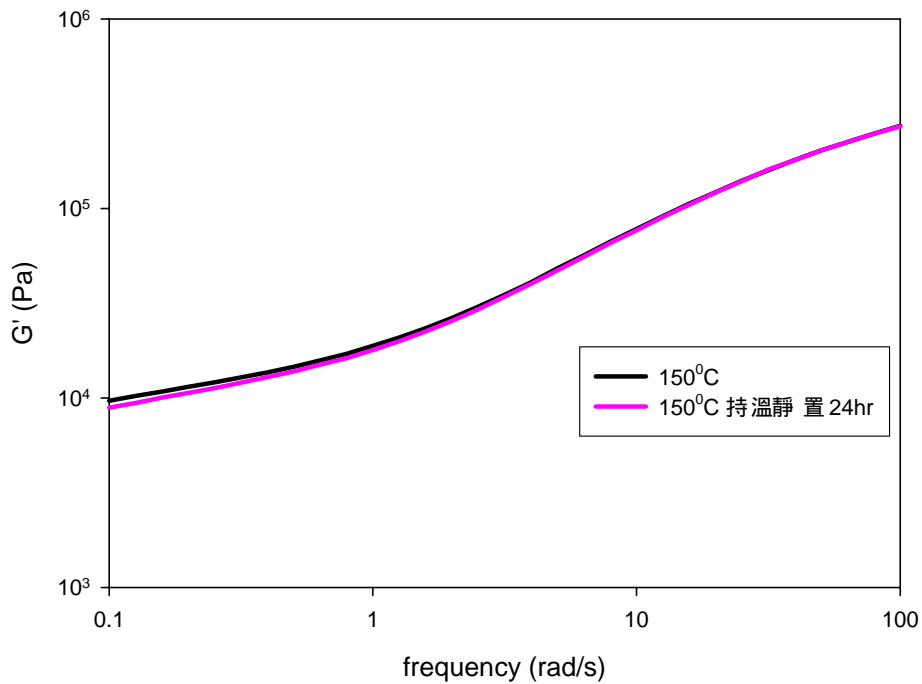


圖 3-1 150 未經持溫靜置與 150 持溫靜置 24 小時的頻率掃描圖。

### 3-5 驟冷後的樣品之取樣

由於所使用的流變剪切器是平行板，而在文獻當中提到不同地半徑由於剪切應變量的不同，微觀相可能會產生不同的行為<sup>29</sup>。所以對於驟冷後的樣品取樣作 SAXS 測量時必須固定被取樣部份的位置。以圖 3-1 作說明：對於驟冷後的樣品是剪裁距離圓心約 7.5mm 至 12.5mm 的半弧形來進行測量，而 X 光入射方式則是垂直於紙面。另外，在流變的操作部份都是使用來回剪切（往復式剪切）的方式。因此，在往後的敘述當中所提的振幅是指儀器上所設定的振幅，也就是圓形板之外緣的振幅。但是，在 SAXS 的測量並不是測量距離圓心最遠（最

外面)的地方,所以會導致流變設定的振幅與 SAXS 實際測量位置的振幅會稍有不同。舉例來說,如果流變設定振幅為 100%,在 SAXS 測量位置上振幅大約為 80%。

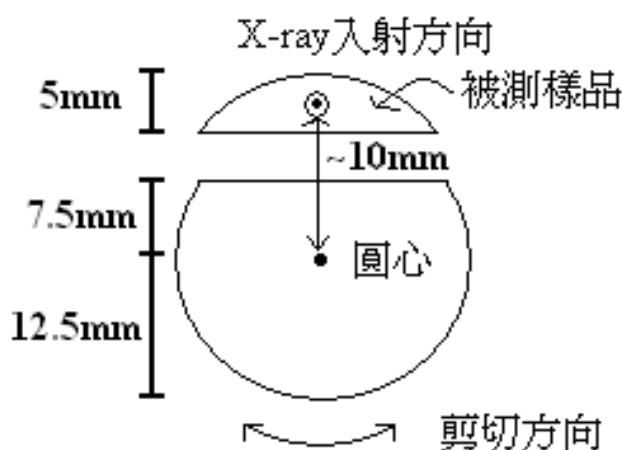


圖 3-2 驟冷樣品取樣示意圖。

### 3-6 樣品運送過程說明

上一節曾提到驟冷後的樣品是保存在-80 的冰箱當中,而進行 SAXS 實驗時是將樣品以快遞郵寄到實驗地點,在運送過程當中並沒有低溫保存樣品。樣品又會受到溫度而對結構有所影響(在後面的章節會提到),因此,下述將說明運送過程對柱狀結構與配向會不會產生影響作討論。圖上的實驗是材料先進行大振幅剪切以後立即接著作頻率掃描三次,每組頻率掃描的時間大約為 10 分鐘。從圖形上可以看到這三組頻率掃描的終端斜率是沒有太大的變化。在後續的實驗當中也證明此溫度下為柱狀結構,因此,在此進行頻率掃描的實驗主要

是與配向有關係。另外，在文獻當中也提到柱狀結構不同的配向方式與儲存模數之間的關係<sup>35</sup>，所以儲存模數沒有明顯得改變可以知道在30分鐘內其配向並沒有太大的變化。因此，在運送時樣品是處於室溫的狀況相較150而言更不會因為溫度高於PEG鏈段的 $T_g$ （約-50，DMA測量提到）而產生配向上的變化。對於結構而言，當結構產生變化時，柱狀結構必須借分子鏈段運動而分解再進一步自組裝成結構。在這過程當中自我組裝的結構的部份是PS鏈段所造成的，而其 $T_g$ 約91-94是遠高於室溫。因此，更不可能在室溫狀況下產生結構重組情況。雖然在運送過程當中並沒有在低溫狀況下保存，但是不太可能因為溫度而造成結構上的改變。

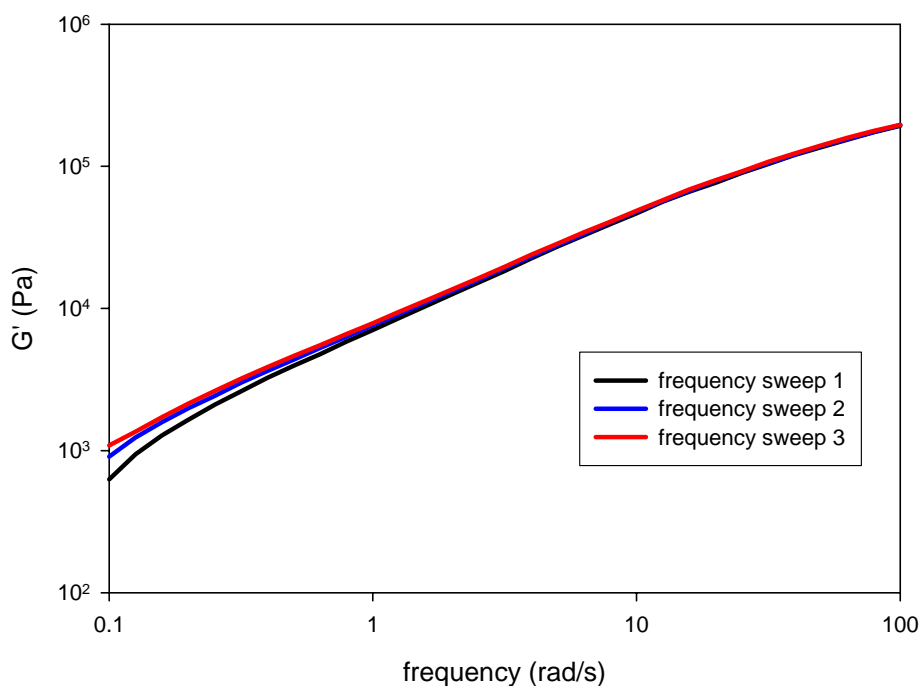


圖 3-3 150 大振幅剪切 360 分鐘（振幅 50%）之後的頻率掃描圖。