

私立東海大學化學工程與材料工程研究所
碩士論文

指導教授：王 曄 博士

PMMA奈米黏土複合材料之機械鬆弛與介
電鬆弛行為

Dynamic and Dielectric Relaxations of Polymethyl
methacrylate/Clay Nanocomposites

研究生：陳威吉 撰

中華民國九十八年七月

誌謝

在大學四年和研究所求學生涯當中，真的很幸運能碰到對學生威吉照顧有佳的恩師 王 曄教授。老師不僅僅在課業上為學生解答疑惑外，更在研究領域上時時關心學生，彼此相互討論進一步求得研究領域上的完善。物質生活上，老師為了讓學生能夠專注在研究上，提供了優渥的助學獎金，好讓學生沒有生活上的顧慮，在此真的非常謝謝我的恩師 王 曄老師。

此外，特別感謝中興大學貴儀中心趙珮琪小姐於儀器操作使用上的協助，以及提供其多年觀測材料微結構經驗之寶貴意見。感謝實驗室學長郭舜益、徐茂展在學生於專題生時，提供作實驗時應注意的細節部份。感謝學長賴助昇、學姐楊淨斐在學生碩一剛進實驗室時，那種溫暖照顧學弟的心腸。感謝同學廷豐，在課業以及研究領域上的互助，讓我能順利完成研究所課程。最後感謝學弟們偉倫、永承和懷斌，在學生碩二時分擔我一些研究之外的瑣事，在此感謝所有幫助過我的大家。

最後，我還要感謝我的家人。沒有父母親在我背後上提供精神以及經濟的支持，威吉怎麼能夠順利完成學業！感謝父母親辛苦的工作，好讓學生沒有生活上的負擔。你們對我的期待與鼓勵，讓我更有目標迎向未來。在此僅以此篇論文獻給我最愛的父母親與所有關心我的親友們，謝謝你們！

摘要

本研究分兩部份做討論，第一部分主要以原位聚合法改質純化黏土，在把改質後的黏土加入 PMMA 作稀釋來製備複材。二部分主要以改質劑 (POP-4000) 改質純化黏土 (Na^+ -MMT)，比較黏土改質後熱重組成變化 (TGA) 及 XRD 黏土層間距討論。在把改質過後的有機黏土，利用融熔混煉方式(塑譜儀)加入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) 做稀釋動作，製備出 PMMA/有機奈米黏土複合材料。

以原位聚合法方式製備的複材，結果發現能夠提升複材的玻璃轉移溫度 (T_g)，對 DMA 機械模數 (E') 也有補強的效果。另外，使用陽離子交換法將改質劑(聚丙烯醯胺 POP-4000)插入奈米黏土之片狀結構間使其黏土層間距打開至最適比例，讓奈米黏土具備親油性；然後再以融熔插層法混煉的方式讓 PMMA 插入至純化黏土層間。XRD、OM 及 TEM 分析改質後黏土的分散性與微結構。DSC、TMA、DMA 分析奈米複材的熱性質與機械性質。結果發現，隨著改質劑 (POP-4000) 量的增加，對複材反而是降低複材的剛性及玻璃轉移溫度；對奈米黏土而言，改質劑量越多層與層間距也越大。OM 觀察到，隨著改質劑比例的提升，複材的微結構觀察下，黏土顆粒狀有減少的趨勢。DMA 結果分析得到，在純化黏土改質比例為 Molar ratio=0.2 情況下，所得到的 PMMA/奈米黏土複材其機械性質為最佳。DEA 介電分析儀，可了解高分子在不同溫度頻率下偶極矩的排列，進而得知其分子運動情形及黏度變化。純 PMMA 在介電分析下測試可以很清楚的觀察到 α 鬆弛峰和 β 鬆弛峰隨的溫度和頻率的上升，而逐漸變成單一 $\alpha\beta$ 鬆弛峰情形。

目 錄

摘 要.....	I
目 錄.....	II
表 目 錄.....	VIII
圖 目 錄.....	IX
壹、緒論	1
1-1 研究背景與動機	1
1-2 研究方法與目的	2
貳、文獻回顧	4
2-1 奈米複合材料科技.....	4
2-1-1 奈米現象與定義.....	4
2-1-2 奈米級複合材料之開發.....	5
2-2 有機化奈米黏土.....	5
2-2-1 黏土介紹與結構.....	6
2-2-2 純化蒙脫土之帶電性與有機化改質理論.....	8
2-2-3 改質劑聚丙烯醯胺介紹.....	10
2-2-4 有機化奈米黏土-長烷基銨鹽.....	11
2-3 純化黏土之原位聚合法改質.....	12
2-3-1 有機化奈米黏土-反應性層插劑.....	12

2-3-2 原位聚合法.....	14
2-3-3 懸浮聚合反應 (Suspension Polymerization)	16
2-3-4 無乳化劑乳化聚合反應 (Soapless Emulsion Polymerization).....	16
2-4 高分子奈米級複合材料的製備.....	17
2-4-1 溶液混摻與融熔混摻法.....	17
2-4-2 高分子混摻黏土之複合材料分散型態.....	19
2-5 聚甲基丙烯酸甲酯介紹.....	20
2-5-1 聚甲基丙烯酸甲酯之應用.....	20
2-5-2 聚甲基丙烯酸甲酯及其奈米複材之物性.....	22
2-6 高分子熱機械分析 (TMA)	24
2-7 高分子動態機械性質 (DMA)	25
2-7-1 高分子聚合物機械性質.....	27
2-7-2 熱塑性樹脂之性質及型態.....	28
2-7-3 高聚物的動態力學性能溫度譜.....	29
2-7-4 二級玻璃轉變峰特性.....	31
2-7-5 玻璃轉移溫度 (T _g)	32
2-8 高分子複材之介電分析(DEA).....	33
2-8-1 高聚物的介電常數及介電損耗.....	33

2-8-2	高分子的介電鬆弛譜與奈米黏土複材之介電性質.....	38
2-8-3	介電分析儀分析.....	41
2-8-4	介電性質與頻率之關係.....	42
2-8-5	高分子之離子導電度與 Electric modulus (M^*).....	43
參、實驗方法.....		47
3-1	研究方法與流程.....	47
3-1-1	研究架構.....	47
3-1-2	研究方法.....	48
3-1-3	研究流程圖.....	51
3-2	實驗材料.....	52
3-3	黏土改質與奈米複材製備方法.....	54
3-3-1	有機化黏土改質實驗步驟.....	54
3-3-2	原位聚合方式製備黏土複材.....	54
3-3-3	融熔混煉法製備 PMMA/奈米複材.....	55
3-3-4	複材組成代號.....	57
3-4	微結構分析及熱分析.....	58
3-4-1	XRD 實驗樣品製備.....	58
3-4-2	OM 實驗樣品製備.....	58
3-4-3	TEM 實驗樣品製備.....	58

3-4-4 TGA 實驗樣品製備.....	59
3-4-5 DSC 實驗樣品製備.....	59
3-5 熱機械分析.....	59
3-6 動態機械分析.....	60
3-7 介電分析.....	60
四、結果與討論	61
4-1 材料物性測試	61
4-1-1 黏土與基材的測試.....	61
4-2 黏土原位聚合法改質.....	64
4-2-1 黏土改質之分散性討論.....	64
4-2-2 黏土改質之熱重組成分析.....	65
4-3 融熔混煉稀釋製備 PMMA/奈米複材.....	66
4-3-1 複材層間距討論.....	66
4-3-2 光學顯微鏡之觀察.....	67
4-3-3 穿透式電子顯微鏡之觀察.....	71
4-3-4 熱分析.....	74
4-3-4-1 複材熱重組成分析.....	74
4-3-4-2 熱差掃描分析.....	75
4-3-5 複材熱膨脹性質分析.....	76

4-3-6	動態機械性質分析.....	78
4-3-7	介電性質分析.....	80
4-3-7-1	複材定頻下溫度掃描分析.....	80
4-3-7-2	介電分析複材 α 、 β 鬆弛行為.....	83
4-3-7-3	複材定溫下頻率掃描分析.....	87
4-3-7-4	複材界面極化現象討論.....	89
4-3-7-5	Cole-Cole Plot 分析複材中界面極化程度.....	91
4-3-7-6	複材離子導電度與活化能分析.....	93
4-4	以 POP-amine 改質純化黏土之分析.....	96
4-4-1	改質黏土之 XRD 分析.....	97
4-4-2	黏土改質之熱重組成分析.....	99
4-5	PMMA 直接混摻 POP-amine 改質黏土之融熔法製備.....	100
4-5-1	PMMA/有機奈米黏土複材分散性與微結構分析.....	101
4-5-1-1	複材之 XRD 分析.....	101
4-5-1-2	光學顯微鏡之觀察.....	102
4-5-2	熱分析.....	107
4-5-2-1	複材熱重組成分析.....	107
4-5-2-2	熱差掃描分析.....	108
4-5-3	動態機械性質分析.....	110

4-5-4 介電性質分析.....	112
4-5-4-1 複材定頻下溫度掃描討論.....	112
4-5-4-2 複材定溫下頻率掃描討論.....	115
4-5-4-3 複材界面極化現象討論.....	116
4-5-4-4 Cole-Cole Plot 分析複材中界面極化程度.....	118
4-5-4-5 複材離子導電度與活化能分析.....	119
伍、結論.....	124
陸、未來研究方向	128
柒、參考文獻.....	129



表目錄

表 2-1 PMMA 物性表.....	24
表 3-1 複材代號列表.....	57
表 4-1 基材與黏土之基本物性.....	63
表 4-2 原位聚合法改質純化黏土之分析結果.....	65
表 4-3 複材之熱重分析結果.....	75
表 4-4 複材玻璃轉移溫度之分析.....	75
表 4-5 複材熱膨脹係數比較.....	78
表 4-6 DMA 之複材儲存模數比較與玻璃轉移溫度.....	80
表 4-7 界面極化與直流導電度活化能比較.....	96
表 4-8 改質純化黏土層間距與組成分析.....	98
表 4-9 PMMA 奈米黏土複材之熱重分析結果.....	108
表 4-10 複材之玻璃轉移溫度.....	110
表 4-11 複材之儲存模數 E' 與玻璃轉移溫度.....	111
表 4-12 界面極化與直流導電度活化能比較.....	123

圖目錄

圖 2-1 (a) 二氧化矽四面體單元 (b) 二氧化矽四面體層狀結構 (c) 氧化鋁八面體單元 (d) 氧化鋁八面體層狀結構.....	7
圖 2-2 (2:1)型蒙脫土之結構.....	7
圖 2-3 改質劑 POP-4000 改質純化黏土示意圖：(a) 雙胺根酸化蒙脫土 (b) 單胺根酸化蒙脫土.....	9
圖 2-4 插層離子交換反應.....	9
圖 2-5 POP-diamines 的結構式.....	10
圖 2-6 黏土有機化改質之示意圖.....	12
圖 2-7 烷基銨鹽在層狀矽酸鹽層間的結構模型.....	12
圖 2-8 無乳化聚合反應機制(KPS).....	13
圖 2-9 懸浮聚合反應機制(AIBA).....	14
圖 2-10 In situ Polymerization 方法製備高分子黏土複合材料.....	15
圖 2-11 Direct intercalation of molten polymers 方法製備高分子黏土複合材料.....	15
圖 2-12 高分子與黏土混摻之複合材料分散型態.....	19
圖 2-13 SMA/CLAY 於複材中層插及剝離示意圖.....	21
圖 2-14 熱機械分析儀內部結構示意圖.....	25
圖 2-15 黏彈性材料施以正弦應變之應力回應圖.....	26

圖 2-16 溫度與 DMA 呈現高分子行為之示意圖	30
圖 2-17 α 、 β 轉移之混合示意圖	32
圖 2-18 順向極化跟隨電場變化情況示意圖	35
圖 2-19 Debye 介電色散曲線	35
圖 2-20 各種頻率下介電常數和介電損耗與溫度的關係	36
圖 2-21 PMMA 之介電分析	39
圖 2-22 MW、鬆弛現象與頻率之關係圖	40
圖 2-23 離子與極性分子於電場中極化作用示意圖	41
圖 2-24 頻率影響極化機構的圖形	43
圖 2-25 外加電場對黏土分散性之作用示意圖	46
圖 3-1 塑譜儀熔融混煉製備高分子黏土複合材料	47
圖 3-2 聚甲基丙烯酸甲酯結構式	52
圖 3-3 有機黏土 30B	52
圖 3-4 熱安定劑	53
圖 3-5 塑譜儀轉子零件示意圖	56
圖 4-1 蒙脫土 Na ⁺ -MMT 與有機黏土 30B 之 XRD 分析圖	62
圖 4-2 PMMA 熱重損失分析圖	62
圖 4-3 純化黏土與 30B 熱重損失分析圖	63
圖 4-4 原位聚合法改質之複材層間距分析	65

圖 4-5 不同起始劑下之熱重組成分析.....	66
圖 4-6 不同複材之層間距分析.....	67
圖 4-7 融熔法 PMMA 之 OM 圖.....	68
圖 4-8 融熔法 PNC0 之 OM 圖.....	69
圖 4-9 融熔法 PNC30B 之 OM 圖.....	69
圖 4-10 融熔法 PNC5 之 OM 圖.....	70
圖 4-11 融熔法 PNC6 之 OM 圖.....	70
圖 4-12 融熔法 PNC0 之 TEM 圖.....	71
圖 4-13 融熔法 PNC30B 之 TEM 圖.....	72
圖 4-14 融熔法 PNC5 之 TEM 圖.....	72
圖 4-15 融熔法 PNC6 之 TEM 圖.....	73
圖 4-16 融熔法 PNC5 之 TEM 圖.....	73
圖 4-17 黏土原位聚合法之複材組成分析.....	74
圖 4-18 複材之 DSC 熱分析.....	76
圖 4-19 複材受熱之尺吋變化.....	77
圖 4-20 複材受熱之熱膨脹係數 (CTE).....	77
圖 4-21 複材機械模數分析之儲存模數 E'	79
圖 4-22 複材機械模數分析之損失模數 E''	79
圖 4-23 複材在定頻 10Hz 下介電常數(ϵ').....	81
圖 4-24 複材在定頻 10Hz 下損失常數(ϵ'').....	82

圖 4-25 複材在定頻 10KHz 下介電常數(ϵ').....	82
圖 4-26 複材在定頻 10KHz 下介電常數(ϵ').....	83
圖 4-27 介電分析 PMMA 之介電常數.....	84
圖 4-28 介電分析 PMMA 之 α 、 β 鬆弛行為.....	84
圖 4-29 介電分析 PNC30B 之介電常數.....	85
圖 4-30 介電分析 PNC30B 之 α 、 β 鬆弛行為.....	85
圖 4-31 介電分析 PMMA 之 α 、 β 鬆弛行為.....	86
圖 4-32 介電分析 PNC30B 複材 α 、 β 鬆弛行為.....	86
圖 4-33 在 60°C ($T < T_g$) 觀察複材之鬆弛行為.....	88
圖 4-34 在 130°C ($T > T_g$) 觀察複材之鬆弛行為.....	88
圖 4-35 介電分析定溫 60°C 下損失模數.....	90
圖 4-36 介電分析定溫 130°C 下損失模數.....	90
圖 4-37 介電分析複材分散性.....	91
圖 4-38 Cole-Cole Plot 在 60°C 下界面極化分析.....	92
圖 4-39 Cole-Cole Plot 在 130°C 下界面極化分析.....	92
圖 4-40 介電分析複材於 60°C 之離子導電度.....	94
圖 4-41 介電分析複材於 130°C 之離子導電度.....	94
圖 4-42 介電分析 PMMA、PCN0 之 α 、 β 鬆弛行為.....	95
圖 4-43 介電分析複材 α 、 β 鬆弛行為.....	95
圖 4-44 Arrhenius 方程式對複材之離子導電度(σ_{dc})對溫度作圖.....	96

圖 4-45 改質劑添加之臨界點對黏土層間距的影響.....	98
圖 4-46 不同改質比例之下黏土的層間距變化.....	99
圖 4-47 改質純化黏土之熱重組成分析.....	100
圖 4-48 複材在不同改質蒙脫土比例下層間距分析.....	102
圖 4-49 融熔法 PNC1 之 OM 圖.....	103
圖 4-50 融熔法 PNC2 之 OM 圖.....	104
圖 4-51 融熔法 PNC3 之 OM 圖.....	104
圖 4-52 融熔法 PNC4 之 OM 圖.....	105
圖 4-53 融熔法 PCN1 之 TEM 圖.....	105
圖 4-54 融熔法 PCN2 之 TEM 圖.....	106
圖 4-55 融熔法 PCN3 之 TEM 圖.....	106
圖 4-56 融熔法 PCN4 之 TEM 圖.....	107
圖 4-57 複材改質之 TGA 曲線圖.....	108
圖 4-58 複材玻璃轉移溫度比較.....	109
圖 4-59 DMA 分析複材之儲存模數 E'	111
圖 4-60 DMA 分析複材之損失模數 E''	112
圖 4-61 複材在定頻 10Hz 下介電常數(ϵ').....	113
圖 4-62 複材在定頻 10Hz 下損失常數(ϵ'').....	113
圖 4-63 複材在定頻 10KHz 下介電常數(ϵ').....	114
圖 4-64 複材在定頻 10KHz 下損失常數(ϵ'').....	114

圖 4-65 在 60°C ($T < T_g$) 觀察複材之鬆弛行為.....	115
圖 4-66 在 130°C ($T > T_g$) 觀察複材之鬆弛行為.....	116
圖 4-67 介電分析定溫 60°C 下損失模數.....	117
圖 4-68 介電分析定溫 130°C 下損失模數.....	117
圖 4-69 Cole-Cole Plot 在 60°C 下界面極化分析.....	118
圖 4-70 Cole-Cole Plot 在 130°C 下界面極化分析.....	119
圖 4-71 介電分析複材於 60°C 之離子導電度.....	120
圖 4-72 介電分析複材於 130°C 之離子導電度.....	121
圖 4-73 改質比例對複材離子導電度變化.....	121
圖 4-74 介電分析複材界面極化.....	122
圖 4-75 Arrhenius 方程式對複材之離子導電度 (σ_{dc}) 對溫度作圖.....	122



壹、緒論

1-1 研究背景與動機

複合材料是由兩種以上材料結合而成，當構成複材的基本尺寸大小在1-100nm範圍內的材料，就可以稱為奈米級複合材料[1]。在眾多材料之中，黏土(clay)為自然界蘊藏最豐富之礦產，擁有高比表面積與離子可交換的特性，不僅價格便宜，更具有優良的機械性質、耐熱性、耐化學腐蝕性及低膨脹係數等特點，常作為高分子的補強材料。

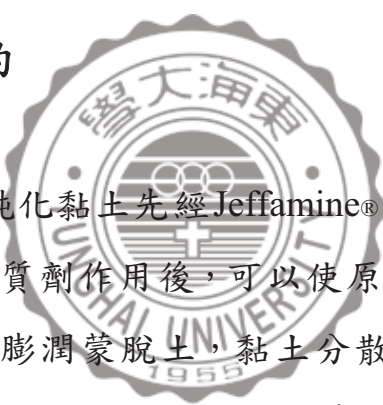
傳統複合材料是將無機層狀黏土與高分子材料進行摻混，由於親水性的無機黏土與親油性的高分子是屬於極端不相容的兩種物質，即使混合結果很均勻，也會造成微觀(micro-phase)的相分離。因此在基材與填充劑間無法達到很好的相容性，同時有機高分子多為碳、氫所組成之巨大鏈段，要直接層插入黏土中以達到奈米級分散實屬困難，相反地造成高分子量之基材擠壓矽酸鹽層繼而造成層間距離縮小之反效果，故必須先以界面活性劑之親水端黏土中的陰離子進行離子交換並與黏土離子產生鍵結，同時其親油端之長鏈段亦達到預先膨潤之效果，以期有機高分子能與黏土層間的親油鏈段產生相容作用而進一步達到奈米級的分散。因此常使用含長烷基之胺鹽作為界面活性劑以改善界面黏著強度[2-4]。

聚甲基丙烯酸甲酯 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)是應用範圍很廣的丙烯酸酯聚合物，可製得透明性極佳的製品為民生工業最常用之塑膠之一，經濟價值極高。PMMA 與各種單體共聚可改質，例如與 α -methyl-styrene 或 maleic anhydride 共聚則可提

昇耐熱性。但因為 PMMA 塑膠性質屬於較脆的高分子材料，耐衝擊強度較低，所以應用範圍受到局限[5-6]。

奈米複合材料的無機物與高分子的接觸面積遠大於傳統複合材料，與傳統材料相比，只要填充劑含量小於5 wt%時，其物性及機械性質即大幅提升。例如：1987年日本豐田中央研究所首次公開(Nylon-6/Clay)複合材料，添加4 wt%的黏土也使Nylon-6/Clay熱膨脹係數降低45 %，並可大幅改善其機械性質與提高熱變形溫度[7-10]。

1-2 研究方法與目的



前人研究顯示當純化黏土先經Jeffamine®已商業化之低分子量寡聚體聚丙烯醯胺改質劑作用後，可以使原本具親水性的無機黏土變成帶有親油端的膨潤蒙脫土，黏土分散性也會大大的提升。爾後在以改質後之純化黏土與高分子基材聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）進行融熔混煉過程，若能將無機物均勻分散至奈米級顆粒，則材料會有微米級材料所沒有的特性，進而開發出不同以往的奈米複合材料。由文獻中得知，融熔插層法多以層插為主，為了避免PMMA基材與黏土之矽酸鹽層彼此相容度不佳，所以必須先對黏土進行改質作用，使的PMMA高分子鏈段更易進入到黏土層間，進而達到分散之效果。

本研究是討論PMMA/奈米黏土複合材料之機制，實驗方法是以融熔插層法藉由混煉機製備PMMA/蒙脫土奈米複合材料。利

用改質劑與蒙脫土作陽離子交換，藉著改變改質劑為蒙脫土陽離子交換當量(CEC)的倍數來膨潤黏土，再把不同量的PMMA與已改質黏土作融熔插層，製備出不同比例下無機黏土為5 wt%的PMMA/改質蒙脫土奈米複合材料。其中，改質劑分為一倍酸化量與兩倍酸化量，即改質劑一端被鹽酸酸化與兩端被鹽酸酸化，前人研究單胺根酸化之蒙脫土層間距，效果比雙胺根酸化蒙脫土之層間距較佳[11-15]。

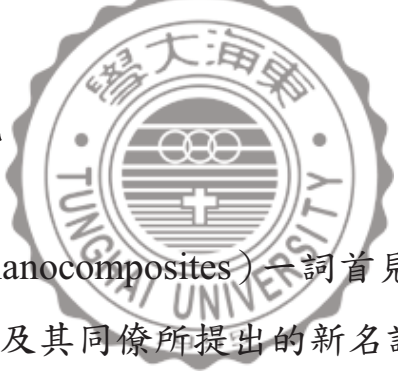
POP-4000改質蒙脫土 (Na^+ -MMT) 機制與PMMA作用機制下的影響，並且與商用之黏土 (Cloisite 30B)，製備出PMMA/有機黏土複合材料，並與POP-4000改質黏土的實驗方法比較性質優劣。最後，在討論由原位聚合法方式，讓起始劑KPS/AIBA先進入到黏土矽酸鹽層間，再藉由MMA之原位聚合方式剝離矽酸鹽層，以層間距變大的方式製備高濃度母粒，再經由塑譜儀熔融法稀釋後製備出PMMA/奈米黏土複合材料。比較以三種不同方式製備而成的複材，其熱性質、機械性質等物理性質之變化。

貳、文獻回顧與研究方法

2-1 奈米複合材料科技

隨著科技的進步，產業所需要之技術由微米至次微米再進步到毫微米已是成為不可避免之趨勢，而材料在其中所扮演的角色相形之下更加重要，開發出新型的材料已成為最重要的課題。因此，在製備無機/有機高分子複合材料時如能充分結合無機物的高剛性、尺寸安定性、熱穩定性與高分子的韌性、易加工性、低介電性質，如此即能創造出高性能、高附加價值的材料。

2-1-1 奈米現象與定義



奈米複合材料 (nanocomposites) 一詞首見於1982~1983 年間，由Roy & Komarneni 及其同僚所提出的新名詞，當時是以溶膠-凝膠法 (Sol-Gel) 來製備奈米複合材料。此種材料之中至少有一相組成其分散尺寸大小在奈米 (nanometer) 範圍的複合材料，即指分散相粒徑介於1~100 nm 之間的複合材料即可稱作奈米複合材料。此種在奈米尺度 (nanoscale) 的範圍內具有兩種或兩種以上材料所形成之新型材料，可充分發揮分子層級之結構特性；例如粒徑小、高視徑比 (aspectratio)、層狀結構等特性，以達到在奈米複合材料內擁有低含量補強材料即能兼具高強度、高剛性、高耐熱性、低吸濕性、低透氣性等高功能性質。因此，這類材料在電子、磁性、光學元件及結構材料的開發應用上極具潛力，故無機/有機高分子奈米複合材料 (inorganic/organicnanocomposites) 及成為近

十年來最被廣泛研究的混成材料 (hybrid materials) 之一 [16-21]。

2-1-2 奈米級複合材料之開發

奈米級有機/無機混成複合材料之開發至今已有十年之餘，自西元 1990 年，豐田中央研究所與宇部興產合作，量產 Nylon6/黏土奈米級複合材料，首先應用至汽車零件工業，掀起了 polymer/clay 奈米級複合材料的研究熱潮；由於此材料同時具有無機性(耐熱、抗震、抗拉)與有機性(可塑、透明、抗折)的特質，並且具有互補之效能，因而此奈米級複合材料將被視為工業材料的新寵兒。製備奈米級複合材料之關鍵技術在於無機層材的改質與官能化，因為有機與無機質的界面要達到奈米級的鍵，才能發揮此複合材料的最大加成性，只有經由無機層材的改質技術開發，才能延伸多種有機/無機奈米級複合材料之製造，提高原有塑膠之機能性，以符合未來產業輕、薄、短、小之需求，共同研發新材料的應用。然而天然黏土改質技術的開發與黏土的純度有極大的相關性，故黏土的純化製程技術也列為研發的重要指標[22]。

2-2 有機化奈米黏土

黏土單元結構因層間之電荷平衡，使得層與層相互緊密堆疊在一起，需要使用物理並結合化學方式使其打開層與層之間的距離。有機化奈米黏土討論，又分為長烷基銨鹽與反應性層插劑來改質黏土。

2-2-1 黏土介紹與結構

黏土(clay)，是自然界產量最富饒的礦產之一，不僅價格便宜而且具有良好的機械性質與耐化學特性，因此常做為高分子的補強劑或填充料。大部份的黏土為層狀結構，不僅種類繁多且隨礦源不同，同種類的黏土其性質與組成也有所差異。

而以蒙脫土(montmorillonite)的使用最廣，其本身結構是由二層 SiO_4 四面體(如圖 2-1 (a))包夾住一層 Al_2O_3 八面體((如圖 2-1 (c))， $100\text{nm}\times 100\text{nm}\times 1\text{nm}$ ，片狀)，構成 2:1 型結構，其結構如圖 2-2 所示[41]，為無機矽酸鹽所組合而成的層狀結構，每層的厚度約 1nm 左右，黏土層的尺寸可由 30nm 以致數個微米或者更大，其層與層之間以規律的凡得瓦爾力與金屬離子鍵緊緊結合。晶層間具有水分子和可交換性陽離子。

這類型式的層狀矽酸鹽會在層間產生與鹼金族或鹼土族相反電荷的負電荷，故層狀矽酸鹽具有表面電荷的特性，稱之為陽離子交換容量(CEC)，且一般表示為 meq./100g ，此種電荷一般都不為定值，會隨著層與層而改變，因此必需以整個晶格之平均值做為參考。

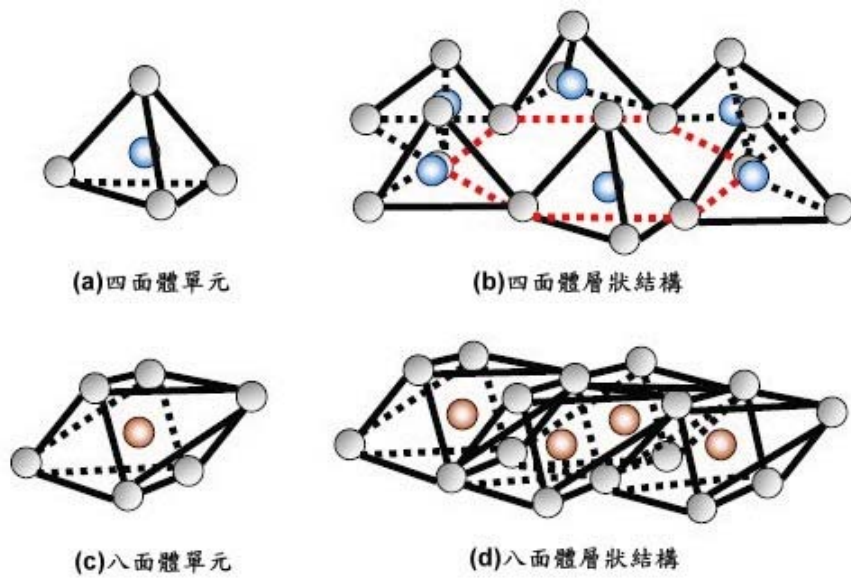


圖 2-1 (a) 二氧化矽四面體單元 (b) 二氧化矽四面體層狀結構
 (c) 氧化鋁八面體單元 (d) 氧化鋁八面體層狀結構

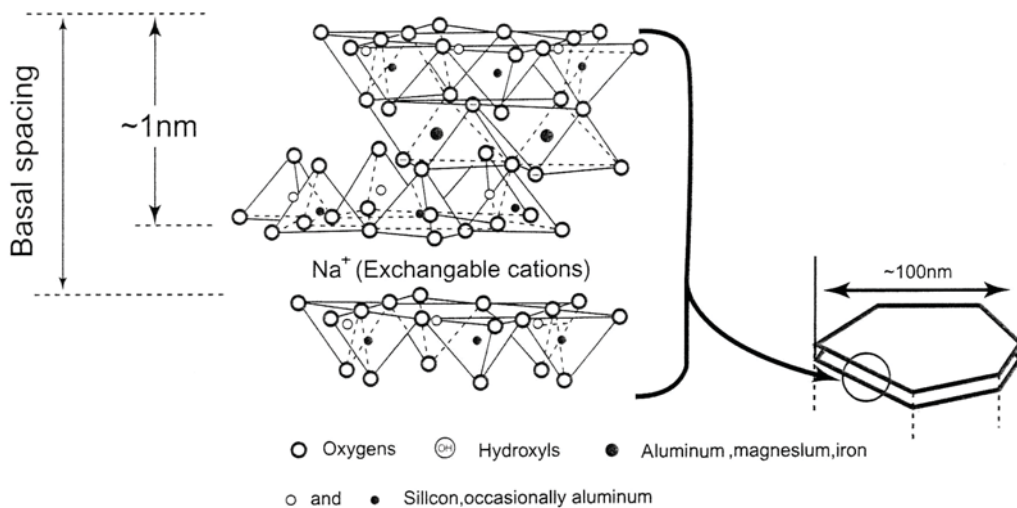


圖 2-2 (2 : 1)型蒙脫土之結構[70]

2-2-2 純化蒙脫土之帶電性與改質理論

純化黏土表面具親水性質 (hydrophilic)，與親油性 (hydrophobic) 高分子基材不相容 (compatibility)。未改質的黏土在分子中聚集，無法均勻分散，僅能形成傳統複合材料。而改質後的有機黏土在分子基材中易達奈米級分散，並形成奈米級高分子/黏土奈米複合材料。所以，純化黏土的有機化改質變的相當重要。1993年Usuki與Kawasumi等人[24]，就利用 ω -胺基酸對純化黏土進行陽離子交換反應。

由於天然的結晶缺陷，部分填入黏土八面體空隙中的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 或 Fe^{2+} 所取代，使八面體層中產生淨的負電荷。這些負電荷可藉由黏土層間的陽離子(cations)吸附，而達電性平衡。而黏土層間可交換的金屬陽離子數目，可由 NH_3^+ 滴定得之，滴定值即陽離子交換當量 (Cation Exchange Capacity, CEC)。陽離子交換當量決定了黏土在材料中之補強特性，若CEC值太高，則因層間陽離子多，鍵結力強，分散較困難，反之，若CEC過低，離子交換效果也不佳。以蒙脫土為例，其層間電荷(層間吸附有可交換的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 等陽離子)密度為0.6~1.2meq，故陽離子交換當量為60~120 meq/100g[25-26]。利用此一特性，可使帶正電的有機分子與黏土層間進行陽離子置換反應，而吸附於矽酸鹽層中，並將親水性的蒙脫土改質為親油。

一般而言，黏土改質的最佳溶劑為水[23]。由於黏土層間所吸附的陽離子極易與水產生水合(hydration)效應，因此，黏土在吸水澎潤後，體積可膨脹達數十倍，有助於陽離子交換反應的進行[27]。而改

質黏土的有機分子通常為帶有 -NH_2 官能基(functional group)的分子，經質子化後形成帶正電的 H_3N^+ (ammonium group)，利用 H_3N^+ 的離子取代能力比蒙脫土中的 Na^+ 強，以使有機分子進入黏土夾層中並吸附於黏土層表面，使黏土帶有部分有機的性質而達黏土的有機化改質如圖2-3與圖2-4所示。本研究主要以Jeffamine® POP-diamines為改質劑 (POP-4000)，藉由兩端帶有 -NH_2 官能基的POP-4000來改質純化黏土[13, 28-29]。

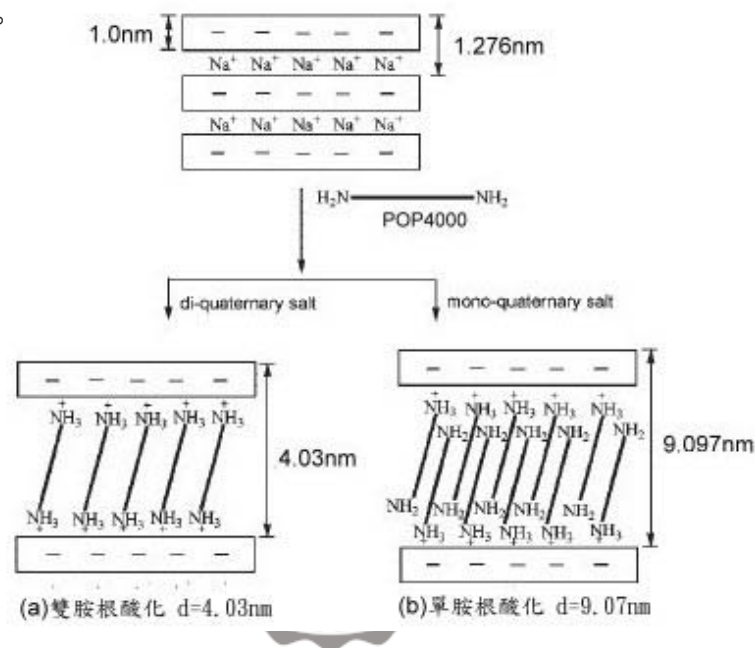


圖 2-3 改質劑 POP-4000 改質純化黏土示意圖：(a) 雙胺根酸化蒙脫土 (b) 單胺根酸化蒙脫土

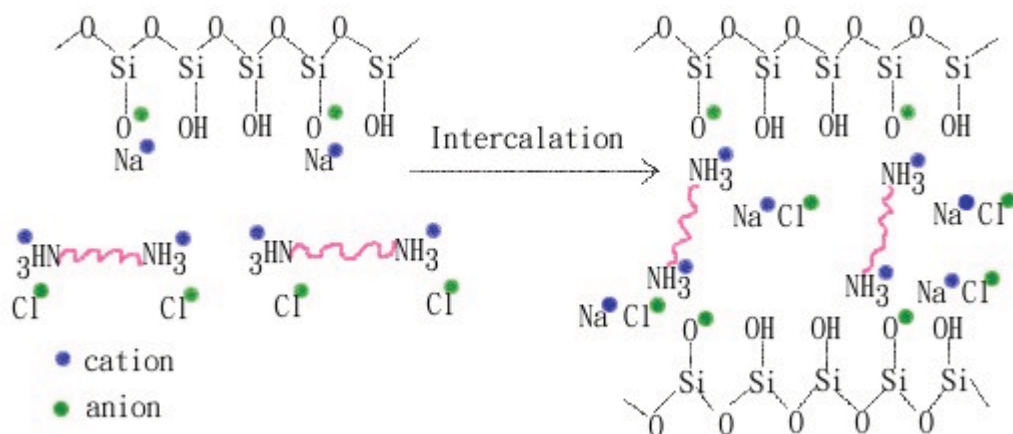


圖2-4 插層離子交換反應

2-2-3 改質劑聚丙烯醚胺介紹

聚醚胺(polyoxyalkylene amine/ polyether amine)為一系列商業化的產品，由美國Huntsman 公司所製造，以環氧乙烷(ethylene oxide, EO) 與環氧丙烷(propylene oxide, PO) 作陰離子聚合反應(anionic polymerization)，聚合成直鏈型或分枝型的共聚醇類，再經觸媒將醇基(alcohol)轉化成胺基(amine)。此系列產品根據合成時EO與PO的比例以及產物分子量大小，可將聚醚胺類分為幾個不同的類別，有D系列產品、ED系列產品、M系列產品與T系列產品，本研究以D系列產品為研究主題[30-31]。

A、D-amine系列產品(POP-diamines)

分子以PO 為主要架構，末端帶有一級胺官能基的雙胺類，分子量從200~4000 以上均為商業產品，本研究主要以POP-4000為主。

Jeffamine® D-400(x= 5~ 6)；Mw~ 400；POP-D400；Hydrophilic
Jeffamine® D-2000(x= 33)；Mw=2000；POP-D2000；Hydrophobic
Jeffamine® D-2000(x= 68)；Mw=4000；POP-D4000；Hydrophobic

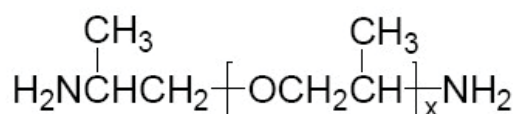


圖 2-5 POP-diamines 結構示

B、Jeffamine® amines 相關應用

在工業上Jeffamine® amine應用的範圍很廣，例如應用在界面活性劑(surfactant)、木質材料的粘著劑樹脂(binder)、防水劑(water repellent)、耐腐蝕劑(corrosion inhibitor)、塗料增粘劑(paint adhesion

promoter)以及水性環氧樹脂[32-36]，等以水作溶劑即可塗佈。另一方面，聚醚胺類又可以當做凝集劑來使用。例如，於聚丙烯醯酸(polyacrylamide)的改質—水中雜質凝集劑[37-38]。水溶性聚丙烯醯酸的乳化和微乳化(microemulsion)現象[39]。離子型丙烯酸樹脂(qaternized acrylic resin)之凝集劑[40]以及聚醚胺接枝型丙烯酸樹脂在水中之分散[41]等應用。

2-2-4 有機化奈米黏土-長烷基銨鹽

實驗方法先以去離子水將黏土膨潤後，再將改質劑做酸化處理，使其離子化後，再把已離子化後之改質劑與膨潤純化黏土混合攪拌，經黏土層間陽離子的可置換性，將有機插層劑導入黏土層中，並撐開黏土的層間距如圖2-6，因此改質劑往往帶有一個較長鏈段以促使層與層間有較大距離[42]。使接下來的有機黏土與高分子摻混或者是高分子聚合反應中的單體，更易進入黏土的層狀結構中，如此將更有利於矽酸鹽層的剝落，使黏土在高分子中更易達到奈米尺度的分散。

為使基材能有效層插於黏土中，必須先針對黏土進行改質以促使層與層之有著較大的距離，因此插層劑往往帶有一個較長的基鏈，使其層間距離增加(如圖2-6) [42]。而烷基鏈越長，經過處理後蒙脫土的片層間距也越大。若蒙脫土片層之間的插層劑濃度較低，烷基鏈往往採取與蒙脫土片層表面平行的方向分布。由文獻中得知，若改質劑為 C_6 時，為單層平行結構(圖2-7(a))， $C_9\sim C_{12}$ 為雙層平行結構(圖2-7(b))， $C_{13}\sim C_{18}$ 為伸展鏈結構(圖2-7(c)(d))，這種型態可影響到片層剝離的型態[43]。

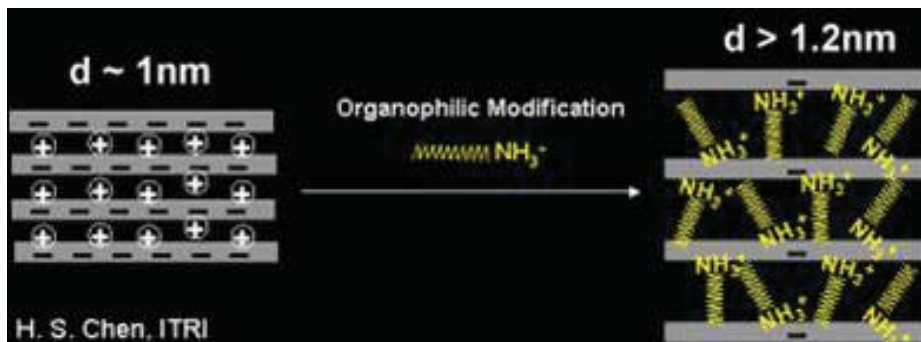


圖2-6 黏土有機化改質之示意圖[42]

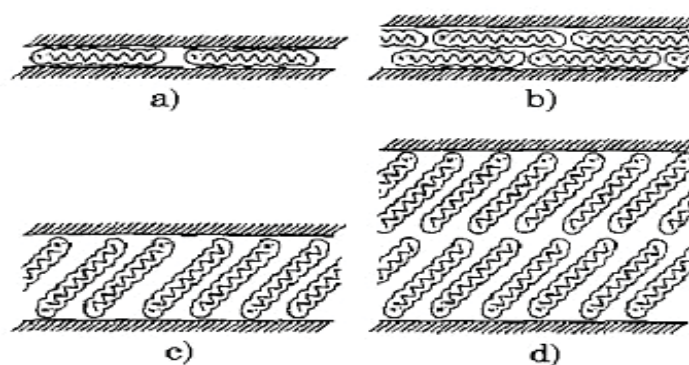


圖 2-7 烷基銨鹽在層狀矽酸鹽層間的結構模型

2-3 純化黏土之原位聚合法改質

2-3-1 有機化奈米黏土-反應性層插劑

此方式是先讓會參與單體反應的起始劑，在膨潤純化黏土中混合攪拌而進到矽酸鹽層中，之後再跟MMA單體進行聚合反應長出長鏈段分子，靠著高分子之親油性與親水性之黏土層排斥，打開黏土層間距離。吾人研究以KPS為起始劑、AIBA為起始劑(兼具黏土改質劑)，分別為無乳化聚合方法和懸浮聚合方法，製備出20wt%有機化黏土複

材，再加入PMMA藉著融熔混煉製備的方式做稀釋。

A、無乳化聚合反應是將起始劑 KPS，與黏土先進行混合。使 KPS 先進入到黏土的矽酸鹽層之後，與加入後的 MMA 單體進行加成反應，等 PMMA 高分子鏈長成一定程度，進而使黏土層間撐開如圖 2-8。之後在以塑譜儀融熔混煉方式，加入大量的 PMMA 作稀釋動作，而得到 PNC5 奈米複合材料。

B、懸浮聚合反應製備 PMMA/黏土複材，先將黏土溶在去離子水當中攪拌分散均勻後，在加入同時具備能改質黏土的 AIBA 與當 MMA 單體起始反應的起始劑，開始進行聚合反應如圖 2-9。最後再以塑譜儀融熔混煉方式，作稀釋動作，而得到 PNC6 奈米複合材料。

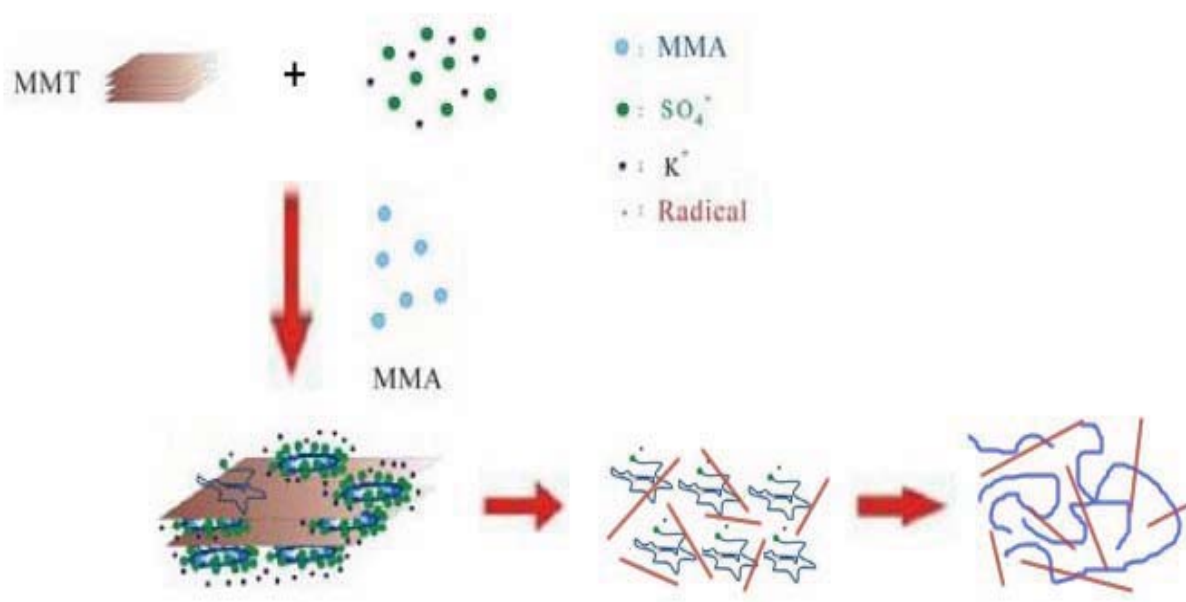


圖 2-8 無乳化聚合反應機制 (KPS)

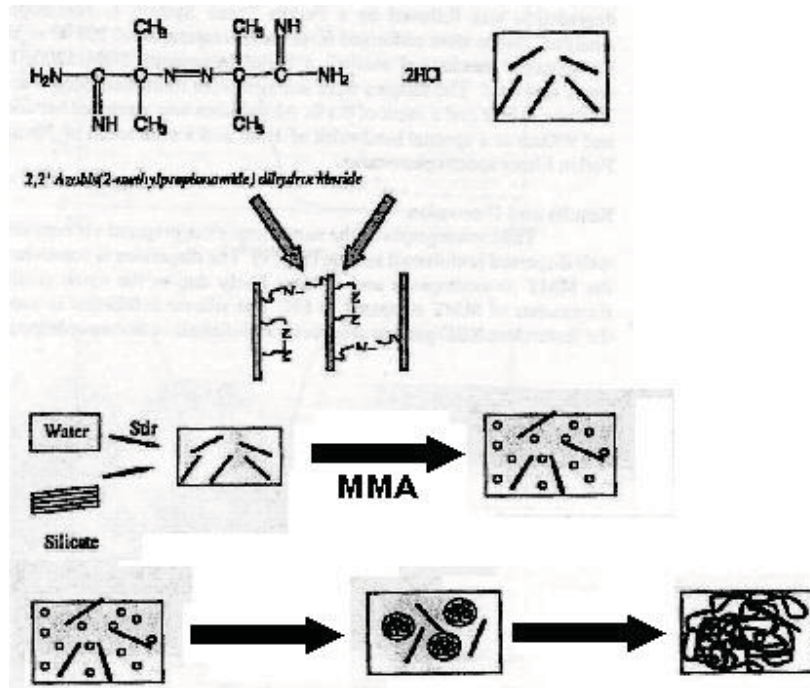


圖 2-9 懸浮聚合反應機制(AIBA)

2-3-2 原位聚合法

將有機分子夾入無機材料之層狀結構 (galleries) 內所形成之無機/有機高分子奈米複合材料，主要方法又可分為兩種：

(a) 單體原位聚合法 (In situ Polymerization)：

先將有機單體插入層狀結構內或將材料中各層先分散開來再進行聚合反應，而形成插入型或脫層型之奈米複合材料，這是目前用來製造奈米複合材料最有效且最經濟的方法之一，然而能直接將無機層狀材料有效分散的有機分子單體不多，一般需藉助溶劑 (solvent) 或膨潤劑 (swelling agent) 將層間撐開，再引進有機單體進行聚合反應。典型的例子有：己內醯胺單體先行夾入黏土之矽酸鹽層中再行聚合反

應，而形成黏土/尼龍奈米複合材料。

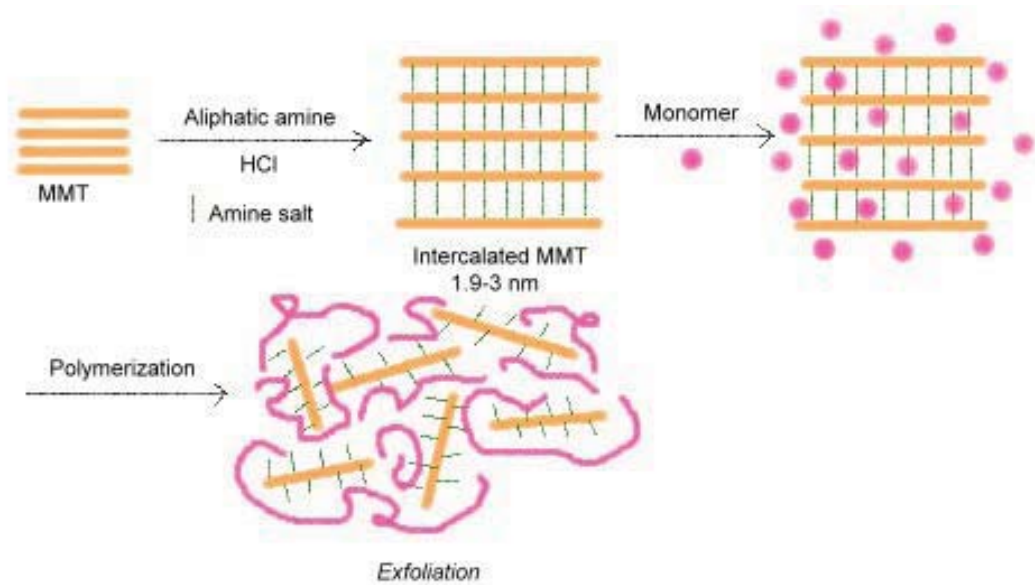


圖2-10 In situ Polymerization 方法製備高分子黏土複合材料

(b) 聚合體插入法：直接將聚合體經融熔或藉由溶劑溶解後，插層 (intercalation) 於無機層狀材料之層間，而形成奈米複合材料。

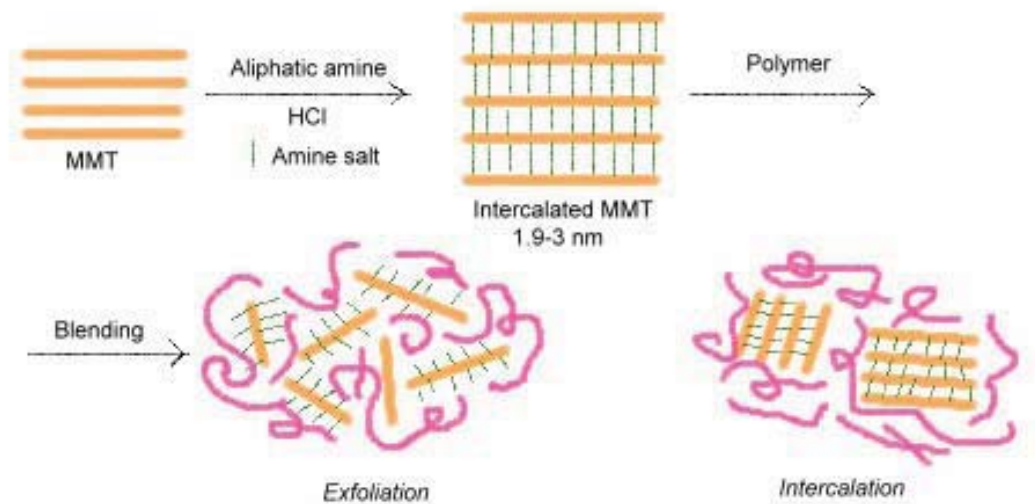


圖2-11 Direct intercalation of molten polymers 方法製備高分子黏土複合材料

2-3-3 懸浮聚合反應(suspension polymerization)

懸浮聚合反應是指溶有起始劑的單體以液滴狀在界面活性劑保護下分散懸浮於水中的聚合過程。一個單體液滴就相當於一個小總體聚合反應器，其反應機構與總體聚合相同。一般懸浮聚合反應大部份是指O/W(oil/water)系統的懸浮聚合反應，以水為懸浮媒介(suspension medium)，不溶於水的單體和能溶於單體的起始劑及界面活性劑經混合後，適當的攪拌及適當的溫度，進行聚合反應。所製得的聚合物粒徑大部分介於100~1000 μm 。若使用高速攪拌，則可得較小的聚合物顆粒(20 μm)。然而懸浮聚合反應最後產物的顆粒粒徑，深受機械攪拌速率的影響，不易控制粒子的大小，故常得到粒徑分佈寬廣的顆粒。Xinyu Huang[44] 等人利用的AIBA(2,2'-azobis(isobutylamidine hydrochloride))，即是屬於此類型的MMA有機化黏土聚合反應。

2-3-4 無乳化劑乳化聚合反應(soapless emulsion polymerization)

以水為分散媒介的無乳化劑乳化聚合反應和一般的O/W 系統的乳化聚合，最大差別在於前者不加乳化劑。由於無乳化劑的存在，初期成核較不穩定，容易集聚形成較大的顆粒，至於如何可達到穩定又無凝絮(flocculation)現象，這可能是因粒核中聚合物鏈載有由起始劑所分解的離子末端基(如-OSO₃)，使粒核本身有定向和穩定的能力，以離子末端基穩定的粒子大小，與聚合物粒子的電荷和大小的比值，及媒介的離子強度有關，此外，在O/W 系統加入親水性的共單體(如hydroxyethyl methacrylate, HEMA;Acrylamide, AAm)[67-69]亦有穩定的作用。雖然是無乳化劑的乳化聚合，但得到比有乳化劑的乳化聚合

較大的顆粒。Chia-Hsin[45] 等人利用的Potassium persulfate (KPS)當作起始劑，即是屬於此類型的MMA有機化黏土聚合反應。

2-4 高分子奈米級複合材料的製備

無機填充物是否能均勻地分散於高分子基材中，對複材的機械性質與熱性質有顯著的影響。分散均勻的複合材料可將其視為一連續體，當承受一外力衝擊時所添加之填充物能吸收部份的應力，繼而提升複材之機械性質與衝擊強度；當複合材料受到溫度的影響，無機填充物亦能對高分子鏈段產生保護的作用，提高複合材料的耐熱性質 [23]。

2-4-1 溶液混摻法與熔融混摻法

將各種無機奈米粒子與聚合物直接進行分散混合而得到一複合材料，這類方法的過程較簡單，容易工業化，但缺點是要奈米粒子呈原物奈米級的均勻分散較困難，因而產品的穩定性帶來新的問題。此法又可分成以下二種：

1. 溶液混摻法

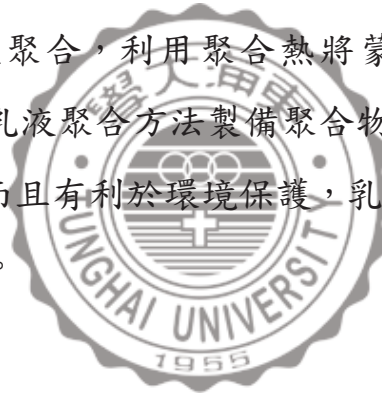
(a) 溶液共混法：

所謂的溶液插層法通常是將有機黏土和高聚物溶解於同一有機溶劑中，當溶劑去除時，聚合物高分子進入黏土片層間，達到插層效果。對於溶液插層法，要求有機黏土和高聚物能同時溶解於同一溶劑中，因此對許多聚合物來說，通常難以符合這一要

求，但其特點是奈米粒子的分散較好，可是同時也帶來環境污染、溶劑回收等問題。

(b) 懸浮液或乳液共混法：

在不適宜溶液共混的一些情況下，懸浮液或乳液共混也是一類有用的方法，可分為單體乳液插層聚合法和聚合物乳液插層法。聚合物乳液插層法是指聚合物乳膠粒子通過與蒙脫土片層的物理吸附和凡德瓦爾力作用以及機械剪切混合作用，插入蒙脫土的片層，形成奈米複合材料；單體乳液插層聚合法是利用有機物單體通過擴散和吸引等作用力進入蒙脫土片層，然後在蒙脫土層間引發單體進行乳液聚合，利用聚合熱將蒙脫土片層打開，形成奈米複合材料，採用乳液聚合方法製備聚合物/MMT 插層複合材料，不僅反應操作方便，而且有利於環境保護，乳液也可以直接應用，是一種很有前途的方法。



2. 融熔混摻法

將熱塑性聚合物和有機黏土直接進行融熔共混，加工過程中高分子進入黏土片層間，同時由於外力場的作用，黏土也可達到一定剝離的效果。通過該法製備聚合物/黏土奈米複合材料通常要求聚合物具有較大的極性，對於一些非極性聚合物可通過加入增容劑等方法來提高聚合物與有機黏土的相容性。熔融插層法簡單易行，可在常規的擠出機等加工設備上直接進行，是目前製備插層型聚合物/黏土奈米複合材料的主要方法[46]。本研究主要以融熔共混法，為製備 PMMA/奈米黏土複材之方法。

2-4-2 高分子混摻黏土之複合材料分散型態

一般來說，奈米複合材料的結構可由WAXD 及穿透式電子顯微鏡(TEM)分析來觀察得到。WAXD對於奈米複材結構的探測是一種即方便又可接受的測試方式且亦可用來研究聚合物/黏土的層插動力機制。在穿透式電子顯微鏡 (transmittance electronic microscopy, TEM) 下可以觀察到矽酸鹽層片，在聚合物基材中分散的狀態。從分散之層狀矽酸鹽測得層間之位置、形狀及反射的強度，便可從中得到奈米複材之結構(層插或剝離)。依據高分子與黏土混摻之複合材料可歸納為三種型式[49]：(1) 具有一定相容性的微粒填充物(Conventional composites) (2) 插層型奈米複合材料(intercalated nanocomposites) (3) 脫層型奈米複合材料(exfoliated nanocomposites)如圖2-12。

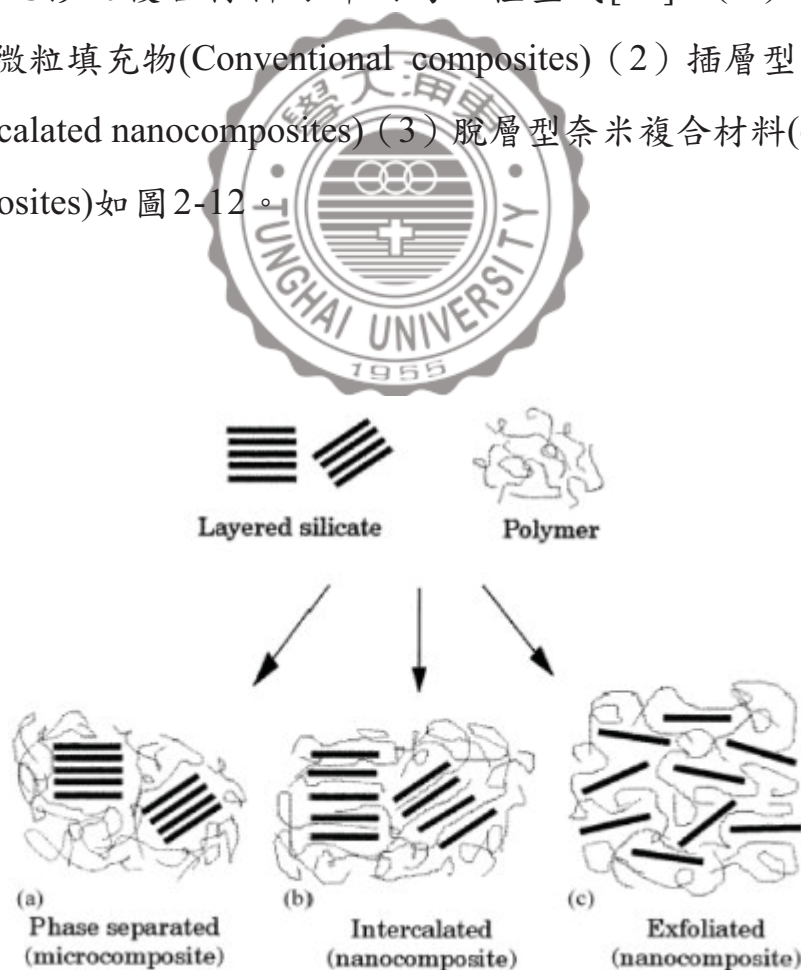


圖 2-12 高分子與黏土混摻之複合材料分散型態[49]

2-5 聚甲基丙烯酸甲酯介紹

1927 年德國羅姆－哈斯公司的化學家在玻璃板間將丙烯酸酯加熱聚合，生成黏性橡膠狀夾層，可用作安全玻璃。當用同法澆鑄聚合甲基丙烯酸甲酯時，得到了性能很好的有機玻璃板，即聚甲基丙烯酸甲酯。它是丙烯酸系樹脂中最重要品種。1931 年羅姆－哈斯公司在美國的一個工廠開始生產，隨後美國、英國等也相繼生產。1936 年英國卜內門化學工業公司開發了懸浮聚合法。中國大陸從 50 年代中期開始生產 PMMA。聚甲基丙烯酸甲酯 Poly(methyl methacrylate)，縮寫 PMMA，俗稱壓克力，壓克力是英文 Acrylics 的音譯，Acrylics 則是丙烯酸(酯)和甲基丙烯酸(酯)類化學物品總稱。丙烯酸酯的聚合物統稱為丙烯酸樹酯，通常以甲基丙烯酸(methyl methacrylate)為主成分的非結晶性樹酯。壓克力具有高透明度，透光率達 93%以上[50]，是透明塑膠中透明度最佳的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)板材，可與光學玻璃媲美有「塑膠水晶」之美譽，故被稱為光學塑料。壓克力同時具備良好的表面硬度與光澤，加工條件上具有可塑性，可以製成各種所需要的形狀與產品，可著色俗稱有機玻璃，廣泛用於製造光學儀器、照明燈具、廣告招牌等。

2-5-1 聚甲基丙烯酸甲酯之應用

壓克力 (PMMA) 研究的範圍相當廣泛，例如在 PMMA 當中添加少部分黏土，形成 PMMA/黏土奈米複材 (nanocomposite) 用以提升材料基本性質。或者藉由相容劑 SMA (Styrene/maleic Anhydride Copolymer, SMA049/SMA456/SMA458 maleic 接

枝率分別為 35-40%、50%、75%) 來膨潤蒙脫土。圖 2-13 為 SMA 插層示意圖，SMA 極性強，MA 部分分子較小，易於進入改質黏土層間與表面作用，不僅可以使基材與黏土產生較佳之相容性，同時其極性端將有助於撐開矽酸鹽的層間距離，使得 PMMA/SMA/clay 間具有良好相容性繼而達到奈米級混煉複材之分散效果[51]。

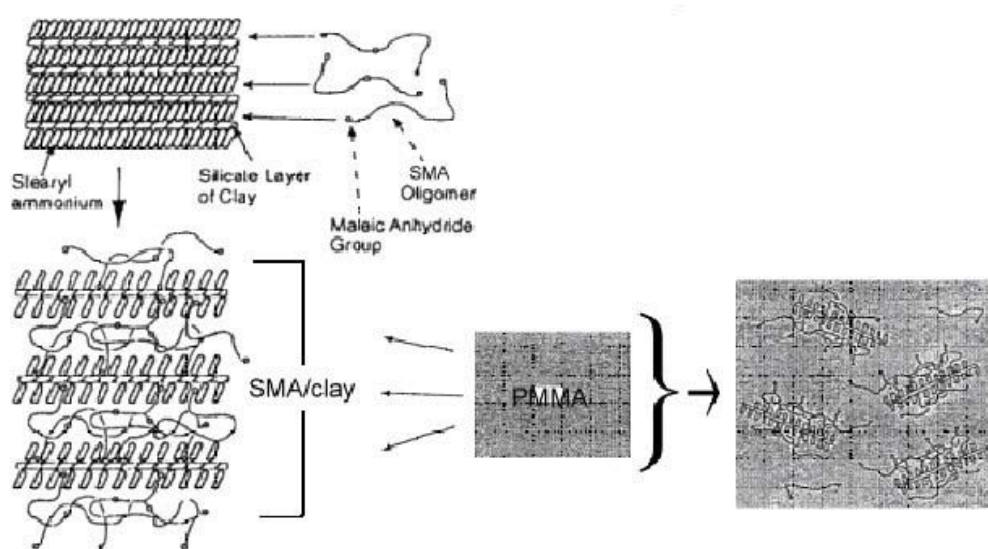


圖2-13 SMA/Clay於複材中層插及剝離示意圖

在生醫材料研究領域方面，傳統壓克力系骨水泥運用於人工關節置換手術具有諸多缺點，改良現有商用壓克力系骨水泥的研究也對這些缺點提出相當的改善方法。而壓克力系骨水泥首次應用外科手術上是在 1951 年由 Kier 和 Jansen [52-53] 將其應用在股骨手術中人工骨的固定，接著由 Chamley 推廣使用。典型的骨水泥聚合硬化過程大致可分成四個部份：1. 混合攪拌階段：濕潤、類似液體。2. 等待階段：膨潤、聚合開始、黏度增加、帶年性的麵糰。3. 工作階段：鏈長增加、移動性減少、開始放熱、麵糰。4. 設置 (setting) 階段：反應終

止、無移動性、固相、高溫。而改質過的壓克力複材，主要是取代原先骨水泥配方中的固體成份，討論骨水泥在機械模數上是否具有補強效果與低放熱量之結果。

2-5-2 聚甲基丙烯酸甲酯及其奈米複材之物性

壓克力粒的加工一般為注射成型亦可押出或壓縮成型，成型溫度約在 170~240°C，其特別注意如下：(1)吸濕性特高：加工成型前預備乾燥是必需的，預備乾燥溫度需低於樹脂粒軟化點 10~15°C，乾燥時間 4~6hrs 加工前水份射出 $\leq 0.05\%$ ，押出 $\leq 0.02\%$ 。(2)成型加工溫度注意不可過高，因 PMMA 粒有天花板溫度(ceiling temperature)，超過會產生解重合反應，成型品會有燒焦、氣泡現象發生。(3)互混性：高溫料(CM-205)不可以與中低溫料混合(CM-207 and CM-211)。二次加工因表面光滑亦無法電鍍，但能塗裝真空蒸著(燙金)及印刷，產品溶接時可氯化甲烷，亦可使用超音波熔接。

聚甲基丙烯酸甲酯性質：

1. PMMA 在可見光波長領域的透光率高，與玻璃同等，厚 3mm 時為約 93%，是透明塑膠中透明度最佳的。
2. 耐候性優異，在戶外使用時的變色、透明度減低及力學性質之劣化很少。
3. 硬度高，在透明塑膠中最不易受傷，並且可用表面處理改質為接近玻璃的表面硬度。
4. 玻璃轉移溫度為 110°C，但因為負載彎撓溫度為 100°C 以下，需用共聚法提昇耐熱性。
5. 對酸、鹼、無機鹽類均有耐性，但由於是非結晶性會被有機溶

劑侵蝕。需注意 ESC，但會因乙醇等醇類而發生 ESC(溶劑龜裂)。

6. 吸濕性比較大，在濕度 100%，室溫時的飽和吸濕率為 2.1%。

7. 氧指數為 18%，屬於徐燃性。

8. PMMA 以外，壓克力系樹脂有下列特殊機能性用途：

(1) 隱形眼鏡：硬質透鏡是 PMMA 等，而軟質透鏡則為親水性壓克力系聚合物。

(2) 高吸水性聚合物：吸水性 PMMA 共聚物，多半是橋聯型壓克力系。

(3) 感光性聚合物：依紫外線或電子線硬化的。

(4) 生醫方面當作骨水泥用途：牙齒或骨頭間黏著劑使用。

Xinyu Huang[44]等人利用偶氮類起始劑 AIBA，進行黏土原位聚合法改質，製備 PMMA 奈米複材；結果發現使用起始劑 AIBA 能夠有效提高複材之玻璃轉移溫度，在 X-ray 分析上黏土層能有層插效果。Yan Lin[71] 等人利用 AIBN 當作起始劑，製備 PMMA 奈米複材；X-ray 結果分析得到黏土層有層插作用，在玻璃轉移溫度上可獲得提升效果；在動態機械分析複材之儲存模數(E')，結果發現隨著黏土的添加，儲存模數有增加的趨勢。黏土含量 5wt%(無機質含量為 3.35wt%)時，模數可增加至 25%；黏土含量 10wt%(無機質含量為 8.0wt%)時，模數可增加至 50%。林信賢[72]等人利用微乳化聚合 (microemulsion polymerization) 方式製備聚甲基丙烯酸甲酯；DMA 測試結果顯示，添加 3 wt%蒙脫土經由塊狀聚合及熔融混煉方式製備之 PMMA/蒙脫土奈米複合材料其儲存模數(E')較純 PMMA 分別提高了 40%及 32%。廖士淳[73]等人利用 SMA 系列相容劑來改質有機黏土 30B，使

有機黏土 30B 與 PMMA 相容性增加；DMA 測試發現，有機黏土 30B 含量 5wt%之複材，其中因 30B 黏土帶極性端，與 PMMA 親和性較佳，對複材補強效果好，所以模數比 PMMA 高了 50%~60%，玻璃轉移溫度也增加了 5°C 左右。

經由以上各篇文獻的實驗結果顯示，藉由添加無機黏土所製備之 PMMA/黏土奈米複合材料，其熱穩定性、玻璃轉移溫度、儲存模數等物理性質都因黏土的加入而明顯的獲得提昇，證明黏土本身的高剛性與耐熱性對於 PMMA/黏土奈米複合材料有著極優良的補強效果。

表 2-1 PMMA 物性表

物理性質		機械性質		熱性質	
比重	1.19	彎曲強度	930kg/cm ²	熱變形溫度	90°C
吸水率	0.3%	延伸率	5.0%	軟化點	102°C
假密度	0.77g/cm ³	抗衝擊力	2.0kg-cm/cm		
全光透過率	92%				

2-6 高分子熱機械分析(TMA)

量測材料因加熱膨脹下所產生尺寸之變化，TMA 內部結構示意圖如圖 2-14 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，材料有膨脹或收縮，藉由 TMA 可量測到探針的變化，藉此量得膨脹係數或收縮係數。一般材料會有相轉移點，當材料溫度大於 T_g 時，由於分子鏈運動急遽自由體積變大，因此 TMA 可觀察到材料 T_g 點前

後膨脹尺寸之變化。奈米複材皆隨著溫度的上升而產生膨脹。在溫度高於 T_g 時，複材明顯的從玻璃態轉移至流動態，以致於熱變形量急速增加。

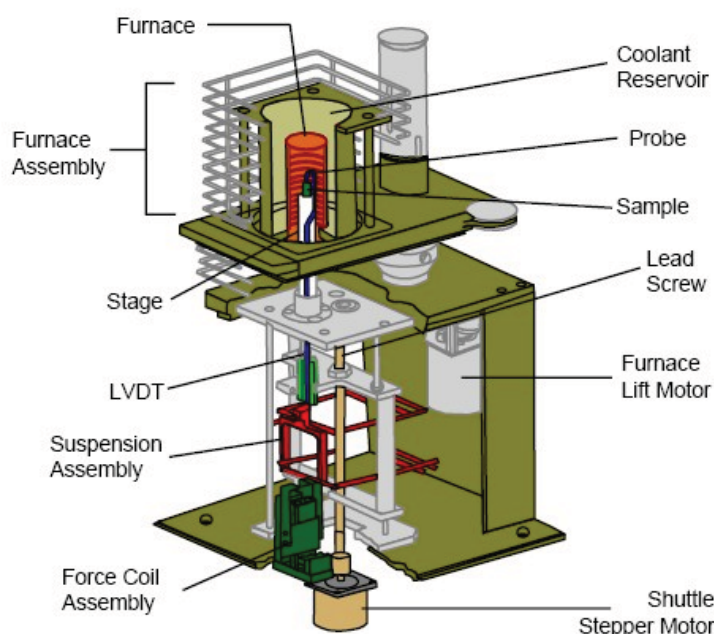


圖 2-14 熱機械分析儀內部結構示意圖

2-7 高分子動態機械性質 (DMA)

動態機械測試是測試材料對於正弦或其它週期應力的回應，如圖 2-15。而應力和應變通常是不同相，兩個量可以由模數(modulus)或相角(phase angle)或阻尼(damping)來說明。測試動態機械性質的儀器有很多種，平時所用的動態機械儀器有自由震動、共振強迫震盪、非共振強迫震盪或脈波傳遞。每一種儀器都有其頻率使用範圍，可從 1Hz 到百萬 Hz。大多數的儀器是測試切變或抗張，也有的是測總體性質 (bulk properties)。

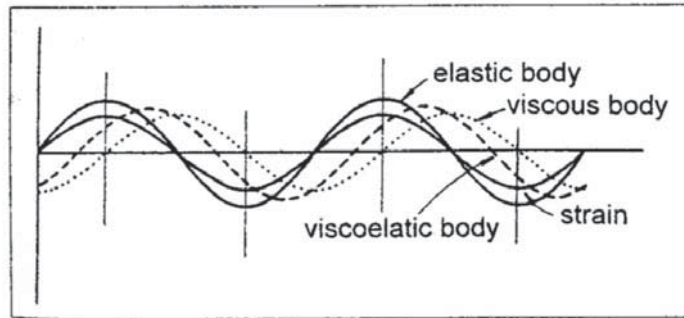


圖 2-15 黏彈性材料施以正弦應變之應力回應圖

由於塑膠的物理或化學結構對溫度或頻率的感應相當敏感，動態機械測試大致上比其他種類的測試方法提供更多的材料數據資料。這種測試用來研究玻璃轉移和二級玻璃轉移(secondary transition)非常有效。為獲得高分子的動態機械性質，如儲存模數(storage modulus, E')為彈性特性及儲存能量之能力，即為動態機械強度之指標，由此可觀察材料之加工特性、剛性、老化現象及凝膠點之決定等特性；及損失模數(loss modulus, E'')為黏彈特性及消耗能量之能力，還有阻尼因子(damping factor)或損失正切(loss tangent)等。一般而言，若對一材料加以一週期性的正弦波型的應變，則彈性體、黏性體及黏彈性體各自呈現不同的回應，如圖 2-15。在彈性體中其應變與應力同相，黏性體中應變與應力成 90° 之相差，而高分子之黏彈性則居於兩者之間(即 $0\sim 90^\circ$)。當輸入一正弦之週期變化之應變於高分子中，則其應力的回應情形與相位角應如下所示：

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (2-7-1)$$

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

其中 ε ：應變

ε_0 : 應變極大值

ω : 角頻率 ($\omega=2\pi f$)

δ : 相位角

σ : 應力

σ_0 : 應力最大值

$$\text{又 } \sigma = \sigma_0 (\sin \omega t \cos \delta + \cos \omega t \sin \delta) \quad (2-7-3)$$

$$= \varepsilon_0 \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \sin \omega t + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \cos \omega t \right) \quad (2-7-4)$$

$$= E' \varepsilon_0 \sin \omega t + E'' \varepsilon_0 \cos \omega t \quad (2-7-5)$$

其中 $E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \cos \delta}$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \sin \delta}$$

若施加的應力與產生的應變有時差(time lag) δ ，則可以定義散逸因素(dissipation factor):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2-7-6)$$

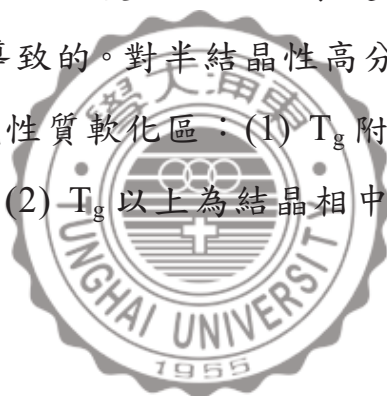
而 $\tan \delta$ 是阻尼項測量一個週期震動內能量以熱得形式散逸與儲存的最大能量比。

2-7-1 高分子聚合物機械性質

高分子機械性質隨溫度的變化而改變在足夠的低溫下，無定形高分子不但是硬的，且還類似玻璃的性質。此時，具有較高的機械強度。此種狀態一直保持著，直到溫度上升至一臨界溫度為止。在此段溫度變化的範圍內，高分子將由硬的，類似玻璃且不

易彎曲的材料轉變為軟的，似橡膠狀易彎曲的材料。

高分子聚合物另一特性即是能夠表現橡膠彈性(rubber elasticity)。在玻璃轉移區溫度，透過機械性質的測試而量得模數急烈的下降，其中 T_g 即被定義為玻璃化溫度中的臨界溫度。另外，結晶性高分子也表現了一個與低分子量有機化合物相類似的結晶熔解轉變(crystalline melting transition)，在結晶熔解轉變附近的臨界溫度 T_g ，其機械強度便有劇烈的損失。與低分子量結晶物質不同的是，結晶性高分子之熔解溫度乃是在一溫度範圍內，而非在某一明確的單一溫度上，此現象是受到強烈的遲滯效應(hysteresis effect)所導致的。對半結晶性高分子(crystal crystal slip)而言，具有兩個機械性質軟化區：(1) T_g 附近由非晶相中的分子鏈作熱運動所構成；(2) T_g 以上為結晶相中的結晶區間分子鏈作熱運動產生。



2-7-2 熱塑性樹脂之性質及型態

熱塑性高分子並不算新材料，因它們被開發已有一段相當長的時間，這僅是因為有些較高之耐高溫或高性能熱塑性高分子被開發而再度引起人們的注意。早期熱塑性高分子主要是由脂肪族主幹所構成，因之這些高分子其可撓曲性碳鏈可延展，並容易旋轉成很多的分子構型(Configuration)。要得到硬質性高分子，則必須利用其結晶性質來限制主幹鏈之運動，像聚乙烯和聚丙烯；或以側鏈群分子介入主鏈，如聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。這些早期的熱塑性高分子限於低的彈性模數、低的玻璃轉移溫度(T_g)及較差的耐溶劑性，

故在市場上一直未能有效的展開。

熱塑性複合材料在高溫環境下之功能，端視高分子基材之 T_g 及其形態。低於 T_g ，則不管高分子為非結晶或半結晶皆為玻璃狀態，一旦高於 T_g ，當溫度逐漸升高，此時材料軟化而變成橡膠狀態。當加熱一個半結晶的高分子材料，在溫度超過 T_g ，高分子非結晶區域可塑性流動，隨之而減少高分子之剛性，一個完全結晶之高分子，則越過 T_g 過程而直接以熔融過程取代，但過度之結晶度反而損及樹脂之韌性。在 T_g 和 T_m 之間，半結晶高分子係由硬質結晶區域分散於軟的非結晶區域之基材所組成，因此高分子為可撓曲。非結晶熱塑性高分子沒有像結晶材料一樣之真正的熔點，但它們可經過一個玻璃轉移，當超過 T_g 時，非結晶熱塑性高分子顯現其機械性質實質上的喪失。

2-7-3 高聚物的動態力學性能溫度譜

高聚物在固定頻率下動態力學性能隨度的變化稱為動態力學性能溫度譜，簡稱 DMA 或 DMTA 溫度譜。高聚物的結構複雜，種類繁多。依高分子的形狀區分，有線性、枝化和交聯高聚物；按凝聚態結構區分，有非晶態高聚物、部分結晶高聚物和液晶高聚物；按相結構區分，有均相與多相高聚物，因此它們的 DMA 溫度譜也各不相同，目前就部分結晶高聚物與聚合物填充體系加以探討：

(a) 半結晶性高聚物 (Semi-crystalline)：

分子鏈結構規則因而有結晶能力的高分子，在條件合適時能結

晶，如聚乙烯、聚四氟乙烯、同排聚丙烯等以及一些液晶高分子。但是，由於高分子鏈空間結構的複雜性，結晶一般不完善，所以結晶高聚物都是由晶相與非晶相構成的兩相體系。一般而言，結晶度較低(<40%)時，晶相為分散相，非晶相為連續相；結晶度較高時，晶相為連續相，而非晶相為分散相。其中的非晶相，隨溫度的變化，會發生上述玻璃化轉變和次級轉變，雖然這些轉變在一定程度上會受到晶相對它們的限制。其中的晶相，在溫度達到熔點 T_m 時，將會熔化，即相變；在低溫下也會發生與晶相有關的次級轉變。對於由同一種高分子鏈構成部分結晶高聚物，非晶相的 T_g 必然低於晶相的 T_m 。所以在升溫過程中，將首先發生非晶相的玻璃化轉變，然後發生熔化。作為兩相體系，半結晶性高聚物的儲存模數介於晶相儲能模數與非晶相儲能模數之間。由於晶相儲能模數高於非晶相儲能模數，所以半結晶性高聚物的結晶度越高，則儲能模數越高。

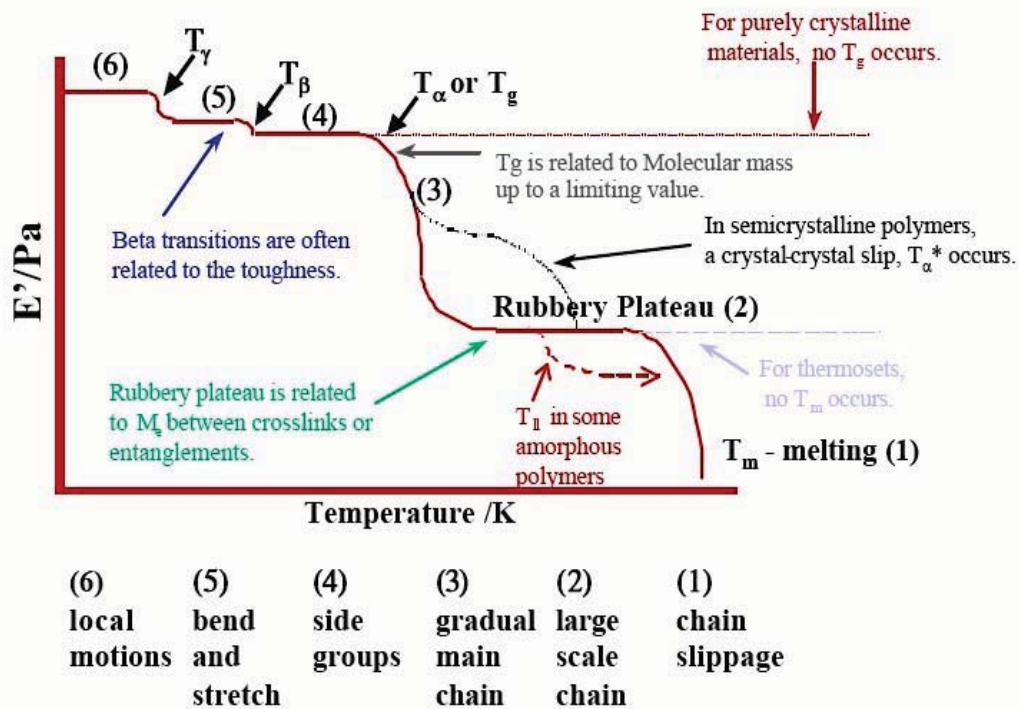


圖 2-16 溫度與 DMA 呈現高分子行為之示意圖

(b) 非結晶性高聚物 (Amorphous) :

當 $T < T_g$ 時，非晶相處於玻璃態，但由於非晶相(玻璃)的儲能模量與晶相的儲能模數差別不大，整個材料的儲能模數受結晶度的影響較小。當 $T_g < T < T_m$ 時，非晶相轉變高彈態，整個材料相當於橡膠增韌塑料。材料的儲能模數受結晶度的影響很大。結晶度越低，材料的儲能模數就越小。在 $T \sim T_g$ 時，散料的儲能模數發生明顯跌落。結晶度越低，跌落富度越大。儲能模數跌落的同時，也出現損耗模數和 $\tan \delta$ 峰。當 $T > T_m$ 時，所處的非晶態有兩種可能，一是高彈態，二是黏流態，取決於分子量的大小。

2-7-4 二級玻璃轉變峰特性

大多數聚合體，除了主要玻璃轉變對應阻尼峰外，還有一個或更多的阻尼峰。這些阻尼峰當中，有一些與結晶相有關。然而，大部分的阻尼峰是由於不定型相所造成的，它們被稱為「二級玻璃轉變」，也稱為 β 轉變、 γ 轉變等。當溫度高於 T_g 時，聚合物鏈的各種運動都有可能發生。在 T_g 以下，這些運動幾乎都被凍結。不過在某些情況下，一些特定形式的運動會發生，而且引起二級轉變。二級轉變可以用動態機械測試以外的其他方法檢測。兩個較靈敏的技術為介電性質測量以及核磁共振測量。DEA 分析如圖 2-21 所示，也具有 α 轉移、 β 轉移圖形。

圖 2-17 為 α 轉移、 β 轉移模擬圖形，在此模式下，代表 α 轉移的彈簧為 β 轉移的 100 倍大，首先，彈簧常數的近似值應不

受溫度的影響而改變，而整個系統中僅有表示 dashpot 的黏性受溫度的影響。再者，假設黏度的 dashpot(α)受溫度的指數次方影響很大，而 dashpot(β)的影響則不大。利用這些假設，Koppelman(1961)計算出此系統下不同頻率的頻率圖譜。結果如圖 2-17，在低溫時， α 、 β 峰很明顯的分開，藉由增加溫度， α 峰轉移至較高頻率直至合併進入 β 峰， β 峰在低溫時不受影響，且會在高溫時會轉移進入低頻，此結果就如同 α - β 的作用。

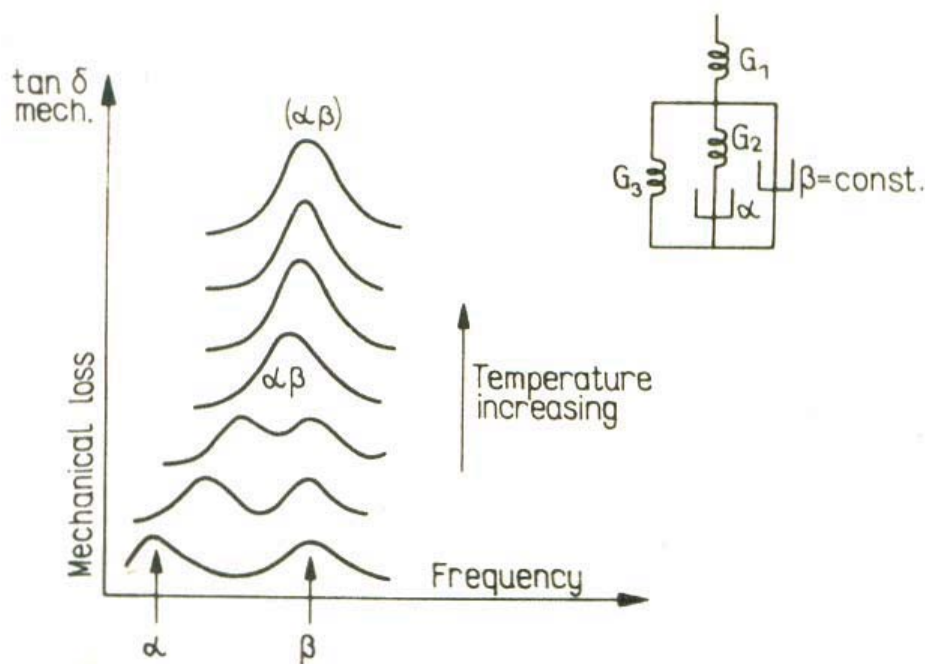


圖 2-17 α 、 β 轉移之混合示意圖[57]

2-7-5 玻璃轉移溫度 (Tg)

高分子的玻璃轉化溫度(Glass transition Temperature, Tg)是意指溫度在此 Tg 點以下時，高分子內部的分子鏈會被凍結無法在運動而變成堅硬固體(rigid)。當溫度升至 Tg 點以上會因為高分子內部的分子鏈可以部分自由旋轉而造成高分子漸漸由硬變軟，也就是由玻璃態(Glass State)轉變到橡膠態(Rubbery State)。在 Tg 點以上由於吸收了較

高能量的狀態，故造成高分子的內部分子鏈不僅可以自由旋轉，分子鏈與分子鏈之間間隙也增加，分子間的運動也更加的容易、頻繁，高分子之比熱值(Specific Heat)也將升高。因此，可由熱分析圖形中可以觀察到一個基線轉變的訊號。

影響 T_g 改變可簡單歸納為：

(a)側鏈基的分子量增加會使鄰位的分子鏈距離拉開，使得互相容易運動，造成 T_g 點降低。但當側鏈基的分子量增加太大，反而會阻礙運動造成 T_g 點上升。

(b)有極性官能基的高分子的鄰位分子間的引力比無極性官能基的高分子大得多(互相阻礙運動)。因此具極性官能基的高分子其 T_g 點較高，且官能基的極性基強， T_g 越高。

(c)添加可塑劑會降低分子間之引力，使得分子運動容易， T_g 點降低。

(d) 橡膠會因加硫催化後行成架橋結構，並因極性官能基的導入而提升 T_g 點。

2-8 高分子複材之介電分析

2-8-1 高聚物的介電常數及介電損耗

A、高聚物的介電常數

介電常數的數值決定於介質的極化，而介質的極化與介質的分子結構及其所處的物理狀態有關。由上述關於極化的討論可知，介質的極化依其機理可分為電子極化、離子極化、順向極化以及缺陷極化，其中以順向極化的影響最大，而順向極化只有極性分子才能發生，而且其強弱直接與介質分子的極性大小有關。

因此分子極性大小是介質介電常數大小的主要因素。

極性基團在分子鏈上的位置不同，對介電常數的影響就不同。一般來說，主鏈上的極性基團活動性小，它的取向需要伴隨著主鏈結構的改變，因而這種極性基團對介電常數影響較小。而側基上的極性基團，特別是柔性的極性側基，因其活動性較大，對介電常數的影響較大。而與主鏈連接的那些極性基團，它們對高聚物介電常數的貢獻大小，強烈地依賴於高聚物所處的物理狀態。在玻璃態下，鏈段運動被凍結，這類極性基團的順向運動有點困難，因而它們對高聚物的介電常數的貢獻就很小，而在高彈態時，鏈段可以運動，極性基團順向運動得以順利進行，對介電常數的貢獻也就大了。

B、高聚物的介電損耗

介質在交變電場中，由於消耗一部分電能，使介質本身發熱，這種現象就是介電損耗。產生介電損耗有兩個原因：

- (1) 介質中含有能導電的載流子，它在外加電場的作用下，產生電導電流，消耗掉一部分電能，轉變為熱能，稱為電導損耗。
- (2) 介質在交變電場下的極化過程中，與電場發生能量交換。順向極化過程是一個鬆弛過程，電場使偶極子轉向時，一部分電能損耗於克服介質的內黏滯阻力上，轉化為熱量，發生鬆弛損耗，變形極化是一種彈性過程或諧振過程，當電場的頻率與原子或電子的固有振動頻率相同時，發生共振吸收，損耗電場能量最大。

極性電介質在電場中發生極化時，如果電場的頻率很低，偶極的轉向完全跟得上電場的變化(如圖 2-18a)，則電場變化的一周中，電場的能量基本上不被損耗。當交變電場的頻率提高時，由於介質的內黏滯作用，偶極子的轉向受到摩擦阻力的影響(如圖 2-18b)，在電場

作用下發生強迫運動，因此電場損耗的能量很大。如果交變電場的頻率再提高，偶極子終將完全跟不上電場的變化，順向極化不發生，因而每周期內所損耗的能量又降低了。變形極化實質是分子中原子或電子在交變電場作用下作強迫振動。當電場頻率與原子或電子的固有頻率相差較大時，變形極化引起的電場能量損耗很小，可以忽略，當電場頻率與原子或電子的固有振動頻率相等時，發生共振現象，吸收較多的電場能量，使介電損耗出現極大極。

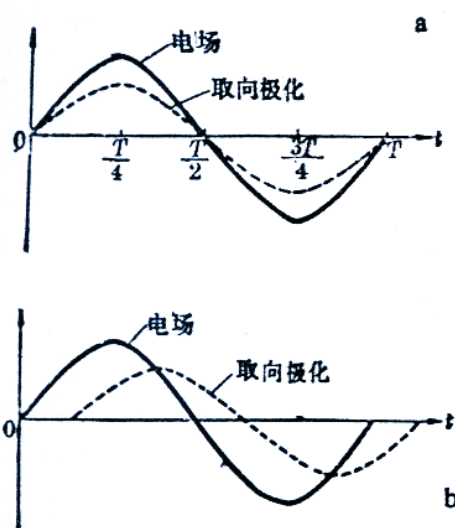


圖 2-18 順向極化跟隨電場變化情況示意圖

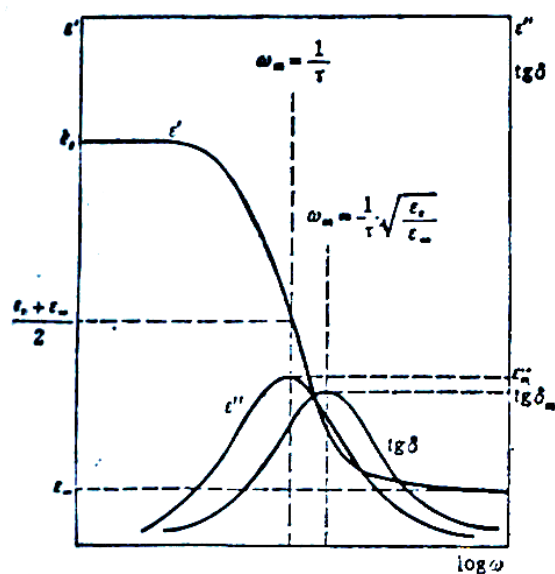


圖 2-19 Debye 介電色散曲線

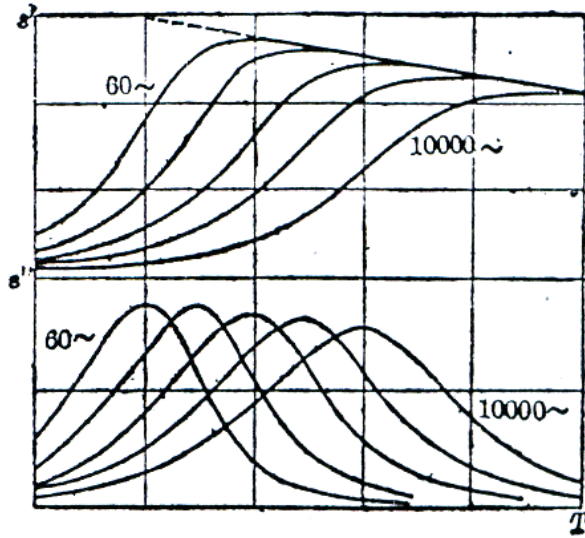


圖 2-20 各種頻率下介電常數和介電損耗與溫度的關係

影響介電損耗有以下幾個因素：

(1) 分子的結構影響 決定高聚物介電損耗大小的內在原因，一個是高聚物分子極性大小和極性基團的密度，另一個是極性基團的可動性。通常高聚物分子極性愈大，極性基團密度愈大，則介電損耗愈大。

(2) 頻率的影響

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2-8-4-1)$$

上式稱為 Debye 色散方程式。將上式分解便可得到複介電常數的實部 ε' 、虛部 ε'' 和介電損耗角正切 $\tan \delta$ ，圖 2-19 可以清楚表示 Debye 介電色散。

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2-8-4-2)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2-8-4-3)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2-8-4-4)$$

從(2-8-4-2)式可以看出，當 $\omega \rightarrow 0$ 時， $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_s$ ，即一切極化都有充分的時間，因而 ε' 達到最大值 ε_s ；當 $\omega \rightarrow \infty$ 時，則 $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_\infty$ ，即在極限高頻下，偶極由於慣性，來不及隨電場變化改變取向，只有變形極化能夠發生。從式(2-8-4-3)可以看出，當 $\omega \rightarrow 0$ 時， $\varepsilon'' \rightarrow 0$ ，即頻率低時「偶極取向完全跟得上電場的變化，能量損耗低；當 $\omega \rightarrow \infty$ 時， $\varepsilon'' \rightarrow 0$ ，表示頻率太高，取向極化不能進行，損耗也小。

$$\varepsilon''_{(\omega\tau-1)} = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \quad (2-8-4-5)$$

$$\varepsilon''_{mf} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \quad (2-8-4-6)$$

(3)溫度的影響 溫度對介電損耗的影響如圖 2-20，溫度變化，高聚物的黏度隨之改變，因而介質中極化建立過程所需的時間也起變化。對於一個固定的頻率，溫度太低時，介質黏度過大，極化過程建立太大，甚至於偶極轉向完全跟不上電場的變化，因此 ε' 小， ε'' 也小，隨著溫度的升高，介質的黏度減少，偶極可以跟隨電場變化而轉向，但又不完全跟得上，因此 ε' 增大， ε'' 也增大，當溫度升高到足夠高之後，偶極轉向已完全跟得上電場的變化，因此 ε' 增至最大，而 ε'' 又變得很小了。溫度對取向極化有兩種相反的作用，一方面溫度升高，分子間相互作用力減弱，黏度降低，使偶極轉動取向容易進行，極化加強；因一方面，溫度升高，分子熱運動加劇，對偶極取向的干擾增大，反而不利於偶極取向，使極化減弱。因此，極性高聚物的介電常數隨溫度的變化要視這兩個因素的消長而定。

(4)電壓的影響 對同一高聚物，當外加電場的電壓變大時，一方面有更多的偶極依電場的方向取向，使極化程度增加，因一方面流過高聚物的電導電流的大小與電壓成正比，這兩個方面都將導致高

聚物介電損耗的增加。

- (5)增塑劑的影響 加入增塑劑能降低高聚物的黏度，使向極化容易進行，相當於溫度升高的效果，對同一頻率的電場，加入非極性增塑劑可使介電損耗峰向低溫方向移動。
- (6)雜質的影響 導電雜質或極性雜質的存在會增加高聚物的電導電流和極化率，因而使介電損耗增大。

2-8-2 高分子的介電鬆弛譜與奈米黏土複材之介電性質

A、 高分子的介電鬆弛譜

固體高聚物當頻率固定時在某個溫度範圍內，或當溫度固定時在某頻率範圍內觀察其介電損情況，可以得到一特征的圖譜，稱為聚合物的介電鬆弛圖譜，前者為溫度譜，後者為頻率譜。在這些圖譜上，聚合物的介電損耗一般都出現一個以上的極大值，分別對應於不同尺寸運動單元的偶極在電場中的鬆弛損耗。習慣上按照這些損耗峰在圖譜上出現的先後，在溫度譜上從高溫到低溫，在頻率譜上從低頻到高频，依次用 α 、 β 、 γ 命名[56]。如圖 2-21 為介電分析儀下，PMMA 在玻璃轉移溫度之下可以很清楚的看到 β 鬆弛行為，代表意義為在主鏈 C-C 鍵上之側鏈 -COOCH₃ 酯基所貢獻， β 鬆弛行為過渡區在 0-100°C，隨著頻率的提升 β 鬆弛行為溫度也跟著上升。而 α 鬆弛行為主要是整體高分子主鏈上的布郎運動所產生，此時的鬆弛現象可視為玻璃轉移區之溫度 (T_g) [64-66]。在高頻低溫時為 β 鬆弛行為，低頻高溫時為 α 、 β 結合鬆弛行為，溫度與頻率掃描曲線在高溫時會有重合之現象，

其高分子鏈運動鬆弛行為也類似 DMA 低頻分析下之結果。

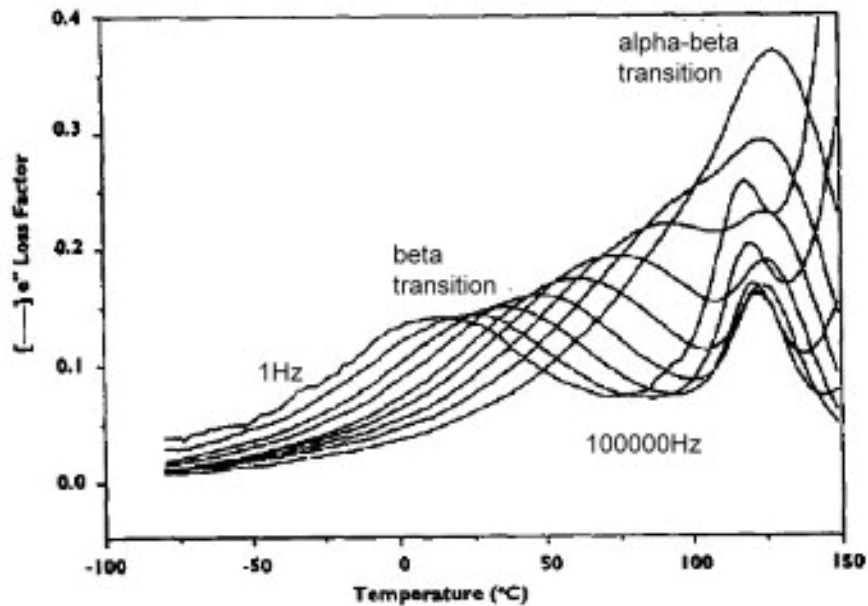


圖 2-21 PMMA 之介電分析

B、奈米黏土複材之介電性質

文獻[58]中研究指出一般而言，當基材上添加入黏土之後，材料的介電性質會升高，且導電度亦會上升，這是因為黏土上帶有離子，當施加電場後，其導電性質增加。對任一高分子而言，有機黏土的加入會因在有機黏土/聚合物表面上造成因介面極化而形成額外之鬆弛分散。Rick D.等人分別測試了層插型複材與剝離型複材於介電光譜中的差異。就以導電度而言，填充於高分子基材中的層狀矽酸鹽受到外加電場的作用，離子就會累積在有機黏土的表面而形同電容器。任何電容器的電容都直接與表面積成正比，因此，若是黏土在基材中的剝離程度增加，則奈米複材的介面極化效應就會增加。因此作者相信若剝離情形的增加，則能促進介面極化現象發生。

Lee 等人[59]以 Nylon 11/ clay 複合材料進行研究。他們認為對純的 Nylon 11 而言，在升溫過程中應僅有一個鬆弛現象 α ，而對於添加黏土之複材而言，則可在過程中發現二個鬆弛行為， α 以及 Maxwell-Wagne 界面極化(MW)。MW 可用來描述在分子與填充物且界面的極化現象，因每個分子/填充物界面間具有不同界面幾何形狀，故對於 MW 之極化將較 α 具有較廣的鬆弛時間分佈，且其極化現象也有較明顯的時間範圍。 σ_{dc} 為 $\omega \rightarrow 0$ 時，低頻平緩區時複材之離子導電度， σ_{dc} 變大則 ϵ'' 變小，其中 σ_{dc} 可以由損失常數(ϵ'')求出， $\epsilon'' = \sigma_{dc} / \omega \epsilon_0$ ；。MW 的鬆弛頻率可由分子複材中之填充物分散度和剝離度間的相關性中得到，對於擁有高度剝離的層狀矽酸鹽之複材而言，此系統較易在低的 MW 頻率下容易觀察到，如圖 2-22。而一般添加黏土之奈米複材，介電分析下的損失常數(ϵ'')由此三種分量所構成，分別為界面極化效應、偶極矩極化效應以及離子導電度效應。

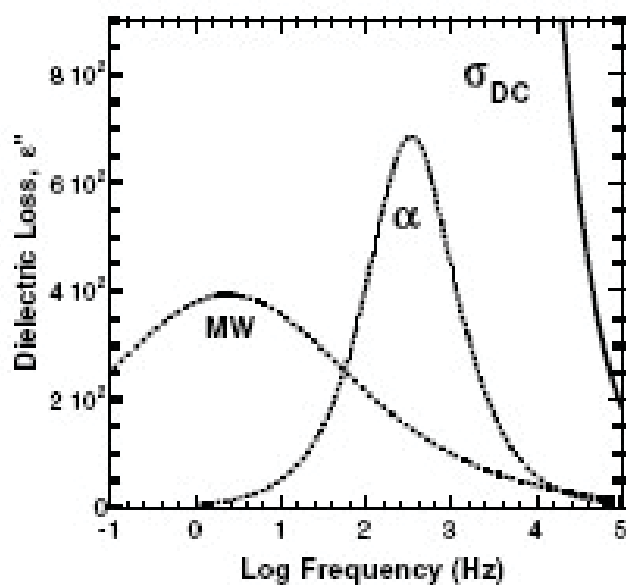


圖 2-22 MW、鬆弛現象與頻率之關係圖

2-8-3 介電分析儀分析

大部分高分子的物質在一般狀況下為電的不良導體，但若在一外加電場影響下，可使高分子中的離子雜質或者高分子鍵上之偶極矩（極性基）開始做定向排列（如圖 2-23），此定向排列使高分子產生微小的電容及電導能力。可藉由偵測高分子在電場中電容與電導能力，可了解高分子在不同溫度頻率下偶極矩的排列，進而得知其分子運動情形及黏度變化。

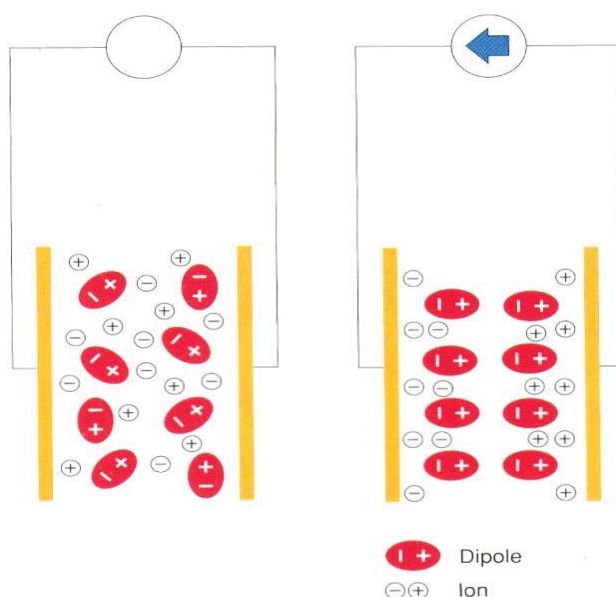


圖 2-23 離子與極性分子於電場中極化作用示意圖

因電場影響使偶極矩發生的極化現象主要可分為四種機構：

(1) 電子極化(electron polarization)

原子內電子雲與質子在電場下使正負電荷中心偏向一邊，即為電子極化，這是所有材料均會發生的現象。此種極化的鬆弛時間極快，所以此種極化可以在很高頻率的電場產生。

(2) 原子極化(atomic polarization)

介質中，不同的原子結構在交流電場下，會產生分子內原子的移動現象，和電子極化一樣，原子極化也是被誘導出來的，其鬆弛時間也相當快。

(3)離子極化(ionic polarization)

排列整齊的離子結構，由於受電場的影響，造成陰陽離子相對偏移，以致於離子結構產生改變，和電子極化一樣，離子極化也是被誘導出來的，其鬆弛時間也相當快。

(4)順向極化(orientational polarization)

材料內含有永久偶極矩時，如分子或錯離子中當有不平衡電荷分佈存在，當外加一電場作用時，這些偶極矩會有順著電場的方向排列的傾向，稱為順向極化。此種極化的鬆弛時間較前兩者來的長，是靠分子的運動來完成。

(5)缺陷極化(defect polarization)

由於結構的缺陷或含有雜質，使其在電場影響下，造成電子或離子的移動，進而堆積形成偶極矩，稱為缺陷極化。非均相系統中的界面即會發生此極化現象[54]。

2-8-4 介電性質與頻率之關係

介電性質為電場頻率的函數，故頻率對介電性質的量測有很大的影響。發生極化現象與施加電場頻率的關係為：低頻時，會產生電子、離子、順向與界面極化，但以界面極化為主，因界面極化的發生牽涉整體電荷的活動，因此極化發生較慢，故在鬆弛頻率現象發生約在 1000Hz[55]；在高頻時，就只有電子與離子極化；而其他介於中間的頻率範圍，偶極矩則是主因，如圖 2-24

所示。

在低頻時，偶極運動可與電場變化保持同相(in-phase)，同步旋轉，當頻率增加時，偶極矩的順向極化可能不會迅速發生，不能在一定時間內完成，偶極矩變為異相(out-phase)。如電子和偶極矩所造成的極化現象，前者僅涉及電子的運動，而後者需要部份至整個分子之運動，而分子運動有一定的時間，直到偶極矩定向時間相近於頻率倒數時，偶極矩將受到限制，因而偶極矩極化效應和介電係數將減少；當頻率再增大時，極化現象將趨於僅依賴電子極化[56]。

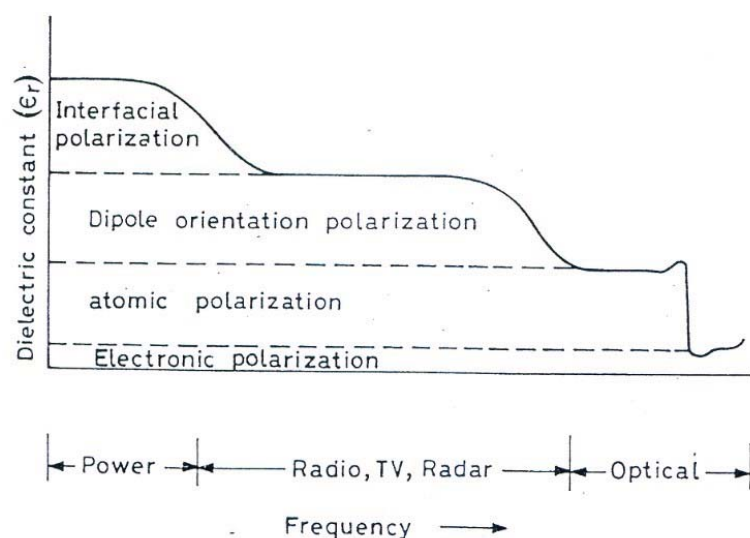


圖 2-24 頻率影響極化機構的圖形[54]

2-8-5 高分子之離子導電度與 Electric modulus (M^*)

A、高分子之離子導電度

ϵ'' 可測得偶極依電場排列或移動離子所需之能量。離子導電度僅在為高分子為流體的時候才顯得其重要性，因此， ϵ'' 為偶極排

列在低於 T_g 時所需之能量。 ε'' 在經 T_g 點時可以看到明顯的峰，高於 T_g 時， ε'' 可用來計算離子導電度，方程式如下：

$$\sigma = \varepsilon'' \omega \varepsilon_0 \quad \varepsilon''(\omega) = \varepsilon'' - \frac{\sigma_{dc}}{\omega \varepsilon_0}$$

其中： $\sigma = \text{ionic conductivity}$

$\omega = \text{angular frequency } (2 \pi f)$

$f = \text{frequency (Hz)}$

$\varepsilon_0 = \text{absolute permittivity of free space } (8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m})$

離子導電度(σ)可用來模擬發生在熱塑性高分子加工的流變情形，以及熱固性塑膠的硬化，離子導電度和黏度有關，因為流動性象徵了離子雜質可在樣品中移動的難易度，且離子導電度與頻率成正比關係： $\sigma_{ac} \sim \omega^s, 0 \leq s \leq 1$ 。當溫度固定時，離子導電度為 $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s$ ，在 $\omega \rightarrow 0$ 低頻時， $\sigma(\omega) = \sigma_{dc}$ ；反之在 $\omega \rightarrow \infty$ 高頻時，離子導電度同時反應了直流電效應與交流電效應 ($\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}$)，A 和 s 為參數。介電損失 (ε'') 可判斷偶極在電場下排列情形與移動離子所需之能量依據之外，如果消除直流電效應 (離子導電效應， σ_{dc})，使其鬆弛效應更加明顯，可以容易討論界面極化在高溫低頻時之鬆弛現象 ($\varepsilon''(\omega)$) [60-62]。

B、 Electric modulus (M^*)

在一個奈米複材系統而言，介電分析是由三種基本極化現象所構成，分別為偶極矩極化、界面極化以及離子導電度，HN 公式如下：

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_{dip}^* + \varepsilon_{inter}^* + i \frac{\sigma_{dc}}{\omega \varepsilon_0}$$

$$\mathcal{E}_{dip}^* = \frac{\Delta\epsilon_d}{(1+(i\omega\tau_d)^{\beta_d})^{\alpha_d}} \quad \mathcal{E}_{inter}^* = \frac{\Delta\epsilon_i}{(1+(i\omega\tau_i)^{\beta_i})^{\alpha_i}}$$

其中： \mathcal{E}_{dip}^* = *dipole polarization*

\mathcal{E}_{inter}^* = *interfacial polarization*

$\frac{\sigma_{dc}}{\omega\epsilon_0}$ = *ionic conductivity*

$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ = *field intensity*

高分子材料內因為含有永久偶極矩，如分子或錯離子中當有不平衡電荷分佈存在，當外加一電場作用時，這些偶極矩會隨著電流方向的改變而產生交換電場，其中 $\Delta\epsilon$ 表示材料中的介電強度； $\Delta\epsilon$ 可用來判斷複材中界面極化之情況，對 M'' 和 M' 做Cole-Cole Plot， $\Delta\epsilon$ 可視作Cole-Cole Plot($\alpha=1$)之半徑，介電強度越高界面極化現象比例越高。Electric modulus M^* 的機械鬆弛模數公式如下：

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + iM'' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + i \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}$$

其中吾人討論為Electric loss modulus[63]， M'' ($M'' = \epsilon'' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$)對頻率作掃描。因為MWS極化之頻率僅發生在低頻區，因此吾人將判斷在低頻區之鬆弛現象應為界面鬆弛所造成。而 M' 可以消除離子導電效應，使其鬆弛效應更明顯，在濃度效應上更容易判斷其極化反應的時間。吾人欲了解界面鬆弛現象則需選擇低頻區之轉移，因此在不同溫度下之 M' 鬆弛現象所對應之頻率作 $\log f_{max}$ vs. $1/T$ 之圖形，作

線性回歸後可得到一斜率($\Delta E_a/R$)則可得到不同濃度之界面極化之活化能。

C、外加電場下之黏土分散性

使用介電分析了解複材分散性文獻中已有非常多的研究，一般而言，當基材上添加入黏土之後，材料的介電性質會升高，且導電度亦會上升，這是因為黏土上帶有離子，當施加電場後，其導電性質增加。對任一高分子而言，有機黏土的加入會因在有機黏土/聚合物表面上造成因介面極化而形成額外之鬆弛分散。Rick D[58]等人分別測試了層插型複材與剝離型複材於介電光譜中的差異。就以導電度而言，填充於高分子基材中的層狀矽酸鹽受到外加電場的作用(如圖 2-25)，離子就會累積在有機黏土的表面而形同電容器。任何電容器的電容都直接與表面積成正比，因此，若是黏土在基材中的剝離程度增加，則奈米複材的界面極化效應就會增加。因此吾人相信若剝離情形的增加，則能促進界面極化現象之發生。

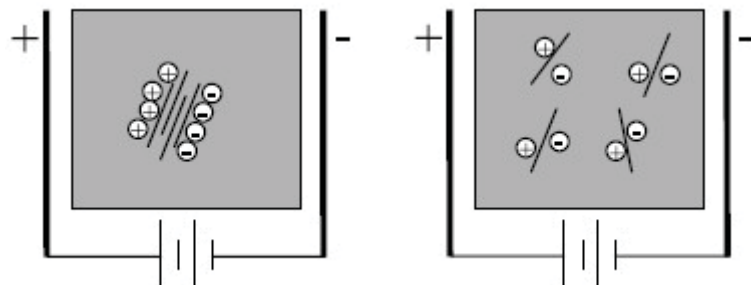


圖 2-25 外加電場對黏土分散性之作用示意圖

參、實驗方法

3-1 研究方法與流程

3-1-1 研究架構

純化蒙脫土 (Na^+ -MMT) 層間距為1.276nm，層與層間緊密整齊的排列，以致於高分子基材難以進入層間距當中。所以，我們必須先藉由改質劑的作用機制，使純化蒙脫土撐開彼此層間距至適當距離，再利用融熔混練方式藉由剪切力的方式，好讓高分子基材更容易進入到黏土層間，示意圖如下所示：

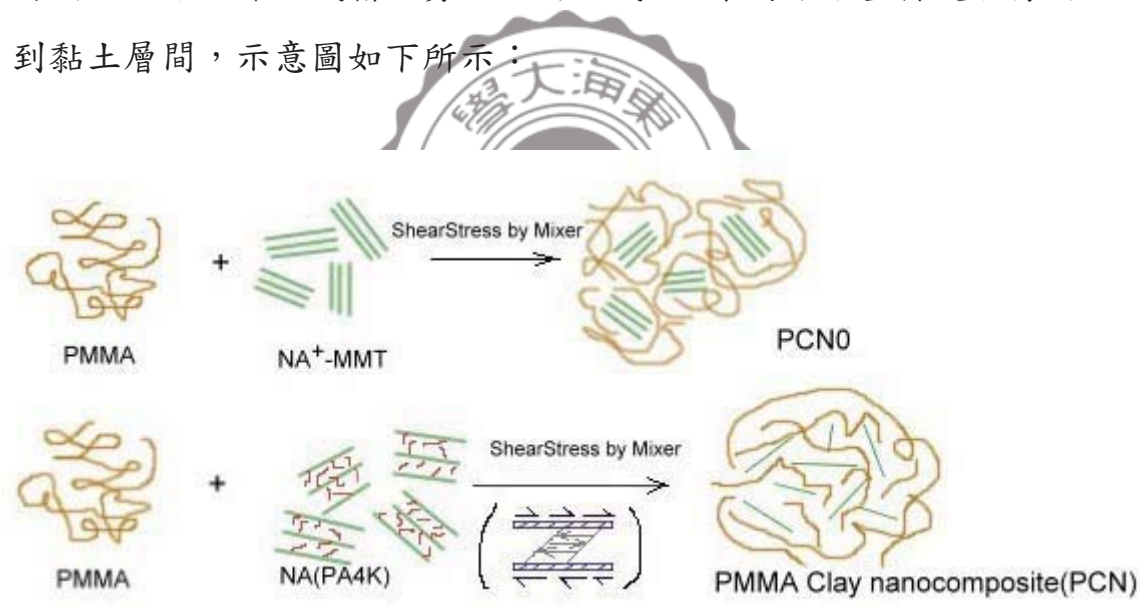


圖3-1 塑譜儀融熔混煉製備高分子黏土複合材料

3-1-2 研究方法

A、POP-amine 黏土改質之機制

改質劑先經酸化處理過程，使聚丙烯醚胺兩端胺根 ($-\text{NH}_2$) 變成胺根離子 ($-\text{NH}_3^+$)，是為了跟黏土層間的鈉離子交換，以達黏土改質目的。TGA 分析實際黏土含量，以方便進行融熔混煉稀釋，製備 PMMA/有機奈米黏土複材。本研究以純化黏土被改質劑改質比例 Molar ratio=0.2、0.4、0.6、0.8 為主，改質劑分子量為 4000g/mol，純化黏土陽離子交換當量為 115meq/100g。

改質劑添加量以當量的觀點來計算，即膨潤土所能交換的陽離子的當量數，相等於改質劑所能提供的陽離子當量數，即膨潤土與改質劑之比例為：

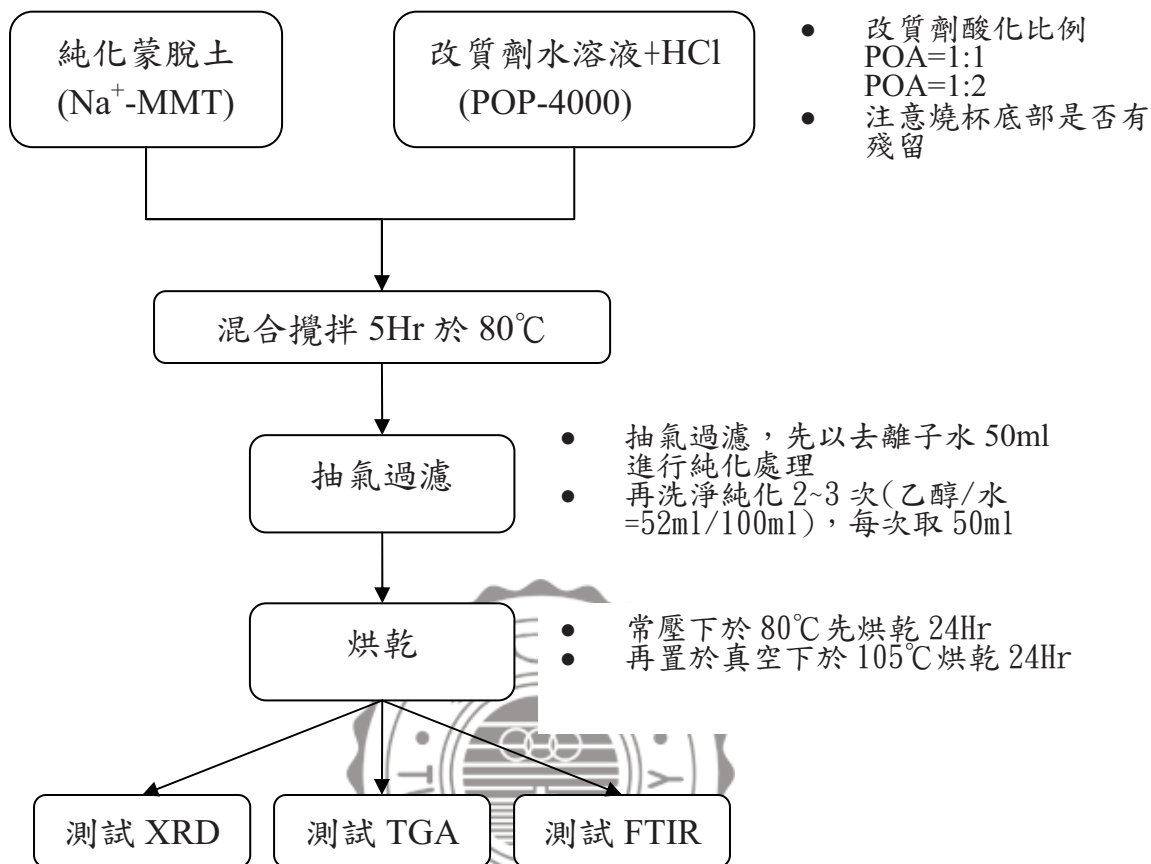
$$\frac{\text{CEC值meq}}{100\text{g}} \times \text{膨潤土重量(g)} \times 10^{-3} = \frac{\text{改質劑重量(g)}}{\text{改質劑分子量}} \times \frac{1}{\text{Molar ratio}(\frac{\text{POA}}{\text{CEC}})}$$

而鹽酸添加量以莫耳數的觀點來計算，即改質劑所能離子化官能基 (如 $-\text{NH}_2$) 的莫耳數，相等於鹽酸所能提供的 H^+ 的莫耳數，即所需鹽酸量為：

$$\frac{37\text{gHCl}}{100\text{gHCl溶液}} = \frac{37\text{gHCl}}{100\text{gHCl溶液}} = \frac{37\text{gHCl}}{84.7\text{mlHCl}} \\ \frac{37\text{gHCl}}{1.18\text{HCl密度}}$$

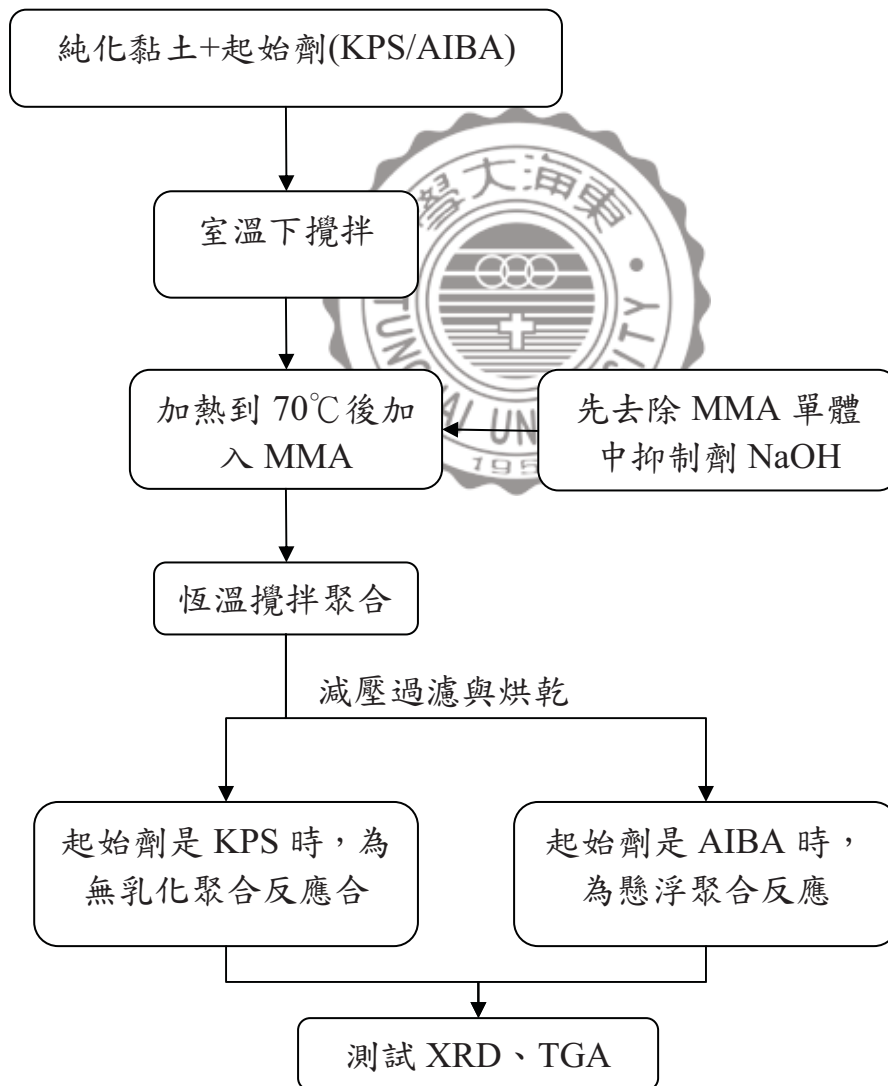
$$\frac{\text{鹽酸體積(ml)}}{\text{鹽酸分子量}} \times \frac{37\text{gHCl}}{84.7\text{mlHCl}} = \frac{\text{改質劑重量(g)}}{\text{改質劑分子量}}$$

$$\text{鹽酸所添加倍數之體積(ml)} = \text{鹽酸體積(ml)} \times \text{倍數}$$

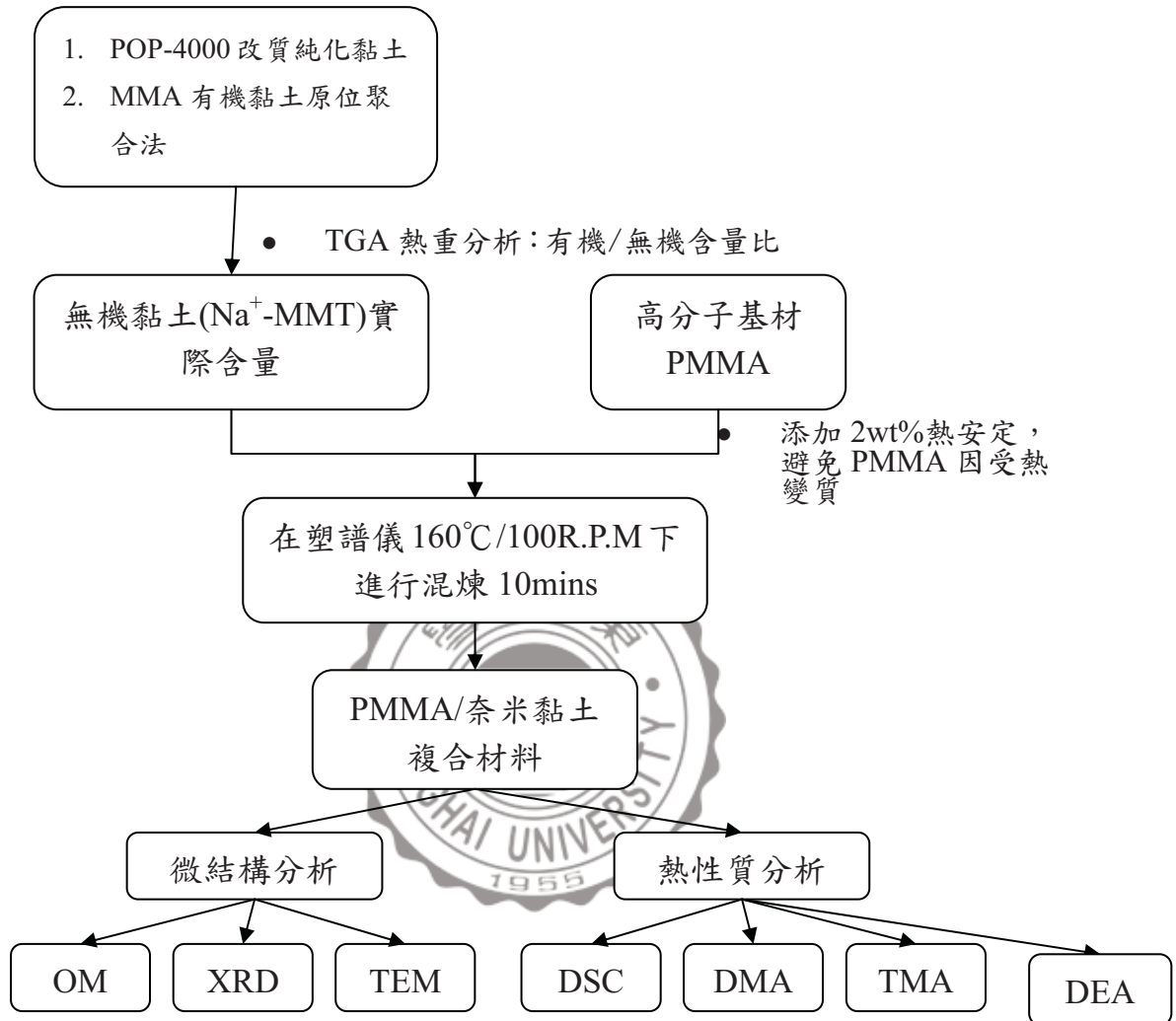


B、原位聚合法改質純化黏土

實驗方法從原本的POP-amine改質純化黏土，加入PMMA進行熔融混煉，改變為MMA有機黏土原位聚合方式製備PMMA/有機奈米黏土複材，包括無乳化聚合與懸浮聚合法；讓起始劑KPS或是AIBA先進入到黏土層間，再藉由MMA有機化黏土原位聚合的方式撐開黏土層間，最後再做稀釋的動作。



3-1-3 研究流程圖



3-2 實驗材料

基材(PMMA)：

聚甲基丙烯酸甲酯 Polymethylmethacrylate，奇美實業股份有限公司提供。型號 CM211，耐熱型射出級， $M_n=32000$ ，成型溫度約在 $170\sim 240^\circ\text{C}$ 。

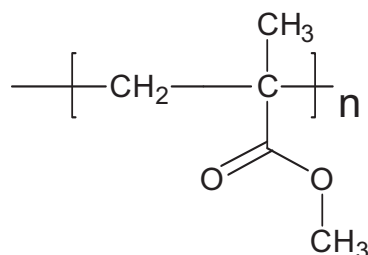


圖 3-2 聚甲基丙烯酸甲酯結構式

黏土：

- (1) 純化黏土(Na^+ -MMT)：陽離子交換當量 $115\text{meq}/100\text{g}$ ，Southern Clay 公司提供，含水率 $4\sim 6\%$ ， $d=1.276\text{nm}$ ($2\theta=6.92$ 實測)。
- (2) 有機黏土(Closite 30B)：陽離子交換當量 $90\text{meq}/100\text{g}$ ，Southern clay 提供，含水率 $< 2\%$ ， $d=1.834\text{nm}$ ($2\theta=4.81$ 實測)，無機成份 71% 。
T：親油端($\sim 65\%$ C18； $\sim 30\%$ C16； $\sim 5\%$ C4)陰離子：Cl。

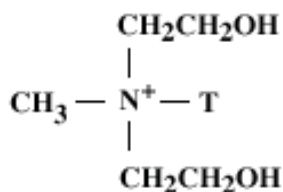


圖 3-3 有機黏土 30B

改質劑：

Poly(propylene glycol) bis(2-aminopropyl ether) 聚丙稀醚胺，由 SIGMA-ALDRICH 公司提供，POP-2000 密度 $0.996\text{g}/\text{ml}$ ，POP-4000 密度 $0.997\text{g}/\text{ml}$ ， $F_p=124^\circ\text{C}$ 。D-系列聚醚胺(POP-diamines)由環氧丙稀

(propylene oxide) 聚合成為聚丙二醇(polypropylene glycol)，再經氨化(ammination)成為Jeffamine® D-amine 系列產品。來源：美國Huntsman公司製造之商業化產品：

Jeffamine® D-2000(x= 33)；Mw=2000；POP-D2000；Hydrophobic

Jeffamine® D-2000(x= 68)；Mw=4000；POP-D4000；Hydrophobic

酸化：

鹽酸(Hydrochloric acid)，濃度 37wt% ，bp=57°C，作為酸化用途，由Acros 公司提供(試藥級)。

熱安定劑：

為了防止聚丙烯在高溫操作下產生劣化的現象，於基材中添加濃度為0.2wt%的安定劑，由妙春(Everspring)實驗公司提供，型號EVERNOX-10，學名：Tetra[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydro-cinnamate)]methane

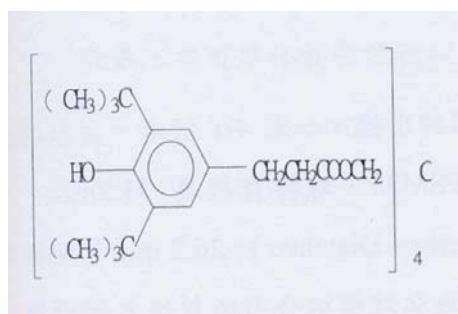


圖 3-4 熱安定劑

3-3 黏土改質與奈米複材製備方法

3-3-1 有機化黏土改質實驗步驟

Na⁺-MMT(POA1:1)改質 POA/CEC=0.2 為例：

1. Na⁺-MMT 先於熱循環式烘箱於 100°C 下烘乾 24Hr。
2. 黏土混合液：取 Na⁺-MMT (2g, CEC=115meq/100g, 含 0.0023mole 之鈉離子)，再倒入 2L 去離子水 at 80°C 攪拌約 3 小時。
3. 改質劑混合液：取 POP-4000 (1.84g, 0.00046mole) 溶於 50ml 去離子水中，再慢慢滴入 HCL (37wt%, 0.039mL, 1* 0.00046mole 單胺根酸化)，之後先混合攪拌約 3 小時。
4. 將 2. 3. 兩步驟混合，且在 80°C 下攪拌約 5hr；最後過濾再以約 50g 的去離子水進行洗淨處理。
5. 將步驟 4. 純化(乙醇/水=52ml/100ml) 2~3 次，每次取 50ml。之後，置於熱循環烘箱 80 °C 下 48Hr 後，再置於真空烘箱 80 °C 下烘乾 48Hr。

3-3-2 原位聚合方式製備黏土複材

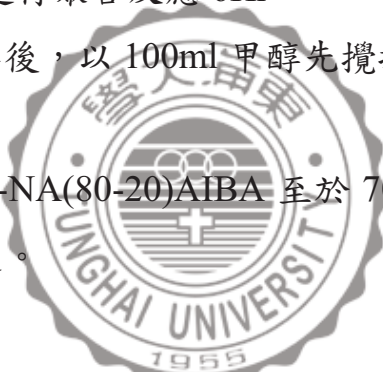
A、以 KPS 為起始劑進行聚合反應

1. Na⁺-MMT 先於熱循環式烘箱於 100°C 下烘乾 24Hr。
2. 黏土混合液：取 Na⁺-MMT (2.375g)、起始劑 KPS (0.3852g)，再倒入 300ml 去離子水室溫下攪拌約 3 天。
3. 等黏土混合液攪拌 3 天後，再加熱至 70°C 等恆溫，加入經減壓蒸餾去除過抑制劑後的 MMA 單體 10ml 進行聚合反應 6Hr。

4. 將步驟 3.反應完畢後，以 100ml 甲醇洗淨抽氣過濾。
5. 將聚合完的 MMA-NA(80-20)KPS 至於 70°C 烘箱 24Hr。 ，以待熔融混鏈作稀釋用途。

B、以 AIBA 為起始劑（改質劑）進行聚合反應

1. Na⁺-MMT 先於熱循環式烘箱於 100°C 下烘乾 24Hr。
2. 黏土混合液：取 Na⁺-MMT (2.0g) 在 300ml 去離子水室溫下攪拌 24Hr 後，再加入改質劑 AIBA (0.47g)，再攪拌 30mins。
3. 將步驟 2.加熱至 80°C，再加入經減壓蒸餾去除過抑制劑後的 MMA 單體 20ml 進行聚合反應 6Hr。
4. 將步驟 3.反應完畢後，以 100ml 甲醇先攪拌後，再以抽氣過濾方式製得產物。
5. 將聚合完的 MMA-NA(80-20)AIBA 至於 70°C 烘箱 24Hr，以待熔融混鏈作稀釋用途。



3-3-3 融熔混煉法製備 PMMA/奈米複材

A、融熔混煉法

塑譜儀混料分析使用之設備為塑譜儀(廠牌為 Brabender plasticorder，型號為 Plastograph EC，使用 Mixer 混合轉子，型號 W50)進行複材混合，並以電腦設定參數)如圖 3-6 所示，實驗物料總重設定為 40g，並加入 0.2wt%的熱安定劑，料溫設定為 160°C，轉速為 100RPM，將基材與黏土以不同比例分別進行塑譜儀混料實驗，混料時間設定為 10min，待到達混料時間後，取出混料進行測試。



圖 3-5 塑譜儀轉子零件示意圖

B、PMMA 直接混摻 POP-amine 改質純化黏土

PMMA-MMT-POP4000(89-5-6)為例：

1. 首先將基材與改質後黏土MMT1置於80°C烘箱中，烘乾24小時，以去除材料中的水份。
2. 將改質後黏土利用熱重分析儀(TGA)，測其黏土含量百分比，MMT1經實測黏土Na⁺-MMT含量45%。
3. 取MMT1：3.98克，實際Na⁺-MMT：1.791克。
4. 取PMMA：31.84克，熱安定劑0.2wt%：0.0637克。
5. 將步驟3、4放到塑譜儀混煉，混煉條件160°C下10分鐘，轉速100R.P.M。

註：MMT1為純化黏土改質比例POA/CEC=0.2

C、融熔混煉稀釋 PMMA/奈米複材

起始劑 KPS 改質方法：

1. 首先將基材與MMA-NA(80-20)複材置於80°C烘箱中，烘乾24小時，以去除材料中的水份。
2. 將MMA-NA(80-20)複材利用熱重分析儀(TGA)，測其黏土含量百分比，經實測黏土Na⁺-MMT含量20%。

3. 取MMA-NA(80-20)：12克，實際Na⁺-MMT：2.4克。
4. 取PMMA：36克，熱安定劑0.2wt%：0.0096克。
5. 將步驟3、4放到塑譜儀混煉，混煉條件160°C下10分鐘，轉速100R.P.M。
6. 製備出PCN5奈米複材。

起始劑 AIBA 改質方法：

1. 首先將基材與MMA-NA(80-20)複材置於80°C烘箱中，烘乾24小時，以去除材料中的水份。
2. 將MMA-NA(80-20)複材利用熱重分析儀(TGA)，測其黏土含量百分比，經實測黏土Na⁺-MMT含量20%。
3. 取MMA-NA(80-20)：10.3克，實際Na⁺-MMT：2.163克。
4. 取PMMA：32.96克，熱安定劑0.2wt%：0.066克。
5. 將步驟3、4放到塑譜儀混煉，混煉條件160°C下10分鐘，轉速100R.P.M。
6. 製備出PCN6奈米複材。

3-3-4 複材組成代號

表3-1複材代號列表

代號	組成
	CM211-MMT-POP4000
PMMA	100-0-0
PCN0	95-5-0
PCN1	87-6-7
PCN2	84-6-10
PCN3	80-5-15
PCN4	75-5-20
PCN 30B	95-5
PCN5	94-6
PCN6	94-6

3-4 微結構分析及熱分析

3-4-1 XRD 實驗樣品製備

將試片用熱壓機製成直徑為 1.5cm，厚度為的 1mm 的圓形試片。實驗中使用之 X 光繞射儀(廠牌：SHIMADZU，型號：XRD-6000)之操作電壓為 40kV，電流 40mA；使用之銅靶之激發波長($\lambda=0.154\text{nm}$)，繞射範圍為 $1.5^\circ\sim 10^\circ$ ，速度為 $2^\circ/\text{min}$ 。小角 X 射線散射 (SAXS) 則是使用東海大學物理系的先進 X-Ray 樣品結構與成分分析系統(廠牌：PHILIPS，型號：X'PERT Pro MPD)，繞射範圍為 $0.3^\circ\sim 10^\circ$ ，速度為 $2^\circ/\text{min}$ 。



3-4-2 OM之實驗樣品製備

將複材放置熱壓機（駿諺精機製造）上於溫度 160°C 上熱壓成薄膜後，載玻片及蓋玻片上壓成約 0.05mm 厚度之薄膜，再以光學顯微鏡(Nikon, E400)觀察其黏土顆粒分散狀況及複材是否有黏土聚集狀況，尺標為 $50\mu\text{m}$ 。

3-4-3 TEM實驗樣品製備

將樣品用熱壓成型機壓成直徑為1.5cm，厚度為的1mm的圓形試片後，再以鑽石刀進行超薄切片，以穿透式電子顯微鏡(中興大學貴重儀器中心，機型：JEOL JEM-1200CX II，製造商：Jeol Co. Japan)，

電壓為120kV，並由1萬倍放大到12萬倍進行觀察黏土的分散狀況。

3-4-4 TGA 實驗樣品製備

利用熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analysis，廠牌為 TA Instruments，型號為 Q50)檢測，以確定經過塑譜儀混煉後，奈米複材中所含的黏土含量百分比是否準確與均勻。每個樣品重量約 15mg 左右，在純氮氣的環境下，升溫速率為 10°C/min，加熱溫度由室溫~800°C。

3-4-5 DSC 實驗樣品製備

由熱分析儀(廠牌為 Perkin Elmer，型號為 Pyris 1 DSC)測量，經塑譜儀混煉後之複材先置於熱循環烘箱 80°C 下烘 24 小時，以確認樣品無水分殘留。並設定升溫範圍 0-200°C，在 0°C 平衡 1 分鐘後，以 10 °C/min 之升溫速度加熱，進行不同複材濃度下其玻璃轉移溫度之觀察。

3-5 熱機械分析

由熱機械分析儀(廠牌為 TA Instruments，型號為 TMA 2940)測量，試片規格為 6x6x3 mm。實驗前探針必須先歸零後，等放置好樣品後在進行量測樣品高度，設定作用力控制為 0.05N，升溫速度為 5°C/min，溫度範圍為室溫~140°C，可測得熱荷重下樣品尺寸變化及熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion，CTE)。

3-6 動態機械分析

由動態機械性質分析儀(廠牌為 Perkin Elmer，型號為 7e)測量，經塑譜儀混煉後之複材以熱壓成型機製備試片，試片大小規格為 12×13×3 mm。並採用矩形試片之三點撓曲試驗，設定之測試頻率為 1 Hz，靜態作用力控制為 Tension 110%，動態實驗控制振幅為 5 μ m，並設定升溫之範圍為 -80 $^{\circ}$ C~140 $^{\circ}$ C，以 5 $^{\circ}$ C/min 之升溫速度加熱。當溫度降至 -80 $^{\circ}$ C 左右，則進行量測試片之高度，接著開始使達到測試條件平衡後，於 -80 $^{\circ}$ C 平衡 15 分鐘後開始進行損失正切、儲存模數及損失模數與溫度變化關係之量測，以作為進一步之分析。

3-7 介電分析

將材料於熱壓成型機壓成直徑1.5cm，厚度為的1mm的圓形試片進行測試。實驗所使用之介電分析儀(DEA 2970, dielectric analyzer)在氮氣的環境下，將試片放於二個平板感測器之間，平板以250N力將試片壓緊以確保試片可完全碰觸平板，升溫速度為2 $^{\circ}$ C/min，溫度範圍為-50 $^{\circ}$ C~140 $^{\circ}$ C；定溫頻率掃瞄範圍為0.01Hz~100000Hz，可測得介電常數、損失因子、Tan δ 及離子導電度。吾人欲了解複材中高分子鏈段移動所需克服活化能 ΔE ，因此在不同溫度下所對應之頻率作 log f_{max} (Hz) v.s 1/T(K)之圖形，作線性回歸後可得到一線性斜率(- $\Delta E/R$)則可得到不同複材所需之活化能。其中 Arrhenius 方程式如下所示(理想氣體常數 $R=1.987\text{cal/mol K}$)：

$$\ln f = \ln A - \frac{\Delta E}{R} \frac{1}{T} \quad (3-7-1)$$

$$\Delta E = \text{slope} \times R \quad (3-7-2)$$

肆、結果與討論

4-1 材料物性測試

4-1-1 黏土與基材的測試

在純化黏土 Na^+ -MMT、有機黏土 30B 與基材 PMMA 進行熔融法混煉製程之前，必須先對純化黏土 Na^+ -MMT、有機黏土 30B 和基材 PMMA 進行熱安定性質及基本性質的測試。圖 4-1 為 Na^+ -MMT 與 30B 之 XRD 繞射分析圖，圖中可以明顯看出純化黏土之繞射峰在 $2\theta=6.92$ 層間距為 1.276nm；有機黏土 30B 之繞射峰在 $2\theta=4.8$ 層間距為 1.839nm。

圖 4-2 是基材 PMMA 的熱重量分析，在 300.08°C 初始裂解開始發生，其最大裂解溫度在 376.08°C 。圖 4-3 中可看出 Na^+ -MMT 因為沒有界面活性劑改質作用之下，所以沒有出現有機成份的明顯劣化現象。圖 4-3 中可看出有機黏土 30B 當溫度升高至 264.71°C (重量損失 1%) 時黏土中之有機成份開始有明顯裂化的情形。對其溫度微分曲線觀察在 400.64°C 有最大裂解溫度；且 30B 燒至 800°C 時殘餘無機成分之量為 71%。表 4-1 為基材與有機黏土之基本物理性質。

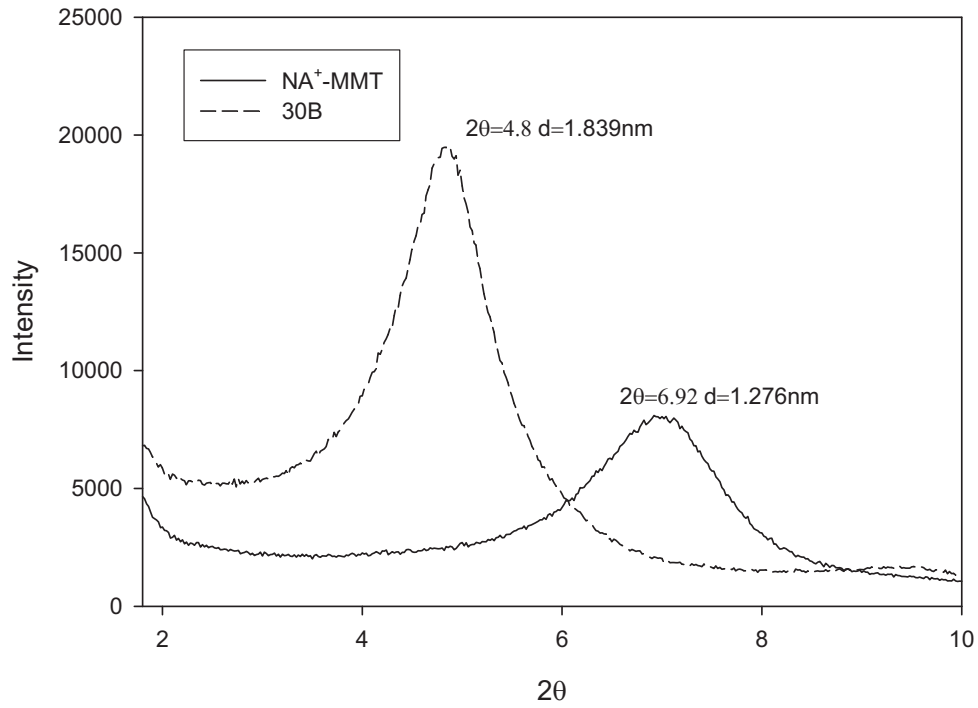


圖 4-1 純化黏土與有機黏土 30B 之 XRD 分析圖

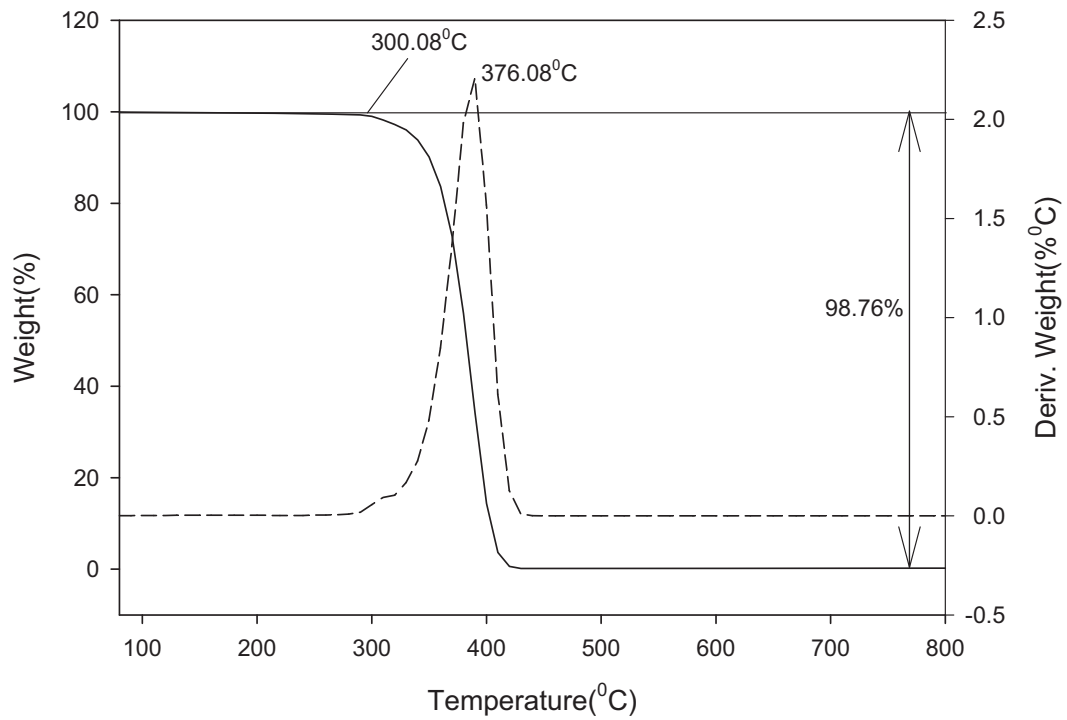


圖 4-2 PMMA 熱重損失分析圖

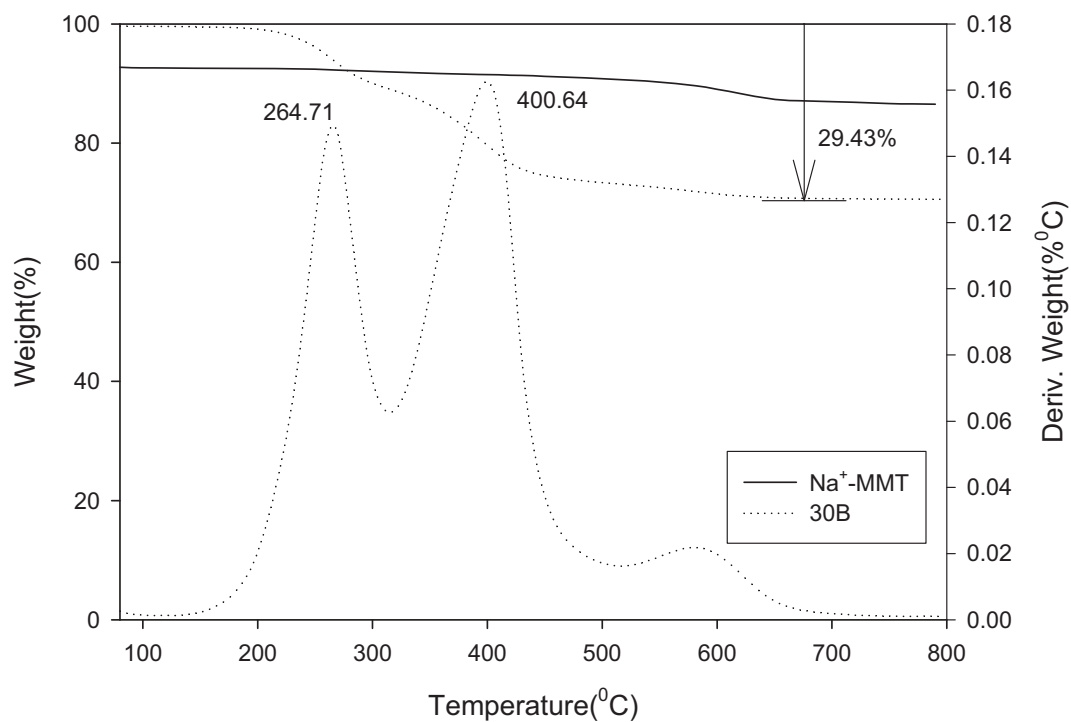


圖 4-3 純化黏土與 30B 熱重損失分析圖

表 4-1 基材與黏土之基本物性

	純化黏土	Closite 30B	PMMA
起始裂解溫度	-	264.70°C	起始裂解溫度 300.01°C
最大裂解溫度	-	400.61°C	最大裂解溫度 376.08°C
黏土無機質殘餘量	-	71%	無機質殘餘量 <1.24%
2θ	6.92	4.8	M _w (g/mole) 32000
d ₀₀₁	1.276	1.84	-
含水率	<4-9wt%	<2wt%	-

4-2 黏土原位聚合法改質

本研究主要對純化黏土改質成有機化黏土，再利用融熔混煉方式製備黏土複材。結果與有機化黏土 30B 其複材 PCN30B，比較在複材上之補強效果。黏土原位聚合法製備，起始劑分別使用 KPS 與 AIBA，討論以不同起始劑進行聚合反應，對複材物性與熱性質是否有提升效果。

4-2-1 黏土改質之分散性討論

圖 4-4 為 X-ray 分析圖以原位聚合法對純化黏土處理所得之結果，圖中的虛線表示以起始劑 AIBA 製備之複材，其中低角度的繞射峰代表黏土層間之結構，由布拉格定律可由繞射峰的角度進而推算出黏土的層間距約為 1.43nm，當繞射峰的角度愈左移，表示層插的效果愈好；在 XRD 掃描分析由於 XRD 分析中之繞射峰與純黏土比較都有變寬，但仍可明顯的觀察到一次繞射峰，因此 AIBA 對黏土的作用情形應有層插的效果。圖中的實線表示以起始劑 KPS 製備之複材，結果發現繞射峰不明顯，表示複材中黏土層有部分層插效果。

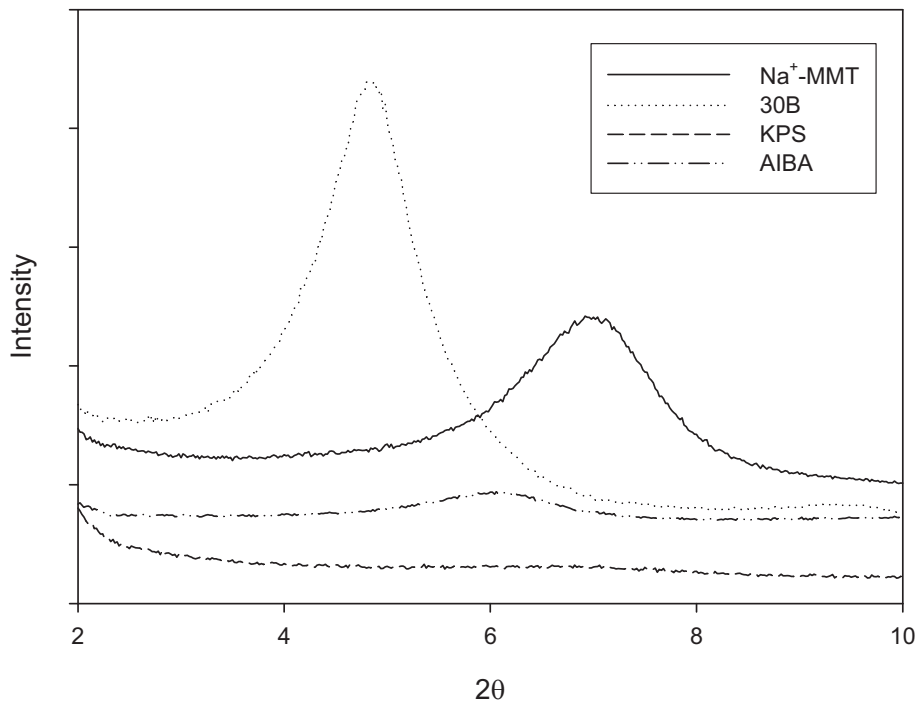


圖 4-4 原位聚合法改質之複材層間距分析

4-2-2 黏土改質之熱重組成分析

藉由 TGA 分析，測量改質後的純化黏土中無機含量，圖 4-5 中實線為以 KPS 為起始劑，其黏土含量為 18.52%，虛線為以 AIBA 為起始劑，其黏土含量為 20.73%，最大裂解溫度分別為 366.5°C 與 365.8°C。結果發現使用不同的起始劑，對複材最大裂解溫度沒有影響。

表 4-2 原位聚合法改質純化黏土之分析結果

複材	最大裂解溫度°C	黏土含量(%)
KPS	366.5	18.52
AIBA	365.8	20.73

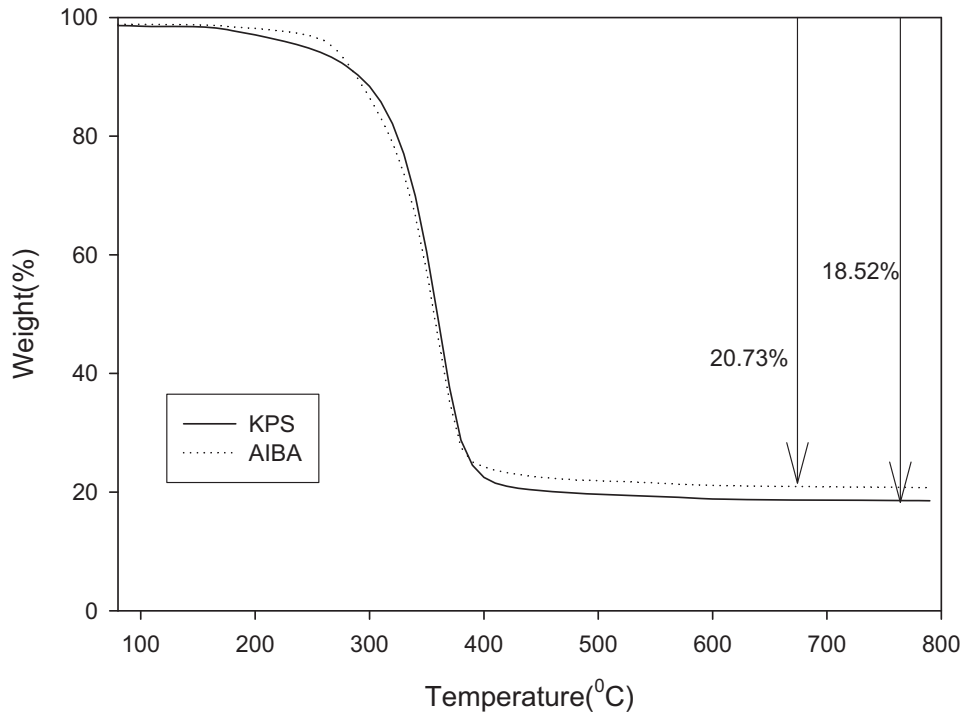


圖 4-5 不同起始劑下之熱重組成分析

4-3 融熔混煉法製備 PMMA/奈米複材

接下來實驗則以學弟偉倫，利用黏土原位聚合法製備改質後的純化黏土，吾人加入 PMMA 在融熔混煉系統下，製備 PMMA/奈米複材。討論此方法是否能夠有效提升 PMMA 的熱安定性，以及在動態機械分析與介電分析上之測試鬆弛行為的轉變，並與有機黏土 30B 複材 PCN30B 做比較。吾人以介電分析，討論複材中黏土分散情況，比 DMA 分析黏彈性複材之分散性更為敏感。

4-3-1 複材層間距討論

圖 4-6 為 X-ray 分析圖，圖中的實線表示 PCN0 其繞射峰的角度，與純化黏土角度差異不大，可見 PCN0 的層插效果並不理

想；圖中的虛線表示 PCN30B，在低角度的繞射峰代表黏土層間之結構，由布拉格定律可由繞射峰的角度進而推算出 PCN30B 的層間距約為 3.32nm，當繞射峰的角度愈左移，表示層插的效果愈好。PCN5 在 X-ray 分析上沒有觀察到繞射峰，難以判斷黏土層結構之變化，但是可藉由 TEM 輔助，觀察黏土微結構分散情況是否理想。對 PCN6 之 X-ray 分析，由於 XRD 分析中之特性峰與純黏土比較都有變寬，繞射峰角度向左移及強度也較低；但仍可明顯的觀察到一次繞射峰，因此起始劑 AIBA 對黏土的作用情形應有部分層插的效果。

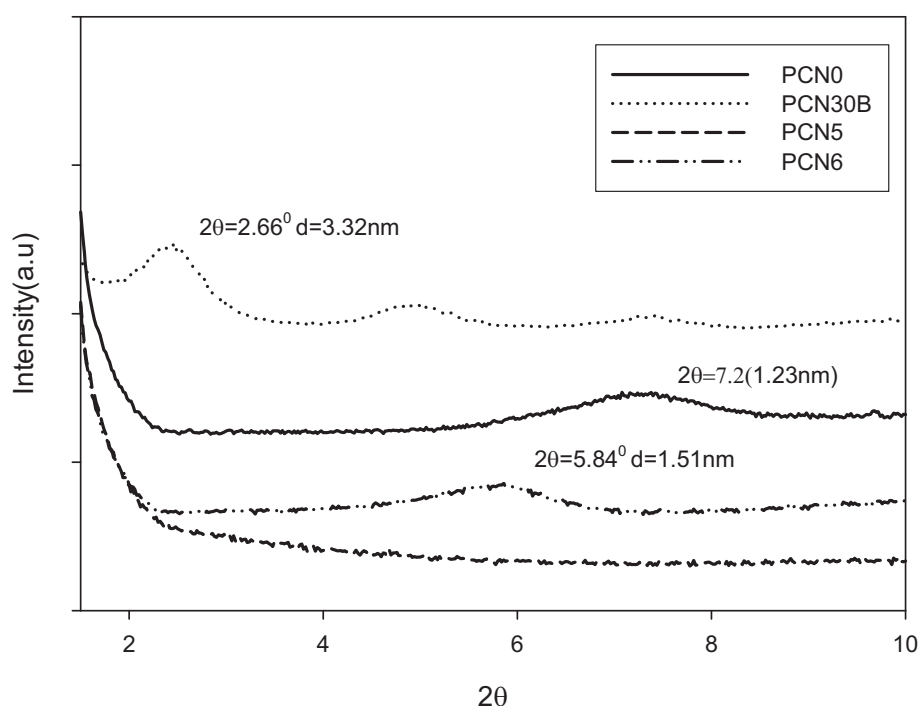


圖 4-6 不同複材之層間距分析

4-3-2 光學顯微鏡之觀察

光學顯微鏡(optical microscopy)放大的倍數不如 TEM，其最高解像力只有 0.2μ ，僅能觀察到微米級的粒子，因此吾人主要是用來觀察在材料中較大的黏土聚集顆粒。放大倍數皆固定為 800

倍之光學顯微鏡分析於融熔態之材料，以觀察較巨觀的黏土顆粒。圖 4-7 為 PMMA 在塑譜儀混煉下，以光學顯微鏡 800 倍之下觀察基材 PMMA 為透明性的材料。當基材 PMMA 以不同的黏土進行融熔混煉條件情況下，圖 4-8 為 PMMA 混摻未改質純化黏土，明顯看得出黏土顆粒狀很多，而且可看出來黏土聚集很嚴重。圖 4-9 則為 PMMA 混摻有機黏土 30B，觀察到黏土顆粒比 PMMA 混摻純化黏土來的少，透明性也優於 PCN0，但是看得出還是有黏土聚集情況。

黏土原位聚合法改質之複材，如圖 4-10 為以 KPS 為起始劑得到的複材，黏土聚集很嚴重與 PCN0 相較之下複材並沒有改善。圖 4-11 為以 AIBA 為起始劑又當作是黏土改質劑來反應，黏土顆粒聚集情況比起以 KPS 來的少複材也較具透光性。但是跟改質劑 POP-4000 相比較的話，依舊是 POP-4000 改質黏土果較佳。

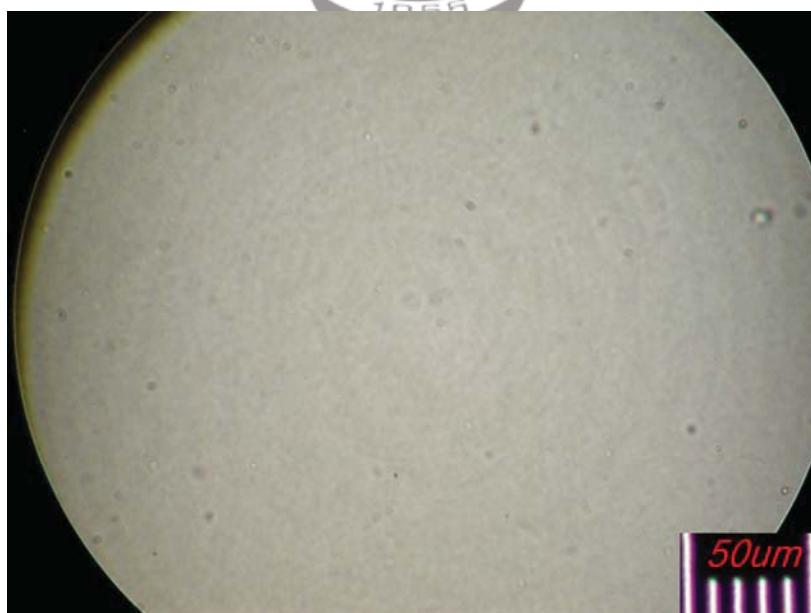


圖 4-7 融熔法 PMMA 之 OM 圖

(magnification=800X)

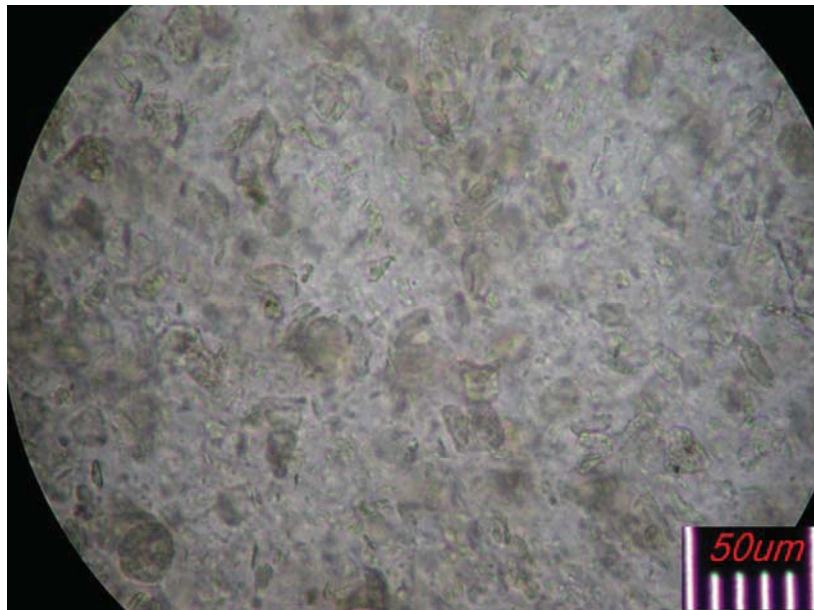


圖 4-8 融熔法 PCN0 之 OM 圖
(magnification=800X)

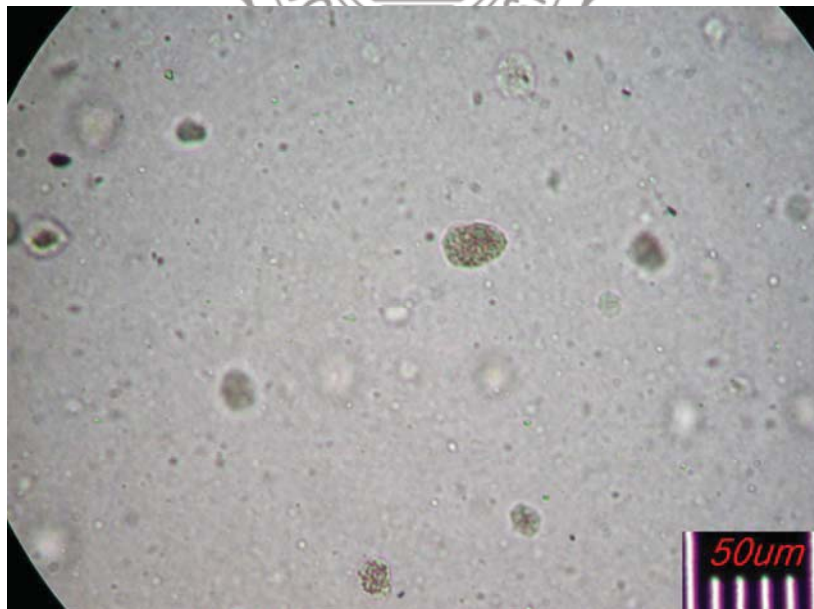


圖 4-9 融熔法 PCN30B 之 OM 圖
(magnification=800X)

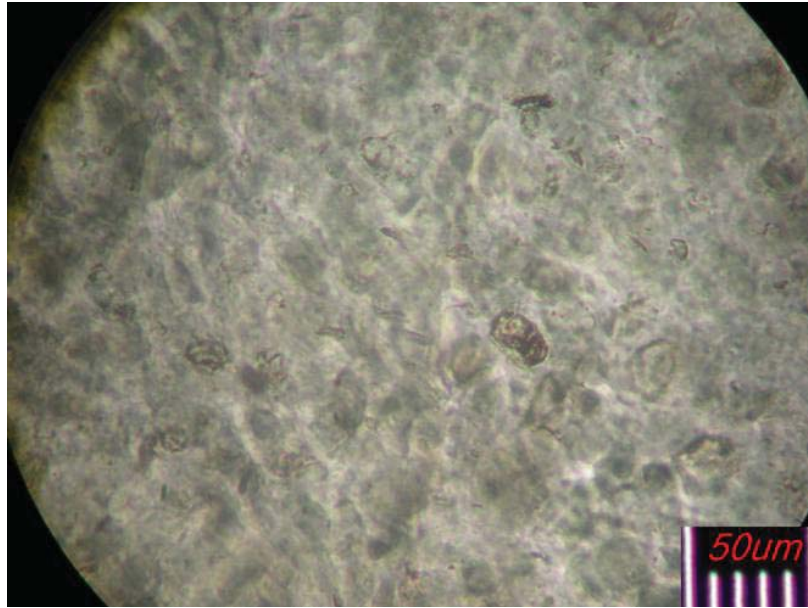


圖 4-10 融熔法 PCN5 之 OM 圖
(magnification=800X)

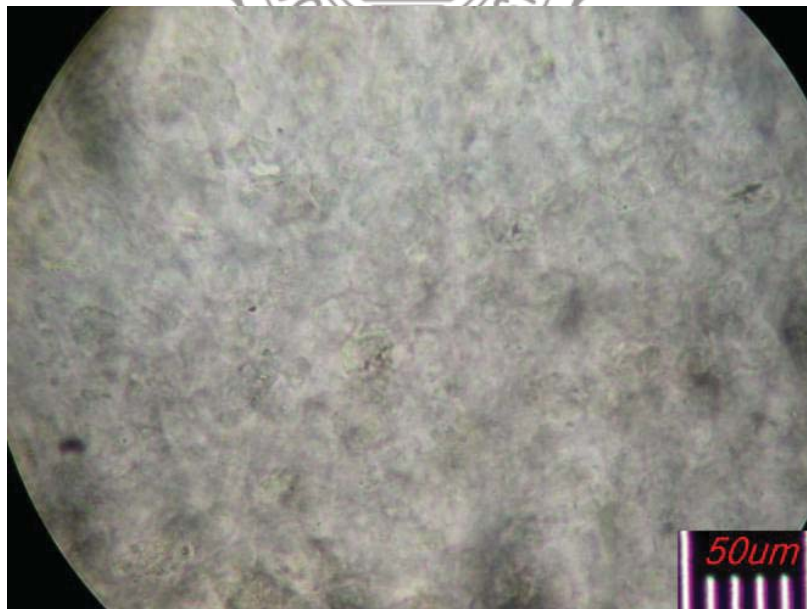


圖 4-11 融熔法 PCN6 之 OM 圖
(magnification=800X)

4-3-3 穿透式電子顯微鏡之觀察

穿透式電子顯微鏡提供了方便的方法，來觀察黏土之矽酸鹽層於複材中分散情況。圖 4-12 為 PCN0 在一萬倍下觀察 PCN0，黏土層明顯聚集嚴重，分散性較差矽酸鹽層並沒有被有效撐開，在聚合物複材中黏土分散性差與 OM 觀察吻合。圖 4-13 為同系列之蒙脫土，為純化黏土經界面活性劑改質的有機黏土 30B，在一萬倍下觀，由 TEM 觀察可知道黏土層被分散的情形比 PCN0 來的好，矽酸鹽層有部份層插的現象；OM 觀察下也較為透光性，黏土顆粒聚集情況比 PCN0 來的佳。圖 4-14 為 PCN5 在一萬倍下觀察，與圖 4-15 相較之下可以發現到，黏土聚集顆粒比 PCN6 來的大且數目較多，黏土層分散性較差；圖 4-16，在四十萬倍下觀察可以發現到 PCN6 黏土層間距離能有部分剝離的效果在。

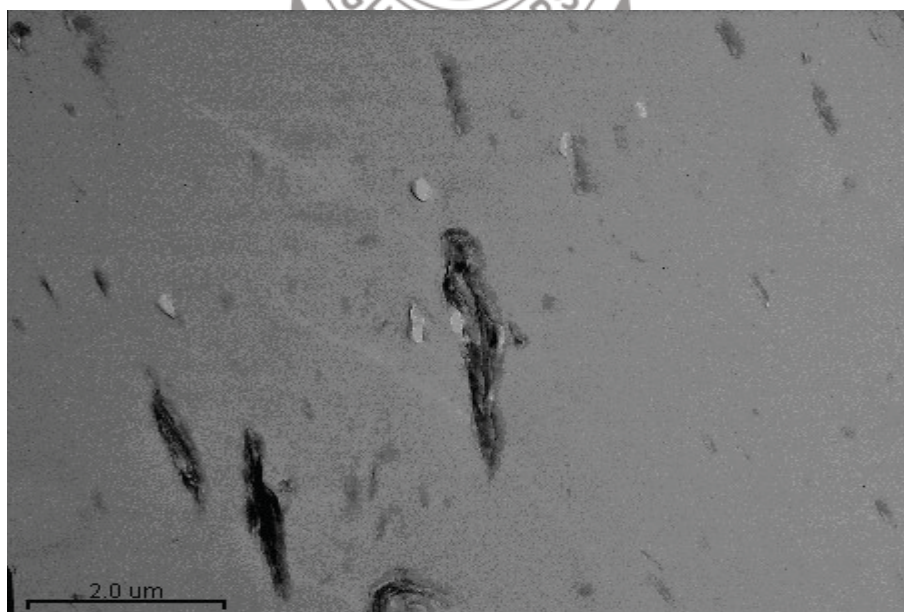


圖 4-12 融熔法 PCN0 之 TEM 圖
(magnification=10KX)

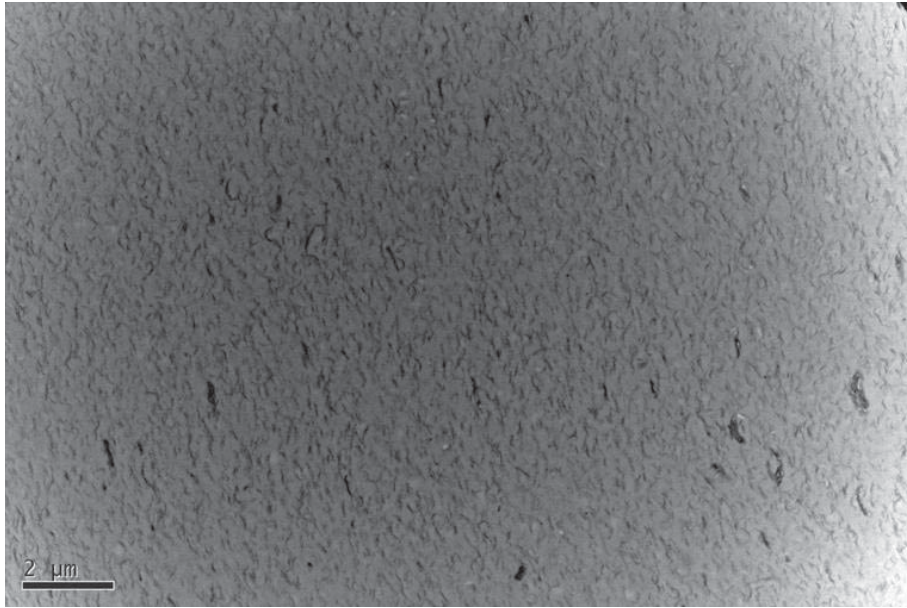


圖 4-13 融熔法 PCN30B 之 TEM 圖
(magnification=10KX)

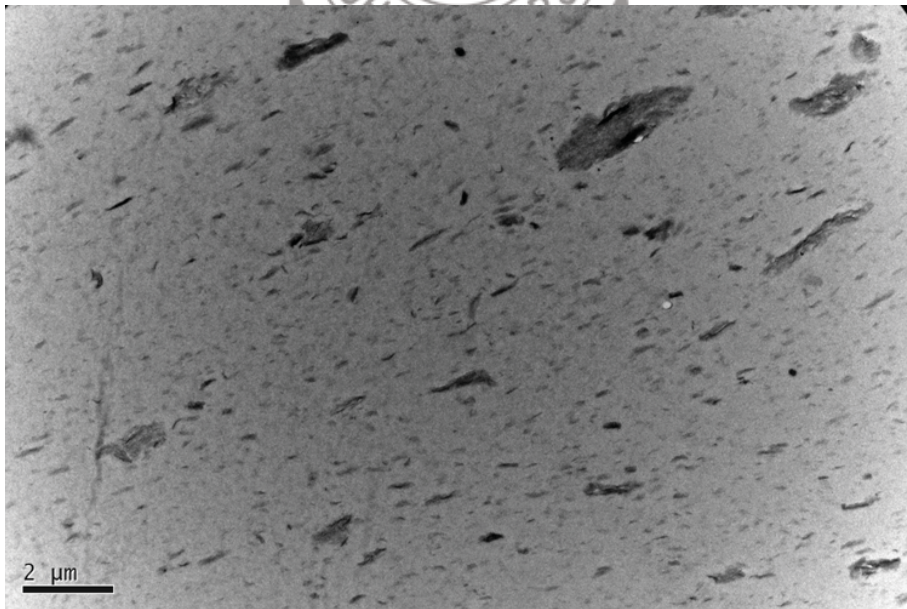


圖 4-14 融熔法 PCN5 之 TEM 圖
(magnification=10KX)

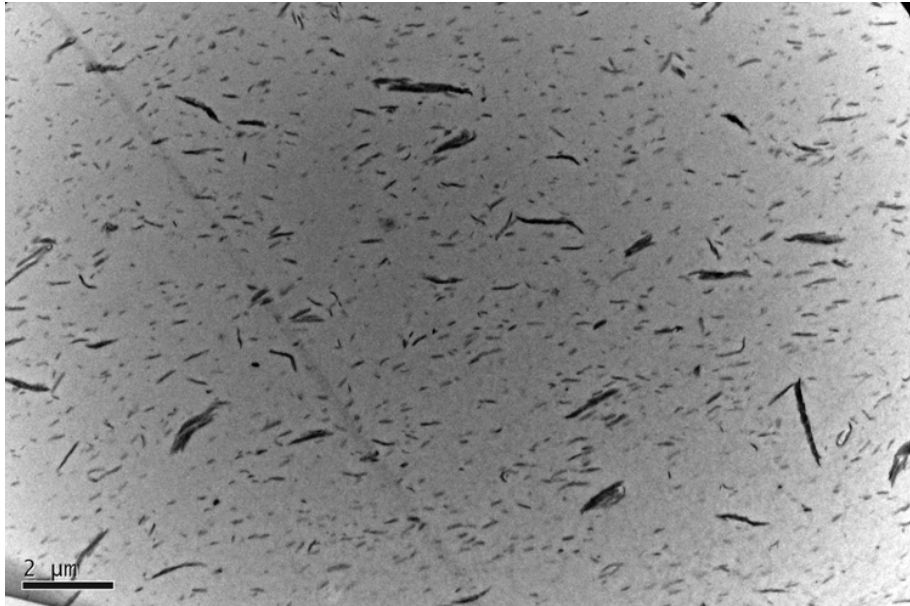


圖 4-15 融熔法 PCN6 之 TEM 圖
(magnification=10KX)

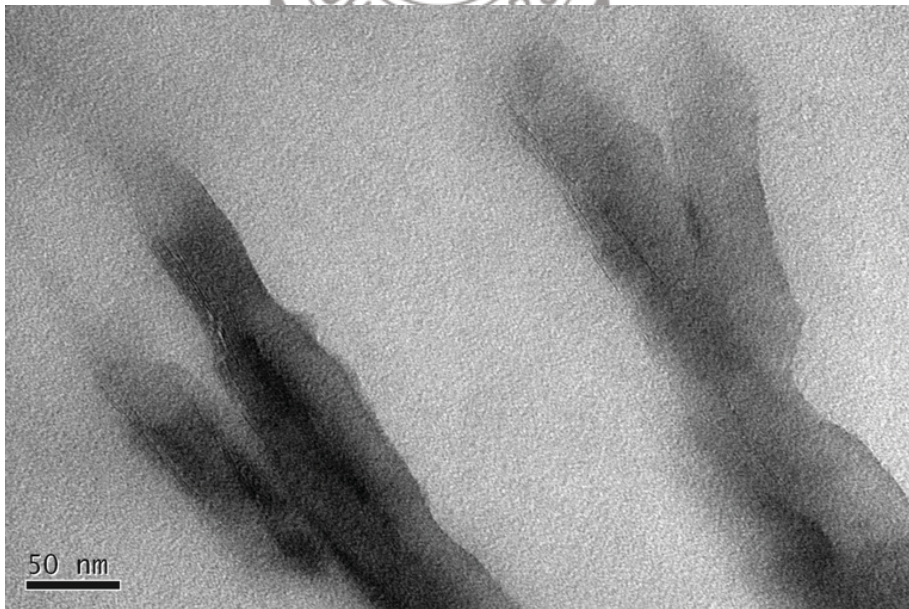


圖 4-16 融熔法 PCN6 之 TEM 圖
(magnification=400KX)

4-3-4 熱分析

4-3-4-1 複材熱重組成分析

圖 4-17 為經原位聚合方式得到複材 20wt%之黏土含量，再經過融熔混煉方式所製備之 TGA 複材分析。最大裂解溫度以 PCN30B 為最高 381.14°C，其次為 PCN6 最大裂解溫度為 369.52，比 PCN5 最大裂解溫度為 366.99°C 來的高，原因可能為 AIBA 能有效撐開矽酸鹽層間，並藉由化學反應取代了原本 Na^+ 離子的位置所導致。整體說來以聚合方式製備的複材，其最大解溫度都遠比直接以融熔混煉方式之複材來的低，耐高溫性不佳。

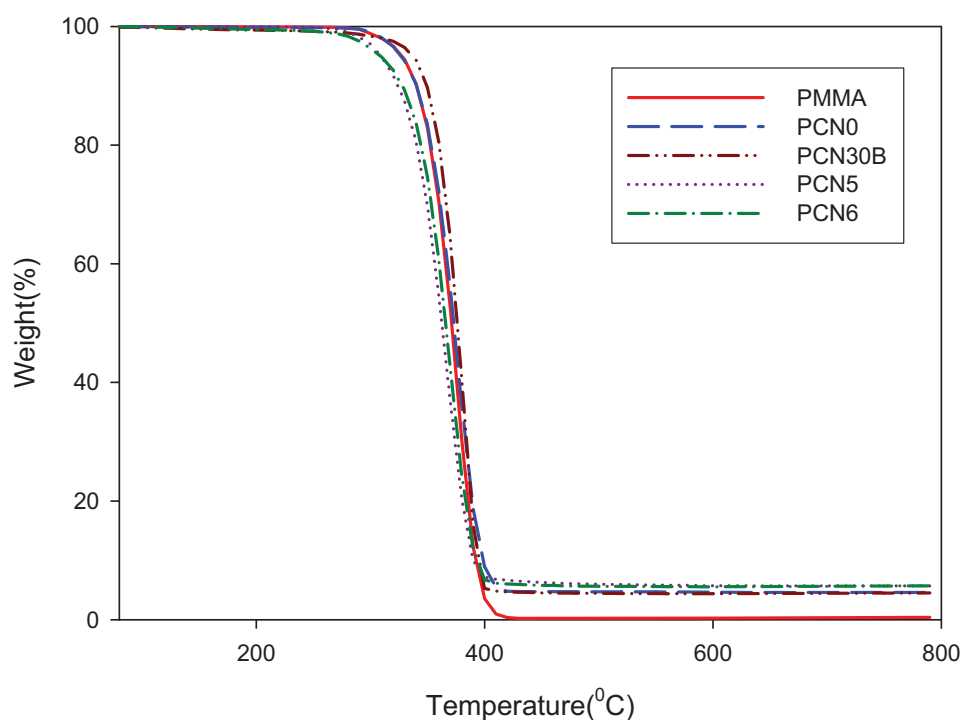


圖 4-17 黏土原位聚合法之複材組成分析

表 4-3 複材之熱重組成分析結果

複材	最大裂解溫度 $^{\circ}\text{C}$	黏土含量(%)
PMMA	376.08	-
PCN0	376.65	4.59
PCN30B	381.14	4.52
PCN5	366.99	5.71
PCN6	369.52	5.72

4-3-4-2 熱差掃描分析

亂排的壓克力因為側鏈為不規則排列之酯基，因此在一般情況下為非結晶型高分子，所以探討玻璃轉移溫度對黏土添加在複材中就顯得相當重要。圖 4-18 為玻璃轉移溫度 (T_g) 的比較，結果發現有機黏土 30B 補強效果優於純化黏土，玻璃轉移溫度為 106.8°C 。原位聚合方式製備的複材，以 AIAB 為起始劑之 PCN6 T_g 最大為 112.5°C ，比起以 KPS 為起始劑的 PCN5 $T_g=109.3^{\circ}\text{C}$ 補強效果來的好。原因為 KPS 只是進入到矽酸鹽層間，靠著 MMA 單體鏈成長力量使矽酸鹽層鬆動開來；比起以偶氮類 AIBA 先來改質黏土，藉著離子交換反應 $-\text{NH}_3^+$ 取代原本 Na^+ 離子位置，鍵結能力較強的關係撐開黏土層。

表 4-4 複材玻璃轉移溫度之分析

複材	玻璃轉移溫度 ($^{\circ}\text{C}$)
PMMA	103.73
PCN0	103.98
PCN30B	106.8
PCN5	109.3
PCN6	112.5

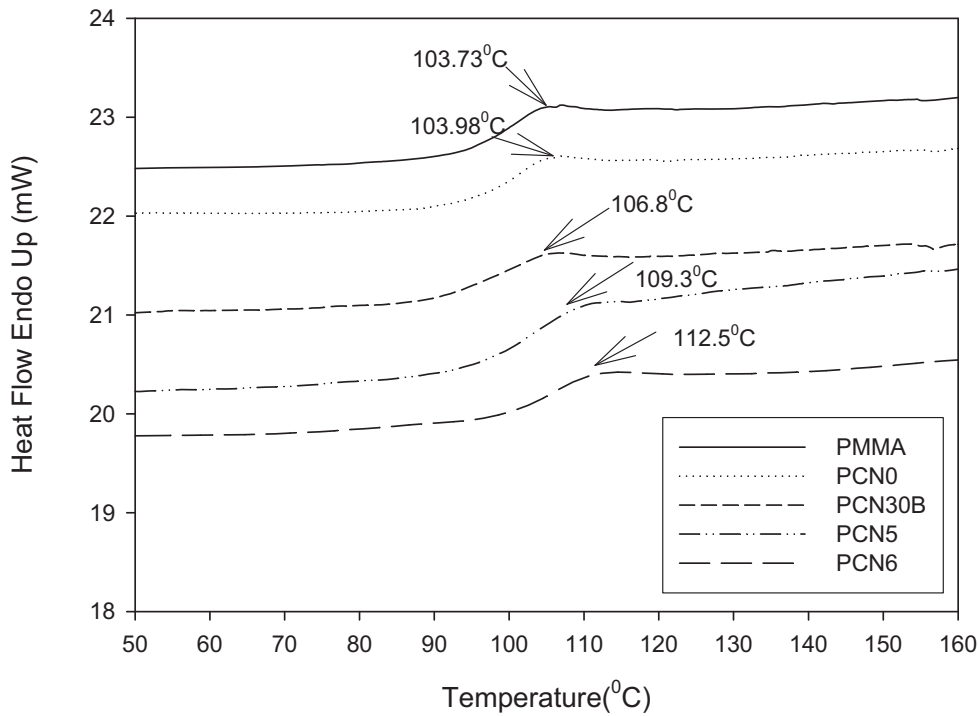


圖 4-18 複材之 DSC 熱分析

4-3-5 複材熱膨脹性質分析

熱膨脹係數主要在測量材料受熱時所產生的收縮或膨脹，可避免材料於使用時因溫度變因而產生變形。圖 4-19 可以觀察到，在溫度 100°C 附近複材開始發生軟化現象，於玻璃轉移區時，PCN5 與 PCN6 複材熱變形量較 PMMA 及 PCN0、PCN30B 複材低，PMMA 分子鏈與 PCN5、PCN6 黏土層間親和性應較有機黏土 30B 佳。圖 4-20 分析，觀察熱膨脹係數在 $T < 80^{\circ}\text{C}$ 下以 PCN5 為較佳的熱性質；在 $T > 80^{\circ}\text{C}$ 過後則以 PCN6 複材熱膨脹性質較低。並由表 4-5 可知複材熱膨脹係數在兩種溫度 40°C、80°C 下比較。

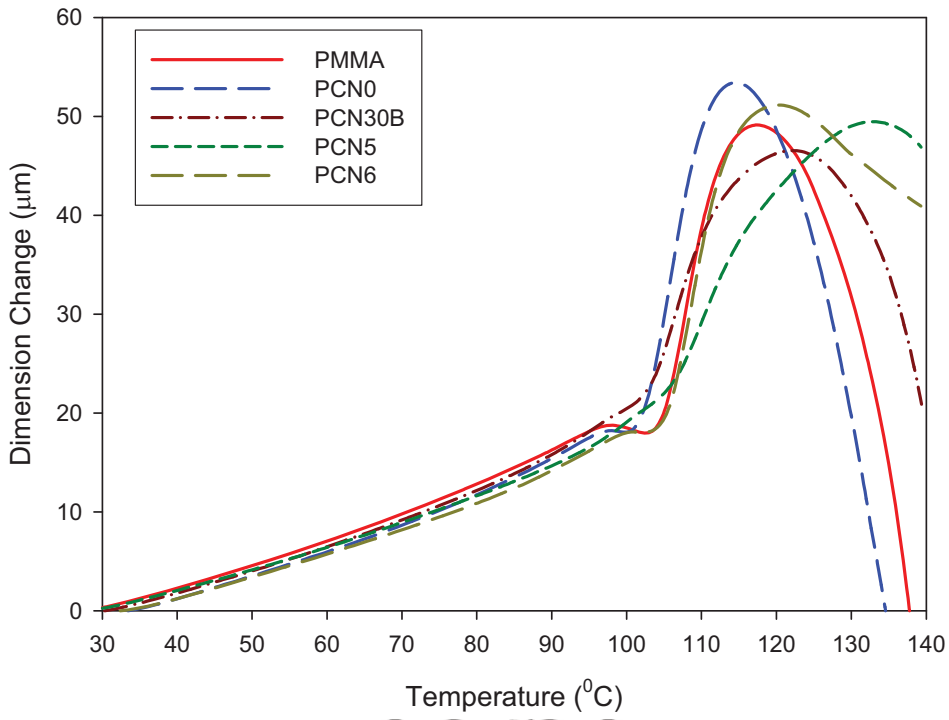


圖 4-19 複材受熱之尺寸變化

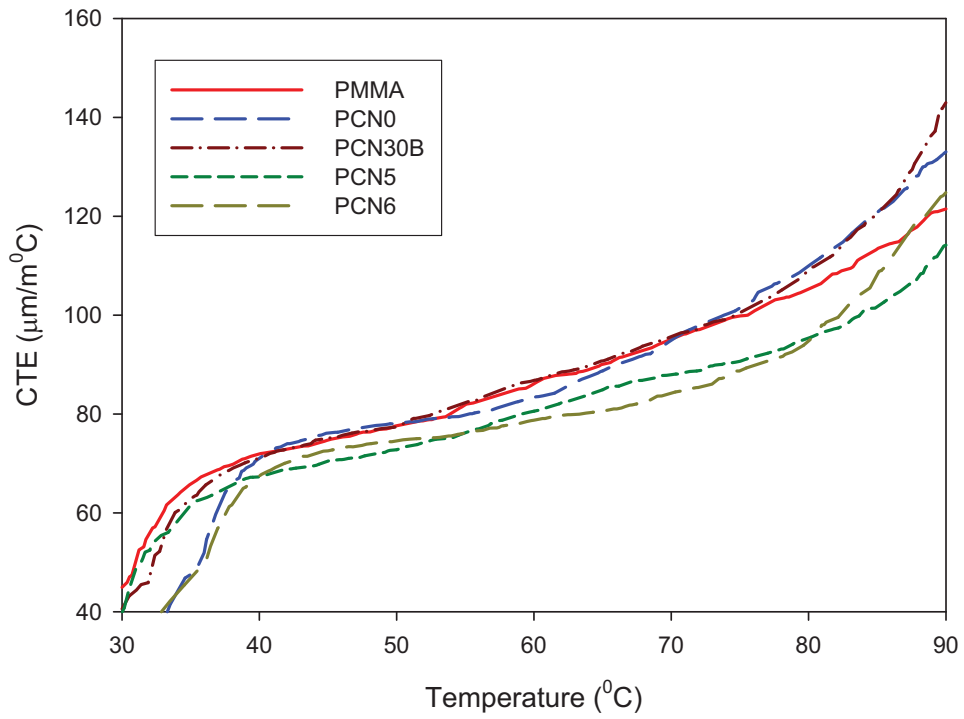


圖 4-20 複材受熱之熱膨脹係數 (CTE)

表 4-5 複材熱膨脹係數比較

複材 CTE($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)	α_{40}	α_{80}
PMMA	71.9±9.5	106.4±10.3
PCN0	72.4±9.4	110.3±8.5
PCN30B	71.3±10.2	109.5±11.7
PCN5	67.3±8.9	95.51±10.2
PCN6	67.8±7.5	95.062±9.9

4-3-6 動態機械性質分析

吾人利用原位聚合法改質純化黏土的方式，來製備奈米黏土複材，討論同為 5wt%黏土於複材中補強效果。圖 4-21 可觀察到儲存模數隨著溫度上升而呈現先升後降的趨勢，結果發現添加商用黏土 30B 的 PCN30B 機械性質為所有複材中效果最好的，其次為 PCN5 與 PCN6。其中 PCN5 與 PCN6 模數接近，原因可能是都是利用原位聚合反應得到的奈米複材，以至於熱動態機械性質分析上差異性不大。而 PCN5、PCN6 複材其儲存模數有提升之趨勢，因為在升溫的過程中，高分子因為得到足夠的自由體積而開始轉動，因為改質劑使黏土矽酸鹽層間鬆動，使在黏土加入後，因為高分子鏈受限於矽酸鹽層，因此可得到較高的儲存模數。圖 4-22 中可觀察到 100~120°C 間有非晶型高分子鏈轉動而產生的特性峰，可將此特性峰視為玻璃轉移溫度。如表 4-6，其中以 PCN30B 在溫度 30°C、50°C 及 70°C 時模數為最高，PCN0 則機械模數最低；PCN6 對複材在玻璃轉移溫度上有提升補強效果，與起始劑 AIBA 貢獻有關。

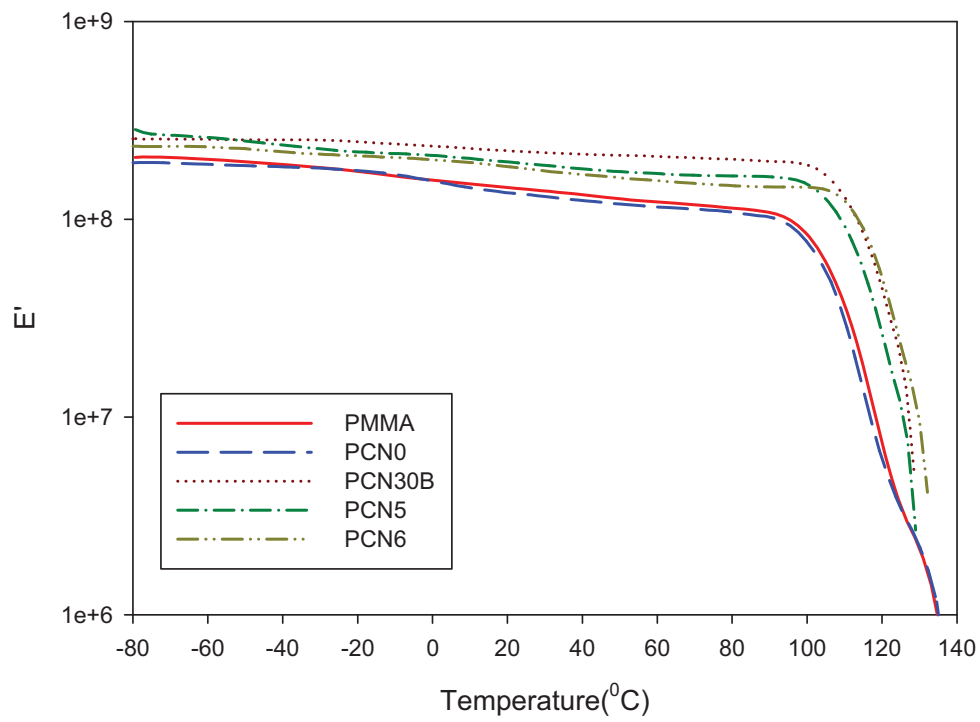


圖 4-21 複材機械模數分析之儲存模數 E'

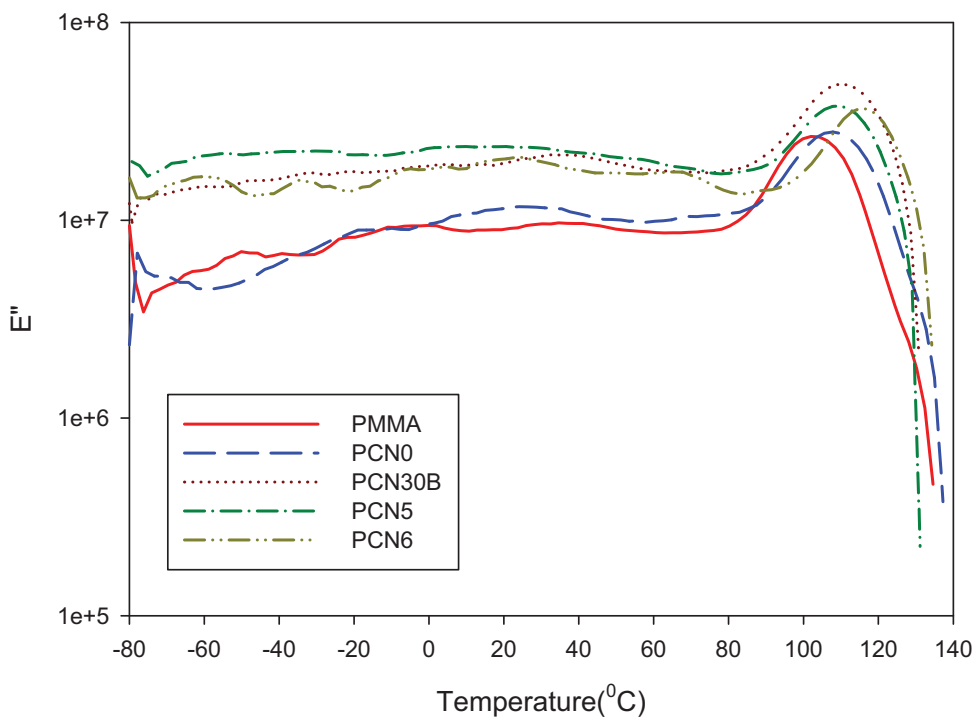


圖 4-22 複材機械模數分析之損失模數 E''

表 4-6 DMA 之複材儲存模數比較與玻璃轉移溫度

複材	E' ₃₀ (MPa)	E' ₅₀	E' ₇₀	T _g (°C)
PMMA	138.3±28.5	126.6±25.2	118.4±21.9	104.7
PCN0	129.9±28.5	119.2±25.7	112.2±22.4	103.42
PCN30B	217.1±20.4	210.1±21.6	203.9±23.9	109.96
PCN5	186.5±18.7	173.8±16.2	166.3±16.3	109.9
PCN6	175.5±28.9	161.5±26.6	151.8±22.4	115.03

4-3-7 介電性質分析

介電分析的方法分為兩種，一是定頻溫度掃描，在固定頻率 $f=1$ 、 10 、 100 、 1000 、 10KHz ，五種特定頻率下經由升溫 ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) 至 140°C 的過程中，高分子因受熱而使得內部的分子鏈開始轉動，因而造成分子的自由體積及亂度漸漸變大，也在升溫過程中易產生相變化，其中以 PMMA 的側鏈酯基 ($-\text{COOCH}_3$) 因具有極性，所以介電貢獻的效應為最明顯；另一種則是定溫頻率掃描，藉由固定溫度，頻率從低頻 ($f=0.01\text{Hz}$) 到高频 ($f=10\text{KHz}$) 的過程中，高分子或帶電黏土顆粒對頻率的改變而產生的回應來觀察複材的介電性質。

4-3-7-1 複材定頻下溫度掃描分析

圖 4-23、4-24 為複材溫度掃描之分析，可以觀察出當溫度太低 ($T < T_g$)，介質處於玻璃態，長程鏈運動無法實行，熱擾亂能量不夠大，無法克服分子運動與糾纏的阻礙，所以酯基偶極轉向完全跟不上電場的變化，因此 ϵ' 小， ϵ'' 也小，隨著溫度的升高，介質的運動自由

度減少，偶極可以跟隨電場變化而轉向，因此 ϵ' 增大， ϵ'' 也增大；在溫度掃描範圍 0-100°C 下，不同定頻下掃描可以觀察出複材之側鏈隨著溫度的升高，酯基越容易轉動，而造成高分子材料中局部的 β 鬆弛現象，並且特性峰有往右移動的，直到高頻與高溫如圖 4-25、4-26， α 、 β 鬆弛特性峰合而為一，在非定型區域 ($T > T_g$) 此時熱擾亂能已足夠克服分子段運動的阻礙，複材中高分子鏈開始運動，此時 α 鬆弛可視為整體高分子鏈段運動。

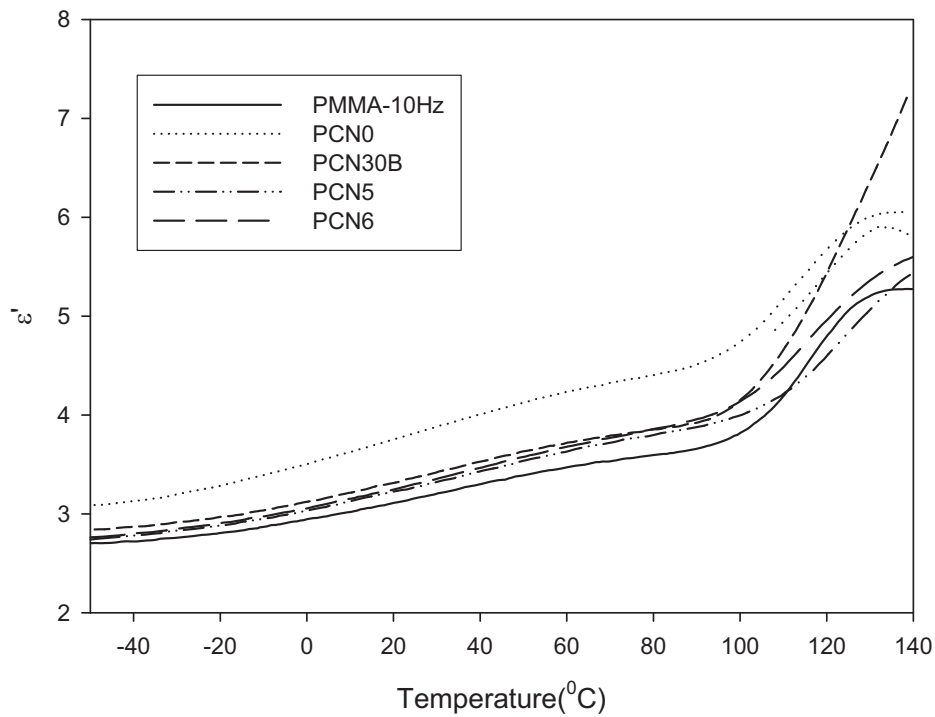


圖 4-23 複材在定頻 10Hz 下介電常數 (ϵ')

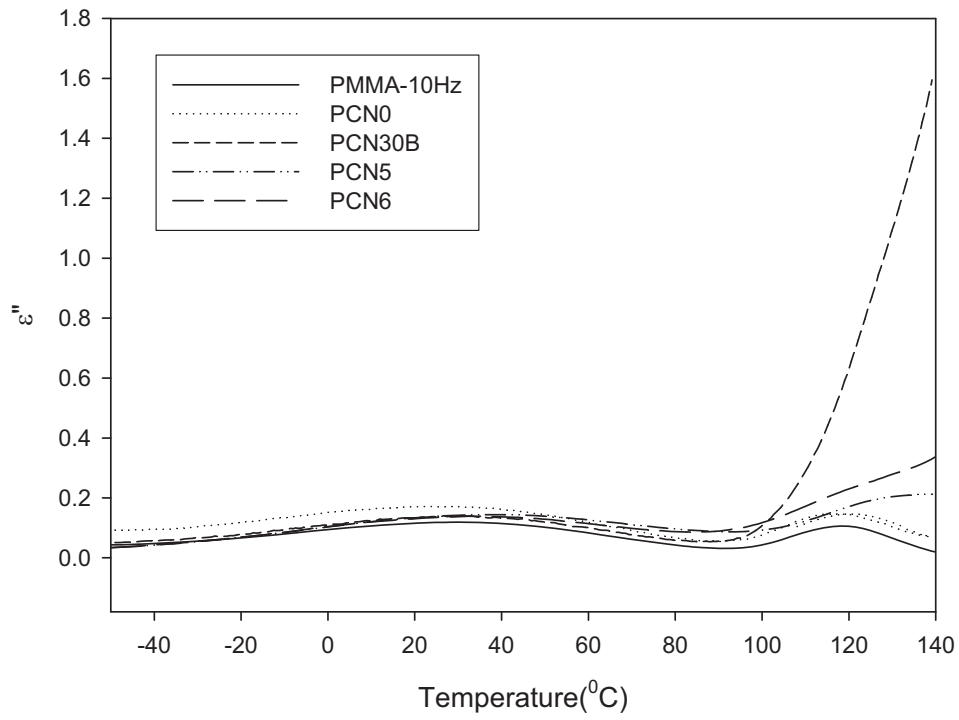


圖 4-24 複材在定頻 10Hz 下損失常數 (ϵ'')

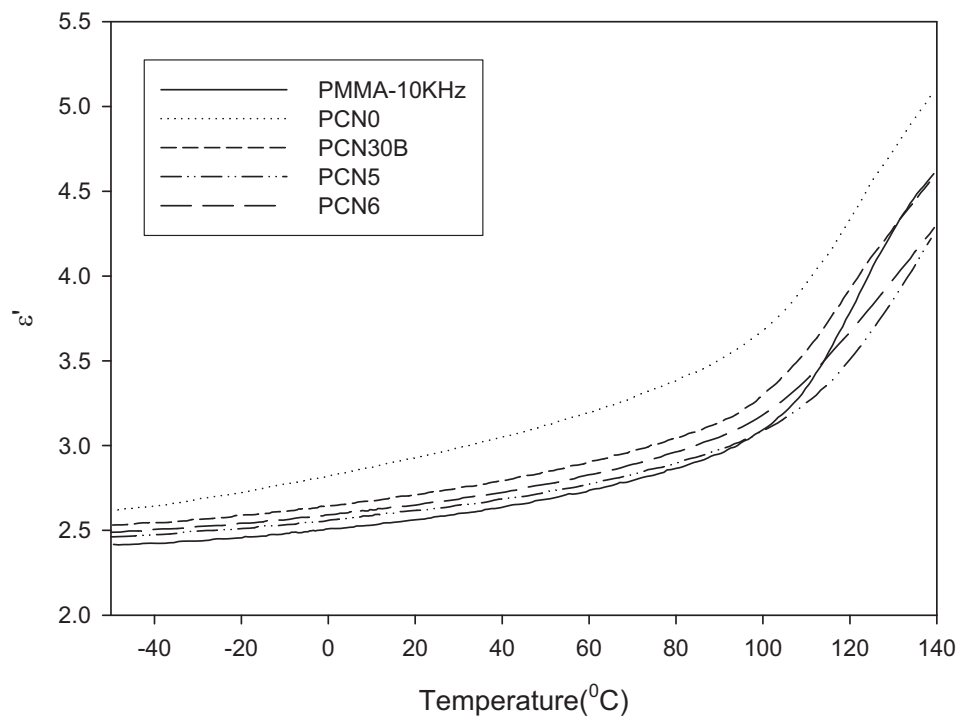


圖 4-25 複材在定頻 10KHz 下介電常數 (ϵ')

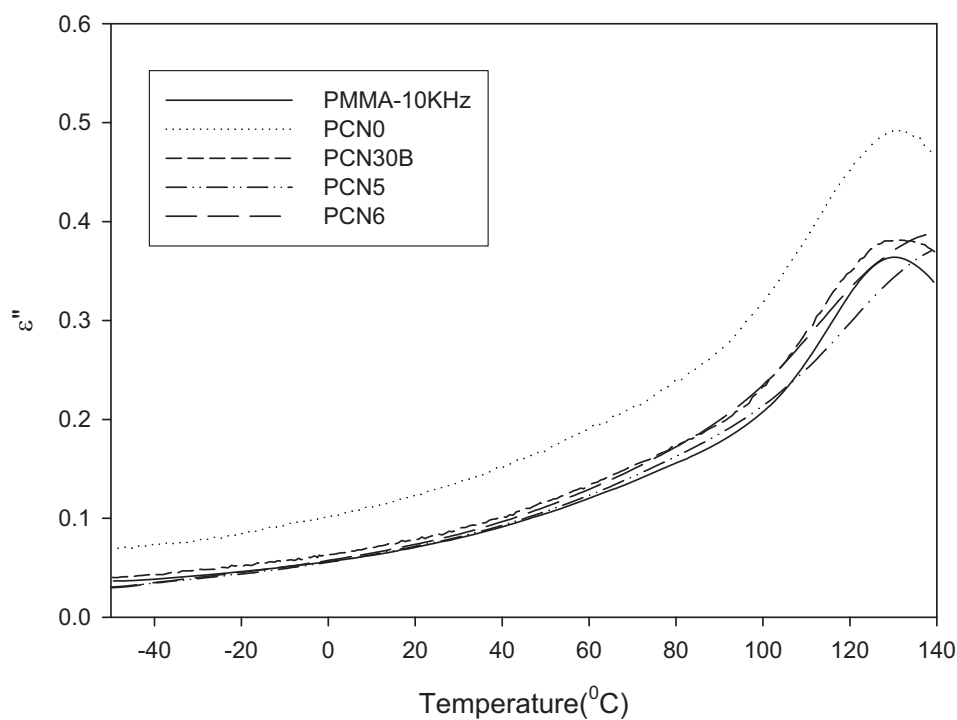


圖 4-26 複材在定頻 10KHz 下損失常數 (ϵ'')

4-3-7-2 介電分析複材 α 、 β 鬆弛行為

圖 4-27、圖 4-28 為 PMMA 之介電分析，低頻時所量測到 ϵ' 與 ϵ'' 較為高；高頻時，複材中偶極矩跟不上電場變化，所以 ϵ' 與 ϵ'' 則較低。圖 4-28 中，在低頻時 α 、 β 鬆弛行為能夠區分開；到高頻時，則變成 α - β 共同鬆弛行為，且此時鬆弛行為發生在高頻與高溫區。圖 4-29、圖 4-30 為 PCN 30B 之介電分析，受到添加黏土的影響，複材之離子導電度增加，所以在高溫低頻區之 ϵ' 與 ϵ'' 比 PMMA 明顯高的許多，進而遮蔽了原先的 α 鬆弛行為，但是低溫部分之 β 鬆弛行為仍然很明顯沒有受到遮蔽現象所影響。圖 4-31、圖 4-32 可以很清楚觀察到當 $T < T_g$ 時，複材主要以 β 鬆弛行為為主； $T > T_g$ 時則為 $\alpha\beta$ 重疊，且有明顯的轉折點區隔開兩種不同的鬆弛現象。

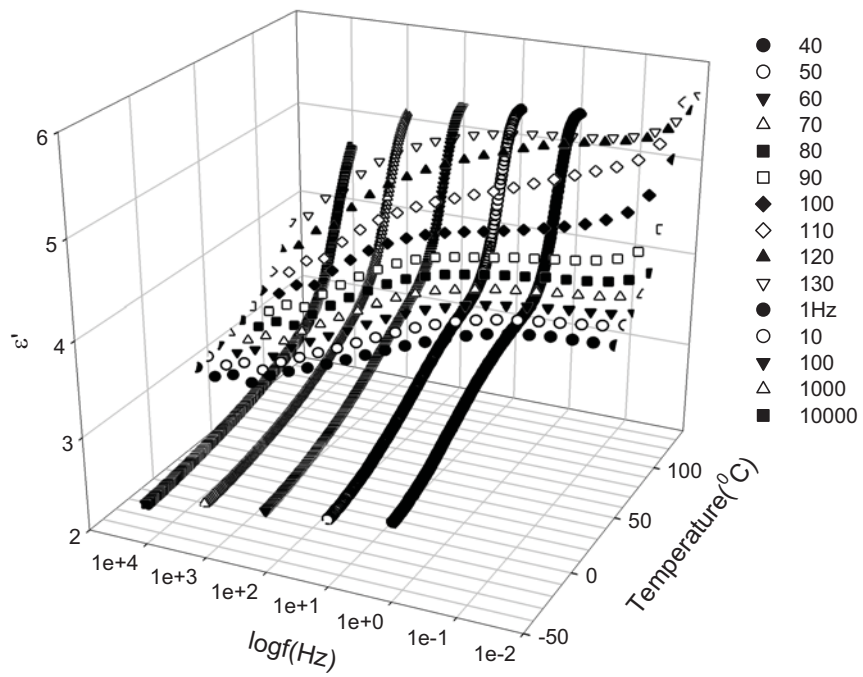


圖 4-27 介電分析 PMMA 之介電常數

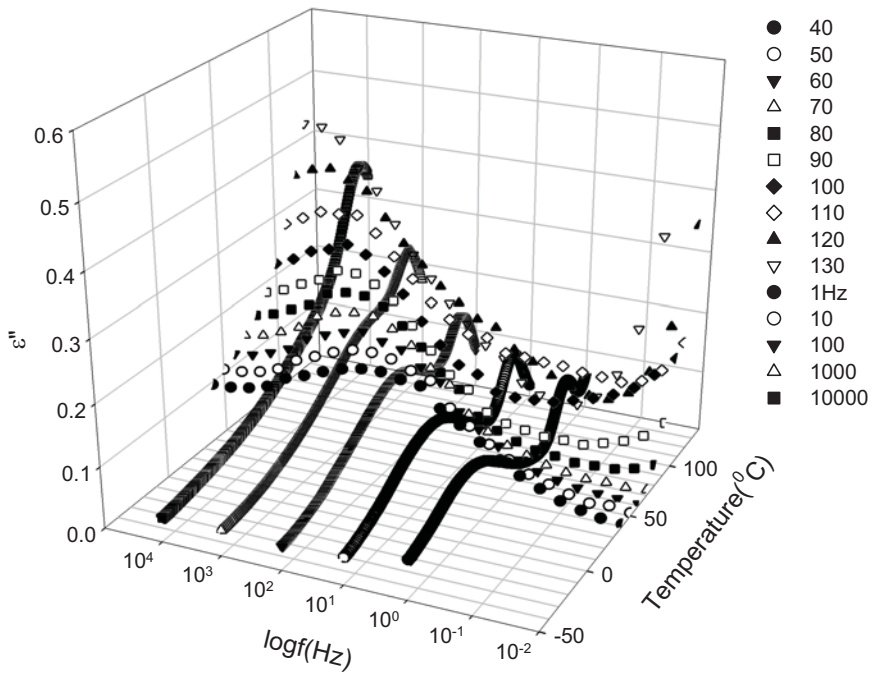


圖 4-28 介電分析 PMMA 之 α 、 β 鬆弛行為

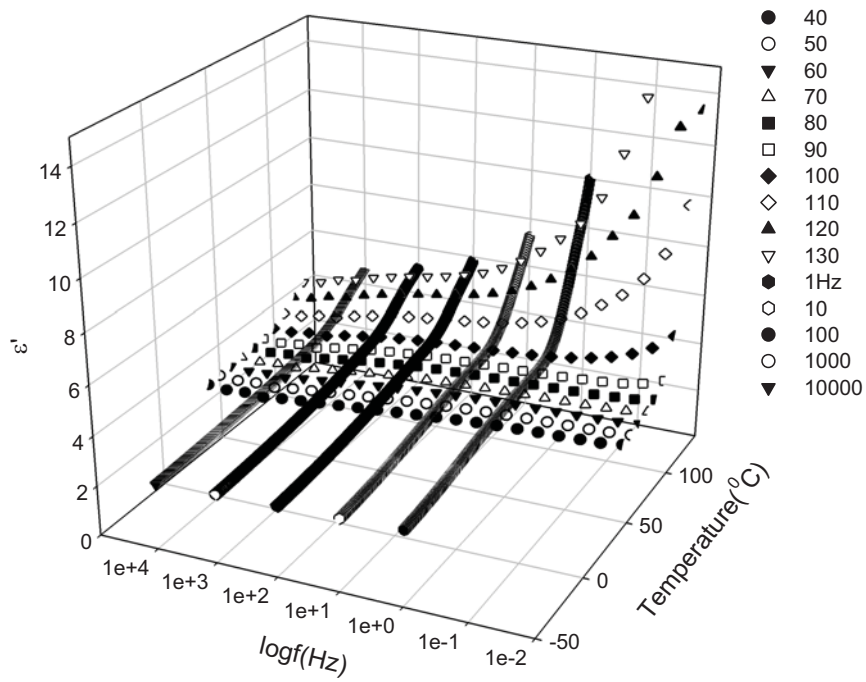


圖 4-29 介電分析 PCN30B 之介電常數

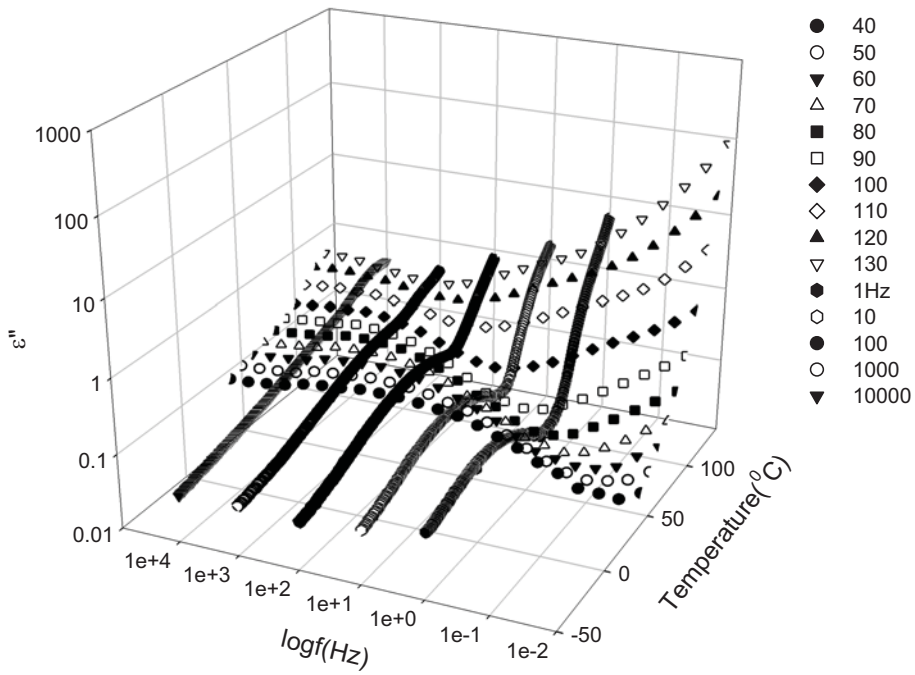


圖 4-30 介電分析 PCN30B 之 α 、 β 鬆弛行為

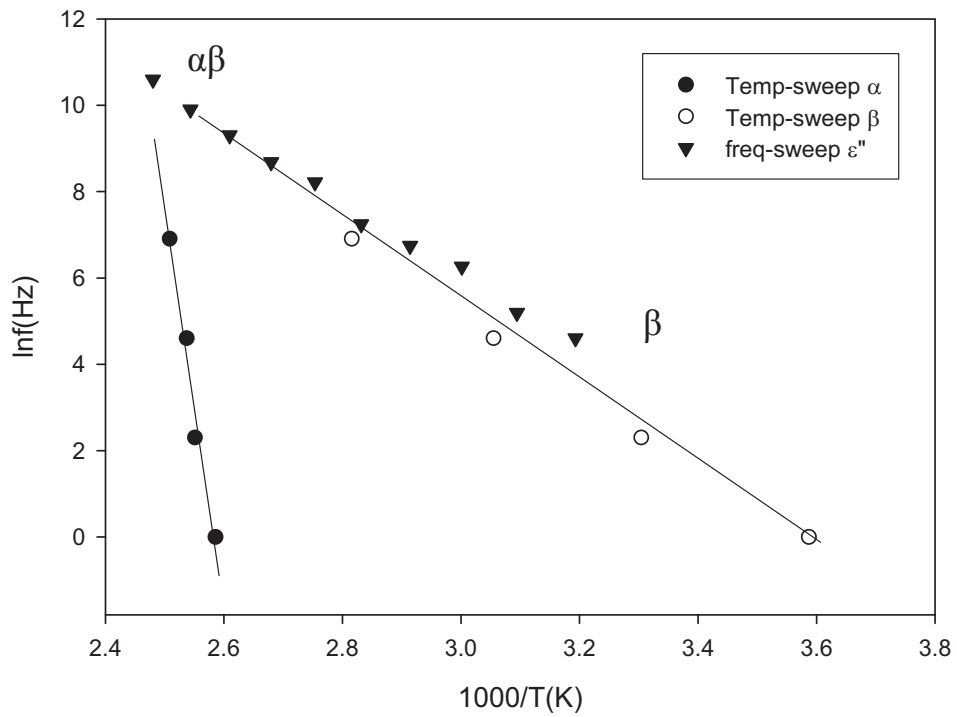


圖 4-31 介電分析 PMMA 之 α 、 β 鬆弛行為

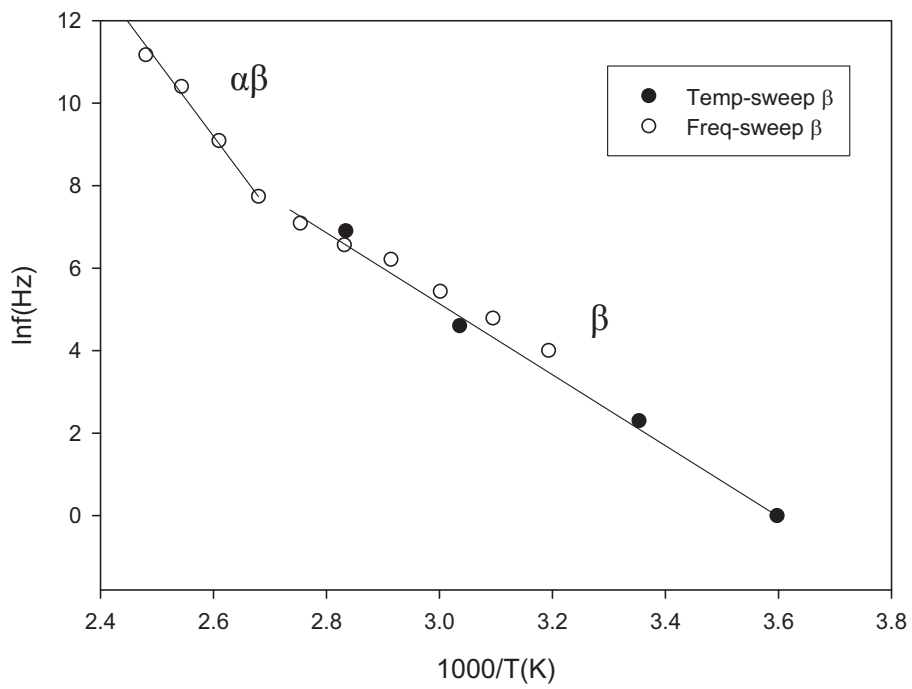


圖 4-32 介電分析 PCN30B 複材 α 、 β 鬆弛行為

4-3-7-3 複材定溫下頻率掃描分析

由圖 4-23 到圖 4-26 之 DEA 的溫度掃描可觀察到不同頻率之鬆弛溫度大約落在 $0^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 之間，因此在這溫度區間內每 10°C 做定溫頻率掃描，得到圖 4-33 與 4-34 之圖形。而 ε'' 對頻率所做之圖，在高頻時可視為低溫之狀態，在低頻時可視為高溫之狀態。在低溫時，因為高分子主鏈段轉動不易，因此無法明顯觀察到其鬆弛現象，而側鏈酯基 ($-\text{COOCH}_3$) 則可以些微轉動，故可以觀察到 β 鬆弛現象，且在較高溫時其鬆弛現象亦愈趨不明顯，原因為高溫區為整個 PMMA 分子鏈段在動，側鏈的貢獻則有限，此時為 α 鬆弛行為；隨著頻率的提高，在高溫高頻時為 $\alpha\beta$ 重疊。

吾人觀察複材在玻璃態 $T < T_g$ 附近，偶極矩在複材中轉動所造成的鬆弛行為變化，如圖 4-33 中，在低頻時 PMMA 為所有複材中最低，且在高頻時主要為 β 鬆弛行為；PCN30B、PCN5、PCN6 在低頻時，損失常數皆有上揚之現象，在高頻時為 β 鬆弛行為。圖 4-34 中複材在橡膠態 $T > T_g$ 附近，由於溫度的增加使得偶極矩在複材中變的容易轉動，造成 ε'' 明顯的提高，且此時高頻區之鬆弛行為可能為 $\alpha\beta$ 重疊所造成。

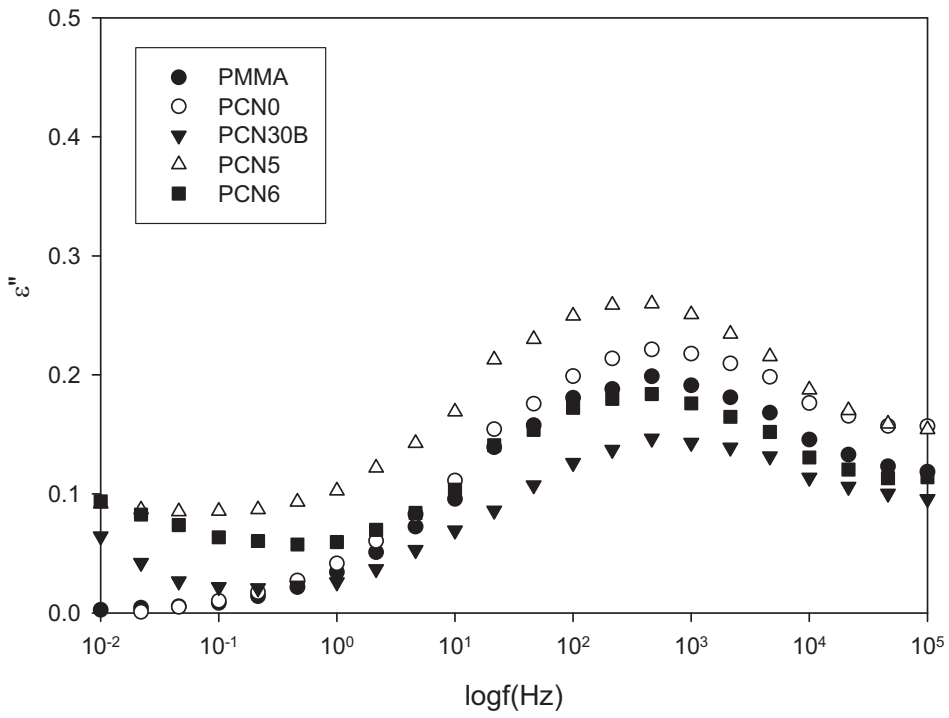


圖 4-33 在 60°C ($T < T_g$) 觀察複材之鬆弛行為

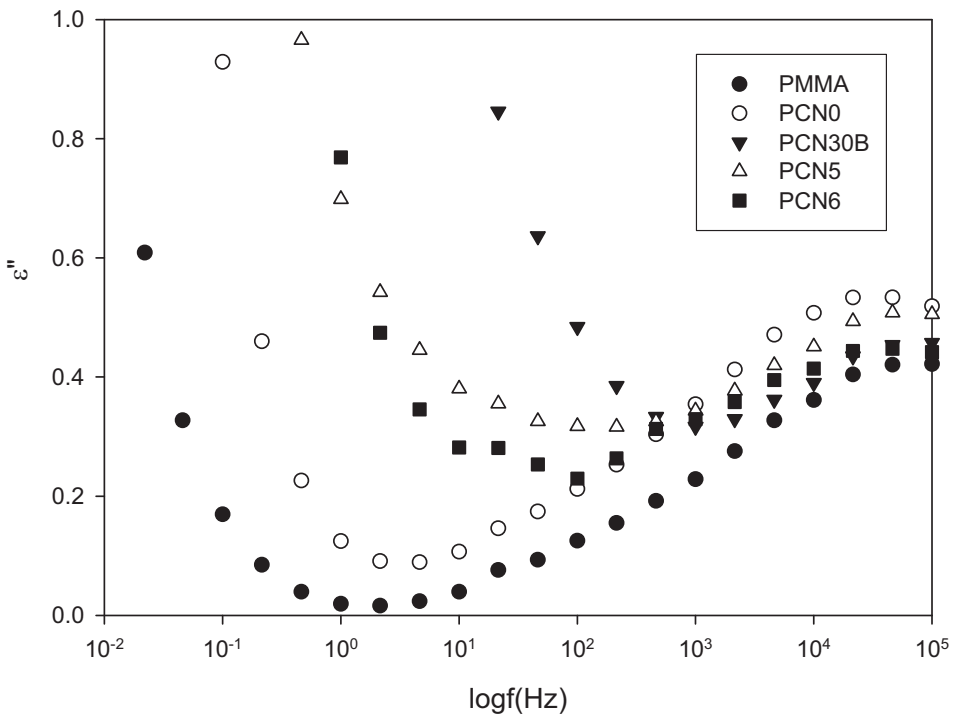


圖 4-34 在 130°C ($T > T_g$) 觀察複材之鬆弛行為

4-3-7-4 複材界面極化現象討論

頻率掃描之介電損耗 (ϵ'')，因為受到電場的交流電效應影響，離子導電度的增高導致遮蔽了原本複材該有的介電性質，所以吾人為了排除離子導電效應，故討論界面極化現象在複材中的變化。而對於添加黏土之複材而言，則可在過程中發現界面極化行為 Maxwell-Wagner-Sillars(MWS)；因為界面極化之極化較 α 鬆弛行為具有較廣的鬆弛時間分佈，所以在低頻區域可以觀察到界面極化現象，且其極化現象也有較明顯的時間範圍。

圖 4-35、圖 4-36 為介電分析定溫 60°C 、 130°C 兩種不同溫度下觀察複材界面極化。圖 4-35 在溫度 60°C ($T < T_g$) 黏土層表面離子移動不容易，所以在低頻時觀察不到界面極化現象，但是在高頻時可發現 PCN5 與 PCN6 之 β 鬆弛行為會比 PCN30B 較早出現，即 β 鬆弛行為須較高溫才觀察的到。當溫度在 130°C ($T > T_g$) 如圖 4-36，黏土剝離效果較好則界面極化效應越向右轉移，其中以 PCN30B 最好，其次為 PCN6 以及 PCN5。圖 4-37 為複材界面極化發生時的溫度對頻率做圖，結果發現 PCN30B 由於黏土分散性佳，所以界面極化所需克服能量則較大如表 4-7，因為累積在黏土層表面的離子移動數量較多的緣故。PMMA 與 PCN0 界面極化較不易發生，所以無法求出所需克服之活化能。

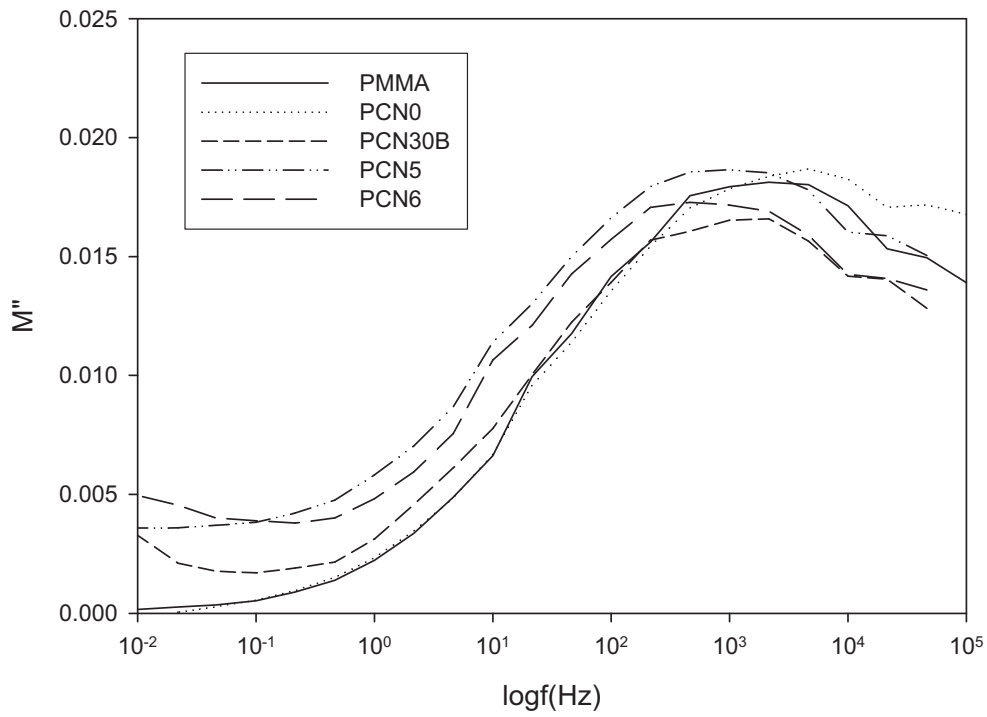


圖 4-35 介電分析定溫 60°C 下損失模數

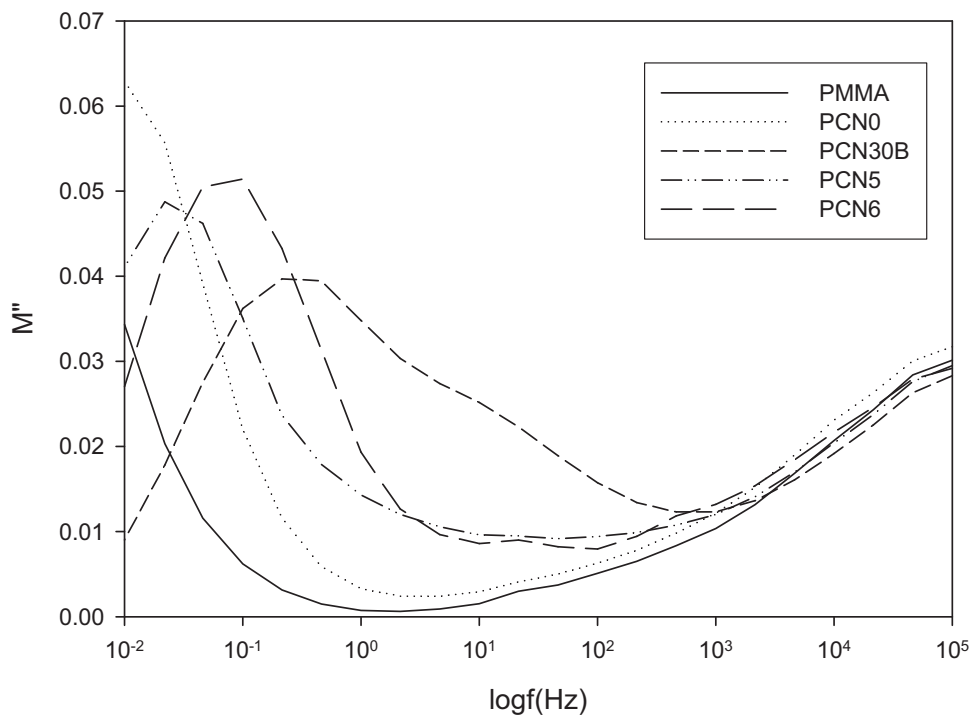


圖 4-36 介電分析定溫 130°C 下損失模數

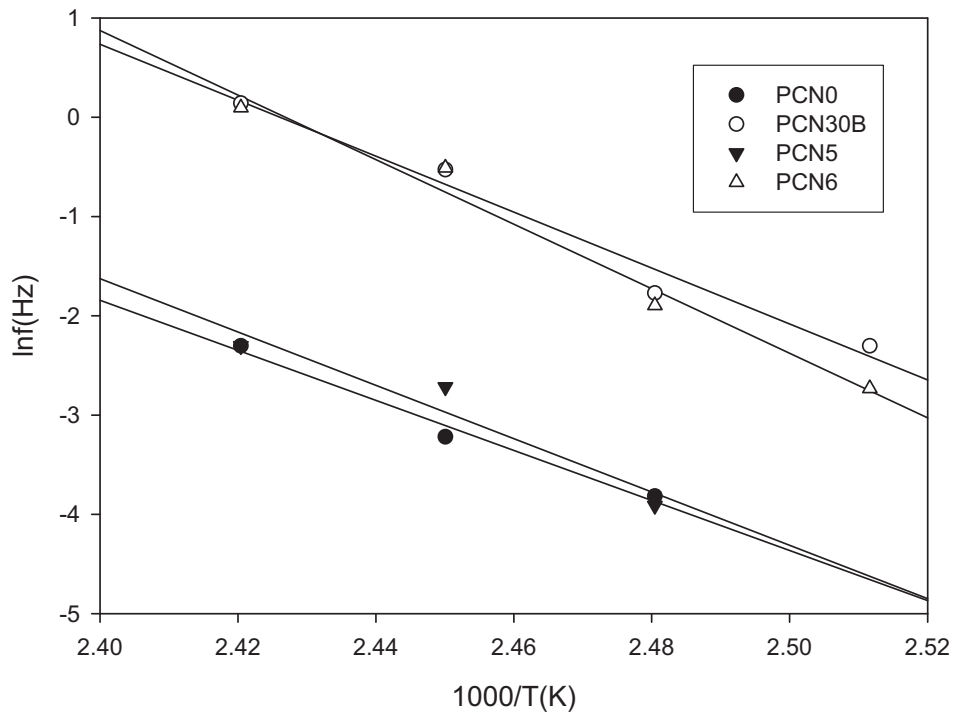


圖 4-37 介電分析複材分散性

4-3-7-5 Cole-Cole Plot 分析複材中界面極化程度

Cole-Cole Plot 可以簡單解釋界面極化在複材中效應的多寡，其中介電強度為 $\Delta\epsilon$ ，可用來判斷複材中界面極化之情況， $\Delta\epsilon$ 又可視作為 Cole-Cole Plot 下複材之半徑，介電強度越高 M'' v.s M' 圖形之半徑則越大。圖 4-38、圖 4-39 為 Cole-Cole Plot 在 60°C、130°C 兩種溫度下之介電分析。圖 4-38 中，由於複材處於玻璃態下，所以損失模數低，介電強度也不高。圖 4-39 中，複材處於橡膠態 PCN30B、PCN5 及 PCN6 介電強度都很高，界面極化效應多；而 PCN0 由於黏土層層插效果有限，雖然損失模數高，但是界面極化程度卻不高。

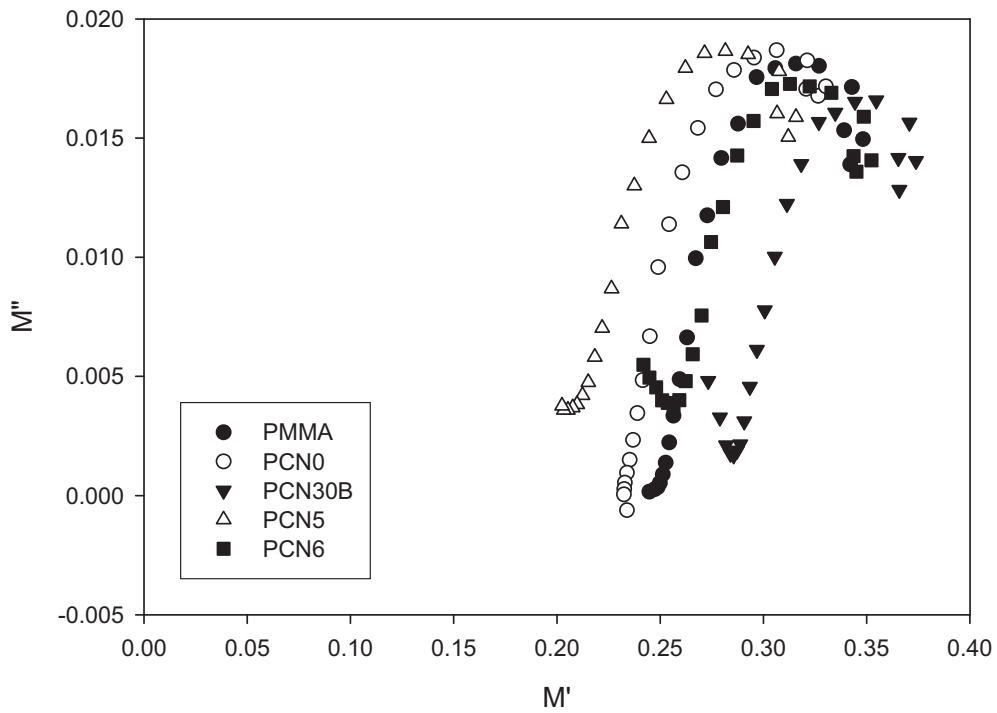


圖 4-38 Cole-Cole Plot 在 60°C 下界面極化分析

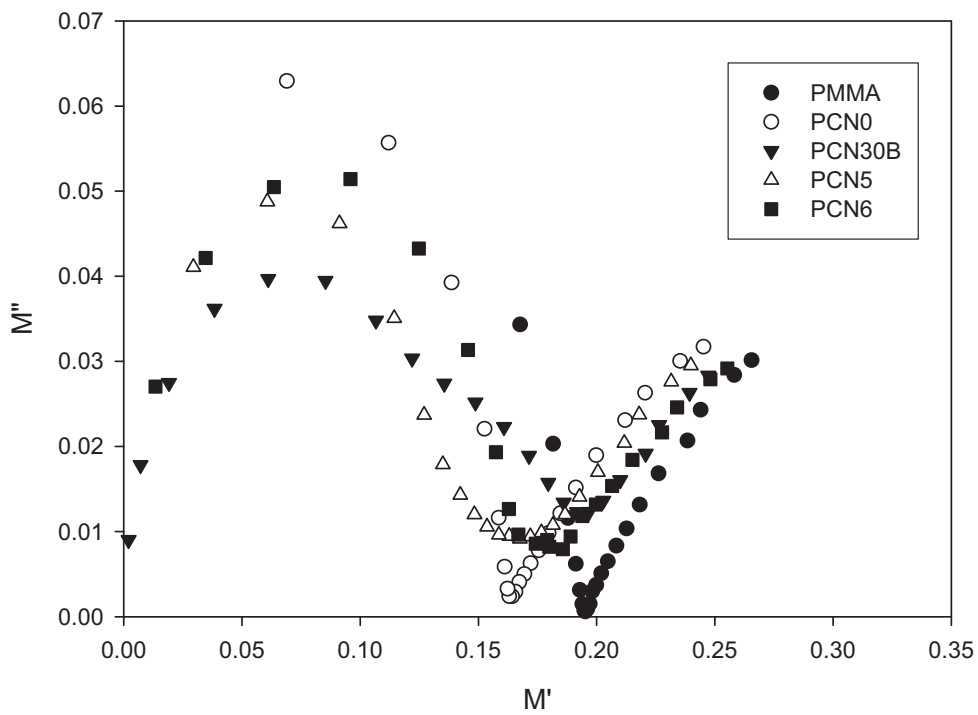


圖 4-39 Cole-Cole Plot 在 130°C 下界面極化分析

4-3-7-6 複材離子導電度與活化能分析

離子導電度和黏度有關，可藉此判斷樣品中離子雜質流動的難易度，溫度越高複材中高分子變的比較容易流動，離子導電度則越高；反之溫度越低，複材處於玻璃態時高分子鏈段不容易移動，離子導電度則下降。圖 4-40 為溫度 60°C ($T < T_g$) 下之離子導電度之分析，結果發現 PCN30B 離子導電度最高，其次為 PCN6 與 PCN5；由於複材處在玻璃態附近，所以頻時觀察不到平原區之離子導電度 (σ_{dc})。圖 4-41 為溫度 130°C ($T > T_g$)，由於溫度的提高，高分子變的容易流動，對添加黏土之複材導電度則有增加趨勢，而 PMMA 導電度則最低。如同上述之因素，導電度隨著溫度升高而增加，其中損失常 (ϵ'') 數高溫之尾端因離子導電度之作用而使得曲線上揚。

活化能 (ΔE) 可判斷材料中高分子鏈移動能力，PMMA 非晶型區域 (Amorphous) 在低溫部分側鏈移動能力可由 DEA 介電鬆弛結果討論。圖 4-42 與圖 4-43 為介電分析複材 α 、 β 鬆弛行為，結果得到在 $T < T_g$ 下為 β 鬆弛區， $T > T_g$ 下為 $\alpha\beta$ 重疊區。PMMA 高分子鏈中，偶極矩移動所需克服之活化能 ΔE_α 與 ΔE_β 如表 4-7 所列，就目前改質的純化黏土來說，對複材中的 β 鬆弛行為補強效果有限， ΔE_β 變化不大。圖 4-44 中黏土層若能夠均勻剝離且分散在複材中，累積在黏土層表面之離子就隨之增多。當電場產生同時，所需移動的離子就變多，克服之活化能 ΔE_{MW} 便較高；反之，黏土分散不均勻或者黏土聚集嚴重時，則在界面發生離子重新排列數目就較少，所需要能量則較低。結果發現 PCN0 因為黏土顆粒聚集情況未改善，在複材中分散不均勻導致可移動離子之數量不多，所以不需要克服很高之活化能

ΔE_{dc} ；隨著黏土分散性與黏土層插效果增加，複材中能夠移動的離子增加，所以 ΔE_{dc} 也有增加之趨勢如表 4-7 所列。

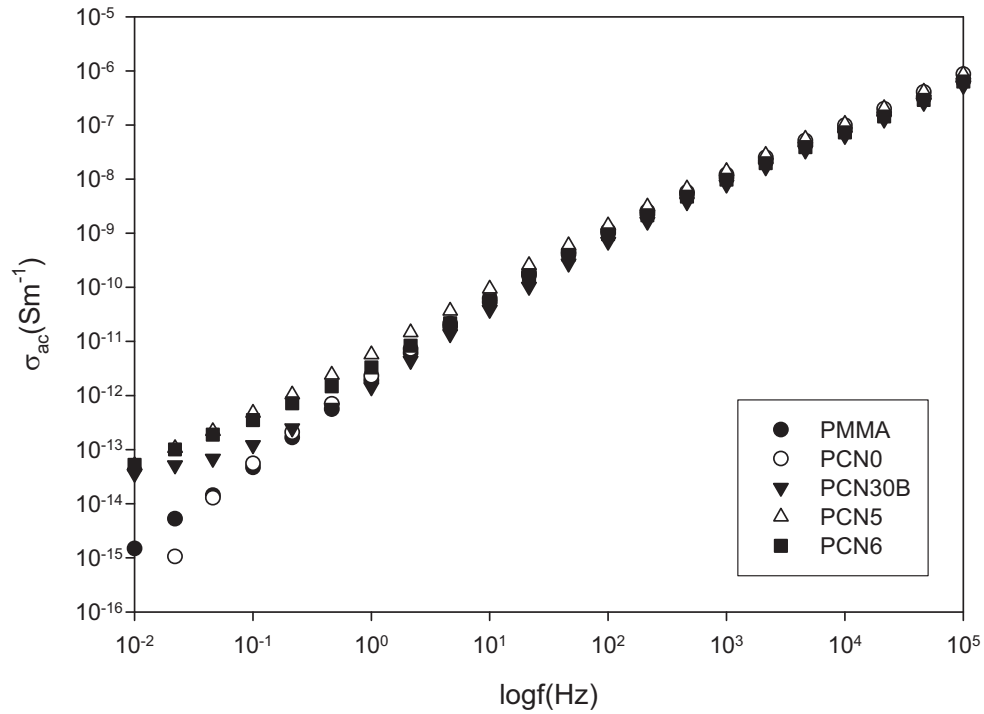


圖 4-40 介電分析複材於 60°C 之離子導電度

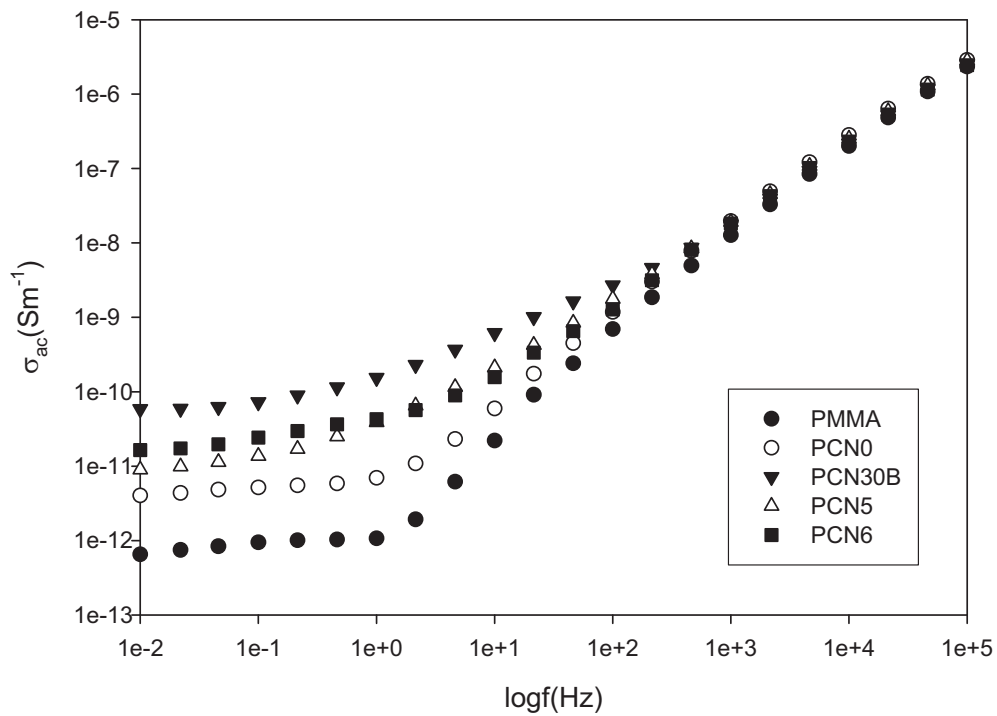


圖 4-41 介電分析複材於 130°C 之離子導電度

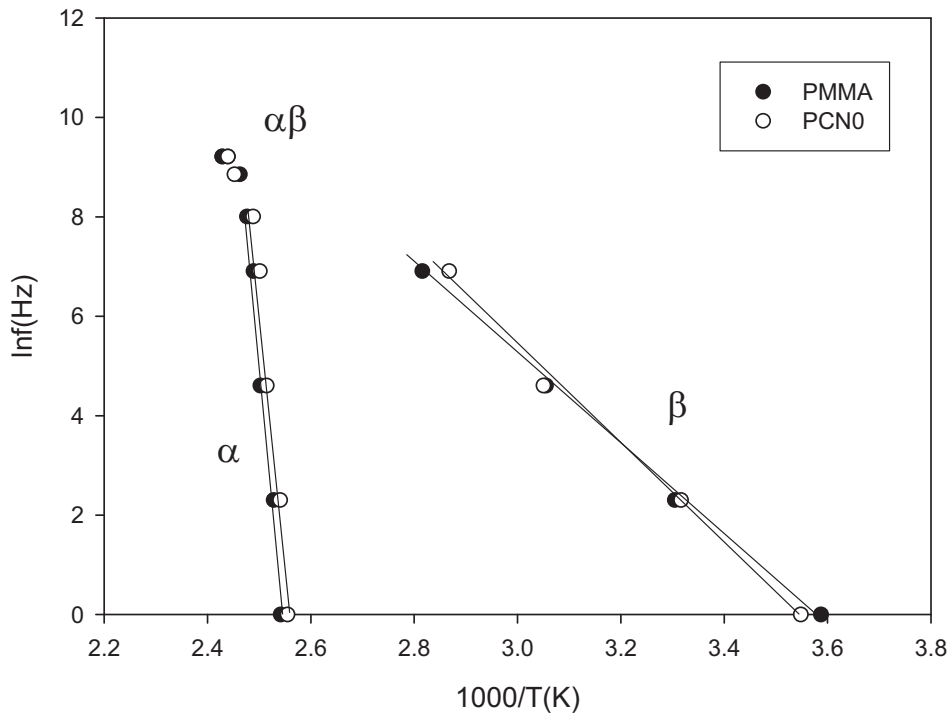


圖 4-42 介電分析 PMMA、PCN0 之 α 、 β 鬆弛行為

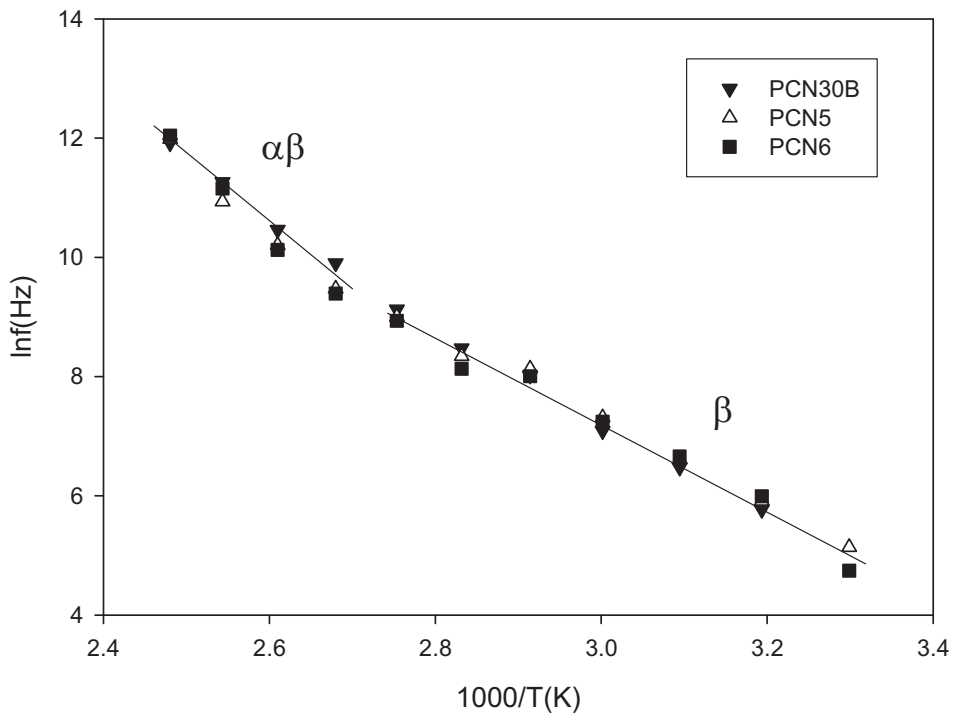


圖 4-43 介電分析複材 α 、 β 鬆弛行為

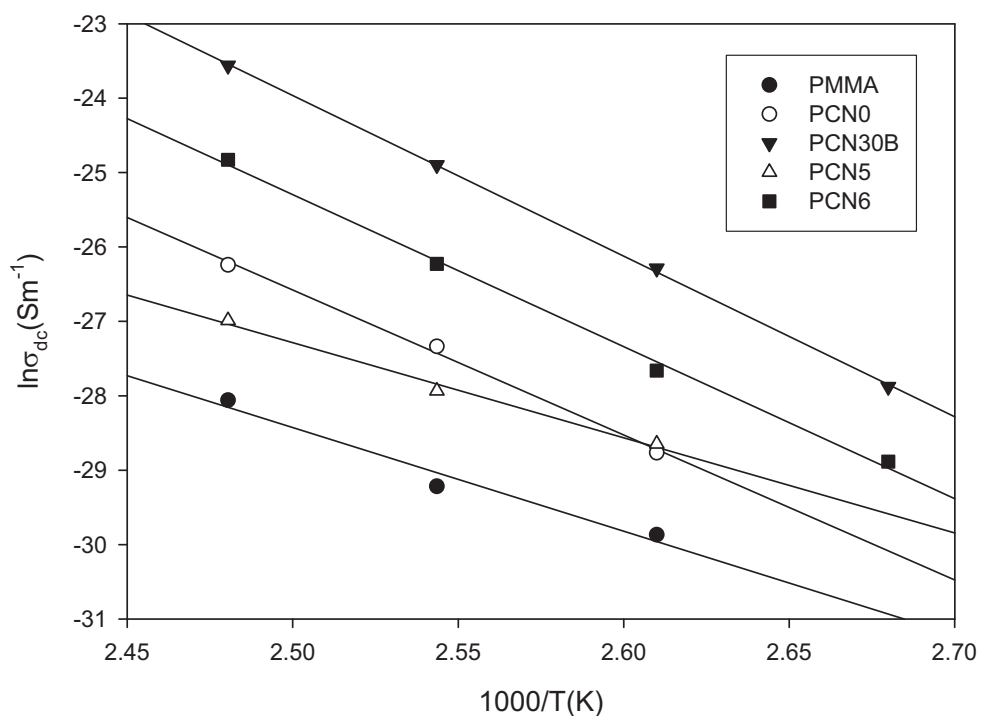


圖 4-44 Arrhenius 方程式對複材之離子導電度 (σ_{dc}) 對溫度作圖

表 4-7 界面極化與直流導電度活化能比較

Kcal/mol	ΔE_{α}	ΔE_{β}	ΔE_{MW}	ΔE_{dc}
PMMA	172.3	16.57	-	-
PCN0	234.82	16.77	49.89	46.48
PCN30B	-	16.58	63.12	60.53
PCN5	-	16.52	53.18	46.03
PCN6	-	16.4	60.72	51.51

4-4 以 POP-amine 改質純化黏土

純化黏土 Na^+ -MMT 原本層間距為 1.276nm，本身矽酸鹽層經改質劑 POP-4000 改質過後能使原本層間距增加，黏土顆粒聚集情況改善以及分散性也會改善許多。以下就未改質蒙脫土與改質劑

POP-4000 作用後作比較，層間距分析 (XRD) 與黏土分散性 (OM) 作其探討。

4-4-1 改質黏土之 XRD 分析

純化黏土本身為親水性黏土，與親油性的改質劑聚丙烯酰胺彼此不相容，所以當改質劑末端之四級胺鹽吸附在黏土矽酸鹽層表面時，由於 POP 鏈段為親油性，和親水性的黏土層親和性較低，同時主鏈形成規則排列之分子結構如圖 2-3 所示，故 Na^+ -MMT 經改質劑作用後能得到較佳的層間距效果。前人研究單胺根酸化與雙胺根酸化，兩種情況下對黏土改質的效果以單胺根酸化為較佳的方式。原因為一端為四級胺鹽吸附在黏土矽酸鹽層時，能藉著未酸化之另一端而撐開矽酸鹽層，而並非兩端同時以四級胺鹽 ($-\text{NH}_3^+$) 情況下綁住兩端的黏土層，所以我選用單胺根酸化為之後的實驗方法。

本研究以 Molar ratio (POA/CEC) = 0.2、0.4、0.6、0.8 四種比例下探討黏土改質機制。在此先定義未改質蒙脫土為 MMT，Molar ratio=0.2 下為 MMT1，至 Molar ratio=0.8 下為 MMT4 以此類推。結果發現 Molar ratio=0.4-0.6 之間， Na^+ -MMT 的層間距 (d spacing) 增加最快，隨著改質劑濃度的增加層間距有增加的趨勢如表 4-8 (a)。表 4-8 (b) 為 TGA 實測黏土無機比例，(c) 為理論值。圖 4-45 為改質劑添加之臨界點對黏土層間距的影響，在 Molar ratio=0.2~0.4 時，改質劑對蒙脫土本身影響不大。在 Molar ratio=0.6~0.8 時，研究顯示為較佳的改質比例。圖 4-46 為黏土改質

XRD 分析，結果由布拉格定律推算出黏土的層間距，從原先的 1.276 nm 隨著改質劑量的增加，可以使層間距鬆動至 9.19nm 左右。

表 4-8 改質純化黏土層間距與組成分析

複材	層間距 (nm)	黏土含量 (%)	改質黏土	層間距 ^(a) (nm)	實際 ^(b) 有機/無機比	理論 ^(c) 有機/無機比
PCN0	1.298	5.60	MMT	1.276	-	-
PCN1	1.71	5.65	MMT1	1.70	55/45	52/48
PCN2	1.77	5.73	MMT2	1.88	65/35	65/35
PCN3	7.68	5.39	MMT3	9.09	74/26	73/27
PCN4	8.78	5.22	MMT4	9.19	79/21	79/21

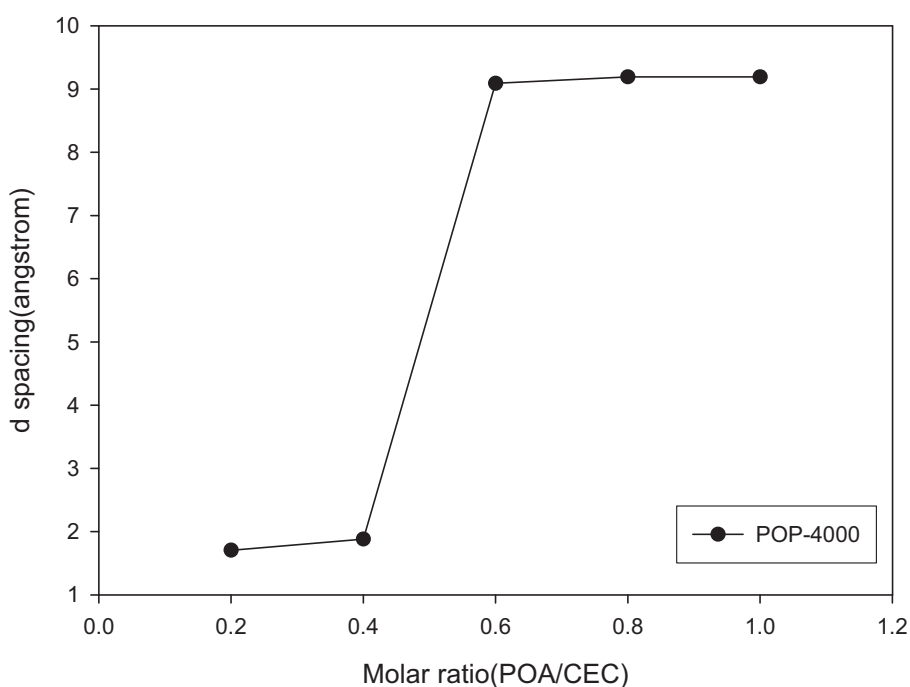


圖 4-45 改質劑添加之臨界點對黏土層間距的影響

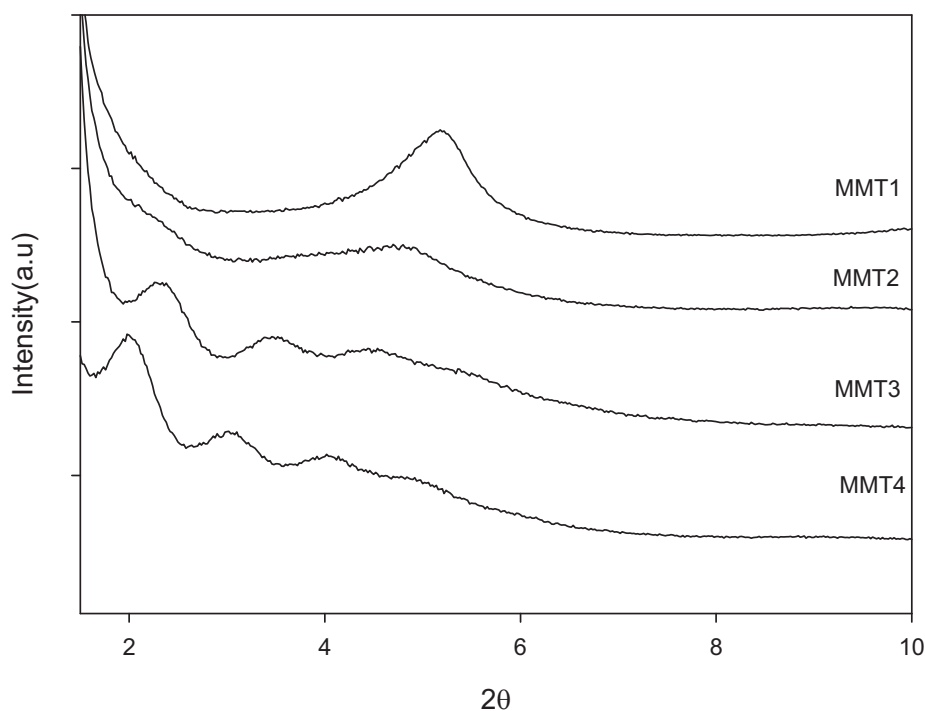


圖 4-46 不同改質比例之下黏土的層間距變化

4-4-2 黏土改質之熱重組成分析

研究改質黏土最重要的是分析無機黏土實際含量，因為有機改質劑與無機黏土的矽酸鹽層間的反應並非百分之百完全結合，所以必需藉著 TGA 來分析來改質過後的蒙脫土實際上無機黏土的含量，並藉由從室溫燃燒至 800°C，討論改質黏土之熱安定性。圖 4-47 為改質純化黏土之組成分析，實際上的無機黏土含量與理論上改質劑所添加的量相差不多。例如 Molar ratio (POA/CEC) = 0.2 時，理論上無機黏土含量為 52% (如表 4-8 (c))，但是實際上無機黏土含量卻為 55% (如表 4-8 (b))，其他改質黏土比例如表 4-8 所列

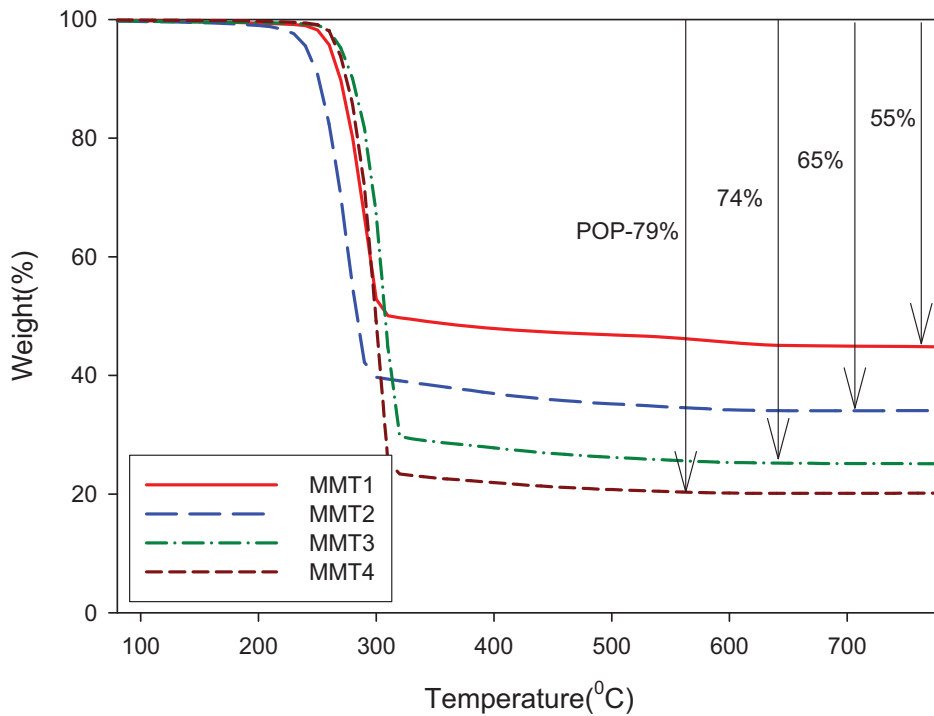


圖 4-47 改質純化黏土之熱重組成分析

4-5 PMMA 直接混摻 POP-amine 改質黏土之融熔法製備

為了增加 PMMA 的力學性質和熱安定性，填充無機黏土來改質高分子基材是最常見的方法，因具有良好的改善效果，所以在工業上的應用相當廣泛。

影響複材機械性質主要受到填充劑之分散性和與基材之間相容性好壞所影響，即若黏土能夠均勻分散在基材當中，即可將此複材視為一連續體，對於複材的機械性質有著重要的影響。在微觀分散性質方面，可藉由 XRD、TEM、SEM 進行微觀結構觀察及黏土在基材中分散之狀況，同時輔以 OM 光學顯微鏡觀察黏土顆粒分散狀況、DSC(玻璃轉移溫度

的轉變)和利用 DMA 進行熱動態機械性質的分析，並量測不同改質黏土濃度下，在基材中的機械性質影響。TMA 可以分析複材受熱時，在荷重下樣品尺寸一唯方向的變化，結果可比較不同改質黏土下的奈米複材，其熱膨脹性的改變。DEA 介電分析，觀察黏土在複材中分散的效果，以及在低頻時討論界面極化發生的現象，結果討論以 electric loss modulus, $M''(M''=\varepsilon''/\varepsilon'^2+\varepsilon''^2)$ 對頻率作掃描以及不同混煉方式之 M'' 濃度效應，和 PMMA 高分子的介電鬆弛圖譜。在複材中討論 POP-4000 的增加，對複材系統當中離子導電度的影響以及界面極化現象探討，分析溫度或頻率的改變對其離子導電度變化的影響。



4-5-1 PMMA/有機奈米黏土複材分散性與微結構分析

4-5-1-1 複材之 XRD 分析

圖 4-48 為 PCN0 到 PCN4 五個複材之 XRD 分析，藉由融熔混煉的方式，使得 PMMA 進入到黏土層間距，使黏土層剝離。在低改質濃度 PCN1、PCN2，XRD 強度較大繞射鋒較窄，代表著黏土被層插效果有限，黏土晶格沒有被破壞。在高改質濃度 PCN3 與 PCN4 之複材，由於黏土層間距加大，在融熔混煉過程中 PMMA 會跑進到黏土層間，破壞黏土層的晶格，導致繞射鋒較寬和強度減弱現象。

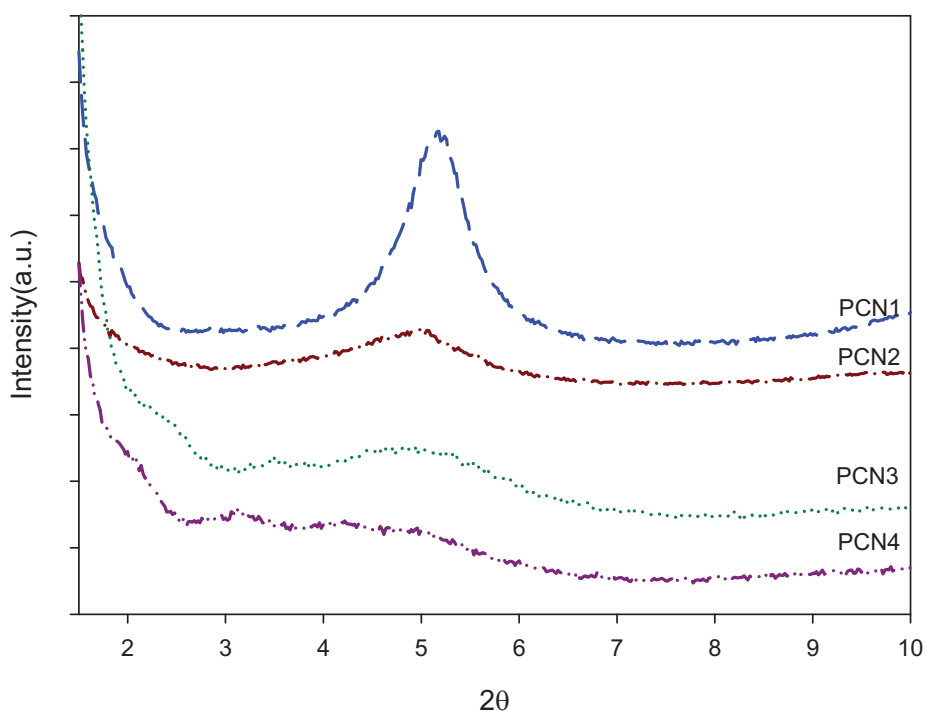


圖 4-48 複材在不同改質蒙脫土比例下層間距分析

4-5-1-2 光學顯微鏡與穿透式電子顯微鏡之觀察

圖 4-49 為 PCN1，在 POP-4000 改質蒙脫土比例為 Molar ratio (POA/CEC) = 0.2 下，觀察未改質的蒙脫土 Na^+ -MMT 經改質劑聚丙烯酰胺改質過後，在塑譜儀混煉情況下分析改質黏土與基材相容性比較，結果 PCN1 還是可以觀察到黏土顆粒還是很多，黏土聚集的情形也是很明顯。圖 4-50 為 PCN2 在 OM 800 倍下所觀察，由於改質劑比例的增加影響和塑譜儀混煉條件下，混煉下剪切力的關係導致黏土顆粒被打散，分布於基材 PMMA 當中，所以黏土聚集情況降低了。圖 4-51 為 PCN3，觀察到黏土顆粒消失，以及聚集情況降低。直到 POP-4000 改質至 Molar ratio = 0.8 之 PCN4 時，如圖 4-52，顆粒消失了，可見改質劑 POP-4000 有降低黏土

聚集與減少黏土顆粒數目之功能。

圖 4-53 為 PCN1 一萬倍下，黏土聚集比純化黏土來的好。隨著改質劑量的增加，如圖 4-54 為 PCN2 在一萬倍觀察下，黏土則有層插現象，導致黏土層被分散開。圖 4-55 為 PCN3 在一萬倍觀察下，黏土層有插層現象與些許剝離情況；圖 4-56 為 PCN4 在一萬倍觀察下，可見改質劑 POP-4000 量的增加，對黏土而言有明顯層插與剝離作用。

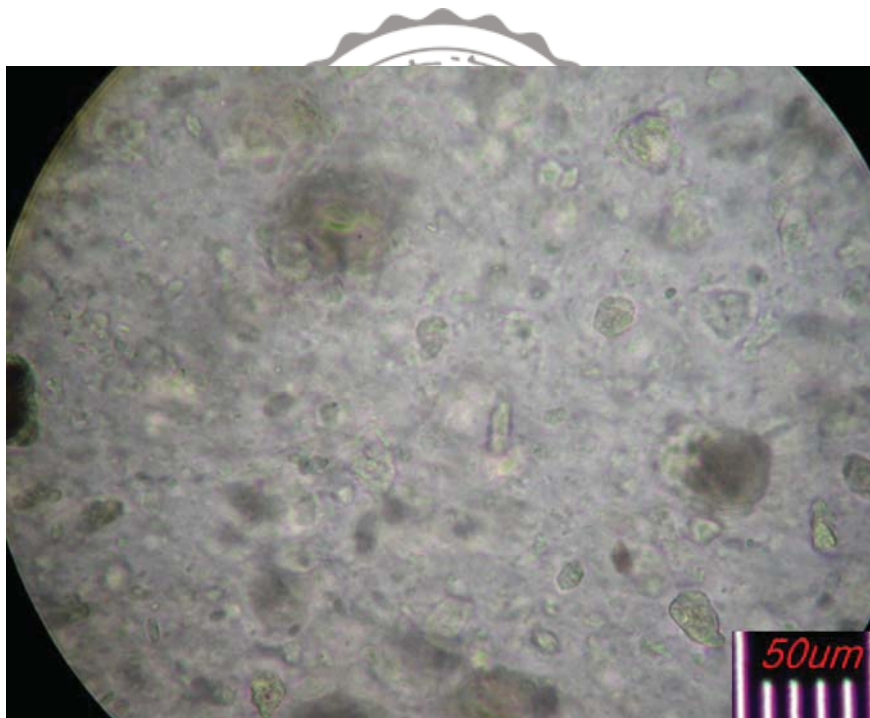


圖 4-49 融熔法 PCN1 之 OM 圖

(magnification=800X)

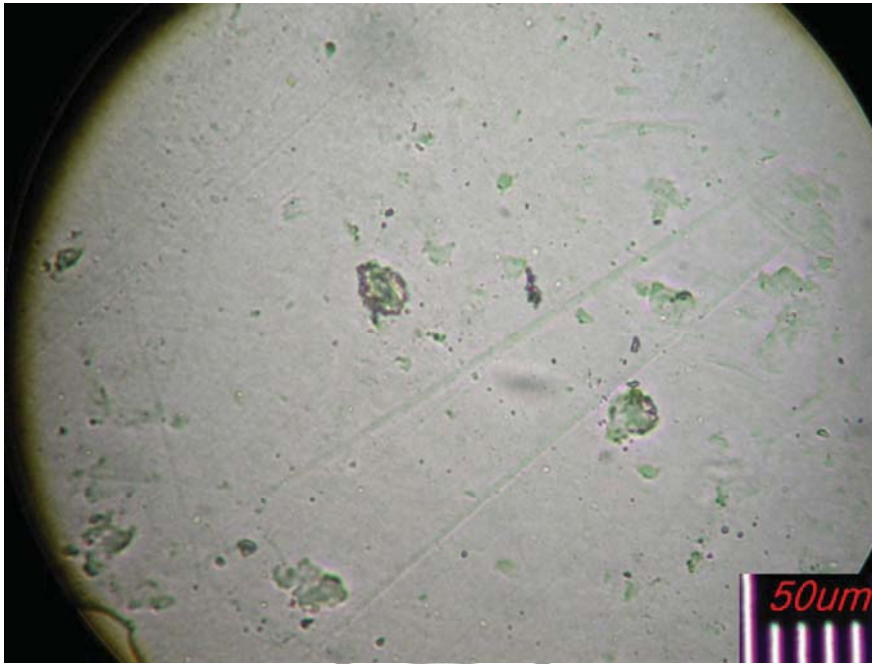


圖 4-50 融熔法 PCN2 之 OM 圖
(magnification=800X)



圖 4-51 融熔法 PCN3 之 OM 圖
(magnification=800X)

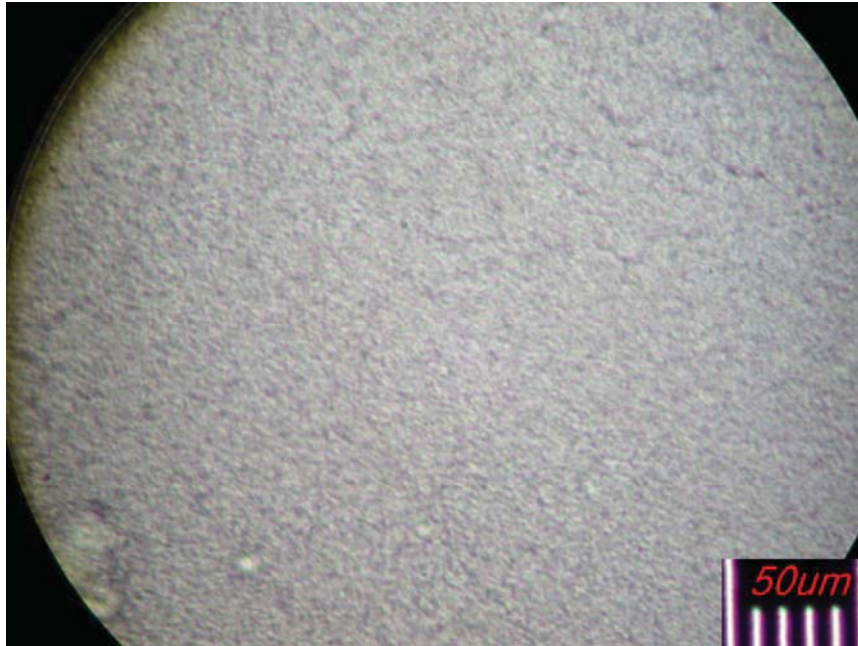


圖 4-52 融熔法 PCN4 之 OM 圖
(magnification=800X)

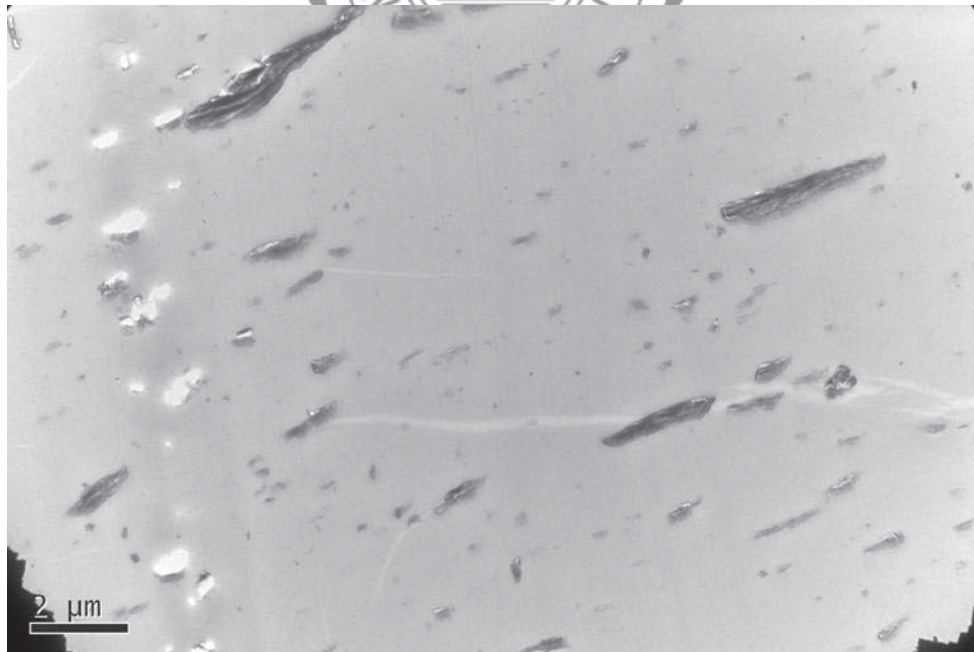


圖 4-53 融熔法 PCN1 之 TEM 圖
(magnification=10KX)

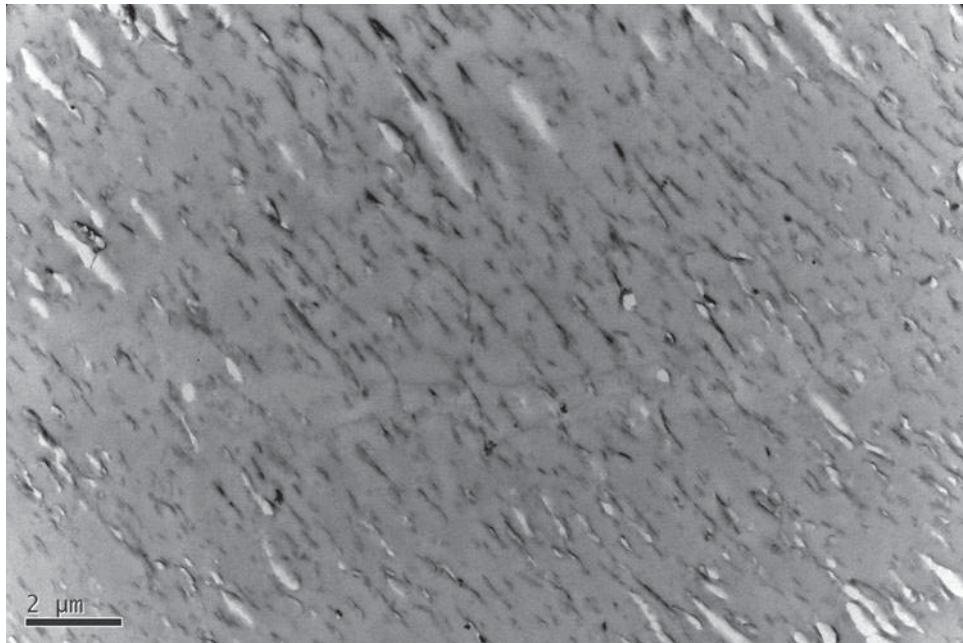


圖 4-54 融熔法 PCN2 之 TEM 圖
(magnification=10KX)

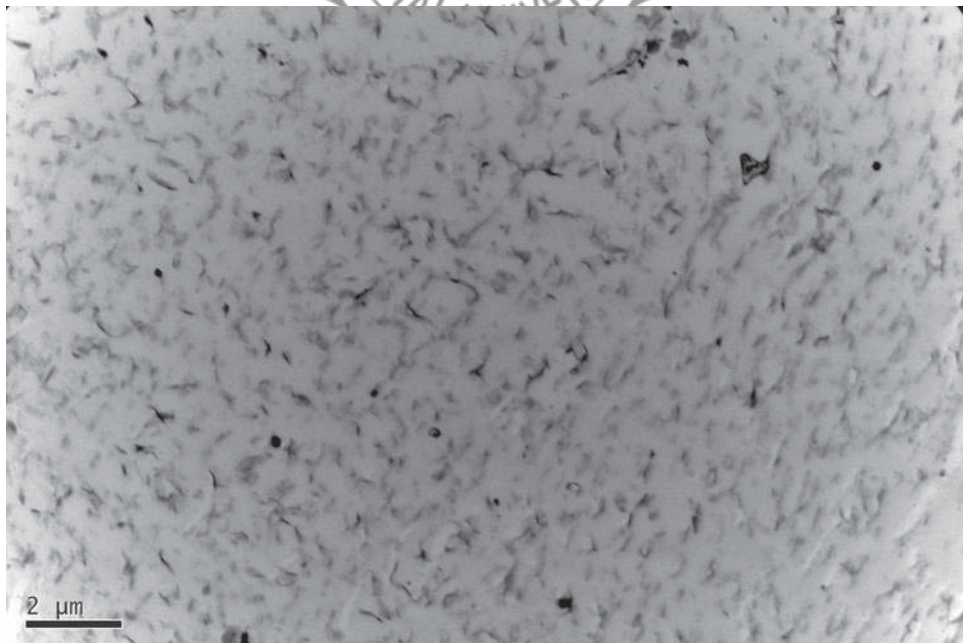


圖 4-55 融熔法 PCN3 之 TEM 圖
(magnification=10KX)

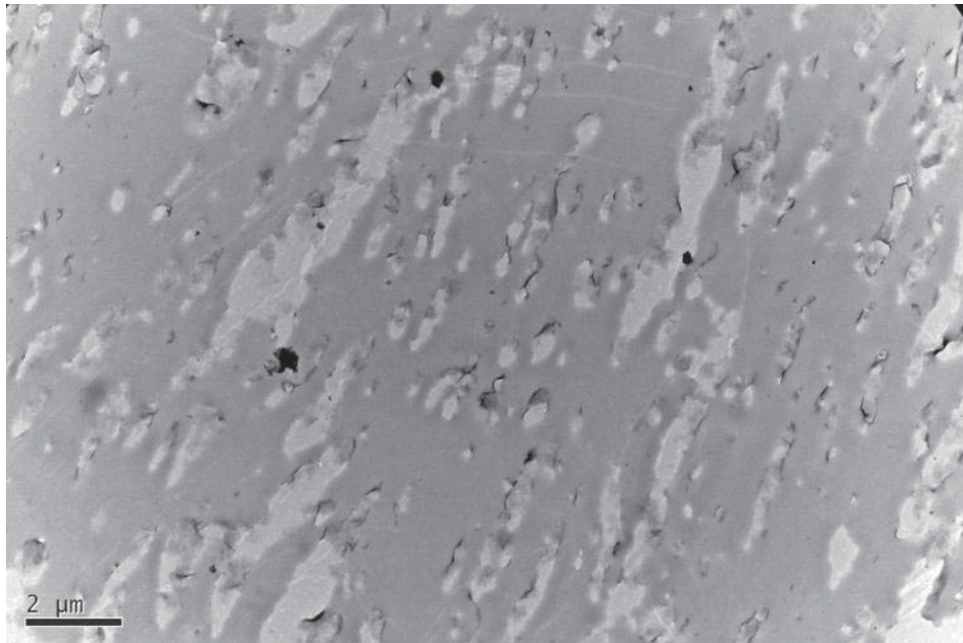


圖 4-56 融熔法 PCN4 之 TEM 圖
(magnification=10KX)

4-5-2 熱分析

4-5-2-1 複材熱重組成分析

本實驗利用 TGA 分析來測定複材之熱安定性，並藉由燃燒至 800°C，最後複材所殘餘之含量，計算出複材中黏土的濃度是否與原始添加量有所差異。圖 4-57 為 TGA 分析複材曲線圖，最大裂解溫度如表 4-8 所示，結果發現改質劑對基材 PMMA 並沒有絕對的影響。基材 PMMA 最大裂解溫度為 376.08°C，無黏土添加含量，其複材的黏土添加量也與預先添加量之值近似。

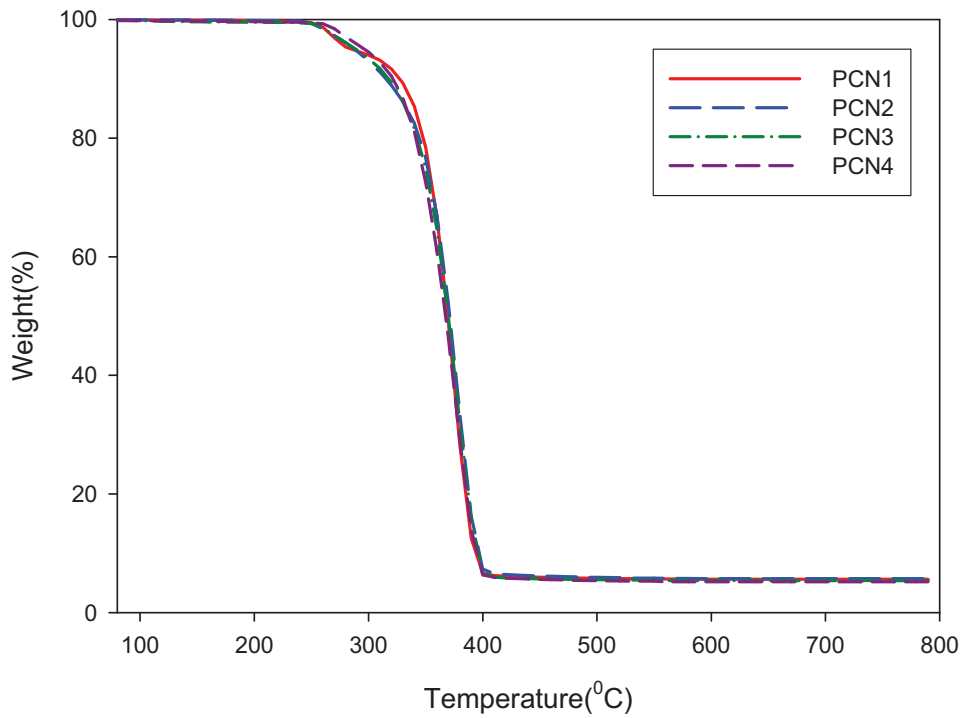


圖 4-57 複材改質之 TGA 曲線圖

表 4-9 PMMA 奈米黏土複材之熱重分析結果

複材	最大裂解溫度 ^{°C}	黏土含量(%)
PMMA	376.08	-
PCN0	376.65	4.59
PCN1	374.06	5.65
PCN2	377.7	5.73
PCN3	376.61	5.39
PCN4	377.25	5.22

4-5-2-2 熱差掃描分析

玻璃轉移溫度是指塑料微觀高分子鏈開始具有大鏈節運動的溫度。若應用溫度低於玻璃轉移溫度，高分子鏈運動大部分被凍結，塑料呈現剛性硬脆之玻璃態；若應用溫度高

於玻璃轉移溫度，高分子鏈可自由運動，塑件呈現柔軟繞曲因此玻璃轉移溫度為塑料發生玻璃態-橡膠態相轉移的溫度。圖 4-58 為 DSC 分析奈米複材之玻璃轉移溫度，基材 PMMA T_g 為 103.73°C ，PCN0 為 103.98°C ，當 PMMA 添加 5wt% 未改質黏土時，玻璃轉移溫度並沒有增加，可見未改質的蒙脫土對基材的熱性質並沒有提升的作用，原因可能是矽酸鹽層並沒有被撐開甚至沒有被剝離情況，始得高分子鏈易運動，不容易被侷限在矽酸鹽層間，所以玻璃轉移溫度低。PCN1 其玻璃轉移溫度 103.25°C ，由於改質劑添加的原因使得 T_g 降低，直到 PCN4 時 T_g 最低，其中 POP-4000 此時含量為 20wt%；由於改質劑量增多的原故，導致高分子鏈變的比較容易轉動以致於玻璃轉移溫度降低。表 4-10 為奈米複材 DSC 之玻璃轉移溫度列表。

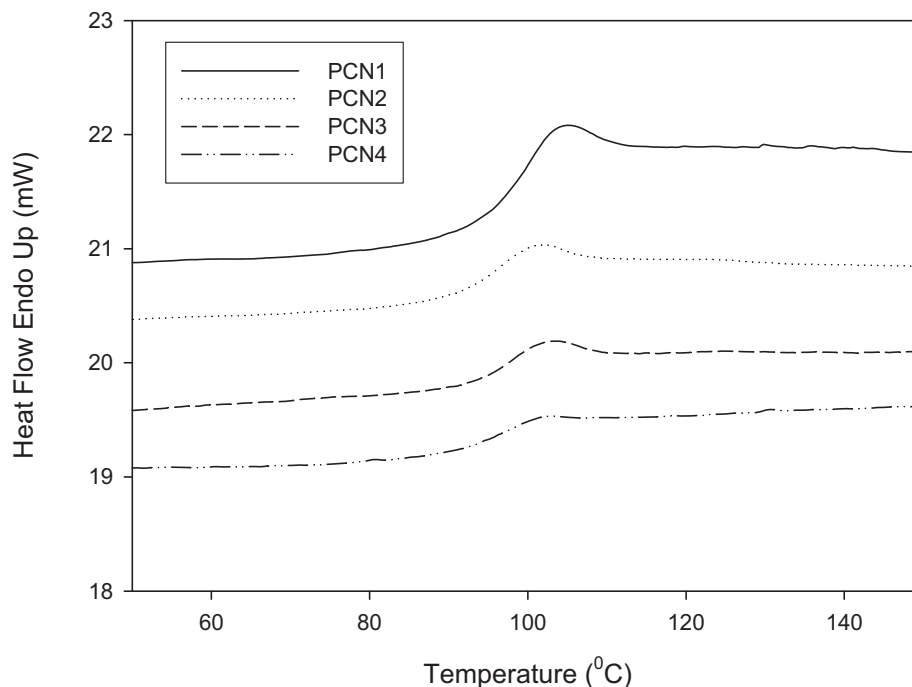


圖 4-58 複材玻璃轉移溫度比較

表 4-10 複材之玻璃轉移溫度

	PMMA	PCN0	PCN1	PCN2	PCN3	PCN4
玻璃轉移溫度(°C)	103.73	103.98	103.25	102.34	102.10	100.94

4-5-3 動態機械性質分析

在熱動態機械性質分析上，以固定頻率對黏土改質之雙成份複材做升溫之掃描結果，當複材之儲存模數對溫度作圖時，可觀察到儲存模數隨著溫度上升而呈現先升後降的趨勢，如圖 4-59。結果發現添加未改質黏土的 PCN0 與基材 PMMA 模數接近，原因可能是未改質的黏土，矽酸鹽層並未被打開，導致無法均勻分散於高分子中，也因為高分子鏈無法受限於矽酸鹽層中，以至於熱動態機械性質分析上差異性不大。而 PCN1 複材其儲存模數有提升之趨勢，因為在升溫的過程中，高分子因為得到足夠的自由體積而開始轉動，因為改質劑使黏土矽酸鹽層間鬆動，使在黏土加入後，因為高分子鏈受限於矽酸鹽層，因此可得到較高的儲存模數。並可觀察到於 100~140°C 間模數急劇下降，此階段為玻璃態進入橡膠態，並由 E'' 對溫度作圖可得如圖 4-60 之結果，圖中可觀察到 95~105°C 間有非晶型高分子鏈轉動而產生的特性峰，可將此特性峰視為玻璃轉移溫度。列表如表 4-11，其中以 PCN1 在溫度 30°C、50°C 及 70°C 時模數為最高，PCN4 則機械模數最低。

由特性峰判讀玻璃轉移溫度，以 PCN1 複材提昇較為明

顯。綜合以上結果，添加有機黏土對複材之機械性質有正面之補強效果，其中以 PCN1 有機黏土對複材機械性質之補強效果較佳，但是改質劑量的多寡也會影響到玻璃轉移溫度。複材 PCN3、PCN4 由於改質劑 POP-4000 添加量增加，故在 DMA 分析上會多了特性峰，分別為 -56.5°C 以及 -60.26°C 。

表 4-11 複材之儲存模數 E' 與玻璃轉移溫度

複材	E'_{30} (MPa)	E'_{50}	E'_{70}	$T_g(^{\circ}\text{C})$	
PMMA	138.3 ± 28.5	126.6 ± 25.2	118.4 ± 21.9	104.7	-
PCN0	129.9 ± 20.5	119.2 ± 25.7	112.2 ± 22.4	103.42	-
PCN1	149.9 ± 21.5	139.8 ± 17.6	128.9 ± 18.9	105.74	-
PCN2	126.9 ± 21.0	111.8 ± 15.6	96.9 ± 23.3	96.89	-
PCN3	84.9 ± 14.3	76.9 ± 12.6	67.7 ± 17.4	95.95	-56.51
PCN4	72.6 ± 12.2	64.9 ± 14.2	58.3 ± 16.6	94.70	-60.26

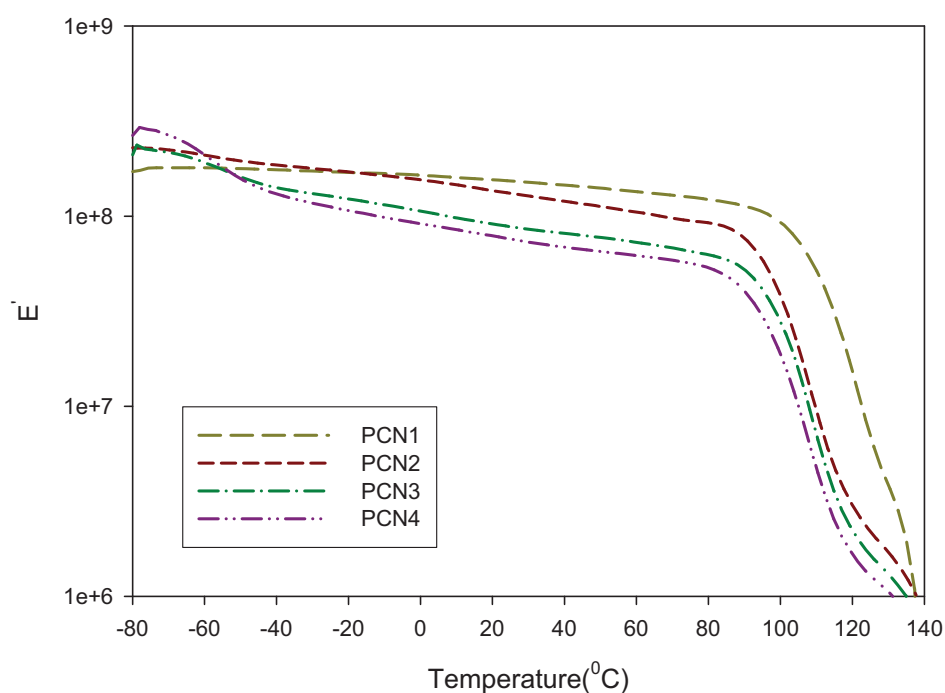


圖 4-59 DMA 分析複材之儲存模數 E'

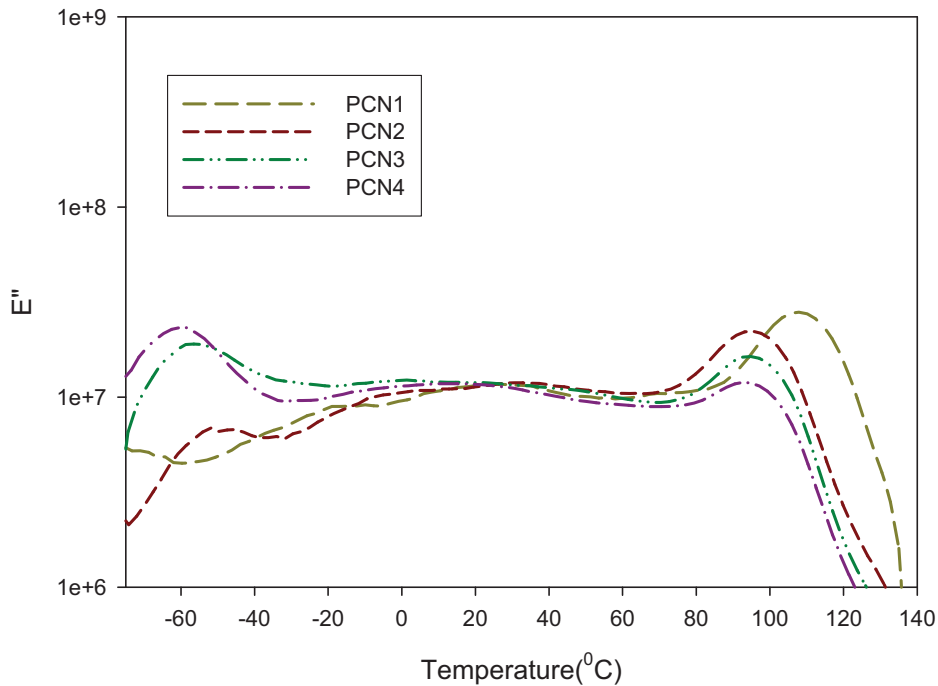


圖 4-60 DMA 分析複材之損失模數 E''

4-5-4 介電性質分析

4-5-4-1 複材定頻下溫度掃描討論

圖 4-61、4-62 為複材在定頻 10Hz 下介電分析。圖 4-61 在頻率 10Hz 下，可以觀察到改質劑比例的增加，介電常數可以獲得提升，其中以 PCN4 介電常數最高。圖 4-62 在頻率 10Hz 下，PCN1 有很明顯的 α 與 β 特性峰，隨著改質劑的增加導致 ϵ'' 以級數倍增加而遮蔽了原有的 α 與 β 鬆弛行為。在低頻時複材中偶極矩跟的上電場變化，所以 ϵ' 、 ϵ'' 變大；反之隨著頻率升高，複材中偶極矩跟不上電場變化，所以 ϵ' 、 ϵ'' 變小如圖 4-63、圖 4-64。

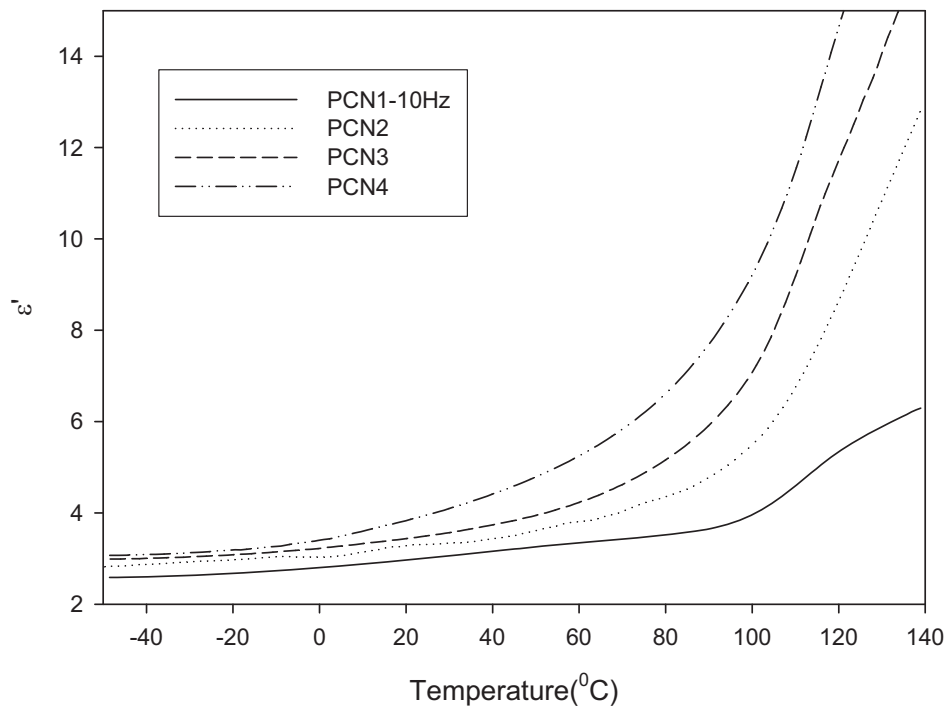


圖 4-61 複材在定頻 10Hz 下介電常數 (ϵ')

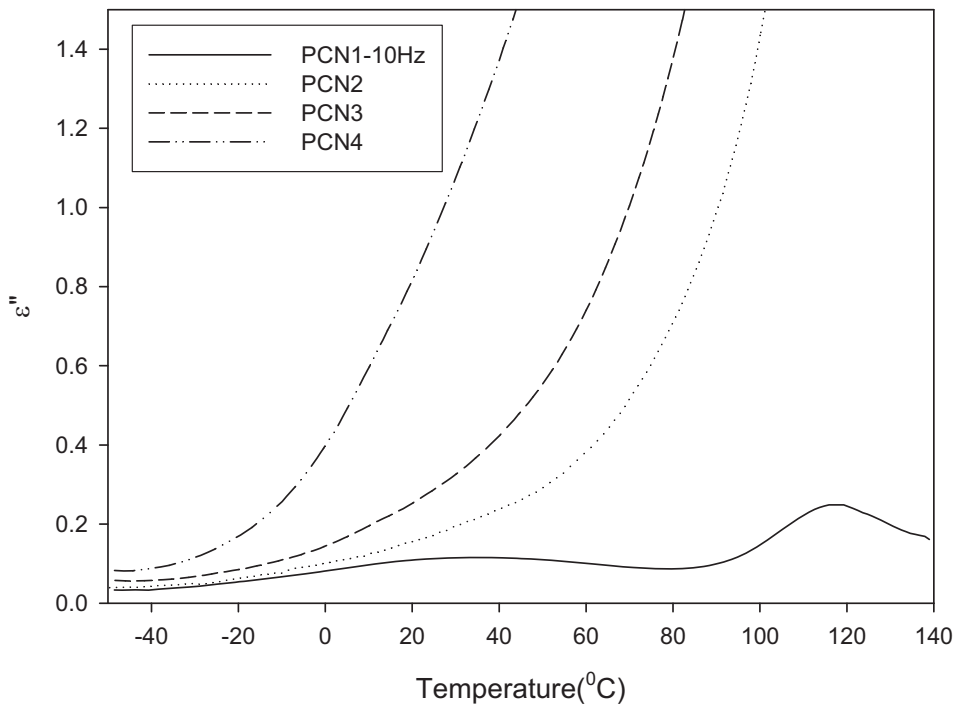


圖 4-62 複材在定頻 10Hz 下損失常數 (ϵ'')

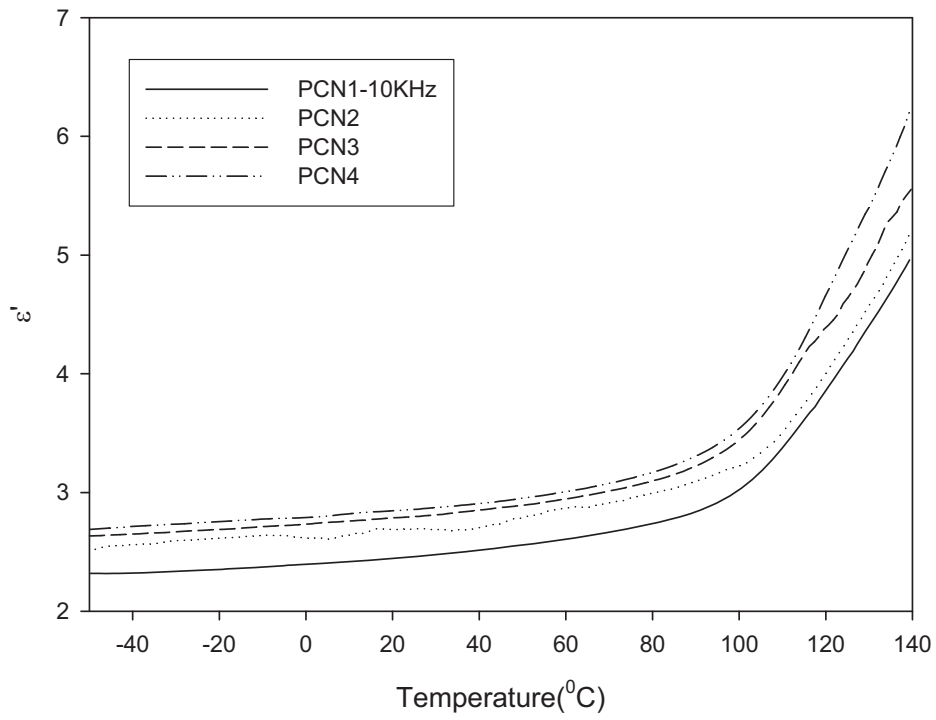


圖 4-63 複材在定頻 10KHz 下介電常數 (ϵ')

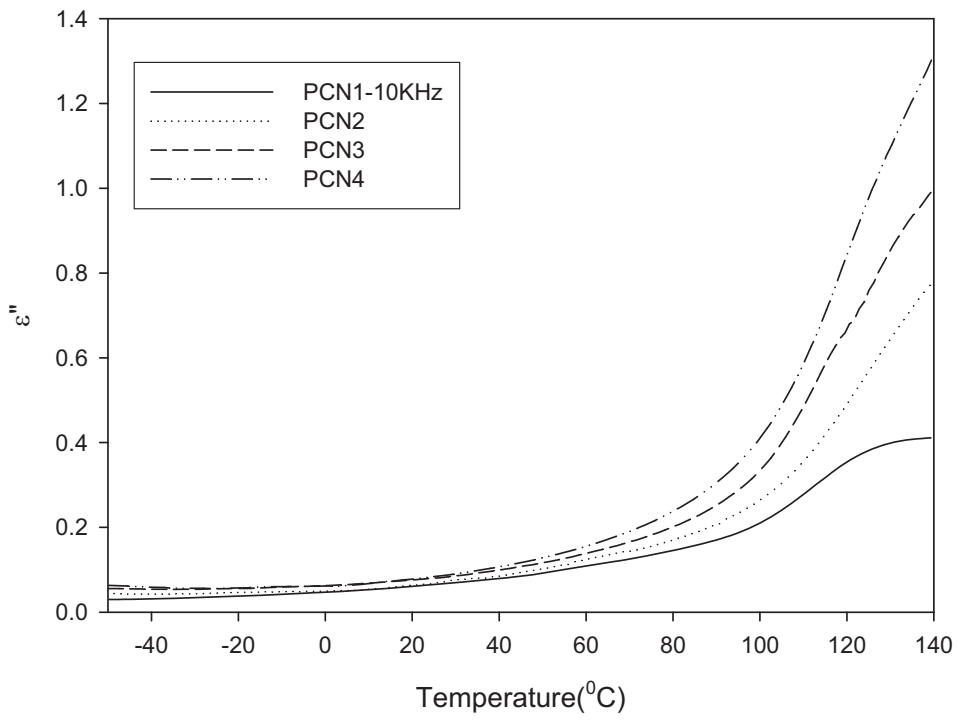


圖 4-64 複材在定頻 10KHz 下損失常數 (ϵ'')

4-5-4-2 複材定溫下頻率掃描討論

圖 4-65 為溫度 60°C 觀察損失常數變化，PCN1 低頻時有出現微弱的 α 鬆弛行為，與高頻的 β 鬆弛行為區分明顯。隨著純化黏土被改質劑改質，黏土層被插層分散性變好，使得損失常數提高，其中以 PCN4 最高。圖 4-66 中由於溫度過了 T_g ，複材中高分子鏈段可以有很明顯的改變，導致 PCN1 在低頻時損失常數能有上揚的現象；PCN2 到 PCN4 由於添加改質劑關係，損失常數增加很快進而遮蔽了原有的 β 鬆弛行為。

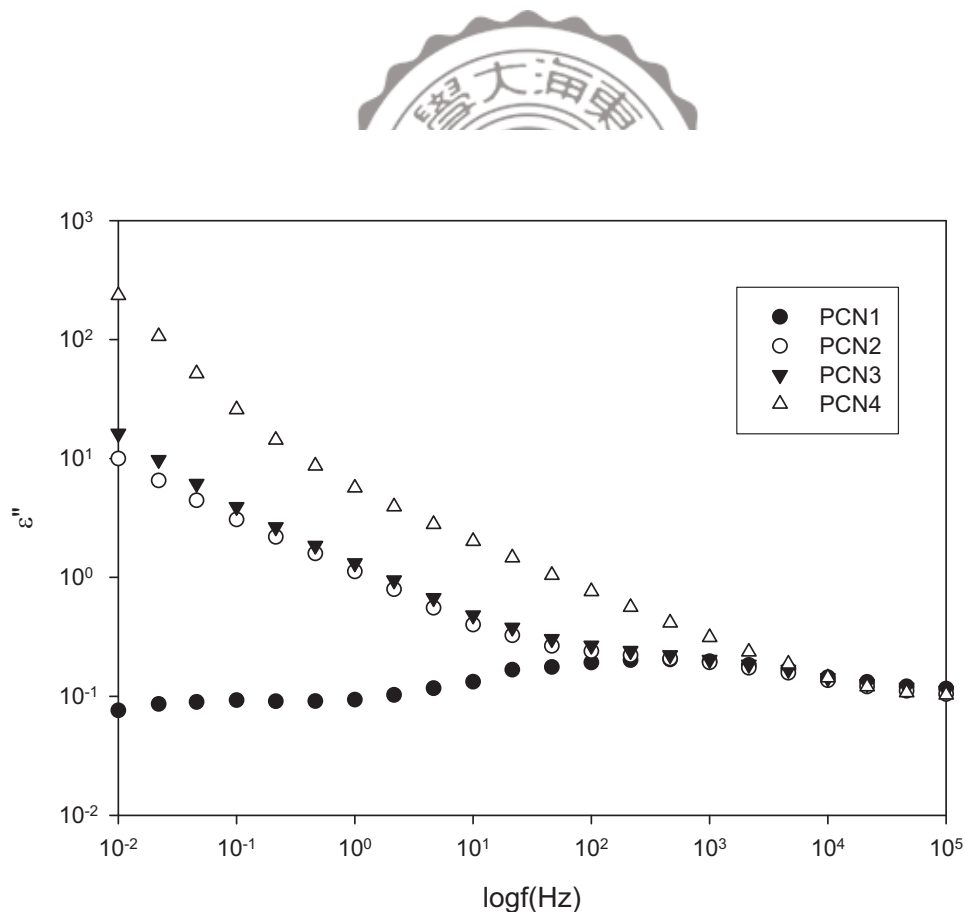


圖 4-65 在 60°C ($T < T_g$) 觀察複材之鬆弛行為

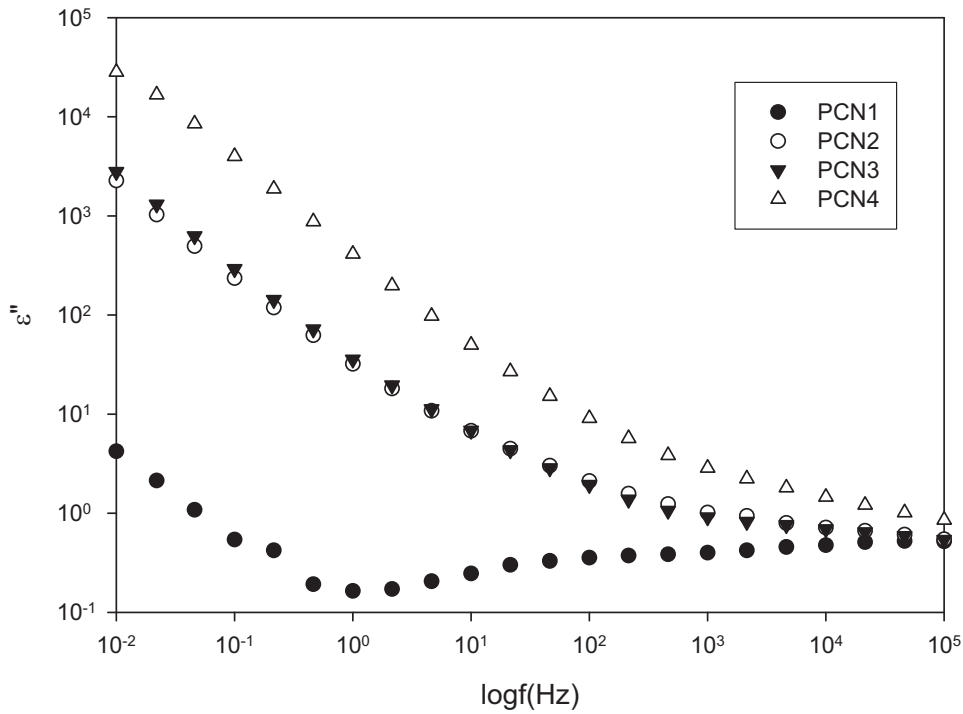


圖 4-66 在 130°C ($T > T_g$) 觀察複材之鬆弛行為

4-5-4-3 複材界面極化現象討論

圖 4-67、圖 4-68 為複材黏土分散性之界面極化分析，分別觀察 T_g 以下和 T_g 以上界面極化變化情形。圖 4-67 中發現以 POP-amine 改質純化黏土的複材，在改質劑比例跨越了臨界濃度，黏土層有部分剝離或層插開，界面極化效應變多了，所以在低溫時就能有界面極化現象產生，並且改質比例越高越容易有界面極化現象產生。與原位聚合法製備的複材不同的地方是 PCN5、PCN6 以及 PCN30B，界面極化產生要在複材 T_g 附近，溫度要夠高才能夠發生。圖 4-68 中隨著溫度的提高，在 PCN2 之後的複材開始有兩種鬆弛行為產生，而 PCN4 左邊的特性峰主要為界面極化現象所造成，右邊的特性峰在高溫部分可能由 $\alpha\beta$ 重疊所產生。

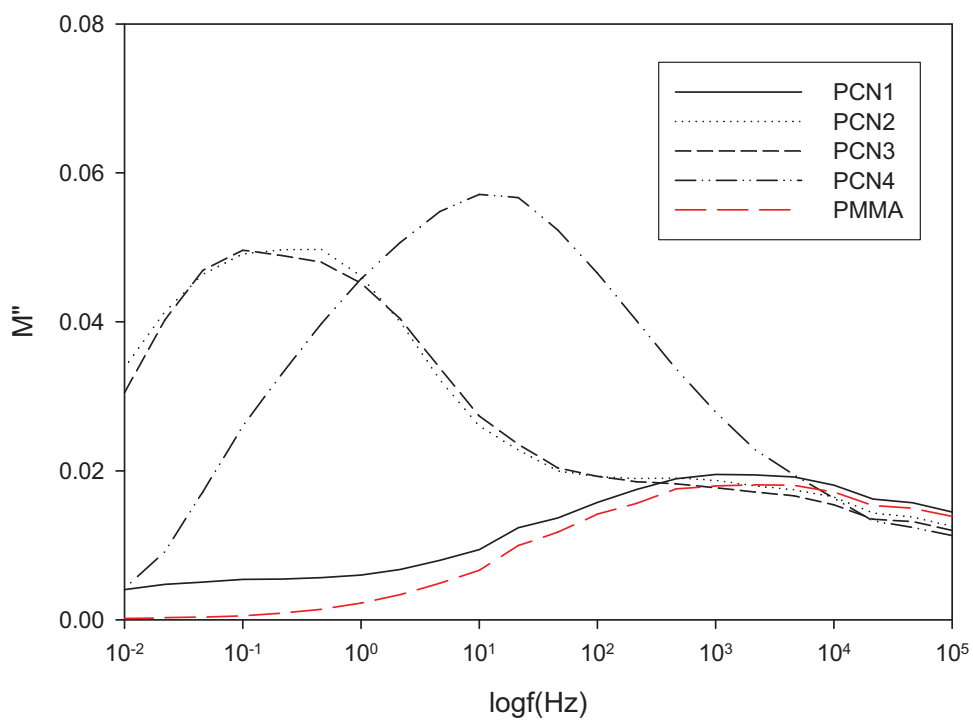


圖 4-67 介電分析定溫 60°C 下損失模數

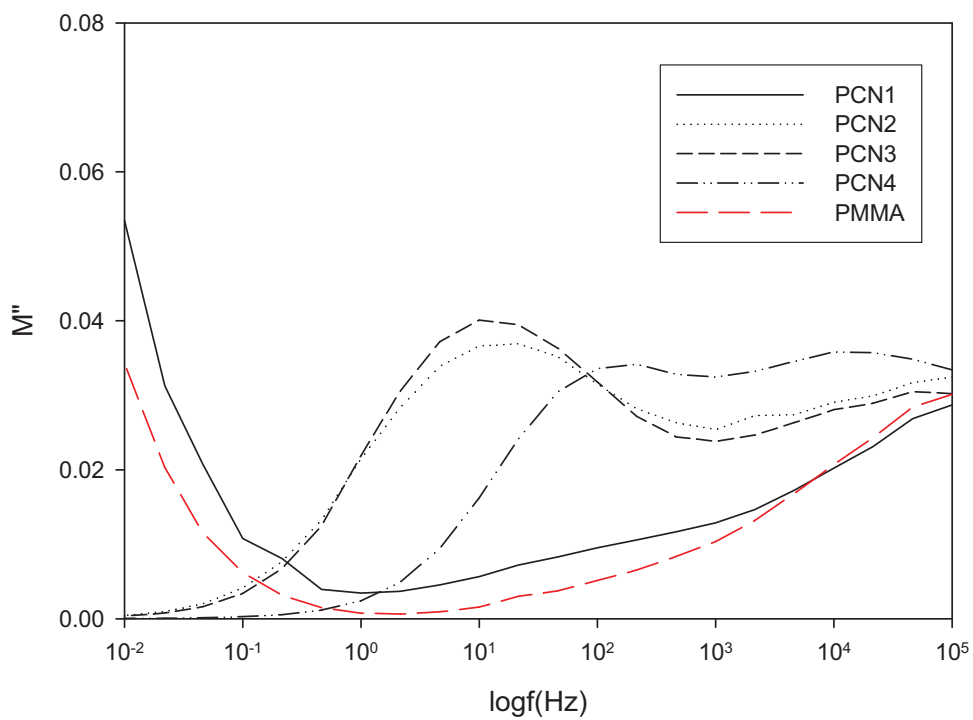


圖 4-68 介電分析定溫 130°C 下損失模數

4-5-4-4 Cole-Cole Plot 分析複材中界面極化程度

Cole-Cole Plot 可以簡單解釋 MWS 在複材中效應的多寡，其中介電強度為 $\Delta\epsilon$ ，可用來判斷複材中界面極化之情況， $\Delta\epsilon$ 又可視作為 Cole-Cole Plot 下複材之半徑，介電強度越高 M'' v.s M' 圖形之半徑則越大。圖 4-69、圖 4-70 為 Cole-Cole Plot 在 60°C 、 130°C 兩種溫度下之界面極化分析。圖 4-69 中，由於複材處於玻璃態下，所以損失模數低，介電強度也不高，PMMA 在最右側主要為 β 特性峰，隨著改質比例的增加 $\Delta\epsilon$ 也有增強現象，界面極化行為產生。圖 4-70 中，複材處於橡膠態高分子鏈容易運動所以損失模數 (M'') 都有上升的現象，其中 PMMA 與 PCN1 在 M' 低段部分有上揚趨勢，過了純化黏土改質臨界濃度時，界面極化行為半圓產生；PCN2 與 PCN3 左側半圓為界面極化所造成，右側半圓可能由複材中高分子鏈段運動所構成；PCN4 中 Cole-Cole Plot 兩個半圓則較往左半邊移動。

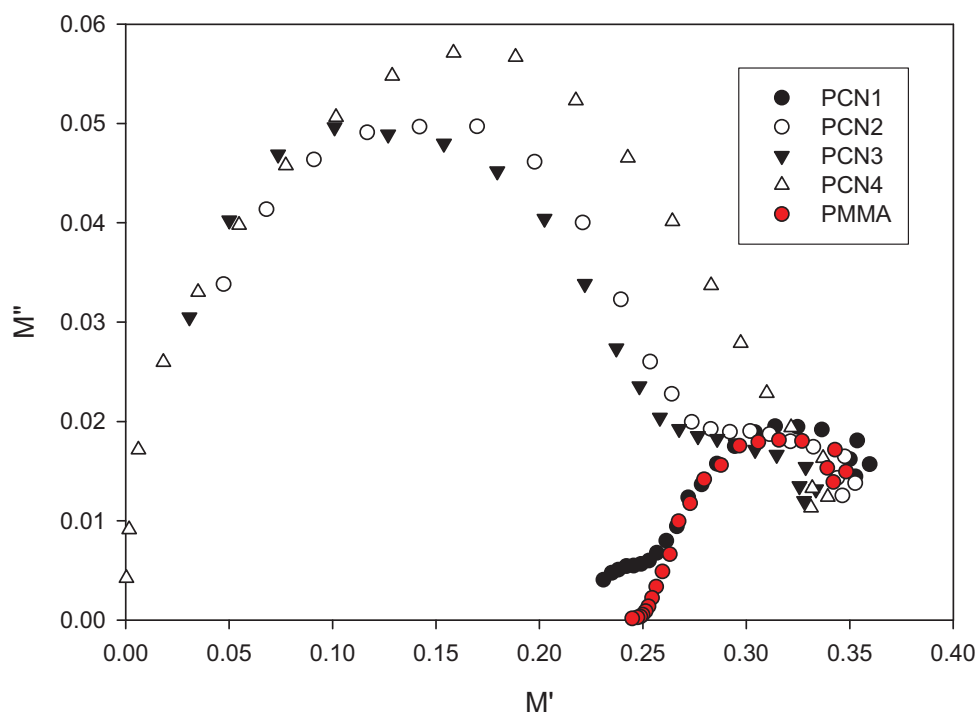


圖 4-69 Cole-Cole Plot 在 60°C 下界面極化分析

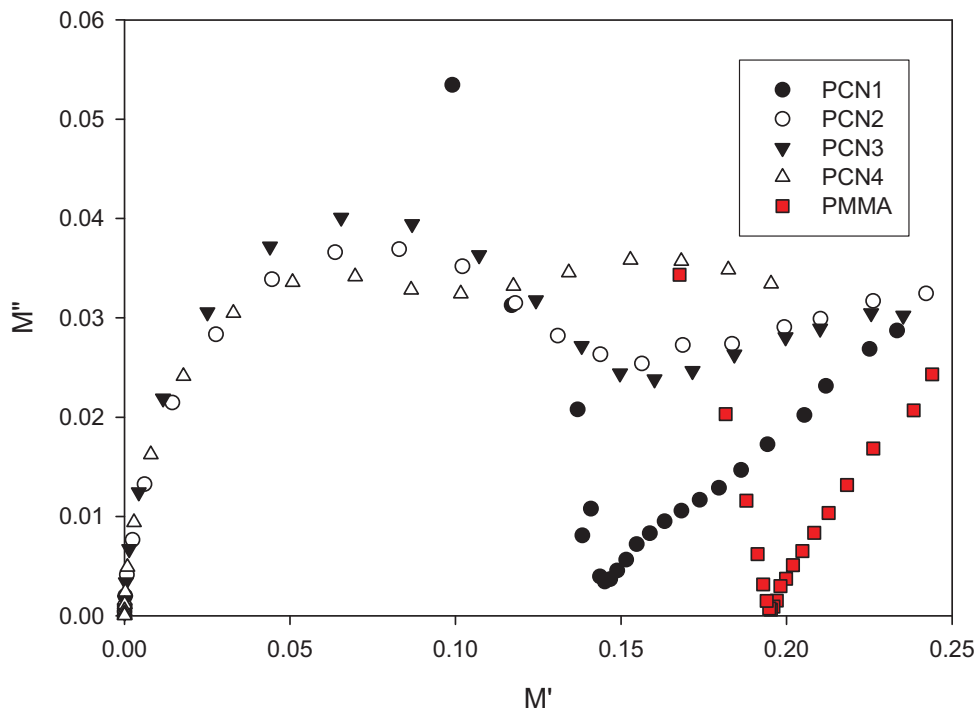


圖 4-70 Cole-Cole Plot 在 130°C 下界面極化分析

4-5-4-5 複材離子導電度與活化能分析

圖 4-71 為溫度 60°C 下離子導電度分析，添加改質劑關係導致在 T_g 以下就能增加離子導電性，其中 PCN1 離子導電度最低，PCN2 與 PCN3 離子導電度接近， σ_{dc} 比 PCN1 有 100 倍增加，而 PCN4 則是 σ_{dc} 最大。圖 4-72 中離子導電度則有 100-1000 倍的級數增加現象，與黏土改質的臨界濃度趨勢相同，改質劑添加最多，複材受了 POP-4000 的影響，導致離子導電度以級數倍增加。當複材中溫度的增加，離子在黏土層間變的比較容易流動移動，所以導電度也有隨溫度增加而提高現象。圖 4-73 為改質比例對複材離子導電度之影響，POP-amine 改質比例低離子導電度較低；反之改質比例越高，複材中離子導電度約高，而溫度的增加對離子導電度也有增加的趨勢。

圖 4-74 為界面極化對溫度做圖，斜率可以求出黏土層表面界面極化所需克服之活化能，PMMA 基材因為沒有添加年土所以並沒有產生界面極化現象，PCN0 界面極化行為則不易觀察。PCN1 到 PCN4 由於受到改質劑的影響，在低溫時就能觀察到界面極化伴隨的現象，當溫度高於 T_g 附近，界面極化特性峰跟 β 特性峰則區分開來。圖 4-75 為改質純化黏土土之複材，在頻率掃描低頻下之離子導電度對溫度做圖，結果發現 PMMA 在沒有添加黏土時導電性最低，在添加黏土後複材的導電性則增加。其中以 PCN1 之 ΔE_{dc} 最高，隨著改質劑比例增加， ΔE_{dc} 則有降低的趨勢，原因推究可能是 POP-amine 與 PMMA 相容性不佳所導致。

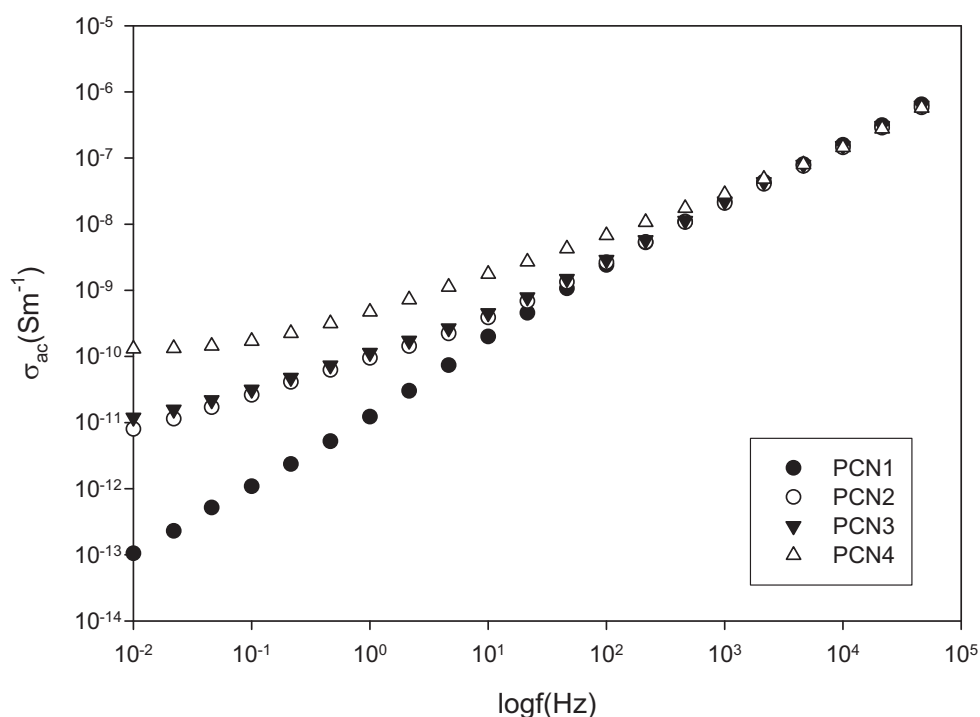


圖 4-71 介電分析複材於 60°C 之離子導電度

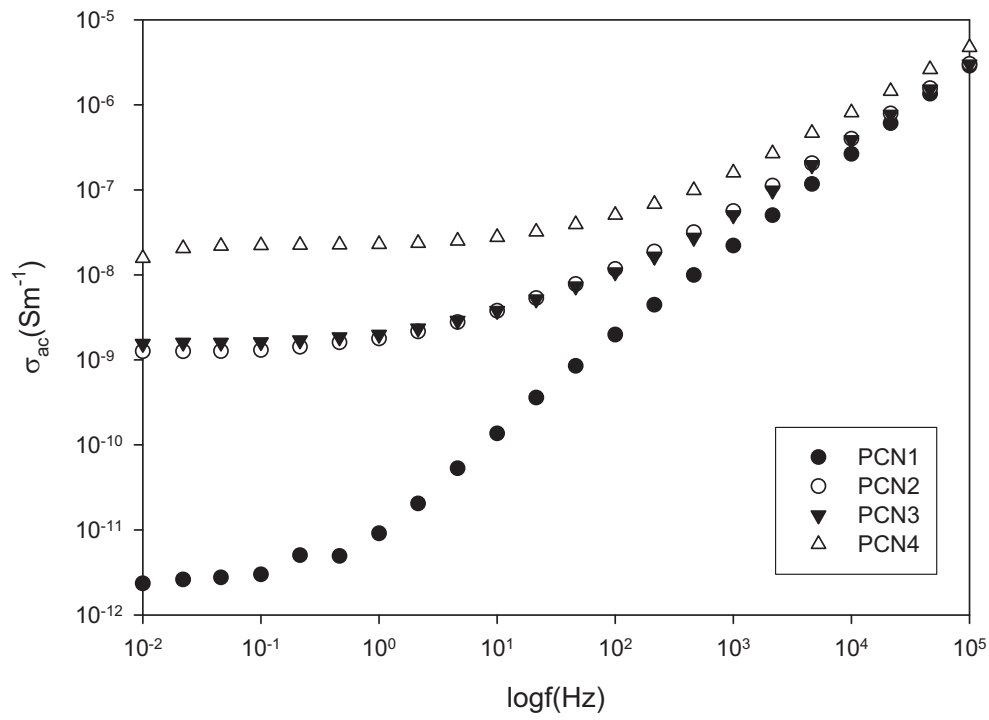


圖 4-72 介電分析複材於 130°C 之離子導電度

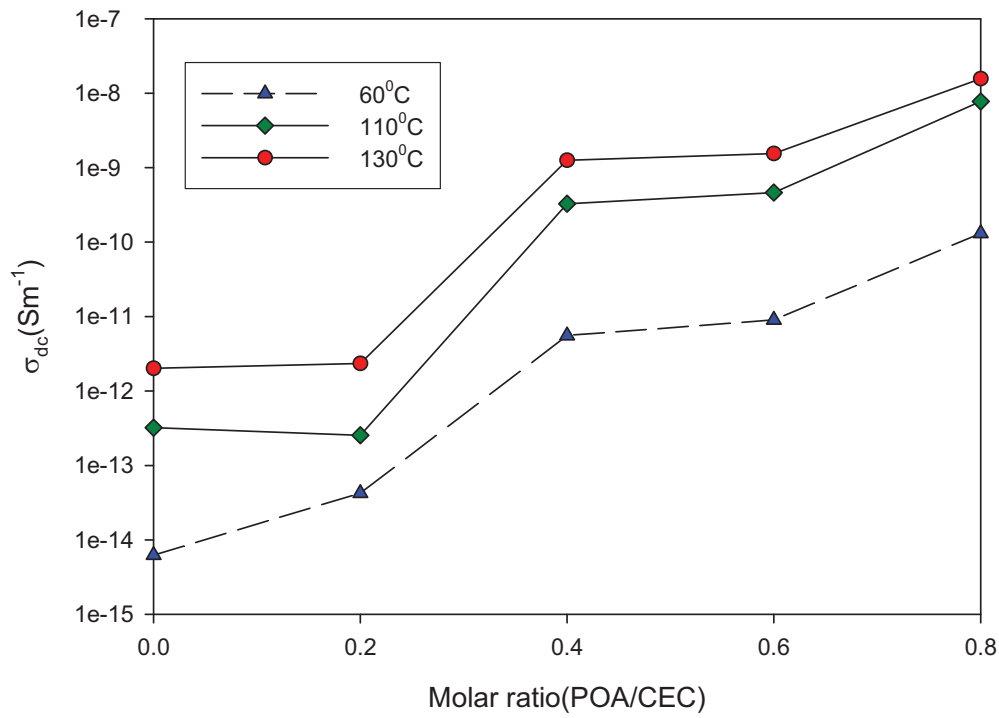


圖 4-73 改質比例對複材離子導電度變化

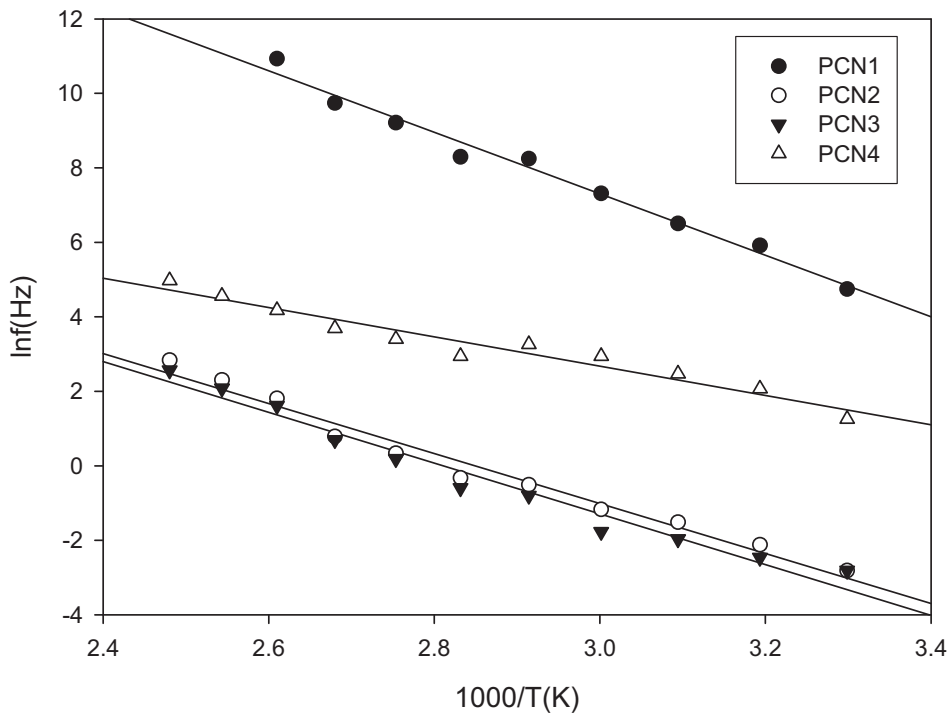


圖 4-74 介電分析複材界面極化

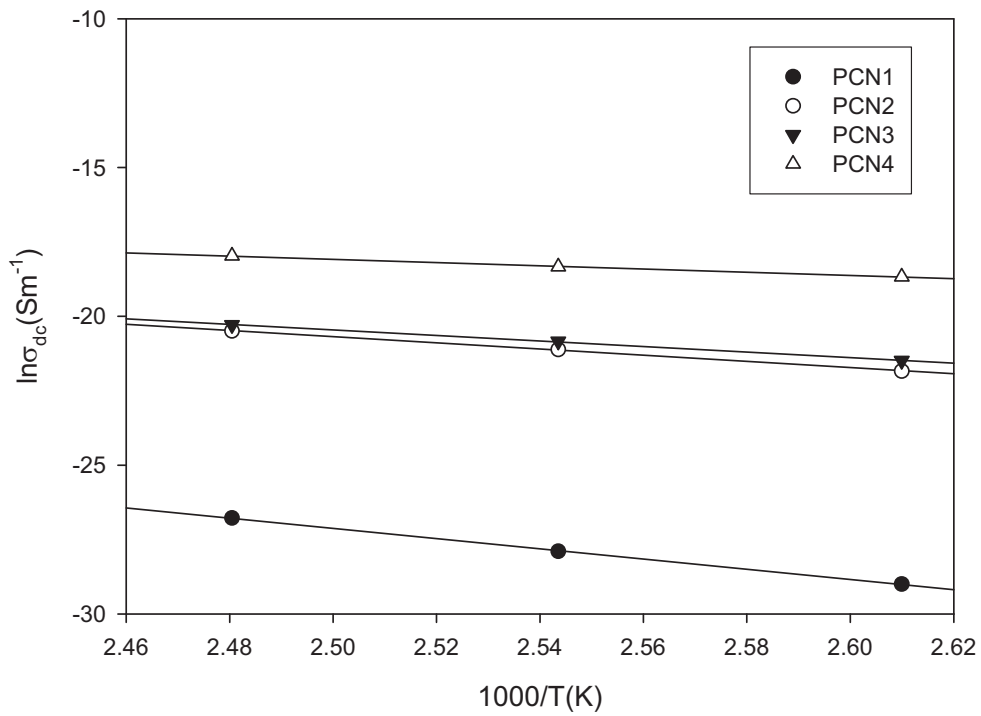


圖 4-75 Arrhenius 方程式對複材之離子導電度 (σ_{dc}) 對溫度作圖

表 4-12 界面極化與直流導電度活化能比較

Kcal/mol	ΔE_{MW}	ΔE_{dc}
PMMA	-	-
PCN0	49.89	46.48
PCN1	16.39	33.96
PCN2	13.29	20.61
PCN3	13.49	18.43
PCN4	7.79	10.74



伍、結論

前人研究改質劑 POP-amine 寡聚體能有效打開黏土矽酸鹽層，使黏土於高分子中能均勻分散開來，達到無機材在有機材料中補強效果。吾人再以 PMMA 與有機黏土在融熔系統下進行混煉，製備 PMMA/奈米複材。並討論利用黏土原位聚合法改質，製備出的 PMMA/奈米複材比較優劣。

5-1 黏土原位聚合法改質

原位聚合法改質分為無乳化聚合法與懸浮聚合法。本研究中無乳化聚合法使用起始劑為 KPS，懸浮聚合法使用的起始劑為偶氮類 AIBA。

1. 分散性討論：OM 微結構觀察，發現以 KPS 方式製備的複材 PCN5，黏土顆粒聚集情況與 PCN0 相似，甚至沒有改質的效果；此方法為起始劑先進入到矽酸鹽層中，在黏土層中藉著 MMA 單體鏈成長方式撐開黏土層，此反應較容易受高溫或高壓而破壞原本已撐開之黏土層。AIBA 方式製備的複材 PCN6，在 OM 下就比 PCN5 明顯透光性佳，黏土顆粒存在但聚集情況已有改善。
2. 熱分析與動態機械分析：當 PMMA 中添加黏土後，使得黏土具有之剛性可以提升高分子中原有之儲存模數，且能補強 PMMA 之玻璃轉移溫度。由於 AIBA 可以先對純化黏進行改質，一端胺根靠著離子交換取代黏土層間的 Na^+ ，另一端胺根則跟 MMA 單體反

應，藉由鏈成長力量撐開黏土矽酸鹽層；PMMA 高分子鏈侷限在矽酸鹽層中，不容易轉動與移動，所以玻璃轉移溫度能獲得提升效果，DSC 分析上以 PCN6 最高其次為 PCN5。動態機械分析以商業化黏土 30B 補強複材最佳，其次為 PCN5 及 PCN6，未改質黏土 PCN0 和 PMMA 複材剛性則最低。

3. 熱膨脹性質：高分子因受熱較容易發生膨脹現象，在 PMMA 加入黏土主要目的為的是增強 PMMA 之耐熱性質，並且增強複材的剛性。TMA 分析下，當溫度在 80°C 以下以 PMMA 膨脹性最高；當溫度增高時，則為 PCN0 與 PCN30B 最不耐熱。結果發現，平均來說以 PCN6 線性膨脹率最低，可見以 AIBA 為起始劑能獲的較佳的改善。

4. 介電分析：結果發現在低頻與低溫區，由於 PMMA 高分子鏈側鏈的貢獻，所以可以觀察到 β 鬆弛現象；而在高溫區，由於溫度夠讓整個高分子鏈在運動，側鏈的貢獻就顯得相當的微小，主要以主鏈運動為主，故 β 鬆弛現象融入 $\alpha\beta$ 重疊區中。PCN30B 在溫度掃描中發現，由於黏土分散比 PCN0 來的好，所以當頻率提高的時候，偶極矩能夠很快的反應，所以介電常數都比其他複材來的高。在離子導電度分析方面，以 PCN30B 最高，其次為原位聚合法製備的複材；但是，離子導電度整體來說還是比 POP-4000 改質黏土來的低，即添加 POP-amine 能夠有效提高複材中離子導電度。

5-2 黏土改質實驗討論

1. 改變酸化比例：當改質劑酸化比例為單胺根酸化時，由於 POP-amine 只有一端被酸化形成 -NH_3 ，所以改質劑只有一端接在矽酸鹽層上，靠著另一端沒有被酸化部份具親油性，與原本親水性的黏土排斥所以撐開黏土層，XRD 分析發現能夠有效使層間距撐開為 9.2nm 左右；改質劑酸化比例為雙胺根酸化時，因為 POP-amine 兩端胺根取代矽酸鹽層中 Na^+ 離子位置，導致矽酸鹽層彼此間距鬆動有限。
2. 分散性與微結構：PCN0 複材本身觀察到黏土聚集情形很嚴重，黏土顆粒大約有 50 μm 以上，隨著添加改質劑的關係，使得複材本身顆粒狀逐漸降低如 PCN1、PCN2 可以明顯看到，在改質比例為 PCN4 的複材透光性佳，黏土顆粒聚集情況改善，穿透式電子顯微鏡也可以發現類似的趨勢。
3. 熱分析：玻璃轉移溫度是指塑料微觀高分子鏈開始具有大鏈節運動的溫度。若應用溫度低於玻璃轉移溫度，高分子鏈運動大部分被凍結，塑料呈現剛性硬脆之玻璃態；若應用溫度高於玻璃轉移溫度，高分子鏈可自由運動，塑件呈現柔軟繞曲因此玻璃轉移溫度為塑料發生玻璃態-橡膠態相轉移的溫度。所以吾人預期，添加改質劑 POP-4000 一方面能夠使黏土層撐開至一定距離，使部分的 PMMA 高分子鏈已層插進入矽酸鹽層間；另一方面，添加黏土會產生 3D 立體架構之阻礙，使高分子鏈移動變的困難，則需

要較高溫度方能進入橡膠態。結果發現，由於改質劑與 PMMA 彼此相容性不佳，導致玻璃轉移溫度沒有補強的效果。

4. 機械補強效果：高分子鏈如果能夠在矽酸鹽層間固定住，則可以提高複材的機械補強效果。PCN0 本身黏土顆粒聚集嚴重，PMMA 高分子鏈無法有效進入到矽酸鹽層間，導致 E' 模數 PMMA 與 PCN0 差異性不大。而 PCN1 改質比例適當，為 E' 中補強效果最佳；隨著改質劑量的增加，PMMA 與 POP-amine 相容性越顯的不佳，導致 E' 值下降，甚至在低溫 -60°C 產生改質劑之特性鋒，結果發現改質黏土比例最好不超過 $\text{Molar ratio}/\text{CEC}=0.2$ 對機械性質補強效果最好。

5. 介電鬆弛效果：PMMA 高分子為不導電，離子導電度非常低，介電鬆弛譜上可以明顯觀察到分別在低溫出現 β 鬆弛現象與在高溫出現 α 鬆弛現象。在 PCN0 中，由於黏土顆粒沒被分散開，使得介電常數與損失常數並沒有提高，離子導電度(σ)也沒有增加的趨勢。隨著改質劑的添加，如複材 PCN1 到 PCN4，其中 PCN4 中對介電常數和損失常數值明顯增加到 1000 以上， α 及 β 鬆弛現象由於界面極化與離子極化影響，導致兩鬆弛現象不易觀察到。

陸、未來研究方向

1. 目前以改質劑 POP-4000 來改質純化黏土，層間距能有效的增加至 9.19nm，但是在複材機械補強效應上貢獻不大，之後可試著改善對複材的機械補強效果。
2. 有機黏土 30B 之效果能提高複材 PCN30B 之機械性質，但是有剝離效果之 POP-amine 反而降低複材之機械性質，往後可對此方面做深入研究。
3. 因改質劑 POP-4000 量的多寡對複材有明顯的影響，所以之後的研究可以區分為 1wt%、2wt%、3wt%、4wt% 黏土含量的複材，與目前 5wt% 蒙脫土改質的奈米複材做個比較。
4. 黏土原位聚合反應，往後研究可針對不同起始劑製備出的黏土複材，討論其補強效應。
5. 由於原位聚合法方式，是以 MMA 單體聚合方法製備，往後研究可針對在不同溫度下進行聚合反應，比較複材補強效應。

柒、參考文獻

1. 任明華、曾育鍾、黃育信、林偉煌，強塑複材廣用新知季刊，中華民國強化塑膠協進會發行，第 102/103 卷 2005 年 6 月
2. Kato M; Usuki A; Okada A, Kurauchi T, “Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds”.J Applied Polym. Sci. 1997. 66; 1781
3. Lee S; Park J S; Lee H. Polym. Mater Sci. Eng. “Preparation of polypropylene-clay intercalation composites modified with polyethylene glycol”. 2000, 83: 417.
4. Kawasumi M; Hasegawa N; Kato M; Usuki A; Okada A. “Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay”. Macromolecules 1997, 30: 6333.
5. 塑膠世界，民國 89 年 6 月，第 12-13 頁
6. 黃政育，碩士論文，中原大學，民國 91 年
7. R.Dagani, Chemical and Engineering News, July 6, 25-37 (1999)
8. Krishnamoorti R, Vaia RA, Giannelis EP. “Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites”. Chem Mater; 9: 1728-1734 (1996)
9. 漆宗能，馬永梅，張澤源，岳群，化工進展，1-3 (2001)
10. 鄺唯誠，李裕文，張為傑，工業材料，153，124-129 (1999)
11. 林江珍、張裕忠，塑膠資訊 No.82，2003 年 9 月
12. 林江珍，工程科技通訊，76-78，民國 91 年 12 月
13. Jiang-Jen Lin,* I-Jein Chen, Chih-Cheng Chou. “Critical

Conformational Change of Poly(oxypropylene)diamines in Layered Aluminosilicate Confinement”. *Macromol. Rapid Commun.* 2003, 24, 492–495

14. Jiang-Jen Lin, I-Jein Cheng, Renchain Wang, and Rong-Jer Lee. “Tailoring Basal Spacings of Montmorillonite by Poly(oxyalkylene)-diamine Intercalation”. *Macromolecules* 2001, 34, 8832-8834

15. Masaya Kawasumi, Naoki Hasegawa, Makoto Kato, Arimitsu Usuki, and Akane Okada. “Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids”. *Macromolecules* 1997, 30, 6333-6338

16. Messersmith, P. B.; Stupp, S. I. “Preparation of a nanostructured organoceramic and its reversible interlayer expansion”. *J. Mater. Res.* 1992, 7, 2599

17. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. “Synthesis of nylon 6-clay hybrid”. *J. Mater. Res.* 1993, 8, 1179

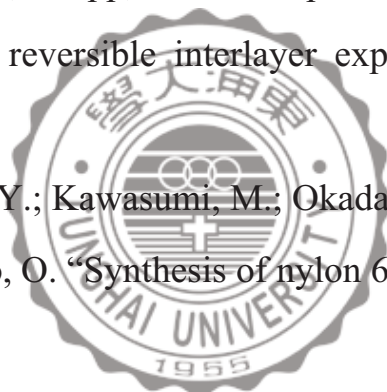
18. Okada, A.; Usuki, A. “The chemistry of polymer-clay hybrids”. *Mater. Sci. Eng.* 1995, C3, 109

19. Giannelis, E. P. “Polymer Layered Silicate Nanocomposites”. *Adv. Mater.* 1996, 8, 29

20. Gilman, J. W. “Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites”. *J. Appl. Clay Sci.* 1999, 15, 31

21. Vaia, R. A.; Price, G.; Ruth, P. N.; Nguyen, H. T.; Lichtenhan, “Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials”. *J. Appl. Clay Sci.* 1999, 15, 67

22. 盧成基、徐文泰正，材料奈米科技在台灣之展望，化工科技



與商情，No.31, 2002.04

23. 漆宗能，尚文字，聚合物/層狀矽酸鹽奈米復合材料理論與實踐 (2002)
24. A. Usuki; M Kawasumi; Y. Kojima; A Okada; T. Kurauchi. “Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam”. J. Mater.Res. 1993, 8, 1174-1187.
25. Konta J., “Clay and man: Clay raw materials in the service of man”. Appli. Clay Sci. 1995, 10, 275
26. Bergaya F.; Vayer M., “CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex”. Appli. Clay Sci. 1997, 12, 275
27. 吳仁傑，“工業材料”，民國 86 年 5 月，125 期，115-127.
28. Jiang-Jen Lin,* Jiun-Chiou Wei, and Wei-Cheng Tsai. “Layered Confinement of Protein in Synthetic Fluorinated Mica via Stepwise Polyamine Exchange”. J. Phys. Chem. B 2007, 111, 10275-10280
29. Kuan-Liang Wei,¹ Fei-Yu Hung,¹ Jiang-Jen Lin². “Synthesis and Interfacial Behaviors of Amphiphilic Poly(oxypropylene) Amidoacids”. Published online in Wiley InterScience.
30. 余明宏，碩士論文，中興大學，民國 94 年
31. 許長儒，碩士論文，靜宜大學，民國 92 年
32. G. P. Speranza, R. A. Grigsby Jr., E. L. Yeakey, US Patent 1990 ,4,952,732.
33. D. H. Klein, H. J. Wessely, US Patent ,1996 ,5,5678.
34. E V. D. Heide, G. Vietje, C. Wang, US Patent ,1999,5,869,571.
35. M. Osterhold, W. Lenhard, W. Collong, W. Schlesing, US Patent , 1999 ,5,906,864.

36. W. Collong, W. Lenhard, R. Besold, U. Neumann, US Patent ,1999,6,008,314.
37. J. J. Kozakiewicz, S. Yi. Huang, US Patent ,1998,5,723,548.
38. R. Farinato, P. Hawkins, US Patent ,1998,5,807,489.
39. W. B. Davies, J. Edward, US Patent ,1999,5,869,542.
40. R. Farinato, US Patent ,1999,5,879,564.
41. S. A. Fischer, C. J. Bourdreaux, M. S. Wiggins, 1999,5,948,880
42. 陳學仕，高分子奈米複合材料，化工科技與商情，No.32, 2002.05
43. Vaia RA, Teukolsky RK, Giannelis EP. “Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates”. Chem Mater 1994;6:1017-22.
44. Xinyu Huang and William J. Brittain. “Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization”. Macromolecules 2001, 34, 3255-3260
45. Chia-Hsin Lee and An-Ting Chien and Ming-Huei Yen and King-Fu Lin. “Poly(methyl acrylate-co-methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposites fabricated by soap-free emulsion polymerization”. J Polym Res (2008) 15:331–336
46. 黃思瑋，碩士論文，東海大學，民國 94 年
47. 朱建嘉，碩士論文，中興大學，民國 92 年
48. Peter C. LeBaron, Zhen Wang, Thomas J. Pinnavaia. “Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview”, Applied Clay Science 15 1999 11–29
49. Alexandre, M.;Dubois, P. “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”. Mater. Sci.

Eng. , R2000, 28, 1.

50. 塑膠世界，民國 89 年 6 月，第 12-13 頁

51. Okamoto,M.;Suprakas,S.R.,“Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing”. Prog. Polym. Sci., 28 , 1539-1641 (2003)

52. J. Charnley, “Acrylic Cement in Orthopaedic Surgery”. E.S. Livingstone, Edinbugh(1970).

53. 薛東益，碩士論文，東海大學化工所，民國九十六年

54. 何曼君、陳維孝、董西俠，高分子物理，復旦大學出版社，1988 年 6 月

55. 過梅麗，高聚物與複合材料的動態力學熱分析，化學工業出版社，2002.7

56. E. C. Lee, D. F. M MIELEWSKI, R, J, BAIRD,“Exfoliation and Dispersion Enhancement in Polypropylene Nanocomposites by In-Situ Melt Phase Ultrasonication”, Polymer engineering and science, September 2004, vol.44, No.9

57. 韓怡娟，碩士論文，東海大學化工所，民國八十八年

58. Peter Hedvig, “Dielectric Spectroscopy of Polymers”, Adam Hilger Ltd Bristol, 1977

59. Yu-Hsin Lee, Anthony J. Bur, Steven C. Roth, “correlation between degree of exfoliation, dielectric properties” and light transmission of nylon 11/clay nanocomposites probed by an online dielectric slit die”, Antec 2004 1279-1283

60. Rajendra A. Kalgaonkarr,* Jyotip. Jog “Molecular Dynamics of Copolyester/Clay Nanocomposites as Investigated by Viscoelastic and

Dielectric Analysis”. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 46, 2539–2555 (2008)

61. R. Bergman, F. Alvarez, A. Alegri, and J. Colmenero. “The merging of the dielectric α - and β -relaxations in poly-methyl methacrylate”. *Journal of Chem. Phys.* 109 (7546) , 1998

62. F. Garwe, A. Schnhals, H. Lockwenz, M. Beiner, K. Schrter, and E. Donth. “Influence of Cooperative Dynamics on Local β Relaxation during the Development of the Dynamic Glass Transition in Poly(n-alkyl methacrylate)s”. *Macromolecules*, Vol. 29, No. 1(247-253), 1996

63. A. Kanapitsas, P. Pissis, A. Garcia Estrella. “Molecular mobility in polyurethane/styrene±acrylonitrile blends studied by dielectric techniques”. *European Polymer Journal* 35 (1999) 923-937

64. “The Characterization of poly(methyl methacrylate)(PMMA), by Dielectric analysis and the study of the effects of beta-alkyl substitution on the dielectric properties”. P. S. Gill, .C. L. Marcozzi, I. F. Groves. Tainstruments, Inc., USA

65. McCrum NG, Read BE, Williams G, editors. “An elastic and dielectric effects in polymeric solids”. London: John Wiley & Sons; 1967.

66. Chaoxu Li, Juntao Wu, Jun Zhao, Delu Zhao, Qingrong Fan.

“Effect of inorganic phase on polymeric relaxation dynamics in PMMA/silica hybrids studied by dielectric analysis”. *European Polymer Journal* 40 (2004) 1807–1814

67. H. Kawaguchi, Y. Sugi and Y. Ohtsuka, “Copolymerization of styrene with acrylamide derivatives in an emulsifier-free aqueous medium”. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 26, 1649-1657

(1981).

68. H. Kawaguchi, H. Hoshino, H. Amagasa and Y. Ohtsuka. "Modifications of a polymer latex". Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 97. No.2, 465-475(1984).

69. H. Tamai, M. Hasegawa and T. Suzawa, "Surface characterization of hydrophilic functional polymer latex particles". Journal of Applied Polymer Science, Vol. 38, 403-412 (1989).

70. 蔡宗燕，奈米高分子複合材料新發展與應用，化工商情，No.24,2001.09

71. Yan Li, Bin Zhao, Shaobo Xie and Shimin Zhang, "Synthesis and properties of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite (PMMA/MMT) nanocomposites". Polymer International, vol. 52, 892-898(2003)

72. 林信賢，碩士論文，中興大學化工所，民國九十年

73. 廖士淳，碩士論文，東海大學化工所，民國九十六年



簡 歷

姓 名：陳 威 吉

籍 貫：台灣省彰化縣

出生年月日：民國七十三年十一月十三日

學 歷：王功國民小學(1991~1997)

私立揚子高級中學-國中部(1997~2000)

私立揚子高級中學-高中部(2000~2003)

東海大學化學工程學系(2003~2007)

東海大學化學工程與材料工程研究所(2007~2009)

經 歷：東海大學化工系助教(2007~2009)

