

## 貳、文獻回顧

### 2-1 奈米材料與技術的概念

#### 2-1-1 奈米概念

奈米觀念最早起使於十九世紀，1861 年膠體化學的誕生，其對膠體定義為：分散相以  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6} \text{m}$  的尺度分散在介質中所形成的懸浮體，此正是今日奈米的尺度範圍。1959 年，諾貝爾物理獎得主費曼博士(Richard Feynman)在美國物理學會年會演講中首次提出奈米概念。他在題為『What would happen if we could arrange the atoms one by one the way we want them?』的演講中提到，人類能夠用巨觀的機器製造比其體積小的機器，而這較小的機器可以製作更小的機器，這樣一步步達到分子尺度，即逐步縮小產品的尺度，以至最後可直接按意願排列原子，製造產品。他預言未來的奈米化學將變成根據人們的意願逐個地準確放置原子的技術問題，這是最早具有現代奈米概念的思想<sup>[1]</sup>。

#### 2-1-2 奈米效應

由於材料的化學特性、裝置操作的傳統模式和理論都涉及「臨界尺度」(critical dimension)的假定，傳統材料的長度通常大於 100nm。當材料結構至少有一個維數尺寸小於該臨界長度 100nm 時，其中的分子常會出現傳統模式和理論無法解釋的、截然不同的特性。這一特性被科學家稱為奈米效應(nanoeffect)。而此效應長久即存在於自然界

中，如蓮花葉子表面的纖毛因有奈米級微粒的構造會讓污泥、水粒子不容易沾附，而達到自潔功效的目的，一般稱為蓮花效應(Lotus leaf effect)等<sup>[1,2]</sup>。

### 2-1-3 奈米複合材料定義

根據國際標準組織(International Organization for Standardization)的定義，複合材料為：由兩種或者兩種以上物理和化學性質不同的物質所組合而成的一種多相固體材料。複合材料中，一相為連續相(continuous phase)，稱為主體；另一相為分散相(dispersed phase)，稱為補強材料<sup>[3]</sup>。而分散相是以獨立的相態分佈在整個連續相中，兩相之間存在著相界面。而「奈米複合材料」的說法則起始在 20 世紀 80 年代晚期，乃是由兩種或兩種以上的固相，在三維空間中至少有一維處於奈米尺度範圍(1~100nm)的複合材料。或是指分散相尺寸有一維小於 100nm 的複合材料。其中按維數，可以分為四類<sup>[2,4]</sup>：

- (1)零維：空間三維尺度均在奈米的尺度內，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的尺度內，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的尺度內，例如超薄膜、多層膜、超晶格等。
- (4)三維：空間中沒有一維是在奈米的尺度內，例如奈米塊材。

當無機奈米材料為分散相，有機聚合物為連續相時，即為所謂的聚合物-無機奈米複合材料。在電子學、光學、機械學、生物學等領域展現廣闊的應用前景，將會帶來新的產業應用與發展<sup>[4,5]</sup>。

## 2-1-4 奈米材料的基本性質

### (1) 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被破壞，導致光、聲、電、磁、熱等特徵方面發生變化。粒子間的作用力是電荷排斥力(repulsive forces)和凡德瓦爾吸引力(attractive forces)的代數和，隨著粒徑的減小，電荷排斥力減小的幅度將遠大於凡德瓦爾吸引力，使得當粒徑小於某一定值後，粒子間相互作用力的總和將以凡德瓦爾吸引力為主導，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，以增加粒子間的排斥力，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<sup>[4,5]</sup>。

### (2) 表面效應(surface effect)

奈米微粒的表面原子總數與總體原子總數之比，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)也會隨之增加，進而引起奈米微粒性質的變化。球型微粒的表面積與直徑的平方成正比，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，比表面積將顯著的增大，而表面原子百分比也隨之增加。如表2-1，隨著粒徑減小10倍，比表面積將增加10倍，比表面積也增加10倍，粒子間的相對間距也將縮小10倍。一般來說，當奈米粒子尺寸小於0.1mm時，

表面原子百分比會急遽的增加，將造成表面的原子配位不足而導致大量的不飽和鍵，而產生高的表面能，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的內能將明顯的減少，故熔點會急遽下降<sup>[5,14-15]</sup>。

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，造成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現象，將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而會吸收衝擊能，而達到複材增韌的效果。

### (3) 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，奈米微粒所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)，也會因奈米化而變寬，造成材料許多物理性質如熱、光、電等均有顯著的改變，此即稱為量子尺寸效應(quantum size effect)<sup>[5]</sup>。

表 2-1 微粒粒子的物性/特性隨粒徑減少的變化<sup>[15]</sup>

粒徑特性	1000nm	100nm	10nm
比表面粒子數(個)	1	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^6$
比表面積	1	10	100
粒子間距(相對距離)	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$
粒子間凡得瓦爾力	1	$1 \times 10^3$	$1 \times 10^6$
表面自由能	1	10	100

## 2-2 層狀矽酸鹽的結構特徵及其插層劑的選擇

層狀矽酸鹽黏土由於具有獨特的、天然的奈米結構-片層尺度為奈米級，因此在製造奈米複合材料中具有非常重要的作用。到目前為止，絕大多數的層狀無機礦物質無法利用插層處理的方式擴張其片層之間的重複間距。能夠在聚合物/層狀矽酸鹽(PLS)奈米複合材料中得到應用的有蒙脫土、高嶺土、海泡石等少數幾種屬於層狀矽酸鹽的礦物質。其中又以蒙脫土為主要研究對象，因蒙脫土具有較大的初始間距以及可交換的層間陽離子，可利用離子交換將其層間距擴大到允許聚合物分子鏈插入其中的程度，而製備出性能優異的奈米複材。

### 2-2-1 蒙脫土礦物的特徵結構與改質

蒙脫土是一種含水的層狀鋁矽酸鹽礦物。其理論結構式可表示為  $(1/2\text{Ca,Na})_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_n\text{H}_2\text{O}$ ，其基本結構單元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，如圖 2-1 所示。由於單位晶胞的表面積為  $2\times 0.515\times 0.89\text{nm}^2$ ，晶胞重 700~800g/mol，所以其比表面積非常大。八面體空隙中的陽離子  $\text{Al}^{3+}$  常被低價的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  置換；四面體空隙中的  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  置換，由於低價陽離子代替高價陽離子，使結構層產生多餘的負電價，為了保持電中性，在層間往往吸附著陽離子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )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，使得蒙脫土層間距達到 12Å。層間的陽離子是被很弱的電場作用力吸附在片層表面，因此很容易被無機金屬離子、有機

陽離子型界面活性劑所置換。在製備 PLS 奈米複合材料時，黏土中可交換陽離子的量稱為陽離子交換當量(Cation Exchange Capacity, CEC, 單位：mmol/100g 土，即每 100g 黏土中含陽離子物質的量)，一般蒙脫土的陽離子交換當量為 80~120mmol/100g 土。

在製備 PLS 奈米複合材料中，將這些陽離子交換劑統稱為插層劑(或界面活性劑)。其作用是利用離子交換原理進入蒙脫土片層之間，進而擴大片層間距，使蒙脫土內外表面由親水性轉為疏水性，而增強蒙脫土片層與聚合物分子鏈之間的親和性 並能降低矽酸鹽材料的表面能，使聚合物單體或分子鏈更容易插入蒙脫土片層中而形成 PLS 奈米複合材料。為使基材能有效插層於黏土中，必須先針對黏土進行改質以促使層與層之間有著較大的距離，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 2-2 所示。由 XRD 分析證明層間距  $d_{001}$  由原土 1.0nm 增至 1.35~2.0nm 不等，主要取決於有機陽離子烷基鏈長短和在層間的排布方位<sup>[6,16]</sup>。

### 2-2-2 蒙脫土之插層劑選擇<sup>[8]</sup>

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插層劑、改質劑或膨潤劑，而選擇合適的插層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的片層間距，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)插層劑分子應與聚合物單體或高分子鏈間具有較強的物理或化學

作用，以利於單體或聚合物插層反應的進行，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，插層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與矽酸鹽片層相結合，因而大大提高聚合物與層狀矽酸鹽間的界面相互作用。

(3) 價廉易得，最好是現有的工業產品。

目前在製備 PLS 奈米複合材料常用的插層劑有烷機銨鹽、四銨鹽、吡啶類衍生物和其他陽離子型界面活性劑等。

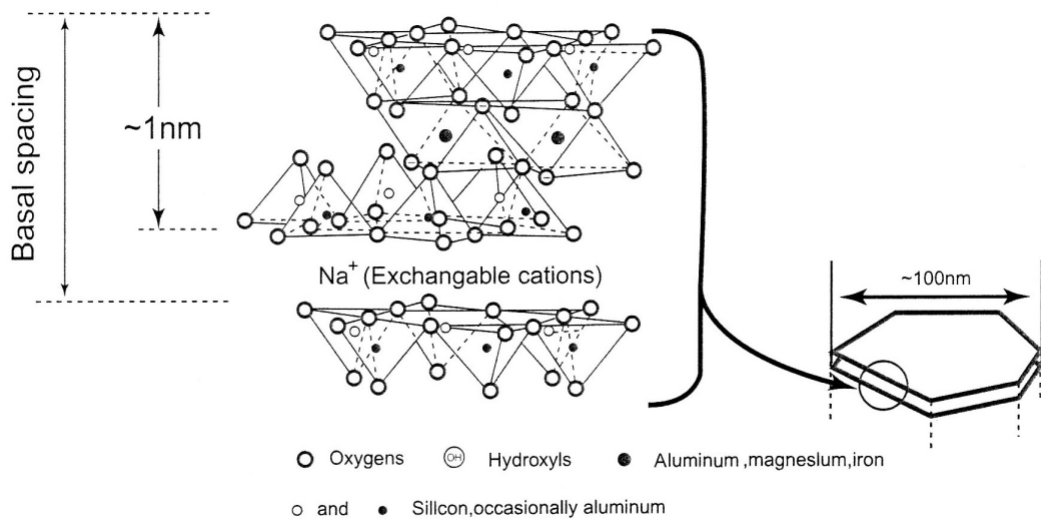


圖 2-1 (2:1) 型蒙脫土之層狀結構<sup>[6]</sup>

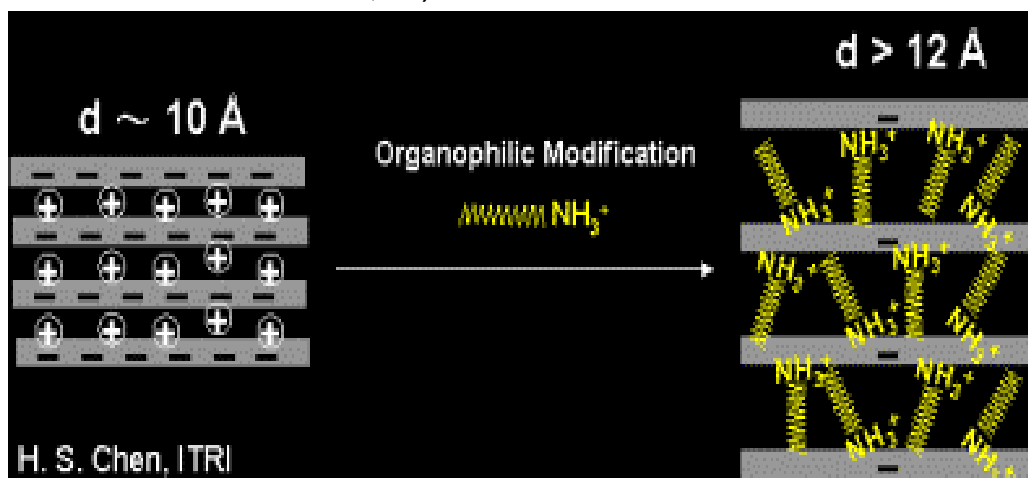


圖 2-2 蒙脫土改質之示意圖<sup>[25]</sup>



## 2-3 聚合物/黏土奈米複合材料之分散型態與特性

當兩種不同材料的混成程度，已達到讓分散相中粒子的粒徑大小規格在奈米尺度(1nm~100nm)的範圍時，稱之為奈米複合材料(Nanocomposites)。聚合物/黏土奈米複合材料即在聚合物高分子基材中，加入高表面積分散相的無機物-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。

### 2-3-1 聚合物/黏土奈米複合材料之分散類型

由於黏土具層狀結構，層與層間堆疊形成常廊的型態<sup>[7]</sup>，一般聚合物/層狀矽酸鹽(PLS)奈米複合材料可依黏土的分散程度不同，我們可大概分為三種類型：傳統型複合材料、插層型奈米複合材料和剝離型奈米複合材料<sup>[8-13]</sup>，如圖2-3、2-4所示。

#### (1) 傳統型複合材料(Conventional Composites)：

此種層狀無機材仍保持完整的堆疊結構，聚合物高分子分佈其間，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，使得原本所提升的效應又會轉而下降，如圖2-3(A)所示。

(2) 插層型奈米複合材料(Intercalated Nanocomposites)：

在插層型之聚合物/層狀矽酸鹽(PLS)奈米複合材料中，又可細分為有序(order)插層型 PLS 奈米複合材料和部分無序(partially disorder)插層型 PLS 奈米複合材料<sup>[6,8]</sup>。對於有序插層型結構，聚合物分子鏈已經進入蒙脫土的層間，但只是在很小的程度上擴大了蒙脫土的層間距，巨觀下蒙脫土的有序性仍然被高度保持，重複的片層結構十分完善；而對於部分無序插層型結構，則是由於聚合物分子鏈插入程度的較高，導致一部份表面的蒙脫土片層被剝離而離開整個團聚體，而在團聚體內部也因為由於聚合物分子鏈的進入而無法保持高度有序的結構，重複片層結構在一定程度上被破壞，如圖 2-3(B)、2-4 所示。

(3) 剝離型奈米複合材料(Exfoliated Nanocomposites)：

在剝離型的聚合物/層狀矽酸鹽(PLS)奈米複合材料中，可細分為部分剝離、有序剝離和無序剝離三種不同的微觀結構<sup>[6,8]</sup>。部分剝離只有一部分蒙脫土片層被剝離而離開蒙脫土團聚體，會以完全無序的形式存在於聚合物主體之中，而大部分蒙脫土片層仍然以一定的團聚體形式存在於主體內，此時只是由於團聚體尺寸太小，內部蒙脫土的片層數目太少而無法在 XRD 分析圖上顯示出明顯的蒙脫土 basal spacing( $d_{001}$ )面的特徵繞射峰。有序剝離型奈米複合材料是指由於聚合物分子鏈大量的插入蒙脫土層間，使得蒙脫土的層間距明顯擴張，層間距所達到的數值已經超越 XRD 的測量極限，但是各層之間仍然保持著長程有序的重複結構，所以在 XRD 分析圖上無法顯示出蒙脫土 basal spacing( $d_{001}$ )面的特徵繞射峰，可以被認為是剝離型奈米合材料，但在實際的微觀結構中又能觀察到基本有序的蒙脫土片層結構。而無序剝離型結構，即蒙脫土片層已完全被分離開，各自以完全隨機和無序的方式存在於聚合物主體中，如圖 2-3(C)(D)、2-4 所示。

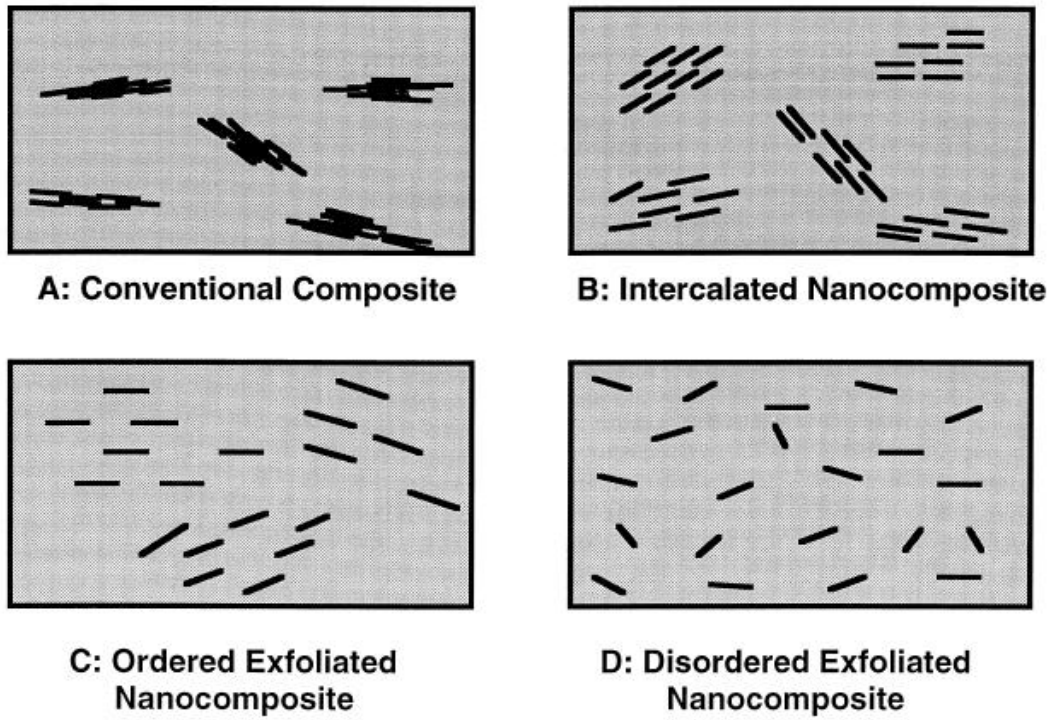


圖2-3 高分子/黏土奈米複合材料之分散型態：(A) 傳統型複合材料 (B) 插層型奈米複合材料 (C) 和 (D) 脫層型奈米複合材料<sup>[10]</sup>

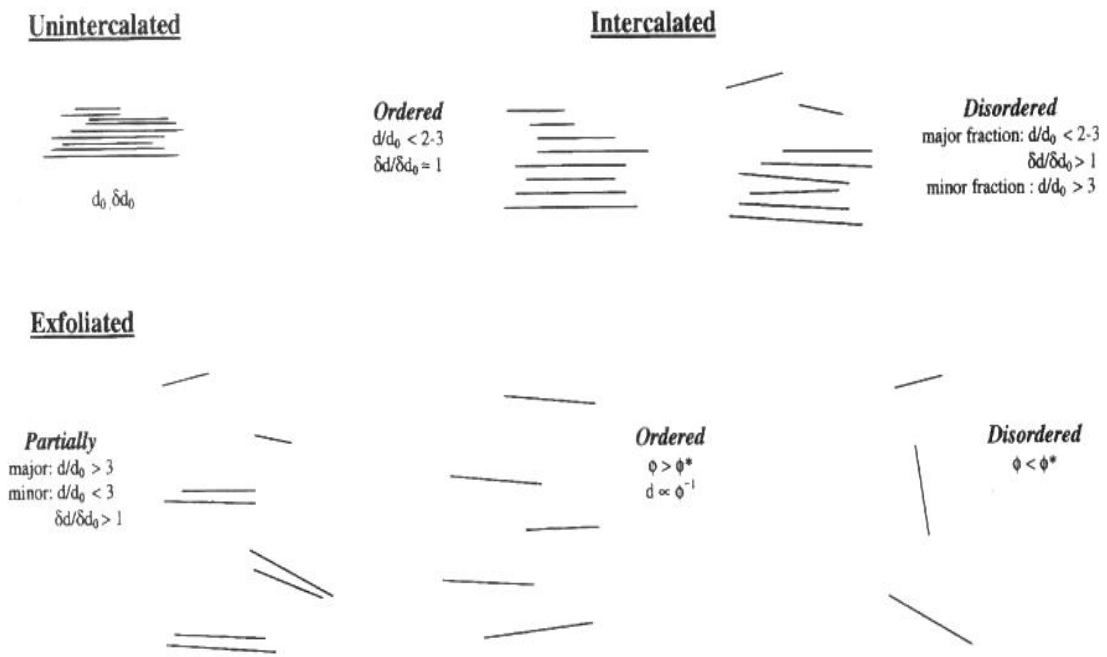


圖2-4 PLS奈米複合材料的微觀結構分類表<sup>[6]</sup>

### 2-3-2 聚合物/黏土奈米複合材料微結構的檢測

聚合物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/XRD)、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，XRD 是一種非常實用的實驗手段，但對於微結構的直接觀察，卻需要使用顯微鏡這種昂貴和費時的技術。

XRD 是研究聚合物/黏土的插層動力機制中，既方便又簡單的測試方式。XRD 分析圖一般將 PLS 奈米複合材料歸納為插層與剝離兩種結構，而對實際微觀結構的觀察，則顯示實際的複合材料中具有更複雜的結構形式。圖 2-5(a)是對 PLS 奈米複合材料的 XRD 圖進行分析總結後所得到的不同微觀結構圖形。在不相容系統(immiscible system)中，由於層狀矽酸鹽層未被聚合物插層進入其層間，仍然以團聚體的形式存在於聚合物中，因此在分析圖中仍存有明顯的層狀矽酸鹽(001)面的特徵繞射峰；在插層型的 PLS 奈米複合材料系統中，可以分為有序插層型與部分無序插層型奈米複合材料。以有序插層型結構而言，分析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，而在巨觀下，層狀矽酸鹽的有序性仍然被高度保持，重複片層的結構仍十分完善；對於部分無序插層型結構，分析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的方向偏移，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，乃聚合物分子鏈插層程度較高，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，XRD 分析圖所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，使得層間距有明顯的擴張，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，將造成分析圖上無法顯示出層狀矽酸鹽(001)面的特徵繞射峰，所以 XRD 並不能對複材的微觀結構做出絕對性的判斷，而必須要輔以顯微鏡的觀察，才能正確判別出 PLS 奈米複合材料的型式<sup>[6,8,10,17,18]</sup>。

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，藉此可定性的判斷其內部結構、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 XRD 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。當插層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 XRD 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 來觀測，將有效彌補 XRD 分析上所形成之限制，並對材料結構的型態(morphology)觀察產生敏銳之分辨力。圖 2-5(b)為 PLS 奈米複合材料的 TEM 分析圖，其中在插層型 PLS 奈米複合材料的微觀結構照片中，可以觀察到高分子鏈插層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，且存在著部分黏土的團聚體，但黏土排列方向仍保持著一定的有序。

此外，在此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著流場方向取向。在剝離型 PLS 奈米複合材料方面，黏土的片層結構完全地被高分子鏈所破壞，使黏土充分地剝離，並無序地均勻分散在高分子主體中<sup>[8,19,20,21]</sup>。

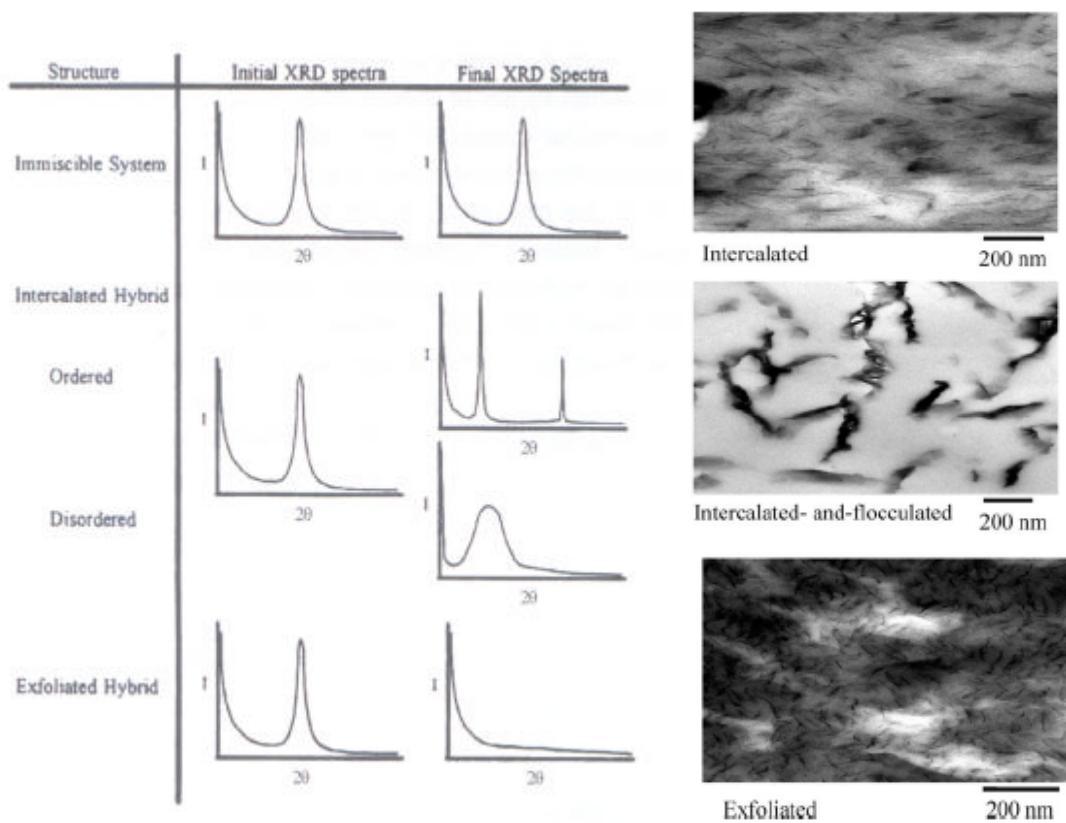


圖 2-5 各類型 PLS 奈米複合材料的(a)XRD 分析圖<sup>[17]</sup>(b)TEM 分析<sup>[21]</sup>

### 2-3-3 聚合物/黏土奈米複合材料的物性

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<sup>[5,8,19,22-24]</sup>：

#### (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%-50%)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，不會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，並讓其力學性能、耐熱性能和熱穩定性得到較大的提高。如脫層型的 polyamide-6/MMT 奈米複合材料，因形成較低的熱釋放速度，所以降低了材料的易燃性，而複合材料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℃，維持透明度與衝擊強度，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、射出和塑型的加工性能上呈現十分優異的表現。

### (3) 高阻氣性與阻燃性

聚合物與層狀黏土所製成的奈米複合材料，由於矽酸鹽片層平面的取向形成阻擋層，所以提高了複材的氣液阻隔性能。一般來說，因為具有大徑厚比(aspect ratio)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，達到增加其自由體積並最終破壞分子鏈間聯繫的作用機制。同樣地，在 PLS 奈米複材中，由於層狀矽酸鹽片層的存在，會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，如圖 2-6 所示。

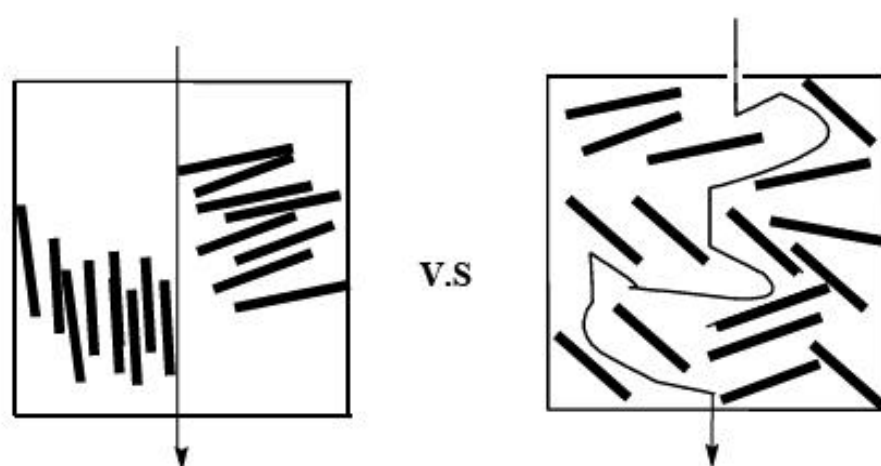


圖 2-6 PLS 奈米複材的氣液滲透示意圖<sup>[15]</sup>



## 2-4 聚合物/有機黏土奈米複合材料的製備

製備 PLS 奈米複合材料的各種方法統稱為插層複合法 (intercalation compounding)。是將單體或預聚體或聚合物高分子以液體、熔體或溶液方式插入有機黏土層間，使黏土層間距進一步脹大，得到奈米複合材料。按照插層複合的過程，大致分為兩大類：

(1) 聚合物插層法； (2) 原位插層聚合法

(1) 聚合物插層 (Polymer Intercalation) 法<sup>[1,4,6,8,26-28]</sup>

聚合物高分子與有機黏土混合，利用化學或熱力學作用使其插入有機黏土片層間，形成奈米複合材料，其方法有 a. 熔融插層法與 b. 溶液插層法兩種。

a. 熔融插層 (Molten Intercalation) 法

此法是利用如熱方式將聚合物插層於有機黏土層狀材料間。利用加熱到高溫 (高於軟化點) 的方式，將聚合物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，將熔融態的聚合物高分子流體嵌入有機黏土層間，以形成插層型或剝離型奈米複合材料。此種機械共混方法具有操作簡單、成本較低等顯著的優點，但是對插層劑的選擇和樣品處理過程有較高的要求，如圖 2-7 所示。

b. 溶液插層 (Solvent Intercalation) 法

此法是將聚合物大分子鏈和有機黏土溶解於同一有機溶劑中，使聚合物大分子鏈藉助溶劑而插層進入有機黏土層間，再加

熱揮發除去溶劑，形成奈米複合材料。對於溶液插層法，須要求有機黏土和聚合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效果較好，缺點為同時也帶來環境污染、溶劑回收等問題，如圖 2-8 所示。

另外對於水溶性聚合物，可直接將聚合物水溶液與未經有機化處理的黏土混合，在水溶液中黏土發生溶脹、剝離，由於水溶性聚合物極性大分子與黏土間有較強的相互吸引作用，因此可得到分散良好的奈米複合材料。應用成功的此類聚合物有 PVA、PAA 等。

## (2) 原位插層聚合法(In-Situ Intercalative Polymerization)法<sup>[6,8,19,29]</sup>

將聚合物單體或預聚物插層到有機黏土片層間，經過原位聚合，釋放出大量熱量，克服有機黏土片層間的凡德瓦爾吸引力，使有機黏土片層以奈米尺度分散於聚合物主體間，此方法是製備高性能聚合物-有機黏土奈米複合材料最主要的方法之一，如 Nylon 6、PMMA、polyimide、polyether、polystyrene、epoxy 等<sup>[6,19]</sup>。其方法有單體/預聚物熔融原位插層聚合、單體/預聚物溶液原位插層聚合四種方法，如圖 2-9 所示。以環氧樹脂/有機黏土奈米複合材料為例，先將環氧樹脂或預聚物混合到有機黏土中，使環氧分子插層到黏土矽酸鹽片層內部，然後將所得到的環氧/黏土插層混合物加入硬化劑、促進劑等按一定比例條件進行硬化反應，即形成環氧樹脂/有機黏土奈米複合材料，但複合成插層型或剝離型奈米複合材料跟環氧樹脂種類、硬化劑種類、插層劑種類、硬化條件(溫度、時間)的選擇，有著密切的關係。

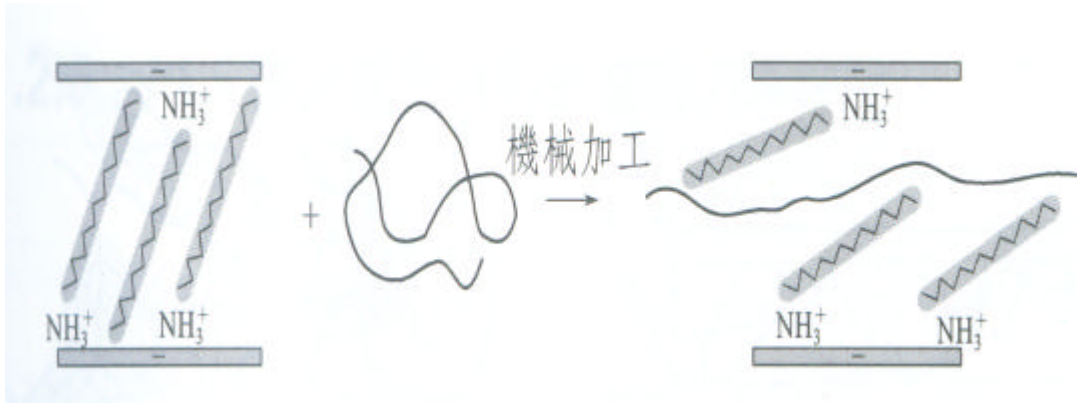


圖 2-7 聚合物熔融插層法製備 PLS 奈米複材示意圖<sup>[8]</sup>

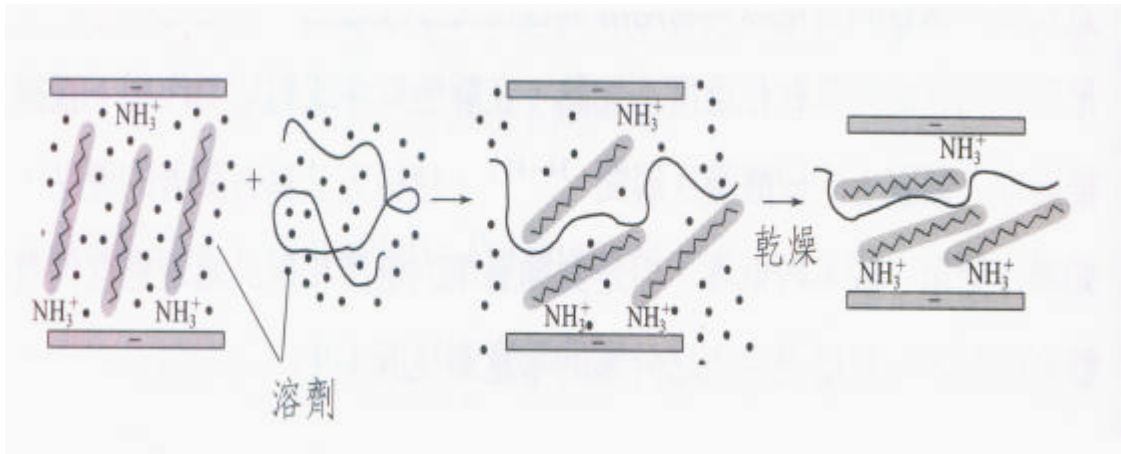


圖 2-8 聚合物溶液插層法製備 PLS 奈米複材示意圖<sup>[8]</sup>

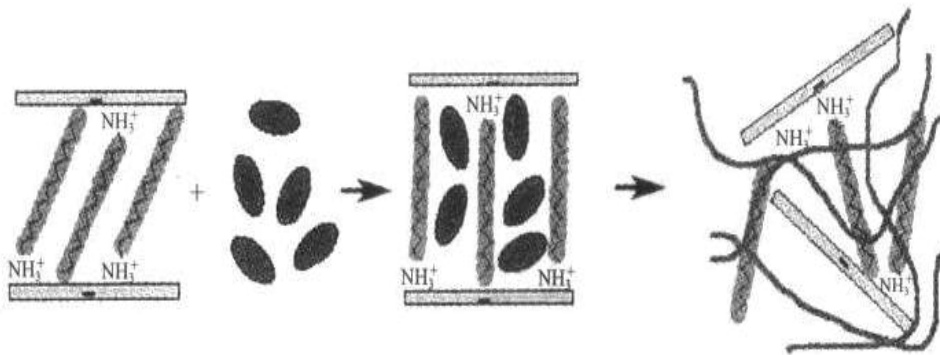


圖 2-9 原位插層聚合法製備 PLS 奈米複材示意圖<sup>[8]</sup>

## 2-5 聚合物/有機黏土奈米複材插層過程的熱力學分析<sup>[1,4,6,8]</sup>

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，因此無法自發進行，必須依靠一定的外界驅動力，來達到插層的目的。在製備 PLS 奈米複材的過程中，需將聚合物分子鏈之插層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規則，聚合物分子能否在黏土層間插層或剝離有機黏土的層狀結構，而達到奈米級的分散程度，取決於該過程的自由能變化( $\Delta G$ )是否小於零，只有當  $\Delta G < 0$  時，此過程才能自發進行，對於等溫過程，其關係如下：

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots\dots\dots(2-5-1)$$

式中  $\Delta G$ ：自由能變化； $\Delta H$ ：焓變化

$T$ ：絕對溫度； $\Delta S$ ：熵變化

當  $\Delta G < 0$ ，則得到此關係：

$$\Delta H < T \Delta S \dots\dots\dots(2-5-2)$$

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 奈米複合材料的插層過程中，焓變化  $\Delta H$  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；而熵變化  $\Delta S$  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約束狀態的變化，或單體在層間聚合成聚合物大分子鏈的程度所決定。所以只有在綜合分析 PLS 奈米複合材料的不同製備過程中的焓變化和熵變化，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 2-4 節中所提到的幾個主要製備 PLS 奈米複材方法，做熱力學之分析與討論：

(1) 聚合物大分子熔融插層：此法起始狀態是聚合物熔體和有機黏土，最終狀態為聚合物分子鏈插入有機黏土片層之間形成奈米複材。對聚合物高分子鏈而言，是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，其熵變化為  $\Delta S < 0$ ，鏈的柔順性愈大將導致  $\Delta S$  負值愈大。若要使此過程自發進行，必須是依放熱過程進行，滿足  $\Delta H < T \Delta S < 0$  的關係。因此聚合物熔融插層是由焓變化起控制作用的，即聚合物大分子鏈與有機黏土層間相互作用程度是決定插層成功與否的關鍵因素。兩者間的相互作用必須強過於兩個自身的內聚作用，並且在插層過程中，由兩者相互作用所產生的焓變化要能夠補償插層過程中聚合物分子鏈熵的損失。如以聚醯胺、聚苯乙烯等為主體的 PLS 奈米複材。

(2) 聚合物大分子溶液插層：大分子溶液插層過程可分為兩個步驟：溶劑分子插層和高分子對插層溶劑分子的置換。對於溶劑分子插層過程，進入有機黏土片層間的溶劑分子從自由狀態變為層間受約束狀態，熵變化  $\Delta S_1 < 0$ ，所以有機黏土在溶劑中分散時的熔化熱  $\Delta H_1$  是決定溶劑分子插層步驟的關鍵之一，若  $\Delta H_1 < T \Delta S_1 < 0$

成立，則溶劑分子插層可以自發進行。而在高分子對插層溶劑分子的置換過程中，由於受限於片層結構中高分子鏈損失構象的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  $\Delta H_2 < 0$ ，高分子插層才會自發進行。因此高分子的溶劑選擇，應考慮對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插層步驟；太強則高分子鏈不容易將黏土層間的溶劑分子置換出來。在溶液插層中，反應溫度的升高有利於高分子插層，而不利於溶劑分子插層，所以最好在溶劑分子插層步驟選擇較低溫度，使有機黏土充分溶劑化；而在高分子插層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) 原位插層聚合：一般將原位插層聚合分為單體(預聚物)熔融插層與單體(預聚物)溶液插層兩種，對前者而言，可分為兩個步驟：單體(預聚物)熔融插層和原位本體聚合。以下將下標 1 表示為溶劑分子或單體(預聚物)與有機黏土的插層過程；2 表示為單體(預聚物)聚合過程。對於單體(預聚物)熔融插層步驟的熱力學分析與上述溶劑分子插層的熱力學分析類似，熵變化  $\Delta S_1 < 0$ ，至於原位本體聚合反應，聚合物單體(預聚物)互相連接成為長鏈的大分子，其熵變化  $\Delta S_2 < 0$ ，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(預聚物)溶液插層而言，分為溶劑分子和單體(預聚物)分子對有機黏土的插層，與聚合物單體(預聚物)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(預聚物)分子插層過程，熵變化均為負值， $\Delta S_1 < 0$ ，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(預聚物)二者的溶劑化作用，使單體(預聚物)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插層，且與單體的溶劑化作用要大於與有機黏土層間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，進一步破壞其有序的結構。第二步單體(預聚物)原位聚合反應，其熵變化  $\Delta S_2 < 0$ ，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。如剝離型的 PA6/黏土奈米複材、環氧樹脂/黏土奈米複材等。

## 2-6 環氧樹脂基材<sup>[30-33]</sup>

### 2-6-1 環氧樹脂簡介

由 2 個碳原子與 1 個氧原子所形成的環稱為 - 環氧乙烷 (oxirane)，在美國稱 Epoxy，歐洲則稱為 Epoxide。此化合物，因為環的變形，氧原子的鹽基性，碳與氧的分極性等關係，成為極易反應的物質，可藉陰離子或陽離子性觸媒而進行開環聚合。作為高分子前驅體的環氧樹脂是一個分子中含有兩個以上此種富有反應性環氧化物的物質，在適當硬化劑的存在下，可形成三次元網狀構造的化合物之總稱。

環氧樹脂有液狀者與固形者，液狀者需混合適當的硬化劑硬化，比起其它的硬化性樹脂—例如酚樹脂、不飽和聚酯等，它們的硬化組成屬於低黏度而容易加工處理。可在 5—150 的任意溫度迅速硬化，硬化時的體積收縮率小。環氧樹脂硬化物的特性有：

- (1)用於接著劑或塗料時，由於硬化或變性的環氧樹脂中有氫氧基、醚基結合分子的存在，接著強度或密著性良好，接著時不需壓力。
- (2)成形品成形時的體積收縮率小，內部應變少，成形品的機械性強度大，常用於機械、電機等對尺寸機密要求上。
- (3)硬化的環氧樹脂有優秀的電絕緣性能。
- (4)硬化後對化學藥品的抵抗性雖因硬化劑種類而異，但通常對酸或鹼有優秀的抵抗性。
- (5)環氧樹脂經適當變性後，可用於多方面的用途。

綜合以上之特點，環氧樹脂廣泛應用於塗裝、建材、接著劑、電絕緣



材、板材家具、複合材料、以及熱門的電子用基板(主機板)、封裝等方面，其中最大量應用的一種環氧樹脂為1943年Greenlee所研究的bisphenol A與epichlorohydrin反應生成的Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)型環氧樹脂，其合成方法如圖2-10所示：

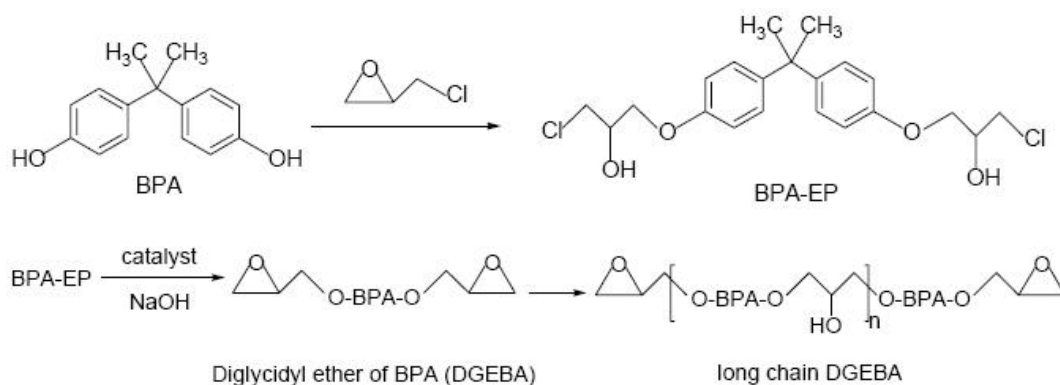


圖2-10 DGEBA型環氧樹脂之合成<sup>[15]</sup>

長鏈型之DGEBA 會因不同比例的原料而有不同的n 值，環氧基(glycidyl ether)和分子量也會隨之改變，有在常溫以液態與固態存在等多種分子量的產品，因此具多樣性是此類熱固型高分子的特點。而DGEBA型能夠具有如此多的應用功能，主要導因於此類環氧樹脂在使用時還需加入硬化劑(curing agent，或稱之為交聯劑)，使其硬化(或交聯)。

環氧樹脂的硬化劑有很多種，再配合上樹脂與硬化劑的不同比例混合物之硬化時間、硬化溫度、黏度、發熱等條件，而讓硬化後的高分子性質能夠做出許多變化，其條件可依照作業程序與用途來調整。常用的硬化劑有胺類、酸類、酸酐和具催化作用的三級胺類、三氟化硼-胺複合物、酚基等，其中尤以胺類最為常用，因為胺類硬化劑的結構變化大、硬化簡單、操作容易、取得方便，因此只要掌握硬化劑的結構與硬化關係，即可製造出符合用途需求的環氧樹脂。

## 2-6-2 環氧樹脂的硬化反應機構

環氧樹脂與硬化劑是經由聚合反應而交聯硬化，其反應式是由所使用的硬化劑來決定反應機構。本論文研究所使用的硬化劑為胺類硬化劑，從Schechter、Kurkiy<sup>[30,31]</sup>等學者所探討環氧樹脂與胺類硬化劑反應的文獻中知，主要為環氧基與活性胺基的交聯硬化反應，其反應機構分為三部分，如下圖2-11所示：

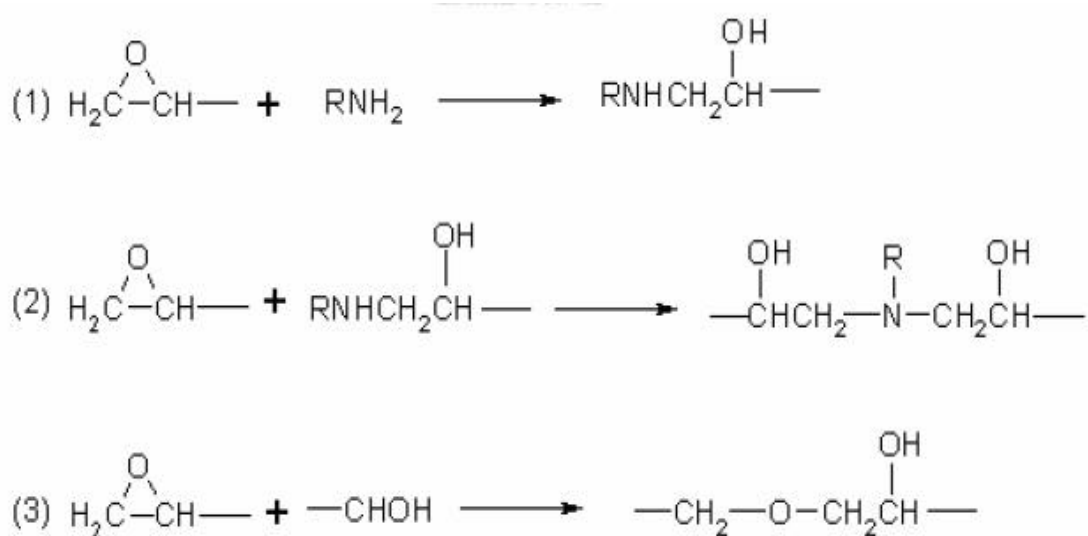


圖2-11 環氧樹脂的硬化反應機構<sup>[30]</sup>

首先環氧基先與一級胺基(primary amine)進行開環反應，形成較大的分子，並產生一個羥基 (hydroxyl group)，此較大的分子另一端有活性二級胺基(secondary amine)，如圖2-11中(1)式；接著二級胺基與另一環氧基再進行開環反應，以變成更大的分子，如圖2-11中(2)式；另外羥基則會進行自催化開環反應，如圖2-11中(3)式，此為醚化反應(etherification)。醚化反應是以羥基進行開環反應，將受限於立體障礙與不需催化劑存在。環氧基自身的單聚合反應不明顯，是三個反應中反應性最低的。經由上述反應，最後可生成三度空間的交聯網狀

結構(crosslinkage)。

硬化過程當中的反應活性大小乃取決於硬化劑與環氧樹脂間的電子效應。通常脂肪族(Aliphatic)硬化劑的活性較大，可在室溫硬化，但其硬化成品的耐熱性卻不如芳香族(Aromatic)胺硬化劑。而胺基旁接有芳香族群的硬化劑，因苯環有共振電子效應，因而將使胺基氮原子未共用電子對的電子密度減少，而減弱其與環氧基的反應性，必須經由較高溫度的加熱才能使其進行硬化反應。

環氧基的硬化反應主要包括以下幾種：

#### 1. 環氧基與胺基反應：

環氧基與胺基不論促進劑存在與否，都可形成開環架橋結構。一般而言，脂肪族二胺或多胺型硬化劑均可與環氧基在常溫下自然產生開環架橋結構，且其所得的硬化物具良好柔軟性與耐化學藥品性，故常被用於常溫硬化塗料，但此種硬化系統其室溫儲存性不良，必須以兩液型(主劑/硬化劑)作為加工系統。因為脂肪族二胺或多胺型硬化劑其耐熱性低，為提升耐熱性，目前在應用時常會以芳香族二胺作為硬化劑，芳香族二胺作為硬化劑所得到的硬化物具良好耐熱性且耐化學藥品佳，同時由於部份芳香族二胺如 DDS(diamino diphenyl sulphone)，因與環氧基在常溫反應速率慢，亦具一液型反應加工系統的特點，通常芳香族二胺型硬化劑與環氧樹脂的反應速率都遠低於脂肪族二胺或多胺型硬化劑。

## 2. 環氧基與酸基或酸無水物的反應：

環氧基與酸基或酸無水物可進行開環架橋反應，形成含酯基之網狀結構硬化物，環氧基與酸基或酸無水物其反應速率較一般環氧基與胺基反應速率慢，通常必須加入反應促進劑以加速並促成反應結構的完整；環氧基與酸基或酸無水物的硬化系統主要應用於灌注封止材料方面的應用，由環氧基與酸基或酸無水物所獲得的硬化物具有比胺系硬化系統更高的電絕緣性與耐熱性，因此常被用於電子電機元件方面的灌注成型。

## 3. 環氧基與酚基反應：

環氧基可在三級氨或有機磷化物促進劑作用下與酚醛樹脂的酚基進行架橋反應。環氧樹脂與酚醛樹脂在三級氨或有機磷化物促進劑作用下，硬化所獲得的架橋結構具高硬度、高耐熱、高耐化學藥品性及難燃性，常被用於半導體元件的封裝材料應用。環氧基與酚基反應在三級氨或有機磷化物促進劑作用下的反應速率在高溫下非常迅速，因此在加工製程上較一般酸基或酸無水物基或胺基的操作範圍小，膠化時間短不易控制，只能藉由模封製程進行加工。

### 2-6-3 環氧樹脂之用途

#### (A) 塗裝材料

- a. 高固成份防水、防鏽、耐化學藥品等的塗料材。
- b. 水泥製品，混泥土等結構物之乾濕面被覆材。
- c. 環氧煤焦油塗料材。
- d. 馬達、線圈、金屬、鋼板之塗料材。

#### (B) 電絕緣材料

- a. 各種品牌、標記、飾品、藝品之灌注，保護塗膜。
- b. 電子、電機零件之絕緣，填充、灌注、含浸、被覆等等的用途。
- c. 金屬、碳纖、木材、塑膠、蓄電池等工具或容器的灌封，塗膜。

#### (C) 土木建築材料：

- a. 道路、橋樑、港灣、廠房、水池、地下構造物的接著、修補。
- b. 地面及彎曲地方，車道之止滑。
- c. 無縫、不收縮、耐磨、耐壓、耐衝擊、耐溫、耐酸鹼、防水、防蝕之工程材料。

#### (D) 接著劑

- a. 金屬、木材、膠合玻璃、陶瓷、塑膠、電子零件等的強力接著。
- b. 橡膠、合板、玻璃、ABS.、PP.等特殊要求高剝離強度的接著劑。
- c. 一般工程結構型的接著劑。
- d. 陶瓷、玻璃、金屬器皿之彩繪，著色。