

輻射劑量對聚甲基丙烯酸酯之溶劑熔接行為影響

林清彬

國立勤益工商專校械工程科

摘要

本文係探討聚甲基丙烯酸酯輻射後之溶劑熔接行為。利用聚甲基丙烯酸酯輻射後的劈裂破斷面形態及熔接後在界面劈裂曲線的斜率大小，決定不同輻射劑量間的接著程度。除此之外，觀察溶劑影響區（SAZ）和最後接著層（FAL），並探討不同輻射劑量對最後接著層大小的影響。

關鍵詞：聚甲基丙烯酸酯、溶劑熔接、輻射、劈裂、溶劑影響區、最後接著層。

The effect of irradiation on the solvent-welding behavior in PMMA

C. B. Lin

Department of Mechanical Engineering National Chin-Yi Institute of Technology
Taiping Taichung Taiwan 41111 Republic of China

Abstract

Solvent-welding behavior of irradiated PMMA Poly (Methyl Methacrylate) has been investigated. Using the morphologies of cleavage of cleavage curve, final adhesion layer can be the extent of adhesion determine. In addition, both SAZ solvent affected zone and FAL are also observed. Effects of irradiation dosage on the SAZ and FAL are studied.

Key words: Solvent-welding, Irradiated, PMMA, Cleavage, SAZ solvent affected zone, FAL final adhesion layer.

一、前言

溶劑熔接(Solvent-Welding)是熱塑性高分子材料最常使用的接著方法，而且對分子鏈相

互擴散研究而言也是重要領域。這種方法係將兩塊高分子材料（接著體），在沒有外來接著劑的作用下，用適宜的溶劑處理並施加小壓力，經一段時間後兩塊高分子材料會結合在一起，而且其接著強度能夠承受相當負荷不破壞，其中溶劑的作用是使兩接著體的分子鏈作相互擴散之能力，這個隱涵只有使用好的溶劑(good solvent)，兩個接著體才能抵抗明顯的負荷而不會破壞。Titow[1]溶劑熔接聚碳酸酯(polycarbonate)、聚硫化酯(polysulphone)並觀察在接著區的溶劑殘留量對接著強度之物性和機性影響，發現接著強度隨溶劑殘留量增加而下降。Menges等人[2]，Yue和Cherry[3]發現溶劑影響區域(solvent affected zone;SAZ)，SAZ毗鄰原先的界面，區域中產生溶脹(swelling)及塑性化(plasticization)。Titow等人[4]發現在兩SAZ之間存在有一溶劑殘留的最後接著層(final adhesion layer;FAZ)其質地較軟，同時探討不同溶劑處理對SAZ、FAL大小的影響。Yue[5]發現溶劑熔接的接著強度決定於溶劑溶解高分子材料的能力，而不是決定於SAZ的大小，使用好的溶劑可以得到較好的接著強度，對聚氯乙烯(PVC)，使用四氫呋喃(tetrahydrofuran;THF)或環己酮(cyclohexanone;CYH)可以得到較好接著強度，而且破裂面不發生於原先界面上。若使用丁酮(methylethylketone;MEK)，則接著強度較差，破裂沿著原先界面進行。基於臨界主應變(critical principal strain)模式[6]，Yue和Chui[7]認為較大的臨界主應變隱涵較大的熔接強度。

PMMA Poly(Methyl Methacrylate)經Co-60照射後會產生退化(degradation) [8]，造成物性和機性的改變。所以本文想進一步了解PMMA經輻射後對溶劑熔接的影響。首先探討PMMA經Co-60照射後性質的改變。第二部份解釋SAZ與FAL產生的原因。第三部份提出一種判斷接著強度的方法。第四部份探討輻射劑量對溶劑接行為的影響，最後作一個結論。

二、實驗方法

(一)試片的準備

聚甲基丙烯酸(PMMA)材料係採用杜邦公司(Du Pont Co)Lucite L型6.35mm厚壓克力的板材，固有黏度(inherent viscosity)為0.237(dl/g)。從板材切成20mm(L)×6.35mm(W)×1.0mm(t)及60mm(L)×6.35mm(W)×2.0mm(t)試片作溶劑熔接用，另外，銑成如圖1之拉伸試片規格。所有試片用600號及1000號砂紙作粗拋光，接著用1 μ m、0.05 μ m的氧化鋁粉懸浮液作細拋光，最後將試片放在120°C空氣爐中作24小時的退火處理，並爐冷到室溫27°C。

(二)鈷-60照射

試片在清華大學原科中心同位素組之鈷-60伽馬照射室，於室溫(27°C)及空氣的環境下作輻射，分別得到10.4Mrd、20.8Mrd輻射劑量試片。

(三)除氣(degas)

輻射過的PMMA試片放在室溫(27°C)及真空中(10^{-4} torr)除氣，直到試片內部沒有氣體存在。而除氣是否完全的檢驗方法是任取每一種輻射劑量之除氣過PMMA試片放在130°C空氣爐中加熱30分鐘後空冷於室溫中，再用光學顯微鏡之穿透光($\times 1000$)觀察有無產生氣泡，若沒有氣泡發生，表示除氣完全。

(四)固有黏度的測定

將不同輻射劑量(含未輻射)試片，在室溫(27°C)用丙酮溶解配成0.05g/dl的稀溶液，放入Ubbelohde黏度試管中，並置放在恆溫槽(27 \pm 0.1)°C作固有黏度測試，每個數據取5點作

平均值。

(五)玻璃轉換溫度測定

將不同輻射劑量（含未輻射）試片約10毫克封在正規鋁鍋中，用SEK01 SSC-5000 DSC以5°C/min的掃描速度從27°C（室溫）加熱到120°C，求其玻璃轉換溫度。

(六)拉伸測試

將不同輻射劑量（含未輻射）拉伸試片，在萬能拉伸試驗機於27°C（室溫）及0.05mm/sec夾頭拉伸速率作拉伸測試，求得破壞強度，每一數據取3塊作平均值。

(七)乙醇在PMMA的質傳

將不同輻射劑量（含未輻射）試片放在含有乙醇試管中並置放在T=27°C恆溫槽作質傳，試片中乙醇含量之測試，係將試片從乙醇系統拿出，迅速用擦拭紙將試片表面殘留溶劑擦乾，然後用微量天平（±0.0001g）稱其重量，再放入乙醇系統繼續作質傳，直到乙醇吸收量達到飽和為止，並求其溶解度（S%）

$$S\% = \frac{M_{\infty} - M_0}{M_0}$$

其中， M_{∞} ：乙醇飽和吸收量 M_0 ：原先試片的重量

(八)溶劑溶接

使用乙醇（分析等級）當溶接之溶劑，乙醇的特性如表一所示。熔接過程是將乙醇潤濕在兩塊具輻射劑量PMMA表面。並施以1.5kg固定壓力（此固定壓力作用在於使兩接著體緊貼在一起，及將兩接著體間過量的乙醇壓出）。然後迅速放在空氣加熱爐中，在90°C均勻溫度下加熱2分鐘，接著從爐中取出作空冷，並在27°C（溫室）時效一星期以有效除去兩接著體及界面之殘留溶劑。值得說明是，當溫度高於87°C，乙醇對PMMA而言是好溶劑[9]。

(九)劈裂形態

將不同輻射劑量（含未輻射）試片及溶劑熔接好的試片，放在圖2之劈裂儀器作劈裂。劈裂破裂面用Leitz Metallux×3光學顯微鏡觀察其破斷面形態。

(十)接著拉伸破斷及撕裂強度測試

將輻射後（含未輻射）相互溶劑熔接好的試片（OMR-OMR, OMR-10.4MR、OMR-20.8MR、10MR-10MR、10MR-20.8MR、20.8MR-20.8MR），如圖3(a)及圖3(b)所示，值得一提的是，在圖3(b)中拉伸夾頭夾持的部位是兩未輻射PMMA試片，分別與溶劑熔接好的試片，用強力接著劑給予接著並確保此接著強度比溶劑熔接的接著強度好。接著將這些接著好的試片，放在萬能拉伸試驗機上，在0.05mm/sec夾頭拉伸速率及室溫（27°C）作拉伸，分別得到接著拉伸破斷強度及接著撕裂強度，每一數據取3點作平均值。

三、結果與討論

(一)PMMA輻射後的性質

PMMA經 γ -60照射後會產生剪斷(scission)[10,11]，造成性質上的改變。表二是PMMA具不同輻射劑量的固有黏度(inherent viscosity; η_{inh})，玻璃轉換溫度(glass transition temperature; T_g)及破壞應力(fracture stress; σ_f)。由表中知道固有黏度和玻璃轉換溫度隨輻射劑量增加而下降。這隱涵PMMA經 γ -60照射後黏度平均分子量會減少。另外，由破壞應力知道，PMMA經 γ -60照射後機械強度隨輻射劑量增加而下降。

不同輻射劑量之PMMA試片其劈裂面形態如圖4(a)至(c)所示。發現不同輻射劑量的劈裂面形態相差甚大，所以方便我們去觀察不同輻射劑量間的溶劑熔接行為。

(二)輻射劑量對溶解度的影響

不同輻射劑量之PMMA試片在 $T=27^\circ\text{C}$ 之溶解度如表二所示。由表中知道溶解度隨輻射劑量增加而上升，這隱涵PMMA經 γ -60照射後可以幫助乙醇的吸收。其原因是PMMA之分子鏈經輻射後會產生剪斷，分子鏈纏繞(entanglement)數目減少及容納乙醇分子的自由體積(free volume)增加，造成溶解度隨輻射劑量增加而上升。

(三)SAZ和FAL的觀察

溶劑影響區域(SAZ)和最後接著層(FAL)常見於溶劑熔接。這兩個區域也見於本研究，如圖5之箭頭所示，圖中是兩塊未輻射PMMA材料用乙醇作溶劑熔接後的劈裂面形態。這兩個區域產生的原因分述如下：

1. SAZ：在溶劑熔接過程，潤濕在兩塊PMMA之乙醇會從接著面質傳到內部，因此在PMMA試片內產生乙醇之濃度分佈，其中接著面之濃度最大。由文獻知道，乙醇和PMMA交互作用後會造成玻璃轉換溫度的下降[12,13]，在這些報告中同時指出玻璃轉換溫度隨乙醇濃度增加而降低，因此，我們可以從PMMA接著面到內部，找到乙醇濃度分佈及其濃度所相對應的玻璃轉換溫度，其中在接著面之玻璃轉換溫度為最小，而最遠離接著面的自由表面其玻璃轉換溫度為最大。在一些文獻[14-16]中指出，當作用溫度大於玻璃轉換溫度時，會產生較大塑性化，亦即分子鏈可以較自由表面之玻璃轉換溫度分佈找到一臨界面，使得接著面至臨界面之玻璃轉換溫度小於作用溫度（本文之作用溫度為 90°C ），而臨界面到另一自由表面其玻璃轉換溫度則大於作用溫度，亦即此一臨界面為分子鏈較易運動及不易運動之界面，而分子鏈較易運動區域，即為SAZ區域。當溶液劑解吸(desorption)後，殘留應力存在於此臨界面使得觀察時更加明顯。
2. FAL：在接著面的乙醇濃度較高，亦即其玻璃轉換溫度甚低，因此，在靠近接著面附近之分子鏈纏繞會被解套甚且會崩潰成一種黏滯性較低的物質(tacky)，而此區域的分子鏈自由度更大較易運動，更增加兩接著體在接著區域之分子鏈相互擴散之穿透能力，如此，則可提升其接著強度。但是此區域的溶劑殘留量相對的會增加，使得其質地較軟因而降低其接著強度，所以，為了要提升其接著強度，要有效將此層的殘留溶劑解吸(desorption)完全。

(四) 溶劑熔接接著程度判斷方法

本文提出一種判斷溶劑熔接之接著程度的方法，此法係利用在兩接著體接著界面之劈裂曲線其銜接狀況及曲線斜率大小作判斷，其方法如下：圖6(a)至(c)分別代表兩塊PMMA（未輻射）在不同接著程度之溶劑熔接劈裂面形態。其拉伸破壞強度分別是0MPa、2.4MPa、9.7MPa，撕裂強度分別是0MPa、1.86MPa、7.04MPa，亦即圖6(c)接著強度最好，其中圖6(a)是兩塊PMMA在沒有任何接著的劈裂曲線。由這些照片我們可以歸納接著程度之判斷方法：

1. 劈裂曲線在界面不銜接，則兩接著體沒有任何接者，如圖6(a)所示。反之，若有銜接，則表示有接著，只是強度差異而已。其接著強度大小，可由下列第2項判之；
2. 在界面劈裂曲線的斜率愈小，可以得到較好的接著強度，由圖6(b)及圖6(c)知道後者的劈裂曲線的斜率較小，接著強度較大。

由上述知，我們可以用兩接著體之接著面劈裂曲線有無銜接及其銜接處曲線的斜率大小，來判別接著強度。值得一提的是，此種判斷方法，只適用於同材質間之溶劑熔接。

(五) PMMA具相同輻射劑量之溶劑熔接

PMMA具0MR、10.4MR及20.8MR輻射劑量之溶劑熔接，其接著拉伸破壞強度／本質拉伸破壞強度分別為11.1%、23.7%、48.2%；接著撕裂強度／本質拉伸破壞強度分別為12.3%、20.6%及43.5%。其接著後劈裂曲線如圖7(a)至(c)所示，利用上述溶劑熔接之接著強度判斷方法，發現0MR~20.8MR在接著面均有銜接且在銜接處劈裂曲線之斜率小大，以20.8MR最小，而0MR為最大，值得一提的是20.8MR在接著面的劈裂曲線和接著體具整合(coherent)性。基於上述的討論得知，輻射劑量愈大，其接著強度愈好。這個原因是由於溶解度隨輻射劑量增加而變多，進而增加塑性區域及促進FAL層的黏滯性降低加大分子鏈之糾結深度，而提高其接著強度，由圖7(a)至(c)發現SAZ大小隨輻射劑量增加而變大，至於20.8MR由於其固有黏度下降量，比溶劑吸收及解吸後分子鏈結構改變對劈裂形態的影響較大，造成SAZ的劈裂曲線和接著體其它區域是一致；反之0MR及10.4MR由於溶劑吸收及解吸後對分子鏈結構影響較大，所以SAZ的劈裂形態和其它區域不同。

(六) PMMA具不同輻射劑量之溶劑熔接

PMMA具不同輻射劑量之溶劑熔接，其中(0MR/10.4MR)之接著拉伸破壞強度/10.4MR之本質拉伸破壞強度為17.8%、(0MR/20.8MR)之接著拉伸破壞強度為59.7%。(0MR/10.4MR)之接著撕裂強度/10.4MR之本質拉伸強度為15.2%，(10.4MR/20.8MR)之撕裂強度/20.8MR之本質拉伸破壞強度為37.8%，(10.4MR/20.8MR)之撕裂強度/20.8MR本質拉伸破壞強度為52.6%，因為接著拉伸及撕裂破壞區近具輻射量較大之接著體；所以溶劑熔接強度則以輻射量較大的本質拉伸破壞強度作比較。接著後劈裂曲線如圖8(a)至(c)所示，由圖中可以發現0MR/10.4MR在FAL看到許多孔洞且劈裂曲線在界面有銜接；0MR/20.8MR可以看到20.8MR之劈裂曲線穿入0MR之SAZ中，這是由於20.8MR在界面乙醇後產生的低黏烯性物質，藉由1.5Kg壓力將此低黏烯性物質填入兩界面之孔洞或不平之處以增加其界面之接著強度，這種現象也見於10.4MR~20.8MR系統。基於上述討論得知，當兩輻射劑量總和愈大，其接著程度愈好。這是由於輻射劑量總和愈大，彼此吸收溶劑造成之塑性區域加大及界面低黏烯性物之分子鏈糾結的深度也愈大，進而可提升其接著強度。

四、結 論

輻射劑量對聚甲基丙烯酸酯的溶劑熔接行為已探討，其結論如下：

- (一)對同一輻射劑量間（含未輻射）之聚甲基丙烯酸酯溶劑熔接，輻射劑量愈大其劈裂曲線在接著界面銜接且曲線斜率較小，可以得到較好之接著強度。
- (二)對不同輻射劑量間之聚甲基丙烯酸酯溶劑熔接，兩輻射劑量總和愈大者，其接著程度愈好。

誌 謝

本研究承蒙國立清華大學原科中心同位素組許三德先生，在鈷-60伽馬射線的照射幫忙，才得以順利完成，特致謝意。

參考資料

- 1.W. V. Titow, in: Adhesion-2, edited by K. W. Allen(Applied Science Publishers, London 1978) P.181.
- 2.G. Menges,D. Putz,R. S. Kadelbach and P. R. Renvert, Knustat, 66(1976)48.
- 3.C. Y. Yue and B. W. Cherry, J. Adhesion, 24(1987)127.
- 4.W. V. Titow, R. J. Loneragan,J. H. T. Johns and B. R. Currell, Plastics Polym.,41(1973)149.
- 5.C. Y. Yue, J.Adhesion, 20(1986)99.
- 6.S. Mostovoy and E. J. Ripling, Fracture Characteristics of Adhesive Joints, Contrast NO. 0019-73-C-0163(Materials Research Laboratory, Inc., 1974).
- 7.C. Y. Yue and C. M. Chui, J. Adhesion, 24(1987)155.
- 8.A. Charlesby, Nature, 171(1953)167.
- 9.J. M. G. Cowie, M. T. Ccray and I. J. Mcewen, Polymer Commun., 27(1986)122.
- 10.E. J. Lawton, A. M. Bueche and J. S. Balwit, Nature, 172(1953)76.
- 11.F. Beuche, in: Physical Properties of Polymers, eds. R. F. Krieger(Publishing CO., New York, 1997)Ch.5.
- 12.F. N. Kelly and F. Beuche, J. Polymer Science, Vol.1(1961)549.
- 13.R. P. Wool and K. M. O'Connor, J. Appl. phys., 52(1981)595.
- 14.Y. H. Kim and R. P. Wool, Macromolecules, 16(1983)1115.
- 15.R. P. Wool and K. M. O'Connor, J. Polymer Sci.: Polymer Letter Ed., 20(1982)7.
- 16.R. P. Wool and K. M. O'Connor, Polymer Eng. Sci., 21(1981)970.

Table 1. Properties of ethanol

| | |
|----------------------------------------------------------------|-------|
| Molecular weight(g/mole) | 46 |
| Solubility parameter(cal/m ³) ^{1/2} | 12.9 |
| Hydrogen bonding parameter(cal/m ³) ^{1/2} | 17.7 |
| Boiling point(°C) | 78.2 |
| Density (g/cc)at 20°C | 0.797 |

Table 2. Properties of irradiated PMMA subjected to different gamma-ray dosages

| Properties \ MR | 0 | 10.4 | 20.8 |
|---------------------|-------|-------|-------|
| η_{inh} (dl/g) | 0.237 | 0.190 | 0.160 |
| T _g (°C) | 104.0 | 98.3 | 92.7 |
| δf (MPa) | 55.8 | 53.4 | 34.8 |
| S (%) | 23.8 | 32.0 | 37.7 |

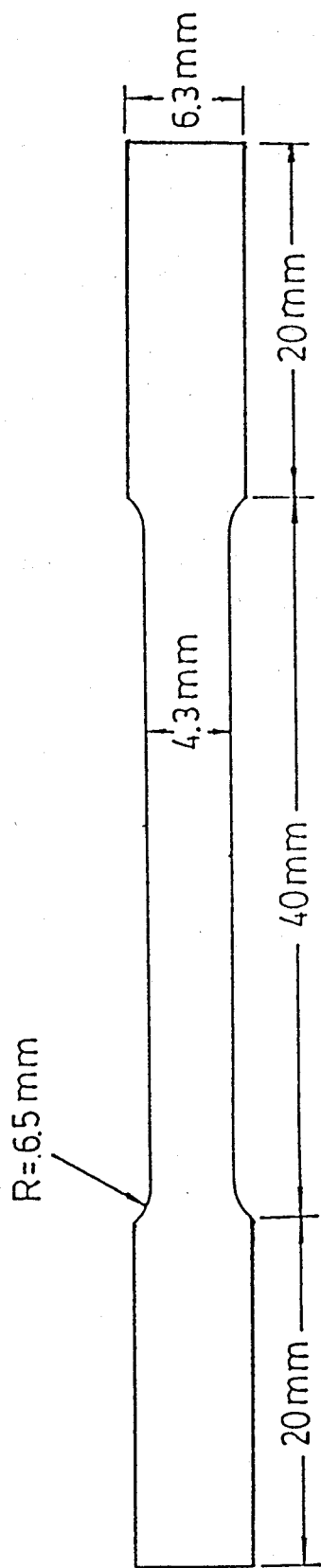


fig. 1 Geometry of the specimen for tensile test

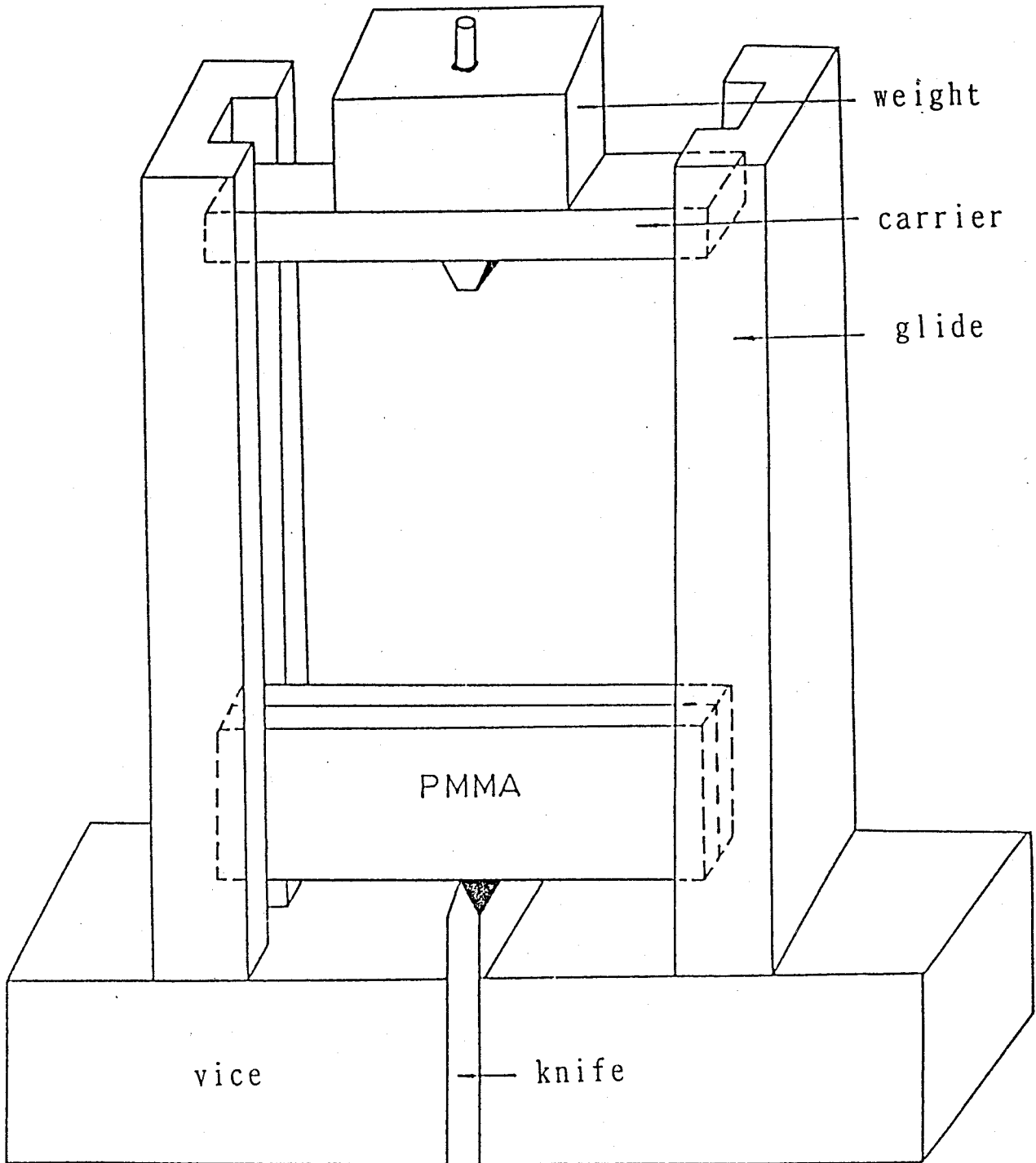
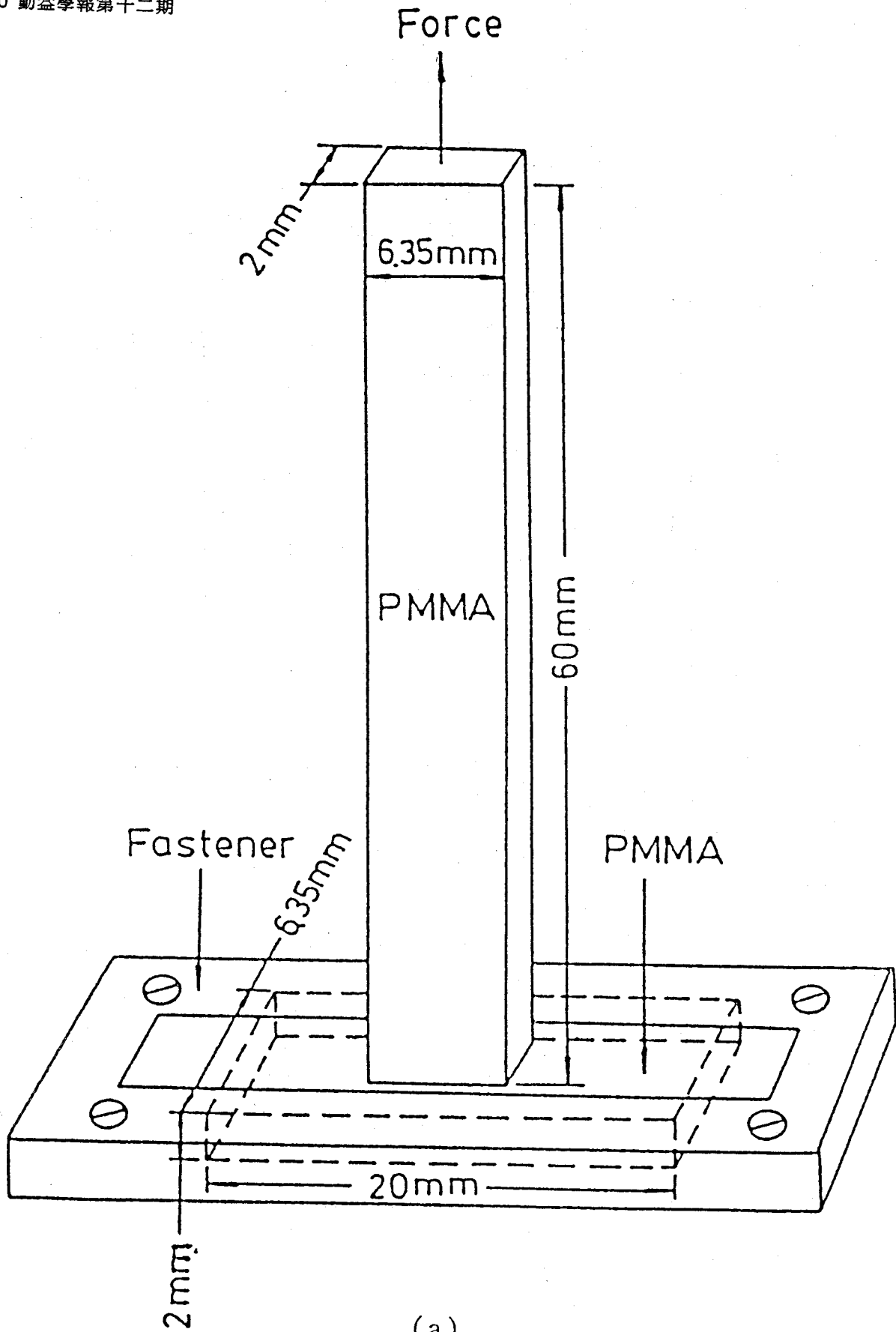


fig. 2 Schematic diagram of cleavage test



(a)

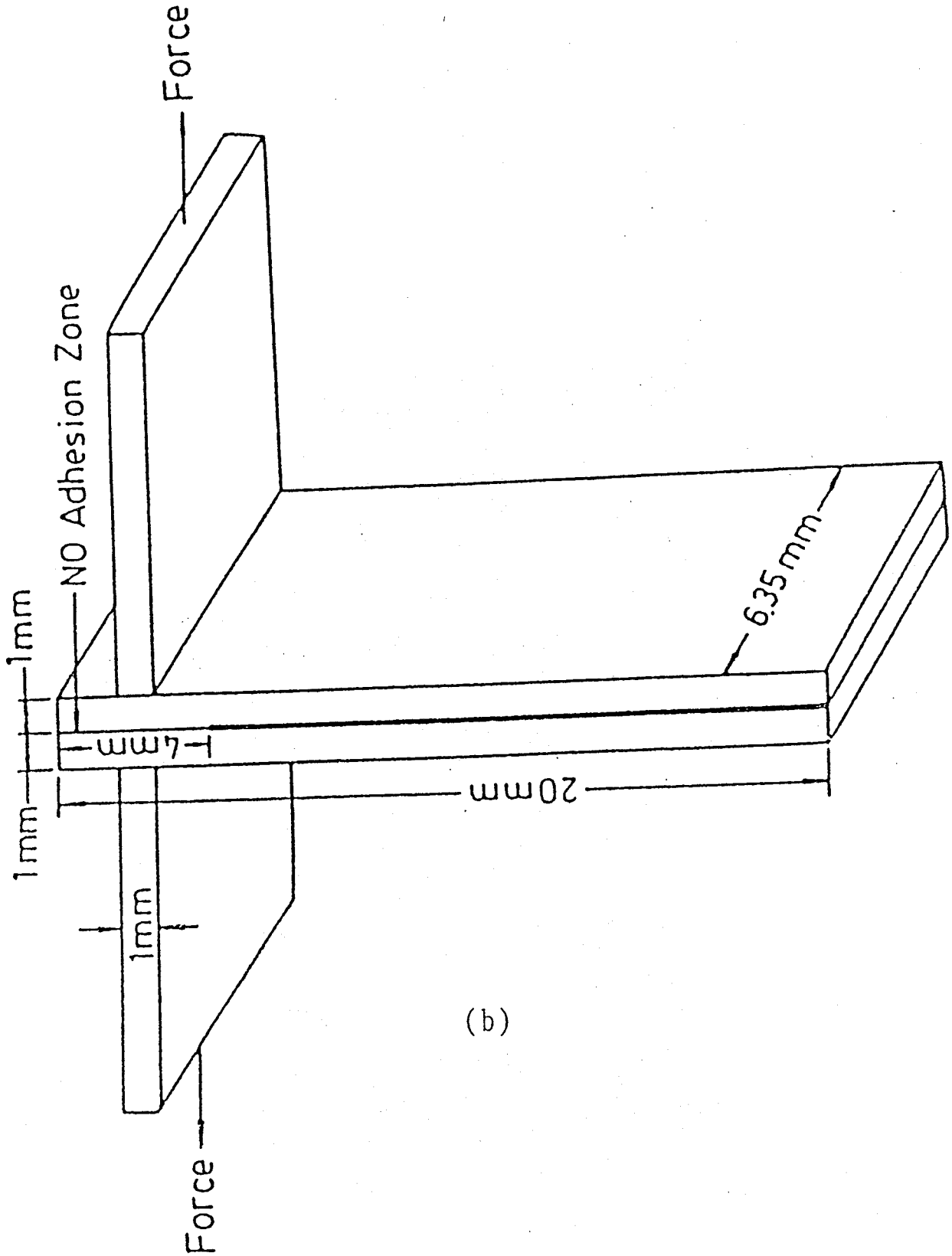


fig. 3 Schematic diagrams of solvent-welding testing instruments:
(a) tensile test (b) tear test

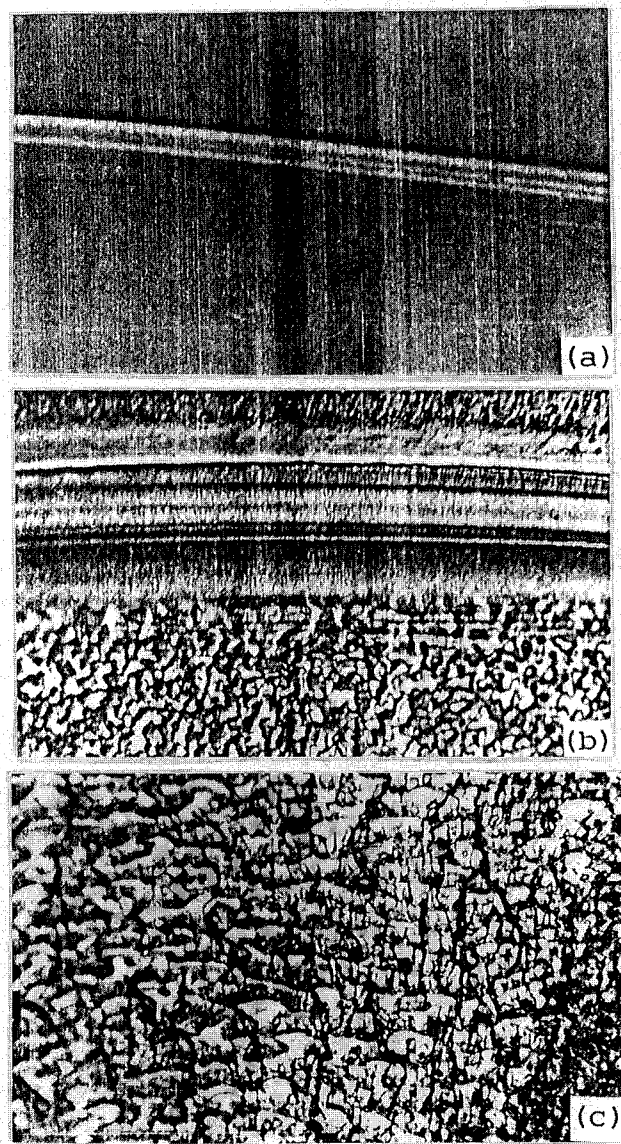


fig. 4 The cleavage morphology of PMMA subjected to different gamma ray dosages($\times 100$) (a)0MR (b)10.4MR (c)20.8MR

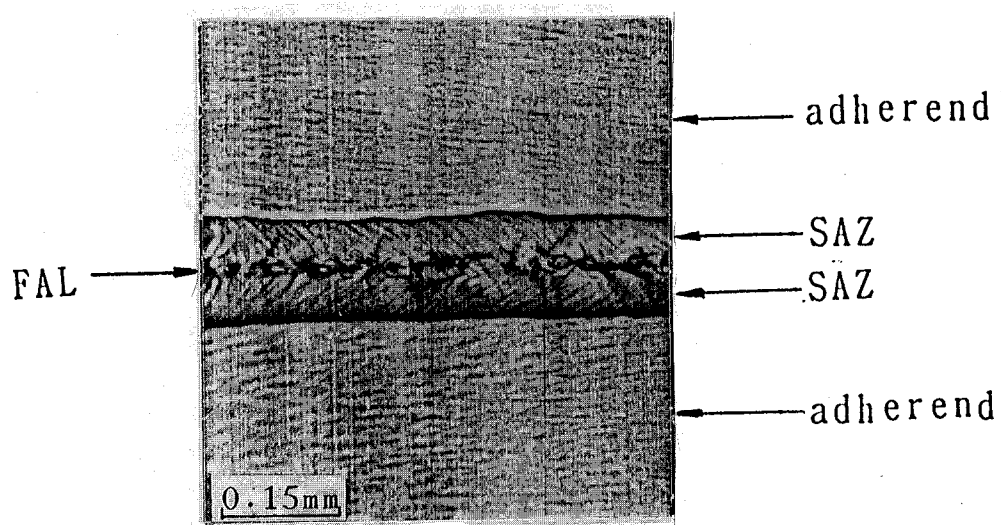


fig. 5 The morphologies of SAZ and FAL($\times 100$)

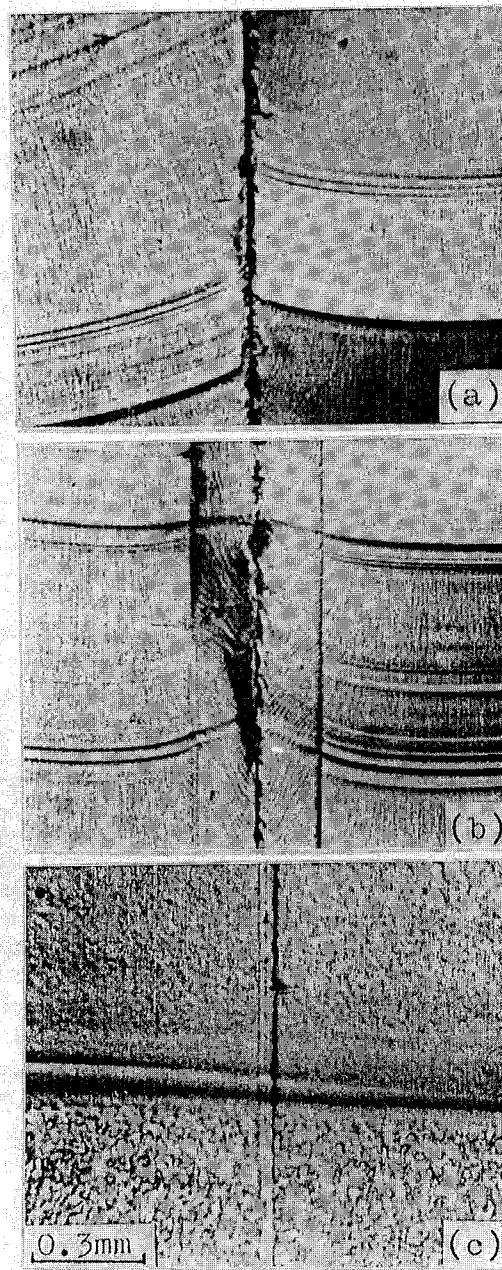


fig. 6 The cleavage fracture surface morphologies of different adhesive

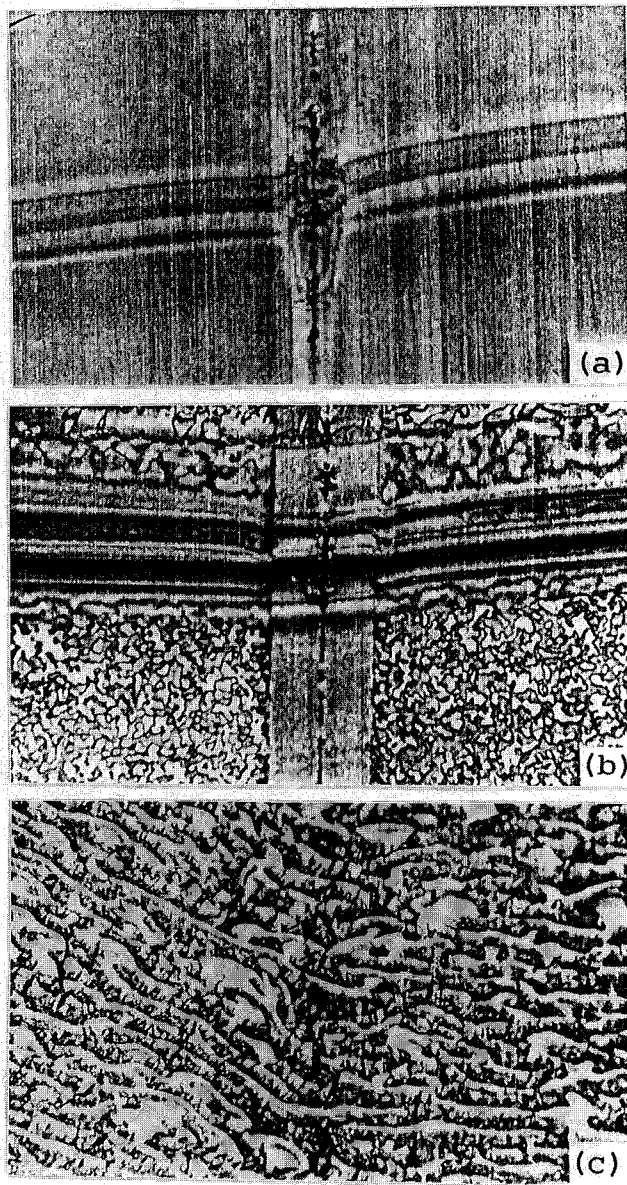


fig. 7 Solvent-welding of PMMA subjected to the same gamma ray dosage
(a)0MR; (b)10.4MR; (c)20.8MR($\times 100$)

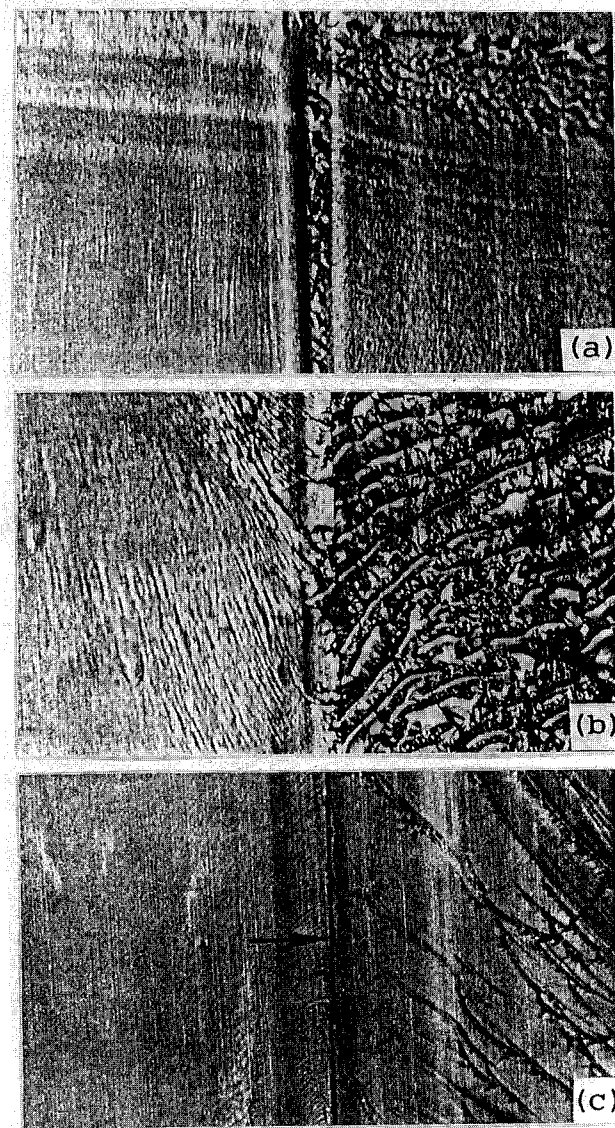


fig. 8 Solvent-welding of PMMA subjected to different gamma ray dosage
(a)OMR-10.4MR; (b)OMR-20.8MR; (c)10.4MR-20.8MR($\times 100$)