

私立東海大學化學工程與材料工程研究所

博士論文

指導教授： 楊怡寬 博士

聚乳酸高分子於靜態與連續剪切下之結晶行為與流變性質

The Crystallization Behavior and Rheological Properties of Poly(lactic acid) at Quiescent State and under Continuous Shear

研究生： 吳佳學 撰

中華民國 104 年 1 月

碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程研究所 吳佳學 君所提供之論文

聚乳酸高分子於靜態與連續剪切下之結晶行為與流變性質

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程與材料工程研究所所長

指導教授：楊怡寬

日期：103年12月15日

碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程與材料工程研究所 吳佳學 君所提供之論文

聚乳酸高分子於靜態與連續剪切下之結晶行為與流變性質

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

阮天威
吳宗明
蘇研仁

林其昌

高謙明
楊怡寬

指導教授：楊怡寬

中華民國103年12月15日

摘要

本研究探討聚乳酸高分子於靜態與連續剪切流場下之結晶行為與流變性質。由 RDA II、POM 與 SAXS 的結果發現在靜態時的儲存模數曲線可以被區分成晶胚或晶核的生成、晶體的成長和以指數型式的成長等三個區段。我們提出一個具有晶胚數目的動力學和描述懸浮物之 Palierne Equation 的方程式來敘述靜態結晶過程的儲存模數曲線。此方程式非常成功的描述流變行為。因此，流變工具是可以量測出 PLA 靜態結晶過程的速率常數，此包括晶核成長參數、晶胚的生成與熔解參數和 Avrami 參數。雖然線性黏彈性是與頻率有關的，但是晶體速率常數在本質上應與頻率無關。當頻率增加兩個量級時，我們卻發現 Avrami 參數有三倍的改變量。因此在使用流變工具描述聚合物的結晶過程時，Avrami 參數可能就是頻率範圍選擇的重要依據。另外，在連續剪切下，結晶過程中的流變曲線可被區分成晶胚的孵化時間、晶核的生成時間、晶體的成長時間和黏彈性曲線以指數型式成長等四個區段。由 SAXS、光學顯微鏡和流變數據的整合，當剪切速率達一臨界值時，有序柱狀結構(shish-kebab 和 cylindrically stacked lamellae)可能會隨著流場有生成與成長的行為。柱狀結構出現的時間會隨著剪切速率的增加而縮短且其時間與流場間的關係可被 Arrhenius Equation 所描述。在剪切時，晶體中是由較長的長週期之層

狀結構所組成且晶層厚度是大於晶態結晶時所觀測的。此時晶層中的長週期與晶層厚度是與剪切周期和剪切強度無關的，這暗示著晶核的尺寸決定著層狀結構的生成尺寸。最後，從 SAXS 中所測量到聚乳酸的總散射光強與 DSC 所測量到的結晶度做分析，在較弱連續剪切流場下，剪切流場是有利的結晶度。相反地，在較強剪切流場時，剪切流場是會降低結晶度。

Abstract

The purpose of this research is to investigate the crystallization and rheological behavior for poly(lactic acid) or PLA at quiescent and continuous shear flow. Results of RDA II, POM and SAXS reveal that at quiescent the evolution of storage modulus is divided into three stages, the formation of embryos or nuclei, crystal growth and exponential growth. A simple model, combining the kinetics of embryo population and the Palierne Equation for suspension, is proposed to describe the evolution of the storage modulus along the process. The model is extremely successful in portraying the rheological behavior. Rate constants related to the nucleation and the formation and dissociation of the embryo, as well as the Avrami parameter, can therefore be determined by the rheological tool. Although linear viscoelasticity is frequency dependent, the rate constants are found to be essentially independent of the frequency applied. The Avrami parameter is found to have a threefold change over a frequency range of more than two orders of magnitude, which could be an important reference for the frequency selection when implementing the rheological tool in the investigation of polymer crystallization. Upon continuous shear flow, the crystallization is clear divided into four stages, incubation time, nucleation time, crystal growth and exponential growth. The collations of three investigative tools reveal that cylindrical ordered structure, including shish-kebab and cylindrically stacked lamellae can form, survive and grow under flow as long as a critical rate is exceeded. Time at the emergence of cylindrical structure is shortened as shear rate increased and the relation between the time and

the flow strength can be described by Arrhenius equation. Lamellae in crystallites formed under shear exist a longer period and higher thickness than those from quiescent crystallization. The period and thickness are found independent of shear life and shear strength, implying that nucleus determine the size of epitaxially grown lamellae. Finally, from the total scattering intensity and the crystallinity, weak continuous shear flow is favorable to the degree of crystallinity and instead, strong shear flow can reduce the crystallinity.

致謝

在博士班求學期間最感謝指導教授 楊怡寬老師的悉心指導與教誨，使學生在學業及做人處事上獲益良多，在此僅以一顆感恩的心，向老師獻上最崇高的敬意與感謝。此外，承蒙口試委員喬緒明、林其昌、吳宗明、石天威與蘇群仁老師於口試時悉心指導並給予寶貴的意見，深感獲益匪淺，在此也由衷的致上謝意。

此外，在研究所期間承蒙鄭有舜博士、孫亞賢學長、賴英煌學長、蔡秉宏學長在實驗上的協助，以及實驗室的學長姐和學弟妹的幫助。另外，也非常感謝系上助理王英昭、江欽瑜、林月華和韓怡娟等在行政事務上給予的協助。

最後，謹以此篇論文獻給我最敬愛的雙親，感謝他們在求學期間給予我的支持與關懷，使我能心無旁騖克服困難，得以順利圓滿完成學業，在此由衷的感謝你們。

目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
致謝	V
圖目錄.....	XI
表目錄	XXI
第一章 緒論	1
第二章 簡介	3
第三章 文獻回顧	5
3-1 成核理論與晶體成長理論.....	5
3-1-1 典型成核理論.....	5
3-1-2 晶體成長.....	6
3-1-3 Hoffman-Lauritzen 理論.....	9
3-1-4 最近高分子的結晶理論	13
3-2 結晶高分子之流變行為	16
3-3 流場誘導的結晶過程	21
3-3-1 背景.....	22
3-3-2 實驗部份.....	24

3-4 剪切流場對高分子結晶動力學與晶體結構的影響	30
3-5 聚乳酸的結晶行為與相關研究	43
3-6 聚乳酸之結晶動力學	54
3-7 光學分析	61
3-7-1 使用偏光光學顯微鏡對聚乳酸晶體的分析	61
3-7-2 使用小角 X-光散射(SAXS)與大角 X-光散射(WAXS)對結晶體的分析	66
第四章 實驗方法	69
4-1 實驗藥品	69
4-2 實驗儀器與操作程序	70
4-2-1 樣品製備	70
4-2-2 性質檢測	71
第五章 聚乳酸之靜態結晶行為與流變分析	86
5-1 聚乳酸在熱分析時的結晶行為	86
5-1-1 恆溫結晶	86
5-1-2 結晶度與晶體參數的分析	87
5-2 聚乳酸的結晶型態	98
5-2-1 偏光顯微鏡下聚乳酸的結晶型態與分析	98
5-2-2 即時 SAXS/WAXS 下聚乳酸的結晶型態與分析	103

5-3 以動態線性黏彈性測量聚乳酸在靜態結晶時的結晶行為·····	143
5-3-1 流變測試條件的選擇·····	143
5-3-2 結晶過程之流變測試-時間掃描·····	144
5-3-3 結晶過程之流變測試-頻率因素·····	148
5-3-4 結晶過程之流變測試-溫度因素·····	153
5-4 聚乳酸於靜態結晶時的流變行為之定量分析 ·····	169
5-4-1 懸浮物模式的選擇·····	169
5-4-2 懸浮物模式的修正·····	171
5-4-3 已修正懸浮物模式之擬合結果與數據分析·····	176
第六章 聚乳酸在連續剪切流場下之結晶行為與晶體分析 ·····	189
6-1 以單一方向剪切測量聚乳酸在動態結晶時的結晶行為·····	189
6-1-1 動態結晶之動態黏度分析·····	189
6-1-2 動態結晶之剪切速率的影響·····	192
6-2 剪切流場中晶體結構之動態即時 SAXS 觀測與分析·····	210
6-2-1 SAXS視窗所得實驗圖形與連續剪切流場中被觀測之試樣體積 所相對應的時空關係·····	210
6-2-2 連續剪切流場下即時 SAXS 圖形的演變·····	216
6-2-3 連續剪切流場下即時 SAXS 圖形的統整 ·····	220
6-2-4 即時 SAXS 圖形與剪切速率的關係·····	222

6-2-5 剪切後聚乳酸晶體的微觀結構·····	222
6-2-6 連續剪切流場的結晶效應與壁滑現象·····	225
6-2-7 定位置的物質隨每個周期的 SAXS 圖形變化·····	228
6-3 流場誘導之結晶過程的晶體結構分析與生成機制·····	270
6-3-1 SAXS 特徵結構與剪切流場方向的關係 ·····	270
6-3-2 連續剪切下 Shish-Kebab 柱狀晶體結構的微觀分析 ·····	271
6-3-3 lamella 晶體結構的組成與分析 ·····	273
6-3-4 剪切後晶體的熱分析·····	276
第七章 總結與建議·····	293
參考文獻·····	296
附錄·····	308
附錄一、A 分子量檢測·····	308
附錄一、B 靜態結晶之黏彈性曲線，灰色範圍為標準誤差·····	311
附錄二、靜態結晶流變數據之擬合程式·····	312
附錄三、不同結晶溫度與剪切速率下之 2-D SAXS 圖·····	322
附錄四、在不同結晶溫度與剪切速率下，對剪切面的不同位置隨剪切流場的變化。·····	342
附錄五、特徵結構與流場方向之角度關係·····	351
附錄六、在不同結晶溫度與剪切速率下，以剪切面之不同位置探討有	

序 lamellae 晶體(stacked lamellae)、無序 lamellae 晶體(isotropic lamellae)	
之強度與含量隨剪切時間之變化圖.....	355
簡歷.....	371

圖目錄

圖 3-1 在成核過程中晶核在誘導時期與穩定成核時期的生成行為	6
圖 3-2 結晶速度與溫度關係圖	9
圖 3-3 區型轉移的示意圖	12
圖 3-4 晶體成長與 Regime I、Regime II 和 Regime III 的關係圖	13
圖 3-5 高分子熔融態之相圖	14
圖 3-6 高分子晶體生成機制圖	15
圖 3-7 以流變曲線(儲存模數)描述 PCL 的結晶過程	20
圖 3-8 在剪切流場的作用下具有柔韌性的高分子鏈之伸展示意圖	23
圖 3-9 聚烯烴高分子(iPP)在 injection molding process 之側面圖	32
圖 3-10 在結晶溫度為 141°C、剪切應力為 0.06MPa 之流場中，利用光學顯微鏡與電子顯微鏡對 iPP 在此流場下所生成之晶體觀察示意圖	33
圖 3-11 對於邊緣薄層中之晶體物質的形成機制圖	34
圖 3-12 在聚乙烯高分子的流場誘導結晶過程中所生成之 shish-kebab 晶體結構圖	36
圖 3-13 iPP 在剪切後之晶體生成圖	37
圖 3-14 對於 iPP 高分子在剪切的作用後，柱狀結構(shish-kebab)的生	

成機制圖	38
圖 3-15 PBT 式樣在結晶溫度為 198°C 剪切(step shear, shear rate=0.3s ⁻¹ 、strain=4500%)後，晶體生成之 AFM 相圖	39
圖 3-16 iPP 式樣在 SAXS 實驗(shear rate=102s ⁻¹ 、strain=1428%)後，並使用穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測式樣截面之晶體分布圖	40
圖 3-17 paracrystalline 晶體結構之示意圖與所對應之散射圖形 ...	40
圖 3-18 iPP 式樣在剪切作用(step shear)後之有序層狀晶體之生成機制圖	41
圖 3-19 PBT 式樣於剪切作用(step shear)後，primary point nuclei 與隨之生成晶體的機制圖	42
圖 3-20 在短暫的剪切作用下，晶核與有序晶體(lamellae)的生成機制圖	42
圖 3-21 PLA 式樣在 DSC 中於不同結晶溫度下之恆溫結晶	45
圖 3-22 PLA 式樣在 DSC 中於不同結晶溫度恆溫結晶後之再升溫曲線圖	45
圖 3-23 PLA 在 140°C 恆溫結晶之及時的紅外線光譜圖	46
圖 3-24 PLA 在 120°C 時恆溫結晶 9 分鐘後之結晶形態	47
圖 3-25 PLA 在 125°C 下穩態剪切後 (剪切速率=1s ⁻¹ ，剪切時間=480s) 恆溫結晶之結晶型態	47

圖 3-26 PLA 在不同結晶溫度下結晶不同時間的結晶型態圖48
圖 3-27 PLA 以 2°C/min 的升溫過程中之一維 SAXS 曲線48
圖 3-28 PLA 以 2°C/min 的升溫過程中之一維 WAXS 曲線49
圖 3-29 利用填充物溶液的流變模式的模擬與 PLA 在不同結晶溫度恆溫結晶的流變行為之關係圖49
圖 3-30 SAXS 原理示意圖68
圖 3-31 層狀堆疊結構模型68
圖 4-1 PLA(2002D)之平衡熔融溫度圖73
圖 4-2 LinKam CSS450 原廠所設計的樣品室76
圖 4-3 LinKam CSS450 溫度校正曲線(東海大學化材系)76
圖 4-4 標準尺規77
圖 4-5 經過改良後的 Linkam CSS450 樣品室(上板(左)、下板(右))和剪切室與光束線的架構82
圖 4-6 SAXS 與 Linkam CSS450 結合圖、SAXS 偵測器和 WAXS 偵測器83
圖 4-7 LinKam CSS450 溫度校正曲線(國家同步輻射中心)83
圖 4-8 柱狀結構(shish)之尺寸在實際空間與對應圖84
圖 4-9 橢圓環狀散射圖形之分析85
圖 5-1 聚乳酸在示插掃描分析儀中之熱含量與時間的關係圖91

圖 5-2 聚乳酸在 200°C 恆溫 10 分鐘後，先以 10°C/min 降溫至不同的結晶溫度下持溫 100 分鐘，然後以 10°C/min 降溫至 0°C，最後以 10°C/min 升溫之 DSC 曲線圖	92
圖 5-3 聚乳酸在 200°C 恆溫 10 分鐘後，先以 10°C/min 降溫至不同的結晶溫度下持溫 100 分鐘，再以 10°C/min 自持溫之溫度升溫之 DSC 曲線圖	92
圖 5-4 聚乳酸在不同結晶溫度恆溫結晶後升溫之結晶度與結晶溫度關係圖	93
圖 5-5 聚乳酸在 200°C 恆溫 10 分鐘後，先以 10°C/min 降溫至結晶溫度時持溫不同時間，再以 10°C/min 升溫之重量結晶度與結晶時間關係圖	93
圖 5-6 聚乳酸固體以結晶溫度為 110°C 在真空烘箱中退火不同時間，再以 10°C/min 升溫之結晶度與結晶時間分析	94
圖 5-7 聚乳酸在不同結晶溫度持溫結晶的結晶度(體積分率)經 Avrami equation 計算後之非晶相與結晶時間的關係圖	94
圖 5-8 聚乳酸試樣在 200°C 持溫 10 分鐘，以 10°C/min 降溫至(a) 125°C (b) 120°C (c) 115°C (d) 110°C (e) 105°C (f) 100°C (g) 95°C 恆溫結晶之結晶型態圖	118
圖 5-9 聚乳酸試樣在不同結晶溫度下，隨著結晶時間 PLA 球晶直徑	

的生長情況	119
圖 5-10 聚乳酸試樣在不同結晶溫度下，隨著結晶時間 PLA 球晶個數 的生長情況	119
圖 5-11 PLA 球晶晶體在不同結晶溫度的線性直徑生長速率	120
圖 5-12 聚乳酸之區型轉移圖	121
圖 5-13 聚乳酸的球晶體積總量與結晶時間之關係圖	121
圖 5-14 聚乳酸 (PLA) 試樣在 125°C 恆溫結晶之二維 SAXS 圖形與 一維 SAXS/WAXS 的曲線圖	124
圖 5-15 聚乳酸 (PLA) 試樣在 110°C 恆溫結晶之二維 SAXS 圖形與 一維 SAXS/WAXS 的曲線圖	126
圖 5-16 聚乳酸 (PLA) 試樣在 100°C 恆溫結晶之二維 SAXS 圖形與 一維 SAXS/WAXS 的曲線圖	128
圖 5-17 聚乳酸在(a)125°C、(b)110°C、(c)100°C 恆溫結晶之一維 SAXS 曲線經由 Debye-Bueche 理論與 Porod-Ruland 理論校正後之 I(q) vs. q 作圖	130
圖 5-18 聚乳酸在(a)125°C、(b)110°C、(c)100°C 恆溫結晶之 SAXS 曲 線經由 Debye- Bueche 理論與 Porod-Ruland 理論校正後之 Lorentz 圖	132
圖 5-19 聚乳酸在不同溫度恆溫結晶之 SAXS 曲線經由 Debye-Bueche	

理論與 Porod-Ruland 理論校正後之不變量(Q_{inv})與結晶時間關係圖	133
圖 5-20 聚乳酸在(a)125°C、(b)110°C、(c)100°C 恆溫結晶之 SAXS 曲線經理論校正後與扣除非層晶相所供給的散射之 $I(q)$ vs. q 作圖...	135
圖 5-21 聚乳酸在(a)125°C、(b)110°C、(c)100°C 恆溫結晶之 SAXS 曲線經理論校正後與扣除非層晶相所供給的散射之 Lorentz 圖 ...	137
圖 5-22 聚乳酸在不同溫度恆溫結晶之 SAXS 曲線經理論校正後與扣除非層晶相所供給的散射之不變量(Q_{inv})與結晶時間關係圖	138
圖 5-23 聚乳酸 (PLA)球晶內之晶層的線性結晶度與結晶時間的關係圖	138
圖 5-24 聚乳酸在不同溫度恆溫結晶之使用 Debye-Bueche 理論分析 SAXS 曲線中低 q 的範圍所得的相關長度與結晶時間關係圖	139
圖 5-25 在結晶初期，低 q 的 SAXS 數據經 Guinier plot 分析後之旋轉半徑(R_g)與結晶時間的關係圖	139
圖 5-26 PLA 在 200°C 持溫 10 分鐘的時間掃描	155
圖 5-27 PLA 在不同溫度的應變掃描	156
圖 5-28 PLA 在 200°C 持溫 10 分鐘，再以 10°C/min 降溫至 110°C 恆溫結晶之時間掃描	158
圖 5-29 PLA 在 125°C 之動態頻率掃描與在時間掃描中以相同時間擷	

取不同頻率之儲存模數值	159
圖 5-30 PLA 在 125°C 恆溫結晶以不同頻率測得之黏彈性與時間關係 圖	160
圖 5-31 PLA 在 125°C 恆溫結晶以不同頻率測得之黏彈性與時間關係 圖	160
圖 5-32 PLA 的動態頻率掃描	162
圖 5-33 PLA 以 $T_{ref} = 110^{\circ}\text{C}$ 、frequency = 1 rad/s 在不同結晶溫度下的 時間掃描	167
圖 5-34 聚乳酸在流變測試和熱分析中以不同結晶溫度恆溫結晶後之 結晶度分析	168
圖 5-35 PLA 在 110°C 時靜態恆溫結晶與利用 Palierne 方程式和 Pal 方程式所預測出來的流變數據之比較	179
圖 5-36 聚乳酸試樣分別於結晶溫度為(a) 125°C (b) 120°C (c) 115°C (d) 110°C (e) 105°C (f) 100°C (g) 95°C 恆溫結晶之流變數據並使用修正 後的 Palierne 方程式得到最佳的擬合數據	183
圖 5-37 聚乳酸(PLA)試樣於結晶溫度為 125°C，頻率分別為(a) 0.1rad/s (b) 1.0rad/s (c) 8.6rad/s (d) 20.6rad/s 恆溫結晶之流變數據並使 用修正後的 Palierne 方程式得到最佳的擬合數據	187
圖 6-1 PLA 在結晶溫度為 110°C，剪切速率為 0.16s^{-1} 之動態黏度曲線	

圖	196
圖 6-2 利用 POM 即時觀察 PLA 在流場中的晶體成長狀況	198
圖 6-3 PLA 在流場誘導結晶中的流變曲線區分圖	199
圖 6-4 在結晶溫度 110°C，剪切速率 0.16s^{-1} 下，即時的 2D-SAXS 圖形之演變	200
圖 6-5 PLA 在不同結晶溫度、不同剪切速率的流場誘導結晶下之動態黏度曲線圖	204
圖 6-6 PLA 在流場誘導結晶中之晶體誘導時間(the induction time of crystals)與不同剪切速率的關係圖	207
圖 6-7 PLA 在流場誘導結晶中之晶核生成時間(nucleation time)與不同剪切速率的關係圖	208
圖 6-8 PLA 在流場誘導結晶中之晶核孵化時間(incubation time)與不同剪切速率的關係圖	209
圖 6-9 SAXS 數據擷取與 SAXS 偵測器間之關係圖	231
圖 6-10 剪切時 SAXS 圖形所偵測的範圍	232
圖 6-11 聚乳酸 (PLA) 試樣在結晶溫度為 110°C 下並以不同剪切速率作連續剪切之動態黏度曲線圖、光強變化圖與即時的二維 SAXS 圖形	237
圖 6-12 聚乳酸 (PLA) 試樣在結晶溫度為 125°C 下並以不同剪切速率	

作連續剪切之動態黏度曲線圖、光強變化圖與即時的二維 SAXS 圖形	248
圖 6-13 不同剪切速率下,特徵圖形開始出現的時間點	255
圖 6-14 使用 POM 觀察剪切後之聚乳酸(PLA)式樣在結晶溫度 (a)110°C 與(b)125°C 下經剪切測試後之晶體	257
圖 6-15 聚乳酸(PLA)式樣在結晶溫度(a)110°C 與(b)125°C 下經剪切測試後之晶體觀察(SEM)	261
圖 6-16 聚乳酸 (PLA)試樣在結晶溫度為(a)125°C 與(b) 110°C 下並以不同剪切速率作短暫剪切之即時的二維 SAXS 圖形(i)0.32s ⁻¹ 、(ii) 0.63s ⁻¹	264
圖 6-17 (a)剪切室的架構(圖 4-2-4), (b)SAXS 散射圖形於剪切路徑之預測圖	265
圖 6-18 探討下板轉動面的不同位置隨連續剪切周期之變化過程的位置選擇.....	266
圖 6-19 在不同結晶溫度與剪切速率下,對轉動面的不同位置隨連續剪切周期之變化	269
圖 6-20 有序柱狀結構(shish)之軸向與剪切流場方向之關係.....	279
圖 6-21 kebab 結構之法線與剪切流場方向之關係.....	280
圖 6-22 有序柱狀結構在剪切速率為 1.26s ⁻¹ 下,對剪切面之不同位置	

隨剪切時間之變化圖	282
圖 6-23 kebab 結構(two lobe)之長周期於不同結晶溫度與不同剪切速率下，對剪切面之不同位置隨剪切時間之變化圖	283
圖 6-24 在不同結晶溫度與剪切速率下，以剪切面之不同位置探討有序 lamellae 晶體(stacked lamellae)、無序 lamellae 晶體(isotropic lamellae)之強度與含量隨剪切時間之變化圖	287
圖 6-25 橢圓環狀 SAXS 散射圖形中，lamellae 隨剪切時間的演變圖	288
圖 6-26 晶核的旋轉半徑隨剪切時間的演變圖	290
圖 6-27 在不同結晶溫度下，結晶度與 SAXS 圖形的總強度和剪切速率的關係圖	292

表目錄

表 3-1 高分子之靜態結晶行為的研究整理	19
表 3-2 對於不同高分子在剪切流場下之結晶過程的實驗部份整理	26
表 3-3 PLA 之紅外線光譜	46
表 3-4 Avrami 方程式中的 n 值	56
表 3-5 聚乳酸的結晶動力學參數與結晶機制	57
表 3-6 聚乳酸晶體之成長參數	63
表 4-1 在不同剪切速率下所收集的二維 SAXS 散射圖形、實際剪切速度與曝光 2s 所經過的範圍	84
表 5-1 聚乳酸在不同結晶溫度下恆溫結晶 100 分鐘後升溫之熱分析	95
表 5-2 聚乳酸在不同結晶溫度下恆溫結晶不同的時間後直接升溫之熱分析	96
表 5-3 聚乳酸在不同結晶溫度時的球晶晶體之分析	122
表 5-4 聚乳酸 SAXS 計算結果	140
表 5-5 聚乳酸在不同結晶時間與結晶溫度之球晶體積分率	142
表 5-6 PLA 經熱壓及結晶後的之分子量	155
表 5-7 PLA 之時間-溫度重疊原理之分析	163

表 5-8 聚乳酸在流變儀中以不同結晶溫度恆溫結晶 6000s 後之熱分析	168
表 5-9 利用修正後的 Palierne 模式對於 PLA 在不同結晶溫度時的靜態結晶所得到之流變數據作擬合，並得到最佳的擬合參數	184
表 5-10 相對於結晶溫度 $T_{ref.} = 110^{\circ}\text{C}$ 、頻率 $fre.=1\text{rad/s}$ 之不同溫度下的誘導時間與晶胚之生成速率(k_1)、消失速率(k_3)和晶核的生成速率常數(k_2)之和	185
表 5-11 利用修正後的 Palierne 模式對於 PLA 在結晶溫度為 125°C 時，不同頻率的靜態結晶所得到之流變數據作擬合，並得到最佳的擬合參數	188
表 5-12 在 125°C 中不同頻率下之誘導時間(induction time)與晶胚之生成速率(k_1)、消失速率(k_3)和晶核的生成速率常數(k_2)之和	188
表 6-1 PLA 晶核在不同結晶溫度、不同剪切速率的流場中之晶核孵化時間	206
表 6-2 PLA 在不同結晶溫度、不同剪切速率的流場中之晶核生成時間	206
表 6-3 PLA 在不同結晶溫度、不同剪切速率的流場中之晶體誘導時間	207
表 6-4 Streak 散射圖形之整理	250

表 6-5 two lobes(kebab)之散射圖形之整理	251
表 6-6 環狀散射圖形之整理與分析	252
表 6-7 特徵圖形出現的時間點	254
表 6-8 PLA 試樣經剪切流場作用後的晶體觀測之整理	262
表 6-9 特徵圖形開始重複出現的時間點	266
表 6-10 靜態結晶過程中與剪切流場下之 lamellae 的特徵參數值...	289
表 6-11 聚乳酸式樣在 SAXS 與剪切測試後之熱分析	291

第一章 緒論

聚乳酸是重要的乳酸衍生物產品，它具有無毒、無刺激性、生物相容性好、強度高、可生物分解及吸收和不汙染環境等特點，是目前最有發展前途的可生物分解高分子材料之一。聚乳酸作為一種新型生物工程材料，其用途非常廣泛，主要用途可分為三種：第一種為可生物分解的纖維：聚乳酸作為可分解的纖維，可以採用多種方式進行加工，加工條件及設備與目前聚酯纖維相同，加工讓分子鏈定向性增加而大幅大提高機械強度。例如日本倉敷公司的聚乳酸纖維，具有很好的耐熱度，可以和通常的聚酯纖維一樣製成短絲、單絲、長絲和不織造布等多種製品，廣泛應用於服裝及非服裝領域。第二種為醫用材料：在20世紀80年代聚乳酸已成功用於人體骨材料，通過多年大量的臨床試驗表明，聚乳酸用作植入人體內的固定材料，植入後炎症發生率低、強度高且手術後基本上不出現感染等情況。目前人體內使用的高分子材料要求必須無毒和良好的生物兼容性以及對某些具體的細胞有一定相互作用的能力，部分暫時替代性材料更須具合適的生物分解性，而聚乳酸在相關性質基本符合上述要求。聚乳酸手術縫合線具有較強的抗張強度、能有效地控制聚合物分解速度，隨著傷口的癒合，縫合線會自動緩慢分解，所以它一經問世即廣泛應用於各種手術。第三種為生物可分解之食品包裝容器及器具：近年來，不可分解塑膠造

成的汙染已成為人們日益關注的環保問題，而這些汙染的主要來源是來自於一次性使用的包材及器具，如大賣場的生鮮托盤、水果盒、蛋盒、冷藏冷凍食品盒及一次性使用的餐盒、杯子、刀、叉、匙及各式各樣的包裝膜。聚乳酸的崛起及其優越性能，正好替日益嚴重的環境汙染問題解套。此部份的應用是由於2002年美國大廠Nature -Works成功的大量化生產聚乳酸，其年產量達到14萬公噸，因此掀起了食品包材及器具等材料使用的革命性步伐。

雖然聚乳酸在市面上已經有了固定的市場與相當程度的成功。然而因為聚乳酸的玻璃轉換溫度約在 60°C ，在稍高溫的應用上，如熱食與熱飲的盛裝容器上仍顯其弱勢。雖然，透過交聯與混練的方式可將產品的耐溫能力提高，但都又往往降低產品透明度及造成不易降解等缺點。聚乳酸的熔點約在 160°C ，這溫度高過熱飲與熱食的溫度，也暗示聚乳酸若有足夠的結晶度應該可以勝任熱飲與熱食的裝填。但一般而言，聚乳酸之結晶速度較慢，結晶度也常偏低，造成目前聚乳酸產品在裝填熱食與熱飲上仍較難勝任。由這熱食與熱飲之容器的例子可知對聚乳酸結晶的瞭解對聚乳酸製造業的重要性；即使在第一段所提及非高溫的用途上，因為聚乳酸的結晶性質與分子之定向程度對其機械性質有極大的影響，自然而然聚乳酸的結晶性質與產品之間的關係就顯得特別重要。

第二章 簡介

聚乳酸(Polylactic Acid, PLA)的結晶性質從1966年[1]就開始被研究至今；其結晶性質在理論上及實驗觀察上都已經了解十分透徹，在學術研究的論文也相當多且遍及各種晶型與實驗方法。聚乳酸為一種半結晶性的高分子材料，從分子立體構型上可分為PLLA、PDLA、PDLA 三種不同的立體異構物。前兩者屬於結晶性高分子、後者為非結晶性高分子。結晶的PLA 有較高的彈性模數和強度，但是有較低的塑性變形。然而在商業上主要的聚乳酸主要以PLLA 為主，但是在PLLA 的製造過程通常存在著半非晶相，這導致PLLA 有較慢的結晶速度而使其有較弱機械性質和應用上的限制。在不同的結晶條件下，PLA 有球晶(spherulite)、單晶(single crystal)、孿晶(twinned crystal)、纖維狀晶(fibrillar crystal)等結晶型態。在靜態下PLA 熔融結晶的型態多為球晶 [2, 3]；在溶液中結晶會有單晶和孿晶出現[4]；在大部分的製造過程中，由於流場介入就常會出現纖維狀結晶(例如纖維加工)[5, 6]。這些晶型已由各種不同的工具如電子顯微鏡、偏光光學顯微鏡及X 光大角繞射被鑑定出來。在理論上也可以預測及說明PLLA 結晶的形成原因以及晶型。無論從傳統的高分子加工或是從結晶的角度來說明，深入了解PLLA 的結晶結構顯得非常重要，而且更須重視此結晶與加工因素之間的互動關係；這不只是因為最終成品的性質與

結晶結構有關，在加工過程中的機械及熱歷史均會對最終產品之結晶結構及成品性質有明顯的影響。熱熔融後成型仍是目前高分子加工的主要方式，而在此加工方式製作過程中很難避免讓高分子不流動或不產生形變，因此，也無法避免因流動或變形對結晶所產生的影響，例如：在剪切流場下，PLLA 的結晶會先以shish-kebab 的形式出現，然後PLLA的球晶再陸續出現[7]。因此，研究PLLA的結晶型態與流場之間的互動關係不只是對高分子基礎研究至為重要，對高分子加工的領域乃至於PLLA的產業發展也是同樣重要。

第三章 文獻回顧

3-1 成核理論與晶體成長理論

3-1-1 典型成核理論

在典型成核理論中，成核過程被區分為兩個時期：一個為誘導時期(induction period)，另一個則為穩定成核時期(steady nucleation period)(圖 3-1)[8, 9]。當聚合物從高溫熔融驟冷至低的結晶溫度時，熔融態中會因熱擾動的情況而自發性的形成小晶核(cluster)，此時晶核尺寸約為奈米的等級。隨著時間的增加，有些小晶核會逐漸成長至臨界的尺寸，當晶核尺寸大於臨界尺寸時，這些晶核就會存活下來並且開始成長成微觀的晶體。而且，此時熔融態中的晶核濃度為飽和狀態。因為，熔融態中的晶核是會持續生長轉成晶體，而又有新的晶核長成，兩者的速率一樣，使熔融態中的晶核濃度維持於定值。而這兩個時期會與成核速率有密切的關係，即誘導時期被定義為成核速率會隨結晶時間的增加而增加。反之，穩定成核時期的成核速率則會趨於飽和並維持於一常數值。

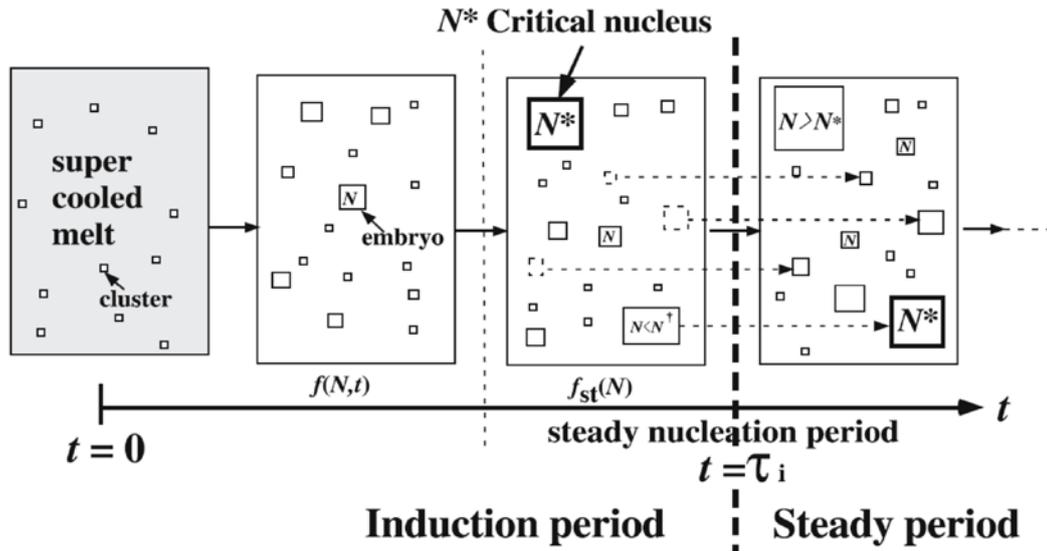


圖 3-1 在成核過程中晶核在誘導時期與穩定成核時期的生成行為。 N 與 N^* 分別為晶核與臨界晶核的尺寸。[8, 9]

3-1-2 晶體成長

當高分子開始升溫到溫度高於玻璃轉移溫度而未達到熔點時，高分子鏈會有明顯的運動情況，此時對於一些結構較為對稱且運動度夠的高分子鏈會產生結晶，這種結晶稱為冷結晶(cold crystallization)。另一種結晶的方式指的是高分子從熔融狀態降溫至熔點以下，成了接近固體的狀態，分子鏈的運動被部分限制，但因溫度還在玻璃轉移溫度之上，所以分子鏈仍持續運動。若時間足夠的話則可形成結晶，這種結晶的方式被稱為熔融結晶(melt crystallization)。因為都是以熱處理方式產生結晶，故以上兩種結晶的方式合稱熱學結晶(thermal crystallization)，兩種結晶方式最大不同則是在於結晶過程中高分子分

子鏈運動大小情形(結晶時高分子鏈所提供總動能是冷結晶大於熔融結晶[261])，結晶不但受熱力學影響，還要考慮到動力學的分析。

不論何種結晶方式都存在著晶核生成(成核)和晶體生長兩階段。晶核生成有三種形式：即初級均相成核、初級非均相成核及二次成核。在高過飽和度下，溶液或熔融液自發地生成晶核的過程，稱為初級均相成核；在外來物(如成核劑)的誘導下生成晶核的過程，稱為初級非均相成核；而在已含有晶體的狀況下的成核過程，稱為二次成核。二次成核也屬於非均相成核過程，它是在晶體之間或晶體與其他固體碰撞時所產生的微小晶粒的誘導下發生的。晶體的粒度及其分布，主要取決於晶核生成速率、晶體生長速率，因而所得晶體較大也較完整，但結晶速率很慢。

同時亦可由圖3-2中箭頭方向了解到，在高溫時，成核是控制高分子結晶速率的主要因素；在低溫時，卻是高分子鏈段擴散為結晶速率之主要控制項，下式說明此結晶速率與溫度間的關係：

$$k = k_0 \exp\left[\frac{-E_g}{R(T_c - T_g)}\right] \exp\left[\frac{-E_n}{R(T_m^0 - T_c)}\right] \quad (3-1)$$

其中， k ：總結晶速度； E_g ：鏈段擴散進入結晶界面所需之活化能； E_n ：形成穩定晶核所需的活化自由能； T_c ：結晶溫度； T_g ：玻璃轉移溫度； T_m^0 ：平衡熔點。

式中指數第一項，一般稱為遷移項，指數第二項稱為成核項。因

遷移項與 $(T_c - T_g)$ 成負相關；當結晶溫度下降時，遷移項下降，成核項增加，直到結晶溫度降到 T_g 附近時，遷移項降到為零，也就是不可能結晶。在稍高於 T_g 的範圍內，結晶速度主要受遷移項控制。而成核項與 $(T_m^0 - T_c)$ 成負相關，當結晶溫度在熔點附近時，成核項迅速減小，在稍低於熔點的範圍內，高分子的結晶速度主要受到成核項的控制。

了解高分子鏈成核與擴散(遷移)之關係後，可把高分子結晶過程分為4個區域(圖3-2)，分別敘述如下：

- 1 區：熔點以下 $10\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ ，稱為過冷區(supercooled)，因其溫度高，高分子鏈運動激烈，難以形成穩定晶核，所以成核速度極低，結晶速度幾乎為零。
- 2 區：從1區下降溫度大概 $30\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ ，此時溫度降低，晶核穩定性提高，結晶速度迅速增加，其成核為此區主要的控制因素。
- 3 區：成核速度與晶體成長速度均很大，結晶速度最大溫度(T_{\max})在本區，也是結晶生成的主要區域。
- 4 區：因溫度過低，高分子鏈段的活動能力快速下降，甚至鏈段運動被凍結，其結晶速度主要由晶體成長為控制因素。

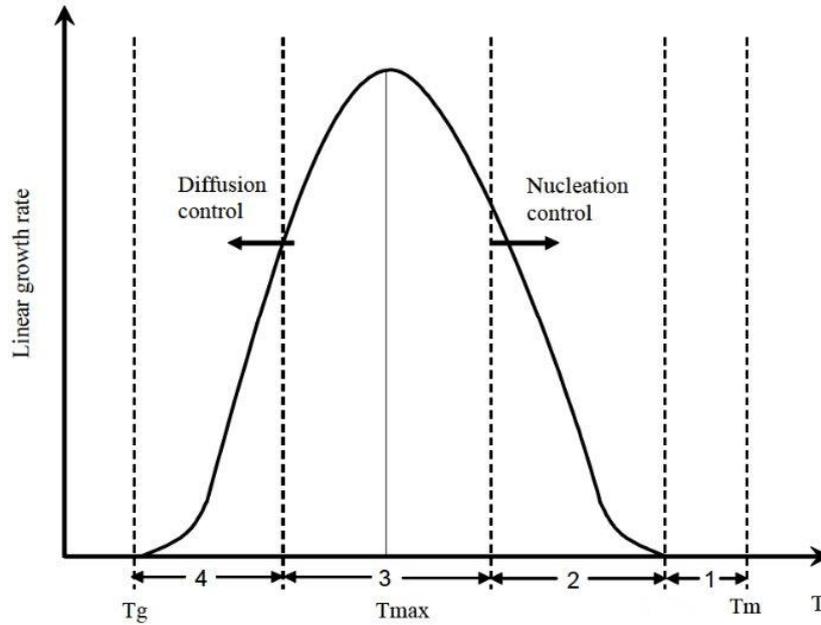


圖3-2 結晶速度與溫度關係圖。

3-1-3 Hoffman-Lauritzen 理論

根據Lauritzen 與Hoffman 於1937 年所提出之球晶成長分子理論[246-249]，根據分子鏈在結晶面以重回鄰域(adjacent-reentry) 形式進行鏈摺疊堆積以及晶層板的形成是由於結晶動力控制，提出其區型轉移(regime transition)理論。聚合物結晶成長理論中區型轉移機制的觀念是基於二次成核理論，並以此理論可導出Hoffman-Lauritzen 方程式，方程式如下[244]：

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{-K_g}{T_c(\Delta T)f}\right] \quad (3-2)$$

其中， G ：整體結晶成長速率； G_0 ：結晶成長速率之前置因子 (Transportation rate of crystallizable molecules to the growth front)； U^* ：活化能 (Activation energy of chain motion)， $(T_\infty = T_g - 30 \text{ K})$ ，

$U^*=1.5\text{Kcal/mole}[250]$)； T_∞ ：理論溫度，在此溫度下所有結晶運動停止速度； T_c ：結晶溫度； ΔT ：過冷度(supercooling)，即 $\Delta T = T_m^0 - T_c$ ； f ：溫度修正因子(correction factor)，即 $f = 2T_c / (T_m^0 - T_c)$ ； R ：氣體常數； b ：單位結晶層厚度(monolayer thickness)； T_m^0 ：平衡熔點(equilibrium temperature)(K)。

K_g 為晶層板生成參數，表示如下：

$$K_g = \frac{nb\sigma\sigma_e T_m^0}{\Delta H_f k} \quad (3-3)$$

其中， σ ：鏈褶曲側表面自由能(lateral surface interfacial free energy)(erg/cm²)； σ_e ：鏈褶曲端表面自由能(fold surface interfacial free energy)(erg/cm²)； ΔH_f ：熔融焓(heat of fusion) (erg/cm²)； k ：波茲曼常數(Boltzmann constant)； n ：視三區的哪一區而定。

前述之Hoffman-Lauritzen equation，在指數第一項為擴散項的貢獻，指數第二項為晶層板生成控制項，不同區型的形成主要是結晶面上的晶層板生成速率(i)與鏈摺疊堆積速率(g)兩者間的競爭所影響，三種區型(regime)如下所述(圖3-3與圖3-4)：

(1) 第一區

此時 $g \gg i$ ，發生在較高的結晶溫度，此時不易生成晶層板，但高溫時黏度較低使得分子鏈易於擴散，故一但晶層板生成，就會在載體表面迅速結晶所以結晶較為完美，此時結晶成長速率(G)與表面晶層

板生成速率(i)的關係為： $G=ibL$ ，其中 b 為褶疊分子鏈之單層厚度， L 為每層寬度或基板的長度。

(2) 第二區

此時 g 近乎於 i ，當結晶溫度低於第一區時載體表面的晶層板迅速增加，導致同一個成長層有多個晶板同時以 g 的速度往兩旁擴散並覆蓋在載體表面結晶，所以第二區的晶格表面較粗糙，此時結晶成長速率 $G=b(iL)^{1/2}$ 。

(3) 第三區

此時 $i \gg g$ ，當結晶溫度降低時，單位長度的晶層板數增加，晶核之間的距離縮短，且太多晶核導致產生數個成長面，故第三區之成長前緣最為粗糙，此時的結晶成長速率 $G=ibL$ 。

整體而言，結晶溫度接近熔點時成長速率最慢，是為第一區成長機構；而第三區則發生在較大過冷度，此時的成長速率為最快，而第二區則介於兩者之間。

前述提到晶層板生成參數(K_g)，其中之 n 值與區域有關，其關係如下所示：

第一區： $n=4$ ；

第二區： $n=2$ ；

第三區： $n=4$ 。

$$\text{故 } \frac{K_g^{III}}{K_g^{II}} = \frac{K_g^I}{K_g^{II}} = 2 \text{。}$$

而區域間的差異在於晶層板生成速率方程式之 K_g ，區型轉移(圖3-3)

與晶體成長(圖3-4)之示意圖所示，其中圖3-3 之斜率即為 K_g 。

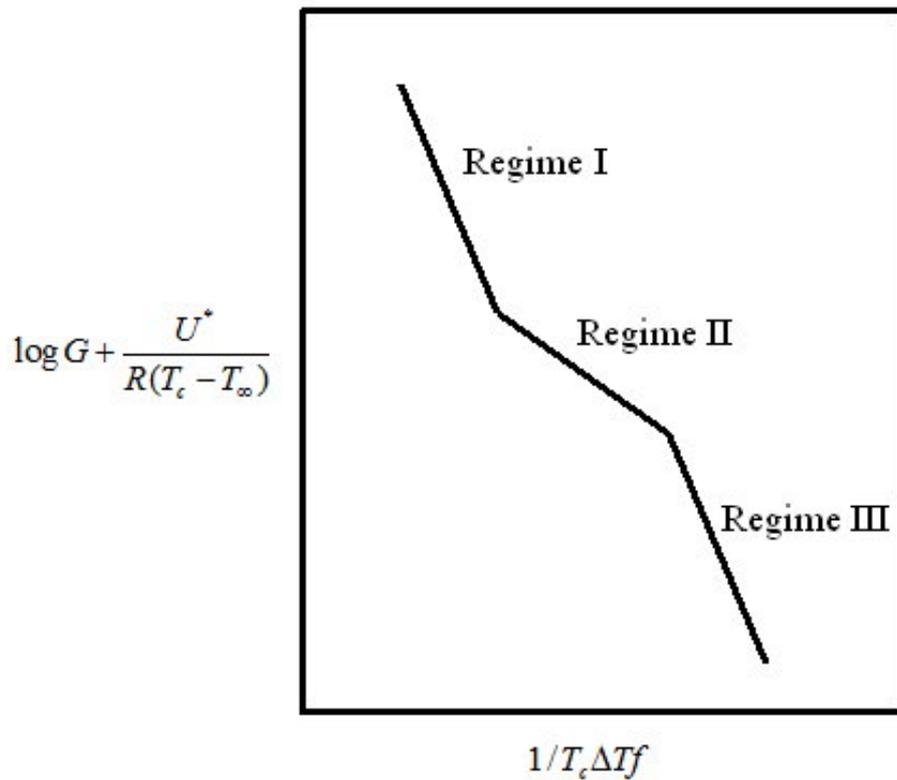


圖 3-3 區型轉移的示意圖。[245]

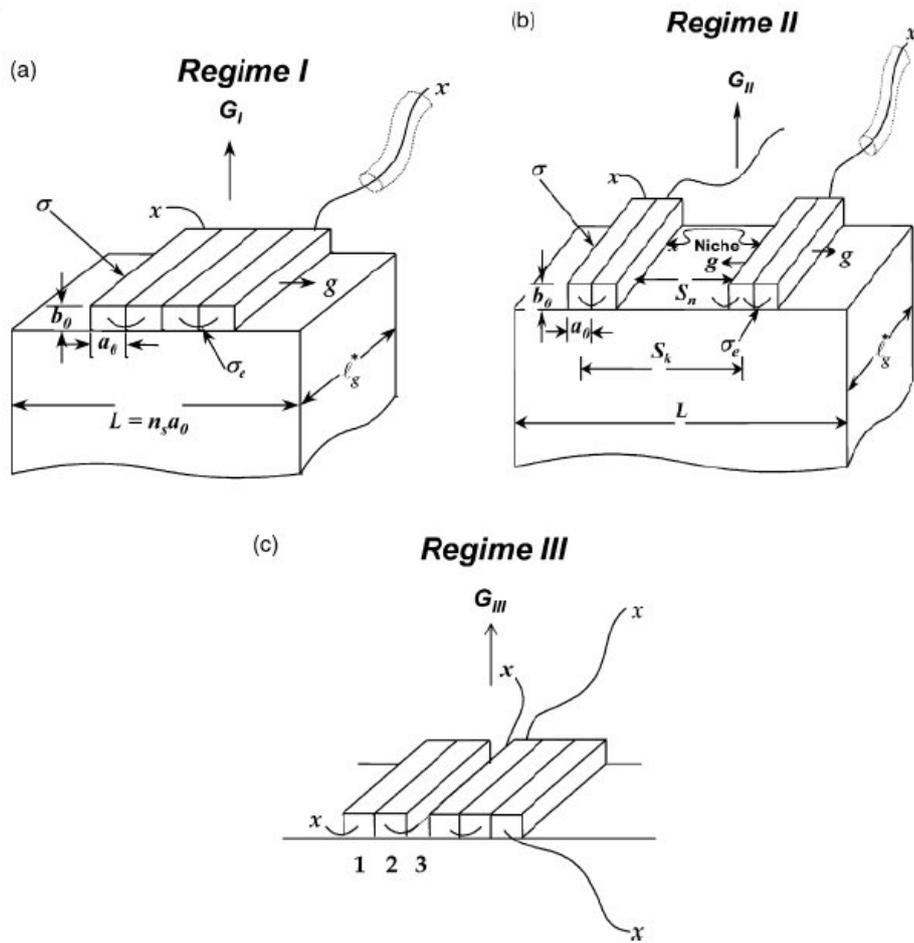


圖 3-4 晶體成長與 Regime I、Regime II 和 Regime III 的關係圖。[245]

3-1-4 最近高分子的結晶理論

離相分解(Spinodal decomposition) 是一種相分離過程，其常常發生於高分子溶液與高分子共混時，亦即系統中有相轉換發生。在結晶過程中，Imai 等人[177]發現在結晶過程初期(較晶核生成階段早出現)也有離相分解相分離發生，他們從 SAXS/ WAXS 證實離相分解是由有配向的柱狀相高分子鏈段造成的。Osmsted 等人[255]也建立高分子熔融態的溫度與組成之相圖(圖 3-5)，並由此圖來說明結晶相與相分離和結晶溫度之間的關係。此外，Kaji 等人[253]也利用 Osmsted 等人

的相圖建立一簡單的結晶機制發展過程，如圖 3-6。從圖中可以了解到當結晶溫度介於雙節線溫度(binodal)與旋節線溫度(spinodal)之間，高分子熔融態會依循晶核生成與晶體成長機制；當結晶溫度小於旋節線溫度時，高分子熔融態則會依循離相分解相分離機制。

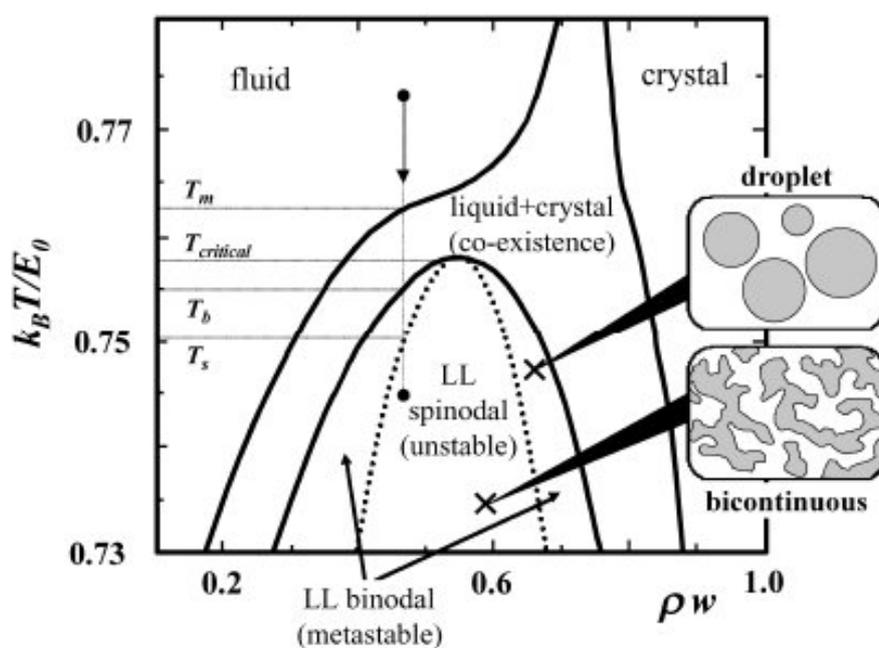


圖 3-5 高分子熔融態之相圖。[252]

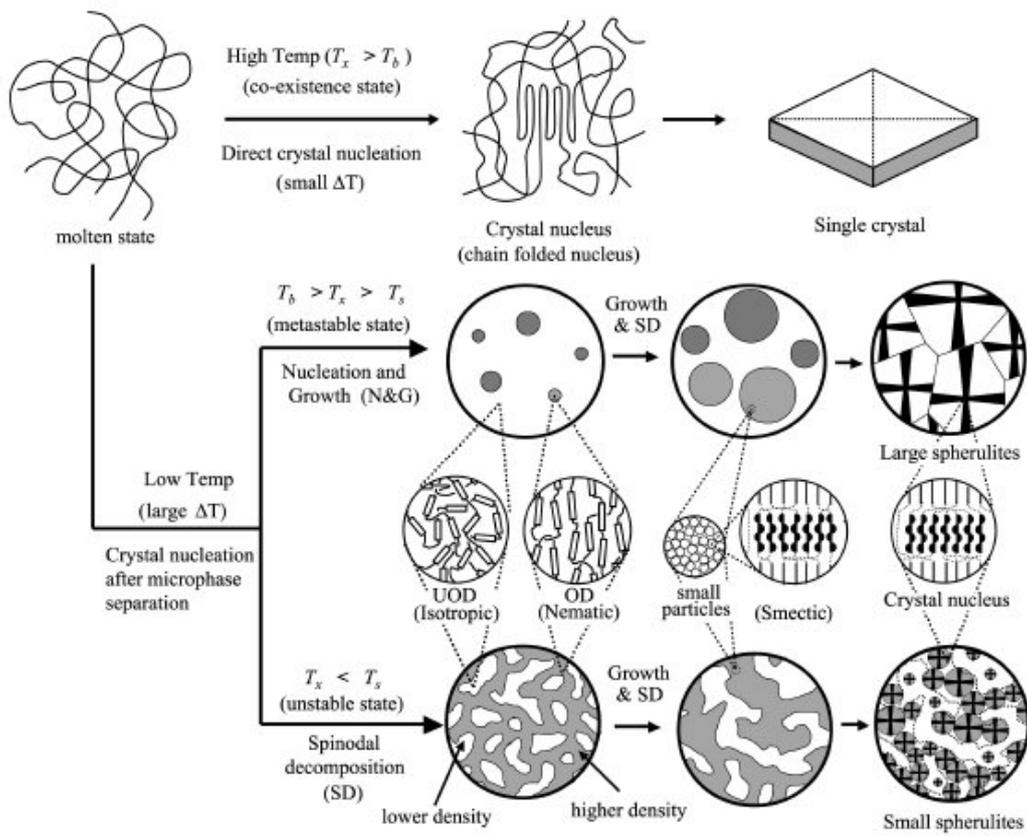


圖 3-6 高分子晶體生成機制圖。[253]

3-2 結晶高分子之流變行為

在探討結晶高分子之結晶行為時，學者們常使用熱分析、光學分析的方法來解釋高分子的結晶行為。然而，部分研究者利用流變的方法對結晶高分子之結晶行為作偵測，並且嘗試去解釋其兩者之間的關係。當學者們使用流變方法來探討結晶高分子之結晶行為時，他們除了對結晶高分子的靜態結晶行為做研究外，另外還對結晶高分子施予一個剪切力，並探討結晶高分子的動態結晶行為，意即在一穩定流場下，結晶高分子之結晶行為會發生什麼變化。在此，我們將流變的結果分為兩部份做整理，即靜態與動態。首先，我們將學者們對於高分子之靜態結晶行為的研究整理成表 3-1[10-19]。

我們發現大部份的學者使用流變學中的儲存模數來描述結晶高分子的結晶行為，但也有少數學者是使用複數黏度或損失模數。但學者們卻很少解釋為何在分子的結晶過程中使用特定的流變學曲線。再者，當學者使用流變曲線解釋分子的結晶過程時，學者們會配合從偏光光學顯微鏡(Polarized Optical Microscope, POM)所得到的晶體生成情況，並把結晶過程的流變曲線區分為三個部份，如圖 3-7。學者們發現當晶體成長時流變曲線會以指數的形式快速增加。換句話說，當流變曲線一開始緩慢增加時，此時為晶核所供給的響應；然後，流變曲線會經過一轉折點並急速的增加，此為晶體成長所提供的響應。

另外，學者們把此轉折點稱為誘導時間(induction time)，即結晶初期晶核的濃度生成至飽和時所需的時間；最後，流變曲線會又趨於平緩，此代表結晶過程已經結束。對於結晶動力學的分析，學者們常使用 Avrami 方程式計算此時的結晶參數，在 Avrami 方程式中的體積分率就使用流變的數值來表示，如公式 3-4：

$$\phi(t) = \frac{G'_t - G'_0}{G'_\infty - G'_0} \quad (3-4)$$

G'_0 與 G'_∞ 分別為一開始和最後的平原區模數值。但由此會得到一較大且不合理的結晶參數(Avrami 指數)(約大於 7)，Theil[20]在對 PEO 的研究中也觀察到在靜態時的 Avrami 指數約為 3，而在剪切流場的作用下其值會上升至 16~17；Madbouly[17]在 PCL 的研究中所得到的靜態結晶之 Avrami 指數約為 6 至 15。學者們把這結果歸咎於剪切流場會對聚合物產生額外的成核過程。另外，也有學者從黏度的觀點來探討結晶行為，Yuryel[10]認為在結晶過程中晶體是懸浮在高分子熔融液中，所以學者們就使用懸浮液的流變模式搭配 Avrami 方程式來處理 PLA 結晶過程的流變曲線(公式 3-5)。

$$\frac{\eta_{cryst}}{\eta_{melt}} = \frac{\exp\left[\frac{4\delta\phi}{3Gt(1-\phi)}\right]}{\left[1 - \frac{\phi}{A}\right]^2} \quad (3-5)$$

$$\phi = 1 - \exp(-kt^n)$$

η_{cryst} 與 η_{melt} 分別為晶體生成時之黏度與熔融態時之黏度，G 為晶體成

長速率， δ 為物理糾纏因子， A 為懸浮物之常數值(其與懸浮物的形狀尺寸有關，對於相同半徑的球懸浮物質而言此值約為 0.68)。對於此研究我們觀察到所模擬之曲線只在結晶初期會較吻合(成核過程)，對於晶體生成的部份則會有較大偏離(即曲線以指數上升之區段)。

表 3-1 高分子之靜態結晶行為的研究整理

學者	聚合物	討論模式	實驗條件 [註 1]	測試方法 [註 2]	參考文 獻
Yuryel et. al.	PLLA $M_w=50000$	複數黏度	$T=140\sim 155^{\circ}\text{C}$	SAOS	10
Boutahar et. al.	PE $M_w=90000$	儲存模數	$T=126.2^{\circ}\text{C}$ $w=0.3\sim 100\text{ rad/s}$	SAOS	11
Carrot et. al.	PE $M_w=90000$	儲存模數	$T=124.7\sim 127.5^{\circ}\text{C}$ $w=1\text{ rad/s}$	SAOS	12
Van Ruth et. al.	iPP $M_w=540000$	儲存模數	$T=132,137^{\circ}\text{C}$ $w=0.0628\text{ rad/s}$	SAOS	13
Godara et. al.	iPP $M_w=305500$	損失模數	$T=409\text{K}$ $w=1\text{ rad/s}$	SAOS	14
Khanna et. al.	Nylon 6	儲存模數	$T=190\sim 210^{\circ}\text{C}$ $w=10\text{ rad/s}$	SAOS	15
Lellinger et. al.	PCL $M_w=80000$	儲存模數	$T=318\sim 322\text{K}$ $w=1\text{ rad/s}$	SAOS	16
Madbouly et. al.	PCL $M_w=90000$	儲存模數	$T=43\sim 48^{\circ}\text{C}$ $w=1\sim 10\text{ rad/s}$	SAOS	17
Vleeshouwers et. al.	iPP $M_w=500000$	儲存模數 損失模數	$T=138^{\circ}\text{C}$ $w=1\text{ rad/s}$	SAOS	18
Acierno et. al.	PP-EPR	複數模數 (G^*)	$T=144.3\sim 149.1^{\circ}\text{C}$ $w=1\text{ rad/s}$	SAOS	19

註 1：實驗溫度(T)，頻率(w)

註 2：小振幅來回剪切(Small-Amplitude Oscillatory Shear，SAOS)

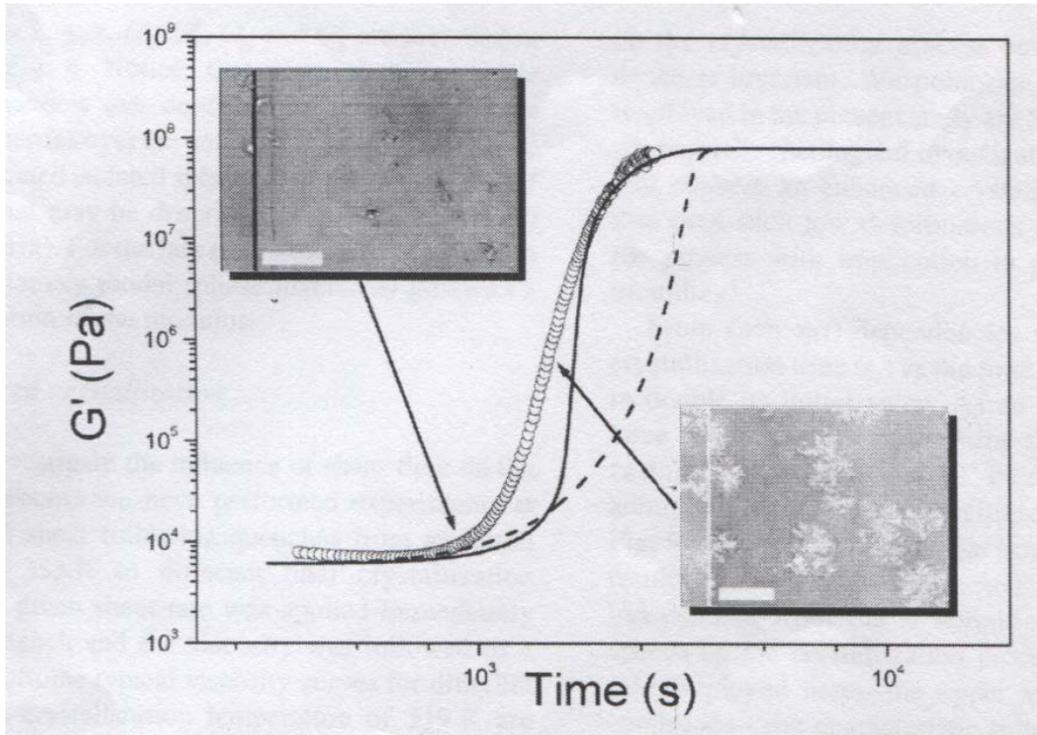


圖 3-7 以流變曲線(儲存模數)描述 PCL 的結晶過程。[16]

3-3 流場誘導的結晶過程(Flow-Induced Crystallization, FIC)

即使對於靜態的結晶現象還沒有被完全的了解，在最近幾年，許多的研究團隊已經開始對結晶高分子熔融態施予流場作用，並探討流場對高分子結晶過程的影響。在工業的應用上，流場的因素是更為重要的，對於大部分的熱塑性塑膠在加工時，如果我們對高分子熔融態施予一適當的壓力以控制高分子的分子特徵行為或結晶的路徑，我們將可控制產品的最終性質並使其達到所要求的狀態。所以了解流場與結晶高分子間的關係便更顯重要。尤其是當結晶高分子受到流場誘導作用時，其晶體結構所發生的變化，以及如何將結晶行為與流場間作模型化(亦即流場與晶體間的定性與定量)。然而，在這幾十年的文獻中[21-24]，對於分子結構、加工條件與產品最終性質之間的關係，在微結構形成的方面尚未被充分的了解，尤其是在結晶的初期。而且，對於加工過程，流場誘導結晶的行為不可能被劃分成一簡單的機制，這是因為流場與熱歷史、熔融態鬆弛動力學、成核過程和晶體成長之間有著嚴密交互影響的關係。另外，我們發現在研究流場誘導結晶的研究團隊或學者會依據自己的研究方向來解釋或分析此現象。例如，不同的實驗儀器與樣品、流場與熱歷史、數據存在性的討論。在此，我們將這些結果做整理並適當了解流場誘導的結晶過程。

3-3-1 背景

在探討最近幾年有關於流場誘導結晶的文獻之前，為了基本的理解此研究複雜的現象，我們先從一個包含此概念的摘要開始敘述。

在流場的作用下，我們可以清楚的知道流場是有助於結晶過程，這是由於流場的作用會使高分子鏈伸展(extension)或有方向性的排列(orientation)，Keller 和 Kolannr[22]認為高分子鏈的伸展會導致結晶過程中的熱力學與動力學的提升。對於熱力學而言，高分子鏈的伸展會造成高分子熔融態中的熵值下降，接者造成熔融溫度的增加。事實上，在平衡的條件中(意即在融熔溫度下)晶體的自由能是相等於熔融態的自由能，所以熔融溫度可被描述成下式，

$$T_m = \frac{H_m - H_c}{S_m - S_c} \quad (3-6)$$

在此公式中的 H_m 、 S_m 、 H_c 、 S_c 分別代表熔融相與結晶相的焓值和熵值。根據公式 3-6，我們經過整理可以得到公式 3-7，

$$T_m(\text{flow}) = \frac{\Delta H^o}{\Delta H^o - T_m^o \Delta S(\text{flow})} T_m^o \quad (3-7)$$

在此符號“ o ”被表示在靜態條件下。 ΔH^o 為熔化的潛熱(假設此值不受流場而改變)， $\Delta S(\text{flow})$ 為熔融態的熵值受流場的影響之變化量[25]，此公式的結果所代表得意義為對於有序的熔融態而言，熵值的下降會造成熔融溫度的增加。在流場的作用下，結晶動力學的增加被歸咎於相較於無序(random)的高分子狀態下，已伸展的高分子鏈只需克服較

少能量障礙即可排列成有序的晶體。基於上述的理由，受到流場影響的結晶過程是比靜態下結晶過程的發展還要快且可得到較高的熔融溫度[22]。

基本上，學者們常探討高分子在不同的流場所受的影響程度。其包括拉伸流場、剪切流場、甚至兩種流場皆會使用。由於流場的應用會與高分子鏈的秩序度之量有關，所以流場的作用是非常重要的。根據 Smith 等人[26] 所提出的示意圖(圖 3-8)，一個簡單的剪切流場為拉伸流場與旋轉流場的結合。

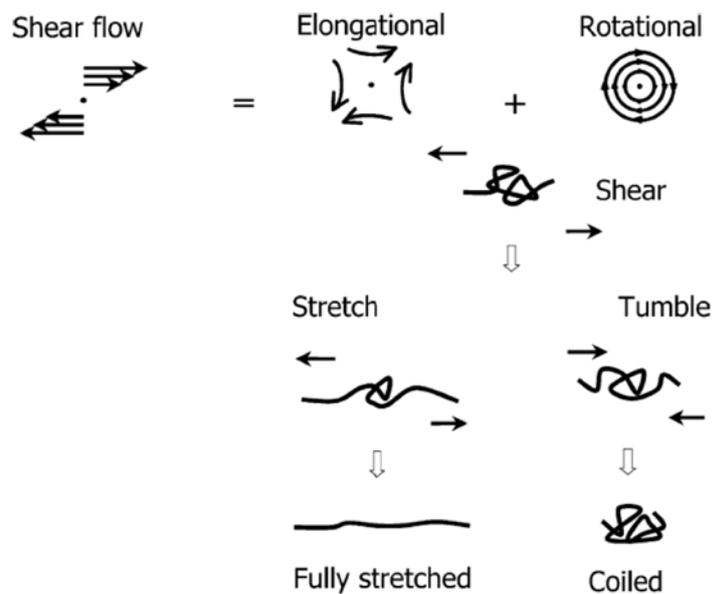


圖 3-8 在剪切流場的作用下具有柔韌性的高分子鏈之伸展示意圖。[26]此速度梯度是垂直於流場方向，此行為會增加分子間的流體動力學的驅動力。此驅動力能克服導致高分子鏈團聚或伸展的熵值。當高分子鏈伸展時，此時會發生許多不同的動力學的情況。當高分子鏈被排列時，分子間的流體動力學之驅動力會下降並導致分子鏈可能開始鬆弛。然而，由於分子間的布朗運動效應擾亂已伸展的高分子鏈以至於其可能會持續伸展或變的不穩定進而團聚。

對於平面幾何學的觀點，當在旋轉流場的應變速度 $\dot{\epsilon} = [(\frac{\partial V_y}{\partial x}) + (\frac{\partial V_x}{\partial y})] / 2$ 為零時，在拉伸流場中的速度 $\omega = [(\frac{\partial V_y}{\partial x}) - (\frac{\partial V_x}{\partial y})] / 2$ 為零。這意味著在旋轉流場中可以預期只有旋轉且無形變發生，當 $\omega=0$ 時才會達到較大的形變值。

在簡單的剪切流場下，只有一速度方向的值不為零 ($V_y = 0$ ； $V_x = \dot{\gamma} \cdot y$ 且 $\dot{\gamma} = \frac{dV_x}{dy}$)。後者代表著在簡單的剪切流場下旋轉與拉伸的比例是相等的，即拉伸的因素會使得分子有方向性且伸展，而旋轉的因素則會再拉伸中造成波動進而導致分子鏈間的聚集，也就是說此時的高分子鏈不能達到完全伸展的情況。基於上述的理由，相較於拉伸流場所導致高分子鏈的取向與伸展程度，剪切流場被視為一個較弱的流場。這意味著若要使高子鏈達完全伸展的情況則需要非常強的剪切流場。

3-3-2 實驗部份

在聚合物結晶的實驗中，我們發現已經有許多文獻在描述流場對結晶過程的影響。對於這些研究中，Kornfield 等人[23]對於流場誘導結晶過程已經建立多方面的整理。對於實驗部份，我們把過去幾年的研究作收集並對流場的條件應用於高分子結晶過程區分成兩種類型。

- (1) 研究著重於使用實際的加工儀器(射出成型、紡絲成型...等)所形成的流場對高分子結晶的影響。
- (2) 研究著重於操作溫度與流場因素

的控制做探討。接下來我們將對於這兩大類型的優缺點做討論。

對於前者而言，我們可以了解在真實的加工中高分子結晶過程的演變，但是由於加工中有複雜的熱歷史與流動歷史。也就是說，由於在加工中高分子會受到溫度梯度的影響，而使得高分子流動歷史也會有所不同。這使得我們若想單獨探討流場對高分子的結晶過程是非常困難的，而且所得的結果通常不能使用同一種分子狀態來做解釋。然而，在最近的文獻中已經發現一些有用的資訊，Pantani 等人[25]在射出成型(injection)中提出流場誘導結晶的研究成果。Doufas 等人[58-59]與 Titomanlio 等人[60] 則分別對紡絲(spinning)與 casting 的結果做整理。

在加工的流場中，我們可以將其區分為兩種較普遍的流場(剪切流場與拉伸流場)，雖然其與實際的加工狀態仍有差異，但是相較於加工時高分子所呈現的複雜情況，我們可藉由剪切流場中的操作條件較易控制的特性來探討流場誘導高分子結晶的過程。我們將在剪切流場應用的高分子結晶與分析的方法之文獻整理成表 3-2。我們從整理的文獻中可發現大部分的學著[23,29,32-33,35,40,46,61-65]對剪切流場的應用皆為”短時間的剪切”(short-term shearing or step shearing)。短時間的剪切結合了較高的剪切應力的特性使其對高分子有較好的熱機械歷史，且在數據的分析(與靜態的分析相同)會較為簡單，但是此

流場只影響高分子結晶過程的初期。

表 3-2 對於不同高分子在剪切流場下之結晶過程的實驗部份整理

學者	聚合物 M_w (kg/mol) [註 1]	實驗裝置	實驗條件 [註 2]	測試方法 [註 3]	參考文 獻
Lagasse and Maxwell	HDPE $M_w=189-1860$	parallel plates	$T=125-141^{\circ}\text{C};$ $\gamma=0.02-2\text{s}^{-1}$	OM	27
Wolkowicz	PB1: $M_w=130$	parallel plate	$T=95-105^{\circ}\text{C};$ $\gamma=0.2-12\text{s}^{-1}$	OM	28
Jerschow and Janeschitz-Kriegl	iPP: $M_w=330$	slit flow cell	$T=143-157^{\circ}\text{C};$ $\gamma_w=60-170\text{s}^{-1}$	BIR; TEM;OM	29
Eder and Janeschitz-Kriegl	iPP: $M_w=330$	slit flow cell	$T=143-157^{\circ}\text{C};$ $\gamma=67-139\text{s}^{-1}$	BIR; OM	21
Duplay et al.	iPP: $M_w=342-433$	fiber pull out	$T=124^{\circ}\text{C};$ $v_f=350\mu\text{m/s}$	OM	30

Jay et al.	iPP: $M_w = 208-377$	fiber pull out	$T=125-140\text{ }^\circ\text{C};$ $v_f=78,350\mu\text{m/s}$	OM	31
Kuramaswamy et al.	iPP: $M_w=186-300$	slit flow cell	$T=132\text{ }^\circ\text{C};$ $\sigma_w=50000-$ 90000Pa	BIR;OM	32
Kuramaswamy et al.	iPP: $M_w=300$	slit flow cell	$T=135-175\text{ }^\circ\text{C};$ $\sigma_w=30000,$ 60000Pa	BIR;OM	33
Duplay et al.	iPP: $M_w=374-109$	fiber pull out	$T=126\text{ }^\circ\text{C};$ $v_f=350\mu\text{m/s}$	OM	34
Kuramaswamy et al.	iPP: $M_w=300$	slit flow cell	$T=141\text{ }^\circ\text{C};$ $\sigma_w<10000\text{Pa}$	WAXD; TEM;OM	35
Nogales et al.	iPP: $M_w=368$	parallel plates	$T=175\text{ }^\circ\text{C};$ $\gamma=57\text{ s}^{-1}$	SAXS, WAXD	36
Pogodina et al.	iPP: $M_w=370$	parallel plates	$T=148\text{ }^\circ\text{C};$ $\gamma=10\text{ s}^{-1}$	SAOS,DSC, SALS, OM	37
Bove and Nobile	PB1: $M_w=244-525;$ iPP: $M_w=376$	cone plate	$T=92, 135, 137$ $^\circ\text{C}$ $\gamma = 0.25 - 5\text{ s}^{-1}$	SAOS	38
Haudin et al.	iPP: $M_w=370-129$	fiber pull out	$T=126\text{ }^\circ\text{C};$ $v_f=350\mu\text{m/s}$	OM	39
Seki et al.	blends of iPP: $M_w=186,923$	slit flow cell	$T=137\text{ }^\circ\text{C};$ $\sigma_w=70000\text{Pa},$ 14000Pa	TUR; BIR; TEM;OM; DSC	40
Somani et al.	iPP: $M_w=368$	parallel plate	$T=165\text{ }^\circ\text{C};$ $\gamma=60\text{ s}^{-1}$	SAXS, WAXD	41
Acierno et al.	PB1: $M_w=100-400$	parallel plates	$T=103\text{ }^\circ\text{C};$ $\gamma = 0 - 10\text{ s}^{-1}$	TUR; OM	42
Elmoumni et al.	iPP: $M_w=171-350$	cone and parallel plates	$T=145\text{ }^\circ\text{C};$ $\gamma=1,5,10\text{ s}^{-1}$	SAOS;OM; SALS; WAXD	43

Somani et al.	Blends aPP/iPP: $M_w=127,670$	parallel plate	$T=145\text{ }^\circ\text{C};$ $\gamma = 60\text{ s}^{-1}$	SAXS, WAXD; DSC	44
Yang et al.	blends PE: $M_w=50-250$	parallel plate	$T_c=120\text{ }^\circ\text{C};$ $\gamma= 60\text{ s}^{-1}$	SAXS, WAXD	45
Kuramaswamy et al.	iPP	slit flow cell	$T=141,150\text{ }^\circ\text{C}$ $\sigma_w=30000\text{Pa},$ 60000Pa	SAXS; WAXD	46
Coppola et al.	PB1: $M_w=398;$ iPP: $M_w=376;$	cone and parallel plates	$T=98, 105\text{ }^\circ\text{C}$ (PB1); $T= 140, 160\text{ }^\circ\text{C}$ (iPP); $\sigma=238-10000\text{Pa}$	CS	47
Azzurri and Alfonso	PB1: $M_w=116-850$	fiber pull out	$T=90\text{ }^\circ\text{C};$ $v_f=5000\mu\text{m/s}$	OM	48
Hadinata et al.	PB1: $M_w=176-762$	parallel plates	$T=99-107\text{ }^\circ\text{C}$ $\gamma= 0.0004 -$ 0.3 s^{-1}	CS	49
Hsiao et al.	Blends PE: $M_w=50-6000$	parallel plates	$T=128\text{ }^\circ\text{C};$ $\gamma= 60\text{ s}^{-1}$	SAXS, WAXD, FE-SEM	50
Somani et al.	iPP: $M_w=368;$	parallel plate	$T_c=165\text{ }^\circ\text{C};$ $\gamma= 30 - 60\text{ s}^{-1}$	SAXS, WAXD	51
Hadinata et al.	PB1: $M_w=176-762;$	conc. cylinder capillary rheometer	$T=103-107\text{ }^\circ\text{C};$ $\gamma= 1-1000\text{ s}^{-1}$	CS	52
Heeley et al.	Blends hPBd: $M_w=18-140$	parallel plates	$T=90-107\text{ }^\circ\text{C};$ $\gamma= 100\text{ s}^{-1}$	SAXS	53
Kimata et al.	Blends PP: $M_w=41-1781$	slit flow cell	$T=180\text{ }^\circ\text{C};$ $\sigma_w=14000\text{Pa}$	SANS; TUR; BIR	54
Mykhaylyk et al.	Blends hPBD:	parallel	$T=113\text{ }^\circ\text{C}$	SAXS;	55

	$M_w=15-1770$	plates		BIR (CS)	
Balzano et al.	Blends PE $M_w=55,1100$	parallel plates	$T=142^{\circ}\text{C};$ $\gamma=120\text{ s}^{-1}$	WAXD; SAXS	56
Ogino et al.	iPP $M_w=238$	parallel plates	$T=132^{\circ}\text{C};$ Strain=7000% $\gamma=0-70\text{ s}^{-1}$	POM ; SAXS ; WAXS	57

註 1. M_w (重量分子量)。

註 2. T (實驗溫度), γ (剪切率), σ_w (剪切應力), v_f (剪切速率)。

註 3. BIR(雙折射), CS(連續剪切), DSC(示差掃描熱分析儀), FE-SEM(場發式電子顯微鏡), OM(光學顯微鏡), POM(偏光光學顯微鏡), TEM(穿透式電子顯微鏡), TUR(濁度), SALS(小角光散射), SAOS(小震幅來回剪切), SAXS(小角 X 光散射), SANS(小角質子光散射), WAXD(大角 X 光衍射)。

3-4 剪切流場對高分子結晶動力學與晶體結構的影響

在剪切誘導高分子結晶的過程中，流場對高分子結晶動力學與晶體結構的影響是一直被觀注的，學者們常使用較簡單流場(step shear)對半結晶性高分子做此研究的探討。我們在此列舉已被統整之結論：

Janeschitz-Kriegel 等人[66-71]依據實驗的觀察對於如何定量剪切誘導結晶的動力學提出一套理論：1. 結晶速率會隨著剪切速率的增加而變快。2. 剪切速率需達一臨界剪切速率(critical shear rate)才會有棒狀或柱狀結構形成。3. 假如使用 Avrami 方程式探討流場誘導結晶之動力學，Avrami 指數會形成一較高的值(約為 7)。4. 球晶(靜態)與堆疊之層狀(lamellae)結構不會共存於一晶型中，這兩種晶體能被清楚的區分。此區分的機制會與誘導時間有關。學者在 log-log 圖中發現誘導時間會與剪切速率呈反比關係。5. 剪切誘導結晶中的晶核生成是由於受流場影響的熔融態中的內部結構發生改變。6. 假如降溫速率夠快，在停止流場的作用後，流場誘導結晶的行為也會在鬆弛過程中發生。

Yeh 等人[72]依據之前的實驗結果[73,74]對 strain-induced crystallization 做整理：1. 在應變的作用下的晶體結構會有纖維柱狀結構與層狀結構。2. 此纖維柱狀結構與層狀結構的尺寸(厚度)大約為 10~30nm。3. 在 strain-induced crystallization 中，結晶過程是非常快

速的，整個過程通常只需幾秒。除此之外，在應力鬆弛或應力增加時，晶體會再重整的行為。4. 層狀晶體(lamellae)通常發生於應力鬆弛時。

Li 等人[75]對於研究 shear induced crystallization 的文獻結果[23,40,76-78]整理成以下幾個觀點，1. 剪切是會加速結晶的動力學，並且會使得晶體微觀結構發生改變(從球晶變成有序的晶體，且此有序的晶體會與遵循流場方向)。2. 結晶動力學的增加被歸咎於熔融態中的分子鏈變形而造成成核速率的增加(此結論是基於剪切流場對成核密度、成核過程的誘導時間與晶體成長速率之研究)。3. 分子量與分子量分布會顯著的影響 shear induced crystallization(高分子量的高分子在熔融態中受剪切作用會較容易形成有序結構，且較易提升其結晶動力學)。

Boutaous 等人[79]對剪切應力對結晶過程的影響歸納出：1. 剪切會增加結晶動力學。2. 剪切會增加晶核的數量並且降低晶體的尺寸。3. 晶核的排列方向會平行於流場方向。4. 非等方向性(anisotropy)的層狀結構(lamellae)會隨剪切作用而增加。5. 剪切作用會使誘導時間減少並提升結晶溫度。

由以上研究的整理，我們可以了解 1. 剪切流場對高分子結晶是有幫助的(即其會增加結晶速率與晶核數量)。2. 我們可從結晶時的誘

導時間判斷流場對高分子結晶的影響程度。3. 對於晶體結構而言，當流場達臨界剪切速率時，有序的柱狀結構或層狀結構會生成且其會依循流場方向而排列。對於有序柱狀(或堆疊的層狀)結構生成的原因，學者們[80]從剪切後的 iPP 中觀察晶體的分布(圖 3-9)，在剪切邊緣(即較大剪切速率)會存在著較高秩序的晶體，而在中心(較低剪切速率)則是以球晶為主。在邊緣層的晶體主要是由有序柱狀(或堆疊的層狀)結構所組成。



圖 3-9 聚烯烴高分子(iPP)在 injection molding process 之側面圖。[80]

Kumaraswamy 等人[46]在相同的流場中也觀察相同的晶體生成，他們並把所觀察到的結果整理成圖 3-10，從圖中可知道剪切應力約為 0.03 MPa 時，試樣中會生成點預成核物(pointlike precursors)與較短的線型預成核物(needlelike)。而當剪切應力達 0.047 MPa 且剪切時間達 2s 時，較長的線型(threadlike)預成核物(shish)會生成。也就是說，當受

到剪切作用時，式樣中的結構分佈為非晶相薄層(較短的線型預成核物，長度約為 250nm)、較高秩序度之晶體薄層(shish，長度約為 750nm)、球晶(從大剪切應力(wall)至小剪切應力(center))。

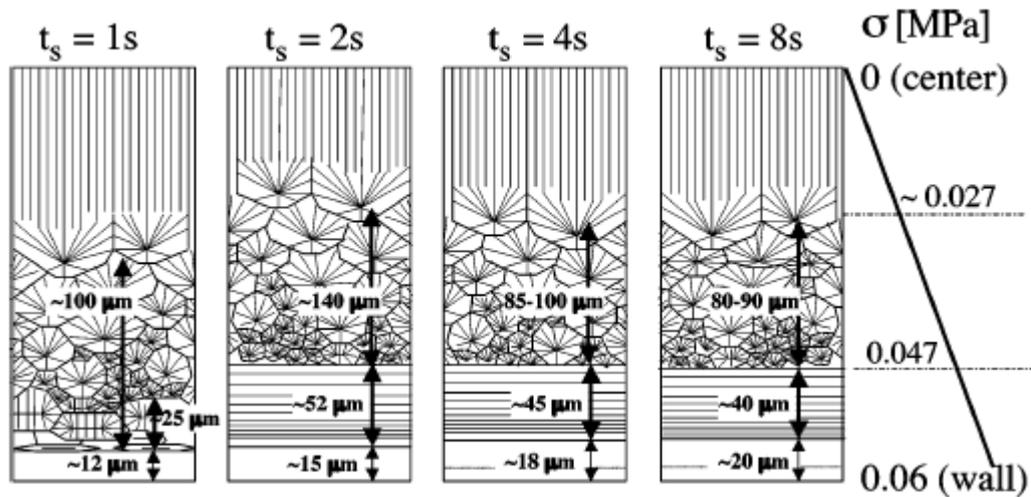


圖 3-10 在結晶溫度為 141°C、剪切應力為 0.06MPa 之流場中，利用光學顯微鏡與電子顯微鏡對 iPP 在此流場下所生成之晶體觀察示意圖。[46]

依據 Janeschitz-Kriegl's model(圖 3-11)[81]，我們了解在剪切作用下高分子熔融態中會產生兩種預成核物(點預成核物與線型預成核物)，此時的線型預成核物是由點預成核物所構成[40]，而晶體會依循此兩種預成核物而生成不同的結構，如球晶(點預成核物)，shish-kebab 晶體結構、一層層 lamella 堆疊成柱狀結構(線型預成核物)。另外，Ogino 等人[57]也證實線型預成核物或 shish-kebab 晶體結構的生成是與誘導時間息息相關。換句話說，當剪切速率達誘導時間的速率時，

高分子熔融態中會生成較高秩序度的結構(即線型預成核物)，但此結構並不一定會形成 shish-kebab 晶體結構、一層層 lamella 堆疊成柱狀結構，而是當剪切速率達非等方向的(anisotropic)速率時，此時 shish-kebab 晶體結構、一層層 lamella 堆疊成柱狀結構才會生成。

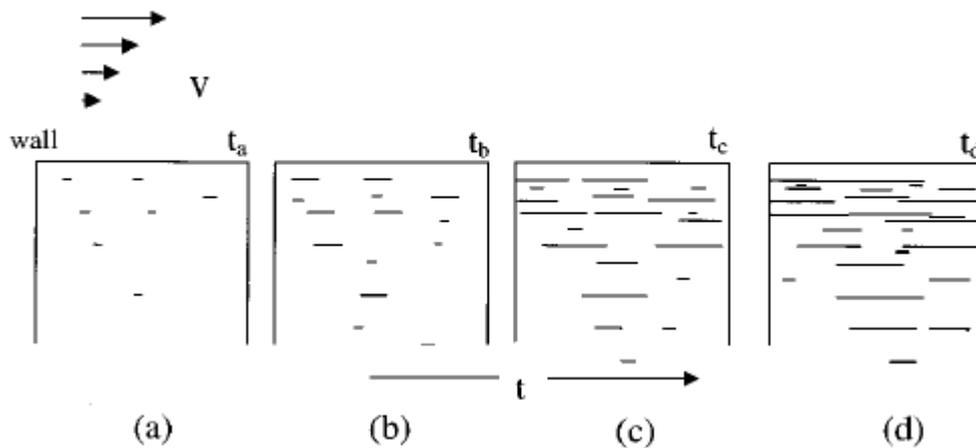


圖 3-11 對於邊緣薄層中之晶體物質的形成機制圖。(a)在剪切的作用下，點晶核(point nuclei)會出現於熔融態中，且晶核數量會從邊緣往中心(即剪切速率由大至小)逐漸減少。(b)在剪切時間 t_a 後，線型(threadlike)預成核物會隨著流場方向逐漸由點晶核構成。(c、d)當線型預成核物長至一定長度時，晶體(shish-kebab 結構或堆疊之層狀結構)會隨之而成長形成一高秩序之薄層。[81]

再者，我們將介紹在流場下會出現的物質和晶體結構：

預成核物(Precursor)

在文獻中，“預成核物”這個名詞常被使用於結晶過程初期，在物理的角度上，此物質是介於熔融態與晶體相之間的中間相。由於此物質會影響之後晶體的發展與最後物質的性質，所以在最近幾年此物質

的型態備受學者關注。

由前一段的敘述中，我們可以知道剪切會增加高分子熔融態中點預成核物與線型預成核物的生成，而得到較多晶體含量(相較於靜態結晶)並使得整體結晶動力學得到提升。Hsiao 等人[50]利用同步 X-光的方法分析剪切誘導結晶過程中預成核物之結構。當結晶初期時，他們在 SAXS 中發現一橫條紋(streak，與流場方向垂直)，此為線型預成核物所顯現出來的訊號，但是從即時的 WAXS 觀測中並沒有出現任何晶面的特徵峰，這也就是說此物質並不屬於晶體，其性質較像於晶核。

對於預成核物(precursor)的生成機制而言，雖然其生成的原因仍未被清楚的解釋，但是從實驗結果卻暗示著此生成機制與熔融態中的有序鏈段有關(長分子鏈)。從整理的文獻中，Janeschitz- Kriegl 等人[82]認為點預成核物主要是在剪切的應用下而形成的”athermal nuclei”。然而有研究指出點預成核物是與觀測溫度有關聯的[65]，所以這種 athermal nuclei 的假設是被受質疑的。Somani 等人[83]則是假設在剪切誘導結晶的過程中分子鏈會被伸展成穩定的 primary nuclei，但事實上只有較長分子鏈段會受剪切的影響而形成柱狀的預成核物。Seki 等人[40]則認為長分子鏈段受剪切的影響會形成 long-lived ordered 結構(由點預成核物所串成的線型預成核物)。也就是說，長分子鏈段受

剪切的影響會大幅度增加線型預成核物的生成，但對點預成核物的生成只有適度的增加現象。

Shish-kebab 結構

當在流場的作用下，高分子中的晶體會生成不同於靜態結晶時的結構(球晶)，此結構被稱為 shish-kebab 晶體結構。此晶體型態最早被觀察存在於攪拌的 PE 烯溶液中[84]。而 Petermann 和 Gleiter[85]與 Chang 等人[86]也在濃稠的溶液中與高分子熔融態中發現相似的晶體型態。對於 shish-kebab 結構而言，此晶體型態主要是由兩種結構所組成：中心的纖維絲(shish)、附著於纖維絲上的 lamellae(kebab)(圖 3-12)。

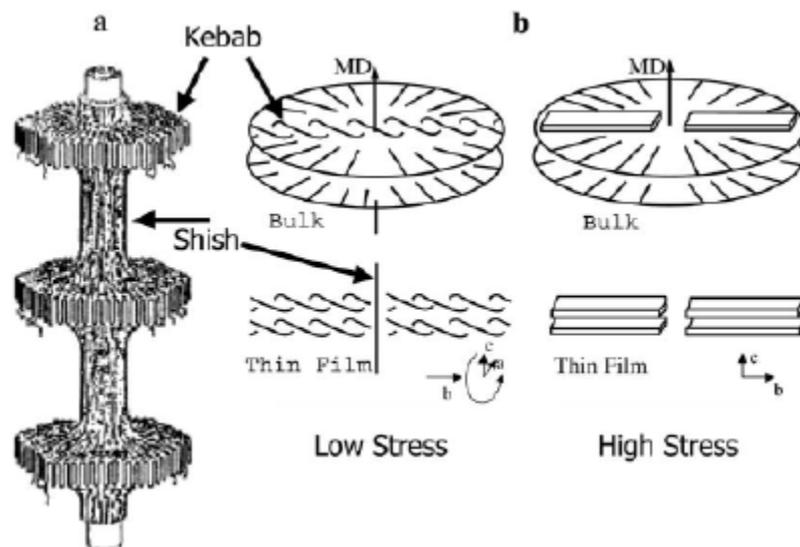


圖 3-12 在聚乙烯高分子的流場誘導結晶過程中所生成之 shish- kebab 晶體結構圖。在低剪切應力時，kebab 結構的 lamellae 是以旋轉的方式存在；在高剪切應力時，lamellae 是以其法線平行於流場方向的形式存在。[22]

然而，最近 Zhang 等人[87,88]在剪切誘導 iPP 高分子結晶的研究中，他們利用即時的光學顯微鏡做晶體的觀測發現新的晶體型態會受流場的作用而排列(排列於流場方向)(圖 3-13)，且此時的晶體為柱狀的晶體(類似由球晶所串成的)。在此研究中，學者證實此柱狀結構與 shish-kebab 結構是同類型態。也就是說，iPP 高分子受流場作用時，一部分無規則的分子鏈會被先伸展成有序柱狀的纖維絲(shish)，然後其餘的分子鏈會以 lamellae 的形式依附於纖維絲上並向外生長，如圖 3-14 所示的柱狀結構生成機制圖。

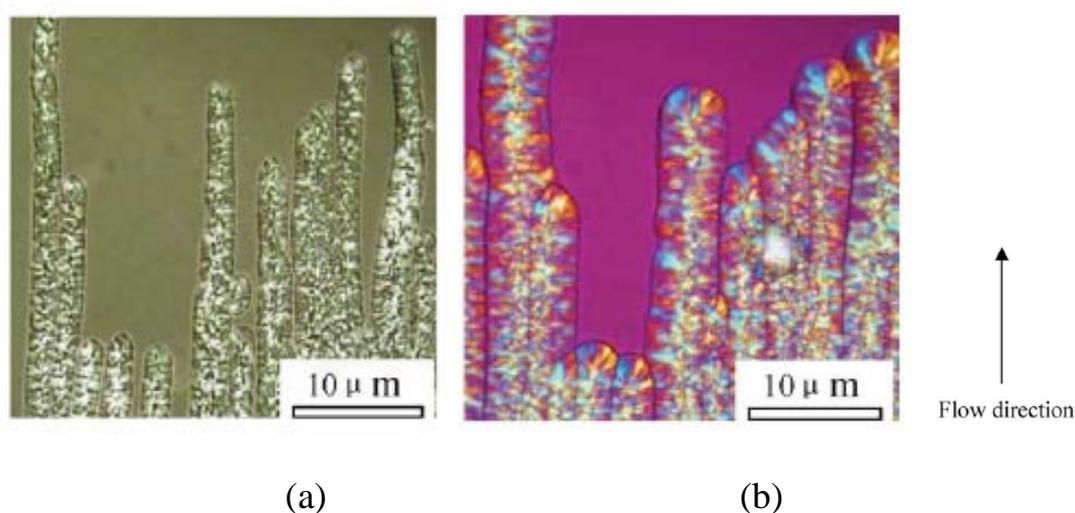


圖 3-13 iPP 在剪切後之晶體生成圖。iPP 試樣先在 200°C 熔融 5 分鐘，然後驟冷至 140°C 且剪切 5s(剪切速率為 $1s^{-1}$)，接著以光學顯微鏡作即時的觀測，(a)603s、(b)1660s。[87]

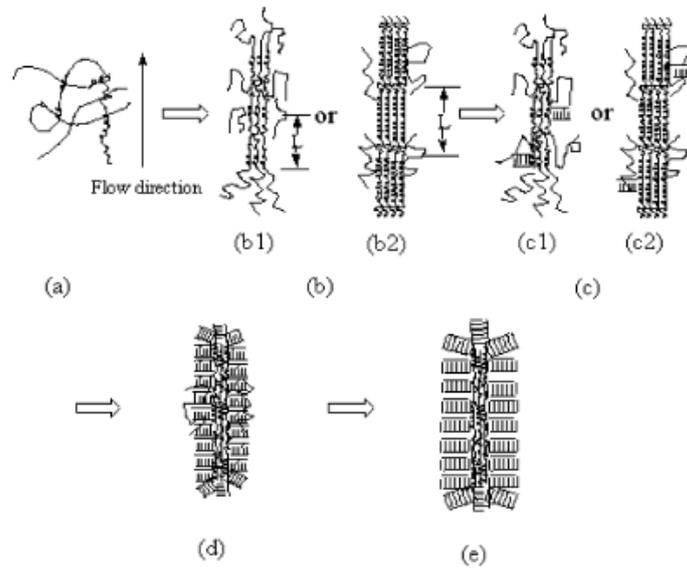


圖 3-14 對於 iPP 高分子在剪切的作用後，柱狀結構(shish-kebab)的生成機制圖。

[87]

為進一步了解 shish-kebab 結構生成的原因，我們對此結構的生成機制做整理，在此我們發現此生成機制仍然被學者不斷的討論 [40,50,54-55,89-90]。基本上，此生成機制主要是由臨界剪切速率所控制，意即流場作用力須達一臨界值，無規則的分子鏈才會先被伸展成有序的柱狀晶核(shish)。再者，其餘無規則的分子鏈會以 lamellae 的形式依附於柱狀結構並向外生長(kebab)，而形成柱狀晶體(shish-kebab)。反之，在靜態時，高分子鏈則以等方向性的 lamellae 形式依附於點的晶核(pointlike)並向外生長而形成球晶。

堆疊之 lamellae 層狀結構(paracrystalline)

在流場的作用下，除了shish-kebab晶體結構生成之外，有學者 [75,83] 觀察到另一種晶體結構的存在(如圖 3-15 與圖 3-16)，

即”paracrystalline”(lamella以層狀方式堆疊而成之晶體結構，且層狀結構之法線方向是平行於流場方向，也就是說此晶體生成方向是垂直於流場方向)。Bonart and Hosemann[91]在1962年提出此晶體結構的存在，圖3-17為paracrystalline晶體結構之示意圖與所對應之SAXS散射圖形。在paracrystalline示意圖中，有三列層狀堆疊之黑色橫條紋的柱狀結構生成於非晶相中，此黑色橫條紋為高分子以lamellae型態所生成之晶體結構。而在所對應之SAXS散射圖形中可觀察到streak與two lobes共存在之散射圖形，two lobes主要由堆疊的lamellae所形成之散射圖形，而streak是由lamellae中的晶核所串成之微柱狀結構所供給。

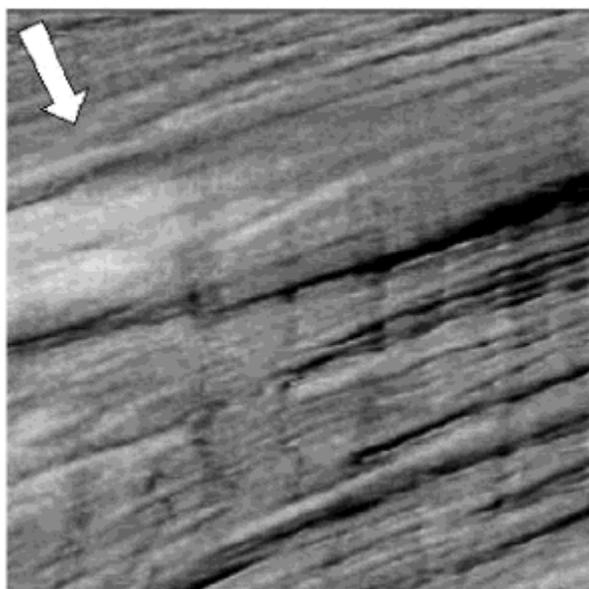


圖 3-15 PBT 式樣在結晶溫度為 198°C 剪切(step shear, shear rate= 0.3s^{-1} 、strain=4500%)後，晶體生成之 AFM 相圖($0.8\times 0.8\mu\text{m}^2$)(箭頭方向為流場方向)。
[75]

Flow direction

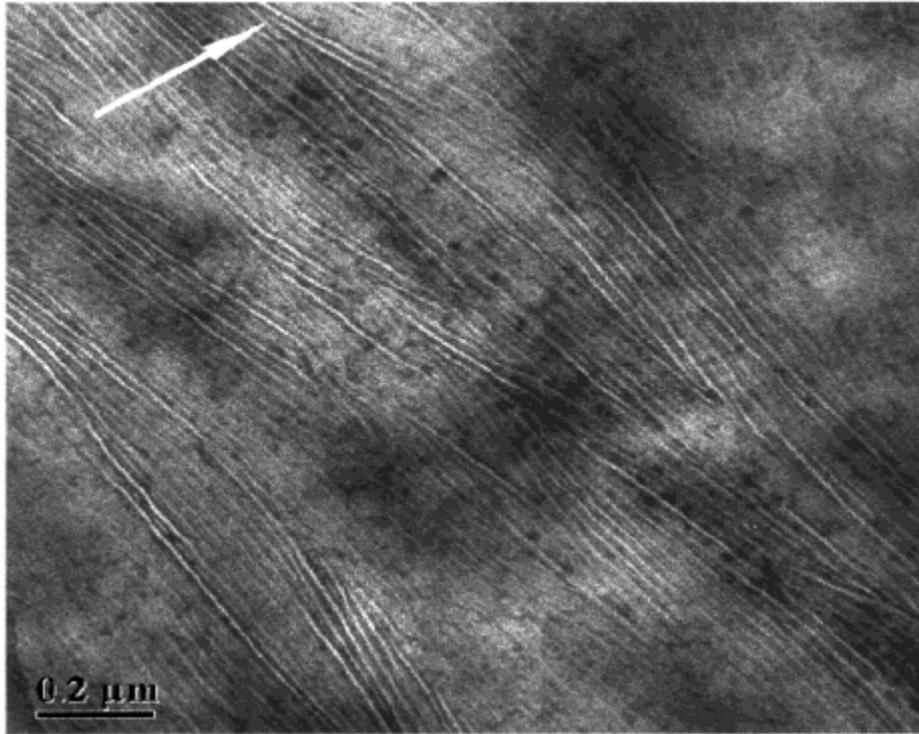


圖 3-16 iPP 式樣在 SAXS 實驗($\text{shear rate}=102\text{s}^{-1}$ 、 $\text{strain}=1428\%$)後，並使用穿透式電子顯微鏡(TEM)觀測式樣截面之晶體分布圖(箭頭方向為流場方向)。[83]

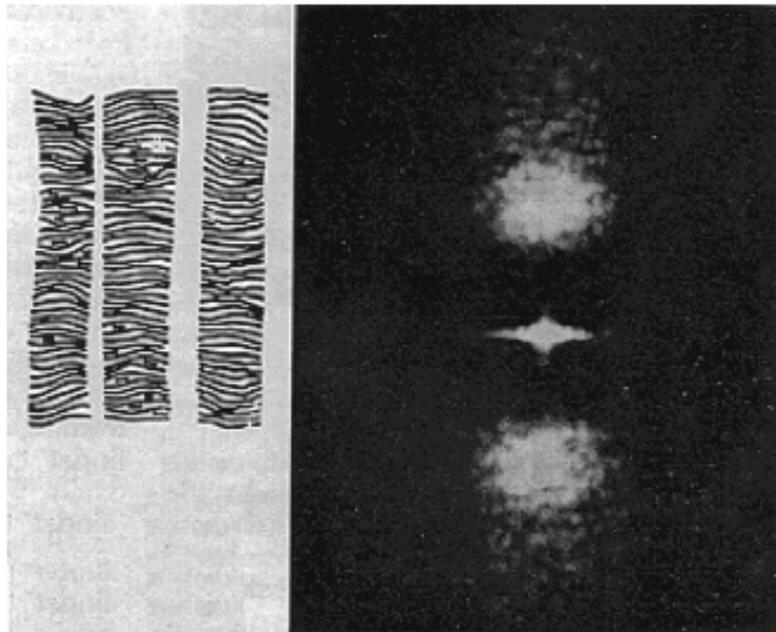


圖 3-17 paracrystalline 晶體結構之示意圖與所對應之散射圖形。[91]

對於 paracrystalline 晶體結構之生成機制而言，大部分的學者都會由所得到的實驗資訊整理出此類晶體生成機制圖(如圖 3-18 至圖 3-20)。從這些機制圖中可了解 paracrystalline 晶體結構主要是熔融態中的分子鏈受剪切的影響而形成 primary point nuclei，而此時的晶核有可能會受長鏈段的影響而形成 long-lived ordered 結構，然後晶體會附著於晶核而生長成 paracrystalline 晶體結構(kebab 柱狀結構)。反之，晶核若沒有形成 long-lived ordered 結構，最終的晶體型態則會呈秩序度較低的 lamellae 堆疊。

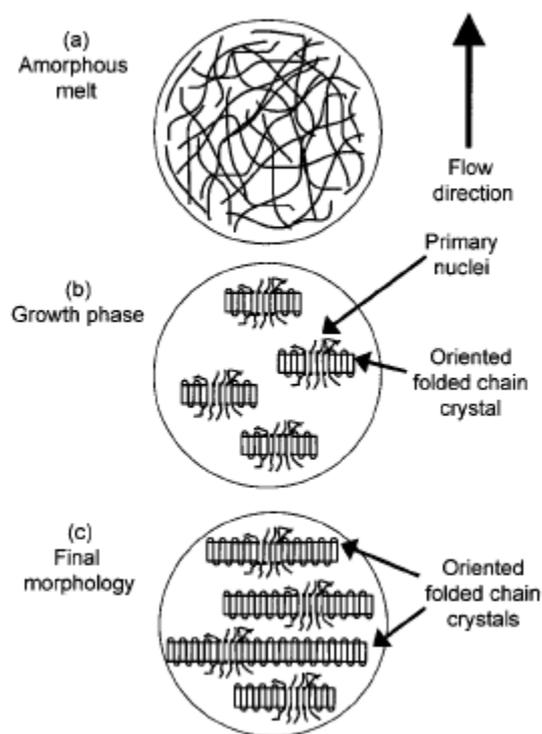


圖 3-18 iPP 式樣在剪切作用(step shear)後之有序層狀晶體之生成機制圖(a)在剪切作用前(非晶相之熔融態、分子鏈是沒有秩序的)，(b)在剪切作用後之 100s 的晶體分佈(primary nuclei 與有序晶體的初生成)，(c)剪切作用後之最終晶體型態(有序晶體的堆疊、kebab 柱狀結構)。[83]

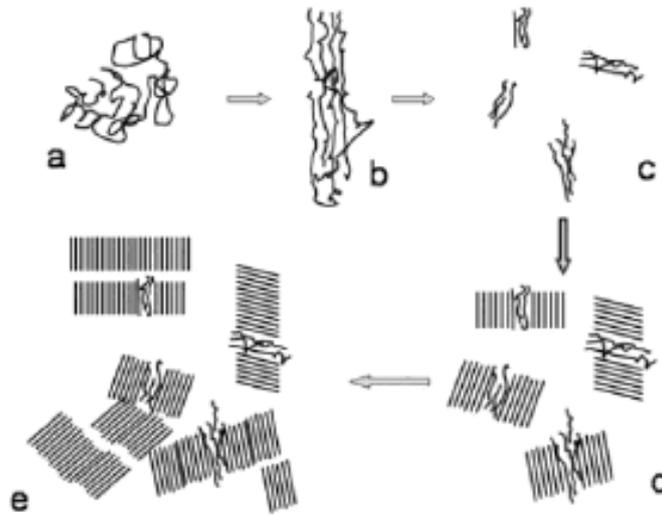


圖 3-19 PBT 式樣於剪切作用(step shear)後，primary point nuclei 與隨之生成晶體的機制圖。(a)在剪切之前(分子鏈為無規則)，(b)剪切作用下而生成的柱狀晶核，(c)由於鬆弛作用的影響，柱狀晶核會斷裂而形成 primary point nuclei，(d)與(e)晶體會依附於 primary point nuclei 生長而成 kebab 柱狀結構。[75]

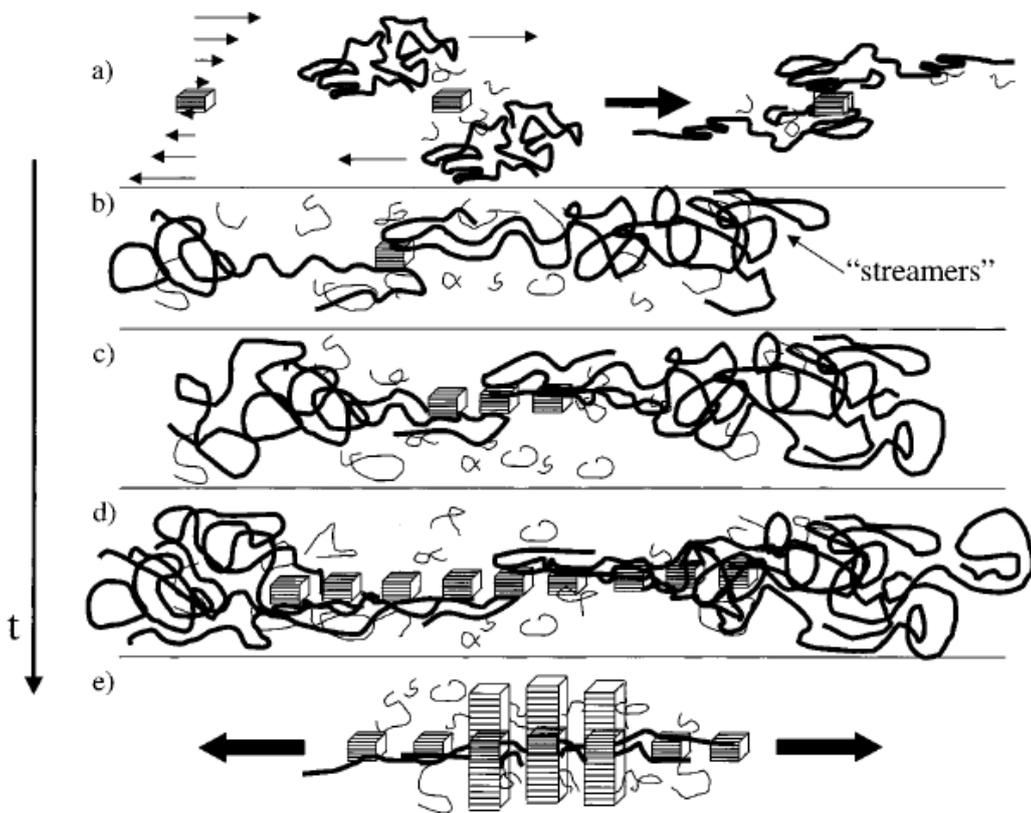


圖 3-20 在短暫的剪切作用下，晶核與有序晶體(lamellae)的生成機制圖。[40]

3-5 聚乳酸的結晶行為與相關研究

目前已經有許多研究討論聚乳酸(PLA)的結晶行為，使用的方法包括 DSC[92-96]、DMA[97,98]、介電分析(DEA)[99-102]、紅外線光譜儀(FTIR) [103-106]、偏光光學顯微鏡(POM)[107-110]、原子力顯微鏡(AFM)[111-113]、SAXS、WAXD[114-116]和旋轉式流變儀[10]。一般而言，PLA 的結晶溫度為 $70^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，如圖 3-21 所示，Yasuniwa 等人[93] 將 PLA 在結晶溫度 $85^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 作恆溫結晶並且分析 PLA 的結晶行為，當結晶溫度越趨於 110°C ，他們發現 PLA 的放熱結晶峰越明顯。而 Huang 等人[95] 則是使用 PLA 恆溫結晶後之再升溫熱分析曲線來分析，如圖 3-22，他們觀察到 PLA 會在 $70^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ 時結晶，而且當結晶溫度低於 105°C ，在 PLA 的升溫曲線中可以觀察到雙熔融峰的現象，他們並證明出此現象是由於不同經層厚度的同一晶體所造成的。Krikorian 等人[103] 和 Qin 等人[104] 則是利用 PLA 結晶相與非晶相之官能基的變化來探討 PLA 於恆溫結晶時的即時結晶情況並於不同的訊號峰位置探討 PLA 的結晶程度，如表 3-3 與圖 3-23。對於 PLA 的結晶型態而言，PLA 一般在熔融態的結晶型態為球晶 [107-109]，如圖 3-24。然而 Li 等人[110]在流場下觀察 PLA 的結晶，他們卻發現剪切會使得 PLA 在恆溫結晶時先產生柱狀的晶型，然後球晶再接著出現，如圖 3-25。另外，Abe 等人[111] 也使用原子力顯

微鏡(AFM)觀察 PLA 的結晶型態並測量出 PLA 在不同結晶溫度時的晶層厚度，如圖 3-26。我們可以從 AFM 所測量結果知道 PLA 的晶層厚度大約為 8.1nm~20.5nm (110°C~170°C)，Maillard 等人[112] 也使用 AFM 觀察和測量更高分子量的 PLA 結晶型態，他們得到 PLA 的晶層厚度為 13nm~33nm (105°C~170°C)，我們由此可以知道 PLA 的晶層厚度會隨結晶溫度的升高而變大。Mano 等人[114] 利用 SAXS 和 WAXS 觀察 PLA 在升溫過程中結晶的參數變化。這包含了從 SAXS 中知道晶層的變化，如圖 3-27；從 WAXS 中知道 PLA 的晶格參數的變化，如圖 3-28。Huang 等人[116] 也利用 SAXS 去觀察 PLA 在不同結晶溫度下恆溫結晶時的晶層參數，我們可以知道 PLA 在結晶溫度為 120°C~145°C 時的長周期約為 19nm~24nm、晶層厚度約為 12nm~16nm。Yuryev 等人[10]使用流變中的動態時間掃描觀察 PLA 的恆溫結晶並試著探討 PLA 結晶與流變行為中的關係，他們假設 PLA 的晶體在熔融態中的生長類似於填充物溶液的流變行為，所以他們就利用測量填充物溶液黏度的模式來模擬 PLA 晶體生長的流變行為，如圖 3-29。

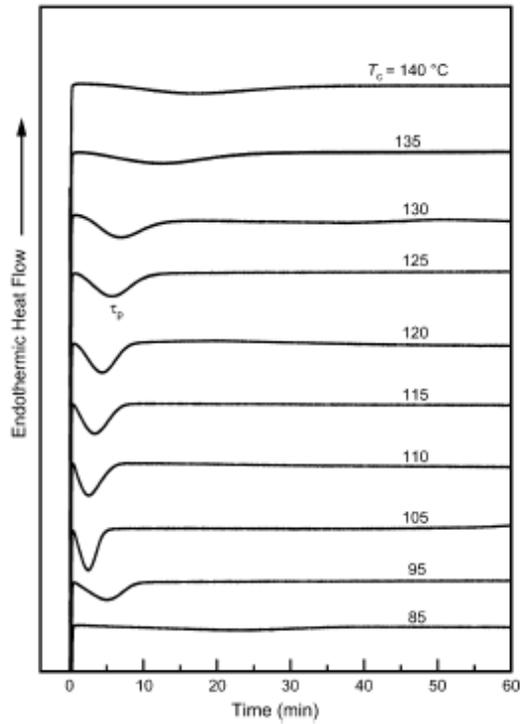


圖 3-21 PLA 式樣在 DSC 中於不同結晶溫度下之恆溫結晶。

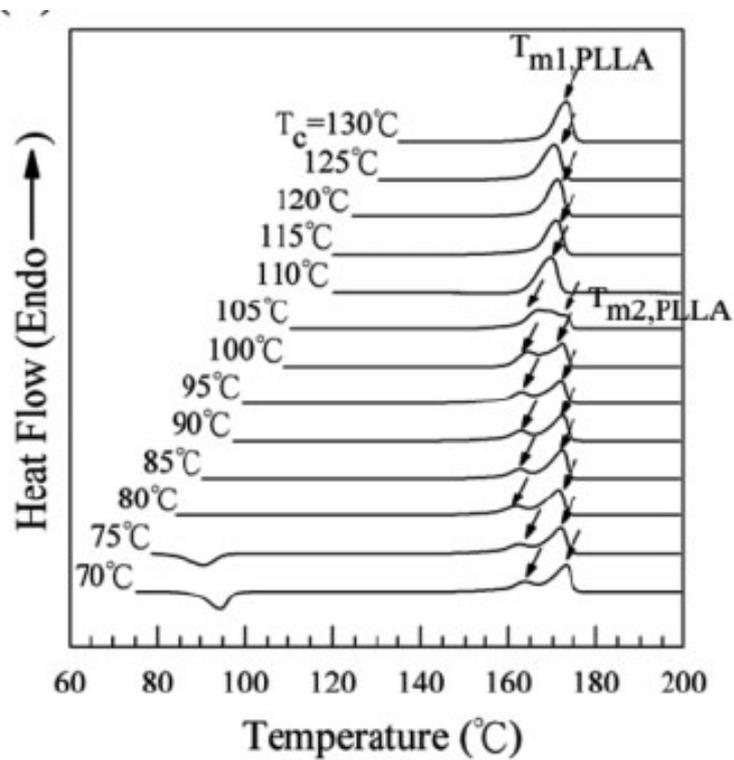


圖 3-22 PLA 式樣在 DSC 中於不同結晶溫度恆溫結晶後之再升溫曲線圖。

表 3-3 PLA 之紅外線光譜

Raman shift (cm^{-1})	Assignment
3000	Asymmetric CH_3 stretch
2947	CH_3 symmetric stretch
2881	CH_3 symmetric stretch
1776	$\text{C}=\text{O}$ stretch
1770	$\text{C}=\text{O}$ stretch (amorphous)
1766	$\text{C}=\text{O}$ stretch
1750	$\text{C}=\text{O}$ stretch
1452	CH_3 in-plane asymmetric wagging (bending)
1386	CH_3 in-plane symmetric wagging (bending)
1361	CH wagging (bending)
1300	CH in-plane bending
1218	OCO ester group stretching
1181	OCO stretching
1128	CH_3 in-plane bending
1091	OCO stretching
1043	$\text{C}-\text{CH}_3$ stretching
923	CH_3 out-of-plane bending
873	$\text{C}-\text{COO}$ stretching
411	$\text{C}=\text{O}$ deformation
397	$\text{C}=\text{O}$ deformation
209	CH_3 out-of-plane bending
160	CH_3 out-of-plane bending
123	CH_3 out-of-plane bending

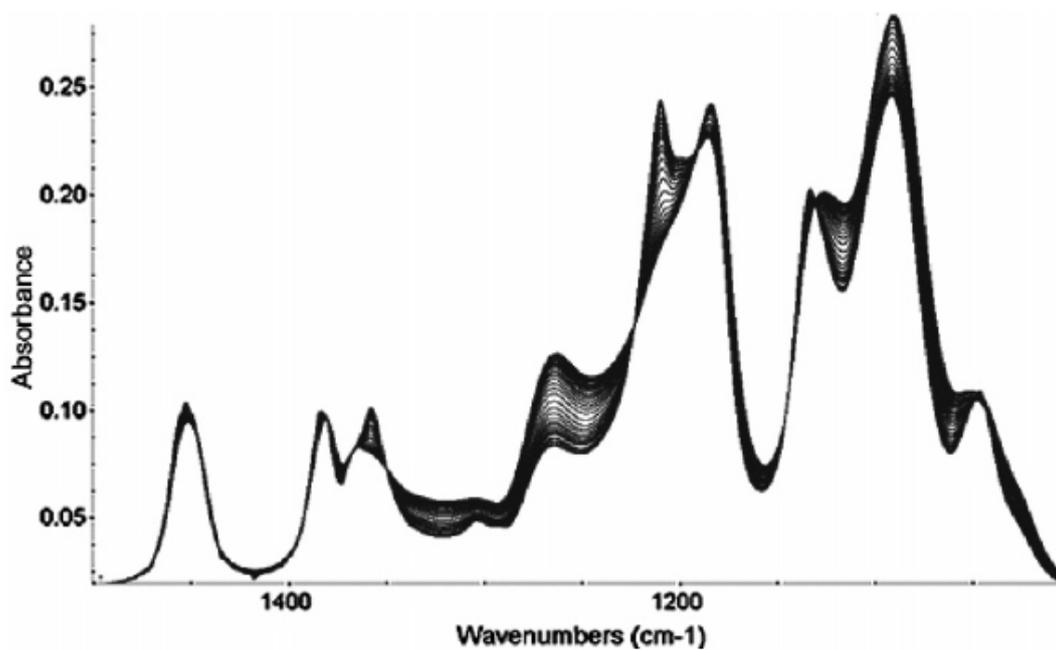


圖 3-23 PLA 在 140°C 恆溫結晶之及時的紅外線光譜圖($1500\text{-}1000\text{cm}^{-1}$)。

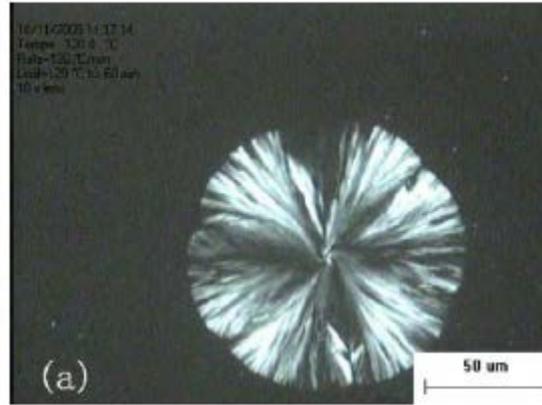


圖 3-24 PLA 在 120°C 時恆溫結晶 9 分鐘後之結晶形態。

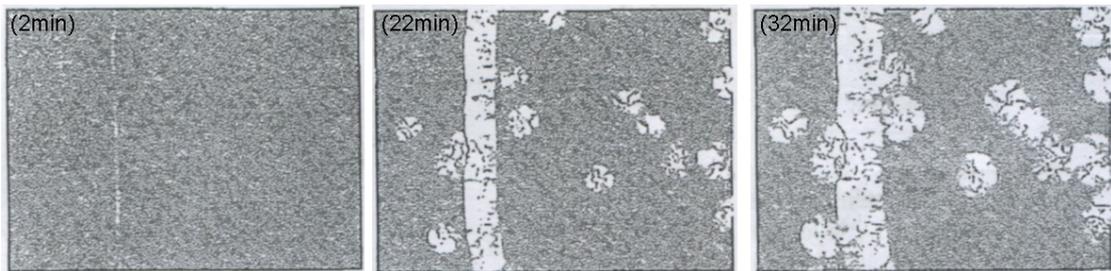
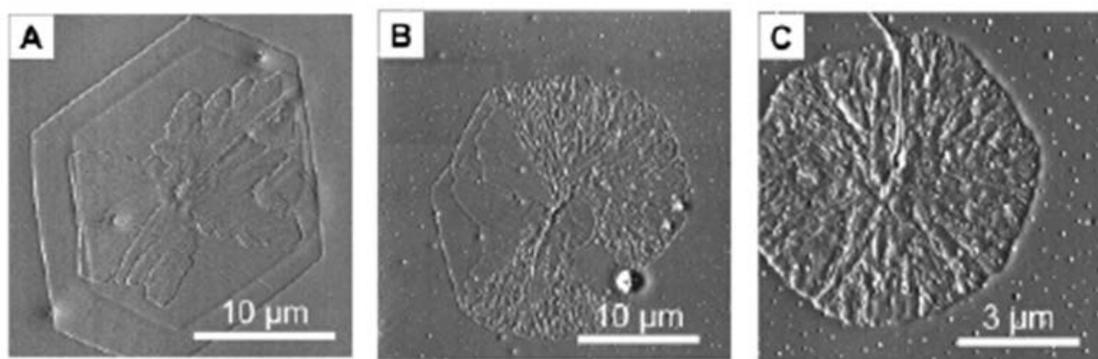


圖 3-25 PLA 在 125°C 下穩態剪切後 (剪切速率=1s⁻¹, 剪切時間=480s) 恆溫結晶之結晶型態。



160°C , 60min

140°C , 10min

120°C , 1min

sample	T_c , °C	AFM
		l_c (nm)
PLLA	170	20.5 ± 1.0
	160	18.9 ± 0.8
	150	14.7 ± 0.9
	140	13.7 ± 1.1
	130	
	120	8.8 ± 0.9
	110	8.1 ± 0.9

圖 3-26 PLA 在不同結晶溫度下結晶不同時間的結晶型態圖。

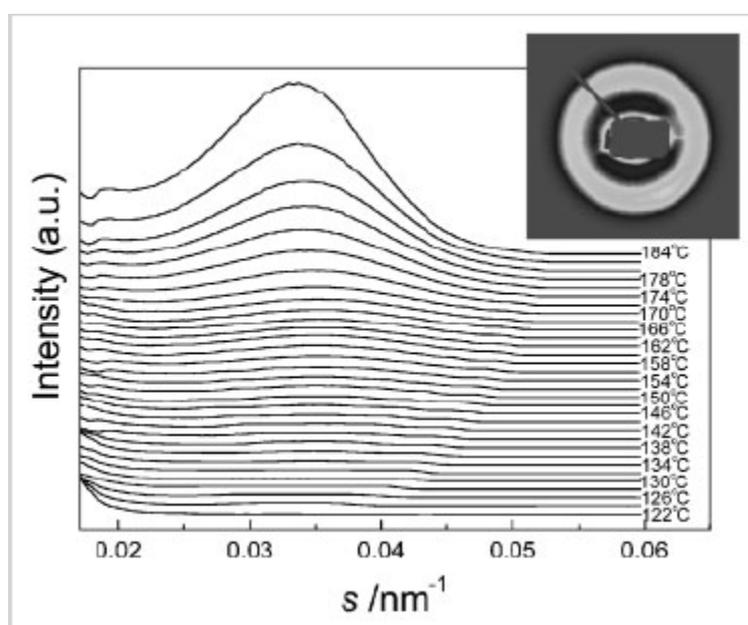


圖 3-27 PLA 以 2°C/min 的升溫過程中之一維 SAXS 曲線(圖內為 PLA 在 180°C 時的二維 SAXS 圖形)。

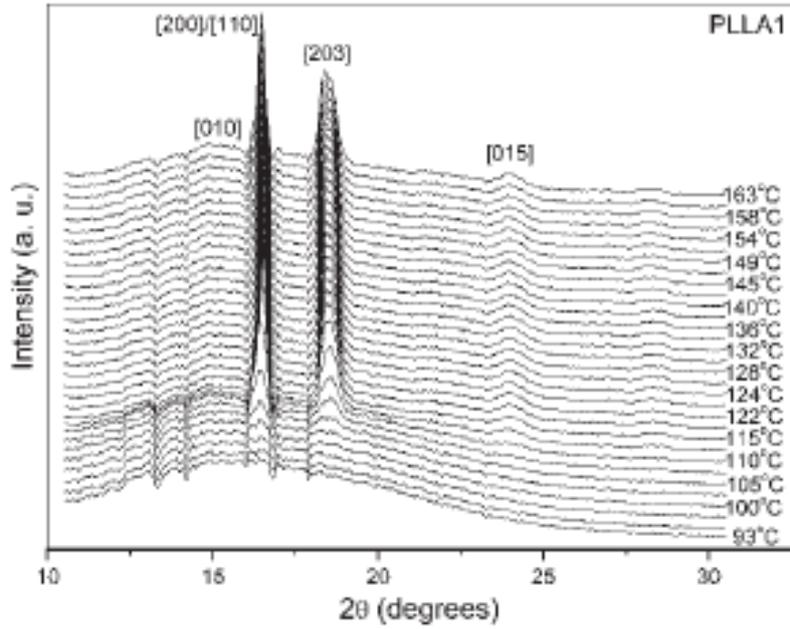


圖 3-28 PLA 以 2°C/min 的升溫過程中之一維 WAXS 曲線(圖中為 PLA 的晶格峰位置)。

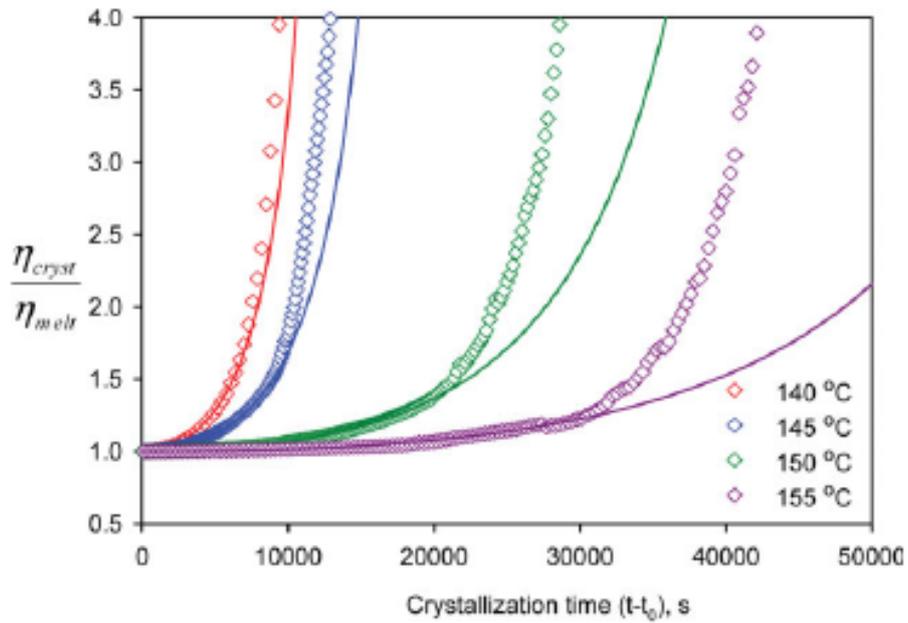


圖 3-29 利用填充物溶液的流變模式的模擬與 PLA 在不同結晶溫度恆溫結晶的流變行為之關係圖。(實線為填充物溶液的模擬曲線、空點為 PLA 在恆溫結晶時的流變數據)

對於PLA的晶體結構而言，PLA最普遍的晶體結構為 α -形式，其主要形成於PLA熔融態下的結晶或者稀薄的溶液中。PLA除了 α -形式之外，在不同的結晶條件下也會有不同的晶體結構生成，以下我們將介紹PLA結晶時，其晶體結構與晶格參數為：

(1)在熔融態下冷結晶和從溶液-紡織[117] (低的拉伸溫度與低的拉伸速率) 所生成之結晶被鑑定為 α -形式，它是由兩個鏈以 10^3 (每 10\AA 有3個單體) 螺旋的方式堆積在一個正交長方體(orthorhombic)[4,118-120]的晶格，其單位晶格參數為 $a=1.06\text{nm}$ ， $b=1.737\text{nm}$ ， $c=2.88\text{nm}$ 。另外，PLA的 α -形式也會以類似正交長方體(pseudo-orthorhombic)[117,121]和類似六角體(pseudo-hexagonal)[107]。 (2)第二種晶型為 β -型；它出現在對穩定 α -形式做拉伸所觀察到，或在高的拉伸溫度與高的拉伸速率對PLA 溶液作紡紗時出現[122,123]。 β -形式是由兩個鏈以 3^1 (每上升 3\AA 有1個單體) 螺旋的方式堆積成一個正交長方體的晶格(orthorhombic)[117]，其單位晶格參數為 $a=1.031\text{nm}$ ， $b=1.821\text{nm}$ ， $c=0.9\text{nm}$ 。除此之外， β -形式也會出現三角形的晶格(trigonal)[122]。 (3)第二種晶型為 γ -型；是在hexamethylbenzene 載體上作取向附生產出的結晶[124]；它是由兩條非平行的螺旋分子鏈堆積成正交長方體的晶格，其單位晶格參數為 $a=0.995\text{nm}$ ， $b=0.625\text{nm}$ ， $c=0.88\text{nm}$ 。

最近在PLA的結晶溫度低於 120°C 時，有一種不同於有序的 α -型

的晶型發生，其被稱為 α' -型，它是一種無秩序的 α -型。Zhang 等人[125]整理出PLA的晶體中存在 α -型與 α' -型時的結晶行為：(1) 在球晶成長速率與結晶溫度做圖的曲線中可以知道PLA的晶體成長隨結晶溫度呈現一個鐘型的分布，且在 $100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 為一個不連續的曲線[92,126]。(2) 當結晶溫度高於 120°C 時，球晶會生長達幾百個微米；反之，當結晶溫度低於 120°C 時，此時只觀察到微小的球晶成長[127,128]。(3) 在結晶溫度為 100°C 附近時的晶層厚度與長周期皆為最小[129]。另外，Pan 等人[130]也使用WAXS與IR證明 α' -型的存在與其和 α -型的不同之處。這些數據的初步分析暗示著 α' -型的高分子鏈結構和高分子鏈堆疊的模式與 α -型式不相同的。

此外，在用途上，由於聚乳酸具有低耐熱性，所以通常在商用的聚乳酸會在 PLLA 添加少量的 PDLA 或在 PDLA 添加少量的 PLLA 使聚乳酸中生成少量的立構複合型聚乳酸(stereocomplexes)(由 L- 形式與 D-型式的聚乳酸分子交互排列而成的晶體結構)，此立構複合型聚乳酸的熔點比一般的 PLA 約上升 50°C [251]。由於耐熱性的提升而使得聚乳酸的應用更廣。在結晶學上，黃文嫻等人[256]與 Schmidt 等人[257]證實在 PLLA 中加入小比例 PDLA (2-15wt%)後，生成的立構複合聚乳酸可以作為 PLLA 結晶過程中之良好的成核劑，其存在是有助於聚乳酸的結晶過程。對於此晶型形式是由兩個鏈以 3^1 (每 3\AA

有 1 個單體) 螺旋的方式堆積在一個菱面體，其單位晶格參數為 $a=b=1.50\text{nm}$ ， $c=0.823\text{nm}$ ， $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ [259]。對於含有少量 D-型式的 PLLA(或少量 L-型式的 PDLA)的結晶機制而言，此時，PLA 熔融態還是依循晶核生成與晶體成長機制，Tsuji 等人[260]利用 Avrami 方程式計算此類型 PLA 的結晶參數，3% D-form /PLLA 的 Avrami 指數約為 2.7 至 4.6，純 PLLA 的 Avrami 指數約為 3.0(結晶溫度從 90°C 至 125°C)。

而在探討 PLA 的結晶行為時，我們發現學者在研究影響結晶的因素主要分為分子量[131-134]、溫度的控制[135,136]和結晶的環境[137]。對於分子量而言，(1) 冷結晶溫度與熔融溫度會隨分子量的增加而增加，(2) PLA 的晶體成長速率會隨著分子量的降低而增加，(3) 低分子量的 PLA 晶體尺寸與數量會比高分子量的 PLA 來的小且多。對於不同的降溫速度，PLA 的結晶行為會與降溫速度有著顯著的關係，Sanchez 等人[135]發現 PLA 的熔融峰會隨著降溫速率的增加而減少，這意味著降溫速度越快，晶體總量是較少的；而且他們也使用 AFM 觀察到 PLA 晶體的此種結晶行為。另外，Sarasua 等人[136]也發現不同的降溫速度也會影響 PLA 的結晶行為中之冷結晶現象，他們發現較快的降溫速度會使得 PLA 中的冷結晶行為更明顯。另外，Takada 等人[137]則是在不同的環境下(N_2 、 CO_2)觀測 PLA 的結晶行為，他們

並使用 Avrami 方程式計算出此時 PLA 的結晶動力學參數，他們發現在 CO₂ 時的 Avrami 指數值是比 N₂ 時低且其值大約為 2，他們認為此時的 PLA 晶體為二維的晶體成長；對於結晶時的速率，他們觀察到在 CO₂ 時的結晶速率是比在 N₂ 時還快的。

3-6 聚乳酸之結晶動力學

在探討高分子聚合物的整體結晶動力學時，一般常使用 Avrami 方程式[138-140]來分析總體結晶速率的數據，所使用的式子為

$$1 - \phi = e^{-kt^n} \quad (3-8)$$

其中

ϕ ：晶體的體積分率。

k ：Avrami 速率常數， $k = \pi \dot{N} \dot{G}^3 / 3$ ， \dot{N} 為單位非晶相的體積中，晶核數量出現的速率； \dot{G} 為晶體的成長速率。

n ：Avrami 指數。

此外，在推導 Avrami 方程式時常常會做以下的假設：

- (1) 在晶核生成的過程中，晶核是隨機分布的。
- (2) 晶體徑向成長速率是相同的。
- (3) 晶體間的前緣不會重疊。

$$W_c(t) = \int_0^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt \Big/ \int_0^\infty \left(\frac{dH}{dt}\right) dt \quad (3-9)$$

然而，學者們常常使用 Avrami 方程式解釋由熱分析或光學分析中所得到的結晶數據。對於熱分析而言，學者們使用 DSC 對結晶高分子作恆溫結晶的分析，我們可以從 DSC 中恆溫結晶的曲線知道在結晶時不同時間的放熱峰面積，再經公式 3-9 可以得到不同結晶時間下的晶體重量分率(W_c)，然後經由非晶相的密度與結晶相的密度轉換成晶

體的體積分率，最後經由 Avrami 方程式的分析可以得到結晶時晶體的動力學參數。表 3-4 是基本的結晶動力學參數與其所代表的意義。

在此，我們將文獻中所提及的 PLA 的結晶動力學參數整理成表 3-5，我們可以從表 3-5 中發現大部分的 PLA 之結晶動力學參數 (Avrami 指數) 介於 2~4，學者們認為此值的 PLA 晶體是屬於二維~三維的成長機制。另外，我們從速率常數值知道 PLA 晶體的成長速度是較慢的，且其速率常數的大小會隨不同的結晶溫度而呈現一個鐘型的分佈。

表 3-4 Avrami 方程式中的 n 值[141]

晶體生長方式		成核機制	n
一維	線性	Thermal	2
		Athermal	1
二維	帶狀	Thermal	≤ 2
		Athermal	≤ 1
	圓盤狀	Thermal	3
		Athermal	2
三維	微絲	Thermal	≤ 2
		Athermal	≤ 1
	圓盤疊層	Thermal	≤ 3
		Athermal	≤ 2
	球狀	Thermal	4
		Athermal	3
	固體束 (solid sheaf)	Thermal	5
		Athermal	6
	不完全圓球	Thermal	3~4
		Athermal	2~3

(Thermal 為連續成核；Athermal 為一次成核)

表 3-5 聚乳酸的結晶動力學參數與結晶機制

作者	PLA(型號) 分子量	實驗條件 結晶溫度	Avrami exponent (n)	Rate constant	晶體生成機制 與解釋	參考文 獻
Y. Yuryev et al.	L9000 (2%D-lactid) Mw=50000 Pd=2.0	Non-isothermal (DSC) (140~155°C)	2.61-3.03	-	(1)在熔融態 時,晶核無法被 移除。 (2)球晶的影 響。 (3)小體積的式 樣的物理限制。 (4)非常數的成 核速率。	10
J. J. Kolstad et al.	自聚(PLLA) Mn=157000	isothermal (DSC) (85~135°C)	2.4-3.4	-	晶體為盤狀的 生長機制。	142
M. Day et al.	-	Isothermal (DSC) (105.4~130.4°C)	1.71-2.18	鐘型 ($T_{k,max}=115^{\circ}C$) $4.89 \times 10^{-3} \text{ min}^{-n}$	結晶機制為二 維成長過程,這 包含依熱或不 依熱的成核過 程(一次的和連 續的成核機 制)。	94
Y. He et al.	自聚(PLLA) Mn=74500 Mn=55600 Mn=25700	Isothermal (DSC) (85-130°C)	2.6-3.3 2.6-3.1 2.8-3.2	鐘型 ($T_{k,max}=105^{\circ}C$) 0.157 min^{-n} 0.514 min^{-n} 0.833 min^{-n}	對於 110°C 以 下的結晶溫 度,由於在均一 的成核過程中 有較高的成核 密度,所以對於 單一的球晶很 難被偵測到;對 於大於 120°C 以下的結晶溫 度,球晶以二維 成長且其直徑 達 100um 。	143
E.	PLLA(RS210)	isothermal	2.76-3.1	趨小	n=3, 均一的成	144

Urbanovici et al.	Mn=333000 Mw=737000	(DSC) (110-130 °C)		($T_{k,max}=110^{\circ}C$) $2.40 \times 10^{-3} \text{ min}^{-n}$	核過程和晶體 為二維的線性 成長機制。	
S. Iannace et al.	PLLA(L214)	isothermal (DSC) (90-135 °C)	2.76-3.23	鐘型 ($T_{k,max}=105^{\circ}C$) $6.69 \times 10^{-4} \text{ min}^{-n}$	n=3，晶體成長 為三維成長機 制且成核機制 為不依熱(一次 成核)，n 為較小 值時，晶體在 200°C 沒有完全 熔融，在降溫 時，即有較小的 組成或有序的 結構存在，而被 視為晶核。	145
T. Miyata et al.	自聚 PLLA Mw=200000	Isothermal (DSC) (90-140 °C)	3~4	鐘型 ($T_{k,max}=105^{\circ}C$)	n=4，在均一成 核模式中，球晶 以三維成長。當 達較長的結晶 時間， n→3，因為較大 的球晶被夾在 玻璃板中，而變 成盤狀成長的 形式。	109
R. Liao et al.	3051D(L-96%)	isothermal (DSC) (120-124 °C)	4-5(成核劑)	$1.10 \times 10^{-5} \text{ min}^{-n}$ ~ $9.55 \times 10^{-5} \text{ min}^{-n}$	非均一成核，球 晶成長。連續的 成核過程(晶核 較大)。	146
J. F. Mano et al.	PLLA1 Mw=151000 (Mn=86000) PLLA2 Mw=301000 (Mn=269000)	non-isothermal PLLA1 (93-124 °C) PLLA2 (90-130 °C)	PLLA1 2.8,5.0(DSC) 0.8,3.5 (WAXS) PLLA2 2.2,3.8(DSC) 1.5,3.4 (WAXS)	DSC $3.0 \times 10^{-3} \sim$ $3.9 \times 10^{-5} \text{ min}^{-n}$ WAXS $1.4 \times 10^{-2} \sim$ $2.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-n}$	有兩種不同的 晶體成長模式 存在，低 n 值為 較不完美的晶 體成長，高 n 值為三維的球 晶成長。	114
S.-H. Lee	PLA/clay(95/5)	isothermal	2.63-2.86	趨小	晶體的成長方	147

et al.	nano-composite (Terramac TE6100)	(DSC) (115-140°C)		($T_{k,max}=115^{\circ}\text{C}$) $2.69 \times 10^{-2} \text{ min}^{-n}$	向是沒有限制的，因為在同樣的結晶溫度時，PLA 的 n 值約為 3 [10]。	
C.-I Huang et al.	自聚(PLLA) Mn=20400	isotherm (DSC) (85-130°C)	2.82-3.59	鐘型 ($T_{k,max}=110^{\circ}\text{C}$) $1.67 \times 10^{-6} \text{ min}^{-n}$	晶體為三維的球晶成長機制。	95
M. Shibata et al.	PLLA (H-100)	isothermal (DSC) (95-120°C)	2.42-2.69	鐘型 ($T_{k,max}=100^{\circ}\text{C}$) $5.32 \times 10^{-8} \text{ min}^{-n}$	1. 假設成核過程為異相成核，且晶體為二維成長。 2. 在高溫熔融後，還有殘餘的晶核。	148
T. Ke et al.	購買Shimadzu Inc. Mw=120000	isothermal (DSC) (85-135°C)	2.06-2.64	鐘型 ($T_{k,max}=105^{\circ}\text{C}$) $5.58 \times 10^{-3} \text{ min}^{-n}$	成核過程的密度與晶體組成的限制。	149
D. Wu et al.	3051D L/D is about 96.7/3.3	non-isothermal (DSC) (不同升溫速度) (冷結晶)	2.12-3.4	趨大 ($\text{Rate}_{x,max}=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) $6.85 \times 10^{-1} \text{ min}^{-n}$	晶體為盤狀的生長機制	150
S. C. Schmidt et al.	自聚 PLLA 83000-94000	Non-isothermal (DSC) (冷結晶)	~3.0	$2.73 \times 10^{-1} \text{ min}^{-n}$	晶體為三維球晶的成長機制。	151
E. Urbanovici et al.	RS210 Mw=737000	isothermal (DSC) (90~130°C)	2.62-3.24	鐘型 ($T_{k,max}=100^{\circ}\text{C}$) $2.967 \times 10^{-3} \text{ min}^{-n}$	-	152
L. Wang et al.	自聚 PLLA Mn=5500- 30000	isothermal (DSC) (~120°C)	2.29-2.74	-	成核過程為異相成核，且晶體介於二維至三維成長。	153
K. S. Kang et al.	4032D Mw=98000 Pd=2.1	isothermal (DSC) (95-110°C)	2.0-2.6	趨小 ($T_{k,max}=95^{\circ}\text{C}$) $4.2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-n}$	一般而言，n 為 3-4，這意味著 PLA 的晶體為三微的球晶成長機制，但由於	154

					許多因素的影響[149]，而使得 n 值降低。	
H. Xiao et al.	PLLA(4032D) Mw=207000 Pd=1.74	isothermal (DSC) (114°C)	2.26	$2.69 \times 10^{-4} \text{ min}^{-n}$	二維晶體成長機制，均一的成核過程。	155
Y. He et al.	自聚 PLLA Mn=145000	isothermal (DSC) (95~120°C)	2.8 -3.0	-	成核過程為異相成核，且晶體為三維成長。	156
M. Takada et al.	PLLA(4030D) Mw=180000	isothermal (DSC) (105~140°C)	(N ₂) 1.79-2.69 (1MPa CO ₂) 1.60-1.80 (2MPa CO ₂) 1.63-2.0	鐘型 (T _{k,max} =120°C)	假設成核過程為異相成核，且晶體為二維成長。	157
D. Wu et al.	PLA(3051D)	isothermal (DSC) (108~118°C)	(熔融結晶) 3.89-4.40 (冷結晶) 2.80-3.19	(熔融結晶) 趨小 (T _{k,max} =108°C) $5.88 \times 10^{-4} \text{ min}^{-n}$ (冷結晶) 趨大 (T _{k,max} =118°C) $1.31 \times 10^{-3} \text{ min}^{-n}$	對於熔融結晶，PLA 為均一的成核過程和球晶生長機制；對於冷結晶，晶體為盤狀的生長機制。	158

3-7 光學分析

3-7-1 使用偏光光學顯微鏡對聚乳酸晶體的分析

光學顯微鏡經過多年的發展，已成為精密複雜的儀器。一台基本的顯微鏡，安裝上各種附件後，可供生物、偏光、礦相、金相、螢光、相差、干涉差等觀察測定，同時還有大量特殊用途的附件(如加熱平台、剪切平台)。

高分子材料工業的迅速發展，應用範圍日益廣泛，其中結晶聚合物的結構-性能-加工之間的相互關係已成為高分子物理領域中一項重要的研究課題。結構是性能內在的本質，性能則是結構在一定條件下的表現。某些研究者認為最重要的結構參數是結晶度以及晶相與非晶相的取向度。偏光顯微鏡就是一種適用於研究球晶結構及取向度非常有用的儀器。

偏光顯微鏡的基本構造是在普通光學顯微鏡上分別在式樣台上各加一塊偏振片(偏光片)，下偏振片被稱為起偏器，上偏振片被稱為檢偏器。偏振片只允許某一特定方向振動的光通過，而其他方向振動的光都不能通過。這個特定方向為偏振片的振動方向。通常將兩塊偏振片的振動方向置於相互垂直的位置，這種顯微鏡就被稱為正交偏光顯微鏡(POM)。

高分子聚合物在熔融態和無定型態時呈光學各向同性，即各方向

折射率皆相同。只有一束與起偏片振動方向相同的光通過式樣，而這束光完全不能通過檢偏片，因而此時視野會呈全暗。當聚合物存在晶態或有取向時，光學性質隨方向而異，當光線通過它時，就會分解成振動平面互相垂直的兩束光。他們的傳遞速度一般是不相等的，於是就產生兩條折射率不同的光線，這種現象稱為雙折射。若晶體的振動方向與上下振片方向不一致，視野明亮，可以觀察到結構形態。

我們在此將 PLA 晶體的生成參數整理為表 3-6。從表中了解到 PLA 的晶體形態為球晶(靜態)，且晶體成長速率與結晶溫度間的關係為鍾型分布，即當結晶溫度介於玻璃轉移溫度與熔融溫度的中間時，此時的晶體成長速率會最快。反之，當結晶溫度越靠近玻璃轉移溫度或熔融溫度，即晶體成長速率會變慢。在此，PLA 的晶體最大成長速率約為 3~4 $\mu\text{m}/\text{min}$ (分子量約為 100000~200000 g/mol)。

表 3-6 聚乳酸晶體之成長參數

作者	PLA (型號) 分子量(g/mol)	結晶溫度	晶體成長速度分佈	參考文獻
Vasanthakumari R. et al.	PLA 自聚	117°C~167°C	球晶, 鐘型 $G_{\max}=5.0\mu\text{m}/\text{min}$ ($T_{G,\max}=127^\circ\text{C}$)	159
Miyata T. et al.	PLLA 自聚 $M_w=(a)2.0\times 10^5$ (b) 1.0×10^5 (c) 5.0×10^4	110°C~133°C	球晶, 鐘型 ($T_{G,\max}=127^\circ\text{C}$) $G_{\max}=3.0\mu\text{m}/\text{min}(a)$ $G_{\max}=4.0\mu\text{m}/\text{min}(b)$ $G_{\max}=7.0\mu\text{m}/\text{min}(c)$	109
Huang J. et al.	PLLA-co-meso-LA A. $M_w=127400$, meso=0% B. $M_w=122600$, meso=3% C. $M_w=119100$, meso=6% D. $M_w=121300$, meso=12%	A. 115°C~175°C B. 115°C~165°C C. 115°C~155°C D. 115°C~135°C	球晶, 半鐘型* ($T_{G,\max}=130^\circ\text{C}$) A. $G_{\max}=4.5\mu\text{m}/\text{min}$ B. $G_{\max}=2.0\mu\text{m}/\text{min}$ C. $G_{\max}=1.0\mu\text{m}/\text{min}$ D. $G_{\max}=0.1\mu\text{m}/\text{min}$	116
Lorenzo M. L. D.	PLLA(Boehringer Ingelheim) $M_w=101000$	75°C~165°C	球晶, 鐘型# ($T_{G,\max}=110^\circ\text{C}$) $G_{\max}=10.0\mu\text{m}/\text{min}$	3,126
Tsuji H. et al.	PLLA $M_w=10000$ PDLA $M_w=22000$ PLLA/PDLA(blend)	110°C~140°C	球晶, 鐘型 ($T_{G,\max}=120^\circ\text{C}$) $G_{\max}=37.8\mu\text{m}/\text{min}(L)$ $G_{\max}=36.1\mu\text{m}/\text{min}(D)$	160
Abe H. et al.	自聚 A. PLLA, $M_w=89000$ PLLA-co-meso-LA B. $M_w=78000$, meso=2% C. $M_w=88000$, meso=4% D. $M_w=65000$, meso=10%	A. 115°C~155°C B. 110°C~150°C C. 105°C~148°C D. 105°C~142°C	球晶, 鐘型 ($T_{G,\max}=115^\circ\text{C}$) A#. $G_{\max}=9.0\mu\text{m}/\text{min}$ ($T_{G,\max}=125^\circ\text{C}$) B. $G_{\max}=3.5\mu\text{m}/\text{min}$ C. $G_{\max}=2.0\mu\text{m}/\text{min}$ D. $G_{\max}=1.0\mu\text{m}/\text{min}$	111

Tsuji H. et al.	PLLA 自聚 (L560) $M_n=560000$ (L104) $M_n=100000$ (L31) $M_n=31000$ (L9) $M_n=9200$	(L560) $100^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ (L104) $100^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ (L31) $100^{\circ}\text{C}\sim 145^{\circ}\text{C}$ (L9) $115^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$	(L560) 球晶, 鐘型 $(T_{G,max}=130^{\circ}\text{C})$ $G_{max}=2.7\mu\text{m}/\text{min}$ (L104) 球晶, 鐘型 [#] $(T_{G,max}=110^{\circ}\text{C})$ $G_{max}=7.5\mu\text{m}/\text{min}$ (L31) 球晶, 鐘型 [#] $(T_{G,max}=115^{\circ}\text{C})$ $G_{max}=19\mu\text{m}/\text{min}$ (L9)球晶,隨溫度增高而趨小 $(T_{G,max}=110^{\circ}\text{C})$ $G_{max}=67\mu\text{m}/\text{min}$	161
Yasuniwa M. et al.	PLLA(General Science Co.) $M_w=91000$	$80^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$	球晶, 鐘型 [#] $(T_{G,max}=110^{\circ}\text{C})$ $G_{max}=8.0\mu\text{m}/\text{min}$	93
Wang L. et al.	自聚 (LPLLA) $M_n=6780$ (2LPLLA) $M_n=9550$ (4sPLLA) $M_n=13250$	120°C	球晶 (LPLLA) $G=0.696\mu\text{m}/\text{s}$ (2LPLLA) $G=0.267\mu\text{m}/\text{s}$ (4sPLLA) $G=0.151\mu\text{m}/\text{s}$	162
Xu H. et al.	自聚 PLLA $M_w=30000$	$105^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$	球晶, 鐘型 $(T_{G,max}=110^{\circ}\text{C})$ $G_{max}=12.5\mu\text{m}/\text{min}$	163
Masirek R. et al.	PLA, Cargill Dow, Inc. Minnetonka (含 4.1%D-lactide) $M_w=126000$	$110^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$	球晶, 鐘型 $(T_{G,max}=122.5^{\circ}\text{C})$ $G_{max}=1.7\mu\text{m}/\text{min}$	96
Kawai T. et al.	PLLA, Toyota Motor Corporation $M_w=206000$	$100^{\circ}\text{C}\sim 155^{\circ}\text{C}$	球晶, 鐘型 $(T_{G,max}=130^{\circ}\text{C})$ $G_{max}=0.05\mu\text{m}/\text{s}$	164
Wang Y. et al.	PLLA, Purac Biochem(Netherlands) (PLLA1) $M_w=269000$	$125^{\circ}\text{C}\sim 145^{\circ}\text{C}$	球晶 PLLA1 $(T_{G,max}=130^{\circ}\text{C})$ $G_{max}=4.7\mu\text{m}/\text{s}$	131

	(PLLA2) $M_w=301000$		PLLA2 ($T_{G,max}=125^{\circ}C$) $G_{max}=4.0\mu m/s$	
Pan P. et al.	PLLA, Unitika Co. Ltd., Kyoto (PLLA15) $M_w=21300$ (PLLA41) $M_w=64500$ (PLLA118) $M_w=176600$ (PLLA219) $M_w=359200$	$80^{\circ}C\sim 140^{\circ}C$	球晶, 鐘型# (PLLA15) ($T_{G,max}=100^{\circ}C$) $G_{max}=30\mu m/min$ (PLLA41) ($T_{G,max}=105^{\circ}C$) $G_{max}=12\mu m/min$ (PLLA118) ($T_{G,max}=107^{\circ}C$) $G_{max}=4.0\mu m/min$ (PLLA219) ($T_{G,max}=105^{\circ}C$) $G_{max}=3.0\mu m/min$	132
Wang Y. et al.	PLLA, Purac Biochem(Netherlands) $M_w=149197$	$115^{\circ}C\sim 150^{\circ}C$	球晶, 鐘型* ($T_{G,max}=130^{\circ}C$) $G_{max}=5.0\mu m/min$	165
Pan P. et al.	PLLA Unitika(Kyoto) $M_w=177000$	$80^{\circ}C\sim 140^{\circ}C$	球晶, 鐘型# ($T_{G,max}=105^{\circ}C$) $G_{max}=4.5\mu m/min$	130
Yuryev Y. et al.	PLLA(L9000) (含 2.0%D-lactide) $M_w=50000$	$100^{\circ}C\sim 160^{\circ}C$	球晶, 鐘型 ($T_{G,max}=125^{\circ}C$) $G_{max}=2.2\mu m/min$	113

*: 晶體成長速度分佈被我們稱為半鐘型, 這是因為測試時的結晶溫度不夠低溫,

所以我們無法知道較低結晶溫度的球晶成長速度。

#: 晶體成長速度分佈為一個複合峰。

3-7-2 使用小角 X-光散射(SAXS)與大角 X-光散射(WAXS)對結晶體的分析

SAXS 為一種非破壞性研究材料微結構或微粒大小與型態的技術。SAXS 主要可用於探討材料內部因型態與結構不同造成電子密度不同的區域，並且對此微小尺度下的變化能夠有相當準確的測量結果，藉由分析材料對 X 光的繞射特性，即可獲得材料內部結構的資訊，也可以用來分析材料內部的奈米級的型態。

當 X 光在前進途中受到兩個互相靠近的電子 $A_1(r_1)$ 、 $A_2(r_2)$ 的散射時，由圖 3-30 可知，電子 $A_1(r_1)$ 、 $A_2(r_2)$ 的散射程差 δ 為

$$\delta = \vec{r} \cdot \vec{\sigma} - \vec{r} \cdot \vec{\sigma}_0 = \vec{r} \cdot (\vec{\sigma} - \vec{\sigma}_0) \quad (3-10)$$

其中 $\vec{\sigma}_0$ 與 $\vec{\sigma}$ 分別為入射方向與散射方向的單位向量， \vec{r} 為 $A_1(r_1)$ 到 $A_2(r_2)$ 的向量。對應的相位差為

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} [\vec{r} \cdot (\vec{\sigma} - \vec{\sigma}_0)] = \vec{q} \cdot \vec{r} \quad (3-11)$$

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{\sigma} - \vec{\sigma}_0) \quad (3-12)$$

即

$$|\vec{q}| = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{\sigma} - \vec{\sigma}_0) = \frac{2\pi}{\lambda} \times 2 \sin \theta \quad (3-13)$$

其中， \vec{q} 為散射向量， 2θ 為散射角。

對於如結晶的層狀堆疊結構的系統而言，可以利用一維相關函數

(one-dimension correlation function) 來描述層狀堆疊系統的電子密度分佈情形[166]。一維相關函數(γ_1) 可以用下式表示

$$\gamma_1 = \frac{1}{Q} \int_0^{\infty} q^2 I(q) \cos(qr) dq \quad (3-14)$$

其中, r 是垂直於片層表面方向的座標, Q 稱為散射不變量且與在 $r=0$ 時的 γ_1 值相同。 Q 可以定義為

$$Q = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq \quad (3-15)$$

圖 3-31 顯示一個理想兩相系統中電子密度分佈函數 κ 與經過傅利葉轉換後得到的一維相關函數。由 γ_1 的曲線可以獲得散射不變量 (Q)、過度層厚度 (d_{tr})、平均片層厚度(d_c)及與長週期 (L)。

由於在相關函數的計算中需要對 q 從 0 積分到無限大,但是實驗的 q 值範圍會因為儀器限制的因素,範圍無法達至零與無限大。因此需要利用理論來修正 $\theta \rightarrow 0$ 與 $\theta \rightarrow \infty$ 的 $I(q)$ 近似值。在低限 q 值的近似理論方面可以使用式 3-16 的 Debye-Bueche 理論修正,而在無限大 q 值則可以使用式 3-17 的 Porod-Ruland 理論修正。

$$\lim_{q \rightarrow 0} I(q) = \frac{8\pi \langle \eta^2 \rangle l_p^3}{[1 + l_p^2 q^2]^2} + I_b \quad (3-16)$$

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = \frac{K_p}{q^4} \exp(-\zeta^2 q^2) + I_{b2} \quad (3-17)$$

其中, l_p 為不均勻性長度, $\langle \eta^2 \rangle$ 為平均平方電子密度變動, K_p 為 Porod

常數， K_p 與兩相表面積對體積的比 (S/V) 有關， ζ 為過度層厚度參數， I_{b2} 為電子密度熱擾動或背景散射。

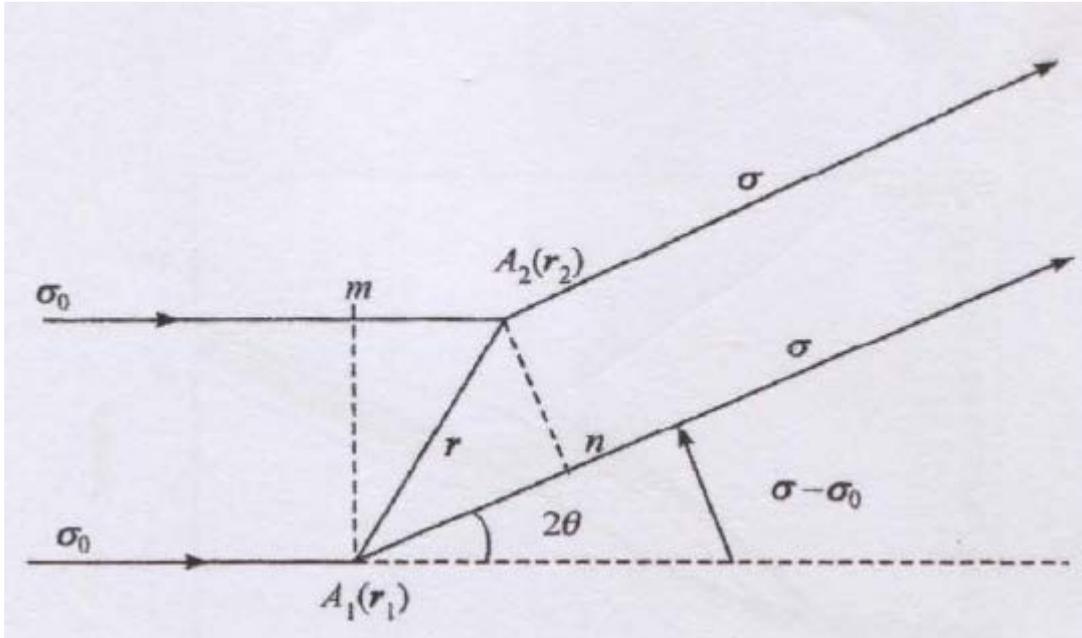


圖 3-30 SAXS 原理示意圖

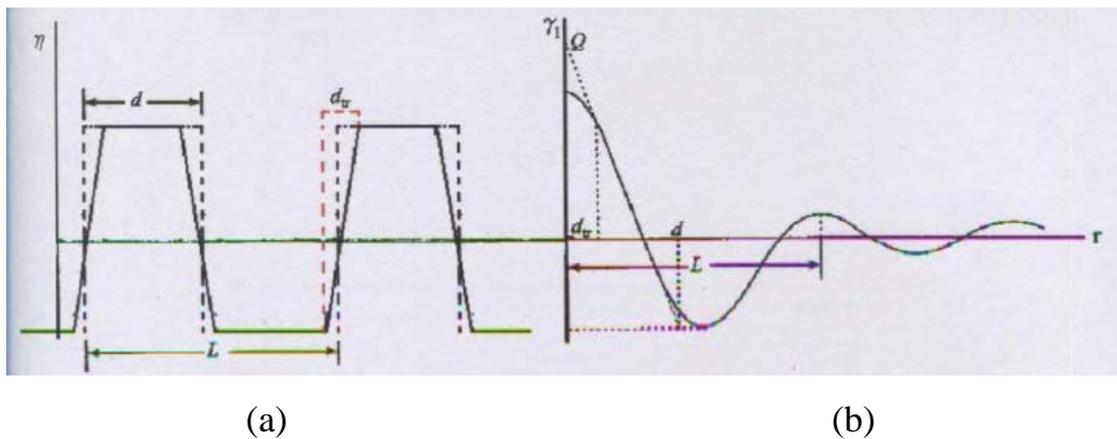


圖 3-31 層狀堆疊結構模型

(a) 電子密度分佈圖 (b) 電子密度相關函數

第四章 實驗方法

4-1 實驗藥品

(1) 聚乳酸，Poly(lactic acid)

(PLA)

商品名：2002D

L/D 比率：24：1 至 30：1

重量平均分子量(M_w)：174,000

數量平均分子量(M_n)：111,000

聚合度(DP)：1.57

供應商：Nature Works LCC Co.

4-2 實驗儀器與操作程序

在本章節中列出在實驗時所使用之儀器與操作程序，並依目的將所使用之儀器分成兩類，分別為樣品製備與性質檢測。

4-2-1 樣品製備

1. 真空烘箱

(1) 儀器設備

烘箱製造廠商：Cheng Sang

烘箱型號：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

(2) 操作程序

在成型前先將聚乳酸粒子放入真空烘箱中以 40°C 乾燥 24 hr。樣品在製備完成後與在進行各項測試前，需皆放入真空烘箱中以 40°C 乾燥 24 hr。

2. 熱壓機

(1) 儀器設備

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

(2) 操作程序

先將板框在 170°C 預熱 20 分鐘後，將適量的聚合物放在熱壓成型機的板框中以 170 °C、70 kg/cm²預熱 5 分鐘後，接著增加壓力到 300 kg/cm²，靜置 50 秒後迅速洩壓至 70 kg/cm²，重覆此動作 3 次後將壓力維持在 70 kg/cm²，待時間累計至 5 分鐘後，關閉溫度然後在保壓狀態下自然降溫至室溫。

4-2-2 性質檢測

1. 凝膠滲透層析儀 (GPC)

(1) 儀器設備

泵廠牌型號：Shimadzu Pump LC-20AT

檢測器廠牌型號：RID-10A RI Detector

檢測器廠牌型號：SPD-20A UV Detector

層析管廠牌型號：Tosoh Tskgel G4000H_{HR}

(300mm×7.8mm)

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

2. 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

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

(2) 測試條件

此聚乳酸(2002D)的平衡熔點約為 164°C ，所以，我們取 5 mg 的樣品先以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 從 0°C 加熱到 200°C ，並在 200°C 維持 10 分鐘以完全消除熱歷史，如圖 4-1(根據 Hoffman-Weeks 線性外插法[258])。然後以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷卻速度降溫到結晶溫度並維持一定之時間，接著在以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷卻速度降溫到 0°C ，最後，樣品的玻璃轉化溫度 (T_g)與熔融溫度(T_m)以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加熱速度在 0°C 到 200°C 的溫度範圍進行量測。全部的 DSC 分析在氮氣下進行。報導的熔點以熔融吸熱峰尖的溫度表示。

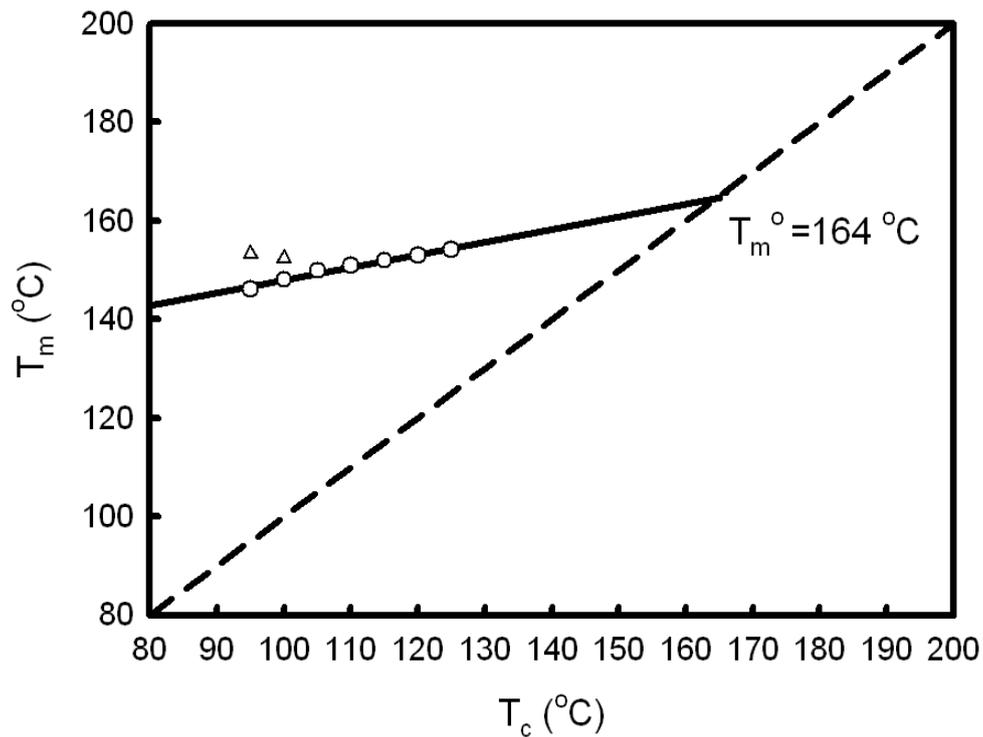


圖 4-1 PLA(2002D)之平衡熔融溫度圖。

3. 旋轉式流變儀 (RDA II)

(1) 儀器設備

製造廠商：Rheometrics

型號：Dynamic Analyzer II

夾具：25mm 拋棄式平行板(上)

40mm 拋棄式杯槽狀平行板(下)

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

(2) 測試條件

在流變測試中，為了避免聚合物的晶體受到邊界的影響，我們在夾具上貼上 Kapton 的膠帶以統一邊界效應。在動態掃描的模式中，

我們先將 RDA II 恆溫在 200°C 下 15 分鐘等熱平衡後，將夾具間距歸零。然後，將乾燥後之適當尺寸的樣品置於杯槽狀的平行板中，調整試樣厚度至 0.4 mm 等正向力消失後恆溫 10 分鐘以消除樣品的熱歷史，接著以 10°C/min 的冷卻速度降溫至欲結晶溫度並將溫度維持在此結晶溫度。最後在線性區域範圍內，進行動態頻率掃描或動態時間掃描。在進行動態頻率掃描中，頻率掃描範圍為 0.1 至 100 rad/s，應變設定為 5%；而在動態時間掃描中，應變設定為 5%，時間掃描範圍為 1.5 小時與 3 小時，頻率設定則是依欲結晶溫度與相對應結晶溫度之頻率間的差異而調整。

其次，對於暫態剪切應力測量，以相同的程序進行儀器的歸零，且將夾具中之樣品厚度調整至 0.4 mm，並以 10°C/min 的冷卻速度降溫至欲結晶溫度並將溫度維持在此結晶溫度。然後，設定剪切速度在 10^{-2} s^{-1} 到 3.2 s^{-1} 之間以監測在不同剪切速度下(剪切應力/剪切速度)的變化。論文中所提出的實驗數據皆是經由 3 次的數據平均。

4. 偏光顯微鏡 (POM)

(1) 儀器設備

顯微鏡：Nikon OPTIPHOT

CCD 偵測器：iCAM-300-CMU (MICROTECH)

偏光片：Nikon MBNI 1920

物 鏡：Nikon Serial 10X

截取與分析軟體：iCAM capture 2.0

影像格式尺寸：RGB32 (1024×768)、RGB32 (2048×1536)、

Y800 (1024×768)、Y800 (2048×1536)

加熱剪切裝置：Linkam CSS450

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

(2) 測試條件

在晶體的觀測時，我們利用偏光顯微鏡(POM)搭配加熱剪切平台(Linkam CSS450)。在加熱剪切平台中，我們所使用的樣品室為LinKam CSS450 原廠所設計的樣品室，如圖 4-2。我們在樣品室中皆貼上 Kapton 膠帶以統一邊界效應。我們先將乾燥後適當尺寸的樣品放置貼有 Kapton 膠帶的樣品室中，然後先將溫度以 30°C/min 的升溫速度從室溫加熱到 200°C 並維持 10 分鐘，接著以 10°C/min 的降溫速度從 200°C 冷卻至結晶溫度並維持在此結晶溫度以做晶體的觀察。在實驗溫度的設定，我們需遵循 LinKam CSS450 溫度校正曲線(圖 4-3)。

在偏光顯微鏡中，物鏡為 10X。我們設定檢測器中的影像格式尺寸為 Y800 (2048×1536)，接著設定曝光時間為 1s 而機台訊號傳輸時間也為 1s。當溫度到達結晶溫度時，我們立即以上述的條件做連續的

影像擷取。另外，我們也以同樣的影像擷取設定對標準尺規做影像擷取，如圖 4-4。



圖 4-2 LinKam CSS450 原廠所設計的樣品室

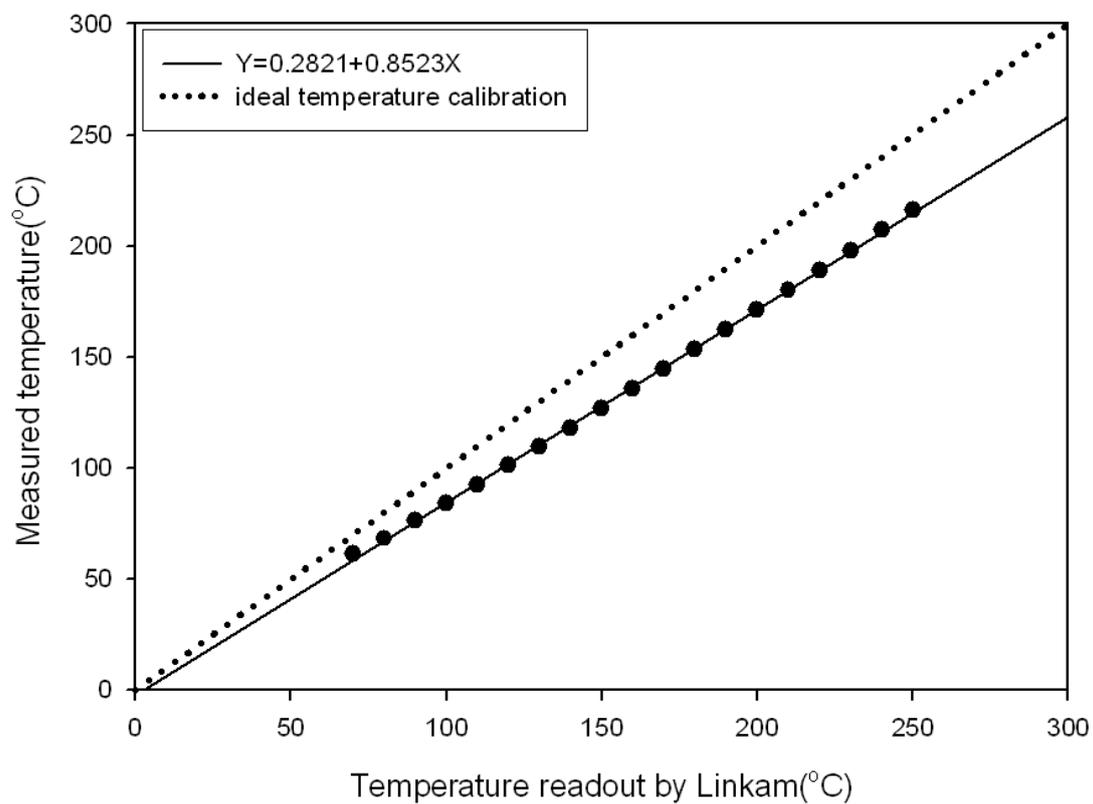


圖 4-3 LinKam CSS450 溫度校正曲線(東海大學化材系)

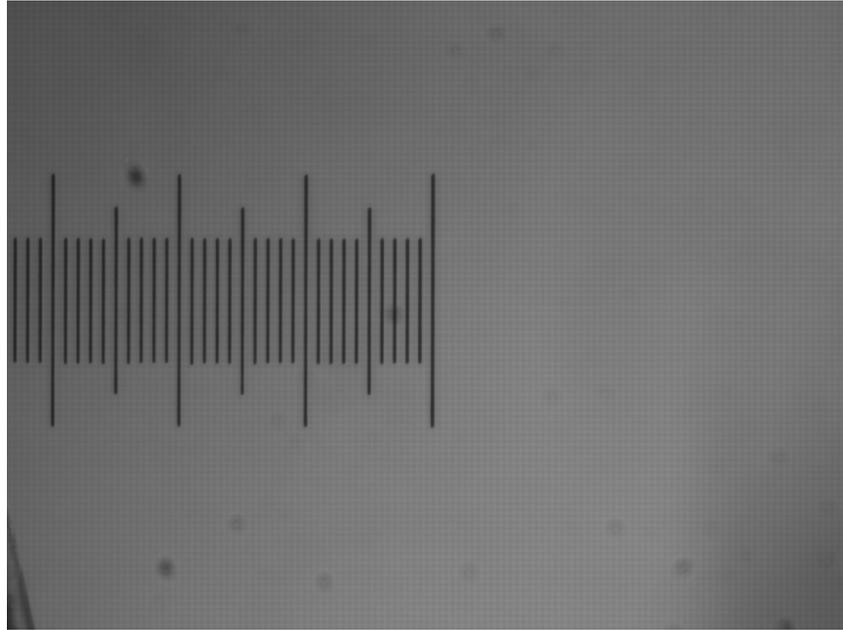


圖 4-4 標準尺規，10 $\mu\text{m}/1$ 小格(2048 \times 1536)

5. X 射線繞射分析儀(XRD)

(1) 儀器設備

製造廠商：KRATOS ANALYTICAL

型號：XRD-6000

提供單位：東海大學化學工程與材料工程學系

(2) 測試條件

將 XRD 控制在 40kV、30mA，以 2 θ /min 的速率掃描 $2\theta=10^\circ$ 至 30° 的範圍，間隔為 0.02° 紀錄 X 光強度與角度。

6. 冷場發射掃描電子顯微鏡(FE-SEM)

(1) 儀器設備

製造廠商：JEOL

型 號：JSM-6700F

電 子 槍：冷陰極型式

解 晰 度：1.0nm(15kV)

2.2nm(1kV)

電子槍真空度： 10^{-8} Pa 以下

倍 率：25 至 650,000 倍

加速電壓：0.5 至 30kV

探針電流： 10^{-13} 至 2×10^{-9} A

提供單位：國立中興大學材料工程學系

(2) 測試條件

在室溫與真空下，觀察已結晶完成或已剪切後之試樣之斷裂面。

7. 小角度 X 射線散射/大角度 X 射線散射分析儀(SAXS/WAXS)

(1) 儀器設備

實 驗 站：國家同步輻射中心 BL23A1

能 量：5-23 KeV

操作模式：穿透模式

樣品-檢測器距離：600mm-6600mm

SAXS 偵測器：MarCCD165 (165×165mm²的二維偵檢器)

SAXS 偵測器之 pixel size : 0.316(512×512) 、0.158(1024×1024)

WAXS 偵測器 : 180mm 長的一維線性偵檢器(水平、垂直)

加熱剪切裝置 : Linkam CSS450

提供單位 : 國家同步輻射中心

(2) 測試條件

我們先將環狀的試樣放置於改良後的樣品室中(圖 4-5)，樣品室需貼上 Kapton 膠帶及 Kapton 薄膜，然後將加熱剪切平台以圖 4-6 的形式做架設，接著將機台的溫度以溫度校正曲線(圖 4-7)作溫度的控制。先以 30°C/min 的升溫速度從室溫加熱到 200°C 並維持 10 分鐘，接著以 10°C/min 的降溫速度從 200°C 冷卻至結晶溫度並維持在此結晶溫度。接著我們對兩種不同的模式作數據的擷取，首先，對於靜態平衡結晶，當溫度到達結晶溫度，我們立即以曝光時間為 2s 和訊號傳輸時間為 2.2s 的擷取方式做連續式的數據擷取；另外，對於單方向剪切的模式(steady shear)，我們遵循已在流變儀中做過測試的剪切速度做設定，當溫度到達結晶溫度時，我們立即做單方向的剪切且以曝光時間為 2s 和訊號傳輸時間為 2.2s 的擷取方式做連續式的數據擷取。在此我們並將不同剪切速率下曝光時所經過的範圍整理成表 4-1。

(3) 數據處理

在 SAXS 數據分析時，我們由實驗中可以得到二維的 SAXS 圖形。首先，我們利用程式(Polar)將所收集到的 SAXS 數據作圖形畫素的校正，並且將二維的圖形積分並轉換成一維的數據。

接著我們將 SAXS 一維的數據遵循之後的敘述做處理。在高 q 值的範圍，使用 Porod-Ruland 理論做為近似理論，求得高於實驗 q 值範圍外的散射強度，如式 4-1 所示：

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = \frac{K_p}{q^4} \exp(-\sigma^2 q^2) + I_{fl} \quad (4-1)$$

其中 K_p 為 Porod 參數值， σ 是晶體與無定型相過渡層有關的參數，而 I_{fl} 為熱擾動參數值。Lee 等人[167]的文獻中提到首先將 SAXS 中的一維曲線以 $I(q)q^4$ 對 q^4 做圖並做迴歸直線，我們由此迴歸直線得到熱擾動參數值(斜率)和截距($K_p \exp(-\sigma^2 q^2)$)；再者，我們將實驗中所得之 SAXS 一維曲線的 I 值扣除熱擾動參數值，然後再根據 Porod 方程式，即 $I = K_p q^{-4} \exp(-\sigma^2 q^2)$ ，外插得到新的高於 SAXS 能偵測的 q 之 I 值；在 q 接近於零的部分，則採用 Debye-Bueche 理論，如下是所示：

$$I(q) = \frac{A}{[1 + l_p^2 q^2]^2} \quad (4-2)$$

式中 A 為常數， l_p 為相關長度(correlation length)。我們將式 4-2 取倒數並開根號，以 $I(q)^{-1/2}$ 對 q^2 作圖將低 q 的 I 值作線性迴歸取得 Debye-Bueche 理論中之係數 A 值和不均勻相的相關長度值(l_p)，並將所得之 A 與 l_p 代回 Debye-Bueche 方程式中且對低 q 至 $q = 0$ 的範

圍做外插得到新的低 q 之 I 值。最後，我們將校正後得到 I 值經 1D correlation function 而得到晶體中的參數值(長周期、晶層厚度與非晶層厚度)。

Streak 散射圖形

我們根據Ruland方法[168]分析二維SAXS散射圖形中的streak之強度分布，由此我們可以得到柱狀結構的平均長度(average length)和 misorientation。圖4-8為streak散射圖形與所對應之真實空間柱狀結構的關係圖。在散射圖形中，streak的長度值為 $1/D$ 、寬度為 $1/l_f$ ，所對應真實空間之柱狀結構的直徑為 D 、平均長度為 l_f 。對於 l_f 而言，我們對streak以不同半徑(q or s)取出方位角的強度分布圖並利用Lorentzian function 擬合出 B_{obs} (此為不同半徑(s)下所得到每一條方位角的強度分布之幅度(即 peak area/peak height)， B_{obs} 與 s 的關係式為公式 4-3。

$$B_{obs} = \frac{1}{l_f} \frac{1}{s} + B_{\phi} \quad (4-3)$$

l_f 為柱狀結構之平均長度， B_{ϕ} 為 misorientation 之幅度。

two lobes 散射圖形(kebab)

首先，從二維SAXS散射圖形中，我們沿著垂直方向汲取出線性強度分布圖(即為散射角度(2θ)或散射向量(q)之函數)。為了顯現出此時lamella結構中微弱的misorientation之訊號[169]，我們利用Lorentz-corrected plot對此訊號做放大(藉著 q^2)。在Lorentz-corrected圖形中，

我們可發現一特徵峰並找出其最大散射值之位置(q_{\max})，再者，即可計算出已堆疊lamella間的長週期($L=2\pi/q_{\max}$)。

環狀散射圖形(circle)

我們從二維 SAXS 散射圖形中對不同散射向量汲取出線性強度分布圖(如圖 4-9)。在強度分布圖中，其主要由 isotropic lamella 與 stacked lamella 所組成，我們由強度分布中的線下面積(即)可計算出兩種 lamella 所佔之比例。

$$I(s) = I_{\text{isotropic}} + I_{\text{stacked}} \quad (4-4)$$

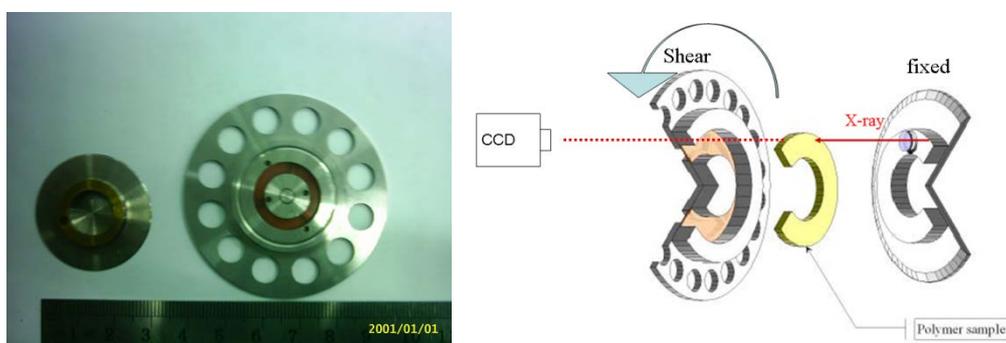


圖 4-5 經過改良後的 Linkam CSS450 樣品室(上板(左)、下板(右))和剪切室與光束線的架構[170]。



圖 4-6 SAXS 與 Linkam CSS450 結合圖、SAXS 偵測器和 WAXS 偵測器

temperature calibration of the Linkam CSS450

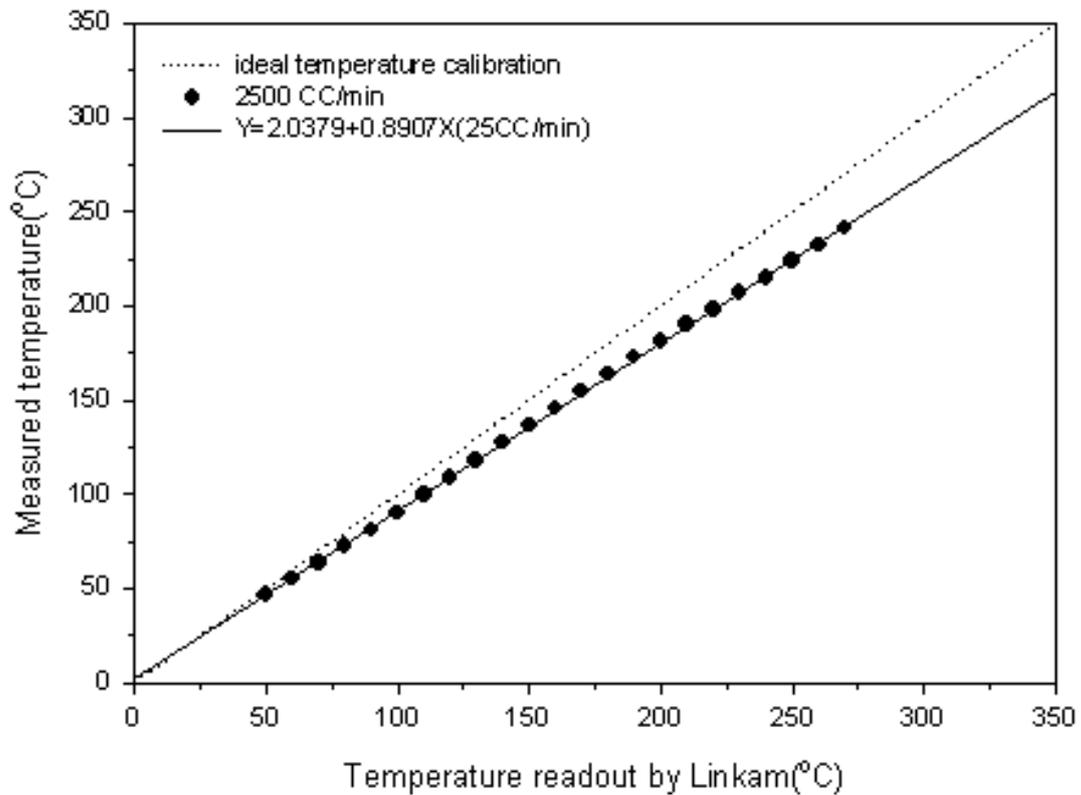


圖 4-7 LinKam CSS450 溫度校正曲線(國家同步輻射中心)

表 4-1 在不同剪切速率下所收集的二維 SAXS 散射圖形(剪切 1 圈)、
 實際剪切速度與曝光 2s 所經過的範圍(總弧長=47.1mm)。

設定之剪切速率 (s^{-1})	預定剪切一圈 所收集的 SAXS 張數	實際剪切一圈 所收集的 SAXS 張數	實際之剪切速率 (s^{-1})	實際曝光 2s 所經 過的範圍(mm)
0.1	280	360	0.092	0.073
0.16	175	170	0.165	0.132
0.32	88	90	0.312	0.249
0.63	45	45	0.626	0.501
0.95	30	30	0.935	0.748
1.26	22	23	1.232	0.986

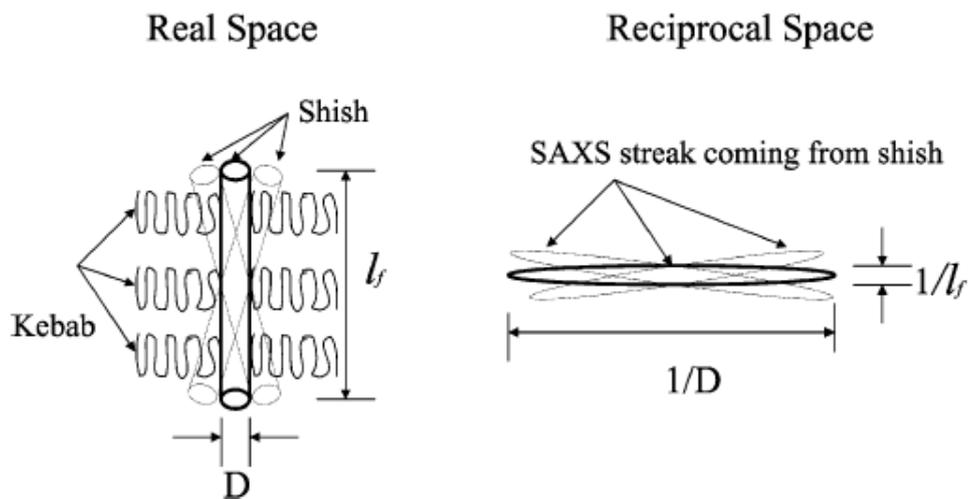


圖 4-8 柱狀結構(shish)之尺寸在實際空間與對應圖

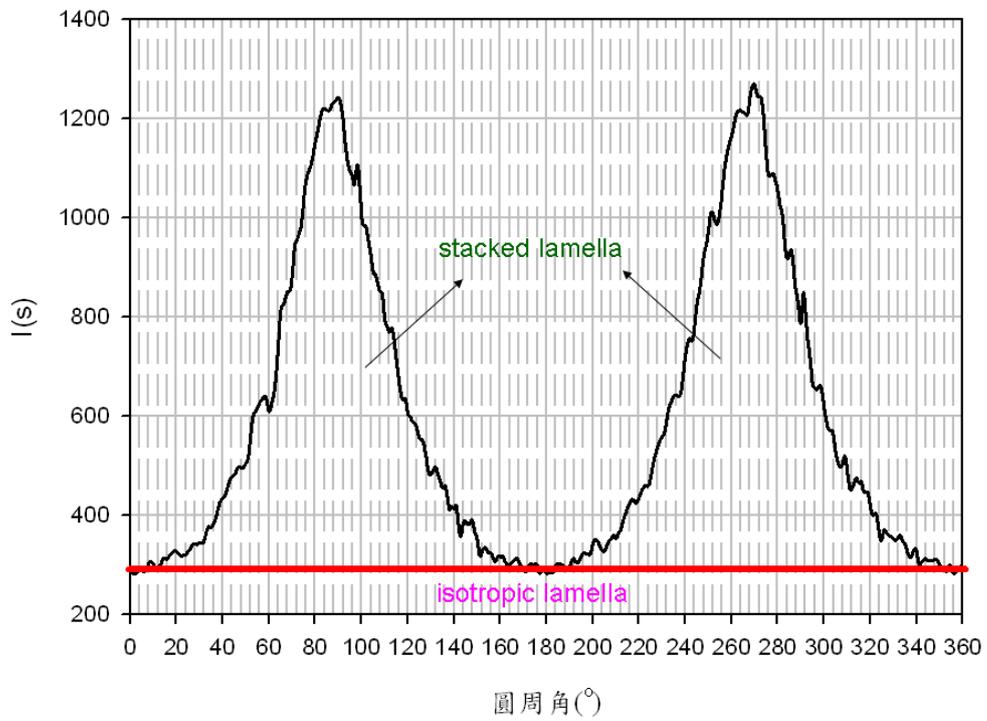
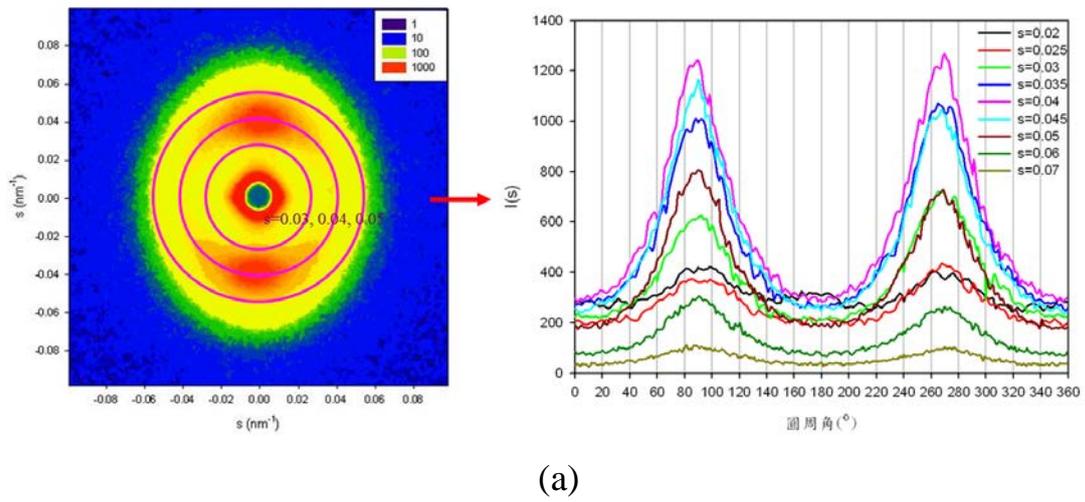


圖 4-9 橢圓環狀散射圖形之分析。(a)不同散射向量(s)之散射強度、
(b)在 $s=0.04$ ，一維散射強度分布圖。

第五章 聚乳酸之靜態結晶行為與流變分析

5-1 聚乳酸在熱分析時的結晶行為

圖 5-1 為在 110°C 的恆溫結晶示差掃描分析儀(DSC)的量測曲線圖。從圖 5-1 中的恆溫結晶曲線中，我們無法判斷出一個完整放熱的結晶峰，但我們從再次升溫的曲線中發現完整的吸熱的熔融峰。所以，我們認為聚乳酸(PLA)在恆溫 110°C 時會結晶，只是由於 PLA 屬於結晶較慢的半結晶性高分子，並且在 PLA 結晶的過程中，其結晶較慢的特性使得在示差掃描分析儀量測曲線時，PLA 恆溫結晶時的放熱峰較於平緩，而導致我們無法清楚看出其結晶峰。

5-1-1 恆溫結晶

我們藉由在靜態的條件下且在結晶溫度 95°C 至 125°C 作恆溫結晶 100 分鐘後，再加熱所得的 DSC 之曲線圖判斷 PLA 的結晶程度(圖 5-2)；由再次升溫曲線的圖中可以觀察到 PLA 的玻璃轉移溫度在 60°C 左右。在熔融峰方面，我們發現在 105°C 到 125°C 間恆溫結晶者為單一的熔融峰，而在 95°C 和 100°C 之間者會出現雙熔融峰的現象；我們將雙熔融峰中溫度低的峰稱為 I，而溫度高的熔融峰稱為 II。從不同結晶溫度的再升溫曲線中可看出，單熔融峰的熔融溫度會隨著結晶溫度的提高而增加，且在雙熔融峰中的熔融峰 I 也是有此趨勢。相反地，熔融峰 II 跟結晶的溫度並沒有太大的關係。相同的情形在

文獻中也曾被報導並加以解釋；Yasuniwa 等人[171] 和 He 等人[134] 把熔融峰 II 歸咎於在再升溫時 PLA 晶體發生重整的現象；Wang 等人[172] 則認為熔融峰 II 是 PLA 在再升溫時可能發生了降解的情況而造成熔融峰 II 的出現；另外，Huang 等人[95] 與 Cebe 等人[173] 也發現 PLA 在較低結晶溫度時有雙熔融峰的行為，他們認為此種現象是當 PLA 在此狀況的結晶溫度下，PLA 只有一種晶體格式[大角度 X 光散射(WAXS)- α 晶型]，但其晶體內存在著兩種不同厚度的晶層而使得在 DSC 出現雙熔融峰的現象；但是最近 Zhang 等人[125]卻證實出有不同於 α 晶型的存在，其晶體形式屬於無配相的 α 晶型，其被稱為 α' 晶型，此類晶型的存在確實也會使得在 DSC 出現雙熔融峰的現象。在我們的研究中，我們也試著恆溫結晶後不降溫而自持溫的溫度直接升溫的方式去探討是否還有熔融峰 II 出現，其結果如圖 5-3 所顯示：在低結晶溫度時熔融峰 II 仍然出現，另外，我們嘗試使用 WAXS 的結果來判斷是否有另一種 α 晶型的存在，但由於 α 晶型與 α' 晶型的特徵峰位置過於接近以致難以區分。所以，我們認為熔融峰 I 是由恆溫結晶所形成的，而熔融峰 II 則是由升溫時 PLA 晶體發生再結晶所產生的，此時 PLA 可能保持同一種的晶型或存在著兩種不同的晶型，且 PLA 的晶體內部存在著不同厚度的晶層，而在熔融的過程中，薄晶層熔解而厚晶層變厚。

5-1-2 結晶度與晶體參數的分析

在結晶程度的探討中，我們發現在 95°C 至 125°C 之間熔融峰越靠近中間溫度其面積越大，這代表說結晶溫度越靠近中間溫度在恆溫結晶 100 分鐘內所形成的結晶總量是越大。我們將熔融峰的熔融溫度與熱焓量整理成表 5-1，並使用 PLA 完全結晶時的熱焓量(91 J/g)[174] 計算出 PLA 在不同結晶溫度時恆溫結晶 100 分鐘的結晶度。

圖 5-4 顯示的為 PLA 在不同的結晶溫度下作恆溫結晶後再升溫之熱焓量圖。由圖中我們可以知道 PLA 在結晶溫度的範圍中，其結晶總量和結晶度與結晶溫度之關係皆屬於一個鐘型分布。Stoclet 等人 [175] 也曾做出 PLA 在不同的結晶溫度的恆溫結晶，其在不同恆溫時間中，PLA 的結晶度皆會與結晶溫度呈現鐘型的分布，所以，這與我們的結果相符。另外，當在不同結晶溫度下，我們以 PLA 的結晶度對恆溫結晶時間做探討，如圖 5-5。我們可以從圖 5-5 中知道 PLA 在不同溫度持溫結晶時，PLA 晶體中的結晶度隨著恆溫時間之變化程度。在結晶溫度為 105°C 與 110°C 時，PLA 的結晶度是隨著結晶時間呈現線性的成長，但是在較低或較高的結晶溫度時，我們卻發現 PLA 的結晶度在某個時間點後有突然上升的趨勢。以結晶溫度在 115°C 以上的圖為例，結晶度大約在 90 分鐘之後突然的增加，我們對照著 5-2 節中圖 5-8 結晶溫度為 115°C 至 125°C 之正交偏光顯微鏡(POM)的照

片可以發現大部分PLA球晶在60分鐘時都已經碰觸在一起了；另外，圖5-6為PLA在真空烘箱中以結晶溫度110°C進行退火不同時間後所得的結晶度；由圖5-6中可以知道PLA在持溫結晶3小時結晶度會達40%，而在40個小時後會達最大值(50%)。所以，由於POM顯示在60分鐘球晶已相互碰撞並占據較大部分空間，因此我們認為在結晶持續60分鐘所見到的球晶其內部的晶層量應該是很少的；這由5-2節中由小角度X光散射(SAXS)所測量出PLA的晶層厚度與晶層的增加幅度可以得到驗證。而當結晶時間達60分鐘後，我們從光學顯微鏡中可以看見PLA球晶長滿整個畫面，而且此時在DSC中所量測的熔融峰之熱焓量也快速增加，所以我們推測PLA球晶內部的晶層量是過了60分鐘後才會再較快速增加，由於本研究SAXS觀測時間僅略超過60分鐘，所以我們無法確定PLA的晶層在過了60分鐘後是否有增加的現象。

另一方面，從圖5-5中我們也可以發現PLA在結晶溫度為125°C時的結晶速度是最慢的。隨著結晶溫度越來越低，PLA的結晶速度越來越快。結晶溫度為105°C與110°C時，PLA的結晶速度是最快的。接著結晶溫度小於105°C時，PLA結晶的速度又趨緩。這與文獻中的趨勢是相符合的[3,93,126,161,163]。另外，我們以Avrami方程式探討PLA在DSC中結晶時的結晶動力學參數：

$$1 - \phi_c = e^{-kt^n} \quad (5-1)$$

在 DSC 中，我們可以由 $\Delta H / \Delta H_{\max}$ 得到晶體內結晶層在整個樣品中所佔的重量分率[重量結晶度(W_c)]，再經由公式 5-2 換算得到晶體內結晶層在整個樣品中所佔的體積分率(ϕ_c)，

$$\phi_c = \frac{\rho_a W_c}{\rho_c - (\rho_c - \rho_a) W_c} \quad (5-2)$$

$$\rho_c = \phi_{lin} \rho_{c,100\%} + (1 - \phi_{lin}) \rho_a \quad (5-3)$$

$$\ln(-\ln(1 - \phi_c)) = n \times \ln(t) + \ln k \quad (5-4)$$

上面 3 個方程式中， ϕ_c 為體積分率(體積結晶度)； ρ_a 為非晶相的密度(1248 kg/m^3)； $\rho_{c,100\%}$ 為結晶度 100%的密度，其值為 1290 kg/m^3 [176]； ρ_c 為球晶的密度，其值介於完全結晶相(100%)與非晶相之間。我們可經由 5-3 式得知不同結晶溫度時的球晶密度(125°C 、 $\rho_c = 1253 \text{ kg/m}^3$ ， 110°C 、 $\rho_c = 1254 \text{ kg/m}^3$)； ϕ_{lin} 為線性結晶度，我們可以從 SAXS 的數據中得到此值(125°C 、 $\phi_{lin} = 14\%$ ， 110°C 、 $\phi_{lin} = 15\%$)； n 為 Avrami 指數； k 為 Avrami 常數。

將實驗數據以方程式 5-4 擬合可得圖 5-7，而得知 PLA 在不同結晶溫度時的結晶動力學參數整理為表 5-2。從表得知 PLA 在 DSC 中作 95°C 與 125°C 之間的恆溫結晶，其 Avrami 指數在 1.2 至 2.3。但從 5-2 節中的 POM 圖形中知道 PLA 的結晶為球晶且為連續成核，此成核方式下的 Avrami 指數應該為 4，但是在本論文前面所整理的文

獻中[10,94-95,109,114,142-158]得知 Avrami 指數大都介於 1.7 與 5.4 之間，雖然有些文獻報導的 Avrami 指數高於 4。由於較低的 Avrami 指數使得大部分的學者認為此狀況下 PLA 的晶體是屬於一維或二維的成長。在我們熱分析的實驗中，由於持溫結晶時間最短為 20 分鐘最長為 60 分鐘，在這情況下 POM 顯示球晶已經相碰於處於成長停滯的情況，這可能是 Avrami 指數偏低的原因。

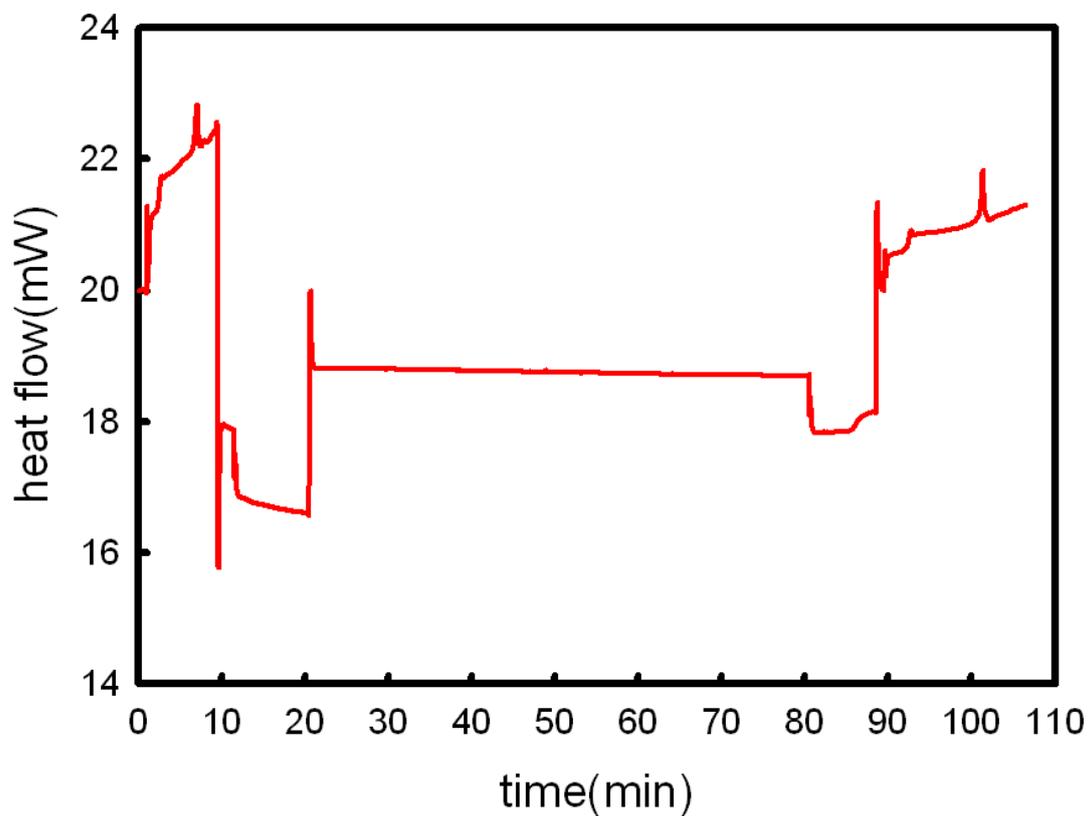


圖 5-1 聚乳酸(PLA)在示插掃描分析儀中之熱含量與時間的關係圖 (結晶溫度為 110°C)。

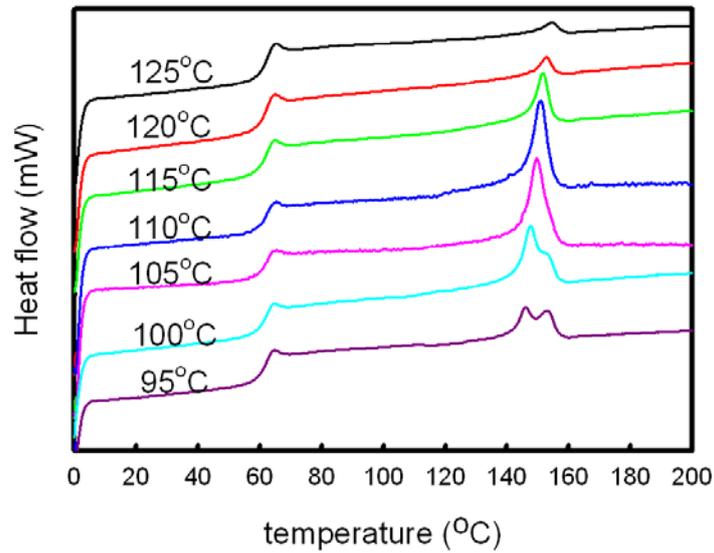


圖 5-2 聚乳酸(PLA)在 200°C 恆溫 10 分鐘後，先以 10°C/min 降溫至不同的結晶溫度下持溫 100 分鐘，然後以 10°C/min 降溫至 0°C，最後以 10°C/min 升溫之 DSC 曲線圖。

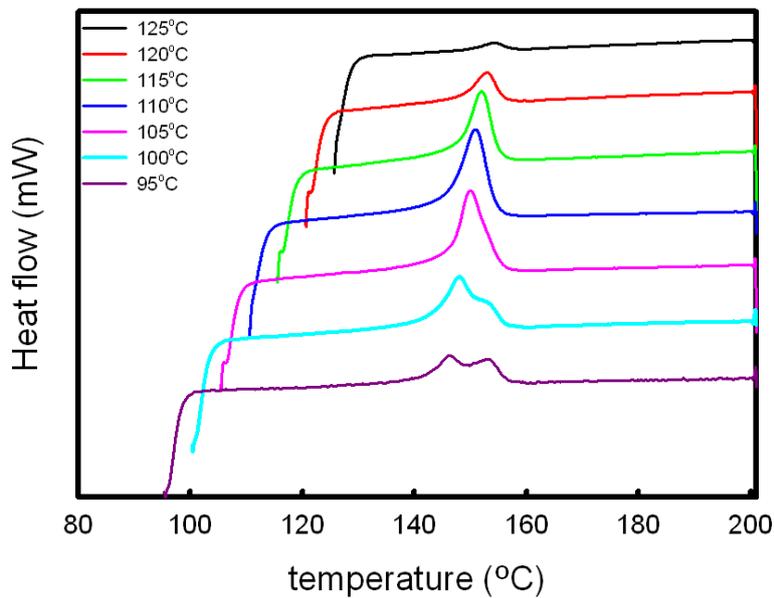


圖 5-3 聚乳酸(PLA)在 200°C 恆溫 10 分鐘後，先以 10°C/min 降溫至不同的結晶溫度下持溫 100 分鐘，再以 10°C/min 自持溫之溫度升溫之 DSC 曲線圖。

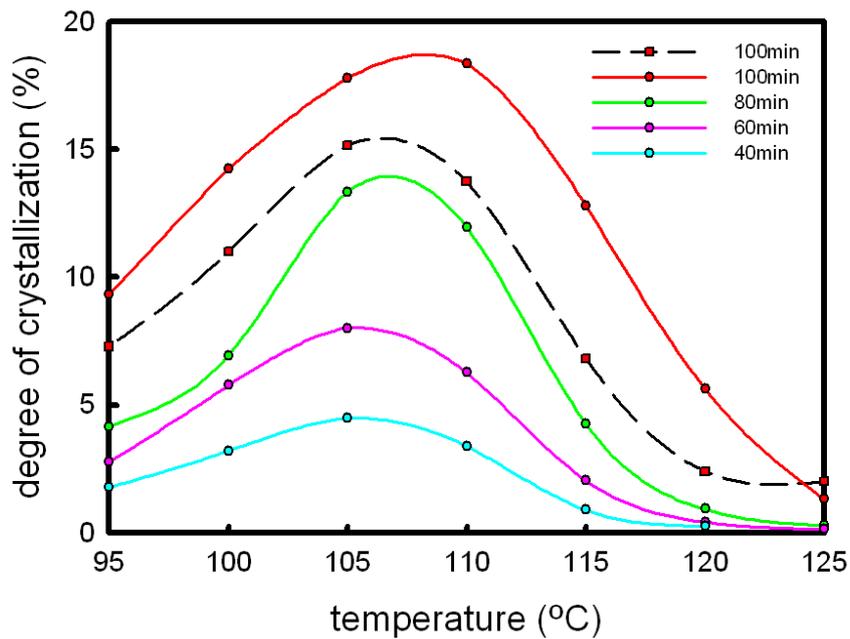


圖5-4 聚乳酸(PLA)在不同結晶溫度恆溫結晶後升溫之結晶度與結晶溫度關係圖。(虛線為降溫至0°C再升溫；實線為直接升溫)

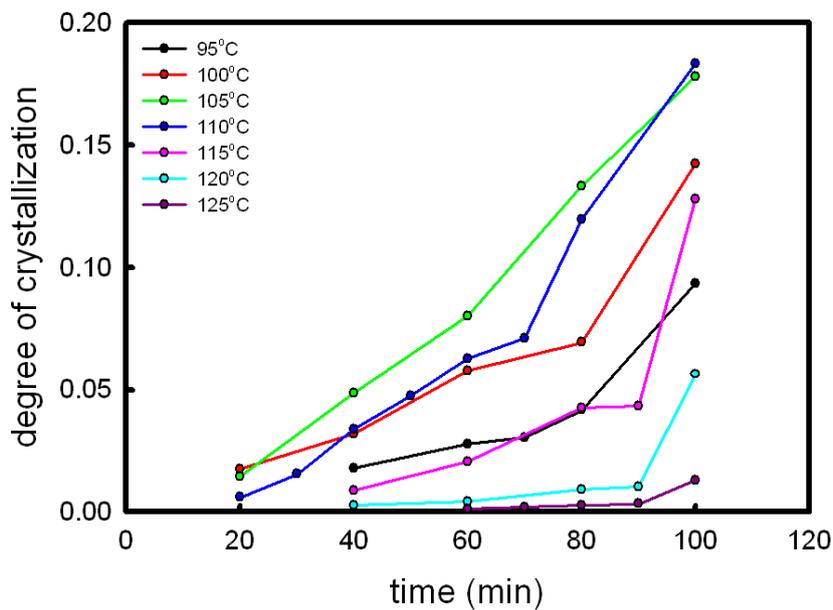


圖 5-5 聚乳酸(PLA)在 200°C 恆溫 10 分鐘後，先以 10°C/min 降溫至結晶溫度時持溫不同時間，再以 10°C/min 升溫之重量結晶度與結晶時間關係圖。

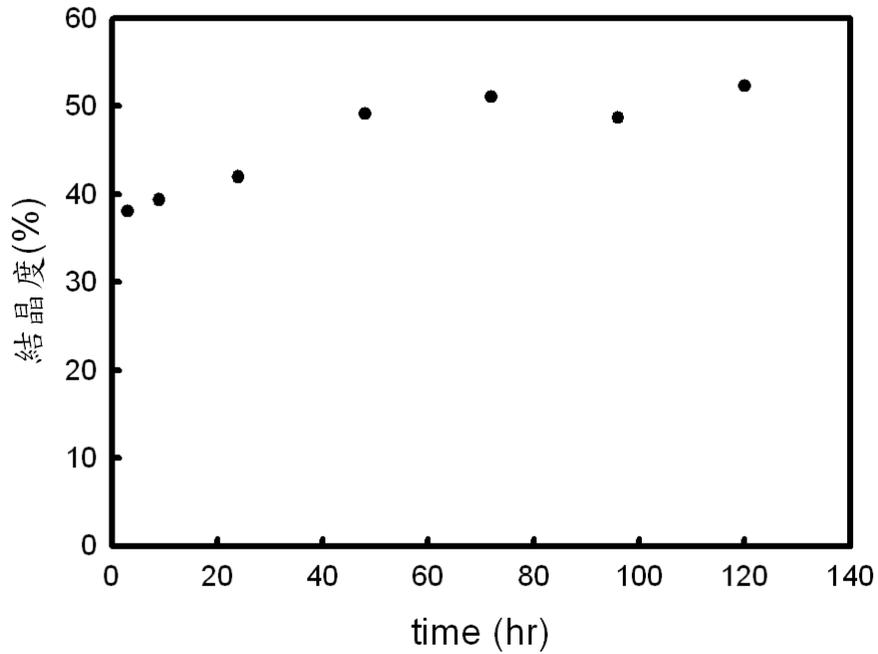


圖 5-6 聚乳酸(PLA)固體以結晶溫度為 110°C 在真空烘箱中退火不同時間，再以 10°C/min 升溫之結晶度與結晶時間分析。

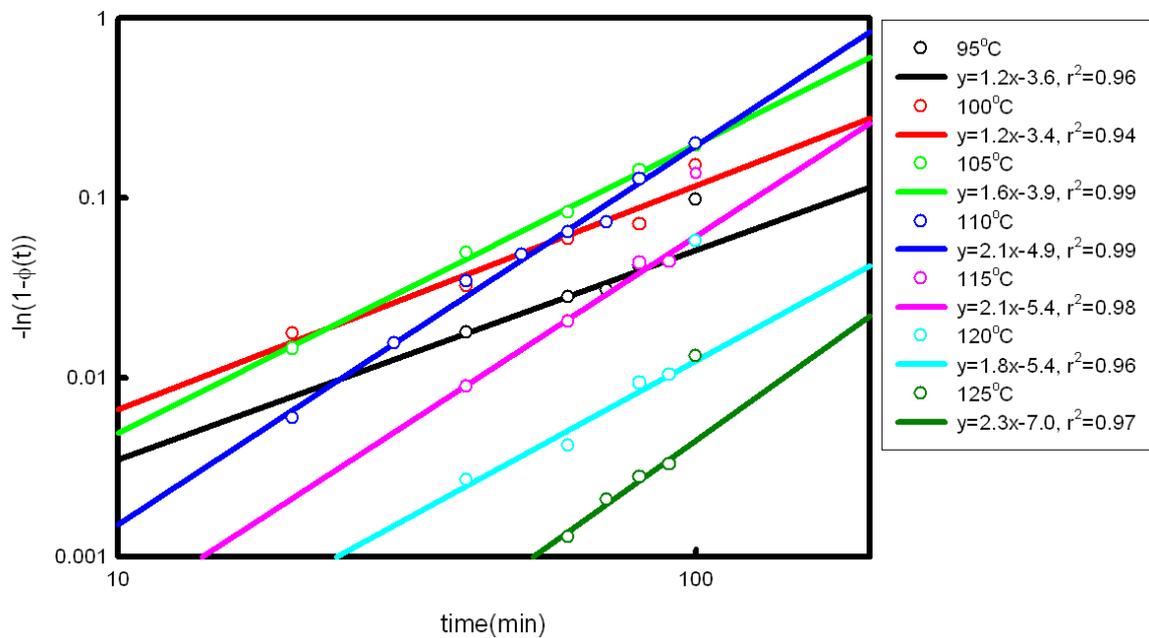


圖 5-7 聚乳酸(PLA)在不同結晶溫度持溫結晶的結晶度(體積分率)經 Avrami equation 計算後之非晶相與結晶時間的關係圖。

表 5-1 聚乳酸(PLA)在不同結晶溫度下恆溫結晶 100 分鐘後升溫之熱分析。

	結晶溫度 (°C)	熔融溫度 (°C)	熱焓量(J/g)	結晶度 (重量分率) (91J/g)
恆溫結晶後 降溫至 0°C 再升溫。	125°C	154.44	1.82	2.00%
	120°C	152.77	2.19	2.41%
	115°C	151.60	6.20	6.81%
	110°C	150.91	12.50	13.74%
	105°C	149.74	13.80	15.16%
	100°C	147.57;152.88	10.01	11.00%
	95°C	146.04;152.92	6.64	7.29%
恆溫結晶後 直接升溫。	125°C	154.13	1.19	1.31%
	120°C	152.96	5.13	5.64%
	115°C	151.94	11.66	12.81%
	110°C	150.94	16.70	18.35%
	105°C	149.91	16.19	17.80%
	100°C	148.09;152.33	12.95	14.23%
	95°C	146.07;153.28	8.49	9.33%

表 5-2 聚乳酸(PLA)在不同結晶溫度下恆溫結晶不同的時間後直接升溫之熱分析。

結晶溫度 (°C)	結晶時間 (min)	熔融溫度 (°C)	熱焓量 (J/g)	結晶度 (重量分率) (91J/g)	結晶度 (體積分率)	slope
125	60	151.17	0.12	0.13%	0.13%	2.3
	70	151.10	0.19	0.21%	0.21%	
	80	150.77	0.25	0.28%	0.28%	
	90	151.77	0.30	0.33%	0.33%	
	100	154.13	1.19	1.31%	1.30%	
120	40	151.06	0.25	0.27%	0.27%	1.8
	60	150.57	0.38	0.42%	0.42%	
	80	150.91	0.85	0.93%	0.93%	
	90	150.60	0.95	1.04%	1.04%	
	100	152.96	5.14	5.64%	5.62%	
115	40	149.91	0.81	0.89%	0.89%	2.1
	60	150.44	1.86	2.04%	2.03%	
	80	150.77	3.88	4.26%	4.24%	
	90	150.58	3.96	4.35%	4.33%	
	100	151.94	11.66	12.81%	12.76%	
110	20	149.57	0.54	0.60%	0.59%	2.1
	40	149.91	3.08	3.39%	3.37%	
	60	150.08	5.71	6.27%	6.24%	
	80	150.43	10.89	11.97%	11.92%	
	100	150.94	16.70	18.35%	18.28%	
105	20	147.74;152.05	1.31	1.44%	1.44%	1.6
	40	148.41;151.83	4.44	4.88%	4.86%	
	60	148.41;151.66	7.29	8.01%	7.97%	
	80	148.92	12.14	13.34%	13.29%	
	100	149.91	16.19	17.80%	17.73%	
100	20	146.71;152.11	1.60	1.76%	1.75%	1.2
	40	146.55;152.65	2.92	3.21%	3.19%	
	60	146.54;152.17	5.25	5.77%	5.75%	
	80	146.88;151.27	6.31	6.93%	6.91%	
	100	148.09;152.33	12.95	14.23%	14.18%	

結晶溫度 (°C)	結晶時間 (min)	熔融溫度 (°C)	熱焓量 (J/g)	結晶度 (重量分率) (91J/g)	結晶度 (體積分率)	slope
95	40	144.37;150.88	1.62	1.78%	1.77%	1.2
	60	144.37;151.25	2.53	2.78%	2.76%	
	70	144.05;151.51	2.77	3.05%	3.03%	
	80	144.53;151.24	3.79	4.16%	4.14%	
	100	146.07;153.28	8.49	9.33%	9.29%	

5-2 聚乳酸的結晶型態

為了要瞭解聚乳酸(PLA)的結晶型態與晶層結構，我們使用正交偏光顯微鏡(POM)、小角 X 光散射(SAXS)與大角 X 光繞射(WAXS)分析 PLA 的結晶型態與晶層結構。

5-2-1 偏光顯微鏡下聚乳酸的結晶型態與分析

首先，我們使用 POM 搭配加熱剪切平台(Linkam, CSS450)進行 PLA 靜態結晶型態的觀察。在加熱剪切平台的操作上，我們是在靜態時觀測 PLA 結晶型態，所以我們在此處只對 Linkam 機台做溫度的控制。一開始，我們在剪切平台的上、下加熱板上貼上 Kapton 耐熱膠帶，由於邊界效應會影響 PLA 結晶，如此可以使 PLA 的結晶狀況在受邊界效應影響與在 DSC 的情況一樣；並且為了統一此狀態，我們在本研究中所有的測試中都貼上 Kapton 耐熱膠帶。然後，我們將上下板的間距固定在 400 微米，並把熱壓完的 PLA 薄膜放置此間距中。然後，我們將溫度先升溫至 200°C 並維持 10 分鐘，以消除 PLA 的熱歷史，也一併把 PLA 薄膜中殘餘的晶核消除。接下來，我們將溫度以 10°C/min 的速率降溫至我們想觀測 PLA 結晶型態的結晶溫度後持溫進行觀察。由於 Linkam 機台的上下加熱板的間距為 400 微米，我們將 POM 的焦距固定於 400 微米的間距的中間，這樣可以避免看到邊界影響 PLA 結晶的結果。

圖 5-8 為使用偏光顯微鏡觀察 PLA 在不同的結晶溫度下的結晶之進展。以結晶溫度 125°C 為例：一開始，沒有看見任何 PLA 的晶型出現；當結晶時間大約為 800 s 時，我們可以從 POM 中發現球晶晶體的出現，而且隨著結晶時間的增加，球晶會不斷的出現並且變大；當結晶時間約為 4000 s 時，從碰撞的球晶所形成的實線邊界可以證實相鄰的球晶晶體因生長變大而互相的碰撞再一起；最後，在 5400 s 時，我們可以看見碰撞在一起的球晶快要佔滿整個畫面。

從 POM 的照片中我們可以觀察到在不同的結晶溫度時 PLA 的結晶進展有所不同。首先，與先前的文獻中所提到的 PLA 在靜態時的結晶形狀一樣，PLA 在靜態時的結晶型態均為球晶。其次，球晶首次出現的時間與結晶溫度的關係呈現一個波谷的圖形。當溫度為 110°C 時，PLA 球晶出現的時間是最早的；反之，當結晶溫度在較高或較低時，PLA 球晶就會較慢出現。再者，我們以球晶的大小以及球晶的數量做討論，如圖 5-9 與圖 5-10。圖 5-9 是由圖 5-8 中各個不同結晶溫度的照片中個別選取三至四個球晶作直徑的即時測量，並且把球晶即時測量的數據整理出其與時間的關係而成。在此圖中，我們發現不同結晶溫度下個別球晶直徑對時間均呈線性關係；將此圖做線性回歸並由其斜率值得知 PLA 在不同結晶溫度時的球晶的直徑成長速率，然後整理成圖 5-11 與表 5-3。從圖 5-11 中，我們可以發現 PLA 的晶體

在不同結晶溫度下之直徑成長速率呈現類似鐘型曲線。而且當結晶溫度為 120°C 時，球晶線性成長速率是最快的($(26.7 \pm 1.4) \times 10^{-3} \mu\text{m/s}$)，這與文獻中所提及 PLA 在不同結晶溫度的晶體成長速率曲線圖是符合的[109,159]。但在結晶溫度為 110°C 時，其直徑成長速率值卻偏高而使得直徑成長速率之鐘型曲線呈現複合峰的型式，文獻中[92, 126]也在此溫度中發現相同的趨勢，他們認為此行為是由於 α' 晶型的存在所造成的。

根據 Hoffman-Lauritzen 晶體成長速率方程式(式3-3)，我們可探討本章所探討之 PLA 結晶屬於哪個區域。圖5-12為本章所研究 PLA 的靜態結晶成長速率和擴散相之和與溫度項(結晶溫度、過冷度和溫度修正因子)之倒數的關係圖。結晶成長速率和擴散相之和與溫度項之倒數為線性關係且斜率為-4.3，這與文獻中[254]報導 PLA 結晶之第一區發生於 90°C 到 120°C 之間，斜率- $K_g \times 10^5$ 約為-4，是吻合的。故本研究中 PLA(2002D)的晶體成長機制皆屬於第一區。

圖 5-10 為 PLA 在不同結晶溫度時晶體個數與時間的關係，由於在結晶初期時，POM 無法觀測到 PLA 晶核，所以，我們把開始出現的球晶當作存活的 PLA 晶核。在此，我們發現在同結晶時間，PLA 晶體的數量隨著結晶溫度呈現波峰的圖形。當結晶溫度為 105°C 時，PLA 晶體的數量是最多的，這暗示在此溫度下成核速度最快。在球晶

大小的方面，我們以結晶過程的中後期做探討，如圖 5-9，我們可以看出在較高結晶溫度時，PLA 球晶會生長的較大且在結晶後期可以在球晶中觀察到輻射狀的徑向微纖，如圖 5-8(a~c)；相對地，在較低的結晶溫度時，球晶的尺寸在後期才與結晶高溫時中期的尺寸相當。也就是說，在結晶的後期時，PLA 晶體的數量在較高的結晶溫度比低的結晶溫度來的少，但在型態上卻是相對地大且完整。

最後，我們將探討 PLA 結晶後期 PLA 晶體的含量。當結晶時間到達結晶後期（4000 s）時，從 POM 的圖形中，我們可以看到 PLA 球晶在 110°C 是長滿整個畫面的，而當結晶溫度大於或小於 110°C 時，在相同的持溫時間下，POM 之畫面中的球晶並沒有佔滿整個觀測的空間。也就是說，當我們之後在做定量分析時，在同持溫結晶時間下，球晶之體積分率與結晶溫度的關係是以一個鐘型的分布存在，在 110°C 時的體積分率是最大的，越往高溫或低溫時，球晶的體積分率會越小。此外，我們還可以從 POM 的圖型中知道高溫與低溫時的結晶狀況是不同的。在高溫時，球晶的數量是較少的但是晶體卻長的比較大且球晶間有較嚴重的碰撞的情況；反之，在較低溫時，球晶的數量卻是較多的且晶體也相對來的小，晶體之間的碰撞也是較少的。這些都會與前面的熱分析或之後的流變分析有關，以及在定量分析時的重要依據。

另外，我們也在個別地結晶溫度下探討即時的球晶體積總量與時間的關係。以 125°C 為例，首先，我們先在每張即時的 POM 圖形中個別算出球晶的面積，再將面積轉成半徑，然後再由每顆晶體的半徑算出每顆晶體的體積，然後加總算出此張 POM 照片中即時的球晶之總體積量並且整理成圖 5-13 與表 5-3。從圖 5-13 中，我們可以知道在 125°C 時 PLA 的球晶總體積(V_{cs})與結晶時間的關係式為

$$V_{cs} = Kt^{4.0} \quad (5-5)$$

從 POM 圖形中，PLA 在 125°C 時晶體為球晶且晶核為連續成核，其 Avrami 指數應為 4，Avrami 方程式應如下：

$$1 - \phi = e^{-kt^4} \quad (5-6)$$

假設當球晶體積分率 ϕ 很小，則

$$\phi = kt^4 \quad (5-7)$$

也就是說，我們從 POM 的圖形中所得到的 PLA 的球晶總體積(V_{cs})與結晶時間的關係式是符合 Avrami 方程式。然而在 Avrami 指數的部份，我們發現在不同溫度的結晶情況其值雖不是整數，但都十分接近 4。先前的文獻中[95,109,114,158]，其也讓我們知道本研究中的 PLA 之結晶指數是在合理的範圍內，所以將在之後的 PLA 結晶定量分析中，以公式 5-7 為依據來分析不同結晶溫度的流變數值。

5-2-2 即時 SAXS/WAXS 下聚乳酸的結晶型態與分析

由於 POM 只能看到微米級的物體，所以，POM 無法觀測 PLA 球晶內部的晶層，因此我們使用 SAXS/WAXS 搭配加熱剪切平台 (Linkam, CSS450) 進行即時的結晶型態與結構的測量。

圖 5-14 至 5-16 為 PLA 在加熱剪切平台分別做 125°C、110°C 與 100°C 恆溫結晶並搭配即時的小角和大角 X 光散射所得 SAXS 與 WAXS 的圖譜。由 SAXS 的二維圖形中可以發現對於結晶溫度 125°C 而言，當恆溫結晶時間為 1999.2 秒時有類似環狀的散射圖形。而且當恆溫時間為 2499.0 秒時，環狀的散射圖形更加清楚，並且隨著恆溫時間的增加，此環狀的顏色會漸深代表其散射強度增強，這說明 PLA 晶體在成長過程中，內部之晶層越來越多；然而，在 110°C 之二維的散射圖形中(圖 5-15 (a))，在結晶時間為 999.6 秒時，我們即可觀察到類似環狀的圖形產生，並且在 1499.2 秒時出現一個清楚且完整環狀的散射圖；在 100°C 之二維的散射圖形中(圖 5-16 (a))，在結晶時間為 2016 秒時，我們觀察到類似環狀的圖形產生，當結晶時間達 3528 秒時則出現一個較清楚且完整環狀的散射圖。也就是說，PLA 晶體在 110°C 時的結晶成長速度相較於 125°C 和 100°C 是較快的，這與使用光學顯微鏡所觀察到的情況是相符合的。而且我們也將二維 SAXS 圖形轉成一維 SAXS 曲線並做討論，如圖 5-14(b)、圖 5-15(b)與圖 5-16(b)，

我們發現當散射環出現時，一維 SAXS 曲線圖形會在 $q = 0.2 \sim 0.5 (\text{nm}^{-1})$ 左右有一個側肩出現，這是由 PLA 結晶時的 lamella 所顯現的訊號；而且對於 125°C 、 110°C 與 100°C ，此肩出現之時間點分別為 1008 秒、714 秒和 1512 秒。這時間點比顯微鏡中所觀測到球晶出現的時間還晚，我們認為這是因為在顯微鏡中所觀測到球晶出現的時間時，球晶的數量與尺寸不足以使 SAXS 偵測到球晶中 lamella 的散射。另外，我們也同步使用一維線性的 WAXS 偵測器來偵測晶體中各晶面的散射行為。在圖 5-14(c)~圖 5-16(c) 中，我們對照著 SAXS 圖中的完整的環狀特徵圖形出現的時間點發現 WAXS 曲線中有一繞射峰位於 $Q = 1.15 (\text{\AA}^{-1})$ 。Kawai 等人[164]提及這是 PLA 之 α 晶型中(200)晶面的繞射峰；但是，我們在 125°C 、 110°C 與 100°C 觀察到此繞射峰出現的時間點分別為介於 1512 與 2016 秒、1008 與 1512 秒和 1512 與 2016 秒。這些時間點顯示 WAXS 偵測 PLA 晶體所得的訊號明顯比 SAXS 慢。在文獻中[177-181,183]也發現此種類似的行為，這意味著在 PLA 晶體開始成長之前，PLA 的熔融態中先有造成電子雲密度差的物體產生，在此他們認為在結晶過程前會有預成核物的生成，而此物體的生成使得與 PLA 的熔融態有電子雲密度差而讓 SAXS 偵測到此物質的散射，但是此物質並不是晶體，所以在 WAXS 中並不會偵測到任何晶面的繞射峰。但是在本實驗中，SAXS 所觀察到的晶體訊號比 POM

所觀察到球晶時間來的晚，所以我們認為此狀況應屬於晶體含量不足以讓測試機台偵測所導致。

在 SAXS 的定量分析中，圖 5-17 為 SAXS 一維曲線經由 Porod-Ruland 理論與 Debye-Bueche 理論分別對高 q 與低 q 的散射強度值做外插校正。我們從圖 5-17 中在 $q = 0.2 \sim 0.5 \text{ nm}^{-1}$ 可追蹤 lamella 隨著結晶時間的變化；另外，在 $q = 0.5 \sim 1.5 \text{ nm}^{-1}$ 的範圍，我們觀察到好像有另一側肩的存在且其強度會隨著結晶時間而減少，造成此肩存在的因素有兩種：1. 在結晶初期時，高分子熔融液中有預成核物的物質。2. 在晶體成長時，晶體中存在著較小厚度的層晶；也就是說，此時晶體中有著兩種不同厚度的晶層。若對照 POM 所觀察到的球晶出現時間點，此側肩在球晶出現前就已存在；而從 WAXS 的曲線中發現 PLA 在結晶初期時並沒有任何訊號出現。所以我們認為此肩應該由熔融液中的預成核物 (precursor) 所造成的。在此同時，我們也從 Lorentz-corrected intensity plot (即 Iq^2 對 q 做圖，圖 5-18) 更清楚看見 lamella 與高 q ($q_{\max} = 0.7 \sim 0.8 \text{ nm}^{-1}$) 的肩之變化。此外，我們從 Lorentz plot 的線下面積也可以得到結晶過程中的不變量 (Q_{inv}) 之變化，即方程式 5-8 [182]。對於單一相純物質而言，其不變量即是總散射量，此量正比於照射體積內的總電子數目且此值是不會隨時間改變的；但對於結晶的高分子而言，由於結晶相與非晶相的電子密度的不同而使得不

變量的值會隨結晶量的累積而改變。方程式 5-8 為含不同電子密度的兩相物質在接受 X 光照射時其不變量：

$$Q_{inv} = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq = V(\Delta\rho)^2 \phi_1\phi_2 \quad (5-8)$$

V 為 X 光所照射之樣品體積， ϕ_1 、 ϕ_2 分別為非晶相與結晶相之體積分率， $\Delta\rho$ 為非晶相和結晶相間之電子密度差。圖 5-19 為在結晶溫度 125°C 與 110°C 恆溫結晶時，其不變量與結晶時間之關係圖。我們從圖中觀察到不變量(Q_{inv})隨結晶時間並沒有顯著的改變，這可能是因為我們所探討的照射體積(V)內結晶度不高的關係。

為了想更進一步了解 PLA 結晶時，其內部晶層的變化情形，我們將探討球晶內部之晶層(lamella)的生成情況。首先，我們由 SAXS 數據的校正過程可以知道對於結晶高分子所得到的 X 光散射的來源主要是由非層晶相的散射、週期性晶層之散射和熱擾動的背景散射所組成。在此我們將已扣除背景散射後之 SAXS 數據(圖 5-17)以 Debye-Bueche 公式算出非層晶相所供應之散射值，將非層晶相的散射做扣除，我們得到週期性晶層所提供的散射量，如圖 5-20。我們清楚得知週期性晶層所供給之散射峰隨結晶時間持續的增強；此外，我們將此量作 Lorentz-corrected intensity plot(即 Iq^2 對 q 做圖，圖 5-21)可以在 $q_{max}=0.7\sim 0.8 \text{ nm}^{-1}$ 發現另一個較寬廣的散射峰會隨結晶時間逐漸減少。接著，我們將扣除非晶相散射的貢獻並對整個 q 的範圍積分

得週期性晶層的散射總量，如圖 5-22；由於在結晶過程中球晶會不斷的生成，所以 lamella 的體積也會不斷增加而使得此量隨時間增加而上升，這與前一段敘述的不變量略有不同。所以，我們從圖 5-22 可以知道當溫度為 125°C 時之晶層的散射總量一開始並沒有明顯的變化，當結晶時間達 1900 s 時，此量才會慢慢的增加；對於 110°C 而言，結晶一開始的晶層的散射總量也是保持於一定值，當結晶時間達 800 s 時，此時此量會顯著的增加，而且當結晶時間達 2400 s 後，此量會趨於平緩，這意味著晶層量已達飽和。

此外，Wang 等人[183]利用 SAXS 中不變量的變化與 WAXS 的結晶度探討 iPP 在結晶過程中晶體的誘導時間；他們把誘導時間視為在可被偵測之結晶度下，晶體(α -型式)從非晶相中開始生成的時間。但是他們發現由 SAXS 中不變量所得知的誘導時間比由 WAXS 的結晶度所得到的誘導時間還早；在文獻中[167,177-178,180-181]，對於其它結晶高分子(PET、PEEK)而言，學者們也發現有此行為發生，他們認為在結晶過程的初期，高分子熔融態中存在預成核物的物質且其會使 WAXS 與 SAXS 在偵測誘導時間上有差異；而 Wang 等人[183]則認為主要的成核過程是在有序相中會有一個臨界晶核的形式產生，這個中間相(mesophase) 是無法被偵測到結晶度的且它已經在驟冷的 iPP 樣品中[189]被觀察到會以長生命力之亞穩態的形式存在。對於本

實驗中 SAXS 的測試，依循 Wang 等人[183]對誘導時間的定義，我們可以由圖 5-22 得到 125°C 與 110°C 的 PLA 晶體之誘導時間分別為 1900s 和 800s；然而從流變的數據和偏光顯微鏡的照片所得到的誘導時間分別約為 150s(110°C)、200s (125°C)，這代表著在流變數據與偏光顯微鏡之照片所得到的誘導時間時，此時晶體的數目較少且小而不足以讓 SAXS 或 WAXS 偵測到。

接下來，我們對圖5-21使用傅利葉轉換後可以得到PLA結晶時的一維相關函數，我們從一維相關函數可以獲得長週期與晶層厚度的資訊(表5-4)。對於125°C而言，由SAXS可以發現結晶時間1008 s時的長周期為19.3 nm，晶層厚度為2.64 nm。當隨著結晶時間增加，長周期由19.3 nm減少至19.0 nm，晶層厚度由2.64 nm增加至2.72 nm；對於110°C而言，由SAXS可以發現結晶時間714 s時的長周期為19.1 nm，晶層厚度為2.74 nm。當隨著結晶時間增加，長周期由19.1 nm減少至18.8 nm，晶層厚度由2.74 nm增加至2.85 nm；對於100°C而言，由SAXS可以發現結晶時間1008 s時的長周期為14.9 nm，晶層厚度為2.65 nm。當隨著結晶時間增加，長周期由14.9 nm減少至14.7 nm，晶層厚度由2.65 nm增加至2.71 nm。而且，我們從長週期與晶層厚度計算出線性結晶率並作成圖5-23，由圖中發現線性結晶率隨結晶時間變動的幅度很小。換言之，PLA在晶體成長的過程中，球晶內部的晶層厚度是變

動不大的。另外，我們從圖中也可以知道不同結晶溫度下之線性結晶率分別約為14%(125°C)、15%(110°C)與18%(100°C)。對於線性結晶度而言，當結晶溫度越低線性結晶度卻越高。這是因為結晶溫度越低，長週期會越短。即當結晶溫度越靠近熔融溫度，所生成的晶層間的距離是較大的，亦則反之[115]。

在 PLA 的結晶過程中，我們除了可以由 SAXS 的數據中知道晶體中晶層的變化，我們還可以利用 SAXS 中之低 q 的數據來分析 PLA 在結晶初期之非晶相中的資訊[167,183-187]。圖 5-24 為使用 Debye-Bueche 理論分析 SAXS 中之低 q 的數據所得知相關長度與結晶時間關係圖。在 Debye-Bueche 理論中，其主要是在敘述結晶初期時非晶相中會存在一種不均勻物(heterogeneity)，而此不均勻物會使的 SAXS 中之低 q 的數據產生變化，而我們可以從 Debye-Bueche 公式中的相關長度得知此時的不均勻物間的距離與生長情況。當結晶溫度為 125°C，此時不均勻物的相關長度約為 11.5 nm 且此長度會隨結晶時間緩慢增加至 12.5 nm(1000 s)，然後再逐漸減少至 10.5 nm；當結晶溫度為 110°C 時，不均勻物的尺寸一開始約為 8.5 nm，隨著結晶時間增長至 9.0 nm (900 s)，然後再減少至 8.1 nm；當結晶溫度為 100°C 時，不均勻物的尺寸一開始約為 10.5 nm，隨著結晶時間增長至 11.9 nm (1700 s)，然後再減少至 10.0 nm。Pogodina 等人[187]在 iPP 的結

晶初期也發現非晶相中之不均勻物有類似行為，他們把相關長度會減少的趨勢視為非晶相的範疇之平均尺寸是在減少的，這代表著主要的結晶過程仍然在發生且晶體是持續在成長的。他們還發現當相關長度達最低的值時，此時意味著非晶相的尺寸已停止減少且主要的結晶過程已完成。

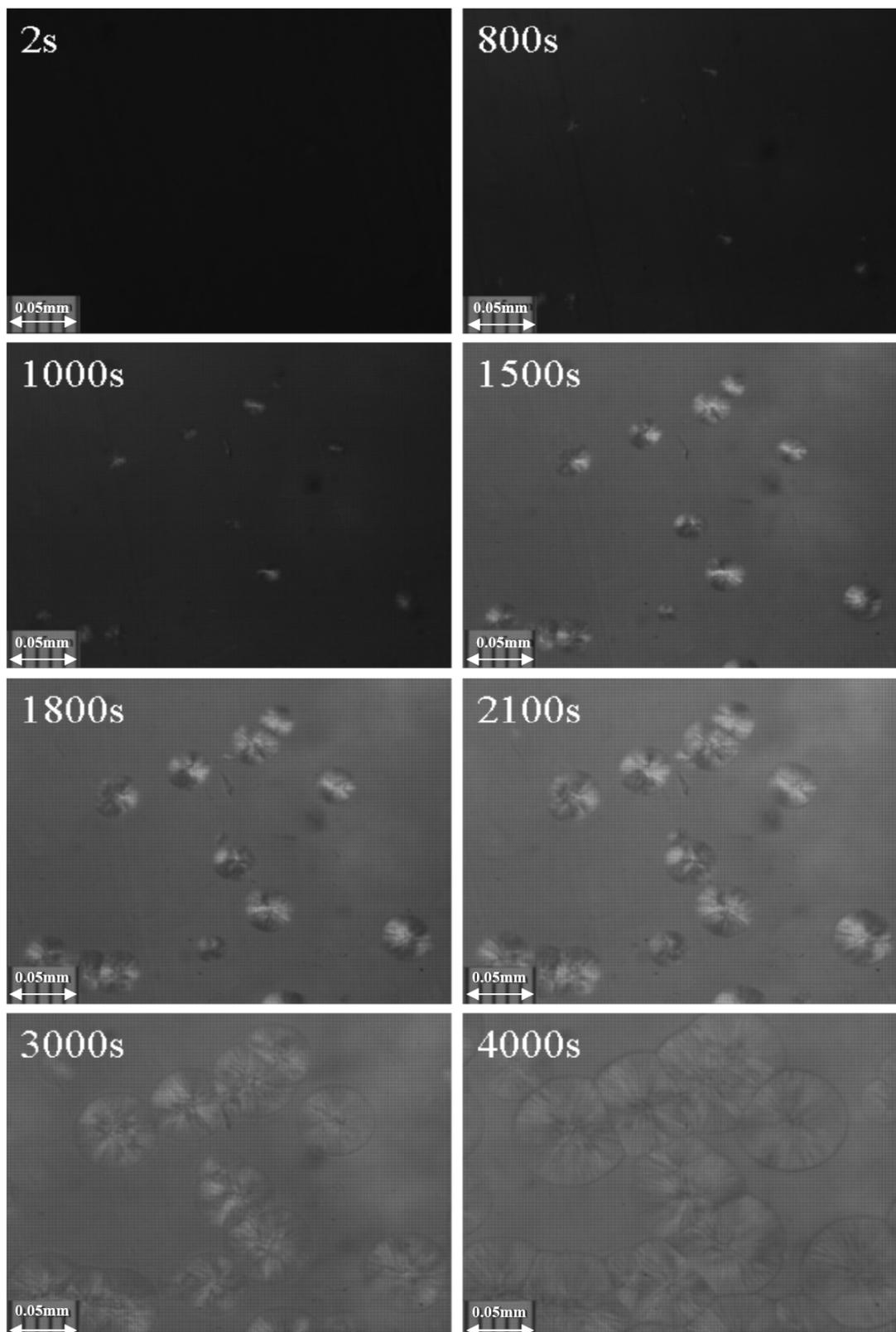
另外，我們也利用 Guinier plot 分析 SAXS 中之低 q 的數據得知結晶初期晶核尺寸(旋轉半徑， R_g)的變化，如圖 5-25。從圖中可以知道在 lamellae 生成前的晶核尺寸並不隨時間有太大的變化且此時的晶核尺寸也是接近於臨界尺寸[186,242]。當結晶溫度為 125°C ，晶核尺寸約為 18.1 nm；當結晶溫度為 110°C ，晶核尺寸約為 15.9 nm。

最後，我們所要探討在融熔液結晶過程中球晶在整個樣品中所佔的體積分率(ϕ_s)，Chen 等人[184]、Chiu 等人[185]和 Lin 等人[188]提出可以從 SAXS 與熱分析(DSC)的結果得知此體積分率，如公式 5-9：

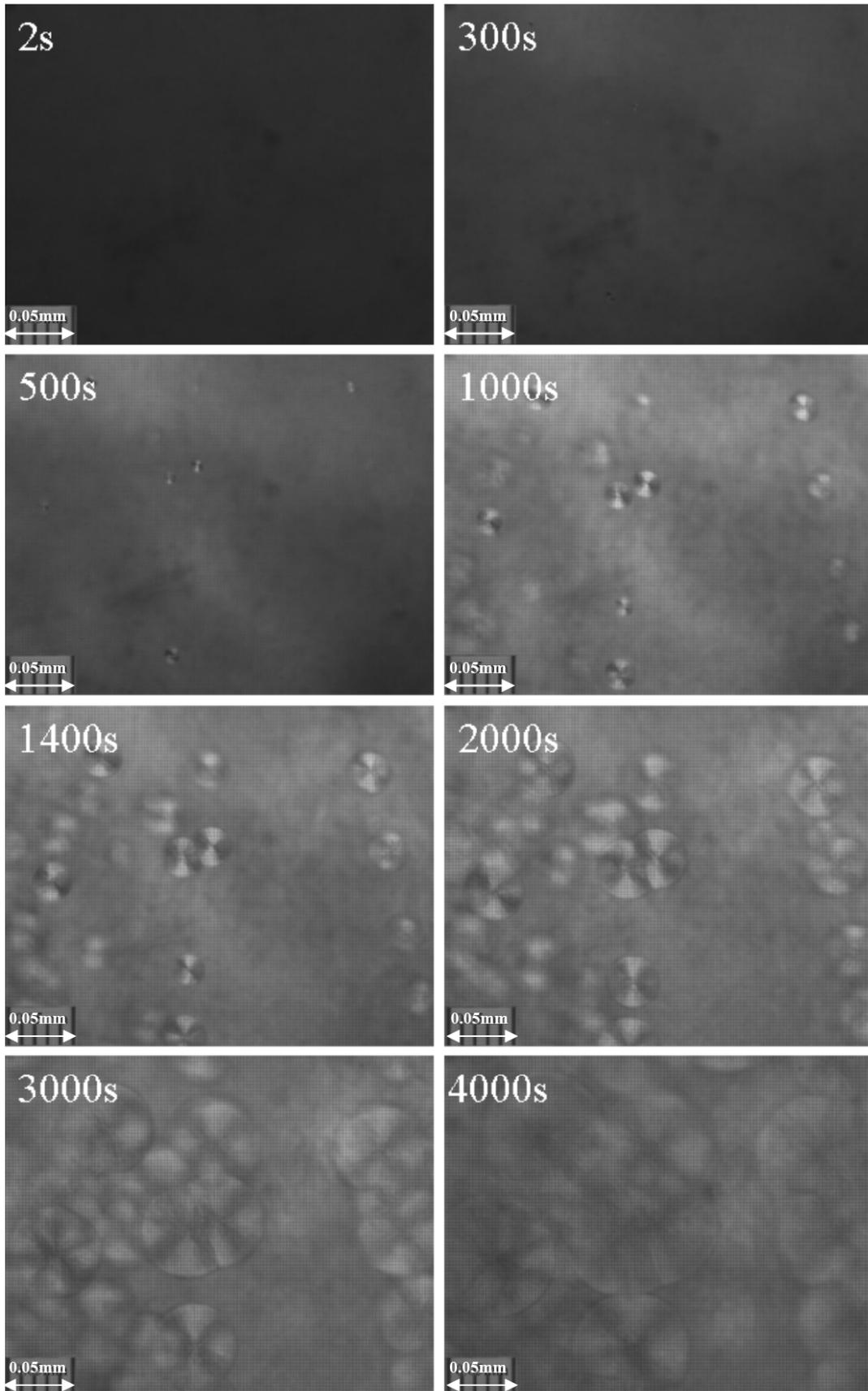
$$\phi_c = \phi_s \phi_{c,lin} \quad (5-9)$$

$\phi_{c,lin}$ 為線性結晶度，此值為 lamella 中結晶層在球晶中所佔的體積分率，我們可以由 SAXS 的一維相關函數分析中得知此值。 ϕ_c 為整體結晶度，這代表著結晶層在整個樣品中所含的體積分率，此值可從熱分析(DSC)得知。在此，我們對於兩個結晶的時間點做計算與討論並

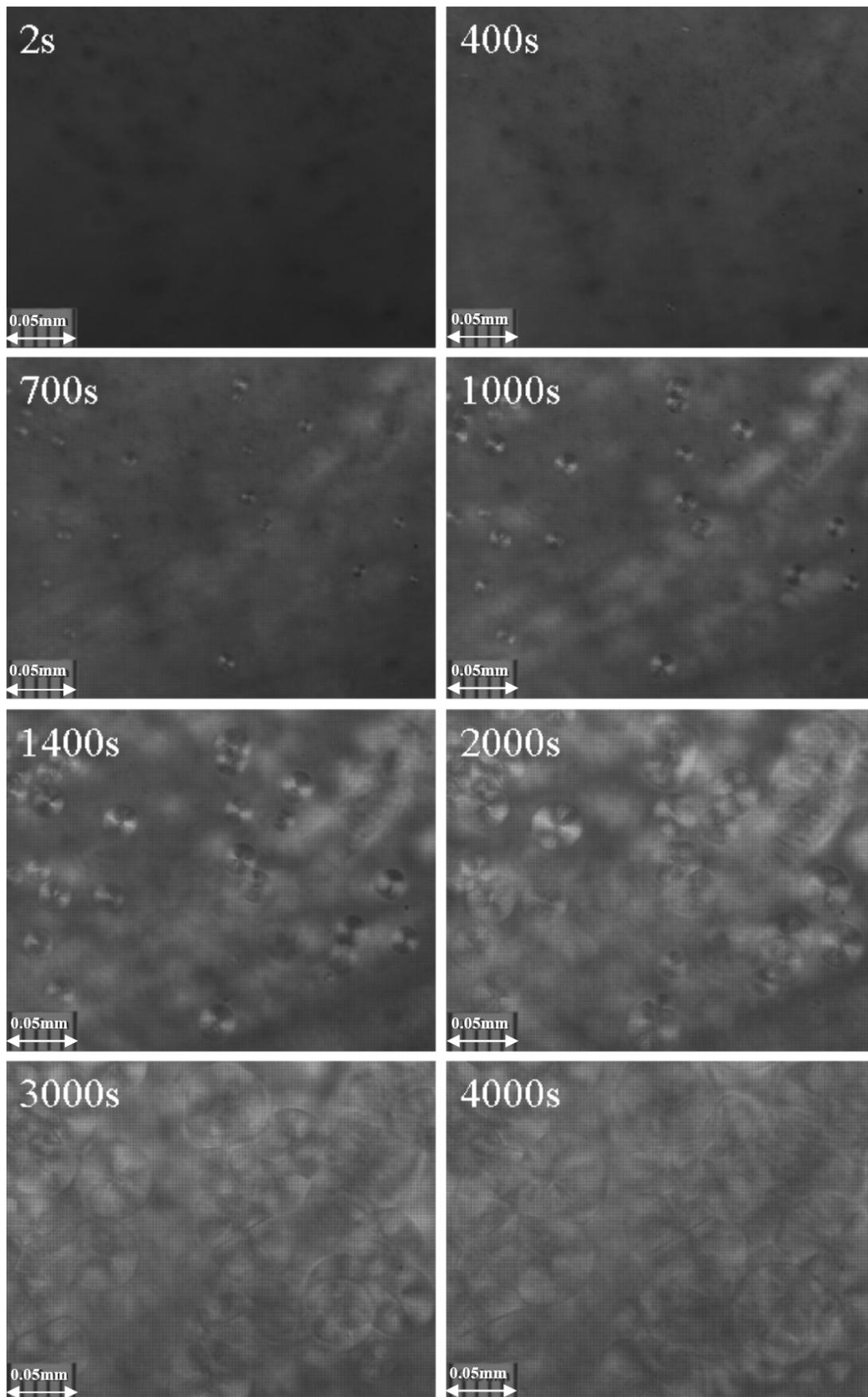
把其整理為表 5-5。當結晶時間為 3600 s 時，我們可以得到結晶溫度在 110°C 與 100°C 的球晶體積分率分別約為 39.35% 與 31.20%。此時從 POM 中可觀察到球晶間已有部份接觸，但仍有非晶相(非球晶的部份)的存在，這意味著此時的球晶並還沒達到最大的體積堆疊程度，也就是說此時我們所計算的體積分率是接近於所觀察到的球晶分布。然而，對於較高的結晶溫度(125°C)，其球晶的體積分率約為 0.91%，其值遠低於 POM 中所觀察到的球晶成長圖形，這是因為所測得的整體結晶度(DSC)偏低而造成的。



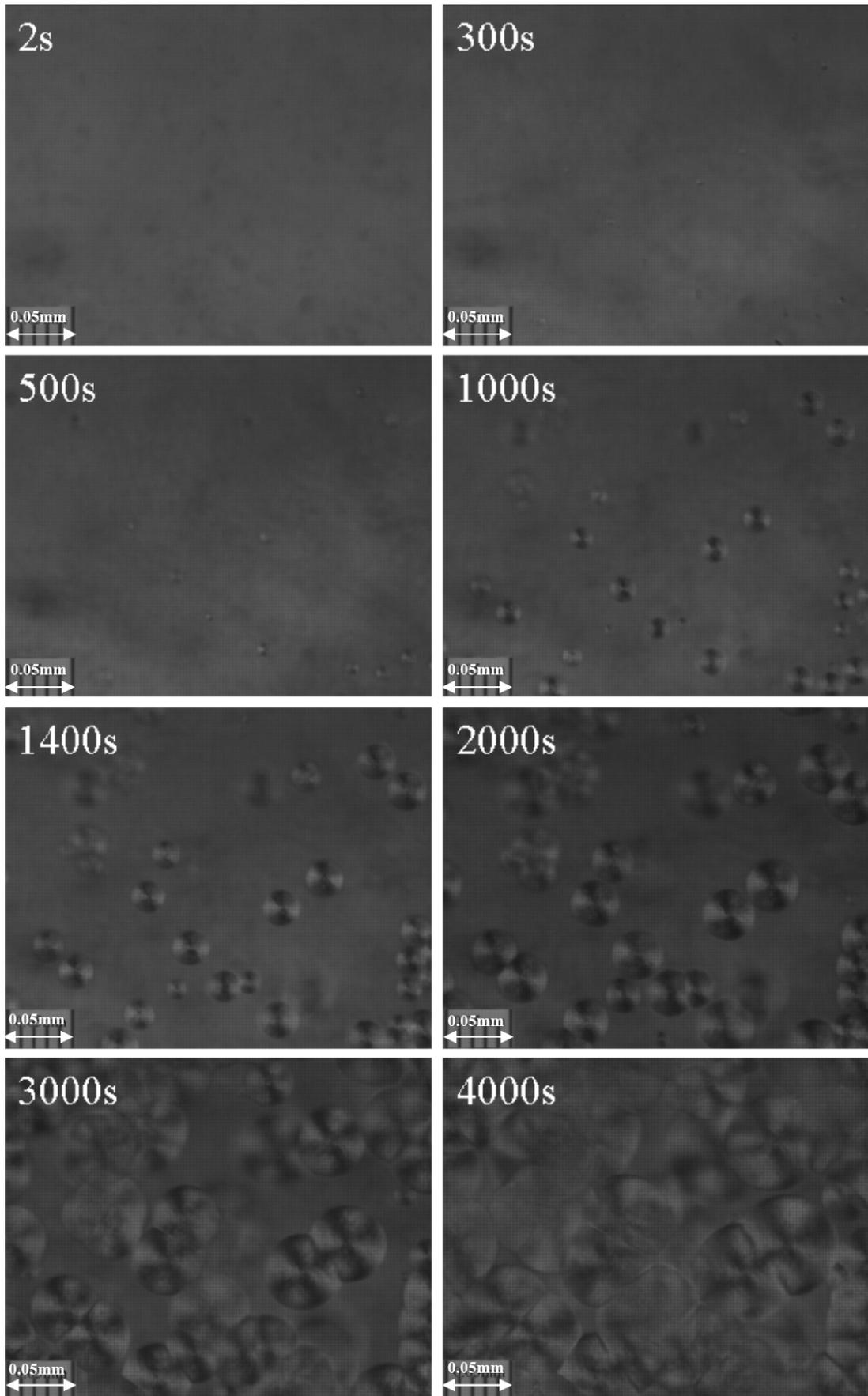
(a)



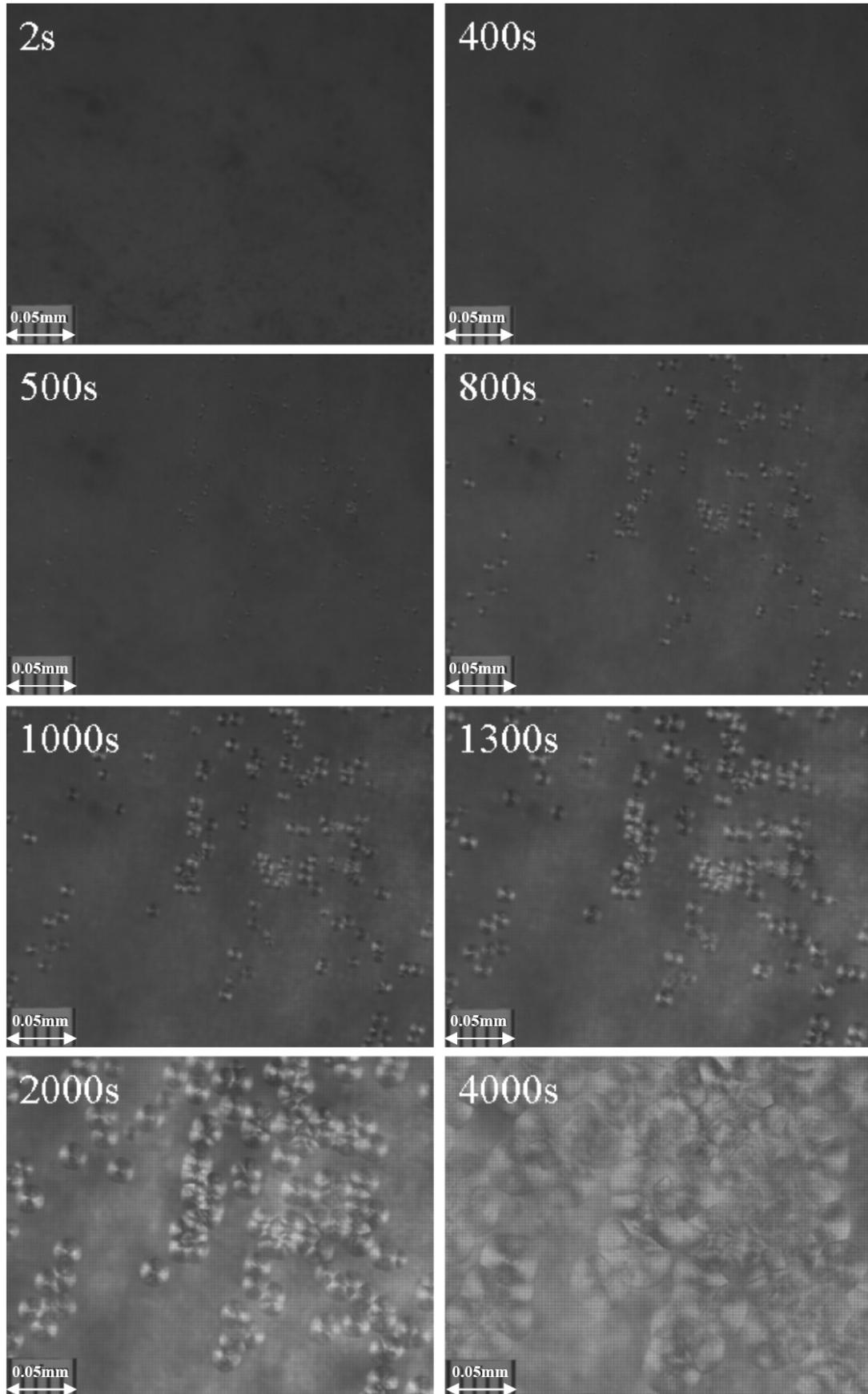
(b)



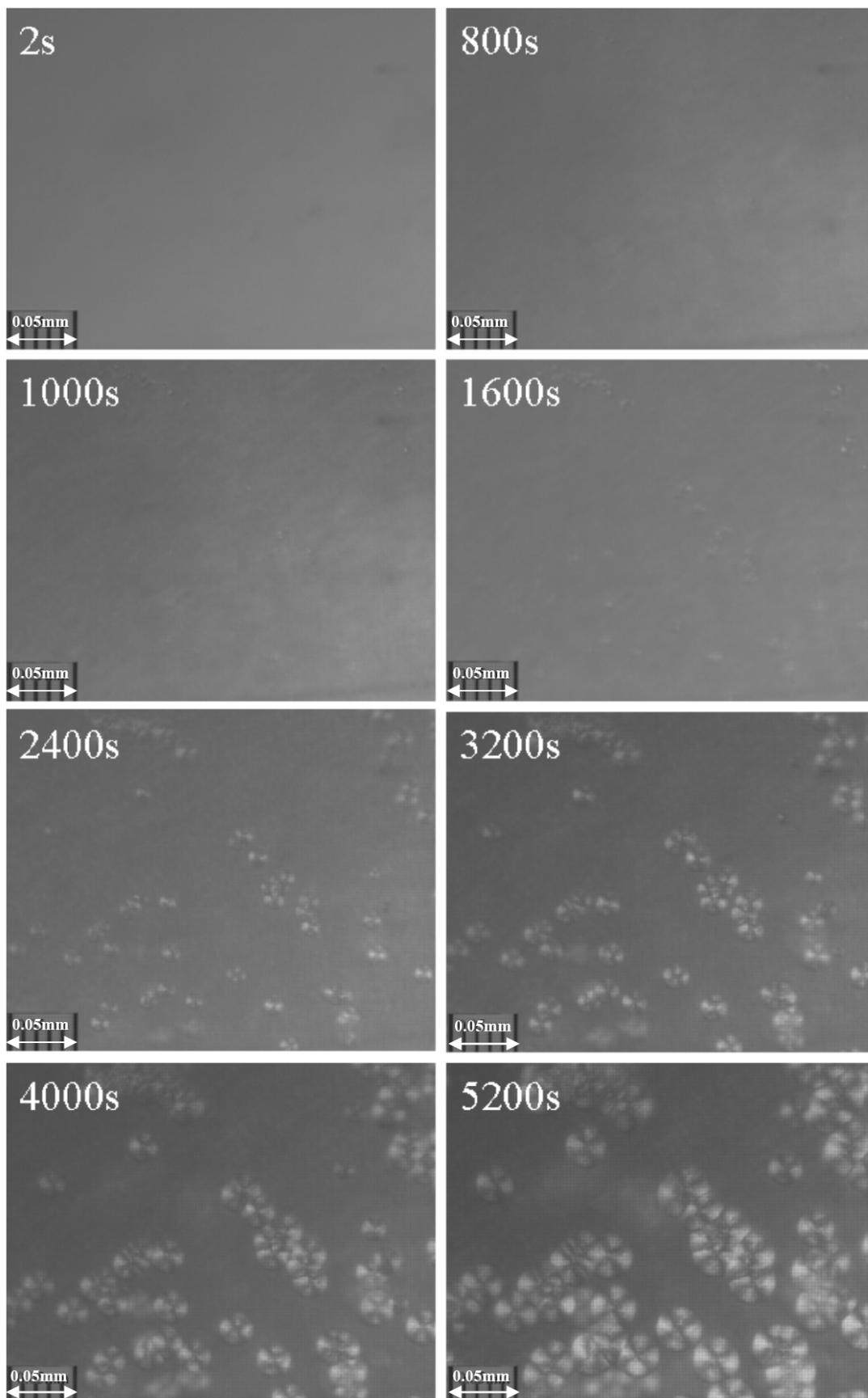
(c)



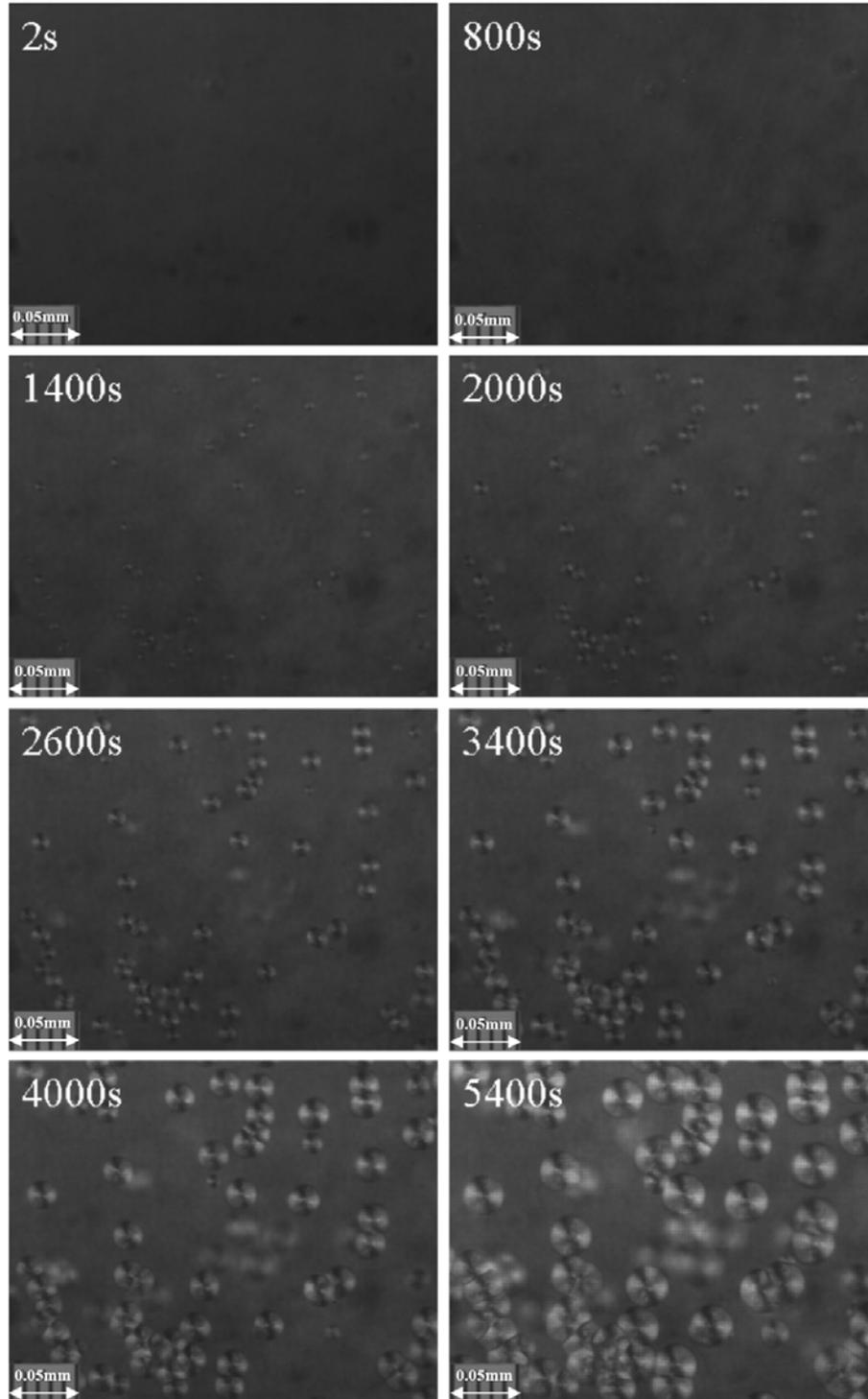
(d)



(e)



(f)



(g)

圖 5-8 聚乳酸(PLA)試樣在 200°C 持溫 10 分鐘，以 10°C/min 降溫至 (a) 125°C (b) 120°C (c) 115°C (d) 110°C (e) 105°C (f) 100°C (g) 95°C 恆溫結晶之結晶型態圖。(尺規為 0.05mm)

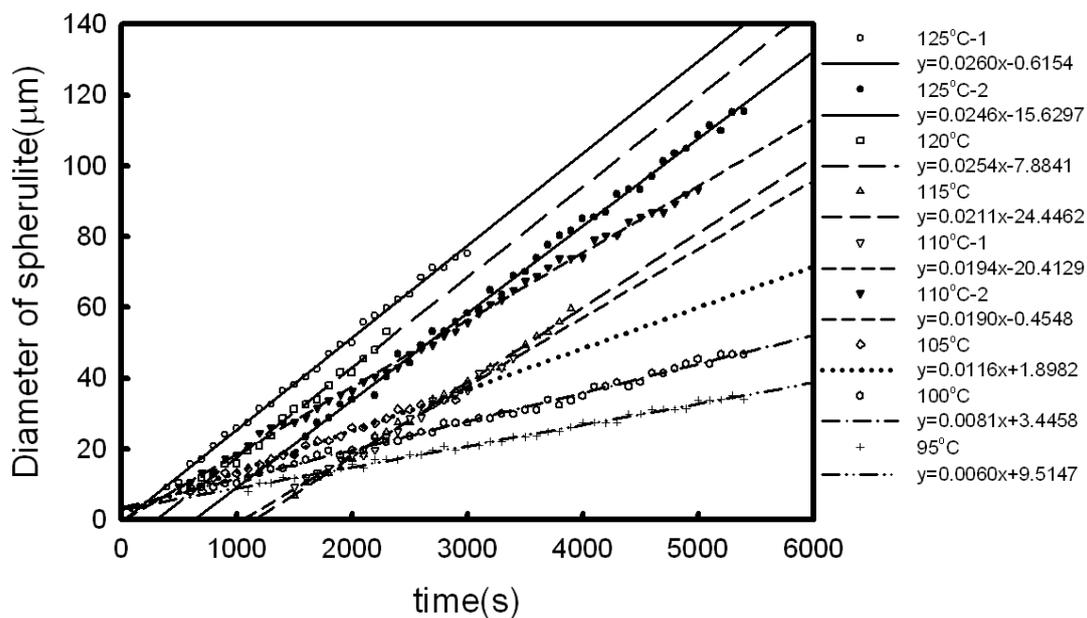


圖 5-9 聚乳酸 (PLA) 試樣在不同結晶溫度下，隨著結晶時間 PLA 球晶直徑的成長情況。

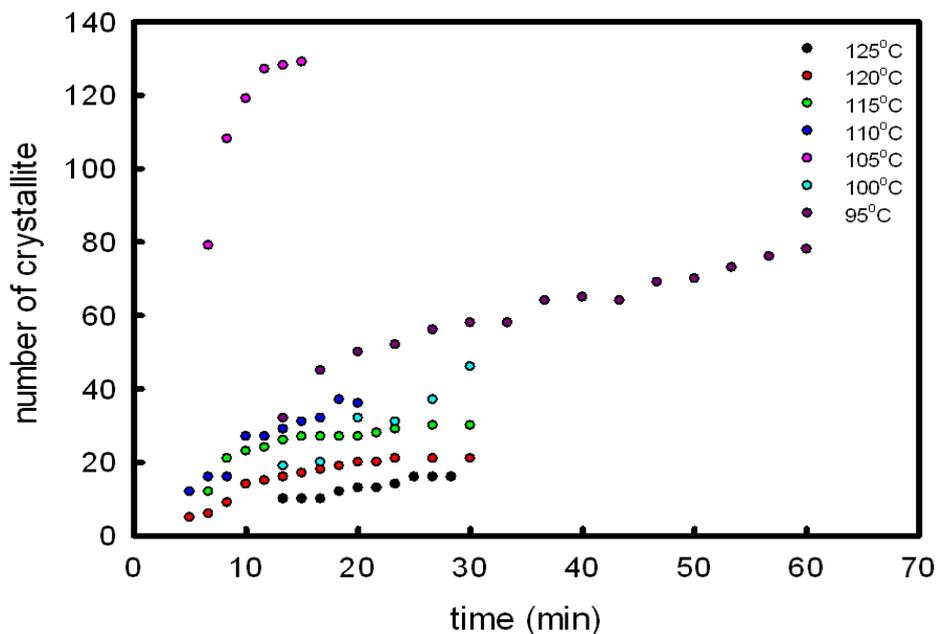


圖 5-10 聚乳酸 (PLA) 試樣在不同結晶溫度下，隨著結晶時間 PLA 球晶個數的演變情況。

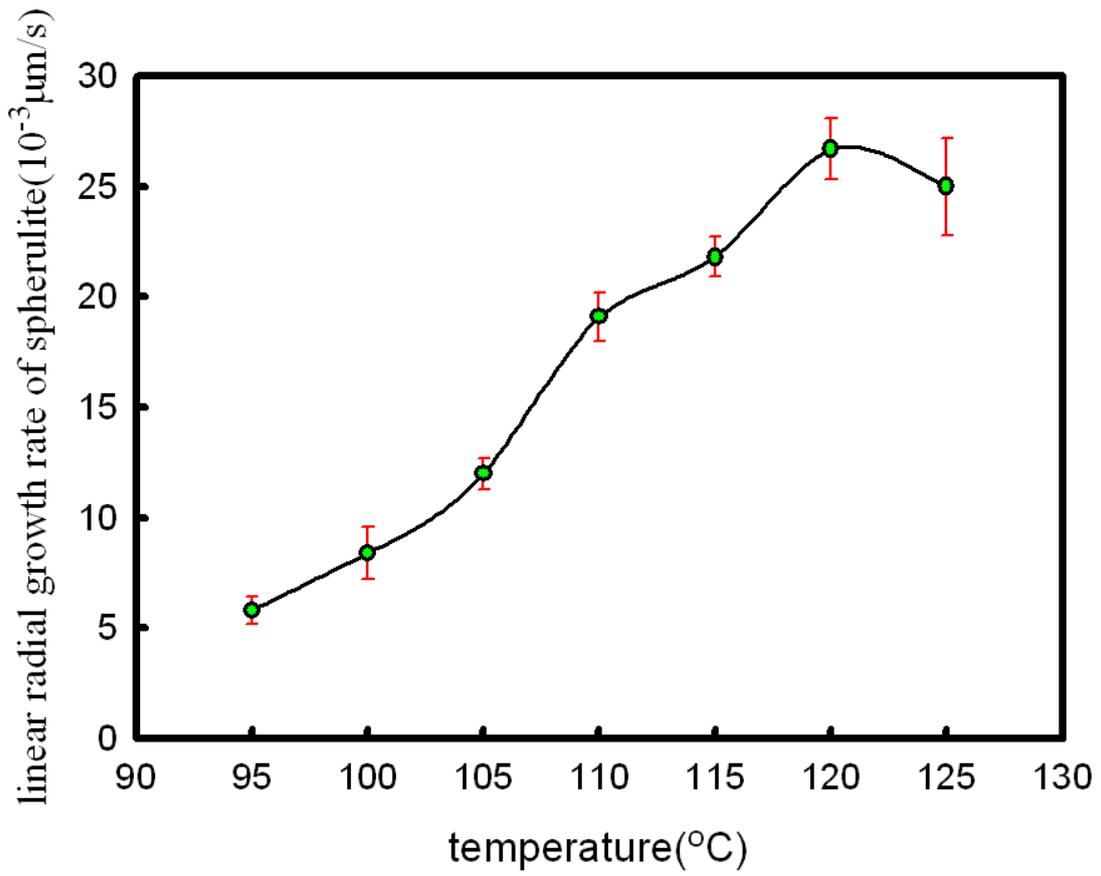


圖 5-11 PLA 球晶晶體在不同結晶溫度的線性成長速率。

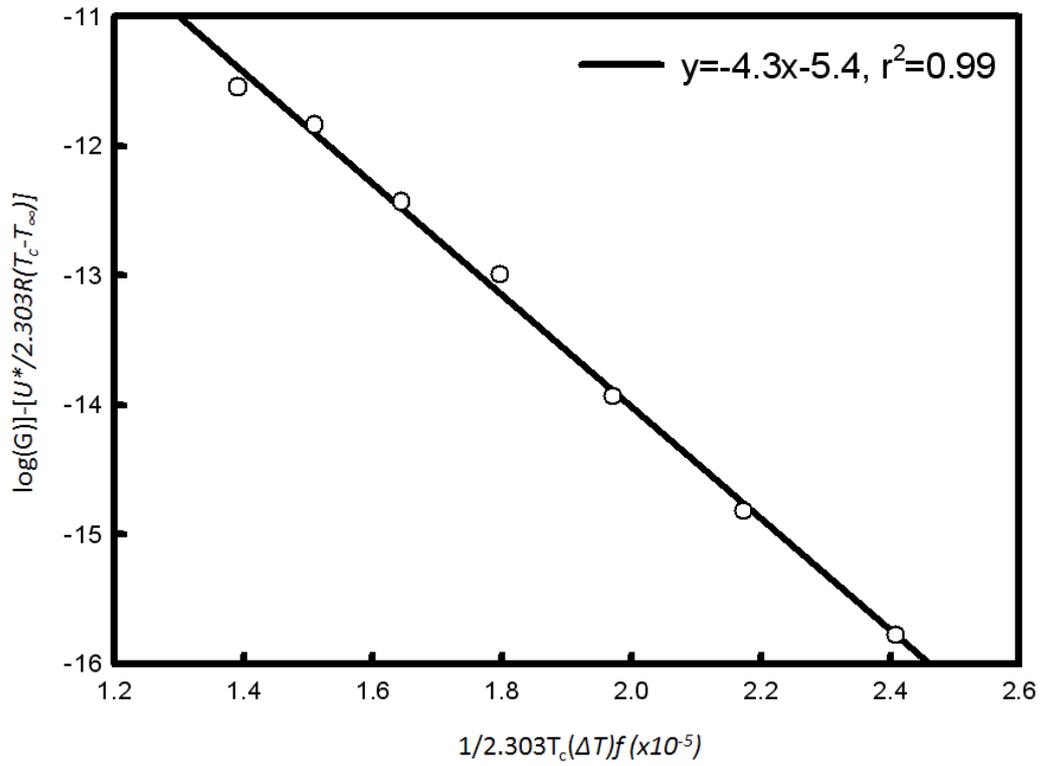


圖 5-12 聚乳酸之區型轉移圖。

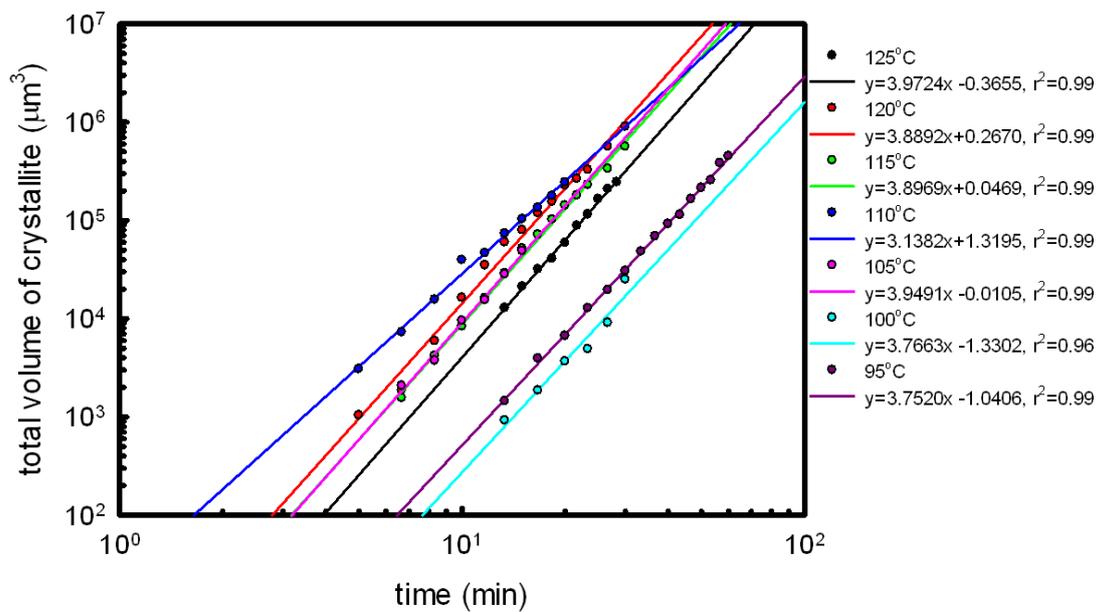
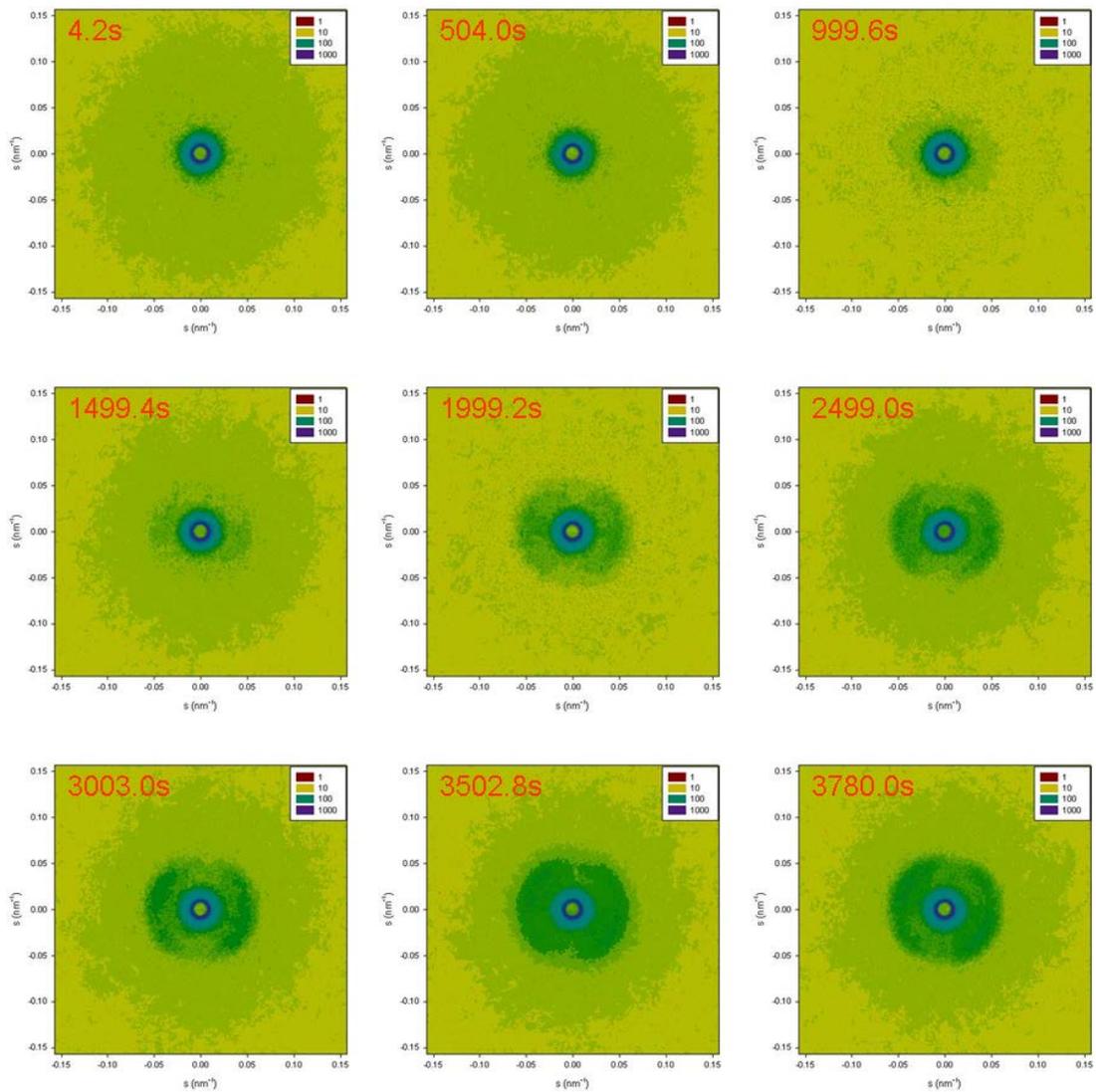


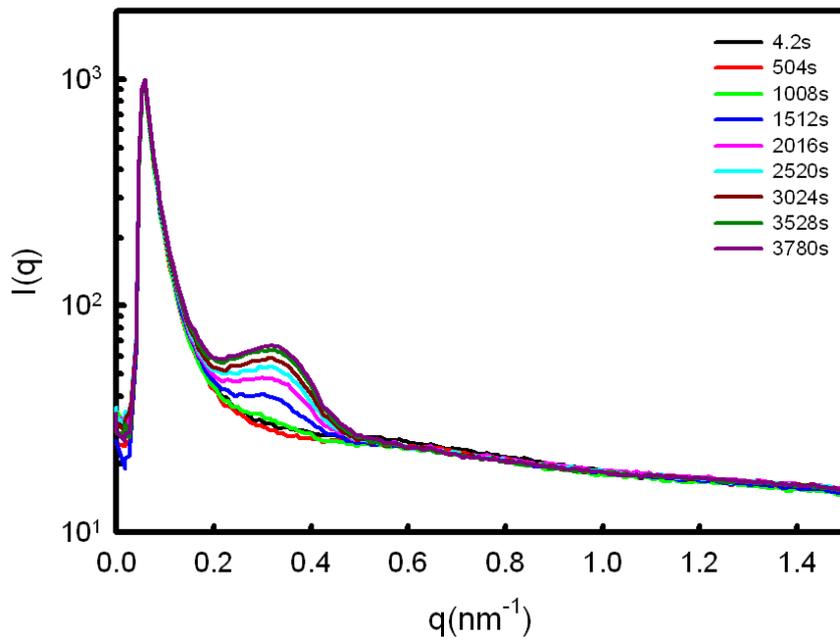
圖 5-13 聚乳酸 (PLA) 的球晶體積總量與結晶時間之關係圖。

表 5-3 聚乳酸 (PLA) 在不同結晶溫度時的球晶晶體之相關分析。

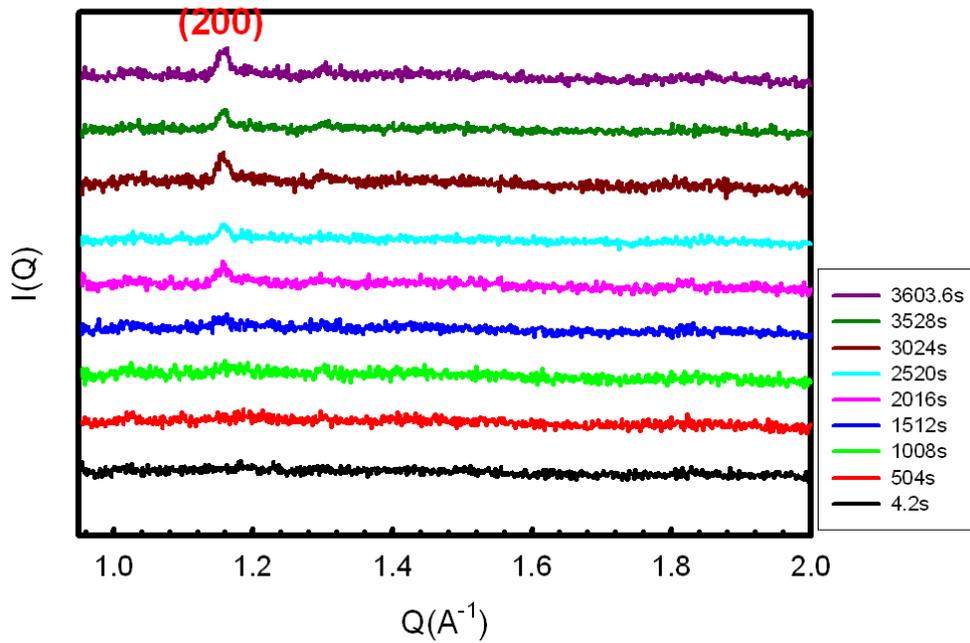
結晶溫度 (°C)	球晶的線性成長速度 G ($10^{-3} \mu\text{m/s}$)	球晶體積總量之成 長參數
95	5.8±0.6	3.8
100	8.4±1.2	3.8
105	12.0±0.7	3.9
110	19.1±1.1	3.1
115	21.8±0.9	3.9
120	26.7±1.4	3.9
125	25.0±2.2	4.0



(a)

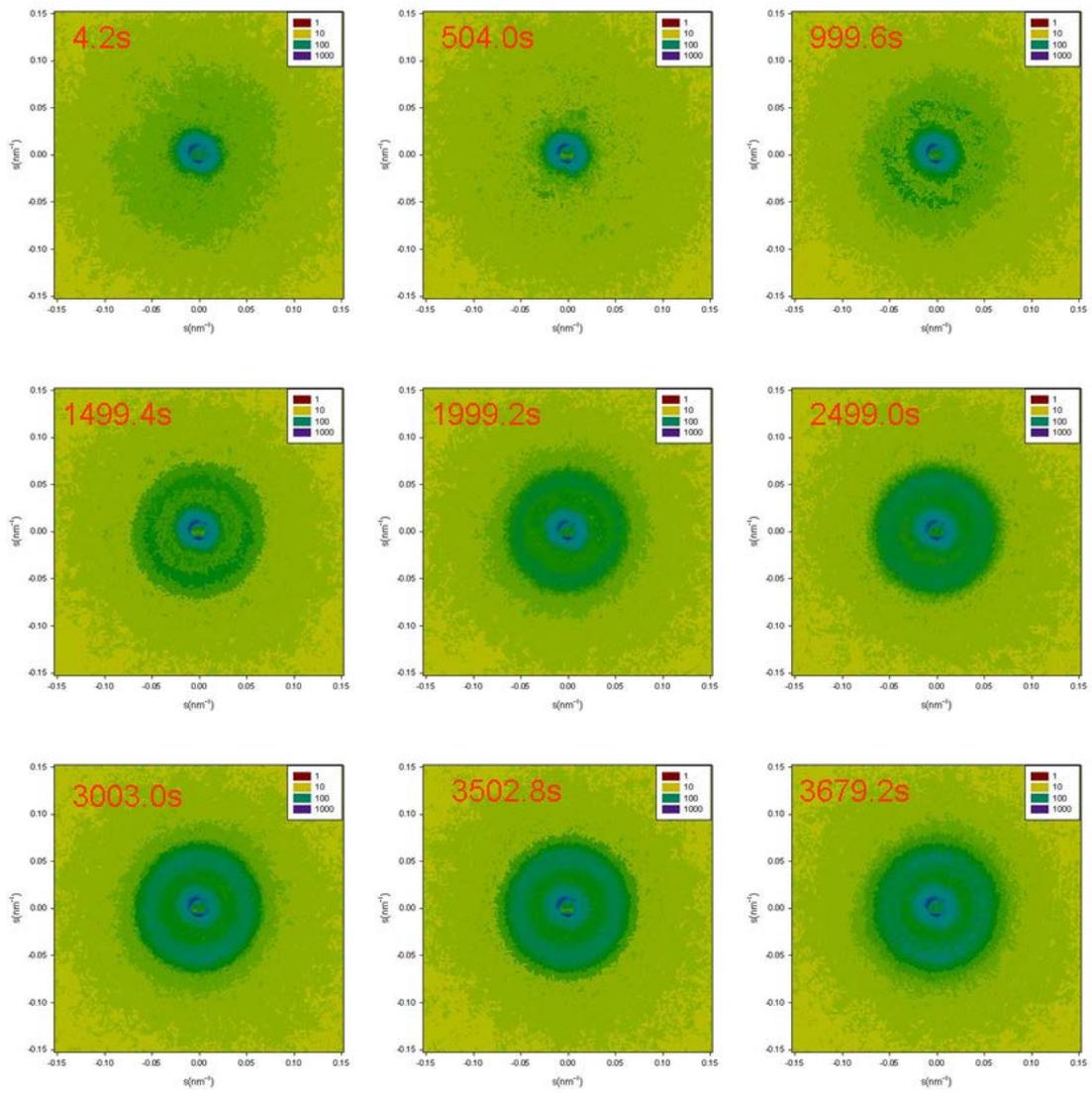


(b)

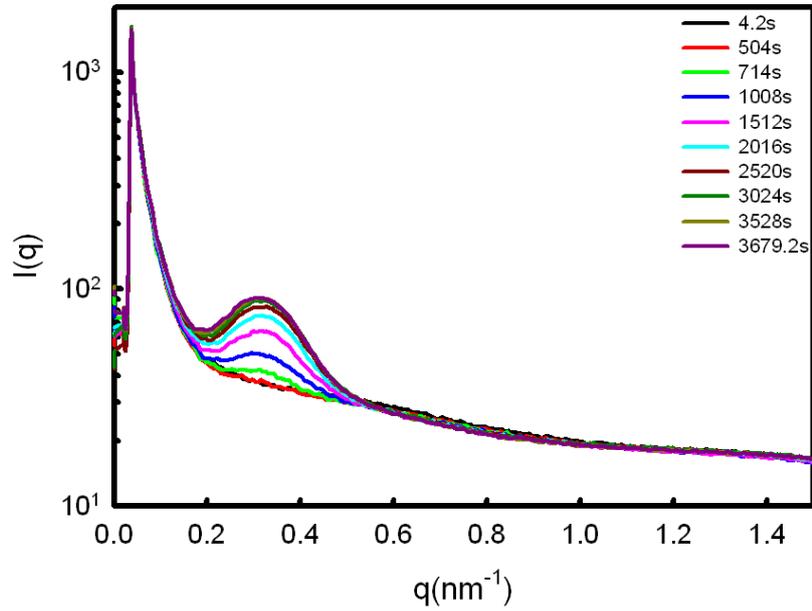


(c)

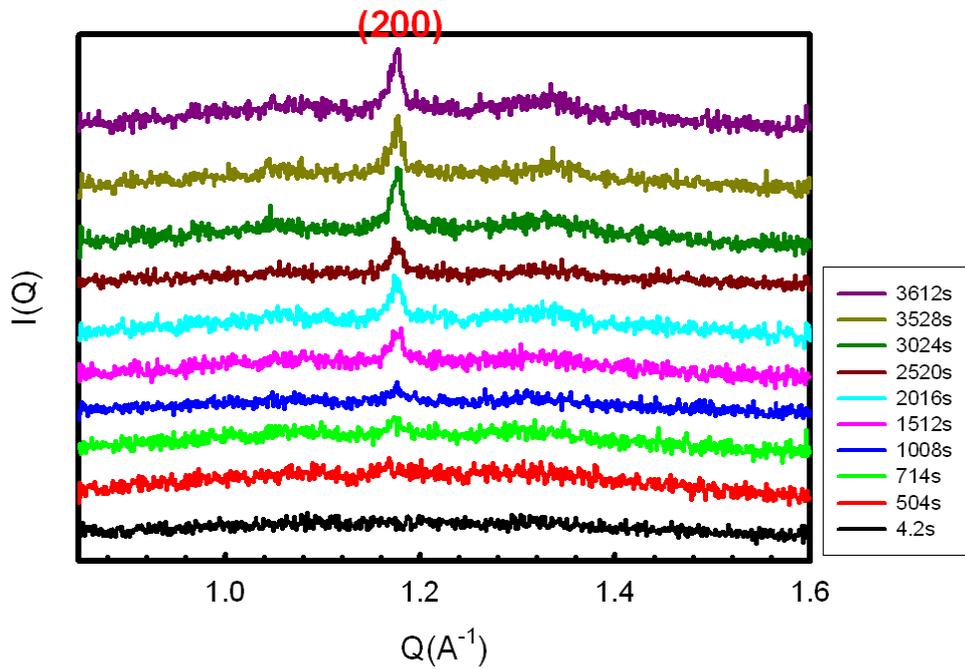
圖 5-14 聚乳酸 (PLA) 試樣在 125°C 恆溫結晶之二維 SAXS 圖形與一維 SAXS/WAXS 的曲線圖。 (a) 2D-SAXS、(b) 1D-SAXS 和 (c) WAXS。



(a)

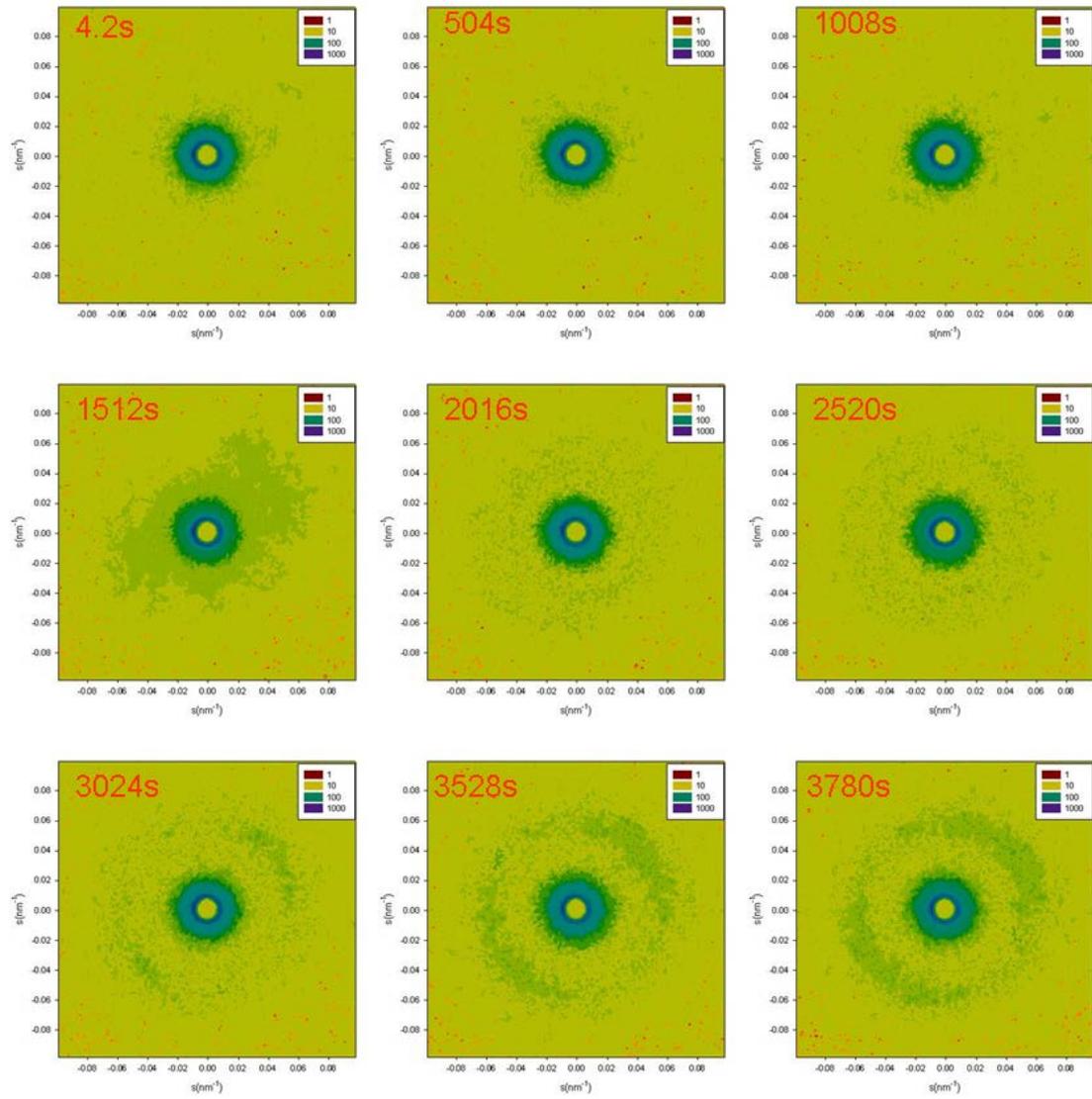


(b)

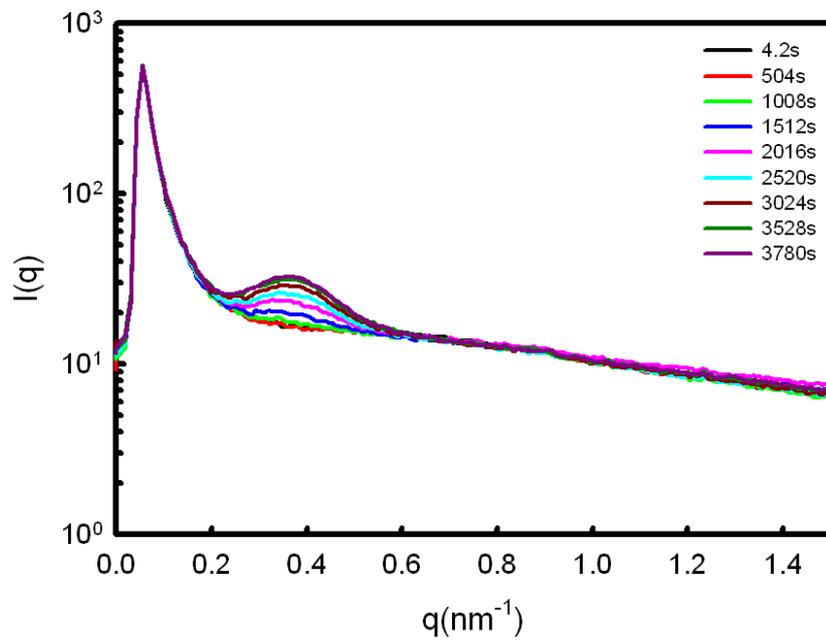


(c)

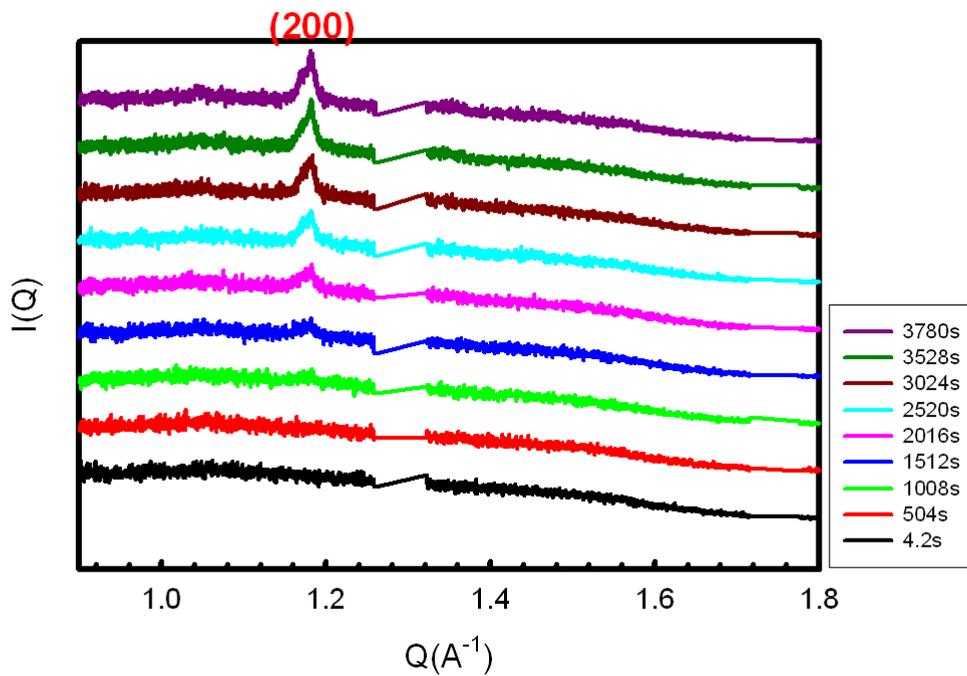
圖 5-15 聚乳酸 (PLA) 試樣在 110°C 恆溫結晶之二維 SAXS 圖形與一維 SAXS/WAXS 的曲線圖。 (a) 2D-SAXS、(b) 1D-SAXS 和 (c) WAXS。



(a)

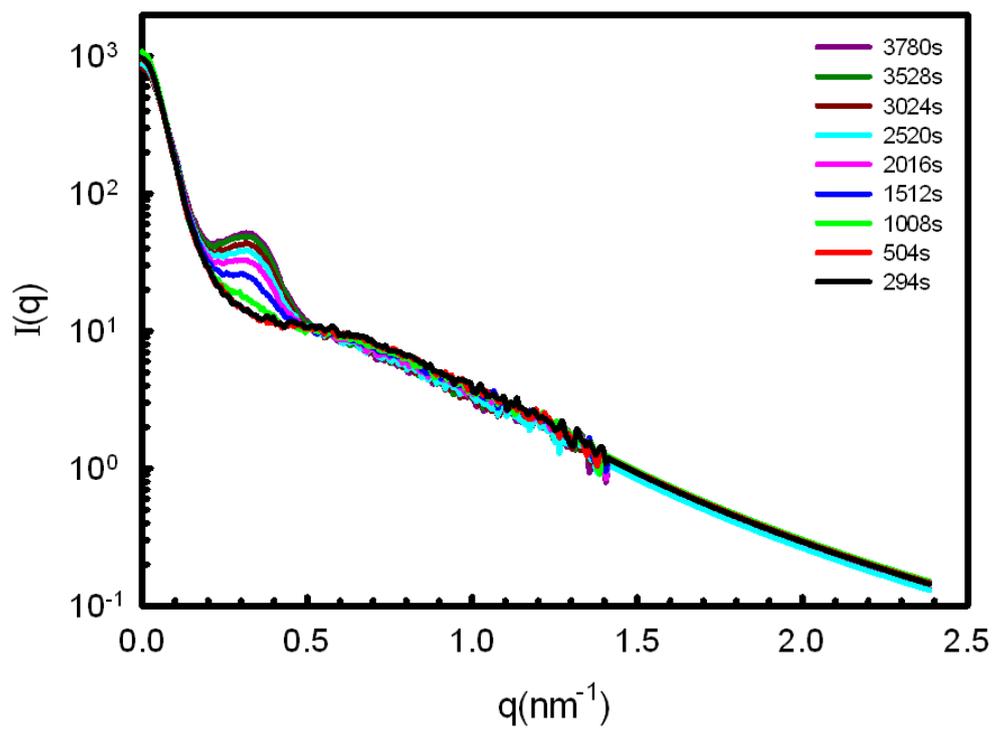


(b)

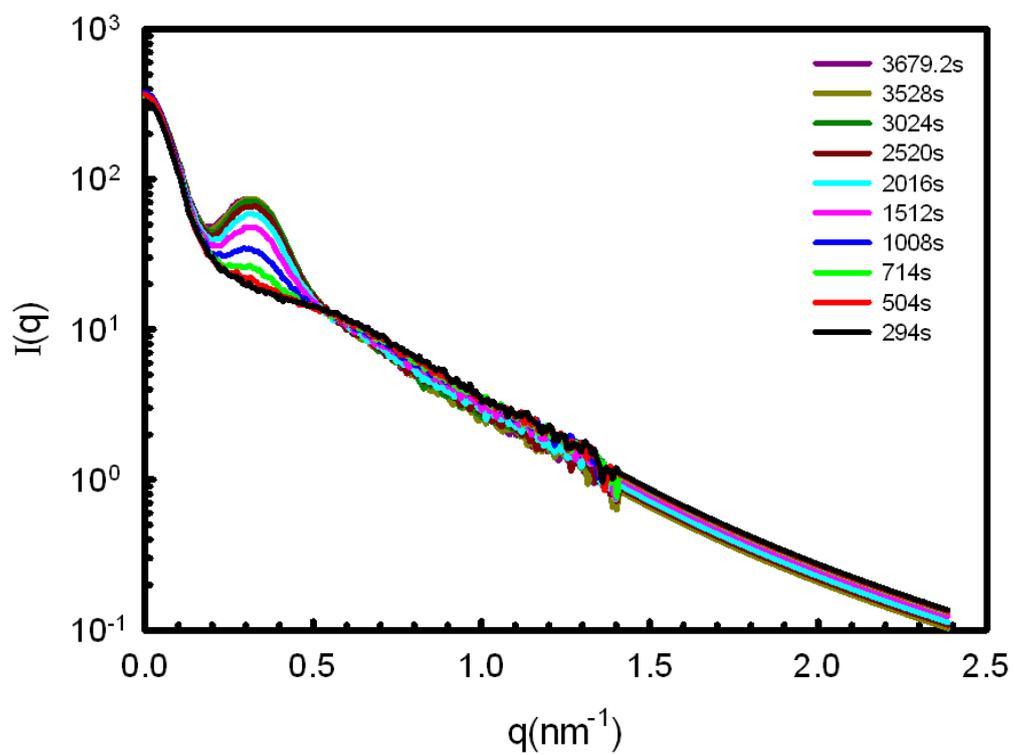


(c)

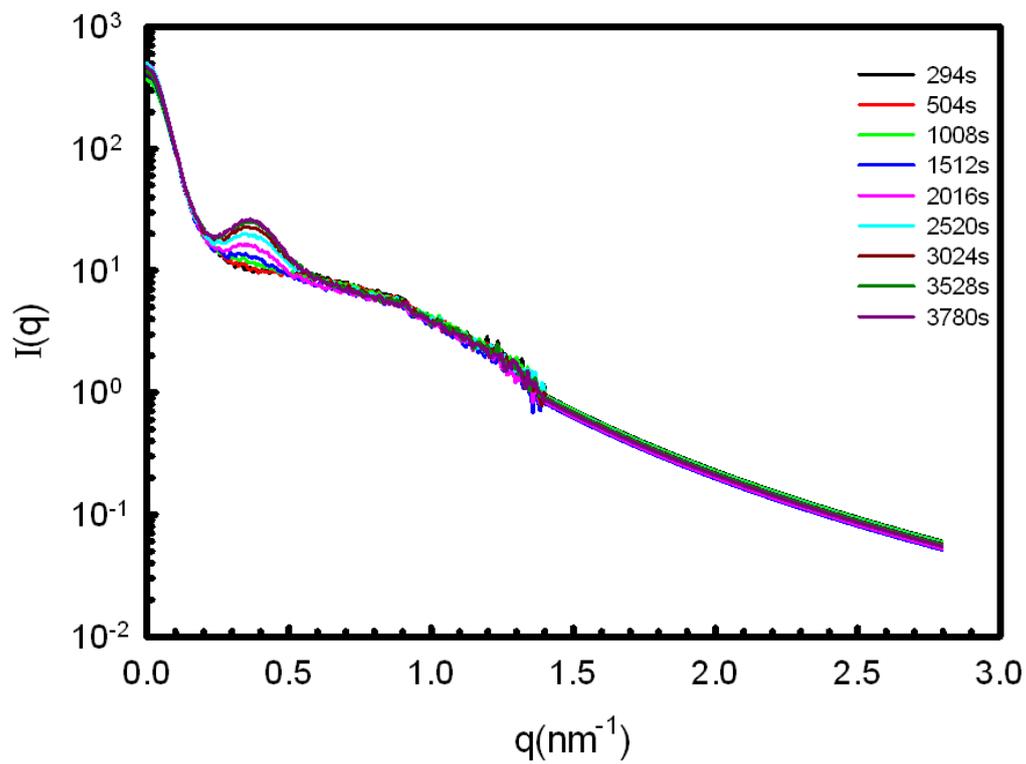
圖 5-16 聚乳酸 (PLA) 試樣在 100°C 恆溫結晶之二維 SAXS 圖形與一維 SAXS/WAXS 的曲線圖。 (a) 2D-SAXS、(b) 1D-SAXS 和 (c) WAXS。



(a)

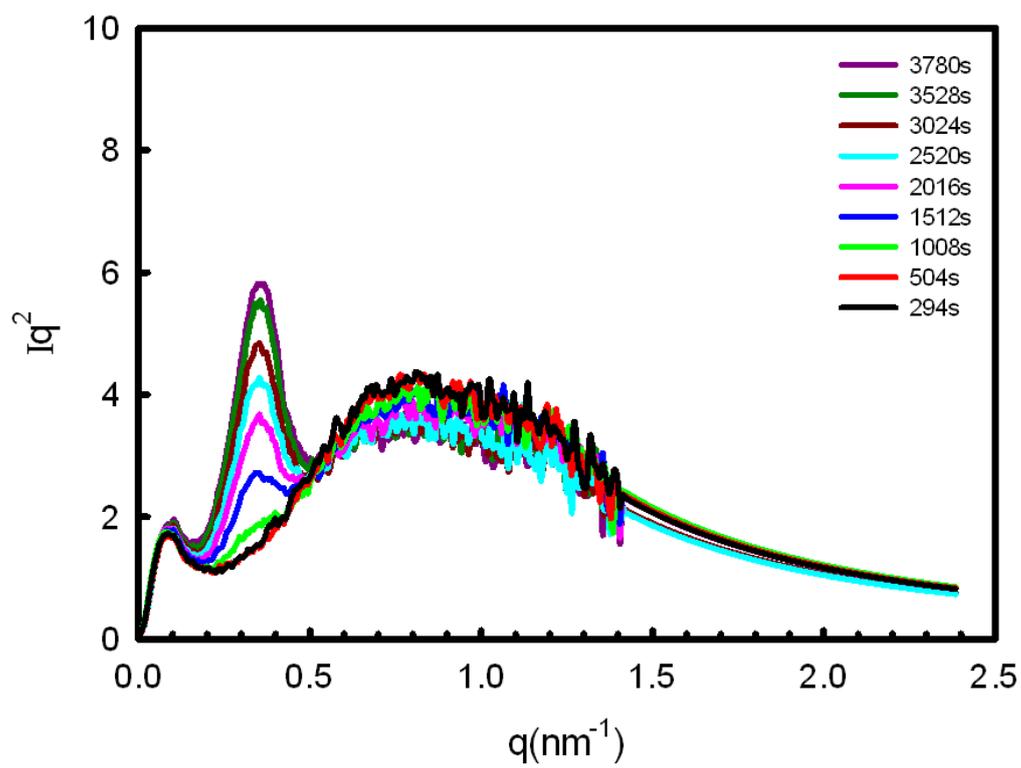


(b)

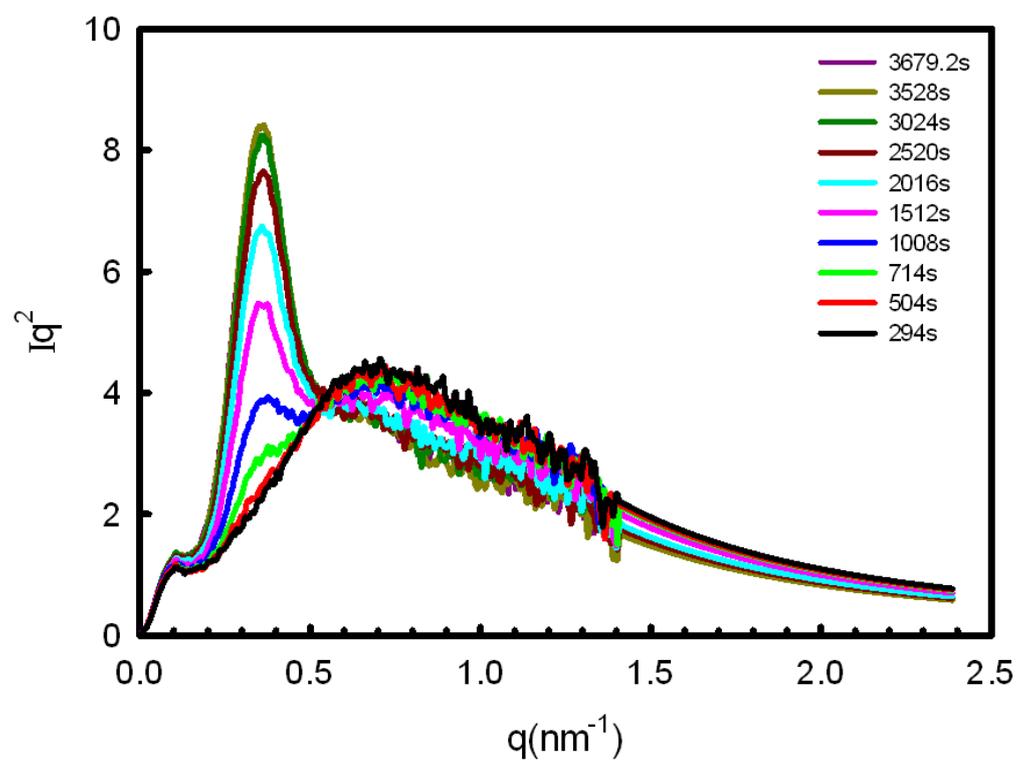


(c)

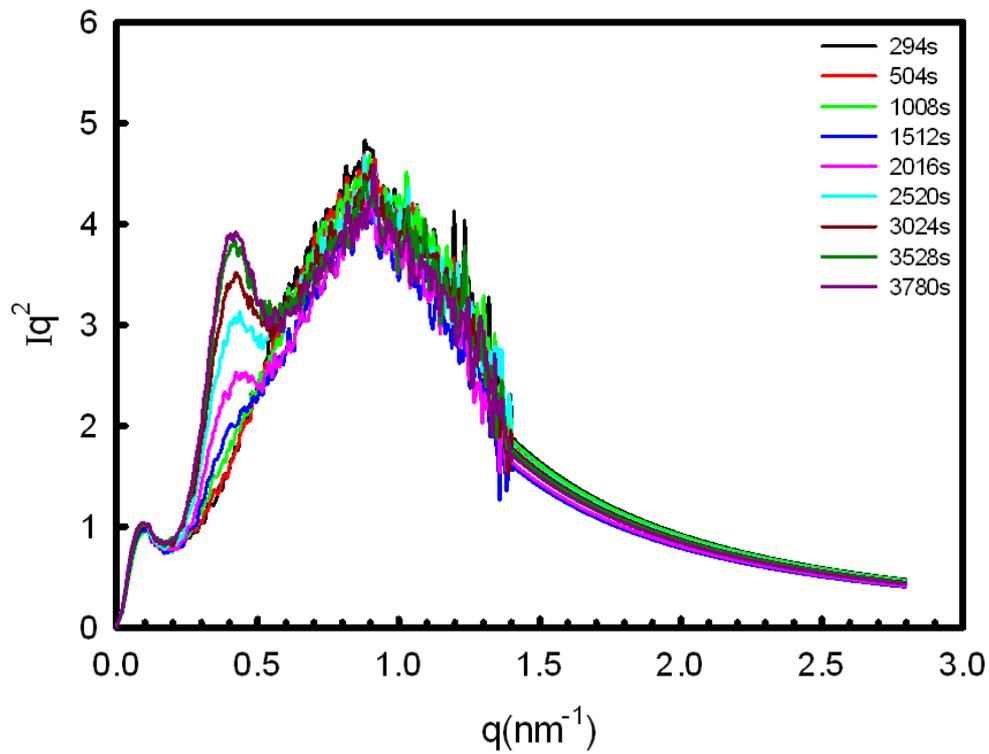
圖 5-17 聚乳酸在(a) 125°C 、(b) 110°C 、(c) 100°C 恆溫結晶之一維 SAXS 曲線經由 Debye-Bueche 理論與 Porod-Ruland 理論校正後之 $I(q)$ vs. q 作圖。



(a)



(b)



(c)

圖 5-18 聚乳酸在(a)125°C、(b)110°C、(c)100°C 恆溫結晶之 SAXS 曲線經由 Debye- Bueche 理論與 Porod-Ruland 理論校正後之 Lorentz 圖 (Iq^2 vs. q)。

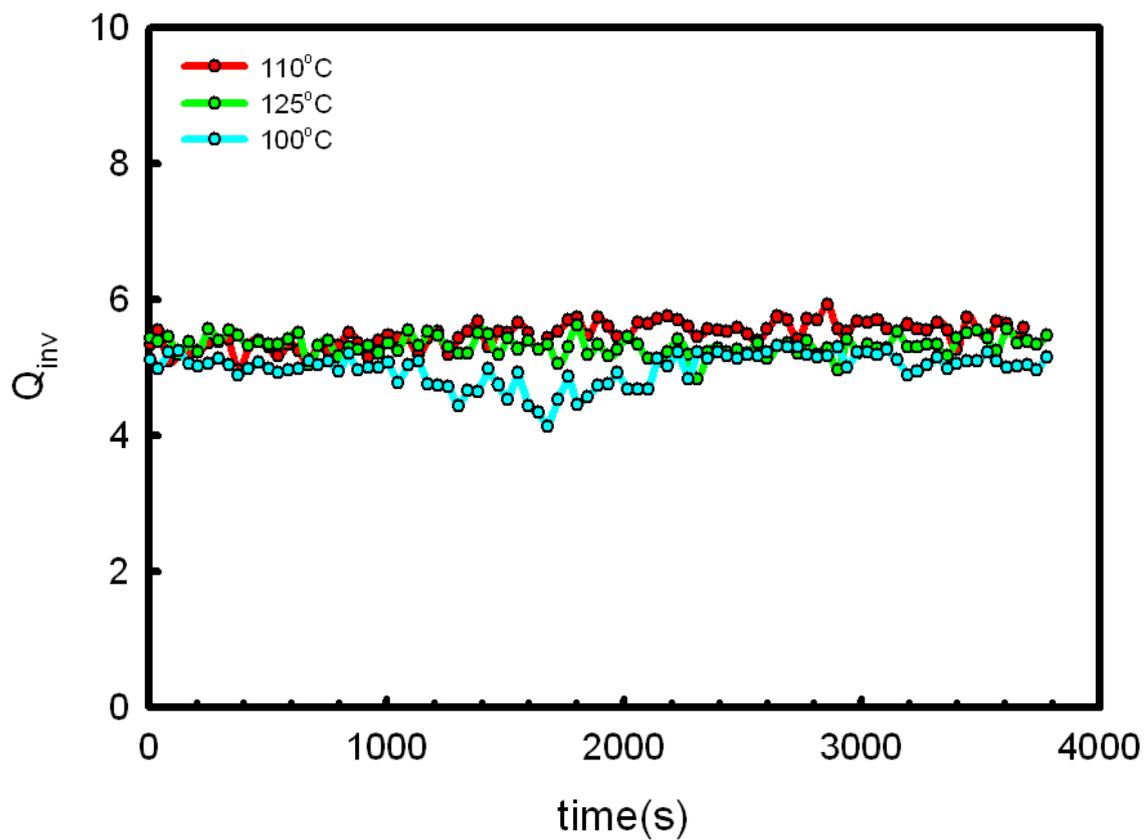
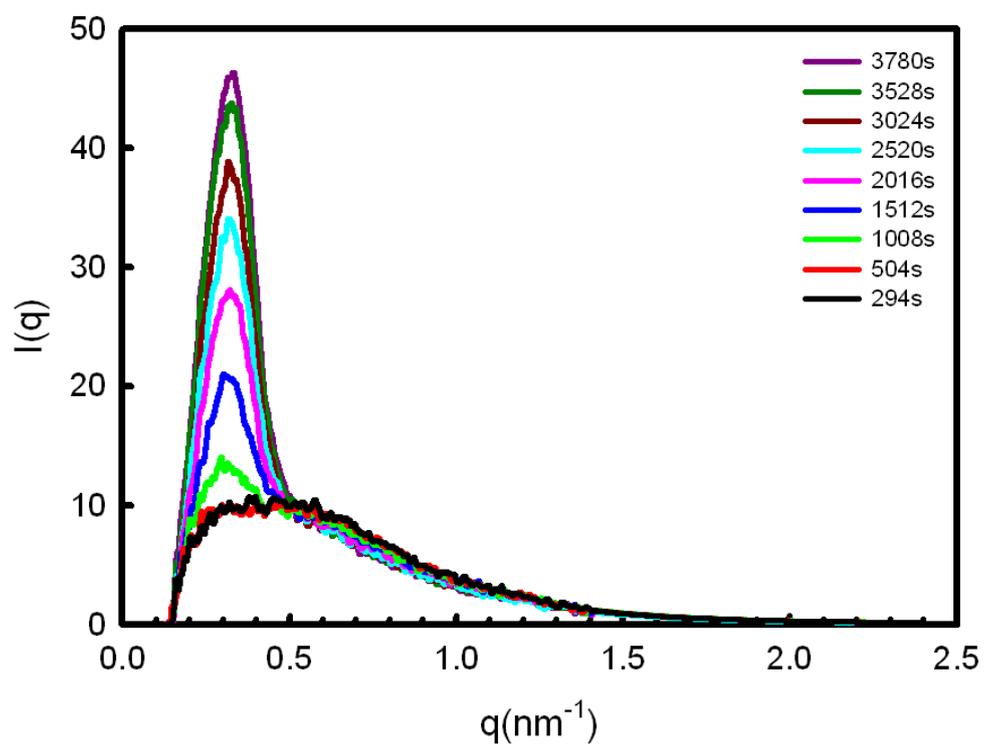
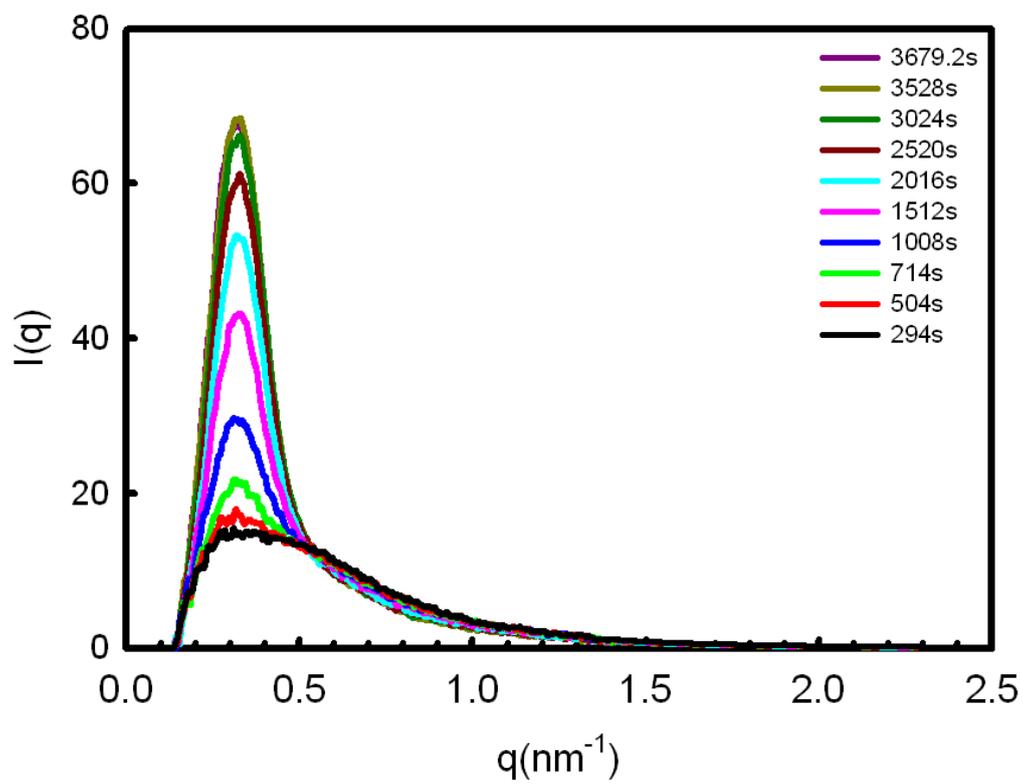


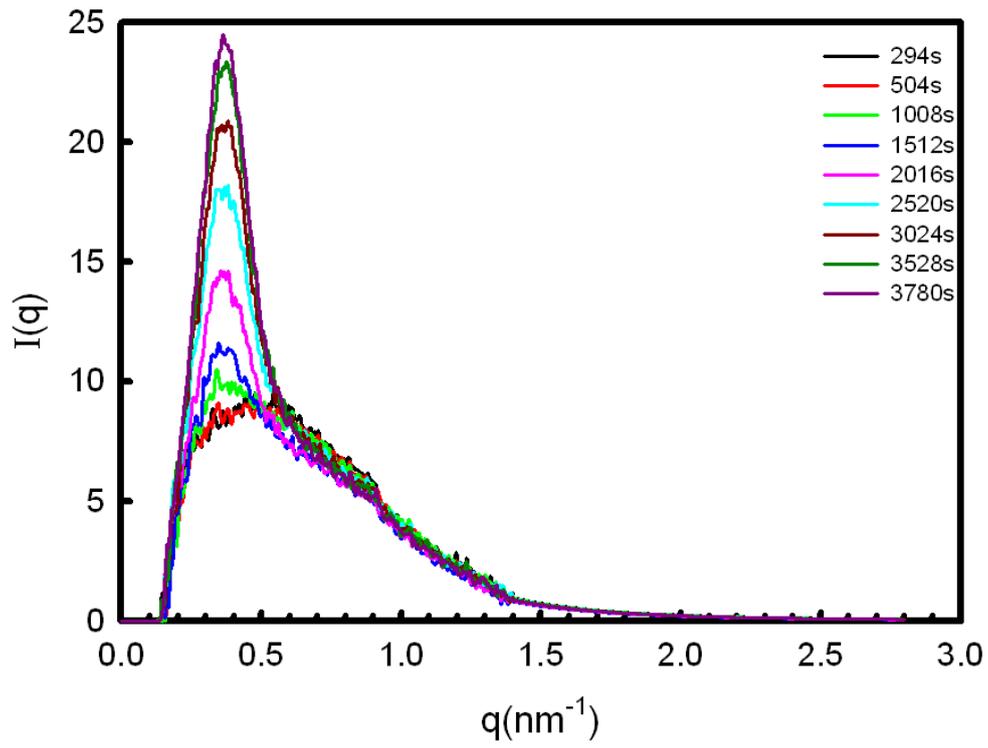
圖 5-19 聚乳酸在不同溫度恆溫結晶之 SAXS 曲線經由 Debye-Bueche 理論與 Porod-Ruland 理論校正後之不變量(Q_{inv})與結晶時間關係圖。



(a)

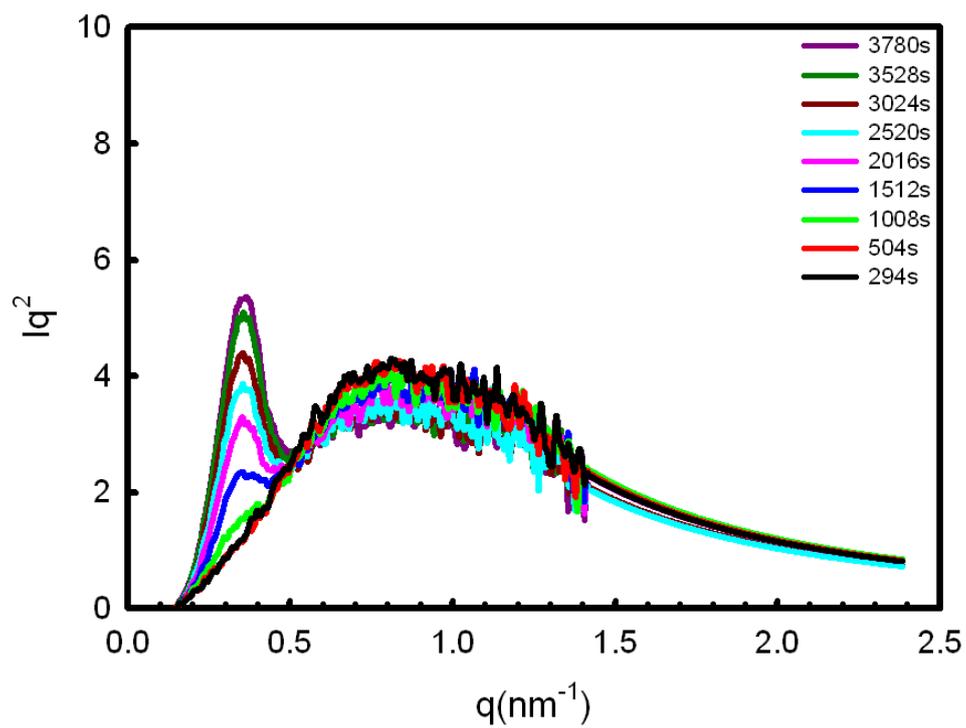


(b)

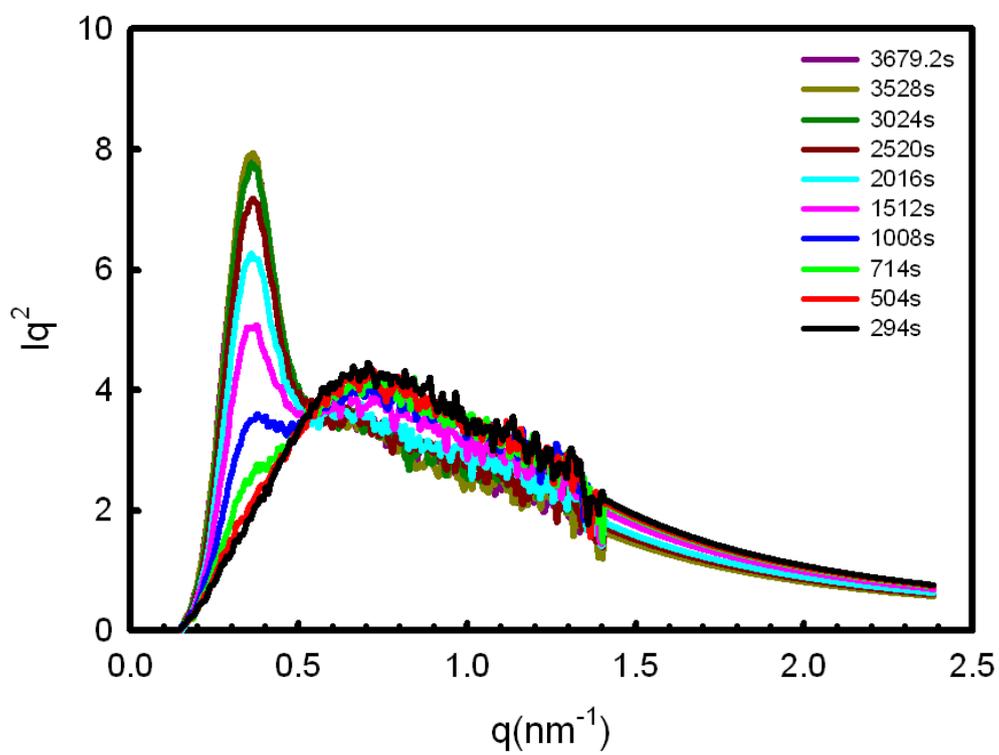


(c)

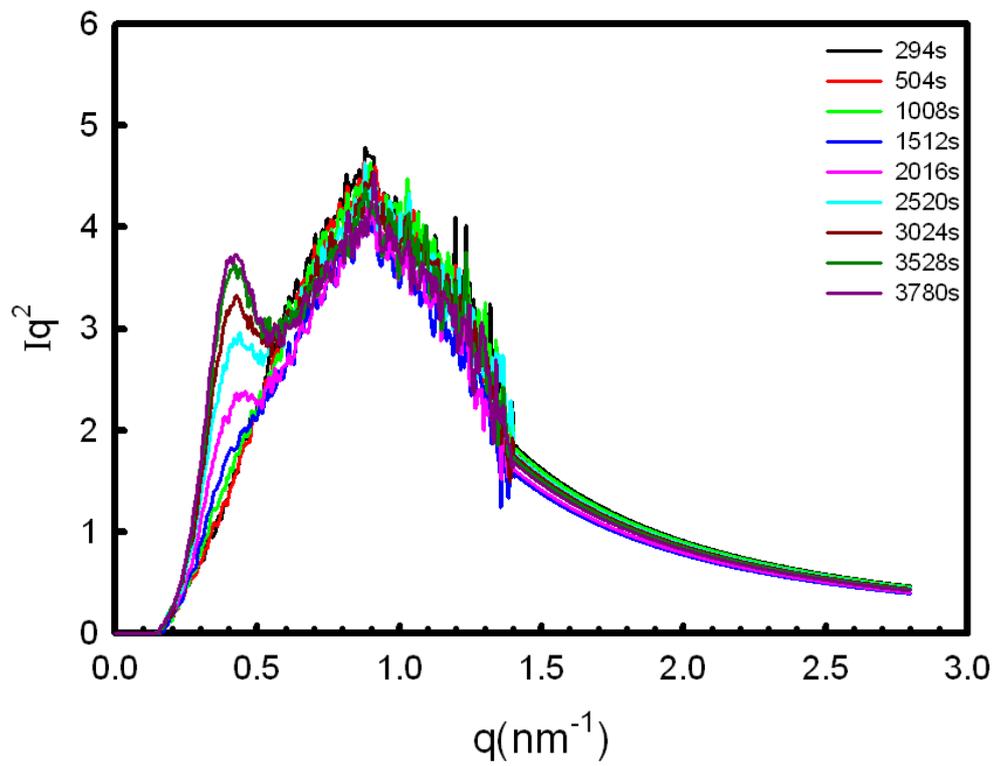
圖 5-20 聚乳酸在(a)125°C、(b)110°C、(c)100°C 恆溫結晶之 SAXS 曲線經理論校正後與扣除非層晶相所供給的散射之 $I(q)$ vs. q 作圖。



(a)



(b)



(c)

圖 5-21 聚乳酸在(a)125°C、(b)110°C、(c)100°C 恆溫結晶之 SAXS 曲線經理論校正後與扣除非層晶相所供給的散射之 Lorentz 圖(Iq^2 vs. q)。

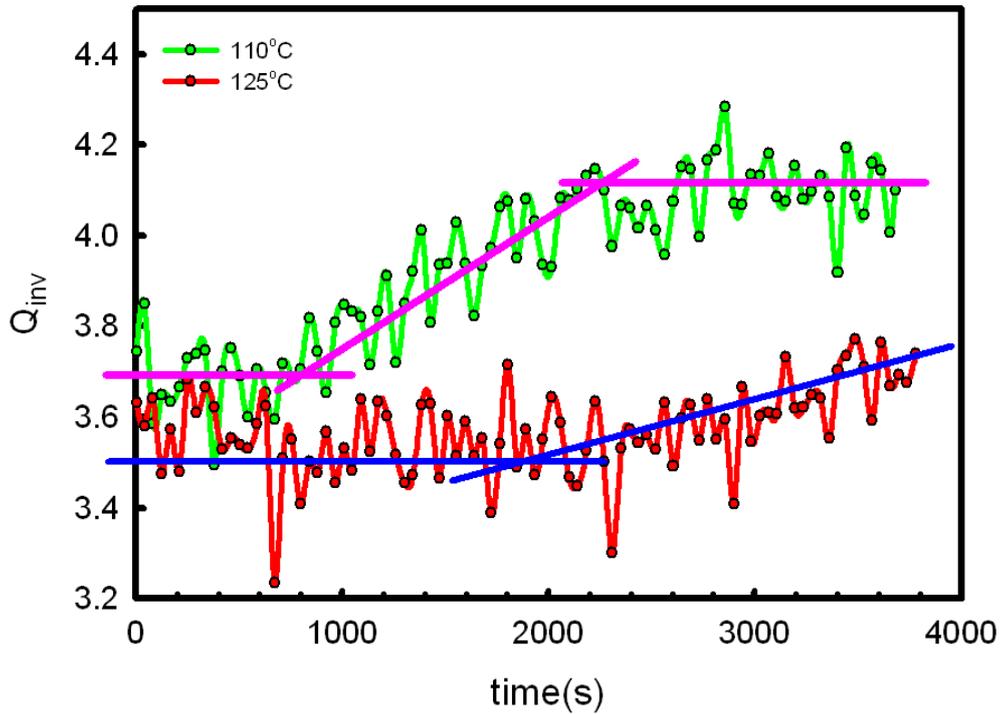


圖 5-22 聚乳酸在不同溫度恆溫結晶之 SAXS 曲線經理論校正後與扣除非層晶相所供給的散射之不變量(Q_{inv})與結晶時間關係圖。

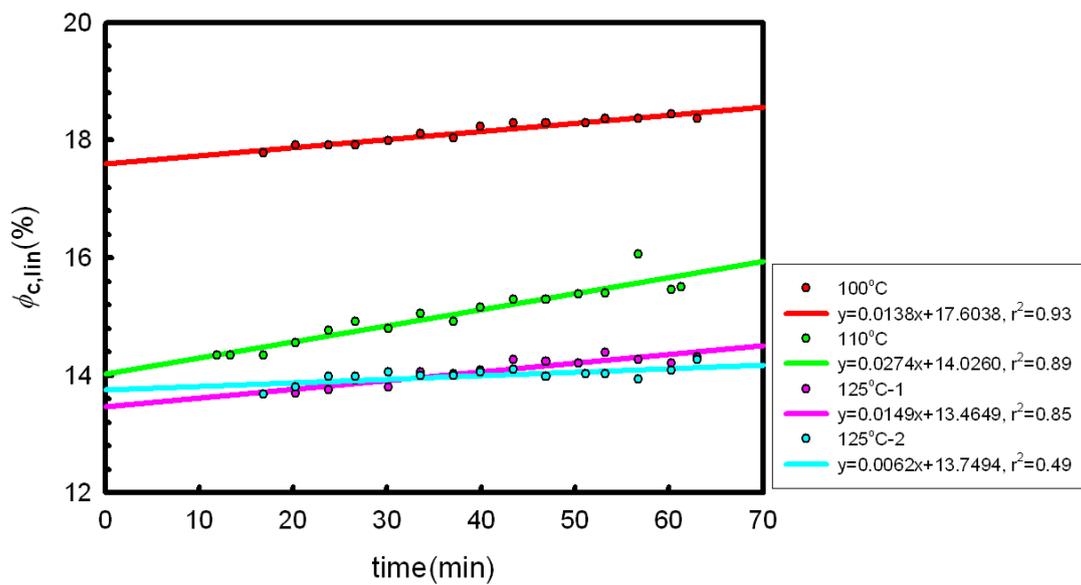


圖 5-23 聚乳酸 (PLA)球晶內之晶層的線性結晶度與結晶時間的關係圖。

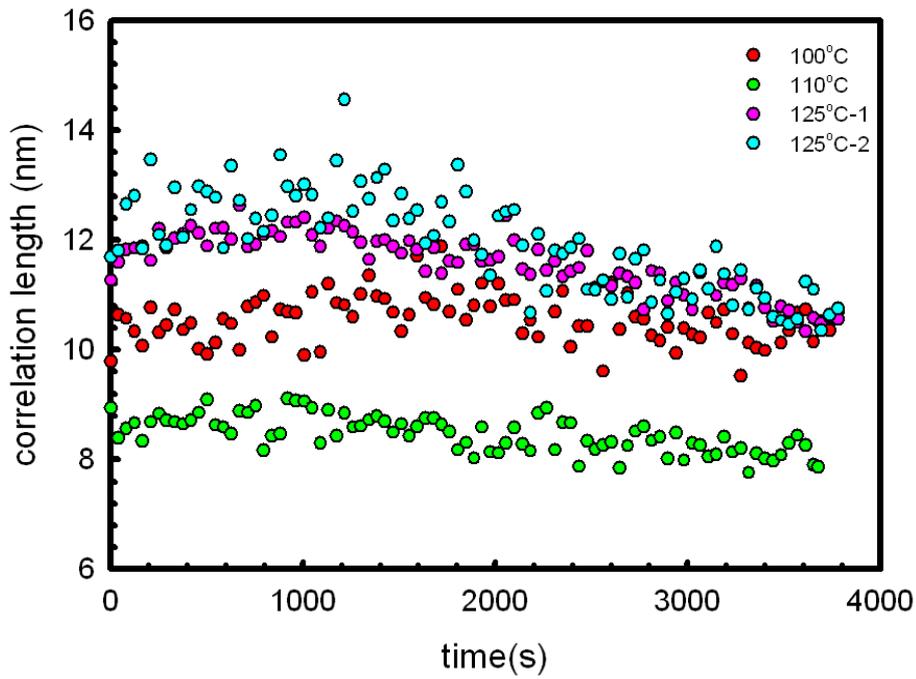


圖 5-24 聚乳酸在不同溫度恆溫結晶之使用 Debye-Bueche 理論分析

SAXS 曲線中低 q 的範圍所得的相關長度與結晶時間關係圖。

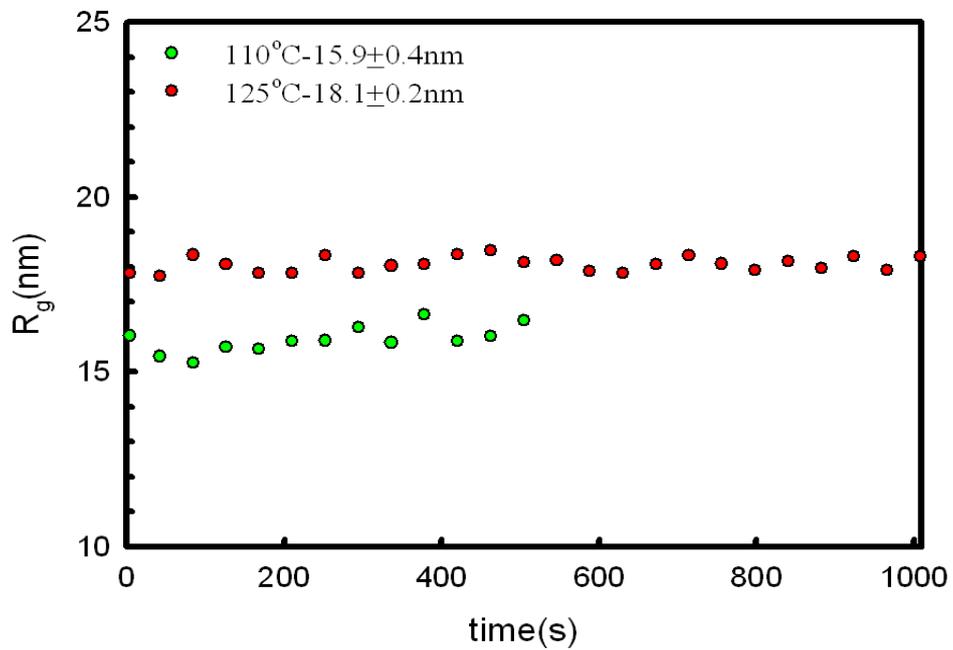


圖 5-25 在結晶初期，低 q 的 SAXS 數據經 Guinier plot 分析後之旋轉

半徑(R_g)與結晶時間的關係圖。

表 5-4 聚乳酸(PLA) SAXS 計算結果。

(a)

結晶溫度 (°C)	時間 (s)	長週期(L) (nm)	晶層厚度 (d _c) (nm)	線性結晶度 (%)
125-1	1008	19.3	2.64	13.68
	1218	19.2	2.63	13.70
	1428	19.2	2.64	13.75
	1596	19.1	2.66	13.93
	1806	19.2	2.65	13.80
	2016	19.0	2.67	14.05
	2226	19.1	2.68	14.03
	2394	19.1	2.69	14.08
	2604	19.0	2.71	14.26
	2814	19.1	2.72	14.24
	3024	19.0	2.70	14.21
	3192	18.9	2.72	14.39
	3402	19.0	2.71	14.26
	3612	19.0	2.70	14.21
	3780	19.0	2.72	14.32

(b)

結晶溫度 (°C)	時間 (s)	長週期(L) (nm)	晶層厚度 (d _c) (nm)	線性結晶度 (%)
110	714	19.1	2.74	14.35
	798	19.1	2.74	14.35
	1008	19.1	2.74	14.35
	1218	18.9	2.75	14.55
	1428	18.9	2.79	14.76
	1596	18.9	2.82	14.92
	1806	18.8	2.78	14.79
	2016	18.8	2.83	15.05
	2226	18.9	2.82	14.92
	2394	18.8	2.85	15.16
	2604	18.7	2.86	15.29
	2814	18.7	2.86	15.29
	3024	18.6	2.86	15.38
	3192	18.7	2.88	15.40
	3402	18.5	2.97	16.05
	3612	18.7	2.89	15.45
3679	18.7	2.90	15.51	

(c)

結晶溫度 (°C)	時間 (s)	長週期(L) (nm)	晶層厚度 (d _c) (nm)	線性結晶度 (%)
100	1008	14.9	2.65	17.79
	1218	14.9	2.67	17.92
	1428	14.9	2.67	17.92
	1596	14.9	2.67	17.92
	1806	14.9	2.68	17.99
	2016	14.8	2.68	18.11
	2226	14.8	2.67	18.04
	2394	14.7	2.68	18.23
	2604	14.7	2.69	18.30
	2814	14.7	2.69	18.30
	3066	14.7	2.69	18.30
	3192	14.7	2.70	18.37
	3402	14.7	2.70	18.37
	3612	14.7	2.71	18.44
	3780	14.7	2.70	18.37

表5-5聚乳酸(PLA) 在不同結晶時間與結晶溫度之球晶體積分率。

Temp.	(1800s)			(3600s)		
	DSC ϕ_c	SAXS $\phi_{c,lin}$	Volume fraction ϕ_s	DSC ϕ_c	SAXS $\phi_{c,lin}$	Volume fraction ϕ_s
100°C	2.60%	17.99%	14.45%	5.75%	18.43%	31.20%
110°C	1.54%	14.79%	10.41%	6.08%	15.45%	39.35%
125°C	0.007%	13.8%	0.05%	0.13%	14.21%	0.91%

5-3 以動態線性黏彈性測量聚乳酸在靜態結晶時的結晶行為

5-3-1 流變測試條件的選擇

在進行靜態結晶流變實驗前，首先在 200°C 進行時間掃描以確定 PLA 在高溫下的熱穩定性。在圖 5-26 中顯示在空氣中 PLA 進行時間掃描的結果。由圖中可以發現隨時間的增加 PLA 的複數黏度 Eta^* 幾乎不會改變，而且此時 PLA 的 G'' 值是遠大於 G' ，這是因為 PLA 在 200°C 時的狀態屬於熔融態，PLA 的 Eta^* 幾乎是由 G'' 供給的所致。另外，我們也使用凝膠滲透層析儀(GPC)來分析 PLA 在高溫及長時間之實驗後的分子量變化(附錄一、A)。在表 5-6 中，被測試的 PLA 是經過 170°C 熱壓成可測試的試樣後，再經過測試時 200°C 的高溫熔融，然後降溫至 110°C 作 3 小時的恆溫結晶。經過上述過程的 PLA 其重量平均分子量(M_w)由 174,000 降至 166,000，聚合度(DP)由 1.57 上升至 1.70。換言之，PLA 在經過高溫、長時間後，其分子量是會下降的，但是由於分子量下降的程度(4.6%)造成之黏度的誤差為 14.8% 仍在可容許的誤差範圍 30% 內(附錄一、B)。

由 5-1 節的熱分析中可以知道 PLA 適合的結晶溫度為 95°C 到 125°C，因此本實驗中 PLA 進行流變測試的範圍為 95°C 至 125°C。首先，在流變測量中，所使用的應變值需符合為線性黏彈性，因此，在實驗之前需要進行應變掃描以確認線性黏彈性的範圍。如圖 5-27 所

示 PLA 在頻率為 1.0 rad/s 下的應變掃描，由圖中可知隨溫度從 95°C 變化到 130°C 當應變低於 5% 時黏彈性響應都是處於線性黏彈性範圍內。因此，在進行時間掃描的實驗都使用 5% 的應變。

5-3-2 結晶過程之流變測試-時間掃描

在圖 5-28 中顯示了 PLA 在 110°C 恆溫結晶 3 小時過程中的線性黏彈性演變。圖(b)是圖(a)的前 500 s 放大圖。在圖(a)可看到儲存模數 (G')、損失模數(G'')和複數黏度(Eta^*)等三條曲線一開始快速的上升，當經過第一個轉折點其值變成緩慢的增加，然後達第二個轉折點時，線性黏彈性的曲線以指數的形式快速的上升，最後當結晶時間快達到 3 小時，才見到曲線的上升稍有趨緩。我們可以利用前一節圖 5-8(d) 中的即時的結晶形態來輔助了解 PLA 在 110°C 時從熔融態至結晶態所相對應的流變曲線。在 110°C 恆溫結晶時所測得的線性黏彈性中，在恆溫結晶一開始時，損失模數的值大於儲存模數，這表示在結晶開始時 PLA 屬於熔融態的狀態。從 POM 的照片中也可以得到 PLA 此時並無任何的晶體生成與成長，但線性黏彈性曲線卻快速的上升至第一個轉折點，因此我們先將第一轉折點之前的區段稱為第一個區段；接下來，圖 5-28(c)當流變曲線到達第一轉折點與第二轉折點之間，此時間區段被稱為第二區段。我們從 POM 中可知流變曲線中第二段時間內的 PLA 球晶不斷出現和成長，所以，此段被視為晶體的生成

期；而當曲線經過第二個轉折點後(第三區段)，PLA 晶體在 POM 中幾乎是互相碰觸在一起且充滿整個畫面，然後線性黏彈性以指數的模式快速的上升。也就是說，此轉折點應該是一個類似固化[10]要開始的時間點，而我們將此段的線性黏彈性行為視為 PLA 的固化時期(solidification period)。換言之，當儲存模數曲線經過此點後，PLA 會進入固化的過程。由於此時熔融態中的晶體會發生類似懸浮物的碰撞效應或聚集效應而使得線性黏彈性曲線以指數的形式快速的升高。最後，流變曲線會達另一穩定的值，這代表者 PLA 之整個結晶過程已經結束。

那麼是什麼原因造成線性黏彈性的第一區段會快速的上升呢？我們從文獻中整理出兩個觀點：第一個觀點，Zuidema 等人[190] 認為生成的晶核扮演著物理交聯的角色，而這種物理交聯的作用會使得線性黏彈性快速的上升。另一個不同觀點，Janeschitz-Kriegl [64] 認為結晶高分子在結晶之前，其熔融態中有著一種休眠的晶核(dormant nuclei)存在而使結晶初期的流變曲線有上升之趨勢，但此種晶核並沒有長成晶且也沒有此晶核存在的證據。從實驗的觀點上，Coppola 等人[47] 也認為在結晶的初期晶核是扮演物理交聯的角色，並且從流變學中的動態頻率掃描觀察 PB177 (iostactic poly(1-butene))結晶初期的情況，當結晶度較低時(此時應為晶核出現的時刻)，他們在低頻的

區段發現儲存模數的曲線會上升的趨勢。另外，Imai 等人[177] 則是使用 SAXS 觀察 PET 的結晶成長過程；由於熔融態的電子密度與晶核、晶體的電子密度是不同的，所以，他們利用不變量分析 PET 的結晶行為，他們發現在結晶初期不變量的值會先上升然後趨於平緩，接著再以指數的模式快速增加，他們認為不變量一開始的上升是晶核生成所造成的，而且他們也從一維關聯函數發現此時的晶核尺寸是維持在 6.2 nm，當不變量趨於平緩時，晶核尺寸會慢慢增大至 9.0 nm，最後 PET 晶層(lamella)在慢慢的生成。但是在我們的實驗中，我們發現晶核生成的時段內不變量是沒有變化的，這可能是因為晶核生成的尺寸與濃度還不足以被 SAXS 所偵測。再者，根據典型的成核理論[191]，晶核會在結晶初期出現，但不是所有的晶核皆會進行晶體的生成，當晶核的尺寸小於臨界晶核尺寸時，晶核有可能消失；但是當晶核的尺寸大於臨界晶核尺寸時，晶核就會開始成長，然後晶核的量會達到一穩定的值。因此，在我們的研究中，我們認為當實驗溫度到達 PLA 的結晶溫度時，PLA 的熔融態中會有預成核物的生成，此預成核物扮演著物理交聯的現象而使得一開始的線性黏彈性值上升。除了交聯作用使黏彈性值上升外，預成核物個數的增加也是黏彈性值上升的原因。預成核物在持溫結晶初期應該不斷生成與消失，但生成量會比消失的量，因此預成核物數目會一直增加，導致線性黏彈性值

增加，但最終預成核物數目會漸趨一個定值，而熔融態的預成核物數目達到定值也就是其濃度達一定時(steady-state)，PLA 的線性黏彈性會趨於緩慢的增加。這增加應該歸諸於有部分的預成核物就會形成晶核或者進而長出較小的晶體(球晶)，雖然我們無法從 POM 中觀察到此現象，但是我們從 SAXS 中偵測到預成核物的出現與變化得到證實(圖 5-17)，並且此時非晶相中的預成核物仍然不斷的出現以維持熔融態中的晶核濃度。但是為什麼晶體成長與晶核生成對流變數值上升之幅度不同呢?由於 PLA 在結晶過程中，初期的流變曲線快速上升是由 PLA 晶核對熔融態表現出架橋或多臂糾纏的效應導致的；而當在晶體成長期，晶核濃度趨於飽和而成定值，架橋及多臂效應不再增加而趨於定值，流變曲線上升則為 PLA 球晶體與個數成長所貢獻出的懸浮效應，這種效應因初期的球晶濃度與體積均低，所以黏彈性增值較低。

此外，有文獻[14,18,192]將 G' 急速增加之起始點，即我們的線性黏彈性中第二轉折點，其之前的時段稱為誘導時間。我們認為誘導時間指的是在晶核生成之後與晶體開始成長之前的時段，換言之，即區分晶核生成與晶體成長的時間點之前的時段。因此，我們認為在線性黏彈性中的第一個轉折點之前的時段稱作誘導時間較為貼切，如圖 5-27(b)。

再者，相較於儲存模數在結晶後期才會有趨於穩定的現象，在結晶 7000 秒時損失模數已經較早達到穩定的值。換言之，線性黏彈性中的損失模數(G'')主要是由 PLA 中的非晶相(包括球晶內的非晶相)所供給的響應，儲存模數(G')主要是由 PLA 中所產生的晶核與晶體所提供的響應。對複數黏度(Eta^*)而言，在 PLA 結晶過程中一開始複數黏度是由損失模數主控，在經過儲存模數與損失模數的交叉點後， Eta^* 就主要由儲存模數主控。也就是說，在 110°C 時的恆溫結晶，複數黏度的流變曲線在大部分的結晶過程中主要是由儲存模數在主控。

5-3-3 結晶過程之流變測試-頻率因素

我們從 Koscher 等人[193] 和 Cooper-White 等人 [194] 的研究中了解到線性黏彈性值應該為頻率的函數。以結晶溫度 125°C 為例，圖 5-29 顯示了 PLA 在 125°C 時動態頻率掃描之線性黏彈性曲線圖，由圖中可以知道所測得的儲存模數值是隨著頻率增加而增加。在這測量中需要特別注意的是 PLA 在此溫度下是會進行結晶的，也就是在頻率掃描測試過程中晶核的出現進而晶體的成長是很有可能。為了使 PLA 在頻率掃描測試的過程中的狀態皆為均一相，所以我們在測試中是先測量高頻的黏彈性值再漸次往中頻測量，而在低頻的部份；由於量測時間較長而使得 PLA 的融熔液中可能含有晶體與晶核，所以，

我們在低頻時是利用分次的方式進行量測，以確保測量過程中融熔液中的晶核與晶體含量所造成的效應可以忽略。

為了更清楚瞭解頻率對所測得的黏彈性值的影響，我們選取 4 個不同的頻率在 125°C 下個別做時間掃描，如圖 5-30。然後，我們在不同頻率下所測得的時間掃描圖中(圖 5-30)分別選出相同的時間點下不同頻率測得的值與 125°C 的動態頻率掃描圖(圖 5-30)中之儲存模數合併整理。在圖 5-29 中，我們發現由時間掃描中所得到的持溫結晶進行 6 秒之 G' 值與動態頻率掃描中 G' 的曲線在低頻時是吻合的，這暗示在 6 秒時 PLA 的狀態為熔融態，且在動態頻率掃描低頻測量時 PLA 的狀態也是純熔融態；而當我們從時間掃描中擷取 132 s 的 G' 值與動態頻率掃描中 G' 的值比較時，我們發現前者的 G' 值明顯較高，但是在低頻與高頻時兩者的 G' 值相差的幅度卻有不同。這些差值都是因為結晶進行所造成的。對於結晶高分子而言，不同頻率的黏彈性行為是由高分子中不同長度的鏈段所顯現的，一般高頻的行為是由高分子小鏈段所表現出來的，晶體與晶核的架橋行為則是在低頻才能充分顯現。這解釋低頻與高頻的黏彈性差值上的差異性。

一般而言，對於均勻相聚合物熔融體中，其儲存模數與損失模數之終端斜率應該分別為 2 和 1。從我們觀察到結晶溫度為 125°C 時所測得線性黏彈性中終端斜率之斜率值分別是 $G'=1.22$ 與 $G''=0.7$ 。這意

味著在頻率掃描的量測中我們所選擇的頻率還不夠低的。但也可能是 PLA 持續進行結晶造成的，也就是在動態頻率掃描測量過程中熔融態中可能已經有晶核的出現。我們也可以從數個固定頻率下所做的時間掃描測量(圖 5-30)知道在同一時間下不同頻率的線性黏彈性行為。另外，我們也可以將結晶過程中的 G' 值除以其最初始的值如此可以更清楚得知同一時間(相同的 PLA 狀態)下各頻率所測得之線性黏彈性上升之比率。圖 5-31 為儲存模數的標準化後之時間掃描曲線圖；以同一時間作比較，低頻時的 G' 值所上升的倍數是大於高頻時。這現象從如圖 5-29 也可以看出，當時間為 6 s 時，此時線性黏彈性曲線(G' 值曲線)表現出 PLA 純粹熔融態的性質；隨著時間的增加，PLA 逐步成核或結晶時，其組成改變而使得線性黏彈性曲線上升，但在不同頻率下所上升的幅度有所不同，在高頻時只上升 1.5 到 2 倍的幅度，但是在低頻時卻是上升了 4 到 5 倍的幅度。Coppola 等人[47] 使用動態頻率掃描測量不同結晶度的 PB177 (iostactic poly(1-butene))，他們發現當 PB177 開始結晶時，線性黏彈性曲線也會上升，而且在不同頻率下 G' 值所上升的幅度也有不同。

一般而言，高分子熔融態的黏彈性值應該是溫度與頻率的函數，如下式，

$$G'、G'' = \text{function}(T, \omega) \quad (5-10)$$

我們可利用時間-溫度的重疊原理(time-temperature superposition)來得知不同溫度下的黏彈性質需在何種頻率的基礎下做比較。

時間-溫度的重疊原理所告訴我們的是：在高溫下所測得的某個高頻黏彈性值會等於低溫所測得的特定對應低頻黏彈性值，而這兩個溫度下的兩個頻率必須差個平移因子 a_T 的倍數。就此推論，在使用黏彈性質來監測不同溫度下的結晶行為時，要排除頻率因素的干擾就是要在高溫時使用低頻，而此頻率與低溫時使用的頻率需符合兩溫度造成的平移因子的倍數關係，反之亦然。在圖 5-32 (c) 中顯示了幾個溫度下 PLA 的 G' 與 G'' 重疊標準曲線。標準曲線的獲得是以根據時間-溫度的重疊原理進行水平平移獲得的。圖 5-32(c) 中的標準曲線是由圖 5-32(a) 與圖 5-32(b) 以 110°C 為基準平移各個不同的結晶溫度之頻率掃描曲線而得到一條在 110°C 下橫跨 7 個量級的頻率之疊合曲線。我們可以從這曲線中的高頻得知 PLA 在 110°C 時小分子鏈段的行為，也可以從較低頻的地方知道此時 PLA 大分子鏈段的行為。而且我們從疊合曲線中可以得到 PLA 在 110°C 的平原模數 (plateau modulus) (G_n^0) 約為 4×10^5 (Pa)，再經由公式 5-11 可以算出糾纏點間的分分子量 (M_e) 約為 9900 g/mol，這是符合於文獻中所提及 PLA 的 M_e 值 ($8000 \sim 10500$ g/mol) [194-196]，

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_n^0} \quad (5-11)$$

上式中， ρ 為 PLA 在 110°C 時熔融態密度值(1245 kg/m³)[195]。從零剪切黏度(η_0)與分子量(M_w)的關係中，從 Fox-Flory 方程式[243]得知當分子量達一臨界值時(M_c)，零剪切黏度(η_0)會隨著分子量(M_w)的增加而以指數值為 3.4 增加，即

$$\eta_0 = K(M_w)^{3.4} \quad (5-12)$$

此時 M_c 代表著在柔韌的線性高分子中，糾纏點間的臨界分子量。也就是說，當分子量達此值時，分子鏈間會開始發生糾纏的現象，進而使得黏度更快速的增加。在 Ferry 等人[197]的研究中，他們證實 M_c 大約為 2 倍的 M_e 。因此，在我們使用的 PLA(2002D)其 M_c 約為 19800 g/mol，而我們所測得 PLA 的分子量(M_w)約為 170000 g/mol，這意味著被研究的 PLA(2002D)之分子鏈會糾纏的很嚴重。也就代表著：1. PLA(2002D)在此溫度下會有一個較高的零剪切黏度值。2. 此 PLA(2002D)的結晶速度是較緩慢的。3. 在流場中，我們只需施予一較小的剪切速率，即可使此 PLA 之分子鏈有較好的排列。另外，我們也發現當在頻率為 0.1~10 rad/s 時，溫度低於 105°C 的曲線會偏離此疊合曲線，這是因為低溫、低頻時所測得的 PLA 融熔液組成與疊合曲線的組成不同所造成的；我們認為低溫測量時 PLA 融熔液中應該已經有大量的晶核或晶體出現，才導致曲線無法與疊合曲線重合。

5-3-4 結晶過程之流變測試-溫度因素

在定頻監測結晶過程中的黏彈性質時，頻率的選擇會遭遇兩難：測量時採用越高頻則獲取單點數據的所需時間越短，可以避免量測過程中融熔液因長晶或生核造成的型態前後不一的情況。但晶體與晶核的架橋行為均是在低頻才能充分顯現，越高頻的黏彈性質卻越不能將結晶過程中的參與晶體與晶核之高分子鏈段的行為的差異呈現出來。因此，在定頻監測結晶過程時，我們將頻率選擇在溫度為 110°C 、頻率為 1rad/s 的狀態下來探討不同的結晶溫度時的流變性值。在這裡我們把不同溫度時所應該對應的頻率整理成表 5-7。

在圖 5-33 顯示了以 110°C 、頻率為 1rad/s 的狀態為基準各個不同結晶溫度在平移因子轉變後相當頻率所測得的流變曲線圖。圖 5-33(a) 至(c)為儲存模數，圖 5-33(d)至(f)為複數黏度。若根據時間-溫度重疊原理所選出的頻率來監測在每一個溫度下的 G' 與時間的關係，第一個所測得的 G' 值對每個溫度而言應該都要相等，但如圖 5-33(a)所示，在我們所得到的結果還是有些許的誤差，所以，我們先以一開始的值作標準化得到圖 5-33(b)、(c)。從標準化後的圖形中，我們在同一時間點上發現成核過程與結晶過程的黏彈性值對溫度而言皆呈現鐘型分佈。在文獻中，Sanchez [198] 等人也是提出了與此相同的看法，他們認為高分子在結晶過程中的成核速率與晶體成長速率在玻璃轉

移溫度和熔融溫度間皆以鐘型的分布存在，而且在複數黏度的部份也有相似的趨勢。我們也將流變測量後的樣品利用 DSC 測量其結晶度並整理成表 5-8 與圖 5-34；由圖 5-34 中可知道 PLA 結晶度與結晶溫度的關係是與 5-1 節的熱分析結果是相符的。另外，我們也可以使用 POM 的圖片去分別對照不同結晶溫度下的黏彈性表現。在同一個持溫時間內，結晶溫度低的時候，POM 圖形顯示 PLA 的球晶並沒有堆疊在一起，而流變曲線也顯示了此狀態，即沒有指數上升的區段；而在中間的結晶溫度，POM 圖形顯示 PLA 的球晶有嚴重堆疊在一起，此時的流變曲線也顯示出有指數上升區段。最後當溫度越來越高時，PLA 晶體個數變少了且晶體堆疊的情況也比中間的結晶溫度還少，流變曲線也顯示出此種情況，指數上升的區段隨著結晶溫度的升高而慢慢的消失。

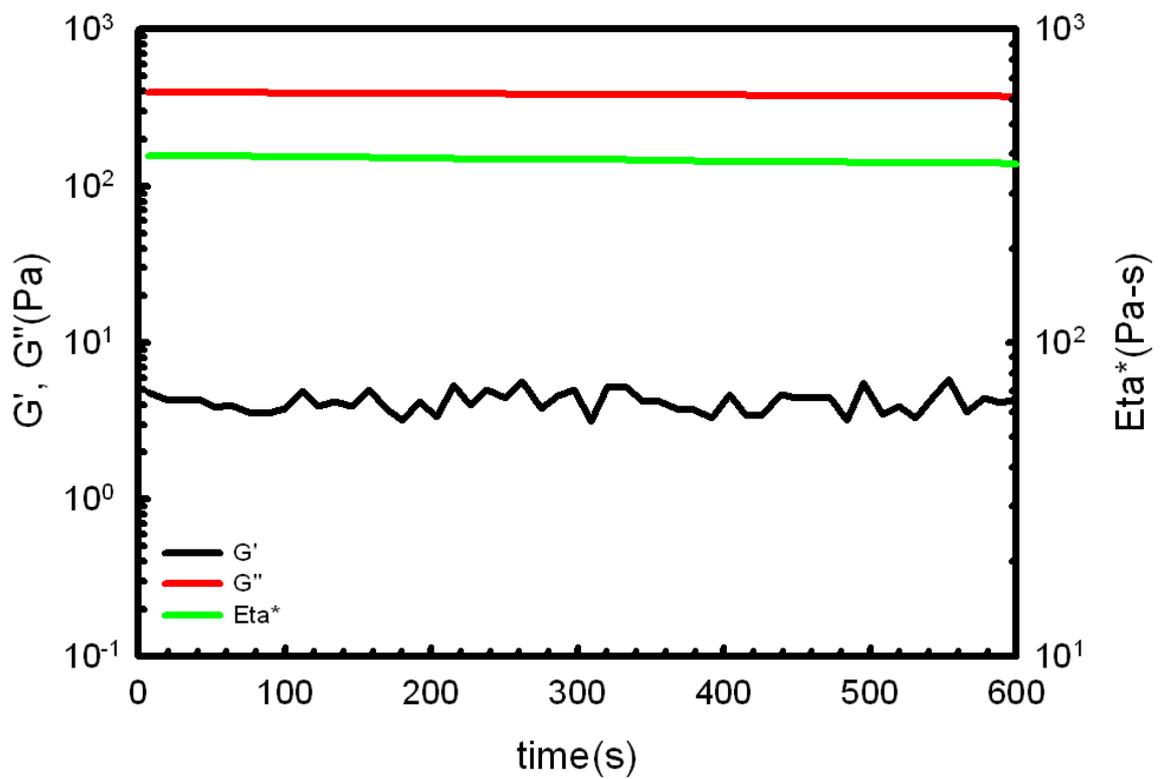


圖 5-26 PLA 在 200°C 持溫 10 分鐘的時間掃描。

表 5-6 PLA 經熱壓及結晶後的之分子量。

	M_n	M_w	P_d
純 PLA	111000	174000	1.57
170°C 熱壓後	110000	167000	1.51
110°C 恆溫結晶 3hr 後	97500	166000	1.70

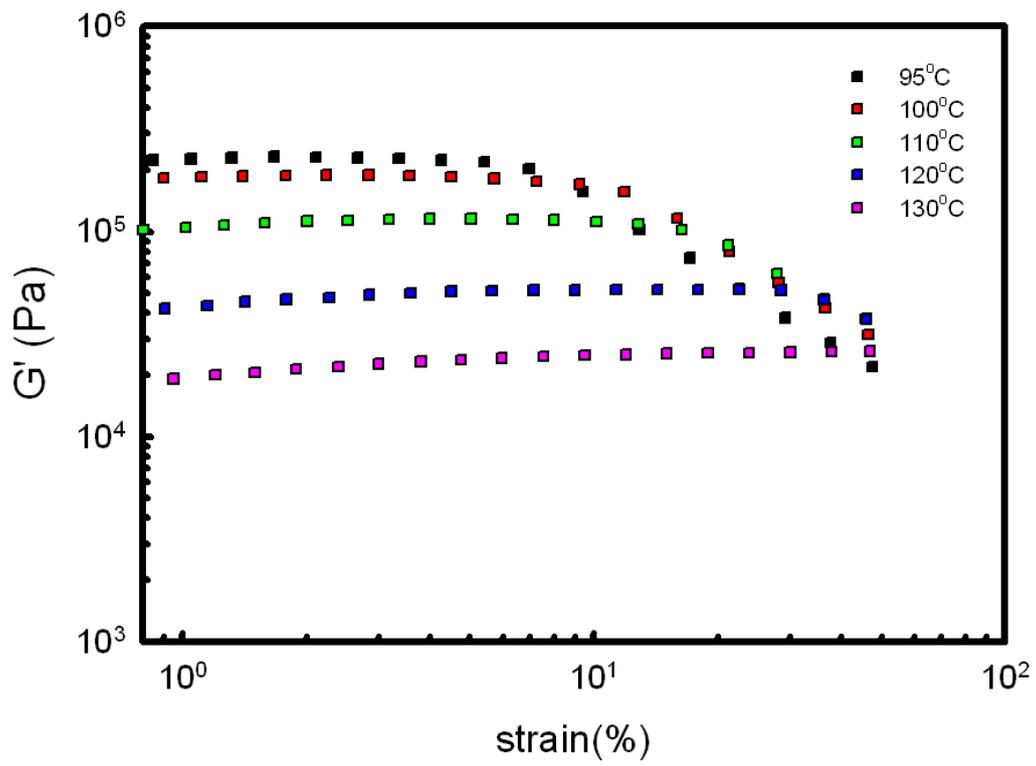
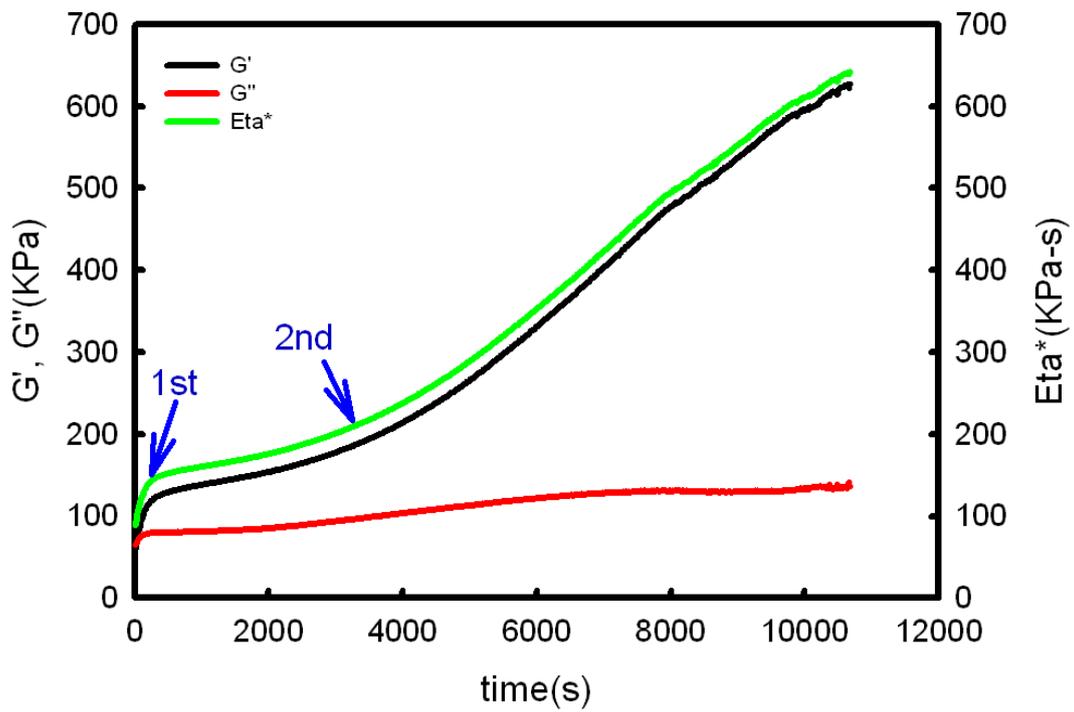
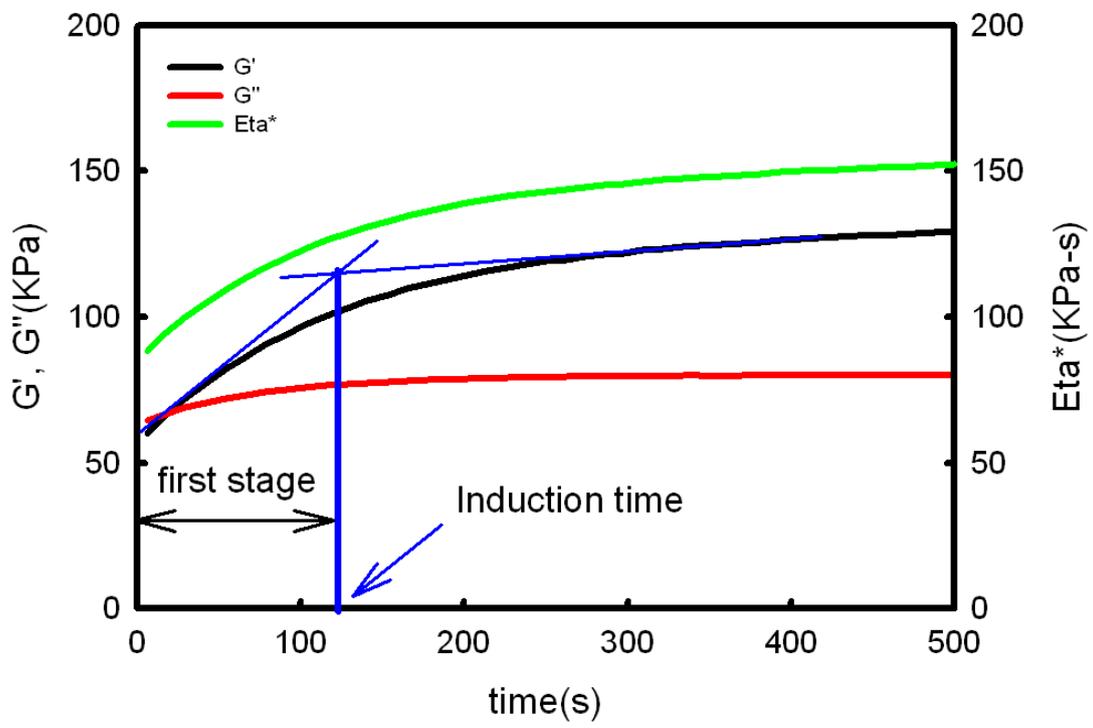


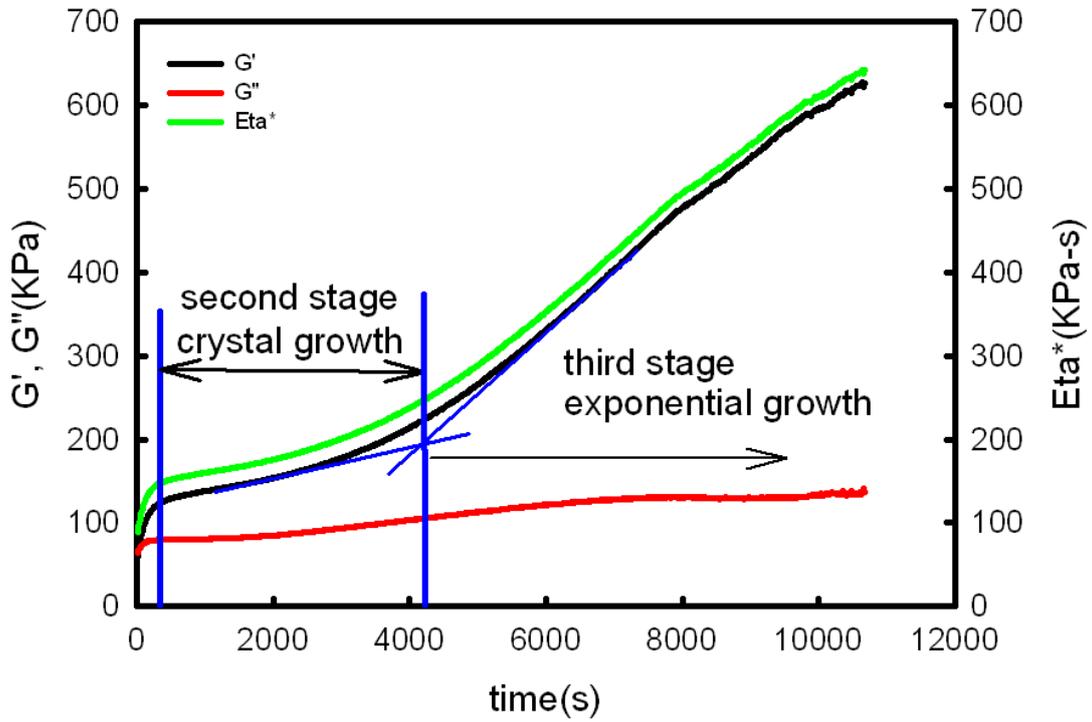
圖 5-27 PLA 在不同溫度的應變掃描，頻率為 1 rad/s。



(a)



(b)



(c)

圖 5-28 PLA 在 200°C 持溫 10 分鐘，再以 10°C/min 降溫至 110°C 恆溫結晶之時間掃描。(a) 3 小時、(b) 為圖(a)之前 500 秒、(c) 與結晶行為的關係，頻率為 1 rad/s，應變為 5 %。

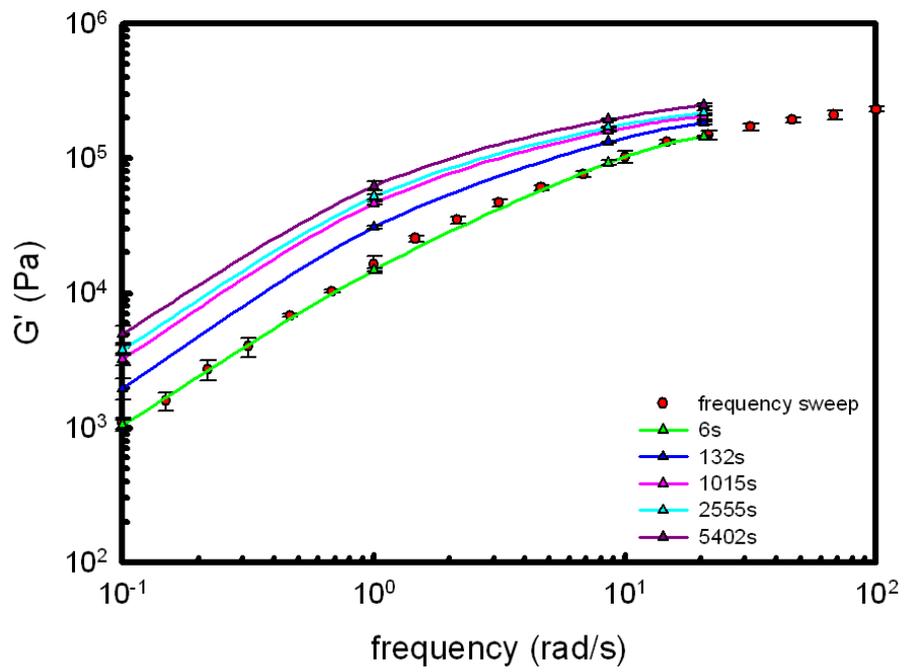


圖 5-29 PLA 在 125°C 之動態頻率掃描與在時間掃描中以相同時間擷取不同頻率之儲存模數值。

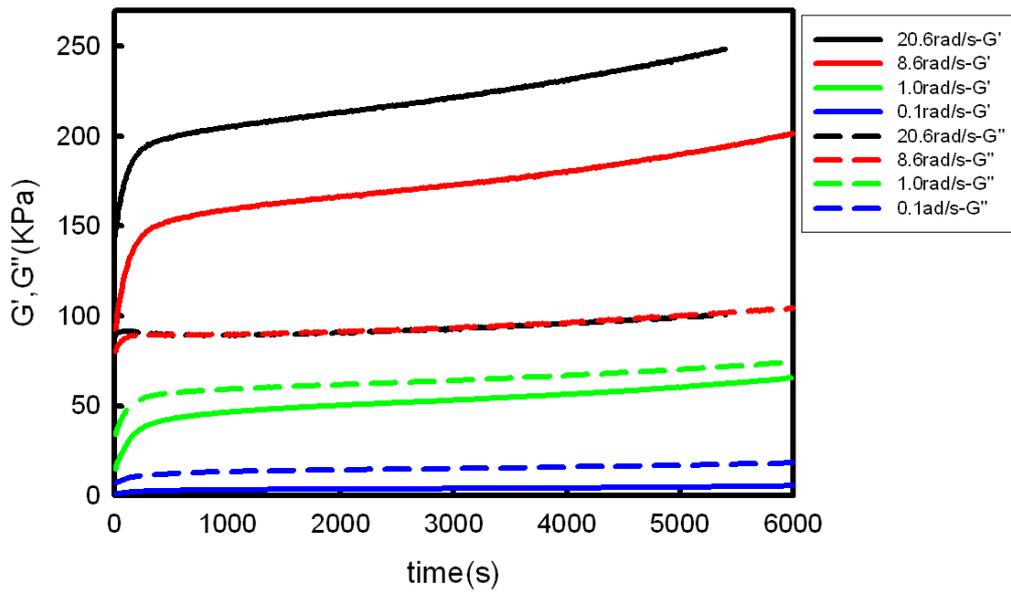


圖 5-30 PLA 在 125°C 恆溫結晶以不同頻率測得之黏彈性與時間關係

圖。

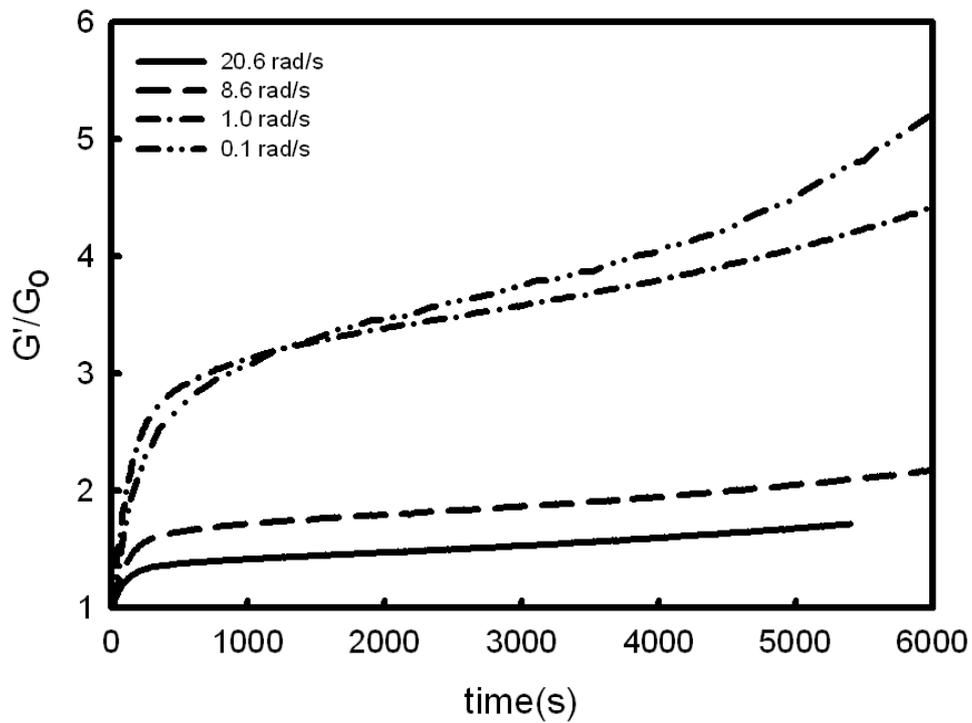
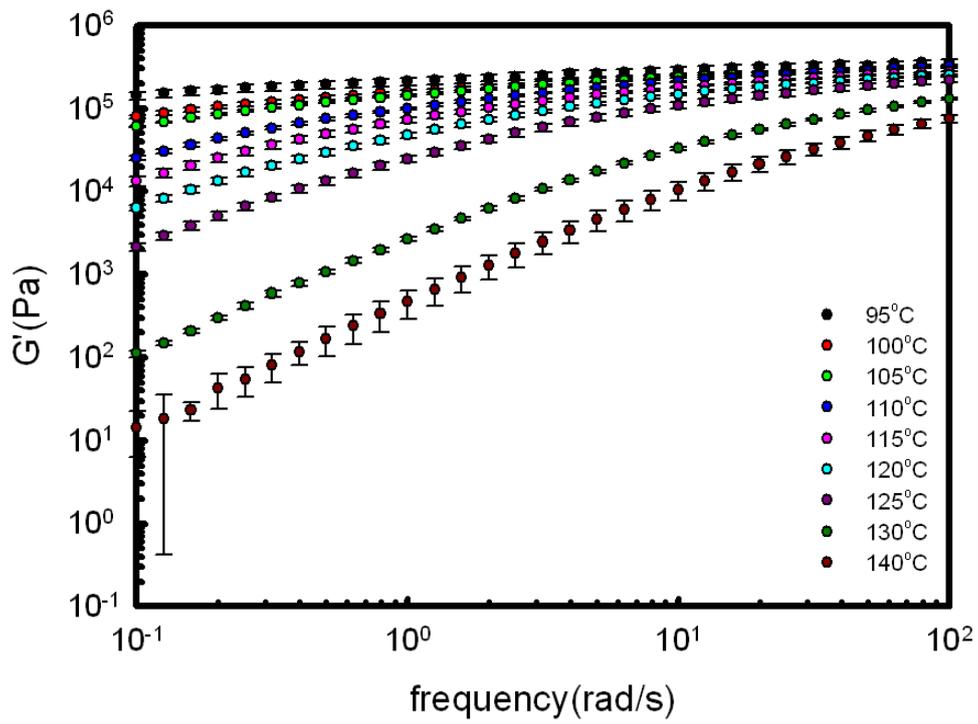
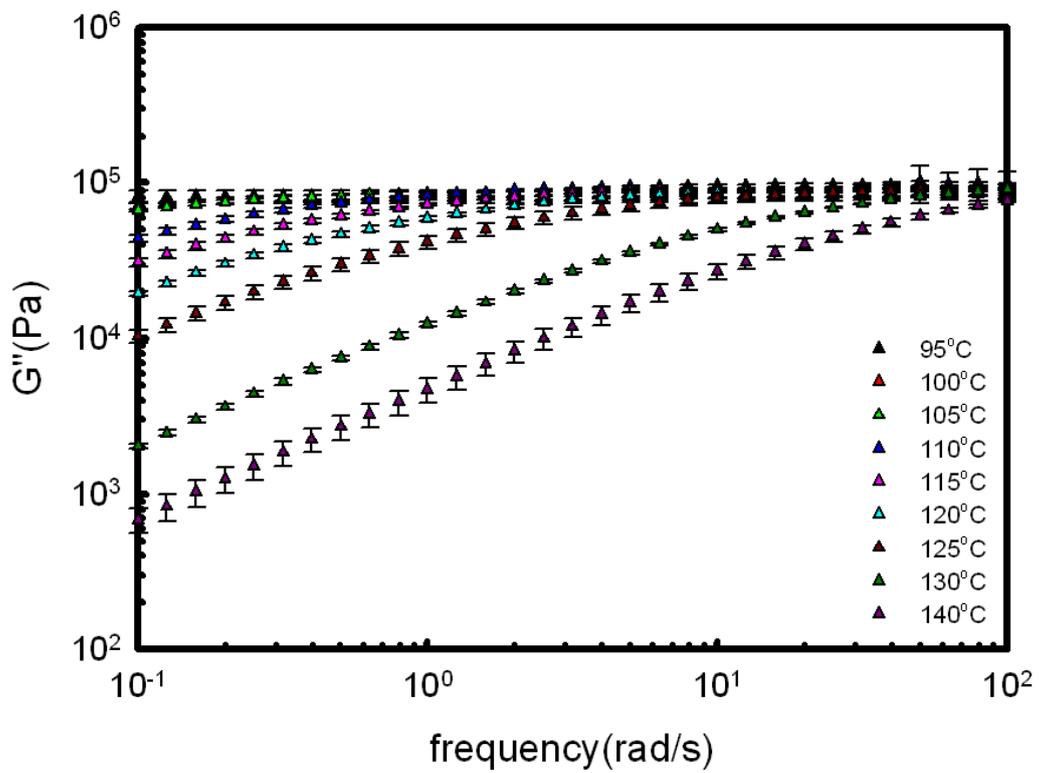


圖 5-31 PLA 在 125°C 恆溫結晶以不同頻率測得之標準化黏彈性與時

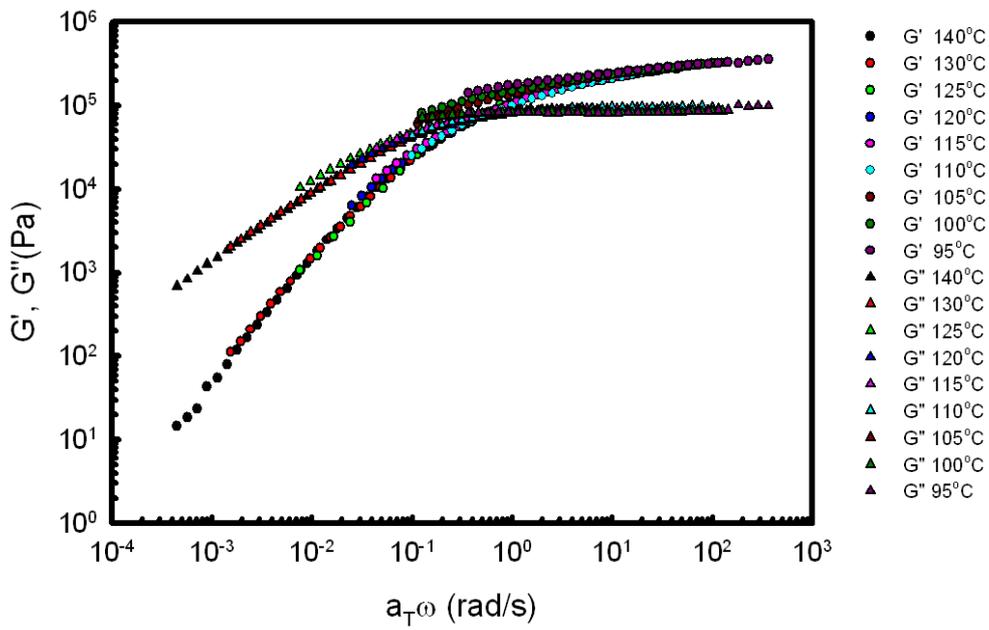
間關係圖。(以第一點的值作標準化)。



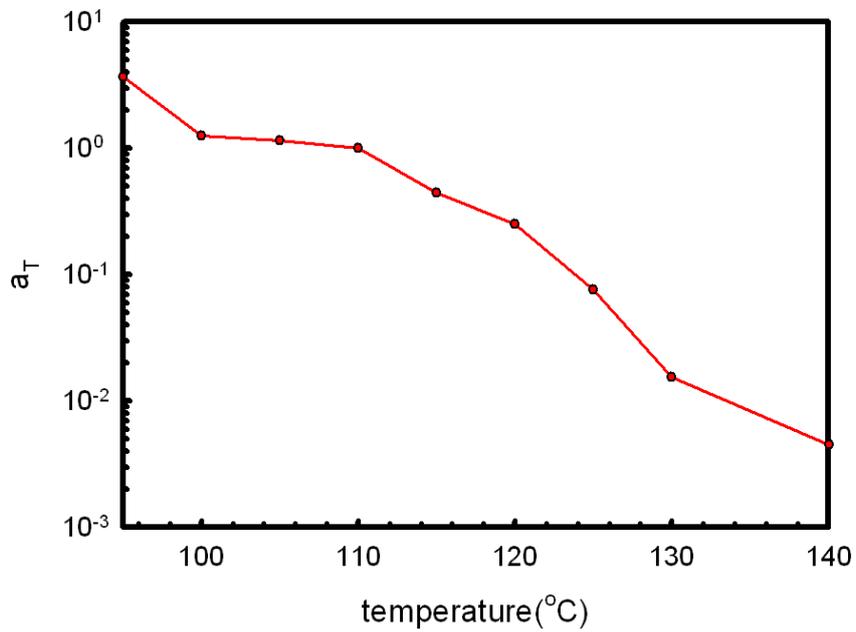
(a)



(b)



(c)



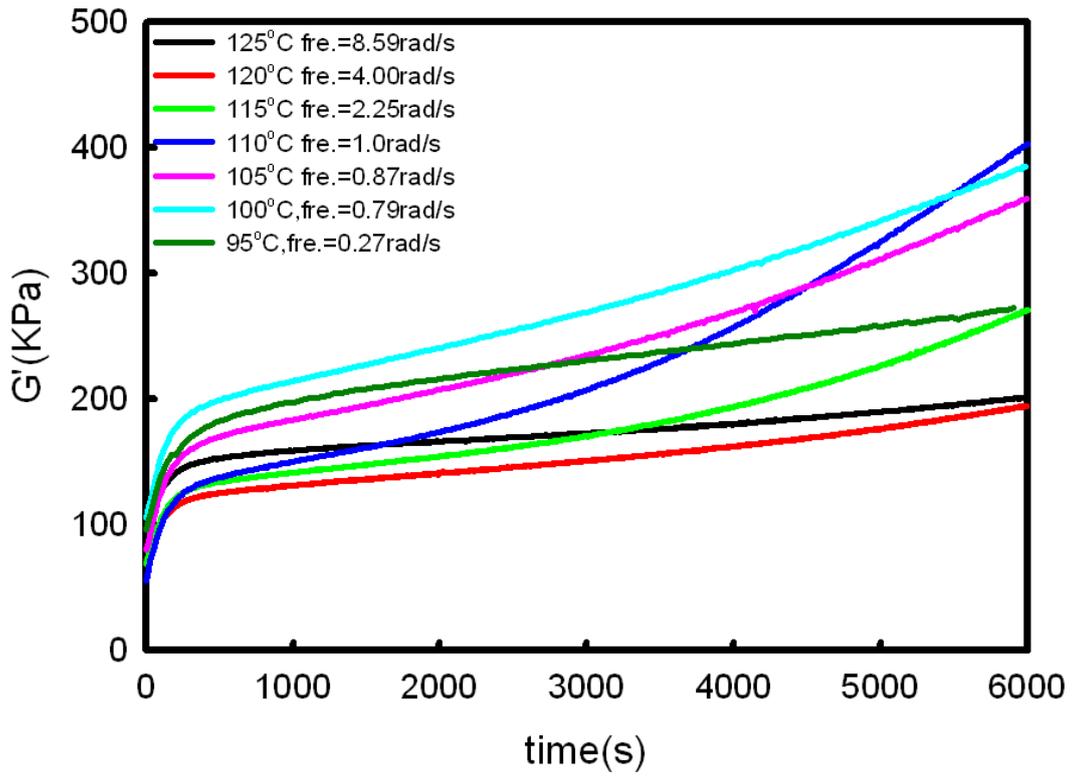
(d)

圖 5-32 PLA 的動態頻率掃描。

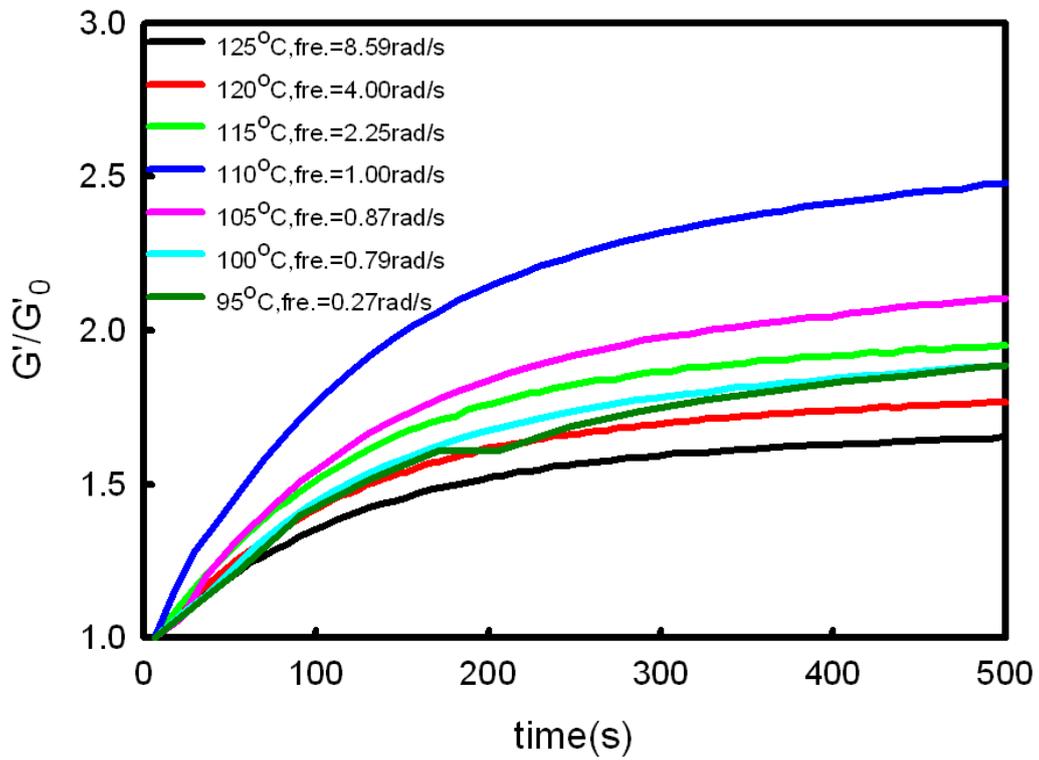
(a) 不同溫度下之 G' 動態頻率掃描、(b) 不同溫度下之 G'' 動態頻率掃描、(c) 疊合曲線 ($T_{ref} = 110^{\circ}\text{C}$)、(d) 平移因子與溫度關係圖。

表 5-7 PLA 之時間-溫度重疊原理之分析。

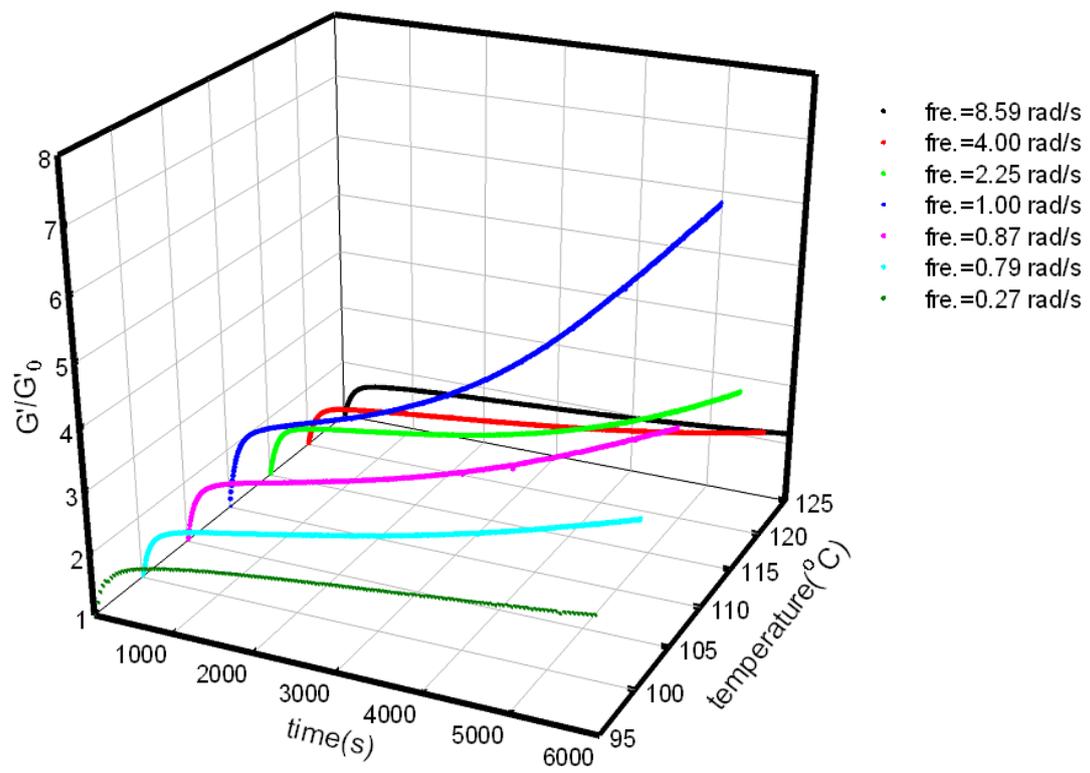
Temperature (°C)	a_T	對應頻率 (rad/s) ($T_{ref}=110^{\circ}\text{C}$)
95	3.65	0.27
100	1.26	0.79
105	1.15	0.87
110	1.00	1.0
115	0.45	2.24
120	0.25	4.00
125	0.08	8.59



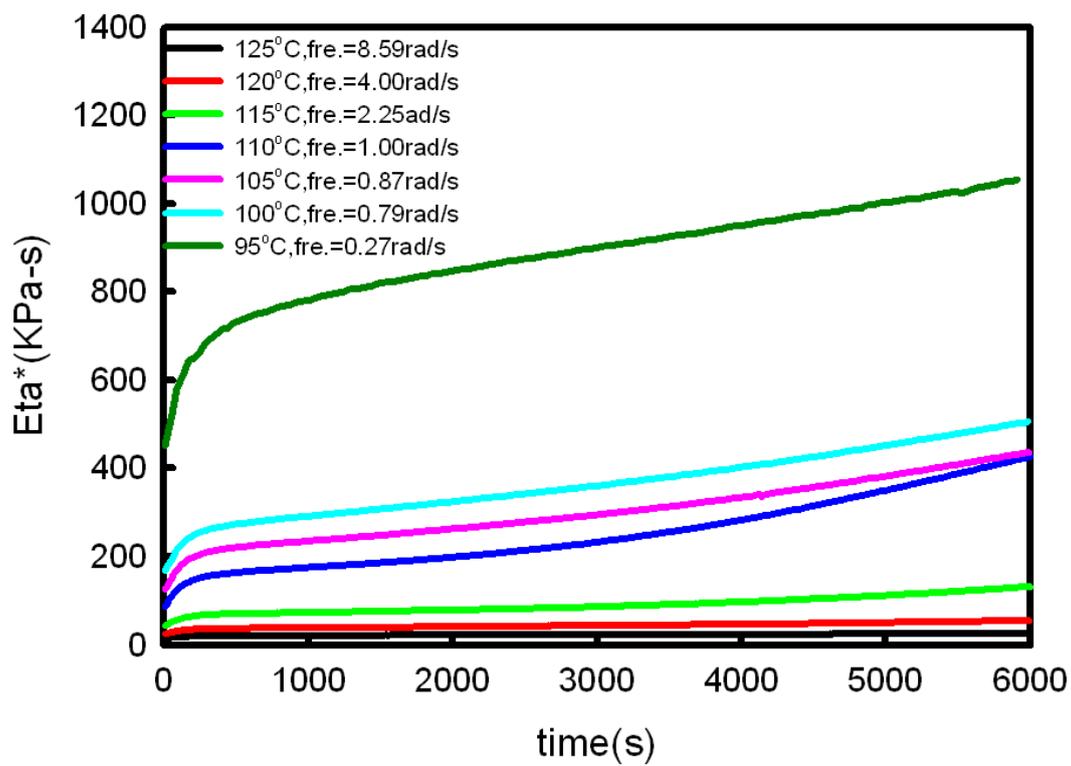
(a)



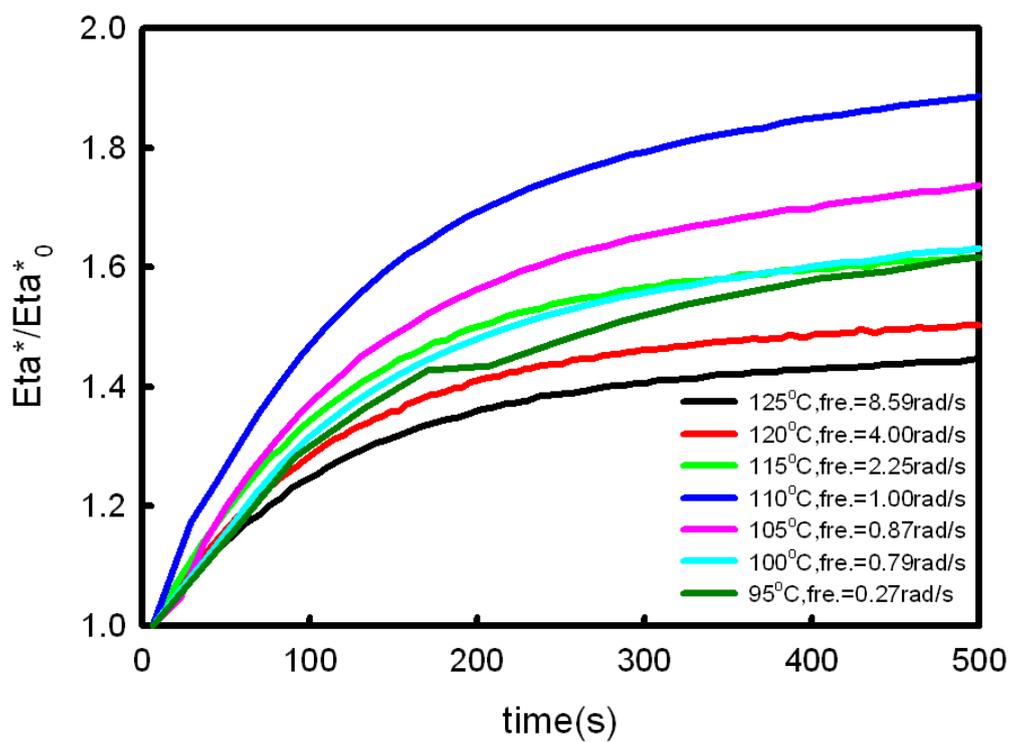
(b)



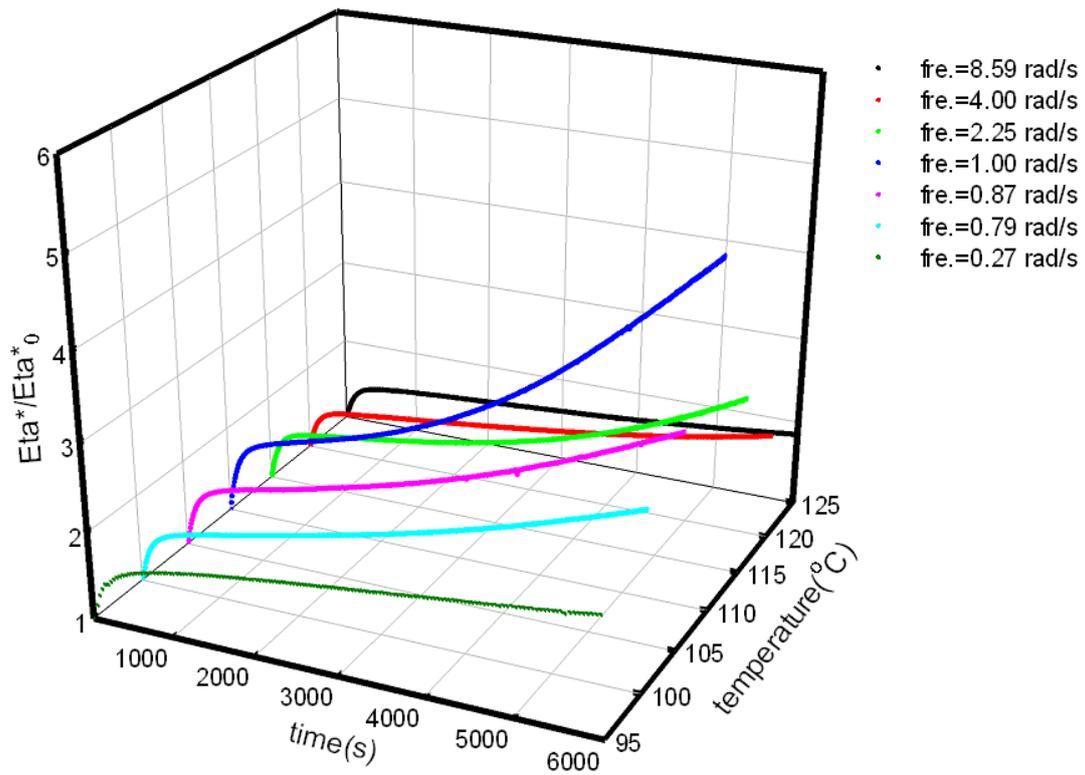
(c)



(d)



(e)



(f)

圖 5-33 PLA 以 $T_{ref} = 110^{\circ}\text{C}$ 、frequency = 1 rad/s 為基準在不同結晶溫度下以對應頻率所作的時間掃描。(a) G' 、(b) G'/G'_0 之前 500 秒、(c) G'/G'_0 之 100 分鐘、(d) Eta^* 、(e) $\text{Eta}^*/\text{Eta}^*_0$ 之前 500 秒、(f) $\text{Eta}^*/\text{Eta}^*_0$ 之 100 分鐘。

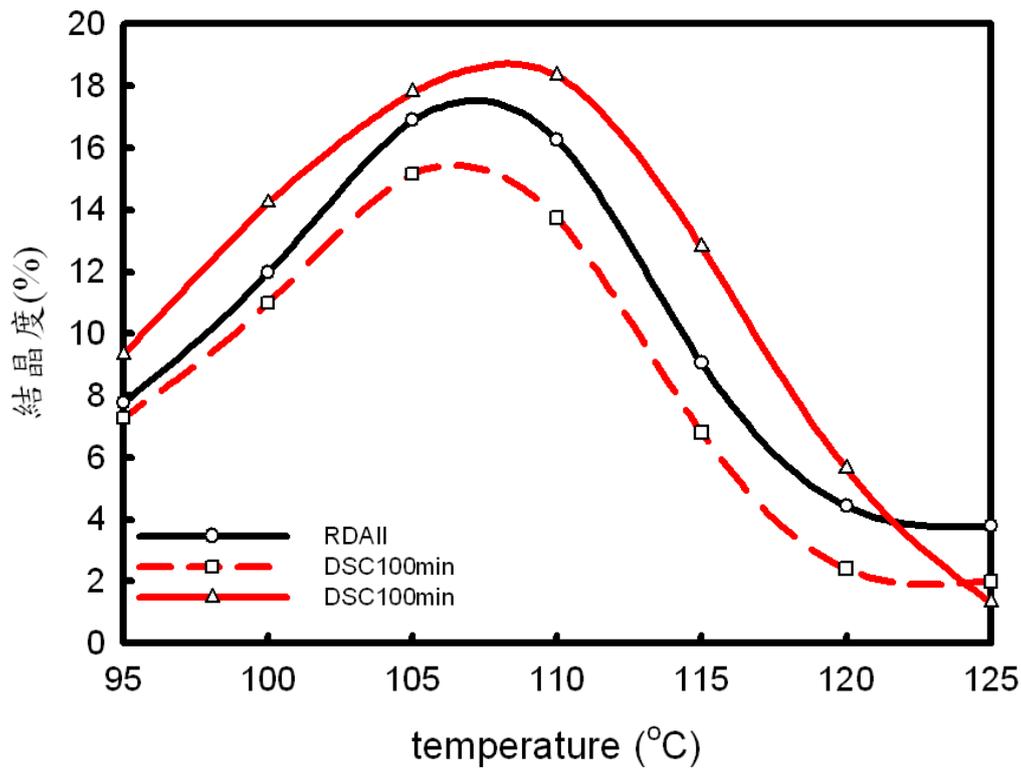


圖 5-34 聚乳酸(PLA)在流變測試和熱分析中以不同結晶溫度恆溫結晶後之結晶度分析。(虛線為先降溫再升溫；實線為直接升溫)

表 5-8 聚乳酸(PLA)在流變儀中以不同結晶溫度恆溫結晶 6000s 後之熱分析。(*為升溫曲線中有冷結晶峰，#為升溫曲線中有雙熔融峰)

結晶溫度 (°C)	熔融溫度 (°C)	熱焓量(J/g)	結晶度(91J/g)
*125	151.43	3.4529	3.79%
*120	152.78	4.0360	4.44%
*115	152.10	8.2429	9.06%
110	149.75	14.8076	16.27%
105	148.57	15.3738	16.89%
#100	147.57;151.7	10.9020	11.98%
#95	146.77;152.60	7.0847	7.79%

5-4 聚乳酸於靜態結晶時的流變行為之定量分析

5-4-1 懸浮物模式的選擇

當在 PLA 的結晶過程中，我們由 5-3 節中可以知道在 PLA 結晶過程的流變行為，流變曲線的前端為 PLA 晶核生成(precursor)主控的時段，中段的平緩區則屬於晶體生成與成長的時段，後段的上升為固化現象產生的流變行為。而且我們由流變的曲線(圖 5-28)可以知道晶體成長區段的複數黏度行為主要是由儲存模數(G')所提供的。因此，我們將以儲存模數對 PLA 的結晶過程作定量分析。首先，我們從偏光顯微鏡的圖片中發現 PLA 的晶體是懸浮於高分子熔融態中，並且由文獻中[10,13,20,79,199-202]，我們發現許多學者利用懸浮物的流變模式來探討與解釋結晶高分子的流變行為。然而當我們使用懸浮物的流變模式模擬晶體成長過程的動態流變行為時，我們必需考慮上述兩者間的不同處與其所使用之限制，因此，我們所選擇的流變模式就必須至少符合下列幾點的要求： 1. 為了能夠合理描述晶體成長時的線性黏彈性行為，我們所選擇的流變模式必須是在模擬彈性(儲存模數)的行為，而且也必須能夠連結出晶體成長與流變行為的關係，例如：體積分率。 2. 一般懸浮物的流變模式中，懸浮物的體積分率是屬於常數；然而，對於高分子結晶過程而言，被視為懸浮物的晶體，其體積分率卻是為時間的函數。所以，在此我們將使用 5-2 節中所得到的

體積分率公式(5-7)。

$$\phi = kt^n \quad (5-7)$$

3. 對於體積分率的適用範圍而言，See 等人[203] 利用小震幅來回剪切研究在兩種不同的黏彈性流體中球狀聚乙烯懸浮粒子的流變行為時，他們發現一個可合理定量黏彈性曲線的範圍，亦即是體積分率介於 0 ~ 0.4 之間。然而，Steenbakkers 等人[202] 則是認為所使用的模式應該能適用全部的體積分率的範圍。但是由於我們所探討的情況為球狀懸浮物與晶體成長的系統，對於後者而言，當晶體成長超過粒子最大堆疊程度，則此時的形狀因子與黏彈性行為就不適合用球狀懸浮物的流變模式來解釋，所以我們將體積分率的最大值訂於粒子最大堆疊程度，例如： $\phi_m=0.74$ ，相等的球做緊密的六角柱堆疊； $\phi_m=0.637$ ，相等的球做任意的六角柱堆疊； $\phi_m=0.524$ ，相等的球做立方堆疊 [204]。

因此，在本研究中我們挑選幾個比較適當的懸浮物流變模式來模擬 PLA 的晶體成長的黏彈性行為。Palierne [205,206]對於球狀固態粒子的懸浮物提出在線性黏彈性範圍內的複數剪切模數與體積分率的關係：

$$G^* = G_c^* (1 + 2.5\phi H) \quad (5-13)$$

$$H = \frac{2(G_d^* - G_c^*)}{2G_d^* + 3G_c^*} \quad (5-14)$$

G_c^* ：連續相(溶液)的複數剪切模數。

G_d^* ：分散相(粒子)的複數剪切模數。

1. 對於硬(*rigid*)球狀粒子的稀懸浮物， $G_d^* \rightarrow \infty$

$$G^* = G_c^*(1 + 2.5\phi) \quad (5-15)$$

2. 對於硬(*rigid*)球狀粒子的非稀懸浮物，

$$G^* = G_c^* \left[\frac{1 + \frac{3}{2}\phi H}{1 - \phi H} \right] \quad (5-16)$$

另外，Pal [201] 根據 Palierne 模式也推導出三種不同的懸浮物流變模式：

$$\text{Model 1} : G^* = G_c^*(1 - \phi)^{-2.5} \quad (5-17)$$

$$\text{Model 2} : G^* = G_c^* \exp\left(\frac{2.5\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right) \quad (5-18)$$

$$\text{Model 3} : G^* = G_c^* \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2.5\phi_m} \quad (5-19)$$

此三種模式所適用的範圍皆不相同，如 Model 1 所適用的範圍為當體積分率小於 0.176；Model 2 所適用的範圍為當最大推疊之體積分率小於 0.449；Model 3 所適用的範圍為當最大推疊之體積分率小於 0.5。

5-4-2 懸浮物模式的修正

圖5-35 為PLA在110°C恆溫結晶的流變實驗數據與利用不同的

懸浮物流變模式所預測之曲線圖。在一開始的晶體成長區段，我們發現預測的曲線已經偏離了實驗的數據。這是因為對於我們所使用的預測方程式中，連續相的儲存模數(G'_c)為一個常數值，但是對於高分子結晶過程中的懸浮物之熔融液，此值並不是一個固定的常數值。從5-3節中，我們了解在晶體生成初期區段之結晶高分子熔融液中存在著一定濃度的預成核物或晶胚。對於非晶相熔融態中的高分子而言，晶胚可視為多臂相結構(multi-arm like)或是交聯點，一旦熔融液中含有預成核物或晶胚，其黏彈性會不同於非晶相熔融態。也就是說，此時的熔融態中具有兩種不同構造的高分子鏈段，一種是完全不介入預成核物或晶胚結構的鏈段，另一種恰好相反。這暗示此時連續相(熔融態)的儲存模數可能是由這兩種鏈段所個別供給，所以我們把連續相的儲存模數(G'_c)改寫成，

$$\begin{aligned} G'_c &= G'_{am}(1 - f_p) + G'_p f_p \\ &= G'_{am} + \Delta G' f_p \end{aligned} \quad (5-20)$$

在此 G'_{am} 為非晶相鏈段所供給的儲存模數， G'_p 為預成核物或晶胚鏈段所供給的儲存模數， f_p 為預成核物或晶胚的體積分率， $\Delta G'$ 為上述兩種鏈段之儲存模數間的差異，即 $\Delta G' = G'_p - G'_{am}$ 。且在結晶的初期，熔融態中之既定尺寸的預成核物或晶胚除了會有生成外，也會消失，其消失的方式包括預成核物或晶胚繼續成長形成較大尺寸之晶核

與預成核物或晶胚融解消失於非晶相)，如此可以用下列方程式描述

預成核物的體積分率

$$\frac{df_p}{dt} = k_1(1 - f_p) - (k_2 + k_3)f_p = k_1 - (k_1 + k_2 + k_3)f_p \quad (5-21)$$

$$\left(\text{當 } \frac{df_p}{dt} = 0, f_p \rightarrow \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} \right)$$

$$f_p = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} [1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}] \quad (5-22)$$

在此 k_1 、 k_2 與 k_3 分別為熔融態中預成核物的生成速率常數、預成核物繼續成長形成晶核的成長速率常數與預成核物融解消失於非晶相之消失速率常數。歸因於多臂與交聯的結構，晶胚(預成核物)的黏彈性行為應該是不同於非晶相的熔融態。交聯會提高儲存模數已是眾所皆知。文獻中[207]已報導：相對於非晶相中線型的高分子鏈，多臂結構的高分子是會增加剪切模數值，尤其是在低頻率的響應。雖然晶核的尺寸是大於晶胚(預成核物)，但晶核仍然可被視為多臂的結構與交聯點。多臂結構之臂的數量確實會影響黏彈性值，不過當臂的數量達一定值時，此影響通常就與臂的數量無關[208]。由於晶核的尺寸甚小，以懸浮物的效應來增加模數的貢獻可以不計，而晶核對於剪切模數的貢獻就可被假設與晶胚具有類似的機制，即來自交聯及多臂效應。也就是說，結晶初期的複數剪切模數是由不介入預成核物的高分子鏈、晶胚和晶核的出現所貢獻的。為了計算出複數剪切模數，晶核

所占的體積分率就必須被了解。從前面的敘述中可知道晶核是從晶胚轉變而成，因此晶核之體積分率(f_N)可被描述為

$$\frac{df_N}{dt} = k_2 f_p = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2 + k_3} [1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}] \quad (5-23)$$

則

$$\begin{aligned} f_N &= \int \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2 + k_3} [1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}] dt \\ &= \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \left[t + \frac{1}{k_1 + k_2 + k_3} e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t} \right] + c \end{aligned} \quad (5-24)$$

當 $t=0$ 時， $f_N=0$ ，則 $c = \frac{-k_1 k_2}{(k_1 + k_2 + k_3)^2}$

$$\begin{aligned} f_N &= \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \left[t + \frac{1}{k_1 + k_2 + k_3} e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t} \right] - \frac{k_1 k_2}{(k_1 + k_2 + k_3)^2} \\ \text{即} \quad &= \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \left[t - \frac{1}{k_1 + k_2 + k_3} (1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}) \right] \end{aligned} \quad (5-25)$$

晶胚與晶核的總體積分則為 $f_{total} = f_p + f_N$

$$\begin{aligned} &= \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} [1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}] + \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \left[t - \frac{1}{k_1 + k_2 + k_3} (1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}) \right] \\ &= \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} \left[k_2 t + \left(1 - \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \right) (1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}) \right] \end{aligned} \quad (5-26)$$

然後我們結合 5-20 式與 5-26 式而得到新的連續相之儲存模數，如下式，

$$\begin{aligned}
G'_c &= G'_{am} + \Delta G' f_{total} \\
&= G'_{am} + \Delta G' \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} \left[k_2 t + \left(1 - \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \right) (1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}) \right]
\end{aligned}
\tag{5-27}$$

最後，我們將結晶初期的已修正之連續相儲存模數代入 Palierne 方程式作為連續相之儲存模數(G'_c)，原方程式變為：

$$\begin{aligned}
G' &= \left\{ G'_{am} + \Delta G' \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} \left[k_2 t + \left(1 - \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \right) (1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}) \right] \right\} [1 + 2.5H\phi_c] \\
&= \left\{ G'_{am} + \Delta G' \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} \left[k_2 t + \left(1 - \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \right) (1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}) \right] \right\} [1 + Bt^n]
\end{aligned}
\tag{5-28}$$

在此我們使用 5-2 節中從偏光顯微鏡照片所得到的球晶晶體之體積分率(ϕ_c)與結晶時間的關係式 5-7 來預測晶體成長的體積分率，即 $\phi_c = kt^n$ 。對於流變參數 H ，從方程式 5-14 了解到方程式中的 G_c^* 為含有預成核物非晶相之儲存模數值，其值接近於流變曲線(時間掃描)第一個轉折點， G_d^* 為 PLA 球晶之儲存模數，這意味著此時的 G_d^* 主要是由球晶內部的非晶相與結晶相所供給的，其值可藉由流變測出 100% 結晶相的固態儲存模數值，在外插得到結晶溫度下的 G_d^* ，並使用公式 5-14 得到流變參數 H 。但是，為了擬合參數的簡化，我們將方程式 5-28 中第一式的 Einstein 常數(2.5)、 H 與 Avrami 常數(k)合併成一變數 B 。

5-4-3 已修正懸浮物模式之擬合結果與數據分析

在擬合黏彈性曲線時(擬合程式於附錄二),我們先使用 G'_c (方程式 5-27)擬合結晶初期之流變數據(通常為擬合至黏彈性曲線之第一轉折點之後且在黏彈性曲線之第二區段(晶體生成)的初期。如結晶溫度為 95°C 時,所擬合的數據為前 2000 s 的數據。),並得到擬合參數值 (G'_{am} , ΔG , k_1 , k_2 , k_3),再稍微固定前面所得到的參數並加入 $(1+Bt^n)$ 項來擬合黏彈性曲線的後半部至第二轉折點,而得到最佳擬合參數值 (G'_{am} , ΔG , k_1 , k_2 , k_3 , B)。

圖5-36中畫有PLA在不同溫度恆溫結晶的流變實驗數據與利用修正後的Palierne懸浮物流變方程式所預測之曲線,我們發現修正後的Palierne懸浮物流變方程式所模擬之儲存模數值與實驗值非常相符的,並且我們將不同結晶溫度下擬合所得到的最佳參數整理成表5-9。在此,我們主要以不同結晶溫度探討在結晶溫度為 110°C 、頻率為1 rad/s的狀態下的流變行為,由於此頻率是根據時間-溫度重疊原理所選擇之適當頻率,所以在結晶程序開始時的非晶相之儲存模數(G'_{am})應該與頻率掃描所得的模數相同。從動態頻率掃描圖中(圖5-30(c))可知道在 110°C 、頻率為1 rad/s的非晶相之儲存模數約為100 KPa,但擬合所得的最佳 G'_{am} 為53.1 KPa。對於晶核的生成速率常數(k_2)而言,我們發現其值對結晶溫度是呈鐘型分布,且從 95°C 至 110°C 的 k_2 值都比

高過 110°C 的 k_2 值大，而最大值落在 110°C ，這暗示著在中低溫下晶胚以較快的速率轉變成晶核，如此經時間累積，在同結晶程序的時間時，低溫結晶的程序中晶核的個數應較多。我們可從即時POM的照片中證實在中低溫的晶體的數量是比高結晶溫度的晶體數量還多。再者，對於預成核物生成速率常數與消失速率常數(k_1 、 k_3)而言，我們發現其與結晶溫度是稍微呈鐘型分布，且不同溫度下的值其實是很接近的(除 95°C 之外)。對於結晶高分子於靜態結晶而言，由於實驗中觀測儀器的限制，結晶初期時晶胚(預成核物)生成與消失的報導是相對較少的。從我們的數據中可了解結晶初期時晶胚之生成速率(k_1)與消失速率(k_3)會隨結晶溫度成鐘型分布，但與DSC的結果相比較，在生成速率的最高峰是偏向較高結晶溫度的。事實上，結晶初期時非晶相中的晶胚(預成核物)存在的多寡需由晶胚之生成速率(k_1)、消失速率(k_3)與晶核的生成速率常數(k_2)之和所決定，如表5-10。在表5-10中， $k_1+k_2+k_3$ 值也隨結晶溫度呈現鐘型分布且高峰值會落在 115 即 120°C 之間。此外， $k_1+k_2+k_3$ 值其實是與流變曲線中的誘導時間呈倒數關係。誘導時間會隨結晶溫度呈倒鐘型分布且最低峰值位於中高溫，此意味著 $k_1+k_2+k_3$ 值是較合理的數據值。另外，從擬合參數B的結果可以進一步得知奈米級之晶核(晶體)的生成速率常數與Avrami 速率常數(微米級晶體)皆與結晶溫度成鐘型分佈，這與熱分析與光學分析中所得到的結果是

類似的。此意味著黏彈性行為是與高分子的結晶行為有關聯的，黏彈性的測量可以得到其他儀器(POM或DSC)無法量測的參數。

在前段的擬合中，我們知道流變擬合參數與結晶溫度的關係，除此之外，在 5-3 節中提到黏彈性質為溫度與頻率的函數(公式 5-10)，且晶核生成與晶體成長的特徵行為須在低頻時才能被充分顯示出來，亦即以不同頻率探討結晶過程時，黏彈性對結晶特徵敏感度會不同，所以我們將對同一溫度下以不同頻率討論晶核與晶體的成長過程，並試著找出流變之擬合參數與頻率的關係，即結晶過程能被流變學顯現的程度與頻率的關係。圖 5-37 為 PLA 在 125°C 下以不同頻率恆溫結晶之流變實驗數據與利用修正後的 Palierne 懸浮物流變方程式所擬合之曲線圖。從圖中可以知道使用 Palierne 懸浮物流變方程式所擬合之曲線圖與流變數值的切合度相當好，在此我們把擬合所得到的參數值整理成表 5-11。我們可以發現 G'_{am} 與 $\Delta G'$ 會隨頻率的增加而變大，前者變大是遵循在 125°C 時的頻率曲線(圖 5-29)；理論上，有關晶核動力的成長速率常數只會受溫度的影響不會受頻率影響。從擬合的結果可看出在 125°C 下 k_2 與 k_3 隨頻率的變化量不大，可近乎視為常數。但生成速率常數(k_1)卻會隨頻率的增加而增加。從表 5-12 中了解到誘導時間與 $k_1+k_2+k_3$ 值和頻率間的趨勢是相符合的。

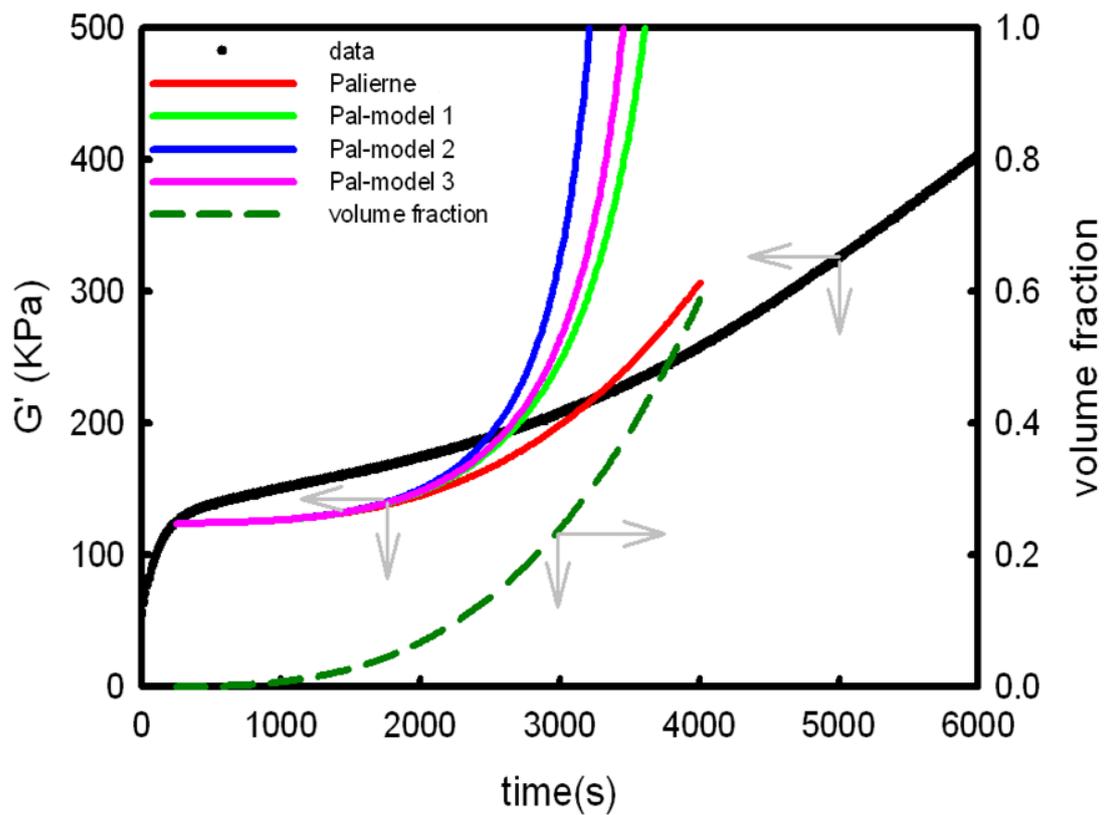
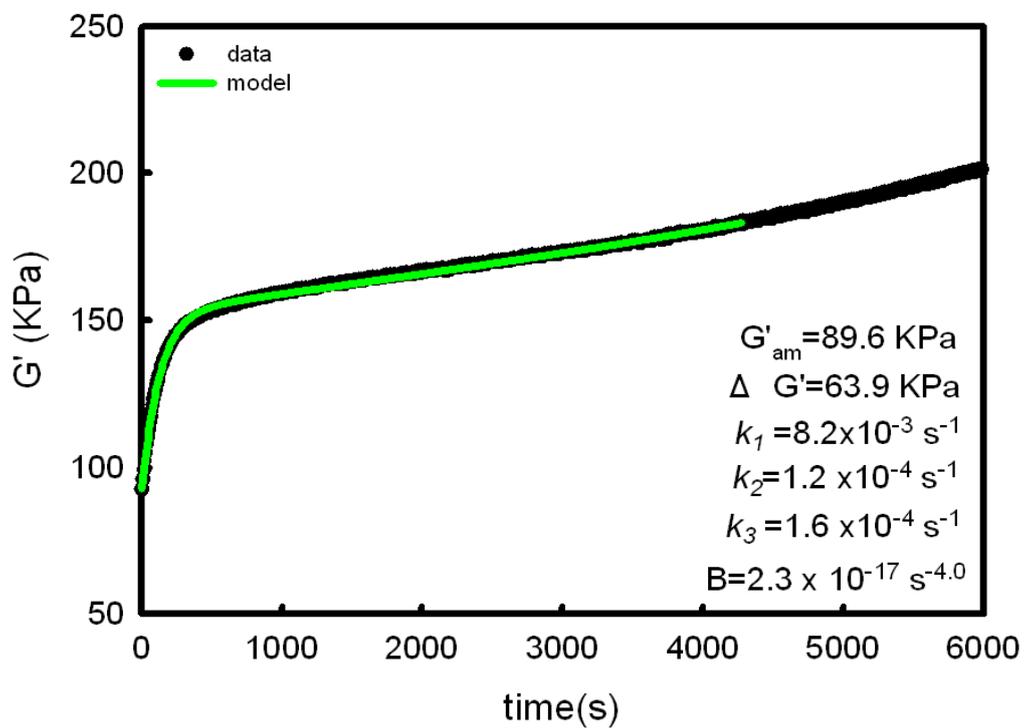
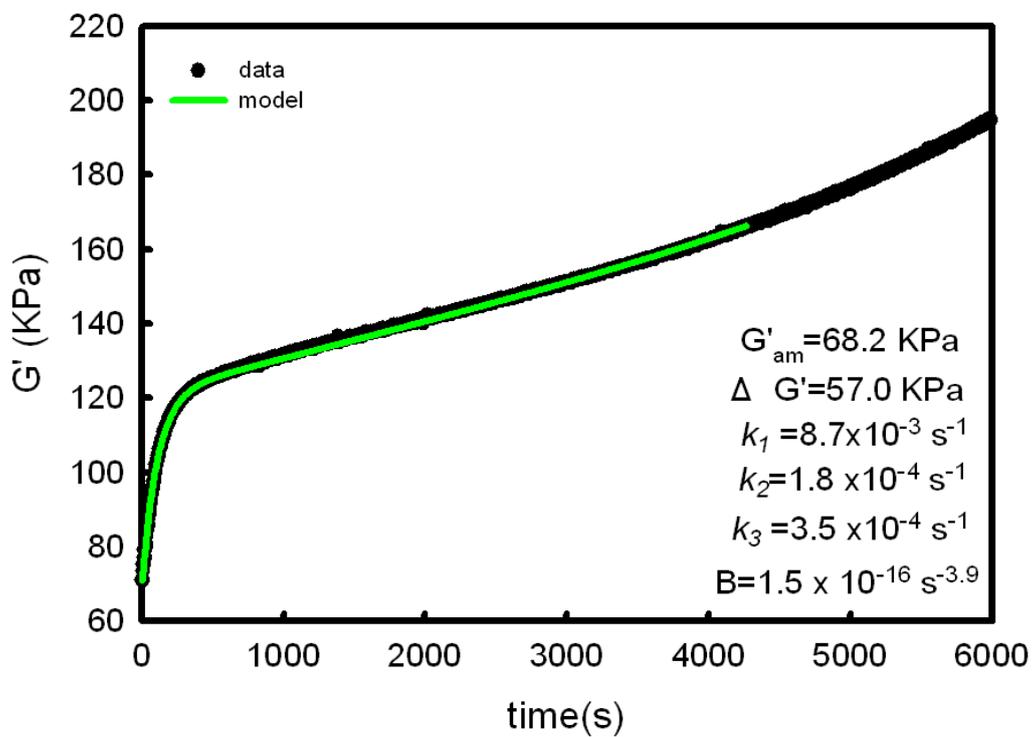


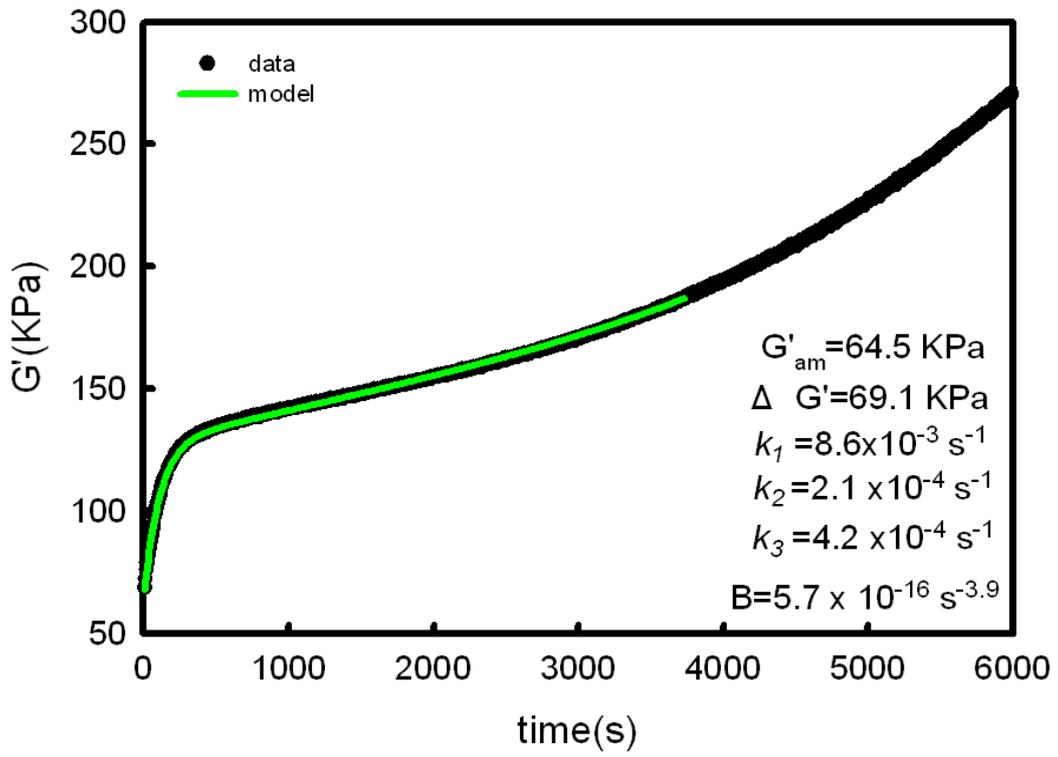
圖 5-35 PLA 在 110°C 時靜態恆溫結晶與利用 Palierne 方程式和 Pal 方程式所預測出來的流變數據之比較， $G_c^* = 214120 \text{ Pa}$ 、 $\phi_m = 0.64$ 。



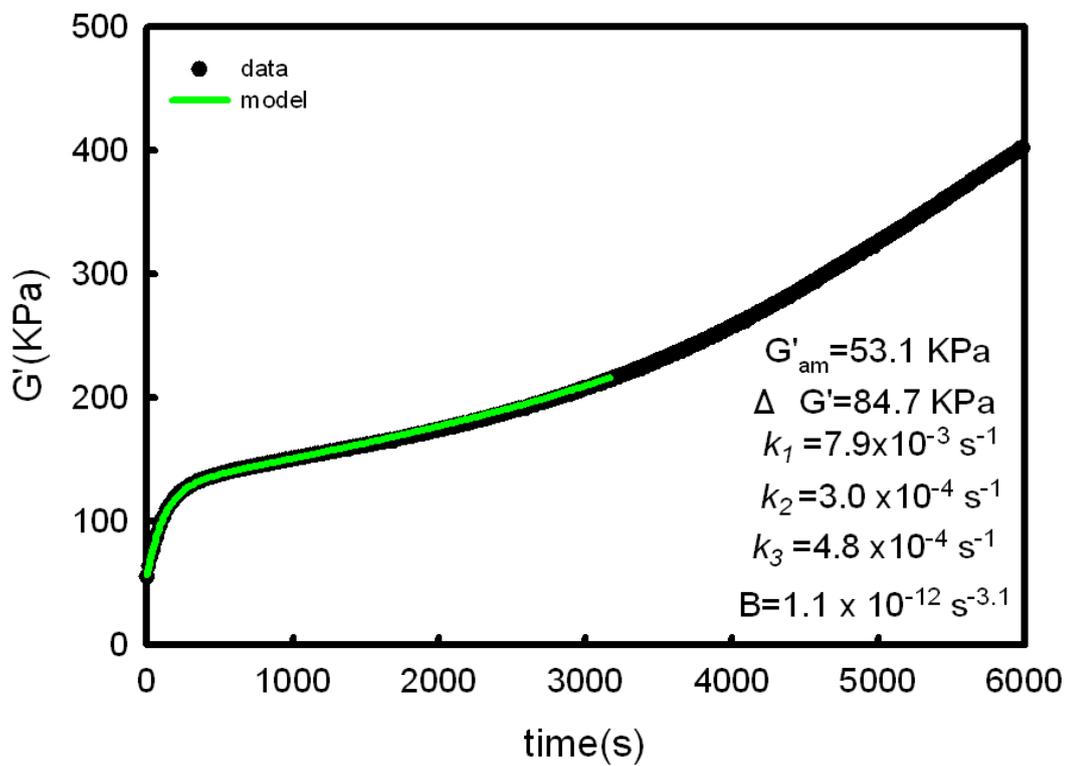
(a)



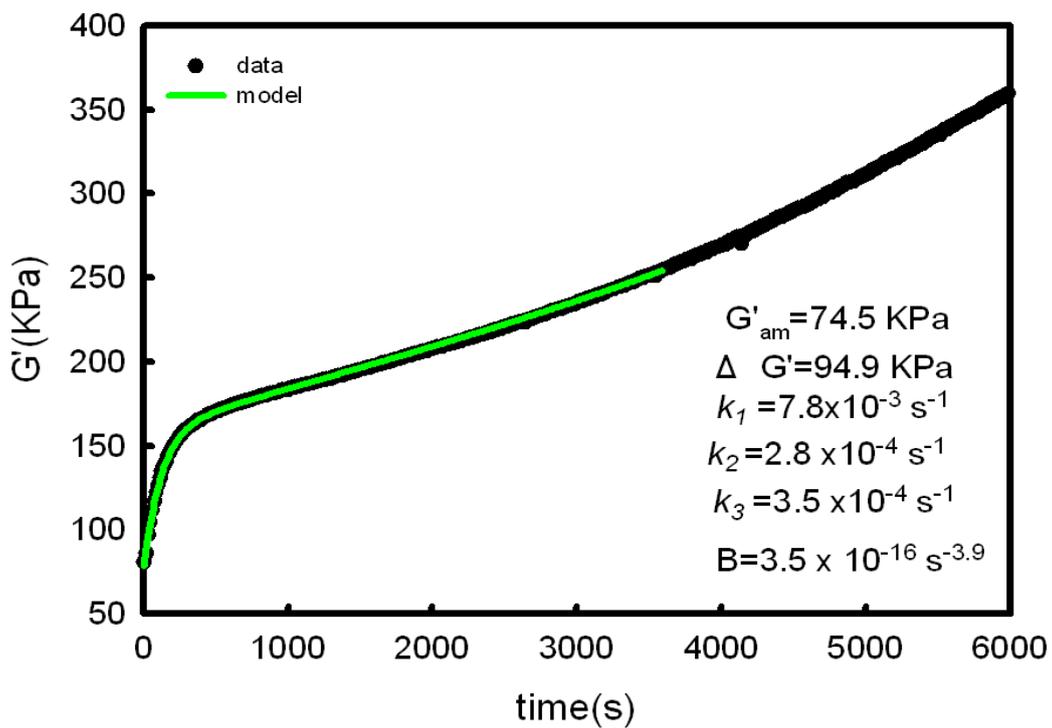
(b)



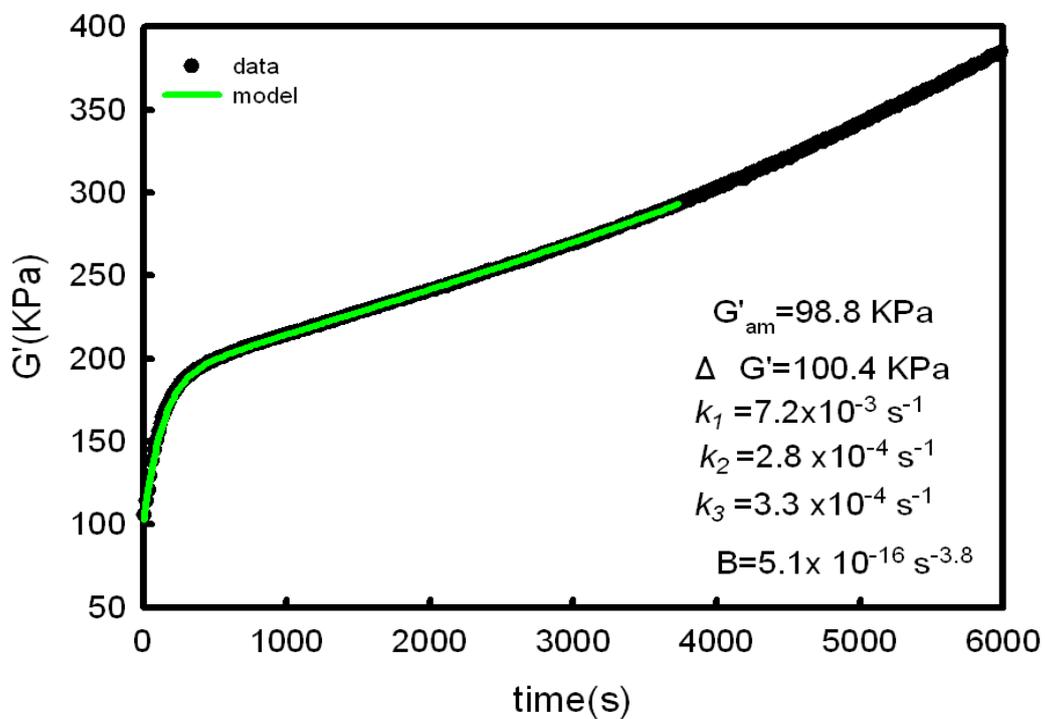
(c)



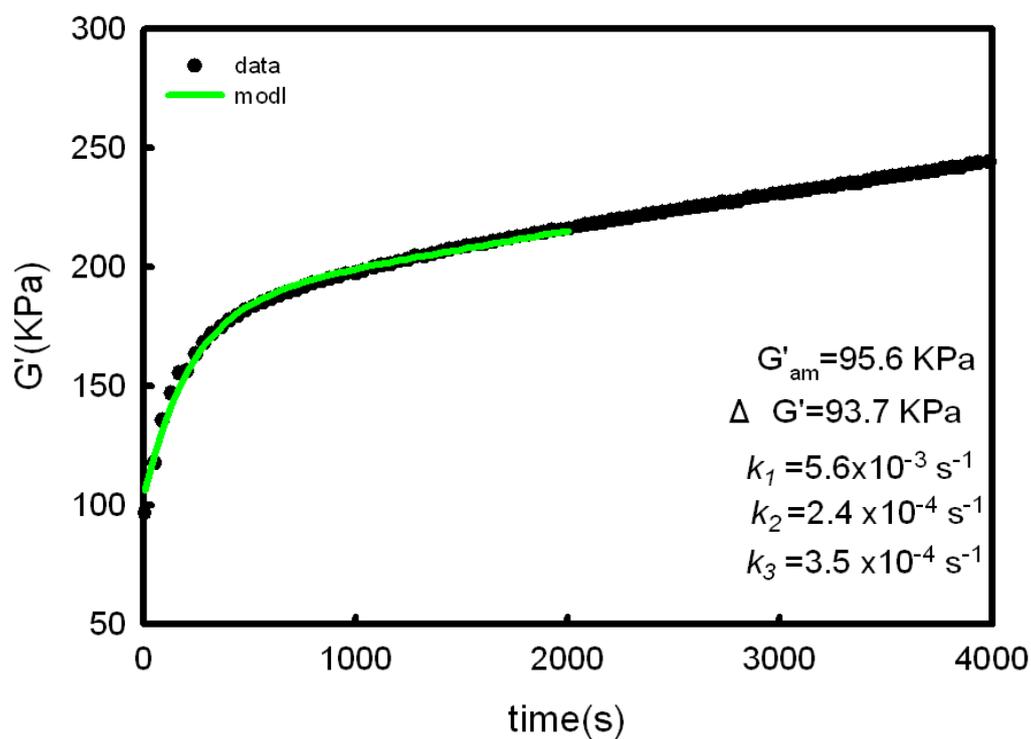
(d)



(e)



(f)



(g)

圖 5-36 聚乳酸(PLA)試樣分別於結晶溫度為(a) 125°C (b) 120°C (c) 115°C (d) 110°C (e) 105°C (f) 100°C (g) 95°C 恆溫結晶之流變數據和使用修正後的 Palierne 方程式得到最佳的擬合數據。

表 5-9 利用修正後的 Palierne 模式對於 PLA 在不同結晶溫度時的靜態結晶所得到之流變數據作擬合所得之最佳的擬合參數。

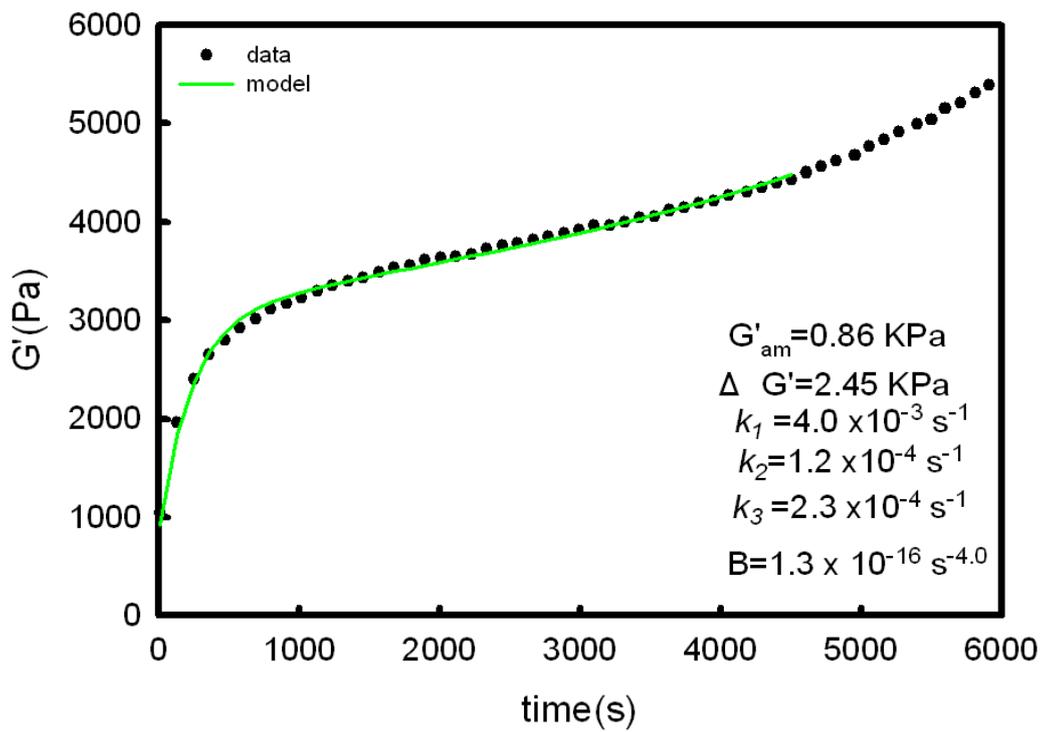
$$G' = \{G'_{am} + \Delta G' \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} [k_2 t + (1 - \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3})(1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t})]\} (1 + Bt^n)$$

Temp.	n	G' _{am} (KPa)	ΔG (KPa)	k ₁ (s ⁻¹)	k ₂ (s ⁻¹)	k ₃ (s ⁻¹)	B (s ⁻ⁿ)
95°C	3.8	95.6	93.7	5.6×10 ⁻³	2.4×10 ⁻⁴	3.5×10 ⁻⁴	---*
100°C	3.8	98.8	100.4	7.2×10 ⁻³	2.8×10 ⁻⁴	3.3×10 ⁻⁴	5.1×10 ⁻¹⁶
105°C	3.9	74.5	94.9	7.8×10 ⁻³	2.8×10 ⁻⁴	3.5×10 ⁻⁴	3.5×10 ⁻¹⁶
110°C	3.1	53.1	84.7	7.9×10 ⁻³	3.0×10 ⁻⁴	4.8×10 ⁻⁴	1.1×10 ⁻¹²
115°C	3.9	64.5	69.1	8.6×10 ⁻³	2.1×10 ⁻⁴	4.2×10 ⁻⁴	5.7×10 ⁻¹⁶
120°C	3.9	68.2	57.0	8.7×10 ⁻³	1.8×10 ⁻⁴	3.5×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻¹⁶
125°C	4.0	89.6	63.9	8.2×10 ⁻³	1.2×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻⁴	2.3×10 ⁻¹⁷

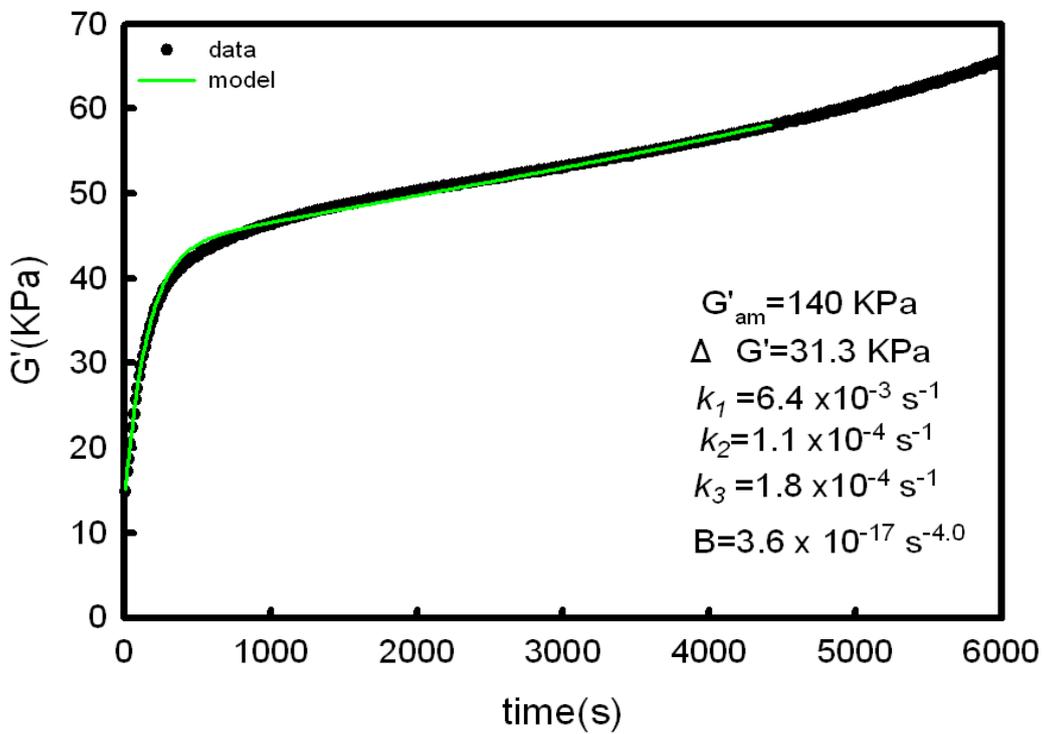
*95°C 只用 model 的前半部分擬合至結晶初期的流變數據(2000s)。

表 5-10 以 $T_{\text{ref.}} = 110^{\circ}\text{C}$ 、頻率 $\text{fre.} = 1\text{rad/s}$ 為基準之不同溫度同平移頻率下的誘導時間與晶胚之生成速率(k_1)、消失速率(k_3)和晶核的生成速率常數(k_2)之和。

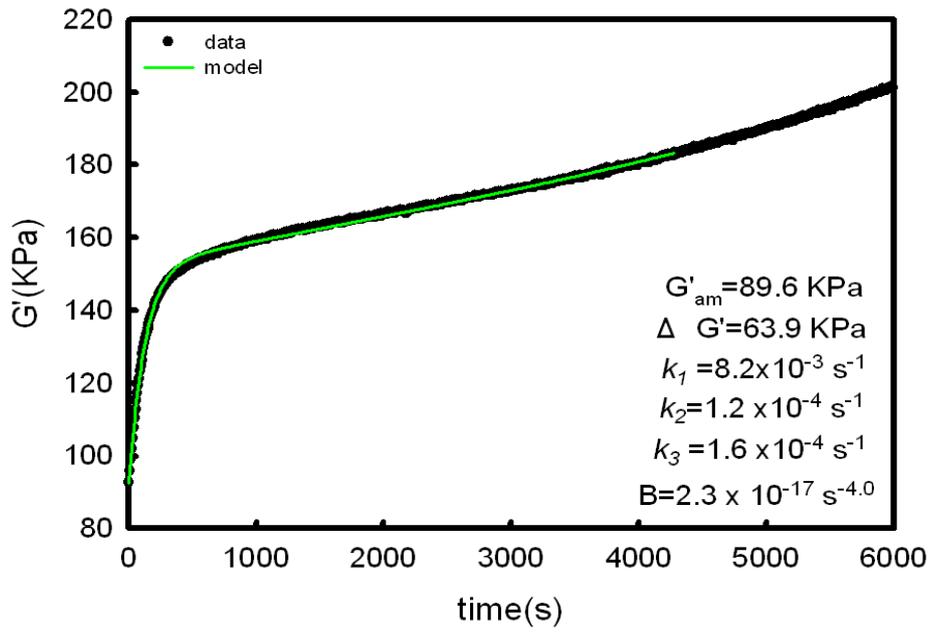
Temp.	Frequency (rad/s)	Span of nucleation stage, (induction time) (s)	$k_1+k_2+k_3$ (1/s)
95°C	0.2741	356±32	6.2×10^{-3}
100°C	0.7928	264±13	7.8×10^{-3}
105°C	0.8679	247±20	8.4×10^{-3}
110°C	1.0	233±34	8.7×10^{-3}
115°C	2.2449	223±33	9.2×10^{-3}
120°C	3.9956	225±31	9.2×10^{-3}
125°C	8.5925	252±17	8.5×10^{-3}



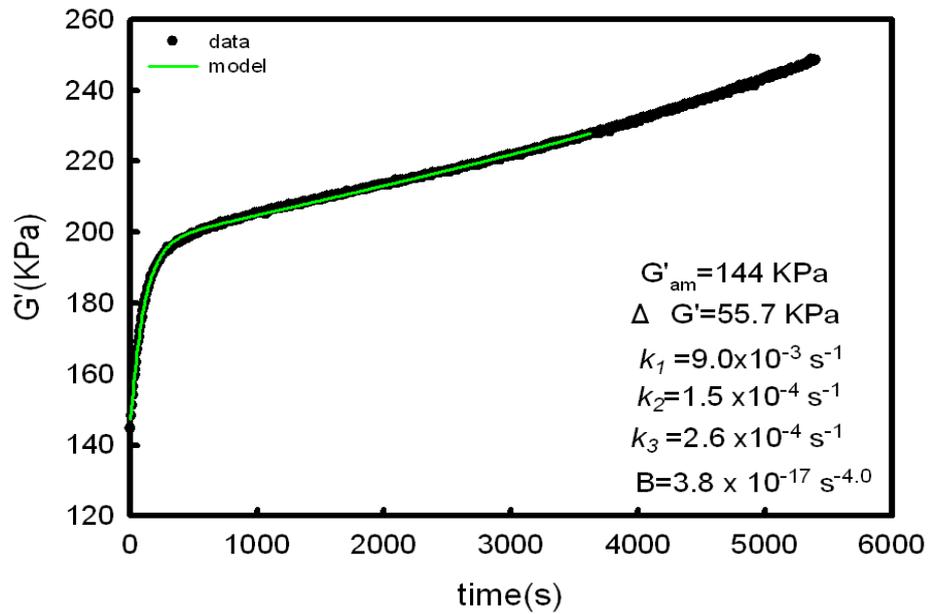
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 5-37 聚乳酸(PLA)試樣於結晶溫度為 125°C ，頻率分別為(a) 0.1rad/s (b) 1.0rad/s (c) 8.6rad/s (d) 20.6rad/s 恆溫結晶之流變數據並使用修正後的 Palierne 方程式所得之最佳的擬合數據。

表 5-11 利用修正後的 Palierne 模式對於 PLA 在結晶溫度為 125°C 時，不同頻率下靜態結晶所得到之流變數據作擬合所得之最佳的擬合參數。

$$G' = \left\{ G'_{am} + \Delta G' \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} \left[k_2 t + \left(1 - \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \right) (1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}) \right] \right\} (1 + Bt^n)$$

fre. (rad/s)	G _{am} (KPa)	ΔG (KPa)	k ₁ (s ⁻¹)	k ₂ (s ⁻¹)	k ₃ (s ⁻¹)	B (s ⁻⁴)
20.6	144	55.7	9.0×10 ⁻³	1.5×10 ⁻⁴	2.6×10 ⁻⁴	3.8×10 ⁻¹⁷
8.6	89.6	63.9	8.2×10 ⁻³	1.2×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻⁴	2.3×10 ⁻¹⁷
1.0	140	31.3	6.4×10 ⁻³	1.1×10 ⁻⁴	1.8×10 ⁻⁴	3.6×10 ⁻¹⁷
0.1	0.86	2.45	4.0×10 ⁻³	1.2×10 ⁻⁴	2.3×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻¹⁶

表 5-12 在 125°C 中不同頻率下之誘導時間(induction time)與晶胚之生成速率(k₁)、消失速率(k₃)和晶核的生成速率常數(k₂)之和。

Frequency (rad/s)	Span of nucleation stage, (induction time) (s)	k ₁ +k ₂ +k ₃ (1/s)
20.6	230±40	9.4×10 ⁻³
8.6	252±17	8.5×10 ⁻³
1.0	294±44	6.7×10 ⁻³
0.1	332±20	4.4×10 ⁻³

第六章 聚乳酸在連續剪切流場下之結晶行為與晶體分析

6-1 以單一方向剪切測量聚乳酸在動態結晶時的結晶行為

6-1-1 動態結晶之動態黏度分析

圖 6-1 為 PLA 從 200°C 以 10°C/min 降溫至結晶溫度 110°C，並以剪切速度為 0.16 s⁻¹ 連續剪切之動態黏度(剪切應力/剪切速率)曲線圖。動態黏度曲線一開始會隨剪切時間快速增加至一穩度值(1 s 至 20 s)(圖 6-1(b))，接著動態黏度值(圖 6-1(a))會再一次急速增加至一轉折點(此時的剪切時間約 200s)，當曲線經過此轉折點後，動態黏度值增加的幅度會趨於緩慢至第二轉折點(此時的剪切時間約 1300 s)，當經過第二轉折點後，曲線會以指數的形式快速的上升。由於我們在單一方向流場下所測得的 PLA 結晶過程之流變曲線的趨勢與文獻中[47, 49, 210-211]略有不同，亦即在我們的實驗中可觀察到動態黏度曲線之初期存在兩階段的變化。

為了清楚了解 PLA 結晶過程與流變曲線之間的關係，因此我們以加熱剪切平台(Linkam, CSS450)配合偏光顯微鏡(POM)並在相同的條件下作即時的晶體觀測，如圖 6-2。圖 6-2(a)為即時的晶體觀測，圖 6-2(b)為剪切後觀測不同位置的晶體。我們從偏光顯微鏡的照片可知道當剪切時間為 210 s 時有球晶的出現，且此時的球晶會隨著剪切流場而移動(210 s 至 216 s, 800 s 至 803 s)，這意味著球晶是隨著剪切

流場懸浮於非晶相中，且球晶間會有互相堆疊或聚集的情況（剪接時間為 400 s），當剪切時間達 600 s 時，我們可以發現有大量的球晶出現，這與文獻中[209]所提及的情況是相同的，剪切流場會誘導大量的球晶出現。而且球晶間互相堆疊或聚集的情況會越趨嚴重。另外，在剪切後樣品的不同位置之晶體成長情況展示在圖 6-2(b)。我們所觀察到的晶體主要是以球晶或碎晶為主，相較於靜態而言(圖 5-8(d))，在剪切下所觀察到的球晶是較小的，球晶的數量較多，且晶體會隨流場方向而排列。

從即時POM的晶體觀測，我們將所量測的動態黏度曲線大略區分成四個區段，如圖6-3。我們認為第五章中靜態結晶的晶胚轉成晶核然後成長變成晶體的概念仍適用於剪切下的結晶過程，雖然在剪切下會有生成非球晶的晶體，且晶胚的型態也會不同。在圖6-3(a)，於剪切20 s內，此時PLA的熔融態之動態黏度值受剪切的作用而快速的上升並達一穩定值。此區段被稱為Stage I。在此區段內，我們認為剪切的時間並不足以讓PLA熔融態中有晶胚或預成核物生成，此時的流變響應應該類似於高分子熔融態受簡單剪切之行為。再者，此區段的時間應屬於晶胚在生成前所需的孵化時間。因此，我們也稱Stage I為晶胚的孵化時間(Incubation time)。隨著剪切流場的持續作用(圖6-3(b))，動態黏度值會再快速的上升並達第一個轉折點，從Stage I的末端至第

一的轉折點的區段被我們稱為Stage II，在此區段中，即時的POM照片仍是一片黑暗，但是我們相信此階段是會有晶胚與晶核的生成，只是礙於此時這些有配向結構的尺寸是不能被偏光顯微鏡所觀察，且生成的晶核是會長成晶體並於下一區段被觀察到。在文獻中[47]，動態黏度值的上升被認為晶胚或晶核的出現，這些結構被視為交聯點，此交聯點會有效的使黏度值上升，且當結構物的數量達穩定時，黏度值會趨緩於一穩定值。由於這些有配向結構物的生成與達到穩定數量支配著此區段的流變行為，所以我們稱Stage II為晶核生成時間(Nucleation time)。此晶核生成時間也與晶核的生成速率有關。接續的區段中(Stage III)是介於第一個與第二個轉折點之間。即時POM的照片中顯示出球晶的出現與成長，但是此時的晶體尺寸與體積分率皆很小。我們認為此區段會同時發生晶核的生成與晶核成長轉變至晶體。也就是說，此時的PLA熔融態中存在著晶體懸浮物與含有定值密度晶核及晶胚的非晶相熔融態。而此區段內的黏度值之緩慢上升主要是由懸浮在含有定值密度晶核的非晶相的小晶體的體積分率增加所致的。最後，在黏度以指數形式成長階段(Stage IV)，照片中顯示出較大的晶體之體積分率，此時晶體間會互相碰撞並發生聚集現象。且熔融態的行為會類似膠體，這也就是造成此時黏度劇烈上升的原因。在第二轉折點的瞬間，大部分的文獻中[49,210-211]把此點稱為誘導時間

(Induction time)，即需要此時間才可觀察到大量的晶體，本研究也採用這個名稱。

再者，即時的SAXS觀測被使用於相同流場、結晶溫度下，所蒐集到SAXS序列圖顯示於圖6-4。當剪切時間於29.4 s時，此時的SAXS圖形顯示沒觀測到任何有配向結構。在84 s至331.8 s的時段中(位於流變曲線中的Stage II)出現橫條型(streak)的圖形可視為柱狀相的晶核所供給。然後，環狀的散射圖形會出現於714 s至1200 s之間(位於流變曲線中的Stage III與Stage IV)。其中在739.2 s、932.4 s與1188.6 s時，其環狀散射圖形為橢圓環狀，此橢圓環狀的散射圖形中可視為由two-lobes和正環狀的散射圖形所組成。即此環狀散射圖形意味著定向排列與各向均等排列，即是球晶的lamellae出現與成長。另外，當散射圖形的總強度增加時，其暗示著球晶的尺寸與數量皆在成長的。在即時SAXS觀測的幫助下，在連續剪切流場的結晶過程與流變響應間的關係會更清楚。除此之外，這序列圖也說明：在剪切流場下，PLA熔融態中的晶體除了球晶外，還可能生成其他有配向結構，如柱狀相的結構。

6-1-2 動態結晶之剪切速率的影響

圖 6-5 為在不同結晶溫度與剪切速率下的動態黏度曲線圖。圖中可明顯觀察到在曲線中的以指數形式成長的部份(Stage IV)會隨剪切

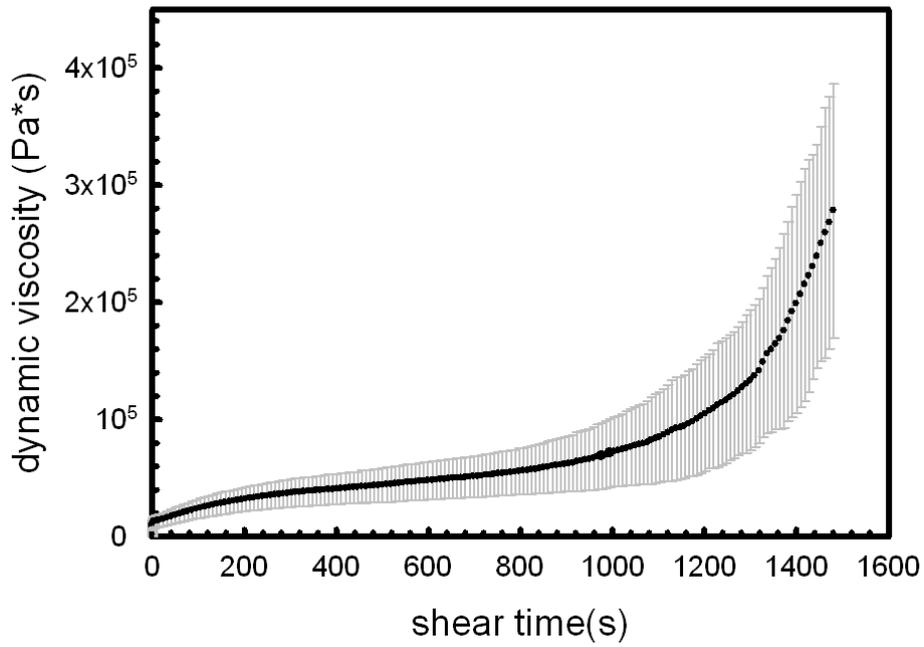
速率的增加而提早出現，換句話說，結晶耗時會隨剪切速率的增加而不斷的縮短。這與文獻中[49,69,79,212-217]所提到的觀點是一致的，剪切速率會提高結晶高分子的整體結晶動力，其中包括成核過程的時間與晶體成長的時間。在此我們從圖 6-5 中分別整理出晶核的孵化時間(表 6-1)、晶核的生成時間(表 6-2)與晶體的誘導時間(表 6-3)，並將此三種時間分別對剪切速率做圖於圖 6-6 至圖 6-8。圖 6-6 為在不同剪切速率下晶體的誘導時間之變化圖。由於剪切速率範圍的限定，圖中顯示出誘導時間和剪切速率間可能存在著兩種不同的關係。在圖 6-6(a)中，當結晶溫度較高時，圖中只會存在一個偏折點。相對地，在較低結晶溫度下(圖 6-6(b))，圖中卻出現兩個偏折點。在此，我們認為較高結晶溫度的第二偏折點應該是存在的，而且此第二偏折點是位於較高的剪切速率，但是在本研究中基於不同溫度下之相同剪切速率的探討與儀器偵測範圍(torque)的限定，我們在高結晶溫度下並沒有繼續往較高剪切速率作探討。此外，此偏折點也暗示著臨界剪切速率的存在且其區分結晶過程的行為。較小的臨界剪切速率的倒數被稱為 reptation 或 disengagement time(τ_d) [57,218]，此為高分子鏈伸展的特徵時間；當剪切速率低於 $1/\tau_d$ ，此情況下流場較弱，高分子的結晶行為是不受流場的影響。相反地，當剪切速率高於 $1/\tau_d$ 時，熔融態中會因剪切出現較大量的晶體且此時的晶體排列是較有秩序度的。另一

個與臨界剪切速率相關的值为 τ_R (Rouse time)，即高分子鏈段伸展的鬆弛時間。當臨界剪切速率高於 $1/\tau_R$ 時，流場會賦予有配向晶核的生成，進而發展成是 kebabs 晶體結構或有配向堆疊 lamellae 結構。在較高的結晶溫度下，如 125°C ，其臨界剪切速率為 0.08 s^{-1} ，則其 τ_d 相當於 12.5 s 。在較低的結晶溫度下，如 110°C ，兩個臨界剪切速率分別為 0.002 s^{-1} 與 0.8 s^{-1} 。在前者的速率值， τ_d 相當於為 500 s ，而在後者的速率值則顯示出 Rouse time 為 1.25 s 。Fang 等人[219]在類似的商用 PLA 中於 120°C 下分別得到 disengagement time (τ_d)與 Rouse time (τ_R) 為 38.8 s 和 1.17 s 。Zhong 等人[220]則使用分子量與聚合度是和我們類似的 PLA 於 135°C 下分別觀察到鬆弛時間為 131 s 與計算出 Rouse time 為 2.2 s 。與文獻的相比較下，我們所得到的結果是很合理的。

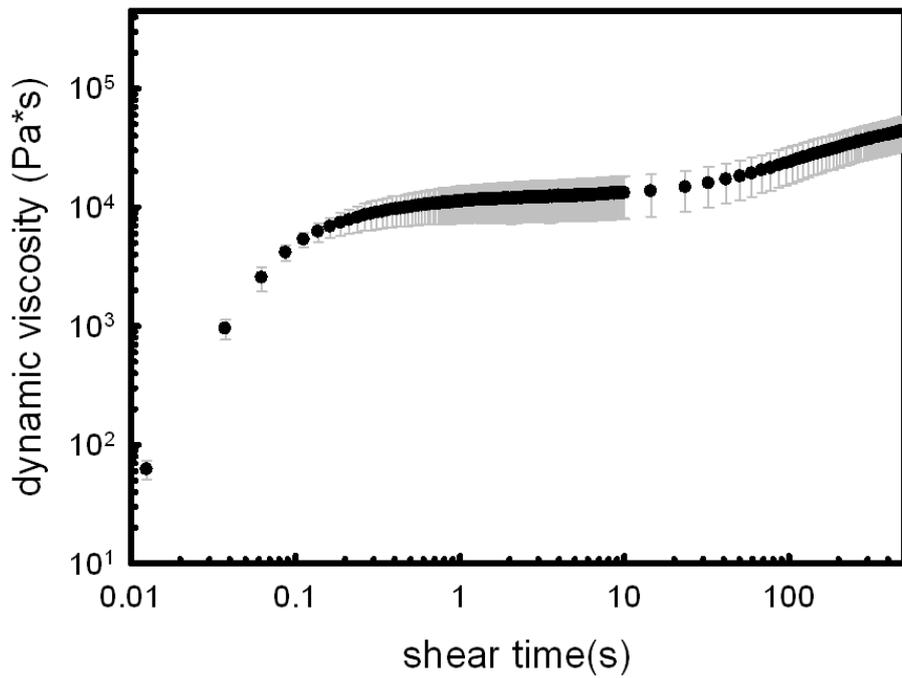
在晶核的生成時間與剪切速率的關係圖中(圖 6-7)，在較低的剪切速率下，其時間值為一固定值且與靜態結晶過程所擷取的結果一致。當剪切速率超過一臨界值時，晶核生成時間會隨剪切速率的增加而快速的下降。圖 6-7 中顯示剪切速率之臨界值分別為 0.8 s^{-1} (110°C)與 0.2 s^{-1} (125°C)，相對於鬆弛時間則分別為 1.25 s 與 5 s 。與前面的文獻與實驗數據相比，此值更接近於文獻值。

在圖6-8中，當在非常小的剪切速率下結晶時，晶核的孵化時間是可被較為完整的觀察到。當剪切速率超過一臨界值時(110°C 約為 0.8

s^{-1})，晶核的孵化時間會隨剪切速率的增加而下降。這是因為流場會加快晶核的生成，因此晶核的孵化時間就會隨著流場強度增加而縮短。另外，此臨界值也可能暗示著兩種不同形式的晶核之生成行為。在結晶過程的流變學中，“晶核的孵化時間是很特別的，這是由於在文獻中從未被報導過且在我們的靜態結晶實驗中也未偵測到此行為”。典型的成核動力學理論曾被應用於高分子的成核[221]，此理論主要敘述晶核生成速率從零經過一個S模式的路徑達一穩定值。此理論說明在成核初期熔融態中只會存在少量的晶胚。隨著時間的演變，熔融態中的晶胚數量會達一穩定值且此時會有較大且穩定數量的晶胚轉成晶核再成長轉變成晶體。因此，根據此理論，晶核的孵化時間與晶核的生成時間是存在的，且其是可以在流場的結晶過程中被討論的。

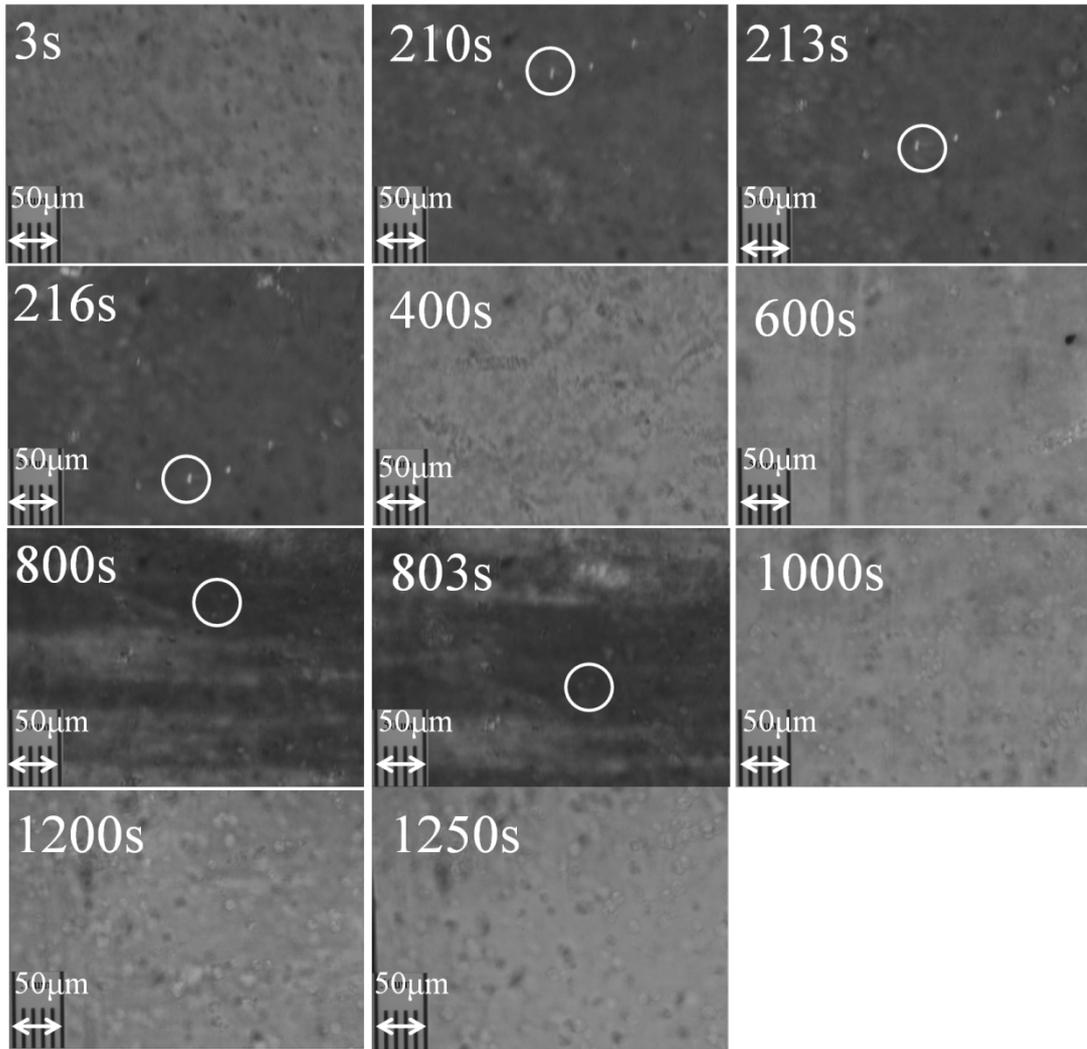


(a)

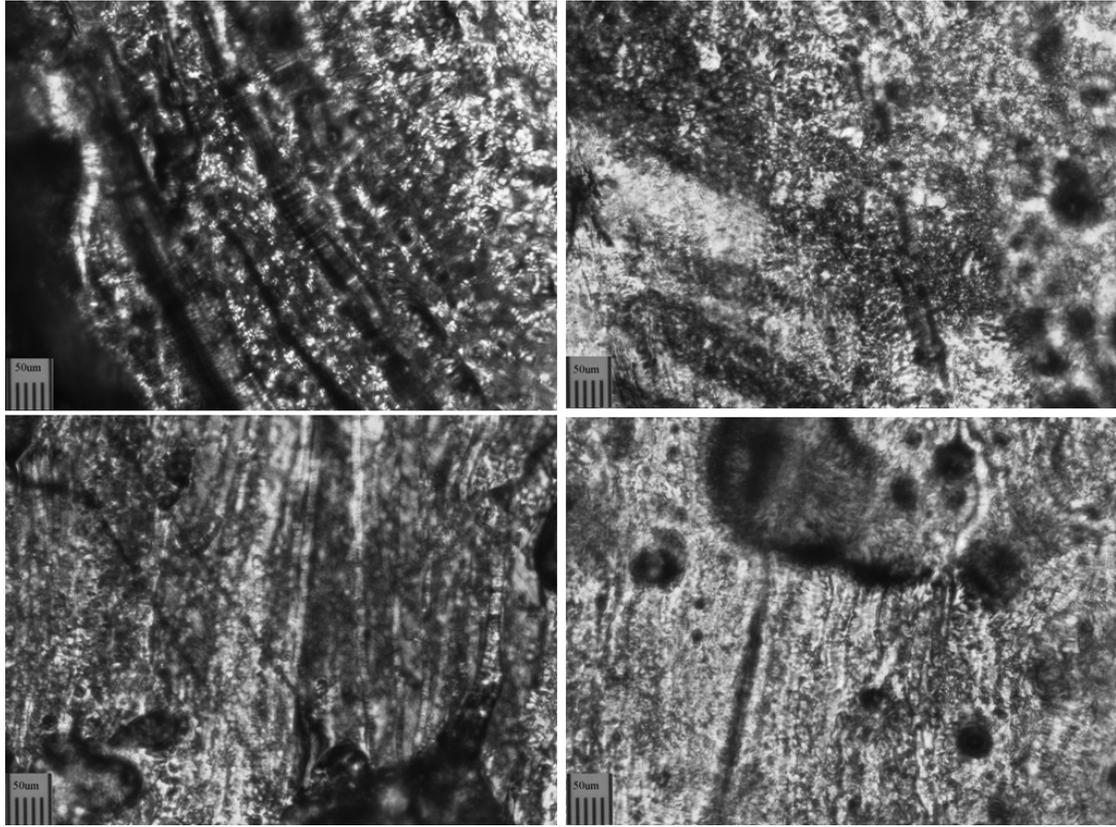


(b)

圖 6-1 PLA 在結晶溫度為 110°C ，剪切速率為 0.16 s^{-1} 之動態黏度曲線圖。(a)1500s、(b) 為圖(a)前 500 s 之 log-log 圖，灰色範圍為標準誤差。



(a)



(b)

圖 6-2 利用 POM 即時觀察 PLA 在流場中的晶體成長狀況(a) 結晶溫度 110°C ，剪切速率 0.16 s^{-1} 、(b) 剪切後。(流場方向： \downarrow)

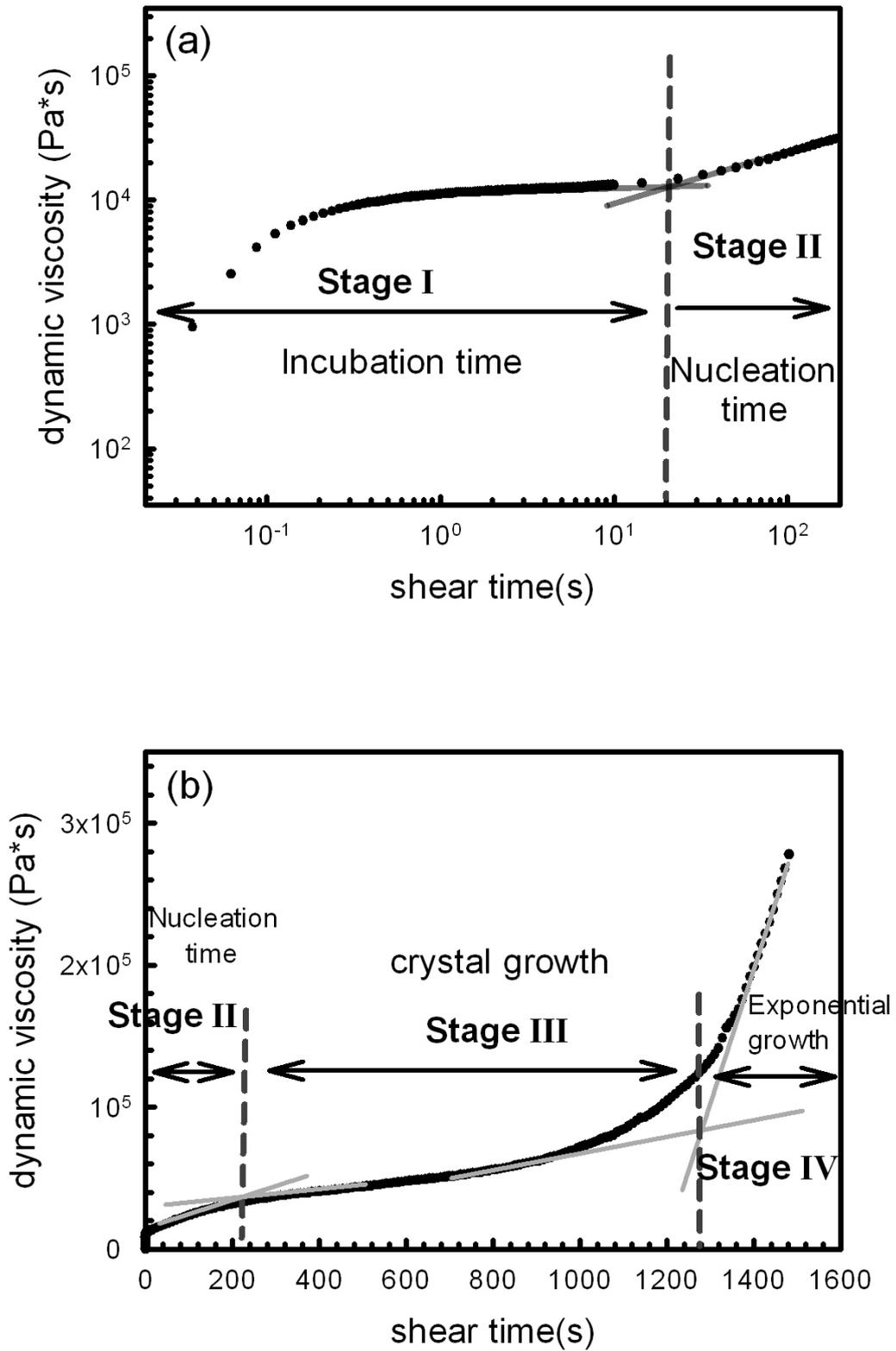


圖 6-3 PLA 在流場誘導結晶中的流變曲線區分圖。(a)結晶初期之 200 s (log-log 圖)，(b)結晶過程(linear-linear 圖)。

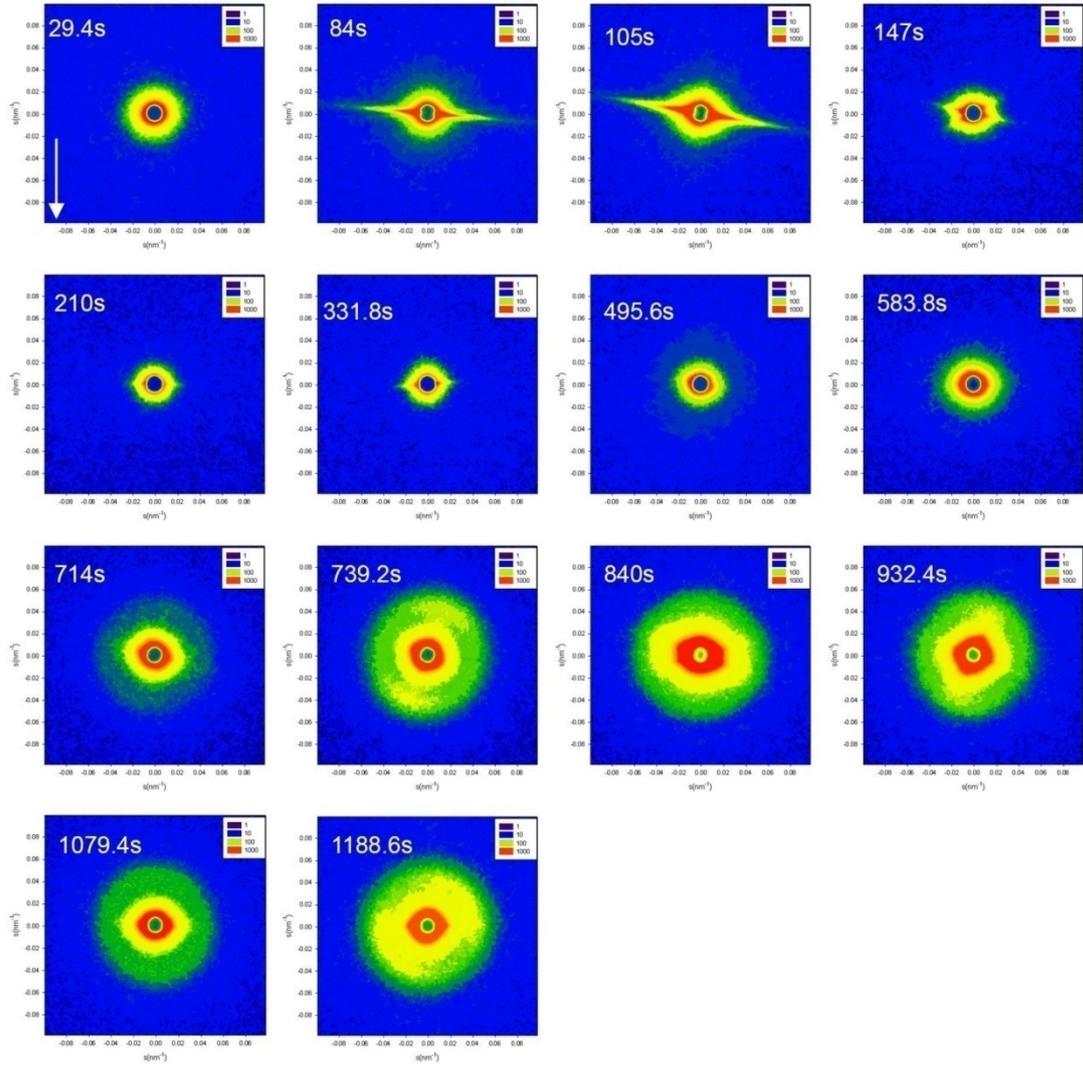
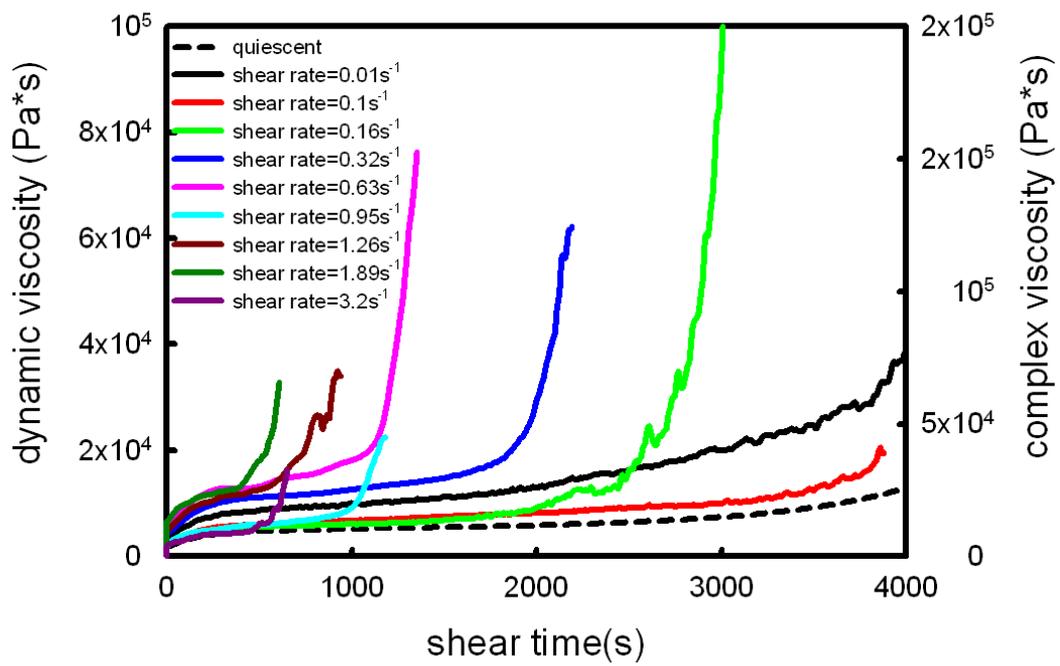
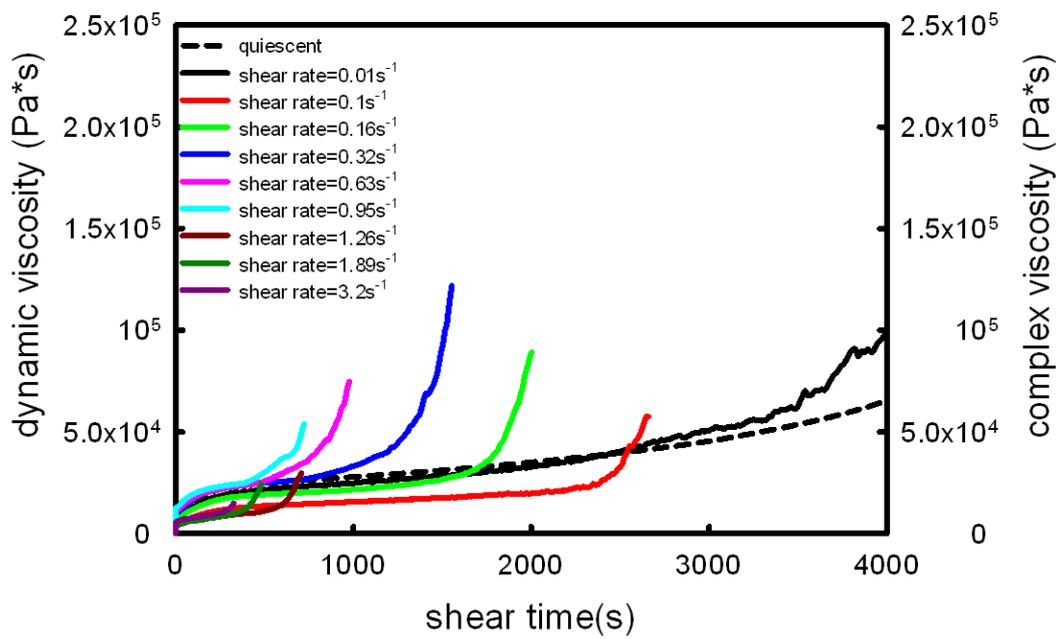


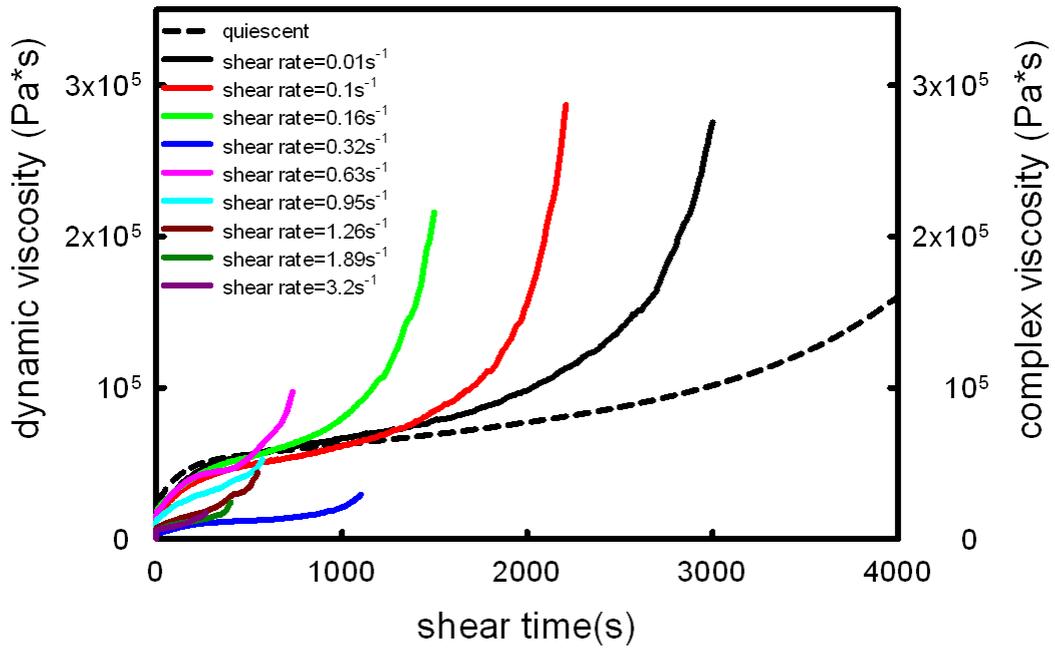
圖 6-4 在結晶溫度 110°C ，剪切速率 0.16 s^{-1} 下，即時的 2D-SAXS 圖形之演變，白色箭頭為流場方向。



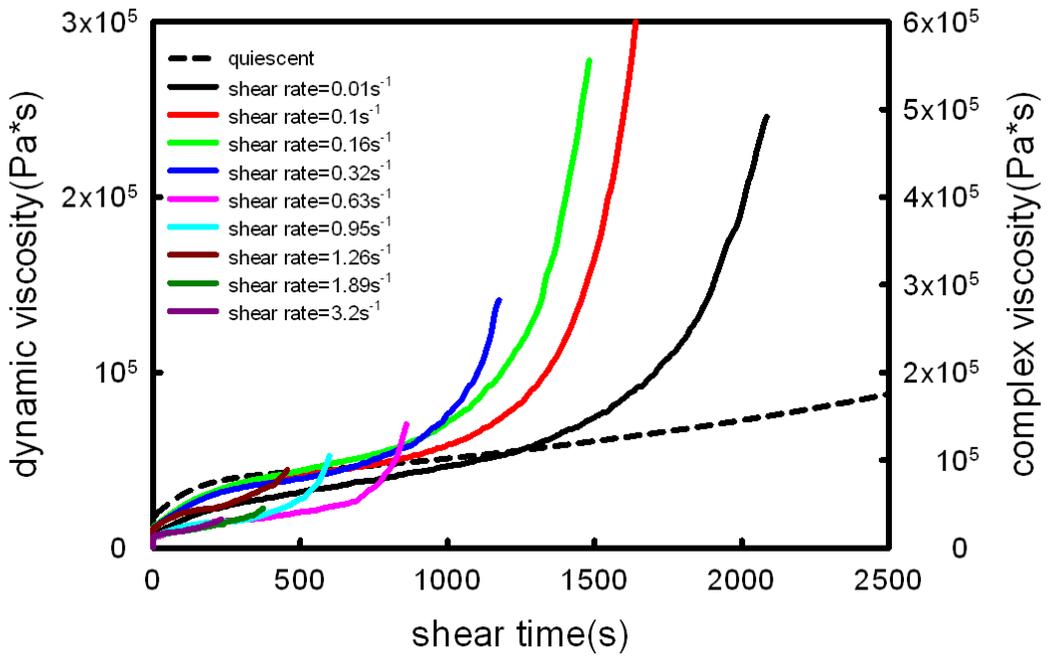
(a)



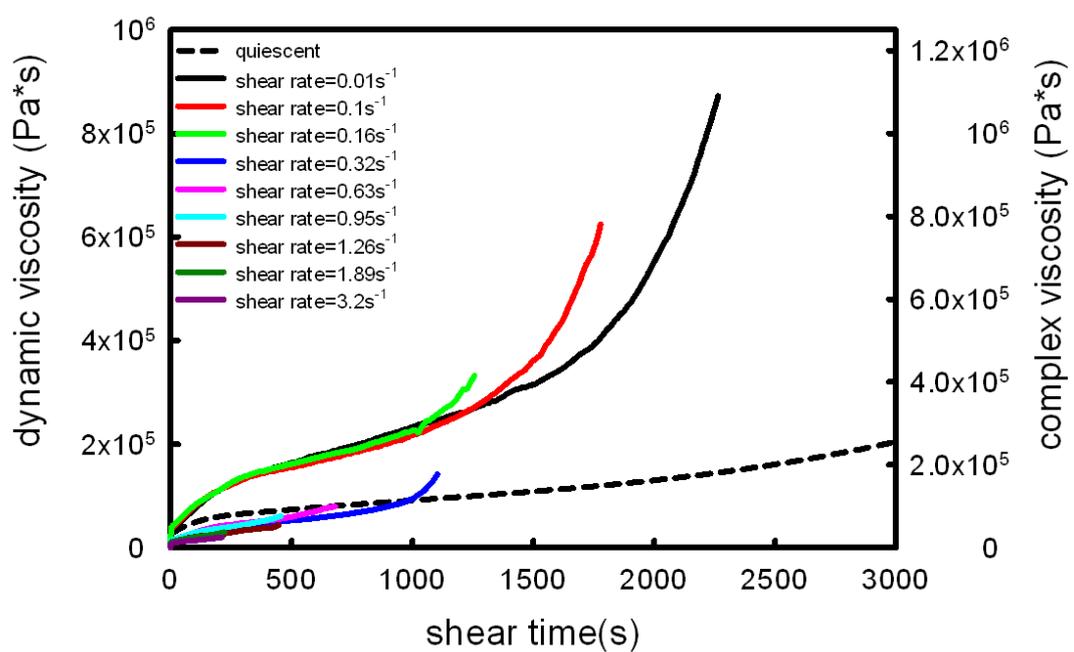
(b)



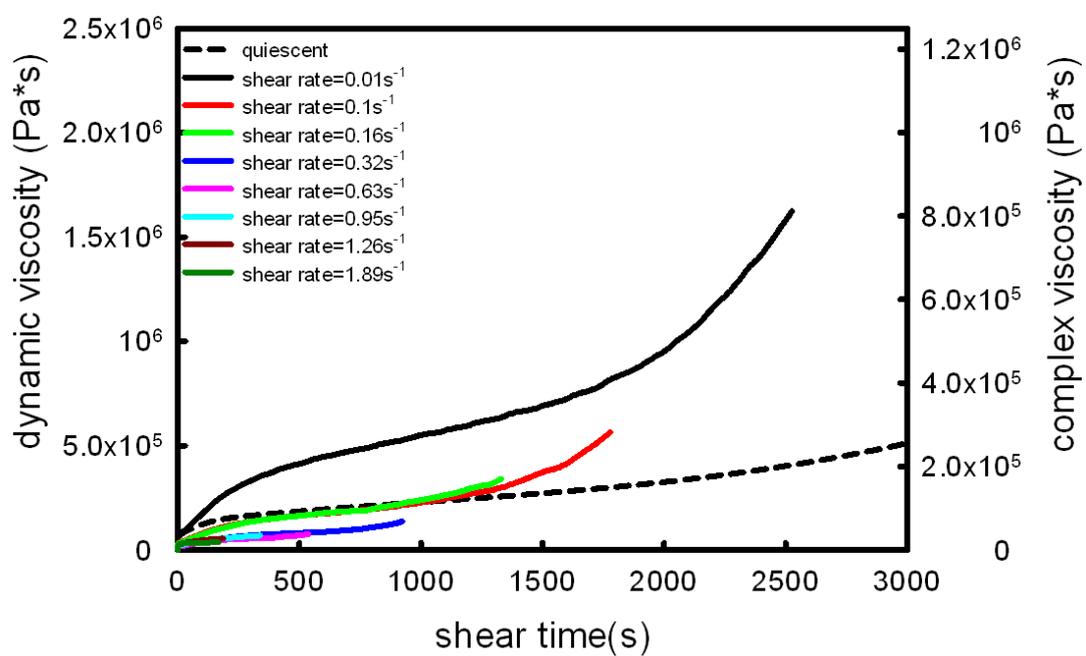
(c)



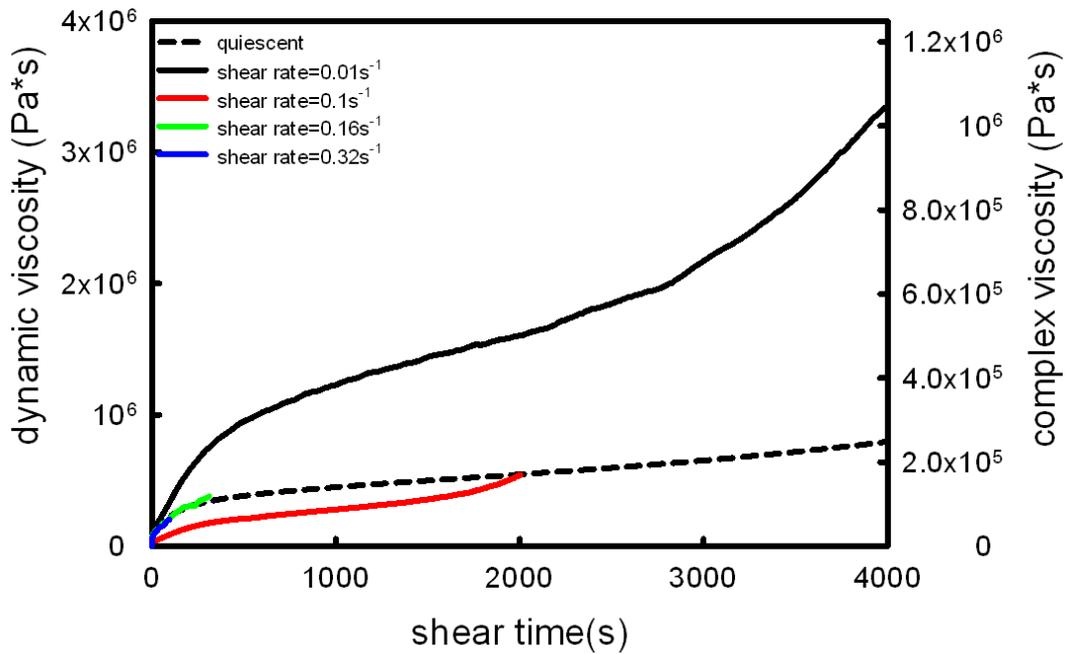
(d)



(e)



(f)



(g)

圖 6-5 PLA 在不同結晶溫度、不同剪切速率的流場誘導結晶下之動態黏度曲線圖(σ/γ (Eta), 實線)與靜態複數黏度(虛線) (a)125°C、(b)120°C、(c)115°C、(d)110°C、(e)105°C、(f)100°C、(g)95°C。

表 6-1 PLA 晶核在不同結晶溫度、不同剪切速率的流場中之晶核孵化時間(incubation time)(Stage I)。

Temp.(°C)	125°C	120°C	115°C	110°C	105°C	100°C	95°C
Shear rate (s ⁻¹)							
0.01	20.8	18.7	25.0	20.5	27.7	29.3	38.3
0.10	20.3	19.7	23.0	20.9	23.7	24.7	27.0
0.16	16.7	17.0	19.7	20.3	23.3	18.0	5.9
0.32	14.8	15.3	14.3	19.8	17.0	17.3	4.1
0.63	15.0	14.3	18.3	20.1	12.3	14.0	---
0.95	8.3	14.3	16.0	17.9	17.0	11.7	---
1.26	7.7	8.0	12.5	13.2	15.7	13.7	---
1.89	7.6	7.0	8.5	7.8	13.3	4.3	---
3.2	5.2	6.4	5.2	4.7	6.3	---	---

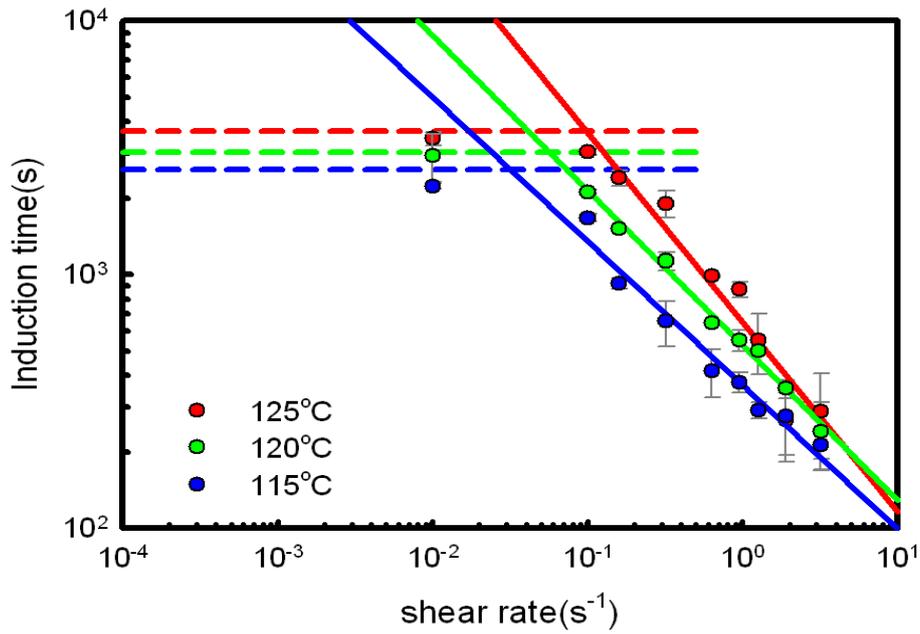
表 6-2 PLA 在不同結晶溫度、不同剪切速率的流場中之晶核生成時間(nucleation time)(Stage II)。

Temp.(°C)	125°C	120°C	115°C	110°C	105°C	100°C	95°C
Shear rate (s ⁻¹)							
0.01	187	207	201	166	185	236	367
0.10	183	249	171	152	199	179	270
0.16	243	232	203	177	213	229	132
0.32	200	160	198	177	166	206	14
0.63	138	137	150	147	146	120	---
0.95	129	107	116	106	96	104	---
1.26	149	86	78	101	79	58	---
1.89	128	35	88	40	41	16	---
3.2	90	61	31	29	50	---	---

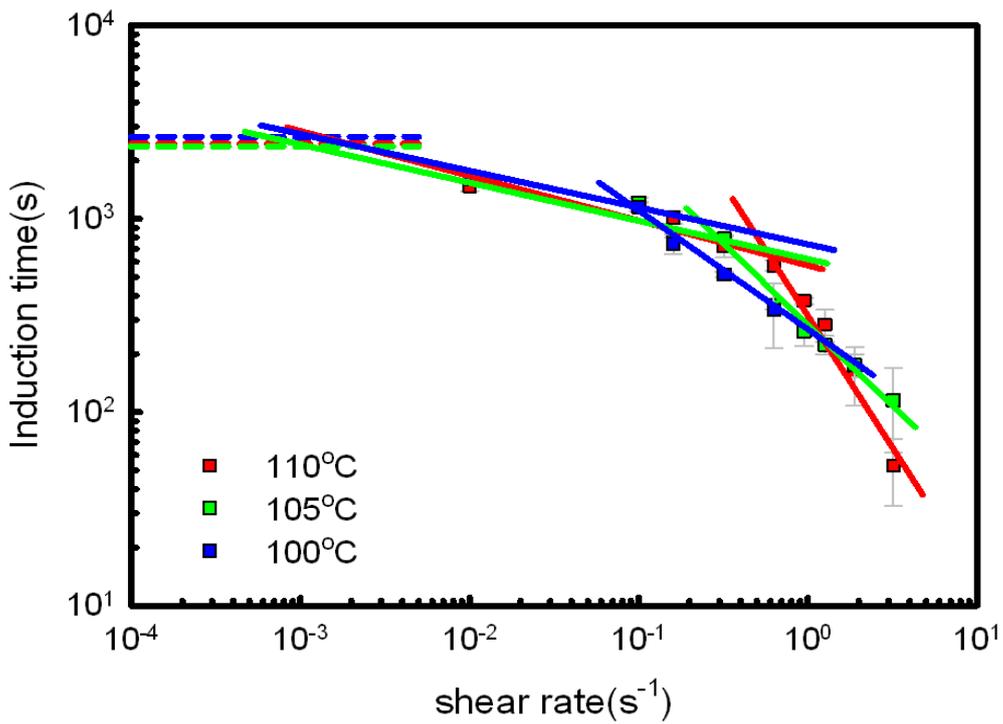
表 6-3 PLA 在不同結晶溫度、不同剪切速率的流場中之晶體誘導時間

(induction time)(stage III)。

Temp.(°C)	125°C	120°C	115°C	110°C	105°C	100°C	95°C
Shear rate (s ⁻¹)							
0.01	3442	2951	2231	1477	1603	1672	2659
0.10	3045	2120	1673	1195	1220	1151	1345
0.16	2404	1518	924	1016	832	745	---
0.32	1908	1131	654	721	791	515	---
0.63	984	644	417	572	359	338	---
0.95	873	552	376	377	262	---	---
1.26	552	502	292	284	224	---	---
1.89	268	355	276	162	176	---	---
3.2	289	241	212	53	115	---	---



(a)



(b)

圖 6-6 PLA 在流場誘導結晶中之晶體誘導時間(the induction time of crystals)與不同剪切速率的關係圖(a)115°C 至 125°C, (b)100°C 至 110°C。

虛線為從靜態結晶之黏彈性曲線所擷取出的時間點。

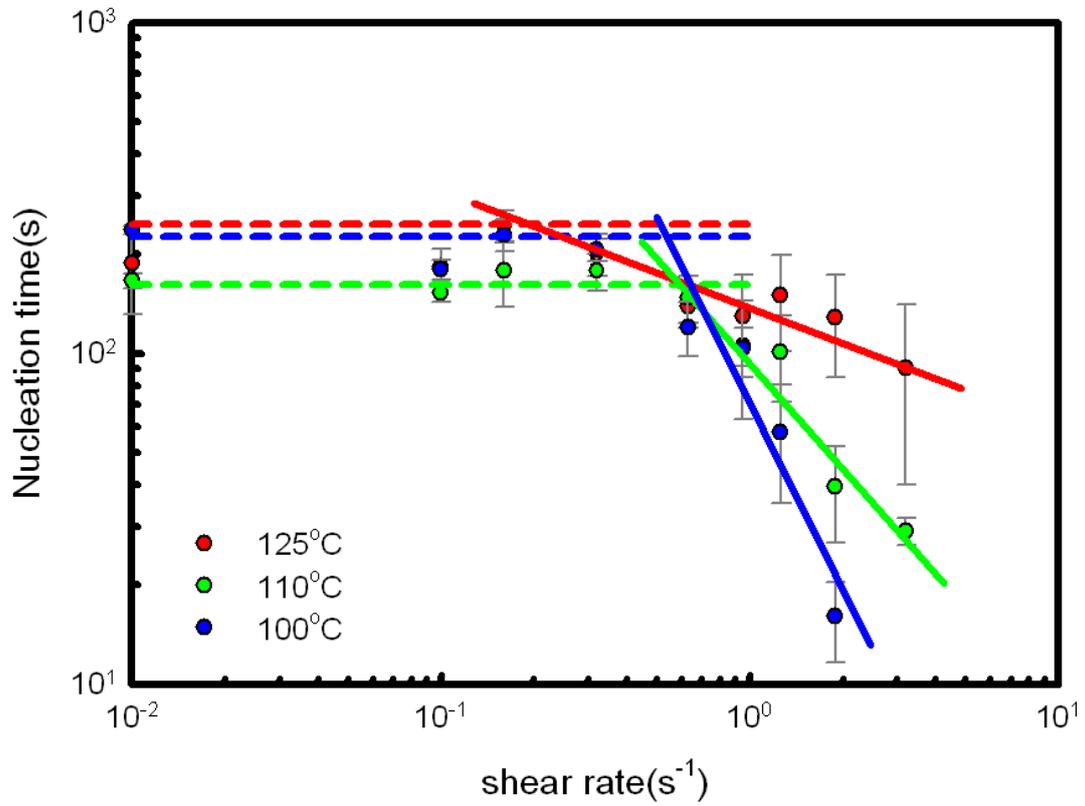


圖 6-7 PLA 在流場誘導結晶中之晶核生成時間(nucleation time)與不同剪切速率的關係圖。虛線為從靜態結晶之黏彈性曲線所擷取出的時間點。

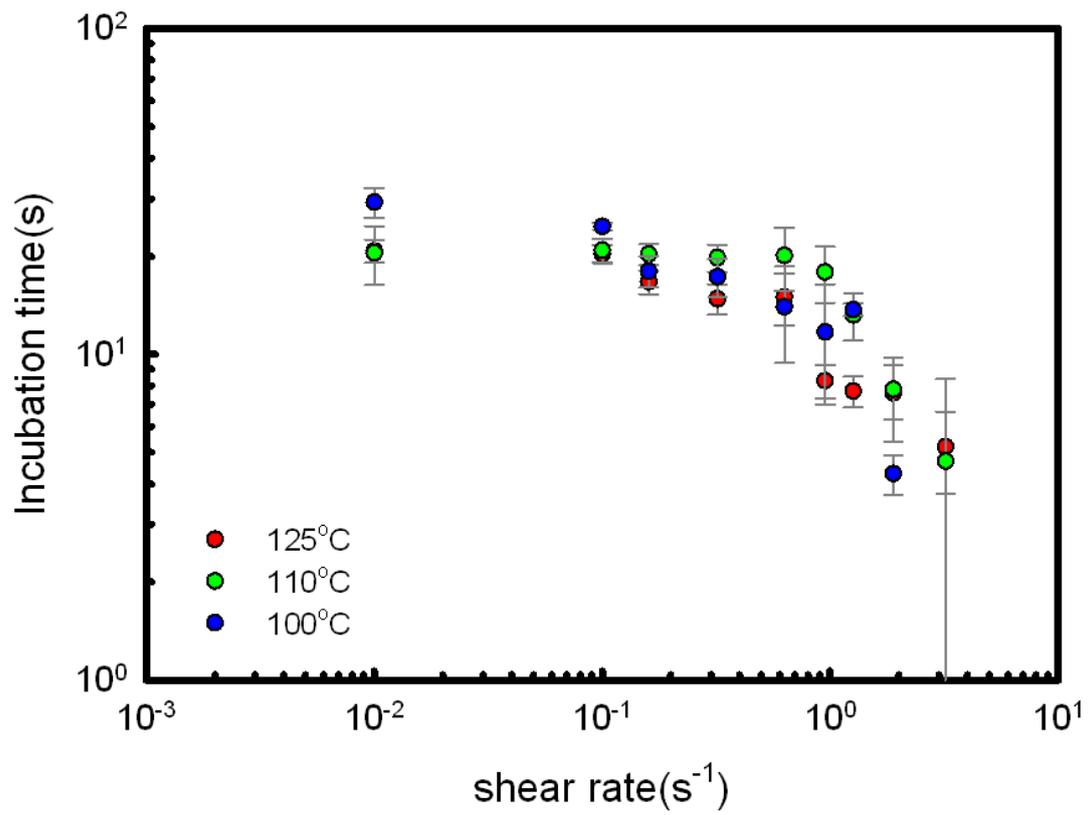


圖 6-8 PLA 在流場誘導結晶中之晶核孵化時間(incubation time)與剪切速率的關係圖。

6-2 剪切流場中晶體結構之動態即時 SAXS 觀測與分析

從圖6-2中，我們從即時的POM照片中可觀察到剪切流場可誘導出大量的球晶，但Steenbakkers 等人[209]觀察到剪切流場除了會誘導出大量的球晶外，還會產生有配向的纖維狀的晶體結構。Lee等人[215]的文獻中也整理出當剪切速率達一臨界值時，結晶高分子會出現棒狀結構或柱狀結構。但是在此研究中，我們從POM的照片中並無法明顯看到此種結構，所以我們使用即時的SAXS與WAXS在流場誘導結晶中(flow-induced crystallization)觀察更微觀的結構變化。

6-2-1 SAXS視窗所得實驗圖形與連續剪切流場中被觀測之試樣體積所相對應的時空關係

對於連續剪切流場的觀測而言，由於在連續剪切的結晶實驗中，從視窗所看到的內涵與靜態結晶或短時間剪切中斷做靜態觀察不同。所以在討論連續剪切流場的觀測結果之前，我們將說明視窗所得之實驗數據與連續剪切流場中被觀測之試樣體積所相對應的時空關係。圖4-4可以看出剪切室的設計，剪切是由上下兩平行板構成，下板為轉動板，在剪切圈中有4軸向肋，與肋相間的是挖空區，上板為實心的固定板，剪切圈中挖有一個直徑0.5 mm的視窗。所以當下板的軸向肋旋轉至視窗之X光所經過的位置時，SAXS偵測器會得到一張不完整的SAXS散射圖形或空白的散射圖形(如圖6-11中的214.2 s與218.4 s)，

我們將不針對此類的散射圖形做探討與分析。再者，在即時的SAXS觀察受連續剪切的PLA結晶行為時，蒐集每張散射圖形所花費的時間為4.2 s(綠色範圍與紫色範圍，圖6-9)，但是所觀察到的SAXS散射圖形其實是曝光的時間內(4.2 s中之前2 s，圖6-9的綠色範圍)通過X光照射區域的結構共線的散射總和，4.2 s中之後2.2 s(圖6-9的紫色範圍)為數據的傳輸與存檔。也就是說當散射圖上標示的剪切時間為4.2 s時，所觀察到的散射圖形為0到2 s的時段內通過X光照射區域的結構之散射總和；當剪切時間達8.4 s，所觀察到的散射圖形為4.2到6.2 s的時段內通過X光照射區域結構之散射總和，其後所觀察到的散射圖形將依此類推。

另外，在曝光時間內被觀察的樣品範圍，此後稱為曝光範圍被分析於圖6-10。如圖6-10(a)所示，假若上板到下板的速度分布為線性，流體速度從上板的零隨著y座標的增加而增加到下板的V。若從零秒開始計時，由於剪切流動的關係，圖中的藍色斜線在t秒整與右紅線重合，也就是說t秒後藍線上的物質將離開曝光區。同樣的藍色虛斜線，則是在t秒整與左紅線重合，t秒後藍線虛線上的物質將進入曝光區，所以兩條藍斜線所隔出的範圍就是在t秒整時正好在曝光區中的物質。再從圖6-10(b)來看，某次實驗中的曝光時間為t到t+2秒在t+2秒時粉紅實線恰與紅線重合，這代表藍實線與粉紅實線所隔出的範圍，

或標示為C區內的物質原先在 t 秒整時是在曝光區內，而會在 t 與 $t+2$ 秒之間陸續離開曝光區。同理，兩藍色與粉紅色的虛線所隔出的區域，或標示為D區內的物質是原先不在曝光區內但會陸續進入曝光區。而A區內的物質就是在 t 與 $t+2$ 秒之間一直停留在曝光區內。圖6-10(b)的區劃必須有個前提才能成立，這前提為 $V_{t+0.5} > V_{(t+2)}$ ，就是剪切速率必須小於 0.625 s^{-1} 。若剪切速率高過 0.625 s^{-1} ，整個分區的情狀要用圖6-9(c)表示。這情況下，A、C與D區內的物質仍與圖6-10(b)的情況相同，但多出一個B區，此區的物質是在 t 與 $t+2$ 秒之間進入曝光區又離開。然而觀測區域中的不同位置在通過x-ray曝光區時，因為速度會隨 y 座標的增加而增加，所以不同高度的試樣在通過曝光區時之滯留時間也會不同，因而對散射圖形的貢獻程度也會有所差異。因此我們將先從有效滯留時間探討觀測區域中的不同位置對散射圖形的貢獻程度，我們將觀測區域做區分並分別分析其有效滯留時間，

A：此區域的物質在曝光之滯留時間為曝光時間(2 s)。

B：當 $\dot{\gamma} > 0.625 \text{ s}^{-1}$ 才會存在，此區域的物質再曝光區內之滯留時間是 $\frac{0.5}{v}$ ， v 是物質通過曝光區的線性速度，隨高度而改變。

C：以粒子的觀點，在開始曝光的瞬間，此時的粒子是位於曝光區內，在時間為 t 秒時其位置為 x ，此 x 介於 vt 與 $vt+0.5$ 之間，且此粒子隨著曝光時間會逐漸移出曝光區，即有效滯留時間為 $\frac{x-vt}{v}$ ， v 是物質通過曝

光區的線性速度。

D：以粒子的觀點，在開始曝光的瞬間，此時的粒子是在曝光區外，在時間為 t 秒時其位置為 x ，此 x 介於 $v(t+2)$ 與 $v(t+2)+0.5$ 之間，且此粒子隨著曝光時間會逐漸移入曝光區，且在 $t+2$ 秒時，此粒子仍停留於曝光區內，即有效滯留時間為 $\frac{0.5 - (x - v(t+2))}{v}$ 。

對於觀測區域中不同位置對 SAXS 散射圖形之貢獻度與至流時間有關，我們區分對有效滯留時間做積分，

當 $\dot{\gamma} < 0.625 \text{ s}^{-1}$ ，

$$A : \int_0^{0.4} \int_{V(t+2)}^{Vt+0.5} 2dx dy = \int_0^{0.4} (1 - 4V) dy = (y - 2y^2 \dot{\gamma})_0^{0.4} = 0.4 - 0.32 \dot{\gamma} \quad (6-1)$$

$$C : \int_0^{0.4} \int_{Vt}^{V(t+2)} \left(\frac{x - Vt}{V} \right) dx dy = \int_0^{0.4} (2V) dy = (\dot{\gamma} \cdot y^2)_0^{0.4} = 0.16 \dot{\gamma} \quad (6-2)$$

$$D : \int_0^{0.4} \int_{Vt+0.5}^{V(t+2)+0.5} \left(\frac{0.5 - (x - (V(t+2)))}{V} \right) dx dy = \int_0^{0.4} (2V) dy = (\dot{\gamma} \cdot y^2)_0^{0.4} = 0.16 \dot{\gamma} \quad (6-3)$$

當 $\dot{\gamma} > 0.625 \text{ s}^{-1}$ ，

$$A : \int_0^{\frac{0.25}{\dot{\gamma}}} \int_{V(t+2)}^{Vt+0.5} 2dx dy = \int_0^{\frac{0.25}{\dot{\gamma}}} (1 - 4V) dy = (y - 2y^2 \dot{\gamma})_0^{\frac{0.25}{\dot{\gamma}}} = \frac{0.125}{\dot{\gamma}} \quad (6-4)$$

$$B : \int_{\frac{0.25}{\dot{\gamma}}}^{0.4} \int_{Vt+0.5}^{V(t+2)} \left(\frac{0.5}{V} \right) dx dy = \int_{\frac{0.25}{\dot{\gamma}}}^{0.4} \left(1 - \frac{0.25}{V} \right) dy = \left(y - \frac{0.25}{\dot{\gamma}} \ln y \right)_{\frac{0.25}{\dot{\gamma}}}^{0.4} \\ = 0.4 - \frac{0.25}{\dot{\gamma}} - \frac{0.25}{\dot{\gamma}} (\ln 0.4 - \ln \frac{0.25}{\dot{\gamma}}) \quad (6-5)$$

$$C : \int_{\frac{0.25}{\dot{\gamma}}}^{0.4} \int_{Vt}^{V(t+2)} \left(\frac{x - Vt}{V} \right) dx dy + \int_{\frac{0.25}{\dot{\gamma}}}^{0.4} \int_{Vt}^{Vt+0.5} \left(\frac{x - Vt}{V} \right) dx dy = \int_{\frac{0.25}{\dot{\gamma}}}^{0.4} (2V) dy + \int_{\frac{0.25}{\dot{\gamma}}}^{0.4} \left(\frac{0.125}{V} \right) dy \\ = (\dot{\gamma} \cdot y^2)_0^{\frac{0.25}{\dot{\gamma}}} + \left(\frac{0.125}{\dot{\gamma}} \ln y \right)_{\frac{0.25}{\dot{\gamma}}}^{0.4} = \frac{0.0625}{\dot{\gamma}} + \frac{0.125}{\dot{\gamma}} (\ln 0.4 - \ln \frac{0.25}{\dot{\gamma}}) \quad (6-6)$$

$$\begin{aligned}
& \int_0^{0.25} \int_{V(t+0.5)}^{V(t+2)+0.5} \left(\frac{V(t+2)+0.5-x}{V} \right) dx dy + \int_{\dot{\gamma}}^{0.4} \int_{V(t+2)}^{V(t+2)+0.5} \left(\frac{V(t+2)+0.5-x}{V} \right) dx dy \\
D : &= \int_0^{0.25} \int_{\dot{\gamma}}^{V(t+2)+0.5} (2V) dy + \int_{\frac{0.25}{\dot{\gamma}}}^{0.4} \left(\frac{0.125}{V} \right) dy = (\dot{\gamma} \cdot y^2)_0^{0.25} + \left(\frac{0.125}{\dot{\gamma}} \ln y \right)_{\frac{0.25}{\dot{\gamma}}}^{0.4} \\
&= \frac{0.0625}{\dot{\gamma}} + \frac{0.125}{\dot{\gamma}} \left(\ln 0.4 - \ln \frac{0.25}{\dot{\gamma}} \right)
\end{aligned} \tag{6-7}$$

以 $\dot{\gamma}=0.32 \text{ s}^{-1}$ 為例，觀測區域對 SAXS 散射圖形的貢獻度為 $A(0.2976) > C、D(0.0512)$ 。也就是說，當 SAXS 散射圖形出現特徵圖形時，此時特徵結構原先在的區域之機率為 $A > C、D$ 。若 $\dot{\gamma}=1 \text{ s}^{-1}$ ，觀測區域對 SAXS 散射圖形的貢獻度為 $A(0.125) > C(0.1213)、D(0.1213) > B(0.0324)$ 。換句話說，當 SAXS 散射圖形出現特徵圖形時，此時特徵結構原先在的區域之機率為 $A > C、D > B$ 。若 $\dot{\gamma}=1.25 \text{ s}^{-1}$ ，觀測區域對 SAXS 散射圖形的貢獻度為 $C(0.1193)、D(0.1193) > A(0.1) > B(0.0614)$ 。亦即，當 SAXS 散射圖形出現特徵圖形時，此時特徵結構原先在的區域之機率為 $C、D > A > B$ 。可以根據前面的貢獻度結果，將 y 分成四個區塊，分別算出各區塊對 SAXS 圖形之貢獻度如下：

$y=0\sim 0.1 \text{ mm}$ ：

$$\begin{aligned}
& \int_0^{0.1} \int_{V(t+2)}^{V(t+0.5)} 2 dx dy + \int_0^{0.1} \int_{V(t)}^{V(t+2)} \left(\frac{x-Vt}{V} \right) dx dy + \int_0^{0.1} \int_{V(t+0.5)}^{V(t+2)+0.5} \left(\frac{0.5-(x-(V(t+2)))}{V} \right) dx dy \\
&= \int_0^{0.1} (1-4V) dy + \int_0^{0.1} (2V) dj + \int_0^{0.1} (2V) dy \\
&= (y-2y^2\dot{\gamma})_0^{0.1} + (\dot{\gamma} \cdot y^2)_0^{0.1} + (\dot{\gamma} \cdot y^2)_0^{0.1} = 0.1
\end{aligned} \tag{6-8}$$

$y=0.1\sim 0.2 \text{ mm}$ ：

$$\begin{aligned}
& \int_{0.1}^{0.2} \int_{V(t+2)}^{Vt+0.5} 2dx dy + \int_{0.1}^{0.2} \int_{Vt}^{V(t+2)} \left(\frac{x-Vt}{V}\right) dx dy + \int_{0.1}^{0.2} \int_{Vt+0.5}^{V(t+2)+0.5} \left(\frac{0.5-(x-(V(t+2)))}{V}\right) dx dy \\
&= \int_{0.1}^{0.2} (1-4V) dy + \int_{0.1}^{0.2} (2V) dy + \int_{0.1}^{0.2} (2V) dy \\
&= (y-2y^2\dot{\gamma})_{0.1}^{0.2} + (\dot{\gamma} \cdot y^2)_{0.1}^{0.2} + (\dot{\gamma} \cdot y^2)_{0.1}^{0.2} = 0.1
\end{aligned} \tag{6-9}$$

y=0.2~0.3 mm :

$$\begin{aligned}
& \int_{0.2}^{0.3} \int_{V(t+2)}^{Vt+0.5} 2dx dy + \int_{0.2}^{0.3} \int_{Vt}^{V(t+2)} \left(\frac{x-Vt}{V}\right) dx dy + \int_{0.2}^{0.3} \int_{Vt+0.5}^{V(t+2)+0.5} \left(\frac{0.5-(x-(V(t+2)))}{V}\right) dx dy \\
&= \int_{0.2}^{0.3} (1-4V) dy + \int_{0.2}^{0.3} (2V) dy + \int_{0.2}^{0.3} (2V) dy \\
&= (y-2y^2\dot{\gamma})_{0.2}^{0.3} + (\dot{\gamma} \cdot y^2)_{0.2}^{0.3} + (\dot{\gamma} \cdot y^2)_{0.2}^{0.3} = 0.1
\end{aligned} \tag{6-10}$$

y=0.3~0.4 mm :

$$\begin{aligned}
& \int_{0.3}^{0.4} \int_{V(t+2)}^{Vt+0.5} 2dx dy + \int_{0.3}^{0.4} \int_{Vt}^{V(t+2)} \left(\frac{x-Vt}{V}\right) dx dy + \int_{0.3}^{0.4} \int_{Vt+0.5}^{V(t+2)+0.5} \left(\frac{0.5-(x-(V(t+2)))}{V}\right) dx dy \\
&= \int_{0.3}^{0.4} (1-4V) dy + \int_{0.3}^{0.4} (2V) dy + \int_{0.3}^{0.4} (2V) dy \\
&= (y-2y^2\dot{\gamma})_{0.3}^{0.4} + (\dot{\gamma} \cdot y^2)_{0.3}^{0.4} + (\dot{\gamma} \cdot y^2)_{0.3}^{0.4} = 0.1
\end{aligned} \tag{6-11}$$

我們可以知道不同高度(y方向)的觀測區域對散射圖形之貢獻度皆相同，這意味著靠近固定板的試樣在進入x-ray觀測範圍雖然較少，但會有較長的有效滯留時間。而在靠近轉動板的部分，雖然其有效滯留時間較短，但卻會有較多試樣進入x-ray觀測範圍。換句話說，在流場中所觀察到的即時散射圖形主要是由幾乎不動的上半部試樣與較大移動量的下半部試樣中的結構所混合貢獻。這也暗示著靠近轉動板的試樣會有較大的替換程度，而靠近固定板的試樣的替換程度則是較小。若此時散射圖形的變化是由靠近固定板的試樣造成的，則散射圖形的

變化程度會類似於靜態結晶時的散射圖形之變化程度。這代表著散射圖形的變化程度是較慢的且圖形會有持續性，我們從前一章靜態結晶中 SAXS 散射圖形之觀察也可知道此散射圖形的變化需要較長時間(1000 s至2000 s)。但是從受剪切的 SAXS 散射圖形觀察中，由於圖形是在短時間內(幾十秒)一直變化(即特徵結構會有變化或消失)，因此我們認為剪切時所得到的散射圖形之變化主要是由靠近轉動板的試樣造成的，這是因為靠近轉動板的試樣在進入曝光區是較多(亦即有較大的替換程度)且不同位置受剪切誘導出的特徵結構也有些微差異，所以我們才會觀察到 SAXS 散射圖形在短時間內會不斷的變化。

6-2-2 連續剪切流場下即時 SAXS 圖形的演變

圖 6-11 與圖 6-12 分別為 PLA 試樣在結晶溫度 110°C 和 125°C 以不同剪切速率作流場誘導結晶的 SAXS 即時的觀測。在每個結晶溫度下，我們分別以兩個不同的剪切速率說明剪切誘導結晶時 PLA 試樣中微結構的變化，其餘剪切速率的 SAXS 圖形演變於附錄三。當結晶溫度為 110°C、剪切速率為 0.1 s⁻¹ 時(圖 6-11(a))，一開始的 SAXS 散射圖形(剪切時間為 4.2 至 180 s)皆為 PLA 的非晶相所顯現的。當剪切時間為 193.2 s(下板已轉動 0.13 圈)，SAXS 圖形中的水平方向會出現橫條紋(streak)，從文獻中，我們歸類出在流場的作用下會出現此散射圖形的兩種情況，其一為柱狀之預成核物或微纖維之柱狀結構

(microfibril) [45,56-57,222-224]，另一為微空隙(microvoid) [224-227]。

後者的情況常在拉伸的流場下被發現，意即試樣的狀態需在固態的情況才會發生此種結構。這與我們此時所觀察的PLA狀態是不相同的。

再者，Yamazaki 等人[228]也在短暫的剪切流場下利用 SEM 與 SAXS

觀察 PLA 會有微纖維柱狀結構的存在。因此，我們認為此時所觀測

到的橫條紋應該是由柱狀之預成核物或微纖維之結構所顯現出的散

射圖形。而且此時柱狀結構與流場方向會夾一特定角度(向右邊傾斜)。

當剪切時間至 197.4 s，散射圖形出現較長的橫條紋，這意味著所觀察

到的柱狀結構是屬於較細的(直徑比 193.2 s 的柱狀結構小)。而當剪切

至 201.6 s 與 478.8 s 時，散射圖形中會出現兩條與流場方向夾不同角

度的橫條紋(double streak)，這代表著此曝光時間內曝光區內存在著兩

種與剪切流場不同方向的柱狀結構或是只有一種 Z 型的結構存在。隨

著剪切時間達 260.4 s 與 512.4 s(在出現 double streak 之後)，此時又只

觀察到一橫條紋，但其與流場方向是互相垂直，也就是柱狀結構的軸

線與流場方向平行。而當剪切時間為 462 s 與 642.6 s 時，所出現的橫

條紋是向左傾斜並與流場方向夾一特定角度。另外，當剪切時間為

714 s，特徵散射圖形(streak)會暫時消失且此時的散射圖形與一開始

的散射圖形相同(非晶相)，這意味著此時段內曝光區內無任何有配向

結構。接著，當剪切時間為 781.2 s 時，streak 的特徵散射圖形會再一

次出現。最後，當剪切時間達 978.6 s、995.4 s 與 1155 s (下板已轉動 0.65、0.66 與 0.76 圈)時，散射圖形會逐漸顯現出圓環狀的散射(會與 streak 特徵圖形共存之)，這主要是由無方向性的 lamellae 所顯現的。

在較大的剪切速率下(剪切速率為 0.63 s^{-1})(圖 6-11(b))，一開始的散射圖形也是非晶相所貢獻的；當剪切時間達 96.6 s(下板已轉動至 0.51 圈時)與 180.6 s(下板已轉動至 0.96 圈時)時，散射圖形會出現橫條紋(streak)，且在不同範圍與不同剪切時間內所得到的橫條紋也會與流場方向夾不同的特定角度，但在 96.6 s 至 180.6 s 的範圍內卻又沒出現橫條紋散射圖形。隨著剪切時間達 189 s 與 214.2 s(此兩不同時間的下板已轉動至 1 圈與 1.13 圈)，239.4 s 與 247.8 s(此兩不同時間的下板已轉動至 1.27 圈與 1.31 圈)時，我們發現 two lobes 與 streak 混合的散射圖形(即在橫條紋的兩側可觀察到團狀散射圖形)，此 two lobes 散射圖形應該為 shish-kebab 的結構所顯現的，雖然 two-lob 的型態並不明顯。從這四個時間的 SAXS 圖形可以看出不同時間停在曝光區的 kebab 盤狀結構之法線方向與流場方向所夾的角度各不相同，甚至 two-lob 與 streak 的夾角在 $80-84^\circ$ ，而非 90° 。這些結構並不會連續的停留在曝光區中。當剪切時間達 348.6 s 時(轉動板已剪切至 1.84 圈)，我們發現散射圖形中出現橢圓環狀圖形，與低剪切速率時所觀察到的正圓環之散射圖形略有不同。文獻中[229]提及此種散射圖形主要是

由橢圓球晶中短軸與長軸之 lamellae 晶層長度不同所構成的。我們使用 POM 觀察剪切後 PLA 的試樣(圖 6-14(a))，雖然我們看到 PLA 的試樣中有大量的球晶與碎晶存在，而且這些晶體大致都以速度的方向排列，但我們無法確定這些晶體是否有堆砌成橢圓取向。另外，Tabatabaei 等人[230]使用 SAXS 與 WAXS 觀察拉伸中之聚丙烯薄膜，他們也發現此橢圓的散射圖形，他們認為此種散射圖形是由球晶(isotropic lamella)與層狀晶體(oriented lamella)所構成。隨著拉伸比例的增加，層狀晶體的比例會逐漸增加，此時所觀測的散射圖形會從圓環圖形趨於橢圓環圖形。Xiao 等人[231]在 PLLA 的短暫剪切流場下也觀察到此橢圓環狀的散射圖形，他們認為橢圓環狀是由有配向的 lamellae 與等方向性排列的 lamellae 所構成的。從 SEM 觀測剪切後的 PLA 試樣(圖 6-13(a)(iv))，我們也觀察到一層層 lamella 堆疊而成的柱狀結構。所以，我們推測在剪切流場下 SAXS 所觀察到的橢圓環狀圖形主要應由球晶與堆疊層狀結構所組成。再者，在剪切時間 415.8 s 之後(下板已轉動至 2.2 圈)，two lobes 散射圖形與橢圓環狀散射圖形會交互出現，這意味著剪切到這時間 PLA 樣品中有一些區域含有 shish-kebab 結構或堆疊的 lamella 結構，且在其他區域存在著堆疊的 lamella 結構與球晶(isotropic lamella)。

結晶溫度為 125°C 的即時 SAXS 的散射圖形於圖 6-12 中，特徵

散射圖形的出現順序大致與 110°C 的散射圖形是相同的，雖然其出現的時間點會比 110°C 的較晚，但是這些特徵圖形還是會受剪切流場的影響而造成每個曝光時段中存留在曝光區的晶體含量與種類並不相同。

6-2-3 連續剪切流場下即時 SAXS 圖形的統整

接者，我們將此三種 SAXS 特徵圖形分別整理成表 6-5~表 6-7。

Streak 散射圖形

表 6-4 為含有 streak 散射圖形的統整。此 streak 散射圖形主要有單一(single) streak 散射圖形、雙(double) streak 散射圖形、streak 與 two lobes 共存散射圖形(典型的 shish-kebab 散射圖形)和 streak 與 circle 共存散射圖形。上述的圖形出現時間之即時 WAXS 的觀測中並沒有顯現出任何的特徵峰，這意味著此時所觀察到的 streak 散射圖形，其結構並不屬於晶體。對照文獻的結果[50,65,82-83]可知道單一(single) streak 散射圖形、雙(double) streak 散射圖形中的 streak 是由柱狀預成核物所貢獻，此結構生成機制可能屬於離相分解相分離機制[177]，而 streak 與 two lobes 共存散射圖形(典型的 shish-kebab 散射圖形)和 streak 與 circle 共存散射圖形中的 streak 則應是柱狀晶體結構所貢獻。

two lobes 散射圖形

表 6-5 為含有 two lobes 散射圖形的統整。此 two lobes 散射圖形

主要由 streak 與 two lobes 共存散射圖形(典型的 shish-kebab 散射圖形)、two lobes 散射圖形(沒有 streak 散射圖形共存)和 two lobes 與環狀(circle) 共存散射圖形。由文獻的整理[83]可知此 two lobes 散射圖形主要是由配向 lamella 所堆疊而成之柱狀結構(kebab)所貢獻。含有 two-lobes 的 SAXS 圖形出現的同時期 WAXS 可觀察到一明顯之特徵峰，這是 PLA 之 α 型式的(200)特徵峰。Streak 與 two lobes 共存散射圖形與 two lobes 散射圖形的對應 WAXS 在水平方向所測得的強度大於垂直方向，有此可知 lamellae 的法線方向是平行於速度方向。

環狀散射圖形

表 6-6 對含有環狀散射圖形做整理，所觀察到的環狀散射圖形主要由圓環(即等方向性的(isotropic)lamella)與橢圓環(即 isotropic lamella(圓環)與 stacked lamella(two lobes)共存在)兩種。從表 6-6(a)的整理可發現出現橢圓環的張數會隨剪切速率的增加而增加。這是由於剪切作用會產生柱狀(threadlike)的預成核物且其數量會隨剪切時間與剪切速率的增加而變多，這代表著隨後產生堆疊的 lamella 之數量也會增加。再者，即時的 WAXS 觀測中(表 6-6(b))，此兩種 lamella 皆為 α 型式的晶型。橢圓環狀散射圖形的對應 WAXS 在水平方向所測得的強度大於垂直方向，有此可知 lamellae 的法線方向是平行於速度方向。

6-2-4 即時 SAXS 圖形與剪切速率的關係

從 6-2-3 的敘述中可以知道 PLA 受剪切流場所產生的即時散射圖形是由三種特徵圖形(streak、two lobes、circle)所組成。首先，我們將此三種特徵圖形開始出現的時間點整理成表 6-7，從表中可以發現三種特徵圖形皆隨剪切速率的增加而提早出現，這表示著剪切速率是會誘導結晶過程的加速。再者，特徵圖形開始出現的時間與剪切速率的關係被展示於圖 6-13。在我們的研究中(較小剪切速率)，特徵圖形開始出現的時間與剪切速率於半對數(semi-logarithm)的圖形中呈現線性的關係，這意味著特徵圖形開始出現的時間與剪切速率可以被指數形式的方程式(類似 Arrhenius 方程式)描述且其指數為負相關。另外，在較低結晶溫度下，特徵圖形開始出現的時間會較早。這與靜態的結晶過程是相似的，即在靜態的結晶過程中，晶體成長速率與結晶溫度是呈現鐘型分布。在結晶溫度為 110°C 時，晶體會最快的生成速率。

6-2-5 剪切後聚乳酸晶體的微觀結構

為了驗證所推測的結構存在與否，我們從 POM(圖 6-14)與 SEM (圖 6-15)可觀察到剪切後 PLA 試樣中的晶體結構。在此我們將所觀察到的晶體結構整理成表 6-8，從表中可以知道在流場的作用下 PLA 的晶體結構主要以球晶與碎晶為主，隨著剪切速率的增加，

lamellae 柱狀結構出現的比例也會逐漸增加；甚至在較高的結晶溫度和剪切速率下，我們可觀察到一束束的纖維柱狀結構。

在大部分的剪切速率下 SEM 及 POM 所看到的皆是堆積的球晶或碎晶，且這些球晶會隨剪切流場的方向而排列。我們並沒有觀察到典型的 shish-kebab 的晶體結構，但我們發現已排列的球晶柱似乎是被串成柱狀的結構，從 SEM 的圖形也清楚讓我們了解到此種柱狀結構是由纖維結構所集合而成的。此球晶串的結構也在剪切後之 PLA 中被 Tang 等人[232]所發現。本研究中的球晶串的直徑尺寸約為 3 μm ，比同一結晶時間下的靜態結晶所得的還小。因此，我們認為流場可能會具備抑制球晶發展的能力。也就是說，流場會先在非晶相中誘導出較大量的晶核，接著晶核會相互競爭固定量的未結晶的高分子鏈段並成長成晶體，這就造成流場下所觀測的較小晶體尺寸。對於其生成機制而言，Zhang 等人[87-88]使用 POM 觀察流場作用後的 PP 試樣也會形成此類的結構，雖然他們沒有觀察到 lamellae 的 SAXS 訊息，但他們仍然認為此柱狀結構是屬於 shish-kebab 結構。對此而言，我們較相信此結構應該是由球晶隨流場而排列成型的。雖然其排列的機制仍未被解釋清楚，但我們推測流場先在 PLA 熔融態中誘導出微纖維的結構，而此微纖維的結構會驅使共存的球晶排列。

接著，我們從 SEM 的照片中發現在結晶溫度為 125°C，剪切速

率為 0.16 s^{-1} 、 0.95 s^{-1} 和 1.26 s^{-1} ，與結晶溫度為 110°C 剪切速率為 0.16 s^{-1} 和 0.63 s^{-1} 剪切後的試樣中有一層層 lamellae 堆疊而成的柱狀結構，而沒有 shish 結構的共存，我們把此種結構稱為 lamellae 堆疊柱狀結構。在 PLA 中，Xu 等人[233]已經觀察到 shish-kebab 結構的存在。Bonart 等人[91]也觀察到 streak-two lobes 的 SAXS 散射圖形，他們認為 shish 結構是較小的，所以才無法在 SEM 觀測到。另外，大部分的學者[75,83]都是在剪切中斷後才觀察到此結構的存在，並試著去解釋此種結構所形成的機制。他們認為高分子鏈在剪切後會形成多束排列的分子鏈區段而成晶核(此鏈段被稱為 shear-induced primary nuclei)，此晶核大致會平行於流場方向，然後摺疊的高分子鏈層狀結構(kebab)會附著於此晶核並向外生長而形成一片片的層狀結構，最後這層狀結構會以堆疊方式形成所觀察到的 lamella 堆疊柱狀結構。但是，此 lamella 堆疊柱狀結構與我們所觀察到的 lamella 堆疊柱狀結構之尺寸不符，即本研究中 SEM 所觀察到的 lamella 堆疊柱狀結構之尺寸($1\mu\text{m}$)是遠大於文獻中[50,234]所提的 kebab 柱狀結構的尺寸。雖然也有文獻[75,83]認為 lamella 堆疊柱狀結構是由 shish-kebab 柱狀結構所構成之最終型態。因此，我們認為 SAXS 所觀察到的 two-lobes 特徵圖形是由 lamellae 堆疊柱狀結構所貢獻的且此結構可能是屬於 shish-kebab 柱狀結構，而此 lamella 堆疊柱狀晶體與無序的 lamellae 皆是屬於相

同的 α 晶型。所以，本研究中觀察到的 streak 與 two-lobes 共存之特徵圖形應由單一種晶體(shish-kebab)所貢獻的。

另外，我們在結晶溫度為 110°C 、剪切速率為 1.26s^{-1} 的條件下(圖 6-15(a-v))，從 SEM 的照片中可以觀察到一束束的纖維柱狀結構和纖維柱狀結構與球晶共存。我們推測此纖維柱狀結構是屬於 PLA 中存在的晶體之一[235]。有文獻[236,237]指出當流場強度超過一臨界值時，此晶體會由束狀的晶核形成，但卻無法從 SAXS 中觀察此結構的存在。相似於前面章節所述，儘管我們在結晶過程的初期發現 shish 結構或微纖維結構(非晶體)的存在，但我們仍無法從 SAXS/WAXS 數據中判別此種晶體的存在。

6-2-6 連續剪切流場的結晶效應與壁滑現象

連續剪切流場的結晶效應

為了確認晶體生成階段是會受剪切流場影響，我們將連續剪切下所觀察到的 SAXS 結果與短暫剪切下所觀察到的 SAXS 結果(圖 6-16)做比較，從圖 6-16 中可知道當剪切停止後，特徵圖形會以環狀特徵圖形為主，且此環狀會類似橢圓環。對於出現的時間點而言，此時環狀特徵圖形出現的時間點是介於靜態與連續剪切所得到的環狀特徵圖形出現之時間點之間，這意味著短暫的剪切也是有助於 PLA 中等像排列的 lamellae 結構或球晶的生成。另外，在相同的結晶時間(1000

s)，連續剪切所得到的環狀特徵圖形枝散射強度比短暫剪切還要明顯高，這意味著連續剪切是能得到數量較多的晶體。

壁滑現象

另外，在剪切的中後期，如 $T_c=110^\circ\text{C}$ 、 $\text{shear rate}=0.63\text{s}^{-1}$ 的個案，我們從SAXS的二維散射圖形中(圖6-17)觀察到散射圖形似乎有重複出現的趨勢，即424.2 s的圖(下板位置轉動至2.24圈)與下板再轉動一圈後的609 s的散射圖形樣式是相同的，只有其散射強度增強。在此我們將不同的剪切速率下所觀察到散射圖形開始發生重複的時間點整理成表6-9，從表中可發現當剪切速率達 0.32 s^{-1} 後皆會發生散射圖形重複的情況，且隨著剪切速率的增加，此情況會越來越早發生。在此我們對中後期之散射圖形仍存有幾個疑問：1.為什麼會有SAXS圖形的週期性行為發生？2.在流場誘導結晶過程中，為什麼不同的擷取圖樣時間所觀察到的散射圖形會不相同？即某些擷取圖樣時間得到two-lobe的散射圖形，另外時間則會得到環狀散射圖形。

首先，我們認為可能存在兩種因素會造成SAXS散射圖形發生週期性的行為，其一是與剪切時曝光區的試樣內容有關，另一為壁滑現象。就試樣內容而言對，我們從SAXS圖形之貢獻度的分析可知道剪切時SAXS散射圖形的變化主要是由靠近下板試樣中不同位置之晶體結構的差異所造成的。所以當剪切至一圈後，下板試樣中被觀測區

域會與前一圈的位置開始重疊，則散射圖形就會發生重複性(即有週期性的行為發生)。但是在初期的散射圖形中並沒有重複性發生，這意味著前一圈所看到的結構是發生在沒有與後一圈重疊的範圍內(即特徵結構沒有發生在下板試樣中)。隨著剪切圈數的增加，被觀測範圍的重疊比例會逐漸增加(即觀測區域重疊之混合效應)且晶體生成的量也會增多，當此重疊的比例達一特定程度時，此時二維 SAXS 圖形就會開始出現重複性，甚至會有週期性發生。至於壁滑現象，在高分子材料成型加工過程及流變學測量中，物料的流動狀態受到許多內部和外部因素影響，流場中常常出現流動不穩定的情形。許多情況下，存在一個臨界應力值；一般聚合物的臨界剪切應力值為 0.1~1 MPa。常見的聚合物的臨界剪切應力值：PS \cong 0.06~0.09 MPa，PP \cong 0.1 MPa，PE \cong 0.1~0.14 MPa [238]。另外，也有一些特殊聚合物的臨界剪切應力值比一般聚合物的值小，如 PB \cong 0.02 MPa[239]。流動中的高分子熔體的壁上的剪切應力一旦超越該臨界值，就會發生壁滑。另外，也有文獻[238]探討不同分子量的高密度聚乙烯，當分子量越大，線性程度越高，分子鏈糾纏程度就會較高，熔體黏度就較大，其就會引起較大的壁面滑移。

我們從流變數據中所得的應力值與文獻中的應力值是接近，但是從速度分布與二維 SAXS 散射圖形來分析，若發生壁滑，則會有三種

情況如下：(1) 若壁滑現象發生於試樣與轉動的下板之間，而試樣是貼附於不動的上板上。SAXS 圖形就不會出現周期性，而是以單一類型的圖形隨時間演變。(2) 若壁滑現象在試樣與上下兩板間皆發生，則 SAXS 圖形的變化會與情況(1)相同。(3) 若壁滑現象發生於試樣與上板之間，SAXS 圖形的確會出現周期性。但此情況流場中的速度梯度的分佈也會消失，剪切就不會影響結晶過程。但從我們的 SAXS 圖形觀察，即使在周期性發生後，剪切下的結晶過程仍被加速。因此，我們確信此壁滑現象並沒有在我們的研究中發生。

6-2-7 定位置的物質隨每個周期的SAXS圖形變化

對於擷取圖樣時間所觀察到的散射圖形會不相同的問題而言，由於試樣所受的剪切力在空間上均為一致，所以理論上特徵圖形出現在空間上應該會有一致性，即當某一區域內的試樣中開始被誘導出某種特徵結構時，則其它的區域也應該會被誘導出相同的特徵結構。從我們的觀察中可以知道此一致性是不存在的，尤其是在streak的散射圖形與two-lobe散射圖形和環狀散射圖形的初期。我們認為這是因為有配向結構，如預成核物或晶胚，在試樣中的生成是隨機的。對照POM與SEM(圖6-14與圖6-15)剪切後的觀察確實在不同位置可以看到不同結構的晶體而證實此隨機性是存在的。

從前面的敘述了解在連續的剪切流場中晶體結構會以隨機

(random)的形式生成，且從不同y座標區域的質點對SAXS散射圖形之貢獻度的分析可推論展現接近周期性的SAXS圖形是由靠近轉動下板的物質因在曝光區有較大的替換程度所造成的。因此我們可以追蹤定位置的物質每個周期的變化，如此可將此一序列的變化是為近乎同一質點隨時間的變化。如圖6-18所示，我們選定了幾個位置並加以追蹤，其結果如圖6-19與附錄四。在此我們將SAXS圖形的演變歸納成四種型式。

Streak → Streak, two-lob 共存 → 橢圓環狀

如圖6-19(b) 1.26 s^{-1} B位置與(d) 1.26 s^{-1} A位置，PLA試樣在剪切下會先被誘導出柱狀預成核物，即在水平方向出現streak的散射圖形，此streak是屬於亞穩態的預成核物[56]且會隨剪切流場的影響而變化。Balzano等人[56] 研究HDPE在剪切流場中也發現此誘導行為，即剪切流場會使分子鏈延伸形成一亞穩態的柱狀預成核物。再者，散射圖形的垂直方向會出現two-lobes的特徵圖形。最後，SAXS散射圖形會出現橢圓環狀的特徵圖形，此橢圓的特徵圖形是由有配向的lamella與無配向的lamella(即isotropic lamella,球晶)所組成。也就是說，無配向的lamella會在有配向的lamella(kebab結構)之後生成。

Streak → Streak, two-lob 共存

如圖6-19(a) 0.95 s^{-1} A位置、(b) 1.26 s^{-1} A位置與(c) 0.63 s^{-1} D位置，

PLA試樣在剪切下會先被誘導出柱狀預成核物。接著，散射圖形的垂直方向會出現two-lobes的特徵圖形，SAXS散射圖形會共存Streak特徵圖形與two-lobes特徵圖形，此為典型shish-kebab結構生成過程經SAXS觀測之演變圖。

Streak → 橢圓環狀

如圖6-19(a) 0.95 s^{-1} F位置與(c) 0.63 s^{-1} F、G位置，PLA試樣在剪切下會先被誘導出柱狀預成核物。接著，散射圖形會演變成橢圓環狀的特徵圖形。由於此時圖與圖之間的周期較長，所以有些特徵圖形可能沒被觀測到，如two-lob特徵圖形。

非晶向 → two-lob

如圖6-19(c) 0.63 s^{-1} C位置，此SAXS圖形的演變過程較為特殊，即SAXS散射圖形的演變由非晶向轉變為two-lob特徵圖形。我們認為此時非晶相中應存在柱狀預成核物，只是柱狀預成核物的含量不足已被SAXS偵測到，所以我們才沒發現到streak特徵圖形的存在。

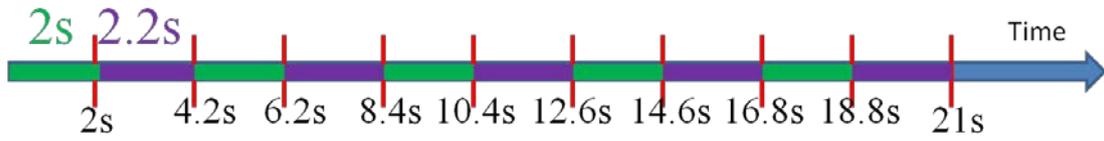
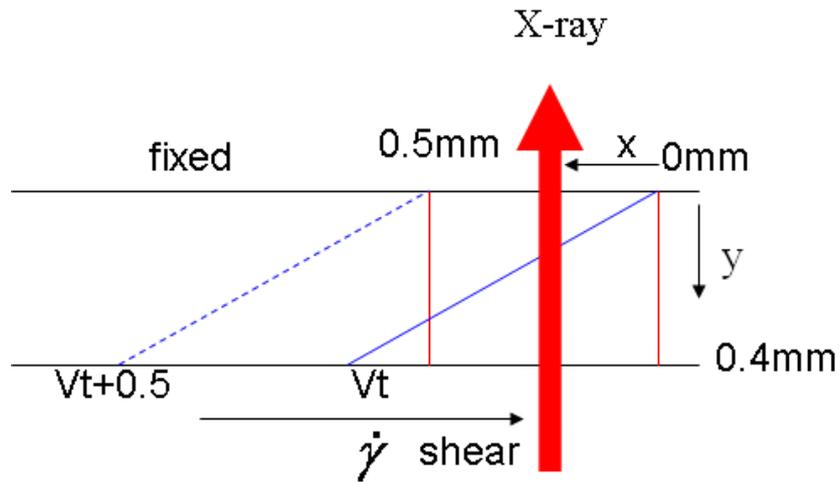
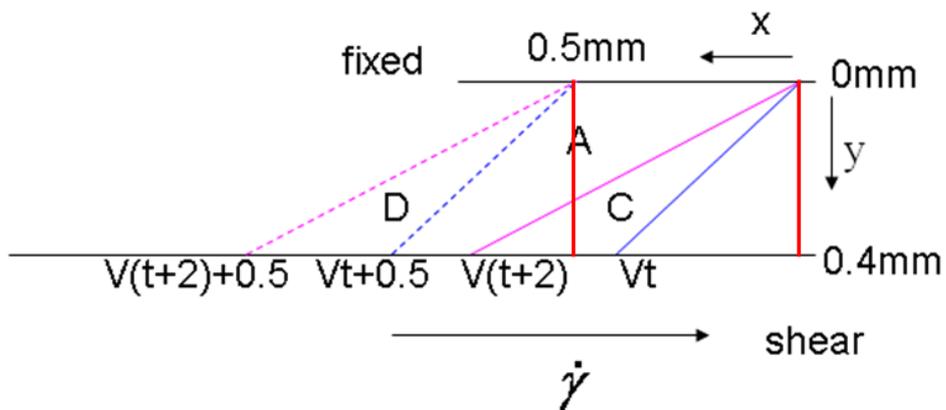


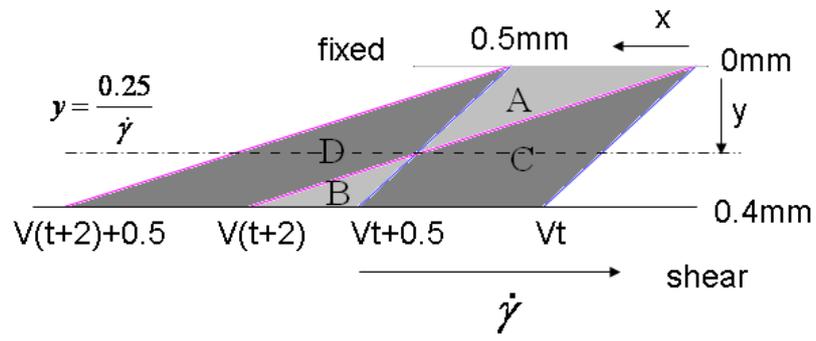
圖6-9 SAXS數據擷取與SAXS偵測器間之關係圖。一張SAXS圖形需費時4.2 s，其中包括曝光時間(綠色)與資料傳輸與存檔(紫色)。



(a)

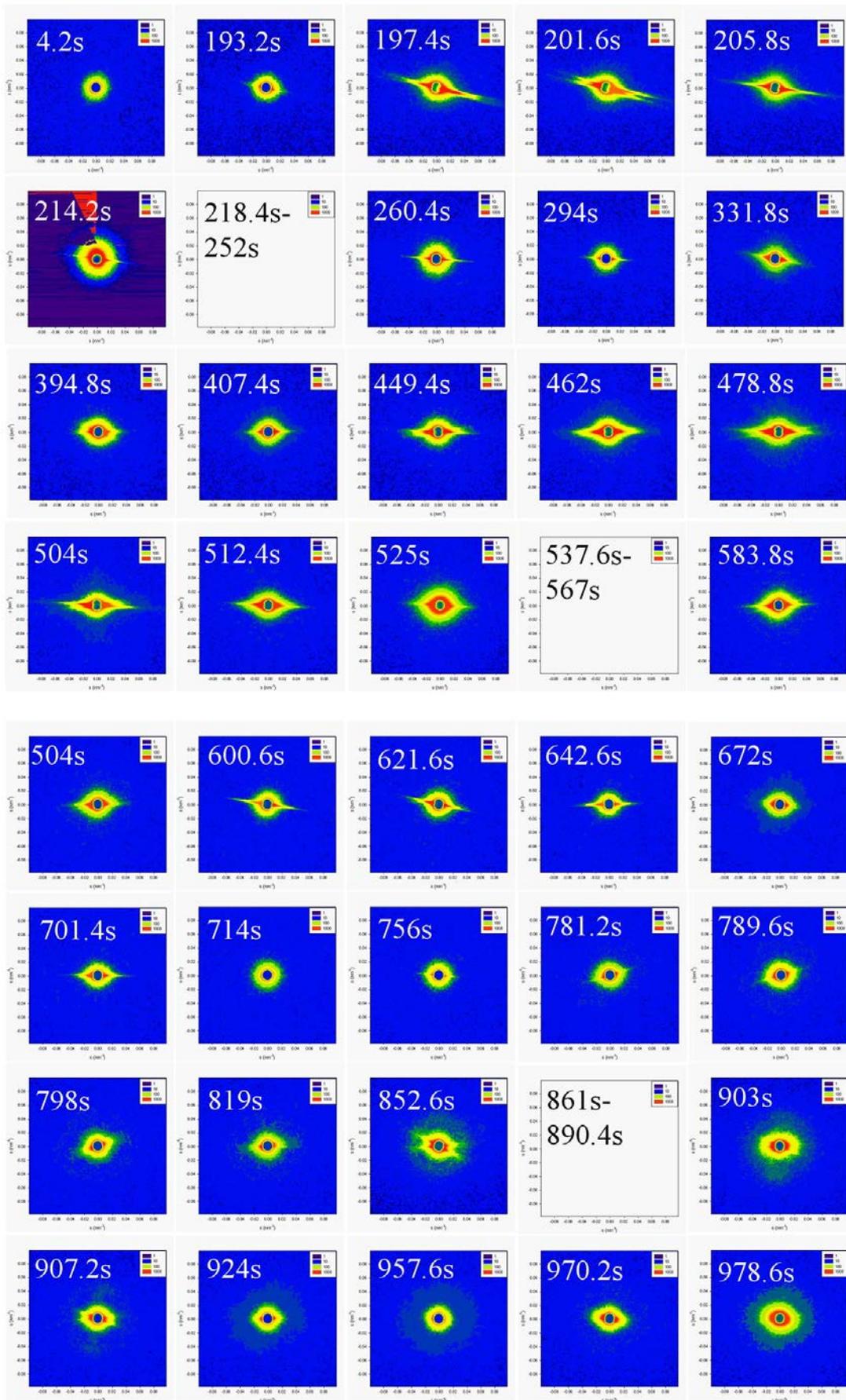


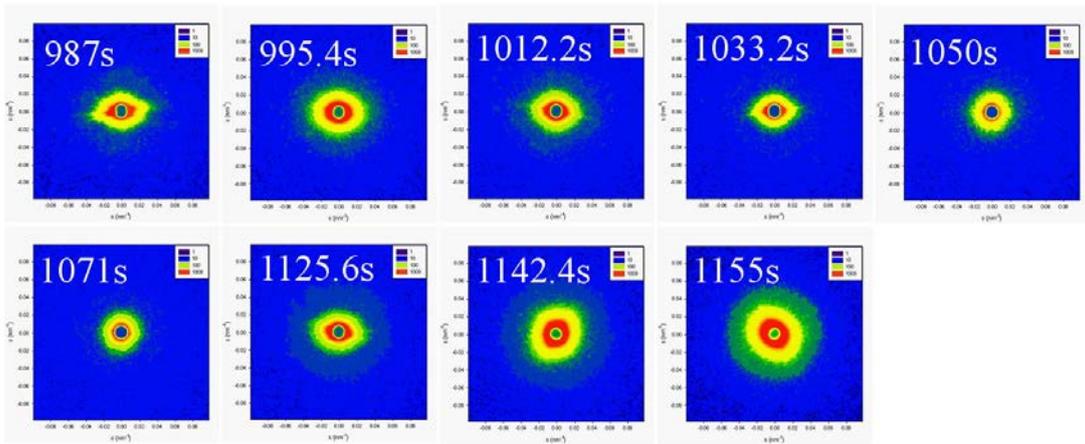
(b)



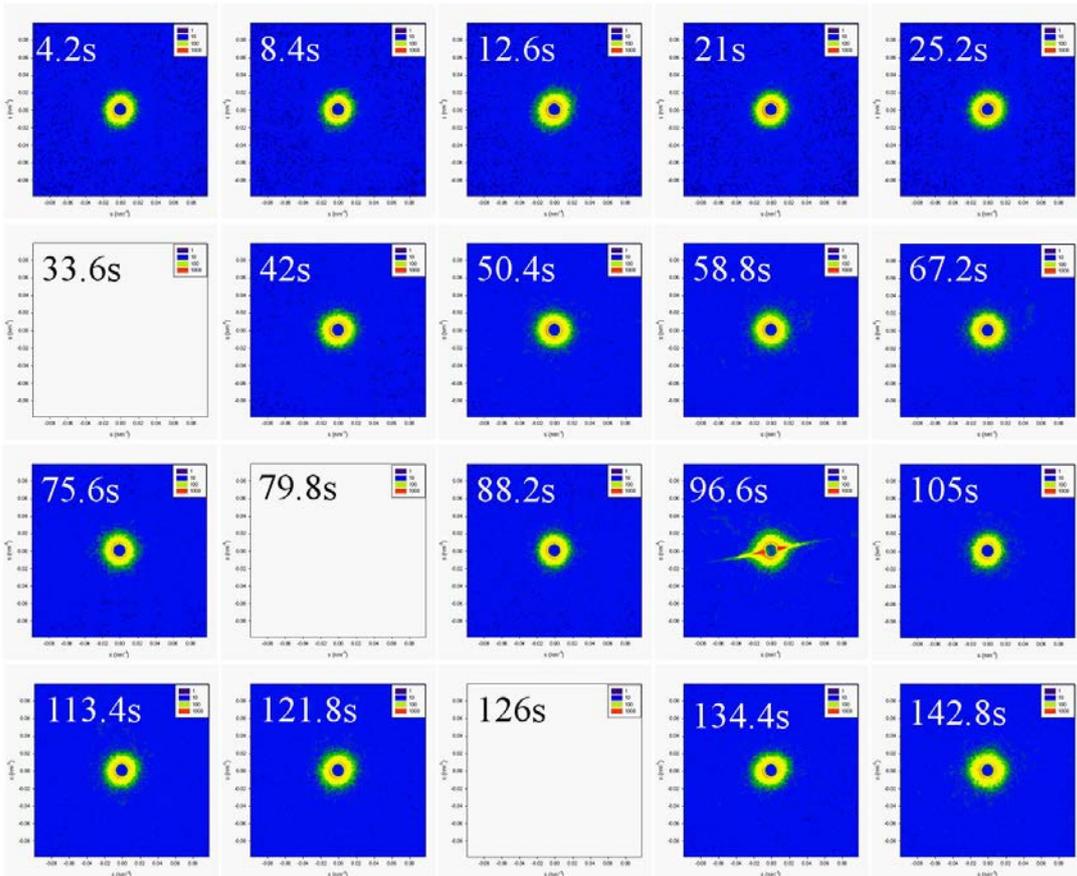
(c)

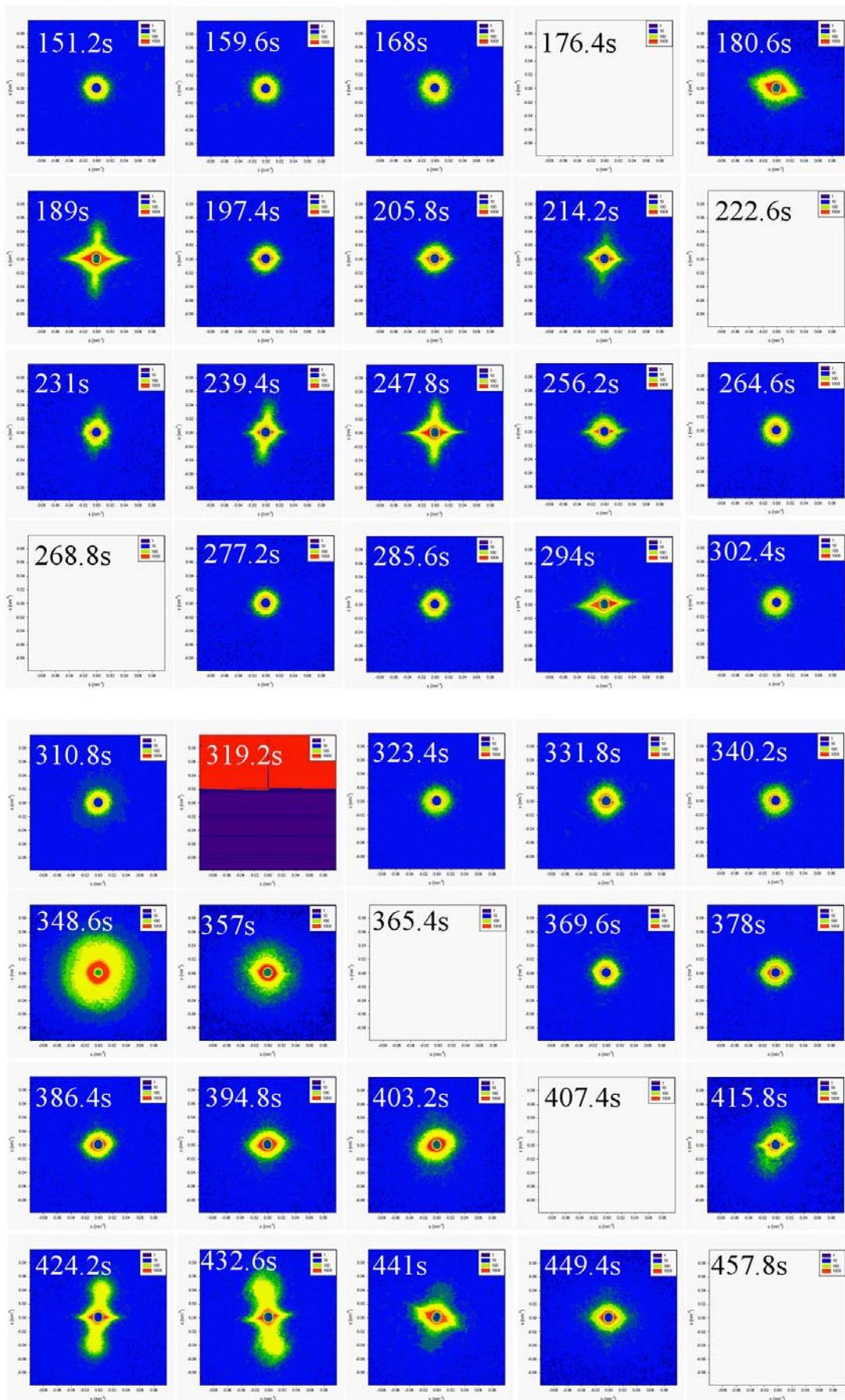
圖 6-10 剪切時 SAXS 圖形所偵測的範圍。(a) 在第 t 秒的瞬間、(b) 曝光 $2s$ ， $\dot{\gamma} < 0.625s^{-1}$ 、(c) 曝光 $2s$ ， $\dot{\gamma} > 0.625s^{-1}$ 。(上板與下板的間距為 $400\mu m$ ，X-光所通過的孔徑為 $0.5mm$ 。)

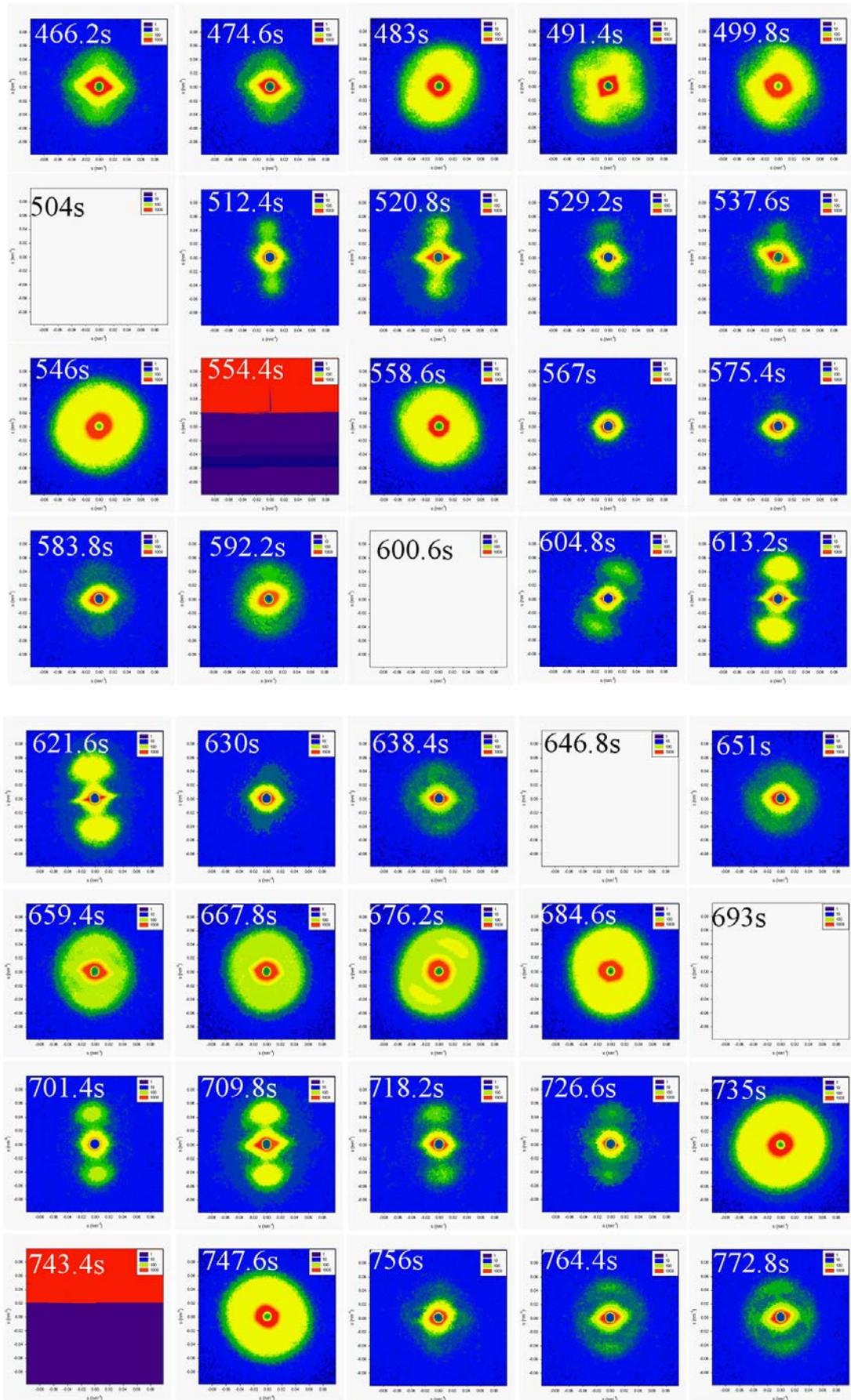


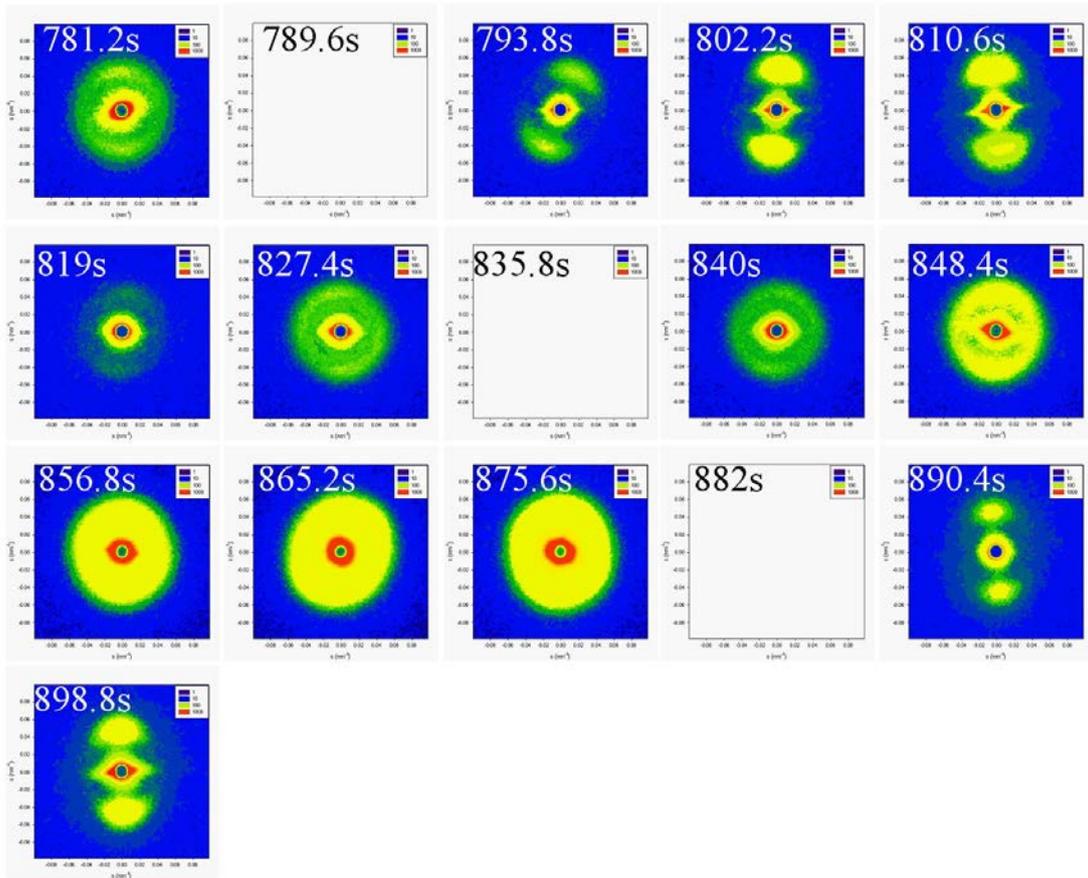


(a)







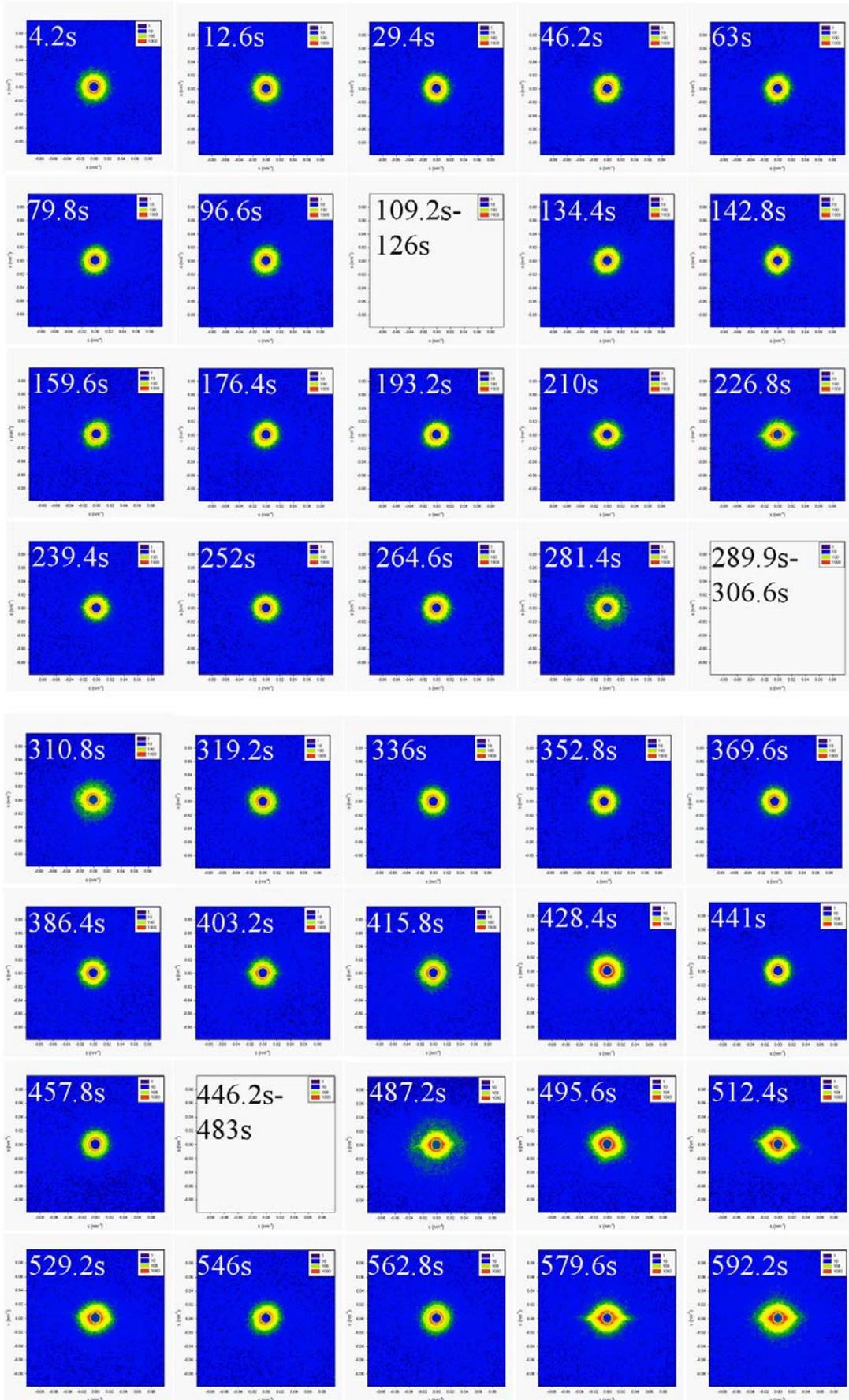


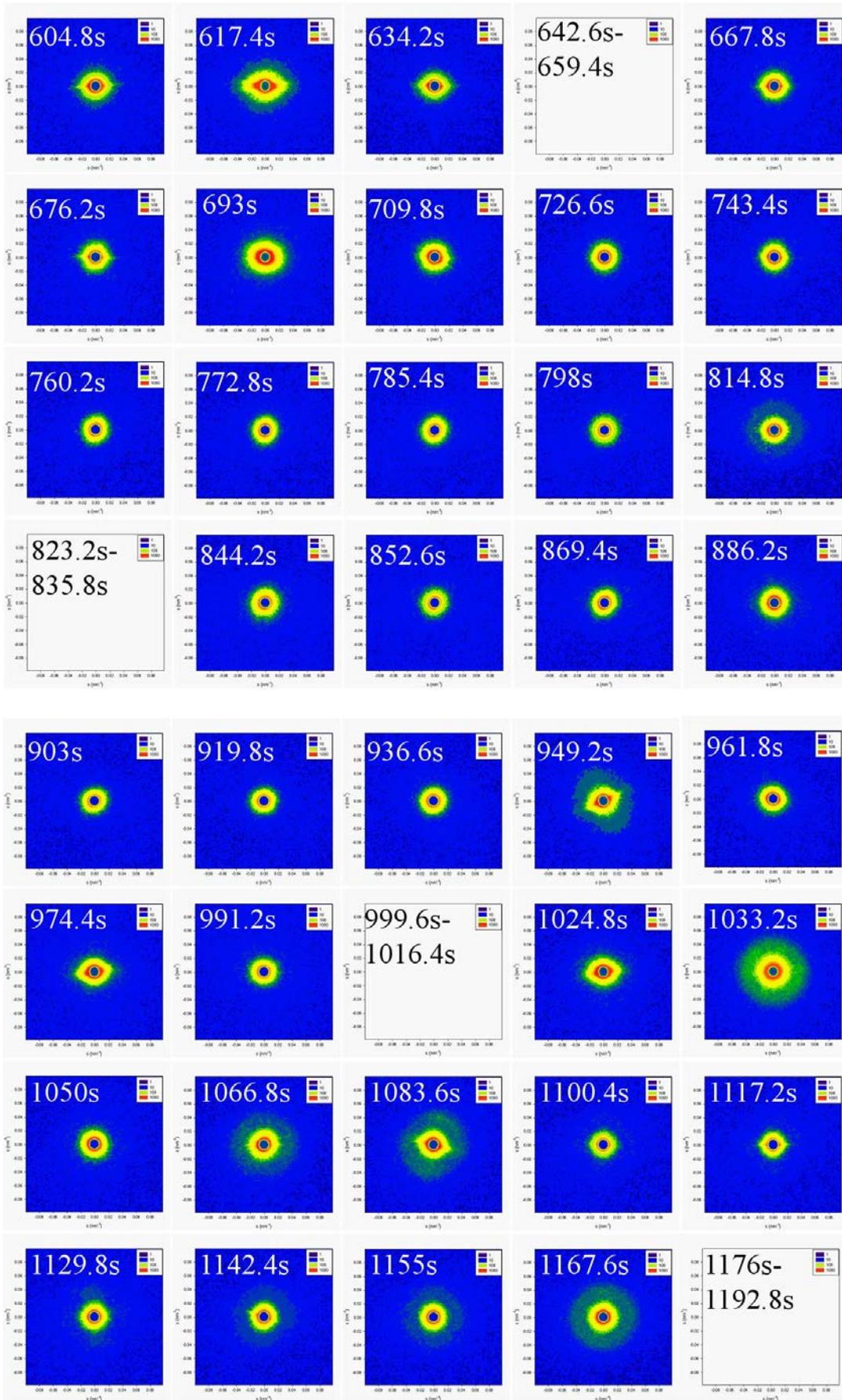
(b)

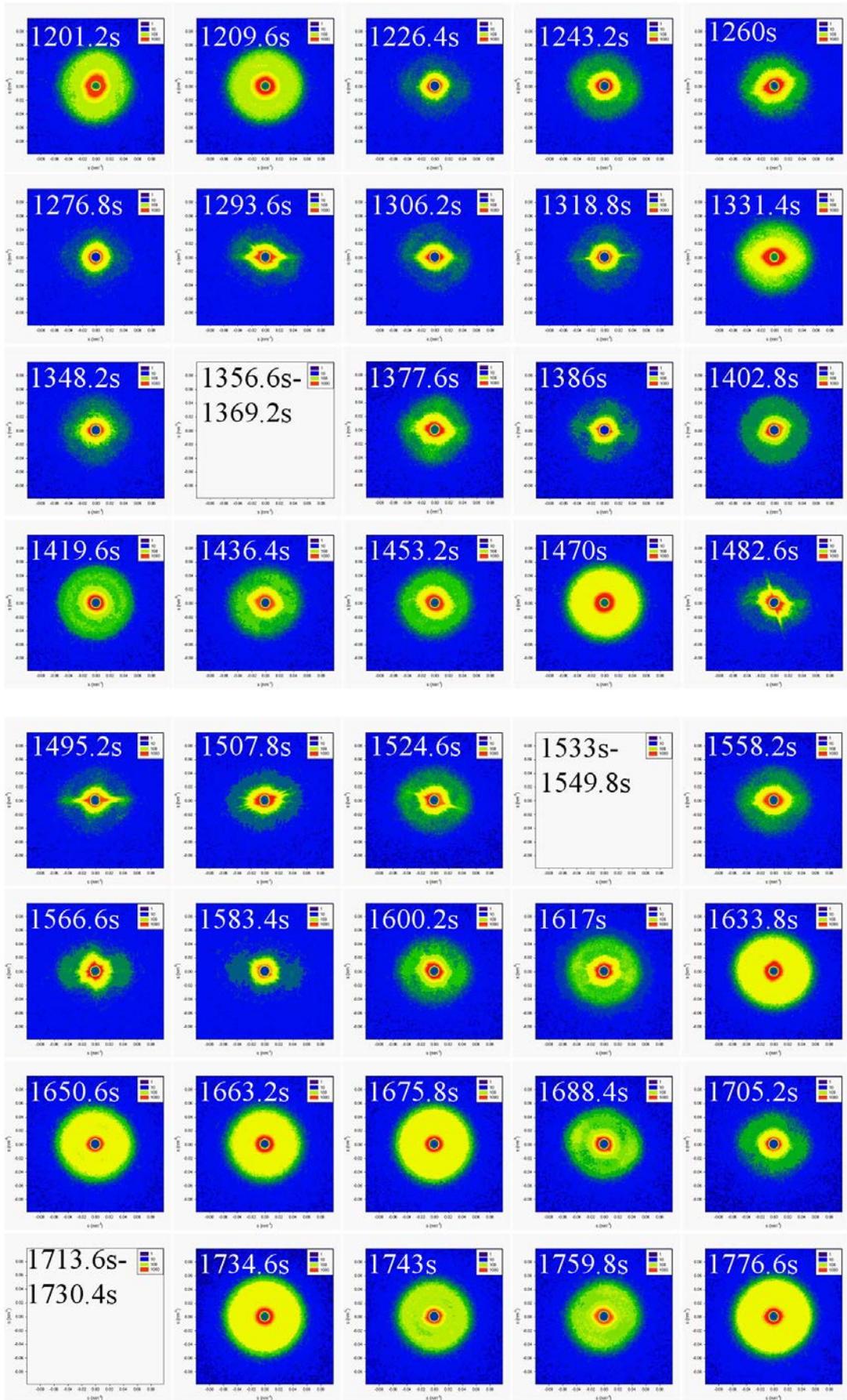
圖 6-11 聚乳酸 (PLA) 試樣在結晶溫度為 110°C 下並以不同剪切速

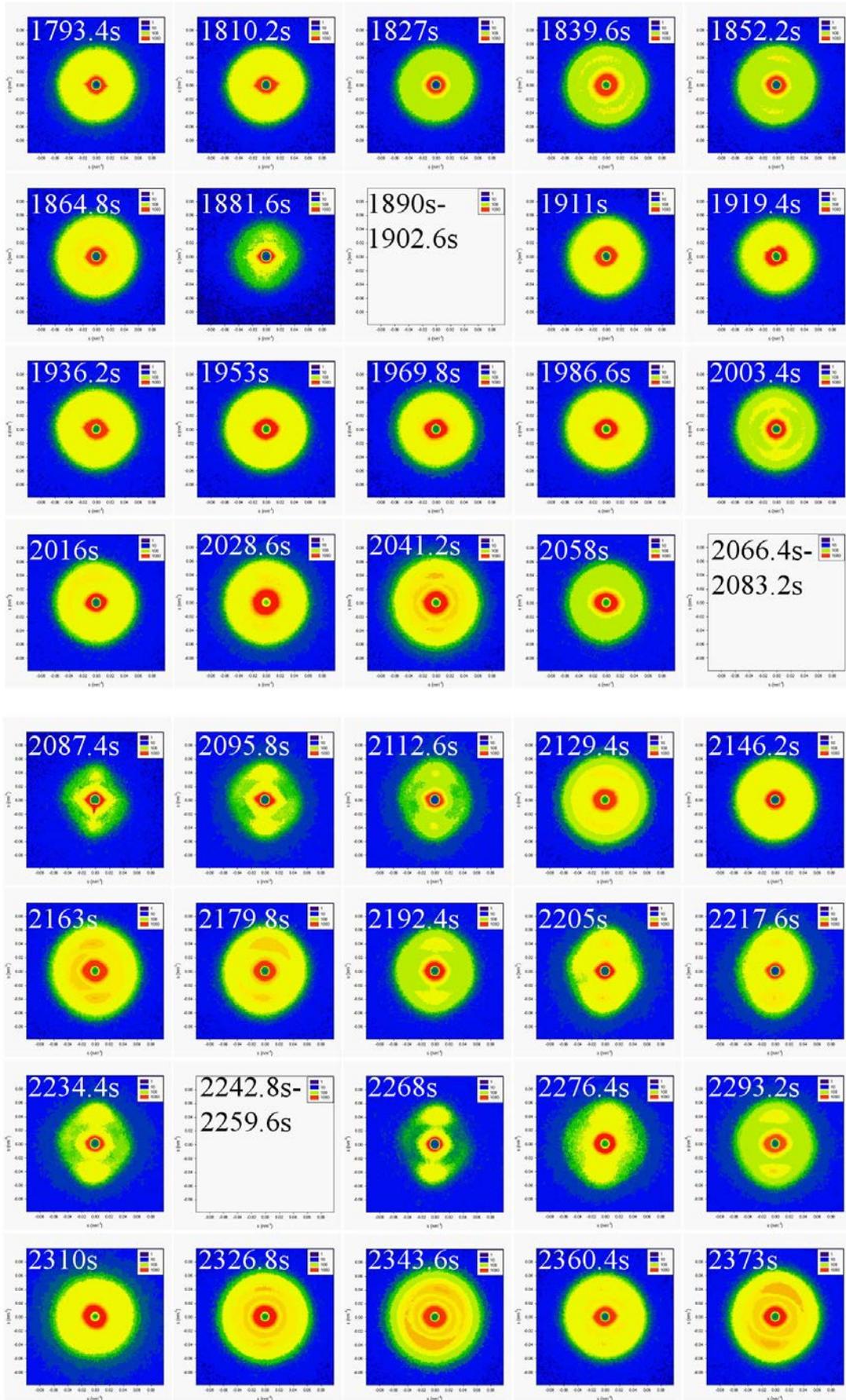
率作連續剪切之即時的二維 SAXS 圖形(a) 0.1s^{-1} (b) 0.63s^{-1} 。(流場方

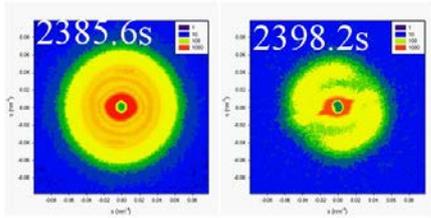
向： \downarrow)



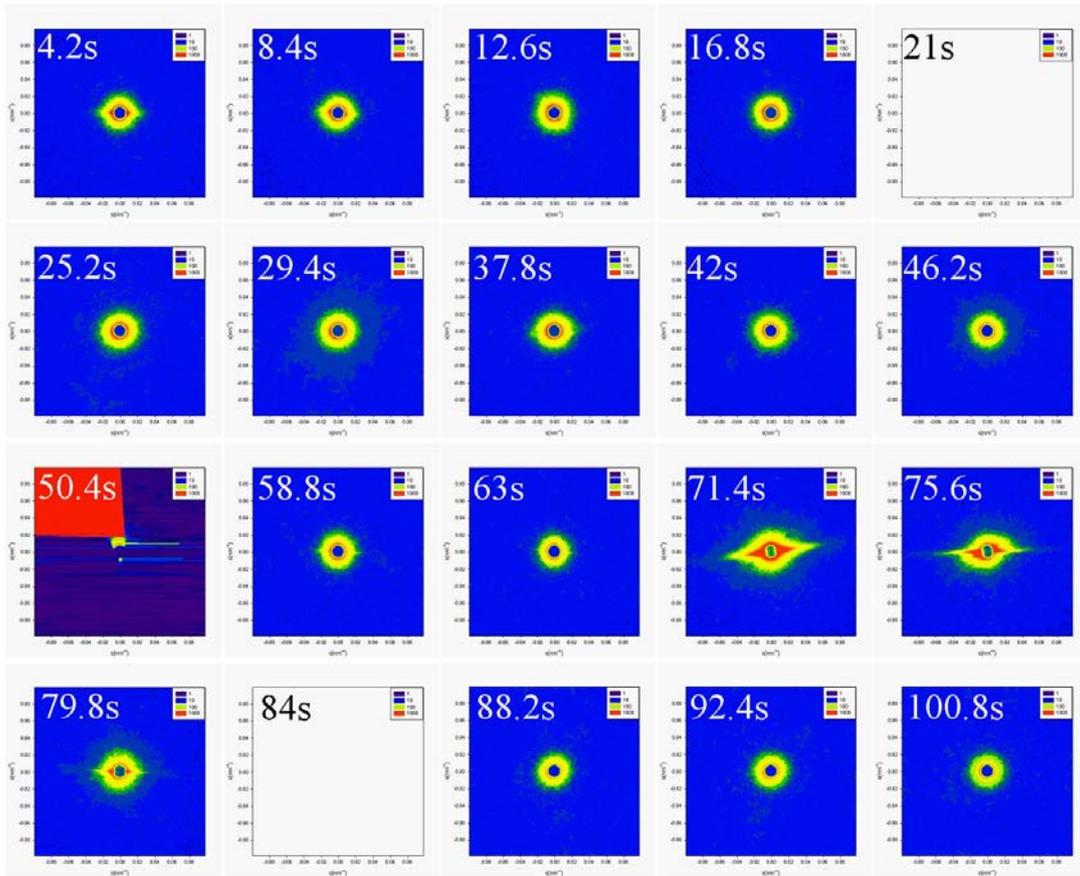


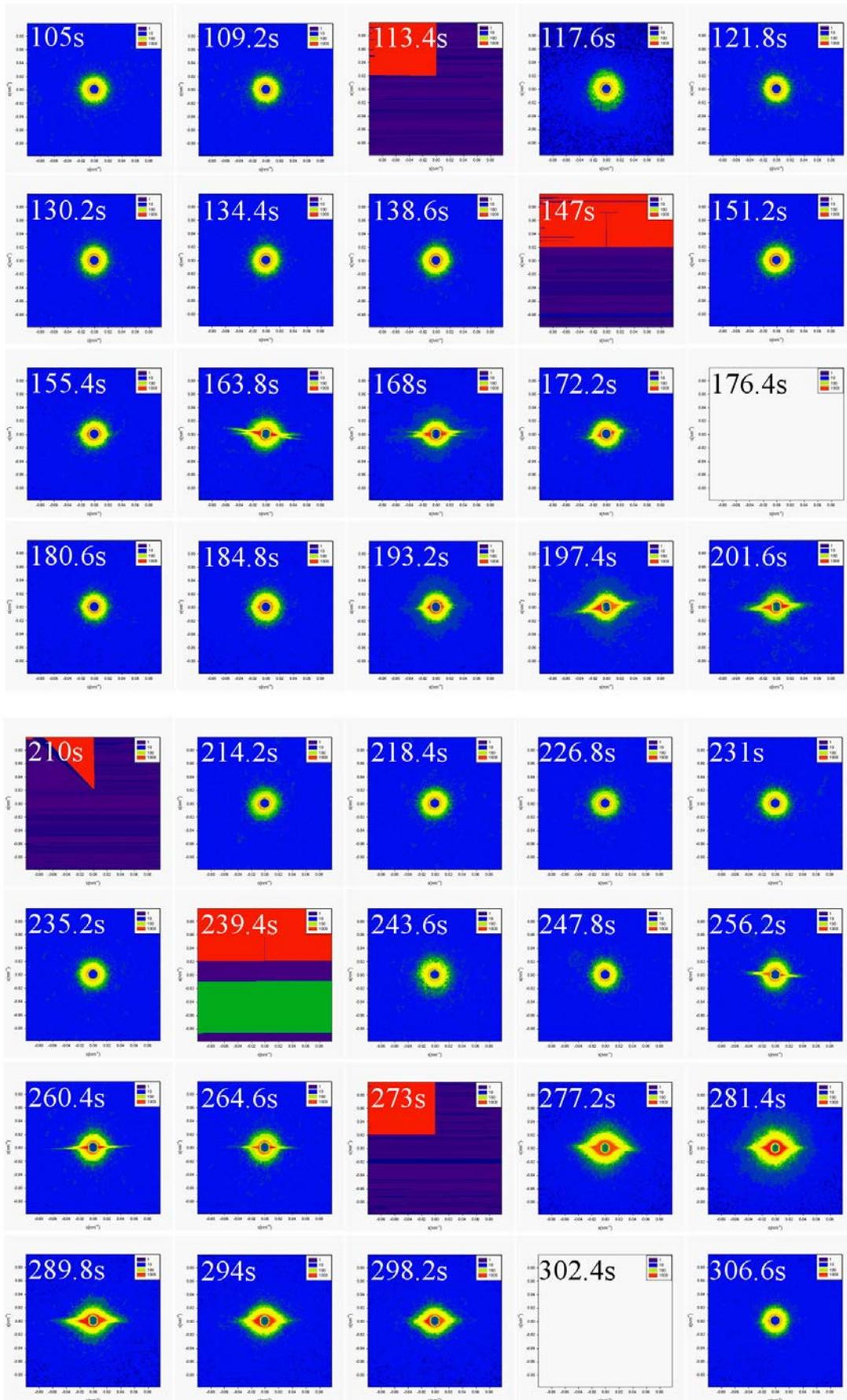


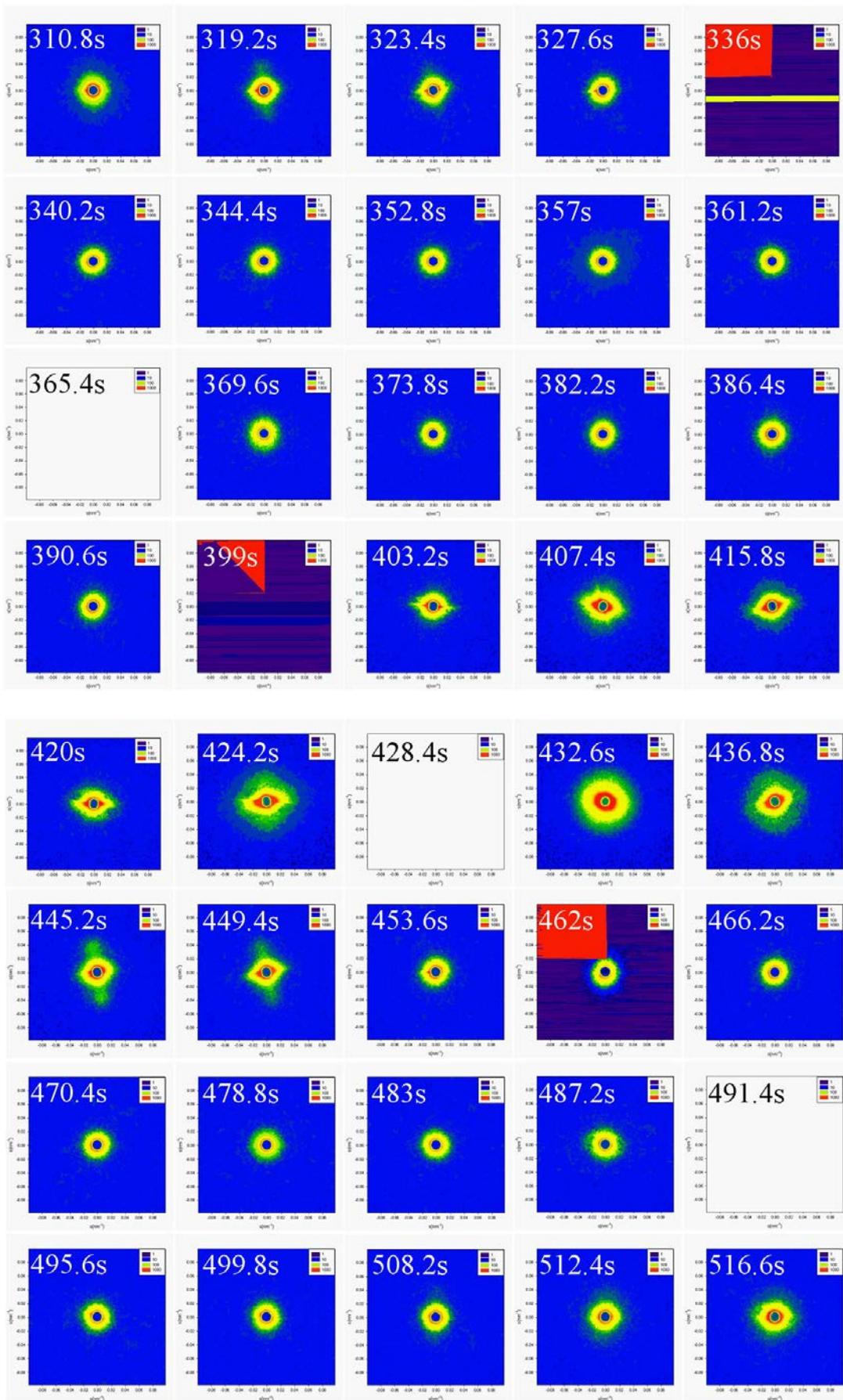


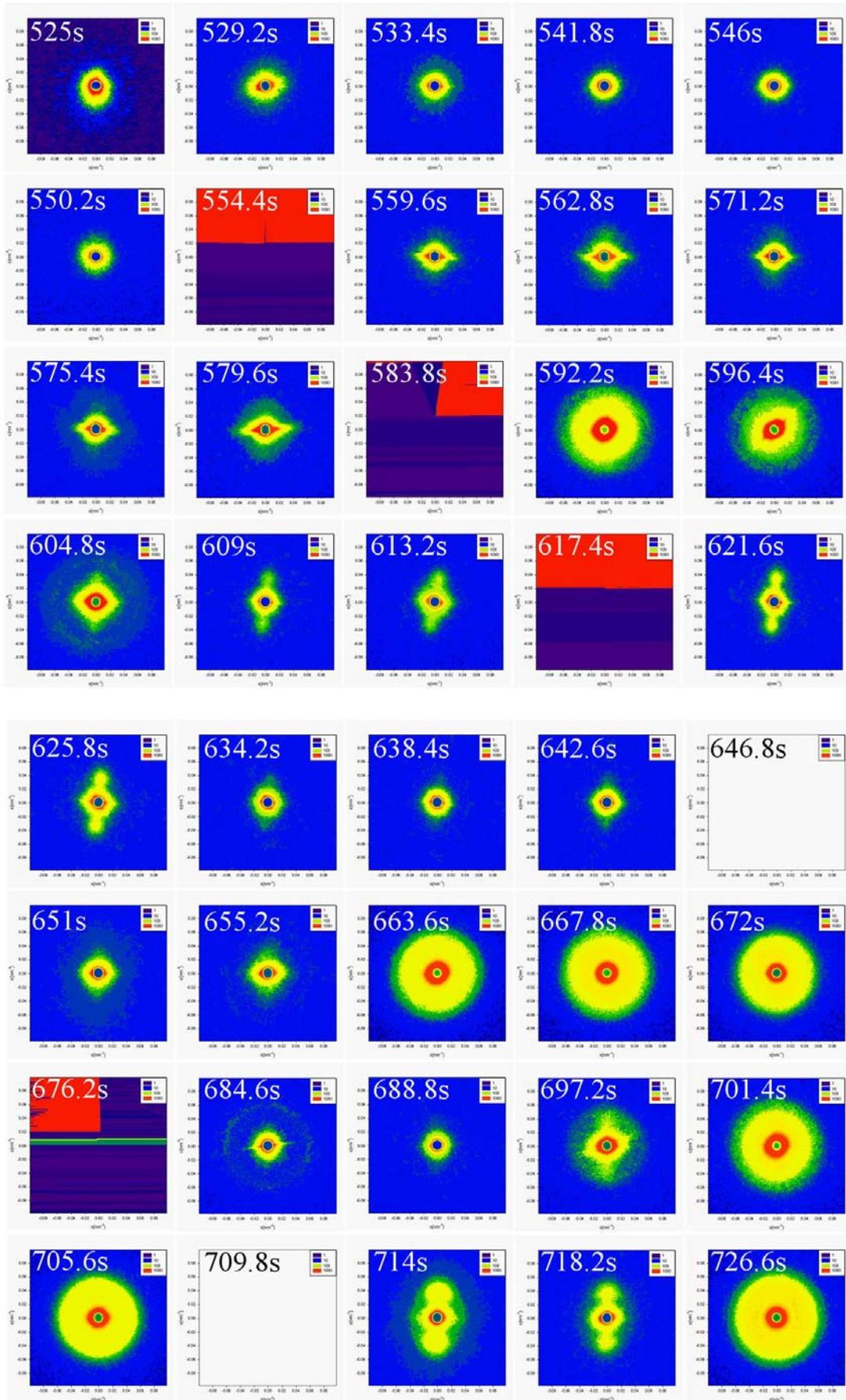


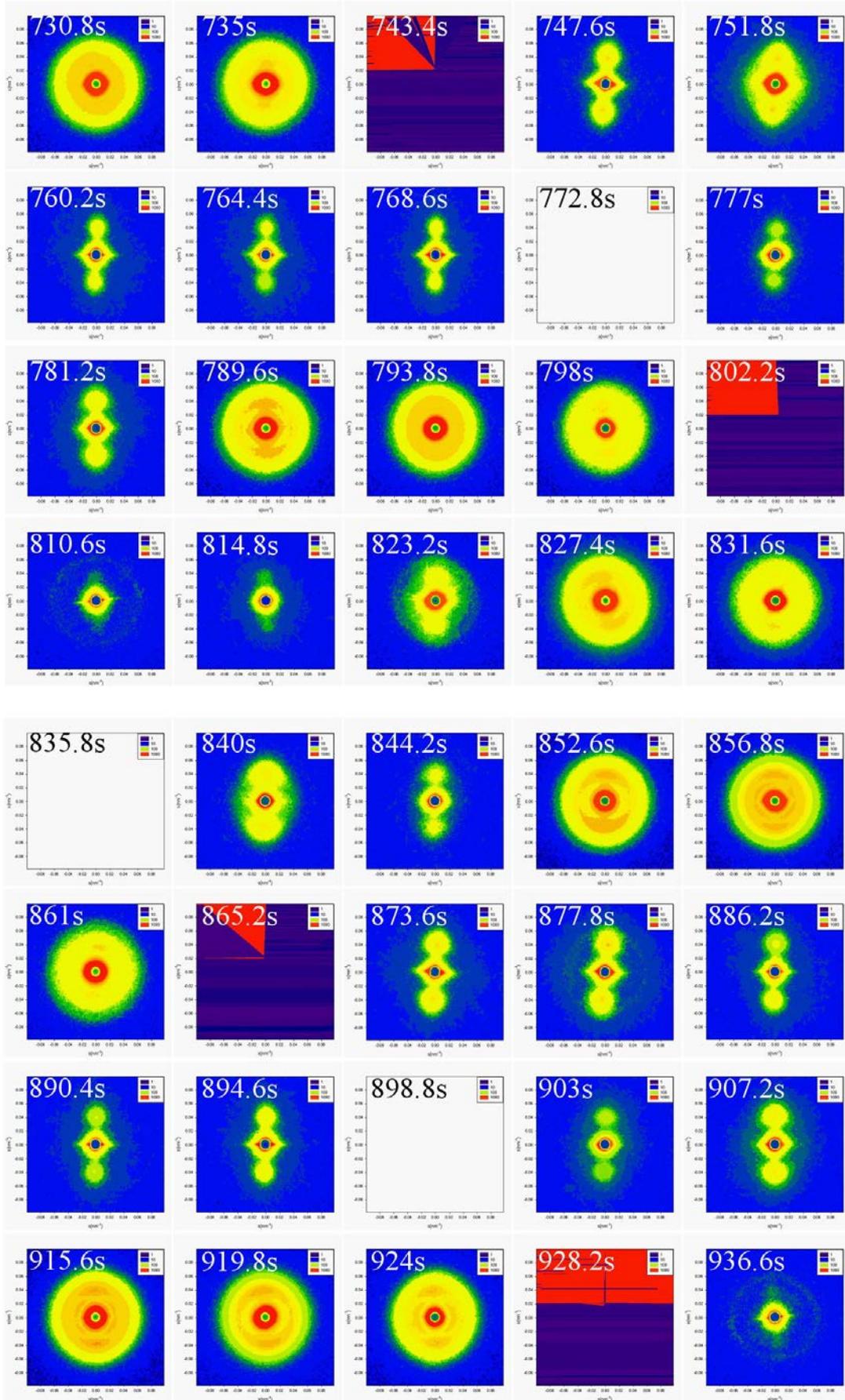
(a)

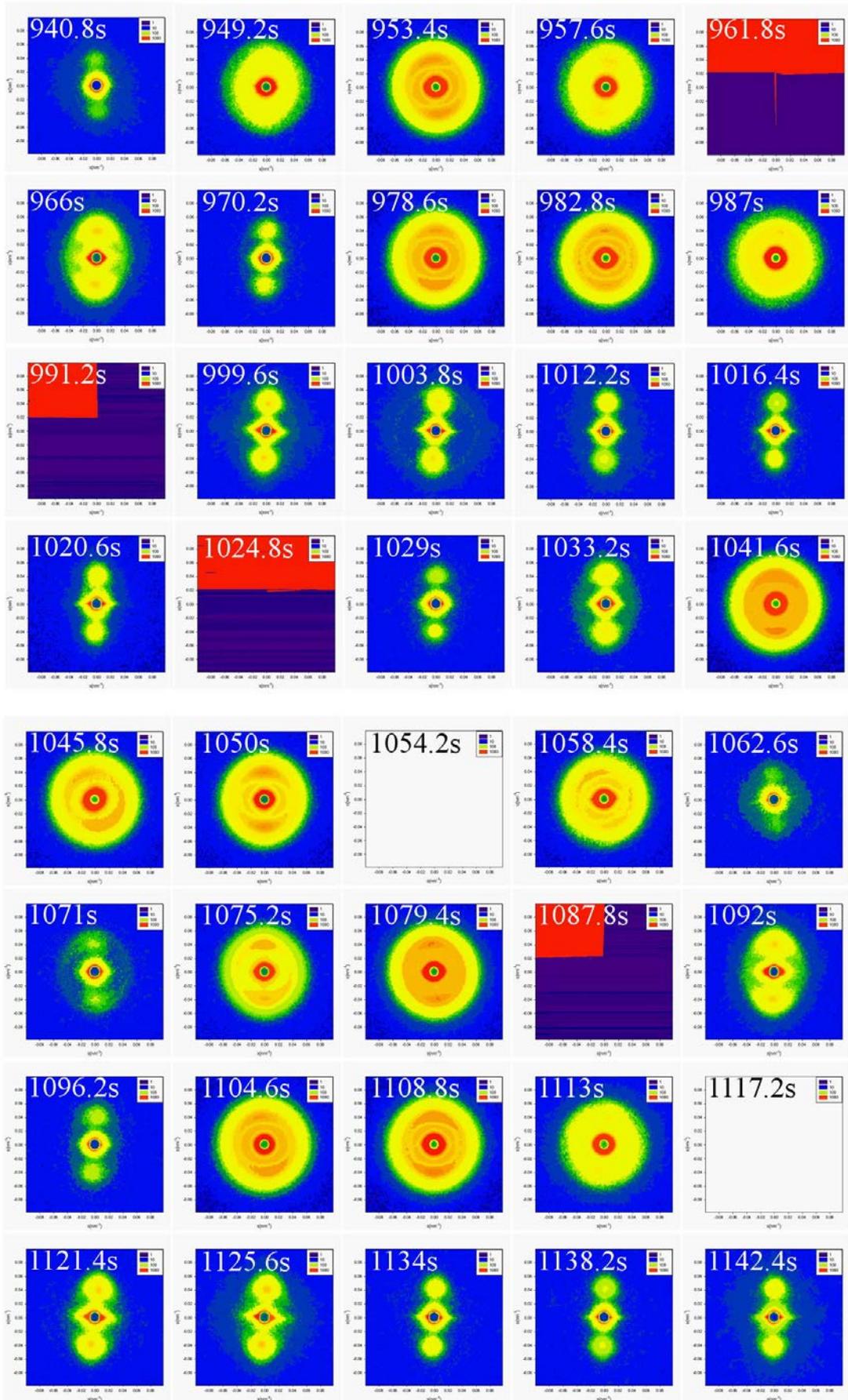


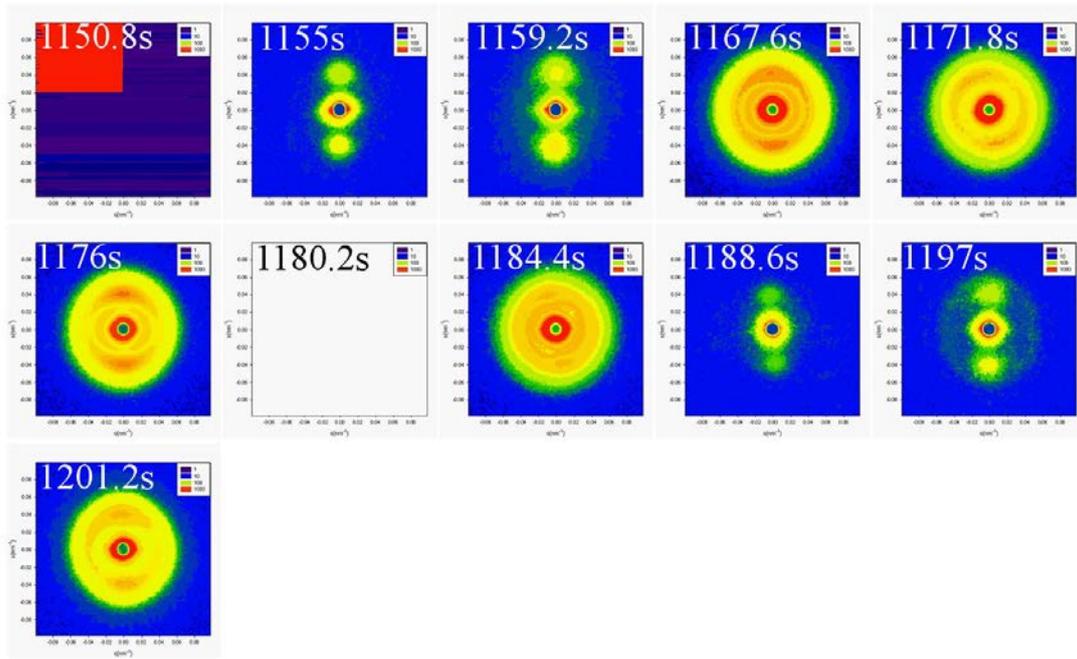












(b)

圖 6-12 聚乳酸 (PLA) 試樣在結晶溫度為 125°C 下並以不同剪切速率

作連續剪切之即時的二維 SAXS 圖形(a) 0.16s^{-1} (b) 0.95s^{-1} 。(流場方

向： \downarrow)

表 6-4 Streak 散射圖形之整理(a)single、(b)double、(c)coexist with two

lobes、(d) coexist with circle。(流場方向：↓)

	SAXS-2D pattern	WAXS
(a) single		
(b) double		
(c) coexist with two lobes		
(d) coexist with circle		

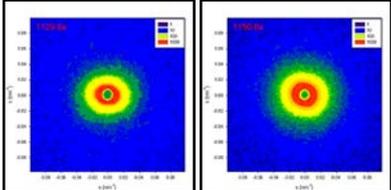
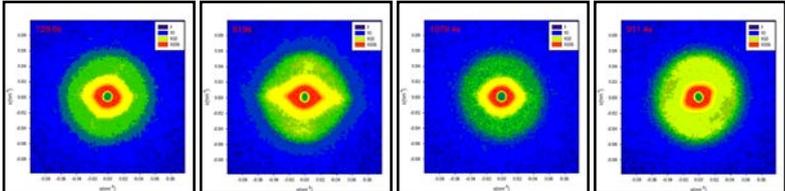
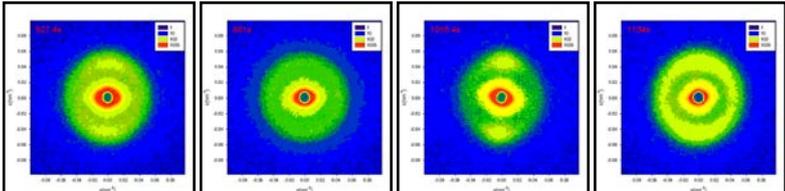
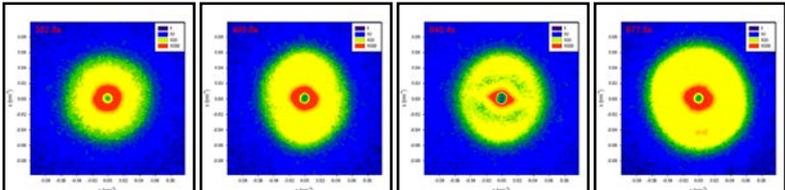
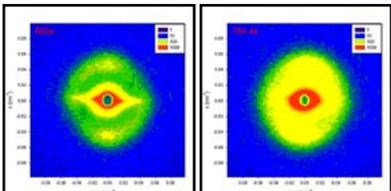
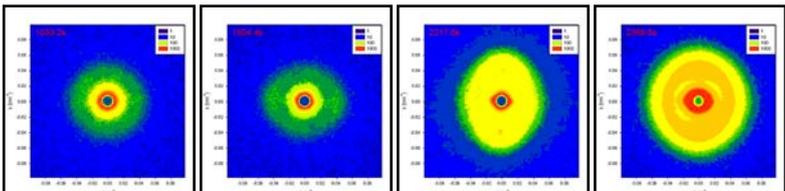
表 6-5 two lobes(kebab)之散射圖形之整理(a)shish-kebab 、(b)kebab

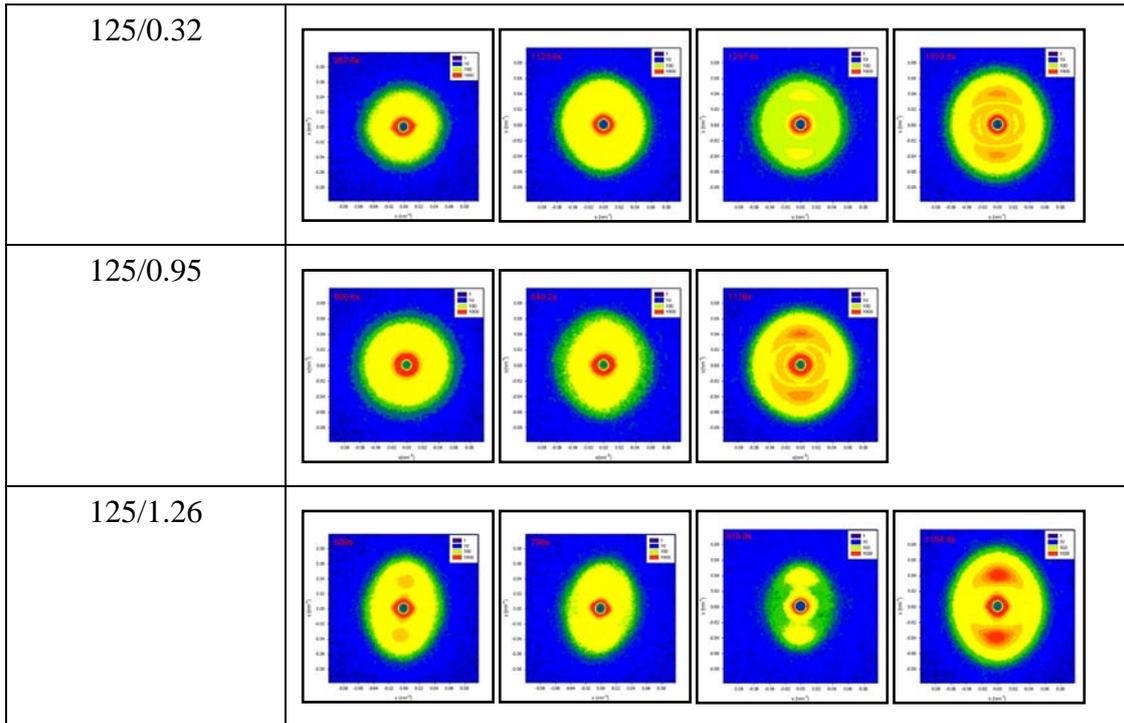
(without streak) 、(c)coexist with circle 。(流場方向：↓)

	SAXS-2D pattern	WAXS
(a)streak- two lobes		
(b)only two lobes (without streak)		
(c)two lobes coexist with circle		

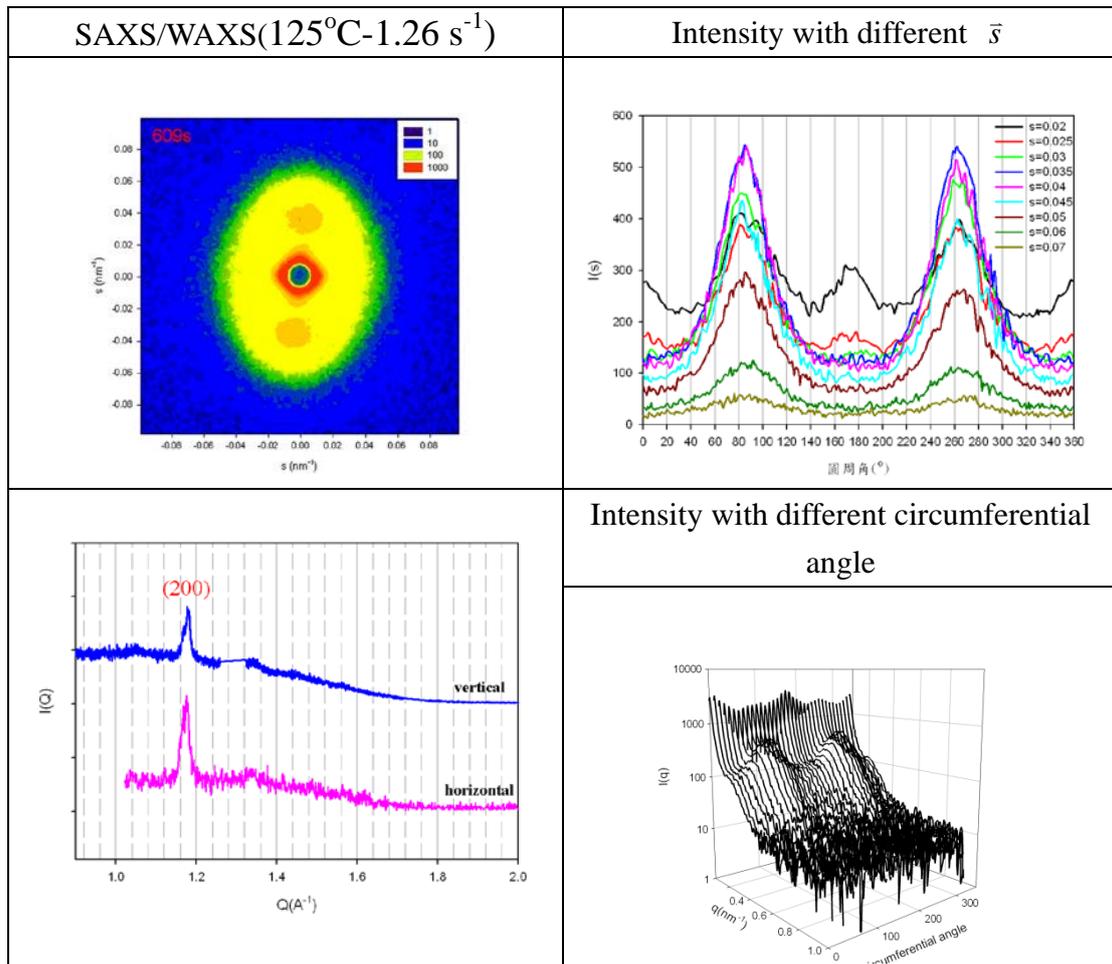
表 6-6 環狀散射圖形之整理與分析。

(a) 環狀散射圖形之整理(流場方向：↓)

Temperature($^{\circ}\text{C}$)/ shear rate(s^{-1})	SAXS
110/0.1	
110/0.16	
110/0.32	
110/0.63	
110/1.26	
125/0.16	



(b)環狀散射圖形的分析



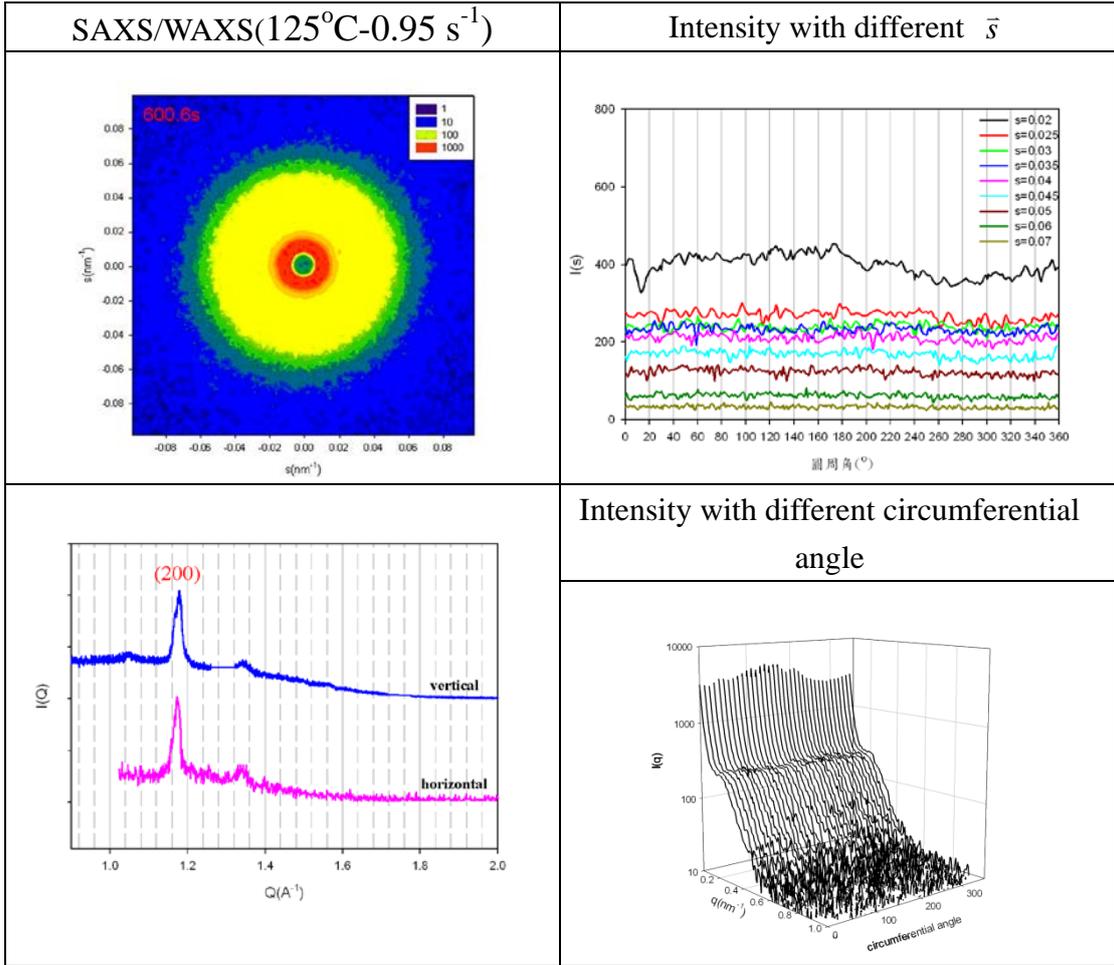


表 6-7 特徵圖形開始被觀察到的時間點

(a)110°C

Shear rate (s ⁻¹)	Time of streak appearance (s)	Time of two lobes appearance (s)	Time of normal lamellae appearance (s)
0.1	193.2	---	978.6
0.16	84.0	739.2*	709.8
0.32	197.4	504.0	562.8
0.63	96.6	184.8	348.6
1.26	21.0	42.0	285.6

*coexistence with normal crystalline lamellae

(b)125°C

Shear rate (s ⁻¹)	Time of streak appearance (s)	Time of two lobes appearance (s)	Time of normal lamellae appearance (s)
0.16	226.8	949.2	1029
0.32	96.6	575.4	743.4
0.95	58.8	319.2	432.6
1.26	16.8	218.4	420.0

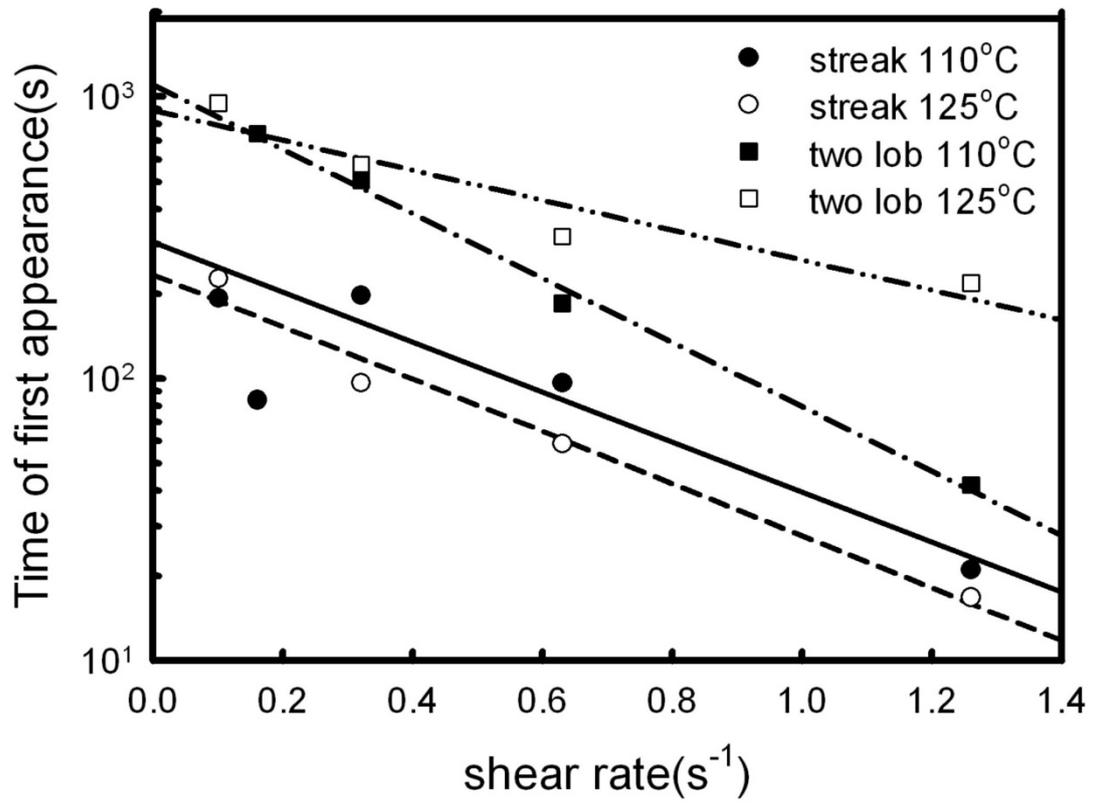
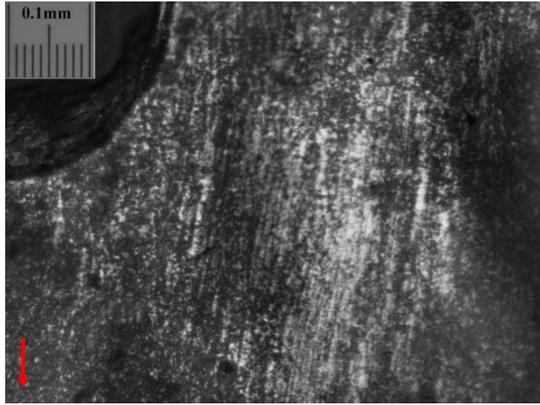
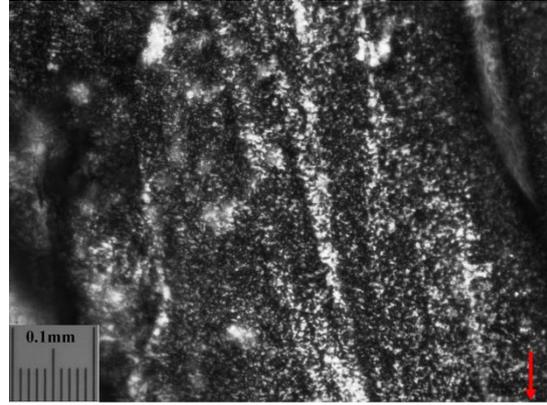


圖 6-13 特徵圖形開始被觀測到的時間點與剪切速率的關係圖。



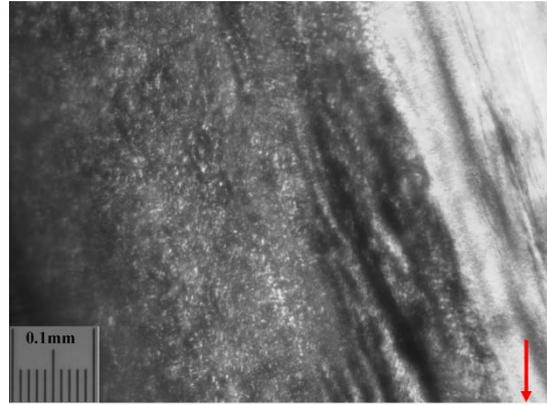
(i) 0.1s^{-1}



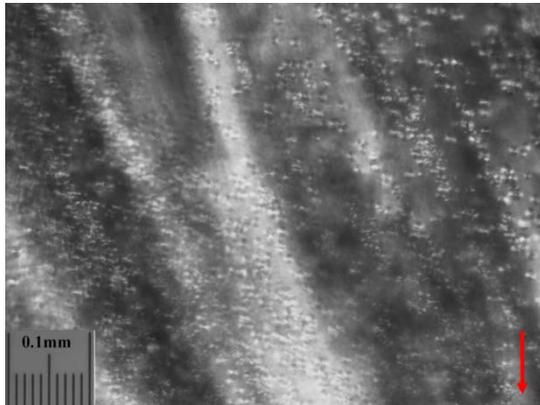
(ii) 0.16s^{-1}



(iii) 0.32s^{-1}

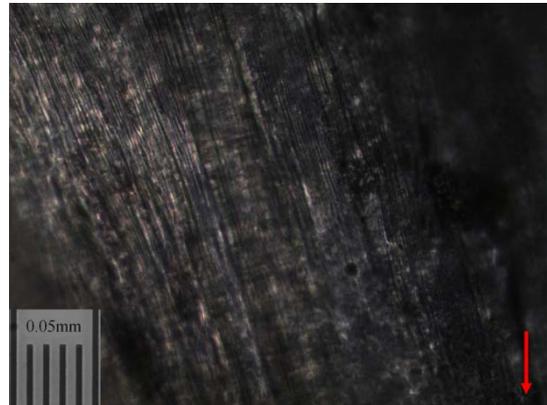


(iv) 0.63s^{-1}



(v) 1.26s^{-1}

(a)



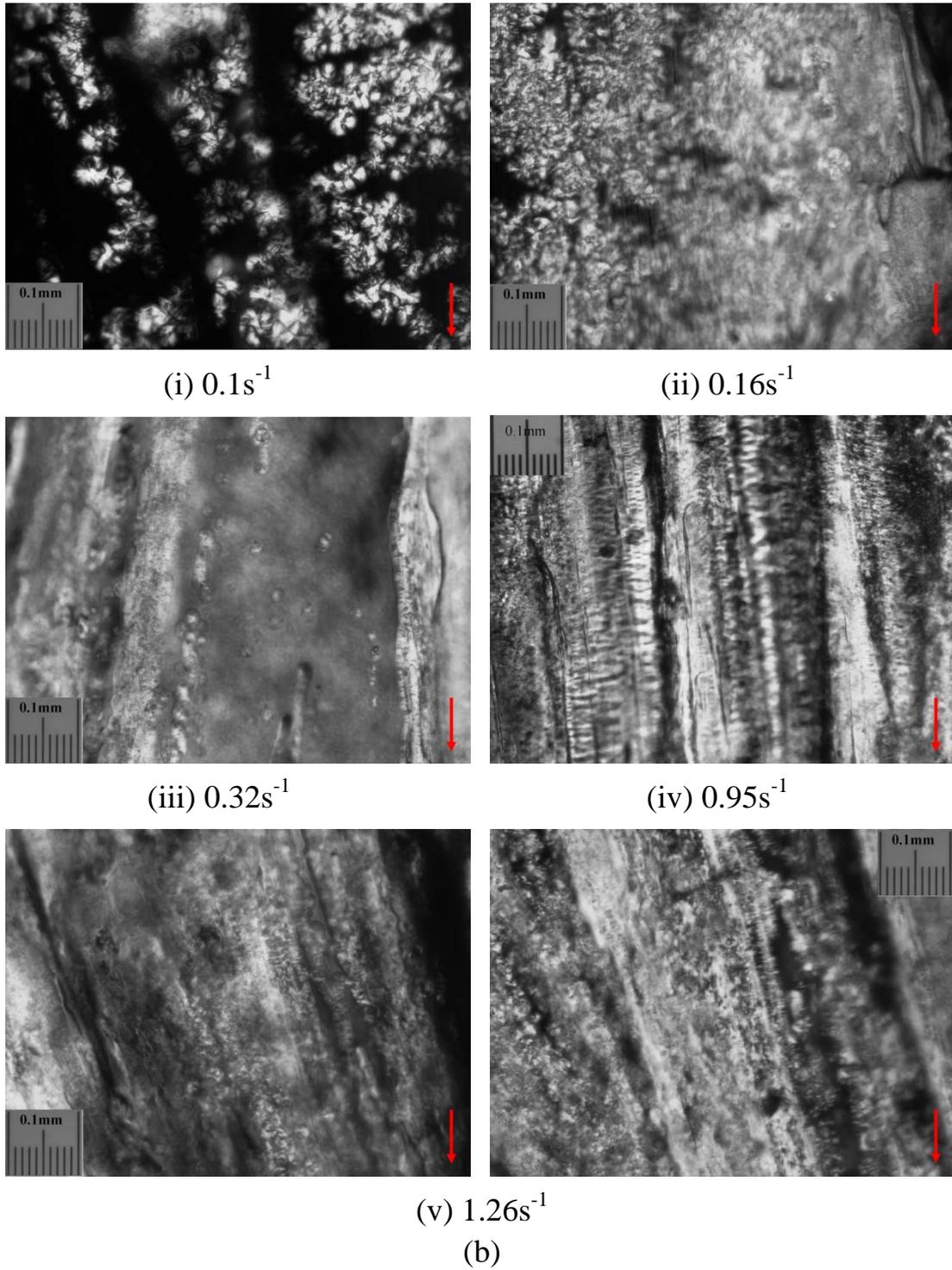
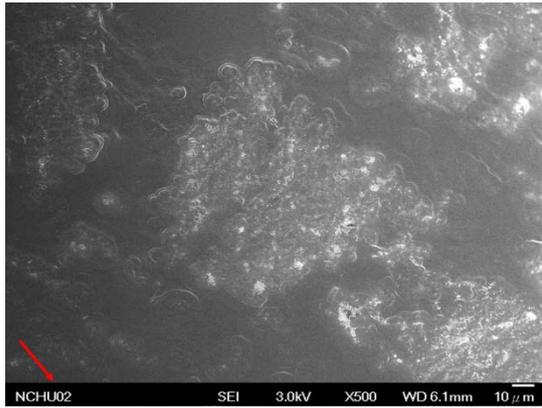
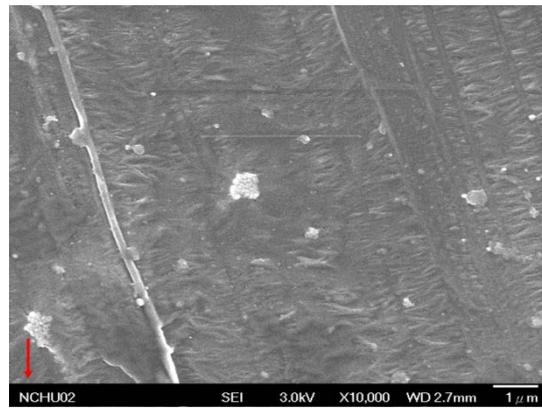
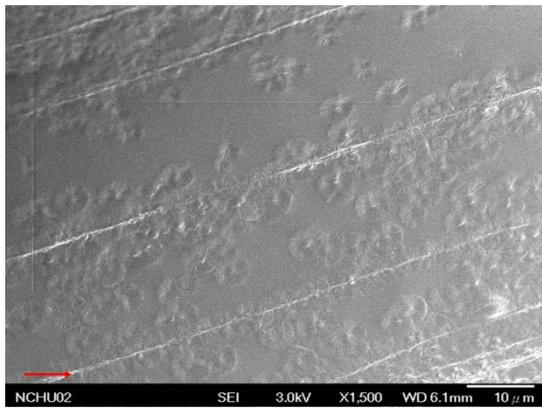


圖 6-14 使用 POM 觀察剪切後之聚乳酸(PLA)試樣在結晶溫度

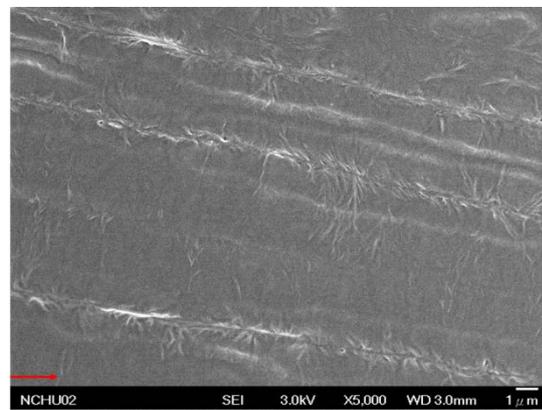
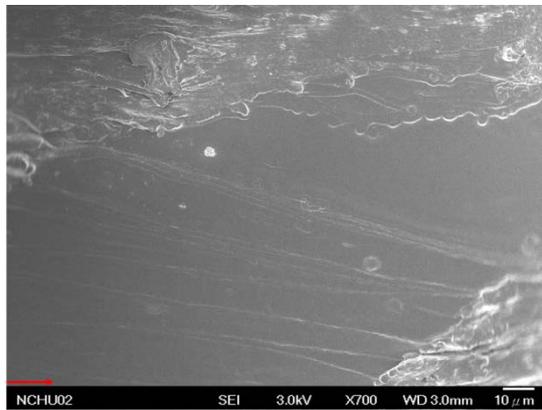
(a)110°C 與(b)125°C 下經剪切測試後之晶體。(流場方向：↓)



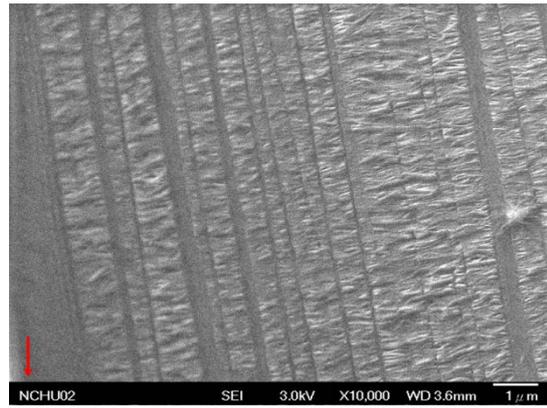
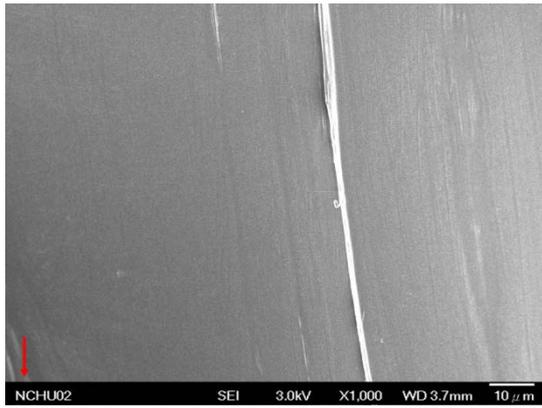
(i) 0.1 s^{-1}



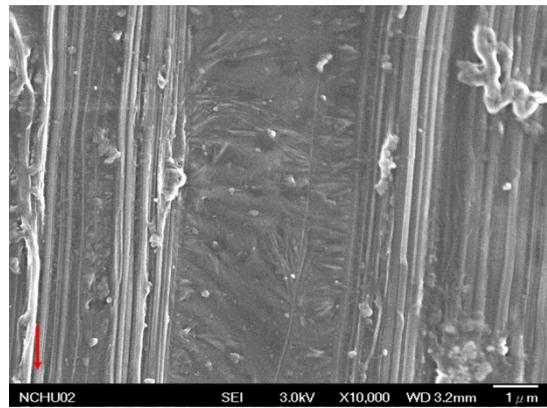
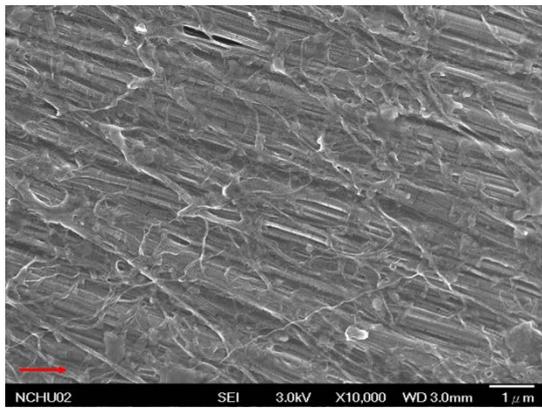
(ii) 0.16 s^{-1}



(iii) 0.32 s^{-1}

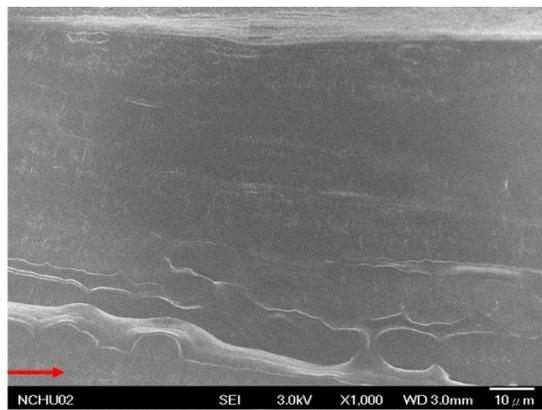


(iv) $0.63s^{-1}$

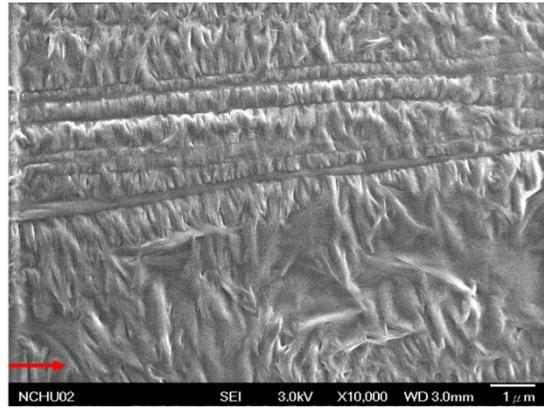
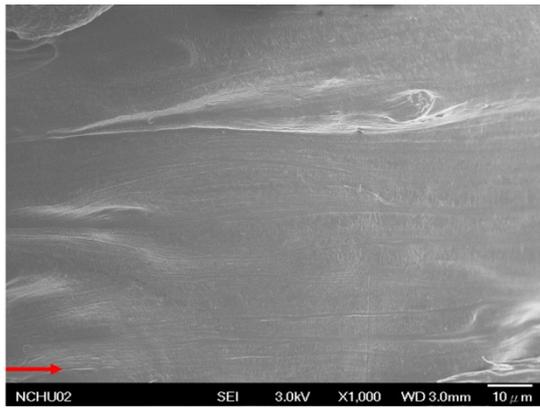


(v) $1.26s^{-1}$

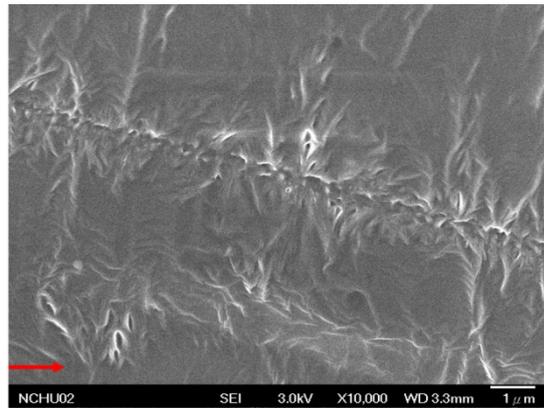
(a)



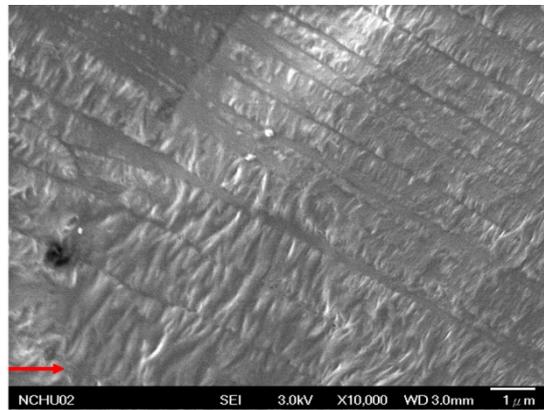
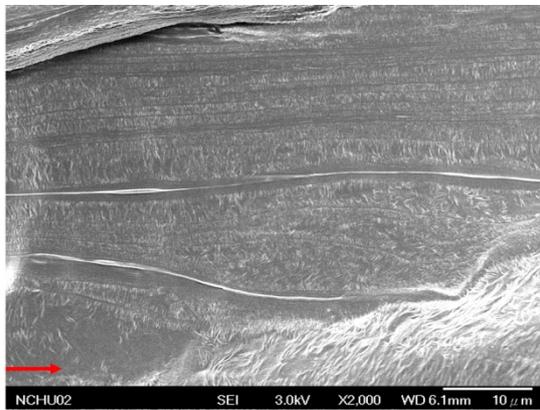
(i) $0.1s^{-1}$



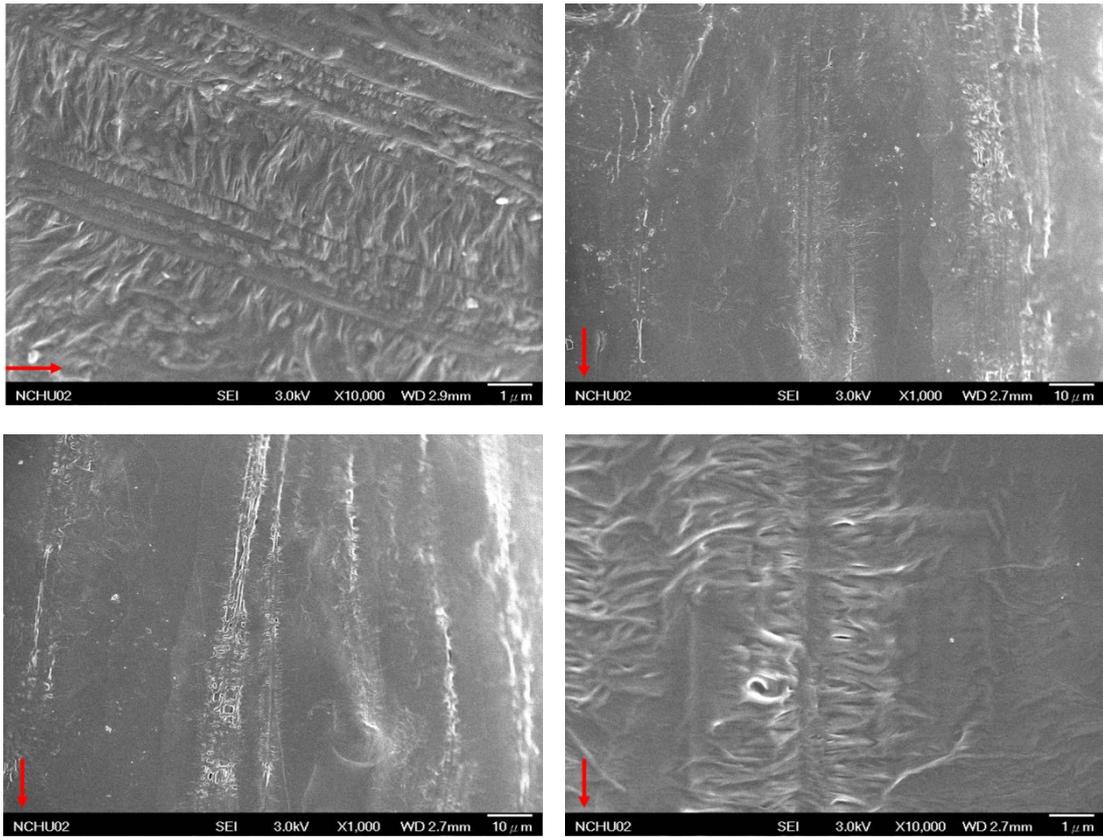
(ii) 0.16s⁻¹



(iii) 0.32s⁻¹



(iv) 0.95s⁻¹



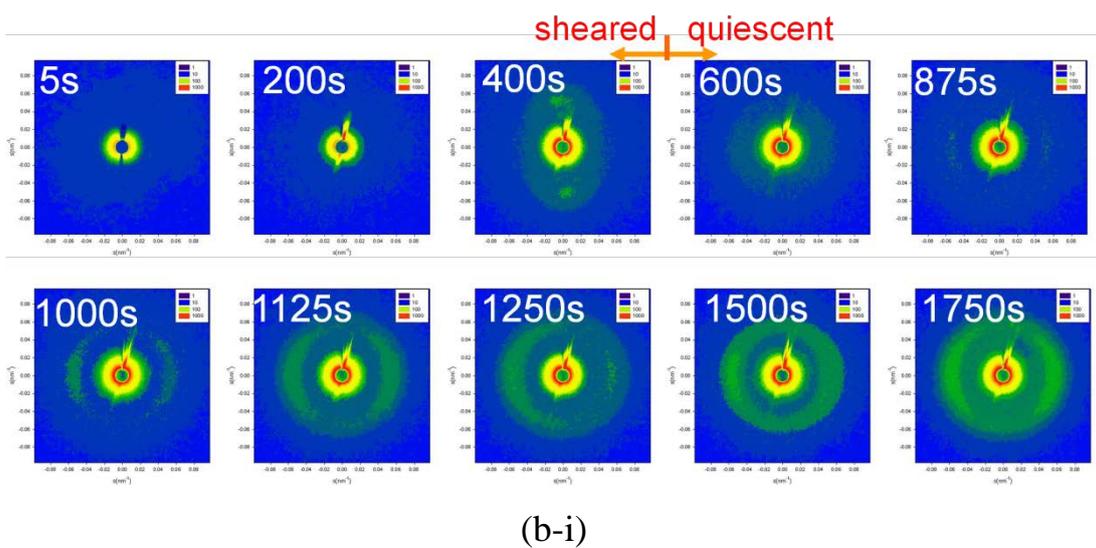
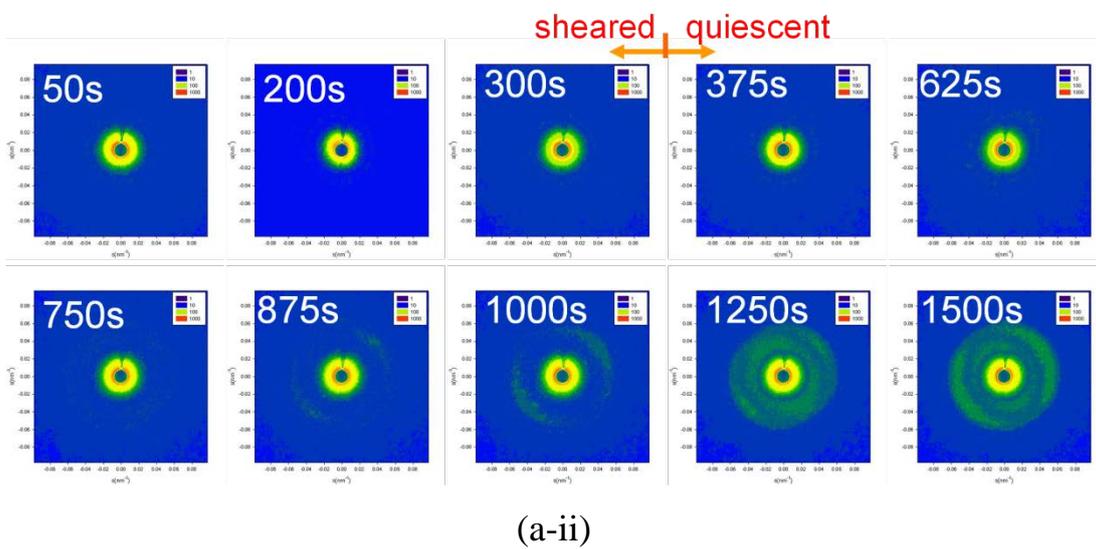
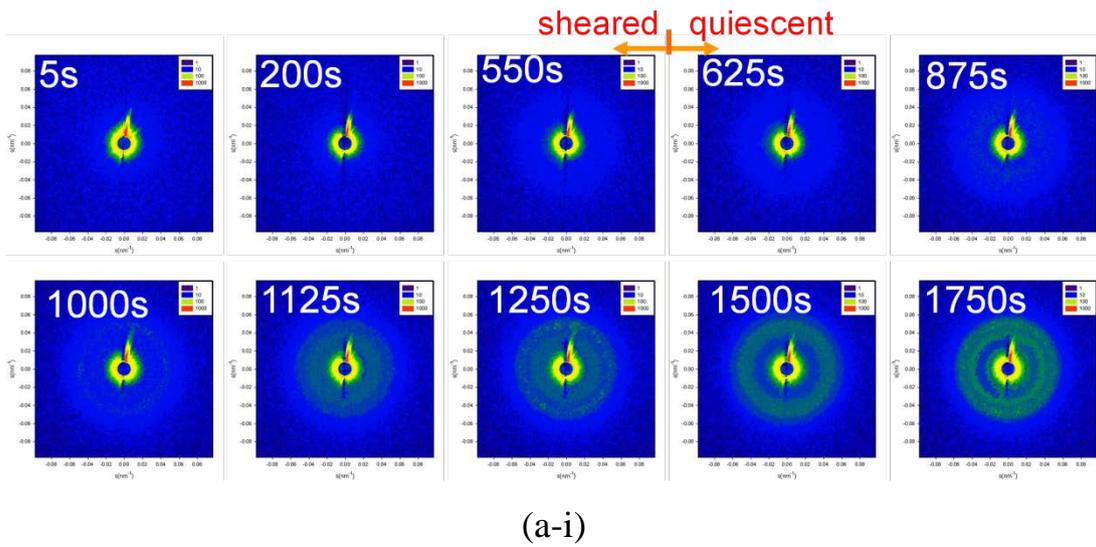
(v) $1.26s^{-1}$
(b)

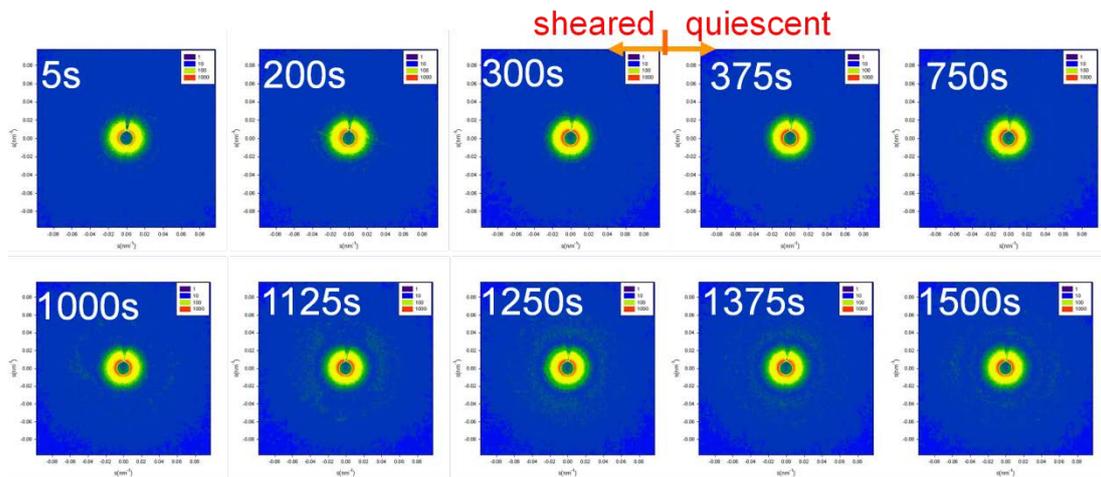
圖 6-15 聚乳酸(PLA)試樣在結晶溫度(a)110°C 與(b)125°C 下經剪切測試後之晶體觀察(SEM)。(流場方向： \downarrow)

表 6-8 PLA 試樣經剪切流場作用後的晶體觀測之整理(SEM and POM)

溫度(°C)	剪切速率(s ⁻¹)	碎晶 (堆疊)	柱狀 (球晶柱)	柱狀 (有配向 lamella 柱)	柱狀 (纖維絲)
125	0.1	O	Δ	X	X
	0.16	O	O	O	X
	0.32	O	O	X	X
	0.95	O	O	O	X
	1.26	O	O	O	X
110	0.1	O	Δ	X	X
	0.16	O	O	O	X
	0.32	O	O	X	X
	0.63	O	O	O	X
	1.26	O	O	X	O

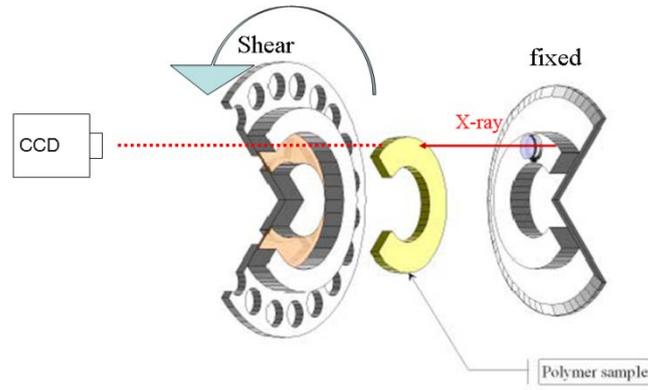
O：晶體可被完整觀測、Δ：只觀測到些許晶體、X：無觀測到此晶體。



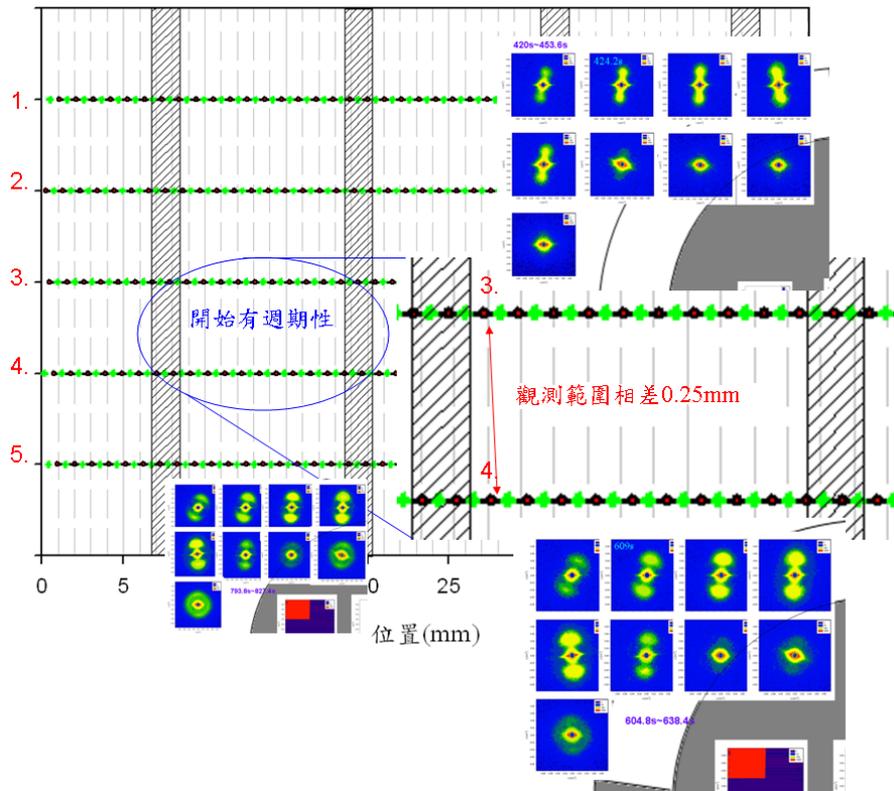


(b-ii)

圖 6-16 聚乳酸 (PLA) 試樣在結晶溫度為(a)125°C 與(b) 110°C 下並以不同剪切速率作短暫剪切之即時的二維 SAXS 圖形(i)0.32s⁻¹、(ii) 0.63s⁻¹。(流場方向： ↓)



(a)



(b)

圖 6-17 (a)剪切室的架構(圖 4-2-4)，(b)SAXS 散射圖形於剪切路徑之預測圖(SAXS 散射圖形的收集方式為先曝光 2s(0.504mm)(綠)，再資料傳輸 2.2s(0.554mm)(紅)。斜線部份為剪切面上支架距離(1.5mm))與 SAXS 散射圖形週期性的行為(散射圖形於 424.2s(剪切第 3 圈)開始發生週期性行為(與剪切第 4 圈 609s))($T_c=110^\circ\text{C}$ 、 $\text{shear rate}=0.63\text{s}^{-1}$)。

表 6-9 特徵圖形開始重複出現的時間點

temperature	shear rate(s^{-1})	The time that the characteristic figure begins to appear repeatedly(s)
110°C	0.1	---
	0.16	---
	0.32	562.8
	0.63	424.2
	1.26	310.8
125°C	0.16	---
	0.32	1146.6
	0.95	621.6
	1.26	420

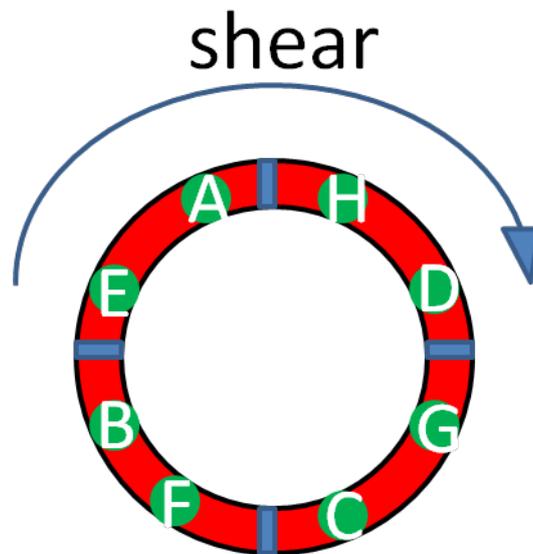
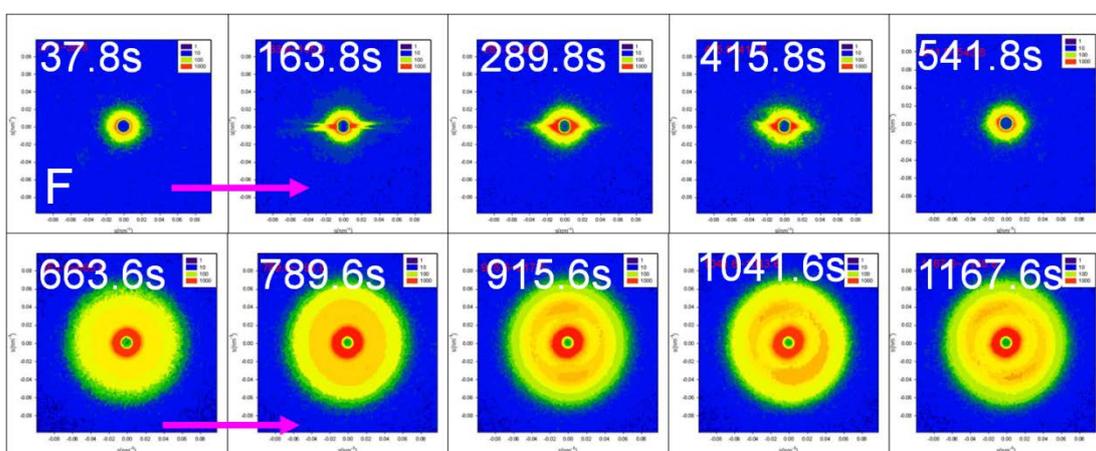
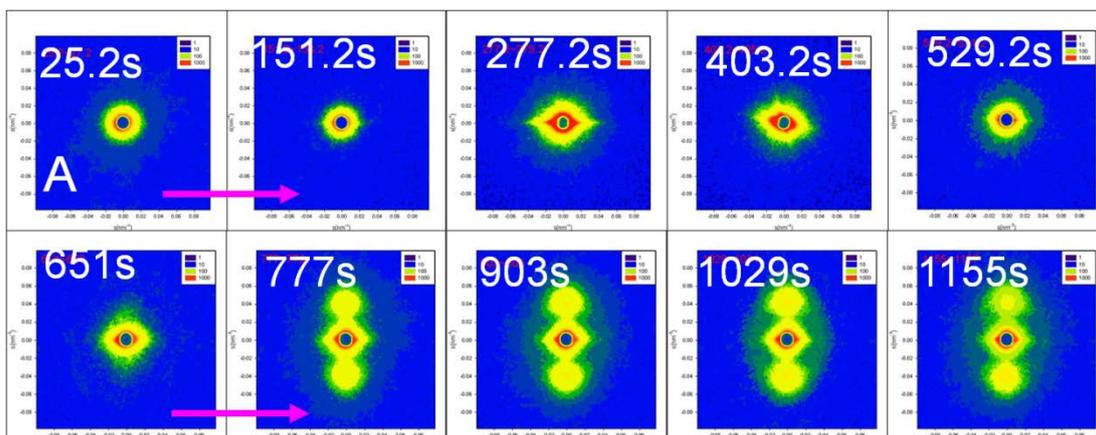
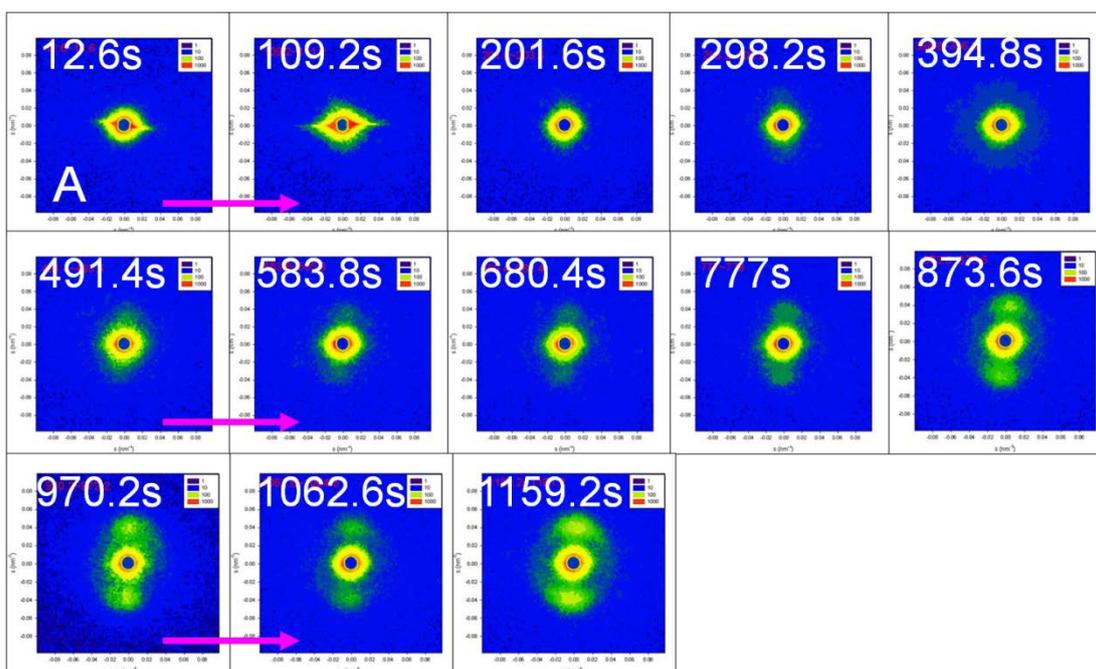
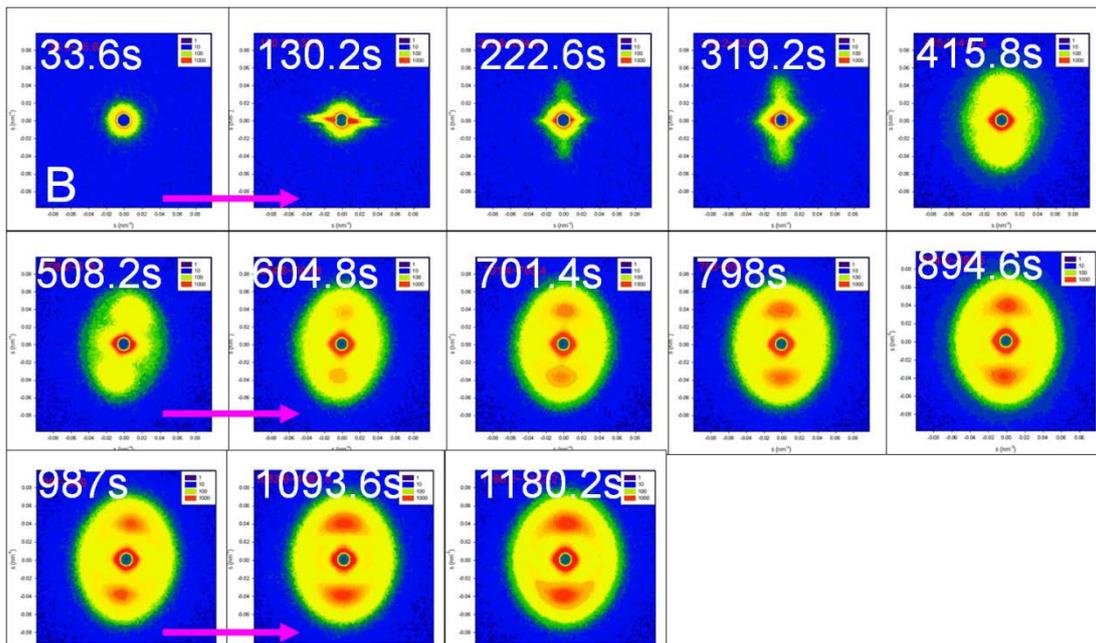


圖 6-18 探討下板轉動面的不同位置隨連續剪切周期之變化過程的位置選擇。

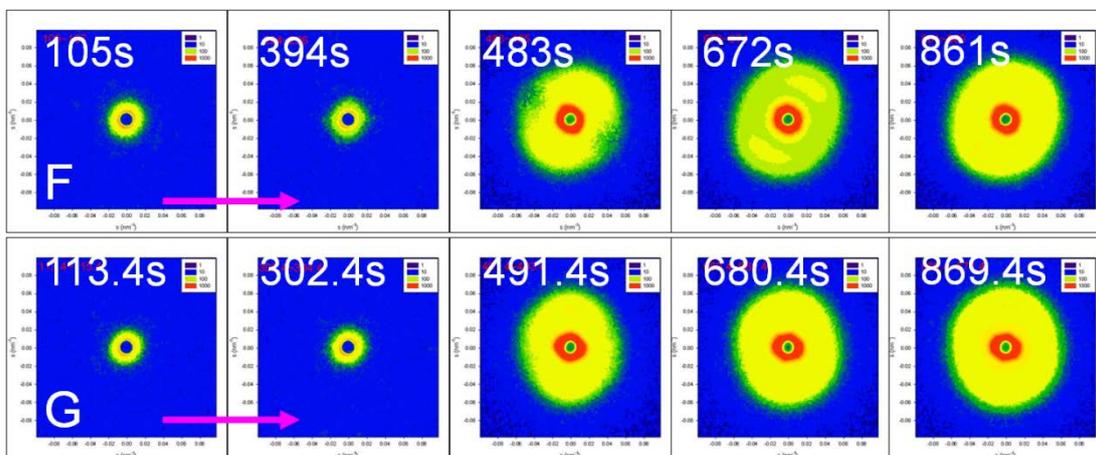
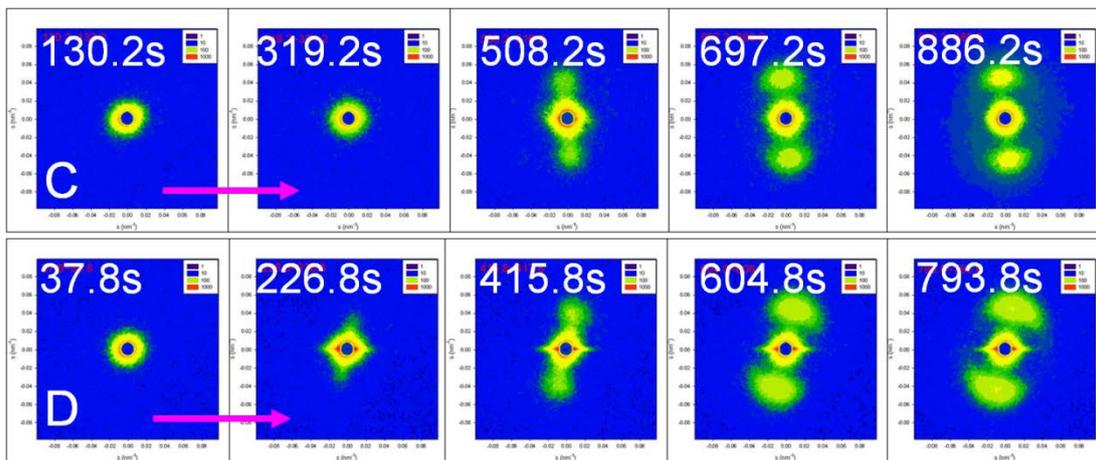


(a) 125°C - 0.95s^{-1}

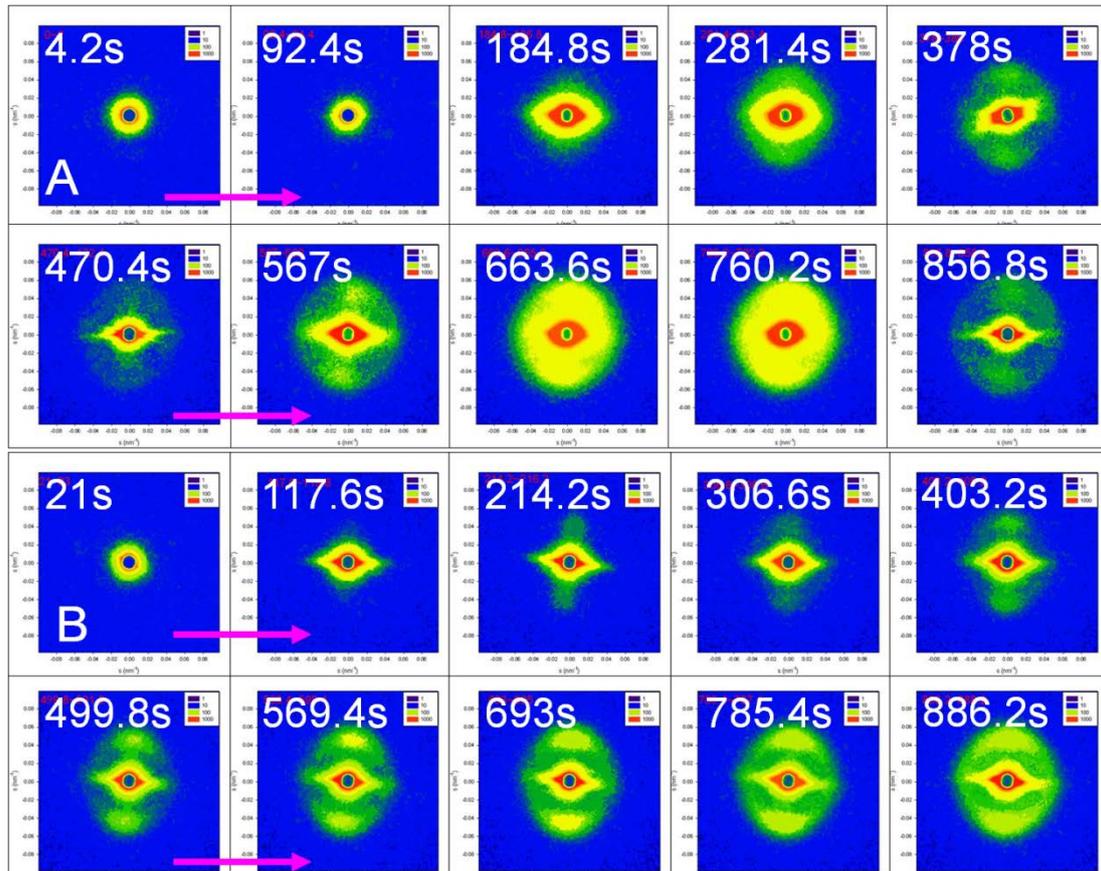




(b) $125^{\circ}\text{C}-1.26\text{s}^{-1}$



(c) $110^{\circ}\text{C}-0.63\text{s}^{-1}$



(d) $110^{\circ}\text{C}-1.26\text{s}^{-1}$

圖 6-19 在不同結晶溫度與剪切速率下，對轉動面的不同位置隨連續剪切周期之變化。

6-3 流場誘導之結晶過程(flow-induced crystallization)的晶體結構分析

由前一節的即時 SAXS 觀測中，我們了解剪切流場會使 PLA 試樣先後產生有配向柱狀預成核物、有配向微纖維柱狀結構(streak)，shish-kebab 柱狀結構、有配向 lamella 堆疊之柱狀結構 (two lobes)和等方向性之 lamella(球晶)(circle)。尤其在 two lobes 的散射圖形中，除了表 6-6 所統整的 two lobes 散射圖形外，我們還可以細分 two lobes 的散射圖形，如在 110°C，剪切速率為 0.63s^{-1} ，(圖 6-11(b))，除了剪切時間為 810.6s 的典型 streak-two lobes(其夾角為 90°)的散射圖形外。當剪切時間為 793.8s 時，散射圖形中的 streak 與 two lobes 會夾 80° ，此特徵散射圖形的特別之處是因為在剪切誘導結晶之流場中，此類的散射圖形從未被發現與提及，因此其形成機制仍是不清楚的，但是我們相信其方向性與流場作用會有密切的關係，即剪切流場可能會影響 lamellae 的配向。此外，我們也發現此情況的 two lobes 散射圖形也同樣出現在 125°C，如圖 6-12(b)。

6-3-1 SAXS 特徵結構與剪切流場方向的關係

在圖 6-20 至圖 6-21 與附錄五中，我們也整理出 SAXS 特徵圖形所對應的特徵結構與流場方向隨剪切時間的變化。對於有配向柱狀結構而言(圖 6-20)，其柱狀結構之軸向與流場方向的夾角約在 -20° 至

20°(較高剪切速率時，1.26 s⁻¹)，隨著剪切速率的降低，其夾角會越來越大。對於 Kebab 結構而言(圖 6-21)，此結構的法線方向與流場方向之夾角約為-10°~10°。這也呼應著前段中有配向柱狀結構(streak)與 Kebab 結構(two lobes)之間的夾角是會出現 80° 的情況。另外，我們從 SEM 或 POM 的圖形也可以發現晶體排列方向與流場方向確實會存在著約 10° 的夾角，如圖 6-14 與圖 6-15。對於特徵結構會隨流場的作用而產生與流場方向有角度間的關係之原因，Mykhaylyk 等人[240]在剪切流場下也觀察到特徵結構的角度會隨流場的位置而變化，他們認為這主要是由剪切作用產生的二次流動(secondary flow)所造成的。的確，二次流動行為主要是由剪切流場中之彈性的不穩定性所造成，且此行為也已經在高分子的熔融態與溶液中被發現[241]。

6-3-2 連續剪切下 Shish-Kebab 柱狀晶體結構的微觀分析

我們從 SAXS 散射圖形、SEM 的整理與文獻的對照得到在剪切流場下 PLA 熔融態中可能會存在兩種不同晶體形式的 shish-kebab。其一為類似球晶所串成的柱狀結構，另一為 lamella 堆疊之柱狀結構。然而，對於此時所觀察到的 shish-kebab 柱狀結構之生成機制與在剪切流場中 shish-kebab 柱狀結構是否會受剪切流場影響的研究卻是很少的。這是由於大多數的學者是在剪切中斷後探討此結構的生成機制，所以在這些研究中流場只會對結晶過程的初期(即成核階段)有影響。

至於從晶核至晶體的成長階段(甚至晶體成長的階段)是否也會受流場的影響?這就值得我們去分析與討論。

球晶串的柱狀結構

在結晶的初期，流場先會誘導出柱狀的預成核物[56]，意即高分子熔融態中纏繞的分子鏈會受剪切流場的影響而延伸且排列成較有配向的柱狀結構，但此時的結構是屬於較不穩定的狀態，從圖 6-22 的 streak 分析($\text{shear rate}=1.26 \text{ s}^{-1}$)可知道此時的柱狀結構之長度約為 700 nm、直徑約為 10 至 15 nm。隨著剪切時間的增加至約 200 s，由於分子間布朗運動效應而擾亂部份已伸展的高分子鏈以至於其可能會變的不穩定進而鬆弛且收縮[26]，此時有配向柱狀結構的長度就會縮短至 300 至 400 nm 並逐漸趨於穩定，且此時的高分子鏈會依附於較穩定的柱狀結構而生長成有配向的 lamellae 堆疊(kebab)，其長周期約為 20.3 nm(125°C)及 19.7 nm(110°C)(圖 6-23)，並隨著剪切時間增加，有配向柱狀結構的長度就會分別縮短至 100 至 200 nm (125°C)與 200 至 300 nm (110°C)，而由散射圖形可知有配向的 lamellae 堆疊會越來越多(即 two lobes 的強度越來越強)，且此時 kebab 的長週期約為 20.3 nm(125°C)和 19.0 nm(110°C)。我們從晶體型態的觀察與文獻[231,242]的對照推測此生長機制是屬於類似球晶所串成的 shish-kebab 柱狀結構。

lamella 堆疊之柱狀結構

對於 lamella 堆疊之柱狀結構而言，學者們[186]在短暫剪切的流場也觀察此晶體結構存在，我們從 SAXS 散射圖形的分析與文獻整理認為此結構在剪切流場下的生成機制應如下：在結晶的初期，流場先會誘導出不穩定的柱狀的預成核物，從圖 6-22(d) A 位置的 streak 分析(shear rate=1.26 s⁻¹)可知道此時的柱狀結構之長度約為 300 至 400 nm、直徑約為 10 至 15 nm。當剪切時間達 200 s，此有配向結構會被擾亂成無數較短的預成核物(類似點預成核物)，此時的預成核物在 SAXS 的散射圖形會類似非晶相所呈現的特徵圖形，但其秩序度仍然存在。當剪切時間達 500s，散射圖形會出現 two lobes 與微弱的 streak(幾乎沒有)的特徵圖形，這意味著無規則的分子鏈會以 lamellae 的形式依附於低秩序度的較短柱狀結構上並向外生長(kebab)，而此時較短柱狀結構的長度約為 80 nm、直徑約 15 nm，kebab 的長週期約 20 nm(圖 6-23)。隨著剪切時間的增加，此柱狀結構會增長為約 100 nm 至 200 nm、直徑約 18 nm，kebab 的長週期約 20 nm。而其最後的晶體形態就會形成 lamella 堆疊之柱狀結構。

6-3-3 lamella 晶體結構的組成與分析

對於剪切流場中晶體成長階段的觀察，從 SAXS 圖形得知主要會有兩種形式的 lamellae 生成(有配向的 lamellae 堆疊而成(kebab)與無配

向的 lamellae 生成)。我們將此兩種 lamellae 生成情況整理成圖 6-24 與附錄五。由於在每個剪切位置所生成的兩種 lamellae 比例不同，所以散射圖形大致可分成兩類，即以 stacked lamellae 為主的特徵圖形 (two lobes) 與以 isotropic lamellae 為主的特徵圖形 (橢圓環狀)。此兩種 lamellae 皆會隨剪切時間的增加而增加且 lamellae 生成的時間點都比靜態的 lamellae 生成的時間點還早，而且 stacked lamellae 也會比 isotropic lamellae 更早出現。這代表著剪切流場是會加快 lamellae 的生成。而從 stacked lamellae 的含量與剪切時間的變化可知道 stacked lamellae 的含量在特定的時間點後其值幾乎不變，這意味著有配向與無配向晶體結構的比例在剪切中後期之後就不受流場的影響而變化。另外，我們從 stacked lamellae 的含量與剪切速率的關係了解橢圓環狀中之 stacked lamellae 的含量會隨著剪切速率的增加而增加 (125°C : 20% (0.95 s⁻¹) 增加至 50% (1.26 s⁻¹) ; 110°C : 30% (0.63 s⁻¹) 增加至 50% (1.26 s⁻¹))。此有配向 lamellae 含量與剪切速率的關係與文獻中 [186] 所得的結果是相符的。

在進一步的分析，我們整理出在兩個結晶溫度、不同剪切速率中堆疊的 lamellae 和等方向的 lamellae 之長周期的演變於圖 6-25。圖 6-25(a) 顯示出 lamellae 的長週期是與剪切時間和剪切速率無關。這暗示著長週期於晶體成長的期間是不會改變的，所以我們可以合理的假

設：在晶體成長期間，高分子鏈段會以相似的厚度貼附於原始的晶核上並持續成長。換言之，原始晶核結構之尺寸就可能決定著 lamellae 的厚度。雖然 Xiao 等人[186]在較高的剪切速率下發現 PLA 晶體中的 lamellae 長週期會隨剪切速率的增加而有上升的趨勢。但本實驗所使用的剪切強度間的差距較小，所以我們就無法觀察出長週期與剪切速率間之明顯的變化。另外，在橢圓環散射圖形之分析，堆疊的 lamellae 之長週期是短於共存在之球晶的 lamellae 之長週期。這從橢圓環長軸正好與 two lobe 散射圖形的法線重合就可知道。除了長軸方向的 lamellae 長週期分析(圖 6-25(a))外，圖 6-25(b)顯示出橢圓散射圖形中短軸方向的球晶 lamellae 長週期與剪切速率和剪切週期的關係。短軸方向之 lamellae 的長週期是與長軸方向之 lamellae 相似的，其長週期皆與剪切速率和剪切週期無關。但在較高的結晶溫度下，球晶中的 lamella 之長週期是較大的。

表 6-10 中整理出流場下在 SAXS 出現的球晶之 lamella、堆疊之 lamella 與靜態時球晶的 lamellae 的特徵。從即時的 WAXS 的觀察可以知道上述的 lamella 皆屬於 PLA 晶體中的 α 型式。基於此觀點，我們針對不同情況的 lamella 作比較是有意義的。

從表 6-10 中可以得到兩個觀點：(1) 相較於靜態結晶過程所得到的 lamella 長週期，剪切流場下之球晶與柱狀結構之 lamella 長週期都

是較大的，尤其是在晶層厚度(流場中的晶層厚度是靜態的 2~3 倍)。

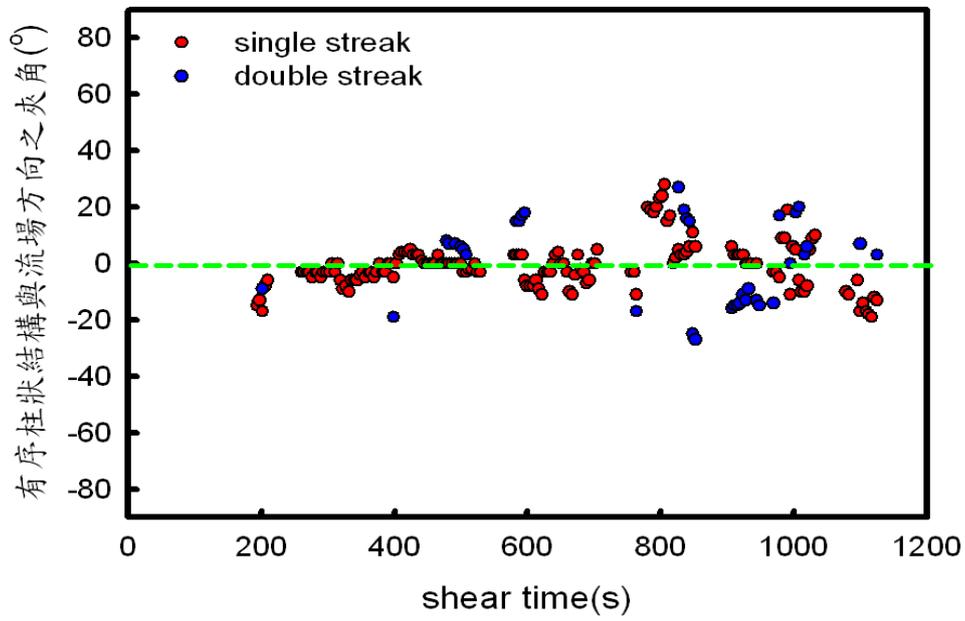
圖 6-26 顯示出靜態與流場下之 Guinier 圖形的分析。此圖形從即時的 SAXS 圖形中得到晶核的旋轉半徑，可被應用於觀察晶核的尺寸 [186,242]，此圖驗證了我們上述的晶核尺寸之假說，即流場下的晶核尺寸是較大於靜態結晶過程的晶核尺寸。(2) 在流場的作用下，生成的球晶 lamella 的線性結晶度是小於柱狀結構中堆疊 lamella 的線性結晶度。依循前段的觀點，晶核的構造可能決定了晶體結構的發展。我們認為在流場作用下非晶相中可能會存在兩種不同構造的晶核，即較狹長的晶核會生長成堆疊的 lamellae 晶體，而較不狹長的晶核就會生長成球晶。在即時的 SAXS 實驗觀測中，球晶的訊號明顯是比柱狀晶體的訊號還晚出現。這暗示著較不狹長的晶核存在且其會在狹長晶核或柱狀晶體生成後才發生。

6-3-4 剪切後晶體的熱分析

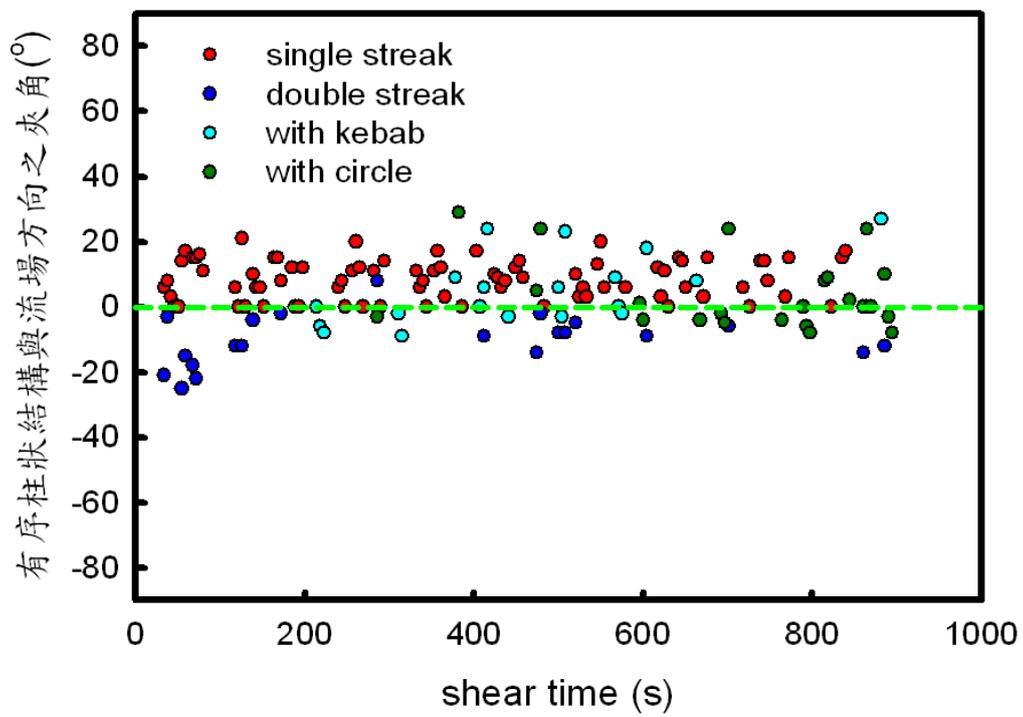
我們對剪切後的 PLA 試樣作熱分析的探討(表 6-11)。表中顯示當結晶溫度為 125°C 時，遭時間為 40 min，速率為 0.16 s⁻¹ 剪切後的結晶度約為 30%，而時間為 20 min 速率為 1.26 s⁻¹ 則為 13%。而當結晶溫度為 110°C 時，時間為 20 min 速率為 0.16 s⁻¹ 則結晶度約為 8%，時間為 15 min 速率為 0.63 s⁻¹ 則是 16%。這比靜態結晶的結晶度(結晶溫度為 125°C，結晶時間為 60 min，結晶度為 0.13%；結晶溫度為

110°C，結晶時間為 20 min，結晶度為 0.6%)還高，所以從結晶度的分析中可以知道剪切是有助於結晶的生成。再者，在結晶溫度為 110°C 下之均有雙熔融峰且在升溫的過程會出現放熱的冷結晶峰，這是由升溫時晶體的再重整所造成的。在此，我們發現 125°C 產生的結晶出現冷結晶的機率是較低的，我們推測這可能是與剪切後 PLA 試樣中晶體的完整度和含量有關。由於 PLA 試樣之較慢的結晶速度，所以此時晶體的含量與完整度主要是受結晶時間與剪切流場所控制。也就是說，在流場作用中，在較高的結晶溫度，其晶體的含量與完整度是高於較低之結晶溫度。另外，從圖 6-27 的結晶度與剪切速率分析，兩個溫度的結晶度皆會隨剪切速率的增加而增加，但在較高剪切速率時，結晶度的趨勢反而會開始下降。從 SAXS 的總強度分析結果也是與結晶度相似的。雖然在較高剪切速率下的結晶度是較低的，但其仍然較高於靜態結晶過程的結晶度。從此圖的分析可直覺的發現流場在結晶的過程中可能扮演著兩種不同的角色，即建設性的與破壞性的。而且文獻中皆認為流場在結晶過程中是具有建設性的。相反地，流場具有破壞的行為卻從未被提及。這可能是因為很難想像在小剪切強度(1.26 s⁻¹)下，流場就會對已生成的晶層造成剝離的效果。在前段的論述中，流場會增加晶體的長週期與晶層厚度，甚至是線性結晶度。基於晶層厚度與剪切速率是沒有關係的，我們認為高剪切速率下之結晶度的下

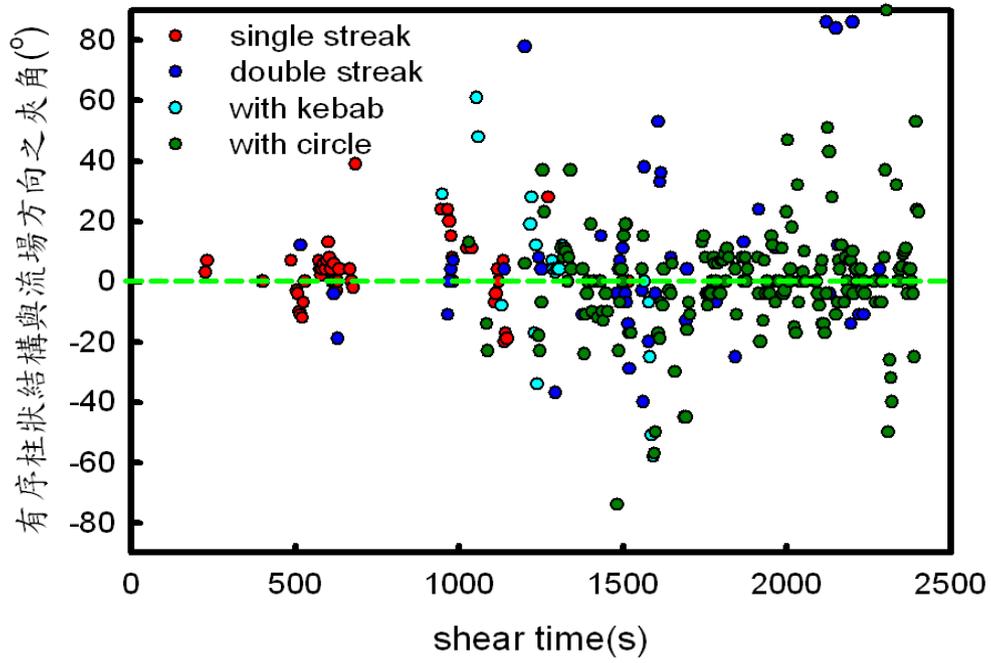
降可能是由於生成的晶體之體積較小造成的。



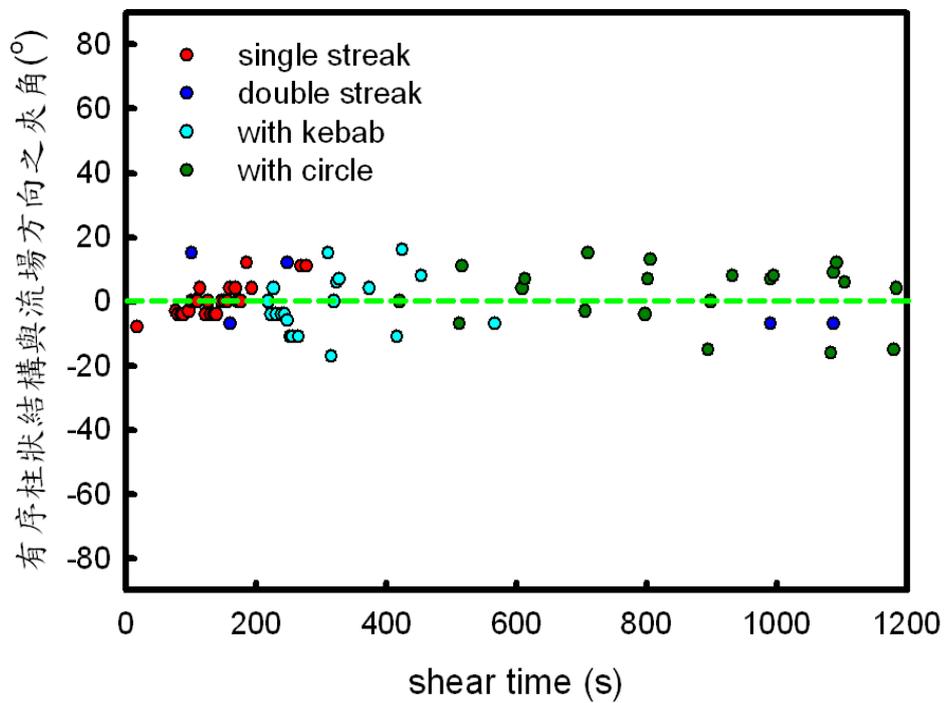
(a) $110^{\circ}\text{C}-0.1\text{s}^{-1}$



(b) $110^{\circ}\text{C}-1.26\text{s}^{-1}$

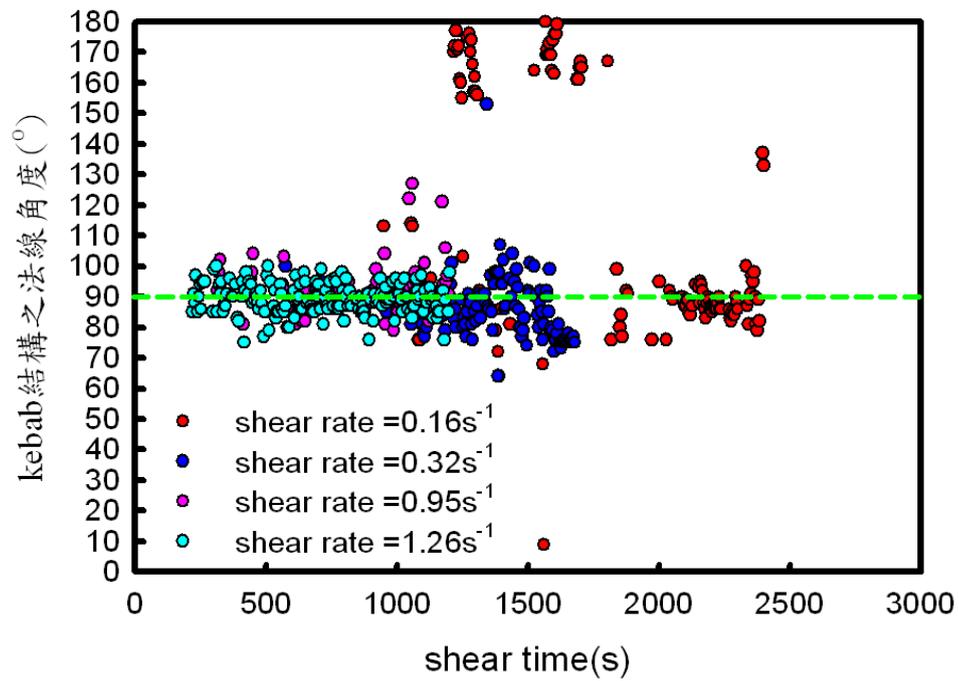


(c) 125°C-0.16s⁻¹

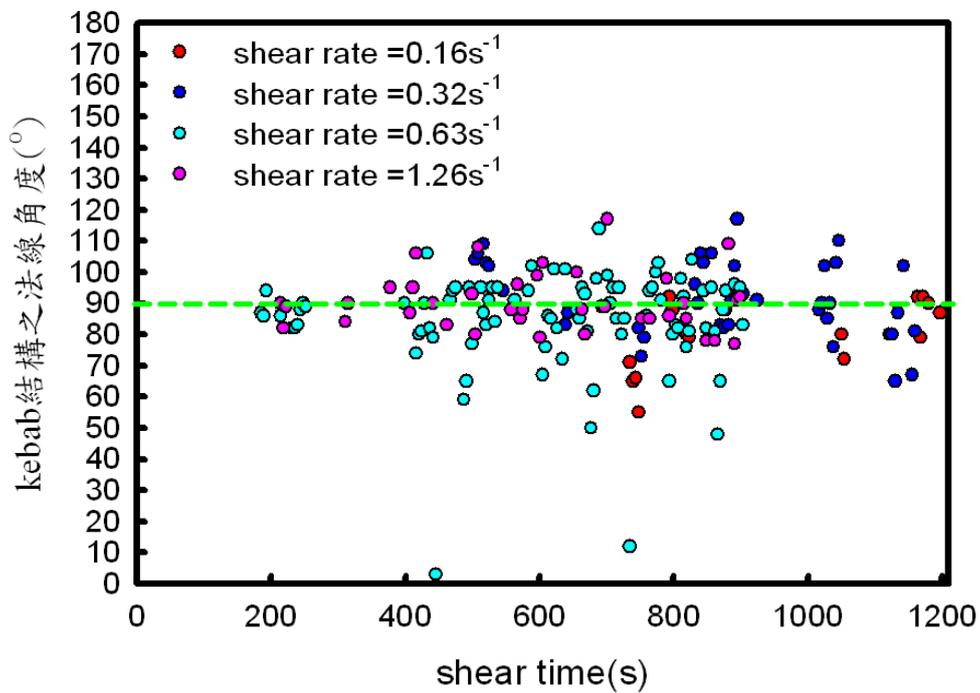


(d) 125°C-1.26s⁻¹

圖 6-20 有配向柱狀結構(shish)之軸向與剪切流場方向之關係(綠色虛線為流場方向)

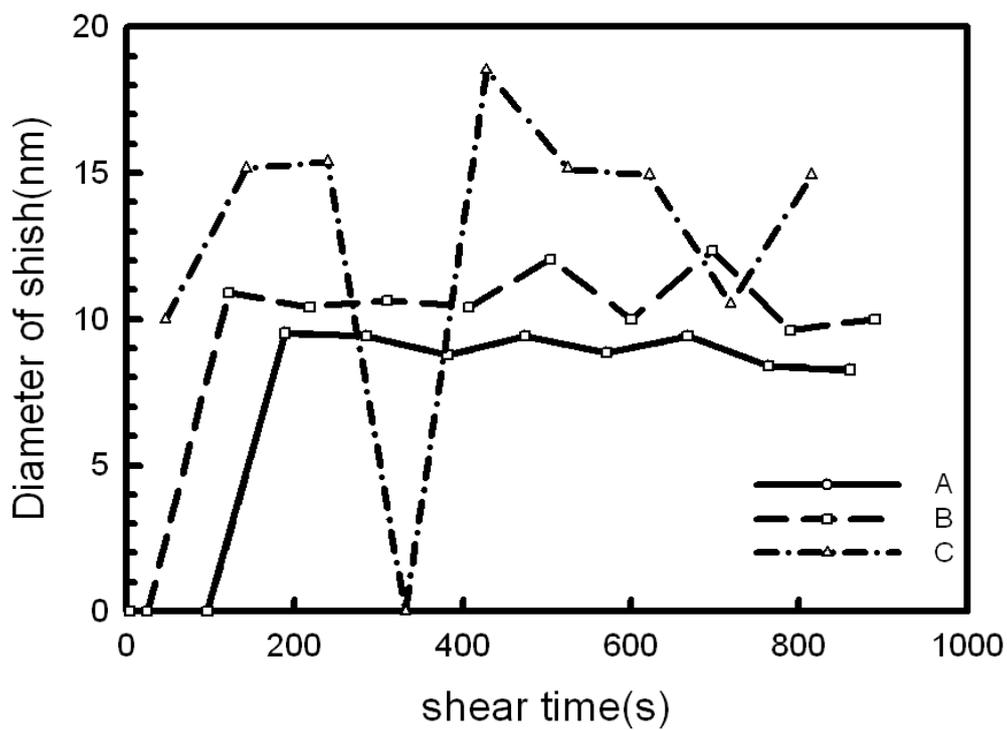


(a) 125°C

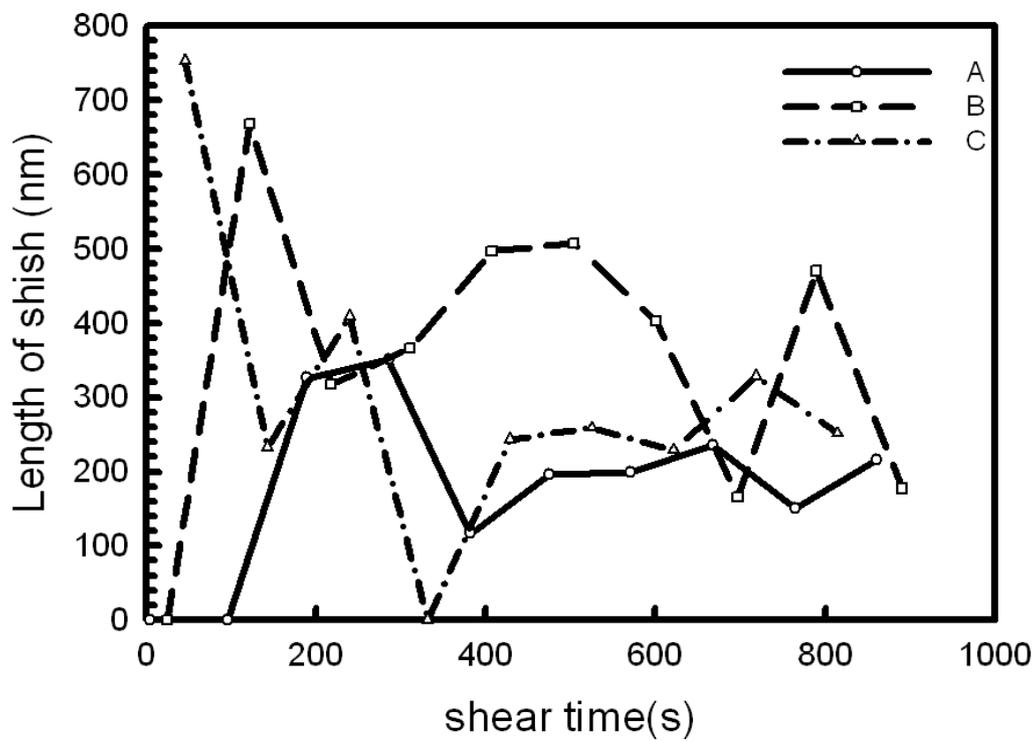


(b) 110°C

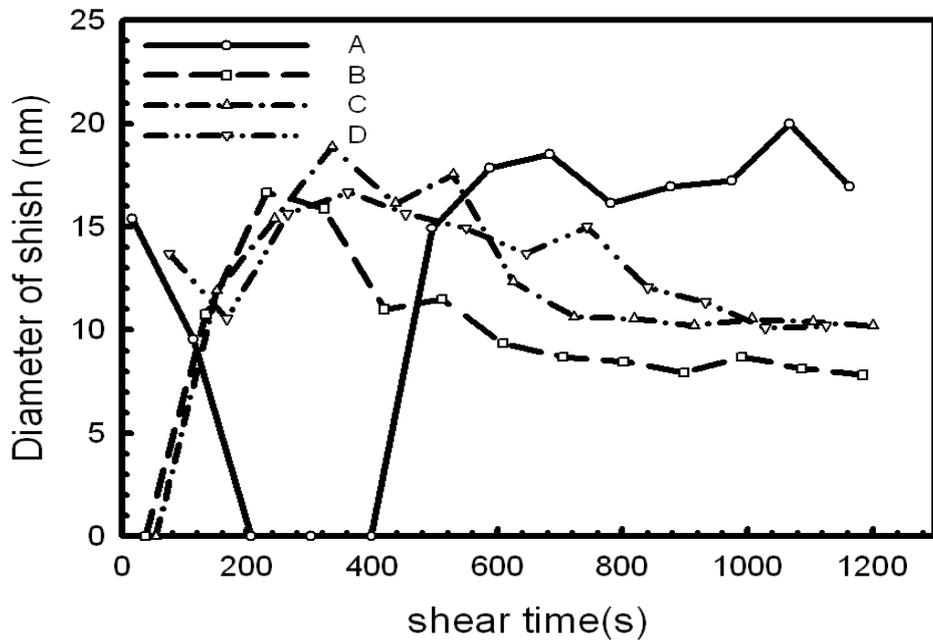
圖 6-21 kebab 結構之法線與剪切流場方向之關係(綠色虛線為流場方向)



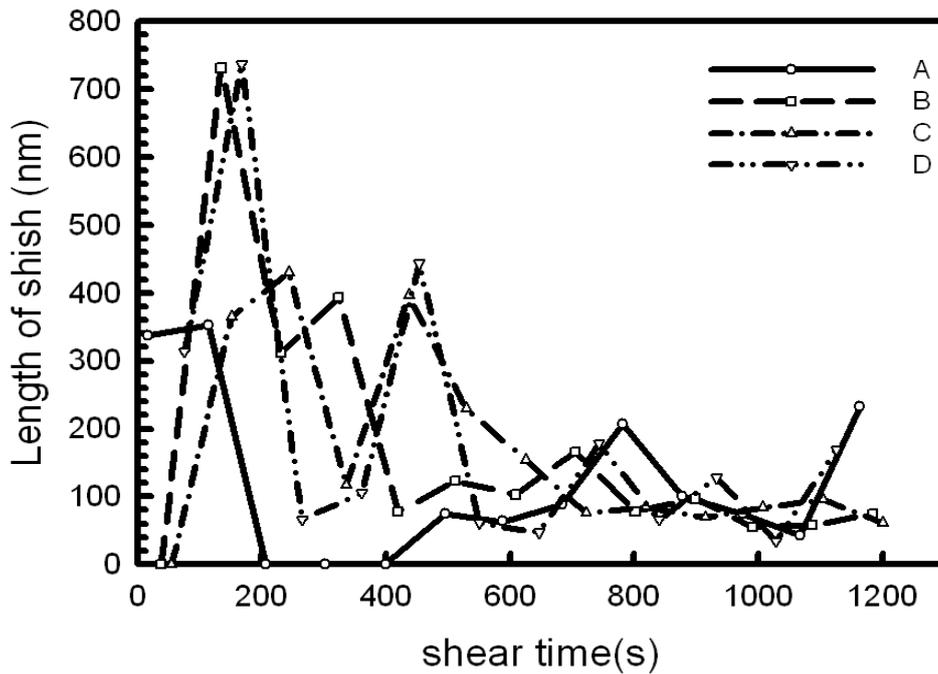
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 6-22 有配向柱狀結構(shish)在剪切速率為 1.26s^{-1} 下，對剪切面之不同位置隨剪切時間之變化圖(a)柱身直徑(寬度)、(b) 柱身長(110°C)；(c) 柱身直徑(寬度)、(d) 柱身長(125°C)。

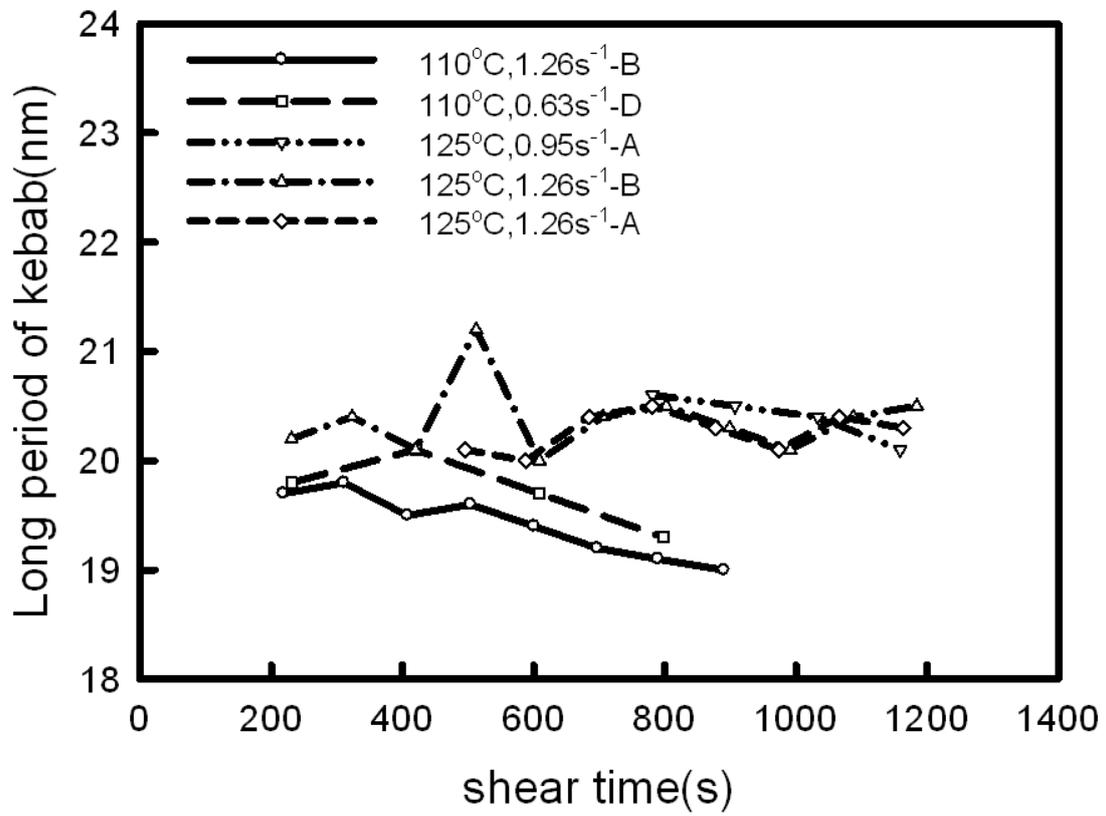
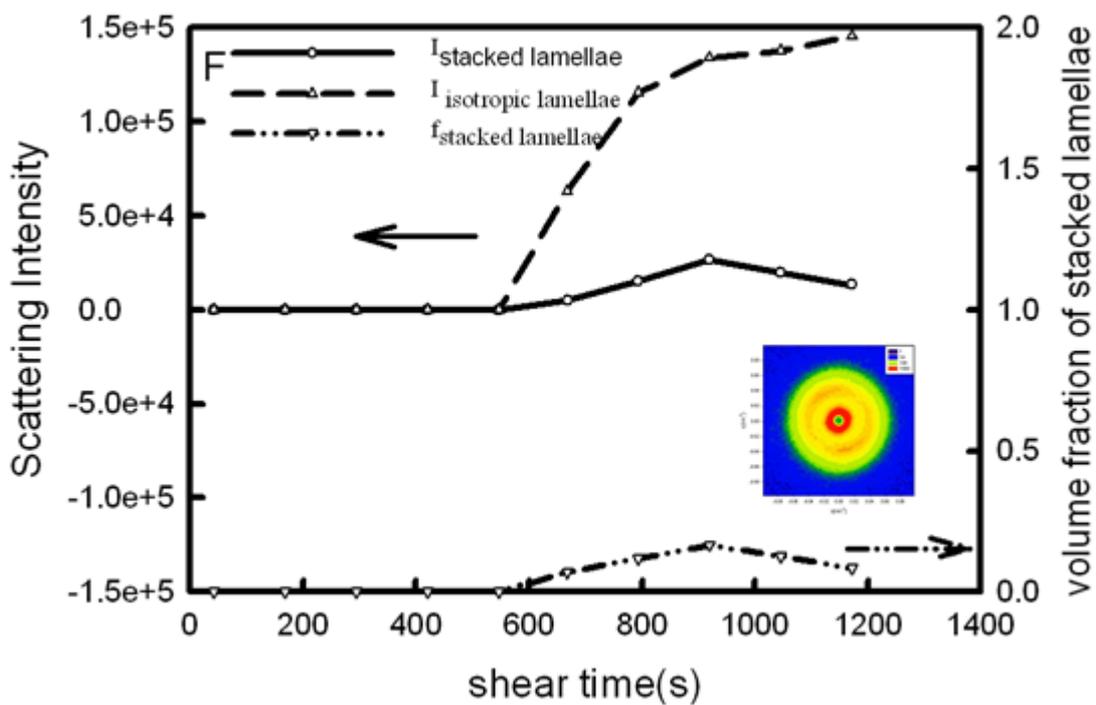
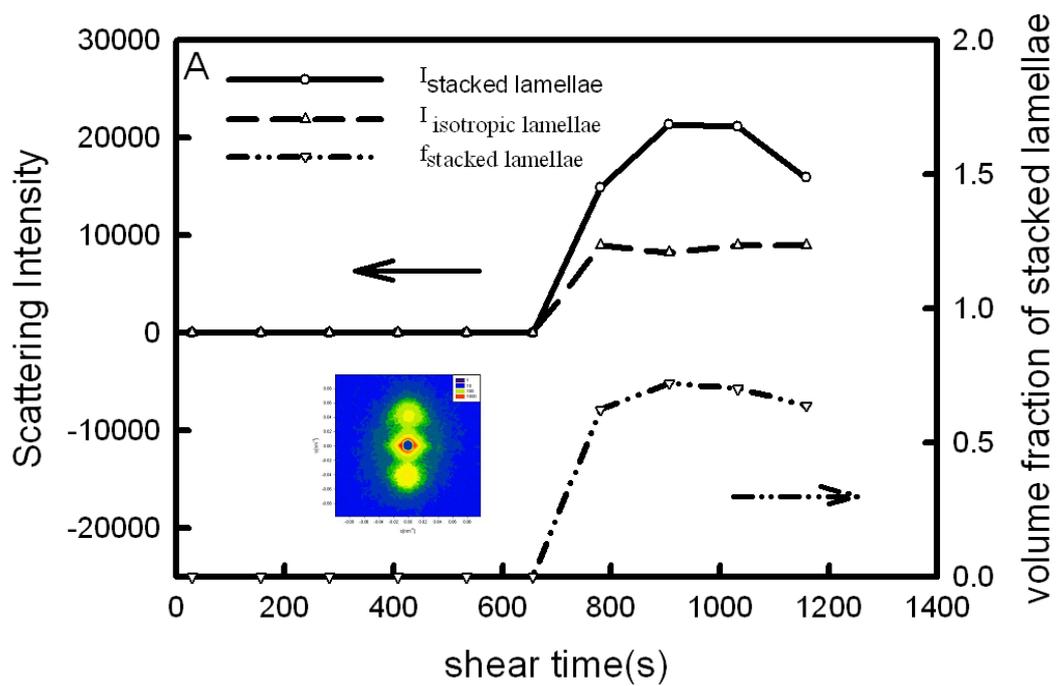
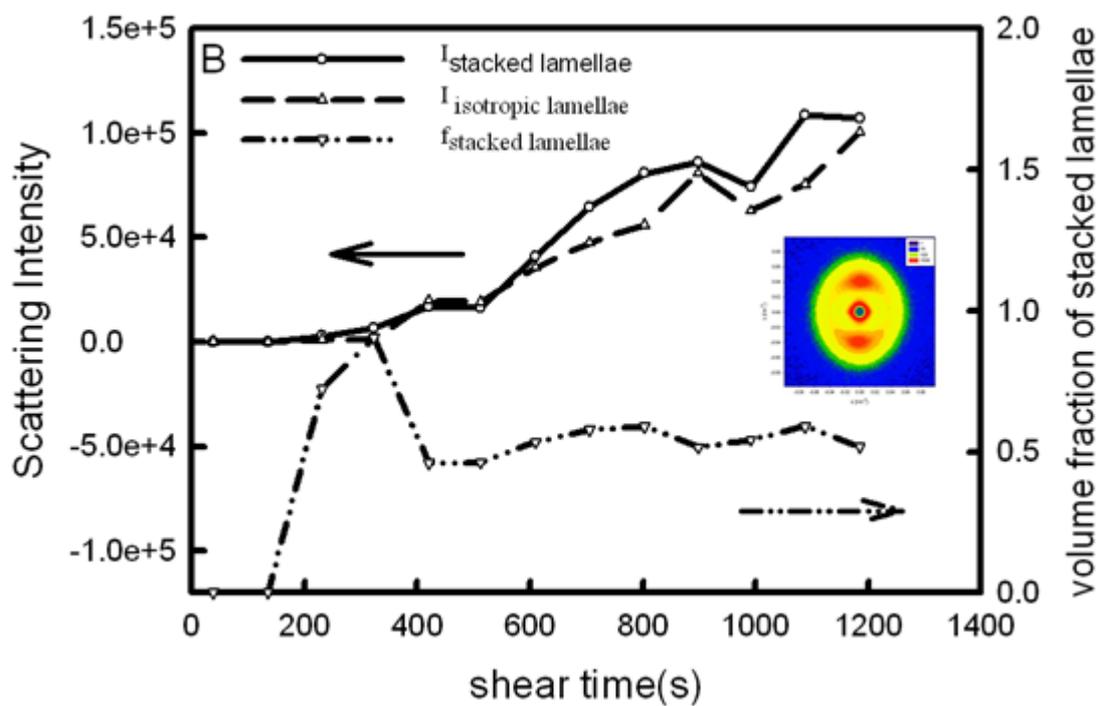
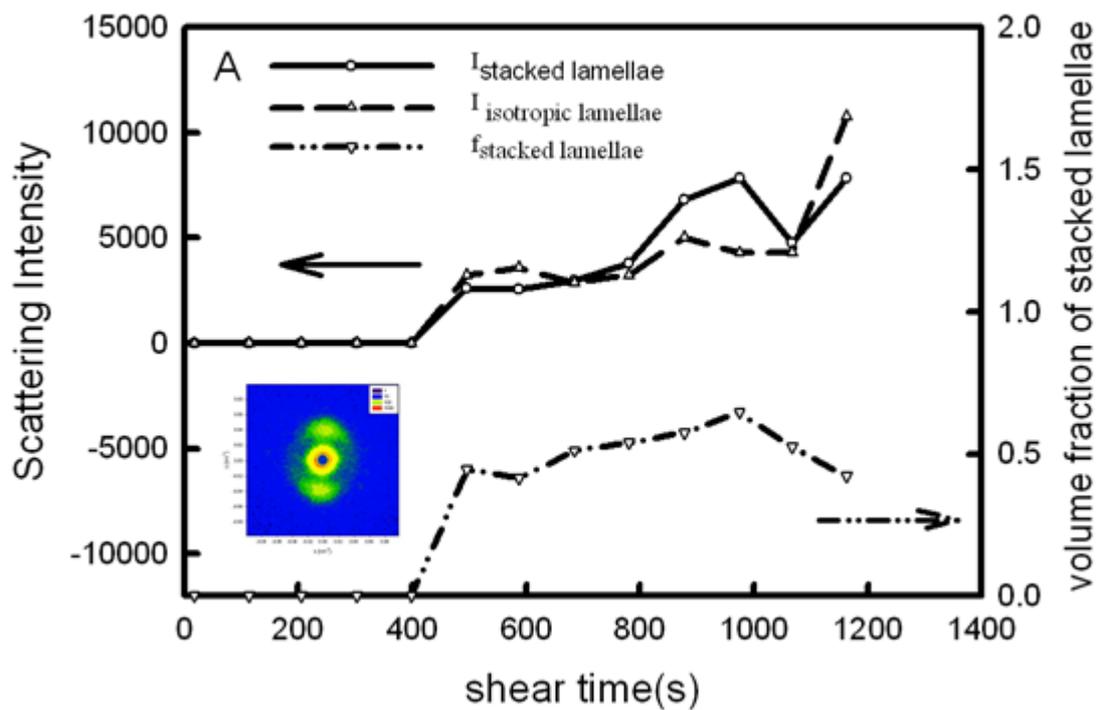


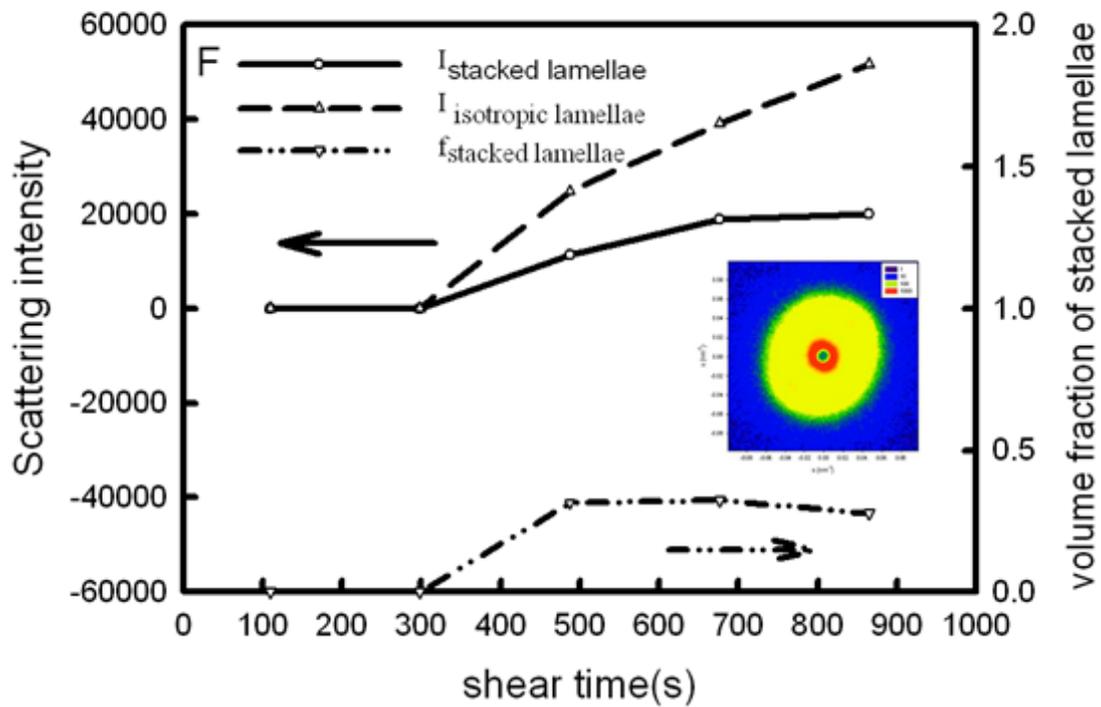
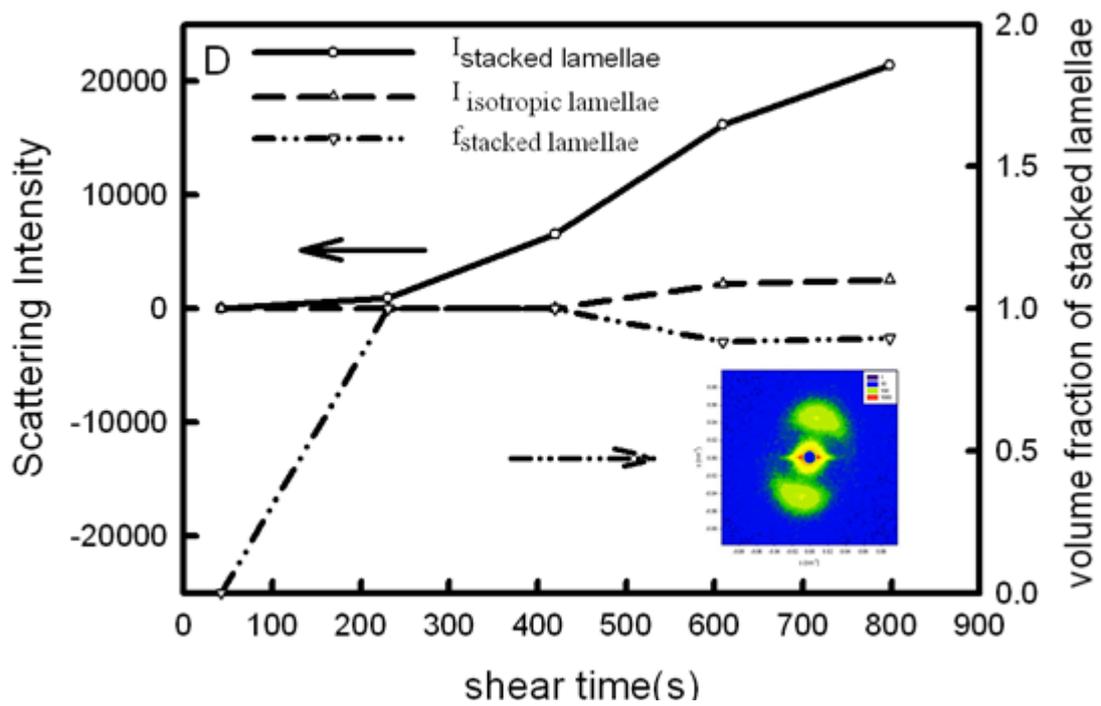
圖 6-23 kebab 結構(two lobe)之長周期於不同結晶溫度與不同剪切速率下，對剪切面之不同位置隨剪切時間之變化圖。



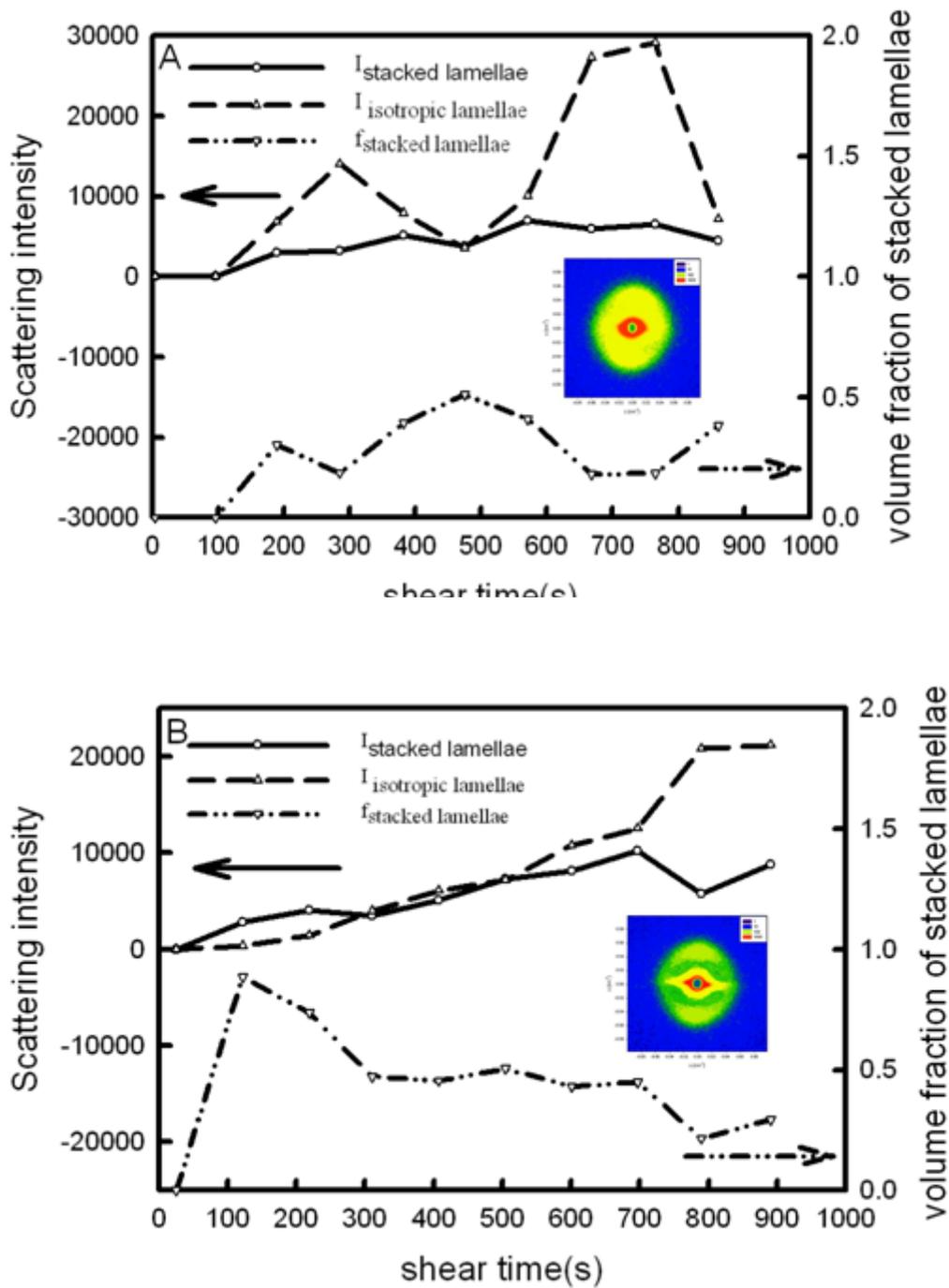
(a) $125^{\circ}\text{C}-0.95\text{s}^{-1}$



(b) $125^{\circ}\text{C}-1.26\text{s}^{-1}$

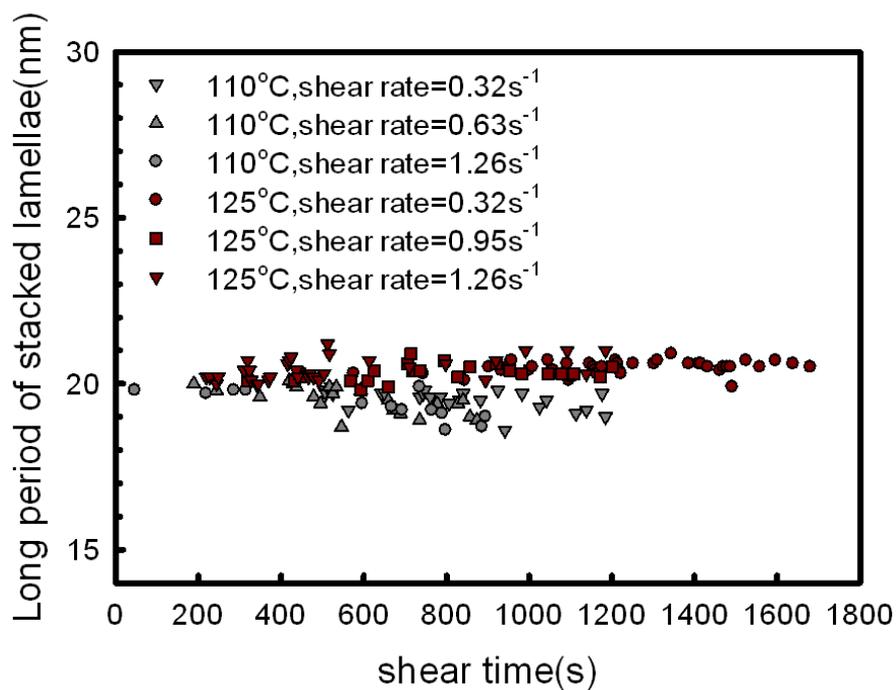


(c) $110^{\circ}\text{C}-0.63\text{s}^{-1}$

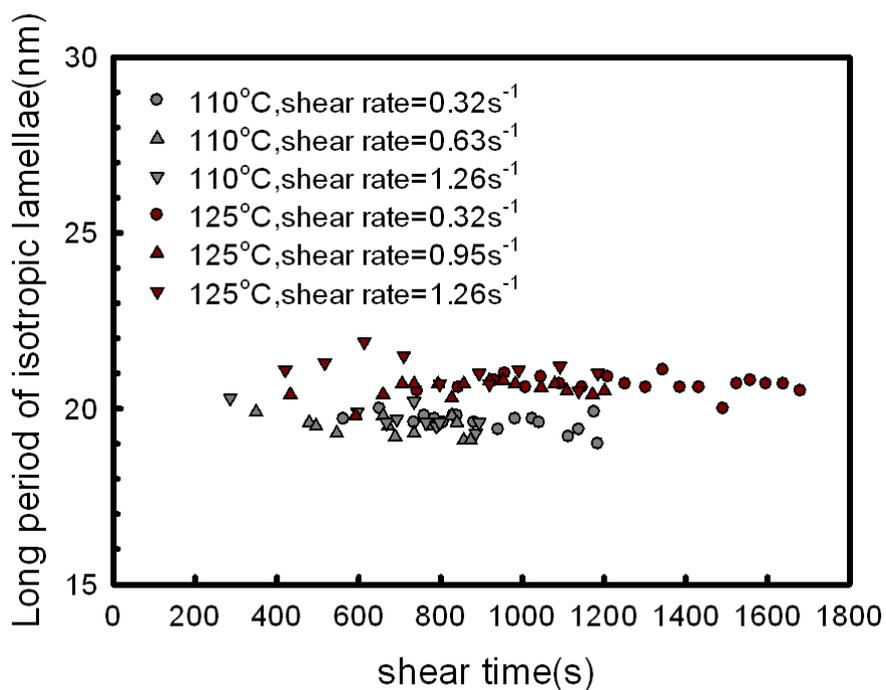


(d) $110^{\circ}\text{C}-1.26\text{s}^{-1}$

圖 6-24 在不同結晶溫度與剪切速率下，以剪切面之不同位置探討有配向 lamellae 晶體(stacked lamellae)、無配向 lamellae 晶體(isotropic lamellae)之強度與體積含量隨剪切時間之變化圖。



(a)



(b)

圖 6-25 橢圓環狀 SAXS 散射圖形中, lamellae 隨剪切時間的演變圖。

(a)長軸方向(stacked lamellae), (b)短軸方向(isotropic lamellae)。

表 6-10 靜態結晶過程中與剪切流場下之 lamellae 的特徵參數值。

Temp.	Shear rate (s ⁻¹)	Stacked lamellae			Isotropic lamellae		
		Period (nm)	Thickness (nm)	Linear crystallinity	Period (nm)	Thickness (nm)	Linear crystallinity
125°C	quiescent	-	-	-	19.1	2.7	14.1%
	0.16	20.1	7.4	36.8%	20.5	7.1	34.6%
	0.32	20.1	7.7	38.3%	20.6	6.7	32.5%
	0.95	20.4	7.9	38.7%	20.8	7.2	34.6%
	1.26	20.7	8.0	38.6%	21.9	7.1	32.4%
110°C	quiescent	-	-	-	18.8	2.8	14.9%
	0.16	19.4	5.7	29.4%	19.7	5.5	27.9%
	0.32	18.6	6.3	33.9%	19.4	5.8	29.9%
	0.63	18.7	6.4	34.2%	19.3	5.6	29.0%
	1.26	18.6	6.2	33.3%	19.6	5.6	28.6%

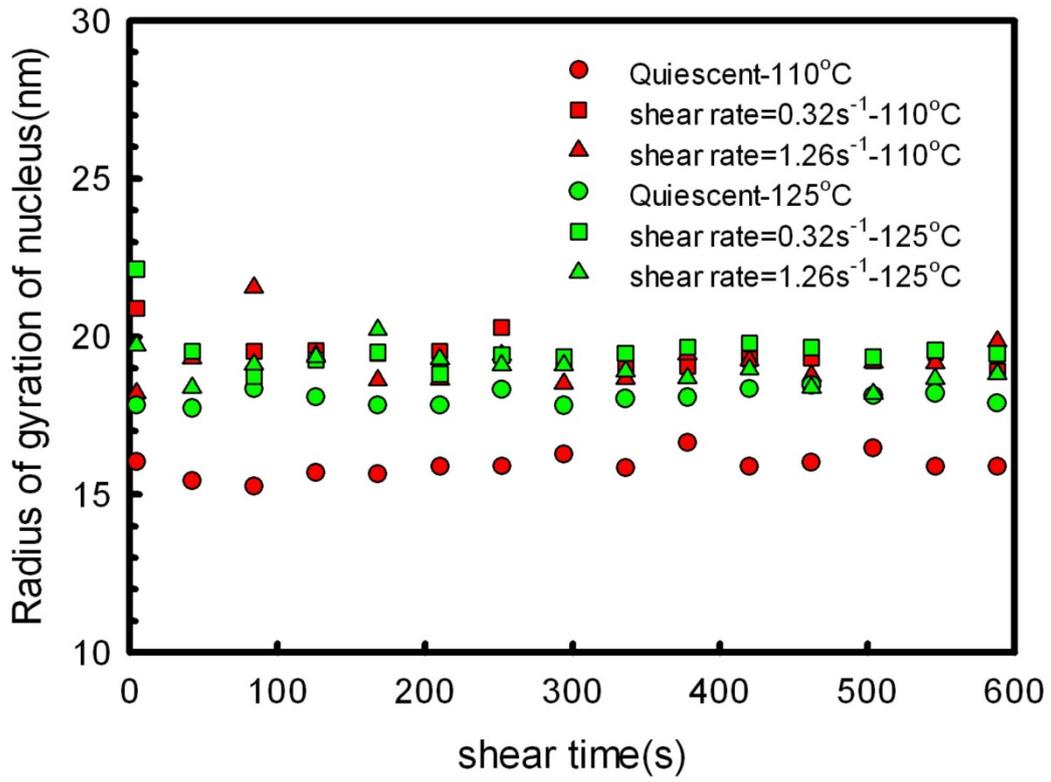


圖 6-26 晶核的旋轉半徑隨剪切時間的演變圖。

表 6-11 聚乳酸(PLA)試樣在 SAXS 與剪切測試後之熱分析。

結晶溫度 (°C)	剪切速率 (s ⁻¹)	熔融溫度 (°C)	熱焓量(J/g)	結晶度 (91J/g)
125	0.1*	151.72	6.30	6.93%
	0.16	154.21	27.71	30.45%
	0.32	154.23	24.75	27.20%
	0.95	154.06	20.75	22.80%
	1.26	153.22	11.73	12.89%
110	0.1*#	149.06 ; 151.88	4.87	5.35%
	0.16*#	150.38 ; 152.33	8.09	8.89%
	0.32*#	149.54 ; 153.56	16.05	17.64%
	0.63*#	149.04 ; 152.38	14.41	15.83%
	1.26*#	150.21 ; 152.63	12.13	13.33%

(*為升溫曲線中有冷結晶峰，#為升溫曲線中有雙熔融峰)

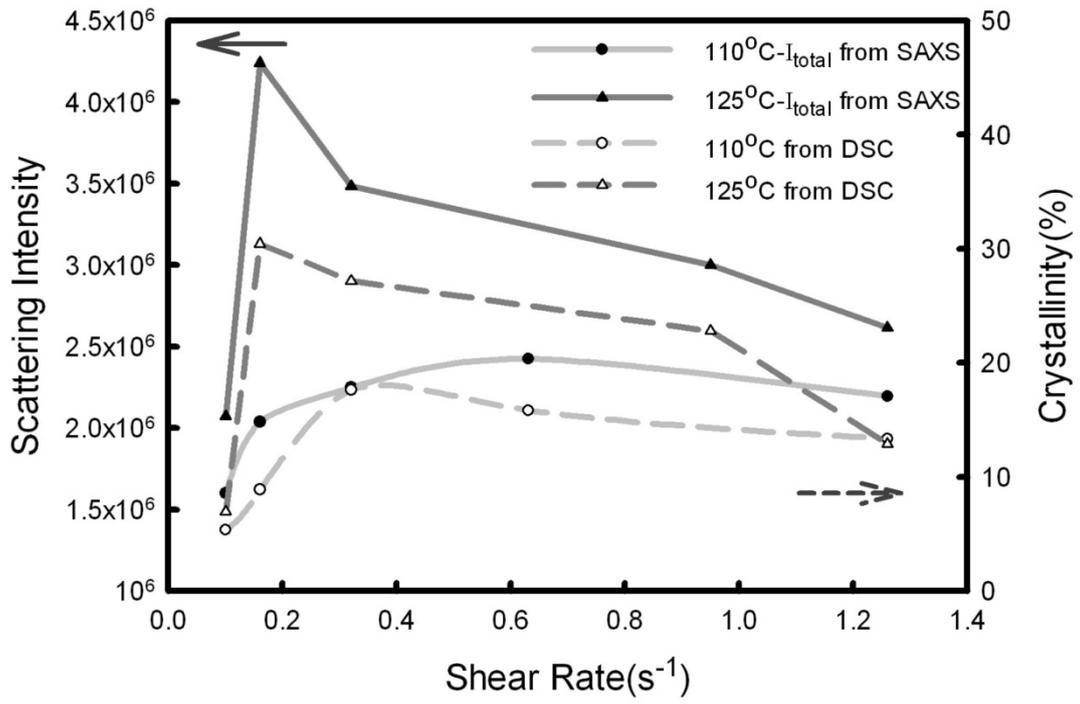


圖 6-27 在不同結晶溫度下，結晶度與 SAXS 圖形的總強度和剪切速率的關係圖。

第七章總結與建議

在 PLA 之靜態結晶行為與流變分析的研究方面，我們可以得到下面幾個結論：

(1) PLA 之靜態結晶過程是可以由流變學描述，尤其是在結晶過程的初期。藉由即時 POM、SAXS 可輔助解釋 PLA 在靜態結晶過程所相對應的黏彈性曲線，如下：曲線一開始快速上升為 PLA 的熔融態中會有晶胚或預成核物(precursor)的生成，此晶胚或預成核物扮演著物理交聯或生成多臂效應而使得一開始的線性黏彈性值上升；當流變曲線經過第一個轉折點後，曲線會以緩慢的幅度增加。此轉折點被稱為誘導時間點(induction time)，而在緩慢增加的區段為 PLA 球晶的生成與成長；然後曲線會經過第二個轉折點並以指數的形式快速的增加。此段的線性黏彈性行為視為 PLA 的固化時期(solidification period)，且此第二轉折點被稱為固化的時間點(solidification time)；最後，流變曲線會達另一穩定的值，這代表者 PLA 之整個結晶過程已經結束。

(2) 我們應用已修正的 Palierne 懸浮物流變公式：

$$G' = \left\{ G'_{am} + \Delta G' \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} \left[k_2 t + \left(1 - \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \right) (1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}) \right] \right\} (1 + Bt^n)$$

成功擬合 PLA 在靜態結晶初期所得到的黏彈性曲線並且得到 PLA 結晶過程的參數值(流變參數與結晶參數)。並由這些參數值了解 PLA 的結晶過程，尤其在結晶初期的晶胚(預成核物)與晶核的生成情況。

(3) 在相同溫度下所擬合出的結晶參數 k_l 與 B 會隨頻率而改變。這意味著單一頻率可能無法有效描述整個結晶過程，即我們推測結晶過程初期中的牽涉晶胚(預成核物)與晶核的高分子鏈較適合用低頻率來量測，相對地，晶體內的高分子鏈成長則較適合用高頻率來量測。換言之，在使用流變學的方式描述結晶過程時，由於不同的頻率在描述高分子鏈段的行為是存在適當性，所以頻率的選擇就極為重要。

在 PLA 於連續剪切流場下之結晶行為與晶體分析中我們可以得到幾個結論：

(1) 從流變的分析、POM 的觀測與即時 SAXS 的量測，剪切流場是會明顯促進結晶速率(尤其是在成核過程)。

(2) 在連續剪切流場下之結晶過程中，PLA 熔融態中除了球晶生成之外，還會有柱狀有序結構的生成。在流變分析與 SAXS 分析下，當流場的強度超過臨界速率值時，流場會誘導出柱狀結構(晶核)且此柱狀結構會開始成長，此結構在結晶中後期可能會演變成 shish-kebab 晶體結構或堆疊的 lamellae 柱狀結構。此外，柱狀結構(晶核)出現的時間會隨剪切速率的增加而縮短且兩者間的關係是可以用 Arrhenius 方程式來描述的。

(3) 相對於靜態時所生成的晶體結構，剪切流場下所生成的球晶或柱狀結構中的 lamellae 之長週期與晶層厚度是較大的。比較大的長

週期與晶層厚度是由於在流場下熔融態中被誘導出較大的晶核所致。

(4) 對於 lamellae 而言，其長週期與晶層厚度是不受剪切時間與流場強度的影響，這暗示著流場中所產生的晶核尺寸就決定著 lamellae 成長尺寸。

(5) 從連續剪切流場的作用後，在低剪切速率下的流場是會增加晶體結晶度的，但當在較高的剪切速率時，流場會存在著降低晶體結晶度的效應。

(6) 在即時 SAXS 的圖形演變中，雖然我們以“定位置的物質隨每個周期的 SAXS 圖形變化”的方式來分析剪切時的晶體結構，但仍不夠精準，在此我們並未考慮到精確的空間重疊部分，所以在數據的分析仍會存在些微的誤差。且在晶體的微觀結構，由於定位置的晶體難以追蹤，所以對於連續剪切下想確認晶體的生成機制會存在一定的難度，對於這兩部分仍須想辦法加以改進。

參考文獻

1. R. K. Kulkarni, K. C. Pani, C. Neuman, F. Leonard, Archives of Surgery (Chicago), 93, 839(1966).
2. H. Tsuji, Polymer, 37, 595(1996).
3. M. L. Di Lorenzo, European Polymer Journal, 41, 569(2005).
4. T. Miyata, T. Masukot, Polymer, 38, 4003(1997).
5. J. A. Cicero, J. R. Dorgan, J. Janzen, J. Garrett, J. Runt, J. S. Lin, Journal of Applied Polymer Science, 86, 2828(2002).
6. J. A. Cicero, J. R. Dorgan, J. Garrett, J. Runt, J. S. Lin, Journal of Applied Polymer Science, 86, 2839(2002).
7. X.-J. Li, Z.-M. Li, G.-J. Zhong, L.-B. Li, Journal of Macromolecular Science, Part B. Physics, 47, 511(2008).
8. H. L. Frisch, Journal of Chemical Physics, 27, 90(1957).
9. R. P. Andres, M. Boudart, Journal of Chemical Physics, 42, 2057(1965).
10. Y. Yuryev, W.-A. Paula, Journal of Macromolecular Science, Part B. Physics, 48, 812(2010).
11. K. Boutahar, C. Carrot, J. Guillet, Macromolecules, 31, 1921(1988).
12. C. Carrot, J. Guillet, K. Boutahar, Rheologica Acta, 32, 566(1993).
13. N. J. L. Van Ruth, J. F. Vega, S. Rastogi, J. Martinez-Salazar, Journal of Materials Science, 41, 3899(2006).
14. A. Godara, D. Raabe, P. Van Puyvelde, P. Moldenaers, Polymer Testing, 25, 460(2006).
15. Y. P. Khanna, Macromolecules, 26, 3639(1993).
16. D. Lellinger, G. Floudas, I. Alig, Polymer, 44, 5759(2003).
17. S. A. Madbouly, T. Ougizawa, Journal of Macromolecular Science, Part B. Physics, 42, 269(2003).
18. S. Vleeshouwers, Han E. H. Meijer, Rheologica Acta, 35, 391(1996).
19. S. Acierno, R. Pasquino, N. Grizzuti, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 98, 639(2009).
20. M. H. Theil, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 13, 1097(1975).
21. G. Eder, Janeschitz-Kriegl, Crystallization In Materials Science and Technology. Vol. 18. Processing of polymers. Structure Development During Processing, Ed. H.E.H. Meijer:269(1997).
22. A. A. Keller, H. W. H. Kolnaar, Processing of Polymers, 18, 191(1997).
23. J. A. Kornfield, G. Kumaraswamy, A.M. Issaian, Industrial and Engineering Chemistry Research, 41, 6383(2002).

24. G. Kumaraswamy, *Journal of Macromolecular Science: Part C: Polymer Reviews*, 45, 375(2005).
25. R. Pantani, I. Coccorullo, V. Speranza, G. Titomanlio, *Progress in Polymer Science*, 30, 1185(2005).
26. D. E. Smith, H. P. Babcock, S. Chu, *Science*, 283, 1724(1999).
27. R. R. Lagasse, B. Maxwell, *Polymer Engineering and Science*, 16, 189(1976).
28. M. D. Wolkowicz, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 63, 365(1978).
29. P. Jerschow, H. Janeschitz-Kriegl, *Rheologica Acta*, 35, 127(1996).
30. C. Duplay, B. Monasse, J. H. Haudin, J. L. Costa, *Polymer International*, 48, 320(1999).
31. F. Jay, J.M. Haudin, B. Monasse, *Journal of Materials Science*, 34, 2089(1999).
32. G. Kumaraswamy, R.K. Verma, J.A. Kornfield, *Polymers, Review of Scientific Instruments*, 70, 2097(1999).
33. G. Kumaraswamy, A.M. Issaian, J.A. Kornfield, *Macromolecules*, 32, 7537 (1999).
34. C. Duplay, B. Monasse, J. H. Haudin, J. L. Costa. *Journal of Materials Science*, 35, 6093(2000).
35. G. Kumaraswamy, A.M. Issaian, J.A. Kornfield, *Polymer*, 41, 8931(2000).
36. A. Nogales, B. S. Hsiao, R. H. Somani, S. Srinivas, A. H. Tsou, F. Balta-Calleja, T. A. Ezquerro, *Polymer*, 42, 5247(2001).
37. N.V. Pogodina, V.P. Lavrenko, S. Srinivas, H. H. Winter, *Polymer*, 42, 9031(2001).
38. L. Bove, M. R. Nobile, *Macromolecular Symposia*, 180, 169(2002).
39. J.M. Haudin, Duplay C., B. Monasse, J. L. Costa, *Macromolecular Symposia*, 185, 119(2002).
40. M. Seki, D.W. Thurman, J.P. Oberhauser, J.A. Kornfield, *Macromolecules*, 35, 2583(2002).
41. R. H. Somani, B. S. Hsiao, A. Nogales, H. Fruitwala, S. Srinivas, A. H. Tsou, *Macromolecules*, 35, 9096(2002).
42. S. Acierno, B. Palomba, H. H. Winter, N. Grizzuti, *Rheologica Acta*, 42, 243(2003).
43. A. Elmoumni, H. H. Winter, A. J. Waddon, H. Fruitwala, *Macromolecules*, 36, 6453(2003).
44. R. H. Somani, L. Yang, B.S. Hsiao, H. Fruitwala, *Journal of Macromolecular Science, Part B. Physics*, B42, 515(2003).
45. L. Yang, R. H. Somani, I. Sics, B. S. Hsiao, R. Kolb, H. Fruitwala, C. Ong, *Macromolecules*, 37, 4845(2004).

46. G. Kumaraswamy, R.K. Verma, J.A. Kornfield, F. Yeh, B.S. Hsiao, *Macromolecules*, 37, 9005(2004).
47. S. Coppola, S. Acierno, N. Grizzuti, D. Vlassopoulos, *Macromolecules*, 39, 1507(2006).
48. F. Azzurri and G.C. Alfonso, *Macromolecules*, 38, 1723(2005).
49. C. Hadinata, C. Gabriel, M. Rüllmann, M. J. Laun, *Journal of Rheology*, 49, 327(2005).
50. B. S. Hsiao, L. Yang, R. H. Somani, C. A. Avila-Orta, L. Zhu, *Physical Review Letters*, 94, 117802(2005).
51. R.H. Somani, L. Yang, B. S. Hsiao, T. Sun, N. V. Pogodina, A. Lustiger, *Macromolecules*, 38, 1244(2005).
52. C. Hadinata, C. Gabriel, M. Rüllmann, N. Kao, M. J. Laun, *Rheologica Acta*, 45, 539(2006).
53. E.L. Heeley, A.V. Maidens, P.D. Olmsted, W. Bras, I.P. Dolbnya, J.P.A. Fairclough, N.J. Terrill, A.J. Ryan, *Macromolecules*, 36, 3656(2003).
54. S. Kimata, T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, N. Yamaguchi, T. Karino, M. Shibayama, J. A. Kornfield, *Science*, 316, 1014(2007).
55. O.O. Mykhaylyk, P. Chambon, R. S. Graham, J. P. A. Fairclough, P. D. Olmsted, A. J. Ryan, *Macromolecules*, 41, 1901(2008).
56. L. Balzano, N. Kukalyekar, S. Rastogi, G. W. M. Peters, J. C. Chadwick, *Physical Review Letters*, 100, 048302(2008).
57. Y. Ogino, H. Fukushima, N. Takahashi, G. Matsuba, K. Nishida, and T. Kanaya, *Macromolecules*, 39, 7617(2006).
58. A. K. Doufas, A.J. McHugh, C. Miller, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 92, 27(2000).
59. A. K. Doufas, A. J. Mc Hugh, C. Miller, A. Immaneni, *Simulation of melt spinning including flow-induced crystallization: Part II. Quantitative comparisons*(2000)
60. G. Titomanlio, G. Lamberti, *Rheologica Acta*, 43,146(2004).
61. S. Liedauer, G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl, *International Polymer Processing*, 10, 243(1995).
62. P. Jerschow, H. Janeschitz-Kriegl, *International Polymer Processing*, 12, 72(1997).
63. H. Janeschitz-Kriegl, *Colloid and polymer science*, 281, 1157(2003).
64. H. Janeschitz-Kriegl, E. Ratajski, *Polymer*, 46, 3856(2005).
65. G. Kumaraswamy, J.A. Kornfield, F. Yeh, B.S. Hsiao, *Macromolecules*, 35, 1762(2002).
66. H. Janeschitz-Kriegl, G. Krobath, W. Roth, A. Schausberger, *European*

- Polymer Journal, 19, 10/11, 893(1983).
67. H. Janeschitz-Kriegl, G. Eder, *Plastics Rubber Processing Application*, 4, 145 (1984)
 68. H. Janeschitz-Kriegl, G. Eder, G. Krobath, S. Liedauer, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 23, 107(1987).
 69. H. Janeschitz-Kriegl, G. Eder, *Colloid and polymer science*, 266, 1087(1988).
 70. H. Janeschitz-Kriegl, G. Eder, *Journal of Macromolecular Science*, A27, 13-14, 1733(1990).
 71. H. Janeschitz-Kriegl, G. Eder, S. Liedauer, *Progress in Polymer Science*, 15, 629(1990).
 72. G. S. Y. Yeh, K. Z. Hong, *Polymer Engineering and Science*, 19, 395(1979).
 73. G. S. Y. Yeh, *Polymer Engineering and Science*, 16,138(1976)
 74. G. S. Y. Yeh, *Polymer Engineering and Science*, 16,145(1976)
 75. L. Li, W. H. de Jeu, *Macromolecules*, 37, 5646(2004).
 76. G. Kumaraswamy, A. M. Issian, J. A. Kornfield, *Macromolecules*, 32, 7537(1999).
 77. A. Nogales, *Polymer*, 42, 5247(2001).
 78. P. Jerschow, H. Janeschitz-Kriegl, *International Polymer Processing*, 7, 72(1997).
 79. M. Boutaous, P. Bourgin, M. Zinet, *Journal Non-newtonian Fluid Mechanics*, 165, 227(2010).
 80. P. Jerschow and H. Janeschitz-Kriegl, *International Polymer Processing XII*, 1, 72(1997).
 81. S. Liedauer, G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl, *International Polymer Processing*, 3, 243(1995).
 82. H. Janeschitz-Kriegl, E. Ratajski, H. Wippel, *Colloid and polymer science*, 277, 217(1999).
 83. R. H. Somani, B. S. Hsiao, A. Nogales, S. Srinivas, A. H. Tsou, I. Sics, F. J. Balta-Calleja, T. A. Ezquerra, *Macromolecules*, 33, 9385(2000).
 84. J. Pennings, A. M. Kiel, *Colloid and polymer science*, 205, 160(1965).
 85. J. Petermann, H. Gleiter, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 15, 649(1977).
 86. H. Chang, K. G. Lee, J. M. Schultz, *Journal of Macromolecular Science*, B33, 105(1994).
 87. C. Zhang, H. Hu, D. Wang, S. Yan, C. C. Han, *Polymer*, 46, 8157(2005).
 88. C. Zhang, H. Hu, X. Wang, Y. Yao, X. Dong, D. Wang, Z. Wang, C. C. Han, *Polymer*, 48,1105(2007).
 89. H. Janeschitz-Kriegl, E. Ratajski, M. Stadlbauer, *Rheologica Acta*, 42,

- 355(2003).
90. I. Dukovski and M. Muthukumar, *The Journal of Chemical Physics*, 118, 6648(2003).
 91. R. Bonart, R. Hosemann, *Colloid and polymer science*, 186, 16(1962).
 92. M. L. D. Lorenzo, *European Polymer Journal*, 41, 569(2005).
 93. M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, K. Iura, Y. Ono, Y. Dan, K. Takahashi, *Polymer*, 47, 7554(2006).
 94. M. Day, A. V. Nawaby, X. Liao, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86, 623(2006).
 95. C.-I. Huang, S.-H. Tsai, C.-M. Chen, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 44, 2438(2006).
 96. R. Masirek, E. Piorkowska, A. Galeski, M. Mucha, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 282(2007).
 97. M.S. Huda, M. Yasui, N. Mohri, T. Fujimura, Y. Kimura, *Materials Science and Engineering*, A333, 98(2002).
 98. R. Picciochi, Y. Wang, N. M. Alves, J. F. Mano, *Colloid and polymer science*, 285, 575(2007).
 99. A. R. Bra's, M. T. Viciosa, Y. Wang, M. Dion'sio, J. F. Mano, *Macromolecules*, 39, 6513(2006).
 100. B. D. Fitz, S. Andjelic, *Polymer*, 44, 3031(2003).
 101. M. Dion'sio, M. T. Viciosa, Y. Wang, Joa~o F. Mano, *Macromolecular Rapid Communications*, 26, 1423(2005).
 102. G. Kortaberria, C. Marieta, A. Jimeno, P. Arruti, I. Mondragon, *Journal of Microscopy*, 224, 277(2006).
 103. V. Krikorian and D. J. Pochan, *Macromolecules*, 38, 6520(2005).
 104. D. Qin, R. T. Kean, *Applied Spectroscopy*, 52, 488(1998).
 105. J. Zhang, H. Tsuji, I. Noda, Y. Ozaki, *Macromolecules*, 37, 6433(2004).
 106. P. Opaprakasit, M. Opaprakasit, *Macromolecular Symposia*, 264, 113(2008).
 107. B. Kalb, A. J. Pennings, *Polymer*, 21, 607(1980).
 108. H. Tsuji, Y. Ikada, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 197, 3483(1996).
 109. T. Miyata, T. Masuko, *Polymer*, 39, 5515(1998).
 110. X.-J. Li, Z.-M. Li, G.-J. Zhong, L.-B. Li, *Journal of Macromolecular Science: Part B: Physics*, 47, 511(2008).
 111. H. Abe, M. Harigaya, Y. Kikkawa, T. Tsuge, Y. Doi, *Biomacromolecules*, 6, 457(2005).
 112. D. Maillard, R. E. Prud'homme, *Canadian Journal of Chemistry*, 86, 556(2008).
 113. Y. Yuryev, W.-A. Paula, M.-C. Heuzey, C. Dubois, J. Brisson, *Polymer*, 49,

- 2306(2008).
114. J. F. Mano, Y. Wang, J. C. Viana, Z. Denchev, M. J. Oliveira, *Macromolecular Materials and Engineering*, 289, 910(2004).
 115. M. Pluta, A. Galeski, *Journal of Applied Polymer Science*, 86,1386(2002).
 116. J. Huang, M. S. Lisowski, J. Runt, E. S. Hall, R. T. Kean, N. Buehler, J. S. Lin, *Macromolecules*, 31, 2593(1998).
 117. W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, G. T. Brinke, P. Zugenmaier, *Macromolecules*, 23, 634(1990).
 118. J. Kobayashi, T. Asahi, M. Ichiki, A. Okikawa, H. Suzuki, T. Watanabe, *Journal of Applied Physics*,77 ,2957(1995).
 119. C. Aleman, B. Lotz, J. Puiggali, *Macromolecules*, 34, 4795(2001).
 120. S. Sasaki, T. Asakura, *Macromolecules*, 36, 8385(2003).
 121. P. D. Santis, A. Kovacs, *Biopolymers*, 6, 299(1968).
 122. Puiggali J, Ikada Y, Tsuji H, Lotz B., *Polymer*, 41, 8921(2000).
 123. T. Okihara, K. Okumura, A. Kawaguchi, *Journal of Macromolecular Science*, B42, 875(2003).
 124. L. Catier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, B. Lotz., *Polymer*, 41, 8909(2000).
 125. J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, A. J. Domb, *Macromolecules*, 41, 1352(2008).
 126. M. Laura D. Lorenzo, *Polymer*, 42, 9441(2001).
 127. H. Abe, Y. Kikkawa, Y. Inoue, Y. Doi, *Biomacromolecules*, 2, 1007(2001).
 128. J. Mijovic, J. W. Sy, *Macromolecules*, 35, 6370(2002).
 129. T.-Y. Cho, G. Strobl, *Polymer*, 47, 1036(2006).
 130. P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong, Y. Inoue, *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 54(2008).
 131. Y. Wang, J. F. Mano, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 3500(2007).
 132. P. Pan, W. Kai, B. Zhu, T. Dong, Y. Inoue, *Macromolecules*, 40, 6898(2007).
 133. Y. Wang, J. F. Mano, *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 1621(2008).
 134. Y. He, Z. Fan, Y. Hu, T. Wu, J. Wei, S. Li, *European Polymer Journal*, 43, 4431(2007).
 135. M. S. Sanchez, V. B. F. Mathot, G. V. Poel, J. L. G. Ribelles, *Macromolecules*, 40, 7989(2007).
 136. J.-R. Sarasua, R. E. Prud'homme, M. Wisniewski, A. L. Borgne, N. Spassky, *Macromolecules*, 31, 3895(1998).
 137. M. Takada, S. Hasegawa, M. Ohshima, *Polymer Engineering and Science*, 44, 186(2004).
 138. M. Avrami, *Journal of Chemical Physics*, 7, 1103(1939).
 139. M. Avrami, *Journal of Chemical Physics*, 8, 212(1940).

140. M. Avrami, *Journal of Chemical Physics*, 9, 177(1941).
141. 劉鳳岐, 湯心頤, *高分子物理(第二版)*, 高等教育出版社, 北京(2004).
142. J. J. Kolstad, *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 1079(1996).
143. Y. He, Z. Fan, Y. Hu, T. Wu, J. Wei, S. Li, *European Polymer Journal*, 43, 4431(2007).
144. E. Urbanovici, H. A. Schneider, D. Brizzolara, H. J. Cantow, *Journal of Thermal Analysis*, 47, 931(1996).
145. S. Iannace, L. Nicolais, *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 911(1997).
146. R. Liao, B. Yang, W. Yu, C. Zhou, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 310(2007).
147. S.-H. Lee, S. Wang, Y. Teramoto, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 870(2008).
148. M. Shibata, N. Teramoto, Y. Inoue, *Polymer*, 48, 2768(2007).
149. T. Ke, X. Sun, *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 1203(2003).
150. D. Wu, L. Wu, L. Wu, B. Xu, Y. Zhang, M. Zhang, *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 45, 1100(2007).
151. S. C. Schmidt, M. A. Hillmyer, *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 39, 300(2001).
152. E. Urbanovici, H. A. Schneider, H. J. Cantow, *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 35, 359(1997).
153. L. Wang, C.-M. Dong, *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 44, 2226(2006).
154. K. S. Kang, S. I. Lee, T. J. Lee, R. Narayan, B. Y. Shin, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25, 599(2008).
155. H. Xiao, W. Lu, J.-T. Yeh, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 112(2009).
156. Y. He, T. Wu, J. Wei, Z. Fan, S. Li, *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 46, 959(2008).
157. M. Takada, S. Hasegawa, M. Ohshima, *Polymer Engineering and Science*, 44, 186(2004).
158. D. Wu, L. Wu, L. Wu, B. Xu, Y. Zhang, M. Zhang, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 1658(2008).
159. R. Vasanthakumari, A. J. Pennings, *Polymer*, 24, 175(1983).
160. H. Tsuji, Y. Tezuka, *Biomacromolecules*, 5, 1181(2004).
161. H. Tsuji, Y. Tezuka, S. K. Saha, M. Suzuki, S. Itsuno, *Polymer*, 46, 4917(2005).
162. L. Wang, C.-M. Dong, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 44, 2226(2006).

163. H. Xu, C. Teng, M. Yu, *Polymer*, 47, 3922(2006).
164. T. Kawai, N. Rahman, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, M. Nakano, H. Okamoto, J. Kawada, A. Usuki, N. Honma, K. Nakajima, M. Matsuda, *Macromolecules*, 40, 9463(2007).
165. Y. Wang, J. F. Mano, *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 1621(2008).
166. 胡家聰，*高分子 X 射線學*，科學出版社，北京(2003)。
167. C. H. Lee, H. Saito, T. Inoue, S. Nojima, *Macromolecules*, 29, 7034(1996).
168. W. Ruland, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 28, 143(1969).
169. W. Ruland, *Colloid and polymer science*, 256, 932(1978).
170. 孫亞賢, In-situ SAXS with shear stage, 第三屆小角度X光散射 (SAXS) 研究討論會(2006).
171. M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, Y. Sugimoto, C. Nakafuku, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42, 25(2004).
172. Y.M. Wang, J.F. Mano, *European Polymer Journal*, 41, 2335(2005).
173. P. Cebe, S. D. Hong, *Polymer*, 27, 1183(1986).
174. M. Pyda, R. C. Bopp, B. Wunderlich, *J. Chem. Thermodyn*, 36, 731(2004).
175. G. Stoclet, S. Elkoun, V. Miri, R. Seguela, J. M. Lefebvre, *International Polymer Processing*, 5, 385(2007).
176. D. Garlotta, *Journal Polymers and the Environment*, 9, 63(2002).
177. M. Imai, K. Kaji, T. Kanaya, *Macromolecules*, 27, 7103(1994).
178. T. A. Ezquerra, E. Lopez-Cabarcos, B. S. Hsiao, F. J. Balta-Calleja, *Physical Review E*, 54, 989(1996).
179. N. J. Terrill, P. A. Fairclough, E. Towns-Andrews, B. U. Komanschek, R. J. Young, A. J. Ryan, *Polymer*, 39, 2381(1998).
180. M. Imai, K. Mori, T. Mizukami, K. Kaji, T. Kanaya, *Polymer*, 33, 4451(1992).
181. M. Imai, K. Mori, T. Mizukami, K. Kaji, T. Kanaya, *Polymer*, 33, 4457(1992).
182. R.-J. Roe, *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, 176(2000).
183. Z.-G. Wang, B. S. Hsiao, E. B. Sirota, P. Agarwal, S. Srinivas, *Macromolecules*, 33, 978(2000).
184. H.-L. Chen, M.-S. Hsiao, *Macromolecules*, 31, 6579(1998).
185. H.-J. Chiu, H.-L. Chen, T.-L. Lin, J. S. Lin, *Macromolecules*, 32, 4969(1999).
186. K. R. Reddy, K. Tashiro, T. Sakurai, N. Yamaguchi, M. Hanesaka, S. Sasaki, H. Masunaga, M. Takata, *Journal of Physics: Conference Series*, 184, 012001(2009).

187. N. V. Pogodina, S. K. Siddiquee, J. W. Van Egmond, H. H. Winter, *Macromolecules*, 32, 1167(1999).
188. H.-L. Chen, L.-J. Li, T.-L. Lin, *Macromolecules*, 31, 2255(1998).
189. G. Natta, M. Peraldo, P. Corradini, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 26, 14(1959)
190. H. Zuidema, G.W.M. Peters, H.E.H. Meijer, *Macromolecular Theory and Simulations*, 10, 447(2001).
191. J. I. Lauritzen, J. D. Hoffman, *Journal of Applied Physics*, 44, 4340(1973).
192. J. M. Kenny, A. Maffezzoli, L. Nicolais, *Thermochim Acta*, 227, 83(1993).
193. E. Koscher, R. Fulchiron, *Polymer*, 43, 6931(2002).
194. J. J. Cooper-White, M. E. Mackay, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 37, 1803(1999).
195. D. W. Grijpma, J. P. Penning, A. J. Pennings, *colloid and polymer science*, 272, 1068(1994).
196. S. Wu, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 27, 723(1989).
197. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Vol. 3, Wiley, New York(1980).
198. M. S. Sanchez, J.L. G. Ribelles, F. H. Sanchez, J.F. Mano, *Thermochimica Acta*, 430, 201(2005).
199. K. Boutahar, C. Carrot, J. Guillet, *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 103(1996).
200. M. Bousmina, *Rheologica Acta*, 38, 73(1999).
201. R. Pal, *Journal of Colloid and Interface Science*, 245, 171(2002).
202. R. J. A. Steenbakkers, G. W. M. Peters, *Rheologica Acta*, 47, 643(2008).
203. H. See, P. Jiang, N. Phan-Thien, *Rheologica Acta*, 39, 131(2000).
204. R. K. McGeary, *Journal of the American Ceramic Society*, 44, 513(1961).
205. J. F. Paliarne, *Rheologica Acta*, 29, 204(1990).
206. J. F. Paliarne, *Rheologica Acta*, 30, 497(1991).
207. E. S. Kim, B. C. Kim, S. H. Kim, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 42, 939(2004).
208. D. Vlassopoulos, G. Fytas, T. Pakula, J. Roovers, *Journal of Physics Condensed Matter*, 13, 855(2001).
209. R. J. A. Steenbakkers, Precursors and nuclei, the early stages of flow-induced crystallization (2009).
210. S. Acierno, S. Coppola, N. Grizzuti, *Journal of Rheology*, 52, 551-566(2008).
211. S. Acierno, N. Grizzuti, *International Journal of Material Forming*, 1, 583-586(2008).
212. F. Yu, H. Zhang, H. Zheng, W. Yu, C. Zhou, *European Polymer Journal*, 44, 79-86 (2008).

213. J. F. Vega, D. G. Hristova, G. W. M. Peter, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98, 655-666 (2009).
214. G. S. Y. Yeh, K. Z. Hong, *Polymer Engineering and Science*, 19, 395(1979).
215. J.-Y. Nieh, L. J. Lee, *Polymer Engineering and Science*, 38, 1121(1998).
216. S. Coppola, L. Balzano, E. Gioffredi, P. L. Maffettone, N. Grizzuti, *Polymer*, 45, 3249(2004).
217. M. Min, R. Zhang, A. Lu, Y. Gao, Z. Lu, *Iranian Polymer Journal*, 17, 199(2008).
218. J. van Meerveld, GWM Peters, M. Hutter, *Rheologica Acta*, 44, 119(2004).
219. H. Fang, Y. Zhang, J. Bai, and Z. Wang, *Macromolecules*, 46, 6555(2013).
220. Y. Zhong, H. Fang, Y. Zhang, Z. Wang, J. Yang, Z. Wang, *Sustainable Chemistry and Engineering*, 1, 663(2013).
221. M. Hikosaka, K. Watanabe, K. Okada, S. Yamazaki, *Advances in Polymer Science*, 191, 137(2005).
222. J. Wu, J. M. Schultz, J. M. Samon, A.B. Pangelinan, H. H. Chuah, *Polymer*, 42, 7161(2001).
223. L. Balzano, S. Rastogi, G. W. M. Peters, *Macromolecules*, 41, 399(2008).
224. J. Wu, *Polymer*, 44, 8033(2003).
225. J. Qiu, Z. Wang, L. Yang, J. Zhao, Y. Niu, B. S. Hsiao, *Polymer*, 48, 6934(2007).
226. J. Wu, J. M. Schultz, F. Yeh, B. S. Hsiao, B. Chu, *Macromolecules*, 33, 1765(2000).
227. N. Osaka, F. Kono, H. Saito, *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 1228(2013).
228. S. Yamazaki, M. Itoh, T. Oka, K. Kimura, *European Polymer Journal*, 46, 58(2010).
229. 朱育平, 小角 X 射線散射, 化學工業出版社, 北京, 76(2008).
230. S. H. Tabatabaei, P. J. Carreau, A. Ajji, *Polymer*, 50, 3981(2009).
231. P. Xiao, H. Li, S. Huang, H. Wen, D. Yu, Y. Shang, J. Li, Z. Wu, L. An, S. Jiang, *CrystEngComm*, 15, 7914(2013).
232. H. Tang, J. B. Chen, Y. Wang, J. Z. Xu, B. S. Hsiao, G. J. Zhong, and Z. M. Li, *Biomacromolecules*, 13, 3858(2012).
233. H. Xu, G. J. Zhong, Q. Fu, J. Lei, W. Jiang, B. S. Hsiao, Z. M. Li, *Applied Materials & Interfaces*, 4, 6774-6784(2012).
234. J. K. Keum, C. Burger, B. S. Hsiao, R. H. Somain, L. Yang, B. Chu, R. Kolb, H. Chen, C-T. Lue, *Progr. Colloid and Polymer Science*, 130, 114(2005).
235. S. Yamazaki, M. Itoh, T. Oka, K. Kimura, *European Polymer Journal*, 46, 58(2010).

236. S. Yamazaki, K. Watanabe, K. Okada, K. Yamada, K. Tagashira, A. Toda, *Polymer*, 46, 1685(2005).
237. S. Yamazaki, K. Watanabe, K. Okada, K. Yamada, K. Tagashira, A. Toda, *Polymer*, 46, 1675(2005).
238. 吳其曄, 巫靜安, 高分子材料流變學, 高等教育出版社, 296(2004).
239. 徐佩弦, 高聚物流變學及其應用, 化學工業出版社, 82(2003).
240. O. O. Mykhaylyk, P. Chambon, C. Impradice, J. P. A. Fairlough, N. J. Terrill, A. J. Ryan, *Macromolecules*, 43, 2389(2010).
241. F. A. Morrison, Steady shear flow. In *Understanding Rheology*: Oxford University Press: Oxford, 169(2001).
242. C. H. Lee, H. Saito, T. Inoue, S. Nojima, *Macromolecules*, 29, 7034(1996).
243. 吳其曄, 巫靜安, 高分子材料流變學, 高等教育出版社, 132(2004).
244. J.D. Hoffman, G.T. Davis, Jr. J.I. Lauritzen, New York: Plenum Press vol.3., Chapter 7(1976).
245. S. Z. D. Cheng and B. Lotz, *Polymer*, 46, 8662 (2005).
246. J.D. Hoffman, Jr J. I. Lauritzen, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 65A, 297(1961).
247. J. D. Hoffman, L.J. Frolen, S. R. Gaylon, Jr J.I. Lauritzen, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 79A, 671(1975).
248. J.D. Hoffman, G. T. Davis, Jr J. I. Lauritzen, (1976) The rate of crystallization of linear polymers with chain folding. In: Hannay NB, editor. *Treatise on solid state chemistry*, vol. 3. New York: Plenum; 497(1976).
249. J. D. Hoffman, *Polymer*, 23, 656(1982).
250. S. Iannace and L. Nicolais, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 911(1997).
251. L. Chang, E.M. Woo, *Macromol Chem Phys*, 212, 125, 2011.
252. P.D. Olmsted, W. C. K. Poon, T. C. B. McLeish, N. J. Terrill, A. J. Ryan, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 373(1998).
253. K. Kaji, K. Nishida, T. Kanaya, G. Matsuba, T. Konishi, M. Imai, 191, 187(2005).
254. H. Abe, M. Harigaya, Y. Kikkawa, T. Tsuge, Y. Doi, *Biomacromolecules*, 6, 457(2005).
255. P.D. Olmsted, W. C. K. Poon, T. C. B. McLeish, N. J. Terrill, A. J. Ryan, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 373(1998).
256. 黃文嫻, 穩態剪切場下 PLLA 及 PLLA/PDLA 共混物結晶行為的研究, 材料科學與工程, 華東理工大學(2014).
257. S. C. Schmidt, M. A. Hillmyer, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 39, 300 (2001).
258. H. Marand, J. Xu, S. Srinivas, *Macromolecules*, 31, 23, 8219(1998).
259. D. Sawai, Y. Tsugane, M. Tamada, T. Kanamoto, M. Sungil, S.-H. Hyon, J.

- Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 45, 2632(2007).
260. H. Tsuji, H. Takai, S. K. Saha, Polymer, 47, 3826(2006).
261. P. Supaphol, J.E. Spruiell, Polymer, 42, 699(2001).

附錄

附錄一、A 分子量檢測

(a) GPC-Pure PLA

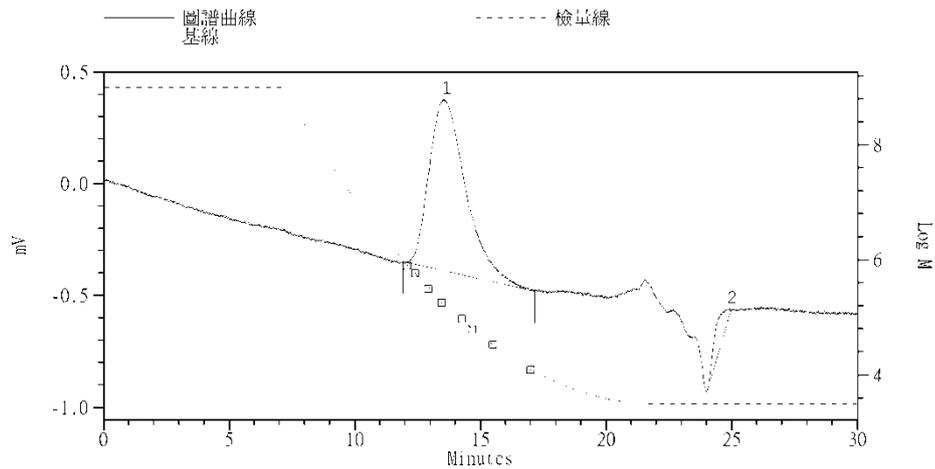
Analysis method :
 Detector : Detector Temperature (°C) :
 Column :
 Diameter (mm) : Length (cm) :
 Oven Temperature (°C) : Injector Temperature (°C) :
 Internal Standard :
 Mobile Phase : Flow rate(ml/Min.) :
 H2 Flow rate (ml/Min.) : Air Flow rate(ml/Min.) :
 Attenuation :

Oven Temperature program
 Temp (°C) Time (Min.) Rate(°C/Min.)
 1 : 1 : 1 :
 2 : 2 : 2 :
 3 : 3 : 3 :
 4 : 4 : 4 :
 5 : 5 : 5 :

檔案名稱: pure.CHR
 STD. 檔案名稱: 120316 STD.GSD 計算參數檔: GPCDEMO.GMT
 注射試樣時間: 03-17-2012 14:53:36
 印表日期: 2012-03-17 印表時間: 16:21:54
 切片範圍: 11.913 到 17.148 分鐘 切片時間: 0.050 分鐘
 基線範圍: 11.913 到 17.148 分鐘
 波峰最高時間: 13.543 分鐘 分子量: 173306
 A 係數: 1.000 K 係數: 1.0000000

平均分子量值
 Mn (數平均分子量值) = 110869
 Mw (重量平均分子量值) = 174242
 Mz (Z 平均分子量值) = 243542
 Mv (黏度平均分子量值) = 174242
 I.V (固有黏度) = 174242

Dispersity 和 其它比值
 Mw/Mn = 1.57 Mz/Mn = 2.20 Mv/Mn = 1.57



檢量線資料
 2次迴歸線

$$\text{Log M} = (1.553926\text{E}+1) - (1.102299\text{E}+0)\text{T}^1 + (2.523337\text{E}-2)\text{T}^2$$

(c) GPC-110°C 恆溫結晶 3hr 後

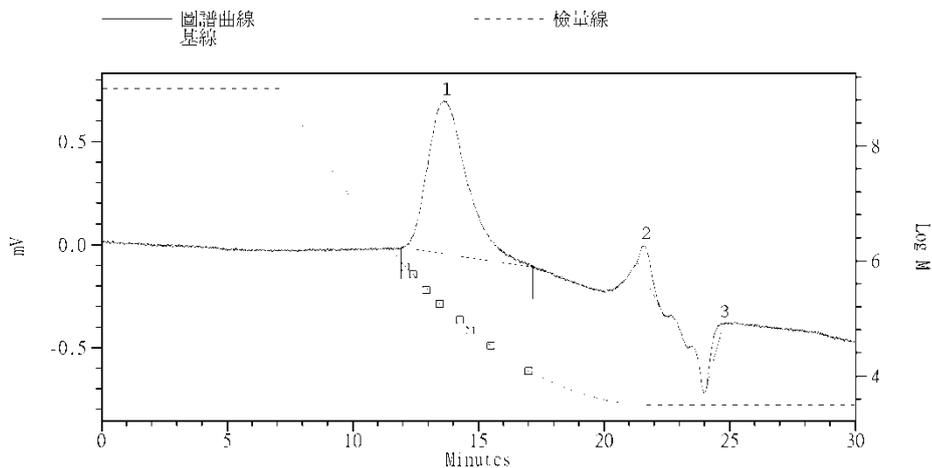
Analysis method :
 Detector : Detector Temperature (°C) :
 Column : Length (cm) :
 Diameter (mm) : Injector Temperature (°C) :
 Oven Temperature (°C) :
 Internal Standard : Flow rate(ml/Min.) :
 Mobile Phase : Air Flow rate(ml/Min.) :
 H2 Flow rate (ml/Min.) :
 Attenuation :

Oven Temperature program
 Temp (°C) Time (Min.) Rate(°C/Min.)
 1 : 1 : 1 :
 2 : 2 : 2 :
 3 : 3 : 3 :
 4 : 4 : 4 :
 5 : 5 : 5 :

檔案名稱:110-3hr.CHR
 STD. 檔案名稱:120316 STD.GSD 計算參數檔: GPCDEMO.GMT
 注射試樣時間:03-17-2012 15:34:30
 印表日期:2012-03-17 印表時間:16:22:55
 切片範圍: 11.913 到 17.148 分鐘 切片時間: 0.050 分鐘
 基線範圍: 11.913 到 17.148 分鐘
 波峰最高時間: 13.600 分鐘 分子量: 164120
 A 係數: 1.000 K 係數: 1.0000000

平均分子量值
 Mn (數平均分子量值) = 97470
 Mw (重量平均分子量值) = 166079
 Mz (Z 平均分子量值) = 246365
 Mv (黏度平均分子量值) = 166079
 I.V (固有黏度) = 166079

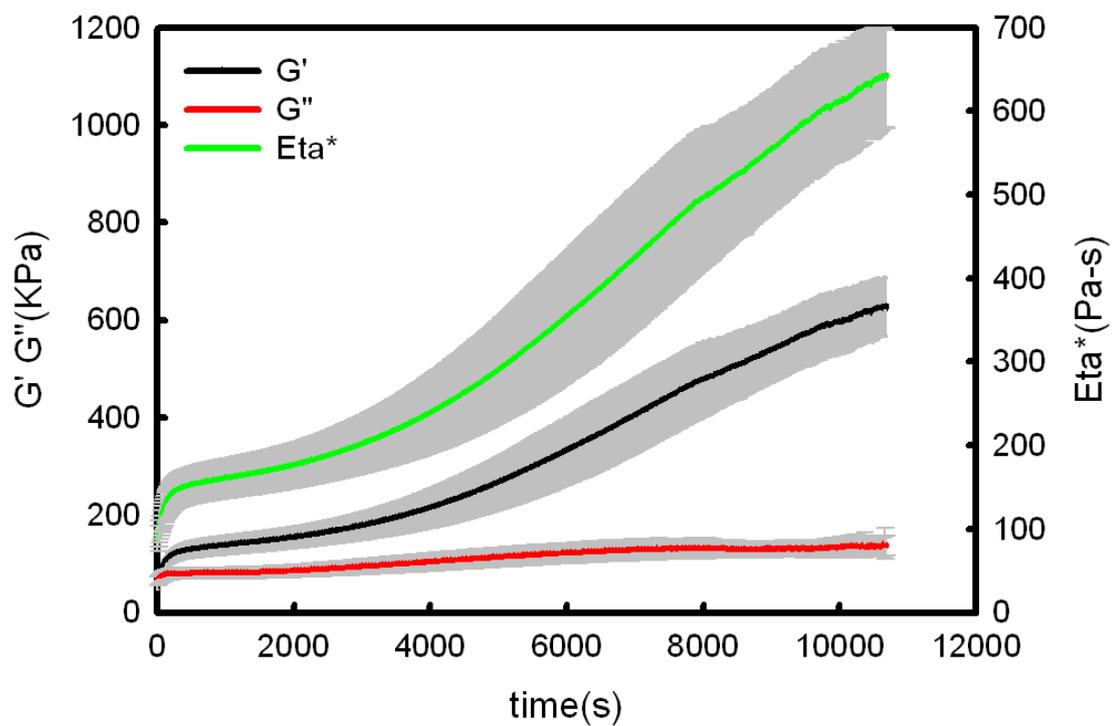
Dispersity 和其它比值
 Mw/Mn= 1.70 Mz/Mn= 2.53 Mv/Mn= 1.70



檢量線資料
 2次迴歸線

$$\text{Log M} = (1.553926\text{E}+1) - (1.102299\text{E}+0)\text{T}^1 + (2.523337\text{E}-2)\text{T}^2$$

附錄一、B 靜態結晶之黏彈性曲線，灰色範圍為標準誤差。



附錄二、靜態結晶流變數據之擬合程式

```
c      USE IMSL
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      DIMENSION XDATA(2000), YNORM(2000), YDATA(2000),
              YPRED(2000)
      DIMENSION XNORM(2000), PHI(2000)
      dimension xguess(10),x(10)
      logical conver
      COMMON NS, NE
      COMMON XNORM,YNORM, YPRED, PHI

      OPEN(4, FILE="INPUT.DAT")
      OPEN(5, FILE="OUTPUT.DAT")

      WRITE(*,*) "THE NUMEBR OF TOTAL DATA  NT"
      READ(*,*)  NT

      WRITE(*,*) "INPUT THE RANGE OF DATA FOR FITTING"
      WRITE(*,*) "ENTER BEGINNING ROW NUMBER"
      READ(*,*) NS
      WRITE(*,*) "ENTER ENDING ROW NUMBER"
      READ(*,*) NE

      DO 3 I=1,NE
      READ(4,*) XDATA(I), YDATA(I)
3      CONTINUE

      DO 5 I=NS,NT
      XNORM(I)=XDATA(I)
      YNORM(I)=YDATA(I)
5      CONTINUE

      8      N=6
      sf=1.D-4
      maxfcn=1000
      ftol=1.D-12
```

```

WRITE(*,*) "INPUT INITIAL GUESS OF X"
READ(*,*) (XGUESS(I),I=1,N)
C   xguess(1)=2494447855383442D-05
C   xguess(2)=0.D0
C   xguess(3)=-.2494447855383442D-05
C   xguess(4)=0.D0
C   Xguess(5)=6.d0

call ddumpol(n,xguess,sf,ftol,maxfcn,x,fvalue,conver)

write(*,*) 'best parameters are : '
write(*,*) (x(i),i=1,n),fvalue,conver
write(5,1000) (x(i),i=1,n),fvalue

DO 50 I=NS,NE
50  write(5,1000) XDATA(I),YDATA(I), YPRED(I), PHI(I)*100

1000  FORMAT(1X, 6D14.5)
      END

subroutine fcn(n,x,fvalue)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
real*8
X(N),XNORM(2000),YNORM(2000),YPRED(2000),PHI(2000)
COMMON NS, NE
COMMON XNORM, YNORM, YPRED,PHI

FVALUE=0

DO 10 I=NS,NE

      PHI(I)=X(6)*(XNORM(I))**n
      YPRED(I)=(1.D0+PHI(I))
      YPRED(I)=YPRED(I)*(X(5)+X(4)*(X(1)/(X(1)+X(2)+X(3)))*)
      *      (X(2)*XNORM(I)+(1.D0-(X(2)/(X(1)+X(2)+X(3))))*)
      *      (1.D0-DEXP(-(X(1)+X(2)+X(3))*XNORM(I))))

```

```
10 FVALUE=FVALUE+(YNORM(I)-YPRED(I))**2
   write(*,*) fvalue
```

```
C DO 50 I=NS,NE
C50   write(5,1000) XNORM(I),YNORM(I), YPRED(I)
C1000 FORMAT(1X, 6D13.4)
      RETURN
      END
```

```
subroutine ddumpol(n,xguess,s,ftol,maxfcn,x,fvalue,conver)
  implicit real*8 (a-h,o-z)
  parameter (maxvar = 20)
  dimension simplx(maxvar+1,maxvar),xguess(n),x(n)
  logical conver,sns
```

```
  sns=.true.
  do i = 1,n
    simplx(1,i) = xguess(i)
  enddo
```

```
  maxit = 3*maxfcn
  call stripn(simplx,sns,n,ftol,maxit,s,iterat,
    &         fvalue,x,conver)
```

```
  maxfcn = iterat
  return
end
```

```
  subroutine stripn(simplx,sns,nvar,toler,maxit,sidele,iterat,
 *                 fatbst,bestpa,conver)
```

```
  implicit double precision (a-h,o-z)
  integer maxvar
  parameter (maxvar = 20)
  parameter (maxpar = 20)

  integer nvar,maxit,iterat
  dimension simplx(maxvar+1,maxvar),bestpa(nvar)
```

```

logical sns,conver

dimension preflc(maxvar),pexpan(maxvar),
*      pcont(maxvar),pcent(maxvar),
*      xinitl(maxvar),fvertx(maxvar)
integer nvarp1,ilow,ihigh,inhigh,
*      nvarm1
logical finish
data alpha,beta, gamma /1.00d0,0.50d0,2.00d0/

nvarp1 = nvar + 1
nvarm1 = nvar - 1

if ( sns ) then

    pincrm = sidele*(dsqrt(dble(nvarp1)) +
*              dble(nvarm1))/
*              (dble(nvar)*dsqrt(2.0d0))
    qincrm = sidele*(dsqrt(dble(nvarp1))
*              -1.0D0)/(dble(nvar)*dsqrt(2.0d0))

    do i = 2,nvarp1

        if (i.eq.2) then

            simplx(i,1) = simplx(1,1) + pincrm
            simplx(i,2) = simplx(1,2) + qincrm
            do j = 3,nvar
                simplx(i,j) = simplx(1,j) + qincrm
            end do

        else if (i.eq.3) then

            simplx(i,1) = simplx(1,1) + qincrm
            simplx(i,2) = simplx(1,2) + pincrm
            do j = 3,nvar
                simplx(i,j) = simplx(1,j) + qincrm
            end do
        end if
    end do

```

```

        end do

        else if (i.eq.nvar) then

        do j = 1,nvar - 2
            simplx(i,j) = simplx(1,j) + qincrm
        end do
        simplx(i,nvarm1) =
*          simplx(1,nvarm1) + pincrm
        simplx(i,nvar) = simplx(1,nvar) + qincrm

        else if (i.eq.nvarp1) then

        do j = 1,nvarm1
            simplx(i,j) = simplx(1,j) + qincrm
        end do
        simplx(i,nvar) = simplx(1,nvar) + pincrm

        else

        simplx(i,1) = simplx(1,1) + qincrm
        simplx(i,2) = simplx(1,2) + pincrm
        do j = 3,nvar
            simplx(i,j) = simplx(1,j) + qincrm
        end do

        endif

        end do

    endif

do i = 1,nvarp1

    do j = 1,nvar
        xinitl(j) = simplx(i,j)
    end do

```

```

    call fcn(nvar,xinitl,f)
    fvertx(i)=f

    end do

    iterat = 0

    finish= .false.

300     ilow = 1

        if (fvertx(1).gt.fvertx(2)) then

            ihigh = 1
            inhigh = 2

        else

            ihigh = 2
            inhigh = 1

        endif

    do  i = 1,nvarp1

        if (fvertx(i).lt.fvertx(ilow)) ilow = i

        if (fvertx(i).gt.fvertx(ihigh)) then

            inhigh = ihigh
            ihigh = i

        else if (fvertx(i).gt.fvertx(inhigh)) then

            if (i.ne.ihigh) inhigh = i
            endif

```

```

        end do

        do j = 1,nvar
pcent(j) = 0.0d0
        end do

        fave = 0.0d0

        do i = 1,nvarp1

if (i.ne.ihigh) then
        do j = 1,nvar
                pcent(j) = pcent(j) + simplx(i,j)
        end do
        endif

        fave = fave + fvertx(i)

        end do

        fave = fave/float(nvarp1)

        do j = 1,nvar
pcent(j) = pcent(j)/float(nvar)
        end do

        tcheck = 0.0d0

        do i = 1,nvarp1

tcheck = tcheck + ((fvertx(i) -
*                               fave)**2)

        end do

        tcheck = dsqrt(tcheck/float(nvarp1))

        if (tcheck.ge.toler .and. iterat.lt.

```

```

*                               maxit) then

iterat = iterat + 1

do j = 1,nvar
  prefrc(j) = (1.0d0 + alpha)*pcent(j) -
*           alpha*simplx(ihigh,j)
end do

call fcn(nvar,prefrc,fatref)

if (fatref.le.fvrtx(ilow)) then
  do j = 1,nvar
    pexpan(j) = gamma*prefrc(j) +
*           (1.0d0-gamma)*pcent(j)
  end do

  call fcn(nvar,pexpan,fatexp)

  if (fatexp.lt.fvrtx(ilow)) then
    do j = 1,nvar
      simplx(ihigh,j) = pexpan(j)
    end do

    fvrtx(ihigh) = fatexp

    else

    do j = 1,nvar
      simplx(ihigh,j) = prefrc(j)
    end do

    fvrtx(ihigh) = fatref

  endif

else if (fatref.ge.fvrtx(inhigh)) then

```

```

    if (fatref.lt.fvrtx(ihigh)) then
do j = 1,nvar
    simplx(ihigh,j) = prefrc(j)
    end do

fvrtx(ihigh) = fatref
endif

    do j = 1,nvar
pcont(j) = beta*simplx(ihigh,j) +
*           (1.0d0-beta)*pcent(j)
    end do

    call fcn(nvar,pcont,fatcon)

    if (fatcon.lt.fvrtx(ihigh)) then
do j = 1,nvar
    simplx(ihigh,j) = pcont(j)
    end do

fvrtx(ihigh) = fatcon

    else

do i = 1,nvarp1
    if (i.ne.ilow) then
        do j = 1,nvar
pcont(j) = .5d0*(simplx(i,j)
*           + simplx(ilow,j))
        simplx(i,j) = pcont(j)
        end do

        call fcn(nvar,pcont,fvrtx(i))
        endif

    end do

endif

```

```

        else

            do j = 1,nvar
            simplx(ihigh,j) = pref1c(j)
            end do

            fvertx(ihigh) = fatref

        endif

    else

        finish = .true.

    endif

if(.not.finish) go to 300

    fatbst = fvertx(ilow)

    do j = 1,nvar
    bestpa(j) = simplx(ilow,j)
    end do

    if (iterat.lt.maxit) then

        conver = .true.

    else

        conver = .false.

    endif

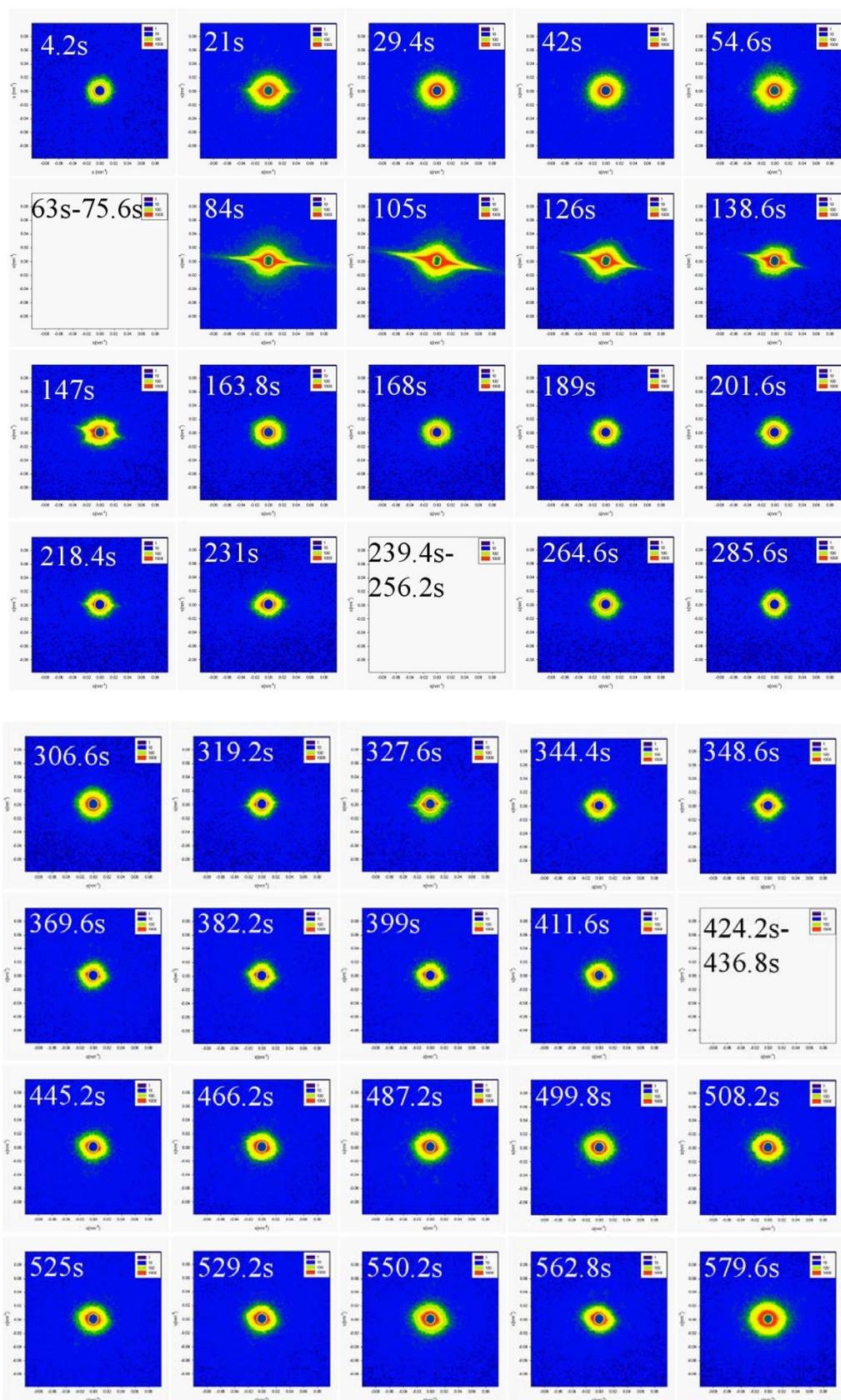
    write(*,*) conver

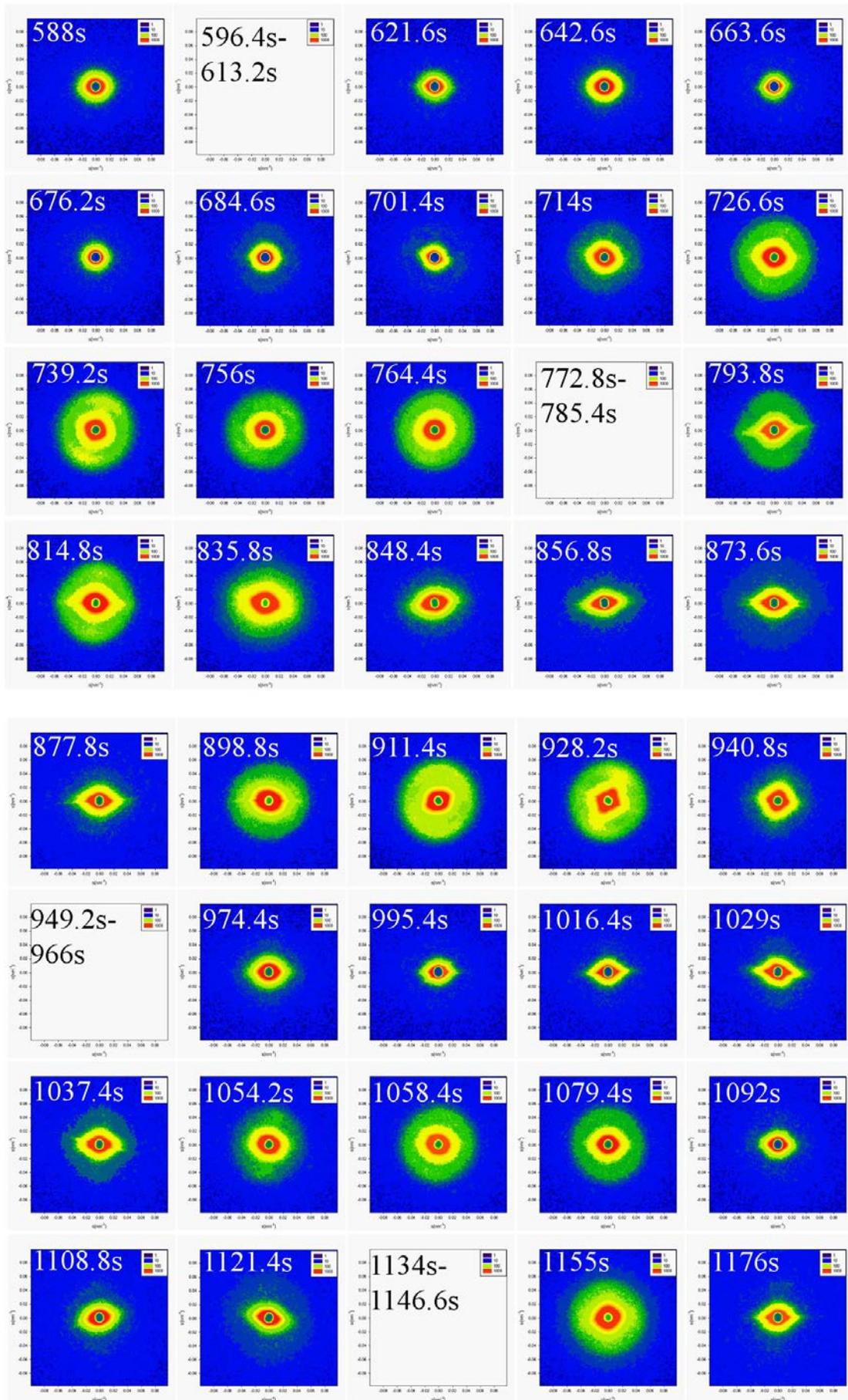
    return
end

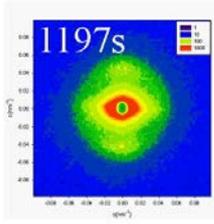
```

附錄三、不同結晶溫度與剪切速率下之 2-D SAXS 圖

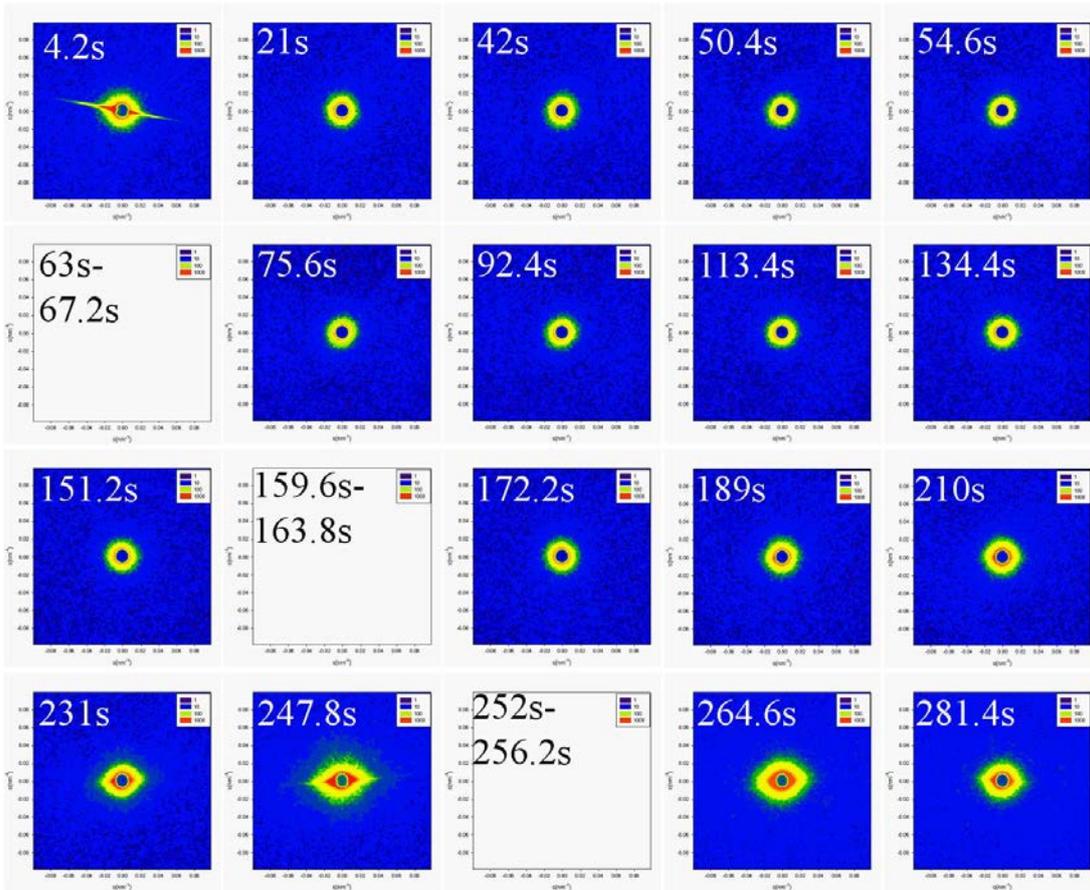
(a) 110°C , shear rate=0.16s⁻¹

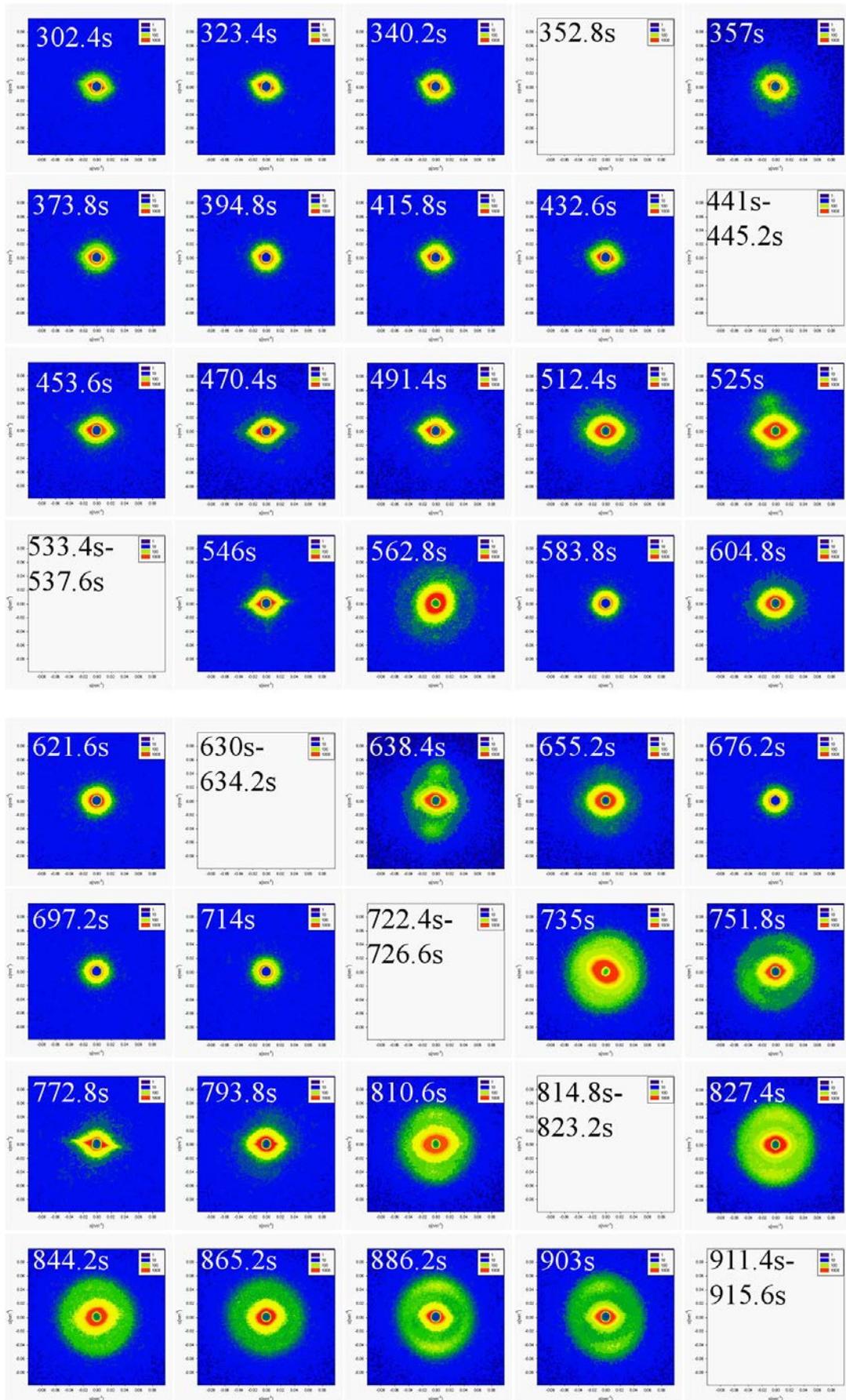


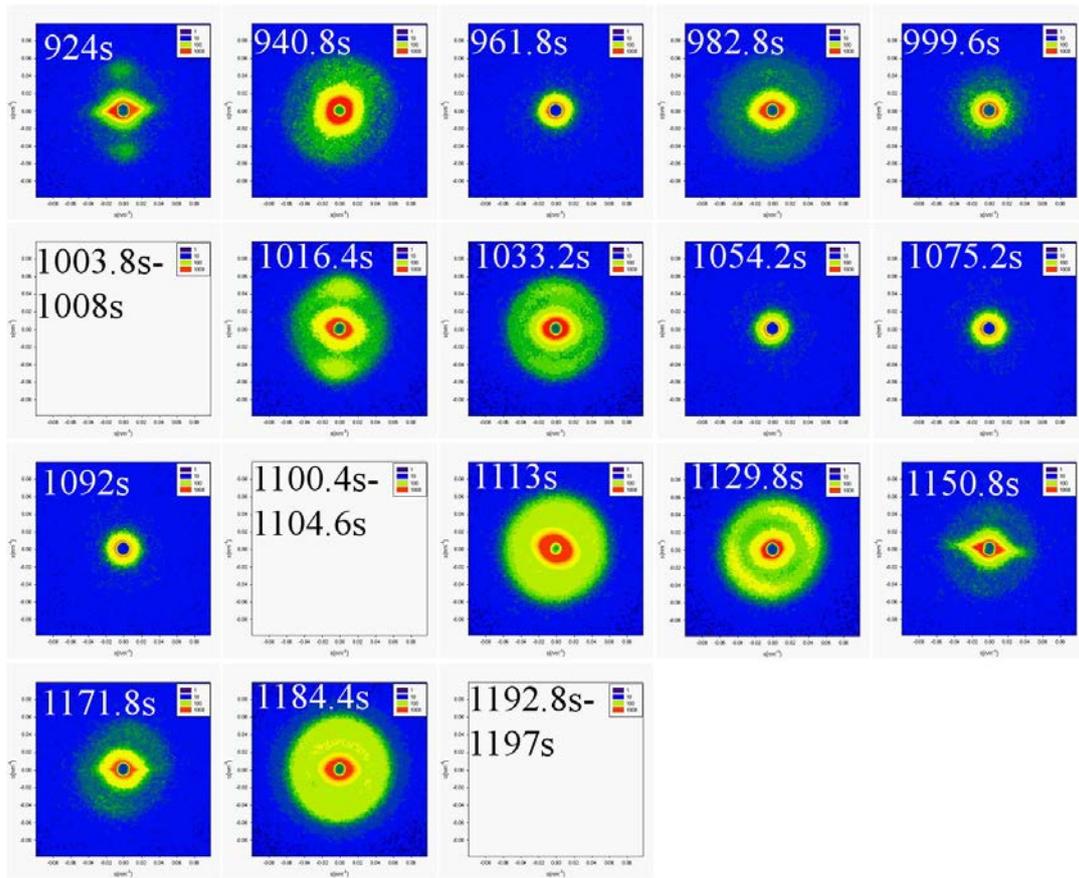




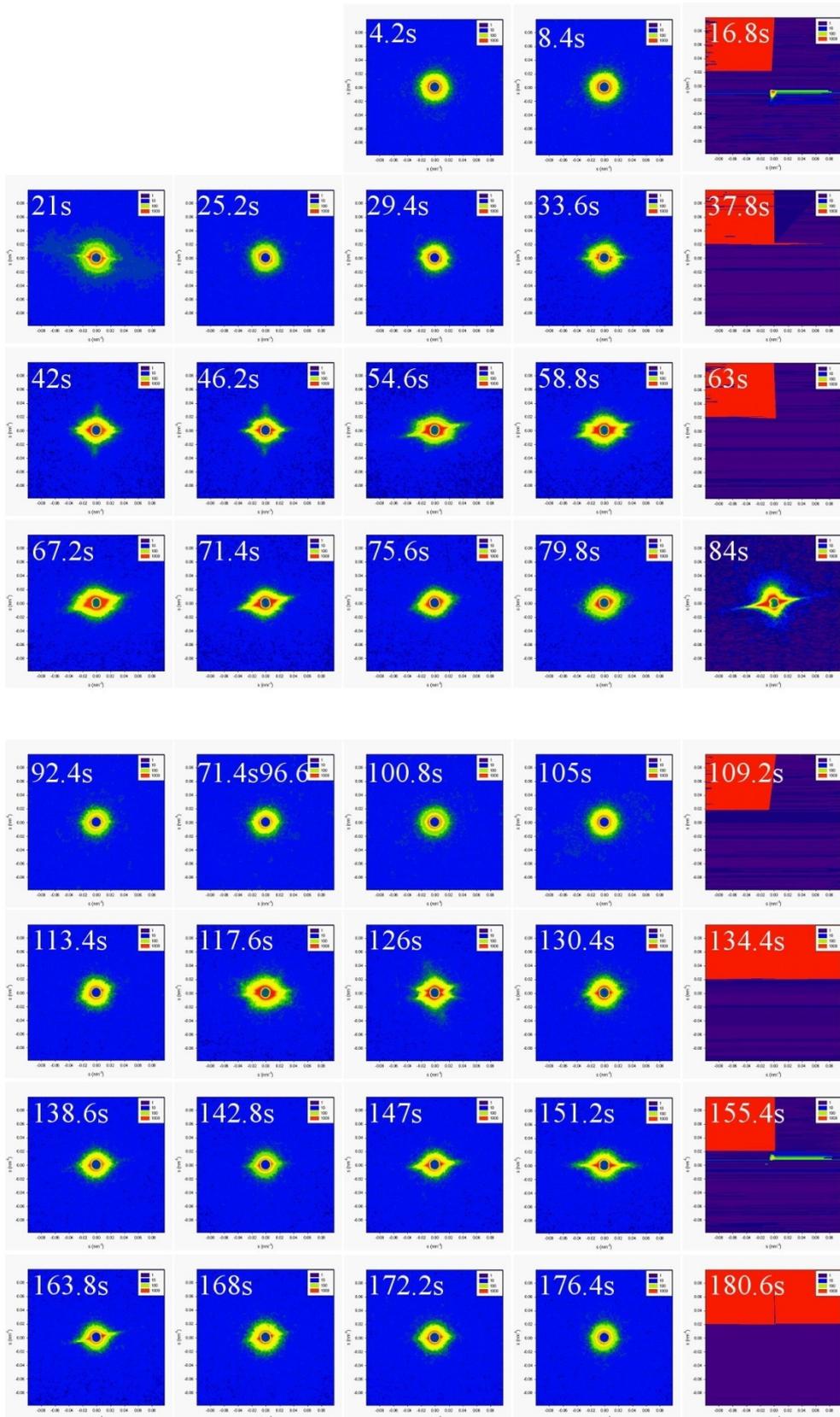
(b) 110°C , shear rate=0.32s⁻¹

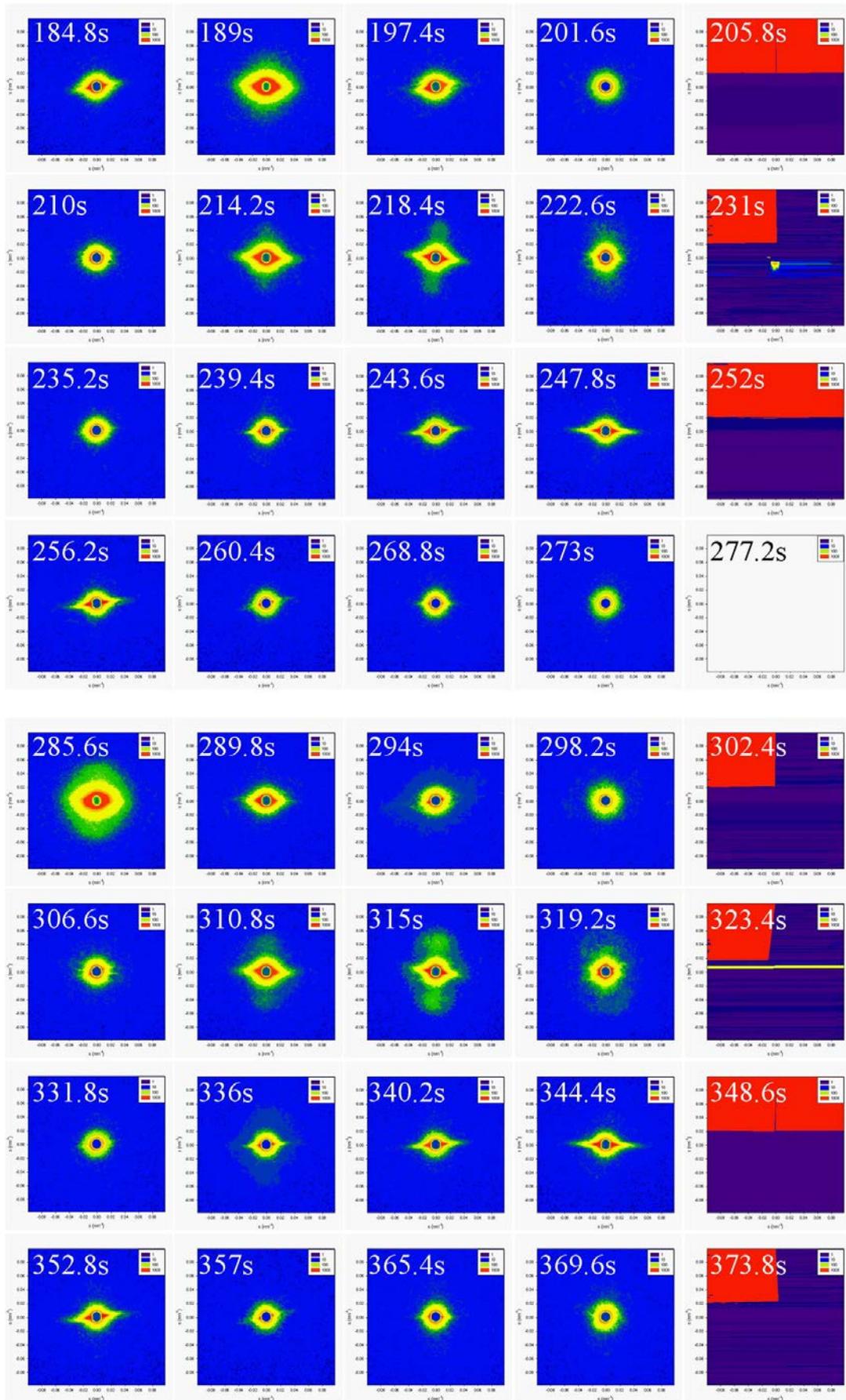


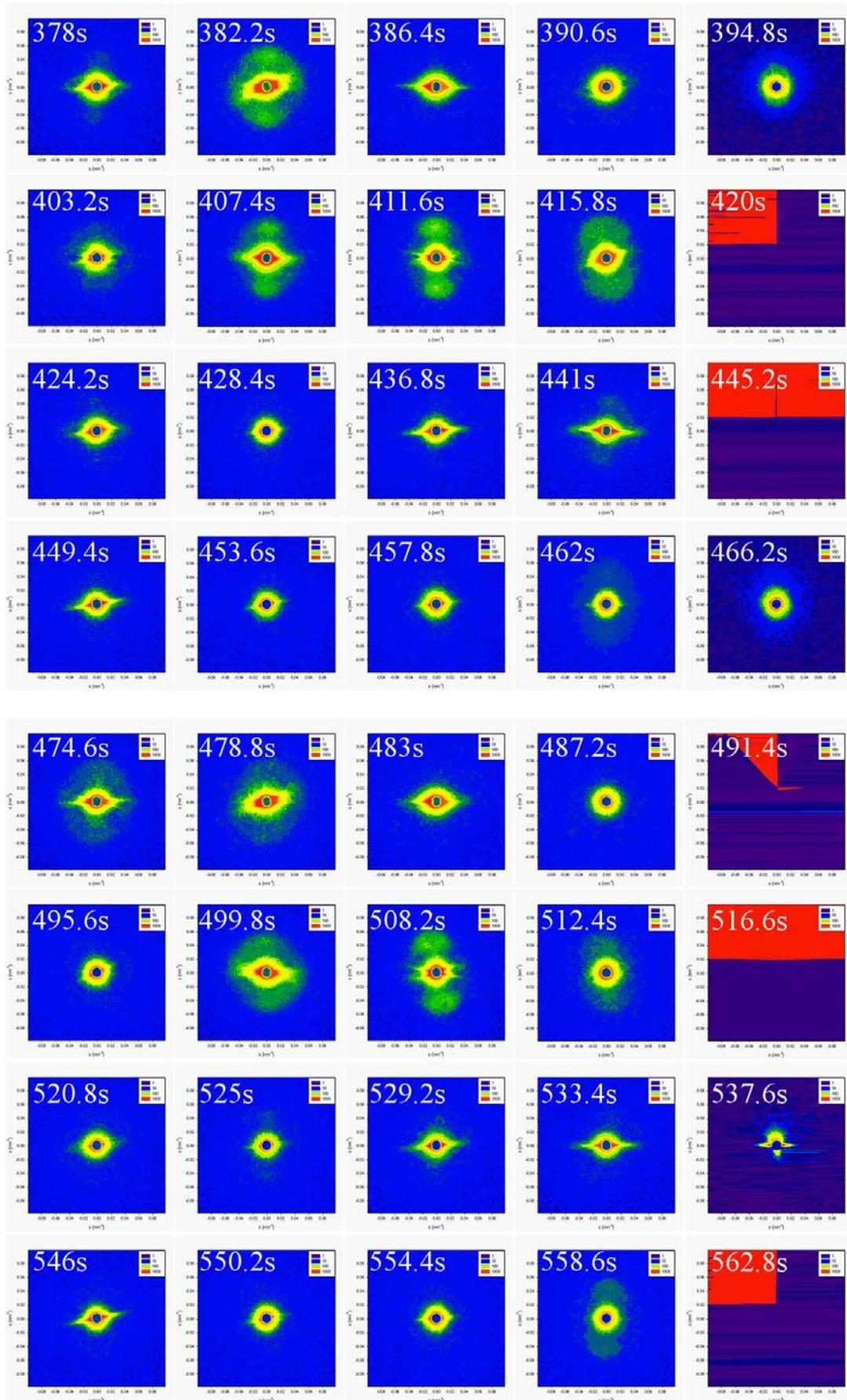


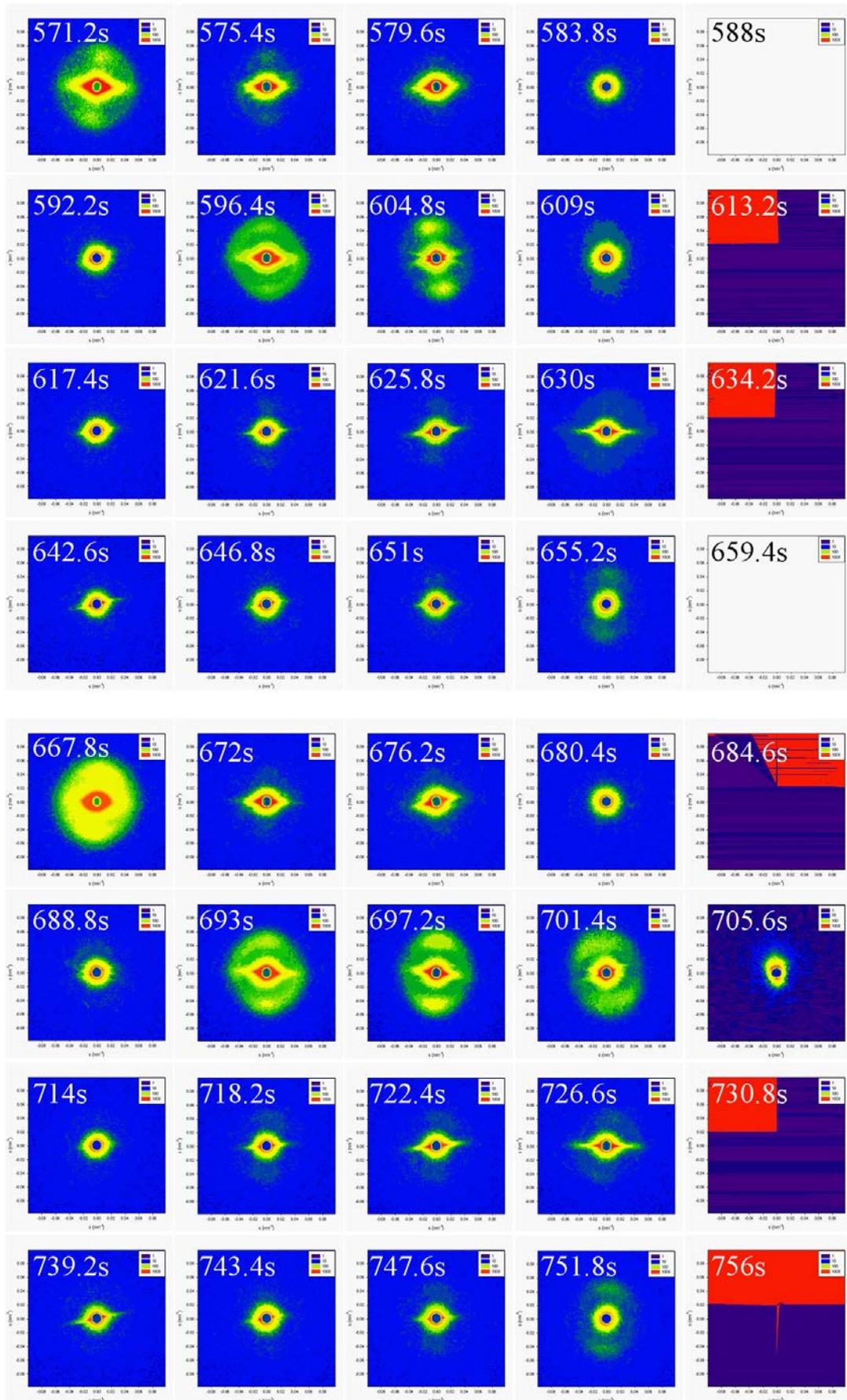


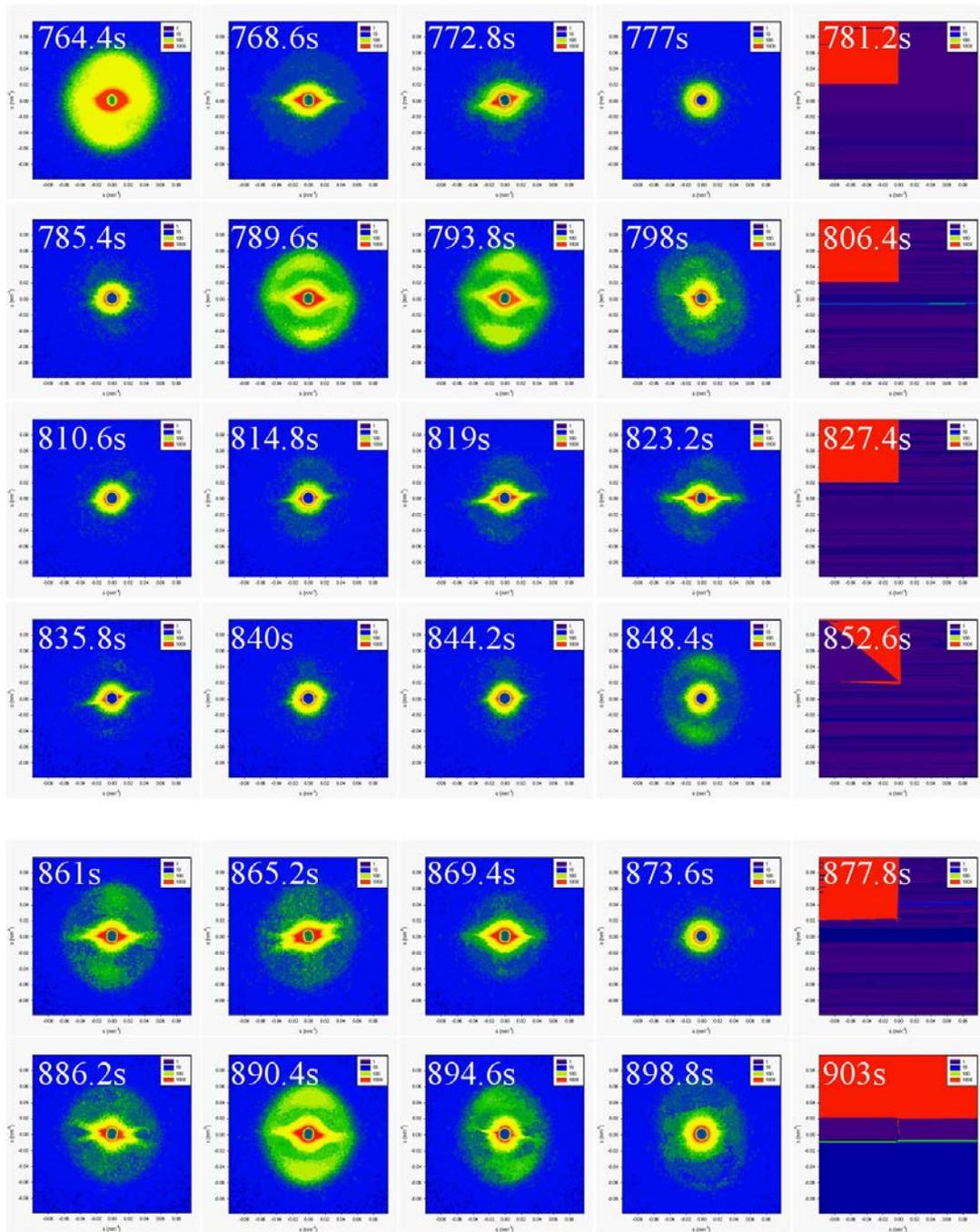
(c) 110°C , shear rate= 1.26s^{-1}



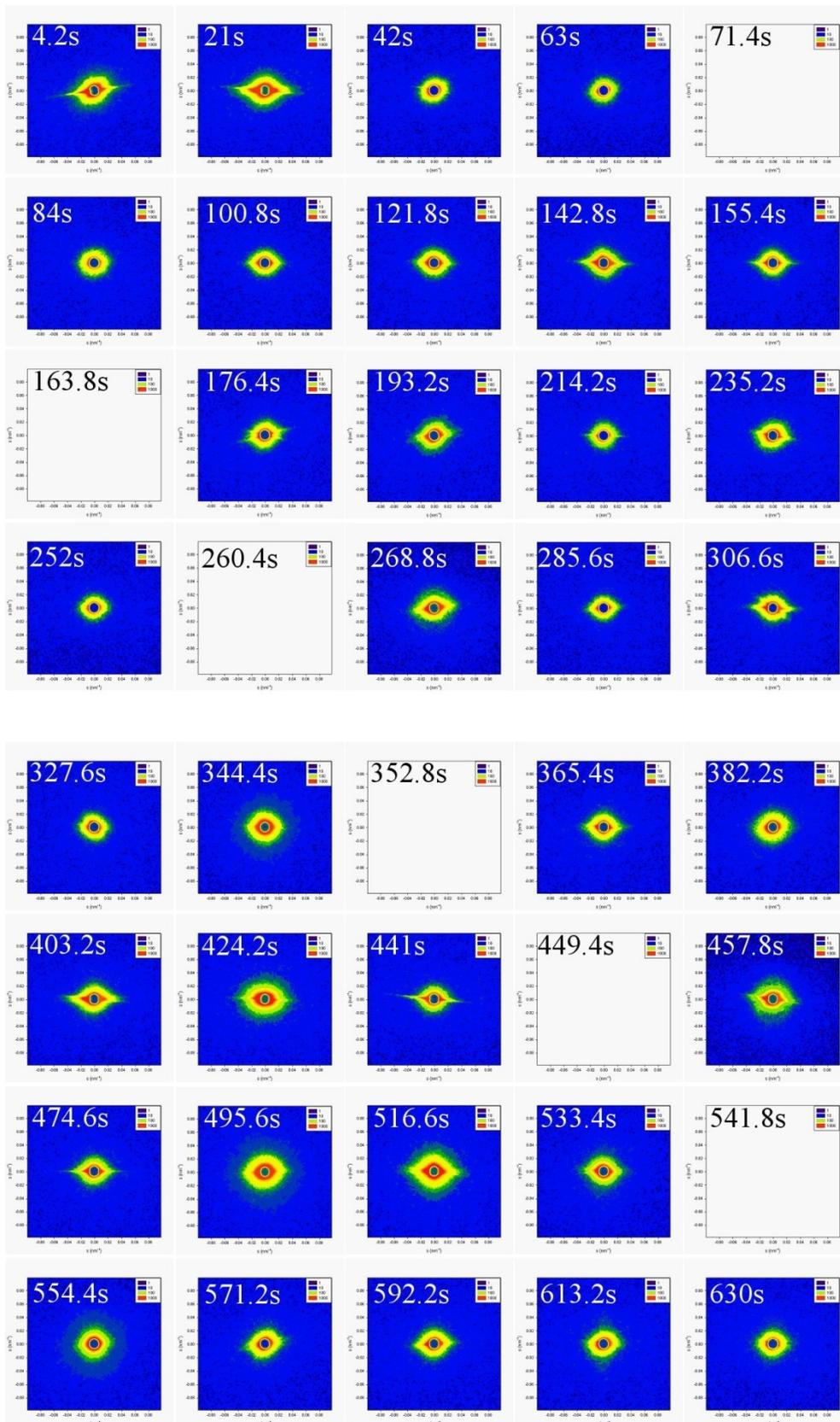


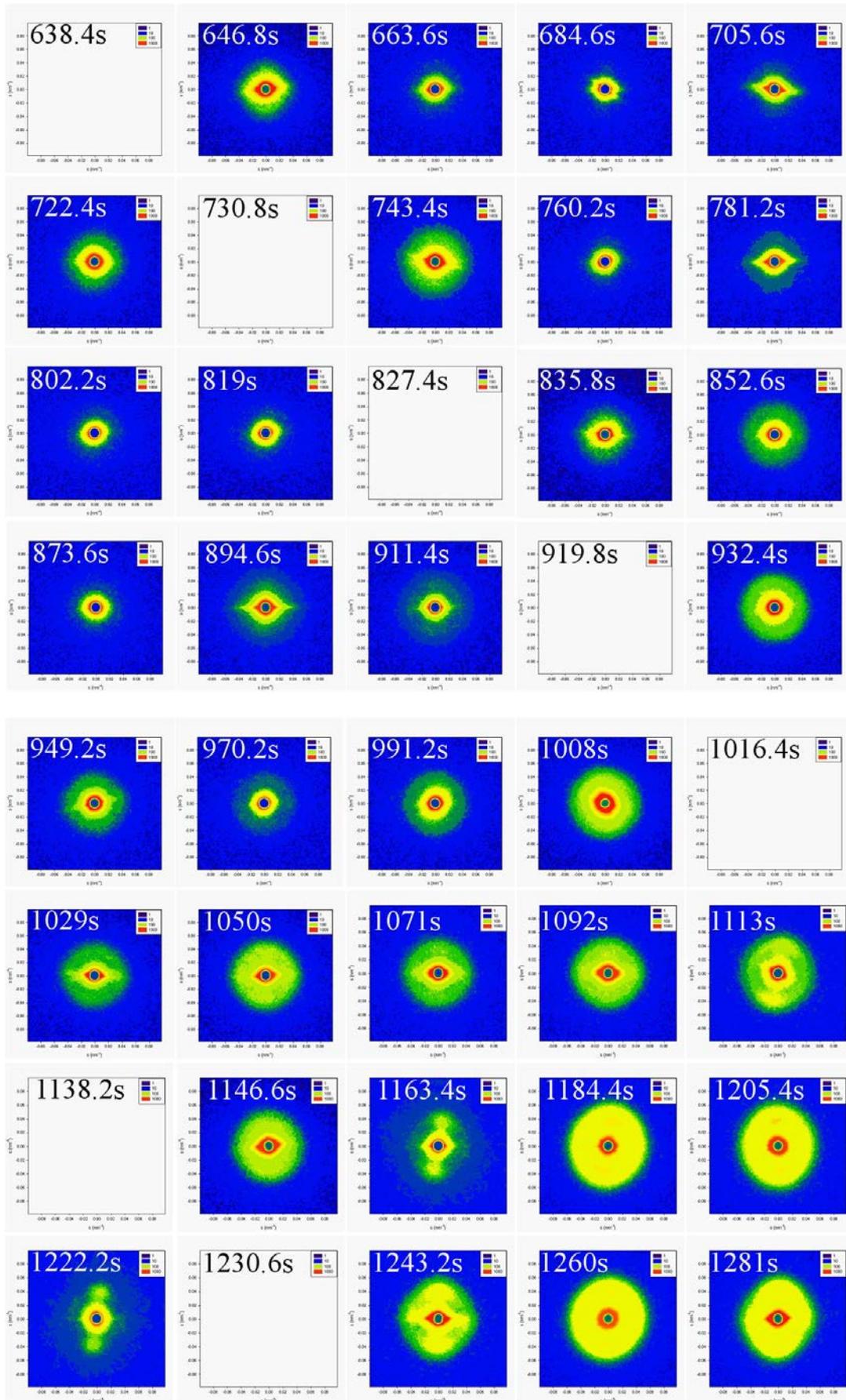


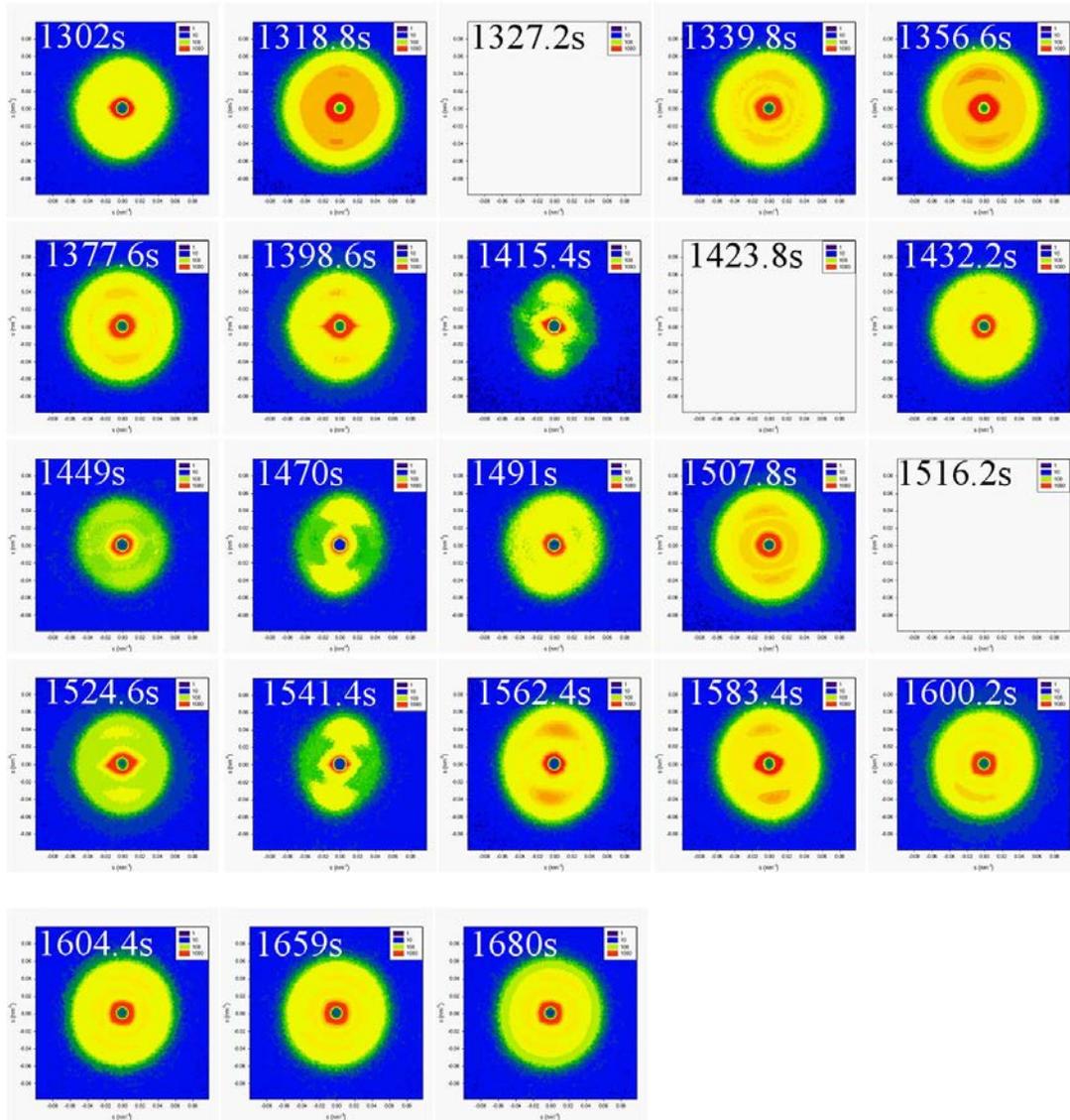




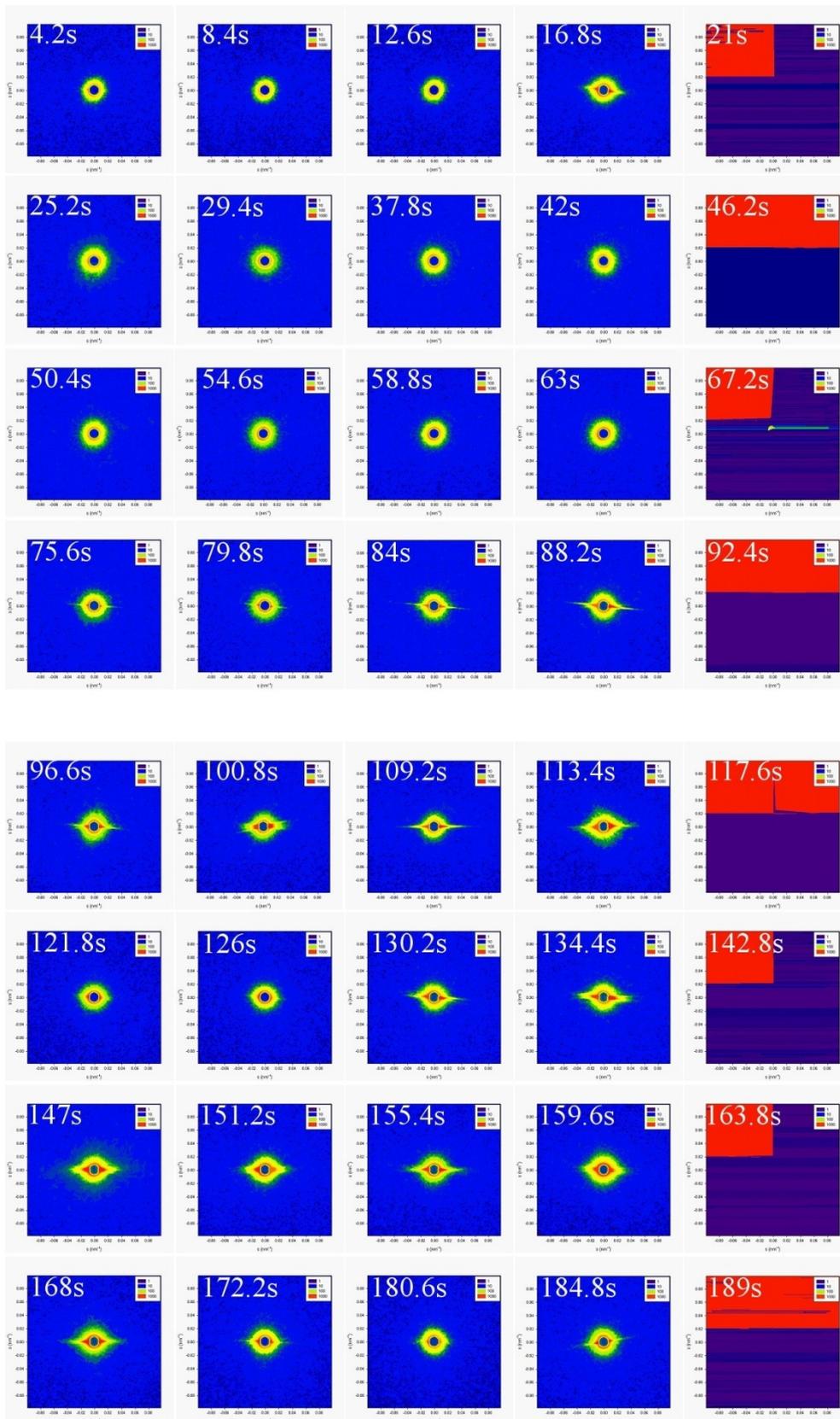
(d) 125°C , shear rate=0.32s⁻¹

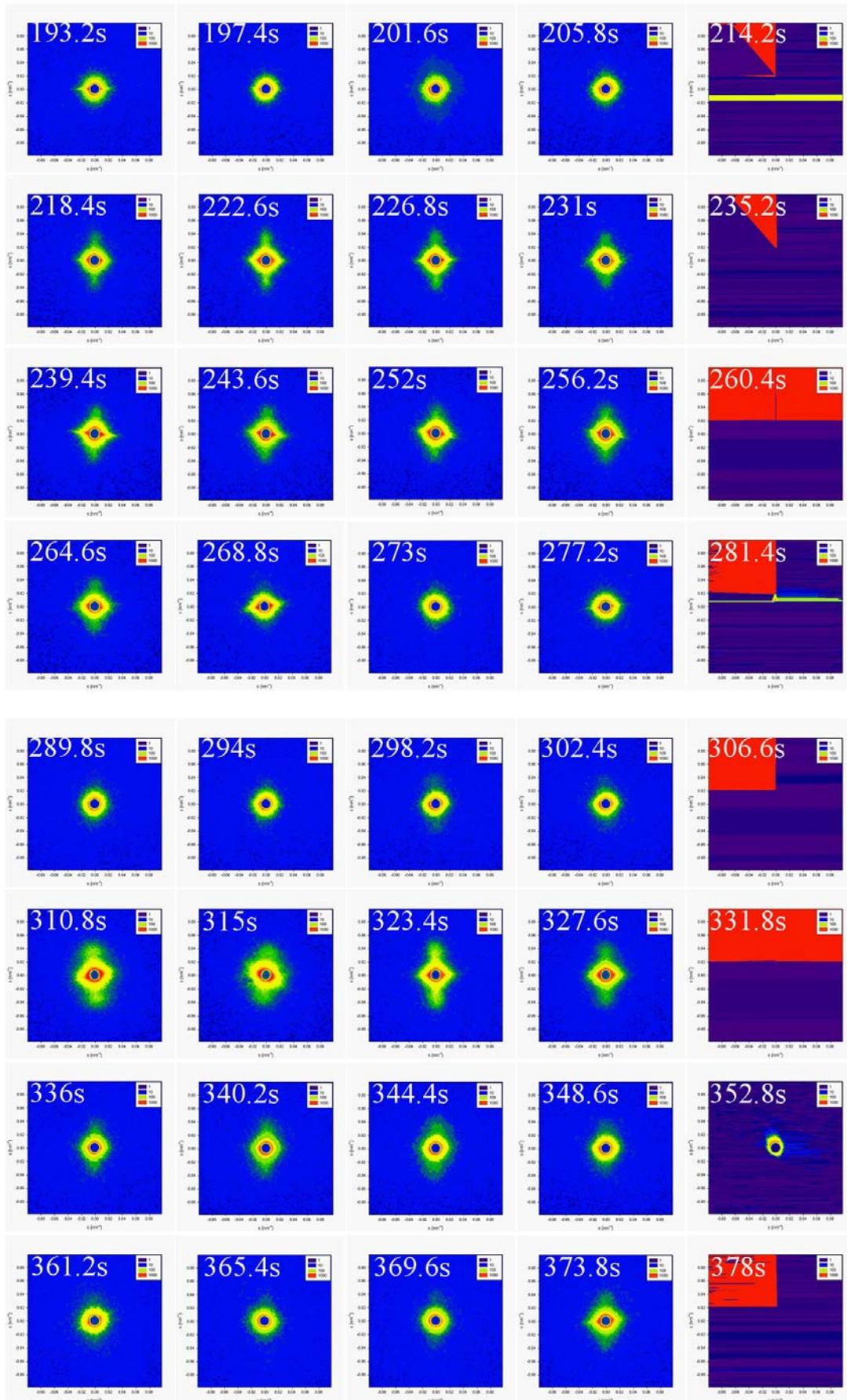


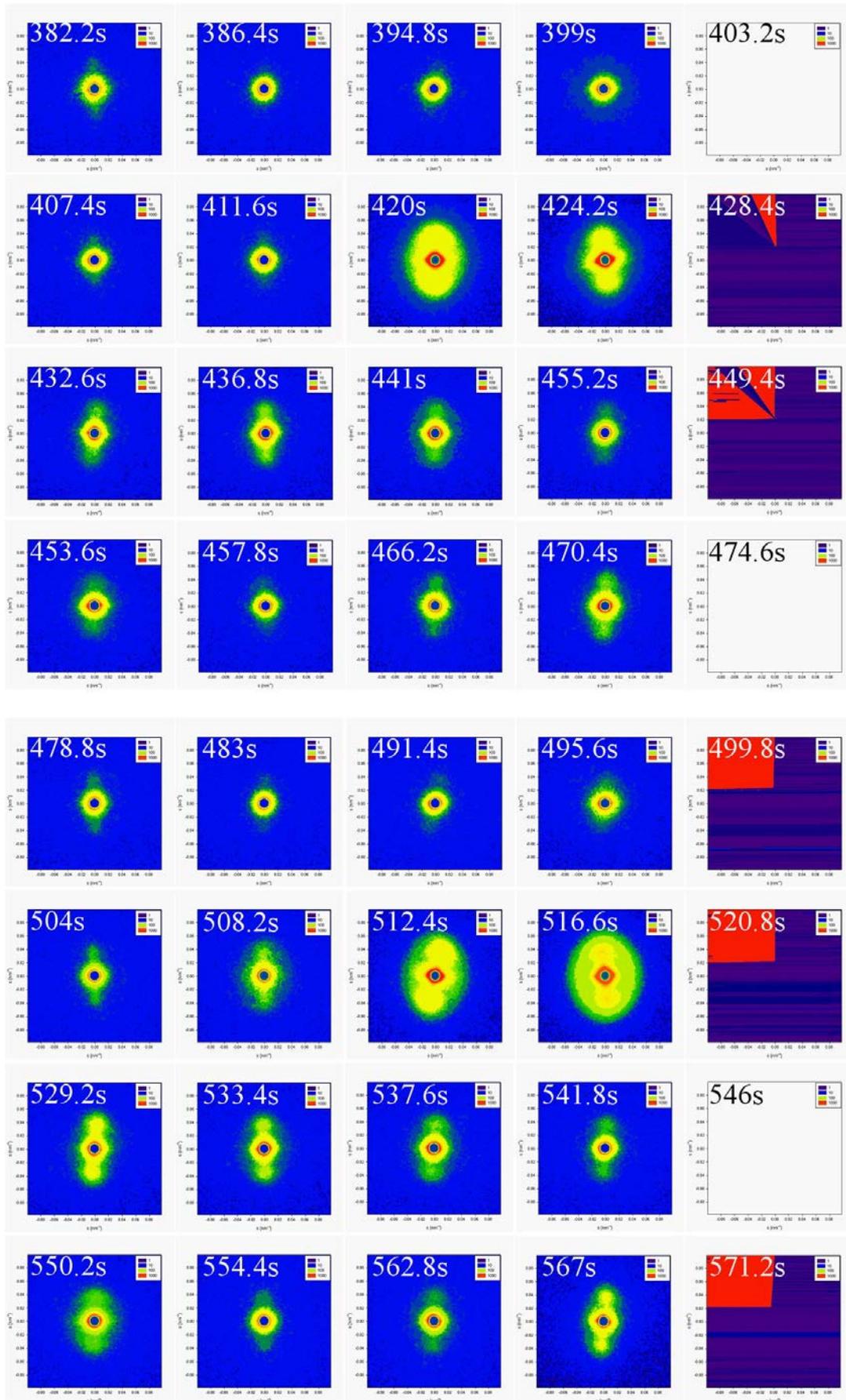


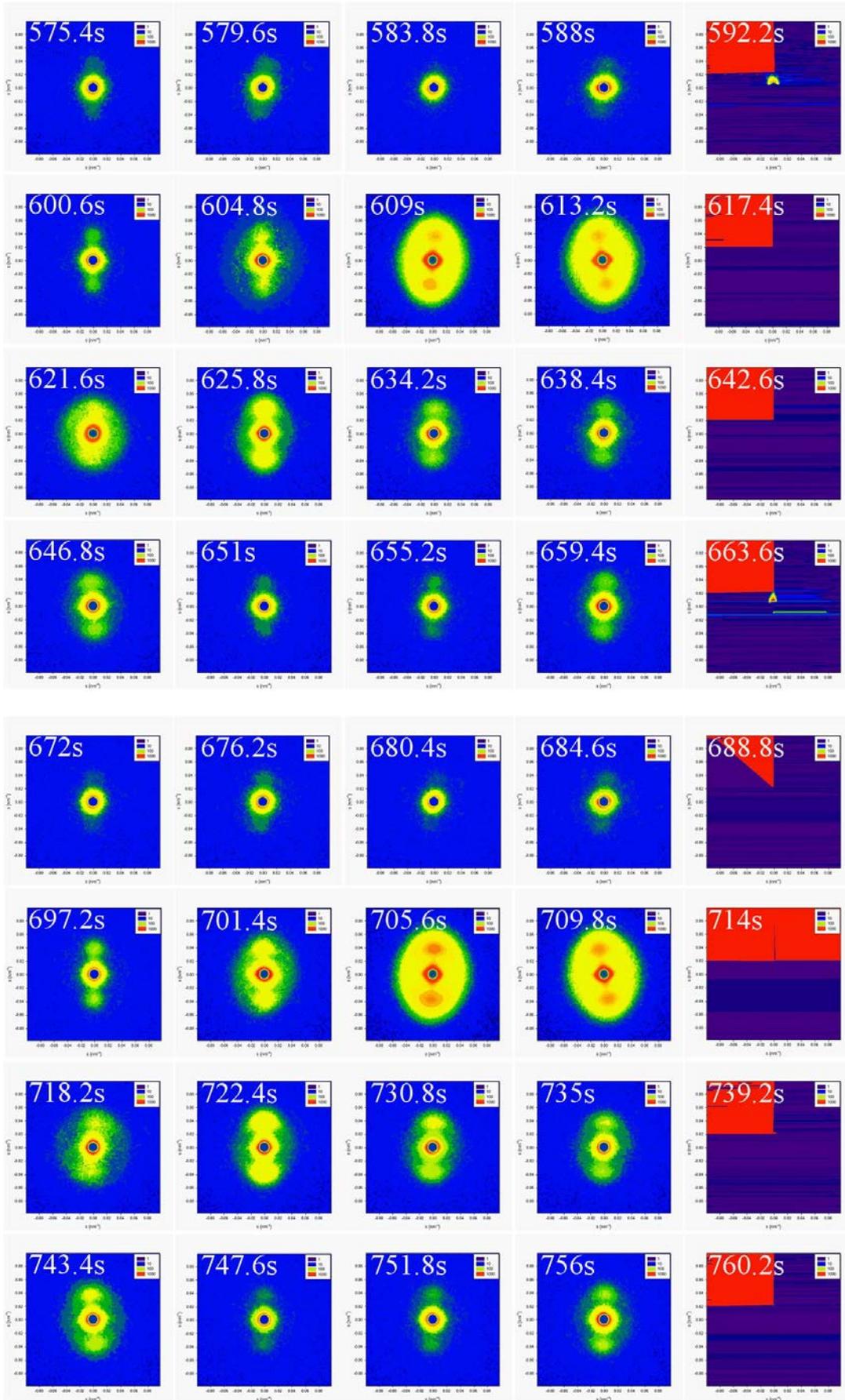


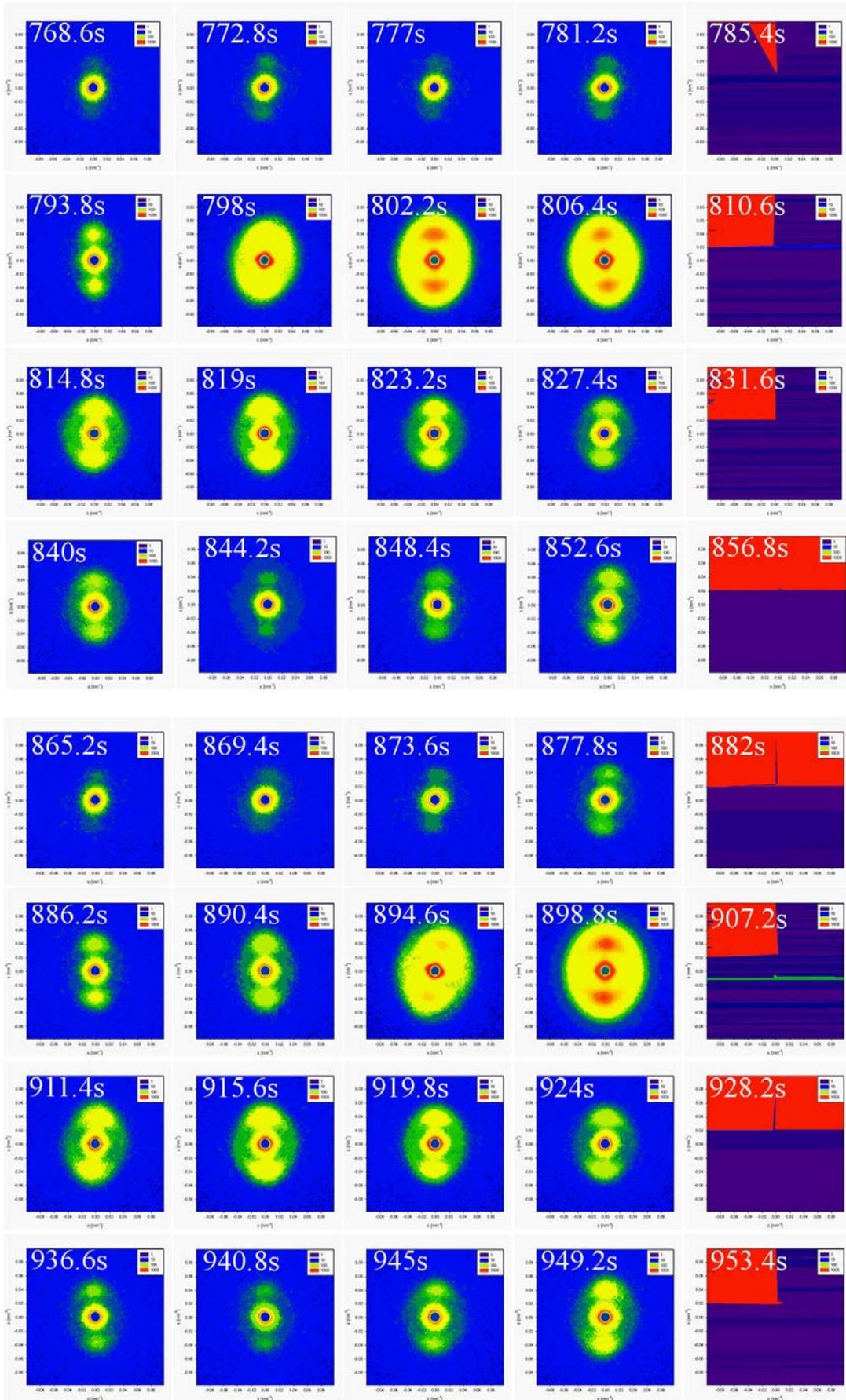
(e) 125°C , shear rate = 1.26s^{-1}

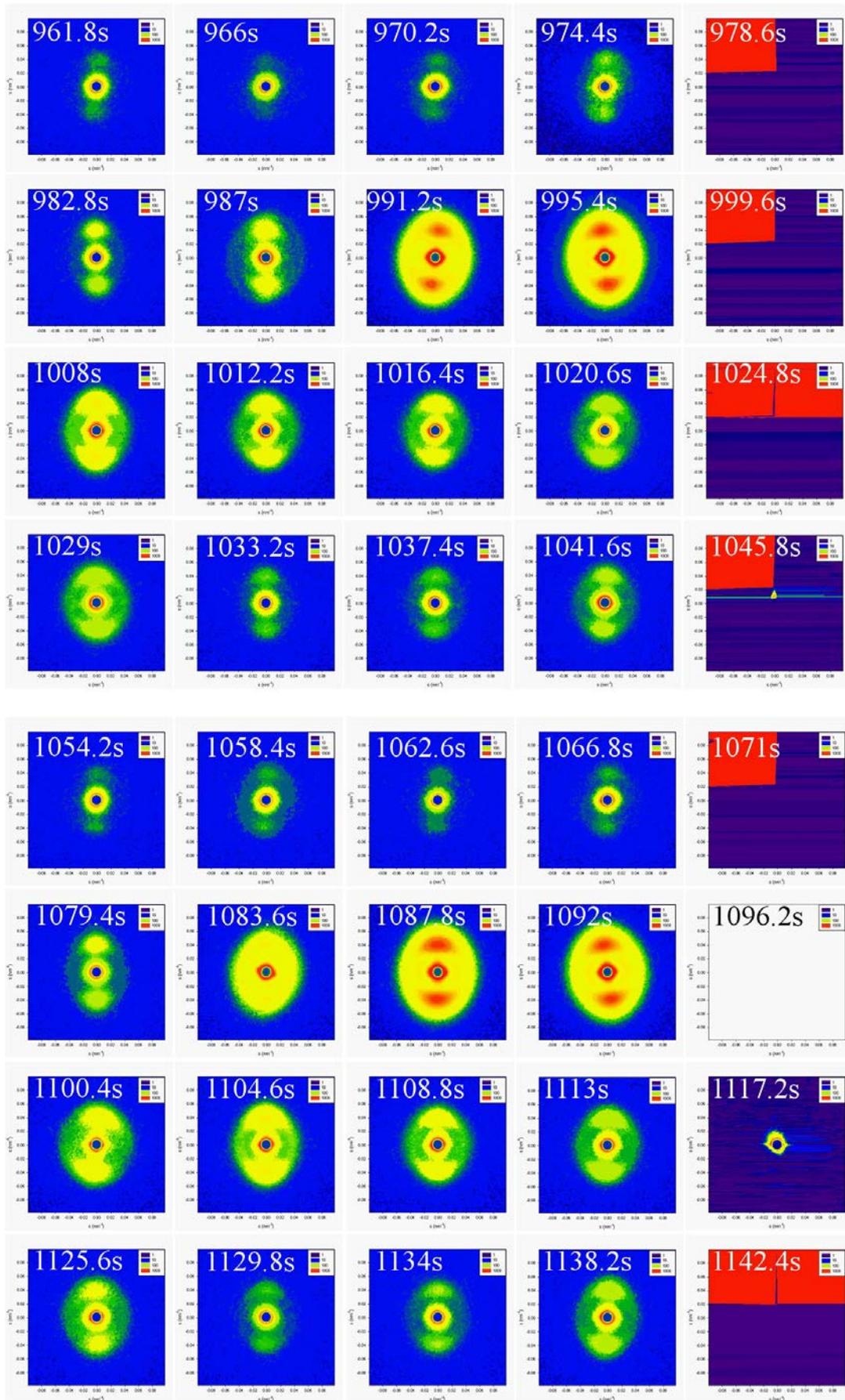


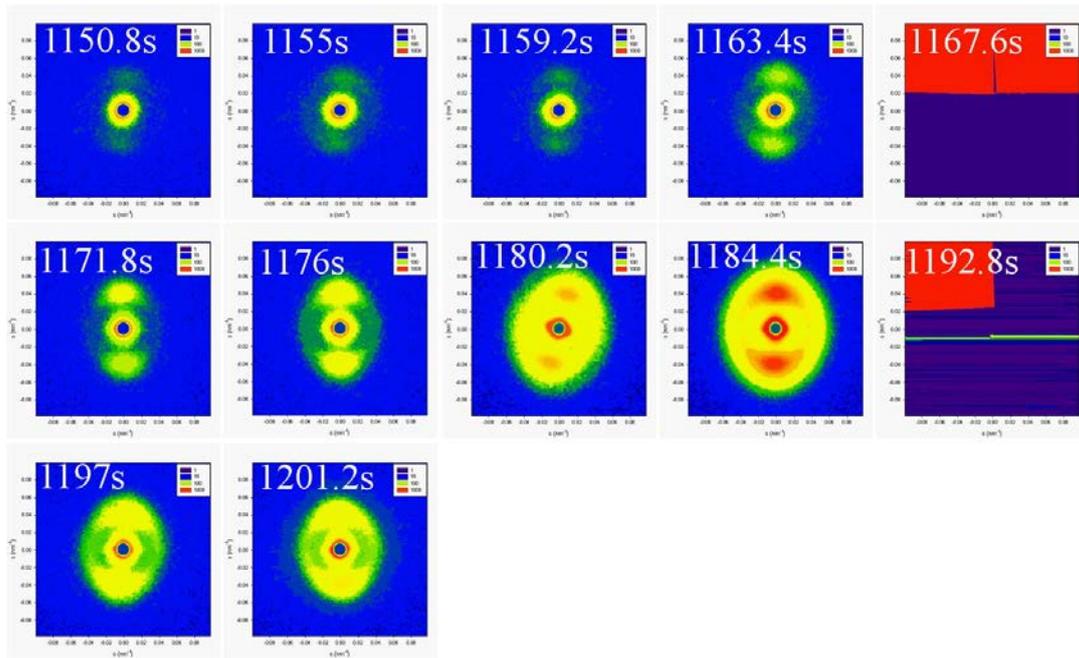






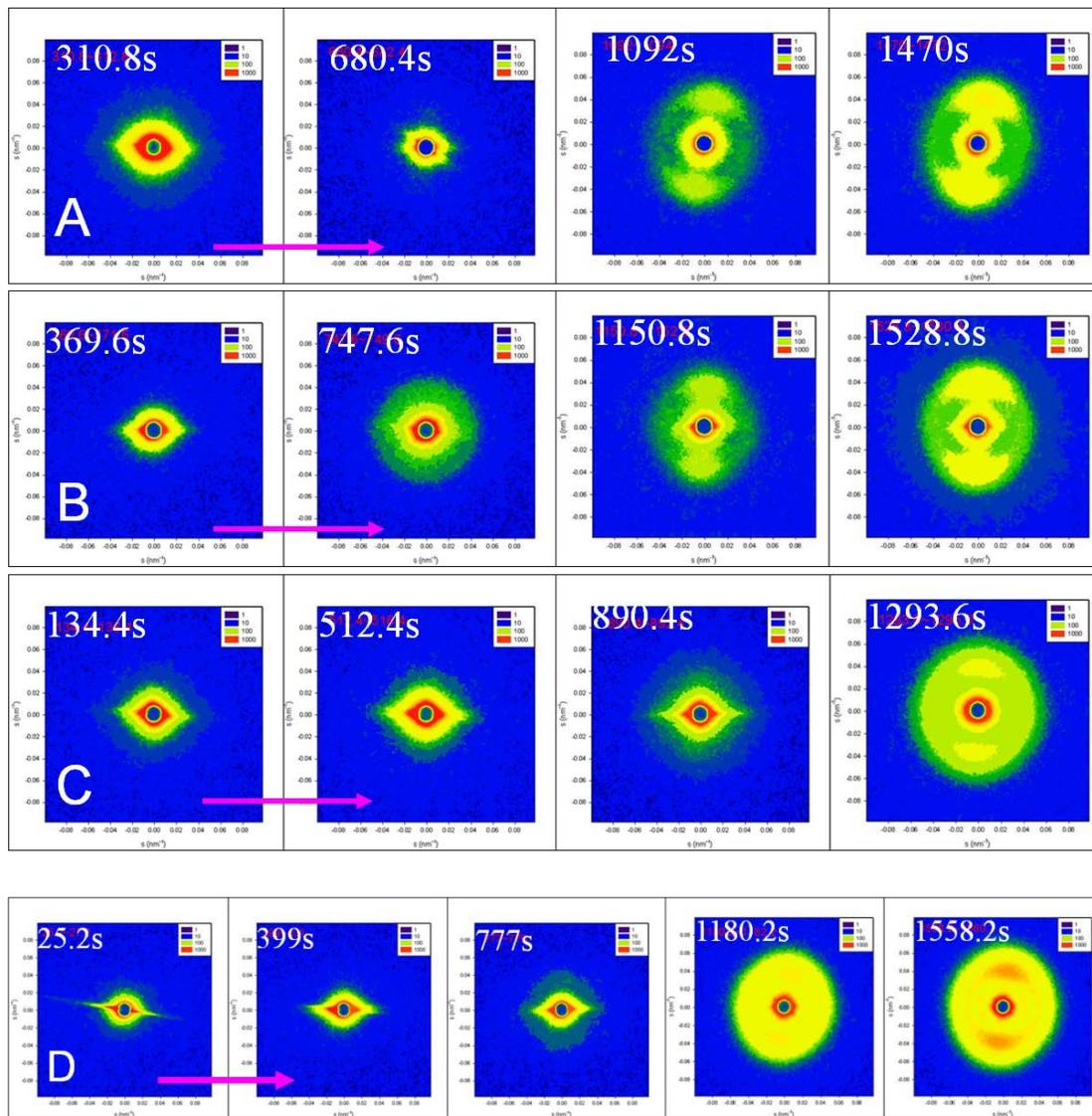


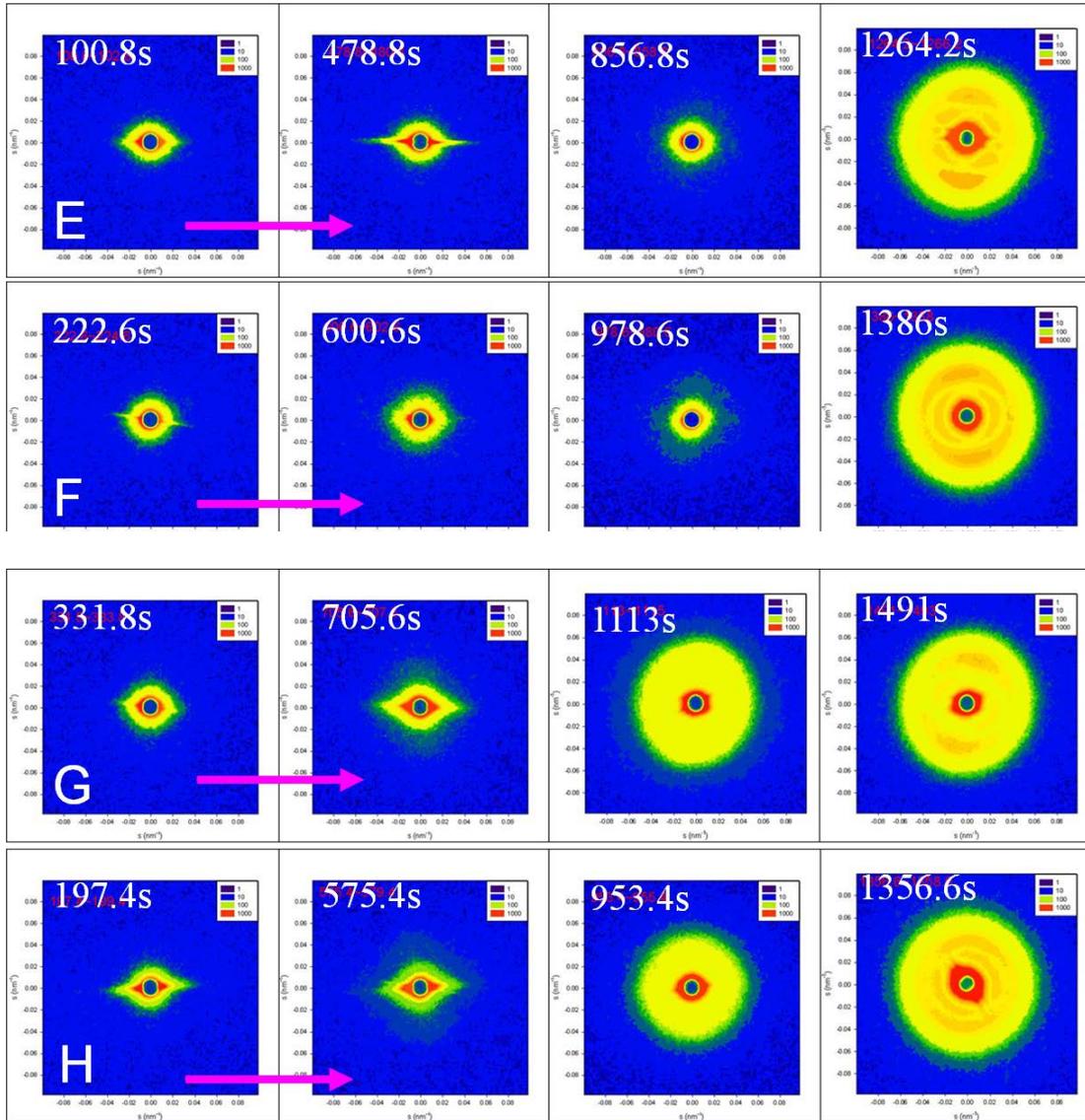




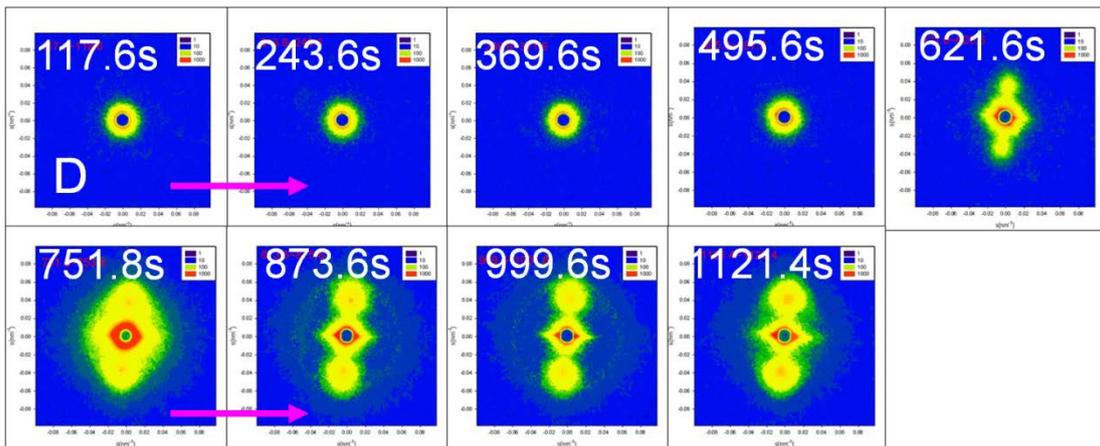
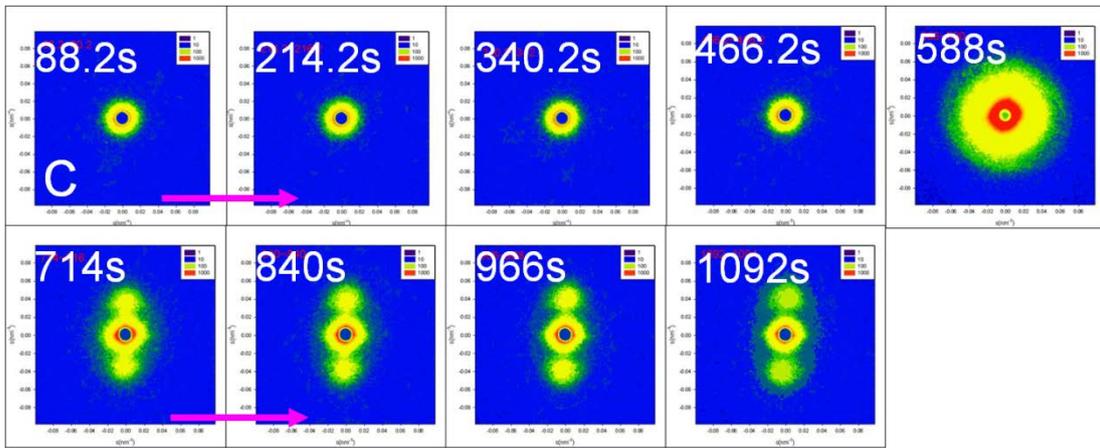
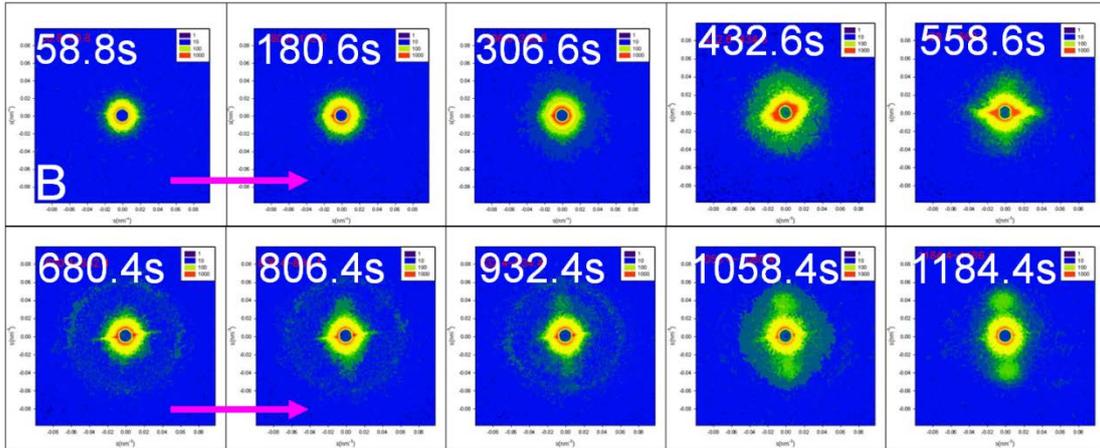
附錄四、在不同結晶溫度與剪切速率下，對剪切面的不同位置隨剪切流場的變化。

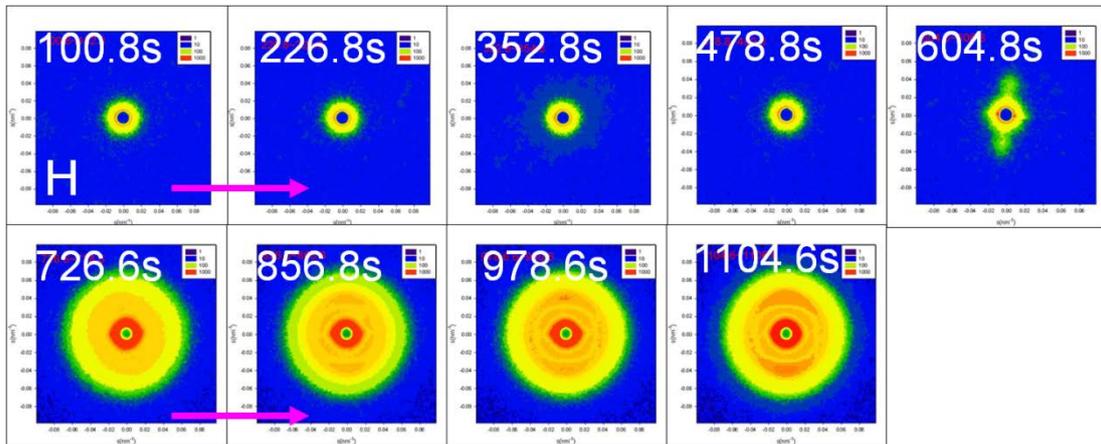
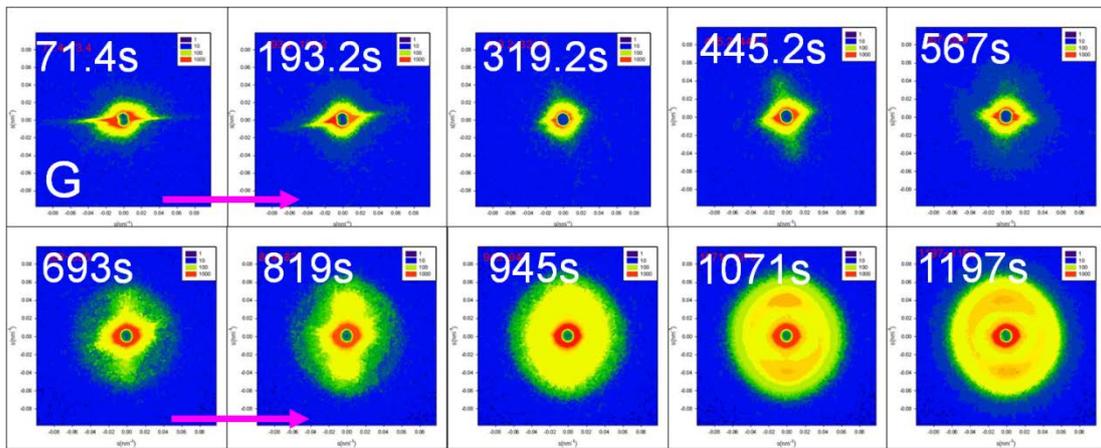
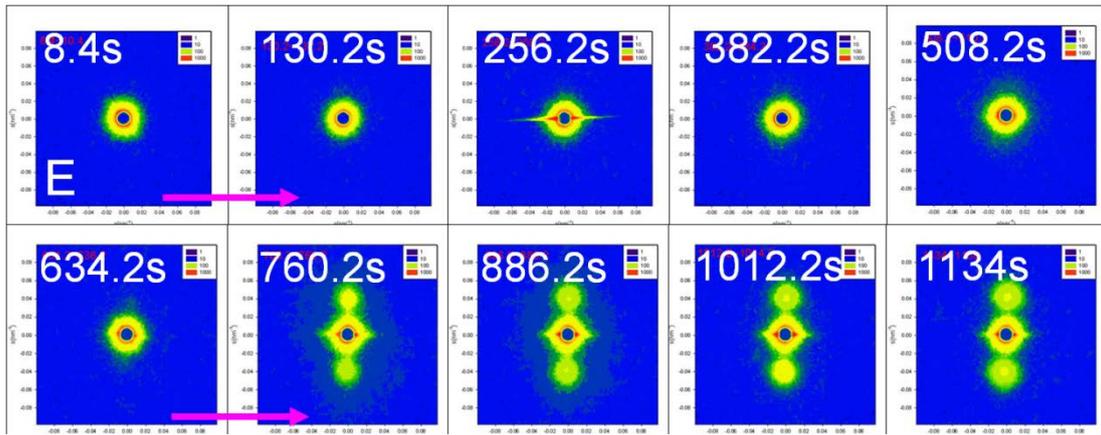
(a) $125^{\circ}\text{C}-0.32\text{s}^{-1}$



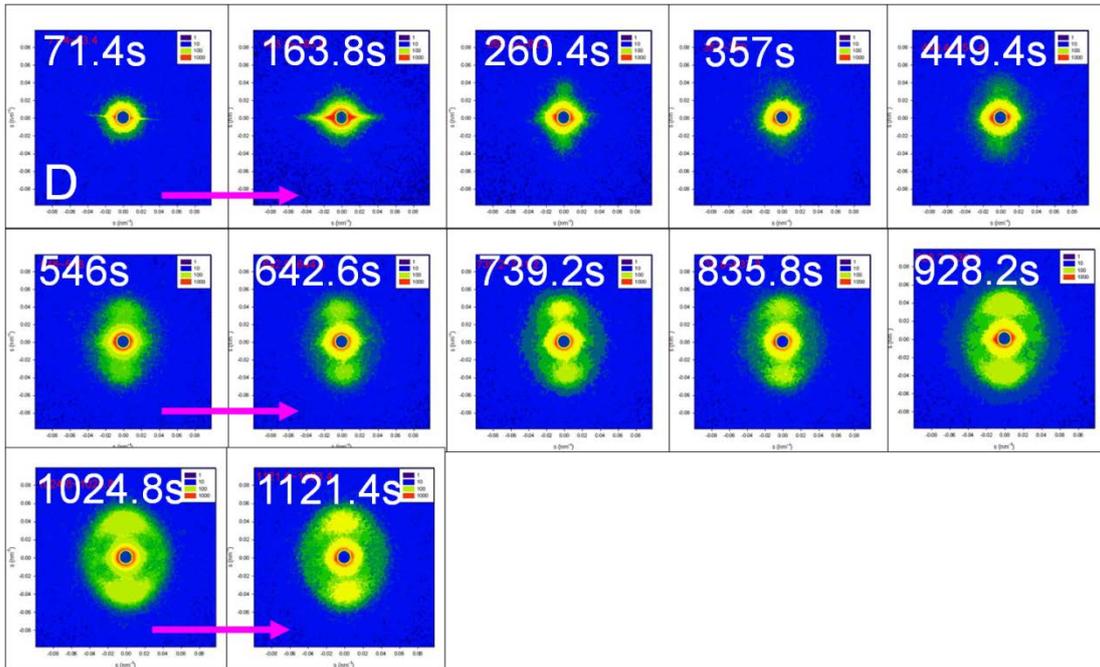
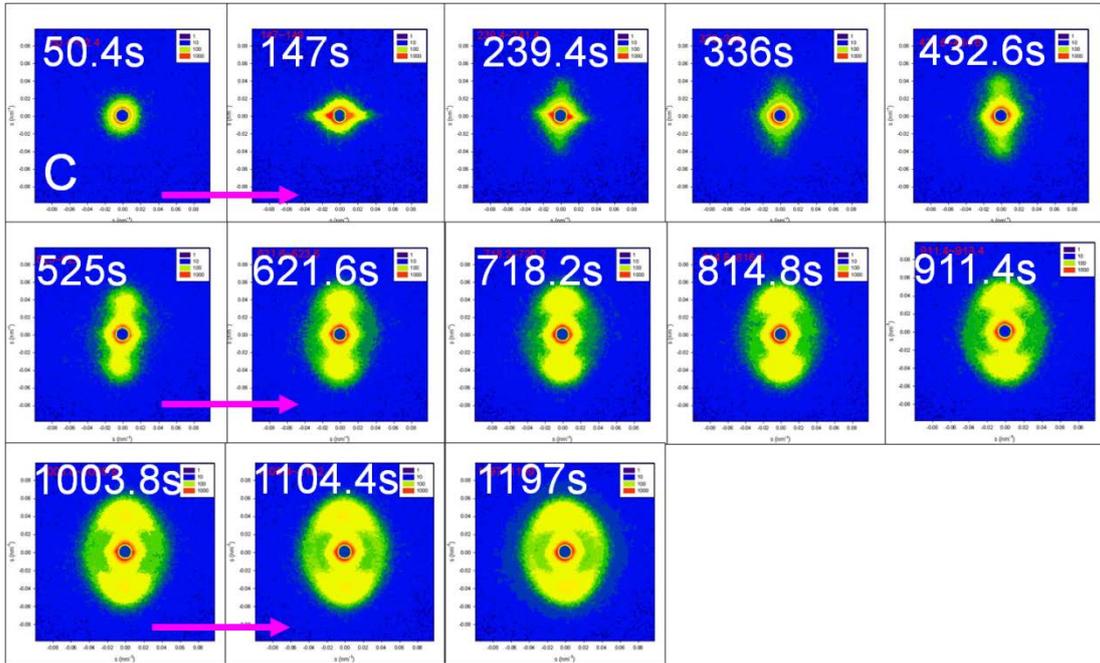


(b) $125^{\circ}\text{C}-0.95\text{s}^{-1}$

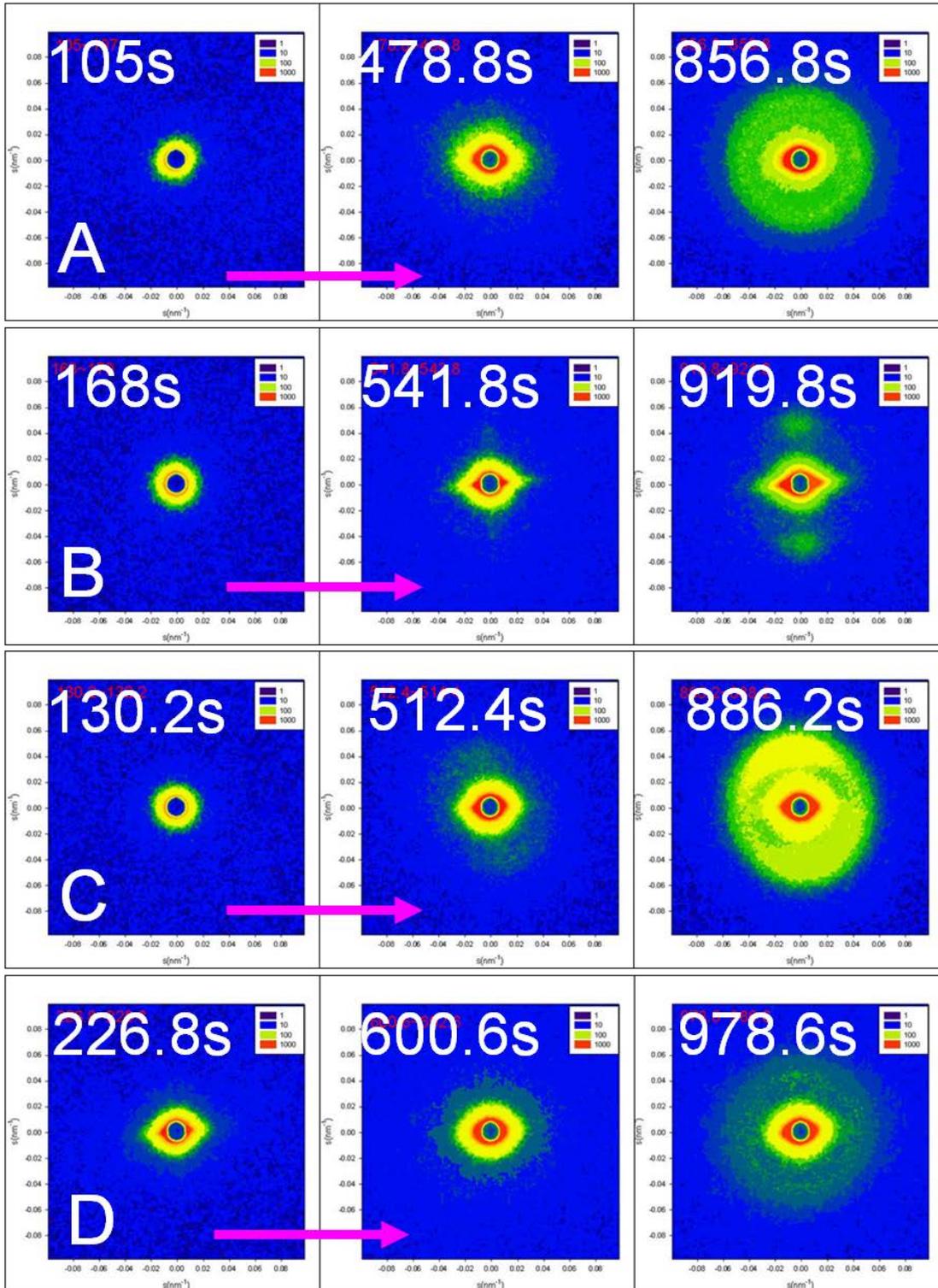


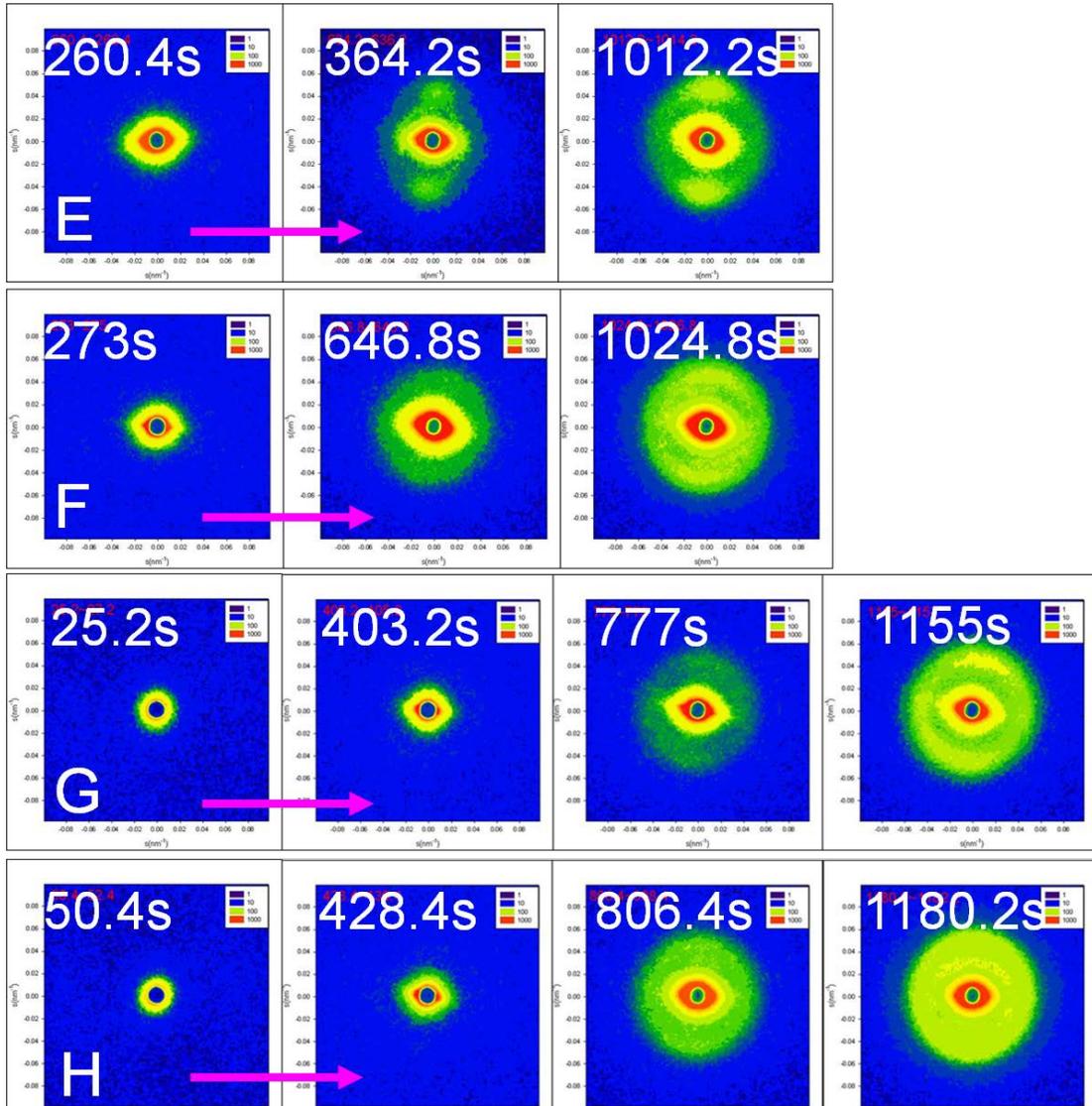


(c) $125^{\circ}\text{C}-1.26\text{s}^{-1}$

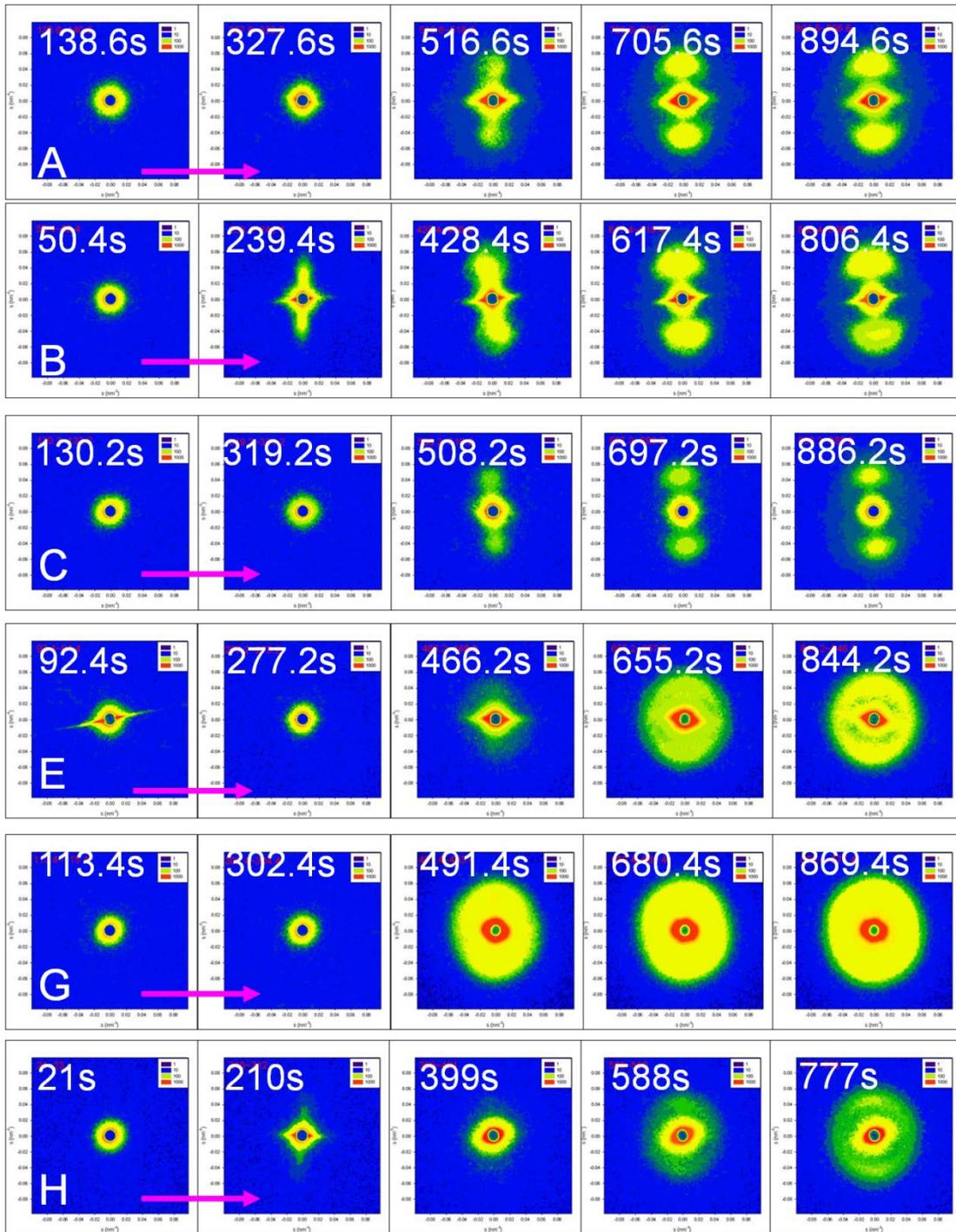


(d) $110^{\circ}\text{C}-0.32\text{s}^{-1}$

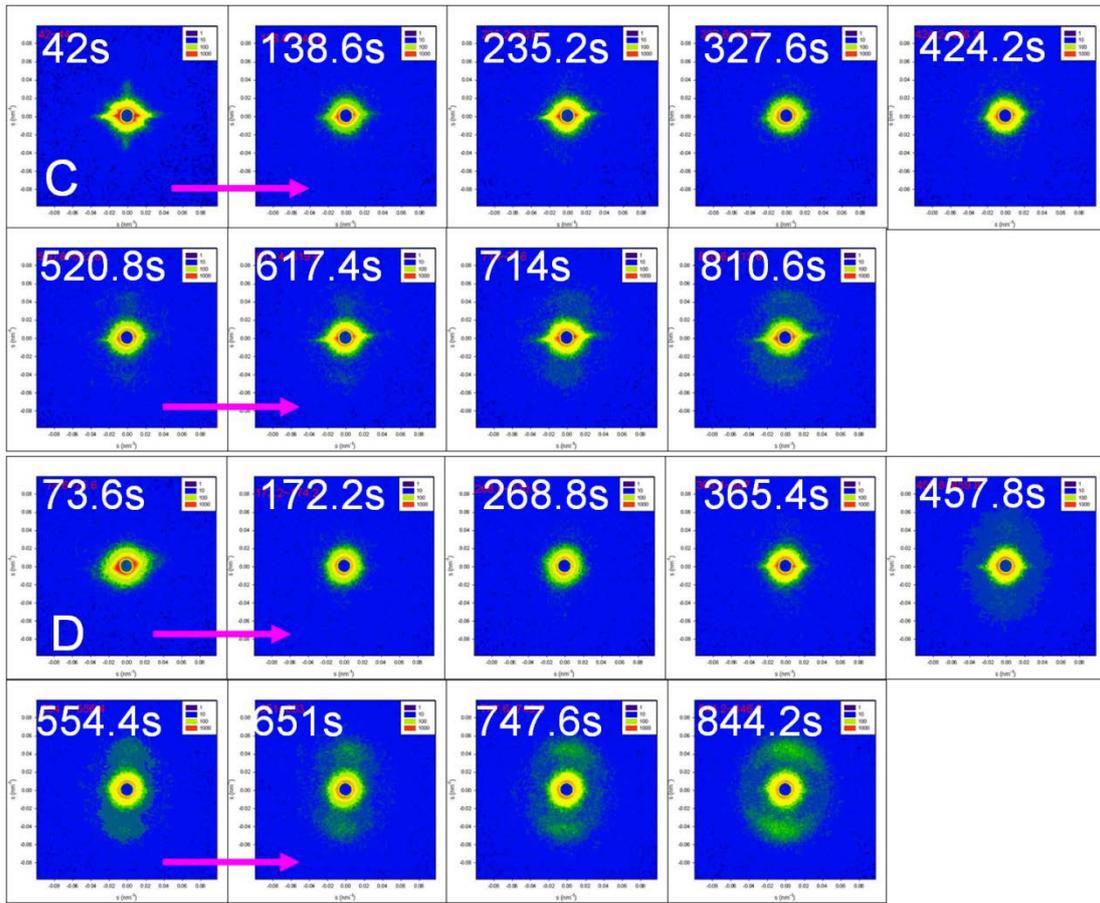




(e) $110^{\circ}\text{C}-0.63\text{s}^{-1}$

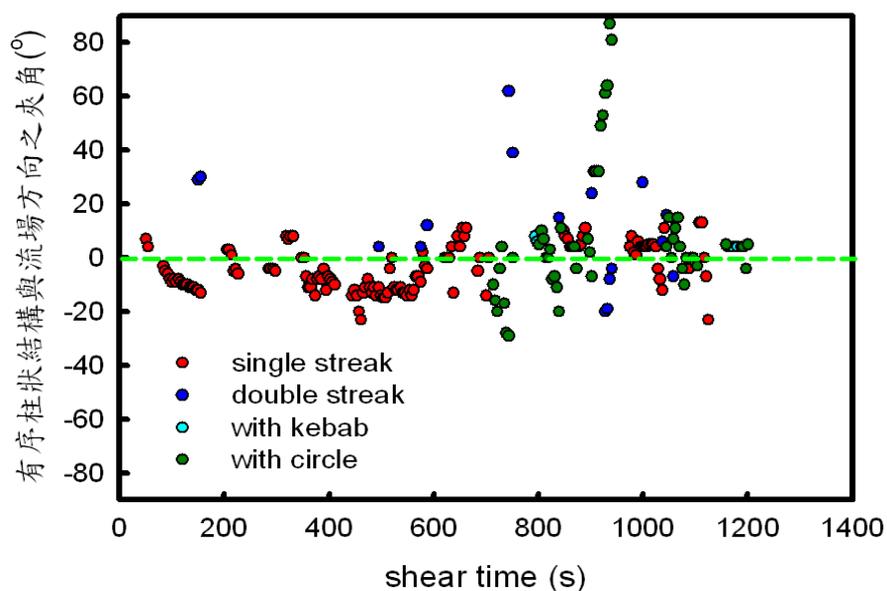


(f) $110^{\circ}\text{C}-1.26\text{s}^{-1}$

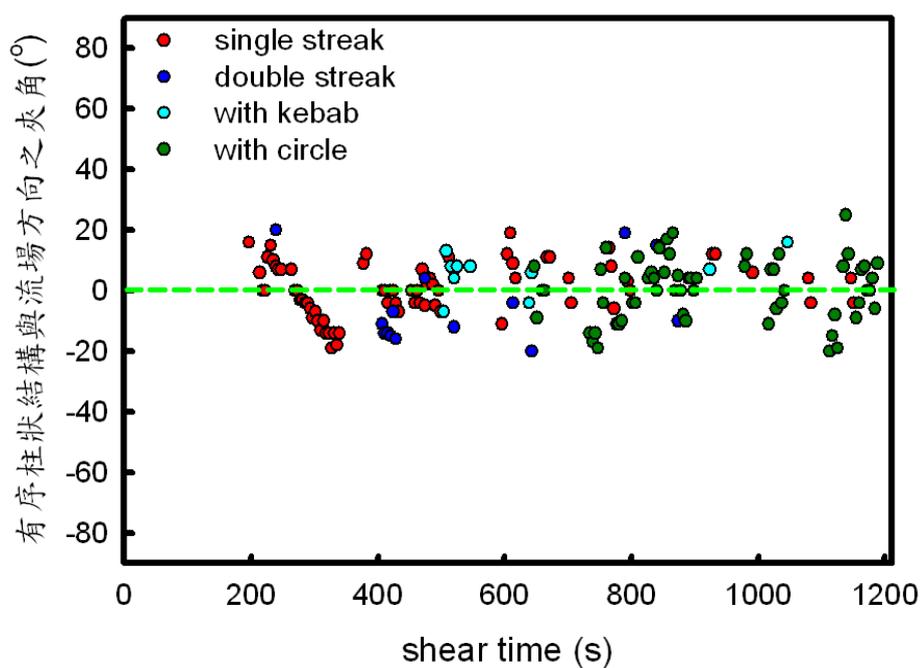


附錄五、特徵結構與流場方向之角度關係

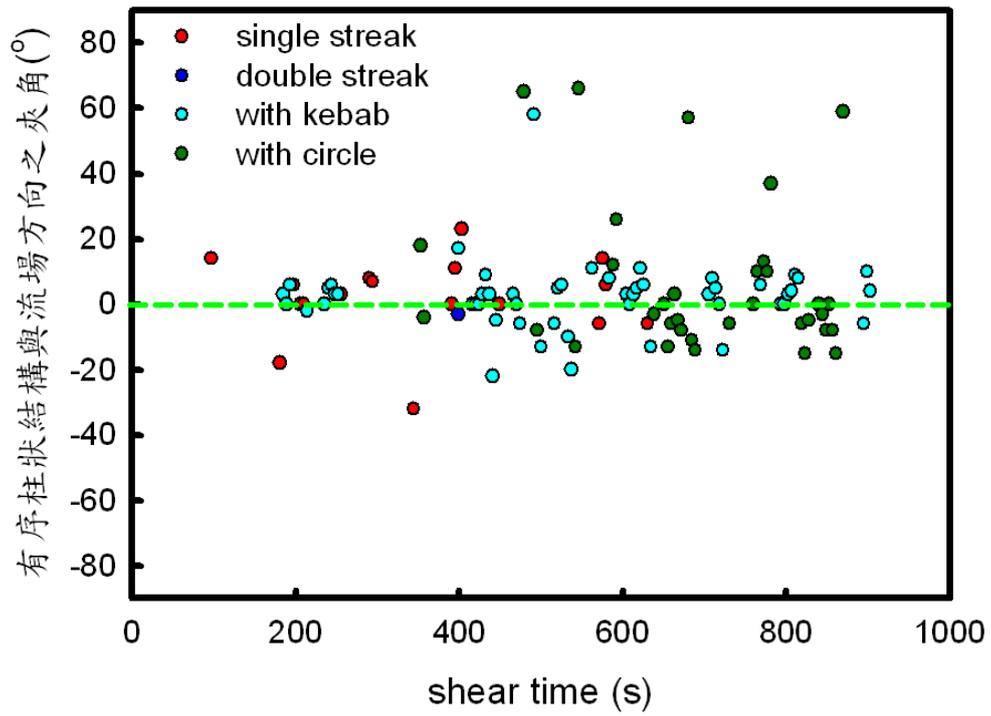
(a)有序柱狀結構(shish)之軸向與剪切流場方向之關係(綠色虛線為流場方向)



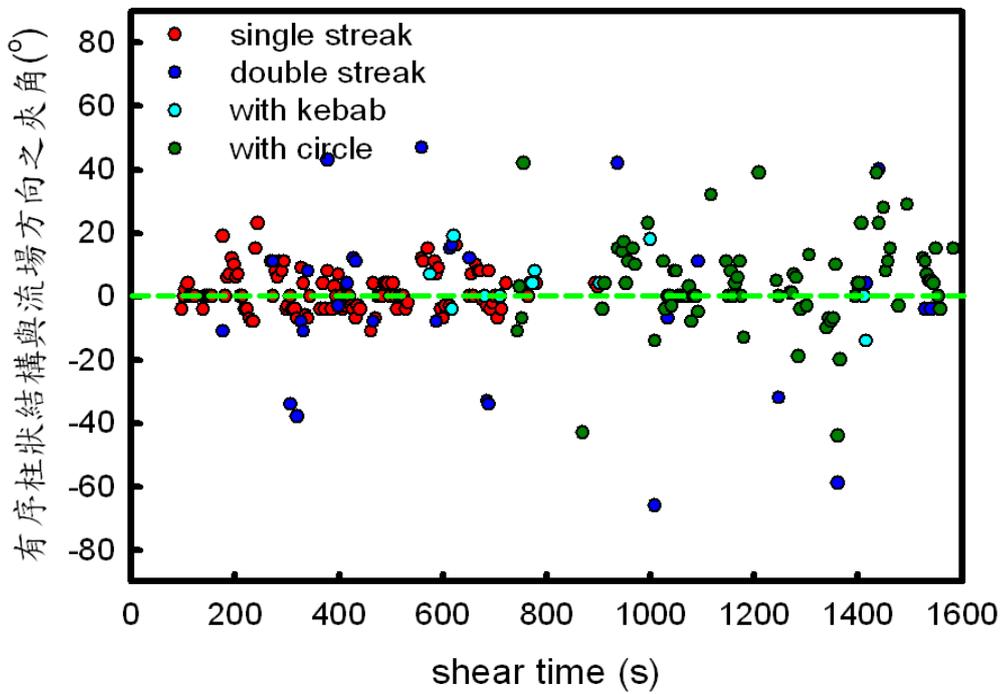
(i) 110°C-0.16s⁻¹



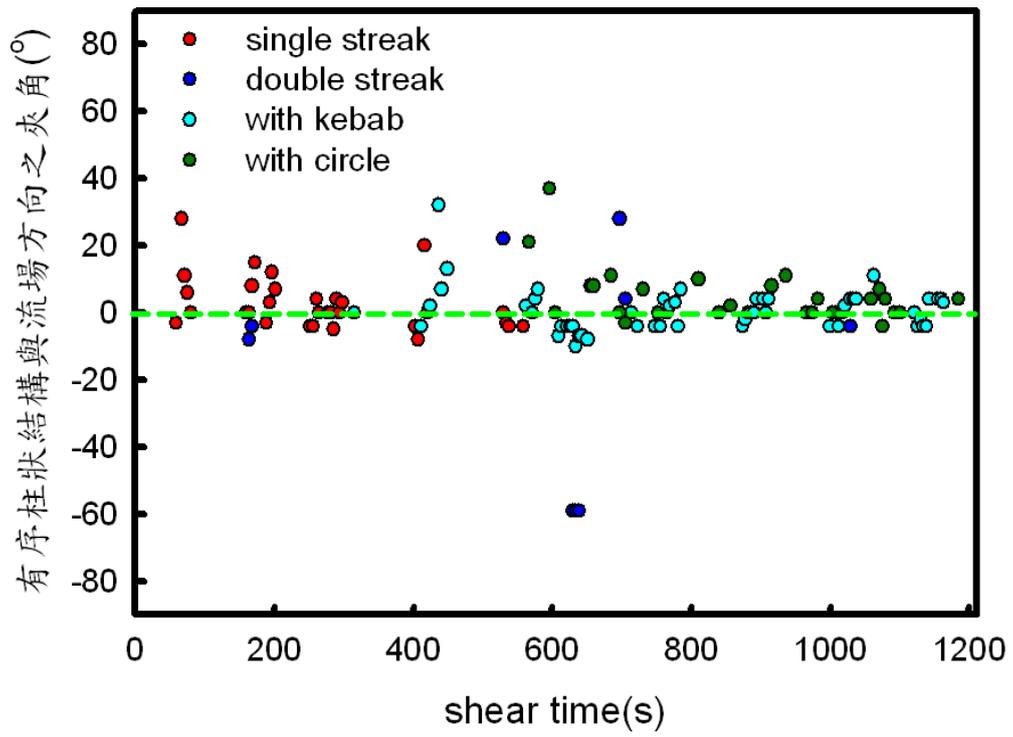
(ii) 110°C-0.32s⁻¹



(iii) $110^{\circ}\text{C}-0.63\text{s}^{-1}$



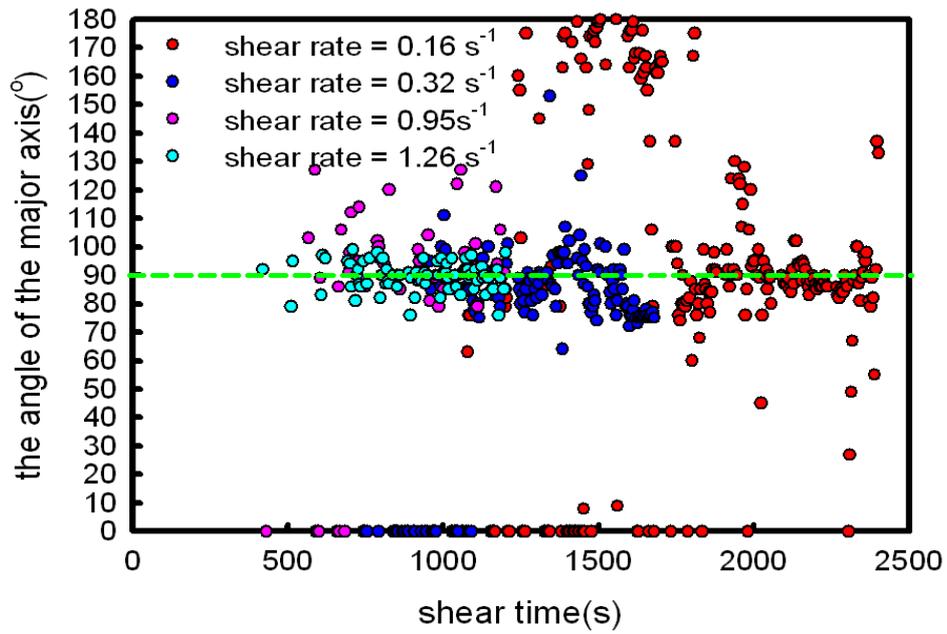
(iv) $125^{\circ}\text{C}-0.32\text{s}^{-1}$



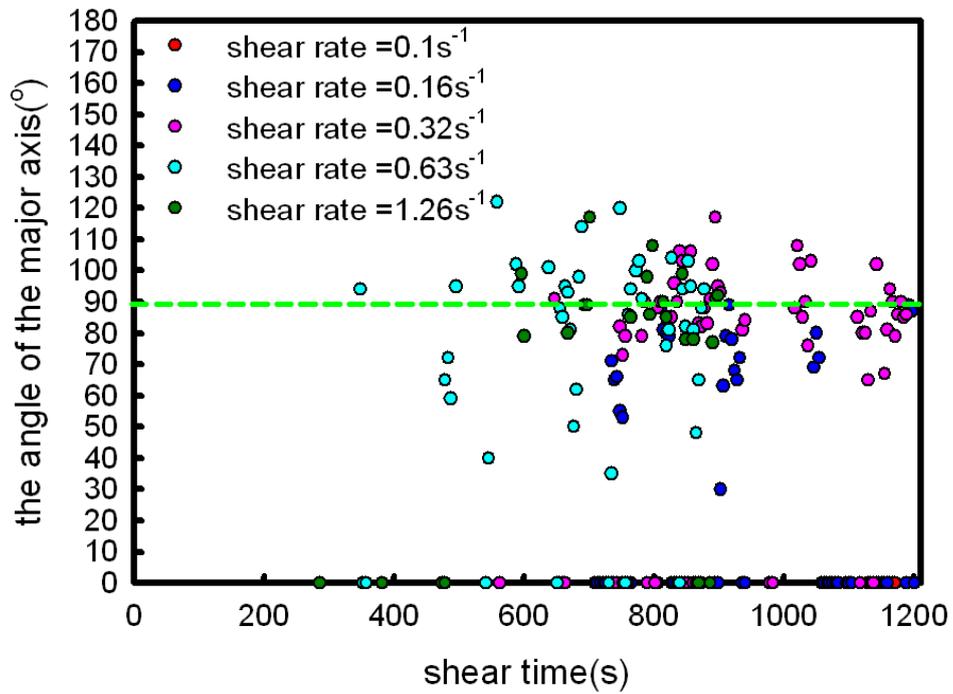
(v) $125^{\circ}\text{C}-0.95\text{s}^{-1}$

(b) 橢圓圖形之主軸方向與剪切流場方向之關係(綠色虛線為流場方向)

向)



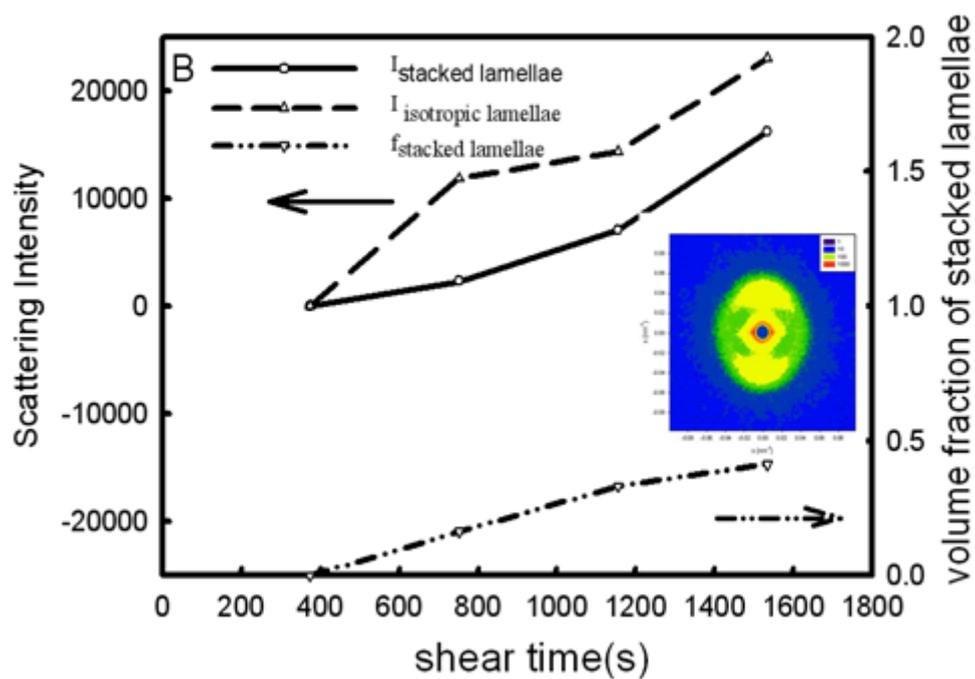
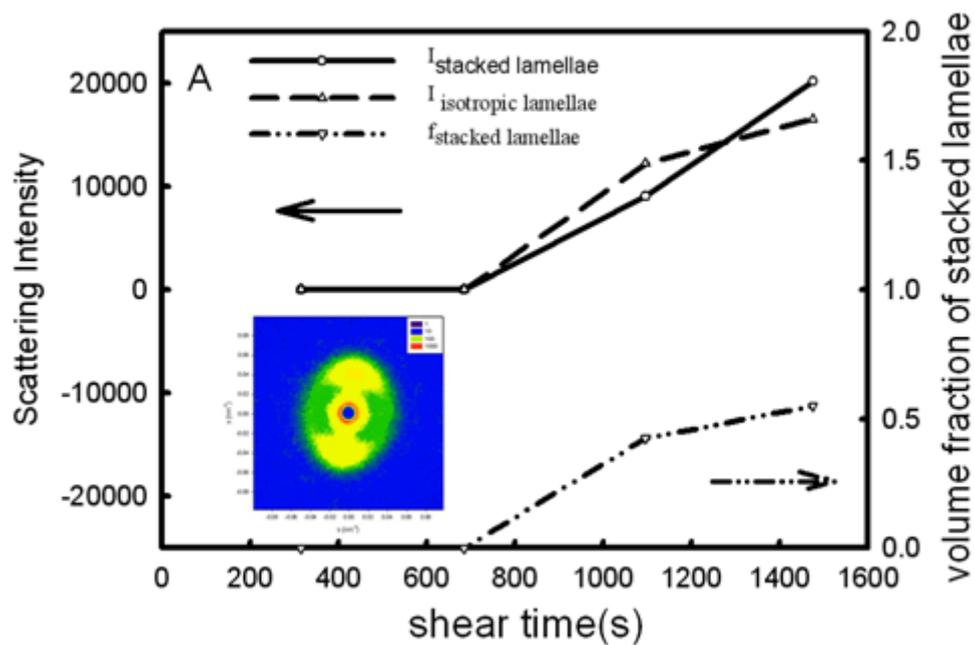
(i) 125°C

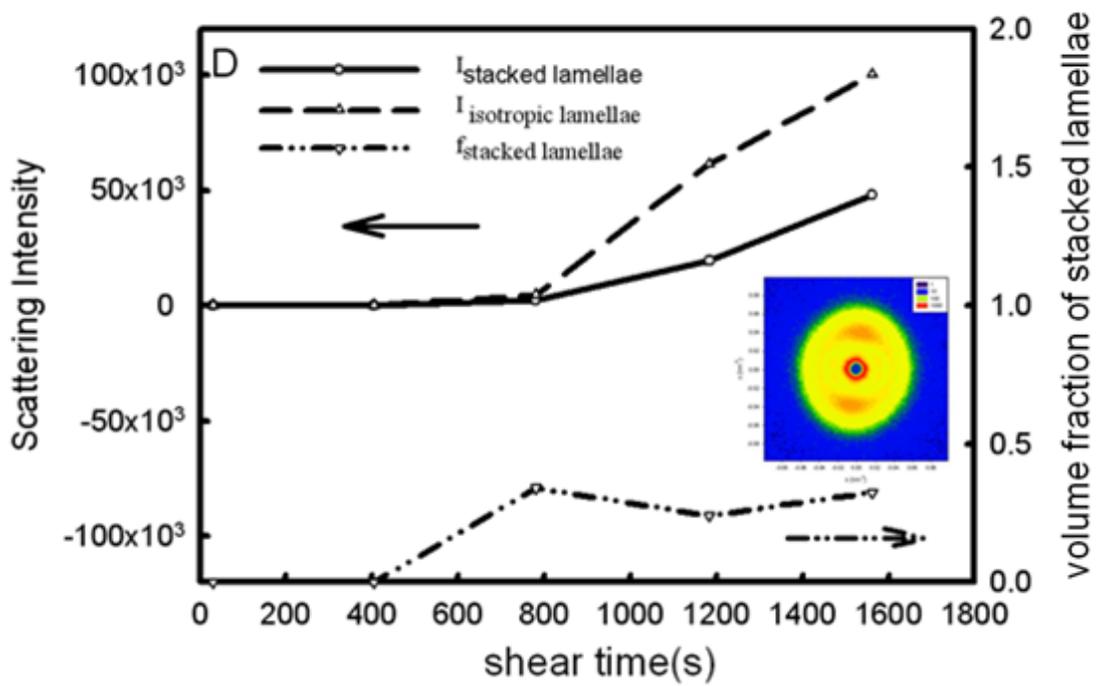
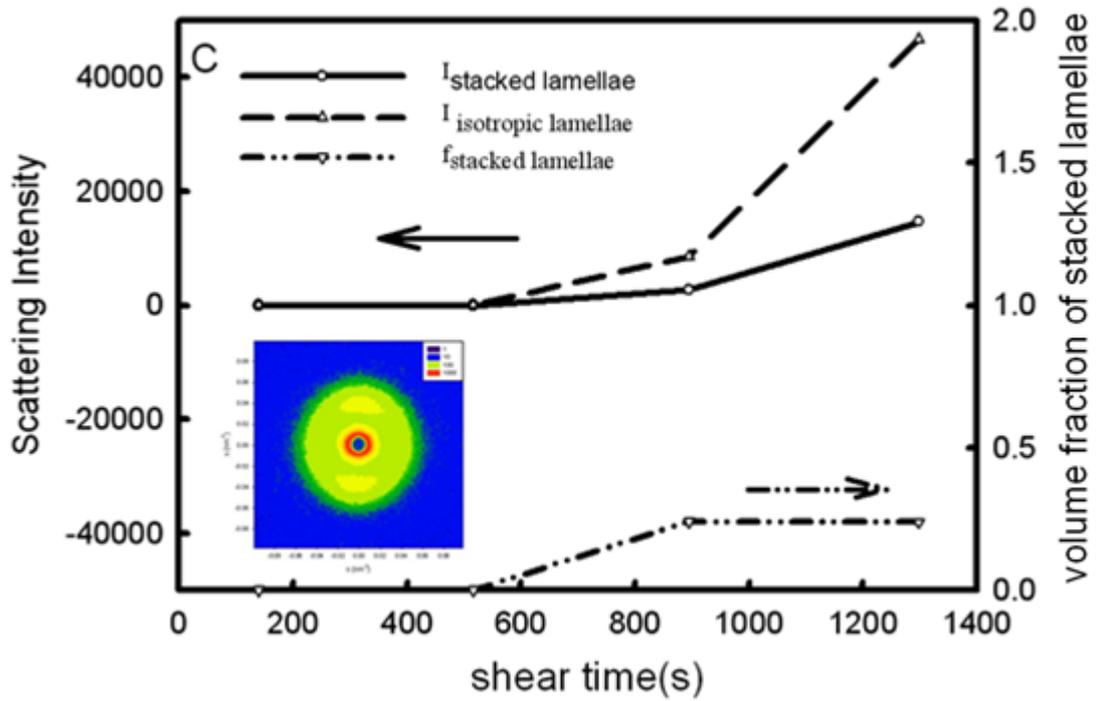


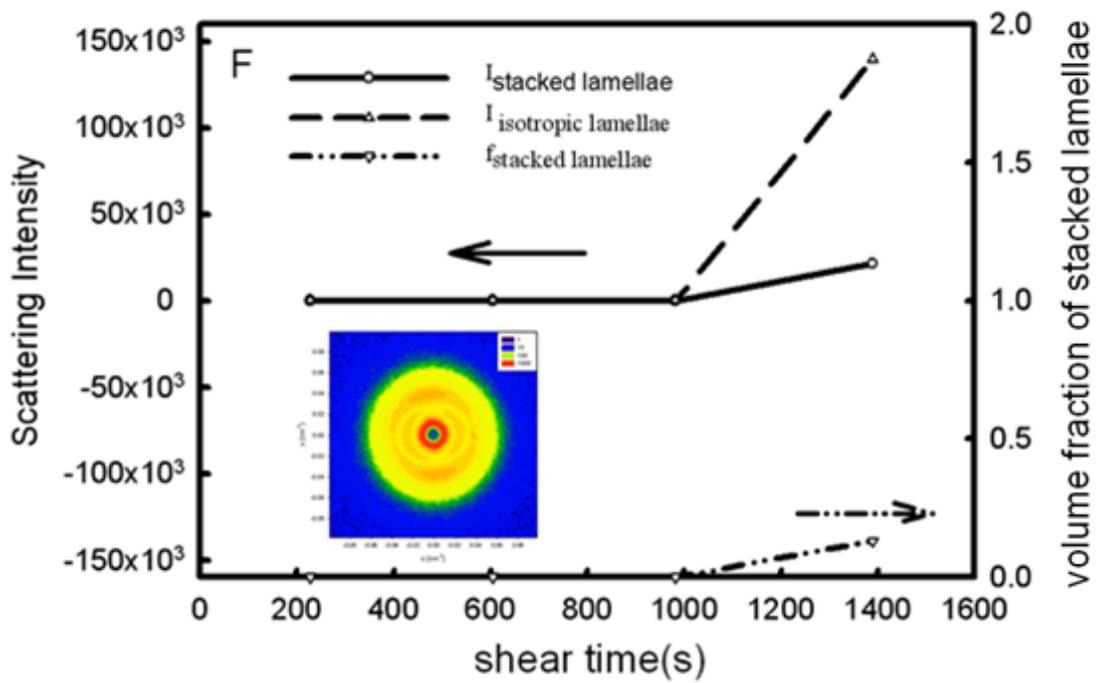
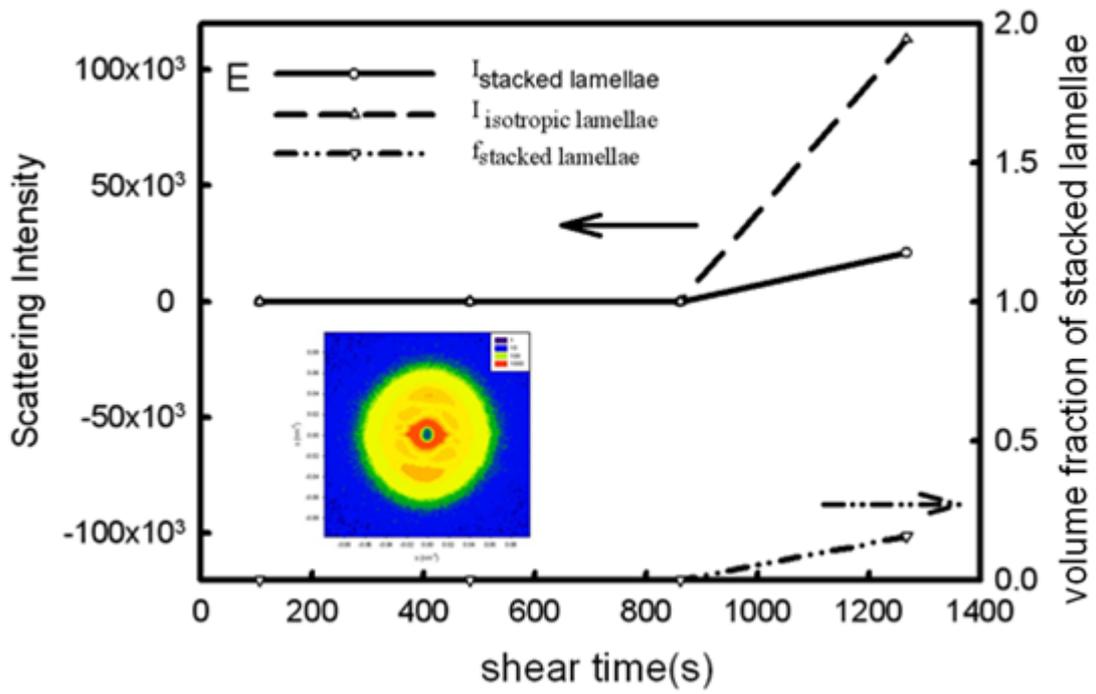
(ii) 110°C

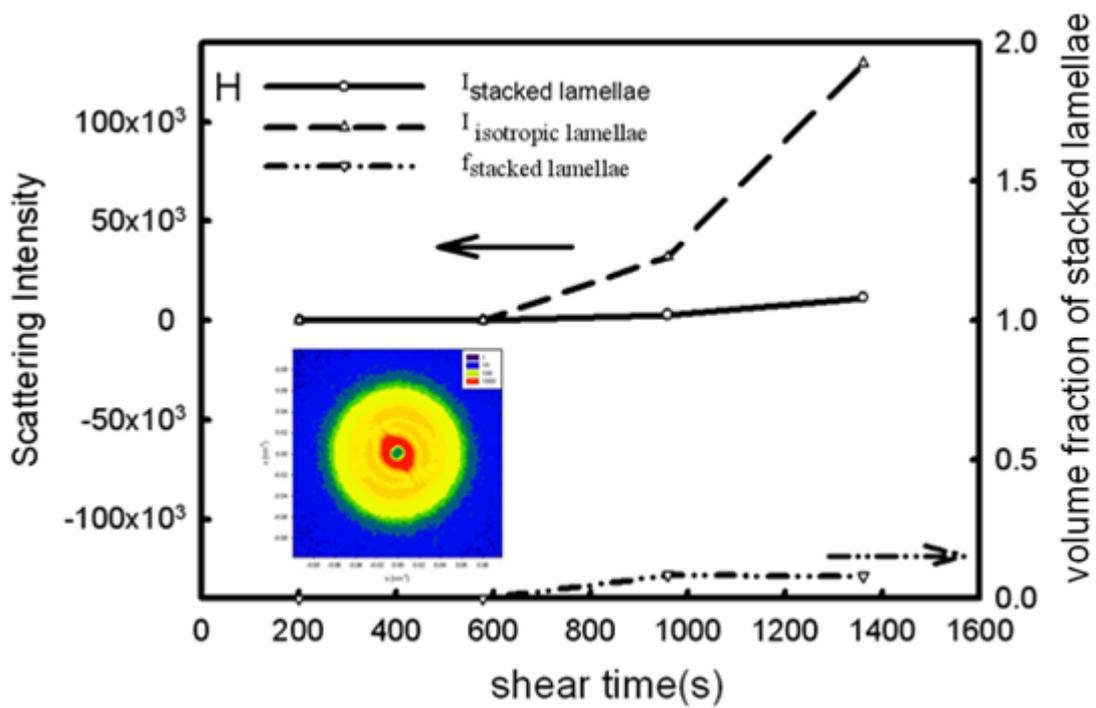
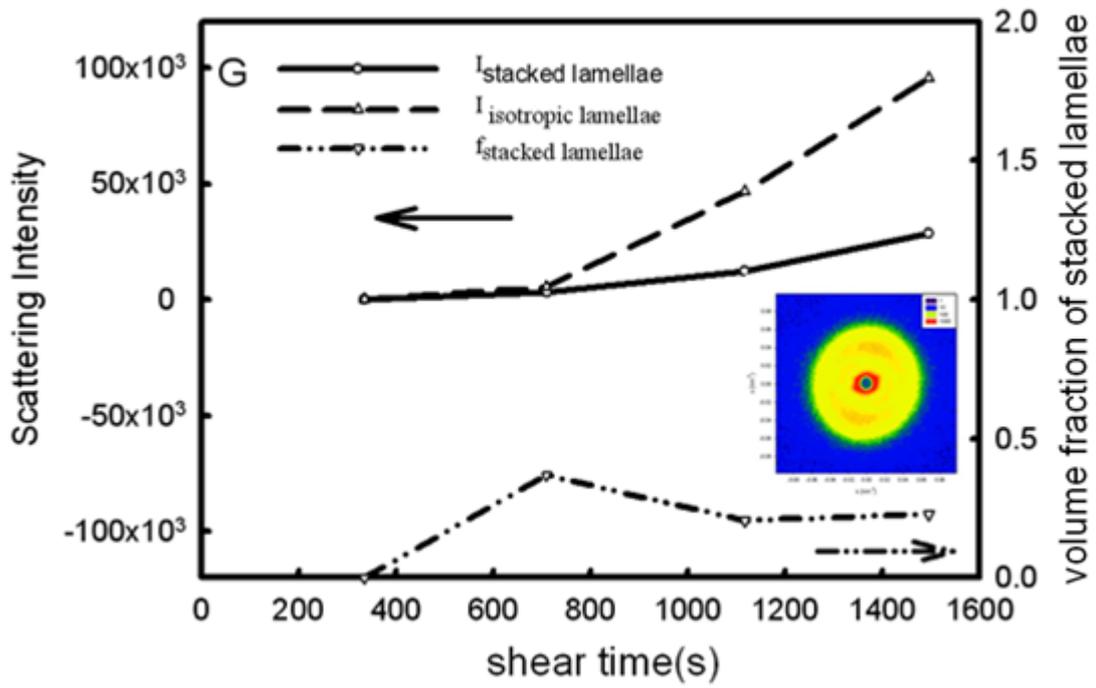
附錄六、在不同結晶溫度與剪切速率下，以剪切面之不同位置探討有序 lamellae 晶體(stacked lamellae)、無序 lamellae 晶體(isotropic lamellae)之強度與含量隨剪切時間之變化圖。

(a) $125^{\circ}\text{C}-0.32\text{s}^{-1}$

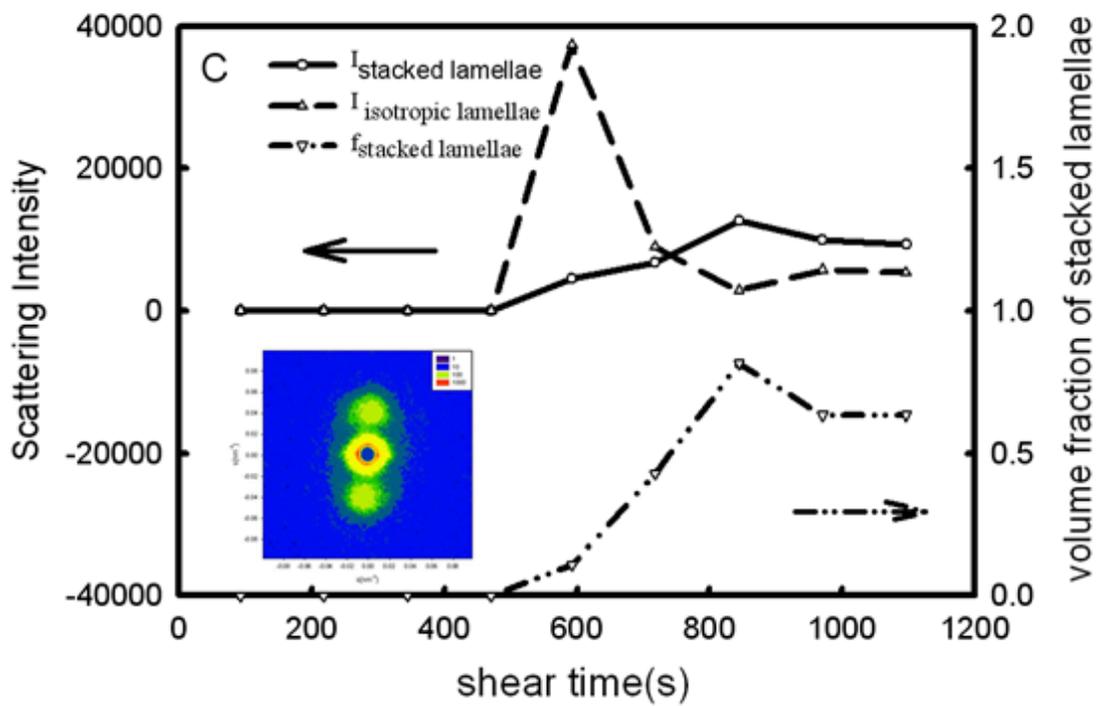
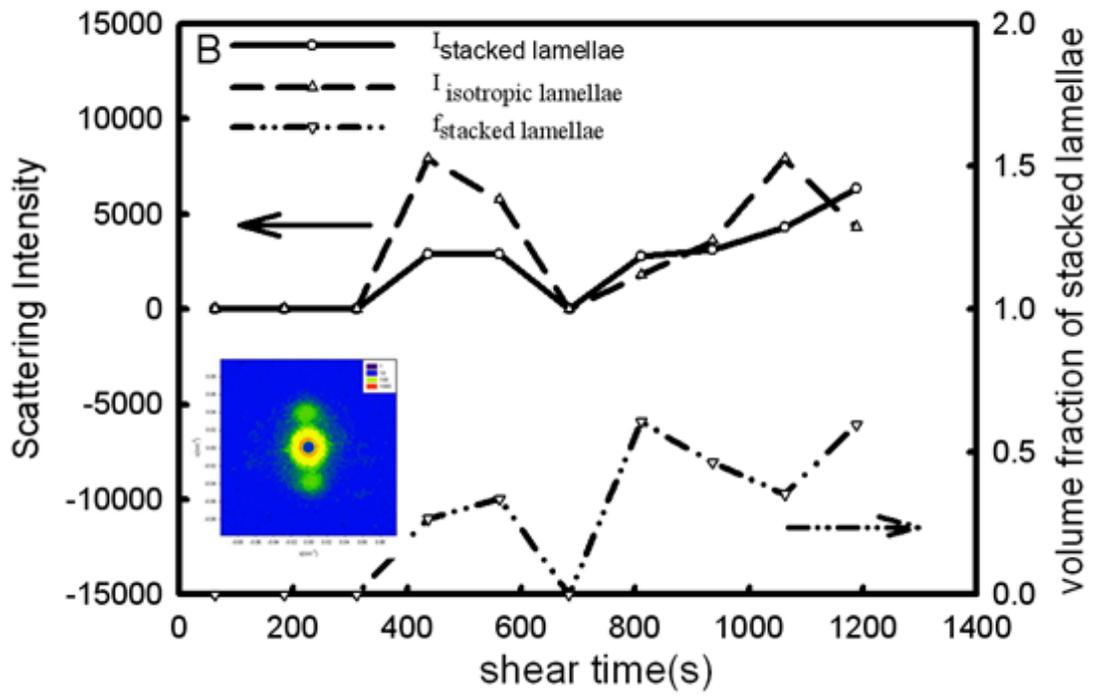


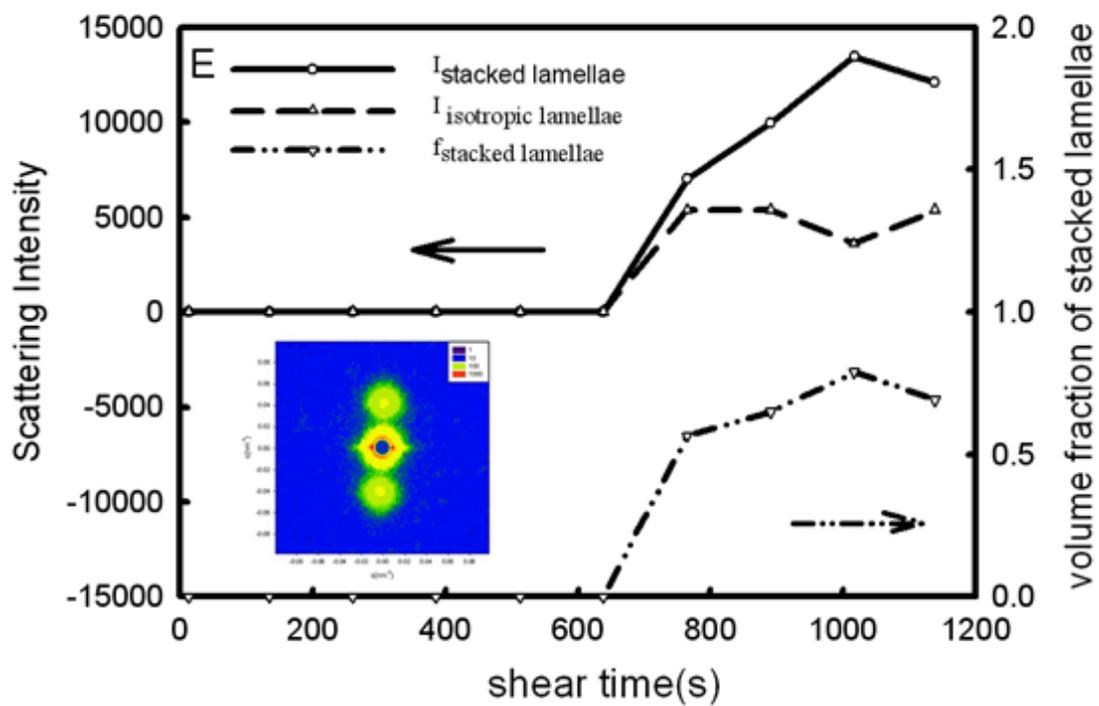
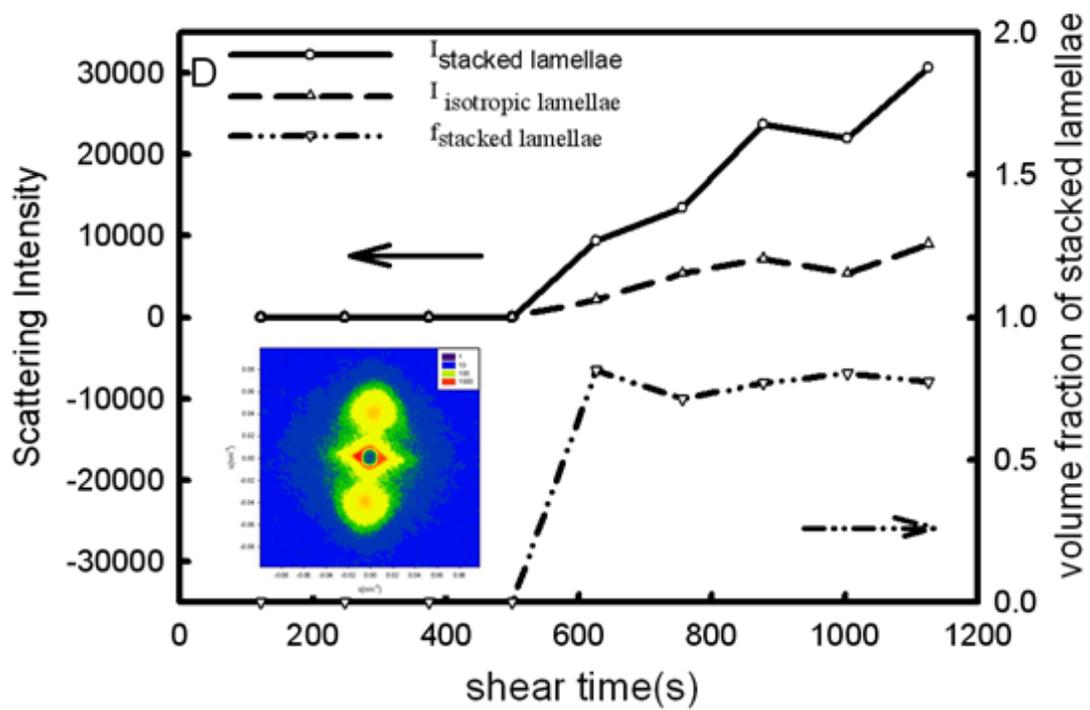


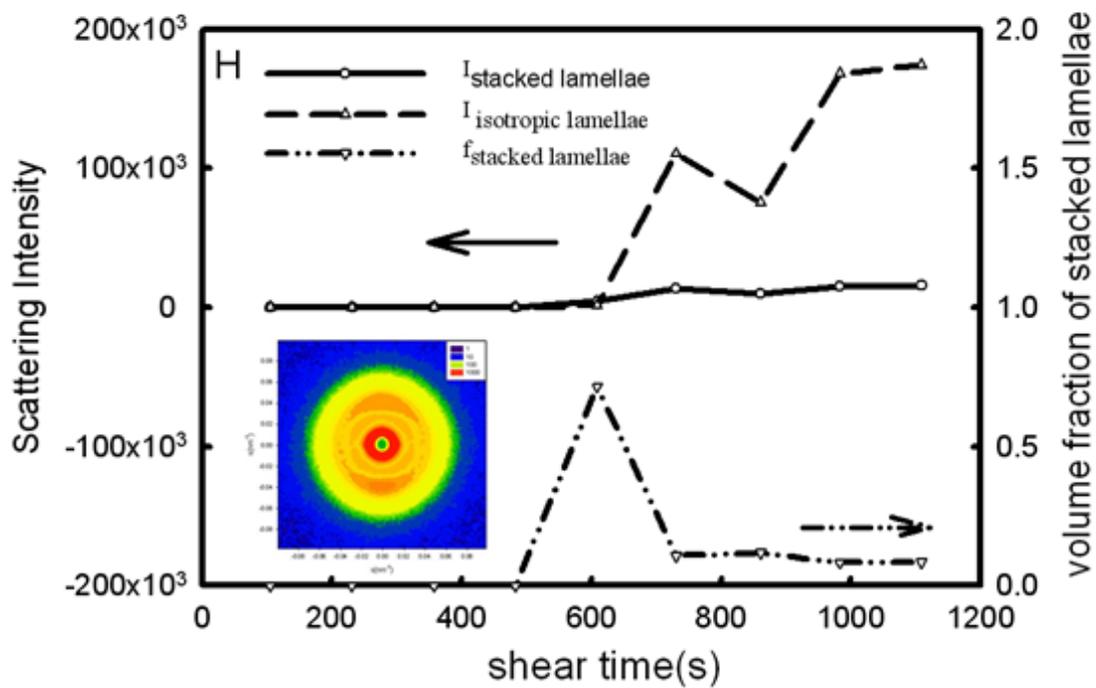
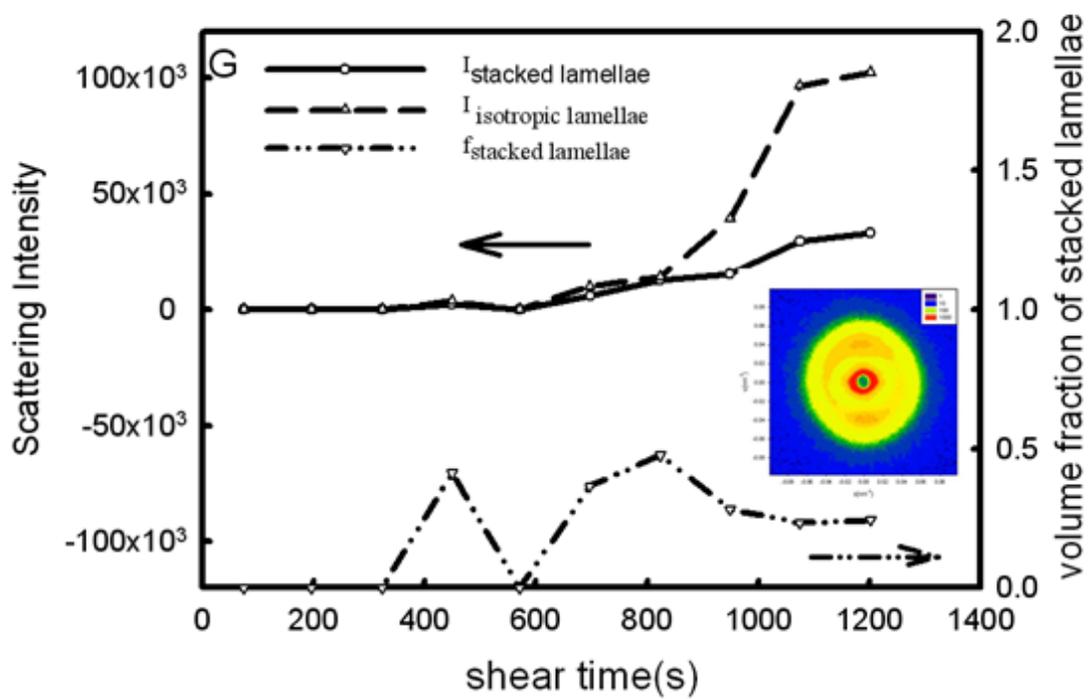




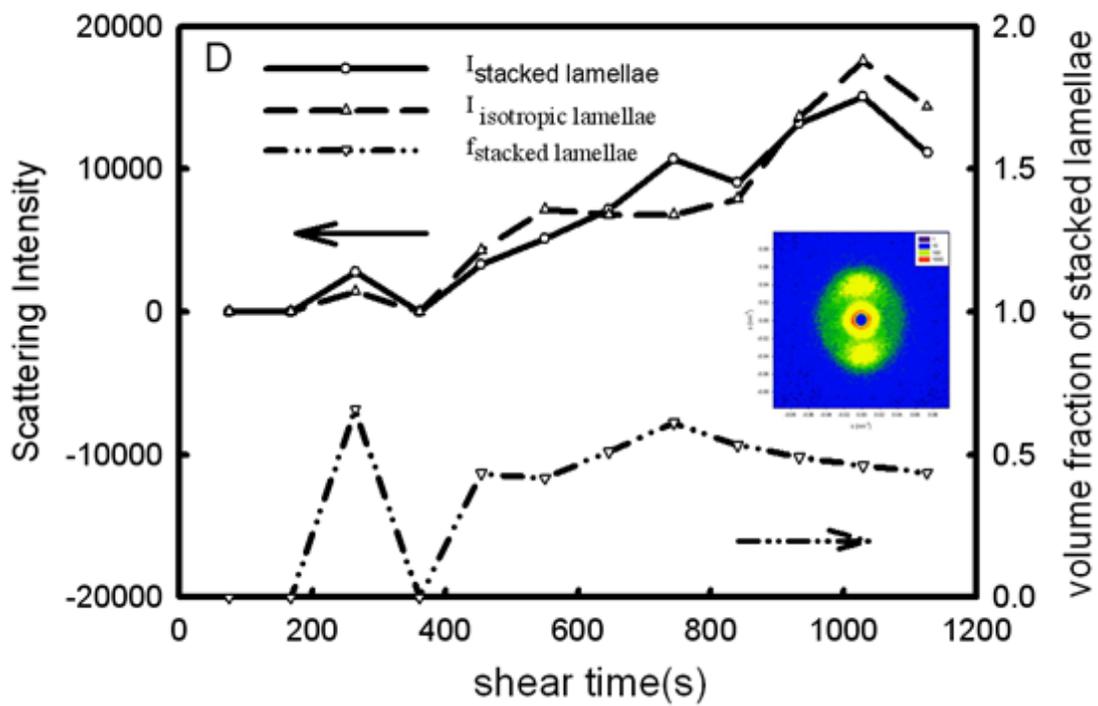
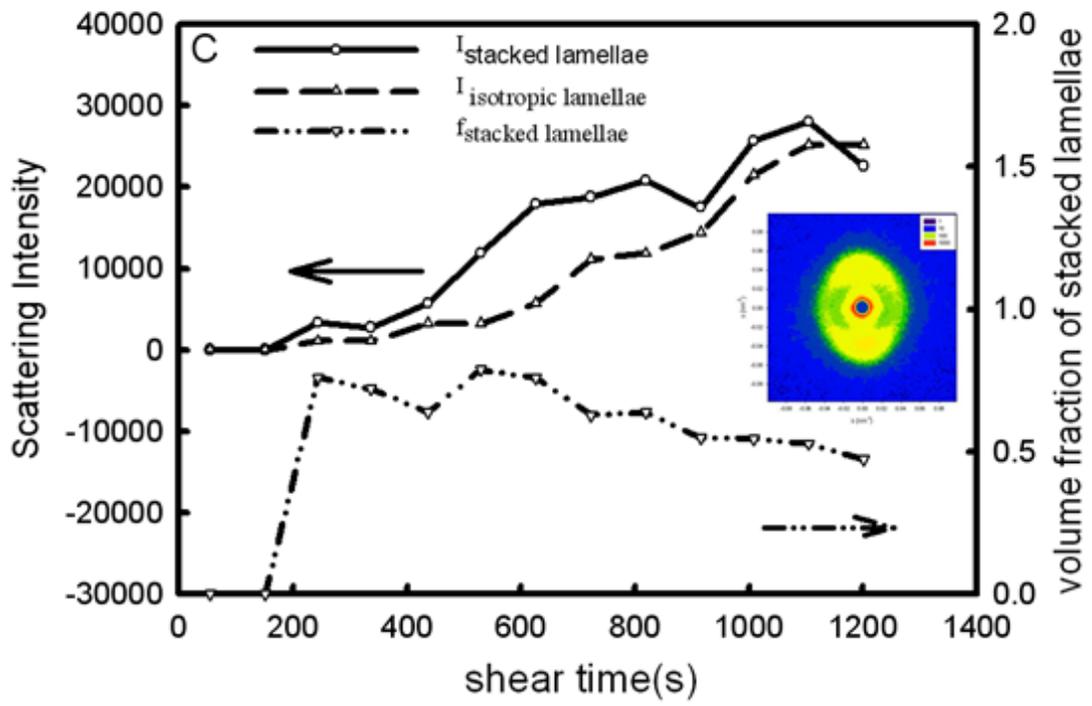
(b) $125^{\circ}\text{C}-0.95\text{s}^{-1}$



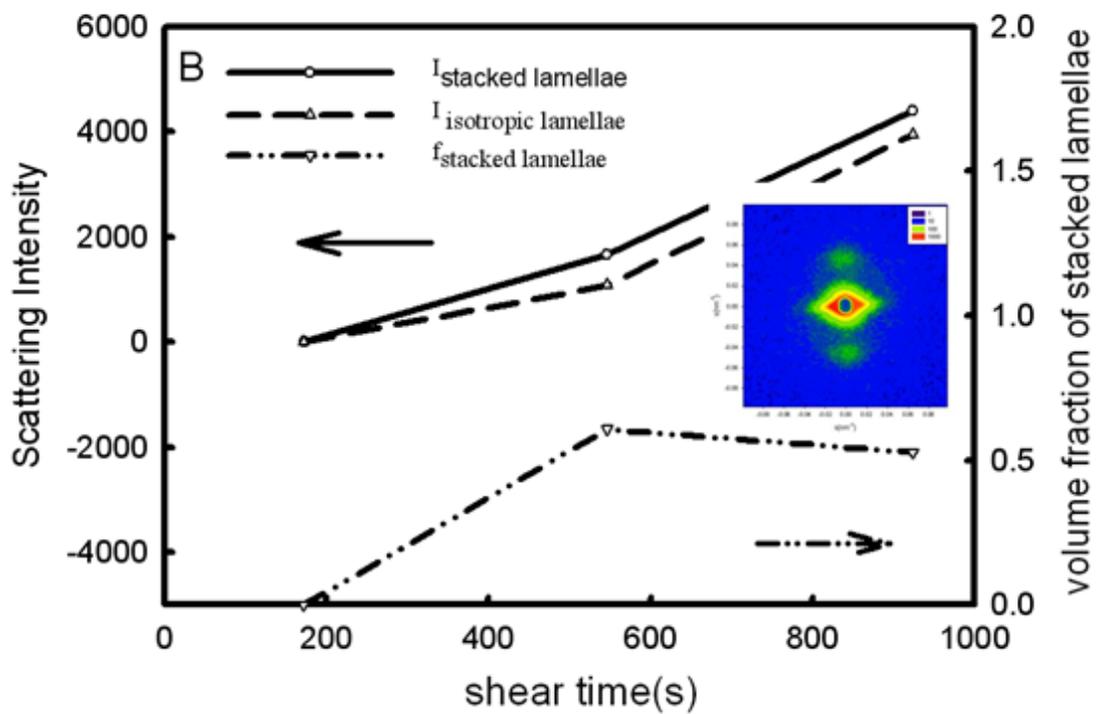
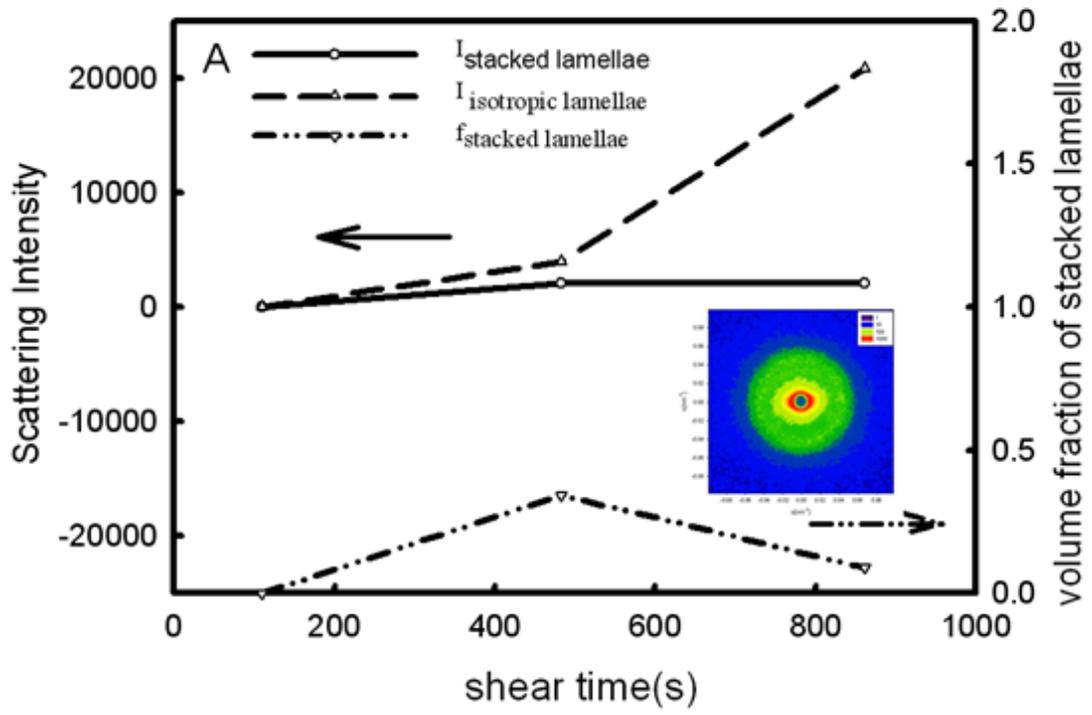


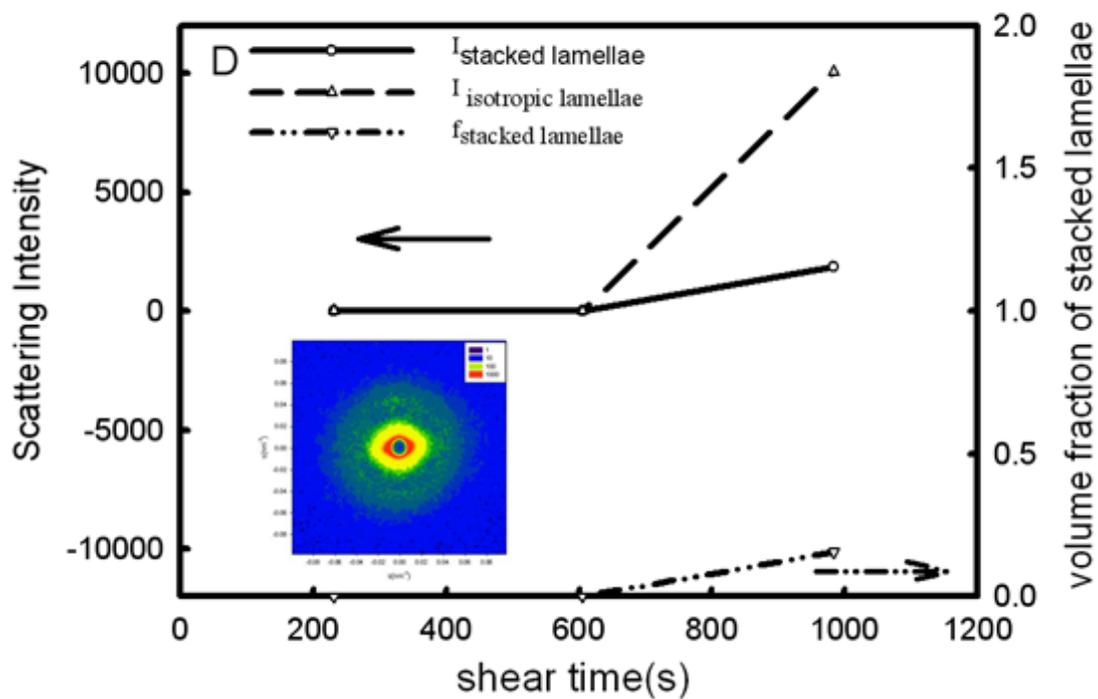
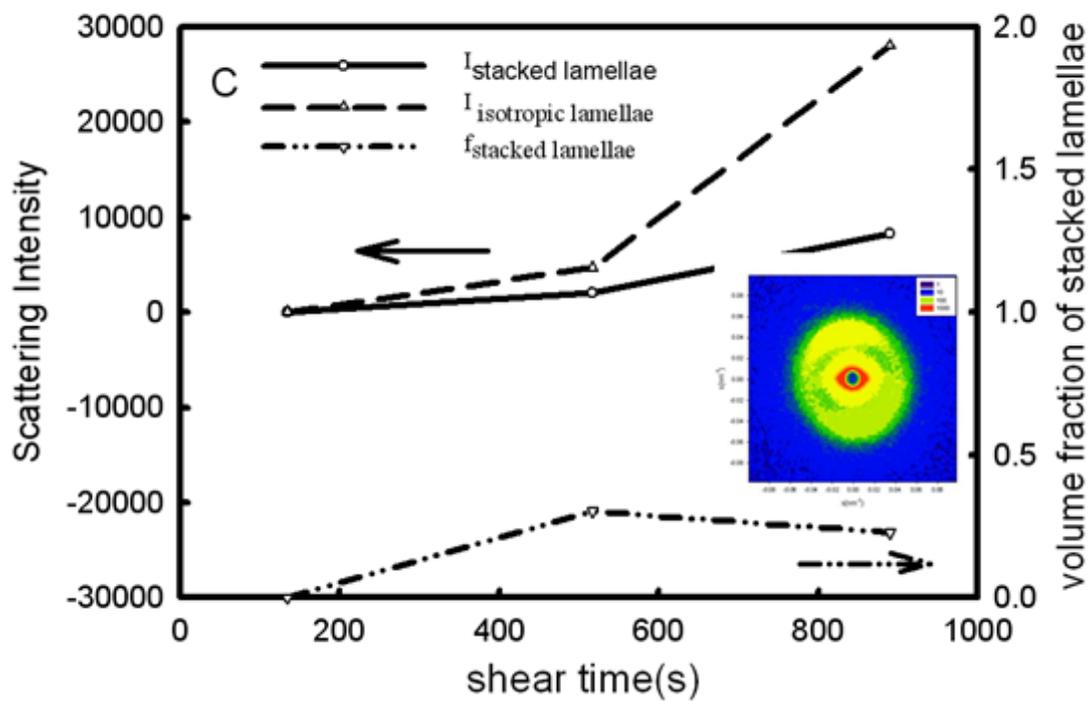


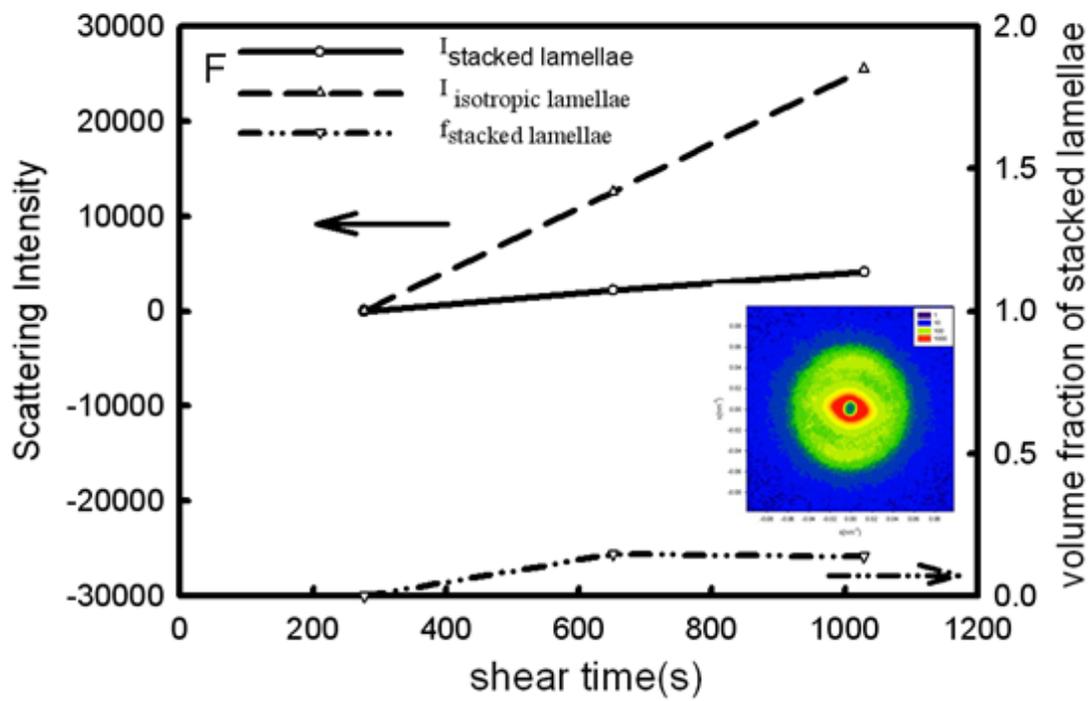
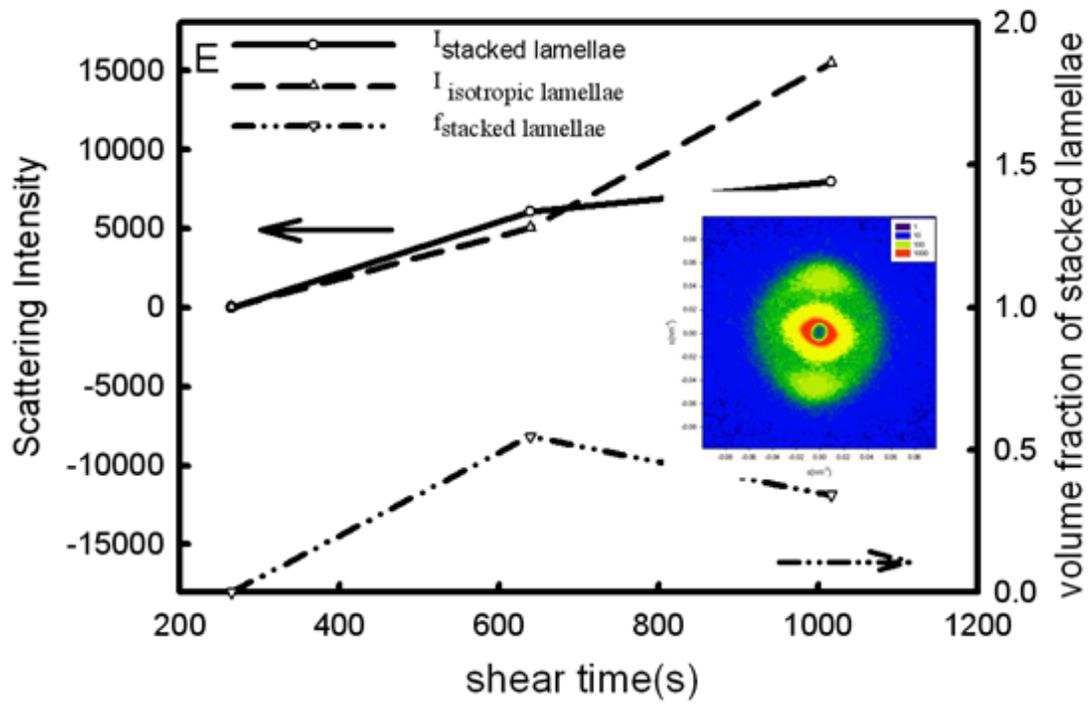
(c) $125^{\circ}\text{C}-1.26\text{s}^{-1}$

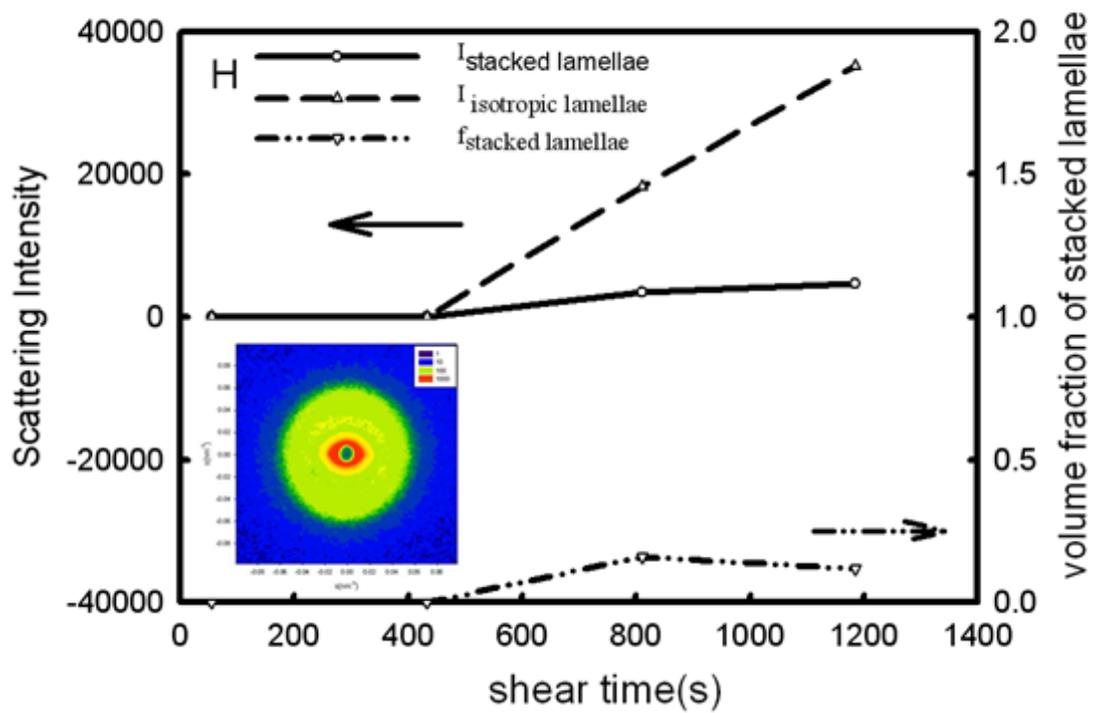
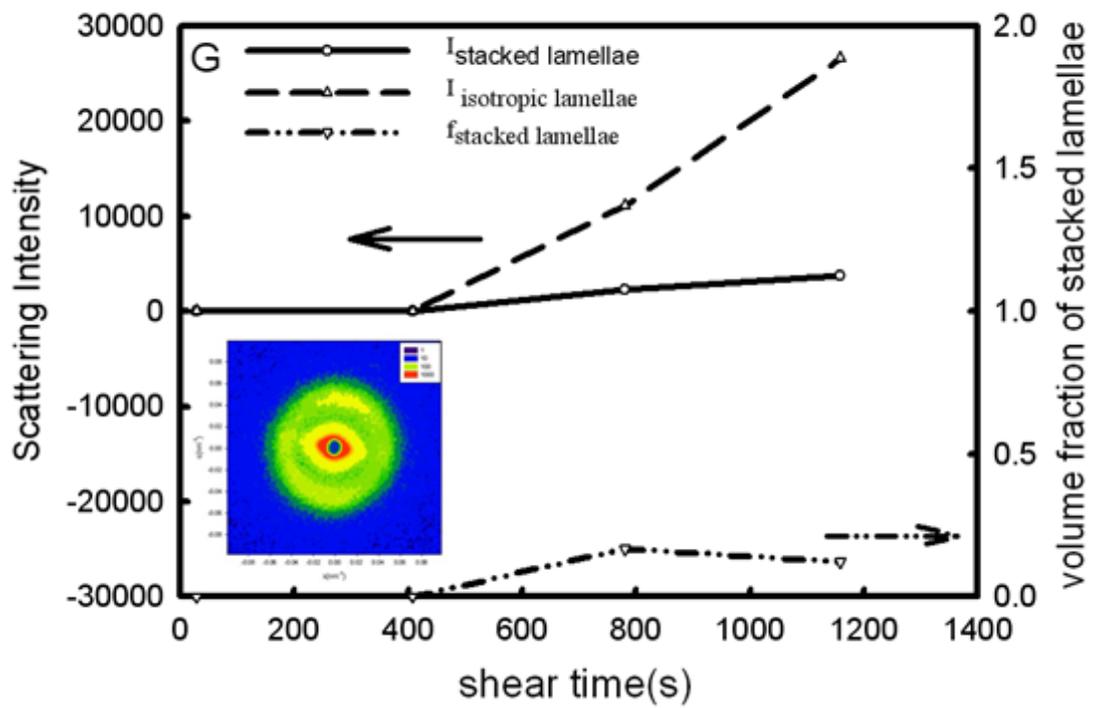


(d) $110^{\circ}\text{C}-0.32\text{s}^{-1}$

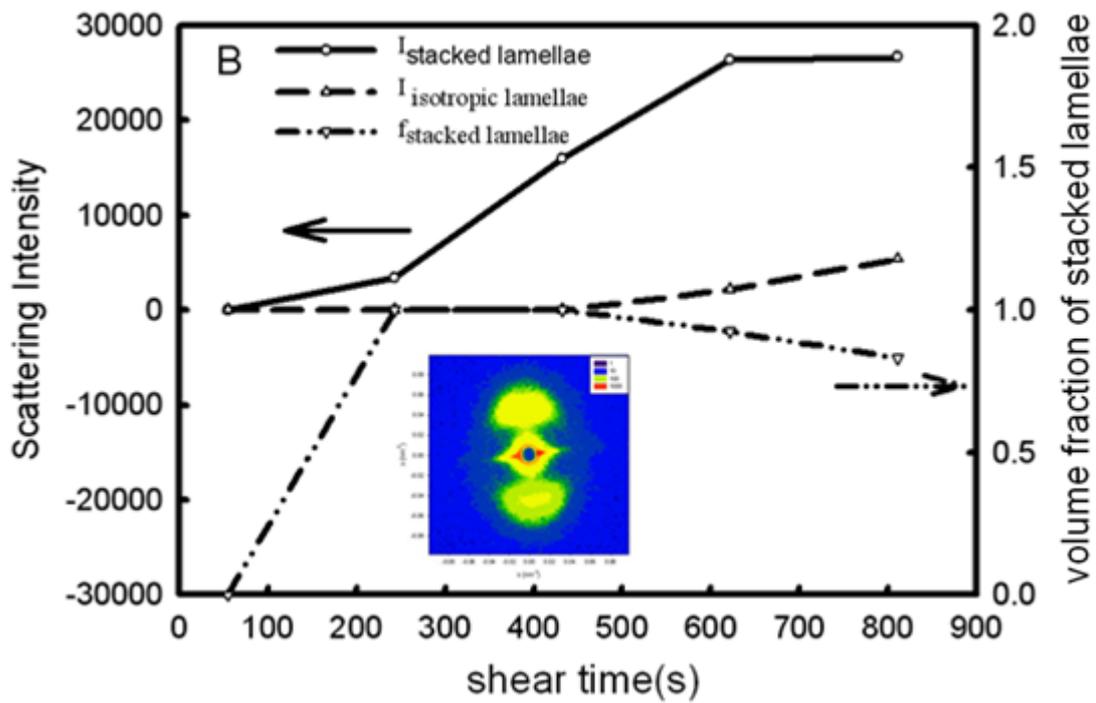
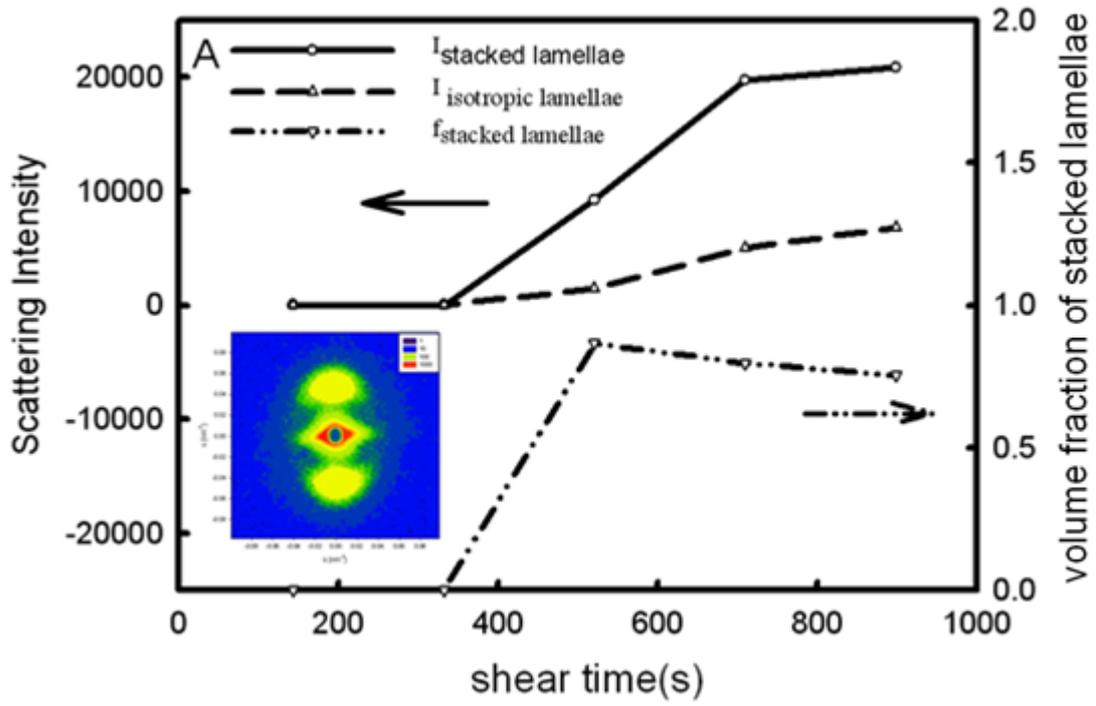


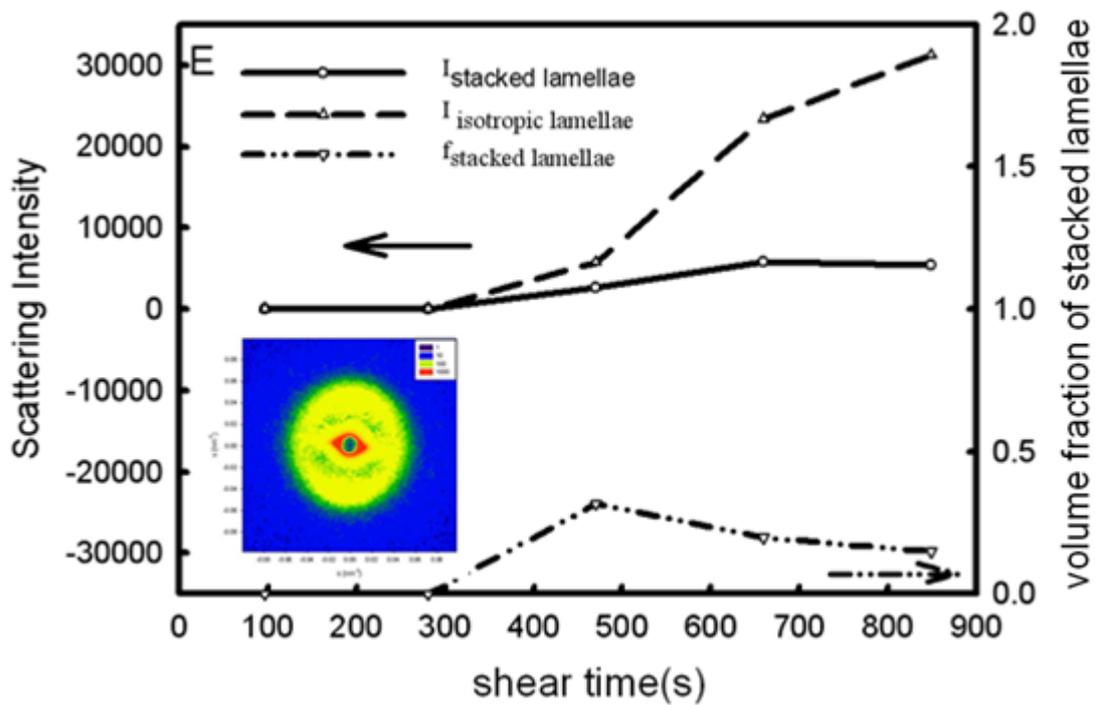
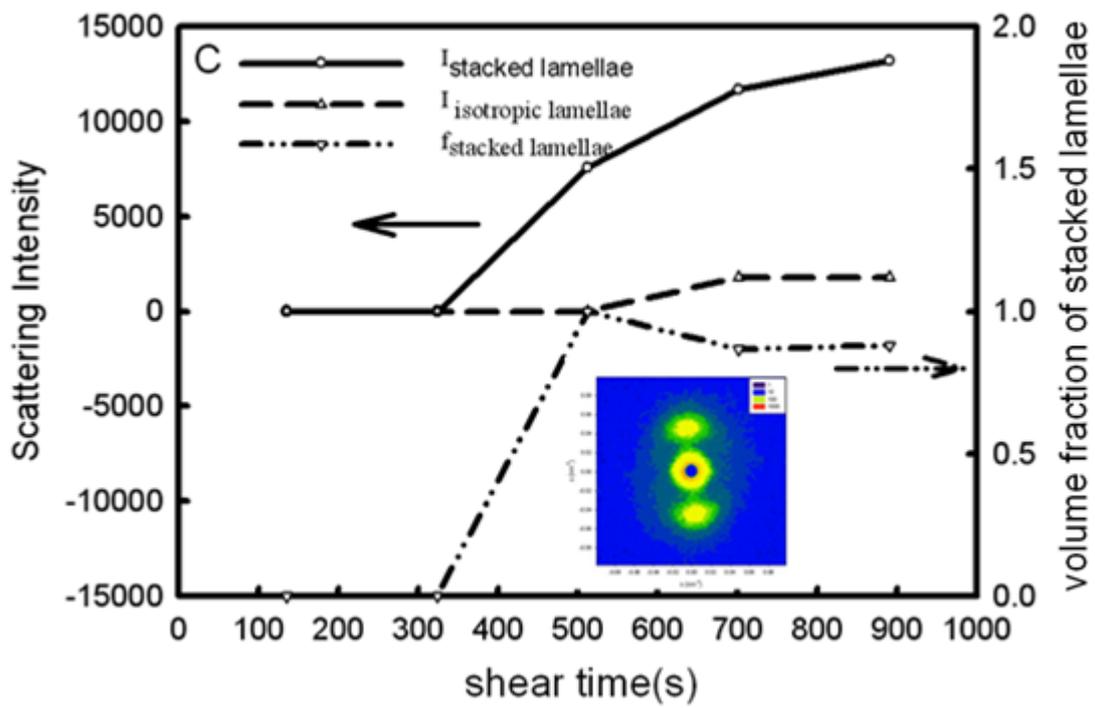


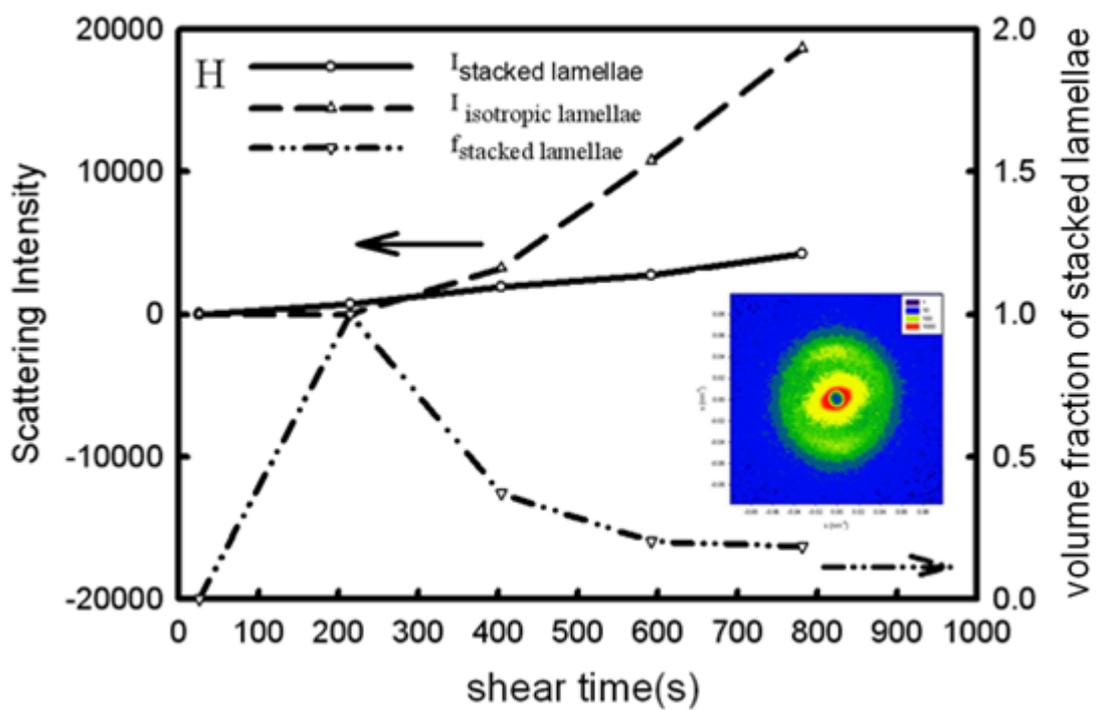
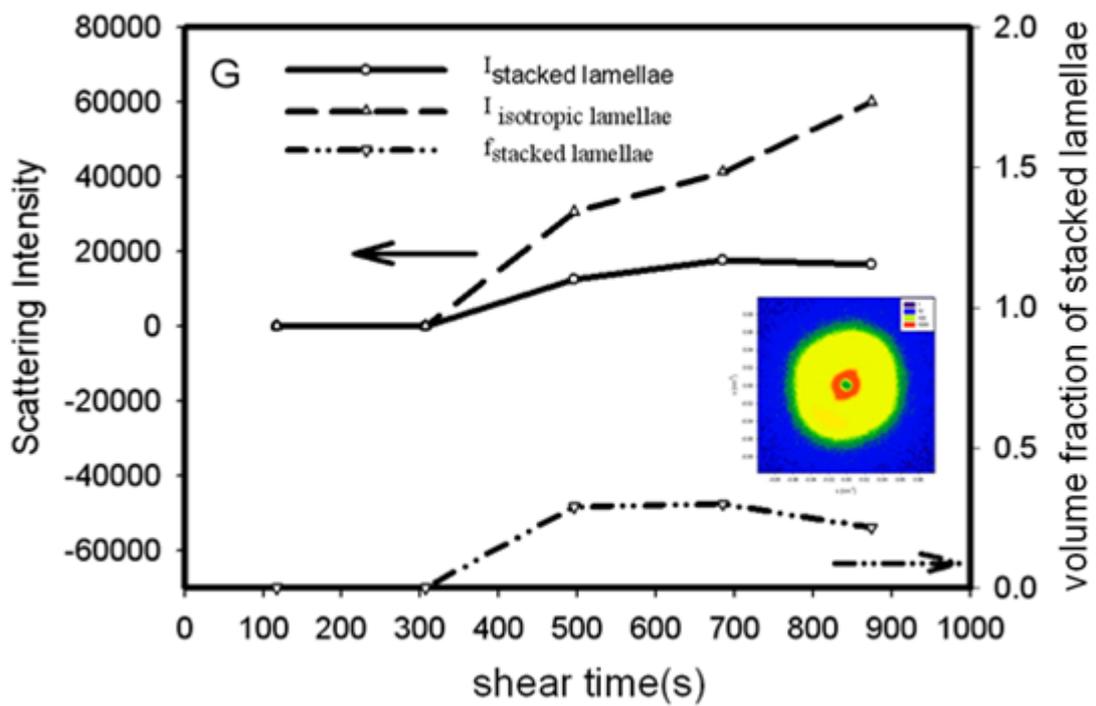




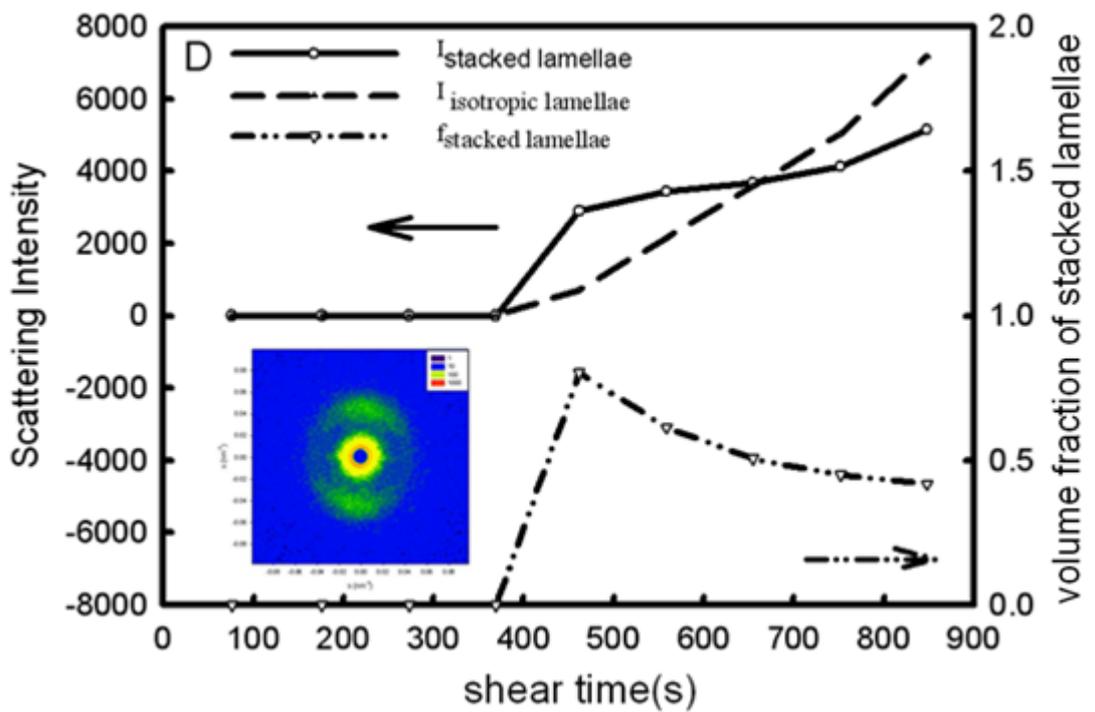
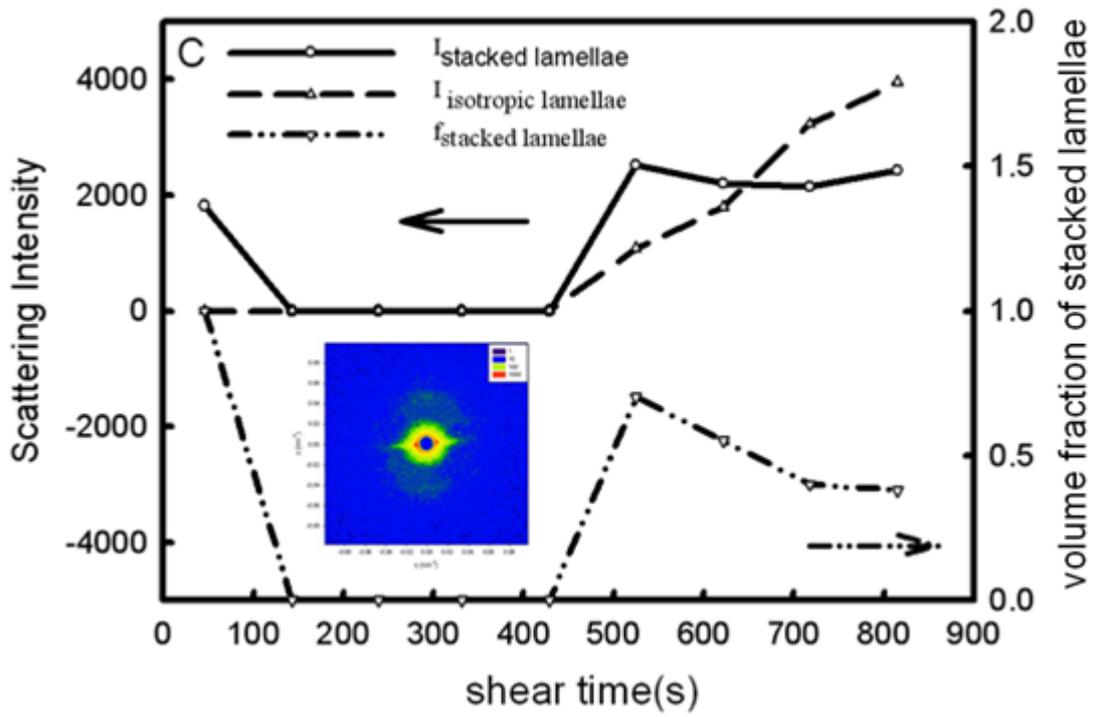
(e) $110^{\circ}\text{C}-0.63\text{s}^{-1}$







(f) $110^{\circ}\text{C}-1.26\text{s}^{-1}$



簡歷

姓 名：吳佳學

籍 貫：嘉義縣

出生年月日：73 年 02 月 09 日

學 歷：

大學 東海大學 化學工程學系 2002/09 - 2006/06

碩士 東海大學 化學工程與材料工程學系 2006/09 - 2007/06

博士 東海大學 化學工程與材料工程學系 2007/09 - 2015/01

學術期刊論文：

1. I-Kuan Yang and Chia-Shueh Wu*, Viscoelasticity as a tool to investigate the early stage of the quiescent crystallization process of poly(lactic acid), Polymer Engineering & Science, Early view, pen.24017(2014).
2. I-Kuan Yang and Chia-Hsueh Wu*, Real-time SAXS measurements and rheological behavior of poly(lactic acid) crystallization under continuous shear flow, Journal of Polymer Research, 21(12), 609, 2014.