

第三章

利用具有剛性官能基的插層劑改質黏土製備耐熱性的聚苯乙烯/奈米複合材料

3.1 摘要

我們合成 APB 插層劑並且使用乳化聚合的方法製備聚聚苯乙烯/黏土奈米複合材料。我們使用兩種不同的插層劑改質黏土：磷鹽 (APP) 與胺鹽 (APB)。將黏土預先在水中分散後再用插層劑進行插層。我們預期 APB 插層劑具有金剛烷官能基會比具有磷官能基有較佳的熱穩定性，我們使用 X 光繞射儀與穿透式電子顯微鏡觀察奈米複合材料的結構與分散情形。APB 與 APP 改質黏土之奈米複合材料其結構均達到脫層。在相同的聚合條件下奈米複合材料的分子量比純的聚苯乙烯些微低。使用熱機械分析儀所測之熱膨脹係數 (CTE)，APB 與 APP 改質黏土之奈米複合材料之熱膨脹係數較純的聚苯乙烯低 44~45%。在奈米複合材料中之聚苯乙烯的玻璃轉移溫度較純的聚苯乙烯高並且熱裂解溫度也有提升的趨勢。所以，黏土存在於聚苯乙烯中增加其聚苯乙烯之熱穩定性。

3.2 簡介

聚苯乙烯為一個大量生產與商業化的高分子，共聚合高分子使用

不同的方法製備例如：溶液聚合與乳化聚合。因此，聚苯乙烯/黏土奈米複合材料已被廣泛的應用，所以大部分的研究都集中在使用不同的方法製備奈米複合材料。在奈米複合材料中的黏土插層後，聚苯乙烯使用原位聚合法¹⁻⁶與熔融聚合法製備奈米複合材料，有少數的研究團隊已經將奈米複合材料製備完成並且結構達到脫層⁸⁻¹¹。在奈米複合材料中，有許多文獻表示其具有高的熱穩定性與在圓錐量熱儀中降低其熱釋放率¹²⁻¹⁷。阻礙性質包含熱阻，其在燃燒中保護高分子與阻礙其質量傳送，使得從高分子中較難產生熱裂解產物。

典型的奈米複合材料包含有機改質黏土與高分子基材 (polymer matrix)。蒙托土 (MMT) 為層狀矽酸鹽結構，層與層間靠凡得瓦爾力及金屬離子的離子鍵緊緊結合在一起。介於層間的距離如同黏土的通道。改質無機黏土使得與有機的高分子相容，其層間的陽離子 Na^+ 金屬與有機的胺鹽或磷酸鹽進行離子交換使材料由親水性黏土轉變為疏水性黏土。奈米複合材料使用混摻 (融熔混摻或溶液混摻) 或原位聚合製備而成。

在此篇文章中製備兩種新的有機改質黏土與使用乳化聚合法製備奈米複合材料。有機胺鹽 (APB) 與磷鹽 (APP) 表示於圖示 1。我們合成 APB 插層劑與 APP 並進一步比較其熱穩定性。一般地，插層劑結構通常為有機長碳鏈，其熱穩定性都不佳¹⁸⁻²²。有一些文獻報

導使用插層劑為磷陽離子其具有較佳之熱穩定性^{23,24}。APB 包含一個堅硬的金剛烷官能基，我們預期與磷陽離子一樣增加其熱穩定性。我們使用 APP 不但包含磷陽離子保持阻燃性且具有雙鍵可以進行聚合反應。

聚苯乙烯/黏土奈米複合材料藉由有機改質黏土在苯乙烯單體中懸浮並使用乳化聚合製備而成。我們使用 X 光繞射儀與穿透式電子顯微鏡觀察黏土的層間距離與結構。聚苯乙烯/黏土奈米複合材料使用熱重量分析儀與微差熱掃描卡計測定其熱性質。使用熱機械分析儀測定熱膨脹係數。使用 GPC 測定其分子量與分子量分佈。



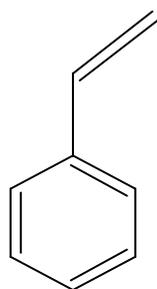
3.3 實驗

3.3.1 實驗藥品

1. 苯乙烯 (Styrene)

來源：Aldrich Chemical

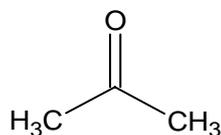
化學結構：



2. 丙酮 (Acetone)

來源： Aldrich Chemical

化學結構：



3. 甲醇 (Methanol)

來源： Aldrich Chemical

化學結構：CH₃OH

4. 碘化鉀 (KI)

來源： Aldrich Chemical

化學結構：KI



5. Sodium dodecyl sulfate (SDS)

來源： Curtin Matheson Scientific

化學結構：CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na

6. Hydrochloride acid

來源： Curtin Matheson Scientific

化學結構：HCl

7. Potassium persulfate (K₂S₂O₈)

來源： Fisher Scientific Co.,

化學結構：K₂S₂O₈

8. Tetrahydrofuran (THF)

來源：Aldrich Chemical

化學結構：



9. Aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)

來源：Fisher Scientific Co.

化學結構： $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

10. Potassium hydroxide (KOH)

來源：Aldrich Chemical

化學結構：KOH



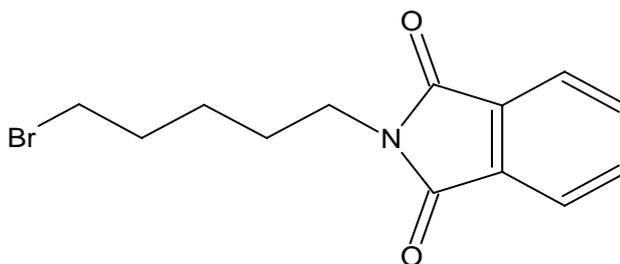
11. 蒙托土 (Na-MMT)

來源：Telekal

12. N-(4-bromobutyl) phthalimide

來源：TCI

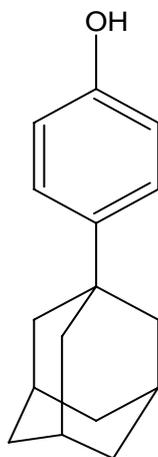
化學結構：



13. 4-(1-adamantyl) phenol

來源：TCI

化學結構：



3.3.2 合成插層劑 4- (4-adamantyl phenoxy) -1-butanamine (APB)

APB (4- (4-adamantylphenoxy) butyl phthalimide) 具有堅硬結構的官能基其製備的流程如圖 2。

1. 取 0.8g (3.5mmol) 的 4- (1-adamantyl) phenol 與 1.19g (4.2mmol) N- (4-bromobutyl) phthalimide 溶於 50ml 的 acetonitrile。
2. 取 KOH (0.5g) 與 KI (0.006g) 加入上述的溶液中攪拌均勻，並於 70°C 下加熱 24 小時。
3. 帶反應完後置於 50°C 之旋轉濃縮儀中將溶劑去除，並將殘留的產物用乙醚與去離子水萃取數次。
4. 取少量的無水硫酸鎂將乙醚中的水去除，並置於真空烘箱中乾燥得黃色之產物 (1)。

5. 取上述之產物 0.438g (1.02mmol) 加入聯胺 0.3g (6mmol) 與氯仿/甲醇 (7:3) 10ml, 於 55~60°C 下加熱 24 小時。
6. 待冷卻至室溫後, 將固態的副產物過濾移除。
7. 過濾後之濾液加入氯仿 100ml 與蒸餾水 200ml 進行萃取再用無水硫酸鎂將濾液中的水移除並將溶劑移除。
8. 將上述的殘留物溶於 10ml 乙醚與 5ml 二氯甲烷中, 並加入 0.1g (1.04mmol) 的 methanesulfonic acid 於 30ml 的乙醚中。
9. 將上述混合物之溶劑移除至 10ml 至於 -20°C 下進行再結晶。
10. 過濾將固體收集得黃色的產物 (2)。



3.3.3 製備插層劑改質之黏土

1. 取 1g 預先純化完全的黏土置於三頸瓶中加入 50ml 之去離子水連續攪拌 4 小時。
2. 將插層劑 (APP 或 APB) 溶於 10ml 的蒸餾水中置於另一個三頸瓶中, 加入 10% 的鹽酸溶液後攪拌 1 小時。
3. 插層劑溶液緩慢加入懸浮的黏土溶液中, 並攪拌 24 小時。
4. 將上述的溶液過濾再用去離子水清洗數次後, 置於室溫下之真空烘箱中乾燥。

3.3.4 製備聚苯乙烯/黏土奈米複合材料

1. 取 0.3g 的黏土加入去離子水中，在室溫下攪拌 4 小時讓黏土澎潤。
2. 插層後的溶液（APP 或 APB 個別重為 0.12g）加入於澎潤的黏土中並攪拌 4 小時。
3. 加入 0.02g 的 KOH 與 0.4g 的 SDS 於溶液中，將溫度升高至 50 °C。
4. 取 10g 的苯乙烯單體與 0.05g 的 $K_2S_2O_8$ 緩慢的加入溶液中。
5. 聚合反應的條件在 50°C、8 小時下完成。
6. 待冷卻後，將 10ml 的 $Al_2(SO_4)_3$ 與 10ml 的稀鹽酸水溶液加入乳化聚合反應中，並攪拌均勻。
7. 最後，加入丙酮於反應中讓乳化聚合反應終止。
8. 將高分子用甲醇與去離子水清洗數次，並置於 80°C 的真空烘箱中乾燥之。
9. 純的聚苯乙烯的製備使用上述的聚合條件。

3.4 實驗儀器

1. 傅立葉紅外線光譜儀（FT-IR）

型號：Nicolet Avatar320 FT-IR spectrophotometer

2. X-ray 繞射儀（X-ray diffraction pattern）

型號：M18XHF-SPA

製造廠商：MacScience Co.,Japan

3. 微差掃描卡計 (Different Scanning Calorimeter,DSC)

型號：Du-Pont DSC-9000

代理公司：立源興業

4. 熱重量分析儀(Thermogravimetric Analyzer, TGA)

型號：TA Instruments Thermal Analyzer

5. 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

型號：Hitachi H-7500 Electron Microscopy

6. 超薄切片機型號：Leica Ultracut UCT Microtome

7. GPC

8. 熱機械分析儀 (TMA)



3.5 材料測試及原理

與 2.5 相同。

3.6 結果與討論

此篇的研究著重於比較使用兩種不同的插層劑改質黏土後製備成奈米複合材料。APB 插層劑為具有金剛烷官能基的胺鹽，而 APP 為具有雙鍵結構官能基可以進一步與苯乙烯單體進行聚合反應。圖示 1 為表示兩種不同插層劑 APP 與 APB 的結構，並用來改質黏土。傳

統的插層劑為具有脂肪族的長碳鏈其在高溫下之熱性質不佳^{25,26}，因此，我們預期具有金剛烷官能基的 APB 插層劑其熱穩定性會比 APP 插層劑佳。

3.6.1 4-(4-adamantylphenoxy)-1-butanamine (APB) 之 ¹H NMR

光譜分析製備 APB 插層劑之流程圖如圖示 2 所示。

¹H NMR 光譜在圖 3-1 表示 APB 插層劑成功的被合成出來。苯環的雙重峰在 7.1 與 6.7ppm 出現，兩個三重峰出現在 3.8 與 2.9ppm 為典型在丁基胺中 -O-CH₂-與 -CH₂-N 的吸收峰。金剛烷的吸收峰 (e) 的多重峰在 1.8ppm 出現。吸收峰 (f)、(h) 在圖 3-1 中的 1.6ppm 的位置為部分重疊，吸收峰 (g)、(i) 在 1.5ppm 也是部分重疊的。

3.6.2 X 光繞射光譜之分析

我們使用 X 光繞射儀觀察其改質黏土與奈米複合材料的結構，其 2θ 角度的變化表示其黏土層間距離的改變。圖 3-2 表示插層劑改質黏土之 X 光繞射圖。其層間距離是由繞射峰的位置使用布拉格定律計算而得之。黏土之繞射峰位置在 6.14° 出現其層間距離為 14.3\AA 。APP 插層後的層間距離由 14.3 增加至 18.5\AA 。此結果表示 APP 插層劑成功插層進入黏土層間。此外，APB 插層劑也成功插層進入黏土層間，其層間距離由 14.3 增加至 20.6\AA ，其證實 APB 確實插層進入

黏土層間。

製備高分子/黏土奈米複合材料需要高分子進入黏土層間。

描述其奈米複合材料的分佈情形有兩種：插層（intercalation）、脫層（exfoliation），脫層也稱為分層（delamination）。高分子鏈進入黏土層間，其層間距離會增加。換句話說，以脫層為例，黏土的層與層個別的分離其排列呈現不規則的分佈。使用 X 光繞射儀觀察奈米複合材料層間距離的變化與穿透式電子顯微鏡觀察在高分子基材中黏土中的分佈情形。形成脫層結構通常在 X 光繞射的圖中沒有繞射峰出現，其脫層與插層結構同時出現需要穿透式電子顯微鏡來確認其分佈情形。



圖 3-3 之 X 光繞射圖為 APP 與 APB 改質之奈米複合材料，其 X 光繞射圖中沒有繞射峰出現，其表示兩者都為脫層的結構。我們仍然需要穿透式電子顯微鏡來觀察奈米複合材料的結構與分佈情形。

3.6.3 穿透式電子顯微鏡對奈米複合材料型態之分析

圖 3-4 與 3-5 為 APP 與 APB 改質黏土的奈米複合材料之穿透式電子顯微鏡圖，其表示為兩種不同的放大倍率。從穿透式電子顯微鏡圖中可以表示黏土在高分子基材中的分佈情形。在圖 3-4 中，APP 改質之奈米複合材料為脫層的結構；在圖 3-5 中，APB 改質之奈米複合

材料每一片黏土完全的剝離並且均勻的分佈於聚苯乙烯基材中，表示其為完整的脫層結構其結果與 X 光繞射儀測得的結果一致。

3.6.4 玻璃轉移溫度之分析

圖 3-6 所表示的為聚苯乙烯與奈米複合材料之玻璃轉移溫度曲線。表 3-1 所列的為微差熱掃描卡計所測量的結果。聚苯乙烯之玻璃轉移溫度 (T_g) 為 100°C ，其 APP 與 APB 改質之奈米複合材料之玻璃轉移溫度分別為 107 與 109°C 。黏土存在於聚苯乙烯中可以減緩聚苯乙烯高分子鏈的運動，造成會有較高之玻璃轉移溫度。



3.6.5 奈米複合材料分子量之分析

表 3-2 為在相同的乳化聚合條件下聚苯乙烯在奈米複合材料中之分子量 (M_w 與 M_n) 與分子量分佈 (PDI) 的數據。純的聚苯乙烯比兩種奈米複合材料之分子量 (M_w 與 M_n) 高，分子量分佈 (PDI) 較奈米複合材料窄。其主要原因為黏土阻礙其乳化聚合反應的進行，造成分子量較低與分子量分佈較廣。

3.6.6 熱膨脹係數之分析

熱膨脹係數 (CTE) 由熱機械分析儀所測得。圖 3-7 所表示的為純的聚苯乙烯與奈米複合材料之 CTE 值。APB 與 APP 改質之奈米複

合材料之熱膨脹係數較純的聚苯乙烯減少 44~55%，此結果表示高分子加入黏土可以有效降低其熱膨脹係數，並且提供奈米複合材料有較佳的尺寸安定性。

3.6.7 熱重量損失之分析

圖 3-8 為 APP 與 APB 在氮氣下所測量之熱重量損失曲線。APB 與 APP 之熱裂解溫度分別為 308 與 288°C，其 APB 較 APP 有較佳的熱穩定性。換句話說，具有金剛烷官能基的插層劑較含磷的插層劑有較佳的熱穩定性。

圖 3-9 為奈米複合材料與純的聚苯乙烯之熱重量損失曲線。APP 與 APB 改質之奈米複合材料比純的聚苯乙烯有較高的熱裂解溫度，其開始的熱裂解溫度曲線往高溫的方向移動。表 3-1 為奈米複合材料之 TGA 數據。APP 改質之奈米複合材料在 5% 熱重損失溫度比純的聚苯乙烯高 24°C；APB 改質之奈米複合材料高 5°C。以 APP 改質之奈米複合材料為例，在 50% 之熱重量損失溫度與 APB 改質之奈米複合材料相同。奈米複合材料含有黏土會造成較高的高溫鍛燒後之殘留量 (char yield)。所以具有金剛烷與磷的官能基之插層劑可以增加奈米複合材料之熱穩定性。

3.7 結論

在此研究中，我們成功的合成出 APB 插層劑與製備具有脫層結構的聚苯乙烯/黏土奈米複合材料。我們使用 X 光繞射儀進一步確認 APB 與 APP 插層成功進入黏土層間，其 X 光繞射儀所測出 APB 改質之黏土層間距離由 14.3\AA 增加至 20.6\AA 。奈米複合材料開始熱裂解的溫度比純的聚苯乙烯高，所以黏土存在於聚苯乙烯中有助於增加其熱穩定性。熱重量損失儀所測得之結果指出具有金剛烷官能基之插層劑之熱穩定性較含磷官能基之插層劑高。在相同的乳化聚合條件下，改質後之奈米複合材料比純的聚苯乙烯有較低的分子量 (M_n 與 M_w) 及較高的分子量分佈 (PDI)。APP 與 APB 改質之奈米複合材料的玻璃轉移溫度較聚苯乙烯高；添加黏土於高分子基材中可以有效的降低其熱膨脹係數 (CTE) 及提供奈米複合材料有較好的尺寸安定性。

3.8 参考文献

- [1] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O.
J Polym Sci Part A: Polym Chem 1993; 31: 983.
- [2] Usuki A, Koiwai A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T,
Kamigaito O. J Appl Polym Sci 1995; 55: 119.
- [3] Noh MW, Lee DC. Polym Bull 1999; 42: 619.
- [4] Doh JG, Cho I. Polym Bull 1998; 41: 511.
- [5] Okamoto M, Morita S, Taguchi H, Kim YH, Kotaka T, Tateyama H.
Polymer 2000; 41: 3887.
- [6] Zeng C, Lee LJ. Macromolecules 2001; 34: 4098.
- [7] Lim YT, Park OO. Macromol Rapid Commun 2000; 21: 231.
- [8] Fu X, Qutubuddin S. Mater Lett 2000; 42: 12.
- [9] Fu X, Qutubuddin S. Polymer 2001; 42: 807
- [10] Hoffmann B, Dietrich C, Thomann R, Friedrich C, Mulhaupt R.
Macromol Rapid Commun 2000; 21: 57.
- [11] Weimer MW, Chen H, Giannelis EP, Sogah DY. J Am Chem Soc
1999; 121: 1615.
- [12] Gilman JW, Kashiwagi T, Giannelis EP, Manias E, Lomakin S,

Lichtenham JD, Jones P. In Fire Retardancy of Polymers: The Use of Intumescence; Le Bras M, Camino G, Bourbigot S, Delobel R. Eds; Royal Society of Chemistry: London 1998; pp 201-221

[13] Gilman JW, Kashiwagi T, Nyden M, Brown JET, Jackson CL, Lomakin S, Gianelis EP, Manias E. In Chemistry and Technology of Polymer Additives; Al-Malaika S, Golovoy A, Wilkie CA, Eds; Blackwell Scientific 1999; PP 249-265.

[14] Zhu J, Wilkie CA. Polym Int 2000; 49: 1158.

[15] Zhu J, Morgan AB, Lamelas FJ, Wilkie CA. Chem Mater in press.

[16] Doh JD, Cho I. Polym Bull 1998; 41: 511.

[17] Gilman JW, Kashiagi T. In Polymer-Clay Nanocomposites; Pinnavaia TJ, Beall GW, Eds; John Wiley & Sons: New York 2000; pp 193-206.

[18] Tseng CR, Wu JY, Lee HY, Chang FC. Polymer 2001; 42: 10063.

[19] Tseng CR, Lee HY, Chang FC. J. Polym Sci Part B: Polym Phys 2001; 39: 2097.

[20] Wu HD, Tseng CR, Chang FC. Macromolecules 2001; 34: 2992.

[21] Tseng CR, Wu JY, Lee HY, Chang FC. J Appl Polym Sci 2002; 85: 1370.

[22] Tseng CR, Wu HD, Wu JY, Chang FC. J Appl Polym Sci 2002; 86:

2492.

[23]Jin Z, Alexander BM, Frank JL, Charles AW. Chem Mater 2001; 13:

3774.

[24]Jin Z, Fawn MU, Alexander BM, Charles AW. Chem Mater 2001; 13:

4649.

[25]Yei DR, Kuo SW, Su YC, Chang FC. Polymer 2004; 45: 2633.

[26]Yei DR, Kuo SW, Fu HK, Chang FC. Polymer 2005; 46: 741.

[27]Dongyan W, Jin Z, Qiang Y, Charles AW. Chem Mater 2002; 14:

3837.



表 3-1. 聚苯乙烯奈米複合材料之熱重量分析.

Sample	Clay wt %	T_g (°C)	Weight loss temperature		Char yield (%)
			(°C)		
			5 wt %	50 wt %	
PS	0	100	390	424	0
APB/Clay/PS	3	109	395	452	3.2
APP/Clay/PS	3	107	414	453	3.2

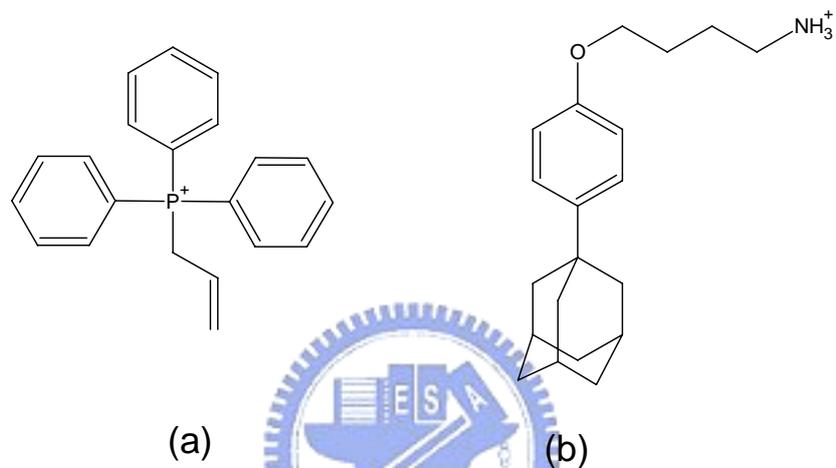
^a玻璃轉移溫度 (T_g). ^b熱重量損失 5% 的裂解溫度 ($T_{0.05}$). ^c熱重量損失 50% 的裂解溫度 ($T_{0.5}$).



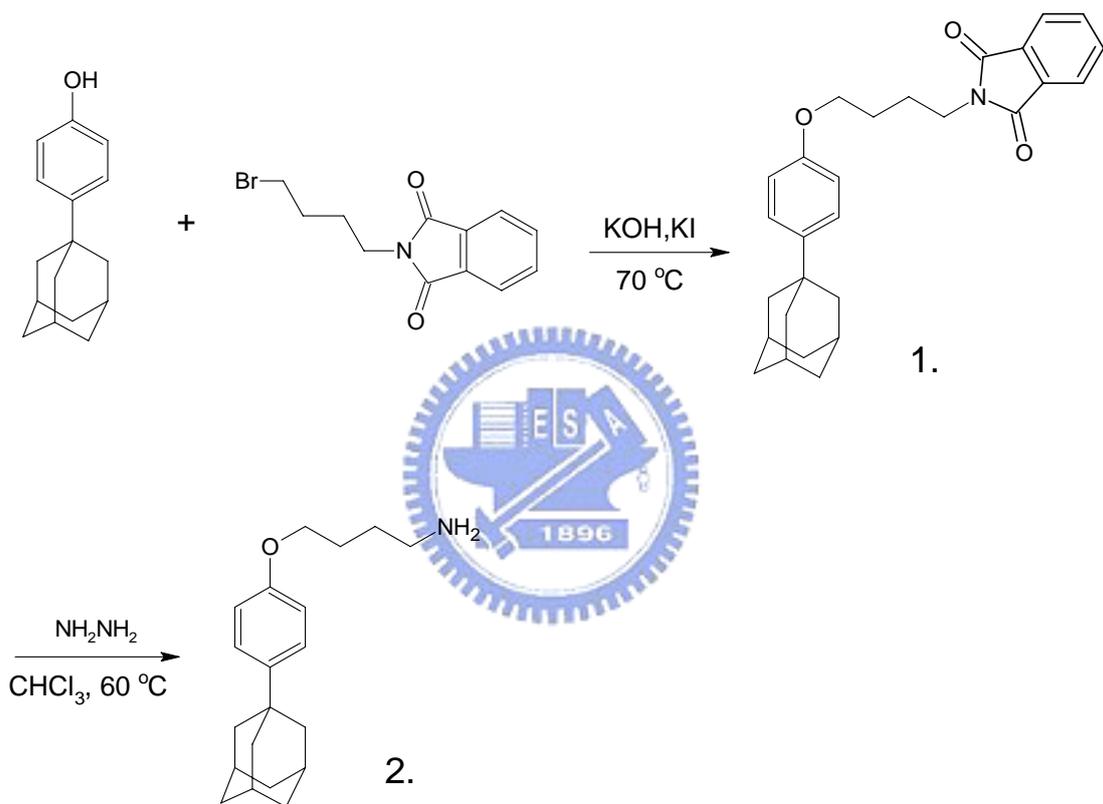
表 3-2. 聚苯乙烯奈米複合材料之分子量分析.

Sample	M_n ($\times 10^4$) ^a	M_w ($\times 10^4$) ^b	PDI (M_w/M_n) ^c
PS	44.1	53.4	1.21
APB/Clay/PS	39.6	51.9	1.31
APP/Clay/PS	41.1	51.0	1.24

^a數目平均分子量 (M_n), ^b重量平均分子量 (M_w), ^c分子量分佈 (M_w/M_n).



圖示 3-1. 插層劑 (a) Allyl-triphenyl-phosphonium chloride (APP) 與 (b) 4-(4-adamantyl phenoxy)-1-butanammonium (APB) 的化學結構.



圖示 3-2.製備插層劑 APB 的流程圖.

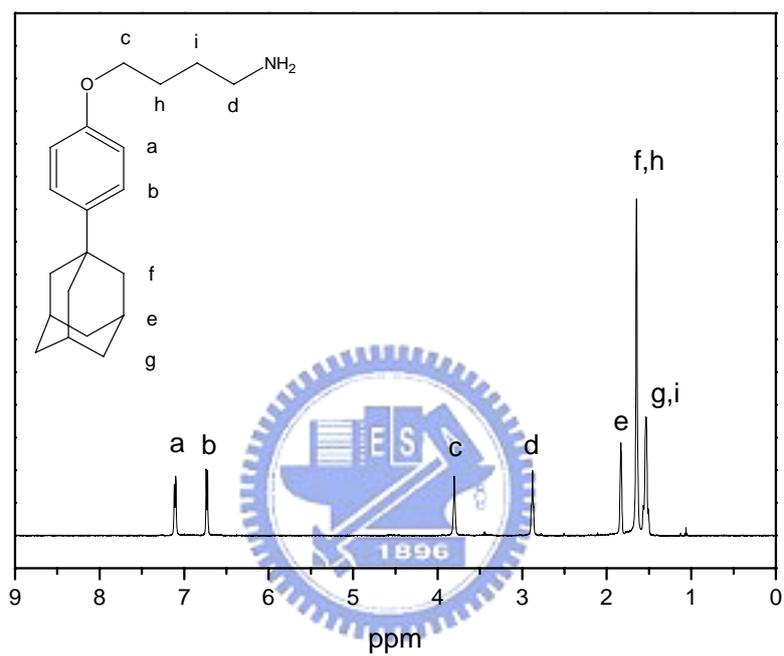


圖 3-1. 插層劑 APB 的核磁共振光譜圖.

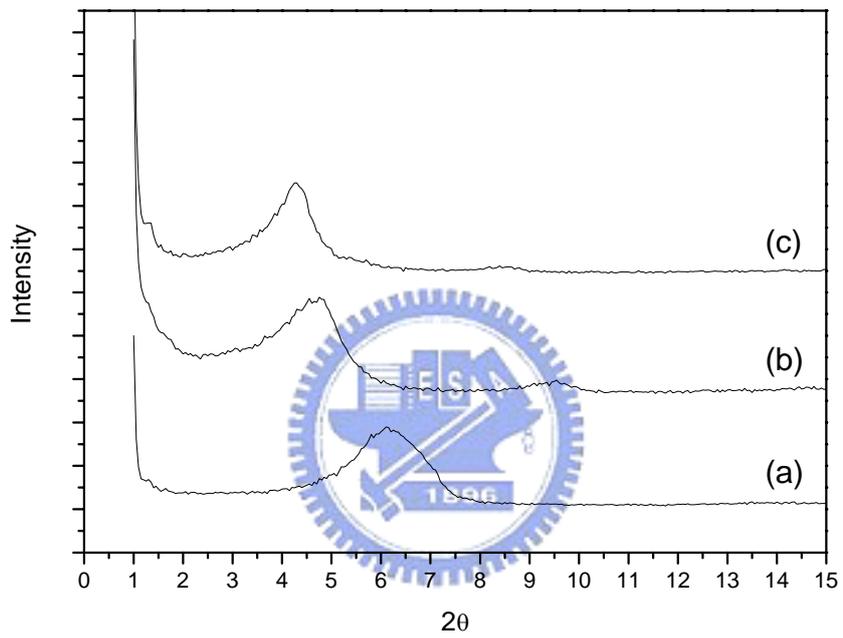


圖 3-2. X 光繞射圖 (a) 純的黏土 (b) 插層劑 APP 改質黏土 (c) 插層劑 APB 改質黏土.

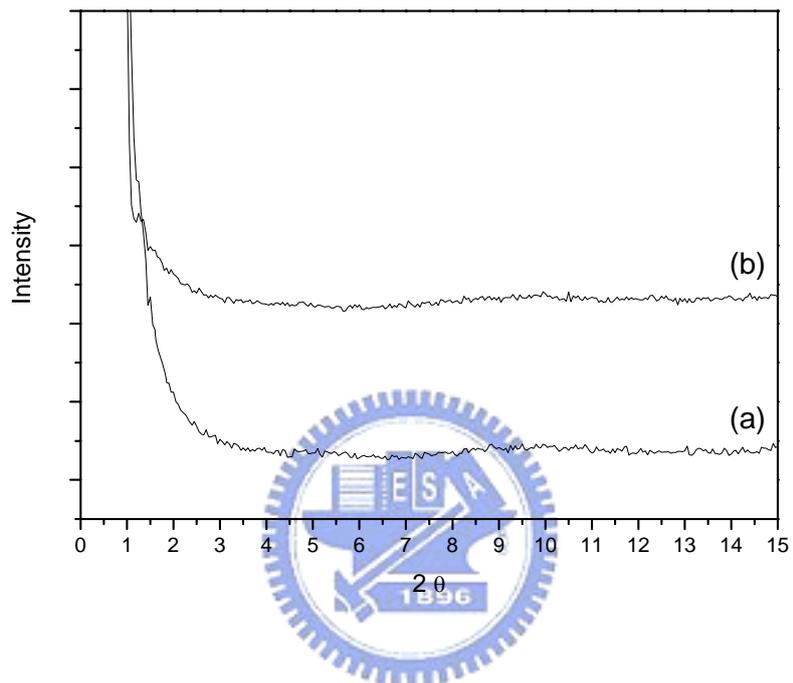


圖 3-3. 利用廣角 X 光繞射儀測量奈米複合材料 (a) APB 改質黏土
(b) APP 改質黏土.

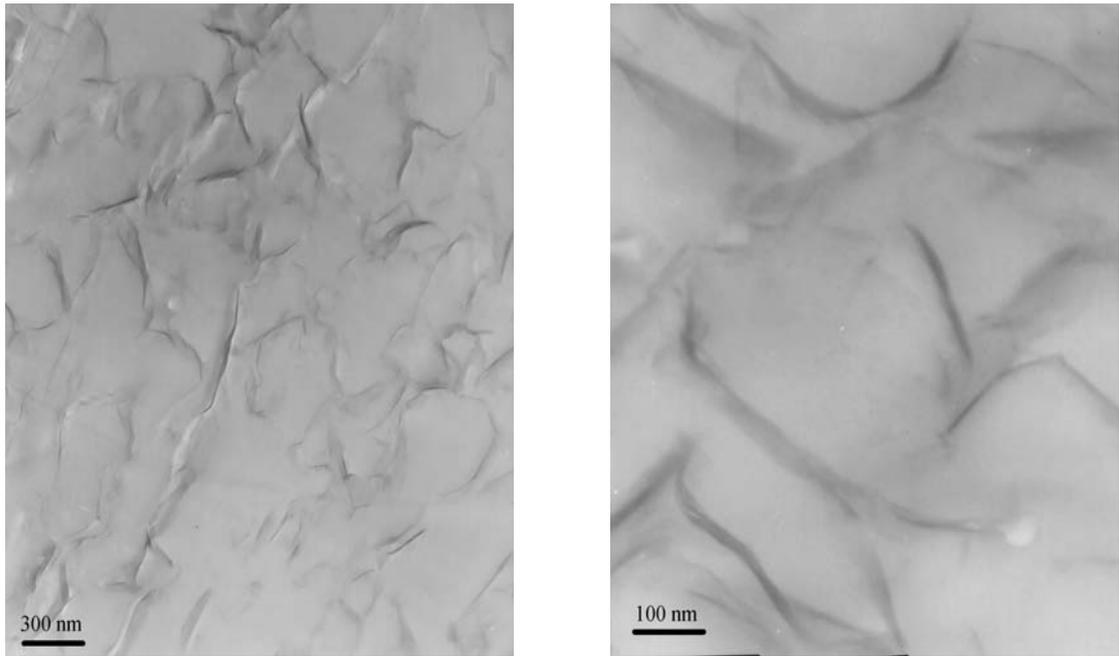


圖 3-4. 插層劑 APP 改質黏土製備奈米複合材料的穿透式電子顯微鏡

圖 (左) 低倍率 (右) 高倍率.

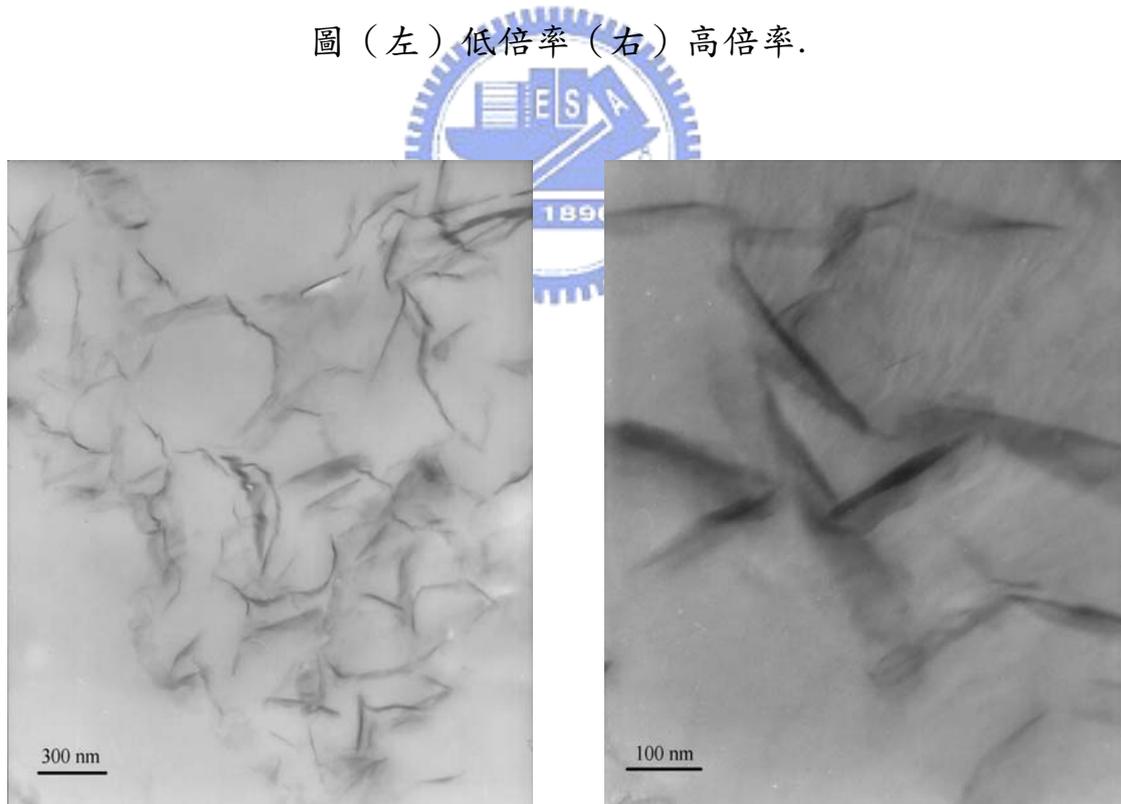


圖 3-5. 插層劑 APB 改質黏土製備奈米複合材料的穿透式電子顯微鏡

圖 (左) 低倍率 (右) 高倍率.

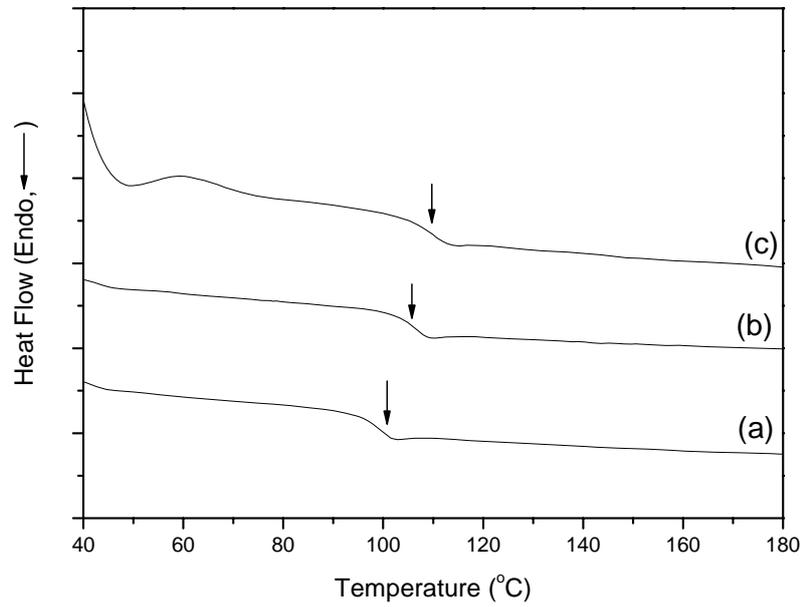


圖 3-6. 利用微差熱掃描卡計量測玻璃轉移溫度(a)純的聚苯乙烯(b) APP 改質黏土的奈米複合材料 (c) APB 改質黏土的奈米複合材料.

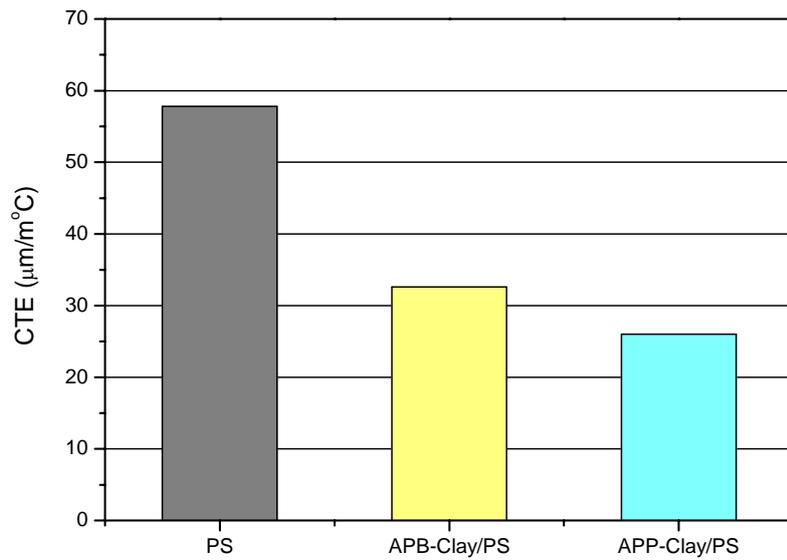


圖 3-7. 奈米複合材料的熱膨脹係數.

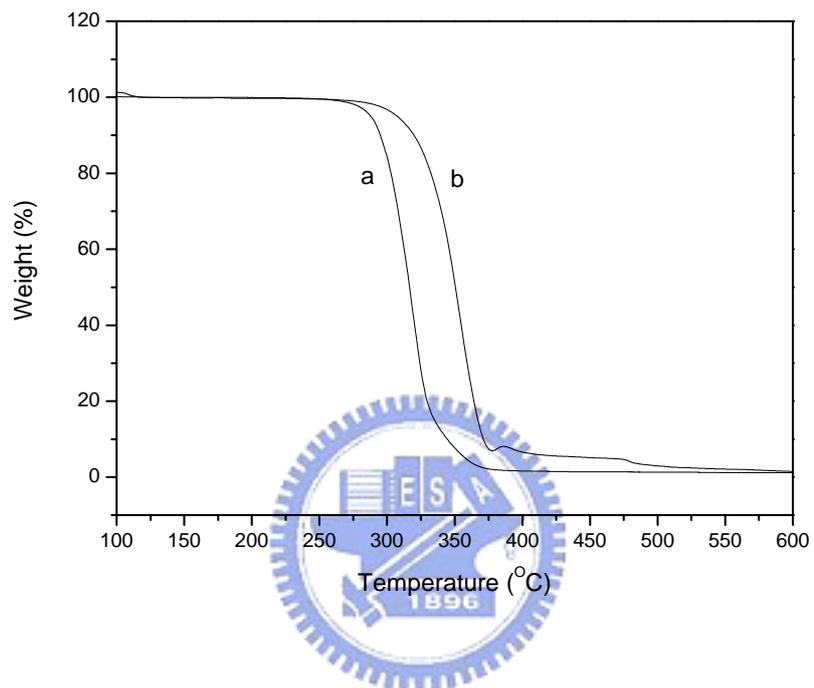


圖 3-8. 熱重量損失曲線 (a) 插層劑 APP (b) 插層劑 APB.

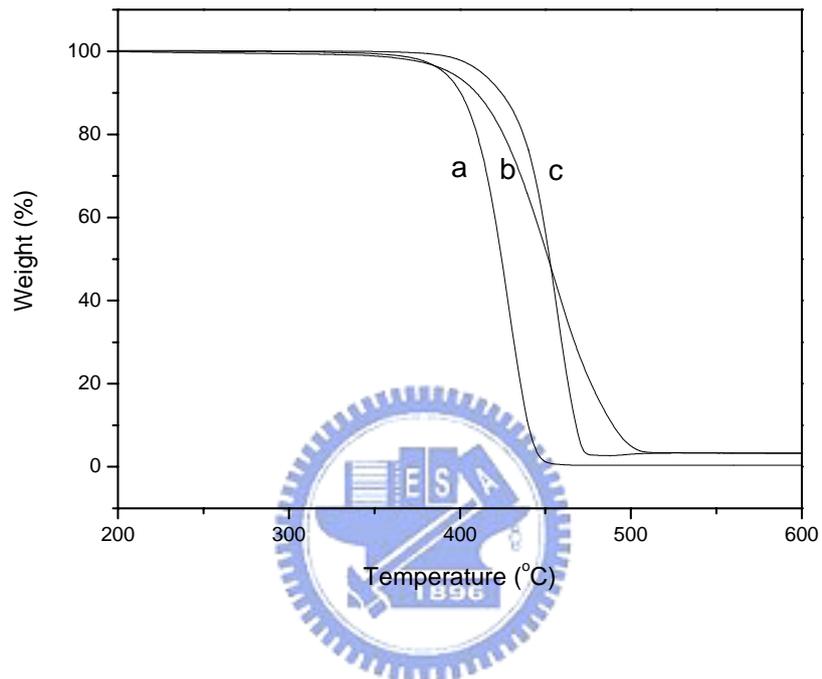


圖 3-9.在氮氣下，聚苯乙烯奈米複合材料的熱重量損失曲線：(a) 純的聚苯乙烯 (b) APB 改質黏土的奈米複合材料 (c) APP 改質黏土的奈米複合材料。