

參、實驗方法與原理

3-1 實驗材料

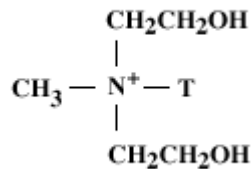
3-1-1 複材製備之材料

基材：

熱塑性商用聚己內酯(polycaprolactone)，由 Solvay 化學公司提供，批號 CAPA®650，平均分子量為 50000g/mole，熔點 58~60°C，含水率小於 1wt.%，溶解參數(solubility parameter) $\delta=9.34\sim 9.43$ (cal/cm³)^{1/2}。

填充劑(clay)：

有機黏土(30B)，Southern Clay Products 提供，批號 Cloisite®30B，有機改質劑 MT2EtOH(methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium)，CEC=90meq/100g clay，密度為 1.98g/cm³，含水率小於 2wt.%，層間距離為 1.74nm(2 θ =5.08° 實測)，無機成份約 70%(TGA 實測)。



Where T is Tallow(~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)，Anion：Chloride

有機改質劑結構式

丙烯酸(Acrylic acid)：

由 Acros Organics 公司提供，stabilized 99.5%，閃火點為 48°C，沸點為 139°C，密度為 1.050g/cm³。

接枝起始劑：

過氧化二苯甲醯(Benzoyl peroxide,BPO)，由 Acros Organics 公司提供，純度為 75%，熔點為 104~106°C。

溶劑：

1. 對二甲苯(p-xylene)由美商 Tedia 公司提供，certified 99.9%，沸點為 138°C，熔點為 13°C，密度為 0.866g/cm³。
2. 氯仿(Chloroform)由美商 Tedia 公司提供，純度為 99%，沸點為 61°C，熔點為-63°C，密度為 1.48g/cm³。
3. 甲醇(Methanol)由美商 Tedia 公司提供，純度為 99.8%，沸點為 65°C，熔點為-98°C，密度為 0.79g/cm³。
4. 乙醇(Ethanol)由美商 Tedia 公司提供，純度為 95%，沸點為 78°C，熔點為-114°C，密度為 0.78g/cm³。
5. 丙酮(Acetone)由 Echo Chemical 公司提供，純度為 99%，沸點為 56°C，熔點為-95°C，密度為 0.79g/cm³。

鹼性滴定液：

KOH-乙醇溶液，其中氫氧化鉀(Potassium hydroxide)由聯工化學提供，熔點為 360°C，密度為 2.04g/cm³。

鹼液標定劑：

鄰苯二甲酸氫鉀(Potassium hydrogen phthalate,KHP)，提供廠商-林純藥工業株式會社。

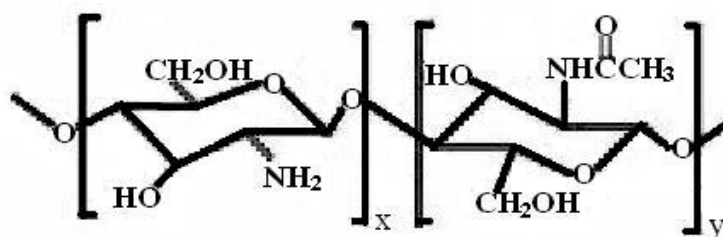
酸鹼滴定指示劑：

酚酞(Phenolphthalein)由華興化學原料公司提供，變色範圍 pH=8.3~10(無色~紅色)。

3-1-2 生物分解培養液之成份材料

天然生物可分解性高分子：

幾丁聚醣(chitosan,CS)之製造商為青島金園生物製品有限公司，去乙醯度為 86.20%，含水率 7.8%，不溶物小於 0.2%，粒徑為 80mesh。



幾丁聚醣結構式

生物分解酵素：

酪胺酸酶(mushroom tyrosinase)由 Sigma Chemical Co.提供，比活性(specific activity)為 1000U/mg。

pH 緩衝劑：

磷酸氫二鉀(Dipotassium phosphate,DKP)由聯工化學提供，可作為微生物菌類培養基。

抑菌劑：

對甲酚(p-cresol)由 Acros Organics 公司提供，熔點為 35~36°C，密度為 1.034g/cm³。

3-2 高分子奈米複材之製備

3-2-1 PCL-g-AA 之製備與接枝率測定

製備 PCL-g-AA 共聚物(copolymer)所使用之設備為塑譜儀(廠牌為 Brabender Plasti-corder，驅動單元為 Plastograph EC，混煉轉子型號為 W 50 EHT)，電腦參數設定為實驗進料總重 50g、混煉溫度 85°C、轉子轉速為 60RPM 與反應時間為 6 小時。首先進料 PCL(44.85g)，待塑料完全熔融且扭力(torque)圖譜趨於穩定後，再將 10wt.%之 AA(5g)與 0.3wt.%之 BPO(0.15g)的混合液倒入塑譜儀中，當完成接枝反應後，取出混料進行純化與接枝率的測定工作。

純化程序中，將每 10g 的 PCL-g-AA 置入 200ml 的對二甲苯溶劑中，在 85°C 的控溫回流裝置下，經過兩小時的攪拌後，以 600ml 的冷丙酮做萃取工作，來分離剩餘未反應的 AA，當物料分批完成純化後，置入 80°C 的真空烘箱 24 小時做乾燥處理。在測定接枝率方面，先將 1g 共聚物溶於 50ml 的對二甲苯中，並加熱攪拌 2 小時，爾後將溶液以 KOH-乙醇溶液(其實際之濃度，事先以 KHP 為標定劑，酚酞為指示劑來標定之)做酸鹼滴定，來測得 PCL-g-AA 之接枝率，其換算方程式如下^[53]：

$$\text{Acid number}(mgKOH / g) = \frac{V_{KOH} (ml) C_{KOH} (N) 56.1}{\text{polymer}(g)} \dots\dots\dots(3-2-1)$$

$$AA(\%) = \frac{\text{Acid number} \times 72}{1 \times 561} \dots\dots\dots(3-2-2)$$

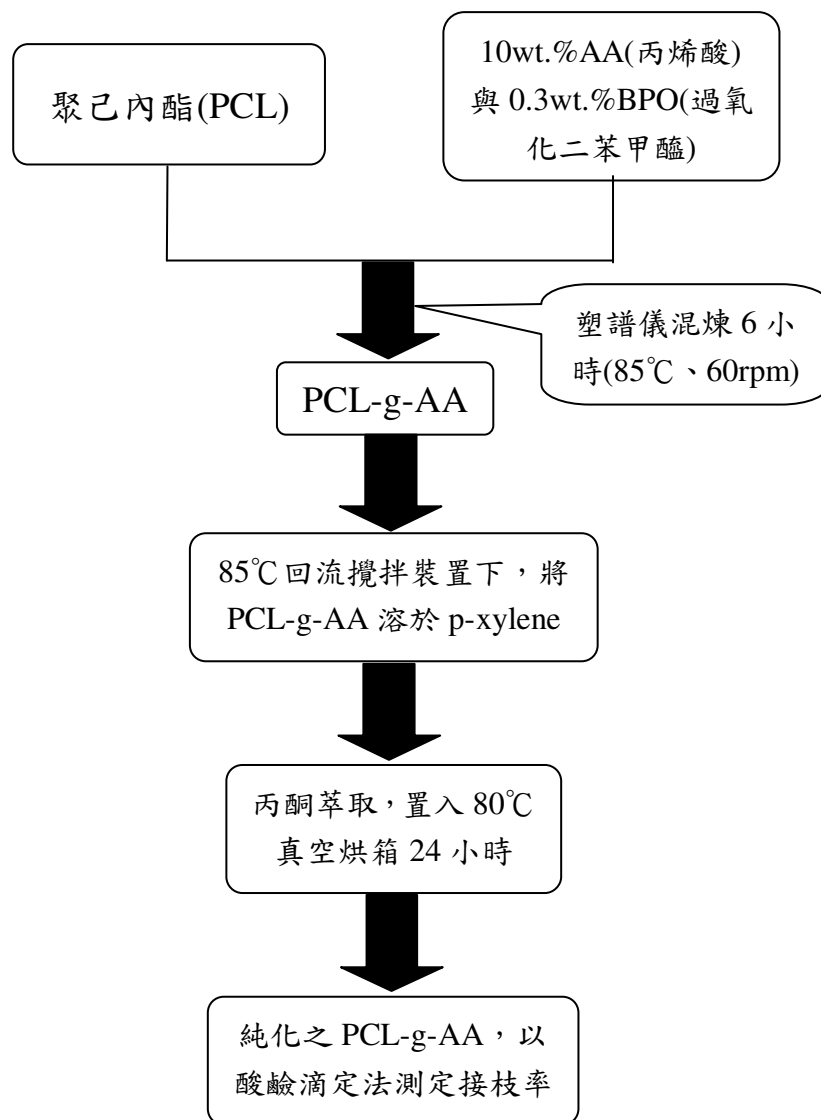


圖 3-1 PCL-g-AA 之製備流程圖

3-2-2 奈米複材之熔融混煉機制

高分子複材製備過程中，以「熔融法」來取代溶液法，可以減少過程中溶劑殘留對整個複材性質的影響，並藉由「混煉」來提升混合物的均勻度，此程序為高分子材料加工上非常重要的一環。在聚合物成型加工過程中，熔體的流動是高分子通過鏈段運動帶動整個大分子

運動的鏈段在運動時受到相鄰鏈段之間的內摩擦，而產生阻力約束，在宏觀上可以用黏度來描述這種作用，當鏈段之間的摩擦阻力大時，則熔體的黏度高；鏈段之間的摩擦阻力小，熔體的黏度就低。大分子鏈段之所以能運動或擴散是因為大分子之間存在著自由體積，鏈段在外力作用下可以從一個位置躍遷到附近的一個大小近似的自由體積內，原來的位置就可以形成新的自由體積，並接納另外的鏈段躍遷，這樣通過鏈段的依次運動達到整個大分子遷移的效果。

一般聚合物熔體在塑化成型加工過程中的流動行為一種穩態剪切流變。在穩態剪切下，熔體受到純剪切力場的作用，熔體內部的壓力是恆定的，鏈段與鏈段之間自由體積在統計學上大小基本相同，故鏈段躍遷的速度在統計學上也是恆定的。並且由於聚合物分子鏈段之間受到的外力基本相同，因此鏈段的運動是沿著外力的方向依次蠕動，巨觀上表現為聚合物熔體在流動方向上的速度分布是均勻的，即穩態流動行為。

聚合物熔體在加工過程中的黏度變化與其熔體分子間的糾纏狀態密切相關，糾纏(entanglement)是由於高分子夠長，所以分子鏈可以互相纏繞，鏈與鏈之間發生許多糾結，而這就是主導高分子加工特性的主因，高分子混煉在 T_g 以上的溫度因為分子鏈的活動愈趨頻繁，這些糾纏較容易受到機械外力而面臨瓦解的命運，一般來說，糾纏的密度以及解糾纏(disentanglement)的速率二者決定了高分子材料的加工特性。此外，聚合物熔融塑化過程中，其能量來源主要有兩部分：一是從加熱板加熱所產生的熱傳導；二是由於剪切作用而產生的黏性耗散熱。當兩種黏塑性流體在不斷地作剪切運動的同時，也不停地摩

擦、混合，所以黏性耗散熱將在整個熔融塑化過程中占有非常重要的地位，同時它也會使聚合物熔體中的溫度分布更加均勻，避免局部過熱。

根據混合理論，混合涉及擴散、對流和剪切三種作用。在聚合物加工過程中，由於聚合物熔體的黏度很高，流動速度相對較低，熔體中的分子擴散極慢，且一般情況下物料的速度還不到紊流，因此分子擴散和紊流擴散對聚合物熔體混合所起的作用很小，幾乎可以忽略，所以在聚合物加工過程中是以對流(convection)為主之混煉機制。這種無擴散性使參與混合的兩種成份和它們之間的分界面很容易分辨，並且在混合的過程中，兩相間的接觸面積(即界面面積)會隨著所施加的應變而變化，因此對於分散混合，通常用界面面積增長作為混合優劣的度量標準。高分子複材熔融體黏度比純基材有較大剪切速率依賴性，是由於黏土的片層具有較大的徑厚比，在外界的剪切力作用下，可以在聚合物熔體中取向，達到潤滑分子鏈移動的作用，因此增大剪切力會顯著地降低其黏度值。此外，部分黏土片層也可能在加工時，聚集到熔體與加工腔內壁的界面上，而有類似潤滑劑的作用，來減低熔體流動時與加工腔壁之間的摩擦力。

吾人製備複材之前，先將幾丁聚醣與有機黏土置於 80°C 烘箱 3 天做乾燥處理，然後以塑譜儀進行熔融混煉實驗。在兩成份系統中，即製備 PCL/30B、PCL-g-AA/30B、PCL/CS 與 PCL-g-AA/CS 複材之過程，將料溫設定為 100°C、轉子轉速 100RPM 與混煉時間 15 分鐘，以二次進料方式，分別進行基材與有機黏土、幾丁聚醣濃度重量比值為(95/5)、(90/10)的混煉實驗。另外，在三成份複材系統中，即製備

PCL/CS/30B 與 PCL-g-AA/CS/30B 的程序，將溫度設定在 100°C、轉速 100RPM 與反應時間設為 40 分鐘的操作條件下，以三次進料方式，製得濃度分別為(90.25/4.75/5)與(85.5/9.5/5)的複材。而製備完成之複材，以便進行後續分析實驗測試的工作。

3-3 熱性質分析

物質之物理變化及化學變化，諸如相之轉移、結晶、溶解、吸附、分解、聚合、氧化、還原及其他化學反應都會產生熱效應，因此熱分析技術與熱分析儀器便成為重要的基本知識及設備。熱分析是在程序控溫下，測量各種物質之物理性質與溫度間的關係，較為典型的熱分析項目包括熱重量分析(Thermogravimetry Analysis, TGA)、差示熱分析(Differential Thermal Analysis, DTA)與熱機械性分析(Thermomechanical Analysis, TMA)等，而分析過程利用儀器裝置連續記錄其單成份或多成份之物質與熱學特性隨不同溫度之變化狀態，此項分析記錄稱之為熱譜(Thermograms)。

3-3-1 TGA 熱穩定性分析

熱重量法可分為三種：等溫熱重量法(isothermal thermogravimetry)、似等溫熱重量法(quasi-isothermal thermogravimetry)、動態熱重量法(dynamic thermogravimetry)。但一般大多數熱重量法是以動態熱重量法而言，當物質隨著環境溫度的上升或下降而改變其重量之分析謂之為熱重量分析，若物質在某一溫度下減少重量，表示物質在此溫度產生蒸發或分解，而物質在某溫度範圍內重量沒有損失，即表示該物質

在此溫度範圍是呈現安定狀態，另外藉由量測物質在各不同溫度下之重量，可以判斷化合物之成份及混合物中各成份之含量。

如圖 3-2 所示，說明一條單階段質量損失曲線的特性。任何一個單階段非等溫反應都有二個特性溫度： T_i 是始溫或過程分解溫度 (procedural decomposition temperature)，在此溫度時所累積的質量變化已達熱天平能檢知的程度； T_f 是終溫，在此溫度時累積的質量變化開始達最大值，相當於反應完成。雖然 T_i 是某一實驗的質量變化開始能察覺的最低溫度，但它既非相定律中的轉變溫度，也非真正的分解溫度。在線性的加熱速率下， T_f 必大於 T_i ，其差 $T_f - T_i$ ，稱為反應區間。一個吸熱分解反應的 T_f 與 T_i 都隨加熱速率的增大而增加，但前者比後者迅速，故反應區間隨加熱速率的增大而增大。此外，以下列方程式可對混合物作定量的分析。

$$\text{成份含量}\% = \frac{\text{從混合物的TGA曲線所得的}\Delta m}{\text{從純粹成份的TGA曲線所得的}\Delta m} \times 100\%$$

其中 Δm 為質量損失。

熱穩定性是指一種物質在加熱時保持其性質幾乎不變的能力。以實際的觀點來說，熱穩定性應從加於物料的環境和物料的功能來考慮。而熱重量法是一種有用的技術，可以研究物質在不同情況下保持其質量的能力，其應用包括聚合物相對熱穩定性的比較，添加劑對熱穩定性的影響，水分和添加劑的含量，降解動力學的研究，各種共聚物系統的直接定量分析，氧化穩定性以及許多其他應用。在熱氧化降解的研究中，熱重量分析法能顯露分子結構和重覆單元的排列，鍵與鍵的交聯，均聚物和共聚物鍵的側基等，也能求得降解反應的速率常數、反應級數、頻率因數、和活化能。

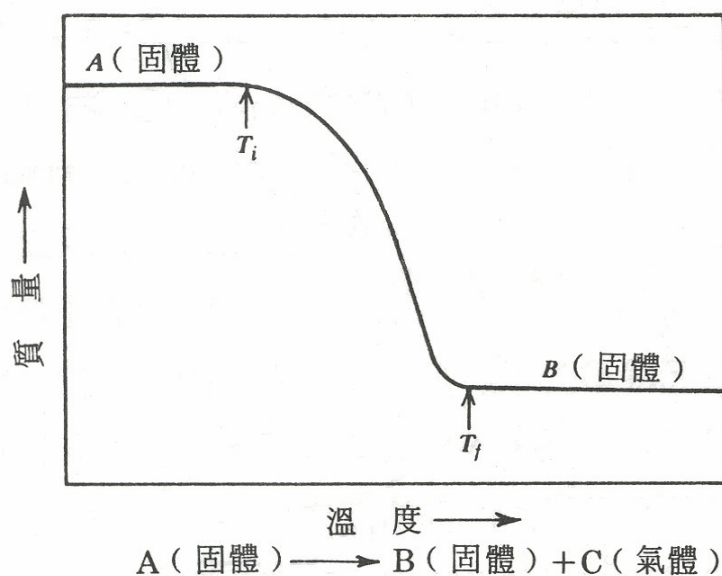


圖 3-2 一個單階段反應的 TGA 曲線特徵

將塑譜儀熔融混煉實驗製成之複材，取適當量置於 50°C 烘箱中 72 小時後，利用熱重分析儀(Thermogravimetric Analysis, TGA，為美國 TA 儀器公司製造，型號 Q50)檢測，以確定經過熔融混煉實驗後，奈米複材中所含之黏土或幾丁聚醣含量百分比是否準確與均勻，並測定各複材的熱裂解溫度變化。實驗程序的參數設定方面，每個樣品重量約為 15mg 左右，在純氮氣的情形下，升溫速度為 10°C/min，加熱溫度由室溫~800°C。

3-3-2 DSC 熱分析

示差掃描熱量分析儀(Differential Scanning Calorimetry, DSC)應用在聚合物的領域，常被用作例行的測定玻璃轉變溫度 T_g 、熔點 T_m 、結晶度、熔解熱、結晶熱或分解溫度及許多其他參數。DSC 的原理是利用試樣盤(sample)與參考盤(reference)分別置於儀器的兩個試料

容器中，如圖 3-3 所示，且兩容器有獨立及相似的電加熱爐與測溫系統，並藉由功率補償的原理，將試樣及參考物以直線的速率加熱或冷卻時，用各自的加熱器維持等溫，若是試樣產生變化，則會伴隨著吸收或放出熱量，因此儀器所記錄的參數是加於兩個加熱器的功率輸入之差，即 $d(\Delta H)/dt$ ，其值可用以下表示：

$$\frac{dH_S}{dt} - \frac{dH_R}{dt} = \frac{d(\Delta H)}{dt} \dots\dots\dots(3-3-1)$$

圖 3-4 為一典型的 DSC 曲線，將熱量的流動 dH/dt 作為溫度的函數而記錄，從真正熱力學的立場來說，吸收峰是向上的(焓增加)，放熱峰是向下的，一般而言，被 DSC 曲線峰所包圍的面積與焓的變化成正比，可簡單的表示為：

$$m \Delta H = KA \dots\dots\dots(3-3-2)$$

其中 ΔH 為轉變(或反應)熱， m 為反應試樣的質量， K 為校準係數(與溫度無關，但與試樣器的幾何圖形及傳導率有關)， A 為曲線峰的面積。此外，DSC 也應用於測定半結晶聚合物中所含結晶物料的重量分率，此方式是測量聚合物試樣的熔解熱 ΔH_f ，其值與晶體的含量成比例，另外假定 100% 結晶度的試樣熔解熱為 ΔH_f^* ，則結晶度可定義為：

$$\%Crystallinity = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100\% \dots\dots\dots(3-3-3)$$

以 DSC 作為熱分析的測量方式，有以下的優越點：

- (1) 測定迅速：可在數分鐘或數小時內研究廣大的溫度範圍。
- (2) 試樣的質量小：試樣可從數毫克至數百毫克。

- (3) 變通性大：試樣可為固體或液體。
- (4) 操作的方法及數據的分析簡單容易。
- (5) 可用於冷卻過程及高壓測量。
- (6) 能研究許多不同型式的化學反應。

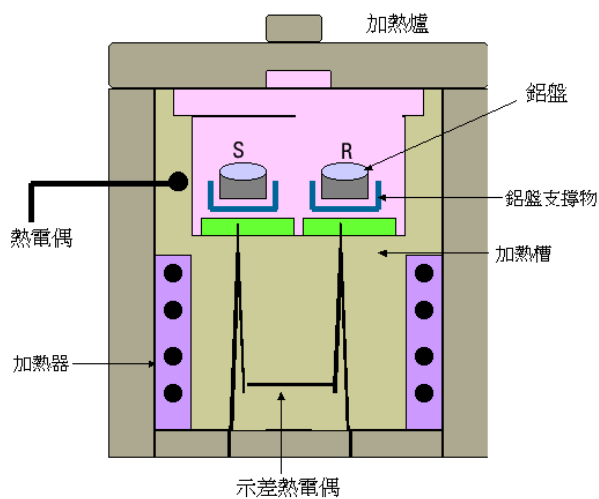


圖 3-3 示差掃描熱量分析儀示意圖

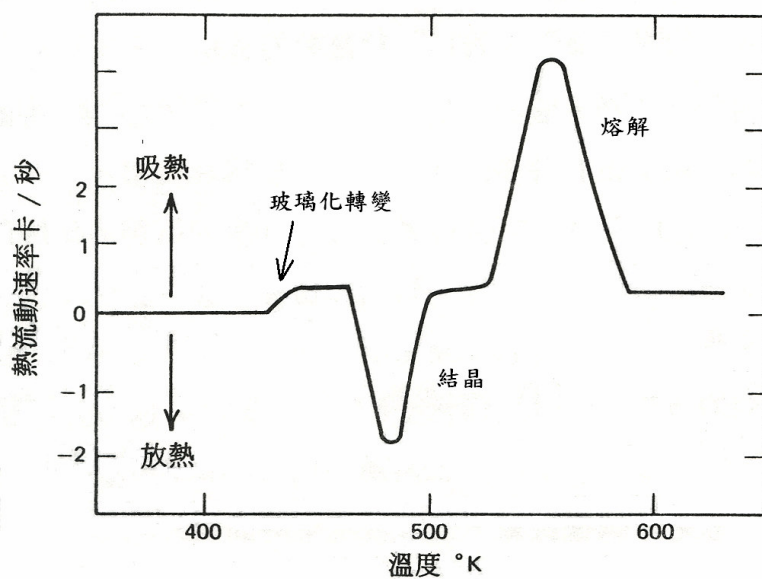


圖 3-4 典型的 DSC 曲線

複材之熔點(T_m)與結晶行為藉由示差掃描熱量分析儀(DSC, 廠牌為 Perkin Elmer, 型號為 Pyris 1)測量, 實驗樣品稱取 3~5mg, 掃描溫度範圍為 -65°C ~ 150°C , 升降溫速度為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 首先由 -65°C 升溫至 150°C , 再恆溫 5min, 然後降至 -65°C , 以此程序來消除複材之熱歷史, 重複一次升降以將複材在同樣環境條件下結晶, 並觀測在填充劑添加下, 對複材熔點與結晶性質之影響。

3-4 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)分析

紅外線光譜學是研究某一化學分子或化學物種因吸收或發射紅外線輻射, 而在某些振動模式下產生振動或振動-轉動能量的變化。藉助於紅外線光譜的分析, 化合物的鑑定與含量得以決定。紅外線光譜涵蓋的範圍為 13300 到 10cm^{-1} (或波長從 0.75 至 $1000\mu\text{m}$), 由應用及儀器的設計觀點而言, 紅外線光譜分為近、中、遠紅外線等三個區域。一般所指的紅外線光譜區域是中紅外線光譜涵蓋 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 的範圍, 此光譜區域依分子的振動特性可劃分為(1)特性頻率區(characteristic-group frequency region: $4000\sim 1300\text{cm}^{-1}$), 以顯現分子的一些特性官能基的吸收頻率; (2)指紋區(finger-print region: 1300cm^{-1} 以下), 以顯示分子結構的微細差異。

當一個分子可在特定的頻率激發, 從一個振動或交替到其他層次而吸收紅外線、放射能, 而一個紅外線能量光束涵蓋一個寬頻範圍穿過一個樣品, 這能量在特定的頻率會被樣品所吸收, 能量的吸收量和頻率相比對的光譜圖就是樣品的吸收光譜圖, 光譜圖也是分子特性和分子的架構特性圖。在定量分析上, FTIR 將背景干涉譜與樣品干涉

譜轉成全光譜，以產生穿透圖譜，及樣品全光譜除以背景全光譜，再劃出 0%~100%的線，可用下式表示：

$$\%T(\text{transmittance}) = \frac{\text{Sample}}{\text{Background}} \times 100\% \dots\dots\dots(3-4-1)$$

若將穿透度的倒數取 log，則可得到吸收圖譜：

$$A(\text{absorbance}) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \dots\dots\dots(3-4-2)$$

紅外線光譜分析時，被吸收的輻射頻率是分子振動所吸收的能量。分子振動時，分子內各原子不時地對其平衡位置做振動，振動模式的數目則隨著分子所含原子的數目而增多，且愈趨複雜。若分子具有線性結構，則此分子會有 $3N-5$ 個基本振動模式，其中 N 表示分子所含原子的數目；分子具非線性結構，則有 $3N-6$ 個基本振動。一般振動模式可依原子間鍵長或鍵夾角的改變，而表現為伸縮(stretching)振動或彎曲(bending)振動，如圖 3-5 所示。此外，與傳統的紅外線光譜儀比較，FTIR 儀器有以下的特色與優點：

- (1) 高解析度 ($< 0.1\text{cm}^{-1}$)，頻率的再現性極佳。
- (2) 增強的訊號對雜訊比可藉由多次快速掃描而獲得，且在極短時間內可得到良好的光譜。
- (3) 可獲取樣品吸收度甚高或甚低的光譜。
- (4) 可得到微量樣品的光譜。

本研究利用熱壓機將複材製成厚度約 0.02mm 的試片薄膜，再以

紅外線光譜儀(廠牌為 Perkin Elmer)進行掃描，設定掃描次數為 16 次，波數範圍為 $4000\text{cm}^{-1}\sim 400\text{cm}^{-1}$ ，解析度為 4cm^{-1} ，測得複材之紅外線吸收光譜，並進一步分析吸收峰的變化情形。

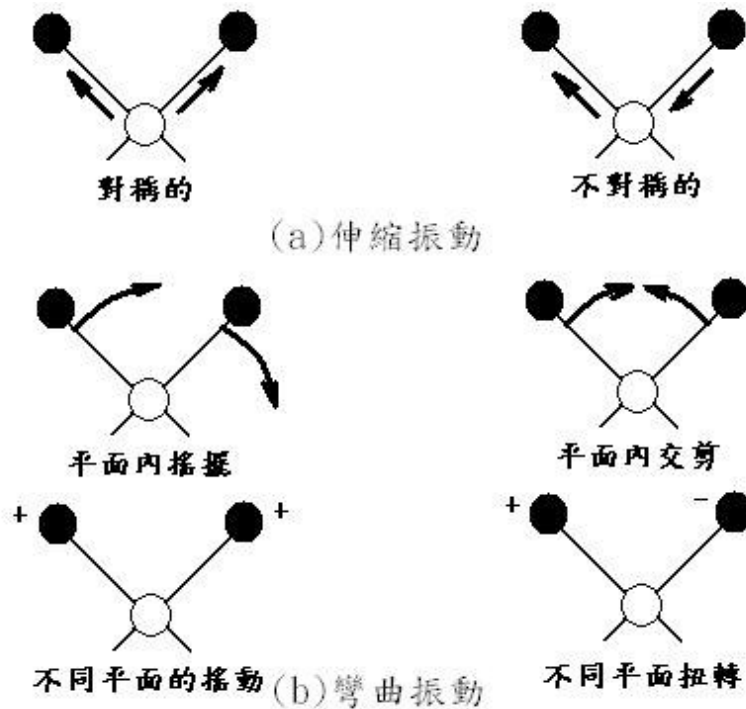


圖 3-5 原子團振動模式(a)伸縮振動(b)彎曲振動

3-5 X-ray 繞射分析(XRD)

X 光繞射是一種高科技且不具破壞性的分析儀器，可用來對流體、粉末或結晶性化合物做定性及定量之分析。當 X 射線照射晶體樣品時，由於晶體中原子排列的規則性，光束不僅由表面層之原子所反射，且部分從較深的原子層反射，而各原子散射波互相干涉時，將會在某些方向互相加強，即所謂的建設性干涉，只要滿足此條件便可產生繞射，而這些訊息可以透過計數器紀錄下來。為了解釋上述的現象，一般可藉由布拉格定律(Bragg's Law)來說明：

$$2d\sin\theta = n\lambda, \text{ 其中 } n=1,2,3,\dots$$

因為原子之晶格具有規律性的三維結構，故這些晶格因有規則性的排列而形成一連串的平面，面與面之間的距離為 d ，而 d 值會隨物質特性而有所改變。當波長為 λ 的 X-ray 光束以角度為 θ 的入射角進入晶格中，X 射線進入不同層(以 n 表示)的平面之中因而產生繞射。藉由改變不同的入射角 θ ，當材料之結晶面排列符合布拉格繞射條件時，亦即散射能及間格與波長的大小相當時，此時繞射的強度特別明顯，且會有強烈的繞射能量產生，而這些經繞射出來的特性能量之強度及角度，則可用來計算晶體的排列結構。

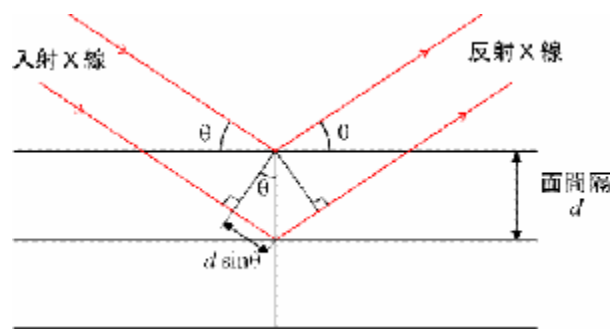


圖 3-6 X-ray 繞射示意圖

將複材用熱壓機(駿諺精機製造)製成直徑為 2.5cm，厚度為 1.10mm 的圓形試片。實驗中所使用之 X 光繞射儀(廠牌為 Philips，型號為 XRD-6000)的操作電壓為 40kV，電流 40mA，使用之射線光源為 Cu $K\alpha$ (波長 $\lambda=1.54\text{\AA}$)，繞射範圍為 $1.5^\circ \sim 10^\circ$ ，掃描速度為 $1^\circ/\text{min}$ ，藉此以特徵繞射峰位置與強度來推測填充劑在基材中的分散狀態。

3-6 微結構分析

3-6-1 光學顯微鏡(OM)

將複材置於 100°C 之載玻片及蓋玻片上壓成約 0.05mm 厚度之薄膜，再以光學顯微鏡(廠牌為 Nikon E400)觀察複材之結晶大小，並藉由控溫平台，在 100°C 的熔融狀態下觀察黏土顆粒與幾丁聚醣顆粒的分散狀況。

3-6-2 原子力顯微鏡(AFM)

1980 年初期，掃描式穿隧電流顯微鏡(scanning tunneling microscope,STM)的發明將顯微鏡的解析度提高到原子等級，其原理是利用探針與導體間的穿隧電流來做呈像訊號，此儀器可在一般空氣中的環境作分析，但其只能在導電材料的樣品表面上分辨出單個的原子，並得到原子結構的三維圖像，對於非導電材料上的應用卻受到限制。為了彌補 STM 的不足，1985 年 Binnig、Quate 和 Gerber 發明了原子力顯微鏡(atomic force microscope,AFM)，其原理是利用一極柔軟懸臂上探針與試片之間微小的原子力—凡得瓦力(約為數個 nN 左右)做呈像訊號，如此不僅能對非導體做觀測，而且具有可在液相、氣相中操作與樣品不需複雜前處理的特性，目前也被廣泛的應用在生物樣本型態學的研究，其力學量測的功能更被視為量測軟組織或分子間力學特性的利器。

根據 Lennard-Jones pair-potential energy function 描述，原子之間

的位能與原子間距離呈現著如下的關係：

$$E^{pair}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \dots\dots\dots(3-6-1)$$

式中 σ ：原子半徑、 r ：兩原子之間距、 ϵ ：介電常數，第一、二項分別為原子間斥力與吸引力的關係，而兩原子間的距離與位能之關係圖，如圖 3-7 所示，圖中可觀察出利用原子間的吸引力與排斥力的作用，可得三種基本的 AFM 操作模式：接觸式(contact mode)、非接觸式(non-contact mode)與敲擊式(tapping mode)。凡得瓦力隨兩原子之間的距離而改變，當兩原子的電子雲互相接觸時會產生排斥力，當距離拉遠時，會因彼此的電子雲與原子核相吸而產生吸引力。

AFM 的系統架構主要可區分成三個部分：

- (1) 原子間作用力感測器-懸臂(cantilever)：其對微弱力極敏感的易彎曲，且能感測懸臂尖端的原子與相對應在樣本表面原子之間的作用力。
- (2) 懸臂偏移量感測器：主要由光學式雷射對焦系統與位移敏感的感光二極體(position sensitive photo-diode,PSPD)組成，當 AFM 開始掃描後，懸臂會因尖端的原子與樣本間所產生的原子作用力，隨著輪廓的改變而上下移動，使反射的雷射光束改變其角度，並藉由 PSPD 感測雷射光束的偏移量，經 PSPD 傳遞變動的訊號至掃描器。
- (3) 位移掃描系統：由回饋(feedback)線路與壓電晶體掃描器(piezoelectric scanner)所組成。

此外，在架構上依掃描器與懸臂附著的位置，可分為底置式與懸吊式。在底置式設計中，懸臂量測部分與掃描器是分開的，具有較高的儀器穩定性與避震性，可輕易的做到原子級量測，但由於樣本需置放在掃描器上，所以樣本有重量與大小的限制；懸吊式則將量測用的懸臂附著於掃描器，由掃描器帶著懸臂進行掃描的動作，一般量測雜訊較底置式的大，但樣本是置放在載台上，適合大樣本或液相中的量測。

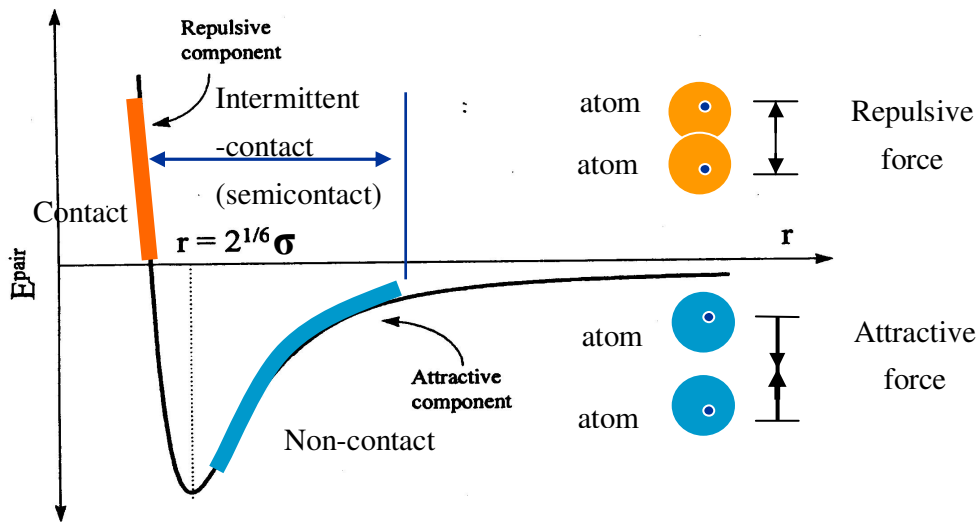


圖 3-7 兩原子間的距離與相對位能的關係圖

AFM 之操作模式可分為：

(1) 接觸式(contact mode)：

利用原子間斥力變化而產生表面輪廓的方式稱為接觸式，其互斥能的大小主要與原子間距倒數的十二次方成正比，當探針與試片的距離約為數個埃時(一般為 3\AA)，兩原子的電子雲會有互斥現象。由於凡得瓦力乃屬短距力，因此微小的距離變化量，就會造成互斥力明顯的變化，因此隨著樣品表面形貌的高低起伏，探針和樣品間の間距不

同，其交互作用力也不同，因而使得懸臂的變形量不同，之後利用含四象限的光學感測器偵測懸臂偏移量，即可得樣品的表面形貌。由於探針與樣本是彼此接觸，其影像解析度最好，適合做原子級的觀測，但對較軟的樣本，如生物樣本或高分子等，則需選擇較軟的懸臂與較小的接觸力，否則會有刮壞樣本之慮。其接觸式下探針掃描樣本表面之示意圖，如圖3-8(A)所示。

(2) 非接觸式(non-contact mode)：

利用原子吸引力的變化而產生表面輪廓的呈像方法稱為非接觸式，如圖 3-8(C)所示，即為此操作模式下之示意圖。探針與試片的距離約為數十個到數百個 Å，其吸引力的大小主要與原子間距倒數的六次方成正比。此操作模式是在黏附於懸臂上的壓電晶體施予一交變電壓，使懸臂受一力作用產生一微小振幅擺動，此懸臂的振幅與頻率會隨探針與樣本間的作用力不同而改變，可透過監測振幅的變化量來得知樣本的表面輪廓。由於探針並未和樣品實際接觸，因此對於軟性樣品表面所造成刮傷可大大降低，探針受損的情形也可減少；但由於探針和樣品並未接觸，因此非接觸模式的呈像術之空間解析度較差。

(3) 敲擊模式(tapping mode)：

如圖3-8(B)與圖3-9所示，使懸臂上下擺動輕拍於樣本表面，並藉振幅的改變而呈像，由於受到吸力與斥力的交互作用，也稱為間歇式的接觸式模式(intermittent-contact mode)或半接觸模式(semi-contact mode)。敲擊模式與非接觸模式的操作方式類似，但探針懸臂振動的振幅較大，而探針和樣品間的距離也比非接觸式來得大，在掃描過程中，探針會接觸到樣品表面，其解析度也較非接觸模式的解析度來得高。但此種探針和樣品的接觸只是輕敲樣品表面，故對樣品表面的刮傷可減到最低，對於柔軟性較好的試片，如生物樣本，使用敲擊模式

觀察表面輪廓時，可在不損傷試片下，可得到極佳的呈像結果，特別在空氣中敲擊式的顯微術可避免樣本上自然水層的干擾；利用此法來觀測高分子複合材料，其分散相之黏土在整個連續相之基材中的表面分散型態，也是相當的有成效。圖3-10為經由熔融退火處理之 polyamide 6(PA6)/層狀矽酸鹽(I.30)奈米複合材料薄膜，在敲擊模式下AFM的高度與相位差呈像圖，藉由作用力的變化將剛硬性之無機矽酸鹽層與柔軟性之高分子基材作一區別，在相位差呈像圖中可觀察到暗色條紋之層狀黏土在PA6基材中的分散狀態結構^[54]。

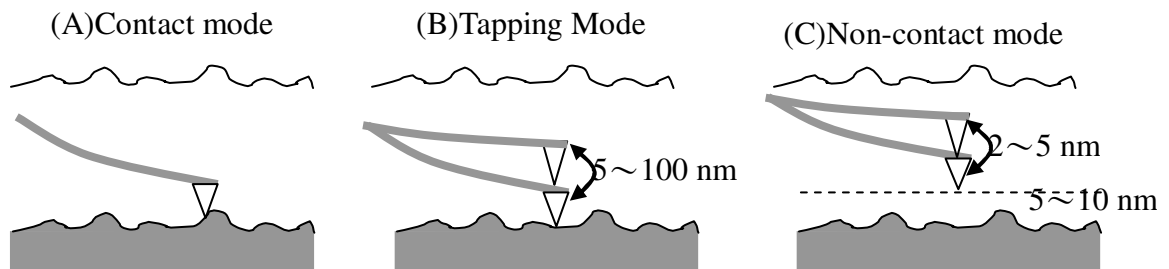


圖3-8 原子力顯微鏡操作模式示意圖

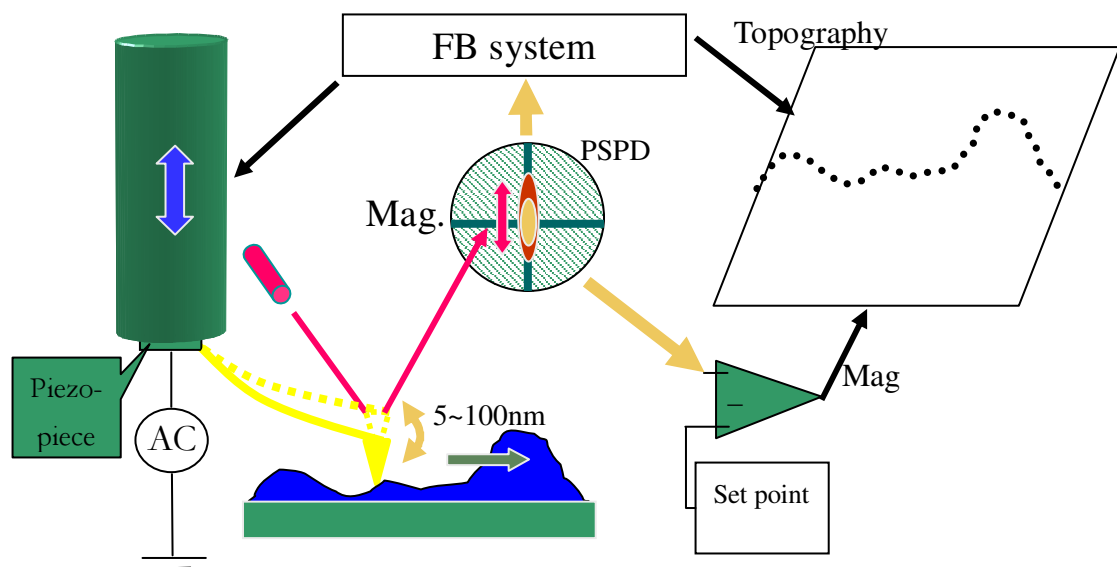


圖3-9 敲擊模式的呈像原理示意圖

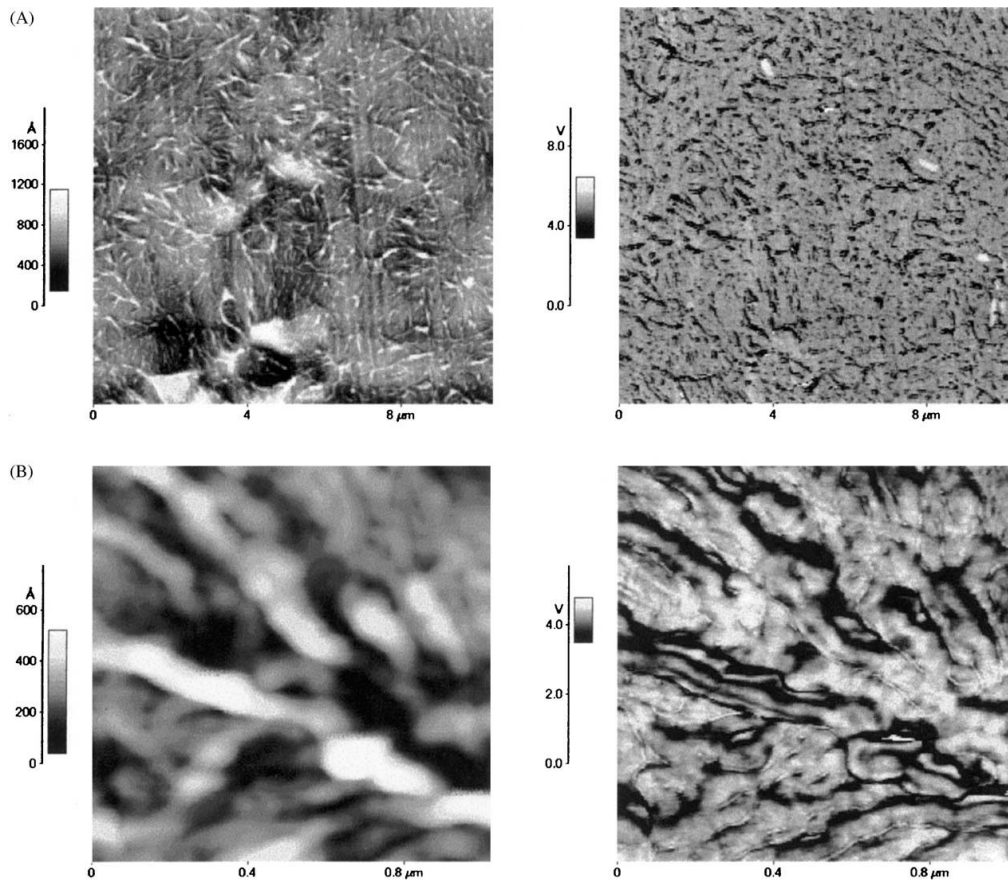


圖3-10 敲擊模式下之PA6/I.30奈米複合材料的AFM高度(左)與相位差(右)呈像圖(A)放大面積 $10 \times 10 \mu\text{m}$ ；(B) $1 \times 1 \mu\text{m}$

複材以熱壓機在 100°C 下熱壓成厚度為 1mm 的試片，然後將其置於控溫平台上，以溫度為 100°C 做 2 小時的試片退火處理。實驗時利用原子力顯微鏡(NT-MDT 公司製造，型號為 Solver P47)之探針(型號為 NSG01-DLC，彈性係數 5.5N/m，共振頻率 165kHz)與樣品間の間歇性敲擊操作模式(tapping mode)，將參數 SPoint 值設為 1.2 左右，FB Gain 值為 1.0，掃描速度約 2.0Hz 左右之值，並由 3300 倍放大到 1 萬倍，再放大到 33000 倍，藉此對複材表面作掃描觀察，以分析複材表面之黏土、幾丁聚醣顆粒的分散情形。

3-6-3 場發射掃描式電子顯微鏡(FESEM)

將複材在液態氮的環境下，將其冷剝處理，製得厚度約為 2mm 的斷裂面試片，並在烘箱中做乾燥處理，以場發射掃描式電子顯微鏡(中興大學貴重儀器中心，製造廠商:JEOL Co.,Japan,機型:JSM-6700F)加速電壓為 2~3kV，由 500 倍逐步放大到 2 萬倍，以觀察填充物的分散狀況。

3-6-4 掃描式電子顯微鏡(SEM)

將生物分解培養液中的複材薄膜取出，並裁剪成適當的大小，經過烘乾作業後，以掃描式電子顯微鏡(中興大學貴重儀器中心，製造商為 TOPCON，型號為 ABT-150S)觀察複材之生物分解的微結構變化。

3-7 機械性質分析

3-7-1 動態機械性質分析(DMA)

對低分子量流體而言，其流動行為通常屬於牛頓型，所產生的形變是完全不可逆的，而其固體的行為卻趨近於彈性體。然而高分子聚合體在熔融狀態，或其它狀態時為非牛頓型，在流動過程中所發生的形變中一部分是可逆的，這是由於高分子鏈之間並不是簡單的相對滑移結果，而是各個鏈段分段運動的總結果。一理想的彈性體，當受到外力後，平衡形變是瞬時達到的，與時間無關；一理想的黏性體，當受到外力後，形變是隨時間線性發展的；而高分子材料的形變性質是與時間有關的，這種關係介於理想彈性體和理想黏性體之間，同時具有彈性行為與黏性流動行為，因此高分子材料常被稱為黏彈性材料 (viscoelastic materials)，如圖 3-11 所示。

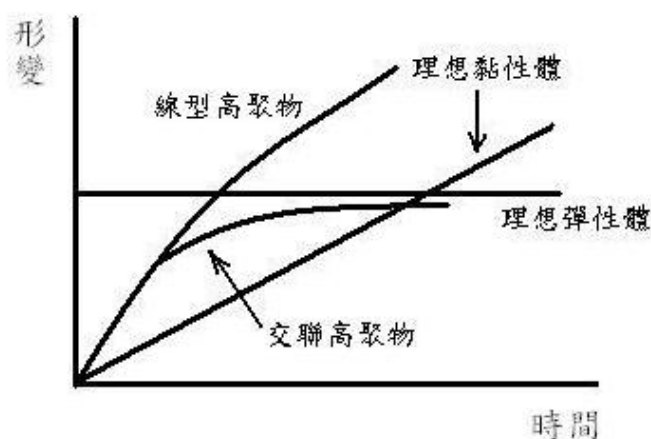


圖 3-11 不同材料在恆應力下形變與時間的關係

高聚物的力學性質隨時間的變化統稱為力學鬆弛，根據高分子材料受到外部作用的情況不同，可以觀察到不同類型的力學鬆弛現象，最基本的有蠕變、應力鬆弛、滯後和力學損耗^[31,55,56]，以下針對動態力學鬆弛之滯後與力學損耗現象作說明。

高聚物作為結構材料，在實際應用時，往往受到交變力(應力大小呈週期性變化)的作用。當高聚物在交變應力作用下，造成形變落後於應力變化的現象就稱為滯後現象。此現象的發生是由於鏈段在運動時要受到內摩擦力的作用，當外力變化時，鏈段的運動還跟不上外力的變化，所以形變落後於應力，而形成一個相位差(phase-lag)。一般而言，若對材料施加以週期性的正弦波型之應變，則彈性體、黏性體與黏彈性體會各自呈現不同的回應，對彈性體而言，應變和應力之回應為同相，黏性體中應力與所施應變成 90° 之相差(out of phase)，而高分子黏彈性體之回應則居於兩者之間(即 $0^\circ \sim 90^\circ$)，如圖 3-12 所示。

高聚物的滯後現象與其本身的化學結構有關，剛性分子的滯後現象小，柔性分子的滯後現象嚴重。然而此現象還受到外界條件的影響，若外力作用的頻率低，鏈段來的及運動，則滯後現象很小；外力作用頻率很高，鏈段來不及運動，聚合物如剛硬的材料，滯後現象就很小；只有外力作用的頻率不太高時，鏈段可以運動，但又有落後的情況，才出現較明顯的滯後現象。類似地，在改變溫度的變因下，若溫度很高或溫度很低時，也都無所謂滯後現象；只有在某一溫度，約 T_g 上下幾十度的範圍內，鏈段能充分運動，可是又有落後情況，所以滯後現象明顯。

一般而言，蠕變和應力鬆弛是靜態力學鬆弛過程，而在動態的應力、應變作用下發生的滯後現象和力學損耗，則是動態力學鬆弛，此一過程也稱為高聚物的動態力學性質或動態黏彈性，在此種情況下，應力和應變都是時間的函數，如圖 3-13 所示，當輸入一正弦之週期變化之應變於高分子中，其應力的回應情形與相位角(phase angle)如下所示：

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t \dots \dots \dots (3-7-1)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \dots \dots \dots (3-7-2)$$

式中 ε ：應變

ε_0 ：應變最大值

ω ：外力變化的角頻率($\omega = 2\pi f$)

δ ：相位角

σ ：應力

σ_0 ：應力最大值

又 $\sigma(t) = \sigma_0(\sin \omega t \cos \delta + \cos \omega t \sin \delta)$

$$= \varepsilon_0 \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \omega t \cos \delta + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \omega t \sin \delta \right)$$

$$= \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t \dots \dots \dots (3-7-3)$$

式中 $E' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \delta$ $E'' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \delta$

可見應力由兩部分組成，一部分是與應變同相位的，幅值為 $\sigma_0 \cos \delta$ ，

是彈性形變的動力；另一部分是與應變相差 90° 角的，幅值為 $\sigma_0 \sin\delta$ ，消耗於克服摩擦阻力。並定義 E' 為同相的應力和應變的比值，高分子動態機械性質中的儲存模數(storage modulus)；而 E'' 為相差 90° 角的應力和應變的振幅的比值，高分子動態機械性質中的損失模數(loss modulus)。這樣的模數也可以用複數模量(complex modulus)關係來表示：

$$E^* = E' + iE'' \dots\dots\dots(3-7-4)$$

在複數平面座標上， E' 為實數模量， E'' 為虛數模量，由它們與 E^* 、 δ 的關係，可得到

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \dots\dots\dots(3-7-5)$$

上式在高分子的黏彈行為上，被稱為阻尼因子(damping factor)或損失正切(loss tangent)，值高代表材料的黏性行為較明顯，值低代表材料的彈性行為較明顯。

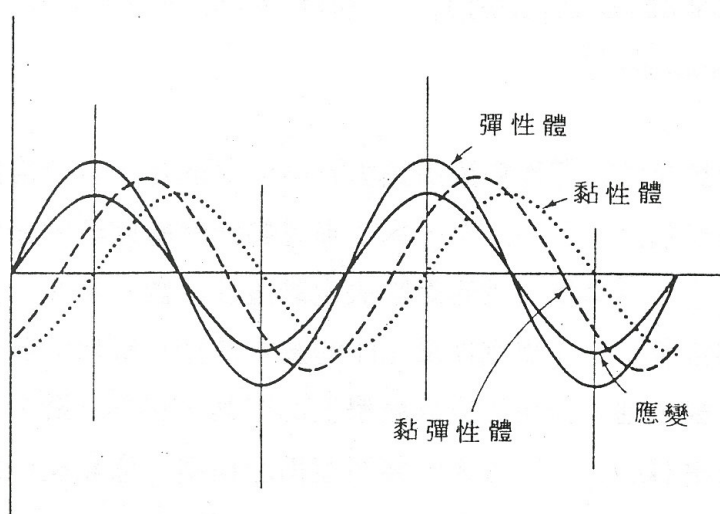


圖 3-12 彈性體、黏性體、黏彈性體施加正弦應變之應力回應

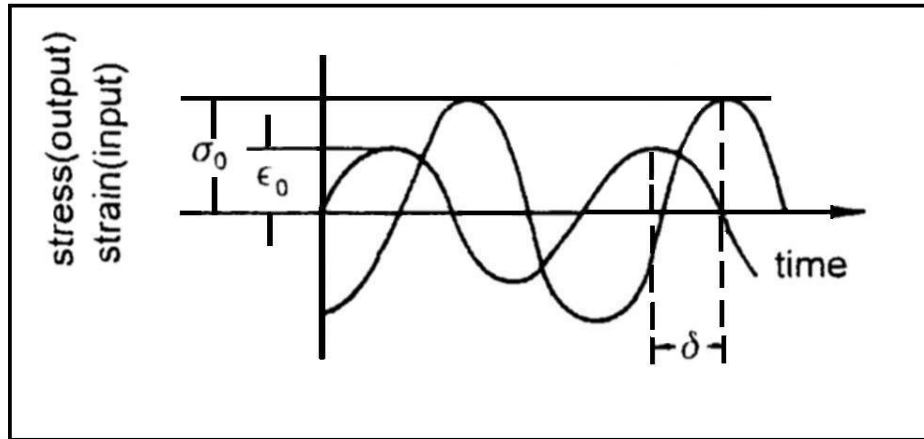


圖 3-13 黏彈性體之應力與應變隨時間變化關係圖

當應力的變化和形變的變化互相一致時，則沒有滯後現象，每次形變所作的功等於恢復原狀時取得的功，沒有功的消耗。如果形變的變化落後於應力的變化，發生滯後現象，則每一循環變化中就要消耗功，稱為力學損耗，亦稱為內耗，一般以 $\tan\delta$ 來表示內耗的大小，而其值與高聚物本身的結構、溫度、頻率有著密切的關係。

在 T_g 以下，高聚物受外力作用形變很小，這種形變主要由鍵長和鍵角的改變引起，速度很快，幾乎完全跟的上應力的變化， δ 很小，所以 $\tan\delta$ 值很小；當溫度升高，在向高彈態過渡時，由於鏈段開始運動，而體系的黏度還很大，鏈段運動時受到摩擦阻力比較大，因此高彈形變顯著落後於應力的變化， δ 較大， $\tan\delta$ 也大；當溫度進一步升高時，雖然形變大，但鏈段運動比較自由， δ 變小， $\tan\delta$ 也變小。因此，在玻璃化轉移區域將出現一個內耗的極大值，稱為內耗峰，此乃向黏流態過渡時，由於分子間互相滑移，因而造成內耗急遽增加。

通常阻尼可以衡量彈性缺陷的程度，亦即阻尼會降低材料的脆性。具有較高阻尼的材料，特別是在其阻尼峰的位置，用來使材料產生變形的能量都將直接逸散成熱的形式，黏性流體材料具有無限大的阻尼，使所有讓材料變型的能量都轉換成熱量逸散，而一個完全彈性材料則沒有阻尼。結晶性高分子的阻尼行為較一般不定形高分子複雜。在高結晶度下，結晶相為連續相，而不定形部分如同分散相，結晶性高分子在對應於玻璃化溫度處有一個阻尼峰，然而高分子部分為結晶態，所以阻尼峰的強度會減低，除了與玻璃轉移有關的阻尼峰之外，結晶性高分子至少顯示一個或兩個阻尼峰與結晶相有關，這種阻尼峰稱為 α -轉移，通常是介於 T_g 與熔點之間的寬阻尼峰，而 β -轉移則定義為玻璃轉移。所以這些阻尼峰出現的溫度及其強度，隨著結晶度的變化而改變，也隨著熱處理與定向所造成的形態改變而變化。

當在聚合物基材中添加層狀的剛性填充物時，若在高填充濃度下，將使的轉移區域變寬且降低阻尼。但在某些情況下，填充物可以增加阻尼，這可能是產生原來高分子所沒有的新阻尼機構或 T_g 之增加，這些機構包括：

- (a) 粒子接觸所產生的摩擦力。
- (b) 粒子與高分子之間的黏著不良時，粒子與高分子之間的摩擦力。
- (c) 界面的熱感應應力或高分子的組態或組型的改變。

高分子運動單元具有多重性，它可以是側基、支鏈、鏈節、鏈段和整個分子等。除了整個分子可以像小分子作振動、轉動和移動外，高分子的一部分還可以作相對於其他部分的轉動、移動和取向，即使整個分子的質心不移動，它的鏈段仍可以通過主鏈單鍵的內旋轉而達到移動，而整個高分子的移動，也是通過各鏈段的協同移動來實現

的。另外，若按照運動單元的大小，可以把高分子的運動單元分為大尺寸和小尺寸兩類，大尺寸運動單元指整個高分子鏈，小尺寸運動單元指鏈段、鏈節、支鏈和側基。根據低分子的習慣，把整個高分子的運動稱為布朗運動，各種小尺寸運動單元的運動則稱為微布朗運動。

高分子在固定頻率下動態力學性能隨溫度的變化稱為動態力學性能溫度譜，簡稱 DMA 或 DMTA 溫度譜。高聚物的結構複雜，種類繁多，依高分子的形狀區分為線型、支化和交聯高聚物；按凝聚態結構區分為非晶態高聚物、晶態高聚物和液晶高聚物；按相結構區分為均相與多相高聚物等，因此它們的 DMA 溫度譜也各不相同。

圖 3-14 所顯示的是高分子 DMA 溫度譜與分子鏈行為之關係，根據力學性質隨溫度變化的特徵，可以將非晶態高聚物按溫度區域不同分為三種力學狀態，即玻璃態、橡膠態和黏流態，而玻璃態與橡膠態之間的轉變，稱為玻璃化轉移，對應的轉變溫度即玻璃化轉移溫度 (T_g)，另外在橡膠態與黏流態之間的轉移溫度則稱為黏流溫度 (T_f)。(1) 在低於 T_g 的情況下 (glassy region)，分子運動的能量很低，不足以克服主鏈內旋轉的位壘，因此不足以激發起鏈段的運動，僅有少量較小的分子運動單元能擴散移動而重新排列，如側基、支鏈和小鏈節等，其餘只能在固定的位置上振動，因此高分子鏈不能實現從一種構象到另一種構象的轉變。此時的非晶態高聚物若受到外力時，由於鏈段運動被凍結，只能使主鏈的鍵長和鍵角有微小的改變，從宏觀上來說，高聚物受力後的形變是很小的，形變與受力的大小成正比關係，當外力除去後形變能立刻回復，這種力學性質稱虎克型彈性，而此時的非晶態高聚物處於具有普彈性的狀態，所以稱為玻璃態；(2) 當溫度繼

續上升至轉移區域時，部份分子鏈段已獲得足夠的能量去克服分子間的鍵結力，因而產生更高的運動模式，其中包括鏈端、鏈的節段、鏈迴路的旋轉和移動，此種的運動提供一個重要的能量吸收機構，由於此區域尚未有整個分子的運動，所以稱之為鏈段運動(segmental motion)或短程擴散移動(short-range diffusional motion)；(3)若溫度在上升，則到達橡膠態，此時分子熱運動能量逐漸增加，雖然整個分子的移動仍不可能，但卻已足以克服內旋轉的位壘，鏈段運動被激發，鏈段可以通過主鏈中單鍵的內旋轉不斷改變構象。一般又可細分成橡膠停滯區(rubbery plateau region)與橡膠流動區(rubbery flow region)，在橡膠停滯區中，短程鏈段運動非常激烈，但分子運動仍被鏈間纏結所限制，且在分子組型上並無永久變形；而在橡膠流動區中，產生類似黏彈液體的性質，隨著分子間纏結程度的下降，部份分子鏈段產生滑動，但仍保留若干彈性。在橡膠態中，當高分子受到外力作用時，分子鏈可從捲曲狀態變到伸展狀態，因而在宏觀上表現出可以發生很大的形變，一旦外力除去，分子鏈又回復到原來的捲曲狀態，在宏觀上表現為彈性回縮，由於這種變形是外力作用促使高聚物主鏈發生內旋轉的過程，所需的外力顯然比再玻璃態時變形所需要的外力要小的多，而變形量卻大的多，這種力學性質稱之為高彈性，另外就鏈段運動來看，它是液體，就整個分子鏈來看，它是固體，所以這種聚集態是雙重性的，亦即表現出液固體的性質；(4)溫度繼續升高，則材料缺乏彈性回復，在外力作用下，主要趨向於黏性流動，呈現出整個分子鏈互相滑動的宏觀表現，此區域即被稱為流體流動區(fluid flow region)。

以晶態高聚物而言，由於其中通常都存在非晶區，而非晶部分在

不同的溫度條件下，也一樣會發生上述的轉變。然而隨著結晶度的不同，結晶高聚物的宏觀表現是不同的，在低結晶度的高聚物中，微晶體有著類似交聯點的作用，且仍然存在著明顯的玻璃化轉移，當溫度升高時，非晶相從玻璃態變為高彈態，高聚物變成柔軟的皮革狀。隨著結晶度的增加，相當於交聯度的增加，非晶相處在高彈態之結晶高聚物的硬度將逐漸增加，當結晶度大於 40% 後，微晶體彼此銜接，形成貫穿整個材料的連續結晶相，此時結晶相承受的應力要比非結晶相大的多，使材料變的堅硬，宏觀上將察覺不到有明顯的玻璃化轉移。結晶高聚物的晶相熔融後，是否進入黏流態，要視分子量大小而定，一般可分為兩種可能性：(a) 分子量較低時，非晶相的 $T_f < T_m$ ，則晶相熔融後，整個高聚物處於黏流態；(b) 若分子量較高，以致於 $T_f > T_m$ ，則晶相熔融後，將出現高彈態，直到溫度升高到 T_f 以上，才進入黏流態。

從加工成型的角度來看，(b)項的情況是不利於加工過程的，分子量愈大，位移運動愈不易進行，黏流溫度就要提高，且在高溫下出現高彈態，將在加工成型帶來麻煩，因此在不影響製品基本性能要求的前提下，適當降低分子量是很必要的。此外，由於高聚物分子量分布的多分散性，所以實際上非晶態高聚物並沒有明晰的黏流溫度，而是一個較寬的軟化區域，在此溫度區域內，均易於流動，可進行成型加工。一般來說，分子結構也是影響黏流溫度的因素，在黏性流動的過程中，分子與分子間的相對位置發生顯著改變，若分子之間的相互作用力很大，則必須在較高的溫度下才能克服此作用力而產生相對位移，因此高分子的極性大與分子鏈愈剛性，皆使的黏流溫度愈高；反之，則黏流溫度愈低。另外在加工成型的過程中，外力大小和外力作

用時間也是重要的關鍵所在，當外力增大時，是更多地抵消著分子鏈與外力相反方向的熱運動，提高鏈段沿外力方向向前躍遷的機率，使分子鏈的重心有效地發生位移，因此有外力存在時，在較低的溫度下，聚合物即可發生流動。另一方面，延長外力作用的時間就相當於降低黏流溫度，也有助於高分子鏈產生黏性流動。而加工溫度的選擇上，為了提高高聚物的流動性和減少彈性形變，一般是將成型加工的上下限溫度，設定為裂解溫度與黏流溫度，且合理的成型加工溫度必須選在兩溫度之間，當黏流溫度和裂解溫度相距愈遠，則愈有利於成型加工。

由圖 3-14 也可以觀察出「次級玻璃轉移」，大部分的阻尼是由於不定形相所造成的，並且發生在低於 T_g 的溫度，其也被稱為 β -轉移、 γ -轉移、次級分散或鬆弛。當溫度高於 T_g 時，高分子鏈的各種運動都可能發生，在 T_g 以下，幾乎這些運動都被凍結而無法發生，不過在某些情況下，一些特定形式的運動會發生，而且引起次級玻璃轉移。因此，次級轉移大多數情況是因為在主要 T_g 與超過 T_g ，由某些特定運動所產生的，但是由於某些理由，這些運動在低溫下變得相當活躍，次級玻璃轉移溫度 T_β 和 T_g 一樣，都是隨著頻率的增加而升高，因為 T_β 的表觀活化能較 T_g 的表觀活化能低，所以 T_β 隨著頻率的移動較 T_g 明顯。

幾乎所有堅韌的玻璃狀聚合體以及具有高衝擊強度的聚合體，都有明顯的次級轉移，和延展性、衝擊強度同時聯想到的是刮痕之靈敏度，對於非常脆的聚合體，刮痕或缺口為應力的集中點，使的聚合體強度急遽降低，所以在任何臨界情況下，材料必須能夠支撐張力，因

此材料對於缺口或刮痕有低的靈敏度是非常重要的，某些形式的次級轉移可以降低刮痕的靈敏度。但實際上，只有某些形式的次級玻璃轉移增加延展性與衝擊強度，其結果乃側鏈造成，而沒有主鏈運動那麼重要。此外，某些因為主鏈引起的 T_{β} ，同樣地對產生延展性就沒有什麼效果了。只有一些情況下，造成次級玻璃轉移的分子運動形式才為人所知，不過大部分的 T_g 與下列一般分類有關：

- (1) 側鏈運動，如轉動、振動、扭力擺動及搖擺運動。
- (2) 短鏈段的主鏈運動。
- (3) 由晶體排列所造成的缺陷，或在玻璃態或結晶態的組態所造成的主鏈或側鏈運動。
- (4) 雜質或稀釋劑的結合或相分離。

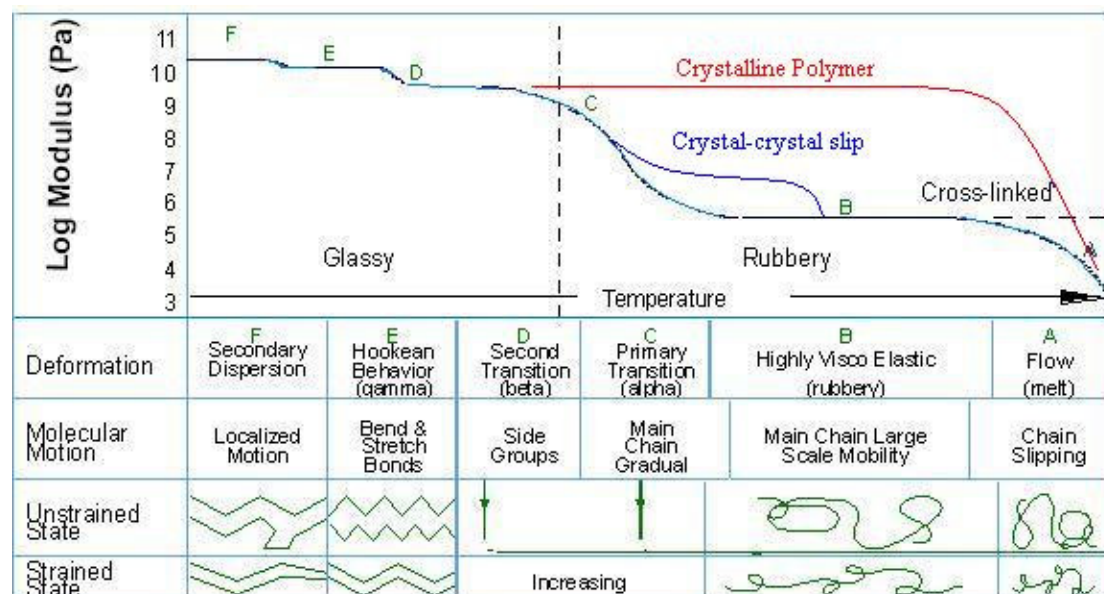


圖 3-14 高分子 DMA 溫度譜與分子鏈行為之關係

以熱壓機與模具將複材製成規格為 12×13×3mm 之動態機械分析所需試片，並在烘箱中以 50°C 的溫度下，將試片退火 72 小時。實驗中採用矩形試片之三點撓曲試驗，將動態機械性質分析儀(廠牌為 Perkin Elmer，型號為 7e)的測試頻率參數設定為 1Hz，動態作用力控制為 100mN，靜態作用力控制為 110mN，實驗升溫範圍為 -100°C~20°C，以及 2°C/min 的升溫速度。當溫度降至-100°C，則進行量測試片之高度與施加作用力，若系統達到測試條件平衡後，於 -100°C 預先平衡 15 分鐘後，在開始儲存模數、損失模數及 $\tan\delta$ 對溫度變化關係之量測，以瞭解複材物性與添加填充劑對模數補強的效果。

3-7-2 拉伸測試(Tensile Test)

整個拉伸過程中，高聚物的應力和應變關係並不是線性的，只有當應變很小時，高聚物才可視為虎克彈性體，此時的應力和應變成正比的變形稱為彈性變形(elastic deformation)。對大部分的高分子材料而言，將彈性形變定義於應變為 0.3% 以內，因此材料受力在彈性階段而對應於曲線之起始直線部分的斜率，則稱為材料的彈性模數或楊氏模數(Young's modulus)。當材料的變形超過此點時，應力與應變不再維持正比的關係，且永久不再回復而呈現塑性變形(plastic deformation)，亦即當除去應力後，無法返回其原來的位置。若以結晶型與非結晶型材料而言，此種變形機構不同。對結晶固體而言，變形是藉由差排運動滑動過程來達成；在非晶型固體和液體中，塑性變形以黏滯機構來發生。

圖 3-15 是典型的高分子材料在拉伸過程中應力與應變關係之曲

線，從圖形中可以分析出幾種拉伸試驗時所呈現出的性質：

- (1) 降服強度(yield strength)：其定義為開始塑性變形的應力水平或發生降服現象由開始偏離應力-應變曲線線性部分來決定。此點稱為降服點或比例限(proportional limit)，而降服點所對應的應力即為降服強度(yield strength or yield stress)。在材料出現降服之前發生的斷裂稱為脆性斷裂，這種情況下，材料斷裂前只產生很小的變形；而在材料降服之後的斷裂，則稱為韌性斷裂，通常有較大的應變發生。
- (2) 拉伸強度(tensile strength)：降服點之後，材料在不增加應力或應力增加不大的情況下，能發生很大的應變，在後一階段曲線又出現較明顯地上升，直到最後斷裂，此時斷裂所產生的應力，相當於結構在拉伸下可承受之最大應力值。
- (3) 韌性(toughness)：量測材料直到斷裂時吸收能量的能力。對靜態狀況(低應變率)而言，高延展性之材料其韌性亦高，而破壞能量可由 σ - ϵ 曲線至斷裂點下方之面積決定。

考慮高分子拉伸之取向、結晶效應，依分子結構的角度來看，高聚物之所以具有抵抗外力破壞的能力，主要靠分子內的化學鍵合力、分子間的凡得瓦力和氫鍵。若高分子鏈的排列方向是平行於受力方向的，則斷裂時可能是化學鍵的斷裂或分子間的滑脫；如果高分子鏈的排列方向是垂直於受力方向的，則斷裂時可能是凡得瓦力或氫鍵的破壞。

當高聚物在沒有外力的干擾下產生結晶時，其分子與微晶體是不具定向性的，如果在一外力影響的情況下，如機械拉伸，其微晶體及

分子都會具有定向性。若高聚物具有高結晶度，則拉伸將不致影響其結晶度；反之，當具有低結晶度時，則藉由拉伸可增加其結晶度。一般而言，若材料的結晶度增加，則對拉伸強度和彈性模數有提升作用。而取向可以使材料的強度提高幾倍甚至幾十倍，因為取向後高分子鏈順著外力的方向平行地排列且阻礙裂縫向縱深發展，當斷裂時，破壞共價鍵的比例大大增加，其共價鍵的強度比凡得瓦力的強度高 20 倍左右。對於無方向性的晶粒在低於 T_g 的溫度時，趨向使高聚物易脆且低強度，其脆性可能由晶粒在結晶過程期間產生空隙存在，或從球晶產生應力集中所造成，另外尚有其他重要因素，如結晶性高聚物是由含摺疊鏈的晶片所組成的，晶片被連結分子緊密束縛在一起，而連結分子從一結晶層到另一結晶層或端鏈與分子的瑕疵傾向聚集在結晶晶片之間的不定形區域，所以幾乎沒有連結分子可能存在，因而造成低強度的易脆材料，而強度主要來自連結分子。

降服與冷拉是高韌性與高衝擊強度的高聚物在拉伸過程中，所表現出的重要現象。降服表示在應力-應變曲線上有降服點存在，降服點可能為應力-應變曲線的一個明顯極大值，或曲線上具有最大曲率的區域，而冷拉表示材料在拉伸時，會有頸縮(necking)現象發生，頸縮發生於材料的某一區域，在拉伸過程中拉力幾乎為定值，而頸縮的截面積小於其他部分的截面積。降服點之後的冷拉意味著有應變硬化(strain hardening)過程，否則材料必定在拉伸的頸部斷裂，而此過程是因為拉伸時的分子定向，使模數及抗張強度增加所致，此外，結晶性高聚物的應變硬化可能是應變感應而重組結晶與定向化所造成的。若對於已經冷拉過的高聚物進行拉伸時，通常應力會急遽增加而發生破裂，在冷拉過程中，分子鏈在拉伸的方向被高度定向。結晶性

高聚物的冷拉會使球晶內摺疊鏈的構造分裂，而形成微纖維伸展鏈型態(fibrillar extended chain morphology)，結晶在拉伸的方向被高度定向。在延展性高聚物的冷拉過程，可包括三個步驟：

- (1) 薄層堆積物的旋轉，結晶捲扭及鏈的滑動。
- (2) 球晶構造經由微頸縮(micro-necking)而不連續地轉變成纖維狀的構造。
- (3) 纖維狀構造因為鏈滑動與鏈斷裂而產生塑性變形。

一般來說，剛性填充物會使的斷裂伸長量顯著減小，也會減弱材料的抗張強度，此外，粒子大小對於抗張強度也有很大的影響，但是缺乏凝集現象的複合材料，粒子大小對其模數幾乎沒有影響。通常抗張強度隨著粒子大小的增加而降低，當粒子減小時，造成填充物單位體積的表面積增加，是讓抗張強度提升的重要因素。另一方面，粒子凝集會降低材料的強度，縱然凝集體夠強可以增加起始模數，然而凝集體是聚合體中的弱點，當施加一應力就使凝集體斷裂，斷裂的凝集體如同強的應力集中點，若凝集體比原先的填充粒子還大，使的材料強度變弱，且比含有分散粒子的複合材料更弱。當複合材料含有氣泡或空洞時，特別在凝集的粒子會產生較小的密度，少量的氣泡或空洞對於應力-應變行為有很大的影響，氣泡、空洞增加時，模數與抗張強度減小。因此，複合材料具有一定的應力-應變特性，這些特性決定於混合的程度和時間，以及填充粒子表面處理的種類，藉由這樣的混合將破壞凝集體並改變分散程度及改變複合材料內的空氣含量。

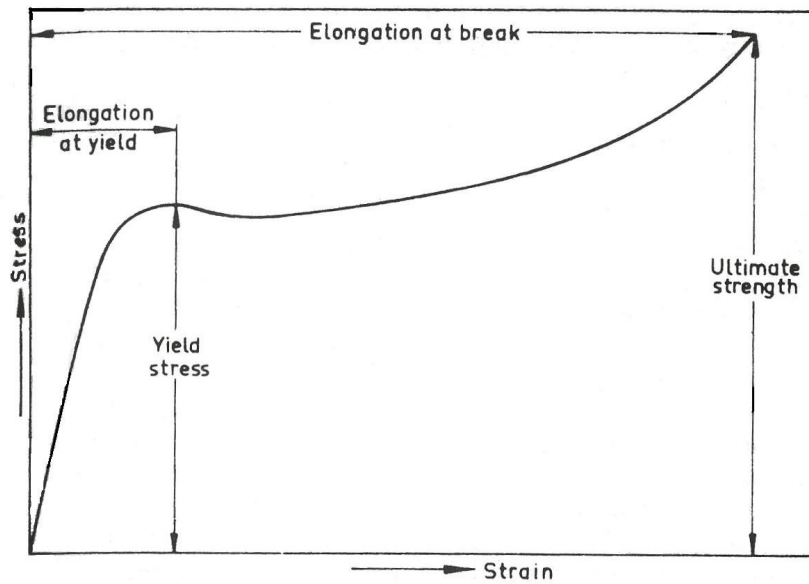


圖 3-15 典型的高分子材料在拉伸過程中應力-應變關係之曲線

本實驗採用的測試規格為 ASTM D638，即是塑膠之拉伸性質測試。利用熱壓機製得寬度為 $5.00 \pm 0.05 \text{mm}$ ，厚度為 $1.00 \pm 0.02 \text{mm}$ 的試片，並以萬能拉力試驗機(廠牌為 Instron，型號為 4467)進行拉伸測試，所使用的 load cell 為 30kN(最大拉伸荷重)，拉伸速率設定為 50mm/min。藉此拉伸測試，求得基材與複材的最大強度、最大延伸率、拉伸斷裂強度、斷裂時之延伸率與楊氏模數，模數的取點位置為 0.3% 應變。

3-8 生物分解培養液的製備

1. 首先將 20.55g 磷酸氫二鉀、3.1ml 之 0.1N 鹽酸、濃度 1.8mM 對甲酚 0.19ml 與去離子水配成 1L、濃度為 0.1M 的磷酸鹽緩衝液。
2. 將 20mg 酪胺酸酶酵素(1000U/mg)加入緩衝液中，即溶液中酵素濃度為 20U/ml，並攪拌均勻，而攪拌過程中，以 0.1N 鹽酸溶液在 pH meter 測定下，將緩衝液調整到 pH 值為 6.3。
3. 最後將溶液分成 10 個培養皿，並將厚度為 0.05 ± 0.02 mm 的 PCL、PCL-g-AA、PCL/CS(90/10)、PCL/CS/30B(85.5/9.5/5)、PCL-g-AA/CS(90/10)、PCL-g-AA/CS/30B(85.5/9.5/5)複材薄膜分別置入，以溫度為 35°C 與相對溼度 50% 的操作條件下，將培養皿置入烘箱中，來進行酵素環境下之複材分解實驗。
4. 以觀測時間為 1 個月的週期，自生物分解培養液中取出複材，經去離子水沖洗與乾燥程序，在進行複材重量分解率之測量以及於 SEM 下觀察複材生物分解之微結構變化。

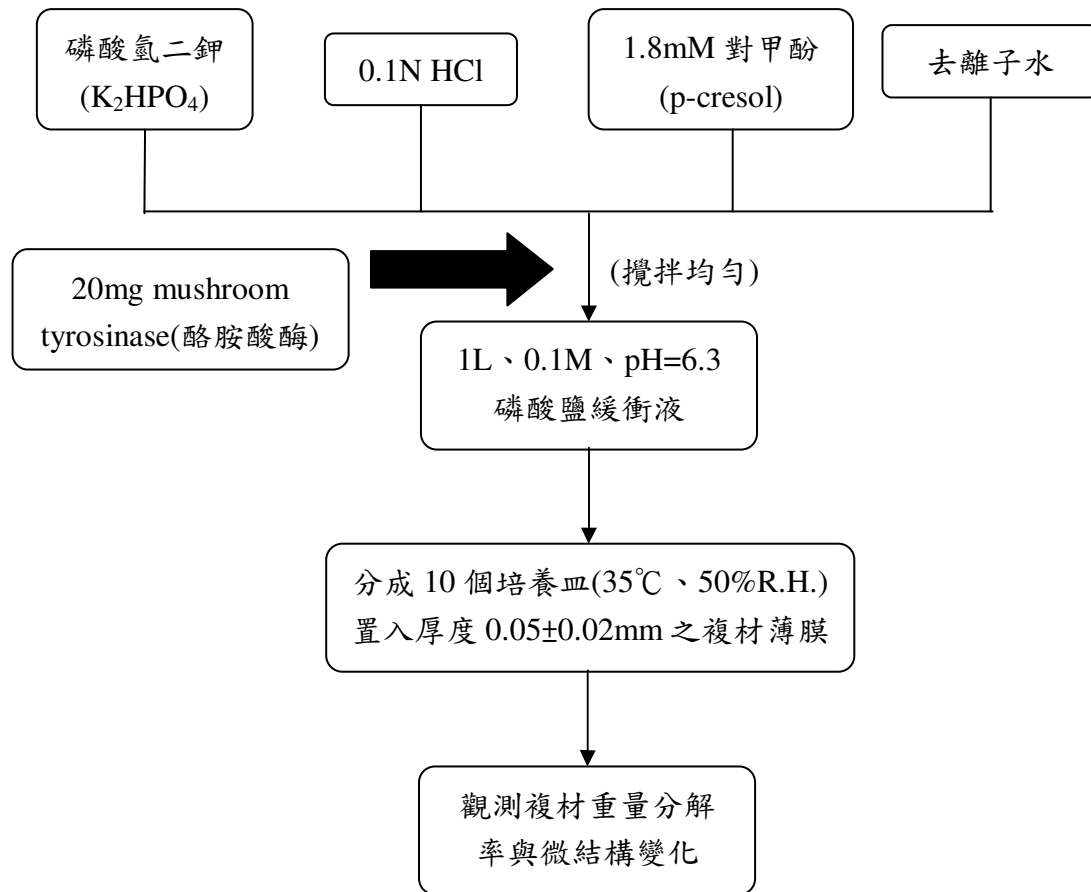


圖 3-16 生物分解培養液製備程序之流程