

第五章 結果與討論

5-1 Asahi H1052 的物性分析

本實驗中所採用的為SEBS H1052是SBS 氫化後的三嵌段共聚物；聚苯乙烯（PS）與聚（乙烯/丁烯，PEB）的含量比為 22：78。在這章節將對 H1052 的分子量與鏈段的玻璃轉化溫度，以及裂解溫度作物性上的分析與說明。

聚合物是經由單體經相同的化學反應，重複數百次甚至數千次而得到的，要將所有的化學反應控制在相同地終止點在目前來說是不可能的。在實際上聚合反應如果終止點較早則產物的分子量較小，反之則產物的分子量大。因此，所謂的聚合物其實是包括分子量大小不同地聚合物分子所組成的混合物。所以，聚合物的分子量是具有統計的含義。統計的方式與測量的方式不同，所得到的分子量也不同，常用來描述聚合物的分子量有數量平均分子量（number averaged molecular weight, M_n ）與重量平均分子量（weight averaged molecular weight, M_w ）。另外，有些聚合物的分子量相同，但是在分子量的分佈卻差異很大，因此對於聚合物而言也必須考量到分子量的分佈或稱分散度（poly dispersity, P_d ）。通常， $P_d < 1.05$ 的聚合物可視為單一分子量

(mono disperse)。圖 5-1 是 H1052 的 GPC 結果，當中呈現滯留時間約為 17 分鐘的訊號峰是 H1052 所引起。因此，HGPC 測量 H1052 的數量平均分子量 (M_n) 與重量平均分子量 (M_w) 分別為 56756 與 72379，分散度 (M_w/M_n) 為 1.28。所以，H1052 的分子量分佈並非屬於單一分子量，樣品存在著低分子量的分子鏈。另外，在 HGPC 圖上的另外一條曲線則是材料先在 150 °C 下真空烘箱持溫靜置 24 小時在進行流變儀剪切 360 分鐘，振幅為 50%。從 HGPC 的測量上可知道當材料受到流場剪切以後分子量是有稍微變大，分子量分佈有稍微變小，但其變化程度並沒有很明顯。因此，在後續的流場剪切作用下雖然會對分子量產生影響，但影響的程度來說是還不會差距太大。另外，對於聚合物而言必須知道其裂解溫度 (T_d) 以及玻璃轉換溫度 (T_g)。裂解溫度是樣品全程在氮氣的環境下所進行實驗，主要是觀察材料在哪個溫度下會產生裂解行為，如圖 5-2。從 TGA 的實驗結果當中，可以發現此樣品的在氮氣環境下的裂解溫度約為 360 °C。玻璃轉化溫度則是代表當溫度低於此溫度時材料是處於超冷的玻璃態 (super cooled glass)，此時材料是硬且脆。當溫度高於玻璃物轉換溫度時，聚合物開始轉變成為具有彈性的黏彈性 (viscoelasticity) 材料。另外， T_g 也代表著聚合物分子運動的一個分界點。當溫度低於 T_g 時，分子的運動受到限制；當溫度高於 T_g 時，聚合物的分子可以作比較

大幅的運動。實驗上我們利用 DMA 以及 DSC 來確定 Asahi H1052 的玻璃轉換溫度。Asahi H1052 是屬於嵌段共聚合物，理論上來說應該會有硬鏈段 PS 的 T_g 以及軟鏈段 PEB 的 T_g 出現。在圖 5-3 的 DMA 圖中可看出 E' 在約 -60 有明顯的下降，而 E'' 約在 -50 出現高峰，所以 PEB 軟鏈段的 T_g 約為 -50 左右；在高溫由於材料變軟會使得 DMA 在測量上產生不穩定的現象，因此藉由 DSC 來判斷 PS 的 T_g 。從圖 5-4 的 DSC 圖中可以看到 PS 硬鏈段的 T_g 約為 91 94 左右。

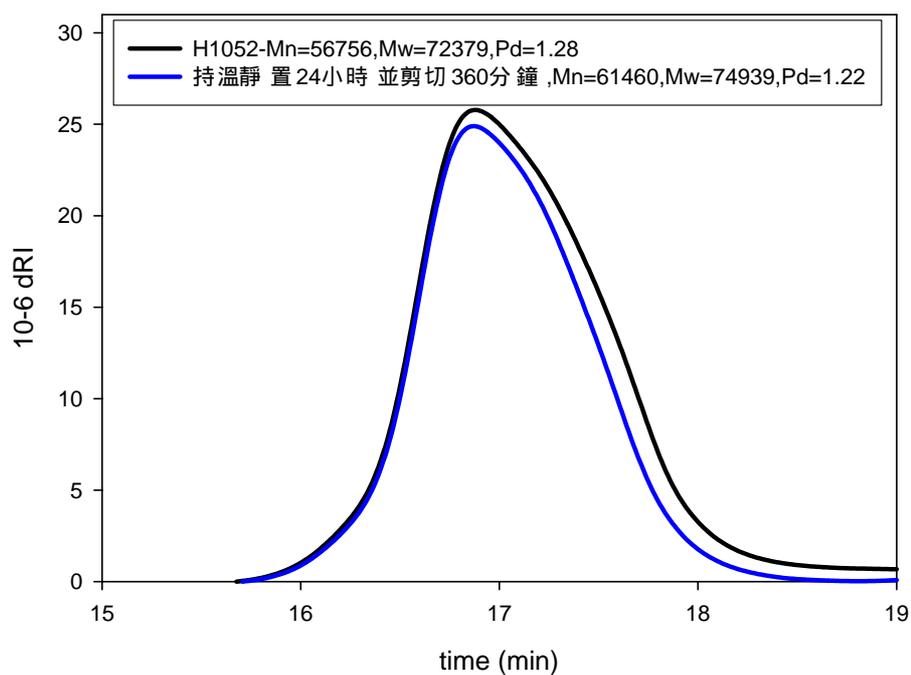


圖 5-1 Asahi H1052 的 GPC 圖

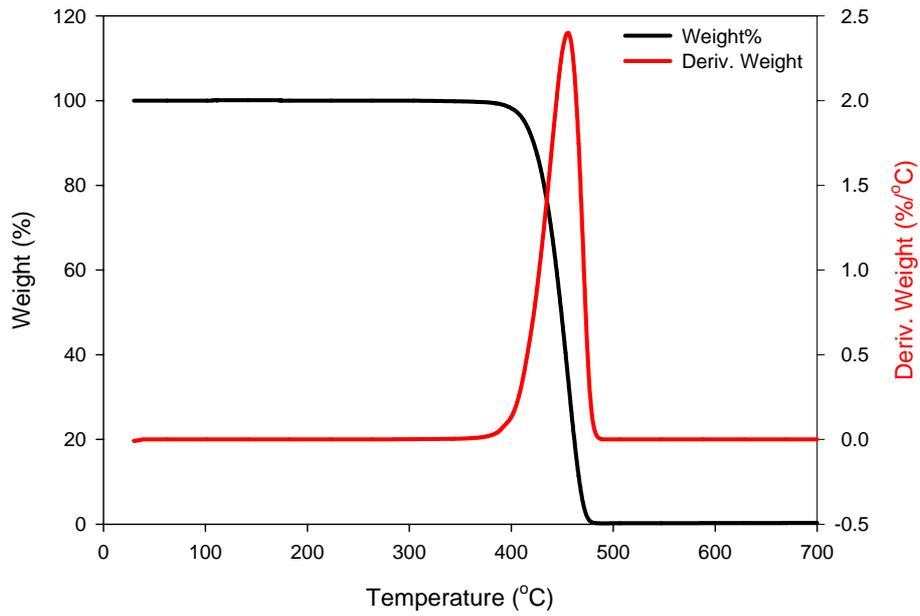


圖 5-2 Asahi H1052 的 TGA 圖，由室溫加熱至 800 。

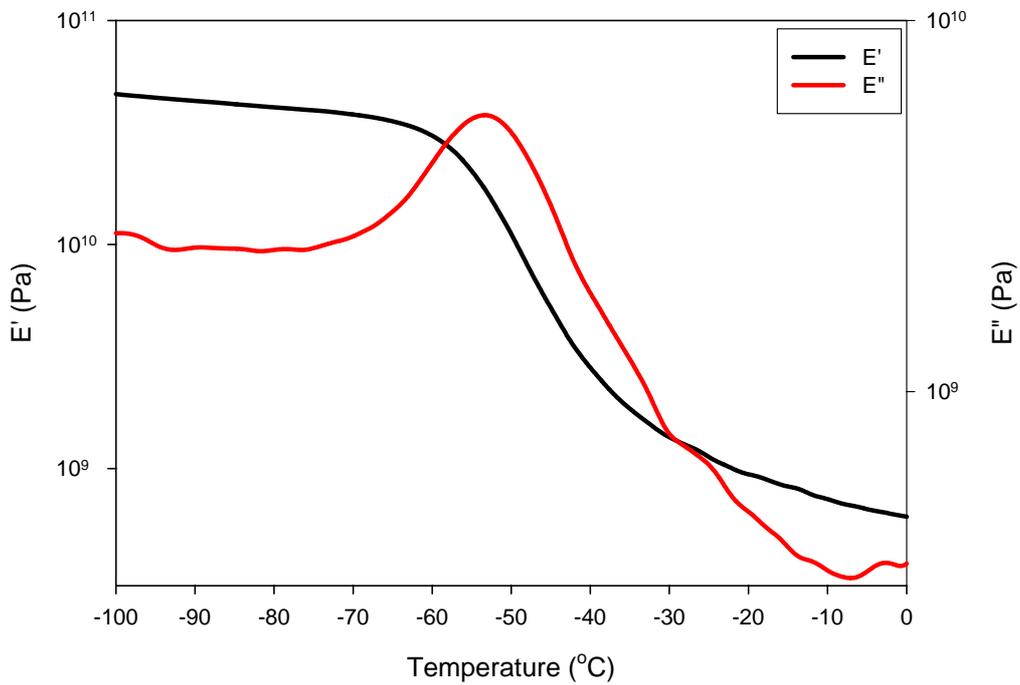


圖 5-3 Asahi H1052 的 DMA 圖，由-100 加熱至 0 。

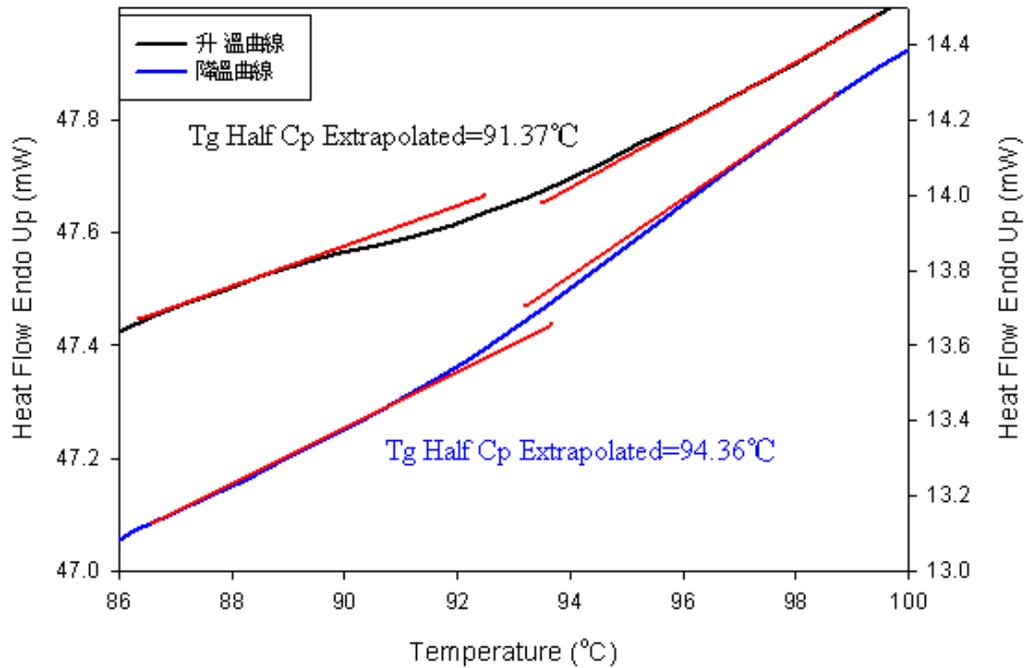


圖 5-4 Asahi H1052 的 DSC 升溫與降溫曲線圖，溫度範圍為-40 至 160 ，升降溫速率 30 /min。

5-2 流變的基本性質分析

在流變測量結果討論之前，必須先知道流變基本測試的性質（線性黏彈性範圍，耐熱性）。流變最低操作溫度是取決於流變儀所能承受的扭力值以及兩平行板調整間距時壓料的容易程度。在實驗上，壓料溫度若低於 140 則會需要很長的時間，而且扭力值方面會超過儀器測量上的最大限制。因此，溫度 140 是可行的最低溫度。圖 5-5 為材料透過旋轉流變儀所測量的應變掃描(strain sweep)。從圖上，可以發現到材料在 140 的線性黏彈性範圍約在振幅為 20% 以下。當溫

度高於 140 時，線性黏彈性範圍有稍縮短的趨勢。因此，在往後的大振幅震盪實驗當中振幅必須超過 20% 才能超出線性黏彈性剪切的範圍。

圖 5-6 為 H1052 的耐熱性測試，在這部份是使用時間掃描來觀察儲存模數 (G') 的變化程度。一般來說，當材料開始交聯，儲存模數值會增加，相反地，當材料開始裂解時，儲存模數會下降。因此，藉由時間掃描來觀察模數的變化可以獲得在該溫度下材料不會變質的時間長度。從圖 5-6 可知 190 隨著時間增加有緩慢裂解的情況；200 約在 50 分鐘以前稍微裂解接著就開始交聯，交聯的程度比裂解嚴重。因此在 190 以上作流變實驗為了要避免交聯與裂解的狀況發生，則全程需要在氮氣下操作。而低於 190 時，材料可以承受 3 小時而不交聯或裂解。

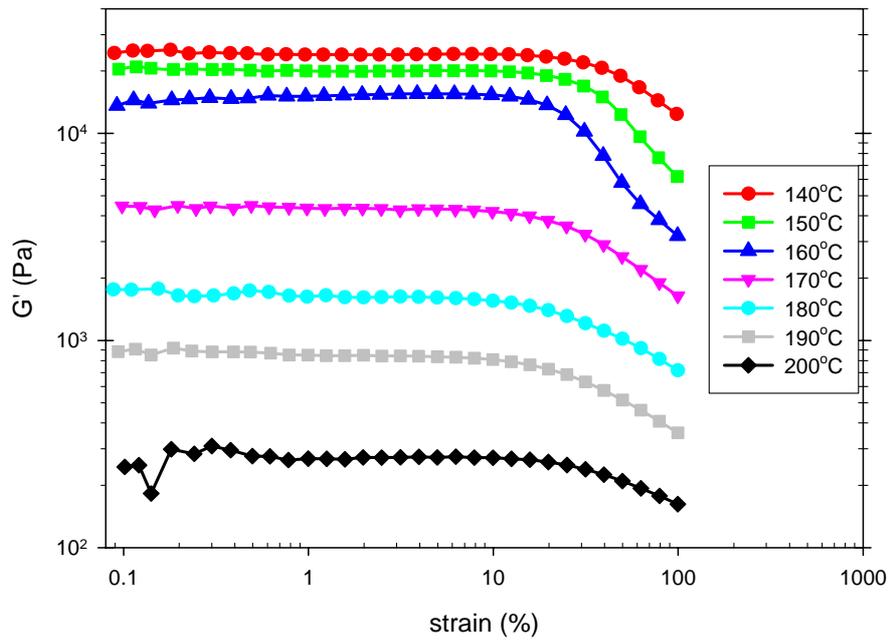


圖 5-5 Asahi H1052 的應變掃描，頻率為 1 rad/s。

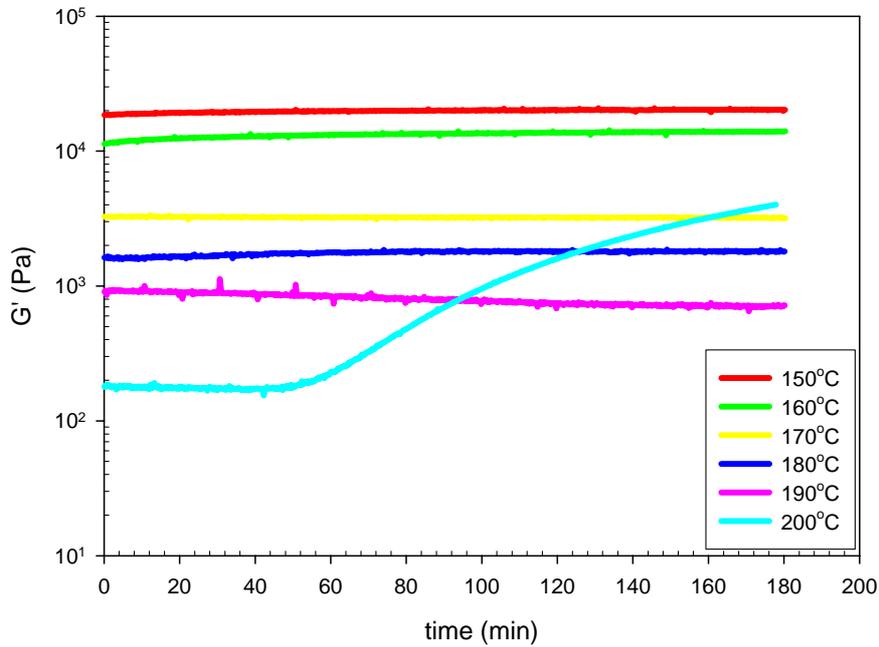


圖 5-6 Asahi H1052 的時間掃描，振幅為 1.5%，頻率為 1 rad/s。

5-3 以流變與 SAXS 測量 Asahi H1052 熔融態的微觀相結構

圖 5-7 為熱壓成型的樣品透過流變儀所測得各溫度下的頻率掃描的時間-溫疊結果。在圖上可以發現溫度在 160 以下頻率掃描曲線均可以完全重疊，且是終端斜率約 1/3。對照學者 Bates¹² 所提出的理論值是屬於柱狀結構。而 170 以上的頻率掃描曲線也可以完全重疊，但其終端斜率約 1.6，在這部份並沒有文獻作相關的討論。因此，對於溫度高於 170 時材料是屬於何種結構初步還無法判斷，在後面的文章將會以 SAXS 作討論。初步來看，H1052 在 160 至 165 之間是具有微觀相轉變。

另外，流變測試前的預熱時間約為 20 分鐘，因此在流變的實驗中必須考慮一個問題，即實驗開始前的預熱時間是否足夠可以使結構達到該測量溫度下之熱力學平衡的結構。因此，為了確保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，被測材料需放置在溫度定為在被測溫度的烘箱內靜置一段充分的時間以達到平衡，然後取出驟冷至冰水溫度下再轉至流變儀進行測量。驟冷後的樣品在未作流變測試前均保持在-80 的冰箱當中以確保材料之結構不會改變。從圖 5-8 可以發現在 160 下僅在真空烘箱持溫靜置 4 小時就與未經持溫靜置處理的樣品有不同之低頻行

為，這也說明材料熱壓完直接作 160 的頻率掃描與先持溫靜置在進行頻率掃描實驗，這兩者的結構不相同。160 持溫靜置 4 小時與 24 小時的終端斜率相同意味著微觀結構相等，也就是說 160 持溫靜置只需要 4 小時就可以達到該溫度下熱力學穩定的結構。但是，溫度越低時其分子鏈段是處於比較低能量的狀態，也就是說分子鏈段移動或轉動是比高溫來的困難，因此當溫度低於 160 而言是需要比較長的持溫時間來達到熱力學上穩定的結構，反之，當溫度高於 160 而言是需要比較短的持溫時間。150 流變數據而言，24 小時持溫靜置處理過的樣品與未持溫靜置處理的樣品兩者所測得之流變數據幾乎完全一樣，兩條曲線是呈現重疊；這代表 H1052 在 150 下即使靜置 24 小時也不會有相變化或配向改變。155 之下的結果與在 150 下的結果不同，H1052 熱壓後直接進行測量與將熱壓之樣品經持溫靜置在 155 下 24 小時再驟冷後所測得的儲存模數在低頻下完全不同，當然終端斜率也不相同。這結果說明將熱壓所得之樣品直接在流變儀上於 155 持溫靜置 20 分鐘無法讓材料完全達到該溫度下熱力學平衡的結構。而圖 5-9，溫度 170 未持溫靜置處理的樣品與溫度 170 從經 24 小時持溫靜置處理過的樣品的流變數據可以重疊，這說明在 170 H1052 經持溫靜置或未先持溫靜置其微觀結構是相同的，同時也說明在溫度高於 170 只要在流變儀上持溫靜置 20 分鐘就足以達

成熱力學平衡之結構。為了確定被測結構，在往後的實驗都以持溫靜置 24 小時過得材料來進行實驗。從流變的數據來看持溫靜置過之 160 下儲存模數的低頻數據 170 的數據僅有些微差別，這代表在 160 與 170 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。以圖 5-9 所有持溫靜置後測試結果而言，H1052 展現兩種微觀相結構，溫度在 150 以下終端斜率約 1/3 為柱狀結構¹²；溫度高於 170 是另一種結構，其終端斜率為 1.6，此斜率在流變方面無法明確推斷其結構，僅 150 170 之間為過渡區域。

圖 5-10~5-11 之 SAXS 圖樣為 H1052 在真空烘箱中持溫靜置在不同溫度 24 小時以後，再迅速以冰水固定下來的樣品結構所展現的小角散射圖。從圖 5-10 可以發現當所持之溫度高於 160 時，第一根特徵峰的右邊出現側峰，這側峰為 Han^{17,20,22,23} 所證實的 micelle disorder。以 SAXS 的數據而言，溫度高於 160 後應該是屬於同一種結構，但是對照流變的結果並不是非常的吻合。因為在流變的數據當中溫度為 160 的頻率掃描曲線並非完全與 170 的頻率掃描曲線完全重疊。因此，160 下的結構比較有可能是屬於過渡的結構，而其結構比較偏向 170 時的結構。150 的 SAXS 一維散射特徵峰位置比值為 1 : 3 : 2，以特徵峰位置比值來看的話是有可能屬於柱狀以

及球狀結構¹¹。在 q 值為 1 的地方也有一個特徵峰其與第一根峰的 q 值比為 4,但此處的訊號太低也可能是雜訊。如果 150 下是屬於 BCC 結構,在低 q 值約 $q = 0.4\text{nm}^{-1}$ 處應該會出現 2 的訊號峰(即是(110)面)。但是,在 SAXS 的一維圖形之中可以發現到 150 在約 $q = 0.4$ 是沒有訊號的。因此,雖然從 SAXS 散射峰位置比值無法很肯定的說明 H1052 在低於 150 下是屬於柱狀或者是球狀結構,但是柱狀結構是比較有可能。對照圖 5-8 SAXS 二維圖形可以明顯的發現到 150 時具有明顯配向情形,如果是球狀結構是等向性的,因此不可能出現配向,因此藉由 SAXS 二維圖形可以確認 H1052 在此溫度下展現出柱狀結構,而這部份也與流變所測量的結果相吻合。另外,由於 150 與 170 的流變數據以及小角散射圖形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 以及 170 為主,以避免 150 170 過渡區域結構上模稜兩可的困擾。

另外,從頻率掃描的實驗當中其終端斜率產生分岔的頻率約為 2 rad/s。這部份是以 140 當作參考溫度:頻率小於 2 rad/s 代表著低頻區,這是因為低頻區是與奈米尺寸的結構有關;而高頻是與鏈段有關。在做時間-溫度疊合時 150 的 aT 值為 0.76,所以 150 時分岔頻率大約在頻率 2.63 rad/s,即是低頻區在 2.63 rad/s 以內。因此在往後剪切流場的條件當中頻率是挑選 0.75rad/s,是位於低頻的區域內。

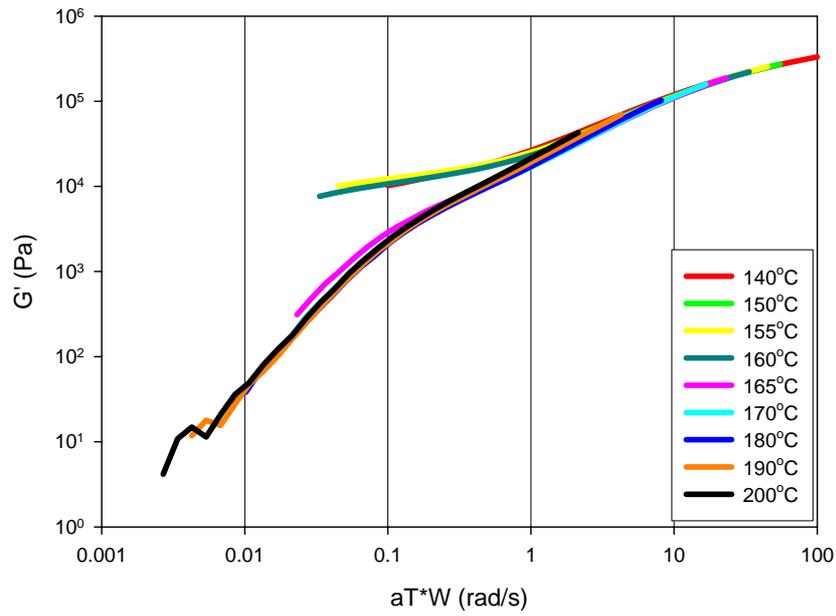


圖 5-7 Asahi H1052 的頻率掃描，振幅為 1.5%。

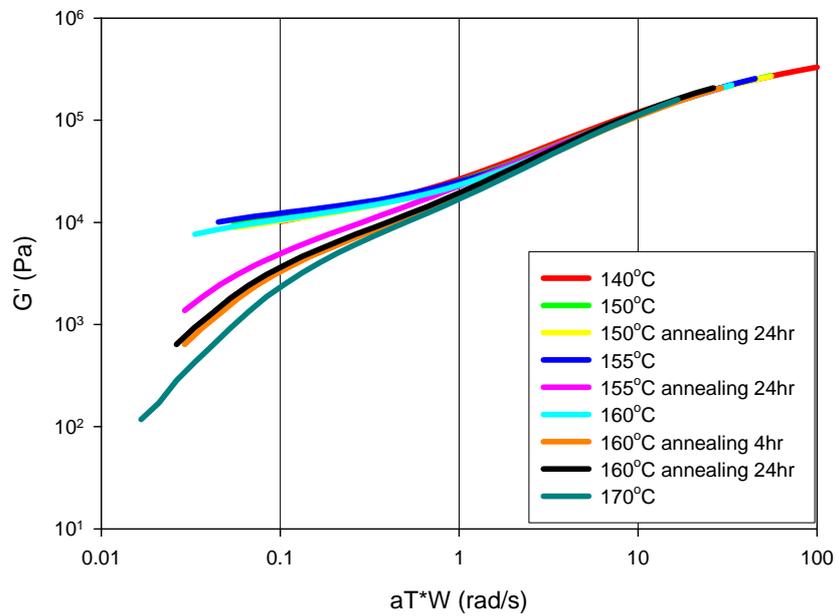


圖 5-8 Asahi H1052 持溫靜置與未持溫靜置頻率掃描比較圖 1, 振幅為 1.5%。

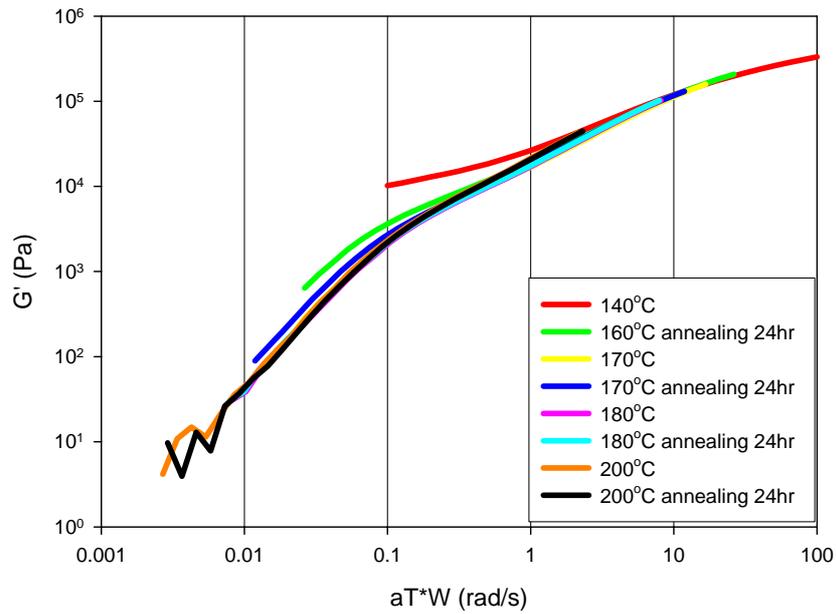


圖 5-9 Asahi H1052 持溫靜置與未持溫靜置頻率掃描比較圖 2, 振幅為 1.5%。

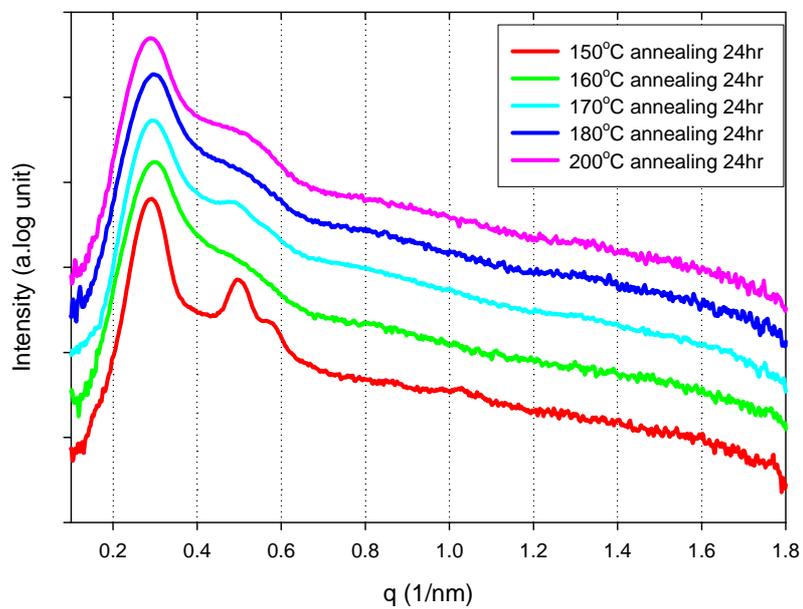


圖 5-10 各溫度持溫靜置 24 小時再驟冷至冰水溫度的 SAXS 一維圖。

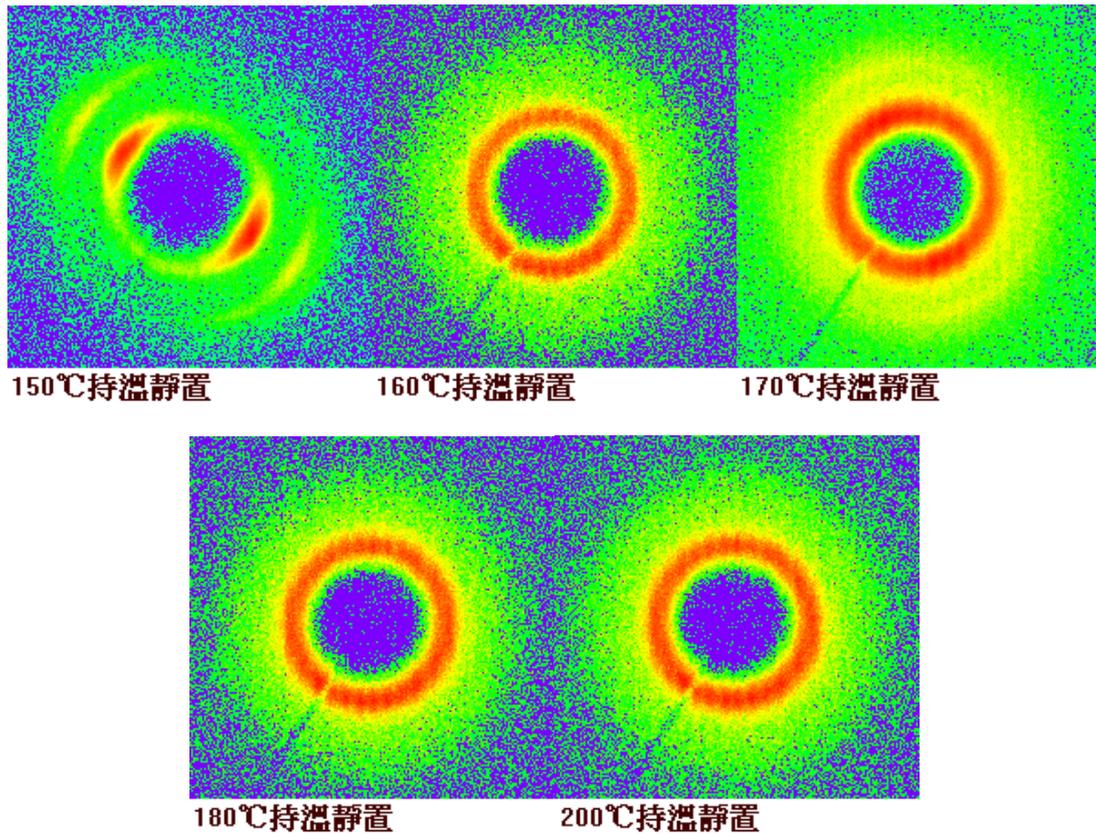


圖 5-11 各溫度持溫靜置 24 小時再驟冷至冰水溫度的 SAXS 二維圖

5-4 H1052 在溫度為 150 時受剪切流場的影響

在第二章當中我們提出不同地結構受到剪切流場作用後所產生的變化；而在上一節當中我們也說明了所採用的材料的微觀相結構以及相轉變溫度。因此，接下來將討論 H1052 受流場作用以後會產生何種變化。

5-4-1 150 時受剪切流場的實驗條件

H1052 在溫度為 150 時是屬於柱狀結構，在第二章當中也提出

許多柱狀結構受到剪切以後產生的變化^{26,34,35,37,38}。但是，剪切流場的變因還包括了剪切時間以及振幅等。因此，在本節將找出溫度為 150 °C 時比較適當的剪切振幅。首先，我們先透過旋轉流變儀觀察材料受長時間的大振幅剪切時儲存模數變化。大振幅剪切即是剪切振幅值為非線性黏彈性的範圍內的剪切流場。如圖 5-12 可知儲存模數會隨著剪切時間增加而下降，而儲存模數值的遞減會隨著時間的慢慢趨緩。另外在相同的時間內，振幅越大儲存模數的減少的量越大：在 15 分鐘內，振幅為 25% 的剪切讓儲存模數減少 10%；振幅為 50% 者儲存模數減少 18%；振幅為 100% 者儲存模數減少 42%；振幅為 200% 者儲存模數減少 50%。在流變所測量到儲存模數值變化雖無法直接說明材料經過大振幅剪切時所產生什麼變化，但隨著剪切流場作用 H1052 是有發生變化是確定的。為再深入瞭解，我們將 H1052 先大振幅震盪剪切 15 分鐘以後，再接著進行頻率掃描，如圖 5-13。從圖上可知 H1052 在受到不同振幅的剪切 15 分鐘以後，低頻下的 G' 值均變低，終端斜率變大，有朝向於 170 °C 終端行為靠近的趨勢，這也說明材料經過大振幅剪切後有發生變化。從文獻當中我們可以發現到由於不同溫度會導致不同的微觀相結構而具有不同地終端斜率^{12,13}；相同地結構但是排列方式不同也會造成不同地終端斜率^{31,35}。在文獻當中有提出結構受流場作用以後產生的變化

^{32,34,37,38}，可惜觀察的方式大多以 TEM 以及小角散射為主，並沒有透過終端斜率來討論。所以，對於流變儀所觀察到終端斜率改變的部份我們無法很明確的說明是何種狀況。因此，為了更瞭解 H1052 在 150 時比較適當的振幅變因，我們將材料在 150 下受到不同振幅剪切 3 小時後從流變儀取出經驟冷保持當時的狀況樣品進行 SAXS 實驗觀察其結果。圖 5-14 為 SAXS 一維圖形，從此圖可以發現原在未受剪切時存有的第三根特徵峰隨著剪切振幅增加而消失，而第二根特徵峰經剪切後有變寬的趨勢，這現象震幅越大則越明顯。以上的結果也說明微觀相的確經剪切後發生變化。但是，在振幅為 25% 的特徵峰改變比振幅 50% 以及 100% 不明顯，這可能是振幅為 25% 較小，而導致大振幅擾動對 H1052 的影響比較不明顯。從圖 5-15 當中，可以發現到振幅 25% 時二維圖形是以環的形式呈現，而在此環中離 x 軸 45° 有比較強的訊號。與持溫靜置比較這可能是剪切 180 分鐘起始配向遭受到破壞。振幅 50% 時二維圖形在第一根與第二根特徵峰的位置上呈現不完整的環的形式，而離 x 軸約 92° 的方向有明顯的訊號，也代表著在結構出現明顯的配向。振幅 100% 時二維圖形則顯現的第一根與第二根特徵峰的 q 值位置圖形變成點的形式，代表著在結構相較於其他兩種振幅而言配向更完整。以三組不同剪切振幅的二維圖來說，可能結構在剪切過程演變是遵循相同的

模式，但也可能是振幅可以獨自控制達成配向轉變。而不論是屬於那一種推論就現有的實驗結果還不夠嚴謹的證實。三組實驗互相比較而言，振幅為 25% 的配向並不明顯，所以在往後的大振幅的實驗條件上是以振幅 50% 以及 100% 為主。

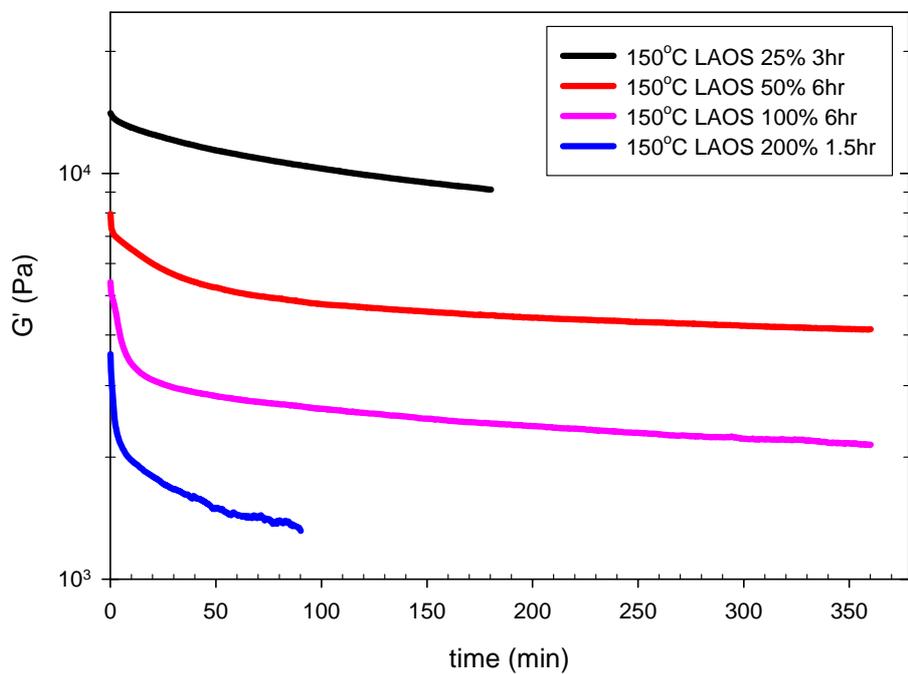


圖 5-12 150 ，頻率為 0.75rad/s，不同振幅的大振幅震盪時間掃描圖。

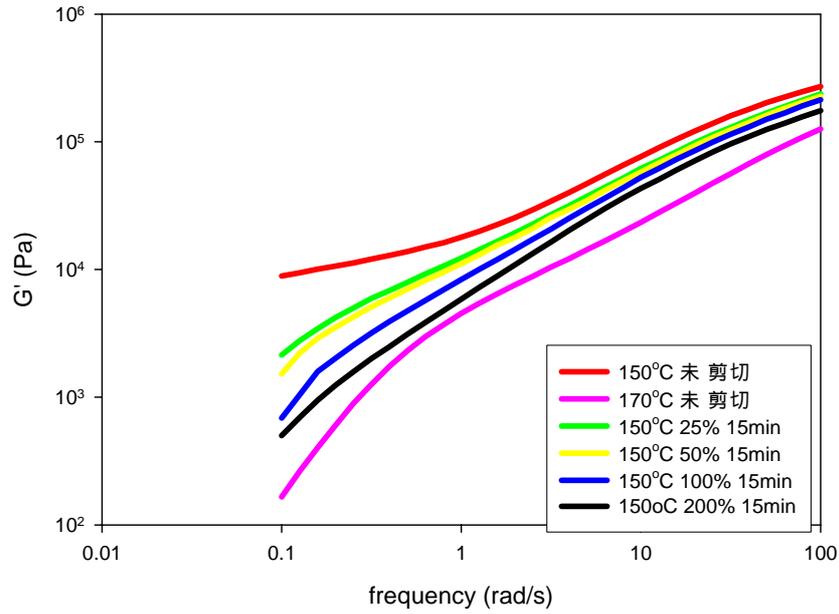


圖 5-13 150 ， 頻率為 0.75rad/s ， 大振幅震盪後與 150 持溫靜置的
頻率掃描圖。

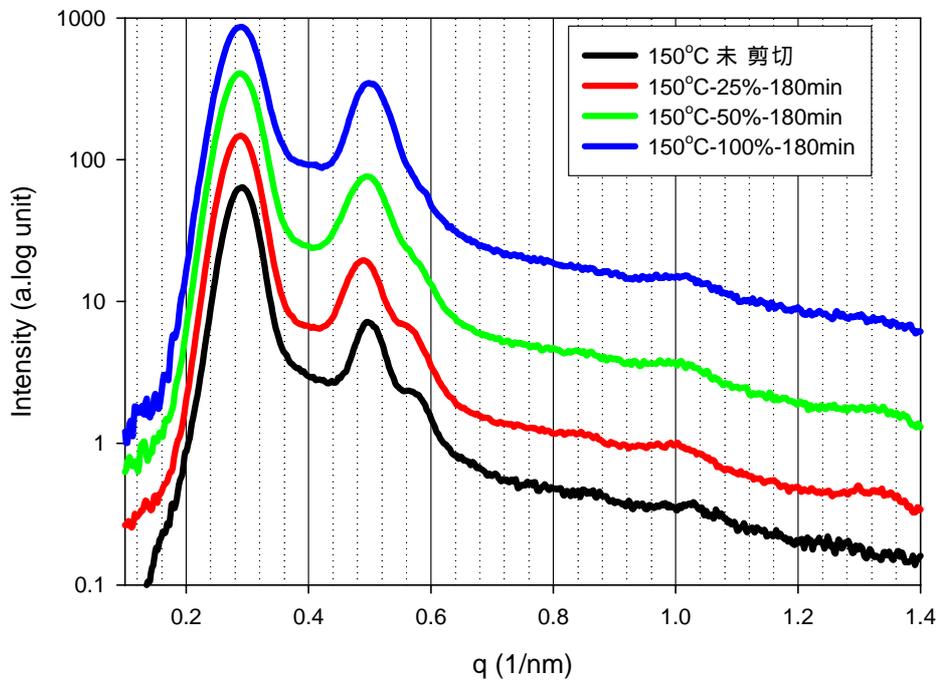


圖 5-14 150 ， 頻率為 0.75rad/s ， 不同振幅剪切 180 分鐘與 150 持
溫靜置的 SAXS 一維圖。

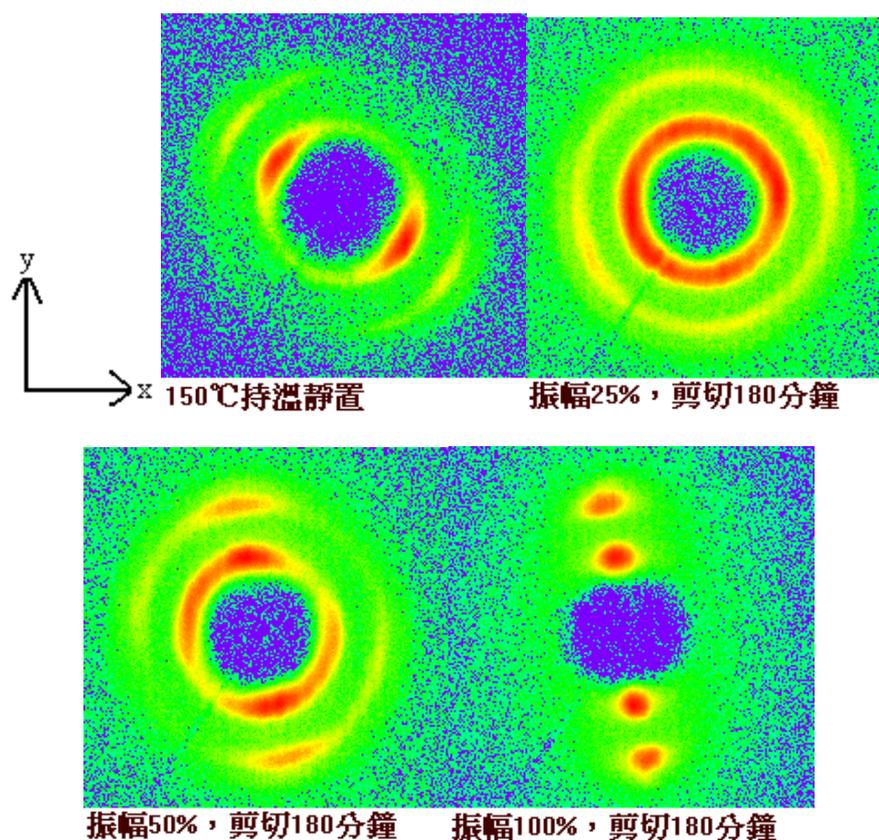


圖 5-15 150 ，頻率為 0.75rad/s ，不同振幅剪切 180 分鐘與 150 持溫靜置的 SAXS 二維圖。

5-4-2 150 時，振幅為 50% 的演變過程

圖 5-16 為振幅 50% 剪切不同的時間以後，再進行頻率掃描所得之結果。在從圖上可知 H1052 在剪切 5 分鐘以後儲存模數有明顯的變化，而隨著剪切時間的增加，儲存模數的曲線變化趨緩，終端斜率均與 5 分鐘者非常接近。雖然在大振幅時間掃描當中可以明顯看出儲存模數的下降，但是，從頻率掃描部份我們無法得知大振幅剪切的時間變因對結構所造成的影響的程度，因為以終端斜率而言，剪切 5 分

鐘就已經就與後續剪切更長時間的樣品大約相同。

由於流變的判斷方式無法詳細的使我們瞭解剪切流場對於材料結構所造成的影響，因此藉由小角散射的實驗來分析承受不同時間之大振幅剪切後樣品的變化。圖 5-18 為震幅為 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。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，剪切 5 分鐘時第二根特徵峰強度明顯減低，剪切 10、45 分鐘時強度持續增長，剪切 90、135 分鐘強度又下降，剪切 180 分鐘第二根特徵峰強度又變大，最終剪切 360 分鐘時強度有變小的趨勢。第三根特徵峰與剪切時間的關係與第二根特徵峰情況類似，在剪切 15 以及 45 分鐘時有比較明顯的強度，其他時間點比較難發現。以散射峰的位置比值約與持溫靜置相同，但剪切 5 分鐘較難判斷，後續會以 AFM 實驗來作為輔助。

另外一方面，由圖 5-19 SAXS 三維圖形可以看出，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 5 分鐘)，然後柱狀結

構之配向逐漸地恢復呈現與流場方向相同(剪切 10、15 分鐘),最後配向程度繼續增長(剪切 45 分鐘 3 小時)。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²⁶,但須經過一個配向流失的中間過程來達成。

圖 5-20 為圖 5-19 的第一特徵峰對週邊角所作的關係圖。我們對於 SAXS 二維圖形上的第一根散射峰環上不同角度的強度是如何隨時間變化作討論。在此,也考量到不同實驗地點所產生的 X-ray 強度會有所不同以及每次驟冷的樣品也可能存在厚薄度不一而使散射強度也有所不同地情況。因此,我們將原始的極座標圖形的強度作正規化的(normalized)處理,也就是說在圖 5-20 當中每一條曲線的線下面積都是 1,再分別乘以比例作疊圖。從圖上可以發現到剪切 5 分鐘、10 分鐘以及 15 分鐘時,在第一根特徵峰環上並沒有特別明顯的強度出現。對照 SAXS 二維以及三維圖形,這三個時間點分別處於配向被破壞(剪切 5 分鐘)以及配向逐漸恢復(剪切 10 分鐘以及 15 分鐘)。當剪切時間為 45 分鐘以後,在圖上可以明顯看到在 90°以及 270°出現較高的強度(速度渦度方向),這也符合 SAXS 三維圖形,也就是在配向方向是以速度方向為主。但是,我們也可以發現到 90°以及 270°的強度並非完全對稱,這在理論上並不合理。造成此結果可能是由於入射光本身可能存在著偏移的可能性。

另外，我們將週邊角積分圖上訊號峰作積分，如表 5-1 作定量上的分析配向程度。由於剪切 5 分鐘時是處於配向性完全被破壞的情況並沒有明顯的強度角，所以並沒作積分定量討論配向程度。剪切 10 分鐘是處於配向開始恢復的情況，剪切 15 分鐘時在三維圖形中是屬於配向開始恢復的情況，但兩組剪切時間點不同的地方在於剪切 10 分鐘的三維圖形當中速度渦度方向呈現高峰；剪切 15 分鐘速度渦度方向以及速度方向強度均呈現高峰，也暗示著可能柱狀結構在配向轉變與流場相同時可能會先排成垂直的排列，所以在表上才會呈現訊號峰面積比例剪切 10 分鐘比較高的現象。在剪切 15 分鐘過後配向程度都是隨著時間增加而變高的趨勢。

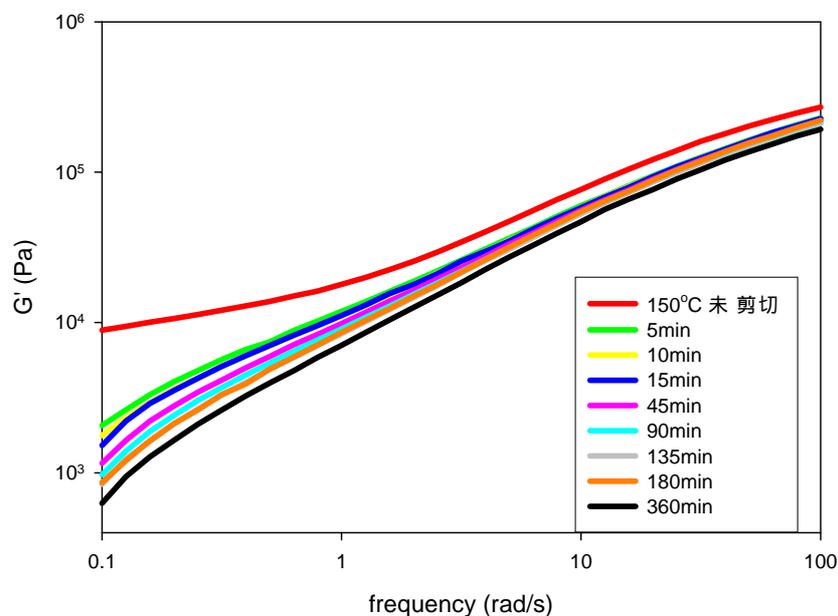


圖 5-16 150 ，頻率為 0.75rad/s，振幅為 50%的大振幅震盪後作頻率掃描。

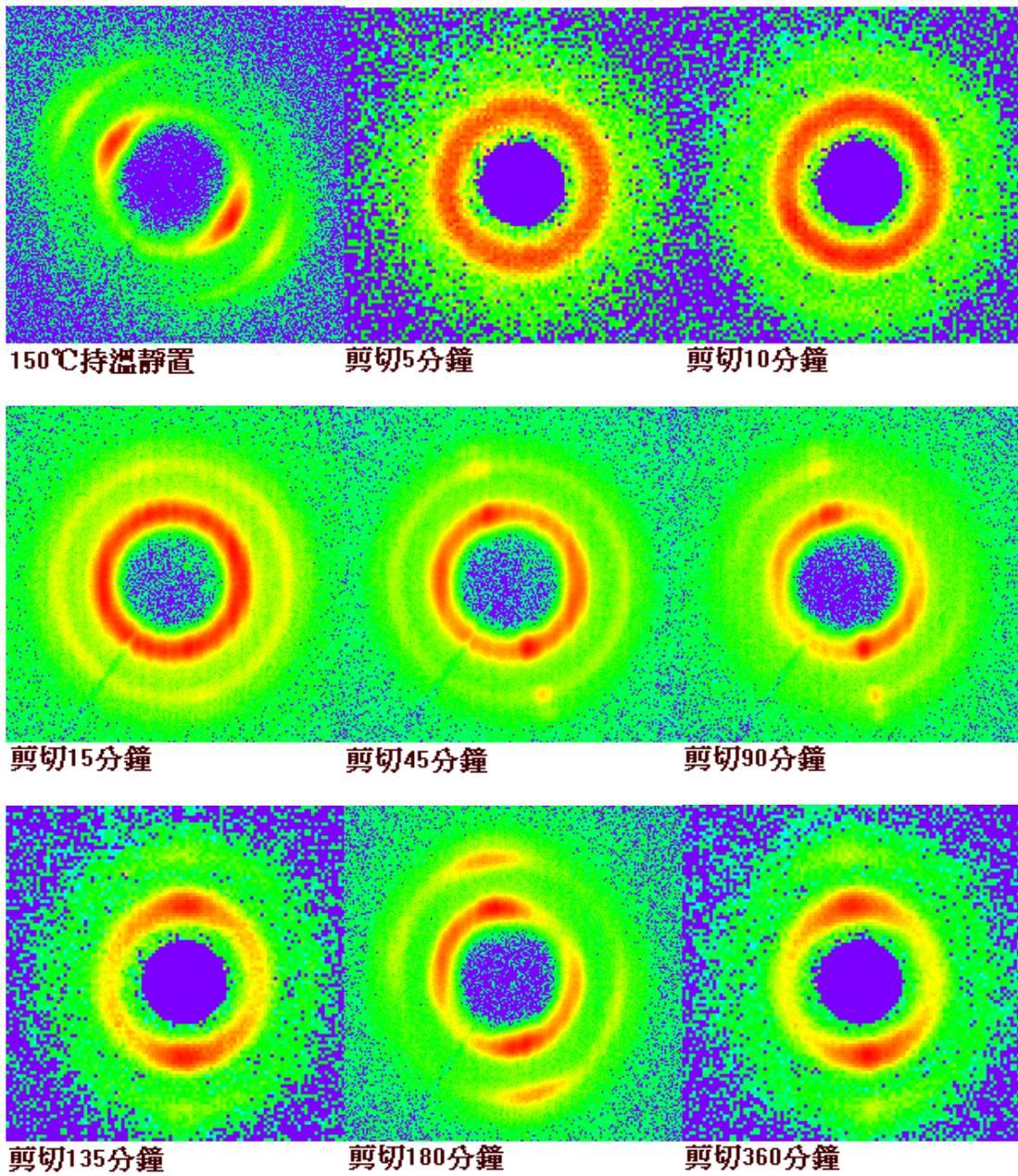


圖 5-17 150 ，頻率為 0.75rad/s ，振幅為 50% 的大振幅震盪 SAXS 二維圖形。

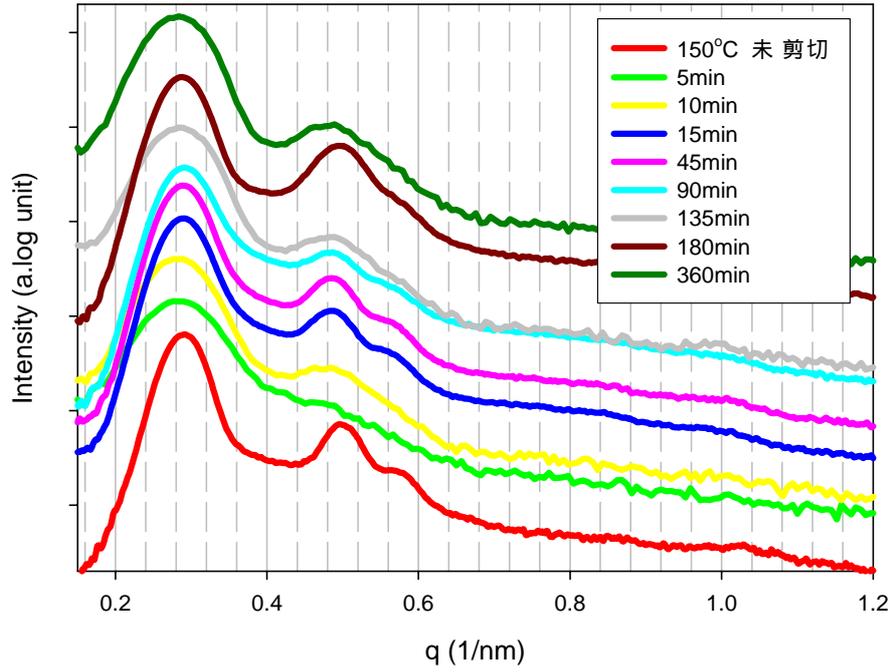
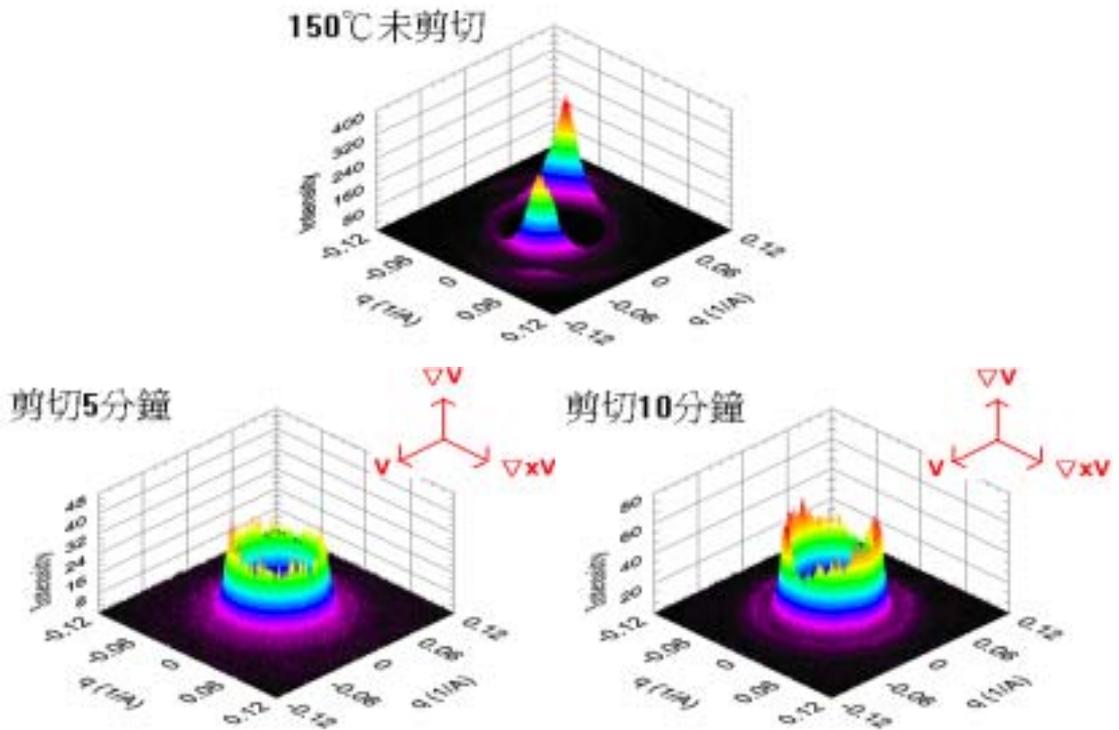


圖 5-18 150^oC，頻率為 0.75rad/s，振幅為 50%的大振幅震盪 SAXS 一維圖形。



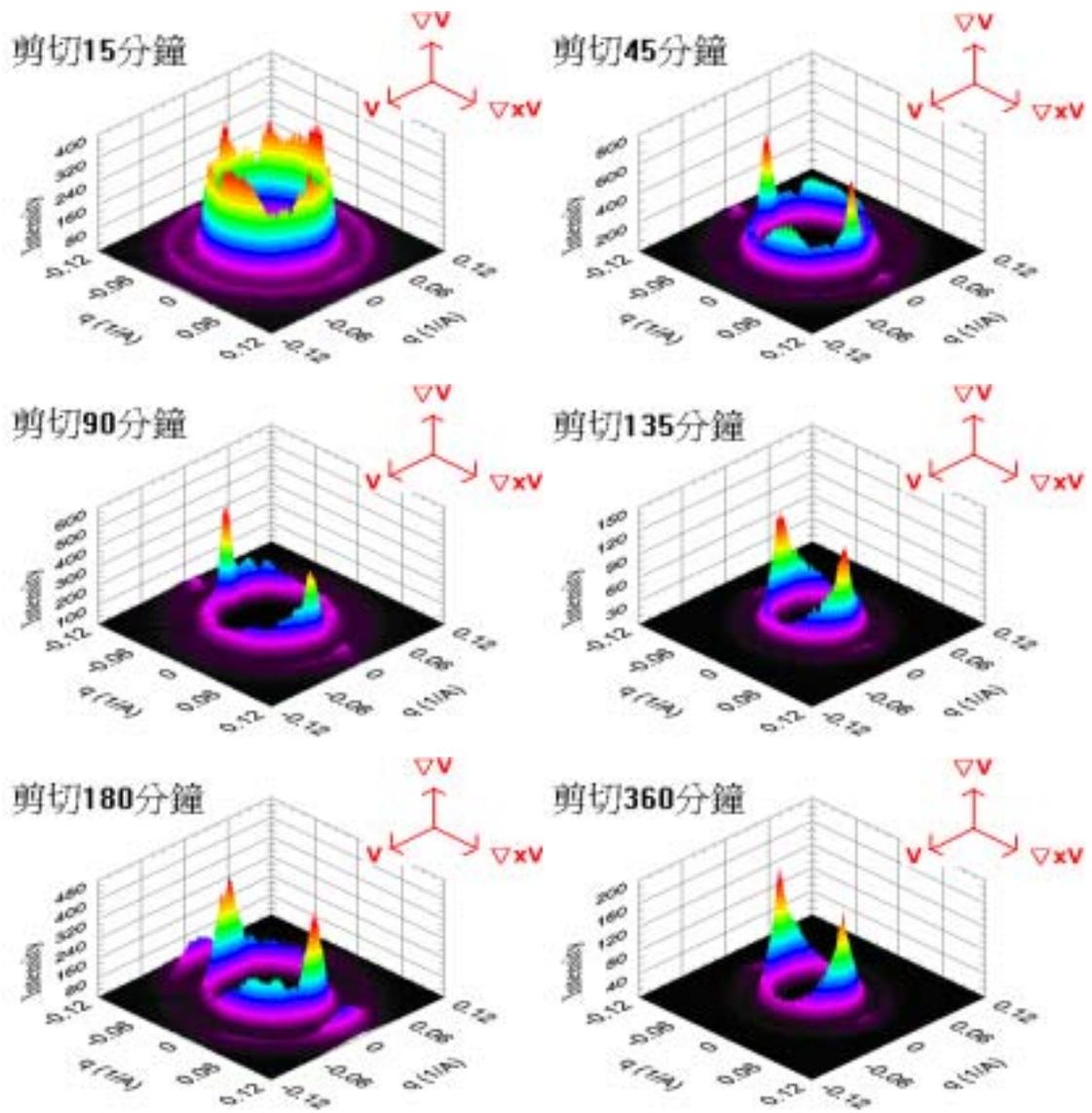


圖 5-19 150 ，頻率為 0.75rad/s ，振幅為 50% 的大振幅震盪 SAXS 三維圖形。

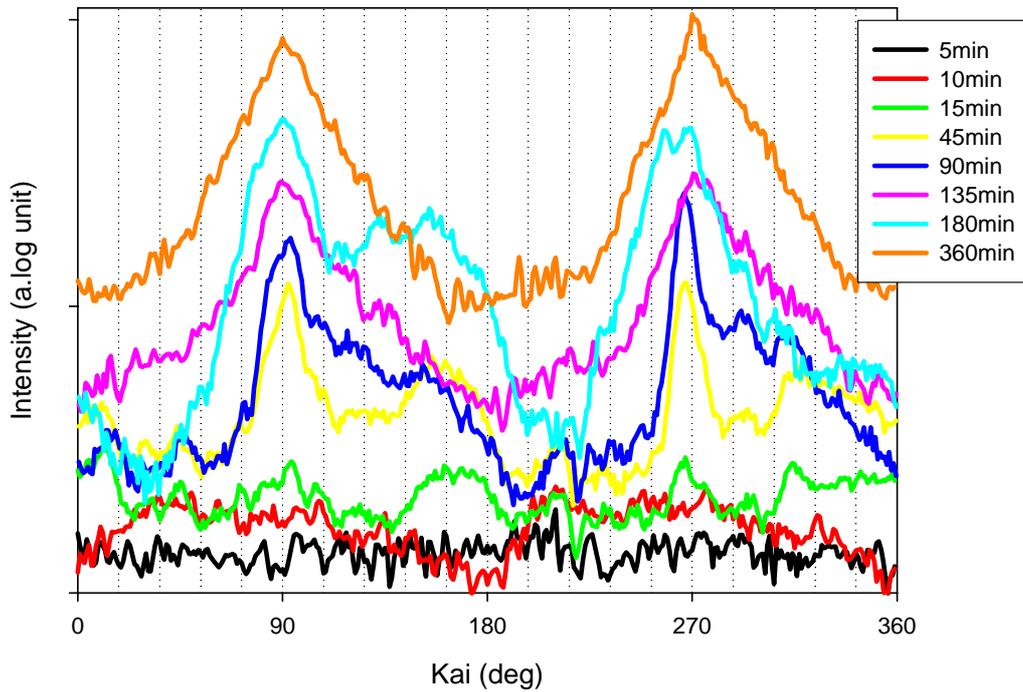


圖 5-20 150 ，頻率為 0.75rad/s ，振幅為 50% 的大振幅震盪週邊角積分圖。

剪切時間	訊號峰面積比例
10 分鐘	38.0%
15 分鐘	34.1%
45 分鐘	43.5%
90 分鐘	52.2%
135 分鐘	55.1%
180 分鐘	60.9%
360 分鐘	61.7%

表 5-1 150 ，頻率為 0.75rad/s ，振幅為 50% 的大振幅震盪週邊角積分圖之特徵峰強度比例。

5-4-3 150 時，振幅為 100%的演變過程

圖 5-21 為振幅 100% 剪切不同的時間以後，再進行頻率掃描所得之結果。在圖上可以發現與圖 5-16 有相同地狀況，剪切 5 分鐘以後儲存模數有明顯的變化，而剪切 5 分鐘以後，時間與終端斜率並沒有更明顯的相關性。

另外，在圖 5-22 SAXS 二維圖形上也是呈現配向性，因此在數據的處理上與上述相同。從圖 5-23 SAXS 一維圖形當中，剪切 5 分鐘後第二根特徵峰以及第三根特徵峰就已經變弱很多。剪切 15 分鐘第二根特徵峰強度明顯增加，剪切 45 分鐘以及剪切 90 分鐘的第二根特徵峰明顯強度高於第一根特徵峰，剪切 135 分鐘第二根特徵峰又變弱，剪切 360 分鐘又有變高。這現象可能為材料受到大振幅剪切以後產生柱狀 (10) 面以及 (11) 面排列方式的改變³⁶ (如第二章所說的)，而且可能是以循環的方式來變化。圖 5-24 的三維圖形更可以明顯發現配向的轉變與特徵峰強弱的變化。在開始剪切 5 分鐘時，可以看出在第一根特徵峰環上還有較低強度的訊號，這也代表著在剪切剛開始時配向會被破壞。剪切 15 分鐘時第一根與第二根特徵峰強度約相同，而此時也呈現明顯的配向性。剪切 45 分鐘、90 分鐘以及 135 分鐘時第一根特徵峰強度低於第二根特徵峰強度，而在剪切 135 分鐘時

特徵峰強度有趨向相同高度。剪切 180 分鐘時又恢復成第一根特徵峰高於第二根特徵峰。剪切 360 分鐘則為第一根特徵峰強度低於第二根特徵峰。另外，考量到可能存在光強的不穩定的因素以及定量上的討論，因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 5-2。表中可明顯看出 150 大振幅剪切後散射強度比的變化。剪切 5 分鐘時的比值比未剪切時還低，這是因為剛開始剪切會經過配向破壞的過程。隨著剪切時間增加（15 分鐘、45 分鐘以及 90 分鐘）特徵峰強度比值也逐漸變大，在 90 分鐘時比值是最大。135 分鐘以及 180 分鐘的強度比值逐漸減少且值小於 1，也就是說此兩時間點的第一根特徵峰高於第二根特徵峰。剪切時間為 360 分鐘又呈現第二根特徵峰高於第一根特徵峰的情形。從表中結果可以得知原具有配向之 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者完全不同。在此大震幅之剪切下，H1052 迅速改變配向且可能產生排列被破壞的過渡狀態，持續的剪切讓這過渡狀態漸漸消失還原成柱狀結構並且排列配向與流場方向相同²⁶。而當柱狀結構排列配向流場方向相同時，持續的剪切會使得柱狀的排列方式改變，邊朝上與點朝上的兩種排列方式會互相轉變³⁶。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。

另外，我們對於振幅為 100% 的 SAXS 二維圖形上的第一根散射峰環上 360° 中強度是如何隨時間變化作討論。從圖 5-24 上可以發現到剪切 5 分鐘時，在第一根特徵峰環上 90° 以及 270° 有強度較弱，對照 SAXS 三維圖形，這個時間點處於配向逐漸成長。而在後續的時間點上在 90° 以及 270° 有明顯的強度，而 135 分鐘以及 360 分鐘與其他時間點相較起來比較低的。所以，從週邊角積分圖形上來看主要的配向方像是在速度方向。同樣的我們也對週邊角積分圖形的訊號峰作拆解並其佔有的線下面積比例，如表 5-3。從表上，剪切 5 分鐘時訊號峰面積比例最低，從之前的分析得知此時是屬於配向逐漸成長的情形，因此在渦度方向以外的角度還具有強度，也就是說柱狀結構雖然隨著流場方向排列，但是還有部份的排列配向並非與流場平行。而在後續的剪切時間點上面積比均遠大於剪切 5 分鐘，這代表著當配向在流場方向相同時，其配向程度會遠大於剪切 5 分鐘時，但在後續的時間點上配向程度並沒有隨時間而遞增或遞減的趨勢。

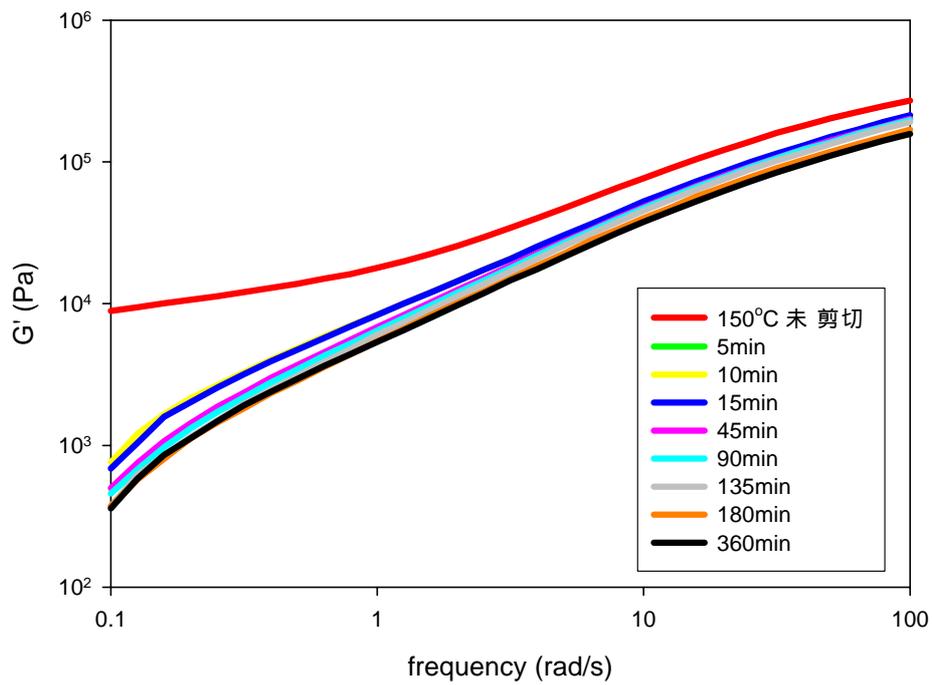
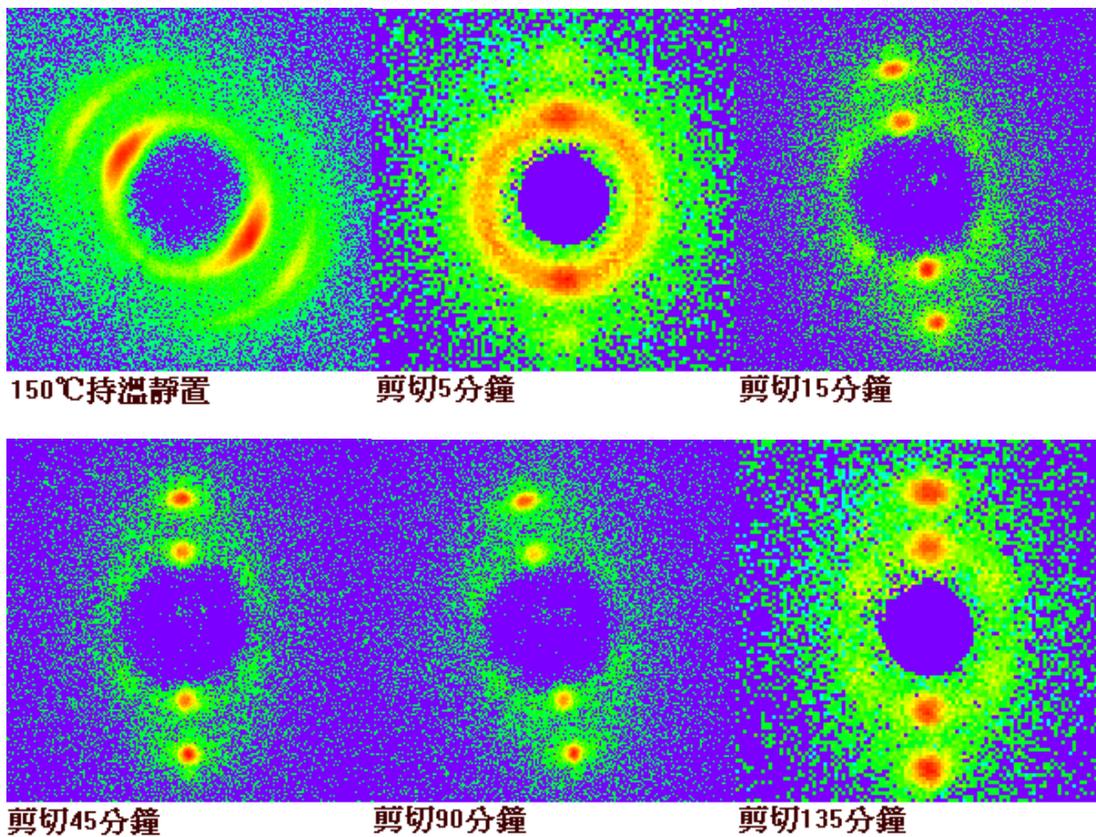


圖 5-21 150 ， 頻率為 0.75rad/s ， 振幅為 100% 的不同大振幅震盪時間後的頻率掃描。



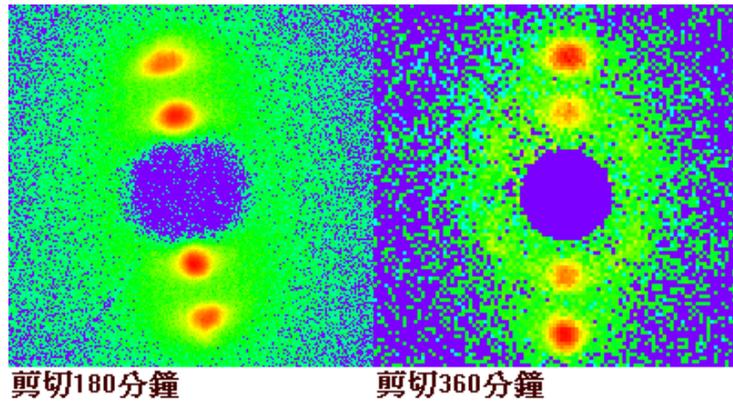


圖 5-22 150 ，頻率為 0.75rad/s ，振幅為 100%的大振幅震盪 SAXS
二維圖。

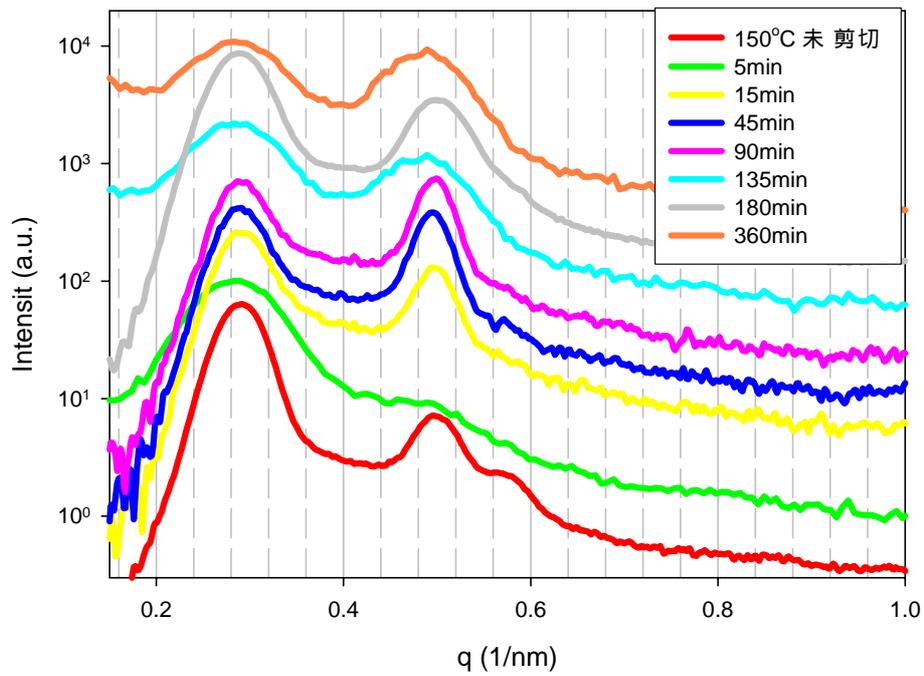


圖 5-23 150 ，頻率為 0.75rad/s ，振幅為 100%的大振幅震盪 SAXS
一維圖。

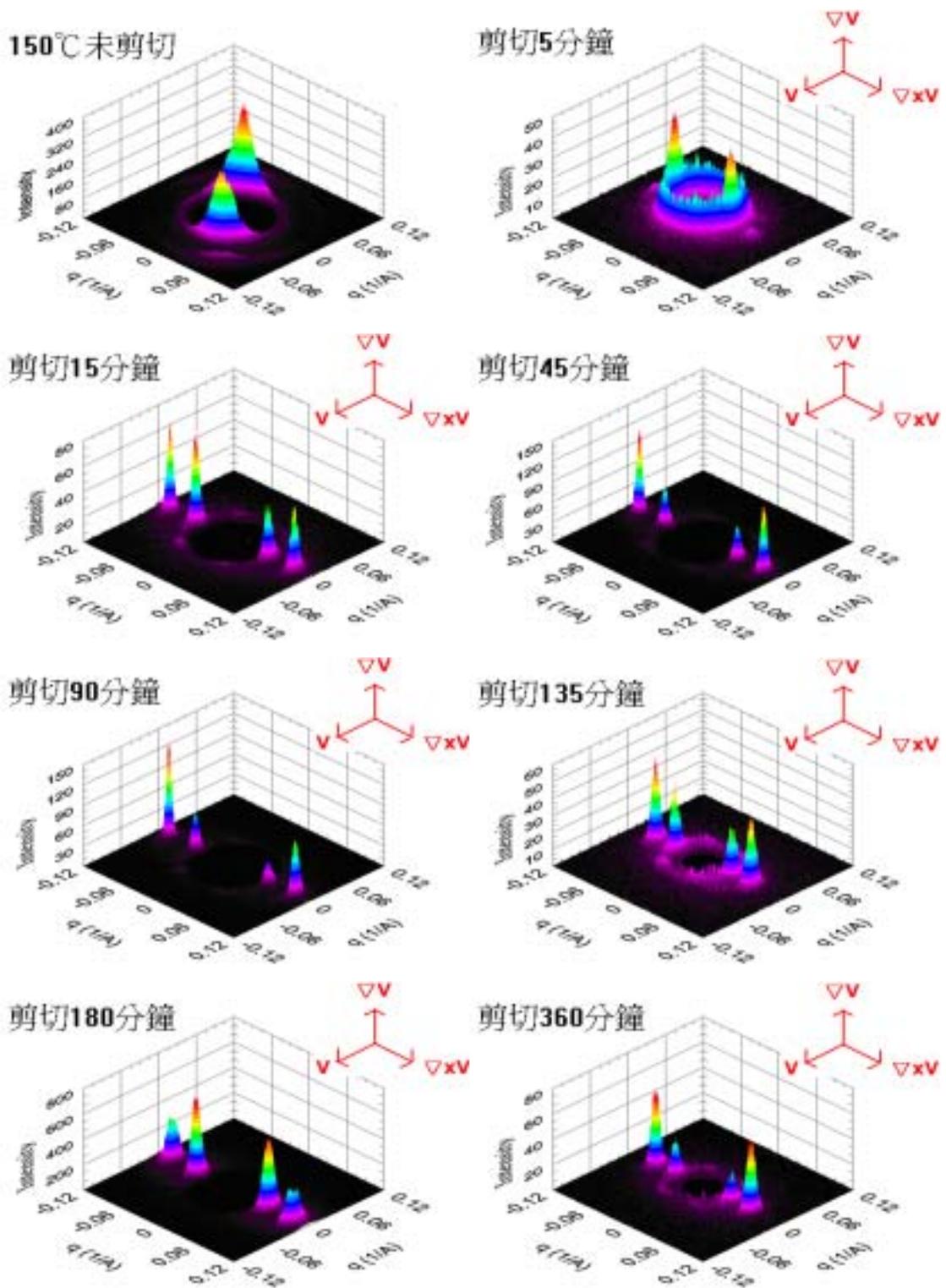


圖 5-24 150 ，頻率為 0.75rad/s，振幅為 100%的大振幅震盪 SAXS 三維圖。

剪切時間	peak2/peak1
未剪切	0.11
5 分鐘	0.10
15 分鐘	0.65
45 分鐘	1.15
90 分鐘	1.33
135 分鐘	0.72
180 分鐘	0.39
360 分鐘	1.17

表 5-2 150 ，頻率為 0.75rad/s ，振幅為 100%的大振幅震盪散射峰強度比值。

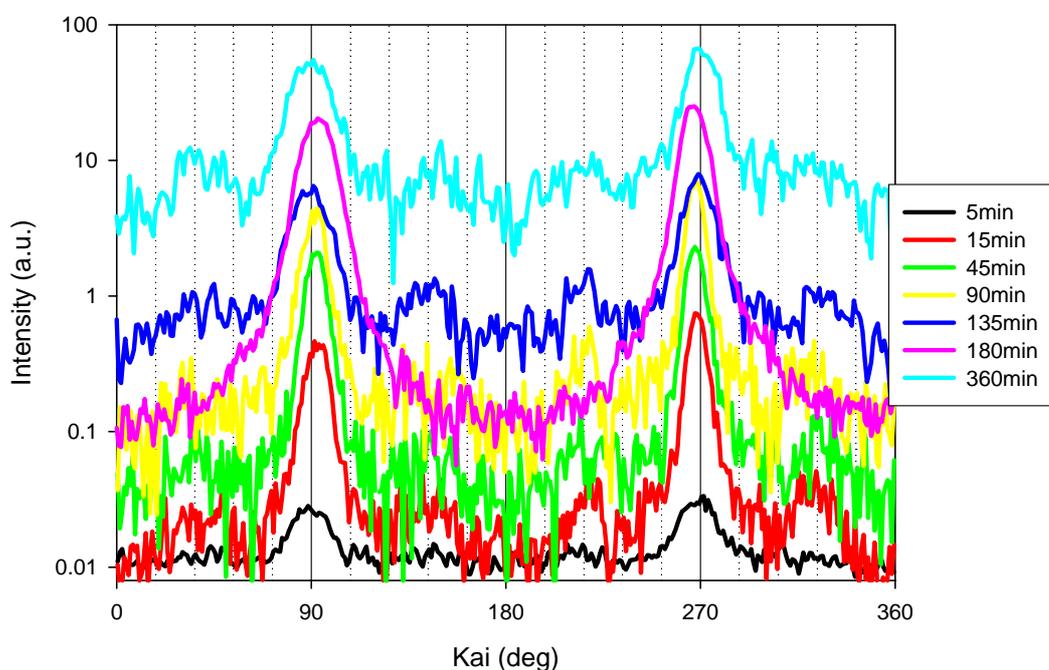


圖 5-25 150 ，頻率為 0.75rad/s ，振幅為 100%的大振幅震盪週邊角積分圖。

剪切時間	訊號峰面積比例
5 分鐘	41.7%
15 分鐘	66.6%
45 分鐘	78.9%
90 分鐘	66.8%
135 分鐘	61.8%
180 分鐘	93.7%
360 分鐘	62.1%

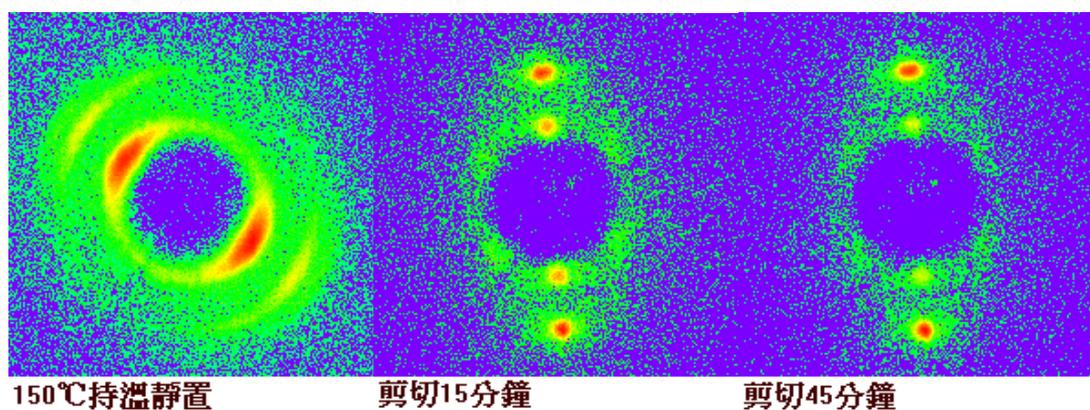
表 5-3 150 ，頻率為 0.75rad/s，振幅 100%的大振幅震盪週邊角積分圖之特徵峰強度比例。

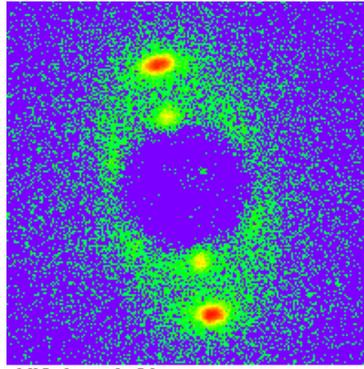
5-4-4 150 時，振幅為 200%的演變過程

在圖 5-26 SAXS 二維圖形上也是呈現配向性,因此在數據的處理上與上述相同。從圖 5-27 SAXS 一維圖形當中，可以發現到剪切 15 分鐘時，剪切 15 分鐘後第三根特徵峰就已經消失，而且第二根特徵峰也明顯高於第一根特徵峰。這現象如同振幅為 100%的狀況，可能為材料受到大振幅剪切以後產生柱狀 (10) 面以及 (11) 面排列方式的改變³⁶。圖 5-28 的三維圖形也是很明顯的第二根特徵峰高於第一根特徵峰情形。相同地我們也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 5-4。將原有配向之 H1052 之樣品在遭受較震幅為 200%之週期剪切時期演化的過程與震幅 100%比

較得知，剪切時間為 15 分鐘時第二根特徵峰強度就明顯高於第一根特徵峰強度。到 1.5 小時第二特徵峰轉弱，高度仍然高於第一特徵峰。因此，在此大震幅之剪切下，H1052 迅速改變配向，隨即配向又與流速同方向，相同地在散射峰強度的增減情形也可能是因為頂朝上以及邊朝上兩種排列方式不同所導致。

我們對於振幅為 200% 的 SAXS 二維圖形上的第一根散射峰環上 360° 中強度是如何隨時間變化作討論，如圖 5-29。從圖上可以發現到這三組剪切時間點的強度大約相同，主要的強度是在速度渦度方向，也就是配向方向主要是以速度方向為主，而且在其他角度上並無較明顯的峰。表 5-4 則為大振幅震盪後週邊角積分圖之特徵峰強度比例。從表 5-4 當中也可以定量的發現到這三組剪切時間點的強度比例稍微遞減，也代表著這三組剪切時間點的樣品配向程度稍微降低。





剪切90分鐘

圖 5-26 150 ， 頻率為 0.75rad/s ， 振幅為 200%的大振幅震盪 SAXS
二維圖。

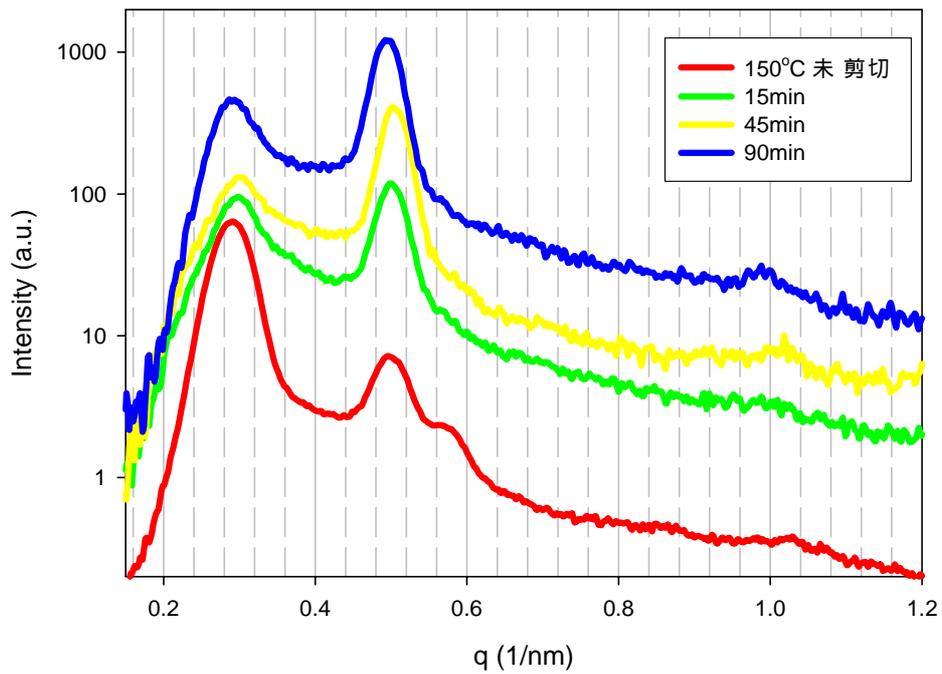


圖 5-27 150 ， 頻率為 0.75rad/s ， 振幅為 200%的大振幅震盪 SAXS
一維圖。

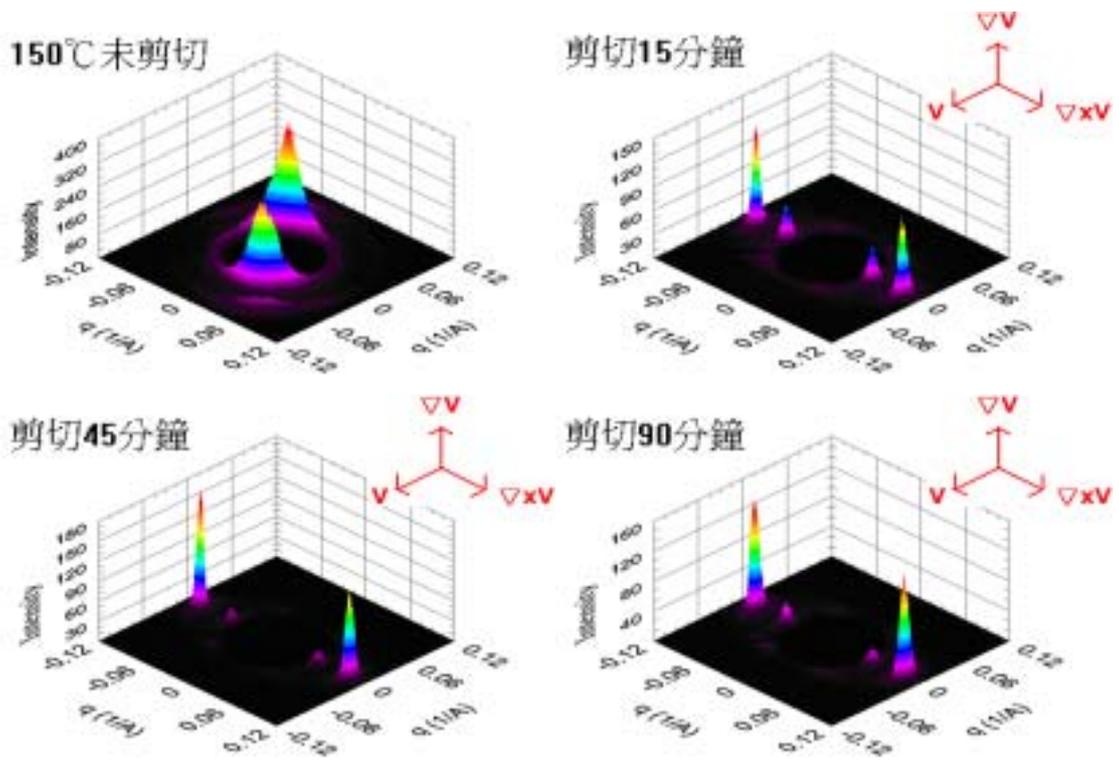


圖 5-28 150 ， 頻率為 0.75rad/s ， 振幅為 200%的大振幅震盪 SAXS

三維圖。

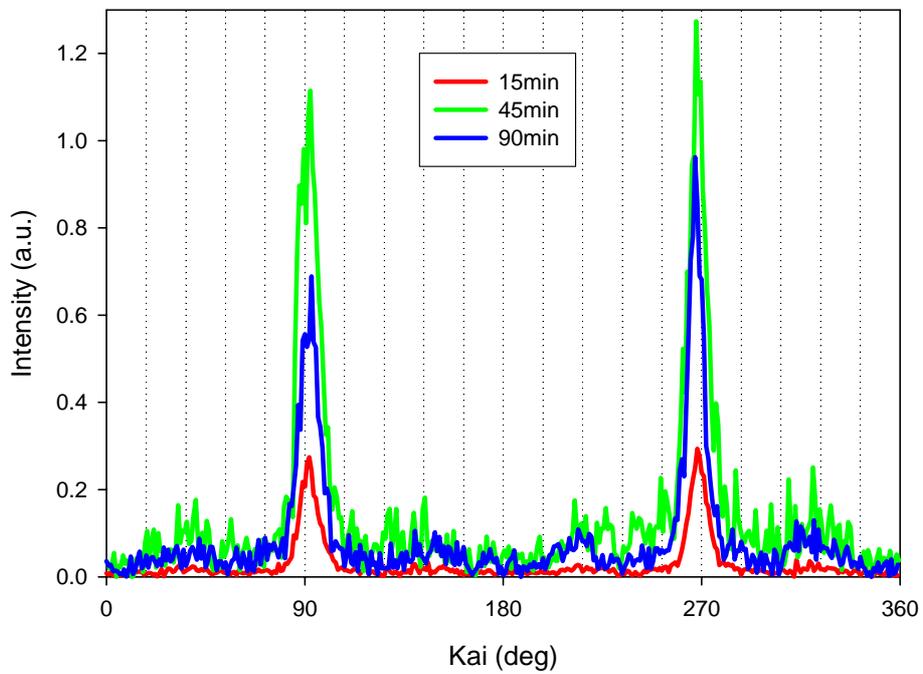


圖 5-29 150 ， 頻率為 0.75rad/s ， 振幅為 200%的大振幅震盪週邊角

積分圖。

振幅 (%)	剪切時間	peak2/peak1
-----	未剪切	0.11
200%	15 分鐘	1.24
200%	45 分鐘	3.12
200%	90 分鐘	2.63

表 5-4 150 ， 頻率為 0.75rad/s ， 振幅為 200% 的大振幅震盪散射峰強度比值。

剪切時間	訊號峰面積比例
15 分鐘	75.1%
45 分鐘	73.5%
90 分鐘	71.4%

表 5-5 150 ， 振幅為 200% ， 頻率 0.75rad/s 的大振幅震盪週邊角積分圖之特徵峰強度比例。

5-4-5 150 時，剪切流場與微疇討論

在第四章數據處理當中曾提過 SAXS 一維圖形當中第一根特徵峰的半高寬與微疇大小是成反比關係。當半高寬越大則微疇越小；當半高寬越小則微疇越大。在圖 5-30 來看，以振幅 50% 與 100% 而言，半高寬似乎與時間並沒有相關性，也就是說並不會隨著時間而遞增或

遞減，相對的微疇的變化似乎與時間無關。以振幅 200% 而言，在這三組實驗當中微疇會隨剪切時間增加而有稍微變小的趨勢。總結來說在剪切過程當中可以確定的是微疇的大小並非是固定的，但是也不會因為剪切時間的增長而有固定的變化。

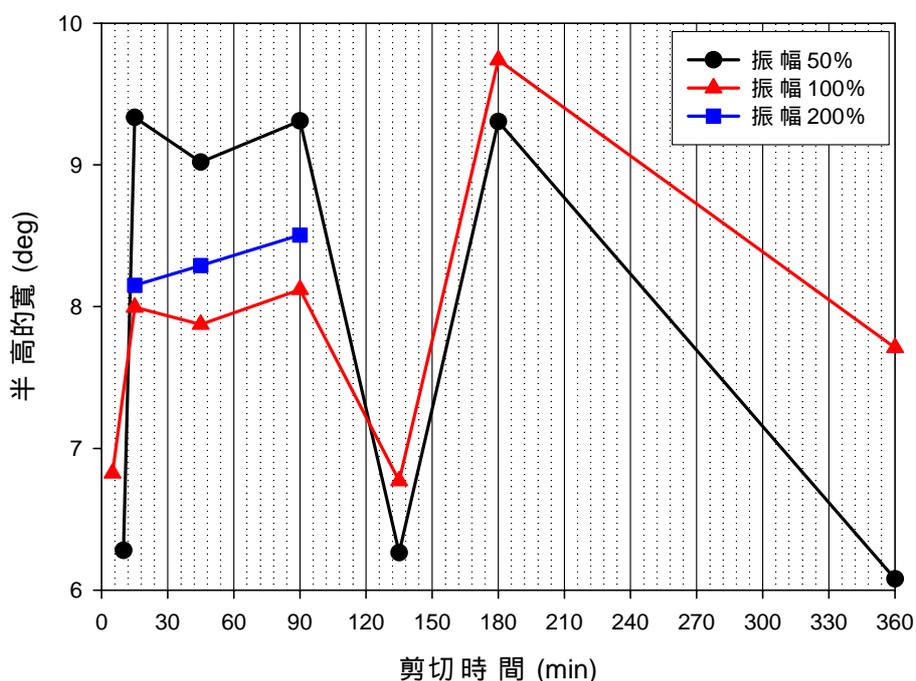


圖 5-30 150 ，頻率為 0.75rad/s ，不同振幅的大振幅震盪的第一根特徵峰半高寬圖。

5-4-6 150 時，AFM 實驗觀察

在 SAXS 的實驗當中在某些剪切時間點上無法明確判斷微觀結構，因此透過 AFM 的實驗來探測樣品的表面來討論結構的變化。在樣品製備上，是將流變儀驟冷以後的樣品剪裁離圓心最遠處即是最外

圍約 2mm*2mm 的範圍進行冷凍切片。由於 PS 是屬於硬鏈段，PEB 是軟鏈段，所以在 AFM 圖形當中 PS 鏈段會呈現比較亮的部份，而 PEB 鏈段是暗處。在 AFM 的實驗當中掃描的範圍是 500nm*500nm，但在掃描過程當中為了避免此面積太小無法代表全部的樣品，因此每組實驗大約都取 20 30 個位置進行掃描。

從圖 5-31 (A) 與 (B) 當中可以看到 PS 是球的形式，但是球形並沒有規則性的排列，也就是在大範圍上沒有秩序。因此，是屬於 micelle disorder 的狀態。從圖 5-32 (A) 與 (B) 當中可以看到 PS 是條狀的形式，也代表此時的結構為柱狀結構，在配向上來看同一個切片後的樣品不同的兩個位置掃描出來的方向並非相同，所以才會在 SAXS 三維圖形當中所觀察到的除了在速度渦度方向上以外的角度上有強度。從 AFM 的實驗當中柱狀結構的週期大約為 21nm 左右；從 SAXS 一維圖形當中計算出來 (10) 面的週期約 21.7nm。因此代表在 AFM 圖形當中其柱狀結構是以(10)面與被掃描的面垂直為主。SAXS (10) 面週期計算的方式如下：

$$d = \frac{2\pi}{q^*} \quad (5-1)$$

d：結構之週期

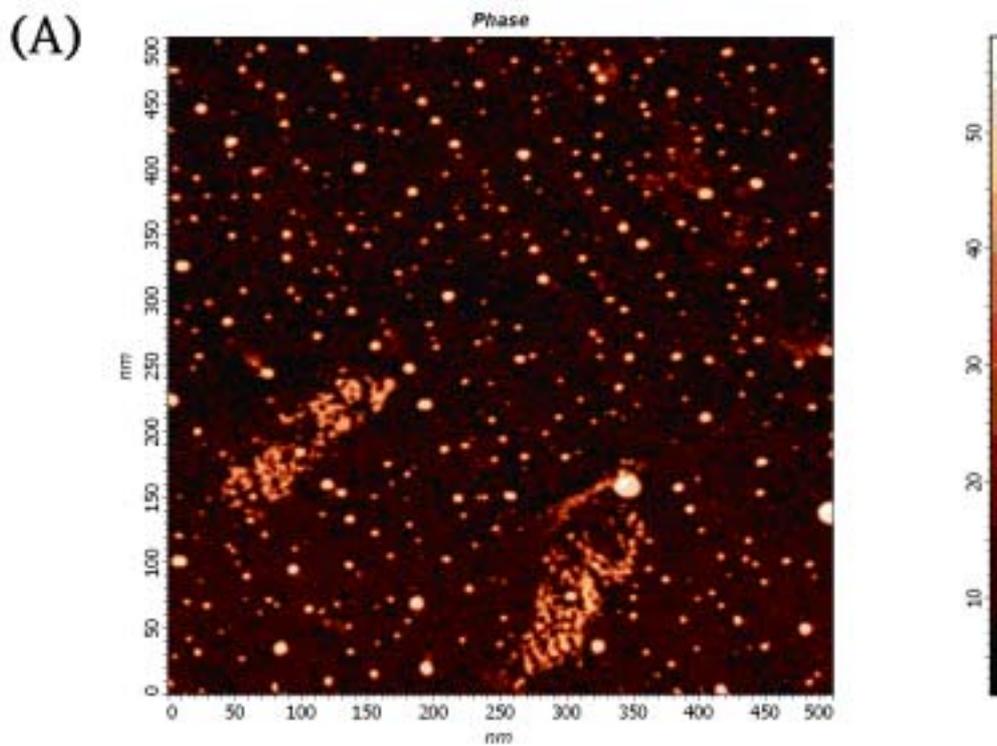
q^* ：第一根特徵峰所對應的 q 值

從圖 5-32 (C) 當中可以看到 PS 是大多是點的形式，但有少部份是柱狀的形式。因此，也代表著在此條件下 PS 會形成少部份的球狀，而有可能 PS 鏈段產生糾結而形成柱狀結構。所以才會造成在 SAXS 三維圖形上除了因為柱狀結構配向因素而導致在第一根特徵峰環上在 $0 \sim 360$ 度均有強度。

從圖 5-33 (A) 當中可以看到 PS 是大多是條狀的形式，代表為柱狀結構，在此實驗條件下大多掃描的圖形都是呈現類似的圖形。而少部份的圖形如圖 5-33 (B)，在圖上可以看到柱狀結構雖然大致上的配向是朝著某個方向，但有少部份比較不一致，所以才會在 SAXS 三維圖形中呈現以速度過度強度最明顯，其他角度上均有強度的情況。

從圖 5-34 的實驗條件為 150° 下振幅為 100%，剪切 180 分鐘。在 SAXS 的分析上是認為此條件下為柱狀結構 (10) 面以及 (11) 面共存，而以 (10) 面所佔有的比例較多。從圖 5-34 (A) 與 (B) 的 AFM 圖形上所呈現可發現有兩種柱狀結構，在圖 (A) 當中柱狀週期約 20nm；在圖 (B) 當中柱狀週期約 14nm。從 SAXS 一維圖形當中所計算出 (11) 面的週期約 13nm，此與 AFM 圖形所測得的相差不大。因此，我們是認為圖 (A) 當中掃描到的是以 (10) 面為主的情況，

而圖 (B) 是以 (11) 面佔主要的部份。另外，在此條件下所掃描得的 AFM 圖形以圖 (A) 的柱狀排列情況比較多，這也符合 SAXS 當中第一根特徵峰高於第二根特徵峰，即是 (10) 面佔有比較多比例的情況。



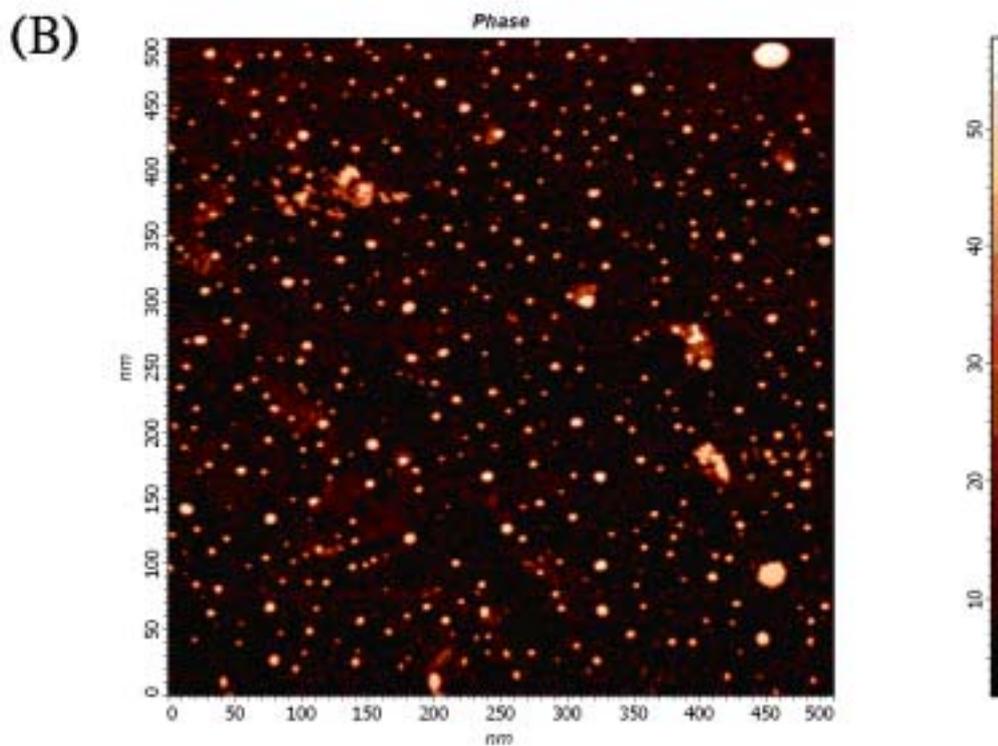
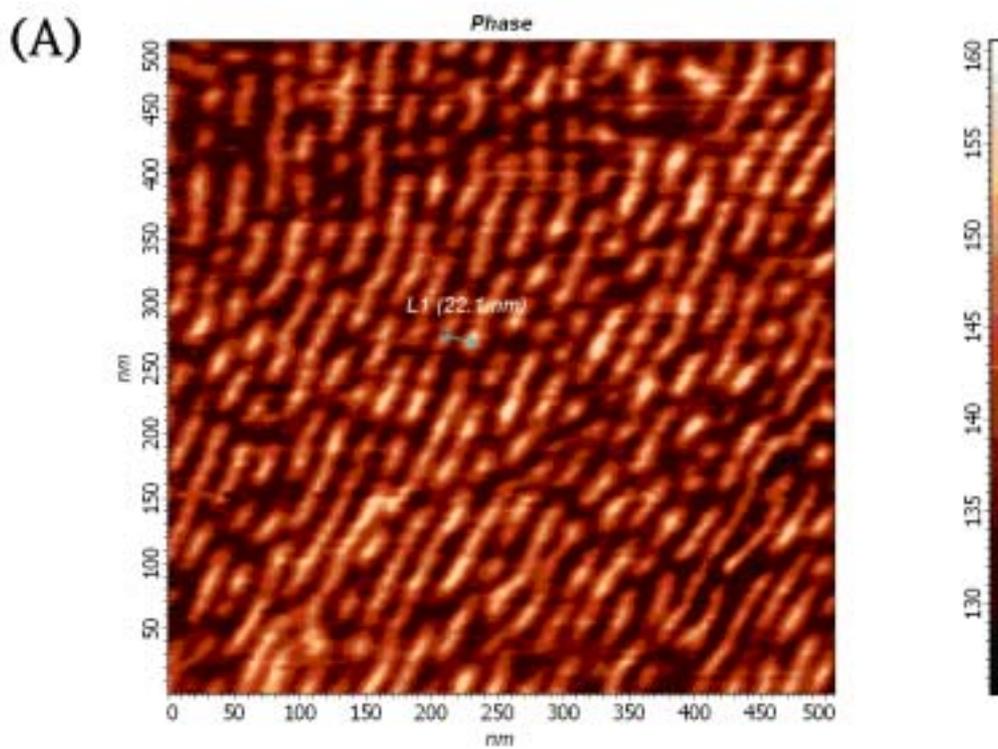


圖 5-31 150 ， 頻率為 0.75rad/s ， 振幅 50% ， 剪切 5 分鐘 AFM 圖 ，

(A) 與 (B) 是相同切片的樣品 ， AFM 測量不同位置。



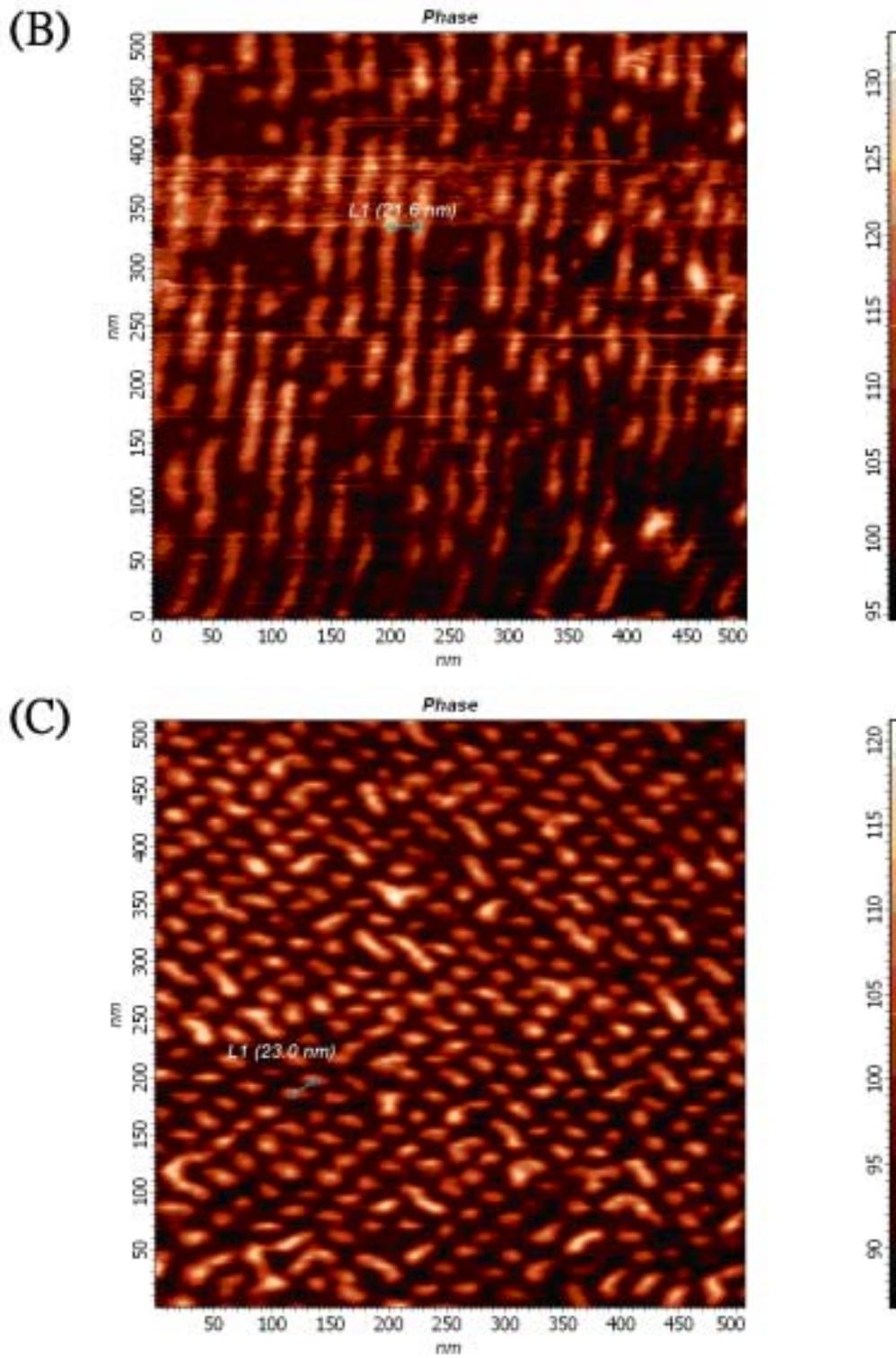


圖 5-32 150 ，頻率為 0.75rad/s ，振幅 50%，剪切 45 分鐘 AFM 圖，

(A) 與 (B) 是相同切片的樣品，AFM 測量不同位置。

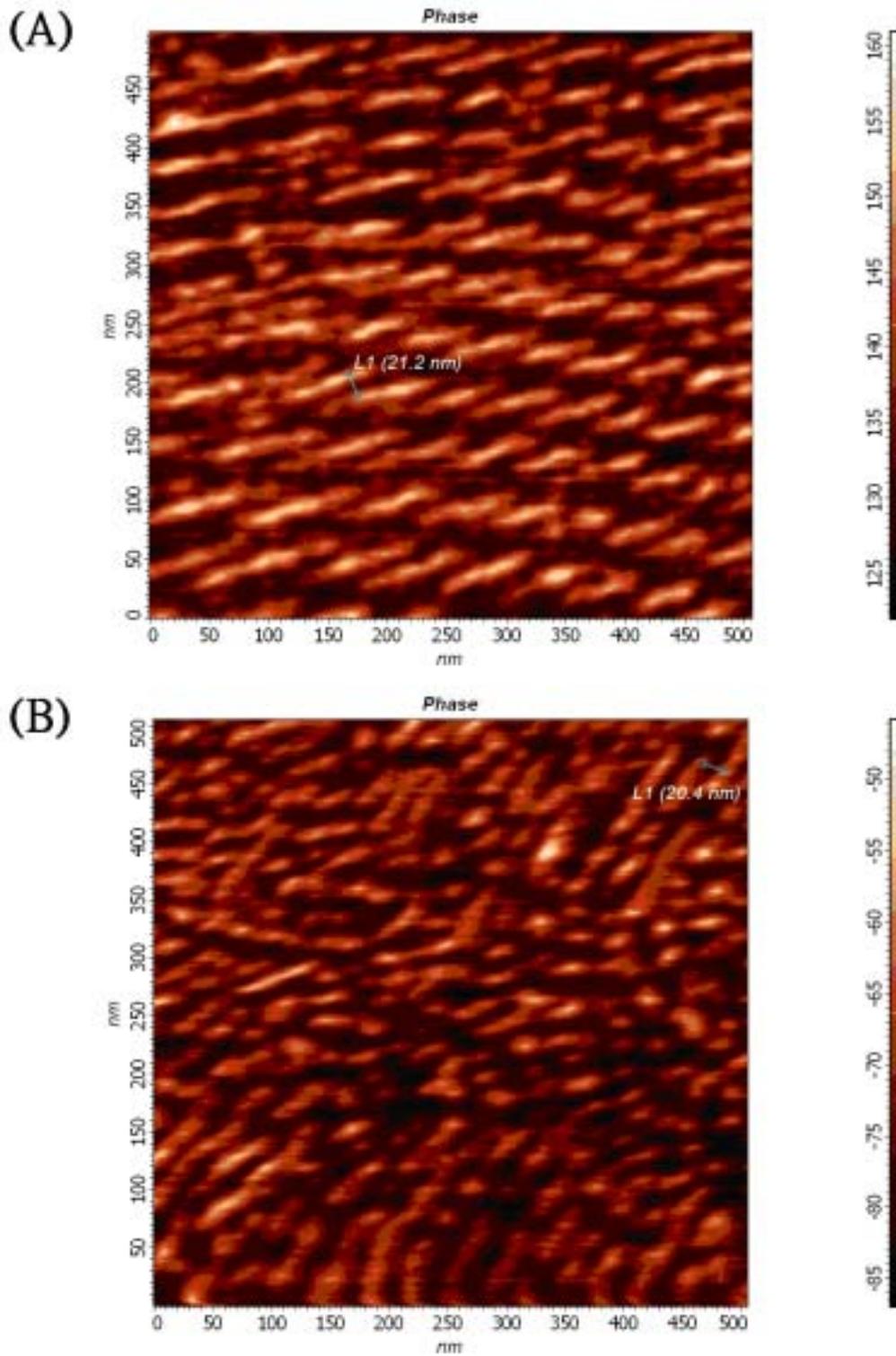


圖 5-33 150 ，頻率為 0.75rad/s ，振幅 50%，剪切 135 分鐘 AFM 圖，
(A) 與 (B) 是相同切片的樣品，AFM 測量不同位置。

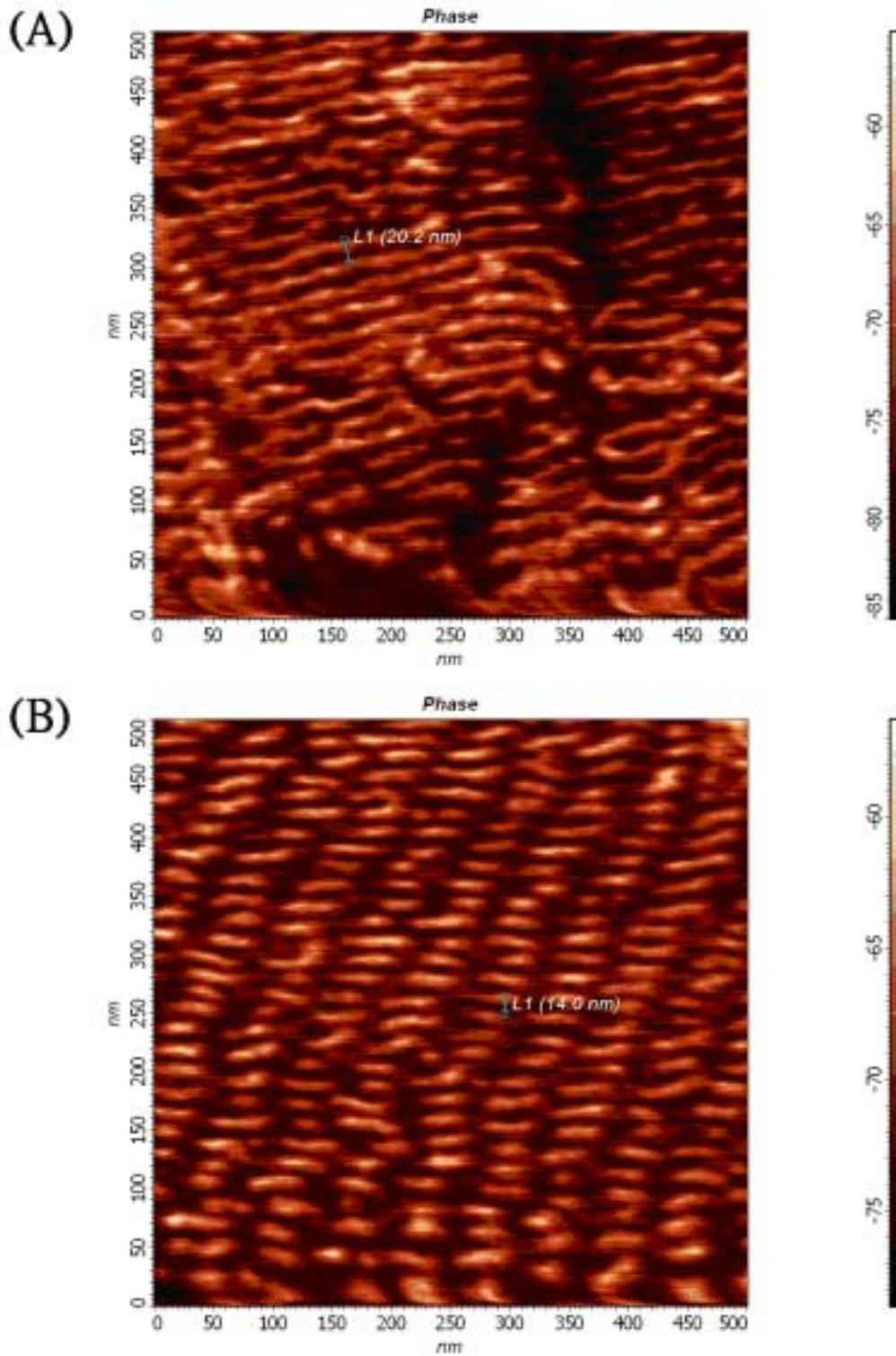


圖 5-34 150 ，頻率為 0.75rad/s ，振幅 100%，剪切 180 分鐘 AFM 圖，
 (A) 與 (B) 是相同切片的樣品，AFM 測量不同位置。

5-4-7 150 時，剪切流場作用總結

以三種不同剪切振幅相比較而言，振幅為 50% 起始配向受到破壞時間約為 15 分鐘以內，演變過程中無法觀察到第二根特徵峰高於第一根特徵峰的情況；振幅為 100% 時起始配向受到破壞時間約為 5 分鐘以內，剪切時間為 45 分鐘時就發現第二根特徵峰高於第一根特徵峰的情況；剪切振幅為 200% 並沒有觀察到配向受到破壞情形。剪切振幅為 50% 與 100% 相比較，我們猜想兩種可能的推論。其一，振幅為 50% 與振幅為 100% 的在剪切過程當中結構的演變是以相同的模式進行，但後者的進行速度較快，所以振幅為 50% 者需在較長的剪切時間才能表現出振幅為 100% 的短時間的行為（5 分鐘以內）。雖然，振幅為 50% 時剪切 45 分鐘 H1052 也已經形成配向，本期待在更長的時間點上應該可以觀察到第二根特徵峰高於第一根特徵峰的現象，可是在剪切 360 分鐘後仍沒有看到此現象。這時間顯然太長，因此，對於相同模式的說法我們持比較保留的態度。另外一個可能的推論是振幅為 100% 才可以給 H1052 柱狀結構足夠的扭矩可以產生六角柱的（10）面以及（11）面的旋轉；而振幅為 50% 的能力只有讓配向受到破壞又轉成與流場方向相同的情形，而無法使柱狀結構產生柱的（10）面以及（11）面旋轉。在此，我們是認為第二種推論是比較合理的解釋，在剪切過程之中不同地振幅給予材料不同地能力去發生

變化。

剪切振幅為 100% 以及 200% 相較而言，剪切振幅為 200% 的演變過程太迅速，以至於無法觀測到起始配向受到破壞以及柱狀結構 (10) 面以及 (11) 面旋轉的情況。可以肯定的是振幅為 200% 配向受到破壞所需的時間會比其他兩種振幅所需要的時間還短，但是由於其測量的時間需要在很短的時間內完成，以目前的儀器技術並無法達到此要求。另外，對於振幅為 200% 時柱狀結構是否會產生 (10) 面以及 (11) 面旋轉的情形無法下很明顯的推論，因為目前所觀察到的時間點較少無法明確的看到。較多剪切時間點取樣說不定可能可以觀察到此現象，但也可能振幅為 200% 就限定柱狀結構就是以點朝上的情形排列。而振幅為 200% 的演變過程的推論目前是比较無法確定。

將表 5-1，表 5-2 以及表 5-3 的週邊角積分圖上所拆解的特徵峰線下面積分別畫圖，如圖 5-31。以振幅 50% 而言，其配向程度會隨剪切時間增加而增加；振幅 100% 的配向程度與剪切時間的關係則為 5 45 分鐘為遞增，45 分鐘 135 分鐘遞減，135 180 分鐘為遞增，180 分鐘 360 分鐘遞減。在剪切過程當中，其配向程度似乎會呈現循環的狀況；振幅 200% 配向程度稍微變差的趨勢。但由於實驗組別太少無法下非常肯定的推論。但是就振幅 50% 以及 100% 來說，在剪

切過程當中兩種模式是不相同的

另外，在藉由 SAXS 的一維圖形判斷 150 是否為柱狀結構時，我們曾提到有一峰所在 q 值為 1，其 q 值與第一根特徵峰之 q 值的比值為 4。在圖 5-14，圖 5-18，圖 5-23 以及圖 5-27 當中也可以發現這個訊號峰。由於後三張圖是為了讓疊圖容易辨識而分別乘上某個比例，所以在圖上會比較不明顯，但個別來看是可以確定是 q 值為 1 的地方的訊號峰。加上此峰的確認，可以更清楚的知道，在 150 的剪切過程當中以及未剪切時 H1052 一直維持是柱狀結構。 $q=1$ 的峰的存在代表材料可能存在著另一種六角形與剪切平面排列形式，也就是說除了柱狀結構的邊朝上與點朝上的排列以外還有另外一種排列。

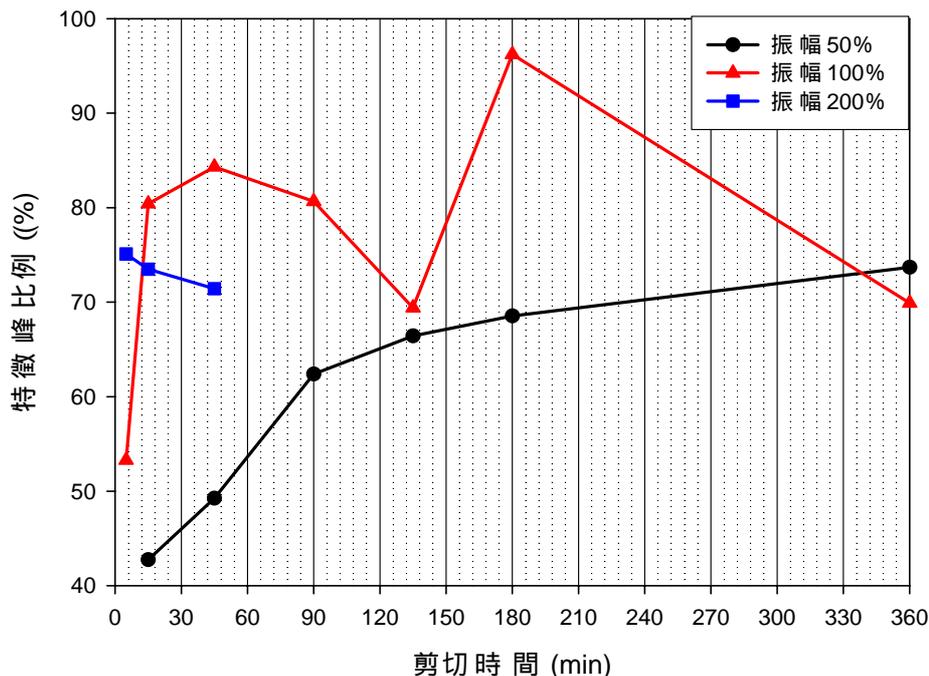


圖 5-35 150 \AA ，頻率為 0.75rad/s ，不同振幅的大振幅震盪之週邊角積分圖的特徵峰線下面積與剪切時間關係圖。

5-5 在 170 \AA 時受剪切流場的影響

圖 5-32 為 170 \AA 時長時間觀察不同的大振幅振幅正弦剪切下的儲存模數變化。在圖上可以知道振幅為 25% 以及 50% 儲存模數幾乎沒有變化，振幅為 100% 時可以發現到儲存模數在 15 分鐘以內就有明顯的減少，儲存模數減少 20%，但是 15 分鐘之後減少趨勢明顯地漸緩。在圖 5-33 是 H1052 以不同振幅先大振幅震盪剪切 15 分鐘再接著進行頻率掃描的結果。從圖上可知 H1052 在 170 \AA 受到不同振幅的大振幅剪切 15 分鐘以後，振幅低於 200% 以下時頻率與儲存模數關係曲線可以跟未剪切曲線完全重疊，而遭受振幅 600% 與 800% 剪切曲線幾乎跟 170 \AA 未剪切曲線完全平行。所以從流變結果，如果 H1052 在 170 \AA 時受剪切後有排列上或者是結構的轉變，頻率掃描圖中的儲存模數終端斜率應會有所改變，但在我們的觀察中曲線是呈現平行。因此，大致上可以說在 170 \AA 經過大振幅剪切是可能沒有產生相變化。在 SAXS 的方面，我們主要挑選剪切振幅為 50% 以及 100% 作觀察的大振幅剪切 3 小時後，。由圖 5-34 以及圖 5-35 的 SAXS 一維以及 SAXS 二維圖形，可以發現到 H1052 在 170 \AA 下受到兩種不同振幅

的剪切都沒有產生明顯變化。因此，不管是流變或 SAXS 的測量都可以說明 170 大振幅剪切對相結構或者是排列都沒有產生太大影響。

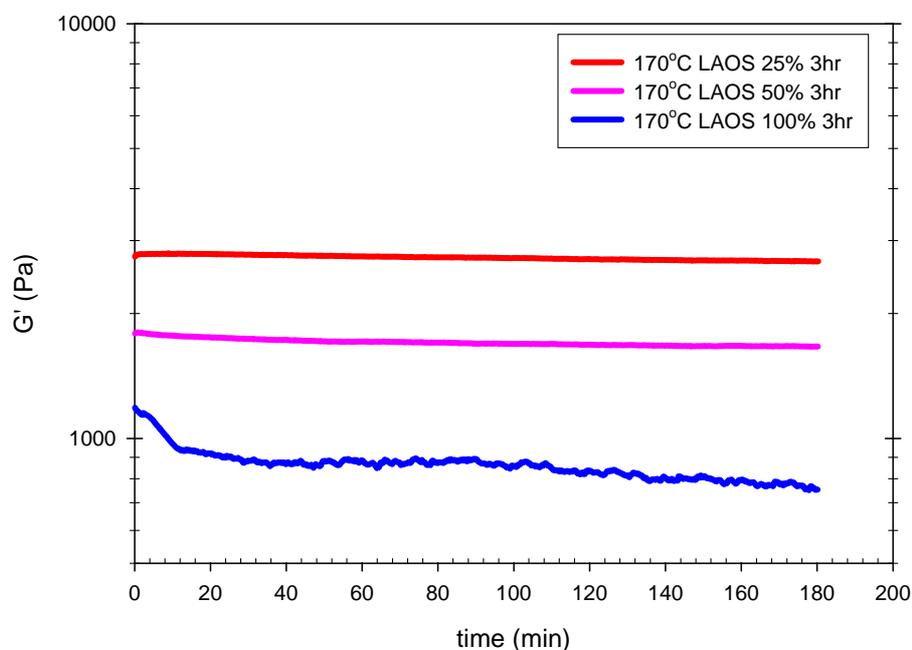


圖 5-36 170 ，頻率為 0.75rad/s，不同振幅的大振幅震盪時間掃描圖。

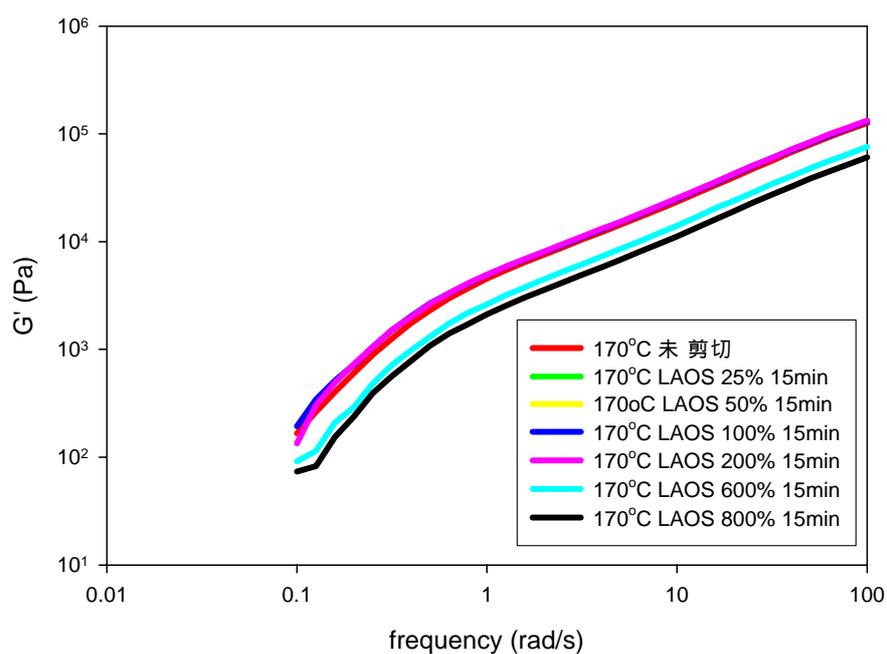


圖 5-37 170 °C，頻率為 0.75rad/s，不同振幅的大振幅震盪與 170 °C 持溫靜置頻率掃描圖。

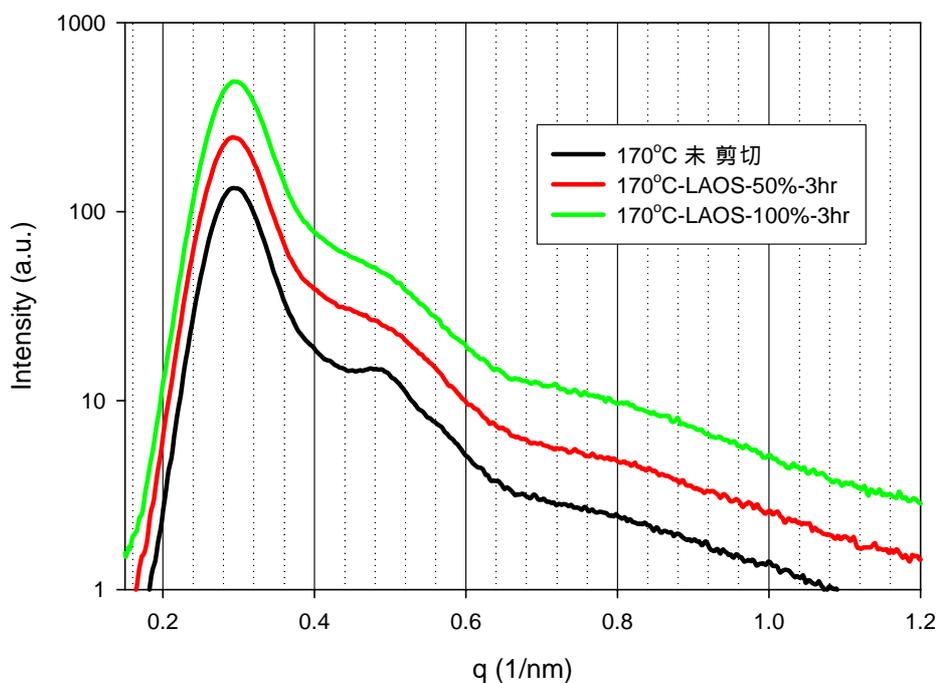


圖 5-38 170 °C 頻率為 0.75rad/s，不同振幅的大振幅震盪剪切 3 小時與 170 °C 持溫靜置 SAXS 一維圖。

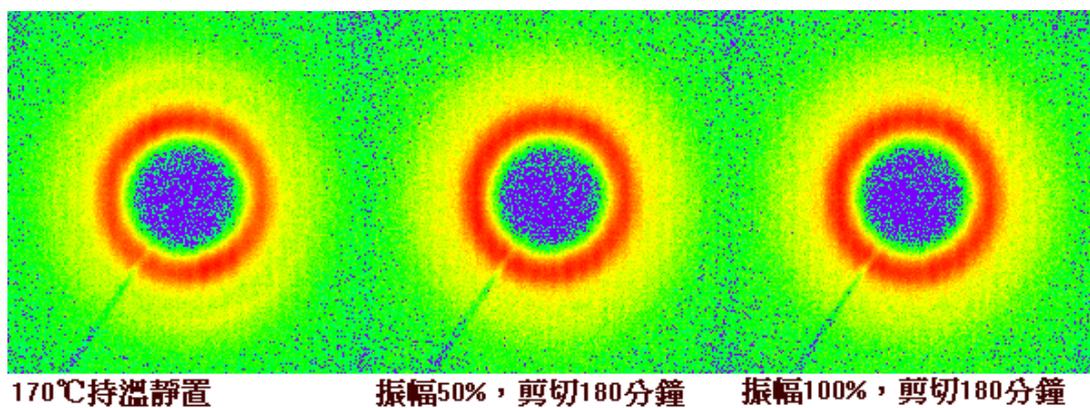


圖 5-39 170 °C，頻率為 0.75rad/s，不同振幅的大振幅震盪剪切 3 小時與 170 °C 持溫靜置 SAXS 二維圖。