

# 中文摘要

本研究比較熔融混煉法與溶液法製備馬來酸酐接枝聚丙烯 (PPgMA)-有機黏土之奈米複合材料。聚丙烯基材為非極性和具極性之奈米黏土間並無相容性，所以必須接枝馬來酸酐來改質基材以增加介面之親和性。由於黏土的剝離分散是決定其微結構及物性是否改善的重要因素，因此本研究將討論在不同的混煉方式對分散插層的效果，對於複材流變性質、熱機械性質與介電性質的差異。

將熔融混煉法與溶液法製備不同組成之奈米黏土複材，以探討黏土濃度對物性之影響。並以 XRD、TEM、OM 等方法進行分散性分析，由 DMA、RDA 分析複材之機械性質，最後由 DEA 中之界面極化效應判別黏土於複材中之分散狀態。而實驗結果顯示，奈米複材性能隨奈米黏土濃度增加而提升，同時溶液震盪法製備之複材呈現較佳之補強效應，而且實驗結果證明，產生網狀結構臨界濃度，隨黏土剝離程度提高時，可使臨界濃度降低。

## Abstract

In this study, maleic anhydride grafted polypropylene (PPgMA)/clay nanocomposites were prepared by melt blending and sonication. PPgMA was added to enhance the dispersion of the nanocomposites. The aims of this research are to study the effects of the different compounding processes and the different clay concentration on the dispersion in PPgMA matrix. The dispersion of clay was investigated by XRD, TEM, and OM, TGA to measure the thermal stability, and to analyze the mechanical properties and rheology by DMA and RDAII. At last, we use dielectric analysis to observe the interfacial polarization and ionic conductivity to evaluate the condition of dispersion.

Compounding processes with sonication shows better dispersion. And it has a great influence on the mechanical properties and dielectric analysis. The relation indicated a percolation behavior due to the network structure of exfoliation clay nanoplatelets.

# 目 錄

中文摘要.....	
英文摘要.....	
目 錄.....	
表 目 錄.....	
圖 目 錄.....	
<b>壹、緒論 .....</b>	<b>1</b>
1-1 研究背景與動機 .....	1
1-2 研究方法與目的 .....	2
<b>貳、文獻回顧 .....</b>	<b>4</b>
2-1 奈米科技概論.....	4
2-1-1 奈米科技與概念.....	4
2-1-2 台灣奈米科技的發展 .....	4
2-1-3 奈米複合與類型.....	5
2-2 高分子黏土奈米複合材料特性 .....	8
2-2-1 奈米複合材料之發展及定義.....	8
2-2-2 高分子黏土奈米複材之種類.....	8
2-2-3 奈米複合材料基本性能與特質.....	10
2-3 高分子奈米級複合材料的製備.....	12

2-3-1 溶膠-凝膠法.....	12
2-3-2 直接混摻法.....	13
2-4 高分子黏土奈米複材製備機制.....	16
2-4-1 蒙脫土之改質.....	16
2-4-2 聚丙烯的化學改質.....	19
2-4-3 結晶度.....	22
2-5 奈米複材插層熱力學與動力學分析.....	23
2-5-1 奈米複材插層熱力學.....	23
2-5-2 奈米複材插層動力學分析.....	27
2.6 混煉機制與原理.....	29
2-6-1 分配式混煉機構.....	30
2-6-2 分散式混煉機構.....	30
<b>參、奈米顆粒分散性及結構檢測.....</b>	<b>33</b>
3-1 物性微結構分析.....	33
3-1-1 X-ray 繞射分析.....	33
3-1-2 光學顯微鏡.....	35
3-1-3 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 分析.....	36
3-2 熱性質分析.....	37

3-2-1 熱失重分析法(TGA).....	37
3-2-2 差示掃描量熱法(DSC).....	38
3-2-3 動態機械分析(DMA).....	38
3-3 介電分析(DEA).....	46
3-3-1 極化現象.....	48
3-3-2 介電鬆弛.....	50
3-3-3 介電性質與頻率的依賴關係.....	52
3-3-4 離子導電度.....	54
3-3-5 黏土奈米複材之介電性質.....	55
3-4 流變性質分析(RDA ).....	56
3-4-1 高分子聚合物的黏彈性質.....	58
3-4-2 黏土奈米複合材料流變行為.....	60
3-4-3 動態流變行為.....	60
<b>肆 實驗材料與實驗方法.....</b>	<b>64</b>
4-1 實驗材料.....	64
4-2 奈米複材製備方法.....	65
4-2-1 塑譜儀熔融混煉.....	65
4-2-2 溶液法製備 PPgMA/Clay 複材.....	66
4-3 微結構分析.....	66

4-3-1 X-ray 繞射分析(XRD)	66
4-3-2 光學顯微鏡(OM)	67
4-3-3 穿透式電子顯微鏡(TEM)	67
4-4 動態機械性質分析(DMA)	67
4-5 介電性質分析(DEA)	67
4-6 動態頻率掃描流變性質分析	67
<b>伍、結果與討論</b>	<b>69</b>
5-1 實驗材料性質測試	69
5-1-1 有機黏土與基材的測試	69
5-2 熔融法與溶液震盪法製備馬來酸酐接枝聚丙烯與有機黏土 (PPgMA/Organo-Clay)奈米複材	72
5-2-1 複材之重量組成分析	72
5-2-2 雙成份黏土複材分散性與微結構之分析	75
5-2-3 結晶行為分析	84
5-2-4 動態機械性質分析(DMA)	90
5-2-5 介電性質分析(DEA)	96
5-2-6 流變性質分析(RDA )	116
<b>陸 結論</b>	<b>120</b>
6-1 熔融法與溶液法之比較	120

6-2 濃度效應.....	121
<b>柒、未來研究方向.....</b>	<b>123</b>
<b>捌 參考文獻.....</b>	<b>124</b>

## 表目錄

- 表 5-1 有機黏土與基材之基本物性
- 表 5-2 熔融法之 PB3150/I30P 複材之 TGA 分析結果
- 表 5-3 溶液法之 PB3150/I30P 複材之 TGA 分析結果
- 表 5-4 基材與複材之熱性質(DSC)分析數據
- 表 5-5 熔融法之奈米複材複材動態機械性質分析數據
- 表 5-6 溶液法之奈米複材複材動態機械性質分析數據
- 表 5-7 熔融法與溶液法在不同濃度頻率掃描下所需之活化能



## 圖目錄

- 圖 2-1 奈米材料維度示意圖
- 圖 2-2 高分子二級結構與三級結構示意圖
- 圖 2-3 PLS 奈米複合材料結構示意圖
- 圖 2-4 溶液插層製備 PLS 奈米複合材料示意圖
- 圖 2-5 熔融層插製備 PLS 奈米複合材料示意圖
- 圖 2-6 蒙脫土理想晶體結構示意圖
- 圖 2-7 黏土改質之示意圖
- 圖 2-8 改質後矽酸鹽片層間距變化圖
- 圖 2-9 馬來酸酐接枝聚丙烯(PPgMA)結構圖
- 圖 2-10 相容劑與高分子聚合物作用圖
- 圖 2-11 蒙脫土與 PP/蒙脫土奈米複合材料的 WAXD 光譜圖
- 圖 2-12 高分子熔融插層技術示意圖
  
- 圖 2-13 高分子溶液插層技術示意圖
  
- 圖 2-14 粒子團聚之內聚力種類
- 圖 3-1 X-ray 繞射示意圖
- 圖 3-2 PLS 奈米複合材料的 WAXD 圖譜特性
- 圖 3-3 黏彈性材料施以正弦應變之應力回應圖
- 圖 3-4 不定形與結晶性高分子之儲存模數對溫度圖
- 圖 3-5 聚丙烯之鬆弛時間圖譜
- 圖 3-6 不同頻率下 DMA 溫度掃描示意圖
- 圖 3-7 高分子 DMA 溫度譜與分子鏈行為之關係
- 圖 3-8 電容器示意圖
- 圖 3-9 電場作用下的極化作用

- 圖 3-10 電介質與等效電路
- 圖 3-11 頻率影響極化機構的圖形
- 圖 3-12 MW、鬆弛現象與頻率之關係圖
- 圖 3-13 簡單形變圖
- 圖 3-14 硬力鬆弛示意圖
- 圖 3-15 應變速率及回復示意圖
- 圖 3-16 轉動式流變儀
- 圖 3-17 動態流變應力與應變函數圖
- 圖 3-18 黏度與不同幾何顆粒相體積關係圖
- 圖 4-1 熱安定劑化學式
- 圖 4-2 塑譜儀全貌圖
- 圖 4-3 塑譜儀轉子零件示意圖
- 圖 5-1 I30P 熱重損失分析圖
- 圖 5-2 PB3150 熱重損失分析圖
- 圖 5-3 有機黏土 I30P 之 XRD 分析圖
- 圖 5-4 熔融法之 PB3150/I30P 複材之 TGA 曲線
- 圖 5-5 溶液法之 PB3150/I30P 複材之 TGA 曲線
- 圖 5-6 熔融法之 PB3150/I30P 複材之 XRD 分析
- 圖 5-7 溶液法之 PB3150/I30P 複材 XRD 分析
- 圖 5-8 PB3150 之 OM 圖(magnification=800X)
- 圖 5-9 溶液法 PB3150/I30(99/1)之 OM 圖(magnification=800X)
- 圖 5-10 溶液法 PB3150/I30(99/1)之 OM 圖(magnification=800X)
- 圖 5-11 熔融法 PB3150/I30(97/3)之 OM 圖(magnification=800X)
- 圖 5-12 溶液法 PB3150/I30(97/3)之 OM 圖(magnification=800X)
- 圖 5-13 溶液法 PB3150/I30(95/5)之 OM 圖(magnification=800X)

- 圖 5-14 熔融法 PB3150/I30(97/3)之 TEM 圖(magnification=60kx)
- 圖 5-15 溶液法 PB3150/I30(97/3)之 TEM 圖(magnification=60kx)
- 圖 5-16 熔融法 PB3150/I30(95/5)之 TEM 圖(magnification=10kx)
- 圖 5-17 溶液法 PB3150/I30(95/5)之 TEM 圖(magnification=10kx)
- 圖 5-18 熔融法 PB3150/I30(95/5)之 TEM 圖(magnification=60kx)
- 圖 5-19 溶液法 PB3150/I30(95/5)之 TEM 圖(magnification=60kx)
- 圖 5-20 PB3150 於室溫下冷卻之 POM 圖(magnification=800X)
- 圖 5-21 熔融法 PB3150/I30(99/1)於室溫下冷卻之 POM 圖
- 圖 5-22 溶液法 PB3150/I30(99/1)於室溫下冷卻之 POM 圖
- 圖 5-23 熔融法 PB3150/I30(97/3)於室溫下冷卻之 POM 圖
- 圖 5-24 溶液法 PB3150/I30(97/3)於室溫下冷卻之 POM 圖
- 圖 5-25 熔融法 PB3150/I30 複材降溫過程之 DSC 圖
- 圖 5-26 溶液法 PB3150/I30 複材降溫過程之 DSC 圖
- 圖 5-27 熔融法 PB3150/I30 複材升溫過程之 DSC 圖
- 圖 5-28 溶液法 PB3150/I30 複材升溫過程之 DSC 圖
- 圖 5-29 熔融法 PB3150/I30 不同濃度下之儲存模數( $E'$ )分析圖
- 圖 5-30 溶液法 PB3150/I30 不同濃度下之儲存模數( $E'$ )分析圖
- 圖 5-31 熔融法 PB3150/I30 不同濃度下之損失模數( $E''$ )分析圖
- 圖 5-32 溶液法 PB3150/I30 不同濃度下之損失模數( $E''$ )分析圖
- 圖 5-33 熔融法 PB3150/I30 不同濃度下之  $\tan\delta$  分析圖
- 圖 5-34 溶液法 PB3150/I30 不同濃度下之  $\tan\delta$  分析圖
- 圖 5-35 熔融法 PB3150/I30(95/5)不同頻率下  $\epsilon'$  對溫度之分析圖
- 圖 5-36 熔融法 PB3150/I30(95/5)不同頻率下  $\epsilon''$  對溫度之分析圖
- 圖 5-37 熔融法 PB3150/I30(95/5)不同頻率下  $\tan\delta$  對溫度之分析圖
- 圖 5-38 熔融法 PB3150/I30(95/5)不同頻率下  $\sigma$  對溫度之分析圖

- 圖 5-39 熔融法 PB3150/I30 不同濃度下  $\epsilon'$  對溫度之分析圖(100Hz)
- 圖 5-40 溶液法 PB3150/I30 不同濃度下  $\epsilon'$  對溫度之分析圖(100Hz)
- 圖 5-41 熔融法 PB3150/I30 不同濃度下  $\epsilon''$  對溫度之分析圖(100Hz)
- 圖 5-42 溶液法 PB3150/I30 不同濃度下  $\epsilon''$  對溫度之分析圖(100Hz)
- 圖 5-43 熔融法 PB3150/I30 不同濃度下  $\sigma$  對溫度之分析圖(100Hz)
- 圖 5-44 溶液法 PB3150/I30 不同濃度下  $\sigma$  對溫度之分析圖(100Hz)
- 圖 5-45 PB3150/I30(95/5) 溶液法與熔融法之  $\epsilon'$  對溫度之分析圖
- 圖 5-46 PB3150/I30(95/5)溶液法與熔融法之  $\epsilon''$  對溫度之分析圖
- 圖 5-52 熔融法 PB3150/I30 不同濃度之定溫(100<sup>0</sup>C)  $\epsilon''$  對頻率分析圖
- 圖 5-53 溶液法 PB3150/I30 不同濃度之定溫(100<sup>0</sup>C)  $\epsilon''$  對頻率分析圖
- 圖 5-54 熔融法 PB3150/I30 不同濃度之定溫(100<sup>0</sup>C)  $\sigma$  對頻率分析圖
- 圖 5-55 溶液法 PB3150/I30 不同濃度之定溫(100<sup>0</sup>C)  $\sigma$  對頻率分析圖
- 圖 5-56 熔融法與溶液法之複材於定溫(100<sup>0</sup>C)頻率掃描之  $\epsilon'$  比較
- 圖 5-57 熔融法與溶液法之複材於定溫(100<sup>0</sup>C)頻率掃描之  $\epsilon''$  比較
- 圖 5-58 熔融法 PB3150/I30(95/5)之定溫  $M''$  對頻率分析圖
- 圖 5-59 溶液法 PB3150/I30(95/5)之定溫  $M''$  對頻率分析圖
- 圖 5-60 熔融法 PB3150/I30P 不同濃度之定溫(100<sup>0</sup>C)  $M''$  對頻率分析圖
- 圖 5-61 溶液法 PB3150/I30 不同濃度之定溫(100<sup>0</sup>C)  $M''$  對頻率分析圖
- 圖 5-62 熔融法 PB3150/I30P 不同濃度下界面極化之  $\ln f - 1/T_g$  作圖
- 圖 5-63 溶液法 PB3150/I30P 不同濃度下界面極化之  $\ln f - 1/T_g$  作圖
- 圖 5-64 熔融法 PB3150/I30P 不同濃度下之動態儲存模數( $G'$ )分析圖
- 圖 5-65 溶液法 PB3150/I30P 不同濃度下之動態儲存模數( $G'$ )分析圖
- 圖 5-66 熔融法 PB3150/I30P 不同濃度下之複變剪切黏度( $\eta^*$ )分析圖
- 圖 5-67 溶液法 PB3150/I30P 不同濃度下之複變剪切黏度( $\eta^*$ )分析圖

圖 5-68 熔融法與溶液法複材之不同濃度下儲存模數終端斜率對濃度  
分析圖