

壹、緒論

1-1 研究背景與動機

自 1990 年起奈米材料與奈米科技的發展便逐年加速到了 21 世紀奈米科技與高分子材料在需求的引導下逐漸結合奈米技術為本世紀最具有影響力的技術，也是全球正積極投入的技術領域之一。奈米技術之研發重點在奈米化學技術、奈米物理技術及奈米工程技術，這些技術被廣泛應用到各種產業。在傳統產業上，奈米技術的實現可以增進生產效率、穩定產品品質、提升產品競爭力，促進產業升級，發揮整體經濟效益。

金屬、陶瓷、玻璃、塑膠、橡膠、混凝土以及木材等都是材料的一種，都已融入我們的生活當中，我們用材料製作成各種器具使用。選擇材料除了品質要求適當外，成本效益也成為考量之一。合成的高分子化合物，利用單體原料以合成或縮合反應聚合而成的材料，塑膠也區分為泛用性塑膠及工程塑膠，主要是用途的廣泛性來界定，如 PE、PP 價格便宜，可用在多種不同型態的機器上生產。工程塑膠則價格較昂貴，但原料穩性及物理物性均好很多，一般而言，其同時具有剛性與韌性兩種特性。

聚丙烯是一種應用性相當廣的材料、也是生活中最常見到的塑膠材料之一，其主要應用在汽車工業以及包裝用透明膜和包裹生鮮食品的包裝紙和廚房、浴室設備等聚丙烯提供了大部份熱塑性塑膠所無法達到的特性與價位的平衡性。其材料特性優點包括了質輕、耐化學性、耐熱、機械特性和容易加工成型，但是也同時擁有衝擊度隨溫

度下降而下降、剛性不高、透明性不佳、易受紫外線或氧化降解……等等之缺點，所以這些研究都是從聚丙烯的特點發展的。

為了改善聚丙烯的缺點，在其混煉過程中添加填充劑，而研究報告指出蒙脫土為常用之填充劑。傳統的技術僅能停留在毫米與微米級，因此達到奈米級的改質，不僅能降低填充劑的使用成本，更能提升材料的物理性質，為製備奈米複材的研究趨勢。

1-2 研究方法與目的

有機化黏土對聚丙烯的親和性並不是很好，複合材料的性質反而因黏土的存在而減弱。利用黏土層間的極性端在聚丙烯插層時預先加入官能化的聚丙烯預聚物，則能明顯的提高聚丙烯與黏土的親和性，達到有效改質聚丙烯的目的。

本研究以 PPgMA(PB3150)為基材，利用超音波震盪法和熔融混煉法兩種不同系統模式進行有機黏土分散插層。首先利用超音波震盪在溶液中處理有機黏土，藉由超音波震盪儀高能的機械力使黏土層間距進一步增加並且打散聚集的黏土顆粒，再加入預先溶於溶液中的基材。熔融法方面，則是利用塑譜儀直接將基材與黏土進行熔融混煉，藉由塑譜儀產生的高剪切力達到分散插層的效果。由上述的不同混煉模式比較其黏土插層分散效果的影響，並討論不同混煉方法的濃度效應。

分析混煉結果方面，在此將藉由 XRD、TEM，OM 進行微結構觀察及有機黏土在基材中之分散程度，同時利用偏光學顯微鏡(POM)和 DSC 來觀察複材結晶行為，並利用 RDA II、DMA 和 DEA 討論複材之流變性質和動態機械性質分析以及介電性質與分散度的關係，並且研究比較其濃度效應。

貳、文獻回顧

2-1 奈米科技概論

2-1-1 奈米科技與概念

所謂奈米科技，簡單而言，就是藉由操控單個原子，以製造出特殊分子或結構之新物質的技術。奈米科技是一門整合性的科學，其涵蓋的範圍是跨領域的，用到許多基礎的科學，也需要相當多的高科技。奈米(Nanometer, nm)是長度單位 1nm 等於 10^{-9} m 大家所熟悉的原子尺度是埃(Angstrom), 1nm 等於 10Å。當回顧自然的結構之時，就會發現自然界中的奈米結構也是難以計數的。在奈米材料包括無數的天然奈米結構材料，例如蒙脫土(Montmorillonite)、伊利石(Illite)、滑石、氟化雲母(mica)等等。

為什麼奈米科技會帶領我們經歷另一次的技術革命呢？主要是進入奈米的範疇，奈米材料由於其結構的特殊性，以及在奈米尺度下才會出現的一些效應或現象，如小尺寸效應、光電磁學上的量子尺寸效應、化學上的表面與介面效應、巨觀量子穿隧效應等等，顯現出與我們在巨觀世界所經驗到之傳統材料完全不同的獨特性能^[1,2]。

2-1-2 台灣奈米科技的發展

台灣自八十五年以來，國科會、經濟部、教育部等部會已支持許多個別計畫從事有關於奈米科技的研發，較近期的如教育部的卓越計畫、國科會奈米材料尖端研究計畫、經濟部技術處奈米技術環境建構

及其產業應用評估計畫等等。為了有效地運用資源，並整合產官學研的智慧與力量，以提升國際競爭力。

工研院化工所 1997 年開始成立奈米高分子複合材料計畫，研發團隊約 20 餘人以商品化研究為導向，至今建立了關鍵性之黏土純化技術與將黏土分散於數種塑膠(Nylon、聚苯胺、PET、ABS、Epoxy)與橡膠(SBR/SiO₂)之技術。此外，塑膠工業發展中心也自 2000 年成立奈米高分子研發團隊，從事奈米黏土選擇技術、奈米黏土改質技術、奈米高分子複材技術等研究，其應用分散基材包括尼龍、ABS、PET、PE 等產品的物性改良與研發。

總括國內奈米高分子材料之研發，約 90%以上資源投入塑膠與樹脂之研究，目前仍須朝商品化量產努力。至於有關奈米橡膠之應用研究，政府研發投入經費相較於奈米塑膠與複合材料者比例甚少。過去國內對阻氣性材料之研究，多以各類塑膠應用為研究主軸，事實上以最常見之阻氣性而言，除了對塑膠包裝材料很重要外，對於橡膠產品也非常重要^[3,4]。

2-1-3 奈米複合與類型

一般以有機高分子聚合物為連續向與奈米顆粒進行複合所得。如 BiI3-nylon11 奈米複合材料、聚丙烯-蒙脫土奈米複合材料等，就是其中有二維片狀結構以奈米尺度分散到聚合物主體中形成奈米複合材料。

從構造單元的觀點^[4]，奈米複材亦可指在三維空間至少有一維處於奈米尺寸範圍或由它們作為結構單元的材料，如圖 2-1。

零維(0D)：奈米粉體粒子填充橡膠複合材料或具微相區域離子聚合體(Ionomer)，其粒子或聚集體(Aggregate 或 Cluster)充分分散至奈米級。

一維(1D)：奈米級粉體其中一維結構為奈米級尺寸，或奈米粉體粒子相互聯結形成線狀結構而分散於橡膠基材中。

二維(2D)：形成奈米級塗層厚度，或奈米粉體粒子相互聯結形成平面之微相構造(如 Laminar Structure)，或微觀兩相高分子分離型態(Morphology)，如某些熱塑性彈性體(TPE)之團鏈高分子相分離構造。

三維(3D)：從立體結構觀察，奈米粉體粒子相互聯結形成立體網狀結構(Network structure)即成為三維奈米結構，或是其他形成可辨別奈米級微相立體結構區域者。

從高分子鏈來看，P.J.Flory 從 1960 年代開始研究高分子在溶液中的鏈結構型態。從高分子結構可分為三個級別，如圖 2-2。分別為一級結構為鏈，如 PE；二級結構為構象，如間規聚丙烯(SPP)；三級結構為凝聚態，如液晶態聚碳酸酯^[4, 5]。

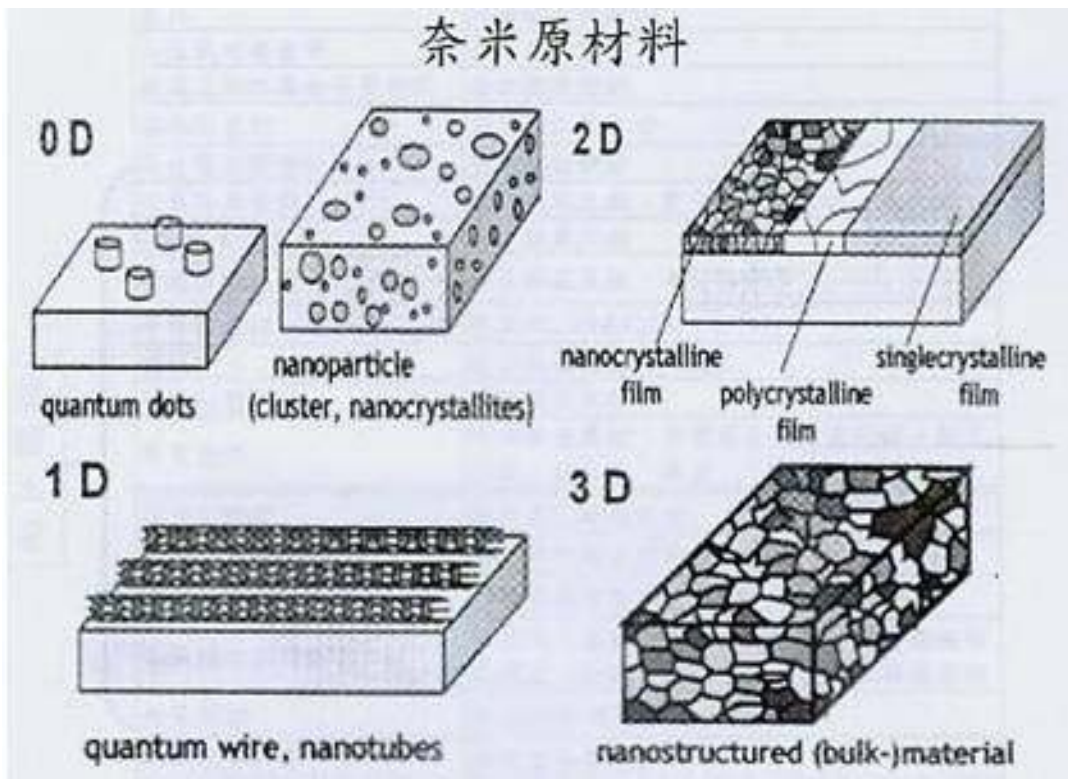


圖 2-1. 奈米材料維度示意圖

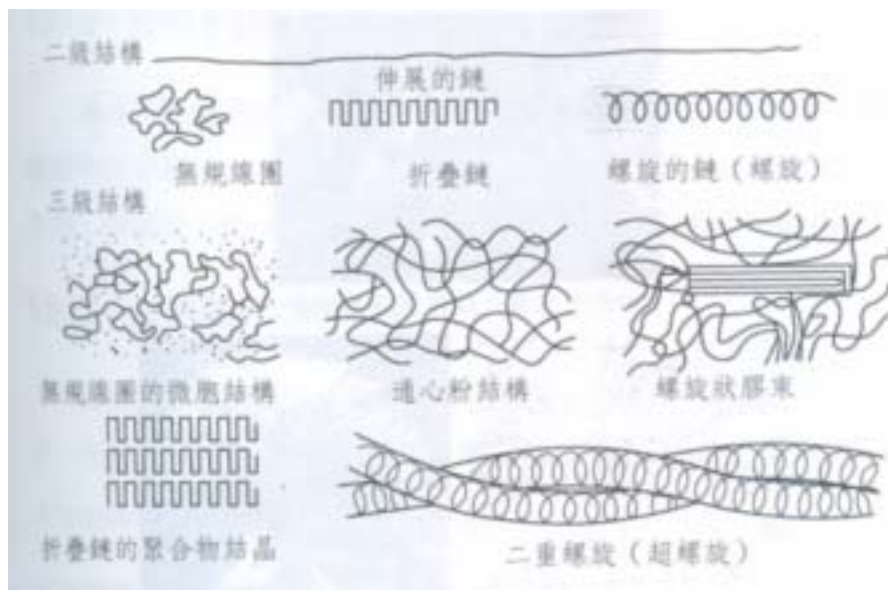


圖 2-2. 高分子二級結構與三級結構示意圖

2-2 高分子黏土奈米複合材料特性

2-2-1 奈米複合材料之發展及定義

西元 1970 年代末期^[3]，隨著科技進步，科學家發現，奈米級大小、介於巨觀和微觀之間的「介觀」物理現象，值得進一步研究。西元 1980 年代，電子掃描穿隧顯微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM)、原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)、近場光學顯微鏡 (Near-Field Microscope, NFM) 的出現，提供科學家觀測、操控奈米尺寸原子、分子的「眼睛」和「手指」；80 年代後期，已有大量科學家進入奈米相關基礎研究領域。首先由政府公開將奈米列為重點研究項目的是日本，在西元 1990 年代初期投入大筆經費，「奈米(nanometer)」一詞就是在此時由日本提出。

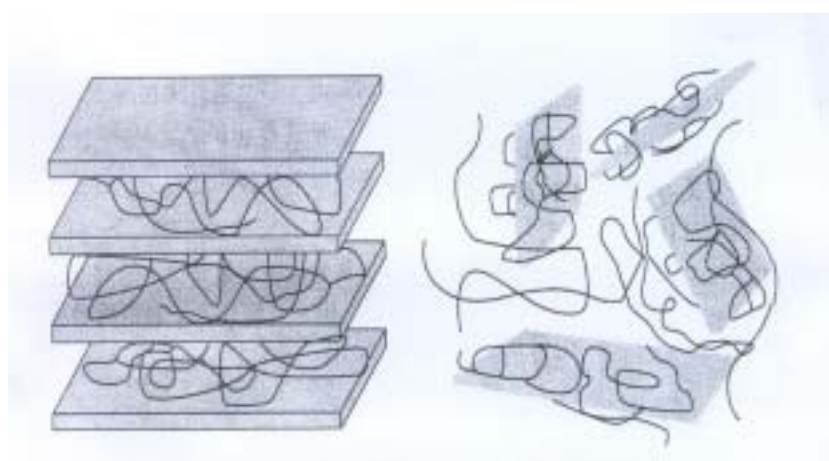
奈米複合材料說法起於在 20 世紀 80 年代晚期。由於奈米複合材料種類繁多和奈米相(nano phase)複合粒子具有的特殊性能，一出現便成為世界各國研究工作者所關注。奈米複合材料是兩種或兩種以上的固相至少在一維以奈米級大小(1~100nm)複合而成的奈米材料。另外奈米複合材料也可以是指分散尺寸有小於 100nm 的複合材料，分散向可以是無機化合物，也可以有機化合物^[3, 9]。

2-2-2 高分子黏土奈米複材之種類

從結構的觀點來看，黏土奈米複合材料可分為插層型(intercalated)和剝離型(exfoliated)兩種類型^[10]，其結構示意圖見圖 2-3。在圖 2-3 中平板代表層狀矽酸鹽基本結構單元(晶片)，彎曲的細線代表高分子

鏈。由圖 2-3 可知，插層型奈米複合材料中層狀矽酸鹽在近程仍保留其層狀有序結構，而遠程結構由於各個蒙脫土顆粒的隨機分佈是無序的。剝離型黏土奈米複合材料中層狀矽酸鹽有序結構皆被破壞，因此兩者在性能上有很大差異。

在插層型奈米複合材料中，聚合物插層進入矽酸鹽片層間，蒙脫土的片層雖有所擴大，但片層仍然具有一定的序性。在剝離型奈米複合材料中，蒙脫土的矽酸鹽片層被聚合物打亂，無規則地分散在聚合物主體中的是一片片的矽酸鹽片層，此時蒙脫土片層與聚合物實現了奈米尺度上的均勻混合。由於高分子鏈輸運特性在層間受限空間與層外自由空間有很大的差異，因此插層型黏土奈米複合材料可作為各向異性的功能材料，而剝離型黏土奈米複合材料具有很強的增強效應，是理想的強韌型材料。



(a)插層型 PLS 奈米複合材料

(B) 剝離型 PLS 奈米複合材料

圖 2-3.PLS 奈米複合材料結構示意圖

2-2-3 奈米複合材料基本性能與特質

物質粒子於尺寸遞減時，粒子的比表面積反比於粒子粒徑。隨著粒子粒徑的冪次降低，粒子比表面積則冪次增大，表面原子數所佔的比例亦隨之增大，使得表面能量與體積能量之比大為增加。此一奈米尺度之表面效果，使得奈米粒子表面層及介面層之表面原子作用力大為增加，影響所及，包括機械性質、熱傳導性、觸媒性質、破壞韌性等性質均異於巨觀材料物質^[9]。

奈米複材基本性能

奈米複合材料在基本性能上與普通複合材料具有很多的共同特點，但也有所差異。差異性大致可分為三點^[11]：

- (1) 可綜合發揮各種成分的協同效用(cooperative effect)。這是複合材料的協同效應所賦予的，在奈米複合材料這種協同效應更為顯著。
- (2) 性能的可設計性。可針對奈米複合材料的性能需求進行材料的設計，如當強化紫外光遮罩作用(UV shielding)時，可選用二氧化鈦(TiO₂)進行複合。
- (3) 可按加工材料的形狀避免多次加工或重複加工。如填充奈米材料可一次性加工成特定型態的薄膜。

奈米複材之特質

在無機材料與聚合物高分子所附合而成的奈米複合材料中，無機材料主要表現出以下幾種特性：

(1) 同步增韌增強效應

無機物具有剛性(rigidity)，有機材料具有韌性(toughness)，無機材料對有機材料進行複合改質會提高有機材料的剛性，降低其韌性。而無機奈米複材改質對有機聚合物卻是可以發揮增強剛性外，又能增加其韌性，這是無機物對有機聚合物進行奈米改質最顯著的效果之一^[10]。

(2) 阻隔性質

對於插層奈米複合材料，由於聚合物高分子鏈進入到層狀矽酸鹽片層間，分子鏈段受到約束因而提高了奈米複材的耐熱性和材料的穩定性。層狀無機奈米材料在二維方向阻礙各種氣體的滲透(osmosis)，而達到良好的阻燃、氣密效果^[10]。

(3) 強度(strength)與模量(modulus)

普通無機粉體材料的加入，對有機聚合物複合材料有較強的強度、模量。而奈米複合材料增強的效果更高，而且加入無機粉體的量很小(3~5%質量數)。不論是拉伸強度(elongation)或彎曲強度(flexural)都具有一制性的變化。在加入相同體積比的情況下，一般要高出 1~2 倍；如果是相同質量比，則有高出 10 倍以上的可能。當奈米複材的粒徑比越小，其複合材料增加的強度、模量則越高^[10, 12]。

在 Wang^[44]提到，當有機黏土的在聚丙烯分散性愈佳時，複材的機械性質有明顯的提升，而在流變性質上也有相當的提升。

(4) 光學性質

奈米材料特徵的光學性質改變，如軟片上感光性溴化銀微粒，當其尺度為 10nm 時，有 25% 是表面離子，正是這表面離子的效應，才使溴化銀具感光顯影的效果。另外，如化妝品中所添加之 TiO₂、ZnO、PbO 等金屬氧化物之奈米微粒所具有的紫外線吸收效果；高光線反射率之金屬形成奈米微粒後，可完全吸收可見光而成為太陽黑體之金黑^[12]。

2-3 高分子奈米複合材料的製備

2-3-1. 溶膠-凝膠法(sol-gels)

溶膠-凝膠(sol-gels)^[6, 12]對於形成奈米材料是一種有用的自組裝過程。溶膠-凝膠的過程，就如同其名稱包含了經由膠體懸浮的形成(溶膠)，並於連續液相中溶膠的凝膠已形成網狀結構(凝膠)之發展。在膠體作膠合前，膠體通常會含有金屬離子或其他藉由反應生成的成分，也就是所謂的配位基。烷氧基金屬與烷氧基甲矽烷是最常使用的配位基，因為他們很容易與水起反應；另外，烷氧基化物與水不相溶，所以必須使用如醇類的共溶劑。水與烷氧基化物的共溶是為了促近均勻媒介的存在。溶膠-凝膠的形成分為四：

- (1)水解(hydrolysis)
- (2)縮合聚合(condensation polymerization)形成單體粒子
- (3)粒子成長
- (4)結塊的粒子接續行成網狀結構

2-3-2. 直接混摻法

(a)溶液法

在高聚物單體溶液插層過程中，包含兩個主要的步驟：溶劑小分子和高聚物單體分子對有機黏土的插層過程；以及高聚物單體在層狀矽酸鹽層間及溶液中的原位聚合反應。在這一方法中，溶劑的作用就是透過對有機黏土片層間有機陽離子和高聚物單體二者的溶劑化作用，使得高聚物體能夠順利插入有機黏土的片層之間。所以溶劑的選擇在這裡至關重要，不僅要求溶劑小分子自身能夠對層狀矽酸鹽進行有效插層、同時溶劑與聚合物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，還要求它能夠溶解在層狀矽酸鹽間進行的聚合反應。這樣才能確保引發聚合反應後，所生成的聚合物分子鏈能夠穩定^[9, 12]。

一般要求有機黏土和高聚物能同時溶解於同一溶劑中，通常難以符合這一要求，但其特點是奈米粒子的分散較好，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、PEO 等^[14]。

超音波分散

近20年來由於超音波(ultrasonic)設備的普及，超音波在化學、生物學、醫學等領域得到廣泛的應用。透過超音波產生器產生強烈的高頻超音波震動，其能量傳遞給分散於液體介質中的固體物料，當內部聚集的能量足以克服固態結構的束縛能時顆粒便會破碎。另外亦有分散團聚體的效果^[14]。

迄今為止^[14, 15]，對超音波所以能產生化學效應的原因並不十分清楚。現今，一個能普遍接受的觀點是空化現象(cavitation)，被認為極有可能是造成化學效應的因素。在溶液法中，液體介質中的微泡(micro bubble)的形成和破裂及伴隨能量的釋放。空化現象所產生的瞬間內爆有強烈的振動波，使液體空氣泡快速產生和突然崩解。空化氣泡的壽命約0.1 μ s，它在爆炸時可釋放出巨大的能量，產生具有強烈擊力的微射流，瞬間產生約4000K和100MPa的局部高溫高壓環境，使得在普通條件下難以發生的化學現象得以實現。超音波分散是降低奈米粒子團聚的有效方法。利用超音波造成的空化現象產生的局部高溫或衝擊波，可大幅弱化奈米粒子間的作用力，可以有效防止奈米粒子再次團聚而達到分散效果。但是，隨著使用超音波的時間增長，系統產生的熱能也增加。造成奈米粒子的動能也隨之增加，顆粒碰撞的機率變大，反而造成粒子團聚的機會增加。因此，在使用超音波分散的過程，系統溫度的控制是不可忽略的。

(b) 熔融法

對大多數聚合物來說，溶液插層技術有其侷限性，因為可能找不到合適的單體來插層，或者找不到合適的溶劑來同時溶解聚合物和分散黏土。將高聚物在熔融狀態下直接插層於具有層狀結構的黏土中，而不需要藉助於任何溶劑，則最好了。

熔融插層(molten intercalation)是用傳統的聚合物加工技術，在聚合物熔點(結晶聚合物)和玻璃化溫度(非晶聚合物)以上將聚合物與黏土共混(blend)製造奈米複合材料的方法，這種方法不需要任何溶劑，技術簡單，易於工業化應用。對黏土進行插層有機化處理，改善了黏土與高聚物基體之間的相容性(compatibility)，並利用受限空間內的力化學作用加強基體與黏土之間的相互作用，使熔融插層法成為製造奈米複合材料的有效方法之一〔9, 12, 14〕。

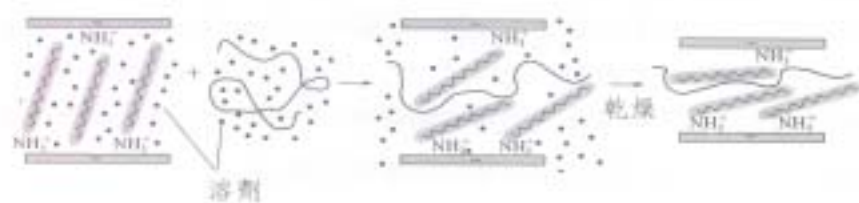


圖 2-4. 溶液插層製備 PLS 奈米複合材料示意圖



圖 2-5. 熔融層插製備 PLS 奈米複合材料示意圖

2-4 高分子黏土奈米複材製備機制

一般以 PE、PP 為代表的聚烯烴一般極性較弱，與蒙脫土之間的相容性差，不容易用熔融共混的方式來達到分子鏈插層的目的。考慮到這一特殊的因素，要實現聚丙烯與強極性的黏土在奈米尺度上的複合，就必須增加二者的介面相容性。這可從聚合物主體和填充材料兩方面著手進行：一是增加聚丙烯的極性，對聚丙烯進行化學改質，在分子鏈上引進極性基團；二是盡量降低黏土的極性^[5, 16,]。

在溶液法方面，因為聚丙烯鏈上不含極性官能基團，不能直接與黏土共混製備奈米複合材料。因此，須添加一種既含有極性官能基團同時又與聚丙烯有很好相容性的相容劑。基於如此的考量，A .Oya 等人發表了許多藉由溶液法來製備聚丙烯/蒙脫土奈米複合材料的方法。^[17, 18,]

2-4-1 蒙脫土之改質

蒙脫土(montmorillonite)是澎潤土(bentonite)礦的主要成分。澎潤土系以蒙脫土為主要成分的黏土岩-蒙脫土黏土岩，其中還含有少量的其他黏土礦物。蒙脫土屬 2:1 構型 3 層結構的黏土礦物。蒙脫土的

單位晶胞(unite cell)由 2 層矽氧四面體中間夾 1 層鋁氧八面體組成，四面體與八面體依靠共同氧原子連結，形成後 0.96nm，寬厚比約 100~1000 高度有序的準二維(quasi 2 dimension)晶片，晶胞平行疊置，如圖所示。蒙脫土顯微的片層結構如圖 2-6。蒙脫土的兩個相鄰晶層之間，由氧原子層和氧原子層相接沒有氫鍵，只有結合利較弱的凡德瓦力。片層之間可以隨機旋轉、平移。單一平層不能單獨存在，而是以多層聚集的晶體形式存在。在 X 射線 (x-ray diffraction) 繞射圖譜中，可以看到明顯繞射峰^[14]。

對於某一種特定的黏土，他們能提供的陽離子交換能力是固定的，這種交換能力被稱為陽離子交換當量(CEC)，定義每 100g 黏土所能交換的陽離子數的總和。蒙脫土的改質是利用插層劑作離子交換反應進入蒙脫土的片層之間。這一過程可以用(2-4-1)式來表示：



從反應式中來看，這是個相當簡單的可逆過程，當使用陽離子 Y^+ 來交換蒙脫土片層之間的陽離子 X^+ 時，整各體系將很快地達到平衡。而在實際的處理過中，爲了充分地將片層間的陽離子交換出來，往往要使用過量的插層劑以驅使該反應式盡量地向右移動^[19]。

在這裡插層劑應該具備的特點：不僅要容易進入蒙脫土片層之間的奈米空間，還要能夠顯著的增加各片層之間的重複間距，因此插層劑往往帶有一個較長的烷基鏈，如烷基銨鹽等。以烷基銨鹽為例，當其頭部的銨鹽通過離子交換作用進入蒙脫土片層之間時，後面的烷基鏈即隨之進入同一奈米空間，如圖 2-7^[14]。

烷基銨鹽插層劑

烷基銨鹽類試劑可以非常容易地與層狀酸鹽的層間離子進行交換，使層狀矽酸鹽片層表面狀態由親水性變為親油性，與聚合物分子的相容性也可以得到相應的提高。經烷基銨處理所得的有機黏土具有處理過程簡單、性能穩定等明顯優點。

使用此類插層劑處理層狀矽酸鹽時，通常的處理步驟是：將烷基銨($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$)試劑在酸性環境中質子化，使胺基轉變為銨離子，得到烷基銨離子($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3^+$)；然後與層狀矽酸鹽的層間陽離子交換得到有機黏土。上述烷基銨離子的分子式中 n 值的範圍介於 1~18 之間。同樣的，烷基銨離子的碳鏈長度對有機黏土的處理效果與製備的 PLS 奈米複合材料的性能都有明顯的引響^[14, 19]。

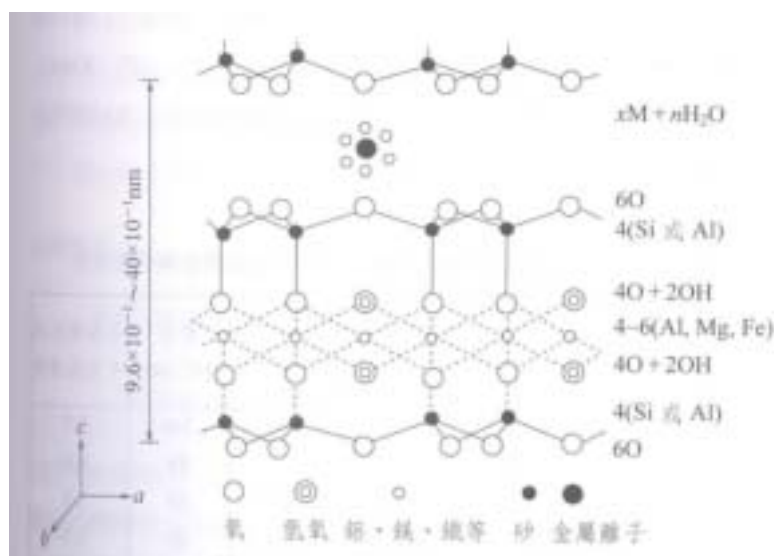


圖 2-6. 蒙脫土理想晶體結構示意圖



圖 2-7. 黏土改質之示意圖

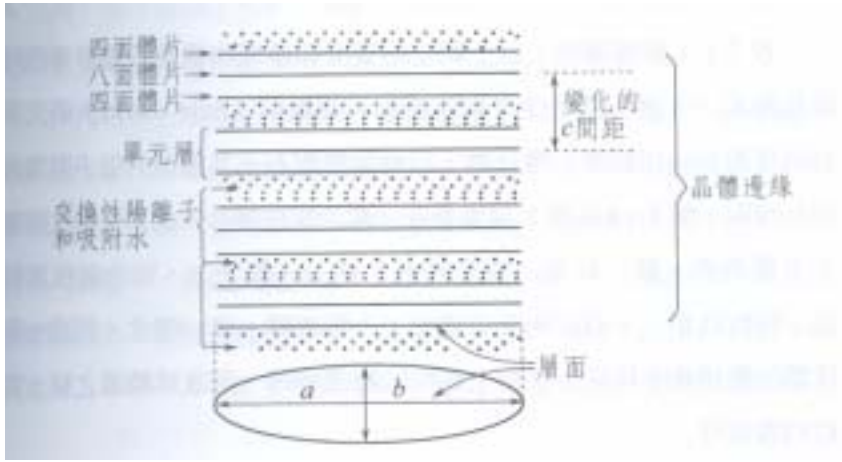


圖 2-8. 改質後矽酸鹽片層間距變化圖

2-4-2 聚丙烯的化學改質

就奈米複材而言，由於基材多為疏水性而黏土顆粒則為親水性，因此在基材與填充劑之間無法達到良好的相容性，同時有機高分子多為碳、氫所組成之巨大鏈段，要直接層插入黏土中以達到奈米級分散實屬困難，故必須先以介面活性劑之親水端黏土中的陽離子進行離子交換並與黏土離子產生鍵結，同時其親油端之

長鏈段亦達到預先膨潤之效，以期有機高分子能與黏土層間的親油鏈段產生相容作用而進一步達到奈米級的分散^[16, 17]。

以往對聚丙烯的化學接枝改質已有過很多的研究，且累積了許多有益的經驗。在聚丙烯鏈上引入極性的單體單元，如丙烯酸馬來酸酐、丙烯醯胺等，可以增加聚丙烯的極性，增加聚丙烯與黏土的交互作用，以利於聚丙烯插層進行。A.Usuki^[20]首先發表了用馬來酸酐或烴基改質聚丙烯共聚物直接與八烷基胺有機化的蒙脫土再 200⁰C 共混(圖 2-10)，而得到插層型複合材料。研究指出共聚物的極性官能基團與矽酸鹽片層中的氧原子形成氫鍵，因此共聚物分子鏈上必需包含足夠的極性官能基團才能夠順利地進行熔體直接插層，共聚物的酸值越高越有利於插層。根據文獻指出，不用共聚物改質聚丙烯，而直接用馬來酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MA)與有機黏土熔融共混也可製得剝離型奈米複合材料。

最多作為相容劑的是 PP-g-MA 低聚物，它在實際中得到的應用也最多。使用 PP-g-MA 低聚物是因為它與 PP 有很好的相容性。結果顯示，PP-g-MA 的酸值越高，與聚丙烯的混溶性越差，而酸值低的 PP-g-MA 製成的材料幾乎全剝離。根據 XRD 顯示(圖 2-11)的層間距與不加 PP 的兩組體系的層間距相當，三組成份體系中只有 PP-g-MA 能插入矽酸鹽片層中。插層的動力來自馬來酸酐與矽酸鹽片層上的氧原子間的強氫鍵作用，然後低聚物插層後的黏土在強剪切場中與 PP 相接觸，若兩者相容性好，在分子水準相互分散，就會發生黏土的剝離；若相容性不好，則會發生分離而不會剝離。因此以低聚物作為相容劑，不僅要考慮其插層能力，還要考慮與主體 PP 的相容性。另外，酸酐的分佈可分為二種，一種是均勻分散在 PP 的基材上，另一

種則是接枝在 PP 的末端，其結構如圖 2-9 所示。若 MA 集中分佈在末端，則當 MA 與黏土作用時另一端則可遊離，將黏土更有效的撐開；但若 MA 平均分散在 PP 上，則其撐開黏土的效果則有限。

Mulhaupt⁽²¹⁾ 等對馬來酸酐的酸酐基團促進介面黏結的機制做了探討。認為可能是酸酐基團與十八烷基胺反應生成了 N-十八烷基-丁二醯亞胺接枝的聚丙烯和矽酸鹽表面的矽烷醇，矽烷醇基團與連在 PP 鏈上的 N-烷基取代丁二醯亞胺形成了強氫鍵。此外，透過亞胺鍵連在 PP 鏈上的十八烷基促進了十八烷基側鏈與矽酸鹽表面的十八烷基銨陽離子的疏水相互作用。顯然，透過氫鍵和強疏水性作用行成的強介面黏結有利於加工中的應力傳遞和矽酸鹽奈米粒子的空間穩定。

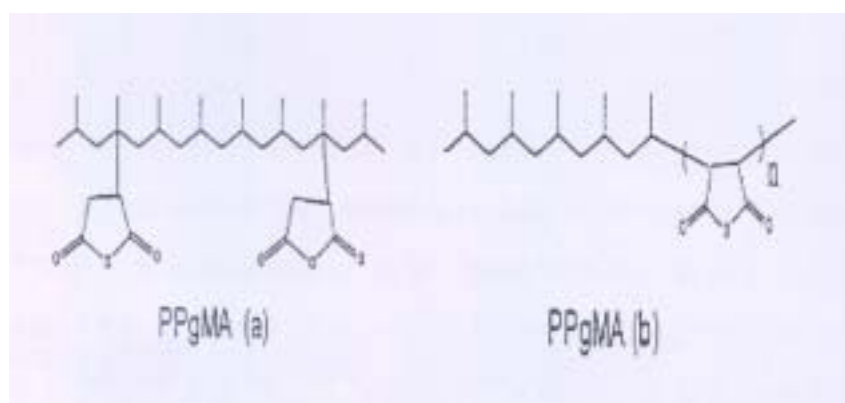


圖 2-9. 馬來酸酐接枝聚丙烯(PPgMA)結構圖⁽¹⁴⁾

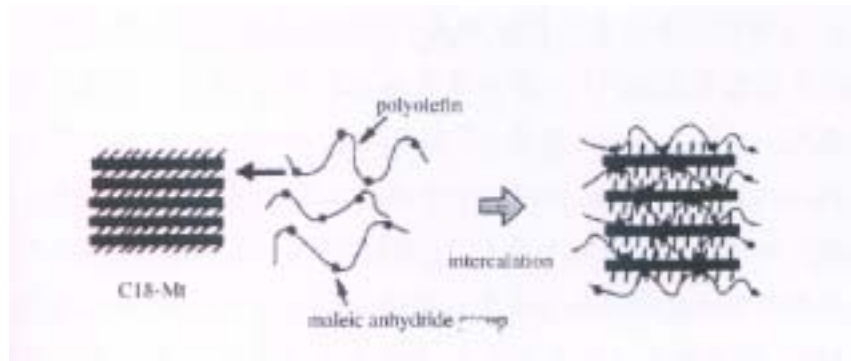


圖 2-10. 相容劑與高分子聚合物作用圖

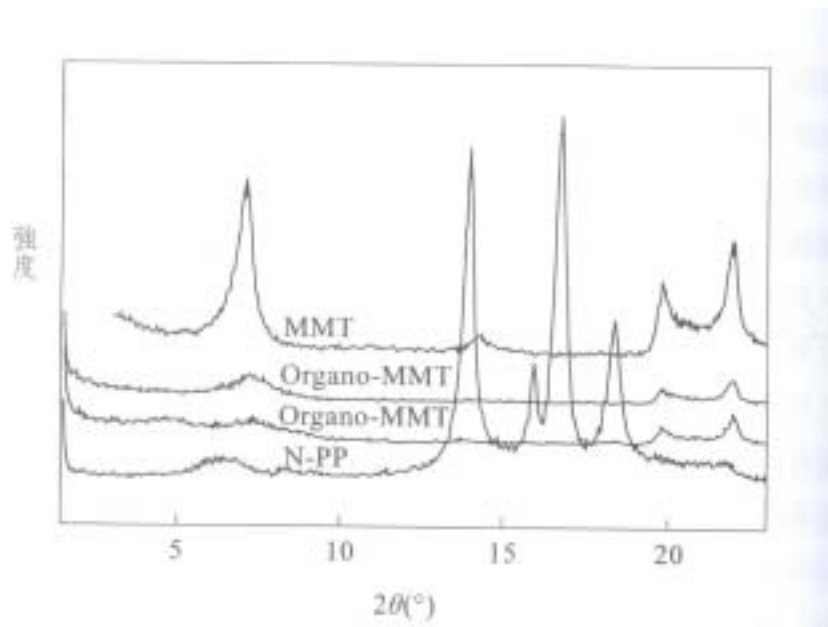


圖 2-11. 蒙脫土與 PP/蒙脫土奈米複合材料的 WAXD 光譜圖

2-4-3 結晶度

多數的聚合體多少都含有結晶，不可能是完全雜亂的。結晶度及結晶材料的型態學對於聚合體的機械行為影響很大。結晶程度可以由 X-ray 繞射技術測得，或是由密度測定得到，然而，有些機械測試能

夠指示結晶度。型態學結構，包括晶體與球晶構造間折疊鏈的長度，均可以由光散射小角度 X-ray，及電子顯微鏡來研究。

高結晶的聚合體，例如聚丙烯，其型態學的結構很複雜。高分子鏈通常折疊成層狀結構，厚約 100Å，兩層之間為類不定型鍊 (amorphous-like chain) 的折疊，有些鏈可以跨過兩層而使整個結構連接緊密。層狀的結構通常為複雜球晶結構的一部份，在此結構中，層狀結構由一成核中心呈輻射狀。像此種結構複雜的機械變形行為很難用分子的或微觀的刻度觀察清楚。通常很多的結晶性聚合體行為都以二項系統 (two-phase system)，即纓狀膠束模式 (fringe-micelle model) 來預測^[23]。

結晶性的聚合體沒有明顯的熔點。含有部份小的或不完整的晶體，在未達到熔點時已溶化。Flory，曾經以平衡理論推導結晶性共聚合物中，結晶度及溫度的函數變化。而 Wunderlich 以非平衡理論推導適用於驟冷的聚合體理論。在共聚物的結晶過程中，長支鏈在高溫下先結晶；而在低溫下，短支鏈先結晶。這是由於低分子量的聚合體的熔點較高分子量的熔點低的緣故^[23, 24]。

2-5 奈米複材插層熱力學與動力學分析

2-5-1 奈米複材插層熱力學

聚合物大分子鏈對有機黏土的插層及層狀矽酸鹽層間膨脹過程是否能夠進行，取決於整各系統熱力學函數的變化，即相應過程中自

由能的變化(ΔG)是否小於零，只有當 $\Delta G < 0$ 時，此過程才能自發進行。對於等溫過程有如(2-5-1)式的關係：

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

式中 ΔG -自由能變化； ΔH -焓變

T -絕對溫度； ΔS -熵變

要使 $\Delta G < 0$ ，則需要滿足(2-5-2)式關係：

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

在實際反應過程中，能夠滿足上式的條件有三種方式，他們分別屬於兩種過程：

放熱過程 (a) $\Delta H < 0$ 且 $\Delta S > 0$ (2-5-3)

(b) $\Delta H < T \cdot \Delta S < 0$ (2-5-4)

吸熱過程 (c) $0 < \Delta H < T \cdot \Delta S$ (2-5-5)

在製備黏土奈米複合材料的插層，焓變 ΔH 主要由以下的幾個因素決定：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產生的焓變；熵變 ΔS 則主要和反應體系中溶劑分子、單體分子以及聚合物的大分子鏈的約束狀態變化所產生的熵變、單體在層間聚合成聚合物大分子鏈所產生的熵變。對於不同的製備方法，相關的因素以及各因素的影響程度均有所不同。因此必須綜合黏土奈米複合材料的不同製備方法中的焓變和熵變，以及

外界條件對系統的影響，才能對某一特定的體系製備方法有清楚的瞭解，並且能夠選擇最佳的製備方法^[9, 10]。

聚合物/層狀矽酸鹽奈米複合材料的製備方法，它們大致分類為從聚合物分子的來源分析：可分為單體插層原位聚合與大分子直接插層。而在實際實驗方式，可分為熔融插層和溶液插層。

熔融插層

聚合物體和表面處理的蒙脫土在熔融中混合，得到高分子鏈插入黏土片層間導致片層剝離並分散到高分子中形成奈米複合材料。在這過程中，部份高分子鏈從自由狀態的無規線團構象，轉化為受限於層間二維空間的受限鏈構象，熵變 $\Delta S < 0$ 。因此，選取的高分子鏈柔軟度越大，則 $\Delta S < 0$ 負值越大。根據上述分析，插層能夠自發的進行，必須符合放熱過程 $\Delta H < T \cdot \Delta S < 0$ 的關係^[10, 14]。

由上述分析可知，利用高分子熔體對層狀矽酸鹽直接插層是由焓變來控制的。高分子鏈和有機黏土之間的相互作用關係是決定插層成功的主要關鍵因素。高分子與有機黏土相互作用必須強於兩個組本身的內聚作用，並且在熔融插層過程中，兩者相互作用所產生的焓變必須要能夠彌補插層過程中高分子鏈熵變的損失。此外，高分子鏈的熵變為負值，所以過程中溫度升高並不利於插層的進行，應盡量選擇稍高於高分子熔點或軟化點的溫度下進行製備高分子/黏土奈米複合材料^[14, 25]。



圖 2-12. 高分子熔融插層技術示意圖

溶液插層

利用高分子溶液對有機黏土進行插層的過程可分為兩個階段：首先是溶劑小分子對有機黏土插層，溶劑分子進入層狀矽酸鹽層間；然後高分子鏈對有機黏土層間的插層溶劑分子進行置換，最後得到高分子插層的奈米複合材料。對於溶劑分子的插層過程中，當溶劑分子進入層狀矽酸鹽片層間，溶劑分子從自由狀態變為受限層間約束狀態，熵變值為負($\Delta S_1 < 0$)。在這一過程中，有機黏土在溶劑中分散時的焓變 ΔH_1 ，是決定溶劑分子插層步驟的主要條件，只有滿 $\Delta H_1 < T \cdot \Delta S_1 < 0$ 的條件，溶劑分子對有機黏土的插層過程才能夠自發進行。第二階段高分子對插層溶劑分子的置換過程中，由於高分子鏈進入層狀矽酸鹽間其受限空間造成損失的熵變小於溶劑分子從矽酸鹽層間解脫約束所得到的熵變，所以熵變大於零 $\Delta S_2 > 0$ ，根據熱力學理論只要滿足放熱過程 $\Delta H_2 < 0$ 或吸熱過程中 $0 < \Delta H_2 < T \cdot \Delta S_2$ ，聚合物高分子在溶液中對層狀矽酸鹽的插層過程就會自發地進行^[9, 10, 26]。

在溶液插層過程中，在選擇溶解高分子的溶劑時，必須綜合考量到選擇的溶劑對高分子的溶解能力和對層狀矽酸鹽中吸附的有機陽離子的溶劑作用。若溶劑對陽離子的相互作用太弱會不利於溶劑分子對有機黏土進行插層；如果對陽離子作用力太強，高分子鏈則不容易將層狀矽酸鹽片層的溶劑分子置換出來，對於奈米複材料因此而得不到良好的高分子插層效果^[9, 10]。

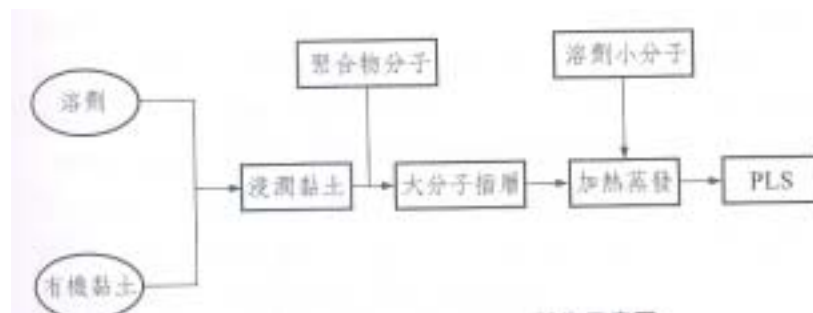


圖 2-13. 高分子溶液插層技術示意圖

2-5-2 奈米複材插層動力學分析

一般聚合物在熔融狀態或玻璃轉移溫度時，聚合物對黏土插層作用形成奈米複合材料是相當緩慢的。因此，在做插層的過程中，常施與一個強制的機械力。提供強制性機械力以確保高分子與有機黏土發生作用形成奈米複合材料。在這裡的強制機械力並非絕對必要的，有

些系統中將高分子聚合物與有機黏土均勻混合後，在熔融靜態下也可以達到良好分散狀態的高分子/層狀矽酸鹽奈米複合材料。層狀矽酸鹽即使經過插層劑處理後層間距也只有 1~2nm，與高分子的單體相近，但小於高分子鏈的自由迴轉半徑。在這樣的層間關係下，聚合物分子鏈能夠進入矽酸鹽層，其趨動力主要來自系統內聚合物分子鏈與層狀矽酸鹽相互作用所導致的焓變化。也就是說，在這一過程中主要是焓的驅動^[9, 10]。

在 R.A.vaia^[26] 等人的研究中，根據 PS30/有機黏土的原位 XRD 觀察結果，可以計算出聚合物高分子在層狀矽酸鹽片層之間的擴散速率值(D)來，假設插層後時間(t)，插入層狀矽酸鹽聚合物高分子的量 Q(t)，會有下列的關係式：

$$\frac{Q(t)}{Q(\infty)} = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4}{a_m^2} \exp\left(-\frac{D}{a^2} a_m^2 t\right) \quad (2-5-6)$$

Q(t) — t 時間插層進入矽酸鹽片層的聚合物高分子的量

Q(∞) — 平衡狀態下插層進入矽酸鹽片層的聚合物高分子的量

a_m — 零階貝塞爾方程的根

\bar{a} — 不可滲透顆粒的平均粒徑 nm

D — 聚合物高分子對矽酸鹽層的擴散速率 cm^2/s

根據這一方程式便可計算出聚合物高分子對矽酸鹽層的擴散速率。另外根據比對關係，可得到插層動力數學表達式。聚合物高分子對黏土的插層，初期聚合物直接進入黏土層間。另一方面，聚合物高分子包圍在黏土粒子外圍，高分子鏈緩緩的插層到矽酸鹽片層空隙中，聚合物分子量越小，插層速度越快；插層時間越長，晶層間的聚合物高分子插層量越多。但在黏土層間，存在一個動態平衡。當足夠的插層時間，整個系統達到插層動態平衡，再多的聚合物高分子，再長的插層時間都無法再增加聚合物高分子的插層量。

2-6 混煉機制與原理

「混煉」是降低混合物不均勻度的程序，更為高分子材料加工程序上非常重要的一環。材料之機械、物理及化學性質與表面光澤等，皆與組成之均勻度有密切的關係。大體而言，分析流體流動模式可以分為以下三種基本模式，分別為分子擴散、渦流以及對流[Brodkey, 1996]。應用於高分子材料之各種混合程序均具有一共同的特徵即為混煉系統中熔融體的黏度甚高，因而混煉時，幾乎不會有亂流產生，且分子間之擴散速率極低，由此可知渦流擴散與分子擴散於混煉時幾乎不存在，因此「對流」(convection)成為高分子混煉時最重要的一個機制。針對對流之移動，吾人可增加次要成分與主要成分間兩者之界面面積，或是可在加工時促使次要成分在主要成份中進行比較均勻之分配而界面面積並無增加等進行探討，因此藉次要成分之反覆重置，無需形變而達成混合目的，此對流混合通稱為分配混合(distributive

mixing)；但是如果於混煉系統內之某一成分在達到一定之降服應力後破裂，則應力的大小將十分重要。譬如將碳黑等填充劑凝塊混入高分子內，即需要施予一相當應力以破壞凝塊，方能達到均勻分散於基材內部之效果，此種型態之混合通稱為分散混合(dispersive mixing)〔26〕。

依上所述，混煉機構根據上述混煉的原理，可以將其區分為兩種，一為分配式混煉，另一則為分散式混煉兩大部分。如果藉以分配式混合以達成兩相間之均勻分配，則需對整個系統施予永久之形變才可達到效果，同時為增加兩相界面之面積，則需使兩相產生流動；而考慮分散式混合，固體粒子間之凝聚力與高分子之黏彈性質則為重要之決定因素，同時在分散混合之後欲使破裂之凝塊均勻分佈於高分子基材中，則需再藉以分配式混合作用之。總而言之，無論分配式混合或分散式混合，兩者在混煉過程中均扮演重要之角色，彼此間具有相互輔助之關係。

2-6-1 分配式混煉機構

由 Tadmor (1979)等人研究指出，當兩種黏塑性流體經過混合時，兩者之間的界面面積(interfacial area)也將會增加，而這兩種流體界面面積之增加率，可視為一種定量的分析測量，並做為混煉時的指標。

因此，當混合元件所造成的流體形變愈大時，由分配混煉原理可得知，複材之混煉效果就愈好。一般而言，於混煉過程中若想得到較

大的形變，可以提高螺桿的轉速，以施予較大的剪切力促使其產生大的形變。此外，混合元件的幾何形狀亦非常重要，假使設計良好的分配式混合元件，則可於混煉過程中給予較佳分割流場的能力，進而增加材料本身其界面面積，使得混煉時之不均勻度降低^[39]。

2-6-2 分散式混煉機構

於填充劑的顆粒細微時(如黏土、碳黑等填充劑)，因為填充劑本身容易因環境與各種粒子間的交互作用力而相互凝聚，而填充劑之凝聚之作用力如 liquid-bridge、van der waals force、electron attractive force 等均是。複材中的填充劑若產生了凝聚之現象，則可能因填充劑分配不均，無法讓填充劑均勻分配於基材之中，而使得複材之機械性質降低。因此，分散式混煉之主要目的，即是要藉由混煉機械或元件所產生之高剪應力，藉其產生之高剪切力以打散或打碎凝聚結塊的顆粒。

而由 Tadmor 等人 (1979) 研究出，於一個不可壓縮牛頓流體的均勻速度場中，分離兩顆半徑為 r_1 和 r_2 之凝聚顆粒所需要的最大作用外力：

$$F_{MAX} = 3\pi\mu\gamma r_1 r_2 \quad (2-6-1)$$

其中 μ : viscosity ; γ : shear rate

所以 $\mu\gamma$ 代表剪應力(shear stress)。此項所需的作用力，等於造成顆粒凝聚的粒子間交互作用力總和。

Bagster 與 Tomi(1974)將固體凝聚顆粒視為一整體移動之均勻球體。而在球體中某一平面上，流場作用於其上之應力為決定分散的主要因素。而 Horwatt 等人(1992)亦提出在單純剪切流動的流場中分析固體凝聚顆粒結構之方法。吾人可以推論出，由於粒子之間的作用力是固定的，所以當混煉機械所提供的剪應力高於一個臨界值時，即可分離兩個聚集的顆粒。而顆粒愈大時，則因分子間彼此之交互作用力增多，將會愈難分離。於混煉的過程中，對剪應力的影響主要來自於流體之黏度與混煉機械施予之剪速率，一般而言，高分子熔融體的黏度會隨著加工溫度的上升而下降，但是對分散式混煉機構來說，溫度升高並非定有利於混煉。其次，增加混煉機械轉速時，因所施予之機械能增加，使得剪速率提升，故此時螺桿的轉速亦不宜過低，以免因複材所受之機械能不足，而失去混煉效果^[39]。

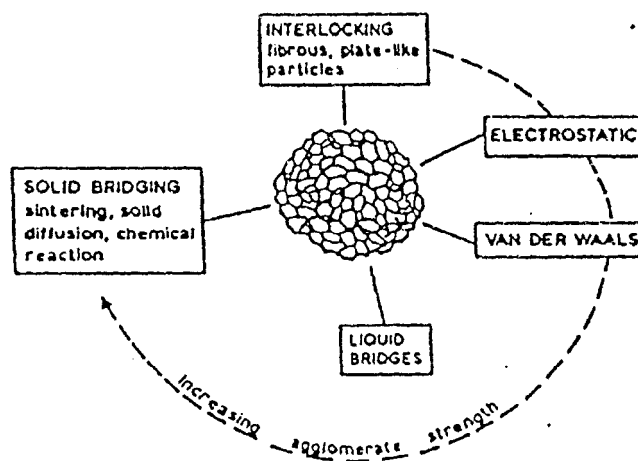


圖 2-14. 粒子團聚之內聚力種類

參、奈米顆粒分散性及結構檢測

3-1 物性微結構分析

3-1-1 X-ray 繞射分析

X 射線繞射(x-ray diffraction)技術是鑑定物質晶相的有效技術，包括廣角 X 射線繞射(WAXS)和小角 X 射線散射(SAXS)。WAXS 可以用於確定奈米單元的結構參數，看是否存在結構畸變等；對廣角 X 射線繞射譜進行徑向分佈函數處理，還能獲得奈米粒子或基體鄰近原子排布的變化情況。SAXS 可用於測定粒子的粒徑分佈、體積分數和粒子/基體界面面積，且粒子排列造成的干涉效應(interference effect)也能在曲線上反應出來。

目前，比較成熟地應用於測定物質的晶粒徑和層狀化合物或者層狀矽酸鹽材料的層間距，如圖 3-1。在這類測試中，經由特徵繞射峰的峰位與峰的半高寬度的獲取，在利用布拉格(Bragg)方程式計算得到晶粒徑或者層間距(如圖 3-1)，布拉格(Bragg)方程式為：

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad n=1,2,3,\dots \quad (3-1-1)$$

式中 d 為晶體晶胞單元的面間距，對於層狀化合物或層狀矽酸鹽 d 是層間距； θ 為 X 射線繞射峰位 2θ 的一半角度； λ 為 X 射線波長。

在 PLS 奈米複合材料的研究中，廣角 X 射線繞射並不是一種十

分靈敏的微觀結構測定技術。對於 WAXD 光譜圖，一般只是簡單地將 PLS 奈米複合材料歸納為插層和剝離兩種結構，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 3-2 是文獻中各種 PLS 奈米複合材料的 WAXD 光譜圖具有不同微觀結構的特徵。在不相容的微米級聚合物/蒙脫土複合材料中，由於蒙脫土未被聚合物插層進入其間，仍然以大團聚體的形式存在於聚合物主體中，因此其 WAXD 光譜圖中存在明顯的蒙脫土面的特徵繞射峰。並且繞射峰位置與蒙脫土的 WAXD 光譜圖一致。在插層型的 PLS 奈米複合材料中，假設為有序插層型結構，那麼在 WAXD 光譜圖上會出現多個對應於蒙脫土晶面的特徵繞射峰，不同的繞射峰分別代表著聚合物分子進入蒙脫土層間後層間距的擴大程度不相同；假如是無序插層型結構，那麼其 WAXD 光譜圖上一般只會出現一個特徵繞射峰，峰的位置由於蒙脫土的層間距擴大會向右偏移一定的距離，並且由於複材內部蒙脫土層間距不均勻將導致繞射峰的強度減弱半，峰寬較寬。對於剝離形的 PLS 奈米複合材料而言，在 WAXD 光譜圖上的表現則比較簡單。無論何種剝離在 WAXD 光譜圖上都不會表現出蒙脫土的特徵繞射峰，在相對應的角度範圍內繞射曲線為一條平坦的曲線 [7, 10]。

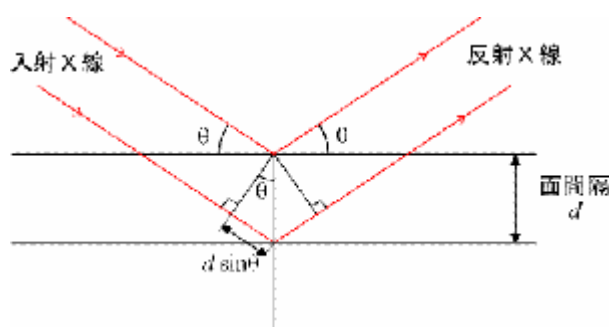


圖 3-1. X-ray 繞射示意圖

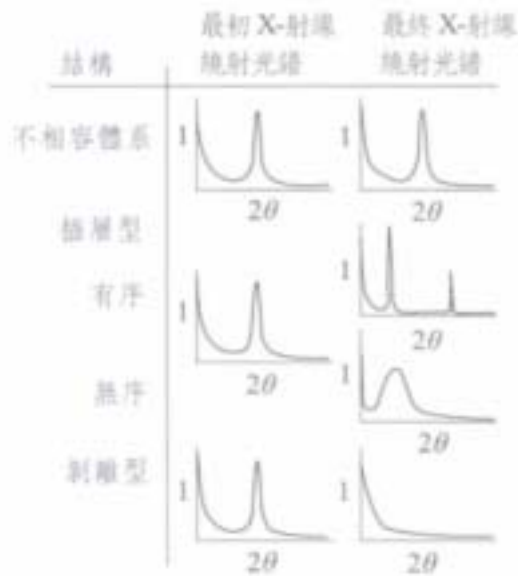


圖 3-2. PLS 奈米複合材料的 WAXD 圖譜特性

3-1-2 光學顯微鏡(optical microscopy)

光學顯微鏡的儀器裝置簡便，其成像原理是利用可見光照射在試片表面造成局部散射或反射來形成不同的對比，然而因為可見光的波長高達 4000-7000 埃，在解析度（或謂鑑別率、解像能，係指兩點能被分辨的最近距離）的考量上自然是最差的。在一般的操作下，由於肉眼的鑑別率僅有 0.2 mm，當光學顯微鏡的最佳解析度只有 0.2 um 時，理論上的最高放大倍率只有 1000 X，放大倍率有限，但視野卻反而是各種成像系統中最大的，這說明了光學顯微鏡的觀察事實上仍能提供許多初步的結構資料。根據瑞萊的準則 (Raleigh's Criterion)⁽⁷⁾，解析度(S)可以用以下的公式來表示：

$$S = 0.61\lambda / (n \times \sin\theta) = 0.61\lambda / NA \quad (3-1-2)$$

n：介質的折射率。

λ ：入射可見光之波長。

θ ：物鏡與試片間的半夾角。

NA (Numerical Aperature)：表示透鏡系統的解析度和所形成的影像亮度的一組數值。

另外偏光顯微鏡(POM)是研究聚合物成有序結構常用的方法。對於一個有序的結構在正交 POM 下會解偏光而出現一明顯亮場，還可能會出現相應的織構圖像；而對於無序結構在 POM 下是一暗場^[12, 13]。

3-1-3 穿透式電子顯微鏡(TEM)分析

雖然 SEM(掃描式電子顯微鏡)發展的比較早，但是對於奈米領域而言，TEM 受歡迎的程度越來越高。TEM 原理就如同幻燈片的放映機，TEM 投射出的電子束穿過觀測物然後投射到螢幕上。TEM 的觀測物要非常的薄，薄到電子束能穿過去跟傳統的光學顯微鏡類似，也因為 TEM 的觀測物要非常的薄，導致 TEM 沒有像 SEM 那樣方便製備樣品^[28, 29]。

對於蒙脫土奈米複材，TEM 的研究結果可以看出剝離型的奈米複材，其中黑色區是蒙脫土的初極粒子，白色亮區是聚合物高分子。另外，從 TEM 可以觀察到蒙脫土的初級粒子沿平行於樣品表面方向顯著取向。這顯示了熔融混煉過程中，蒙脫土初級粒子在剪切力作用下能夠取向，並在熔融成形後被保持下來。相對於溶液法其蒙脫土粒

子取向較無規則^[9]。

3-2 熱性質分析(thermal analysis)

熱性質分析是在嚴格的條件下測量樣品的性質隨時間或溫度的變化。熱分析技術是通用型分析測試技術，在測定奈米複合材料的熱穩定(thermal stability)性的特點。樣品可在很寬的溫度範圍進行溫度變化條件的研究，觀察樣品的熱穩定性程度。熱分析樣品用量很少，一般為 0.1g~10mg，實驗的時間很寬，可獲得較多的訊息。其中包括常用的熱分析技術有熱失重分析法(TGA，thermal gravity analysis)、示差掃描量熱法(DSC，differential scanning calorimetry)、動態力學分析(DMA，dynamic mechanical analysis)。

3-2-1 熱失重分析法(TGA)

熱失重分析法是在程序溫度下測量樣品的重量與溫度或時間關係的一種方法。溫度程序包括升溫、降溫或某一溫度恆溫。影響試驗結果準確性的因素有：升溫速度、環境條件、樣品狀態等。鄧恩曾綜述 TGA 在黏土方面的應用其中包括：

- (1)通過鑑定，分類和分析評估原料的組成。
- (2)研究原料由於工業處理後而產生的變化。
- (3)由於原料的改變，或採用新的方法或規格時，可以解決一般性的問題

以蒙脫土來說，在我們研究溫度範圍內發生簡單化學劑量的反應。則 TGA 能提供我們準確的訂量測定。因此，由於蒙脫土的脫氫氧反應所產生的質量損失就可以測定複材內蒙脫土含量^[30]。

3-2-2 差示掃描量熱法(DSC)

差示掃描量熱法^[30]在聚合物領域中，常被用於例行的測定，玻璃轉移溫度、熔點、結晶度熔解熱或結晶熱。DSC 是在程序控溫下，測量輸入樣品和參比物的功率差與溫度的關係。DSC 對於奈米複合材料的 T_g 、 T_m 的測定有積極的意義。奈米微粒^[9, 10]的存在，對聚合物高分子鏈段的熱運動有一定的限制作用，往往導致樣品 T_g 、 T_m 的升高。聚合物奈米複材微粒的作用下，結晶粒的碎化，結晶度的降低等，在 DSC 圖譜上表現在結晶溫度的吸收峰變化。

3-2-3 動態機械分析(DMA)

動態機械測試是測試材料對於正弦或其它週期應力的回應^[23]，如圖 3-3。而應力和應變通常是不同相，兩個量可以由模數(modulus)或相角(phase angle)或阻尼(damping)來說明。測試動態機械性質的儀器有很多種，平時所用的動態機械儀器有自由震動、共振強迫震盪、非共振強迫震盪或脈波傳遞。每一種儀器都有其頻率使用範圍，可從 1Hz 到百萬 Hz。大多數的儀器是測試切變或抗張，也有的是測總體性質(bulk propertuies)。

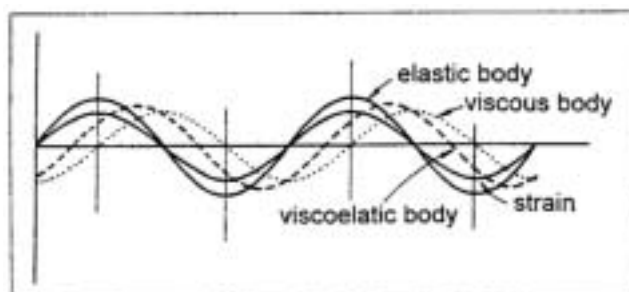


圖 3-3 黏彈性材料施以正弦應變之應力回應圖

由於塑膠的物理或化學結構對溫度或頻率的感應相當敏感，動態機械測試大致上比其他種類的測試方法提供更多的材料數據資料。這種測試用來研究玻璃轉移和二級玻璃轉移^[31] (secondary transition) 非常有效。為獲得高分子的動態機械性質，如儲存模數(storage modulus, E') 為彈性特性及儲存能量之能力，即為動態機械強度之指標，由此可觀察材料之加工特性、剛性、老化現象及凝膠點之決定等特性；及損失模數(loss modulus, E'') 為黏彈特性及消耗能量之能力，還有阻尼因子(damping factor)或損失正切(loss tangent)等。一般而言，若對一材料加以一週期性的正弦波型的應變，則彈性體、黏性體及黏彈性體各自呈現不同的回應，如圖 3-3。在彈性體中其應變與應力同相，黏性體中應變與應力成 90° 之相差，而高分子之黏彈性則居於兩者之間(即 $0\sim 90^\circ$)。當輸入一正弦之週期變化之應變於高分子中，則其應力的回應情形與相位角應如下所示：

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (3-2-1)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3-2-2)$$

其中 ε : 應變

ε_0 : 應變極大值

ω : 角頻率 ($\omega = 2\pi f$)

δ : 相位角

σ : 應力

σ_0 : 應力最大值

$$\text{又 } \sigma = \sigma_0 (\sin \omega t \cos \delta + \cos \omega t \sin \delta) \quad (3-2-3)$$

$$= \varepsilon_0 \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \sin \omega t + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \cos \omega t \right) \quad (3-2-4)$$

$$= E' \varepsilon_0 \sin \omega t + E'' \varepsilon_0 \cos \omega t \quad (3-2-5)$$

$$\text{其中 } E' = \sigma_0 / \varepsilon_0 \cos \delta \quad E'' = \sigma_0 / \varepsilon_0 \sin \delta$$

若施加的應力與產生的應變有時差(time lag) δ ，則可以定義

散逸因素(dissipation factor):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3-2-6)$$

而 $\tan \delta$ 是阻尼項測量一個週期震動內能量以熱得形式散逸與儲存的最大能量比。

高分子聚合物機械性質

高分子機械性質隨溫度的變化而改變在足夠的低溫下，無定形高分子不但是硬的，且還類似玻璃的性質。此時，具有較高的機械強度。此種狀態一直保持著，直到溫度上升至一臨界溫度為止。在此段溫度變化的範圍內，高分子將由硬的，類似玻璃且不易彎曲的材料轉變為軟的，似橡膠狀易彎曲的材料。

高分子聚合物另一特性即是能夠表現橡膠彈性(rubber elasticity)。透過機械性質的測試而量得劇烈的玻璃化溫度，其中 T_g 即被定義為玻璃化溫度中的臨界溫度。另外：結晶性高分子也表現了一個與低分子量有機化合物相類似的結晶熔解轉變(crystalline melting transition)，如圖 3-4，在結晶熔解轉變附近的臨界溫度 T_g ，其機械強度便有劇烈的損失。與低分子量結晶物質不同的是，結晶性高分子之熔解溫度乃是在一溫度範圍內，而非在某一明確的單一溫度上，此現象是受到強烈的遲滯效應(hysteresis effect)所導致的^[23]。

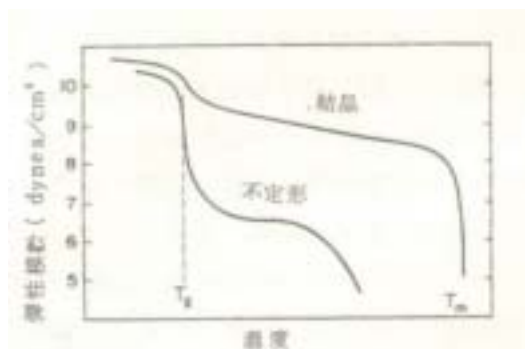


圖 3-4. 不定形與結晶性高分子之儲存模數對溫度圖

阻尼性質^[10, 31]

機械的阻尼性質，目前尚不很清楚。阻尼現象最能夠顯示材料中各種的分子運動，即使在固體狀態也不例外。這些分子運動對於決定聚合體的機械性質非常的重要的，所以阻尼的大小，尖峰出現的位置與頻率都是研究的重點。

對於阻尼高的，有時候是一項優點，有時卻是缺點。例如，在輪胎中，高的阻尼可以使輪胎與地面有較好的摩擦力，確也同時產生高熱，使輪胎快速地產生遞降分解作用；而且阻尼會降低由外界引起的振動，致使阻礙共振作用，而危害材料。但是，高阻尼表示其尺寸安定性不佳，不能應用於需要長時間承受外力的材料上^[10]。

動態機械性質中，尤其是阻尼對各種轉變的鬆弛過程、結構上的不均勻性和多相系統(multiphase system)的型態學，如結晶聚合物及複合材料等，都相當敏感。另外，對於熱處理對結晶性聚合體的結晶型態影響，及聚合體混合物與炭段型聚合物的組成成分，亦是很好的分析方法^[31]。

溫度與頻率效應

溫度對於一般聚合物模數的影響，在玻璃轉變的溫度範圍附近其模數下降很多。在模數-溫度曲線中分子量、交聯、結晶、

塑化作用，都有其不同的性質特徵。在動態機械測試中改變頻率時，其曲線溫度的平移，量視 T_g 和活化能 ΔH 而定。試驗頻率 ω 與所得轉變溫度 T 之間的關係可用下式表示：

$$\omega = \omega_0 e^{-\Delta H / RT} \quad (3-2-7)$$

式中， ΔH 為相應運動單元的活化能。以玻璃化轉變為例， ΔH 就是鏈段運動活化能 ΔH ，轉變溫度就是 T_g ，將式兩邊取對數，得到

$$\ln \omega = \ln \omega_0 - \frac{\Delta H}{RT_g} \quad (3-2-8)$$

改變試驗頻率，可以得到不同的玻璃化轉變溫度，解聯立方程式即可求得 ΔH ；或在一系列不同的試驗頻率下測定一系玻璃化轉變溫度，然後作 $\ln \omega - 1/T_g$ 曲線，就從斜率得到 ΔH ，如圖 3-5。當頻率越來越大時，其模數曲線中的反曲點或阻尼峰的最高點會往右偏移，如圖 3-6^[14, 23]。

二級玻璃轉變

大多數聚合體，除了主要玻璃轉變對應阻尼峰外，還有一個或更多的阻尼峰。這些阻尼峰當中，有一些與結晶相有關。然而，大部分的阻尼峰是由於不定型相所造成的，它們被稱為「二級玻璃轉變」，也稱為 β 轉變、 γ 轉變等。當溫度高於 T_g 時，聚合物鏈的各種運動都有可能發生。在 T_g 以下，這些運動幾乎都被凍

結。不過在某些情況下，一些特定形式的運動會發生，而且引起二級轉變^[23, 31]。

二級轉變可以用動態機械測試以外的其他方法檢測。兩個較靈敏的技術為介電性質測量以及核磁共振測量。有些可以用體積對溫度曲線斷裂或 DTA 測量。實際上只有某些形式的二級轉變能增加延展性與衝擊強度，甚至當二級轉變非常低於測試溫度亦是如此。由於側鏈造成的二級轉變在增加延展性和衝擊強度上沒有主鏈運動那麼重要，只有一些情況下，造成二級轉變的分子運動形勢才為人所知。不過大部分的 T_g ，與下列一般分類有關^[23, 31] (如圖 3-7)：

- (1) 側鏈運動，如轉動、振動、扭力擺動及搖擺運動。
- (2) 短鏈段的主鏈運動。
- (3) 由晶體排列所造成的缺陷，或在玻璃態或結晶態的組態所造成的主鏈或側鏈運動。
- (4) 雜質或稀釋劑的結合或相分離。

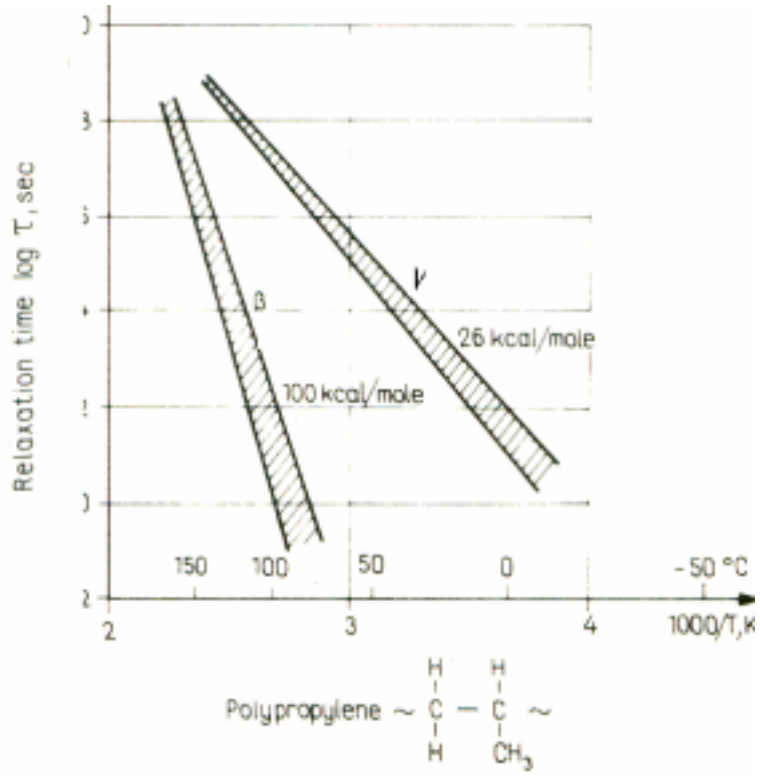


圖 3-5. 聚丙烯之鬆弛時間圖譜

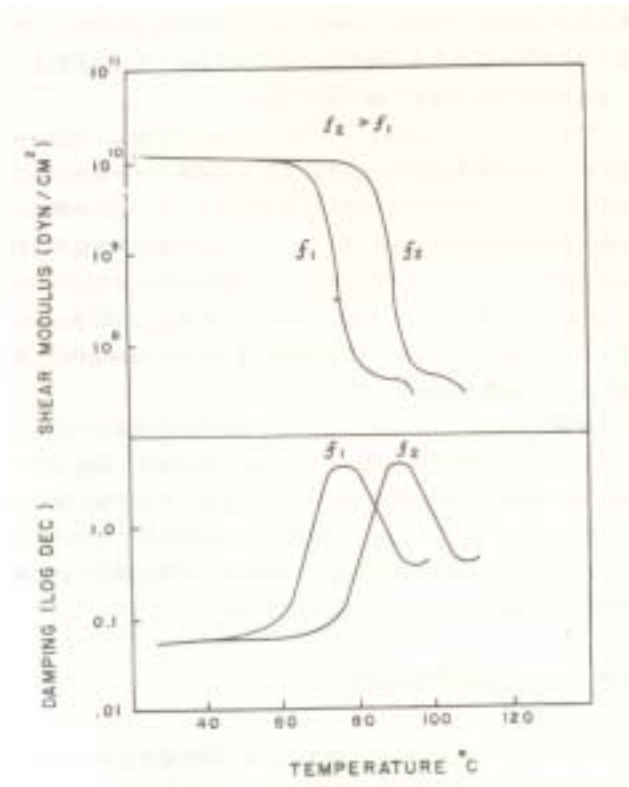


圖 3-6. 不同頻率下 DMA 溫度掃瞄示意圖

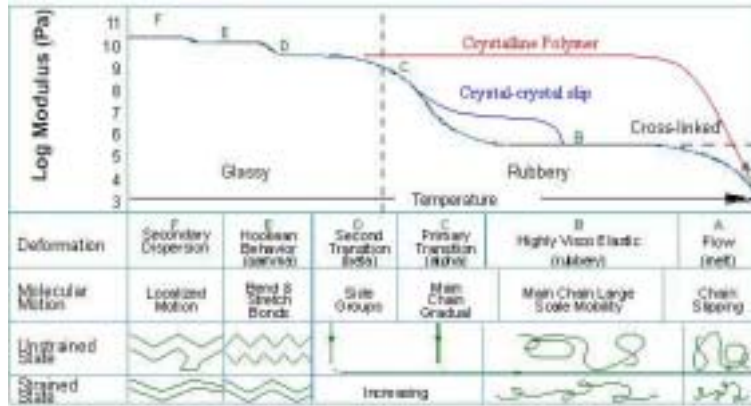


圖 3-7. 高分子 DMA 溫度譜與分子鏈行為之關係

3-3 介電分析(DEA)

在電容器上施加的靜電壓 V 與電容器極板上產生的電荷 q 有以下的關係：

$$q = CV \quad (3-3-1)$$

式中常數 C 稱為電容(如圖 3-8)

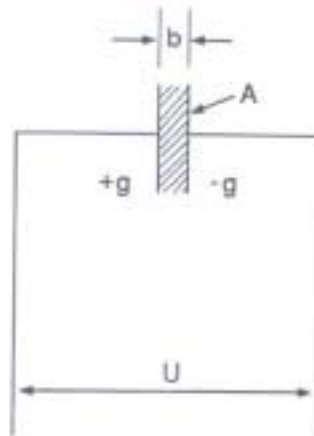


圖 3-8 電容器示意圖

在真空中電容為：

$$C_0 = k \frac{A}{b} \quad (3-3-2)$$

式中 A 為極板面積，b 為級板間距高
常數 k 為 8.85×10^{-12} 庫倫²/牛頓·米²

在極板間含有電介質時，由於在電場的作用下發生極化作用，即電荷移動。如圖 3-8，由於電極上的電荷增加電容由 C_0 變為 C 兩者比值為：

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \quad (3-3-3)$$

ε 為介電係數， $\varepsilon < 1$ 因為總是在材料中發生極化現象。

介電分析儀乃以時間、溫度及頻率為函數，用來測量物質的兩種基本電特性，亦即電容(capacitance)與電導性(conductance)。電容的性質主要能夠貯存電荷，而導電性的特性能夠傳導電荷。儘管這些電學性質本身很重要，但是當電學性質牽扯到分子的移動時，它們便顯得更加的重要了，也因為這些關係式提供了科學家以研究聚合物的化學性質、流變學(流動 flow)及分子移動(鬆馳 relaxation) [14, 31]。

介電分析有四種主要的參數：

ε' = 介電常數(permittivity)

ε'' = 損失因子(loss factor)

$\tan \delta$ = 消散因子(dissipation factor $\varepsilon'' / \varepsilon' = \tan(90^\circ - \theta)$)

σ = 離子導電度(ionic conductivity)

3-3-1 極化現象

介電材料一般具有電偏極化的效應，即在電場下介電材料的結構會因電場的極化效應而有電偶極，產生電偏極化，如圖 3-9。高介電常數材料置於電容器的平行導電板內時，因為材料的自發性極化效應，可增加電容器所儲存的電荷量，使得電容器的電容值隨之增加。

造成偶極矩的原因，一為分子本身的偶極矩，是分子正負電荷中心未重合造成，稱為永久偶極矩。此種分子稱為極性分子。相對地，非極性分子則不具有永久偶極矩。但在電場的影響下，會使正負電荷中心不重合而發生偶極矩，稱為感應偶極矩^[33, 34] (induced dipole moment)。

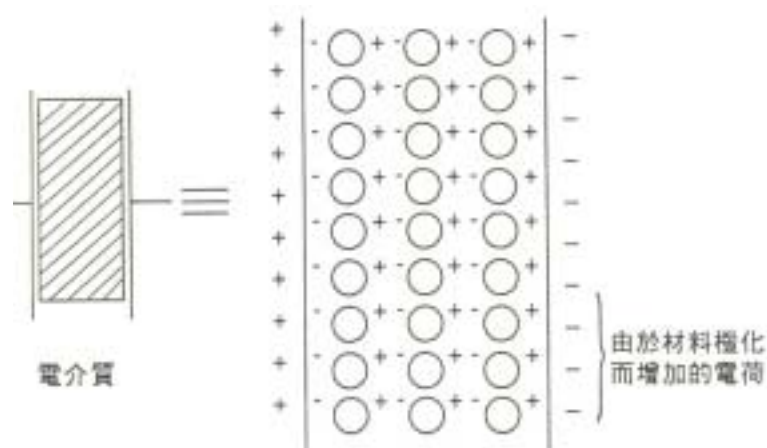


圖 3-9. 電場作用下的極化作用

其受電場影響而產生的極化現象主要極化的機構有四種：

(1) 電子極化(electron polarization)

介質在電場下使正負電荷中心偏向一邊，即為電子極化，這

是所有材料均會發生的現象。此種極化的鬆弛時間極快，所以此種極化可以在很高頻率的電場產生。

(2)離子極化(ionic polarization)

排列整齊的離子結構，由於受電場的影響，造成陰陽離子相對偏移，以致於離子結構產生改變，和電子極化一樣，離子極化也是被誘導出來的，其鬆弛時間也相當快。

(3)順向極化(orientational polarization)

材料內含有永久偶極矩時，如分子或錯離子中當有不平衡電荷分佈存在，當外加一電場作用時，這些偶極矩會有順著電場的方向排列的傾向，稱為順向極化。此種極化的鬆弛時間較前兩者來的長，是靠分子的運動來完成^[32, 33]。

(4)界面極化(interfacial polarization)

由於複合材料結構異相界面的缺陷，使其在電場影響下，造成電子或離子的移動，進而堆積形成偶極矩，稱為界面極化。非均相系統中的界面即會發生此極化現象。

一般複合材料在交流電場下可用 3-3-4、3-3-5 表示

$$\epsilon^* = \epsilon_{pol}^* + \epsilon_{inter}^* + i \frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0} \quad (3-3-4)$$

ϵ_{pol} ：偶極矩極化， ϵ_{inter} ：界面極化

$$\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon'' = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) / (1 + (i\omega\tau)^{\beta}) \quad (3-3-5)$$

由文獻可知 Debye⁽³⁴⁾ 色散方程式如下：

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (3-3-6)$$

$$\tau^* = \tau \frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \quad (3-3-7)$$

將上式分解便可得到複介電常數的實部 ε' 、虛部 ε'' 和介電損耗角正切 $\tan \delta$ ：

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3-3-8)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3-3-9)$$

$$\tan \delta = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_s + \omega^2\tau^2\varepsilon_\infty} \quad (3-3-10)$$

從(3-3-9)式可以看出，當 $\omega \rightarrow 0$ 時， $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_s$ ，即一切極化都有充分的時間，因而 ε' 達到最大值 ε_s ；當 $\omega \rightarrow \infty$ 時，則 $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_\infty$ ，即在極限高頻下，偶極由於慣性，來不及隨電場變化改變取向，只有變形極化能夠發生。從式(3-3-10)可以看出，當 $\omega \rightarrow 0$ 時， $\varepsilon'' \rightarrow 0$ ，即頻率低時「偶極取向完全跟得上電場的變化，能量損耗低；當 $\omega \rightarrow \infty$ 時， $\varepsilon'' \rightarrow 0$ ，表示頻率太高，取向極化不能進行，損耗也小。將 ε'' 對 ω 求導，從 $d\varepsilon''/d\omega = 0$ 可以得到 $\omega\tau = 1$ ，這時 ε'' 達到極大值

3-3-2 介電鬆弛

介電材料中的電荷受到電場作用時，因為「遲滯(retardation)」的作

用，必須經過一段所謂的鬆弛時間(relaxation time)，才會移動到平衡位置。每一種介電材料皆具有特定的鬆弛時間，使用的頻率對鬆弛現象有很大的影響。最大介電損失是發生在鬆弛過程的週期與外加電場的週期相同時。當鬆弛時間遠比外加電場週期長時，介電損失就很小。相同的，當鬆弛時間遠比外加電場週期短時，介電損失也很小^[14, 35]。

介電鬆弛現象由 C.J.F. Bottcher^[36]於 1955 年提出的方程式驗證：

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3-3-11)$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3-3-12)$$

其中 ϵ_s ：靜止之介電常數； ϵ_{∞} ：極高頻率時之介電常數

ω ： $2\pi f$ ； τ ：鬆弛時間

ϵ' ：靜止之介電常數； ϵ'' ：介電耗損

當 ϵ'' 達最大值時的頻率為臨界頻率其鬆弛時間 τ 可定義為：

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f} \quad (3-3-13)$$

習慣上按照這些損耗峰在圖譜上出現的先後，在溫度譜上從高溫到低溫，在頻率譜上從低頻到高频，依次用 α 、 β 、 γ 命名。

和溫度有關的鬆弛時間在聚丙稀主要之轉移區以 Arrhenius 表示所畫出來的圖形。是介電與機械鬆弛數據所得到。陰影的部分表示由不同的測定方法得到數據之誤差值，由鬆弛圖譜可直接得到在一給定的溫度下所對應之轉移頻率或是在一給定的頻率

下所對應的溫度轉移。其中，轉移角頻率與鬆弛時間關係如下：

$$\omega_0 \tau(T) = 1 \quad (3-3-14)$$

3-4-3 介電性質與頻率的依賴關係

一塊介電性質材料在交流電場中的行為可分為兩部份：一部分與能量消耗無關，另一部分與能量消耗有關。如圖 3-10 所示，其中等效電阻 R_i 表示與能量消耗有關的那一部分作用，即取向極化。電流中與電場同相的一部份等效電容 C_i ，表示與能量消耗無關的那一部分作用，包括變形極化和一部份取向極化。圖中等效電路之阻抗為^[31]：

$$\frac{1}{j\omega C^*} = \frac{1}{j\omega C_i} + R_i \quad (3-3-15)$$

則：

$$C^* = \frac{C_i}{1 + j\omega C_i R_i} \quad (3-3-16)$$

令 $\tau_i = C_i R_i$ (時間常數) 則：

$$C^* = \left(\frac{C_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right) - j \left(\frac{\omega \tau_i C_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right) \quad (3-3-17)$$

所以：

$$\epsilon^* = \frac{C^*}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right) \frac{C_i}{C_0} - j \left(\frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right) \left(\frac{C_i}{C_0} \right) = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (3-3-18)$$

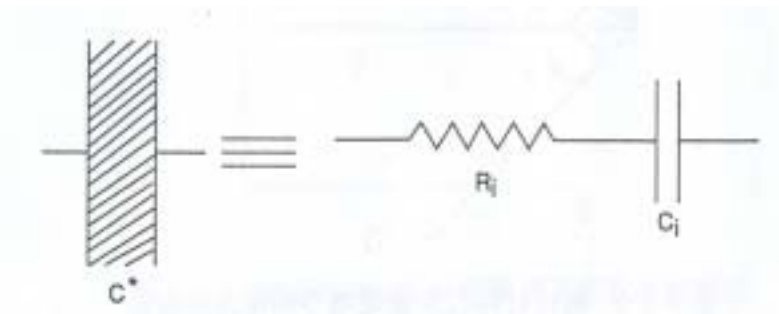


圖 3-10. 電介質與等效電路

這是單緩和時間體系的極化方程式，實際上物質要複雜許多。

介電性質為電場頻率的函數，故頻率對介電性質的量測有很大的影響。發生極化現象與施加電場頻率的關係為：低頻時，會產生電子、離子、順向與界面極化，但以界面極化為主，因界面極化的發生牽涉整體電荷的活動，因此極化發生較慢，故在鬆弛頻率現象發生約在 1000Hz；在高頻時，就只有電子與離子極化；而其他介於中間的頻率範圍，偶極矩則是主因，如圖 3-11 所示。

在低頻時，偶極運動可與電場變化保持同相(in-phase)，同步旋轉，當頻率增加時，偶極矩的順向極化可能不會迅速發生，不能在一定時間內完成，偶極矩變為異相(out-phase)。如電子和偶極矩所造成的極化現象，前者僅涉及電子的運動，而後者需要部份至整個分子之運動，而分子運動有一定的時間，直到偶極矩定向時間相近於頻率倒數時，偶極矩將受到限制，因而偶極矩極化效應和介電係數將減少；當頻率再增大時，極化現象將趨於僅依賴電子極化^[31, 32]。

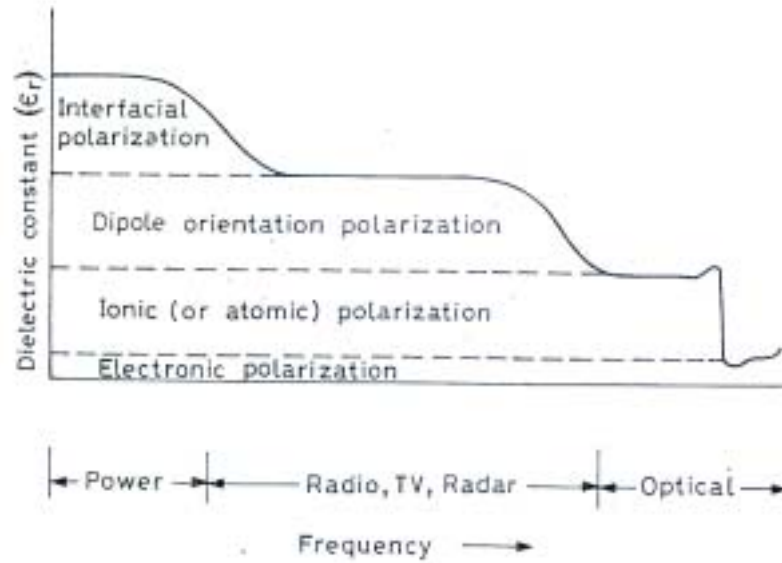


圖 3-11. 頻率影響極化機構的圖形

3-3-4 離子導電度

由於介電損失是偶極效應與離子導電度效應之總和，所以可由介電損失定義出離子導電度：

$$\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (3-3-19)$$

其中 σ ：離子導電度

ω ：角頻率($2\pi f$)

f ：頻率(Hz)

ϵ_0 ：真空介電係數(8.85×10^{-12} F/m)

離子導電度(σ)可用來模擬發生在熱塑性高分子加工的流變情形，以及熱固性塑膠的硬化，離子導電度和黏度有關，因為流動性象徵了離子雜質可在樣品中移動的難易度^[14, 33]。

3-3-5 黏土奈米複材之介電性質^[14, 36, 37]

文獻^[36, 37]中研究指出一般而言，當基材上添加入黏土之後，材料的介電性質會升高，且導電度亦會上升，這是因為黏土上帶有離子，當施加電場後，其導電性質增加。對任一高分子而言，有機黏土的加入會因在有機黏土/聚合物表面上造成因介面極化而形成額外之鬆弛分散。Rick D.等人分別測試了層插型複材與剝離型複材於介電光譜中的差異。就以導電度而言，填充於高分子基材中的層狀矽酸鹽受到外加電場的作用，離子就會累積在有機黏土的表面而形同電容器。任何電容器的電容都直接與表面積成正比，因此，若是黏土在基材中的剝離程度增加，則奈米複材的電容性就會增加。因此作者相信若剝離情形的增加，則能降低Maxwell-wagner 鬆弛現象，進而可增加電容性。

Lee^[40]等人以 Nylon 11/ clay 複合材料進行研究。他們認為對純的 Nylon 11 而言，在升溫過程中應僅有一個鬆弛現象 α ，而對於添加黏土之複材而言，則可在過程中發現二個鬆弛行為， α 以及 Maxwell-Wagner^{〔41〕} 介面極化(MW)。MW 可用來描述在分子與填充物且界面的極化現象，因每個分子/填充物界面間具有不同界面幾何形狀，故對於 MW 之極化將較 α 具有較廣的鬆弛時間分佈，且其極化現象也有較明顯的時間範圍。MW 的鬆弛頻率可由高分子複材中之填充物分散度和剝離度間的相關性中得到，對於擁有高度剝離的層狀矽酸鹽之複材而言，此系統較易在低的 MW 頻率下容易觀察到，如圖 3-12。

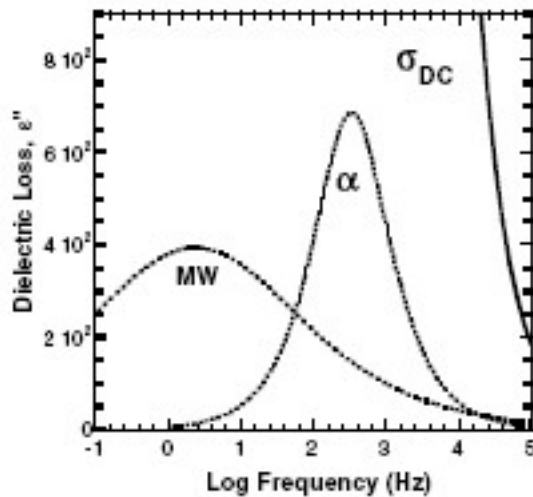


圖 3-12. MW、鬆弛現象與頻率之關係圖

3-4 流變性質分析(RDA II)

在連續性物體上的受力狀態稱為應力(stress tensor)，也就是材料中小立方體原素每一邊的應力分量作用。物體變形是藉著運動量(Kinematic quantities)來描述的，通常用張量(tensor)。如：應變或應變速率張量(strain rate tensor)。例如：應張力就是測量兩個材料點間距離的相對變化，而應變速率 (strain rate) 則是測量兩個鄰近材料點間距離對於時間的變化率^[9, 10]。

一個物體對其變形程度和作用於他的應力大小有一定的數學方程式，而且對每個特殊材料而言，均有應力和變形程度的數學關係式。而這個原理依其不同的定義系統，可轉變成質量、動量和能量。本質上它必須能充分提供一個物理合理邊際和起伏狀況的完全解

答。它並不是一個物理定律，而僅是一個數學式子，並不能完全具體描述所有的流變性質。假如某些複合材料對其組成方程式呈線型關係，則此種材料即被稱為具有線型行為的材料；否則即被稱為非線型行為的材料^[9, 10]。

在變形的各種形式裡有兩種最重要的形式，如圖 3-13，就是對我們最有影響的簡單切變(simple shear)，和簡單伸長(simple extension)。簡單切變如圖所示，包括作用在材料單位立方體上的側力 f ，以及與其平行的面積 A ，這個切變硬力為 $S=F/A$ 。所產生的應變為 $\gamma=\Delta x/\Delta y$ ，且僅是一種變形的正切角(tangent of angle of deformation)。此變形的應變是一種遵循牛頓定律的黏性活動。在黏彈性材料的研究中，簡單切變是最重要的變形，它可在熔融態或固態中形成，而且，也是一種具有中間特性的材料^[23]。

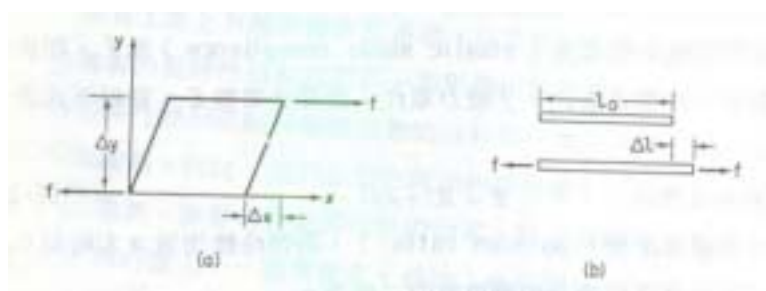


圖 3-13. (a)簡單切變遷(b)簡單伸長

用來測量材料流變行為的儀器稱為流變儀。流變儀測量的基本方式為將待測材料置於已知的簡單流場中，給予刺激後測量其響應。依給予材料的刺激的不同，可將儀器分為應變(strain)控制與應力(stress)

控制兩種。應變(strain)控制為給予材料一定的形變量，測其應力隨時間的變化；此種流變儀適用於測量材料的應力鬆弛(stress relation)，圖 3-14。應變(strain)控制為給予材料一定的力，測其應變隨時間的變化；此種流變儀適用於測量材料的潛變與回復(creep and recovery)，圖 3-15。

3-4-1 高分子聚合物的黏彈性質

在工業上有趣的聚合物系統以及許多工業上的材料所擁有的黏彈性遠比簡單的切變更為複雜。聚合物加工時，半成品或成品表面不光滑，出現“橘子皮”和“鯊魚皮”，出現波浪、竹節、直徑有規律的脈動、螺旋形畸變甚至支離破碎等影響製品質量的熔體破裂和不穩定流動等現象，這些現象主要與熔體彈性有關。因此，我們把理想的彈力變形和純粹黏性流動視為特例。影響材料黏彈性質的因素除了材料的本身之外，尚有溫度及材料應力。

在切變速率下的熔融體流動，一旦除去所施的應力將會產生彈力收縮。但是，如果切變速率小到某種程度，這種彈性行為則會消失不見，而此熔融的聚合物即會像一種高黏性的牛頓流體，線型無定形聚合物所具有的黏彈性行為中，最基本的特色即是一種被稱為鬆弛(relaxation)的過程。在鬆弛過程中，分子會除去外來的應力時，進行重排。假若一個聚合物受到外來的力而產生應變，那麼此材料會產生一種收縮應力回應的現象。在一段時間過後，所發生的應力隨著應變回到原來狀態而趨近於零，這種應力衰變是黏性的自然性質^[23, 39]。

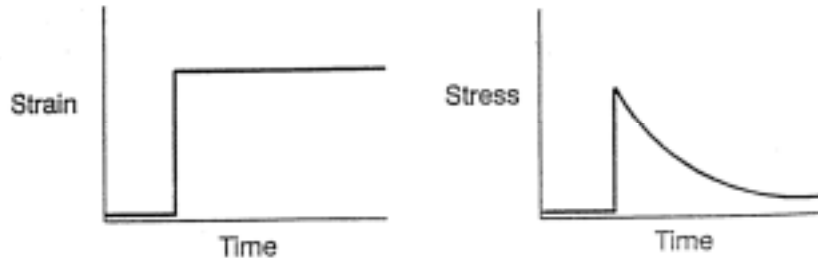


圖 3-14. 硬力鬆弛示意圖

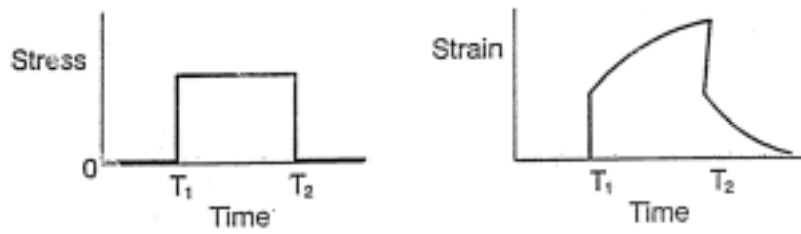


圖 3-15. 應變速率及回復示意圖

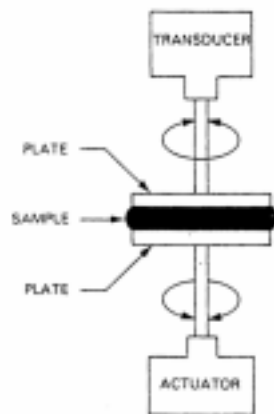


圖 3-16. 轉動式流變儀

3-4-2 黏土奈米複合材料流變行為

聚合物加工成形幾乎都在流動狀態下進行，因此，了解聚合物材料的流變性質可對於選擇加工操作條件，改進製品性能以及設計加工機械等有所助益。充聚合物由於分散相(黏土)和連續相(聚合物熔體)有各自獨立的流動結構和流動機制，而且兩相之間有複雜的交互作用，因而呈現複雜的流變行為。

3-4-3 動態流變行為

流動現象是一種連續變形，而黏性、彈性或黏彈性則意味外力對材料作功時其過程之可逆性程度。對一完全彈性體，施力使其變形，當外力解除時完全彈性體能完全恢復原狀，並將外力所做的功再釋放出來；對於純粹黏性體而言，當外力使其變形時，其不會恢復原狀，而是完全以熱的形式散失掉動能。黏彈性材料則介於兩者之間。在動態流變分析中，給予聚合物熔體一個與時間成正弦函數變化的應力或應變(如圖 3-17)其公式如下^[31, 39]：

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad (3-4-1)$$

σ_0 為應力振幅， ω 為角頻率(angular frequency radians/sec)

t 為時間

由上式可知虎克定律中應力正比於應變所以：

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (3-4-2)$$

γ_0 是回應應力的應變振幅，相等於 σ_0/G 。當應力與應變都已知時，便可計算出模數 $G=\sigma_0/\gamma_0$ 。對虎克固體而言，應力波與應變波都是同相，並且頻率的變化不影響到振幅的大小。

因為牛頓流體的應力正比於應變率 $\dot{\gamma}$ ，因此式可以改寫為：

$$\dot{\gamma} = (\sigma_0 / \eta) \sin \omega t \quad (3-4-3)$$

經積分移項後為：

$$\gamma = -(\sigma_0 / \omega\eta) \cos \omega t \quad (3-4-4)$$

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t - \pi/2) \quad (3-4-5)$$

在此牛頓流體的應變振幅 $\gamma_0 = \sigma_0/\omega\eta$ 。而流體響應出來的剪應力也應是週期波。對於一個黏彈性材料來說，其顯示某種中間的回應，也就是說其應力和應變曲線之間差值介於 0^0 到 90^0 之間。當考慮相角差 (phase angle, δ) 可得：

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3-4-6)$$

此正弦應力波形在相同頻率下可分解為同相 ($\delta=0^0$, $\sin\omega t$) 和異相 ($\delta=90^0$, $\cos\omega t$)。由此剪應力可寫成：

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau_0' \sin \omega t + \tau_0'' \cos \omega t \quad (3-4-7)$$

由上式可定義出同相或儲存模數 (storage modulus) 為：

$$G' = \frac{\tau_0'}{\gamma_0} \quad (3-4-8)$$

而異相或損失模數(loss modulus)為：

$$G'' = \frac{\tau''}{\gamma_0} \quad (3-4-9)$$

一般高分子流體上 G' 和 G'' 的數值皆不等於 0，相角差介於 $0^\circ \sim 90^\circ$ 之間，所以定義 G' 和 G'' 的比值為損耗正切(loss tangent)：

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{或} \quad \tan \delta = \frac{\tau''}{\tau'} \quad (3-4-10)$$

剪力複數模數(complex modulus, G^*)意義為物質抵抗變形的總阻力剪即使物質產生行變所需的能量：

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau' + i\tau''}{\gamma_0} = \frac{\tau^*}{\gamma_0} \quad (3-4-11)$$

另外複數黏度(complex viscosity, η^*)則定義為：

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \frac{G^*}{i\omega} \quad (3-4-12)$$

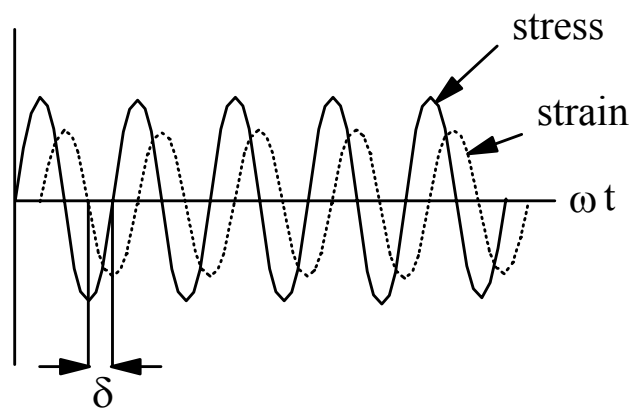


圖 3-17. 動態流變應力與應變函數圖

高分子熔融體填充固體顆粒之後，其流變性質會有很大的變化，這些變化主要有黏度的增加、彈性效應的降低等且隨著填充顆粒幾何形狀差異，其黏度亦隨之改變，如圖 3-18 所示，不同幾何形狀之顆粒在固定之相體積(phase volume)之下；其相對黏度的變化以纖維狀(rods/fibers)之結構具有較高之相對黏度。這些變化主要是因為固體顆粒彼此之間的交互作用，以及固體顆粒與基材之間的作用力以及固體顆粒的分散度等所造成^[23, 31, 39]。

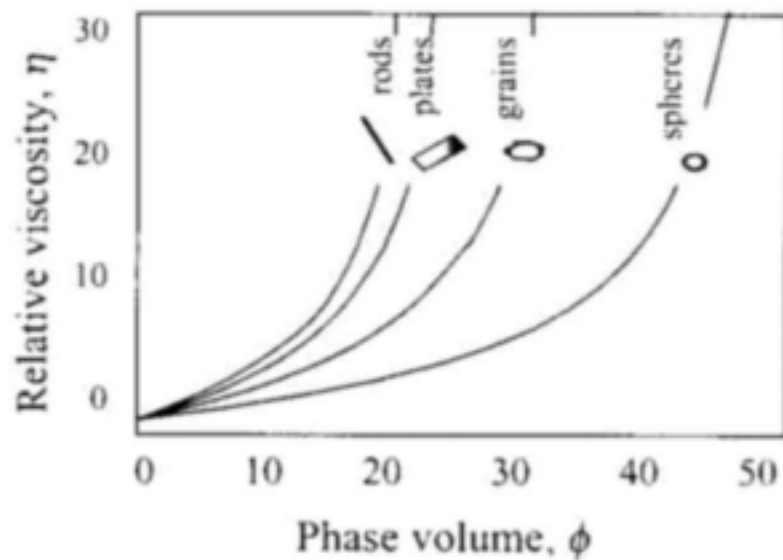


圖 3-18. 黏度與不同幾何顆粒相體積關係圖

肆、實驗材料與實驗方法

4-1 實驗材料

基材(PPgMA)：

批號 PB3150，MA content 0.5(wt%)(公司提供)，熔點 164 (實測)，Mw 330000 g/mole。

填充物：

有機黏土(I.30P)，Nanocor提供，批號Nanomer[®]I.30P (Octadecyl amine(ODA) modified montmorillonite)。密度為0.2-0.6 g/cm³，最高含水率為3wt.%，層間距離為2.36nm(2 θ =3.74實測)，無機成份66%(TGA實測，純氮氣下燃燒到800)。

溶劑：

對二甲苯(p-xylene)由美商Tedia 公司提供，certified 99.9%，沸點為138 °C，密度為0.866 g/cm³。

熱安定劑：

為了防止聚丙烯在高溫操作下產生劣化的現象，於基材中添加濃度為 0.2wt%的安定劑，由妙春(Everspring)實驗公司提供，型號 EVERNOX-10，學名：Tetra[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydro-cinnamate)]methane

化學式為：

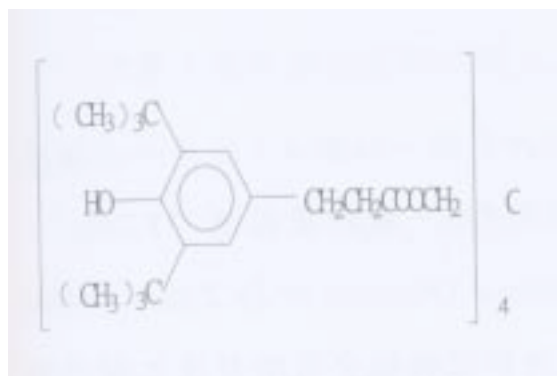


圖 4-1. 熱安定劑化學式

4-2 奈米複材製備方法

4-2-1 塑譜儀熔融混煉

塑譜儀混料分析使用之設備為塑譜儀(廠牌為 Barbender plasticorder, 型號為 Plastograph EC, 使用 Mixer 混合轉子, 型號 W50) 進行複材混合, 並以電腦設定參數)如圖 4-2 所示, 實驗物料總重設定為 40g, 並加入 0.2wt%的熱安定劑, 料溫設定為 180°C, 轉速為 100RPM, 將基材與黏土以不同比例分別進行塑譜儀混料實驗, 混料時間設定為 15min, 待到達混料時間後, 取出混料進行測試。



圖 4-2. 塑譜儀全貌圖



圖 4-3. 塑譜儀轉子零件示意圖

4-2-2 溶液法製備 PPgMA/Clay 複材

1. 首先將基材與黏土置於80°C烘箱中，烘乾24小時，以去除材料中的水份。
2. 預先將基材溶於105 溶劑中，濃度為3g/60ml。
3. 將配制好之黏土溶液(濃度為3g/60ml)以超音波震盪處理4hr(振盪3秒，停2秒，強度為內設值之30~40%)。
4. 再將黏土溶液倒入105 之基材溶液中，混合均勻後攪拌5小時，溶液的總濃度為3g / 60ml。
5. 5小時後，將溶液倒於玻璃盤上，置於抽風櫃中除去大部分之溶劑後，再放入100 的真空烘箱中48小時以去除剩餘溶劑，再進行分析。

4-3 微結構分析

4-3-1 X-ray 繞射分析(XRD)

將試片用熱壓機製成直徑為1.5cm，厚度為的1mm的圓形試片。

實驗中使用之X光繞射儀(廠牌：SHIMADZU，型號：XRD-6000)之操作電壓為40kV，電流40mA；使用之銅靶之激發波長($\lambda=1.54\text{nm}$)，繞射範圍為 $1.5^{\circ}\sim 10^{\circ}$ ，速度為 $1^{\circ}/\text{min}$ 。

4-3-2 光學顯微鏡(OM)

將複材於熔融 180°C 之載玻片及蓋玻片上壓成約 0.05mm 厚度之薄膜，再以光學顯微鏡(Nikon, E400)觀察其黏土顆粒分散狀況。結晶的觀察，則是將複材融化後再自然降溫至室溫，觀察複材之結晶狀態。

4-3-3 穿透式電子顯微鏡(TEM)

將樣品用熱壓成型機壓成直徑為 1.5cm ，厚度為的 1mm 的圓形試片後，再以鑽石刀進行超薄切片，以穿透式電子顯微鏡(中興大學貴重儀器中心，機型：JEM-1200EX II，製造商：Jeol Co., Japan)，電壓為 120kV ，並由1萬倍放大到6萬倍進行觀察黏土的分散狀況。

4-4 動態機械性質分析(DMA)

由動態機械性質分析儀(廠牌為Perkin Elmer，型號為7e)測量，經塑譜儀混煉後之複材以熱壓成型機製備試片，試片大小規格為 $12\times 13\times 3\text{ mm}$ 。並採用矩形試片之三點撓曲試驗，設定之測試頻率為 1 Hz ，靜態作用力控制為Tension 110%，動態實驗控制振幅為 $5\mu\text{m}$ ，並設定升溫之範圍為 $-80^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速度加熱。當溫度降至 -80°C 左右，則進行量測試片之高度，接著開始使達到測

試條件平衡後，於 -80°C 平衡 15 分鐘後開始進行損失正切、儲存模數及損失模數與溫度變化關係之量測，以作為進一步之分析。

4-5 介電性質分析(DEA)

將材料於熱壓成型機壓成直徑1.5cm，厚度為的1mm的圓形試片進行測試。實驗所使用之介電分析儀(DEA 2970, dielectric analyzer)在氮氣的環境下，將試片放於二個平板感測器之間，平板以200N力將試片壓緊以確保試片可完全碰觸平板，升溫速度為 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度範圍為 $-50^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ ；定溫頻率掃描範圍為 $0.01\text{Hz}\sim 100000\text{Hz}$ ，可測得介電常數、損失因子、 $\text{Tan}\delta$ 及離子導電度。

4-6 動態頻率掃描流變性質分析

在流變性質分析方面，本實驗以旋轉式流變儀(Rheometrics RDA-II)來進行動態頻率掃描分析。首先經乾燥後之複材以熱壓成型機，在熱壓溫度為 180°C 下製成厚度約為1mm之平板試片並將試片置於25mm的平板模具中，溫度設定為 180°C ，壓製成0.7mm的gap厚度並刮去殘餘量，待實驗溫度穩定至 180°C 並待其normal force 指示器及torque zero指示器皆在零點時持續恒溫10分鐘，最後在線性黏彈性範圍內進行動態頻率掃描測試，頻率掃描範圍為 $10^{-2}\sim 10^2\text{ rad/sec}$ ，strain 設定為6%。

伍、結果與討論

5-1 材料性質測試

5-1-1 有機黏土與基材的測試

在進行溶液法與熔融法混煉改質程序之前，首先對有機黏土進行熱安定性質及基本性質的測試。圖 5-1 中可看出黏土 I30P 當溫度升高至 236°C (重量損失 1%) 時黏土中之有機成份開始有明顯裂化的情形。對其溫度微分曲線觀察在 409°C 有最大裂解溫度；且黏土燒至 800°C 時殘餘無機成分之量為 66%。圖 5-2 是基材 PB3150 的熱重量分析，在 329°C 初始裂解開始發生，其最大裂解溫度在 454°C。

圖 5-3 為有機黏土 I30P 之 XRD 繞射分析圖圖中可以明顯看出有機黏土之特性峰在 $2\theta=3.74$ 利用布拉格繞射原理：

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

可以計算出有機黏土之 I30P 層間距為 2.36nm。表 5-1 為有機黏土與基材之基本物理性質

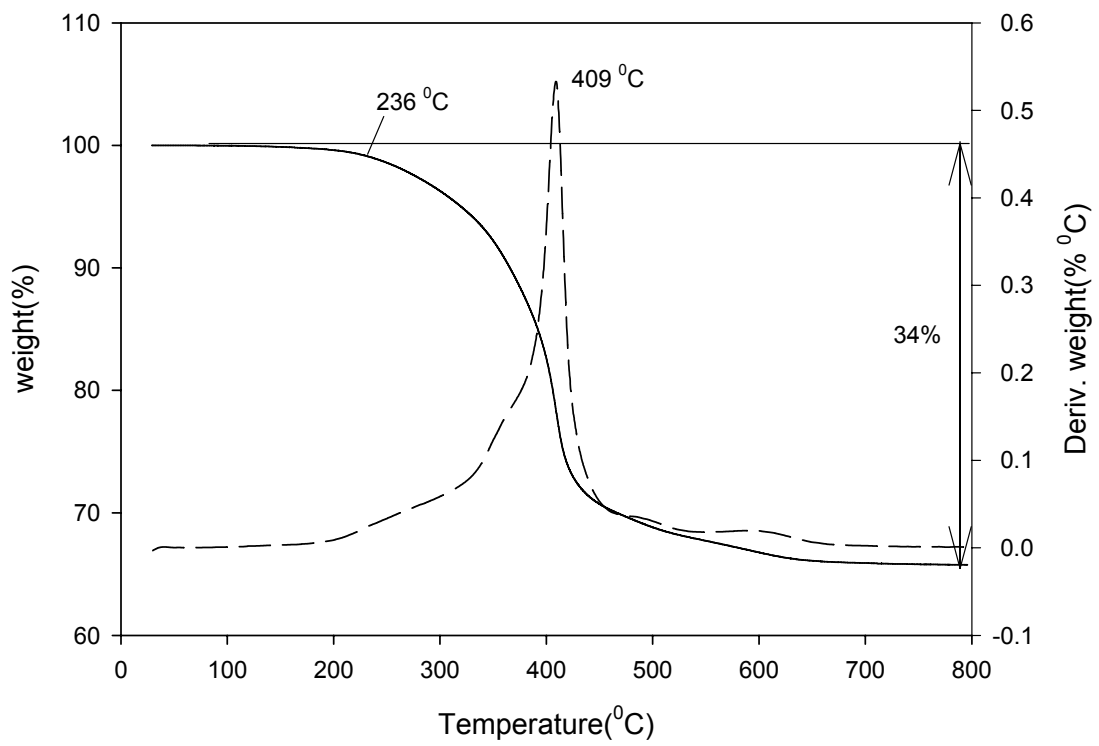


圖 5-1. I30P 熱重損失分析圖

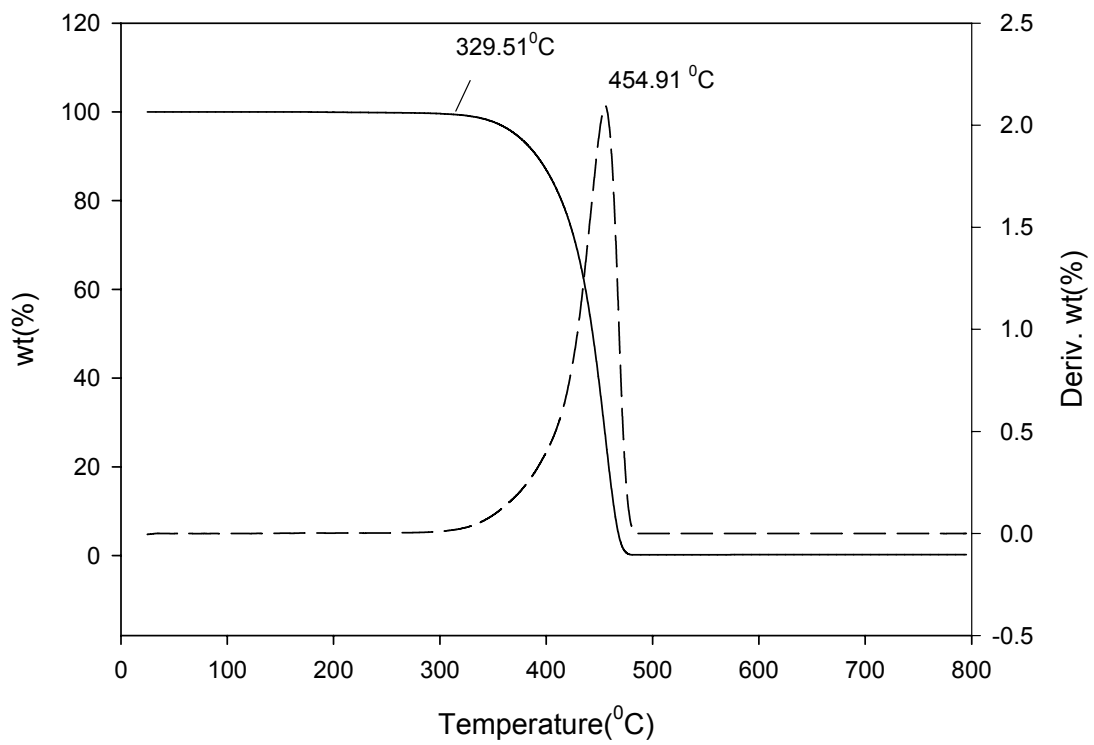


圖 5-2. PB3150 熱重損失分析圖

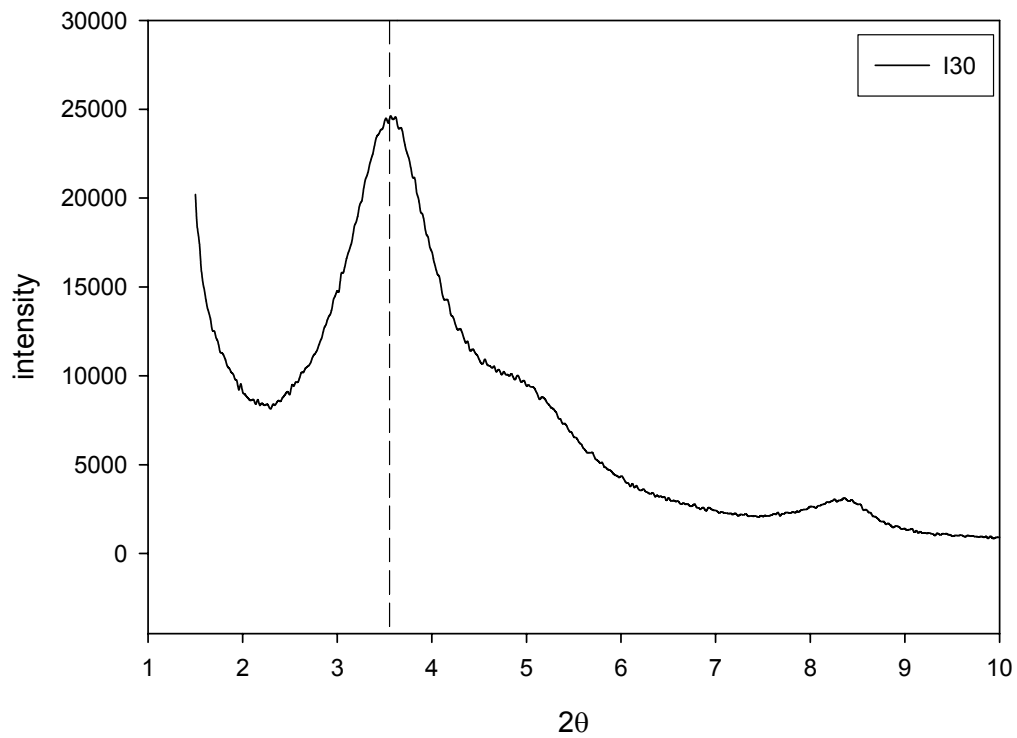


圖 5-3. 有機黏土 I30P 之 XRD 分析圖

表 5-1 有機黏土與基材之基本物性

I30P		PB3150	
起始裂解溫度	236°C	起始裂解溫度	329.51°C
最大裂解溫度	409°C	最大裂解溫度	454.91°C
黏土無機質殘餘量	66%	無機質殘餘量	< 0.1%
2θ	3.74	MA 接枝率	0.5 wt%
d_{001}	2.36	MW(g/mole)	330000
含水率	< 3wt%		

5-2 熔融法與溶液法製備馬來酸酐接枝聚丙烯與有機黏土 (PPgMA/Organo-Clay) 奈米複材

本研究將對不同的混煉方式製備奈米複材，讓有機黏土 I30P 分散於基材 PB3150 的系統中，並探討改變添加的黏土濃度對複材微結構之分析，分別由 XRD、TEM 及 OM 等分析來探討；最後，藉由 DMA 與 DEA 及 RDAII 分別測試材料中黏土的分散狀態對於介電性質、動態機械測試及流變性質之影響。

5-2-1 複材之重量組成分析

本實驗利用 TGA 分析來測定複材之熱安定性，並藉由燃燒至 800°C，最後複材所殘餘之含量，計算出複材中黏土的濃度是否與原始添加量有所差異。圖 5-4、5-5 為 PB3150/I30 熔融混煉法與溶液法製備之奈米複材 TGA 分析結果圖中可以觀察到 PB3150 在添加 I30P 後的複材其初始裂解溫度(重量損失 1wt%時之溫度)上升幅度約 20~40°C，最大裂解溫度則有隨黏土濃度升高而遞減的趨勢。初始裂解溫度提高是因為黏土中的無機成份耐熱性高因此混煉後對複材之氧氣滲透與熱傳遞產生屏蔽作用然而最大裂解溫度遞減是因為有機改質劑容易裂解導致黏土對熱較不安定進而影響複材。

因有機黏土為有機改質劑與無機黏土組成，因此升溫至 800°C 時有機改質劑可全數燒盡而僅存無機質，因此由燃燒純黏土得到之有機質含量則可進而計算得到複材中黏土的含量 ($= X_{TGA,composite} / (1 - X_{TGA,clay})$)，其結果如表 5-2、5-3。由結果可得知黏土

的含量與預先添加量之值近似，因此可由此判斷溶液狀態時材料可視為均勻性，也說明這個系統中在靜置的過程中並無黏土沉降的情形。

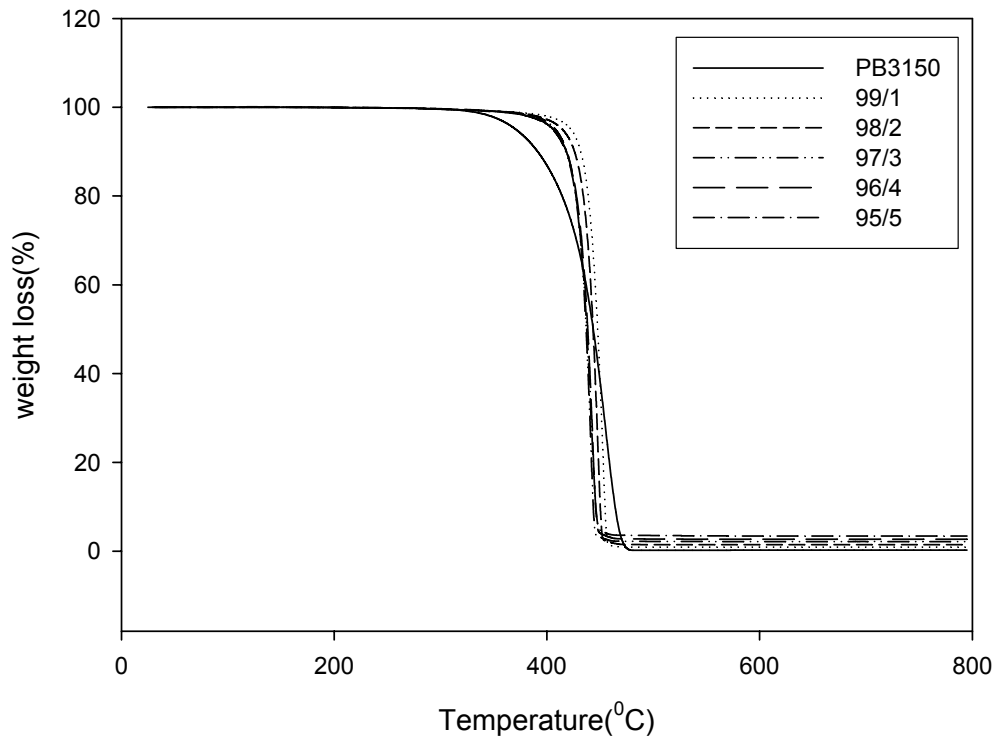


圖 5-4. 熔融法之 PB3150/I30P 複材之 TGA 曲線

表 5-2. 熔融法之 PB3150/I30P 複材之 TGA 分析結果

PB3150/I30(melt)	初始裂解溫度 (°C)	最大裂解溫度 (°C)	黏土含量 (%)
PB3150	329.51	454.91	0
99/1	363.7	451.03	1.06
98/2	359.47	445.86	1.94
97/3	354.54	439.40	2.91
96/4	351.17	442.00	3.77
95/5	359.23	440.70	4.88

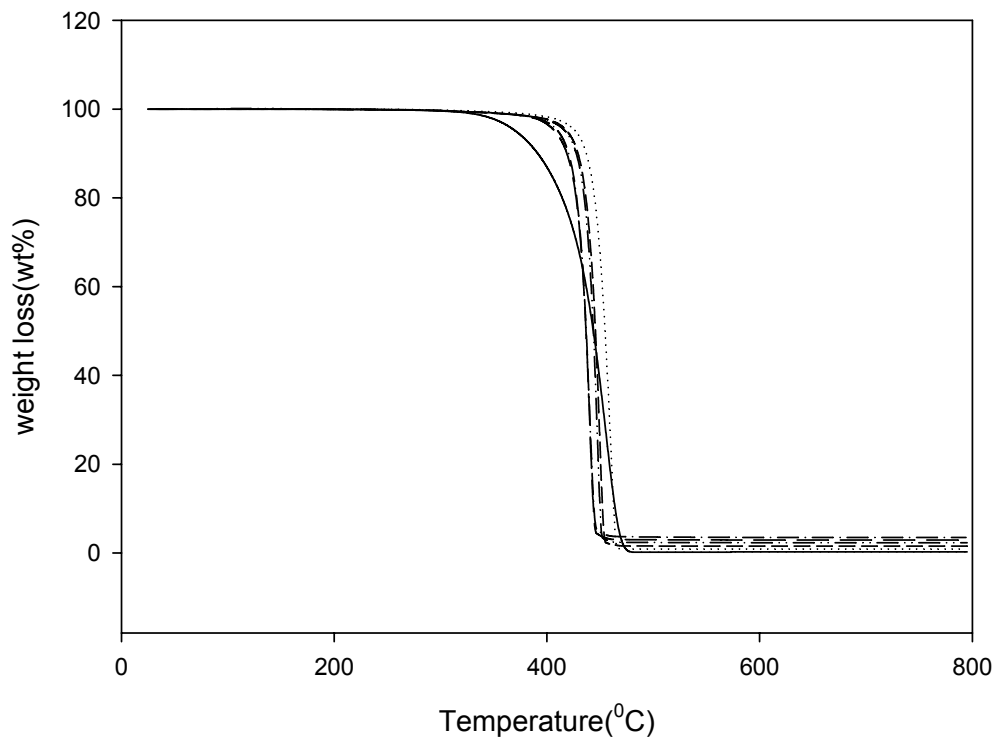


圖 5-5. 溶液法之 PB3150/I30P 複材之 TGA 曲線

表 5-3. 溶液法之 PB3150/I30P 複材之 TGA 分析結果

PB3150/I30(soni)	初始裂解溫度 (0C)	最大裂解溫度 (0C)	黏土含量 (%)
PB3150	329.51	454.91	0
99/1	370.51	452.32	1.01
98/2	356.54	448.45	2.05
97/3	358.16	445.86	3.11
96/4	358.28	439.4	4.09
95/5	355.92	439.8	5.01

5-2-2. 雙成份黏土複材分散性與微結構之分析

圖 5-6、5-7 是 X-ray 分析圖，分別為 PB3150 對黏土 I30P 以熔融法與溶液法處理所得之結果。圖中的虛線表示純黏土 I30P 的原始角度，其中低角度的繞射峰代表黏土層間之結構。布拉格定律可由繞射峰的角度進而推算出黏土的層間距。圖中可以明顯觀察出無論是熔融法或溶液法複材繞射峰的角度都有明顯向左移的現象。此外，由於複材內部有機黏土層間距的不均勻性，導致繞射峰的強度減弱，半峰寬較寬，表示層插剝離的效果愈好。

在濃度效應方面，圖 5-6、5-7 可觀察出在低濃度(5%以下)時，可明顯的改善黏土的層間距，甚至達到剝離的狀態；當黏土濃度越高時，繞射峰往右偏移且強度變強，表示其撐開黏土間的層間距效果變差。另外，比較熔融法與溶液法之 X-ray 分析圖可以得知，溶液法在濃度 5% 以下幾乎沒有明顯的 shoulder 且 XRD 曲線也比熔融法來的平緩，繞射峰強度也比較低，顯示溶液法黏土分散效果比熔融法好

圖 5-8 為純 PB3150 在熔融狀態下，以放大倍率為 800 倍之光學顯微鏡(OM)觀察，為完全透光無雜質；圖 5-9~5-13 為熔融法與溶液法之奈米複材在熔融狀態下黏土濃度 1%、3% 與 5% 之 OM 圖，可以觀察出溶液法之複材在 5% 以內都還沒有明顯的聚集現象表示溶液法能有效打碎黏土顆粒使其有效達到分散的目的；反觀熔融法在黏土濃度 3% 便有明顯的聚集而且隨著濃度增加黏土聚集的程度有越來越嚴重的趨勢

再由圖 5-14~5-19 電子顯微鏡圖可更進一步觀察出，熔融法與溶液法其黏土複材大部分都有明顯的剝離分散。然而，在相同的濃度中熔融法的聚集程度明顯的比溶液法嚴重。尤其在高濃度(5%)中，一萬倍時可以觀查到熔融法之複材其黏土聚集顆粒比較大，六萬倍時單位面積內熔融法複材黏土含量較多。配合之前 XRD 分析圖更能證明溶液法有較佳的分散效果。濃度方面 TEM 跟 OM 有一樣的趨勢隨著黏土濃度增加單位面積黏土聚集的量也跟著增加剝離的效果變差。

以上 XRD、OM、TEM 分析都可證明，經由溶液法超音波震盪處理過的有機黏土，使黏土顆粒均勻分散成奈米級分佈於溶劑中，其層間距有增大。在溶液內加入基材混煉時，基材的高分子鏈利用擴散的原理較容易進入層間裡而撐開黏土的層間，進而使黏土達到剝離，成奈米級的顆粒。而熔融法直接混煉基材與黏土顆粒，藉由機械力再加上插層劑的極性分子和相容劑進行結合，其插層的過程無法像溶液法有足夠的時間進行擴散，因此在分散度上不及溶液法所處理過的有機黏土。

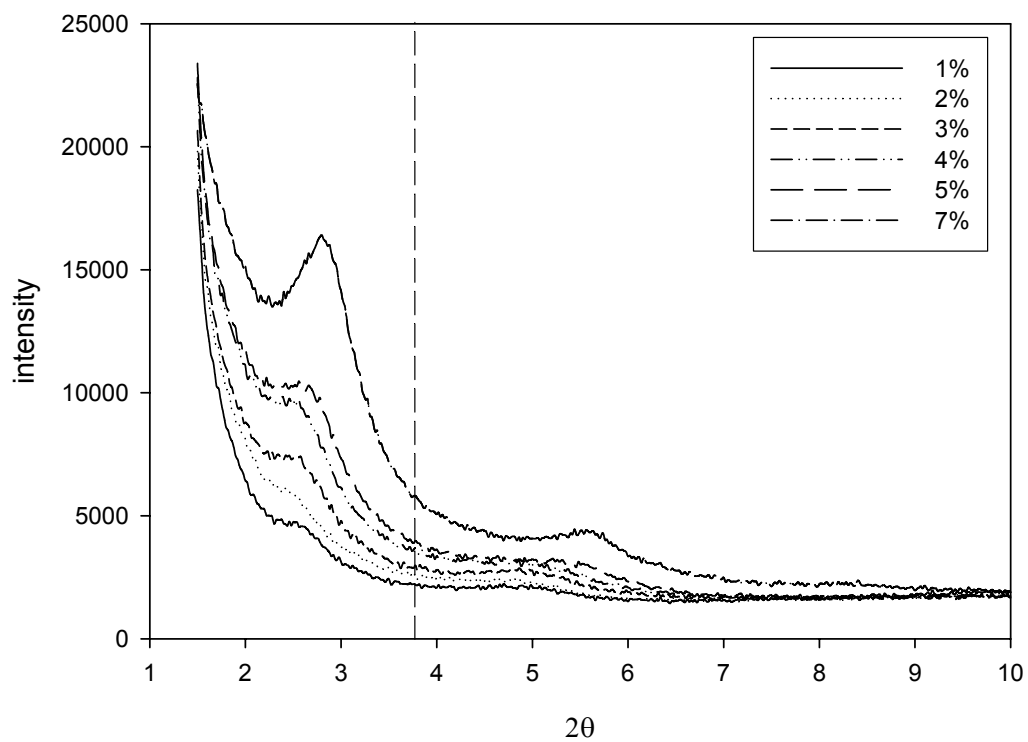


圖 5-6. 熔融法之 PB3150/I30P 複材之 XRD 分析

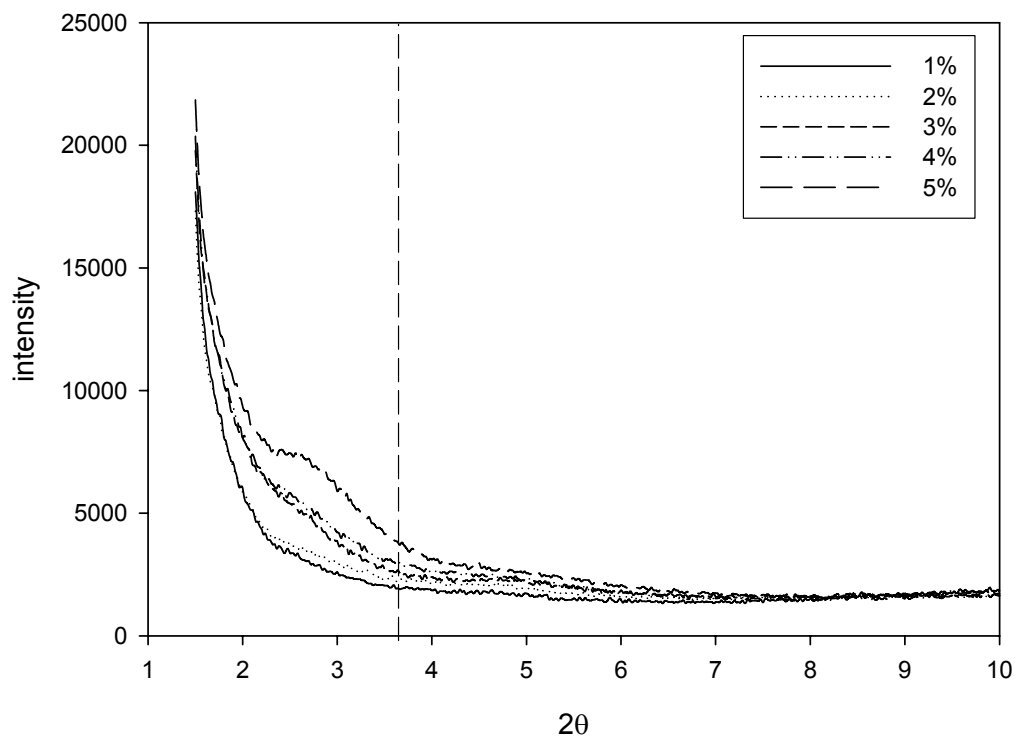


圖 5-7. 溶液法之 PB3150/I30P 複材 XRD 分析

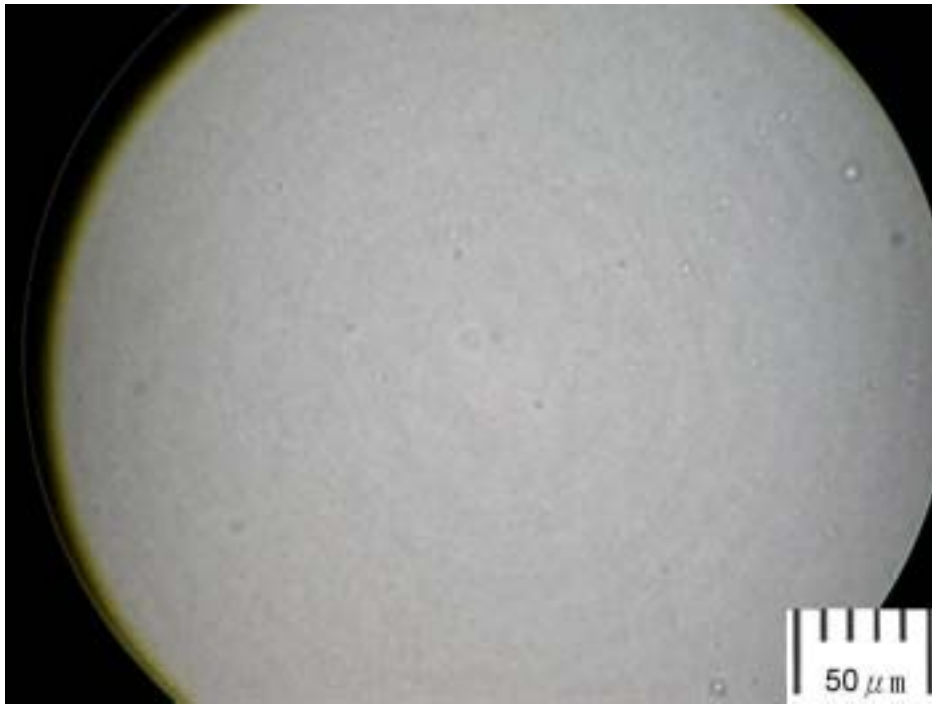


圖 5-8. PB3150 之 OM 圖(magnification=800X)



圖 5-9. 熔融法 PB3150/I30P(99/1)之 OM 圖(magnification=800X)

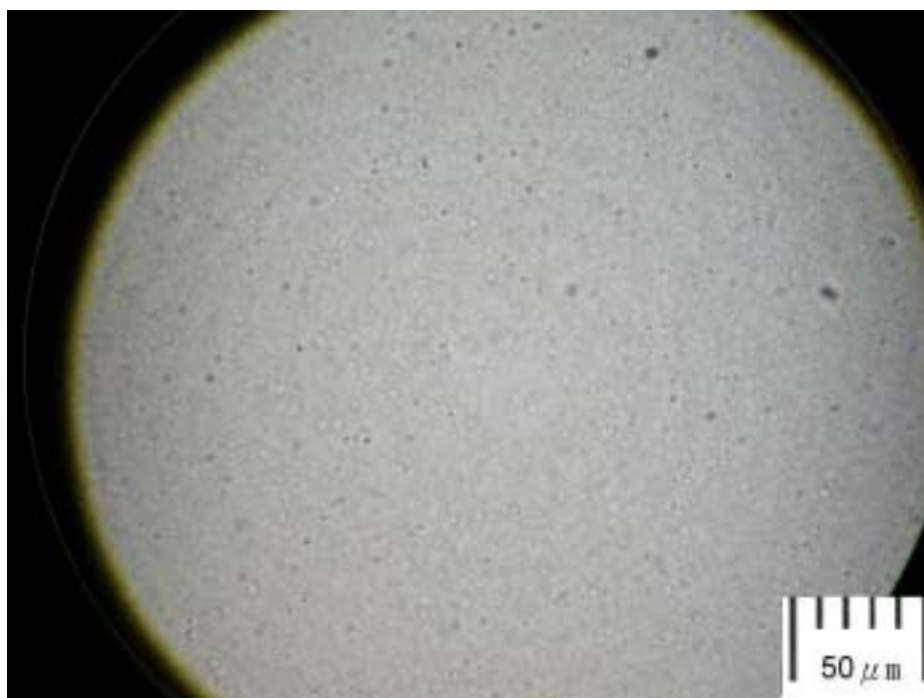


圖 5-10. 溶液法 PB3150/I30P(99/1)之 OM 圖(magnification=800X)

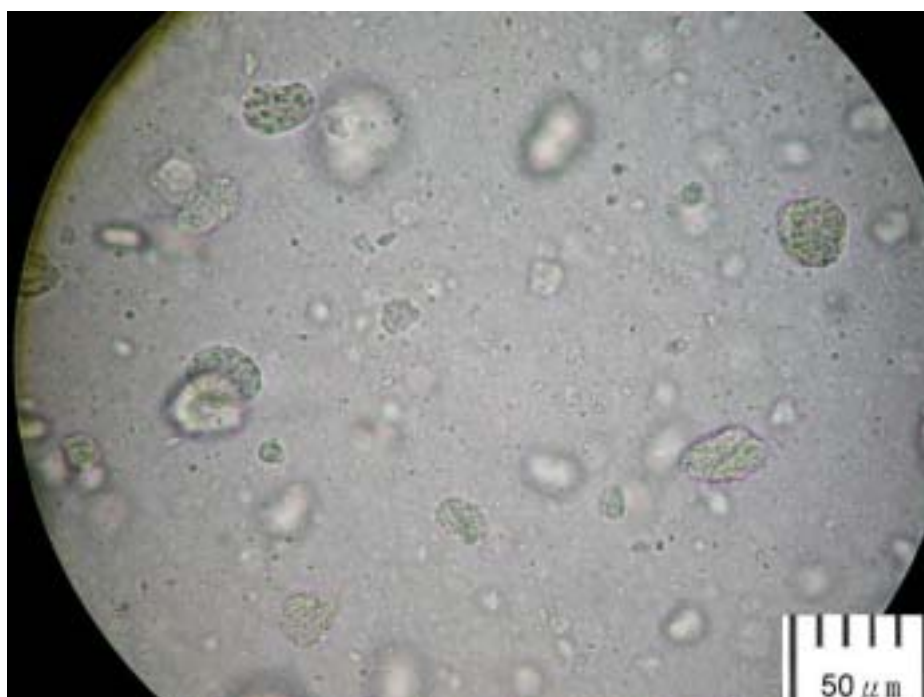


圖 5-11. 熔融法 PB3150/I30P(97/3)之 OM 圖(magnification=800X)

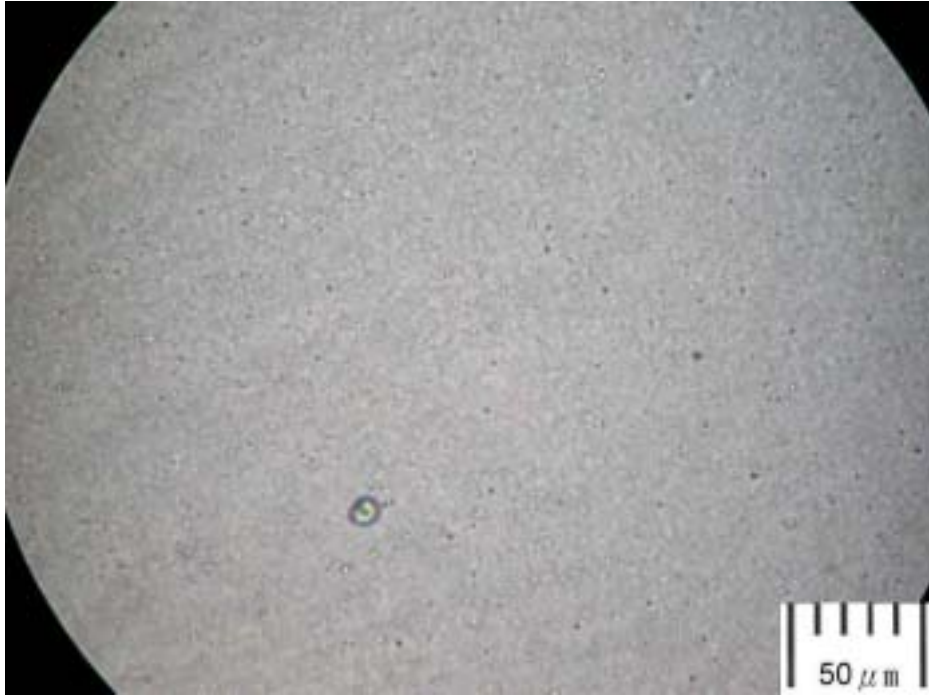


圖 5-12. 溶液法 PB3150/I30P(97/3)之 OM 圖(magnification=800X)

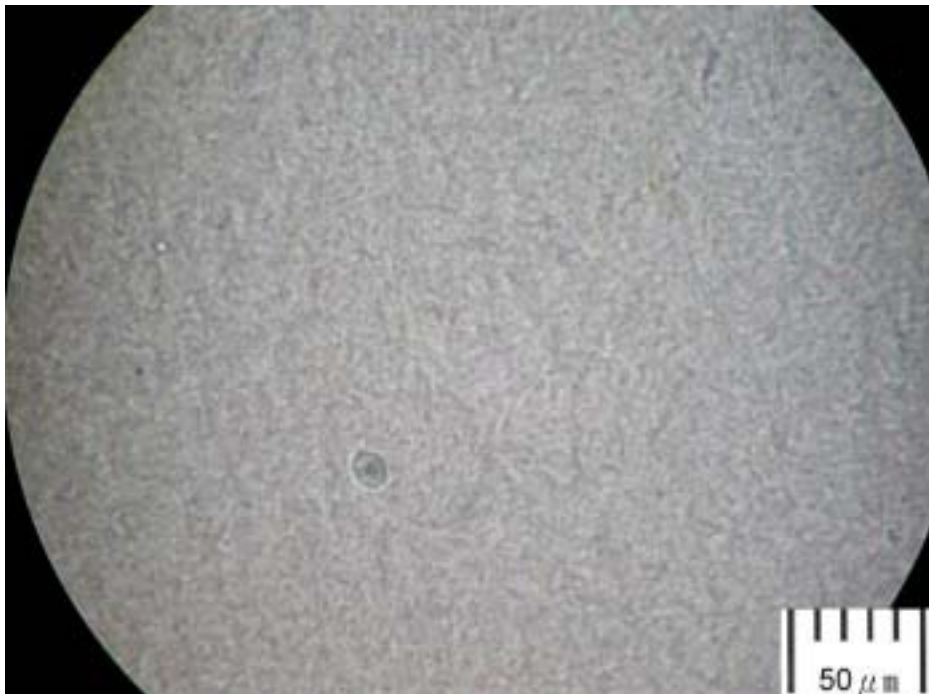


圖 5-13. 溶液法 PB3150/I30P(95/5)之 OM 圖(magnification=800X)



圖 5-14. 熔融法 PB3150/I30P(97/3)之 TEM 圖
(magnification=60kx)



圖 5-15. 溶液法 PB3150/I30P(97/3)之 TEM 圖
(magnification=60kx)

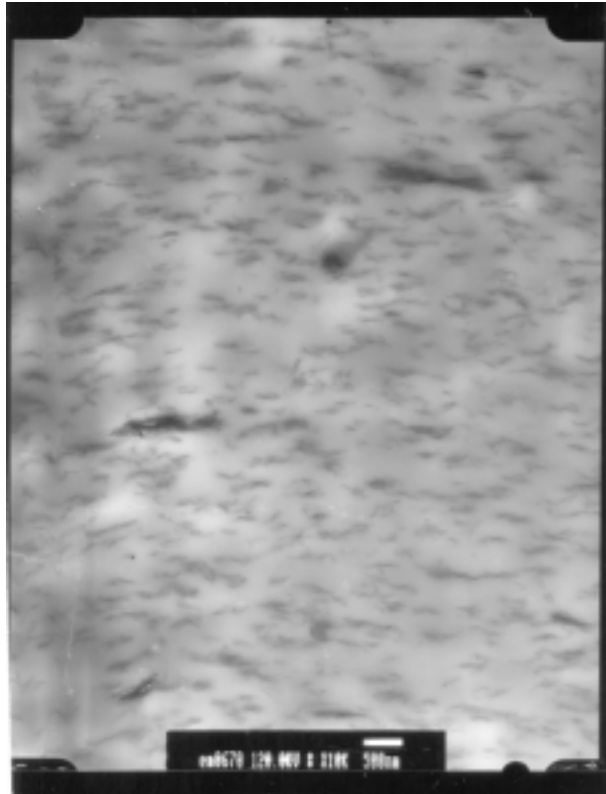


圖 5-16. 熔融法 PB3150/I30P(95/5)之 TEM 圖
(magnification=10kx)

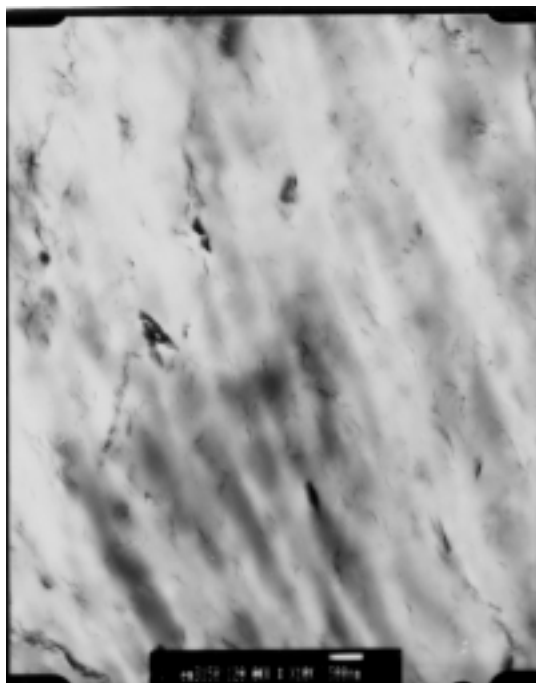


圖 5-17. 溶液法 PB3150/I30P(95/5)之 TEM 圖
(magnification=10kx)

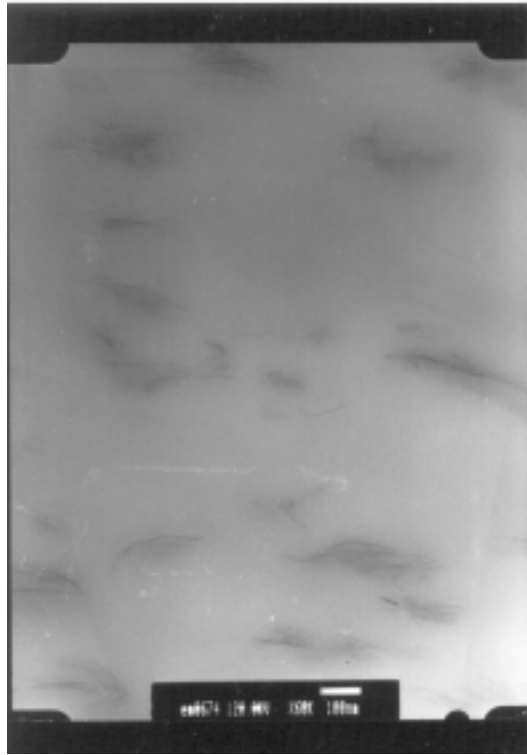


圖 5-18. 熔融法 PB3150/I30P(95/5)之 TEM 圖
(magnification=60kx)



圖 5-19. 溶液法 PB3150/I30P(95/5)之 TEM 圖
(magnification=60kx)

5-2-3.結晶行為分析

PB3150 是一種結晶相當明顯且晶型為球晶(spherulite)結構的半結晶高分子本節要討論添加黏土與不同混煉方式對於高分子奈米複材之結晶行為所造成的影響並藉由偏光顯微鏡(POM)與 DSC 來分析觀察。

在 PB3150 系統中，可觀察到在球晶開始生長時為類似中心輻射狀的晶體，然後逐漸地往軸向生長成為橢圓的形狀輪廓，最後在長成球晶之完整結構。圖 5-20 為純 PB3150 POM 圖，結晶大小直徑約為 50~100 μm 。圖 5-21~5-24 為不同混煉方式黏土濃度 1%與 5%於室溫下所觀察到之 POM 圖，複材中由於有機黏土奈米顆粒的添加，在黏土充當晶種下，使的晶體尺度比純基材有明顯變小，結晶數量也相對增加。由圖 5-25~5-28 與表 5-4 分別為不同混煉方式之奈米複材 DSC 升降溫過程之分析曲線與熱性質分析數據，可觀察出隨著黏土濃度的增加，在熔融溫度上沒有太大的差異。但是，單位面積所能當晶種的濃度提高，造成結晶速度變快，而對結晶溫度有所提升。而且，結晶速度的變快也促使結晶的完整性受阻礙，造成大數量的碎晶存在。

由圖 5-21~5-26 可觀察比較熔融法與溶液法之結晶型態。由前面論述可知溶液法的分散效果比熔融法好，剝離的效果佳，而黏土的剝離顆粒能當晶種。也就是說，在相同濃度和相同結晶條件下，溶液法之奈米複材擁有較多的晶種，所以其結晶的尺寸會比熔融法來的小且結晶的數量也會比熔融法多。而且在結晶溫度上溶液法亦會比熔融法來的高，這是因為黏土分散佳導致晶種較多，結晶所需的區

域範圍減小，所以在結晶時所需釋放的能量降低，如此便造成在較高的溫度即可結晶的情況(T_c 點上升)產生。

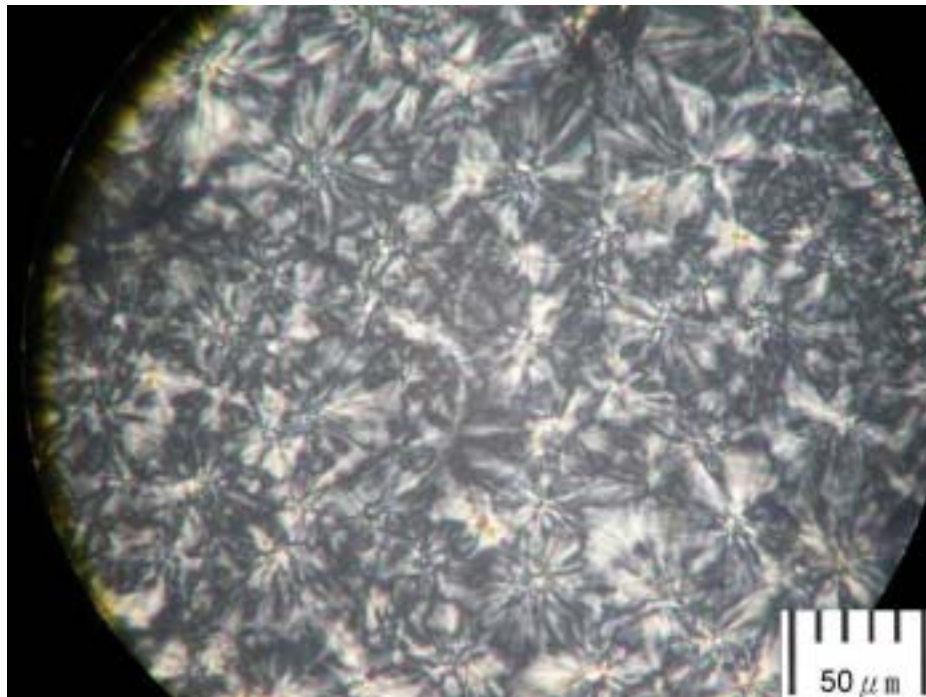


圖 5-20. PB3150 於室溫下冷卻之 POM 圖(magnification=800X)

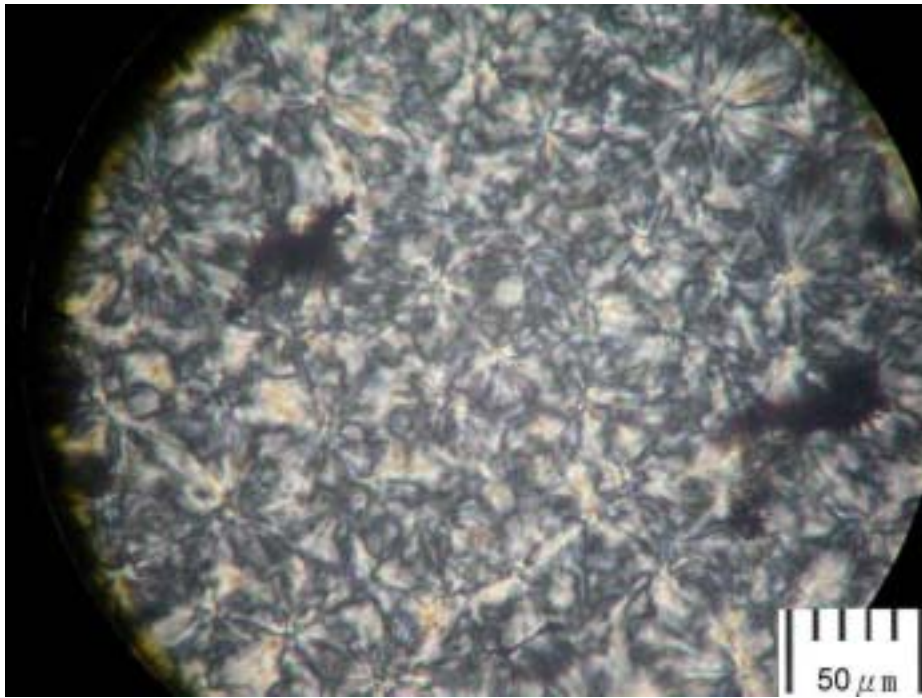


圖 5-21. 熔融法 PB3150/I30P(99/1)於室溫下冷卻之 POM 圖
(magnification=800X)

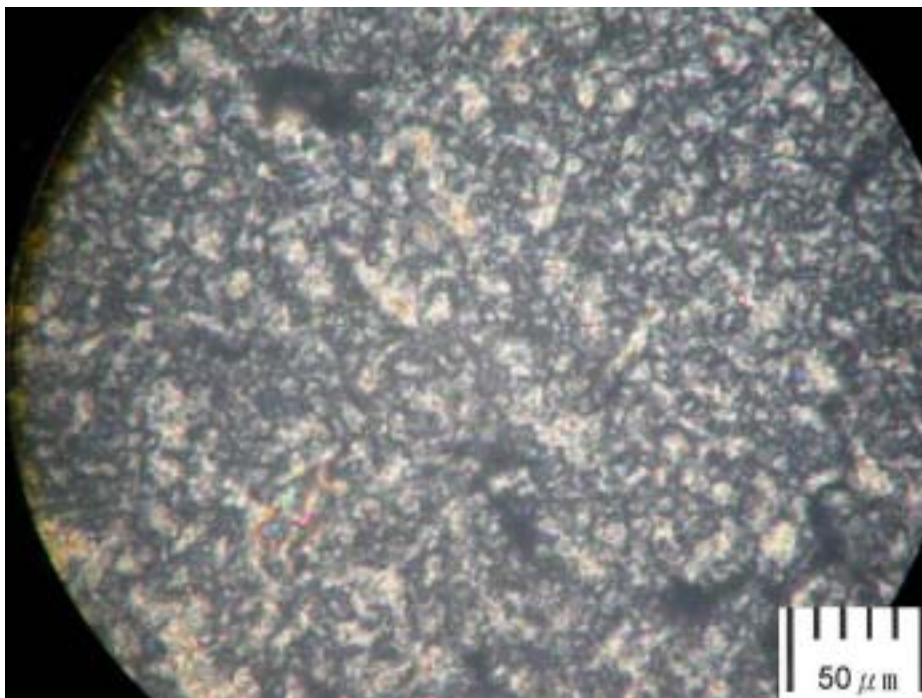


圖 5-22. 溶液法 PB3150/I30 P (99/1)於室溫下冷卻之 POM 圖
(magnification=800X)

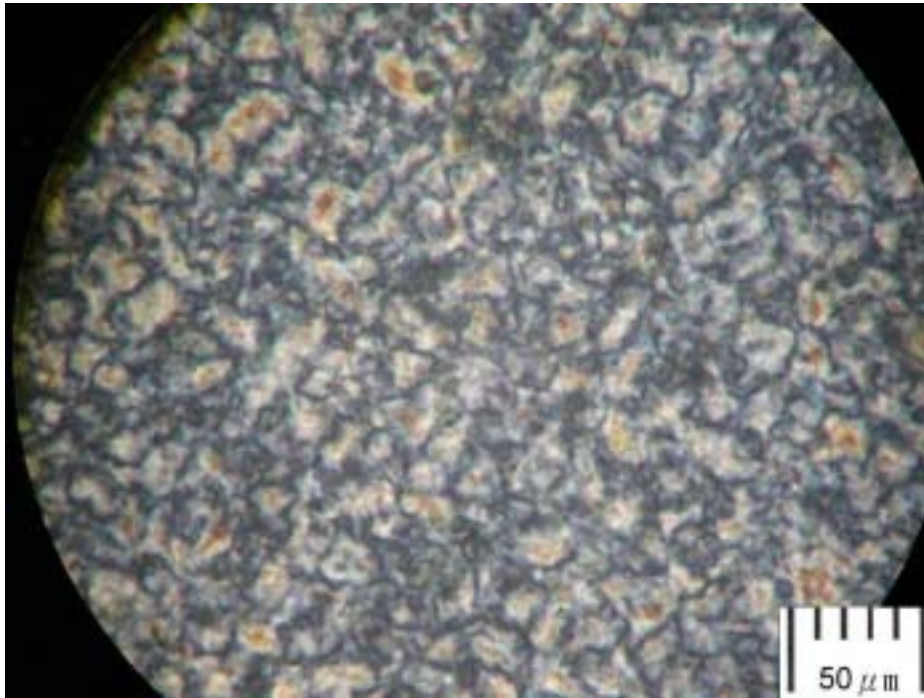


圖 5-23. 熔融法 PB3150/I30P(95/5)於室溫下冷卻之 POM 圖
(magnification=800X)

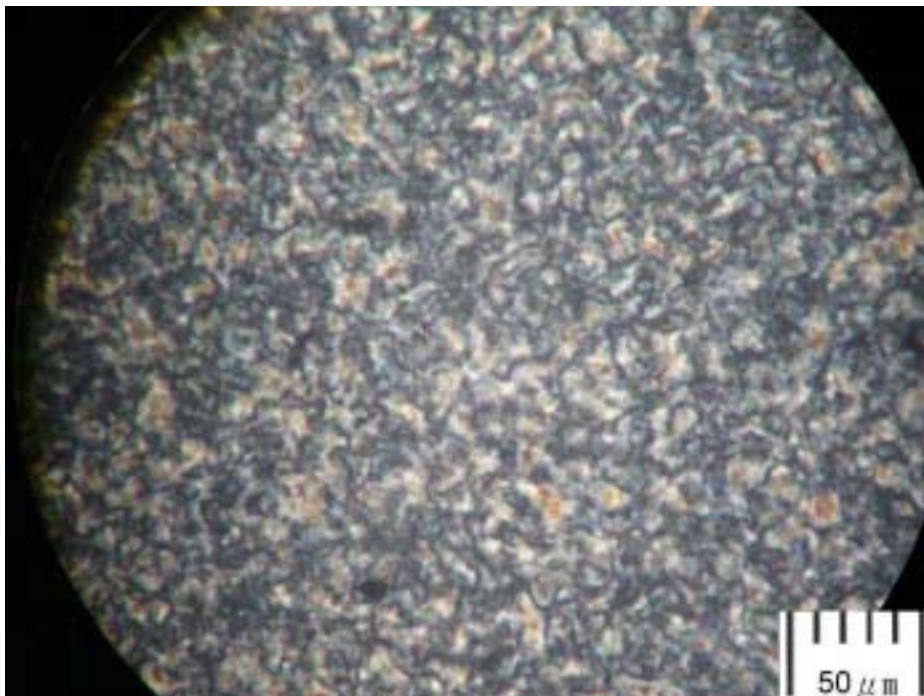


圖 5-24. 溶液法 PB3150/I30P(95/5)於室溫下冷卻之 POM 圖
(magnification=800X)

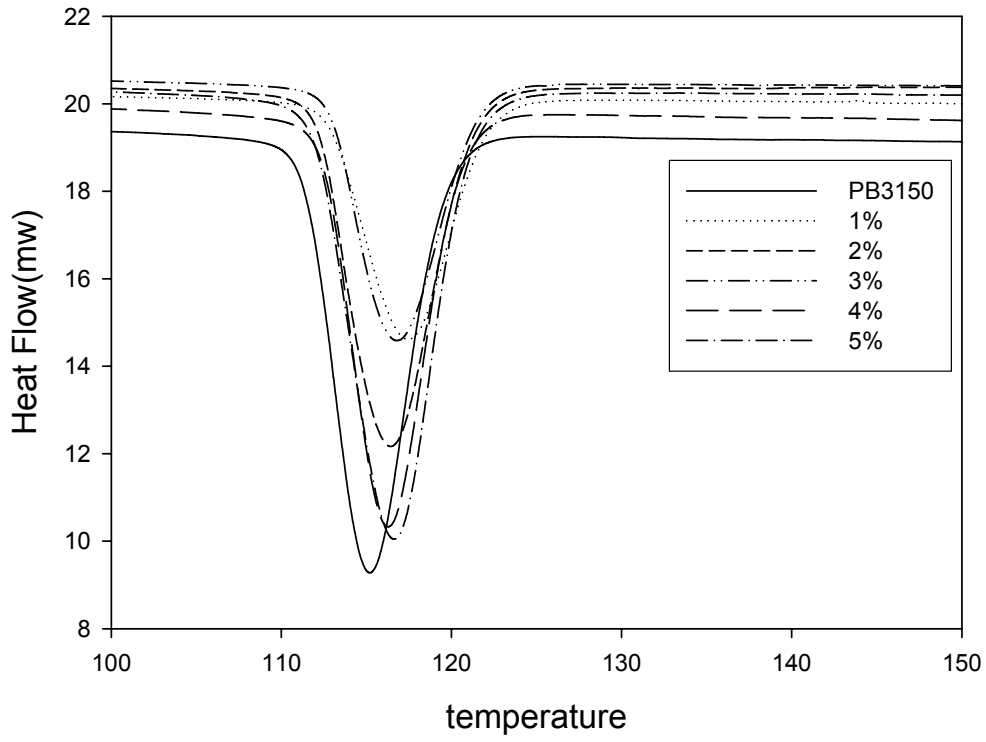


圖 5-25. 熔融法 PB3150/I30P 複材降溫過程之 DSC 圖

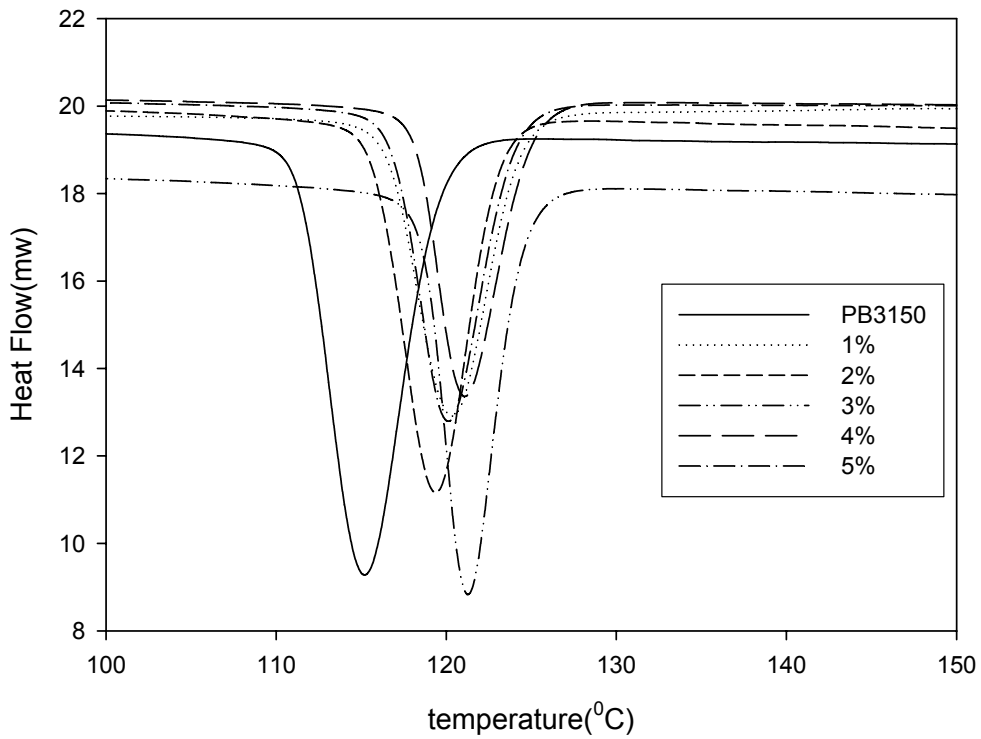


圖 5-26. 溶液法 PB3150/I30P 複材降溫過程之 DSC 圖

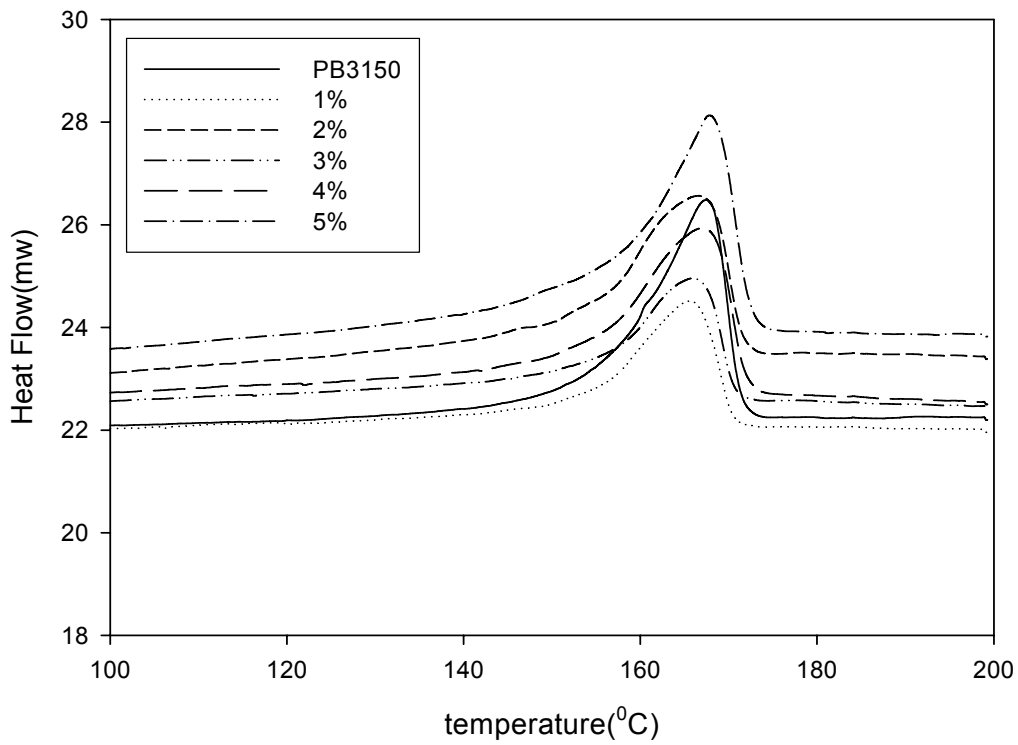


圖 5-27. 熔融法 PB3150/I30P 複材升溫過程之 DSC 圖

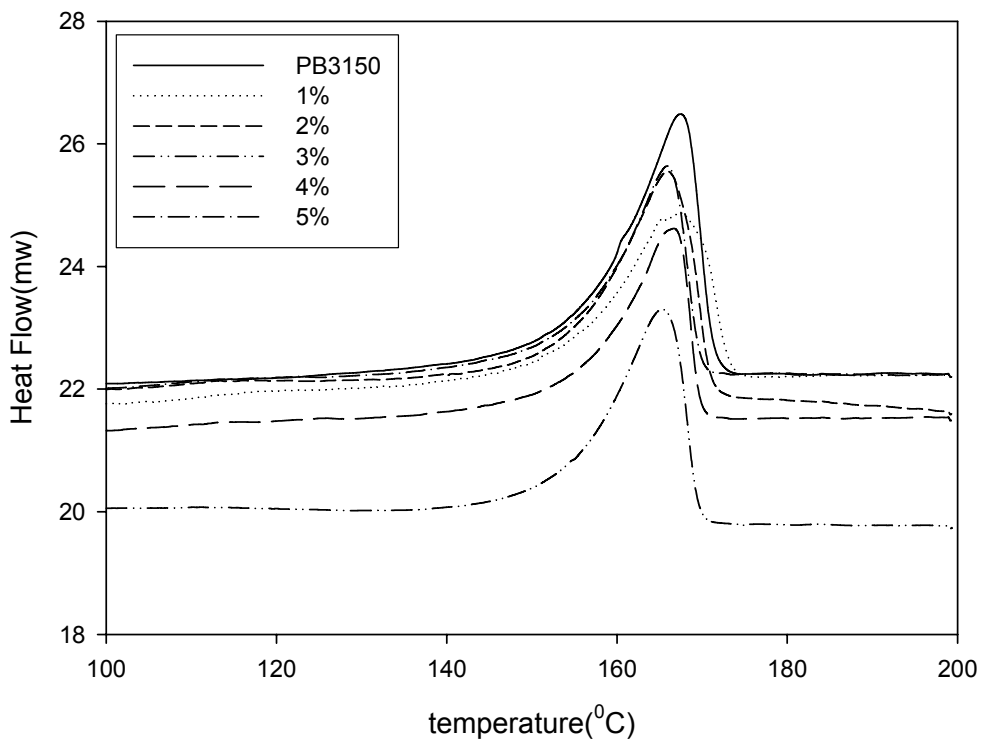


圖 5-28. 溶液法 PB3150/I30P 複材升溫過程之 DSC 圖

表 5-4. 基材與複材之熱性質(DSC)分析數據

Sample	熔融溫度 $T_m(^{\circ}\text{C})$	結晶溫度 $T_c(^{\circ}\text{C})$	熔融熱 $\Delta H_m(\text{J/g})$	結晶熱 $\Delta H_c(\text{J/g})$
PB3150	167.51	115.21	67.1796	-87.4593
PB3150/I30(97/3) melt	166.17	116.87	55.2301	-80.9025
PB3150/I30(97/3) soni	165.37	120.25	64.7284	-85.8105
PB3150/I30(95/5) melt	167.83	116.7	52.9332	-88.9995
PB3150/I30(95/5) soni	166	120.04	60.9401	-71.0455

5-2-4 動態機械性質分析(DMA)

在熱動態機械性質分析上，以固定頻率對複材進行升溫之掃描結果，如圖 5-29~5-30 所示，由圖中可知添加有機黏土 I30P 的複材有較純基材 PB3150 更高的儲存模數。其探討原因所在，是因為在升溫的過程中，由於高分子鏈段得到足夠的自由體積而開始轉動，此時的高分子鏈段將變為較柔軟，當黏土加入後，因高分子鏈段被侷限於有機黏土層間，被侷限於矽酸鹽層中之高分子鏈無法獲得足夠大之自由體積，且黏土顆粒的分散在複材裡有物理交聯的現象，行成似網狀的結構，達到高分子複材補強加成的效果。

圖 5-31~5-32 為損失模數 E'' 對溫度之 DMA 分析圖，圖中可觀察出在 0°C 附近有非晶型區之高分子鏈轉動而產生之特性峰，但因黏土濃度高時使得高分子易受限於黏土層間，高分子鏈的轉動不具有一致性，故使得其特性峰變的較寬，且因濃度增加使高分子鏈需獲得更大之能量才足以提供較大之自由體積，因此 E'' 也隨濃度增加而上升。另外在 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 亦出現一個特性峰，這是因為晶體層狀結構滑動所造成之特性峰。

由 $\tan\delta$ 對溫度作圖可得如圖 5-33~5-34 之結果，圖中亦可觀察到跟 E'' 一樣其 T_g 點約在 0°C 附近，且隨著黏土的添加量增加使得 $\tan\delta$ 在 T_g 處有變寬、增加之趨勢，以及過了此區之後，曲線又有往上的情形發生，這說明分子鏈之鬆弛是因為矽酸鹽層對高分子鏈的限制降低了高分子鏈的活動性，因而使得其 $\tan\delta$ 有變化之結果。

由表 5-5~5-6 可以更容易比較出，隨著黏土濃度的提升其 E' 也越高，表示提升黏土的含量能有效提高奈米複材的彈力性質；另外表中也可以觀察出同濃度下，溶液法複材之 E' 比熔融法高，顯示因為溶液法擁有較好的黏土分散能力，所以在同濃度之黏土下，溶液法複材有較佳的機械性質。此外，添加有機黏土之複材其 E'' 之 T_{β} (glass transition) 轉移峰有向左偏移的現象，可能是因為基材添加黏土後，高分子鏈受到黏土的吸附而造成分子鏈被分割的現象，以致於分子鏈不需要達到原來 T_g 的溫度便可以產生轉移峰，使得複材的 T_{β} 轉移峰有偏左的影響。

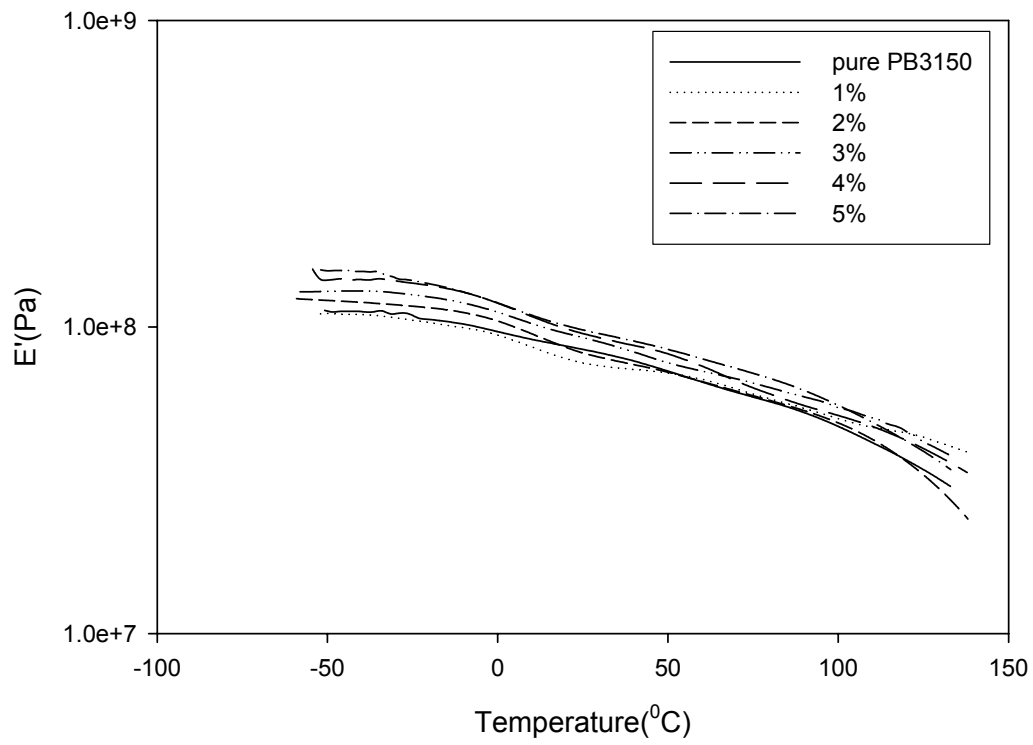


圖 5-29. 熔融法 PB3150/I30 不同濃度下之儲存模數(E')分析圖

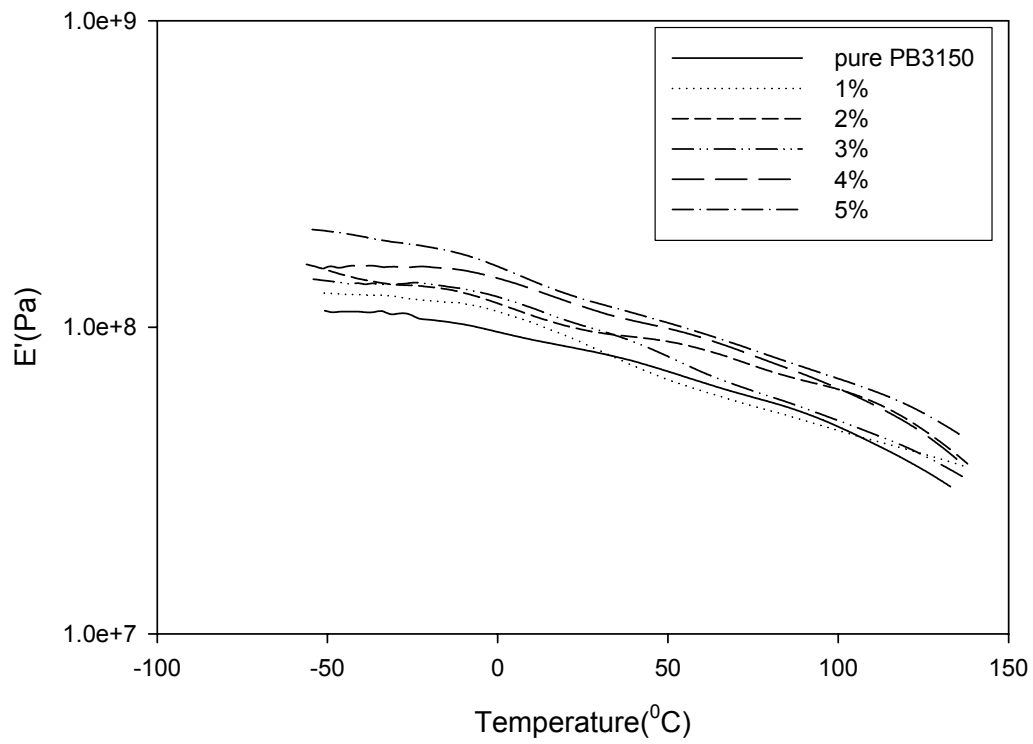


圖 5-30. 溶液法 PB3150/I30 不同濃度下之儲存模數(E')分析圖

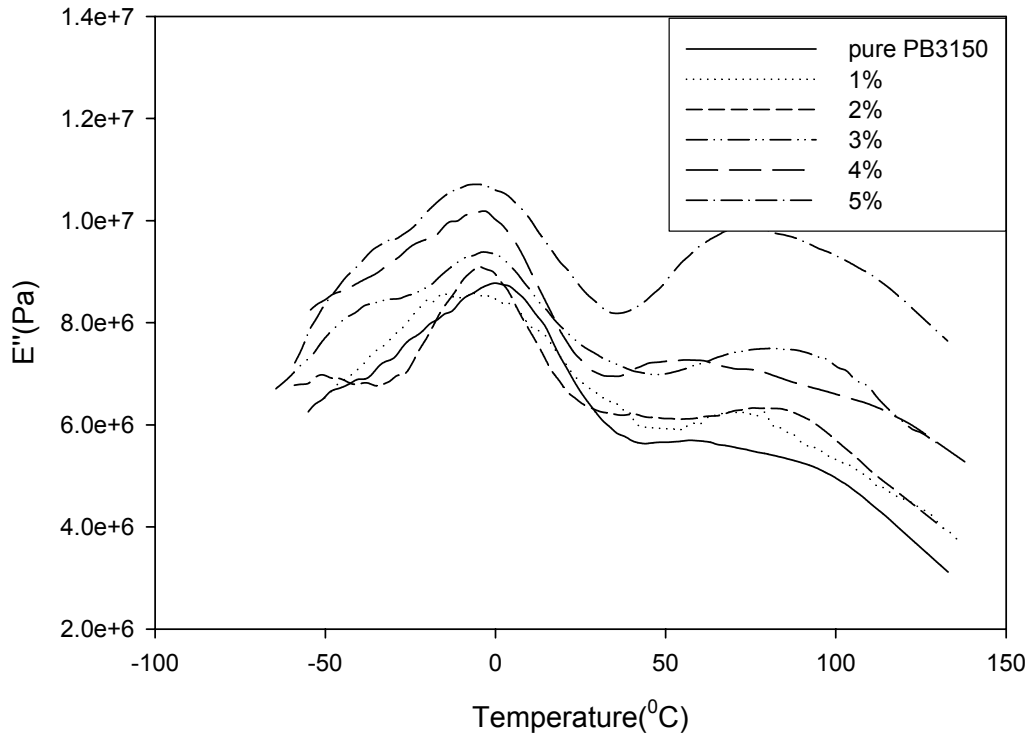


圖 5-31. 熔融法 PB3150/I30 不同濃度下之損失模數(E'')分析圖

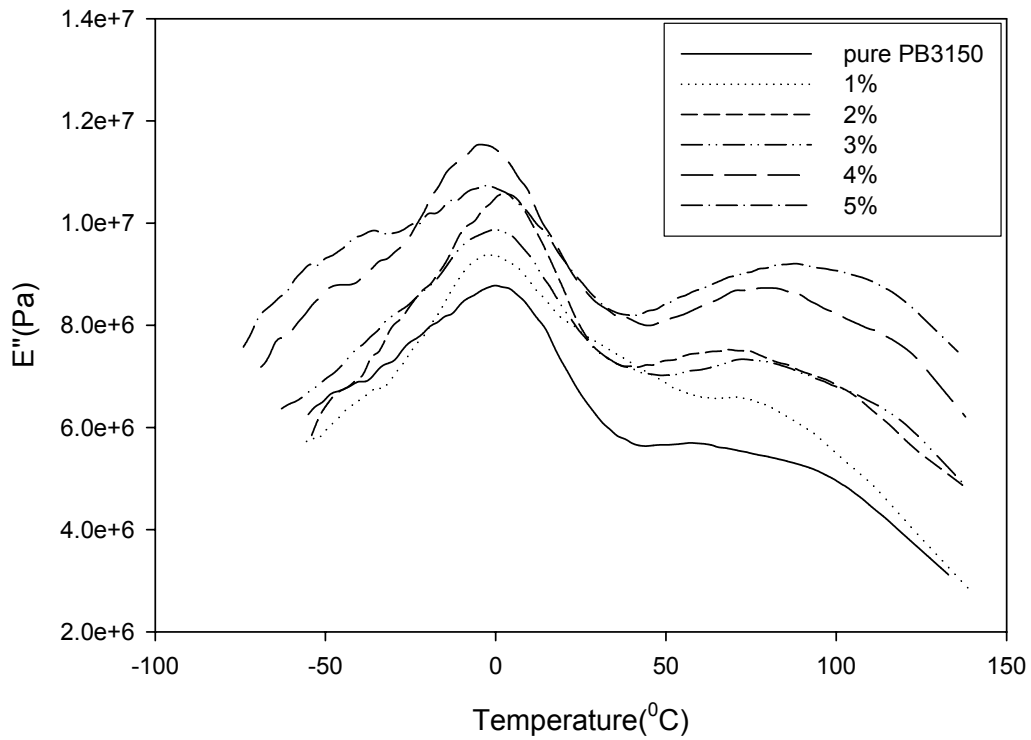


圖 5-32. 溶液法 PB3150/I30 不同濃度下之損失模數(E'')分析圖

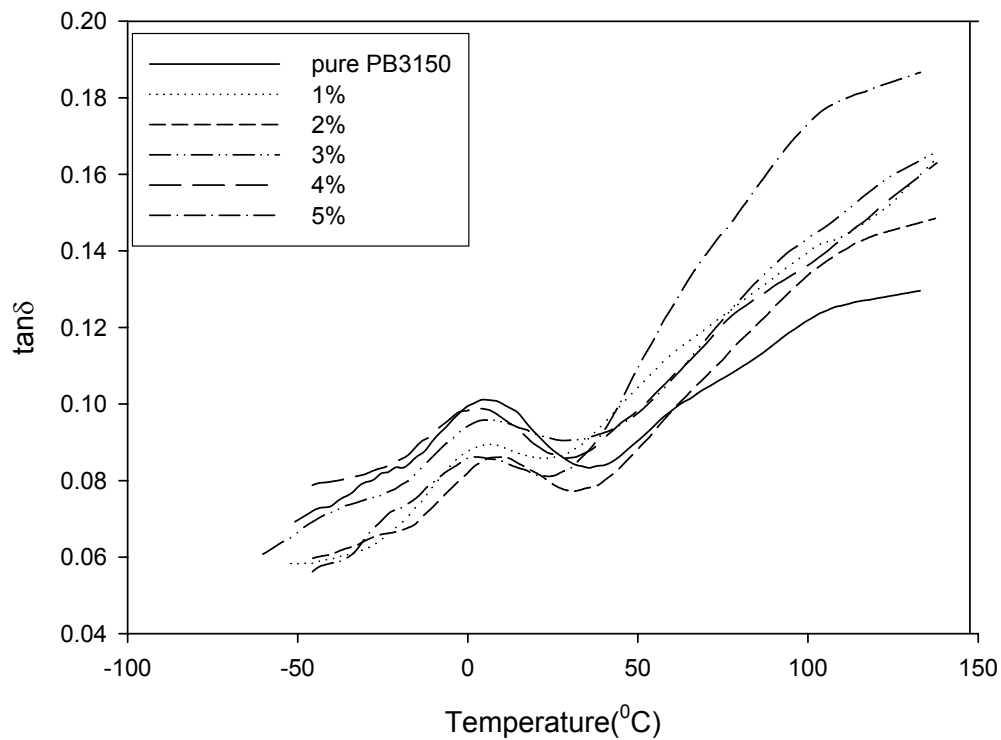


圖 5-33. 熔融法 PB3150/I30 不同濃度下之 $\tan\delta$ 分析圖

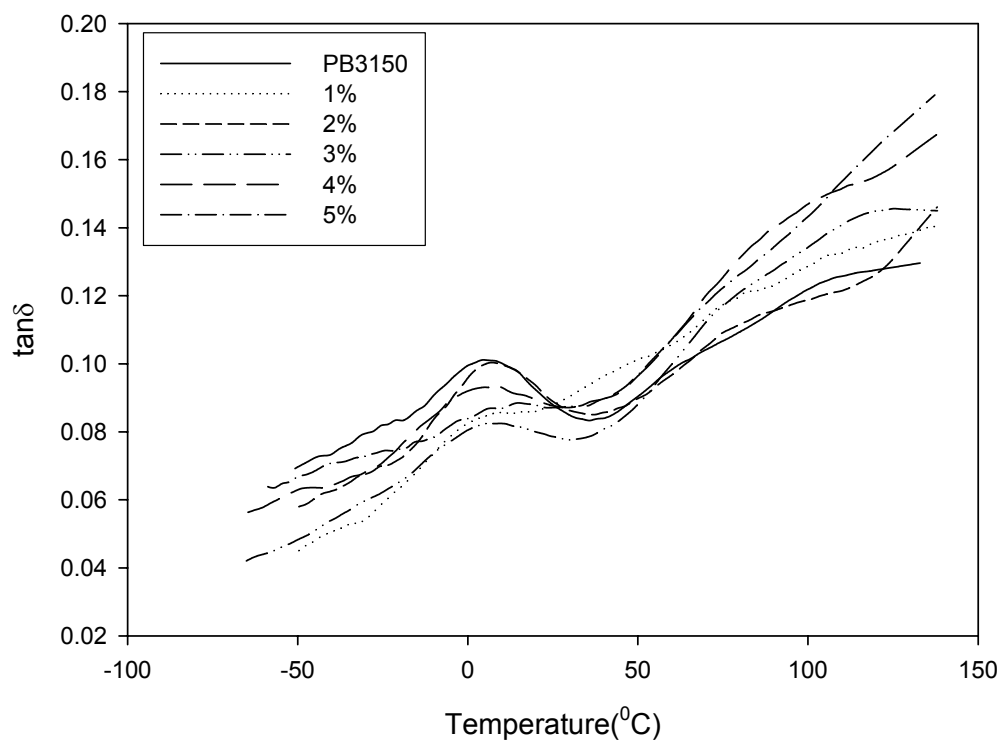


圖 5-34. 溶液法 PB3150/I30 不同濃度下之 $\tan\delta$ 分析圖

表 5-5 熔融法之奈米複材複材動態機械性質分析數據

Storage modulus, E' (MPa)					
Sample	-50 °C	-20 °C	20 °C	E''	
				T	T
PB3150	113.3	105.7	86.2	62	2
99/1	110.5	103.7	79.5	75	-6
98/2	122.1	115.5	85.8	79	-5
97/3	130.2	125.3	95.7	82	-6
96/4	142.2	136.4	98.6	73	-6
95/5	152.4	138.6	101.3	80	-5

表 5-6 溶液法之奈米複材複材動態機械性質分析數據

Storage modulus, E' (MPa)					
Sample	-50 °C	-20 °C	20 °C	E''	
				T	T
PB3150	113.3	105.7	86.2	62	5
99/1	129.4	122.0	92.9	81	-2
98/2	153.1	135.2	101.0	82	-1
97/3	141.6	138.0	105.3	89	-4
96/4	157.9	157.5	121.4	85	-5
95/5	206.0	182.5	127.8	95	-7

5-2-5 介電性質分析(DEA)

藉由 DEA 分析可以測量得到物質的離子導電度(σ)、介電常數(ϵ')、損失因子(ϵ'')及散逸因子($\tan\delta$)等參數，且上述之參數也會隨溫度、頻率、介電質結構(dielectric medium)及有機黏土濃度組成之不同而改變。本實驗的實驗方法分為兩種，一是定頻溫度掃描，在固定頻率下經由升溫的過程中，高分子因受熱而使得內部的分子鏈開始轉動，因而造成分子的自由體積及亂度漸漸變大，也在升溫過程中易產生相變化；另一種則是定溫頻率掃描，藉由固定溫度，頻率從低頻到高頻的過程中，高分子或帶電黏土顆粒對頻率的改變而產生的回應來觀察複材的介電性質。

圖 5-35、5-36 為溫度掃描分析，可以觀察出當溫度太低，介質處於玻璃態，偶極轉向完全跟不上電場的變化，因此 ϵ' 小， ϵ'' 也小，隨著溫度的升高，介質的運動自由度減少，偶極可以跟隨電場變化而轉向，因此 ϵ' 增大， ϵ'' 也增大。圖 5-35、5-36 也顯示出，當施加不同頻率做溫度掃描時，受外加電場作用而產生極化的複材其應答的情形也相對應而改變。當頻率愈高，分子鏈無法立刻隨電場方向而排列，因而得到較低的介電係數， ϵ'' 也可得到相同的趨勢。另一方面從圖 5-36 為 ϵ'' 對溫度作圖得到之結果可觀察到，頻率愈高時其表現出的鬆弛行為而形成的特性峰也隨溫度而增高，當頻率超過 1000Hz 時，鬆弛的特性峰已越來越不明顯。這是因為對低接枝率的聚丙稀接枝馬來酸酐而言，其為非極性的高分子，並無法產生偶極極化的現象。因此，在加入黏土後所造成的界面極化造成鬆弛現象較為明顯。由文獻中指出，界面極化的發生需要整體電荷參與，因此整個鬆弛過

程需要較長的時間，故鬆弛現象必須需在低頻率的電場下才有足夠長的時間反應，其發生的頻率大約在 1000Hz 以下。在 DEA 溫度掃描中，除了上述的 ϵ' 與 ϵ'' 會隨溫度而有所變化以及鬆弛的現象外，如圖 5-37、5-38， $\tan\delta$ 和 σ 亦會有同樣的結果。

進一步討論濃度的效應對其它介電性質的影響。純基材 PB3150 為非極性材料，所以其介電性質不明顯， ϵ' 、 ϵ'' 以及 σ 皆不隨溫度上升或頻率改變而有明顯變化，而界面極化現象通常在低頻時較易觀察得到，因此本人選用低頻(100Hz)以分別探討界面極化在各濃度下影響的結果。圖 5-39~5-40 為 PB3150/I30P 熔融法與溶液法在不同濃度於頻率為 100Hz 下做溫度掃描之 DEA 分析圖形。由 TEM 與 OM 的分析圖可發現黏土的含量隨著黏土濃度的增加而增加，故當黏土的濃度愈高時，黏土所帶的離子相對的也增加，因此黏土與高分子的接觸面積增加，界面極化現象愈易發生。故由圖中可發現，當黏土的添加量增加， ϵ' 之值皆明顯的增加，表示黏土濃度愈高，帶電荷之有機改質劑亦相對之增加。另一方面，如圖 5-41、5-42，因為離子而產生極化的複材，黏土濃度愈高愈容易依電場的方向排列，表示極化所需要能量之參數 ϵ'' 也隨著黏土的增加而增加。且在不同濃度 ϵ'' 對溫度的分析圖中，可發現黏土添加的濃度愈高，鬆弛現象愈明顯，即 ϵ'' 對溫度之峰愈明顯，這也是因為高分子與黏土間之界面增加所造成之顯著的鬆弛轉移。圖 5-43、5-44 為不同混煉方法下不同黏土濃度之離子導電度(σ)與溫度所做之分析圖，離子導電度可用來說明當黏土的含量增加，其中的帶電荷之有機改質劑之含量亦增加，因此受到外加電場作用時使得複材之導電度有提升之效果，故其離子導電度之值有隨著黏土含量增加而增加之趨勢，而且因離子導電度正比於 ϵ'' ，離子導電度

對溫度所做之分析圖，亦有界面極化之轉移峰出現。

黏土 I30 經由超音波震盪後之效果可由 OM 與 TEM 分散圖觀察到，其聚集顆粒已明顯被打散，且由 XRD 分析圖可觀察到其層間距已明顯增加，其分散性比熔融法好，因此藉由 DEA 分析討論其複材分散性對介電性質的引響。

圖 5-39~5-44 亦可以觀察到溶液法複材的 DEA 分析圖其 ϵ' 、 ϵ'' 、 σ 之值皆比熔融法大。由圖 5-45~5-46 分別為不同混煉方法之 PB3150/I30P 雙成份複材黏土含量 5%，頻率 1Hz、100Hz 之 ϵ' 、 ϵ'' 分析圖，可以觀察出因黏土分散性佳，所以在黏土與基材間的接觸面積亦增加了依附在黏土上之離子之量，因此其在受外加電場作用時需有較多之離子依電場排列，故在介電常數的部分溶液法有較高提昇之效果；而損失因子則可視為離子依電場排列所需之能量，如同上述，因基材中之離子增多使得複材中之離子需要較多的能量才足以使離子依電場排列，所以溶液法有較高的 ϵ'' 外，且其鬆弛峰位置也比熔融法需要更高的溫度。

對導電性來說，超音波震盪處理過之有機黏土在基材中之分散性較好，因此黏土與基材間之接觸面積大，故有越多之離子分散於基材當中，當一交變電場施加於複材中，則剝離型複材之導電性則會較插層型之複材導電性高。

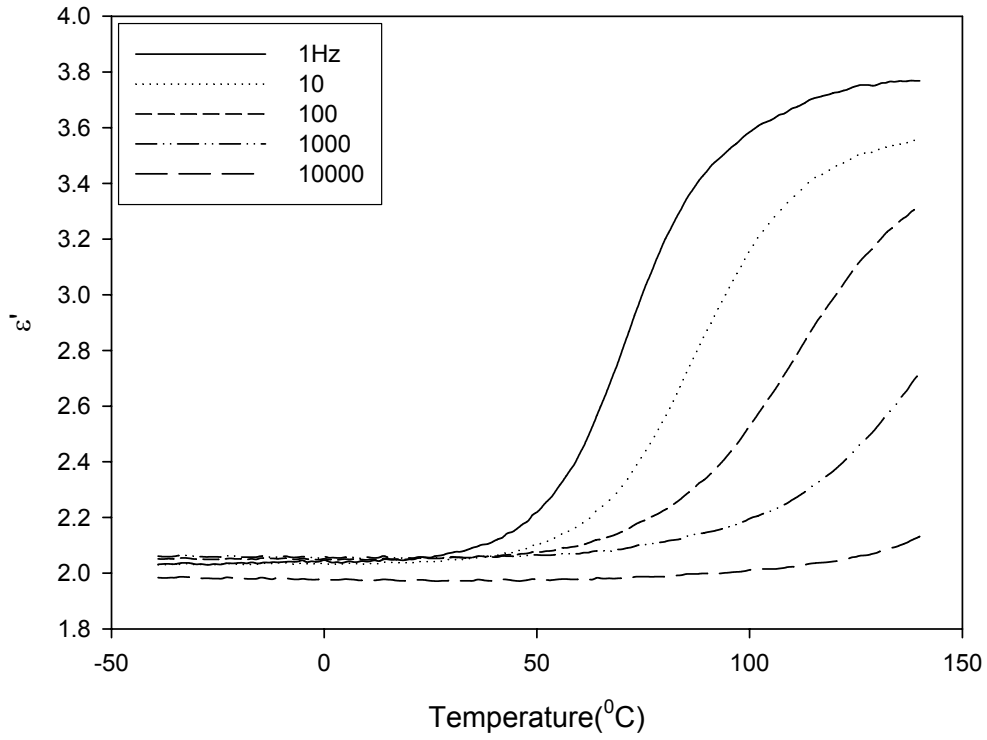


圖 5-35. 熔融法 PB3150/I30(95/5)不同頻率下 ϵ' 對溫度之分析圖

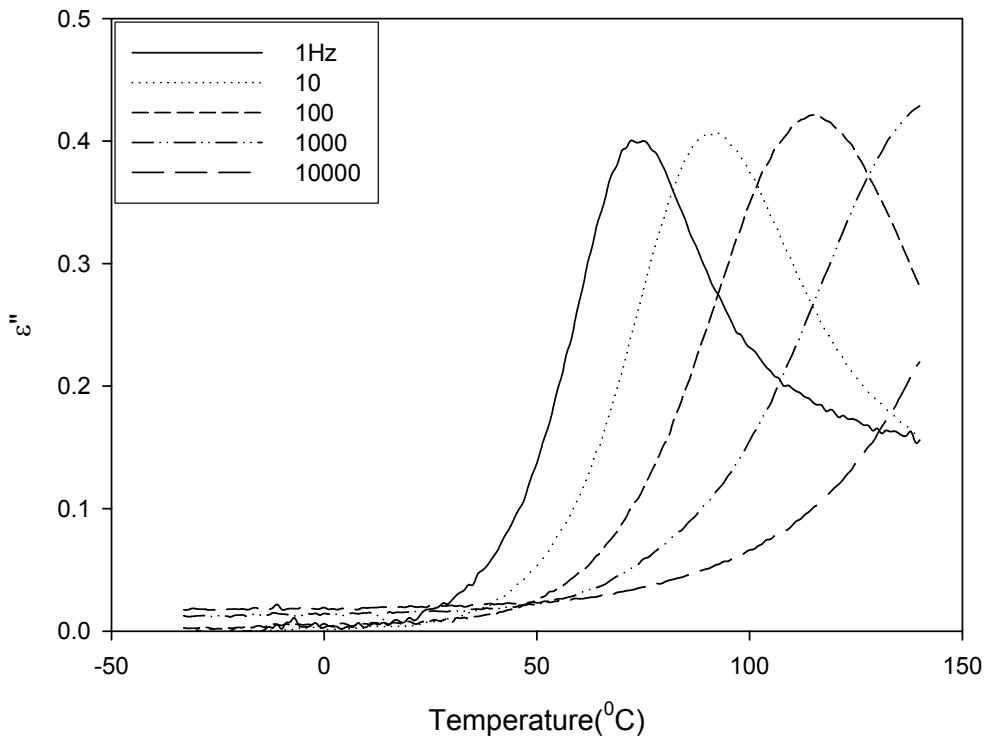


圖 5-36. 熔融法 PB3150/I30(95/5)不同頻率下 ϵ'' 對溫度之分析圖

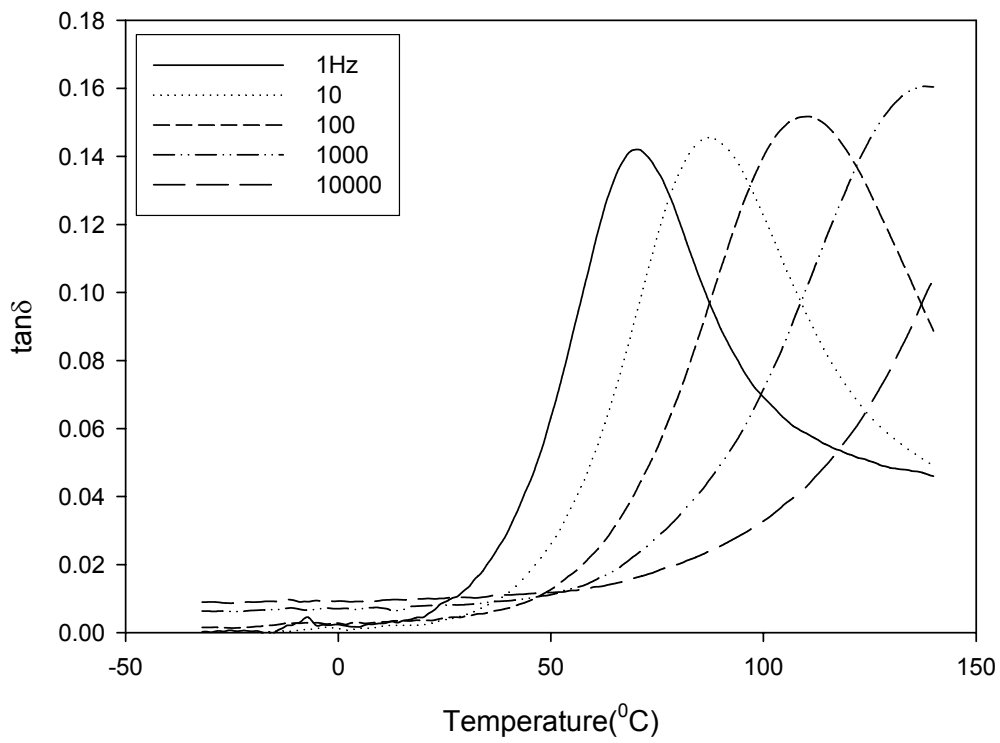


圖 5-37. 熔融法 PB3150/I30(95/5)不同頻率下 $\tan\delta$ 對溫度之分析圖

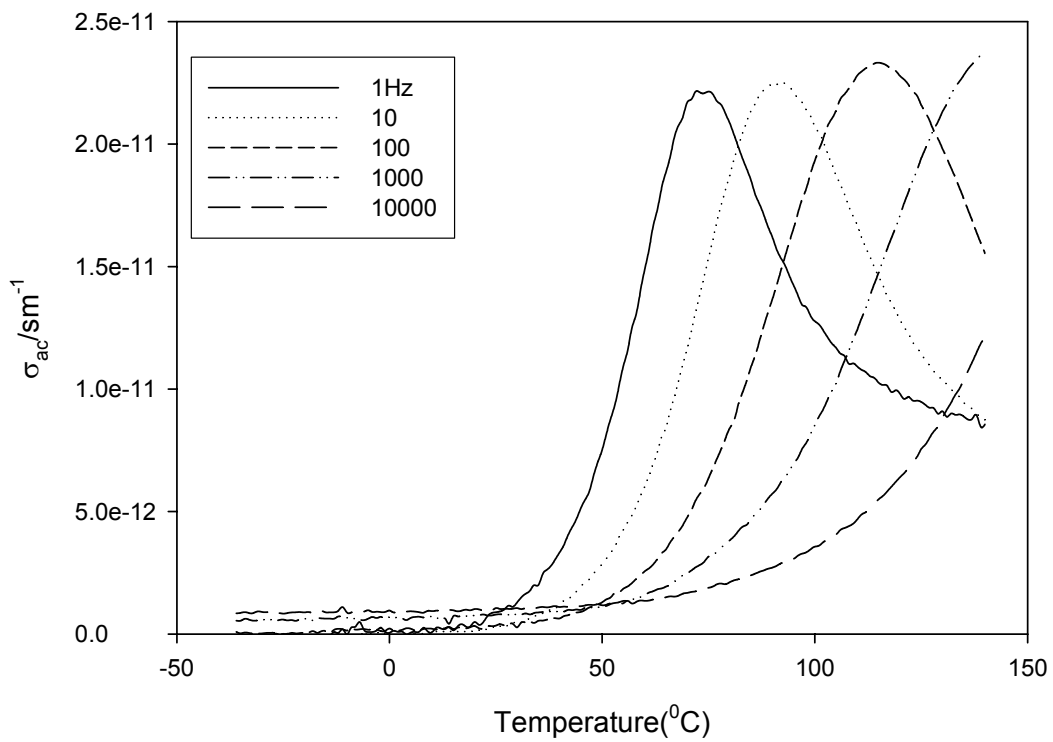


圖 5-38. 熔融法 PB3150/I30(95/5)不同頻率下 σ 對溫度之分析圖

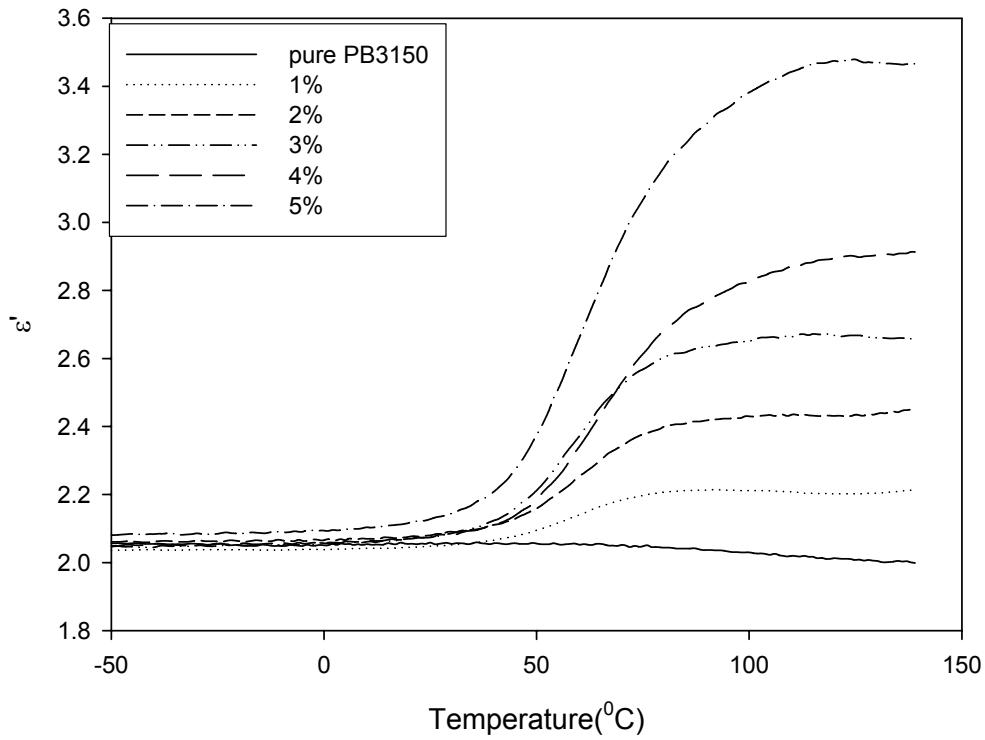


圖 5-39. 熔融法 PB3150/I30 不同濃度下 ϵ' 對溫度之分析圖(100Hz)

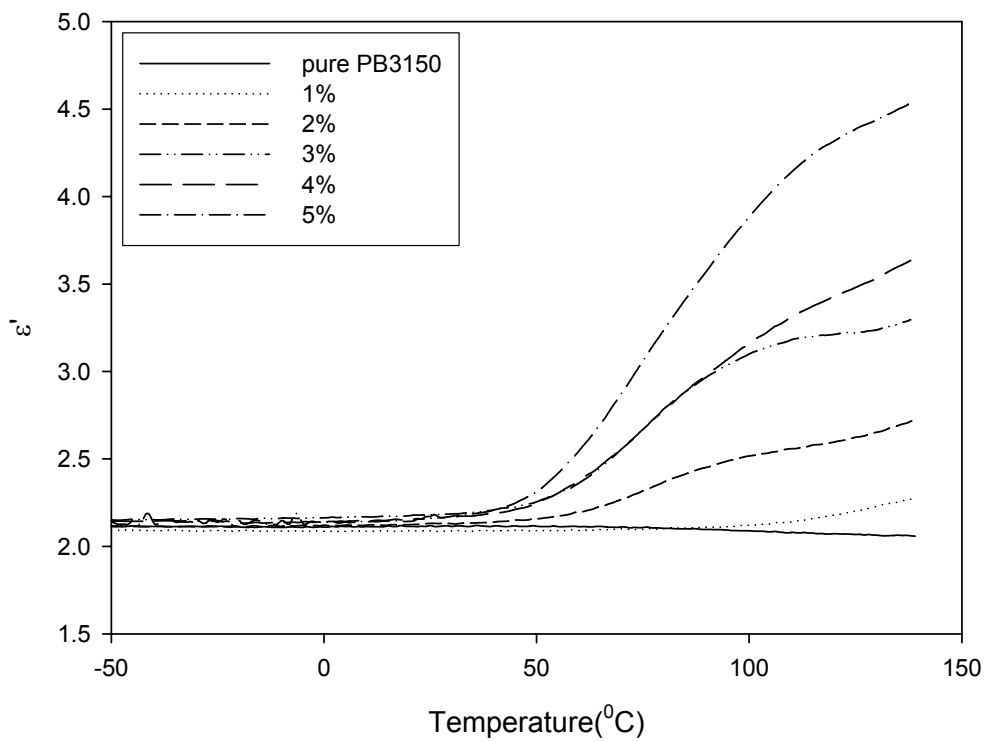


圖 5-40. 溶液法 PB3150/I30 不同濃度下 ϵ' 對溫度之分析圖(100Hz)

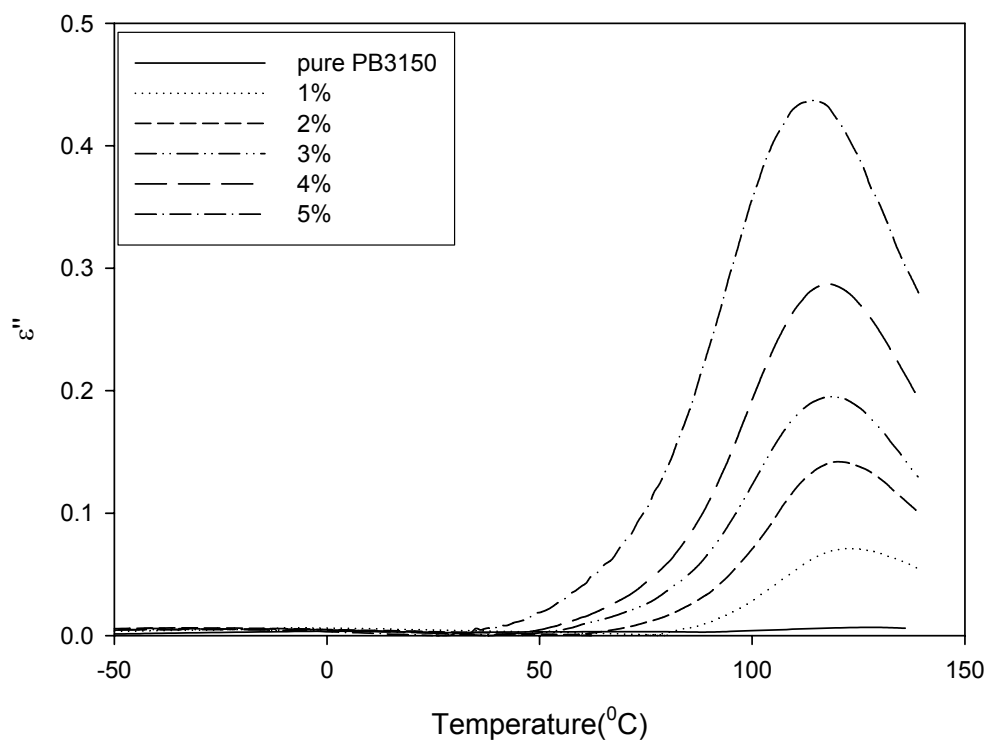


圖 5-41. 熔融法 PB3150/I30 不同濃度下 ϵ'' 對溫度之分析圖(100Hz)

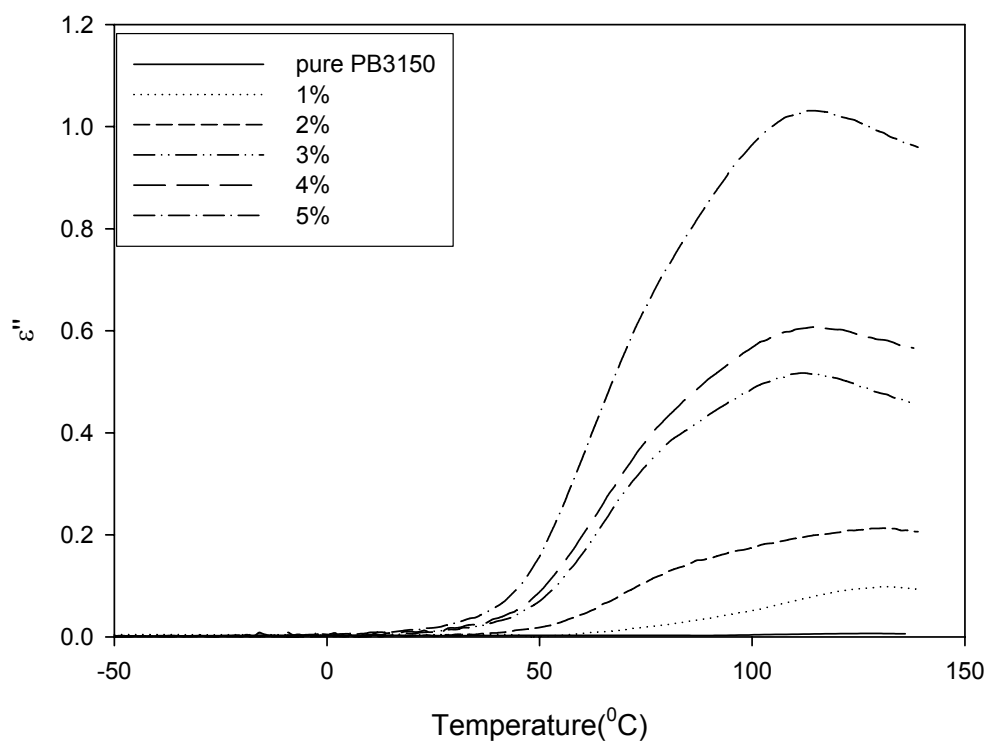


圖 5-42. 溶液法 PB3150/I30 不同濃度下 ϵ'' 對溫度之分析圖(100Hz)

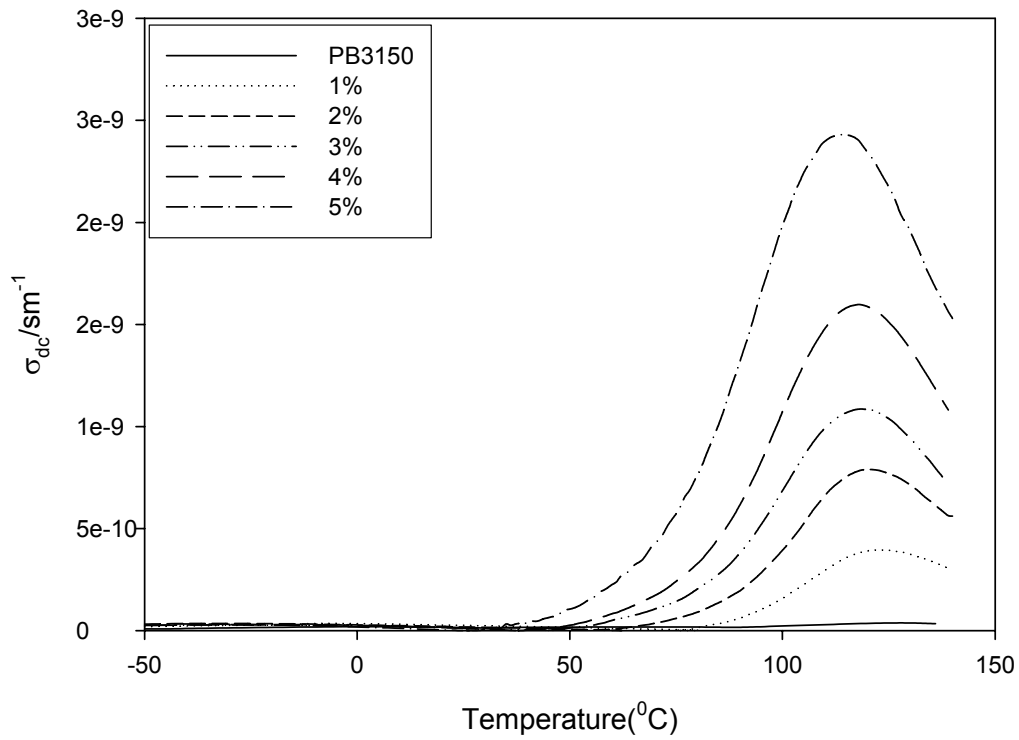


圖 5-43. 熔融法 PB3150/I30 不同濃度下 σ 對溫度之分析圖(100Hz)

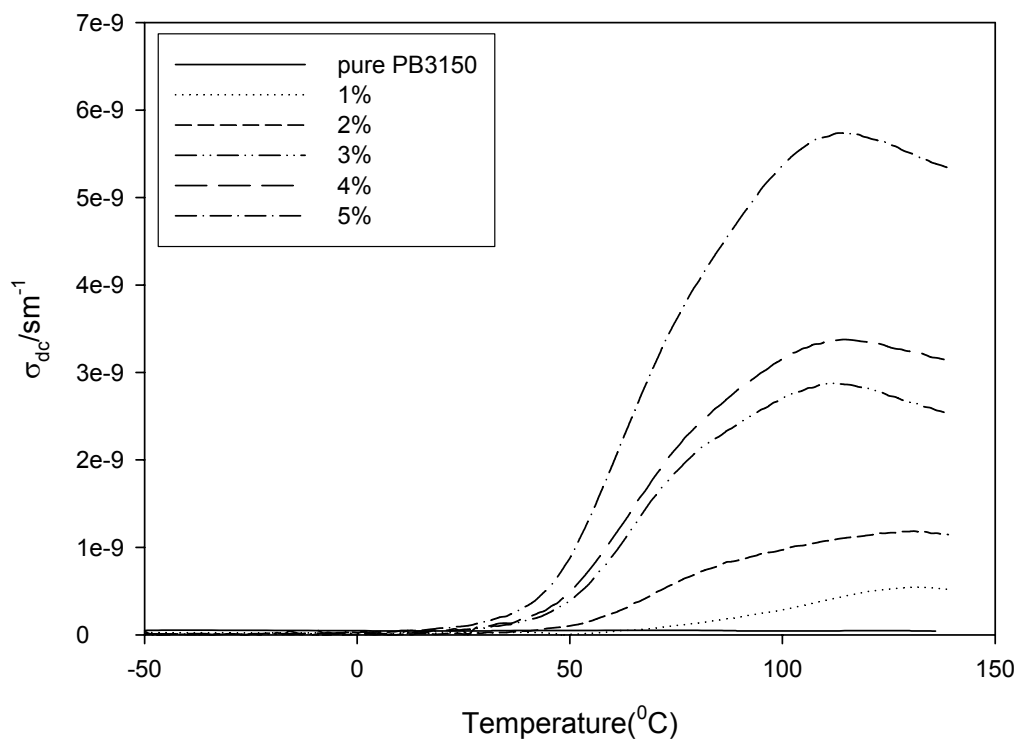


圖 5-44. 溶液法 PB3150/I30 不同濃度下 σ 對溫度之分析圖(100Hz)

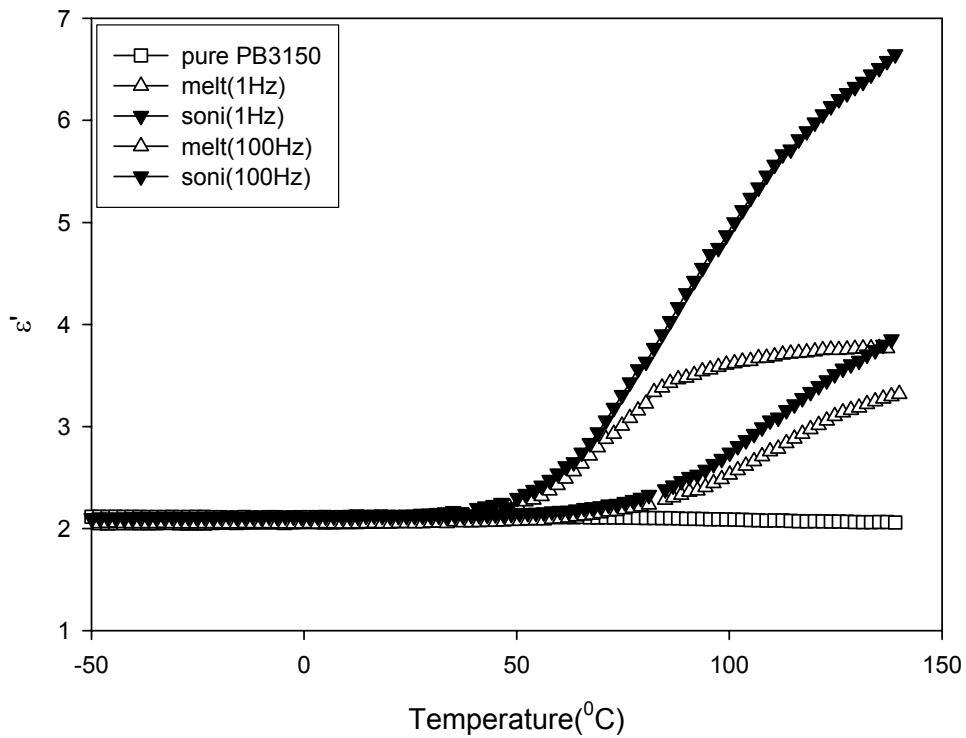


圖 5-45. PB3150/I30(95/5)溶液法與熔融法之 ϵ' 對溫度之分析圖

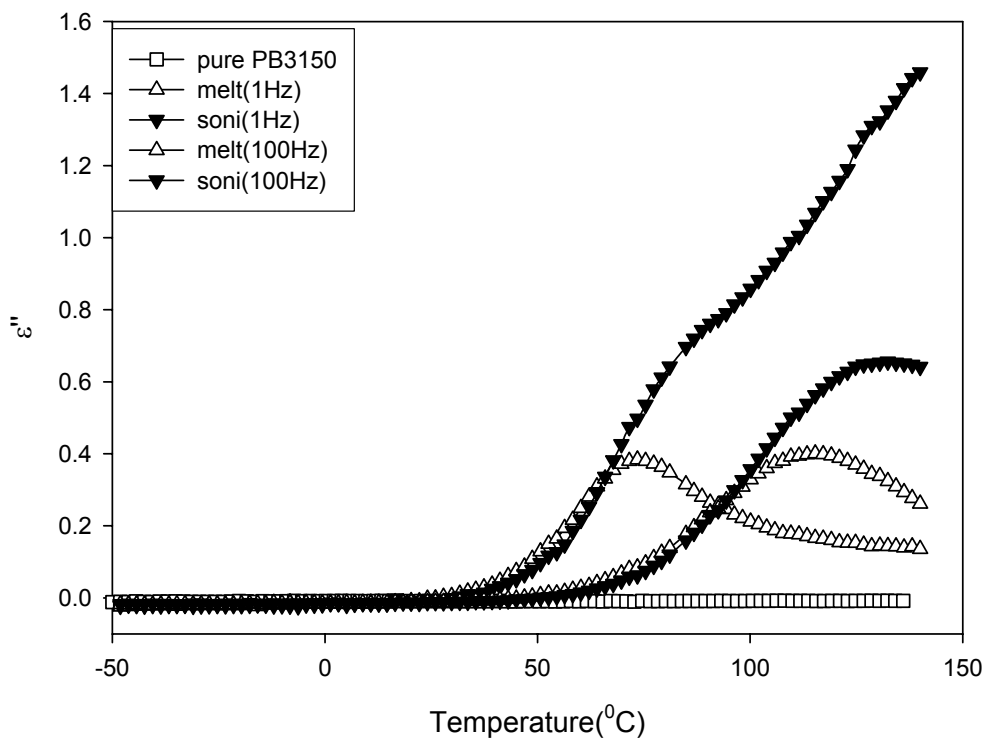


圖 5-46. PB3150/I30(95/5)溶液法與熔融法之 ϵ'' 對溫度之分析圖

由圖 5-35~5-38 之 DEA 的溫度掃描可觀察到不同頻率之鬆弛溫度大約落在 50°C~100°C 之間，因此在這溫度區間內每 10°C 做定溫的頻率掃描，得到圖 5-47~5-49 之圖形，PB3150/I30P 濃度為 95/5 之圖中可觀察到，隨著溫度愈高，則其 ϵ' 之值愈增，這是因為隨著溫度升高材料的黏度亦越趨變小，偶極的轉向容易跟得上電場的變化而造成。而 ϵ'' 對頻率所做之圖，在高頻時可視為低溫之狀態，在低頻時可視為高溫之狀態，其圖形可視為同濃度下溫度掃描之鏡像圖形。在低溫時，因為高分子鏈段轉動不易，因此無法明顯觀察到其鬆弛現象，且在較高溫時其鬆弛現象亦愈趨不明顯。圖 5-48 亦可觀察到高溫的頻率掃描在低頻段有線段上揚之趨勢，這是因為離子導電性影響所致。圖 5-49 為導電度對頻率作圖而得，如同上述之因素，導電度隨著溫度升高而增加，且其高溫之尾端因離子導電度之作用而使得曲線上揚。

再觀察圖 5-50~5-55 為不同混煉方法複材在不同濃度下之定溫 (100 °C) 頻率掃描分析圖，可觀察出如同溫度掃描一般，奈米複材隨黏土含量的增加，造成帶電荷離子濃度增加， ϵ' 值也隨之提升，且因頻率越低電荷離子越容易依電場方向排列，所以越往低頻 ϵ' 值也就越大。在 ϵ'' 方面，黏土濃度的增加使得界面極化現象更為顯著，且由圖 5-52、5-53 可以觀察到，隨黏土濃度增加其 ϵ'' 鬆弛轉移現象有往高頻移動的趨勢，這表示因帶電離子的增加，使界面極化現象愈易發生。同樣地，如圖 5-54、5-55，離子導電度也受到黏土帶電荷之有機改質劑影響隨濃度而升高。

進一步討論熔融法與溶液法定溫頻率掃描之差異性，因為溶液法擁有較好的分散性以及其黏土與高分子界面增加，極化所需要的能量

也比熔融法大，所以其介電常數與損失因子皆比熔融法高。圖 5-56、5-57 為熔融法與溶液法複材在定溫 100⁰C 之介電常數與介電損失因子對頻率之分析圖，可以更清楚比較出溶液法分散效果較佳，使其複材之介電性質在同濃度下提升效果比熔融法好。

圖 5-58~5-61 吾人以 electric loss modulus, M'' ($M'' = \varepsilon'' / \varepsilon' + \varepsilon''^2$) 對頻率作掃描以及不同混煉方式之 M'' 濃度效應。整個過程中主因界面極化之效應影響顯著，且出現 MW 極化之頻率僅發生在低頻區，因此吾人將判斷在低頻區之鬆弛現象應為界面鬆弛所造成。因頻率掃描中以 ε'' 對頻率作圖能觀察到明顯的鬆弛現象，但是超音波震盪處理過之複材因為離子導電效應較強，造成在高濃度黏土時，鬆弛峰不明顯。而 M'' 可以消除離子導電效應，使其鬆弛效應更明顯，在濃度效應上更容易判斷其極化反應的時間。吾人欲了解界面鬆弛現象則需選擇低頻區之轉移，因此在不同溫度下之 M'' 鬆弛現象所對應之頻率作圖，可得到圖 5-62、5-63， $\log f_{max}$ vs. $1/T$ 之圖形，作線性回歸後可得到一斜率 ($\Delta H/R$) 則可得到不同濃度之界面極化之活化能(如表 5-7)，可觀察到隨著濃度之增加，所需之活化能有減少之趨勢，這是因為 MW 極化是一種偶極矩整體運動造成，當濃度越高，偶極矩彼此影響的效果就越顯著，反而造成複材之能量障礙降低。但是，在同濃度中仍因為溶液法擁有較佳的分散性，高分子與黏土的界面增加，需要較高之活化能才能產生極化現象。

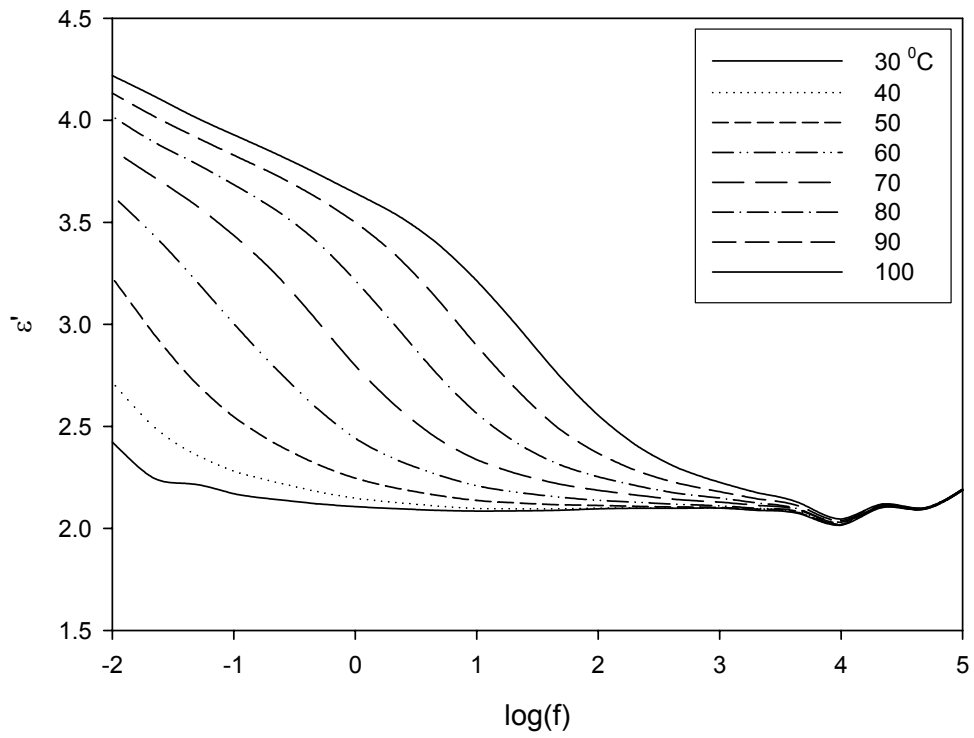


圖 5-47. 熔融法 PB3150/I30(95/5)定溫下 ϵ' 對頻率之分析圖

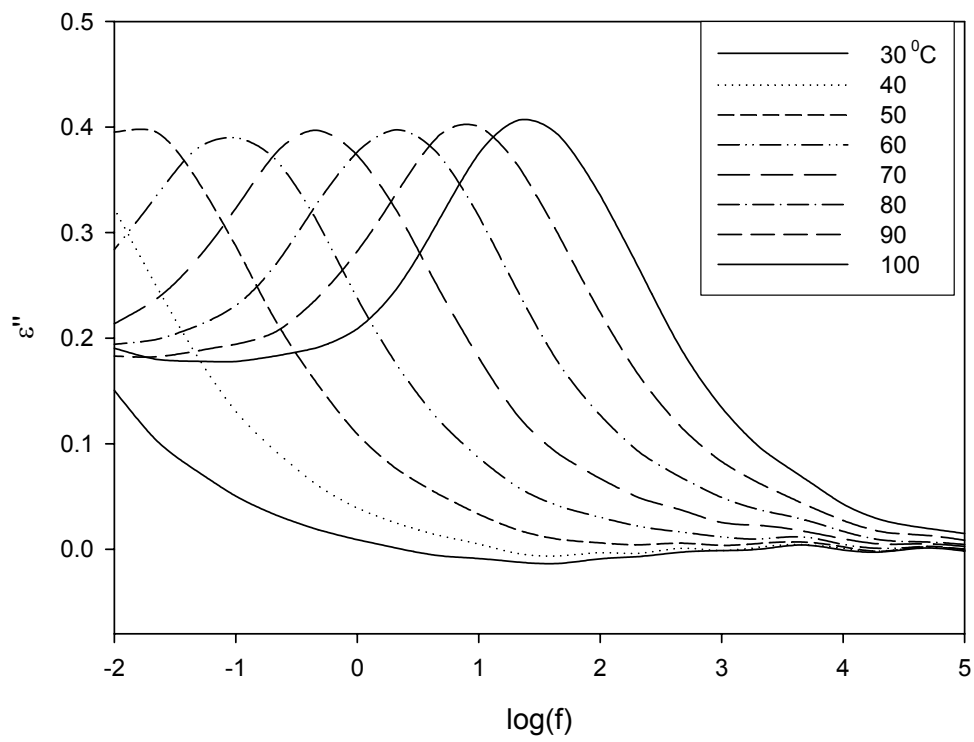


圖 5-48. 熔融法 PB3150/I30(95/5)定溫下 ϵ'' 對頻率之分析圖

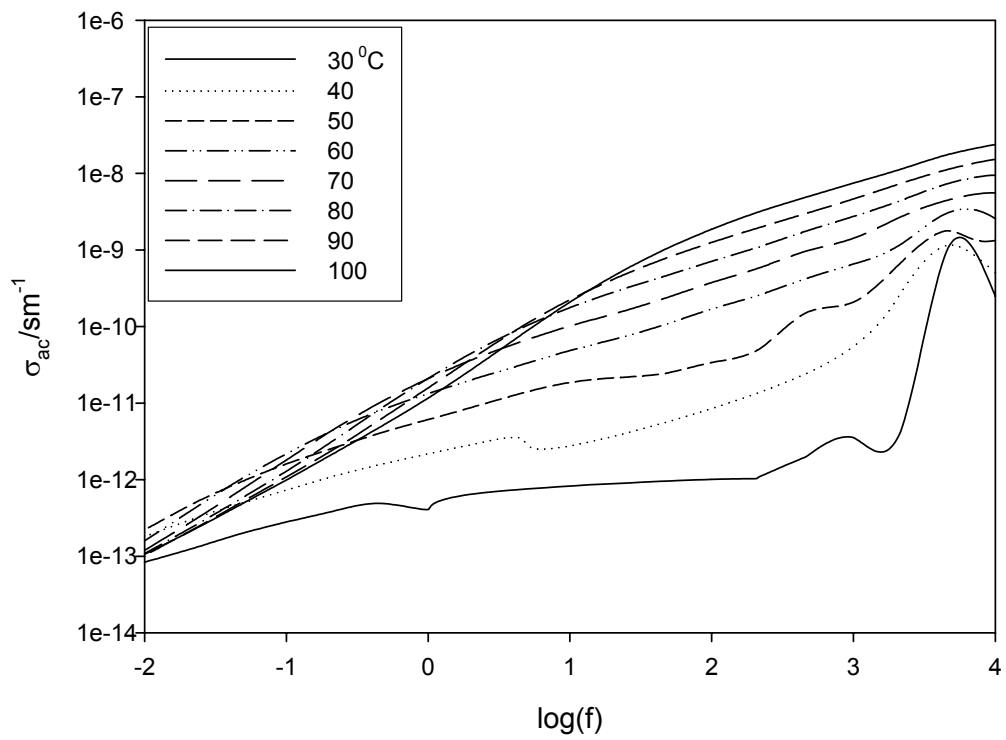


圖 5-49. 熔融法 PB3150/I30(95/5)定溫下 σ 對頻率之分析圖

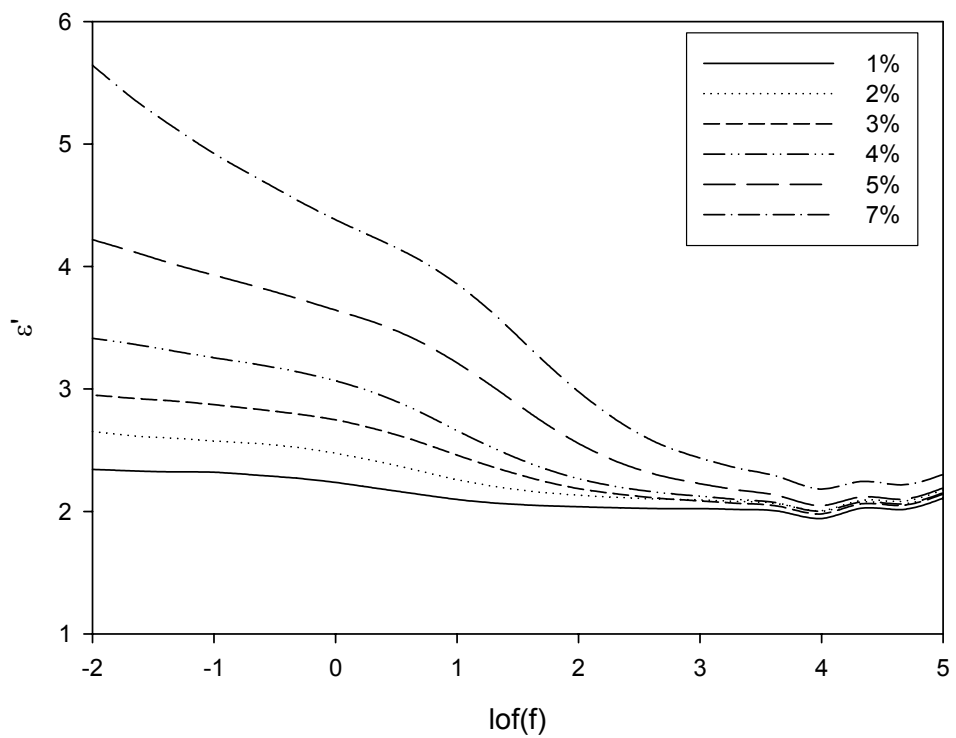


圖 5-50. 熔融法 PB3150/I30 不同濃度之定溫(100⁰C) σ 對頻率分析圖

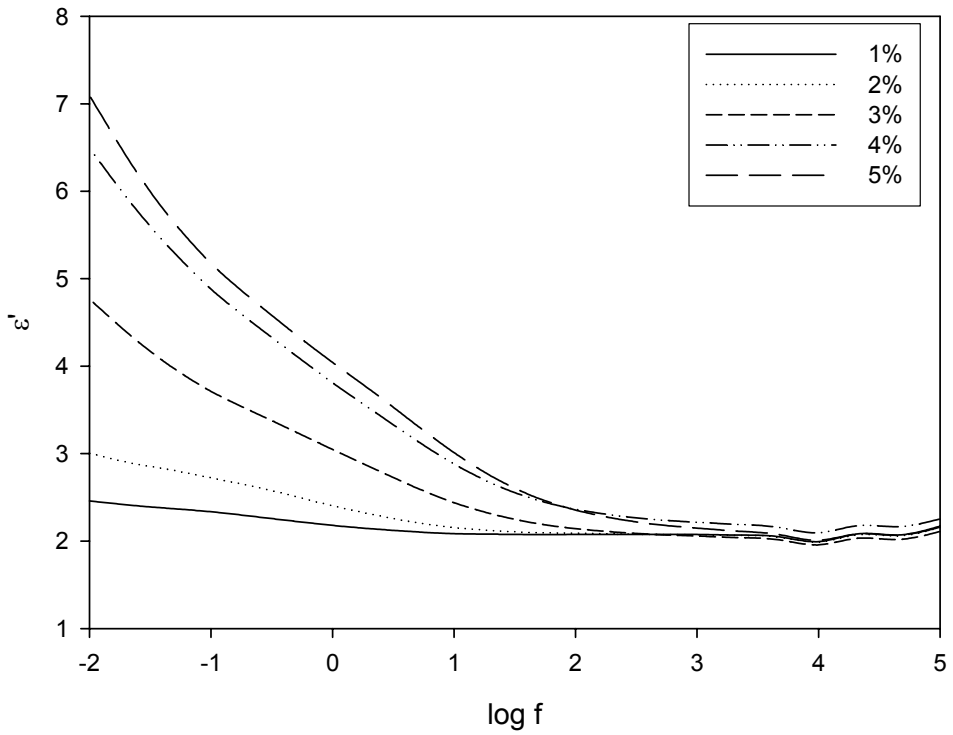


圖 5-51. 溶液法 PB3150/I30 不同濃度之定溫(100°C) ϵ' 對頻率分析圖

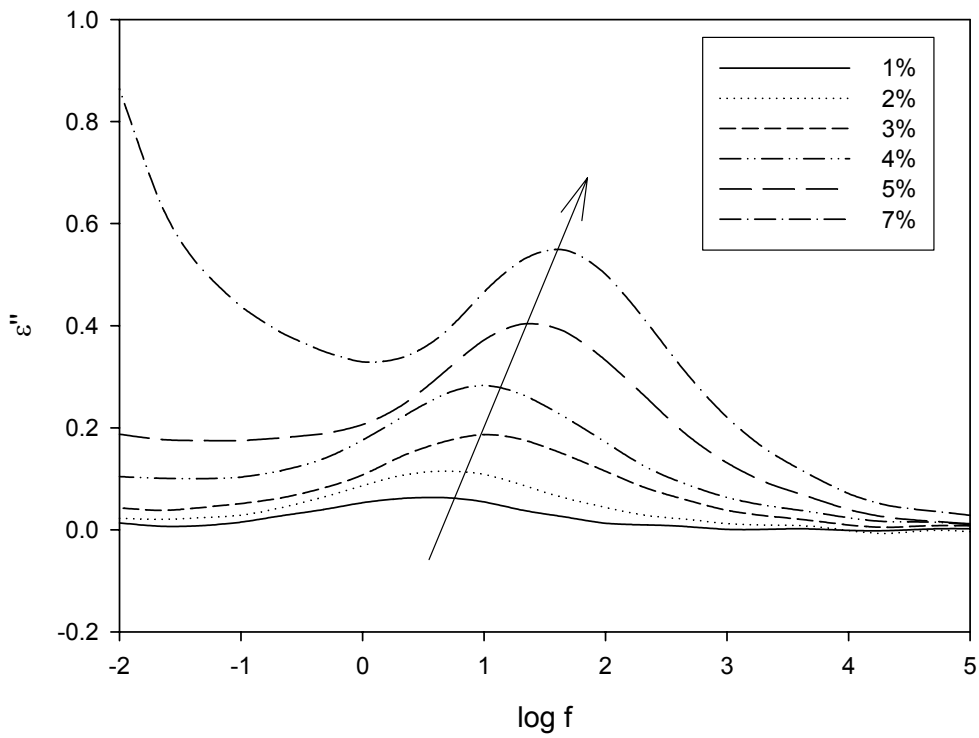


圖 5-52. 熔融法 PB3150/I30 不同濃度之定溫(100°C) ϵ'' 對頻率分析圖

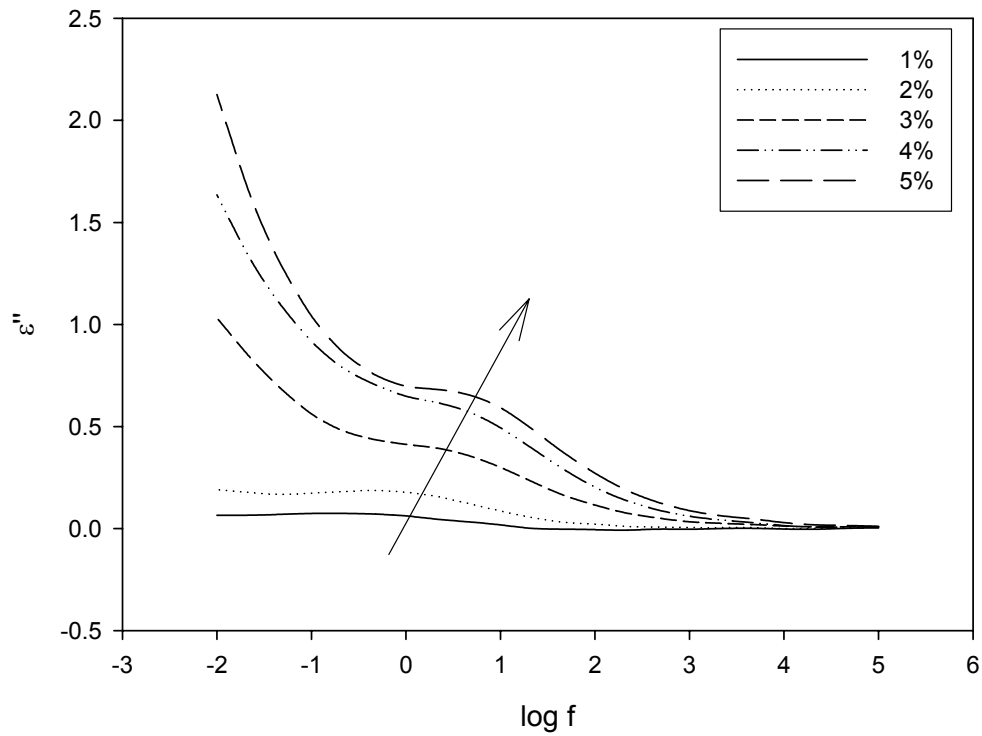


圖 5-53.溶液法 PB3150/I30 不同濃度之定溫(100°C) ϵ'' 對頻率分析圖

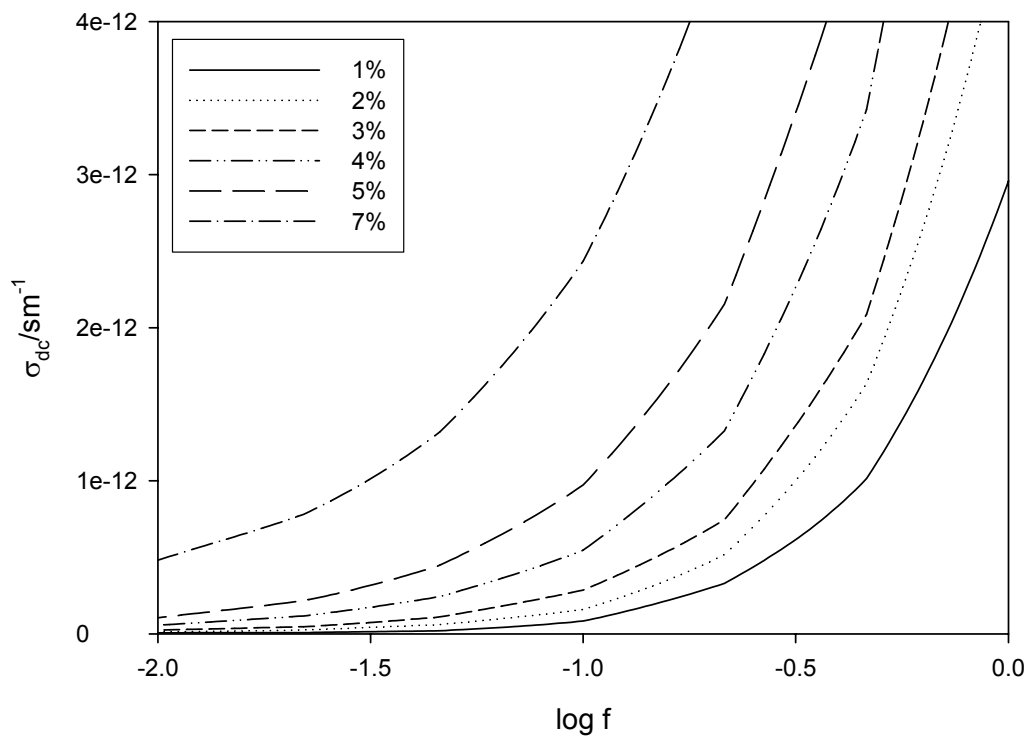


圖 5-54.熔融法 PB3150/I30 不同濃度之定溫(100°C) σ 對頻率分析圖

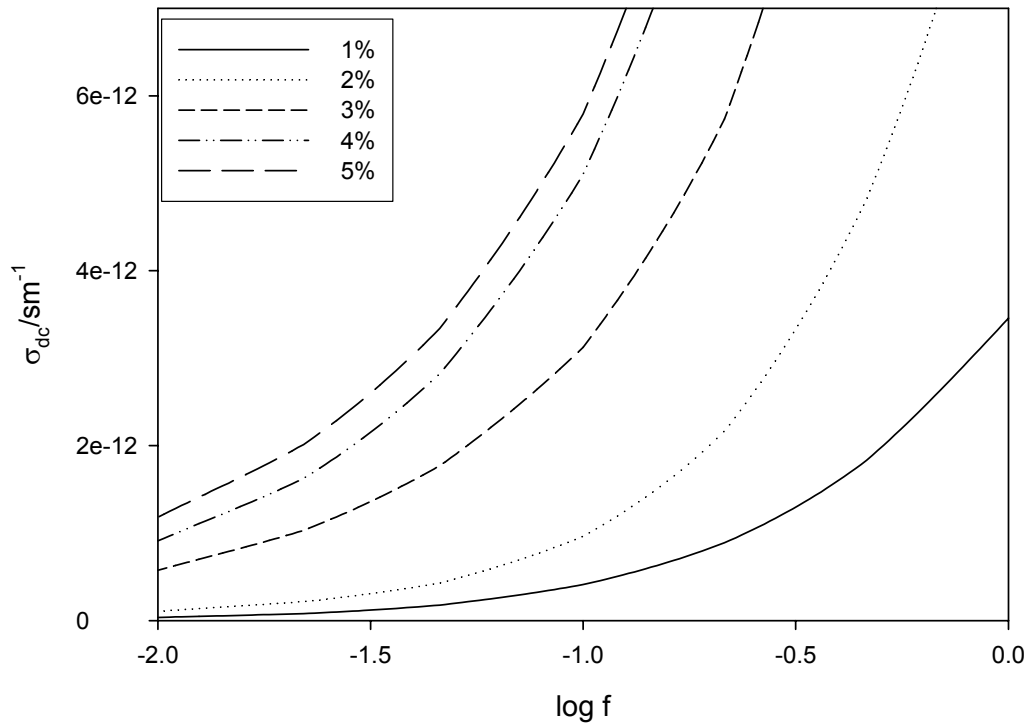


圖 5-55.溶液法 PB3150/I30 不同濃度之定溫(100⁰C) σ 對頻率分析圖

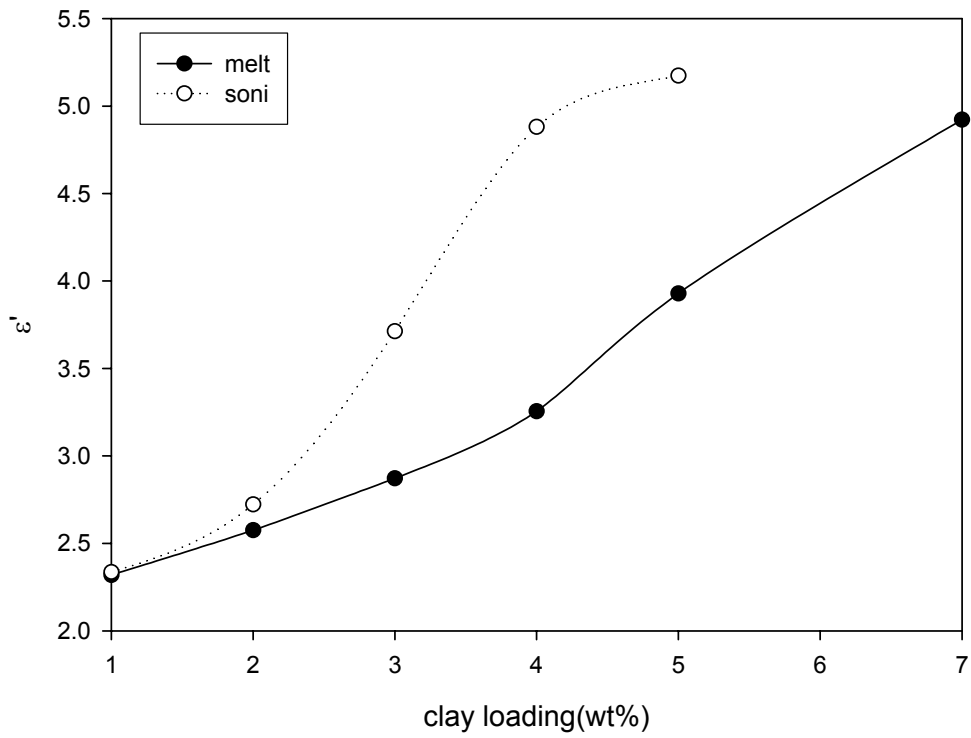


圖 5-56.熔融法與溶液法之複材於定溫(100⁰C)頻率掃描之 ϵ' 比較

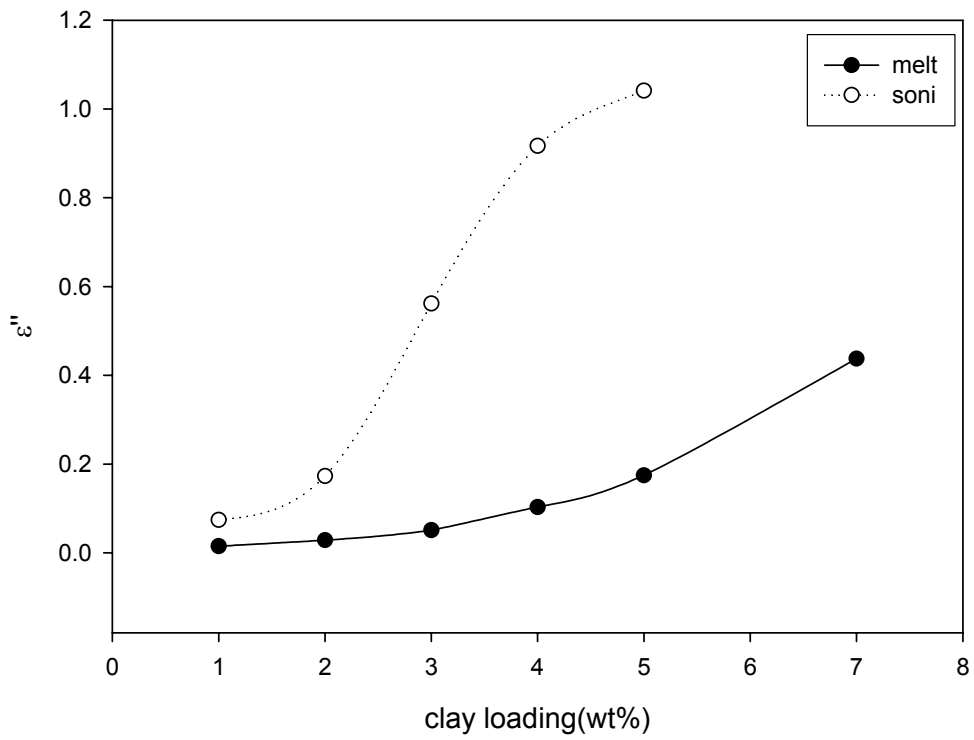


圖 5-57.熔融法與溶液法之複材於定溫(100⁰C)頻率掃描之ε''比較

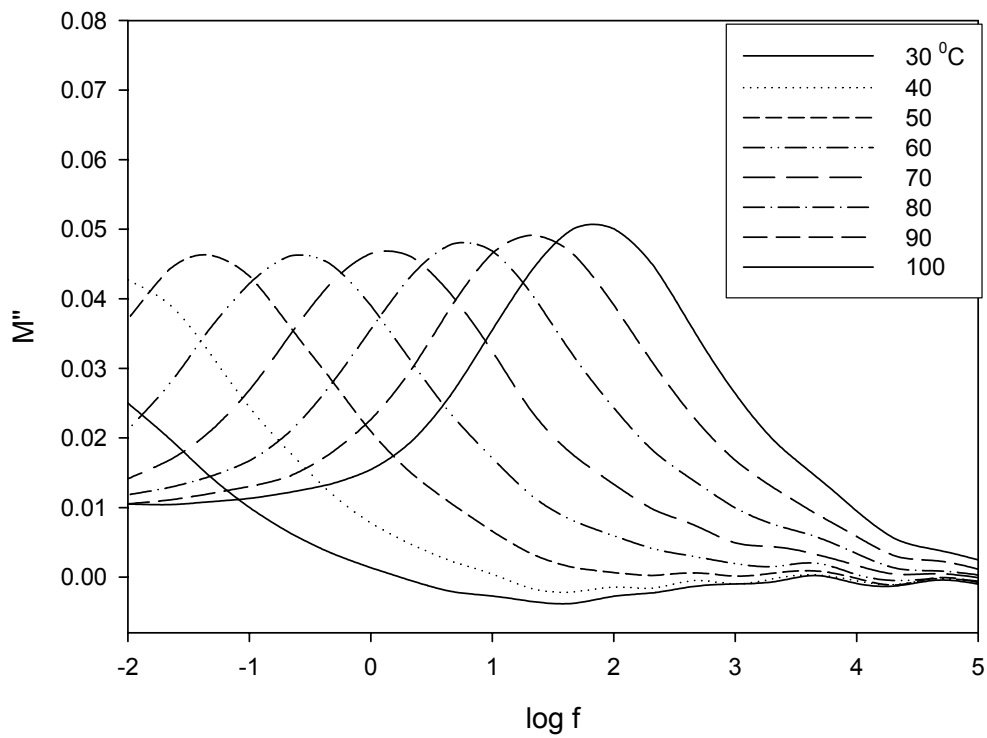


圖 5-58.熔融法 PB3150/I30(95/5)之定溫 M'' 對頻率分析圖

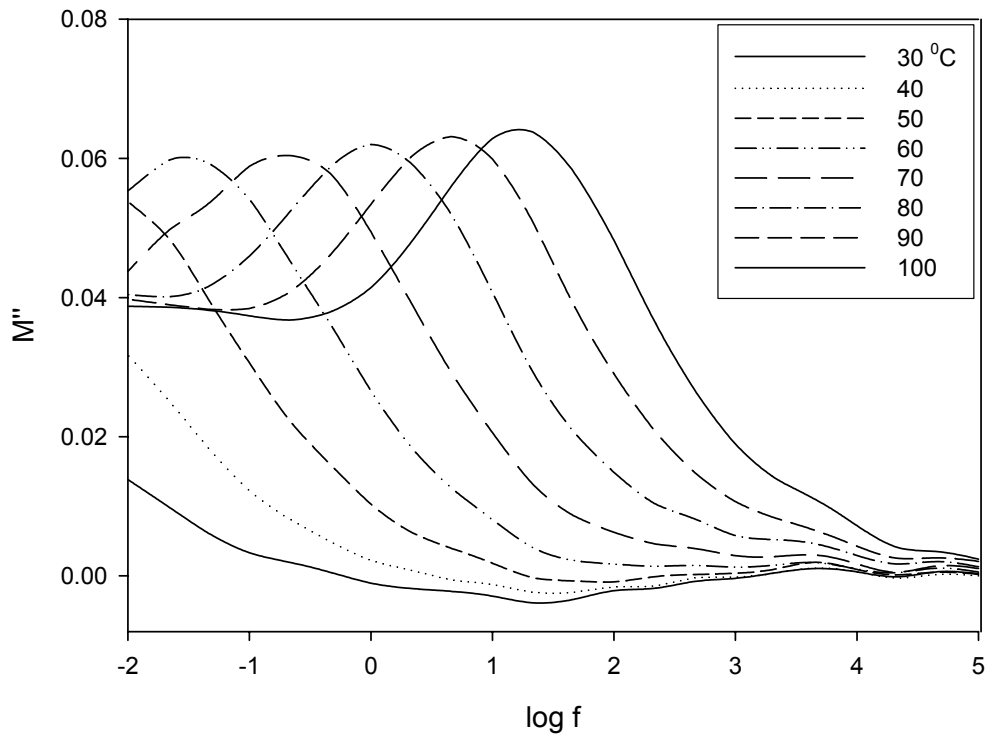


圖 5-59.溶液法 PB3150/I30(95/5)之定溫 M'' 對頻率分析圖

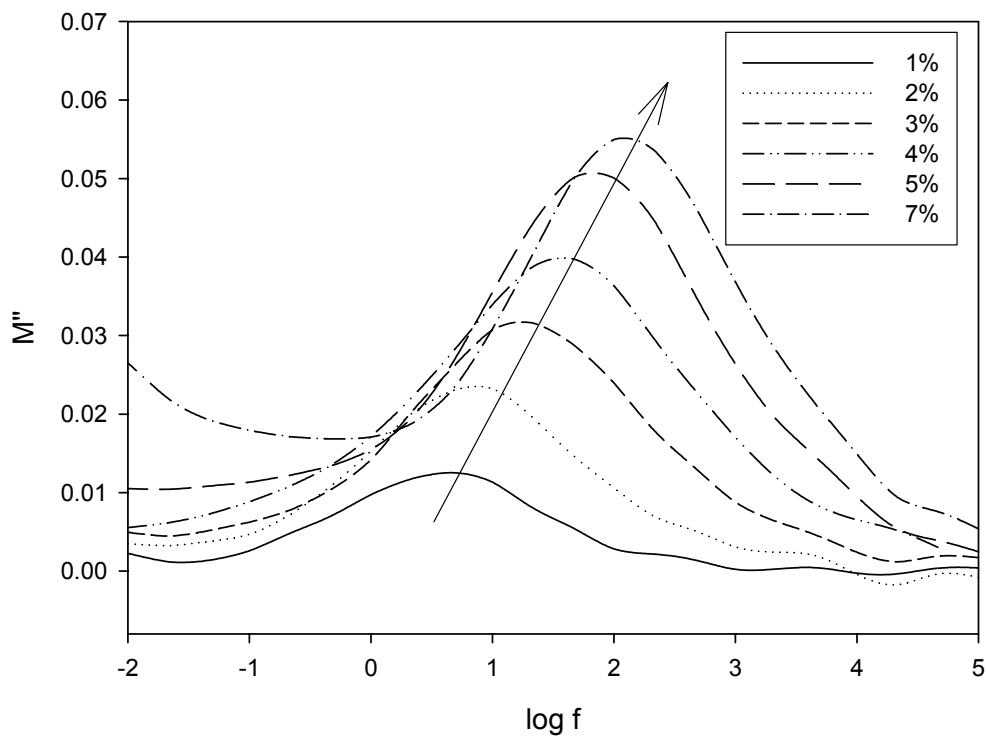


圖 5-60.熔融法 PB3150/I30P 不同濃度之定溫(100°C) M'' 對頻率分析圖

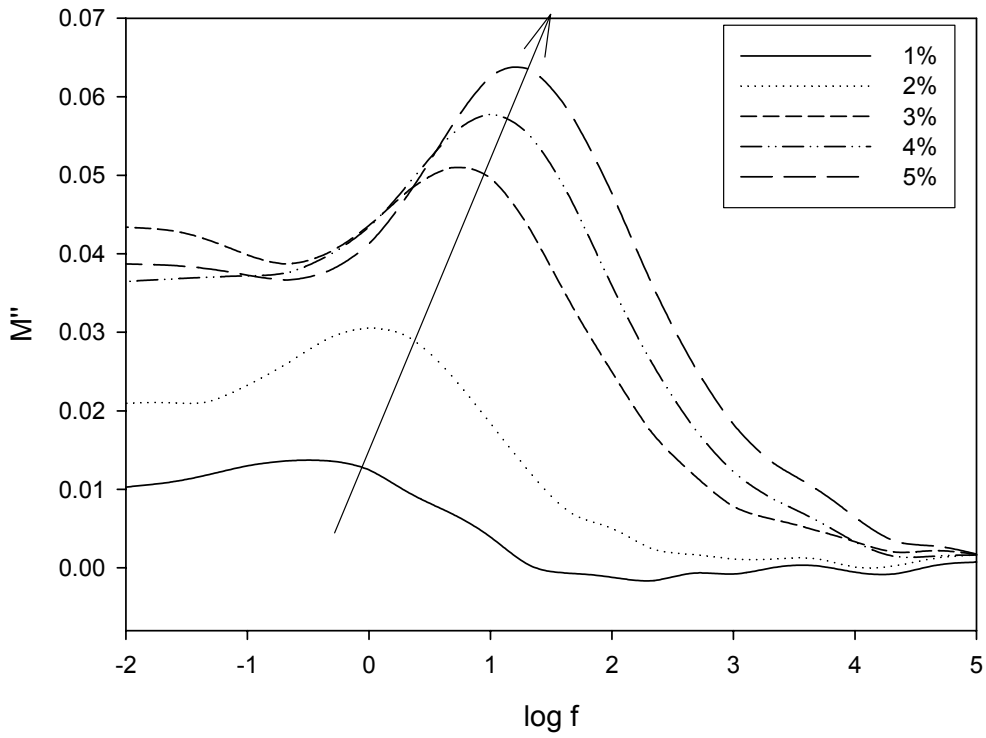


圖 5-61. 溶液法 PB3150/I30 不同濃度之定溫(100⁰C) M'' 對頻率分析圖

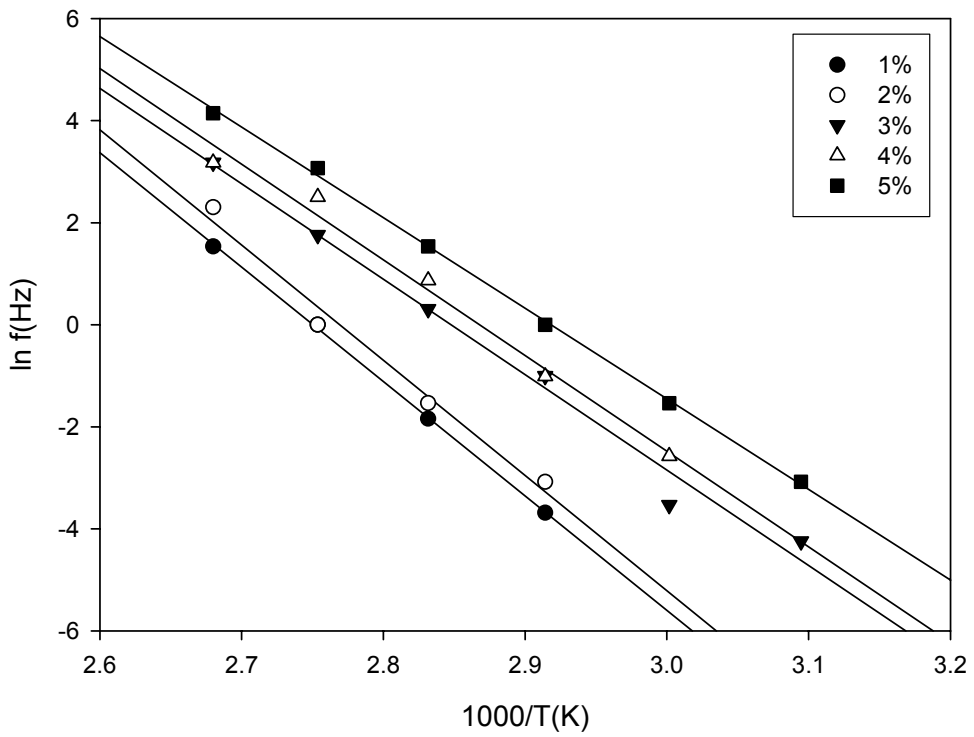


圖 5-62. 熔融法 PB3150/I30P 不同濃度下界面極化之 $\ln f - 1/T_g$ 作圖

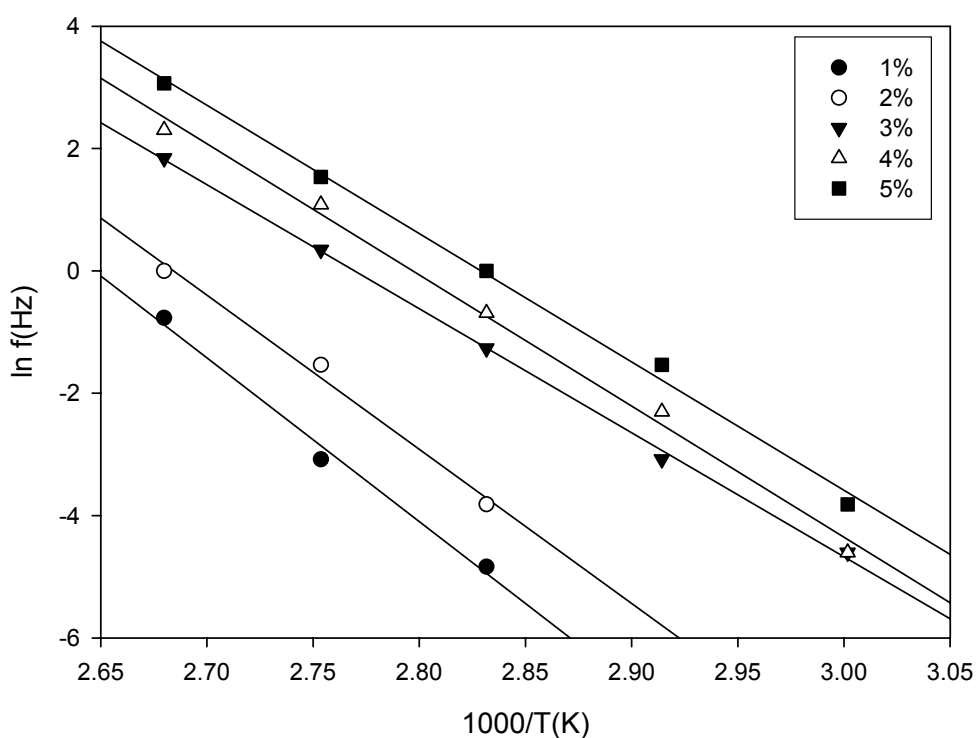


圖 5-63. 溶液法 PB3150/I30P 不同濃度下界面極化之 $\ln f - 1/T_g$ 作圖

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

PB3150/I30P	熔融法頻率掃描之	震盪法頻率掃描之
	$\Delta H(\text{kcal/mol})$	$\Delta H(\text{kcal/mol})$
99/1	22.40	26.76
98/2	22.57	25.18
97/3	18.9	20.28
96/4	18.74	21.44
95/5	17.75	20.97

5-2-6 流變性質分析(RDA II)

在流變性質方面，由圖 5-64~5-67 不同混煉方法之動態頻率掃描分析觀察出，在濃度效應上無論是熔融法或溶液法其動態儲存模數 (G')與複變剪切黏度(η^*)皆隨濃度增加而提升，顯示其黏土濃度的增加有助於複材流變的改質效果。進一步討論不同混煉方法的流變性質，由於震盪後有較佳的分散度，有機黏土在複材中以奈米級剝離的顆粒密度增加，其行成一個網狀的交聯結構；因此在同濃度下，動態儲存模數與複變剪切黏度提升效果都比熔融法高。

而在流變性質方面，由複材的動態儲存模數的斜率來判斷複材的物理交聯濃度，文獻中^[42]，當基材分子和加入的間產生物理交聯時在流變性質上有很明顯的增加，而在物理交聯的濃度一直被用來當作一個物性的轉折。由圖 5-68 可以觀察到，超音波震盪之複材在黏土濃度約 2%時斜率有明顯的變化，黏土濃度 2%以後儲存模數斜率開始趨於平緩；相對的，熔融法複材則要黏土濃度 4%以後才觀察到此現象；另外由圖 5-54、5-55 介電性質分析也可以觀察到複材離子導電度對頻掃描中，溶液法之複材在黏土濃度 2%以後其低頻率之離子導電度便有明顯的提升，而熔融法之複材則在 4%後離子導電度在低頻時才有明顯的增加。這是因為溶液法分散性較熔融法好，黏土剝離成分較多，導致在基材中可形成物理交聯點，進而在濃度方面可以較少量就可以達到物理交聯濃度。

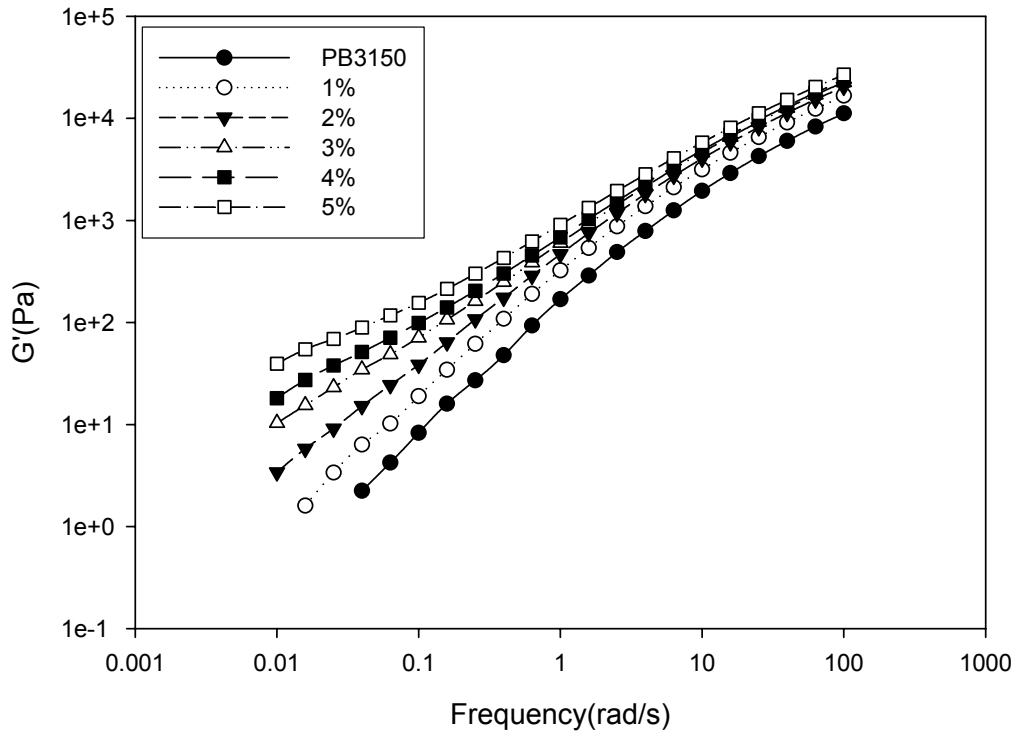


圖 5-64. 熔融法 PB3150/I30P 不同濃度下之動態儲存模數(G')分析圖

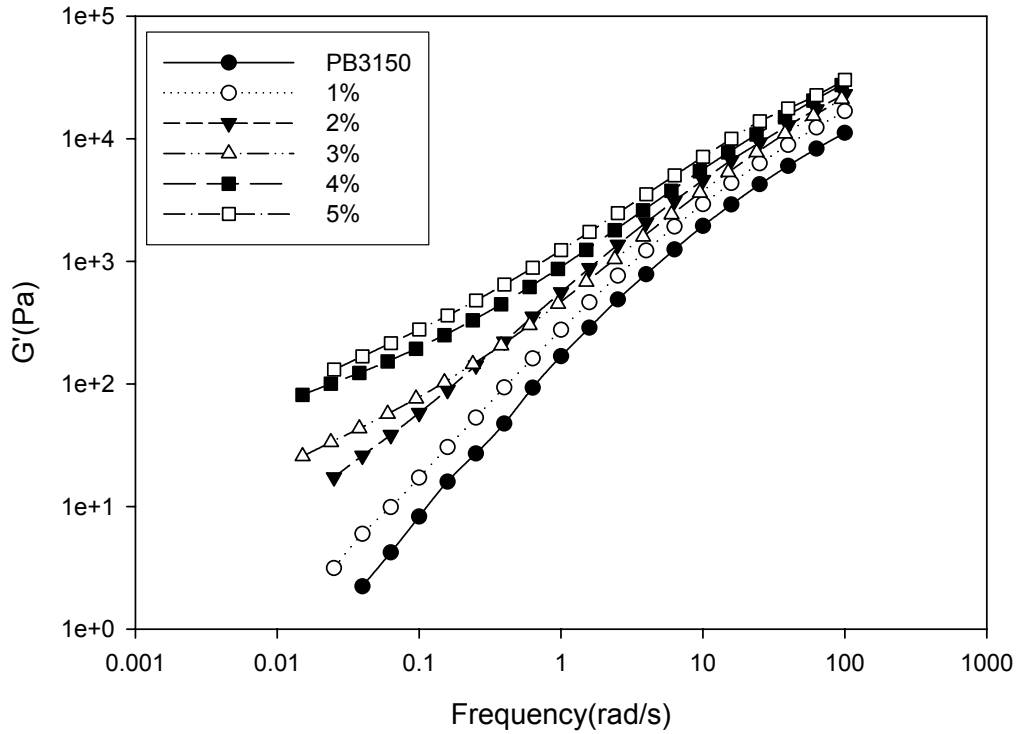


圖 5-65. 溶液法 PB3150/I30P 不同濃度下之動態儲存模數(G')分析圖

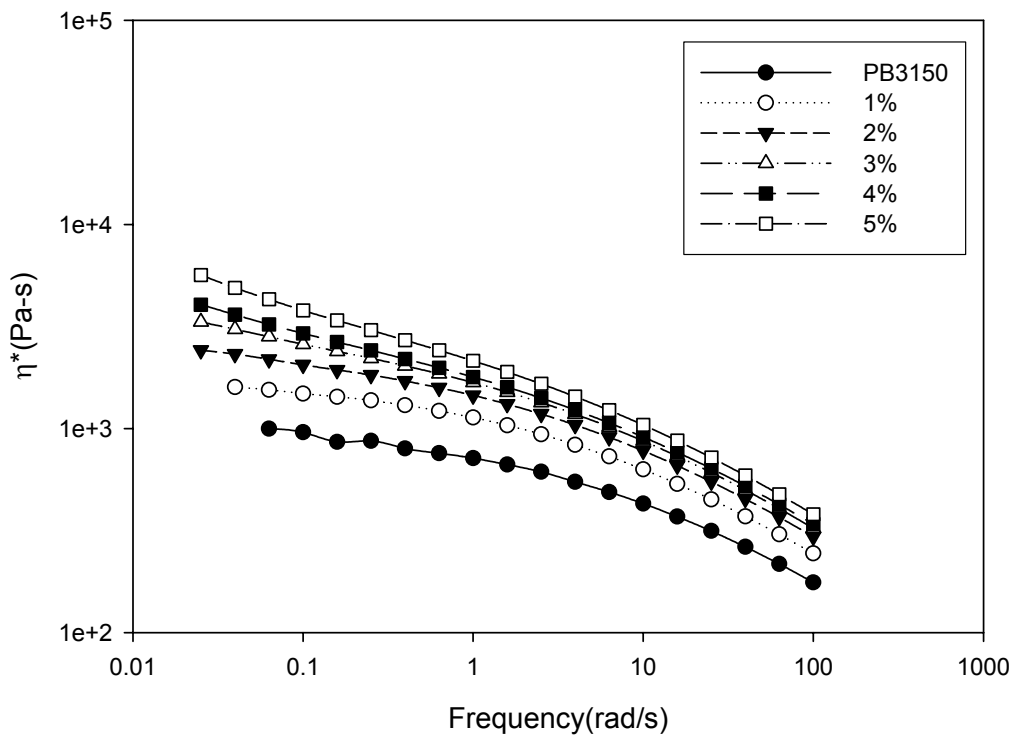


圖 5-66. 熔融法 PB3150/I30P 不同濃度下之複變剪切黏度(η^*)分析圖

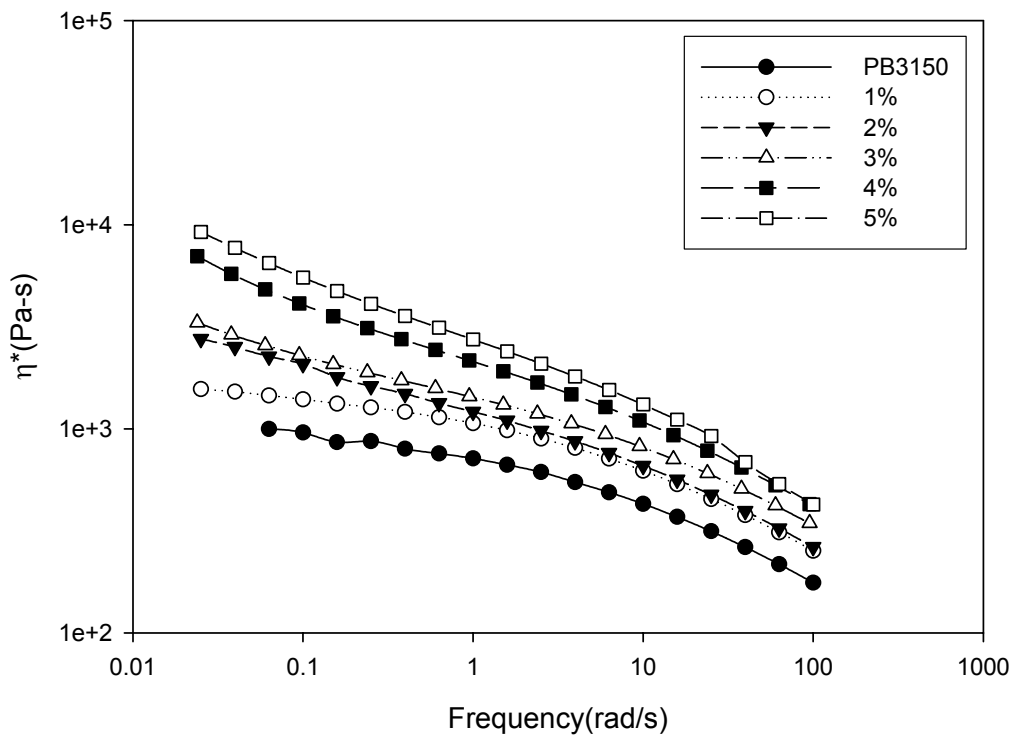


圖 5-67. 溶液法 PB3150/I30P 不同濃度下之複變剪切黏度(η^*)分析圖

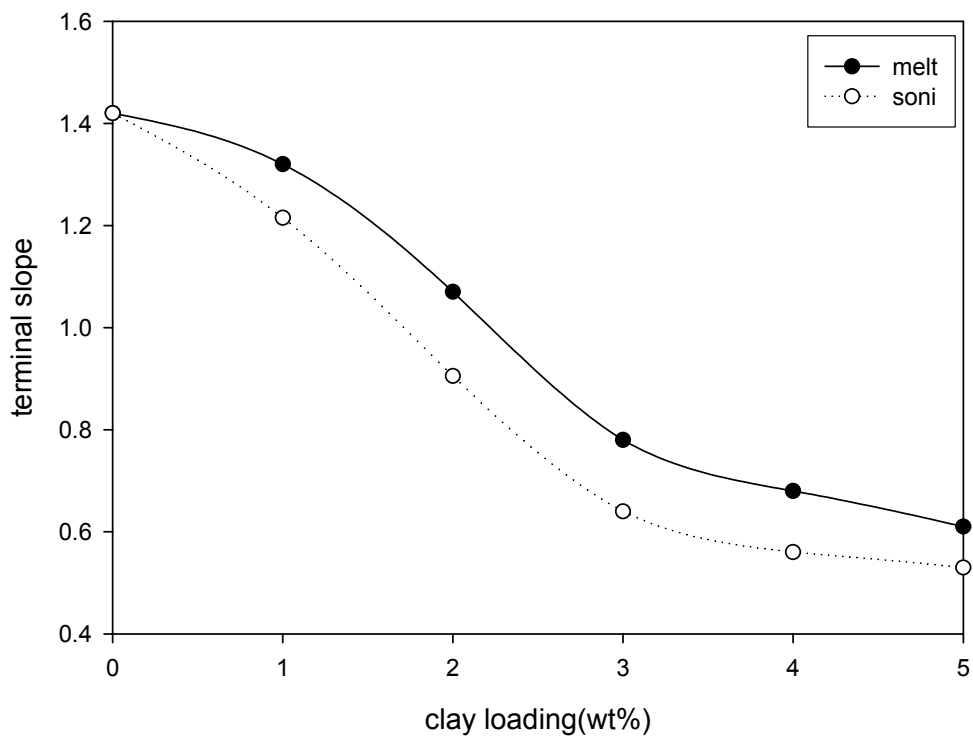


圖 5-68. 熔融法與溶液法複材之不同濃度下儲存模數終端斜率對濃度分析圖

陸、結論

本研究利用馬來酸酐接枝聚丙烯與有機黏土分別探討直接熔融法混煉與超音波震盪處理有機黏土再進行溶液法混煉之奈米複材的插層效果影響，並對其濃度效應進行討論。

6-1 熔融法與溶液法之比較

1. 黏土在溶液進行超音波震盪後 I30P 之黏土顆粒明顯變小，將複材以 XRD 進行分散性探討，可發現其一次繞射峰已不明顯，且 OM 照片中，發現幾乎沒有黏土聚集，顯示其分散狀況很好。再由 TEM 顯示，溶液法與熔融法雖然都有達到剝離的狀態，但單位面積中，溶液法之複材黏土濃度相對比熔融法少，表示其分散效果較佳。
2. 馬來酸酐接枝聚丙烯/有機黏土雙成份的結晶行為，因溶液法有較佳的分散性，所以有機黏土被剝離成份增加；可以當作晶核的數量明顯增加，因此造成單位面積中結晶變多且結晶的球晶變小。另外，因為溶液法分散佳導致晶種較多；結晶所需的區域範圍減小，所以在結晶時所需釋放的能量降低，如此便造成在較高的溫度即可結晶的情況。
3. 機械性質方面，從 E'' 發現在 0°C 附近有非晶型區之高分子鏈轉動而產生之特性峰；另外在 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 亦出現一個特性峰，這是因為晶體層狀結構滑動所造成之特性峰。而不同的混煉方式比較，

因為溶液法有較佳的分散性，所以在彈力性質補強方面超音波震盪之複材有較高 E' ；而 E'' 也因為溶液法黏土分散性佳，黏土與高分子的接觸面積增加，使其高分子鏈需要更大的能量才可以運動，所以溶液法有較高的 E'' 。

4. 在流變性質與介電性質方面，由於溶液法剝離的程度

較高分散好，其 G' 和 η^* 都明顯提升的比熔融法高；而且 G' 之終端斜率數據顯示，因為分散性提升，所需物理交聯濃度下降。溶液法複材中 G' 斜率在 2~3% 有機黏土時就有物理交聯，熔融法複材則要 4% 以上。介電性質中，因分散性佳，溶液法複材在頻率掃描與溫度掃描中，介電常數 (ϵ') 和介電損失因子 (ϵ'') 都比熔融法複材高；界面極化方面，因為溶液法複材其高分子與黏土的界面增加較多，因此相同黏土濃度中，需要較高之活化能才能產生極化現象。導電度上，溶液法處理黏土分散性有較明顯之改善，因此在導電度上有明顯之改善效果。另外在導電度上，亦可發現其物理交聯濃度，與流變分析相符合。

6-2 濃度效應

1. 分散性分析方面，熔融法複材隨著有機黏土濃度的增加，由 OM 與 TEM 中可以觀察到其黏土聚集的情況越來越嚴重，在 X-ray 上從完全平緩到逐漸有 shoulder 出現。溶液法因為分散性較佳，在 OM 分析上，5% 以內都沒有明顯的黏土聚集現象，且 X-ray 圖上，其繞射曲線也呈現平緩。

2. 在結晶方面，由於黏土的加入使得複材中之晶核增多使得高分子較易長晶，因此含有較多黏土之複材在結晶過程中應有較多的晶體成長，因此使得結晶多又小。由 DSC 得到各複材中的結晶熱，結晶熱亦因複材中的晶體變多使得其結晶度下降因此其結晶熱亦降低。

3. 當 PPgMA 中添加黏土後，使得黏土具有之剛性可以提升高分子中原有之儲存模數。濃度效應上，因為黏土含量的增加使得高分子受限於黏土層間，隨黏土濃度的增加 E' 提升的越高；而 E'' 因濃度增加使高分子鏈需獲得更大之能量才足以提供較大之自由體積，因此 E'' 也隨濃度增加而上升。另外，因有機黏土的添加，造成複材的 amorphous 區域減少，使得複材的 T_{β} 轉移峰有偏左的影響；在流變性質分析中，隨黏土濃度的增加， G' 和 η^* 都有明顯的提升，且在高於黏土臨界濃度時，低頻率 G' 可觀察到平原區的出現，表示因黏土濃度上升導致其結構有所變化

4. 介電分析方面，基材添加黏土後使得帶電粒子增加且高分子與黏土的接觸面積增加，因此濃度越高 ϵ' 與 ϵ'' 也就越高，而且界面極化現象愈易發生。另外活化能方面，當濃度越高偶極矩彼此影響的效果就越顯著，反而造成複材之能量障礙降低，因此濃度越高活化能越低。

柒、未來研究方向

1. 目前溶液法著重於雙成份之探討，未來可先以 master batch 進行雙成份較高濃度複材混煉，再加入 PP 稀釋行成三成份之研究。
2. 因溶劑對複材之動態機械性質與流變性質有明顯之影響，因此如何確保溶劑可在複材中完全除去為一相當重要之步驟。
3. 目前對於溶液法之 PPgMA/I30P 探討仍為不足，未來可用不同接枝率之 PPgMA 比較其優劣，對此材料系統進行更完全之分析。

捌、參考文獻

1. 盧永坤，奈米科技概論，滄海出版社，民 94. 1
2. 科學月刊:2000 年, 3 月號
3. 奈米科技市場與發展概況，經濟部技術處發行，民 91
4. 化工資訊與商情月刊第 1 期(92 年 7 月號)
5. Hari S .N .Magnetic nanostructures. American Scientific Publishers,c2002
6. 黃惠忠，奈米材料分析，滄海出版社，民 93. 11
7. 顧寧等編著，奈米技術與應用，滄海出版社，民 92. 4
8. 科學月刊，2000 年 3 月號，p209
9. 徐國財、張立德，奈米複合材料，五南圖書出版公司，2004
10. 漆宗能、尚文宇，聚合物/層狀矽酸鹽奈米複合材料，五南圖書出版公司，2004
11. 陳國宏，碩士論文，東海大學化工所，民國九十六年一月
12. 柯揚船、皮特·斯壯，聚合物-無機奈米複合材料，五南圖書出版公司，2004
13. 吳仁傑，奈米複合材料聚合技術，工業材料，125 期，1997
14. 黃思璋，碩士論文，東海大學化工所，民國九十四年七月
15. LIAN GM ei, L I Jiang, GUO Shao2yun, LIN Ying, “The Effect of Ultrasonic Oscillation Process and Morphology of Polyamide-6/HDPE blends”, Polymer materials science and engineering, Vol 20, No. 2, Mar. 2004

16. Manias E ; Touny A ; Wu L ; Lu B.Pplym.Master.Sci.Eng.2000, 82 : 282
17. Zanetti M; Camino G; Reichert P; Mulhaupt R. Macromol . Rapid Commun.2001
18. Gilman J W; Jackson C L; Morgan A B; Harris R. Jr. Chem. Mater.2000
19. Vaia RA, Teukolsky RK, Giannelis EP. “Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates”. Chem Mater 1994;6:1017-22.
20. kato M ; Usuki A.J.Appl.Polym.Sci.1997, 66 : 1781
21. Walter P ; Muder D ; Reichert P ; Mulhaupt R.J.Macro.Sci.Pure Appl.Chem.1999, A36(11) : 1613
- 22.馬振基編著，高分子複合材料，國立編譯館出版，民 84. 9
- 23.胡德，高分子物理與機械性質(上)(下)，渤海堂文化公司，1990 年
24. Maiti.P, Nam.P.H,Okamoto M . Macromolecules 2002,35,2042-2049..
- 25.王勝杰，李強，王新宇，漆宗能等。高分子學報，1998，69：1557
26. Vaia R. A. and Giannelis E. P., “Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates”,Macromolecules ,Vol. 30,7990-7999,1997.
27. 吳凱之，碩士論文，東海大學化工所，(2003)
28. Newbury DE , Joy DC , Echlin P , Fiori CE and Goldstein JI(1986) Advanced Scanning Electron Microscopy and Microanalysis. Plenum Press , New York , 455 pp.
29. 奈米科學與技術，吳中興、謝國煌、王錫福、鄭湘原，普林斯頓

出版，2004.10

30. 熱分析，陳道達 譯，國立編譯館主編，民 80
31. 高分子物性，邱顯堂 著，民 87
32. 韓怡娟，碩士論文，東海大學化工所，民國八十八年
33. 周婉苓，碩士論文，東海大學化工所，民國八十四年
34. 科學發展，2004 年 3 月，375 期，28~33 頁
35. E. C. Lee, D. F. M MIELEWSKI, R, J, BAIRD,” Exfoliation and Dispersion Enhancement in Polypropylene Nanocomposites by In-Situ Melt Phase Ultrasonication”, Polymer engineering and science, September 2004, vol.44, No.9
36. C.J.F.Bottcher “Theory of electric polarisation” , 1952
37. Peter Hedvig, “Dielectric Spectroscopy of Polymers”, Adam Hilger Ltd Bristol, 1977
38. Manas Chanda, Salil K. Roy, “Plastics Technology Handbook”, 1988, June
39. 王建智，碩士論文，東海大學化工所，民國九十四年七月
40. Yu-Hsin Lee, Anthony J. Bur, Steven C. Roth, “correlation between degree of exfoliation, dielectric properties” and light transmission of nylon 11/ clay nanocomposites probed by an online dielectric slit die”, Antec 2004 1279-1283
41. M. Bohning, H. Goering, A. Fritz, K.W. Brzezinka, G. Turkey, A. Schonhals, B. Schartel, “Dielectric Study of Molecular Mobility in Poly(propylene-graft-maleic anhydride)/ Clay Naocomposites”, Macromolecules 2005,38,2764-2774

42. Mahmoud Abdel-Goad, Ingo Alig, Sergej Dudkin, Dirk Lellinger,
“Rheological and dielectrical characterization of melt mixed
polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composite” , Polymer
45(2004),8863-8870