

貳、文獻回顧

2-1 奈米概念與奈米材料

2-1-1 奈米效應與定義

奈米效應與現象長久以來即存在於自然界中，從蓮花葉片表面因自潔能力，所形成的蓮花效應；蝴蝶翅膀上可以反射特定的波長，而呈現出多彩的顏色，此特殊光學效應等，都是因為奈米結構所造成之現象。

由奈米概念所蘊育而生的「奈米科技」，是於奈米尺度結構下，藉由操控原子、分子、超分子等級的微小世界，來產生具有新分子組織的較大結構，並活用奈米尺度下表現出來的特殊物性、化性、生物性質，開發創新材料、製程、元件和系統產品的科技。此外，在奈米科技領域當中相當重要的一環是「奈米材料」的發展，最早利用奈米材料來命名材料開始於 20 世紀的 80 年代，此時將奈米材料的顆粒尺寸定義為 1~100nm，廣義來說，奈米材料是指在三維空間中至少有一維處於奈米尺度範圍，或由它們作為結構單元的材料。按維數，可以分為四類：

- (1) 零維：空間三維尺度均在奈米尺度，例如奈米尺度顆粒、原子團簇等。
- (2) 一維：空間有兩維處於奈米尺度，例如奈米絲、奈米棒、奈米管等。
- (3) 二維：三維空間中有一維在奈米尺度，例如超薄膜、多層膜、

超晶格等。

(4)三維：空間中沒有一維是奈米尺度，例如奈米結構物質。

一般來說物質在奈米尺度下，所呈現出有別於巨觀(macroscopy)與微觀(microscopy)尺度下的物理、化學或生物特性與現象，其處在原子簇和巨觀物體交界的過渡區域，被稱為介觀(mesoscopy)。因介觀尺度下顯示出許多獨特的特性，所以能帶來新的產業應用與發展^[3,4,5]。

2-1-2 奈米材料基本特性

(1)表面效應(surface effect)

奈米微粒的表面原子總數與原子總數之比，亦即表面原子百分比會隨著微粒尺寸的縮減而顯著增加，粒子表面結合能(binding energy)也隨之增加，進而引起奈米微粒性質變化的現象。球型微粒的表面積與直徑平方成正比，其體積與直徑的立方成正比，故其比表面積(表面積/體積)與直徑成反比，即當微粒粒徑變小，比表面積將顯著增大，而表面原子總數也隨之增加。一般來說，當尺寸小於 0.1mm 時，表面原子百分比會急遽增加，造成原子配位不足導致大量不飽和鍵，所以產生高的表面能，使得表面原子具有非常高的活性，極為不穩定，很容易與其他原子結合，此外，奈米微粒熔融時所需內能明顯減少，故熔點急遽下降^[4]。

奈米複合材料因受粒子尺寸變小，比表面積增加，表面原子增多的影響，粒子與基材間之介面作用力增強，而增加了剛性，提高了強度及耐熱性。一般奈米微粒因受內聚力作用而產生凝聚之現象，並造成粒子不易均勻分散在基材中，若將奈米微粒進行表面改質處理，不

僅增強微粒與基材間之介面黏結，也有助於提高複材的性能，當基材受到衝擊時，造成粒子與基材之間產生微裂痕，粒子之間也產生塑性變形吸收衝擊能，而達到複材增韌的效果。

(2) 量子效應(quantum effect)

當奈米尺寸成更小時，費米能階(Fermi energy level)由原來塊材的連續能階，形成非連續的離散電子能階，而產生量子限域效應(quantum confinement)。另外，奈米微粒存在不連續的最高電子佔據分子軌道與最低電子未佔據分子軌道的能階差(能隙)，也因奈米化而變寬，造成材料許多物理性質如熱、光、電等均有顯著改變，此即稱為量子尺寸效應(quantum size effect)。

(3) 小尺寸效應(small size effect)

當奈米微粒的尺寸與光波波長或德布洛依波長(de Broglie wavelength)相當或更小時，粒子的晶體週期性邊界條件將消失，導致光、聲、電、磁、熱等特徵方面發生變化。粒子間的作用能是排斥位能(repulsive potential)和吸引位能(attractive potential)之和，由於排斥位能與兩粒子間距離之平方成反比，故隨著粒徑的減小，排斥位能減小的幅度遠大於吸引位能，所以當粒徑小於某一定值後，粒子間的相互作用總和以引力相互作用為主導，造成粒子間極易凝集成團。因此，在製備奈米微粒時同時進行表面處理，增加粒子間的排斥力位能，促使粒子均勻穩定的分散。一般而言奈米粒子粒徑愈小，黏著力愈大，原本不相容的兩物質，在奈米尺度下可產生一定的相容性^[5,6]。

2-2 高分子奈米級複合材料之分散型態與特性

當兩種不同材料的混成程度，已達到讓分散相的分散粒徑大小規格在奈米尺度(1nm~100nm)的範圍或者當 Gibbsian 固態相大於一時，其任何尺寸維度中至少有一相介於 1~20nm 之間所形成的複合材料，皆可稱之為奈米級複合材料(Nanocomposites)。高分子/黏土奈米複合材料即是在高分子基材中，加入高表面積分散相無機物-黏土，來增加界面的作用力，進而達到補強加成的效果，使的材料兼具了無機性(耐熱、抗震、抗拉、尺度安定性)與有機性(可塑、透明、抗折)的特質，而形成兩項優點兼備的新材料。

2-2-1 高分子奈米複材之類型及結構檢測

一般高分子/黏土之奈米複合材料可依黏土的分散程度不同，將其分為三種類型：傳統型複合材料、層插型複合材料和剝離型複合材料，如圖 2-1 所示^[5,7,8]。

(1) 傳統型複合材料(Conventional Composites)：

層狀無機材仍保持完整的堆疊結構，高分子分佈其間，有機材與無機材由於界面接觸面積(interfacial area)較低，造成彼此之間並沒有很強的鍵結產生，這種複材在某方面的物理性質會有所補強，但長時間之後可能會產生相分離的現象，而原本所提升的效應又會轉而下降，如圖 2-1(a)。

(2) 層插型複合材料(Intercalated Nanocomposites)：

層狀無機材仍保有其層狀的再現性，但層間距明顯增大，高分子鏈段層插於其間，有機材與無機材形成很強的鍵結，因此機械性質會

比單一高分子要優異許多，如圖 2-1(b)。

(3) 剝離型複合材料(Exfoliated Nanocomposites)：

層狀無機材已完全規則性或完全無序地分散於高分子中，而剝離的層與層之間距也因黏土填充物的不同而不同，但間距已超過 20nm 以上。一般來說，完全剝離的層狀無機材與高分子基材間，因界面產生極大的交互作用力，而形成比層插型複合材料更佳的相容性，並達到大幅提高複材機械性能的目的，如圖 2-1(c)。

高分子奈米複材之微結構檢測

高分子奈米複合材料的微觀結構，可由廣角 X 射線繞射(wide angle X-ray diffraction, WAXD)、顯微鏡，如光學顯微鏡(optical microscope, OM)、穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)、場發射掃描式電子顯微鏡(field emission scanning electron microscope, FESEM)、掃描式探針顯微鏡(scanning probe microscope, SPM)等來作分析觀察。一般而言，若要便捷的觀察複材的微結構，WAXD 是一種非常實用的實驗手段，但對於微結構的直接觀察，卻需要顯微鏡這種昂貴和費時的技術。

WAXD 是研究聚合物/黏土的層插動力機制中，既方便又簡單的測試方式，WAXD 光譜圖一般將 PLS 奈米複合材料歸納為層插與剝離兩種結構，而對實際的微觀結構的觀察，則顯示實際的材料中具有更複雜的結構形式。圖 2-2(a)是對 PLS 奈米複合材料的 WAXD 光譜圖進行總結後得到具有不同微觀結構的特點，在不相容系統(immiscible system)中，由於層狀矽酸鹽層未被聚合物層插進入其層

間，仍然以團聚體的形式存在於聚合物中，因此光譜圖中仍存有明顯的層狀矽酸鹽(001)面的特徵繞射峰；在層插型的 PLS 奈米複合材料系統中，可以分為有序層插型與部分無序層插型奈米複合材料。以有序層插型結構而言，光譜圖上會出現多個對應於層狀矽酸鹽(001)晶面的特徵繞射峰，不同位置的繞射峰代表著聚合物分子鏈進入矽酸鹽層間後，層間距的擴大程度有所不同，而巨觀下層狀矽酸鹽的有序性仍然被高度保持，重複片層的結構還十分完善；對於部分無序層插型結構，光譜圖上只會出現一個特徵繞射峰，隨著層狀矽酸鹽層間距的擴大，使峰值位置會向小角度方向偏移，且由於矽酸鹽層間距的不均一性，造成繞射峰強度減弱，半峰寬較寬。仔細歸納其原因，乃聚合物分子鏈層插程度較高，導致一部分表面的矽酸鹽層被剝離而離開整個團聚體，在團聚體內部也由於聚合物分子鏈的進入而無法保持高度有序的結構，重複片層的結構在一定程度上遭受破壞。另外，在剝離型 PLS 奈米複合材料系統中，WAXD 光譜圖呈現的繞射曲線為一條平緩的曲線，表示矽酸鹽層已被完全分離開來，各自以完全隨機和無序的方式存在於聚合物主體之中。此外，若聚合物分子鏈大量插入矽酸鹽的層間，使層間距有明顯擴張，而所達到的數值已超越了儀器的測量極限，但各層之間仍保持著長程有序的重複結構，將造成光譜圖上無法顯示出層狀矽酸鹽(001)面的特徵繞射峰，所以 WAXD 並不能對複材的微觀結構做絕對性的判斷，而是要輔以顯微鏡的觀察，才能正確判別出 PLS 奈米複合材料的形式^[8,9,10,11,12]。

TEM 具有極高的穿透能力與高解析度，已成為鑑定奈米複合材料結構的有效工具之一，藉此可定性地判斷內結構、不同相之空間結構分佈及直接由目視觀察來進行結構性缺陷的特性分析。一般來說，

TEM 僅提供整體複材定性的資訊，而 WAXD 中的低角度繞射峰則對於層間距的變化能得到定量化之分析。當層插型奈米複合材料之黏土層間距超過 6~7nm 或剝離型奈米複合材料之黏土層呈無序排列結構時，其 WAXD 特性峰將會減弱，而無法應用於複材結構上的分析，若利用 TEM 的觀測將有效彌補 WAXD 分析上所形成之限制，並對材料結構的形態(morphology)觀察產生敏銳之分辨力。圖 2-2(b)為 PLS 奈米複合材料的 TEM 分析圖，其中層插型 PLS 奈米複合材料的微觀結構照片中，可以觀察到高分子鏈層插進入有機黏土的層間，形成明暗條紋相間的結構，暗條紋為有機黏土片層，白色亮區則是高分子主體，而黏土層間距明顯擴大，且存在部分黏土的團聚體，但黏土排列方向仍保持著一定的有序。此外，圖中也可觀察到以彎曲形式存在的黏土片層，顯示黏土片層在外界作用力下具有相當的撓曲性，而能夠承受一定的形變，一般來說，這樣的現象與黏土片層具有高徑厚比有關，也由於此原因的形成，使黏土在加工時極易沿流場方向取向。剝離型 PLS 奈米複合材料方面，黏土的片層結構完全被高分子鏈所破壞，使黏土充分地剝離，並無序地均勻分散在聚合物主體中^[9,13]。

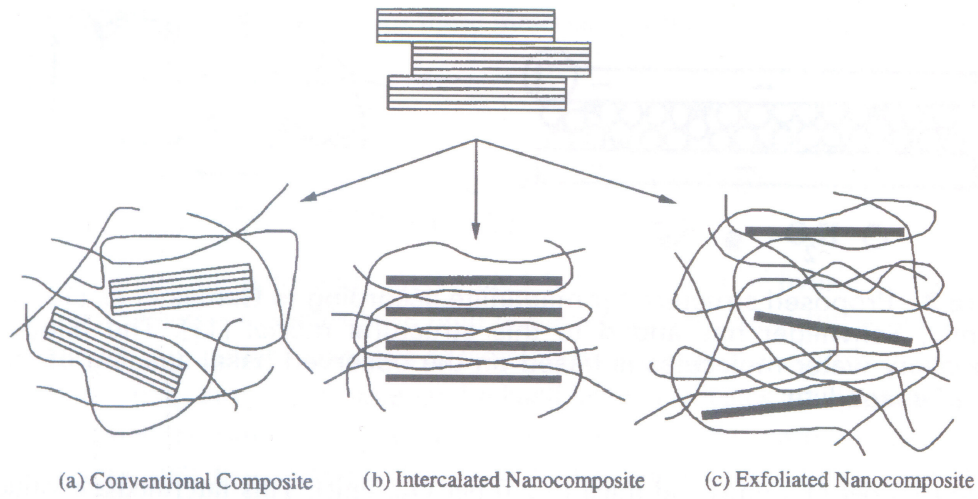


圖 2-1 高分子/黏土奈米複合材料之分散型態^[8]

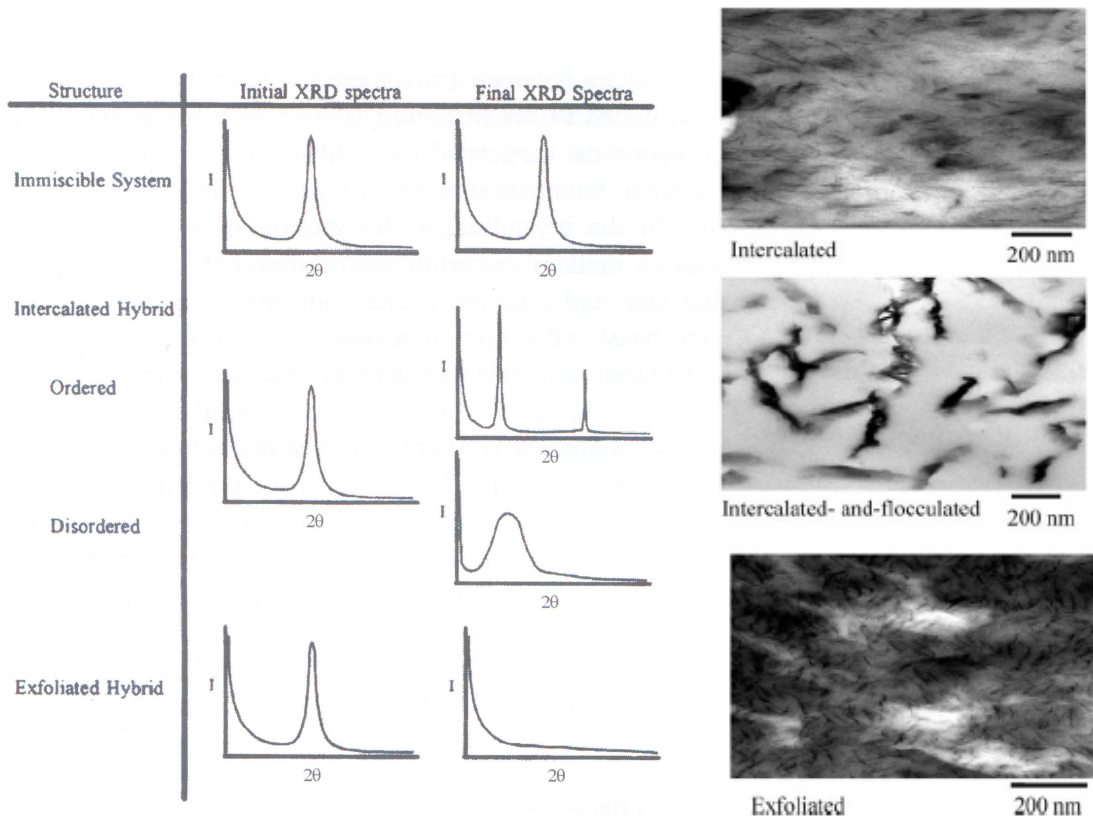


圖 2-2 各類型 PLS 奈米複合材料(a)WAXD 光譜圖^[8]與(b)TEM 分析^[13]

2-2-2 高分子奈米級複材之物性

PLS 奈米複合材料具有許多有別於傳統複合材料的獨特特點，且擁有優異的物理力學性質，若當結構材料使用時，可作為高性能複合材料的重要指標，其優點分述如下^[5,9,14-17]：

(1) 高強度與耐熱性

比傳統的聚合填充體系質量輕，由許多研究中發現，只需很少重量分率的無機矽酸鹽，含量只要在 10% 以內，一般在 3~5%，其奈米複合材料的剛性、強度、耐熱性等性質就能與傳統的微米級複合材料(添加量約 30%)強度相當，所以能夠有效的降低其重量，達到質輕的效果。此外，在奈米複合材料中因其結合力強，不再發生材料中相的分離現象，而層狀矽酸鹽在二維方向上具有增強作用，使得抗衝擊強度有所提升，並讓力學性能、耐熱性能和熱穩定性得到較大的提高。如脫層型的 polyamide-6/MMT 奈米複材，因形成較低的熱釋放速度，所以降低了材料的易燃性，而複材填充黏土的量也只要 2~5% 就能達到此目的，且不會增加一氧化碳與排煙量，當添加 4% 左右的黏土，能使 PA6 的拉伸強度提高約 50%，熱裂解溫度提高約 90°C，透明度與衝擊強度維持，吸水性也降低 40% 左右，可見 PLS 奈米複材存在著獨特而優異的物理力學性質。

(2) 尺寸安定性與優良加工性

無機奈米微粒尺寸小，表面非配對電子的原子多與基體間結合力強，尺寸穩定性比普通塑料佳、熔體強度高、結晶速度快、黏度低，由於層狀矽酸鹽是以奈米尺度分散於聚合物主體中，其片層具有較大的徑厚比(aspect ratio)，在外界的剪切力作用下，可以在聚合體熔體中取向，達到潤滑分子鏈移動的作用，因此在熔塑、提出和塑形的加

工性能上十分優異。

(3) 高阻氣性與阻燃性

高分子與層狀黏土所製成的奈米複合材料，由於矽酸鹽片層平面取向形成阻擋層，所以提高了複材的氣液阻隔性能，一般來說，因為具有大的徑厚比的矽酸鹽片層能以奈米尺度均勻地分散於聚合物主體中，這使得氣體或液體小分子的擴散必須繞過這些片層，因而增加了擴散的有效路徑，而達到提高聚合物材料對氣體和液體的阻隔性能。當聚合物在溶劑中溶脹、溶解時，是透過溶劑小分子逐漸滲透到分子鏈之間，增加其自由體積並最終破壞分子鏈間的聯繫，而形成的作用機制，同樣地，在 PLS 奈米複材中，由於層狀矽酸鹽片層的存在，有效地阻止溶劑分子向材料內部滲透，而提高了複材的耐溶劑性能。

從氣體傳遞的觀點來看，奈米複材是由可滲透性的連續相(高分子基材)與無滲透性的分散相(矽酸鹽層)所組成，當降低高分子基材的體積時，將造成溶解度的減少，而黏土片層所形成的彎曲路徑，使擴散分子之擴散速率減緩，若以變化的程度來比較，擴散係數較溶解度有較高的變動性，一般複材的滲透理論，我們可以根據 Nielsen^[8]定律，亦即 Nielsen 彎曲路徑模型(Nielsen's tortuous path model)來說明：

$$\frac{P_{nanocomposite}}{P_{matrix}} = \frac{(1 - \phi_d)}{1 + \frac{L}{2w} \phi_d} \dots\dots\dots(2-2-1)$$

$P_{nanocomposite}$ ：奈米複材之滲透性(permeability)

P_{matrix} ：高分子基材之滲透性

ϕ_d ：分散相(矽酸鹽片層)體積分率 $L/2w$ ：矽酸鹽片層之徑厚比

上式中，分散相與氣體傳輸的取向，被假設是垂直的關係，但為了解決矽酸鹽片層任意取向的問題，Bharadwaj^[16]提出了另一方程式：

$$\frac{P_{nanocomposite}}{P_{matrix}} = \frac{1 - \phi_d}{1 + \frac{L}{2w} \phi_d \left(\frac{2}{3} \right) \left(f + \frac{1}{2} \right)} \dots\dots\dots(2-2-2)$$

f ：取向參數(orientation parameter)， $f = -\frac{1}{2} \sim 1$

當 f 等於 1 時，則此方程式與 Nielsen 方程式相符，黏土排向與氣體擴散方向垂直； f 等於 -1/2 時，則黏土片層取向與分子擴散方向平行； f 等於 0 時，黏土片層則呈現任意排列之取向。而兩方程式是純粹根據幾何方式所提出，在黏土存在條件下，不考慮最終基材性能的變化與基材界面間的作用。但事實上，以半結晶性高分子為基材的奈米複材卻是相當地重要，對於氣體小分子來講，高分子的結晶區是不可滲透的，任何型態特徵的變化都將導致最終複材性質的改變，因此填充劑的成核效應可能阻礙了基材的結晶，而造成間接影響分子的傳遞性。另一方面，矽酸鹽層可能與擴散分子間產生交互作用力，如親水性分子(水分子)吸附在黏土表面，將可能影響滲透分子的遷移。此外，藉著黏土層與不同層插劑的陽離子交換反應，將黏土表面進行有機改質，使黏土產生不同的比表面積，而高分子鏈段與黏土界面間將形成不同程度的鍵結，使得黏土的分散有所差異，最終影響擴散分子對複材的滲透性。

從另一觀點來探討 PLS 奈米複合材料具備阻燃性能的主要原因機制：首先層狀矽酸鹽的片層可以在聚合物內部起阻隔作用，減緩和阻礙在燃燒過程中聚合物分子鏈降解所產生的可燃性小分子向燃燒

界面遷移，同時也減緩外界的氧氣向材料內部滲透，使得在燃燒界面上的氧化反應難以充分進行，從而達到阻止燃燒的作用，這一作用的結果使材料的燃燒無法充分完成，最大放熱速度也隨之下降；其次是因為層狀矽酸鹽填充材料是以奈米尺度分散在聚合物主體之中，因此在極少得填充量下就可以均勻地分散在整個聚合物主體中。層狀矽酸鹽各片層之間的奈米空間對插入其中的聚合物分子鏈有強烈的限制作用，若兩條或多條分子鏈同時穿過某一個層狀矽酸鹽的層間空間，那麼它對聚合物主體還有明顯的物理交聯作用，這些作用使得 PLS 奈米複材在燃燒中可以有效地保持其初始形狀，提高整個材料的阻燃性能；此外，複材在燃燒中形成的碳化層經研究後發現，聚合物主體中的層狀矽酸鹽片層在燃燒過程中會出現「自行坍塌」(self-collapse)^[9]的現象，在燃燒表面的局部區域形成比聚合物主體中分佈密度更大的層狀矽酸鹽分佈區，這些層狀矽酸鹽片層與碳化的聚合物主體殘留物緊密結合在一起，形成緻密的阻隔層，起了良好的阻燃作用。

2-3 高分子奈米級複合材料的製備

製備高分子奈米複合材料時，以高分子為基材，分散相的尺寸至少有一維以上需達到奈米級範圍內，並考量黏土層間距離是否足夠讓分子進入反應，而親水性的極性黏土與非極性或極性不大的高分子、有機單體，也需經過必要的處理程序，才能製備出奈米級的高分子複材，一般製備的方式可分為以下幾種：

(1) 熔融法^[5,18,20]

此法是將聚合體層插於無機層狀材料間，以形成剝離分散的奈米級補強材，可分為聚合體熔融層插法、分子複合形成法(Molecular

Composite)。聚合體熔融層插(如圖 2-3)是利用加熱到高溫的方式，將高分子轉變成熔融的流動狀態，在無溶劑的條件下，利用機械混煉所產生的剪切力作用下，將熔融態的高分子流體嵌入有機黏土層間，此種機械共混方法具有操作簡單、成本較低等顯著的優點，但很難使易團聚的無機奈米粒子在塑料基體中以奈米尺度均勻分散。用捏合機、雙螺桿押出機將塑料與奈米粒子在塑料熔點以上熔融混合的難點和關鍵是要防止奈米粒子團聚，故一般要對奈米粒子進行表面處理，表面處理劑有相容劑、分散劑、偶聯劑，實際常並用兩種以上表面處理劑。另外，要優化熔融共混裝置結構參數，達到最佳分散效果，奈米粒子與複合材料製備分步進行，易於控制奈米粒子形態、尺寸。分子複合形成法代表性的產品是液晶聚合物(LCP)系奈米塑料，利用熔融共混或接枝共聚、嵌段共聚的方法，將 LCP 均勻地分散於柔性高分子基體中。原位生成奈米級的 LCP 微纖，其尺寸比一般奈米複合材料更小，分散程度接近分子水平，因此稱為分子複合形成法。優點為可大幅提高柔性高分子基體樹脂的拉伸強度、彎曲模量、耐熱性、阻隔性，效果顯著。

(2) 溶液法^[5,6]

聚合體溶液層插法(如圖 2-4)乃是經由磁石或機械攪拌分散的方式，在有機溶劑存在的狀態下，將高分子量之聚合物嵌入有機化黏土層間，然後再加熱或真空下揮發以除去溶劑，來達到剝離分散的效果。

(3) 原位聚合法(In-Situ Polymerization)^[5,18,19]

此法利用單體插入黏土層間或將黏土各層分散開來再進行聚合反應(如圖 2-5)，基本上可分為兩大反應機制，首先將親水性的黏土進行有機親油化改質的陽離子交換反應，利用陽離子界面活性劑與黏土層間的鈉離子進行交換，來達到膨潤的作用，由於陽離子界面活性劑的分子較 Na^+ 要大，因此可大幅撐開黏土的層間距，以利往後有機單體的擴散嵌入，而所導入的陽離子界面活性劑末端，因存在有機長碳鏈之親油性，所以可增加與有機高分子間之相容性，接著將擴散進入有機黏土層間有機單體於原來的位置上在引發劑的引動下進行高分子聚合反應。

(4) 溶膠-凝膠法(Sol-Gel)^[6,21,22]

溶膠-凝膠法其原理就是膠體化學方法，透過水化溶解的方法，先將分散介質轉化為溶液膠體，然後在適當的條件下形成凝膠。類型上的區別，主要依據它的形成過程的條件和複合材料的微觀結構。利用一些高分子可形成溶膠-凝膠的特點，在聚合物溶液中進行無機物前驅體的水解，而合成奈米複合材料；也可以在無機溶膠的網路(net-work)中進行有機化合物的聚合，形成奈米複合材料；在溶膠-凝膠過程中，若同時進行無機奈米微粒的形成和有機單體聚合形成聚合物時，能夠製造出半互穿網路(semi-interpenetrating network)結構的複合材料。一般奈米材料以微粒形式與聚合物或聚合物前驅體形成奈米複合材料時，可能會產生奈米材料本身的相分離，進而影響複合材料的物理性能，透過溶膠-凝膠形成複合材料，則克服了奈米微粒相分離的可能性，在材料的結構上具有奈米混成的微觀結構，真正能夠將無機物與有機物混雜在一起，性質上具有新型的熱力學穩定的複合材料。

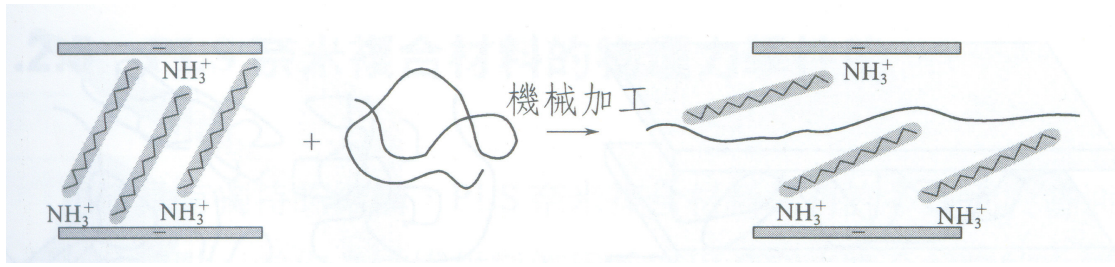


圖 2-3 熔融層插製備 PLS 奈米複合材料示意圖^[9]

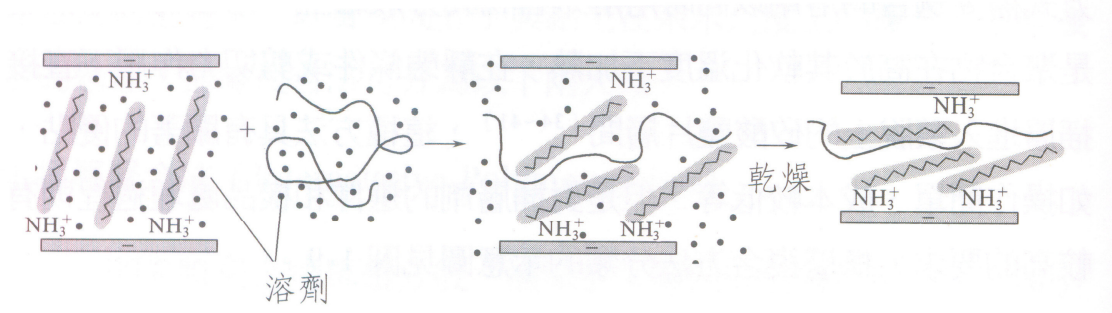


圖 2-4 溶液層插製備 PLS 奈米複合材料示意圖^[9]

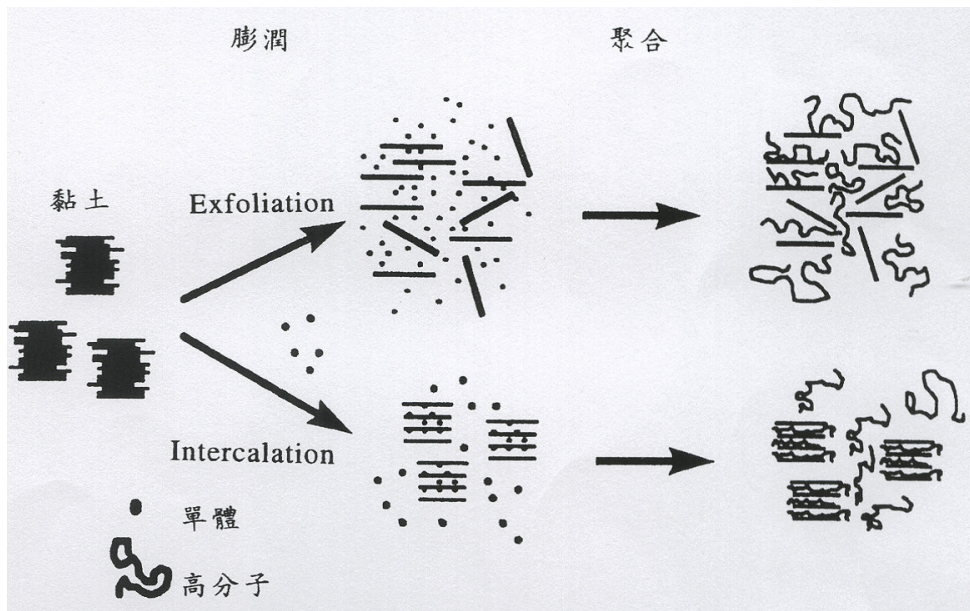


圖 2-5 原位聚合製備 PLS 奈米複合材料示意圖^[19]

2-4 高分子奈米複材熔融法製備之機構

由於黏土大都屬親水性(hydrophilic)之物質，而高分子屬疏水性(hydrophobic)，所以兩者的相容性並不佳，縱使製備複材前將黏土經過研磨的處理程序，其顆粒大小極限也只能到達 1 μ m 左右，雖然此黏土尺寸已可大幅增加黏土與高分子間的接觸面積，但黏土之分散程度仍不均勻且容易形成相分離，反而降低高分子材料性質。因此在製備 PLS 奈米複合材料之前，需先以有機分子將黏土改質成疏水性，而此黏土有機化的程序，不僅讓黏土容易在有機溶劑中膨潤外，黏土層間距離變大的結果，也將會使高分子鏈更易進入黏土層間中，形成層插分散或更進一步破壞矽酸鹽層的週期堆疊結構，使各矽酸鹽層分散在聚合物基質中，形成剝層分散，達到提升複材相容性與物性的目的。

2-4-1 黏土的膨潤改質與特性^[5,9,23]

奈米級複合材料之分散相目前應用最廣的為無機層狀材料，一般將其分為兩類，一類為人工合成，另一類為天然黏土。人工合成的層材，雜質較少，但成本高，所以發展的空間有限，而天然黏土雖然雜質含量較大，但價格低廉，且可以適當的純化步驟降低天然黏土之雜質含量，加上黏土熱穩定性佳且顆粒能夠分散成細小片層，高徑厚比的完全分散片層，導致高的物理、化學活性與顯著的吸附性能，使得與高分子基材之間的相容性大大提升，故應用潛力較大。

自然界黏土的種類甚多，而以蒙脫土(montmorillonite)的應用最

廣，其層狀結構如圖 2-6 所示，是由兩層矽氧四面體包夾住一層鋁氧八面體(100nm×100nm×1nm，片狀)，並共用氧原子組合而成，即所謂的 2：1 型結構，當蒙脫土片層在形成過程中，四面體中的部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 所取代或者八面體中的 Al^{3+} 被低價的金屬離子(如 Mg^{2+} 等)所取代，將導致各片層呈現負電性，一般化學結構式可表示為 $(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{M}_y^+$ (M^+ 為 Na^+ 或者 Ca^{2+})，因此在層間往往吸附著陽離子來維持整個黏土結構的電中性。而層與層之間也以規律的凡得瓦爾力與金屬離子鍵緊緊結合，黏土層間經常會吸附水分子，使的蒙脫土層間距達到 12Å。由於黏土層狀結構的差異，層間所吸附的陽離子種類與電荷數不同，而一般陽離子與矽酸鹽層之鍵結力較弱，因此很容易被無機金屬離子、有機陽離子型界面活性劑和陽離子染料所置換，當製備 PLS 奈米複合材料時，黏土中可交換陽離子的數量可以用陽離子交換當量(Cation Exchange Capacity,CEC)來表示，其值決定了黏土在材料中之補強特性，若 CEC 值太高(大於 2.0meq/g)，則因層間陽離子多，離子鍵結力強，造成分散較困難；若 CEC 過低(小於 0.5meq/g)，則補強物與高分子基材之間的鍵結力弱，補強效果也不佳。

在製備 PLS 奈米複合材料的過程中，將作為離子交換用的界面活性劑統稱為層插劑、改質劑或膨潤劑，而選擇合適的層插劑則需要考慮以下幾方面：

- (1)容易進入層狀矽酸鹽晶片間的奈米空間，並能顯著增大黏土晶片間片層間距，以改善層間的微環境，使蒙脫土的內外表面由親水性轉化為疏水性，增強蒙脫土片層與聚合物分子鏈之間的親和性，並達到降低矽酸鹽材料的表面能。
- (2)層插劑分子應與聚合物單體或高分子鏈具有較強的物理或化學作

用，以利於單體或聚合物層插反應的進行，並增強黏土片層與聚合物兩相間的界面黏結，有助於提高複合材料的性能。從分子的觀點來看，層插劑有機陽離子的分子結構應與單體及其聚合物相容或具有可參與聚合的基團，使聚合物主體能透過離子鍵同矽酸鹽片層相結合，因而大大提高聚合物與層狀矽酸鹽間的界面相互作用。

2-4-2 有機黏土的層插與剝離機制^[8,9,12]

層插劑在天然蒙脫土的層間表面經過陽離子交換過程，不僅可作為黏土極性與高分子極性端的橋樑，又可擴大黏土層間距，進而促進預聚體或高分子鏈段的層插效果。一般而言，黏土表面和層插劑陽離子所形成的表面電荷密度，由於分佈狀況的差異，而造成陽離子取向排列的不同(如圖 2-7)，若以撐開黏土層間距的觀點來看，較長的層插劑分子鏈段與較高的黏土表面電荷密度，都有利於層間距離的擴增，以烷基銨鹽為例，頭部的銨離子通過離子交換作用進入黏土片層之間時，後面的烷基鏈即隨之進入同一奈米空間，若黏土片層的表面電荷密度較低，烷基鏈往往採取與黏土片層表面平行的方向分佈(monolayer)，而隨著表面電荷密度的增加，黏土片層之間的烷基鏈將由單層逐漸向雙層(bilayer)過渡，當達到一程度時，某些烷基鏈開始在層間內無序的排列，但頭部的銨離子始終受較近的矽酸鹽層表面電荷所吸引，而形成擬參層結構(pseudo-trilayer)，最後並逐漸與黏土表面有一定角度的方向分佈。由於層插劑烷基鏈這種空間型態和分佈的變化，將迫使黏土片層的重複間距從 1nm 左右擴張到一個較大的距離，這就是層插劑插入黏土片層之間並擴大其重複間距的簡單原理。

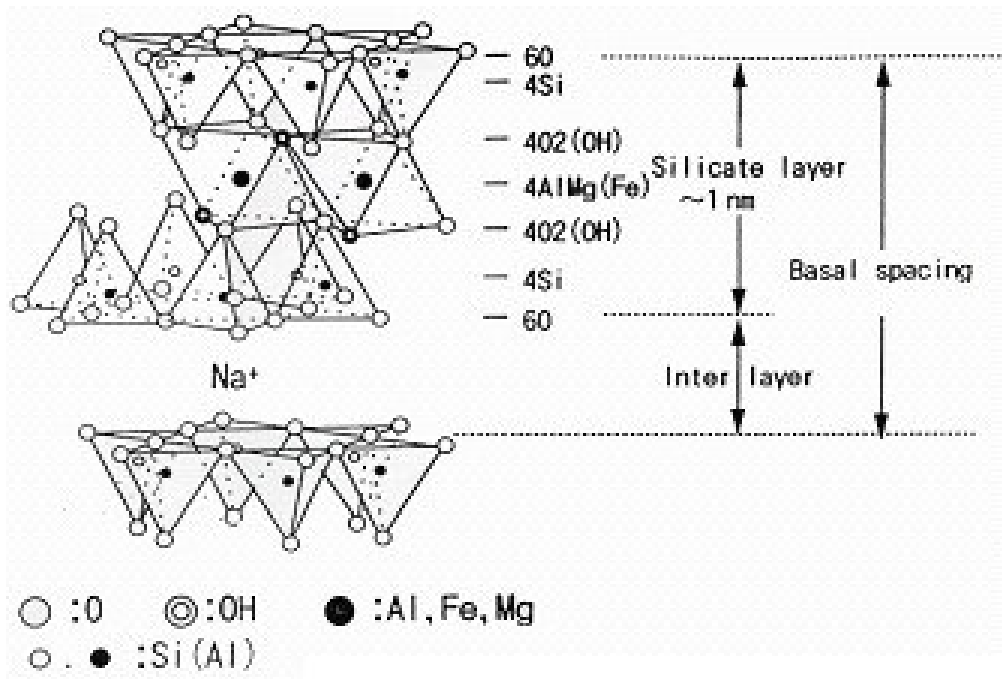


圖 2-6 蒙脫土之層狀結構^[8]

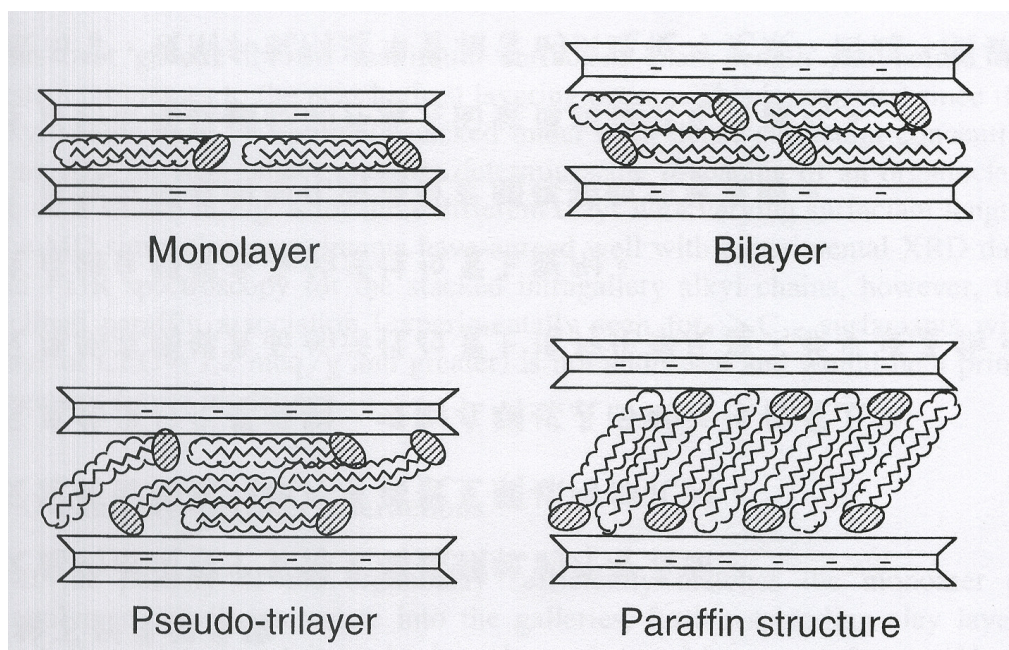


圖 2-7 烷基銨鹽在層狀矽酸鹽層間的排列取向模型^[12]

根據文獻資料^[23~25]，若黏土片層之間的距離較短時，兩者之間的作用力，是以凡得瓦爾力為主，而黏著的能量也比共價的碳碳鍵能量 ($E_{c-c} \cong 84\text{kcal/mol}$) 高出甚多，但當層間距擴大到一個臨界值 ($d_c \approx 3.4\text{nm}$) 以上時，片層間的黏著能則明顯減低。因此，若高分子基材與未經有機改質的黏土作用時，由於彼此間的交互作用力微弱，所以需要較高的能量來將黏土片層分離。故層插劑的作用，不僅促進了高分子鏈段在黏土層間的擴散，更重要的是能降低黏著能，來完成擴大黏土層間距的目的。

在加工高分子的程序中，為了控制黏土片層在熔融態高分子裡的分散狀態，需考慮剪切速率 (shear rate)、剪應變 (shear strain) 與剪切力 (shear stress) 等重要的加工因子，在很多的例子裡，高機械能與高剪切力，對於需破壞黏土的緊實結構而分散至高分子基材來說是相當重要的。由牛頓流體 (Newtonian fluid) 的觀點 ($\sigma = \eta \dot{\gamma}$)，當在固定的剪切速率下，高黏度流體將產生高剪切力，而使得剝離分散更有效果，但事實上，從幾篇文獻上得知^[26,27]，高黏度狀態下，並非完全有利於剝離的形成，反而某些熔體在低黏度狀態下，更有利於剝離分散的產生。剝離分散形成的原因，不僅受機械作用力的影響，且也伴隨著擴散現象的發生，擴散係數與黏度有著 $D \sim \eta^{-a}$ 的關係^[23]，一般而言，高黏度的高分子基材在加工過程中，會產生高剪切力，讓黏土的層間遭受破壞，而形成個別的薄片，但事實不然，此時降低了高分子鏈段的擴散速率，而間接造成黏土脫層的困難度，以下歸納出兩個造成這樣結果的主因：

- (1) 高分子基材層插進入黏土片層的層間內，分子鏈段的熱運動受此區域空間所限制，此外施加於分子鏈段上的局部應力，或鏈段最

終與層插劑產生的交互作用力，也都造成高分子鏈段受束縛的條件。

(2) 黏土薄片(lamellae)在聚合物基材中的擴散，可能藉由移動(translation)與轉動(rotation)的型式來進行。一般在較小的層間距下，高分子熔體的黏度值是較高的，擴散係數是較低的，而造成高分子鏈擴散至黏土層間的時間拉長。

從一些經驗值可得知，低分子量的高分子鏈，其擴散情形較高分子量的鏈段來的容易，且有較大的鬆弛時間(relaxation time)，考量剝離分散之機制，需結合高分子鏈與黏土片層兩者擴散狀態與機械加工脫層之關係，並在高黏度高剪切力與低黏度高擴散有利條件下，尋求一個最佳的平衡點。

2-4-3 高分子奈米複材層插過程之熱力學與動力學分析^[9,11,28]

聚合物分子鏈從自由體積較大的有機相進入到層狀矽酸鹽片層之間的受限空間是一個高分子鏈之構象熵熱力學減少的過程，因此其無法自發進行，必須依靠一定的外界驅動力，來達到層插之目的。製備 PLS 奈米複材的過程中，將聚合物分子鏈之層插與層狀矽酸鹽層間之膨脹的兩個關鍵步驟進行分析，以了解在採取不同的製備方法下，迫使聚合物分子鏈向層狀矽酸鹽層間遷移的熱力學驅動力，並且根據熱力學和動力學的分析結果尋找出有利於 PLS 奈米複合材料的製備條件。

有機黏土在聚合物中的分散應遵守熱力學的普遍規則，聚合物分子能否在黏土層間插層，而剝離有機黏土的層狀結構，達到奈米級分散，這取決於該過程的自由能變化(ΔG)是否小於零，即 Gibbs 函數的減少量會等於在系統裡可自由運用的最大非機械功。對於等溫過程，若 $\Delta G < 0$ 時，此過程才能自發進行，其關係如下：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(2-4-1)$$

當 $\Delta G < 0$ ，則得到此關係：

$$\Delta H < T\Delta S \dots\dots\dots(2-4-2)$$

而滿足上式的條件必須是 $\Delta H < T\Delta S < 0$ 或 $0 < \Delta H < T\Delta S$ 。

在製備 PLS 奈米複合材料的層插過程中，焓變 ΔH 主要是由單體或聚合物分子鏈與有機黏土之間相互作用的強弱程度以及單體在有機黏土層間聚合時所決定；熵變 ΔS 則主要由反應體系中溶劑分子、單體分子以及聚合物大分子鏈的約束狀態變化下或單體在層間聚合成聚合物大分子鏈所決定。所以只有在綜合分析 PLS 奈米複合材料的

同製備過程中的焓變和熵變，以及外界條件對體系的影響，才能對某一特定的體系或製備方法有清楚的瞭解，並能夠選擇最佳的製備途徑。以下針對 2-3 中所提到的幾個主要製備 PLS 方法，做熱力學之分析與討論：

- (1) 熔融層插：此過程是一個高溫條件下的非平衡過程，過程中存在著熱流(heat flow)和質量流(mass flow)，導致系統存在局域的溫度梯度(temperature gradient)和濃度梯度(concentration gradient)，這種因素梯度就是該因素單元運動的推動力，而此種推動力就是化學位能(chemical potential)。它促使濃度梯度趨於零值，即在黏土外圍的高分子鏈受推動力的作用，對存在層間空隙的黏土進行滲透，隨著高分子鏈的滲入，黏土層間微弱的結合作用力遭到破壞，使其層間間距增大，對於高分子鏈而言，從自由狀態的無規則團構象，最終形成受限於黏土層間之準二維空間的受限鏈構象，其熵變值 $\Delta S < 0$ ，鏈的柔韌性愈大，則 ΔS 愈負。若要使此過程自發進行，必須依放熱過程進行，滿足 $\Delta H < T\Delta S < 0$ 的關係，因此聚合物熔體層插是由焓變起控制作用的，即聚合物大分子鏈與有機黏土層間物質相互作用方式的控制，並且在層插過程中，由兩者相互作用所產生的焓變要能夠補償層插過程中聚合物分子鏈熵的損失。另外，提高熔體溫度並不有利於層插的完成，加工溫度升高，會使焓變更負，因此熔融擠出的溫度不宜過高，一般應控制在略高於聚合物軟化點的溫度加工，或者對體系作功，克服黏土層間的相互作用力，也有利於大分子層插。
- (2) 溶液層插：大分子溶液層插過程可分為兩個步驟：溶劑分子層插和高分子對層插溶劑分子的置換。對於溶劑分子層插過程，進入

層狀矽酸鹽層間的溶劑分子從自由狀態變為層間受約束狀態，熵變 $\Delta S_1 < 0$ ，所以有機黏土在溶劑中分散時的熔化熱 ΔH_1 是決定溶劑分子層插步驟的關鍵之一，若 $\Delta H_1 < T\Delta S_1 < 0$ 成立，則此過程才能夠自發進行。對整個體系而言，其總熵變有以下的關係：

$$\Delta S \approx \Delta S^{\text{solvent}} + \Delta S^{\text{polymer}} \dots\dots\dots(2-4-3)$$

$\Delta S^{\text{solvent}}$ ：溶劑分子鏈增大黏土層間距後所獲得的熵

$\Delta S^{\text{polymer}}$ ：高分子鏈在黏土層間受束縛所損失的熵

所以當高分子對層插溶劑分子的置換過程中，由於受限於片層結構中的高分子鏈損失的構象熵小於溶劑分子從層間解脫約束所獲得的熵，故熵變 $\Delta S_2 > 0$ ，因此，只要滿足放熱過程中 $\Delta H_2 < 0$ ，高分子層插才會自發進行。此方法中溶解高分子的溶劑選擇，應考慮對聚合物的溶解能力和黏土層間有機陽離子的溶劑化作用，溶劑化作用太弱不利於溶劑分子層插步驟；太強則高分子鏈不容易將黏土層間的溶劑分子置換出來，故溶劑選擇需適當。在溶液層插中，反應溫度的升高有利於高分子層插，而不利於溶劑分子層插，所以最好在溶劑分子層插步驟選擇較低溫度，使有機黏土充分溶劑化；而在高分子層插步驟應選擇較高的溫度並同時將溶劑從反應體系中蒸發出去，最後得到較佳的 PLS 奈米複合材料。

(3) 原位聚合：單體層插原位聚合物和有機黏土層狀結構剝離，獲得奈米級分散，此過程受熱力學控制，但此過程的發生比聚合物層插要容易，這是因為小分子單體層插比聚合物大分子層插要容易，在縮聚或加聚過程中釋放出的自由能，以有用功的方式反抗矽酸鹽層間的相互作用力，使層間距擴大，達到黏土層的剝離。

一般將原位聚合分為單體熔融層插與單體溶液層插兩種，對前者而言，可分為兩個步驟：單體熔融層插和原位本體聚合。以下將下標 1 表示為溶劑分子或單體與溶劑分子的層插過程；2 表示為單體聚合過程。對於單體熔融層插步驟的熱力學分析與溶劑分子層插的熱力學分析類似，熵變值 $\Delta S_1 < 0$ ，至於原位本體聚合反應，聚合物單體互相連接成為長鏈的大分子，其熵變值 $\Delta S_2 < 0$ ，所以 $\Delta H_2 < 0$ ，並滿足 $\Delta H_2 < T\Delta S_2 < 0$ 的條件，故整個過程應當盡量在較低的反應溫度下進行；對單體溶液層插而言，分為溶劑分子和單體分子對有機黏土的層插與聚合物單體在黏土層間及溶液中的原位聚合反應兩步驟。溶劑分子和單體分子層插過程，熵變均為負值， $\Delta S_1 < 0$ ，並滿足 $\Delta H_1 < T\Delta S_1 < 0$ ，溶劑的作用就是藉由黏土層間有機陽離子和單體二者的溶劑化作用，使單體插入層間，所以溶劑的選擇非常重要，不僅要求自身能對黏土有效地層插且與單體的溶劑化作用要大於與有機黏土層間的有機陽離子的溶劑化作用，也要求能夠溶解在黏土層間進行聚合反應生成的高分子，這樣才能夠在引發聚合反應後，所生成的聚合物分子鏈能夠穩定的增長，並靠反應所釋放的能量擴大有機黏土的層間距，進一步破壞其有序結構。第二步單體原位聚合反應，其熵變值 $\Delta S_2 < 0$ ，同時 $\Delta H_2 < 0$ ，並滿足 $\Delta H_2 < T\Delta S_2 < 0$ 的條件。其反應過程的反應溫度也適宜在低溫下進行。

聚合物在熔融狀態下或高於玻璃化溫度時，聚合物對黏土的層插形成奈米複合材料的速度是緩慢的，一方面層插初期，聚合物直接進入黏土的層間；另一方面，聚合物包圍在黏土的微粒外層，聚合物由外層緩緩層插到晶層的空隙中。層插時間愈長，晶層間的層插聚合物

愈多。在黏土的晶層間，聚合物層插存在一個動態平衡(dynamic equilibrium)，足夠的層插時間，層插體系達到了動態層插平衡，此時再多的聚合物、再長的層插時間對黏土晶層間的聚合物層插量也無濟於事。一般層插的客體(guest)不同，層插的動力學不同，層插主體(host)的初級粒徑(primary particle diameter)大小對聚合物的層插動力學有較大影響。當聚合物熔體在層間的擴散速率與其自擴散速率(self-diffusion)相近，這意味著熔體層插並不需要額外的加工時間，而聚合物熔體層插分兩步進行：高分子鏈擴散進入初級粒子聚集體和擴散進入黏土層間，速率決定步驟是前一步的質量傳遞過程。

根據文獻記載^[29]，從聚苯乙烯對黏土層插複合材料的晶相分析和黏土粒子分散狀況，判斷複合物的形成有兩種形式：

- (1) 聚苯乙烯在黏土空隙內質傳速率低於晶層間的質傳速率，黏土初級粒子的所有晶層都會被聚苯乙烯包圍，在一定的時間內，初級粒子中所有的晶層具有相同的層插度，即複合材料形成動力學與初級粒子的大小無關。
- (2) 聚苯乙烯在黏土空隙內和晶層間的質傳速率相當，就會從初級粒子外部滲透形成包覆層，然後完成晶層層插，但包覆層外聚合物可能無法層插。此時，層插動力學將取決於初級粒子的總尺寸。究竟以那種方式層插複合，要看聚合物從何種途徑進入初級粒子，聚合物能否進入初級粒子以及層插的程度，與聚合物本體熔融狀態或玻璃化轉變時的大分子鏈擴散速率有關，聚合物在黏土晶層內外的環境不同，對外界的動態因素的刺激反應有所不同。

2-5 高分子奈米複材之結晶型態與結晶熱、動力學

2-5-1 複材之結晶型態^[30,31]

高分子材料以結晶特性可分為非結晶性與結晶性兩種型態，而高分子的結晶能力主要受到不同的高分子三度空間分子結構的控制，不同的結構特徵影響高分子能否形成高度有序的晶格排列。一般高分子內含有非結晶區域和結晶區域時稱為半結晶性(semicrystalline)，若添加非晶相成份的結晶性材料仍可結晶時，可依據高分子之結晶學構造等三個因素描述之：組態(configuration)、局部組型(local conformation)、分子堆積等方式，其中高分子在熔融狀態中結晶仍保有單晶的兩個主要特徵：仍有厚度達 100\AA 缺陷程度不同的晶片集合而成與分子鏈的方向垂直於晶片表面。由於一般聚合體的鏈長為 $1000\sim 10000\text{\AA}$ ，但晶體只有 100\AA 的厚度，所以可得知分子鏈必為反覆折疊的形式，稱為鏈曲折(chain folding)，此外分子有規則的上下折疊而形成折疊平面(fold plane)，在多層片晶中，分子鏈可以跨層折疊，即在一層晶片中折疊幾個來回之後，轉到另一層去再折疊，使層片之間存在聯結鍵。

另外由文獻^[32]研究中發現，藉由化學限域(chemical confinement)或物理限域(physical confinement)的方式，可將結晶的分子鏈段控制在奈米尺度範圍內，而決定其結晶的排列取向，如圖 2-8 所示。對於可結晶型的團聯共聚物(crystallizable block copolymer)而言，藉由分子鏈末段化學連結的不相容性之兩區段，所預先形成的微米範圍內，來作為結晶分子鏈的結晶限域，如圖 2-8(a)。此外，在 PCL 的物理限域研究方面，PCL/PS-PEP[poly(ϵ -caprolactone)/polystyrene-b-poly(ethyl-

enepropylene)]雙團聯共聚物，是經由 PCL 與 PS-PEP 之間的自組誘導性相容(self-assembly-induced compatibilization)所混煉而成，而半結晶型的勻相高分子(PCL)，在如微米薄片的 PS 團聯範圍間，形成被局部化的結晶行為，此一維的有效局限環境中，結晶分子鏈是自由運動的。一般 PCL 結晶所受局限的尺度範圍，從幾個奈米到幾個次微米(submicrometers)大小，當達到次微米以下的程度時，稱之為具有微米分離相(microphase-separated)形態；反之，稱之為厘米分離相(macrophase-separated)形態，隨著形態的差異，將使的 PCL 的結晶速率強烈地受影響，並造成對補強複材機械性質優劣與否的差異。

高分子之結晶型態可分為：球晶、定相重晶、薄板單晶、樹枝狀晶及伸展鏈晶體等，一般純 PCL(聚己內酯)經由混摻後，經偏光光學顯微鏡觀察所呈現的結晶型態為球晶(spherulites)，在球晶開始生長時為類似針狀的晶體，然後逐漸地往軸向生長成為橢圓的形狀輪廓，最後再長成球晶之完整結構。較高分子量之 PCL 具有最快成核的二次晶體發生，會一直長到所有的晶體彼此相互碰撞而停止生長。高分子的結晶能力受到不同高分子具有不同的結構特徵所影響，而結構特徵中能否規則排列形成高度有序的晶格是關鍵所在，當高分子鏈的結構對稱性與規則性愈高，則愈容易結晶；而分子主鏈的支化，使鏈對稱性和規則性受到破壞，另外高分子的交聯，限制了鏈的活動性，皆使的結晶能力降低，一般來說，鏈的柔順性是結晶時鏈段向結晶表面擴散和排列所必需的，若鏈的柔順性不佳或分子間作用力造成鏈柔性降低，將在一定程度上降低高分子的結晶能力。但若分子間能形成氫鍵時，則有利於結晶結構的穩定。結晶高分子大多是晶相與非晶相共存的，為了描述結晶部分含量的量度，而衍生出結晶度(X_c)的概念，其

定義為：

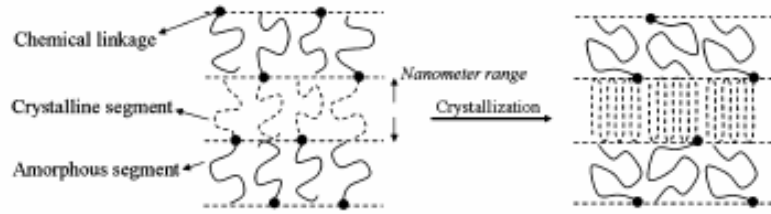
$$X_c = \frac{W_c}{W_c + W_a} \times 100\% \dots\dots\dots(2-5-1)$$

W_c ：高分子結晶部分之重量

W_a ：高分子無定形部分之重量

根據文獻研究結果^[33,34]，在聚己內酯/有機黏土奈米複材中，由於有機黏土強烈的成核作用，造成複材在一定空間下有著較多數量的結晶產生，使的結晶尺寸明顯的下降。當黏土添加量超過一定量時，反而未觀察到明顯完美的球狀結晶，這是由於過多的成核劑(黏土)在結晶過程中，會形成較多的結晶缺陷，而破壞了原本完美的球狀結構，由此可知過多的黏土增加量，反而會降低複材的結晶度。由圖 2-9 可知 G' 值受結晶度與黏土的剛硬特性所影響，在 5% 以內的黏土添加量下，儘管結晶度有降低趨勢，但隨著黏土濃度的增加， G' 值也相對增加，這是由於剝離的黏土片層有效地增加複材彈性特質所造成，但若黏土濃度超過 5% 時，則主要受到較低結晶度的影響，使的 G' 值下降，其原因乃是結晶晶體數量、尺寸與部分剝離、部分層插的黏土片層共存於複材中，而影響了局部非晶相分子鏈的運動，並造成了新的分散機制。

(a) Chemical confinement



(b) Physical confinement

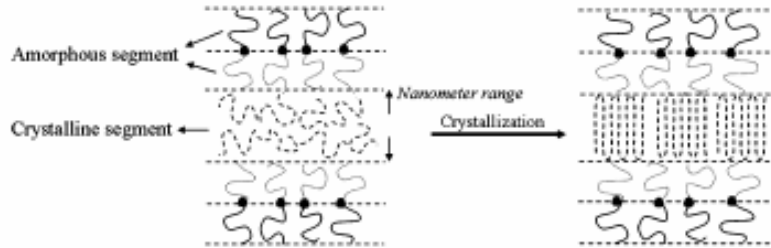


圖 2-8 結晶性高分子的化學限域與物理限域示意圖^[32]

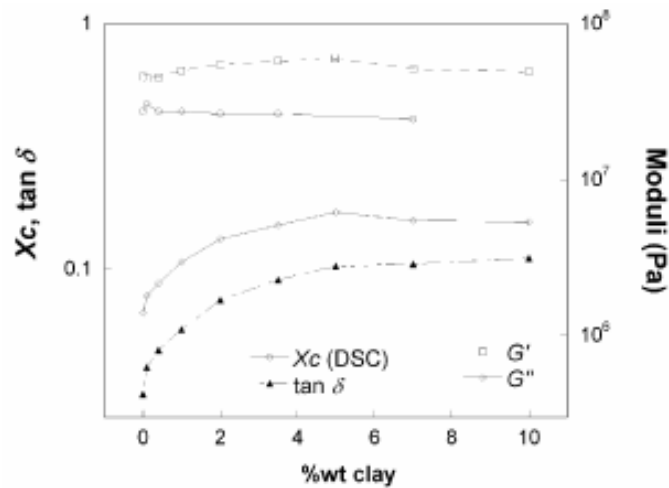


圖 2-9 不同濃度 PCL/30B 奈米複材結晶度與流變測試之關係圖^[34]

2-5-2 複材之結晶熱力學與動力學

結晶高聚物的熔點和熔限與其結晶形成的溫度有關，由於在較低的溫度下結晶時，分子鏈的活動能力較差，形成的晶體較不完善，完善的程度差別也較大，所以這樣的晶體將在較低的溫度下被破壞，則

熔點較低，熔融溫度範圍也必然較寬；在較高的溫度下結晶時，分子鏈活動能力較強，形成的結晶比較完善，完善程度的差別也較小，因而晶體的熔點較高而熔限較窄。一般結晶性高聚物成型過程中，往往要作退火(anneal)的熱處理，以控制樣品的結晶度，此時，若結晶條件的不同，將形成晶片厚度和完善程度不同的結晶，而從一些研究中發現，結晶的熔點會隨著晶片厚度的增加而增加。晶片厚度與熔點存在這樣的關係，是由於結晶的表面自由能所影響，高分子晶體表面普遍存在堆砌較不規則的區域，因而在結晶表面上的鏈段，將不對熔融熱作完全的貢獻，晶片厚度愈小，單位體積內的結晶物質比完善的單晶具有較高的表面自由能，因此，晶片厚度較小和較不完善的晶體，比起厚度較大和較完善的晶體熔點要來的低。

結晶速度是結晶過程研究的一個基本物理量，其測量方法也是結晶動力學研究的主要實驗手段。高聚物的結晶過程與小分子類似，包括晶核的形成和晶粒的生長兩個步驟，因此結晶速度包括成核速度、結晶生長速度和由它們共同決定的結晶點速度。測定聚合物的等溫結晶速度的方法，其原理都是對伴隨結晶過程發生變化的熱力學或物理性質之測量，對應於三種速度的測定方式如下：

- (1) 成核速度：用偏光顯微鏡、電子式顯微鏡觀察單位時間內形成晶核的數目。
- (2) 結晶生長速度：用偏光顯微鏡、小角激光散射法測定球晶半徑隨時間的增大速度，即球晶的徑向生長速度。
- (3) 結晶點速度：用膨脹計法、光學解偏振法等測定結晶過程進行到一半所需的時間 $t_{1/2}$ 的倒數作為結晶點速度^[31]。

奈米複材的結晶速率可用 Avrami 方程式來描述，此方程式是 Avrami 從金屬結晶導出的等溫結晶動力學，用在聚合物方面頗有成效，其形式如下^[34,35]：

$$X(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \dots \dots \dots (2-5-2)$$

X(t)：t 時刻的相對結晶度(relative crystallinity)

K：等溫結晶動力學速率常數

n：Avrami 指數(Avrami exponent)

其中 K 值包括成核速度與晶體生長速度，且與半結晶時間 $t_{1/2}$ 相關；n 值與成核及晶體生長的幾何形狀有關，一般結晶的成核分為均相成核和異相成核兩類，均相成核是由熔體中的高分子鏈段靠熱運動形成有序排列的鏈束為晶核；而異相成核則以外來的雜質、未完全熔融的殘餘結晶聚合物、分散的小顆粒固體或容器的壁為中心，吸附熔體中的高分子鏈作有序排列而形成晶核。因均相成核有時間相關性，所以 n 值等於生長空間維數和成核過程的時間維數(值為 1)之和，而異相成核則與時間無關，其時間維數為零。

2-6 生物可分解高分子材料之特性

生物可分解高分子材料(biodegradable polymer materials)，又稱為「綠色塑膠」，在暴露於空氣中後，在適當的濕度、氧氣和微生物存在的自然掩埋或堆肥環境中，於合理的時間內可被分解成自然界中存在的生質(biomass)、二氧化碳和水，分解過程如圖 2-10 所示。

2-6-1 直鏈型聚己內酯之特性與生物分解效應

一般來說，高分子材料是否可被生物分解，除了與其所處環境息息相關外，高分子材料本身也有一定的要求：

(1) 材料本身具有可被微生物分解的結構與形態

- a. 結構中具有酯基，且最好不具有苯環
- b. 分子量低
- c. 高親水性，結晶度低

(2) 材料的表面結構與孔隙度必須適合微生物附著以進行分解

生物可分解材料的種類相當多，一般分為本質型以及添加型兩類，本質型是指此材料本身結構就可被微生物所分解，不需額外加入天然高分子以使材料具有生物分解性，此類材料多半是聚酯類，例如聚羥基烷酯(poly-hydroxy alkanates)、聚乳酸(poly-lactic acid, PLA)、聚己內酯(poly- ϵ -caprolactone, PCL)。添加型是指將具生物可分解性之天然高分子，添加至一般高分子材料之中，使其具有部分生物分解性，添加的材料以澱粉以及纖維素居多^[36,37]。另外最近研究中，也將兩種生物可分解高分子材料做混合，以更快加速材料分解的效率。根據文獻資料^[38,39,40]，近年來由於環保意識的高漲，傳統高分子材料不易分

解且廢棄後處理困難等缺點，所以為了符合時代潮流，具可得性、良好機械性質與生物降解性之聚己內酯(PCL)將取代傳統高分子材料而廣泛被應用，但其高成本與低熔點(~60°C)卻使利用上有所限制，因此添加天然高分子之澱粉多醣體(polysaccharide)不僅能降低成本且能有效地促進複材之酵素分解速率。在聚己內酯/玉米澱粉複材的 DSC 熱分析中，可觀察到隨著澱粉填充量的增加其複材之結晶度也隨之而降，但這樣的結果卻有利於複材在蛋白酶 K(proteinase K)中之酵素分解，此外，PCL 與澱粉形成相分離之兩相系統，即材料之間具不相容性，但若澱粉在 PCL 基材相中能有較佳之分散性，則對於 PCL 之吸收水分之能力與複材之生物分解速率有提升的作用產生。另一方面，藉由拉伸測試來分析複材之機械性質，研判複材在澱粉加入後能有效地提升拉伸模數之值，但當濃度達到某一臨界值時，則澱粉顆粒將發生聚集現象而形成結塊，此時複材在受力狀態下，將由於應力的集中而造成拉伸強度與斷裂伸長量呈現下降之趨勢。故往往可藉由添加第三成份，如橡膠、有機黏土等來改質複材，並達到改善複材拉伸性能之目的，以及探討整體複材在生物降解過程中之變化情形。

2-6-2 天然高分子幾丁聚醣之特性與應用

天然高分子幾丁聚醣(chitosan)是幾丁質(chitin)經去乙醯基(deacetylation)後產物之總稱，其中幾丁質是自然界中含量僅次於纖維素之蘊藏量最豐富的胺基醣(amino sugar)，且多以黏多醣體(mucopolysaccharide)形式存在，而其結構上是由 2-乙醯胺基-2-脫氧-β-D-葡萄糖(2-acetamido-2-deoxy-β-D-glucose)的重複單元以 β-1,4 鍵結所構成，它和纖維素一樣具有保護及支持生物體之作用；幾丁聚醣

可以溶於酸性或弱酸性之有機酸或無機酸中，例如甲酸、醋酸、檸檬酸等，而經酸性溶劑溶解後，其分子化學結構將形成具有高電荷密度之弱鹼性的陽離子電解質(cationic polyelectrolyte)特性，即胺基(amino group, $-NH_2$)被質子化形成游離胺基(amine group, $-NH_3^+$)，且具有反應性之一級、二級羥基(hydroxyl group)，故具有許多特殊的物理化學性質與生物功能。另外，也由於上述之特性結果，使的幾丁聚醣在應用上更為廣泛，其概述如下：

- (1) 廢水處理：以活性污泥法處理廢水時，因污泥中含有大量微生物及其分泌的高分子物質通常帶有負電，故利用帶正電之幾丁聚醣與其相互吸引，形成高分子複合物沉澱，使污泥脫水較為容易。
- (2) 酵素固定及分離：幾丁聚醣可作為固定化酵素、細胞用擔體及膠質過濾用途，若導入負離子到幾丁聚醣多孔性顆粒上則有陽離子交換體之特性，能用來分離純化特定蛋白質。
- (3) 化妝品上的利用：幾丁聚醣具有增黏性、保護膠質生成、保濕作用、防止帶電、減少摩擦性、增加柔軟性與因混入化妝品中之不純金屬，會使化妝品的品質劣化，而幾丁聚醣分子具有游離的胺基酸，會與之形成金屬錯合物，使金屬安定。
- (4) 紡織領域中的應用：由於毛織物多為蛋白質纖維，因此在酸性溶液中，利用幾丁聚醣具有親水之活性胺基、羥基能與蛋白質纖維間產生良好的親和性，從而減少染色過程中纖維上的負電荷對染色素陰離子的庫倫斥力，使染料的上染速率提高，上染率增大。

幾丁聚醣除了上述之應用外，其在生物醫學材料方面上之應用也頗為廣泛，如手術縫合線、傷口癒合、降低血清中膽固醇之濃度、強化免疫力以及藥物釋放控制等。而其中之藥物釋放控制系統的研究，

更是人類醫學研究上進步最快的項目之一，即利用生物高分子與生物體細胞有良好的生物相容性，不具有毒性且可以被生物體分解之優點來加以開發應用。一般而言，大多數的藥劑在使用後，常因快速的代謝，導致其藥效的期限相當短，所以必須多次服用，不但不經濟又麻煩且副作用也高，故若以幾丁聚醣或幾丁聚醣複材，如幾丁聚醣/聚己內酯(CS/PCL)、幾丁聚醣/聚丙烯酸(CS/PAA)等作為藥物之載體，將能有效延長藥物完全溶於環境中的時間，減低藥物擴散出高分子載體之速度，或是控制藥物流出載體之孔洞速度。另外，高分子載體之結構幾何設計，例如奈米顆粒(nanoparticles)、微米球(microspheres)、薄膜狀(membranes)、海綿狀(sponges)、條狀(rods)等需考慮 pH 值的變化以及環境的改變，可能會對血中藥物濃度變化造成影響，而在製備載體的同時，也應考量交聯劑濃度、幾丁聚醣分子量、幾丁聚醣去乙醯度、藥物/高分子之成份比例與加工條件對藥物釋放系統所帶來之影響，由文獻結果來分析，在具有高濃度之交聯劑與高分子量之幾丁聚醣所製備之載體，其膨潤率(swelling ratio)將有所降低，而達到減低藥物釋放速率之目的^[41,42,43,44]。

此外，根據文獻資料記載^[45,46,47,48]，利用化學合成之生物可分解性高分子，如聚乳酸(PLA)、聚己內酯(PCL)等與天然生物可分解之高分子幾丁聚醣混煉產生新的複材，不僅能改善幾丁聚醣之性能，且能獲得全新之生物可分解性材料。大致上來說，藉由溶液法混合之方式，可有效的使材料之間產生強作用力與相容性，而溶劑的選擇上也與摻混物的分子型態性質有著密切之關係，若高分子結構中具有酯基(-C=O)往往能與幾丁聚醣分子結構中之胺基(-NH₂)、羥基(-OH)產生氫鍵的交互作用力，而達到良好之均勻分散程度。另外，基材之結晶度

也隨著幾丁聚醣添加量的增加而遞減，這是由於幾丁聚醣之存在而有效地抑制了基材成份的結晶，並提升複材之酵素分解速率。一般而言，添加幾丁聚醣之複材，其機械性質變的較不理想，而材料也呈現硬且脆之特性，故為補強複材之整體性能，可藉由添加第三成份之有機黏土來達到改善之目的，從文獻資料中^[49]可知，若將幾丁聚醣與有機黏土首先以溶劑來處理，使有機黏土與幾丁聚醣分子間產生鍵結作用而達到膨潤之效果，然後再將高分子基材與之混合，將能顯著地提升分散相之黏土在基材中之剝離分散情形，因此對於複材之熱穩定性與機械性質具有顯著地改善提升效果。

2-6-3 酪胺酸酶(mushroom tyrosinase)之簡介與生化特性

酪胺酸酶(EC 1.14.18.1)為一種含銅之多酚氧化酶(polyphenol oxidase)且由黑色素細胞內的核醣體所合成，並廣泛地分布於微生物、植物與動物體中。其分子結構上具有兩個銅離子(Cu^{2+})之活性中心，可擔任輔酶之作用，並與六個胺基酸殘餘基(histidine residues)、兩個分子氧與酚類基質產生鍵結作用力，另外，藉由抑制劑(inhibitors)或活化劑(activators)與活性位置之鍵結能有效地調整酶之活性，而化合物中較大型的配位體(ligands)也往往與活性中心能產生較佳之親和性。

一般來說，酪胺酸酶不僅能移除廢水中之酚類化合物，亦是造成蔬果與人類皮膚色素形成而產生褐變的主因，在黑色素生成反應過程中，酪胺酸(L-tyrosine)先經由羥基化形成多巴(L-dopa)，再經一次酪胺酸酶氧化反應則形成多巴醌(dopaquinone)，最後再經一連串之化學

反應而形成黑色素。若利用抑制物之類似銅螯合劑(copper-chelating agents)的方式來螯合銅離子或與銅離子相互競爭，以減少銅離子之結合作用力，並達到降低酪胺酸酶活性之目的，而阻斷黑色素的形成機制。另一方面，在黑色素生成的反應機制中，若能形成中間體產物對苯二酚(hydroquinone)，則可與酪胺酸或多巴等基質相互競爭和酪胺酸酶進行反應，以減少酪胺酸酶對酪胺酸、多巴的氧化，進而達到抑制黑色素之形成。

酪胺酸酶在藥物釋放之應用方面，由於惡性的黑色素瘤(melanoma)在人類疾病中具有高死亡率，因此在醫學臨床研究上仍是一大重點。根據文獻記載，在黑色素形成的生物合成過程中，若能適時抑制酪胺酸酶之活性，將對此細胞毒素產生選擇性之良好治療效用。圖 2-12 所示為以酪胺酸酶居間反應之藥物釋放機制，觀察無活性之前驅藥物與天然酪胺酸基質具有相似之結構型態，且藉由基質之氧化點的結構替換，將有效地降低酪胺酸酶之催化作用，並使無毒性之前驅藥物可區域特異性地在腫瘤組織內轉化為活性細胞毒分子，而完成消除腫瘤之目的。上述此過程即應用於醫學上所謂之黑色素細胞導向酶 - 前驅藥療法 (melanocyte-directed enzyme prodrug therapy, MDEPT)^[50,51,52]。

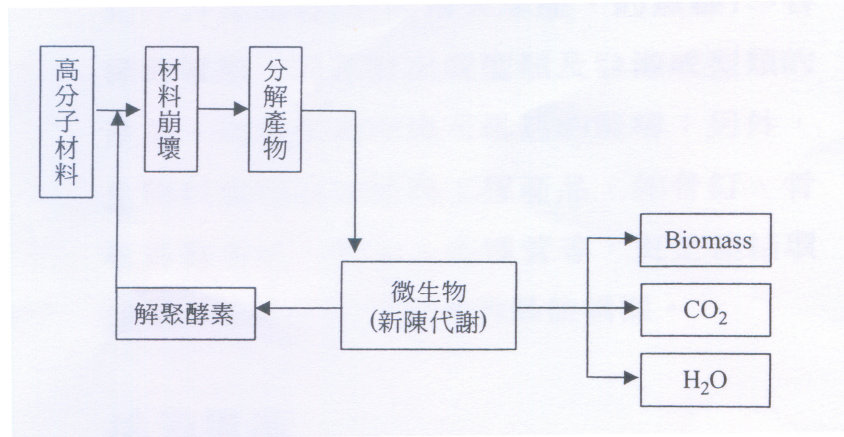


圖 2-10 生物分解性塑膠之分解流程^[37]

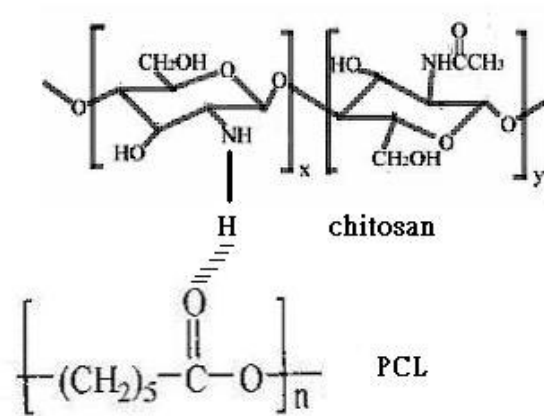


圖 2-11 聚己內酯與幾丁聚醣分子間形成氫鍵作用力示意圖

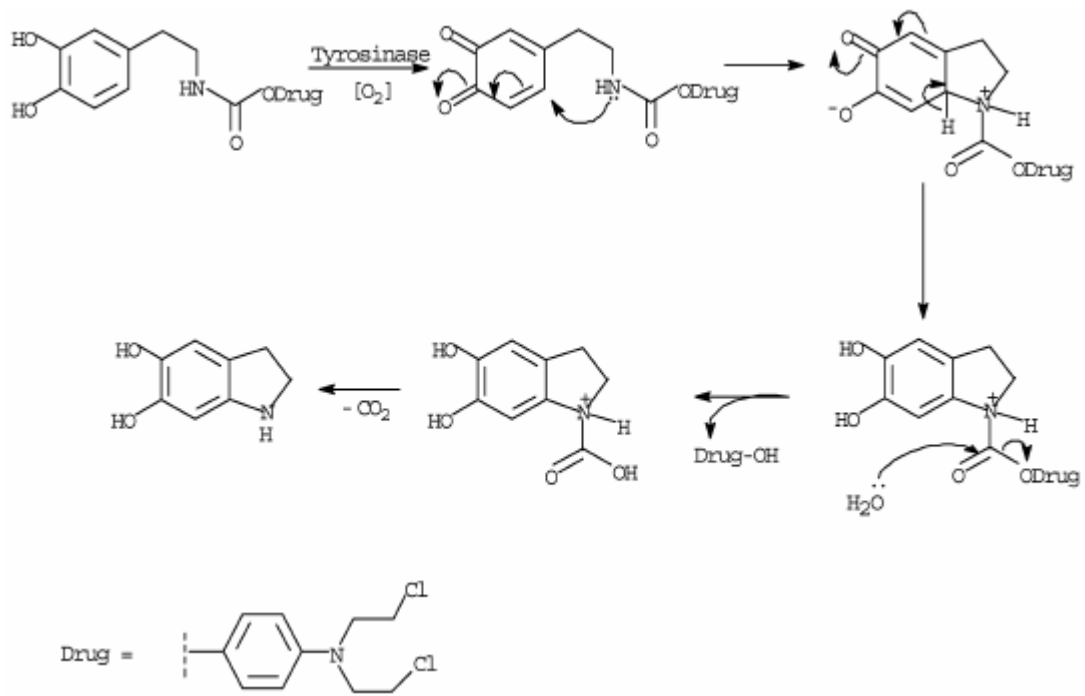


圖 2-12 酪胺酸酶居間反應之藥物釋放機制^[52]