

計劃名稱：熱固性樹脂/蒙脫石奈米複合材料之製程、
結構、物性測試與研究

計劃編號：NSC88-2216-E-002-004

執行期限：87/08/01~88/10/31

計劃主持人：林金福

執行機構：國立台灣大學材料科學與工程學研究所

一.摘要：

本研究利用動態光散射粉體粒徑儀和電導計觀測蒙脫石對各種有機胺和胺鹽的吸附現象，並以 X-ray 繞射儀探測改質後蒙脫石的層間變化，以找出最適的改質條件。蒙脫石經過不同條件改質後，個別以各種不同添加量與環氧樹脂進行摻合，然後硬化形成複合材料。經各種結構和物性測試後，發現僅部分有機胺處理過的蒙脫石具有開層作用，可顯著降低環氧樹脂的熱膨脹係數，而且對透明度影響最小。

Abstract

In this study, we investigated the optimal condition to organize the montmorillonites by amines or amine salts first. Their absorption by montmorillonites was investigated by the dynamic light scattering and conductometry and the following structural change of montmorillonites was investigated by X-ray diffraction. The various amount of amine-organized montmorillonites were then blended with the epoxy resin to prepare the epoxy/montmorillonite composites. After investigation of the structure and physical properties of the composites, only certain amine-organized montmorillonites have been proliferated during the processing, which provided the epoxy composites with less thermal expansion coefficient and higher transparency.

二.計劃緣由與目的：

單層蒙脫石的單位晶胞構造為二個氧化矽的四面體層與一個鋁八面體層所構成，構造上屬於 2:1 型層狀矽酸鹽類黏土礦物，由於結構中的鋁原子會與其他原子產生異質同型替代 (isomorphic substitution)，造成蒙脫石層本身帶負電性，因此蒙脫石層間會吸附外來如鈉、

鈣等陽離子以維持電荷平衡，此吸附的外來陽離子也可輕易被其他陽離子所取代置換，此種置換作用稱為蒙脫石的陽離子交換能力 (Cation Exchange Capacity, CEC)。另外也因具有表面酸性、大量的表面積與長高比 (respect ratio)，使得蒙脫石在環保工程、觸媒化學及奈米複合材料等領域的運用上受到重視與廣泛的探討。¹⁻⁵

近 5 年來在高分子奈米複合材料的領域上有不少的研究成果相繼發表⁶⁻¹¹，所形成的複合材料在機械性質、熱性質上皆有顯著的改善，但總體而言，高分子奈米複合材料的研究仍侷限在熱塑性高分子的領域，著眼與此，本研究將個別針對熱固性樹脂中具代表性的環氧樹脂、近來發展迅速的雙馬來醯亞胺及氰酸酯樹脂為主體，嘗試研製熱固性樹脂/蒙脫石奈米複合材料，並探討其結構、測試其性質。

本研究首先針對蒙脫石的有機化程序進行探討。因為蒙脫石層間的陽離子易與水分子形成水合作用而賦予蒙脫石親水性，而不利與有機聚合物 (或單體) 相容，因此在製備 Polymer-Clay 複合材料的製程中，需先對蒙脫石進行改質 (有機化)，常見的有機化程序乃是以有機胺離子置換蒙脫石層間陽離子，藉有機胺的碳鏈端賦予其親有機性。而有機胺的種類和型式 (碳鏈長短) 的選擇將影響奈米複合材料中聚合物 (單體) 插入 (Intercalate) 矽酸鹽片層間的難易與之後的去層化 (Delamination) 效果^{5, 12-16}。

本實驗選擇數種不同種類的有機胺來改質蒙脫石，並以電導計和動態光散射粉體粒徑儀來探討蒙脫石對有機胺的吸附現象，之後以 XRD 繞射圖譜來分析蒙脫石層間距離因吸附有機胺而膨脹的程度與有機胺濃度的相對關係，藉以選取最適宜的有機化條件與有機胺種類，最後以各種不同濃度的有機蒙脫石與 Epoxy 合成奈米複合材料，以光損度來分析蒙脫石在環氧樹脂內的分散性好

壞、並量測熱膨脹係數藉以得知其與蒙脫石含量的關係。

三.研究方法：

A. 蒙脫石吸附胺有機胺之量測

(1)電導計量測法

1. 取適當重量的蒙脫石加入 40ml 不同濃度的有機胺溶液後，開始以電導計 (conductivity meter CDM230 meterLab) 量測電導值變化，量測至達平衡為止。
2. 更換不同的有機胺溶液，重複上述實驗量測。

(2)動態光散射粉體粒徑法

1. 個別取蒙脫石 0.01g、0.02g、0.04g，並依序加入不同量的有機胺溶液，靜置兩天使吸附達到飽和。
2. 以動態光散射粉體粒徑儀 (dynamic light scattering LPA 3000/3100 OTSUKA Co.)，測其中蒙脫石顆粒大小的變化。量測不同有機胺濃度的蒙脫石溶液
3. 由粒徑增加量換算成體積增加量。

B.有機化蒙脫石的製備

1. 配置特定濃度有機胺溶液 500ml (0.5、1、1.5、2、3 倍 CEC)，於 80°C 攪拌 30 分鐘。
2. 加入 5g Na-蒙脫石於上述溶液，再攪拌 4 小時。
3. 靜置兩天，冷凍乾燥後以 200mesh 篩網篩得有機化蒙脫石粉末 (<75 μm)。

C. 有機化蒙脫石 X-ray 繞射分析

將製備完成的有機化蒙脫石以 X-ray 繞射儀 (銅靶，波長 1.5418Å，解析度 0.04deg，取樣速率 10deg/min) 測量各有機化蒙脫石第一繞射波峰 (即 001 面) 的位置。

D.環氧樹脂/蒙脫石複合材料之製備

將不同量之有機化蒙脫石加入環氧樹脂(Epon 828)中，攪拌分散後再加入化學當量比的 Diethyltriamine 硬化劑，真空抽除氣泡後於 40°C 反應 2 小時，再加溫至 128°C 過硬化反應 10 小時。

四.結果與討論：

圖一和二各別為蒙脫石吸附 diethylamine (DEA)和 hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA) 的電導值變化圖。由圖中可看出 diethylamine 加入蒙脫石後電導值便隨時間而遞減，而在兩天內達到一平衡值；而蒙脫石對 HDTMA 的吸附電導變化曲線則與 diethylamine 的吸附變化趨勢相反，隨著時間而增加，電導在一小時

內達到一平衡值。對於兩者吸附時電導隨著時間而有不同變化的趨勢，推測乃因蒙脫石吸附 HDTMA 時層間鈉離子被置換出來的效應比較顯著，使得電導值上升；反之，蒙脫石吸附 diethylamine 時並無顯著陽離子交換，因 diethylamine 本身電導值就很高，所以當層間吸附 diethylamine 時電導值便隨之而下降。圖三表示蒙脫石加入 diethylamine，蒙脫石因吸附而產生的體積變化情況。由此結果可看出不論三組蒙脫石的重量如何，蒙脫石吸附有機胺產生的體積增加趨勢乃是隨著溶液中有機胺與蒙脫石的比值增加而增加，表示蒙脫石體積增加量是由溶液中 diethylamine 和蒙脫石之間的比例決定的。圖四 (a) 為由不同濃度 HDTMA 處理的蒙脫石之 XRD 繞射圖型，圖四 (b) 為經由各種有機胺處理的蒙脫石之 XRD 繞射圖形。由圖四 (a) 可看出當 HDTMA 以蒙脫石兩倍的陽離子交換量 (2CEC) 來進行有機化時，(001) 面的繞射波峰位置 (2θ) 會由原礦的 7.08 移至 4.6，即層間距由 12.48Å 膨脹到 19.209Å。以低於此濃度的 HDTMA 有機化並不能有效使層間距撐開至最大；而以高於此濃度的 HDTMA 來進行有機化卻沒有進一步的效果。此外也可看出 HDTMA 在高於 1CEC 濃度以上的有機化過程中，不僅有層間吸附也伴隨有蒙脫石表面吸附 (產生 HDTMA 繞射波峰)。而圖四 (b) 可看到以有機短鏈胺對蒙脫石有機化處理後，層間距並沒有很大的改變 (2θ Shift 至 6.72Å)，推測應是短鏈胺與水的沸點相近，在冷凍乾燥處理時層間吸附的胺與水一同被抽出。對於環氧樹脂奈米複合材料中蒙脫石的分散性，本研究初步以光衰減量測系統來量測材料的光損值，若光損值越低者則代表材料越透明，而可能表示蒙脫石於環氧樹脂中分散性良好甚至有去層的效果。圖五為固定可見光波長下各種材料的光損值與蒙脫石含量的關係。相對於圖五的短鏈胺系統，以 HDTMA 有機化的系統所得的複合材料透明度較低，初步判斷可能是胺鹽陽離子與環氧樹脂單體沒有高反應性，因此雖然有機化時有高的層間膨脹，但在複合材料中卻沒有更進一步的去層化效果。我們利用熱膨脹儀測量材料受熱時尺寸變化藉以測得複合材料的熱膨脹係數。圖六 (a) 可看出環氧樹脂加入有機蒙脫石後熱膨脹尺寸變化曲線有一劇降點，此為材料的 Tg 點，隨蒙脫石添加量增加而增加。圖六 (b) 可清楚看到

各材料在低於 Tg 點時的熱膨脹係數與蒙脫石添加量的關係。與預期相符，隨著添加量增加，熱膨脹係數隨之下降。

五. 參考文獻：

[1] R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, 2nd ed. Mc-Graw-Hill, New York, 1968

[2] B. K. G. Theng, *The Chemistry of Clay-organic Reactions*, John Wiley and Sons, New York, 1974

[3] R. M. Barrer, *Clays clay Miner.*, 1989, 37,385

[4] Z. Z. Zhang, D. L. Sparks, N. C. Scrivner, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, 1625

[5] J.H. Choy, S.Y. Kwak, *Materials Letters.*, 1997, 33, 143

[6] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 1993, 31, 2493

[7] (a) M. S. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 468. (b) T. Lan and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 2216. (c) P. Kelly, A. Akelah, S. Qutubuddin, and A. Moet, *J. Mater. Sci.*, 1994, 29, 2274

[8] (a) R. A. Vaia, H. Isii, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 1993, 5, 1694. (b) A. S. Moet and A. Akelah, *Mater. Lett.*, 1993, 18, 97

[9] P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 1995, 33, 1047

[10] L. Biasci, M. Aglietto, G. Ruggeri, and F. Ciardelli, *Polymer*, 1994, 35, 3296

[11] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Applied Polym. Sci.*, 1997, 63, 137

[12] Favre H., Lagaly G., *Clay Miner.*, 1991, 26, 19

[13] Lee J. F., Moreland M. M., Boyd S. A., *J Chem. Soc. Farady Trans.*, 1989, 85, 2953

[14] Jordan J. W., *Clay Clay Miner.*, 1963, 10, 299

[15] A. Akelah, P. Kelly, *Clay Miner.*, 1994, 29, 169

[16] T. Lan, Padmananda D. K., Thomas J. Pinnavaia, *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, 57, 1005

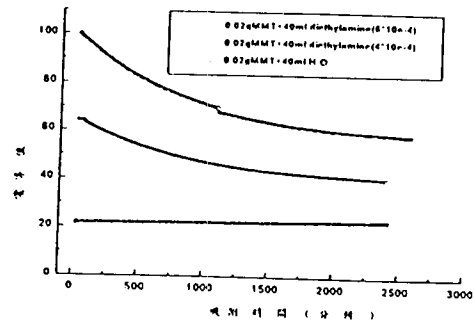


圖 1. 蒙脫石吸附 diethylamine 之電導變化

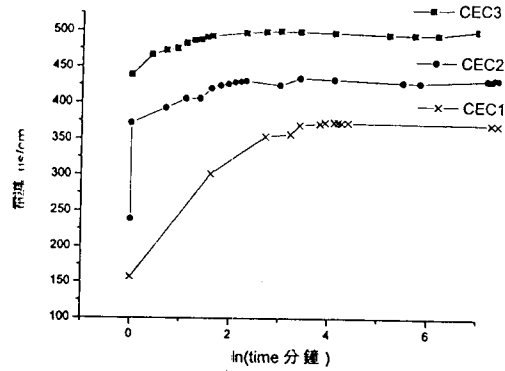


圖 2. 蒙特石吸附 HDTMA 的電導值變化

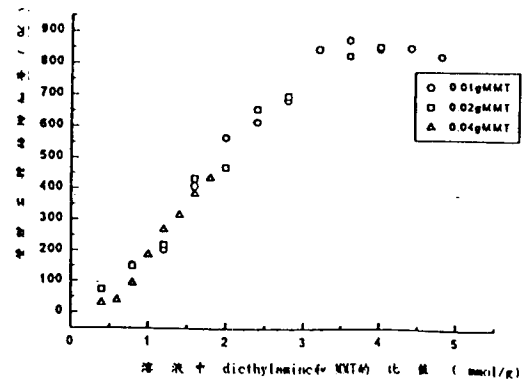
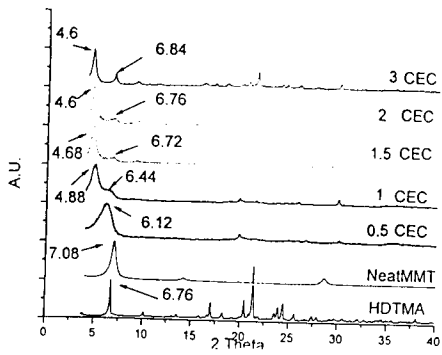
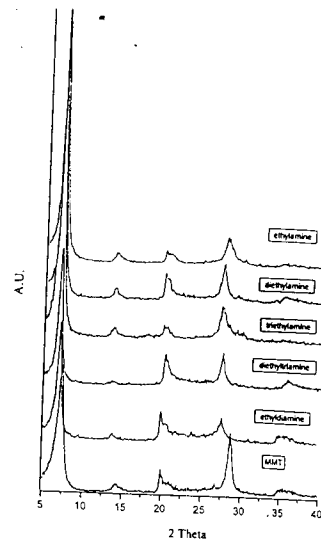


圖 3. 蒙脫石體積隨溶液中 diethylamine/蒙脫石比值增加



(a)



(b)

圖 4 (a) 蒙脫石吸附 HDTMA 之 XRD 繞射圖
(b) 蒙脫石吸附不同種類短鏈有機銨之 XRD 繞射圖

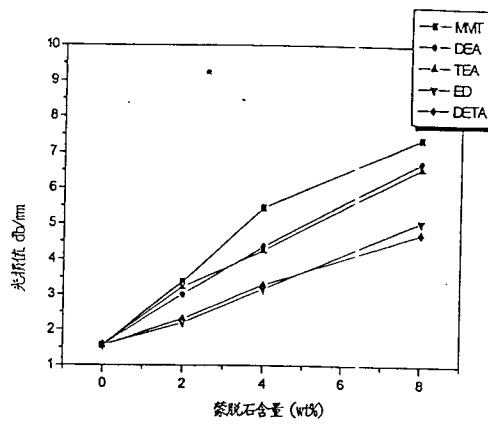
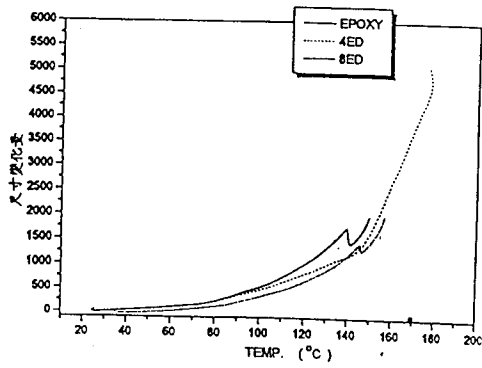
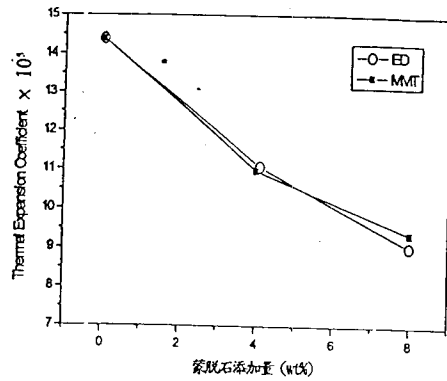


圖 5 各種材料光損值與蒙脫石含量關係



(a)



(b)

圖 6 (a) 添加 ethyldiamine 有機化蒙脫石之複合材料受熱尺寸變化圖
(b) 熱膨脹係數與蒙脫石含量關係

計劃名稱：熱固性樹脂/蒙脫石/聚米複合材料之製
程、結構、物性測試與研究
計劃編號：NSC88-2216-E-002-014
執行期限：87/08/01~88/10/31
計劃主持人：林金福
執行機構：國立台灣大學材料科學與工程學研究所

摘要

本研究利用動態光散射粉體粒徑儀和電導計觀測蒙脫石對各種有機胺和胺鹽的吸附現象，並以 X-ray 繞射儀探測改質後蒙脫石的層間變化，以找出最適合的改質條件。蒙脫石經過不同條件改質後，個別以各種不同添加量與環氧樹脂進行摻合、然後硬化形成複合材料。經各種結構和物性測試後，發現僅部分有機胺處理過的蒙脫石具有開層作用，可顯著降低環氧樹脂的熱膨脹係數，而且對透明度影響最小。