

國立交通大學

材料科學與工程學系所

博士論文

以聚醯亞胺及聚苯胺為基材之高分子奈米複合材料之
合成及性質研究

Nanocomposite Synthesis and Characterization base on Polyimide and
Polyaniline Matrix

研究生：莫德政

指導教授：陳三元 教授

共同指導教授：王宏文 教授

中華民國九十六年六月

以聚醯亞胺及聚苯胺為基材之高分子奈米複合材料之合成及性質研究

學生：莫德政

指導教授：陳三元
王宏文

國立交通大學材料科學與工程學系所博士班

摘 要

本研究的主軸在於使用不同的奈米添加劑於聚醯亞胺及聚苯胺之中，使其形成奈米高分子複合材料，研究奈米添加劑對於整體高分子複合材料特性的影響。我們針對熱性質、結構、機械性、電性等進行探討。

本研究主要的實驗有三個部份；第一是奈米 Silica 添加於 PI (Polyimide) 的影響，以及 Silica 表面以不同的含氟單體改質後所產生的效應進行研究。第二部份是以多層奈米碳管 (MWNTs) 添加於 PI 的影響。第三部份是以不同粒徑的奈米 TiO_2 添加於 PANI (Polyaniline) 的影響進行研究與探討。

對於 PI 中添加 SiO_2 奈米，一系列含氟的 PI- SiO_2 奈米複合材料已合成。藉由 nano- SiO_2 及含氟單體 6FBPA 對於 SiO_2 的表面改質，PI 薄膜的介電常數明顯降低，可達 2.55。含氟的 6FBPA 單體，可提供均勻分佈的 PI- SiO_2 薄膜。但添加含氟 BISAF 單體並未有明顯改善。藉實驗證明，經氟化表面改質的 SiO_2 若能均勻分佈於 PI 時，將會增加其不純度及接觸界面，因而造成自由體積增加，如此可使介電常數明顯下降。

PI 中添加奈米碳管，PI/MWNTs 奈米複合材料成功地以簡單的聚合製程備製完成。經酸化處理的 MWNTs 加入 PI 系統中，其熱性質、機械性質及電性都獲得改善。在室溫下，添加 15wt% 的 MWNTs 其儲存模數 (storage modulus) 達 28.457 GPa 約為純 PI 9 倍的儲存模數，而添加 7wt% 的 MWNTs 其抗拉強度約為純 PI 兩倍的抗拉強

度。當 MWNTs 添加到 10 wt% 時，將達到 percolation threshold 使其由絕緣體變成導體。

一系列的 PANI/TiO₂ 奈米高分子複合材料之合成及備製已完成。由 XRD 及 TEM 的分析結果，TiO₂ 已成功地混合於 PANI 之中。由 SEM 的照片中可以看出 TiO₂ 的粒徑大小對於合成的外觀有決定性的影響。在 1~5wt%TiO₂ 的添加量下，介電常數及介電損失都隨著 TiO₂ 的增加而增加，導電度也隨著 TiO₂ (1~5wt%) 的增加而增加。實驗證明 P-25 的奈米 TiO₂ 粒子有較均勻的分散，也因著 P-25 的奈米 TiO₂ 粒子均勻的分散，使其 PANI/TiO₂ 奈米高分子複合材料在鹼化的條件下，增加其導電性、介電系數及介電損失。導電性的增加主要是因為 TiO₂ 粒子均勻的分散，形成一個有利於電荷移動的傳輸網絡。



Nanocomposite Synthesis and Characterization base on Polyimide and Polyaniline Matrix

student : Te-Cheng Mo

Advisors : Dr. San-Yuan Chen
Dr. Hong-Wen Wang

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

The major study of this thesis is adding different nano particle in Polyimide and Polyaniline to be nanocomposites. The effect of the nano particle in Polymer was carried out. We study on the nanocomposites thermal property 、mechanical property 、electric property etc.

This study was divided into three parts, it includes (1) nano-silica adding into Polyimide and the silica modify with different fluorine-modified , (2) MWNTs adding into Polyimide and (3) two type nano TiO_2 adding into PANI.

A series of PI-silica nanocomposites was synthesized by mixing and polymerizing the novel fluorine-modified silica nano particles into the PI matrix. By using the silica or the 6FBPA-modified silica nano particles, dielectric constants of PI films are greatly reduced. The modifier 6FBPA provides dual functions in the formation of uniform PI- SiO_2 nanocomposites. The modifier BISAF possesses higher content of fluorine than that of 6FBPA but does not significantly affect the dielectric constant due to the flocculation of silica. It is believed that the free volume originated from the imperfection of the interface between PI and silica, when distributes uniformly, has significant contribution to the reduction of dielectric constants.

Polyimide-MWNT nanocomposites were successfully prepared via a simple in-situ polymerization process. The addition of acid-modified MWNTs into a polyimide matrix led to obvious improvements in the thermal, mechanical and dielectric properties. For the nanocomposites containing 15 wt% MWNTs, the storage modulus reaches 28.457 GPa, about 9 times of pristine polyimide at room temperature. The tensile strength of the PI-7 wt% MWNT nanocomposite is almost double that of pristine PI. The PI polymer also gradually changes to a conductive system from an insulator at an identified percolation threshold at around 10 wt% MWNTs.

A series of polyaniline-TiO₂ nanocomposite materials were prepared using an in-situ polymerization process. From the characterization of SEM, TEM and X-ray diffraction, it was identified that the fine TiO₂ colloids (Hombikat) form a relatively non-uniform distribution in the PANI matrix, while P25 is more uniformly distributed. Dielectric characterization demonstrated that TiO₂ nanoparticles exhibit a strong effect on the dielectric properties of resultant PANI-TiO₂ nanocomposites. The uniform packing of P25 TiO₂ results an enhanced conductivity of the base form of the polyaniline film and thus enhances dielectric constants and losses. The increased conductivity is attributed to the formation of a better charge transport network in the relatively insulating polyaniline matrix.

誌 謝

博士班七年的時間，一面在中山科學研究院工作，一面在學校上課及研究，辛勤地渡過無數個白晝與黑夜，直到一年多前卸下二十幾年的軍職身份，更專心於實驗及論文寫作。在這不算短暫的博士班研究生訓練的生活中，承蒙我的指導教授陳三元博士，一路由碩士班指導及引領我到如今，以及共同指導教授中原大學化學系王宏文老師不厭其煩地予以指導與督促，讓我在研究高分子/奈米複合材料的研究領域上不斷精進及強化，以及在實驗技巧上的不吝訓練，使得本論文得以順利完成，本人特別致上最誠摯的謝意。此外也要感謝其他口試委員華旭環能總經理曾衍彰博士、本系黃華宗教授及中山科學研究院第五研究所複合材料組組長葛光祥博士對於本論文的指導與建議，使本論文能夠更趨於完備，特此感謝。

其中有些實驗的構思，感謝定居加拿大的劉典謀博士在 PI+Nano Silica 主題的指導及協助，尤其在中原大學化學所近一年半的實驗研究期間，承蒙宏文老師實驗室許多學弟妹的協助；明宗、光欽、秀珠姐、睿軒、倩芳、建宏、俊毅、佩琪等在研究及儀器操作上的協助，在此一併感謝。在實驗室中與大家和諧的相處，那份快樂的回憶將會永遠留在我的心中。特別感謝交大材料所的玄之學弟對於介電性質量測與協助 SEM 拍照，及已甄試上台大化學所的專題生雲傑學弟，協助我許多複合材料合成的製程。

尤其感謝我妻子鄭馨對我的關懷，讓我在博士學業研究期間毫無後顧之憂並能全力以赴、以致能完成學業。結婚十幾年來，謝謝她一路上陪伴著我，幫我照顧兩位可愛的兒子莫非及莫敵，讓我在精神上有所寄託，願與她分享這份喜悅。

感謝我親愛的雙親，此學位得以完成，要特別感謝爸爸在臨終時對我的鼓勵與託付，讓我決心就讀博士班及答應完成父親的遺願，許多往事歷歷在目尤如昨日，尤其在初期修課期間，桃園新竹兩地奔波，工作與課業壓力極大。其間一度想放棄學業，但每一思及這是父親的託付及遺願，屢次含淚強打起精神再次向前，如今得以完成學業，算是能告慰父親在天之靈。特別感謝我的高中導師，國立馬公高中(原省馬中)數學老師陳清瑛老師及師母，對我一路的鼓勵及支持，在我心愛的女兒莫凡過世，心情最最低潮時，老師以其自身的經歷給予我許多鼓勵與安慰，這份恩情令我永生難忘。以及感謝我高二地理課任李旭蜀老師，春風化雨般地鼓勵我一路唸軍校、考研究所到博士班畢業。

最後，要感謝那位我生命的救主耶穌基督，因著主耶穌的恩典及憐憫。讓我這樣一個自幼生長在澎湖鄉下的小子，一路由小學、中學、軍事院校到國立大學碩、博士班，雖然不是一路順遂，卻也能一步一腳印地完成博士學業。願將一切榮耀歸給祂！

僅將本論文獻給所有幫助我、關懷我、鼓勵我、愛護我與支持我的家人、師長、同學及朋友們。謝謝您們一路的支持及鼓勵！

目 錄

中文提要	i
英文提要	iii
誌謝	v
目錄	vii
表目錄	x
圖目錄	xi
第一章	緒論	1
1.1	前言.....	1
1.2	研究動機.....	3
1.3	研究目的.....	4
1.4	文獻回顧.....	4
1.4.1	PI 與無機奈米混成材料.....	4
1.4.2	PANI 與奈米 TiO ₂ 混成材料.....	6
第二章	理論說明及實驗	8
2.1	理論說明.....	8
2.1.1	聚醯亞胺之合成方式.....	8
2.1.2	聚醯亞胺的特性.....	12
2.1.3	聚苯胺的簡介.....	14
2.1.4	聚苯胺結構之探討.....	17
2.1.5	奈米二氧化矽.....	18
2.1.6	奈米多層碳管.....	19
2.1.7	奈米級二氧化鈦.....	22
2.2	實驗設備及藥品.....	24
2.2.1	實驗藥品.....	24
2.2.2	儀器介紹.....	27
第三章	奈米粉體分散技術	31
3.1	基本理論.....	31
3.2	DLVO 理論.....	32
3.3	奈米分散.....	34
3.4	物理分散法.....	35
3.4.1	超音波法.....	35
3.4.2	機械分散法.....	36
3.5	化學法分散奈米粉體.....	37
3.6	粉體預處理法.....	38
3.6.1	酸洗法.....	38

3.6.2	粉體鍛燒法	39
3.6.3	表面包覆法	39
3.7	多組成分粉體的分散	40
3.7.1	靜電穩定法	40
3.7.2	靜電阻穩定法	40
3.7.3	粉體表面改質法	41
第四章	介電理論	42
4.1	介電性質	42
4.2	$\alpha\beta\gamma$ 的鬆弛現象	48
第五章	聚醯亞胺/二氧化矽奈米複合材料	50
5.1	前言	50
5.2	實驗流程	50
5.2.1	材料	50
5.2.2	聚醯亞胺-奈米二氧化矽的備製	51
5.2.3	聚醯亞胺-氟化調節之奈米二氧化矽的備製	53
5.2.4	奈米複合材料的特性分析	53
5.3	結果與討論	54
5.3.1	FTIR	54
5.3.2	TEM	57
5.3.3	熱分析	59
5.3.4	電性分析	64
5.4	結論	69
第六章	聚醯亞胺/多層碳管奈米複合材料	70
6.1	前言	70
6.2	實驗流程	71
6.3	結果與討論	74
6.3.1	XRD	74
6.3.2	熱性質及吸水性	75
6.3.3	機械性質	77
6.3.4	顯微結構	79
6.3.5	導電性及介電性	81
6.4	結論	83
第七章	聚苯胺/二氧化鈦奈米複合材料	85
7.1	前言	85
7.2	實驗流程	85
7.3	結果與討論	86
7.3.1	XRD	86
7.3.2	TEM 穿透式電子顯微鏡	88

7.3.3	FTIR.....	88
7.3.4	SEM 掃瞄式電子顯微鏡.....	88
7.3.5	導電及介電性質.....	92
7.4	結論.....	95
第八章	總結.....	97
參考文獻	99
附錄	已發表文獻.....	113



表目錄

表 2-1	加成型及縮合型聚醯亞胺優缺點比較.....	10
表 2-2	一般常見的含氟雙酐與雙胺的單體.....	12
表 5-1	IR 紅外光吸收光譜各特徵峰所表示的鍵結.....	55
表 5-2	PI-silica 之相關熱性質分析列表.....	62
表 6-1	PI-MWNTs 奈米複合材料之熱分解溫度 (T_d) 及玻璃轉換溫度 (T_g)列表.....	77

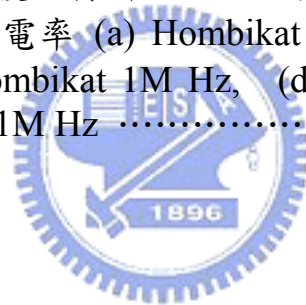


圖目錄

圖 2-1	縮合型聚醯亞胺.....	8
圖 2-2	加成型聚醯亞胺.....	9
圖 2-3	聚醯亞胺的合成示意圖.....	11
圖 2-4	聚苯胺之分子結構式.....	15
圖 2-5	聚苯胺反應式.....	17
圖 2-6	奈米碳管結構分析圖.....	20
圖 3-1	DLVO 理論示意圖.....	33
圖 4-1	材料的四個極化機制圖.....	42
圖 4-2	HF 分子的雙極.....	43
圖 4-3	極化機制與頻率之間的關係圖.....	45
圖 4-4	以 C=O 為例子,其 Dipole moment 受電場之影響.....	48
圖 4-5	高分子的介電損失與溫度之間的關係.....	49
圖 5-1	PI-Silica 奈米複合材料的反應機構.....	52
圖 5-2	PI 以 6FBPA (F) and BISAF (B)改質的 FTIR 紅外光譜,底部曲線是 PI-15%SiO ₂	56
圖 5-3	TEM 照片 (a)PI-5%SiO ₂ , (b) PI-15%SiO ₂ -10%F, and (c) PI-15%SiO ₂ -10%B, 其中(b)PI-15%SiO ₂ -10%F 其奈米添加的粒子有較佳的分散.....	58
圖 5-4	(a) PI 添加不同重量百分比 silica, (b) PI 含 15% silica, 並添加不同重量百分比 6FBPA 改質之熱重分析儀圖譜.....	60
圖 5-5	純 PI 及 PI 含 15% silica 以不同重量百分比 6FBPA 改質之 DSC 圖譜.....	61
圖 5-6	純 PI 及 PI-15%SiO ₂ F 含 6FBPA 之 DMA 圖譜 (a) 儲存模數 storage modulus G', and (b) Tan δ.....	63
圖 5-7	PI- silica 不含氟系列,隨溫度變化之介電常數圖譜(1MHz 下量測).....	64
圖 5-8	在 1MHz 下 (a) 純 PI 及 PI-15%SiO ₂ -F 系列 (b) the PI-15%SiO ₂ -B 系列其介電常數.....	65
圖 5-9	在 1MHz,PI-Silica 系列(a) 以 6FBPA 改質,(b)以 BISAF 改質之介電損失.....	66
圖 5-10	純 PI 及 PI-Silica 系列介電常數,“A”曲限:純 PI,“B”曲線:PI 添加 5wt%6FBPA(無 silica 奈米粒子),“C”曲線:PI-15%SiO ₂ (無 6FBPA 改質),及曲線“D”:PI-15%SiO ₂ 以 5wt%6FBPA 改質.(1MHz.下量測).....	68

圖 6-1	XRD 圖譜 (a) MWNTs, (b) 純 PI, and (c)-(h) PI-MWNT 含量 0.5, 1, 5, 7, 10 及 15wt %	73
圖 6-2	純 PI 及 PI-MWNT 奈米複合材料之 TGA 圖譜	74
圖 6-3	PI-MWNT 奈米複合材料 (a) 純 PI, (b) PI-0.5 wt % MWNTs, (c) PI -1wt % MWNTs, (d) PI-5wt % MWNTs, (e) PI-7wt % MWNTs, (f) PI-10wt % MWNTs, (g) PI-15wt % MWNTs.之 DSC 圖譜	76
圖 6-4	PI-MWNT 奈米複合材料. (a) 純 PI, (b) PI-0.5 wt % MWNTs, (c) PI-1wt % MWNTs, (c) PI-5 wt% MWNTs, (e) PI-7 wt % MWNTs, (f) PI-10 wt % MWNTs 及 (g) PI-15 wt% MWNTs.隨溫度變化之儲存模數 (Storage modulus)	78
圖 6-5	PI-MWNT 奈米複合其拉伸強度 (Tensile strength) 及斷裂伸長率 (elongation at break) 隨 MWNT 含量變化曲線	79
圖 6-6	SEM 照片 (a) 未經改質 MWNTs, (b) 改質的 MWNTs , TEM 照片 (c) PI-5wt% MWNT 及 (d) PI-10wt% MWNT	80
圖 6-7	PI-MWNT 奈米複合材料之導電率曲線 (150°C 下量測). (a) 1wt %, (b) 3wt %, (c) 5wt %, (d) 7wt %, (e) 10wt %, (f) 15wt %	81
圖 6-8	(A)介電常數 及(B)介電損失, PI-MWNT 奈米複合材料在 1MHz 下隨溫度變化曲線. (a)純 PI, (b) PI-0.5 wt % MWNTs, (c) PI-1 wt% MWNTs, (d) PI-5 wt % MWNTs, (e) PI-7 wt% MWNTs, (f) PI-10 wt % MWNTs, and (g) PI-15 wt % MWNTs	82
圖 6-9	(A) 介電常數 及 (B) 介電損失, PI-MWNT 奈米複合材料隨 MWNTs 含量變化的曲線 (於 1 KHz, 10 KHz, and 1 MHz at 35°C 及 150°C 下量測)	84
圖 7-1	polyaniline-TiO ₂ 奈米複合材料 XRD 繞射圖譜。 (a) 純 PANI, (b) PANI with 1wt% TiO ₂ -P25, (c) PANI with 3wt% TiO ₂ -P25, (d) PANI with 5wt% TiO ₂ -P25, (e) 純 TiO ₂ -P25, (f) PANI with 1wt% TiO ₂ -Hombikat, (g) PANI with 3wt% TiO ₂ -Hombikat, (h) PANI with 5wt% TiO ₂ -Hombikat, and (i) 純 TiO ₂ -Hombikat. The arrows indicated the peaks of the anatase phase	87
圖 7-2	Polyaniline-TiO ₂ 奈米複合材料的 TEM (穿透式電子顯微鏡) 照片 (a) PANI with 3wt% TiO ₂ -Hombikat , (b) PANI with 3wt% TiO ₂ -P25	89
圖 7-3	PANI and polyaniline-TiO ₂ 的奈米複合材料 FTIR 圖譜	90

圖 7-4	Polyaniline-TiO ₂ 奈米複合材料的 SEM (掃瞄式電子顯微鏡) (a) PANI with 5wt% TiO ₂ -Hombikat , (b) PANI with 5wt% TiO ₂ -P25.....	91
圖 7-5	PANI-TiO ₂ 奈米複合材料於不同溫度下的介電常數. (a) pure PANI, (b) PANI-1 wt % P-25, (c) PANI-3 wt % P-25, (d) PANI-5 wt % P-25, (e) PANI-1 wt % Hombikat, (f) PANI-3 wt % Hombikat (g) PANI-5 wt % Hombikat.....	92
圖 7-6	PANI-TiO ₂ 奈米複合材料於不同溫度下的介電損失 (nanocomposites at various temperatures.) (a) pure PANI, (b) PANI-1 wt % Hombikat , (c) PANI-3 wt % Hombikat , (d) PANI-5 wt % Hombikat , (e) PANI-1 wt % P-25, (f) PANI-3 wt % P-25, (g) PANI-1 wt % P-25.	93
圖 7-7	PANI-TiO ₂ 奈米複合材料於不同頻率下的介電常數.(a)純 PANI,(b)PANI-1wt%TiO ₂ Hombikat,(c)PANI-3wt%TiO ₂ Hombikat,(d)PANI-5wt%TiO ₂ Hombikat,(e)PANI-1wt%P25,(f)PANI-3wt%P25,(g)PANI-5wt%P25.....	94
圖 7-8	PANI-TiO ₂ 奈米複合材料於 35°C, 不同 TiO ₂ 添加量於不同頻率下的直流導電率 (a) Hombikat 1k Hz, (b) Hombikat 10k Hz, (c) Hombikat 1M Hz, (d) P-25 1k Hz, (e) P-25 10k Hz, (f) P-25 1M Hz	96



第一章 緒論

1-1 前言

奈米材料之研究近年來已經蔚為全世界學術及產業界研究之主流，關於此方面之研究報導數目極多。尤其奈米級有機/無機複合材料[1-6]，因同時具有無機性質（耐熱、抗震、抗拉）與有機性質（可塑、透明）。根據 Sagegusa[7]的說法，即複合材料可分為三種結構鍵結型態，即有機/無機分子間氫鍵，有機/無機共價鍵結及二者之混成形式。由結合兩種以上所混成的複合材料，混成後材料特性的大幅提升，使得其應用範圍十分廣泛。近二十幾年來，隨著高分子材料的廣泛應用，人類對於材料的要求也日益提高，開發新材料以符合人類所需也愈顯示其重要性。複合材料是由兩種或兩種以上材料互相結合而成，經過一定的加工程序，使其各成份的性能得以截長補短，而達到單一材料無法達到最佳材料綜合性能。複合材料不僅具備個別組成材料的性質、特徵與微粒尺寸的大小，更是決定整體複合材料性質的關鍵因素。因此如何有效改善兩相之相容性與降低分散相之粒徑尺寸，將是目前材料學的重要目標以及當前材料開發的一個重要趨勢。而複合材料中無機材料的補強效果好壞通常決定於無機分散的程度，常用的無機填充料通常使用約 20~30%的添加量。然而，現今使用奈米級的層狀黏土僅需少量（約小於 15wt%）的添加，整體材料的物性及機械性質即可獲得大幅提升，且當分散相粒徑越小時其補強加成的效果越好。

所謂有機/無機混成材料（organic-inorganic hybrid materials）即是將有機材料與無機材料互相以分子程度混合，此舉可以強化其原本有機材料所缺乏的特性，如耐磨與耐熱性，並且可藉此很容易改變一些物化特性，如玻璃轉移溫度(Tg)的改變、表面官能基、介電性質等等。有機/無機混成材料擁有優良的耐熱性質與光學性質，使其在光學元件、電子元件與半導體元件上的應用具有重

要價值。有機/無機混成材料是目前發展最快速的先進材料研究領域之一，其結合有機材料（高分子材料）與無機材料的特性，並藉由奈米技術可以看到有機/無機混成材料的應用實例。

有機/無機混成材料乃藉由分子結構設計及界面調控技術，使其在奈米尺度下均勻混合，而形成高透明性且兼具有機材料之機能性及無機材料之機械強度的多功能材料。其應用範圍十分廣泛，如顯示器中的光間隙材料(photo spacer)、阻氣材料(barrier materials)或是耐磨耗塗層(hard coating)，光學材料如鏡頭(lens)或是波導材料(waveguide materials)等相關應用技術

有機/無機混成材料相關技術之建立可開發具有尺寸安定、低膨脹係數、高阻水氣及氧氣、高接著性、高耐熱、高透明性及可變折射率之特性，此材料相關產品可衍生應用於耐磨耗、抗反射之薄膜塗層開發，以及高經濟價值之多功能性奈米粉體、高阻氣性材料及光通訊中可調變式被動元件。一般我們所知的無機物，如 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 ... 等都具有良好的機械強度、可耐高溫等特性，但是也有較易碎的困擾。而有機聚合物，如 PC、PMMA、Polyimide 等，則多半具有可塑性、較佳的彈性等，但是所能承受的溫度和機械強度不如無機物來得高。因此近十餘年來，科學家不斷地嘗試用物理性纏附結構或化學共價鍵結等各種方法，希望能將有機分子與無機物混成網狀結構，使其能夠表現出有機及無機物質的相乘效果。製備有機/無機混成材料的方法很多，而由奈米金屬氧化物與有機矽烷反應形成奈米有機/無機混成材料是最近幾年重要的研究方向。這種有機/無機混成材料是以具有官能基的矽烷包覆在無機奈米粒子表面所構成。故保有無機奈米粒子特殊的物性和化性，也具有機物性質或其官能基，使得應用範圍更加廣泛。目前已知的應用領域包括電子材料、生醫工程、高分子加工和塑膠表面改質等。所謂塑膠表面改質是在塑膠表面塗佈一層透明耐磨的硬質層，使其較不會因為磨擦或刮傷而霧化。其他特殊目的之表面改質

還有防霧、防污、抗反射、抗靜電和阻絕氣體等，也都可以應用奈米有機/無機混成材料來達成。

奈米級有機/無機混成複合材 (organic-inorganic hybrid materials) 之開發已行之有十年之餘，近來日漸受到工業界的重視，尤其日本 Toyota 公司，已量產 Nylon 6/Clay 複合材應用到汽車零件等等，陸續有多家公司投入此奈米級複合材之研發。由於此材料同時具有無機性 (耐熱、抗震、抗拉) 與有機性 (可塑、透明、抗折) 的特質，並且具有相得益彰之效能，因而此奈米級複合材將被視為工業材料的新寵兒。為了達成奈米級複合材的製備，其關鍵技術在於無機層材的改質與官能化，因為有機與無機質的界面要達到奈米級的鍵結，才能發揮此複合材料的最大機能性，只有經由無機層材的改質技術研發，來擴展多種有機/無機奈米複合材，以提高原有塑膠之機能性，並研發新材料的應用。



1-2 研究動機

目前對於有機/無機混成聚醯亞胺 (polyimide, PI) 及聚苯胺 (polyaniline, PANI) 之高分子奈米複合材料，其相關研究十分零散，並未有完整的特性研究包括顯微結構、熱性質、機械性質、電性、無機/有機的鍵結、XRD 等。選擇奈米 TiO_2 、MWNTs (Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites) 多層奈米碳管、奈米 SiO_2 作為添加劑，主要是其來源取得容易，將來容易商業化或大量生產。因此，本研究的動機在於將 PI 及 PANI 高分子材料作為基材添加不同的奈米添加劑後，其相關的顯微結構、熱性質、機械性質、電性、無機/有機的鍵結、XRD 等，進行系統化的實驗及歸納。

1-3 研究目的

1. 探討使用便宜的單體製作低介電 PI 材料之可行性。
2. 探討多層奈米碳管如何均勻分佈於 PI 中，及對於 PI 特性的影響。
3. 探討奈米 TiO_2 對於 PANI 在鹼化的環境下其合成特性的影響。
4. 提供未來 PI/PANI 奈米複合材料製程的改善方向。

1-4 文獻回顧

1-4-1 PI 與無機奈米混成材料

對於低介電的 PI 材料，通常是以含氟的單體進行合成[8-20]，不過就常理而言，含氟的雙酐或雙胺單體十分昂貴，因此減少含氟單體並達到低介電的特性也是研究的主要課題。為達低介電的目的，有研究選擇進行製程改良，導入多孔的 PI 結構，但其缺點就是結構強度很差[20-22]。不過也有在 PI 的合成中導入奈米相以提供低介電及良好的機械性質[23-25]。Yen and Chen[26]的研究是添加奈米 Silica 並藉由 intrachain 及 interchain 鍵結，讓添加 6.5-7.99 wt% 的奈米 silica 可降低介電常數在 3.75~2.85 之間。也有以 clay 或 silica 作為添加劑的研究[27-31]。不過添加 silica 使介電常數增加的研究亦有所見[32]。有關奈米 silica 被預期可以增加 PI 的熱性質及機械性質，因奈米 silica 與基材之間的巨大交互作用[33-37]，因為在分子中奈米添加物的表面其 segmental relaxation time 明顯比沒有奈米添加物的要長[33-35]，因此讓高分子複合材料有較佳的熱性質及機械性質。以動態機械研究的觀點而言，添加奈米添加劑後在奈米添加劑的表面會造成分子的轉動鍊降低，研究中顯示奈米添加劑會限制高分子於奈米添

加物表面的轉動，因為奈米添加劑阻礙了高分子的 segmental dynamics[33-39]。不過，不同的奈米添加物是無法放在一起比較，即便是相同的基材不同的製程也會有不同的結果[40-42]，因此其所牽涉到的製程參數、奈米添加物種類，都會影響奈米高分子複合材料的特性。舉例而言，在 epoxy 的基材中添加表面已作官能化處理的奈米 silica，可增強材料的機械性質。若添加未經處理的奈米 silica，則會因為表面的殘留雜質及有機物使其熱機械性質劣化[43]。對於低介電的奈米複合材料研究，逐漸專注於單體的研發，以便增加其自由體積、含氟量或是基材中的孔隙度，或是在基材中添加不同的奈米添加劑，如黏土或是 silica 以達到低介電的目標。因此，我們的構想是；可否運用便宜且不含氟的單體來作為前趨物，添加奈米的 Silica，並用微量的氟單體來對 silica 表面進行改質，我們選用十分便宜的單體 4,4'-Oxydianiline (ODA) 及 4,4'-(4,4'-isopropylidene-diphenoxy) bis(phthalic anhydride) (DBPA)，文獻報告指出這樣的單體合成的介電常數約在 3.2~3.4 之間，本研究並對於有氟改質及沒用氟改質的奈米 silica 對於 PI 的影響有作相關的探討。

奈米碳管因其獨特的結構性、電性、機械性而引起廣泛的注意 [44-51]。添加多層奈米碳管 (MWNTs) 以便改善複合材料的電性，強化其機械性已有一些研究[52-57]。相對於傳統的強化介質例如玻璃纖維，奈米碳管因其巨大的深寬比而可以大幅改善其機械性質。不過因為奈米碳管表面積大所造成的凝聚現實，對於要將奈米碳管均勻分佈在高分子基材中卻是一個極大的挑戰。因為相分離所導致的碳管不均勻分佈，將導致高分子基材的機械強度劣化。為了達到奈米碳管於高分子基材的均勻分散，在製程中必需十分謹慎處理。對於PI與MWNTs 的研究文獻，其中較大的問題在於如何讓MWNTs能均勻分佈於基材中，藉由溶液中凝膠

/結晶化的製程，Matsuo [58-60] 等人製作出 Polyethylene/MWNTs 及 polyacrylonitrile/MWNTs 高機械強度的奈米複合材料，但是其製程十分複雜及繁瑣。要達到奈米碳管於高分子中均勻的分佈，文獻記載可使用化學及機械混合的方式來處理奈米碳管。其中藉由強酸來處理奈米碳管使其表面官能化，發現其可以溶於胺化物 (amide) 的溶劑中。奈米碳管經由強酸的處理會在表面產生羧基(carboxyl)及羥基(hydroxyl)兩種官能基，此兩種官能基會增加碳管與高分子基材的表面附著性，並使碳管可於高分子基材中均勻分佈，Ausman [61] 等人發現添加奈米碳管可以增加PI的機械性質、熱性質、電性等。Zhu 也提出PI添加奈米碳管會因為先前的酸處理而使熱穩定性會些微下降，研究顯示添加5wt%的奈米碳管會使PI的拉伸強度提升40%[62]。但Jiang[63]也提出添加奈米碳管對於有機合成的PI機械性質並無顯著改善。對於添加多層奈米碳管 (MWNTs) 於高分子複合材料中已被預期可以強化其機械性質，因此對於這樣一個引人興趣的系統，我們更要對於其更多的細節作更深入的研究與探討。

1-4-2 PANI 與奈米 TiO₂ 混成材料

PANI 添加奈米 TiO₂ 的研究方面，Lee[64]探討有關 PANI 添加 TiO₂ 懸浮液的電流變特性。Zhixing 及 Su[65]對於 PANI 添加奈米 TiO₂ 的固相進行光催化衰減的研究，發現添加奈米 TiO₂ 對於 PANI 所產生的光催化衰減，會比直接將 PANI 暴露於空氣中更為快速。Li 及 Chen 等人的研究 [66]，在酸化的合成環境下可以讓 PANI 添加奈米 TiO₂ 的導電度達到 10⁻² S/cm 半導體的範圍。Su 及 Kuramoto[62] 在 PANI/ TiO₂ 合成時添加 DBSA (decylbenzenesulfonic acid) 並經 80°C 熱處理一小時，可以得到導

電率為 1~10 S/cm 的 PANI/ TiO₂ 複合材料。Zhand 及 Wan [67] 在 PANI/ TiO₂ 合成時添加 NSA (Naphthalenesulfonic acid), 其導電率可達 0.12 S/cm。Xu 及 Liu 等人[68]的研究發現 TiO₂ 的添加對於 PANI 的導電率影響有一個臨界值, TiO₂ 添加在 10wt% 以下時, 導電率會隨 TiO₂ 的添加而急遽上升, 超過 10wt% 則導電率會明顯下降。Dey 及 De[69] 的研究發現 TiO₂ 的添加對於 PANI 的介電常數可以達到 3700, 其原因是因為 PANI 及 TiO₂ 的介面產生極大的交互作用。Sui[70]比較 PANI/TiO₂、PANI/AgCl、PANI/BaSO₄ 在溴化十六烷三甲基銨 CTAB (Cetyltrimethylammonium bromide) /己醇/水的反微胞 (reverse micelle) 的合成法, 由實驗得知反微胞法合成可提供一個控制均勻結構及穩定的有機/無機混成奈米複合材料。另 Sui[71]也用反微胞法合成 10nm 均勻的球狀 PANI/TiO₂ 的奈米高分子複合材料, 反微胞法讓其奈米粒子沒有嚴重凝聚的現象。Li[72]探討 nano-TiO₂ 表面與 PANI 的關係, 由 UV 及 FTIR 研判 TiO₂ 粒子表面與 PANI 的吸引力是由鈦及氮原子的氫鍵所產生, 同時所產生的 TiO₂ 是 core-shell 的結構, 導電率為 25°C 0.75 S/cm。Chuang[73], 使用 APTS (γ -aminopropyltriethoxysilane), 來對 TiO₂ 進行改質, 並使用十六烷基氯化吡啶 cetylpyridinium chloride (CPC) 使 TiO₂ 進行排列為 core shell 的形態, 並以 ESCA 化學分析電子光譜儀及 FTIR, 對於 TiO₂ 表面的鍵結進行分析。

第二章 理論說明及實驗

2-1 理論說明

2-1-1 聚醯亞胺之合成方式

聚醯亞胺依其合成方式，可大致分為三類：

(1)縮合型(Condensation type) 聚醯亞胺：

縮合型聚醯亞胺又稱為線性飽和型聚醯亞胺，屬聚醯亞胺中耐熱性最高的，因此主要用途為耐高溫材料。一般聚醯亞胺最常使用的方法為二階合成法(Two-Step Method)，將雙酸酐類化合物和雙胺類化合物於極性非質子性溶劑中進行縮合，反應一段時間後，第一階段先形成一中間產物，即聚醯亞胺之前驅物：聚醯胺酸[Poly (amic acid)]，簡稱PAA。第二階段，再利用多段式恆溫加熱處理或化學法(加入除水劑及催化劑)，經由熱亞醯胺化(Thermal imidization)或化學亞醯胺化(Chemical imidization)，進行縮合脫水環化反應，而轉變為聚醯亞胺。如圖2-1

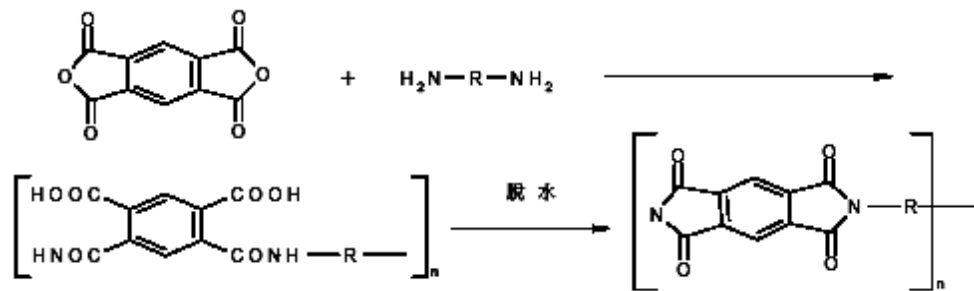


圖 2-1 縮合型聚醯亞胺

(2)加成型(Addition type) 聚醯亞胺：

加成型聚醯亞胺又稱為不飽和聚醯亞胺。由雙胺(Diamine)、雙酸酐(Dianhydride)及含有雙鍵或參鍵之胺基或酸酐化合物三者先行共聚成分子量較低之聚醯胺酸[Poly (amic acid)]，再經由加熱或化學法使其亞醯胺化，變成亞醯胺類預聚合物。由於其末端具有反應性之不飽和基，因此可經由加熱進行聚合反應形成高分子如圖2-2。

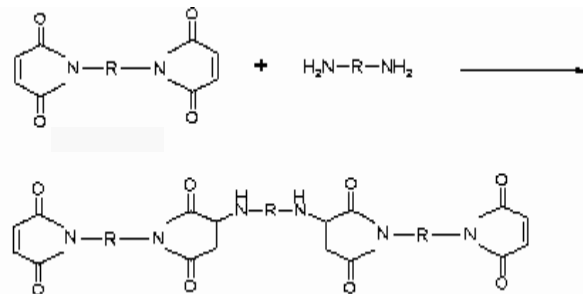


圖 2-2 加成型聚醯亞胺

廣泛應用於複合材料預浸樹脂(Resin)之結構材料，如黏著劑、印刷電路板等。此類型的聚醯亞胺硬化時，因不產生水分等副產物，所以較易加工處理，縮合型與加成型的優缺點比較如表2-1。

(3)改質型聚醯亞胺：

此類型的聚醯亞胺則是針對聚醯亞胺在應用時之缺失加以改良而發展出來的。例如在聚醯亞胺分子鏈中導入含矽之雙胺，以增加其附著性、提高溶解度，增加韌性；或者在聚醯亞胺分子鏈上導入感光基，賦予其感光性，經由紫外線曝光後，造成與未曝光部分之

溶解度差異，再藉顯影劑蝕刻出線路圖形的感光性聚醯亞胺，使聚醯亞胺同時具備絕緣耐熱材及光阻劑特性的特用樹脂。

表2-1 加成型及縮合型聚醯亞胺優缺點比較

	加成型聚醯亞胺	縮合型聚醯亞胺
優點	1.硬化時不會產生水分等副產物 2.加工處理較容易，可以製作較厚之產品	1.較加成型聚醯亞胺有較高之玻璃轉換溫度(Tg)、高熱氧化安定性，機械特性、電氣特性較佳 2.成膜性較佳
缺點	1.耐熱性較差 2.幾乎都是熱固性 3.經熱熟化後會交聯成網狀結構，但其網狀結構非常脆、韌性不足	1.因熔融溫度太高，加工性不良 2.溶解度差 3.形成之聚醯胺酸為一不穩定前驅物，易分解成低分子，保存不易 4.採用熱處理來閉環，其溫度需高至 250~350°C，造成能源上的浪費 5.採用化學法閉環者，則造成環境的污染

整體而言，雖然縮合型聚醯亞胺之耐熱性較加成型好，但其熔融溫度會高於其分解溫度，在加工時無法熔融，且大多數的聚醯亞胺無法溶解於一般有機溶劑中，所以其加工性較差，在應用上造成困擾，因此一般均以聚醯胺酸溶於聚合溶液中銷售，但因聚醯胺酸本身並不穩定，須隔絕水氣保存於 0°C 以下，在加熱醯亞胺化時須達 250~350°C 之高溫，才可達到完全醯亞胺化，在除水過程中，材料會有孔洞產生，造成產品品質受影響，尤其是在製造較厚產品的時候。

縮合型聚醯亞胺之耐熱性，機械性，電氣性及成膜性較佳，主要應用於印刷電路板，電線電纜絕緣等領域，近年來由於手提式電腦及手機等需求快速成長，縮合型聚醯亞胺需求的成長亦較為快速。

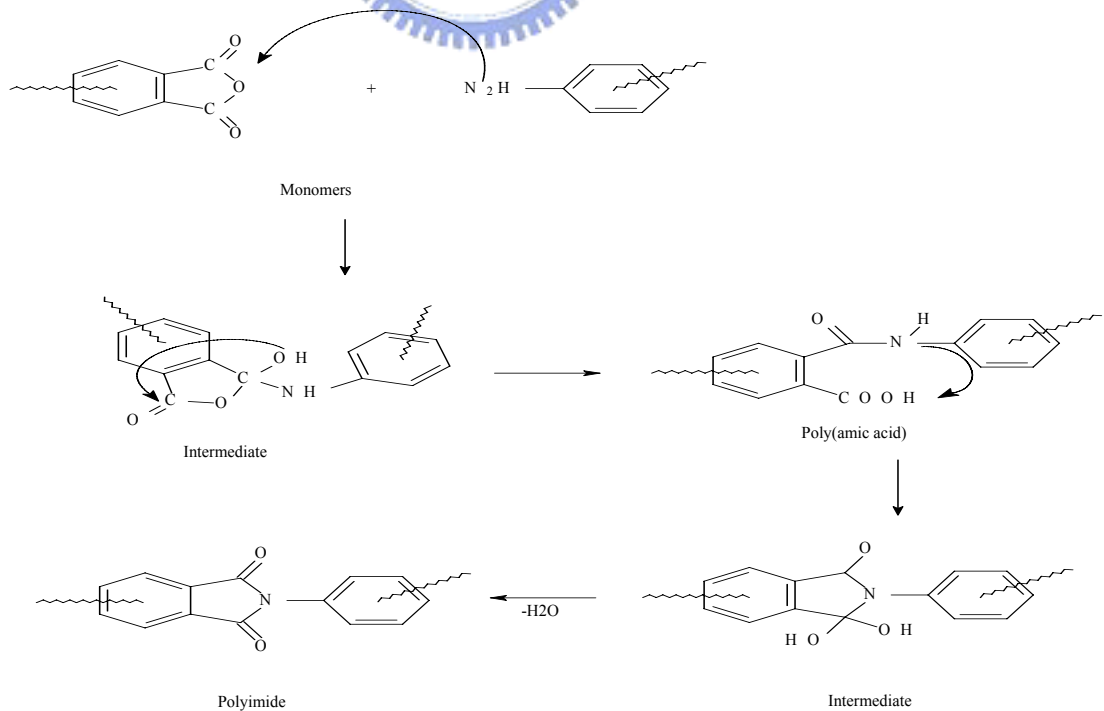
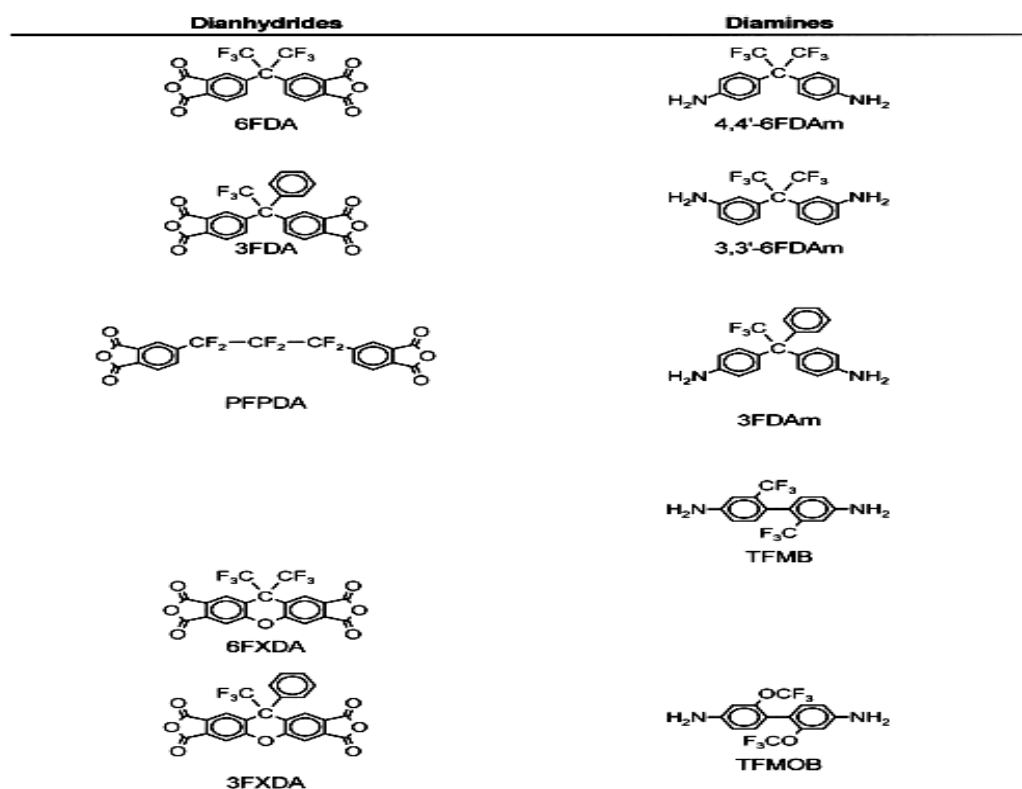


圖 2-3 聚醯亞胺的合成示意圖（資料來源 Prog Polym Sci 26 2001）

聚醯亞胺 (polyimide,PI) 通常可利用雙胺與雙酸酐單體進行聚縮合反應，之後再經由加熱或化學的方式脫水環化製備而成，其反應機制如圖2-3所示。

不同的聚醯亞胺可藉由改變不同的雙酐或雙胺單體即可得到不同的化合物。一般常見的含氟雙酐與雙胺的單體如表2-2所示。

表 2-2 一般常見的含氟雙酐與雙胺的單體 (資料來源 Prog Polym Sci 26 2001)



2-1-2 聚醯亞胺的特性

聚醯亞胺之所以能被應用在微電子製成當作低介電材料的應用，主要的原因是其本身具有下列的特性：

1. 製程方便

聚醯亞胺的前趨物聚醯胺酸可使用塗佈的方式，藉由旋轉參數與濃度的調節可變化不同的膜厚(0.1~100 μm)而聚醯胺酸在成型後可以加 KOH 進行溼蝕刻或是以氧氣進行乾刻，方便後續的加工進行。

2. 熱穩定性

可在攝氏250~300度的溫度下長時間使用，耐熱溫度高於攝氏400度，部分產品甚至可達攝氏500度。且再燃燒時不會產生大量的煙霧。

3.機械安定性

聚醯亞胺兼具有強韌與彈性，與基材間具有相當良好之黏著性，因此能抵抗外界所施加的物理衝擊。

4.化學安定性

大多數微電子的製造過程中，必須經過一連串的有機溶劑的清洗步驟，此外在溼蝕刻過程中亦會遭遇強酸與強鹼的侵蝕並且在曝光的過程中也會接觸到高極性的溶劑，而上述這些的化學試劑都會對高分子材料造成傷害。由於聚醯胺酸在形成聚醯亞胺後即具備有高度的化學阻抗性與安定性，因此不易受到上述化學試劑的侵蝕。

5. 尺寸安定性

線膨脹係數小，且聚醯亞胺材料熱膨脹係數極低，在文獻[74] 中 -25 $^{\circ}\text{C}$ ~250 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內，其尺寸變化率很低。



6. 低介電常數

聚醯亞胺材料具有很好的介電性能，且絕緣性良好，介電常數約 3~4 左右，若引入其他官能基如氟基，或以奈米尺寸的空氣分散在聚醯亞胺中，其介電常數可低於 3 以下，相較於傳統的 SiO_2 其介電常數為 3.8 與 Si_3N_4 其介電常數為 7.0 為低，因此可以被用來作為低介電材料。

隨著光電產業的急速發展，使得聚醯亞胺亦可應用在液晶顯示器之配向膜、補償膜等各種薄膜材料中，主要因為聚醯亞胺材料可以耐得住製程中的高溫條件，而且優異的機械性能更是其他高分子材料所無法取代的。最近在奈米材料以及在生醫材料上的應用，也備受重視。



2-1-3 聚苯胺的簡介

2-1-3-1 導電高分子-聚苯胺的發展歷史

傳統的導電高分子是將導電材料(碳黑、金屬粉末)加入非導電的樹脂(如 Polyethylene、polycarbonate 及 epoxy resin 等)中混煉而成。而本質型導電高分子，在分子主鏈上具有單鍵、雙鍵(或參鍵)交替之共軛結構，使電荷或電子可沿著分子鏈或跨分子鏈運動，因而具導電性的高分子量物質，即謂之共軛導電高分子(Conjugated Conducting Polymer) [75]。共軛導電高分子具本質導電性(Intrinsic Conductivity)，導電度的變化可由摻雜(Doping)前的 $10^{-12} \sim 10^{-9}$ S/cm 增加至摻雜後的 10^3 S/cm，

或者更高。導電度的高低視共軛結構上非定域化(Delocalized)之 π 電子的濃度及其移動速度而定。換言之，共軛導電高分子主鏈結構的本質特性、規則性、分子量分佈，以及側鏈官能基的大小、立體形狀、推拉電子的能力等都是影響導電度高低的因素；這和傳統無機材料的導電機制不同。由於具有導電能力以及可在常溫加工。而大概在 100 多年以前，聚苯胺已經被發現，再當時用作染料，所以有苯胺黑的俗稱，在 1910 年，Green[76]等人提出了聚苯胺的五種不同的氧化還原態，到了 1978 年，部分的研究學者指出聚苯胺具有導電性[77]，而在 1985 年，MacDiarmid 證實了聚苯胺具有導電的特性，因此，聚苯胺便正式的列為導電高分子的一員，然而到了 2000 年，諾貝爾化學獎頒發給 Alan Heeger、Hideki Shirakara、Alan MacDiarmid 三位科學家，感謝他們在導電高分子上的貢獻，也在此時，導電高分子成為炙手可熱的研究探討議題。

而現在聚苯胺常見之分子結構式如圖 2-4:

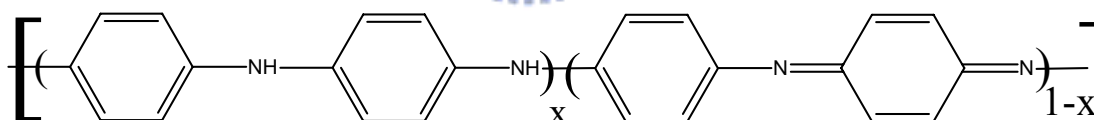


圖 2-4 聚苯胺之分子結構式

(資料來源 *Aqueous chemistry and electrochemistry of polyacetylene and "polyaniline: application to rechargeable batteries 1985)*

當 $X=0.5$ 時為最穩定之狀態，稱之為 emeraldine。

$X=1$ 時為全還原之狀態，leuomeraldine。

$X=0$ 時為全氧化之狀態，稱之為 pernigraniline。

2-1-3-2 導電高分子-聚苯胺的合成方法[78]

聚苯胺本身為本質型的導電高分子，是以前主鏈的共軛結構，並組配架構其上具提供傳導載流子機能之化學官能基團或在其支鏈上引入可導電的化學基團結構，而呈現相當的導電特性機能。通常聚苯胺是在酸性的條件下，使用適當的氧化劑直接化學氧化苯胺（Aniline）使之產生聚合，或者在不同的電極材料上，進行電化學氧化聚合而成；前者為化學合成的方法，後者為電化學合成法的方式。傳統的聚苯胺化學合成方法，是將苯胺的單體置入酸性的介媒質（如 Sulfuric Acid）中，控制其酸鹼值在 0-2 之間與較低的溫度（0-25°C）下，以氧化聚合而成，可為溶液型，顆粒粉末型，或薄膜型等型態。有時候在溶液中加入鹼性鹽（Alkaline salt）或胺鹽（Ammonium salt）當作緩衝劑，或添加界面活性劑（Surfactants）當作乳化劑，除了可以增加聚苯胺的產率外，也可改善聚苯胺的品質，及提升電導率的功效。然而所合成的聚苯胺的導電度通常都不是很高，以 Emeraldine Base form 之聚苯胺而言，其導電率只有 10^{-10} S/cm 之量級，而具有導電性的 Emeraldine Salt form 的聚苯胺也只有 10^{-5} S/cm 量級，離可以實際的應用還有一段距離。所以過去有許多報告和專利指出能增益聚苯胺的電導度的策略，其中，最具特色和效果的便是採用摻雜的作用機制[79-80]。所謂的摻雜作用機制是指當高分子的本身並不會導電時，其導電性可以透過利用摻雜劑（Dopant）的特質功能，於高分子的傳電能帶與價帶分別引入電子或電洞之載流子之摻雜機制（Doping）予以實現。電化學的合成方式，是使用金屬電極（如：Pt、Fe、Cr-Au、Pd、Pb 等）進行苯胺的陽極聚合，其反應較為緩慢，所以可以製成結構緊密度較高的聚苯胺，且所得到的聚苯胺產物單純簡單，不須從原始的混和溶液中萃取分離而出。由於芳香族環的面會

平躺於電極的表面，所以通常以電化學技術合成的導電高分子能具較佳的有序分子結構組態，可增益載流子移動傳導的效率，進而達到高導電率的效果。其他聚苯胺的合成方法尚有氣相電漿（ Gas-Phase Plasma ）合成方法和兩相系統（ Two-Phase System ）的界面聚合等。其中氣相電漿方法的好處是不需用氧化劑、參雜劑及溶劑，產物單純清楚，所以不需額外的萃取分離，而以電漿聚合法而得的聚苯胺乃屬非摻雜型，本身的電導率低，且導電機能特性弱，而且通常電漿聚合所需的能量較高，常常會造成高分子的劣化。所謂兩相系統的界面聚合是使用一種極性相容的溶液（含有苯胺）和一種非極性相的溶液（含有氧化劑）之兩相系統，其中苯胺與氧化劑在這兩相溶液接觸的介面進行氧化聚合，以形成聚苯胺的高分子結構[81]。如圖 2-5 所示

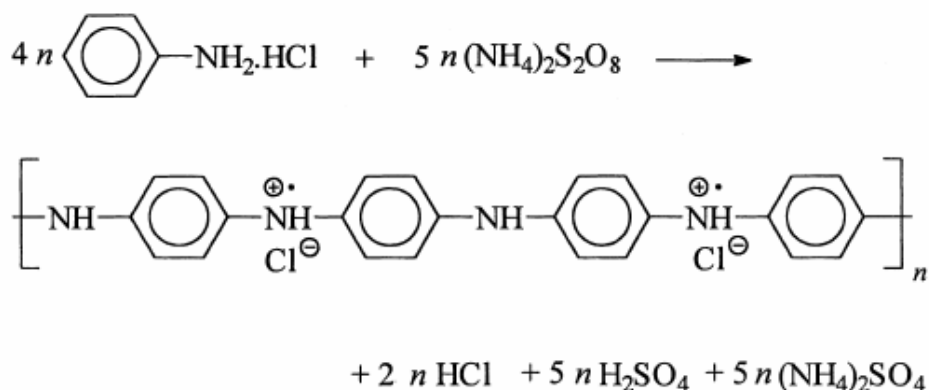


圖 2-5 聚苯胺反應式

（資料來源 Polyaniline. Preparation of a Conducting Polymer
(IUPAC Technical report)）

2-1-4 聚苯胺結構之探討

化學結構和電子結構之間的關係是研究導電高分子特性機能的主軸之一，聚苯胺實際上並非屬於單一結構組成的高分子材料，乃為一種具不同氧化態的混合體。如圖 2-4 所示 Emeraldine Base 型聚苯胺的簡義是指聚苯胺結構中聚等量的還原態和氧化態之重複位元，其導電率只

有 10^{-10} S/cm²。倘若聚苯胺僅存有還原態的結構，則為 Leucoemeraldine 型態聚苯胺，本身不具共軛結構，電導率極低。反之，聚苯胺結構中只有氧化態時，則為 Permigraniline 型聚苯胺，其屬於完全共軛的結構，但無載流子的存在，除非處於高電壓的條件下，否則電導率也會很低。不過，若將 Emeraldine Base 型的聚苯胺經過質子化與摻雜處理之後，可以得到 Emeraldine Salt 型聚苯胺，其結構中具有共軛性能和電荷載流子的存在，電導能提升 10 個量級以上，達到 1~5 S/cm。基本上，導電高分子的電導率會隨著共軛的鏈長度增加而增加。摻雜型聚苯胺之結構中，摻雜劑的摻入不僅可以維繫分子結構的電荷中性外，亦會造成高分子鏈的幾何性鬆弛而產生電荷載流子(ChargeCarriers)。假如摻雜單元中內含有限定的定向結構(如像 Para- Toluene Sulphonic Acid)之延展性分子，當其加入聚苯胺中時，會導致高分子的結構無向面重新組建(Reorganization)，使其具有序化結構。聚苯胺經過完全摻雜後，可溶於 m-cresol、Xylene、Formic Acid 溶劑中，塗佈成膜的電導率達到 100~400 S/cm，是未摻雜的百倍以上。

2-1-5 奈米二氧化矽

二氧化矽(SiO₂)基本粒子為奈米級尺寸，是早已經大量生產之奈米級無機粉體材料，目前其主要應用領域為矽橡膠、有機矽化合物、聚酯、塗料、醫藥、粘合劑、油墨、化妝品、與電子材料等應用領域。奈米二氧化矽為無定型白色粉末，是一種無毒、無味、無污染的無機非金屬材料。呈絮狀和網狀的準顆粒結構，基本粒子為球形狀。單個的奈米二氧化矽粒子因表面作用力強，彼此接觸團聚，形成二次結構，這種聚集結

構可能形成硬質團聚或軟質團聚結構，軟質團聚可以在剪切力作用下，再次被分散成一次結構，但硬質團聚則是不可逆的，只能使奈米二氧化矽的粒子越來越大，而無法將其再次分散開來。奈米二氧化矽主要有沉澱法(濕法)與氣相法(乾法)兩種製程，氣相法生產的奈米二氧化矽，結構比較緊密，一次結構的內部構成具有相對的物理和化學穩定性，成分基本保持不變。而沉澱法生產的奈米二氧化矽則因其結構疏鬆，存在毛細管現象，空氣易侵入，一次結構的內部易被空氣氧化，最後形成硬團聚，造成使用性能下降，甚至失去奈米粒子的特性。奈米二氧化矽具有很高的活性，產生許多特別的諸如補強性質與光學屏蔽等性質，具有很廣泛的用途。



2-1-6 奈米多層碳管

奈米碳管是一個奈米級管狀物質，結構如圖 2-6，具有特殊的物性及化性，並以純碳的形式存在。這十多年來，日本、美國許多研究奈米科學及碳材料的學術界、工業界，已經開始探討它的物質特性、應用性，研發出奈米碳管的相關元件，及奈米碳管所衍生出來的新材料。

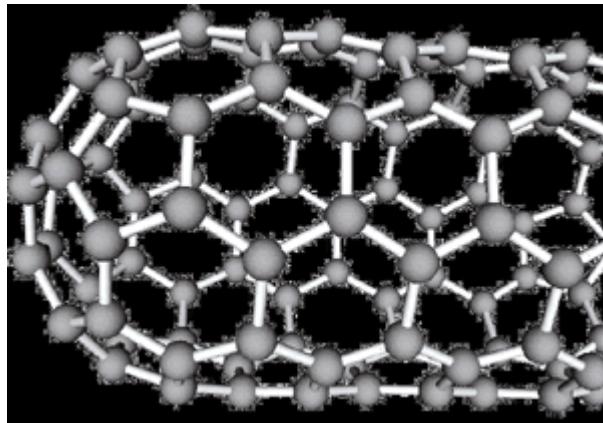


圖 2-6 奈米碳管結構分析圖（資料來源／明鑫科技）

奈米碳管有許多新的特性，如：質量輕、高強度、高韌性、高表面積、高熱傳導性，因此，有了許多新的應用，例如平面顯示器目前已進入試做階段。飯島澄男更大膽評估，2005 到 2010 年期間就可製造出省電、厚度僅數公釐的大畫面顯示器。此外，奈米碳管也可作為飛機、太空梭的新複合材料，或者是製造氫汽車的燃料電池；以目前的發展情勢來看，奈米碳管雖然還在實驗室階段，不過未來將是一項使用性極高的新材料。

過去，矽材料取代了鐵；未來奈米碳管的優勢將有可能取代矽材料，成為尖端產業的骨幹材料。專家預言，未來奈米碳管市場值可達 1000 億美元。美國最大創投雜誌《Red Herring》預估，要實現這樣的美夢，看來還要花好幾年時間，不過腳步已經不遠了。

2-1-6-1 奈米碳管的特性

奈米碳管具有獨特機械、電子、光電、熱傳導和化學等特性。就機械性質而言，奈米碳管是一個非常強韌的物質，它的機械強度非常好而且在反覆彎曲後也不容易斷裂；以單壁奈米碳管為例，它的強度約為鋼的 10-100 倍，但是重量卻只有鋼的 1/6，是一種輕且機械強度非常好的材料。奈米碳管的導電特性，是依據碳管的結構參數不同，讓它具有導電性或是半導體的特性，若讓電子產生量子效應現象，可做成量子導線，比一般的材料更能承受較大的電流強度。另外，量子現象可以使奈米碳管在極小的電壓下激發出電子（場發射電子），所以可以做為平面場發射顯示器（Field Emission Display）的電極材料。在熱性質方面，它也具備良好的傳熱特性，可以做為很好的導熱、散熱材料，而且熱穩定性高，在真空下奈米碳管可承受約 2800°C 的溫度，在一般大氣下（含 21% 氧氣），也可維持約在 750°C 溫度下，不被燃燒分解。

2-1-6-2 奈米碳管在複合材料上的應用

許多研究者已將奈米碳管和高分子、金屬或陶磁材料混合製成重量輕且高強度的新式複合材料，未來這些材料可以使用在太空梭、汽

車等高科技產品的應用上。雖然碳管有優越的機械特性，可是高純度奈米碳管的平滑表面，使得它無法與其它物質很密切的接合，以高分子為例，所做出之複合材料在兩物質的接著處就特別脆弱，若施與外力，材料就很容易剝落，研究人員利用混入碳的不純物，使其具有較好的接著性；或者利用電漿法、氧化法、超臨界反應法在其管壁上試著加上一些官能基，使其能夠和高分子接著良好。此外，複合材料要求大量的奈米碳管，廉價的量產技術也是左右複合材料應用成否的因素。另外，利用奈米碳管作為樹脂的填充材料，則可以製作成導電高分子，這也是在光電材料上很好的應用。奈米碳管是以奈米的尺寸存在，若平均分散在單位面積上將會有很大的表面積，研究人員就以這個特性，讓奈米碳管成為一個很好的吸附材料，特別是在氫的吸附方面，將大量的氫吸附在奈米碳管的管壁上，可以做為燃料電池所需的儲氫材料，以增加單位面積的儲氫量；再者，將作為催化劑的奈米碳管當成燃料電池的電極，將使電池發揮更大的效能，成為次世代新的乾淨能源。

2-1-7 奈米級二氧化鈦

由於奈米級二氧化鈦 (TiO_2) 在精細陶瓷、遮罩紫外線、半導體材料、光催化材料等方面的廣泛應用，近年來更加受到學術界與工業界青

矽，目前被視為傳統材料轉化為奈米粉體後的一個重要成功示範材料。奈米級二氧化鈦在過去稱為超微細二氧化鈦，其平均粒徑需小於 100 奈米，而典型二氧化鈦的粒徑為 200 奈米以上，通常介於 200 奈米至 500 奈米之間，典型二氧化鈦過去已經廣泛應用於高分子工業當作白色顏料或關鍵填料使用。對於顏料用二氧化鈦的光學性質而言，粒徑在 200~350nm 範圍對光有最大散射作用，因此廣泛應用在油漆塗料；但對於奈米級二氧化鈦而言，主要應用包括紫外線遮蔽、光觸媒與親水性自潔作用。據研究二氧化鈦粒徑 15~50nm 範圍對紫外線有強的吸收作用，且漸漸呈現透明狀，因此可供化妝品使用如應用於防晒油；尤其對短波長的紫外線有較佳的遮蔽力。對光觸媒應用而言，其基本粒子的粒徑通常約為 20nm。奈米級二氧化鈦粉體的製備方法甚多，各種製備方法不斷被學術界發現，主要可以概括為液相法和氣相法。液相法生產奈米二氧化鈦，其優點是原料來源廣泛、成本較氣相法低、設備簡單、便於大規模生產。但是液相法容易造成物料局部濃度過高，於是粒子大小、形狀不均，而且由於超細二氧化鈦粒子細小、比表面積大、表面能極高，乾燥和煅燒過程易引起粒子間的團聚，特別是形成硬團聚，使產品的分散性變差，影響產品的使用效果和應用範圍。

液相法可引入均相沈澱、微乳和高溫水熱技術來控制粒徑的大小和粒度的分布；還可引入冷凍乾燥、共沸蒸餾、超臨界乾燥和表面處理等

技術來減少顆粒之間的團聚。只要嚴格控制製程條件，就可獲得粒徑小、粒度分布窄、分散性好的奈米二氧化鈦粉體。溶膠--凝膠法已經是目前最成熟的方法，因此液相法中以硫酸鈦 (TiOSO_4) 和四氯化鈦 (TiCl_4) 液相中和水解法或加熱水解法最有發展潛力，值得國內加強研究開發。國內已於日前成立「組合奈米化學實驗室」。應用範圍：光觸媒用劑、藥品漆加物、以及食品添加物。優點:品質穩定，以 Anatase 相為主。

2-2 實驗設備及藥品



2-2-1 實驗藥品

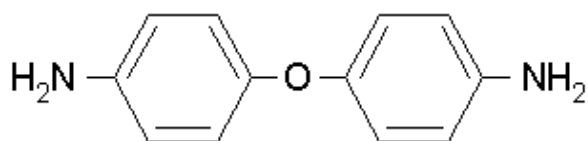
2-2-1-1 單體。

* 4,4'-Oxydianiline (ODA)

分子式： $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ 分子量：200.24

純度： $\geq 98.0\%$ 廠商：Aldrich

結構式：

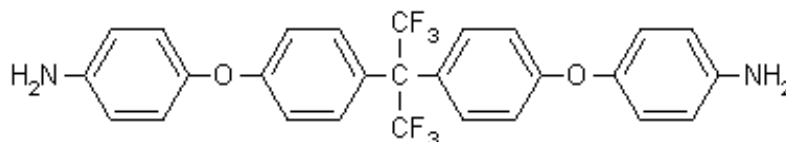


* 4,4'-((Hexafluoroisopropylidene)bis(p-phenyloxy)dianiline (6FBPA)

分子式： $C_{27}H_{20}F_6N_2O_2$ 分子量：518.5

純度：97.0% 廠商：Aldrich

結構式：

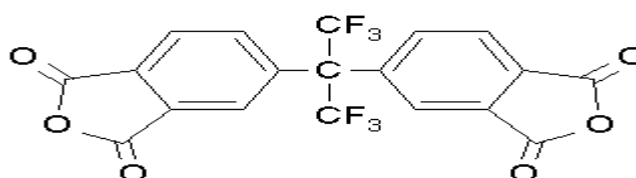


* 4,4'-bis(4-(hexafluoroisopropylidene)diphenyl)phthalic anhydride (6FDA)

分子式： $C_{19}H_6F_6O_6$ 分子量：444.2

純度：99.0% 廠商：Aldrich

結構式：

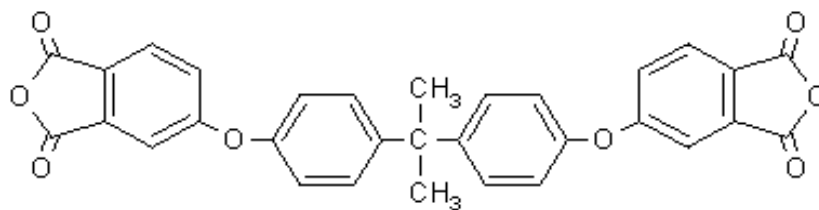


* 4,4'-bis(4-(4'-isopropylidene-diphenoxy)phenyl)phthalic anhydride (DPBA)

分子式： $C_{31}H_{20}O_8$ 分子量：520.5

純度：97.0% 廠商：Aldrich

結構式：



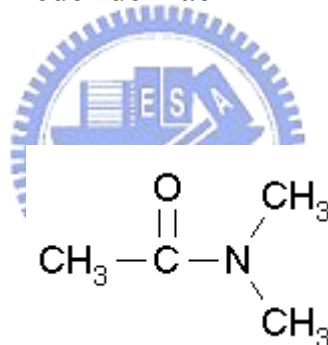
2-2-1-2 溶劑

*N,N-Dimethylacetamide (DMAc)

分子式：C₄H₉NO 分子量：87.12

純度：99.0% 廠商：Riedel-de Haën

結構式：



* Hydrochloric acid (HCl)

分子式：HCl 分子量：36.46

純度：37.0% 廠商：Riedel-de Haën

2-2-1-3 奈米碳管

結構：多層奈米碳管 (MWNTs) 廠商：Carbon Solutions 公司購得

規程：其外徑為 40~60nm，長度為 0.5~500 μm

2-2-1-4 奈米 SiO₂

#4720 廠商：臺灣長春化工

規格：平均粒徑 17nm 純度 99.9%，重量百分比 21%wt

2-2-1-5 奈米 TiO₂

P-25 粉體 廠商：SOWA

規格：平均粒徑 50nm

Hombikat 懸浮液 廠商：Hombikat

規格：平均粒徑 50nm



2-2-2 儀器介紹

2-2-2-1 廣角 X-ray 繞射儀(Wide-angle XRD)

廠規：Rigaku D/MAX-3C OD-2988N

1. 銅靶(Cooper target)
2. 鎳濾波器(Ni filter)

操作條件：工作電壓 35 KV，工作電流 25 mA；以 2°/ min 之掃瞄速

率作 2°~ 10°的掃瞄，每 0.02°取一訊號點 (銅靶， $\lambda = 1.5418$

Å)。由 XRD 測量中依 Bragg's Law ($n\lambda = 2d\sin\theta$)計算取得

Clay 之層間距。

2-2-2-2 超薄切片機(Microtome)

廠規：Reichert-Jung Ultracut-E

- 1.厚度控制器
- 2.製刀機
- 3.玻璃刀、鑽石刀

操作條件：利用玻璃刀先初修樣品，再利用鑽石刀製作厚度控制在 60
~ 80 nm 的試片。

2-2-2-3 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)



廠規：JEOL JEM2010(中原大學)、JEOL JEM1200EX II(中興大學)

- 1.銅網 (200mesh)

操作條件：鎢燈絲，以熱游離 (Thermionization) 式來發射電子，電子能量散佈為 2 eV，鎢的功函數約為 4.5eV，鎢燈絲係一直徑約 100 μ m，彎曲成 V 形的細線，操作溫度約 2700K，電流密度為 1.75A/cm²，120 KV 之穿透電子束，放大倍率為 10000~50000 倍，取得適當影像調整焦距後，即可攝得其影像。

2-2-2-4 熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analysis , TGA)

廠規：Mettler-Toledo TGA/SDTA851

- 1.白金坩堝 (測量以此為主)
- 2.氧化鋁坩堝

操作條件：通以保護氣體為氮氣，工作氣體為空氣，升溫速率

20°C/min，由 40°C 加熱至 900°C。

2-2-2-5 微差掃描式熱分析儀(Differential Scanning Calorimeter , DSC)

廠規：TA Q10

- 1.鋁盤



操作條件：通以氮氣，升溫速率 10°C/min，由 30°C 加熱至 300°C 之程

式控溫測量。

2-2-2-6 動態機械分析儀(Dynamic Mechanical Analyses , DMA)

廠規：TA Q800

操作條件：振幅頻率 1Hz，升溫速率 3°C/min，30°C 升溫至 350°C

2-2-2-7 介電量測儀(Agilent Precision LCR Meters , LCR)

廠規：Hewlett Packard 4284A

1. 搭配一臺溫控箱

操作條件：變溫(-50°C~150°C)、變頻(100Hz~1MHz)下進行。

2-2-2-8 其它器材

1.多點式磁石攪拌器(POLY 15)

2.Ph Meter (Suntex , SP-701)

3.濾紙

4.離心機 (RC-5B 型)

5.溫控真空烘箱 (F8-900)

6.粉碎研磨機 (佑崎機械)

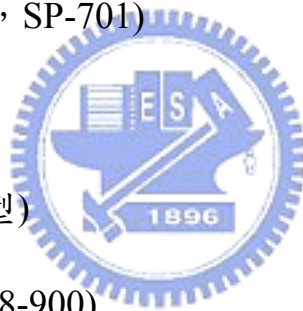
7.螺旋測微儀 (Mitutoyo) , min : 0.001mm

8.溫控高溫爐(CM-201)

9.真空鍍金儀器(Sputter coater 108 auto)

10.超硬鈦玻璃片

11.鑽石刀 (Diatome)



第三章 奈米粉體分散技術

3-1 基本理論

隨著陶瓷粉體製作技術的提升，目前已能容易買到奈米粉體。由於奈米粉體具有大的表面積及表面能，粉體顆粒具有互相凝聚來降低其表面能的趨勢。將奈米粉體分散在水及其它溶劑中，粉體顆粒作永無休止的布朗運動，這是 1827 年英國植物學家布朗（Robert Brown 1773-1858 年）在顯微鏡下所觀察到花粉懸浮於水中的運動。布朗運動使我們第一次有機會看到分子的運動，顆粒與溶劑的碰撞使得顆粒與周遭的顆粒具有相同的動能。顆粒進行布朗運動時彼此會經常碰撞到，由於吸引作用，它們會連接在一起。兩顆顆粒較單一粒子運動的速度慢，但仍有機會與其他顆粒產生碰撞，進而形成更大的顆粒，直到大到無法運動從懸浮液中沉降下來，這種行為稱為「凝聚過程」（aggregation process）。1906 年愛因斯坦提出布朗運動的理論，基本假設認為布朗運動與分子運動完全類似，顆粒的動能也與液體分子的動能一樣 $\frac{3}{2}kT$ 。愛因斯坦利用分子運動的基本概念推導出布朗運動的公式

$$\text{分子平均位移} = \left[\frac{RT}{Na} \cdot t / 3 \pi \eta \gamma \right]^{1/2},$$

其中 η = 介質黏度、 γ = 粒子半徑、 Na = 亞佛加厥常數。這個公式把粒子的位移與粒子大小、介質黏度、溫度及觀察時間的關係都聯繫起來，許多實驗證明了愛因斯坦公式的正確性。

3-2 DLVO 理論

DLVO 為粉體分散一個非常重要的理論，於 1940-1948 年間由 Deryaguin、Landau、Verwey and Overbeek 四位科學家建立了把表面電荷與顆粒穩定性聯繫起來的理論，被稱為 DLVO 理論。這個理論認為；液體中顆粒之間有著相互的吸引力，既凡得瓦爾力，也存在著相互排斥力，既雙電層重疊時的靜電排斥力。這兩種相反的作用力決定了溶液的穩定性。當粒子間吸引力占主導地位時，顆粒會聚沉。當靜電排斥力占優勢，並能阻止顆粒因碰撞而聚沉時，溶液就是處於穩定狀態。

假設兩個顆粒之間的總位能 U_T 可用吸引位能 U_A 和排斥位能 U_R 之總和來表示： $U_T=U_A+U_R$ ，當兩個顆粒相互靠近，它們的雙電層相互重疊，引起排斥作用。圖 3-1 所示的靜電排斥曲線用來表示如果迫使兩個顆粒不斷接近所需要的能量。當兩顆粒互相接觸時，排斥力達到最大值，當兩顆粒之間的距離超過它們的雙電層厚度時，相互排斥能力為零。排斥能的最大值取決於表面的電勢及電位，凡得瓦爾力來源於顆粒內的每一個分子，具有加總性。如果排斥能大，則為正值，吸引能大則為負值。最大排斥能所對應的點稱為能量障礙 (Energy barrier)，能量障礙的高度決定系統的穩定性。圖 3-1 中表示兩個表面及兩個顆粒之間可能的交互作用，依電解質濃度、表面電荷密度及電位的不同，可能的情況。

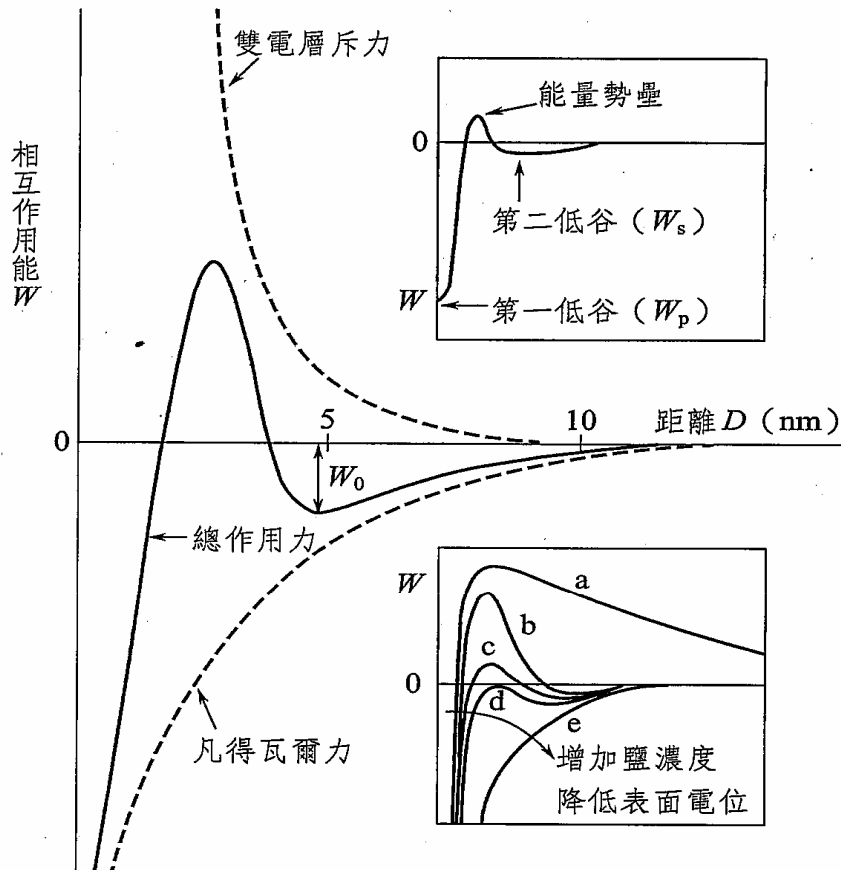


圖 3-1 DLVO 理論示意圖

- (1) 在稀釋的電解質溶液中，顆粒表面有較高的電荷密度，在距離表面 1-4 nm 處有一個較高的能量障礙，它阻止粒子之間相互的吸引，如果能量障礙足夠高，則粒子的熱運動無法克服能障，因而溶液保持相對穩定。一般而言能量障礙超過 $15kT$ 以上，就可以阻止粒子由於熱運動碰撞而產生聚沉，如圖 3-1-a。
- (2) 能量障礙的大小與表面電位、粒子的大小及對稱有關。在濃度較高的電解質中，在能量障礙出現前有一個第二極小值，它的位置通常超過 3 nm，粒子強烈吸附在一起時，位能則迅速下降至第一極小值。如果

它的深度有幾個 kT ，那麼就能克服布朗運動的效應。

(3) 如果表面電荷密度及電位都很低，能量障礙將會很低（如圖 3-1-c），這將引起顆粒的凝聚，在某一個對應的電解質濃度或稱為臨界濃度時，能量障礙為零，顆粒迅速凝聚，此時的溶液是不穩定的狀態（圖 3-1-d）。

(4) 當表面電荷密度及電位為零時，總作用力與凡得瓦力能量曲線重合，兩表面在任意距離都存有強烈的吸引力（圖 3-1-e）。

為獲得穩定的溶液，我們可以使用不同的方法來增加能量障礙，如改變溶液的離子濃度、調整 PH 值或添加表面活性物質等來影響顆粒的表面電荷。



DLVO 理論主要的貢獻在於說明溶液系統中凝結不穩定的物理特性，也使我们明白溶液系統中凝聚的傾向總是大於分散的傾向。

3-3 奈米分散

奈米粉體又稱奈米微粒，係指尺寸大小在直徑 $1\sim 100\text{nm}$ 之間的微粒子，因為量子尺寸效應、小尺寸效應、表面效應與量子隧道效應，使得奈米微粒呈現許多奇異的物理、化學性質，出現一些反常現象，利用這些反常現象奈米粉體可以廣泛地應用在光觸媒、陶瓷釉料、紡織纖維、複合材料...等各種領域，其相關的製造與應用技術，也算是領導 21 世紀科技發展的重要關鍵技術之一。

奈米分散是近年來新興的學科，所謂顆粒分散是指粉體顆粒於液相介質中分散並於整個液相中均勻分佈的過程，主要包括潤濕、解團聚及分散顆粒的穩定化三個階段。根據分散介質的不同，可分為物理分散及化學分散兩種。

3-4 物理分散法

在粉末奈米化的過程中，為了破壞粉體的團聚現象，選用物理方法中的粉碎法，是一種簡便易行的方式。物理粉碎法不但具有量產能力且滿足以下優點：

- 1.設備需求簡單，可大量生產製程設備，設備成本降低。
- 2.技術應用容易，技術成本降低。
- 3.較無環境污染問題，環保成本降低。



3-4-1 超音波法

超音波具有波長短、能量集中的特點。超音波技術在物理、生物、化學、醫學等許多領域被廣泛使用。超音波分散是將需處理的顆粒懸浮體直接置於超音波場中，用適當的頻率及功率的超音波加以處理，是一種強度很高的分散技術。超音波在介質的傳播過程中存在一個正負壓的交變週期，介質在交變的正負壓下受到擠壓及牽引產生空化氣泡，稱為空化作用[82]。空化作用可以產生局部高溫高壓，並產生巨大的衝擊力及微射流，奈米粉體在此作用下，表面能被減弱，而達到分散的目的。根據研究，對於懸浮體的分散存在著最

適宜的超音波頻率，它的值是由懸浮粒子的顆粒大小所決定。若保持超音波時間及頻率的恆定，則超音波功率也會對漿料性能有較大影響。較大功率可以更有效地破壞粉體的凝聚，但也要注意過熱的問題，因為隨著溫度的升高，奈米粒子的碰撞機率也會升高，有可能造成進一步凝聚。

超音波分散法雖是可行的方法，但由於能量消耗大，成本高。因此目前在實驗室的使用較多，不過隨著超音波技術不斷發展，超音波分散在工業生產中應用也是有其可能性。

3-4-2 機械分散法

機械分散是藉助外界的剪切力或撞擊力等機械能量使奈米粒子在介質中分散的一種方法。一般而言機械分散有研磨、球磨、振動球磨、機械攪拌等。球磨是一個圓筒容器沿其軸線水平旋轉，研磨速率與填充物的性質及數量、磨球種類大小及數量、轉速等因素有關，是最常用的機械分散方式。振動球磨的研磨效率較高，可以有效降低粉體的粒徑，提高表面積比，但粉體磨細到一定程度，再延長球磨時間，粉體粒徑不會再變化。這是因為細顆粒具有巨大的表面能，顆粒之間的凡得瓦爾力較強，隨著粒徑降低顆粒間自動聚集的趨勢變大，分散作用與聚集作用達到平衡，粒徑就不再變化。在球磨過程中加入分散劑，使其吸附在粒子表面，不僅可以使球磨得到較細的粉體，而且可以使漿料在較長的時間內保持其穩定性。

雖然球磨是目前最常用的一種分散超細粉體的方式，不過球磨也有一些

顯著的缺失，由於球與球、球與筒、球與料之間的衝擊、研磨，使球磨筒與球本身被磨損的材質進入漿料中成為不純物，此不純物將對漿料的純度及性能產生影響。另外，球磨過程是一個複雜的物理化學過程，不僅使顆粒變細也可能改變粉體的物理化學性質。

3-5 化學法分散奈米粉體

奈米粉體在水介質中的分散，儘管物理方法可以較好地實現奈米顆粒在水相介質的分散，不過一旦機械力的作用停止，顆粒間的凡得瓦爾力又會相互聚集起來。使用化學法是添加分散劑，使其在顆粒表面吸附，可以改變顆粒表面的性質，進而改變顆粒與液相介質、顆粒與顆粒間的相互作用，使粒子間有較強的排斥力，使顆粒的凝聚現象改善。實際的情況常將物理分散及化學分散結合起來。常用的分散劑主要有以下：

- (1) 表面活性劑：表面活性劑是由親油及親水基兩部份組成，是雙親分子，主要是長鏈脂肪酸、十六烷基三甲基溴化銨（CTAB）。主要功能是親水基吸附粉體表面，親油基伸向溶劑中，對於改善漿料的流變性有明顯的效果。CTAB 可以明顯改善膨潤土在水中的分散情況[83]。
- (2) 無機電解質：如矽酸鈉、檸檬酸銨、鋁酸鈉等。這類分散劑可以發生解離而帶電，吸附粉體表面提高表面的電位，使靜電排斥力增加，提高漿料的穩定性。因此一般認為，這類分散劑的作用機制是

靜電排斥。

(3) 聚合物：此類的分散劑具有較大的分子量，吸附在固體顆粒表面，其高分子長鏈在介質中充分伸展，形成幾奈米到幾十奈米厚的吸附層，產生空間阻隔效應有效阻止顆粒間相互聚集。聚合物分散劑依其能否解離分為離子型及非離子型。離子型聚合物分散劑是其主鏈及支鏈可產生解離而帶電，除空間阻隔作用外還有靜電穩定機制。非離子型的聚合物分散劑只有空間阻隔作用，使粒子與介質隔開。本研究主題有關 PI 添加奈米 Silica 的研究中，就是添加含氟的高分子聚合物（6Fbpa）來對於 Silica 表面進行改質，氟離子因為有強大的陰電性，故對於 Silica 表面產生 $-NH_2$ 及 OH 兩種鍵結，使得 Silica 可以較均勻分佈於 PI 當中[84]。

3-6 粉體預處理法

3-6-1 酸洗法

奈米粉體因為具有高表面積，在空氣中表面容易被氧化而形成氧化層。酸洗法可以去除粉體表面的氧化物及雜質離子，降低粉體的表面氧化程度，也可增加粉體表面的官能基，使其與 Substrate 可以更容易結合。本研究主題有關 PI 添加奈米碳管(MWNTs)的研究中，奈米碳管先經過酸洗過程將碳管表面的雜質去除，便提供表面羧基酸(carboxyl)及羥基(hydroxyl)兩種官能基，使得奈米碳管可以與 PI 產生均勻的混合[85]。

3-6-2 粉體鍛燒法

之前有提及球磨機械分散法，可以降低粉體的粒徑，提高表面積。但球磨中用於分散的液相介質可能與粉體產生化學反應，使粉體表面產生新的化學物質。如 Si_3N_4 粉體以乙醇為介質球磨後，表面 Si-OH 基會與乙醇產生作用形成 Si-O-C-H 酯。對此粉體進行鍛燒處理除去表面的酯基，從而改善其分散性。

3-6-3 表面包覆法

有些粉體由於表面基團的因素，對於分散劑的親和力降低。此時可以透過在其表面沉積一層無機化合物薄膜層來進行表面改質，改質後的粉體表面官能基團對於分散劑親和力較強，可使分散劑產生較強的吸附。以 Si_3N_4 為例因為其表面的 Si-OH 官能基含量較低，採用非均相沉積法在其表面 coating 一層 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，使 Si_3N_4 表面被大量的 Al-OH_2^+ 正電荷所覆蓋，使漿料的流變性改善。對於 Si_3N_4 粉體而言，表面包覆一層 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不僅可以改善其流變性，而且 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 分解為 Al_2O_3 ，可作為 Si_3N_4 燒結的助燒結劑。對於奈米粉體來說，具體採用那一種表面處理方法可以更有效改善其分散性，要依粉體的性質的不同來決定。

3-7 多組成分粉體的分散

對於多種粉體組成的混合漿料而言，它們的分散技術要困難得多，這是因為由於不同粉體的表面性質互不相同、顆粒大小不同、穩定存在的 pH 值範圍也各不相同，在液相中不僅同種顆粒有作用力，不同顆粒間也存在相互作用力。因此對於分散單成份粉體的方法可能並不適用分散成多組成分粉體。多組成分粉體的分散一般從以下幾個方面思考

3-7-1 靜電穩定法

首先選擇一個合宜的 pH 值範圍，在該範圍內各種組成分別帶同性的電荷，依靠靜電排斥作用實現多組成粉體的穩定分散。根據 DLVO 理論，溶膠在一定條件下是穩定或是沉澱，取決於粒子間相互吸引力和靜電排斥力兩者的競爭，若排斥力大於吸引力則膠體穩定，反之則不穩定。在陶瓷粉體的水溶液中，透過調整 pH 值遠離等電位點可以保持系統的穩定。因此對於多種粉體混合系統中，電位-pH 值曲線可以判斷 pH 值在何種範圍內系統可以保持穩定。例如 Al_2O_3 及 ZrO_3 的混合粉體在 pH 值為 4~7 的範圍中可以穩定分散。當 $pH > 7$ 時兩種粉體就會帶相反的電荷就會產生沉澱。

3-7-2 靜電阻穩定法

是加入一種能在幾個粉體表面產生吸附力的分散劑，以每個粉體表面均帶相同的電荷，並形成一定厚度的吸附層，依靠顆粒間的靜電位阻來達成系統的穩定。實例中[86]Fagerholm 使用分子量 10000 的木質磺酸鹽作為分散劑

分散 Si_3N_4 及 ZrO_2 的混合漿料。Sun[87]也曾用 NH_4PPA 作為分散劑成功將 Al_2O_3 及 ZrO_2 的混合漿料。

3-7-3 粉體表面改質法

對於多種粉體的系統，選擇一種適合的分散劑並不是十分容易。此時就可藉由不同粉體進行表面改質，使其具有相近的表面特性，進而實現多組成分系統的穩定性。實例中，有將奈米碳管表面 coating 一層 Al_2O_3 ，並成功將此粉体均匀混合於 AL_2O_3 奈米粉體中[88]。



第四章 介電理論

4-1 介電性質

所謂介電性，就是將材料放在一個外加電場中，其內部的自由電荷因受電場的作用（負電荷向正極端移動，正電荷向負極端移動）而產生極化的現象。極化現象的發生會對材料的介電特性產生影響，進而介電常數、品質因子、頻率溫度係數都會有所改變。

極化現象跟頻率具有密不可分的關係，依照頻率高低可分為四種不同的極化機制，如圖 4-1 所示：

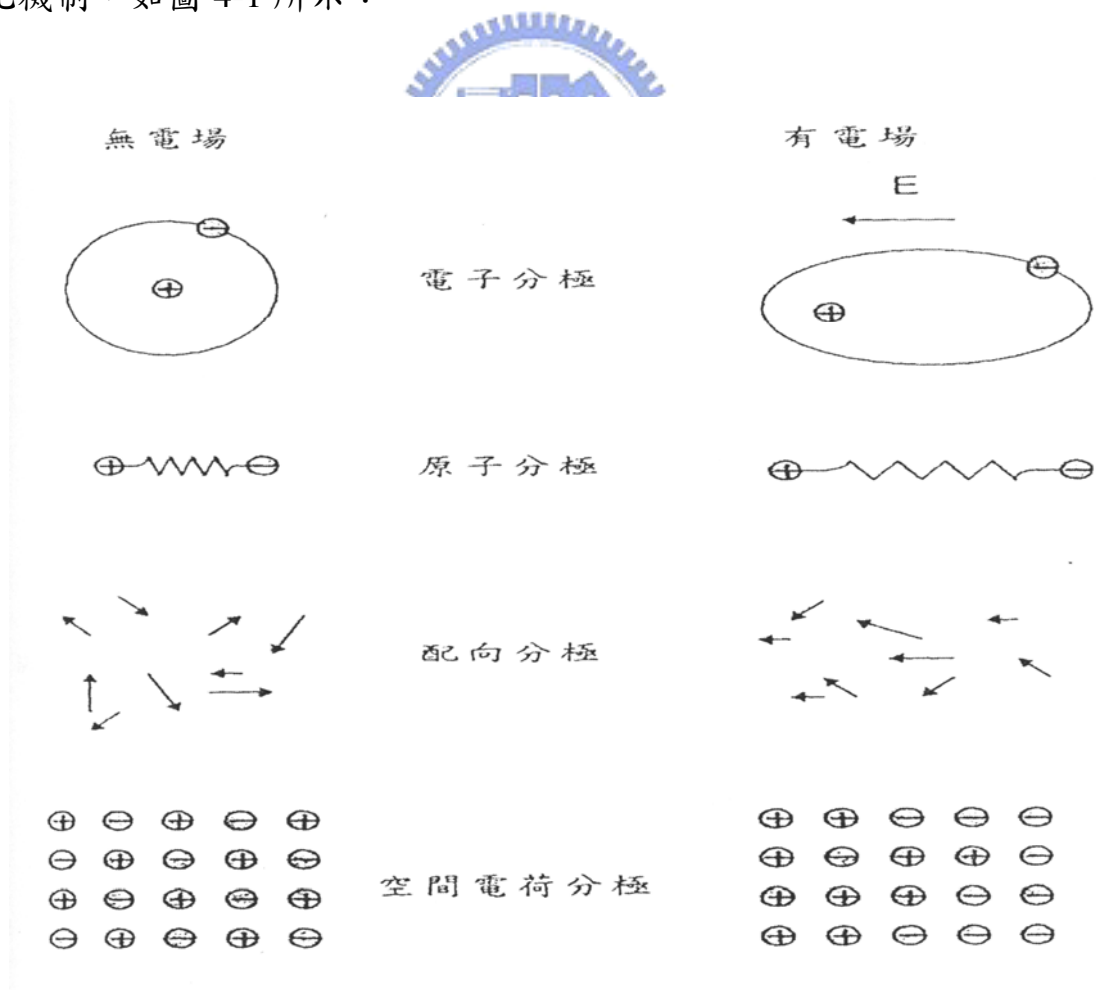


圖 4-1 材料的四個極化機制圖

偶極矩是一個很重要的數值即每一單位容積下的偶極能率(dipole moment)。當正、負電荷的中心不相疊時，則產生偶極能率於材料的內部，假定有一庫倫的一個電荷-Q，位於 1 公分的材料右端，另一庫倫的正電荷，處在材料的左端。當一電場(electric field)導入右方時，材料即產生能率(moment) 或稱扭矩 (torque)，且其值為 $\mu = Q d = 1.00 \text{ coul cm}$ 。因此，高分子的材料，由於電子、離子或分子帶電荷而產生雙極能率。又如在圖 4-2 中 H 原子和 F 原子由於電子雲包圍了 F 原子而游離了 H 原子成為質子，結果正電荷和負電荷的中心不一致而導致電的偶極增加，所以在分子內產生偶極能率。雖然每一個雙極的能率並不大，但整個材料的總合則變為可觀的現象。所以，介電常數 (dielectric constant)則用來表示材料分級的程度或者是絕緣的程度。

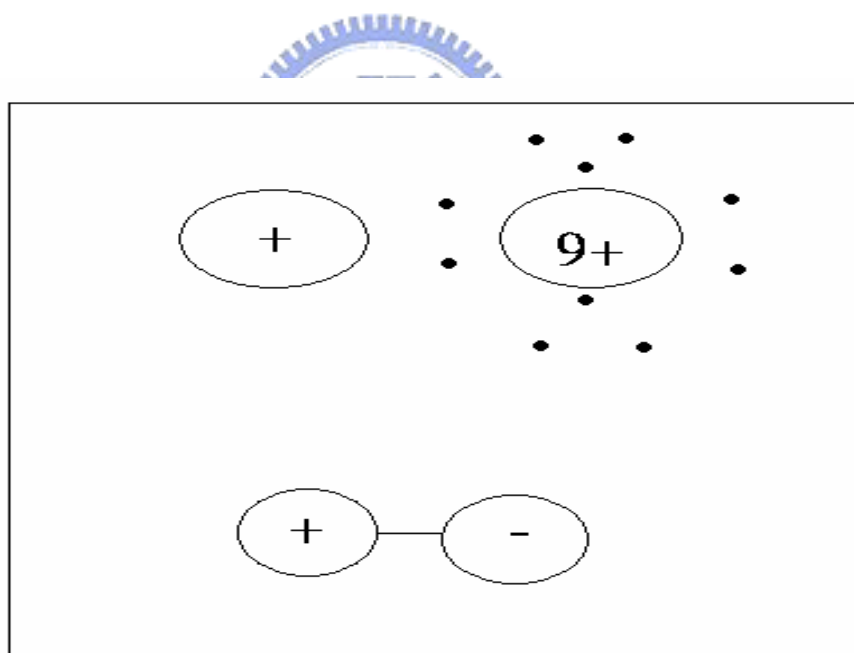


圖 4-2 HF 分子的雙極

1. 空間電荷極化 (Space Charge Polarization, P_S):

由於可移動的電荷或非出自一電極的電荷，受到界面的阻擾，或被拘留在材料中造成的。故又稱為界面分極 (Interfacial Polarization)，發生頻率範圍約在無線電波區($10^{-3}\sim 10^{-2}\text{Hz}$)。

2. 電偶極極化 (Dipole Polarization, P_d):

此種極化現象又稱為方向極化 (Orientation Polarization)。原子或錯離子中常常存在著不平衡的電荷分布，當受到外加電場作用時，這些電荷 (電偶極) 會隨電場方向平行排列，造成所謂的方向極化。頻率範圍約在無線電波區($10^3\sim 10^8\text{Hz}$)。

3. 離子極化 (Ionic Polarization, P_i):

亦稱為原子極化 (Atomic Polarization)。陽離子和陰離子產生相對位移所引起，發生頻率範圍約在紅外光區 ($10^9\sim 10^{13}\text{Hz}$)。

4. 電子極化 (Electronic Polarization, P_e):

原子內的電子雲因外加電場而偏向某一方向，此為所有材料均會發生的現象，發生頻率約在紫外光範圍 ($10^{14}\sim 10^{16}\text{Hz}$)。

材料的總極化率為上述四種極化機制的總合。當頻率增加至微波範圍時，空間電荷和電偶極兩種極化機制無法隨電場反應，跟不上頻率的變化而消失。此時離子極化及電子極化為主要機制，亦為決定材料介電特性的主要機構。

圖 4-3 顯示在頻率變化之下所存在的四種極化機制，在較低頻的時候，材料的雙極能率和空間電荷的機制都可存在，但是當頻率增加到了一定的程度時，因為雙極能率和空間電荷都跟不上頻率，就只剩下了原子和電子的極化存在，所以，一般的材料在頻率增加時，其介電常數也會呈現下降的趨勢。

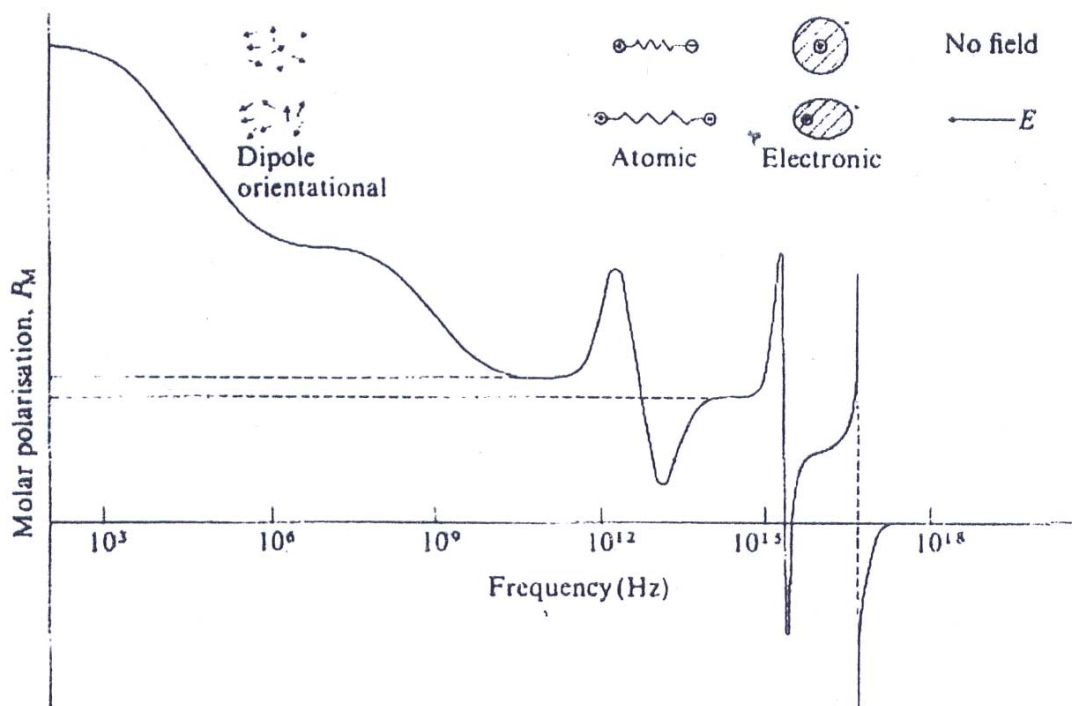


圖 4-3 極化機制與頻率之間的關係圖

介電常數的大小與材料的極化大小有關，且極化越大，介電常數也越大。所以在微波介電材料中，離子極化的能力決定介電常數的大小。考慮一個含有兩片面積為 A ，距離為 D 的金屬平板構成的電容器，此電容器在真空中具有一電容值 C_{vac} ：

$$C_{vac} = \epsilon_0 \left(\frac{A}{D} \right) \quad (1.1)$$

其中 ϵ_0 為真空介電常數，其值為 $8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$ 。

在金屬平板中放入一介電材料，此時極化現象產生的造成一電容 C

$$C = \epsilon \left(\frac{A}{D} \right) \quad (1.2)$$

其中 ϵ 為材料在平板中的介電常數。

將式 (1.2) 除以式 (1.1)，得

$$\frac{C}{C_{vac}} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon_r \quad (1.3)$$

這裡的 ϵ_r 即為相對介電常數。

高分子材料的介電常數，主要是由分子構造中的結合鍵的種類和排列的狀態所決定，例如像 PE、PP、PTTE 等聚合物，因為其分子的構造成對稱，所以不具有雙極性，所以其電子被牢固的固定在分子內，因此，雖然有電場存在，也很難使它移動而產生極化，所以它們的介電常數特別小。但是，如果像是一些熱固型的塑膠都屬於極性的聚合物 (polar polymer) 都極易產生極化而具有較高的介電常數。

然而低介電常數高分子材料，在很高的電場之下，會發生介電破壞 (dielectric break down)。一般的高分子材料需要在電場高達 1000 MW/m 以上的介電強度 (dielectric strength)，才會發生這種破壞現象。

高分子材料本身的介電強度相當於使分子共價結合中電子離化所需的能量。

當這種離子化的能量不被周圍分散的話，材料本身的溫度會增加，可能會引起熱破壞。此時介電破壞就會在比較低的電場下就發生。

而以上是根據在直流下所做的結論。材料若是處於交流的情況下，介電行為就變成動態的現象。

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$$

ϵ_r^* : 複數比介電常數

ϵ_r' : 動態比介電常數

ϵ_r'' : 動態損耗比介電常數

而 $\tan \sigma = \epsilon_r'' / \epsilon_r'$

$\tan \sigma$ 為介電常數的損耗切線 (loss tangent) 或損耗角 (loss angle)，或稱為散逸因素 (dissipation factor)。



高分子的交流介電性質，常以介電常數(ϵ_r')，和損耗切線 ($\epsilon_r'' / \epsilon_r'$)對頻率或者對溫度做圖來表示。頻率可以使用低的頻率到高的頻率。而溫度則可以從低溫至高溫。之前有先介紹過的 PP 及 PE，它們是屬於非極性的聚合物，它們的 $\tan \sigma$ 值極小，所以很適合應用於高頻之下；相反的，極性的聚合物就比較適合應用於低頻上。

圖 4-4 則是以 C=O 為例子，其 dipole moment 受到電場之後的影響。

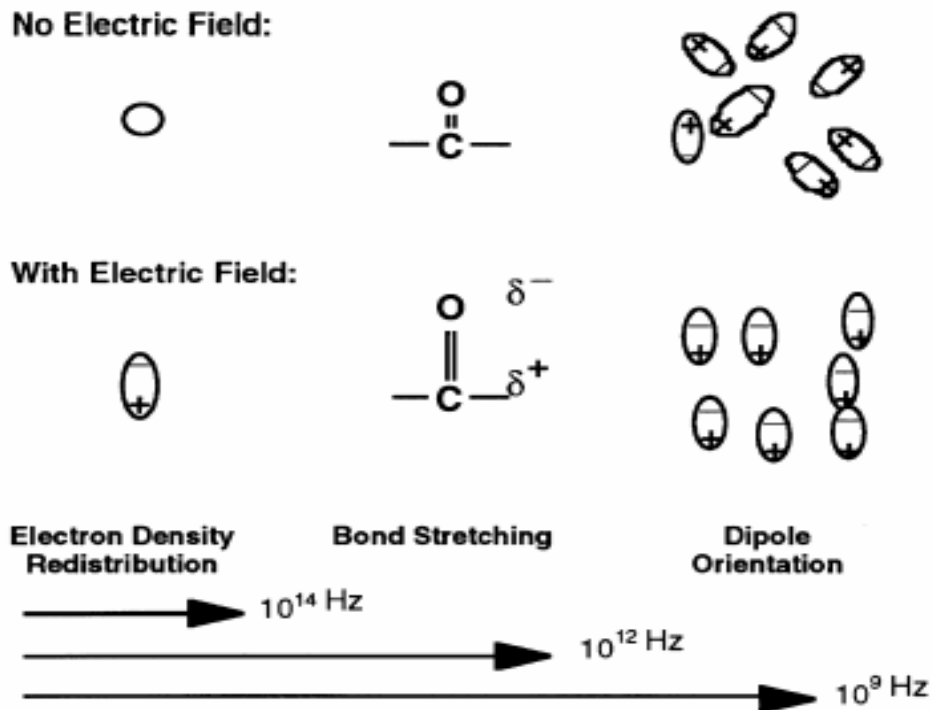


圖 4-4 以 C=O 為例子，其 Dipole moment 受電場之影響

4-2 $\alpha\beta\gamma$ 的鬆弛現象(relaxation) [89]

要研究高分子的介電行為，就必須要知道 α 、 β 、 γ -relaxation。由圖 4-5 可以看出，高分子的介電損失，以溫度為座標來做圖的話，大部分的高分子都會出現了三種鬆弛的現象，由低溫至高溫，依序是 γ ， β ， α -relaxation。

γ -relaxation：在現在的一般文獻上並沒有很令人滿意的解釋。

β -relaxation： 1.C-C 鍵的轉動。

2.部分的高分子鏈的運動。

3.環狀的構造。

α -relaxation： 1.Tg 點的影響。

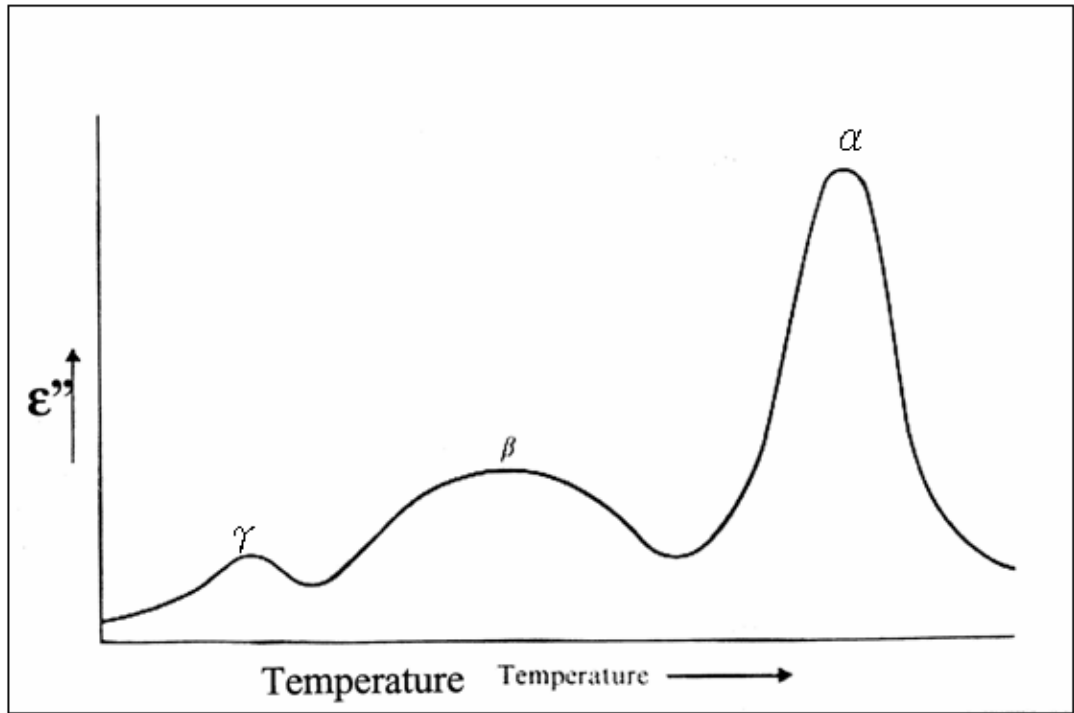


圖 4-5 高分子的介電損失與溫度之間的關係



第五章 聚醯亞胺/二氧化矽奈米複合材料

5-1 前言

以 4,4'-Oxydianiline (ODA) 單體及 4,4'-(4,4'-Isopropylidene-diphenoxy) bis (phthalic anhydride) (DPBA) 單體來合成聚醯亞胺，並添加表面被氟改質的奈米氧化矽複合材料已運用一個簡單的混合技術成功合成。有關熱性質及電性均進行有系統地探討。介電常數及介電損失都證實會隨著奈米二氧化矽或是被氟改質的二氧化矽添加而降低。經過實驗，添加表面被氟改質的二氧化矽可以得到介電常數 2.55 的聚醯亞胺複合材料。同時在熱性質的穩定上亦十分顯著提升，並提供一個有效及低成本的合成方法讓二氧化矽改質的聚醯亞胺可在微電子領域運用。



5-2 實驗流程

5-2-1 材料

奈米二氧化矽 編號 4720 (純度 99.9%，粒徑約 17nm) 台灣長春化工。4,4'-Oxydianiline (ODA) 單體 美國 Aldrich, 97% 及 4,4'-(4,4'-Isopropylidene-diphenoxy)bis(phthalic anhydride) (DPBA) 單體 美國 Aldrich, 97% 作為聚醯亞胺的先驅物。N,N-dimethylacetamide (DMAc, Tedia 99%) 作為溶劑。

4'',4''''-(Hexafluoro-isopropylidene)bis(4-phenoxyaniline) (6FBPA, Aldrich, 97%) 作為奈米二氧化矽表面的改質添加劑。ODA、DBPA 及 6FBPA、BISAF 單體結構，及其反應機制如圖 5-1 所示。

5-2-2 聚醯亞胺-奈米二氧化矽 的備製

四組不同重量百分比 3, 5, 10, 15wt% 之奈米二氧化矽膠狀溶液添加於聚醯亞胺備製。首先，奈米二氧化矽膠狀溶液先溶於 3g 的 DMAc 溶劑混合 15 分鐘 (A 燒杯)，第二步驟，取 1 毫莫耳的雙胺 (ODA, $C_{12}H_{12}N_2O$) 溶於 1.5g 的 DMAc 混合 15 分鐘 (B 燒杯)。然後 A, B 燒杯混合攪拌 24 小時。第三步驟，取 1 毫莫耳的雙酸酐 (DBPA, $C_{31}H_{20}O_8$) 溶於 1.5g 的 DMAc 混合攪拌 15 分鐘 (C 燒杯)。C 燒杯的溶液倒入 A+B 燒杯中再混合攪拌 24 小時。奈米複合材料薄膜的製作，是取 3 毫升的最終混合溶液，塗佈於 50mm x 50mm 的玻璃片上。置入高溫爐進行熟化成型作業，熱處理的程序是：30 分鐘由室溫到 80°C，80°C 持溫 2 小時，5 小時由 80°C 升溫到 200°C，2 小時由 200°C 升溫到 300°C，最後 300°C 持溫 45 分鐘，之後自然冷卻至室溫。

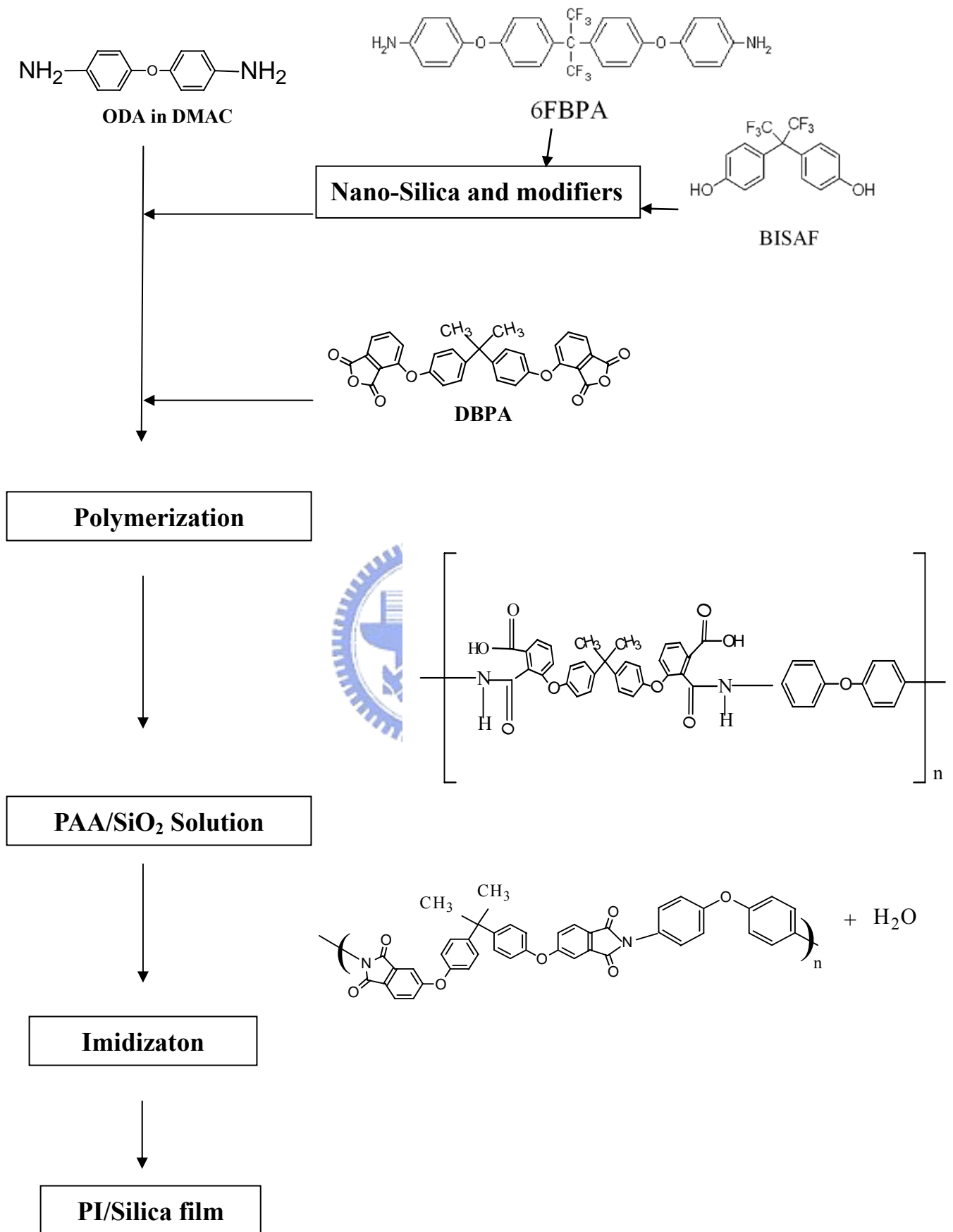


圖 5-1 PI-Silica 奈米複合材料的反應機構

5-2-3 聚醯亞胺-氟化調節之奈米二氧化矽的備製

聚醯亞胺混合 15wt% 的奈米二氧化矽選為進一步研究的材料，不同重量百分比的 6FBPA 或是 BISAF (1,3,5,10 wt% 相對於 PI) 加入已溶於 3g DMAc 溶劑的奈米二氧化矽溶液中，攪拌 15 分鐘 (A 燒杯)。第二步驟，取 1 毫莫耳的雙胺 (ODA, $C_{12}H_{12}N_2O$) 溶於 1.5g 的 DMAc 混合 15 分鐘 (B 燒杯)。然後 A, B 燒杯混合攪拌 24 小時。第三步驟，取 1 毫莫耳的雙酸酐 (DBPA, $C_{31}H_{20}O_8$) 溶於 1.5g 的 DMAc 混合攪拌 15 分鐘 (C 燒杯)。C 燒杯的溶液倒入 A+B 燒杯中再混合攪拌 24 小時。這合成溶液將使用與 5-2-2 相同的熱處理程序。為了標示的便利性，PI 添加 Silica 並用 6FBPA 改質的試片，用 PI-15%SiO₂-F 來表示其一系列的試片。PI 添加 Silica 並用 BISAF 改質的試片，以 PI-15%SiO₂-B 來表示其一系列的試片。

5-2-4 奈米複合材料的特性分析

穿透式電子顯微鏡 (TEM) 是 JEOL-2110 機型，使用 120 kV 之加速電壓，試片需先以微切片機切成約 $75\pm 15\text{nm}$ 的厚度並置於銅網中。傅立葉轉換紅外光譜儀 (FTIR) 使用 BIO-RAD FTS-7 系統，掃瞄解析度 $4.0/\text{cm}^{-1}$ ，範圍是於室溫下 400 到 4000cm^{-1} 。熱重分析儀 (TGA) 及熱差分析儀 (DSC) 是 Mettler-Tolodo TGA/SDTA 851 型，於大氣環境中掃瞄速率為每分鐘 10°C ，範圍由 30°C 到 900°C 。機械分析儀 (DMA)，是使

用 DuPont TAQ800 機型，升溫速率為每分鐘 3°C，頻率為 1Hz。介電常數是以 Agilent 4284A 機型量測，量測範圍為 1 kHz 到 1MHz，溫度範圍為 35°C 到 150°C。介電量測的試片製作規格，是直徑 16mm，厚度約為

100±5 μm。介電常數公式是 $C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}$ 其中“ ϵ_0 ”是真空介電常數 8.85×10⁻¹² F/m。“A”是指電極的面積，“d”是試片的厚度。

5-3 結果與討論

5-3-1 FTIR

本研究所合成的 PI 是用 ODA 及 DBPA 兩種單體合成，因為 ODA 及 DBPA 單體比含氟的單體便宜。構想是以 6FBPA 及 BISAF 兩種微量的含氟單體來對 SiO₂ 表面進行改質，並強化 SiO₂ 與 PI 的界面強度。圖 5-2

(a) 為 PI 添加 15wt% 的 SiO₂ 並以 6FBPA 及 BISAF 改質過的試片進行 FTIR 低於 2000cm⁻¹ 的圖譜，其中 745cm⁻¹ 是 PI imide 環的特徵峰，1382cm⁻¹ 是 C-N 的特徵峰，1550cm⁻¹ 是 aromatic C=C 的特徵峰，1720cm⁻¹ 及 1781cm⁻¹ 是 C=O 的特徵峰[90-92]，Si-O-Si 的網狀結構在 1130cm⁻¹ 是 Si-O-Si asymmetric stretching 特徵峰及 1077cm⁻¹ 是 Si-O-Si vibration 特徵峰，矽烷醇 Si-OH 是出現在 1020cm⁻¹ 的特徵峰。表 5-1 綜整了所有特徵峰所代表的鍵結吸收特徵峰。這些吸收峰都顯示出 Silica 有矽烷醇

Si-OH，而且 PI-silica 也在其界面產生矽烷醇 Si-OH。1180-1320 cm^{-1} 是 C-F₃ 的官能基[93]，對於添加 6FBPA 單體的圖譜（PI-15% SiO₂-F 系列試片）十分明顯，但是添加 BISAF 單體的圖譜（PI-15% SiO₂-B 系列試片）就不是很明顯，這個原因可能與其分散性有關，由 TEM 照片中可以作出判斷。C-F₃ 的分佈在 PI-15% SiO₂-B 系列試片中應該不是很均勻。

表 5- 1 IR 紅外光吸收光譜各特徵峰所表示的鍵結

Frequency	Source	Assignment
745	PI	Imide-ring
1020	SiO ₂	Si-OH
1077 and 1130	SiO ₂	O-Si-O
1180 and 1320	6FBPA, BISAF	C-F ₃
1377 and 1382	PI	C-N
1550	PI	C=C
1720 and 1781	PI	Asymmetric/symmetric imide C=O stretching

另外超過 2500 cm^{-1} 的 IR 光譜，是在圖 5-2 (b) 表示，其中 O-H 及 N-H 鍵結是出現在 3200-3500 cm^{-1} 的特徵峰[94]，其中 PI-15% SiO₂-F 系列試片的 N-H 鍵結出現在 3400-3600 cm^{-1} 的特徵峰，其強度比 PI-15% SiO₂-B 系列試片要強，這表示其胺基 (-NH₂) 在 PI 反應中產生新的 N-H 鍵結。因此對於 6FBPA 而言就不只是物理的混合，同時也有強大的鍵結。[95]對於 6FBPA 而言其兩端的 amine 因為氫鍵的原故而呈現部份的正電

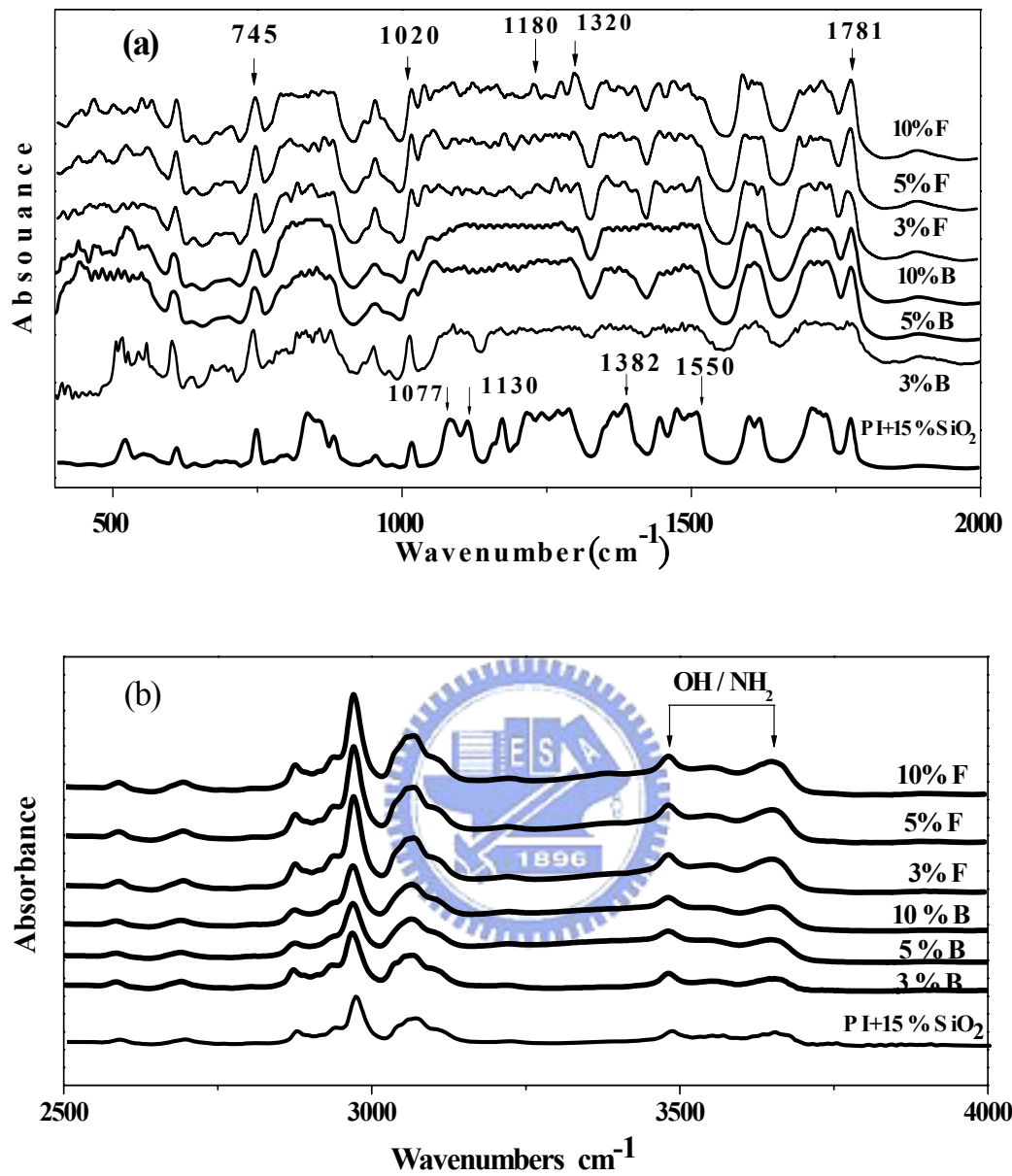


圖 5-2 (a)(b) PI 以 6FBPA (F) and BISAF (B) 改質的 FTIR 紅外光譜 , 底部曲線是 PI-15%SiO₂

性，特別是在溶液被移除而失去電荷平衡時。對於PI的聚合反應而言，6FBPA同時也是一個反應的化學成份，因此可以提供另一個鍵結。所以，對於PI的反應而言，6FBPA具有兩種功能，其一是讓silica的膠體穩定，另一個功能提供中間產物PAA及最終PI成形的化學作用。反觀BISAF的改質就無法提供這兩種功能，因為BISAF的兩端是OH基，只能提供與silica的氫鍵結。

5-3-2 TEM

TEM照片如圖5-3(a)~(c)，(a)是PI添加5wt%奈米二氧化矽，(b)是PI添加15wt%奈米二氧化矽並以10wt%6FBPA進行改質，(c)是PI添加15wt%奈米二氧化矽並以10wt%BISAF進行改質。TEM照片中淺色為PI，灰黑色點是奈米二氧化矽粒子。由圖(b)顯示其分散的狀況比(a)、(c)來得均勻，尤其(c)以10wt%BISAF進行改質，其粒子形成較大的聚集。由TEM的照片觀察，奈米二氧化矽粒子的大小約為20奈米左右，與供應商所提供的規格相符。這樣的結果，清楚顯示表面改質對奈米二氧化矽粒子均勻分散扮演十分重要的角色。如先前的討論，6FBPA的改質對於PI/Silica奈米複合材料提供兩種的鍵結功能，而BISAF只提供與silica的氫鍵結，所以圖5-3(b)、(c)的TEM照片就呈現不同的分散狀態。

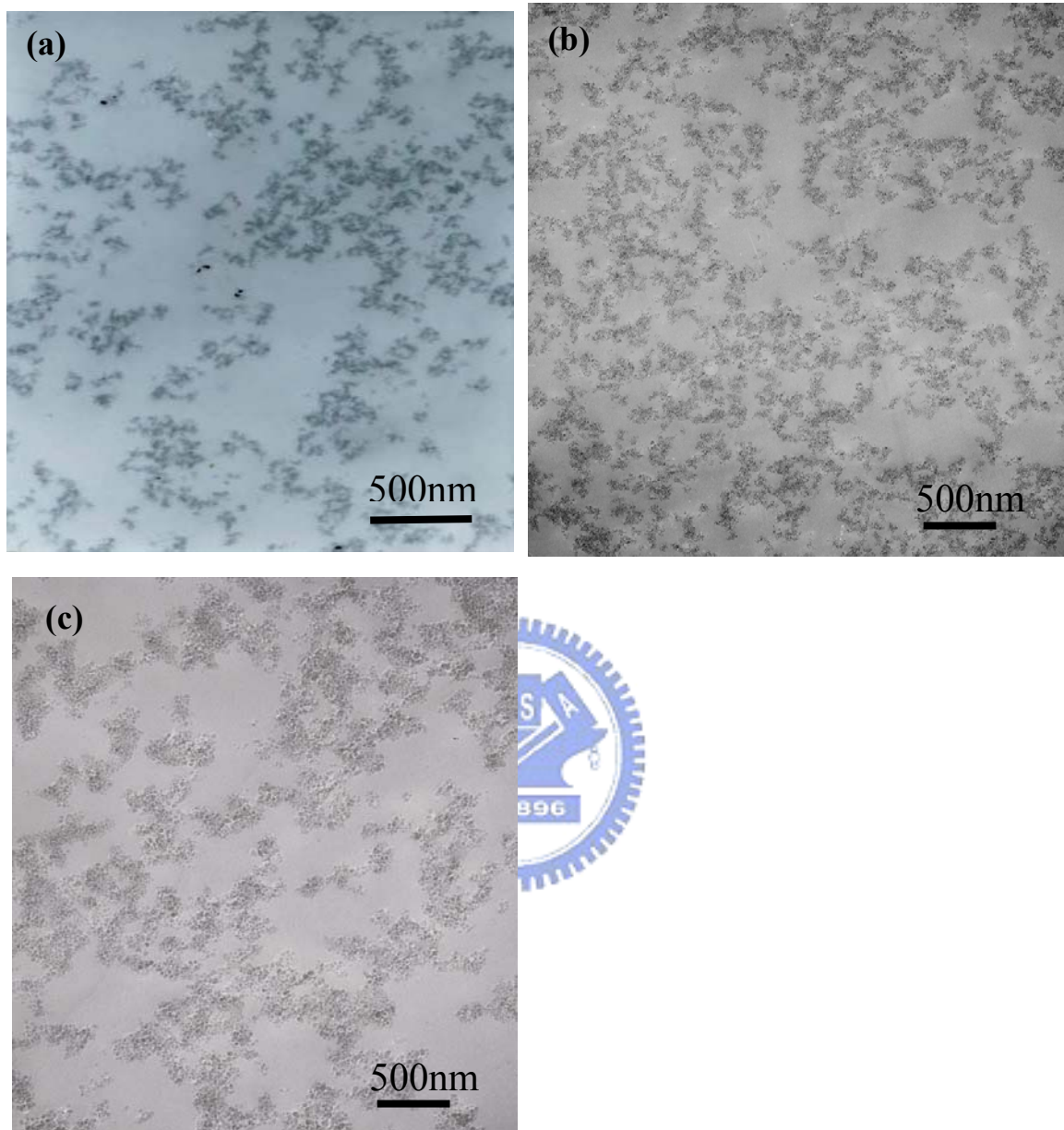


圖 5-3 TEM 照片 (a)PI-5%SiO₂, (b) PI-15%SiO₂-10%F, and (c) PI-15%SiO₂-10%B,

其中 (b)PI-15%SiO₂-10%F 其奈米添加的粒子有較佳的分散

5-3-3 熱分析

有關 PI 及 PI 添加奈米二氧化矽的熱分解曲線，如圖 5-4 (a) (b) 所示。圖 (a) 是未經改質的曲線，圖 (b) 是經添加 6FBPA 氟化改質的曲線。圖 (a) 顯示熱分解溫度 (Td) 曲線，添加奈米二氧化矽的曲線均比純 PI 的熱分解曲線 (曲線 B-E) 為高，且隨著增加添加的奈米二氧化矽，熱分解溫度也隨之提高。曲線 A 到 E 的熱分解溫度分別為，494.4、499.1、501.4、504.2、508.3。添加 15wt% 奈米二氧化矽的熱分解溫度比純 PI 的熱分解溫度高出約 14°C。這個結果顯示，奈米二氧化矽的添加確實對於 PI 的熱分解溫度產生顯著的提昇。圖 (b) 是經氟化改質的曲線，由曲線 B 到 E 其熱分解溫度分別為 508.2，511.2，512.8，509.5。如表 5-2 所示，是根據實驗結果添加含氟的單體作為奈米二氧化矽表面改質劑的 PI，其熱分解溫度 (TD) 的總結。其含氟單體改質添加量增加，對於其熱分解溫度 (TD) 的提升十分有限，故我們可能推斷含氟的單體作為奈米二氧化矽表面改質劑，對於其熱分解溫度 (TD) 並未有顯著且大幅的改善。

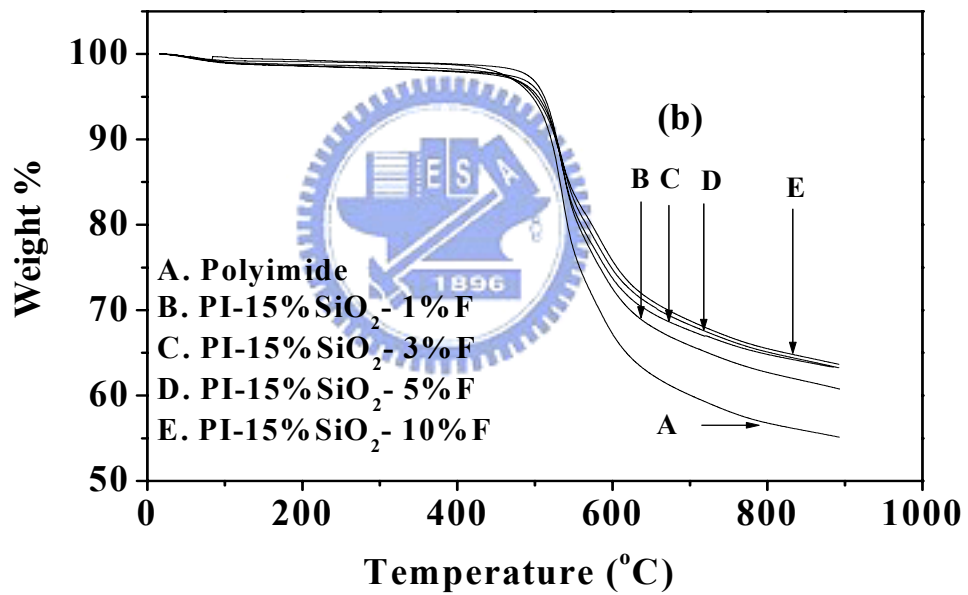
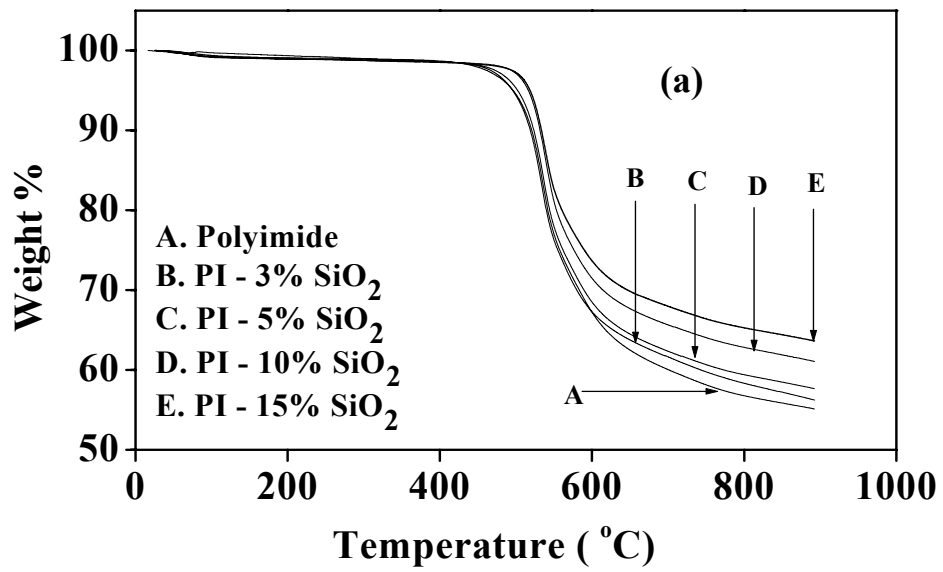


圖 5-4 (a) PI 添加不同重量百分比 silica, (b) PI 含 15% silica ,並添加不同重量百分比 6FBPA 改質之熱重分析儀圖譜

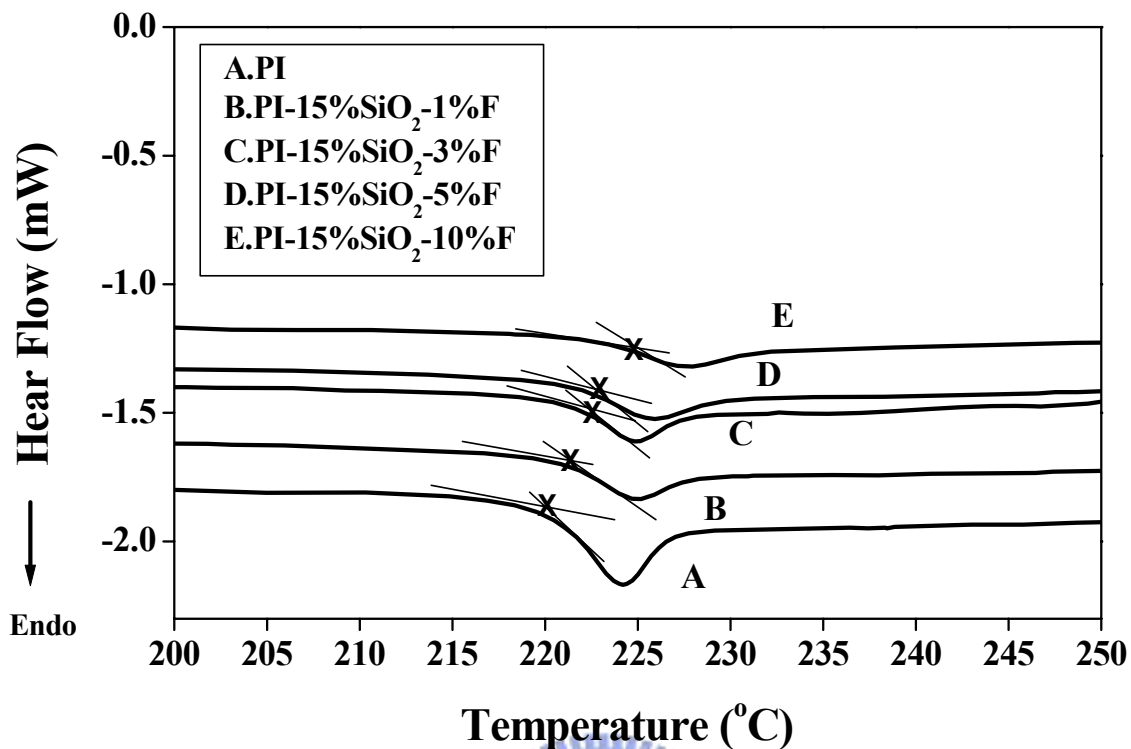


圖 5-5 純 PI 及 PI 含 15% silica 以不同重量百分比 6FBPA 改質之 DSC 圖譜

DSC 分析儀的熱分析結果於圖 5-5 中表示，純 PI 的放熱峰約是在 223.9°C 出現，此溫度可視為 PI 的玻璃轉換溫度 (T_g)。由圖 5-5 中可以看出由曲線 A 到 E，各玻璃轉換溫度為 223.9、219.9、221.5、222.7、223.5 及 224.9°C。結果得知，添加 6FPBA 可使玻璃轉換溫度 (T_g) 提升是明顯的。增加的幅度比實驗儀器誤差±0.3°C 來得大。PI-15% SiO₂-F 系列及 PI-15% SiO₂-B 系列試片，其 DSC 及 DMA 所測得的玻璃轉換溫度 (T_g) 在表 5-2 中有清楚比較。由表 5-2 的結果得知，純 PI 與 PI-15wt% silica 的玻璃轉換溫度 (T_g) 差異不大。圖 5-6 (a) 是 PI-15% SiO₂-F 系列的儲存模數，明顯比 PI 及 PI-15% SiO₂ 的儲存模數來得高。圖 5-6 (b) 是 PI-15%

SiO₂-F 用 tanδ 所測得的玻璃轉換溫度 (T_g)，很明顯地添加 6FBPA 單體來進行改質，對於玻璃轉換溫度 (T_g) 有提升的作用，因此研判，6FBPA 的添加對於奈米 silica 表面的改質，對於玻璃轉換溫度 (T_g) 仍有影響，推斷應是經 6FBPA 氟化改質的 silica 限制了高分子的轉動[33-39]。

表 5-2 PI-silica 之相關熱性質分析列表

Sample	SiO ₂ content	modifier content	T _d (°C) ^a	T _g (°C) ^b	T _g (°C) ^c Tan δ
Polyimide	0	0	494.4	219.9	236.2
PI-3%SiO ₂	3%	0	499.1	-	-
PI-5%SiO ₂	5%	0	501.4	-	-
PI-10%SiO ₂	10%	0	504.2	-	-
PI-15%SiO ₂	15%	0	508.3	220.2	237.2
PI-15%SiO ₂ -1%F	15%	1% 6FBPA	508.2	221.5	238.5
PI-15%SiO ₂ -3%F	15%	3% 6FBPA	511.2	222.7	239.4
PI-15%SiO ₂ -5%F	15%	5% 6FBPA	512.8	223.5	241.3
PI-15%SiO ₂ -10%F	15%	10% 6FBPA	509.5	224.9	245.5
PI-15%SiO ₂ -3%B	15%	3% BISAF	509.4	-	-
PI-15%SiO ₂ -5%B	15%	5% BISAF	511.2	-	-
PI-15%SiO ₂ -10%B	15%	10% BISAF	512.5	222.3	241.5

a: 資料由 TGA 取得

b: 資料由 DSC 取得

c: 資料由 DMA 取得

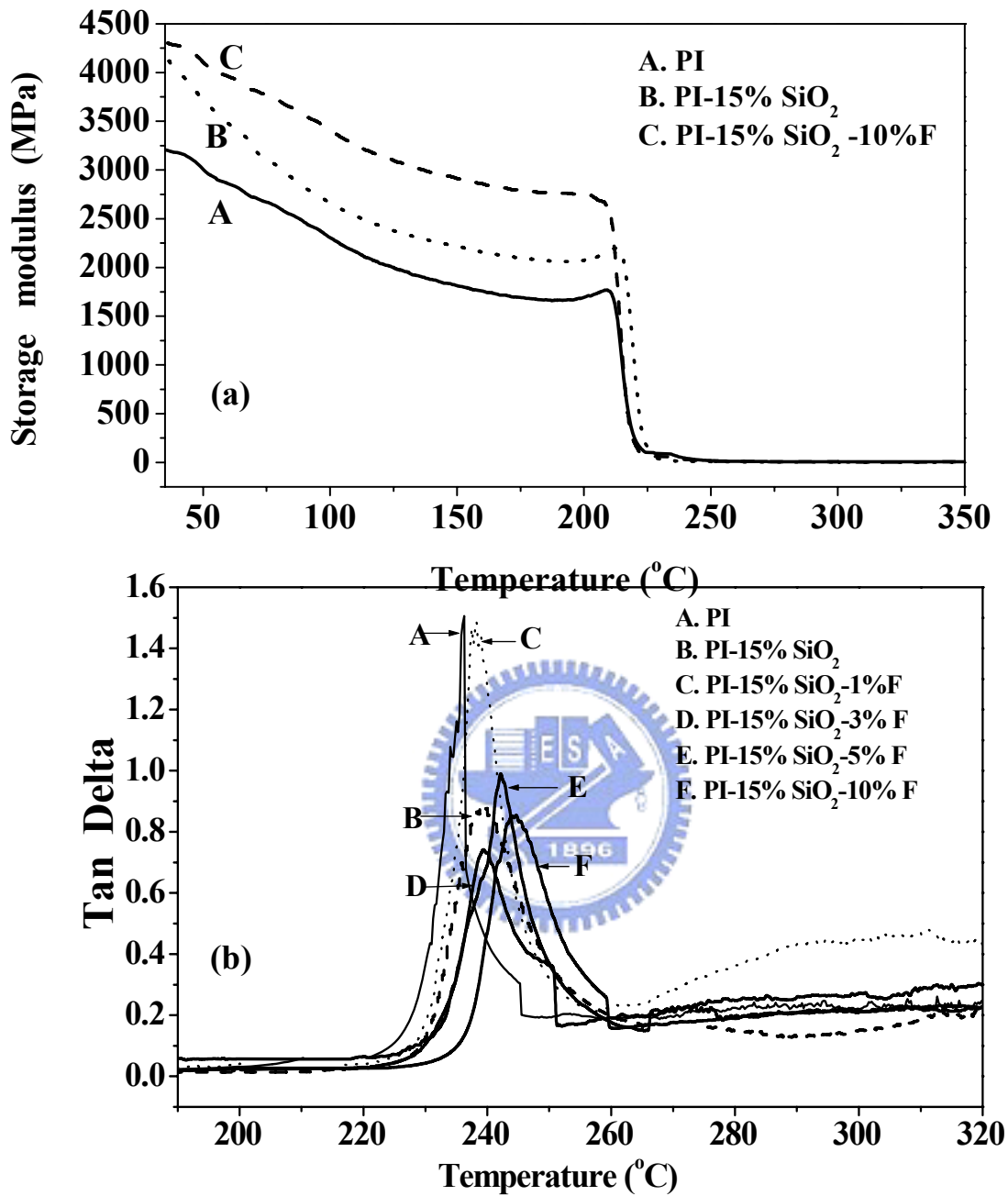


圖 5-6 純 PI 及 PI-15%SiO₂F 含 6FBPA 之 DMA 圖譜 (a) 儲存模數 storage modulus G' , and (b) $\text{Tan } \delta$.

5-3-4 電性分析

如圖 5-7 所示，純 PI 的介電常數在 1M Hz 下約為 3.2~3.4 之間，並會隨溫度上昇而微幅下降。當添加 SiO₂ 到 PI 之中，則介電常數在高溫時最低可達 2.9 (添加 15wt% SiO₂ 時)，介電常數的降低可能導因於 SiO₂ 的加入增加與 PI 產生許多界面，並增加其不純度所致。

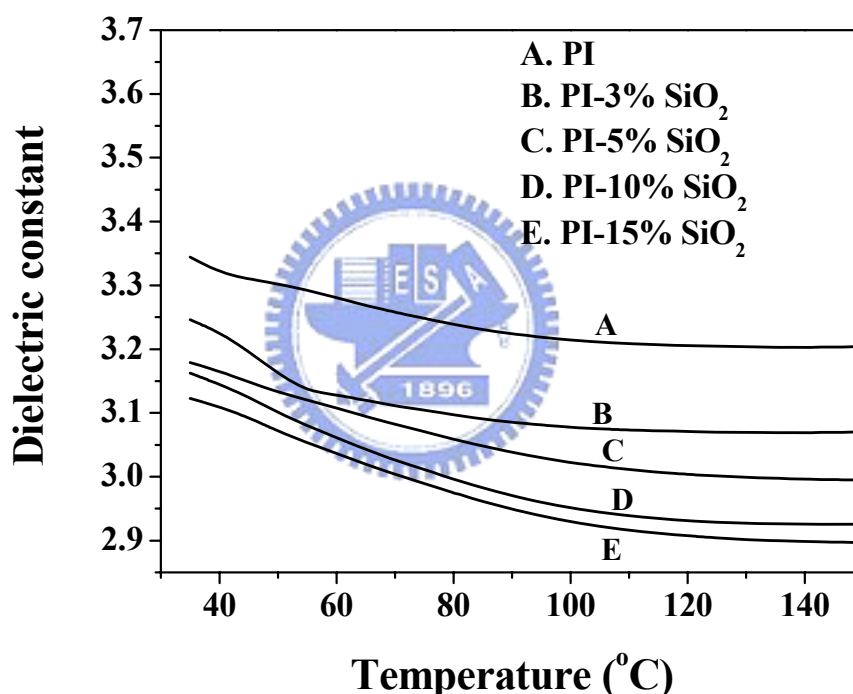


圖 5-7 PI-silica 不含氟系列，隨溫度變化之介電常數圖譜 (1MHz 下量測)

圖 5-8 (a) 所示是 PI-15wt% SiO₂ 並加含氟的奈米複合材料所量測的介電常數。很明顯添加 6FBPA 的單體使介電常數達到更低。圖 5-8 (a) 所示的介電常數約為 3.1~2.55，其造成的原因是添加 1wt% 到 5wt% 的含

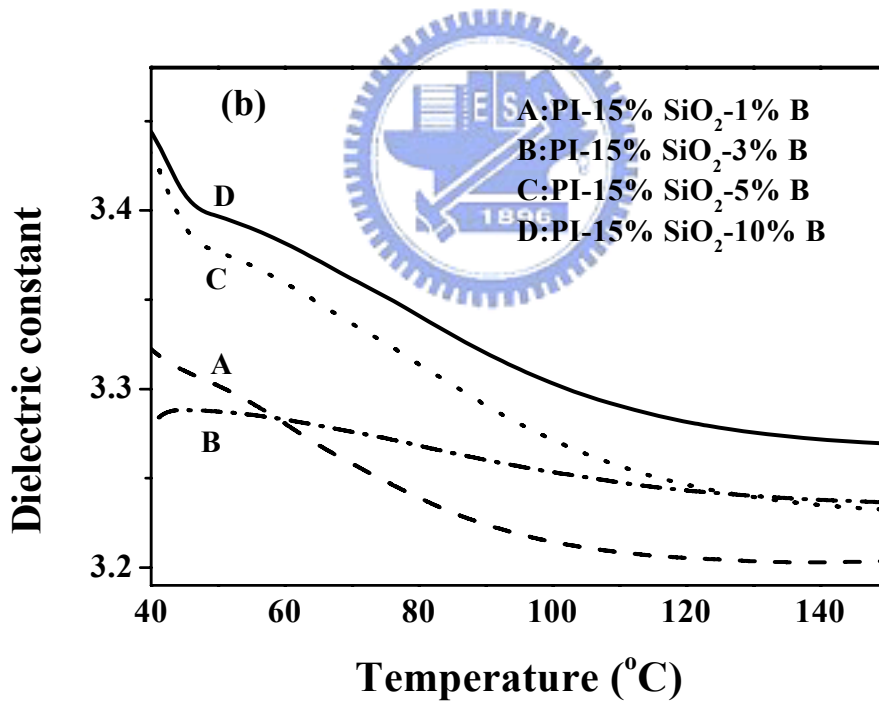
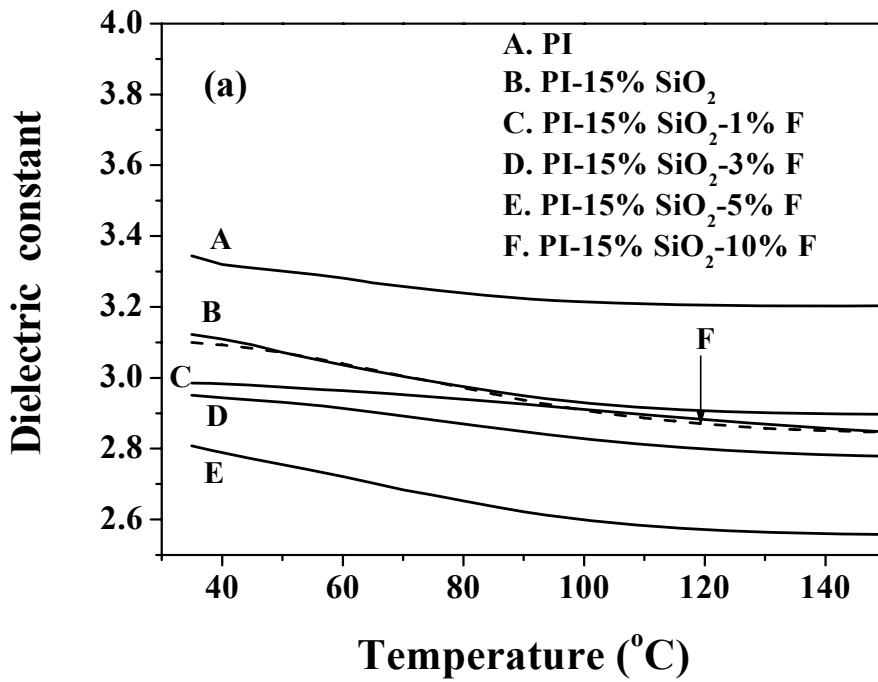


圖 5-8 在 1MHz 下 (a) 純 PI 及 PI-15%SiO₂-F 系列 (b) the PI-15%SiO₂-B 系列其介電常數

氟單體。不過當 6FBPA 的添加到 10wt%時其介電常數就會下降到 3.1~2.9。當含氟單體添加過量至 10wt%後，整個 PI-SiO₂ 15wt%薄膜的品質就變硬且脆，其均勻度及韌性就變差。

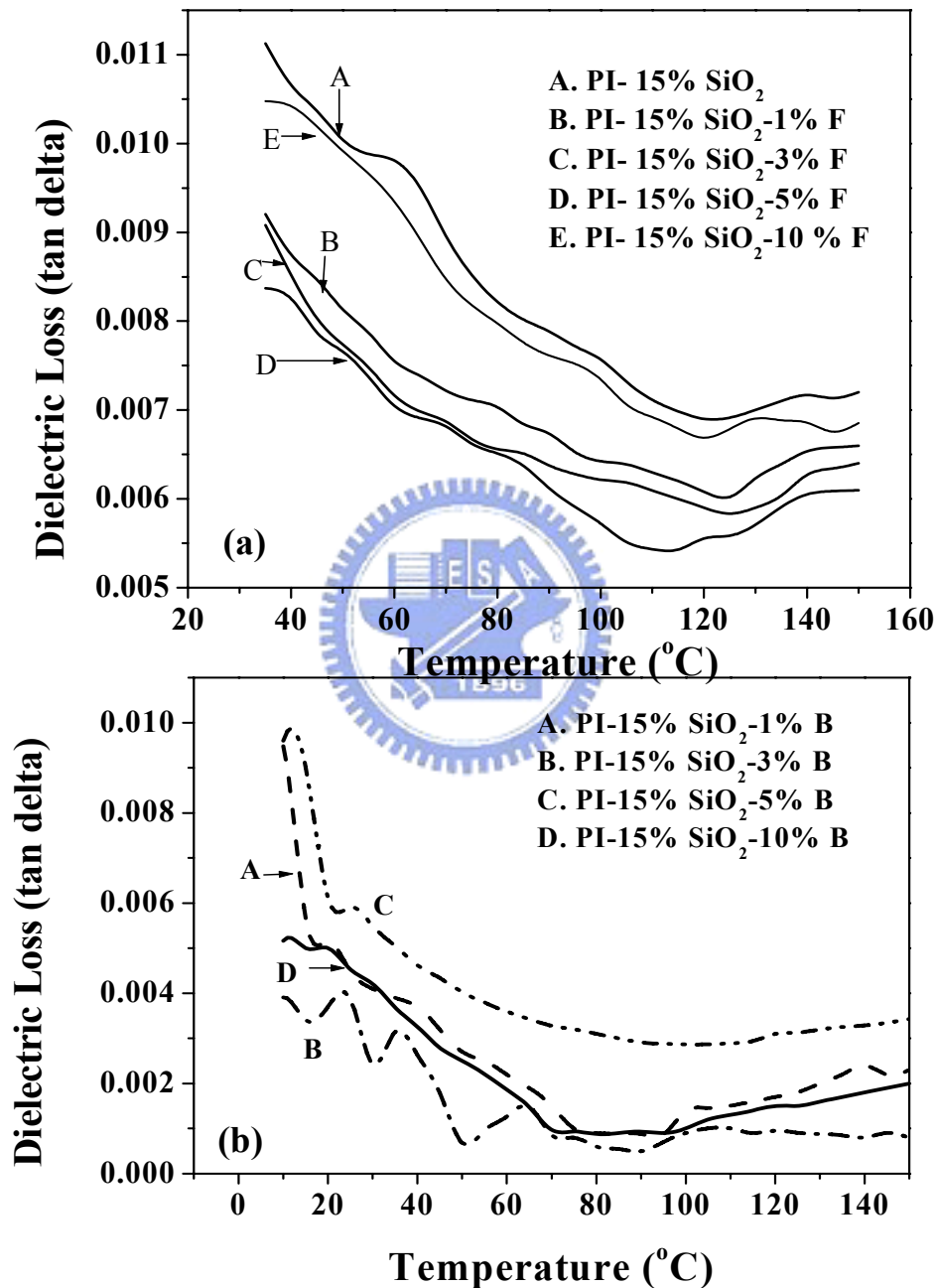


圖 5-9 在 1MHz,PI-Silica 系列(a) 以 6FBPA 改質,(b)以 BISAF 改質

之介電損失

添加 BISAF 含氟單體的 PI-SiO₂ 15wt% 薄膜其介電常數在 3.45~3.2 之間，比純 PI 的介電常數略高其結果如圖 5-8 (b) 所示，介電常數並未因添加 BISAF 而有明顯下降。兩種含氟單體 6FBPA 及 BISAF 的添加對於介電損失的影響是溫度上昇其介電損失就會下降，結果如圖 5-9 (a) (b) 所示。圖 (a) PI-SiO₂ 15wt% 添加 6FBPA 系列試片，其介電損失是隨 6FBPA 單體的添加量增加而減少，除了添加超過 10wt% 之外。這個結果也與介電常數的趨勢一致。對於圖 (b) PI-SiO₂ 15wt% 添加 BISAF 系列試片，雖然介電損失也很低，不過並不如與添加 BISAF 之趨勢明顯。圖 5-10 十分清楚比較了純 PI、PI-5wt% 6FBPA、PI-15wt% SiO₂ 及 PI-15wt% SiO₂-5wt% 6FBPA 之介電常數。這個結果顯示 PI-15wt% SiO₂-5wt% 6FBPA 對於低介電材料而言，是一個十分吸引人的結果。

在以往的研究中，要達到低介電常數的 PI 都要使用昂貴的含氟單體。本研究結果顯示，使用微量的含氟單體來對奈米 SiO₂ 進行表面改質，也可以達到低介電 PI 材料的需求。添加奈米 SiO₂ 在 PI 中使其介電常數降低，主要是因為 SiO₂ 及 PI 之間的接觸介面增加所致。也就是說在 nano SiO₂ 均勻分佈的狀況下，會造成更多的不純度或是自由體積增加，如此使其彼此的接觸界面增加。純 SiO₂ 的介電常數約為 3.8~4 之間，比起純 PI 的介電常數略高。按理而言，PI 添加 SiO₂ 應該會使介電常數增加，不過粒徑變為 nano 時，當粒徑低於 20nm 時（表面積/體積 = 0.3 nm⁻¹），其

表面積的作用就變得明顯。在本研究中，是使用 17nm 的粒徑造成自由體積增加，也由於矽烷醇基的存在讓 SiO_2 表面可以被改質。一般而言，非均勻的分佈將使得複合材料的分子對稱性降低，因此也會影響其介電性質。由圖 5-8 (b) 中得知添加較多的 BISAF 含氟單體，並不保證使介電常數明顯下降。含氟的 SiO_2 是否均勻分佈，在低介電高分子奈米複合材料中扮演十分重要且關鍵的角色。在此基礎上，要達成更低介電的要求，其自由體積的機構顯然比含氟機構要來得重要。

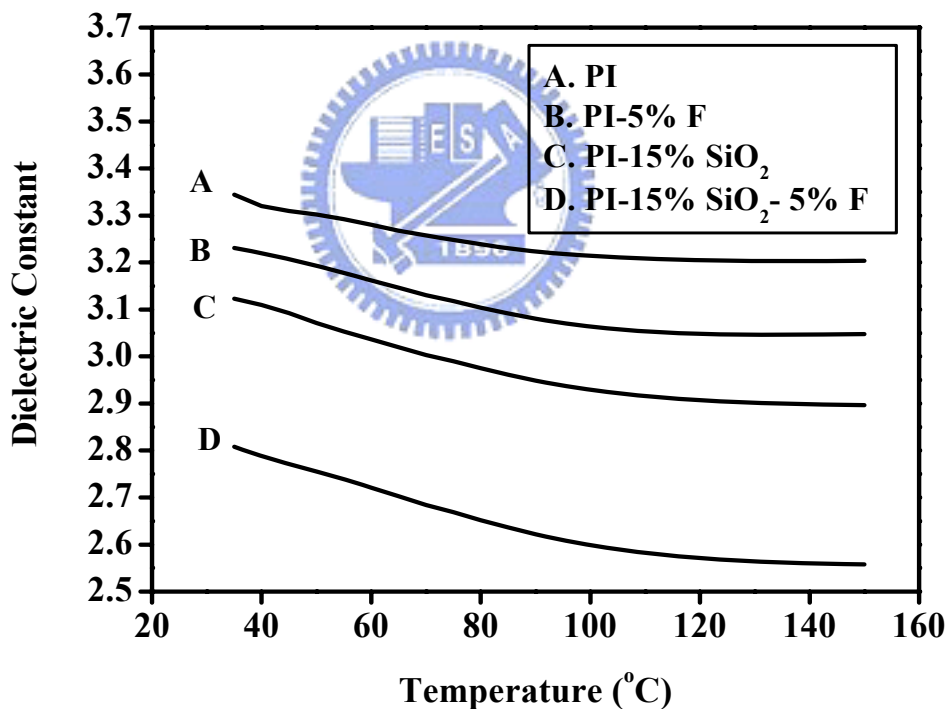


圖 5-10 純 PI 及 PI-Silica 系列介電常數，“A”曲限:純 PI,“B”曲線:PI 添加 5wt%6FBPA(無 silica 奈米粒子),“C”曲線:PI-15%SiO₂(無 6FBPA 改質), 及曲線“D”:PI-15%SiO₂ 以 5wt%6FBPA 改質 (1MHz 下量測)

5-4 結論

一系列含氟的 PI- SiO₂ 奈米複合材料已合成。藉由 nano- SiO₂ 及含氟單體 6FBPA 對於 SiO₂ 的表面改質，PI 薄膜的介電常數明顯降低。含氟的 6FBPA 單體，可提供均勻分佈的 PI- SiO₂ 薄膜。但添加含氟 BISAF 單體並未有明顯改善。藉實驗證明，經氟化表面改質的 SiO₂ 若能均勻分佈於 PI 時，將會增加其缺陷及接觸界面，因而造成自由體積增加，如此可使介電常數明顯下降。



第六章 聚醯亞胺/多層碳管奈米複合材料

6-1 前言

奈米碳管因為其特殊的結構，及獨特的電性、機械特性而吸引科學家的目光。多層奈米碳管(Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites, MWNTs)被應用於複合材料來改善電性及強化其機械性質。與傳統的強化物例如玻璃纖維比較，奈米碳管因其巨大的深寬比而有較大的效能。但是，如何讓十分容易聚集的奈米碳管達到均勻分散都是一個十分困難的問題。相分離會導致不均勻的分散，因而使複合材料的性質劣化。因此必需對於奈米碳管進行必要的處理，以便其在高分子的基材中可以均勻分佈。最主要的議題是在合成的過程中，如何讓碳管均勻分佈並使奈米碳管與高分子基材產生結合及濕潤。藉由溶液中凝膠/結晶化的製程，Matsuo 等人製作出 Polyethylene/MWNTs 及 polyacrylonitrile/MWNTs 高機械強度的奈米複合材料，但是此種製程十分複雜且精密。要達到奈米碳管於高分子中均勻的分佈，可使用化學及混合的方式來處理奈米碳管。藉由強酸來處理奈米碳管，發現其可以溶於氯化物 (amide) 的溶劑中。奈米碳管經由強酸的處理會在表面產生羧基(carboxyl)及羥基(hydroxyl)兩種官能基，此兩種官能基會增加碳管及高分子基材的表面附著性，並使碳管可於高分子基材中均勻分佈。Zhu 等人發現添加奈米碳管可以增加 PI 的機械性質、熱性質、電性等。Zhu 也提出

PI 添加奈米碳管會因為先前的酸處理而使熱穩定性會些微下降。研究顯示添加 5wt% 的奈米碳管會使 PI 的拉伸強度提升 40%。但 Jiang 也提出添加奈米碳管對於 PI 的機械性質並無顯著改善。一般認為在分子添加奈米碳管的系統中，機械性質被預期會有一些提升的作用，因此有必要在此系統中作更深入的研究。除此之外，有關高分子及奈米碳管的系統中對於介電及 TEM 並沒有深入的研究。本研究將 PI 添加奈米碳管（由 0.25wt%~15wt%）有深入的探討，包含其機械性質、熱性質、吸水性、導電性及介電性等性質。

6-2 實驗流程

本實驗之多層奈米碳管（MWNTs）是由 Carbon Solutions 公司購得，其外徑為 40~60nm，長度為 0.5~500 μm 。奈米碳管需先經超音波酸洗，酸液是硫酸及硝酸混合比例為 3:1，於 45°C 的溫度下震盪 24 小時。之後使用去離子水清洗並進行離心處理，最後於 80°C 的真空烘箱中乾燥 24 小時。材料部份是以 4,4'-Oxydianiline（ODA）單體 美國 Aldrich, 97% 及 4,4'-(4,4'-Isopropylidene-diphenoxy)bis(phthalic anhydride)(DPBA) 單體 美國 Aldrich, 97% 作為聚亞醯胺的先驅物。並以 N,N-dimethylacetamide（DMAc, Tedia 99%）作為溶劑。

六組不同重量百分比之奈米碳管（0.5、1、5、7、10、15wt%）添加於聚亞醯胺備製。首先，將已酸化處理過之奈米碳管先溶於 3g 的 DMAc 溶劑混合 24 小時（A 燒杯），以達均勻分散之目的，第二步驟，取 1 毫莫耳的雙

胺 (ODA, $C_{12}H_{12}N_2O$) 溶於 1.5g 的 DMAc 混合 15 分鐘 (B 燒杯)。然後 A, B 燒杯混合攪拌 24 小時。第三步驟, 取 1 毫莫耳的雙酸酐 (DBPA, $C_{31}H_{20}O_8$) 溶於 1.5g 的 DMAc 混合攪拌 15 分鐘 (C 燒杯)。C 燒杯的溶液倒入 A+B 燒杯中再混合攪拌 24 小時。奈米複合材料薄膜的製作, 是取 3 毫升的最終混合溶液, 塗佈於 50mm x 50mm 的玻璃片上。置入高溫爐進行熟化成型作業, 熱處理的程序是: 30 分鐘由室溫到 80°C, 80°C 持溫 2 小時, 5 小時由 80°C 升溫到 200°C, 2 小時由 200°C 升溫到 300°C, 最後 300°C 持溫 45 分鐘, 之後自然冷卻至室溫。

XRD 是使用 Rigaku D/MAX-3C 繞射儀, 銅靶及鎳濾網, 其掃瞄速度每分鐘 2 度。穿透式電子顯微鏡 (TEM) 是 JEOL-2110 機型, 使用 200 kV 之加速電壓, 試片需先以微切片機切成約 $75\pm 15\text{nm}$ 的厚度並置於銅網中。熱重分析儀 (TGA) 是 Mettler-Tolodo TGA/SDTA 851 型, 於大氣環境中掃瞄速率為每分鐘 20°C, 範圍由 30°C 到 900°C。熱差分析儀 (DSC) 是使用 DuPont TAQ10 機型, 掃瞄速率是每分鐘 10°C, 在氮氣的氣氛中範圍由 25°C 到 350°C。動態機械分析儀 (DMA), 是使用 DuPont TAQ800 機型, 升溫速率為每分鐘 3°C, 頻率為 1Hz。介電常數是以 Agilent 4284 機型量測, 量測範圍為 1 kHz 到 1MHz, 溫度範圍為 35°C 到 150°C。介電量測的試片製作規格, 是直徑 16mm, 厚度約為 $100\pm 5\ \mu\text{m}$ 。介電常數公式是 $C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}$ 其中“ ϵ_0 ”是真空介電常數 $8.85\times 10^{-12}\ \text{F/m}$ 。“A”是指電極的面積, “d”是試片的厚度。為了減

少水氣的影響，介電量測前試片需要在 100 的真空烘箱中進行兩小時乾燥。吸水性質的量測前試片需要於 80°C 的真空烘箱中乾燥 24 小時然後稱重 (Wa)，之後試片於室溫下浸入水中 24 小時，之後將試片表面的水分用擦拭紙拭去，再進行稱重 (Wb)。吸水性的計算公式是 $(Wb-Wa) / Wa * 100\%$ 。拉伸強度是使用 MTS-8800 機型，拉伸速率為室溫下每分鐘 1mm，按 ASTM D638 規範進行。

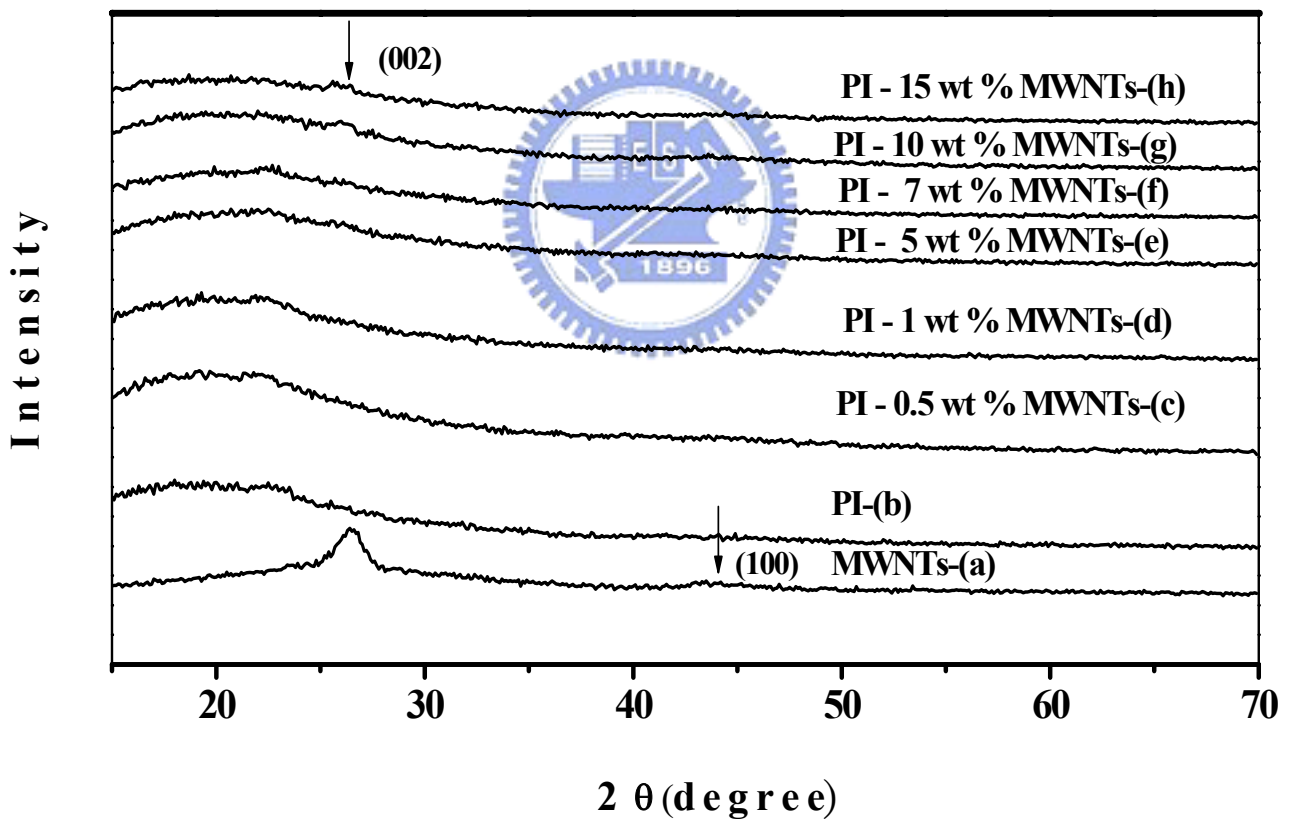


圖 6-1 XRD 圖譜 (a) MWNTs, (b) 純 PI, and (c)-(h) PI-MWNT 含量 0.5, 1, 5, 7, 10 及 15wt %

6-3 結果與討論

6-3-1 XRD

在圖 6-1 中為 PI/MWNTs 奈米複合材料的 X 光繞射圖譜，其中也包括純 MWNTs 及純的 PI。26° 及 43° 各代表是 MWNTs 的 (002) 及 (100) 平面，在純 PI 的曲線中有一個寬廣的特徵峰 17.5°，表示 PI 為非結晶相 [57]。當 MWNTs 添加超過 10wt% 時，PI/MWNTs 的試片就會有 MWNTs 的特徵峰，其特徵峰亦隨 MWNTs 的添加而明顯。

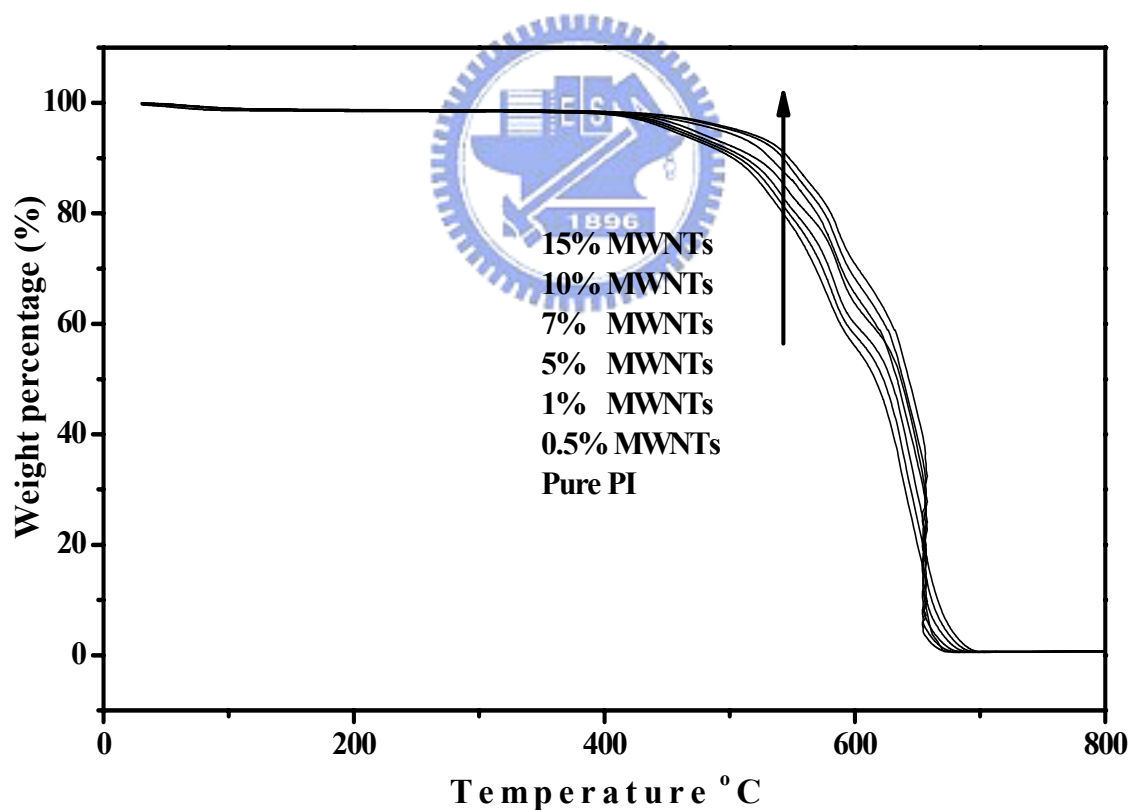


圖 6-2 純 PI 及 PI-MWNT 奈米複合材料之 TGA 圖譜

6-3-2 熱性質及吸水性

圖 6-2 為 PI/MWNTs 奈米複合材料於大氣中的熱重分析儀圖譜，在圖 6-2 中 PI/MWNTs 奈米複合材料的熱分解溫度比純 PI 要高，並隨 MWNTs 的添加而增加。純 PI 及 PI/MWNTs 奈米複合材料的熱分解溫度，隨奈米碳管的添加 0.5、1、5、7、10、15wt%，約為 490.5、493.2、495.4、498.7、501.3、503.4 及 505.5°C，相關數據如表 6-1 所列。PI 添加 15wt% 的奈米碳管，比純 PI 有高出約 15°C 的熱分解溫度，因此可以十分清楚證明，添加奈米碳管可以改善 PI 的熱穩定性。純 PI 及 PI/MWNTs 奈米複合材料的 DSC 圖譜如圖 6-3 所示，純 PI 在 218.1°C 的地方有一個吸熱峰，此可視為純 PI 的玻璃轉換溫度 (T_g)，圖 6-3 曲線 (b) 到 (g) 是 PI 添加 MWNTs 的玻璃轉換溫度，隨添加的 MWNTs 增加其玻璃轉換溫度增加，溫度約為 219.7，221.5，222.4，223.9，224.3 及 225.2°C。不過其增加的幅度並不是十分顯著。所有熱性質都列於表 6-1 中。此結果顯示，添加 MWNTs 已使 PI 高分子材料產生二次網狀結構 (secondary network structure)，同時 MWNTs 於溫度上升時限制了高分子鏈的轉動[96]。低吸水性對於材料於微電子的運用是必要的條件，而極性官能基將使高分子容易吸收水份。因此，PI/MWNTs 奈米複合材料也必需進行吸水性測試。由表 6-1 得知，當 MWNTs 由 0~15wt% 添加時，其吸水性增加由 1.25 到 1.42wt%，添加 MWNTs 對於 PI 的吸水性有些微的影響，因為所添加的

MWNTs 是具有親水性。

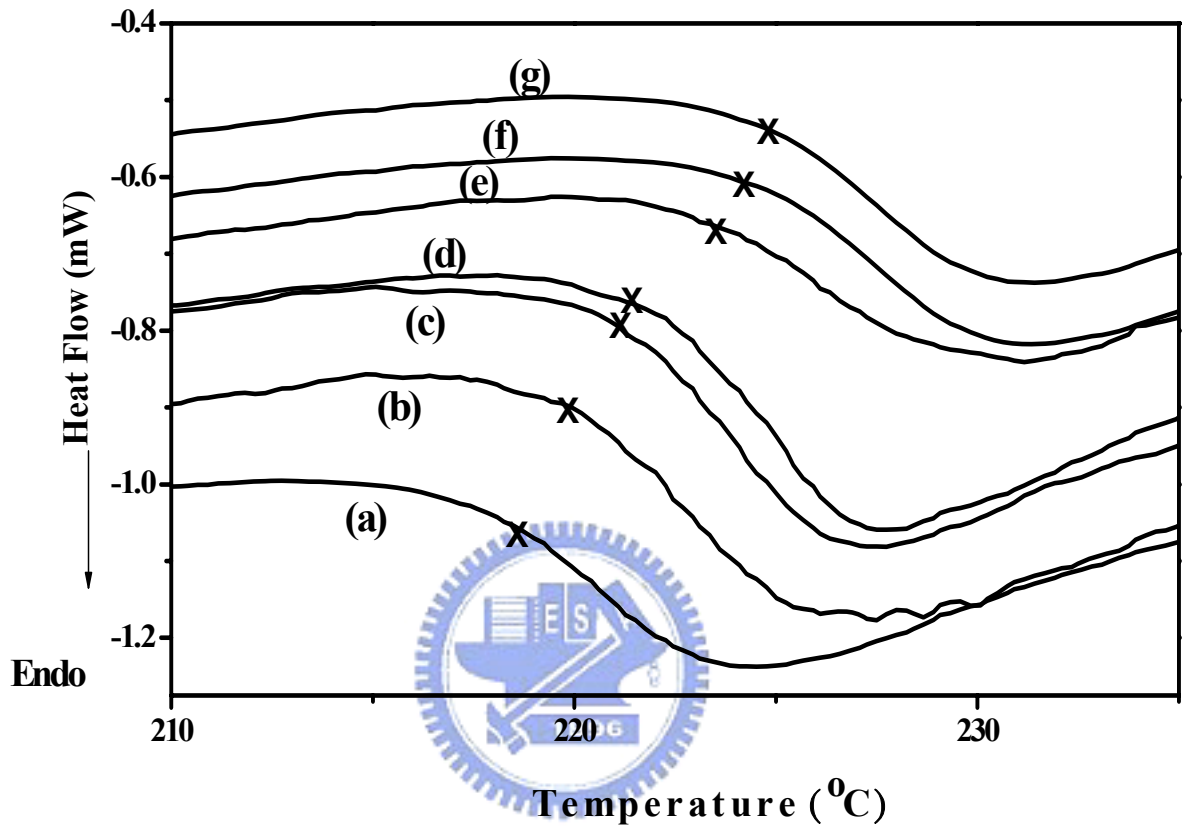


圖 6-3 PI-MWNT 奈米複合材料 (a) 純 PI, (b) PI-0.5 wt % MWNTs, (c) PI -1wt % MWNTs, (d) PI-5wt % MWNTs, (e) PI-7wt % MWNTs, (f) PI-10wt % MWNTs, (g) PI-15wt % MWNTs 之 DSC 圖譜

表 6-1 PI-MWNTs 奈米複合材料之
熱分解溫度 (T_d) 及玻璃轉換溫度 (T_g)列表

Sample	$T_d(^{\circ}\text{C})$ measured by TGA	$T_g(^{\circ}\text{C})$ measured by DSC	$T_g(^{\circ}\text{C})$ measured by DMA	Moisture absorption (%)
Pure PI	490.5	218.1	220.8	1.25
PI-0.5wt% MWNTs	493.2	219.7	221.8	1.29
PI-1wt% MWNTs	495.4	221.5	223.4	1.30
PI-5wt% MWNTs	498.7	222.4	224.5	1.39
PI-7wt% MWNTs	501.3	223.9	227.6	1.40
PI-10wt% MWNTs	503.4	224.3	228.2	1.41
PI-15wt% MWNTs	505.4	225.2	229.9	1.42

6-3-3 機械性質

添加奈米微粒或是奈米材料對於高分子的機械性質會有改善，已經成為一個被普遍接受的觀念[97-99]。不過奈米材料或是奈米微粒對於高分子機械性質的提升，主要在於其分佈是否均勻[62,99]。本研究的機械性質顯然比以往的研究高出許多，圖 6-4 顯示 PI/MWNTs 的儲存模數 (storage modulus) 隨 MWNTs 的添加而增加。儲存模數的最大值約為 28,457MPa，是由添加 15wt% MWNTs 的 PI 試片所測得，其值約為純 PI 儲存模數的 9 倍。儲存模數的巨幅增加，是由於 MWNTs 及 PI 基材的強

烈交互作用所致。圖 6-5 是 PI/MWNTs 試片的拉伸強度及斷裂的伸長率。MWNTs 添加量在 7wt% 以內時，其強度是與 MWNTs 的添加量成正比，添加 7wt% MWNTs 的 PI 拉伸強度約為純 PI 的兩倍，在 Zhu 的研究中並無 7wt% 的添加[62]，其研究中 5wt% 的 MWNTs 添加可使拉伸強度提高約 40%。本研究的結果顯示，MWNTs 均勻的分佈是導致其拉伸強度提升的最主要原因。

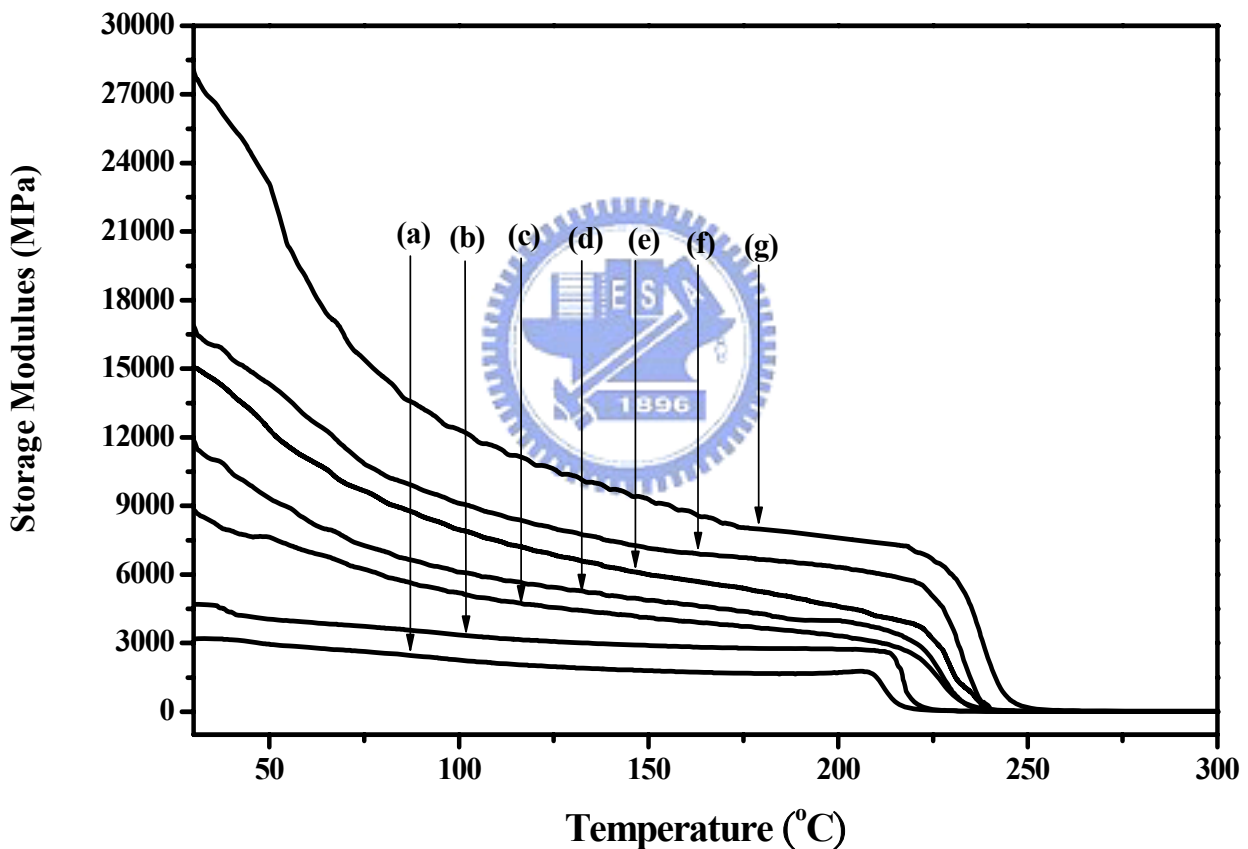


圖 6-4 PI-MWNT 奈米複合材料 (a) 純 PI, (b) PI-0.5 wt % MWNTs, (c) PI-1wt % MWNTs, (d) PI-5 wt% MWNTs, (e) PI-7 wt % MWNTs, (f) PI-10 wt % MWNTs 及 (g) PI-15 wt% MWNTs 隨溫度變化之儲存模數 (Storage modulus)

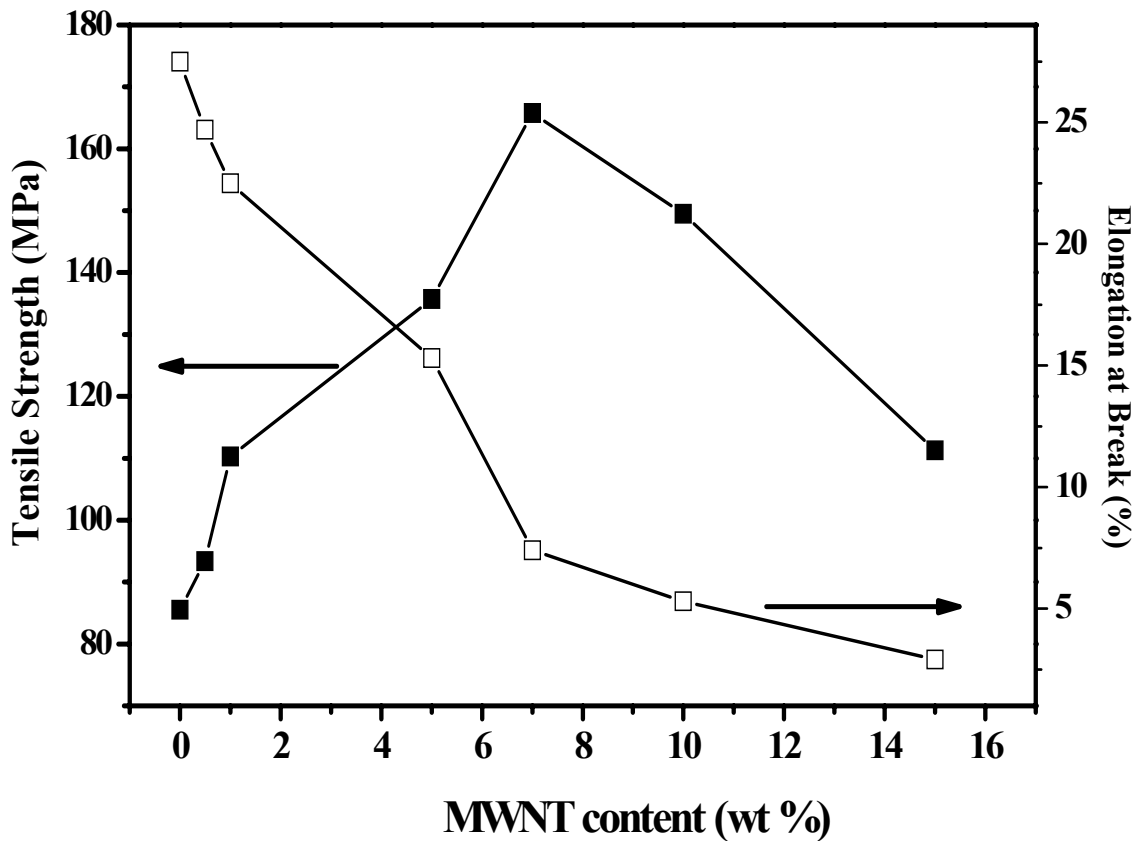


圖 6-5 PI-MWNT 奈米複合其拉伸強度 (Tensile strength) 及斷裂伸長率 (elongation at break) 隨 MWNT 含量變化曲線

6-3-4 顯微結構

未處理及經酸洗的 MWNTs 由 SEM 電子顯微鏡照片如圖 6-6 (a) (b)。(a) 圖顯示未經處理的碳管其分佈不均且凝聚十分嚴重，(b) 圖顯示經酸洗的 MWNTs 其結構較為鬆散，分佈也較未處理的 MWNTs 要來得均勻。圖 6-6 (c) 是 PI 添加 5wt% 的 MWNTs 的 TEM 照片，顯示其 MWNTs 的分佈十分均勻，這樣均勻的分佈導因於 MWNTs 於 PI 基材的強烈交互作用，此交互作用是因為 MWNTs 經酸化處理後表面產生羧基(carboxyl)及羥基(hydroxyl)兩種官能基，以及 PAA (聚醯胺酸) 分子

[100-101]。另一個使機械性質提升的原因是 MWNTs 的長度為 (0.5~500 μm)，較長的 MWNTs 可以阻礙破裂的延續，因而提升拉伸強度。如圖 6-6 (d) 添加 10wt% 的 MWNTs 其分佈仍是十分均勻，不過碳管與碳管之間已不可避免產生接觸。添加 10wt% MWNTs 的 PI，其薄膜試片就變硬，所以其拉伸強度就下降，如圖 6-5 所示。

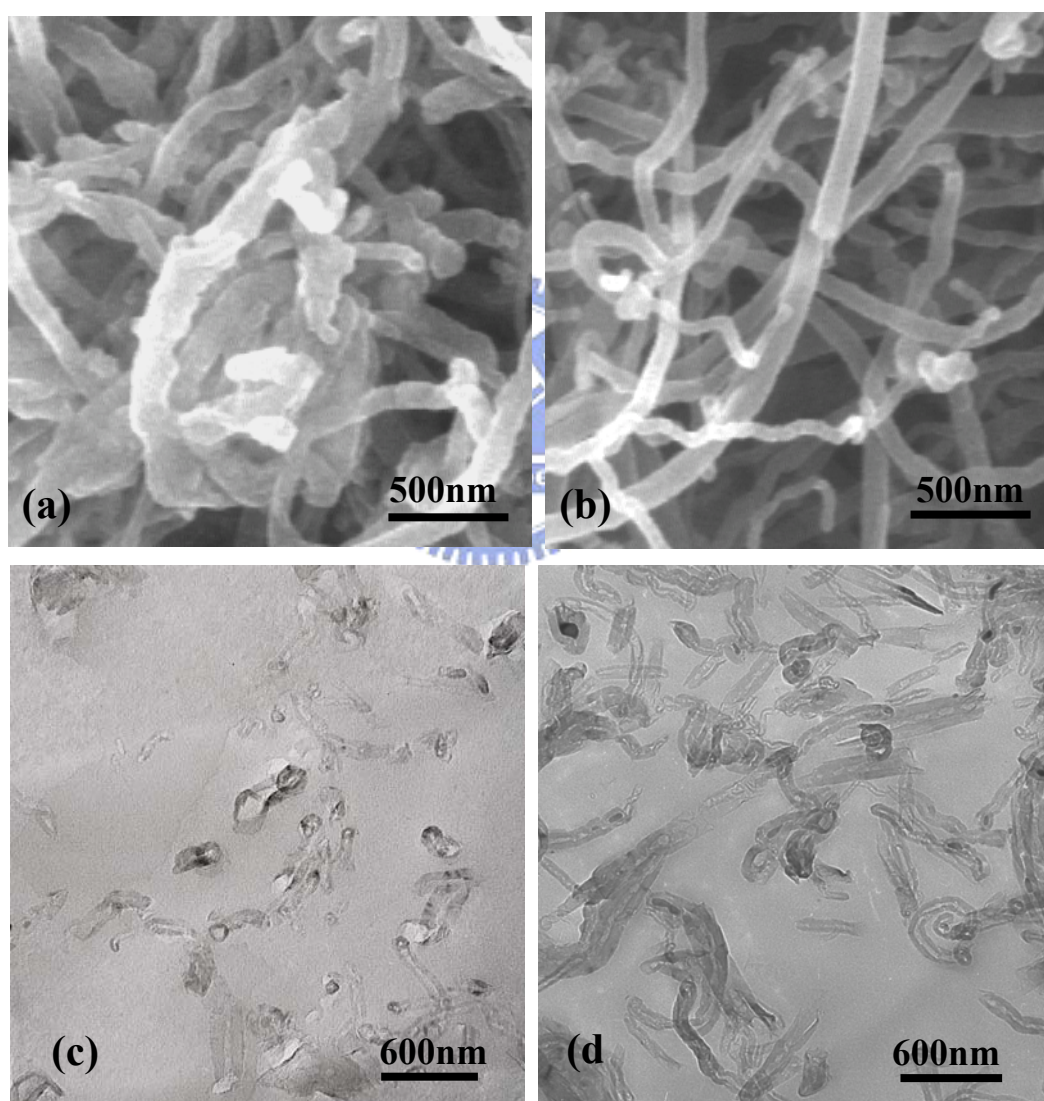


圖 6-6 SEM 照片 (a) 未經改質 MWNTs, (b) 改質的 MWNTs ,
TEM 照片 (c) PI-5wt% MWNT 及 (d) PI-10wt% MWNT

6-3-5 導電性及介電性

圖 6-7 所示為 PI/MWNTs 奈米複合材料在 150°C 的交流導電率(real part)。如預期，導電率隨 MWNTs 的添加而上升，也隨頻率增加而上升 [102]。交流導電率與頻率成正比是遵循 (UDR) [103-105]，這是由 Jonscher 所提出的。圖 6-7 顯示，MWNTs 添加到 15wt% 時其斜率幾乎成平坦無變化，表示其接近導體的特性。

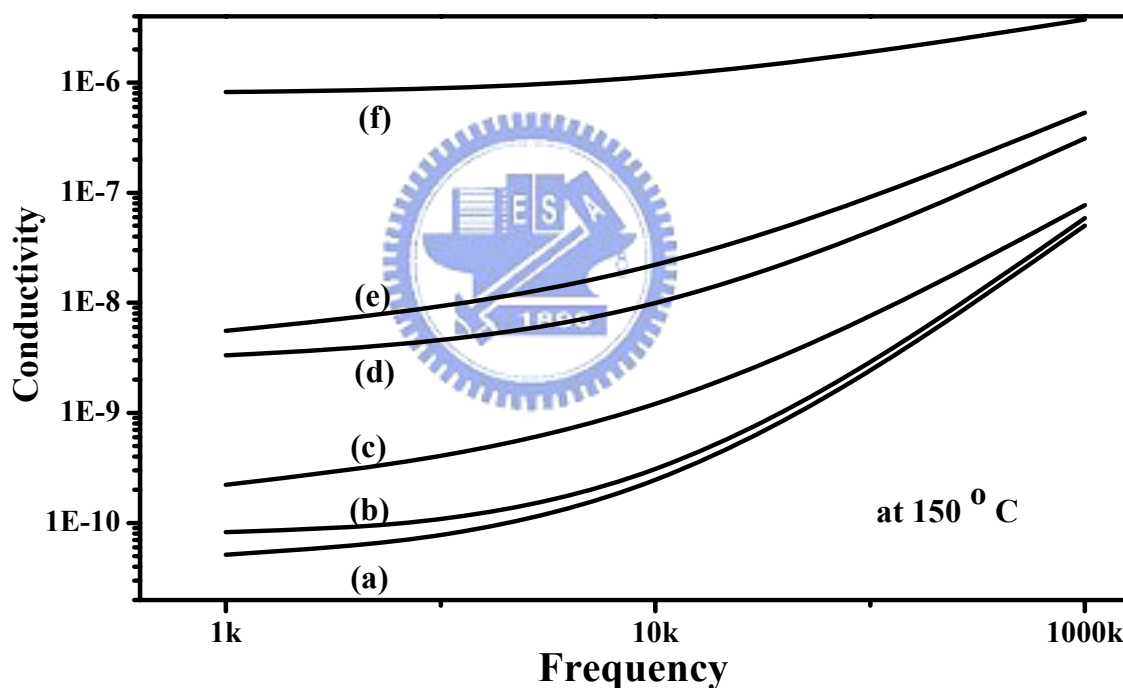


圖 6-7 PI-MWNT 奈米複合材料之導電率曲線(150°C 下量測) (a) 1wt %, (b) 3wt %, (c) 5wt %, (d) 7wt %, (e) 10wt %, (f) 15wt %

圖 6-8 (A) (B) 顯示 PI/MWNTs 35~150°C 1MHz 下各別的介電常數及介電損失，介電常數及介電損失變化在一段溫度範圍內均為穩定及

平坦。介電常數及介電損失都隨 MWNTs 的添加而增加。圖 6-9(A)(B) 顯示在三種不同頻率下, PI 介電常數及介電損失隨 MWNTs 添加量的變化情形。

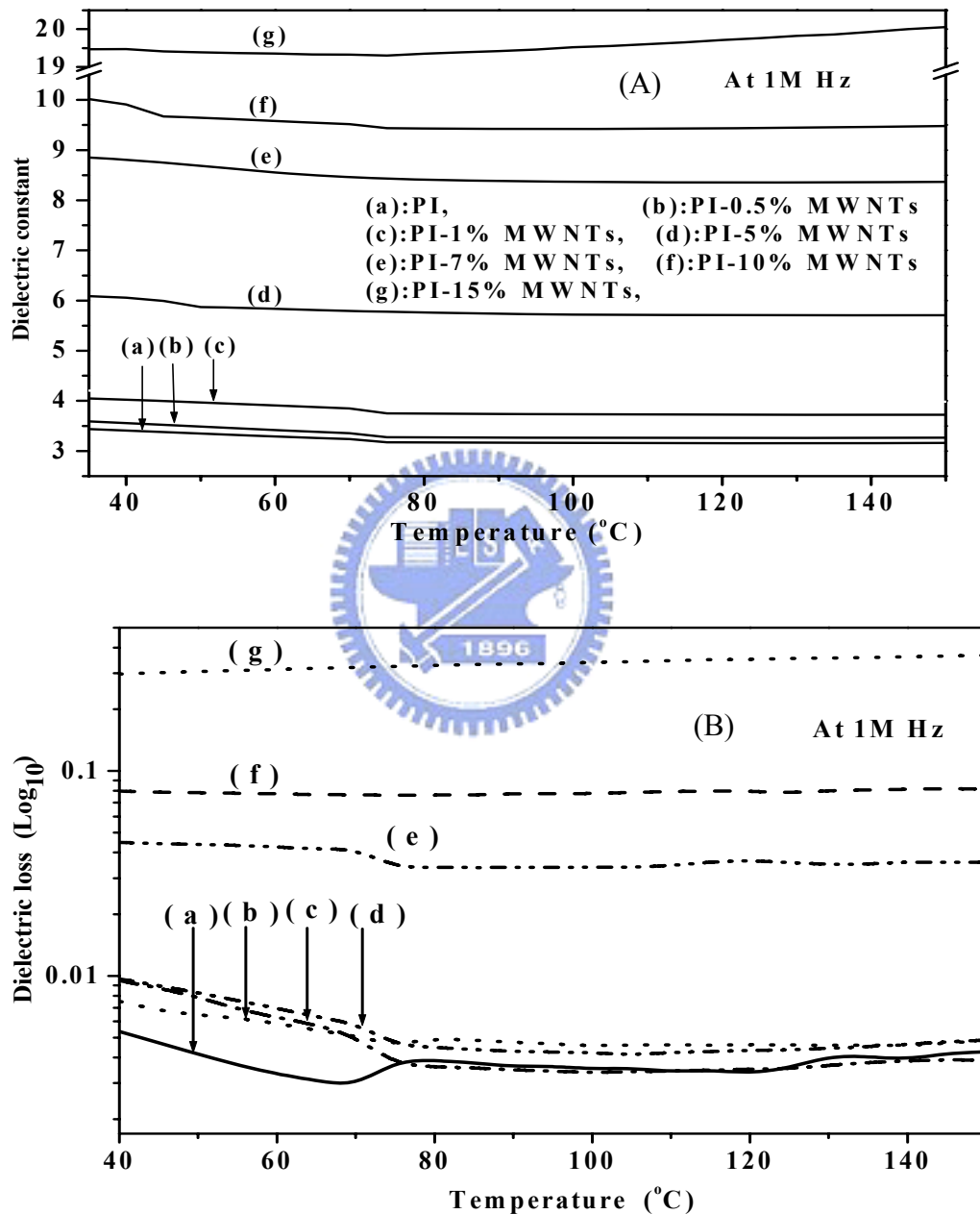


圖 6-8 (A)介電常數 及(B)介電損失, PI-MWNT 奈米複合材料在 1MHz 下隨溫度變化曲線 (a)純 PI, (b) PI-0.5 wt % MWNTs, (c) PI-1 wt% MWNTs, (d) PI-5 wt % MWNTs, (e) PI-7 wt% MWNTs, (f) PI-10 wt % MWNTs, and (g) PI-15 wt % MWNTs

圖 6-9(A) 指出兩處介電常數斜率變化，在添加 MWNTs 10wt% 以下其介電常數的增加並無明顯變化，在 MWNTs 添加 10wt%~15wt% 之間，介電常數及介電損失都大幅增加。其中低頻率 1 k Hz 的增加幅度最大[105]，隨著頻率增加其增幅漸漸趨緩，其原因為空間電荷極化的機制。MWNTs 添加量超過 10wt% 致使介電常數及介電損失大幅增加的原因，可以用 percolation threshold 來作解釋[106-109]。在本實驗中，跟據實驗結果其 percolation threshold 約在 MWNTs 添加 8~10wt% 左右，這個結果與 Zhu 的報告相類似[62]，不過如此高的 percolation threshold 與 polyepoxy[102]，poly (butylene terephthalate) [109]，polycarbonate[110]，PVA 及 PMPV[111] 等系統差異性很大[112-113]。因此，MWNTs 深寬比對於 PI 的 percolation threshold 需要有進一步研究。總結而言，本研究的結果顯示 PI/MWNTs 系統其機械性質的強化可用簡單的高分子合成方式達成，這與以往的研究有顯著不同[62,100]。MWNTs 經過密集的均勻混合過程，及高的深寬比 (>1000)，對於儲存模數及拉伸強度扮演十分重要的角色。

6-4 結論

PI/MWNTs 奈米複合材料成功地以簡單的聚合製程備製完成。經酸化處理的 MWNTs 加入 PI 系統中，其熱性質、機械性質及電性都獲得改善。在室溫下，添加 15wt% 的 MWNTs 其儲存模數 (storage modulus) 達 28.457 Gpa 約

為純 PI 9 倍的儲存模數，而添加 7wt% 的 MWNTs 其拉伸強度約為純 PI 兩倍的拉伸強度。當 MWNTs 添加到 10 wt% 時，將達到 percolation threshold 使其由絕緣體變成導體。

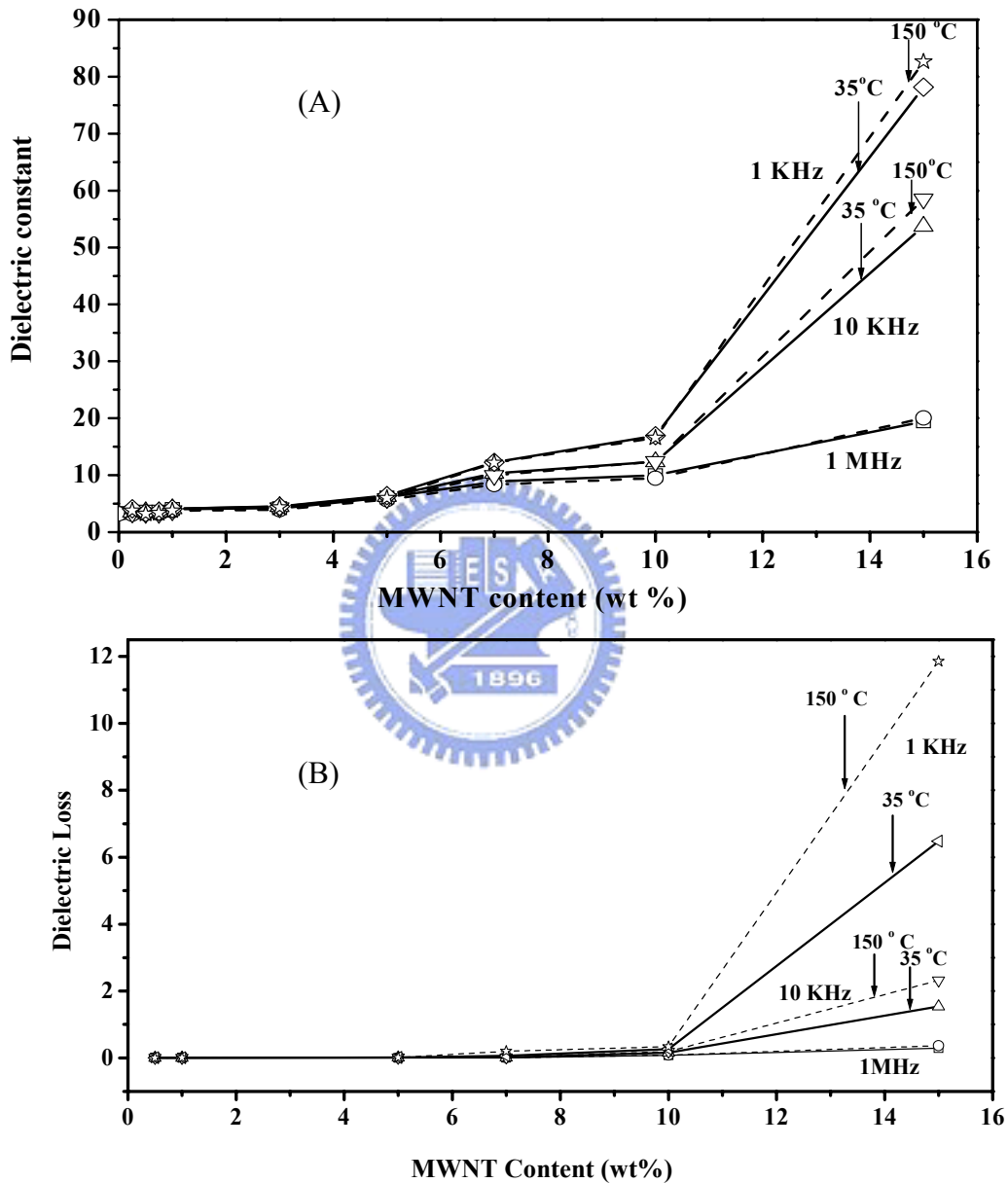


圖 6-9 (A) 介電常數 及 (B) 介電損失，PI-MWNT 奈米複合材料隨 MWNTs 含量變化的曲線 (於 1 KHz, 10 KHz, and 1 MHz at 35°C 及 150°C 下量測)

第七章 聚苯胺/二氧化鈦奈米複合材料

7-1 前言

導電高分子/無機物 奈米複合材料具有獨特的物理性質，高分子材料因其高介電常數而預期可能運用於制動器及人工肌肉、儲存電荷的零組件。為提升其介電常數值，添加高介電常數的陶瓷氧化物如 TiO_2 或是 PbTiO_3 。聚苯胺 (PANI) 是十分吸引人的導電高分子材料，因為聚苯胺俱有廉價、高穩定性、高導電性及被運用於分子電子組件的潛力。聚苯胺的電性可以用藉由無機添加物進行調節。奈米級添加物因其高表面積及極小的尺寸而有特別的特性，奈米級的添加物將改善聚苯胺的電性及介電性質。Xu 等人的研究提到聚苯胺添加低濃度的奈米 TiO_2 就會具有比純聚苯胺更高的導電率，Su 等人的研究顯示聚苯胺/ TiO_2 的奈米複合材料具有 1-10 S/cm 的導電率。Dey 等人的研究指出，聚苯胺/ TiO_2 的奈米複合材料可達 3700 的介電常數。不過，通常高介電常數將造成高的介電損失。根據以往的研究，在聚苯胺中添加不同粒徑的 TiO_2 其介電性質、介電損失、導電率等均未有深入系統的探討，在本研究中我們使用兩種不同尺寸的奈米 TiO_2 作為添加劑。

7-2 實驗流程

先取欲 dopant 數量的 TiO_2 (P-25 及 Hombikat) 加入先以蒸餾水配置的 1M HCl 400ml 中，攪拌 24 hrs，室溫。再取已純化過的 aniline 單體 0.1 mole

加入上述的溶液中，再次攪拌 24 hrs，室溫下。取過氧化劑 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 先加入以蒸餾水配置的 20 ml 1M HCl 溶液中，並攪拌其溶解。再將過氧化劑的溶液加入含有 TiO_2 及 aniline 單體的溶液中，攪拌 3 hrs，並冰浴 5°C 。過濾，真空乾燥 48 hrs，可以得到 HCl-doped 之深綠色 Polyaniline/ TiO_2 Nanocomposites。所得的產物再以 400 ml 之 10M NH_4OH 攪拌 4 hrs，室溫，過濾乾燥 48 hrs，可以得到 Emeradine Base form 的深藍色 polyaniline/clay nanocomposites。粉末以研磨機研磨，備用。

XRD 是使用 Rigaku D/MAX-3C 繞射儀，銅靶及鎳濾網，其掃瞄速度每分鐘 2 度。穿透式電子顯微鏡 (TEM) 是 JEOL-2110 機型，使用 200 kV 之加速電壓，試片需先以微切片機切成約 60~90nm 的厚度並置於銅網中。熱重分析儀 (TGA) 是 Mettler-Tolodo TGA/SDTA 851 型，於大氣環境中掃瞄速率為每分鐘 20°C ，範圍由 40°C 到 800°C 。介電常數是以 Agilent 4284 機型量測，量測範圍為 1 kHz 到 1MHz，溫度範圍為 35°C 到 100°C 。介電量測的試片製作規格，是直徑 16mm，厚度約為 $100\pm 5 \mu\text{m}$ 。介電常數公式是 $C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}$ 其中“ ϵ_0 ”是真空介電常數 $8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ “A”是指電極的面積，“d”是試片的厚度。為了減少水氣的影響，介電量測前試片需要在 100°C 的真空烘箱中進行兩小時乾燥。FTIR 圖譜使用 BIO-RAD FTS-7 機型，掃瞄速率為每分鐘四度，範圍為 400~4000 cm^{-1} 。

7-3 結果與討論

7-3-1 XRD

圖 7-1 是 PANI/ TiO_2 奈米高分子複合材料的 XRD 圖譜，有關 TiO_2 anatase 相的特徵峰出現於， 25.27° ， 37.78° ， 48.07° ， 53.92° ， 55.11° ， 62.72° 。

圖 7-1 (a) 曲線是純 PANI 的 XRD 圖譜，由曲線中可看出在約 25° 的地方有一個小小的特徵峰，顯示 PANI 也有些許的結晶性。圖 7-1 曲線 (b) 至 (d) 與 (e) 曲線比較，明顯看出 PANI/TiO₂ 奈米高分子複合材料中的粒子是 TiO₂ P25 的粒子，這顯示 PANI 在奈米 TiO₂ 的表面上並沒有結晶的情況，另一方面 PANI/TiO₂ (Hombikat) 奈米高分子複合材料，在曲線 (f) 至 (i) 是深寬比較小的圖形，顯示 Hombikat TiO₂ 的膠體，其結晶性不佳。

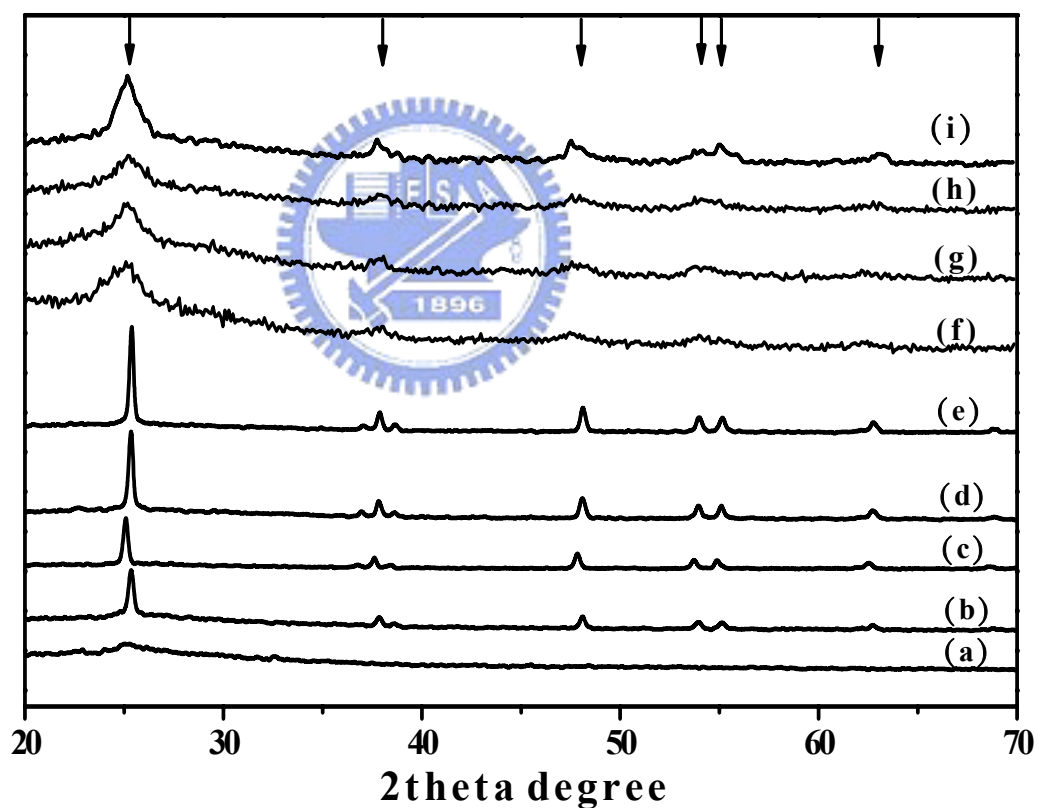


圖 7-1 polyaniline-TiO₂ 奈米複合材料 XRD 繞射圖譜。(a) 純 PANI, (b) PANI with 1wt% TiO₂-P25, (c) PANI with 3wt% TiO₂-P25, (d) PANI with 5wt% TiO₂-P25, (e) 純 TiO₂-P25, (f) PANI with 1wt% TiO₂-Hombikat, (g) PANI with 3wt% TiO₂-Hombikat, (h) PANI with 5wt% TiO₂-Hombikat, and (i) 純 TiO₂-Hombikat The arrows indicated the peaks of the anatase phase

7-3-2 TEM 穿透式電子顯微鏡

圖 7-2 (a) (b) 是兩張 TEM 的照片，(a) 圖是 PANI-3wt%TiO₂-Hombikat，TiO₂ 的粒徑約為 25nm，其顆粒的分佈呈現連續狀態，(b) 圖是 PANI-3wt%TiO₂-P 25，TiO₂ 的粒徑約為 50nm，其分佈的狀況比 (a) 圖要來得均勻。有關粒徑的大小，經由 XRD 的圖譜顯示其深寬比的定性分析也與 TEM 觀察的粒徑大小一致。

7-3-3 FTIR

圖 7-3 為純 PANI 及 PANI-TiO₂ 奈米複合材料的 FTIR 圖譜，及主要的特徵峰有：1576cm⁻¹ 是 C=N stretching，1242 及 1304cm⁻¹ 分別是 C-N stretching，824cm⁻¹ 的特徵峰是 C-C 及 C-H。圖 7-3 中可以看出 P-25 及 Hombikat 兩者與純 PANI 的 FTIR 曲線十分地類似，TiO₂ 的 FTIR 特徵峰在 629cm⁻¹ 的位置不過強度較弱，這結果與 Yang 的研究類似[74]

7-3-4 SEM 掃描式電子顯微鏡

圖 7-4 (a) (b) 是 PANI 添加 Hombikat 及 P 25 的奈米 TiO₂，由圖 7-4 (a) 中可看出因為 Hombikat 的 TiO₂ 粒徑較小（約為 25nm），且呈現連續凝聚的情況，因此 PANI 也呈現連續的塊狀。反觀圖 7-4 (b) 的 P 25 TiO₂ 粒徑較大（約為 50nm）且分散狀況較佳，所以 PANI 明顯包覆在 TiO₂ 外呈現顆粒狀。

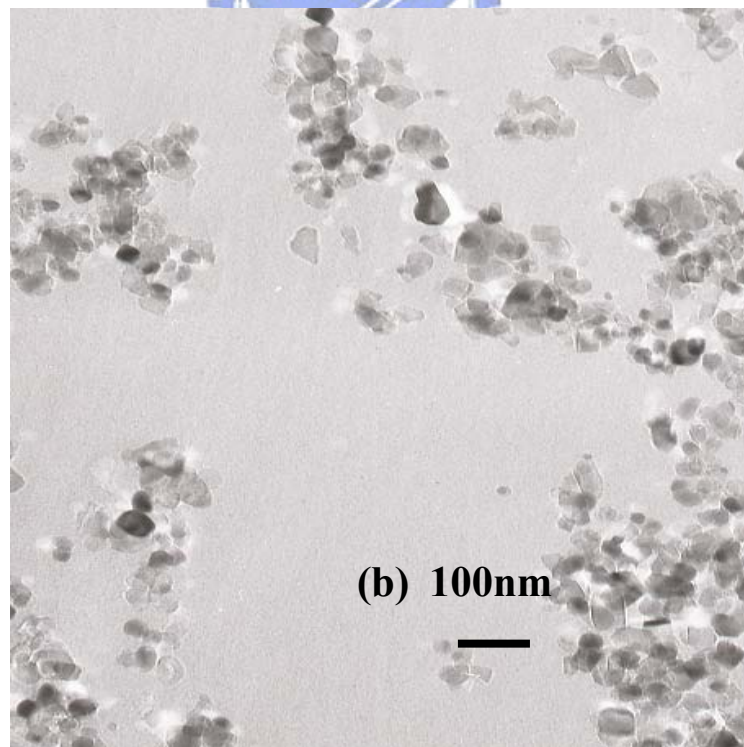
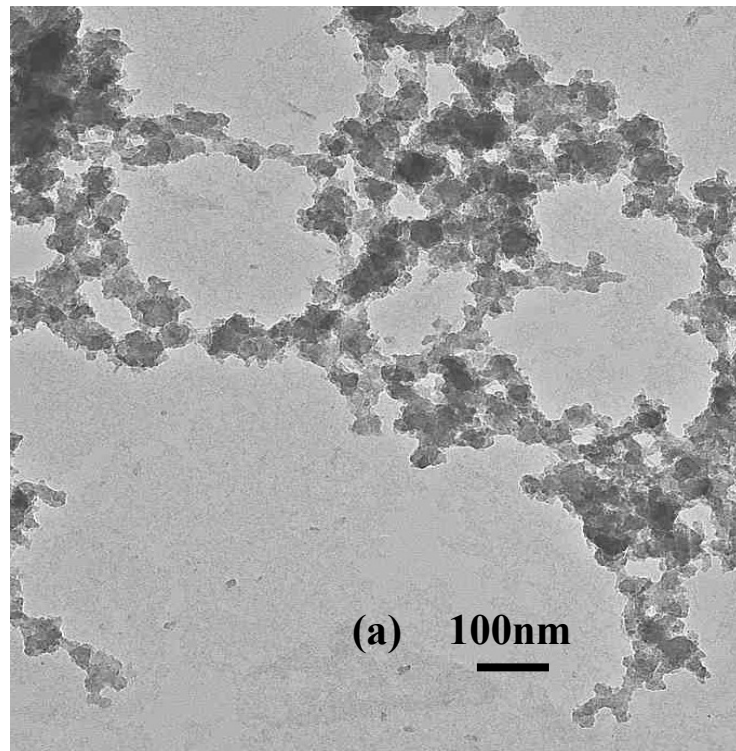


圖 7-2 Polyaniline-TiO₂ 奈米複合材料的 TEM (穿透式電子顯微鏡) 照片
(a) PANI with 3wt% TiO₂-Hombikat , (b) PANI with 3wt% TiO₂-P25

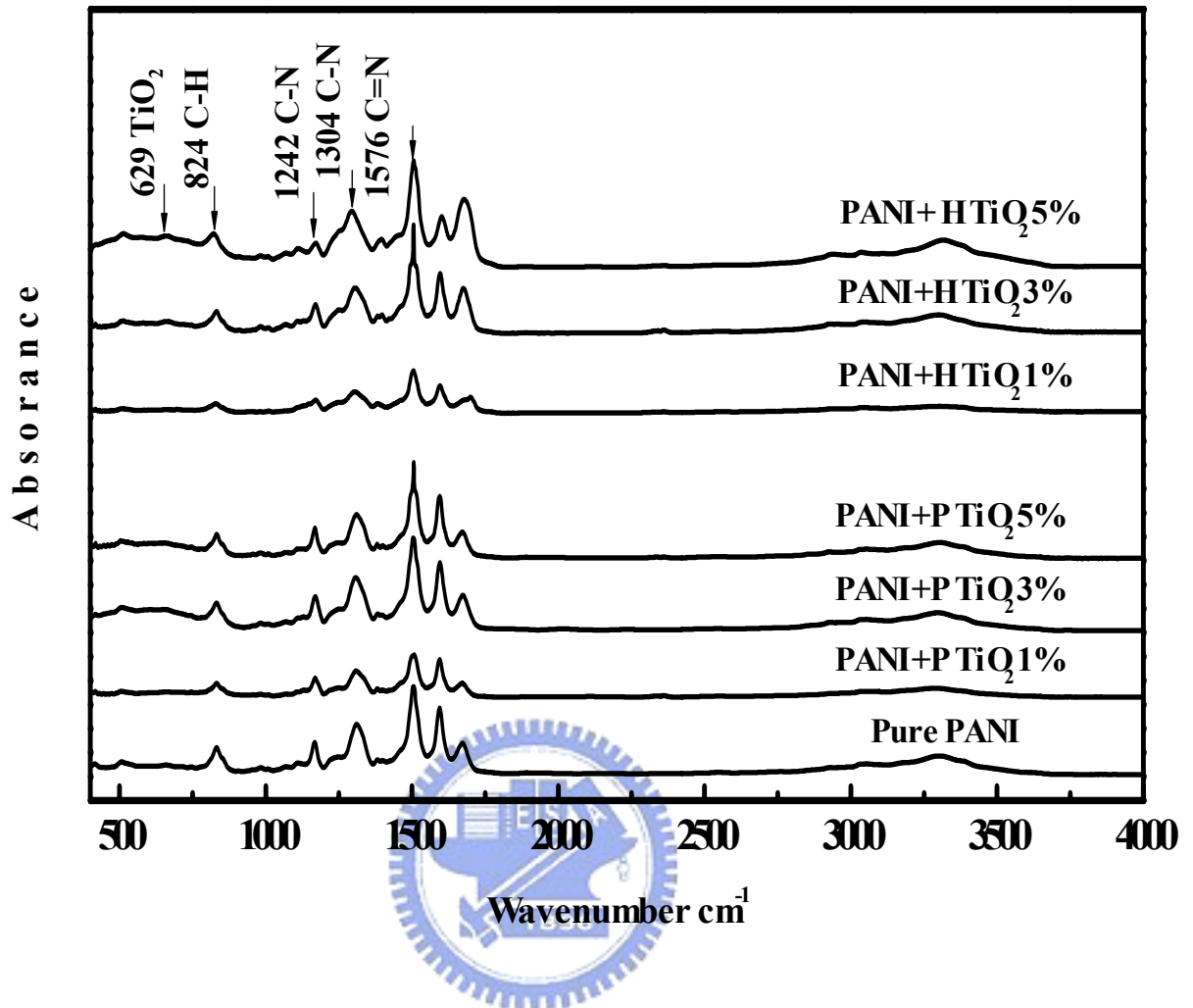


圖 7-3 PANI and polyaniline-TiO₂ 的奈米複合材料 FTIR 圖譜

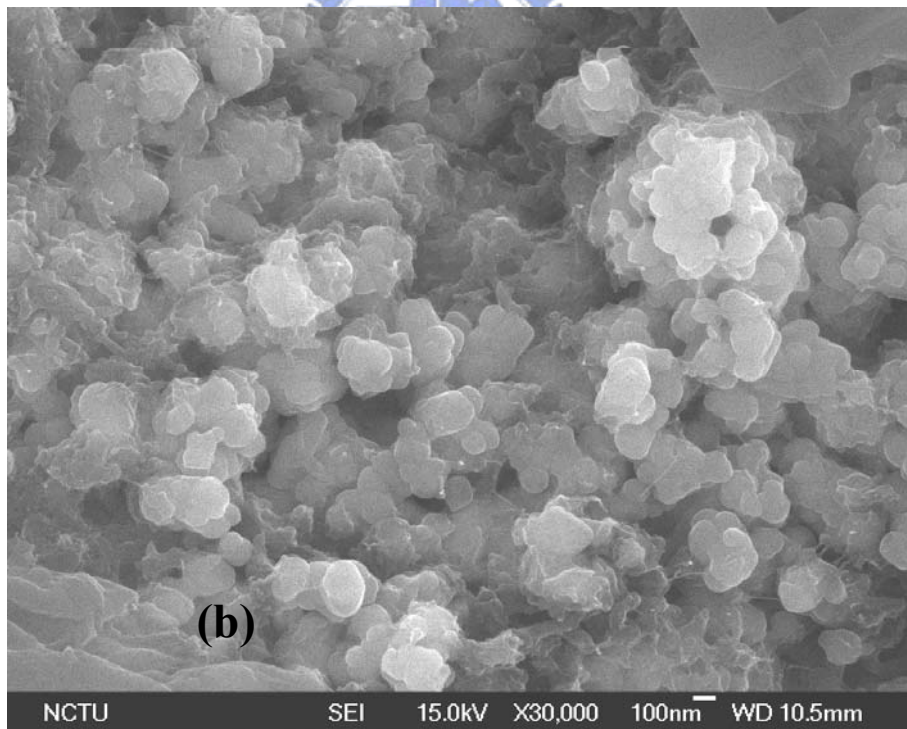


圖 7-4 Polyaniline-TiO₂ 奈米複合材料的 SEM(掃瞄式電子顯微鏡) (a) PANI with 5wt% TiO₂-Hombikat , (b) PANI with 5wt% TiO₂-P25

7-3-5 導電及介電性質

圖 7-5 及圖 7-6 為純 PANI 與 PANI-1~5wt%TiO₂ 的介電常數及介電損失隨溫度的變化情況 (室溫到 100°C)，由實驗結果得知高介電常數伴隨著高介電損失，同時介電常數及介電損失都隨 TiO₂ 的添加而明顯增加。由圖 7-5 及 7-6 的結果顯示，(P-25) 50nm 粒徑的 TiO₂ 添加對於介電常數的提升有明顯助益，但是 25nm 粒徑的 TiO₂ 添加對於介電常數與介電損

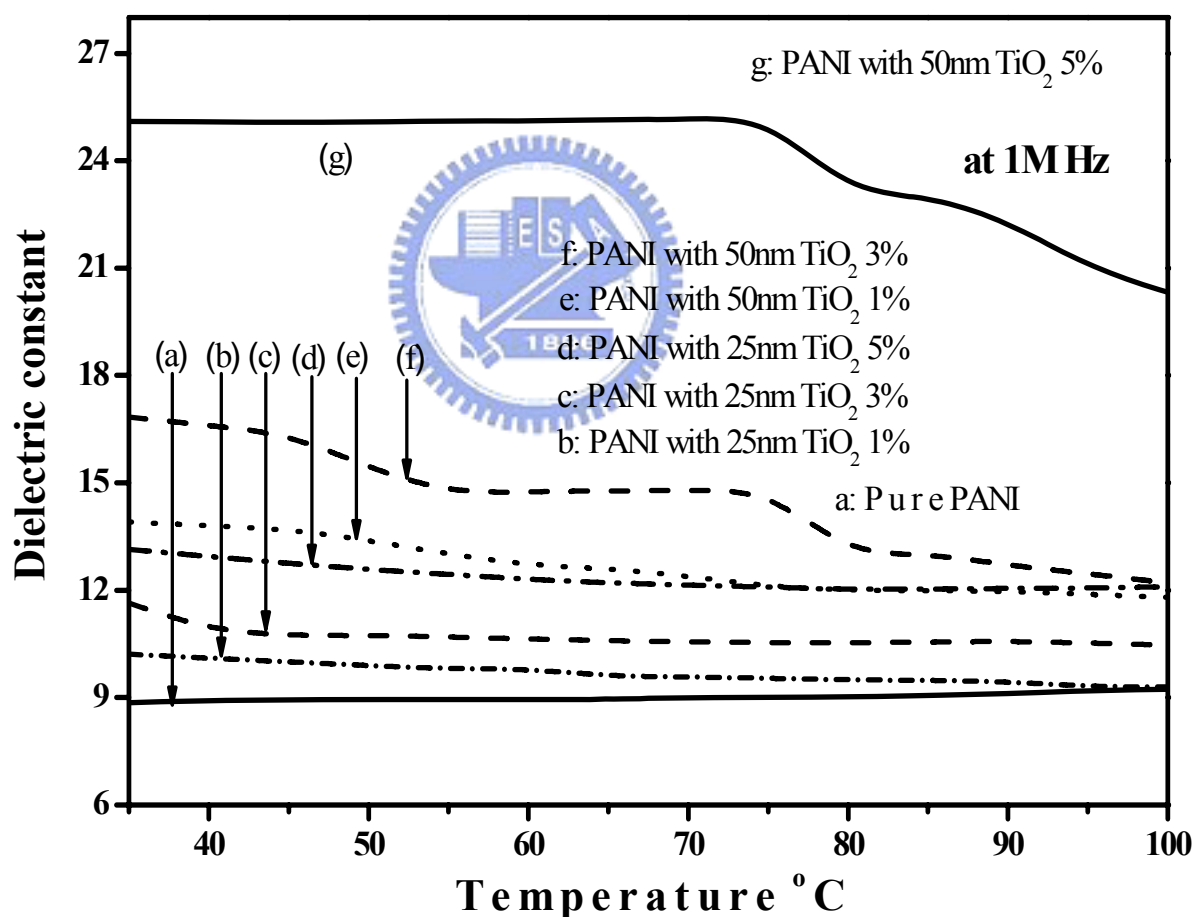


圖 7-5 PANI-TiO₂ 奈米複合材料於不同溫度下的介電常數 (a) pure PANI, (b) PANI-1 wt % P-25, (c) PANI-3 wt % P-25, (d) PANI-5 wt % P-25, (e) PANI-1 wt % Hombikat, (f) PANI-3 wt % Hombikat (g) PANI-5 wt % Hombikat

失的變化較不明顯。由 TEM 的照片研判，添加 50nm 粒徑 TiO_2 其分佈的情況明顯較 25nm 的 TiO_2 為佳。圖 7-7 顯示在不同頻率下 PANI- TiO_2 奈米複合材料的介電常數。實驗數據顯示 5wt%P25 TiO_2 在 1kHz 頻率下使 PANI- TiO_2 奈米複合材料的介電常數高達 146，大約是相同狀態下純 PANI 的 8 倍之多。同時 PANI-5%wt TiO_2 (P25)的介電損失，在 1kHz 室溫下約為 0.8 約為純 PANI 的 10 倍之多。

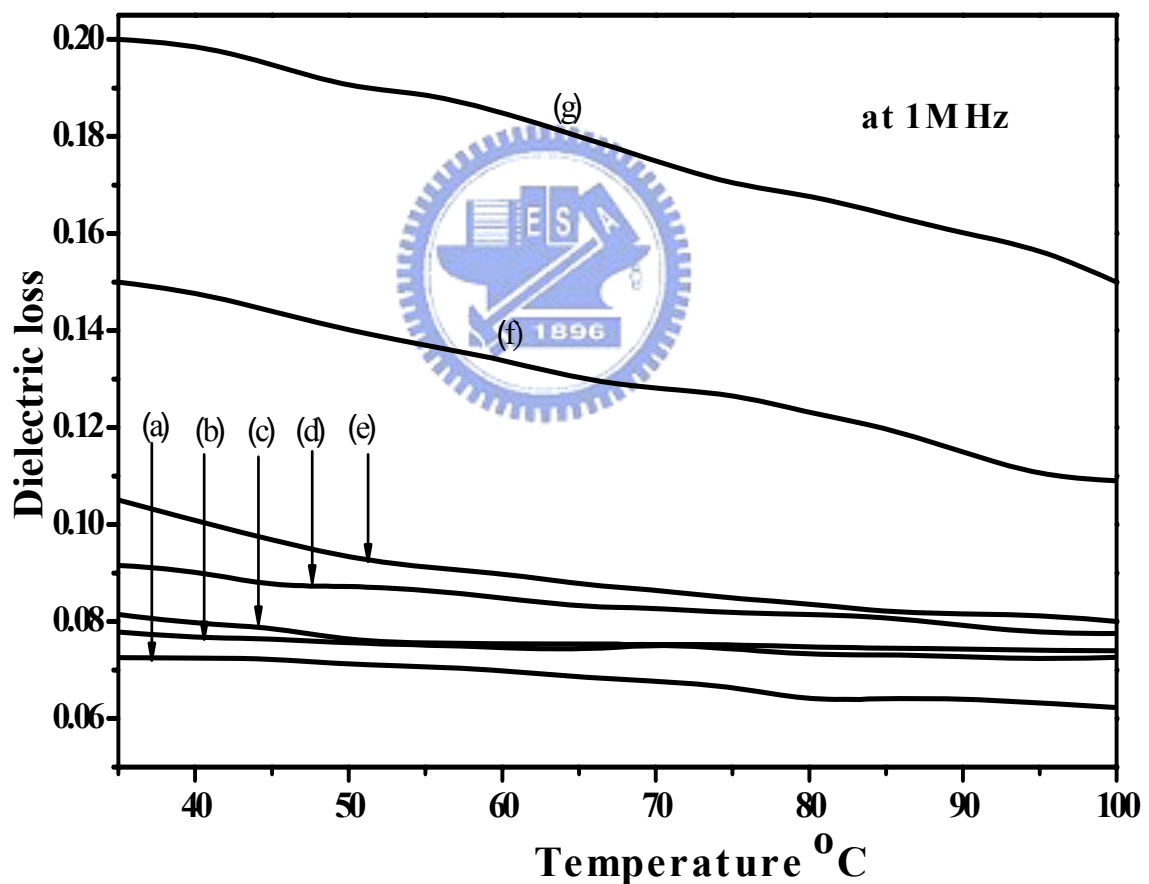


圖 7-6 PANI- TiO_2 奈米複合材料於不同溫度下的介電損失(nanocomposites at various temperatures) (a) pure PANI, (b) PANI-1 wt % Hombikat, (c) PANI-3 wt % Hombikat, (d) PANI-5 wt % Hombikat, (e) PANI-1 wt % P-25, (f) PANI-3 wt % P-25, (g) PANI-1 wt % P-25

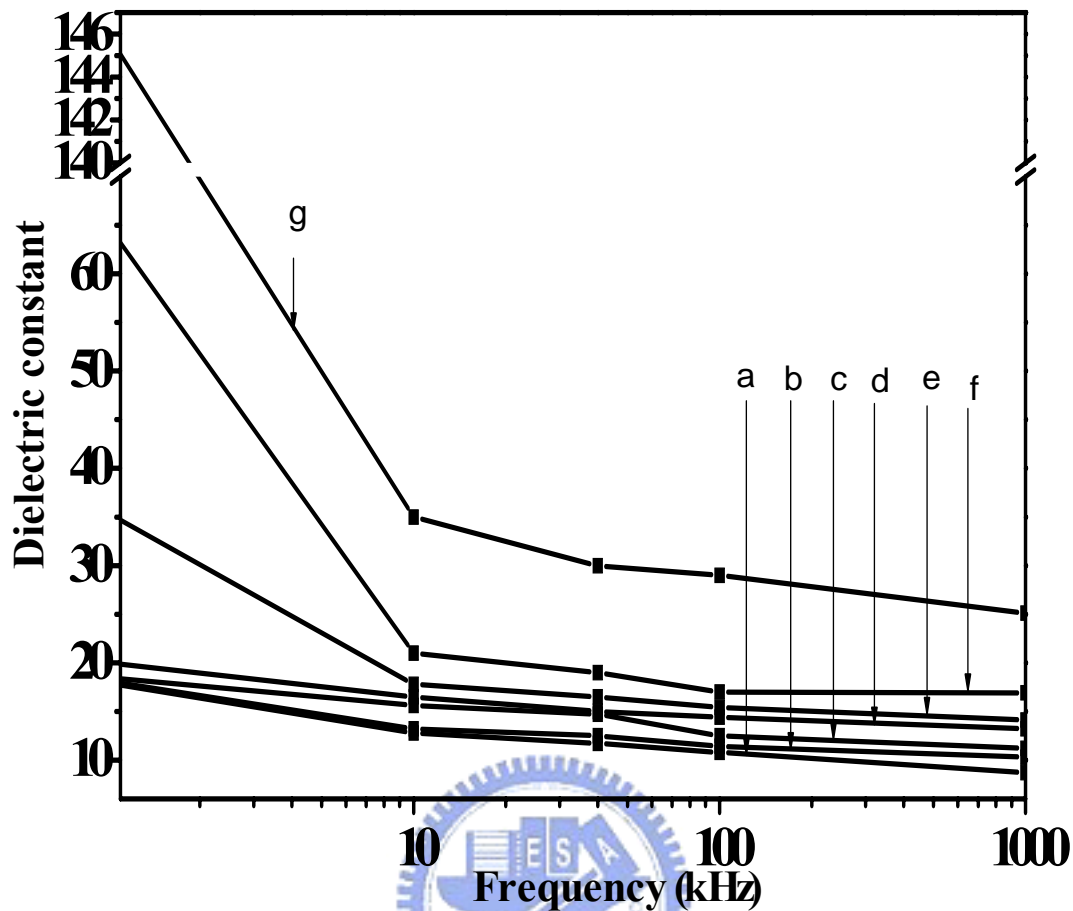


圖 7-7 PANI-TiO₂ 奈米複合材料於不同頻率下的介電常數. (a)純 PANI, (b) PANI-1 wt % TiO₂ Hombikat , (c) PANI-3 wt % TiO₂ Hombikat , (d) PANI-5 wt % TiO₂ Hombikat , (e) PANI-1 wt % P25, (f) PANI-3 wt % P25, (g) PANI-5 wt % P25

圖 7-8 顯示隨 TiO₂ 重量百分比的增加，在不同頻率下 1kHz、10kHz 及 1MHz P-25 (50nm) 及 Hombikat (25nm) 對於 PANI 導電度的影響。實驗結果曲線 a-c 是 25nm TiO₂ 在 35°C 不同頻率下，所得的導電率，曲線 d-f 是 50nm 在 35°C 不同頻率下，所得的導電率。經對照可以看出，粒徑較小且分散不均勻的 TiO₂，其導電性較低。TiO₂ 的添加在 1~5wt% 的範圍內是隨著添加的量增加而增加導電性，這個趨勢與 Xu[69]及 Su[114]的研

究結果類似。對於 TiO_2 添加對於導電率的影響，根據 Su 及 Xu 的研究 TiO_2 於 PANI 的添加量到 10wt% 及 20wt% 就到達臨界濃度，導電率曲線會由隨 TiO_2 增加而增加，轉為隨 TiO_2 增加而降低。根據以上的研究描述，可考量為介電常數及介電損失的增加都是因為導電率的增加。添加奈米 TiO_2 可能構成更有效的網絡，讓電荷可以在鹼化的 PANI 基材中移動，因而造成較高的導電率[113,115]。如 TEM 及 SEM 的照片所示，P-25 (50nm 的 TiO_2 粒子) 比 Hombikat (25 nm 的 TiO_2 粒子) 有較均勻的分散性。因此，我們研判 TiO_2 奈米粒子均勻的分散應是造成電荷可以快速移動的原因。

7-4 結論



一系列的 PANI/ TiO_2 奈米高分子複合材料之合成及備製已完成。由 XRD 及 TEM 的分析結果， TiO_2 已成功地混合於 PANI 之中。由 SEM 的照片中可以看出 TiO_2 的粒徑大小對於合成的外觀有決定性的影響。在 1~5wt% TiO_2 的添加量下，介電常數及介電損失都隨著 TiO_2 的增加而增加，導電度也隨著 TiO_2 (1~5wt%) 的增加而增加。實驗證明 P-25 的奈米 TiO_2 粒子有較均勻的分散，也因著 P-25 的奈米 TiO_2 粒子均勻的分散，使其 PANI/ TiO_2 奈米高分子複合材料在鹼化的條件下，增加其導電性、介電常數及介電損失。導電性的增加主要是因為 TiO_2 粒子均勻的分散，形成一個有利於電荷移動的傳輸網絡。

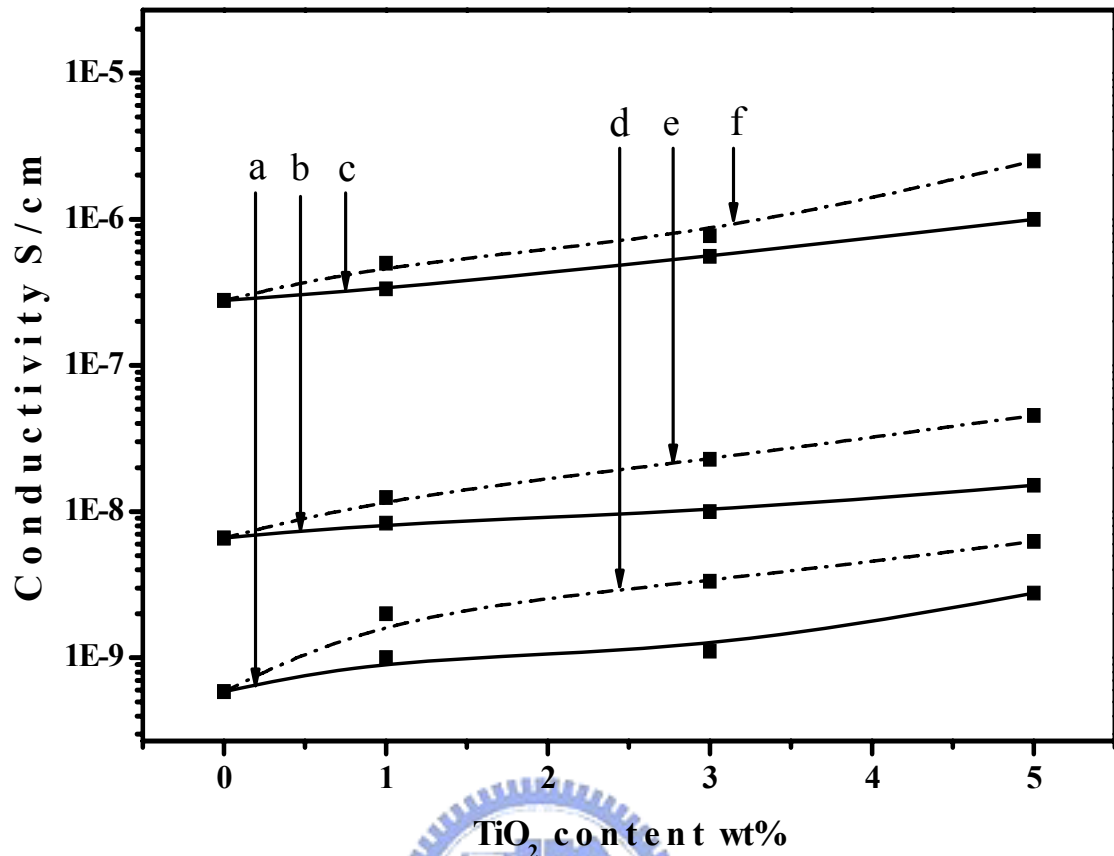


圖 7-8 PANI-TiO₂ 奈米複合材料於 35°C，不同 TiO₂ 添加量於不同頻率下的直流導電率 (a) Hombikat 1k Hz, (b) Hombikat 10k Hz, (c) Hombikat 1M Hz, (d) P-25 1k Hz, (e) P-25 10k Hz, (f) P-25 1M Hz

第八章 總結

本論文主要合成各種不同的聚醯亞胺/聚苯胺奈米高分子複合材料，探討高分子添加奈米陶瓷及碳管對其機械性質、熱性質、電性及其顯微結構等的影響。

1. 本研究成功合成 PI/Silica、PI/MWNTs、PANI/TiO₂、三種奈米複合材料。依據實驗結果，奈米添加粒子的分散性對於材料的相關特性有極大的影響。
2. 對 PI/Silica 系統而言，奈米 Silica 對於 PI 的介電性質有降低的功效，若加上微量含氟的單體來對 Silica 表面作改質，則可達到 2.55 介電常數的範圍。比傳統低介電 PI 需用含氟單體進行合成要經濟得多。
3. 不同的含氟單體對奈米 Silica 表面改質的效果也不一樣。其中 6FBPA 對於粒子分散及介電常數的降低效果，比 BISAF 單體更為顯著，主要的原因是 6FBPA 也是一個 amide 的單體，其兩端的官能機就是很好的反應機構，可以與 Silica 產生鍵結，反觀 BISAF 的兩端就只有 OH 基，無法提供鍵結的條件。
4. PI/MWNTs 系統中，MWNTs 的添加達 15%wt 時可使 PI 的儲存模數比純 PI 提高 9 倍之多，達 28.457GPa。MWNTs 添加達 7%wt 時其拉伸強度約為純 PI 的兩倍。
5. MWNTs 的分散性對於 PI 的性質有絕對的影響，我們成功使用強酸來

增加 MWNTs 的表面官能基並除去表面的雜質，使 MWNTs 與 PI 有更好的鍵結，並達到更均勻的分散性。

6. 一系列的 PANI/TiO₂ 奈米高分子複合材料之合成及備製已完成。由 XRD 及 TEM 的分析結果，TiO₂ 已成功地混合於 PANI 之中
7. 在 1~5wt%TiO₂ 的添加量下，介電常數及介電損失都隨著 TiO₂ 的增加而增加，導電度也隨著 TiO₂（1~5wt%）的增加而增加。
8. 不同 Size 的 TiO₂ 與 PANI 所形成的奈米複合材料，其 SEM 的 morphology 有相當大的差異，P-25 的 TiO₂ Size（50nm）較大分散較均勻，PANI 就將其包覆成顆粒狀。Hombikat 的 TiO₂ 其 Size(25nm) 較小凝聚嚴重，PANI 就形成連續的片狀。



參考文獻

1. Alain Walcarius, “Electrochemical Applications of Silica-Based Organic-Inorganic Hybrid Materials”, *Chemistry of Materials*, 13:10, pp. 3351-3372, 2001.
2. G. K. Chuah, X. Hu, P. Zhan, S. Jaenicke, “Catalysts from MCM-41: framework modification, pore size engineering, and organic - inorganic hybrid materials”, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 181:1-2, pp. 25-31, 2002.
3. Enock O. Dare, Gabriel A. Olatunji, David S. Ogunniyi, “Organic – inorganic hybrid materials I: Synthesis, characterization and thermal properties of a novel polyhedral cubic silsesquioxane”, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 18:1, pp. 37-43, 2004.
4. Hideki Sugimoto, Eiji Nakanishi, Katsunori Yamauchi, Kazuki Daimatsu, Takashi Yasumura, Katsuhiro Inomata, “Preparation and properties of organic - inorganic hybrid materials from sodium silicate”, *Polymer Bulletin (Heidelberg, Germany)*, 52:3-4, pp. 209-218, 2004.
5. Ming-na Xiong(熊明娜), Shu-xue Zhou(周樹學), Bo You(游波), Li-min Wu(武利民), “Mechanical, thermal and optical properties of acrylic resin/TiO₂ organic - inorganic hybrid materials(丙烯酸樹脂/TiO₂有機 – 無機雜化材料的力學、熱學和光學性能研究)” *Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao(材料科學與工程學報)*, 23:2, pp. 191-195, April 2005.
6. Songbai Lin, Jihuai Wu, Kangde Yao, Kaiyong Cai, Chunmei Xiao, Chanjie Jiang, “Study of microstructure and properties of HEC-g-AA/SiO₂ organic - inorganic hybrid materials”, *Composite Interfaces*, 11:3, pp. 271-276, 2004.
7. Saegusa T, “Organic – inorganic Polymers hybrids”, *Pure and Applied*

- Chemistry(ChimiePure et Appliquee), 67:12, pp. 1965-1970, 1995.
8. G. Hougham, G. Tesoro, A. Viehbeck, "Influence of Free Volume Change on the Relative Permittivity and Refractive Index in Fluoropolyimides", *Macromolecules*, 29:10, pp. 3453-3456, 1996.
 9. G. Hougham, G. Tesoro, A. Viehbeck, J. D. Chapple-sokol, "Polarization Effects of Fluorine on the Relative Permittivity in Polyimides", *Macromolecules*, 27:21, pp. 5964-5971, 1994 .
 10. J. O. Simpson, A. K. St.Clair, "Fundamental insight on developing low dielectric constant polyimides ", *Thin Solid Films*, 308-309, pp. 480-485, 1997.
 11. Sadayuki Ukishima, Masayuki Iijima, Masatoshi Sato, Yoshikazu Takahashi, Eiichi Fukada, "Heat resistant polyimide films with low dielectric constant by vapor deposition polymerization", *Thin Solid Films*, 308-309, pp. 475-479, 1997.
 12. T. Liang, Y. Makita, S. Kimura, "Effect of film thickness on the electrical properties of polyimide thin films", *Polymer*, 42:11, pp. 4867-4872, May 2001.
 13. Choonkeun Lee, Yonggun Shul, Haksoo Han, "Dielectric properties of oxydianiline-based polyimide thin films according to the water uptake", *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 40:19, pp. 2190-2198, 1 October 2002.
 14. P. S. Alegaonkar, A. B. Mandale, S. R. Sainkar and V. N. Bhoraskar, "Refractive index and dielectric constant of the boron and fluorine diffused polyimide", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 194:3, Pages 281-288, September 2002.
 15. Goto Kohei, Akiike Toshiyuki, Inoue Yasutake, Matsubara Minoru, Kricheldorf Hans R, "Polymer design for thermally stable polyimides with low dielectric constant", *Macromolecular symposia*, 199, pp. 321-331,

- 2003.
16. R.H. Vora, P.S.G. Krishnan, S.H. Goh, T.S. Chung, “Synthesis and Properties of Designed Low-k Fluoro-Copolyetherimides. Part 1 “, *Advanced Functional Materials*, 11:5, pp. 361 – 373, 2 Oct 2001.
 17. W. C. Wang, R. H. Vora, E. T. Kang, K. G. Neoh, C. K. Ong, L. F. Chen, “Nanoporous Ultra-Low-k Films Prepared from Fluorinated Polyimide with Grafted Poly(acrylic acid) Side Chains”, *Advanced Materials*, 16:1, pp. 54-57, January, 2004.
 18. Y. Chen, W. Wang, W. Yu, Z. Yuan, E.-T. Kang, K.-G. Neoh, B. Krauter, A. Greiner, “Nanoporous Low-k Polyimide Films via Poly(amic acid)s with Grafted Poly(ethylene glycol) Side Chains from a Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer- Mediated Process”, *Advanced Functional Materials*, 14:5, pp. 471-478, May 2004.
 19. Y. W. Chen, W. C. Wang, W. H. Yu, E. T. Kang, K. G. Neoh, R. H. Vora, C. K. Ong, L. F. Chen, “Ultra-low-k materials based on nanoporous fluorinated polyimide with well-defined pores via the RAFT-moderated graft polymerization process”, *Journal of Materials Chemistry*, 14:9, pp. 1406-1412, 2004.
 20. J. L. Hedrick, K. R. Carter, R. Richter, R. D. Miller, T. P. Russell, and V. Flores, “Polyimide Nanofoams from Aliphatic Polyester-Based Copolymers”, *Chemistry of Materials*, 10:1, pp. 39-49, January 1998.
 21. Y. Charlier, J. L. Hedrick, T. P. Russell, “Polyimide foams prepared from homopolymer/copolymer mixtures”, *Polymer*, 36:29, pp. 4529-4534, 1995.
 22. J. L. Hedrick, T. P. Russell, M. Sanchez, R. DiPietro, S. Swanson, D. Mecerreyes, R. Jerome, “Polyimide Nanofoams from Caprolactone-Based Copolymers”, *Macromolecules*, 29:10, pp. 3642-3646, 1996.
 23. Viktor Yu. Kramarenko, Tetyana A. Shantalil, Iryna L. Karpova, Kateryna S. Dragan, Eleonora G. Privalko, Valery P. Privalko, Daniel Fragiadakis,

- Polycarpus Pissis, "Polyimides reinforced with the sol-gel derived organosilicon nanophase as low dielectric permittivity materials", *Polymers for Advanced Technologies*, 15:3, pp. 144-148, Feb 2004.
24. V. A. Bershtein, L. M. Egorova, P. N. Yakushev, P. Pissis, P. Sysel, L. Brozova, "Molecular dynamics in nanostructured polyimide-silica hybrid materials and their thermal stability", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40:10, pp. 1056-1069, 15 May 2002.
 25. Mei-Hui Tsai, Wha-Tzong Whang, "Low dielectric polyimide/poly(silsesquioxane)-like nanocomposite material", *Polymer*, 42:9, pp. 4197-4207, April 2001.
 26. Cheng-Tyng Yen, Wen-Chang Chen, Der-Jang Liaw, Hsin-Yi Lu, "Synthesis and properties of new polyimide-silica hybrid films through both intrachain and interchain bonding", *Polymer*, 44:23, pp. 7079-7087, November 2003.
 27. C. M. Leu, Y. T. Chang, K. H. Wei, "Polyimide-Side-Chain Tethered Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites for Low-Dielectric Film Applications", *Chemistry of Materials*, 15:19, pp. 3721-3727, 2003.
 28. Wei-Jung Lin, Wen-Chang Chen, "Synthesis and characterization of polyimide/oligomeric methylsilsesquioxane hybrid films", *Polymer International*, 53:9, pp. 1245-1252, Jun 2004.
 29. J. L. Hedrick, H. J. Cha, R. D. Miller, D. Y. Yoon, H. R. Brown, S. Srinivasan, R. Di Pietro, R. F. Cook, J. P. Hummel, D. P. Klaus, E. G. Liniger, E. E. Simonyi, "Polymeric Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposites: Preparation of Polyimide-Modified Poly(silsesquioxane) Using Functionalized Poly(amic acid alkyl ester) Precursors", *Macromolecules*, 30:26, pp. 8512-8515, 1997.
 30. Wei-Chih Liu, Chang-Chung Yang, Wen-Chang Chen, Bao-Tong Dai, Ming-Shih Tsai, "The structural transformation and properties of spin-on

- poly(silsesquioxane) films by thermal curing”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 311:3, pp. 233-240, December 2002.
31. L. Y. Jiang, C. M. Leu, K. H. Wei, “Layered Silicates/Fluorinated Polyimide Nanocomposites for Advanced Dielectric Materials Applications”, *Advanced Materials*, 14:6, pp. 426-429, March 2002.
 32. Z. Ahmad, J. E. Mark, “Polyimide-Ceramic Hybrid Composites by the Sol-Gel Route”, *Chemistry of Materials*, 13:10, pp. 3320-3330, 2001.
 33. V. Arrighi, J. S. Higgins, A. N. Burgess, G. Floudas, “Local dynamics of poly(dimethyl siloxane) in the presence of reinforcing filler particles”, *Polymer*, 39:25, pp. 6369-6376, December 1998.
 34. S. Gagliardi; Arrighi V.; Ferguson R.; Telling M.T.F. “Restricted dynamics in polymer-filler systems”, *Physica B: Condensed Matter*, 301:1, pp. 110-114, July 2001.
 35. V. Arrighi, I. J. McEwen, H. Qian, M. B. Serrano Prieto, “The glass transition and interfacial layer in styrene-butadiene rubber containing silica nanofiller”, *Polymer*, 2003, 44:20, pp. 6259- 6266, September 2003.
 36. G. Tsagaropoulos, A. Eisenberg, “Direct observation of two glass transitions in silica-filled polymers. Implications to the morphology of random ionomers”, *Macromolecules*, 28:1, pp. 396-398, 1995.
 37. G. Tsagaropoulos, A. Eisenberg, “Dynamic Mechanical Study of the Factors Affecting the Two Glass Transition Behavior of Filled Polymers. Similarities and Differences with Random Ionomers”, *Macromolecules*, 28:18, pp. 6067-6077, 1995.
 38. A. Yim, R. S. Chahal and L. E. St. Pierre, “The effect of polymer—filler interaction energy on the T'g of filled polymers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 43:3, pp. 583-590, June 1973.
 39. Yano, S.; Furukawa, T.; Kodomari, M.; Kurita, K. “Physical Properties of Poly (vinyl alcohol)/Silica Hybrid Prepared by Sol-Gel Process”, *Kobunshi Ronbunshu*(Japanese Journal of Polymer Science and

- Technology), 53:4, pp. 218, 1996.
40. Yuqiang Huang, Shengling Jiang, Libo Wu, Youqing Hua, “Characterization of LLDPE/nano-SiO₂ composites by solid-state dynamic mechanical spectroscopy”, *Polymer Testing*, 23:1, pp. 9-15, February 2004.
 41. B. Jaúregui-Beloqui, J. C. Fernández-García, A. C. Orgilés- Barceló, M. M. Mahiques-Bujanda, J. M. Martín-Martínez, “Thermoplastic polyurethane-fumed silica composites: influence of the specific surface area of fumed silica on the viscoelastic and adhesion properties”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 13, pp. 695-711, 1999.
 42. Michele Preghenella, Alessandro Pegoretti, Claudio Migliaresi, “Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites”, *Polymer*, 46:26, pp. 12065-12072, December 2005.
 43. Yangyang Sun, Zhuqing Zhang, Kyoung-Sik Moon, C. P. Wong, “Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42:21, pp. 3849-3858, November 2004.
 44. S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, 354, pp. 56-58, 1991.
 45. M. M. J. Treacy T. W. Ebbesen & J. M. Gibson, “Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes”, *Nature*, 381, pp. 678-680, 1996.
 46. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, “Electrical conductivity of individual carbon nanotubes”, *Nature*, 382, pp. 54-56, 1996.
 47. B. I. Yakobson, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn, R. Superfine, “Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain”, *Nature*, 389, pp. 582-584, 1997.
 48. Hongjie Dai, “Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties”,

- Accounts of Chemical Research, 35:12, pp. 1035 -1044, 2002.
49. A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, J. B. Bai, "Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite", *Composites Science and Technology*, 62:15, pp. 1993-1998, November 2002.
 50. H.Z. Geng, R. Rosen, B. Zheng, H. Shimoda, L. Fleming, J. Liu, O. Zhou, "Fabrication and Properties of Composites of Poly(ethylene oxide) and Functionalized Carbon Nanotubes", *Advanced Materials*, 14:19, pp. 1387-1390, October 2002.
 51. Z. Ounaies, C. Park, K. E. Wise, E. J. Siochi and J. S. Harrison, "Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites", *Composites Science and Technology*, 63:11, pp. 1637-1646, August 2003.
 52. S. Kumar, T. D. Dang, F. E. Arnold, A. R. Bhattacharyya, B. G. Min, X. Zhang, "Synthesis, Structure, and Properties of PBO/ SWNT Composites", *Macromolecules*, 35:24, pp. 9039-9043, 2002.
 53. S. Cui, R. Canet, A. Derre, M. Couzi and P. Delhaes "Characterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing", *Carbon*, 41:4, pp. 797-809, 2003.
 54. O. Regev, P. N. B. ElKati, J. Loos, C. E. Koning, "Preparation of Conductive Nanotube-Polymer Composites Using Latex Technology", *Advanced Materials*, 16:3, pp. 248-251, February 2004.
 55. L. Qu, Y. Lin, D. E. Hill, B. Zhou, W. Wang, X. Sun, A. Kitaygorodskiy, M. Suarez, J. W. Connell, L. F. Allard, Y. P. Sun, "Polyimide-Functionalized Carbon Nanotubes: Synthesis and Dispersion in Nanocomposite Films", *Macromolecules*, 37:16, pp. 6055-6060, 2004.
 56. M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, W. J. Blau, "Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites", *Applied Physics Letters*, 81:27, pp. 5123-5125, December 2002.

57. M. A. López Manchado, L. Valentini, J. Biagiotti, J. M. Kenny, “Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes–polypropylene composites prepared by melt processing”, *Carbon*, 43:7, pp. 1499-1505, June 2005.
58. Horng-Long Tyan, Kung-Hwa Wei, Tsung-Eong Hsieh, “Mechanical properties of clay-polyimide (BTDA-ODA) nanocomposites via ODA-modified organoclay”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38:22, pp. 2873-2878, 15 November 2000.
59. Jin-Hae Chang, Dae-Keun Park, Kyo Jin Ihn, “Polyimide nanocomposite with a hexadecylamine clay: Synthesis and characterization”, *Journal of Applied Polymer Science*, 84:12, pp. 2294-2301, June 2002.
60. Jin-Hae Chang, Kwang Min Park, Donghwan Cho, Hee Sam Yang, Kyo Jin Ihn, “Preparation and characterization of polyimide nanocomposites with different organo-montmorillonites”, *Polymer Engineering and Science*, 41:9, pp. 1514-1520, September 2001.
61. Kevin D. Ausman, Richard Piner, Oleg Lourie, Rodney S. Ruoff, Mikhail Korobov, “Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry: B*, 104:38, pp. 8911 -8915, September 2000.
62. Bao-Ku Zhu, Shu-Hui Xie, Zhi-Kang Xu and You-Yi Xu, “Preparation and properties of the polyimide/multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) nanocomposites”, *Composites Science and Technology*, 66:3-4, pp. 548-554, March 2006.
63. Xiaowen Jiang, Yuezhen Bin, Masaru Matsuo, “Electrical and mechanical properties of polyimide–carbon nanotubes composites fabricated by in situ polymerization”, *Polymer*, 46:18, 7418-7424, 23 August 2005.
64. I. S. Lee, J. Y. Lee, J. H. Sung and H. J. Choi, “Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline-titanium dioxide hybrid suspension”, *Synthetic Metals*, 152:1-3, pp. 173-176, September 2005.

65. Liuxue Zhang, Peng Liu, Zhixing Su, "Preparation of PANI-TiO₂ nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation", *Polymer Degradation and Stability*, 91:9, pp. 2213- 2219, September 2006.
66. Xingwei Li, Wei Chen, Chaoqing Bian, Jinbo He, Ning Xu, Gi Xue, "Surface modification of TiO₂ nanoparticles by polyaniline", *Applied Surface Science*, 217:1-4, pp. 16-22, July 2003.
67. Lijuan Zhang, Meixiang Wan, "Polyaniline/TiO₂ Composite Nanotubes", *The Journal of Physical Chemistry B*, 107:28, pp. 6748-6753, 2003.
68. Ji-Chuan Xu, Wei-Min Liu, Hu-Lin Li, "Titanium dioxide doped polyaniline", *Materials Science and Engineering: C*, 25:4, pp. 444-447, June 2005.
69. Ashis Dey, Sukanta De, Amitabha De, and S K De, "Characterization and dielectric properties of polyaniline-TiO₂ nanocomposites", *Nanotechnology*, 15, pp. 1277-1283, 2004.
70. Xiaomeng Sui, Ying Chu, Shuangxi Xing, Chengzhan Liu, "Synthesis of PANI/AgCl, PANI/BaSO₄ and PANI/TiO₂ nanocomposites in CTAB/hexanol/water reverse micelle", *Materials Letters*, 58:7-8, pp. 1255-1259, March 2004.
71. Xiaomeng Sui, Ying Chu, Shuangxi Xing, Min Yu, Chengzhan Liu, "Self-organization of spherical PANI/TiO₂ nanocomposites in reverse micelles", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 251:1-3, December 2004, pp. 103-107.
72. Xingwei Li, Gengchao Wang, Xiaoxuan Li, Dongming Lu, "Surface properties of polyaniline/nano-TiO₂ composites", *Applied Surface Science*, 229:1-4, pp. 395-401, May 2004.
73. Feng-Yi Chuang, Sze-Ming Yang, "Titanium Oxide and Polyaniline Core-Shell Nanocomposites", *Synthetic Metals*, 152: 1-3, pp. 361-364, September 2005.
74. Jui-Ming Yeh, Chi-Fa Hsieh, Jenn-Huey Jaw, Tai-Hung Kuo, Hsi-Ya

- Huang, Ching-Lung Lin, Min-Yu Hsu “Organo-soluble polyimide (ODA-BSAA)/montmorillonite nanocomposite materials prepared by solution dispersion technique”, *Journal of Applied Polymer Science*, 95:5, pp.1082-1090, January 2005.
75. 王宗雄, “導電高分子聚苯胺之簡介及其應用”, *工業材料雜誌*, 175, pp. 165-175, 2001年7月.
76. A. G. Green, A. E. Wodhead, “Action of Amines on Triphenylcarbinol and Tritolylcarbinol”, *Journal Chemical Society Transaction*, 97, pp. 2388, 1910.
77. Macdiarmid A.G., Chiang J.C., Halperu M., Huang W.S. Mu S.L., Somasiy N.L.D., “Aqueous chemistry and electrochemistry of polyacetylene and "Polyaniline": application to rechargeable batteries.” *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 121, pp. 173, 1985.
78. L. T. Yu, M. S. Borredon, M. Jozefowicz, G. Belorgey, R. Buret, “Experimental study of the direct current conductivity of macromolecular compounds”, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 10, pp. 2931, 1967.
79. J. J. Langer, E. Uler, K. Golankiewicz, “Toward molecular electronics : an intramolecular p-n junction”, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 43:2, pp. 139-141, June 1987.
80. S. K. Dhawan, D. C. Trivedi, “Synthesis and properties of polyaniline obtained using sulphamic acid”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22:6, pp. 563-570, June 1992.
81. IUPAC Technical report , “Preparation of a Conducting Polymer”, Polyaniline.
82. 李廷盛 尹其光等 超聲化學 北京 科學出版社 1995
83. Alemdar A, Atici O, and Gungor N. *Mater.Lett.*, 2000, 43:57-61
84. Te-Cheng Mo, Hong-Wen Wang, San-Yan Chen, Rui-Xuan Dong,

- Chien-Hung Kuo, Yun-Chieh Yeh “Synthesis and Characterization of Polyimide-Silica Nanocomposites Using Novel Fluorine-Modified Silica Nanoparticles” *Journal of Applied Polymer Science* 104 (2007)
85. Te-Cheng Mo, Hong-Wen Wang, San-Yan Chen, Yun-Chieh Yeh “ Synthesis and Characterization of Polyimide/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites” *Polymer Composites* (2007.May Accept)
86. Fagerholm H.B, Mikkola P and Rosenholm J.B,et al. *J.Eur. Ceram.Soc* 1999,19:41-48
87. 孫靜。博士學位論文，中國科學院上海矽酸鹽研究所，1997。
88. Sun J,Gao L. and Li W. *Chem Mater.*,2002,14:5169-5172
89. D. Kumar. “Dielectric Properties of plasma polymerized furan thin films capacitors.” *Mat. Lett.*, 41,1,(1997)
90. Yu-Wen Wang, Cheng-Tyng Yen, Wen-Chang Chen, “Photosensitive polyimide/silica hybrid optical materials: Synthesis, properties, and patterning”, *Polymer*, 46:18, pp. 6959- 6967, 23 August 2005.
91. J. H. Lee, J. S. Im, K. W. Song, J. O. Lee, K. Yoshinaga, “Preparation of Polyimide/Silica Hybrid Composites Based on Polymer-Modified Silica Gel”, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 41:11, pp. 1345-1357, December 2004.
92. Feng-Xian Qiu, Yu-Ming Zhou, Ju-Zheng Liu, “The synthesis and characteristic study of 6FDA–6FHP–NLO polyimide/SiO₂ nanohybrid materials”, *European Polymer Journal*, 40:4, pp. 713-720, April 2004.
93. Cheng-Tyng Yen, Wen-Chang Chen, Der-Jang Liaw, Hsin-Yi Lu, “Synthesis and properties of new polyimide–silica hybrid films through both intrachain and interchain bonding”, *Polymer*, 44:23, pp. 7079-7087, November 2003.
94. Yuan-Jyh Lee, Jieh-Ming Huang, Shiao-Wei Kuo, Jian-Shing Lu, Feng-Chih Chang, “Polyimide and polyhedral oligomeric silsesquioxane

- nanocomposites for low-dielectric applications”, *Polymer*, 46:1, pp. 173-181, 6 January 2005.
95. C. M. Leu, Z. W. Wu, K. H. Wei, “Synthesis and Properties of Covalently Bonded Layered Silicates/Polyimide (BTDA-ODA) Nanocomposites”, *Chemistry of Materials*, 14:7, pp. 3016-3021, 2002.
 96. M. Endo, K. Takeuchi, T. Hiraoka, T. Furuta, T. Kasai, X. Sun, C. H. Kiang, M. S. Dresselhaus “Stacking nature of graphene layers in carbon nanotubes and nanofibres”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58:11, pp. 1707-1712, November 1997.
 97. Toshio Ogasawara, Yuichi Ishida, Takashi Ishikawa, and Rikio Yokota, “Characterization of multi-walled carbon nanotube/ phenylethynyl terminated polyimide composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35:1, pp. 67-74, January 2004.
 98. Benjamin J. Ash, Richard W. Siegel, Linda S. Schadler, “Mechanical Behavior of Alumina/Poly (methyl methacrylate) Nanocomposites”, *Macromolecules*, 37:4, pp. 1358–1369, February 2004.
 99. K. Masenelli-Varlot, E. Reynaud, G. Vigier, J. Varlet, “Mechanical properties of clay-reinforced polyamide”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40:3, pp. 272-283, 1 February 2002.
 100. Xiaowen Jiang, Yuezhen Bin, Masaru Matsuo, “Electrical and mechanical properties of polyimide–carbon nanotubes composites fabricated by in situ polymerization”, *Polymer*, 46:18, pp. 7418-7424, 23 August 2005.
 101. Wei De Zhang, Lu Shen, In Yee Phang, Tianxi Liu, “Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding”, *Macromolecules*, 37:2, pp. 256–259, January 2004.
 102. S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne, “DC and AC Conductivity of Carbon Nanotubes- Polyepoxy Composites”, *Macromolecules*, 36:14, pp. 5187-5194, 2003.
 103. A. K. Jonscher, “The 'universal' dielectric response”, *Nature*, 267, pp.

673 – 679, June 1977.

104. Jeppe C. Dyre, Thomas B. Schröder, “Universality of ac conduction in disordered solids”, *Reviews of Modern Physics*, 72:3, pp. 873-892, July 2000.
105. W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, 2nd Edition, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons Inc, 1976.
106. David J. Bergman, Yoseph Imry, “Critical Behavior of the Complex Dielectric Constant near the Percolation Threshold of a Heterogeneous Material”, *Physical Review Letters*, 39:19, pp. 1222-1225, Nov. 1977.
107. Ce-Wen Nan, “Physics of inhomogeneous inorganic materials”, *Progress in Materials Science*, 37:1, pp. 1-116, 1993.
108. G. D. Liang, S.C. Tjong, “Electrical properties of low-density polyethylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites”, *Materials Chemistry and Physics*, 100:1, pp. 132-137, November 2006.
109. A. Nogales, G. Broza, Z. Roslaniec, K. Schulte, B. S. Sics, S. Hsiao, A. Sanz, M. C. Garcia-Gutierrez, D. R. Rueda, C. Domingo, T. A. Ezquerra, “Low Percolation Threshold in Nanocomposites Based on Oxidized Single Wall Carbon Nanotubes and Poly(butylene terephthalate)”, *Macromolecules*, 37:20, pp. 7669-7672, 2004.
110. Petra Pötschke, Sergej M. Dudkin, Ingo Alig, ” Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate-- multiwalled carbon nanotube composites”, *Polymer*, 44:17, 5023-5030, August 2003.
111. B. E. Kilbride, J. N. Coleman, J. Fraysse, P. Fournet, M. Cadek, A. Drury, S. Hutzler, S. Roth, W. J. Blau, “Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films”, *Journal of Applied Physics*, 92:7, pp. 4024-4030, October 2002.
112. A. Koganemaru, Y. Bin, Y. Agari, M. Matsuo, “Composites of Polyacrylonitrile and Multiwalled Carbon Nanotubes Prepared by

- Gelation/Crystallization from Solution”, *Advanced Functional Materials*, 14:9, pp. 842-850, September, 2004.
113. J. G. Smith, J. W. Connell, D. M. Delozier, P. T. Lillehei, K. A. Watson, Y. Lin, B. Zhou, Y. -P. Sun, “Space durable polymer/carbon nanotube films for electrostatic charge mitigation”, *Polymer*, 45:3, pp. 825-836, February 2004.
114. Shi-Jian Su, Noriyuki Kuramoto, “Processable polyaniline– titanium dioxide nanocomposites: effect of titanium dioxide on the conductivity”, *Synthetic metals*, 114:2, pp. 147-153, August 2000.
115. S. P. Armes, S. Gottesfeld, J. G. Beery, F. Garzon, S. F. Agnew, “Conducting polymer-colloidal silica composites”, *Polymer*, 32:13, pp. 2325-2330, 1991.



附錄：已發表文獻

1. San-Yuan Chen, Te-Cheng Mo and Shu-Huie Lin, “Physical Characteristics of Photo-sensitive Sol-Gel Derived PZT Films for Micro-Cantilever,” *Ferroelectrics*, 263, (2001) .
2. Te-Cheng Mo and San-Yuan Chen, “Physical Characterization and Electrical properties of Chelating-Agents added PZT Thin Films,” *Ferroelectrics*, 259, (2001) 305
3. Te-Cheng Mo, Hong-Wen Wang, San-Yan Chen, Rui-Xuan Dong, Chien-Hung Kuo, Yun-Chieh Yeh “Synthesis and Characterization of Polyimide-Silica Nanocomposites Using Novel Fluorine-Modified Silica Nanoparticles” *Journal of Applied Polymer Science* 104 (2007)
4. Te-Cheng Mo, Hong-Wen Wang, San-Yan Chen, Yun-Chieh Yeh “ Synthesis and Characterization of Polyimide/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites” *Polymer Composites* (2007.May Accept)
5. Te-Cheng Mo, Hong-Wen Wang, San-Yan Chen, Yun-Chieh Yeh “Synthesis and Dielectric Properties of Polyaniline/Titanium dioxide Nanocomposites” *Ceramics International* (2007.June Accept)
6. 莫德政 “熱噴覆技術及其應用” 海軍學術月刊 1997.02
7. 莫德政 “艦艇裝備的腐蝕問題與防護” 海軍學術月刊 1999.09
8. 莫德政 “螯合劑對 sol-gel 法備製 PZT 薄膜的影響” 國立交通大學碩士論文.1997.06