

伍、結果與討論

5-1 實驗材料性質的測試

在進行奈米複合材料的製備程序之前，首先對補強材-有機黏土(I30P)及基材-環氧樹脂(epoxy)，進行基本性質的測試。圖 5-1、圖 5-2 分別為有機黏土及環氧樹脂的 TGA 分析圖。由圖 5-1 可看出當溫度升高至 363.3 (重量損失 5%)時，環氧樹脂的成份開始有明顯的劣化情形產生，在樣品重量損失 5%之前，大部分是小分子或溶劑(自由水分子)散失的結果，而非樣品本身因受熱造成高分子主鏈裂解所損失的重量，因此我們定義樣品重量損失達 5%時的溫度為初始裂解溫度(T_d)。且由圖 5-1 中的微分曲線結果可觀察到環氧樹脂的最大裂解溫度為 377.6，而當溫度燒至 550 時，可得到環氧樹脂的殘餘重量為 3.72%。由圖 5-2 可看出當溫度升高至 298.5 時，I30P 中的有機成份開始有明顯的劣化情形產生，且由圖 5-2 中的微分曲線結果可觀察到 I30P 的最大裂解溫度為 411，而當溫度燒至 550 時，可得到 I30P 殘餘的無機質重量為 67.12%。

圖 5-3 為有機黏土(I30P)的 XRD 分析圖，由圖中可以明顯看出有機黏土(001)晶面的特徵繞射峰出現在 $2\theta = 3.74^\circ$ ，利用布拉格繞射原理：

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

可以換算出本研究所採用的有機黏土 Nanomer[®] I.30P 之層間距為 2.36nm。將上述整理的數據列於表 5-1 中。

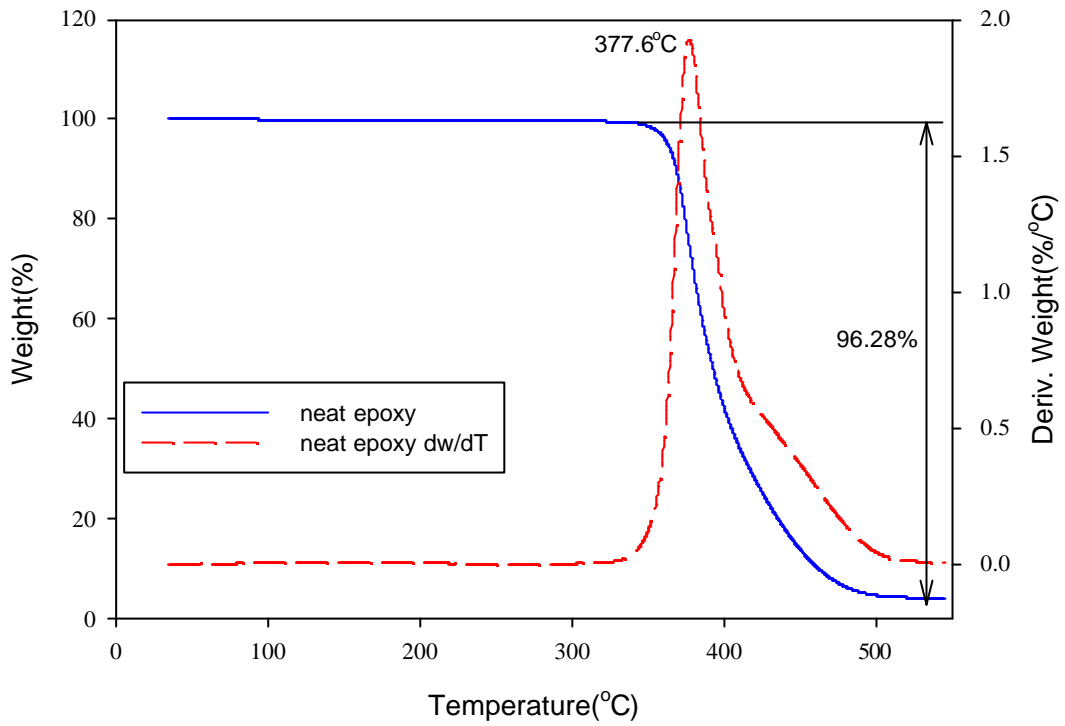


圖 5-1 環氧樹脂之熱重損失分析圖

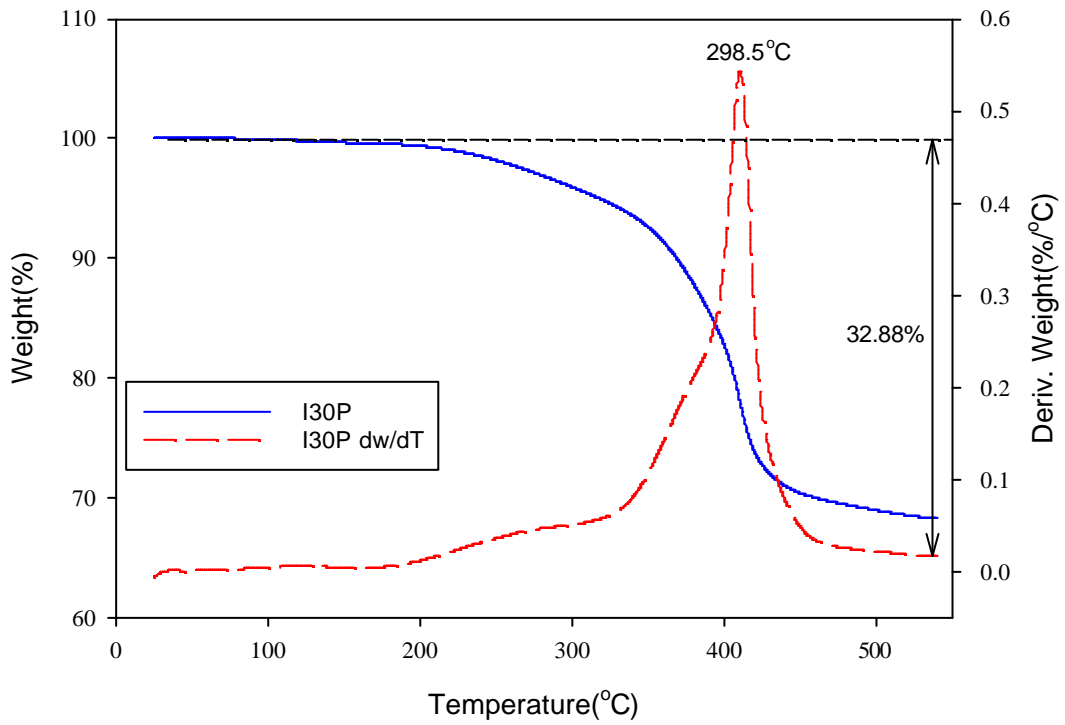


圖 5-2 有機黏土 I30P 之熱重損失分析圖

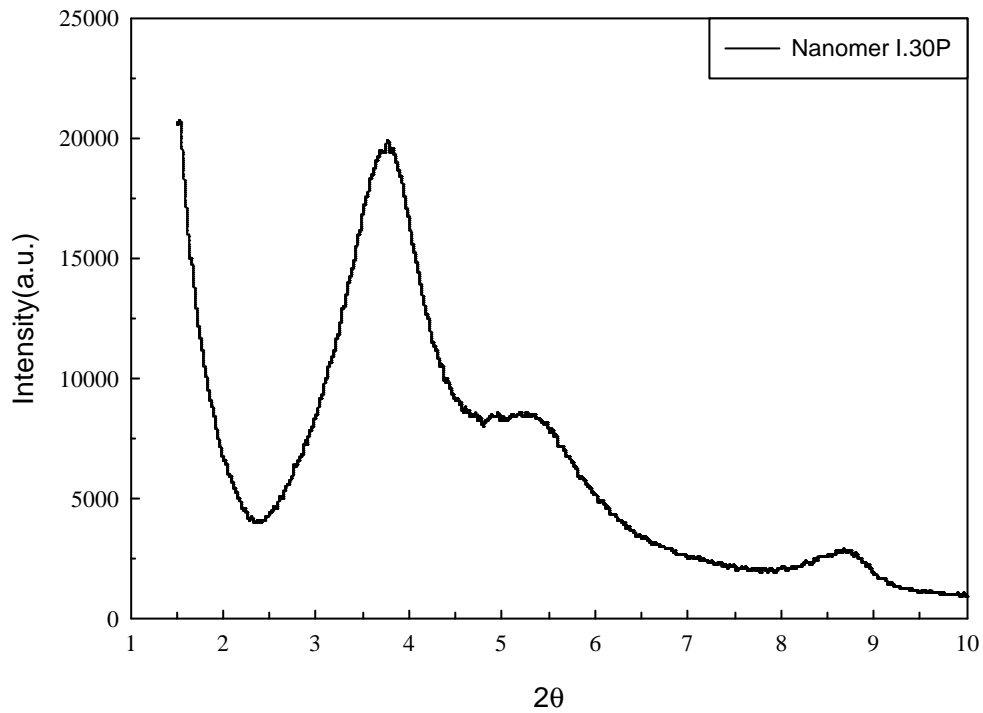
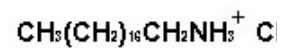


圖 5-3 有機黏土 I30P 之 XRD 分析圖

表 5-1 環氧樹脂與有機黏土基本物性一覽表

	Epoxy	I30P
初始裂解溫度()	363.3	298.5
殘餘重量(%)	3.72	67.12
最大裂解溫度()	377.6	411
2		3.74
d_{001}		2.36

有機改質劑結構示意圖



長烷基(碳數)

C18

5-2 系統一 有機黏土未經處理之 epoxy/clay 奈米複材

本研究利用商業化的有機黏土(I30P) 進行原位熔融插層聚合, 探討 I30P 在不同重量濃度時對環氧樹脂基材所造成的影響。利用 XRD 及 TEM 等分析來探討 I30P 在整個奈米複材中的分散情形及環氧樹脂對 I30P 所造成的插層程度, 並經由熱性質分析與機械性質測試來瞭解整體奈米複材的性能變化。

5-2-1 奈米複材之熱重損失分析

本實驗利用 TGA 分析來測定奈米複材的熱安定性, 並依據燃燒至 550 時的殘餘重量, 計算出奈米複材中 I30P 的濃度是否與原始的添加量相同。圖 5-4 為不同 I30P 重量濃度時的 epoxy/clay 奈米複材之 TGA 分析圖, 將圖 5-4 中的初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘重量等數據彙整成表 5-2。由表 5-2 中可觀察到, 整體奈米複材的初始裂解溫度(重量損失 5%時的溫度), 隨著 I30P 的添加量愈多而有些微下降的趨勢。當 I30P 的添加量為 5wt%時, 其初始裂解溫度為 355.3 , 而無添加任何 I30P 的環氧樹脂基材, 其初始裂解溫度為 363.3 , 些微下降了 8 ; 而最大裂解溫度也隨著 I30P 的添加量愈多, 呈現些微下降的趨勢, 當 I30P 的添加量為 5wt%時, 其最大裂解溫度為 370.8 , 而無添加任何 I30P 的環氧樹脂基材, 其最大裂解溫度為 377.6 , 約降低了 7 。造成 epoxy/clay 奈米複材的裂解溫度會提前出現的原因, 是因為黏土片層表面的有機改質劑(alkylammonium cations)受熱較不穩定, 且環氧樹脂基材本身受熱相較之下會較穩定, 造成無法產生對有機改質劑因受熱不穩定而發生的

熱傳遞屏蔽現象，所以此複材容易提前發生裂解現象。

圖 5-5 為分別添加有機黏土(I30P)1wt%及 5wt%時的奈米複材對純的有機黏土之 TGA 比較分析。從圖 5-5 中可發現到，純的有機黏土之初始裂解溫度為 298.5 ，而 I30P 添加量為 1wt%及 5wt%時的初始裂解溫度分別為 361.7 及 355.3 ，此二個溫度皆高於 298.5 ，表示黏土片層中的有機改質劑(alkylammonium cations)確實有混入環氧樹脂基材中，使有機改質劑被環氧樹脂基材整個包覆住，導致有機改質劑的裂解溫度發生延滯現象^[46]。

另一方面，為了判斷基材在添加有機黏土後，有機黏土在整個奈米複材中的分散均勻性，我們可藉由奈米複材與有機黏土的 TGA 測定，將樣品燃燒至 550 ，最後得到殘餘無機質的含量，並經由兩者間的關係，進而計算出奈米複材中有機黏土的含量，其計算出的結果與欲添加濃度的值近似，如表 5-2 所示。

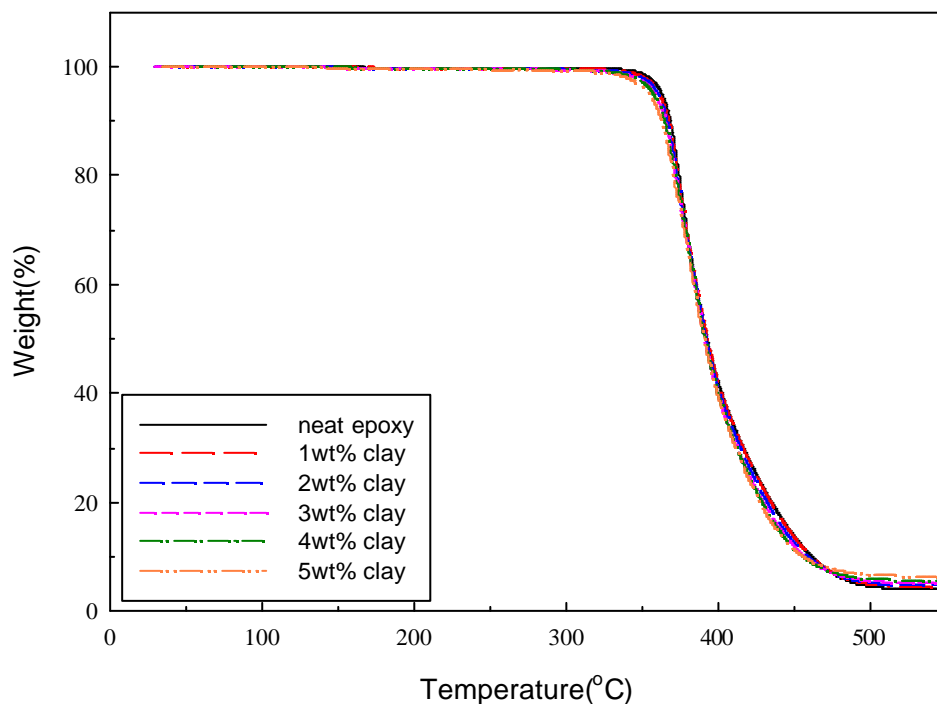


圖 5-4 系統一 epoxy/clay 奈米複材的 TGA 分析

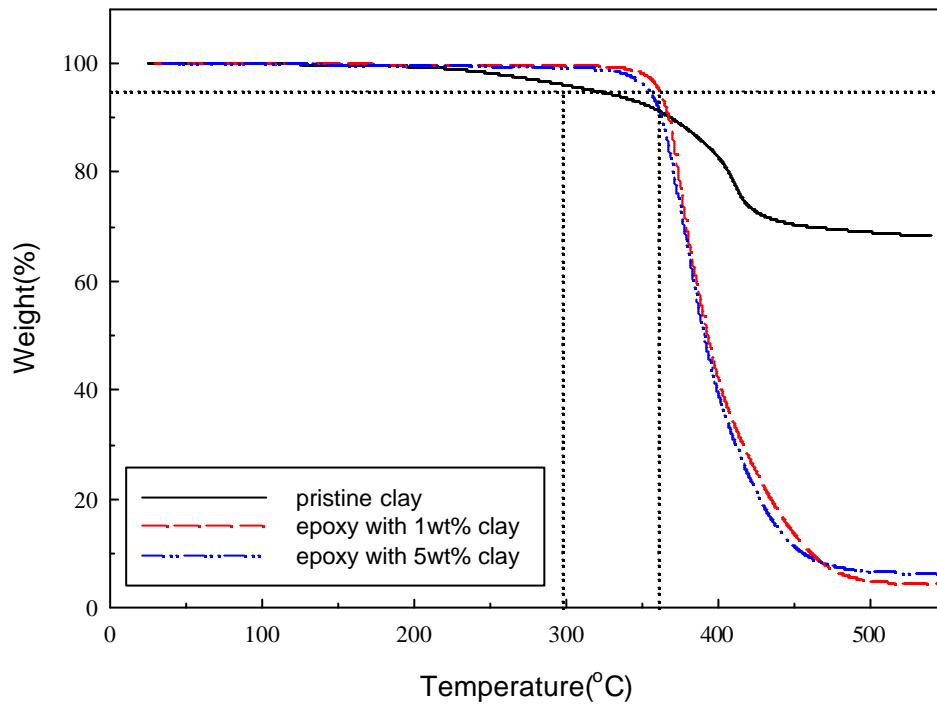


圖 5-5 系統一 有機黏土與奈米複材(1wt% , 5wt%)的 TGA 比較分析

表 5-2 系統一 epoxy/clay 奈米複材的 TGA 分析結果

Sample	初始裂解 溫度()	最大裂解 溫度()	殘餘重量 (%)	黏土含量 (%)
Neat epoxy	363.3	377.6	3.72	-
1wt% clay	361.7	374.9	4.42	1.04
2wt% clay	360.7	374.5	4.88	1.73
3wt% clay	358.4	372.3	5.62	2.83
4wt% clay	357.6	371.5	6.31	3.86
5wt% clay	355.3	370.8	7.13	5.08

5-2-2 奈米複材之形態學分析

5-2-2-1 XRD 分析

由於黏土是由約略1奈米厚的六角平板結構以週期性的型態堆疊而成，各片層間的距離稱為basal-spacing或 d -spacing，以 d_{001} 表示，可由X光繞射(X-ray Diffraction)分析得知其特徵繞射峰的角度，並由布拉格原理計算出黏土的層間距，當特徵繞射峰的角度愈往左移，代表插層的效果愈好，所以我們可以利用XRD 繞射分析來觀察有機黏土在奈米複材中的插層程度。

圖5-6為不同I30P重量濃度時的epoxy/clay奈米複材之XRD分析圖，從圖5-6中可觀察到，在XRD掃瞄範圍內($2\theta = 1\sim 10^\circ$)，epoxy/clay奈米複材中的I30P重量濃度從1%到5%時，均無發現I30P(001)面的特徵繞射峰。在前一節中已描述過純I30P(001)面的特徵繞射峰出現在 $2\theta = 3.74^\circ$ ($d_{001} = 2.36\text{nm}$)，而在圖5-6中同樣的位置($2\theta = 3.74^\circ$)並沒有發現繞射峰的存在，也沒有發現繞射峰偏左移的情形，此代表著I30P的層間距(d_{001})至少已大於8.82nm以上($2d \sin \theta = \lambda$ ，當 $2\theta = 1^\circ$)。上述結果表示，環氧樹脂分子已嵌入I30P片層中，使得環氧基團在I30P片層中與硬化劑進行開環硬化反應，由於硬化反應持續的發生，造成I30P的層間距慢慢地增大，而達到插層的效果。

此外，文獻中也提及到^[19]，I30P片層間的環氧基團也會與層間的有機銨離子發生自我催化反應。其機制是位於I30P片層間有機銨離子，提供質子給已嵌入I30P片層間的環氧基團，使環氧基團開

環並發生酸催化的硬化反應。由於 I30P 片層間有機鉍離子的自我催化反應作用，會加速層間環氧樹脂的硬化反應，促使 I30P 層間內的硬化反應速率會大於層外的硬化反應速率，讓片層間有充分的時間及能量，足以克服片層間的凡德瓦爾吸引力，而使得 I30P 片層間的距離一步步地增大，達到插層的效果。

XRD 繞射分析僅能做初步地判斷，判斷環氧樹脂在 I30P 的片層間是否有插層行為，並無法從 XRD 圖中沒有發現 I30P(001)面的特徵繞射峰，就判斷此奈米複材已達到剝離狀態，僅能判斷 I30P 的層間插層距離已大於 8.82nm，故仍需以 TEM 做進一步觀察分析，以判斷奈米複材插層的層度。

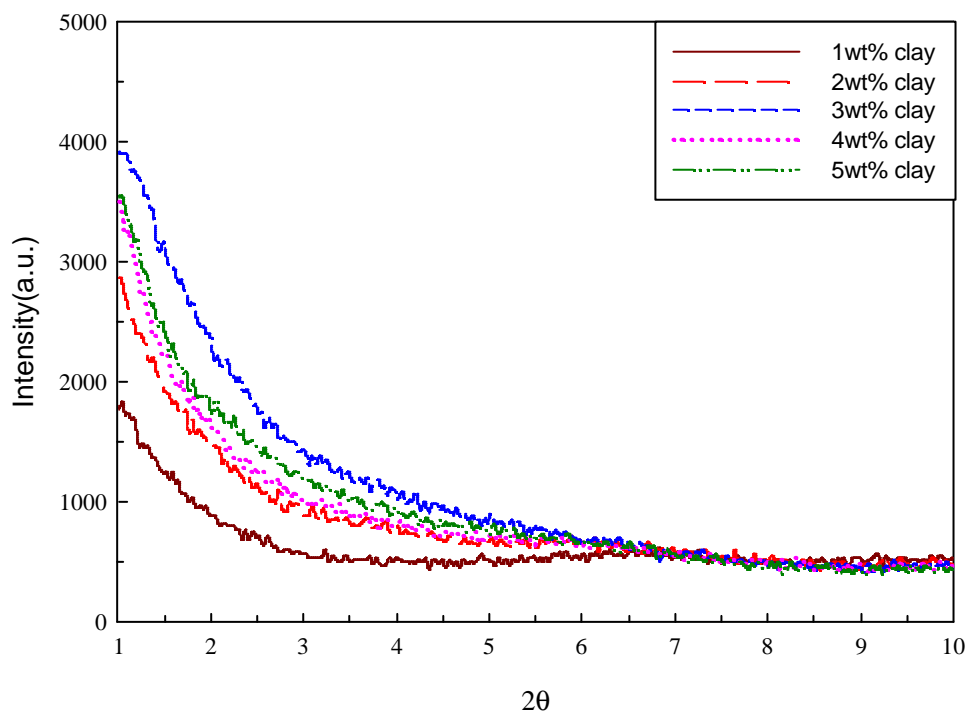


圖 5-6 系統一 epoxy/clay 奈米複材的 XRD 分析

5-2-2-2 TEM分析

我們已由前節 XRD 分析圖初步判斷出，環氧樹脂確實有嵌入 I30P 的片層間，並達到插層的效果，但由於 XRD 對 I30P 的層間距離有鑑定上的限制，無法完整地描述 I30P 在奈米複材中的分散情形，因而輔以穿透式電子顯微鏡(TEM)直接觀察奈米複材內部 I30P 的分佈情形。

圖 5-7、5-8、5-9 分別為添加 I30P 1%、3%及 5%時的 epoxy/clay 奈米複材之 TEM 影像圖，並各有三個放大倍率，由低倍率至高倍率分別為：(a)放大三萬倍；(b)放大十萬倍；(c)放大二十萬倍。各圖中顏色相較之下較淡的為環氧樹脂基材，較深黑的線條是 I30P 片層，線條的寬度約略為 1nm。

從圖 5-7(a)來看，I30P 的片層以束團為單元的堆疊形式分佈於整體環氧樹脂基材中，每個束團由十多個片層至數十個片層不等所組成，依據奈米複合材料的定義是：「在三維空間中至少有一維處於奈米尺度範圍(1~100nm)內的複合材料」，從圖 5-7(b)、圖 5-8(b)及圖 5-9(b) 右下方的比例尺都可證實，此系統下的環氧樹脂確實有插層進入 I30P 片層間形成奈米級的複合材料。並從圖 5-7(a)中發現，有些束團局部顏色較深黑，線條間彼此以更緊密的方式排列在一起，有聚集的現象，在圖 5-8(a)及圖 5-9(a)中亦可發現。

此系統為原位熔融插層聚合反應，是由環氧樹脂插層進入 I30P 片層間進行硬化反應，從熱力學關係式 $G = H - T S$ 來看，環

氧樹脂分子鏈從無規則的自由狀態進入 I30P 片層中而變為受約束狀態，熵變化值為負，即 $S < 0$ ；而環氧樹脂分子與 I30P 片層間的有機銨離子及環氧樹脂分子與胺類硬化劑進行開環硬化反應而放出大量的熱，焓變化值為負，即 $H < 0$ ，並滿足 $H < T S < 0$ ，最後使 $G < 0$ ，為自發性反應^[8]，所以會發生插層反應。

從圖 5-7(b)中發現，I30P 片層大部分仍為有秩序規則地排列，但有少部分 I30P 片層已脫離整體束團，以 1~3 片層的形式單獨存在，即為剝離的狀態。綜觀整體奈米複材，此系統為插層型式和剝離型式的複合體，而絕大多數是插層型式，以奈米複材結構的基本分類來看，此系統屬於部分無序插層型的奈米複合材料。

另一方面，奈米複材中有機黏土的含量是否對其有機黏土層間距產生影響，可從相關文獻^[47]中得到。一般認為，在奈米複合材料中，隨著有機黏土含量的增加，使得插層進入有機黏土片層間的環氧樹脂分子也會增加，最後導致有機黏土的層間距也會跟著增加。但從圖 5-7(c)中下方的比例尺估算，當添加 I30P 1wt%時的奈米複材之黏土層間距 d_{001} 約為 10nm；而從圖 5-9(c)中下方的比例尺估算，當添加 I30P 5wt%時的奈米複材之黏土層間距 d_{001} 約為 6~7nm。隨著奈米複材中 I30P 重量濃度的增加，使得 I30P 的層間距 d_{001} 會減小，這是因為當 I30P 的添加量增加時，彼此層間距會受環氧樹脂的硬化反應而增大，但在有限的空間內，片層與片層之間因要增大其層間距而彼此會互相擠壓，因而阻礙可能最大層間距的發生^[48,49,50]。

與前一節 XRD 分析結果做比較，不管 I30P 的添加量為何，在

XRD 分析圖中均無發現 I30P(001)面的特徵繞射峰(d_{001} 至少大於 8.82nm)，但從 TEM 影像圖中估算添加 I30P 5wt%時的奈米複材之黏土層間距 d_{001} 約為 6~8nm。這是因為在高 I30P 重量濃度時，彼此片層因互相擠壓而使片層產生波浪狀，並使束團間以無方向性的方式分佈於整體環氧樹脂基材中^[49]，如圖 5-9(b)、(c)所示。



圖 5-7(a)系統一 epoxy/clay 奈米複材(1wt%)的 TEM 影像圖(×30K)

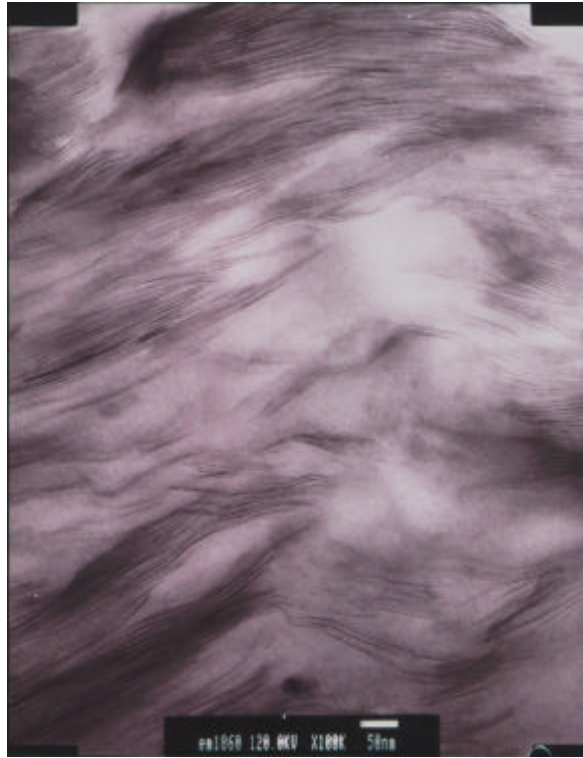


圖 5-7(b)系統一 epoxy/clay 奈米複材(1wt%)的 TEM 影像圖(×100K)

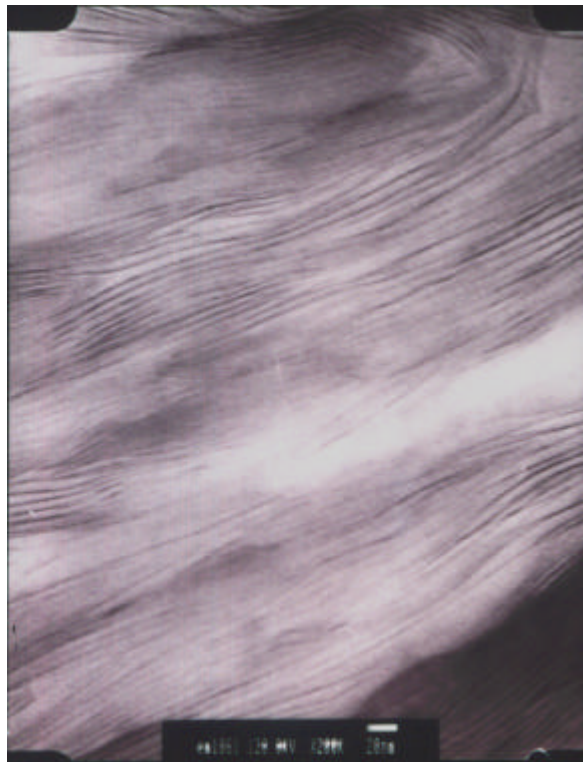


圖 5-7(c)系統一 epoxy/clay 奈米複材(1wt%)的 TEM 影像圖(×200K)

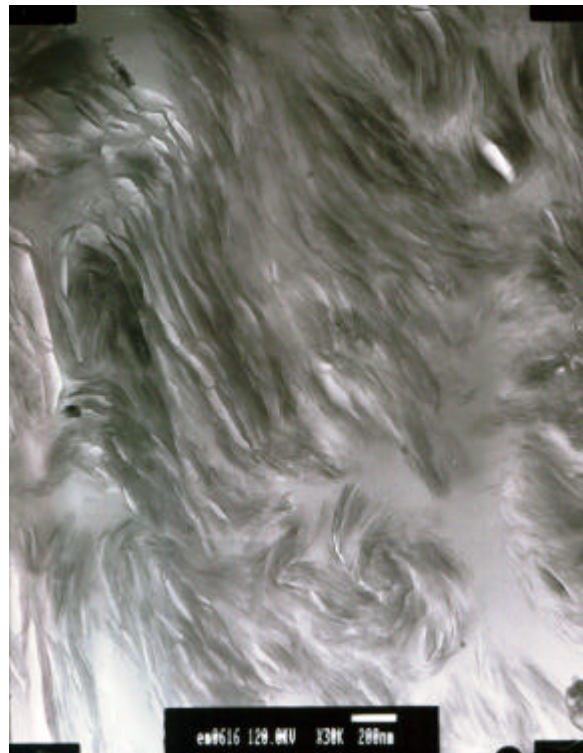


圖 5-8(a)系統一 epoxy/clay 奈米複材(3wt%)的 TEM 影像圖(×30K)

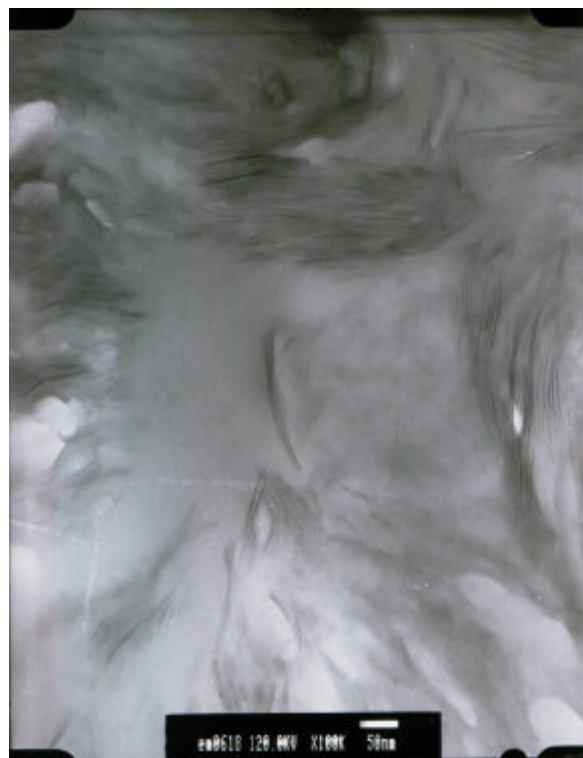


圖 5-8(b)系統一 epoxy/clay 奈米複材(3wt%)的 TEM 影像圖(×100K)



圖 5-8(c)系統一 epoxy/clay 奈米複材(3wt%)的 TEM 影像圖(×200K)

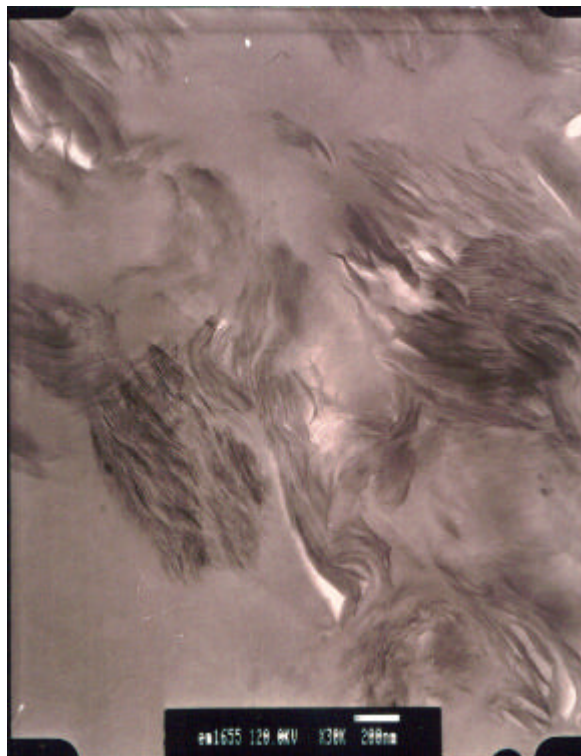


圖 5-9(a)系統一 epoxy/clay 奈米複材(5wt%)的 TEM 影像圖(×30K)

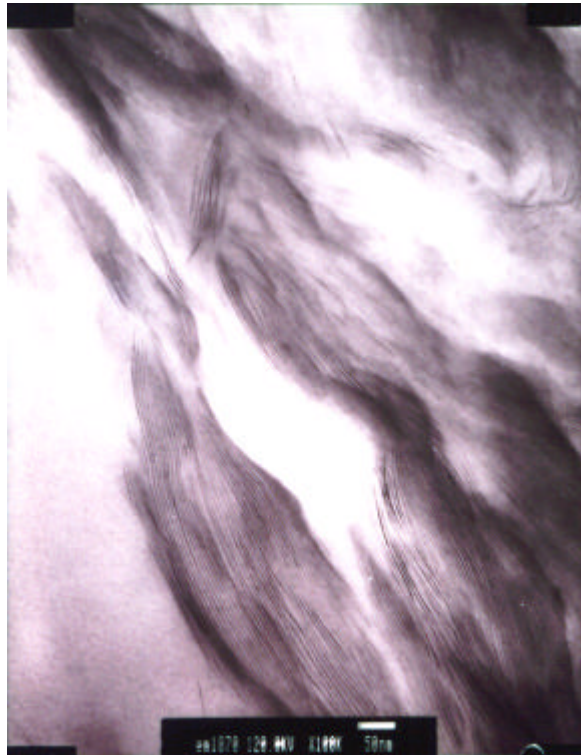


圖 5-9(b)系統一 epoxy/clay 奈米複材(5wt%)的 TEM 影像圖(×100K)

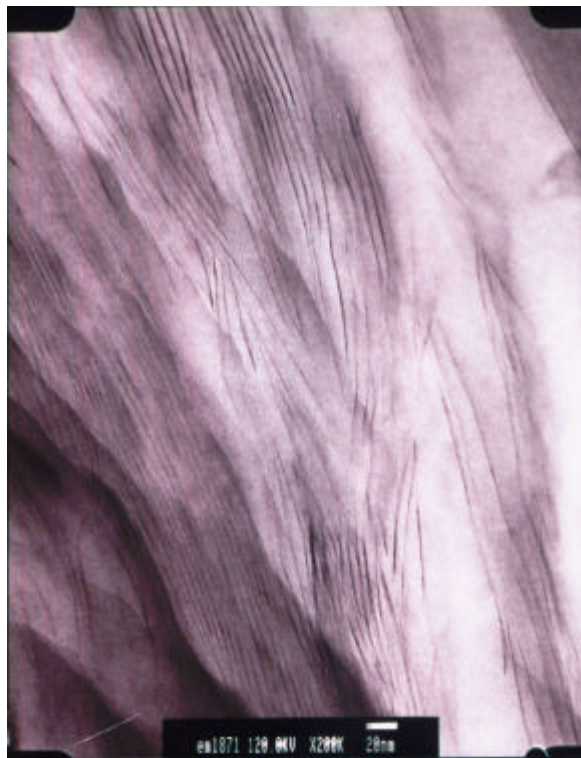


圖 5-9(c)系統一 epoxy/clay 奈米複材(5wt%)的 TEM 影像圖(×200K)

5-2-3 奈米複材之尺寸安定性分析

熱機械分析(Thermal Mechanical Analysis,TMA)為施加一個固定週期的應力於樣品上，測量樣品隨溫度改變時的尺寸變化。材料因受熱時會造成分子鏈的移動，使其自由體積改變而發生膨脹或收縮，故利用 TMA 可以量測材料的線性熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion,CTE)。高分子材料的尺寸安定性一向都比金屬材料來得差，在封裝製程中，一般都不希望高分子材料的尺寸變化太大，故測量材料的熱膨脹係數可作為判斷尺寸安定性的一個指標。

在熱變形對溫度的圖中，本實驗將針對玻璃轉移溫度之前的熱膨脹係數做探討，因此段的熱膨脹係數變化較大也是業界較常拿來判斷材料尺寸安定性的準則，因此我們將選取玻璃轉移溫度前的線性斜率(50 ~110)作為本實驗的熱膨脹係數並加以探討。圖 5-10 為添加不同 I30P 重量濃度時的 epoxy/clay 奈米複材之所對應的熱膨脹係數，並將其彙整於表 5-3 中。從表 5-3 中可以發現到，純環氧樹脂基材的熱膨脹係數為 $72.49\mu\text{m}/\text{m}$ ，而隨著 I30P 重量濃度的增加，奈米複材的熱膨脹係數會相對下降，當添加 I30P 黏土 5wt%時的奈米複材，其熱膨脹係數為 $64.52\mu\text{m}/\text{m}$ ，與純環氧樹脂基材的 $72.49\mu\text{m}/\text{m}$ 相比，熱膨脹係數下降了 11%。I30P 重量濃度的增加，會使奈米複材的熱膨脹係數相對下降，探討其原因，是因為黏土顆粒本身具有較堅硬的性質且熱膨脹係數也較低^[52,53,54]，所以當 I30P 黏土顆粒添加於環氧樹脂基材中時，黏土顆粒會崩解成為許多束團，而這些束團是由

數十片層所組成的，故在升溫過程中，這些束團會限制環氧樹脂分子鏈段的運動，因而造成奈米複材熱膨脹係數的降低。

另一方面，黏土也是一種熱傳導係數較低的陶瓷材料，所以當 I30P 黏土添加於環氧樹脂基材時，由於 I30P 黏土的比表面積高，在奈米複材受熱時，I30P 會吸收大量的熱能，且由於 I30P 的熱傳導係數低，會阻擋大量熱能傳至環氧樹脂基材，使環氧樹脂分子鏈段獲得較少的能量，而不足以發生扭動或轉動的高分子運動現象。且從表 5-3 中發現，隨著 I30P 黏土的添加量越多，奈米複材熱膨脹係數下降的情形也較明顯。

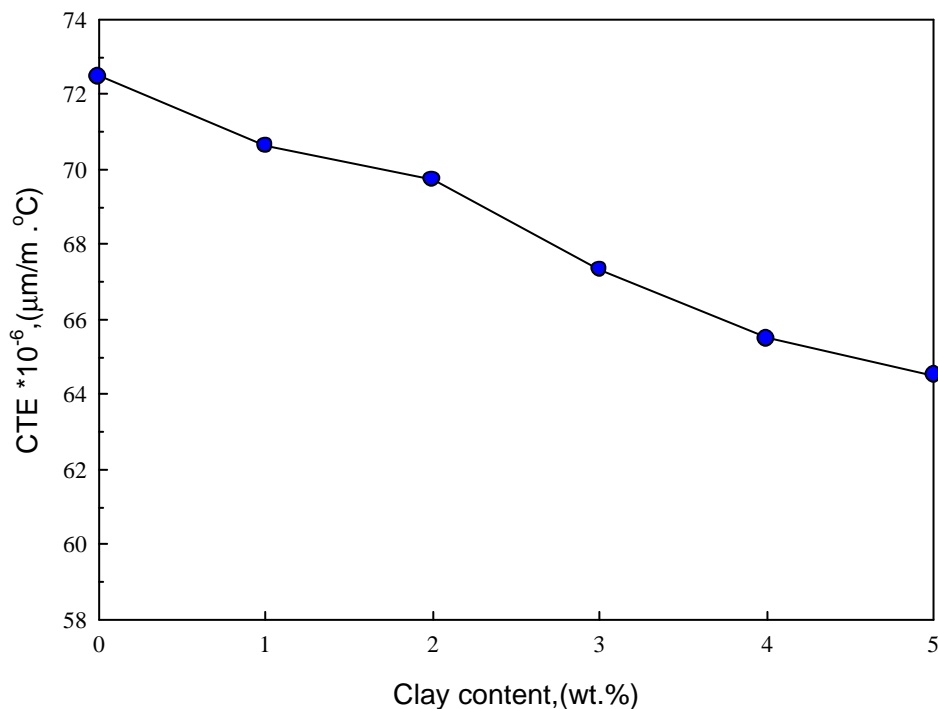


圖 5-10 系統一 epoxy/clay 奈米複材的 TMA 分析結果

表 5-3 系統一 epoxy/clay 奈米複材的 TMA 分析整理

Epoxy/I30P clay con.	CTE $\times 10^{-6}$, ($\mu\text{m}/\text{m } ^\circ\text{C}$)	CTE decrease(%)
0%	72.49	0
1%	70.64	2.6
2%	69.74	3.8
3%	67.33	7.1
4%	65.49	9.7
5%	64.52	11

5-2-4 奈米複材之機械性質分析

高分子材料廣泛的利用在各個領域，在高分子材料中，往往會加入一些無機添加劑，可以改善高分子複材的物理性質，包括增加硬度、增強機械性質或導電性等特性，以提升其性質及應用性。本實驗將探討添加有機黏土 I30P 於環氧樹脂基材中，其 I30P 分散相狀態對整體奈米複材機械性質的影響，此外，分析奈米複材是否達到力學補強加成的效果。

5-2-4-1 DMA 分析

在動態機械性質分析上，以固定頻率對奈米複材進行升溫掃描，並依溫度區域分為兩種力學狀態，即玻璃態和橡膠態，而玻璃態與橡膠態之間的轉變，稱為玻璃化轉移，所對應的轉變溫度稱為玻璃化轉移溫度(T_g)。圖 5-11 和圖 5-12 為添加不同 I30P 重量濃度時的 epoxy/clay 奈米複材之 DMA 的儲存模數和損失正切($\tan \delta$)分析圖，我們設定 50 為本實驗奈米複材的玻璃態而 200 為本實驗奈米複材的橡膠態，並將其結果彙整於表 5-4 中。

從表 5-4 中我們可以發現，整體上，奈米複材於玻璃態時的儲存模數隨著 I30P 黏土含量的增加而增加，在添加 I30P 黏土 5wt%時的奈米複材，其儲存模數(at 50)為 103.10 MPa，與純環氧樹脂基材的 66.01MPa 相比，儲存模數(at 50)增加了 56.19%；而橡膠態時的儲存模數也是隨著 I30P 黏土含量的

增加而增加，在添加 I30P 黏土 5wt%時的奈米複材，其儲存模數(at 200)為 9.16 MPa，與純環氧樹脂基材的 4.26MPa 相比，儲存模數(at 200)增加了 115.9%。探討其原因，是因為矽酸鹽類黏土的剛性結構，會限制靠近黏土附近的環氧樹脂分子鏈段因受熱而產生分子運動的現象，且隨著黏土含量的增加，環氧樹脂分子鏈段被侷限的程度也會跟著增加^[26,46,57]。另一方面，文獻^[48,58]中也指出，儲存模數跟複材中填充物料的視徑比(aspect ratio)有關，填充物料的視徑比高會使複材的儲存模數有所提升，從 Halpin & Tsai^[42]提出的理論公式可發現，當填充物料粒子尺寸變小時，其表面積會相對增大，而導致複材的儲存模數跟著增加。因 I30P 黏土顆粒尺寸小且具有較高的比表面積，故會增加奈米複材的儲存模數。所以此系統下的奈米複材，其儲存模數會隨著 I30P 黏土含量的增加而增加。此外，從表 5-4 中我們也可發現到，添加 I30P 黏土於環氧樹脂基材中，其在橡膠態(at 200)時的儲存模數增加率(與純環氧樹脂相比)遠大於在玻璃態(at 50)時的儲存模數增加率，如添加 I30P 黏土 5wt%時的奈米複材，其在橡膠態時的儲存模數增加率為 115.9%，此現象如同文獻^[26,57,59,60]所指出的，在橡膠態時的奈米複材，因黏土堅硬的性質更能限制環氧樹脂分子鏈段的運動，因而造成其儲存模數增加的幅度變大。

另一方面，可從 DMA 分析圖中知道最大損失正切($\tan \delta$)所對應的溫度為材料的玻璃轉移溫度，而玻璃轉移溫度是指材料微觀高分子鏈段開始具有大鏈節運動時的溫度。對於添加有機黏土對 T_g 的影響已有很多相關研究報導，部分文獻

[61,62]指出，隨著有機黏土的含量增加，奈米複材的 T_g 也會跟著提高；而另外有些文獻 [58,59,63] 中指出，隨著有機黏土的含量增加，奈米複材的 T_g 會有些微的下降或是沒有顯著的變化。從表 5-4 中我們發現到，添加 I30P 黏土對整體 epoxy/clay 奈米複材的 T_g 只有些微的提高，在添加 I30P 黏土 4wt% 時的奈米複材，其 T_g 為 156.4 ，與純環氧樹脂基材的 148.2 相比，增加了約 6 。因此本實驗發現隨著 I30P 黏土的含量增加，epoxy/clay 奈米複材的 T_g 會有些微的提高，這是因為黏土中的矽酸鹽具有堅硬的性質，會阻礙靠近 I30P 黏土附近的環氧樹脂分子鏈的運動 [62]；但在另一方面，也有學者 [56,59] 指出，黏土的矽酸鹽層具有比表面積大的特性，並且因為矽酸鹽層與環氧樹脂分子彼此間不具有化學反應，故當黏土分散於環氧樹脂基材中時，矽酸鹽層會佔據在環氧樹脂網狀結構中，所以當整體奈米複材的溫度升高時，環氧樹脂分子鏈會較容易運動，造成在環氧樹脂和矽酸鹽層的交界面上會有塑化效應 (plasticization)，因而導致 T_g 會有下降的趨勢。綜合文獻提出的論點，上述兩個影響奈米複材 T_g 的交互抵消效應，將造成本實驗奈米複材中隨 I30P 黏土含量增加而只有些微的提高。

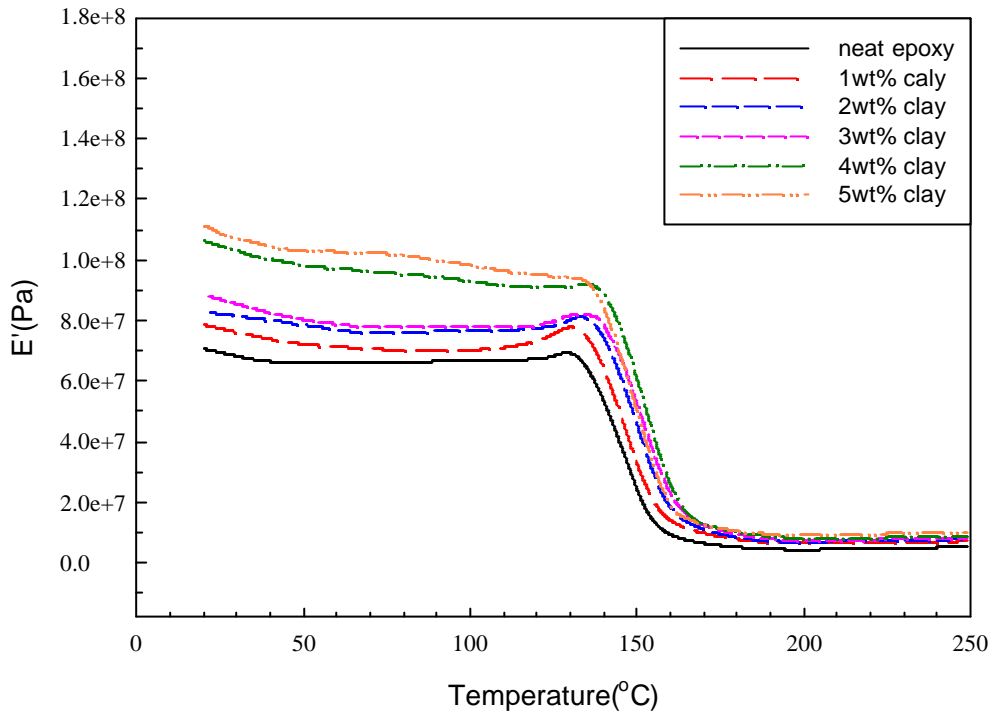


圖 5-11 系統一 epoxy/clay 奈米複材的 DMA 之儲存模數分析

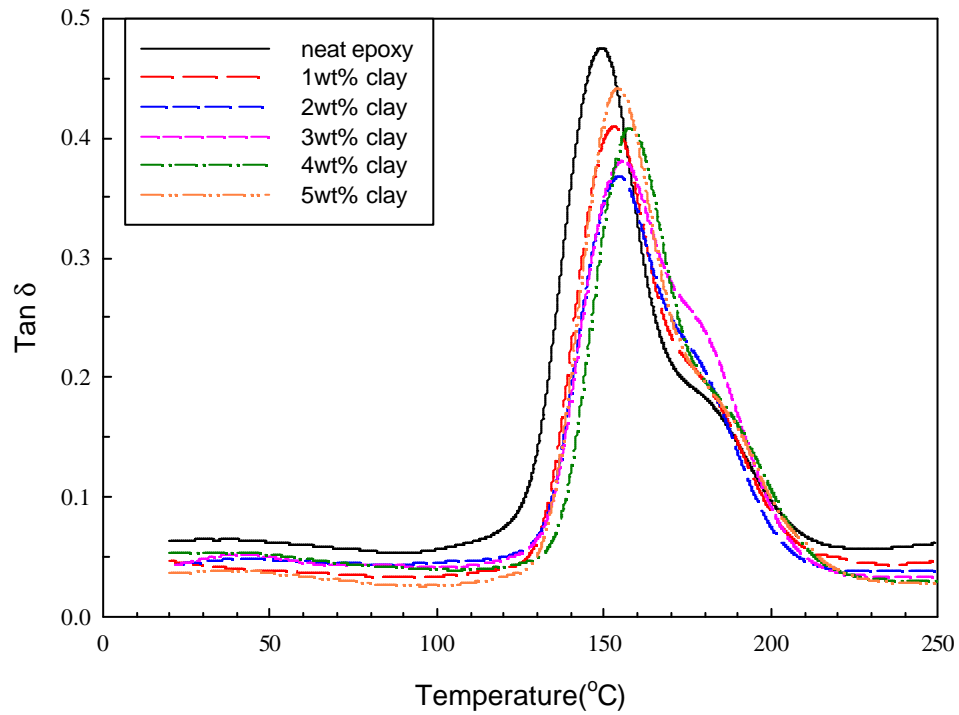


圖 5-12 系統一 epoxy/clay 奈米複材的 DMA 之 tan 分析

表 5-4 系統一 epoxy/clay 奈米複材的 DMA 數據整理

Sample	Storage modulus(MPa) at	Storage modulus(MPa) at	Storage modulus increase(%)		T _g ()
	50 glassy state	200 rubbery state	Glassy	Rubbery	
Neat epoxy	66.01	4.26	-	-	148.2
1wt% clay	72.15	6.42	9.30	50.07	150.4
2wt% clay	78.32	6.84	18.65	60.56	153.5
3wt% clay	80.04	7.21	21.25	69.25	155.1
4wt% clay	98.19	7.91	48.75	85.68	156.4
5wt% clay	103.10	9.16	56.19	115.02	154.9

5-2-4-2 拉伸測試

圖 5-13 和圖 5-14 為添加不同 I30P 重量濃度時的 epoxy/clay 奈米複材之拉伸強度和拉伸模數，並將其數據彙整於表 5-5 中。從表 5-5 中我們可以發現，純環氧樹脂基材的拉伸強度為 62.53 MPa，而當添加 I30P 黏土 5wt% 時的奈米複材，其拉伸強度為 55.62 MPa，下降了 11.05%。大致上，此系統 epoxy/clay 奈米複材的拉伸強度會隨著 I30P 黏土含量的增加而呈現下降的趨勢，只有在添加 I30P 黏土 1wt% 時的奈米複材，其拉伸強度稍微增加了 1.49%。造成上述的原因，是因為此系統為使用熔融插層聚合法製備 epoxy/clay 奈米複材，屬於無序插層型的 epoxy/clay 奈米複合材料，其 I30P 黏土在整體奈米複材中的分散情形，主要由較大的束團(約數十片層)所組成，當外力施加於奈米複材時，這些束團內的片層排列較密集，容易造成應力集中(stress concentration)的現象；且因片層有聚集(aggregation)的情形，使 I30P 片層與環氧樹脂分子的接觸面積下降，所以 I30P 片層能提供堅硬性質的機會也跟著減少，因而導致整體奈米複材的拉伸強度下降^[48,53,64,65]。且隨著 I30P 黏土含量的增加，I30P 黏土顆粒會發生團聚(agglomeration)的現象，且 I30P 黏土的束團彼此間會有互相擠壓的現象，造成應力更加集中於此，至使奈米複材拉伸強度下降的幅度更大。

另一方面，從表 5-5 中也可以發現，純環氧樹脂基材的拉伸模數為 1747.34 MPa，而當添加 I30P 黏土 5wt% 時的奈米複材，其拉伸模數為 2062.88 MPa，提高了 18.06%。大致上，此系統

epoxy/clay 奈米複材的拉伸模數會隨著 I30P 黏土含量的增加而跟著增加。探討其原因，是因為 I30P 黏土片層的剛硬性質(rigidity)，會限制環氧樹脂分子鏈段的運動行為，所以當外力施加於整體奈米複材時，環氧樹脂分子鏈因無法獲得足夠的自由體積，而使整體奈米複材的形變會有延滯的現象，因模數為應力與應變的比值，在固定應力下，整體奈米複材的拉伸模數會增加^[49,66]。當 I30P 黏土的含量逐漸地增加，I30P 黏土顆粒會發生團聚(agglomeration)的現象，而會造成奈米複材拉伸模數其增加率有趨緩的現象。

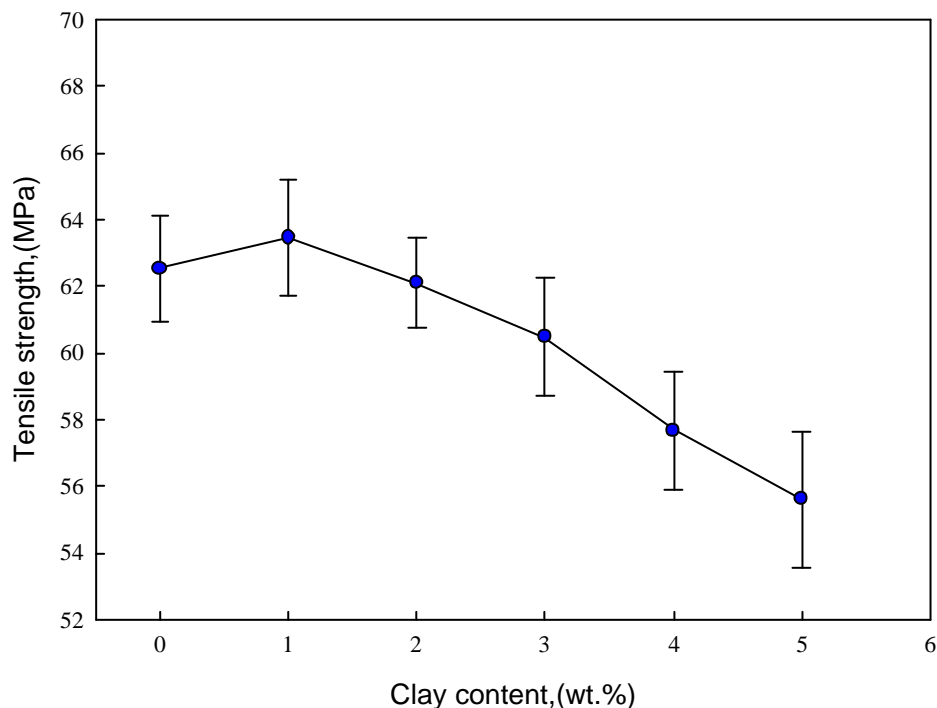


圖 5-13 系統一 epoxy/clay 奈米複材的拉伸強度

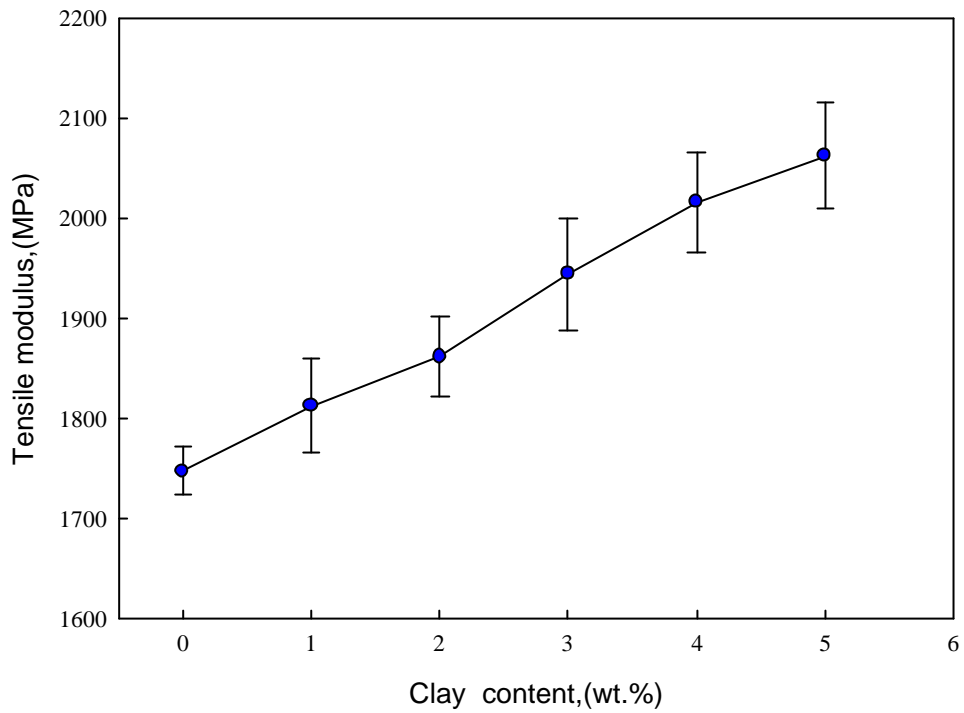


圖 5-14 系統一 epoxy/clay 奈米複材的拉伸模數

表 5-5 系統一 epoxy/clay 奈米複材的拉伸數據整理

Sample	Tensile strength(MPa)	Tensile modulus(MPa)	Gain/loss[%]	
			strength	modulus
Neat epoxy	62.53	1747.34	-	-
1wt% clay	63.46	1812.37	1.49	3.72
2wt% clay	62.09	1861.63	-0.70	6.54
3wt% clay	60.47	1944.44	-3.29	11.28
4wt% clay	57.67	2016.28	-7.77	15.39
5wt% clay	55.62	2062.88	-11.05	18.06

5-3 系統二 有機黏土經冷凍乾燥處理之 epoxy/clay 奈米複材

本研究利用商業化的有機黏土(I30P) 先進行冷凍乾燥處理, 使有機黏土片層的層間距增大, 再進一步進行原位熔融插層聚合, 探討經冷凍乾燥處理過的 I30P 在不同重量濃度時, 對環氧樹脂基材所造成的影響。利用 XRD 及 TEM 等分析來探討經冷凍乾燥處理過的 I30P 在整個奈米複材中的分散情形及環氧樹脂對 I30P 所造成的插層程度, 並經由熱性質分析與機械性質測試來瞭解整體奈米複材的性能變化。

要製備系統二的 epoxy/clay 奈米複材, 我們需先確定經冷凍乾燥處理過的 I30P 黏土其層間距 d_{001} 是否有增大。圖 5-15 為 I30P 黏土經冷凍乾燥處理前後的 XRD 分析圖, 由圖 5-15 可以發現實, I30P 黏土經冷凍乾燥處理後, 其層間距 d_{001} 已由原來的 2.36nm 增大至 2.72nm, 增加幅度為 15.3%。這是因為, I30P 黏土片層間還殘留有沒被置換出的 Na^+ 離子, 因 Na^+ 離子很容易吸附水分子, 所以 I30P 黏土仍然有層間水的存在, 而層間水分子被冰凍後其體積會增大, 使原本散佈在層間的有機銨離子會被侷限於冰凍的水分子之間, 因而使有機銨離子彼此因電荷排斥力的增大, 造成 I30P 黏土層間距 d_{001} 被迫撐大。而當冰凍的水分子昇華掉一部份後, 有機銨離子會形成似層狀的微胞而穩定地存在於 I30P 黏土片層間。

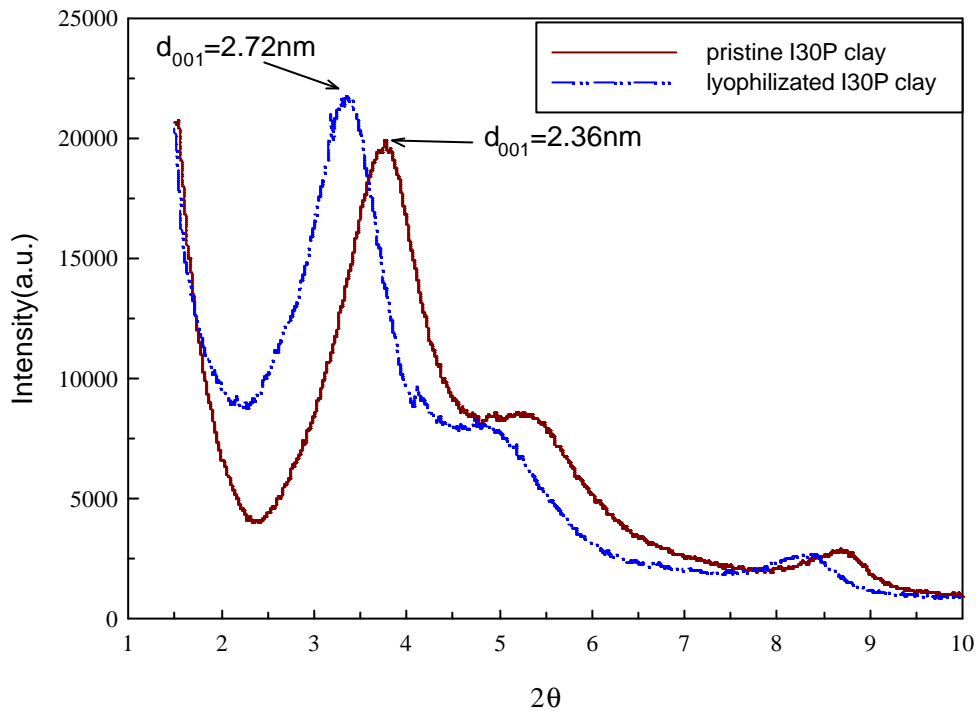


圖 5-15 I30P 黏土經冷凍乾燥處理前後的 XRD 分析圖

5-3-1 奈米複材之熱重損失分析

圖 5-16 為不同重量濃度時的 epoxy/clay 奈米複材之 TGA 分析圖，將圖 5-16 中的初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘重量等數據彙整成表 5-6 由表 5-6 中可觀察到，整體奈米複材的初始裂解溫度(重量損失 5%時的溫度)，隨著 I30P 的添加量愈多而有些微下降的趨勢。當 I30P 的添加量為 5wt%時，其初始裂解溫度為 355.6 ，與無添加任何 I30P 之環氧樹脂基材的初始裂解溫度相比較，約下降了 8 。；而最大裂解溫度也隨著 I30P 的添加量愈多，呈現些微下降的趨勢，當 I30P 的添加量為 5wt%時，其最大裂解溫度為 370.8 ，與無添加任何 I30P 的環氧樹脂基材相比較，其值約下降了 7 ，兩個值下降的幅度與系統一相同。這表示此系統二之有機黏土片層的層間距增大，

對複材熱穩定性沒有顯著的影響。從相關文獻中發現，奈米複材對熱穩定性的影響，跟黏土的有機改質劑有關^[51]。

圖 5-17 為添加有機黏土(I30P)1wt%及 5wt%時的奈米複材對純的有機黏土之 TGA 比較分析。從圖 5-17 中發現，I30P 添加量為 1wt% 及 5wt%時的初始裂解溫度分別為 360.6 及 355.6 ，此二個溫度皆高於 298.5 ，表示黏土片層中的有機改質劑確實有混入環氧樹脂基材中，使有機改質劑被環氧樹脂基材包覆住，導致有機改質劑的裂解溫度有延滯現象。

另一方面，為了判斷基材在添加有機黏土後，有機黏土在整個奈米複材中的分散均勻性，我們可藉由奈米複材與有機黏土的 TGA 測定，將樣品燃燒至 550 ，最後得到殘餘無機質的含量，並經由兩者間的關係，進而計算出奈米複材中有機黏土的含量，其計算出的結果與欲添加濃度的值近似，如表 5-6 所示。

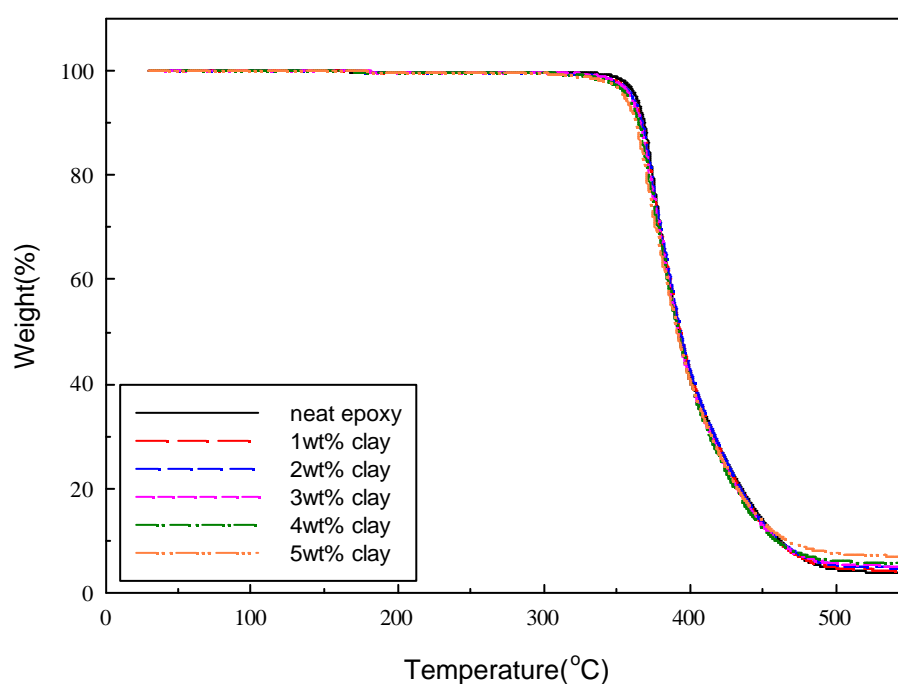


圖 5-16 系統二 epoxy/clay 奈米複材的 TGA 分析

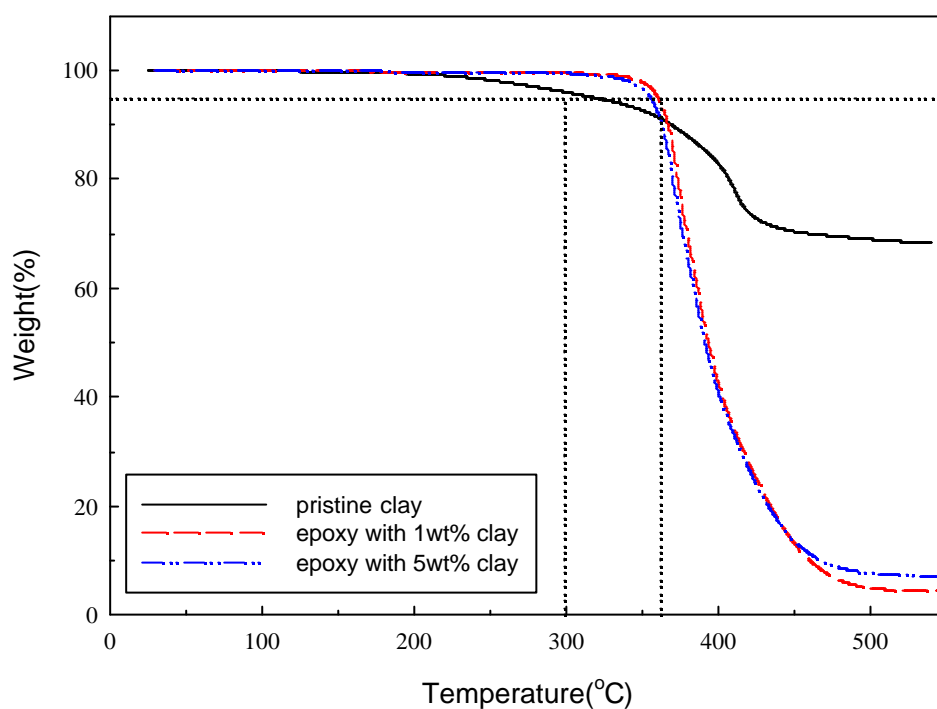


圖 5-17 系統二 有機黏土與奈米複材(1wt% , 5wt%)的 TGA 比較分析

表 5-6 系統二 epoxy/clay 奈米複材的 TGA 分析結果

Sample	初始裂解 溫度()	最大裂解 溫度()	殘餘重量 (%)	黏土含量 (%)
Neat epoxy	363.3	377.6	3.72	-
1wt% clay	360.6	374.2	4.37	0.97
2wt% clay	360.7	374.4	4.86	1.7
3wt% clay	359.6	372.2	5.76	3.04
4wt% clay	357.6	371.9	6.42	4.02
5wt% clay	355.6	370.8	7.12	5.06

5-3-2 奈米複材之形態學分析

5-3-2-1 XRD 分析

圖5-18為不同I30P重量濃度時的epoxy/clay奈米複材之XRD分析圖，從圖5-18中可觀察到，在XRD掃描範圍內($2\theta = 1\sim 10^\circ$)，epoxy/clay奈米複材中的I30P重量濃度從1%到5%時，均無發現I30P(001)面的特徵繞射峰。因為在前節已證實過，經冷凍乾燥改質的I30P(001)面的特徵繞射峰出現在 $2\theta = 3.24^\circ$ ($d_{001} = 2.72\text{nm}$)，而在圖5-18中同樣的位置($2\theta = 3.24^\circ$)也沒有發現繞射峰的存在，也沒有發現繞射峰偏左移的情形，此代表著經冷凍乾燥改質的I30P之層間距(d_{001})至少已大於8.82nm以上($2d \sin \theta = \lambda$ ，當 $2\theta = 1^\circ$)。上述結果跟系統一的論點相同，皆已達到插層效果。

雖然 I30P 黏土有先經過冷凍乾燥的處理，其層間距由原來的2.36nm 增大至 2.72nm，但添加 I30P 重量濃度為 1%跟 5% 時的奈米複材，在 XRD 繞射分析圖下($2\theta = 1\sim 10^\circ$)，皆無特徵繞射峰出現。代表此系統下的 epoxy/clay 奈米複材，也能使環氧樹脂對 I30P 達到某一程度的插層效果。此系統下 I30P 層間距的增大，是否使環氧樹脂分子更容易在 I30P 片層間進行硬化反應，及如何判斷此奈米複材是否有達到剝離型的奈米複材，則需以 TEM 做進一步觀察分析，才能判斷奈米複材插層的層度。文獻^[49]也指出，奈米複材的插層程度(插層型或剝離型)，需從黏土的種類、層間有機改質劑的種類及層間內外的硬化反應速率快慢來決定。

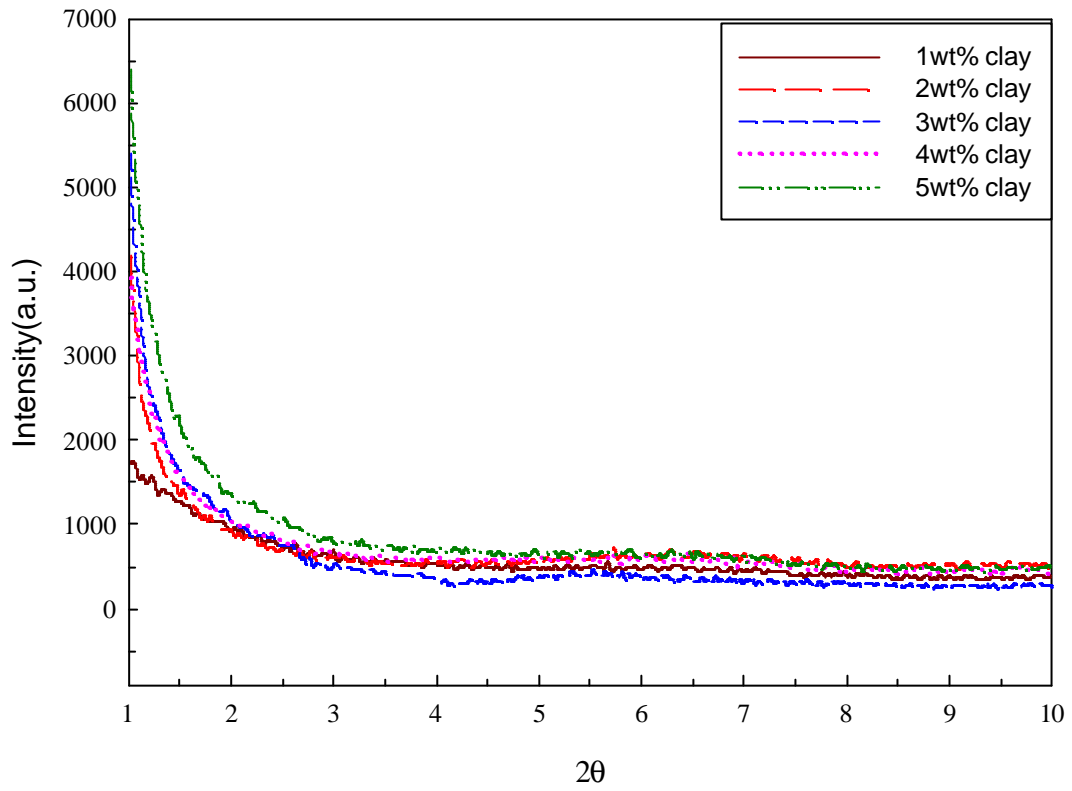


圖 5-18 系統二 epoxy/clay 奈米複材的 XRD 分析

5-3-2-2 TEM 分析

圖 5-19、5-20、5-21 分別為添加 I30P(先經冷凍乾燥處理) 1%、3%及 5%時的 epoxy/clay 奈米複材之 TEM 影像圖，並各有三個放大倍率，由低倍率至高倍率分別為：(a)放大三萬倍；(b)放大十萬倍；(c)放大二十萬倍。各圖中顏色相較之下較淡的為環氧樹脂基材，較深黑的線條是 I30P 片層，線條的寬度約略為 1nm。

從圖 5-19(a)來看，基本上 I30P 的片層也以束團為單元的堆疊形式分佈於整體環氧樹脂基材中，每個束團由十多個片層至數十個片層不等所組成，依據奈米複合材料的定義，從圖 5-19(b)、圖 5-20(b)及圖 5-21(b)右下方的比例尺證實，此系統下的環氧樹脂確實都有插層進入 I30P 片層間形成奈米級的複合材料。從圖 5-19(a)中發現，有些束團局部顏色較為深黑，線條間彼此重複堆疊以更緊密的方式排列在一起，有聚集的現象，此聚集在圖 5-20(a) 及圖 5-21(a)中亦可發現。此外，此系統的熱力學探討與系統一的探討一樣，滿足 $H < T \quad S < 0$ ，最後使 $G < 0$ ，為自發性反應，所以會發生插層反應。

然而從圖 5-19(b)、圖 5-20(b) 及圖 5-21(b)中也可發現到，每束團內片層與片層間大部分仍為有秩序規則地排列在一起，但有少部分 I30P 片層已脫離整體束團，以單一片層或二 三片層併列的形式存在，無規則地隨機分佈於整體環氧樹脂基材中，即所謂的剝離狀態。與系統一做比較，由此系統下各 I30P 添加量的 TEM 影像圖中，我們明顯發現有較多 I30P 的片層以單一片層或二 三片層併列的形式存在，這表示經過冷凍乾燥處理的 I30P，其層間距由原來的 2.36nm 增大至 2.72nm，因而會允許較多的環氧樹脂進入到 I30P 片層間進行硬

化反應，此時因層內產生較多的能量來克服層間的凡德瓦爾吸引力，使得有較多的片層以剝離的狀態存在。綜觀整體奈米複材，此系統也為插層型式和剝離型式的複合體，其絕大部分仍為插層型式，只有少部分是剝離型式，以奈米複材結構的基本分類來看，此系統屬於部分無序插層型的奈米複合材料。

另一方面，與系統一的奈米複材一樣，此系統下的奈米複材也會因 I30P 重量濃度的增加，而使得 I30P 的層間距 d_{001} 會減小，從圖 5-19(c)中下方的比例尺估算，當添加 I30P 1wt%時的奈米複材之黏土層間距 d_{001} 約為 11~13nm；而從圖 5-21(c)中下方的比例尺估算，當添加 I30P 5wt%時的奈米複材之黏土層間距 d_{001} 約為 7~8nm。雖然此系統下的奈米複材也會因 I30P 重量濃度的增加，而使得 I30P 的層間距 d_{001} 減小，但從 TEM 影像圖中發現，在各重量濃度奈米複材的層間距 d_{001} 都比系統一的層間距 d_{001} 稍微大些，這也是因為經冷凍乾燥處理的 I30P 層間距有更加增大所產生的結果。

比較系統一與系統二的奈米複材，我們發現到，經冷凍乾燥處理過的 I30P，其層間距會比原始 I30P 的層間距還要增大，但增大的幅度有限，雖然它能使更多的環氧樹脂進入到 I30P 的片層間進行硬化反應，但是要得到剝離型的奈米複材，其充分條件是要讓 I30P 片層內的硬化反應速度大於或等於片層外的硬化反應速度，而 I30P 片層間可參與硬化反應的有機改質劑其數量是不變的，但在系統二 I30P 片層內會有環氧樹脂未參與硬化反應並且會跑到片層外，而使片層外的硬化反應速度加快，因而抑制層間距的增大，因此系統二的奈米複材仍然是有規則地插層。

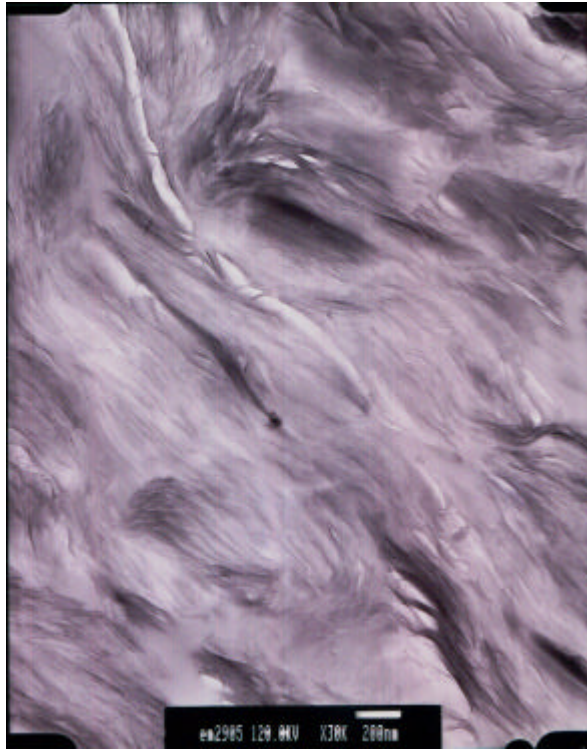


圖 5-19(a)系統二 epoxy/clay 奈米複材(1wt%)的 TEM 影像圖(×30K)

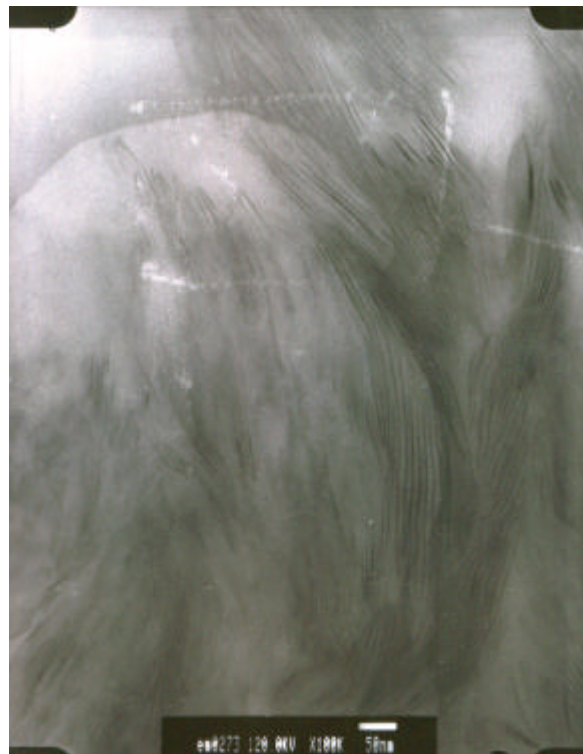


圖 5-19(b)系統二 epoxy/clay 奈米複材(1wt%)的 TEM 影像圖(×100K)

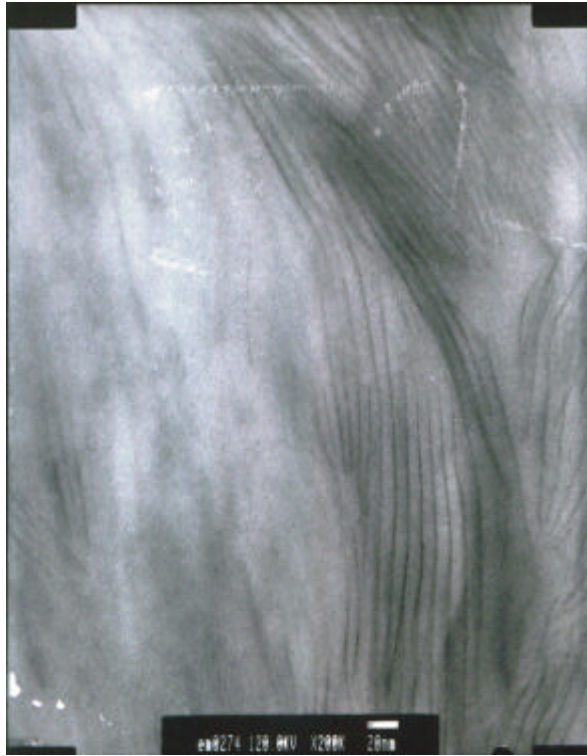


圖 5-19(c)系統二 epoxy/clay 奈米複材(1wt%)的 TEM 影像圖(×200K)

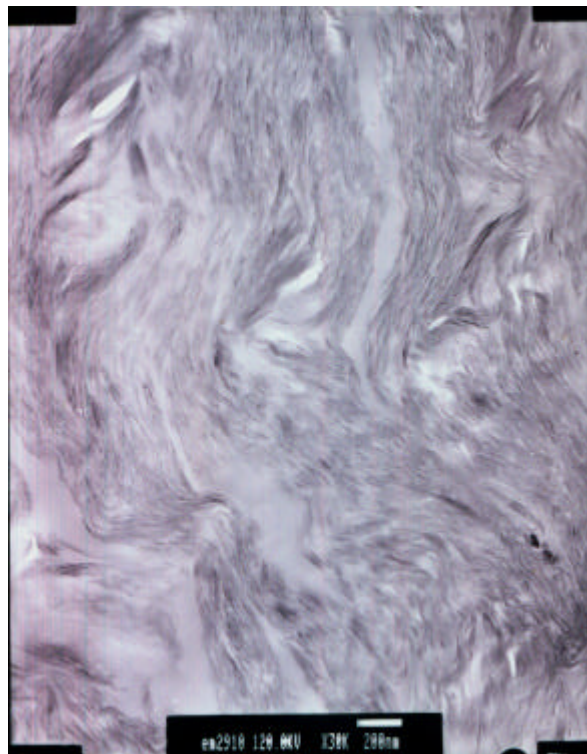


圖 5-20(a)系統二 epoxy/clay 奈米複材(3wt%)的 TEM 影像圖(×30K)

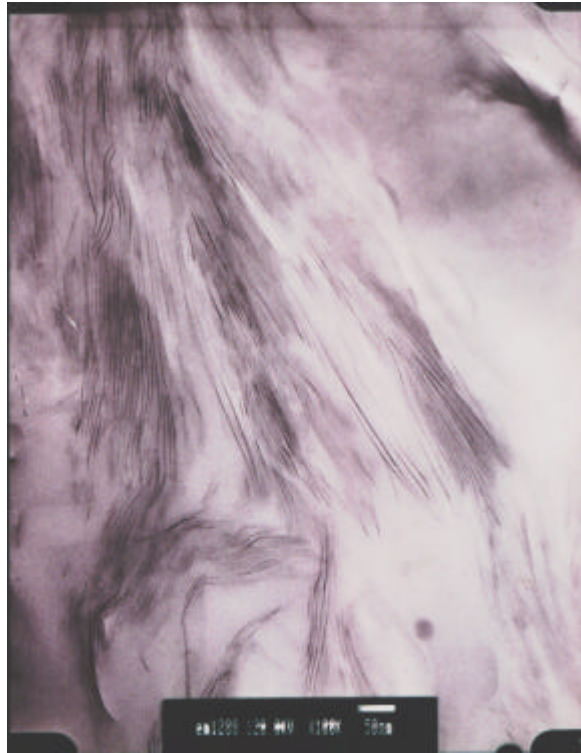


圖 5-20(b)系統二 epoxy/clay 奈米複材(3wt%)的 TEM 影像圖(×100K)



圖 5-20(c)系統二 epoxy/clay 奈米複材(3wt%)的 TEM 影像圖(×200K)



圖 5-21(a)系統二 epoxy/clay 奈米複材(5wt%)的 TEM 影像圖(×30K)

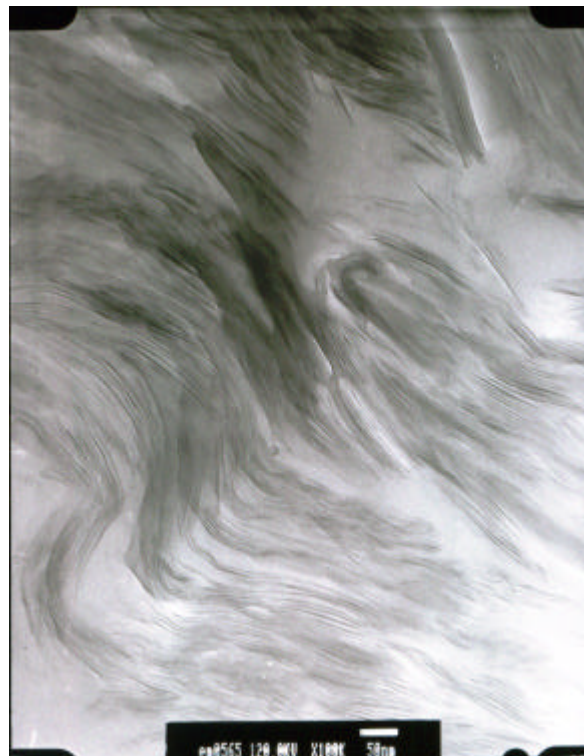


圖 5-21(b)系統二 epoxy/clay 奈米複材(5wt%)的 TEM 影像圖(×100K)



圖 5-21(c)系統二 epoxy/clay 奈米複材(5wt%)的 TEM 影像圖(×200K)

5-3-3 奈米複材之尺寸安定性分析

在熱變形對溫度的圖中，我們選取玻璃轉移溫度前的線性斜率(50 ~110)作為本實驗的熱膨脹係數並加以探討。圖 5-22 為添加不同 I30P(先經冷凍乾燥處理)重量濃度時的 epoxy/clay 奈米複材之所對應的熱膨脹係數，並將其彙整於表 5-7 中。

從表 5-7 中我們得到，當添加 I30P 黏土 1wt%時的奈米複材，其熱膨脹係數為 $70.72\mu\text{m}/\text{m}$ ，當添加 I30P 黏土 5wt%時的奈米複材，其熱膨脹係數為 $63.82\mu\text{m}/\text{m}$ ，與純環氧樹脂基材的 $72.49\mu\text{m}/\text{m}$ 相比，熱膨脹係數分別下降了 2.4%和 11.9%。其下降的原因與系統一一樣，I30P 黏土顆粒堅硬的性質限制了環氧樹脂分子鏈段的運動，且 I30P 黏土的高比表面積及擁有較低的熱傳導率，會吸收外界大量的熱能，使環氧樹脂分子鏈段的運動情形相對減少，而造成奈米複材的熱膨脹係數下降。並隨著 I30P 黏土的添加量越多，奈米複材熱膨脹係數下降的情形也較顯著。

將系統二的結果與系統一做比較，我們發現，兩系統不同的 I30P 添加量，其所對應熱膨脹係數的下降率差不多。系統二的 I30P 黏土為先經過冷凍乾燥處理，其層間距比未經過任何處理的 I30P 黏土還要增大，但並沒有對奈米複材的熱膨脹係數有顯著影響，文獻^[56]中指出，奈米複材的熱膨脹係數受黏土內部層間距離及有機改質劑的影響不大，主要是受黏土顆粒在奈米複材中的分散情形所影響。黏土顆粒在奈米複材中分散地越均勻，縮小黏土顆粒與顆粒之間的平均距離，將更能抑制整體奈米複材的熱膨脹現象。而系統一和系統二中 I30P

的分散情形，主要由較大的束團(約數十片層)所形成，並且隨著 I30P 重量濃度的增加，束團彼此間會有聚集的情形，因而造成熱膨脹係數的下降率有趨緩的現象。

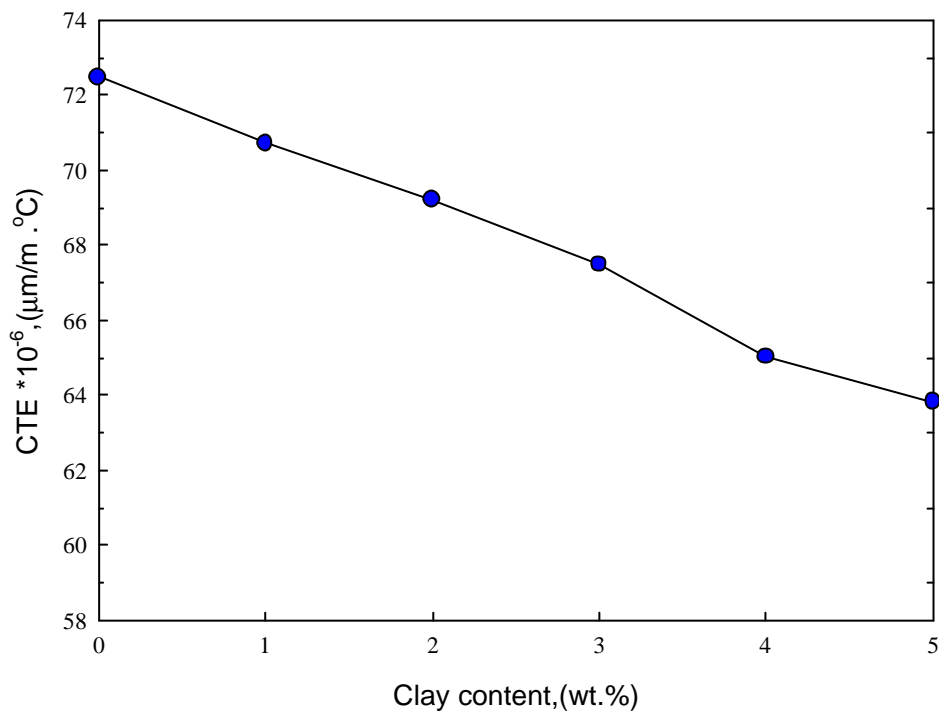


圖 5-22 系統二 epoxy/clay 奈米複材的 TMA 分析結果

表 5-7 系統二 epoxy/clay 奈米複材的 TMA 分析整理

Epoxy/I30P clay con.	CTE×10 ⁻⁶ ,(μm/m)	CTE decrease(%)
0%	72.49	0
1%	70.72	2.4
2%	69.21	4.5
3%	67.49	6.9
4%	65.03	10.3
5%	63.82	11.9

5-3-4 奈米複材之機械性質分析

5-3-4-1 DMA 分析

圖 5-23 和圖 5-24 為添加不同 I30P(先經冷凍乾燥處理)重量濃度時的 epoxy/clay 奈米複材之 DMA 的儲存模數和損失正切($\tan \delta$)分析圖，我們設定 50 為本實驗奈米複材的玻璃態而 200 為本實驗奈米複材的橡膠態，並將其結果彙整於表 5-8 中。

從表 5-8 中我們可以發現，整體上，此奈米複材於玻璃態時的儲存模數也是隨著 I30P 黏土含量的增加而增加，在添加 I30P 黏土 5wt%時的奈米複材，其儲存模數(at 50)為 124.30 MPa，與純環氧樹脂基材的 66.01MPa 相比，儲存模數(at 50)增加了 88.30%；而橡膠態時的儲存模數也是隨著 I30P 黏土含量的增加而增加，在添加 I30P 黏土 5wt%時的奈米複材，其儲存模數(at 200)為 11.33 MPa，與純環氧樹脂基材的 4.26MPa 相比，儲存模數(at 200)增加了 165.8%。其造成的原因跟系統一的論點一樣，黏土的剛性結構及高比表面積，會限制靠近於黏土附近的環氧樹脂分子鏈段因受熱而產生的分子運動，造成此系統奈米複材中玻璃態(at 50)及橡膠態(at 200)的儲存模數會明顯增加，並且造成在橡膠態(at 200)時的儲存模數增加率(與純環氧樹脂相比)也遠大於在玻璃態(at 50)時的儲存模數增加率。另一方面，添加 I30P 黏土(先經冷凍乾燥處理)對此系統奈米複材 T_g 的影響， T_g 只有些微的提高，其原

因如同系統一的論點一樣，是由兩個原因交互抵消所造成的結果。

此外，將系統一與系統二做比較，系統二奈米複材的儲存模數(玻璃態或橡膠態)皆略高於系統一的儲存模數。由前節中的分析可知，在系統一與系統二中，其 I30P 在奈米複材中的分散情形大致相同，皆由較大的束團(約數十片層)所組成，最大差別在於系統二 I30P 片層間的距離較大，會限制較多靠近於黏土附近及黏土片層間環氧樹脂分子鏈段的運動，造成對儲存模數會有些微增加的現象。但層間距的大小，只會對儲存模數造成些微的影響，主要還是得決定於黏土在整體奈米複材中的分散情形。

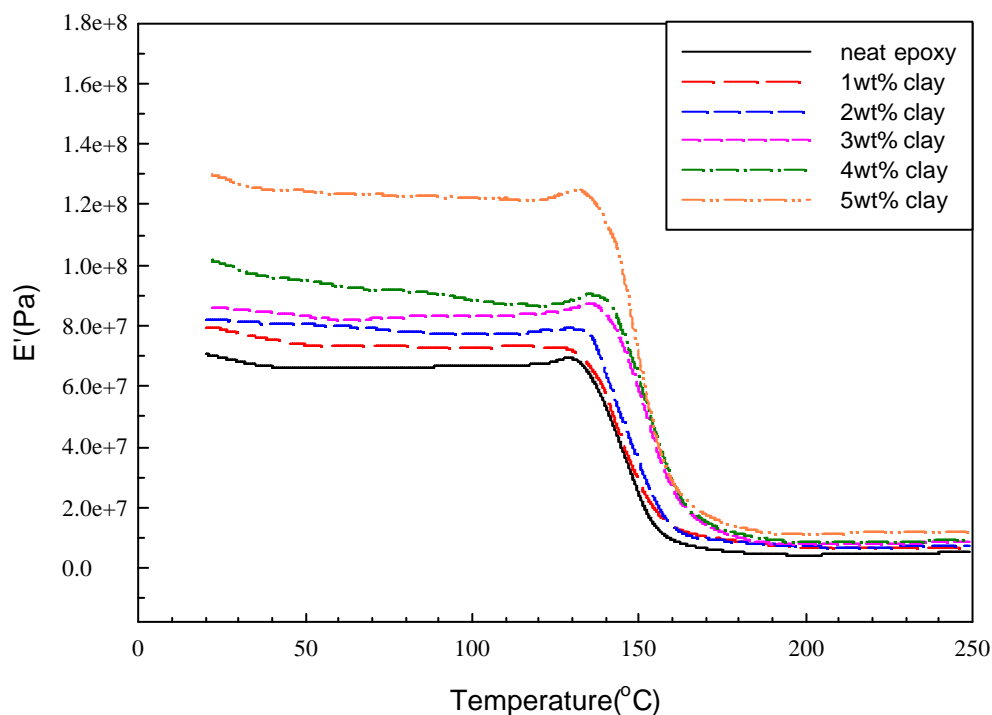


圖 5-23 系統二 epoxy/clay 奈米複材的 DMA 之儲存模數分析

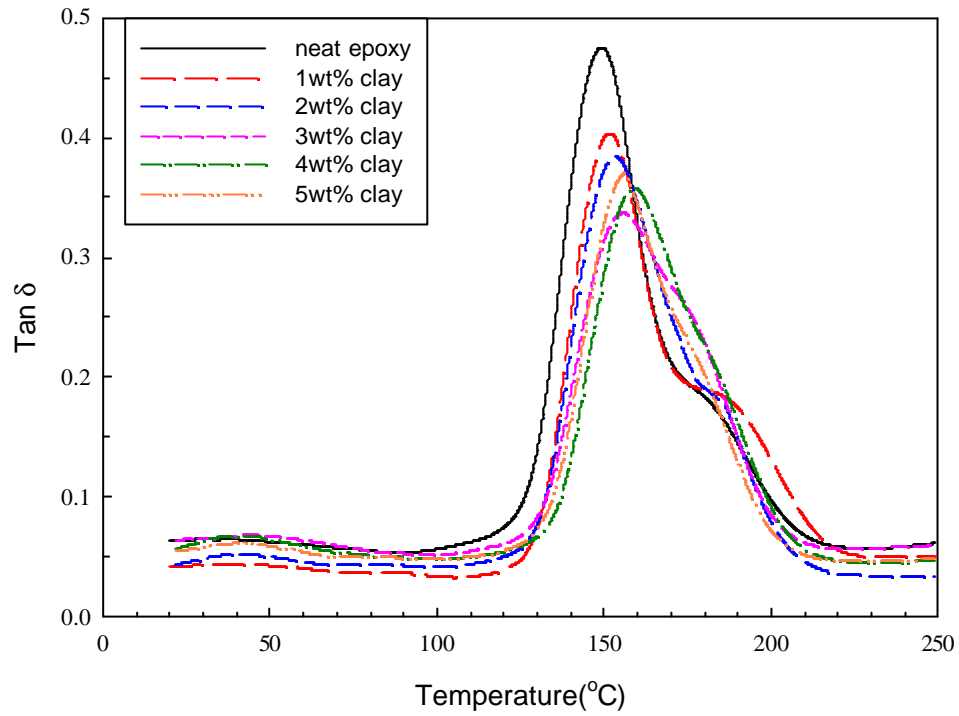


圖 5-24 系統二 epoxy/clay 奈米複材的 DMA 之 tan δ 分析

表 5-8 系統二 epoxy/clay 奈米複材的 DMA 數據整理

Sample	Storage modulus(MPa) at 50 glassy state	Storage modulus(MPa) at 200 rubbery state	Storage modulus increase(%)		Tg()
			Glassy	Rubbery	
Neat epoxy	66.01	4.26	-	-	148.2
1wt% clay	73.69	6.59	11.63	54.69	150.5
2wt% clay	80.44	7.04	21.86	65.26	153.4
3wt% clay	83.21	7.67	26.06	80.05	155.8
4wt% clay	95.03	8.43	43.96	97.89	157.6
5wt% clay	124.30	11.33	88.30	165.96	157.4

5-3-4-2 拉伸測試

圖 5-25 和圖 5-26 為添加不同 I30P(先經冷凍乾燥處理)重量濃度時的 epoxy/clay 奈米複材之拉伸強度和拉伸模數，並將其數據彙整於表 5-9 中。從表 5-9 中我們可以發現，純環氧樹脂基材的拉伸強度為 62.53 MPa，而當添加 I30P 黏土 5wt%時的奈米複材，其拉伸強度為 57.81 MPa，下降了 7.55%。大致上，此系統 epoxy/clay 奈米複材的拉伸強度也會隨著 I30P 黏土含量的增加而呈現下降的趨勢，只有在添加 I30P 黏土 2wt%和 3wt%時的奈米複材，其拉伸強度稍微增加了 1.78%和 0.83%。造成上述的原因，跟系統一的論點一樣，此系統也是屬於無序插層型的 epoxy/clay 奈米複合材料，在整體奈米複材中，主要也是由較大的 I30P 束團(約數十片層)所組成，所以這些束團容易造成應力集中(stress concentration)，且因 I30P 片層與環氧樹脂分子的接觸面積下降，導致整體奈米複材的拉伸強度下降。並隨著 I30P 黏土含量的增加，I30P 黏土顆粒會發生團聚(agglomeration)的現象，造成應力更加集中而使奈米複材拉伸強度更容易下降。

另一方面，從表 5-9 中發現，純環氧樹脂基材的拉伸模數為 1747.34 MPa，而當添加 I30P 黏土 5wt%時的奈米複材，其拉伸模數為 2069.41 MPa，提高了 18.43%。此系統 epoxy/clay 奈米複材的拉伸模數也是隨著 I30P 黏土含量的增加而跟著增加。其原因也是因為 I30P 黏土片層的剛硬性質(rigidity)，會限制環氧樹脂分子鏈段的運動行為，而造成整體奈米複材的拉伸模數會增加。當 I30P 黏

土的含量逐漸地增加，I30P 黏土顆粒會發生團聚 (agglomeration) 的現象，而會造成奈米複材拉伸模數其增加率有趨緩的現象。

與系統一的拉伸強度和拉伸模數做比較，我們可以發現，此系統奈米複材的拉伸強度和拉伸模數數值會些微高於系統一。因為此系統 epoxy/clay 奈米複材其 I30P 黏土的層間距略大於系統一，所以 I30P 束團相較於系統一也較蓬鬆，使得應力集中的現象較慢增加所致。

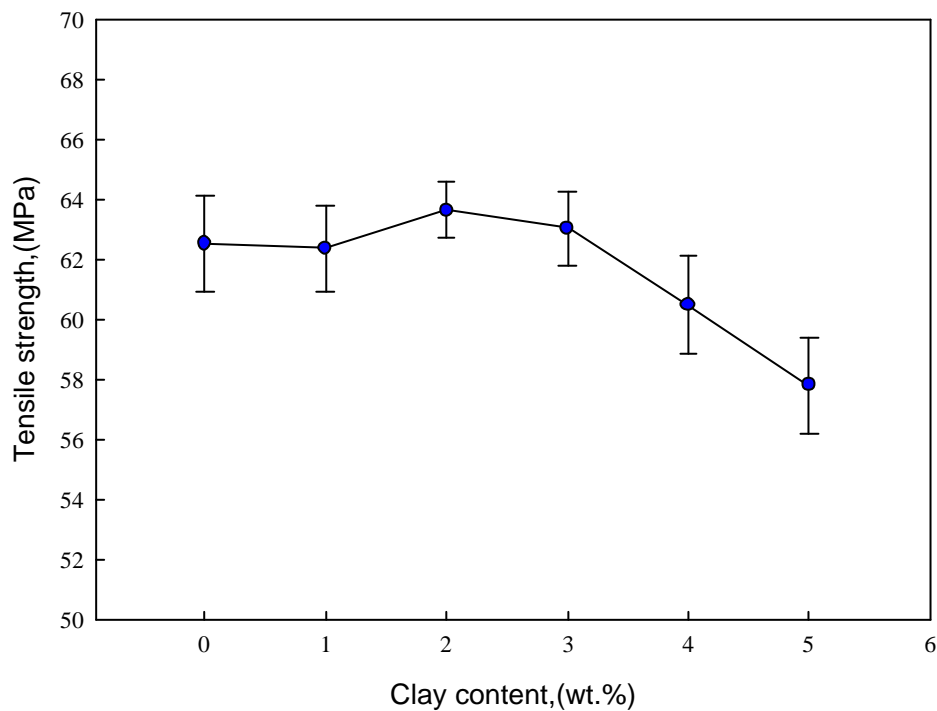


圖 5-25 系統二 epoxy/clay 奈米複材的拉伸強度

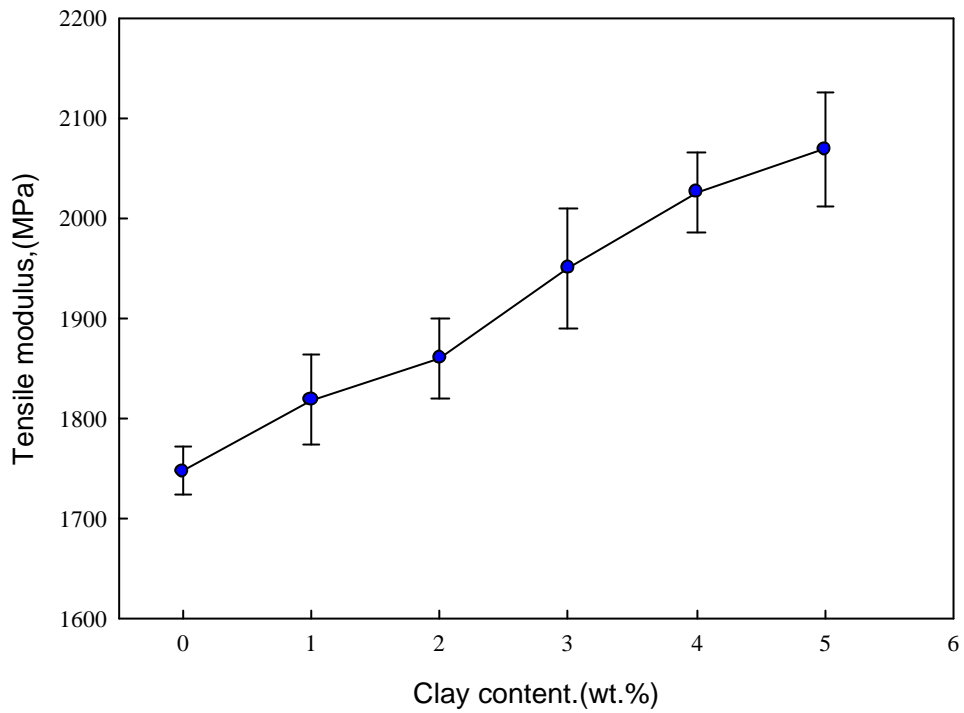


圖 5-26 系統二 epoxy/clay 奈米複材的拉伸模數

表 5-9 系統二 epoxy/clay 奈米複材的拉伸數據整理

Sample	Tensile strength(MPa)	Tensile modulus(MPa)	Gain/loss[%]	
			strength	modulus
Neat epoxy	62.53	1747.34	-	-
1wt% clay	62.38	1818.46	-0.24	4.07
2wt% clay	63.64	1860.24	1.78	6.46
3wt% clay	63.05	1950.25	0.83	11.61
4wt% clay	60.47	2026.17	-3.29	15.96
5wt% clay	57.81	2069.41	-7.55	18.43

5-4 系統三 超音波震盪溶液法製備 epoxy/clay 奈米複材

本研究利用商業化的有機黏土(I30P) 先進行超音波震盪再進行原位溶液插層聚合，探討 I30P 在不同重量濃度時對環氧樹脂基材所造成的影響。利用 XRD 及 TEM 等分析來探討 I30P 在整個奈米複材中的分散情形及環氧樹脂對 I30P 所造成的插層程度，並經由熱性質分析與機械性質測試來瞭解整體奈米複材的性能變化，並與系統一之原位熔融插層聚合法做比較。

5-4-1 奈米複材之熱重損失分析

圖 5-27 為不同重量濃度時的 epoxy/clay 奈米複材之 TGA 分析圖，將圖 5-27 中的初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘重量等數據彙整成表 5-10。由表 5-10 中可觀察到，整體奈米複材的初始裂解溫度(重量損失 5%時的溫度)，隨著 I30P 的添加量愈多而有些微下降的趨勢。當 I30P 的添加量為 5wt%時，其初始裂解溫度為 353.7，與無添加任何 I30P 的環氧樹脂基材之初始裂解溫度相比較，約下降了 10。而從表 5-10 中也發現，其最大裂解溫度也隨著 I30P 的添加量愈多，呈現些微下降的趨勢，當 I30P 的添加量為 5wt%時，其最大裂解溫度為 367.9，與無添加任何 I30P 的環氧樹脂基材相比較，其值約下降了 10。造成 epoxy/clay 奈米複材的裂解溫度會提前出現的原因，與前述系統一的解釋相同。並因為系統三使用溶液法製備奈米複材，本實驗所使用的溶劑為丁酮，其沸點溫度約為 80，因丁酮會被環氧樹脂基材包覆住，當溫度接近初始裂解溫度時，丁酮會因受熱裂解而釋放出來，但因丁酮含量不多，所以可以觀察到此系統三之

奈米複材的初始裂解溫度會比系統一及系統二稍微提前一些。

圖 5-28 為分別添加有機黏土(I30P)1wt%及 5wt%時的奈米複材對純的有機黏土之 TGA 比較分析。從圖 5-28 中可發現到，純的有機黏土之初始裂解溫度為 298.5 °C，而 I30P 添加量為 1wt%及 5wt%時的初始裂解溫度分別為 358.9 °C 及 353.7 °C，此二個溫度皆高於 298.5 °C，表示黏土片層中的有機改質劑(alkylammonium cations)確實有混入環氧樹脂基材中，使有機改質劑被環氧樹脂基材整個包覆住，導致有機改質劑的裂解溫度發生延滯現象。

另一方面，為了判斷基材在添加有機黏土後，有機黏土在整個奈米複材中的分散均勻性，我們可藉由奈米複材與有機黏土的 TGA 測定，將樣品燃燒至 550 °C，最後得到殘餘無機質的含量，並經由兩者間的關係，進而計算出奈米複材中有機黏土的含量。因系統三使用溶液法製備奈米複材，環氧樹脂溶解於丁酮中，故在除去丁酮溶劑的同時，會把部分的環氧樹脂帶走，而導致計算出的結果會比欲添加濃度的值高一些，如表 5-10 所示。

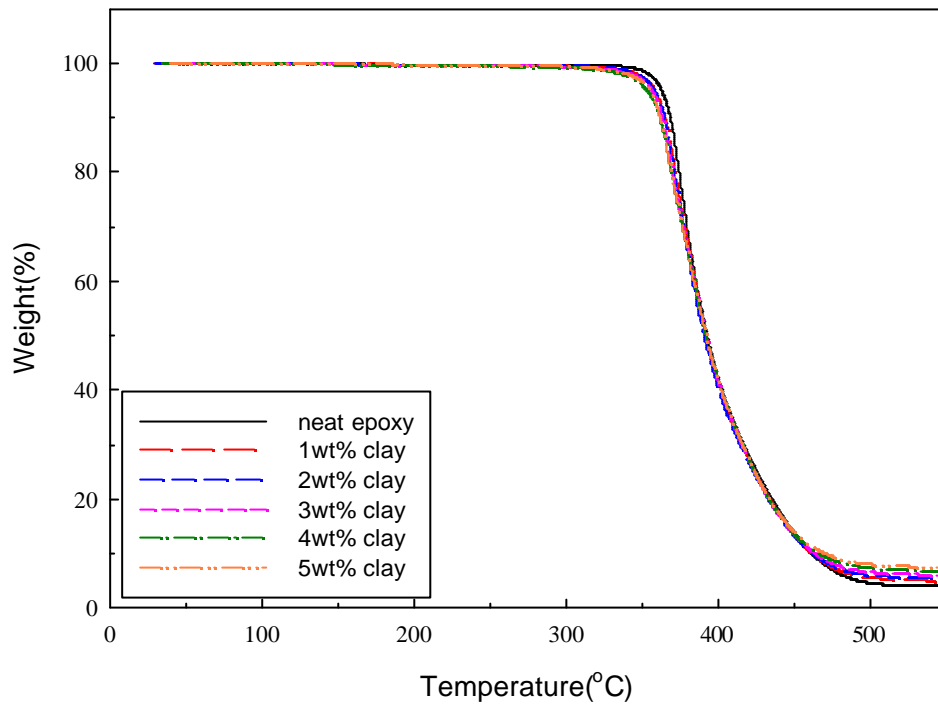


圖 5-27 系統三 epoxy/clay 奈米複材的 TGA 分析

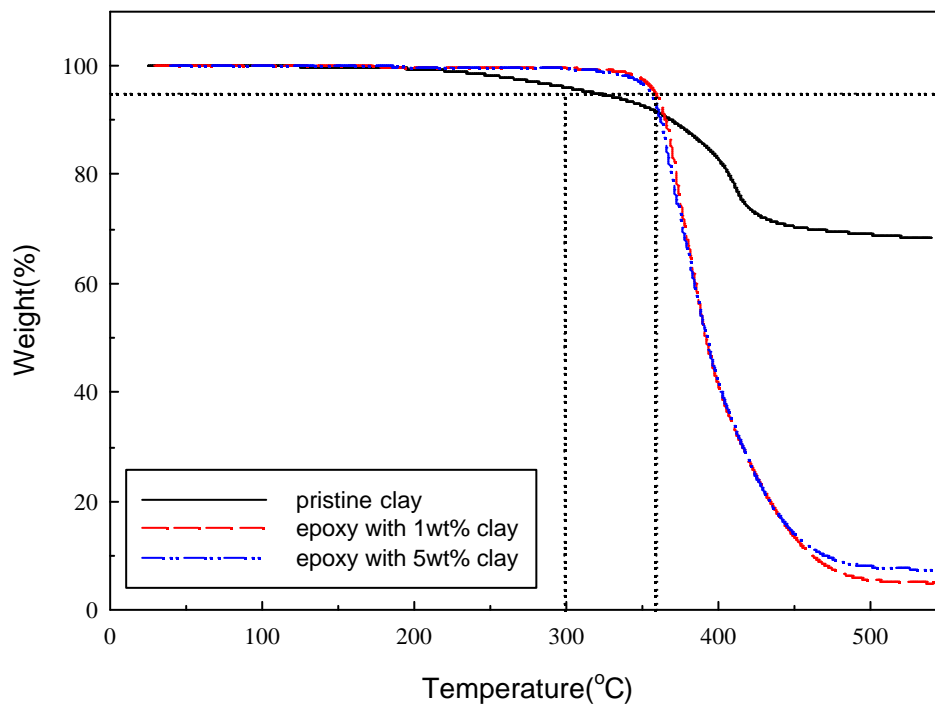


圖 5-28 系統三 有機黏土與奈米複材(1wt% , 5wt%)的 TGA 比較分析

表 5-10 系統三 epoxy/clay 奈米複材的 TGA 分析結果

Sample	初始裂解 溫度()	最大裂解 溫度()	殘餘重量 (%)	黏土含量 (%)
Neat epoxy	363.3	377.6	3.72	-
1wt% clay	358.9	372.5	4.51	1.18
2wt% clay	358.7	371.5	5.22	2.23
3wt% clay	357.1	369.9	5.92	3.28
4wt% clay	355.7	368.3	6.54	4.20
5wt% clay	353.7	367.9	7.19	5.17

5-4-2 奈米複材之形態學分析

5-4-2-1 XRD 分析

圖 5-29 為利用超音波溶液法製備出不同 I30P 重量濃度的 epoxy/clay 奈米複材之 XRD 分析圖，從圖 5-29 中我們觀察到，奈米複材中 I30P(001) 面的特徵繞射峰約在 $2\theta = 1.675^\circ \sim 2\theta = 2.335^\circ$ 範圍內出現，其對應之層間距為 $d_{001} = 3.78\text{nm} \sim d_{001} = 5.27\text{nm}$ ，將其結果彙整於表 5-11 中。從表 5-11 來看，系統三奈米複材中 I30P(001) 面的特徵繞射峰均比純 I30P(001) 面的特徵繞射峰偏左移 (2θ 變小)，其對應的層間距均比純 I30P 的層間距來的大，這表示在此系統下的環氧樹脂分子會插層進入 I30P 的片層間，使得環氧基團在 I30P 片層中與硬化劑進行開環硬化反應，由於硬化反應持續的發生，促使 I30P 的層間距持續增大，達到插層的效果。

從 XRD 繞射分析來比較系統一、二和三，前二個系統為使用原位熔融插層聚合法，利用機械攪拌加熱方式，使奈米複材中 I30P 的層間距增大至 8.82nm 以上；而系統三為使用原位溶液插層聚合法，利用溶劑分散的方式，僅能使奈米複材中 I30P 的層間距增大至約 5nm 左右。以上結果僅是由 XRD 做初步地分析，但插層效果的多少、I30P 在整體環氧樹脂基材中的分散情形及是否有 I30P 聚集的現象，都需透過 TEM 影像圖做進一步觀察分析。

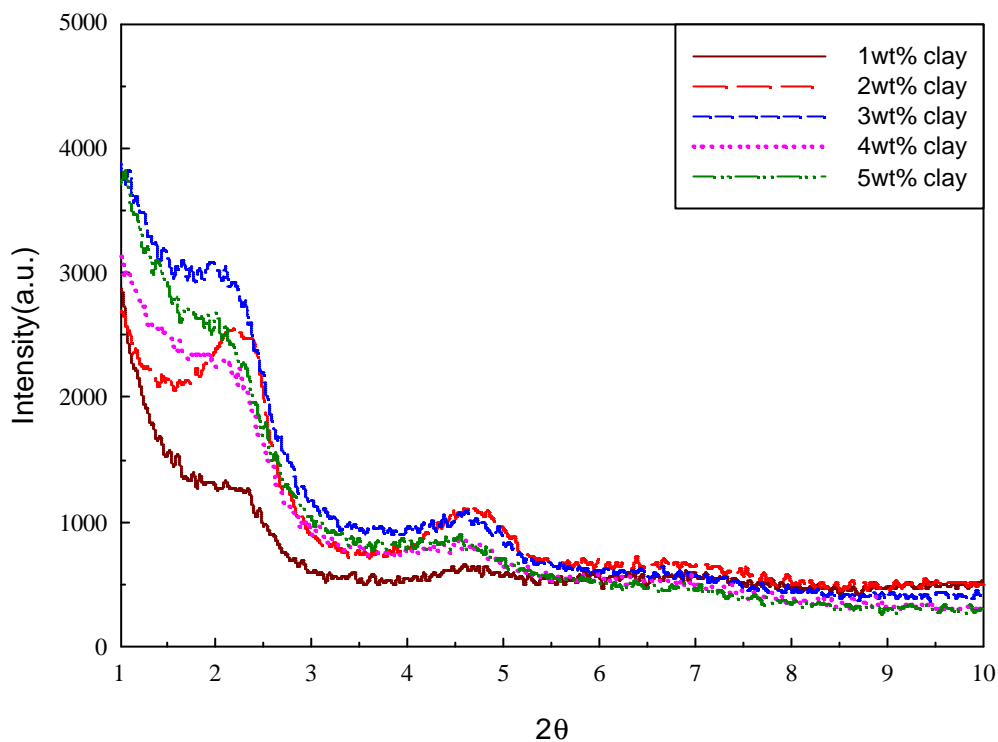


圖 5-29 系統三 epoxy/clay 奈米複材的 XRD 分析

表 5-11 系統三 epoxy/clay 奈米複材的 XRD 分析整理

Epoxy/I30P clay con.	2θ	Basal spacing , d_{001} (nm)
Pristine clay	3.74	2.36
1%	2.335	3.78
2%	2.215	3.98
3%	2.065	4.27
4%	1.915	4.61
5%	1.675	5.27

5-4-2-2 TEM 分析

圖 5-30、5-31、5-32 為利用超音波震盪溶液法製備出添加 I30P 分別為 1%、3%及 5%時的 epoxy/clay 奈米複材之 TEM 影像圖，並各有三個放大倍率，由低倍率至高倍率分別為：(a)放大一萬倍；(b)放大十萬倍；(c)放大二十萬倍。各圖中顏色相較之下較淡的為環氧樹脂基材，較深黑的線條是 I30P 片層，線條的寬度約略為 1nm。

從圖 5-30(a)、圖 5-31(a) 及圖 5-32(a)中發現，此系統為分散性良好的 epoxy/clay 奈米複材。I30P 的片層雖然也有束團的產生，但每個束團的尺寸較小，約由十多個片層組成，束團與束團彼此間保持一定的距離，並且以散亂的形式分佈於整體環氧樹脂基材中，但束團內片層彼此間排列較緊密，層間距較系統一及系統二小。我們將系統三的插層過程分為三個步驟：丁酮溶劑先對 I30P 的片層進行插層，然後使環氧樹脂分子對 I30P 片層間的丁酮溶劑進行置換，最後使環氧樹脂分子能在片層中進行硬化反應。在第一步驟丁酮溶劑對 I30P 插層的過程，丁酮溶劑分子從自由狀態變為層間受約束狀態，熵變化值為負， $S_1 < 0$ ；而在第二步驟環氧樹脂分子對 I30P 片層間丁酮溶劑的置換過程中，由於環氧樹脂分子鏈進入 I30P 片層間，其受限空間所損失的構象熵會小於丁酮溶劑分子從 I30P 片層間解脫約束所獲得的熵，所以熵變化值為正， $S_2 > 0$ 。從熱力學的關係式來看($G = H - T S$)，丁酮溶劑對 I30P 插層過程的熵變化值為負，而環氧樹脂分子置換 I30P 片層間丁酮溶劑的過程，其熵變化值為正，所以在第一步驟應設定較低溫度，使 I30P 充分溶解於丁酮溶劑中，而在第二步驟及第三步驟應設定較高溫度，使環氧樹脂分子迅速將丁酮溶

劑置換出 I30P 的片層間，再使 I30P 片層間的環氧樹脂分子進行開環硬化反應，終至使 I30P 的層間距增大。但在本實驗製備過程的第二步驟，環氧樹脂分子置換 I30P 片層間丁酮溶劑的過程中，因丁酮的沸點約為 80 ，我們擔心丁酮溶劑因加熱揮發而減少系統的溶劑化作用，故反應在室溫下進行，因而造成環氧樹脂分子置換的能力下降，導致 I30P 的層間距比預期來得小。

從圖 5-30(c)來看，束團內的片層排列整齊有方向性，從下方的比例尺估算，當添加 I30P 1wt%時的奈米複材之黏土層間距 d_{001} 約為 4nm。從圖 5-32(b)來看，束團內的片層排列雖也有秩序性，但片層與片層之間的距離有變大的趨勢，從下方的比例尺估算，當添加 I30P 5wt%時的奈米複材之黏土層間距 d_{001} 約為 5~6nm。

從上一節的表5-11及此節的TEM影像圖中發現，隨著奈米複材中 I30P含量的增加，I30P片層間的距離 d_{001} 也會跟著增大，Lee Dong Choo 等學者^[47]研究發現，他們認為在奈米複合材料中，有機黏土的層間距 d_{001} 會隨著有機黏土含量的增加而增大，因為隨著有機黏土含量的增加，使得插層進入黏土層間的環氧樹脂分子也會越多，而使黏土層間發生更多的硬化反應並放出大量的熱來克服黏土層間的凡德瓦爾吸引力，最後導致有機黏土的層間距 d_{001} 也會越大。此結果與系統一和系統二有所不同。因為此系統奈米複材的分散性良好，束團彼此間保有一定的距離，雖然I30P添加量的增加會使得束團彼此間的距離縮小，但從本實驗最高I30P添加量5wt%時的TEM影像圖中發現，大部分束團彼此還是保有一定的距離，只有極少部分束團彼此會有接觸現象發生。所以此系統隨著奈米複材中I30P含量的增加，I30P的層間距

d_{001} 也會跟著增大，但I30P層間距增大的幅度，還不足以造成束團與束團間因擠壓的情形而阻礙層間距的發展。但在本實驗最高I30P添加量5wt%時的TEM影像圖中，也可以發現極少部分的束團開始有接觸的現象，不難推測當I30P的添加量再高些時，束團彼此間也會有接觸甚至重疊的情形發生，因而會發生阻礙黏土層間距擴大的情形。

綜觀整體來看，此系統下的奈米複材分散性良好，多半以十多個片層為一個束團單元，而束團間以散亂分佈的形式遍布於整體環氧樹脂基材中，但束團內的片層，彼此仍然有序地排列在一起，所以此系統屬於分散性良好的部分剝離型奈米複合材料。

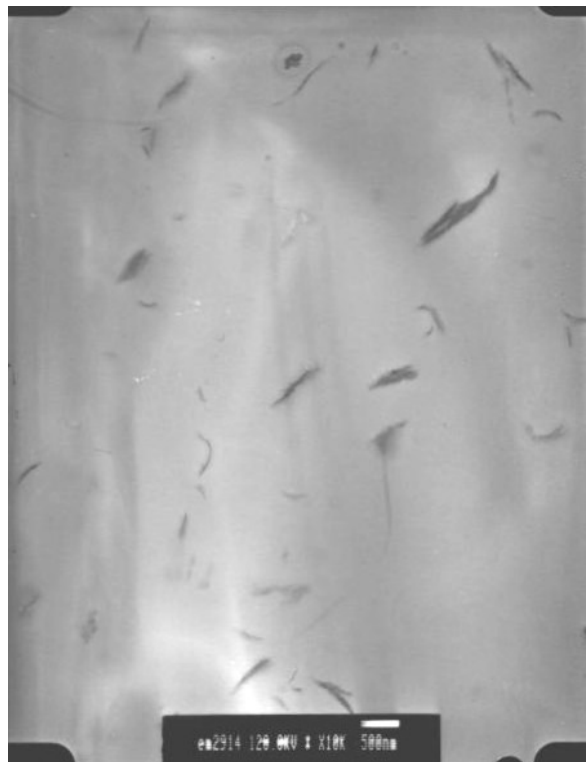


圖 5-30(a)系統三 epoxy/clay 奈米複材(1wt%)的 TEM 影像圖(×10K)

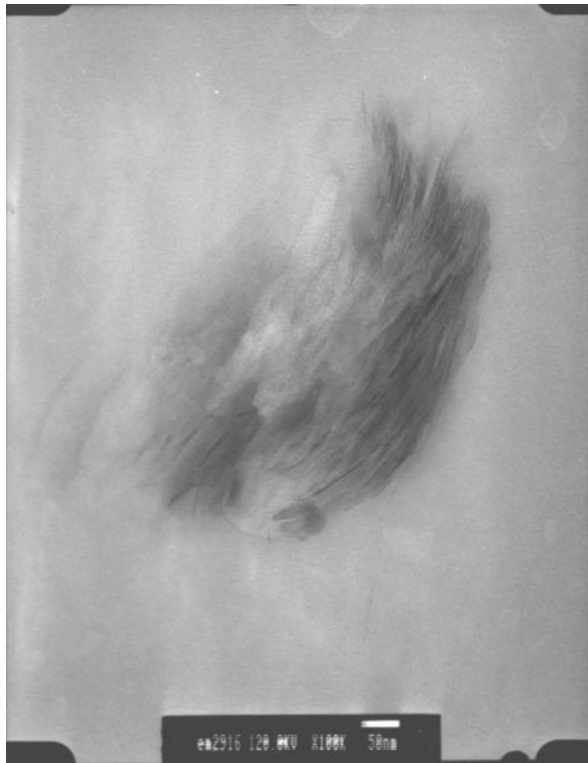


圖 5-30(b)系統三 epoxy/clay 奈米複材(1wt%)的 TEM 影像圖(×100K)



圖 5-30(c)系統三 epoxy/clay 奈米複材(1wt%)的 TEM 影像圖(×200K)



圖 5-31(a)系統三 epoxy/clay 奈米複材(3wt%)的 TEM 影像圖(×10K)



圖 5-31(b)系統三 epoxy/clay 奈米複材(3wt%)的 TEM 影像圖(×100K)



圖 5-31(c)系統三 epoxy/clay 奈米複材(3wt%)的 TEM 影像圖(×200K)



圖 5-32(a)系統三 epoxy/clay 奈米複材(5wt%)的 TEM 影像圖(×10K)



圖 5-32(b)系統三 epoxy/clay 奈米複材(5wt%)的 TEM 影像圖(×100K)

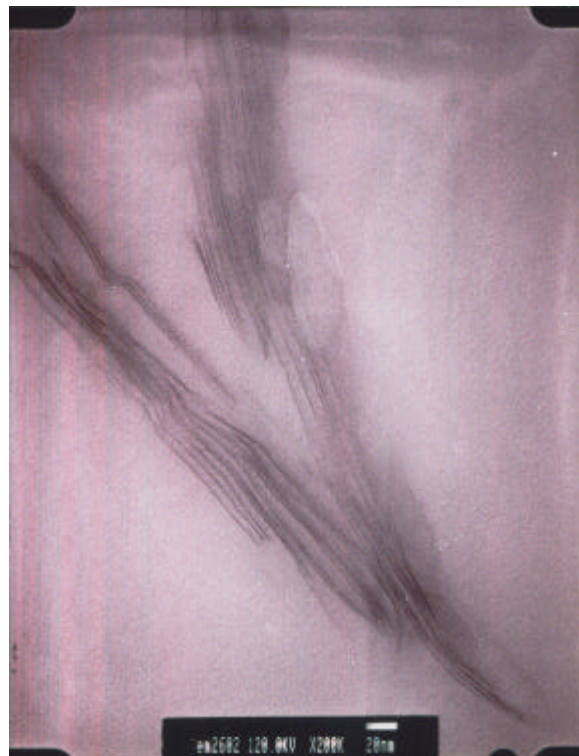


圖 5-32(c)系統三 epoxy/clay 奈米複材(5wt%)的 TEM 影像圖(×200K)

5-4-3 奈米複材之尺寸安定性分析

在熱變形對溫度的圖中，我們選取玻璃轉移溫度前的線性斜率(50 ~110)作為本實驗的熱膨脹係數並加以探討。圖 5-33 為利用超音波震盪溶液法製備當添加不同 I30P 重量濃度時的 epoxy/clay 奈米複材之所對應的熱膨脹係數，並將其彙整於表 5-12 中。

從表 5-12 中我們得到，當添加 I30P 黏土 1wt%時的奈米複材，其熱膨脹係數為 $69.88\mu\text{m}/\text{m}$ ，當添加 I30P 黏土 5wt%時的奈米複材，其熱膨脹係數為 $59.68\mu\text{m}/\text{m}$ ，與純環氧樹脂基材的 $72.49\mu\text{m}/\text{m}$ 相比，熱膨脹係數分別下降了 3.6%和 17.7%。其下降的原因與系統一和系統二一樣，由於 I30P 黏土顆粒堅硬的性質、I30P 黏土的高比表面積及擁有較低的熱傳導係數，會限制環氧樹脂分子鏈段的運動，而造成奈米複材的熱膨脹係數下降。

此外，將此系統的結果與系統一和系統二做比較，我們發現，在相同 I30 重量濃度下，此系統的奈米複材擁有較低熱膨脹係數，這是因為此系統的 I30P 黏土在整體環氧樹脂基材中有較好的分散性，如前一節 TEM 分析所探討過的，此系統中 I30P 黏土會崩解成許多較小尺寸的束團，束團間以無規則方向性的形式均勻地分散於整體環氧樹脂基材中，更能抑制環氧樹脂分子鏈段的運動，造成奈米複材熱膨脹係數的下降率更大。故熱膨脹係數受奈米複材中有機黏土的分散性

質影響最大，與文獻^[56]提出的看法相符合。

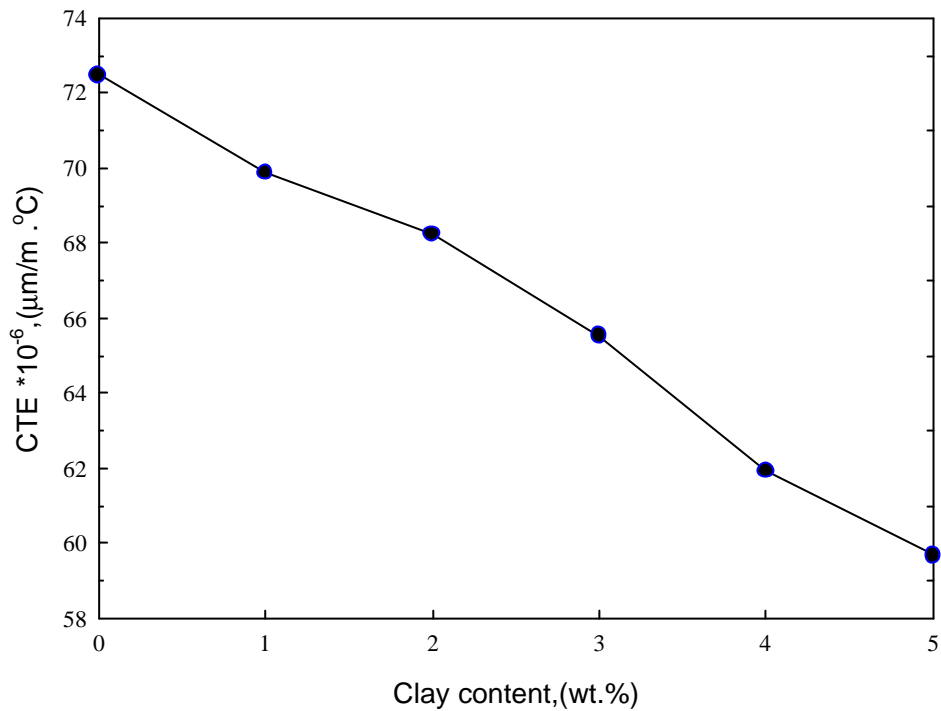


圖 5-33 系統三 epoxy/clay 奈米複材的 TMA 分析結果

表 5-12 系統三 epoxy/clay 奈米複材的 TMA 分析整理

Epoxy/I30P clay con.	CTE×10 ⁻⁶ ,(μm/m)	CTE decrease(%)
0%	72.49	0
1%	69.88	3.6
2%	68.24	5.9
3%	65.53	9.6
4%	61.93	14.6
5%	59.68	17.7

5-4-4 奈米複材之機械性質分析

5-4-4-1 DMA 分析

圖 5-34 和圖 5-35 為利用超音波震盪溶液法製備當添加不同 I30P 重量濃度時的 epoxy/clay 奈米複材之 DMA 的儲存模數和損失正切($\tan \delta$)分析圖，我們設定 50 為本實驗奈米複材的玻璃態而 200 為本實驗奈米複材的橡膠態，並將其結果彙整於表 5-13 中。

從表 5-13 中我們可以發現，整體上，此奈米複材於玻璃態時的儲存模數也是隨著 I30P 黏土含量的增加而增加，在添加 I30P 黏土 5wt%時的奈米複材，其儲存模數(at 50)為 158.40 MPa，與純環氧樹脂基材的 66.01MPa 相比，儲存模數(at 50)增加了 139.96%；而橡膠態時的儲存模數也是隨著 I30P 黏土含量的增加而增加，在添加 I30P 黏土 5wt%時的奈米複材，其儲存模數(at 200)為 14.80 MPa，與純環氧樹脂基材的 4.26MPa 相比，儲存模數(at 200)增加了 247.42%。其造成的原因跟前兩個系統的論點一樣，黏土的剛性結構及高比表面積，會限制靠近於黏土附近的環氧樹脂分子鏈段因受熱而產生的分子運動，造成此系統奈米複材中玻璃態(at 50)及橡膠態(at 200)的儲存模數會明顯增加，並且造成在橡膠態(at 200)時的儲存模數增加率(與純環氧樹脂相比)也會遠大於在玻璃態(at 50)時的儲存模數增加率，如添加 I30P 黏土 5wt%時的奈米複材，其在橡膠態時的儲存模數增加率為 247.42%，約是純環氧樹

脂基材的 2.5 倍。

與前兩個系統的儲存模數相比較，系統三的儲存模數不管在玻璃態或是在橡膠態，皆遠高於前兩個系統的儲存模數。如同文獻^[53]所說的，因為系統三為利用超音波震盪溶液法製備 epoxy/clay 奈米複材，I30P 黏土在此系統下會造成更佳的分散效果，如前一節 TEM 分析所探討過的，I30P 黏土會崩解成許多較小尺寸的束團，總體 I30P 黏土會增加更多有效的表面積，因而造成整體奈米複材的儲存模數更顯著地增加。

另一方面，從表 5-13 中我們可以發現，添加 I30P 黏土對此系統奈米複材 T_g 沒有顯著的影響。因為 I30P 黏土在此系統下有較佳的分散情形，使矽酸鹽層能更均勻地遍布在環氧樹脂的網狀結構中，使矽酸鹽層與環氧樹脂的交界面會產生更多的塑化效應，造成 T_g 下降的趨勢更大^[56]。在此系統下的奈米複材，其造成 T_g 下降的程度與造成 T_g 提高的程度互相抗衡，因而使此系統奈米複材的 T_g 沒有明顯地變化。但當添加 I30P 黏土高於 4wt% 以上時的奈米複材，便會因產生更多的塑化效應，而造成整體奈米複材的 T_g 開始有下降的趨勢產生。

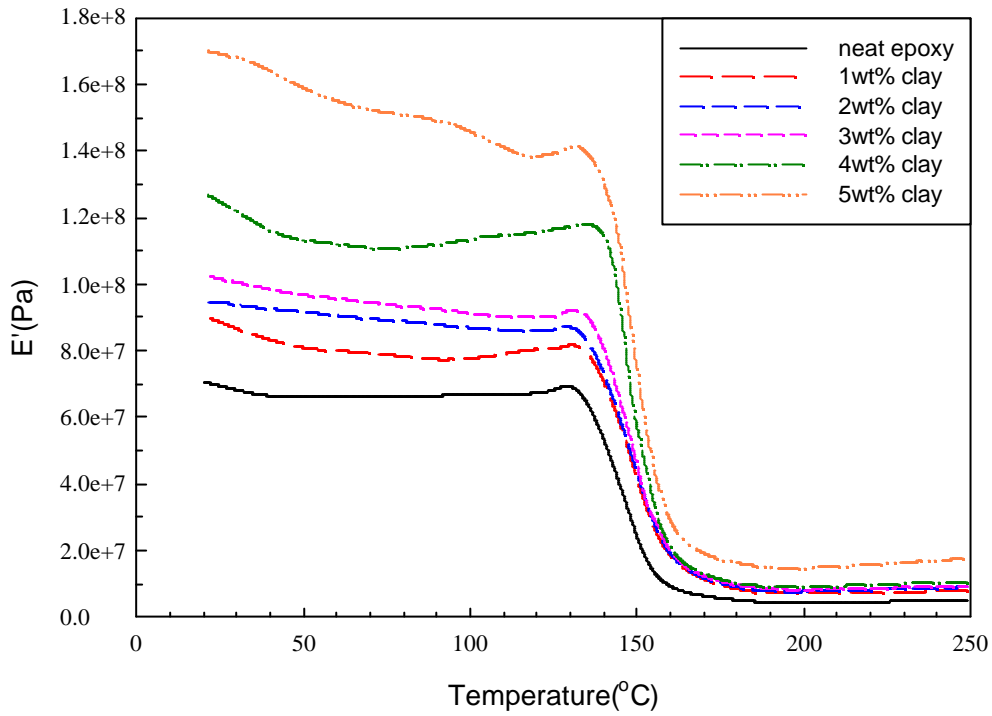


圖 5-34 系統三 epoxy/clay 奈米複材的 DMA 之儲存模數分析

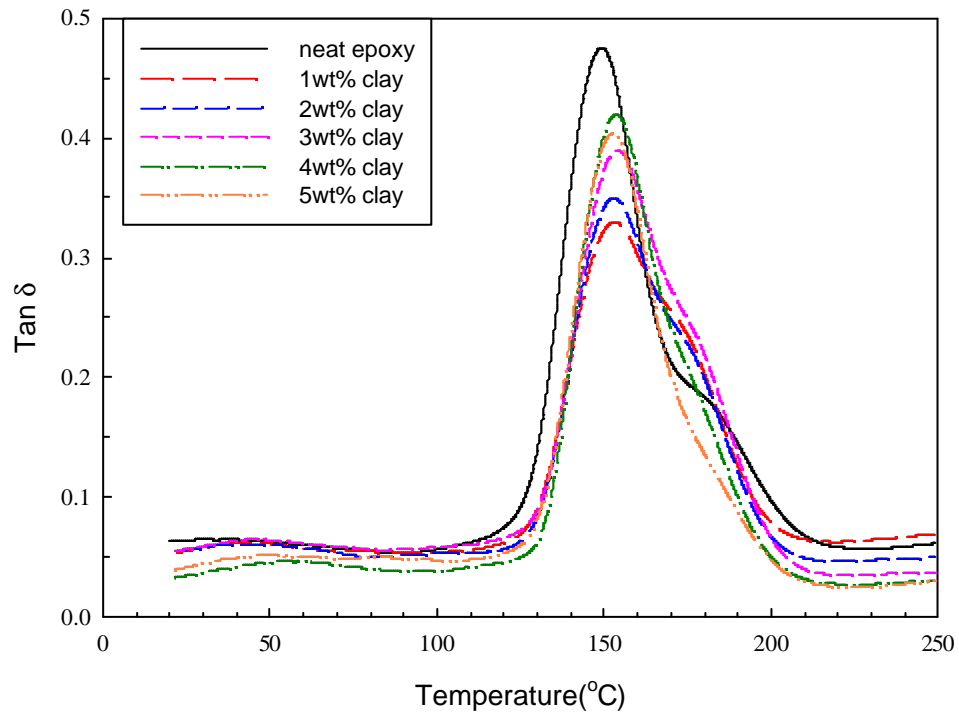


圖 5-35 系統三 epoxy/clay 奈米複材的 DMA 之 tan 分析

表 5-13 系統三 epoxy/clay 奈米複材的 DMA 數據整理

Sample	Storage modulus(MPa) at 50 glassy state	Storage modulus(MPa) at 200 rubbery state	Storage modulus increase(%)		Tg()
			Glassy	Rubbery	
Neat epoxy	66.01	4.26	-	-	148.2
1wt% clay	80.73	7.17	22.30	68.31	153.5
2wt% clay	91.48	7.70	38.59	80.75	153.5
3wt% clay	96.56	8.26	46.28	93.90	153.6
4wt% clay	113.10	9.07	71.34	112.91	153.4
5wt% clay	158.40	14.80	139.96	247.42	153.4

5-4-4-2 拉伸測試

圖 5-36 和圖 5-37 為利用超音波震盪溶液法製備添加不同 I30P 重量濃度時的 epoxy/clay 奈米複材之拉伸強度和拉伸模數，並將其數據彙整於表 5-14 中。從表 5-14 中我們可以發現，純環氧樹脂基材的拉伸強度為 62.53 MPa，當添加 I30P 黏土 4wt%時的奈米複材，其拉伸強度為 64.61 MPa，增加了 3.33%，而添加 I30P 黏土 5wt%時的奈米複材，其拉伸強度為 61.86 MPa，反而下降了 1.07%。造成上述的原因，是因此此系統為利用超音波震盪溶液法製備 epoxy/clay 奈米複材，I30P 黏土在此系統下有更佳的分散效果，I30P 黏土會崩解成許多較小尺寸的束團，束團以較無規則方向性的形式均勻地分散於整體環氧樹脂基材中，所以應力較能被分散開來，且文獻^[53,67]指出，對較具有剝離型且分散性佳的 epoxy/clay 奈米複材而言，當外力施加於奈米複材時，複材內的黏土片層與環氧樹脂分子鏈較容易傾向於與施加外力同方向的形式排列，也就是較容易有定向性(orientation)，所以黏土剛硬的性質可以充分展現出來，導致奈米複材的拉伸強度會增加。在本系統的奈米複材中，雖 I30P 黏土能均勻地分散於環氧樹脂基材中，但 I30P 黏土的片層仍然會以束團的形式存在，所以整體奈米複材拉伸強度的增加幅度不大，而在 I30P 黏土的含量較高時，I30P 黏土開始出現聚集的現象，導致奈米複材的拉伸強度也開始出現下降的趨勢。

另一方面，從表 5-14 中發現，純環氧樹脂基材的拉伸模

數為 1747.34 MPa，而當添加 I30P 黏土 5wt%時的奈米複材，其拉伸模數為 2129.29 MPa，提高了 21.86%。此系統 epoxy/clay 奈米複材的拉伸模數也是隨著 I30P 黏土含量的增加而跟著增加。其原因也是因為 I30P 黏土片層的剛硬性質 (rigidity)，會限制環氧樹脂分子鏈段的運動行為，而造成整體奈米複材的拉伸模數會增加。

與前兩個系統的拉伸強度和拉伸模數數值做比較，我們可以發現，系統三因為製備的方法不同，可以製備出分散性較好的 epoxy/clay 奈米複材，所以此系統奈米複材的拉伸強度和拉伸模數數值皆高於前兩個系統。

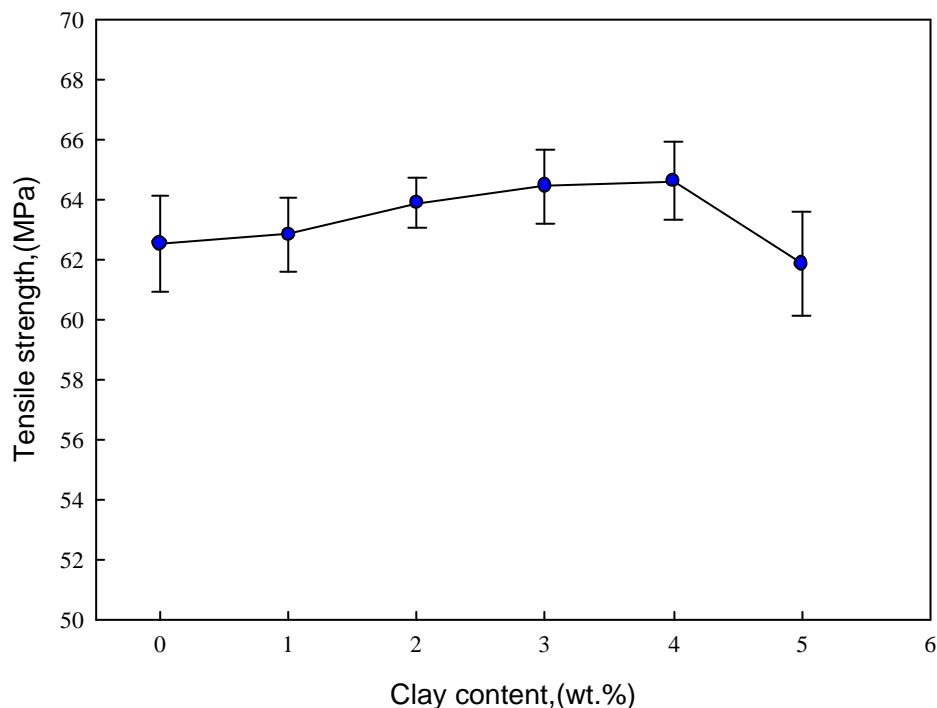


圖 5-36 系統三 epoxy/clay 奈米複材的拉伸強度

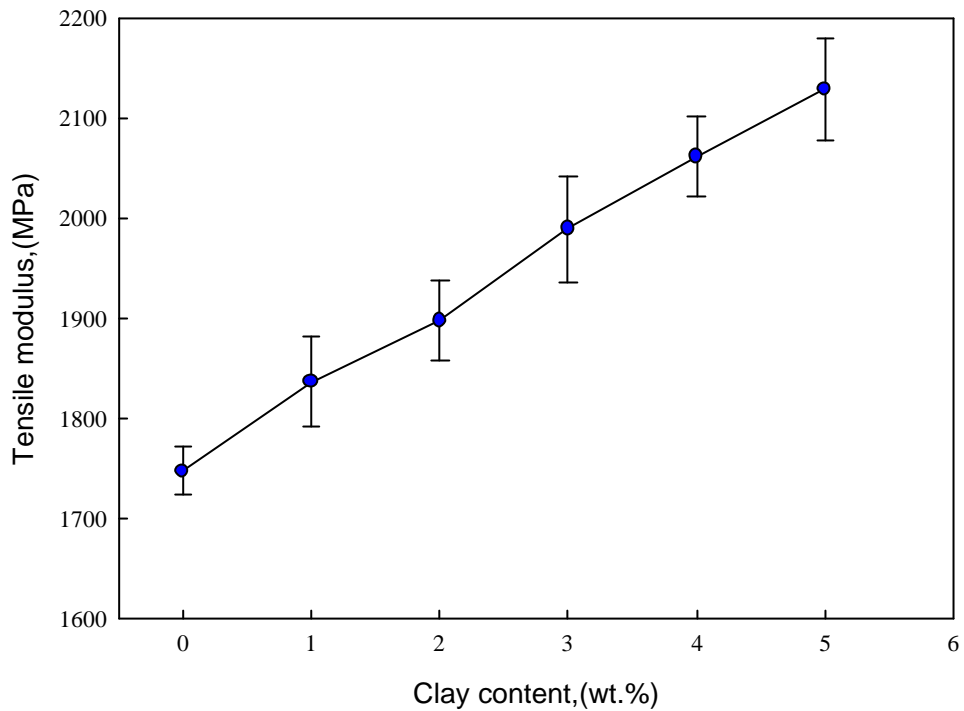


圖 5-37 系統三 epoxy/clay 奈米複材的拉伸模數

表 5-14 系統三 epoxy/clay 奈米複材的拉伸數據整理

Sample	Tensile strength(MPa)	Tensile modulus(MPa)	Gain/loss[%]	
			strength	modulus
Neat epoxy	62.53	1747.34	-	-
1wt% clay	62.84	1836.37	0.50	5.10
2wt% clay	63.89	1897.63	2.17	8.60
3wt% clay	64.46	1989.71	3.09	13.87
4wt% clay	64.61	2061.94	3.33	18.00
5wt% clay	61.86	2129.29	-1.07	21.86