行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

原位聚合高分子/矽酸鹽層奈米複合材料之製備及分析

<u>計畫類別:</u>個別型計畫 <u>計畫編號:</u>NSC93-2216-E-009-022-<u>執行期間:</u>93年08月01日至94年07月31日 執行單位:國立交通大學材料科學與工程學系(所)

計畫主持人: 韋光華

計畫參與人員: 李中斌、黃清茂、謝孟婷

報告類型:精簡報告

處理方式:本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 27 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 □ 崩中進度報告

原位聚合高分子/矽酸鹽層奈米複合材料之製備及分析

- 計畫類別:■個別型計畫 🗌 整合型計畫
- 計畫編號:NSC 93-2216-E-009-022
- 執行期間: 93年 8月 1日至 94年 7月 31日
- 計畫主持人: 韋光華教授

共同主持人:

計畫參與人員: 李中斌、黃清茂、謝孟婷

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交):■精簡報告 □完整報告

- 本成果報告包括以下應繳交之附件:
- □赴國外出差或研習心得報告一份
- □赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- □國際合作研究計畫國外研究報告書一份
- 處理方式:除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列 管計畫及下列情形者外,得立即公開查詢

□涉及專利或其他智慧財產權,□一年□二年後可公開查詢

執行單位:國立交通大學 材料科學與工程研究所

中華民國 94 年 10 月 30 日

本計畫已成功地以原子轉移自由基聚合反應(ATRP) 製備出矽酸鹽層/聚苯乙烯奈米複合 材料並進行結構的鑑定與性質分析。經由粉末 X-ray 繞射及穿透式電子顯微鏡得知,此奈米複 合材料屬於插層型及部分脫層型之結構。Magadiite/聚苯乙烯奈米複合材料的各項物性因為加 入人工合成矽酸鹽層而提升。經 TGA 的分析,發現加了約 4% Initiator-Magadiite 使 Magadiite/ 聚苯乙烯奈米複合材料的熱裂解溫度(Td)較純的 PS 提升了 35.5℃。經 DSC 的分析,Magadiite/ 聚苯乙烯奈米複合材料的玻璃轉移溫度(Tg)皆比純的聚苯乙烯溫度高。此外,Magadiite/聚苯 乙烯奈米複合材料之表面彈性模數及硬度較純的聚苯乙烯高出約兩倍。 關鍵詞:原子轉移自由基聚合反應、矽酸鹽層、聚苯乙烯、奈米複合材料

Abstract

Covalently-bonded layered silicated /polystyrene nanocomposites have been synthesized via atom transfer radical polymerization (ATRP) in the presence of initiator-modified layered silicate. The resulting nanocomposites have an intercalated and partially exfoliated structure, as confirmed by X-ray diffraction and transmission electron microscopy studies. The thermal properties of the nanocomposites were found to improve substantially over those of neat polystyrene. In particular, a maximum increase of 35.5° in the degradation temperature is displayed by these nanocomposites. Additionally, the surface elastic modulus and hardness of these nanocomposites are more than double that of pure polystyrene.

Keywords: atom transfer radical polymerization, layered silicate, polystyrene, and nanocomposites

一、前言

高分子有機/無機奈米複合材料對於無機材表面接枝聚合高分子而言,有下列幾種型態; 第一種:高分子於無機材表面以化學吸附的方法形成接枝高分子; 第二種:單體以共價鍵結的 方式接在無機材表面上,再由高分子與單體反應形成接枝高分子; 第三種為由起始劑改質後的

無機材在其表面進行單體聚合形成接枝高分子,此為接枝高分子與粒子之共價鍵結型態¹⁻³。

經有機化後之矽酸鹽層利用上述各種方式與高分子產生反應,依矽酸鹽層在高分子基材中的分 散形態將其分為以下幾種⁴⁻⁵:(1)傳統複合材料(Conventional Composites):矽酸鹽在高分子基 材中仍保持其層狀結構之規則性,分散並不均勻,一般聚集尺寸在1µm以上。(2)插入型奈 米複合材料(Intercalated Nanocomposites):高分子鏈進入矽酸鹽層間,使得層間距離增大,唯 矽酸鹽層在高分子基材中仍保持其規則性。(3)脫層型 奈米複合材料(Exfoliated Nanocomposites):矽酸鹽層以剝落混亂之方式分散在高分子基材中,層狀結構原本的規則性消 失,無法經由X光繞射判斷其層間距離,而必須藉穿透式電子顯微鏡(TEM)才能予以分析。在 縮合聚合反應高分子系統中有蒙特納石/聚亞醯胺(PI)與蒙特納石/聚胺基甲酸酯(PU)⁶⁻¹¹,以聚 亞醯胺(PI)為例,則將改質後之反應型蒙特納石與其前驅體聚醯胺酸在溶劑中反應,使得高分 子鏈經膨潤劑連結於層狀矽酸鹽上,達到撐開層間距離及打亂規則排列之目的。綜觀這多種奈 米複合材料,儘管系統不一但皆可大幅提高機械性質、耐熱性、氯體阻抗性及降低反應活化能 等。

1995年,Matyjaszewski 在卡內基-梅隆(Carnegie-Mellon)大學發現原子轉移自由基聚合 (ATRP)¹²。ATRP 以簡單的有機鹵化物為起始劑,鹵化亞銅與聯二砒啶的複合物為鹵原子的載 體,經由氧化-還原反應實現了活性種與休眠種之間的可逆動態平衡,進而達到控制聚合反應 的目的。原子轉移自由基聚合法由於在分子量的控制與分子量分布的控制具有良好表現,且反 應條件不如陰離子聚合、陽離子聚合反應的嚴苛,因此 ATRP 體系在近年來的文獻報導有越來 越多的趨勢。

本計畫中,使用層狀無機物-Magadiite 來補強 PS,主要是利用 Magadiite 的層狀結構以 ATRP 表面起始之共價鍵結方式接枝上 PS,以達到提升分散性及熱穩定性的目的,利用 Magadiite 本身的剛性及高的長厚比來提升基材的機械物性,尤其是剛性(modulus)及氣體阻絕性(gas barrier)。由 Initiator-Magadiite 進行原子轉移自由基聚合反應(ATRP)製 Magadiite /聚苯乙烯奈 米複合材料,如圖一所示。

二.實驗與研究方法

2-1-1 Na-Magadiite 之合成

取 5g 的 SiO₂,依照莫耳數比 SiO₂: NaOH: H₂O=1:1.8:150 取 6g 的 NaOH 和 225g 的去離 子水。先將 6g 的 NaOH 和 225g 的去離子水加入鐵氟龍容器中磁石攪拌均勻,再分批將 5g 的 SiO₂加入鐵氟龍製的容器中,每加入一批 SiO₂就利用磁石攪拌,使 SiO₂完全溶解。等到 SiO₂ 的 NaOH 水溶液變成白色的凝膠狀後,將磁石取出並將鐵氟龍容器密封於壓力反應器中,反 應條件為 150℃、42 小時。

2-1-2 H-Magadiite 之合成

取經研磨過篩的 Na-Magadiite 10g 和磁石,置於 800ml 的去離子水中,攪拌 1 小時。將 4g 的 HCl 水溶液滴入放有磁石的 200ml 去離子水中,攪拌 1 小時。將裝有 HCl 的 200ml 去離子水

倒入裝有 Na-Magadiite 的 800ml 去離子水中,在室溫下攪拌 5 天。等反應完後,用去離子水 清洗和過濾白色的產物數次,直到以 AgNO3 溶液滴定該過濾後的溶液至無白色沈澱物為止。 2-1-3 NH₂-Magadiite 之合成

100ml 三頸瓶,分別加入經研磨過篩的 H-Magadiite 3g,將三頸瓶連接 reflux 管,放入磁石, 注入 60ml 的 DMAc,並通以氮氣,在室溫下攪拌 12 小時。偶合劑 8.85g 的 10Et-NH₂、7.65g 的 20Et-NH₂及 6.40g 的 30Et-NH₂加入三頸瓶中,在室溫下攪拌 5 天再分別升溫至 60℃、70℃ 及 80 ℃反應 3 天。反應完後,用 DMAc 和 Acetone 清洗和過濾產物數次。

2-1-4 Initiator-Magadiite 之合成

取 3g 的 NH₂-Magaditte(1OEt-NH₂)加入 100ml 單頸瓶中,注入 60ml 的 DMAc 與 7.56g(10.43ml) 三乙胺,並通以氮氣,在室溫下攪拌 12 小時後改用冰浴。在冰浴下,緩慢加入 16.16g 的 2-Bromopropionyl Bromide 反應 24 小時。反應完後,用 DMAc 和 Acetone 清洗和過濾產物數 次。

2-1-5 由 Initiator-Magadiite 進行原子轉移自由基聚合反應(ATRP)製 Magadiite /聚苯乙烯奈 米複合材料

室溫下反應瓶通以高純度氮氣,進行反應器氮氣抽灌動作(真空/氮氣循環)約十分鐘,確保反應 器內氧氣的去除。分別取 0.025g、0.05g 和 0.1g 放入連接 reflux 管之 25ml 雙頸瓶,再室溫下 攪拌 12 小時。加入 5ml 的苯乙烯單體於雙頸瓶中,繼續攪拌三小時。分別量取 0.046g/0.1g 的 催化劑 CuBr/bipyridine 加入 10ml 樣品瓶中,並注入 5ml 的 Acetone 經過超音波均勻攪拌,使 反應混合液呈現均勻懸浮(uniform suspension),而此時溶液呈現暗褐色溶液。將催化劑注入雙 頸瓶中,並升溫至 110℃反應 48 小時。將 Magadiite/聚苯乙烯複合材料溶液逐滴加到過量冰甲 醇裡,分離出 Polystyrene 固相沉澱過濾收集聚苯乙烯複合材料,可獲得粉狀 Magadiite /聚苯 乙烯複合材料。

2-2 儀器分析

X 光繞射儀(XRD) (Rigaku X-ray Diffractometer system)、熱重分析儀 (Thermalgravimetric Analyzer, TGA)、固態核磁共振儀 (Solid-state NMR)、掃描式電子顯微鏡 (SEM)、穿透式電子 顯微鏡(TEM)、微差掃描式熱分析儀 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

三、 結果與討論

3-1-1 XRD 分析

本實驗使用的黏土為 Na-Magadiite,其結構是由層狀矽酸鹽層所組成,具有規則的層狀排列,可由 XRD 鑑定和布拉格(Bragg's Law)公式:

 $\lambda = 2d \sin \theta$ (Cu K α radiation, $\lambda = 1.54 \text{ Å}$)

計算出黏土層間距離 d(Basal Spacing) Na-Magadiite 的 XRD 分析,如圖二所示,Na-Magadiite 在 $2\theta = 5.73$ °有一 sharp 的 peak 產生,計算之後得到其 Basal Spacing 為 1.55nm;另外在 2θ 介於 25° ~30° 會有五的 peak 產生,這和已發表關於 Na-Magadiite 的文獻相同。經由用 H⁺與 Na-Magadiite 作陽離子交換反應取代 Magadiite 長廊間的 Na⁺,所得的 H-Magadiite,其 XRD 分析,這和已發表關於 H-Magadiite 的文獻相同,H-Magadiite 在 $2\theta = 7.55^{\circ}$ 有一 sharp 的 peak 產生,計算之後得到其 Basal spacing 為 1.17 nm。由以上結果得知 H-Magadiite 的層間距離比 Na-Magadiite 的層間距離小,主要是因為當層間的鈉離子被 H⁺取代時,層間的結晶水分子會損失。H-Magadiite 與偶合劑(10Et-NH₂、20Et-NH₂及 30Et-NH₂)進行 Silylation 反應所得到 的 10Et-NH₂-Magadiite、20Et-NH₂-Magadiite 和 30Et-NH₂-Magadiite,其中 10Et-NH₂-Magadiite

的 XRD 圖, 10Et-NH₂-Magadiite 在 $2\theta = 4.91$ °有一 sharp 的 peak 產生,計算之後得到其 Basal Spacing 為 1.80 nm,比 H-Magadiite 的 Basal Spacing (d=1.17 nm)大,這表示偶合劑有插入 H-Magadiite 之層狀結構中,才使得層間距離變大,這對相當注重分散性之有機黏土/高分子奈 米複合材料的合成相當重要。最後 10Et-NH₂-Magadiite 經由起始劑接枝反應後所獲得的 Initiator-Magadiite,其 XRD 圖,nitiator-Magadiite 在 $2\theta = 5.39$ °有一 sharp 的 peak 產生,計算 之後得到其 Basal Spacing 為 1.64 nm,比 10Et-NH₂-Magadiite 的 Basal Spacing (d=1.80 nm) 小,這表示起始劑的接枝改變了 Magadiite 層間的有機分子排列方式。主要的原因是由於 Initiator-Magadiite 層間的有機分子結構中氫鍵作用較 10Et-NH₂-Magadiite 層間的有機分子結構中氫鍵作用少,故使得有機分子的排列在 Initiator-Magadiite 層間呈現較為平躺的方式,而 使得 Basal Spacing 變小。

3-1-2 ²⁹Si Solid-State NMR 分析

圖三為 Na-Magadiite、H-Magadiite、10Et-NH₂-Magadiite 及 Initiator-Magadiite 的 ²⁹Si solid-state NMR , 由圖中發現 Na-Magadiite 、H-Magadiite 、10Et-NH₂-Magadiit 及 Initiator-Magadiiter 的 ²⁹Si solid-state NMR 都有一根 Q³ peak (-100 ppm)和兩根 Q⁴ peaks (-110.6 ppm、-113.3 ppm), Q⁴ peaks 之所以會有兩根是因為 Si-O-Si 鍵角不同所致, Q³ peak 和 Q⁴ peaks 所對應的結構如圖三(b)所示。而 10Et-NH₂-Magadiite 及 Initiator-Magadiite 的 ²⁹Si solid-state NMR 除了出現一根 Q³ peak (-100 ppm)和兩根 Q⁴ peaks (-110.6 ppm、-113.3 ppm)外, 還出現另 外兩枝 ²⁹Si 光譜 22.4 ppm 和 14.5 ppm (M¹) 乃是由於 Magadiite 表面的 -OH 基與 10ET group 以及 10ET group 自身反應而形成[R₃SiOSi]。由 ²⁹Si NMR 光譜,直接證明 10ET group 與 Magadiite 之間的鍵結是以共價鍵(Si-O-Si)存在。

3-1-3 ¹³C Solid-State NMR 分析

圖四為 10Et-NH₂-Magadiite 及 Initiator-Magadiite 之 ¹³C solid-state NMR, 10Et-NH₂-Magadiite 在圖譜中出現一根 173.8ppm peak,而 Initiator-Magadiite 在圖譜中則有兩 根 peak(173.8ppm 及 164.9ppm),其中 173.8ppm peak 是 DMAc(CH₃CON(CH₃)₂)結構中的 C=O 鍵,另一個 164.9ppm peak 則是起始劑(BrCOCHCH₃Br)結構中的 C=O 鍵,所以可以證明 Br ligand 有接到 10Et-NH₂-Magadiite 上形成具有 ATRP 起始劑之 Initiator-Magadiite。

3-1-5 SEM 分析

圖五為 Na-Magadiite、H-Magadiite、及 1OEt-NH₂-Magadiite 的 SEM 照片,由照片中可 看出都是由矽酸鹽層所構成之層狀結構,每一矽酸鹽層的尺寸大小約為 1-2 μm。照片中顯示 Na-Magadiite 和 H-Magadiite 的 particle morphology 有相同的特徵,兩者都展現出類似薔薇花 形的球晶形態,這和已發表的相關文獻相同。經由偶合劑(1OEt-NH₂)改質後的 1OEt-NH₂-Magadiite 的 particle morphology 由較大的薔薇花形的球晶聚集型態已被破壞成片 狀,且片狀大小和 Na-Magadiite、H-Magadiite 相比較沒有明顯的改變。形成片狀後的 1OEt-NH₂-Magadiite 對於之後起始劑的接枝與高分子聚合的反應都因為初步的分散而獲得更 好的效果。

3-2 Magadiite /聚苯乙烯奈米複合材料之分析

3-2-1 Magadiite /聚苯乙烯奈米複合材料之 XRD 分析

圖六為其 XRD 分析圖,添加 0.025g(A25)、0.05g(A50)和 0.1 g(A100)之 Initiator-Magadiite 所得到的 Magadiite/聚苯乙烯奈米複合材料,其在 2 θ = 3.5°~10°的範圍內都沒有 peak 產生, 表示有機黏土的層間距離超過 3 nm,且可能已達到奈米級分散,但須再以 TEM 加以觀察才可 以判定是屬於插入型 (intercalation)、或脫層型 (exfoliation) 奈米複合材料。

3-2-2 Magadiite /聚苯乙烯奈米複合材料之 TEM 分析

圖七為添加 0.1 g Initiator-Magadiite(A100)之 Magadiite /聚苯乙烯奈米複合材料橫截面之 TEM 照片,照片中黑色的線條為 Initiator-Magadiite 之矽酸鹽層的橫截面,由圖七部分 Magadiite 層狀結構已無規則排列且層與層間距大於 10 nm,這顯示 Magadiite 於 PS 高分子基材中為脫層 型 (exfoliation)之 Magadiite /聚苯乙烯奈米複合材料。而圖七部分由於還保有層狀有序結構 且層與層間距約為 5 nm,這顯示 Magadiite 於 PS 高分子基材中為插入型 (intercalation)之 Magadiite /聚苯乙烯奈米複合材料。然而由於 XRD 只能偵測到 2θ>2°,換算成層間距離為 4.4nm,在 XRD 分析中無法得到 Magadiite /聚苯乙烯奈米複合材料真實的分散情形,故必須由 TEM 才能判定矽酸鹽層在高分子基材中的分散型態。

3-2-4 Magadiite /聚苯乙烯奈米複合材料之熱重損失(TGA)分析

Magadiite /聚苯乙烯奈米複合材料之熱重損失以 TGA 加以分析,如表一所示,以5%重 量損失的溫度定義為熱裂解溫度(decomposition temperature, Td)。純聚苯乙烯之 Td 為 384.6 ℃,Magadiite /聚苯乙烯奈米複合材料含有 1.25%、2.23% 和 4.09%之 Magadiite 後,Td 分別 為 412.7、417.5、420.1℃,所以添加 4.09%之 Magadiite-Initiator 可以使 PS 的 Td 提高 35.5 ℃。 這是因為插入 Magadiite 裡的 PS 高分子受到 Magadiite 的保護而較難裂解,所以有機黏土的加 入確實保護高分子,使高分子本身的耐熱性提高。

3-2-5 Magadiite /聚苯乙烯奈米複合材料之 DSC 分析

Magadiite/聚苯乙烯奈米複合材料之 DSC 分析,如表一所示,Magadiite/聚苯乙烯奈米複 合材料的玻璃轉移溫度(Tg)皆比純的聚苯乙烯溫度高,這個現象乃是由於 Magadiite 矽酸鹽層 與高分子間以共價鍵結(Magadiite-Si-O-Si-Polystyrene)方式結合,因而阻礙了高分子主鏈的擾 動,以致於玻璃轉移溫度上升。

四、結論

Magadiite/聚苯乙烯奈米複合材料經由 XRD 和 TEM 分析,可以知道有機 Magadiite 的層 間距離超過 4 nm,而且是屬於部分脫層型奈米複合材料。經由 TGA 的分析,顯示 Magadiite/ 聚苯乙烯奈米複合材料提升了聚苯乙烯本身的耐熱性,含量約為 4%

Initiator-Magadiite(A100-PS)可以使聚苯乙烯的熱裂解溫度(Td)提高 35.5 ℃。這是因為插入 Magadiite 裡的 PS 高分子受到 Magadiite 的保護而較難裂解,所以有機黏土的加入確實保護高 分子,使高分子本身的耐熱性提高。經由 DSC 的分析,Magadiite/聚苯乙烯奈米複合材料的玻 璃轉移溫度(Tg)皆比純的聚苯乙烯溫度高,這個現象乃是由於 Magadiite 矽酸鹽層與高分子間 以共價鍵結(Magadiite-Si-O-Si-Polystyrene)方式結合,因而阻礙了高分子主鏈的擾動,以致於 玻璃轉移溫度上升。

五、 參考文獻

- 1. Jethmalani, J. M.; Ford, W. T. Chem. Mater., 8, 2138, 1996
- 2. Buchmeiser, M. R.; Sinner, F.; Wurst, K. Macromolecules, 33, 32, 2000
- 3. Prucker, O.; Ruhe, J. Macromolecules, 31, 602, 1998
- 4. Alexandre, M.; Dubois, P. Mater. Sci. Eng., 28, 1, 2000
- 5. Giannelis, E. P. Adv. Mater., 8, 29, 1996
- 6. Tyan, H. L.; Liu, Y. C.; Wei, K. H. Chem. Mater., 11, 1942, 1999
- 7. Tyan, H. L.; Wu, C. Y.; Wei, K. H. J. Appl. Polym. Sci., 81, 1742, 2001
- 8. H. Tyan, L.; Leu, C. M.; Wei, K. H. Chem. Mater., 13, 222, 2001

- 9. Tien, Y. I.; Wei, K. H. Macromolecules 34, 9045, 2001.
- 10. Jiang, L. Y.; Leu, C. M.; Wei, K. H. Adv. Mater. 14, 426, 2001.
- 11. Leu, C. M.; Wu, Z. W.; Wei, K. H. Chem. Mater. 14, 3016, 2002.
- 12. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. J.Am. Chem. Soc., 117, 5614, 1995
- 13. Li, C. P.; Huang, C. M.; Wei, K. H. J. Polym. Sci. part A: Polym. Chem., 43, 534, 2005

Amount of magadiite in polystyrene (wt%)	Td ^a (°C)	Tg (°C)	Mn ×10 ⁻³	Mw/Mn
0	384.6	91.1	68.8	1.23
1	412.7	100.3	65.1	1.28
3	417.5	102.8	63.2	1.32
5	420.1	104.2	62.8	1.33

Table 1. Thermal properties, Molecular Weight and Polydispersity ofBr-magadiite/polystyrene nanocomposites.

a: Td : degradation temperature at 5 wt% loss





圖一:由 Initiator-Magadiite 進行原子轉移自由基聚合反應(ATRP)製

Magadiite /聚苯乙烯奈米複合材料



圖二: Na-Magadiite、H-Magadiite、NH2-Magadiite 及 Initiator-

Magadiite 之 XRD 分析



(a)



圖三:Na-Magadiite、H-Magadiite、NH2-Magadiite 及 Initiator-Magadiite 之 29Si Solid-State NMR 分析



圖四: NH2-Magadiite 及 Initiator- Magadiite 之 13C Solid-State NMR 分析



Na-magadiite



H-magadiite



NH₂-magadiite

圖五: Na-Magadiite、H-Magadiite、NH2-Magadiite 之 SEM 分析



圖六: Magadiite /聚苯乙烯奈米複合材料之 XRD 分析



圖七: Magadiite /聚苯乙烯奈米複合材料之 TEM 分析