

參、實驗原理

3-1 環氧樹脂奈米複合材料的剝離機制^[1,19,20,26,34]

由 T. J. Pinnavaia^[19]、T. Lan^[20]、E. P. Giannelis^[26]等學者在發表文獻上，針對環氧樹脂/有機黏土奈米複合材料的研究中，對於黏土片層剝離的各種因素進行總結，歸結出兩個方向：

(1)黏土層間所釋放的反應熱要足以克服層間的凡得瓦爾力，這是黏土片層剝離的必要條件。要實現這一條件必須要求黏土層間盡可能能容納較多的環氧樹脂和硬化劑等，並取決於有機陽離子的尺寸，有機陽離子與環氧樹脂、硬化劑等的相容性和黏土有機化處理的程度等。

(2)黏土層間的反應速度要大於或等於層外的硬化速度，這是黏土片層剝離的充分條件，取決於層間有機陽離子的自我催化反應。環氧樹脂在硬化過程中，不僅存在由硬化劑所引發的硬化交聯反應，在黏土層間還存在有機陽離子所引發的硬化反應。此現象是由 T. J. Pinnavaia^[19]等在研究環氧樹脂/黏土奈米複合材料中所發現的，其機制是位於層間有機銨離子提供質子給環氧樹脂分子中的環氧基團，使環氧基團開環並發生酸催化的均聚反應，如圖 3-1 所示。層間有機銨離子發生自我催化反應並會膨脹到與釋放的熱量(用於克服層間的凡德瓦爾力)相對應的層間距，同時層外的環氧樹脂會繼續遷移和補充到層間，並進一步進行反應放熱使層間距逐步再擴大，最終導致黏土片層的 XRD 繞射峰消失而剝離。

由此看來，針對黏土片層的剝離機制應該存在兩個判斷^[34]：

(1)熱力學的判斷：

黏土片層剝離必須滿足其自由能的變化小於或等於零時才能自發進行。自由能的變化(ΔG)是由相互獨立的焓變化(ΔH)和熵變化(ΔS)兩項所組成，並分別是由環氧樹脂主體和黏土二者貢獻的總和。

環氧樹脂主體為：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3-1)$$

黏土片層的判斷視為：

$$\Delta G_c = \Delta H_c - T\Delta S_c \quad (3-2)$$

總自由能的變化(ΔG_t)為：

$$\begin{aligned} \Delta G_t &= (\Delta H_m + \Delta H_c) - T(\Delta S_m + \Delta S_c) \\ &= \Delta H_t - T\Delta S_t \end{aligned} \quad (3-3)$$

當環氧樹脂插入到黏土片層間內部時，其空間運動是受到約束的，其熵變化項 ΔS_m 是負的，即熵減少，插層受阻。然而環氧樹脂的進入又使黏土的層間膨脹，黏土片層的熵變化項 ΔS_c 為正的，即熵增加，它抵消了 ΔS_m 的減少。如果 ΔS_c 熵的增加大於或等於 ΔS_m 熵的減少(一般認為在硬化剝離過程中體系的總熵變化項 ΔS_t 變化較小)，那層間的剝離將取決於體系的總焓變化項 ΔH 。一旦層間環氧樹脂硬化反應所釋放的熱量超過使層間距達到或大於 8nm(在 XRD 中觀察不到 Bragg's 繞射峰)時所對應的凡德瓦爾吸引能 ΔH_c (吸熱)時，黏土片層將自發進行剝離，這是黏土片層剝離的必要條件。

(2)動力學的判斷：

黏土片層要能剝離，其黏土層間的有機陽離子占很重要的角色。第一，有機陽離子先使黏土有機化，使黏土層間距擴大，以利於容納

環氧樹脂分子；第二，有機陽離子催化進入到黏土層間的環氧基團，會造成環氧基團開環而發生交聯硬化反應，使得黏土層間的反應速度大於或等於層外的反應速度。而外加的硬化劑大多分散於黏土顆粒之外，使得位於黏土顆粒之外的環氧樹脂硬化速度相對較快，而黏土層間的環氧樹脂硬化速度較慢，將會導致環氧樹脂在外部快速形成交聯網狀結構，而阻止環氧樹脂和硬化劑遷入黏土層間內部，以致於黏土片層無法剝離，這是黏土片層剝離的充分條件。

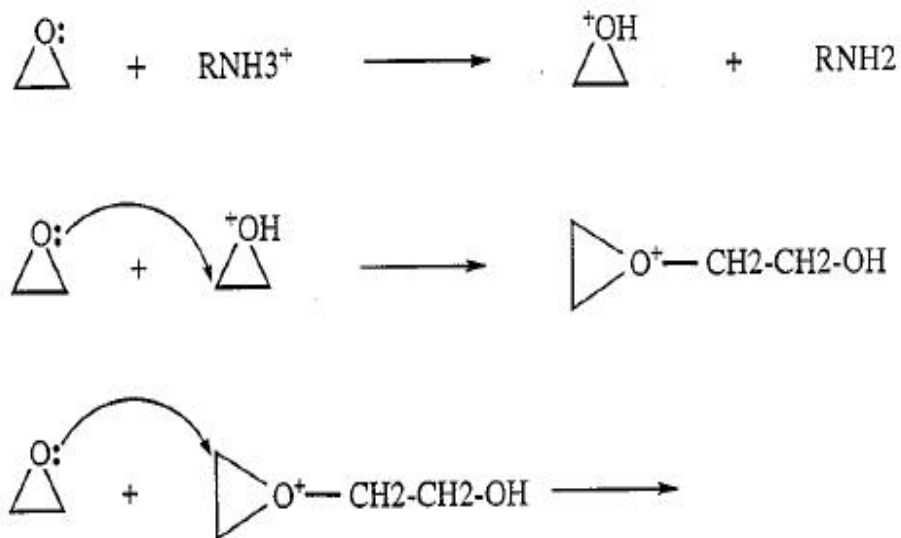


圖 3-1 黏土層間有機陽離子催化環氧基團的反應機構^[55]

3-2 冷凍乾燥原理(Lyophilization Theory)^[35,36]

冷凍乾燥技術(Freeze drying or Lyophilization)目前廣泛應用於農業(花卉之真空冷卻, 蔬菜之真空冷卻)、食品工業(真空包裝, 生肉之真空冷凍, 魚肉之真空冷凍, 速食品之真空乾燥)、醫療工業(賀爾蒙凍結乾燥, 抗生素冷凍乾燥, 血液製劑冷凍乾燥, 檢查用藥劑冷凍乾燥, 維他命劑冷凍乾燥, 血清冷凍乾燥)等。冷凍乾燥的基本原理是把物料內部的水分子先冰凍至適當的低溫, 再利用馬達抽至真空狀態, 於低溫度、低壓力環境下, 使物料內部的水分子直接由固體狀態(冰)不經液體狀態而直接選擇變成氣體狀態的方式排出。

整個冷凍乾燥過程分為二個過程：1. 冰凍過程。2. 昇華(sublimation)過程。從水的三相圖來看, 如圖 3-2 所示, 水分子在壓力為一大氣壓、溫度為 25 下的狀態相是液相, 在液態氮(-180)的控制下, 使水分子迅速由液相變成固相, 此過程為冰凍過程; 再利用馬達抽真空過程, 讓壓力降低至固-氣平衡線以下, 使水分子從固相直接轉變為氣相, 此過程稱為昇華(sublimation)。本論文也將利用冷凍乾燥原理, 使用液態氮讓黏土片層間的水分子因冰凍而體積膨脹, 再使水分子昇華離開黏土片層間, 而達到增大黏土層間距的作用。

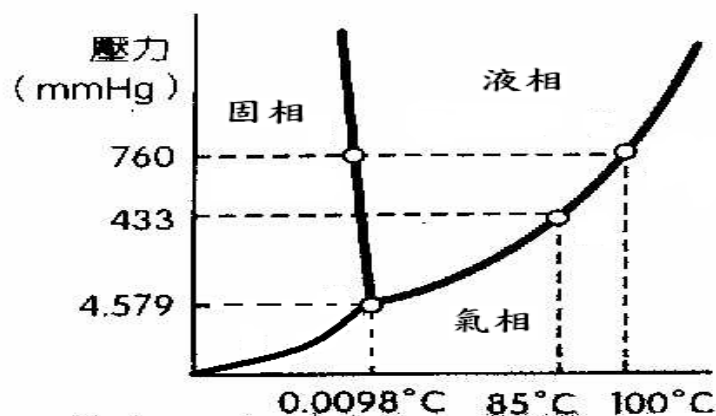


圖 3-2 水的三相圖^[35]

因為黏土結構中的八面體空隙中的 Al^{3+} 常被低價的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 置換，而四面體空隙中的 Si^{4+} 會被 Al^{3+} 置換，這些低價陽離子替代高價陽離子的結果，會導致結構層產生多餘的負電價。為了保持持電中性質，片層間常存在 Na^+ 陽離子及水分子，其中水分子的氫會跟八面體中的氧以氫鍵方式結合在一起。一般有機黏土的含水率，稱為層間水。有機化的黏土層中，因為還殘留有沒被置換出的 Na^+ 離子，故還是會有層間水的存在，含量得依據陽離子交換當量(CEC)的不同而定。

水分子於室溫狀態(25)時的密度為 0.997 g/cm^3 ，於極低溫狀態(-180)時的密度則為 0.92 g/cm^3 ，針對兩個不同溫度時的密度做倒數分別得到， $1.003\text{ cm}^3/\text{g}$ (25)及 $1.087\text{ cm}^3/\text{g}$ (-180)。表示水分子從液態相轉變為固態相時，其體積從 $1.003\text{ cm}^3/\text{g}$ 增大至 $1.087\text{ cm}^3/\text{g}$ ，體積增大 8.4%。因為層間水分子冰凍後體積會增大，原本散佈在層間的有機陽離子，會被侷限於冰凍的水分子之間，使得有機陽離子彼此因電荷排斥力增大而使層間距被迫撐大。當冰凍的水分子昇華掉一部份後，有機陽離子會形成似層狀的微胞(micelle)，穩定地存在黏土層間，如圖 3-3 所示。

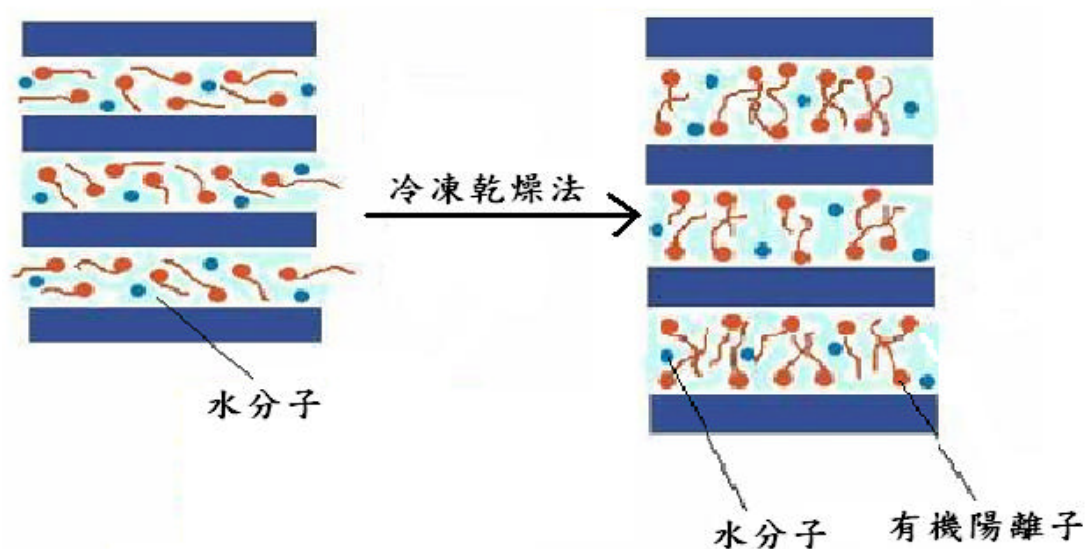


圖 3-3 有機黏土經冷凍乾燥法的示意圖^[36]

3-3 熱性質分析原理

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)。本論文中使用了 TGA 與 TMA 兩種熱分析儀器，並對其原理作介紹。

3-3-1 TGA 熱穩定性分析原理

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為準。當物質隨著環境溫度的上升或下降而改變其重量的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裂解。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。

圖 3-4 為 TGA 分析儀器基本示意圖，其原理為將待測物(sample)置於一耐高溫的容器中，此容器被置於一具有可程式控制溫度的

高溫爐中，而此待測物被懸掛在一個具有敏度及精確度的天平上，在加熱或冷卻的過程中，由於測物會因為反應導致重量的變化，這個因溫度變化而造成的重量變化可以由以上提及的天平量測量獲得。

圖 3-5 說明了一條單階段質量損失曲線的特性。圖上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 m 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。

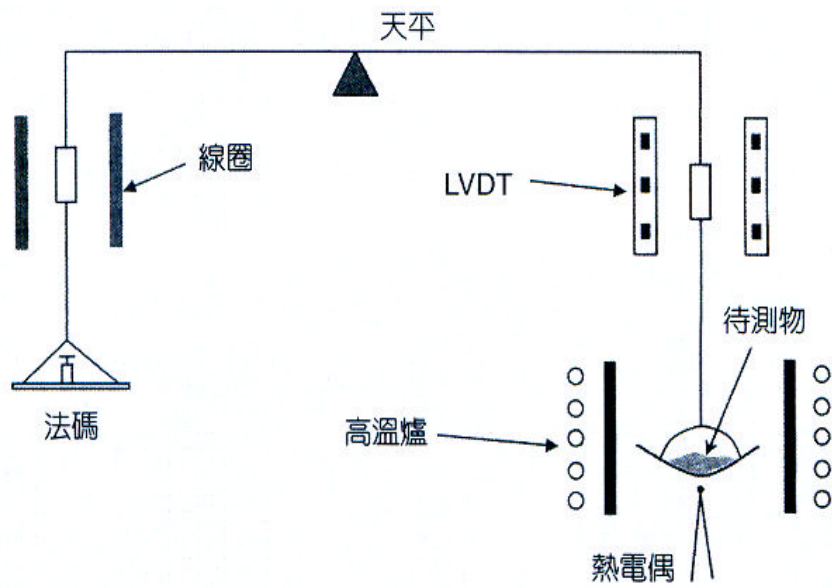


圖 3-4 TGA 分析儀器示意圖^[37]

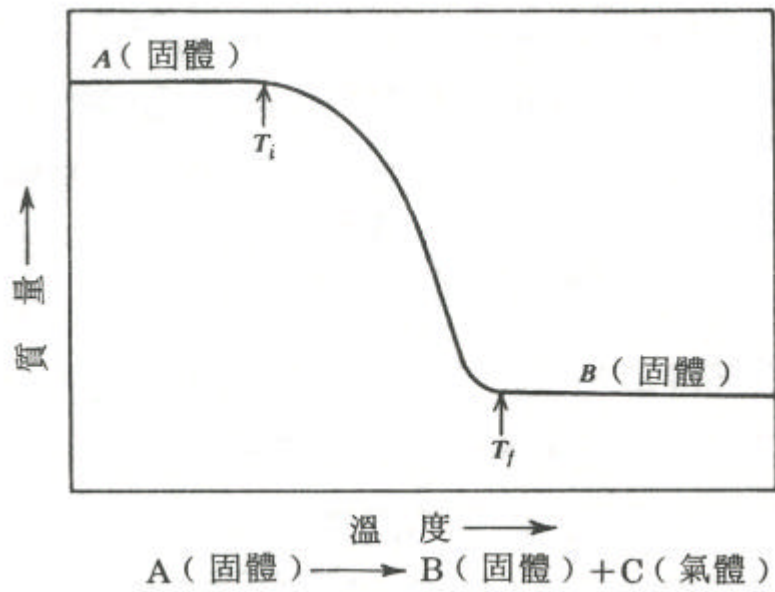


圖 3-5 一個單階段反應之 TGA 曲線特徵^[38]

3-3-2 TMA 熱膨脹分析原理

體積、形狀、長度、及其他與物質的物理形態有關的性質改變，組成一類廣大的熱分析研究，稱為熱-機械學法(Thermal Mechanical Methods)。熱-機械學法有兩種：(1)熱膨脹法(Thermal Dilatometry)；(2)熱-機械分析(Thermal Mechanical Analysis)。其原理大致相同，本論文利用 TMA 來研究環氧樹脂的線性熱膨脹，並對 TMA 做以下介紹。以 A. P. Gray^[38]探討 TMA 曲線的倒數方法(DTMA)，一般試樣其線性長度隨溫度變化的關係式如下：

$$l = l_0 (1 + \alpha T) \quad (3-1)$$

其中 l 為試樣在溫度 T 的長度， l_0 為在 0 的長度， α 為線性熱膨脹係數。在 TMA 中是記錄 l 隨溫度變化的情形，在無相轉變時，其圖形是一條斜率為 α 的直線。如將方程式(3-1)對時間作微分，則得下列方程式：

$$\frac{d l}{d t} = l_0 \alpha \left(\frac{d T}{d t} \right) \quad (3-2)$$

其中 dT/dt 為加熱速度，是常數。

熱機械分析儀(Thermal Mechanical Analyzer,TMA)是最常用來量測熱膨脹係數的儀器之一，如圖 3-6 所示。其方式是利用在樣品上施予一固定大小的力，並藉由可溫控的爐體，在升溫或降溫時，材料會膨脹或收縮，藉由 TMA 可量測到探針(Probe)的變化，藉此量得膨脹係數或收縮係數值。一般高分子材料會有明顯的相變化點，如在 T_g ， T_c ， T_m 時。材料經過 T_g 時，

分子鏈擺動體積會變大，因此 TMA 測試觀察到材料在 T_g 點後的膨脹係數較 T_g 點前為大，並因此形成轉折點。其轉折點即為 T_g 點(玻璃轉移溫度)，如圖 3-7 所示。本論文使用環氧樹脂為基材，主要在探討添加有機黏土時，對熱膨脹係數的影響。

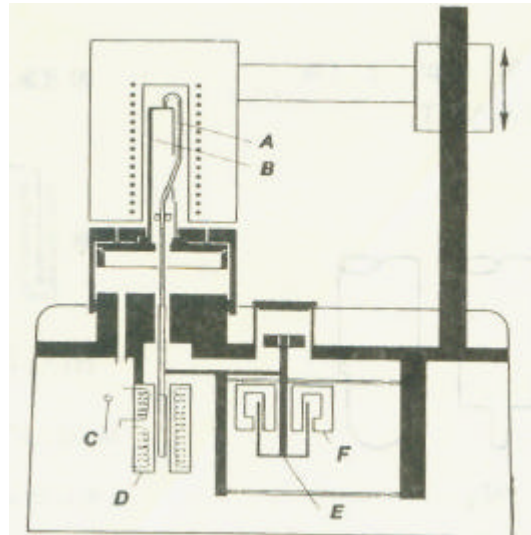


圖 3-6 熱機械分析儀結構示意圖^[39]

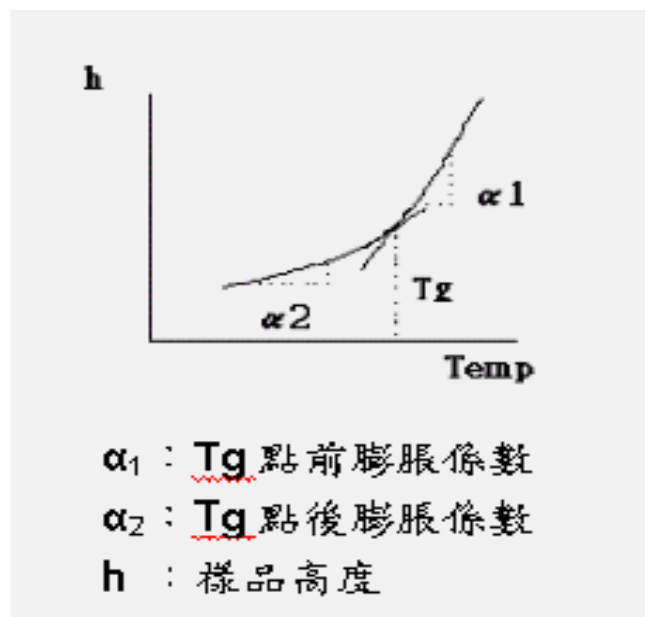


圖 3-7 TMA 之熱膨脹係數示意圖^[39]

3-4 形態學分析原理

3-4-1 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的分析。當 X 射線照射晶體樣品時，由於晶體中原子排列的規則性，光束不僅會由表面層之原子反射，且部分會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：

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

以銅靶(CuK α)為例，X-ray 的波長 $\lambda = 0.154\text{nm}$

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時，X 射線會進入不同層(以 n 表示)的平面中，因而產生繞射。藉由改變不同的入射角 θ ，當材料的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，如圖 3-8 所示。利用布拉格定律，可以根據 X-ray 繞射分析圖中繞射峰(d_{001})出現的位置，計算出蒙脫土片層之間的層間距離，進而判斷出是屬於插層型或剝離型的

奈米複合材料。

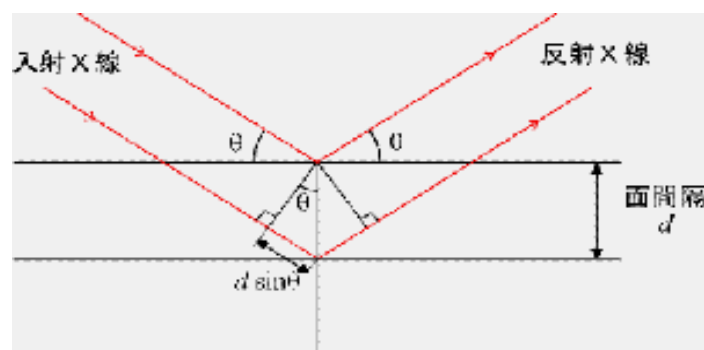


圖 3-8 X-ray 繞射示意圖^[39]

3-4-2 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscopy, TEM)

在各式材料分析儀器中，電子束是最常用的入射激發源之一；入射電子照射在固體材料時，會與固體內的原子相互作用，包括：入射電子散射及入射電子對固體原子的激發。而在電子與材料的作用區會有彈性散射(elastic scattering)與非彈性散射(inelastic scattering)同時發生。我們可藉由彈性散射電子(elastic scattering)得到材料內部微結構及原子結構的訊息。此外，亦可利用非彈性散射電子(inelastic scattering)得到材料內部成份與鍵結的訊息。用來撞擊試片的高能量電子是由電子槍中的鎢絲燈(W)或六硼化鐳(LaF₆)受熱游離所產生的。電子在經過電磁透鏡及物鏡的聚焦作用後，會直接打到試片的表面上。但由於試片相當薄(60-90nm)，電子束其實是會直接貫穿試片的。這些穿透的電子及散射電子(scattered electrons)會在試片下方的螢光底片上產生特殊的放大繞射影像。當影像的產生僅由穿透電子而引起時，稱之為「亮場影像 (bright-field image)」；當影像的產生

僅由散射電子而引起時，稱之為「暗場影像 (dark-field image) 」。影像的對比程度與通過試片的電子束強度有關。由於TEM影像的對比效應，係由原子相對於其位於完美位置的移動所產生的，因此晶格缺陷的形式 (亦即布拉格向量) 可藉由觀察不同繞射條件下的影像而得到。在暗場影像下，差排會以暗線的型態出現；但在亮場影像下，差排會以亮線形態出現。在倍率的放大上，TEM和光學顯微鏡的原理一樣，都是藉由透鏡的作用來達到放大效果。TEM最大的優點是可以達到1.8~2Å的高解析度。TEM最大的缺點是試片的製作過程過於繁瑣耗時，而且屬於破壞性的分析技術^[40]。

圖 3-9 為環氧樹脂/有機黏土奈米複合材料之 TEM 圖形，圖中顏色較淡的為環氧樹脂主體，顏色較深的線條由有機黏土片層所形成，由此圖中可看出環氧樹脂已進入有機黏土片層中，並撐大其層間距，層間距約為 10-15nm，圖中並且可明顯地看出黏土片層仍呈規則地排列，所以可斷定為插層型的奈米複合材料^[22]。

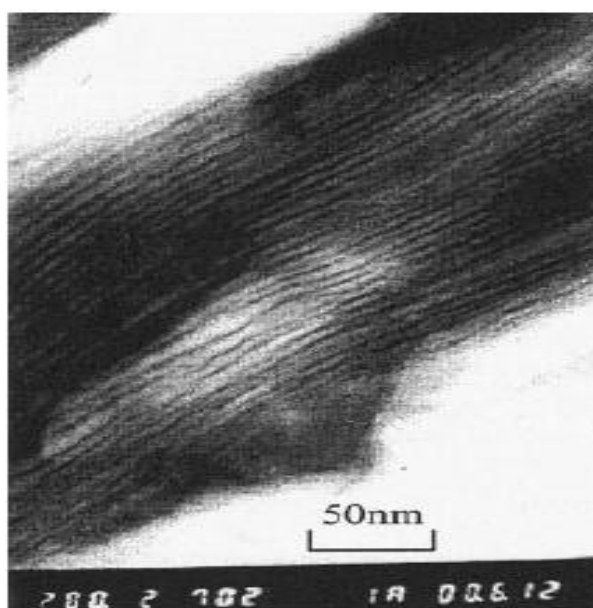


圖 3-9 環氧樹脂/有機黏土奈米複合材料的 TEM 圖形^[22]

3-5 機械性質分析原理

3-5-1 動態機械分析(DMA)

一理想的彈性體是當受到外力後，平衡形變是瞬時達到的，與時間無關；一理想的黏性體是當受到外力後，形變是隨時間呈線性發展的；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 3-10 所示。

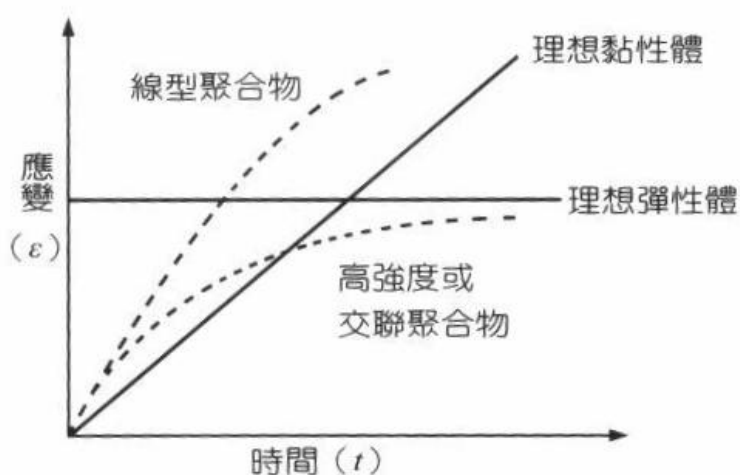


圖 3-10 不同材料在恆應力下形變與時間的關係圖^[41]

高聚物的力學性質隨時間變化的關係，而統稱為力學鬆弛。根據高分子材料受到外部作用力的情況不同，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、滯後和力學損耗等現象^[41,42,43]。以下將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，所以形變會落後於應力，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應變，則彈性體、黏性體與黏彈性體間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居於兩者之間(即 $0^\circ \sim 90^\circ$)，如圖 3-11 所示。

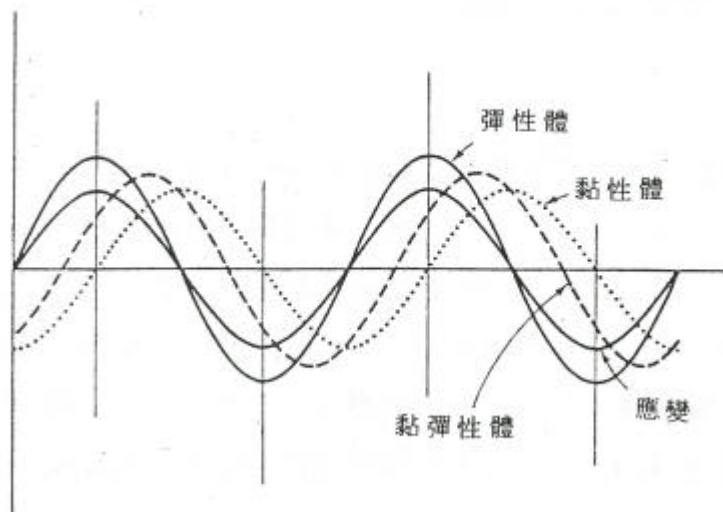


圖 3-11 彈性體、黏性體、黏彈性體施加正弦應變之應力回應^[43]

一般而言，蠕變和應力鬆弛現象是靜態力學鬆弛的過程，而在動態的應力、應變作用下發生的滯後現象和力學損耗，則是動態力學的鬆弛，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 3-12 所示。

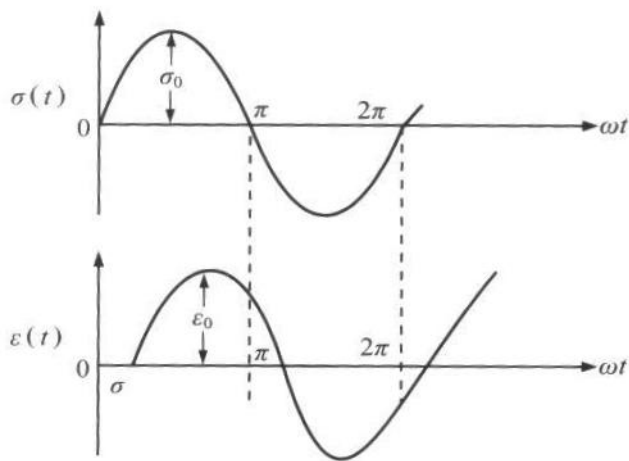


圖 3-12 黏彈性體之應力與應變隨時間變化的關係圖^[41]

當輸入一正弦週期變化的應力於高分子中時，其應變的回應情形與相位角(phase angle)的關係如下所示：

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \quad (3-3)$$

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t - d) \quad (3-4)$$

式中 σ ：應力

σ_0 ：應力最大值

ϵ ：應變

ϵ_0 ：應變最大值

ω ：角頻率=2 π f (f 為頻率)

d：相位角

$\epsilon(t)$ 落後於 $\sigma(t)$ 的原因是聚合物在變形時，分子會重新排列；在排列過程中，分子與分子之間因摩擦而生熱，這種摩擦生熱會消耗掉一部份能量。或者說由於分子之間在受到外力變形時，一部份所接受到的能量會被分子之間的摩擦消耗掉，故當外力取消，聚合物恢復原狀時對外所作的功，會小於當初外力對聚合物所作的功^[41]。

另一種方法是用複數表示：

$$s(t) = s_0 e^{i\omega t} \quad (3-5)$$

$$e(t) = e_0 e^{i(\omega t - d)} \quad (3-6)$$

則

$$E = \frac{s(t)}{e(t)} = \frac{s_0 e^{i\omega t}}{e_0 e^{i(\omega t - d)}} = \frac{s_0}{e_0} e^{id} \quad (3-7)$$

$$e^{id} = \cos d + i \sin d$$

$$E = \frac{s_0}{e_0} (\cos d + i \sin d) \quad (3-8)$$

$$\text{令 } E' = \frac{s_0}{e_0} \cos d \quad E'' = \frac{s_0}{e_0} \sin d$$

$$\text{則 } E = E' + iE'' \quad (3-9)$$

定義 E 為材料之儲存模數(storage modulus), 為彈性特性及儲存能量之能力； E' 為損失模數(loss modulus), 為黏性特性及消耗能量的能力

$$\text{而 } \tan d = \frac{E''}{E'} \quad (3-10)$$

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)。

以一種簡單的方式來描述 E 和 E'' 的關係，將一顆球由一高度落下，其位能轉換為兩部分：一為反彈的能量，即儲存模數；另一為摩擦生熱或形變所損失的能量，即損失模數，如圖 3-13 所示。

當在聚合物基材中添加層狀的剛性黏土填充物時，若在高填充濃度下，將使 DMA 中的轉移區域變寬和儲存模數增加且降低阻尼。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 之增加所引起的，這些機構包括：

- (a) 黏土粒子接觸所產生的摩擦力。
- (b) 黏土粒子與高分子之間的黏著不良時，黏土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。

高分子運動的單元具有多重性，它可以是側基、支鏈、鏈節、鏈段和整個分子等。高分子在固定頻率下，其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。圖 3-14 所顯示的是高分子 DMA 溫度譜與分子鏈行為的關係，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，此時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會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，此種運動會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)若溫度再上升，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而不斷改變構象。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的變形；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很大的形變，一旦外力除去時，分子鏈又會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，所需的外力顯然比在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)。

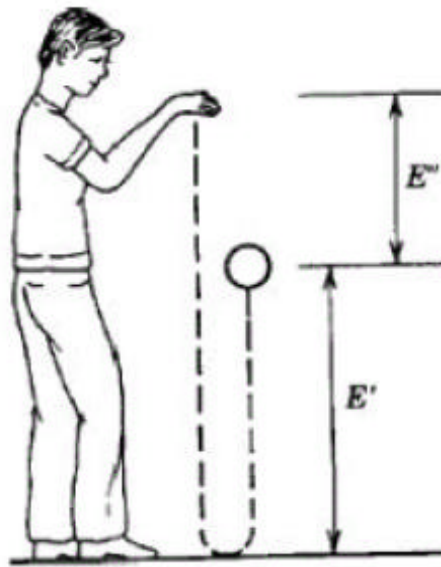


圖 3-13 高分子材料之儲存模數與損失模數示意圖

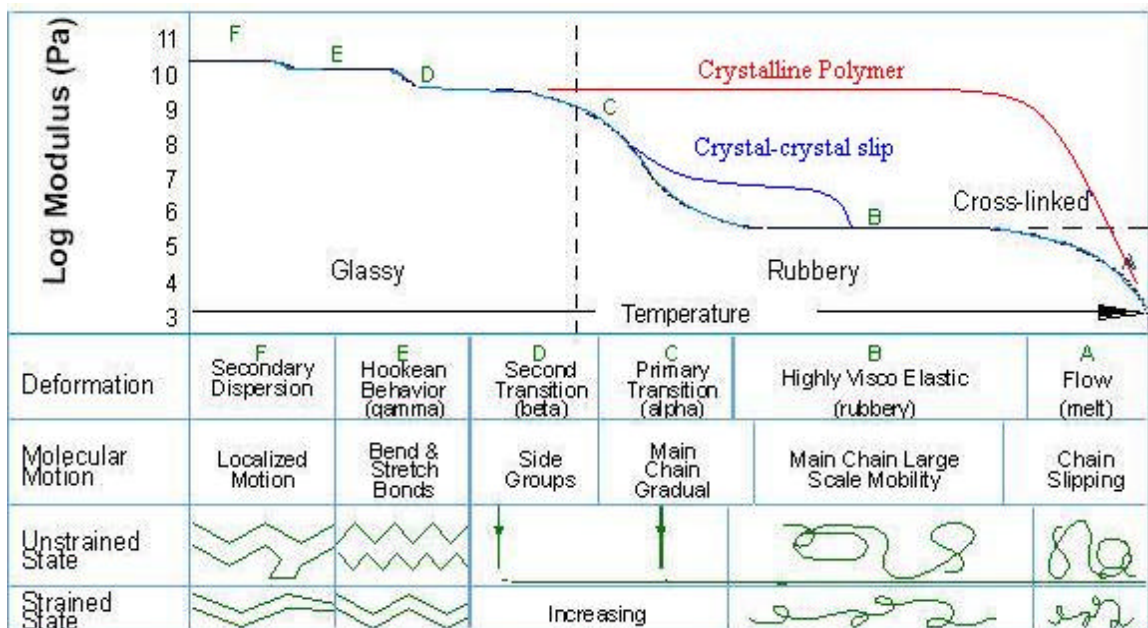


圖 3-14 高分子 DMA 溫度譜與分子鏈行為的關係^[37]

3-5-2 拉伸測試(Tensile Test)^[44,45]

高聚物的應力-應變試驗是最常用來研究高聚物形變與斷裂的力學試驗，尤其是拉伸測試。拉伸強度是表示材料強度的重要性質之一，依據ASTM D638試驗方法，將材料裁成啞鈴形(dumb-bell)，在拉伸試驗機中，以一定的速度延伸，拉至斷裂為止。物體受到外力拉伸之後，它會在它的外型或大小尺寸上產生變化。幾何形態之改變稱為應變(, Strain)，而內部產生相抗衡之力量稱為應力(, Stress)，也就是當材料在試驗機中所受的外力，除以試片的截面積，即為材料所受的應力。

圖 3-15 是典型高聚物材料在拉伸過程中應力與應變關係的曲線，拉伸應力是由初始截面積計算的，所以此曲線又稱工程應力-應變曲線。曲線上有四個特徵點 A、Y、B 和 D 點。

曲線上 A 點所對應的應力為 s_L ，表示材料合乎虎克定律(Hooke's law)的上限應力。當材料受力低於 s_L 時，外力去除後可以恢復原狀而不會發生形變。因應力-應變之間保持線性比例關係，比例係數(直線的斜率)就是材料的彈性模數 E(Elastic Modulus)或稱為楊氏係數(Young's Modulus)，以方程式 3-11 表示。

$$E = \frac{ds}{de} = \frac{s_L}{e_L} \quad (3-11)$$

當材料受力大於 s_L 時，應力-應變之間偏離線性關係，應力增大到曲線上的極大值時，出現應變增加而應力不變或應力先下降後不

變的現象，這一現象稱為材料的降服。即曲線上的 Y 點稱為降服點 (yield point)，其所對應的應力 σ_y 和應變 ϵ_y 分別稱為降服應力 (yield stress) 和降服應變 (yield strain)。有時材料很難判斷出降服點，其決定方法可以從應變為 0.2% 處作一直線平行於虎克彈性區而與應力-應變曲線的交點處，即為降服點。

降服點把整個應力-應變曲線分為兩個部分，在降服點之前，即 $\sigma < \sigma_L$ 時，為彈性區-材料在除去應力後，形變可完全回復，不會發生任何永久形變。在降服點之後，即 $\sigma > \sigma_y$ 時，出現塑性行為，稱為塑性區-材料除去應力後，會發生永久形變。

曲線上 D 點所對應的應力稱為冷拉應力 (cold stretching stress) σ_d ，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，在拉伸過程中應力幾乎為定直，並且頸縮的截面積小於其它部分的截面積。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，分子鏈在拉伸的縱方向被高度定向所致，使得模數及抗張強度增加。對於已經冷拉過的高聚物再進行拉伸試驗時，會因為應力急遽增加而發生斷裂現象。

曲線上 B 點稱為斷裂點 (fracture point)，即材料繼續受應力而延伸至斷裂時的點，其所對應的應力 σ_b 稱為斷裂強度 (fracture strength) 或拉伸強度 (tensile strength)；所對應的應變 ϵ_b 稱為斷裂應變 (fracture strain) 或斷裂伸長率 (elongation at break)。

整個應力-應變曲線下所圍的面積大小則稱為斷裂能(fracture energy)。斷裂能表示為每單位體積材料斷裂時所需的能量大小，單位為 J/m^3 ，以方程式 3-12 表示。在工業上，把斷裂能用來判斷材料韌性(toughness)大小的指標。斷裂能大，材料韌性大；斷裂能小，材料韌性小。

$$W = \int_0^{e_b} \sigma \, de \quad (3-12)$$

一般用來判斷材料強與弱的指標是斷裂強度，判斷材料剛與軟的指標是楊氏係數，判斷材料脆與韌的指標則是斷裂能。

高分子聚合材料的種類非常廣，它們的應力-應變行為差別很大，大致可分為四類，如圖 3-16 所示。(a)剛而脆，具有高楊氏係數、高拉伸強度，沒有降服點，如 ABS 塑膠。(b)剛而強，具有高楊氏係數、高拉伸強度，有降服點，如塑化聚氯乙烯。(c)軟而韌，具有低楊氏係數、降服點低或不明顯的降服點，如各種橡膠材料。(d)剛而韌，具有高楊氏係數、明顯的降服點、降服強度和拉伸強度都高，如硬質 PVC。

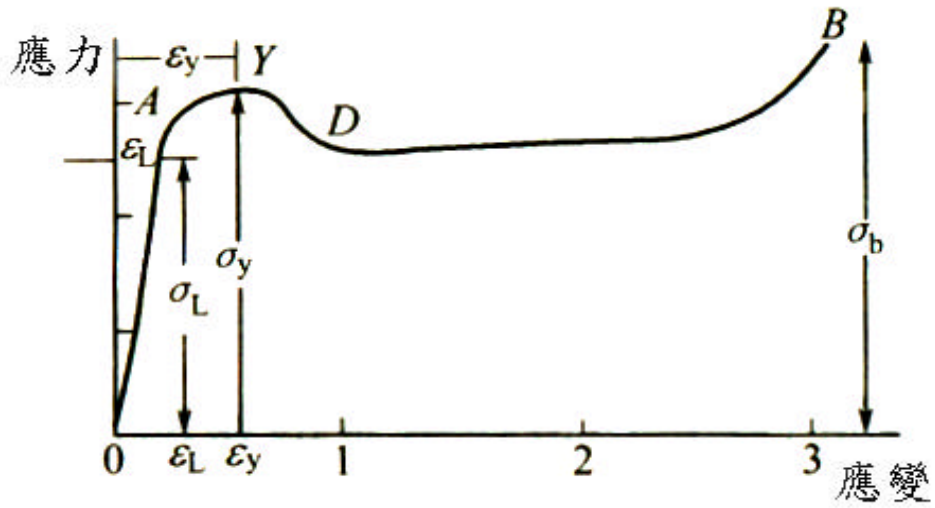


圖 3-15 典型高聚物材料在拉伸過程中應力-應變關係的曲線^[44]

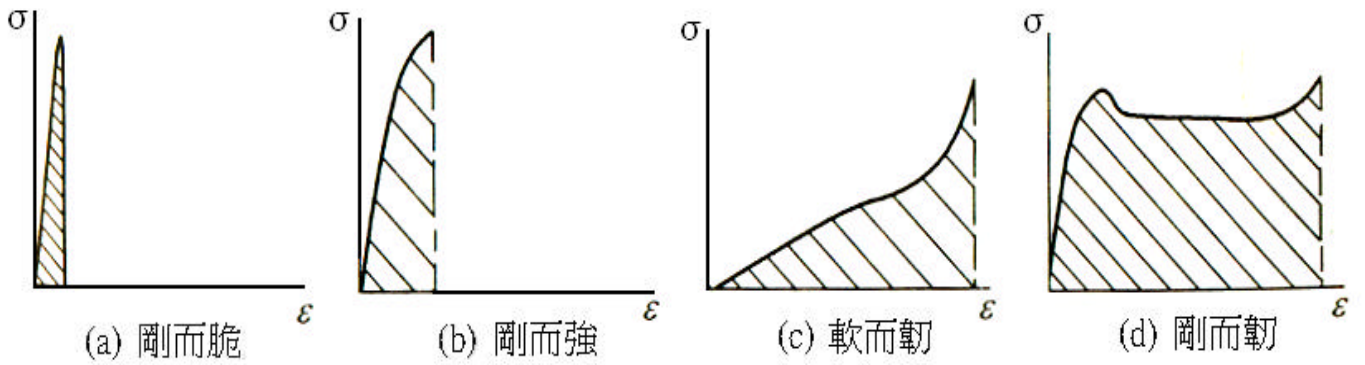


圖 3-16 四種典型高聚物材料的應力-應變曲線^[44]