


國立交通大學
材料科學與工程學系
碩士論文

以有機鹼催化溶-凝膠反應製備
有機-無機複合材料之研究



**The Preparation of Organic-inorganic
Nano-composite Resins *via* Sol-gel Reaction
Catalyzed by Organic Bases**

學生姓名：林佳瑩 (C.-Y. Lin)

指導教授：謝宗雍 博士 (Dr. Tsung-Eong Hsieh)

中華民國 96 年 2 月

以有機鹼催化溶-凝膠反應製備有機-無機複合材料之研究

**The Preparation of Organic-inorganic Nano-composite Resins via
Sol-gel Reaction Catalyzed by Organic Bases**

學生：林佳瑩

Student: C.-Y. Lin

指導教授：謝宗雍 博士

Advisor: Dr. T.-E. Hsieh

國立交通大學

材料科學與工程學系



A Thesis
Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
in
Materials Science and Engineering

February 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年二月

以有機鹼催化溶-凝膠反應製備有機-無機複合材料之研究

學生：林佳瑩

指導教授：謝宗雍 博士

國立交通大學 材料科學與工程學系

摘 要

本實驗以 Decylamine 有機鹼（長碳鏈一級胺類）催化溶-凝膠反應（Sol-Gel Reaction）在環氧樹脂（Epoxy Resins）中合成二氧化矽（SiO₂）粒子，再添加光起始劑（Photo-initiator）製成紫外光硬化（UV-curable）之樣品，用來探討有機鹼催化溶-凝膠反應而形成有機-無機奈米複合材料（Nanocomposites）的可能性。將反應前趨物（Precursor）四乙氧基矽烷（Tetraethyl Silicate, TEOS）與環氧樹脂混合均勻，加入水以及有機鹼催化劑進行反應，可得到 SiO₂ 粒子均勻分佈在環氧樹脂中，樣品經傅氏轉換紅外線光譜儀（Fourier-transform Infrared Spectroscopy, FTIR）分析顯示無其它副反應發生；核磁共振儀（Nuclear Magnetic Resonance, NMR）及拉曼光譜儀（Raman Spectroscopy）之分析確定了網狀結構 SiO₂ 粒子的生成；穿透式電子顯微鏡（Transmission Electron Microscopy, TEM）亦清楚地觀察到 SiO₂ 粒子的形貌；在氮氣環境中進行的熱重損失分析（Thermogravimetric Analysis, TGA）顯示樣品的裂解溫度（Thermal Decomposition Temperature, T_d ）的變化與前趨物含量及水含量有關，高水量樣品（TEOS : Epoxy = 15 : 100, H₂O/TEOS = 14）的熱穩定性最佳，其 T_d 可提高約 10°C 左右；熱-力學分析（Thermomechanical Analysis, TMA）顯示在 40 至 60°C 的溫度範圍內，樣品最佳的熱膨脹係數（Coefficient of Thermal Expansion, CTE）約為 65 ppm/°C。

The Preparation of Organic-inorganic Nano-composite Resins via Sol-gel Reaction Catalyzed by Organic Bases

Student: C.-Y. Lin

Advisor: Dr. Tsung-Eong Hsieh

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Organic bases (the long-chain carbon primary amine, decylamine) were adopted to catalyze the sol-gel reaction for the preparation of UV-curable nano-composite resins containing epoxy resins as polymeric matrix and SiO₂ particles as inorganic fillers. The samples were prepared by mixing the precursors, tetraethyl silicate (TEOS) and epoxy resins together and then added various amounts of water and organic base to form SiO₂ particles in epoxy. The photo-initiator was subsequently added to form the UV-curable nano-composite resin samples. The analysis of samples using Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) showed no side reactions; the nuclear magnetic resonance (NMR) and Raman spectroscopy analyses revealed that the SiO₂ particles in network structure indeed formed and the transmission electron microscopy (TEM) clearly observed the aggregation of SiO₂ particles. The thermogravimetric analysis (TGA) in nitrogen ambient showed that the thermal decomposition temperatures (T_d) of hybrid samples were related to the quantities of precursors and water. The sample with the constitution TEOS:Epoxy = 15 : 100 and H₂O/TEOS = 14 exhibited the highest T_d improvement about 10°C. The thermomechanical analysis (TMA) showed that the coefficient of thermal expansion (CTE) of samples could be as low as 65 ppm/°C in the temperature range of 40 to 60°C.

誌 謝

首先感謝實驗室的大家，尤其姿萱學姊實驗方面提供寶貴意見、羽筠學姊幫忙檢測樣品，讓我的研究能順利進行，還有郁仁學長、小 A 學姊、皮皮、文成、茉莉、鴻鐘、凱第、角頭、北北、謹聰以及黃老師實驗室的雅婷等，有你們的陪伴使我的碩士生涯增添更多的歡笑，在研究過程遇到瓶頸時，你們更是我的動力來源，使我更勇敢向前不退縮。

感謝我的家人，爸爸、媽媽、弟弟以及妹妹，不時從高雄傳遞你們對我的愛，讓第一次離家求學的我有著強大的後盾，支持著我完成學業，尤其爸爸媽媽當初接受我任性的放棄了教職，沒有責備，現在最想將這份喜悅與你們分享。另外要感謝國容，在這段時間對我的包容、體諒以及關心，是我在新竹最大的精神支柱。

最後我要感謝謝宗雍老師的指導，老師對於學生的用心除了在研究或者課業上之外，在日常生活中對學生的關心更是令我相當感動，尤其也教導我們更多做人處世的道理，碩士兩年半真的收穫豐富。

感謝所有幫助過我的人，以及閱康科技股份有限公司以及清大化工所金惟國實驗室在實驗儀器上的幫助，有你們的幫助，我才能得到這份喜悅!!

目錄

摘 要.....	i
英文摘要.....	ii
誌 謝.....	iii
目 錄.....	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	viii
第一章 緒 論.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 複合材料.....	3
2.1.1 有機-無機複合材料簡介.....	3
2.1.2 溶-凝膠法在有機-無機複合材料製備之應用.....	4
2.2 溶-凝膠法.....	6
2.2.1 溶-凝膠法簡介.....	6
2.2.2 溶-凝膠法的發展.....	6
2.2.3 溶-凝膠法的優缺點.....	7
2.3 影響溶-凝膠反應之因素.....	8
2.3.1 前趨物.....	8
2.3.2 水解與縮合反應.....	9
2.3.3 水量的影響.....	10
2.3.4 催化劑及 pH 值對溶-凝膠反應的影響.....	10
2.3.5 其他影響溶-凝膠反應的因素.....	13
2.4 環氧樹脂.....	13
2.4.1 環氧樹脂簡介.....	13
2.4.2 環氧樹脂的硬化.....	15

2.4.3 影響硬化物性質的因素.....	18
2.5 研究動機.....	19
第三章 實驗方法.....	21
3.1 實驗藥品.....	21
3.1.1 環氧樹脂.....	21
3.1.2 前趨物.....	21
3.1.3 催化劑.....	21
3.1.4 UV 光起始硬化劑.....	21
3.2 實驗流程與步驟.....	22
3.3 實驗分析.....	24
3.3.1 核磁共振儀.....	24
3.3.2 傅氏轉換紅外線光譜儀.....	25
3.3.3 拉曼光譜儀.....	25
3.3.4 穿透性電子顯微鏡術.....	25
3.3.5 熱分析.....	25
第四章 結果與討論.....	26
4.1 有機胺的催化反應.....	26
4.2 有機胺催化劑對環氧樹脂的影響.....	27
4.3 在環氧樹脂中以有機胺催化不同含水量的溶-凝膠反應.....	31
4.3.1 二氧化矽結構鑑定.....	31
4.3.2 二氧化矽之形貌.....	34
4.3.3 熱穩定性與前趨物及水量的關係.....	36
4.3.4 熱膨脹性質分析.....	45
第五章 結論.....	46
第六章 未來展望.....	48
參考文獻.....	49

圖目錄

圖 2-1. 不同 pH 值時 SiO ₂ 粒子成長示意圖.....	11
圖 2-2. 不同 pH 值時水解與縮合的反應速率示意圖.....	11
圖 2-3. 以 HNO ₃ 或 NH ₄ OH 催化溶-凝膠反應之粒徑變化.....	12
圖 2-4. 環氧基的三員環基團結構.....	14
圖 2-5. 硬化劑種類及代表例.....	16
圖 2-6. 參與附加型硬化劑反應機構.....	16
圖 2-7. 觸媒型陰離子硬化劑反應機構.....	17
圖 2-8. 觸媒型陽離子硬化劑反應機構.....	17
圖 2-9. 以壓克力酸為催化劑進行溶-凝膠反應之試片 NMR 圖譜.....	20
圖 2-10. 以壓克力酸為催化劑進行溶-凝膠反應長成之 SiO ₂ 顆粒之 TEM 影像.....	20
圖 3-1. 實驗流程圖.....	22
圖 4-1. TEOS 在有機胺催化下進行溶-凝膠反應之 ²⁹ Si NMR 圖譜.....	27
圖 4-2. 本實驗所使用的 Epoxy 之 FTIR 圖譜.....	29
圖 4-3. Decylamine 有機胺催化劑之 FTIR 圖譜.....	29
圖 4-4. Epoxy + 有機胺催化劑之 FTIR 圖譜.....	30
圖 4-5. 所有樣品之 FTIR 圖譜.....	31
圖 4-6. TEOS 之 FTIR 圖譜.....	32
圖 4-7. 樣品 3B、3C、3D 和 3E 中 SiO ₂ 之 ²⁹ Si NMR 圖譜.....	33
圖 4-8. 樣品 3A、3B、3C、3D 和 3E 之 Raman 圖譜.....	33
圖 4-9. TEM 觀察樣品 (a)3B (b)3C (c)3D 與 (d)3E 中之 SiO ₂ 形貌.....	35
圖 4-10. A 系列樣品之 (a)TGA 曲線及 (b)DTG 曲線.....	37
圖 4-11. B 系列樣品之 (a)TGA 曲線及 (b)DTG 曲線.....	37
圖 4-12. C 系列樣品之 (a)TGA 曲線及 (b)DTG 曲線.....	38

圖 4-13. D 系列樣品之(a)TGA 曲線及(b)DTG 曲線.....	38
圖 4-14. E 系列樣品之(a)TGA 曲線及(b)DTG 曲線.....	38
圖 4-15. F 系列樣品之(a)TGA 曲線及(b)DTG 曲線.....	39
圖 4-16. G 系列樣品之(a)TGA 曲線及(b)DTG 曲線.....	39
圖 4-17. 樣品 T_d 對水含量的變化趨勢圖.....	43
圖 4-18. 樣品殘餘率趨勢圖.....	44
圖 4-19. TEM 觀察樣品(a)3B(b)3E 中之 SiO_2 形貌.....	44
圖 4-20. 樣品 2E 之 TMA 圖形.....	45



表目錄

表 2-1. 有機-無機複合材料分類表.....	3
表 3-1. 樣品配方表.....	24
表 4-1. 以 TEOS 爲前趨物之 ^{29}Si NMR 化學位移 δ 值.....	26
表 4-2. FTIR 的特性峰位置.....	28
表 4-3. 樣品之熱裂解溫度(T_d)及殘餘率.....	40



第一章

緒 論

複合材料 (Composites) 係將兩種以上的基本材料結合，保有個別材料的性質特徵，並結合基材的優點，提升整體的性質。複合材料可區分為金屬基複合材料 (Metal-based Composites, MMC) 及陶瓷基複合材料 (Ceramic-based Composites, CMC) 與高分子基複合材料 (Polymer-based Composites, PMC) 等三種，屬於高分子基的有機-無機複合材料 (Organic-inorganic Composites) 是最常見的商用複合材料，目前有機-無機複合材料發展迅速，且在光、電、生化等方面已有許多應用。在有機-無機複合材料的製備方面，溶-凝膠製程 (Sol-gel Process) 技術可在低溫下進行，且具備產物均勻、容易控制、製程設備相對簡單與低成本等優點，目前已廣泛利用在複合材料的製備。

溶-凝膠法屬液相化學反應，前趨物無論在酸性、中性或鹼性環境下均可進行反應，只要稍微改變反應的條件，例如溫度或濃度等，即可得到不同型態的產物。既往研究大多討論無機酸或鹼催化環境下的溶-凝膠反應，但亦有使用有機物質作為催化劑之研究；本論文依循實驗室在有機電致發光元件 (Organic Light-emitting Devices, OLEDs) 封裝膠材之研究，因膠材性質之需求，本實驗室學長曾選擇壓克力酸 (Acrylic Acid) 做為催化劑，以進行溶-凝膠反應製備奈米有機-無機複合膠材 (Nano-composite Sealing Resins)，本研究選擇有機鹼作為溶-凝膠反應的催化劑驗證其應用於奈米有機-無機複合材料製備之可行性，以與先前研究比對並使實驗相關研究能更為完整。

環氧樹脂 (Epoxy Resins) 為熱固型樹脂 (Thermal-setting Resins)，當主劑與硬化劑 (Hardener) 以一定比例適當混合，經交鏈硬化後，形成三度空間之網狀結構，產品具有優良的機械、電氣、化學、黏著等性能，被廣泛應用於黏接、密封、塗層等方面。然而期望能再提高樹脂韌性、機械性能與耐熱性等性能提升

的需求，環氧樹脂也因此成爲有機-無機複合材料的重要基材之一。

本研究以 Decylamine 有機鹼（長碳鏈一級胺類）催化溶-凝膠反應，在環氧樹脂中合成二氧化矽（ SiO_2 ）粒子，探討有機鹼催化溶-凝膠反應以形成有機-無機奈米複合材料的可行性。實驗係將反應前趨物四乙氧基矽烷（Tetraethyl Silicate, TEOS）與環氧樹脂混合均勻，加入水以及有機鹼催化劑 Decylamine 進行反應，可得到 SiO_2 粒子均勻分佈在環氧樹脂中，之後樣品經核磁共振儀(NMR)及拉曼（Raman）光譜儀之分析確定了網狀結構 SiO_2 粒子的生成；在氮氣環境中進行的熱重損失分析（TGA）顯示樣品的裂解溫度（Thermal Decomposition Temperature, T_d ）的變化與前趨物含量及水含量有關；熱-力學分析（TMA）顯示環氧樹脂的熱膨脹係數（Coefficient of Thermal Expansion, CTE）亦會因無機物的生成而有所改良。



第二章

文獻回顧

2.1 複合材料

複合材料係結合兩種或兩種以上不同物質，擷取原材料的特性與優點，製成性能更為優異而滿足應用需求的新材料。構成複合材料有兩大要素：基材（Matrix）以及補強材料（Reinforcement），兩者結合獲得高性能、高可靠度及高設計彈性的新材料。目前複合材料通常區分成三大類[1]：金屬基複合材料（MMC）、陶瓷基複合材料（CMC）與高分子基複合材料（PMC）。

2.1.1 有機-無機複合材料簡介

高分子基複合材料係由無機補強材與有機高分子基材組合而成，又稱有機-無機複合材料。有機-無機複合材料是目前商用複合材料工業的主流，上述金屬基與陶瓷基複合材料多屬軍事航空領域，在工業與民生方面應用較為有限。關於有機-無機複合材料的分類列於表 2-1。

表 2-1. 有機-無機複合材料分類表[1]。

種類	組成	實例
纖維強化複合材料	強化纖維 + 熱固性塑膠	硼纖維 + 環氧樹脂
	強化纖維 + 熱塑性塑膠	碳纖維 + 工程塑膠
粒子強化複合材料	強化粒子 + 熱固性塑膠	矽土 + 環氧樹脂 木粉 + 酚樹脂
	強化粒子 + 熱塑性塑膠	無機質 + 尼龍 無機質 + 聚丙烯
其它	複合膜 複合積層	銅箔 + 聚醯亞胺膜

有機-無機複合材料之性質主要受到三個因素的影響[2-5]：無機物的顆粒尺寸、無機物在有機基材中的分佈情形、無機物與有機基材間之界面作用力大小。

有機-無機複合材料具有以下的性質與優點[1,6-7]：

- (1) 重量輕；
- (2) 熱穩定性增加；
- (3) 機械性質增強，耐疲勞特性佳；
- (4) 熱膨脹性縮小，尺寸穩定性提高；
- (5) 抗氧化性，耐腐蝕性及阻氣性獲得改善。

一般製備有機-無機複合材料的方法有[6,8]：溶-凝膠製程、插層嵌入 (Intercalation) 製程、核心-殼層 (Core-shell) 法、分子複合材料形成法與超微粒直接分散法等技術，其中又以溶-凝膠製程應用較為廣泛。溶-凝膠法依製造程序的不同，主要可區分為含浸型複合材料 (Impregnated Composites)、有機嵌入型複合材料 (Entrapped Organics Composites)、化學鍵結型有機-無機複合材料 (Chemically Bonded Organic-inorganic Composites) 等三種：

- (1) 含浸型複合材料：將有機物分散到多孔性氧化物膠體中形成複合材料，而以層間插入法製造高分子奈米複合材料即為此類的特例之一。
- (2) 有機嵌入型複合材料：係將有機物加到溶-凝膠溶液中混合均勻，經凝膠化後有機物會陷入至多孔性氧化物中，部分溶-凝膠製程屬於此類。
- (3) 化學鍵結型有機-無機複合材料：此類複合材料是指有機物與溶-凝膠法之預聚物反應，經凝膠化後，使有機物以化學鍵結方式連結於無機氧化物上，分子複合材料形成法和超微粒直接分散法即屬此類。

2.1.2 溶-凝膠法在有機-無機複合材料製備之應用

溶-凝膠技術至 1980 年代已發展得相當完備，此一技術亦被應用到複合材料之製備以開發有機-無機複合材料。本研究以溶-凝膠法製備含二氧化矽 (SiO_2) 粒子之有機-無機複合材料，目前在這方面的研究很多，以下概述相關之發展。

1985 年，Wilkes[9]等人在酸性條件下以溶-凝膠法製備聚二甲基矽氧烷 (Polydimethyl Siloxane, PDMS) 與 SiO_2 之複合材料，產品具有高度的光學透

明度之外，他們發現酸性越高，產品均勻度越佳且具較高的延展性。

1991 年，Saegusa[10]將 Poly(alkyloxazoline)-vinyl Polymer 與四乙氧基矽烷 (TEOS) 混合進行溶-凝膠反應，發現在室溫下且 pH = 5.0 時，只要十天就可以獲得複合材料，所得產品均勻透明，與傳統溶-凝膠法製備之無機玻璃相比較時，具有非常小的比表面積及孔隙體積。同年，Novak[11]與其同僚首度合成一種新型四烷氧基矽烷 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 單體，其烷氧基 (—OR) 上含有可以進行開環 (Ring-opening) 或自由基聚合 (Free-radical Polymerization) 反應之官能基，在 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 經水解縮聚合形成 SiO_2 網狀結構的同時，釋放出之有機單體 ROH 直接進行開環或自由基聚合反應，使得 SiO_2 與有機高分子交互穿插，且因材料無收縮現象，通常稱為「無收縮」(Non-shrinkage) 有機-無機複合材料。

1992 年，Mackenzie[3]等人在酸性條件中以溶-凝膠法製備聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly(methyl methacrylate), PMMA) 與 SiO_2 之有機-無機複合材料。1993 年 Nakata[12]由溶-凝膠法製備聚亞醯胺 (Polyimide, PI) 與 SiO_2 之混成材料，其研究發現改變溫度可以縮短凝膠時間，且 SiO_2 含量較高時，可得較剛硬與透明的特性，而低 SiO_2 含量者則較具彈性和不透明性。

1996 年，Suzuki[13]等人將聚乙烯醇 (Poly(vinyl alcohol), PVA) 與 TEOS 以溶-凝膠法製備透明的薄膜複合材料，隨著 SiO_2 含量增加抗張強度大幅提昇，含量 80% PVA 時之強度達最大值。1998 年，Wei[14]等人以溶-凝膠法合成一系列高度透明的有機-無機複合材料。將 TEOS 與 Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) 混合，以鹽酸 (HCl) 催化反應生成 SiO_2 ，經由研究觀察得知材料的熱裂解溫度 (T_d) 隨 SiO_2 含量的增加而增加，約從 240°C 提高至 300°C。

1998 年，Chen[15]等人將 Poly(ethylene glycol) (PEG) 與 TEOS 混合均勻，藉由溶-凝膠法製備 PEG- SiO_2 複合材料，改變 PEG 不同的含量，對複合材料之熱性質及 ^{13}C 、 ^{29}Si 固態 NMR 圖譜加以探討。結果顯示隨著 PEG 含量的增加，漸漸的產生相分離。

1999 年，Mauritz[16]等人利用 TEOS 在不同 pH 值的鹼中進行溶-凝膠反應，

結果顯示以鹼為催化劑時，pH 值的大小對 SiO₂ 的含量有很大的影響，其中當催化劑的 pH 值維持在 8 時，無機相大多呈現線性結構，且具有最多之 SiO₂ 含量。

2.2 溶-凝膠法

2.2.1 溶-凝膠法簡介

溶-凝膠法基本上是一種液相的化學反應方法。所謂的溶膠 (Sol) 是指粒徑大小介於 1 至 100 nm 間的膠體粒子均勻分佈在溶液中，而凝膠 (Gel) 則是膠體粒子經過水解 (Hydrolysis) 與縮合 (Condensation) 反應所形成的網狀交聯結構物質[17-19]。我們用烷氧化物 (Alkoxide) 或無機鹽類 (Inorganic Salts) 等做為反應前趨物 (Precursors)，藉由水解與縮合反應而得到我們所要求的氧化物產物，這是屬於溶液化學的一種製造方法。

在溶-凝膠反應過程中，反應條件與最終產物的性質與結構有密切的關係，例如，前趨物的種類、pH 值、水的含量、催化劑 (Catalyzer) 的種類等，都是影響最終產物的變數。通常將控制反應條件所得不同形狀的最終氧化物產物概分為六類：

- (1) 薄膜及塗膜 (Thin Films and Coatings) ；
- (2) 塊狀物 (Monoliths) ；
- (3) 粉狀、粒狀及球形體 (Powders, Grains and Spheres) ；
- (4) 纖維質 (Fibers) ；
- (5) 複合物 (Composites) ；
- (6) 多孔凝膠 (Porous Gels) 。

2.2.2 溶-凝膠法的發展

十九世紀中葉，歷史上第一個金屬烷氧化物由 Ebelmen[20]利用 SiCl₄ 和酒精製造出來，他還發現當此化合物曝露在空氣中會有凝膠化的現象。Ebelmen[21]和 Graham[22]隨之研究溶-凝膠過程，最初的方法是以 TEOS 在酸性條件下水解

成 SiO_2 等類似玻璃的材料，而因其乾燥時間往往需要一年，甚至更久，因此矽膠形成時常破碎成細小粉末。之後近百年的時間，溶-凝膠法只引起化學家們的注意，直到 1939 年，Geffcken 和 Berger 等人證實烷氧化物可經由溶-凝膠反應而製備氧化薄膜[23]，溶-凝膠法才正式進入商業上的應用。

Roy[24]利用溶-凝膠法將鋁 (Al)、矽 (Si)、鈦 (Ti)、鋯 (Zr) 等合成新一代的陶瓷基複合材料，並且在凝膠形成時達到很高的化學均勻度，這是使用傳統的陶瓷粉末所無法達到的。同時，Iler[25]發現以鋁作觸媒水解 TEOS 能控制產物的形態和粒徑大小，產生一商品名稱爲「Stober」的圓形矽粉末。圓形矽粉末的粒徑大小與水和鋁的起始濃度、矽烷基氧化物的形式 (甲基 (Methyl)、乙基 (Ethyl)、戊基 (Heptyl)、酯基 (Ester) 等)、混合時所用的醇類 (甲醇 (Methanol)、乙醇 (Ethanol)、丁醇 (Butanol)、戊醇 (Heptanol)) 及反應時間有關。

1971 年，Dislich[26]首先以溶-凝膠法，將金屬烷氧化物轉變成無機玻璃，使得溶-凝膠法逐漸被學者所研究。以無機玻璃形成的溶-凝膠法理論在此時期已經相當的成熟，自此有學者試著將有機高分子以溶-凝膠法混入無機玻璃中，以製成有機-無機混成材料，關於這部份的發展已於章節 2.1.2 說明。

2.2.3 溶-凝膠法的優缺點

溶-凝膠法提供了低溫製造玻璃及陶瓷材料的方法，也因此才有可能在熱安定性較差的有機材料製程中導入無機分子，形成有機-無機複合材料。溶-凝膠法除了能在低溫條件下反應外，還有以下數項優點：(1) 大部分的前驅物爲液體，容易處理且均勻度良好，在分子層級上形成網狀交聯結構，增加材料間的相容性，避免相分離；(2) 所製備的有機-無機複合材料，多爲透明物質，可作爲光學用途；(3) 原料具有高純度，產品再現性佳；(4) 孔徑大小均勻；(5) 可精準控制材料的結構，以及有機無機分子比例，達到可調整材料特性的目的；(6) 可補足無機材料的多孔率因反應溫度太高導致加工困難的不足；(7) 與其它薄膜製程相比，如化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)，薄膜製程相對

簡單，且可大面積塗佈。

然而，此製程技術亦有瓶頸需突破：(1) 反應製備時間較長；(2) 溶-凝膠反應在乾燥過程中，會因材料的收縮應力導致龜裂；(3) 原料成本較貴。上述缺點致使溶-凝膠反應的製程在工業的應用有限。

2.3 影響溶-凝膠反應之因素

溶-凝膠技術發展至今已相當完備，根據文獻了解到影響溶-凝膠反應的因素相當多，本節將針對這部份做個說明與整理。

2.3.1 前趨物

溶-凝膠反應的前趨物大致分為金屬無機鹽類 (Metal Inorganic Salts) 與金屬烷氧化物 (Metal Alkoxide) 兩種。一般常用的金屬無機鹽類為氯化鹽 (Chloride)、硝酸鹽 (Nitride) 及醋酸鹽 (Acetate)，以水溶性金屬鹽類當作前趨物的成本較低。反應係將金屬鹽類溶於水中進行水解，再加入含羥基 ($-OH$) 或可釋出氫氧離子 (OH^-) 的化合物，改變溶液 pH 值而產生沈澱物，但使用此類前趨物有較多的問題，如較容易引入離子而影響品質或需再進一步去除陰離子，所得成品亦可能出現不同的物化性質及微結構等問題。

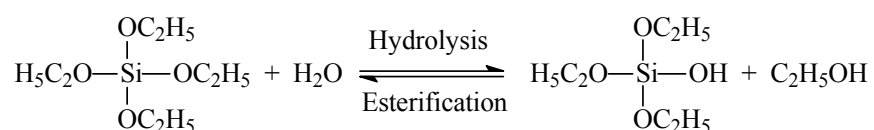
金屬烷氧化物則因中心金屬離子種類不同，導致反應活性的不同，而中心離子的活性與其配位數、電子親和力及不飽和度有關，如 Al、Ti、Zr、Si 等金屬烷氧化物中，Si 因具有較低的電子親和力與零不飽和度，所以 Si 的烷氧化物具有較低的反應活性而較容易控制，也因此 Si 的烷氧化物有較廣泛的利用；如果中心金屬離子活性較大時，如 Al、Zr 等，將導致水解縮合反應不易控制，在反應過程中容易產生相分離或沉澱，因此必須利用長碳鏈的金屬烷氧化物作為前趨物來控制反應速率。而對單元素金屬烷氧化物而言，水解速率主要由烷基而定，正烷基鏈的增加或烷基支鏈的增加均會使水解速率減慢；而金屬離子帶正電性 (Electropositive) 愈高則水解速率愈快。此外，過渡金屬的烷氧化物活性大，反

應過於快速，反應過程中容易有沉澱產生或相分離的現象，也增加反應的困難度。

2.3.2 水解與縮合反應

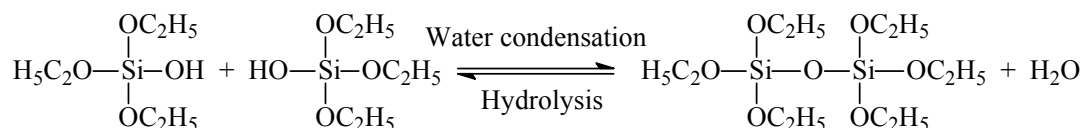
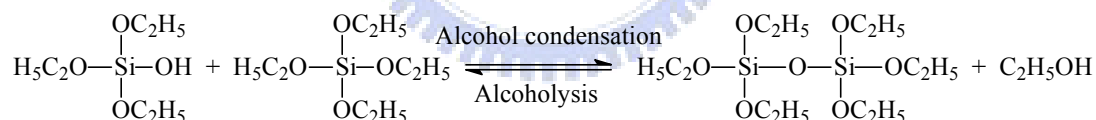
溶-凝膠反應主要包含水解與縮合兩大部份，本實驗所使用之前趨物為 TEOS，故以此做說明：

(1) 水解反應：

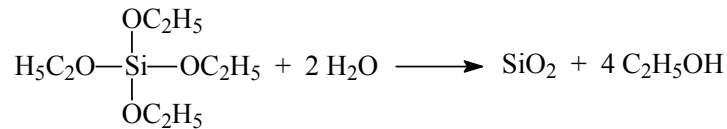


反應式表示一個水分子可水解一個烷氧基，因此當溶液中水分子越來越多，則每個 TEOS 可水解的烷氧基也會相對增多。此外，水解反應所得的產物中還有乙醇分子，對於反應完成後若要去除此部份較為容易，假使前趨物的烷氧基碳鏈更長或分支較多，則會使去除副產物的部份較為不易。

(2) 縮合反應：



縮合反應可分為兩種，第一為脫醇縮合，即一個已水解的官能基與另一未水解的官能基縮合；另一為脫水縮合，即兩個已水解的官能基進行縮合。因為水是縮合反應的副產物之一，而根據下列淨反應所示，只要有 TEOS 莫耳數兩倍的水分子即可完全水解縮合產生 SiO_2 ，但實際上並非如此，接下來我們將針對水量對溶-凝膠反應的影響做討論。



2.3.3 水量的影響

水量對溶-凝膠反應的影響可依照 R 值 ($R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ Molar Ratio) 大致分三個範圍：

- (1) 低含水量 ($R = 1$ 至 2)：Brinker[27]等人發現 TEOS 在酸性條件且 $R=1$ 的情況下水解時，所形成的 SiO_2 均包含未水解完全的烷氧基且為長鏈狀聚合結構，較少架橋結合產生。依據立體障礙 (Steric Hindrance) 的觀點，TEOS 單體比二聚體或三聚體更易水解，鏈的末端基則較中間部分的官能基易水解。而當 $R = 2$ 時，仍然不足以使 TEOS 完全水解。因此，在低含水量情況下，長鏈狀結構產物中會含有殘餘的烷氧基。
- (2) 中含水量 ($R = 4$ 至 10)：Aelion[28]發現 $R = 4$ 以上時，水量已經足夠使 TEOS 完全水解。初期 SiO_2 的成長仍以長鏈狀為主，但由於水含量較多， SiO_2 鏈與鏈之間產生縮合反應，長鏈互相纏結重疊而產生凝膠作用，此時可排列成密度較大之凝膠。
- (3) 高含水量 ($R = 25$ 以上)：此時 TEOS 能完全水解，但根據脫水聚合反應，過量的水反而使 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 在聚合反應時受到抑制，使得凝膠較不易形成。

文獻中[29]亦曾提到當 $R > 2$ ，聚合反應多為脫水型；而當 $R < 2$ ，則為脫醇型。這也是因為當水量增多，TEOS 水解越完全，進行脫水聚合反應的機率也相對提高。

2.3.4 催化劑及 pH 值對溶-凝膠反應的影響

Aelion 等人[18,28]曾指出，對溶-凝膠反應的影響最大的就是催化劑的種類與濃度，其次才是溫度、溶劑等變因，可見選擇催化劑的重要性。

溶-凝膠法中，水解和縮合反應是同時進行的，因此伴隨著不同 pH 值的變

化，水解和縮合反應也會產生差異。如圖 2-1 與 2-2 所示，在酸性條件下，水解速率大於縮合速率，反應所產生的粒子以小顆粒居多而成串長成，且若縮合速率慢表示網狀結構慢慢生成，使高分子能較均勻的穿插在網狀結構中，容易形成高密度的立體結構；在鹼性條件下，縮合速率大於水解速率，因此造成膠體粒子化，且高分子無法在無機網狀中均勻排列，易產生相分離之現象。

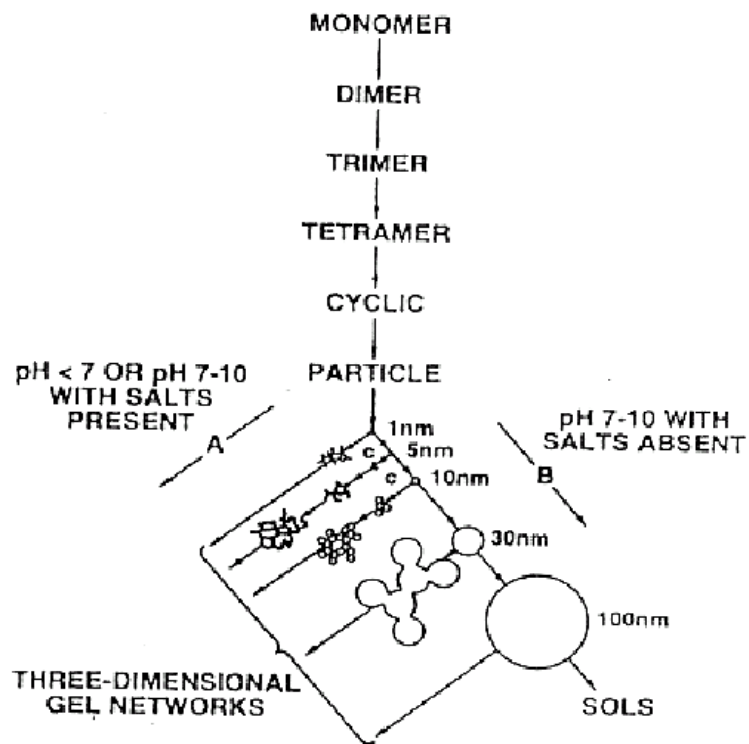


圖 2-1. 不同 pH 值時 SiO_2 粒子成長示意圖[25]。

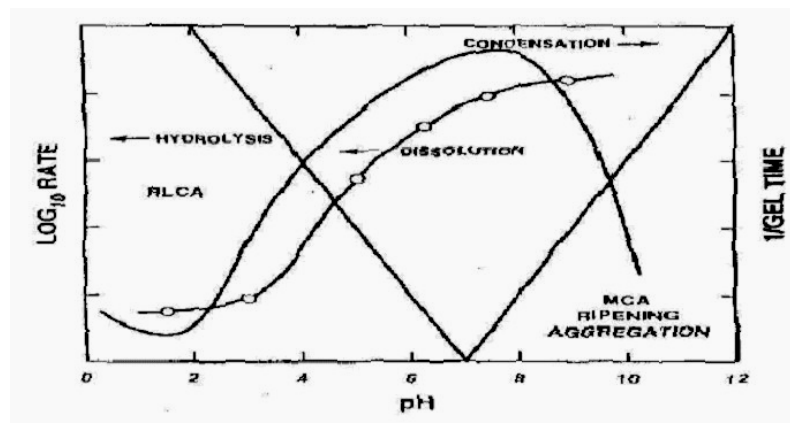


圖 2-2. 不同 pH 值時水解與縮合的反應速率示意圖[30]。

近年來奈米科技迅速崛起，酸催化溶-凝膠反應可獲得較小粒子，因此研究大多投入酸催化溶-凝膠反應，除了傳統的無機酸催化反應之外，有機酸催化反應亦曾見報導。曾被使用的催化劑有酸性的鹽酸（HCl）、硫酸（H₂SO₄）與硝酸（HNO₃）以及鹼性的氫氧化鈉（NaOH）與氨水（NH₄OH）等，其對溶-凝膠反應的影響整理如下。

1995 年，Tilgner[31]等人選用 HCl、NH₄F 以及 NaOH 等作為 TEOS 進行溶-凝膠反應的催化劑，實驗結果發現以 HCl 或 NH₄F 催化 TEOS 所得之產物均為多孔性 SiO₂，只有 NaOH 催化反應所得之產物為粒子狀，其粒徑分佈約為 50 至 80 nm。

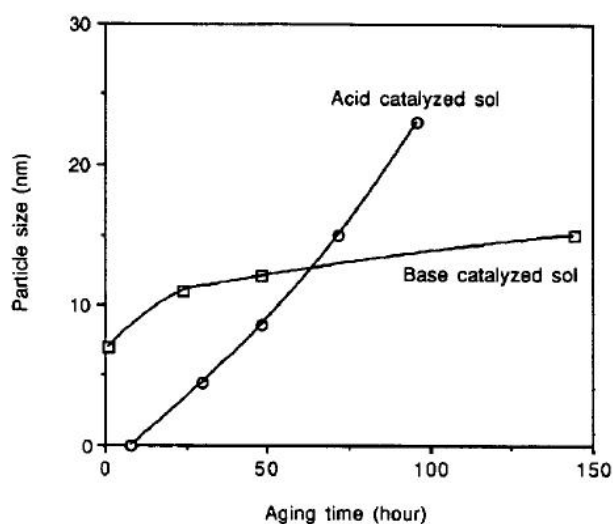


圖 2-3. 以 HNO₃ 或 NH₄OH 催化溶-凝膠反應之粒徑變化[32]。

1997 年，Chu 等人[32]分別利用 HNO₃ 及 NH₄OH 催化溶-凝膠反應，發現在酸性環境下(以 HNO₃ 催化反應)生成之 SiO₂ 粒子小於在鹼性環境下(以 NH₄OH 催化反應)生成之粒子，但隨著反應時間的增長，其粒徑變化有所不同。如圖 2-3 所示，凝膠初期，HNO₃ 催化溶-凝膠反應之 SiO₂ 粒徑明顯較 NH₄OH 催化反應來得小，但隨著時間增長，HNO₃ 催化之粒子增大許多，以 NH₄OH 催化反應之粒子反而有較高的尺寸安定性。

同年，Silva 與 Airoidi[33]在 N-β-aminoethyl-γ-aminopropyltrimethoxysilane

(AEAPTS) 中以 HCl 或 NH₄OH 催化 TEOS 進行溶-凝膠反應，製成有機-無機複合材料，結果發現以 HCl 催化反應所得之 SiO₂ 粒子大小為 0.91 μm 左右，而以 NH₄OH 催化之粒徑約為 0.6 μm 左右，此結果與上述理論相反，研究人員解釋此現象是因為 AEAPTS 會與 HCl 結合促使縮合反應加快，於是造成粒徑較大的 SiO₂。

2000 年，Karmakar 等人[34]使用多種有機與無機酸類催化 TEOS 進行溶-凝膠反應的研究，有機酸包含了蟻酸 (Formic)、醋酸 (Acetic)、正丁酸 (Propanoic) 與正戊酸 (Pentanoic)，無機酸包含了有 HCl、HNO₃、H₂SO₄ 與磷酸 (H₃PO₄)，實驗結果發現，雖然使用酸的種類不同，但若將反應 pH 值控制在相同範圍，則生成之 SiO₂ 也大致相同，例如形貌均為球狀、粒徑分佈都在 10 到 60 μm、密度為 2.10 至 2.16 g/cm³ 的範圍等。

2005 年，Huang 等人[35]在 Poly (2-hydroxyethylmethacrylate) (PHEMA) 中以 HCl 催化 TEOS 進行溶-凝膠反應，發現 SiO₂ 粒子大小大多為 2 至 40 nm，少部分粒子分佈在 150 至 600 nm，且隨著溶-凝膠反應時間的增長粒子亦增大。

2.3.5 其它影響溶-凝膠反應的因素

影響溶-凝膠反應的因素還有溶劑與溫度等效應，選擇溶劑須注意的溶劑的極性及其是否與反應物起化學反應。一般溶劑大多為醇類，這是因為凝膠反應係將反應系統中的溶劑慢慢揮發，使得網狀結構逐漸長成，若選用其它種類的溶劑，易造成揮發的困難，不易形成凝膠。

2.4 環氧樹脂

2.4.1 環氧樹脂簡介

環氧基 (Oxirane Group) 是指兩個碳原子與一個氧原子所形成的三員環基團，具有此官能基的化合物即稱為環氧化合物 (Epoxy 或 Epoxide)，最簡單的環氧化合物為環氧乙烷或環氧己烷，他們的衍生物因酸或鹽基性物質的存在而容易

開環反應，此種三員環化合物因環的變形、氧原子的鹽基性、碳與氧的分極性等而成極易反應的物質，可藉陰離子性或陽離子性觸媒而進行開環聚合[36]。所謂的環氧樹脂是指一個分子中含有兩個或以上的環氧基，在適當硬化劑存在下，可形成三次元網狀結構硬化物。環氧樹脂有液狀者與固形者，液狀者混合適當的硬化劑而硬化，比起其他硬化性樹脂，例如：酚樹脂、不飽和聚酯等，他們的硬化組成爲低黏度而容易處理。

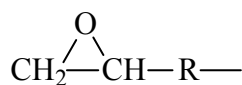


圖 2-4. 環氧基的三員環基團結構。

1930 年，瑞士 Pierre Castan 和美國 Greenlee 首度成功的合成環氧樹脂，並且使用 Epoxy Resin 的名稱；1933 年，德國 Schlack 首創了由雙酚 A (Bisphenol A, BPA) 合成的環氧樹脂；1936 年，德國 Castan 製成了低熔點的雙酚 A 環氧樹脂；1939 年，美國 Greenlee 單獨從雙酚 A 與環氧氯丙烷合成較高分子量的環氧樹脂；1940 年瑞士 Gastan 完成「可硬化的合成樹脂製造法」；1946 年，美國開始大量生產環氧氯丙烷，而在次年，開始大量生產環氧樹脂。隨著更多樣化的環氧樹脂及其硬化劑不斷的被開發出來，其應用的範圍越來越廣，自此成爲最重要的高分子材料之一。[1,36-38]

環氧樹脂具有諸多優異的物理及化學特性，引起人們的重視，因而開發出各種不同的用途，環氧樹脂的應用大致有：

- (1) 塗裝材料：環氧樹脂最大的應用即在此方面，美國的生產量約有一半使用於此，包括了罐頭的內外漆、汽車船舶的底漆、零件的防蝕漆等都大量的使用環氧樹脂；
- (2) 電絕緣材料：環氧樹脂用於絕緣材料時，不會大幅增加本體的重量及尺寸，包括變壓器、電路板、電阻器、電容器等等都可使用環氧樹脂爲其絕

緣材料；

- (3) 基層構造材料：包括各種管路、水槽等特別要求耐藥品性的基層構造物，或是門板、螺旋桿、飛機機翼等要求機械性質的構造物等；
- (4) 土木、建築材料：環氧樹脂的質量較混凝土輕，適合輕量道路或橋樑等的鋪裝，亦可用於修補混凝土的構造物；
- (5) 接著劑：環氧樹脂開發時本預設為接著用途，常見的有飛機機體的接著、汽車車體與防隙橡膠的接著等；
- (6) 複合材料基材。

環氧樹脂能夠在各種應用上急速成長，主要是因環氧樹脂具有優異的性質：環氧樹脂在硬化的過程中不產生水或氣體等的小分子，收縮率低，內部應變小；電絕緣性佳；具有羥基（ $-OH$ ）或醚基（ $-O-$ ），黏著性強；易於改質，使產品形式多樣化；化學穩定性優，對酸鹼抵抗力強；尺寸穩定性佳，可使用溫度範圍廣；毒性低，危害小。

2.4.2 環氧樹脂的硬化

環氧樹脂與硬化劑經由聚合反應而硬化，反應形式由採用的硬化劑來決定。硬化劑依照反應機構主要分為參與附加型與觸媒型兩大類。參與附加型硬化劑與環氧基形成開環加成反應，最終成為硬化物構造的一部分，此類型按其化學性質細分為鹽基性、酸性及中性三類，例如具有多官能基的胺基（ $-NH_2$ ）、硫醇基（ $-SH$ ）或活性氫基（可游離之 $-H$ ）等；觸媒型硬化劑則是硬化劑先與環氧基形成錯鹽離子（Complex Ion），以此為起始而進行聚合反應，此類型反應不需考量環氧基與硬化劑的當量比，硬化物構造中也不包含硬化劑，這種硬化劑主要可分為陰離子型及陽離子型，大都是含有路易士酸（Lewis Acid）或路易士鹼（Lewis Base）的化合物。圖 2-5 至 2-8 為硬化劑的種類、代表例以及反應機構。

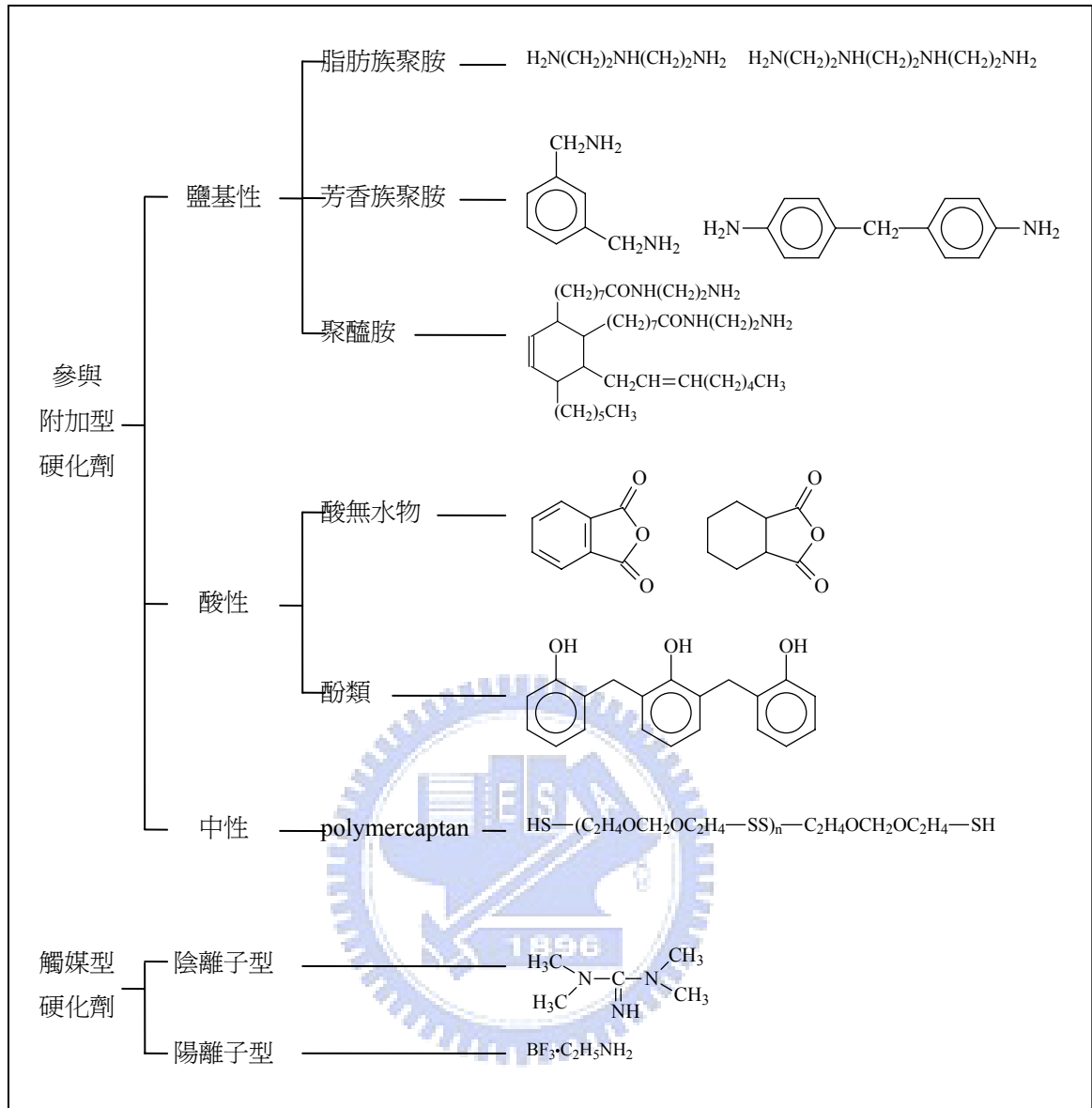


圖 2-5. 硬化劑種類及代表例[36-38]。

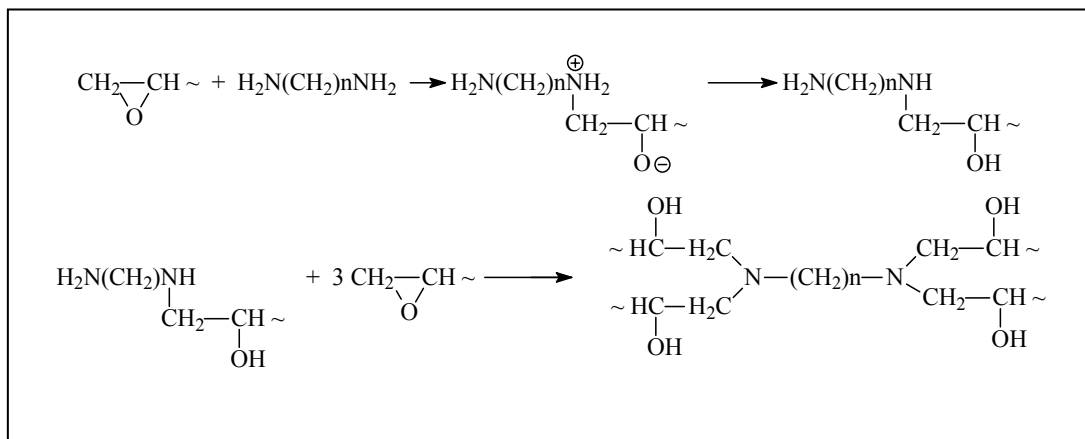


圖 2-6. 參與附加型硬化劑反應機構。

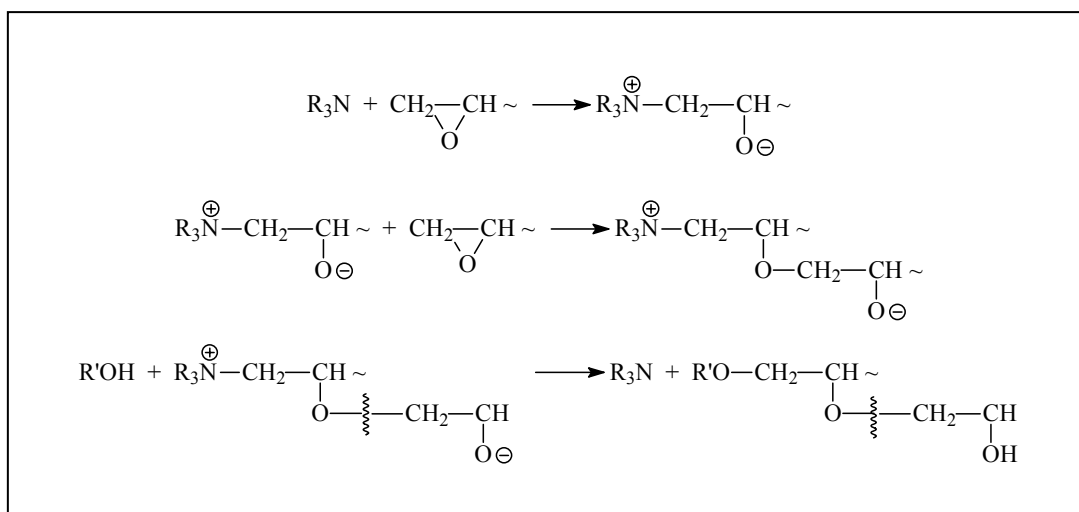


圖 2-7. 觸媒型陰離子硬化劑反應機構。

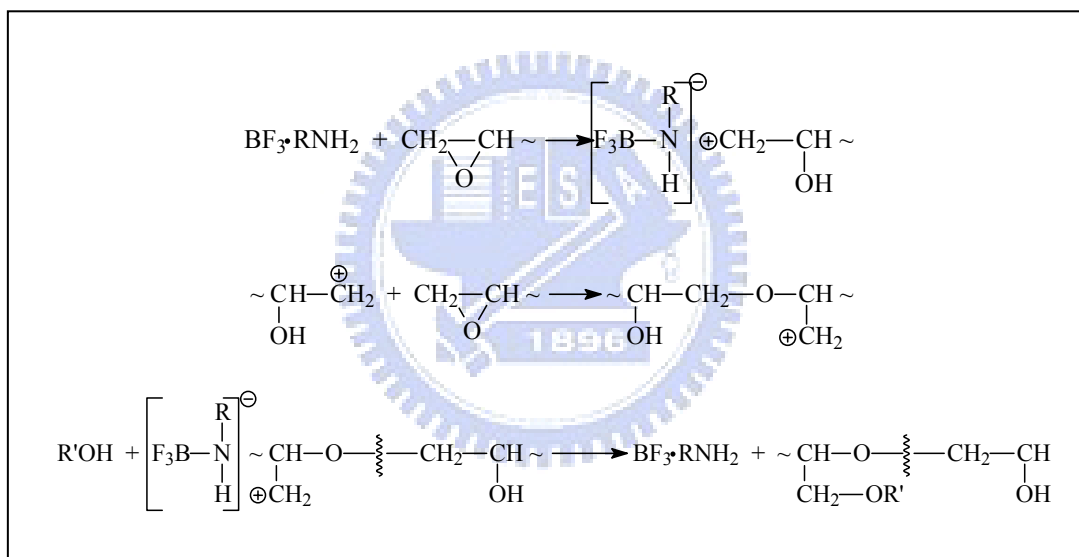


圖 2-8. 觸媒型陽離子硬化劑反應機構。

環氧基除了上述傳統硬化架橋反應機構外，亦可藉由光聚合（Photo-polymerization）的方式得到架橋結構。環氧樹脂的光聚合反應最常見的有自由基聚合與陽離子聚合（Cationic Polymerization）兩種，方法係將光起始劑加入系統中，照光之後光起始劑形成自由基或陽離子，環氧樹脂單體此時受此自由基或陽離子開環形成成長活性種，接著單體逐次開環而得聚合體。但到目前為止，光聚合反應照光起始部份的機構尚未完全明瞭。環氧樹脂的陽離子光聚合反應（Cationic Photo-polymerization）主要以脂環族環氧樹脂為主，硬化物與一般

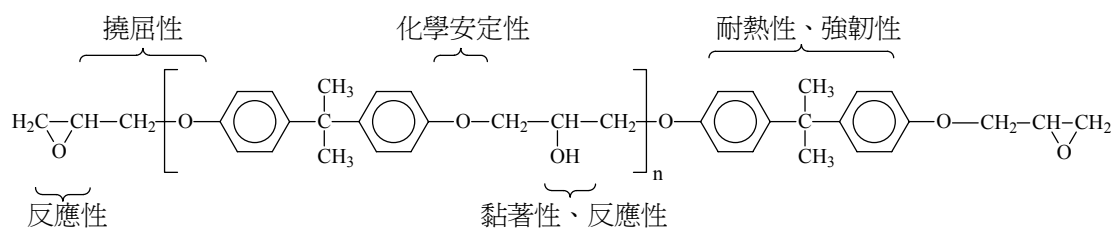
自由基型紫外光硬化物相比具較高耐熱與機械物性，但反應速率較慢，無法在數秒內完全硬化。本實驗所選用的環氧樹脂即為脂環族環氧樹脂，故採用陽離子光聚合反應。

從環氧樹脂單體到硬化物的過程中，材料通常會有收縮的現象，以下就傳統熱硬化對此現象做個說明。首先在室溫下調配的環氧樹脂單體先加熱至硬化溫度，此時體積隨著熱膨脹係數的大小成比例增加；接著在硬化溫度下，環氧樹脂由液體轉變成固體，這部份產生的體積收縮稱為硬化收縮（Curing Shrinkage）；硬化完成後冷卻回到室溫，硬化物的體積再次隨著熱膨脹係數成比例收縮，稱為冷卻收縮（Cooling Shrinkage）。因此，假使環氧樹脂材料在硬化時與基板形成強固的接著，使其在冷卻過程中無法自由收縮，則材料將產生內應力（Internal Stress），此應力將使材料可忍受的破裂重量相對減少。這也是環氧樹脂在應用時所要考量的一大重點。

2.4.3 影響硬化物性質的因素

影響環氧樹脂硬化物性質的因素主要有兩個：

- (1) 環氧樹脂單體的分子構造：環氧樹脂的種類繁多，單體所包含的官能基亦有所不同，而不同官能基具有不同的機能，以雙酚 A 構造為例[37]：



- (2) 硬化物的架橋密度：架橋密度影響硬化物的特性甚巨，架橋密度增大時，尺寸安定性、化學安定性、絕緣性及其它電學特性增大；而當架橋密度減小，硬化物的韌性增加。環氧樹脂的架橋密度則取決於分子中的環氧基數目及硬化劑的官能基數目[36]。

此外，硬化劑的種類、硬化時間的長短等也都會影響硬化物的性質。

2.5 研究動機

溶-凝膠法為一種簡單的液相化學反應，前趨物無論在酸性、中性或鹼性環境下均可進行反應，只要稍微改變反應的條件，例如溫度或濃度等，即可得到不同型態的產物。既往研究[31-35]大多討論無機酸或鹼催化環境下的溶-凝膠反應，結論為酸性催化劑所產生之粒子較小，故當後人研究嘗試使用有機物質作為催化劑時，以酸類為第一選擇進行實驗。

本實驗室在過去數年內參與有機電致發光元件 (OLEDs) 之研究，負責密封膠材之開發，研究項目之一即以壓克力酸為催化劑進行溶-凝膠反應製備有機-無機複合材料，壓克力酸屬於有機酸，選擇其做為催化劑之目的為：(i) 利用其結構中之雙鍵以提高交聯密度，從而改善膠材的熱性質；(ii) 避免使用無機酸時之陰離子（例如， Cl^- 等）阻礙光聚合反應，並防止其殘留與水氣結合產生鹽酸引發腐蝕效應，影響後續元件密封之可靠度。圖 2-9 所示為先前實驗所得之 NMR 圖譜，圖 2-10 為長成之 SiO_2 顆粒之電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 影像，粒徑約為 6 至 25 nm 左右。但上述結果在論文發表過程中，審查學者之一質疑有機酸催化溶-凝膠反應不會有如此小的粒徑分佈結果，甚至提出應以鹼類為催化劑始能獲得微小的 SiO_2 顆粒；驗證審查人員的質疑是為本實驗之原始動機，然在實驗規劃過程中發現以鹼類為催化劑在光硬化膠材中長成無機填充物雖然報導較少，但終究鹼類催化劑是溶-凝膠反應研究中常被研究的對象，故本實驗選擇有機鹼作為溶-凝膠反應的催化劑，以與既往研究能有所區隔，並使本實驗室在 OLED 密封膠材之開發研究能更為完整。

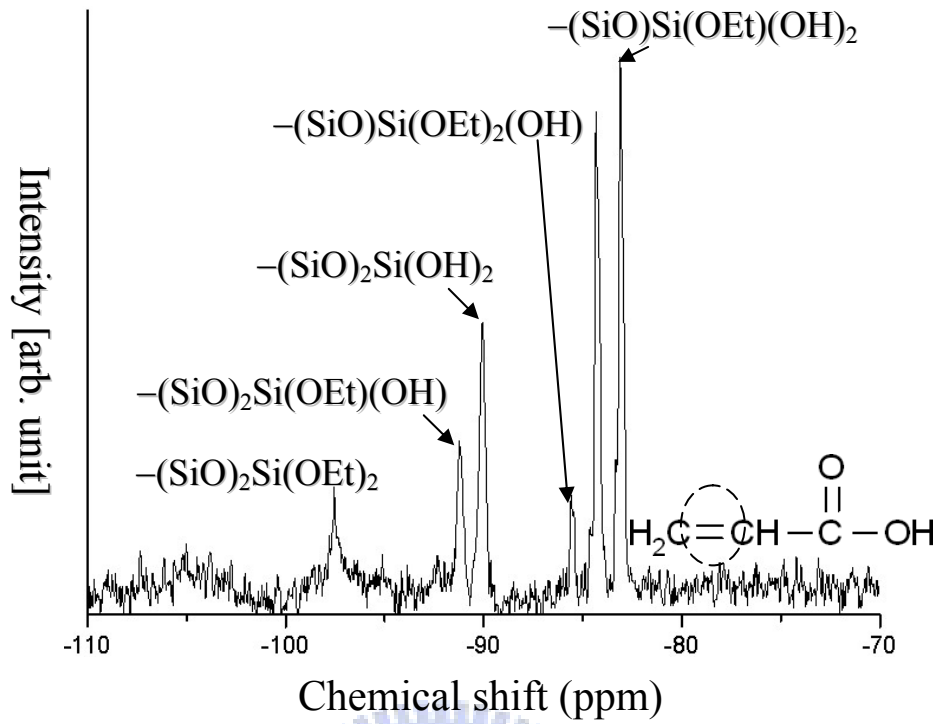


圖 2-9. 以壓克力酸為催化劑進行溶-凝膠反應之試片 NMR 圖譜[39]。

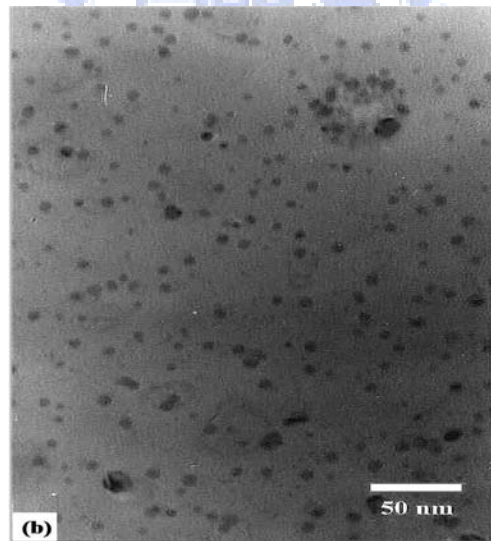


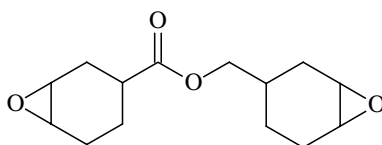
圖 2-10. 以壓克力酸為催化劑進行溶-凝膠反應長成之 SiO_2 顆粒之 TEM 影像 [39]。

第三章

實驗方法

3.1 實驗藥品

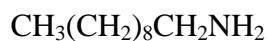
3.1.1 環氧樹脂：3,4-Epooxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate，供應商：Aldrich，直接使用。



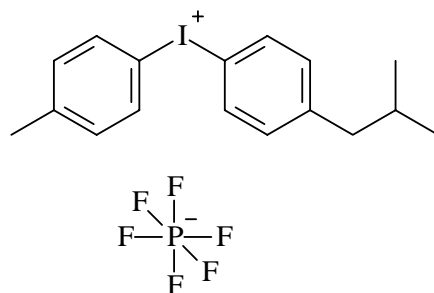
3.1.2 前趨物：Tetraethyl Silicate (TEOS)，供應商：SHOWA，純度：99.96%，無純化直接使用。



3.1.3 催化劑：Decylamine，供應商：TCI，純度大於 95%，無純化直接使用。



3.1.4 UV 光起始硬化劑：IRGACURE 250，供應商：沐峰產業，直接使用。



3.2 實驗流程與步驟

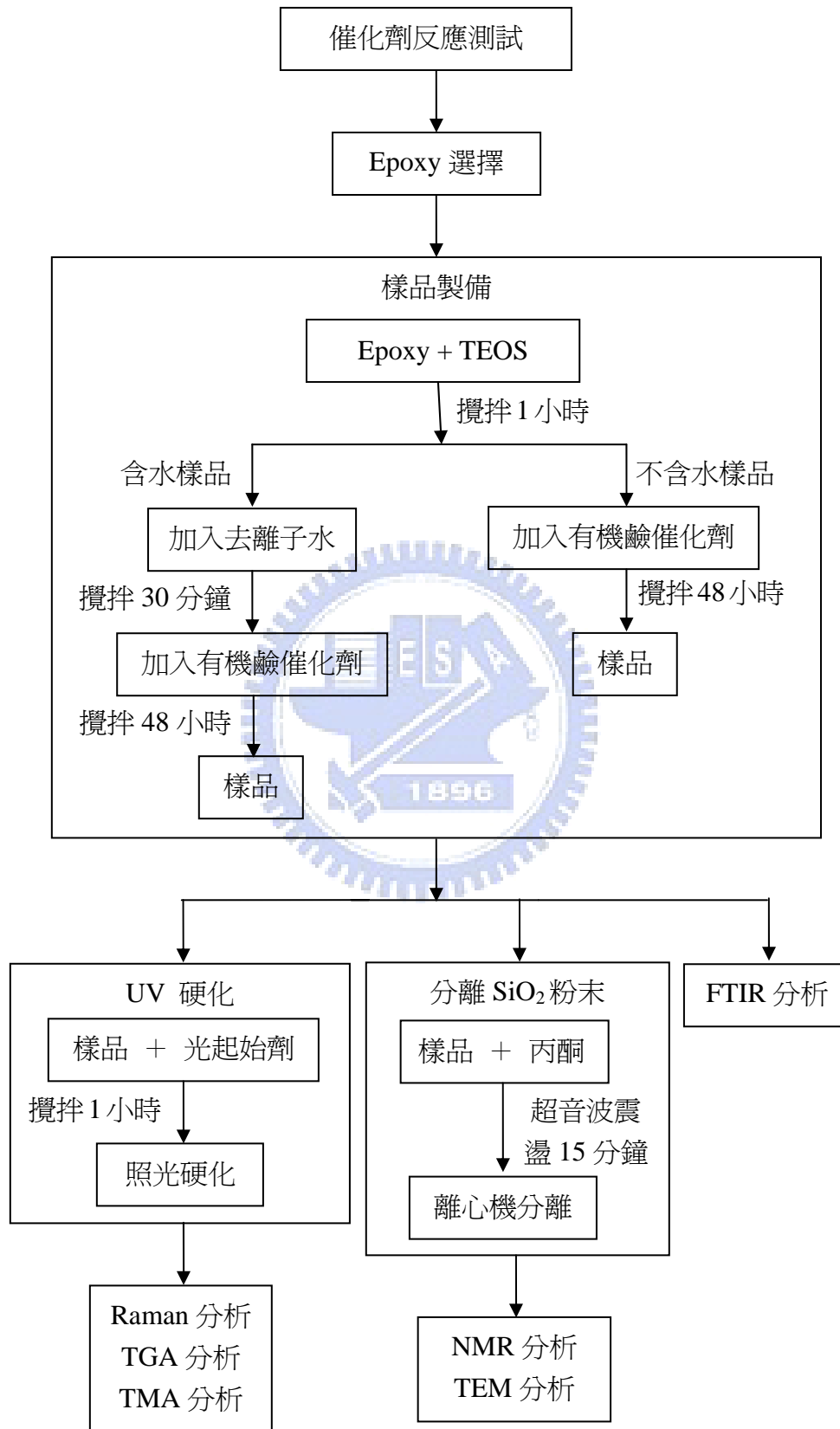


圖 3-1. 實驗流程圖。

催化劑反應測試的目的係爲了檢驗 TEOS 是否可在 Decylamine 有機胺的催化下與水進行溶-凝膠反應，而產生 SiO₂ 網狀結構粒子。實驗方法爲直接將 TEOS 與去離子水置入瓶中攪拌，並緩慢滴入 Decylamine 觀察其結果。實驗過程中亦曾測試過其它種類的有機胺之催化反應，包括有飽和脂肪族三級胺（N,N-dimethyl-n-decylamine）以及芳香族二級或三級胺類（N-butylaniline、N-benzylaniline、N-benzyl-N-ethylaniline）等，而因立體障礙的關係，飽和脂肪族一級胺反應速度最快，且因之後實驗係在大量 Epoxy 環境中進行，勢必會減緩有機胺的催化速度，故選用反應速度最快的 Decylamine 長碳鏈脂肪族一級胺作爲本實驗的催化劑進行實驗。

決定催化劑種類之後，接著進行環氧樹脂之選擇。除了 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate，還試驗了 4-vinyl-1-cyclohexene Diepoxide 以及 Bisphenol A Diglycidyl Ether (DGEBA)，最後因 4-Vinyl-1-cyclohexene Diepoxide 分子量太低且 DGEBA 黏度太高，而選擇脂環族環氧樹脂 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate。

確定了催化劑與 Epoxy 種類之後，接著進行樣品的製備，並且依照實驗分析所需製作不同形狀的樣品。表 3-1 所列爲實驗樣品的配方，表中的比例爲莫耳數比。實驗發現有機胺催化劑的量若偏高會造成光起始劑失效，導致樣品無法硬化，因此每個樣品中 Epoxy 與有機胺催化劑的比例約爲 125：1。

完成樣品製備後，隨即加入光起始劑；本實驗使用引發陽離子聚合硬化反應的光起始劑。將上述樣品以 Epoxy 量的 3.5 wt.% 比例加入光起始劑，混合均勻之後塗抹在基板上抽真空除氣 3 分鐘，再置入 UV 曝光機（CU-1000，志聖工業）中照射 UV 光 5 分鐘，即完成硬化。UV 曝光機燈管主波長爲 365 nm，燈管每公分的能量強度爲 80 W。

表 3-1. 樣品配方表。

編號	TEOS : Epoxy	H ₂ O/TEOS*	編號	TEOS : Epoxy	H ₂ O/TEOS
1A	5 : 100	0	1E	5 : 100	10
2A	10 : 100	0	2E	10 : 100	10
3A	15 : 100	0	3E	15 : 100	10
1B	5 : 100	2	1F	5 : 100	14
2B	10 : 100	2	2F	10 : 100	14
3B	15 : 100	2	3F	15 : 100	14
1C	5 : 100	4	1G	5 : 100	18
2C	10 : 100	4	2G	10 : 100	18
3C	15 : 100	4	3G	15 : 100	18
1D	5 : 100	8			
2D	10 : 100	8			
3D	15 : 100	8			

*莫耳數比

部分樣品被用以分離 SiO₂ 顆粒以分析長成之無機粒子是否確為二氧化矽以及其尺寸大小。實驗方法為將未硬化的樣品置入離心管中，加入適量丙酮後以超音波震盪器震盪 10 分鐘，再將離心管置入離心機（EBA21，Hettich）中進行分離，然後將上層清澈溶液吸出丟棄，以上步驟重複 3 至 5 次，最後將離心管放進烘箱中，以 85°C 烘烤約 1 小時後得到 SiO₂ 粉末（每隔 10 分鐘左右以攪拌棒攪拌一次，避免 SiO₂ 聚集成塊狀），其再被用以製作試片。將欲分離之樣品置入離心管中時應注意各個離心管加上樣品的總重量差異不可超過 0.01 g，且離心管必須對稱排列，否則在高速旋轉下會損壞機器。

3.3 實驗分析

3.3.1 核磁共振儀（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）

NMR 被用來鑑定化合物的分子結構。本實驗所使用清大貴重儀器中心之 NMR，固態樣品使用 BRUKER DSX 400MHz Solid State NMR，液態樣品則是 Varian UnityInova 500 NMR。

3.3.2 傅氏轉換紅外線光譜儀 (FTIR)

FTIR 的分析係藉化合物對紅外線之吸收以鑑別分子的特性官能基。本實驗係將樣品塗抹在溴化鉀 (KBr) 鹽片上，隨即置入 FTIR 中分析其吸收光譜圖，FTIR 的型號為 Nicolet Protégé 460。

3.3.3 拉曼光譜儀 (Raman Spectroscopy)

Raman 圖譜之譜線位置可定性地鑑別物質的成分及構造，譜線強度可定量測定成分的濃度。本實驗先將樣品塗佈在矽晶片上，照光硬化後方可進行分析。

3.3.4 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

TEM 被用以分析長成之無機粒子是否確為氧化矽以及其尺寸大小。將離心乾燥後的 SiO₂ 粉末放入樣品瓶中，加入少量丙酮後以超音波震盪器震 10 分鐘，再將上述丙酮溶液以滴管滴在置於乾淨濾紙上的鍍碳銅網，隨之以 85°C 烘乾燥即可得到 TEM 試片。TEM 機台型號為 Philips TECNAI F20，操作電壓為 200 kV。

3.3.5 熱分析 (Thermal Analysis)

本實驗使用 TGA (Q500, TA Instruments) 之分析樣品損失 5 wt.% 重量時的熱裂解溫度 (T_d)。將約 5 至 10 mg 硬化後的薄膜在氮氣環境下，以 20°C/min 的升溫速度升溫至 800°C，藉此觀察樣品的 T_d 。TMA (TA 2940, Du Pont Instruments) 則被用以測量樣品的熱膨脹係數 (CTE)。將樣品硬化成 5 mm×25 mm 的長條狀薄膜，其中純 Epoxy 樣品 (PE) 因為硬化過程收縮太大，造成薄膜不平整，進行 TMA 薄膜分析會有極大的誤差產生，因此將 PE 樣品硬化成塊狀進行分析。之後以 TMA 夾具固定硬化後的樣品，以 5°C/min 的升溫速率，量測 40 至 150°C 的溫度範圍。

第四章

結果與討論

4.1 有機胺的催化反應

本實驗首先檢驗有機胺 Decylamine 在溶-凝膠反應是否能催化 TEOS 而形成 SiO₂ 粒子。圖 4-1 係樣品比例為 TEOS : H₂O : Decylamine = 8 : 16 : 1 之 ²⁹Si NMR 分析圖譜，由於樣品為粉末狀，因此無須處理即可直接由固態 NMR 進行分析。依既往研究[18]所述，將 TEOS 中 Si 鍵結的情形以 Si(OH)_x(OC₂H₅)_y(OSi)_z 表示，且其中 $x+y+z=4$ ，在不考慮 x 與 y 值相互變化的情況下，依照 z 值把結構分為 Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 及 Q^4 等五類， Q^0 表示化合物以 TEOS 的原形或者水解過的形式存在； Q^1 則是兩個分子間脫水縮合形成二聚體； Q^2 為每個分子都與另兩分子縮聚合，表示結構為長鏈狀結構； Q^3 、 Q^4 表示每個分子與三個以上的其它分子縮聚合，係網狀結構。 Q^i 在 NMR 圖譜中個別有其特定分佈區域，如表 4-1 所示。對照圖 4-1 可知譜峰中只有 Q^3 、 Q^4 結構，此證明有機胺 Decylamine 可催化 TEOS 進行溶-凝膠反應生成 SiO₂ 網狀結構。

此外 ²⁹Si NMR 的化學位移 (Chemical Shift) δ 值也受到前趨物種類的影響，不同的烷基 (Methyl 或 Ethyl) 會造成 δ 值的不同，例如以 TEOS 作為前趨物時， Q^0 之 δ 值為 -74 至 -82 ppm，但以四甲氧基矽烷 (Tetramethyl Silicate, TMOS) 為前趨物時， Q^0 則為 -73 至 -78 ppm。

表 4-1. 以 TEOS 為前趨物之 ²⁹Si NMR 化學位移 δ 值[18]。

結構分類	化學式	δ 值 (ppm)
Q^0	Si(OH) _x (OC ₂ H ₅) _{4-x}	-74 至 -82
Q^1	Si(OH) _x (OC ₂ H ₅) _{3-x} (OSi)	-80 至 -89
Q^2	Si(OH) _x (OC ₂ H ₅) _{2-x} (OSi) ₂	-91 至 -95
Q^3	Si(OH) _x (OC ₂ H ₅) _{1-x} (OSi) ₃	-99 至 -103
Q^4	Si(OSi) ₄	-110

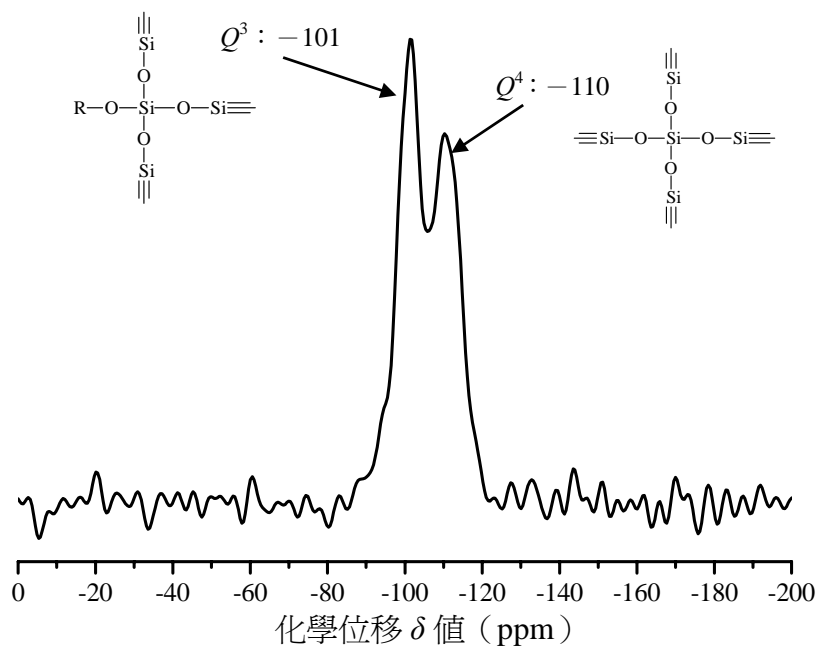
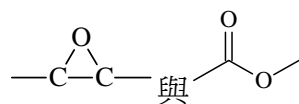


圖 4-1. TEOS 在有機胺催化下進行溶-凝膠反應之 ^{29}Si NMR 圖譜。

4.2 有機胺催化劑對環氧樹脂的影響

4.1 節之結果證明有機胺 Decylamine 能催化 TEOS 進行溶-凝膠反應，而因本實驗欲在 Epoxy 中進行溶-凝膠反應製備有機無機複合材料，故須確認有機胺催化劑對於 Epoxy 是否有影響。本實驗所採用的 Epoxy (3,4-Epoxy cyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate) 主要具有



胺基催化溶-凝膠反應，因此胺基不能夠與上述兩個 Epoxy 所含的官能基反應，否則胺基被 Epoxy 反應掉將造成溶-凝膠反應無法進行，欲檢驗胺基是否與 Epoxy

反應即是觀察 —C—C— 與 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—} \end{array}$ 官能基的變化；觀察官能基變化最常用也最簡單的方法即利用 FTIR 分析之，表 4-2 列出上述官能基所對應 FTIR 特性譜峰位置[40]。

表 4-2. FTIR 的特性峰位置[40]。

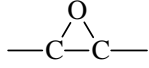
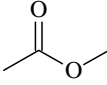
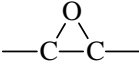
官能基	FTIR 特性譜峰位置 (cm^{-1})
	1300 至 1175 875 至 775
	1750 至 1700
-OH	約 3500
-NH ₂	約 3300 1650 至 1550

圖 4-2 為本實驗所使用的 Epoxy 之 FTIR 圖譜，與其化學結構對照有其特徵

譜峰的顯現，包括在 1250、1173 與 802 cm^{-1} 的  特徵峰，1728 cm^{-1} 位

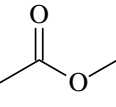
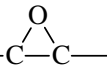
置為  的特徵峰。此外，在 3500 cm^{-1} 左右有一個略為寬廣且強度不強的譜峰，此處為一般醇類 -OH 基的譜峰，但一般醇類的峰形都非常的寬廣，強度也非常的大，相較起來此處的譜峰顯得非常小，這是因為 Epoxy 都會有少量的水解開環現象，開環後即形成 -OH 基，故有此譜峰產生。

圖 4-3 為有機胺催化劑 Decylamine 之 FTIR 圖譜，由 3332 cm^{-1} 與 1574 cm^{-1} 位置的譜峰確定為一級胺無誤。FTIR 主要用於判斷特定的官能基，對於一般飽和長碳鏈烷基並無法準確判定其碳鏈長度，但因飽和長碳鏈烷基相當安定，反應性很低，對實驗並沒有產生副反應的疑慮，故在此不多做討論。

圖 4-4 為 Epoxy 加有機胺催化劑的 FTIR 圖譜，其比例為 Epoxy : Decylamine = 20 : 1。由於胺類屬於 Epoxy 硬化劑中的一種，其可能造成 Epoxy 開環聚合反應，而阻礙催化溶-凝膠反應，故將有機胺催化劑以高於樣品（樣品中，Epoxy : Decylamine = 125 : 1）的比例與 Epoxy 混合進行測試。圖 4-4 顯示 1250、1173

與 802 cm^{-1} 的  官能基特徵峰仍存在，故三員環並未受到有機胺催化劑

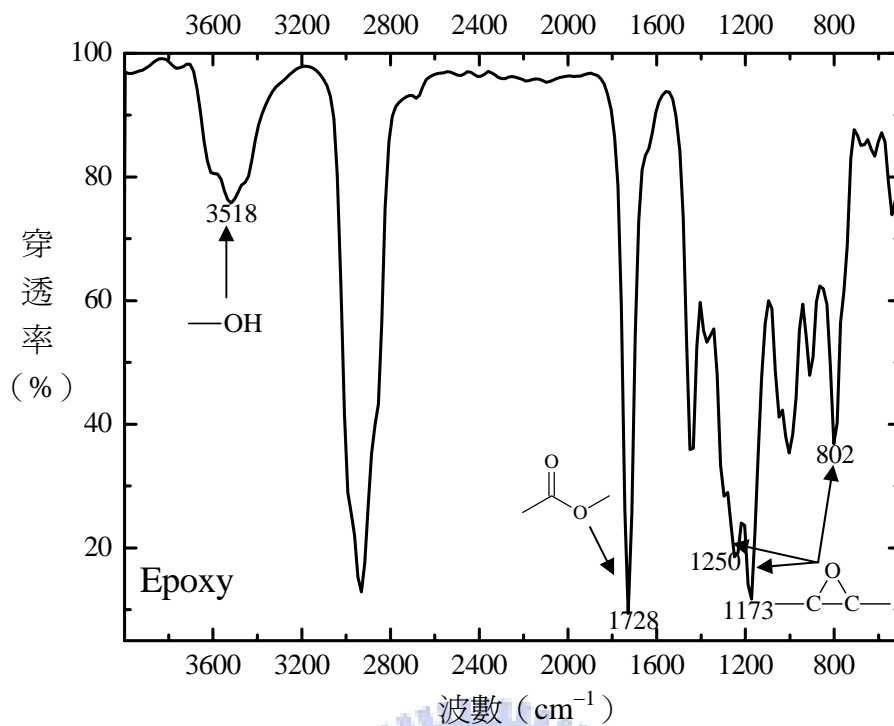


圖 4-2. 本實驗所使用的 Epoxy 之 FTIR 圖譜。

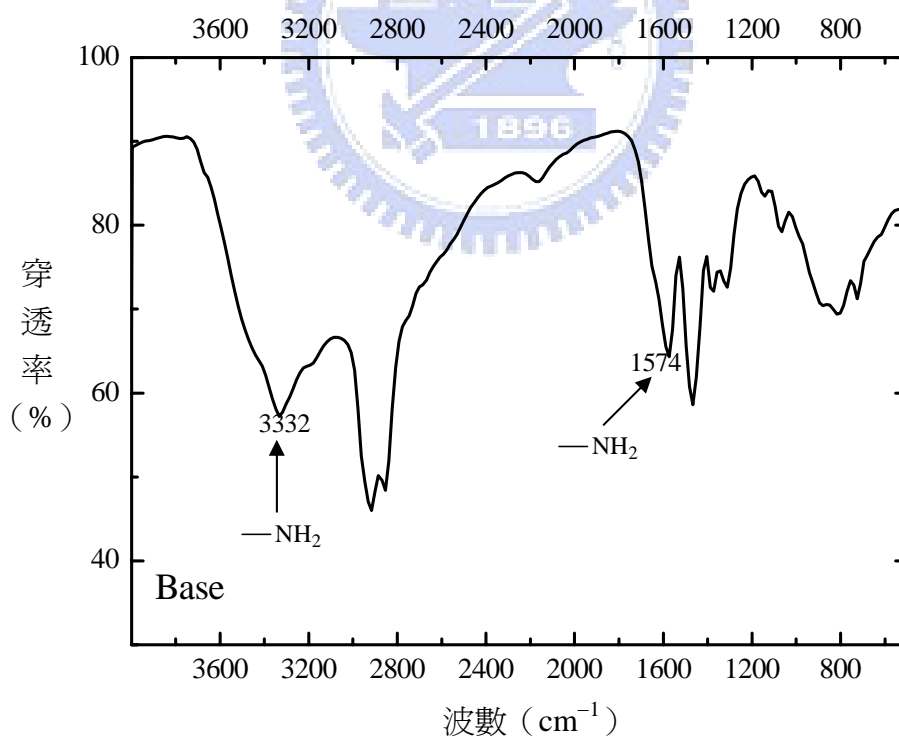


圖 4-3. Decylamine 有機胺催化劑之 FTIR 圖譜。

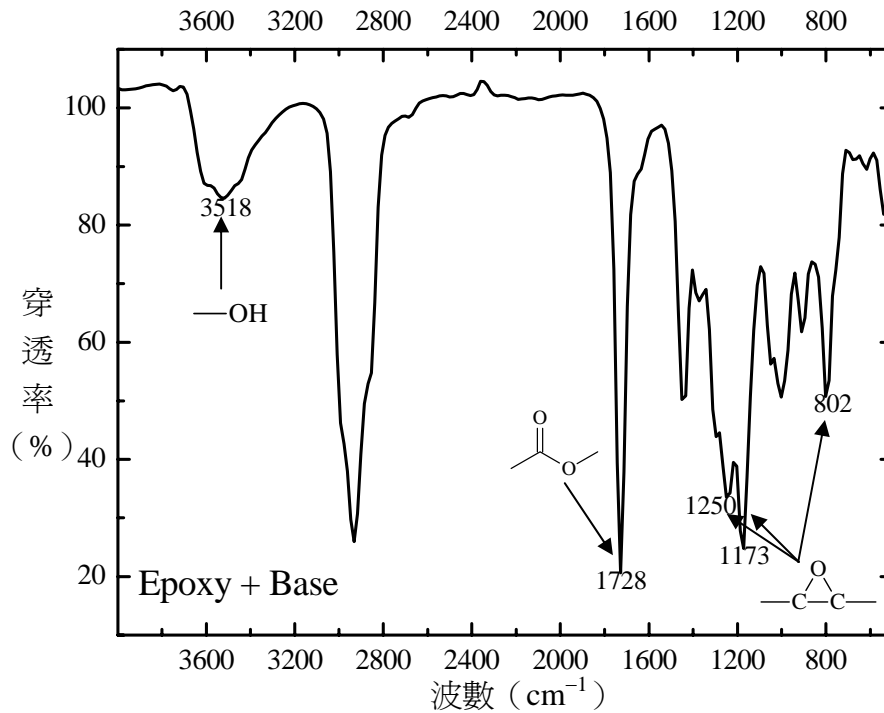
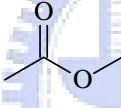


圖 4-4. Epoxy + 有機胺催化劑之 FTIR 圖譜。

的破壞，且 1728 cm^{-1} 的  譜峰也沒有受到影響，表示有機胺 Decylamine 與 Epoxy 在較高比例下混合仍不會產生反應，因此在樣品中可以不需擔心有機胺與 Epoxy 之間產生其他副反應，即有機胺可順利催化 TEOS 的水解與聚縮合反應而生成 SiO_2 粒子，結果將於 4.3 節得到驗證。此外，圖譜中無法觀察到如圖 4-3 所顯示有機胺催化劑的特性峰，這是因為本實驗所添加的催化劑比例相當少，樣本中絕大多數為 Epoxy，有機胺催化劑的特性峰因而無法清楚顯現。

由於本實驗樣品製備相當單純，均為 Epoxy、TEOS、Decylamine 及 H_2O 依照不同比例配置，因此所有樣品的 FTIR 圖譜均同，如圖 4-5 所示。圖譜顯現如

同上述證明，樣品中的 Epoxy 未被有機胺 Decylamine 破壞， 與  官能基完好。

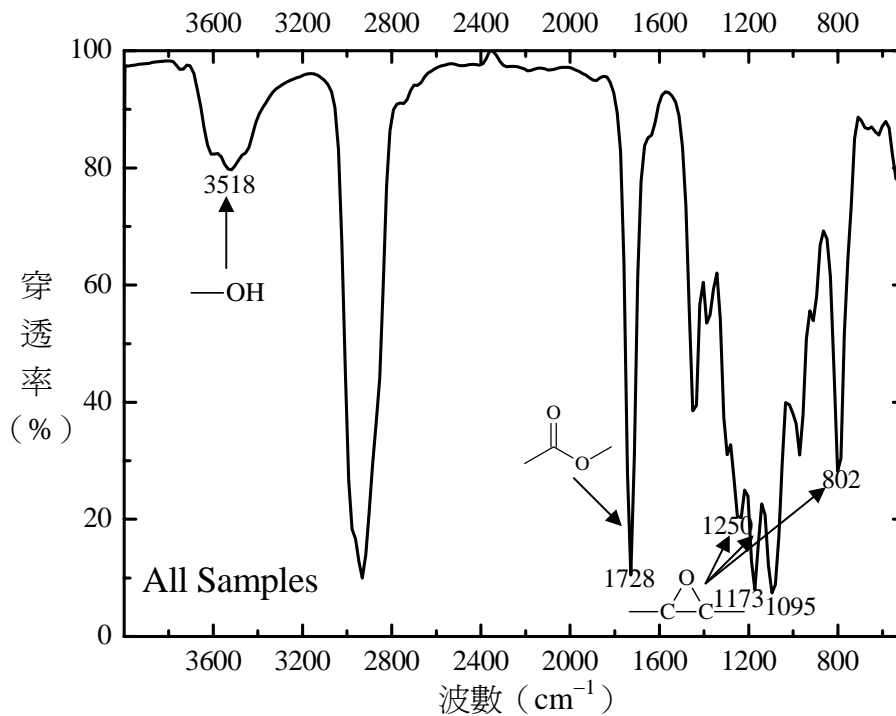


圖 4-5. 所有樣品之 FTIR 圖譜。

4.3 在環氧樹脂中以有機胺催化不同含水量的溶-凝膠反應

4.1 節確認有機胺 Decylamine 對 TEOS 的催化反應是可行的，4.2 節證明有機胺催化劑對 Epoxy 並無其它副反應的作用，以下討論長成之 SiO_2 之結構、形貌、實驗變數（水添加量等）之影響、樣品熱性質等。

4.3.1 二氧化矽結構鑑定

4.1 節證明 Decylamine 能夠有效催化 TEOS 進行溶-凝膠反應生成 SiO_2 網狀結構，但在 Epoxy 存在的環境下，反應是否確實生成 SiO_2 網狀結構仍需驗證。

圖 4-6 為 TEOS 之 FTIR 圖譜，4-5 則是所有樣品的 FTIR 圖譜，此處主要比較 1095 cm^{-1} 位置的譜峰以鑑定 SiO_2 網狀結構。圖 4-6 中， 1095 cm^{-1} 的位置的譜峰為 $-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ 的特性峰；圖 4-5 中， 1095 cm^{-1} 的位置亦有譜峰顯現，曾有研究[41]依此譜峰斷定 SiO_2 粒子的生成，但根據文獻[42]及其實驗結果顯示， 1095 cm^{-1} 位置的譜峰顯現並不足以證明 SiO_2 網狀結構的生成，因為前趨物 TEOS 以及 SiO_2 網狀結構粒子之 FTIR 特徵峰位置均在 1095 cm^{-1} ，若要鑑定 SiO_2 的結構，最正確的方式應是進行 ^{29}Si NMR 分析。

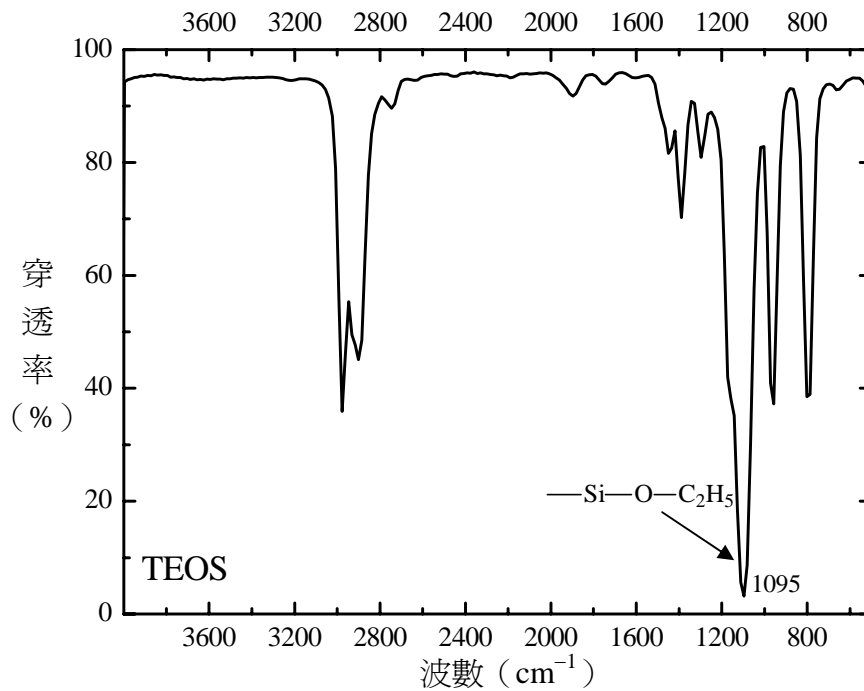


圖 4-6. TEOS 之 FTIR 圖譜。

本實驗使用離心機將 SiO_2 粒子由樣品中分離，以固態 NMR 分析。圖 4-7 所示為樣品 3B、3C、3D 和 3E 中 SiO_2 粒子之 ^{29}Si NMR 圖譜。

根據表 3-1 與圖 4-7，樣品 3B、3C、3D 和 3E 中 SiO_2 大多為 Q^3 與 Q^4 結構，表示在 Epoxy 中 TEOS 仍可藉由有機胺的催化進行溶-凝膠反應而形成 SiO_2 網狀結構，其中 Q^4 的強度較 Q^3 強，且 Q^2 以下的譜峰已幾乎消失，表示大部份的 TEOS 均已水解並且完全縮聚合成 SiO_2 網狀結構粒子。此處 Q^2 的譜峰與圖 4-1 比較有稍微顯現，這是因為 Epoxy 大量存在系統中，還是會影響 TEOS 的水解縮聚合反應，而造成少量反應不完全。

前述 NMR 圖譜係將 SiO_2 粒子分離出來進行分析，而 Raman 光譜曾被用以分析 SiO_2 結構，故本實驗亦使用 Raman 直接對硬化後之樣品進行分析以確認前述 NMR 實驗結果。圖 4-8 為樣品 3A、3B、3C、3D 和 3E 的 Raman 分析圖譜，樣品的差異在於添加水量的多寡，3A 為不添加水之樣品，其餘樣品由 3B 至 3E 添加水量依序增加。文獻[43-47]指出 SiO_2 主要的 Raman 譜峰約在 795 及 830 cm^{-1} 左右， 795 cm^{-1} 為水解縮聚合較不完全之結構， 830 cm^{-1} 則是 SiO_2 的網狀結構，

圖中除了樣品 3A 之外，其他樣品均有 795 及 830 cm^{-1} 的譜峰顯現，表示除了 3A 以外，樣品 3B、3C、3D 及 3E 均成功的合成 SiO_2 網狀結構粒子，此結果與上述 NMR 分析結果吻合。

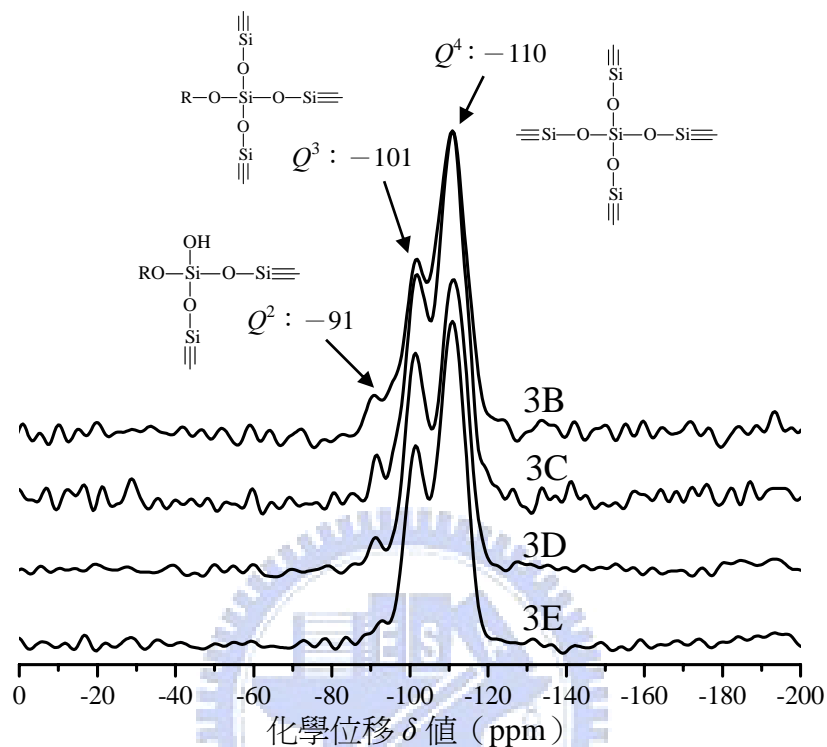


圖 4-7. 樣品 3B、3C、3D 和 3E 中 SiO_2 之 ^{29}Si NMR 圖譜。

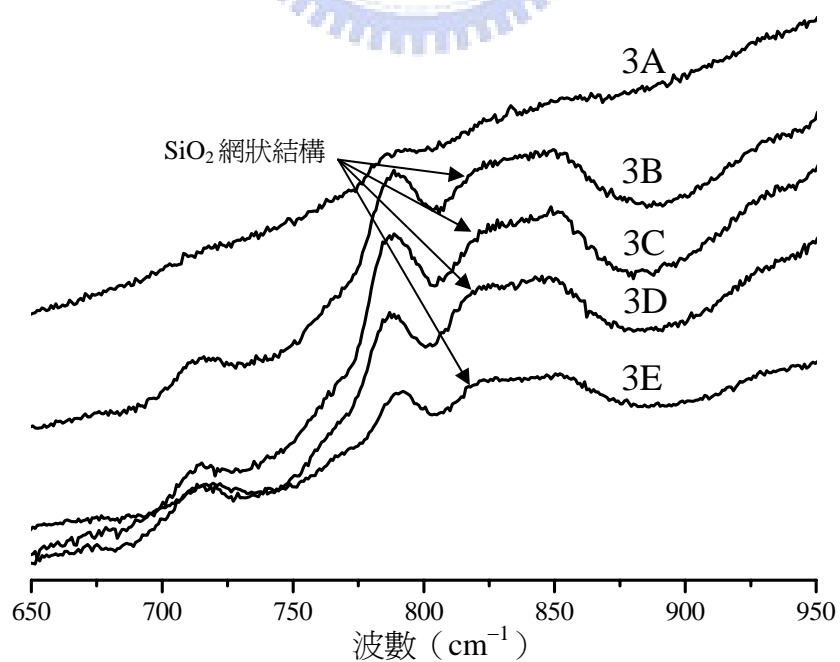


圖 4-8. 樣品 3A、3B、3C、3D 和 3E 之 Raman 圖譜。

Raman 分析可觀察的範圍非常的小 (約 $1\ \mu\text{m}$)，一般只做為定性分析之用，而無法進行定量分析。此外，本實驗所得之譜峰強度與文獻所顯示有極大差異，原因是文獻中所討論為不摻有其它物質的 SiO_2 塊材，而本實驗所合成之 SiO_2 顆粒係均勻分散在 Epoxy 中，粒子很小且含量亦不高，造成譜峰強度微弱。事實上， SiO_2 在 430 、 $1060\ \text{cm}^{-1}$ 等位置亦有特性峰，但因這些譜峰位置與樣品中其餘物質的譜峰位置重疊，因此不將其列入討論。

本實驗的樣品配方 (見表 3-1) 依照 A 至 G 系列逐漸增加添加的水量，其中 A 系列為不含水的樣品，此系列樣品在實驗結束進行離心後發現幾乎沒有白色 SiO_2 粒子沉澱，無法進行 NMR 分析，且在 Raman 分析中 3A 樣品亦無 SiO_2 網狀結構的圖譜顯現，因此可確定以有機鹼催化 TEOS 欲進行溶-凝膠反應生成 SiO_2 光依靠空氣中的水分子是不夠的，必須在系統中添加水方可進行，此與本實驗室之前以壓克力酸為催化劑所得之實驗結論有所不同[39]。

上述 NMR 與 Raman 結果顯示，除了 A 系列不含水樣品之外，其餘樣品均可生成 SiO_2 網狀結構粒子。但在 2.3.3 節討論到低含水量 ($R = 1$ 至 2 , $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ molar ratio) 時，生成 SiO_2 為長鏈狀結構；中含水量 ($R = 4$ 至 10) 時，反應初期亦為長鏈狀，之後交鏈形成網狀結構。然本實驗結果均為網狀結構之 SiO_2 粒子，少有長鏈狀結構，與文獻[27,28]結果有所不同，此乃因本實驗條件與文獻有所不同。文獻中單純進行 TEOS 的溶-凝膠反應，分子間進行縮合反應相當容易，故 SiO_2 的成長為長鏈狀結構，之後才交鏈形成網狀結構；而本實驗係在 Epoxy 環境下進行反應，分子間進行縮合反應較為困難， SiO_2 於是以少數較為靠近的分子互相縮合成網狀結構。

4.3.2 二氧化矽之形貌

4.3.1 節證明有機胺 Decylamine 可催化 TEOS 在 Epoxy 中進行溶-凝膠反應形成網狀結構之 SiO_2 粒子，本實驗亦利用 TEM 觀察 SiO_2 粒子的形貌。圖 4-9 (a) 至 4-9 (d) 依序為樣品 3B、3C、3D、3E 之 SiO_2 粒子 TEM 形貌圖，此四種樣

品製備過程的差異在於添加水量的多寡，由 3B 到 3E 依序增多。

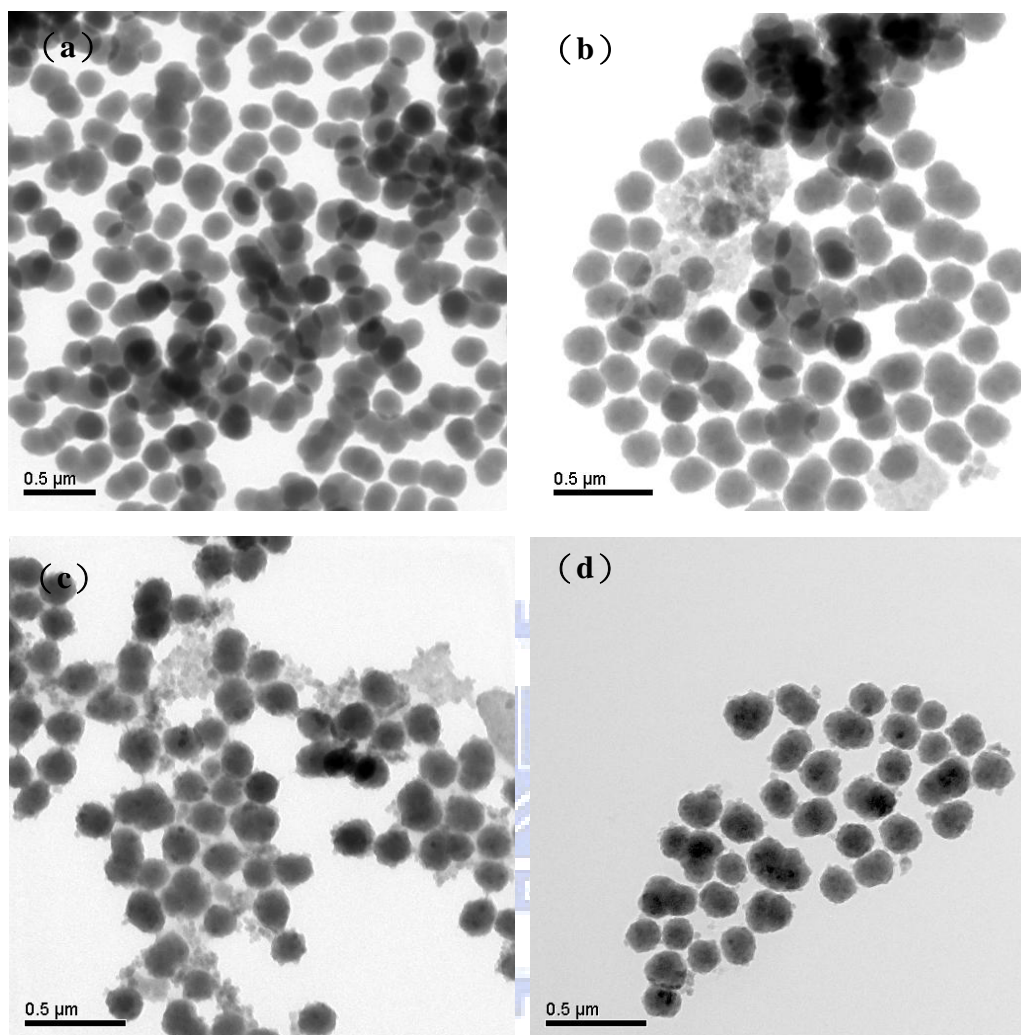


圖 4-9. TEM 觀察樣品 (a) 3B (b) 3C (c) 3D 與 (d) 3E 中之 SiO_2 形貌。

圖 4-9 中顯示 SiO_2 粒徑大小均在 150 至 200 nm 左右，尺寸隨著水量的增加並沒有明顯的變化，但粒子的表面隨著水量的增加像是有越來越粗糙的趨勢（見 4.3.3 節討論）。本實驗在進行分離 SiO_2 粒子的過程中亦發現，在相同 TEOS 含量的情況下，隨著水量的增加，可離心出來的 SiO_2 粉末越多，推論之兩種可能如下：

- (1) 在水量少的情況下，只有部份 TEOS 分子水解並且縮聚合成 SiO_2 粒子，而仍有許多完全未參與反應的 TEOS 殘留在樣品中，故當進行離心實驗時，只有縮聚合成 SiO_2 粒子的部份能夠離心出來。但當水量增多，越來

越多的 TEOS 能夠水解縮聚合完全，能夠分離出來的 SiO₂ 粒子也越多。

- (2) 無論水量的多寡，所有的 TEOS 分子都有一部份進行水解與縮聚合反應，只是當水量少時，能夠完全水解縮聚合的分子較少，溶液中存在許多水解縮聚合未完全的分子，於是產生許多二聚體或三聚體等小粒子，當進行離心實驗時，這些小分子未水解完全且太小，無法與 Epoxy 及其他反應中的副產物（如：EtOH）分離，於是我們只能夠得到較少量完全水解縮聚合的 SiO₂ 粒子，而若水量增多，則完全水解縮聚合的粒子也增多，可分離出來的 SiO₂ 粒子也越多。

以上兩種可能亦將在 TGA 分析結果驗證之。

4.3.3 熱穩定性與前趨物及水量的關係

一般 TGA 分析係將樣品在氣氛下等速度加熱至高溫（800 到 900°C），在加熱過程中，樣品中的有機部份裂解殆盡，最後殘餘樣品中無機物部分。TGA 曲線 5 wt.% 重量損失的溫度為熱裂解溫度（ T_d ）， T_d 越高表示樣品熱穩定性越好。

本實驗亦將 TGA 分析結果轉換為 DTG 曲線，DTG 曲線可供以下之分析 [48,49]：

- (1) 分開重疊之反應：在同一溫度範圍內發生的多個反應所產生的 TGA 曲線看起來就像連續的重量損失，容易讓人忽略而視為一個反應過程，透過 DTG 的呈現則可清楚觀察到隱藏的重量變化。
- (2) 計算重疊反應中的重量變化：TGA 曲線上，若兩個反應發生重疊則難以明確決定一個反應終止而另一個反應開始之點，此時利用 DTG 曲線的最低點及外推法，則可大約判斷第二反應開始於何處。
- (3) 定量分析：DTG 曲線下的面積準確的代表重量的變化，因此可做定量分析之用。

此外，要注意 DTG 曲線上譜峰所在溫度並非樣品的裂解溫度，亦非樣品開始損失重量的溫度，僅代表重量變化率最大的溫度（以下簡稱 T_{max} ）。

本實驗亦探討前趨物 TEOS 以及水量對於樣品熱穩定性的影響，圖 4-10 至圖 4-16 依序為樣品 A 至 G 系列與空白樣品（即純 Epoxy，樣品編號 PE）之 TGA 與 DTG 曲線圖，表 4-3 為所有樣品之 T_d 、最終殘餘率及理論殘餘率。樣品的製備自 A 到 G 系列添加水量依序增多，編號 1 至 3 代表 Epoxy : TEOS 的比例依序為 100 : 5、100 : 10 及 100 : 15（見表 3-1）。

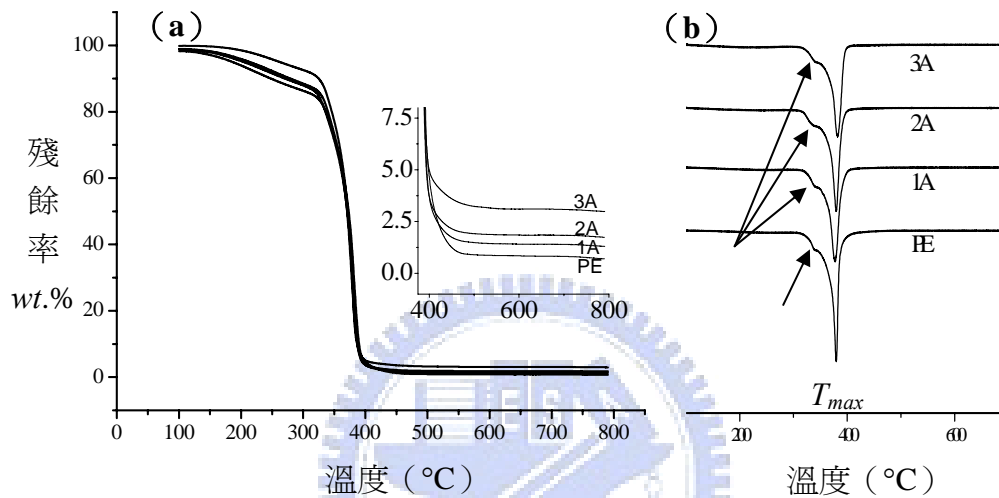


圖 4-10. A 系列樣品之 (a) TGA 曲線及 (b) DTG 曲線。

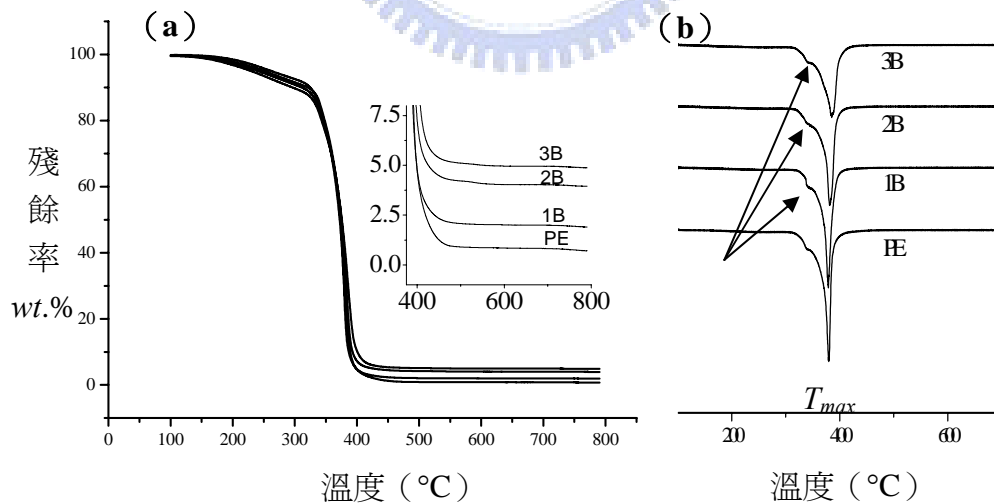


圖 4-11. B 系列樣品之 (a) TGA 曲線及 (b) DTG 曲線。

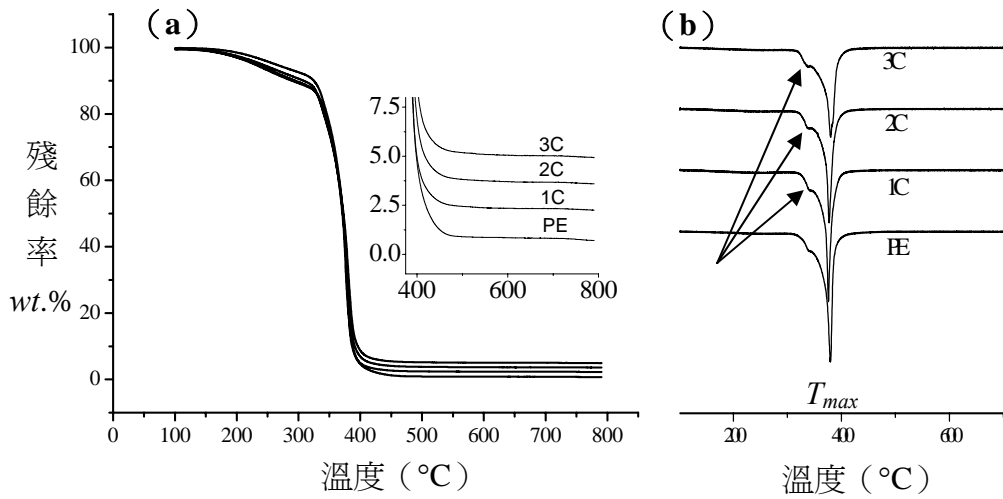


圖 4-12. C 系列樣品之 (a) TGA 曲線及 (b) DTG 曲線。

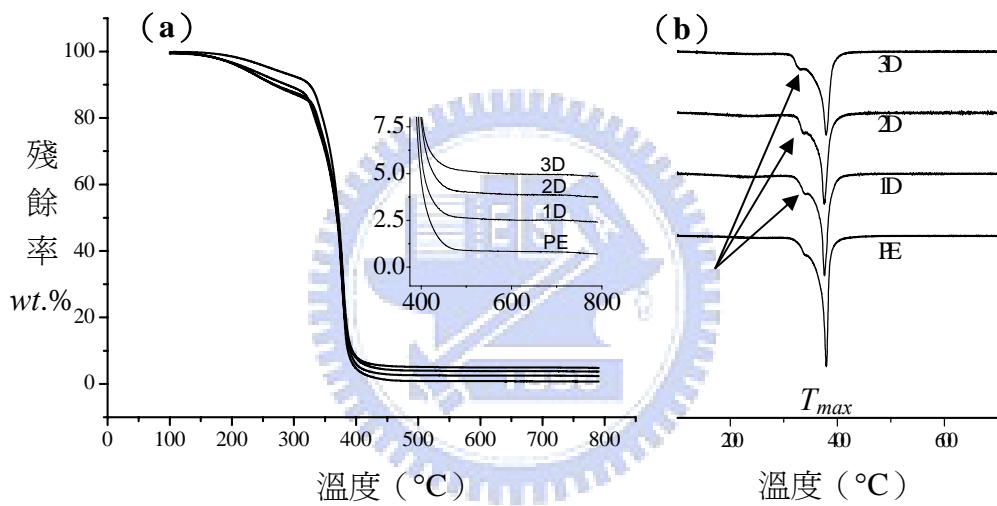


圖 4-13. D 系列樣品之 (a) TGA 曲線及 (b) DTG 曲線。

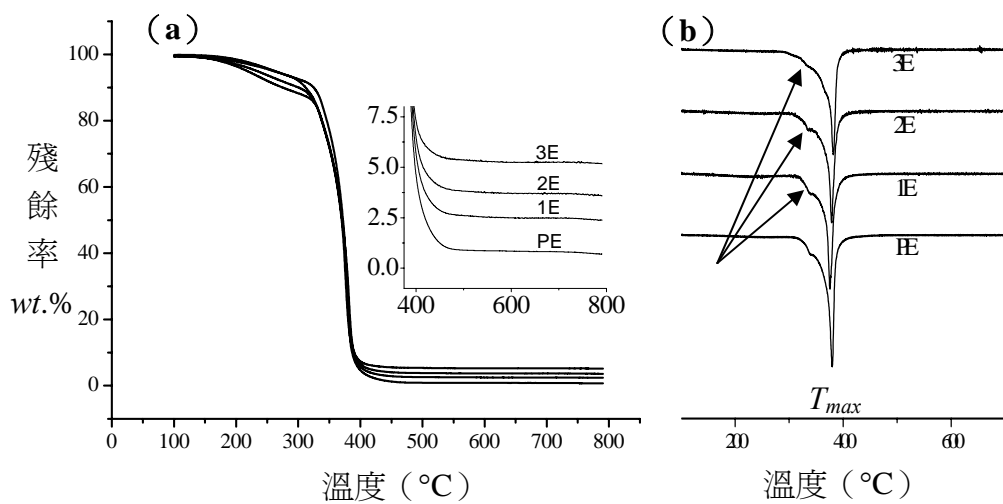


圖 4-14. E 系列樣品之 (a) TGA 曲線及 (b) DTG 曲線。

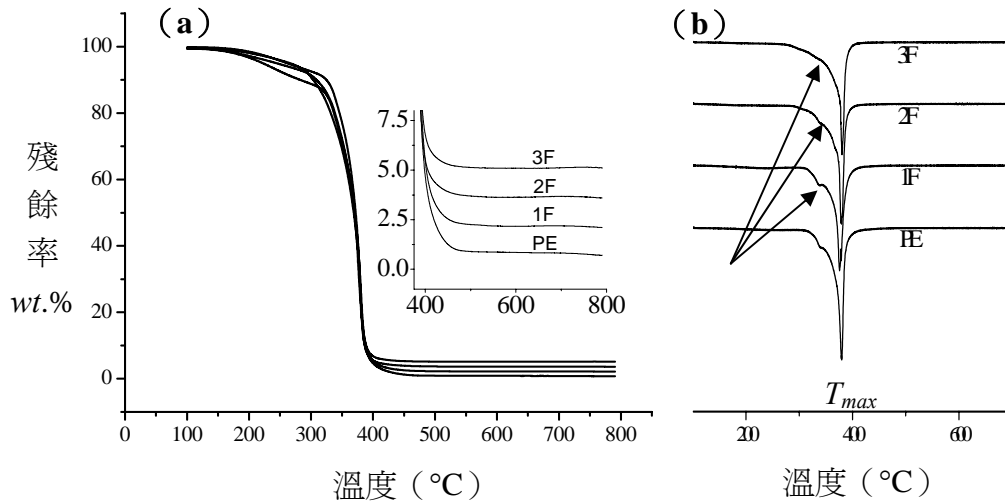


圖 4-15. F 系列樣品之 (a) TGA 曲線及 (b) DTG 曲線。

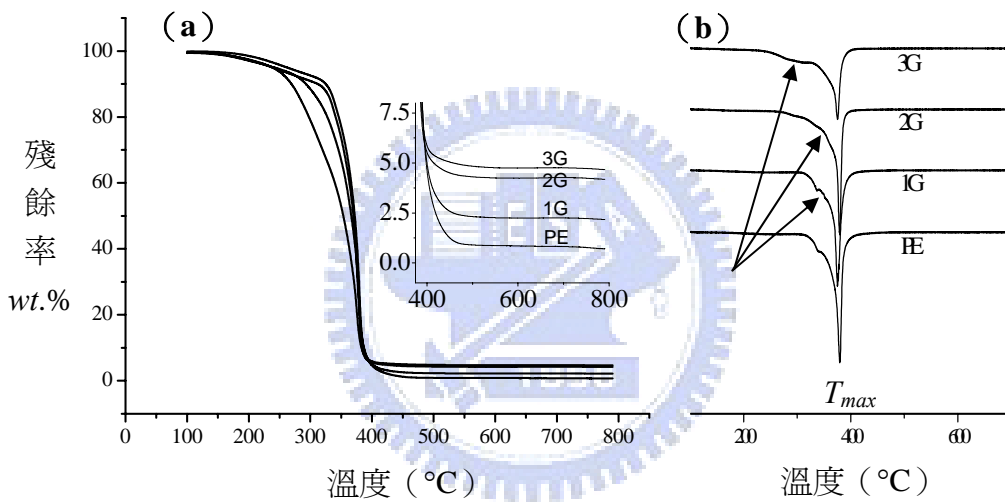


圖 4-16. G 系列樣品之 (a) TGA 曲線及 (b) DTG 曲線。

一般而言，聚合反應均無法達到百分之百完全聚合，必然會有少數聚合不完全的現象，使得最後硬化物中有小分子殘留，此可從樣品的 DTG 曲線觀察到。PE 樣品之 DTG 曲線（圖 4-10 (b)）顯示 T_{max} 前有個小突起（如箭頭所示），表示溫度未達 T_{max} 前就有小分子開始裂解，此即少量 Epoxy 聚合未完全的證明，此現象在其他所有樣品中亦有顯現，且隨著樣品配方不同而變化。樣品聚合情況的優劣除了從 DTG 曲線驗證之外，亦可從 T_d 的變化觀察到， T_d 越高聚合情況越好。

表 4-3. 樣品之熱裂解溫度 (T_d) 及殘餘率。

編號	TEOS : Epoxy	H ₂ O/TEOS	T_d (°C)	殘餘率 (wt.%)	理論殘餘率 (wt.%)
PE	0 : 100	0	264.12	0.709	0
1A	5 : 100	0	228.20	1.627	1.877 至 2.793
2A	10 : 100	0	222.09	1.863	3.026 至 4.337
3A	15 : 100	0	207.56	3.046	4.149 至 5.834
1B	5 : 100	2	256.26	1.926	1.877 至 2.793
2B	10 : 100	2	247.02	3.930	3.026 至 4.337
3B	15 : 100	2	237.44	4.848	4.149 至 5.834
1C	5 : 100	4	232.76	2.179	1.877 至 2.793
2C	10 : 100	4	239.95	3.594	3.026 至 4.337
3C	15 : 100	4	247.32	4.944	4.149 至 5.834
1D	5 : 100	8	225.06	2.450	1.877 至 2.793
2D	10 : 100	8	221.87	3.729	3.026 至 4.337
3D	15 : 100	8	230.15	4.833	4.149 至 5.834
1E	5 : 100	10	222.93	2.364	1.877 至 2.793
2E	10 : 100	10	242.35	3.587	3.026 至 4.337
3E	15 : 100	10	268.69	5.139	4.149 至 5.834
1F	5 : 100	14	230.63	2.274	1.877 至 2.793
2F	10 : 100	14	255.84	3.546	3.026 至 4.337
3F	15 : 100	14	274.03	5.093	4.149 至 5.834
1G	5 : 100	18	246.90	2.204	1.877 至 2.793
2G	10 : 100	18	254.65	4.178	3.026 至 4.337
3G	15 : 100	18	245.87	4.685	4.149 至 5.834

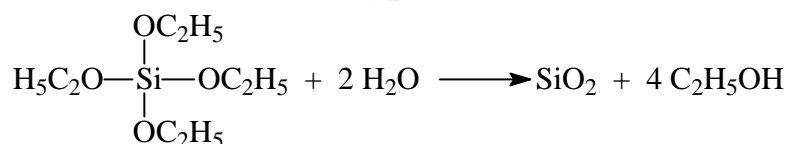
A 系列樣品在 T_{max} 前之小突起，按照 1A 至 3A 的樣品順序愈加明顯（見圖 4-10 (b) 箭頭所指處），表示 TEOS 添加量越多，樣品的聚合度越差；A 系列樣品實驗結果顯示其最終殘餘量明顯較 B 至 G 系列低（見表 4-3），表示 A 系列樣品中無機物（即 SiO₂）的含量較其他系列為少；表 4-3 亦顯示 A 系列樣品之 T_d 與 PE 比較大幅偏低，且亦自 1A 到 3A 樣品 T_d 逐漸降低。以上跡象均顯示 A 系列樣品聚合度隨著 TEOS 添加量增加而聚合度減低，又參考 4.3.1 節鑑定 SiO₂ 結構之實驗結果，A 系列樣品未添加水使得溶-凝膠反應無法進行，造成大量未反應之 TEOS 存在樣品中。故針對 A 系列樣品而言，TEOS 無法進行溶-凝膠反應

而殘留在樣品中，造成 Epoxy 的硬化聚合反應受到大量 TEOS 殘留的干擾，因此隨著 TEOS 添加量的增加，樣品自 1A 至 3A 的熱穩定性越差。

B 系列 DTG 圖同樣可以觀察到 T_{max} 前的小突起有些微的變化(見圖 4-11(b) 箭頭所指處)，與 A 系列相同，均隨著 TEOS 添加量的增加而突起愈明顯，但 B 系列突起的情形較 A 系列為減輕；B 系列樣品之 T_d 與殘餘率(見表 4-3)相對於 A 系列均明顯較高，但 B 系列樣品 T_d 仍舊低於 PE，亦隨著 TEOS 添加量增加自 1B 至 3B 的 T_d 逐漸降低；以上均因為 B 系列樣品已添加少量的水，TEOS 可在有機胺 Decylamine 催化下開始生成 SiO_2 粒子，但也因水量太少，TEOS 無法完全反應，使 T_d 趨勢仍舊與 A 系列相同。

在進行接下來的討論之前，先將影響 Epoxy 聚合情況的因素分為下列幾點：

(1) TEOS 殘留量；(2) H_2O 添加量；(3) 副產物 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的量；(4) SiO_2 生成量及顆粒大小。上述 A、B 兩系列對 Epoxy 聚合情況的影響以 TEOS 殘留量為主，自 C 系列至 G 系列後，影響 Epoxy 的聚合情況變得更為複雜，因為 H_2O 添加量逐漸增多，溶-凝膠反應進行生成 SiO_2 以及副產物 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (如下列反應式)，這些因素都會影響 Epoxy 的聚合。

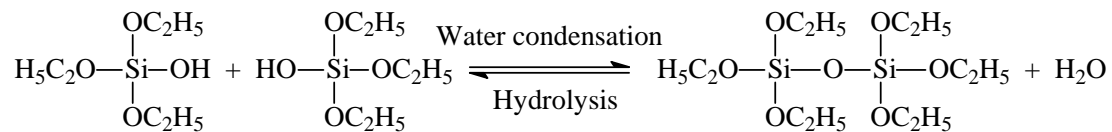


C 與 D 系列之 TGA 實驗結果相當類似，此兩系列的 T_d 並沒有一個明顯的趨勢(見表 4-3)，即並未隨著 TEOS 添加量變化而變化。又樣品 3D 的 DTG 曲線上(圖 4-13 (b) 箭頭所指)之突起較大且對應溫度較低，顯示其聚合情況較 1D 與 2D 樣品差，但 3D 樣品之 T_d 卻較 1D、2D 為高，C 系列樣品亦有類似狀況(見圖 4-12 與表 4-3)。以上 C、D 系列樣品性質受到上述影響 Epoxy 的四個因素互相牽制， H_2O 添加量已可使大部分 TEOS 水解縮聚合成 SiO_2 ，少部分反應不完全的反應物使樣品中存在大量 SiO_2 的小聚合體，同時副產物 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的量也增

多，於是造成樣品性質的不規則變化。

E 與 F 兩系列樣品在 T_d 的表現已經完全符合理論推測，即隨著 TEOS 添加量增多， SiO_2 生成量隨之增加， T_d 亦自 1E 至 3E 以及自 1F 至 3F 依序升高（見表 4-3）。且樣品 3E、3F 的 T_d 已高於 PE，表示在此兩條件下的樣品能夠確實提升 Epoxy 的耐熱性質。從 E、F 系列的 DTG 譜線亦可觀察到 Epoxy 聚合的情形，如圖 4-14 (b) 與圖 4-15 (b) 所示， T_{max} 前的小突起有明顯的改善（箭頭所指處），突起狀況與 A 至 D 系列相比較不明顯，3E、3F 樣品的小突起幾乎消失，表示聚合的情況相當均勻且完整。

但當實驗添加的水量繼續增加到 $R = 18$ 時，G 系列樣品再度出現如同 C、D 系列樣品一般不規則的性質變化，此狀況以 3G 樣品最為明顯，其 T_d 與 3F 樣品相比較（表 4-3），下降幅度最大，且其 DTG 曲線明顯的在更低溫時即開始出現裂解的情況（圖 4-16 (b) 箭頭所指處）。2.3.3 節曾經提到當系統水量過多，TEOS 雖然能夠完全水解，但根據縮合反應方程式，依照勒沙特列原理（Le Chatelier's Principle），過量水存在系統中會造成縮聚合反應不容易進行，分子便無法完全縮聚合。而當 TEOS 完全水解，產生大量副產物 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，加上過多的水亦在樣品中，且 SiO_2 縮聚合不易，種種現象造成 Epoxy 聚合情況不佳，故 G 系列樣品熱穩定性變差。



將樣品 T_d 對水含量的變化整理成圖 4-17 的趨勢圖，發現 T_d 對水含量的變化大約呈現雙峰狀，無水時 TEOS 無法反應而嚴重干擾聚合情況， T_d 很低；接著隨著水量的增加，系統開始生成 SiO_2 粒子， T_d 稍微上升；然後來到過渡狀態又下降，C、D 系列最不穩定；之後水量增加，TEOS 反應完全，E、F 系列 T_d 持續上升；最後 G 系列樣品因添加過多的水，使 SiO_2 縮聚合困難，同時干擾 Epoxy

的聚合， T_d 又不穩定。綜合以上，我們了解到樣品的熱穩定性與水量的關係，水量的添加量影響 TEOS 反應的程度、 SiO_2 生成情況、Epoxy 的聚合情況等，每一個部分也都會影響樣品的耐熱性。

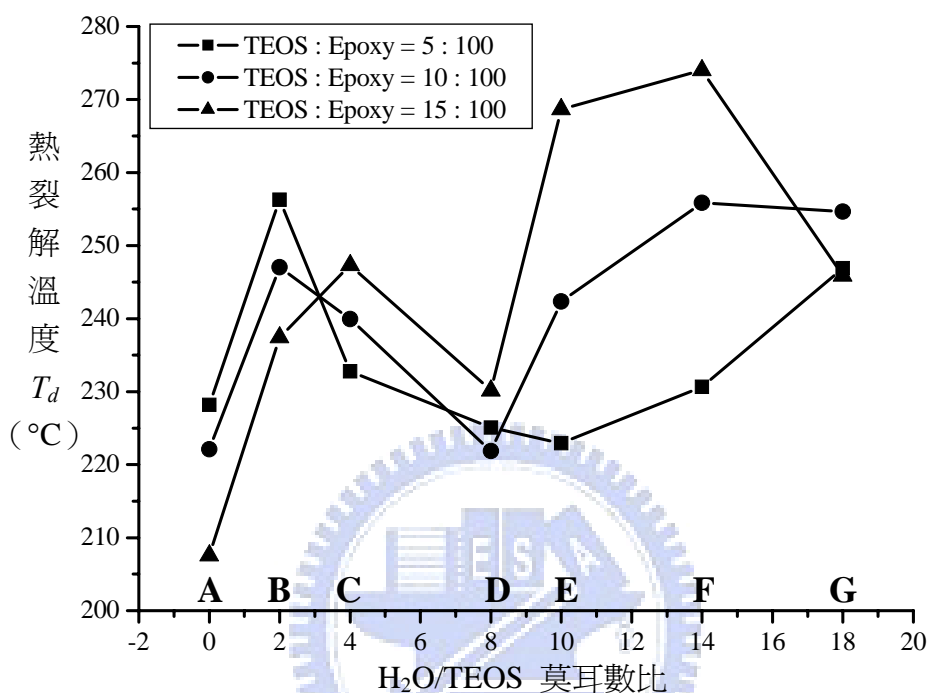


圖 4-17. 樣品 T_d 對水含量的變化趨勢圖。

表 4-3 列出所有樣品 TGA 分析的理論殘餘率，推算方式為：假設 TEOS 完全反應成為 SiO_2 ，以此計算 SiO_2 在樣品中的重量百分比，之後根據圖 4-7 之 ^{29}Si NMR 圖譜估計實驗中未縮合完全的官能基含量，最後加上儀器量測重量的誤差範圍，即可得理論殘餘率範圍。

圖 4-18 為殘餘率的趨勢圖，圖形顯示除了未添加水的 A 系列樣品之外，B 至 G 系列樣品之殘餘率皆與理論值相符（見表 4-3），這表示在 4.3.2 節推論的第二種狀況為正確，即所有的 TEOS 均進行了水解與縮聚合的反應，只是隨著水量增加，完全水解縮聚合的比例增高，可分離出的 SiO_2 粒子也增多。此一結果亦可解釋為何 SiO_2 的形貌隨著水量的增多而變得表面粗糙（如圖 4-19），因為水量增多，水解速率增快，於是同時會有較多的分子可進行縮合反應而成核，造成系

統形成非常多的小 SiO_2 粒子，而當縮合反應持續進行，小粒子只能夠與其他小粒子慢慢聚合，就會使得最終 SiO_2 粒子表面粗糙；反之系統水量少，水解速率較慢，同一時間可縮合的分子少，當反應繼續進行，後來水解完成的分子與先前已縮合的分子再進行縮合，粒子是慢慢成長的方式長成，因此表面較為平整。

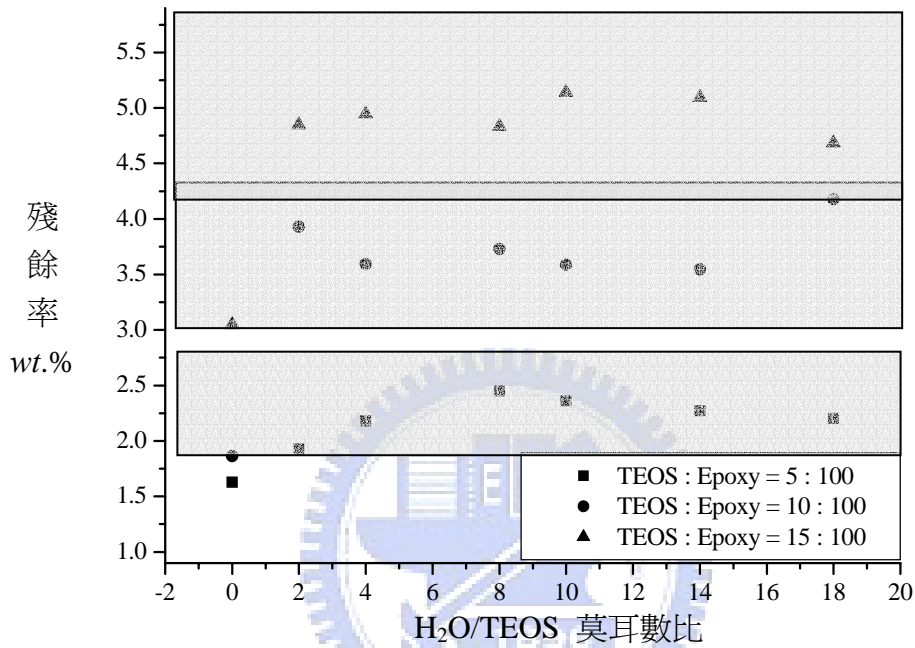


圖 4-18. 樣品殘餘率趨勢圖（長條框為理論殘餘率範圍）。

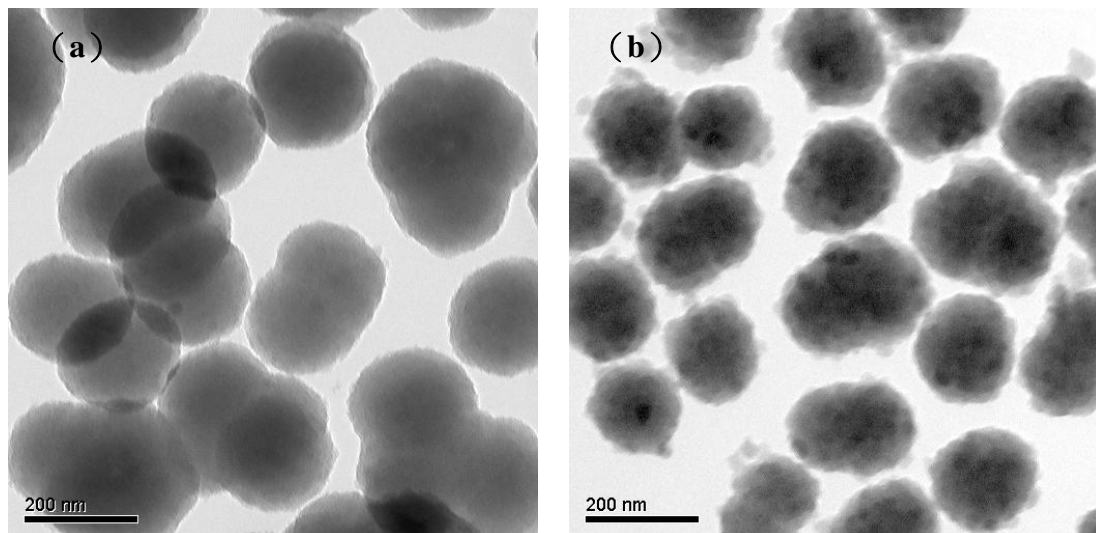


圖 4-19. TEM 觀察樣品 (a) 3B (b) 3E 中之 SiO_2 形貌。

4.3.4 熱膨脹性質分析

除了檢測樣品的熱穩定性之外，本實驗將部分樣品進行 TMA 的分析，以求得樣品的熱膨脹係數 (CTE) 值。研究過程中遭逢系上 TMA 損壞，實驗無法順利進行，雖尋得清華大學化工所金惟國教授實驗室的幫助，願借予 TMA 進行量測，然因樣品數量過多，最後只選擇數個熱穩定性較佳的樣品進行實驗。

SiO₂ 之 CTE 一般約為 8 ppm/°C 以下[37]，且實驗結果 PE (Epoxy 塊材) 的 CTE 為 99 ppm/°C，故本研究樣品之 CTE 值理應介於 8 至 99 ppm/°C 的範圍。樣品中 CTE 最佳的為 2E (薄膜)，其 CTE 值為 65 ppm/°C，落於合理範圍，而其它的樣品 (如 2B 與 2F 等) (均為薄膜樣品) CTE 則在 120 ppm/°C 左右，高於 PE，圖 4-20 為樣品 2E 之 TMA 曲線。雖然只有部分的樣品 CTE 值獲得改善，但仍顯示利用本研究的方式製造奈米有機-無機複合材料，改善有機材的尺寸安定性是可行的。

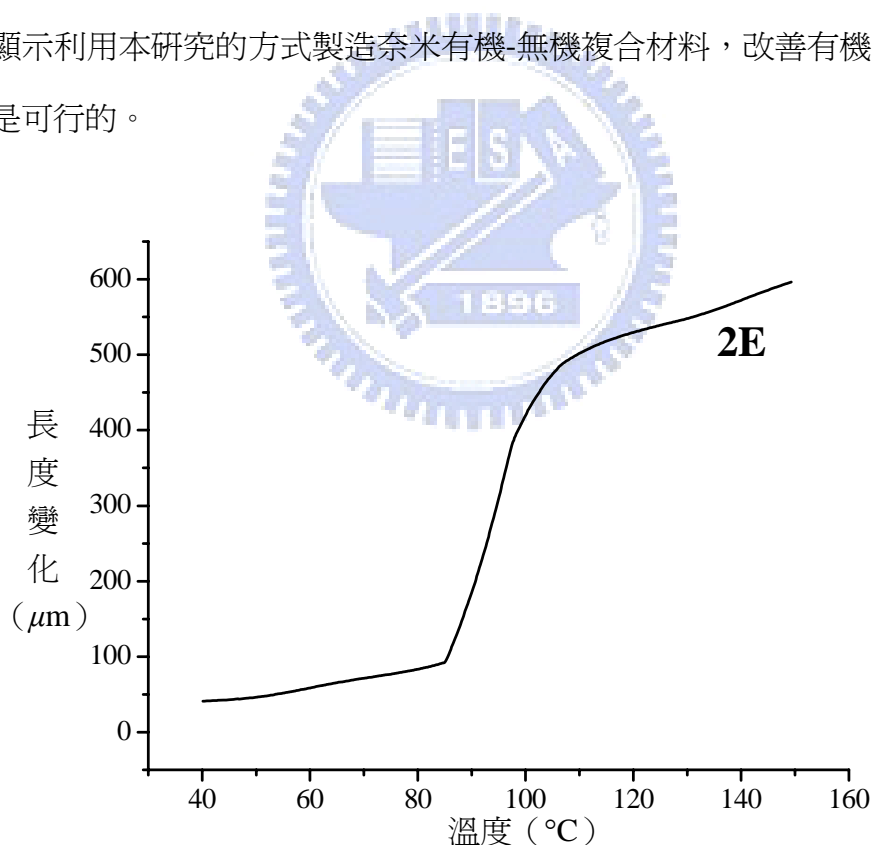


圖 4-20. 樣品 2E 之 TMA 圖形。

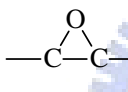
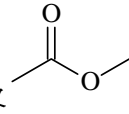
第五章

結 論

綜合前述有機胺催化溶-凝膠反應製備有機-無機複合材料之結果，歸納出實驗結論如下：

- (1) 有機胺 Decylamine 催化溶-凝膠反應的實驗部分證實其能在短短數小時之內將 TEOS 水解且縮聚合成 SiO_2 網狀結構， ^{29}Si NMR 圖譜顯示其只有 Q^3 與 Q^4 的譜線， Q^2 、 Q^1 與 Q^0 幾乎觀察不到，此表示反應非常完全， SiO_2 均為網狀結構而非長鏈狀結構。

- (2) 摻有有機胺催化劑之 Epoxy 的 FTIR 圖譜顯示，混合攪拌兩天後之試片，

其 Epoxy 上  基的特徵峰(1250、1173 與 802 cm^{-1})以及  官能基的特徵峰 (1728 cm^{-1}) 仍存在，故有機胺不會引發副反應而破壞 Epoxy，可確實扮演催化劑的角色。

- (3) ^{29}Si NMR 及 Raman 光譜分析顯示有機鹼可在 Epoxy 中催化溶-凝膠反應生成 SiO_2 粒子，雖然在大量 Epoxy 存在下有少許 TEOS 反應未完全，但絕大多數的 TEOS 都已完全水解縮合成為網狀結構之 SiO_2 粒子。

- (4) TEM 分析顯示水添加量與 SiO_2 粒徑大小無明顯的關聯，但水量越多粒子的表面越粗糙。水量增多使水解速率越快，系統成核數目增多，最終縮合反應係粒子與粒子間的縮合，故表面較粗糙；水量少時，成核數目少，縮合反應以粒子成長的方式進行，表面則較為平滑。

- (5) 熱穩定分析結果顯示，有機鹼在無添加水的樣品中無法催化生成 SiO_2 ，此與先前使用有機酸僅靠空氣中少量的水分子即可催化溶-凝膠反應之進行的結果不同。添加不同水量的樣品分析結果顯示，低水量時 ($R = 2$)，溶-凝膠反應不完全，反應物殘留使樣品熱穩定性質不佳；中水量時 ($R =$

4 到 8)，溶-凝膠反應雖較為完全，但此時副產物的影響開始顯現，同時 SiO_2 粒子成長未穩定，導致樣品熱穩定性質亦不穩定；高水量時 ($R = 10$ 到 14)，反應完全且 SiO_2 粒子已穩定長成，樣品熱穩定性質亦較佳；但若水量繼續提高 ($R = 18$ 以上)，反應系統含有過多水，樣品的熱穩定性則會劣化。所有樣品中熱穩定性最佳的為 3F (TEOS : Epoxy = 15 : 100, $R = 14$)， T_d 可提高約 10°C 左右；其次為 3E (TEOS : Epoxy = 15 : 100, $R = 10$)， T_d 提高約 4.5°C 。

- (6) TMA 分析結果顯示 CTE 改善最大的為樣品 2E (TEOS : Epoxy = 10 : 100, $R = 10$)，其自 $99 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 降至 $65 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ，故製成奈米有機-無機複合材料確實可改善有機材的尺寸安定性。



第六章

未來展望

本實驗證明有機鹼 Decylamine 確實能夠催化 TEOS 進行溶-凝膠反應生成 SiO₂ 網狀結構粒子，進而在環氧樹脂中反應製成奈米有機-無機複合材料，改善有機高分子的熱穩定性與尺寸安定性。一般而言，無機材的粒子越小使複合材料的性質越佳，但本實驗所合成的 SiO₂ 粒徑大小約為 150 至 200 nm，並未達奈米尺寸，這是未來仍需努力的方向。

欲縮小 SiO₂ 粒徑，可朝以下方向進行：*(i)* 選擇其它分子量更高的有機物作為基材，分子量越高，對於 SiO₂ 造成的成長阻礙理應更大，有機會得到較小的粒徑分佈；*(ii)* 嘗試具有較大有機側鏈的矽氧烷前趨物，同樣也是希望造成縮合反應時的阻礙，希望達到較小粒徑；*(iii)* 可以嘗試改變反應溫度，觀察溫度對粒子成長的影響，也有機會獲得奈米尺寸的 SiO₂ 粒子。

未來若成功發展出有機鹼催化溶-凝膠反應製備有機-無機奈米複合材料，對於新材料之種類開發與反應條件的限制將越來越少，高功能性的材料也將越來越廣泛的被應用。

參考文獻

1. 馬振基，趙珏編著，*高分子複合材料*，國立編譯館出版，(2006)。
2. H. Dislich, *Glastechn. Ber.*, **44**(1971), p.1.
3. John D. Mackenzie, Y.J. Chung, and Y. Hu, “Rubbery Ormosils and Their Applications”, *J. Non-cryst. Solids.*, **147**(1992), p.271-279.
4. Z. Ahmad, M.I. Sarwar, and J.E. Mark, “Dynamic-Mechanical Thermal Analysis of Aramid-Silica Hybrid Composites Prepared in a Sol-Gel Process”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**(1997), p.1345-1352.
5. R.A. Ryntz, V.E. Gunn, H. Zon, Y.L. Duan, H.X. Xiao, and K.C. Frisch, *J. Coat. Tech.*, **64**(1992), p.83.
6. 廖建勛，“納米高分子複合材料”，*工業材料*，**125**期，(1997)，108頁。
7. 蔡宗燕，“奈米級無機材料的發展與應用”，*化工資訊*，**2**期，(1998)，11頁。
8. 馬振基主編，*奈米材料科技原理與應用*，全華出版社，(2003)。
9. G.L. Wilkes, B. Orler and H. Huang, *Polym. Prepr.*, **26**(1985), p.300-302.
10. T. Saegusa, *J. Macromol. Sci. Chem. A*, **28**(1991), p.817.
11. Mark W. Ellsworth and Bruce M. Novak, “Mutually Interpenetrating Inorganic-Organic Networks. New Routes into Nonshrinking Sol-gel Composite Materials”, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**(1991), p.2756-2758.
12. S. Nakata, M. Kawata, M.A. Kakimoto and Y. Imaj, “Synthesis and Properties of New Block Copolymers Based on Polydimethylsiloxane and Tetraphenylene Containing Polyimide”, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **31**(1993), p.3425.
13. F. Suzuki, K. Nakane and J.S. Piao, “Formation of a Compatible Composite of Silica/Poly(vinyl Alcohol) Through the Sol-gel Process and a Calcinated Product of the Composite”, *J. Mater. Sci.*, **31**(1996), p.1335-1340.
14. Yen Wei, Danliang Jin, Chuncai Yang, Michael C. Kels and Kun-Yuan Qiu, “Organic-inorganic Hybrid Materials: Relations of Thermal and Mechanical Properties with Structures”, *Materials Science and Engineering C*, **6**(1998), p.91-98.
15. Weibin Chen, Hanqiao Feng, Dayong He and Chaohui Ye, “High Resolution Solid-State NMR and DSC Study of Poly(ethylene glycol)-Silicate Hybrid Materials Via Sol-gel Process”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**(1998), p.139-147.

16. John T. Pavne, David A. Reuschle and Kenneth A. Mauritz, *Polymer Preprints*, **38-1**(1999), p.247.
17. R.W. Jones, *Fundamental Principles of Sol-gel Technology*, The Institute of Metals, (1989), London.
18. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-gel Science*, Harcourt Brace Jovanovich, (1990), Academic Press, Boston.
19. Y.A. Attia, *Sol-gel Processing and Application*, International Symposium on Advances in Sol-gel Process, (1994), Plenum Press, New York.
20. M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.*, **15**(1845), p.319.
21. M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.*, **16**(1846), p.129.
22. Thomas Graham and F.R.S., “On the Properties of Silicic Acid and other Analogous Colloidal Substances”, *J. Chem. Soc.*, **17**(1864), p.318-327.
23. W. Geffcken and E. Berger, *German Patent 736 411*(1939).
24. R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(1969), p.44.
25. R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience, (1979), John Wiley & Sons, New York.
26. Helmut Dislich, “New Routes to Multicomponent Oxide Glasses”, *Angewandte Chemie International Edition*, **10**[6](1971), p.363-370.
27. C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, R.A. Assink, B.D. Kay and C.S. Ashley, “Sol-gel Transition in Simple Silicates II”, *J. Non-cryst. Solids.*, **63**(1984), p.45-59.
28. R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, “Hydrolysis of Ethyl Silicate”, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**(1950), p.5705-5712.
29. R.A. Assink and B.D. Kay, *J. Non-cryst. Solids.*, **99**(1988), p.359.
30. C.J. Brinker, *J. Non-cryst. Solids.*, **100**(1988), p.30-51.
31. I.C. Tilgner, P. Fischer, F.M. Bohnen, H. Rehage and W.F. Maier, “Effect of Acidic, Basic and Fluoride-catalyzed Sol-gel Transitions on the Preparation of Sub-nanostructured Silica”, *Microporous Materials*, **5**(1995), p.77-90.
32. L. Chu, M.I. Tejedor-Tejedor and M.A. Anderson, “Particulate Sol-gel Route for Microporous Silica Gels”, *Microporous Materials*, **8**(1997), p.207-213.
33. Cesar R. Silva and Claudio Airoidi, “Acid and Base Catalysts in the Hybrid Silica Sol-gel Process”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **195**(1997), p.381-387.
34. Basudeb Karmakar, Goutam De and Dibyendu Ganguli, “Dense Silica

- Microspheres from Organic and Inorganic Acid Hydrolysis of TEOS”, *J. Non-cryst. Solids.*, **272**(2000), p.119-126.
35. Shu-Ling Huang, Wei-Kuo Chin and W.P. Yang, “Structural Characteristics and Properties of Silica/poly(2-hydroxyethyl Methacrylate) (PHEMA) Nanocomposites Prepared by Mixing Colloidal Silica or Tetraethoxysilane (TEOS) with PHEMA”, *Polymer*, **46**(2005), p.1865-1877.
36. 垣内弘著，賴耿陽譯著，*環氧樹脂應用實務*，復漢出版社，(1993)。
37. 王春山，“環氧樹脂簡介與最近的發展”，*化工技術*，**10**期，(1994)，54頁；**11**期，(1994)，120頁；**12**期，(1994)，129頁；**1**期，(1995)，166頁。
38. 鶴田禎二，川上雄資著，薛敬和編譯，*高分子設計*，亨信印刷商行，(2003)。
39. Yen-Chun Chou, Yu-Young Wang and T.-E. Hsieh, “Transparent Photo-curable co-Polyacrylate/Silica Nanocomposites Prepared by Sol-gel Process”, *J. Appl. Polym. Sci.*, accepted.
40. L.G. Wade, Jr., *Organic Chemistry*, Prentice Hall, (2003), Pearson Education, New Jersey, Chapter 12.
41. 周彥君，“溶凝膠法製備聚丙烯酸-二氧化矽奈米複合材料及其特性研究”，*交通大學，碩士論文*，民國91年。
42. Plinio Innocenzi, “Infrared Spectroscopy of Sol-gel Derived Silica-based Films : A Spectra-microstructure overview”, *J. Non-cryst. Solids.*, **316**(2003), p.309-319.
43. F.L. Galeener, “Planar Rings in Vitreous Silica”, *J. Non-cryst. Solids.*, **49**(1982), p.53-62.
44. V. Gottardi, M. Guglielmi, A. Bertoluzza, C. Fagnano and M.A. Morelli, “Further Investigations on Raman Spectra of Silica Gel Evolving Toward Glass”, *J. Non-cryst. Solids.*, **63**(1984), p.71-80.
45. D.M. Krol and J.G. van Lierop, “The Densification of Monolithic Gels”, *J. Non-cryst. Solids.*, **63**(1984), p.131-144.
46. A. Bertoluzza, C. Fagnano, M.A. Morelli, V. Gottardi and M. Guglielmi, “Raman and Infrared Spectra on Silica Gel Evolving Toward Glass”, *J. Non-cryst. Solids.*, **48**(1982), p.117-128.
47. T.W. Zerda, I. Artaki and J. Jonas, “Study of Polymerization Processes in Acid and Base Catalyzed Silica Sol-gels”, *J. Non-cryst. Solids.*, **81**(1986), p.365-379.
48. T. Hatakeyama and F.X. Quinn, *Thermal Analysis : fundamentals and applications to polymer science*, Chichester, (1999), John Wiley & Sons, New York, Chapter 4.

49. Wesley Wm. Wendlandt 原著，陳道達譯，*熱分析*，渤海堂文化公司，(1992)。

