

高分子奈米複合材料

陳學仕 李世陽

高分子/層狀黏土複合材料經濟部科專計畫
工研院化工所有機無機複合室

簡介

高分子奈米複合材料具有許多傳統複合材料所沒有的特性，如高阻氣性、低吸濕性，且分散尺度在奈米級，對傳統高分子性質提升甚大。

高分子材料質輕，且容易加工，目前已廣泛應用至電子、民生產品，但由於高分子材料先天機械強度及熱穩定性不足，故常會添加無機填充物(分散相)，以改善高分子材料性質，填充物如玻璃纖維、碳黑...等。材料的補強效果通常決定於無機填充物於高分子基質(Matrix)中之分散，填充物尺寸越小，分散效果、界面作用力也越好，補強的效果越佳。但傳統複合材料的分散方式為機械分散，僅能將無機填充物分散至微米級 ($\sim 10^{-6}$ m)，提升效果有限。近年來興起的高分子奈米複合物係指：填充物在高分子基質中之分散為奈米級 (nanometer, $10^{-7} \sim 10^{-9}$ m)。

奈米級複合材料之分散相目前應用最廣的為無機層狀材料，無機層材分為兩類，一為人工合成，另一為天然黏土(矽酸鹽類)。人工合成的層材，雜質較少，但成本高，而天然黏土雖然雜質含量較大，但價格低廉，且可以適當的純化步驟降低天然黏土之雜質含量，故應用潛力較大，本文以介紹天然黏土為主。

天然黏土為層狀矽酸鹽類，為多片矽酸鹽層所構成，依層間所帶電荷數之差異又可分為 Smectite (60~100 meq/100g)、Vermiculite (100~160 meq/100g)、Mica (160~200 meq/100g)、Brittle Mica (200 meq/100g) 四類。Smectite 家族中依金屬離子取代位置的不同，又細分為 Montmorillonite、Saponite、Nontronite、Beidelite、Hectorite，其中 Montmorillonite (蒙脫石或蒙脫土) 層間電荷密度密度適合應用於奈米複合材料，故被廣泛應用至奈米填充物 (Nanofiller)。

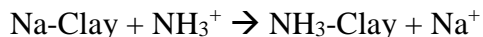
蒙脫土

Montmorillonite 最早是由 1847 年由 Damour 與 Salvétat 在法國的 Montmorillon 所發現，大部分是由火山岩或火山灰風化而成。未純化前的蒙脫土，含有許多雜質，如長石、石英、雲母...等，其理想之結晶結構如圖一所示，每一層結晶結構是由兩個二氧化矽四面體中間夾一個八面體，且八面體中被 Al^{3+} 取代。由外形來看，Montmorillonite 的形狀主要為六角層狀結構 (Hexagonal Lamella)，包括由厚約 1 奈米，寬約數百奈米的平板結構堆疊而成，各平板距離約為 1.2 奈米 (12 Å)，其組成如如下：

SiO ₂ : 65.54%	Al ₂ O ₃ : 17.7%	Fe ₂ O ₃ : 4.25%	CaO : 1.18%	MgO : 2.48%
K ₂ O : 0.34%	Na ₂ O : 0.88%			

天然的無機蒙脫土為親水性，故黏土層 (矽酸鹽層) 間經常會吸附水分子，如由實驗得知蒙脫土在層間距 12 Å 時，黏土層間有一層水分子。另外，因其黏土層被金屬離子取代 (如 Al^{3+}

取代四面體中之 Si^{+4}) 及表面缺陷, 使得矽酸鹽層帶負電荷, 層間則有金屬陽離子 (如 Na^+ 、 Mg^{2+}) 維持電中性。此層間陽離子與矽酸鹽層之鍵結力較弱, 可與水中之陽離子 (如 NH_3^+) 交換, 如下所示。



黏土層間可交換的金屬陽離子數目, 可由 NH_3^+ 滴定得之, 滴定值即陽離子交換當量 (Cation Exchange Capacity, CEC)。陽離子交換當量決定了黏土在材料中之補強特性, 若 CEC 值太高, 則因層間陽離子多, 鍵結力強, 分散較困難, 反之, 若 CEC 過低, 則補強物與高分子基材之間的鍵結力弱, 補強效果也不佳。目前常用的蒙脫土 CEC 質約為 70~120 meq/100g。

親水性之蒙脫土與疏水性的有機高分子基質摻混前, 需先以有機分子改質成疏水性, 避免在分子材料分散不佳且形成相分離, 反降低高分子材料性質。有機改質方法目前最常用的是以四級胺鹽 ($\sim\text{NH}_3^+$) 與蒙脫土進行陽離子交換, 以取代黏土層間之陽離子 (即四級胺鹽插入黏土層間), 如圖二。在四級胺鹽與蒙脫土層間之金屬陽離子離子交換後, 由於四級胺鹽的體積較大, 故進入黏土層間後, 將會使得原黏土層層間距變大。另外, Amino Acids ($\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{n-1}\text{COOH}$) 亦被使用作為有機改質劑, 其改質的蒙脫土已成功應用在 Nylon-6 中。Silane (R-SiX_3) 因可與 Hydroxyl 基反應, 亦常被使用。

當蒙脫土被有機改質後, 引入之改質劑除了使蒙脫土容易在有機溶劑中膨潤外, 黏土層間距離變大的結果, 也將會使高分子鏈更易進入黏土層間中, 形成插層 (Intercalation) 分散或更進一步破壞矽酸鹽層的週期堆疊結構, 使各矽酸鹽層分散在高分子基質中, 形成剝層 (Exfoliation) 分散, 見圖三。

高分子奈米複合材料之 X 光繞射分析

蒙脫土為厚約 1 奈米的六角平板結構週期性堆疊而成, 各矽酸鹽層之層間距離稱為 basal-spacing 或 d-spacing, 此值可由 X 光繞射 (X-ray Diffraction) 分析得知: 若入射光波長為 λ , 繞射峰之角度為 2θ , 則層間距 d 可由布拉格繞射公式求得:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

例如繞射峰位置在 7 度時, 黏土層為週期性堆疊, 層間距約為 12.6 Å, 改質後黏土因有機分子插入層間會大於此值。與高分子摻混後, 由於有機長碳鏈的插入, 層間距變大, 繞射峰會移向低角度, 若繞射峰位於 4 度時, 層間距則約為 22 Å; 2 度時為 44.1 Å。一般粉末繞射儀較難觀察到低於 2 度之繞射 X 光, 故若在 $2\theta > 2$ 度未觀察到繞射峰時, 可能是黏土的層間距大於 44 Å 或在高分子基材中形成無週期性之剝層結構。但是需要注意的是, 由於一般高分子/黏土奈米複合物之黏土含量通常不高 (15 wt% <), 故若 X 光粉末繞射儀的靈敏度不夠的話, 將無法蒐集到足夠的繞射光強度, 亦無繞射峰出現, 故 $2\theta > 2$ 度無繞射峰亦可能是高分子基材中的黏土濃度過低, 此一現象時常讓人誤判為黏土在分子基材中已形成剝層結構, 如要判斷黏土層在分子基材的分布狀況, 需再用低角度 X 光繞射分析或穿透式電子顯微鏡觀察較為客觀。

高分子奈米複合材料之優勢

由於插層或剝層結構是蒙脫土之矽酸鹽層分散高分子基材中, 故為奈米複合材料, 此種奈米結構, 僅需低濃度之黏土即有高機械強度、高熱穩定性, 及阻氣、阻溶劑性質:

1. 高機械強度

以 Nylon-6/Clay 形成的剝層奈米複合物為例, 僅 4 wt% 其 tensile strength 與 modulus 分

別增加 55 % 與 90% [1]；PMMA/Clay 之插層奈米複合物在加入 20 wt% 後，modulus 易提升約 60 % [2]，Polyimide/Clay 奈米複合物亦僅需添加 3 wt% 其 tensile modulu 即提升 110 % [3]。機械性質的增加與黏土層在分子基材中之分散、黏土層與高分子之間之交互作用力有關。

2. 高熱穩定性

在 Polyimide/Clay 奈米複合物中，添加 3 wt% 黏土可使熱裂解增加約 20°C [4]。添加 4 wt% 的黏土也使 Nylon-6/Clay 使熱膨脹係數降低 45 %。另外，高分子的耐燃性質亦有提升，加入 5 wt% 的 Nylon-6/Clay，熱釋放速度（Heat release rate）降低了 63 % [5]。

3. 阻氣、阻溶劑性

在插層結構形成後，由於各矽酸鹽層仍然以層狀結構均勻分布在高分子基材中，當外界氣體分子進入高分子基材中擴散時，矽酸鹽層會使分子無法直線擴散，迫使氣體分子必須繞道而行，使擴散路徑增加，故阻氣或阻溶劑性質將提升，**圖四**為聚亞醯胺/黏土（Polyimide/Clay）形成奈米複合材料後，分子在材料內之擴散模型[6]。另外，部份高分子如聚亞醯胺，具極性官能基（Polar Group），故易吸收水氣，文獻指出，黏土之矽酸鹽層可避免極性基的與水分子之接觸機會，故吸濕率可降低[7]。

另外，黏土之平板結構可作為分子聚合的模板（Template），可幫助特定高分子的排列，可促進聚合作用，如線甘酸、鳥嘌呤等。

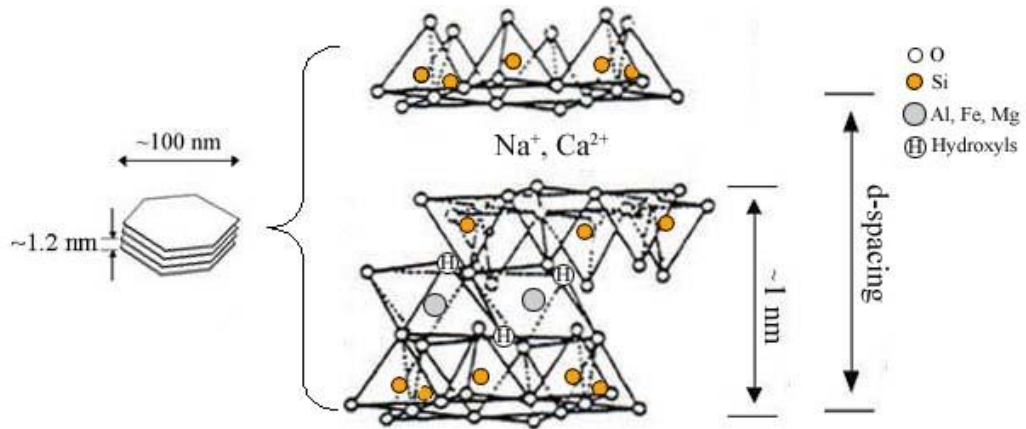
高分子奈米複合材料應用實例 – 軟性電路板

目前無接著劑之雙層軟性電路板（Two-Layer Flexible Print Circuits）之絕緣基板材料主要為聚亞醯胺（Polyimide），雖然 PI 為一熱穩定優異且易加工的高分子，但仍有易吸溼，熱膨脹係數（Coefficient of Thermal Expansion）過高的缺點，另外，目前雙層軟板製程中亦發現，聚亞醯胺前驅物之溶劑揮發後，銅箔將會捲曲，無法使製程順利進行。

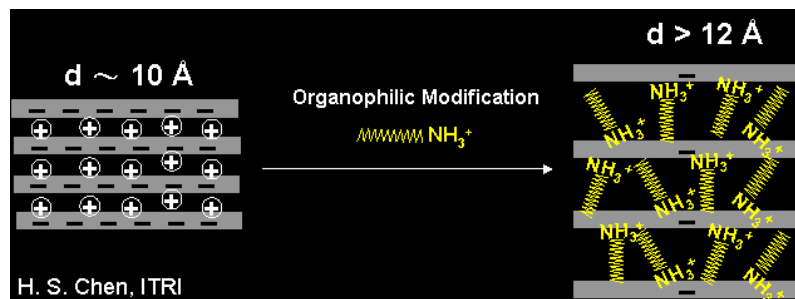
工研院化工所目前在聚亞醯胺/黏土奈米複合物研究已有初步成果，雙層軟板捲曲問題，目前已可由添加少量的黏土改善至平坦，**圖五**為改善捲曲之示意圖。另外，在吸溼方面，研究發現聚亞醯胺/黏土奈米複合物較單純聚亞醯胺降低約 40 %，熱膨脹係數亦降低 25 %。

結論

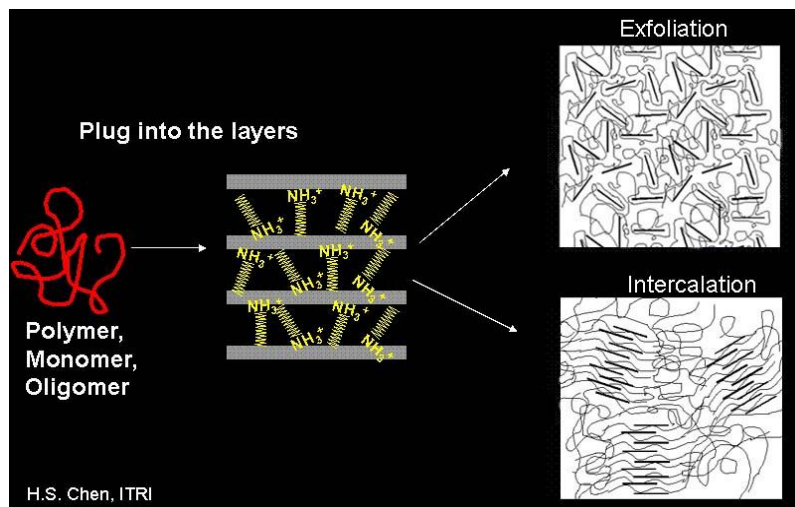
高分子僅需少量的填充物即可得到性質優異、高附加價值的奈米複合材料，未來應用潛力甚大。目前日、美各國已積極投入研發，且已取得部份專利，國內需要再加快研發腳步，產、學、研相互配合研究，以取得關鍵專利，掌握先機。



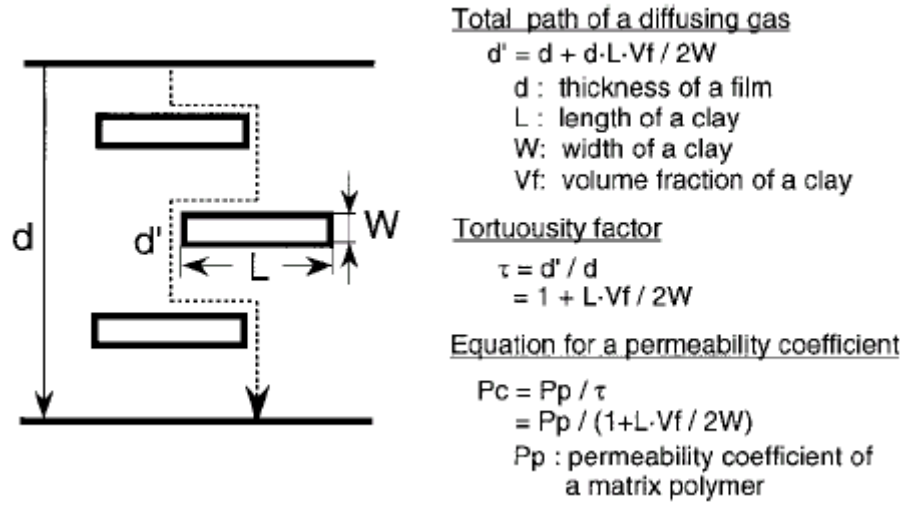
圖一 蒙脫土之結構



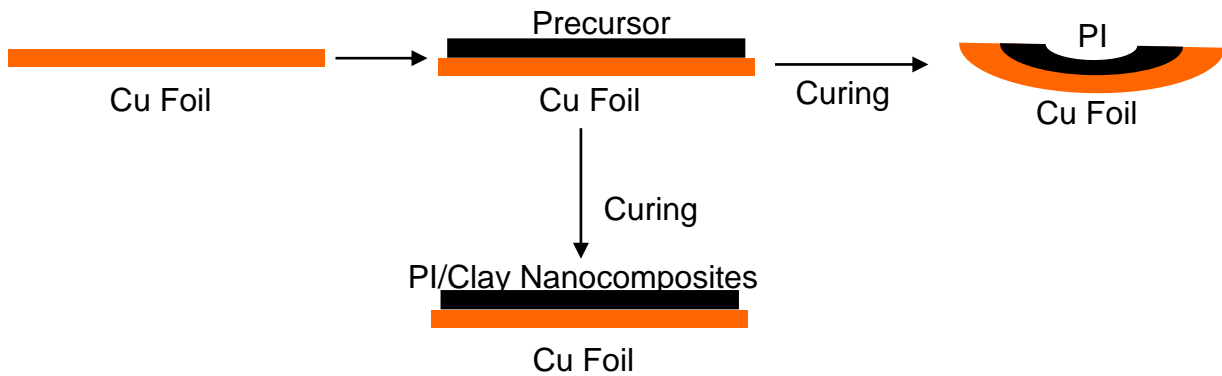
圖二 黏土之有機改質



圖三 有機改質黏土與高分子摻混後，可形成插層（Intercalation）或剝層（Exfoliation）結構



圖四 PI/Clay 中氣體擴散模型



圖五 奈米複合物可解決雙層軟板之捲曲問題

參考文獻

1. A. Okada et al., Mater. Res. Soc. Proc. 171, 45 (1990).
2. D. C. Lee et al., J. Appl. Polym. Sci. 61, 1117 (1996).
3. T. Agag et al., Polymer 42, 3399 (2000).
4. K. H. Wei et al., Chem. Mater. 11, 1942 (1999).
5. J. W. Gilman et al., SAMPE J. 33, 40 (1997).
6. A. Okada et al., J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 35, 2289 (1997).
7. F. C. Chang et al., J. Appl. Polym. Sci. 79, 1902 (2000).