

壹、緒論

1-1 前言

金屬材料、無機材料、高分子材料通稱為三大材料。高分子材料具有質輕、耐腐蝕、絕緣性好、易加工等特點，已被廣泛地應用於眾多領域中。但隨著歷史不斷的演進，人類對材料的要求也日趨嚴苛，高分子材料的物性、化學性已不敷使用，故提高高分子材料的力學性能和耐熱性能一直是高分子材料研究的方向。有機/無機複合材料是取兩者個別的優點相加成而混成的新型材料。

一般會在高分子材料中加入如玻璃、纖維、黏土及碳黑等的無機物當作填充料或補強材，其目的是在降低成本、增強材料的力學性質。就增強材料的力學性質而言，主要是取決於補強材料的剛度、徑厚比和補強材與基材的界面結合作用能力。在有機/無機複合材料中，由於添加的無機材料模數高，耐熱性好，因此當無機材料經過特定的表面處理與高分子基材形成良好的界面結合作用時，可有效地提高複合材料的力學性能和耐熱性能。

就傳統高分子複合材料而言，無機材的補強效果將受限於其在高分子基材中的分散程度，而傳統機械式的分散效果十分有限，一般僅能將無機材料以微米(μm)級的尺寸分散於高分子中；並且還受限於無機材添加的重量比，一般無機材料的重量比約在20% ~ 40%左右才能達到較好的補強效果，因而會使得複合材料的密度大大提高，產品質量增加，材料的流動性和加工性能變差，材料變脆，材料的透明度變

差及材料表面加工困難等問題。若能使無機材料以奈米(nm)級的尺寸分散於高分子中，將會產生一般傳統複合材料所無法具有的優異物理特性。自1990年起，奈米複合材料研究的蓬勃發展，在諸多應用領域已有數種商品化的實例，顯見奈米複合材料這方面的研究已是未來極重要的發展方向。

蒙脫土(Montmorillonite)是一種由許多矽酸鹽層以鬆散堆疊方式所構成的黏土礦物。由於此種礦物的矽酸鹽層層間具有可交換的陽離子，可被外來的有機陽離子所置換，使得層間距擴大，所以常被廣泛採用於複合材料的研究中。若進一步與高分子混合，可以使蒙脫土原本鬆散的層狀結構剝離成奈米尺寸的單層片層，進而在高分子中分散開來(即蒙脫土的剝離化)，因此理論上高分子與蒙脫土可藉由上述作用而製備出奈米級的高分子複合材料。

近十幾年來有關高分子/蒙脫土奈米複合材料的研究陸續被發表，這些研究指出蒙脫土因具有粒徑小、高徑厚比、層狀補強結構、離子鍵結等性質，所以在重量不顯著的改變下，將可大幅提高材料的強度、剛性和耐燃性。高分子奈米複合材料與傳統高分子複合材料最大不同處乃在於分散相是以奈米級的尺寸(nanoscale)分散在高分子連續相中，並藉由此種結構來補強高分子的性質。

1-2 研究動機與方法

對於熱塑性的高分子奈米複合材料已有不少文獻發表，如聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯(PS)、聚二甲基矽氧烷(PDMS)等基材所製備出的奈米複合材料，最成功的應用是製備出具有高強度、高模數、高熱變形溫度和良好阻隔性能的尼龍/蒙脫土奈米複合材料。相較之下，熱固性樹脂高分子所製備出的奈米複合材料的研究，在近10年來也開始受到關注，其中以環氧樹脂/黏土奈米複合材料的研究最多。

環氧樹脂具有優異的力學性能、介電性能、突出的黏接能力和尺寸穩定性，且種類繁多、成型方便，自20世紀40年代問世以來，環氧樹脂常作為複合材料主體、塗料、電子封裝材料和其他電絕緣材料、黏著劑等，在很多領域上得到廣泛的應用，在熱固性樹脂的應用上佔主要地位。

要製備出高性能環氧樹脂/黏土奈米複合材料的關鍵是使黏土剝離成獨立的片層，並可以均勻地分散於環氧樹脂主體中。從文獻上得知，要製備出剝離型的環氧樹脂/黏土奈米複合材料需考慮許多因素，如硬化劑的種類、硬化劑的含量、硬化時的溫度、黏土層間有機陽離子的種類、製備的方法等等。Usuki^[29]曾在專利上指出使用胺類硬化劑製備出的環氧樹脂/黏土奈米複合材料，可使黏土剝離至層間距 $d_{001} > 5\text{nm}$ ，但需使用二甲基甲胺當溶劑才能實現環氧樹脂對黏土的插層。Giannelis^[26]等使用酸酐類硬化劑製備出剝離型的環氧樹脂/黏土奈米複合材料，使材料的模數有所提高，但他們提出，使用胺類硬

化劑時黏土不能達到剝離，只能得到插層型的奈米複合材料。Pinnavaia^[19]等對環氧樹脂/黏土奈米複合材料進行較全面的研究，他們認為使用胺硬化劑時，黏土能否剝離與所採用的硬化溫度有關，只有在適宜的硬化溫度下才能夠剝離。由於環氧樹脂/黏土奈米複合材料的研究只有近十幾年的歷史，各學者的研究結果雖然得到一些一致的看法，但也還有許多不同之處，對於相同的現象所給予的解釋也不盡相同，到目前為止，熱固性的奈米複合材料仍是藝術成分多於科學成分，還未完全定論，未來還有待深入的研究。

本論文將選擇熱固性樹脂中具代表性的環氧樹脂(diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA)、胺類硬化劑及經改質過具18個碳鏈長的黏土，嘗試製備出環氧樹脂/黏土奈米複合材料。文獻中指出，製備環氧樹脂/黏土奈米複合材料的插層方法有很多種，主要為原位熔融插層聚合法及原位溶液插層聚合法兩種，故本實驗共分為三個系統進行討論。系統一，使用原位熔融插層聚合法，將環氧樹脂、硬化劑及黏土三樣實驗材料依重量比例，在適當溫度下製得。系統二，先將黏土進行冷凍乾燥處理並使用原位熔融插層聚合法，使處理過的黏土層間距比原始的層間距還要擴大，可讓更多的環氧樹脂進入到黏土層間距內部，藉此希望能得到分散性更佳的環氧樹脂/黏土奈米複合材料。系統三，使用原位溶液插層聚合法，先將環氧樹脂與黏土溶於溶劑中，再加入硬化劑硬化而致得。藉由XRD繞射分析與穿透式電子顯微鏡TEM來鑑定製備出的複合材料之微結構，判斷是否為分散性良好的奈米複合材料及判斷黏土在環氧樹脂中的插層程度，並利用TGA及TMA探討各系統的熱性質，並利用DMA及拉伸測試探討各系統的機械性質。