

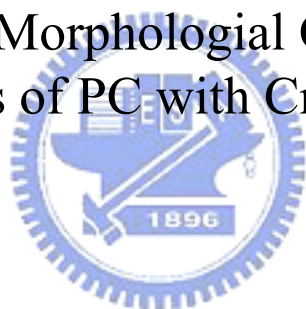
國立交通大學

機械工程研究所

碩士論文

聚碳酸酯與結晶性聚合物的聚摻物的形態觀察
之研究

A Study on Morphological Observation of
Polymer Blends of PC with Crystalline polymer



研究生：李訓國

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國九十四年六月

聚碳酸酯與結晶性聚合物的聚摻物的形態觀察
之研究

A Study on Morphological Observation of
Polymer Blends of PC with Crystalline polymer

研究生：李訓國

Student : Hsin-Kuo Li

指導教授：陳仁浩

Advisor : Ren-Haw Chen



Submitted to Institute of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Mechanical Engineering

June 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年六月

聚碳酸酯與結晶性聚合物的聚摻物的形態觀察 之研究

研究生：李訓國

指導教授：陳仁浩 教授

國立交通大學機械工程研究所



高分子聚摻物為目前高分子材料的發展重心，其可大幅的提高塑膠物性、提升附加價值，使高分子材料的應用範圍更廣。而高分子聚摻物的物理、化學性質與高階形態分佈有高度的相關性，若能清楚的觀察到聚摻物的高階結構，便能解釋摻混後的高分子聚摻物所具有的功能特性的機制。本研究探討利用不同試片處理技巧配合不同的分析儀器，以觀察高分子聚摻物的形態，期能比較歸納出，在各種條件下適合使用的觀察技術。

(關鍵字：試片處理、觀察技巧、聚摻物、高階結構、PC、PEEK、iPP)

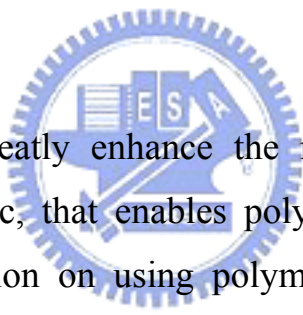
A Study on Morphological Observation of Polymer Blends of PC with Crystalline polymer

Student : Hsin-Kuo Li

Advisor : Ren-Haw Chen

Institute of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

Abstract



Polymer blend can greatly enhance the mechanical properties and additional value of plastic, that enables polymer blend a research key issue and wider application on using polymer material. However, the physical and chemical property of polymer blend is highly relative to its morphologies. Once the morphologies of polymer blend can clearly be observed, the characteristic mechanism of polymer blend can be explained.

This study attempts to observe the morphologies of polymer blend using different analytic instruments with different specimen treatment methods. Hopefully, the suitable observation technology under various process conditions could be concluded.

(key words : specimen treatment 、 observation technology 、 polymer blend 、 morphologies 、 PC 、 PEEK 、 iPP)

誌謝

在這兩年的研究所生活中，首先要感謝指導教授陳仁浩老師，在這兩年來的諄諄教誨，教導我明白做研究所須具有的態度與觀念，也於研究遭遇瓶頸時給予我適時的幫助，是本篇論文得以完成的重要推手，在此向老師致上最深的敬意。

再來感謝研究室的眾伙伴們，感謝劉安誠學長不吝的分享其學習經驗，讓我避免掉許多錯誤，也彌補了經驗上的不足。感謝盧明初學長在實驗上的指導，使我的實驗能夠順利完成；以及休閒活動的提供，讓我有良好的壓力宣洩管道。感謝畢業學長禮源、承德及志軒在碩一時的照顧，讓我這初入研究所的新生，很快的適應研究所生活。感謝濬賢及坤宏在這兩年研究所生活的陪伴，不論是課業上或生活上都相互扶持，共同成長，讓我充實的度過每一天。同時也感謝忠晉、沛源及旭昌三位學弟於實驗進行時的協助。

最後，感謝父母對我長期的栽培與支持，讓我能夠順利取得碩士學位。還有感謝姐姐及妹妹的包容與體諒，使我沒有後顧之憂，專注於求學。此外，還有其他關心我的親朋好友，在此也一併致上我最深的謝意。

目錄

摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VI
第一章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 文獻介紹.....	2
1.3 研究動機與目的.....	5
1.4 研究方法.....	6
第二章 聚摻物的形態之觀察.....	7
2.1 聚摻物.....	7
2.1.1 不相容之聚摻物.....	7
2.1.2 完全相容之聚摻物.....	7
2.1.3 聚摻物相容性之判定.....	8
2.2 光學顯微鏡.....	10
2.3 電子顯微鏡.....	11
2.4 試片處理技巧.....	13
第三章 聚碳酸酯與結晶性高分子材料的聚摻物的觀察方法之開發.....	22
3.1 實驗及量測儀器.....	22
3.2 材料之介紹.....	22
3.3 材料與觀察試片之準備.....	24
3.4 蝕刻法.....	24

3.5 光學特性.....	25
第四章 PC/PEEK聚摻物的形態分佈之觀察結果	30
4.1 PC/PEEK聚摻物之形態觀察	30
4.2 各種蝕刻液效果之比較	30
第五章 PC/IPP聚摻物的結晶形態之觀察結果	38
5.1 純IPP在不同保壓力下之結晶形態觀察	38
5.2 PC/IPP聚摻物在不同保壓力下之結晶形態觀察	39
5.3 PC/IPP聚摻物之結晶形態與其物性之關係.....	42
第六章 結論與建議	64
參考文獻.....	66



表目錄

表 3.1 PC、PEEK 與各蝕刻溶液之反應.....	27
表 3.2 遲延板和補償器適用的範圍及應用.....	27

圖目錄

圖 2.1 高分子聚摻物分類.....	15
圖 2.2 相互貫穿聚合物網路.....	15
圖 2.3 聚摻物混合自由能的變化情況.....	15
圖 2.4 聚摻物的相圖.....	16
圖 2.5 相容 PPO/PS 聚摻物之 DSC 圖.....	16
圖 2.6 不相容 M-LLDPE/LDPE 聚摻物之 DSC 圖.....	17
圖 2.7 明視野顯微鏡光路徑圖.....	17
圖 2.8 暗視野顯微鏡光路徑圖.....	18
圖 2.9 微分干涉對比顯微鏡光路徑圖.....	18
圖 2.10 相位差顯微鏡光路徑圖.....	19
圖 2.11 偏光顯微鏡光路徑圖.....	19
圖 2.12 SEM 裝置圖及其電子成像路徑.....	20
圖 2.13 TEM 裝置圖及其電子成像路徑圖.....	21
圖 2.14 AFM 裝置圖.....	21
圖 3.1 結晶軸方向對影像的明暗影響.....	28
圖 3.2 正、負光性球晶之判斷.....	28
圖 3.3 片晶成長方向與結晶光性關係.....	29
圖 4.1 50%鉻酸對於不同比例 PC/PEEK 之蝕刻效果.....	32
圖 4.2 100%硝酸對於不同比例 PC/PEEK 之蝕刻效果.....	33
圖 4.3 80%硫酸對於不同比例 PC/PEEK 之蝕刻效果.....	34
圖 4.4 丙酮對於不同比例 PC/PEEK 之蝕刻效果.....	35
圖 4.5 DETA 對於不同比例 PC/PEEK 之蝕刻效果.....	36
圖 4.6 PC/PEEK(50/50)DETA 蝕刻 30MIN 後 SEM 影像.....	37

圖 5.1 ASTM D638 標準成形塑膠之拉伸試片尺寸.....	43
圖 5.2 純 IPP 於保壓力 500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶.....	43
圖 5.3 純 IPP 於保壓力 500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶.....	44
圖 5.4 純 IPP 於保壓力 1000BAR、模溫 120°C 下等溫結晶.....	44
圖 5.5 純 IPP 於保壓力 1000BAR、模溫 120°C 下等溫結晶.....	45
圖 5.6 純 IPP 於保壓力 1500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶.....	45
圖 5.7 純 IPP 於保壓力 1500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶.....	46
圖 5.8 PC/IPP(10/90)於保壓力 500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶.....	46
圖 5.9 PC/IPP(10/90)於保壓力 500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶.....	47
圖 5.10 PC/IPP(10/90)於保壓力 1000BAR、模溫 120°C 下等溫結晶....	48
圖 5.11 PC/IPP(10/90)於保壓力 1500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶....	49
圖 5.12 PC/IPP(20/80)於保壓力 500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶.....	50
圖 5.13 PC/IPP(20/80)於保壓力 1000BAR、模溫 120°C 下等溫結晶....	51
圖 5.14 PC/IPP(20/80)於保壓力 1500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶....	52
圖 5.15 PC/IPP(40/60)於保壓力 500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶.....	53
圖 5.16 PC/IPP(40/60)於保壓力 1000BAR、模溫 120°C 下等溫結晶....	54
圖 5.17 PC/IPP(40/60)於保壓力 1500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶....	55
圖 5.18 PC/IPP(50/50)於保壓力 500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶.....	56
圖 5.19 PC/IPP(50/50)於保壓力 1000BAR、模溫 120°C 下等溫結晶....	57
圖 5.20 PC/IPP(50/50)於保壓力 1500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶....	58
圖 5.21 PC/IPP(60/40)於保壓力 500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶.....	59
圖 5.22 PC/IPP(60/40)於保壓力 1000BAR、模溫 120°C 下等溫結晶....	60
圖 5.23 PC/IPP(60/40)於保壓力 1500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶....	61
圖 5.24 PC/IPP(80/20)於保壓力 500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶.....	62
圖 5.25 PC/IPP(80/20)於保壓力 1000BAR、模溫 120°C 下等溫結晶....	62
圖 5.26 PC/IPP(80/20)於保壓力 1500BAR、模溫 120°C 下等溫結晶....	63
圖 5.27 PC/IPP 聚摻物在不同保壓力下之抗拉強度圖.....	63

第一章 序論

1.1 研究背景

自二次大戰後，高分子材料已是世界各國化學工業成長最快速的一環。據估計超過四分之一的化學研究經費花在高分子的研究上，且絕多數的技術人員從事於此項工作[1]。高分子材料由於具有價格低廉、質量輕盈、可塑性高以及耐腐蝕、不生鏽等優點，還有加工程序的容易與便宜，因此被廣泛的利用，並逐漸取代一些原本陶瓷或金屬製造的產品。隨著高分子加工成形技術與高分子聚合材料的發展與進步，其應用從傳統的民生工業、包裝、電器、汽車零件等產品上，拓展至較高科技的光電零組件、生醫用材料、資訊通訊與為電子元件等，使得高分子產品具有更高的經濟價值。

高分子材料依化學組成可分為均聚合體(homopolymer)、共聚合體(copolymer)、聚摻合體(polymer blend)及複合材料(composites)等四大項[2]，早期的發展以均聚合體及共聚合體為主，其中均聚合體僅含一種重複單位，而共聚合體包括無規則共聚合體(random copolymer)、嵌段共聚合體(block copolymer)、接枝共聚合體(graft copolymer)等，主要為利用縮合聚合反應(condensation polymerization)及加成聚合反應(addition polymerization)等化學合成反應來合成出新的高分子材料，多數的單體聚合問題在六十年代已經解決，目前生產技術的發展要求高分子材料具有更多樣化、更高的綜合性能。

四十年代，因航空工業的需要，發展了玻璃纖維強化塑酯的雷達罩，從此出現了複合材料這一名稱；五十年代以後陸續發展了碳纖維、石墨纖維和硼纖維等高強度(strength)、高模量(modulus)纖維，七十年代又出現了芳香族聚醯胺纖維(PI)[1]。這些高強度、高模量纖維能與合成樹脂、碳、石墨、陶瓷、橡膠等非金屬基體或鋁、鎂、鈦等金屬基體複合而成各具特點的複合材料。用兩種或兩種以上的不同纖維作增強材料，不但可降低成本，且其混合效應超過一般的混合規律，應用範圍廣，品種多，性能優異，有極大的發展潛力。

五十年代出現了高抗衝擊聚苯乙烯(HIPS)和ABS[3]工程塑膠，其屬於聚摻合體，它們不是單一的高分子，而是由兩種或多種高分子組成的複合體系[4]。聚摻合體的性質取決於相與相間的分佈關係以及界面間的形態，而不同的加工條件、混合比例及添加物都可能影響高分子的高階結構，而造成相容或不相容、連續相或非連續相、結晶或非結晶，進而影響高分子的物理與化學特性。目前高分子摻混技術被廣泛的應用在調整塑膠的機械性質(如提高耐衝擊強度)及強化特定的功能賦予(如導電)等方面，為高分子材料開發的主要途徑之一。

高分子材料在成形或混練過程中會產生不同的結晶行為、分子排列及相分佈，而產生特殊的高階結構，高階結構又與高分子材料的性質有著密切的相關性，因此清楚掌握高階結構的狀態，對於了解高分子材料的性質之機制，以及預測材料的性能，非常重要。長久以來，持續有許多的研究都針對高分子材料的高階結構進行細部分析，企圖利用不同的觀察儀器加上特殊的試片處理技巧，來顯現試片各種不同的特性，以得到分析所需之資訊。



1.2 文獻介紹

高分子材料的結構及狀態分析儀器中，最常用的有光學顯微鏡及電子顯微鏡，其差異在於放大倍率、解析力及景深的不同；試片處理方面有染色、蝕刻、複形、破片等不同的試片處理技巧，不同的顯微鏡搭配不同的試片處理技巧，可使得高分子高階結構觀察更加容易，且所得到的資訊也會更加正確。

在各類電子顯微鏡中，使用率最高的應屬掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)，其倍率高且景深大，適合觀察較細微之結構，通常會搭配蝕刻及破片的試片處理方式，用以提高試片觀察時的對比。C. Harrats等人在研究不同分子結構的團聚高分子對於LDPE/PS聚摻物高階相形態及機械性質之影響[5]中，利用SEM觀察LDPE/PS的聚摻物於添加三種不同的團聚物作為乳化劑後，會對其形態及機械性質所造成之影響。為了增加觀察時的對比，利用

THF(Tetrahydrofuran)對PS進行選擇性蝕刻，發現不同的乳化劑比例會影響PS相的大小分佈，進而造成其機械性質的改變。

Chaoqin Li等人研究PP/PC聚摻物的結晶行為[6]，將PP/PC聚摻物試片以液態氮浸泡數分鐘後進行破片，接著將破裂面鍍上一層金屬導電層以供SEM觀察用，並將所得影像與示差掃描熱量法(differential scanning calorimetry, DSC)量測出的結果相互比較，發現當PP相為分散相時，其DSC測出結晶點會有兩個，而當PP相為連續相時，只會出現一個結晶點。

SEM試片處理上，也可利用重金屬染色，增加材料對電子散射能力。Bertil Ohlsson與Bertil Törnell探討使用四氧化鈿(ruthenium tetroxide, RuO₄)配合SEM來研究高分子聚摻物[7]，先對PP/SEBS聚摻物中的PP材料以RuO₄進行蒸氣染色後，再利用SEM觀察試片，可於SEM中觀察到暗的部分為PP成份，而亮的部分為SEBS成份，且在SEBS相內部還會有些許暗點。

穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)具有超高解像能力，且配合電子繞射圖樣分析，可於試片觀察時得到方向感。Shui-Han Zhu等人利用固態NMR及TEM研究相容的PVC/SBR聚摻物介面之間的特徵[8]，其中在TEM觀察上有以四氧化銻(osmium tetroxide, OsO₄)染色以及未染色兩種試片，但經由觀察可以發現兩種試片所得到的影像效果一樣，且其對比性不穩定，還會因為電子槍的照射而衰減。F. Lednicky等人研究高分子聚摻物的低電壓(low voltage)TEM影像[9]，使用的觀察試片有PC/SAN、PS/PP及PE/PP聚摻物，所有試片均未經過事先的染色處理，在LV-TEM中影像的對比來源是各個成分間密度的不同所造成，其分辨率最小可達到0.04g/cm³。

1986年，Binnig等人發明原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)[10]，其具有原子級解像能力，可應用於多種材料表面檢測，並能在真空、氣體或液體環境中操作。Won-Ki Lee與Chang-Sik Ha利用AFM研究含有PVDF成分之聚摻物的相容性與結晶形態[11]，發現PMMA/PVDF與PVA/PVDF聚摻物結晶形態會受到分子間的作用力影

響，且其相容性會因為羧基(carboxyl group)的存在而下降。Matthew F. Paige比較探討原子力顯微鏡的friction與phase 成像在不同的環境下，來研究相分離的PS/PMMA薄膜的形態學及局部成份組成[12]。發現在空氣中friction成像與 phase成像都只和薄膜表面的結構形狀有關。在水中friction成像與 phase成像和表面黏著力和樣本的彈性變形有關。

光學顯微鏡(optical microscope, OM)主要用於觀察大尺寸的形態結構，可藉由高分子材料的光學特性以達到對比性，大部分用於觀察高分子的結晶形態方面。Zhaobin Qiu等人於研究PEO與PCL聚摻物的相容性及結晶性[13]時，利用相對比顯微鏡(phase contrast microscope, PCM)觀察PEO與PCL兩種結晶性材料摻混後的結晶形態，並將結果與DSC相互比較。發現PEO與PCL摻混後為相分離狀態，其有兩個熔點，且PEO的結晶速率會隨著PCL比例增加而降低，但PCL的結晶機構與結晶速率並不會因為添加了PEO而發生變化。

Manabu Tsuburaya和Hiromu Saito探討在聚合物聚摻物中因spinodal分解(spinodal decomposition, SD)作用影響而產生的PC結晶現象[14]。其利用偏光顯微鏡(polarized optical microscope, POM)觀察PC/PEO聚摻物隨著等溫退火(isothermal annealing)時間的增加，其結晶行為的改變情形，並與DSC測得數據結果做比較，發現PC於SD作用時開始結晶，且SD作用下的特徵產物「兩相高度相互交聯結構」也開始發展，由於SD作用與結晶作用相互的競爭，使得PC的熔點隨著退火溫度的增加而下降。

光學顯微鏡另一種增加對比性的方法為螢光法，聚摻物添加某些物質，經紫外光或可見光照射後，可發出比原來光線波長更長的新光線，以達到觀察所需的對比性。S. M. Martins-Franchetti與T. D. Z. Atvars利用光子激發光(photoluminescence)研究LDPE聚摻物的第二階鬆弛(secondary relaxations)現象[15]。其在LDPE/PVC聚摻物中添加蔥(Anthracene, 一種光激發材料)，再利用紫外光照射激發後觀察，發現LDPE/PVC聚摻物為一分散相，且蔥分子在聚摻物中分佈的並不均

勻，主要集中在PE材料上。

此外，化學溶劑蝕刻法對於提高光學顯微影像的對比性也有相當的助益。M. M. Kalnins等人利用氯磺酸(chlorosulphonic acid)對PE及PP高分子材料進行蝕刻後觀察其表面形態[16]，其在室溫下利用不同比例的氯磺酸對PE及PP進行蝕刻，並利用光學顯微鏡觀察蝕刻後試片表面的亮度的差異用以計算出氯磺酸的穿透深度，發現其穿透深度小於 $14\ \mu\text{m}$ ，且氯磺酸的穿透率會隨PE結晶的增加而降低。

將不同的試片處理及觀察技巧所得的資訊相互比較，可使實驗結果得到更精準的分析。I. Smit等人研究iPP/aPS/SEP聚摻物之形態學[17]。使用了包括光學顯微鏡、掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡、小角度X光散射儀(small-angle X-ray scattering, SAXS)及廣角X光繞射儀(wide-angle X-ray diffraction, WAXD)等分析儀器來進行形態觀察。發現SEP可以降低分散相的aPS顆粒大小，並增加iPP的球晶結晶，此外，在iPP/aPS以90/10的摻混比例下，iPP所產生的球晶顆粒會比純iPP還要大。由TEM可觀察到即使添加少量的SEP，SEP亦會在分散的aPS顆粒間形成連續的界面，但當添加量達到達10wt.%時，會使aPS及SEP相互結合，且會影響iPP的結晶機制而促使iPP形成超分子(supermolecule)結構，且iPP結晶大小主要是受到aPS含量多寡的影響。

1.3 研究動機與目的

將兩種以上高分子材料微細分散形成聚摻物，可用以做為創製新材料的方法，為目前高分子材料的發展重心，其可大幅的提高塑膠物性、提升附加價值，使高分子材料的應用範圍更廣。由於高分子聚摻物的物理、化學性質與高階形態分佈有高度的相關性，因此，如何有效地掌握聚摻物的高階結構狀態，對於摻混後的高分子聚摻物所具有的功能特性之機制之解明非常重要。本研究配合本研究室發展PC/PEEK 以及 PC/iPP 等聚摻物，致力發展其相關的形態觀察技術。

1.4 研究方法

選擇結晶性材料 PEEK 及 iPP 與非結晶性材料 PC，在不同的摻混比例下使用混拌機均勻的摻混兩次後，運用光學顯微鏡、偏光顯微鏡以及掃描式電子顯微鏡，進行聚摻物形態的觀察。研究中，分別根據所用顯微鏡的成像原理，嘗試利用各種偏光補償措施以及化學蝕刻等試片處理技術，來增強對於材料組織形態和結構的辨析能力，以獲取儘可能詳盡的材料高階結構狀態之資訊。藉此比較歸納出，在各種材料摻混條件下適合使用的觀察技術。



第二章 聚摻物的形態之觀察

2.1 聚摻物

聚摻物的內部結構會直接反映到其性能，同樣的化學組成但卻有不同的相分佈情形，在性能上就會產生很大的差別。因此在設計和開發新型的高分子聚摻物的過程中，首先必須考慮到聚摻物相容性 (compatibility) 上的問題。相容性是指共混材料是否得到理想的性質，如力學性質太差就稱為不相容 (incompatibility)，另外相溶性 (miscibility) 是指熱力學上的相互溶解[4]，其之間的關係如圖2.1。

2.1.1 不相容之聚摻物

不相容聚摻物中通常有一連續相 (continuous phase)，以及一分散相 (dispersed phase)，其中連續相又稱為基質 (matrix)，分散相又稱為微區 (domain)[18,19]，通常連續相決定著聚摻物的基本性能，如模量、強度、彈性等，而分散相對於聚摻物的衝擊韌性、氣體擴散性、光學性能、熱傳導性有著較大的影響。隨著聚摻物合成的方法、組成成份、摻混比例的不同，分散相的形狀、尺寸及細部結構會隨之改變。

其中，不相容聚摻物有一特殊兩相結構，稱為相互貫穿聚合物網路 (interpenetrating polymer network, IPN)，圖2.2[20]，其分散相與分散相之間也形成連續相，而造成聚摻物中有兩個不同的共連續相 (co-continuous phase)，一般兩連續相的連續性有所差異，連續性較大的相，對性能的影響較大。相互貫穿聚合物的特點有：1. 兩聚合物形成交聯網絡 (crosslink)，之間會有一定的局部互穿。2. 分散相分散均勻且微小。3. 分散相內部還存在類似於接枝共聚物般的細胞狀結構。

2.1.2 完全相容之聚摻物

高分子間的不相容性長期以來被視為很少例外的現象，直到六十年代末，只有十三種相容體系，到七十年代末相容體系已達到180多種。這是因為有Fourier轉換紅外光譜 (FTIR)、螢光光譜等新技術的開

發，發現高分子間完全的相容性來於異種高分子之間的特殊相互作用，因此在尋求新的相容性體系，有了一導引性的方向，往往會對具有同類結構的多種高分子材料，同時進行系統性的研究。對於非相容性的體系，通過某種化學手段，如利用極性基團或可能形成分子間氫鍵的基團等等來促使其相容。

相容性聚摻物在實際應用上的優點有：

1. 不會有兩相之間缺乏足夠的黏結力而導致力學性質降低的問題。
2. 一般說來，相容性聚摻物的性能會隨著組成而均勻地連續變化，其值通常會介於兩組聚合物的值之間，在某些情況下，其性能比兩個組成物都要好。
3. 相容性聚摻物能通過改變聚合物的相對組成，在較寬的範圍內隨意改變相容體系的性能，以適應於各種不同的需求。例如，加入少量低 T_g (玻璃轉換溫度)的某聚合物，可增加聚摻物的可塑性；加入高 T_g 的某聚合物，可提高聚摻物的耐熱性。這在不相容聚摻物中是很難達成的，除非添加的高 T_g 的某聚合物形成了連續相，才可能顯著的提高耐熱性。

2.1.3 聚摻物相容性之判定

目前已有許多方法可以判定聚摻物的相容性，經由實驗測試的原理和手段，大致上可分為熱力學、固體物性和形態學三大類[3]。

(1) 熱力學

根據熱力學理論[4,21,22]，當兩種高分子共混的時候，相容的必要條件是混合自由能為負值，充分條件為其二階偏導數為為正值，即：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (2-1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2-2)$$

其中 ΔG_m ：混合自由能； ΔH_m ：混合焓； ΔS_m ：混合熵； Φ ：聚摻物某成份的體積比例。

如果只滿足(2-1)式而不滿足(2-2)式，則為部分相容；(2-1)、(2-2)式均滿足則為相容體系。

將Flory-Huggins創立的高分子溶液統計熱力學理論應用到聚摻物分析，則可得到兩種高分子摻混後的自由能為：

$$\Delta G_m = RT \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{\Phi_1}{\gamma_1 \ln \Phi_1} + \frac{\Phi_2}{\gamma_2 \ln \Phi_2} + \chi_{12} \Phi_1 \Phi_2 \right) \quad (2-3)$$

式中 χ_{12} ：兩種聚合物的相互作用參數； V 、 V_0 ：分別為總體積和參比體積(每摩爾鏈節體積)； γ_1 、 γ_2 ：分別為成分1和成份2的聚合度。

將 ΔG_m 對 Φ_1 作圖，可以發現隨著聚摻物的組成改變，有三種可能存在的情況如圖2.3。其中曲線A表示不相容；曲線B表示完全相容；而曲線C則為部分相容情況。但是最終的相容與否還與臨界條件有關，相容的臨界條件為 ΔG_m 對 Φ_1 的二階和三階導數均為零。

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_1^2} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \Phi_1^3} \right)_{T,P} = 0 \quad (2-4)$$

這是開始發生相分離的臨界點，它可能為下限臨界溫度(lower critical solution temperature, LCST)，或上限臨界溫度(upper critical solution temperature, UCST)。只有當溫度處於兩者之間時，聚摻物才都是相容的，圖2.4。研究顯示，大部分的聚摻物不存在UCST曲線，其在低溫時具有相容性，高溫下則發生相分離。

(2) 固體物性

固體物性的方法有利用DSC、DTA(differential thermal analysis，差熱分析)、力學鬆弛的測定和介電鬆弛測定等，其中最簡單且最常使用的為DSC，測定熱容對溫度的變化。在熱容(dH/dT)出現不連續變化的區域即玻璃轉變區，玻璃轉變區中會有一尖峰，此尖峰對應的溫度即為玻璃轉換溫度，一般相容性聚摻物的玻璃轉換溫度只有一個，且分佈於兩個組成材料的玻璃轉換溫度之間，PPO/PS[23]即為此類，圖2.5；若為不相容聚摻物，則會出現兩個玻璃轉換溫度，其分佈也是在兩個組成材料的玻璃轉換溫度之間，m-LLDPE/LDPE [24]

即為此類，圖2.6。DSC所需的試量少、測量時間較短且靈敏度也高，此外，其還可以測量兩聚合物的相互作用參數。

(3) 形態學

形態學的方法是直接利用光學顯微鏡或是電子顯微鏡配合試片處理的技巧，觀察試片表面的形態或是高階結構，藉以判定聚摻物的相容性。其中光學顯微鏡僅用於較大尺寸的形態分析，且受景深之限制；SEM可放大的倍率及景深較大，可觀察細部之結構；TEM由於受到電子特性的限制，所以在試片處理上必須花費較多的時間。只要能利用適當的試片處理技巧配合不同的顯微鏡，以形態學的方法分析聚摻物的相容性將是最為快速的，且可以得到相當正確的結果。

2.2 光學顯微鏡

根據觀察方法的差異，可區分為明視野顯微鏡、暗視野顯微鏡、微分干涉對比顯微鏡、相位差顯微鏡、螢光顯微鏡、偏光顯微鏡等。每種顯微鏡一般又各有透射型和反射型二種。

(1) 明視野(bright field)顯微鏡：

裝置如圖 2.7[25]，明視野顯微鏡，是構成所有顯微鏡中組成最基本的基礎。包含目鏡(eyepiece)、物鏡(objective)跟一組光源(illuminator)，鏡台(stage)下利用聚光鏡(condenser)凝聚光線並反射到觀察物內，再以不同放大倍率的目鏡和物鏡經對焦後便可清晰觀察試片。

(2) 暗視野(dark field)顯微鏡：

暗視野顯微鏡圖 2.8[26]由於聚光鏡中央有擋光片，不使光線直接射入觀察系統，無物體時，視野暗黑，不能觀察到任何物體；當有物體時，以物體衍射與散射的光，在暗的背景中明亮可見。由於物體所在的位置結構、厚度不同，光的散射性、折光等對於影像的清晰度都有很大的變化。

(3) 微分干涉對比(differential interference contrast, DIC)顯微鏡：

利用干涉對比方式將材料表面些微的高低分佈，明顯的表現在光

學顯微鏡觀察中圖 2.9[27]，其中，最重要的組件有偏光鏡(polarizer)和分光稜鏡(Normarski prism)，它們的功能分別是將未極化(unpolarized)入射光極化成為 45°角之極化(polarized)光和將此極化光進一步分離成兩道光束。光束間所張之發散角(angle of divergence)正好契合物鏡之焦距，藉由調整稜鏡可改變此兩道光束在試片表面反射後之相差(phase difference)，進而形成不同顏色之相對比，以分析材料表面之高低分佈。

(4) 相位差(phase contrast)顯微鏡：

相位差顯微鏡圖 2.10[25]的工作原理是將光程差變成振幅差，以提高結構間的對比度，使各種結構清晰可見。和一般顯微鏡的差異為多了一環狀光欄及環狀相位板，光線通過光欄後形成環狀光，經由聚光鏡聚焦於試片，光線透過試片之後會出現直射光及衍射光，再利用相位板使其相位改變提高反差。

(5) 螢光(fluorescence)顯微鏡：

在螢光顯微鏡上，必須在試片的照明光中，選擇出特定波長的激發光，以產生螢光，然後在激發光和螢光混合的光線中，單把螢光分離出來以供觀察。因此，在選擇特定波長中，濾光鏡系統成為極其重要的角色。

(6) 偏光(polarized light)顯微鏡：

偏光顯微鏡在其鏡台下有一偏光鏡和一個聚光鏡(condenser)，鏡台以上的鏡筒裡還有一個上偏光鏡又稱析光鏡(analyzer)。簡單來說由於光波的震動方向與其前進方向垂直，利用偏光鏡可使普通光線變成單一震動方向的光線，就是所謂的偏光圖 2.11[25]。利用偏光透過高分子薄片，並藉由高分子的各種光學特性，就可以觀察到內部高階結構，以作為分析的重要依據。

2.3 電子顯微鏡

(1) 掃描式電子顯微鏡：

在各類分析工作中，使用率最高的材料分析儀器應該算是SEM，

裝置如圖 2.12，由電子槍 (Electron Gun) 發射電子束，經過一組磁透鏡(Condenser Lens)聚焦後，用遮蔽孔徑 (Condenser Aperture) 選擇電子束的尺寸(Beam Size)後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡 (Objective Lens) 聚焦，打在試片上，在試片的上側裝有訊號接收器，用以擇取二次電子 (Secondary Electron) 或背向散射電子 (Backscattered Electron) 成像[28,29]。

(2) 穿透式電子顯微鏡：

TEM 的儀器系統與掃描式電子顯微鏡相似，裝置如圖 2.13，可區分為電子照明系統、電磁透鏡成像系統、真空系統及紀錄系統。TEM 分析時，通常是利用電子成像的繞射對比，作成明視野或暗視野影像，並配合繞射圖樣來進行觀察，由於電子束的穿透力很弱，因此用於 TEM 的試片必須在厚度 200nm 以下。

(3) 掃描穿透式電子顯微鏡：

掃描穿透式電子顯微鏡可視為一台穿透式電子顯微鏡與掃描式電子顯微鏡結合之多功能材料分析電子顯微鏡。在材料分析上的應用，因為有完整的繞射與成像理論，因此不單單能看到原子，提供直覺的証據，而且可以通過對電子顯微像和電子繞射圖形的計算分析，得到晶體結構鑑定等強而有力的證據。主要可應用於缺陷、夾雜微粒、晶粒邊界、人造的薄膜、細線等應用。

(4) 原子力顯微鏡：

原子力顯微鏡是利用探針尖端與試片表面的作用力圖 2.14，即凡得瓦力相吸或相斥的作用力，使得探針懸臂產生彎曲偏移。藉由掃描過程中即時量測懸臂偏移量，進而產生樣品微小區域表面形貌的影像。原子力顯微鏡不受成像環境的限制，不論是在大氣、真空或者是液面下皆能操作，且分析的樣品不限定是導體。因此原子力顯微鏡為目前最方便、被使用最廣泛的電子顯微鏡之一，且維護容易，在維護成本上不如其他儀器般昂貴。

2.4 試片處理技巧[30]

(1) 切片(microtomy)：

利用超薄切片機(ultramicrotome)將試片切成適合觀察的厚度，對於纖維、顆粒及軟狀試片等不能直接進行超薄切片，可先用樹脂對樣品包埋，待固化後硬度增加在進行超薄切片，所使用的包埋樹脂必須對試樣本身的結構無破壞作用。

(2) 複形(replication)：

複形法是一種間接的方法，要求能將原試片表面的形態精細地複製下來，但不能顯現複形材料本身的細微結構，且要能承受電子輻射，在真空中不揮發、不變形。主要是用於研究相顆粒的大小、形狀和分佈情形，若要進一步了解其內部的結構則必須採用其他方式。

(3) 破片(yielding and fracture)：

破片法有兩種，一種是先將試片浸於液態氮中一段時間後，再利用工具迅速將試片破裂開來，觀察破裂面可以了解材料內部相的分佈情形；另一種是經過拉伸或衝擊試驗後破裂的試片，觀察其破裂面研究試片受力後內部結構產生的變化。

(4) 染色(staining)：

染色技巧大多是利用在TEM的研究上，這是因為大部分的高分子都是由碳、氫、氧等較輕的元素構成，因此對電子束的散射能力差別很小，而得不到足夠的對比。高分子的染色技術大部分是參照生物的染色技術而來，主要為利用重金屬與某一高分子進行反應，這種帶重金屬的高分子可大大的提高對電子的散射能力，因而提高影像的對比。

(5) 蝕刻(etching)：

蝕刻一般包括濕式蝕刻(wet etching)和乾式蝕刻(dry etching)。濕式蝕刻是選用適當的蝕刻溶劑，所謂適當的蝕刻溶劑是指能對試片做選擇性蝕刻的溶劑，將聚摻物浸泡於其中一段時間之後，某一成分會被溶解於溶劑之中，藉以達成加強對比的效果。乾式蝕刻是利用反應離子蝕刻(RIE)的方式來進行蝕刻，其蝕刻不具有方向性。

一般的試片處理技巧並不會只使用單一的染色或是蝕刻，而是會交互配合使用，以達到最佳的影像對比，如先將試片經過超薄切片後再進行染色，以增加 TEM 的影像對比度；或是先經過切片再進行化學蝕刻，增加光學顯微鏡及 SEM 的影像對比度。



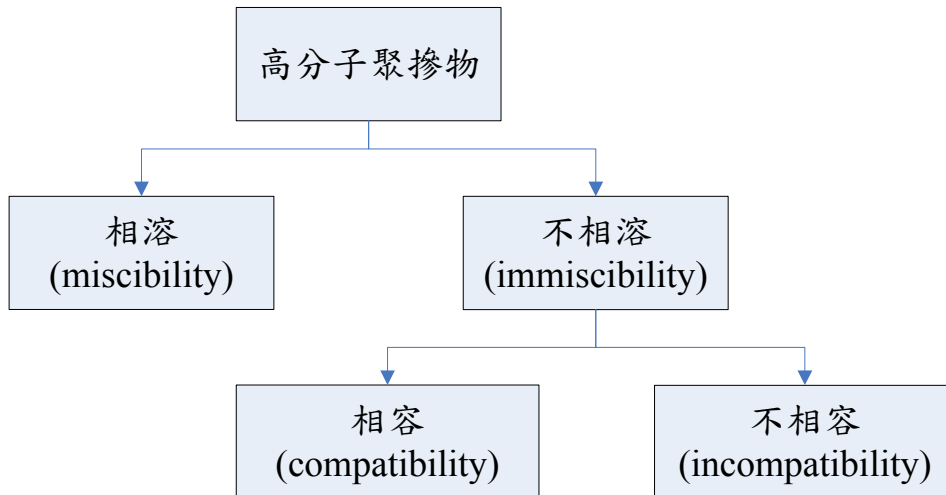


圖 2.1 高分子聚摻物分類

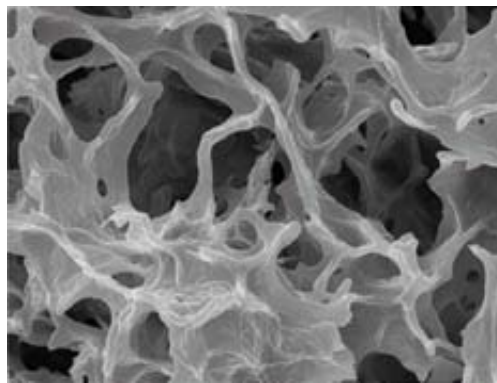


圖 2.2 相互貫穿聚合物網路[20]

ΔG_m

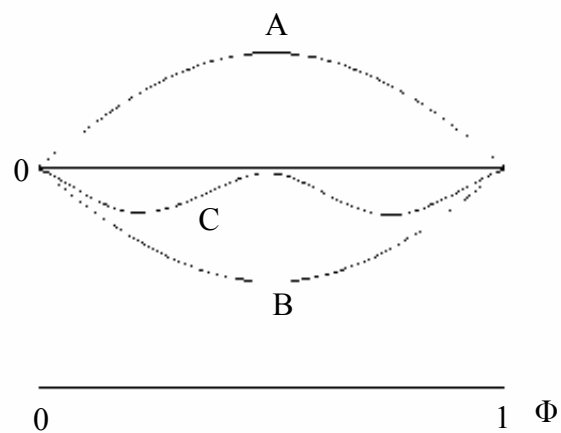


圖 2.3 聚摻物混合自由能的變化情況

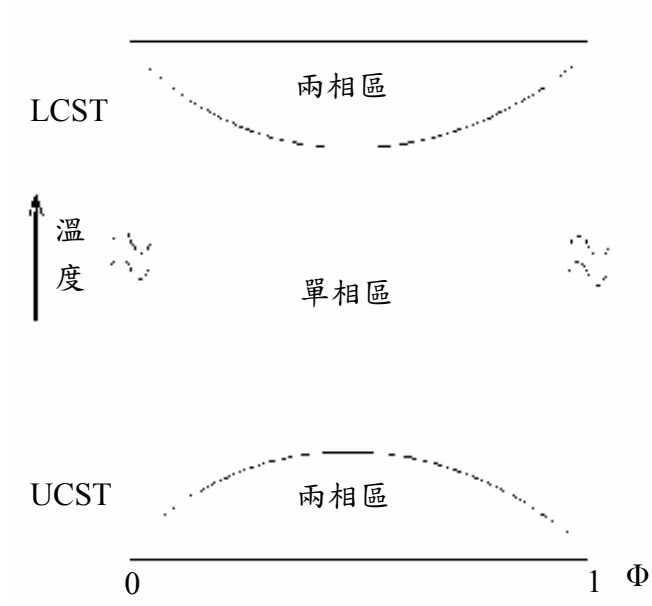


圖 2.4 聚摻物的相圖

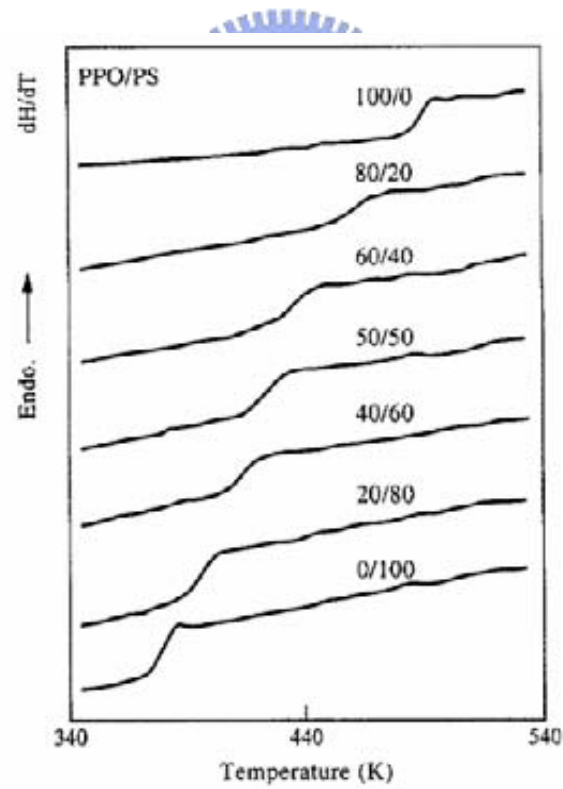


圖 2.5 相容PPO/PS聚摻物之DSC圖[23]

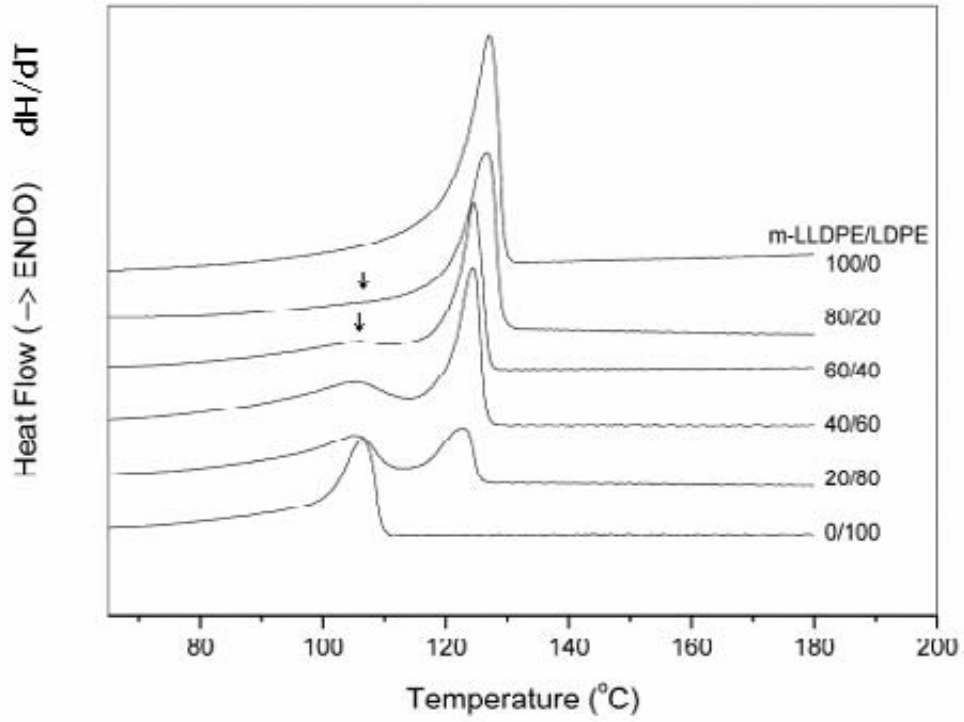


圖 2.6 不相容m-LLDPE/LDPE聚摻物之DSC圖[24]

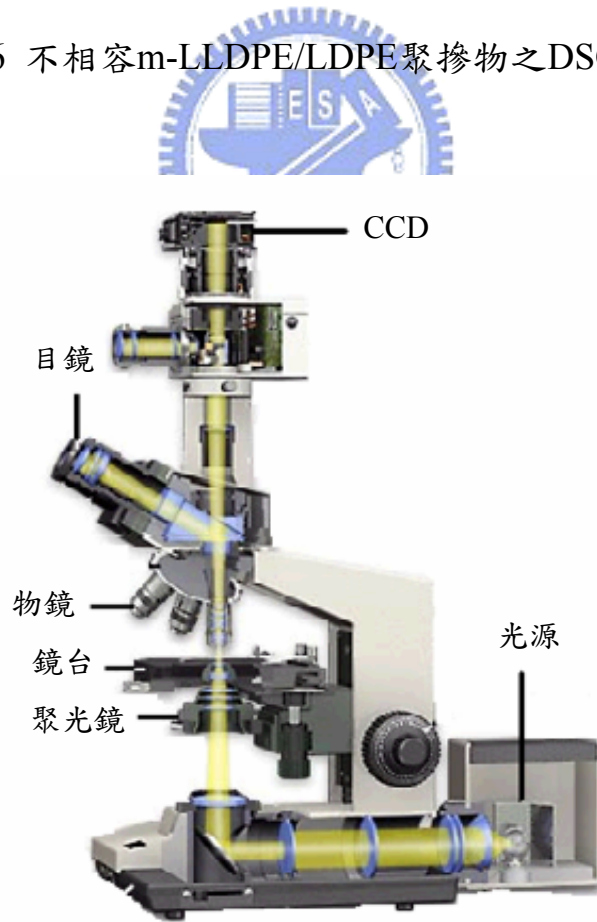


圖 2.7 明視野顯微鏡光路徑圖[25]

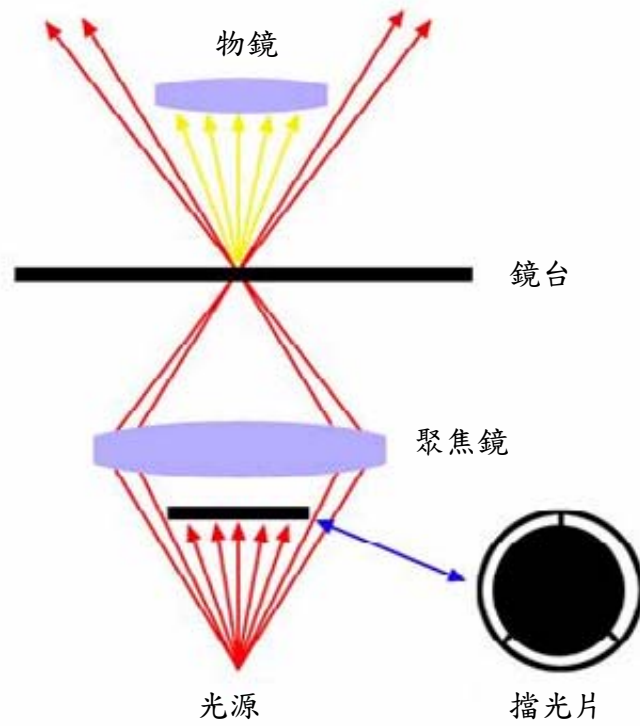


圖 2.8 暗視野顯微鏡光路徑圖[26]

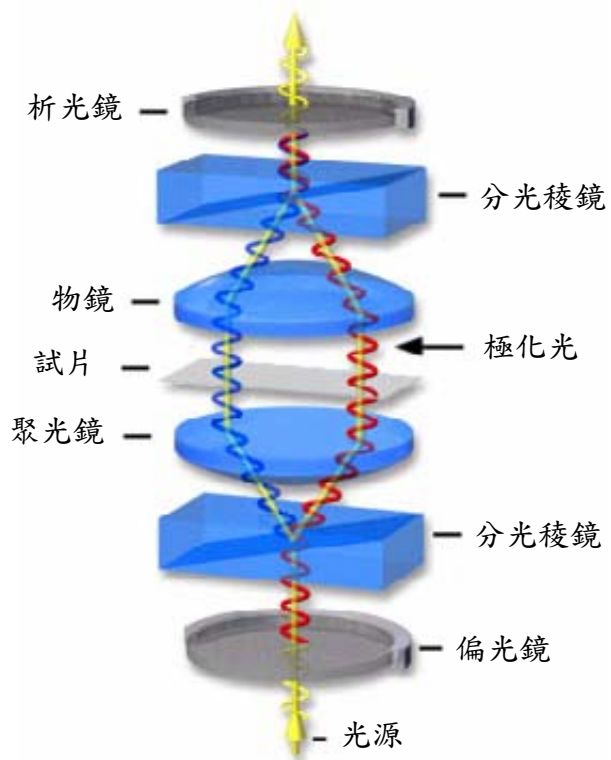


圖 2.9 微分干涉對比顯微鏡光路徑圖[27]

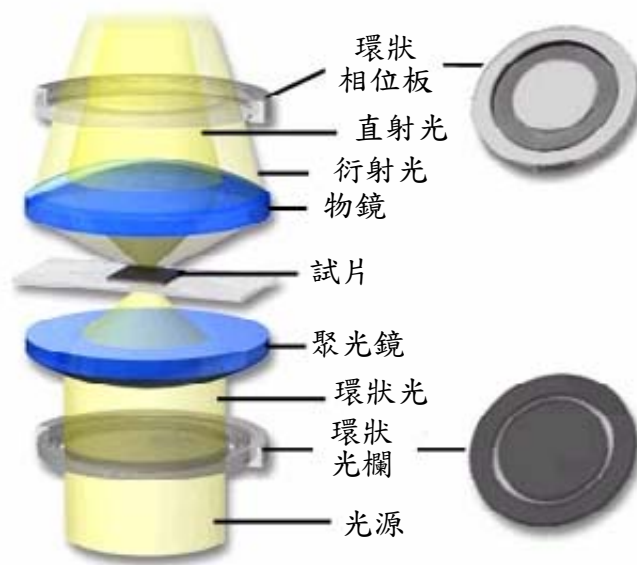


圖 2.10 相位差顯微鏡光路徑圖[25]

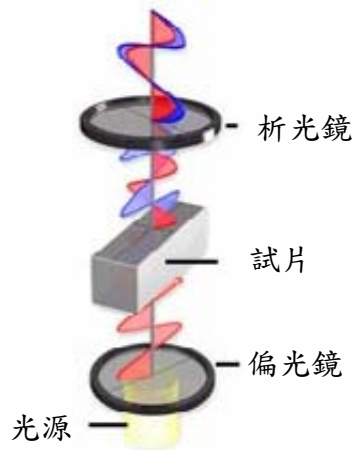


圖 2.11 偏光顯微鏡光路徑圖[25]

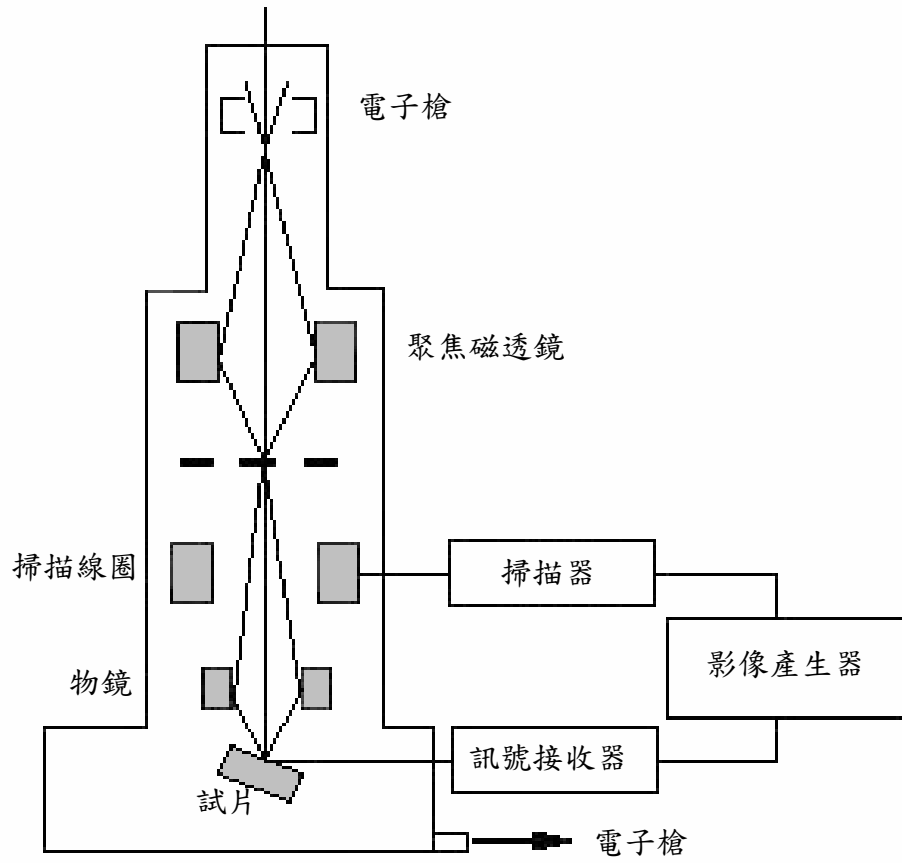


圖 2.12 SEM 裝置圖及其電子成像路徑

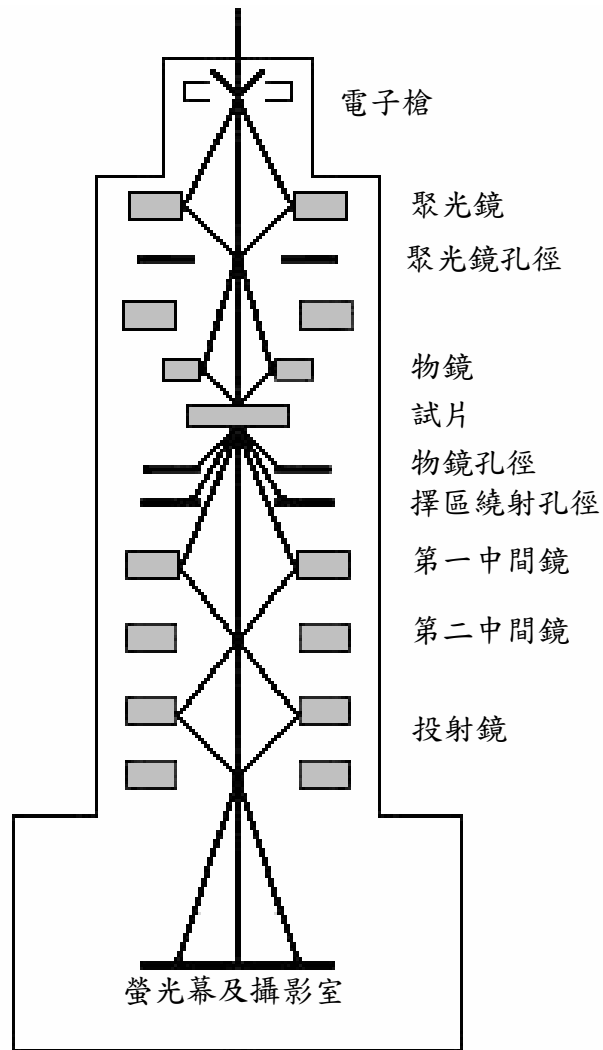


圖 2. 13 TEM 裝置圖及其電子成像路徑圖

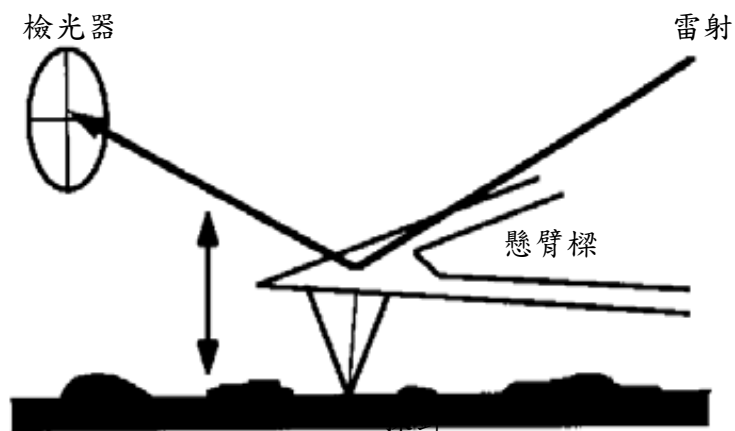


圖 2. 14 AFM 裝置圖

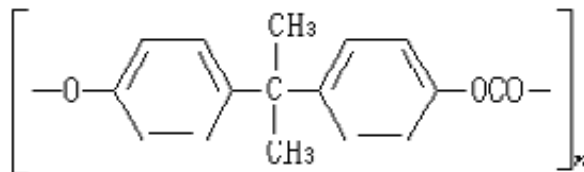
第三章 聚碳酸酯與結晶性高分子材料的聚摻物的觀察方法之開發

3.1 實驗及量測儀器

- (1)雙軸擠製機：弘煜機械製，型號為 PYSO-30-36-2V，功率 10 H.P.，轉速為 0~400rpm。
- (2)熱壓機：熱壓機為實驗室學長自行開發組裝，其加熱功率可達 2,000W，最大下壓力量為 5,000kgf。
- (3)射出成形機：射出成形機為德國 ARBURG 公司所生產，其型號為 ALLROUNDER 270S。此射出成形機具有閉迴路之控制系統，操作者藉由電腦視窗可直接編輯成形時所設定之參數與程序，包括改變射出壓力、射出速率、保壓力、保壓時間、射出量、塑料溫度及冷卻時間等參數。
- (4)偏光顯微鏡：Axioskop 40，Zeiss 製，目鏡倍率為 10X，物鏡則有 5X、10X、20X、50X、100X，配備偏光鏡、析光鏡、遲延板及 CCD 影像擷取系統，也可當作一般光學顯微鏡使用。
- (5)場發射掃描式電子顯微鏡：機型為 HITACHI S-4000，解析度可達 1.5nm，放大倍率為 30 倍至 300,000 倍。
- (6)電腦伺服控制材料試驗機：弘達儀器股份有限公司製，機型為 HT-2102A 之電腦伺服控制材料試驗機。

3.2 材料之介紹

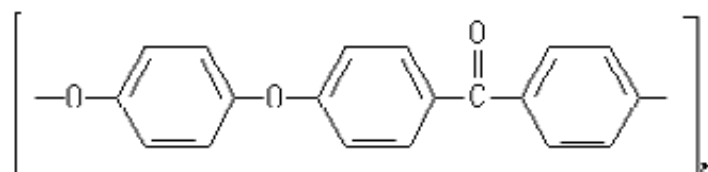
(1)聚碳酸酯(polycarbonate)



簡稱 PC，一種熱塑性樹脂，為不定形態(amorphous)之高分子。有脂肪族、脂肪芳香族和芳香族聚碳酸酯三類，基中具有實用價值的

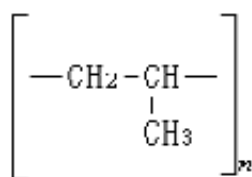
為芳香族聚碳酸酯。有優異的衝擊韌性，是工程塑料中最好的。它還具有良好的介電性能、耐熱耐寒性和成型加工性能[31]。在本實驗中所選用的PC材料為polythlatecarbonate高分子材料，Lexan4701R，耐高溫級，係GE Plastics公司提供，重量平均分子量 $M_w=28,400$ g/mole， $T_g=178.9^\circ\text{C}$ 。

(2) 聚醚醚酮(poly(ether ether ketone))



簡稱PEEK，一種結晶性熱可塑耐熱性樹脂。是一種芳香族直鏈狀高分子物，具有芳香族熱硬化性樹脂的耐熱性和化學安定性，並兼備有可塑性樹脂的良好加工性。性能優越，是一種超乎以往的工程塑膠概念的「超級工程塑膠」[32]。在本實驗所選用的PEEK，型號為381G級，採購至Vicat公司，其重量平均分子量 $M_w=110,000$ g/mole(由Vicat公司技術服務部門提供)， $T_g=143.4^\circ\text{C}$ 。

(3) 順排聚丙烯(isotactic polypropylene)



簡稱iPP，為一結晶性高分子材料，結晶形態為球晶狀易於觀察，同時其亦是一種普遍且廉價的商用塑膠，廣泛地應用在生活中，如食品容器、電器用品、家庭用品薄膜與纖維等。再本實驗所選用的iPP為永嘉化學工業股份有限公司所製造，材料等級為1120F。

3.3 材料與觀察試片之準備

配合本研究室發展之 PC/PEEK 以及 PC/iPP 聚摻物之研究，觀察試片可區分為形態觀察試片以及結晶形態觀察試片兩種，其中 PC/PEEK 聚摻物主要著重於形態觀察部分，觀察不同比例下的聚摻物其形態分布情形；由於 iPP 的結晶溫度低於常溫，所以相當容易結晶，因此 PC/iPP 聚摻物是針對其結晶形態部分做觀察，觀察不同比例聚摻物在不同的成形條件下，結晶形態的變化。

將 PC 與 PEEK 依重量比例 20/80、40/60、50/50、60/40 及 80/20 進行摻混作業，在進行摻混作業之前，材料必須先經過 90°C 烘箱乾燥 10 小時，再送進雙螺桿押出機中摻混，押出機的轉速設定在 200rpm，料管溫度在 350°C~380°C 之間，摻混物押出後馬上以冷水進行冷卻，並利用切粒機將摻混後的材料切粒，接著進行第二次摻混，以確保摻混物的均勻性，最後置於 60°C 烘箱乾燥。各種比例的 PC/PEEK 聚摻物分別秤取約 1g，以熱壓成形機升溫至 380°C、3min 後，再施予 500kgf 力維持 2min，壓成約 1~1.5mm 厚之試片，作為摻混物組織形態觀察使用。

將 PC 與 iPP 依重量比例 10/90、20/80、40/60、50/50、60/40、80/20 及 90/10 進行摻混，在進行摻混作業之前，材料必須先經過 90°C 烘箱乾燥 10 小時，再送進雙螺桿押出機中摻混，押出機的轉速設定在 200rpm，料管溫度在 240°C~245°C 之間，摻混物押出後馬上以冷水進行冷卻，並利用切粒機將摻混後的材料切粒，接著進行第二次摻混，以確保摻混物的均勻性，最後置於 60°C 烘箱乾燥。各種比例的 PC/iPP 聚摻物分別經由射出成形機加工成形，加工過程中改變不同的成形條件，如冷卻方式、保壓力、施加剪切力等，觀察在不同條件下各個比例之 PC/iPP 聚摻物的結晶形態。

3.4 蝕刻法

蝕刻法主要是用於聚摻物組織形態觀察，利用選擇性蝕刻，將某一材料溶解於蝕刻溶液之中，以達到觀察所虛之對比。在進行蝕刻法

之前，先分別對PC及PEEK的化學特性做相關的研究，找出了幾種可以採用的蝕刻溶劑，其中硫酸、硝酸及鉻酸[33]可對PEEK進行蝕刻，而丙酮(acetone)及二乙基三胺(Diethylenetriamine, DETA)[34]可對PC進行蝕刻，其分別對於PC、PEEK的反應性如表 3.1，大致上都可以對PC/PEEK聚摻物進行有效的選擇性蝕刻。在本實驗中選用了 80%硫酸、100%硝酸、50%鉻酸、丙酮及DETA作為蝕刻溶劑；其中 100%硫酸及氯磺酸由於反應過快，生成物會將整個試片包覆，造成試片觀測的困難，所以不予以採用。

將經熱壓成形的試片以#2500 的細砂紙加水研磨，除去表面之雜質，進行蝕刻前利用 ZEISS Axioskop 40(最大倍率 1000X)光學顯微鏡進行觀察，並紀錄表面形態以作為蝕刻後之比較。接著將研磨過之PC/PEEK 試片以觀察面朝下的方式，浸泡於事先調配好的蝕刻溶劑中，每隔一段時間取出試片，觀察其蝕刻後之組織形態變化，並紀錄下最佳的蝕刻時間。由於光學顯微鏡的景深有限，所以必要時將採用 SEM 進行觀察。



3.5 光學特性

光學特性主要是研究高分子的結晶形態。將經過不同成形條件之PC/iPP 聚摻物，製作成厚度約 10 μ m 厚之試片，利用偏光顯微鏡觀察。偏光顯微鏡在進行觀察時，會因聚摻物的結晶而影響光軸改變，造成觀察影像的明暗差異圖 3.1，因此必須先執行歸零動作，找出最適當的試片方向。

偏光顯微鏡可以使用的觀察方式有[35,36]：

1. one nicol：只使用單一偏光鏡進行觀察。主要是應用於礦物的觀察方面，其顯現出的影像比較自然而且接近原來的顏色，藉由旋轉鏡台可以觀察到些微的變化。
2. crossed nicol：偏光鏡和析光鏡相互垂直。可以觀察到雙折射所造成的影像變化，會隨著鏡台的旋轉而改變明暗。
3. 遲延板(retardation plate)和補償板(compensator)的搭配使用

[37,38]。其中遲延板和補償板的差異在於，遲延板的光路徑差是固定的，而補償板則是可以用調整。不同的遲延板和補償板適用的範圍如表 3.2，於本實驗中將會使用到 $1/4\lambda$ 板及 1λ 板(銳敏色板)， $1/4\lambda$ 板的主要色調為灰色；銳敏色板主要色調為紅色，在視覺對比上相當明顯，此兩種延遲板皆可用於觀察球晶為正光性球晶(positive spherulite)或負光性球晶(negative spherulite)，圖 3.2。當插入 $1/4\lambda$ 板或銳敏色板後，在第 1、3 象限的顏色為藍~綠色調；第 2、4 象限的顏色為黃~橙色調為正光性結晶；而當第 1、3 象限的顏色為黃~橙色調；第 2、4 象限的顏色為藍~綠色調為負光性結晶。這是由於結晶成長時，分子鏈的成長方向不同所造成的雙折射現象，圖 3.3。 n_r 為半徑方向的折射率， n_t 為垂直方向的折射率，當 $n_r > n_t$ 時會形成正光性球晶， $n_r < n_t$ 時會形成負光性球晶。而遲延板的折射率 $n_1 > n_2$ ，當球晶折射率特性與延遲板相同時，會在第 1、3 象限呈現出藍~綠色調；反之，則會呈現出黃~橙色調。其中銳敏色板對於雙折射的顏色變化較靈敏，而 $1/4\lambda$ 板的顏色改變較微弱。

將不同觀察方式依最後得到的影像結果予以歸納比較，探討不同摻混比例下，最適合觀察聚摻物結晶形態的方法。

表 3.1 PC、PEEK 與各蝕刻溶液之反應

	PC	PEEK	備註
100%硫酸	×	◎	PEEK 表面會生成一白色覆蓋層。
80%硫酸	×	○	PEEK 表面會生成一白色覆蓋層。
100%硝酸	×	○	
50%鉻酸	×	○	
100%氯磺酸	×	◎	PEEK 表面會生成一白色覆蓋層。
丙酮	◎	×	PC 會完全溶於其中。
DETA	◎	×	PC 會完全溶於其中。

◎：劇烈反應 ○：有反應 ×：無反應

表 3.2 遲延板和補償器適用的範圍及應用

遲延板種類	範圍(nm)	主要應用
1/4λ 板	137 - 140	觀察雙折射，主要色調-灰色
1λ 板(銳敏色板)	540 - 570	觀察雙折射，顏色較銳利，主要色調-紅色
補償板種類	範圍(nm)	主要應用
Quartz Wedge	0 - 3000	觀察礦石結晶
Brace-Köhler	0 - 20	觀察薄膜、玻璃
Berek	0 - 11000	全部材料

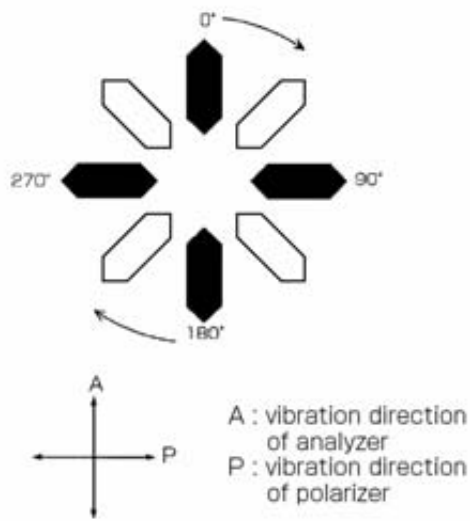


圖 3.1 結晶軸方向對影像的明暗影響[36]

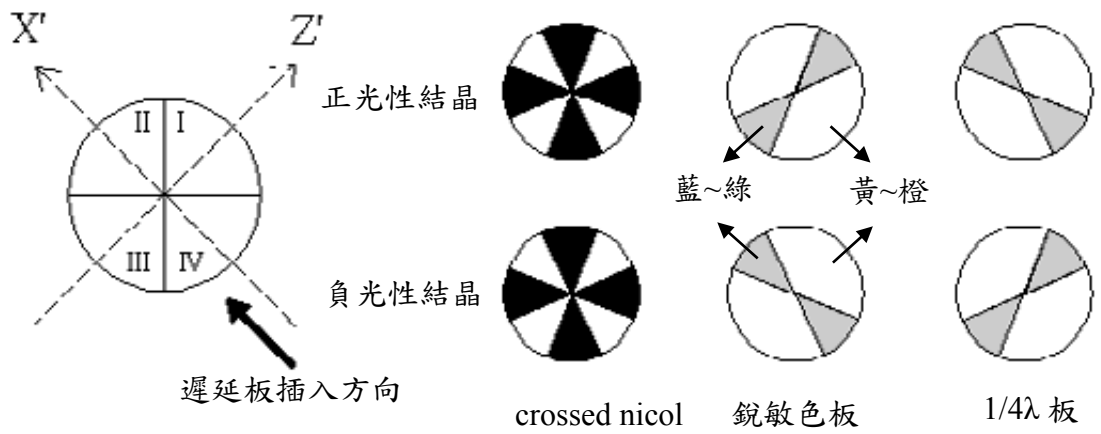


圖 3.2 正、負光性球晶之判斷

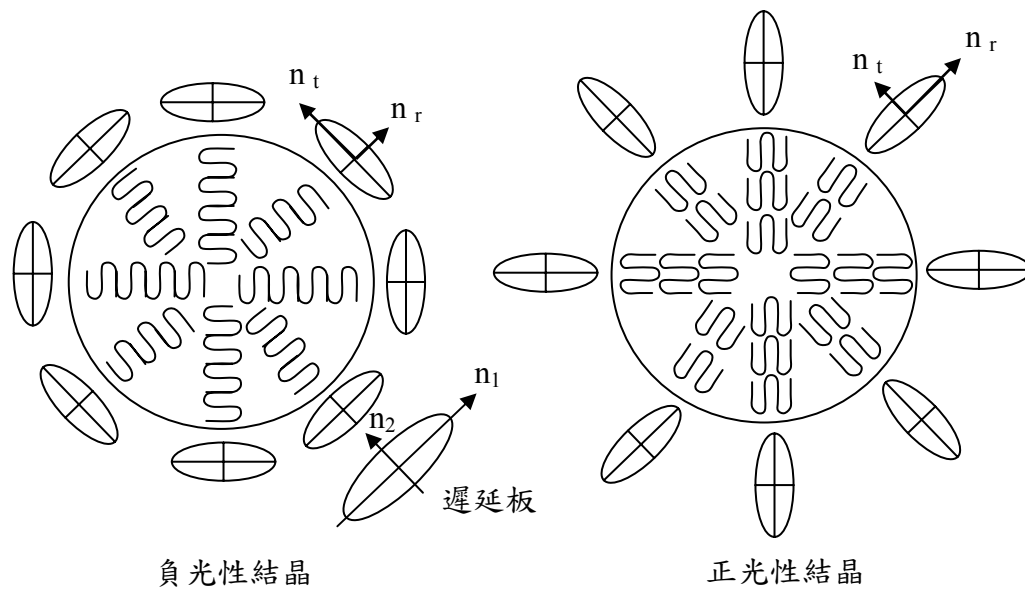


圖 3.3 分子鏈成長方向與結晶光性之關係



第四章 PC/PEEK 聚摻物的形態分佈之觀察結果

4.1 PC/PEEK 聚摻物之形態觀察

由 50%鉻酸、100%硝酸、80%硫酸、丙酮及 DETA 蝕刻 PC/PEEK 後之組織形態，如圖 4.1 ~ 圖 4.5。可以發現在 PC/PEEK(20/80)與 PC/PEEK(40/60)的摻混比例下，PC 是以不規則或小顆粒狀之形式分散於 PEEK 中；PC/PEEK(50/50)與 PC/PEEK(60/40)的摻混比例下，PC 與 PEEK 屬於共連續相之組織形態；PC/PEEK(80/20)的摻混比例下，PEEK 則以大小不同之顆粒散佈於 PC 中。

4.2 各種蝕刻液效果之比較

80%硫酸會與 PEEK 產生激烈的反應生成一層白色覆蓋物，當 PEEK 比例較高時，進行蝕刻後，PC 相很快就會被覆蓋層給包覆，導致無法觀察聚摻物的高階結構，而在較低比例，如 PC/PEEK(20/80)，則可看出其對比性，但無法保證其介面之間結構的原始性。50%鉻酸及 100%硝酸對於各個比例 PC/PEEK 聚摻物的蝕刻效果十分良好，均可完美的進行選擇性蝕刻，將 PEEK 移除。尤其是 50%鉻酸，其蝕刻後可以觀察到較銳利的影像，且蝕刻速率較均勻，相較於 100%硝酸則較為平緩且尚有孔洞發展中。丙酮與 DETA 對於 PC 比例較低之試片的蝕刻效果不佳，圖 4.4(a)、(b)與圖 4.5(a)、(b)，可以觀察到聚摻物的表面幾乎沒有任何的對比性，但在其他比例之下，所得到的效果相當清晰。其中利用 DETA 蝕刻 PC/PEEK(50/50) 30 分鐘後，可將大部分的 PC 完全溶解，而清楚觀察到 PEEK 均勻的相互交聯結構，更進一步，利用 SEM 觀察其交聯內部的細微結構，圖 4.6，可以觀察到在交聯結構之間，有更加細微的絲狀交聯結構，圖 4.6(c)。丙酮與 DETA 蝕刻 PC 必須注意到，丙酮與 DETA 所能溶解 PC 的最大量，應避免其到達飽和狀態，否則將無法繼續對聚摻物進行蝕刻作用。

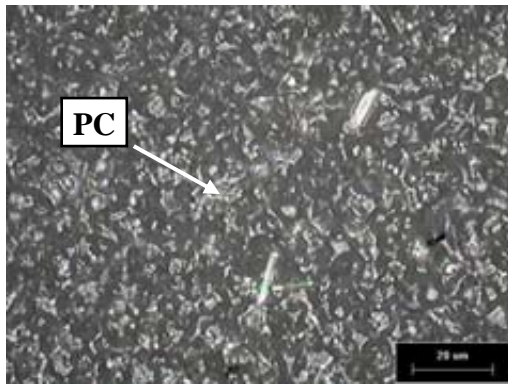
故進行 PC/PEEK 聚摻物形態觀察時，於不同比例下，所適合使

用的蝕刻液分別為：

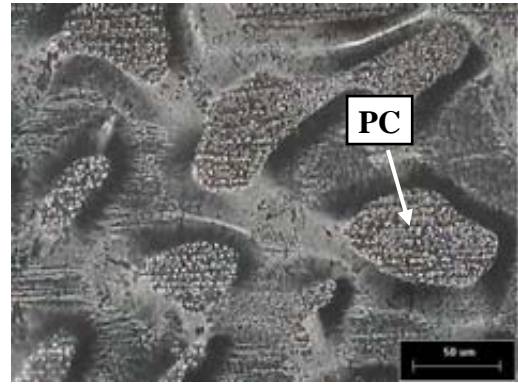
PC 比例 $< 50\%$ 時：可使用蝕刻液有 50%鉻酸及 100%硝酸。其中 50%鉻酸可得到較銳利影像，且蝕刻均勻。

PC 比例 $\geq 50\%$ 時：可使用蝕刻液有 50%鉻酸、100%硝酸、丙酮及 DETA。辨識效果除了 100%硝酸外，其餘皆可得到較銳利的影像；50%鉻酸與 100%硝酸蝕刻時間約需三天左右，而丙酮及 DETA 可在數分鐘內達到相當清晰之細微結構，唯需注意丙酮及 DETA 使用量，必須避免造成過飽和狀態。

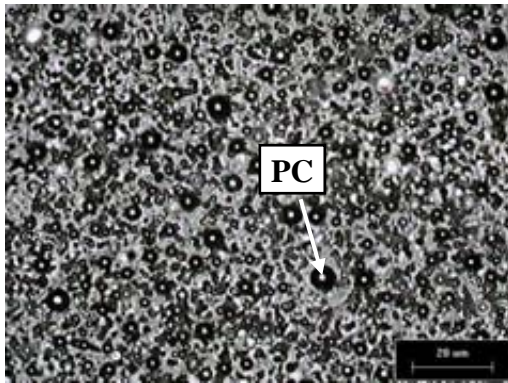




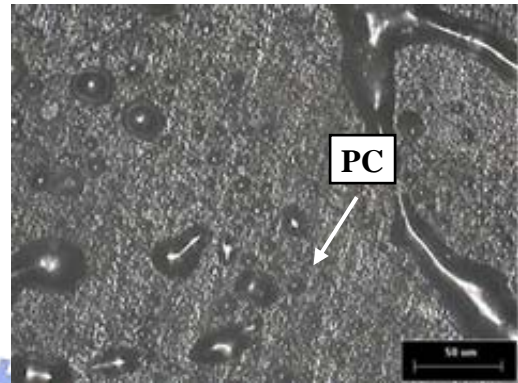
(a) 20/80-50%CrO₃-72hr



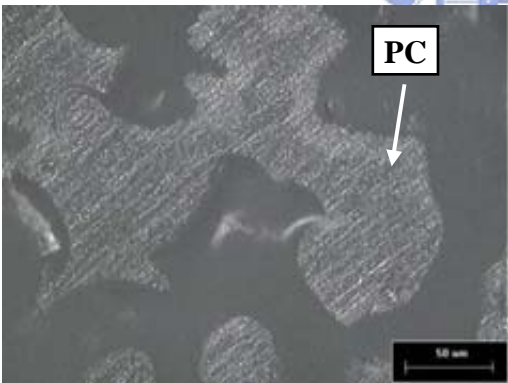
(d) 60/40-50%CrO₃-72hr



(b) 40/60-50%CrO₃-72hr

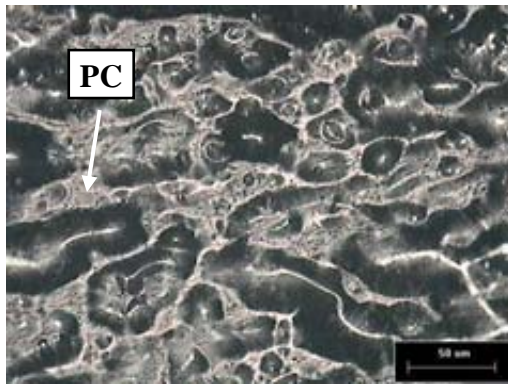


(e) 80/20-50%CrO₃-72hr

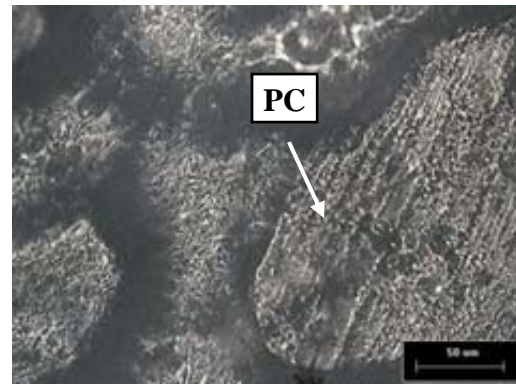


(c) 50/50-50%CrO₃-72hr

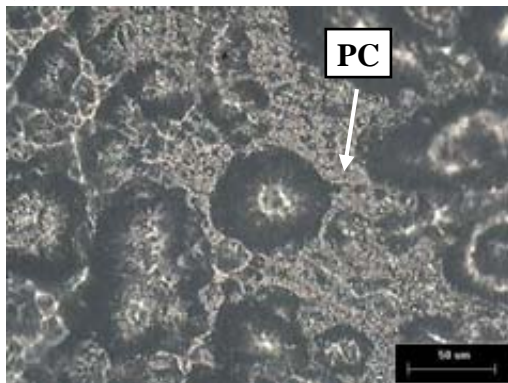
圖 4.1 50%鉻酸對於不同比例PC/PEEK之蝕刻效果



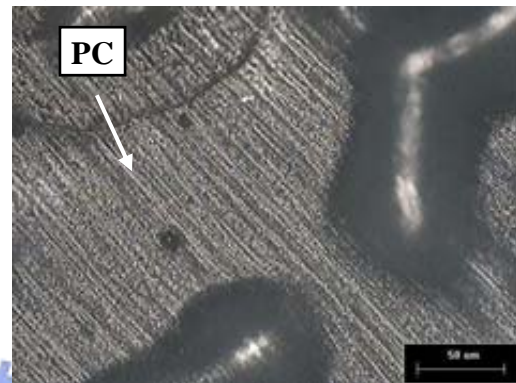
(a) 20/80-HNO₃-96hr



(d) 60/40-HNO₃-72hr



(b) 40/60-HNO₃-96hr



(e) 80/20-HNO₃-72hr



(c) 50/50-HNO₃-72hr

圖 4.2 100%硝酸對於不同比例PC/PEEK之蝕刻效果

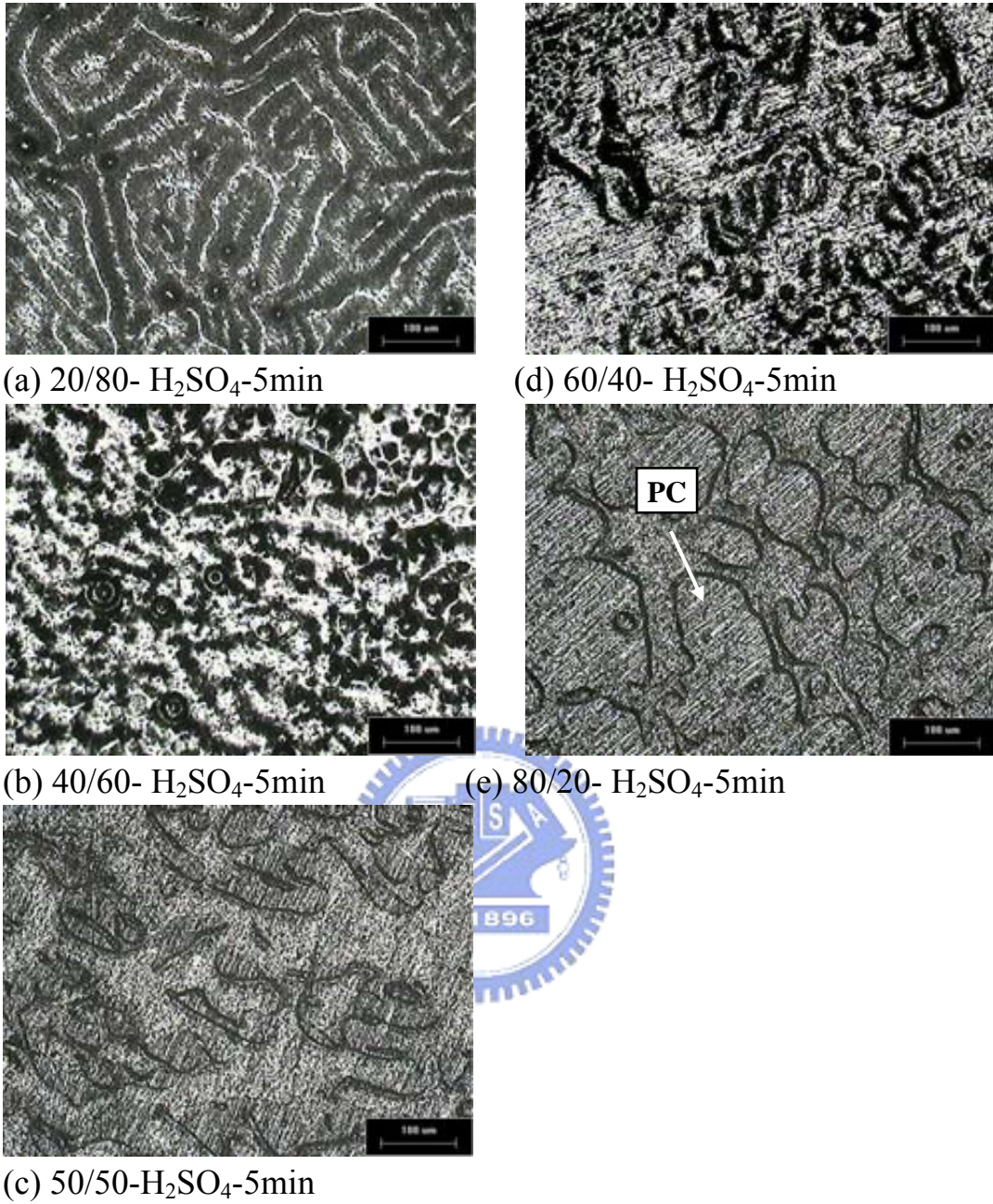


圖 4.3 80%硫酸對於不同比例PC/PEEK之蝕刻效果

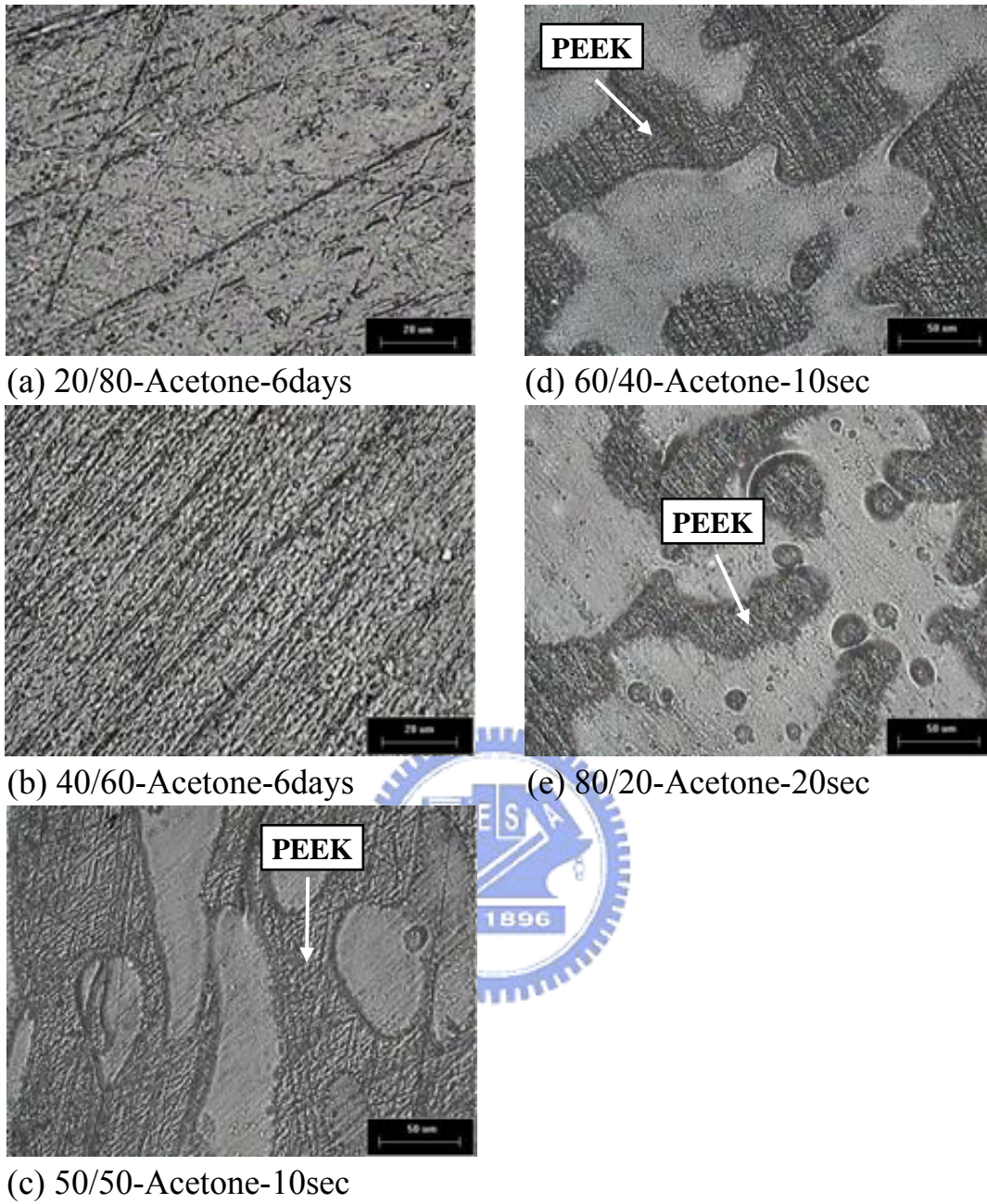
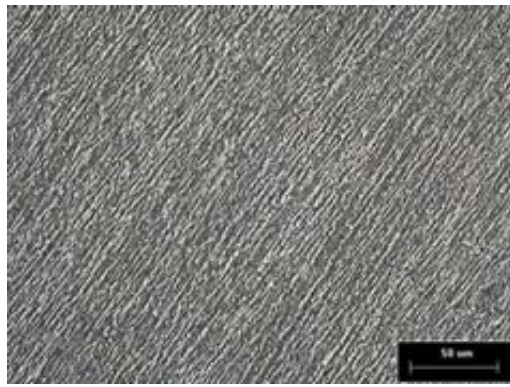
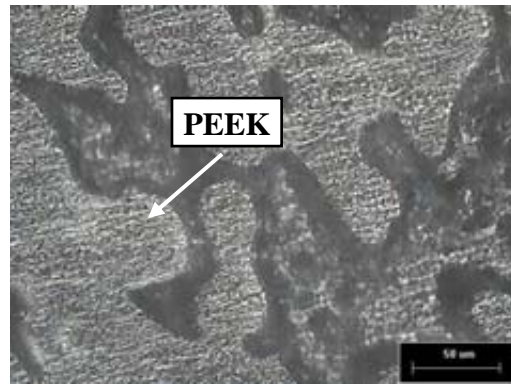


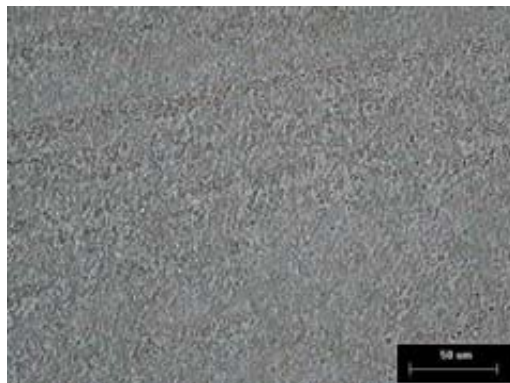
圖 4.4 丙酮對於不同比例PC/PEEK之蝕刻效果



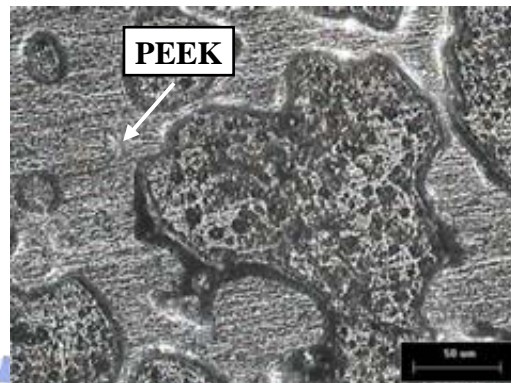
(a) 20/80-DETA-72hr



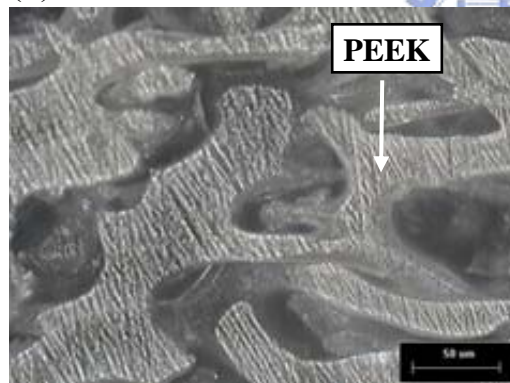
(d) 60/40-DETA-15min



(b) 40/60-DETA-72hr

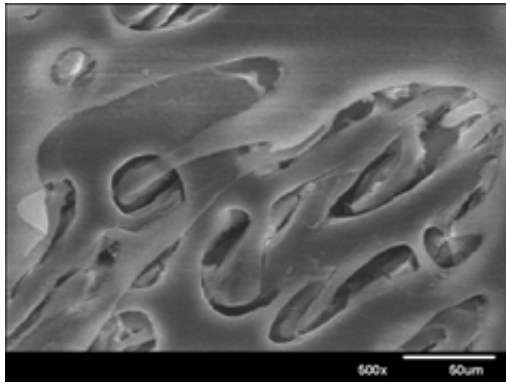


(e) 80/20-DETA-25min

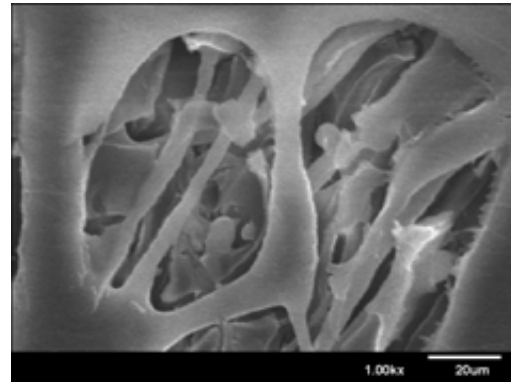


(c) 50/50-DETA-30min

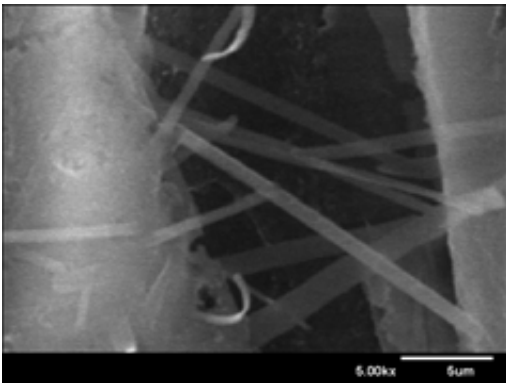
圖 4.5 DETA對於不同比例PC/PEEK之蝕刻效果



(a) 500x



(b) 1K



(c) 3K

圖 4. 6 PC/PEEK(50/50)DETA 蝕刻 30min 後 SEM 影像



第五章 PC/iPP 聚摻物的結晶形態之觀察結果

5.1 純 iPP 在不同保壓力下之結晶形態觀察

在觀察PC/iPP聚摻物的結晶形態之前，先對純iPP的結晶形態進行觀察，以比較摻混後之iPP結晶形態變化。利用射出成形機，在保壓力 500 bar、1000 bar、1500 bar 模溫 120°C 下等溫結晶，成形出ASTM D638 之塑膠拉伸試片，圖 5.1。取中間頸縮段之橫切面作為結晶形態觀察試片，觀察方式包括了crossed nicol、1/4λ板及銳敏色板的搭配使用。圖 5.2、圖 5.3 為純iPP在保壓力 500bar模溫 120°C 下之結晶形態，可以觀察到其結晶形態包括α態球晶以及β態球晶，圖 5.2(a)。其中β態球晶為偶發性球晶，伴隨著α態球晶出現；由搭配銳敏色板所得之影像，圖 5.2(c)。可以觀察到其α態球晶為正光性球晶；β態球晶為負光性球晶。此外發現圖 5.2(a')以及圖 5.3 為兩種非典型的球晶，根據 J. Varga 所著之 Review Supermolecular structure of isotactic polypropylene[39]可以判定，圖 5.2(a')~(c')的球晶應為混合型(mixed type)球晶或稱為過渡型(transitional type)球晶，為一放射纖維狀(fibril type)球晶；圖 5.3 的球晶為花瓣狀球晶(flower-like spherulite)，其中央部份結晶類似花瓣形狀。

圖 5.4 及圖 5.5 為純 iPP 在保壓力 1000bar 模溫 120°C 下之結晶形態，亦可以觀察到正光性 α 態球晶、負光性 β 態球晶以及混合型球晶，圖 5.4(a)~(c)。但在數量上以 α 態球晶佔多數，β 態及混合型球晶所佔比例與保壓力 500bar 相較之下減少許多。在保壓力 1000bar 時，於試片中央部位出現了類似 popoff 結構之球晶，圖 5.5。popoff 結構之球晶一般會提高材料物性，但是由於其數量不多，因此對於物性的影響有限。

圖 5.6 及圖 5.7 為純 iPP 在保壓力 1500bar 模溫 120°C 下之結晶形態，發現大部分的結晶都是正光性 α 態球晶，圖 5.6。負光性 β 態球晶以及混合型球晶佔的比例已相當少，且與保壓力 1000bar 類似，亦出現少見的 popoff 結構之球晶，圖 5.7。

因此可以發現，當保壓力越大，負光性 β 態球晶以及混合型球晶數量會越來越少，而以正光性 α 態球晶為主要的結晶型態。且在高保壓力會引發少見的 popoff 結構之球晶，但由於數量不多，對於物性的影響應不顯著。

5.2 PC/iPP 聚摻物在不同保壓力下之結晶形態觀察

各比例 PC/iPP 聚摻物，利用射出成形機，在保壓力 500 bar、1000 bar、1500 bar 模溫 120°C 下等溫結晶，成形出結晶形態觀察用試片，取中央頸縮部之橫切面觀察其結晶形態，觀察方式包括了 crossed nicol、one nicol 及 1/4 λ 板與銳敏色板的搭配使用。

圖 5.8 及圖 5.9 為 PC/iPP(10/90)於保壓力 500bar、模溫 120°C 下等溫結晶之結晶形態圖，圖 5.8 為試片外圍靠近模具部位，由於冷卻速度較快，可以發現其 PC 分佈較細，圖 5.8(b)。此現象在保壓力 1000bar 及 1500bar 下亦有相同情形發生。而其結晶的形態有正光性 α 態球晶及負光性 β 態球晶；圖 5.9 為試片中心部份之結晶型態，可以發現其結晶形態包括了正光性 α 態球晶以及混合型球晶，而在這兩種結晶中皆有負光性 β 態球晶偶發於其中。圖 5.10 為 PC/iPP(10/90)於保壓力 1000bar、模溫 120°C 下等溫結晶之結晶形態圖，可以觀察到其外部的結晶與保壓力 500bar 下相似，皆出現了正光性 α 態球晶及負光性 β 態球晶，圖 5.10(a) ~ (d)；而內部的結晶以正光性 α 態球晶為主，混合型球晶已相當少見，圖 5.10(a') ~ (d')。圖 5.11 為 PC/iPP(10/90)於保壓力 1500bar、模溫 120°C 下等溫結晶之結晶形態圖，可以觀察到其結晶形態大致上與保壓力 1000bar 下相似，但在正光性 α 態球晶比例增多，且內部的負光性 β 態球晶數量相對上減少許多。

圖 5.12 ~ 圖 5.14 分別為 PC/iPP(20/80)於保壓力 500bar、1000bar、1500bar，模溫 120°C 下等溫結晶之結晶形態圖，其中在保壓力 500bar 下，可以觀察到其試片外圍部份之 PC 分佈較細，且結晶形態包含了正光性 α 態球晶及負光性 β 態球晶，圖 5.12(a) ~ (d)；而

內部的 PC 顆粒較大，結晶形態為混合型球晶，圖 5.12(a') ~ (d')。在保壓力 1000bar 下，其試片外圍部份結晶仍然以正光性 α 態球晶及負光性 β 態球晶為主，但其 PC 顆粒尺寸較保壓力 500bar 時大，圖 5.13(a) ~ 圖 5.13(d)；而其內部結晶形態由混合型球晶轉變為正光性 α 態球晶，但 PC 顆粒尺寸上並無明顯改變，圖 5.13(a') ~ 圖 5.13(d')。在保壓力 1500bar 下，其結晶形態和 PC 顆粒尺寸大小與保壓力 1000bar 下相似，沒有明顯的差異，圖 5.14。

圖 5.15 ~ 圖 5.17 分別為 PC/iPP(40/60) 於保壓力 500bar、1000bar、1500bar，模溫 120°C 下等溫結晶之結晶形態圖，其中在保壓力 500bar 下，可以觀察到試片外圍結晶以正光性 α 態球晶為主，圖 5.15(a) ~ (d)；中心部份則以混合型球晶為主，圖 5.15(a') ~ (d')。其中負光性 β 態球晶會偶發性的出現於試片之中。在保壓力 1000bar 下的結晶形態，大致上與保壓力 500bar 下相同，但其在負光性 β 態球晶的數量則減少，圖 5.16。在保壓力 1500bar 下的結晶形態，其內部的結晶大部分為正光性 α 態球晶，且負光性 β 態球晶已相當少見，圖 5.17(a') ~ (d')。在此摻混比例下，試片內外的 PC 顆粒分佈並無太大的不同，尺寸由數微米至數十微米皆有，但大部分在 10 微米以下。

圖 5.18 ~ 圖 5.20 分別為 PC/iPP(50/50) 於保壓力 500bar、1000bar、1500bar，模溫 120°C 下等溫結晶之結晶形態圖，其中在保壓力 500bar 下，可以觀察到試片外圍由於 PC 細密的分佈，而影響 iPP 的結晶形態觀察，圖 5.18(a) 右側，此現象在保壓力 1000bar 及 1500bar 下亦有相同情形發生。而其主要的結晶形態為混合型球晶，並挾帶著負光性 β 態球晶，圖 5.18。在保壓力 1000bar 下，其試片外部的正光性 α 態球晶增多，圖 5.19(a) ~ (d)；且試片中心部份亦有正光性 α 態球晶形成，圖 5.19(a') ~ (d')。但由於 PC 相的干擾，使得觀察影像並不十分明顯。在保壓力 1500bar 下，試片的外圍出現更多的正光性 α 態球晶，圖 5.20(a) ~ (d)；而試片中心部份也有正光性 α 態球晶的形成，圖 5.20(a') ~ (d')。

圖 5.21 ~ 圖 5.23 分別為 PC/iPP(60/40) 於保壓力 500bar、

1000bar、1500bar，模溫 120°C 下等溫結晶之結晶形態圖，其中在保壓力 500bar 下，可以觀察到試片外圍的結晶形態包括了正光性 α 態球晶及負光性 β 態球晶，圖 5.21(a) ~ (d)；而其中心部份結晶形態包含正光性 α 態球晶與混合型球晶，圖 5.21(a') ~ (d')。在保壓力 1000bar 下，其外部結晶與保壓力 500bar 下相似，但負光性 β 態球晶數量較少，圖 5.22(a) ~ (d)；而其內部的正光性 α 態球晶增多，混合型球晶減少，圖 5.22(a') ~ (d')。在保壓力 1500bar 下，其外部結晶已少見混合型球晶，大多為正光性 α 態球晶極少量的負光性 β 態球晶，圖 5.23(a) ~ (d)；其內部結晶主要為正光性 α 態球晶，混合型球晶與負光性 β 態球晶已相當少見，5.23(a') ~ (d')。

圖 5.24 ~ 圖 5.26 分別為 PC/iPP(80/20)於保壓力 500bar、1000bar、1500bar，模溫 120°C 下等溫結晶之結晶形態圖，由於不定形態的 PC 比例佔大多數且分佈均勻，因而干擾 iPP 的結晶形成，使得在偏光顯微鏡下無法觀察到其結晶形態，在 PC/iPP(90/10)的比例下亦會有相同情形發生。

比較歸納各個比例 PC/iPP 聚摻物之結晶形態，可以發現當 PC 比例在 80%以下時，保壓力增加會使得 PC/iPP 聚摻物中的正光性 α 態球晶增多，而負光性 β 態球晶與混合型球晶減少；至於在 PC 比例高於 80%的結晶形態則無法利用偏光顯微鏡觀察得知，若想更進一步探討其結晶形態，可以考慮使用小角度 X 光散射儀或廣角 X 光繞射儀來對其結晶形態進行分析。

在結晶形態觀察上，使用了四種不同的觀察方式，包括了crossed nicol、one nicol、 $1/4\lambda$ 板及銳敏色板的搭配使用，其中利用crossed nicol、 $1/4\lambda$ 板及銳敏色板的搭配使用皆可觀察到聚摻物的結晶形態；其中又以crossed nicol與搭配銳敏色板之觀察方式較為清楚；而one nicol的觀察方式對於聚摻物的結晶形態觀察方面並不顯著，但其可以清楚的觀察到聚摻物相的分佈情形，可以觀察到PC/iPP聚摻物在各個比例下皆為相分離，若要更進一步的觀察其形態分佈狀況，可以利用蝕刻法來進行研究。

5.3 PC/iPP 聚摻物之結晶形態與其物性之關係

將各個摻混比例之 PC/iPP 拉伸試片，利用電腦伺服控制材料試驗機進行拉伸試驗，對其抗拉強與不同 PC/iPP 摻混比例作圖，比較在不同保壓力下的抗拉強度關係，圖 5.27。可以發現當保壓力越大時，各個比例 PC/iPP 聚摻物之抗拉強度皆有提升，將此結果與結晶形態相互比較，可以推斷正光性 α 態球晶有助於提升 PC/iPP 聚摻物的抗拉強度，而負光性 β 態球晶與混合型球晶則會使其抗拉強度降低。



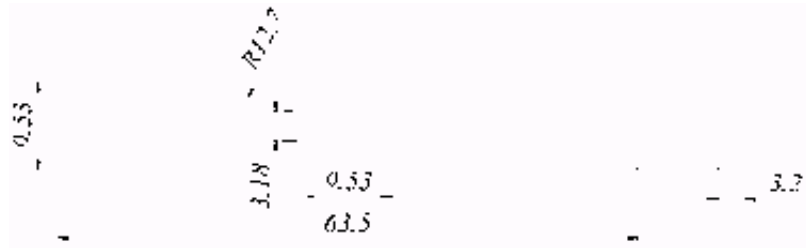


圖 5.1 ASTM D638 標準成形塑膠之拉伸試片尺寸

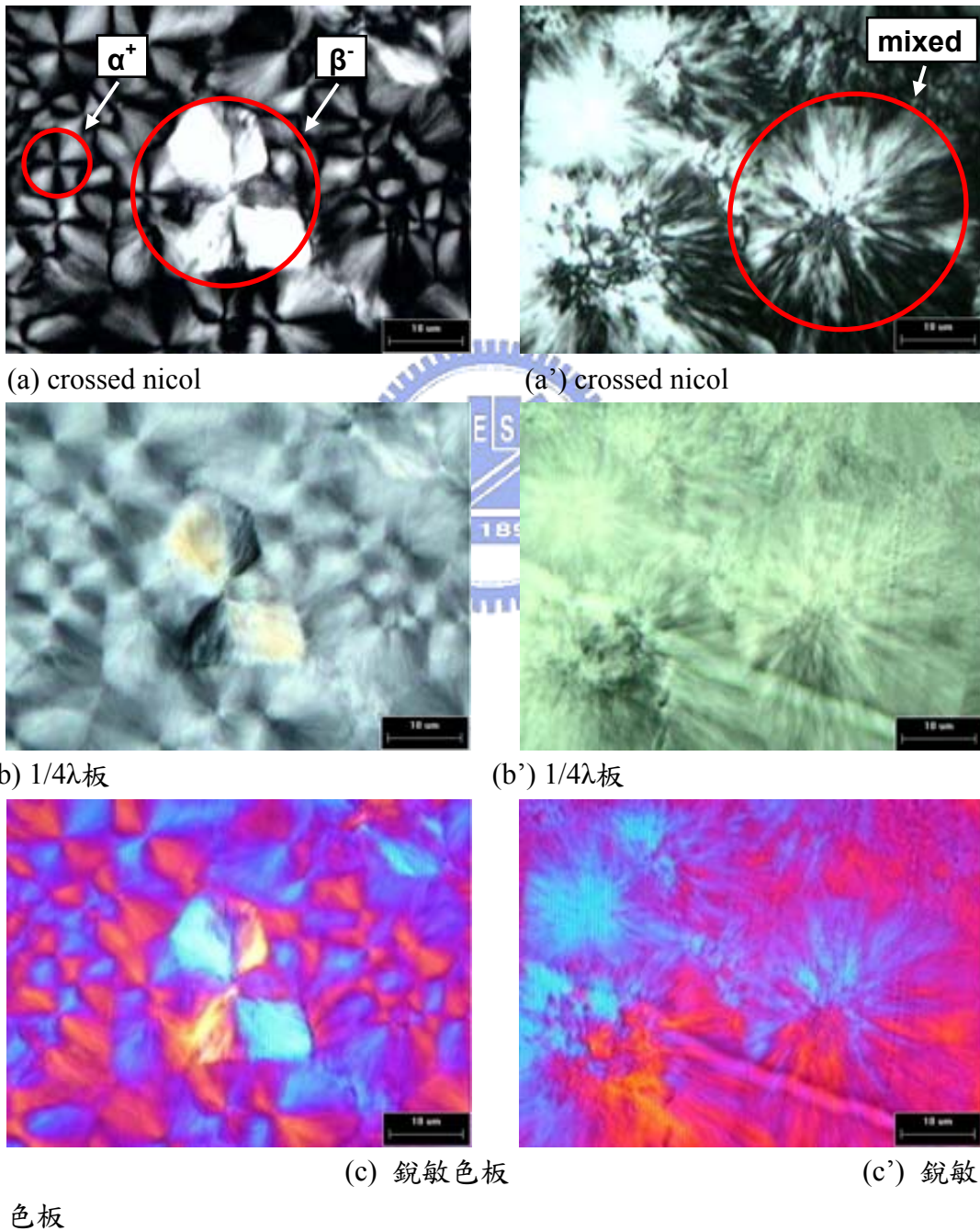
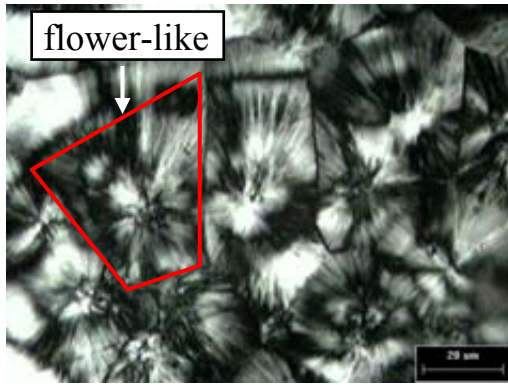
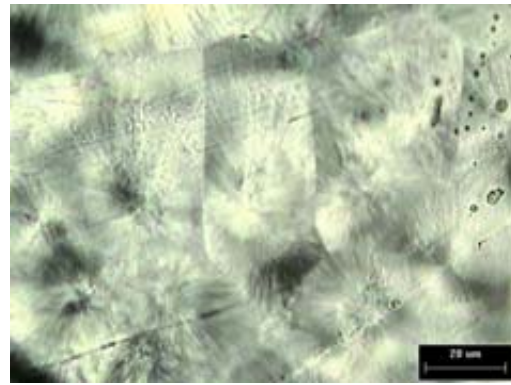


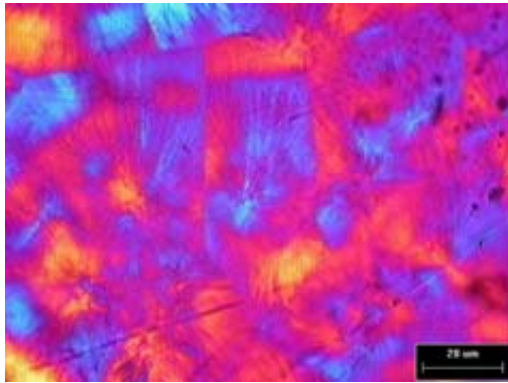
圖 5.2 純 iPP 於保壓力 500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



(a) crossed nicol

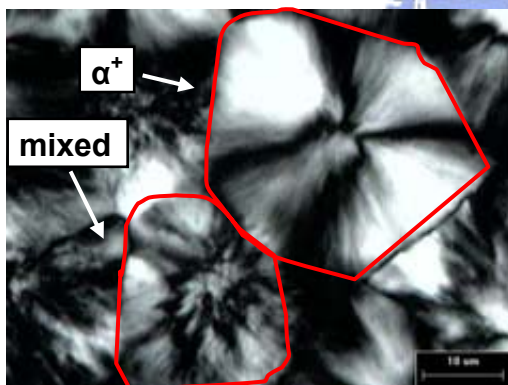


(b) 1/4λ板

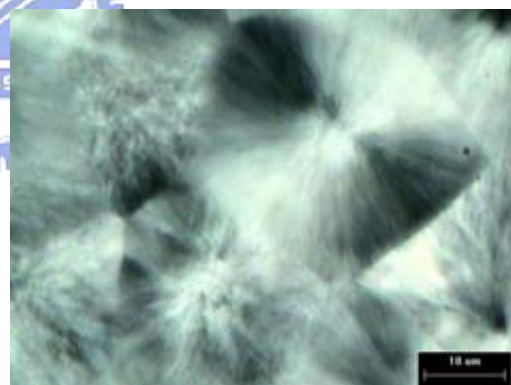


(c) 銳敏色板

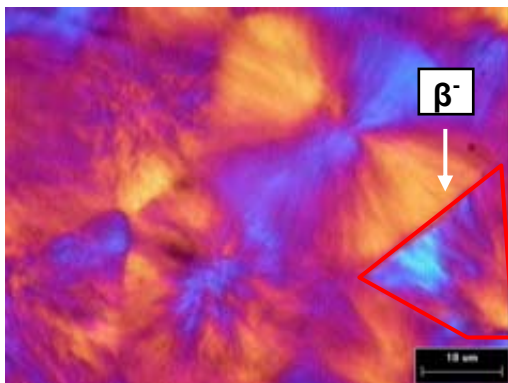
圖 5.3 純 iPP 於保壓力 500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



(a) crossed nicol

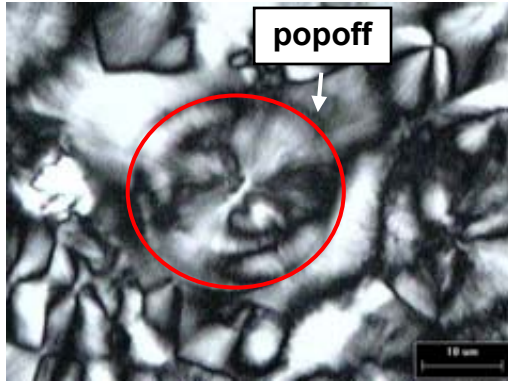


(b) 1/4λ板

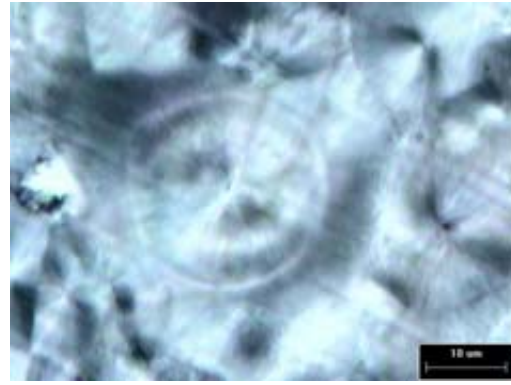


(c) 銳敏色板

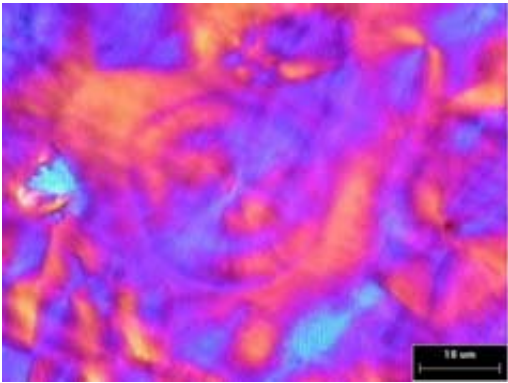
圖 5.4 純 iPP 於保壓力 1000bar、模溫 120°C 下等溫結晶



(a) crossed nicol

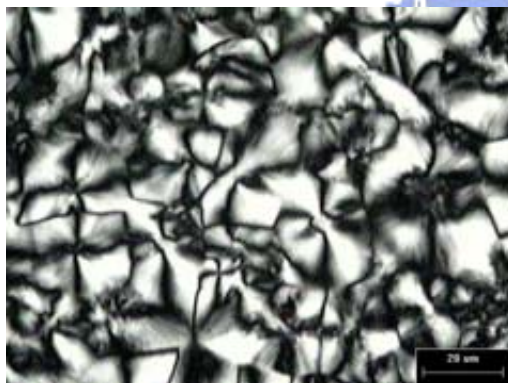


(b) 1/4λ板

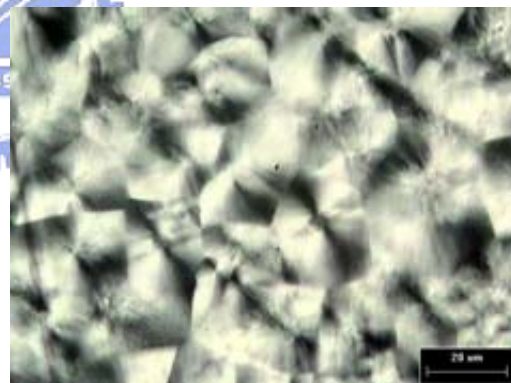


(c) 銳敏色板

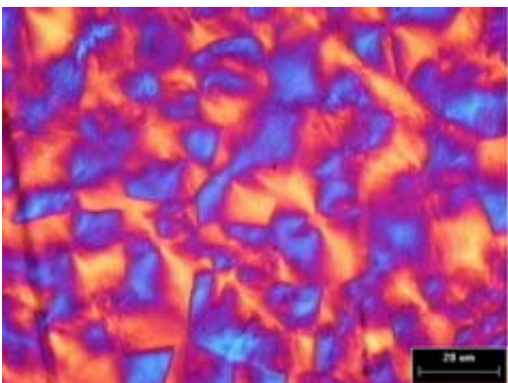
圖 5.5 純 iPP 於保壓力 1000bar、模溫 120°C 下等溫結晶



(a) crossed nicol

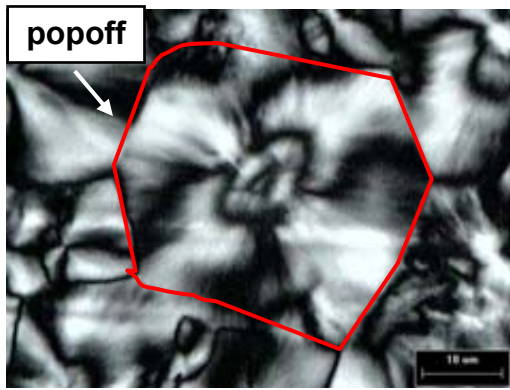


(b) 1/4λ板

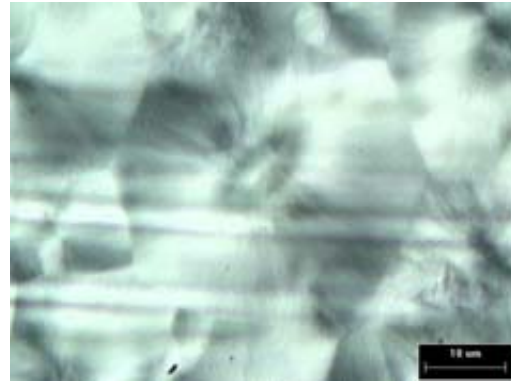


(c) 銳敏色板

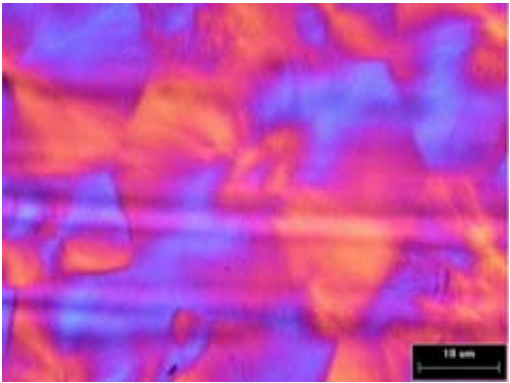
圖 5.6 純 iPP 於保壓力 1500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



(a) crossed nicol

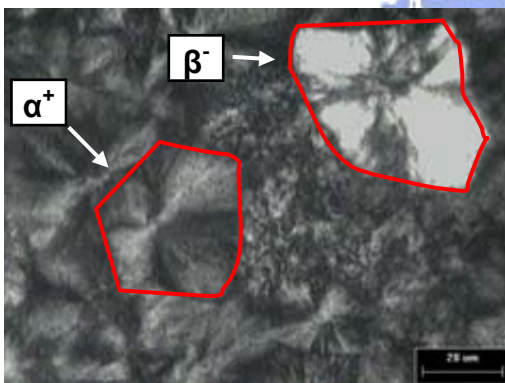


(b) 1/4λ板

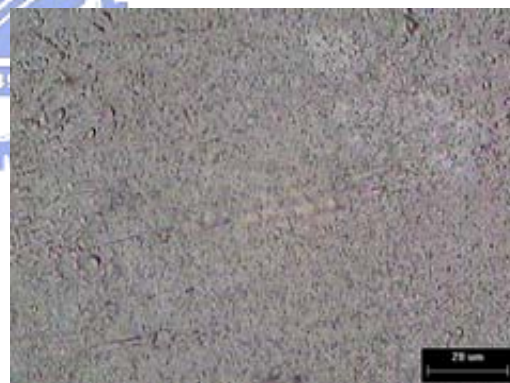


(c) 銳敏色板

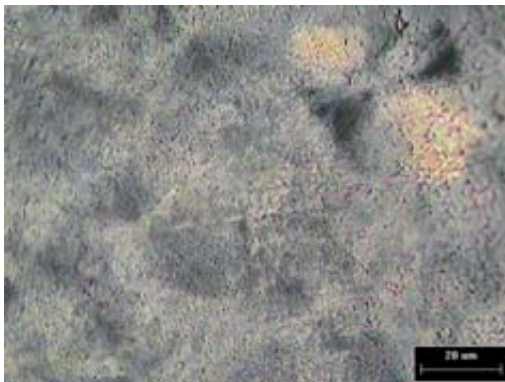
圖 5.7 純 iPP 於保壓力 1500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



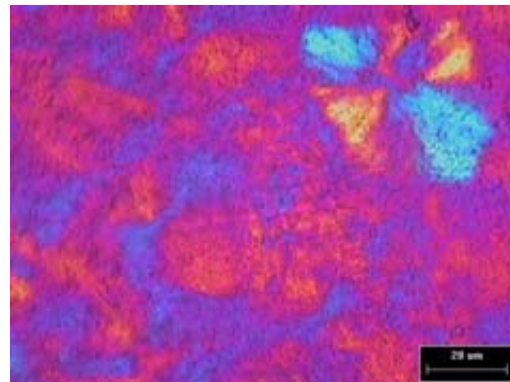
(a) crossed nicol



(b) one nicol

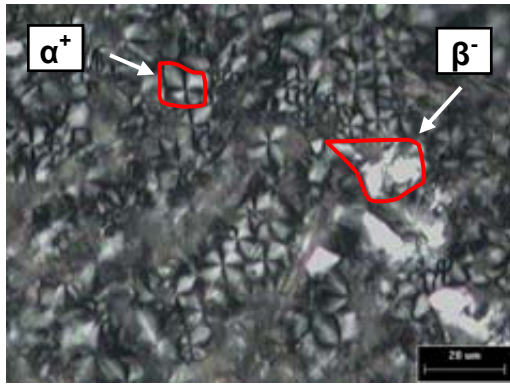


(c) 1/4λ板

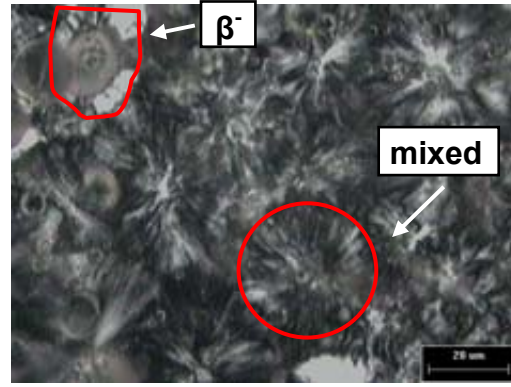


(d) 銳敏色板

圖 5.8 PC/iPP(10/90)於保壓力 500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



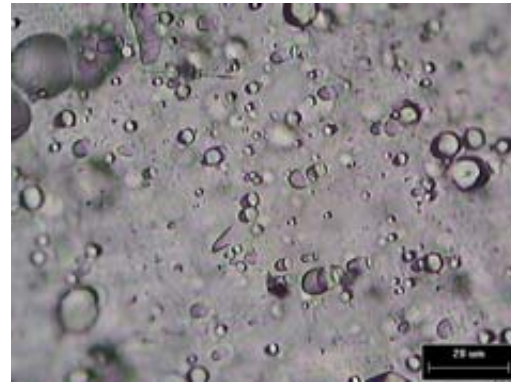
(a) crossed nicol



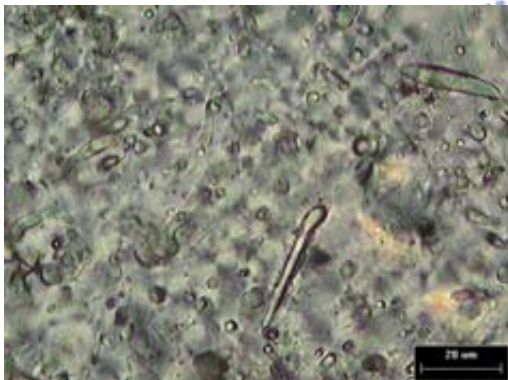
(a') crossed nicol



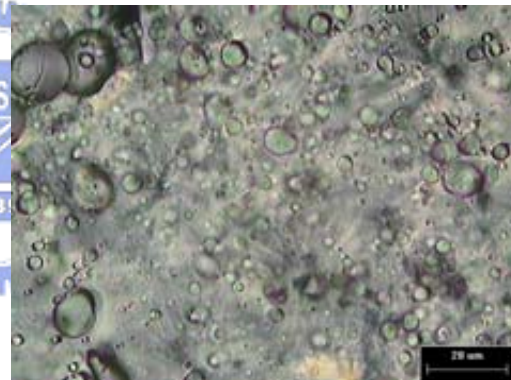
(b) one nicol



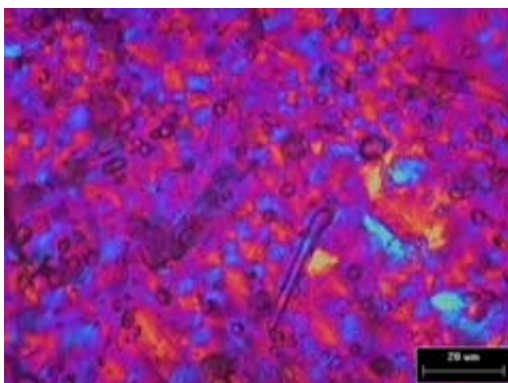
(b') one nicol



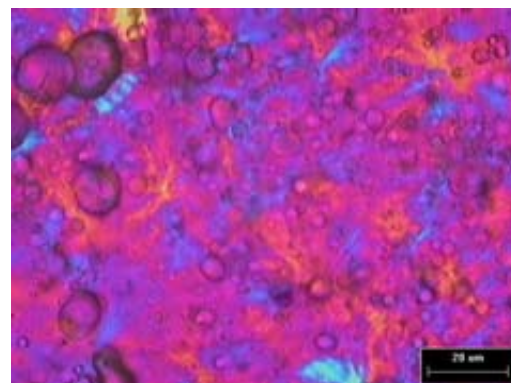
(c) 1/4λ 板



(c') 1/4λ 板

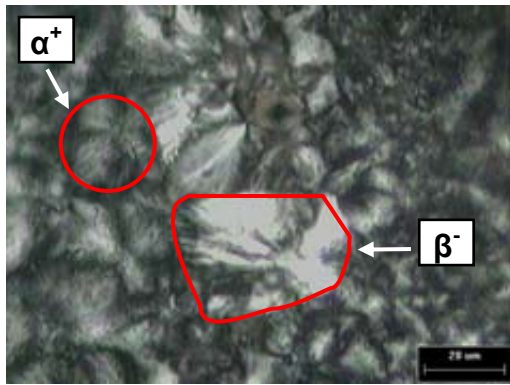


(d) 銳敏色板

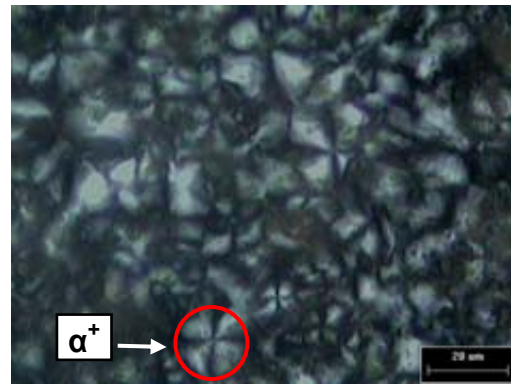


(d') 銳敏色板

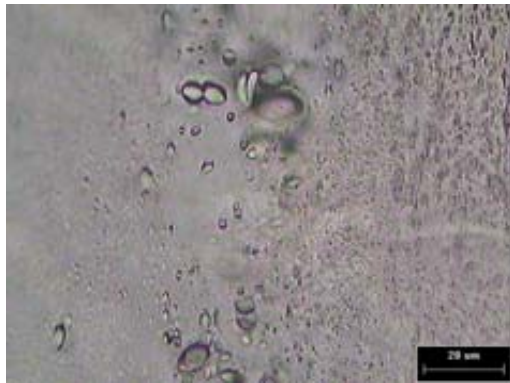
圖 5.9 PC/iPP(10/90)於保壓力 500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



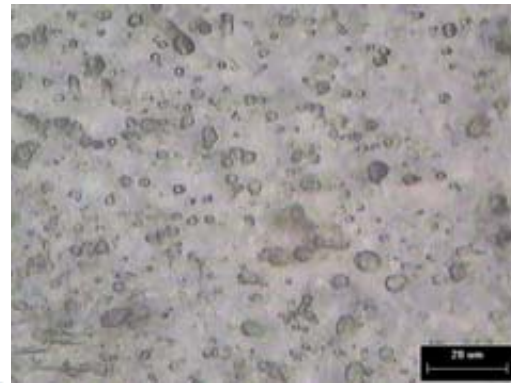
(a) crossed nicol



(a') crossed nicol



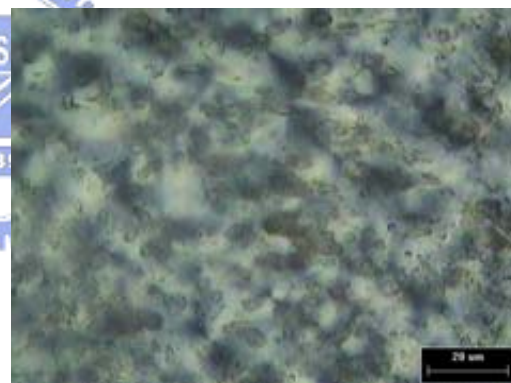
(b) one nicol



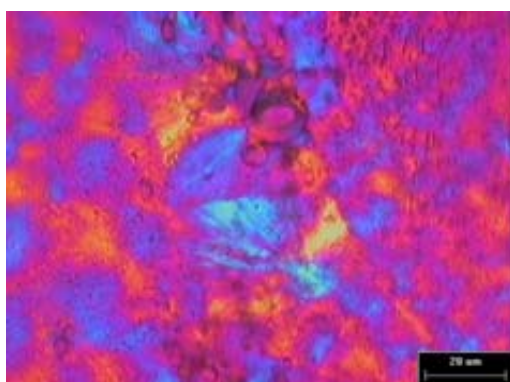
(b') one nicol



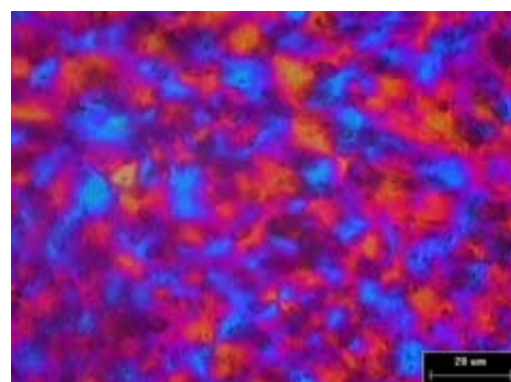
(c) 1/4λ 板



(c') 1/4λ 板

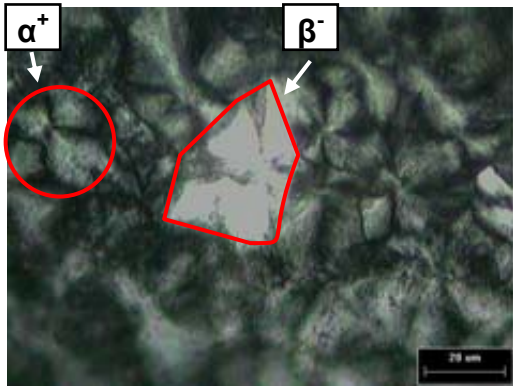


(d) 銳敏色板

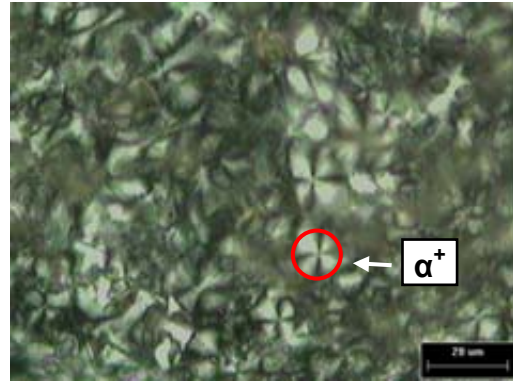


(d') 銳敏色板

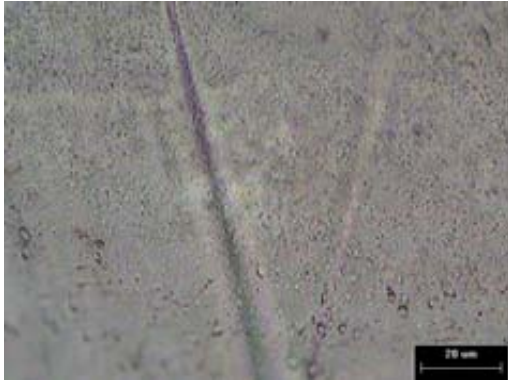
圖 5.10 PC/iPP(10/90)於保壓力 1000bar、模溫 120°C 下等溫結晶



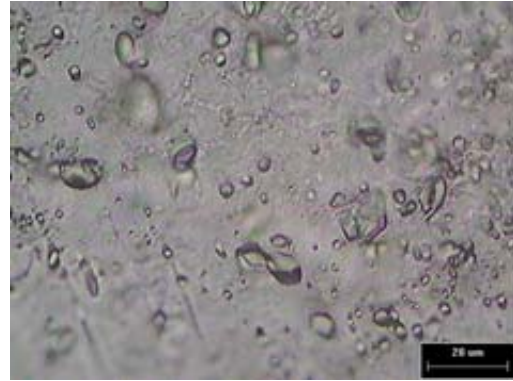
(a) crossed nicol



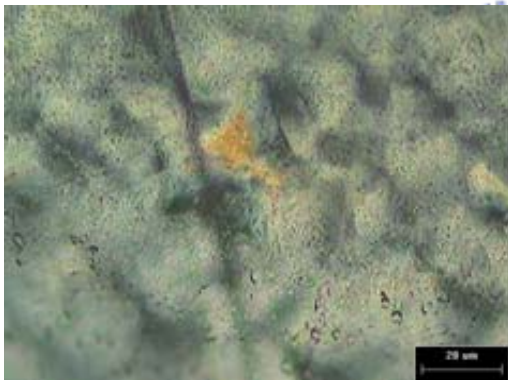
(a') crossed nicol



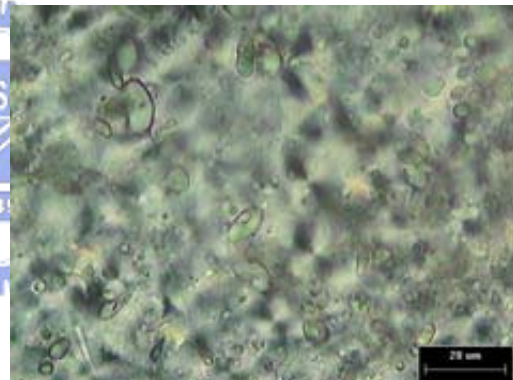
(b) one nicol



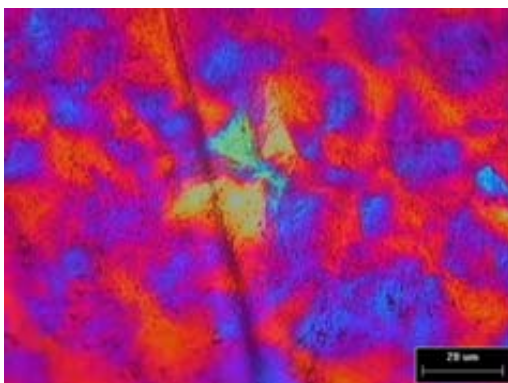
(b') one nicol



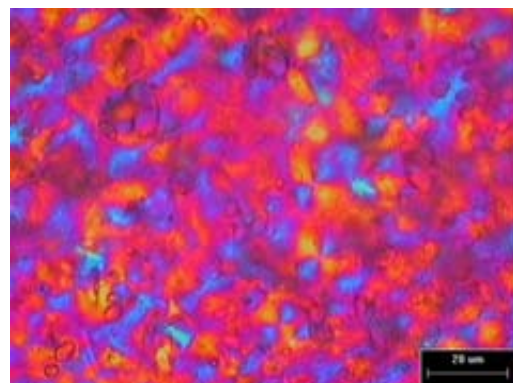
(c) 1/4λ 板



(c') 1/4λ 板

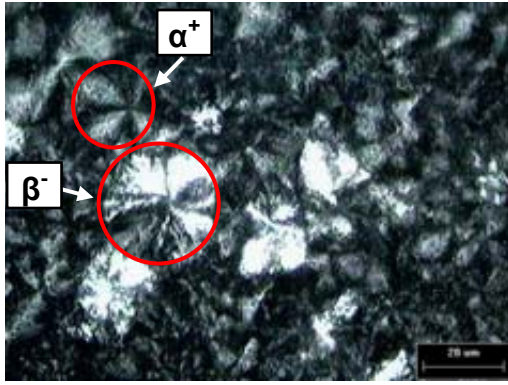


(d) 銳敏色板

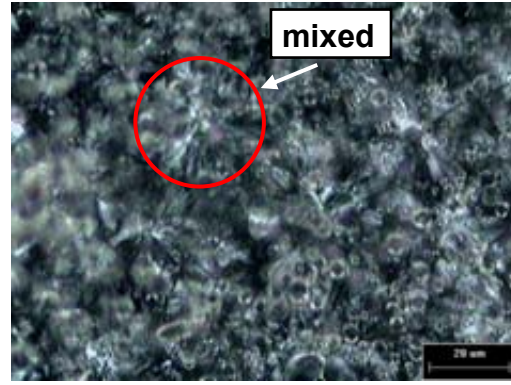


(d') 銳敏色板

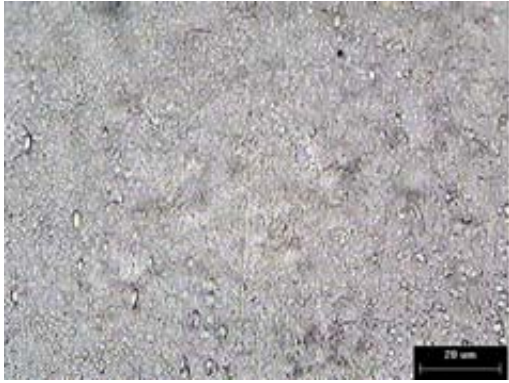
圖 5.11 PC/iPP(10/90)於保壓力 1500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



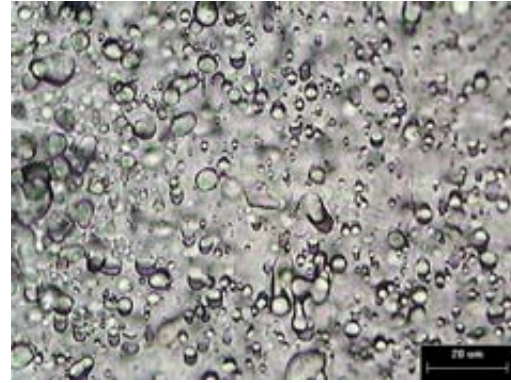
(a) crossed nicol



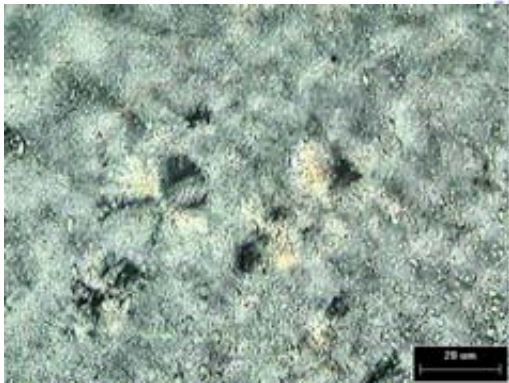
(a') crossed nicol



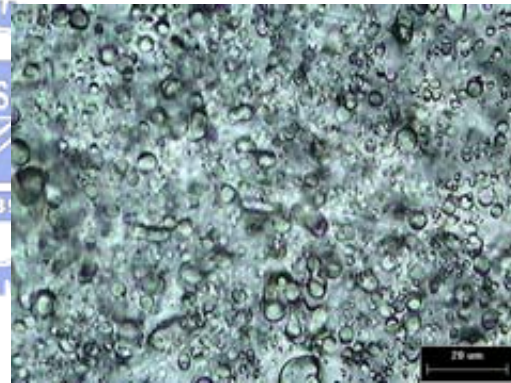
(b) one nicol



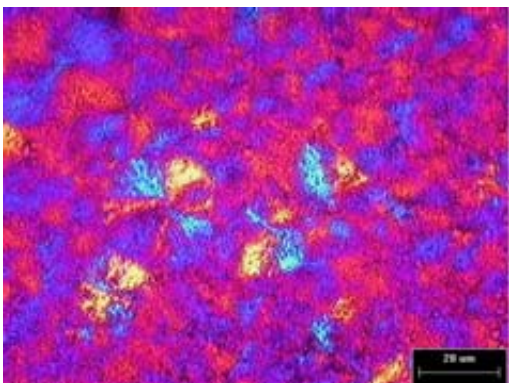
(b') one nicol



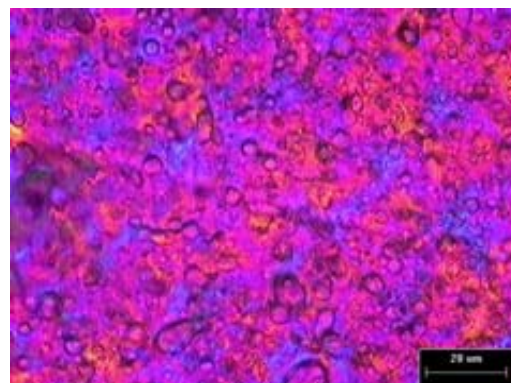
(c) 1/4λ 板



(c') 1/4λ 板

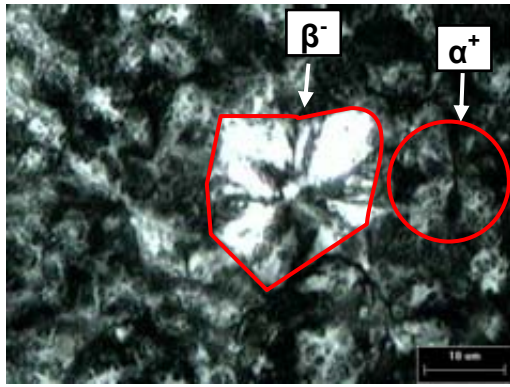


(d) 銳敏色板

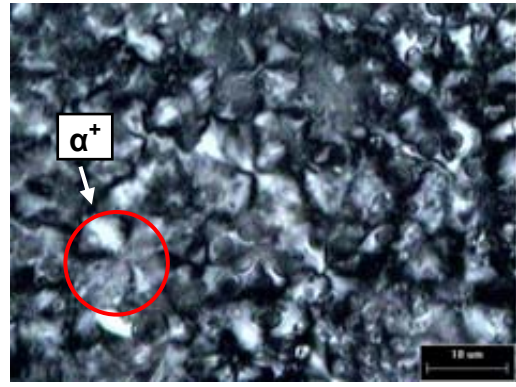


(d') 銳敏色板

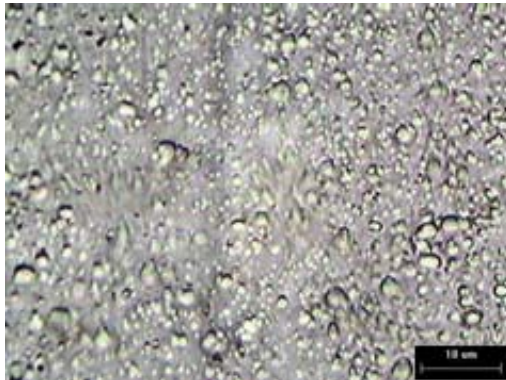
圖 5.12 PC/iPP(20/80)於保壓力 500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



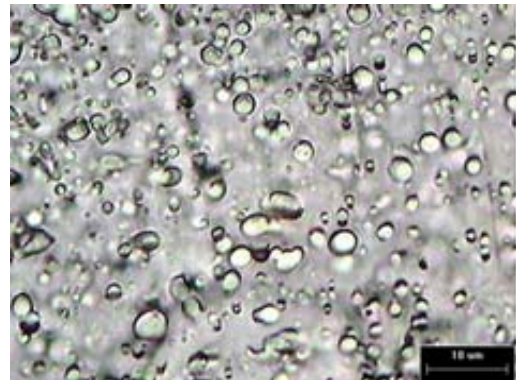
(a) crossed nicol



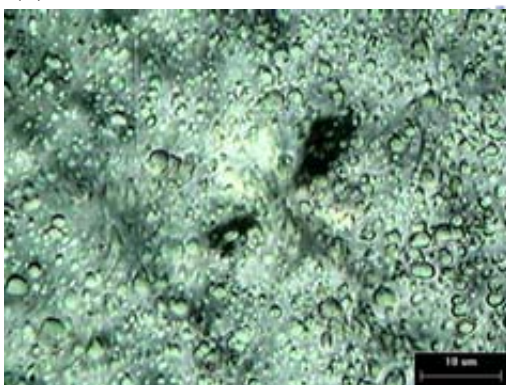
(a') crossed nicol



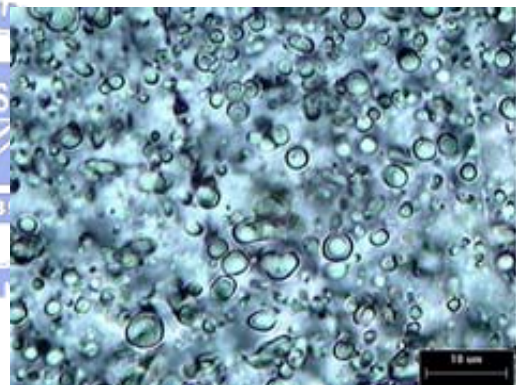
(b) one nicol



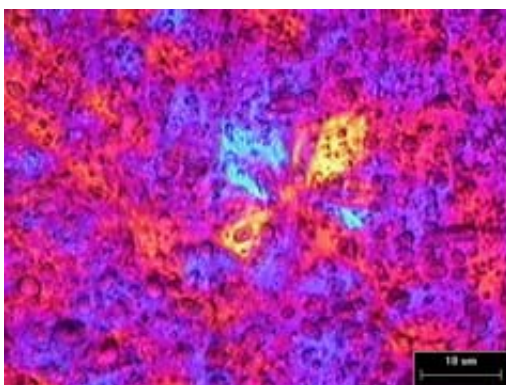
(b') one nicol



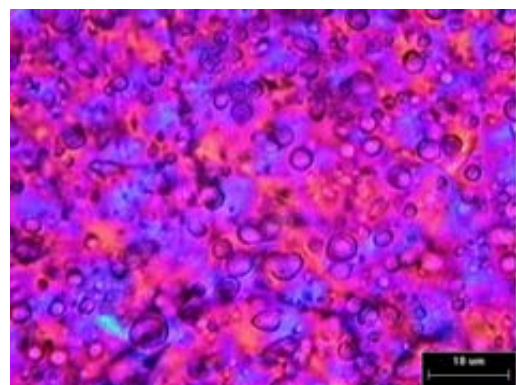
(c) $1/4\lambda$ 板



(c') $1/4\lambda$ 板

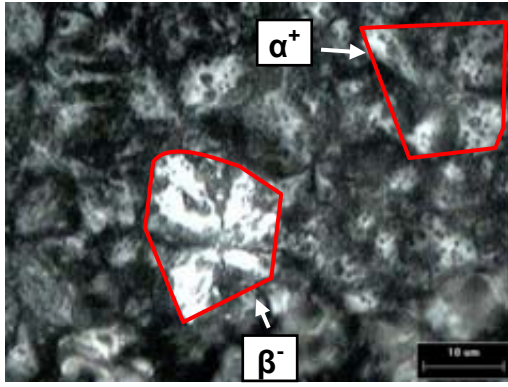


(d) 銳敏色板

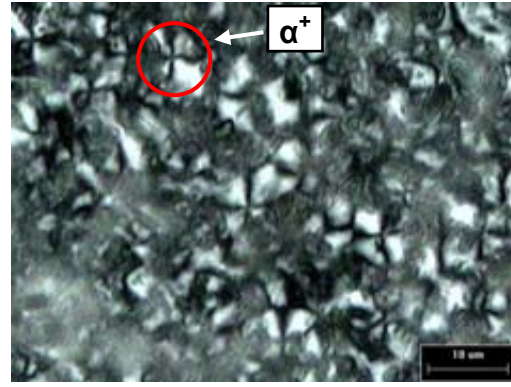


(d') 銳敏色板

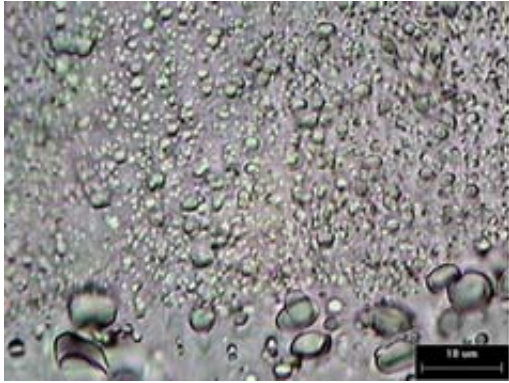
圖 5.13 PC/iPP(20/80)於保壓力 1000bar、模溫 120°C 下等溫結晶



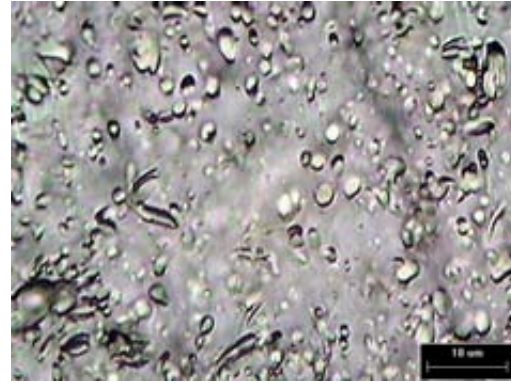
(a) crossed nicol



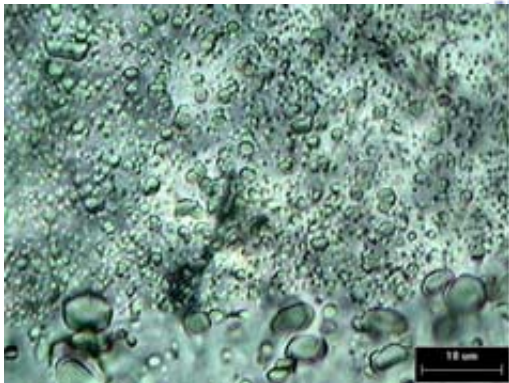
(a') crossed nicol



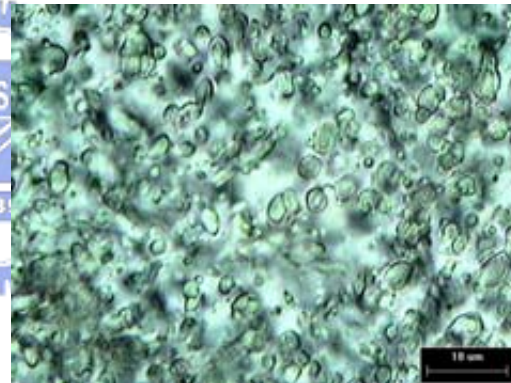
(b) one nicol



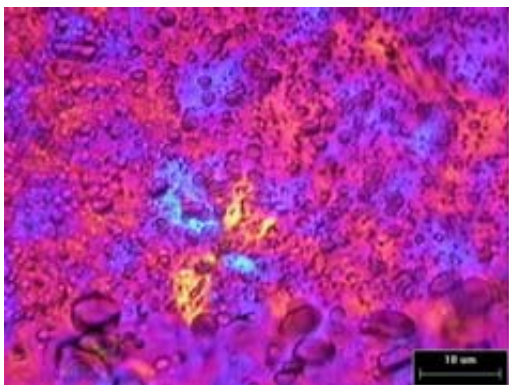
(b') one nicol



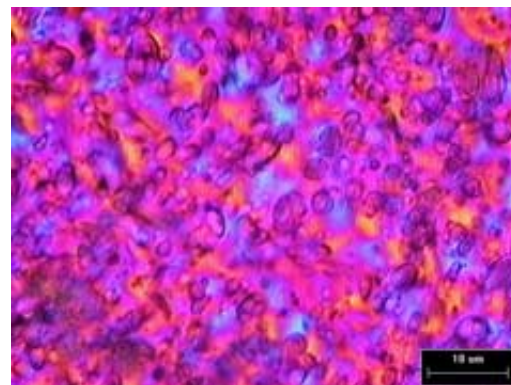
(c) 1/4λ 板



(c') 1/4λ 板

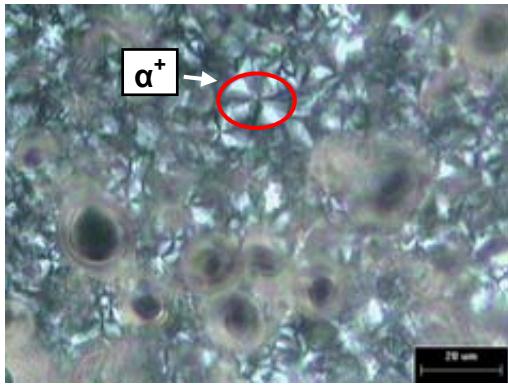


(d) 銳敏色板

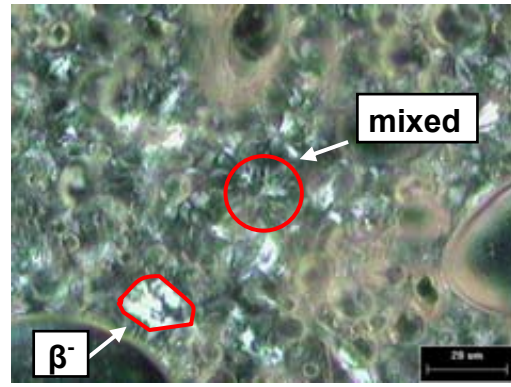


(d') 銳敏色板

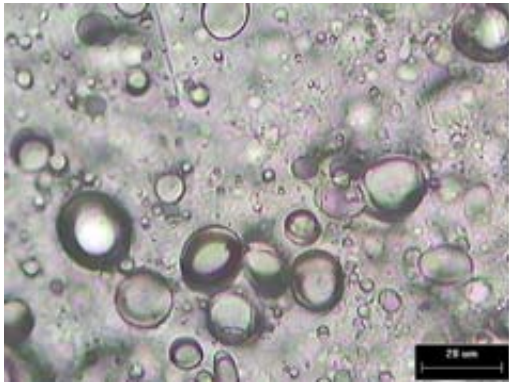
圖 5.14 PC/iPP(20/80)於保壓力 1500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



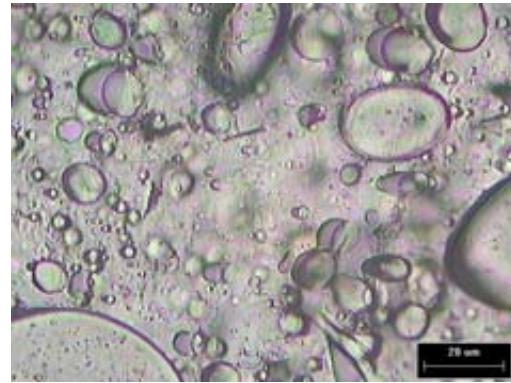
(a) crossed nicol



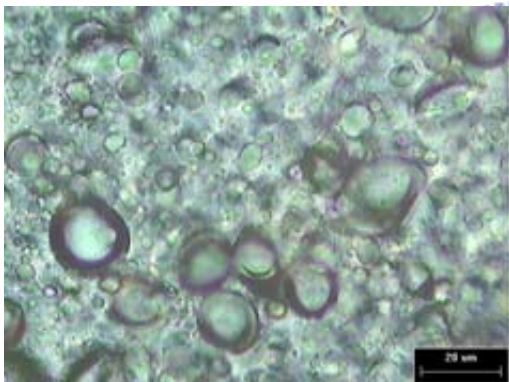
(a') crossed nicol



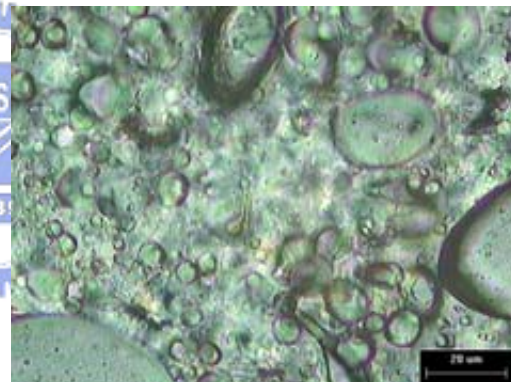
(b) one nicol



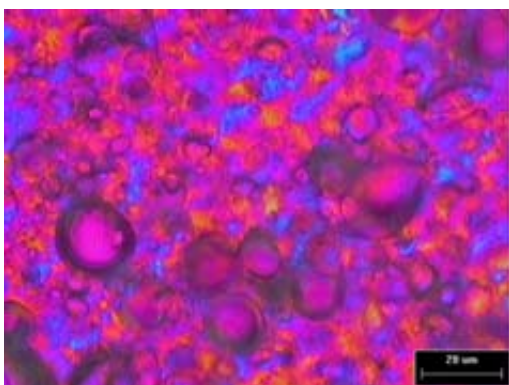
(b') one nicol



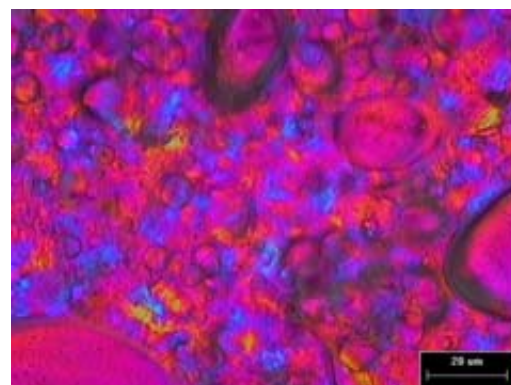
(c) 1/4λ 板



(c') 1/4λ 板

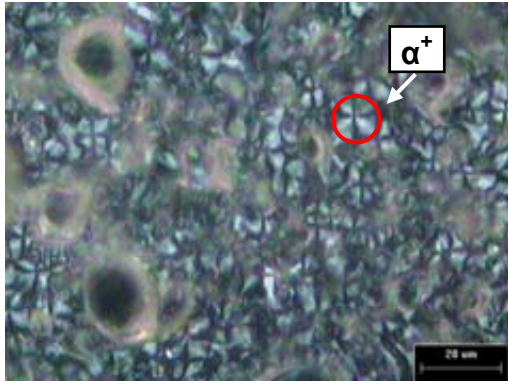


(d) 銳敏色板

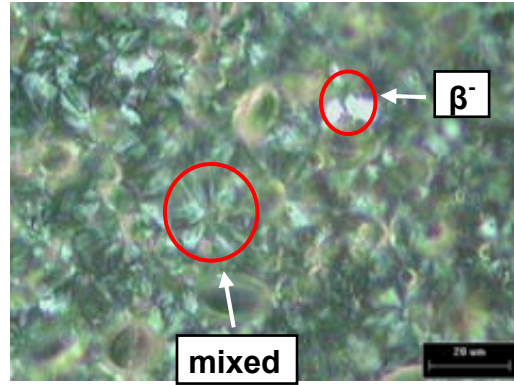


(d') 銳敏色板

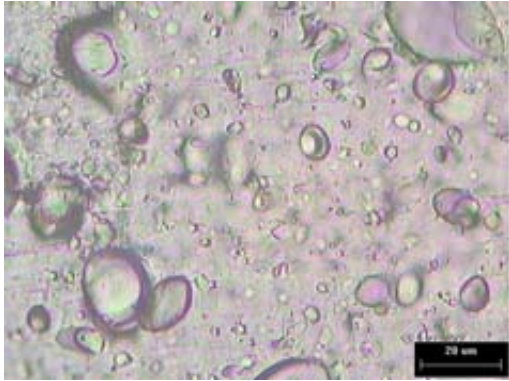
圖 5.15 PC/iPP(40/60)於保壓力 500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



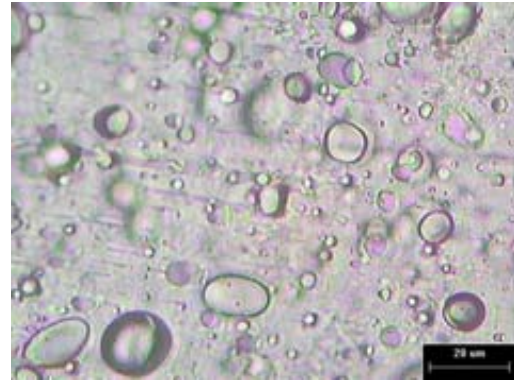
(a) crossed nicol



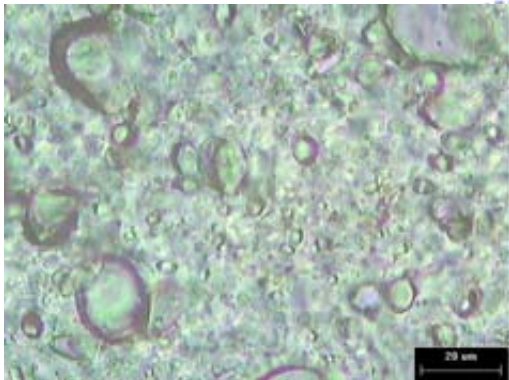
(a') crossed nicol



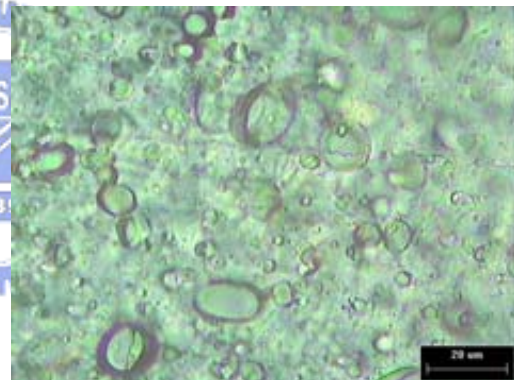
(b) one nicol



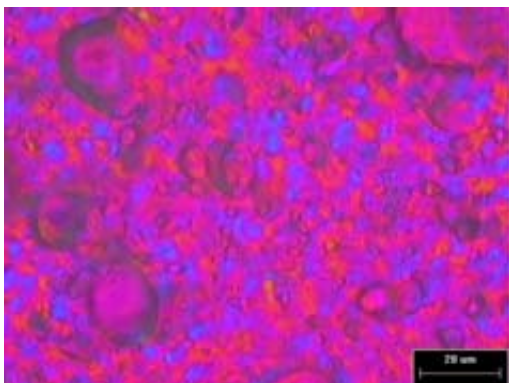
(b') one nicol



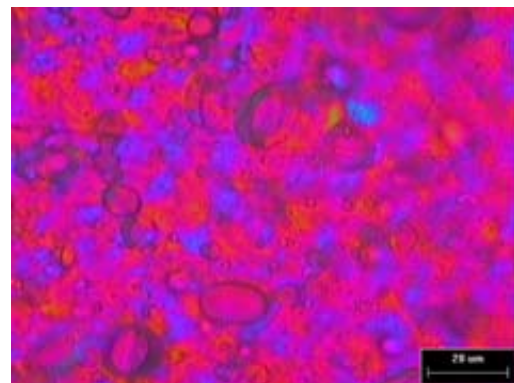
(c) 1/4λ 板



(c') 1/4λ 板

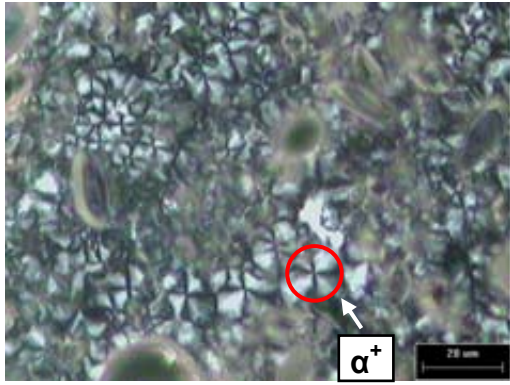


(d) 銳敏色板

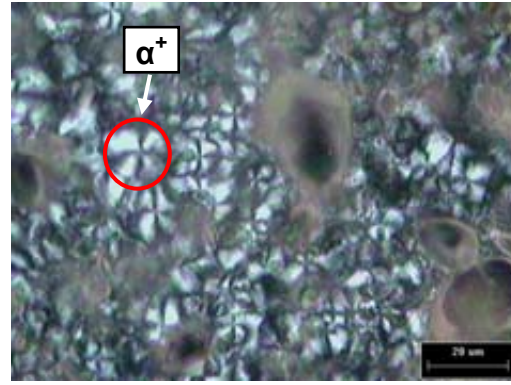


(d') 銳敏色板

圖 5.16 PC/iPP(40/60)於保壓力 1000bar、模溫 120°C 下等溫結晶



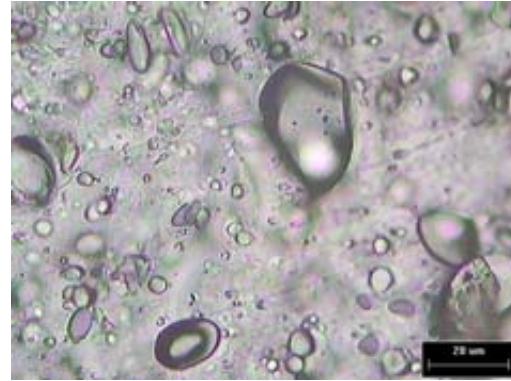
(a) crossed nicol



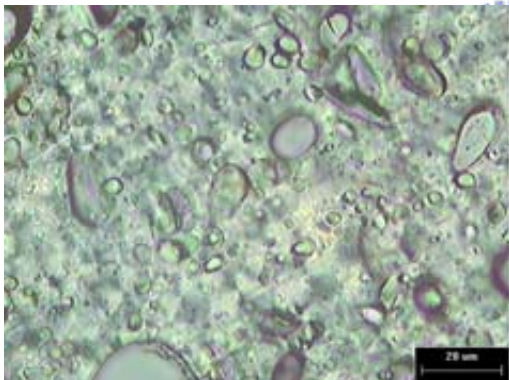
(a') crossed nicol



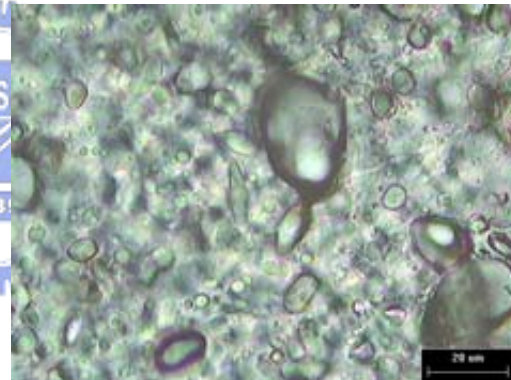
(b) one nicol



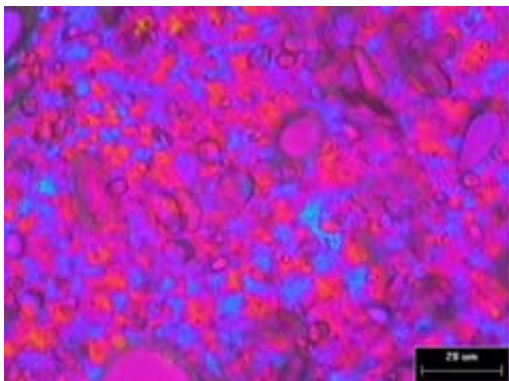
(b') one nicol



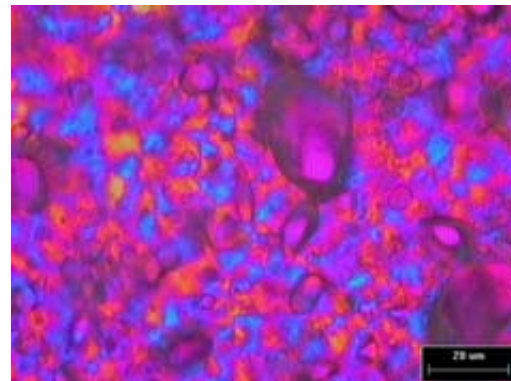
(c) 1/4λ 板



(c') 1/4λ 板

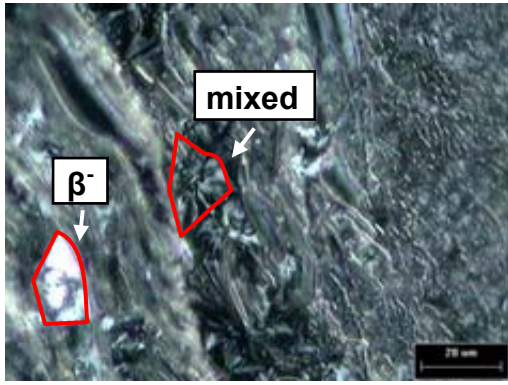


(d) 銳敏色板

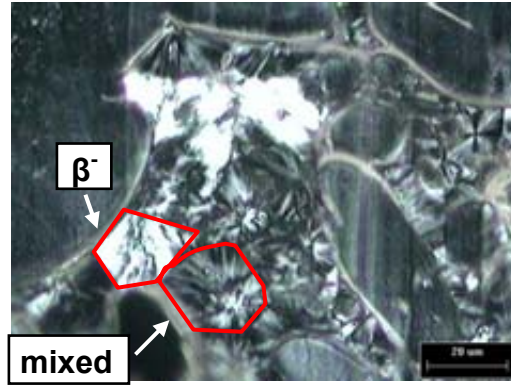


(d') 銳敏色板

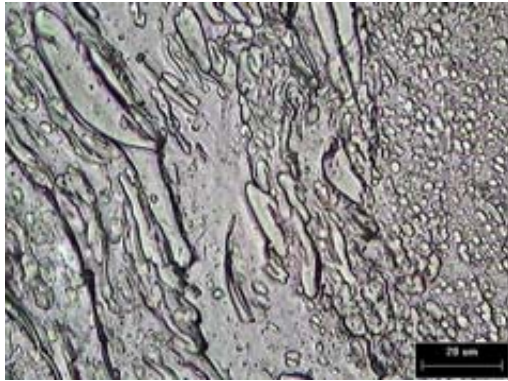
圖 5.17 PC/iPP(40/60)於保壓力 1500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



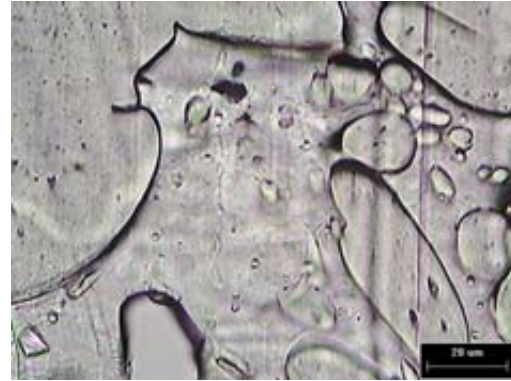
(a) crossed nicol



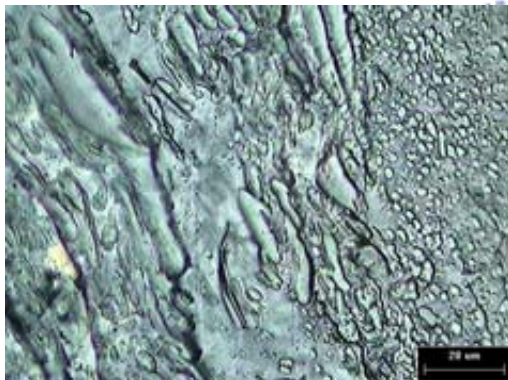
(a') crossed nicol



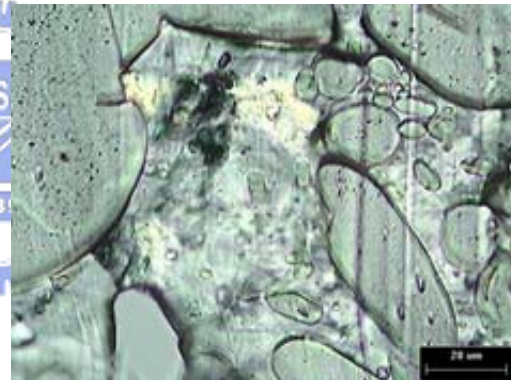
(b) one nicol



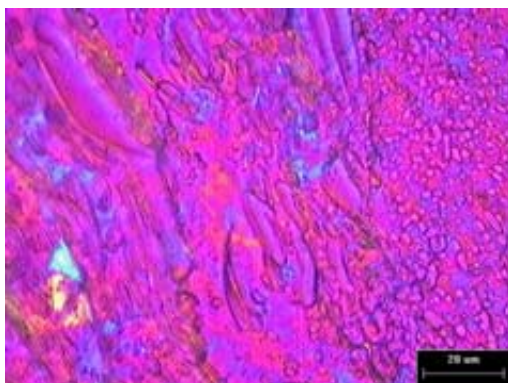
(b') one nicol



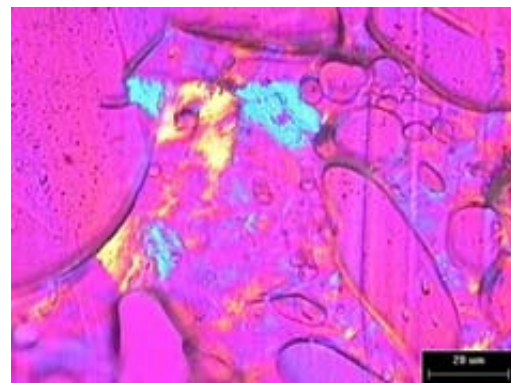
(c) $1/4\lambda$ 板



(c') $1/4\lambda$ 板

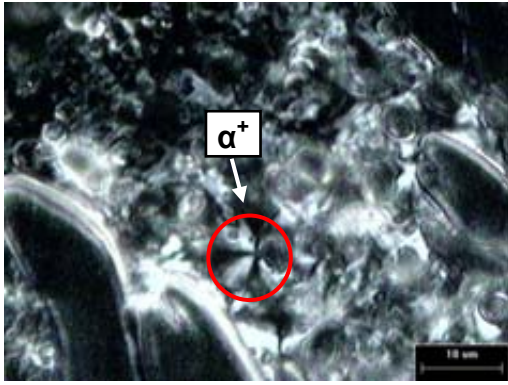


(d) 銳敏色板

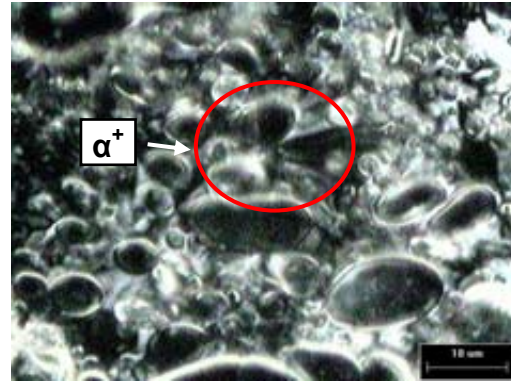


(d') 銳敏色板

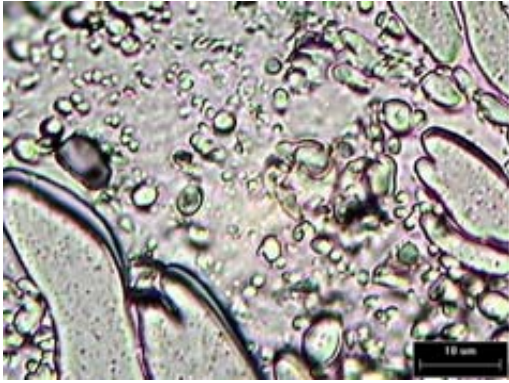
圖 5.18 PC/iPP(50/50)於保壓力 500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



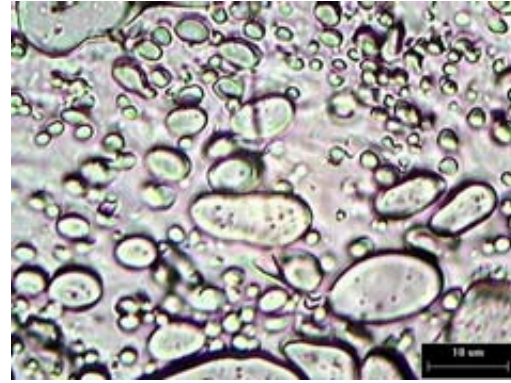
(a) crossed nicol



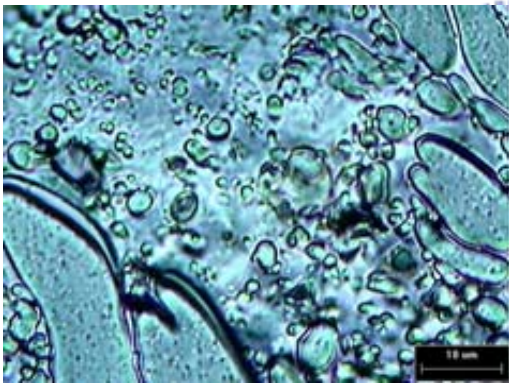
(a') crossed nicol



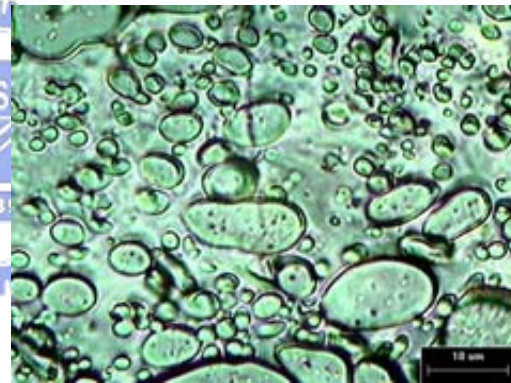
(b) one nicol



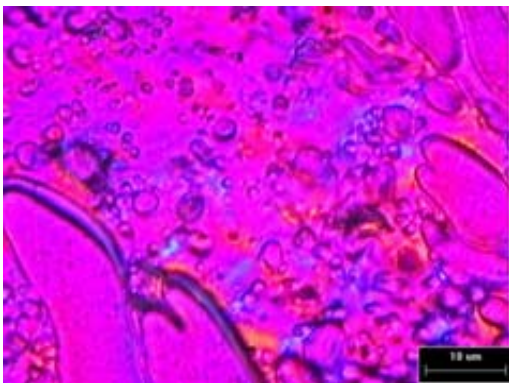
(b') one nicol



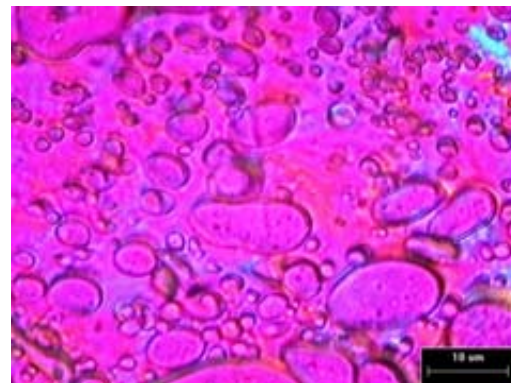
(c) 1/4λ 板



(c') 1/4λ 板

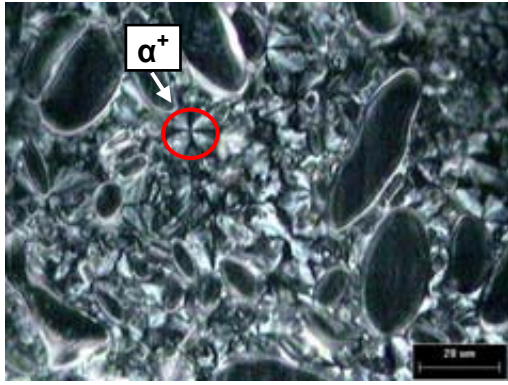


(d) 銳敏色板

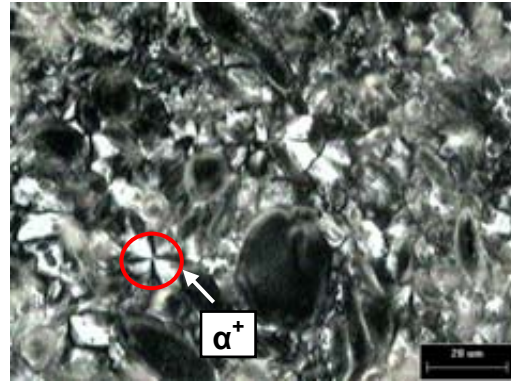


(d') 銳敏色板

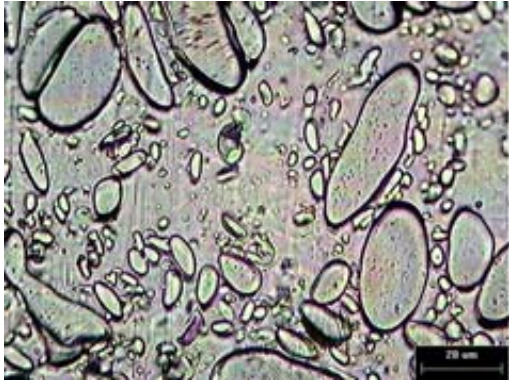
圖 5.19 PC/iPP(50/50)於保壓力 1000bar、模溫 120°C 下等溫結晶



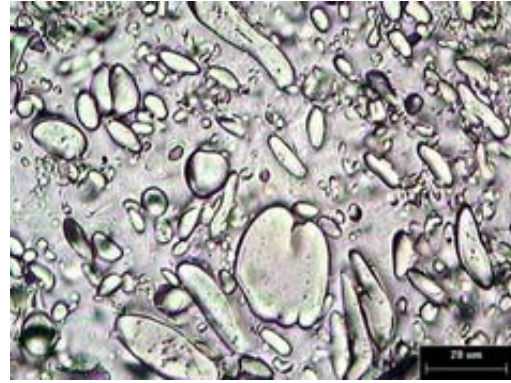
(a) crossed nicol



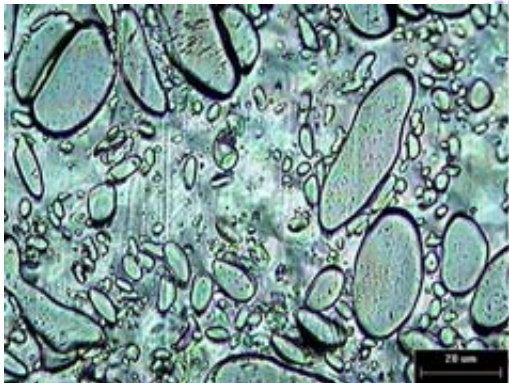
(a') crossed nicol



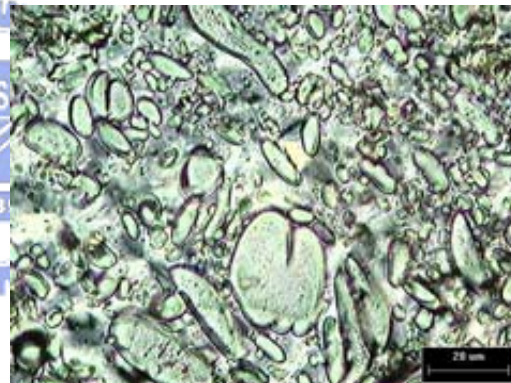
(b) one nicol



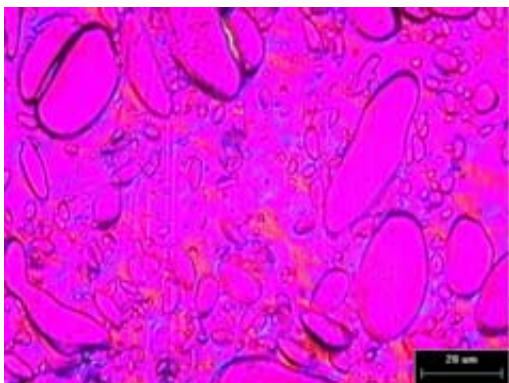
(b') one nicol



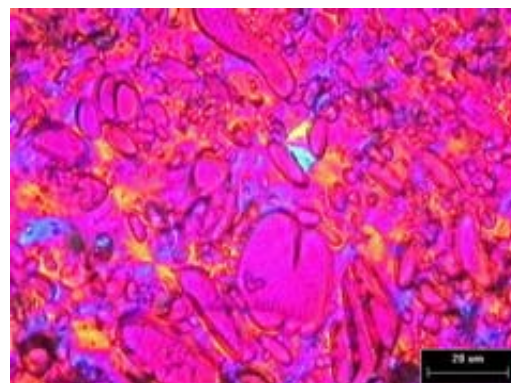
(c) 1/4λ 板



(c') 1/4λ 板

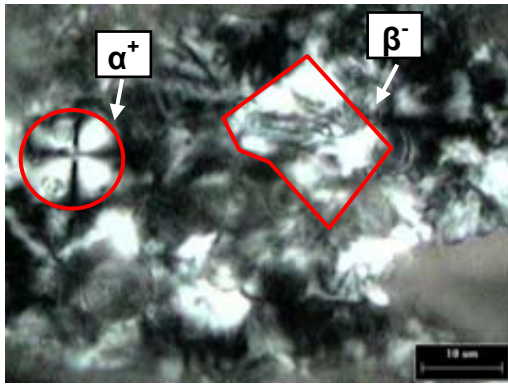


(d) 銳敏色板

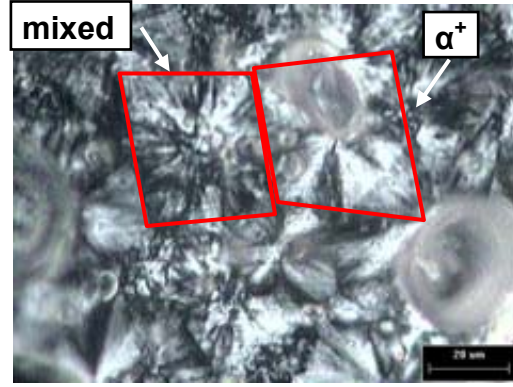


(d') 銳敏色板

圖 5.20 PC/iPP(50/50)於保壓力 1500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



(a) crossed nicol



(a') crossed nicol



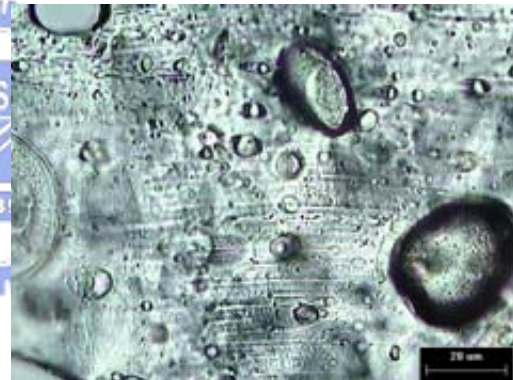
(b) one nicol



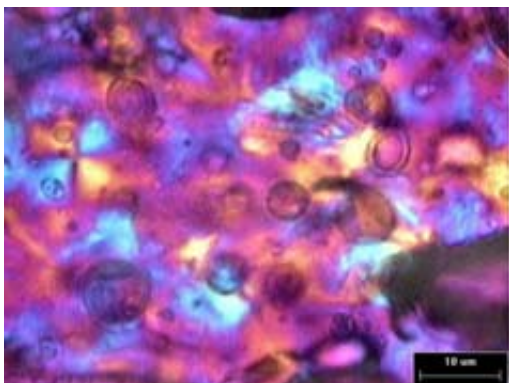
(b') one nicol



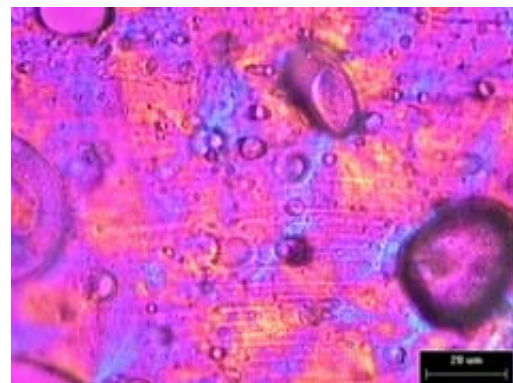
(c) 1/4λ 板



(c') 1/4λ 板

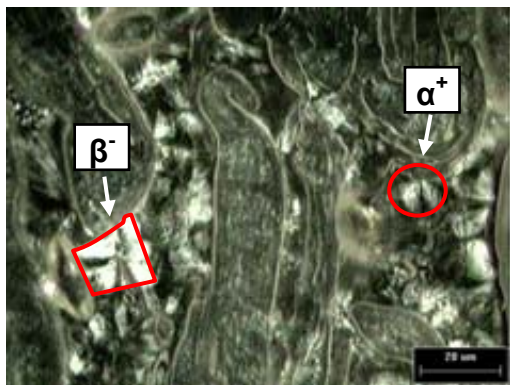


(d) 銳敏色板

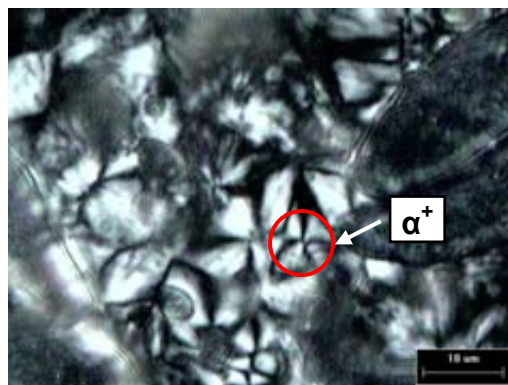


(d') 銳敏色板

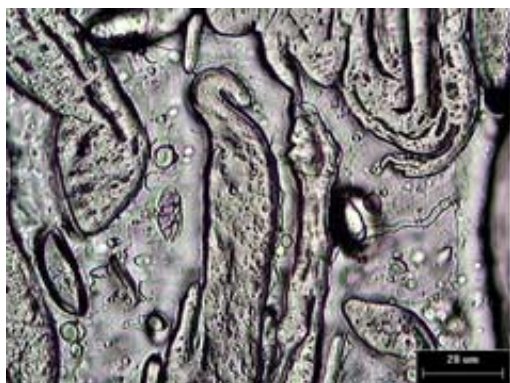
圖 5.21 PC/iPP(60/40)於保壓力 500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



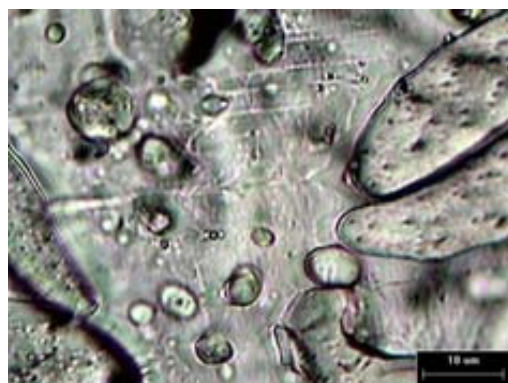
(a) crossed nicol



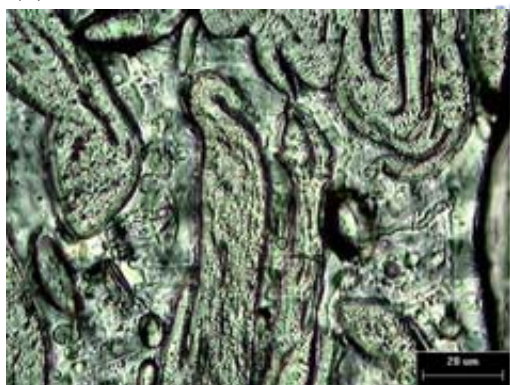
(a') crossed nicol



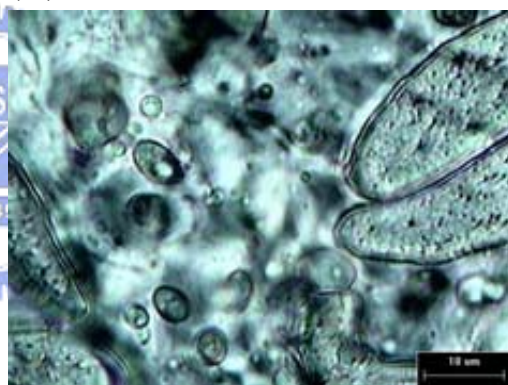
(b) one nicol



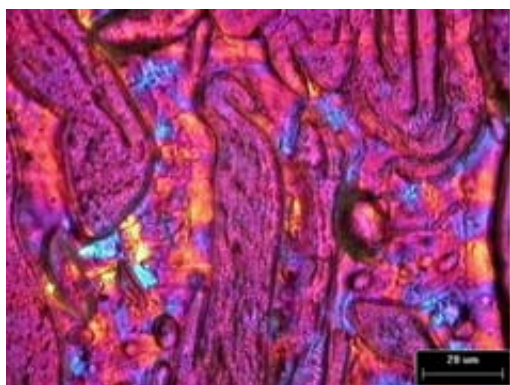
(b') one nicol



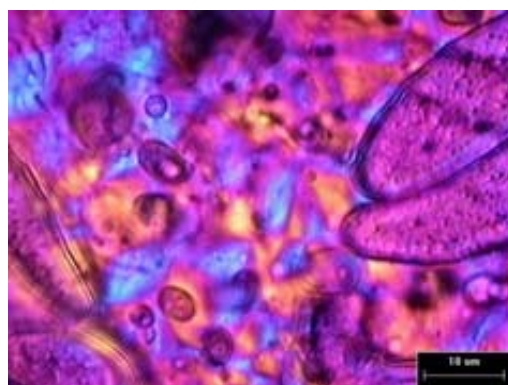
(c) 1/4λ 板



(c') 1/4λ 板

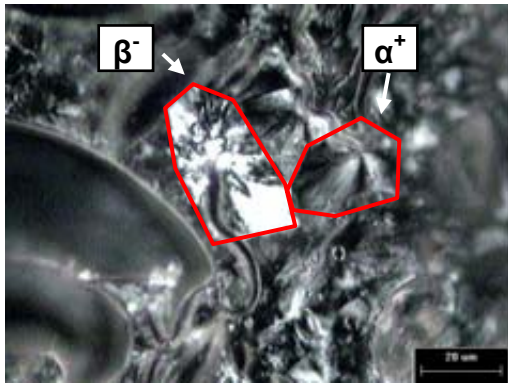


(d) 銳敏色板

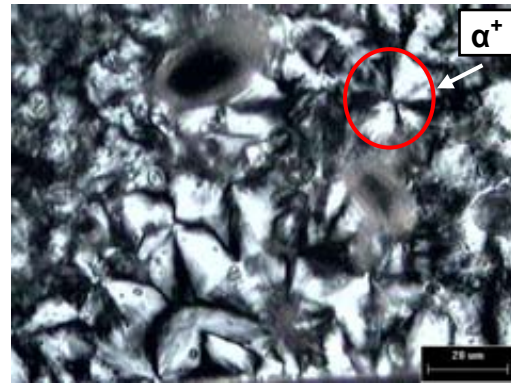


(d') 銳敏色板

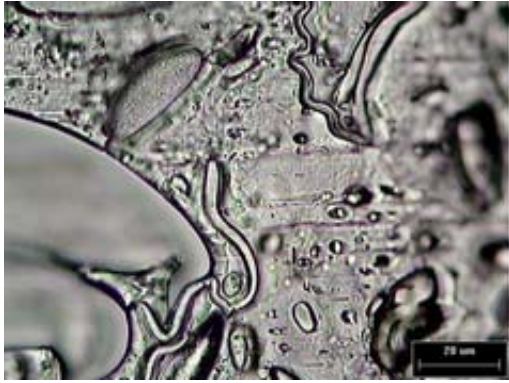
圖 5.22 PC/iPP(60/40)於保壓力 1000bar、模溫 120°C 下等溫結晶



(a) crossed nicol



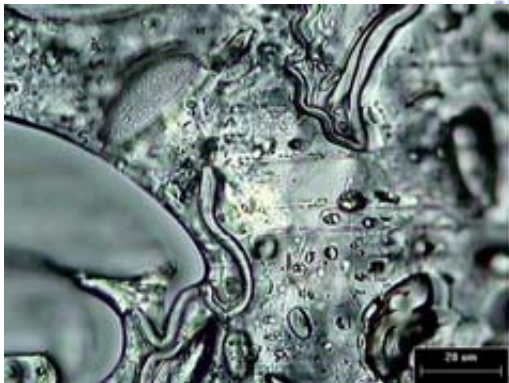
(a') crossed nicol



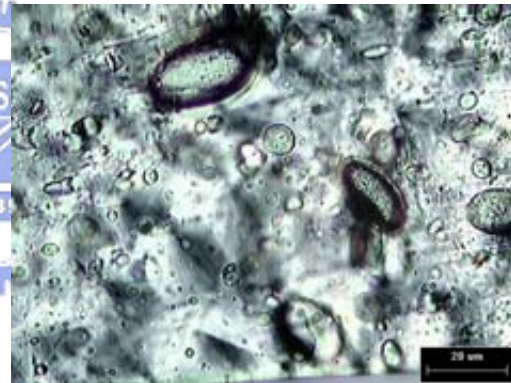
(b) one nicol



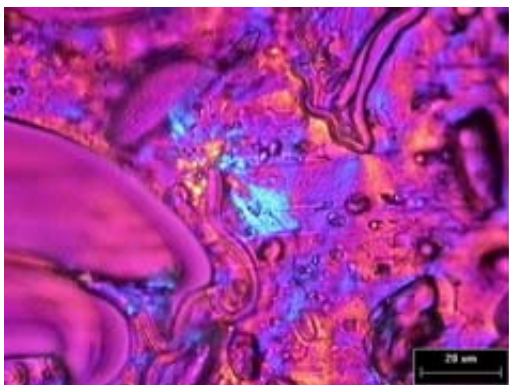
(b') one nicol



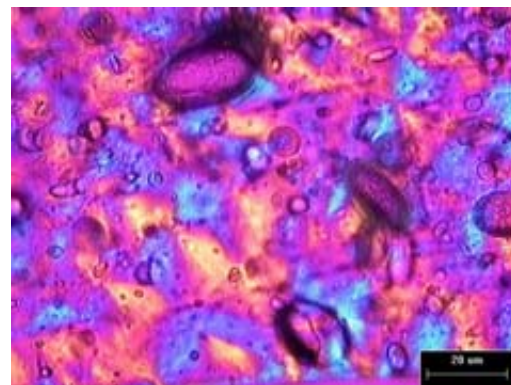
(c) 1/4λ 板



(c') 1/4λ 板

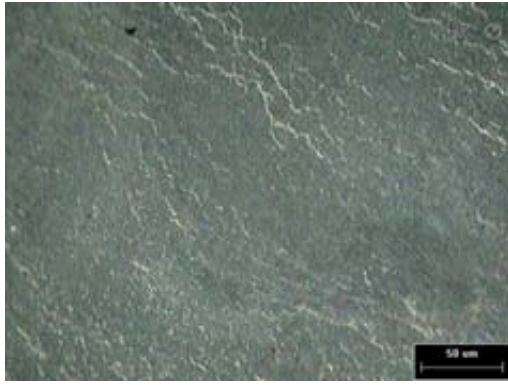


(d) 銳敏色板

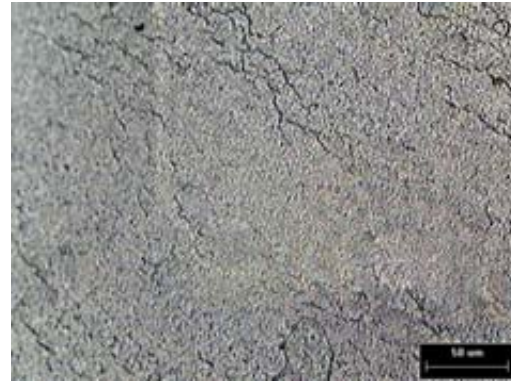


(d') 銳敏色板

圖 5.23 PC/iPP(60/40)於保壓力 1500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



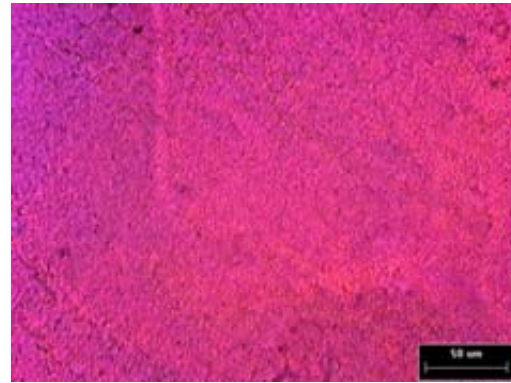
(a) crossed nicol



(b) one nicol

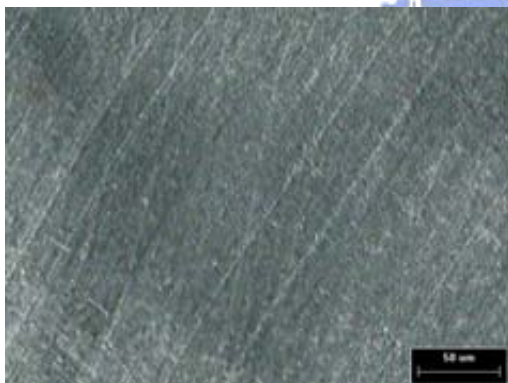


(c) 1/4λ 板



(d) 銳敏色板

圖 5.24 PC/iPP(80/20)於保壓力 500bar、模溫 120°C 下等溫結晶



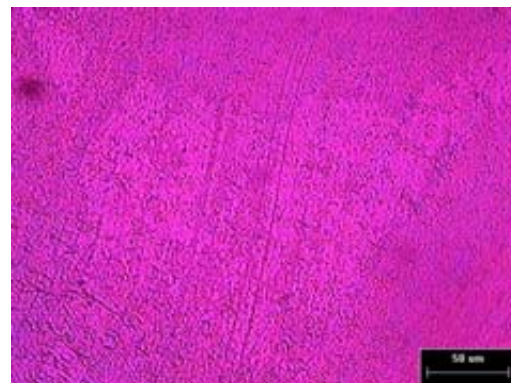
(a) crossed nicol



(b) one nicol



(c) 1/4λ 板



(d) 銳敏色板

圖 5.25 PC/iPP(80/20)於保壓力 1000bar、模溫 120°C 下等溫結晶

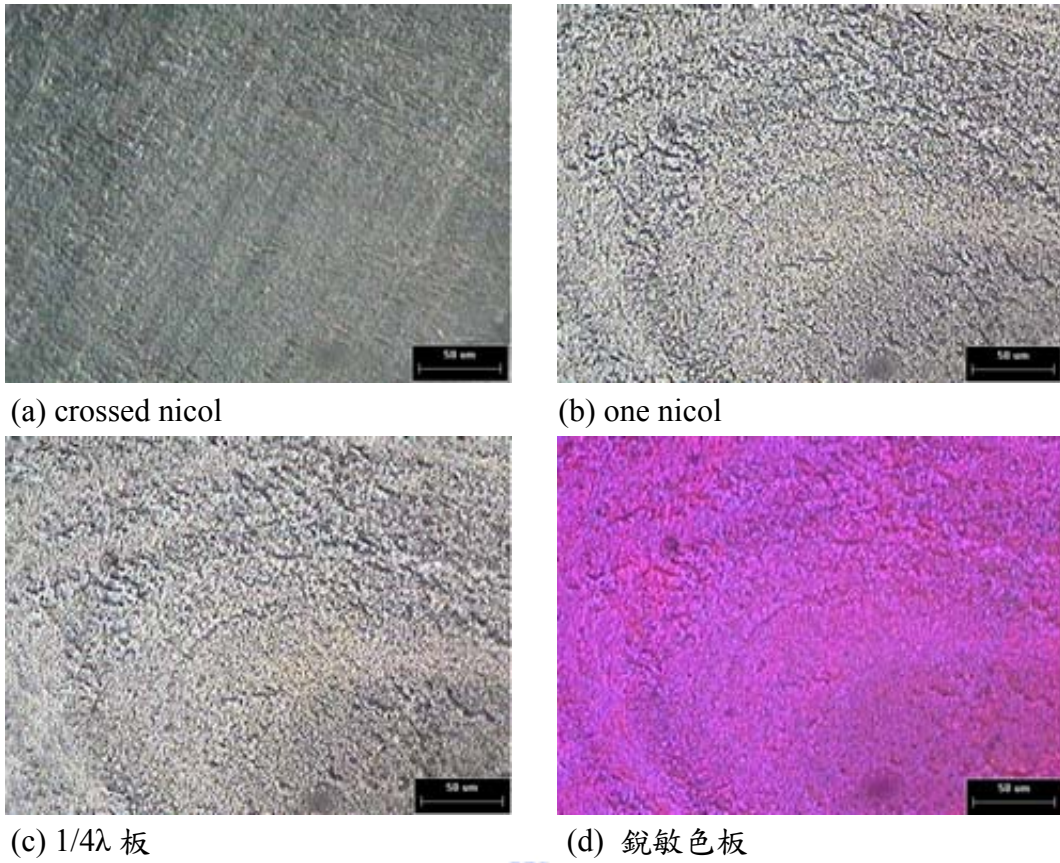


圖 5.26 PC/iPP(80/20)於保壓力 1500bar、模溫 120°C 下等溫結晶

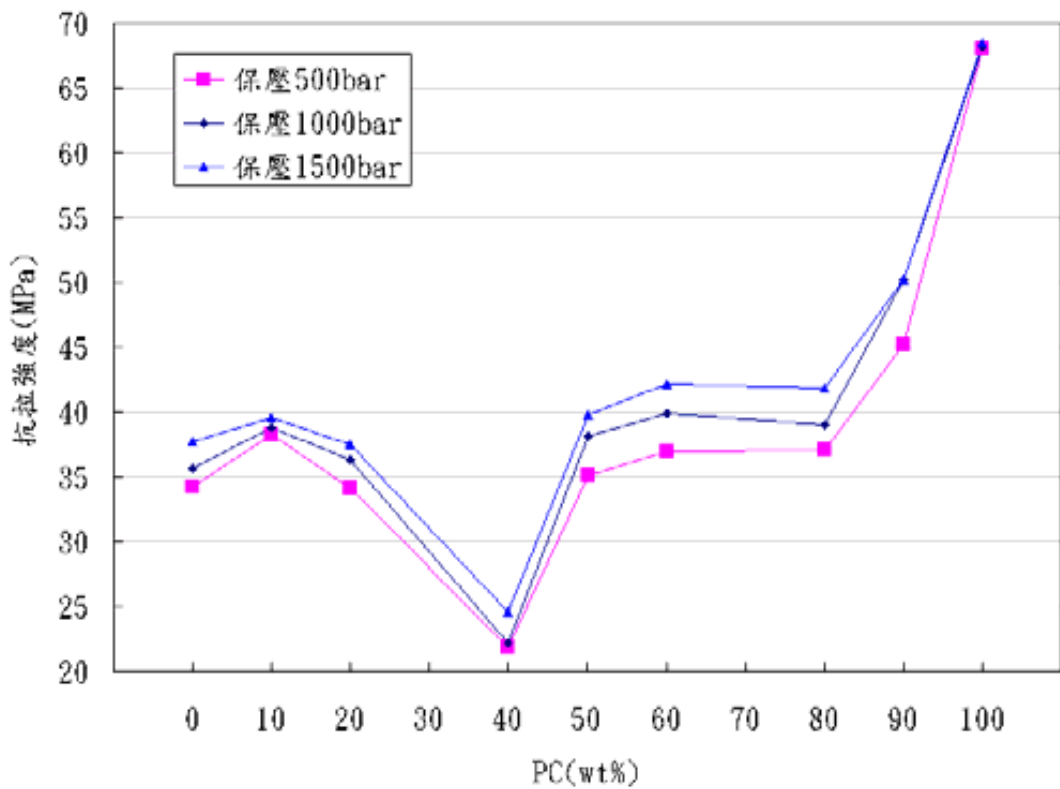


圖 5.27 PC/iPP 聚摻物在不同保壓力下之抗拉強度圖

第六章 結論與建議

本研究針對 PC 與結晶性高分子材料摻混後的形態進行相關的形態觀察之研究，配合本實驗室研究方向選用了 PC/PEEK 與 PC/iPP 兩種摻混材料，其中 PC/PEEK 聚摻物主要著重於形態觀察部分；而 PC/iPP 聚摻物是針對其結晶形態部分做觀察，研究結果整理如下：

1. 在 PC/PEEK(20/80)與 PC/PEEK(40/60)的摻混比例下，PC 是以不規則或小顆粒狀之形式分散於 PEEK 中；在 PC/PEEK(50/50)與 PC/PEEK(60/40)的摻混比例下，PC 與 PEEK 屬於共連續相之組織形態；PC/PEEK(80/20)的摻混比例下，PEEK 則以大小不同之顆粒散佈於 PC 中。
2. 進行 PC/PEEK 聚摻物形態觀察時，於不同摻混比例下，所適合使用的蝕刻液分別為：
 - 當 PC 比例 $< 50\%$ 時：可使用蝕刻液有 50% 鉻酸及 100% 硝酸。其中 50% 鉻酸可得到較銳利影像，且蝕刻均勻。
 - 當 PC 比例 $\geq 50\%$ 時：可使用蝕刻液有 50% 鉻酸、100% 硝酸、丙酮及 DETA。辨識效果除了 100% 硝酸外，其餘皆可得到較銳利的影像；50% 鉻酸與 100% 硝酸蝕刻時間約需三天左右，而丙酮及 DETA 可在數分鐘內達到相當清晰之細微結構，唯需注意丙酮及 DETA 使用量，必須避免造成過飽和狀態。
3. 進行 PC/iPP 聚摻物之結晶形態觀察中，可以發現當保壓力增加，會使得 PC/iPP 聚摻物中的正光性 α 態球晶增多，而負光性 β 態球晶與混合型球晶減少。且經由拉伸試驗比較後，可推斷，正光性 α 態球晶有助於提升 PC/iPP 聚摻物的抗拉強度，而負光性 β 態球晶與混合型球晶則會使其抗拉強度降低。
4. 當結晶性材料比例高於 20%，適合利用偏光顯微鏡進行結晶形態之觀察，觀察方式包括：crossed nicol、 $1/4\lambda$ 板及銳敏色板的搭配使用，皆可觀察到聚摻物的結晶形態，其中搭配 $1/4\lambda$ 板的觀察方式，對於結晶形態反應較不明顯。

在本實驗中，有一些待改進與檢討之處列舉如下：

1. 觀察試片在製作時，由於光學顯微鏡景深上的限制，所以試片平整度對於觀察十分重要，尤其在進行結晶形態觀察時，試片厚度要求在 $10\mu\text{m}$ 左右，因此若能製作出平整度良好的試片，在觀察上可以得到更佳清晰之影像。
2. 觀察結晶形態時，發現試片在不同位置的結晶形態會有所差異，但由於試片的切片處理並無法製作出如此大且薄的觀察試片，僅能分別對各個部位進行處理，若能製作出完整且薄的觀察試片，對於結晶形態分佈的觀察將會更加清楚。

在本研究之中，可以發現保壓力的改變會造成結晶形態的不同，而本實驗的結晶形態觀察，皆是先成形出試片後，再進行觀察研究，因此對於結晶形態的轉變過程並不十分瞭解，所以更進一步可以朝動態結晶形態觀察方面去進行研究，以瞭解當保壓力改變時結晶形態的轉變過程。



參考文獻

- [1] 塑膠e學苑，<http://pike.pidc.org.tw/ike/default.htm>
- [2] ROSEN, STEPHEN L.著，李育德譯，高分子導論，黎明書局，台北市，民國七十七年
- [3] L. A. Utracki, "Two-Phase Polymer systems", Hanser Publishers, New York, 1991
- [4] 林建中審定，周宗華主編，高分子材料，新文京開發出版有限公司，台北市，民國九十一年
- [5] C. Harrats, R. Fayt, R. Jérôme, "Effect of block copolymers of various molecular architecture on the phase morphology and tensile properties of LDPE rich (LDPE/PS) blends", *Polymer*, Vol. 43, pp. 863-873, 2002
- [6] C. Li, G. Tian, Y. Zhang, Y. Zhang, "Crystallization behavior of polypropylene/polycarbonate Blends", *Polymer Testing*, Vol. 21, pp. 919-926, 2002
- [7] B. Ohlsson, B. Törnell, "The use of RuO₄ in studies of polymer blends by scanning electron microscopy", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.41, pp.1189-1196, 1990
- [8] S. H. Zhu, M. K. Cheung, C. M. Chan, "Interfacial characterization of compatibilized PVC/SBR blends by solid-state n.m.r. and TEM", *Polymer*, Vol. 39, pp. 6099-6108, 1998
- [9] F. Lednicky, E. Coufalova, J. Hromadkova, A. Delong, V. Kolarik, "Low-voltage TEM imaging of polymer blends", *Polymer*, Vol. 41, pp.4909-4914, 1999
- [10] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, "Atomic Force Microscope", *Physical Review Letter*, Vol. 56, pp.930-933, 1986
- [11] W. K. Lee, C. S. Ha, "Miscibility and surface crystal morphology of blends containing poly(vinylidene fluoride) by atomic force microscopy", *Polymer*, Vol. 39, pp.7131-7134, 1998

- [12] M. F. Paige, “A comparison of AFM friction and phase imaging for the characterization of an immiscible PS/PMMA blend film”, *Polymer*, Vol. 44, pp. 6345-6352, 2003
- [13] Z. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi, “Miscibility and crystallization of poly(ethylene oxide) and poly(ϵ -caprolactone) blends”, *Polymer*, Vol. 44, pp. 3101-3106, 2003
- [14] M. Tsuburaya, H. Saito, “Crystallization of polycarbonate induced by spinodal decomposition in polymer blends”, *Polymer*, Vol. 45, pp. 1027–1032, 2004
- [15] S. M. Martins-Franchetti, T. D. Z. Atvars, “Study of low density polyethylene-poly(vinyl chloride) blend secondary relaxations by photoluminescence”, *European Polymer Journal*, Vol. 31, pp.467-474, 1995
- [16] M. M. Kalnins, M. T. Conde Braña, U. W. Gedde, “Treatment of polyethylene and polypropylene with chlorosulphonic acid to study the surface morphology”, *Polymer Testing*, Vol. 11, pp. 139-150, 1992
- [17] I. Smit, G. Radonji, D. Hlava, “Phase morphology of iPP/aPS/SEP blends”, *European Polymer Journal*, Vol. 40, pp. 1433-1443, 2004
- [18] 封朴編著，聚合物合金，同濟大學出版社，上海，1999
- [19] 吳培熙，張留城編著，聚合物共混改性，中國輕工業出版社，北京，1996
- [20] E. Marsano, E. Bianchi, A. Viscardi, “Stimuli responsive gels based on interpenetrating network of hydroxylpropylcellulose and poly (N-isopropylacrylamide)”, *Polymer*, Vol.45, pp.157-163, 2004
- [21] S. L. Rosen, “Fundamental Principles of Polymeric Materials, second edition”, Wiley Interscience Publication, New York, 1993
- [22] M. J. Folkes and P. S. Hope, “Polymer Blends and Alloys”, Blackie Academic & Professional, UK, 1993

- [23] L. An, D. He, J. Jing, Z. Wang, D. Yu, B. Jiang, Z. Jiang, R. Ma, “Effects of molecular weight and interaction parameter on the glass transition temperature of polystyrene mixtures and its blends with polystyrene/poly (2,6-dimethyl-p-phenylene oxide)”, European Polymer Journal, Vol. 33, pp. 1523-1528, 1997
- [24] C. Liu, J. Wang, J. He, “Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE”, Polymer, Vol.43, pp. 3811-3818, 2002
- [25] Nikon microscopy U , <http://www.microscopyu.com>
- [26] 細胞生物學教程ebook , <http://www.cella.cn>
- [27] Olympus microscopy resource center , <http://www.olympusmicro.com>
- [28] 陳家全，李家維，楊瑞森著，生物電子顯微鏡學，國科會精儀中，台北市，民國九十一年
- [29] 陳力俊等著，材料電子顯微鏡學，國科會精儀中心，台北市，民國八十六年
- [30] L. C. Sawyer, D. T. Grubb, “Polymer Microscopy second edition”, Chapman & Hall, UK, 1996
- [31] 賴耿陽譯著，聚碳酸脂樹脂 PC 原理與實用，復漢出版社，台南，民國八十七年
- [32] 工程塑膠全集，塑膠世界雜誌社出版，台北，民國八十九年
- [33] Victrex, “PEEK物料特性手冊”, <http://www.victrex.com>
- [34] Y. Kong, J. N. Hay, “Miscibility and crystallisation behaviour of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends”, Polymer, Vol. 43, pp.1805-1811, 2002
- [35] D. A. Hemsley, “Applied polymer light microscopy”, Elsevier Applied Science Publishers, London & New York, 1989
- [36] Olympus, “Basics Polarizing Microscopy ”, http://www.Olympusamerica.com/files/polar_basic_theory.pdf

- [37] G. H. Meeten, “Optical Properties of Polymers”, Elsevier Applied Science Publishers, London & New York, 1986
- [38] 粟屋裕, “高分子素材の偏光顕微鏡入門”, アグネ技術センター株式会社, 東京都, 2001
- [39] J. Varga, “Review Supermolecular structure of isotactic polypropylene”, Journal of Materials Science, Vol. 27, pp.2557-2579, 1992.

