

第四章

利用介面活性劑套入環糊精插層黏土製備提升聚苯乙烯奈米複合材料之熱性質

4.1 摘要

我們使用乳化聚合的方法製備聚苯乙烯/黏土奈米複合材料。奈米複合材料在 3wt% 的黏土含量下達到脫層的結構，我們使用兩種插層劑來改質黏土：CPC (cetylpyridinium chloride) 與 CPC 套上環糊精錯合物，聚合反應前將每種插層劑預先在水中進行插層於黏土層間。使用 X 光繞射儀、 ^{13}C 核磁共振光譜儀、 ^1H 核磁共振光譜儀與熱重量損失儀來描述其 CPC 套上 α -環糊精錯合物結構與性質。CPC 套上 α -環糊精錯合物用 X 光繞射光譜指出 α -環糊精存在於黏土層間。錯合物之 ^{13}C 核磁共振光譜儀指出 CPC 鏈段藉由 α -環糊精在黏土間形成通道，錯合物之 ^1H 共振光譜儀測得之光譜指出錯合物之化學計量比為 1:2 (一個 CPC 分子套兩個 α -環糊精)。熱重量損失儀所測得之結果指出 CPC 套上 α -環糊精相較於 CPC 具有較高的熱穩定性，我們使用 X 光繞射光譜儀 (X-ray diffraction) 與穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy) 觀察奈米複合材料的結構與分佈情形。

在奈米複合材料中的聚苯乙烯之玻璃轉化溫度較純的聚苯乙烯

高 6°C，其熱裂解溫度高 33°C。CPC 套上 α -環糊精改質黏土其增加聚苯乙烯之熱穩定性之效率比 CPC 改質黏土高。

4.2 簡介

近年來廣泛的研究於插層劑插層有機烷基陽離子於黏土中¹⁻³。大部分的插層劑為小分子量的四級胺鹽、胺基酸、二胺⁴⁻⁶。典型地，插層後將黏土層間距離撐開其範圍為 19-40Å，其層間距離與插層劑的分子大小呈線性關係^{3,4,7}。黏土插層後用高分子製備成奈米複合材料其結構達到脫層結構⁸。奈米複合材料相對於高分子基材預期可以廣泛的改善其性質。黏土填充高分子系統扮演足夠改善其抗張強度、熱性質⁹⁻¹⁷、熱變形溫度⁹⁻¹⁴、阻燃性、減低小分子滲透與溶劑的進入²¹的角色並廣泛報導。

環糊精在文獻中不曾被使用來插層於黏土中。環糊精為數個葡萄糖單體組成其有六個 (α -CD)、七個 (β -CD)、八個 (γ -CD) 或許多葡萄糖單體組成；環糊精的內層為疏水性的是由於不具有乙基-OH 官能基所造成；因此，環糊精的內層中能夠包含疏水的分子。從環糊精被發現至今，大部分的錯合物與各種小分子量的化合物製備並分析²²。在此研究中，我們研究在環糊精的內層套入有機插層劑預期可改善插層劑本身之熱性質。在此研究中，製備兩種 CPC 改質黏土

與 CPC 套環糊精改質黏土的奈米複合材料。用 CPC 改質黏土的聚苯乙烯奈米複合材料不足以改善其熱穩定性²³⁻²⁷。我們發現 CPC 能夠與 α -環糊精形成錯合物，在 α -環糊精的通道中套入 CPC 可以改善原本 CPC 之熱穩定性。

我們使用懸浮插層劑改質黏土與苯乙烯單體中進行乳化聚合製備聚苯乙烯/黏土奈米複合材料。研究 CPC 與 α -環糊精形成錯合物之化學計量比；我們用 ^1H 核磁共振光譜分析確認錯合物之化學計量比。CPC 套上 α -環糊精錯合物之 X 光繞射光譜確定插層劑分子鏈存在於環糊精分子的通道中。我們使用固態 ^{13}C 核磁共振光譜測量其 CPC 分子於 α -環糊精中的結構，並用 X 光繞射儀與穿透式電子顯微鏡描述其黏土的結構。聚苯乙烯/黏土奈米複合材料之熱性質是用熱重量損失儀與微差熱掃描卡計進行熱性質之分析。

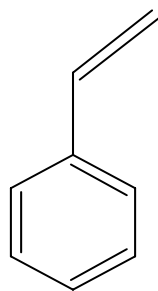
4.3 實驗

4.3.1 實驗藥品

1. 苯乙烯 (Styrene)

來源：Aldrich Chemical

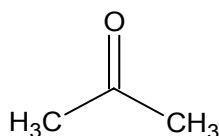
化學結構：



2. 丙酮 (Acetone)

來源：Aldrich Chemical

化學結構：



3. 甲醇 (Methanol)

來源：Aldrich Chemical

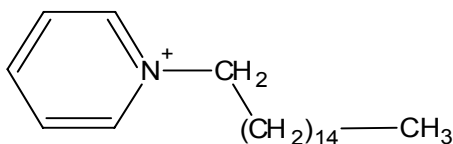
化學結構：CH₃OH



4. cetylpyridinium chloride (CPC)

來源：Acros Organics, USA

化學結構：



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 ($K_2S_2O_8$)

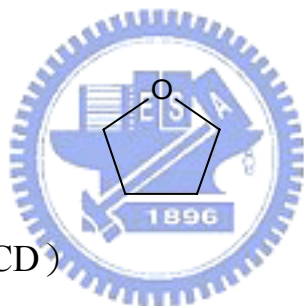
來源：Fisher Scientific Co.,

化學結構： $K_2S_2O_8$

8. Tetrahydrofuran (THF)

來源：Aldrich Chemical

化學結構：



9. α -Cyclodextrin (α -CD)

來源：Tokyo Kasei Kogyo Co.

10. Aluminum sulfate ($Al_2(SO_4)_3$)

來源：Fisher Scientific Co.,

化學結構： $Al_2(SO_4)_3$

11. Potassium hydroxide (KOH)

來源：Aldrich Chemical

化學結構：KOH

12. 蒙托土 (Na-MMT)

來源：Telekal

4.3.2 製備 CPC 套上環糊精形成錯合物

1. 取 5.59mmol 之 CPC 溶於 80ml 的水與 16.8mmol 之 α -環糊精溶於 80ml 的水之飽和溶液混合並在室溫下攪拌。
2. 將混合物升溫至 70°C 攪拌 8 小時後置於室溫下攪拌 24 小時。
3. 此混合物變成混濁並得到白色的晶體沉澱。
4. 將沉澱的產物用離心機收集並置於 70°C 的真空烘箱中乾燥之。
5. 將錯合物用水洗數次將未反應之 α -環糊精與 CPC 移除。
6. 最後，將粉末置於 60°C 真空烘箱中乾燥 24 小時。



4.3.3 製備插層劑改質之黏土

1. 取 5g 預先純化好的黏土倒入 250ml 的去離子水中攪拌 24 小時使成懸浮溶液。
2. 取 2g CPC 套上 α -環糊精形成錯合物之插層劑溶於 1N 10ml 的鹽酸溶液並逐滴加入上述溶液中並在室溫下攪拌。
3. 攪拌 3 小時後將白色沉澱的固體過濾並用去離子水將氯離子洗到 AgNO_3 溶液偵測不到為止。
4. 最後，在室溫下的真空烘箱中乾燥 24 小時。

4.3.4 製備聚苯乙烯/黏土奈米複合材料

1. 將 0.3g 的黏土溶於 40ml 的去離子水在室溫下攪拌 4 小時成懸浮溶液。
2. 將 0.12g 插層劑 (CPC 套上 α -環糊精) 溶液加入懸浮溶液中攪拌 4 小時。
3. 取 0.02g 之 KOH 與 0.4g 之 SDS 加入上述之溶液中並將溫度升高至 50°C 攪拌 8 小時。
4. 取 10g 的苯乙烯單體與 0.05g 之 $K_2S_2O_8$ 緩慢加入瓶中。
5. 聚合反應在 50°C 8 小時下完成。
6. 冷卻後，加入 10 ml 之 2.5% $Al_2(SO_3)_2$ 溶液與 10ml 的稀 HCl 溶液於乳化聚合反應並攪拌。
7. 最後，加入丙酮終止其乳化聚合的反應。
8. 將高分子用甲醇與去離子水清洗數次，並在 80°C 真空烘箱中乾燥之。
9. 純的聚苯乙烯製備方法如上。

4.4 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

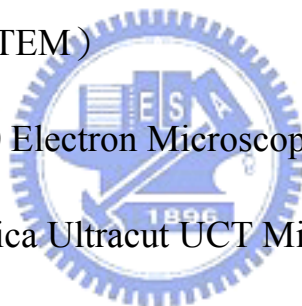
4. 熱重量分析(Thermogravimetric Analyzer, TGA)

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



4.5 材料測試及原理

與 2.5 相同。

4.6 結果與討論

此篇研究著重於比較使用兩種不同插層劑改質黏土並製備成奈米複合材料，CPC 插層劑其結構為一端具有四級胺鹽的官能基，另一端為長脂肪族碳鏈，並解 CPC 能與 α 環糊精錯合物。CPC 與 CPC 套上 α -環糊精錯合物之兩種插層劑用來改質黏土。傳統的插層劑，例

如 CPC 其在高溫下之熱穩定性較差。因此，我們預期 CPC 套上 α -環糊精插層劑製備的奈米複合材料具有較佳的熱穩定性。

4.6.1 X 光繞射光譜之分析

我們使用 X 光繞射光譜來描述改質過後黏土與聚苯乙烯/黏土奈米複合材料的分散性， 2θ 的變化反映黏土的層間距離的改變。另外，X 光繞射儀用來偵測 CPC 與 CPC 套上 α -環糊精改質黏土及其分散性，圖 4-1 表示純的 α -環糊精與 CPC 套上 α -環糊精形成錯合物插層至黏土之 X 光繞射光譜圖。CPC 套上 α -環糊精在 X 光繞射圖 19.7° 的位置有很強的繞射峰，表示 CPC 確實有套入 α -環糊精，在相關文獻中我們觀察到 CPC 套上 α -環糊精形成錯合物的圖近似於 PEO 套上 α -環糊精形成錯合物之圖，有此可以提出證據證明 CPC 確實有套入 α -環糊精內形成錯合物。因此，X 光繞射光譜圖指出由 CPC 套上 α -環糊精插層劑插層之黏土之 2θ 在 19.7° 的位置出現繞射峰，表示 CPC 套上 α -環糊精形成錯合物仍存在於黏土的的通道中。圖示 1 表示 CPC 套上 α -環糊精形成錯合物插層黏土的流程圖。我們使用下列的表示式計算內層的厚度： $\Delta d = \text{層間距離} - \text{一片黏土的厚度} (10\text{\AA})$ 。以 CPC 套上 α -環糊精形成錯合物插層為例，層間距離介於相鄰的黏土層為 42.2\AA ，其值非常接近在層間的兩個 CPC 分子的鏈長。

圖 4-2 表示插層劑改質黏土的 X 光繞射光譜圖譜。黏土的繞射峰在 6.14° 的位置出現，其層間距離為 1.43nm 。插入的 CPC 插層劑介於黏土層間其層間距離由 1.43nm 增加至 2.27nm 。由此結果可以指出 CPC 插層劑成功的插層於黏土層間。因此，CPC 套上 α -環糊精形成錯合物插層黏土後之層間距離增加到 5.12nm ；由 CPC 套上 α -環糊精插層之層間距離比 CPC 插層之層間距離大很多，我們發現 CPC 套入 α -環糊精插層進入黏土層間由於 α -環糊精的關係限制了 CPC 無法彎曲，造成由 CPC 套上 α -環糊精形成錯合物插層後之層間距離比 CPC 插層劑插層後的層間距離增加很多。

圖 4-3 表示聚苯乙烯/黏土奈米複合材料的 X 光繞射光譜圖。我們從圖中偵測不到 CPC 與 CPC 套上 α -環糊精插層劑製備的奈米複合材料的繞射峰出現，表示上述的兩種插層劑都達到脫層結構。因為我們使用的 X 光繞射光譜儀偵測的角度有限制，其小於 1° 的繞射峰偵測不到。因此，我們仍然要經由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。

4.6.2 穿透式電子顯微鏡對奈米複合材料型態之分析

圖 4-4 與 4-5 表示 CPC 與 CPC 套上 α -環糊精改質的奈米複合材料之兩種不同倍率的穿透式電子顯微鏡圖。從圖中觀察其黏土分佈於

高分子中的情形，在圖 4-4 觀察 CPC 改質黏土之奈米複合材料其大部分達到脫層結構，有少部分的區域出現聚集情形與插層的結構。圖 4-5 為 CPC 套上 α -環糊精改質之奈米複合材料穿透式電子顯微鏡圖，所有的黏土產生剝離的情況並平均分佈於聚苯乙烯基材中，表示其結構已經達到脫層結構；此結果與 X 光繞射光譜儀所測得的數據一致。

4.6.3 CPC 套上環糊精形成錯合物化學計量之分析

我們藉由離心的方法分離 CPC/ α -環糊精形成錯合物，並用去離子水清洗數次將未反應的 CPC 與 α -環糊精除去，並置於 70°C 真空烘箱中乾燥之。我們使用 ^1H 核磁共振光譜來探討 CPC/ α -環糊精形成錯合物之化學劑量。圖 4-6 表示 CPC/ α -環糊精形成錯合物在 DMSO 溶劑中之 ^1H 核磁共振光譜。比較 α -環糊精 (C1H) 與 CPC (乙基，a) 比較兩吸收峰的積分面積，得到 α -環糊精與 CPC 的比例為 1:2。我們估計 CPC 的碳鏈長度大約等於兩個 α -環糊精分子的大小，所以理論的預測與實驗結果相符合。

4.6.4 固態 ^{13}C 核磁共振光譜之分析

固態 ^{13}C 核磁共振光譜提供額外關於 α -環糊精形成錯合物結構的資訊。圖 4-7 表示純的 α -環糊精、CPC 套上 α -環糊精形成錯合物

與錯合物插層黏土之 ^{13}C 核磁共振光譜分析。C (1) 與 C (4) 之 α -環糊精共振核種為多重峰的現象是由於不對稱葡萄糖結構所造成。相對的，CPC 套上 α -環糊精形成錯合物之 C (1) 與 C (4) 核種之單重峰明顯的出現，表示 α -環糊精錯合之後為對稱的環狀結構。固態 ^{13}C 核磁共振光譜提供 α -環糊精與 CPC 錯合形成通道模式的證據。由於 CPC 套上 α -環糊精形成錯合物插層黏土之單重峰明顯的出現，表示錯合物仍然存在於黏土層間。插層後的黏土所表現的吸收峰相較於其他的訊號較為寬廣，主要原因是因為插層劑進入黏土層間造成插層劑的應答速度變慢的關係，導致改質後的黏土有較寬的半高寬。



4.6.5 玻璃轉移溫度之分析

圖 4-8 表示其純的聚苯乙烯與插層劑改質之奈米複合材料之微差熱掃描卡計圖。表 4-1 為微差熱掃描卡計測量後所整理的結果，純的聚苯乙烯的玻璃轉移溫度為 100°C ，CPC 改質黏土與 CPC 套上 α -環糊精形成錯合物改質黏土之玻璃轉移溫度分別為 102°C 與 106°C 。黏土的存在減緩其聚苯乙烯分子鏈的運動，造成有較高的玻璃轉移溫度。分散較佳的奈米複合材料（CPC 套上 α -環糊精形成錯合物插層黏土）相較於 CPC 改質黏土之奈米複合材料有效的減緩其高分子鏈的運動。

4.6.6 熱重量損失之分析

圖 4-9 表示純的 CPC 與 CPC 套上 α -環糊精形成錯合物之熱重量損失曲線。CPC 套上 α -環糊精形成錯合物在高溫下裂解其溫度為 284°C ，CPC 裂解溫度為 220°C 。因此，CPC 套上 α -環糊精形成錯合物進而改善其 CPC 插層劑之熱穩定性。 α -環糊精的存在能夠保護 CPC 避免提早裂解而增加其熱性質。圖 4-10 表示純的聚苯乙烯與奈米複合材料的熱重量損失曲線。兩種插層劑改質之聚苯乙烯奈米複合材料比純的聚苯乙烯有較高的熱裂解溫度，其 CPC 套上 α -環糊精形成錯合物插層黏土的奈米複合材料之熱穩定性介於上述兩者之中，CPC 套上 α -環糊精形成錯合物改質的奈米複合材料在 5% 之熱重量損失溫度較純的聚苯乙烯高 33°C 。CPC 改質之奈米複合材料之穿透式電子顯微鏡圖表示為插層與脫層結構同時存在。CPC 改質之奈米複合材料在 5% 之熱重量損失溫度較純的聚苯乙烯高 18°C 。表 4-1 為奈米複合材料所整理的結果。奈米複合材料包含 α -環糊精具有較高的高溫鍛燒後之殘留量 (char yield)，其 α -環糊精的存在有效改善其聚苯乙烯的熱重量損失溫度。我們觀察其 CPC 套上 α -環糊精形成錯合物改質之奈米複合材料在 50% 下具有較高的熱重量損失溫度，由於 CPC 改質之奈米複合材料在 50% 之熱重量損失溫度與純的聚苯乙烯相同。我們可以明確的瞭解 CPC 改質之奈米複合材料沒有明顯改善

聚苯乙烯的熱裂解溫度。相對的，CPC 套上 α -環糊精形成錯合物改質之奈米複合材料明顯的改善其聚苯乙烯之熱穩定性。

4.7 結論

我們製備 CPC 改質之奈米複合材料主要具有脫層結構與一部分的插層結構，CPC 套上 α -環糊精形成錯合物改質之奈米複合材料具有完整的插層結構。我們用 X 光繞射光譜儀與 ^{13}C 核磁共振光譜儀分析進一步確認 CPC 插層劑有進入 α -環糊精內。 ^1H 共振光譜分析證明 CPC α -環糊精形成錯合物之化學計量比為 1:2 (一個 CPC 分子套上兩個 α -環糊精分子)。熱重損失曲線表示其 CPC 套上 α -環糊精具有較高的熱穩定性相較於 CPC 之下。我們使用 X 光繞射儀確認插層劑成功插層於黏土層間，X 光繞射儀的數據表示 CPC 套上 α -環糊精形成錯合物改質之層間距離較 CPC 改質之層間距離高。熱重量損失儀所測得的結果指出 CPC 套上 α -環糊精改質之奈米複合材料較純的聚苯乙烯與 CPC 改質之奈米複合材料開始之熱裂解溫度較高。CPC 套上 α -環糊精形成錯合物存在於黏土中增加聚苯乙烯之熱穩定性，奈米複合材料之玻璃轉移溫度較純的聚苯乙烯高。

4.8 參考文獻

[1] Pinnavaia TJ. Science 1983; 220: 365.

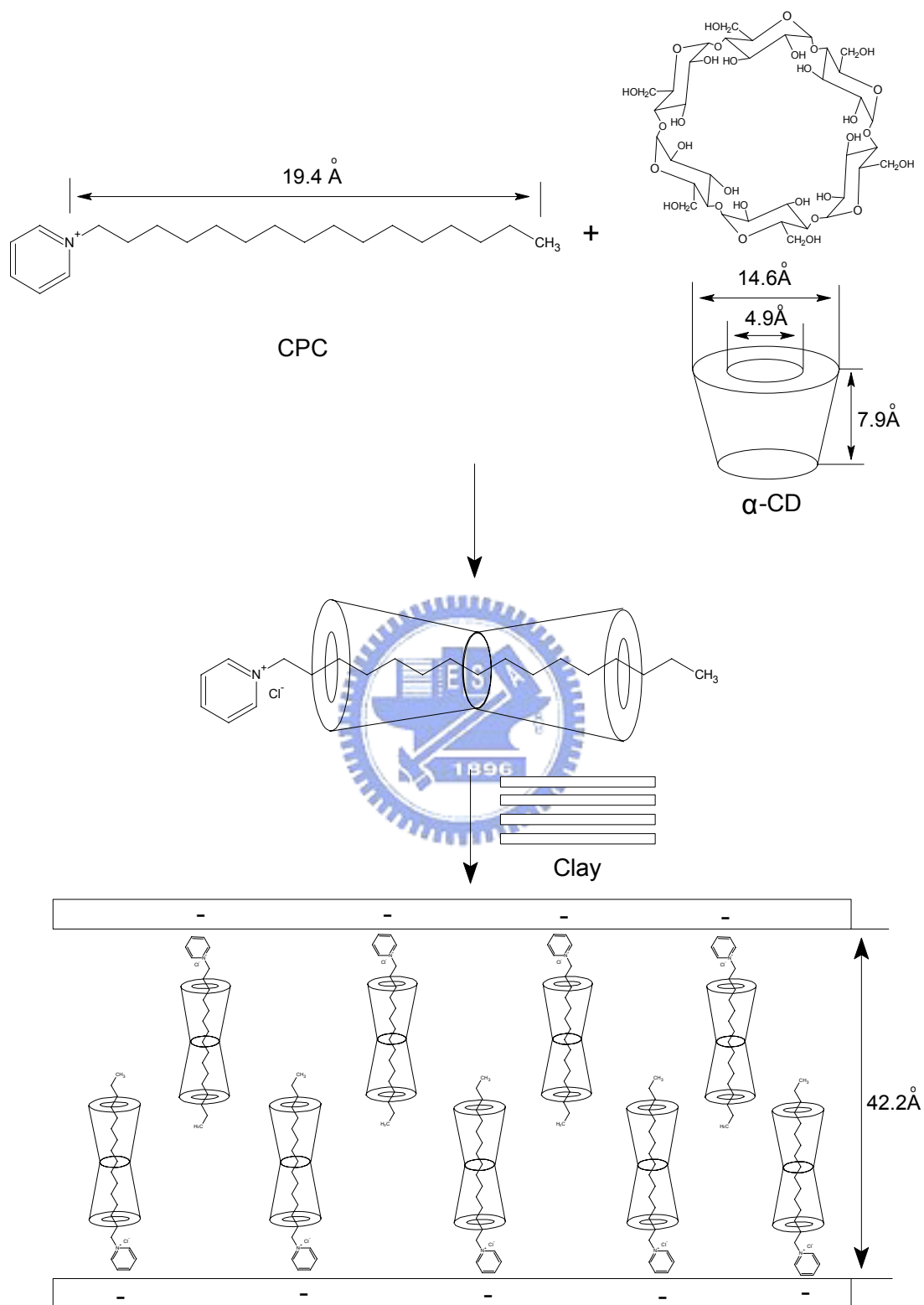
- [2] Zanetti M, Lomakin S, Camino G. *Macromol Mater Eng* 2000; 279: 1.
- [3] Giannelis EP. *Appl Organomet Chem* 1998; 12: 675.
- [4] Theng BK, G Formation and properties of clay-polymer complexes; Elsevier: New York, 1979.
- [5] Alexandre M, Dubois P. *Mater Sci Eng* 2000; 28: 1.
- [6] LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. *Appl Clay Sci* 1999; 15: 11.
- [7] Vaia RA, Ishii H, Giannelis EP. *Chem Mater* 1993; 5: 1694.
- [8] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. *J Mater Res* 1993; 8: 1179.
- [9] Okada A, Kawasumi M, Usuki A, Kojima Y, Kurauchi T, Kamigaito O, *Mater Res Soc Symp Proc* 1990; 171: 45.
- [10] Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, Kamigaito O. *Polym Prepr* 1987; 28: 447.
- [11] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1993; 31: 983.
- [12] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima T, Kurauchi T, Kamigaito O. *J Mater Res* 1993; 8: 1179.
- [13] Yano K, Usuki A, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1993; 31: 2493.
- [14] Okada A, Usuki A. *Mater Sci Eng* 1995; 3: 109.
- [15] Lan T, Pinnavaia T. *J Chem Mater* 1994; 6: 2216.
- [16] Lan T, Pinnavaia TJ. *Chem Mater* 1994; 6: 573.
- [17] Lan T, Kaviratna PD, Pinnavaia TJ. *Chem Mater* 1995; 7: 2144.
- [18] Messersmith P, Giannelis EP. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1995; 33: 1047.

- [19]Messersmith P, Giannelis EP. Chem Mater 1994; 6: 1719.
- [20]Gilman JW, Jackson CL, Morgan A, Harris R, Manias E, Giannelis EP, Wuthenow M, Hilton D, Phillips SA. Chem Mater 2000; 12: 1866.
- [21]Burnside SD, Giannelis EP. Chem Mater 1995; 7: 1597.
- [22]Bender ML, Komiyama M. Cyclodextrin Chemistry, Springer-Verlag: Berlin, 1978.
- [23]Tseng CR, Wu JY, Lee HY, Chang FC. Polymer 2001; 42: 10063.
- [24]Tseng CR, Lee HY, Chang FC. J Polym Sci Part B: Polym Phys 2001; 39: 2097.
- [25]Wu HD, Tseng CR, Chang FC. Macromolecules 2001; 34: 2992.
- [26]Tseng CR, Wu JY, Lee HY, Chang FC. J Appl Polym Sci 2002; 85: 1370.
- [27]Tseng CR, Wu HD, Wu JY, Chang FC. J Appl Polym Sci 2002; 86: 2492.
- [28]Cristian CR, Constantin L, Alan ET. Macromolecules 2001; 34: 1318.
- [29]Hua J, Goh SH, Valiyaveetil S. Macromolecules 2002; 35: 1399.

表 4-1. 聚苯乙烯奈米複合材料之熱性質分析

Sample	Clay content, %	T_g , °C a	$T_{0.05}$, °C C ^b	$T_{0.5}$, °C c	Char at 600 °C, %
PS	0	100	390	424	0
CPC/Clay/PS	3	102	408	424	2.9
α -CD/CPC/Clay/PS	3	106	423	452	5.8

^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 ($T_{0.5}$).



圖示 4-1. 利用插層劑 CPC 套上環糊精形成錯合物用來插層黏土.

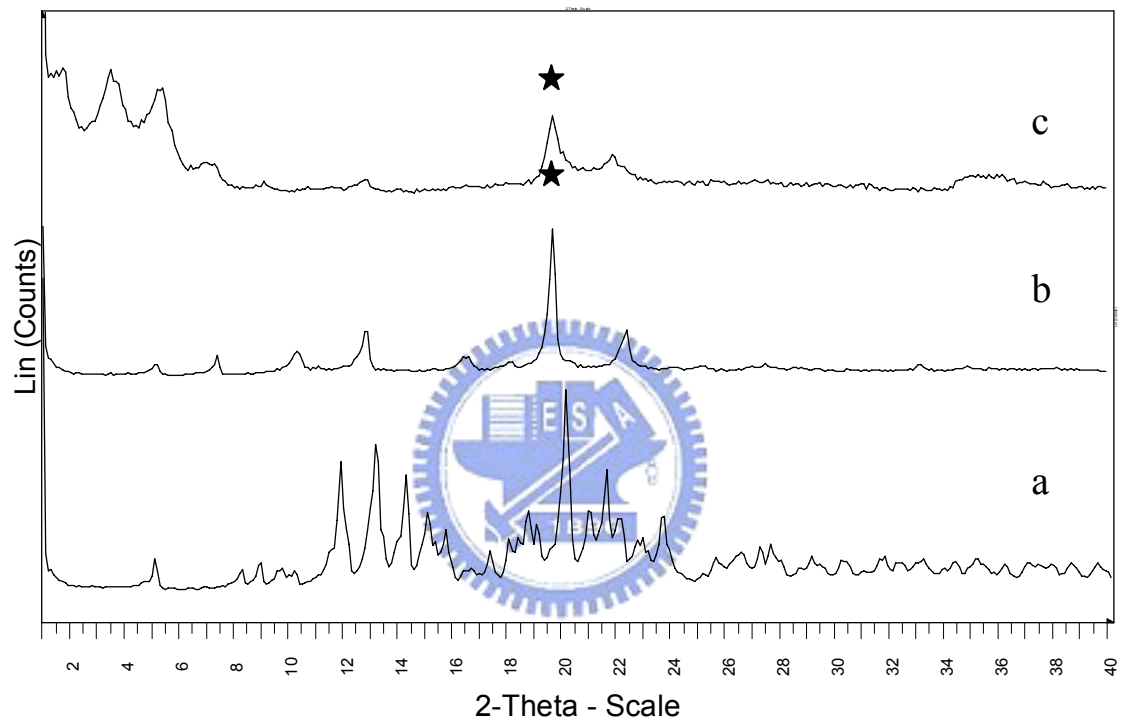


圖 4-1.X 光繞射圖 (a) 純的 α -環糊精 (b) 插層劑 CPC 套上 α -環糊精形成之錯合物。

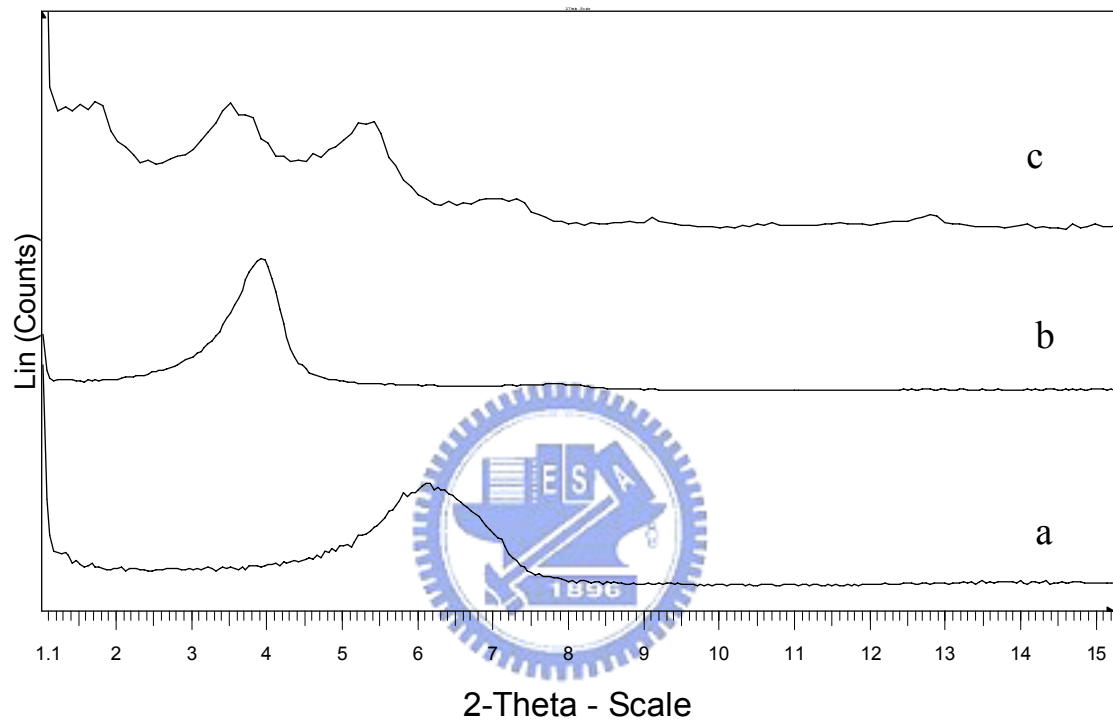


圖 4-2. X 光繞射圖 (a) 純的黏土 (b) 插層劑 CPC 插層黏土 (c) 錯
合物插層黏土.

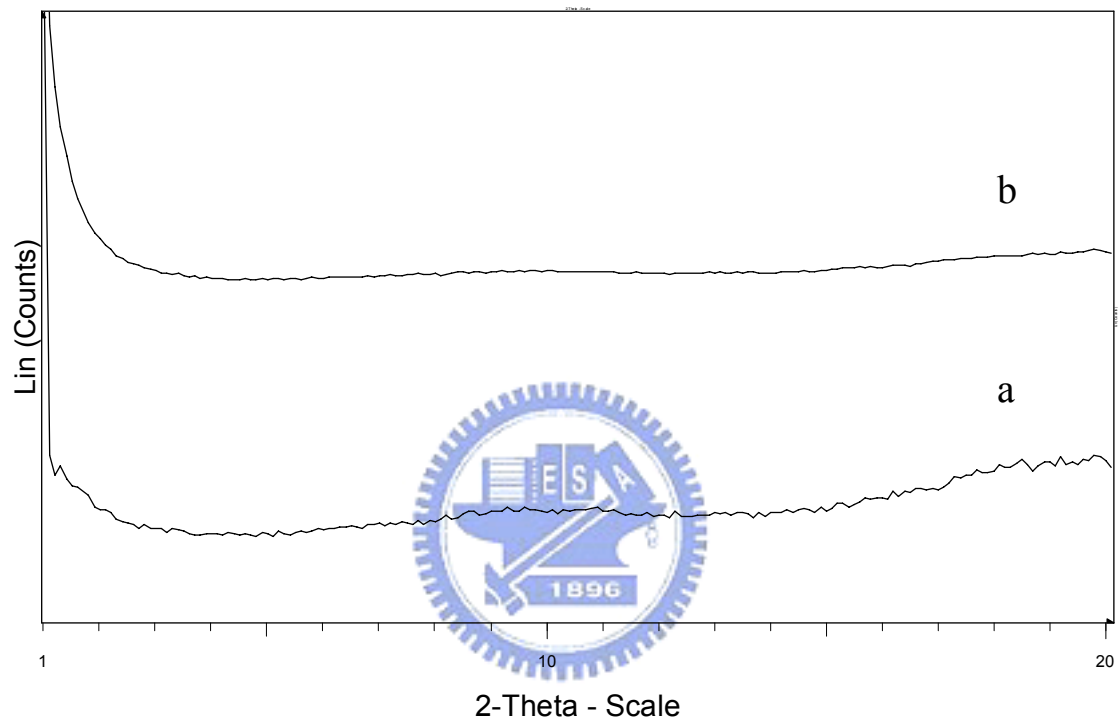


圖 4-3. 利用乳化聚合製備聚苯乙烯奈米複合材料測量之 X 光繞射圖
(a) CPC 改質黏土的奈米複合材料 (b) 錯合物改質黏土的奈米複合材料.

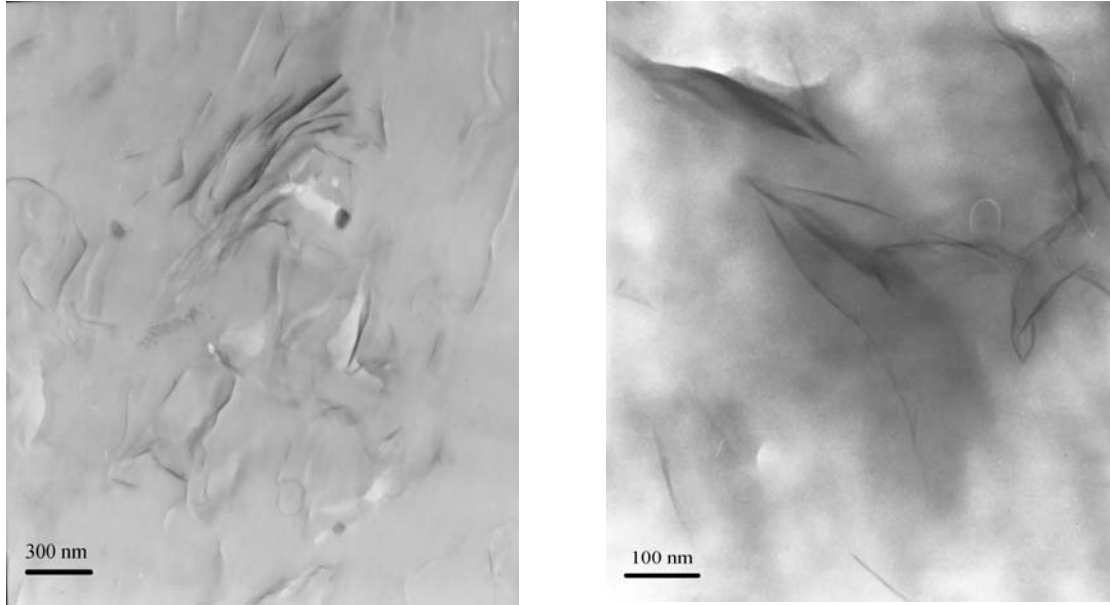


圖 4-4.CPC 改質黏土的奈米複合.材料之穿透式電子顯微鏡圖 (左)

低倍率 (右) 高倍率.

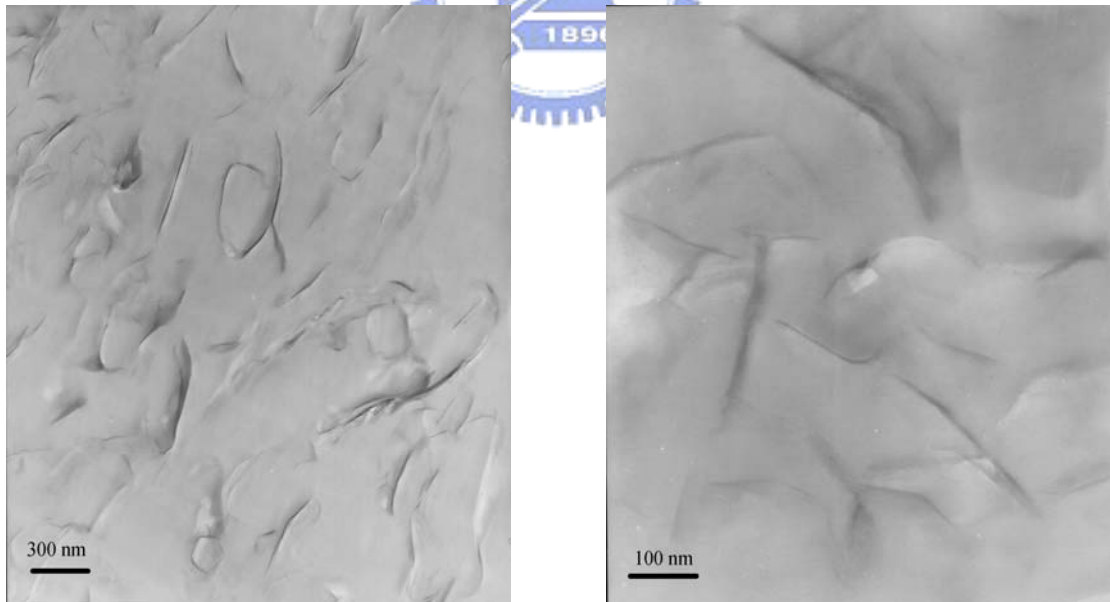


圖 4-5. 錯合物改質黏土的奈米複合.材料之穿透式電子顯微鏡圖(左)

低倍率 (右) 高倍率.

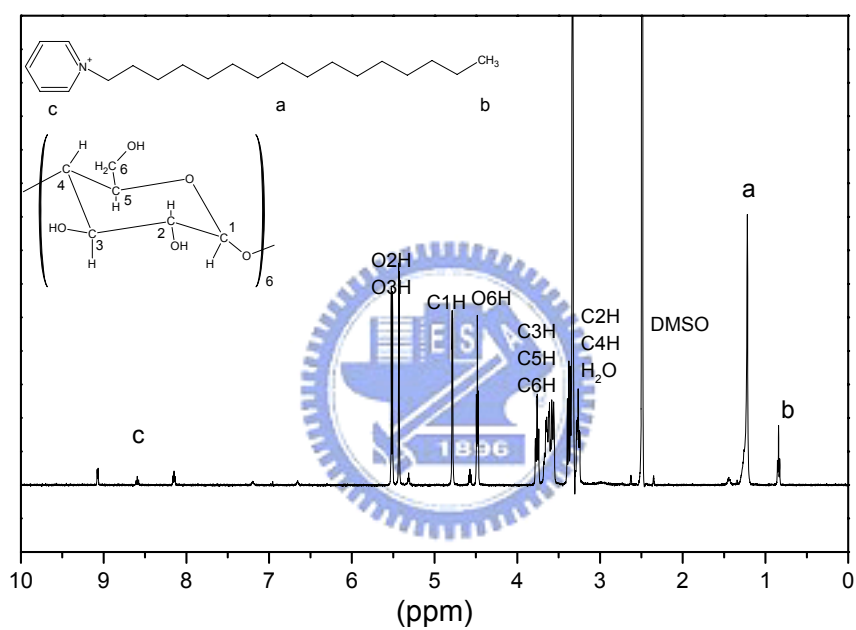


圖 4-6. 插層劑 CPC 套上 α -環糊精形成錯合物所測量之 ^1H NMR

光譜圖 (500 MHz).

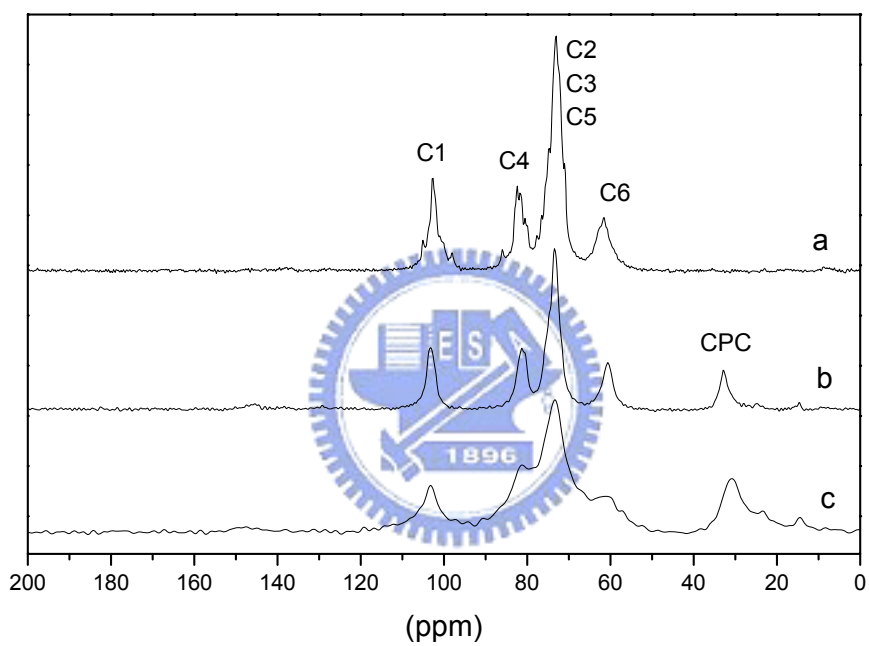


圖 4-7. ^{13}C 核磁共振光譜圖 (a)純的 α -環糊精 (b)CPC 套上環糊精的錯合物(c) 錯合物插層黏土.

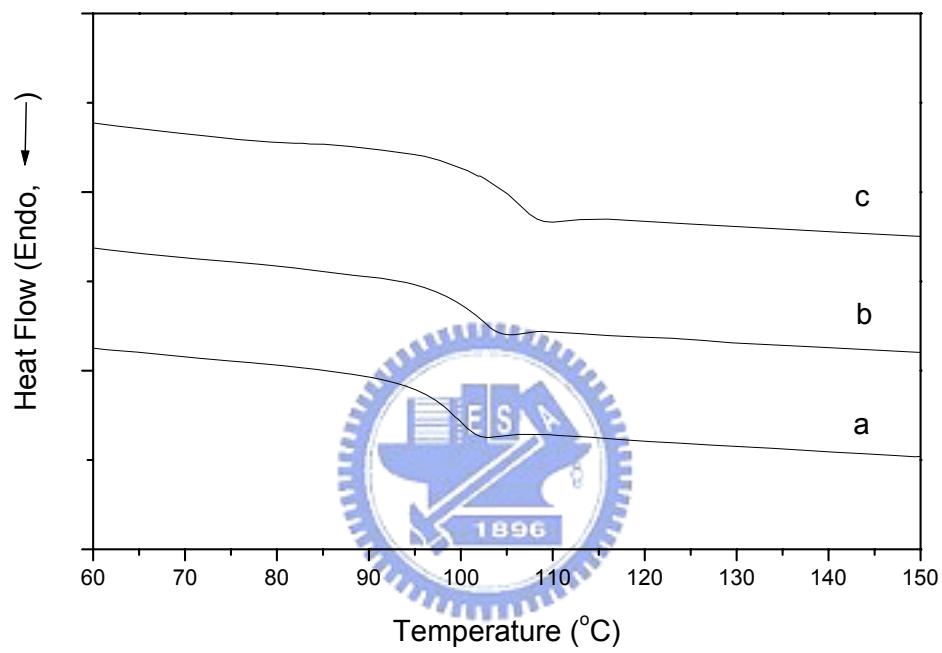


圖 4-8. 測量玻璃轉移溫度 (a) 純的聚苯乙烯 (b) CPC 改質黏土的
奈米複合材料 (c) 錯合物改黏土的奈米複合材料.

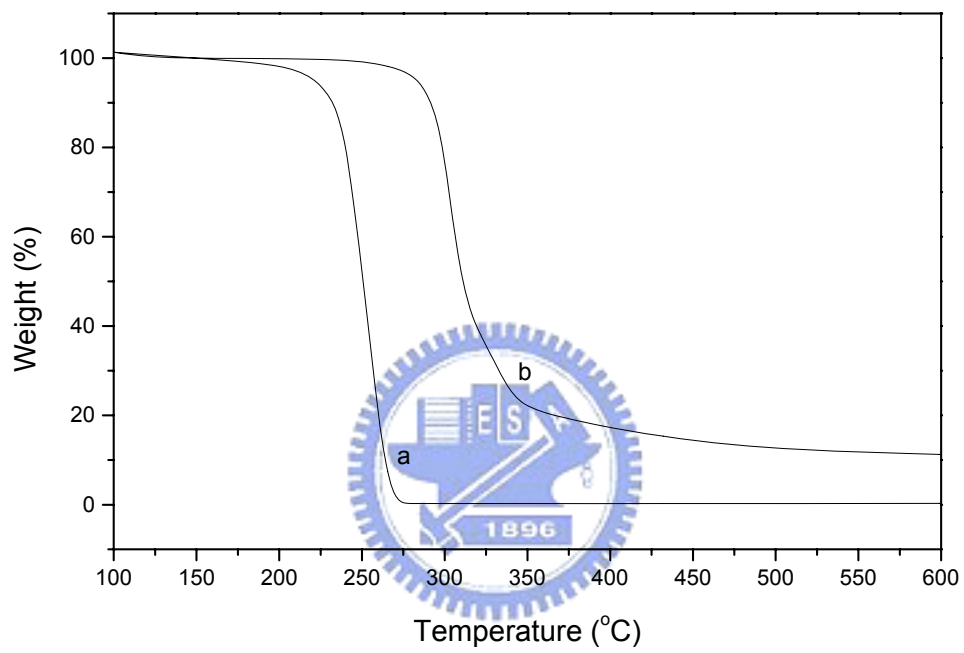


圖 4-9. 熱重量損失曲線(a) 插層劑 CPC (b)錯合物.

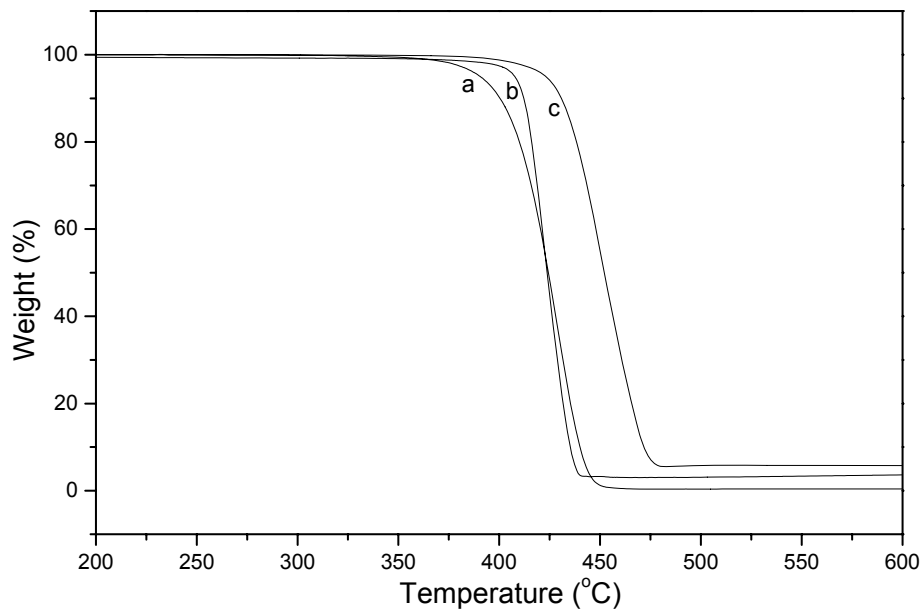


圖 4-10. 在氮氣下，奈米複合材料的熱重量損失曲線 (a) 純的聚苯乙烯 (b) CPC 改質黏土的奈米複合材料 (c) 錯合物改質黏土的奈米複合材料。