

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

融熔混煉聚甲基丙烯酸甲脂奈米複材流變性質與分散性之  
研究(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2216-E-029-002-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：東海大學化學工程學系

計畫主持人：王曄

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 5 月 27 日

# 融熔混煉聚甲基丙烯酸甲酯奈米複材分散性之研究

## 國科會期中報告：NSC 94-2216-E-029-002

廖士淳 王暉\*

東海大學化學工程研究所

米複合材料研究的重點。

### 一、中文摘要

本研究利用熔融法混煉方式製備聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 及有機黏土之奈米複合材料。由於聚甲基丙烯酸甲酯僅以層插方式與有機黏土結合，對複材之性能補強效果提升有限，所以本研究以添加相容劑增強基材與黏土間之介面作用，增進奈米黏土在複材內之分散效應。主要利用塑譜儀及雙螺桿押出機來製備奈米複合材料，探討添加相容劑之複材物性與相容劑組成及其分子量之相關性，並探討複材的分散性、熱性質、及機械性質等。

經 XRD 測試 30B 黏土層間距 2.0nm，而在塑譜儀內與聚甲基丙烯酸甲酯基材混煉後，30B 黏土之層間距均有所增加，但在 TEM 及 OM 的觀察下，黏土仍呈現顆粒聚集的現象。故添加相容劑苯乙烯馬來酞共聚物 SMA，藉 MA 極性撐開黏土層間距，進一步使基材易於插入並剝離黏土層。並以 TEM、XRD 等儀器測試複材之分散性、同時亦檢測複材之機械性質和熱性質的變化。並嘗試以滯留時間較短之雙螺桿押出機混煉，以避免 30B 有機黏土的裂化變質，而使黏土能有更佳之分散效果。

### 二、簡介

在科技進步的本世紀，各種材料以其特性被區分為光、電、磁及熱導等材料。然而傳統材料無法滿足現代科技產品的需要，但新材料開發卻是相當費時費力的工作，故有複合材料的產生。複合材料即將兩種或兩種以上不同的成分藉特定的方式加工結合，不但可節省開發成本，還可以藉不同加工方式或不同組成，生產特定性質之材料，以達成新產品之要求。

壓克力為用途相當廣泛的塑料，具有透明、質輕、耐候、耐撞擊、易於成型等優點，特別是可射出成型，易於大量生產，大至不同色彩的建材，小至桌上的裝飾，運用十分的廣泛。

高分子複合材料多是將無機物如玻璃纖維、黏土及碳黑等當作填充劑，可改善其機械性質、熱性質還可降低成本。無機材料的補強效果取決於填充物的種類、分散度及比例，傳統複合材料多是將無機物以機械力分散到高分子材料中，分散效果僅能達到微米顆粒，若能將無機物分散至奈米級顆粒，則材料會有微米級材料沒有的特性。

就奈米複合材料來說，由於黏土多為親水性，而基材多為疏水性，因此將基材直接層插入黏土層是無法形成奈米級的複合材料。而且在親和性不佳的狀況下還可能會擠壓黏土層，反而造成層間距離的縮小。故一般要將黏土添加入基材前，多會先將黏土以界面活性劑進行陽離子交換 (CEC)，不但可將黏土改質為親油性，還有膨潤黏土層的作用，有助於高分子鏈段的插入。有時高分子鏈和有機黏土間會因為本身的極性或親和性不佳，故需要使用適當的相容劑當作介面劑，針對高分子或黏土進行改質，可以達到更良好的分散效果、機械性質，這應是目前有機黏土奈

### 三、實驗

#### 一、實驗材料

(a) 基材：聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethyl methacrylate, PMMA)，奇美實業 (chi mei corporation) 提供，型號 CM205，押出級。

(b) 填充劑 (clay)：有機黏土 (30B)，Southern clay 提供，改質劑為 MT2EtOH (methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium)；tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)，層間距離為 2.0nm，無機成份約 71% (TGA 實測)。

(c) 相容劑 (SMA049)：Styrene/maleic anhydride copolymer, partial methylester, SCIENTIFIC POLYMER PRODUCT, INC。型號 CAT#049，MA content 35~40%，Mw 350000，熔點 220°C。

(d) 相容劑 (SMA456)：Styrene/maleic anhydride copolymer, SCIENTIFIC POLYMER PRODUCT, INC。型號 CAT#456，MA content 50wt%，Mn 1,600，熔點 160°C。

#### 二、實驗方法

(a) 混煉實驗：

(1) 黏土、基材乾燥：置於熱循環式烘箱，設定溫度 85°C 烘乾 24 小時以上。

(2) 塑譜儀：螺桿轉速為 100RPM，設定混煉溫度 180°C。混煉時間 15 分鐘。

(3) 雙螺桿押出機：由台灣弘煜機械公司 (Sino) 製造，型號為 PSM30，螺桿轉速設定為 150RPM，控制總流量為 3Kg/hr

(b) 複材結構及物性檢測：

(1) TEM 是使用 120kV 電子加速器的 JEOL JEM-1200EX II 機型。

(2) XRD 型號為 MacScience M18XHF-SRA X 光繞射儀。此繞射儀是使用 Cu K $\alpha$  的射線光源，且操作在 40 kV 和 30mA。掃描範圍 1.5~10 度。

(3) 將材料置於 180°C 之載玻片及蓋玻片上壓成約 0.02mm 厚度之薄膜，再以光學顯微鏡 (Nikon E400) 觀察。

(4) 將材料壓成大小為 13mm\*12mm\*3mm，經 85°C 退火 2 天，再以動態機械分析儀 (型號 N-5390061 DMA7e) 觀察 -20°C ~ 140°C，2°C/min。

(5) 將材料置於 80°C 烘箱乾燥 24 小時，再以熱重分析儀在純

氮氣下觀察室溫至600°C，10°C/min。

(6) 將材料置於80°C烘箱乾燥24小時，再以熱差分析儀觀察0°C至140°C，5°C/min。

#### 四、結果與討論

由圖1電子顯微鏡圖，可觀察有機黏土於基材中的分散，黑色區塊、陰影代表有機黏土，在倍率60k的TEM(圖1(a))中，可看到黏土在複材中確實被分散的較小，但仍有聚集的現象，應是以層插效果為主，剝離現象並不是很明顯。在添加相容劑SMA456的複材中，由TEM觀察的結果(見圖1(b)(c))，和未添加的複材相比，使用SMA456對分散黏土並無明顯的效果，在不同比例的相容劑下，對剝離黏土的效果也沒有較好的效果。

由圖2 X-ray圖可進一步說明，在加入黏土後，兩組複材其繞射峰均為左移(垂直虛線為純黏土的繞射峰)，表示黏土的層間距確實有被撐開，由布拉格公式亦可算出層間距增加，但繞射峰仍十分明顯，應該是黏土有聚集的現象，配合圖一的電子顯微鏡圖可說明黏土仍層插效果為主。在SMA456複材中，繞射峰並沒有偏移，相對於未添加相容劑的複材，反而繞射峰變的較為尖銳。提高SMA456的比例至3/1時，黏土聚集反而增加。

圖3以光學顯微鏡觀察黏土在複材中的分散情形，圖3(a)為純PMMA，和圖3(a)相比，在30B黏土複材(圖3(b))中有部份的顆粒聚集。在SMA456複材中(圖3(c)(d))，其顆粒聚集現象和未添加SMA456的複材相比，反而黏土聚集增加，對黏土分散並無幫助。

在以PMMA/SMA049/30B=90/5/5的比例添加相容劑後，見圖4(a)，黏土聚集較SMA456複材有明顯的減少，提高SMA和有機黏土比例至3/1後(圖4(b))，黏土顆粒可看出分散的較小，並可看出有絲狀的剝離現象。可見SMA049對黏土的分散及剝離較有幫助。

圖5為聚甲基丙烯酸甲酯複材之X-ray，當加入少量相容劑時(PMMA/SMA049/30B=90/5/5)，其繞射峰變的不明顯，提高相容劑和有機黏土比例達到3/1時(80/15/5)，有機黏土層間距並無明顯的增加，但強度下降，應是剝離及分散的程度有增加。由OM的結果，相容劑的比例增加與否對有機黏土顆粒分散的改變並非十分明顯。但和較低分子量的相容劑相比，添加高分子量的相容劑後，其層間距皆比使用低分子量的大。配合前面的結果應可說明使用高分子量的SMA對有機黏土的分散性應會比低分子量的好。

圖6觀察30B黏土在複材中的情形，加入SMA049後，仍可觀察到顆粒的聚集，和SMA456複材相比，顆粒明顯的有較小，提高SMA049至3/1後也可看出，雖然仍有顆粒的聚集，但整體來說比1/1時的乾淨，這點和前面XRD應是相符合的，可知SMA049對30B有機黏土的分散較佳，這可能是因為SMA049的分子量較大的關係，但實際原因還須要進一步研究。

圖7為TGA，測量的是材料在一定環境條件下，其重量隨溫度或時間的變化，目的是研究材料的熱穩定性和組成。這裡主要用來觀察有機黏土及相容劑對複材裂解溫度

的影響及確定實際添加的比例。當PMMA中加入30B有機黏土後，複材的裂解溫度為提昇，這應該是30B黏土存在高分子鏈間所形成的保護作用。但在添加少量的相容劑時(PMMA/SMA049/30B=90/5/5)，初始裂解溫度反而會下降，隨著SMA049比例的增加，溫度也隨著降低，這可能是SMA049的初始裂解溫度較低(174°C)所造成的

圖8(a)為複材之儲存模數對溫度。在高分子材料的試驗上熱動態機械測試儀最大的用途是用來測量熱轉移(thermal transition)。高聚物在固定頻率下動態力學性能的變化稱為動態力學性能溫度圖。當基材中加入有機黏土後，其儲存模數為提昇，但不像尼龍加入有機黏土後會大幅增加。由圖中可發現在加入SMA049時，其模數會高於純基材。但和未添加SMA049的相比，加入SMA049時，其模數反而會略為降低，但由前面TEM及XRD的結果來看，分散性並無明顯的增加，所以模數的變化應是受到SMA049材料本身性質的影響，故改與3種不同比例的PMMA+SMA049材料比較，發現在3種比例下，添加30B有機黏土後，其模數會略大於PMMA+SMA049材料，表示添加30B有機黏土對模數的提昇仍有一定的幫助。

圖8(b)為複材之Tan $\delta$ 對溫度作圖，純基材在100~110°C間有一鬆弛現象，為非晶型高分子鏈開始轉動所產生的鬆弛，可以定義為玻璃轉移溫度(Tg)。在加入30B有機黏土後的複材(不含相容劑)，其 $\alpha$ 轉移會略上昇。在加入低比例的SMA049(1/1)，玻璃轉移溫度會隨著添加SMA049而增加，但並非相當明顯，反而在添加高比例SMA049時，Tg的提高才會明顯的表現出來。同樣的對PMMA+SMA049二成份的材料做比較可發現，加入SMA049或30B有機黏土均能使玻璃轉移溫度提昇，但增加SMA049比例對Tg的影響比較明顯。

圖9為加入30B有機黏土複材的電子顯微鏡圖，改採以雙螺桿押出機混煉，希望藉由雙螺桿押出機的剪切力進一步打散黏土，並且希望減少混煉的時間，避免30B有機黏土在高溫下造成裂解。由圖9(a)可觀察出黏土顆粒聚集現象比使用塑譜儀混煉的材料更少，但並未看到有明顯的剝離。在提高加入SMA049比例後可發現，複材中聚集的黏土進一步的被打散，有部分絲狀的剝離現象，但應仍是以層插為主。

由圖10可說明，在加入30B黏土後，有機黏土的層間距被撐開，在添加SMA049後，複材的繞射峰並沒有明顯的偏移，但強度較未添加的複材略為降低，隨著相容劑的比例增加，繞射峰強度繼續下降，如圖中的添加較高比例SMA049複材，其強度已經接近水平，應該是有相當程度的黏土剝離，這點和TEM的結果相符合。

圖11(a)(b)可觀察到加入30B有機黏土後，顆粒聚集較塑譜儀複材的明顯減少，故雙螺桿押出機對有機黏土的分散應是有進一步的效果。添加SMA049的複材顆粒也有大幅度的變小。但配合TEM及XRD的數據可知，高剪切力和高比例的相容劑仍無法達到完全剝離的目的，因此可能還必須嘗試其他方法或相容劑以達到剝離黏土。

由圖12可看出，在加入30B後，複材的初始裂解溫度下降，和塑譜儀製備之複材相比，其裂解溫度的差異僅在5~10°C。因此雖然雙螺桿押出機之滯留時間較短，然而

混煉效果相對於塑譜儀，並無太大差異。

圖13為DSC，是對試樣及一種熱惰性的樣品共同以恆定的速率加熱或冷卻，將試樣的溫度和惰性樣品的溫度相比較，其溫度的相對變化是由於試樣的吸熱、放熱轉變或反應所引起。由圖中可知、加入30B有機黏土後，T<sub>g</sub>約會上升至106°C，和PMMA差別僅1~2°C；在加入SMA049後，T<sub>g</sub>會隨著加入的比例提高而略提昇3~5°C。

圖14為中可得知，經雙螺桿押出機混煉的複材，在加入30B有機黏土後，其模數為提昇；再加入SMA049後亦略為下降，模數介於純PMMA及PMMA+30B之間，相對於PMMA+SMA049，改變的趨勢和經塑譜儀混煉的複材十分類似。同樣的，在PMMA+SMA049材料中加入30B有機黏土後，T<sub>g</sub>也是略為增加，且隨著SMA049的比例上昇，T<sub>g</sub>也提高。

## 五、結論

在聚甲基丙烯酸甲酯-有機黏土奈米材料熔融混煉中，在未添加相容劑時，基材皆能撐開有機黏土層間距，但黏土聚集現象明顯，且以層插效應為主，剝離現象不明顯。

選用 SMA 是希望利用 MA(馬來酸酐)的部分先行進入有機黏土層，改善有機黏土與基材間的親和性，進而在混煉時達到剝離分散的效果。本研究同時使用高分子量之 SMA049，及低分子量之 SMA456。而添加 SMA456 之後，其黏土顆粒仍有明顯的聚集，分散性的改善並不如預期，但添加 SMA049 時，則有明顯改善。因此在熔融混煉的機制下，相容劑之分子量對 30B 有機黏土的層插改善有相當的影響。另外相容劑之組成及與黏土間之親和性亦將影響奈米黏土之分散，這部分還需要進一步的研究。

加入相容劑的複材，在機械性質方面儲存模數有所提升，但和未加相容劑的複材模數相近；熱性質方面可提升玻璃轉移溫度約 5~10°C，此部分應是 SMA 與黏土交互作用的效果；在裂解溫度方面，30B 可阻礙低分子裂解物之擴散，故可提高裂解溫度。SMA 的初始裂解溫度較低，所以在混煉的複材會有初始裂解溫度下降的情形，但都能提高複材的最大裂解溫度；目前仍需研究其他方法以有效剝離黏土層，相信應該會有更進一步的改善效果。

在有機黏土顆粒的分散方面，雙螺桿押出機混煉的複材，從OM及TEM均可看出其黏土顆粒會明顯的減小，而黏土顆粒的減小代表混煉分散效果的提昇，因而使機械性質及熱性質都能夠改進，但改進的程度不及其他奈米複材系統如尼龍奈米複材，這也需要進一步的實驗討論。

## 六、參考文獻

- 1 • Ardi Dortmans, Lawrence F. Batenburg, Theodorus P. M. Koster, Roel G. Nelissen, Hartmut Fischer, *e-Polymers*, no. 010, 2002.
- 2 • Hartmut Fischer, *Material Science and Engineering C23* 763-772, 2003.
- 3 • Arunee Tabtiang, Saisamorn Lumlong, Richard A. Venables, *European Polymer Journal* 36 2559-2568, 2000.

4 • Xue Li, Yanchun Han, Lijia An, *Applied Surface Science* 230 115-124, 2004

5 • Bin Zhao, Richard T. Haasch, Scott MacLaren, *Polymer* 45 7979-7988, 2004



圖1(a)PMMA+30B (95/5)



圖1(b)PMMA+SMA049+30B (90/5/5)



圖1(c)PMMA+SMA049+30B (80/15/5)

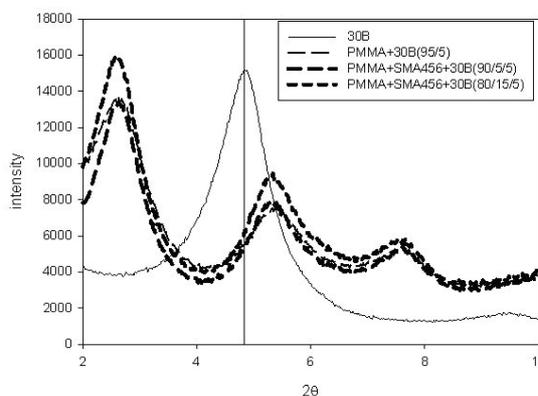


圖2.SMA456複材之XRD



圖3(a)PMMA

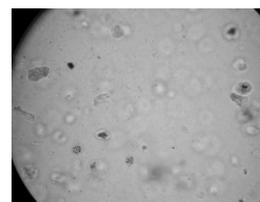


圖3(b)PMMA+30B (95/5)

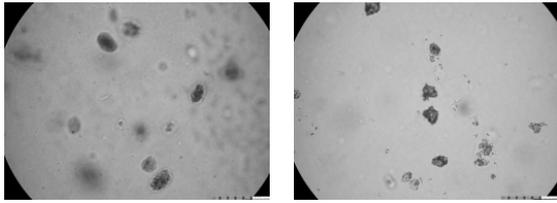


圖3(c)PMMA+SMA456+30B (95/5/5) 圖3(d)PMMA+SMA456+30B (80/15/5)

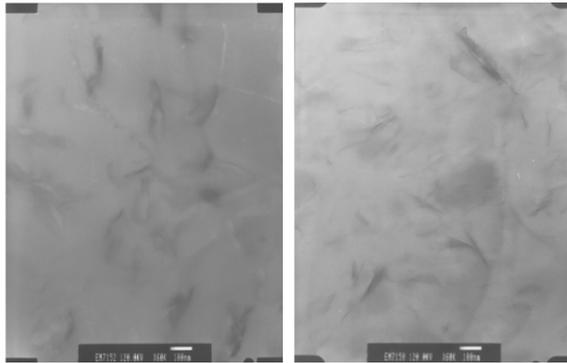


圖4(a)PMMA+SMA049+30B (90/5/5) 圖4(b)PMMA+SMA049+30B (80/15/5)

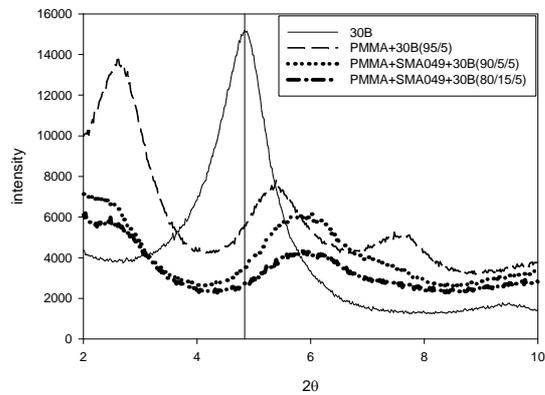


圖5. SMA049複材之XRD

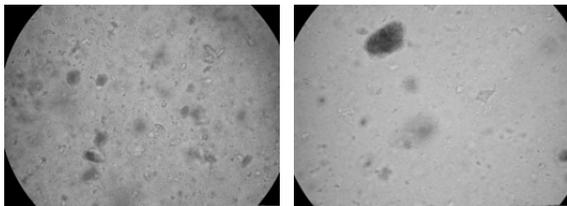


圖6(a)PMMA+SMA049+30B(90/5/5) 圖6(b)PMMA+SMA049+30B (80/15/5)

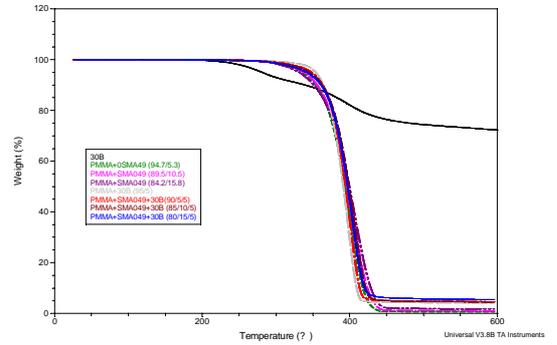


圖7. SMA049複材之TGA

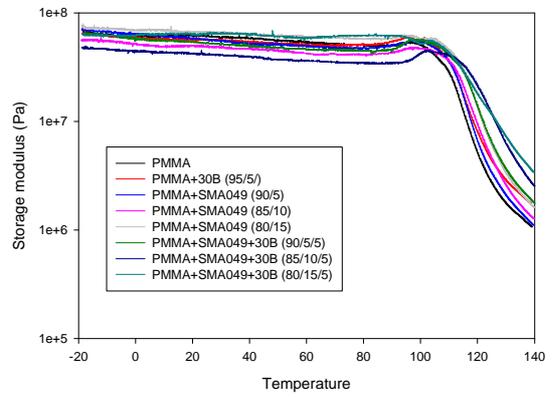


圖8(a)SMA049複材之儲存模數

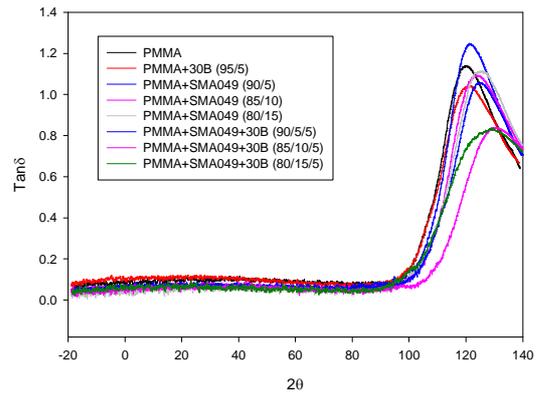


圖8(b)SMA049複材之Tan δ

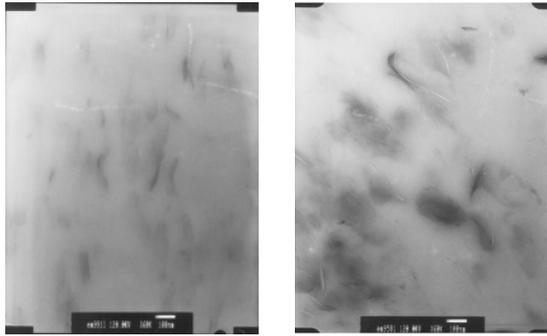


圖9(a)PMMA+30B (95/5) 圖9(b)PMMA+SMA049+30B (90/5/5)

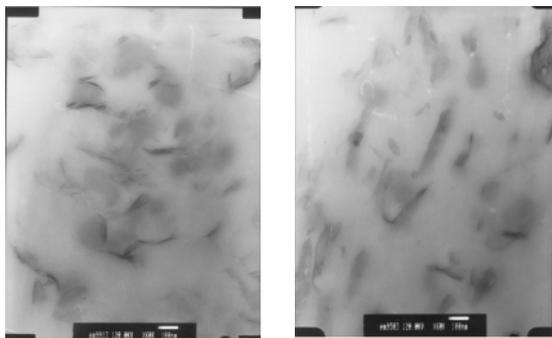


圖9(c)PMMA+SMA049+30B (85/10/5) 圖9(d)PMMA+SMA049+30B (80/15/5)

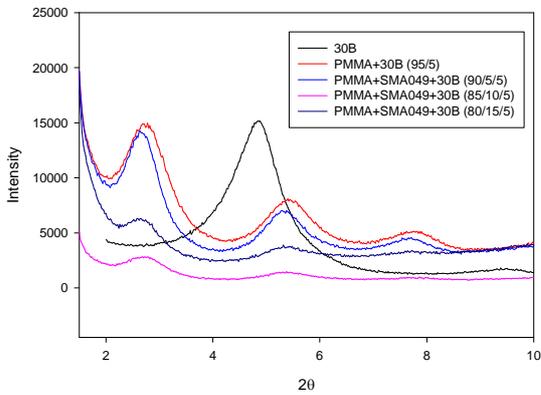


圖10. SMA049複材之XRD

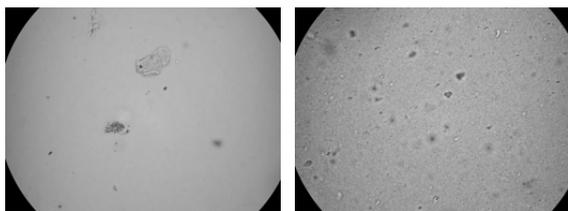


圖11(a)PMMA+30B (95/5) 圖11(b)PMMA+SMA049+30B (90/5/5)

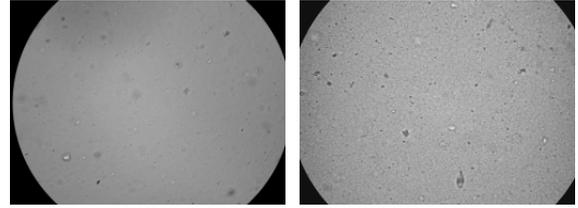


圖11(c)PMMA+SMA049+30B(85/10/5) 圖11(d)PMMA+SMA049+30B (80/15/5)

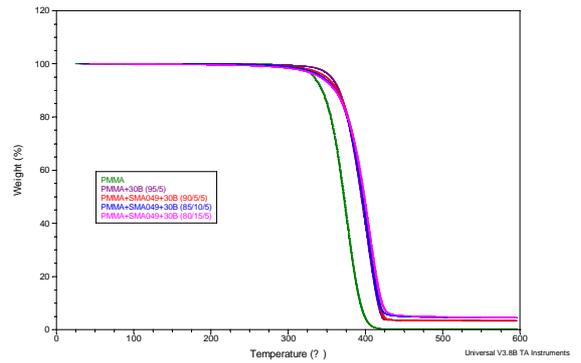


圖12. SMA049複材之TGA

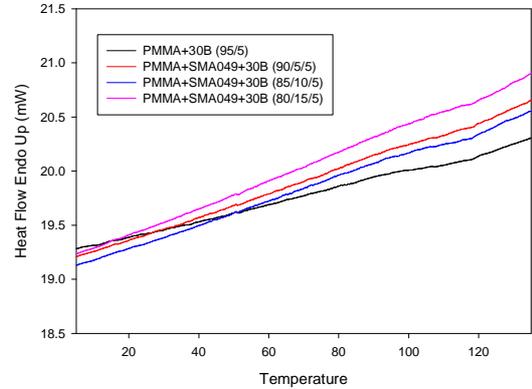


圖13. SMA049複材之DSC

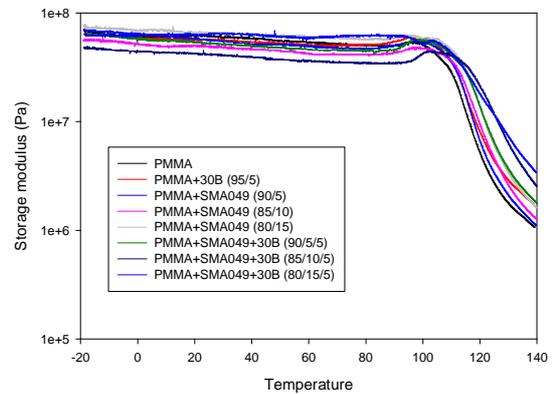


圖14(a)SMA049複材之儲存模數

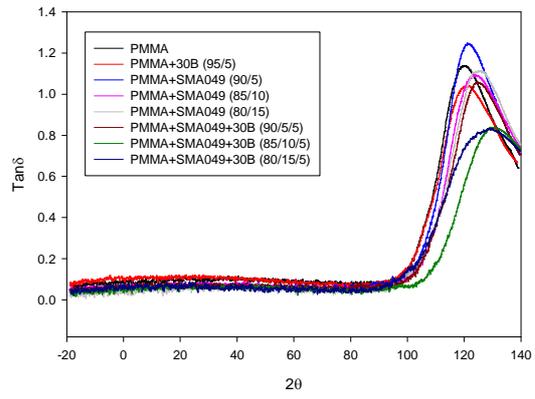


圖14(b)SMA049複材之Tan δ