

執行期間：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

計畫主持人：韋光華教授

中 華 民 國 90 年 10 月 29 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

光電用含氟聚亞醯胺/無機奈米複合材料 (2/2)

Fluorinated Polyimide/Inorganic Nanocomposites for
Optoelectronics Applications

計畫編號：NSC 89-2218-E-009-025

執行期限：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

主持人：章光華 教授

計畫參與人員：翁錦成、Reddy、鄭欽峰

執行機構及單位名稱：國立交通大學材料科學與工程研究所

摘要

本研究成功的利用具矽氧烷雙胺官能基之偶合劑與 6FDA-ODA 形成 copolymer 再與 PTS(phenyltrialkoxysilane)利用 sol-gel 反應形成 silica 分散極細且均勻的奈米複合材料，經由 SEM 分析其粒徑大小約 30-50nm，由 UV 得到薄膜透光度不因 PTS 比例增加而減少，顯示 silica 的分散大小低於可見光波長，經量測結果顯示此奈米複合材料 Tg 點隨 PTS 加入而降低 10°C、5wt%loss 熱裂解溫度 60%PTS 比 10%PTS 組成增加了 14°C，而熱膨脹係數則增加 1 倍。

關鍵詞：偶合劑、sol-gel 反應、奈米複合材料

Abstract

A new type of Fluorinated polyimide/silica hybrid nanocomposites material is successfully prepared from the polyimide (6FDA-ODA-2NH₂ coupling agent) copolymer containing phenyltrialkoxysilane (PTS). The sizes (30-50nm) of silica of nanocomposites films was found by SEM. The UV showed the transparency of the nanocomposites films were the same with pure fluorinated polyimide. It was found that a 14 °C increase in decomposition temperature by the increase of the amount of PTS, and a 10 °C reduction in Tg of 6FO2N10P60 compared to 6FO2N10P10. And one times increase in thermal expansion coefficient of 6FO2N10P60 was obtained as compared to 6FO2N10P0.

Keywords: sol-gel, polyimide, nanocomposite

一、簡介

近兩年來歐、美、日等各先進國家對於奈米科技無不投入大量的研究經費在材料、生化、機械等領域上，顯示出此下一代科技革命的重要關鍵就在於如何掌握奈米技術。而近年來以超微細方式合成有機/無機(organic/inorganic)奈米複合材料(nanocomposites)⁽¹⁻¹¹⁾也已成為歐、美、日等國政府及各學術單位之材料科技研究重心，近年來國內外利用 sol-gel 反應¹²應用在有機-無機材料的研究上已有不少成果，然而無機 silica 與高分子的相分離情況卻尚未獲得良好的改善，因此我們以實驗室自己合成的具矽氧烷雙胺官能基之偶合劑來與 polyimide 形成 copolymer，來使得 PTS 成長後的 silica 能均勻的分散在分子基材中以獲得最好的分散效果，因此本文將討論以含氟聚亞醯胺為基材在加入 PTS 後其相型態、熱性質、及熱機械性質。

二、實驗方法

a. 偶合劑之合成

1. 將 comp.1¹³(參考 Ref. 13 合成)與 4-Fluoronitrobenzene 在室溫下，加入 DMF 與碳酸鉀反應 over night 以形成 comp.2。
2. 再將 comp.2 放入 DCM 再加入 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane 完全加入後，於是溫下攪拌反應 24hr 以形成 comp.3。
3. 將 comp.3 置入三頸瓶加入 EtOH/Pd-C/H₂ 來做氫化反應，最終產物 comp.4 即為本實驗所用的偶合劑。

b. 聚亞醯胺/無機複合材料之合成

1. 在室溫下，使用三頸瓶並通以氮氣，將 0.0135 mole 的 ODA(4,4'-oxydianiline) 溶入 54.65 g 的 DMAc(N,N-dimethylacetamide)中，待 ODA 完全溶解後再分批加入 0.015 mole 的 6FDA(4,4'-(hexafluoroisopropylidene-diphthalic anhydride)) 待其完全溶解再加入雙胺官能基偶合劑，此時 solid content=16%、如圖一所示。
2. 依照表一的比例，每隔五分鐘加一次 PTS、待最後一批 PTS 加入後五分鐘再加入 0.2mlH₂O。其組成及代號見表一。
3. 待 PAA 攪拌 6hr 後，將 PAA/PTS 以 400 μ m 刮刀刮成薄膜，再放置真空烘箱以 40°C抽真空 48hr。
4. 將所得的薄膜放入熱風循環機以 60°C 6hr, 100°C1hr, 250°C6hr, 300°C1hr 的方式使聚醯胺酸脫水閉環形成聚亞醯胺，且 PTS 可充分反應以形成 silica

c. 聚亞醯胺/無機複合材料之性質分析

1.Si²⁹-NMR 分析

取約 0.5 克聚亞醯胺/無機薄膜，將其剪裁至與鹽粒相當大小的片狀，置於 solid state NMR holder 分析。

2.SEM 相型態分析

取些許聚亞醯胺/無機薄膜，用液態氮將其 quench，再折取其薄膜斷裂面，將此斷裂面置於 SEM 的 holder 鍍金再以 SEM 觀察。

3.UV 透光性分析

將聚亞醯胺/無機薄膜裁成所需大小，再將其放入真空烘箱以 160°C抽真空 24hr，以除去水氣，之後再以 UV 光譜儀分析其 200-800nm 可見光範圍之透光率。

4.熱重損失分析

先將聚亞醯胺/無機薄膜放入真空烘箱以 160°C抽真空 24hr 以除去水氣，再取 (5~10 mg) 置於 TGA 中，在氮氣環境下以 20°C/min 的加熱速率，加熱到 120 °C，除去水分，再讓溫度自然冷卻至 100 °C。此時以加熱速率 20 °C/min，由 100 °C加熱至 900 °C進行測試，得到重量損失對溫度的關係圖。由 TGA 曲線圖可得到熱裂解溫度。

5.熱差掃描分析

取約 6 mg 的樣品置於 DSC 樣品盤中，以空的樣品盤為參考品 (reference)，在氮氣環境中，以升溫速率為 20 °C/min，由 40 °C加熱至 450 °C，測量樣品的吸放熱情形，藉由 DSC 曲線圖可觀察樣品的玻璃轉化溫度 T_g (glass transition temperature)、融點 T_m (melting point) 及熔融熱 ΔH_m (heat of melting)。

6.熱膨脹性質分析

將樣品裁成長 25 mm 寬 4 mm 的大小，厚度控制在 38 μ m~10 μ m，以夾具固定，使用測量薄膜 in-plane 熱膨脹係數的的探針 (如圖 3-2 所示)，將樣品放置於探針上，以 0.05 N 的力，在氮氣環境下，升溫速率 20 °C/min，由 30 °C加熱至 450 °C，測量其尺寸隨溫度的變化，由長度變化對溫度的關係圖，可得到各個溫度的熱膨脹係數；也可得到某個溫度範圍的平均熱膨脹係數。

三、結果與討論

Si²⁹NMR 可以分析 Si 在聚亞醯胺中之鍵結分布，因為在 sol-gel 反應中 Si-OH 能與 Si-OH 形成 Si-O-Si 的 silica 鍵結，而 PTS 具有三個可供形成 silica 的 Si-OH，由 Si²⁹NMR 則可分析出其接支情形，圖二所示為含 10%及 60%PTS 組成的聚亞醯胺/silica 薄膜之 Si²⁹NMR 之圖譜，在 77-78ppm 位置有 T3 的 peak，在 72-73ppm 處有 T2 的 peak，在 67-68 處有 T1 之 peak，顯示出 PTS 於聚亞醯胺薄膜裡已反應成 PSSQ(polysilsesquioxane) 的型態如圖三¹⁴。圖四所示為 6FO2N10P60 薄膜其斷裂面之 SEM 相型態圖，由圖中我們可以看出無機材的顆粒大小約為 30-50nm 左右，圖四的 UV 光譜圖也顯示出加入多量的 PTS 其透光度並未因無機材的增加而減少，相對於 SEM 的結果可證明其分散的顆粒很小，並已成為奈米級分散。

熱重損失分析數據顯示出，當 PTS 的添加量增加時，6FO2N10P10 的裂解溫度比未加 PTS 的 6FO2N10P0 降低了 9°C，推測其影響因素應為當 sol-gel 反應發生時伴隨著水解反應以及縮合反應，此反應中的產物包含了 C₂H₅OH、H₂O 等，而水在聚醯胺酸中將使得聚醯胺酸分子鏈產生斷鍵而降

低分子量¹⁵，但由於 PTS 的加入以及 silica 的形成使得網狀結構的 PSSQ 在聚亞醯胺分子鏈中交叉鍵結，因此熱裂解溫度又伴隨著 PTS 的增加而增加，在 6FO2N10P60 組成比 6FO2N10P10 的熱裂解溫度提高了 14°C，而殘留量分析裡，6FO2N10P10 比 6FO2N10P0 還低，是因為 sol-gel 的反應形成的水使得聚亞醯胺分子量略為下降，因此殘留量有降低的趨勢，而之後隨著 PTS 含量增加其殘留量也隨著增加，乃由於 silica 於聚亞醯胺分子鏈中形成而導致裂解較困難，加上 silica 分散均勻，因此總殘留量增加。

熱差掃描分析的結果 T_g 點有些微的下降，因 PTS 形成的結構為類似 PSSQ 的網狀結構，而不像 silica 的四面體結構，相較下較似平面狀，因此 Si-O-Si 鍵並未完全被束縛住，導致高分子複材整體結構較為柔軟，因此其 T_g 點有略為下降的趨勢，6FO2N10P60 比起 6FO2N10P0 下降了約 10°C。熱膨脹係數的分析也指出，當 PTS 的量增加時，其熱膨脹係數相對提高許多，這也是因為 PSSQ 的似平面網狀結構較柔軟的關係，由表一得知，6FO2N10P60 比 6FO2N10P0 的熱膨脹係數增加 1 倍。

機械拉伸性質測試，modulus 部分隨 PTS 的加入有減小的趨勢，可與 TMA 的結果相印證，當 PTS 的量增加的時候其 modulus 下降也因此材料的剛硬度減小而膨脹係數增加，Elongation 無明顯的變化而 Max. stress 的部分有先增後減的趨勢。

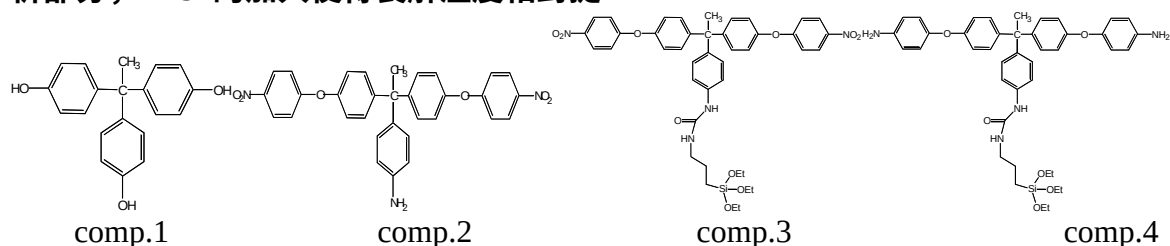
四、結論

利用具矽氧烷雙胺官能基之偶合劑來與 6FDA、ODA 反應形成 copolymer，而偶合劑的矽氧烷基又可以與 PTS 的 Si-OEt 形成 sol-gel 的水解縮合反應，使得 silica 可以均勻的分散在聚亞醯胺基材裡面，由相型態分析得知其顆粒大小為奈米級大小，熱分析部分，PTS 的加入使得裂解溫度相對提

高約 14°C，而由於 PSSQ 的面狀結構，T_g 點方面 FO2N10P60 比 6FO2N10P0 下降約 10°C，熱膨脹係數約增加 1 倍。

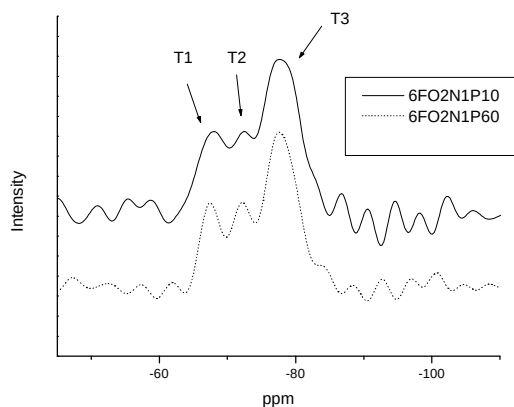
五、文獻

1. Emmanuel P. Giannelis , *Advanced Materials*, 8, 29, 1996.
2. Arimistu Usuki , Masaya Kawasumi and Yoshitsugu Kojima, *J. Mater. Res.*, 7, 856, 1991.
3. Arimistu Usuki , Masaya Kawasumi and Yoshitsugu Kojima , *J. Mater. Res.*, 8, 1174, 1993.
4. P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. A : Polym. Chem.*, 33, 1047, 1995.
5. M. S. Wang and T. J. Pinnavaia , *Chem. Mater.*, 6, 468 , 1994.
6. P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.*, 4, 1395, 1992.
7. J. Wu and M. M. Lerner, *Chem. Mater.*, 5, 835, 1993.
8. Richard A. Vaia and E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 5, 1694, 1993.
9. Kazuhish Yano , Arimjtsu Usuki , Akane Okada etc ., *J. Polymer Sci. : part A : Polym. Chem.*, 31, 2493, 1993.
10. Yoshitsugu Kojima , Arimitsu Usuki , Masaya Kawasumi , *J. Mater. Res.*, 8, 1185, 1993.
11. Ahmed Akelah and Abdelsamie Meet, *J. App. Polym. Sci.: App. Polym. Sym.*, 55, 153 ,1994.
12. Debtosh KUNDU, Prasanta K. BISWAS and Dibyendu GANGuli, *J. Non-Crystalline Solids.*, 110, 13, 1989.
13. C.M. Leu, C.F. Shu, C.F. Teng and J. Shiea, *Polymer.*, 42, 2339, 2001.
14. Hedrick JL, Cha HJ, Miller RD, etc., *Macromolecules* 26, 8512, 1997
15. Atsushi Morikawa, Yoshitake lyoku, masa-Kakimoto and yoshio Imai., *J. Mater. Chem.*, 2(7), 679, 1992

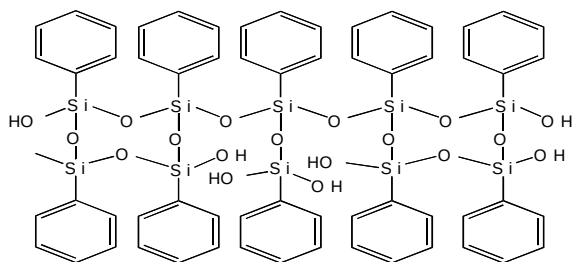


圖一 含氟聚醯胺酸加 coupling agent 之

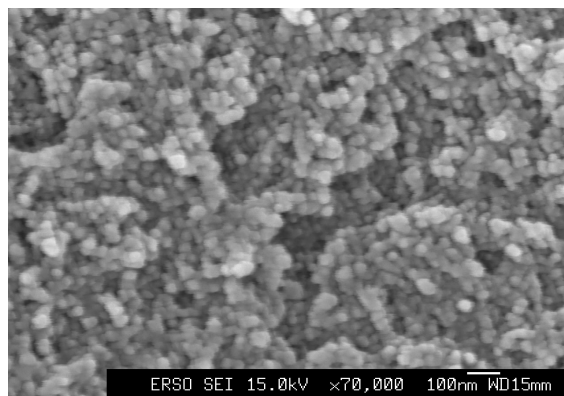
copolymer 合成圖



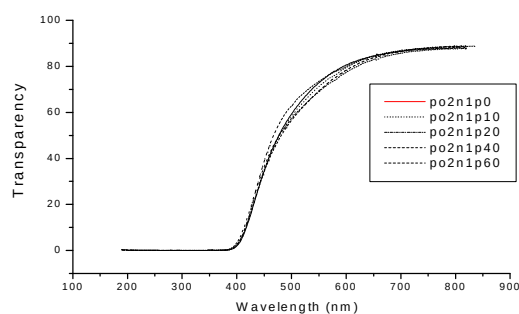
圖二 6FO2N1P10、6FO2N1P10 之 ^{29}Si NMR 圖譜



圖三 PSSQ 的結構圖



圖四 6FO2N1P60 薄膜斷裂面之 SEM 圖



圖五 含氟聚亞醯胺/silica 薄膜之 UV 圖

表一 含氟聚亞醯胺/silica 奈米複合材料之組成及 TGA、DSC、TMA 分析

組成及分析項目			PAA 重量	PTS 重量	H ₂ O 重量	Silica 含量 比 (%)	TGA 分析 5%wt loss (°C)	TGA 殘留 量 (%)	DSC 分析 Tg (°C)	TMA 分析 (ppm)	Max . stress (MPa)	Modulus (MPa)	Elonga- tion (%)
奈米複材代號			(g)	(g)	(g)								
6FDA	coupling	PTS											
ODA	agent(10 %)												
6FO- 2N10- P0			1.6	0	0.2	0	570	56	303	49	56	2153	4
6FO- 2N10- P10			1.6	0.3	0.2	10	561	49	298	70	46	1893	3
6FO- 2N10- P20			1.6	0.6	0.2	20	568	50	298	83	67	1939	4
6FO- 2N10- P40			1.6	1.2	0.2	40	570	57	296	91	63	1708	3
6FO- 2N10- P60			1.6	1.8	0.2	60	575	63	293	104	59	1597	3