

添加自組裝奈米細纖維於高分子材料 之熱與機械性質研究

賴 偉 淇*

淡江大學化學工程與材料工程學系

一、前言

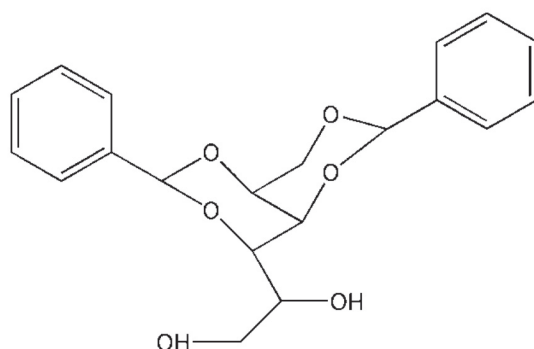
日常生活如食衣住行等所需要與使用之工具，皆是由各種不同材料所組成。一般常見的材料分別為金屬、陶瓷與高分子等。不同的材料有不同的性質，因而有不同之應用，如金屬材料有很好的導電與導熱性質，陶瓷材料是很好的絕緣體等。此外，不管是何種材料最重要也最需要探討的性質是熱與機械性質，當知道熱與機械性質後，因而可以了解此材料之耐熱溫度與其能應用之溫度範圍。上面舉例的材料中，高分子材料具有質輕、價格便宜與容易加工等優點，然而通常其耐熱性與機械性質較差，因而限制其應用範圍。因此高分子材料熱與機械性質的改質，一直以來皆有許多研究在探討，如添加無機粒子、官能基化學改質與強化材的加入等^[1-3]。

高分子材料之熱與機械性質則決定於其熱轉移溫度，稱之為玻璃轉移溫度（glass transition temperature），此溫度是非結晶材料才會有。由於高分子材料分子量大（通常分子量為 10^4 - 10^6 g/mole），形成分子鏈結構，鏈與鏈之間容易糾結（entanglement），因而糾纏在一起，就算是結晶高分子，其還是會有非結晶的部分，只要有非結晶的成

分，就會有玻璃轉移溫度，所以高分子材料不管是結晶或非結晶高分子一定會有此溫度。通常此溫度的定義是超過玻璃轉移溫度，材料會從玻璃態變成橡膠態。玻璃態則是高分子材料呈現像玻璃一樣硬而脆，而橡膠態其高分子材料性質為軟而有好的伸長率。因此玻璃熱轉移溫度的高低能決定高分子材料的機械性質與應用範圍。

本次研究的主題是將分子之自我組裝（self-assembly）行為，應用於高分子材料上，進而改善其熱與機械性質。分子自我組裝行為主要是利用分子間之作用力如氫鍵、 π - π 作用力與靜電作用力等使分子自己聚集在一起，最後會形成奈米的結構，而常見的奈米結構為球型與圓柱型等^[4-5]。

二苯亞甲基山梨醇（1,3:2,4-dibenzylidene sorbitol），簡稱DBS，為天然醣類衍生物（sugar alcohol D-glucitol），是一種兩性分子，化學結構如圖一所示。疏水端的苯基團使DBS容易溶解於有機溶劑中，而親水端氫氧基團由於分子間氫鍵作用力的產生，使DBS自我組裝形成奈米細纖維結構，因此在有機溶劑內會形成所謂的有機膠（organogel）^[6-9]。有機膠形成與否，可以初步的利用肉眼來觀察，只要將小玻璃瓶反轉過來，如果溶液沒有流動，則代表有凝膠的產



圖一 1,3:2,4-dibenzylidene-D-sorbitol (DBS) 化學結構圖

生，如圖二所示。奈米細纖維結構通常是指圓柱型結構，直徑小於100 nm，長度除上直徑比要大於50。圖三為利用電子顯微鏡觀察 DBS 在不同之有機溶劑下所形成之奈米細纖維結構圖。從圖三可知纖維直徑尺寸約為10-100 nm，在不同的有機環境下，尺寸也會有所不同^[10-11]。DBS 由於其價格便宜，在商業化的應用廣泛，可以用來製備電池、吸附劑、化妝品、液晶設備、殺蟲劑與化學感應器等^[12]。而在工業上，DBS 與其衍生物（含量通常低於1 wt%）常作為聚乙烯與聚丙烯結晶高分子的有機成核劑（nucleating agent）使用，除了提高結晶速率外，也能增加其透光性^[13]。



圖二 DBS 有機膠照片圖^[9]

本次的研究則是探討添加 DBS 自我組裝奈米細纖維於高分子材料，其熱與機械性

質之影響。由於 DBS 奈米細纖維類似一強化材，因此當添加於高分子基材之後，可以提高其熱與機械性質。試樣的製備^[14]如圖四，首先將DBS加熱溶解於單體（苯乙烯，styrene）與熱起始劑（過氧化苯甲醯），形成均勻澄清的溶液，接著降溫後膠化反應（gelation）發生，形成網狀奈米細纖維結構的有機膠，最後在攝氏80度進行熱聚合反應（polymerization），形成之高分子（聚苯乙烯）內含有 DBS 奈米細纖維之複合材料。

一般來說，常見用來分析高分子熱與機械性質之測量儀器，分別是熱示差掃描熱卡計（differential scanning calorimetry，簡稱DSC）、熱重量分析儀（thermogravimetric analyzer，簡稱TGA）與動態熱機械分析儀（dynamic mechanical analyzer，簡稱DMA）等，以下將分別討論利用這些儀器來探討及分析當 DBS 奈米細纖維加入後對高分子熱與機械質之影響。

二、DSC

DSC 是最多人用來量測高分子玻璃轉移溫度之儀器。DSC 的原理簡單來說是測量熱流（heat flow or ΔCp ）變化與溫度的關係，可以用來觀察熱轉移溫度如玻璃轉移溫度與熔點等，也可利用熱流與溫度的關係

對結晶與熔融峰面積進行積分，得到試樣的結晶與熔融熱等。通常熱流的變化在玻璃轉移溫度前後變化會很明顯，因此利用 DSC 可以觀察到。圖五為添加不同 DBS 含量 (0-3 wt%) 於聚苯乙烯之 DSC 圖。實驗條件為升溫速率以每分鐘攝氏 10 度，從室溫到攝氏 150 度，玻璃轉移溫度則利用半高法所求得。表一為圖五 DSC 數據整理之結果。從表一與圖五可發現玻璃轉移溫度隨著 DBS 含量的增加而有提高的趨勢，表示 DBS 奈米細纖維之形成會限制高分子鏈之移動降低其自由體積 (free volume)，因而增加玻璃轉移溫度。玻璃轉移溫度提升，則表示耐熱溫度提高，可應用之溫度範圍提高。

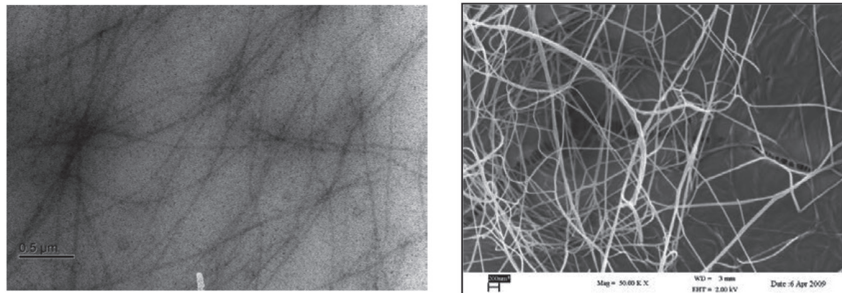
三、TGA

TGA 儀器主要是測量重量損失與溫度

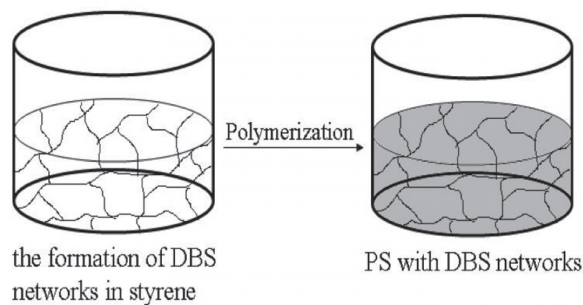
之關係。圖六是添加不同 DBS 含量於聚苯乙烯之 TGA 圖。實驗條件為升溫速率以每分鐘攝氏 10 度，從室溫到攝氏 600 度，熱裂解溫度決定於重量損失速率最大時的溫度。表一為圖六 TGA 數據整理之結果。當高分子超過熱裂解溫度時，高分子會斷鏈 (共價鍵斷裂)，變成小分子，最後形成二氧化碳與水蒸氣。從表一與圖六可發現 DBS 的加入並沒有影響到熱裂解溫度。有機 DBS 其本身之裂解溫度不高，通常添加耐高溫之無機材料，比較有機會能增加高分子之裂解溫度。

四、DMA

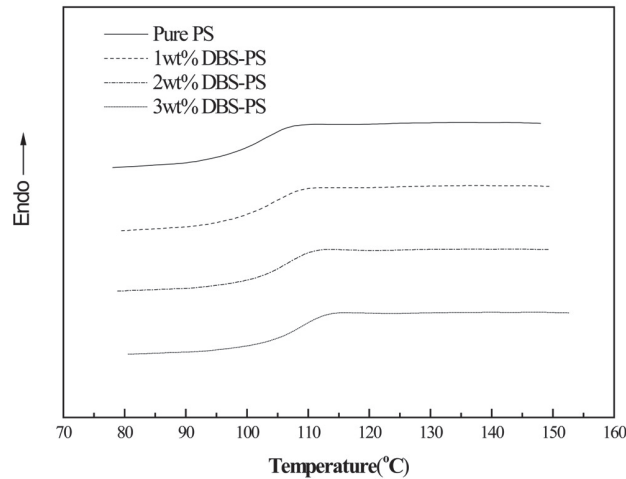
DMA 儀器可以同時觀察材料熱轉移溫度與機械性質。其原理是將應力或應變利用動態的方式 (常見的周期函數如三角函數正



圖三 DBS 奈米細纖維 TEM 圖形 (左圖)^[10]與 SEM 圖形 (右圖)^[11]



圖四 DBS 奈米細纖維加入聚苯乙烯之材料製備示意圖^[14]



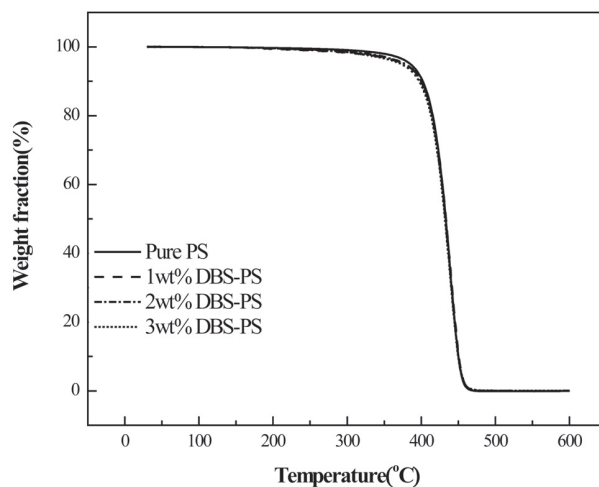
圖五 添加不同 DBS 含量於聚苯乙烯之 DSC 圖^[14]

表一 添加不同 DBS 含量於聚苯乙烯之玻璃轉移溫度 (T_g) 與熱裂解溫度 (T_d)^[14]

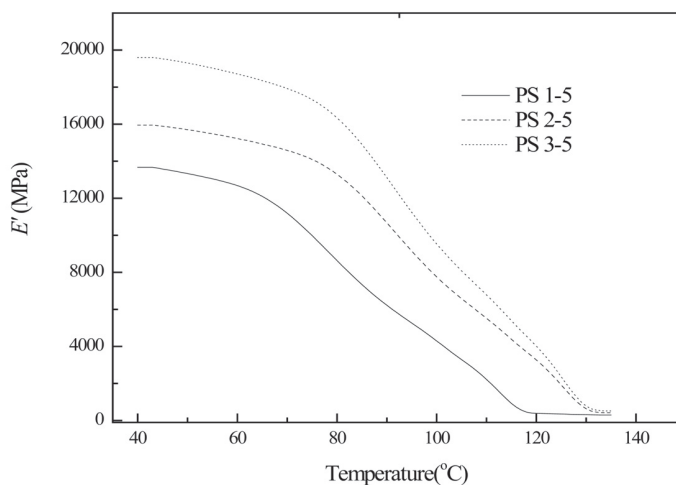
sample	T _g (°C)	T _d (°C)
Pure PS	101.43 (±0.5 °C)	439.67 (±0.43 °C)
1 wt% DBS-PS	103.08 (±0.86 °C)	439.84 (±0.85 °C)
2 wt% DBS-PS	105.46 (±0.75 °C)	439.18 (±0.76 °C)
3 wt% DBS-PS	108.33 (±0.91 °C)	439.23 (±1.03 °C)

弦或餘弦函數) 改變, 理想固體 (彈性) 材料則會跟著週期函數變化, 而理想液體 (黏性) 材料則會延遲 90 度, 而高分子材料具有黏彈性質 (viscoelasticity), 因此會介於兩者之間, 延遲一相角差 (δ), 介於 0-90 度。利用一定的加熱速率將試樣加熱, 觀察儲存模數 (storage modulus, E')、損失模數 (loss modulus, E'') 與阻尼 (tangent δ , loss tangent) 與溫度之間的關係。通常機械性質的部分會觀察儲存模數, 此部分是代表材料的彈性, 儲存模數值越大代表材料越硬。而熱轉移的部分則觀察阻尼值, 如果出現一個峰值通常是玻璃轉移溫度。圖七為添加不同 DBS 含量於聚苯乙烯之儲存模數對溫度之 DMA 圖。二乙烯苯 (DVB) 為化學

交聯劑, 試片表示方式為 PS DBS (wt%) - DVB (wt%)。實驗條件為升溫速率以每分鐘攝氏 5 度, 從室溫到攝氏 140 度, 固定頻率為 1 赫茲 (Hz)。表二是圖七之整理結果。從圖七與表二可知, 當 DBS 含量增加, 高分子之儲存模數也明顯的上升, 表示 DBS 奈米細纖維的加入的確類似一強化材, 增強了高分子之機械性質, 使其變硬。此外, 也可發現材料之儲存模數皆會隨著溫度提升而下降, 主要是當溫度提高, 高分子鏈會開始容易移動, 流動性增加, 因而開始變軟。圖八為添加不同 DBS 含量於聚苯乙烯之阻尼對溫度之 DMA 圖。試片表示方式以及實驗條件與圖七相同。表二是圖八之整理結果。從圖八與表二可知, 當 DBS 的加入提高了



圖六 添加不同 DBS 含量於聚苯乙烯之 TGA 圖^[14]



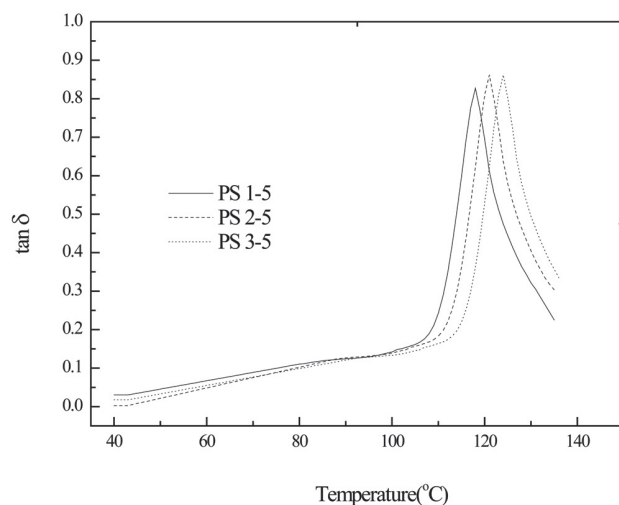
圖七 添加不同 DBS 含量於聚苯乙烯之儲存模數對溫度之 DMA 圖^[15]

高分子材料之玻璃轉移溫度，此部分的實驗結果趨勢與之前 DSC 數據結果符合。

四、結語

分子材料之自我組裝行為一直以來吸引許多研究學者在探討，大部分是在研究其自我組裝之機制與性質。近幾年的研究趨勢與目標則是希望能將此材料加以應用甚至可以商業化。DBS 是工業界常見的成核劑，價格

便宜，大多用在結晶性聚乙烯與聚丙烯高分子。最近的研究發現 DBS 可以在特定的有機溶劑中能自我組裝形成三維立體空間奈米細纖維網狀結構，使之形成物理性的熱可逆有機膠。本次研究首先提供一種新的製備高分子複合材料之方法，將 DBS 自我組裝有機膠於高分子材料結合。DBS 先在單體與起始劑之有機環境下形成有機膠（即表示奈米細纖維形成），接著進行熱聚合反應，最



圖八 添加不同 DBS 含量於聚苯乙炔之阻尼對溫度之 DMA 圖^[15]

表二 添加不同 DBS 含量於聚苯乙炔之儲存模數 (E') 與阻尼 ($\tan \delta$)^[15]

Sample ID	E' (GPa) at 40°C	$\tan \delta$ (°C)
PS 1-5	13.67	118
PS 2-5	15.95	121
PS 3-5	19.60	124

後製備出一透明且具有自我組裝奈米細纖維材料在內部之高分子複合材料。接著利用一系列熱與機械性質分析儀器來觀察此複合材料之熱與機械性質。利用 DSC 與 DMA 儀器結果可發現玻璃轉移溫度會隨著 DBS 含量的增加而有所提升，表示 DBS 奈米細纖維的出現會限制高分子材料之移動性，因而提高了玻璃轉移溫度。而從 TGA 儀器結果可知 DBS 的加入並不會影響到其熱裂解溫度。從 DMA 儀器結果可發現添加 DBS 奈米細纖維於高分子材料，類似加入一強化材，明顯提升高分子材料之機械性質，使其變硬。最後，我們成功的將 DBS 自我組裝之材料應用在高分子材料上，DBS 的加入的確提升高分子材料之熱與機械性質，提高其應用溫度範圍。

參考文獻

1. Agag, T., T. Koga, and T. Takeichi, Studies on Thermal and Mechanical Properties of Polyimide-Clay Nanocomposites, *Polymer*, 42, 3399 (2001).
2. Li, Y., D. Pan, S. Chen, Q. Wang, G. Pan, and T. Wang, In Situ Polymerization and Mechanical, Thermal Properties of Polyurethane/Graphene Oxide/Epoxy Nanocomposites, *Materials & Design*, 47, 850 (2013).
3. Saba, N., M. T. Paridah, and M. Jawaid, Mechanical Properties of Kenaf Fibre Reinforced Polymer Composite: a Review, *Construction and Building Materials*, 76, 87

- (2015).
4. Winfree, E., F. Liu, L. A. Wenzler, and N. C. Seeman, Design and Self-Assembly of Two-Dimensional DNA Crystals, *Nature*, 394, 539 (1998).
 5. Tung, S. H., Y. E. Huang, and S. R. Raghavan, A New Reverse Wormlike Micellar System: Mixtures of Bile Salt and Lecithin in Organic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 5751 (2006).
 6. Chen, W., Y. Yang, C. H. Lee, and A. Q. Shen, Confinement Effects on the Self-Assembly of 1, 3: 2, 4-Di-p-methylbenzylidene Sorbitol Based Organogel, *Langmuir*, 24, 10432 (2008).
 7. Cornwell, D. J., O. J. Daubney, and D. K. Smith, Photopatterned Multidomain Gels: Multi-Component Self-Assembled Hydrogels Based on Partially Self-Sorting 1,3: 2,4-Dibenzylidene-d-sorbitol Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 15486 (2015).
 8. Diehn, K. K., H. Oh, R. Hashemipour, R. G. Weiss, and S. R. Raghavan, Insights into Organogelation and Its Kinetics from Hansen Solubility Parameters, Toward a Priori Predictions of Molecular Gelation, *Soft Matter*, 10, 2632 (2014).
 9. Lai, W. C., S. C. Tseng, S. H. Tung, Y. E. Huang, and S. R. Raghavan, Nanostructured Polymers Prepared Using a Self-Assembled Nanofibrillar Scaffold as a Reverse Template, *J. Phys. Chem. B*, 113, 8026 (2009).
 10. Lai, W. C. and Y. C. Lee, Self-Assembly Behavior of Gels Composed of Dibenzylidene Sorbitol Derivatives and Poly(ethylene glycol), *RSC Adv.*, 6, 98042 (2016).
 11. Lai, W. C., The Effect of Self-Assembled Nanofibrils on the Morphology and Microstructure of Poly(L-lactic acid), *Soft Matter*, 7, 3844 (2011).
 12. Okesola, B. O., V. M. P. Vieira, D. J. Cornwell, N. K. Whitelaw, and D. K. Smith, 1,3:2,4-Dibenzylidene-D-sorbitol (DBS) and Its Derivatives - Efficient, Versatile and Industrially Relevant Low-Molecular-Weight Gelators with over 100 Years of History and a Bright Future, *Soft Matter*, 11, 4768 (2015).
 13. Cao, J., K. Wang, W. Cao, Q. Zhang, R. Du, and Q. Fu, Combined Effect of Shear and Nucleating Agent on the Multilayered Structure of Injection-Molded Bar of Isotactic Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 112, 1104 (2009).
 14. Lai, W. C. and P. H. Lai, Synthesis and Characterization of Polystyrene with DBS Networks, *Macromol. Chem. Phys.*, 211, 685 (2009).
 15. Lai, W. C. and S. C. Tseng, Novel Polymeric Nanocomposites and Porous Materials Prepared Using Organogels, *Nanotechnology*, 20, 475606 (2009).