

第一章

緒論

1.1 前言

近年來科技日益發達，高分子工業蓬勃發展，應用普及化，小至電子材料、生醫材料，大至建築物的補強，但隨著科技的進步，人們對材料的要求日益提高下，新材料的開發愈顯得極為重要，而利用化學合成的方法來尋找高分子材料雖然可行，但需花費許多時間、人力與成本，開發出來的新高分子材料性質也不見得會達到所預期的結果，因此選擇複合材料方向來進行發展是必然的趨勢。

複合材料(Composites)是為兩種或兩種以上不同的材料結合而成，其分散相尺度小於100nm，具備了個別組成材料的性質特徵，可展現組成材料各自的優點，發揮截長補短的效能，進而製成另一種新材料。它主要由分散相(Disperse Phase)及連續相(Continuous Phase)所構成。因分散相通常較連續相更為強硬，故分散相亦稱為補強材(Reinforced Part)，而連續相則稱為基材(Matrix)，複合材料之物性與補強材料之分散性有很大關聯，組成材料間，相的型態、介面性質和微粒徑大小皆對分散性造成影響，導致整體性質變異，分散性愈佳物性愈佳，分散性差則物性提昇有限。奈米複合材料僅需添加10%以下的微分散奈米級無機材之添加量，即可達到傳統複合材料無機材添加

量30%~40%之效果，可知奈米複合材料提昇率約為傳統複合材料的5~10 倍。性質方面可大幅提昇剛性，耐熱變形溫度與降低吸濕特性，成本亦可降低。


1.2 奈米複合材料簡介

現今人類所使用的材料大致可分為三大類：金屬材料、陶瓷材料以及高分子材料。由於單一種材料的特性，已無法達到眾多高科技產品所要求多方面的性能，故出現了複合材料的相關研究以及應用。複合材料泛指使用兩種或多種材料組成的材料，可表現出各種組成材料的性質，而達到截長補短的效果。一般高分子複合材料的製造方式多為基材與補強材料直接摻合而成，具有易於加工以及設計自由度大的優點。1980 年代開始，各式高分子複合材料大量的被應用於航空、太空工業之中，大量取代鋁合金而成為主流航太工業材料。

黏土/高分子混合之傳統複合材料，被使用於產品添加材料已有很長的一段時間，如smectite 構型的黏土添加於塗料中，應用於汽車工業材料之mica 構型黏土，以及talc 構型的黏土添加於高分子材料之中。由於黏土為無機層狀材料，本身具有相當好的機械強度以及熱穩定性；而且黏土在地殼中含量豐富，工業量產成本不高，故其適合作為高分子材料的補強劑或填充材料，以增強材料各項性質。但由於

直接將黏土摻合入基材之中，通常其分散之粒徑僅達微米(μm)左右，兩相之間常有明顯相分離的情況，故兩種材料之間的作用力有限，各方面性質亦難以大幅度的提升。

奈米複合材料(Nanocomposites)一名詞是於西元1982年Roy & Kaomarneni 創造出，以形容由溶膠-凝膠方式合成之奈米異相分散之材料，意即在三維之中至少一維以上結構為奈米尺寸等級分散之材料，則為材料界開了一扇全新的窗戶。1990年7月，於美國巴爾的摩召開的第一屆國際奈米科學技術會議(NTS—1)，則正式宣佈奈米材料科學為材料科學的一個新分支。



有機/無機混成奈米複合材料的分散相粒徑介於1 nm~100 nm 之複合材料，充份發揮接近分子層級之結構特性，如粒徑小、層狀補強結構以及層間含離子鍵結等性質；且僅少量添加(少於15%)奈米級無機層材，即可顯著提升高分子材料的各類性質，如高強度、高剛性、高耐熱性、低吸水性、低透氣率以及生物敏感性等等，而且其材料可多次回收使用不失其優越性質；若再加入一些特殊功能的添加物，則可進一步成為具有特殊功能之材料，如高、低介電性質之電子材料以及生醫材料等等。因此可以預計，奈米複合材料可滿足在各種領域對材料的需求。

90年代以來，奈米複合材料的研究蓬勃發展，在諸多應用領域

已有實際商品化的實例。西元1987年，日本豐田中央研究所正式發表了著名的奈米等級分散之Nylon 6/Clay 奈米複合材料，並使用於該公司生產之汽車零組件的製造上。美國通用汽車則注意到奈米複合材料高強度的特性，故於2002年與美國大型聚烯烴製造商Basell公司以及Southern Clay Products公司合作，推出了多款使用smectite構型黏土/高分子為基礎的奈米複合材料之運動休旅車外殼零組件。與原來作為充填材料使用的talc構型的傳統複合材料相比，奈米級的均勻分散的黏土層厚度僅為其1/1000，由於相同質量下表面積更大，所以即使少量添加也可以獲得強化之效果。此次使用的材料中，添加量為2.5%，相當於原本填料的1/10，使材料重量減輕20%。由於使用少量的smectite構型黏土即可，所以零組件之材料成本亦無增加。

由於有機/無機混成奈米複合材料的優越特性，是來自於添加物奈米級的均勻分散，故如何將黏土做有效的分散為本研究的目標之一。

一般製備奈米複合材料主要利用下列五種方法：

(1)溶膠-凝膠法 (Sol-gel method)：溶膠-凝膠法是以有機金屬或金屬醇類溶解於有機溶劑中，反應過程包括金屬氧化物的水解反應，以及水解中間產物的聚縮合反應。通常是以四乙氧基矽烷

(Tetraethoxysilane, TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 經水解及縮合反應之程序而

得到一透明的SiO₂ 製品。例如：在SBR 橡膠的製造過程中，將SBR 乳液與SiO₂ 先驅體（precursor）在觸媒存在下進行Sol-Gel反應，製備SBR/SiO₂ 奈米混成彈性體，混成彈性體中SiO₂ 粒徑小於100 nm，且具有較高的硬度和抗撕裂強度。

(2)原位插層聚合（In-situ intercalative polymerization）：黏土以膨潤劑改質後分散在分子單體起始聚合，製備奈米複合材料。例如：日本豐田汽車公司所研發出來之尼龍6/黏土奈米複合材料⁴，他們利用12-烷基氨基酸（12-aminolauric acid）當膨潤劑改質黏土，接著12-MMT（使用12-烷基氨基酸改質的蒙脫土）與己內醯胺混合在一起（黏土含量從2~70 wt %），先將混合物在100 °C攪拌，溫度再升高到250~270 °C起始聚合，聚合24 小時。製備出尼龍6/黏土奈米複合材料。當黏土含量5wt%時，熱變形溫度由65°C提升至152°C，抗張強度及模數分別提升了40%及70%，吸水率下降40%。

(3)熔融插層（Melt Intercalation）：將黏土表面改質後與高分子利用押出機押出製備奈米複合材料。例如：Liu 等人利用18-烷基四級胺鹽（Octadecylammonium salt）與Clay（CEC = 100 meq/mg，d₀₀₁ = 0.98nm）進行陽離子交換，使黏土表面具有親油性，有機黏土（Organoclay）與Nylon 6 以30 rpm轉速經雙螺桿押出機押出備Nylon

6-Clay 複合材料。XRD 分析發現Organoclay 之 $d_{001}=1.55\text{nm}$ ，當Clay 之含量10 wt %時，經由雙螺桿押出後，其 $d_{001}=3.68\text{nm}$ ；10wt% 以下，XRD 分析在 2θ 從 $2\sim 10^\circ$ 並沒有出現繞射峰。TEM 察黏土含量10 wt %以下時，Clay 均勻分散在Nylon 6之基材中，其層間距大約是20~50 nm。熱變形溫度隨著Clay 含量從0 ~ 5 wt %增加（從 62°C 增加到 115°C 在荷重264 psi 下）5 wt% 以上，其變化不大；抗折模數隨著Clay 含量0.3 wt % 增加（從2.4 GPa 增加到4.1 GPa），在3 wt %時有最大值；拉伸強度方面，當Clay 含量從0~17 wt % 一直增加（3 GPa 增加到6 GPa）。



(4)催化聚合 (Catalyzed polymerization)：在黏土層間插入觸媒或是起始劑，加入單體使單體在層間聚合。例如：Bergman 等人在人工合成雲母表面 ($d_{001}=1.2\text{ nm}$, $\text{CEC}=1.5\text{ m-mole /g}$) 與 tetradecylammonium、Pd 觸媒在甲苯中混合在一起，攪拌12 小時，過濾後以真空烘箱烘乾。烘乾後含有四級銨鹽、Pd 及人造雲母之錯合物簡稱Pd-2 。XRD 分析發現人造雲母若只吸附 tetradecylammonium 層間距為1.99 nm，Pd-2 的層間距為2.76 nm。將 Pd-2放在乙烯氣體中以80 Psi 聚合2.25 小時後層間距變為3.27nm，如果持續聚合24 小時則層間距大於4.4 nm。

(5)原位聚合 (In-situ polymerization)：將無機物粒子分散在適當單體中，再加熱起始聚合。例如：Yang 等人在二氧化矽 (AEROSIL®794，粒徑16 nm，表面積110 m²/g) 表面吸附上四烷基氨基酸，於烘箱中烘乾。改質之二氧化矽分散於己內醯胺中，並加入6-烷基氨基酸起始聚合，耐衝極強度在二氧化矽添加量5 wt % 以下會隨著二氧化矽之添加量增加而提升，當添加量5 wt % 以上，耐衝極強度會隨著二氧化矽含量增加而下降。

由此可知利用無機材料來補強高分子基材只要少量的添加便能有效提升高分子物性，然而最主要的關鍵點就是在於奈米無機物之分散情形及無機物與高分子基材界面的作用力。



1.3 黏土的種類及結構

1.3.1 黏土之介紹

黏土為天然產出之層狀矽酸鹽礦物，是一種產量豐富且價格便宜之無機材料，由於其獨特的晶體結構及大表面積，具有良好的吸水性、膨脹性、分散懸浮性、可塑性、滑潤性、對陽離子的吸附性及交換性等一系列優良特性，使其在多方面得到應用，在中國大陸被稱為有千種用途的非金屬礦物原料，逐漸變成重要的產業原料。隨著時代的變化，黏土有了更創新的發展。例如黏土複合材料與黏土表面活化

即是應用黏土學的一大新特點，而功能性黏土將是現代新材料科學之一大突破。

矽酸鹽礦物組成的基本單位為矽氧四面體(silicon-oxygen Tetrahedron)是由一個矽離子(Si^{+4})等距離的配上四個氧離子(O^{-2})所構成，如圖1-1(a)¹。每個矽氧四面體中有三個氧處於同一平面上，另一個氧位於頂端；一個矽離子帶四價正電荷，四個氧離子共帶八價負電荷，故一個矽氧四面體帶有四價負電荷(SiO_4^{4-})。礦物構造中不足的電子，則由其他陽離子如鐵、鎂、鈣、鈉、鉀等平衡之。層狀構造矽酸鹽以矽氧四面體聯結成片，在層狀矽酸鹽構造中，每一矽氧四面體中之底部三個氧與相鄰之矽氧四面體共用，如圖1-1(b)，在二維平面上無限延伸矽氧四面體。在層狀構造中，四面體片會與八面體片以某種方式聯結。八面體由氧原子或氫氧根離子堆疊而成，陽離子位於八面體中心，每個陽離子與六個氧原子(或氫氧根離子)形成鍵結，構成八面體。圖1-1(c)為其鋁氧八面體示意圖。八面體中之配位陽離子大部份為 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 等陽離子。在八面體片中，許多八面體會以邊緣對邊緣或面面相接之形式構成層狀，圖1-1(d)。

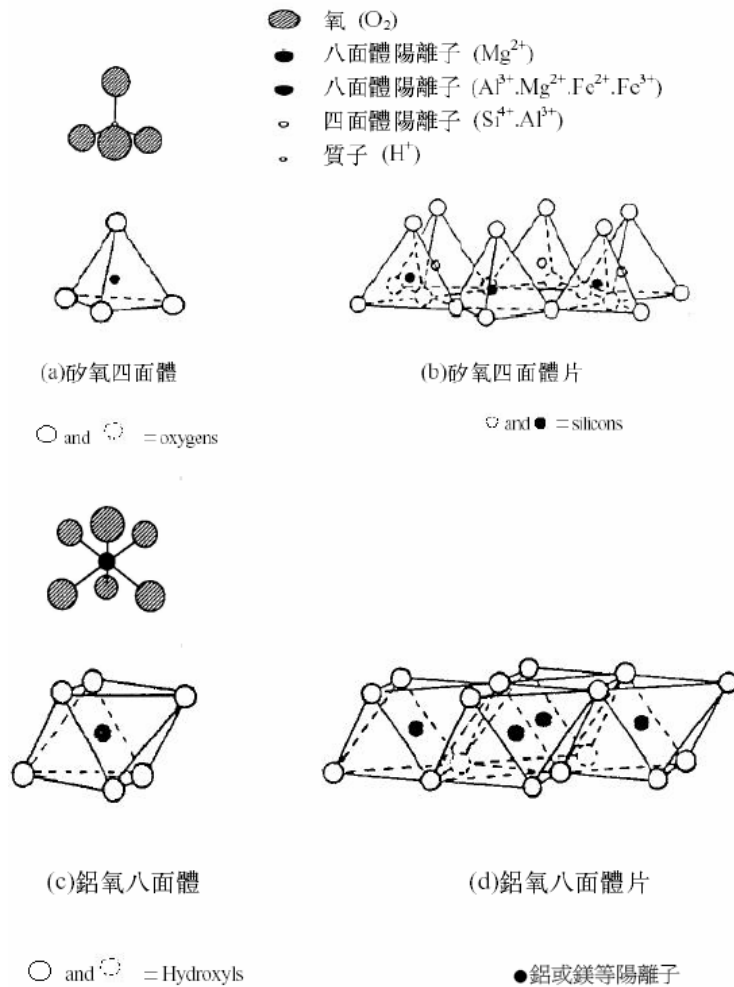


圖1-1 層狀矽酸鹽礦物基本結構單元，四面體片及八面體片¹

根據黏土礦物每層架構上含有的四面體片和八面體片之比例，可分為兩類：

(1)1：1 層型；由一個四面體片(T)和一個八面體片(O)相堆疊而成的夾層稱為TO層。高嶺石是1：1 層型黏土礦物的典型代表。當四面體片和八面體片堆疊在一起時，矽層表面氧原子及鋁層之氫氧根離子因氫鍵而鍵結，使層間密合，故水分及離子無法進入至層間，無法分離相鄰的兩層，所以高嶺石的比表面積小。

(2)2:1 層型；每層架構上由兩個四面體片中間夾一個八面體片組成，形成TOT 的三片層狀結構，猶如三明治般。蒙脫石為2:1 層型黏土礦物典型代表，在蒙脫石中，層間僅靠層面氧原子吸附層間陽離子結合在一起，故結合作用力弱，使得水分子與離子容易進入至層間，使蒙脫石剝離為厚度只有約 10\AA 之個別薄片。蒙脫石層間因吸水而膨潤時，層間內之表面與外表面均暴露，使其有效比表面積提高數倍。

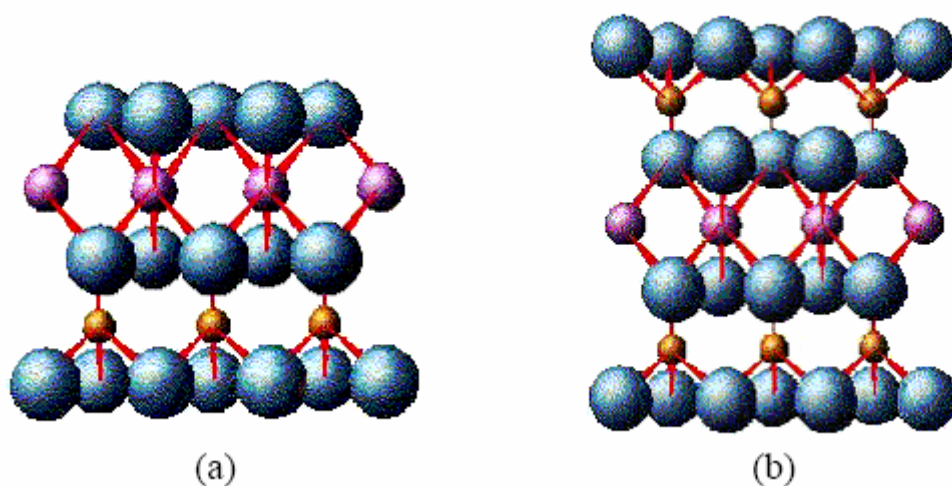


圖1-2 (a)1:1(b)2:1 類型的層狀結構

蒙脫土中因為部份的 Mg^{2+} 會被 Al^{3+} 所取代，所以在八面體的表層會有負電荷生，此負電荷將由層間陽離子來平衡電荷。因結構的此一特點，各種陽離子(有機或無機的)能以離子交換方式插入蒙脫石層間進而形成具有高表面積和熱穩定性的插層蒙脫石²。於國外，在經過插層處理後，新的應用領域不斷發掘，諸如應用作為藥物之載劑 (Carrier)，在製藥上有比較高貴的用途；或是作為有機揮發氣體之吸

附劑²、污水處理劑，在環境保護上提供貢獻。另有在核酸合成之觸媒⁴⁻⁵等，若再加入一些特殊功能的單體或添加劑(如導電性、感光性)，則可成為功能性高分子。

本研究採用之蒙脫土為一種表面為親水性(hydrophilic)無機材料，與大多數具疏水性(hydrophobic)之高分子材料間的相容性極差，因此很難與有機材料高分子直接混合形成奈米複合材料。此外，高分子聚合反應多數都使用溶劑將單體溶解後再進行聚合反應，而黏土僅可以均勻分散於水中，而無法均勻分散在溶劑中。因此如何有效改質黏土使成疏水性之有機黏土，成為備製奈米複材中重要的一環。而欲將親水性之黏土改質為疏水性之有機黏土，可利用矽酸鹽礦物所具有的陽離子交換特性，以具有NH₂官能機的有機分子，離子化後形成帶正電的NH³⁺與層間陽離子置換，不僅可以解決分散在溶劑之問題，且可撐開矽酸鹽層的層間距離，有利高分子更容易進入矽酸鹽層間。黏土、改質劑的選擇及改質後的有機黏土在溶劑中的分散性好壞，將決定是否形成黏土-高分子奈米複合材料的主要關鍵所在。

1.4 膨潤土的由來

膨潤土(Bentonite)最早是由美國知名的地質學家Kinght 在西元1888年所發現，因為發源地是美國懷俄明州落磯山河附近的鈉質膨

潤土“Fort Bentone”所以才將之命名為Bentonite。到了西元1917年
Hewitt、Wherry 及西元1926年Ross、Shnnon...等地質學家皆認為膨
潤土主要是由火山礦物質蝕變而成的結晶黏土礦物所組成，而在西元
1972年R.E.Grim更提出了對膨潤土的廣泛定義，他認為膨潤土是以
蒙脫石類礦物為主要成份的岩石，是蒙脫石礦物達到可利用含量的黏
土或黏土岩。

蒙脫石是膨潤土的最主要的成分，其特性決定了膨潤土的基本性能，
而蒙脫石是西元1847年A.A.Damour和D.Saluetat在研究法國
Montmorillon黏土時，對其中含有少量鹼和鹼土金屬的含水鋁酸鹽礦
所得到的命名；西元1887年Le.Chatelier提出其化學式為 $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al} \cdot$
 $2\text{O}_3 \cdot \text{H} \cdot 2\text{O}$ ；西元1933年Hofmann、Enden、Wilm三人更提出了
該礦物的結晶構造特徵之原始假設⁶。

1.5 黏土/高分子奈米複合材料之型態

黏土其結構為層狀結構，層與層之間堆疊形成長廊(gallery)的型
態，其在高分子分散型態可分為三類，如圖2-2⁷：

(1) 傳統複合材料 (conventional composites)：

黏土之矽酸鹽層仍保有原先完整結晶性之排列，而以凝聚之方式分佈
於高分子中，高分子與黏土之間沒有很強之鍵結，特定方向之機械性

質可能比純的聚合物好一些，但另一方向可能較差。

(2) 夾入型奈米複合材料 (intercalated nanocomposites)：

黏土之矽酸鹽層仍保有其層狀重現性，層間有高分子夾入，層與層間距較傳統複合材料大，形成高分子與黏土間之鍵結，其性質較傳統材料強很多。

(3) 脫層型奈米複合材料 (exfoliated nanocomposites)：

黏土矽酸鹽層間已完全剝落而失去原先之結晶性，脫層分散於有機分子鏈中，層間距超過 100 \AA ，其機械性質遠超過前兩者。由以上可知，若分散相之尺寸遞減，混成的效果越好，界面作用力也增加，進而達到補強的效果也越好⁸。

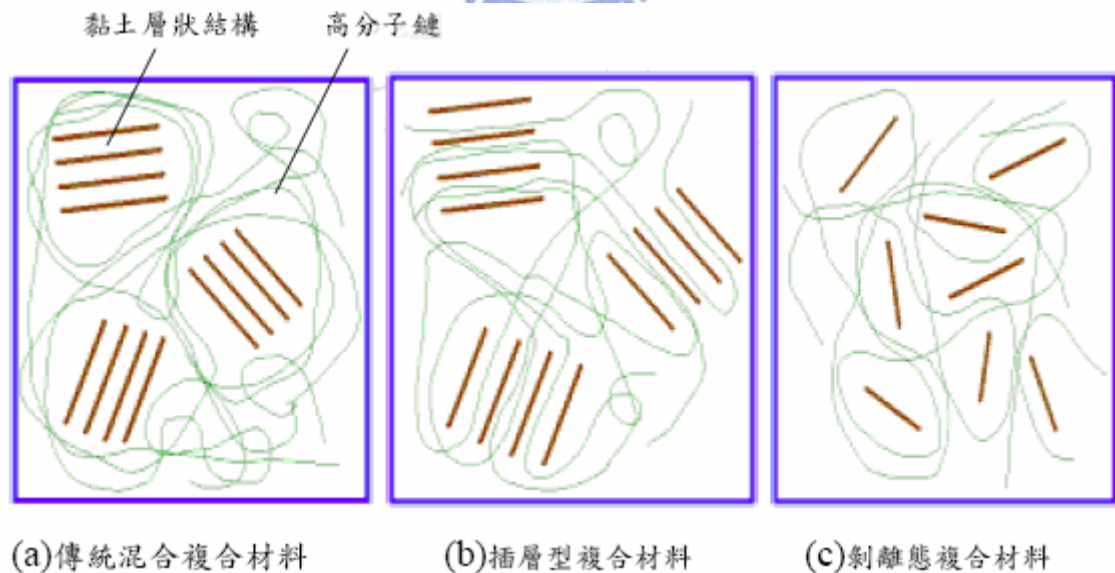


圖1-3 複合材料之類型

1.6 奈米高分子複合材料之特性

高分子複合材料不僅結合了個別混成材料的性質特徵，所形成的複合材料的整體性能，也是受此複合材料的相型態及界面性質所影響。已知分散相粒徑尺寸的遞減，混和效果愈好，界面的作用力也會增加，進而力學補強加成的效果會愈好，複合材料達到的機械強度及機械性質也更為優異。因此當分散相材料的粒徑大小在奈米範圍時，高分子複合材料會具有下列優點⁹⁻¹⁴：

1. 低熱膨脹係數
2. 高強度、高剛性
3. 高 T_g 及熱穩定性
4. 高耐熱性
5. 低吸濕性
6. 低透氣率
7. 不影響高分子基材之透光性



1.7 參考文獻

1. 趙杏媛、張有瑜，黏土礦物與黏土礦物分析，海洋出版社(1990).
2. 蘇佳琪，“氧化鋁及氧化鐵插層蒙脫石吸附水中天然有機物之研究”，國立成功大學資源工程研究所碩士論文(2002).
3. A. C. Kathleen, *Applied Clay Science*, Vol.17, pp.1(2000).
4. M. Franchi ; E. Bramanti ; L.M. Bonzi ; P.L. Orioli ; C. Vettori, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, Vol.29, No.3,

- pp.297(1999).
5. G. Ertem ; J.P. Ferris, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, Vol.28, p.485(1998).
 6. 樂文樓，李明路，膨潤土的開發應用，民87.4.，頁3~15
 7. A. Micheal ; D. Philippe, *Materials Science and Engineering*, Vol.28,pp.1(2000).
 8. 劉慧玲，“台東樟原黏土資源之有機黏土備製研究”，國立成功大學資源工程研究所碩士論文(2001).
 9. D.M. Delozier ; R.A. Orwoll ; J.F. Cahoon, *Polymer*, Vol.43, pp.813(2002).
 10. Z. M. Liang ; J. Yin ; H. J. Xu, *Polymer*, Vol.44, pp.1391(2003).
 11. J. H. Chang ; M. P. Kwang ; D. Cho, *Polymer Engineering and Science*, Vol.41, No.9, pp.1514(2001).
 12. J. H. Chang ; M. P. Kwang, *Polymer Engineering and Science*, Vol.41, No.12, pp.2226(2001).
 13. S. H. Hsiao ; G. S. Liou ; L. M. Chang, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.80, pp.2067(2001).
 14. A. Gu ; S. W. Kuo ; F. C. Chang, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.79, pp.1902(2001).