

國立交通大學  
材料科學與工程學系所  
碩士論文

光硬化蒙脫土-環氧樹脂奈米複合物之製備研究

Preparation and Characterizations of Photo-curable

Montmorillonites-Epoxy Nanocomposites

研究生：黃淑萍（Shu-Ping Huang）

指導教授：謝宗雍 教授（Prof. Tsung-Eong Hsieh）

中華民國 96 年 12 月

光硬化蒙脫土-環氧樹脂奈米複合物之製備研究

Preparation and Characterizations of Photo-curable

Montmorillonites-Epoxy Nanocomposites

指導教授：謝宗雍教授

Advisor: Prof. Tsung-Eong Hsieh

研究生：黃淑萍

Student: Shu-Ping Huang



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

December 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 96 年 12 月

# 光硬化蒙脫土-環氧樹脂奈米複合物之製備研究

學生：黃淑萍

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

本論文研究利用四級胺鹽 (Quaternary Alkylammonium Salt)，Hexadecyl Trimethylammonium Bromide (HDTMA) 與 [2-(Methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium Methyl Sulfate (MAOTMA)，將 PK802 蒙脫土 (Montmorillonites, MMT) 改質成有機化蒙脫土，並將其摻混於環氧樹脂 (Epoxy) 中以製備出蒙脫土-環氧樹脂的奈米複合膠材，膠材試樣以行星式研磨 (Planetary Ball Mill) 進行有機化蒙脫土於樹脂基材中之分散，之後探討分散劑種類、研磨銼珠粒徑對奈米複合物之微觀結構、熱性質、黏著性質與透光性之影響。

XRD 分析顯示蒙脫土層間距由改質前的 1.18 nm 分別增加至 1.90 (經 HDTMA 改質) 和 1.39 nm (經 MAOTMA 改質)；由 ICP-MASS 分析可知蒙脫土層間可交換的鈉離子幾乎完全被取代出來；XRD 分析亦顯示行星式分散研磨較傳統的超音波/磁石攪拌有更好的分散效果。

改質劑 MAOTMA 能參與環氧樹脂的聚合反應，實驗結果得知以其進行改質的蒙脫土在奈米複合物中可達到接近完全脫層，其尺寸安定性佳，熱穩定性提升；而有機改質劑 HDTMA 不參與環氧樹脂的聚合反應，其製備的奈米複合物為部份插層、部分脫層，尺寸安定性雖提升但較 MAOTMA 之效果差。奈米複合物之形成會略為影響黏著力和透光度，但無重大之劣化。

經由銼珠粒徑 2 mm 和 0.5 mm 研磨都能達到分散均勻的目的，然而小粒徑研磨可得到較佳之分散及尺寸安定性效果，但熱穩定性則以大粒徑研磨較佳；整體而言，以小粒徑的研磨能製備性質較佳的奈米複合物。

# Preparation and Characterizations of Photo-curable Montmorillonites-Epoxy Nanocomposites

Student: Shu-Ping Huang

Advisor: Dr. Tsung-Eong Hsieh

Department of Materials Science and Engineering

National Chaio-Tung University

## Abstract

Two different types of quaternary alkylammonium salts, hexadecyl trimethylammonium cation (HDTMA) and [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium cation (MAOTMA), were adopted to modify montmorillonite (MMT) in order to prepare the epoxy/MMT nanocomposites. Planetary ball mill was also adopted to disperse the organically modified MMT in polymer matrix. The influence of quaternary alkylammonium salt type, zirconium (Zr) beads size on the morphology, thermal stability, adhesion and transmittance of nanocomposites were investigated accordingly.

X-ray diffraction (XRD) indicated the interplanar spacing of MMT increases from 1.18 nm respectively to 1.90 nm (by HDTMA) and 1.39 nm (by MAOTMA). ICP-MASS analysis revealed the Na<sup>+</sup> ions on MMT lamella are almost all exchanged by the modification agents. XRD analysis also indicated that the planetary ball mill provides a superior dispersion effect of modified MMTs in epoxy in comparison with conventional ultrasonic vibration/magnetic stirring method.

Since the MAOTMA may join the polymerization of epoxy, it implied a nearly exfoliated MMT structure in epoxy and consequently improved the dimension stability and thermal stability of nanocomposite samples. The HDTMA-modified MMT did not react with epoxy resin; it implied a mixture of partly intercalated, partly exfoliated MMTs in epoxy and a slightly inferior improvement on dimension stability. Formation of nanocomposites affected the adhesion and transmittance of epoxy, nevertheless, no severe damage occurred.

Planetary ball mill using Zr beads sizes of 0.5 or 2 mm provided satisfied dispersion effect, however better improvements were obtained in dispersed structure and dimension stability *via* the 0.5-mm bead milling. Though a better thermal stability improvement was obtained by the 2-mm bead milling, the 0.5-mm bead milling is the choice for a better overall improvement on physical properties and microstructure of nanocomposites.



## 誌謝

感謝郝俠遜老師生前對學生的照顧與幫助，郝老師是我生命中最重要的人，郝老師的期許與鼓勵是學生生命中最大的動力，郝老師的認真教學與熱心助人會永遠記在學生心中，謝謝郝老師為學生所做的一切。

感謝劉行讓教授三年多來像父親一樣的關心與疼惜，跟劉老師共處的時光總是充滿開心與溫馨，劉老師對我的照顧是學生最大的資產，總讓我看到人生最美好的一面，謝謝老師提供我求學期間所有的幫助和永無止息的鼓勵，讓我能無憂無慮的專注研究生活。

感謝口試委員黃華宗老師和林佳民博士對於論文提供的寶貴意見和錯誤的修正。



感謝實驗室的幸鈴學姐、賀昌學長和小麥學長無論在生活上和實驗上給予的最大幫助與陪伴，謝謝你們為我的人生帶來很多采多姿的回憶，也謝謝國良學長、百樂學長、羽筠學姐、小 A 學姐、婉琪學姐、沿州、炯鑫、阿伯學弟、謹聰學弟和阿政學弟的幫助。

感謝閔滄學長、朱小開和 reik 的陪伴與關心，跟你們相處的日子讓我獲益良多，謝謝張家靖老師、阿余學姐、黃宏聰學長、龔亮仁學長、何雲龍學長、吳皇旻學長、鄭家任、顏志坤學長、朱學亮、謝賢德學長、大頭學弟、朱玄之、王中林學長、邱茂源學長、陳威佑學長和鐵工廠老板在實驗上的幫助，也謝謝呂老

師實驗室和林老師實驗室學長姐們的幫助與歡樂。很感謝李佩玲學姐與李中陽學長在實驗上的幫助，學長姐對研究的熱誠與專業，以及人生修養更是讓我印象深刻。

謝謝夢婷、阿雅、志富、美汝和振豪長久來的友情支柱，和室友詩政相處也是充滿了有趣的回憶。

感謝我的父母一直以來的關心，姐姐和弟弟的幫助與鼓勵，讓我的人生永遠有個最大的依靠，謝謝你們。

謹將此論文獻給幫助過我的人及我的家人和朋友們。



# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	IV
目錄.....	VI
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	X
第一章 緒論.....	1
第二章 文獻回顧.....	4
2.1、緣起.....	4
2.2、蒙脫土簡介.....	4
2.2.1、黏土的結構與性質.....	4
2.2.2、蒙脫土的有機化改質.....	8
2.2.3、聚合物/蒙脫土奈米複合材料的製備.....	9
2.3、環氧樹脂.....	10
2.4、光硬化聚合反應.....	11
2.4.1、自由基聚合反應.....	12
2.4.2、陽離子聚合.....	15
2.5、近五年重要研究成果回顧.....	17
2.6、研究動機.....	20
第三章 實驗方法.....	24
3.1、實驗藥品.....	24
3.2、試片製備.....	26
3.2.1、有機改質劑之合成.....	26
3.2.2、有機改質劑之分析.....	26
3.2.2.1、NMR 分析.....	26
3.2.2.2、傅立葉紅外線光譜儀分析 (FTIR).....	27
3.2.3、有機化蒙脫土之製備.....	27
3.2.4、蒙脫土-環氧樹脂奈米複合材料之製備.....	29
3.3、實驗分析.....	31
3.3.1、TGA 分析.....	31
3.3.2、TMA 分析.....	31
3.3.3、XRD 分析.....	31
3.3.4、TEM 分析.....	32
3.3.5、光穿透度分析.....	32
3.3.6、黏著強度分析.....	32



第四章 結果與討論 .....	34
4.1、有機改質劑之合成 .....	34
4.1.1、NMR 分析.....	36
4.1.1.1、 <sup>1</sup> H NMR .....	36
4.1.1.2、 <sup>13</sup> C NMR 與 DEPT 分析.....	37
4.1.2、FTIR 分析 .....	38
4.2、蒙脫土有機化改質 .....	39
4.2.1、XRD 分析 .....	39
4.2.2、改質當量 (CEC 值) 分析 .....	45
4.3、有機蒙脫土-環氧樹脂奈米複合材料之結構與性質分析 .....	49
4.3.1、XRD 分析 .....	49
4.3.2、TEM 分析 .....	54
4.3.3、TGA 分析.....	58
4.3.4、TMA 分析.....	61
4.3.5、光穿透度分析.....	64
4.3.6、黏著性分析 .....	65
第五章 結論 .....	68
參考文獻.....	69
附錄.....	74



## 圖目錄

圖 2-1、黏土的片狀矽酸鹽層堆疊結構：(a) 四面體層的理想六方晶系平面圖；(b) 2:1 層的八面體層所呈現的結構；(c) 形成 1:1 層和 2:1 層連接層的方式 .....	5
圖 2-2、由[010]觀察的主要黏土礦物群結構.....	7
圖 2-3、Smectite 黏土礦物的理想結構 .....	7
圖 2-4、由 Hofmann, Endell 和 Wilm 提出的蒙脫土結構.....	9
圖 3-1、有機化蒙脫土製備流程 .....	28
圖 3-2、奈米複合物製備流程 .....	29
圖 3-3、拉伸試驗示意圖：(a) 塗抹試片之玻璃塊形狀及 (b) 樣品固定在拉伸試驗機夾具的圖形 .....	33
圖 4-1、以 Didecylamine 和 SR-379 (莫耳數比=1:1) 在乙醇中以 60°C 加熱 48 小時後有機改質劑產物的 (a) 理想結構與 (b) <sup>1</sup> H NMR 分析結果 .....	35
圖 4-2、合成有機改質劑的 (a) 氫原子相對位置標示與 (b) <sup>1</sup> H NMR 圖譜 .....	36
圖 4-3、合成有機改質劑的 (a) 碳原子相對位置標示；(b) <sup>13</sup> C NMR 圖譜與 (c) DEPT 光譜圖.....	37
圖 4-4、合成有機改質劑的 FTIR 光譜圖.....	39
圖 4-5、未改質蒙脫土、有機化蒙脫土 A 和 B 的 XRD 圖譜.....	40
圖 4-6、(a) 有機改質劑 A 與 (b) 有機改質劑 B 插層至 MMT 中的示意圖.....	41
圖 4-7、埃洛石 (Halloysite) 0.7 和 1 nm 形式、三種蒙脫土 (鈣-蒙脫土 Ca-Montmorillonite)、皂石 (Saponite)、鋰皂石 (Hectorite) 和無序滑石 (Kerolite) 的 XRD 圖譜.....	43
圖 4-8、某些 dioctahedral smectites 的熱差曲線：A-蒙脫土；B-蒙脫土；C-貝得石 (beidellite)；D-貝得石；E-綠脫石 (nontronite)；F-綠脫石 .....	46
圖 4-9、熱重量損失和熱差曲線：(a) 未改質蒙脫土；(b) 有機化蒙脫土 A；(c) 有機化蒙脫土 B.....	47
圖 4-10、經不同粒徑銼珠研磨之有機蒙脫土 A-環氧樹脂試樣之 XRD 圖譜.....	51
圖 4-11、經不同粒徑銼珠研磨之有機蒙脫土 B-環氧樹脂試樣之 XRD 圖譜.....	52
圖 4-12、經磁石攪拌和超音波振盪之有機蒙脫土 B-環氧樹脂試樣之 XRD 圖譜 .....	54

圖 4-13、5BA20 試樣之 (a) 低倍率與 (b) 高倍率 TEM 影像 .....	55
圖 4-14、5BA05 試樣之 (a) 低倍率與 (b) 高倍率 TEM 影像 .....	56
圖 4-15、5BB20 試樣之 (a) 低倍率與 (b) 高倍率 TEM 影像.....	57
圖 4-16、5BB05 試樣之 (a) 低倍率與 (b) 高倍率 TEM 影像.....	58
圖 4-17、樹脂基材與含 5 wt.% 蒙脫土經不同粒徑銼珠研磨之奈米複 合物試樣在玻璃上之黏著強度分析變異比較.....	66
圖 A-1、環氧樹脂基材、1BA20、3BA20 與 5BA20 試樣之 (a) TGA 曲線 (b) DTG 圖.....	74
圖 A-2、環氧樹脂基材、1BA05、3BA05 與 5BA05 試樣之 (a) TGA 曲線 (b) DTG 圖.....	75
圖 A-3、環氧樹脂基材、1BB20、3BB20 與 5BB20 試樣之 (a) TGA 曲線 (b) DTG 圖.....	76
圖 A-4、環氧樹脂基材、1BB05、3BB05 與 5BB05 試樣之 (a) TGA 曲線 (b) DTG 圖.....	77
圖 A-5、試樣 (a) B (b) 1BA20 (c) 3BA20 (d) 5BA20 之 TMA 曲線.....	78
圖 A-6、試樣 (a) 1BA05 (b) 3BA05 (c) 5BA05 之 TMA 曲線.....	80
圖 A-7、試樣 (a) 1BB20 (b) 3BB20 (c) 5BB20 之 TMA 曲線.....	81
圖 A-8、試樣 (a) 1BB05 (b) 3BB05 (c) 5BB05 之 TMA 曲線.....	83
圖 A-9、添加有機蒙脫土 A 經 2 mm 粒徑銼珠研磨的奈米複合物試 樣之 UV-Vis 曲線.....	84
圖 A-10、添加有機蒙脫土 A 經 0.5 mm 粒徑銼珠研磨的奈米複合物 試樣之 UV-Vis 曲線.....	85
圖 A-11、添加有機蒙脫土 B 經 2 mm 粒徑銼珠研磨的奈米複合物試 樣之 UV-Vis 曲線.....	85
圖 A-12、添加有機蒙脫土 A 經 0.5 mm 粒徑銼珠研磨的奈米複合物 試樣之 UV-Vis 曲線.....	86

## 表目錄

表 2-1、層狀矽酸鹽的分類 .....	6
表 2-2、環氧樹脂的種類、結構和特性 .....	12
表 3-1、蒙脫土-環氧樹脂奈米複合材料配方 .....	30
表 4-1、未改質蒙脫土和有機改質蒙脫土的層間距計算結果 .....	40
表 4-2、蒙脫土的 $hk0$ 繞射的電子繞射資料 .....	44
表 4-3、未改質蒙脫土的米勒指標 (001) .....	45
表 4-4、有機化蒙脫土 A 的米勒指標 (001) .....	45
表 4-5、有機化蒙脫土 B 的米勒指標 (001) .....	45
表 4-6、未改質蒙脫土、有機化蒙脫土 A 和 B 的 ICP-Mass 分析.....	47
表 4-7、經不同粒徑鉛珠研磨之有機蒙脫土-環氧樹脂奈米複合物試 樣之結晶度分析 .....	53
表 4-8、環氧樹脂基材與經不同粒徑鉛珠研磨之有機蒙脫土-環氧樹 脂奈米複合物試樣 TGA/DTG 在氮氣下的分析結果.....	61
表 4-9、樹脂基材和經不同粒徑鉛珠研磨之有機蒙脫土-環氧樹脂的 奈米複合物試樣之 TMA 分析結果.....	62
表 4-10、未添加蒙脫土與經不同粒徑鉛珠研磨之複合材料試樣之光 穿透度 .....	65
表 4-11、樹脂基材與含 5 wt.% 蒙脫土經不同粒徑鉛珠研磨之奈米複 合物試樣在玻璃上之平均黏著強度.....	66

# 第一章

## 緒 論

近幾年來，層狀矽酸鹽類（Layer Silicates）和聚合物（Polymer）所製備出的奈米複合材料無論在工業界或學術界都引起相當的興趣，主要的原因在於加入少量的層狀矽酸鹽類於聚合物中即可達到多種性質的改善，包括熱穩定性（Thermal Stability）[1-2]、尺寸安定性[3]、阻燃性（Flame Retardant Properties）[4]、阻氣性（Gas Barrier Properties）[3]和機械性質（Mechanical Properties）[5-6]等。



1990年，Toyota 研究團隊發表 Nylon 6 摻雜蒙脫土（Montmorillonite, MMT）之奈米複合材料研究[7-10]，他們發現加入少量的蒙脫土即可使材料的熱性質和機械性質獲得極大的改善，以各種聚合物和層狀矽酸鹽類為主成分之奈米複合材料的製備研究遂成為熱門的子題。層狀矽酸鹽類中以蒙脫土最常應用於製備奈米複合材料，大自然界中的層狀矽酸鹽類含量豐富，除無機矽酸鹽類取得容易之外，蒙脫土的層間電荷亦較其它層狀矽酸鹽類具有較佳的分散性。

環氧樹脂（Epoxy）是電子封裝材料常使用的熱固性樹脂（Thermosetting Resin），主要原因是環氧樹脂具備耐酸鹼、耐熱、耐候性、耐放射線性、熱安定性及電絕緣性佳等優點，環氧樹脂除了可加入適當硬化劑完成熱硬化之外，也可加入光起始劑利用紫外光（UV）進行硬化，其優點包括無需溶劑、不污染環境，

硬化時間短且硬化溫度低，不會影響電子元件的性質。

本研究利用四級胺鹽（**Quaternary Alkylammonium Salts**）對蒙脫土進行有機化改質，有機化改質除可使原本親水性（**Hydrophilic**）的蒙脫土轉換成親有機性外，並可使蒙脫土層間距拉大，以使樹脂單體易進入蒙脫土層間。將有機化蒙脫土加入環氧樹脂基材中，以行星式研磨機（**Planetary Ball Mill**）進行研磨，除讓有機化蒙脫土達到分散均勻的目的之外，並使環氧樹脂單體在銼珠的碰撞下幫助進入有機化蒙脫土的層與層之間，再利用 UV 光硬化的方式使環氧樹脂形成網狀結構，而能使有層狀結構的有機化蒙脫土達到接近完全脫層（**Exfoliation**）的效果。

X-光繞射（**X-ray Diffraction, XRD**）對硬化後的有機-無機奈米複合材料之分析顯示行星式研磨能提供較傳統的超音波震盪/磁石攪拌更為優良的分散效果；含 1 wt.% 和 3 wt.% 蒙脫土的試片僅有環氧樹脂的特徵繞射峰，而含 5 wt.% 蒙脫土的試片則出現蒙脫土的繞射峰；穿透式電子顯微鏡術（**Transmission Electron Microscopy, TEM**）之分析發現奈米複合材料中有機化蒙脫土以部分插層（**Intercalation**），部分脫層的結果存在；熱重分析儀（**Thermogravimetry Analyzer, TGA**）分析顯示熱裂解溫度（**Thermal Decomposition Temperature,  $T_d$** ）有些微提升，熱機械分析儀（**Thermomechanical Analyzer, TMA**）分析則顯示玻璃轉移溫度（**Glass Transition Temperature,  $T_g$** ）以下的尺寸安定性增加。

TEM 觀察結果顯示以 2 mm 直徑的銼珠研磨可獲得較佳的分散效果，對應試片之  $T_d$  也是效果較佳者，推測是由於銼珠的粒徑較大，撞擊的力量也較大，

促使環氧樹脂單體進入蒙脫土層間的力量也較大，故較有機會進入蒙脫土層間，當樹脂在層間形成聚合即造成層間距拉大且熱性質提升。

環氧樹脂單體和有機化蒙脫土中的改質劑形成鍵結，可提升尺寸安定性，本研究使用改質劑[2-(Methacryloyloxy)ethyl] Trimethylammonium Methyl Sulfate (MAOTMA) 的結構中具有壓克力官能基，其和所加入的環氧樹脂單體有部分具壓克力官能基，相容性較佳，且因光敏劑 ITX 屬光自由基起始劑，能引發壓克力官能基反應，TMA 測示結果顯示以此一改質劑所製成的奈米複合材料尺寸安定性亦較佳。





## 第二章

### 文獻回顧

#### 2.1、緣起

聚合物的發展和應用非常廣泛，日常生活中所見所用的物品材質大部分都已被聚合物取而代之，其重要性可想而知，因此，利用聚合物原本特有的性質並加入少量無機物以製成奈米複合物而增強其他性質，其對促進聚合物發展及對人類生活有很大的幫助。

#### 2.2、蒙脫土簡介

##### 2.2.1、黏土的結構與性質



黏土 (Clays) 為片狀矽酸鹽層堆疊而成的礦物，其基本構造為四面體 (Tetrahedral) 層和八面體 (Octahedral) 層堆疊組成，如圖 2-1 所示，四面體層的組成為  $T_2O_5$  ( $T =$  四面體陽離子，一般為  $Si^{4+}$ 、 $Al^{3+}$  或  $Fe^{3+}$ )，八面體層則為  $Al_2O_3$  所形成的八面體構成，八面體中的鋁離子常會被  $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  所替代，在某些種類中八面體中的鋁離子也可能被中型陽離子取代，如  $Li^+$ 、 $Ti^{2+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $V^{2+}$ 、 $V^{3+}$ 、 $Cr^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Cu^+$ 、 $Cu^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  等。根據層的種類 (1:1 或 2:1)，層的電荷和內層的種類可將層狀矽酸鹽類分成八大主要群組，進一步再由八面體層的種類 (Di-octahedral 或 Tri-octahedral)，化學組成和個別的層間和內層空間疊置的幾何而將各群組分成子群，這些分類如表



2-1 所列，而主要群組的結構如圖 2-2 所示。

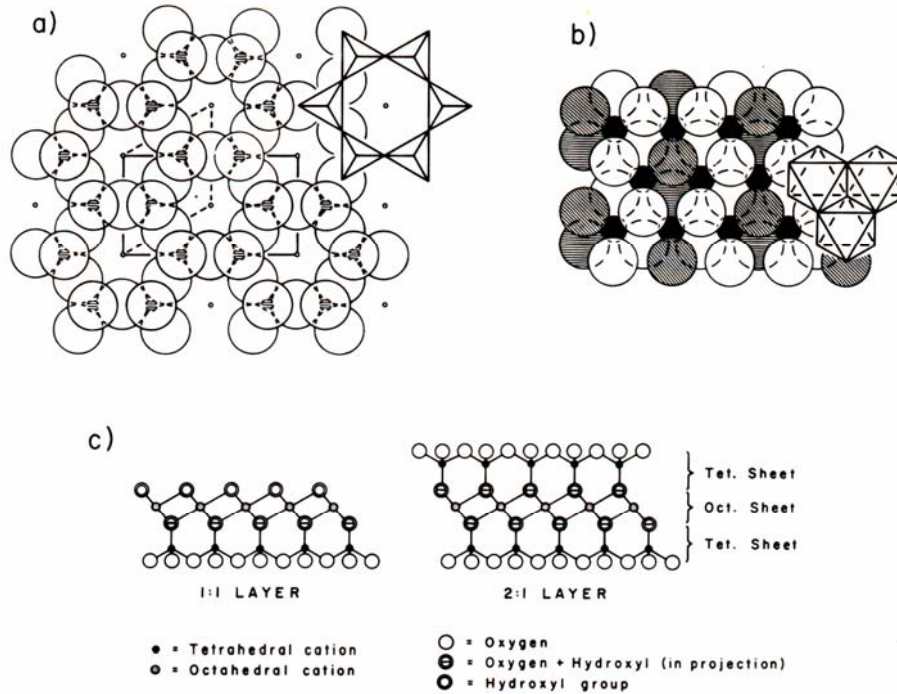



FIG. 1.1. (a) Plan view of ideally hexagonal tetrahedral sheet. Alternative hexagonal *P*- (dashed) and orthogonal *C*-cells (full lines) are shown connecting lattice points. (b) Octahedral sheet with inner hydroxyl groups of 2:1 layer shown as shaded. (c) Junction of sheets to form 1:1 and 2:1 layers.

圖 2-1、黏土的片狀矽酸鹽層堆疊結構：(a)四面體層的理想六方晶系平面圖；(b) 2:1 層的八面體層所呈現的結構；(c) 形成 1:1 層和 2:1 層連接層的方式 [11]。

層狀矽酸鹽中，Smectite 黏土（見圖 2-3）族群由於獨特的性質使其有極為廣泛的應用。1978 年，Grim 和 Guven 用高解析 TEM 得到 Smectite 集合體顆粒最大為 2 μm，最小為 0.2 μm，平均大小約 0.5 μm，個別晶體形態有菱形（Rhombic）、六方（Hexagonal），層狀（Lamellar）與板狀（Lath）等[13]。Smectite 黏土的特色之一是其內層空間表面吸附有可置換型陽離子，這些可置換型陽離子

常見的有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 和  $\text{H}^+$ ，某些 Smectite 黏土中則存在少量可置換的  $\text{K}^+$  和  $\text{Li}^+$ 。Smectite 黏土具有內層空間表面水合作用（Hydration）和去水合作用（Dehydration）。當加入一些 Smectite 黏土至很少量的水中，其化學和水合特性導致晶體分離和分散，此外，其電位能會導致粒子間互相排斥，且因為晶體很小，使得它們在液體中能保持懸浮而達到膠體狀態（Colloid）；Smectite 黏土因具有很大的比表面積（Specific Surface Area, SSA），故亦可用在有機分子的吸附和催化作用上。

表 2-1、層狀矽酸鹽的分類[11]。



Layer type	Group ( $x$ = charge per formula unit)†	Sub-group	Species*
1:1	Serpentine-kaolin ( $x \sim 0$ )	Serpentines Kaolins	Chrysotile, antigorite, lizardite, amesite Kaolinite, dickite, nacrite
2:1	Talc-pyrophyllite ( $x \sim 0$ ) Smectite ( $x \sim 0.2-0.6$ ) Vermiculite ( $x \sim 0.6-0.9$ ) Mica ( $x \sim 1.0$ ) Brittle mica ( $x \sim 2.0$ ) Chlorite ( $x$ variable)	Tals Pyrophyllites Saponites Montmorillonites Trioctahedral vermiculites Dioctahedral vermiculites Trioctahedral micas Dioctahedral micas Trioctahedral brittle micas Dioctahedral brittle micas Trioctahedral chlorites Dioctahedral chlorites Di, trioctahedral chlorites	Talc, willemseite Pyrophyllite Saponite, hectorite, sauconite Montmorillonite, beidellite, nontronite Trioctahedral vermiculite Dioctahedral vermiculite Phlogopite, biotite, lepidolite Muscovite, paragonite Clintonite, anandite Margarite Clinochlore, chamosite, nimite Donbassite Cookeite, sudoite
2:1 inverted ribbons	Sepiolite-palygorskite ( $x$ variable)	Sepiolites Palygorskites	Sepiolite, loughlinite Palygorskite

\* Only a few examples are given.

†  $x$  refers to an  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  formula unit for smectite, vermiculite, mica and brittle mica.

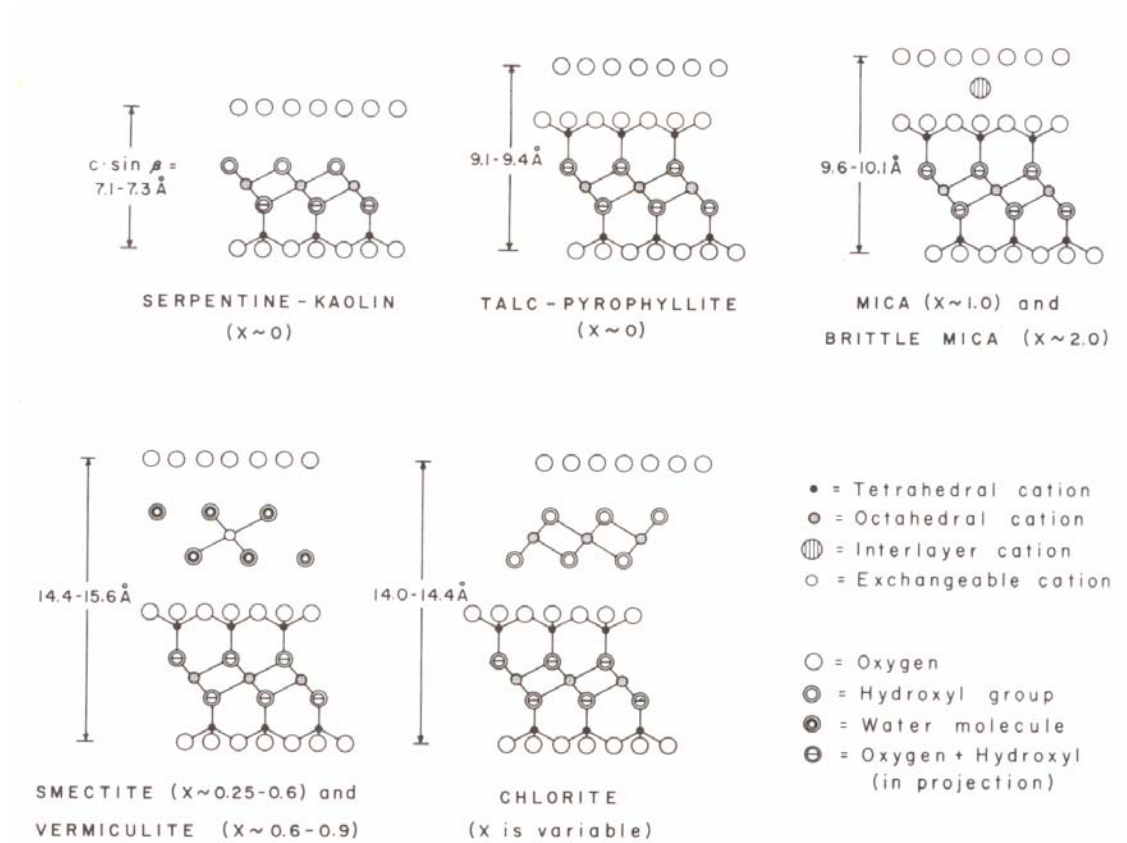


圖 2-2、由[010]觀察的主要黏土礦物群結構[11]。

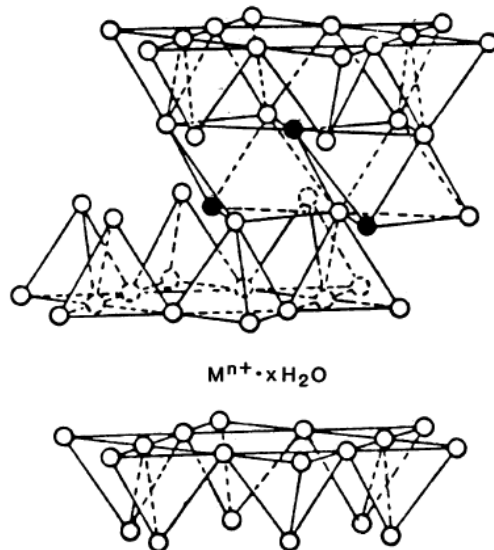


圖 2-3、Smectite 黏土礦物的理想結構[12]。

蒙脫土 (MMT) 最早是在 1847 年由 Damour 和 Salvétat 對特定黏土礦物含組成接近  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1+x)\text{H}_2\text{O}$  所定義 [14]。之後，X-光繞射 (X-ray Diffraction, XRD) 研究發現一系列化學組成不同的含水矽酸鹽類具有跟本質蒙脫土相同的 XRD 圖譜，故推測其具有相同的結構。結構學的研究已知蒙脫土與雲母 (Micas)，蛭石 (Vermiculites) 和葉臘石族 (Pyrophyllite-talc Group) 的基本層狀結構類似 (圖 2-2)，但由於異質同型替代 (Isomorphous Substitution) 性質作用而造成層間陽離子和電荷不同。而異質同型替代作用即四面體陽離子  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  取代，八面體陽離子  $\text{Al}^{3+}$  被  $\text{Mg}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{2+}$  取代使層狀矽酸鹽產生負電荷，可被內層空間內的鹼金屬陽離子或鹼土金屬陽離子所抵消，而這些金屬陽離子很容易被其他陽離子置換，此即層狀矽酸鹽的陽離子交換當量 (Cation Exchange Capacity, CEC)。一般最常被接受的蒙脫土結構是 1933 年由 Hofmann, Endell 和 Wilm 所提出 (圖 2-4)。蒙脫土每一片矽酸鹽層的厚度約為 1 nm，長寬為數十至數百 nm，其基本構造為由上下二個四面體層中間夾一個八面體層組成，屬於 2:1 型結構，其陽離子交換當量按產地的不同約 90-140 meq/100 g。

### 2.2.2、蒙脫土的有機化改質

一般填充聚合物中，聚合物和層狀矽酸鹽之間的混合為物理混合，其不會形成奈米複合物，且易發生相分離 (Phase Separation) 而導致較差的機械和熱性質。而在奈米複合物中，聚合物和層狀矽酸鹽之間存在較強的作用力而使得有機和無

機相之間以奈米尺寸分散。

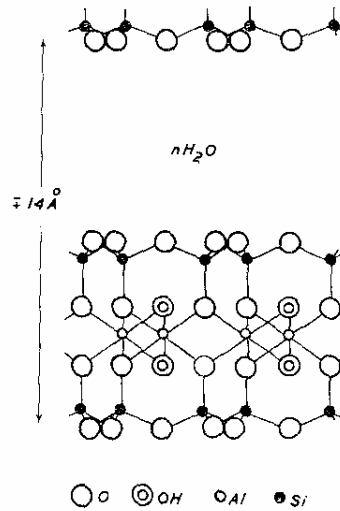


圖 2-4、由 Hofmann, Endell 和 Wilm 提出的蒙脫土結構[14]。

蒙脫土因層間陽離子  $\text{Na}^+$  或  $\text{K}^+$  具有很好的水合作用使其呈親水性，為了使蒙脫土和有機基材混合，可利用一級、二級、三級或四級的長碳鏈烷基化銨基陽離子（Alkylammonium Cation）或長碳鏈烷基化磷基陽離子（Alkylphosphonium Cation）經陽離子交換反應而使其親有機化，除了達到跟聚合物有較佳的親合作用外，長碳鏈烷基化銨鹽也讓蒙脫土層間距變大因而使聚合物單體易進入層間，某些長碳鏈烷基化銨鹽上的官能基還可與聚合物單體進行聚合反應或起始聚合反應而增加無機物和聚合物基材之間的界面強度。

### 2.2.3、聚合物/蒙脫土奈米複合材料的製備

聚合物/蒙脫土奈米複合材料的製備方法可分為三類[8,9]：

- (1) 溶液中聚合物或預聚合物插入法 ( Intercalation of Polymer or Pre-polymer from Solution ) : 在一可同時膨潤層狀矽酸鹽和溶解聚合物的溶劑系統中，將層狀矽酸鹽膨潤，接著再將聚合物與矽酸鹽溶液混合，聚合物鏈會插層並取代層狀矽酸鹽層間的溶劑分子而形成插層結構，接著將溶劑移除後就可得到聚合物-層狀矽酸鹽奈米複合物的插層結構。此法的缺點是使用大量有機溶劑，會成環境汙染且成本價格過高。
- (2) 即時插入聚合法 ( *In-situ* Intercalative Polymerization Method ) : 此法是將層狀矽酸鹽直接在聚合物單體中膨潤後直接進行聚合反應。而起始聚合反應可經由加熱或照光的方式達成，起始劑可直接加入適當的起始劑分散在聚合物單體溶液中或本身為陽離子交換反應的有機化改質劑。此法很早就已為人所知[17,18]，但直到 Toyota 研究團隊報導 N6/MMT 奈米複合材料 [7-10]而引起大家對聚合物-層狀矽酸鹽奈米複合材料製備研究的興趣。
- (3) 熔融插入法 ( Melt Intercalation ) : 此法是在聚合物軟化點 ( Soft Point ) 之上將聚合物和層狀矽酸鹽混合，其因為不需使用溶液所以環保性質佳，且適合現今工業加工，像是擠壓成型或注射模壓。此法應用較廣，可用在不適用於溶液中聚合物或預聚合物插入法或即時插入聚合法的聚合物。

### 2.3、環氧樹脂

環氧化物 ( Epoxide ) 指的是由二個碳原子和一個氧原子形成的三員環。1909



年，俄國化學家 Prileschajew 發現烯烴 (Olefins) 能跟過氧苯甲酸 (Peroxybenzoic Acid) 反應形成環氧化物[19]；過氧酸的環氧化 (Peroxy Acid Epoxidations) 在環氧樹脂製造中佔很重要的地位[20-21]。1934 年，德國 I.G. Farbenindustrie AG 的 Schlack 提出由胺類 (Amine) 和含二個以上環氧基 (Epoxide Group) 的環氧化物反應製備高分子量聚胺 (Polyamines) 的專利[22]。幾年後，瑞士 P. Castan 和美國 S.O. Greenlee[23]幾乎是同時分別發現環氧樹脂 (Epoxy Resin) 的價值。1938 年，Castan 寫了一篇由環氧氯丙烷 (Epichlorohydrin) 和雙酚 A (Bisphenol A) 製備出雙酚 A 的二環氧甘油醚 (Diglycidyl Ether of Bisphenol A) 的專利，他發現用鄰苯二甲酸酐 (Phthalic Anhydride) 來硬化樹脂可在很多物質上獲得極佳的黏著力[24]。1943 年，Greenlee 寫了和 Castan 很相似的樹脂但方法不同的專利，直到 1947 年商業化環氧化物產品才出現，環氧樹脂因具有很好的抗化學酸鹼性、接著性與絕緣性、體積收縮率小等而廣泛應用於塗裝材料、接著劑、電絕緣材料等。表 2-2 所列為環氧樹脂的種類、結構和特性[25]。

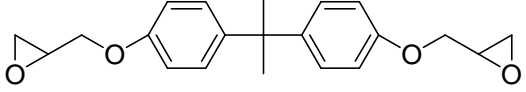
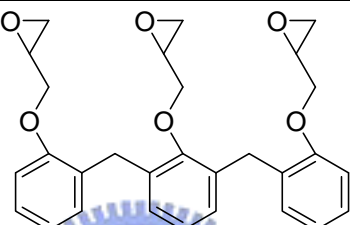

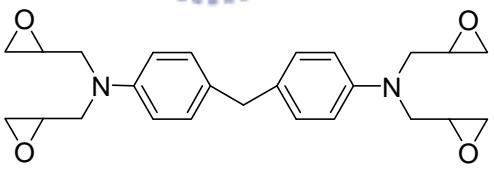
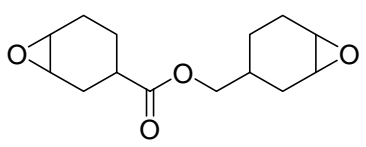
#### 2.4、光硬化聚合反應 (Photo-polymerization)

光硬化聚合反應主要是利用光起始多官能基單體的聚合反應，其好處是反應速率快、只有照光的地方才會硬化、室溫下操作、無溶劑和消耗的能量較低，可應用在保護塗層 (Protective Coating)、印刷用油墨 (Printing Ink)、黏著劑 (Adhesives) 和亮光漆 (Vanish) 等。光硬化聚合反應依聚合機構 (Polymerization

Mechanism) 可分為自由基聚合反應 (Radical Polymerization) 與陽離子聚合反應

(Cationic Polymerization) 二大類[26]，其反應機構如下所述。

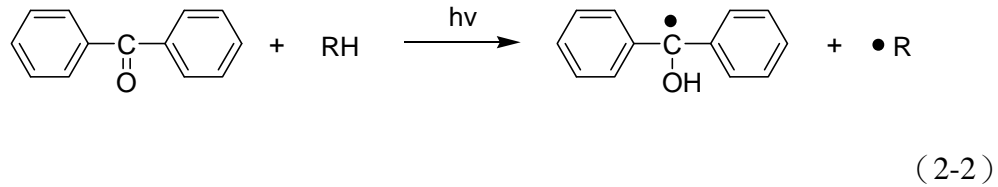
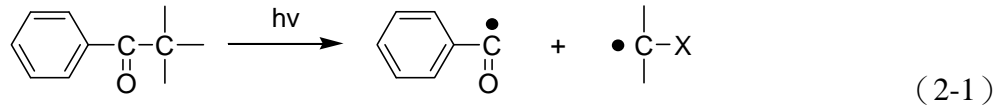
表 2-2、環氧樹脂的種類、結構和特性[25]。

種類	結構	特性
Diglycidyl Ether of Bisphenol A, DGEBA		接著性佳 高溫性質差
Epoxy Novolac		熱穩定性佳 常溫強度及耐疲勞差
Tetraglycidyl Ester of Tetrakis(hydroxyl phenol) Ether		高架橋密度
多官能基型環氧樹脂 Tetraglycidyl ether of 4,4-diamino diphenyl methane		高耐熱性、耐潛變、 耐藥品性及高溫機械性能佳
脂環型環氧樹脂 3,4-Epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate		高強度，高熱變形溫度， 耐候佳及高溫能氣絕緣性佳

### 2.4.1、自由基聚合反應 (Radical Polymerization)

芳香族羰基化合物 (Aromatic Carbonyl Compound) 在 UV 光照下會產生自由基 (Free Radicals)，其有二種反應機構，如 (2-1) 式和 (2-2) 式所示：

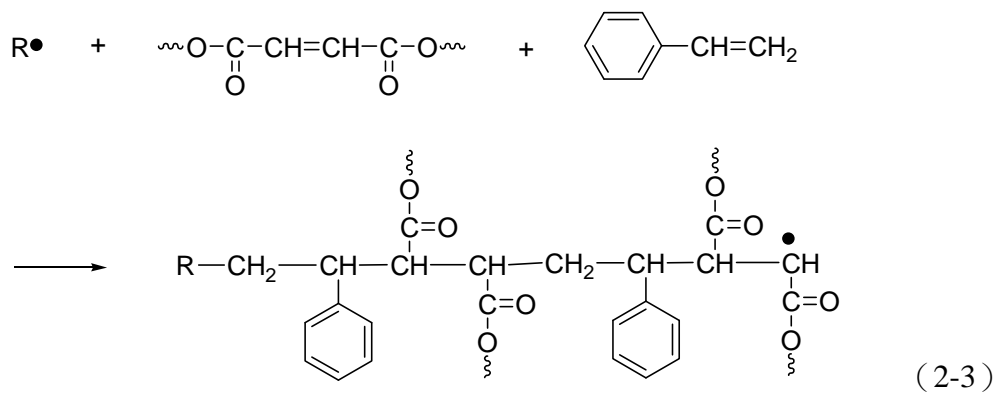




自由基機構聚合的 UV 光可硬化樹脂可分為三類：

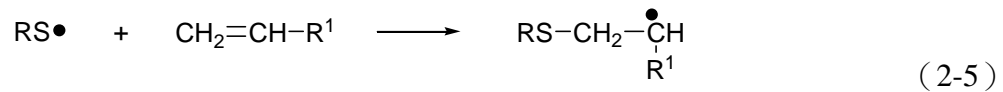
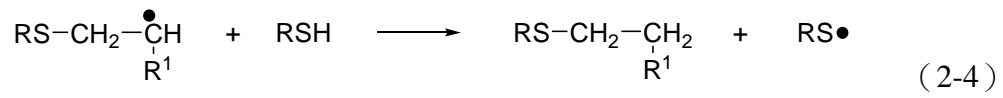
- (1) 不飽和聚酯/苯乙烯 (Unsaturated Polyester/Styrene)：苯乙烯和不飽和聚酯

在自由基光起始劑存在下照光會直接進行加成共聚合反應且形成一不可溶的交連聚合物如 (2-3) 式。其優點是成本低，但缺點為光硬化速度較丙烯酸酯樹脂慢。

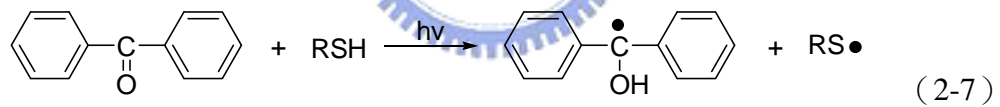


- (2) 硫醇-多烯 (Thiol-Polyene)：此聚合反應是巰基自由基 (Thiyl Radical) 經由有效鏈轉移反應 ((2-4) 式) 而起始或成長逐步成長加成反應 ((2-5))

式)。



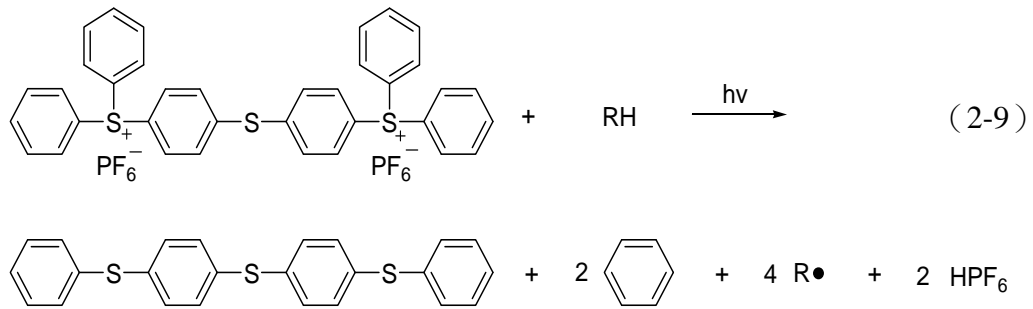
硫醇和自由基起始劑下照光便可得到巰基自由基如(2-6)式和(2-7)式。



此聚合物主要應用為保護塗料、黏著劑和光阻。其缺點為成本太高和含硫產物的臭味。

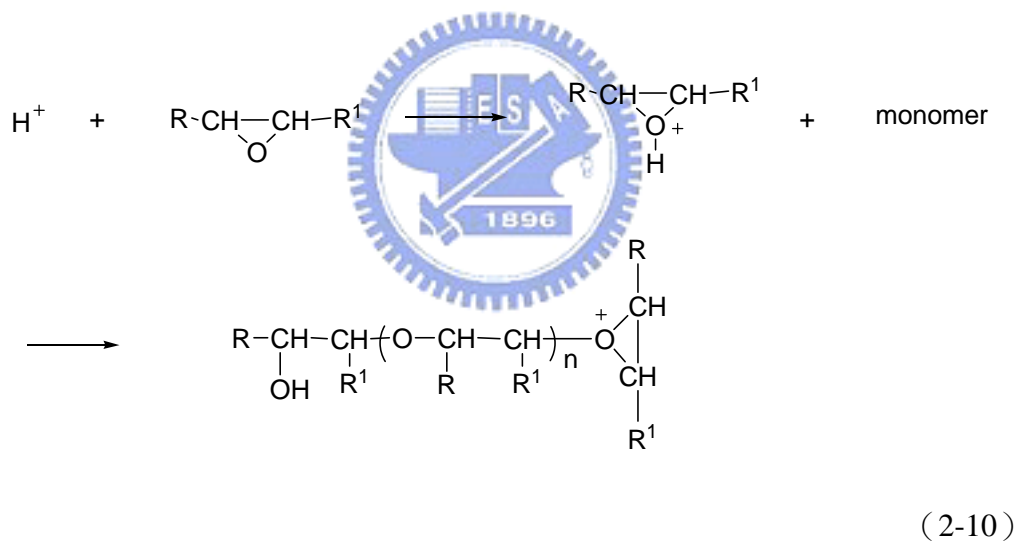
- (3) 丙烯酸酯單體 (Acrylate Monomers)：丙烯酸酯是光自由基聚合反應中最具反應性的單體。(2-8)式為雙丙烯酸酯單體在光自由基起始劑存在下進行聚合反應。



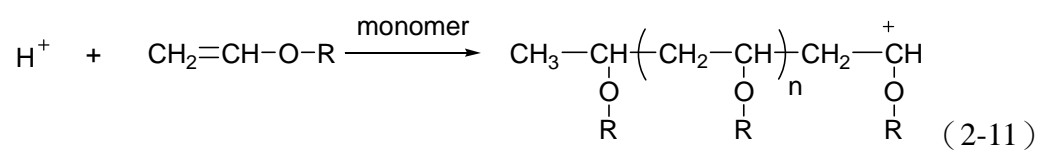


由陽離子機構聚合的 UV 光可硬化樹脂也可分為三類：

- (1) 環氧化物：鎊離子鹽類在光照下形成的質子酸會使環氧化物進行開環聚合反應而形成聚醚 (Polyether)，如 (2-10) 式所示。



- (2) 乙烯基醚 (Vinyl Ethers)：乙烯基醚在質子酸存在下進行一快速的光陽離子聚合反應，如 (2-11) 式。



(3) 混合系統 (Hybrid Systems)：其使用不同聚合機制的單體形成互相貫穿的網狀結構，常見的有乙烯基醚/丙烯酸酯、乙烯基醚/環氧樹脂、乙烯基醚/不飽和酯 (Unsaturated Ester) 和環氧樹脂/丙烯酸酯[29]，優點在於利用形成網狀結構而結合二種聚合物的特性。

## 2.5、近五年重要研究成果回顧

由於環氧樹脂具有很多優點，使得近幾年來被應用在製備奈米複合物基材的研究如雨後春筍般層出不窮，環氧樹脂硬化的方式分為熱硬化和光硬化二種，而光硬化具有節省能源和不需溶劑等優點，就環保面是較佳的選擇。最早使用光硬化環氧樹脂反應的文獻[30]和專利[31]發表於 1965 年，各種可用來硬化的光起始劑也陸續被報導[32-35]。



使用光起始聚合反應與蒙脫土製備成奈米複合物的報導主要是以丙烯酸酯基系統[36-40、42、44、47、50-51]為主。2002 年，C. Decker 等人將膨潤土 (Bentonite) 分別用銨鹽和具丙烯酸酯基的胺類進行有機化改質，再加入末端為丙烯酸酯基的聚氨基甲酸酯樹脂 (Polyurethane)、稀釋劑 HDDA 和光起始劑，其在室溫下以 UV 光照射數秒鐘進行光自由聚合反應而硬化，FTIR 顯示轉化率大於 95%，XRD 分析顯示為脫層結構[36]。2004 年，他們再以相似的銨鹽改質蒙脫土，以 3 wt.% 有機化蒙脫土製備奈米複合材料而分別得到插層跟脫層的奈米複合物[37]。同年，他們製備四種光硬化系統用來製備奈米複合物，分別為環氧樹脂基

(Epoxy-based)、醚/環氧化物 (Ether/Epoxide)、丙烯酸酯基 (Acrylate-based) 和環氧化物/丙烯酸酯 (Epoxide/Acrylate)，各加入 3 wt.% 有機化蒙脫土，實驗結果發現矽酸鹽粒子對聚合動力學沒有影響，且光硬化後的奈米複合材料較傳統複合材料更具撓屈性 (Flexibility) 和耐衝擊[38]。

2004 年，D.C. Webster 等人將商業化改質蒙脫土和多官能基的丙烯酸酯樹脂混合並加入光起劑進行光自由聚合反應，所製備的奈米複合物經由 X-光和 TEM 分析顯示為插層結構，但隨著改質蒙脫土含量增加，其硬化時間縮短， $T_g$  點提高，交聯密度增加，熱膨脹係數下降，剛性 (Stiffness) 增加，拉伸強度 (Tensile Strength) 增加，奈米複合材料與聚砜 (Polysulfone, PSU) 的黏著性 (Adhesion) 也隨著改質蒙脫土含量增加而增加，但  $T_d$  有些微下降，硬度也下降[39]。同年，他們也報導使用二種不同的銨鹽改質蒙脫土，其中一種為長碳鏈官能基 CTMA，另一種含自由基光起始和光硬化官能基 AEABDMA，分別製備出 CTMA-MMT、AEABDMA-MMT、CTMA-AEABDMA-MMT 和未改質蒙脫土以 UV 光硬化製備出四種聚氨酯丙烯酸酯 (Urethane Acrylate, UA) /MMT 複合物，除未改質蒙脫土外，當蒙脫土含量為 3 wt.%，以 XRD 和 TEM 分析證實皆為插層奈米複合物，TGA 顯示熱穩定性沒有增加， $T_g$  有稍微增加，楊氏係數和抗張強度增加[40]。

2004 年，葉瑞銘教授等人[41]以光起始陽離子聚合反應製備 Poly (*N*-vinylcarbazole) /MMT，其首先將 NVC(*N*-Vinylcarbazole)單體以即時插入法進入 MMT 層間，再以三芳香烴硫化鹽類 (Triarylsulfonium Salt) 為光起始劑進

行光硬化得到部分插層和部分脫層的奈米複合物。同年，B.S. Shemper 等人報導使用新穎的羥基二甲基丙烯酸酯（Hydroxylated Dimethacrylate）的交連劑在 Methyl-Hydroxymethylacrylate（MHMA）系統中以光聚合方式製備奈米複合物 [42]。J. Paczkowska 等人在 Xanthenic Dye 存在下使用日光或雷射誘導聚合甲基丙烯酸酯基（Methacrylate）單體合成出聚合物-黏土奈米複合材料，但獲得的奈米複合物機械性質較差[43]

2005 年，F. Bauer 等人發表以光硬化方式製備出丙烯酸酯系統的奈米複合物 [44]。Christian Decker 等人以丙烯酸酯樹脂系統經自由基光誘導聚合和環氧樹脂經陽離子光誘導聚合方式分別和黏土製備出四種奈米複合物，其中丙烯酸酯系統的奈米複合物的黏彈性沒有太大的改變，而環氧樹脂系統的奈米複合物其撓屈性和耐衝擊性增加。這些高交連聚合物所製造的奈米複合材料對有機溶劑、水氣和風化作用具有相當的抵抗力[45]。

2006 年 D.C. Webster 等人以二種不同的有機化蒙脫土和一未改質過的蒙脫土分別製備出 UV 光硬化的環氧丙烯酸酯-MMT（Epoxy Acrylate-MMT），由 X-光和 TEM 證實為插層複合材料[46]。A. Hult 教授等人以具有多個丙烯酸酯官能基的聚合物單體與蒙脫土製備出奈米複合物[47]。

2007 年，D.C. Webster 等人以未飽和聚酯和三乙二醇二乙基醚（Triethyleneglycol Divinyl Ether）為基材和有機化蒙脫土經光起始自由基聚合反應製備奈米複合材料，可觀察到  $T_g$  上升且拉伸模組係數增加，熱性質和硬度則

沒有什麼變化[48]。S.A. Bateman 分別以陽離子交換反應和矽烷接枝在蒙脫土的方式製備出有機化蒙脫土，再使用自由基光誘導聚合反應製備出奈米複合材料[49]。

## 2.6、研究動機

本實驗室曾以自行合成的有機改質劑插層至蒙脫土層中，再以溶液中聚合物或預聚合物插入法將蒙脫土和丙烯酸酯基單體製備成插層型奈米複合物，再加入自由基光始劑進行光起始自由基聚合反應以期達到進一步脫層反應，但結果仍為插層複合物[50]。後來本實驗室再以相同的實驗結合環氧樹脂形成丙烯酸酯/環氧樹脂混合系統製備奈米複合物，以光起始自由基聚合反應和光起始陽離子聚合反應並行的方式下進行 UV 光硬化，結果得到插層/脫層聚合物[51]。

有機電激發光二極體 (OLED) 相較於液晶顯示器 (LCD) 具有反應速度快、廣視角，解析度佳，亮度高、自發光等優點，故被視為顯示器產業的明日之星之一。但目前 OLED 發展中最待克服的議題是其壽命短，除了要考量到有機發光材料的穩定性、薄膜電晶體的均勻性等，封裝技術更是重要影響因素，因為 OLED 元件發光層對水氣和氧氣非常敏感，一旦環境中的水氧或氧氣進入元件內會造成電極氧化而形成暗點使影像品質降低。OLED 的外蓋封口膠需具備低水氧滲透性 (Moisture Permeability)、高介面附著性 (Interfacial Adhesion)、高紫外光硬化速率 (UV Cure Speed)、低釋氣性 (Out-gassing) 等特性，其中封裝後其水氣穿透



率需小於  $10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>/day, 氧氣穿透率需小於  $10^{-5}$  cc/bar/m<sup>2</sup>/day, 而封裝製程溫度不可超過 100°C, 否則可能發生有機材料結晶或凝聚, 而目前框膠大多使用 UV 光硬化的環氧樹脂[52]。

若能在 UV 光硬化的環氧樹脂加入無機鹽層材如粘土等, 以期達到增強其阻水阻氧的功能則將會是一個很大的貢獻, 但由於設備不足, 故無法得知奈米複合物的阻水阻氧能力, 但由文獻得知無機鹽層材和聚合物形成的奈米複合物有促進其阻水[10,53-55]阻氣[3,10,56]能力。

有機改質劑最主要的目的為使親水性蒙脫土親有機化, 有機改質劑也稱為界面活性劑, 本實驗的有機改質劑選擇考慮因素如 2.2.2 節所討論的, 長碳鏈烷基化銨基可讓蒙脫土層間距變大因而使聚合物單體易進入層間, 故本實驗選擇一具長碳鏈結構銨鹽做為其中一種有機改質劑; 而某些長碳鏈烷基化銨基陽離子上的官能基還可與聚合物單體進行聚合反應或起始聚合反應而增加無機物和聚合物基材之間的界面強度, 故另一有機改質劑選擇具有丙烯酸酯官能基的銨鹽。

改質完成的有機化蒙脫土乾燥方法可使用真空烘箱或冷凍乾燥的方法, 本實驗和先前實驗室之研究(使用真空烘箱)不同, 主要是考慮到冷凍乾燥的原理是將樣品經低溫下凍結後利用昇華原理將水份由固態直接變為氣態而抽除, 經過此過程處理後, 因為只是昇華水份, 所以樣品大小、形狀和成份都不改變, 也不傷害或移除樣品其他成份或晶格形狀。

而在製備奈米複合物的方法, 先前之研究是使用溶液中聚合物或預聚合物插

入法，但由於需要使用有機溶劑，除了對環保性而言不恰當外，移除有機溶劑也是一個麻煩。熔融插入法是目前常見的方法之一，其在聚合物軟化點之上將有機化蒙脫土和聚合物摻混而製備出奈米複合物，但也由於加溫至軟化點之上，對某些聚合物而言可能會有熱降解的可能，因此使用即時插入聚合法應為較佳選擇，而即時插入法又可分為熱硬化和光硬化二種，由於熱硬化需要硬化的時間較長且消耗較多能量，而使用光起始聚合反應將有機蒙脫土和聚合物製備成奈米複合物的方法由於其不需溶劑，在室溫下可硬化，硬化時間短，只有照光的部分才硬化，非常適合用在微電子系統上，故本實驗方法以光硬化系統為主。

雖然目前使用光硬化方法將有機蒙脫土和聚合物製備成奈米複合物以丙烯酸酯樹脂系統為主，但考量到環氧樹脂本身所具有的優異性，如耐化學性、絕緣性佳、接著力好和體積收縮率小等，對於應用在電子材料上是非常好的選擇，且可供硬化的光起始劑選擇性也不少，故使用環氧樹脂光硬化製備奈米複合物是值得投入研究與開發的題目，因此本實驗方法以光硬化方式製備以環氧樹脂為基材的奈米複合物。

文獻上即時插入法大多以攪拌或超音波振盪的方法來完成有機化蒙脫土與聚合物單體混合的目的，其缺點是混合物很難達到分散均勻且常有慢慢沉澱的情形發生，本實驗採用行星式研磨機以模擬濕磨的方式希望能達到有機化蒙脫土和環氧樹脂單體混合均勻的目的。

本實驗的最終目的是希望藉由蒙脫土摻混於環氧樹脂中製備成奈米複合

物，以較佳的方式達到蒙脫土在環氧樹脂中分散均勻且得到脫層結構進而增強環氧樹脂的性質，包括熱性質、尺寸安定性，對環氧樹脂本身特有的性質沒有太大的影響，包括黏著性和透明度。



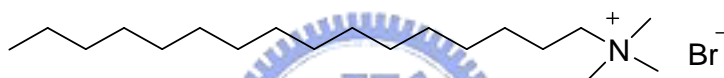
## 第三章

### 實驗方法

#### 3.1、實驗藥品

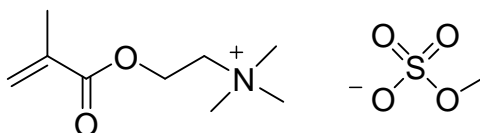
(1) 鈉蒙脫土 (PK802) :  $(Al_{2-x}Mg_x)^{VIII}(Si_4)^{IV}O_{10}(OH)_2M^{n+}_{x/n} \cdot mH_2O$  ; 百康陶磁原料股份有限公司高純度奈米級材料。實驗中直接使用,無任何純化動作。

(2) Hexadecyl Trimethylammonium Bromide (HDTMA) : TCI 試藥,黏土改質劑,純度為 99%。實驗中直接使用,無任何純化動作。



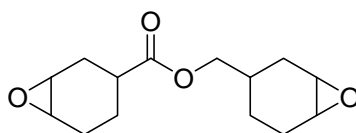
(3) [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium Methyl Sulfate (MAOTMA) : ALDRICH 試藥,黏土改質劑, 80 wt.% Solution in Water。

實驗中直接使用,無任何純化動作。

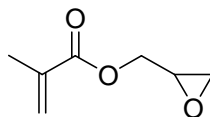


(4) 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl 3,4-Epoxy cyclohexane Carboxylate (ECC) :

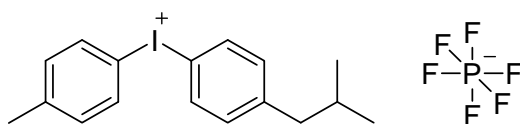
ALDRICH 試藥,聚合物單體。實驗中直接使用,無任何純化動作。



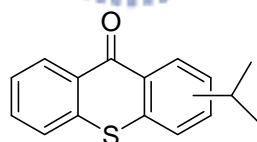
- (5) Glycidyl Methacrylate (SR379)：恆橋試藥，聚合物單體。實驗中直接使用，無任何純化動作。



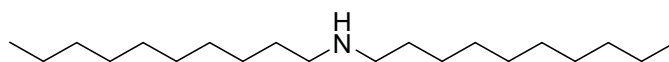
- (6) Iodonium (4-methylphenyl)[4-(2-methylpropyl)phenyl]-hexafluorophosphate(1-) (IRGACURE 250)：CIBA 試藥，陽離子型光起劑。實驗中直接使用，無任何純化動作。



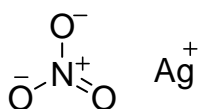
- (7) Mixture of 2-isopropylthioxanthone and 4-isopropylthioxanthone (DAROCUR ITX)：CIBA 試藥，光敏劑 (Photo-sensitizer)。實驗中直接使用，無任何純化動作。



- (8) Di-n-decylamine：Alfa Aesar 試藥，合成黏土改質劑的藥品，純度為 97%。實驗中直接使用，無任何純化動作。



- (9) Silver Nitrate：HWANG LONG 試藥，測定氯離子存在與否。實驗中直接使用，無任何純化動作。



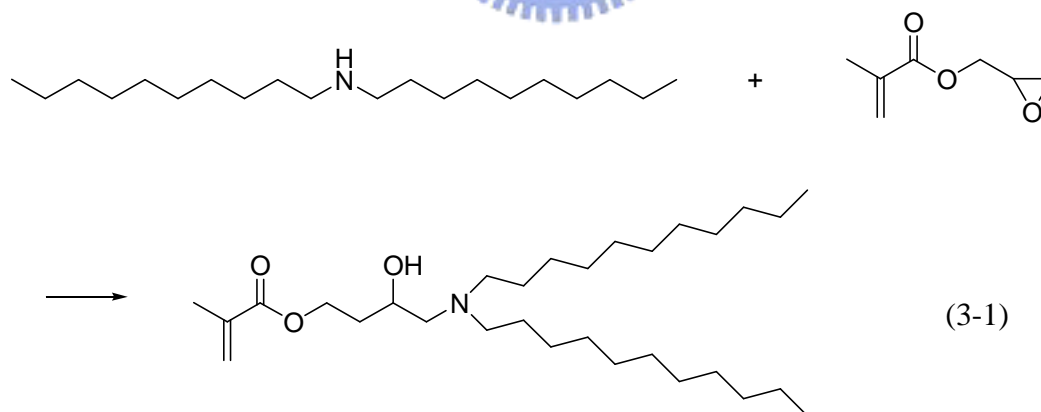
(10) Hydrochloric acid (HCl): 鹽酸, SHOWA 試藥, 調整 pH 值用。實驗中直接使用, 無任何純化動作。

(11) 氘-三氯甲烷 (d-Chloroform, CDCl<sub>3</sub>): Acros 試藥, 配製 NMR 測試樣品的溶劑, 實驗中直接使用, 無任何純化動作。

### 3.2、試片製備

#### 3.2.1、有機改質劑之合成

合成方法參考 U.S. Patent : 19703514473[57], 此反應屬淨反應 (Neat Reaction)。取一莫耳 Di-n-decylamine 和一莫耳 SR-379 混合, 在氮氣下以 50°C 加熱 17.5 小時, 接著再以 80°C 加熱 2 小時終止反應, 反應式如 (3-1) 式所示。



#### 3.2.2、有機改質劑之分析

##### 3.2.2.1、NMR 分析

將合成的有機改質劑取微量溶解於 d-Chloroform 中, 利用 Varian Unity-400

核磁共振光譜儀 (NMR Spectrometer) 測定其  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 和 DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)。其中  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 分別以氘-三氯甲烷化學位移  $\delta = 7.24$  ppm 和  $\delta = 77$  ppm 為內部基準。

### 3.2.2.2、傅立葉紅外線光譜儀分析 (FTIR)

取適量合成的有機改質劑於溴化鉀 (KBr) 鹽片上，再放入 FTIR 光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Bomem MR-100 FT) 進行分析。

### 3.2.3、有機化蒙脫土之製備

本實驗製備兩種有機化蒙脫土：有機蒙脫土 A (HDTMA-PK802) 和有機蒙脫土 B (MAOTMA-PK802)，製備方法如下所述；其製備流程圖如圖 3-1 所示。



- (1) 取 5 g 蒙脫土緩慢加入 500 mL、 $80^\circ\text{C}$  的去離子水中，以機械攪拌機 (SHIN KWANG MACHINERY DC-2S) 快速攪拌使蒙脫土膨潤於去離子水中，並加入 0.1 N HCl 至 pH 值 = 4，並以 pH Meter 監控之。
- (2) 取 2.81 g 之 HDTMA 或 2.73 g 之 MAOTMA 溶解於 0.1 N HCl 中，再緩慢加入 (1) 所配製之試樣，同時也加入 0.1 N HCl 將整個試樣之 pH 值調整為 4。試樣在  $80^\circ\text{C}$  下以機械攪拌機快速攪拌 2 小時，靜置冷卻。
- (3) 放入離心機 (HETTICH ZENTRIFUGEN EBA21) 中，以轉速 6000 rpm 將蒙脫土與水溶液分離，倒掉水溶液部分。

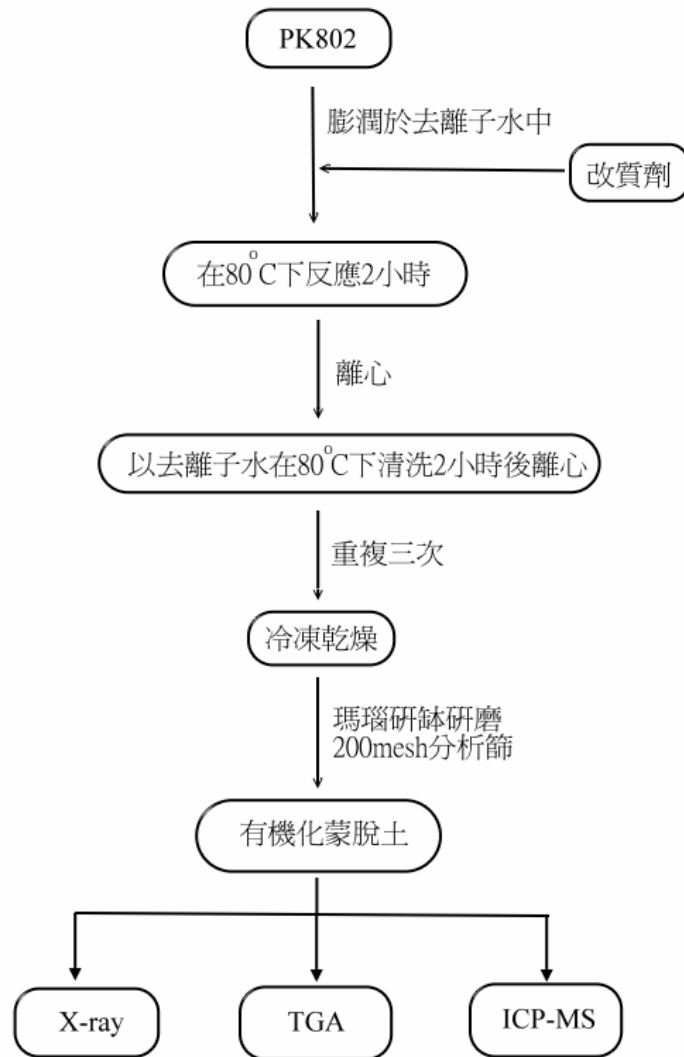


圖 3-1、有機化蒙脫土製備流程。

- (4) 將固體部分加入 1000 mL、80°C 的去離子水中，用機械攪拌機快速攪拌 2 小時，再放入離心機中，以轉速 6000 rpm 將蒙脫土與水溶液分離，倒掉水溶液部分，重複此動作三次。
- (5) 將濾液用 0.1 N AgNO<sub>3</sub> 滴定以確定是否以將氫離子完全去除。
- (6) 將得到的有機化蒙脫土放入冷凍乾燥機（Freeze Dryer，LABCON Co. 7751041 free zone 4.5）中以得到粉末化的蒙脫土。



(7) 將乾燥後有機化蒙脫土用 200 網目的分析篩篩得粉末狀的有機化蒙脫土。

### 3.2.4、蒙脫土-環氧樹脂奈米複合材料之製備

圖 3-2 所示為蒙脫土-環氧樹脂奈米複合材料之製備流程，表 3-1 所示為本研究所製備之 13 種試樣配方組成。

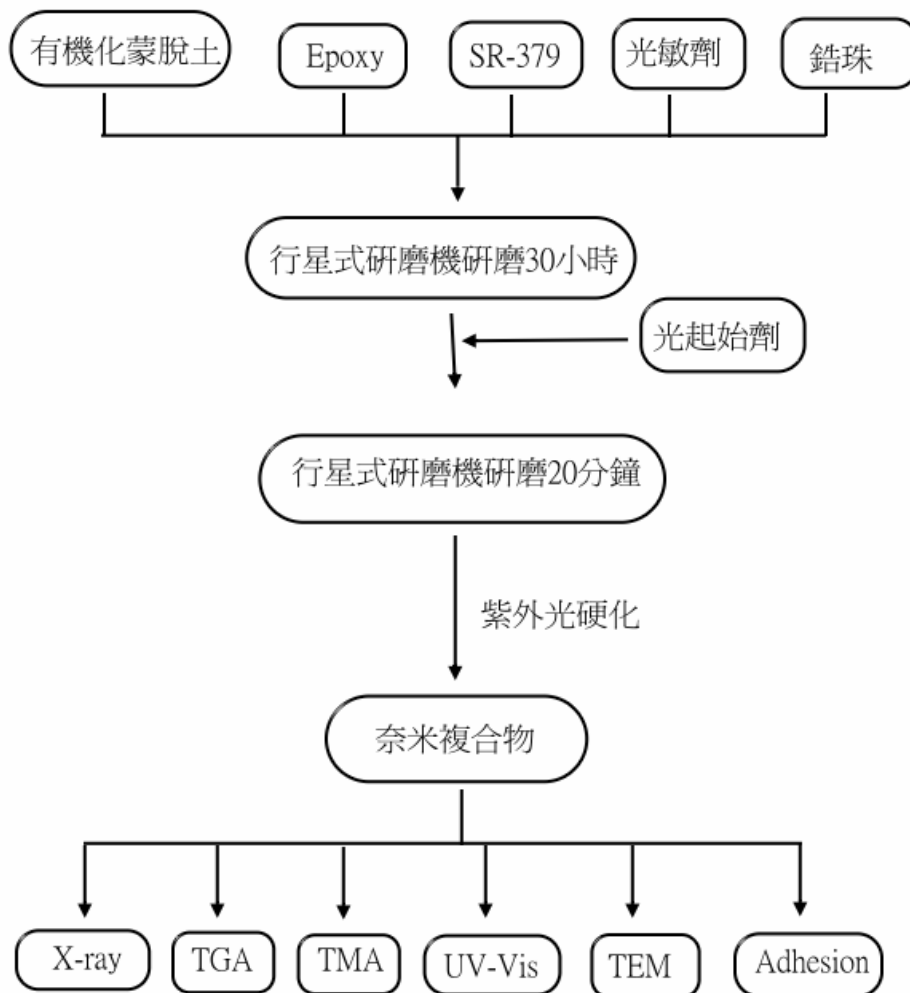


圖 3-2、奈米複合物製備流程。

圖 3-2 中之行星式球磨步驟係將機化蒙脫土依比例加入環氧樹脂配方中，以行星式球磨系統 (RETSCH PM-1000) 以 500 rpm 的速度，每旋轉 10 分鐘後靜止 2 分鐘再反向旋轉 10 分鐘，再靜止 2 分鐘的方式共旋轉 36 小時，總研磨時間為 30 小時，以使有機化蒙脫土均勻的分散於環氧樹脂中，此一步驟使用 2 mm 或 0.5 mm 直徑之銼珠進行研磨，利用銼珠相互碰撞使環氧樹脂單體進入有機化改質後撐開的層間距中，研磨完成後，將複合材料試樣移至 UV 烘箱 (ECSUN UC-1000) 中照射下硬化成有機化蒙脫土-環氧樹脂奈米複合材料，紫外光硬化在室溫中進行，其條件為：功率 = 80W，時間 = 40 秒。

表 3-1、蒙脫土-環氧樹脂奈米複合材料配方 (wt.%)。

試片編號*	蒙脫土 A	蒙脫土 B	環氧樹脂	SR-379	光敏劑	光起始劑
B	0	0	61	34	4	1
1BA20	1	0	60	34	4	1
3BA20	3	0	59	33	4	1
5BA20	5	0	57.5	32.5	4	1
1BA05	1	0	60	34	4	1
3BA05	3	0	59	33	4	1
5BA05	5	0	57.5	32.5	4	1
1BB20	0	1	60	34	4	1
3BB20	0	3	59	33	4	1
5BB20	0	5	57.5	32.5	4	1
1BB05	0	1	60	34	4	1
3BB05	0	3	59	33	4	1
5BB05	0	5	57.5	32.5	4	1

\*試片編號最後二位數字為 20 時代表以直徑 2 mm 之銼珠研磨；最後二位數字為 05 時代表以直徑 0.5 mm 之銼珠研磨。

### 3.3、實驗分析

#### 3.3.1、TGA 分析

TGA (TA INSTRUMENTS TGA Q500) 用來分析蒙脫土的有機改質當量及光硬化後之蒙脫土-環氧樹脂奈米複合材料之熱裂解溫度 ( $T_d$ )，以了解其熱穩定性。實驗操作條件為：在氮氣下以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升溫速率加熱，起始溫度為  $30^\circ\text{C}$ ，加熱至  $100^\circ\text{C}$  以達到除水的目的，再回溫至  $30^\circ\text{C}$ ，仍以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升溫速率加熱至  $900^\circ\text{C}$ 。

#### 3.3.2、TMA 分析

將紫外光硬化後的奈米複合材料置入在 TMA (Du Pont INSTRUMENTS 944000.901) 中，在氮氣環境中以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升溫速率加熱，起始溫度為  $20^\circ\text{C}$ ，加熱至  $150^\circ\text{C}$  以求得其熱膨脹係數 (Coefficient of Thermal Expansion, CTE) 及玻璃轉移溫度 ( $T_g$ )。

#### 3.3.3、XRD 分析

XRD (MAC Science M18XHF) 用來分析有機化蒙脫土之層間距變化及蒙脫土-環氧樹脂複合材料內之分散情形，操作條件為電壓 =  $50\text{ kV}$ ，電流 =  $200\text{ mA}$ ，掃描速度 =  $3^\circ/\text{min}$ ，掃描範圍  $2\theta = 2^\circ$  至  $60^\circ$  (有機化蒙脫土之層間距變化) 或  $2.5^\circ$  至  $45^\circ$  (蒙脫土在複合材料試片中之分散)。

### 3.3.4、TEM 分析

以超薄切片機 (Leica UltraCut E Microtome) 將試片裁成厚度 100 nm 於水中，再用鍍碳銅網撈起放入烘箱以 60°C 烘烤數小時以去除水氣，在將試片移至 JEOL JEM-2010 TEM 中進行微觀結構之觀察。

### 3.3.5、光穿透度分析

將試片裁成 15 mm×15 mm 的形狀，以 UV-Vis 光譜儀 (Agilent Technologies, G1103A) 在可見光波長範圍 400 nm-700 nm 內量測其光穿透度 (Transmittance)。

### 3.3.6、黏著強度分析[58]

將 10 mm×10 mm×10 mm 的立方玻璃塊磨成如圖 3-3 (a) 所示之形狀，再塗上配製好的樣品，再用 15 mm×15 mm×8 mm 的玻璃塊覆蓋其上，再放入 UV 烘箱中光硬化，接著再用 AB 膠將玻璃塊和不銹鋼圓柱條固定如圖 3-3 (b) 所示之試片形狀，再以拉伸試驗機 (Instron 5543) 測試其黏著強度。



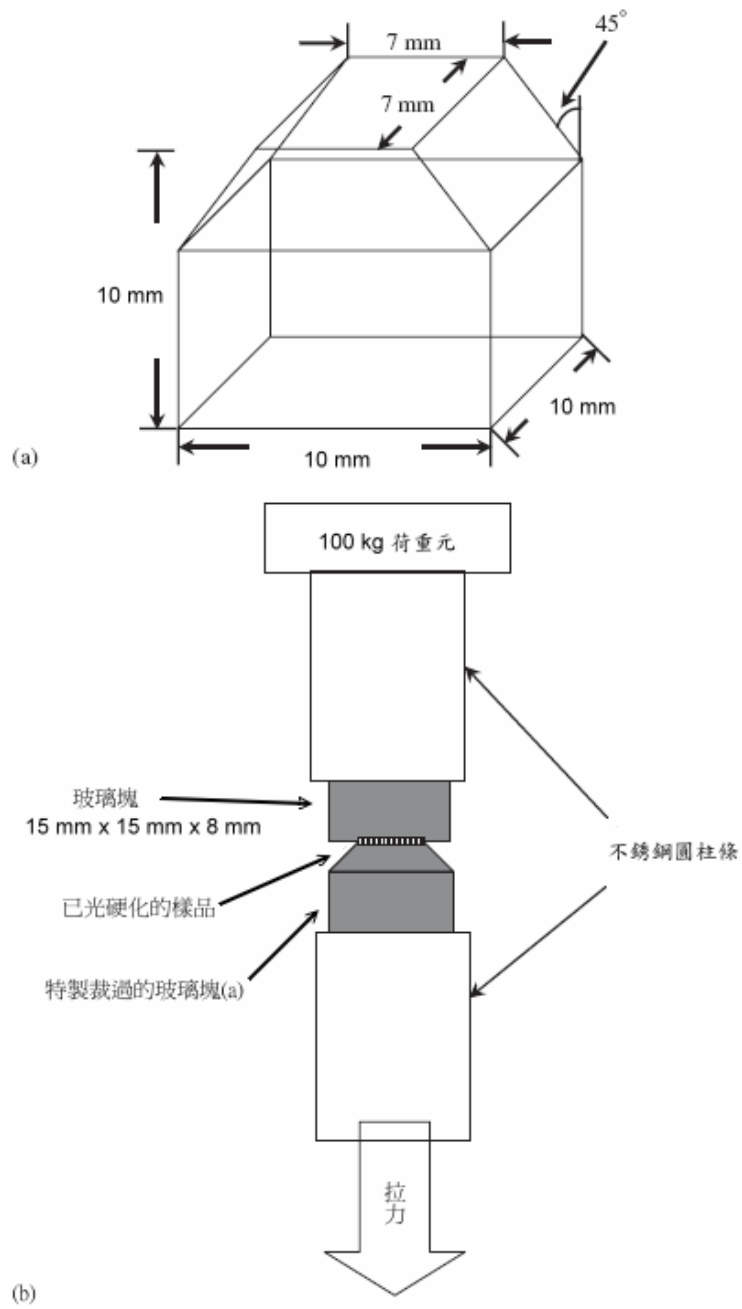


圖 3-3、拉伸試驗示意圖：(a) 塗抹試片之玻璃塊形狀及 (b) 樣品固定在拉伸試驗機夾具的圖形[58]。

## 第四章

### 結果與討論

本實驗分別利用 HDTMA 和 MAOTMA 二種胺鹽來改質 PK802 蒙脫土，以得到有機化蒙脫土 A 和 B，利用 XRD 觀察胺鹽插層到蒙脫土造成蒙脫土層間距的變化，以 TGA 分析有機化蒙脫土 A 和 B 的熱重損失，再由 ICP 分析技術量測有機改質前後鈉離子含量的改變而推測胺鹽經陽離子交換反應插層至蒙脫土的量。

之後接著分別配製含 1、3 和 5 wt.% 有機化蒙脫土 A 和 B 的光硬化蒙脫土-環氧樹脂奈米複合材料試樣，在行星式研磨系統中分別以直徑為 2 mm 和 0.5 mm 二種大小不同的銼珠研磨，再將混合均勻的試樣進行 UV 光硬化以得到奈米複合材料試片；之後，以 XRD 分析蒙脫土在環氧樹脂基材中之分散情形，TEM 觀測其分散的形態，UV-Vis 測量在可見光範圍下試片之透明度，TGA 測量其熱重損失以得到  $T_d$ ，TMA 測得其尺寸安定性，以分析不同有機化蒙脫土含量和不同粒徑銼珠之研磨對奈米複合材料的物理性質之影響。

#### 4.1、有機改質劑之合成

有機改質劑 2-Methyl-acrylic Acid 4-(bis-decylamino)-3-hydroxy-butyl Ester 的結構（見圖 4-1 (a)）來自實驗室學長的構思，但由合成的結果經由  $^1\text{H}$  NMR 分析（見圖 4-1 (b)）發現與所預期之結構不符，其顯示所合成的化合物中之壓克力基

雙鍵結構不見了。學長是在空氣下以乙醇為溶劑下進行反應，且未以 TLC 片點片(即利用分子極性不同和官能基的氧化還原反應來判斷產物和生成物的量的關係)追蹤反應進行的情況，且參考文獻[57]是在氮氣下以無溶劑之淨反應方式進行合成，此應為先前實驗結果不如預期的主要原因。此外，由於此有機改質劑在後續實驗中無論是酸化或陽離子交換反應過程中都遇到困難，其和蒙脫土進行陽離子交換反應會有嚴重的團聚現象，故我們僅驗證其合成之可行性，並沒有應用於本研究之有機-無機奈米複合材料之製備。

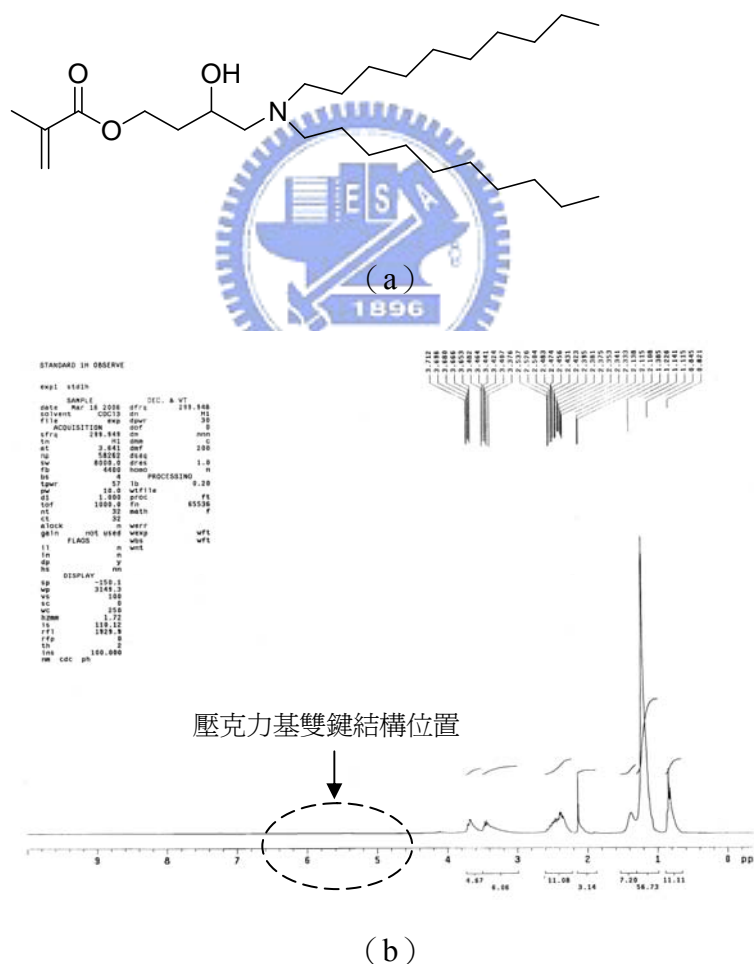


圖 4-1、以 Didecylamine 和 SR-379 (莫耳數比=1 : 1) 在乙醇中以 60°C 加熱 48 小時後有機改質劑產物的 (a) 理想結構與 (b) <sup>1</sup>H NMR 分析結果。

## 4.1.1、NMR 分析

### 4.1.1.1、 $^1\text{H}$ NMR

圖 4-2 (a) 所示為利用文獻[57]之淨反應方法所獲得之化合物的氫原子相對位置標示，圖 4-2 (b) 為實驗量得之  $^1\text{H}$  NMR 圖譜；由其可知此為我們所預期的化合物結構。

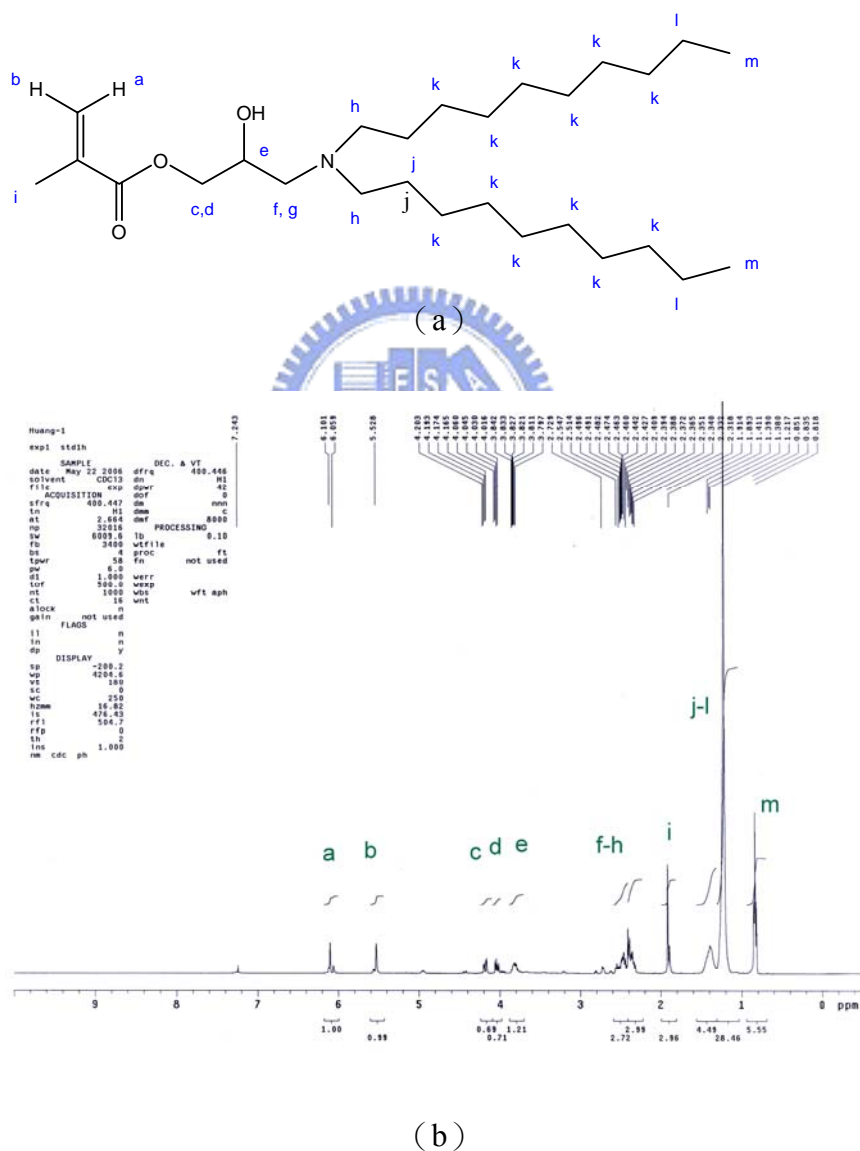


圖 4-2、合成有機改質劑的 (a) 氫原子相對位置標示與 (b)  $^1\text{H}$  NMR 圖譜。



#### 4.1.1.2、 $^{13}\text{C}$ NMR 與 DEPT 分析

由  $^{13}\text{C}$  NMR 和 DEPT 的結果可得到碳原子在整個骨架中的位置和級數，由圖 4-3 可確定此化合物確實為我們所預期的結構，每個碳原子的位置對應於  $^{13}\text{C}$  NMR 和 DEPT 光譜圖如圖 4-3 所標示。

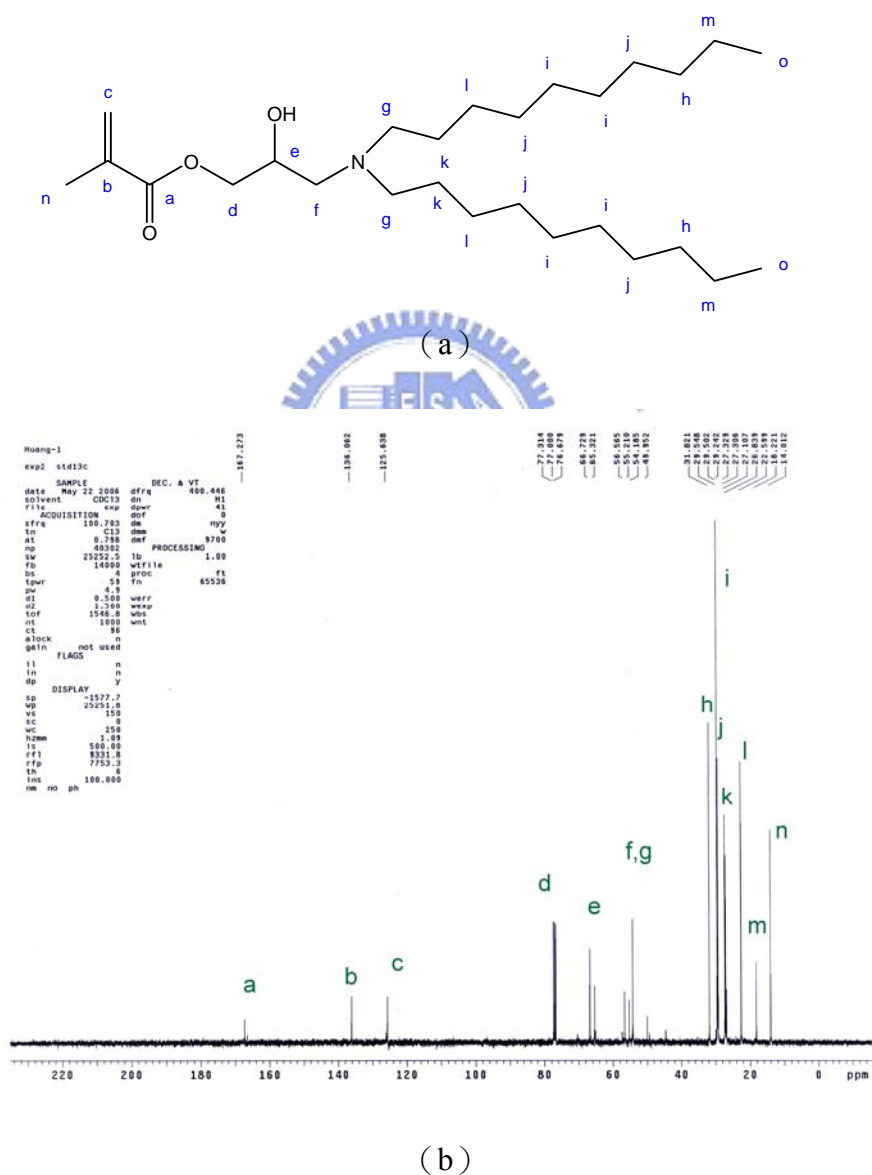
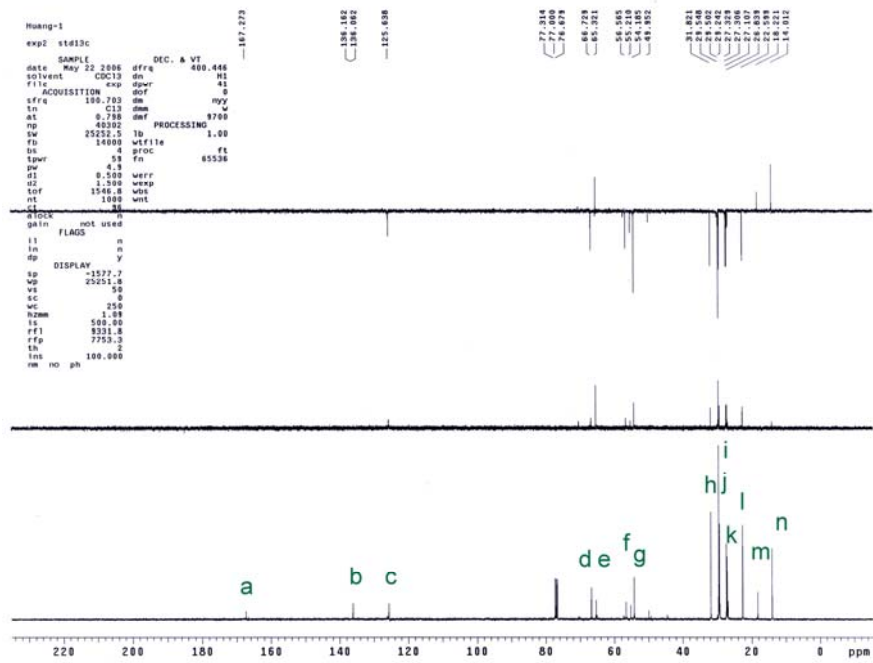


圖 4-3、合成有機改質劑的 (a) 碳原子相對位置標示；(b)  $^{13}\text{C}$  NMR 譜圖與 (c)

DEPT 光譜圖。(下頁續)



(b)

圖 4-3、合成有機改質劑的 (a) 碳原子相對位置標示；(b) <sup>13</sup>C NMR 譜圖與 (c) DEPT 光譜圖。(續上頁)



### 4.1.2、FTIR 分析

產物在 FTIR 光譜中可見 3425.7 cm<sup>-1</sup> 為氫氧基 (Hydroxyl Group) 的吸收峰，在 1721.9 cm<sup>-1</sup> 為酯基 (Ester Group) 的吸收峰，在 1638.9 cm<sup>-1</sup> 為碳-碳雙鍵的吸收峰，由此可知整個壓克力基的結構完整且氫氧基的存在為環氧基 (Epoxy Group) 開環反應的結果。

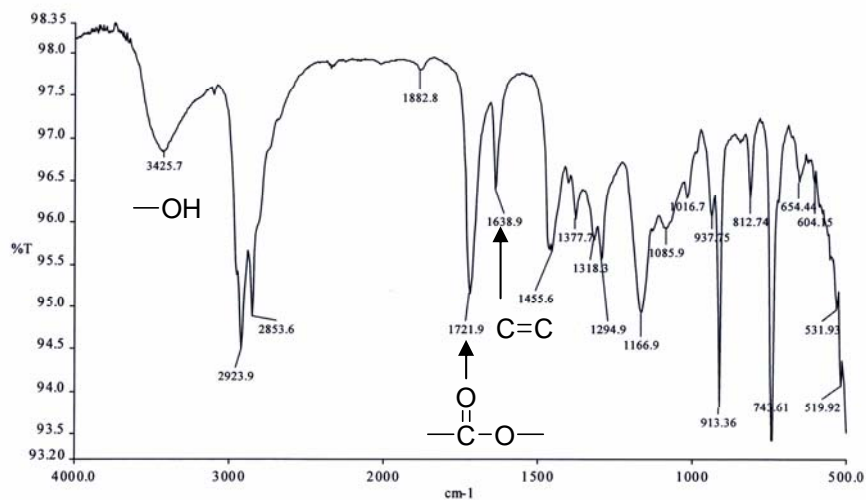


圖 4-4、合成有機改質劑的 FTIR 光譜圖。

## 4.2、蒙脫土的有機化改質

### 4.2.1、XRD 分析



圖 4-5 為未改質蒙脫土、有機化蒙脫土 A 和 B 的 XRD 繞射圖譜，表 4-1 所列為改質前後之蒙脫土層間距 ( $d$ ) 變化，由表可知未改質蒙脫土的層間距為 1.18 nm，以改質劑 HDTMA 胺鹽和 MAOTMA 胺鹽經陽離子交換反應後蒙脫土層間距明顯地分別被撐開至 1.90 與 1.39 nm，故可推論胺鹽已插層至蒙脫土；由於 HDTMA 胺鹽的長碳鏈（十六個碳）較 MAOTMA 的碳鏈（五個碳）長而有最大的層間撐開距離，亦得知改質劑的碳鏈長度對層間距的變化是正相關的[7]。圖 4-6 為有機改質劑 HDTMA 與 MAOTMA 插層至 MMT 中的示意圖，其中  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  被改質劑取代出來 [59]。

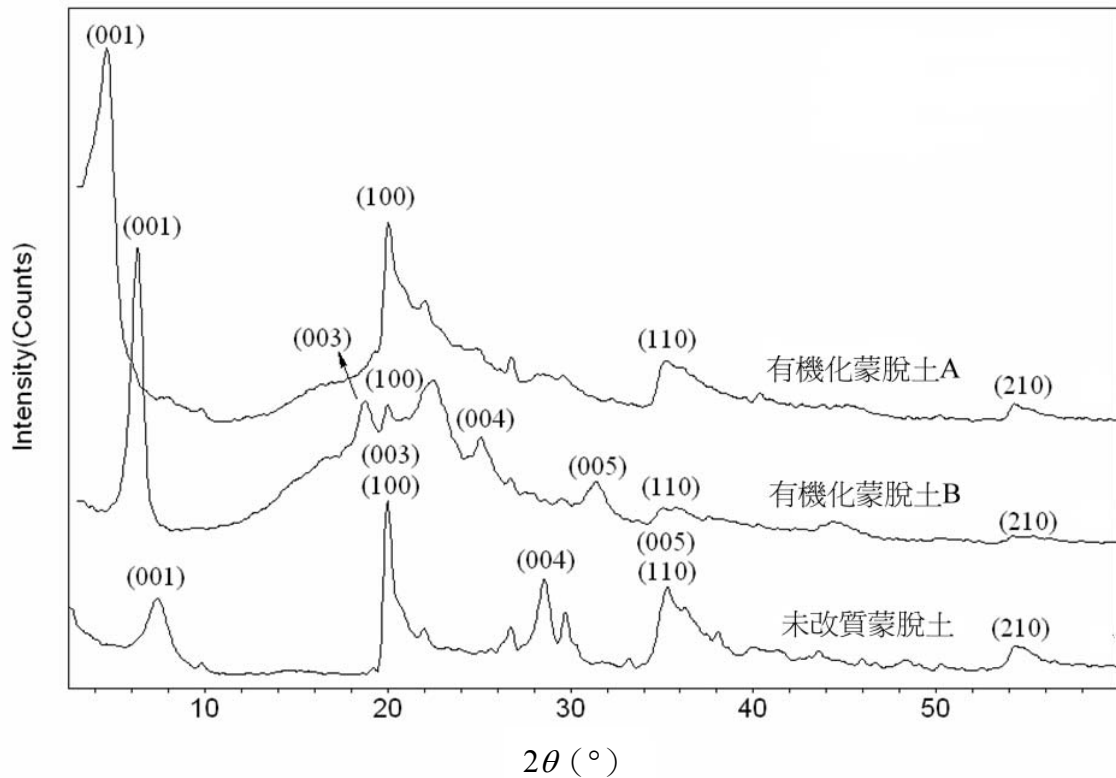


圖 4-5、未改質蒙脫土、有機化蒙脫土 A 和 B 的 XRD 圖譜。

表 4-1、未改質蒙脫土和有機改質蒙脫土的層間距計算結果。

	$2\theta_{001}$ (°)	$d_{001}$ (nm)
未改質蒙脫土	7.50	1.18
有機化蒙脫土 A	4.65	1.90
有機化蒙脫土 B	6.35	1.39

蒙脫土的層狀結構使得其在 XRD 分析上跟一般粉末繞射不同，由圖 2-1 中可知其四面體層為六方晶系的結構，圖 4-7 顯示大部分的層狀矽酸鹽有相似的 XRD 圖譜，層狀矽酸鹽 XRD 分析的方法可將其分為基面 (Basal) 和一般 (General) 兩種不同的方式[14]，一般的方式所得到為米勒指標 ( $hk0$ )，而基面方式所得到為米勒指標 ( $00l$ )，參考表 4-2 蒙脫土的  $d$  值，可得到有機化蒙脫土對應的米勒指標 ( $hk0$ )

如圖 4-5 所示，由於層間物質不同其米勒指標 (001) 所對應的  $d$  值不同，故根據所測得  $d_{001}$  計算出米勒指標 (002)、(003)、(004) 和 (005) 相對應的  $d$  值於表 4-3、表 4-4 和表 4-5 中。

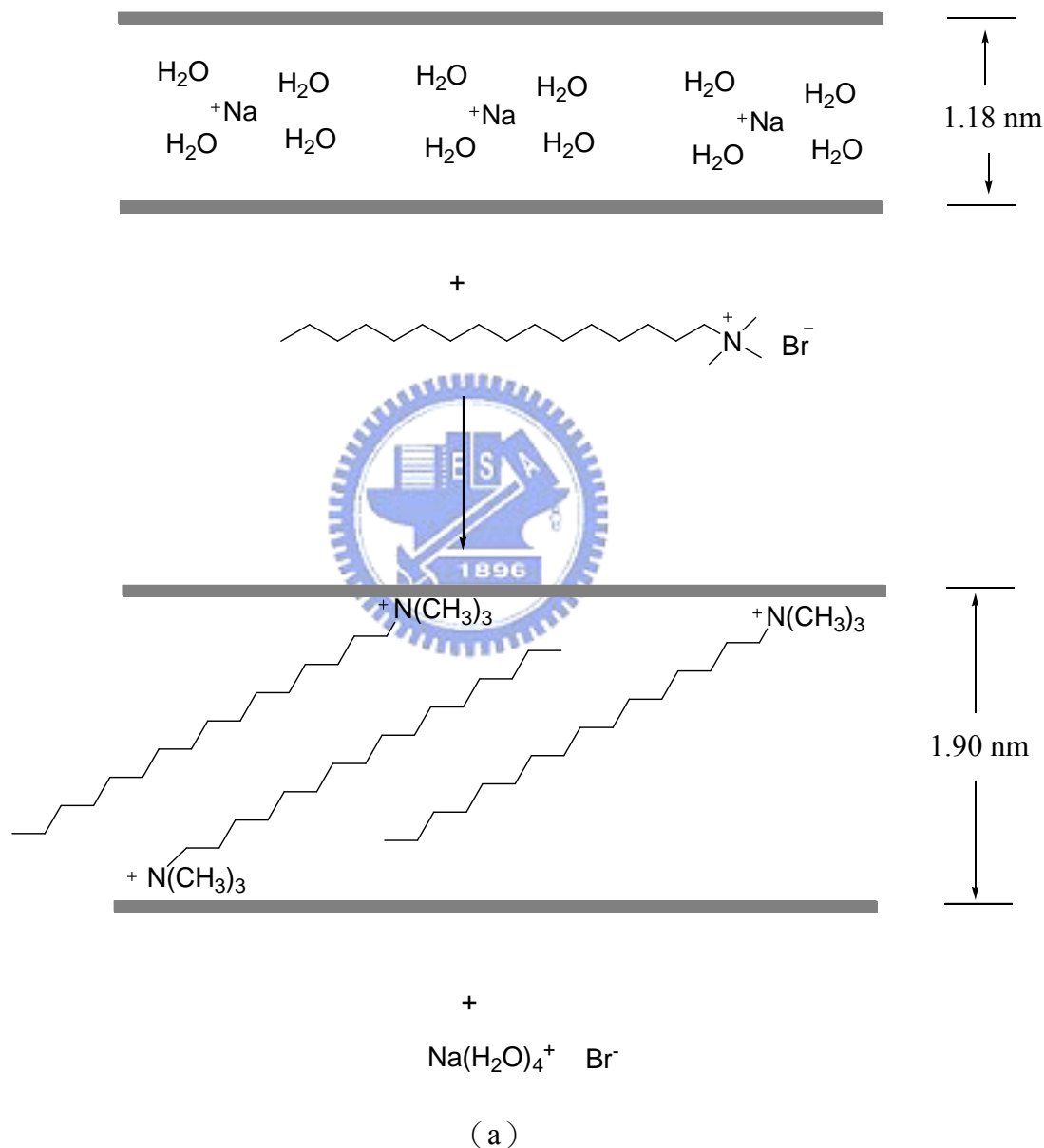


圖 4-6、(a) 有機改質劑 A 與 (b) 有機改質劑 B 插層至 MMT 中的示意圖。(下頁續)

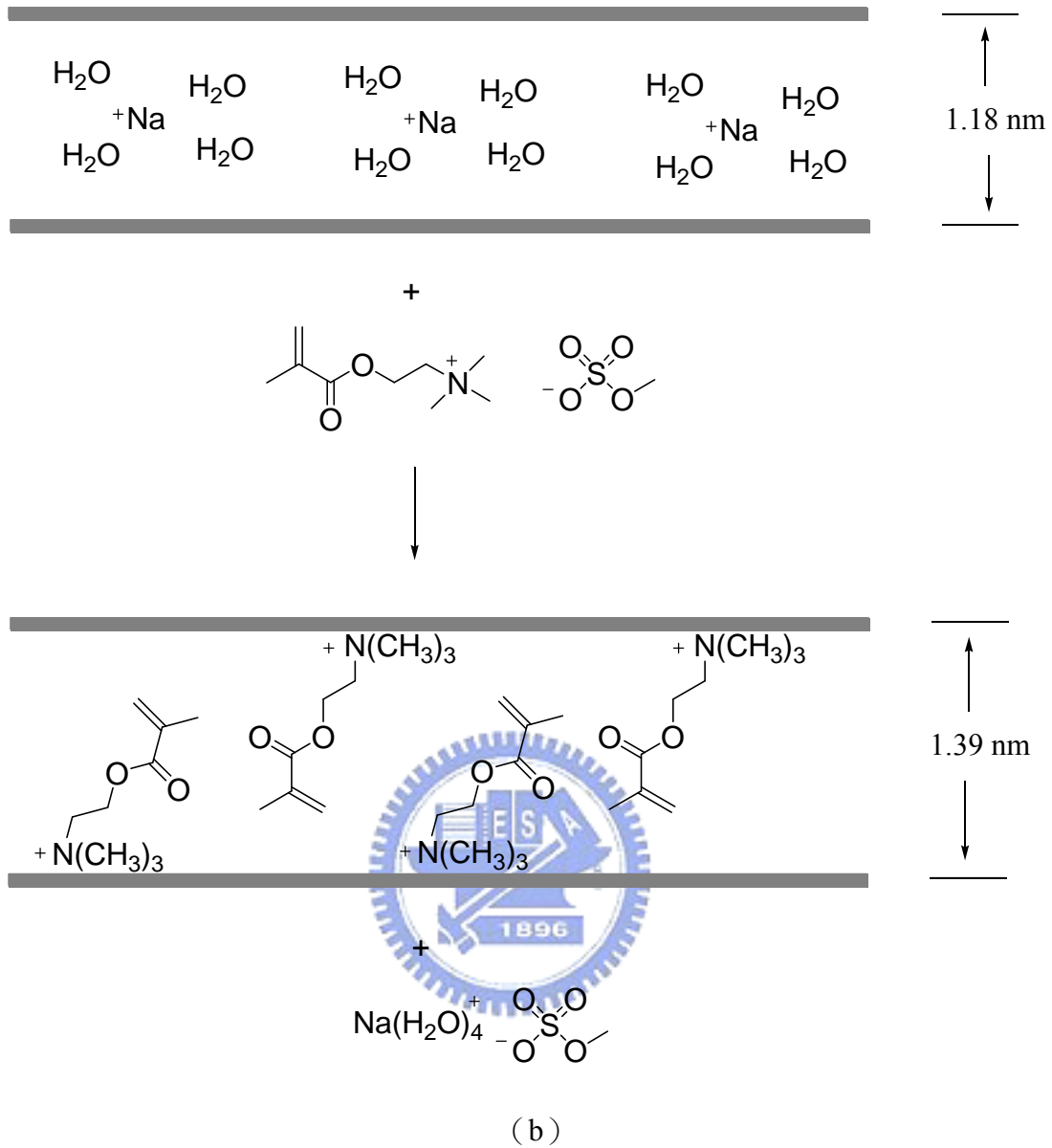


圖 4-6、(a) 有機改質劑 A 與 (b) 有機改質劑 B 插層至 MMT 中的示意圖。(續上  
頁)

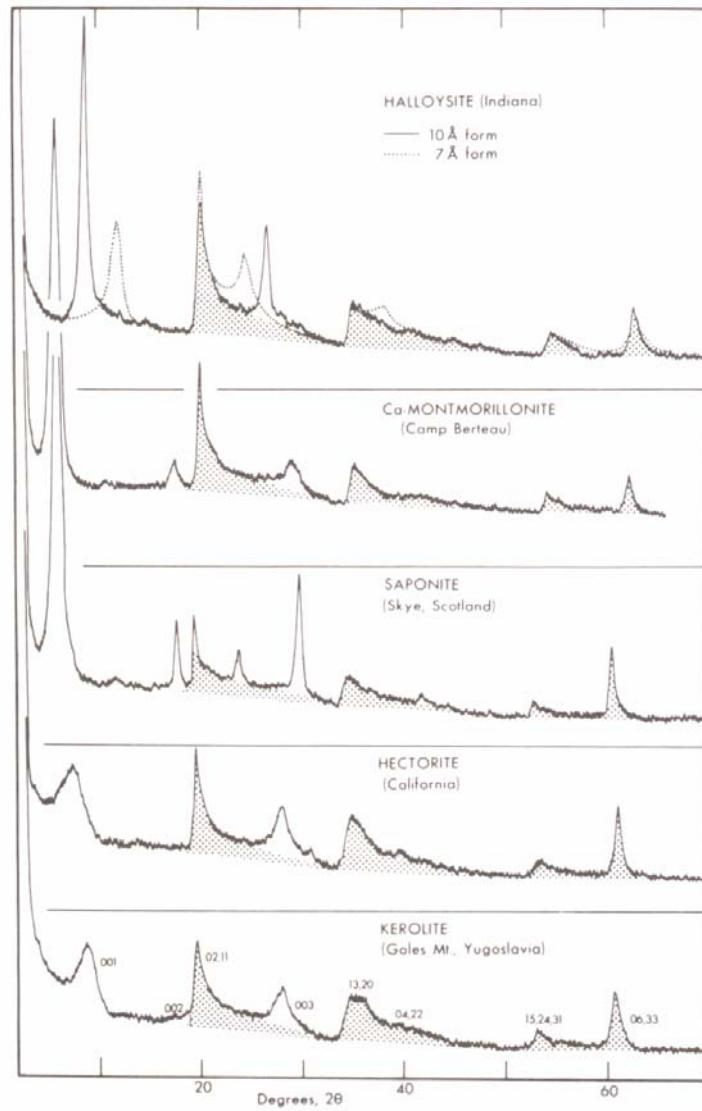


圖 4-7、埃洛石 (Halloysite) 0.7 和 1 nm 形式、三種蒙脫土 (鈣-蒙脫土 Ca-Montmorillonite)、皂石 (Saponite)、鋰皂石 (Hectorite)) 和無序滑石 (Kerolite) 的 XRD 圖譜。上面有陰影的部分是用來強調它們的結構相似性 [11]。

表 4-2、蒙脫土的  $hk0$  繞射的電子繞射資料[14]。

Hexagonal $hk$ indices	Ortho-hexagonal $hk$ indices	$I$ obs.	$d(\text{Å})$ obs.	$d(\text{Å})$ calc.
10	11; 02	(357)	4.50	4.50
11	13; 20	(177)	2.60	2.61
20	22; 04	n.d.	2.26	2.27
21	31; 15; 24	(138.5)	1.706	1.709
30	33; 06	(211)	1.503	1.408
22	26; 40	(113.9)	1.295	1.305
31	35; 17; 42	(85.7)	1.246	1.247
40	08; 44	(17.2)	1.124	1.124
32	37; 28; 51	(15.1)	1.033	1.031
41	19; 53; 46	(23.2)	0.977	0.972
50	55; 0,10	10.6	0.9023	0.901
33	39; 60	25.3	0.8662	0.865
42	2,10; 48; 62	15.2	0.8507	0.851
51	1,11; 57; 64	16.0	0.8066	0.8067
60	0,12; 66	13.2	0.7505	0.7490
43	3,11; 4,10; 71	4.3	0.7419	0.739
52	73; 59; 2,12	15.0	0.7204	0.719
61	1,13; 68; 75	12.8	0.6874	0.685
44	80; 4,12	n.o.		
70	77; 0,14;		{ 0.650 }	
53	82; 3,13; 5,11	13.3	{ 0.6453 }	0.642
62	2,14; 6,10; 84	1.0	0.6172	0.624
71	86; 79; 1,15	4.3	0.5967	0.597
54	5,13; 91; 4,14	3.3	0.5772	0.5773
63	93; 6,12; 3,15	4.5	0.5681	0.568
80	0,16; 88	0.7	0.558	0.562
72	2,16; 7,11; 95	1.8	0.5506	0.550
81	1,17; 8,10; 97	2.4	0.5204	0.527
55	5,15; 10,0	0.4	0.5205	0.523
64	10,2; 6,14; 4,16	4.2	0.5170	0.517
73	10,4; 7,13; 3,17	3.9	0.5070	0.507
90	0,18; 99	0.5	0.5045	0.500
82	8,12; 10,6; 2,18	2.8	0.4910	0.495
91	1,19; 9,11; 10,8	1.5	{ 0.4754 }	
65	11,3; 5,17; 6,16	1.5	{ 0.4719 }	0.472
74	4,18; 7,15; 11,3	1.5	0.4669	0.467

Data from normal beam transmission patterns of oriented films (Finch and MacEwan, not hitherto published).

Hexagonal indices based on  $a=5.18 \text{ Å}$ .

Ortho-hexagonal indices based on  $a=5.18 \text{ Å}$ ,  $b=\sqrt{3}a$ .

n.d.=not determined; n.o.=not observed.

Intensities in brackets are from X-ray photographs.



表 4-3、未改質蒙脫土的米勒指標 (00l)。

0	0	<i>l</i>	$2\theta$ 計算值 (°)	<i>d</i> 計算值 (nm)	$2\theta$ 實驗值 (°)	<i>d</i> 實驗值 (nm)
0	0	1	7.49	1.178	7.50	1.178
0	0	2	14.99	0.589	---	---
0	0	3	22.48	0.393	22.48	0.393
0	0	4	29.98	0.294	29.98	0.294
0	0	5	37.47	0.236	37.47	0.236

表 4-4、有機化蒙脫土 A 的米勒指標 (00l)。

0	0	<i>l</i>	$2\theta$ 計算值 (°)	<i>d</i> 計算值 (nm)	$2\theta$ 實驗值 (°)	<i>d</i> 實驗值 (nm)
0	0	1	6.35	1.391	6.35	1.392
0	0	2	12.70	0.696	---	---
0	0	3	19.05	0.464	19.05	0.464
0	0	4	25.40	0.348	25.40	0.348
0	0	5	31.75	0.278	31.75	0.278

表 4-5、有機化蒙脫土 B 的米勒指標 (00l)。

0	0	<i>l</i>	$2\theta$ 計算值 (°)	<i>d</i> 計算值 (nm)	$2\theta$ 實驗值 (°)	<i>d</i> 實驗值 (nm)
0	0	1	4.65	1.898	7.49	1.178
0	0	2	9.30	0.949	---	---
0	0	3	13.95	0.633	---	---
0	0	4	18.60	0.475	---	---
0	0	5	23.26	0.380	---	---

#### 4.2.2、蒙脫土有機改質分析

一般而言，黏土的熱重損失來自於層間吸附水和層內氫氧基的損失，由參考文獻[61]所述之黏土 DTG 曲線可得到蒙脫土層間吸附水損失約在 100 至 300°C 之間，而層內氫氧基的損失則在 500 至 1000°C，如圖 4-8 所示。

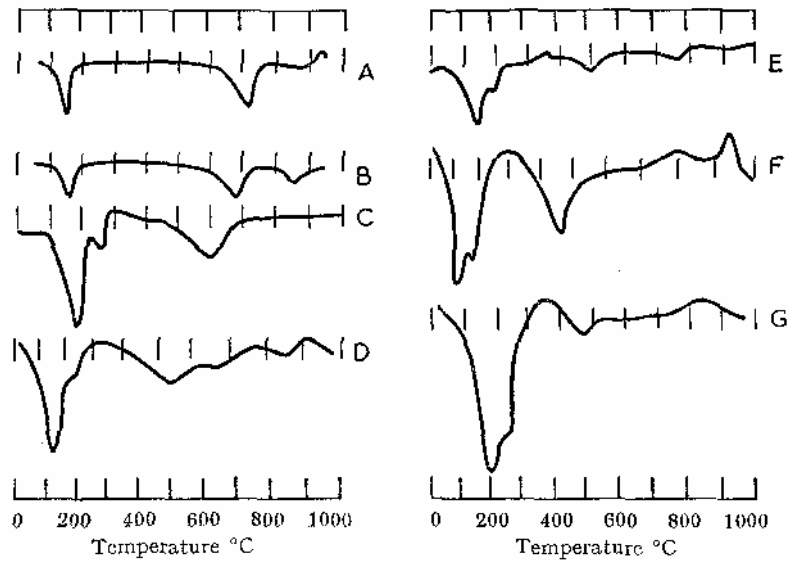


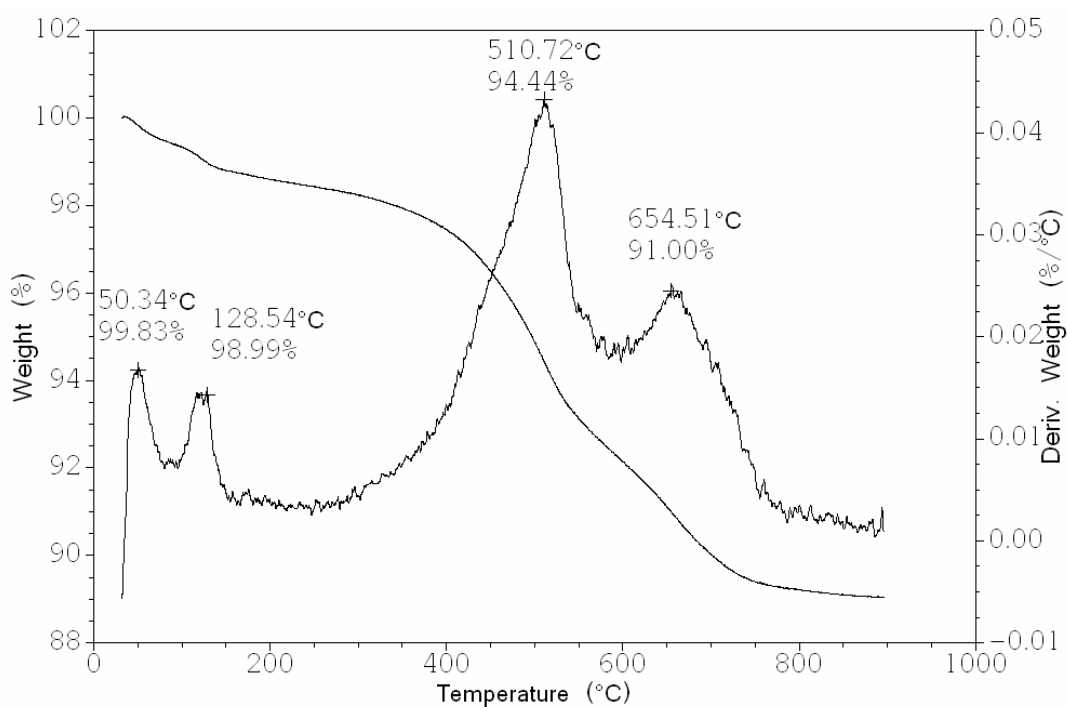
圖 4-8、Dioctahedral Smectites 系列的熱差曲線：A-蒙脫土，Clay Spur，美國懷俄明州；B-蒙脫土，Santa Rita，墨西哥；C-貝得石 (Beidellite)，Black Jack Mine，美國愛達荷州；D-貝得石，Beidell，美國科羅拉多州；E-綠脫石 (Nontronite)，Hoher Hagen，Göttingen，德國；F-綠脫石 (綠蛋白石，Chloropal)，Hungary；G-volkhonskoite, Groschlattengrün，德國。[61]

由圖 4-9(a)之 DTG 曲線可推知層間吸附水的損失在 50 和 128°C 出現，而層內的氫氧基損失的峰則出現在 510 和 654°C，我們試著由圖 4-9(b)和(c)的熱重分析結果與圖 4-9(a)比較希望能得到有機改質劑的含量，但因無法很準確判斷在 500°C 前的熱重損失是來自於層間吸附水或有機物的裂解而放棄此一方法。由於蒙脫土層間可交換離子為鈉離子，故我們改用 ICP 分析的方式定量鈉離子在有機改質反應前後的含量而推算出有機改質的量，由表 4-6 的結果可知鈉離子的含量由 4.423%分別經 HDTMA 和 MAOTMA 改質後減少至 858 和 217 ppm，故可知鈉離子幾乎達百分之

百被取代出來，即有機改質量幾乎達百分之百。

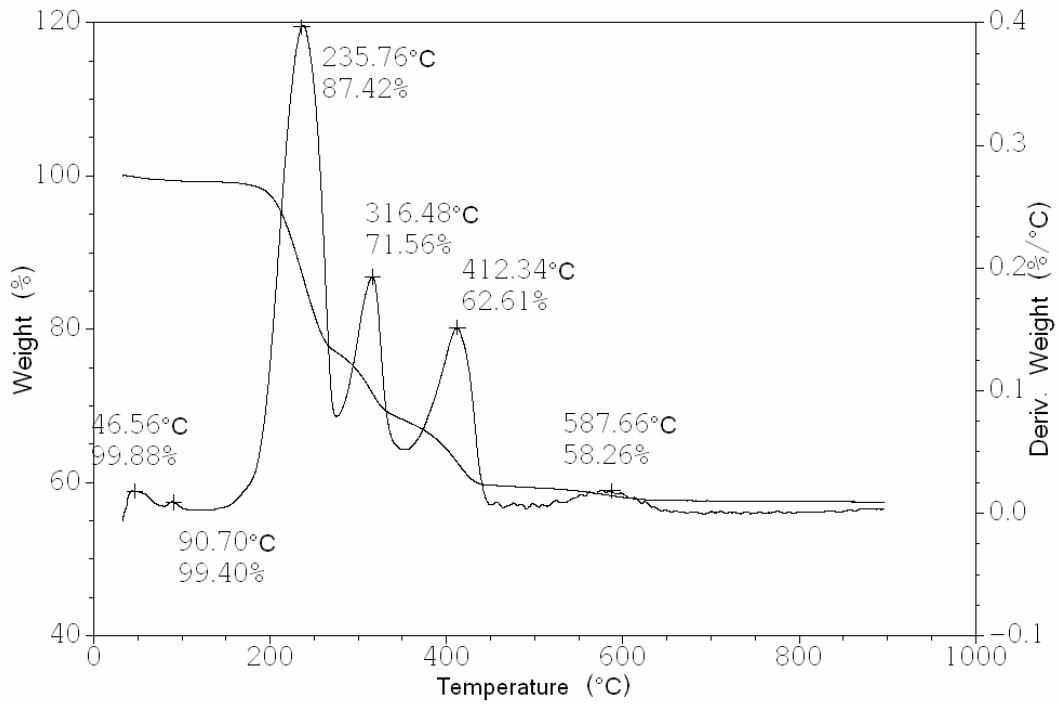
表 4-6、未改質蒙脫土、有機化蒙脫土 A 和 B 的 ICP-Mass 分析。

樣品編號	元素 \ 濃度	Na	Mg	Si	Al
	wt. %				
未改質蒙脫土		4.42	1.47	20.44	6.23
有機化蒙脫土 A		$8.58 \times 10^{-2}$	1.58	20.85	6.15
有機化蒙脫土 B		$2.17 \times 10^{-2}$	1.57	21.24	5.93

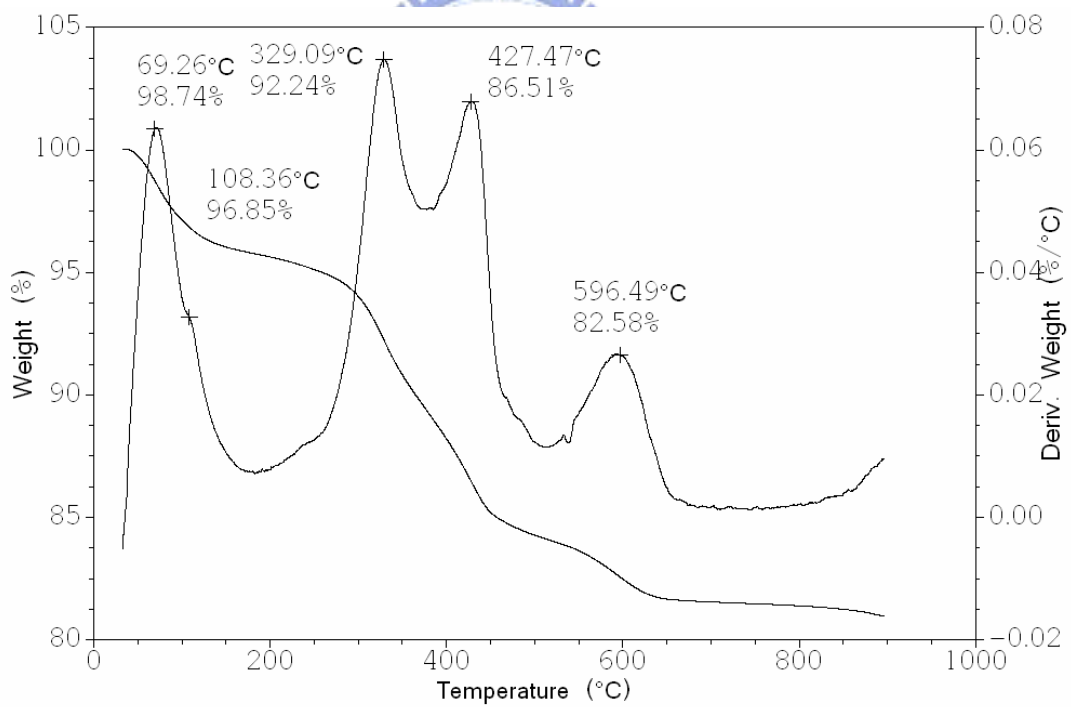


(a)

圖 4-9、熱重量損失和熱差曲線：(a) 未改質蒙脫土；(b) 有機化蒙脫土 A；(c) 有機化蒙脫土 B。(下頁續)



(b)



(c)

圖 4-9、熱重量損失和熱差曲線：(a) 未改質蒙脫土；(b) 有機化蒙脫土 A；(c) 有機化蒙脫土 B。(續上頁)

### 4.3、有機蒙脫土-環氧樹脂奈米複合材料之結構與性質分析

#### 4.3.1、XRD 分析

圖 4-10 與 4-11 分別為經不同粒徑銼珠研磨之有機蒙脫土 A-環氧樹脂與有機蒙脫土 B-環氧樹脂奈米複合材料試樣之 XRD 圖譜，由圖可知所有試樣在  $2\theta = 15$  至  $25^\circ$  之間皆有一寬廣的繞射峰，經由施瑞爾關係式 (Scherrer equation) 可計算出晶粒尺寸[60]：

$$\Delta 2\theta = \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (4-1)$$

(4-1) 式中  $\Delta 2\theta =$  繞射峰半高寬 (Half Maximum Line Breadth, FWHM)， $\lambda =$  X 射線的波長 (Cu  $K_\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$ )， $D =$  晶粒尺寸 (nm)， $\theta =$  繞射角 (Diffraction Angle)，結果如表 4-7 所示，所有的粒徑相同，半高寬也相近，故推測為同一種物質，且繞射峰的半高寬值很大，繞射峰呈高斯曲線分佈形態，與結晶性物質的尖銳繞射峰不同，故推測屬非晶物質繞射峰，比對圖 4-5 可知沒有相對應的晶面；我們並利用以下之結晶度公式求出結晶度：

$$\text{結晶度} = \frac{1 - \text{全部非晶峰的強度}}{100\% \text{完全非晶態標樣的的散射強度}} \times 100\%$$

由表 4-7 所列結晶度為 0% 而知此繞射峰屬於非晶態繞射峰。XRD 分析結果顯示無論銼珠粒徑與分散劑之種類為何，不同有機蒙脫土含量之奈米複合物試樣在  $2\theta$

$\approx 2.5^\circ \sim 10^\circ$ 之間都沒有顯波峰出現，而對照圖 4-5 可知  $2\theta = 2.5^\circ \sim 10^\circ$  為蒙脫土 (001) 面繞射峰可能出現的範圍，此表示環氧樹脂單體確實有進入有機蒙脫土層間才能有效地撐開蒙脫土層間，也就表示有機蒙脫土分散佳且可能已達脫層 (Exfoliation) 結構。部分高 MMT 含量 5BA05 和 5BB20 之試樣在低角度區出現繞射峰，其相對應的  $d$  值分別為 2.04 nm 和 1.44 nm，比未加入有機改質劑的蒙脫土層間 1.90 nm 和 1.39 nm 略微提升，可知環氧樹脂仍有插層至蒙脫土層間形成插層型 (Intercalation) 奈米複合物。

有機改質劑種類和銼珠粒徑對環氧樹脂單體進入蒙脫土層間的助益性差異在 XRD 分析結果較不易看出，本實驗方法亦參考既往研究使用磁石攪拌和超音波振盪進行蒙脫土之分散，其 XRD 結果如圖 4-12 所示，無論蒙脫土含量為何，其在  $2\theta = 2.5^\circ \sim 10^\circ$  之間均有明顯的繞射峰，此應對應蒙脫土的 (001) 面，故表示其只能達到插層奈米複合物，與使用銼珠研磨的結果 (見圖 4-10 與 4-11) 比較可知銼珠研磨確實能達到較佳的分散結果，而且使用磁石攪拌和超音波振盪分散的複合物試樣放置數天後即發生沉澱且相分離現象，但經銼珠研磨後形成穩定膠體狀態，沒有沉澱或相分離現象發生，此即表示磁石攪拌和超音波振盪只能讓有機化蒙脫土和環氧樹脂混合均勻，但經銼珠研磨後除了混合均勻外，也能幫助環氧樹脂單體進入有機化蒙脫土層間，有效地形成膨潤的形態。

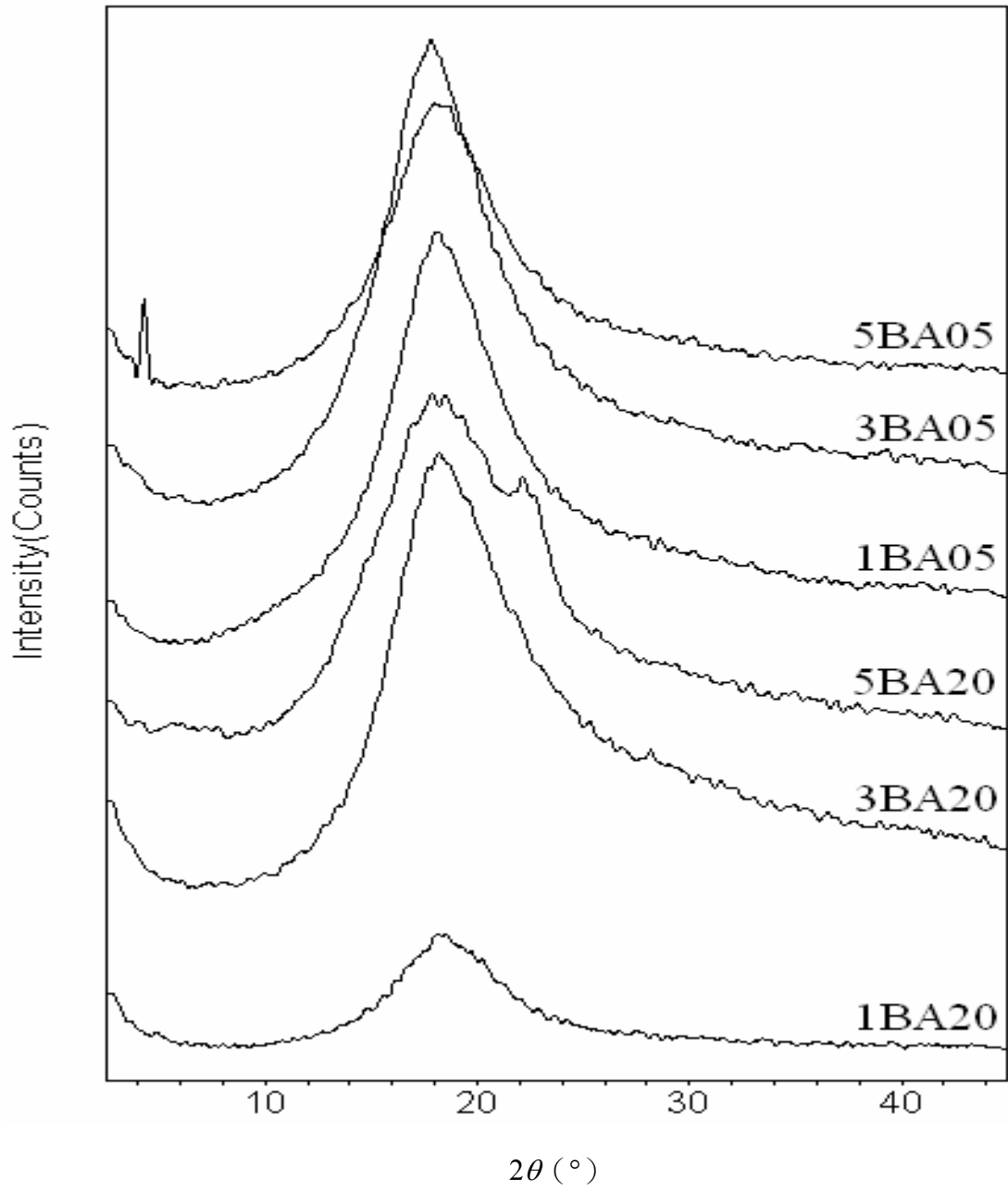


圖 4-10、經不同粒徑鉛珠研磨之有機蒙脫土 A-環氧樹脂試樣之 XRD 圖譜。

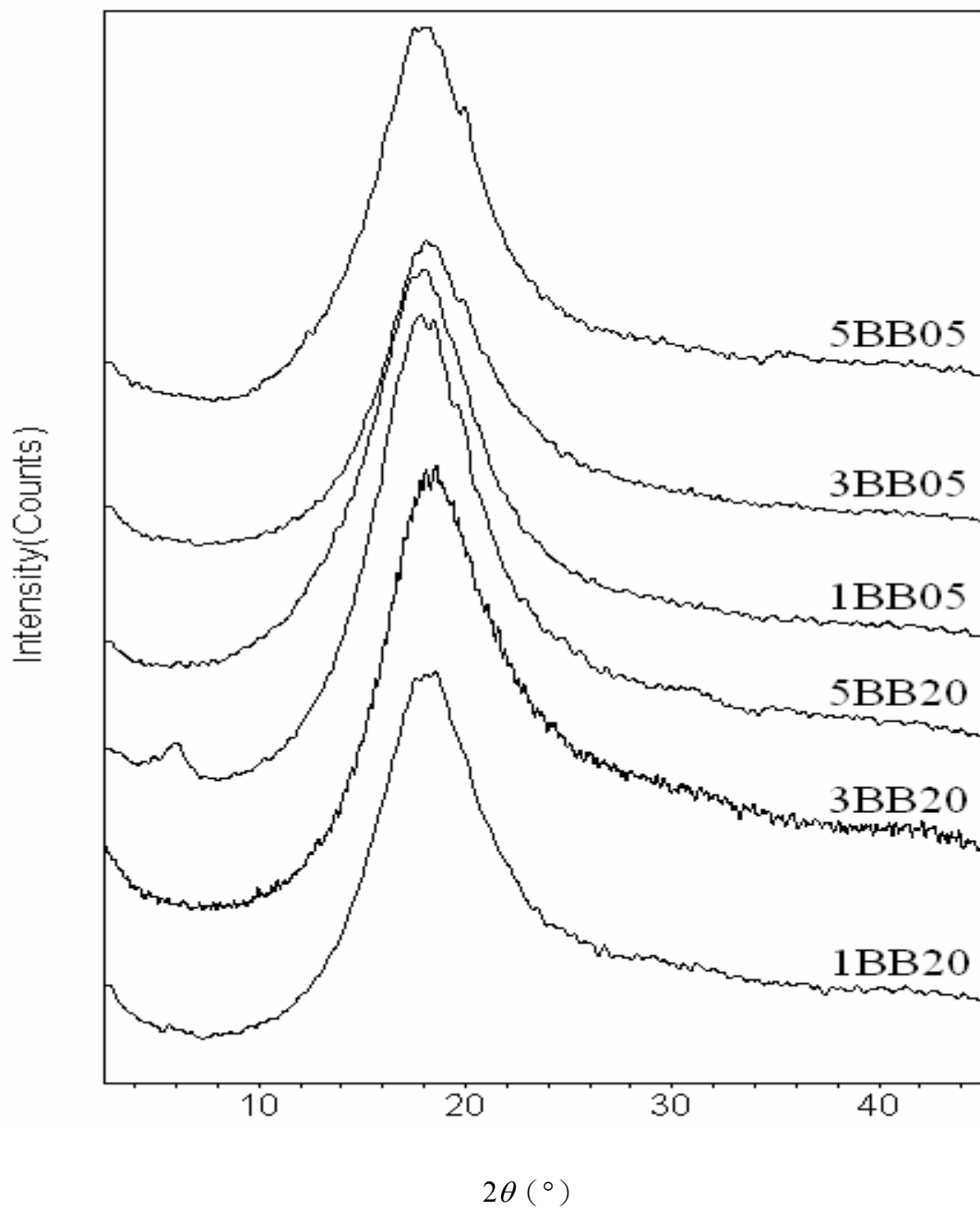


圖 4-11、經不同粒徑鉛珠研磨之有機蒙脫土 B-環氧樹脂試樣之 XRD 圖譜。



表 4-7、經不同粒徑鉛珠研磨之有機蒙脫土-環氧樹脂奈米複合物試樣之結晶度分析。

試樣	$2\theta$ (°)	$d$ (nm)	峰高	峰面積	積分強度	FWHM	$D$ (nm)	結晶度
1BA20	18.49	0.48	297	2154.2	100	6.05	1.3	0%
3BA20	17.96	0.49	922	6344.0	100	6.16	1.3	0%
5BA20	18.28	0.48	717	4873.8	100	6.07	1.3	0%
1BA05	17.99	0.49	1002	8767.6	100	6.23	1.3	0%
3BA05	17.33	0.51	1086	8213.7	100	6.10	1.3	0%
5BA05	17.56	0.50	691	5336.0	100	5.96	1.3	0.9%
	4.30	2.056	315	56.2	1.1	0.16	64	
1BB20	17.68	0.50	1144	9320.1	100	6.16	1.3	0%
3BB20	18.20	0.49	1238	8526.2	100	6.06	1.3	0%
5BB20	17.48	0.51	1447	12075.2	100	6.38	1.3	0.9%
	6.21	1.42	105	283.1	2.3	1.89	4.2	
1BB05	17.61	0.50	1175	9073.2	100	6.22	1.3	0%
3BB05	17.70	0.50	891	6961.8	100	6.20	1.3	0%
5BB05	17.79	0.50	1103	7768.5	100	6.00	1.3	0%

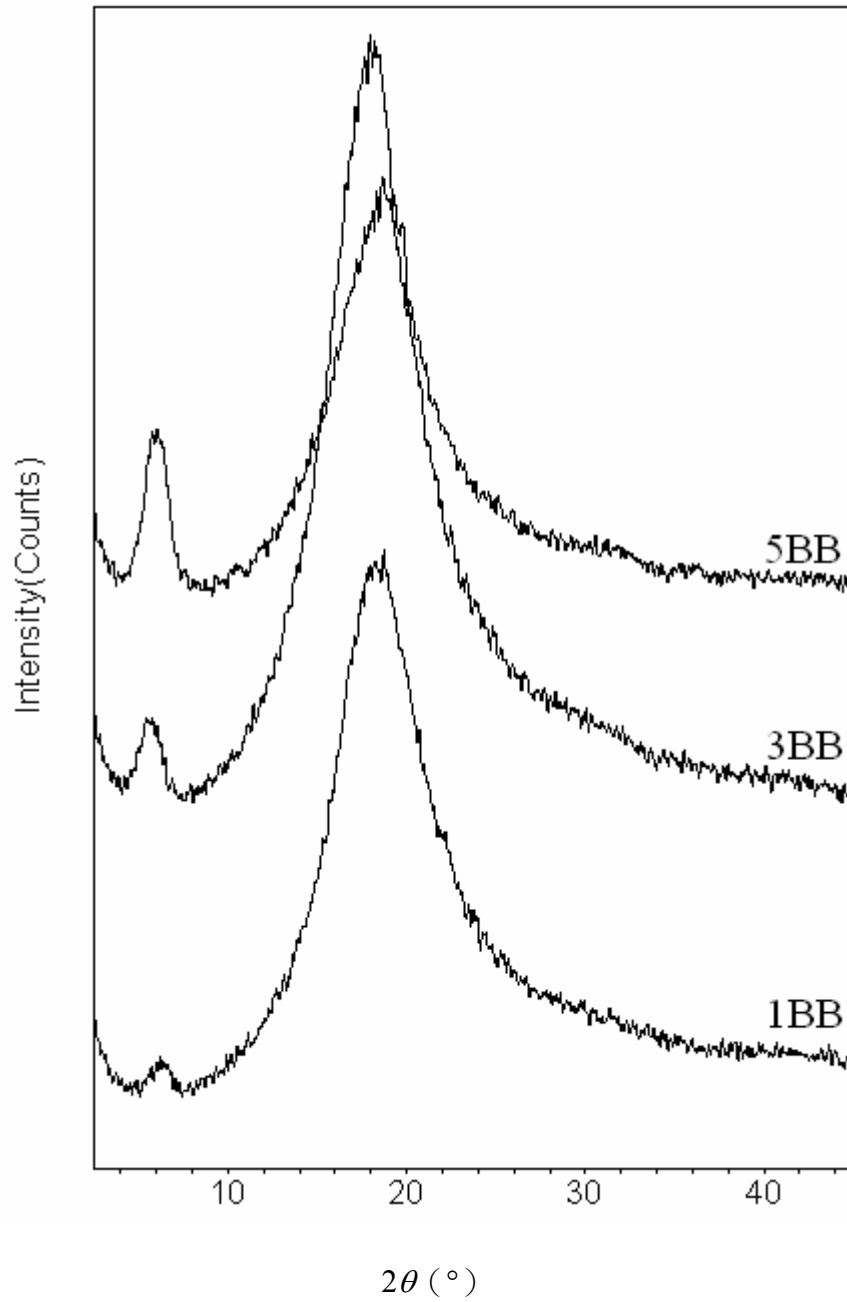


圖 4-12、經磁石攪拌和超音波振盪之有機蒙脫土 B-環氧樹脂試樣之 XRD 圖譜。

#### 4.3.2、TEM 分析

TEM 分析可獲得奈米複合材料試樣之內部微觀結構，本實驗以低倍率拍攝有機蒙脫土在環氧樹脂基材中的分散情況，以高倍率拍攝有機蒙脫土經環氧樹脂單體進

入層間聚合後其造成的分散形態。

圖 4-13 為 5BA20 之 TEM 影像，由圖 4-13 (a) 可知蒙脫土在環氧樹脂中分散均勻且無聚集的現象，蒙脫土片狀長約 200 nm，並以數片規則排列為一小單位形成長約 1  $\mu\text{m}$  均勻分散於聚合物中。圖右上角所附之電子擇區繞射圖 (Selected Area Electron Diffraction, SAED) 顯示複合材料試樣為非晶質結構，此證明蒙脫土在環氧樹脂中良好之分散，此亦與 XRD 結果相符合。圖 4-13 (b) 顯示圖 4-13 (a) 中蒙脫土區塊之高倍率影像，由其可知層間距平均約為 7 nm，圖中可看出以其以部分規則性的排列存在，應屬插層結構，但層間距已超過 XRD 繞射儀偵測極限，故無法測到其層間距。

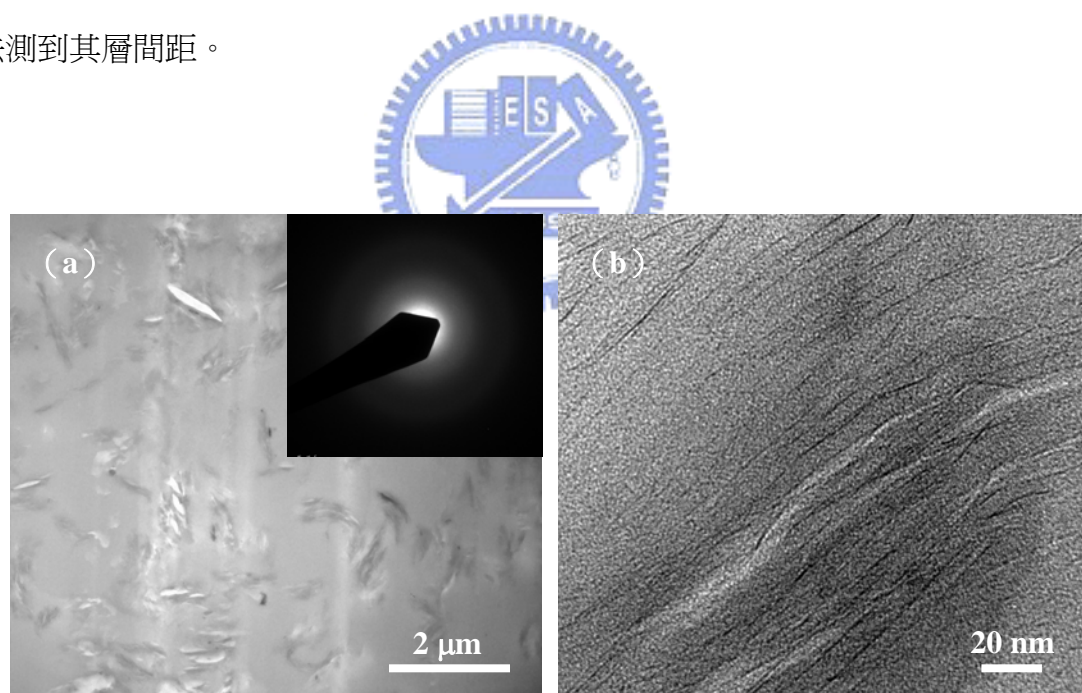


圖 4-13、5BA20 試樣之 (a) 低倍率與 (b) 高倍率 TEM 影像。

圖 4-14 為 5BA05 之 TEM 影像，圖 4-14 (a) 可知經小粒徑銼珠之研磨亦可獲得分散均勻且無聚之蒙脫土區塊，蒙脫土片狀長約 200 nm，並以數片規則排列為一

小單位形成長約  $1\ \mu\text{m}$  均勻分散於聚合物中。但由圖 4-14 (b) 可知小粒徑鉛珠研磨之試樣平均層間距變化較大，約為 3.5 (圖左上方) 至 10 nm (圖中央)，圖左上角可看到少數以二片相距約 2 nm 的蒙脫土，故 XRD 分析仍可觀察到繞射峰，因其數片形成小單位，故屬插層結構。

由圖 4-13 和圖 4-14 可知蒙脫土以數片規則排列形成小單位分散均勻，形成小單位原因推測與改質劑有關，改質劑的長碳鏈結構撐開層間距，使聚合物單體易進入蒙脫土層間，且改質劑為有機物，與聚合物單體相容性較佳而使其每一片狀間存在一定距離，但由於改質劑無其它官能基可與聚合物單體作用，故使其無法與網狀聚合物鍵結，故較具規則性。由圖中可知利用鉛珠研磨確實能幫助分散均勻，而在小粒徑鉛珠研磨下所形成的小單位面積較小，此應與鉛珠互相碰撞時鉛珠間的空隙較小所致。

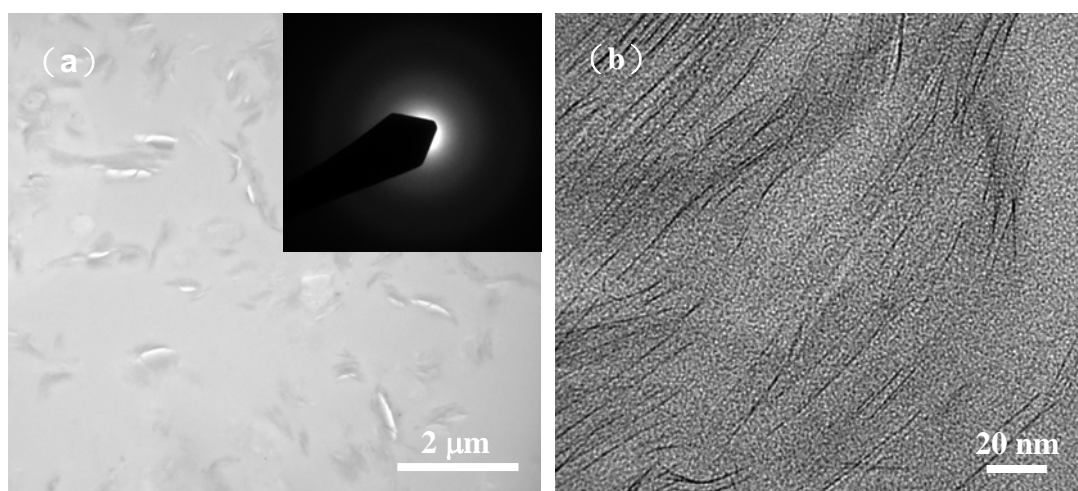


圖 4-14、5BA05 試樣之 (a) 低倍率與 (b) 高倍率 TEM 影像。

圖 4-15 為 5BB20 之 TEM 影像，由圖 4-15 (a) 可知蒙脫土在環氧樹脂中分散均勻且無聚集的現象。圖右上角所附之 SAED 顯示複合材料試樣為非晶質結構，此證明蒙脫土在環氧樹脂中良好之分散。圖 4-15 (b) 顯示圖 4-15 (a) 中蒙脫土區塊之高倍率影像，圖中可看到部分以數片形成一小單位，部分以單片存在，其在環氧樹脂中分散均勻，由於其小單位中蒙脫土層間距較小，故 XRD 仍可觀察到繞射峰，由圖可知蒙脫土以部分插層、部分脫層結構存在。

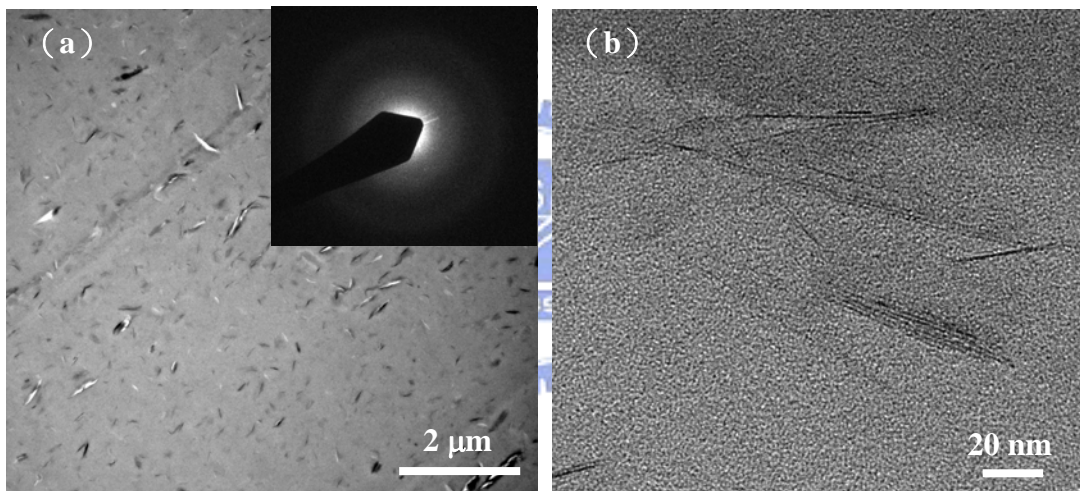


圖 4-15、5BB20 試樣之 (a) 低倍率與 (b) 高倍率 TEM 影像。

圖 4-16 為 5BB05 之 TEM 影像，由圖 4-16 (a) 可知蒙脫土在環氧樹脂中分散均勻且無聚集的現象且無數片形成的小單位存在。圖右上角所附之 SAED 圖顯示複合材料試樣為非晶質結構，此證明良好之蒙脫土在環氧樹脂中良好之分散。圖 4-16 (b) 顯示圖 4-16 (a) 中蒙脫土區塊之高倍率影像，圖中可看到蒙脫土以單片無序存在，其在環氧樹脂中分散均勻，故 XRD 在  $2\theta = 2.5$  至  $10^\circ$  沒有繞射峰存在，此屬



脫層結構。

由圖 4-15 和圖 4-16 可知蒙脫土在環氧樹脂中的分散形態應與改質劑有關，因改質劑具有的官能基若與聚合物單體官能基作用，即改質劑參與網狀聚合則會使破壞蒙脫土規則排列的層狀結構，而以單層分散在環氧樹脂中，其沒有方向性和規則性，也不會有數片形成小單位的現象，較易達到脫層的形態。比較圖 4-15 和圖 4-16 可知利用小粒徑和大粒徑銼珠研磨都能達到分散均勻的目的，但在大粒徑銼珠研磨下仍有小部分形成的小單位，因而蒙脫土在奈米複合物中為部分插層部分脫層狀態，此應與銼珠互相碰撞時銼珠間的空隙較大所致；而小粒徑銼珠研磨不易有小單位存在，故呈現完全脫層的形態。

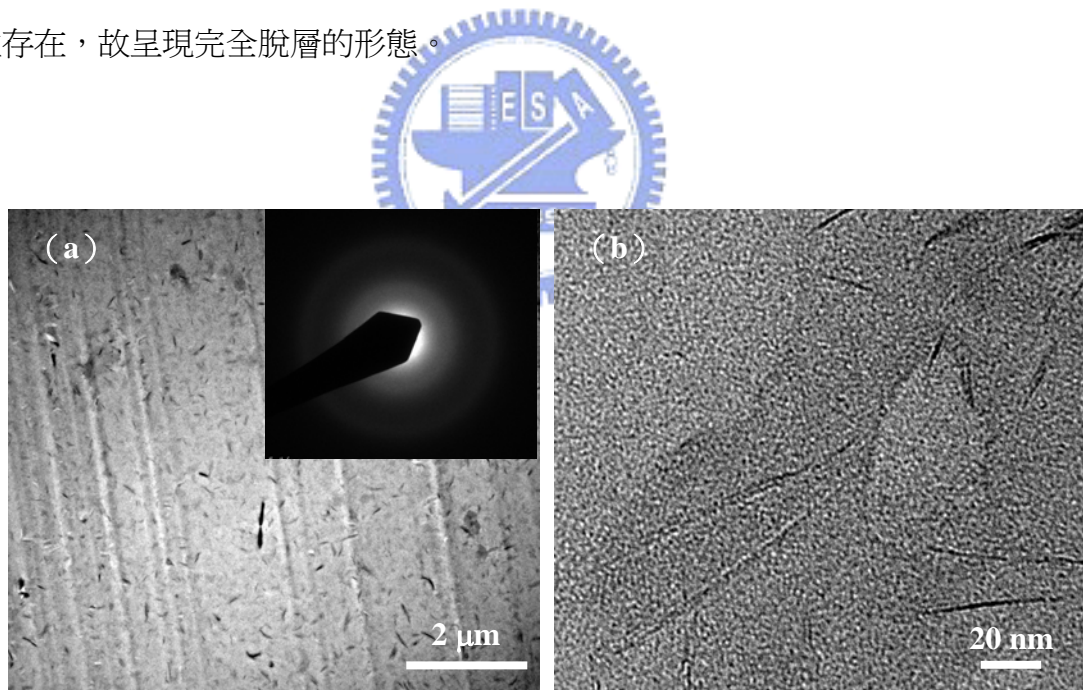


圖 4-16、5BB05 試樣之 (a) 低倍率與 (b) 高倍率 TEM 影像。

### 4.3.3、TGA 分析

TGA 分析儀可獲得到試樣之熱穩定性質。本實驗取 5 wt.%熱重損失對應之溫度

時為  $T_d$  點，由 DTG 圖可得到最大降解速率的溫度  $T_{max}$  (Temperature at Maximum Degradation Rate)，並取 900°C 之對應重量為殘餘量。

表 4-8 為樹脂基材和經不同粒徑銼珠研磨之有機蒙脫土-環氧樹脂的奈米複合物之  $T_{max}$ 、 $T_d$  和殘餘量之表列 (原始數據圖請參見附錄圖 A-1 至 A-4)。由 TGA 分析可得純環氧樹脂基材其  $T_d$  點為 232.83°C，當加入 1、3 與 5 wt.% 之有機化蒙脫土 A 並經 2 mm 粒徑銼珠研磨試樣之  $T_d$  點分別上升至 276.40°C (增加約 43°C)、271.63°C (增加約 39°C) 與 258.91°C (增加 26°C)；加入 1、3 與 5 wt.% 之有機化蒙脫土 A 並經 0.5 mm 粒徑銼珠研磨之試樣  $T_d$  點則分別上升至 265.99°C (增加約 33°C)、269.62°C (增加約 36°C) 與 254.14°C (增加 21°C)；加入 1、3 與 5 wt.% 之有機化蒙脫土 B 並經 2 mm 粒徑銼珠研磨後，試樣之  $T_d$  點分別上升至 266.92°C (增加約 34°C)、245.41°C (增加約 13°C) 與 247.20°C (增加 14°C)；加入 1、3 與 5 wt.% 之有機化蒙脫土 B 並經 0.5 mm 粒徑銼珠研磨之試樣  $T_d$  點則分別上升至 252.07°C (增加約 19°C)、246.40°C (增加約 13°C) 與 256.47°C (增加 23°C)。

以上結果顯示加入蒙脫土均有助熱穩定性之增強，但其效益沒有隨其含量無一定之比例關係，可能是因為蒙脫土的薄板結構能有效阻隔揮發性物質的擴散因而減少熱重損失而提高  $T_d$  點，但由 XRD 的結果可知愈少量的蒙脫土其分散較易且易達脫層結構，蒙脫土的含量愈多其分散較不易，故增加熱穩定性的能力反而沒有含量少的強。其中不同銼珠粒徑對相同物質 5AB20 和 5AB05 的  $T_d$  結果影響不大，推測此不同粒徑的銼珠研磨對幫助蒙脫土在聚合物中的分散性都具有一定的效果，但不

同物質之間的  $T_d$  點卻略有差異，推測原因是由於 TGA 分析是在氮氣中進行，故為非氧化裂解，而有機改質劑 A 為帶長碳鏈的官能基，其不易有揮發性物質產生，但有機改質劑 B 為帶有丙烯酸酯的官能基，其在高溫下易裂解產生  $\text{CO}_2$  等揮發性物質，故有機改質劑 B 所製的奈米複合物其  $T_d$  較低。另，大粒徑之銼珠研磨之試樣有較佳熱穩定性增強作用可能是因為粒徑較大的銼珠具有較大的動量，研磨過程中使得環氧樹脂具較大的慣性運動而較易進入蒙脫土層間。

表 4-8 亦顯示所有試樣之  $T_{max}$  點相差不大，純環氧樹脂基材其最大降解速率為  $1.787\%/\text{°C}$ ，在加入 1、3 和 5 wt.% 有機化蒙脫土 A 後並經 2 mm 粒徑銼珠研磨後，最大降解速率分別為 1.705、1.451 和  $1.187\%/\text{°C}$ ；加入 1、3 與 5 wt.% 之有機化蒙脫土 A 並經 0.5 mm 粒徑銼珠研磨之試樣最大降解速率分別為 1.547、1.438 和  $1.209\%/\text{°C}$ ；加入 1、3 和 5 wt.% 有機化蒙脫土 B 後並經 2 mm 粒徑銼珠研磨後，最大降解速率分別為 1.601、1.084 和  $1.103\%/\text{°C}$ ；加入 1、3 和 5 wt.% 有機化蒙脫土 B 後並經 0.5 mm 粒徑銼珠研磨後，最大降解速率分別為 1.545、1.098 和  $1.174\%/\text{°C}$  由此可知加入蒙脫土可減緩環氧樹脂基材熱裂解的速率，推測原因來自於蒙脫土分散均勻且其薄板片狀結構對於阻隔揮發性物質擴散具有一定的功效，加上蒙脫土本身屬無機物，其裂解溫度甚高，故可達到降低熱裂解速率的效果。



表 4-8、環氧樹脂基材與經不同粒徑銼珠研磨之有機蒙脫土-環氧樹脂奈米複合物試

樣 TGA/DTG 在氮氣下的分析結果。

試樣	$T_d$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	殘餘量 (% , at 900°C)
B	232.83	366.01	1.871
1BA20	276.40	363.89	3.149
3BA20	271.63	368.71	4.282
5BA20	258.91	369.01	5.215
1BA05	265.99	367.06	3.498
3BA05	269.62	363.65	3.601
5BA05	254.14	366.11	4.042
1BB20	266.92	371.95	3.684
3BB20	245.41	355.55	6.188
5BB20	247.20	363.05	7.305
1BB05	252.07	360.47	4.382
3BB05	246.40	362.11	6.370
5BB05	256.47	363.60	9.057

#### 4.3.4、TMA 分析

TMA 主要是用來量測試片在不同溫度下的尺寸變化，熱膨脹係數 (CTE) 的定義為：

$$CTE = \frac{dL}{dT} \frac{1}{L_0}$$

$L_0$  為試片的原始長度， $dL/dT$  為長度對溫度的微分量。熱膨脹係數跟固體內鍵結強度有關，通常強鍵結會導致較低的熱膨脹。TMA 除了可提供 CTE 數據之外，也可由 TMA 分析的圖形變化得到  $T_g$  點。

表 4-9 為樹脂基材和和經不同粒徑銼珠研磨之有機蒙脫土-環氧樹脂的奈米複合

物的 CTE 和  $T_g$  點表列（原始數據圖請參見附錄圖 A-5 至 A-8）。由 TMA 分析可得純環氧樹脂基材其熱膨脹係數為 75.87 ppm/°C，當加入 1、3 與 5 wt.%之有機化蒙脫土 A 並經 2 mm 粒徑銼珠研磨後，試樣之 CTE 分別為 66.10、61.70和 53.84 ppm/°C；加入 1、3 與 5 wt.%之有機化蒙脫土 A 並經 0.5 mm 粒徑銼珠研磨後，試樣之 CTE 分別為 53.05、53.55 和 52.03 ppm/°C；加入 1、3 與 5 wt.%之有機化蒙脫土 B 並經 2 mm 粒徑銼珠研磨後，試樣之 CTE 分別為 45.51、42.08 和 42.00 ppm/°C；當加入 1、3 與 5 wt.%之有機化蒙脫土 B 並經 0.5 mm 粒徑銼珠研磨後，試樣之 CTE 分別為 48.92、42.68 和 41.25 ppm/°C。

表 4-9、樹脂基材和經不同粒徑銼珠研磨之有機蒙脫土-環氧樹脂的奈米複合物試樣之 TMA 分析結果。

試樣	CTE (ppm/°C, $T_g$ 前)	CTE (ppm/°C, $T_g$ 後)	$T_g$ (°C)
B	75.87	172.2	119.4
1BA20	66.10	153.3	114.7
3BA20	61.70	188.1	114.8
5BA20	53.84	155.1	110.38
1BA05	53.05	125.7	110.69
3BA05	53.55	150.7	115.46
5BA05	52.03	159.5	112.04
1BB20	45.51	120.8	113.56
3BB20	42.08	139.1	112.55
5BB20	42.00	100.1	110.12
1BB05	48.92	137.8	112.17
3 BB05	42.68	149.6	111.22
5 BB05	41.25	171.1	114.33

上述之結果顯示添加有機蒙脫土後試樣之 CTE 皆明顯下降，且 CTE 下降之程度隨著有機蒙脫土含量之增加而增加，吸附在有機蒙脫土 A 的改質劑為帶長碳鏈官能基，無法參與環氧樹脂的交連反應，但有機蒙脫土在環氧樹脂聚合後被環氧樹脂的網狀結構固定住，而蒙脫土的薄板片狀結構增強了環氧樹脂的強度而使 CTE 下降，故蒙脫土含量愈多則 CTE 下降愈多，而吸附在有機蒙脫土 B 的改質劑為帶有丙烯酸酯的官能基，其伴隨光硬化過程中 ITX 產生的自由基與 SR379 的丙烯酸酯官能基作用而參與環氧樹脂的交連反應，故此鍵結也成了有機和無機物之間的連結，因其直接參與交連反應故增強整個奈米複合物內的鍵結強度而使得含有有機蒙脫土 B 的奈米複合物的膨脹係數明顯下降很多。

表 4-9 亦顯示試樣之  $T_g$  點變化不大， $T_g$  點描述高分子在加溫過程由玻璃態轉移至橡膠態的相變化，其有一小段的溫度分佈，而由於環氧樹脂為網狀交連聚合物，其轉換至橡膠態時其流動性較不明顯，而有機蒙脫土不論種類和不同粒徑銼珠研磨下其混於環氧樹脂中都分散均勻且由於有機改質劑的存在促進無機物與有機物的相容性，而有機蒙脫土的含量相較於環氧樹脂為微量存在，故蒙脫土的存在對環氧樹脂的網狀交連影響不大，因而其  $T_g$  點變化不大。

對添加有機蒙脫土 A 之試樣而言，經 0.5 mm 粒徑銼珠研磨後所製成的奈米複合物之 CTE 較小，由 TEM 結果得知經粒徑大銼珠研磨後其數片蒙脫土形成的小單位較大，原因是因為銼珠碰撞瞬間銼珠間的空隙較大而允許較大的小單位存在，而小粒徑銼珠研磨後的小單位較小，但如前所述，有機蒙脫土 A 的改質劑不參與環氧

樹脂的交連反應，而是固定在交連的環氧樹脂中，故小單位愈小則小單位數量愈多，故其分佈的面積愈大，加強效果較佳，故 CTE 下降較多。

對添加有機蒙脫土 B 之試樣而言，改變研磨鋁珠粒徑對奈米複合物的 CTE 則無明顯影響，由於吸附有機蒙脫土 B 的改質劑所帶官能基可參與交連反應，且由 TEM 結果得知有機蒙脫土 B 形成的小單位較小且較不明顯，故鋁珠粒徑對 CTE 的影響不明顯。

#### 4.3.5、光穿透度分析

試樣之光穿透度係利用 UV-Vis 光譜儀量測奈米複合物試樣在可見光範圍（波長 400 至 700 nm，原始數據圖請參見附錄圖 A-9 至 A-12）的透明度，並取人眼最靈敏的波長 550 nm 對應之數值做為試樣之光穿透度值如表 4-10 所列，由表可知未添加有機蒙脫土的環氧樹脂基材光穿透度約為 91.7%，隨著蒙脫土的含量增加，光穿透度下低，但維持在 80%以上；不同粒徑鋁珠研磨對光穿透度影響亦甚微，蒙脫土的含量是影響試樣光穿透度數值的最大因素，推測原因是因為不同粒徑鋁珠研磨對蒙脫土分散均勻能力都達到相當的程度而使得所有試樣中蒙脫土都沒有聚集現象，故不同鋁珠粒徑研磨對光穿透度沒有太大的影響力；而奈米複合物中蒙脫土以薄板片狀的結構均勻分散於環氧樹脂中，當蒙脫土含量愈多時，薄板片狀數量愈多則對光穿透的阻隔就會愈多，故蒙脫土含量對光穿透度影響較大。

表 4-10、未添加蒙脫土與經不同粒徑銼珠研磨之複合材料試樣之光穿透度。

試樣	光穿透度（%，波長 = 550 nm）
B	91.7
1BA20	84.5
3BA20	83.1
5BA20	81.3
1BA05	85.6
3BA05	84.1
5BA05	84.2
1BB20	84.4
3BB20	83.4
5BB20	79.6
1BB05	88.2
3BB05	86.3
5BB05	79.3



#### 4.3.6、黏著性分析

表 4-11 與圖 4-17 分別為樹脂基材與含 5 wt.%蒙脫土經不同粒徑銼珠研磨之奈米複合物試樣在玻璃上之平均黏著強度與黏著強度分析變異比較；因試片頗多，故挑選蒙脫土含量最多的試片進行試驗，而挑選蒙脫土含量最多的試樣是由於與玻璃的黏著性主要來自於環氧樹脂的氫氧基與玻璃的氫氧基作用，而蒙脫土的改質劑並無氫氧基的存在，故對與玻璃的黏著性無任何助益，若蒙脫土在聚合物中分散不均的話反而會有降低黏著性的可能性存在。有機蒙脫土之添加會導致奈米複合物之黏著強度下降，但其數值仍在  $100 \text{ kg/cm}^2$  之範圍，因此應不致影響其應用性質；銼珠粒徑對黏著強度之影響不大，其原因可能為不同粒徑銼珠的研磨都達到讓大部分的有機蒙脫土在環氧樹脂單體中分散均勻的效果。

表 4-11、樹脂基材與含 5 wt.%蒙脫土經不同粒徑鉛珠研磨之奈米複合物試樣在玻璃上之平均黏著強度。

	平均黏著強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
B	135.31
5BA20	124.84
5BA05	128.45
5BB20	118.36
5BB05	98.66

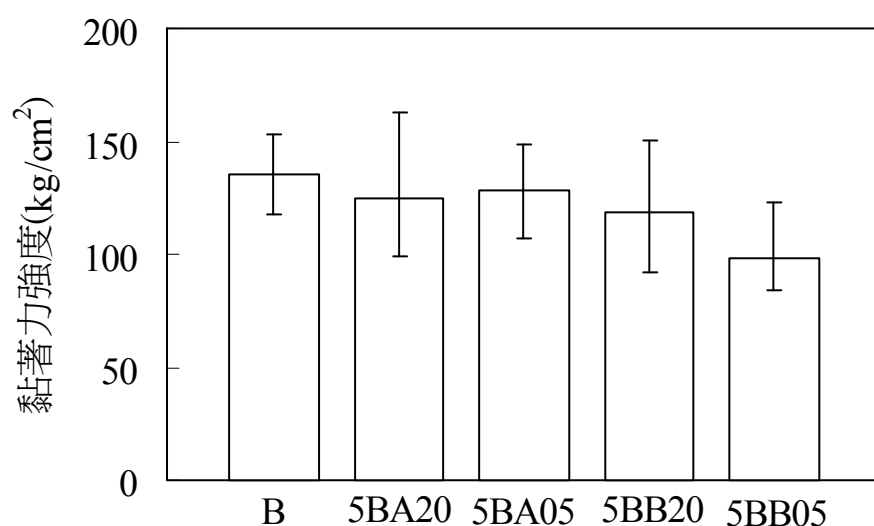


圖 4-17、樹脂基材與含 5 wt.%蒙脫土經不同粒徑鉛珠研磨之奈米複合物試樣在玻璃上之黏著強度分析變異比較。

經由以上分析結果可知使用有機改質劑 B 所得到的奈米複合物 5BB05 幾乎達到完全脫層的效果，且其尺寸安定性極佳，熱穩定性提升，透光性和黏著性在 MMT 含量 5 wt.%時仍保持一定的水準，對奈米複合物整體之性質與結構之改善效果較有機改質劑 A 為佳。

而以 0.5 mm 和 2 mm 粒徑鋨珠研磨都能獲得不錯的分散效果，而以 0.5 mm 粒徑鋨珠研磨可得到接近完全脫層的分散效果，整體性質改善亦佳，故奈米複合物之製備以小粒徑鋨珠研磨為較佳之選擇。



## 第五章

### 結 論

本實驗以二種四級胺鹽 HDTMA 和 MAOTMA 改質蒙脫土（分別稱為有機蒙脫土 A 與 B），XRD 分析顯示蒙脫土層間距由改質前的 1.18 nm 分別增加至 1.90 和 1.39 nm，ICP-MASS 分析可知蒙脫土層間可交換的鈉離子幾乎完全被取代出來。本實驗並以行星式研磨方法製備含有機改質蒙脫土和環氧樹脂之光硬化奈米複合物，TEM 分析顯示含有機蒙脫土 A 的奈米複合物為部份插層、部分脫層結構，而含有機蒙脫土 B 的奈米複合物則依研磨銼珠粒徑之差異分別得到部分插層、部分脫層和幾乎完全脫層的結構；TMA 分析顯示奈米複合物之熱膨脹係數皆下降，而添加有機蒙脫土 B 下降較多（最佳結果：試樣 5BB05，75.87 ppm/°C → 41.25 ppm/°C），TGA 所得到數據也顯示奈米複合物之熱裂解溫度皆提升，但以添加有機蒙脫土 A 的提升效果較多（最佳結果：試樣 1BA20，232.83°C → 276.40°C），而透光度和黏度則於摻混有機蒙脫土後改變不大；總括來說，以含有機蒙脫土 B 之奈米複合物之物理性質與結構改善較佳。

本實驗以 0.5 和 2 mm 粒徑銼珠進行行星式分散研磨，XRD 分析顯示其較傳統的超音波/磁石攪拌有更好的分散效果，TEM 分析顯示以小粒徑銼珠研磨之分散結果與尺寸安定性之改善較佳，雖 TGA 分析顯示大粒徑銼珠研磨可獲得較佳之熱裂解溫度改善，整個而言，小粒徑銼珠研磨為製備奈米複合物之較佳選擇。



## 參考文獻

1. Yu-Qing Zhang, Joong-Hee Lee, Han-Jong Jang and Chang-Woon Nah, "Preparing PP/Clay Nanocomposites using a swelling agent", *Compos. Part. B-Eng.*, **35**(2004), p.133-138.
2. M. Hussain, R. J. Varley, Z. Mathys, Y. B. Cheng, and G. P. Simon, "Effect of Organo-Phosphorus and Nano-Clay Materials on the Thermal and Fire Performance of Epoxy Resins", *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**(2004), p.1233-1253.
3. Kazuhisa Yano, Arimitsu Usuki, and Akane Okdad, "Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid Films", *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **35**(1997), p.2289-2294.
4. M. Hussain and G. P. Simon, "Fabrication of Phosphorus-Clay Polymer Nanocomposites for Fire Performance", *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**(2003), p.1471-1475.
5. Chenggang Chen and David Curliss, "Preparation, Characterization, and Nanostructural Evolution of Epoxy Nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**(2003), p.2276-2287.
6. A. J. Kinloch and A. C. Taylor, "Mechanical and Fracture Properties of Epoxy/Inorganic Micro- and Nano-Composites", *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**(2003), P.1439-1441.
7. Arimitsu Usuki, Masaya Kawasumi, Yoshitsugu Kojima, Akane Okada, Toshio Kurauchi and Osami Kamigaito, "Swelling Behavior of Montmorillonite Cation Exchanged for  $\omega$ -amino acids by  $\epsilon$ -caprolactam", *J. Mater. Res.*, **8**(5)(1993), p.1174-1178.
8. Arimitsu Usuki, Yoshitsugu Kojima, Masaya Kawasumi, Akane Okada, Yoshiaki Fukushima, Toshio Kurauchi and Osami Kamigaito, "Synthesis of nylon 6-clay hybrid", *J. Mater. Res.*, **8**(5)(1993), p.1179-1184.
9. Yoshitsugu Kojima, Arimitsu Usuki, Masaya Kawasumi, Akane Okada, Yoshiaki Fukushima, Toshio Kurauchi and Osami Kamigaito, "Mechanical Properties of Nylon 6-Clay Hybrid", *J. Mater. Res.*, **8**(5)(1993), p.1185-1189.
10. Y. Kojima, K. Fukumori, A. Usuki, A. Okada and T. Kurauchi, "Gas Permeabilities in rubber-clay hybrid", *Journal of Materials Science Letters*, **12**(1993), p.889-890.
11. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, ed. by G. W. Brindley and G. Brown, Mineralogical Society, London, (1980).
12. Thomas J. Pinnavaia, "Intercalated Clay Catalysts", *Science*, **220**(1983),

- p.365-371.
13. I. E. Odom, "Smectite Clay Minerals: Properties and Uses", *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **311**(1984), p.391-409.
  14. *The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*, ed. by G. Brown, Mineralogical Society, London, (1961), Chap. IV.
  15. Suprakas Sinha Ray and Masami Okamoto, "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites", *Prog. Polym. Sci.*, **28**(2003), p.1539-1641.
  16. Michael Alexandre and Philippe Dubois, "Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials", *Materials Science and Engineering*, **28**(2000), p.1-63.
  17. Blumstein A., "Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers", *J. Polym. Sci. A*, **3**(1965), p.2665-2673.
  18. B. K. G. Theng, "*Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*", Amsterdam: Elsevier, New York, (1979).
  19. Nikolaus Prileschajew, "Oxidation of Unsaturated Compounds Using Organic Peroxides", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **42**(1909), p.4811-4815.
  20. *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, ed. by Clayton A. May, Marcel Dekker, (1988), Chap.1.
  21. *Handbook of Thermoset Plastics*, 2<sup>nd</sup> Edition, ed. by Sidney H. Goodman, (1998), Chap. 6.
  22. P. Schlack, *U.S. Patent, 19382136928*.
  23. S. O. Greenlee, Guy J. Crocker, and Charles L. Weidner, "Thioxyalkanoic Acids as Epoxy Curing Agents", *J. Paint. Technol.*, **42**(1970), p.31-36.
  24. Pierre. Castan, *U.S. Patent, 19432324483*.
  25. 馬振基，高分子複合材料上冊，正中書局，中華民國八十四年，第九章。
  26. C. Decker, "Photoinitiated Crosslinking Polymerisation", *Prog. Polym. Sci.*, **21** (1996), p.593-650.
  27. Jean Pierre Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring*", Hanser Publishers, Munich Vienna New York, (1995).
  28. John L. Dektar and Nigel P. Hacker, "Photochemistry of Diaryliodonium Salts", *J. Org. Chem.*, **55**(1990), p.639-647.
  29. C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker and E. Weber-Koehl, "UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems", *polymer*, **42**(2001), p.5531-5541.
  30. V. W. Strohmeier and C. Barbeau, "Polymerisation von Propylenoxid mit Mangandecacarbonyl nach UV-Bestrahlung", *Makromol. Chem.*, **81**(1965), p.86-91.
  31. J. J. Licari and P. C. Crepeau, *U.S. Patent, 19653205157*.

32. James V. Crivello, "UV and electron beam-induced cationic polymerization", *Nucl. Instrum. Meth. B*, **151**(1999), p.8-21.
33. *UV Curing: Science and Technology, volume II*, ed. by S. Peter Pappas, Technology Marketing Corporation, U.S.A., (1985), Chap. 6.
34. Jean-Pierre Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring*, Hanser Publishers, Munich Vienna, New York, (1995), Chap. 4.
35. Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Volume II, ed. by J. P. Fouassier and J. F. Rabek, (1993), Chap. 9.
36. C. Decker, K. Zahouily, L. Keller, S. Benfarhi, T. Bendaikha, and J. Baron, "Ultrafast synthesis of bentonite-acrylate nanocomposite materials by UV-radiation Curing", *J. Mater. Sci.*, **37**(2002), p.4831-4838.
37. L. Keller, C. Decker, K. Zahouily, S. Benfarhi, J. M. Le Meins, and J. Mieke-Brendle, "Synthesis of Polymer Nanocomposites by UV-Curing of Organoclay-Acrylic Resins", *Polymer*, **45**(2004), p.7437-7447.
38. S. Benfarhi, C. Decker, L. Keller, and K. Zahouily, "Synthesis of Clay Nanocomposite Materials by Light-Induced Crosslinking Polymerization", *Eur. Polym. J.*, **40**(2004), p.493-501.
39. Fawn M. Uhl, Siva Prashanth Davuluri, Shing-Chung Wong, and Dean C. Webster, "Polymer Films Possessing Nanoreinforcements via Organically Modified Layered Silicate", *Chem. Mater.*, **16**(2004), p.1135-1142.
40. Fawn M. Uhl, Siva Prashanth Davuluri, Shing-Chung Wong, and Dean C. Webster, "Organically Modified Montmorillonites in UV Curable Urethane Acrylate Films", *Polymer*, **45**(2004), 6175-6187.
41. Yuan-Hsiang Yu, Ching-Yi Lin, and Jui-Ming Yeh, "Poly(*N*-vinylcarbazole)-Clay Nanocomposite Materials Prepared by Photoinitiated Polymerization with Triarylsulfonium Salt Initiator", *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**(2004), p.1904-1912.
42. B. S. Shemper, J.-F. Morizur, M. Alirol, A. Domenech, V. Hulin, and L. J. Mathias, "Synthetic Clay Nanocomposite-Based Coatings Prepared by UV-Cure Photopolymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**(2004), p.1252-1263.
43. Bożena Pączkowska, Sławomir Strzelec, Beata Jędrzejewska, Lars-Åke Linden, and Jerzy Pączkowski, "Photochemical Preparation of Polymer-Clay Composites", *Appl. Clay Sci.*, **25**(2004), p.221-227.
44. Frank Bauer and Reiner Mehnert, "UV Curable Acrylate Nanocomposites: Properties and Applications", *J. Polym. Res.*, **12**(2005), p.483-491.
45. Christian Decker, Laurent Keller, Khalid Zahouily, and Said Benfarhi, "Synthesis of Nanocomposite Polymers by UV-Radiation Curing", *Polymer*, **46**(2005), p.6640-6648.
46. Fawn M. Uhl, Dean C. Webster, Siva Prashanth Davuluri, and Shing-Chung

- Wong, "UV Curable Epoxy Acrylate-Clay Nanocomposites", *Eur. Polym. J.*, **42** (2006), p.2596-2605.
47. Linda Fogelström, Per Antoni, Eva Malmström, and Anders Hult, "UV-Curable Hyperbranched Nanocomposite Coatings", *Prog. Org. Coat.*, **55**(2006), p.284-290.
  48. Neena Ravindran, Ankit Vora, and Dean C. Webster, "Properties of Nanocomposites Based on Maleate-Vinyl Ether Donor-Acceptor UV-Curable Systems", *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**(2007), p.3378-3390.
  49. Katherine M. Dean, Stuart A. Bateman and Ranya Simons, "A Comparative Study of UV Active Silane-Grafted and Ion-Exchanged Organo-Clay for Application in Photocurable Urethane Acrylate Nano- and Micro-Composites", *Polymer*, **48**(2007), p.2231-2240.
  50. Yu-Yong Wang and T.-E. Hsieh, "Preparation and Properties of Polyacrylate/Clay Photocured Nanocomposite Materials", *Chem. Mater.*, **17** (2005), p.3331-3337.
  51. Yu-Young Wang and Tsung-Eong Hsieh, "Preparation of UV-Curable Intercalated/Exfoliated Epoxide/Acrylateclays Nanocomposite Resins", *J. Mater. Sci.*, **42**(2007), p.4451-4460.
  52. 陳志強, "OLED 有機發光二極體顯示器技術", 全華圖書股份有限公司, 第 11 章 (2007)。
  53. Yoshitsugu Kojima, Arimitu Usuki, Masaya Kawasumi, Akane Okada, Toshio Kurauchi, and Osami Kamigaito, "Sorption of Water in Nylon 6-Clay Hybrid", *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**(1993), p.1259-1264.
  54. Philip B. Messersmith and Emmanuel P. Giannelis, "Synthesis and Barrier Properties of Poly(e-caprolactone)-layered silicate nanocomposites", *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **33**(1995), p.1047-1057.
  55. K. E. Strawhecker and E. Manias, "Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na<sup>+</sup> Montmorillonite Nanocomposites", *Chem. Mater.*, **12**(2000), p.2943-2949.
  56. R. K. Bharadwaj, "Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicates Nanocomposites", *Macromolecules*, **34**(2001), p.9189-9192.
  57. Russell T. McFadden, Freeport, and Russell H. Cramm, Lake Jackson, Tex., *U.S. Patent, 19703514473*.
  58. Tzu Hsuan Chiang and T.-E. Hsieh, "A Study of Monomer's Effect on Adhesion Strength of UV-curable Resins", *Int. J. Adhes. Adhes.*, **26**(2006), p.520-531.
  59. R. Bongiovanni, D. Mazza, S. Ronchetti, E.A. Turcato, "The Influence of Water on the Intercalation of Epoxy Monomers in Na-Montmorillonite", *J. Colloid Interf. Sci.*, **296**(2006), p.515-519.

60. 許樹恩，吳泰伯， “X 光繞射原理與材料結構分析”，中國材料科學學會，第 7 章 (2004)。
61. *The Differential Thermal Investigation of Clays*, ed. by Robert C. Mackenzie, Mineralogical Society, London, (1957), Chap. V.



# 附 錄

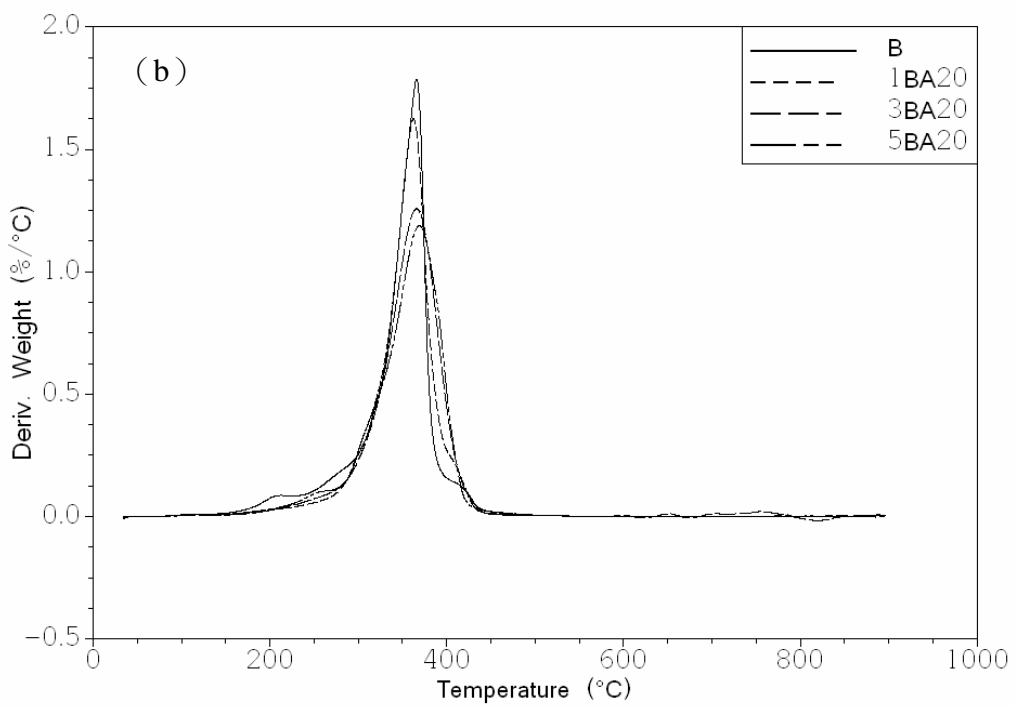
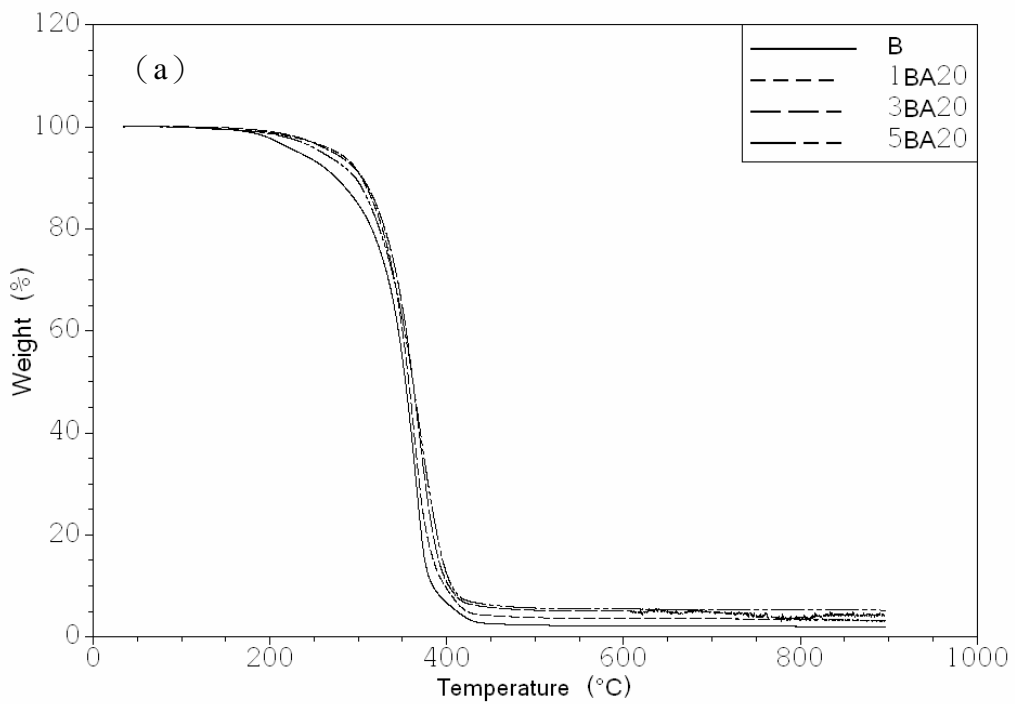


圖 A-1、環氧樹脂基材、1BA20、3BA20 與 5BA20 試樣之 (a) TGA 曲線 (b)

DTG 圖。

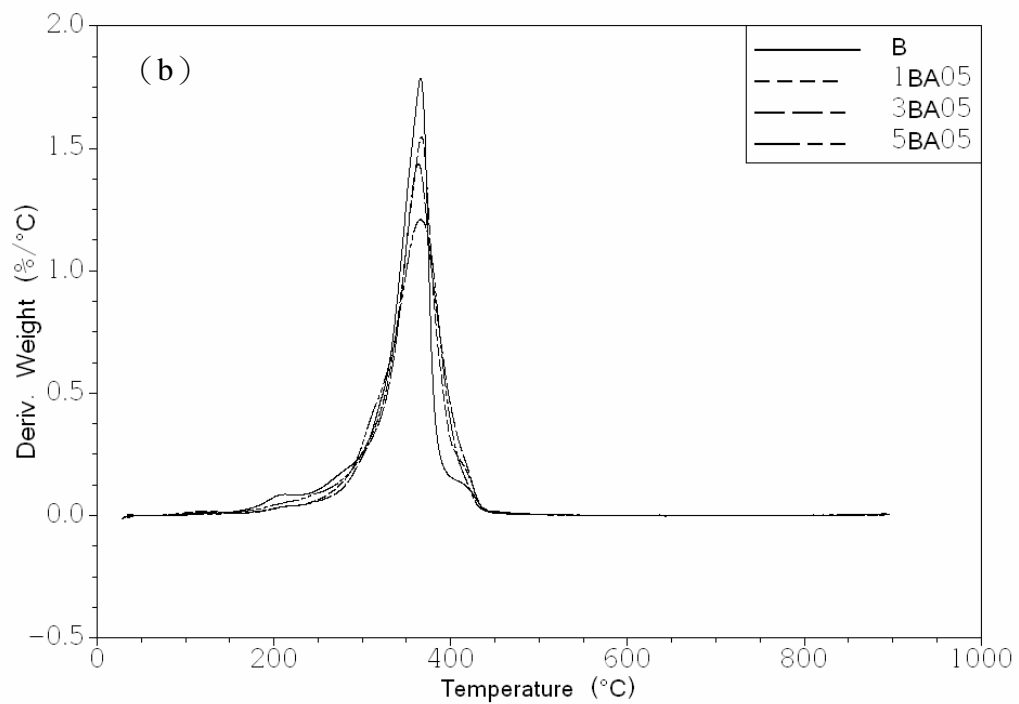
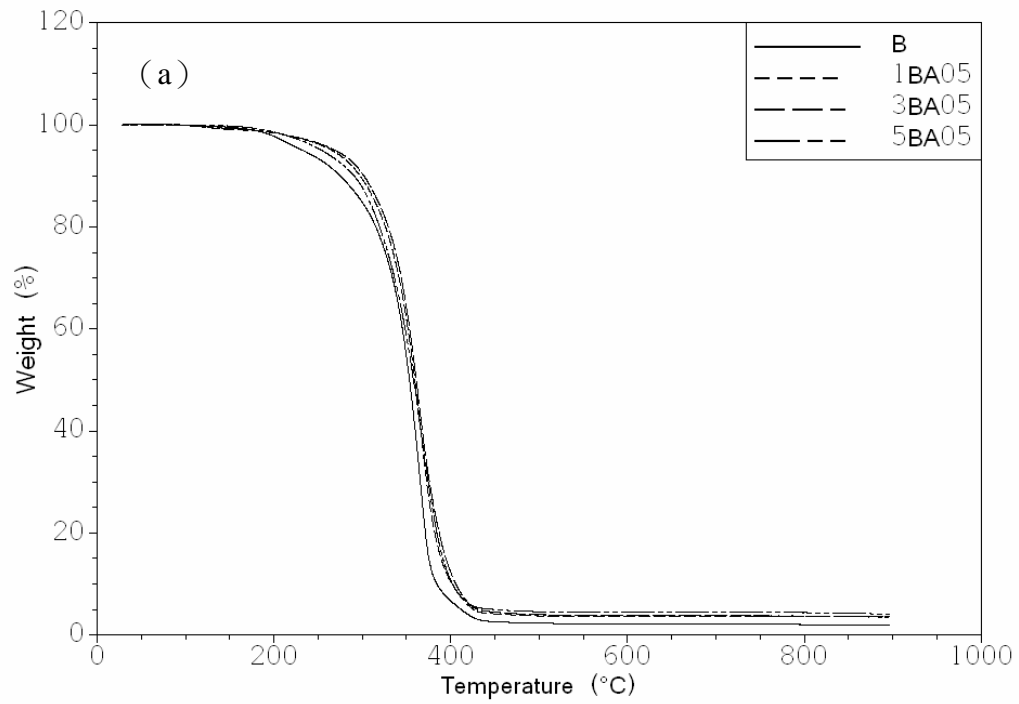


圖 A-2、環氧樹脂基材、1BA05、3BA05 與 5BA05 試樣之 (a) TGA 曲線 (b) DTG 圖。

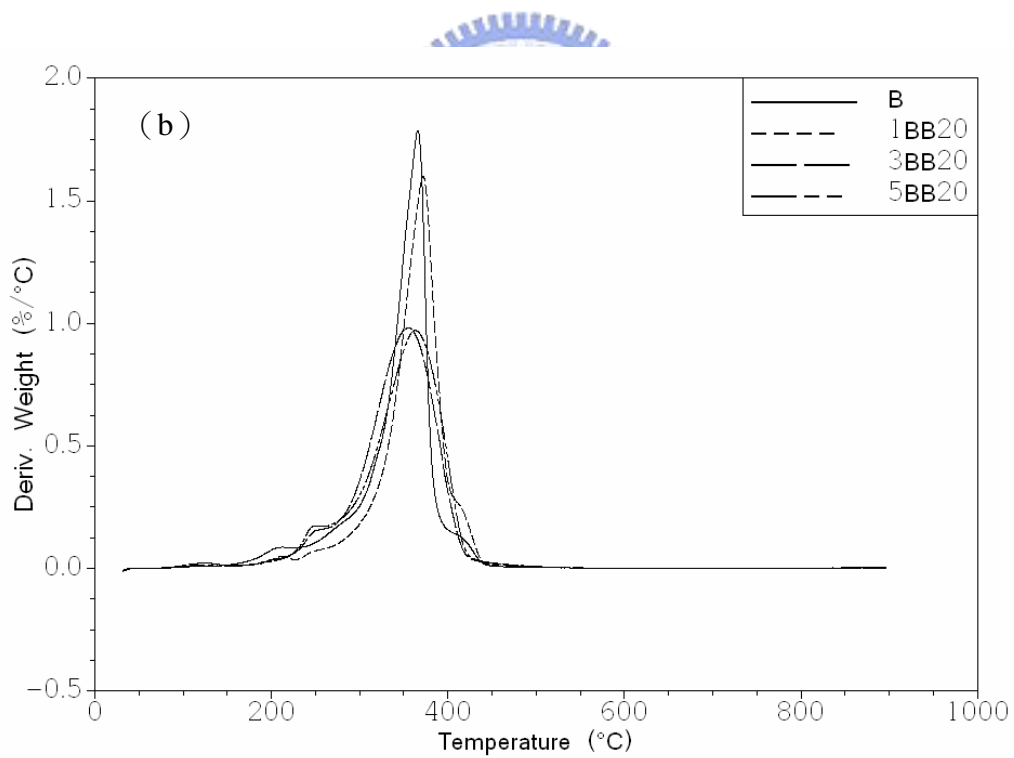
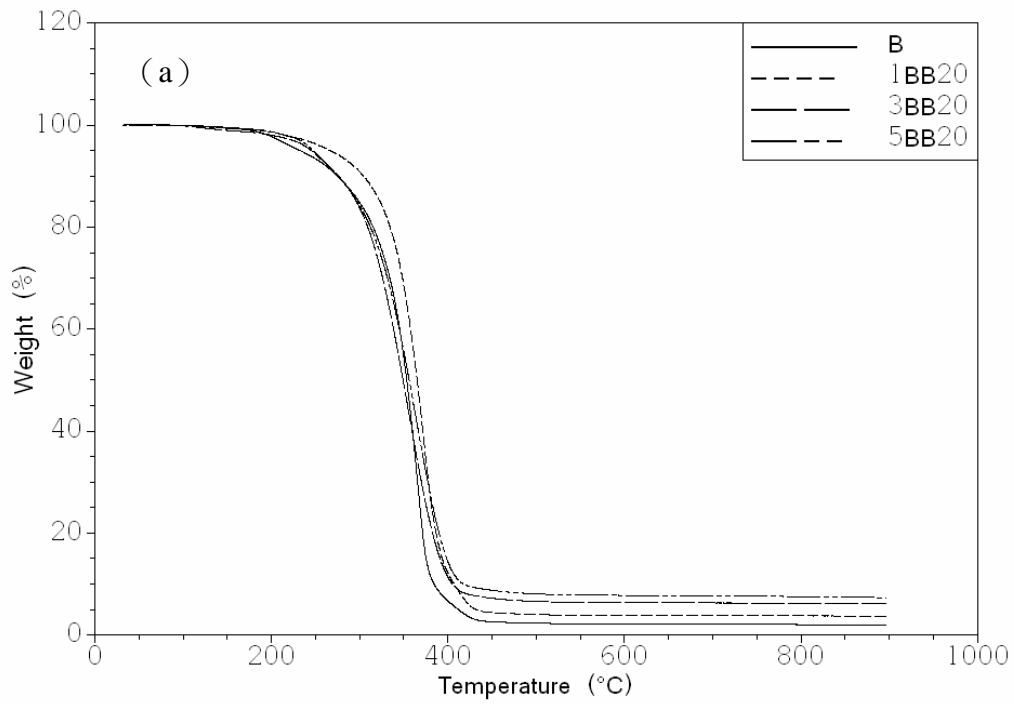


圖 A-3、環氧樹脂基材、1BB20、3BB20 與 5BB20 試樣之 (a) TGA 曲線 (b) DTG 圖。



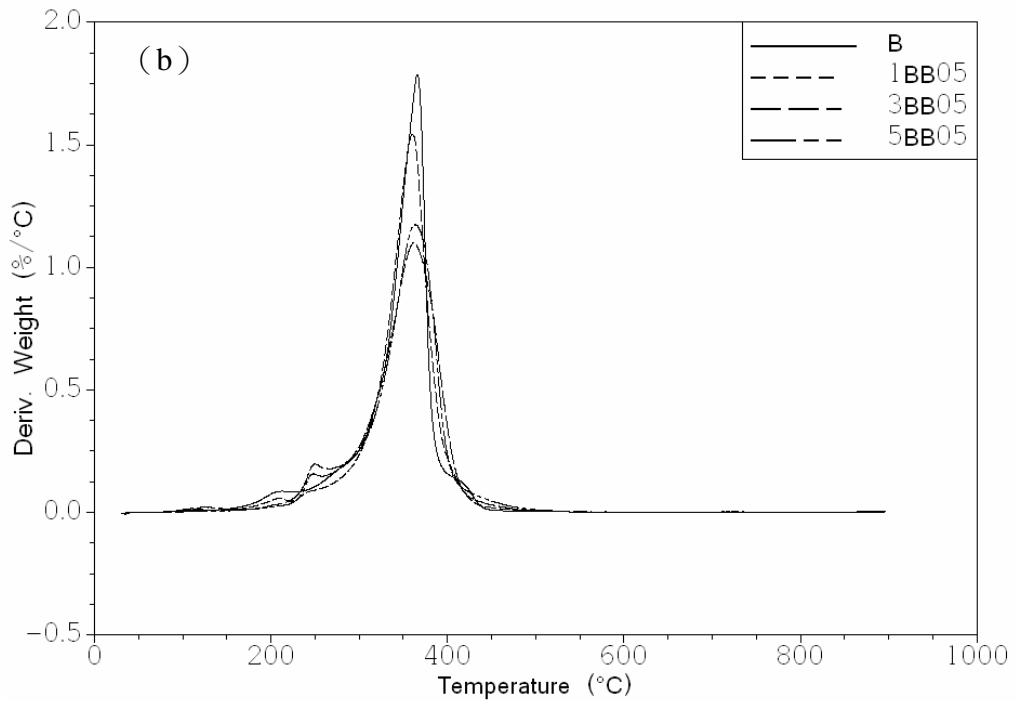
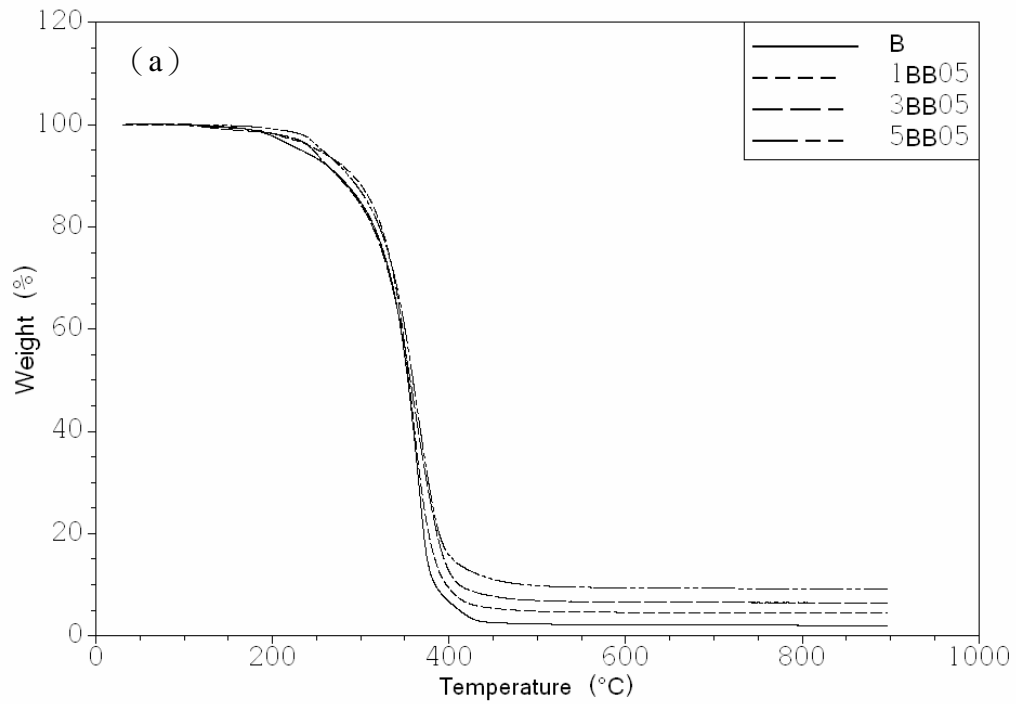


圖 A-4、環氧樹脂基材、1BB05、3BB05 與 5BB05 試樣之 (a) TGA 曲線 (b) DTG 圖。

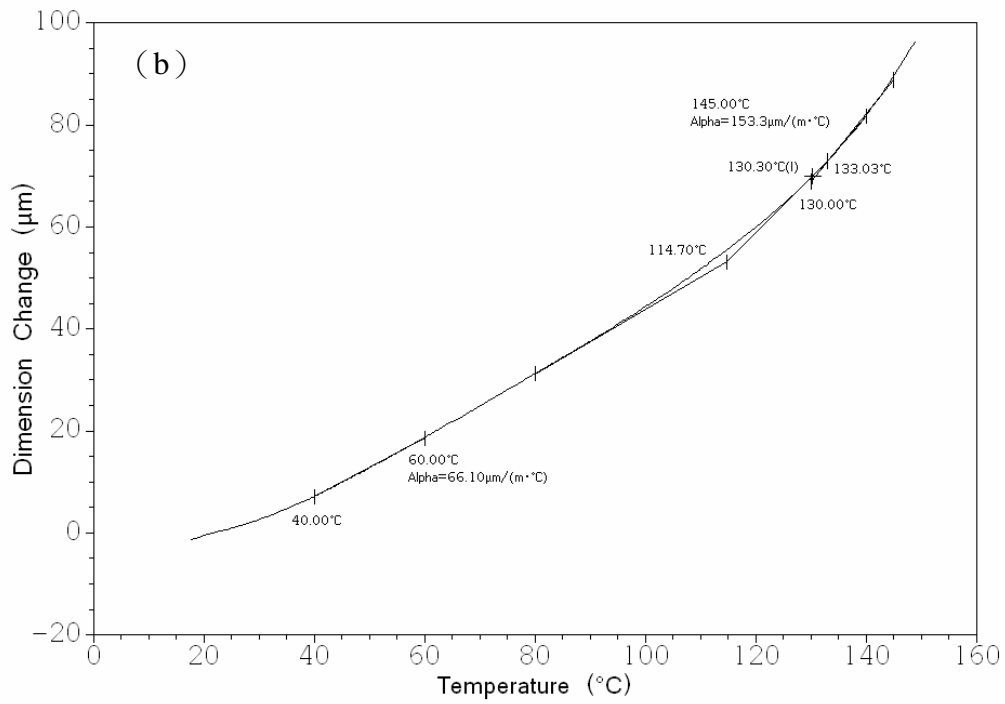
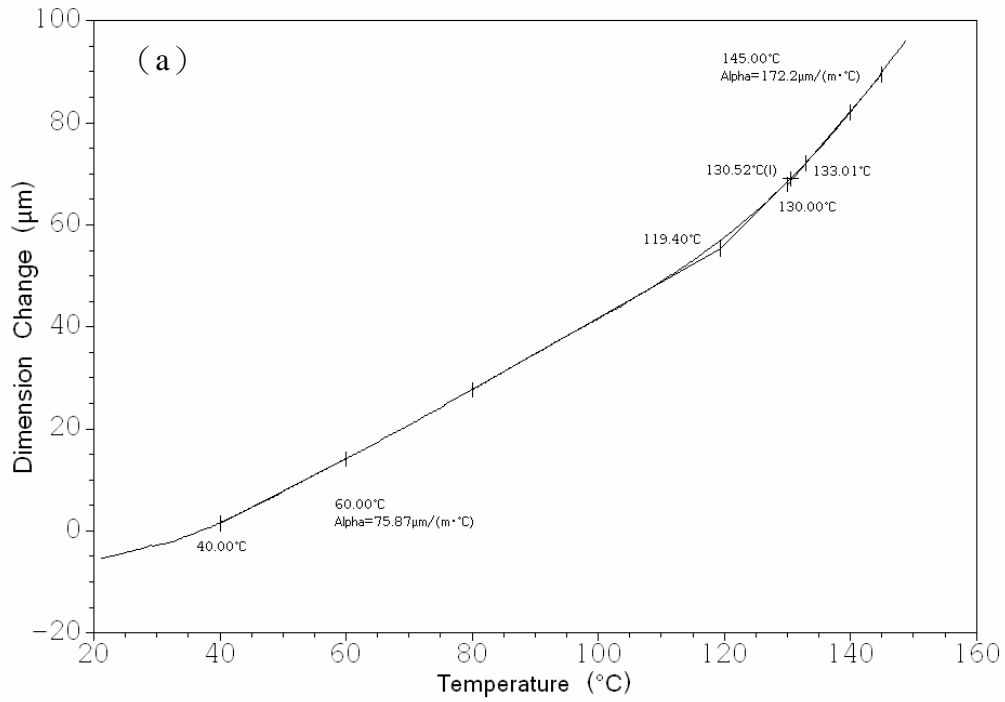


圖 A-5、試樣 (a) B (b) 1BA20 (c) 3BA20 (d) 5BA20 之 TMA 曲線。(下頁  
續)

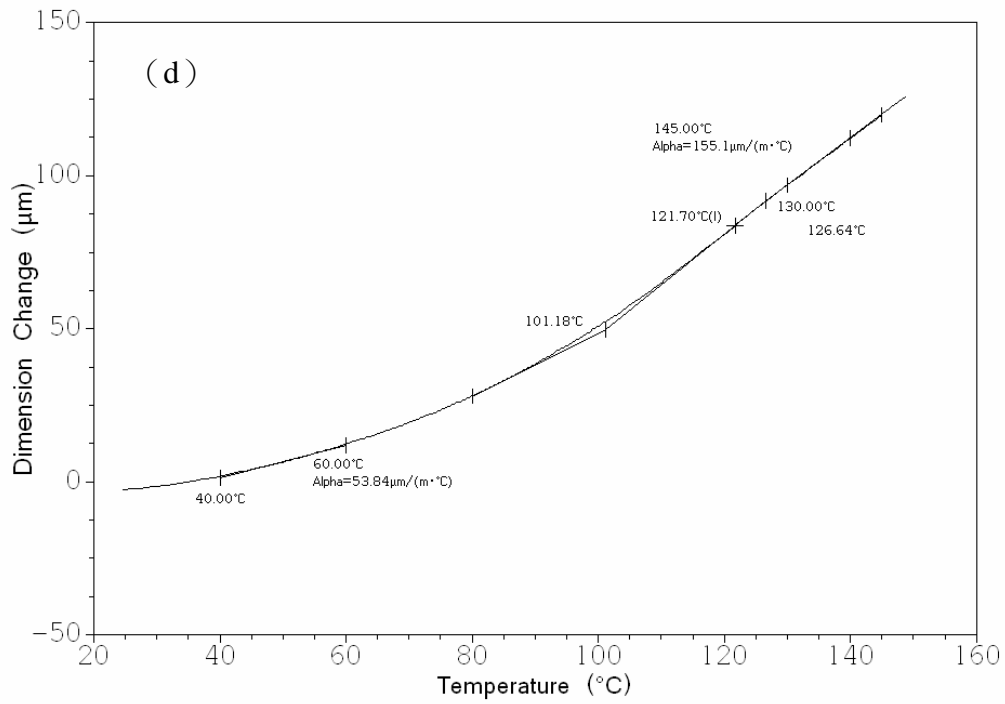
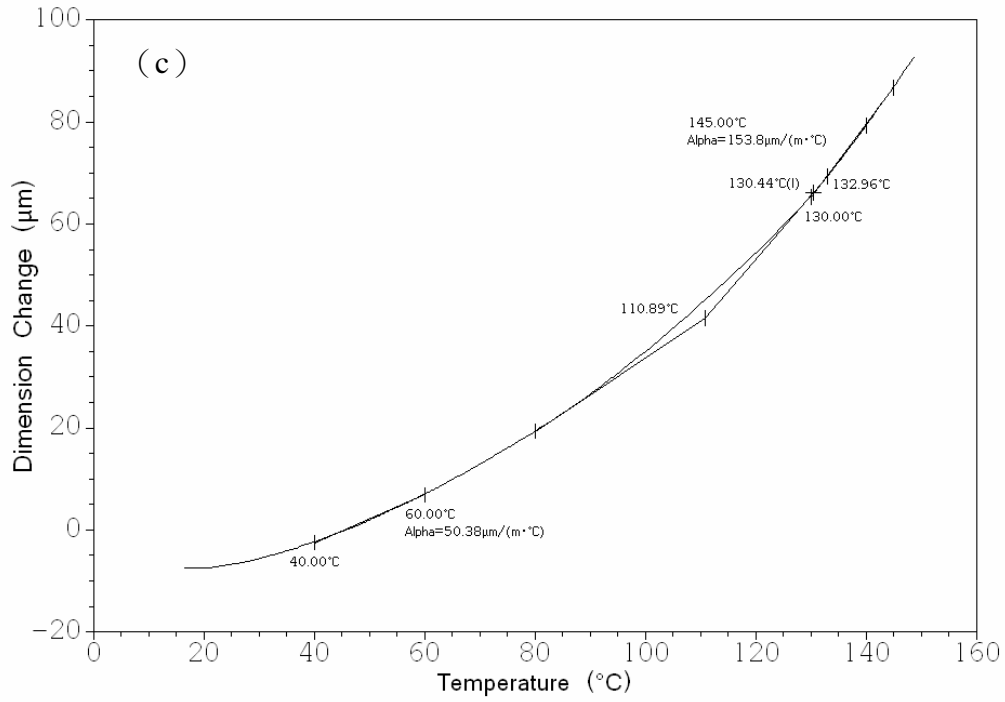


圖 A-5、試樣 (a) B (b) 1BA20 (c) 3BA20 (d) 5BA20 之 TMA 曲線。(續上頁)。

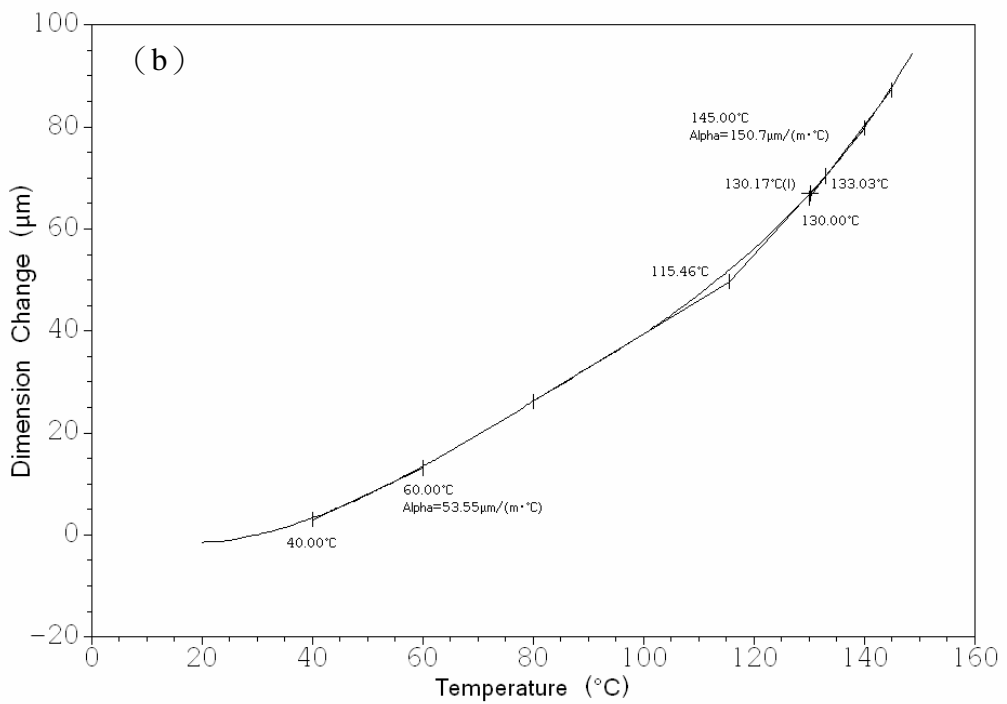
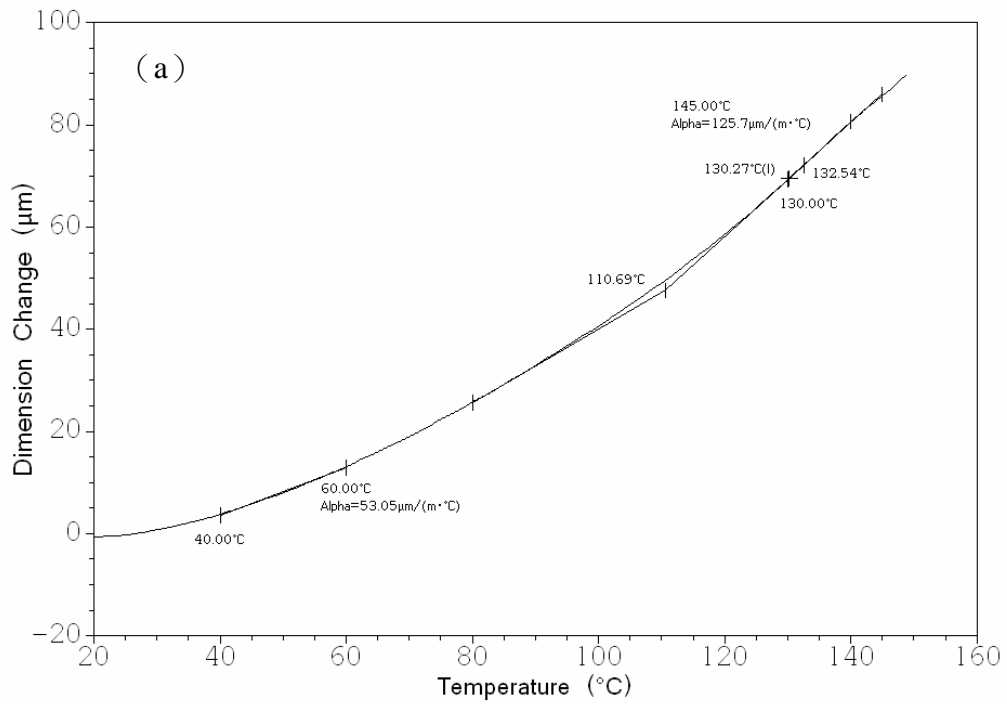


圖 A-6、試樣 (a) 1BA05 (b) 3BA05 (c) 5BA05 之 TMA 曲線。(下頁續)

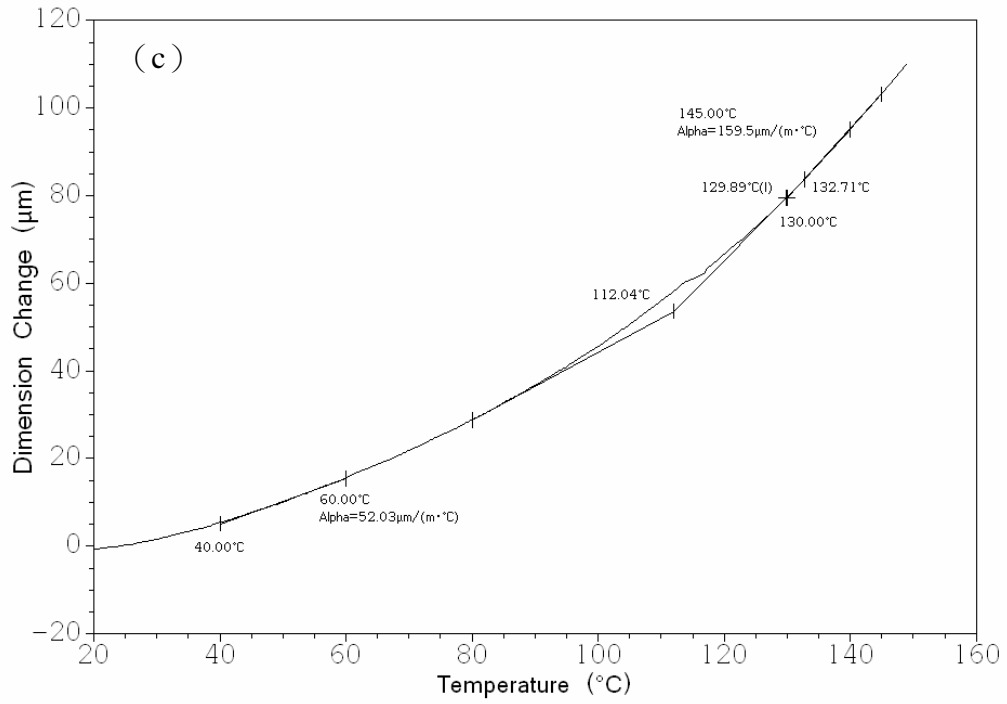


圖 A-6、試樣 (a) 1BA05 (b) 3BA05 (c) 5BA05 之 TMA 曲線。(續上頁)

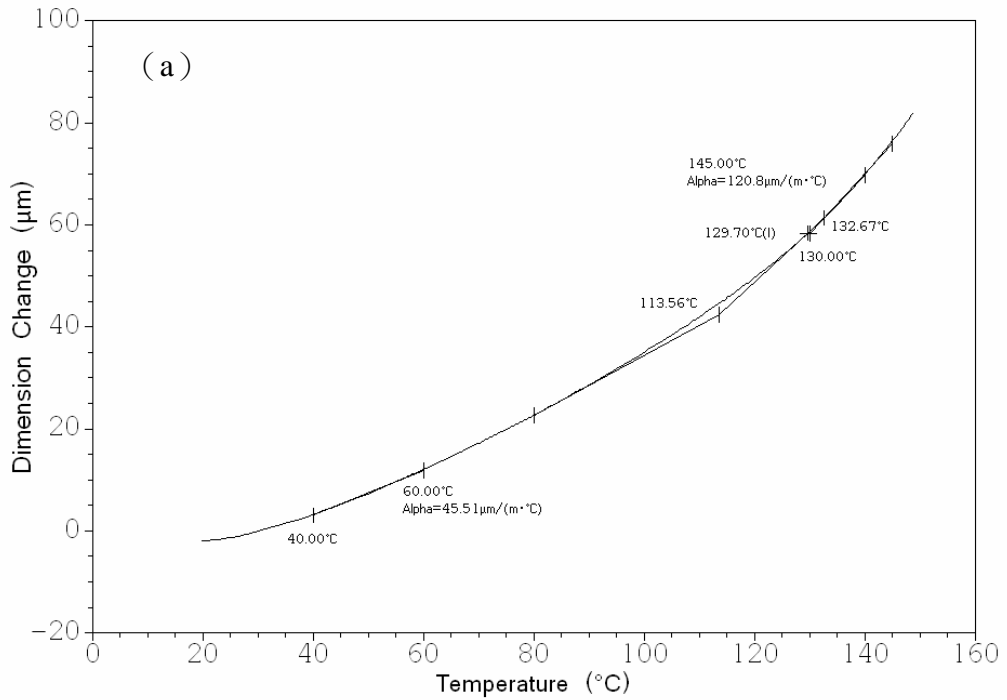


圖 A-7、試樣 (a) 1BB20 (b) 3BB20 (c) 5BB20 之 TMA 曲線。(下頁續)

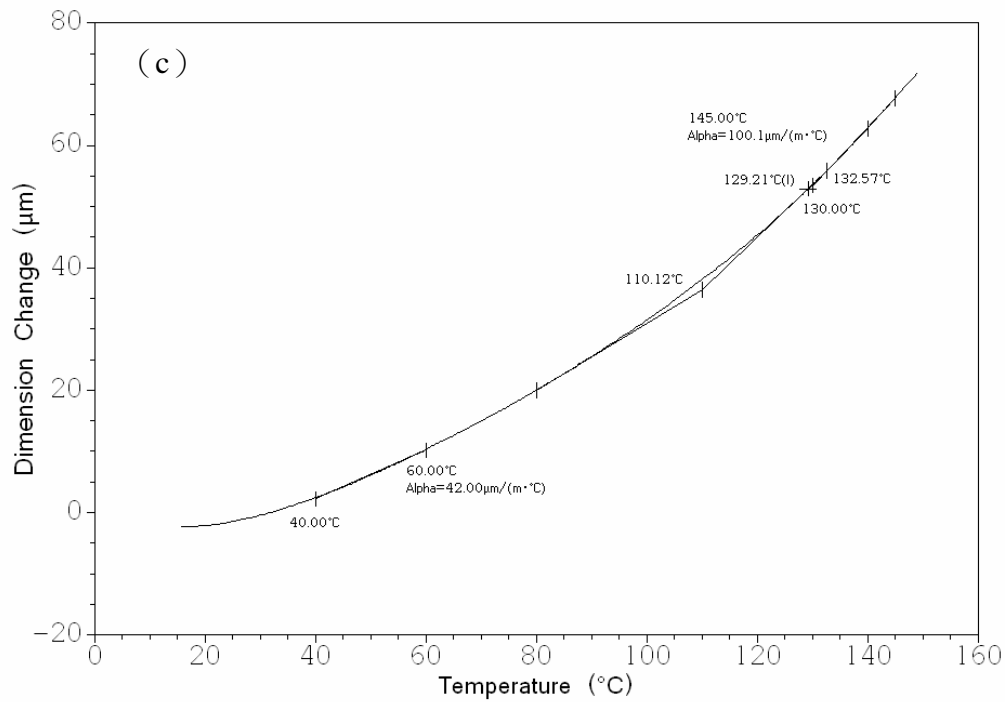
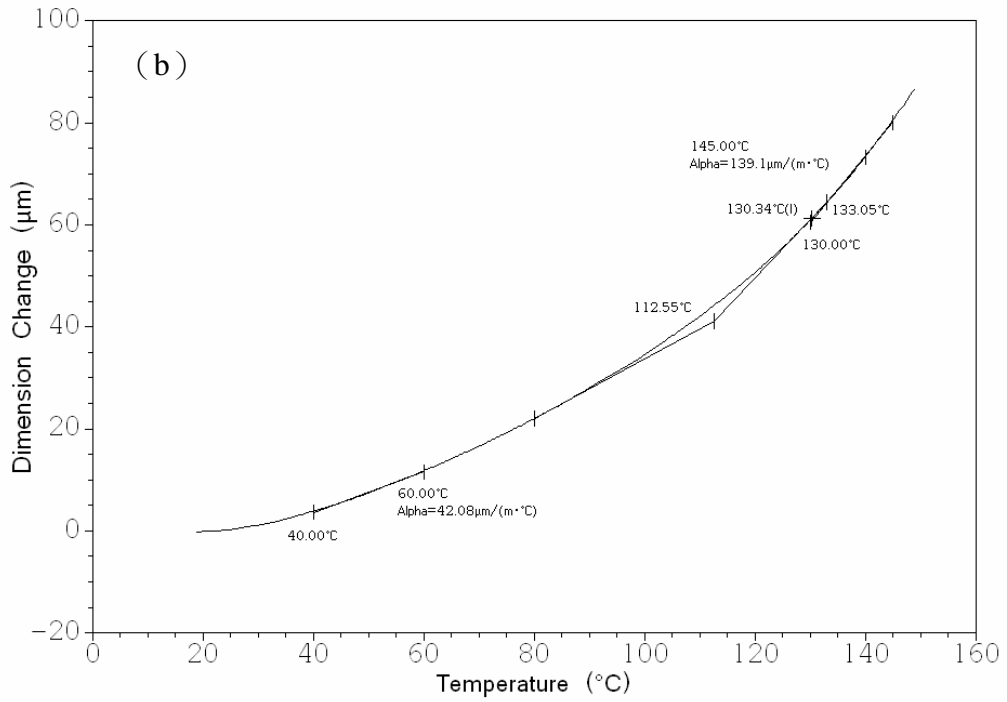


圖 A-7、試樣 (a) 1BB20 (b) 3BB20 (c) 5BB20 之 TMA 曲線。(續上頁)

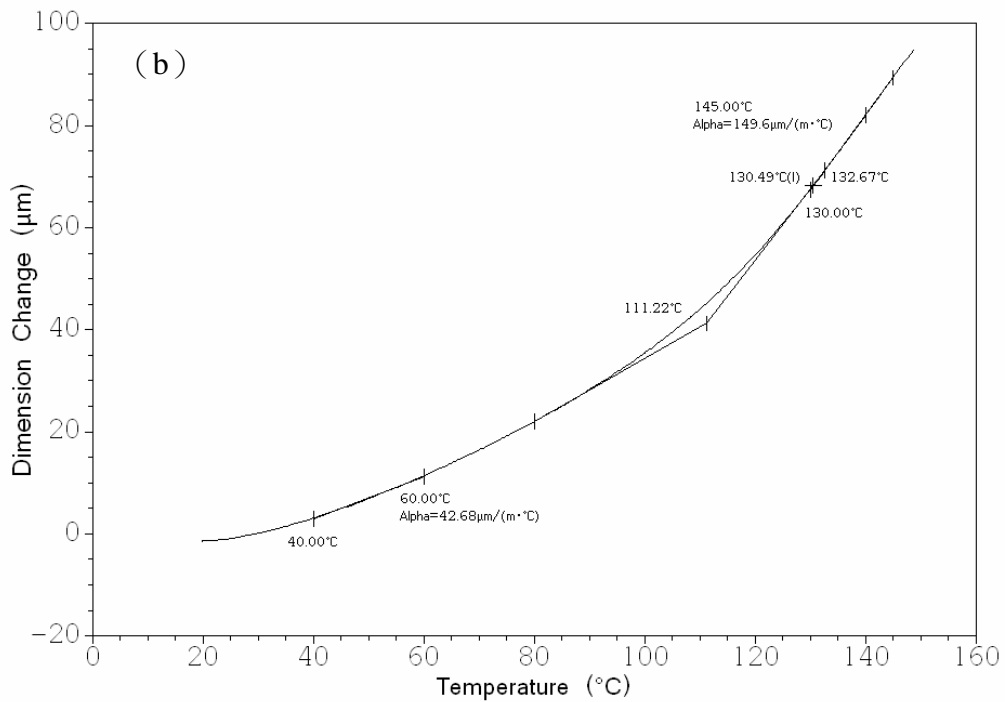
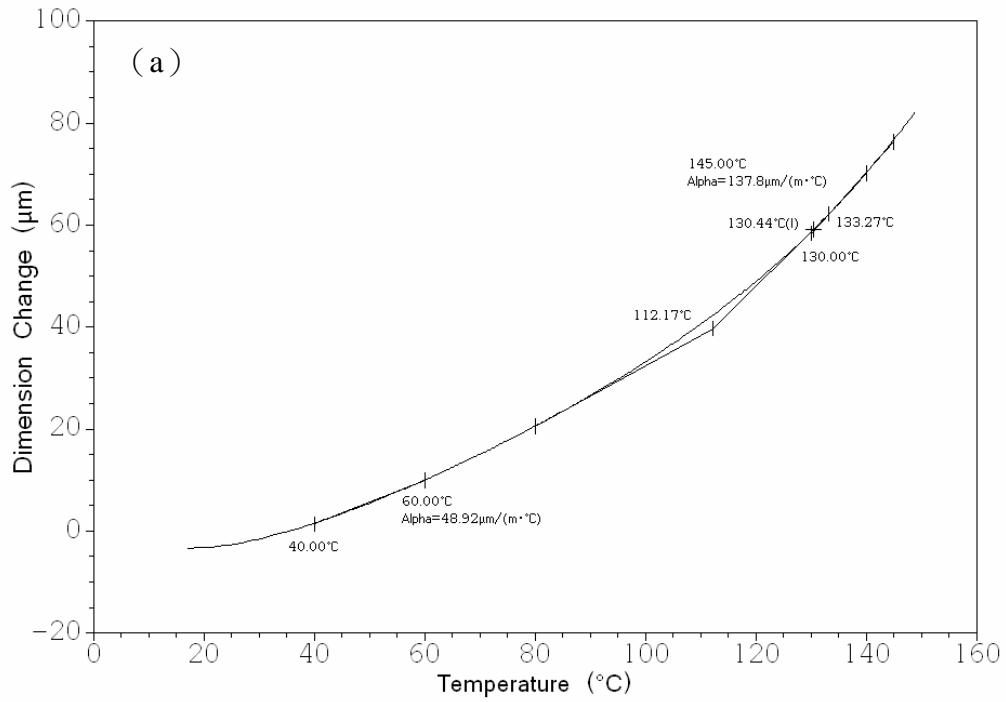


圖 A-8、試樣 (a) 1BB05 (b) 3BB05 (c) 5BB05 之 TMA 曲線。(下頁續)。

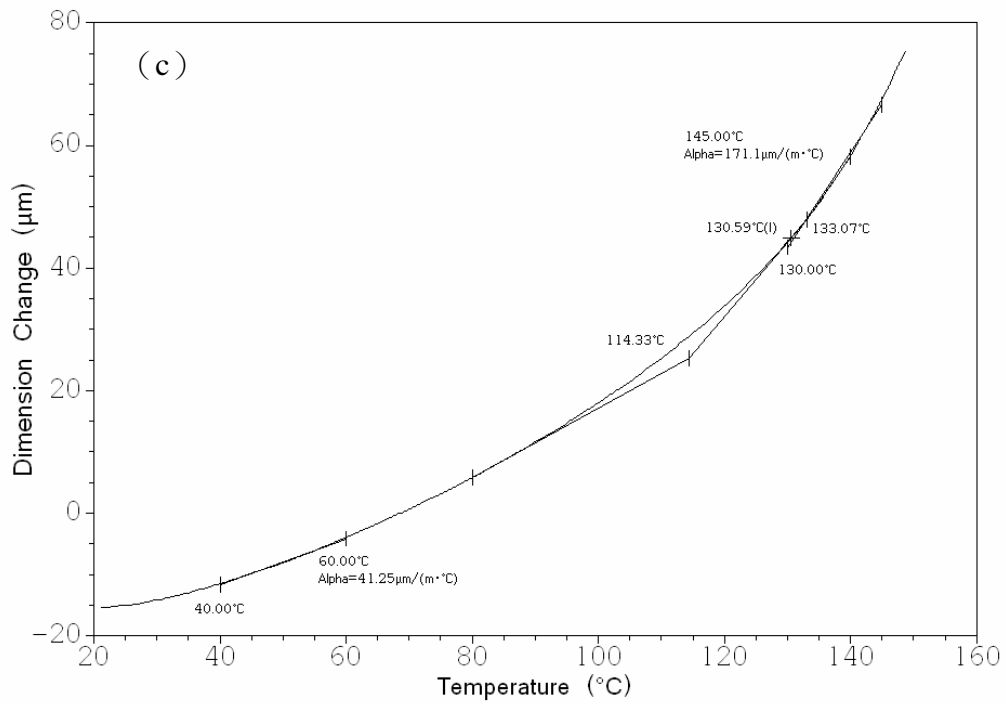


圖 A-8、試樣 (a) 1BB05 (b) 3BB05 (c) 5BB05 之 TMA 曲線。(續上頁)。

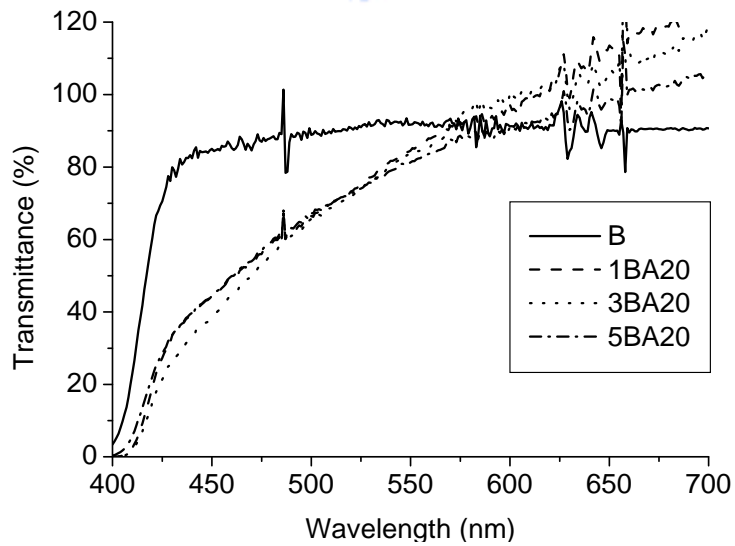
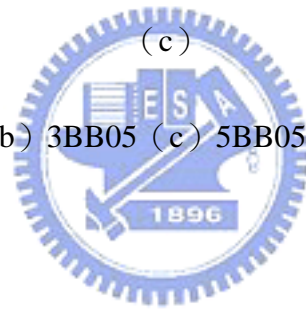


圖 A-9、添加有機蒙脫土 A 經 2 mm 粒徑鉛珠研磨的奈米複合物試樣之 UV-Vis 曲線。



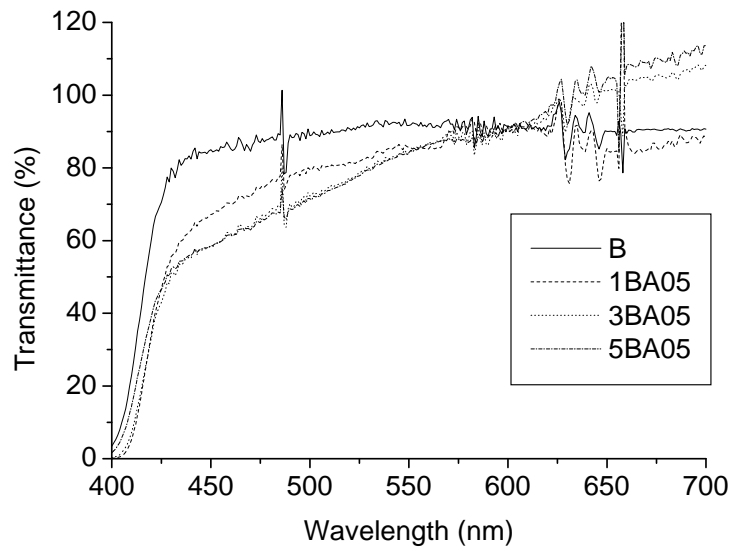


圖 A-10、添加有機蒙脫土 A 經 0.5 mm 粒徑鉛珠研磨的奈米複合物試樣之 UV-Vis

曲線。

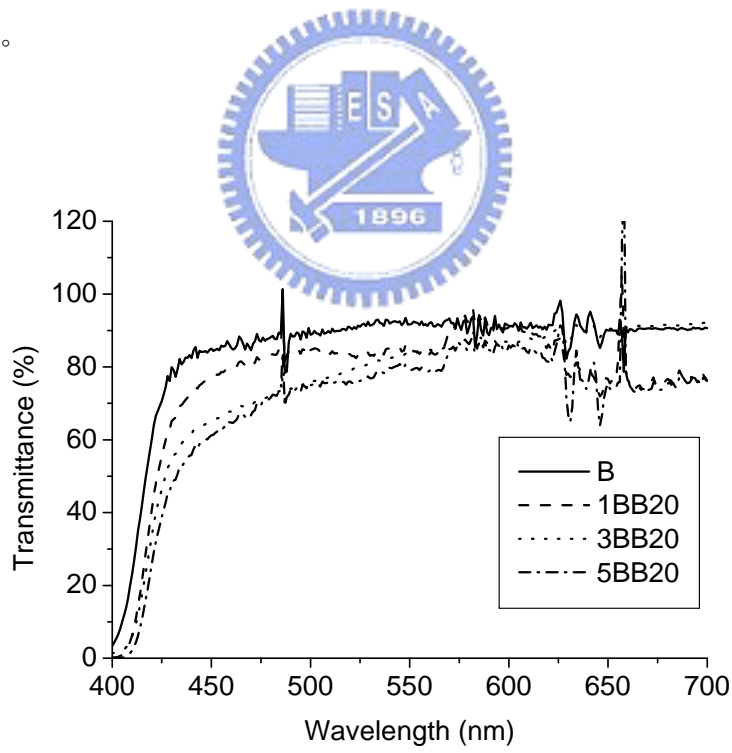


圖 A-11、添加有機蒙脫土 B 經 2 mm 粒徑鉛珠研磨的奈米複合物試樣之 UV-Vis

曲線。

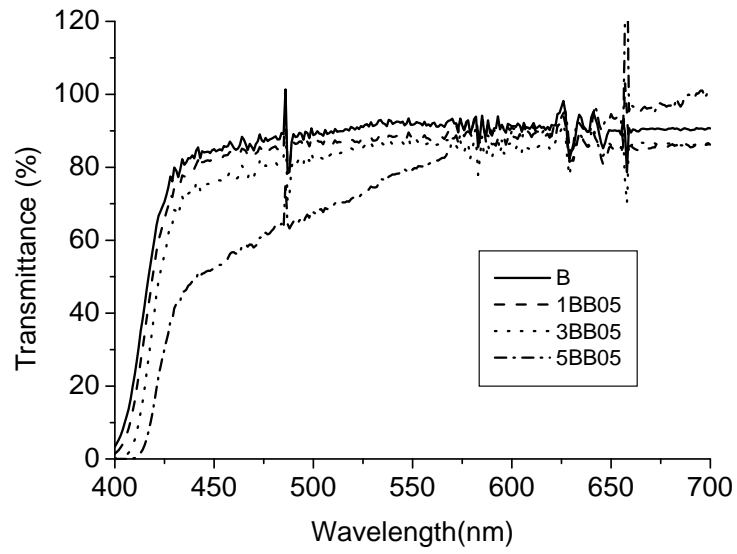


圖 A-12、添加有機蒙脫土 A 經 0.5 mm 粒徑鉛珠研磨的奈米複合物試樣之 UV-Vis 曲線。

