

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

子計畫七：生物可分解熱塑性塑膠 PHA 之流變測定及其奈米 複材製備(II)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC91-2621-Z-032-002-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

計畫主持人：林國廣

計畫參與人員：吳于成

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，1年後可公開查詢

中 華 民 國 92 年 11 月 10 日

摘 要

本研究以融熔插層法與高分子溶液法製備 PHBV/蒙脫土奈米複合材料，並量測與探討其 XRD、TGA、DMA、DSC 與流變測試。以 XRD 觀察蒙脫土之層間距受插層劑與 PHBV 插層之影響，結果顯示其形成插層型奈米複材。本研究並以平板式流變儀來量測其融熔動態流變性質，以 TGA、DSC 與 DMA 測定奈米複材的熱性質及機械性質，結果發現其融熔態之模數隨著 clay 比例增加而呈現遞減，而熱裂解溫度可提昇約 10°C，固態機械性質則影響不大， T_g 亦無改變。

關鍵詞：蒙脫土、奈米複合材料、生物可分解塑膠、PHA、流變性質。

Abstract

Preparation of biodegradable PHBV/Montmorillonite

Nanocomposites and the analysis of their melt Rheology

In this research, nanocomposites based on biodegradable poly(3-hydroxybutyric acid-co-3-hydroxyvaleric acid)(PHBV) and organically modified layered silicates(organoclay) were prepared by the melt-intercalation and the solution-mixing methods. Their structures and properties were characterized by X-ray diffraction, thermal analysis, mechanical analysis and rheological measurements. The PHBV/organoclay nanocomposites have been formed with intercalation structure that was assessed by X-ray diffraction.

Thermal and mechanical properties of nanocomposites were analyzed by TGA and DMA, and the rheological properties were measured by plate-plate rheometer. The result indicated that the thermal decomposit temperature(T_d) can be increased up to 10 relative to the virgin PHBV, and the dynamic storage modulus and the glass transition temperature(T_g) do not make much difference. The rheological measurements showed that the storage and the loss moduli were decreased with the increasing of the organoclay loading, which can be ascribed to the weak interactions between PHBV and the organoclay.

Key Word : montmorillonite 、 Nanocomposites 、 Melt intercalation 、 biodegradable 、 PHA 、 Rheology

總目錄

中文摘要	I
英文摘要	
總目錄	IV
圖目錄	
表目錄	IX
第一章、緒論	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	7
第二章、文獻回顧	8
2.1 奈米複合材料之起源與發展.....	8
2.2 奈米材料特性與應用.....	11
2.3 高分子/蒙脫土奈米複合材料的製備.....	13
2.4 奈米複合材料之型態分類.....	15
2.5 生物分解性塑膠.....	18
2.5.1 生物分解性塑膠介紹.....	18
2.5.2 生物分解性塑膠沿革.....	19

2.5.3 生物分解性塑膠種類.....	21
2.5.4 PHB 與 PHBV 之簡介.....	24
2.5.5 生物分解性塑膠應用與市場概況.....	28
2.6 奈米複合材料研究發展現況與未來趨勢.....	30
第三章、理論基礎.....	34
3.1 蒙脫土之理論構造與性質.....	34
3.2 改質劑簡介.....	37
3.3 蒙脫土有機化改質.....	40
3.4 X-ray 繞射原理.....	41
第四章、實驗.....	44
4.1 實驗材料.....	44
4.2 實驗儀器.....	45
4.3 蒙脫土有機化與奈米複料的製備.....	47
4.3.1 蒙脫土有機化.....	47
4.3.2 PHBV/Clay 奈米複合材料的製備.....	49
4.4 材料測試與分析.....	52
第五章、結果與討論.....	56
5.1 X-射線繞射(XRD)測試.....	56
5.2 動態流變性質.....	58

5.2.1 振幅掃描.....	58
5.2.2 頻率掃描.....	62
5.3 熱重損失分析(TGA)之測試.....	66
5.4 動態機械分析儀(DMA)之測試.....	69
5.5 示差掃描卡計熱分析測試(DSC).....	72
第六章、結論.....	73
第七章、參考文獻.....	74

圖目錄

圖 2-1 高分子/黏土複合材料之分類.....	18
圖 2-2 塑膠的分解機構.....	21
圖 3-1 蒙脫土黏土之結構模型.....	36
圖 3-2 插層劑插入片層模型 (a) 短鏈, (b) 中長鏈, (c) 長鏈.....	41
圖 3-3 晶格繞射結構圖.....	42
圖 3-4 XRD 樣品旋轉示意圖.....	43
圖 4-1 夾套式反應器裝置圖.....	50
圖 4-2 奈米複合材料製備之流程.....	51
圖 4-3 PHBV 奈米複合材料製備之流程與分析.....	55
圖 5-1 改質蒙脫土(OA-clay)含量對 PHBV/ OA-clay 奈米複合材 XRD 圖影響.....	54
圖 5-2 PHBV 與摻混不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)對振幅掃描的影 響.....	59
圖 5-3 改質蒙脫土與未改質蒙脫土 PHBV/clay 複材振幅掃描比較...	60
圖 5-4 融熔插層法與高分子溶液法製備 PHBV/OA-clay 振幅掃描的比 較.....	60
圖 5-5 PHBV 與不同比例之改質蒙脫土(CTA-clay)對振幅掃描的影 響.....	61
圖 5-6 不同比例 OA-clay 改質蒙脫土之儲存模數圖(融熔插層法)...	63
圖 5-7 不同比例 OA-clay 改質蒙脫土之損失模數圖(融熔插層法)...	63
圖 5-8 不同比例 OA-clay 改質蒙脫土之儲存模數圖(高分子溶液法)...	64

圖 5-9 不同比例 OA-clay 改質蒙脫土之損失模數圖(高分子溶液法).	64
圖 5-10 不同比例 CTA-clay 改質蒙脫土之儲存模數圖(融熔插層法).	65
圖 5-11 不同比例 CTA-clay 改質蒙脫土之損失模數圖(融熔插層法).	65
圖 5-12 PHBV 與不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)對 TGA 測試的影響(weight% V.S. temp.)	67
圖 5-13 PHBV 與不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)對 TGA 測試的影響(dw/dT V.S. temp.)	68
圖 5-14 PHBV 與摻混不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)對 DMA 測試的影響。(Storage modulus V.S. temp.)	70
圖 5-15 PHBV 與摻混不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)對 DMA 測試的影響。(Tan δ V.S. temp.)	71

表目錄

表 2-1 奈米材料的特性及應用	11
表 2-2 奈米粉末之熔點變化	12
表 2-3 銅超微粒子之粒徑與表面能量	13
表 2-4 Properties of PP and PHAs	28
表 2-5 國際奈米材料和科技研究情形	32
表 2-6 國內奈米材料和科技研究情形	33
表 3-1 界面活性劑種類	39

第一章、緒論

1.1 前言

材料是人類文明發展的重要指標，亦是人類賴以生存的物質基礎。而材料包含金屬材料、無機非金屬材料（包括陶瓷、玻璃、水泥、人造晶體等）和有機高分子材料。每一種材料都有其特殊的用途及其功能，其中有機高分子材料是目前在工業界中最被廣泛使用的。有機高分子材料包括了許多的優點，例如光透明性、抗銹蝕、優良的電絕緣性、輕便、易加工、韌度及脆度皆可控制，且具有一定的強度。而近年來科技日益發達，高分子工業蓬勃發展，使得塑膠製品日新月異且廣泛應用於科技、汽車、醫學、日常用品等，改善人類生活上許多便利。而到 1980 年代塑膠的使用已經超過 20,000 萬噸，而塑膠的製成是以石油為基質，雖然在應用上有很多的便利性和低成本的優點，但也因一般的傳統合成塑膠有”永不朽壞”的缺點，而造成莫大的環保問題。所以生物可分解性塑膠的重要性更趨明顯了。甚至政府明文規定於民國 92 年 1 月 1 日起，全國包括百貨公司及購物中心、連鎖便利超商、量販店、超級市場、連鎖速食業及有店面的餐飲業等六大行業開始實施購物用塑膠袋及塑膠類免洗餐具限用政策，若真必須使用塑膠袋需以付費的方式購買。這更顯示了政府配合全球綠色高科技發展趨勢及環境永續發展的決心。我們可由永續性、生態效益與價格競爭優勢等觀點比較傳統塑膠與生物可分解性塑膠材料之優劣：

(1) 永續性:

1. 傳統塑膠以石油為基質而產生的，而石油產生的週期必須幾萬年，因此石油終究會枯竭。
2. 生物可分解性塑膠材料的製成是以天然的生物材料為基質，例如：微生物、植物與動物等。生物可分解性材料於使用後，可用堆肥的方式回歸於大自然，滋養微生物、植物與動物，所以原料來源可源源不斷的重複取得，符合永續性的原則。

(2) 生態效益:

生物可分解性塑膠材料以天然資源為原料，但使用後可再回歸大自然，使天然資源重複使用循環不息，且不會造成環境的污染。而傳統塑膠有永不朽壞的特性，使得其會造成環境上的破壞。

(3) 價格競爭優勢:

現階段雖然生物可分解性塑膠材料的價格比傳統合成塑膠高出許多。但由於全球石油存量逐漸減少，所以傳統塑膠材料的價格在未來只增不減，產業發展也已達飽和狀態；反之，生物可分解性塑膠的原料取得不受限制，且為萌芽的階段，綠色行銷的趨勢，可預知材料本身的價格只減不增。^[1]

生物分解性塑膠為一種高分子材料並具有一般塑膠功能，而且使用後在自然界受到細菌、黴菌、藻類等微生物的作用，能逐漸分解成二氧化碳、

水及其他無害物質，不致對於人類唯一的地球村帶來污染，而使塑膠對於環境的衝擊性能儘量降低，使塑膠材料的成長與環境保護工作並駕齊驅。然而生物分解性塑膠本身的物理性質、熱性質與機械性質只有一定程度的大小，則應用上可能會受到許多的限制，因此選擇以複合材料方向來進行研發它勢必可行的。

複合材料係指兩種或兩種以上不同的材料^[2]，以微觀或宏觀形式結合在一起的多組分多相結構的材料，並且具備了個別組成成分性質特徵，並常常可以發揮其截長補短的優點，進而製成另一種新的材料。它主要由分散相（Disperse Phase）及連續相（Continuous Phase）所構成。因分散相通常叫連續相更為強硬，故分散相亦稱為補強材（Reinforced Part），而連續項則稱為基材（matrix）。而複合材料除了其各自性質造成直接的影響外，組成材料間相的型態、界面性質和分散粒子大小及形狀皆對整體性質造成影響。其分類大致可以分為以下幾種類型^[3]。發泡體（foam），其組成的物質是聚合物和用以發泡的氣體；橡膠複合材料，一般常常會於橡膠中加入碳黑來補強其強度；纖維強化塑膠，指塑膠中加入玻璃纖維來提高其一些物理性質及機械性質；另外一般高分子中常加入無機材料來補強，如黏土、玻璃纖維、金屬、碳酸鈣、滑石粉等，作為填充物或補強劑，主要是為了降低材料的成本或增加其特定性質^[4]。補強後的高分子材料之物性與其無機物分散程度有很大的關連，即分散性越佳則物性越佳。一般機

械式分散只能分散到微米級（ $1\mu\text{m}$ ），而無機材料在聚合物中無法達到極均勻細微的分散，造成相與相的界面非常明顯，以致容易形成相分離。且聚合物基材於無機物之間的鍵結力非常的弱，及界面強度不夠，使得無機物無法均勻分散在聚合物基材中，導致補強的效果不佳。若能將無機物在聚合物材料中分散到奈米級大小時，其表面積將增加，聚合物與無機物之間的鍵結力將大幅增加，相與相之間的分散也更均勻，複合材料的物性也隨之提升。

所謂奈米(nanometer, 簡寫 nm)為 10^{-9} 米，1 奈米約為 10 個氫原子大小。當物質顆粒達到奈米尺寸時，具有小尺寸效應、表面效應、量子尺寸效應等特點，其結構非常特殊，表現出奇特的物理化學特性。

奈米複合材料係指兩種或兩種以上的材料，在奈米尺度下進行合成的材料，其中至少有一相是在奈米尺寸(nanometer)範圍內，特別是在 1~20nm 之間。而奈米複合材料具有許多高功能性質，其分散尺度小於 100nm。目前由諸多研究結果得知，奈米高分子複合材料在少量奈米次元的分散相存在下，物性和機械性質就會大幅提昇，與以往傳統複合材料比較下，奈米複合材料僅需要添加 10% 以下的微分散奈米級無機材料之添加量，即可達到傳統複合材料無機材添加量 30%~40% 的效果，可知奈米複合材料提昇率約為傳統複合材料的 5~10 倍。

奈米複合材料由基材與無機材料的變化，依應用方向與機能性的考

量，其形式範圍廣泛且種類繁多，針對本論文之研究範疇，於此介紹層狀矽酸鹽/高分子奈米複合材料(polymer layered silicate nanocomposite, PLS)^[5]。此系列之奈米複合材料為有機相(高分子)與無機相(矽酸鹽)之混成材料，分散相即為奈米尺度分散之矽酸鹽。材料性質主要決定於無機物在高分子中的分散程度，其次為無機物的長厚比(aspect ratio)及形狀與界面強度。材料中的矽酸鹽是屬於層狀矽酸鹽類，為天然的無機礦物，是矽酸鹽所組成的層狀結構(100nm×100nm×1nm)，即所謂的 phyllosilicate，諸如 mica、talc、montmorillonite、vermiculite、hectorite 及 saponite 等即是，而本實驗所用的無機材即為蒙脫土(montmorillonite)為一種層狀結構的陶瓷，擁有優異的物理性質、機械強度和化學阻抗性。層狀矽酸鹽/高分子奈米複合材料具下列之優點^[6]：

- (1) 極優良機械性質。
- (2) 低線性膨脹係數，尺寸安定性良好。
- (3) 對水分、氧氣、溶劑等阻絕特性提高。
- (4) 有高的熱穩定性。
- (5) 吸水率降低。
- (6) 具有自身防燃性。
- (7) 化學催化效果。
- (8) 透明度較佳。

由於層狀矽酸鹽/高分子奈米複合材料具備了這麼多的高性能功能及優點，所以在學術界與商業界也都如火如荼的進行研究著。而製備層狀矽酸鹽/高分子奈米複合材料之方法大致可分為三種：

(1)原位聚合法(In situ polymerization)。

(2)熔融插層法(Melt intercalation)。

(3)高分子溶液插層法(solution)。

本論文研究使用熔融插層法製備蒙脫土/生物分解性塑膠 PHBV 奈米複合材料。而這幾個方法在下一章將會更加詳細的介紹。

1.2 研究動機

塑膠的問世，改善人類生活上許多便利，但也因一般的傳統之合成塑膠有”永不朽壞”的缺點,而造成莫大的環保問題，所以生物可分解性塑膠的重要性就更趨明顯了。由於在永續性、生態效益與價格競爭優勢等觀點比較下，生物可分解性塑膠材料都比傳統塑膠更佔優勢。所以生物可分解性塑膠材料，將成為未來許多產業發展的趨勢。而本研究採用生物可分解性塑膠，Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate (PHBV)，其具有生物分解性、吸水分解性、生物相容性、光學活性等合成聚酯不同的功能。但由於 PHBV 本身機械強度、物理性質、加工性質有某些程度的弱點，所以在應用上容易受到限制。為了能更進一步的增強其物理與化學性質，改善

其加工、機械與熱性質。本研究乃試圖改善 PHBV 之加工、機械、物理與熱性質，而選用層狀無機物-蒙脫土，製備成 PHBV/Clay 奈米複合材料。進而希望材料性能更佳、應用更廣。本實驗是利用融熔插層法與高分子溶液插入法來製備 PHBV/Clay 奈米複合材料。並以 XRD 鑑定黏土層間的距離，以 TGA 來分析材料的熱裂解程度，以流變儀來探討其融熔態的流變性質，以 DMA 來測試其固態機械性質，以 DSC 來觀察其結晶行為的變化。

第二章、文獻回顧

2.1 奈米複合材料之起源與發展

奈米材料和技術是奈米科技領域最富有活力、研究內涵十分豐富的學科分支。“奈米”是一個尺度的度量，最早把這個術語用到技術上是日本（於 1974 年底），但是以“奈米”來命名的材料是在 20 世紀 80 年代，它作為一種材料的定義把奈米顆粒限制在 1~100nm 範圍。實際上，這一範圍材料的研究還更早一些。在奈米材料發展初期，奈米材料是指奈米顆粒和由它們構成的奈米薄膜和固體。現在，廣義的來說，奈米材料是指在三維空間中至少有一為處於奈米尺寸範圍或由它們作為基本單元構成的材料。如果按維數，奈米材料的基本單元可以分為三類^[7]：

- (a) 零維，指在空間三維尺度均在奈米尺度，如奈米尺度顆粒、原子團族等。
- (b) 一維，指在空間有兩維處於奈米尺度，如奈米絲、奈米棒、奈米管等。
- (c) 二維，指在三維空間中有一維在奈米尺度，如超薄膜、多層膜、超晶格等。

因為這些單元往往具有量子性質，所以對零維、一維和二維的基本單元分別又有量子點、量子綫、量子阱之稱。奈米材料大部分都是用人工製備的，屬於人工材料，但是自然界中早就存在奈米微粒和奈米固體。例如天體的

隕石碎片、人體與獸類的牙齒都是由奈米微粒構成的。此外，浩瀚海洋就是一個龐大超微粒的聚集場所。

奈米複合材料(nanocomposites)一詞首鑑於 1982~1983 年間 Roy&Kaomarneni 及同僚之用語^[2]，用於指稱以溶膠—凝膠(sol-gel)法所製造的奈米異相(nanoheterogeneous)材料，其中至少有一組成相的尺寸大小在奈米(nanometer)範圍內。因此奈米複合材料為分散相粒徑介於 1~100nm 之複合材料，分散相粒徑介於 100nm~1000nm 稱之 micro 相分離(micro phase separation)複合材料。而分散相粒徑大於 1000nm 稱之 macro 相分離(macro phase separation)複合材料。而人工製備奈米材料的歷史至少可以追溯到 1000 多年前。中國古代利用燃燒蠟燭來收集的碳黑作為墨的原料以及用於著色的染料，這就是最早的奈米材料；中國古代銅鏡表面的防銹層亦是奈米氧化錫顆粒構成的一層薄膜。

在 1959 年，著名物理學家、諾貝爾獎獲得主 Richard Feynman 最早提出奈米尺度上的科學和技術問題。他在一次演講中提出：「如果人類能夠在原子/分子尺度上來加工材料和製造元件，我們將有許多激動人心的新發現。」這是關於奈米科技的最早夢想。

縱觀奈米材料發展的歷史，大致可劃分為三個階段^[7]：

第一階段：1990 年以前，主要是在實驗室探索用各種方法製備各種材料的奈米顆粒粉體，合成塊體(包括薄膜)，研究評估鑑定方法，探索奈

米材料不同於常規材料的特殊性能。對奈米顆粒和奈米塊體材料結構的研究在 20 世紀 80 年代末期一度形成熱潮。研究的對象一般侷限在單一材料和單相材料，國際上通常把這類奈米材料稱奈米結晶或奈米相 (nanocrystalline or nanophase) 材料。

第二階段：1994 年前，人們關注的焦點是如何利用奈米材料已挖掘出來的奇特物理、化學和力學性能，設計奈米複合材料，通常採奈米微粒與奈米微粒複合(0-0 複合)，奈米微粒與常規塊體複合(0-3 複合)及發展複合奈米薄膜(0-2 複合)，國際上通常把這類材料稱為奈米複合材料。這一階段奈米複合材料的合成及物性的探索一度成為奈米材料研究的主導方向。

第三階段：從 1994 年至今，奈米組裝體系 (nanostructured assembling system)、人工組裝合成的奈米結構的材料體系越來越受到人們的關注或者稱為奈米尺度的圖案材料 (patterning materials on the nanometer scale)。它的基本內涵是以奈米顆粒、奈米絲以及奈米管為基本單元在一維、二維和三維空間組裝排列成具有奈米結構的體系。如果有一天人們能按照自己的意願排列原子和分子……那將創造什麼樣的奇蹟沒人可預估的。可見奈米結構的組裝體系將成為奈米材料的研究前瞻主導方向。

2.2 奈米材料特性與應用^[8]

當物質尺度小到一定程度時，則需改用量子力學取代傳統力學之觀點來描述它的行為。表 2-1 所示為奈米材料的特性及應用。

表 2-1 奈米材料的特性及應用

特 性	應 用
粒子大小 微小粒徑 單磁區的程度 比光的波長小 微小粒子集成小孔隙 固體內電子平均自由行程 數種微小粒子的均勻分散組合	增加材料機械性能 磁性紀錄 光熱的吸收 分子篩 特殊的導體 超微粒複合材料
原子級的表面結構	• 化學觸媒
表面積的大小 比表面積大小 表面積大，熱容量小 燒結溫度下降	熱交換材料 燃燒觸媒，感測器 燒結促進材

以下是說明為奈米材料不尋常之特性：

(1) 熔點：

奈米粉末中由於每一粒子組成原子少，表面原子處於不安定狀態，使其表面晶格震動之振幅較大，所以具有較高之表面能量，造成超微粒子特有之熱性質，也就是造成熔點下降，如表 2-2 所列，同時奈米粉末將比傳統粉末容易在較低溫度燒結，而成為良好之燒結促進材料。

表 2-2 奈米粉末之熔點變化

單位：°C

材料種類	Fe	Ag	Ni	W	Au	Pt	Cu
Nanopowder(50nm)	300~400	60~80	200	1100	900	800	200
Bulk	1536	960.8	1453	3380	1063	1769	1083

(2) 表面效應：

奈米粒子不同於大塊物質的理由在於其表面積相對增大，也就是超微粒子的表面不滿了階梯狀結構，此結構代表一具有高表面能之不安定原子，這類原子極易與外來原子吸附鍵結，同時因粒徑縮小而提供了大表面積之活性原子。例如 Pt 超微粒子在催化觸媒方面之應用。表 2-2-3 銅超微粒子之粒徑與表面能量。

(3) 光學性質

奈米粒子之粒徑(10~100nm)遠小於光波波長，因此將與入射光產生複雜之交互作用，奈米材料因其光吸收率大之特色，利用此特性可應用於紅外面感測器材料。此外 TiO₂，超微粒子也常用於抗紫外線之化妝品用途上。

(4) 磁性

一般常見之磁性物質均屬多磁區之集合體，當粒子尺寸小至無法區分出其磁區時，即形成單磁區之磁性物質。因此磁性材料製作成超微粒子或薄膜時，將成為優異之磁性材料。例如奈米即垂直紀錄媒體 Co-Cr 薄膜、以及分佈有 $10\text{nmFe}_3\text{O}_4$ 磁鐵礦超微粒子之磁性流體等等，階是代表性之應用例。

表 2-3 銅超微粒子之粒徑與表面能量

粒徑(nm)	全表面積(cm^2)	表面能量(erg)	表面能量/總能量 (%)
5nm	8.54×10^7	1.88×10^{11}	5.51
10nm	4.27×10^7	9.40×10^{10}	2.75
100nm	4.27×10^6	9.40×10^9	0.275
$1 \mu\text{m}$	4.27×10^5	9.40×10^8	0.0275
$10 \mu\text{m}$	4.27×10^4	9.40×10^7	0.00275
$100 \mu\text{m}$	4.27×10^3	9.40×10^6	0.000275

2.3 高分子/蒙脫土奈米複合材料的製備

高分子/蒙脫土奈米複合材料之方法分為：

(a) 原位聚合法(In situ polymerization)：

利用陽離子交換法將有機陽離子插入親水性的無機矽酸鹽類之層間，使無機矽酸鹽成為親油性，而使層間距離(spacing)增加，可讓高分子單體容易進入無機矽酸鹽類之層間進行原位聚合反應，而得到高分子奈米複合材料，而依靠聚合過程中放出的熱量使無機矽酸鹽類之層間距離進一步擴大，甚至產生剝離現象。1987 年，日本豐田中央研究所首次報導將 ϵ -己內醯胺在 12-烷基胺基酸蒙脫土中聚合插層，製備得到尼龍 6/黏土高分子奈米複合材料^[9-10]。所得到高分子奈米複合材料具有高模數、高強度、高熱變形溫度、良好的阻隔性能等，引起高分子材料科學家的極大關注。隨後 Kato 等將聚苯乙烯單體浸至黏土層間再引發聚合，製備插層 PS/Clay 複合材料^[11]。Lee 等亦製備插層 PMMA/Clay 奈米複合材料，而其層間間距僅達 1.7nm^[12]。

(b) 高分子溶液插層法(solution)：

利用陽離子交換法將有機陽離子插入親水性的無機矽酸鹽類之層間，使無機矽酸鹽成為親油性，而使層間距離(spacing)增加，再將高分子溶液與無機矽酸鹽混合，使其插層，再將溶劑揮發，得到高分子奈米複合材料。G.X.CHEN 等人利用高分子溶液插層法製備 PHBV/Clay 奈米複合

材料^[13]，結果顯示其層間間距可達 2.3nm，且熱裂解溫度有很大的改善。Moet 等報導在 MeCN 中製備插層 PS/Clay 複合材料^[14]，結果顯示接枝率為 1.11g PS/1g Clay，聚苯乙烯分子量為 22000，層間距離 2.45nm。隨後他們又製備橡膠/Clay 複合材料^[15]，結果顯示其層間間距僅 1.52nm。

(C) 熔融插層法(Melt intercalation)：

熔融插層法是將熔融狀態下的高分子施予壓力或剪應力的方式使其插層於無機材料層間，形成高分子奈米複合材料。由熔融插層法與前兩個方法相比較下，因高分子與改質黏土可直接混煉製造，不需使用溶劑或引發劑等，以加工與應用的觀點來看，任何一種新材料的實際價值，不全在於其優良的物理、力學性質，還在於能簡易方便地加工且環保，此方法將在工業上是較有利的製程。Benedicte L. 等人利用熔融插層法製備 poly(ϵ -caprolactone)/Clay 奈米複合材料^[16]，結果顯示其熱裂解溫度與熔融流變性質都有很大的提昇。Vaia 和 Ginanelis 利用熔融插層法製備 PS/Clay 和 PEO/Clay 奈米複合材料^[17-18]，研究其微觀結構、熔融體插層動力學及熱力學行為。結果顯示熔融插層法的奈米複合材料與原位聚合法得到的高分子奈米材料性能相當；就非極性與弱極性聚合物而言，熔融插層法所得的奈米複合材料的形成取決於黏土片層的傳導速率，而與高分子鏈在層間的擴散速率無關。Pinnavaia 等用融熔插層法製備環氧樹脂/Clay 複合材料^[19]，研究了聚合物與黏土片層間的相互關係。

2.4 奈米複合材料之型態分類

高分子與黏土層間的作用力，可區分為物理和化學作用兩種，物理作用高分子鏈只以吸附方式圍繞於黏土四周，高分子鏈與黏土間沒有鍵結存在，兩者之間的作用力弱。化學作用則與物理作用差在其高分子鏈與黏土之間有鍵結存在，藉由高分子與黏土間的相容性來增加鍵結機會，例如若高分子鏈上具有可與黏土作反應的官能基時，則兩者間產生鍵結。化學作用類型的依鍵結的類型大致可分為三種：共價鍵型奈米複合材料、配位鍵型奈米複合材料與離子鍵型奈米複合材料。

(1) 共價鍵型奈米複合材料：

製備共價鍵型奈米複合材料最典型的方法為溶融-凝膠法^[9]，即為原位聚合法的一種。典型的例子是由 $R-Si(OCH_3)_3$ 反應物開始的，其中 R 是可聚合的單體。無機相是由 $-Si(OCH_3)_3$ 基團的水解縮合生成的體形矽酸鹽，有機、無機兩相間以 C-Si 共價鍵相連。

(2) 配位鍵型奈米複合材料：

配位鍵型奈米複合材料的最典型製備方法是”溶劑聚合法”^[20-21]，屬原位聚合法的一種，是將無機導體溶於有機體溶劑中，有機單體通過配位鍵與無機組成形成錯合物，然後有機單體聚合成高分子基體，從而製成功能性配位鍵奈米複合材料，呈現出全新的物理與機械性質。

(3) 離子鍵型奈米複合材料：

目前最常研究的是高分子層狀矽酸鹽奈米複合材料，即典型的離子鍵型奈米複合材料，層狀矽酸鹽由 1nm 的表面帶負電片層組成，層間可交換陽離子與其它有機陽離子進行離子交換而使層間距離增大，從而使高分子基體能以離子鍵形式與層狀矽酸鹽相結合，並且插入矽酸鹽層間形成奈米複合材料。

若以黏土在聚合物基材的分散程度來分類，大致可以分成三類：傳統複合材料、插層型奈米複合材料、剝離型奈米複合材料。如圖 2-1 高分子/黏土複合材料之分類：

(1)傳統複合材料(conventional composites)：

層狀無機材料仍保有其完整的結晶性，而聚合物分佈其中，有機/無機間沒有鍵結，無機材料添加過量時其機械性質有時反而比單一聚合物來的差。

(2)插層型(嵌合型)奈米複合材料(intercalated nanocomposites)：

層狀無機材料雖保有其層狀結構，但當聚合物於插層期間，部分會形成有機/無機之鍵結。其物理、機械性質都比單一聚合物優異很多。

(3)剝離型(分散型)奈米複合材料(exfoliated nanocomposites)：

層狀無機材已完全不具結晶而且均勻分散於有機聚合物中層與層之間的距離已超過 200Å 以上，而剝離型奈米複合材料具有比插入型奈米複合材料更為理想的性能，也是我們希望達成的目標。

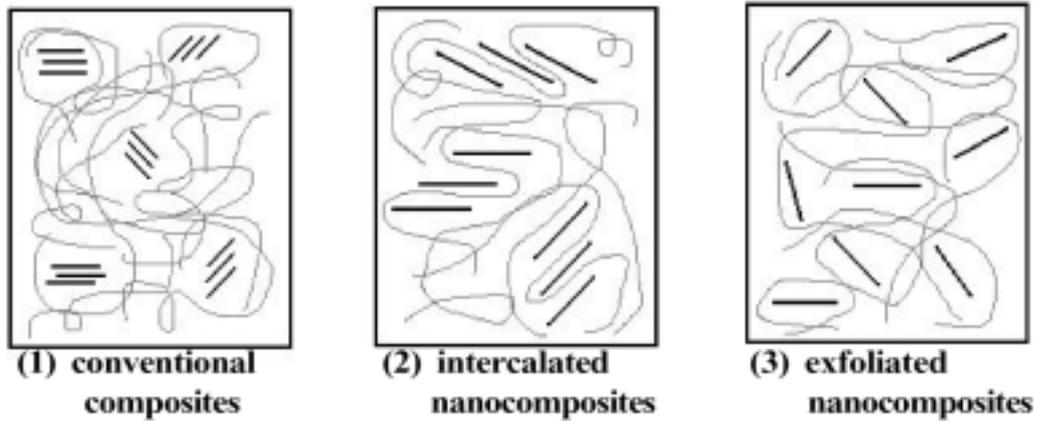


圖 2-1 高分子/黏土複合材料之分類

2.5 生物分解性塑膠

2.5.1 生物分解性塑膠介紹

生物分解性塑膠 (Biodegradable Plastics) 又稱生物可分解材料、綠色塑膠 (Green Plastics)、生物高分子聚合物 (Bio-Polymer)。其優點為^[1]：

- (1) 材料天然、無毒。
- (2) 使用任何廢棄物處理方式 (如焚化、掩埋、回收、堆肥) 皆不會對環境造成任何衝擊。
- (3) 具有類似傳統塑膠製品之物性，使用方法相同。
- (4) 丟棄後，經由堆肥或掩埋即可分解。

目前生物分解性塑膠，再全世界並無公認的標準定義，根據：

(1) 美國材料測試協會 (ASTM)：

(a) 生物分解性塑膠—可被自然界存在之微生物分解的塑膠。

(b) 分解性塑膠—在特定環境下其化學結構產生變化之塑膠，且隨

之產生之質量損失可用標準測試方法測之。

(2) 生物分解性塑膠協會 (BPS)：

可被自然界中存在之微生物分解成低分子量化合物之塑膠、高分子量化合物或複合材料。

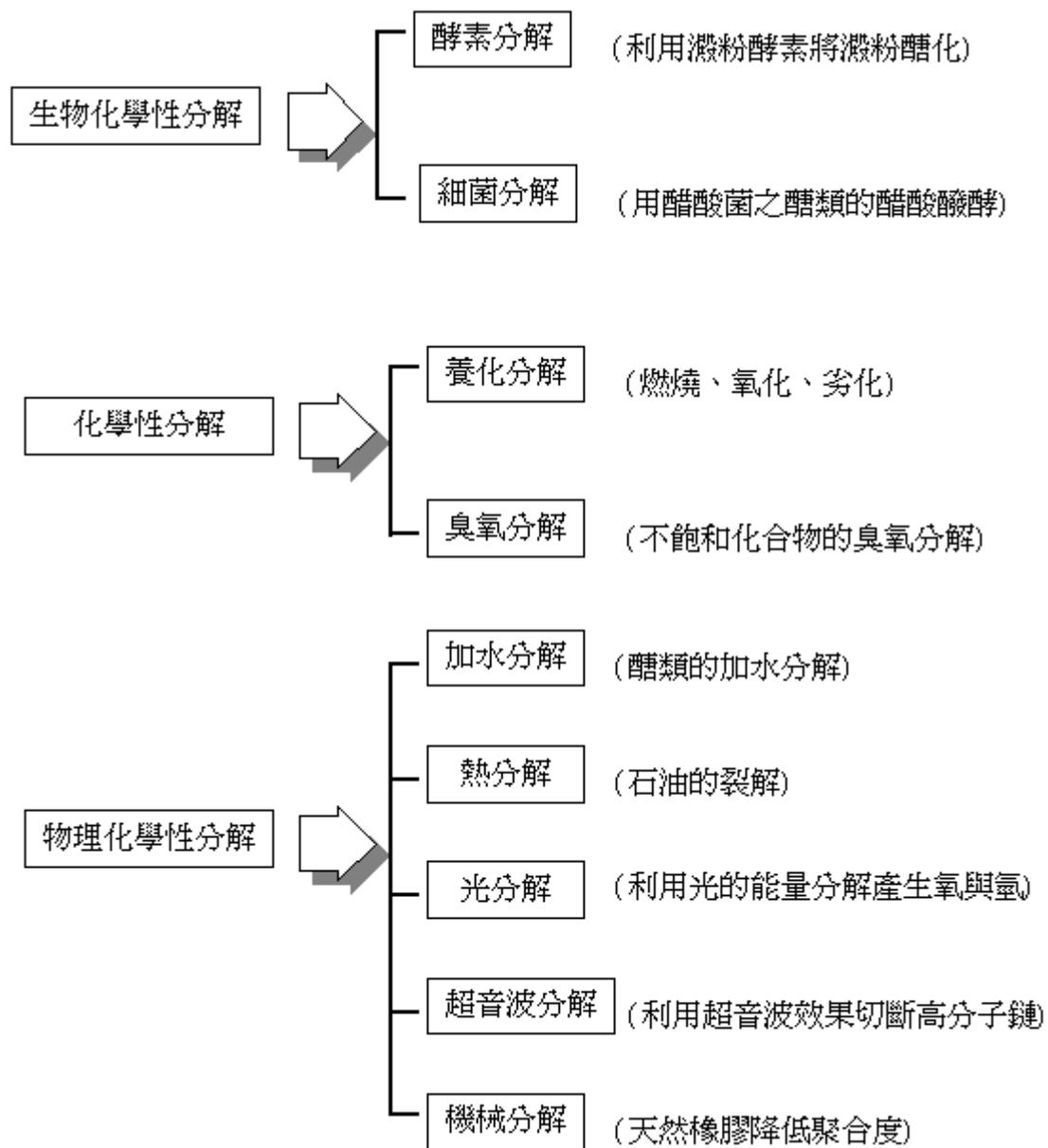
(3) 依據國際貿易暨工業部所指定之技術公告：

生物分解性塑膠製造技術，是指一種可被自然界普遍存在之微生物分解成無機物質之塑膠的製造技術，此種塑膠可使用微生物合成、化學反應合成或使用天然高分子材料作為原料進行摻混而製得。依據上述共識，生物分解性塑膠可被定義為：一種高分子材料，使用時保有與傳統塑膠相同之功能，但使用後可被自然界存在之微生物分解成低分子量化合物，且將分解成二氧化碳、水及其他無害物質^[22]。

2.5.2 生物分解性塑膠沿革

塑膠的分解機構依其分解因子可大略分為物理化學性分解、化學性分解及生物化學性分解，如圖 2-2 所示，在物理化學性分解方面如機械分解純粹以機械力量將天然橡膠的化學鏈結切斷，以降低其化學分子鏈，亦即降低其聚合度，以利後續的配料加工作業；超音波分解，利用超音波效果切斷高分子化學鏈，光分解利用光的能量使高分子化學鏈發生劣化現象，；熱分解利用高熱能量，使塑膠產生斷鏈現象，可產生石化原料，加

水分解具有碳酸基(carboxyl group)的高分子材料，非常有加水分解為-COOH及-OH的傾向。在化學性分解上，如臭氧分解，不飽和化合物非常容易受到臭氧攻擊而分解，像某些橡膠材料具有不飽和鍵，其臭氧耐老化試驗特別受到使用者關注，氧化分解，如燃燒使高分子材料受到氧化劣化。但例如光裂解，碎劣崩解後殘留塑膠碎片，終因不能分解；而其他的分解機構在經濟的效益與分解後的殘餘效果的考量下也並不實際，所以以上的方法對減低對環境污染的效益並不是非常好的。而近年來，生物可分解塑膠成為了眾家研究的重點。生物分解性塑膠的劣化機制是藉由細菌或酵素將塑膠材料分解為二氧化碳、水、蜂巢狀之多孔材質與鹽類，其劣化反應先是由微生物中的酵素先將分子量高的聚合物裂解成分子質較小的材料，進而被細菌分解消化吸收生成二氧化碳、水等基本物質。水溶解或水分解亦是劣化機構，生物分解性材質的劣化機構多由上述的一種或多種劣化機構進行分解反應。因由於它只需要掩埋於土壤理經一段時間及會慢慢的由細菌分解，在經濟效益上佔了極佳的優勢，且分解完後的剩餘的重量比例也比較佳。所以近年來歐美日對於分解性塑膠的研發都集中在生物分解性塑膠。



圖

2-2 塑膠的分解機構

2.5.3 生物分解性塑膠種類

生物分解性塑膠大致可以分為天然高分子(澱粉系)、微生物系、化學合成系等三種^[23-25]。若從材料的年代來區隔，第一帶產品出現在 80 年代，典型的代表產品是添加澱粉的聚烯烴高分子，此種材料經生物分解後，變成許多難以繼續分解的碎片。第二代產品出現在 90 年代，主要產品有義

大利 Novamont 公司所推出的澱粉系材料以及 Polycaprolactone 為主的脂肪族聚脂類材料。二十一世紀生物分解性塑膠的製造技術注重在降低生產成本、縮短分解所需的時間及靈活控制材料物性三個方向。

(一) 微生物系聚合物：

自然界中有許多微生物會在體內形成聚酯作為儲存能量之物質。使用生物合成方法，這些微生物可以在最佳條件下有效發酵形成聚酯。另外自然界中有微生物具有分解上述由微生物所生產之聚酯以作為營養源，於是生物分解性變的實際可行，此種聚酯聚合物同時具有熱塑性且有一般塑膠的物理、機械性質。這在公害防治與環境保護的立場來說，是一種優良的產品。此類型的聚合物包括：

PHB (Polyhydroxybutyrate) 、 PHBV
(Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) ..等。

(二) 化學合成系聚合物：

大部分化學合成之高分子材料都不具有生物分解性，但脂肪族聚酯與水溶性高分子材料可輕易的被微生物分解，這二類高分子可用化學方法合成。化學合成生物分解聚合物，是利用各種石化原料與發酵技術製造廉價的氨基酸、醣類及聚酯等產物，盡形多種分子的設計，運用高分子技術巧妙的予以連接，以製造可被微生物分解的高分子。根據目前研究，高分子聚合物之所以很難被微生物分解，是因為高分子鍵間相互作用力很強，以

及分子鍵間的剛性所致，熔點就是這些作用力的指標。一般而言，聚酯的熔點越高，脂肪酵素的水解性就越低，越不容易被微生物。而化學合成生物分解聚合物具有二種優勢特性：1.水份保持力、強度、加工性、熱塑性及其他物性上與傳統塑膠相似。2.具生物分解性。假如生產量可以擴大，則可以使用傳統化學合成技術，因此生產成本容易降低。此類型的聚合物包括：PCL(polycaprolactone)、PLA(poly-lactic acid)與 PVA(polyvinyl alcohol)。

(三) 天然系高分子聚合物

天然系高分子聚合物是運用纖維素、澱粉及其他天然聚合物材料來製造生物分解性塑膠，假如所使用之天然用之聚合物沒有經過任何化學物質，其物理特性（強度與水份保持度）會有問題，因此大多會進行化學改質。大致上可分為由職務細胞壁組成的纖維素、半纖維素、果膠質等多醣類極目質素和儲備碳氫化合物(reserve carbohydrates)之澱粉等造成的『植物來源』及以蝦、螃蟹等甲殼所含幾丁質(chitin)為基材的『動物來源』二種。幾丁質不會堆積在地球上，因為含幾丁質酵素的微生物會將其分解。由於是天然材料，所以生物分解性高，且當使用澱粉與其他較便宜之物質時，有助於產品成本降低。

2.5.4 PHB 與 PHBV 之簡介

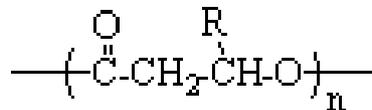
聚羥基丁酸酯 PHB 與聚羥基丁酸酯-羥基戊酸酯共聚物 PHBV 皆屬於

聚 羥 基 酯 類 (Polyhydroxyalkanoates,PHA) 的 一 種 。

Polyhydroxyalkanoates(PHA)是由 C、H、O 所組成的聚合物，其聚合單體為 hydroxyalkanoates(HAs)，單體的 carboxyl group 與下一個單元體的 hydroxyl group 以 ester bond 鍵結，並以 R configuration 的形式存在，而在 C-3 或 β position 的 alkyl group 可以是飽和、不飽和、分支烷基或芳香族^[26~30]，隨著 R group 不同，名稱不同，其物理、機械、熱性質亦不同。

當單體碳數介於 3 至 5 的 PHA，屬於 short-chain-length PHA(HA_{SCL})；單體碳數介於 6 至 16 的 PHA，屬於 medium-chain-length PHA(HA_{MCL})；單體碳數介於 17 至 18 的 PHA，屬於 long-chain-length PHA(HA_{LCL})^[31]。

PHA 的化學結構式為：

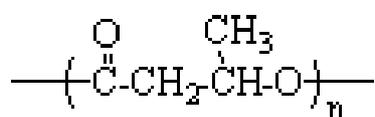


若 R=甲基(methyl)，則上述化學結構式表示聚羥基丁酸酯(poly- β -hydroxybutyrate)；R=乙基(ethyl)，則上述化學結構式表示聚羥基戊酸酯(poly- β -hydroxyvalerate)；R=正丙基(n-propyl)，則上述化學結構式表示聚羥基己酯(poly- β -hydroxycaproate)；R=正丁基(n-butyl)，則上述化學結構式表示聚羥基庚酸酯(poly- β -hydroxyheptanoate)，以此類推^[32]。

Polyhydroxybutyrate(PHB)聚羥基丁酸酯於 1926 年首先被發現，它出現在細胞內用來儲存能量及提供碳源的高分子^[33]。PHB 屬於 Polyhydroxyalkanoates(PHA)的一種，許多為生物在不平衡的生長環境

下，會合成 PHB 作為能量儲存物質儲存於菌體內。但是亦有部份菌體不需要限制營養物也能累積 PHB，如 *Azotobacter vinelandii* UED(Page and Knosp 1989)。因為 PHB 被視為潛力很大的生物可分解性塑膠所以近年來成為大家爭相研究及注目的焦點。

PHB 是屬於聚酯類高分子，由 23000~25000 個 3-hydroxybutyric acid 單元體所組成的，PHB 化學結構如下圖所示：



而 PHB 的結構為緊密的右螺旋雙摺皺結構，每一重複的單位長為 0.596 nm，具有高結晶度，結晶度範圍在 55~80%，其物理性質與聚丙烯 (polypropylene) 相似， T_m 約為 180°C。PHB 類似纖維與塑膠應用上的潛能吸引了 ICI 的注意，其具有生物分解性、加水分解性、生物相容性、光學活性等合成聚酯不同的功能。

Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate (PHBV) 聚羥基丁酸酯-羥基戊酸酯共聚物為 hydroxybutyrate(HB) 與 hydroxyvalerate(HV) 的共聚物，屬於聚羥基酯類(Polyhydroxyalkanoates,PHA) 的一種。PHBV 亦是生物在不平衡的生長環境下，在細胞內用來儲存能量及提供碳源的高分子。PHBV 的組成比例會隨著為生物和微生物食物的種類不同而改變^[34]。早期由細菌所合成的 PHBV，其 HV 的含量從 0~90mole%^[35]，沒辦法得到

第六個月之後炎細胞和纖維膜減少，膠原纖維(collagen fibers)為主要成份，這表示結締組織細胞相對的減少，而且沒有膿腫與組織壞死的現象。因此證明 PHBV 是生物相容性良好的高分子。表 2-4 Properties of PP and PHAs^[42]。

表 2-4 Properties of PP and PHAs

性質	PP	PHB	P(3HB-co-3HV)	
			9%HV	25%HV
熔點(°C)	171~186	171~182	162	137
玻璃轉化溫度(°C)	-15°C	5~10		
結晶度(%)	65~70	65~80		
密度(g/cm ³)	0.905	1.24		
分子量(*10 ⁵)	2.2~7	1~8		
抗張強度(Mpa)	39	40	37	30
抗紫外線照射	差	好	好	好
生物分解性	不分解	可分解	可分解	可分解

2.5.5 生物分解性塑膠應用與市場概況

生物可分解塑膠的產品應用，依環境保護的觀點來說，大致可分為以下六方面：

1. 無須耐久性之產品(用一次即丟):

如:購物袋、食品容器、飲料品連接環、吸管等。

2. 無法回收之產品:

如:回收管道限制之產品、處理困難之產品。

3. 協助垃圾減量之產品:

如:垃圾袋、堆肥袋、紙尿布。

4. 醫療及衛生用品:

如:繃帶、人造骨頭皮膚、復健用品。

5. 需要控制分解時間之產品:

如:農業用被覆膜、藥物釋放系統。

6. 低透氧率及非吸收性產品:

如:食品包裝膠膜、飲料內層塗佈材料等。

而把生物可分解塑膠的應用類型加以分類的話,大致可以分為下列三種類
型:

1. 薄膜類:

主要應用於農業覆蓋膜(可依作物生長其不同而調整配方)、塑膠袋、免洗
紙餐具的基層貼合膜及作為紙尿布等相關產品所使用的高透溼度被襯
膜。一般薄膜類產品在 20~45 天內,即可分解 90% 以上。

2. 射出成型類:

主要應用於需要高硬度的塑膠製品、在歐洲地區主要用於製造免洗刀叉、湯匙、筆、育苗杯、花盆與高爾夫球座等。其分解時間比較長，約需 4 個月。

3. 發泡成型類：

主要開發成類似傳統保麗龍的產品，用於包裝精密物品時填裝的防碰撞材料。

分解性塑膠的應用市場主要是在包裝材料，這些材料主要是短效性和使用一次性的材料。

美國在 1993 年包裝用 PE、PS、PP 市場用量約為 900 萬噸，這些非分解性塑膠占美國全部塑膠用量的 90% ，現今分解性塑膠在北美每年以 17~20 % 的比例快速成長。

1997 年麥當勞開始使用完全生物可分解且可堆肥的刀叉用品(屬澱粉類)。

2000 年雪梨奧運會也全面採用生物可分解材料製品(包括：餐盤、紙杯、杯蓋、吸管、刀叉餐具、垃圾袋、廚餘袋等製品)。

日本大阪市推廣使用玉米澱粉垃圾袋(可分解性塑膠袋)將肥料包覆其中，可控制肥料釋出的時間，提高肥料使用效率。

在德國，生物可分解塑膠的應用範圍包括乳製品、水果、蔬菜、肉類的包裝，超級市場購物袋，裝有機廢棄物的袋子及速食餐廳的免洗餐具等。

2.6 奈米複合材料研究發展現況與未來趨勢^[8]

奈米複合材料的添加改善效果於強度、剛性、耐熱性、阻氣性等的提昇，往往比一般傳統材料來得佳，尤其充分發揮分子層級之結構特性，如粒徑小、層狀結構、離子鍵結、高縱橫邊比等性質，並兼具低補強材含量之輕量化特性，在商業化應用方面已有顯著的實績，且在電子、磁性、光學元件及結構材料的開發應用上極具潛力，相信奈米技術的形成與奈米材料的出現，是材料科學研究領域取得的突破性成果，將是人類科技發展史上一座重要的里程碑，在這新的 21 世紀中期所可能帶來的影響無論怎樣估計都不過分。

以下為國際及國內研發近況與趨勢：

● 國際研發趨勢

近十年來，全球在奈米材料之研究與應用大幅成長，美國一直在先進之奈米技術與奈米材料有長期經費與人力的投入，根據相關報導，1996、1997 年美國從事奈米材料之研發經費約為 17 億美元，日本為 8 億美元，德國為 6 億美元，比較下國內研發經費之投入仍相當有限。表 2-5 所列國際上奈米材料和科技研究現況。

● 國內研究現況

目前台灣奈米材料研究是以合成與性質研究為主，以探討超微粒之原子結構與化學界面關係，以及材料物理化學特性的影響。在奈米材料合成

方面，包括奈米超微粒粉體合成及奈米多層膜之製作，目前國內奈米粉末主要合成方法為氣凝合成法、機械合金法及溶膠凝膠法。其主要研究如表 2-6。

表 2-5 國際奈米材料和科技研究情形

國家	研究情形
日本	1985 年制定 Yoshida 奈米機制(Nano Mechanism)計畫。 1992 年設立奈米生物學項目，採取鼓勵措施，吸引企業界投資奈米科技。 1993 年科技部門成立 Nanospace Lab 委員會，推動奈米材料的發展。
德國	• 制定微系統技術計畫。
美國	1992 年將奈米材料列入先進材料和加工總體計畫內。 國家奈米技術網路資料站中奈米相關研究的學術和研究單位較多，佔 81%；而業界則為 19%，可見奈米材料和技術大部分處於基礎科學研究階段。
英國	• 成立奈米技術戰略委員會，制定奈米技術計畫。
中國大陸	以中國科學院合大學院為研究的重點場所，研究團隊日漸壯大，專門學術會議和組織開始出現。1990 年和 1991 年，召開第一和第二屆全國奈米材料會議。研究水平不斷提高，並逐步走向實用化。 中國科技達國際水準的有三個方面：奈米材料、晶體和生醫。
台灣	以中央研究院和大學院校為主要的研究單位，著重於物理和化學特性分析和製備的研究。工研院和中科院也參與研究。 1999 年 2 月國科會自然處舉辦第一屆海峽兩岸物理和材料學研究推動研討會，奈米材料為會中的焦點主題。 1999 年 5 月國科會自然處舉行跨越 2000-奈米材料展望研討會，以凝聚奈米材料研究的向心力。

表 2-6 國內奈米材料和科技研究情形

研究單位	製程技術	研究主題
台灣大學	溶膠凝膠法 氣凝合成法	氧化鋯、鈦酸鋇銀鈣、氧化鋅超微粒 石墨包裹金屬奈米晶粒
清華大學	機械合金法 MOVCD 法	超微晶合金及儲氫行為 奈米碳管合成
成功大學	• 溶膠凝膠法	• 超微粒陶瓷材料之合成及光學特性
大同大學	• 氣凝合成法	金屬、合金、氧化物超微粉體合成 超微鐵、鈷金屬磁性研究
中央大學	• 氣凝合成法	• 超微銀粉之光學特性
海洋大學	• 機械合成法	• 矽化金屬非晶質粉體之合成
中山大學	• 機械合成法	• 金屬基複合材料
東華大學	• 鍍膜技術	• 奈米多層膜之合成及超硬膜應用
中央研究院	鍍膜技術 氣凝合成法	超微多層磁性膜之合成性質研究 超微鐵、鈷金屬磁性研究、熱電性研究
中科院	• 化學法、分散法	• 氧化矽超微粉、CMP 研磨漿
工研院	• 溶膠凝膠法	奈米高分子材料研發

第三章、理論基礎

3.1 蒙脫土之理論構造與性質

膨土(Bentonite)是一種以蒙脫土為主要成分的黏土礦物，除了蒙脫土外還由一些高可塑性黏土及其他如高嶺土(Kaolinite)、雲母(Talcs)、方解石(Calcite)等非膨脹性黏土礦物組成。蒙脫土(Montmorillonite)是由第三世紀火山灰、凝灰岩或安山集塊岩在地下受熱水作用及地質變化而行成。蒙脫土首先被發現在法國 Montmorillon，故以此鎮的名字來命名的矽酸鹽類黏土。蒙脫土遇水則有很大的膨脹性，至今膨潤土於工業界的應用已有百年的歷史，在工業界應用的便是其膨潤土特性。

蒙脫土是由許多層狀矽酸鹽片堆疊所構成的鬆散礦物，單層矽酸鹽層厚度約 0.9~1.2nm，而長與寬約為厚度的 10~100 倍大。蒙脫土基本構造單位是由兩個氧化矽的四面體層(Tetrahedral sheet)“T 層”和一個鋁八面體層(Octahedral sheet)“O 層”所構成^[43-44]。一個單層蒙脫土之單位晶胞(unit cell)係由兩個四面體層，中間夾一個鋁氧(或氫氧)八面體圖 3-1 組成的，屬於 2:1 型層狀鋁矽酸鹽礦物。然而蒙脫土在四面體中的矽會被鋁置換，而八面體中的鋁會被鎂及二價鐵所取代，此種異質同型代替性質(isomorphic substitution)作用會使得蒙脫土結構本身帶負電性，所以蒙脫土在矽酸鹽層間會吸引外來陽離子以達成電荷平衡。在自然界中最常見之陽離子為鈉及鈣，也由於取代位置不同的關係，蒙脫土對於所吸著的陽離

子靜電吸引力較弱，在潤濕時因膨脹層間空隙很大，對所吸著的陽離子比較容易交換取代。就因此蒙脫土在層間即有很好的陽離子交換能力(Cation Exchange Capacity：簡稱 CEC 值)約為 70~150 meq/100g 黏土，可交換離子種類和數量對蒙脫土的物理性質具有極重要的影響。本實驗使用的蒙脫土，其陽離子交換當量值為 77meq/100g。

- :oxygen
- :silicon
- :aluminum
- (OH) :hydroxyl

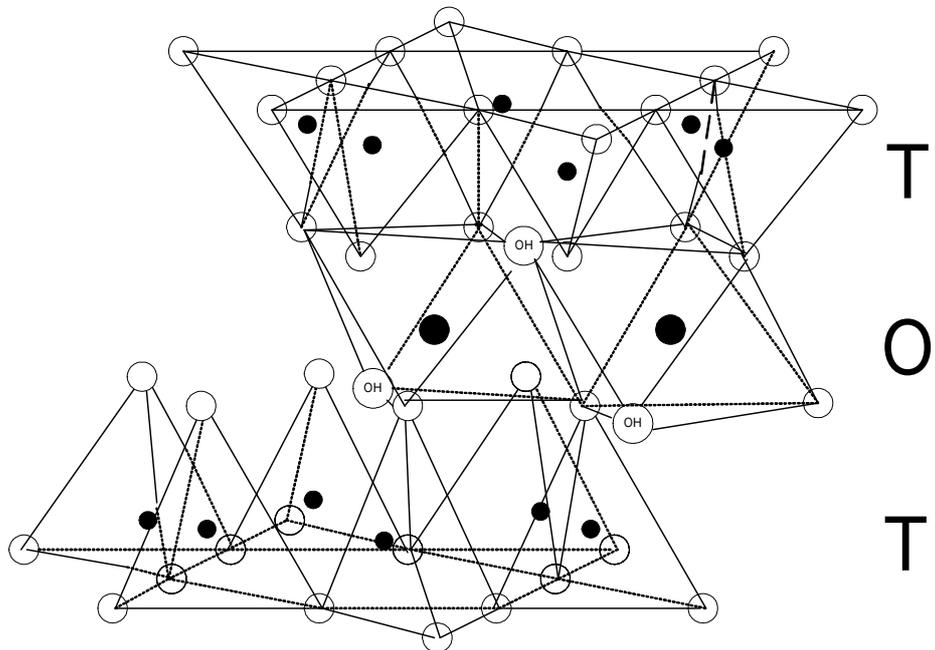
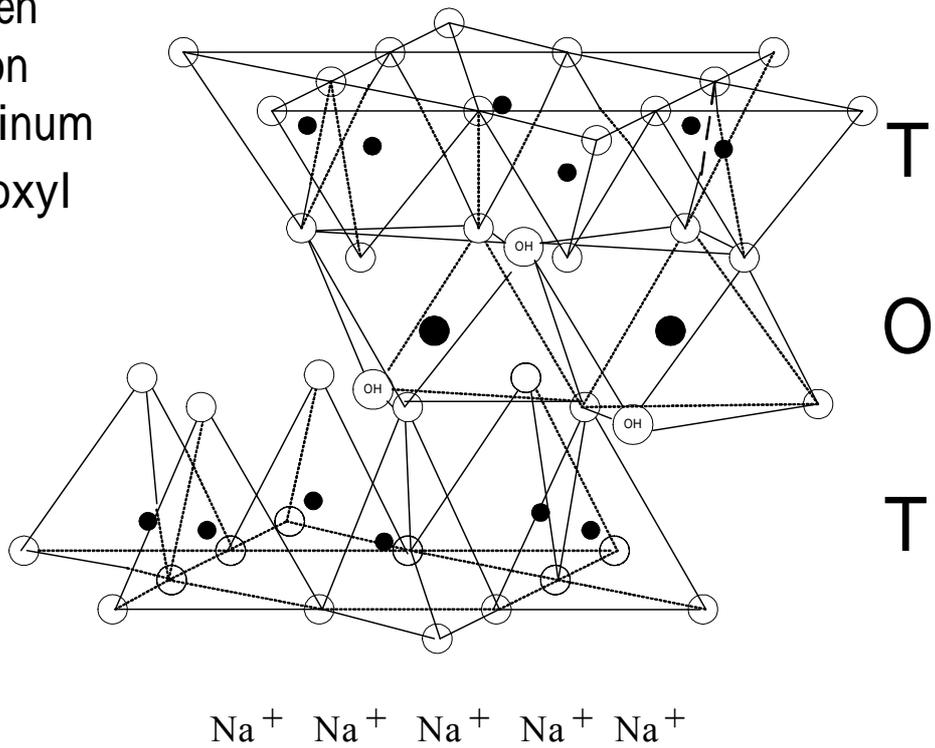


圖 3-1 蒙脫土黏土之結構模型

純蒙脫土的晶體結構、物理性質隨著產地、種類不同而有所改變，經

XRD 繞射分析指出(001)面約在 $2\theta=7.2^\circ$ 左右，蒙脫土矽酸鹽片間存在著微弱的凡得瓦力，彼此會聚集成約 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 的集合體顆粒(aggregation)。蒙脫土本身為親水性^[45]，當水分子進入層間，水分被黏土層間表面吸收，層間會被水分子膨潤，進而推開相鄰之晶片，此作用能使結晶構造膨脹成原本的六倍大，層與層之間也容易相互分離藉著攪拌可使蒙脫土兩水分子達到完全的水和狀態。

由於蒙脫土本身具有良好的膨潤性、高吸附性、陽離子交換能力與層間可插入性等性質，並具有低熱膨脹係數、極高的長高比(aspect ratio)與廣大的比表面積(約 $800\text{m}^2/\text{g}$)等特性，因此長久以來再工業領域上便有許多的應用，例如觸媒、醫藥攜帶劑、吸收劑、添加劑等。在聚合物領域上，除了傳統上降低成本及熱膨脹係數與增加尺寸穩定性而使用的填充劑(filler)用途外^[46-47]，近十年來更因其本身優異的性質而被運用在有機-無機高分子奈米複合材料的研發上。

3.2 改質劑簡介

一般黏土屬親水性，而高分子屬親油性，其單體多溶解於有機溶劑中進行聚合反應。兩者的相容性並不佳，若使用研磨的方法處理黏土，其顆徑也只能到達 $1\mu\text{m}^3$ 左右^[48-49]。如此雖然可增加兩者間的接觸面積，但其分散狀態仍呈現兩相(two phase)，且兩者間無鍵結存在，導致添加之黏土並無法均勻且有效地分散於聚合物中，若以化學法進行改質反應

以黏土當作基材應較容易，因黏土矽酸鹽層中有陽離子，因此我們可使用陽離子交換反應，以陽離子界面活性劑將矽酸鹽層中的陽離子置換出來。改質用的陽離子界面活性劑可稱為「改質劑」、「插層劑」或是「膨潤劑」。因黏土無機相與聚合物有機相彼此性質不同，故必須以界面活性劑來做為二者的橋樑。典型界面活性劑的分子結構之一端為親油性之長碳鏈；另一端為親水性，可為陰離子、陽離子或非離子態。界面活性劑的導入使得親水性無機相層狀黏土的矽酸鹽層表面極性得以降低，也增進了其對有機溶劑與單體的相容性【50-51】。

● 界面活性劑的分類：

界面活性劑以其溶解特性，可分為兩類：

- (1) 水溶性界面活性劑：極性部分較非極性部分強。
- (2) 油溶性界面活性劑：非極性部分較極性部分強。

以界面活性劑親水端所帶的電荷之不同，可分為四類，如表3-2。

● 適用性：

由於黏土矽酸鹽層中夾繫之物多為陽離子，為求置換其中金屬陽離子之故，須以陽離子界面活性劑行置換反應。其中以四級銨鹽類之陽離子界面活性劑為最常用者【52-54】。

表3-1 界面活性劑種類

(1) 陽離子界面活性劑：

一級銨鹽：	$\sim\text{NH}_2 \cdot \text{H}^+ \text{Cl}^-$
二級銨鹽：	$\sim\text{NRH} \cdot \text{H}^+ \text{Cl}^-$
三級銨鹽：	$\sim\text{NR}_2 \cdot \text{H}^+ \text{Cl}^-$
四級銨鹽：	$\sim\text{NR}_3^+ \text{Cl}^-$

(2) 陰離子界面活性劑：

脂肪酸鹽：	$\sim\text{COO}^- \text{Na}^+$
醇硫酸酯鹽：	$\sim\text{ROSO}_3^- \text{Na}^+$
烷磺酸鹽：	$\sim\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$

(3) 非離子界面活性劑：

縮合型界面活性劑：	環氧乙烷系 Diethanol amine 系
酯型界面活性劑：	高級脂肪酸多元醇酯系

(4) 兩性界面活性劑：一個分子中含有正、負兩種離子

酸型：	Alkyl glycine 型	$\sim^+\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$
	Betaine 型	$\sim^+\text{NR}_2\text{-CRH-COO}^-$
	Imidazoline 型	$\sim^+\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_7^-$
	多元醇胺硫酸酯鹽型：	$\sim^+\text{N(OH)H-SO}_3^-$
	烷胺磺酸鹽型：	$\sim^+\text{NH}_2\text{-SO}_3^-$

3.3 蒙脫土有機化改質

蒙脫土本身為親水性質，與有機分子相容性不好，因此在製備有機-無機奈米複合材料的第一步驟必須對蒙脫土進行改質，以使蒙脫土能均勻分散在高分子中並進一步製備成奈米複合材料。蒙脫土有機化改質可利用長鏈烷基胺離子(alkylammonium ions)- NH_3^+ 來與蒙脫土層間陽離子進行陽離子交換，改質後蒙脫土表面會被有機分子鏈覆蓋，進而賦予蒙脫土有機親和性^[55-57]。

蒙脫土的改質步驟對後續奈米複合材料的合成有大的影響，當改質劑有機胺離子與層間陽離子進行置換，層間距離會被有機分子撐開而使得距離變大。Thomas J. Pinnavaia et al.^[58]以 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{NH}_3^+$ ($x=7, 9, 11, 15, 17$)各種有機胺陽離子來對各種不同陽離子交換當量之蒙脫土進行改質。研究指出有機蒙脫土在乾燥狀態下，層間膨潤距離會受蒙脫土陽離子交換當量及改質劑分子鏈長度影響。實驗結果發現，相同蒙脫土經分子鏈較長的改質劑處理過之有機蒙脫土有較高的層間距；分子鏈較短的改質劑處理過之有機蒙脫土層間距離較低。另外以相同的改質劑來改質不同的蒙脫土，發現當蒙脫土陽離子交換量越高，改質劑在層間的排列可能呈現立狀，使得測得的層間距較大；反之在陽離子交換量較低的蒙脫土層間中，改質劑分子鏈可能與矽酸鹽層呈平行排列，致使測得的層間距離變小，但是發現當這些有機蒙脫土最後分散在環氧樹脂單體中時，被樹脂分子膨潤

後的層間厚度卻是差不多的。而圖 3-2 顯示了鏈較長的插層劑可以有較大的層間距離，使高分子容易進入黏土層間。

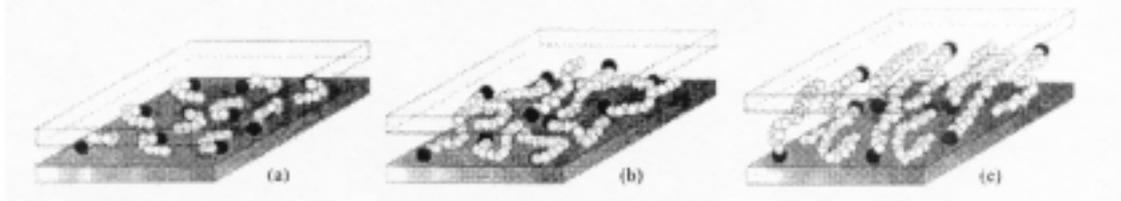


圖 3-2 插層劑插入片層模型 (a) 短鏈，(b) 中長鏈，(c) 長鏈

3.4 X-ray 繞射原理^[59]

X 光的繞射原理，1912 年 W. L. Bragg 父子在晶體結構分析實驗中，從 X 光的分佈情形，認為可將散射現象視為入射波被晶面反射。此種反射如同鏡面反射，入射角等於反射角。某些散射角下，相鄰晶面散射之波彼此相位相同，光程差是波長的整數倍，產生建設性干涉，如圖 3-3。滿足這種條件的繞射，稱之為布拉格定律 (Bragg's law)。

Bragg's law :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (n=1、2、3..等整數)$$

式中 λ 為入射光波長， d 為晶面間距離(interplaner spacing)，而 θ 為 X 光的入射角。

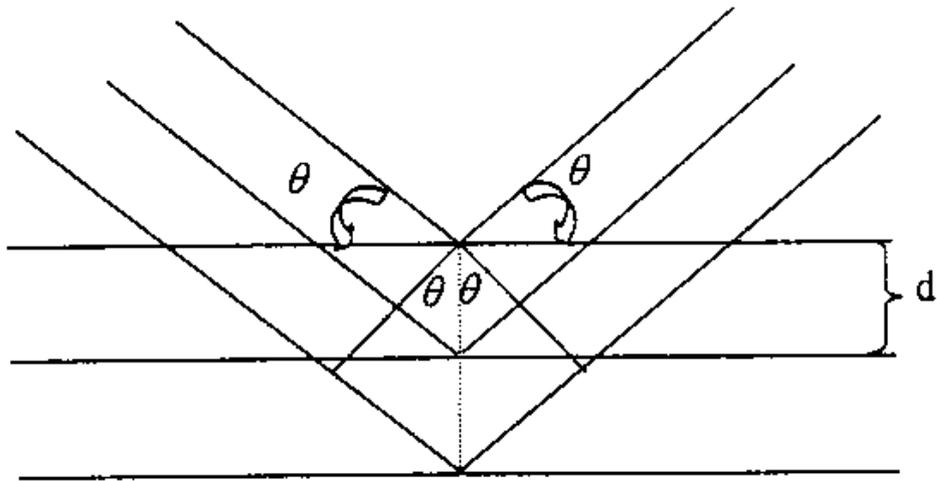


圖 3-3 晶格繞射結構圖

繞射發生除了滿足布拉格條件外，也會受晶體對稱性的影響。晶體之 X 光繞射實驗中提供了兩項重要的訊息，一是繞射峰的位置，另一是繞射峰的強度。前者提供了晶體的晶胞形狀大小（即晶格參數）的資料，後者則提供晶體內部組成原子種類及位置的資料。利用樣品旋轉角度，偵測器旋轉兩角度。如圖 3-4 所示。

X-Ray 之所以成為材料相鑑定的工具，主要利用了每一個結晶相都有其特性繞射峰，而這組繞射峰所在位置（ 2θ 或 d ）可以決定是何種相。繞射峰的寬度會隨著顆粒大小而改變。當晶粒大小在 100nm 以下時繞射峰會有明顯的寬化效應(Peak Broaden Effect)，晶粒越小，繞射峰寬化現象越明顯。

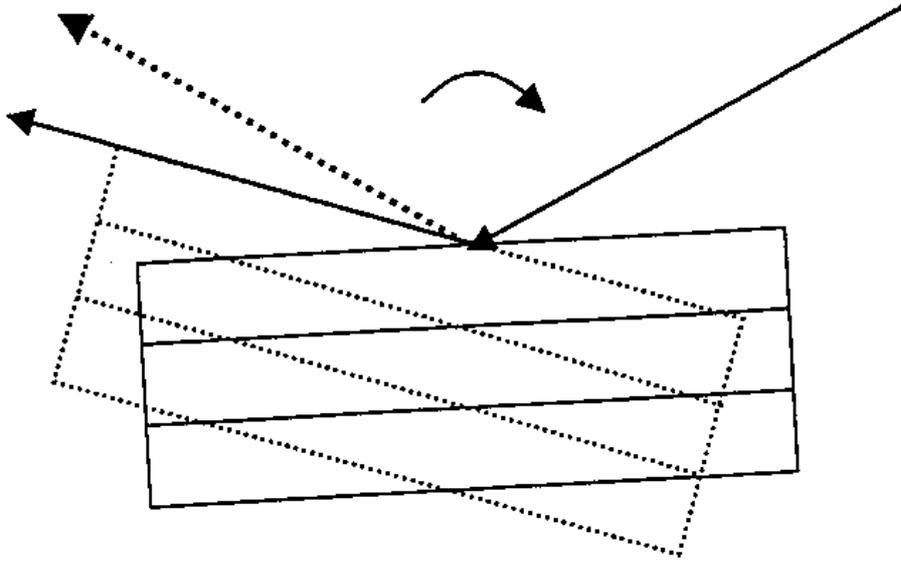


圖 3-4 XRD 樣品旋轉示意圖

第四章、實驗

4.1 實驗材料

1. 黏土：蒙脫土(montmorillonite)

來源：百康陶磁原料公司 (Pai Kong ceramic materials co. , PK-802)

物性：作為無機材料，層間間距為 12.58\AA ，陽離子交換當量(cation exchange capacity, CEC)為 $77\text{meq}/100\text{g}$ 。

2. 十八烷基胺 (Octadecylammonium) (OA)

來源：ACROS

物性：mp = $50 \sim 52\text{ }^\circ\text{C}$ ，bp = 232，分子量= $269.51\text{g}/\text{mol}$ ，作為蒙脫土改質劑。

結構式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$

3. Hexadecyltrimethylammonium chloride (99%) (CTA)

來源：ACROS

物性：分子量= $319.75\text{g}/\text{mol}$ ，作為蒙脫土改質劑

結構式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

4. 鹽酸(hydrochloric acid)

來源：ACROS

物性：純度 36.5%，mp= $-25\text{ }^\circ\text{C}$ ，bp= $85\text{ }^\circ\text{C}$ ，作為酸化用途。

結構式： HCl

5. 硝酸銀(silver nitrate)

來源：ACROS

結構式：AgNO₃，0.1N，作為測試 Cl⁻ 是否存在。

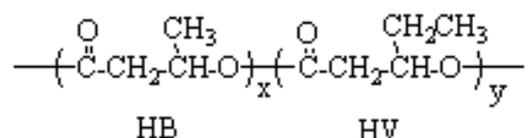
6. 羥基丁酸酯-羥基戊酸酯共聚物

poly (3-hydroxybutyric acid-co-hydroxyvaleric acid) PHV content 8wt%

來源：ALDRICH

物性：mp=162°C，M_w=600,000，M_n=160,000

結構式：



7. 氯仿 (chloroform)

來源：TEDIA

物性：高揮發性有毒物質，bp=61.2°C，分子量=119.5g/mol

結構式：CHCl₃

4.2 實驗儀器

1. 真空烘箱

廠商：Risen CO., LTD.

型號：RUD-30

用途：進行實驗時預先乾燥高分子樣品，以去除水份。

2. 小型混煉擠壓機 (Laboratory Mixing Molder,LMM)

型號：ATLAS LMM

用途：將高分子融熔製備摻合

長庚大學化材所

3. 熱壓成型機

廠商：宏達儀器有限公司

型號：HT-8122B

4. 平行板式流變儀 (plate-and-plate rheometer)

廠商：Paar Physica (德國)

型號：Physica Rheolab MC-100，量具 → EMK A-500，

上平板 → MP30

淡江化材所

5. 研磨機

廠商：Retsch

型號：ZM100

6. 夾套式反應器

廠商：全拓儀器

7. 廣角 X-ray 繞射儀(Wide Angle X-ray Diffractometer)

廠商：Bruker(德國)

型號：D8A

淡江化材所

8. 熱重損失分析儀(Thermal Gravimetric Analysis ; TGA)

廠商：TA Instruments

型號：Hi-Res TGA 2950

淡江化學所

9. 動態機械測試儀(Dynamic Mechanical Analysis ; DMA)

廠商：TA Instruments

型號：DMA2980

台大理學院

10. Differential scanning calorimetry (DSC)

廠商：NETZSCH (德國)

型號：DSC 200

淡江化材所

4.3 蒙脫土的有機化與奈米複料的製備

4.3.1 蒙脫土有機化

本研究選擇之有機陽離子改質劑(插層劑)如下所示：

Octadecylammonium (18-烷基胺), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$

Hexadecyltrimethylammonium chloride, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

以下列式子作為計算

改質劑 \Rightarrow 黏土 CEC 值 \times 黏土(克) \times 0.001 = 插層劑質量 / 插層劑分子量

\Rightarrow 插層劑質量 \times 倍率 = 所需插層劑質量

鹽酸 \Rightarrow 黏土 CEC 值 \times 黏土(克) \times 0.001 = 鹽酸質量 \times 37% / 鹽酸分子量

\Rightarrow 鹽酸質量 \times 倍率 = 所需鹽酸量

- 本實驗取 20 克黏土，放在攪拌槽中（夾套式反應器），蒸餾水加入約 1000ml，溫度設定 80 °C，2 小時，裝置如圖 4-1。
 - 改質劑十八烷基胺（OA）以 3 倍量（12.45 克），配合鹽酸來改質黏土，蒸餾水加入 600ml，溫度設定 80 °C，1 小時。
 - 將改質劑溶液倒入黏土溶液容器中，溫度設定 80 °C，2 小時。之後，抽氣過濾，再以煮沸的蒸餾水連續清洗，濾液以 AgNO₃ 檢查是否還有 Cl⁻ 的存在（會呈現白色狀），直到清洗乾淨。物品置於真空烘箱以去除水份，溫度設定 80 °C，2 天。
 - 已改質蒙脫土利用 XRD 鑑定層間距離，在 $\lambda=1.54\text{\AA}$ ，掃描速度 5 sec/step，0.01°/step，掃描範圍 2°~10°，由 Bragg's law 計算改質蒙脫土之層間距。
- 上述改質蒙脫土之流程圖，如圖 4-2 所示。

4.3.2 PHBV/Clay 奈米複合材料的製備

● 熔融插層法：

- 將 PHBV 與改質蒙脫土於烘箱中乾燥，然後利用小型混煉機將兩者進行混煉。
- 條件設定分別為，P1：溫度 165 °C，轉速 135rpm， P2：溫度 160 °C，轉速 50rpm，混煉時間 10 分鐘，研磨後即製成不同比例的 PHBV/改質蒙脫土奈米複合材料。

● 高分子溶液插入法：

- PHBV 與改質蒙脫土於烘箱中乾燥，分別將兩者溶於氯仿中。於室溫下將改質蒙脫土溶於氯仿中攪拌 2 天；PHBV 於溫度 80°C 下溶入氯仿攪拌 2 小時。
- 再將二者混合攪拌 2 天後，再將溶劑移除，研磨後即製成不同比例的 PHBV/改質蒙脫土奈米複合材料。

將研磨成粉的 PHBV/改質蒙脫土奈米複合材料，以熱壓成型機壓成各種測試所需大小之試片。改變熱壓機上下模溫設定，壓力為 50Kg/cm²，熱壓時間 10 分鐘，將所製得的複合材料製成試片。PHBV 奈米複合材料製備之流程圖，如圖 4-3 所示。

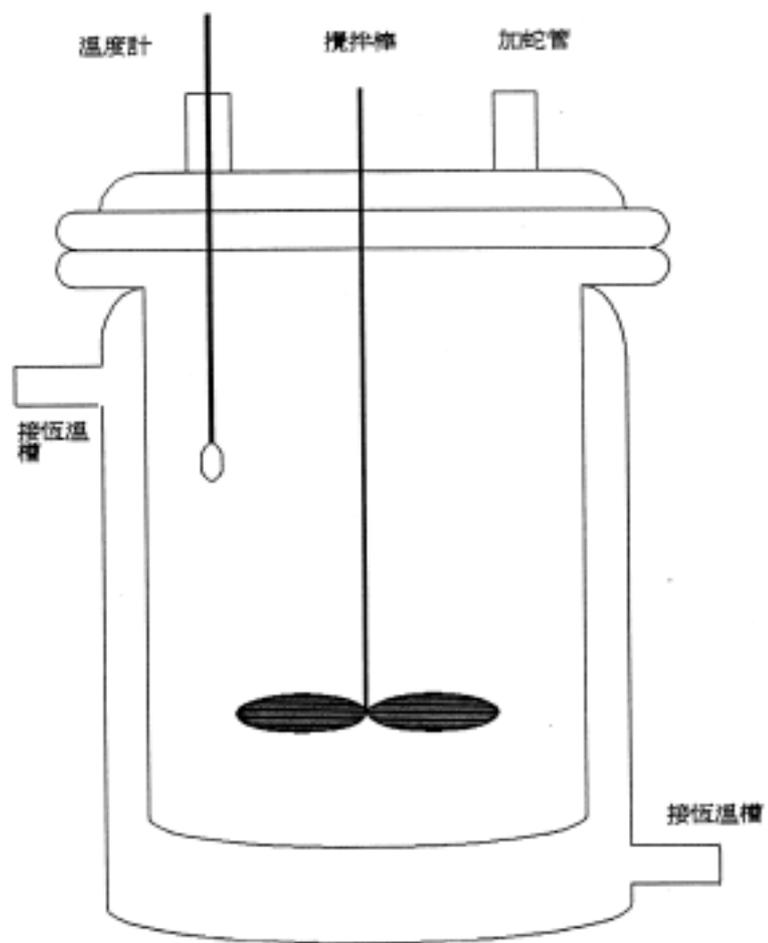


圖 4-1 夾套式反應器裝置圖

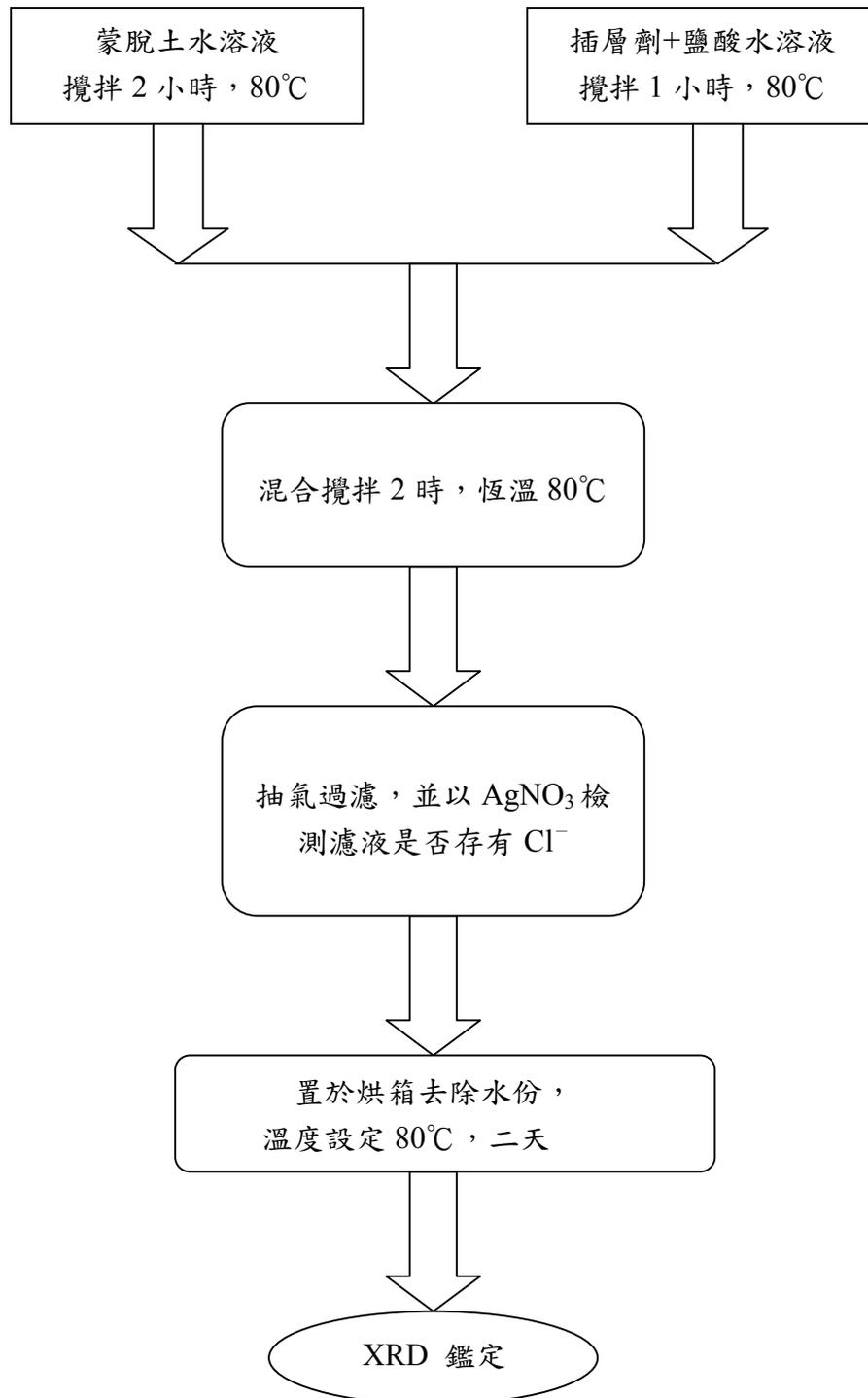


圖 4-2 奈米複合材料製備之流程

4.4 材料測試與分析

實驗將 PHBV 與已改質過的蒙脫土利用小型混煉機製備成 PHBV/蒙脫土奈米複合材料。利用 XRD 黏土層間的距離是否被撐開，TGA 測得熱重損失百分率與溫度關係曲線圖，並求得熱裂解溫度(T_d)，DMA 測得材料在固態之儲存模數、損失模數及 $\tan\delta$ 與溫度的關係，其中儲存模數所代表的是材料彈性部份的模數；而損失模數所代表的是材料黏性部份的模數； $\tan\delta$ 則為損失模數與儲存模數之比值，並且測得其 T_g 。流變性質的測量，測得材料在融熔態之儲存模數及損失模數與角頻率的關係，其中儲存模數所代表的是材料彈性部份的模數；而損失模數所代表的是材料黏性部份的模數。DSC 測得材料的結晶行為，並且得其 T_m 。

➤ X-射線繞射(XRD)測試

- 先將樣品研磨成粉，將粉利用凡士林固定在載玻片上送進平台內測試。
- 設定電壓 30kv、電流 30mA。
- 2θ 繞射角， $2.0^\circ \sim 10.0^\circ$ ，5sec/step， $0.01^\circ/\text{step}$ 。

➤ 熱重損失分析(TGA)

- 將樣品(約 9-11 毫克)放入加熱爐中，並於氮氣的環境下測試。
- $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率，由室溫至 600°C 做升溫掃瞄方式來進行實驗。

➤ 動態機械測試(DMA)

- 將 $35\text{mm}\times 5\text{mm}\times 1\text{mm}$ 之試片置於加熱爐中，並在其上方放上一可動態

施力的探針，於氮氣環境下測試。

- 5 °C /min 速率，頻率 1Hz，由 -80°C 升至 150°C 做升溫掃描方式來進行實驗。

➤ 示差掃描卡計熱分析(DSC)

- 將測試槽內的平台清洗乾淨，溫度設定從 30 ~ 450°C，以 10°C/min 升溫，恆溫 10 分鐘。重覆動作，直到吸熱線達到平衡。
- 將測試槽內的平台放入兩個空白鋁盤，右邊放參考鋁盤(reference)，左邊放待測試樣品(sample)鋁盤，溫度從 30 ~ 200°C，以 10°C/min 升溫，重覆動作，直到吸熱線達到平衡。以做為下個步驟基準值(background)。
- 於左邊的鋁盤裝入待測試的樣品，約 10 毫克，放入 DSC 平台內。取上一步驟所做的基準值 (background) 開時測試。

➤ 流變性質的測量

- 將製備好的材料置入直徑 25mm，厚度為 1.0mm 的模具中，熱壓機溫度設定所要測試材料的熔點溫度，壓力設定 50Kgf/cm²，熱壓時間設定 10 分鐘。
- 置放圓形試片於流變儀中，當量測溫度達到平衡，開始量測數據。

● 振幅掃描 (amplitude sweep)

為得到待測材料變形量的線性黏彈範圍，必須先測試振幅掃描實驗。

設定一固定角頻率 (ω) 10 (1/s) 及變形量範圍 1~10 (%)，測試後

可得到儲存模數 G' 與變形量之關係圖。

- 頻率掃描 (frequency sweep)

依上述實驗所得之線性黏彈範圍，選定一變形量為線性黏彈範圍，設定角頻率從 $10(1/s)$ 掃描至 $0.01(1/s)$ ，進行動態測試後，可得 G' 和 G'' 對角頻率 (ω) 之關係圖。

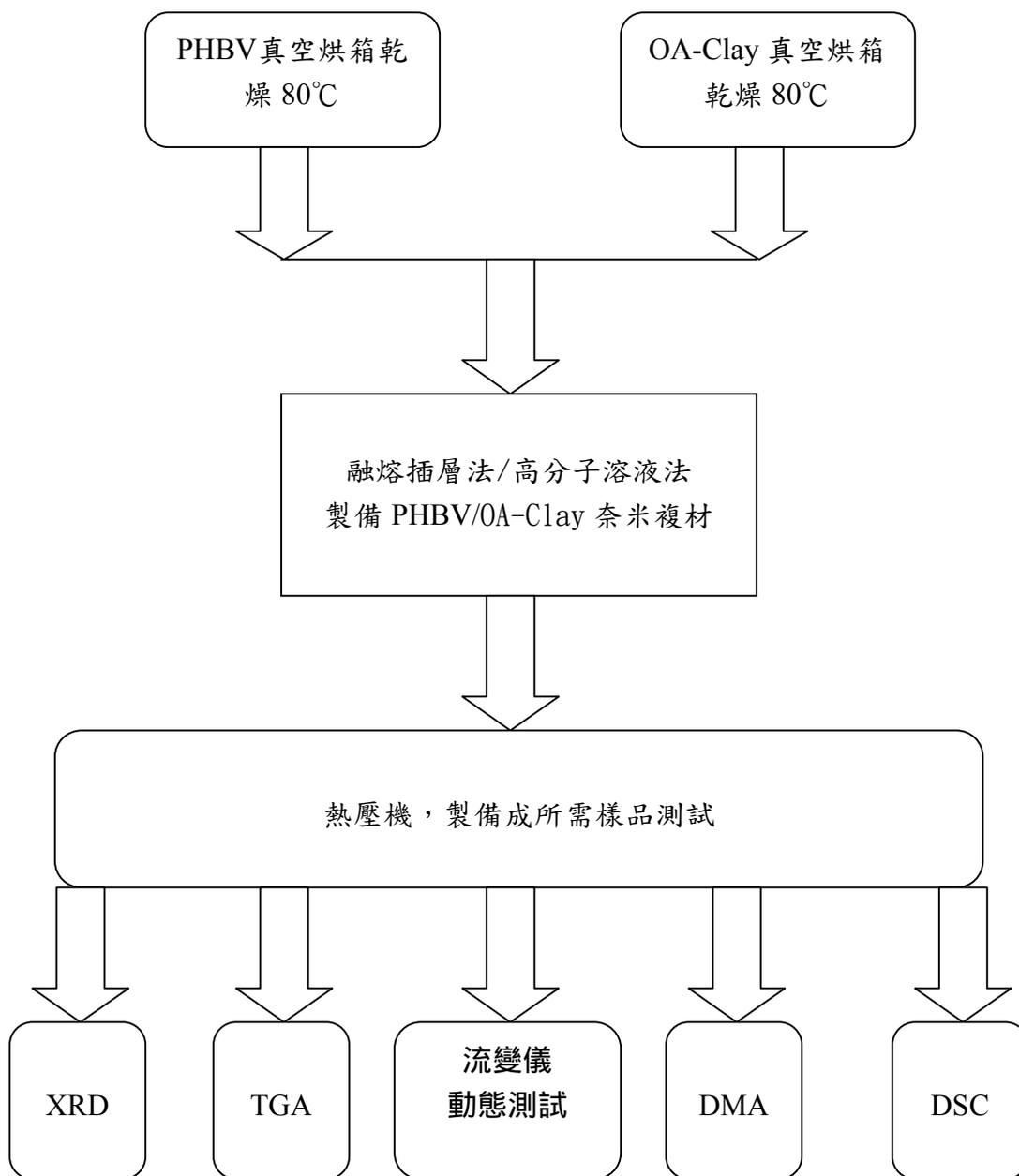


圖 4-3 PHBV 奈米複合材料製備之流程與分析

第五章、結果與討論

本研究是以融熔插層法(小型混煉機)與高分子溶液插入法來製備 PHBV/Clay 奈米複合材料。利用 XRD 來鑑定其黏土層間的距離，鑑定是否形成奈米複合材料；以流變儀探討其融熔流變性質，比較純料與傳統填充材以及奈米複材的差異性；以 TGA 觀察其奈米複材的熱裂解溫度是否有所提昇；以 DMA 量測其固態的機械性質；以 DSC 來觀察其結晶行為的變化。

5.1 X-射線繞射(XRD)測試

本研究選擇以長鏈的十八烷基胺 (Octadecylammonium) 為改質劑，並以 3 倍過量的插層劑來改質蒙脫土。圖 5-1 為各種蒙脫土(OA-clay)含量之 PHBV/clay 奈米複材之 XRD 圖。圖中改質蒙脫土(OA-clay)的繞射波峰出現在 $2\theta=2.7^\circ$ ，層間距離約 32.7 \AA (3.27nm)，而 1wt%、3wt% 及 5wt% 的 OA-clay/PHBV 奈米複材其繞射波峰出現在 $2\theta=2.3^\circ$ ，層間距離約 38.4 \AA (3.84nm)，顯示出比原先改質蒙脫土的 2θ 繞射角更小，由此結果可以表示因為 PHBV 高分子鏈有插入改質蒙脫土層間，而使得其層間距離因此而增大。而從 X 光繞射過程所呈現出來繞射波峰的分佈狀態可以判斷其結構為插層型奈米複材。

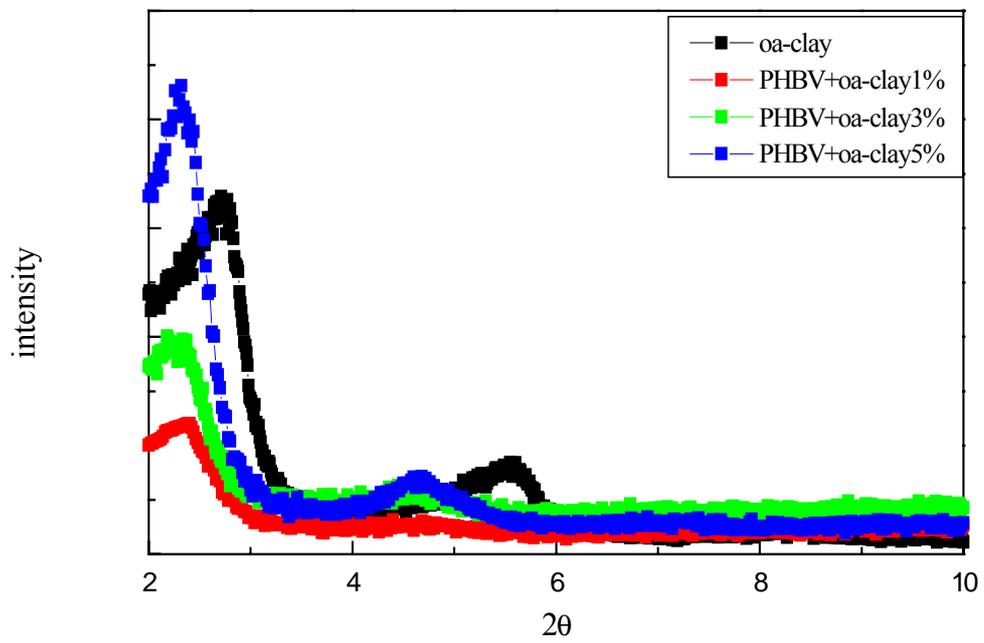


圖 5-1 改質蒙脫土(OA-clay)含量對 PHBV/ OA-clay 奈米複合材

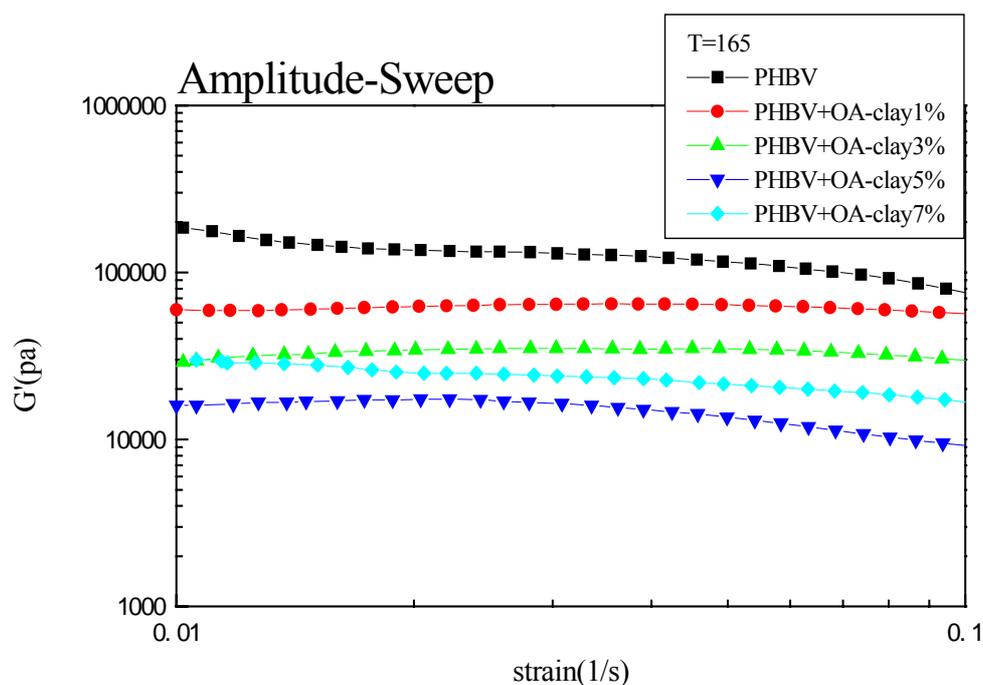
XRD 圖影響

5.2 動態流變性質

5.2.1 振幅掃描

PHBV/OA-clay 奈米複材流變行為的部分，圖 5-2 為 PHBV 與不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)對振幅掃描的影響。不論是 PHBV 或 PHBV/OA-clay 奈米複材都可以找到一個特定的線性黏彈範圍。但其模數卻隨著改質蒙脫土的比例含量的增加而呈現遞減的情形，其原因可能可以歸咎於，雖然由 XRD 圖可以看出插層劑十八烷基胺(OA)有使得蒙脫土的層間距離增大，且 PHBV/OA-clay 有形成插層型的奈米複材，但基材(PHBV)與填充材(OA-clay)間的界面相容性不佳，造成其二者的交互作用差。所以即使高分子鏈有插入黏土層間，但其交互作用力薄弱，使得當施於一剪切力於 PHBV/OA-clay 奈米複材時，黏土層即無法有效的束縛住高分子，而使得其模數沒有增加。甚至改質蒙脫土破壞了 PHBV 原本的主體結構使得結構鬆垮，進而造成模數隨著黏土含量的增加而模數逐漸變小。圖 5-3 為 PHBV/clay 與 PHBV/OA-clay 複材振幅掃描的結果。由結果可發現 PHBV/clay 與 PHBV/OA-clay 複材呈現出來的模數是相同的(純 PHBV 亦作相同之混煉程序)。其原因可解釋成，雖然 PHBV/OA-clay 有形成插層型的奈米複材，但因 PHBV/OA-clay 基材與填充材的界面相容性不佳，當施於一剪切力於 PHBV/OA-clay 奈米複材時，黏土層無法有效束縛住高分子鏈，造成其結果就像一般高分子與黏土摻合，而無法表現出奈米複材的特

性。圖 5-4 為融熔插層法與高分子溶液法不同方法製備 PHBV/OA-clay 振幅掃描的比較，由圖的結果可以得知因為 PHBV/OA-clay 基材與填充材的界面相容性不佳，所以利用不同方法製備 PHBV/OA-clay 奈米複材對其模數影響不大，甚至相同。圖 5-5 為 PHBV 與不同比例之改質蒙脫土(CTA-clay)對振幅掃描的影響。改質劑換成 CTA，模數還是隨著改質蒙脫土的比例含量的增加而呈現遞減。PHBV/CTA-clay 基材與填充材的界面相容性一樣不佳，沒辦法達奈米複材的效果。



圖

5-2 PHBV 與摻混不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)對振幅掃描的影響

響

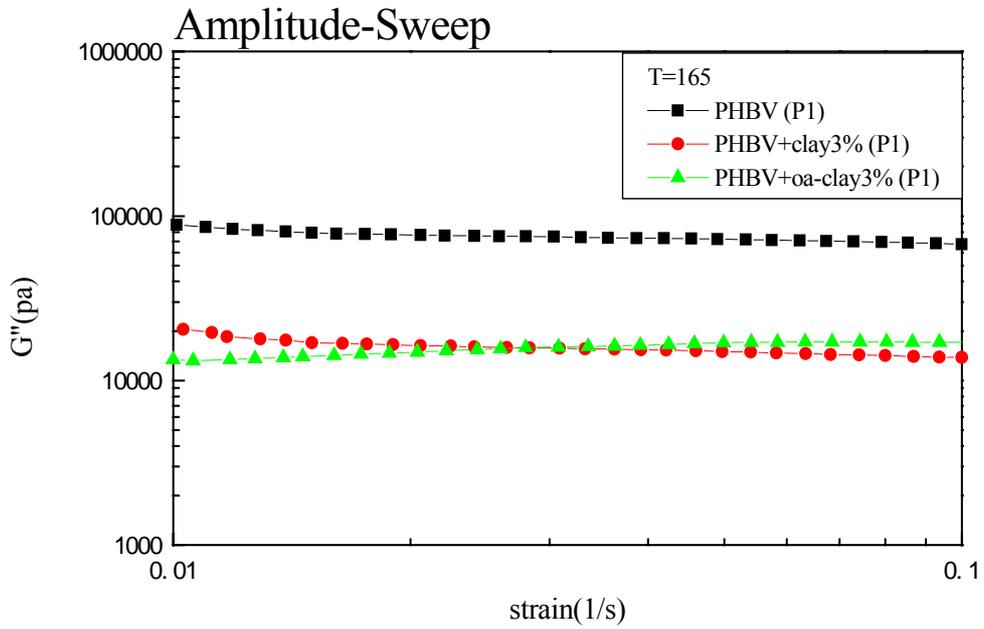
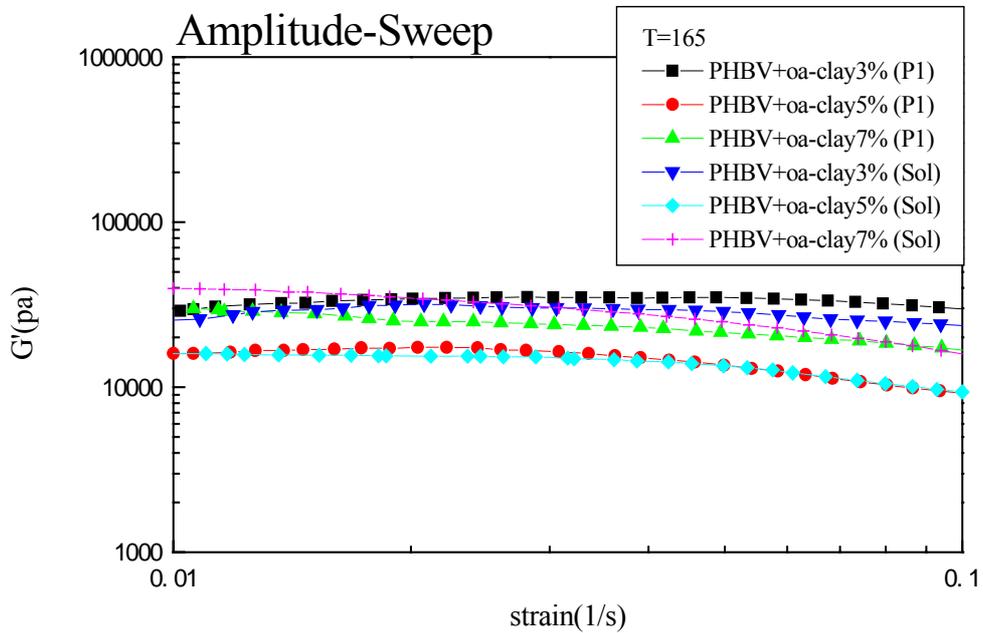


圖 5-3 改質蒙脫土與未改質蒙脫土 PHBV/clay 複材振幅掃描比較



圖

5-4 融熔插層法與高分子溶液法製備 PHBV/OA-clay 振幅掃描的比

較

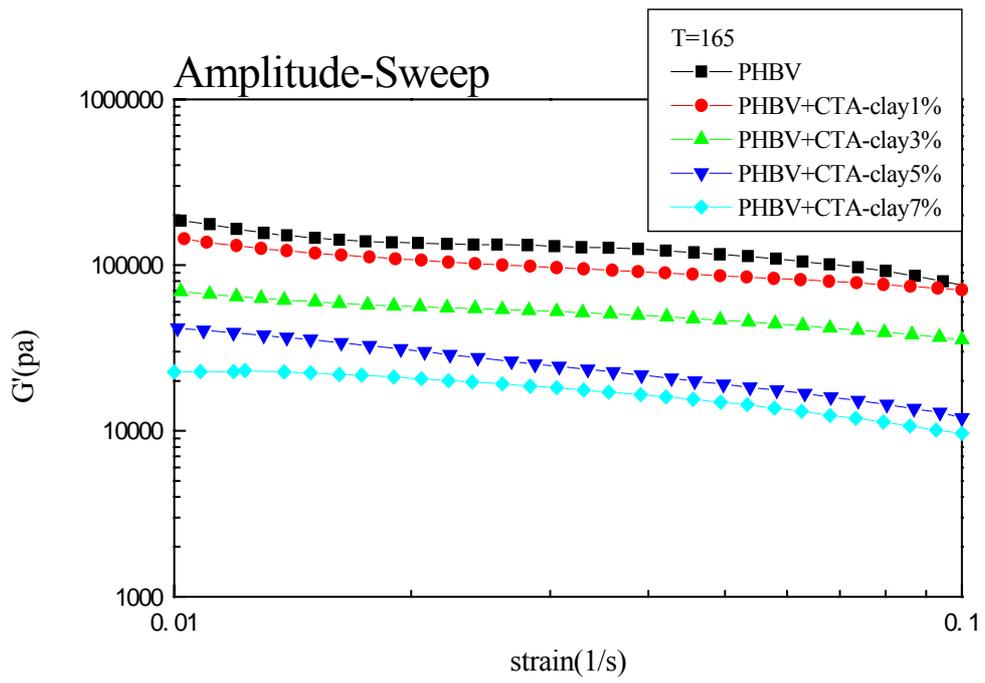
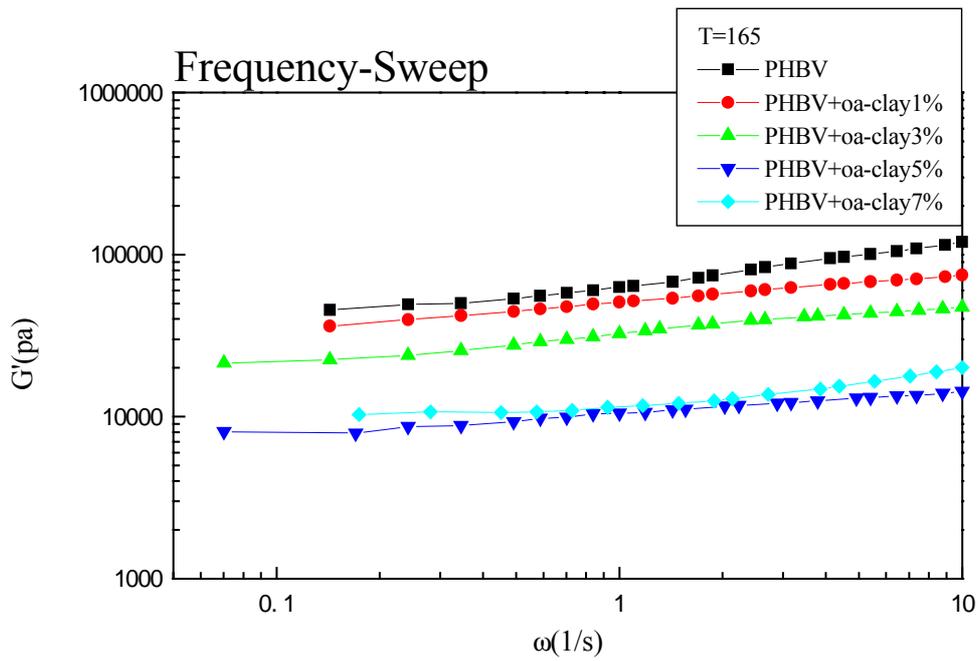


圖 5-5 PHBV 與不同比例之改質蒙脫土(CTA-clay)對振幅掃描的影響

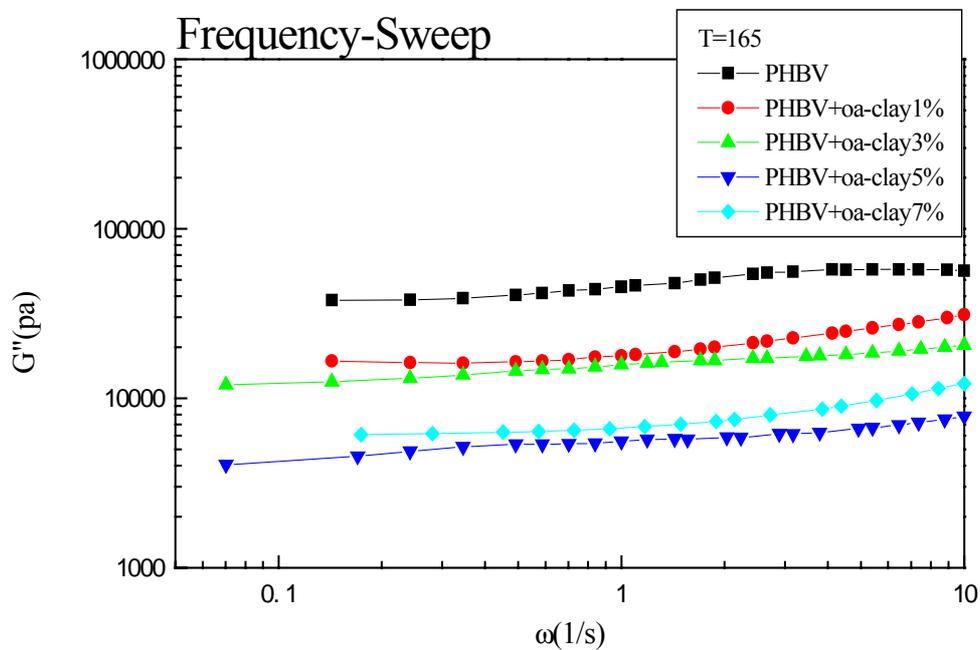
5.2.2 頻率掃描

頻率掃描的部分，在振幅掃描找到一個特定的線性黏彈範圍，觀察儲存模數與損失模數的變化情形。圖 5-6、5-7 為以融熔插層法製備 PHBV/OA-clay，添加不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)對頻率掃描的影響。其結果與振幅掃描的結果趨勢一致，其模數隨著改質蒙脫土的增加而呈現遞減。其原因與振幅掃描相同，即 PHBV/OA-clay 基材與填充材的界面相容性不佳，使得其 PHBV/OA-clay 奈米複材在低頻時，無法呈現出末端束縛(end-tethered)的效果。圖 5-8、5-9 為以高分子溶液法製備 PHBV/OA-clay，添加不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)對頻率掃描的影響。結果顯示，雖然利用不同方法製備 PHBV/OA-clay 奈米複材，但亦無法達到其奈米複材的效果。圖 5-10、5-11 為以融熔插層法製備 PHBV/CTA-clay，添加不同比例之改質蒙脫土(CTA-clay)對頻率掃描的影響。結果顯示，利用 CTA 插層劑來改質蒙脫土，製備 PHBV /CTA-clay 奈米複材。對其表現的相容性並沒有多大的改善，模數依然隨著改質蒙脫土的增加而呈現遞減，並無法達到其奈米複材的效果。



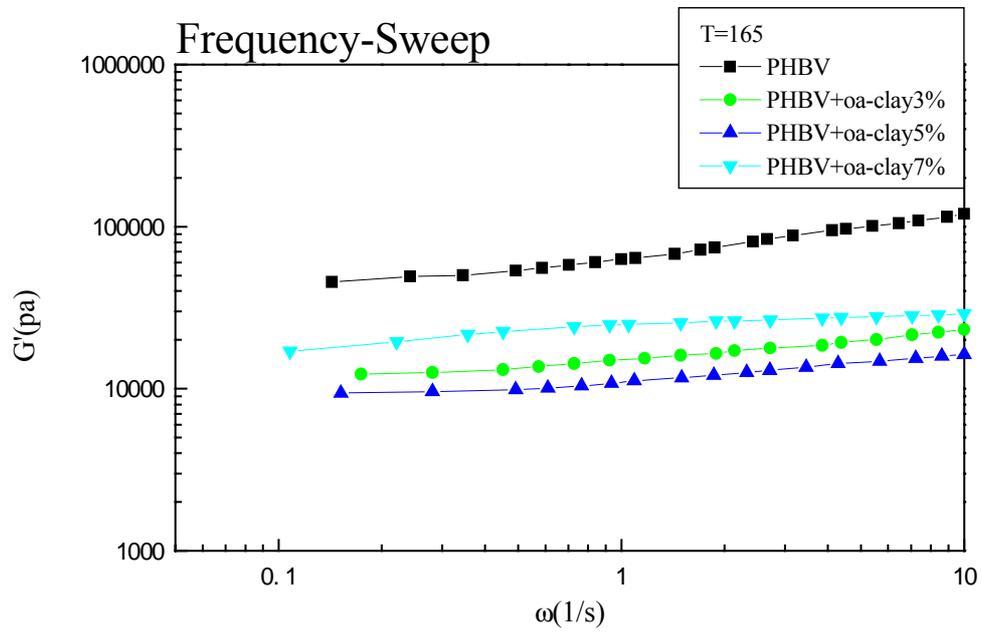
圖

5-6 不同比例 OA-clay 改質蒙脫土之儲存模數圖(融熔插層法)



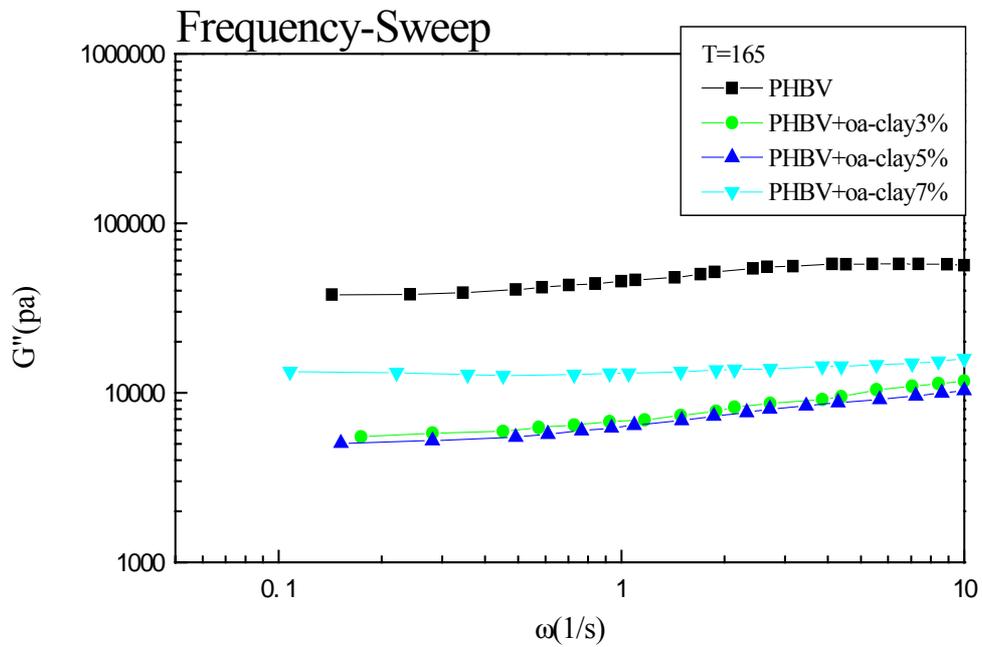
圖

5-7 不同比例 OA-clay 改質蒙脫土之損失模數圖(融熔插層法)



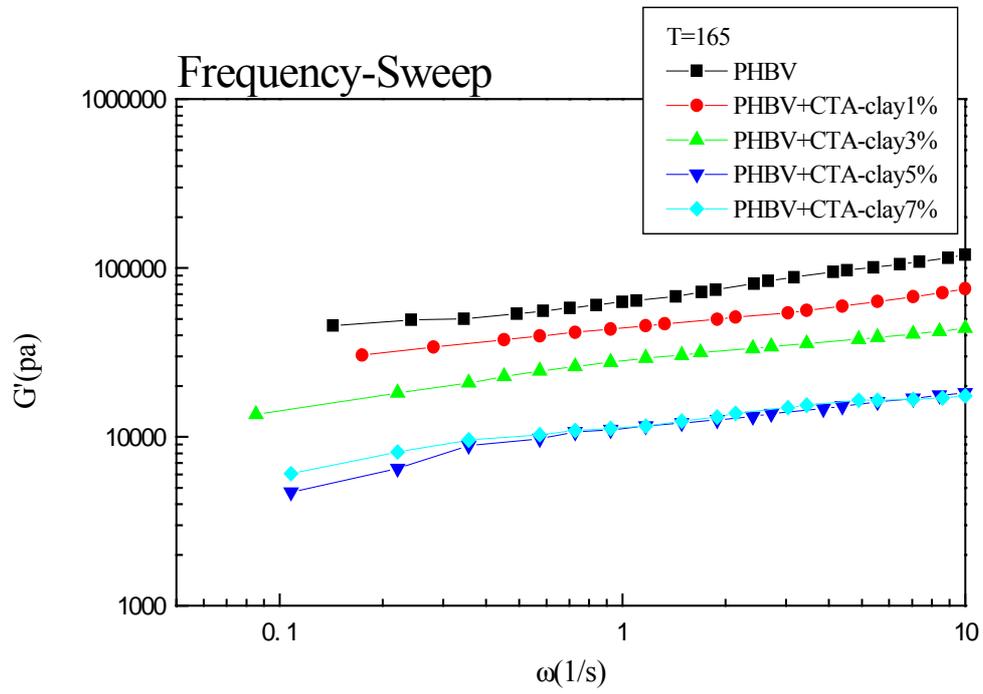
圖

5-8 不同比例 OA-clay 改質蒙脫土之儲存模數圖(高分子溶液法)



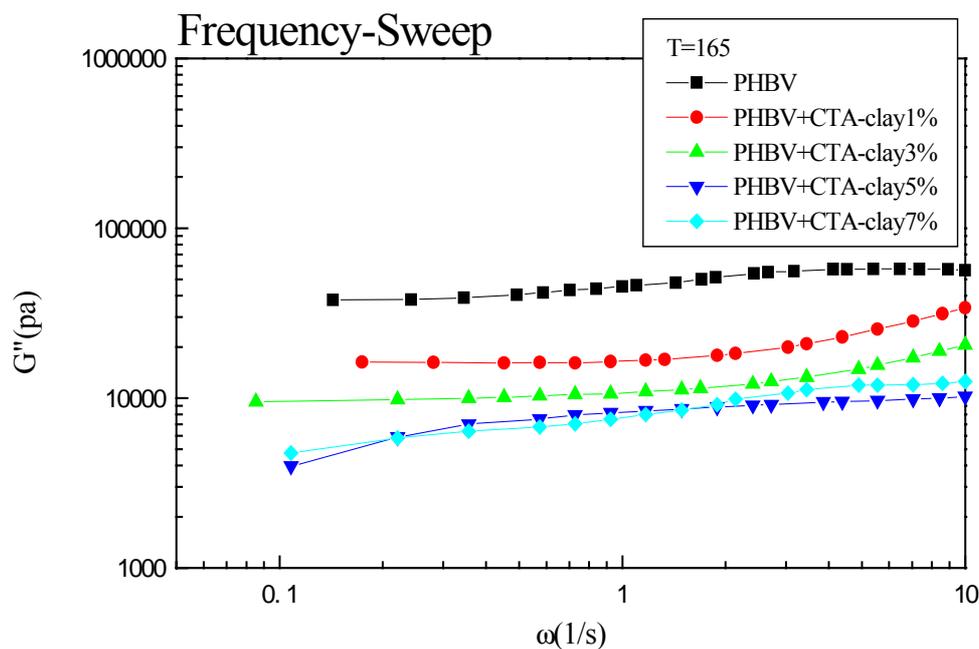
圖

5-9 不同比例 OA-clay 改質蒙脫土之損失模數圖(高分子溶液法)



圖

5-10 不同比例 CTA-clay 改質蒙脫土之儲存模數圖(融熔插層法)



圖

5-11 不同比例 CTA-clay 改質蒙脫土之損失模數圖(融熔插層法)

5.3 熱重損失分析(TGA)之測試

圖 5-12、5-13 為 PHBV 與不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)之 TGA 分析的結果。圖 5-12 為重量損失百分率對溫度作圖，圖 5-13 為重量損失百分率對溫度一次微分(dw/dT)再對溫度作圖。由二圖的結果顯示，純 PHBV 的熱裂解溫度(T_d)約為 279°C，而 PHBV/OA-clay 奈米複材之 T_d 皆有明顯的提昇約 10°C。其原因可以解釋為因 PHBV 有插層進入蒙脫土層間形成插層型奈米複材，雖然 PHBV/OA-clay 基材與填充材的界面相容性不佳，但因為是有著黏土的阻隔，使得空氣不易進入黏土層間，高分子不容易受氧氣的作用燃燒，所以高分子複材的裂解溫度因此提昇了。又因蒙脫土本身的耐熱程度較 PHBV 高，因此可提昇其裂解溫度。

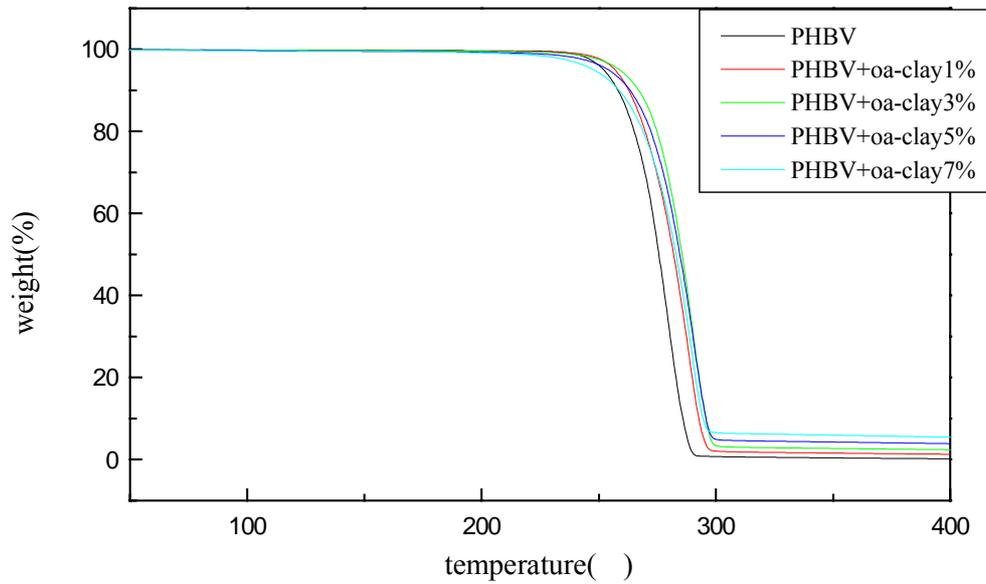


圖 5-12 PHBV 與不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)對 TGA 測試的影響

(weight% V.S. temp.)

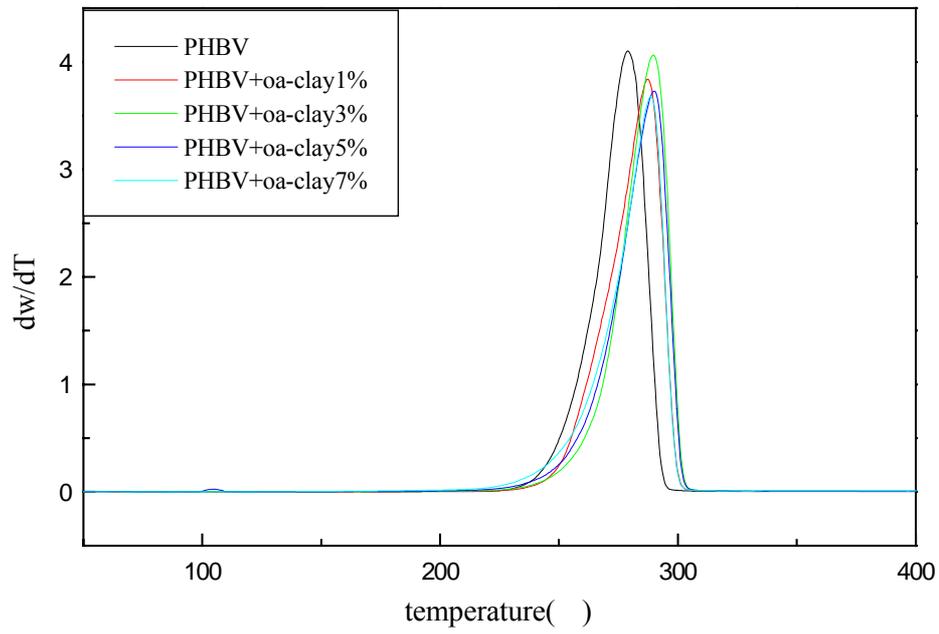
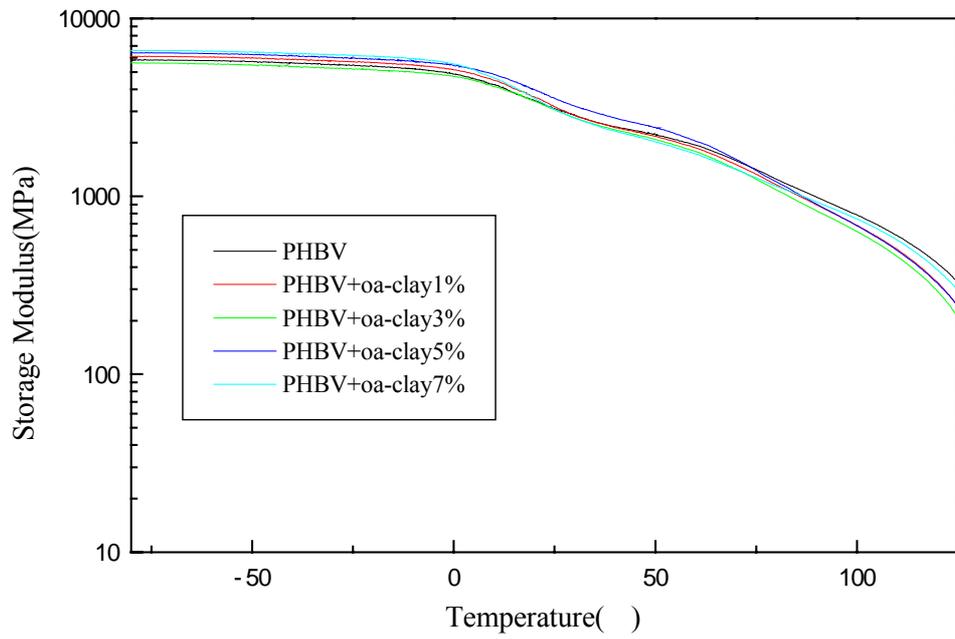


圖 5-13 PHBV 與不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)對 TGA 測試的影響

(dw/dT V.S. temp.)

5.4 動態機械分析儀(DMA)之測試

由 DMA 圖譜 5-15 得知 $\tan \delta$ 之特性峰，可得知純 PHBV 之玻璃轉移溫度(T_g)約為 21°C ，而其 PHBV/OA-clay 奈米複材之 T_g 幾乎相等於純 PHBV，並無明顯的變化。而 PHBV/OA-clay 奈米複材儲存模數略高於純 PHBV(如圖 5-14)，可歸因於改質蒙脫土在 PHBV 基材中扮演奈米尺度補強角色。Hasegawa 等^[60]所做的研究亦得到相似的結果，他先將 PP-g-MA 與有機黏土(C18-Mont)以不同比例在雙螺桿擠出機中熔融製得 PP-g-MA/有機蒙脫土材料，再將該材料和 PP 共混製得 PP/有機蒙脫土奈米複材。所得的 PP 奈米複材的動態儲存模數比純 PP 高，當 PP-g-MA 與有機蒙脫土的比例增加時，分散相粒子變得更小且分散得更均勻，奈米複材的儲存模數相對提高。



圖

5-14 PHBV 與摻混不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)對 DMA 測試的影響。(Storage modulus V.S. temp.)

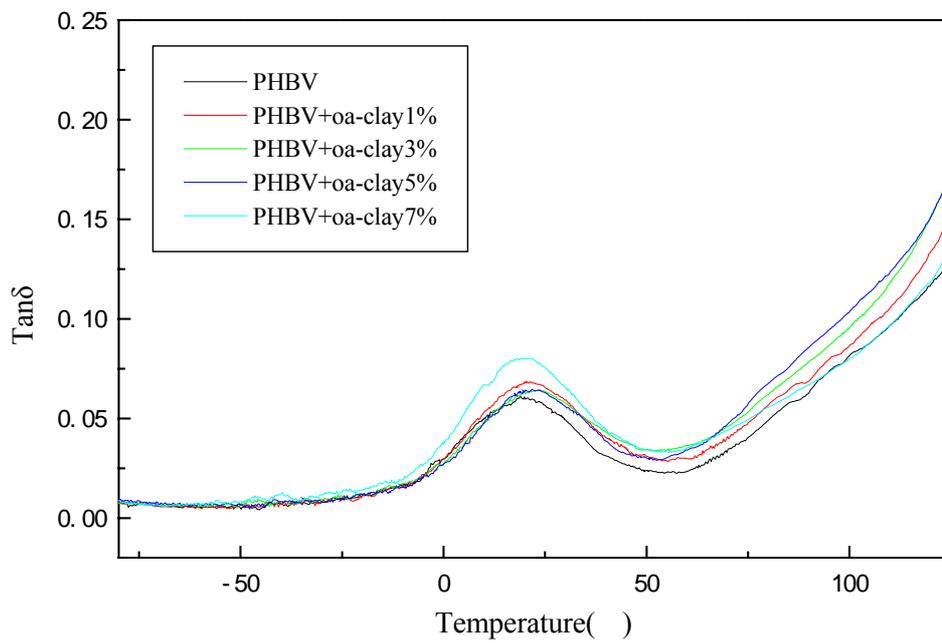
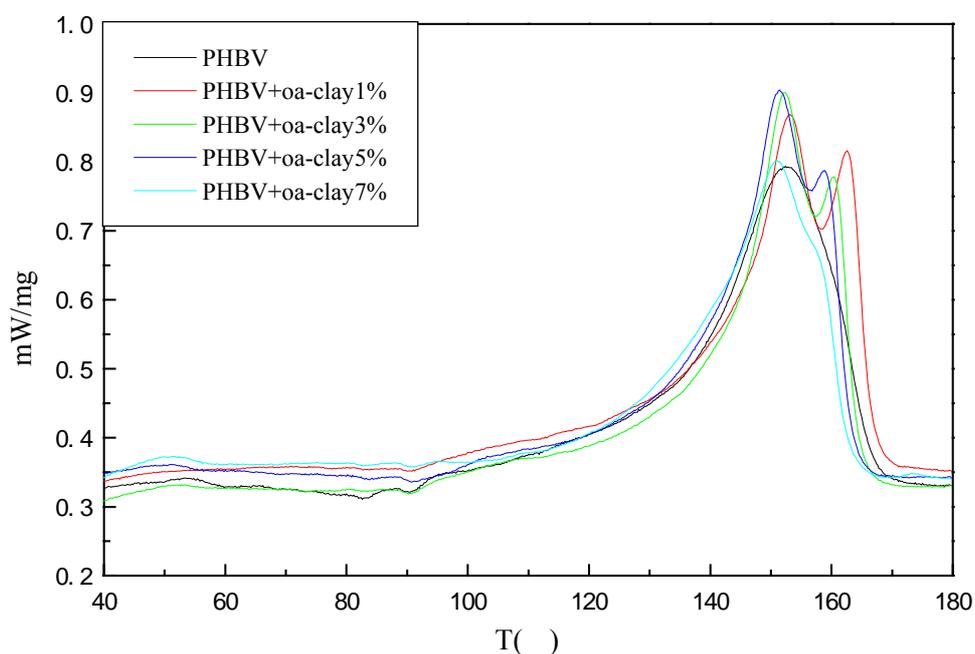


圖 5-15 PHBV 與摻混不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)對 DMA 測試的影響。(Tan δ V.S. temp.)

5.5 示差掃描卡計熱分析測試(DSC)

PHBV 是結晶性高分子，如加入改質土形成奈米複材有可能對其結晶行為造成影響。圖 5-16 為 PHBV 與摻混不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)對 DSC 測試的影響。其可顯示 PHBV 的熔點(T_m)約為 152°C，而添加改質蒙脫土之 PHBV/OA-clay 奈米複材其 T_m 幾乎相等於純 PHBV，並無影響。但當加入 1wt%、3wt%及 5wt%之改質蒙脫土時，出現了二個特性峰，這是由於 OA-clay 可能引發 PHBV 形成第二個不同的結晶態。其熔點約提高 10°C 左右。



圖

5-16 PHBV 與摻混不同比例之改質蒙脫土(OA-clay)對 DSC 測試的影響。(mW/mg V.S. temp.)

第六章、結論

本研究利用 OA 與 CTA 二種改質劑來改質蒙脫土，並利用融熔插層法製備 PHBV/蒙脫土奈米複合材料。由 XRD 圖分析中，PHBV 高分子鏈有插層進入蒙脫土層間形成插層型奈米複材。動態掃描之振幅掃描部分，不論是 PHBV、PHBV/OA-clay 或 PHBV/CTA-clay 奈米複材都可以找到一個特定的線性黏彈範圍。但其模數卻隨著改質蒙脫土的比例含量的增加而呈現遞減的情形。頻率掃描部分，結果與振幅掃描的趨勢相同。由此結果得知此二種改質劑沒辦法改善 PHBV 與蒙脫土間的交互作用力，所以當施於一剪應力時，改質蒙脫土即無法有效束縛住 PHBV 高分子鏈。TGA 測試中，PHBV/OA-clay 奈米複合材的 T_d 皆可提昇 10°C 左右。DMA 的分析中，PHBV/OA-clay 奈米複合材的 T_g 與純 PHBV 的 T_g 比較，並無太大的影響，但固態的儲存模數有些許的增加。DSC 測試方面，當加入一定量的改質蒙脫土後會形成二種結晶型態，但對 T_m 的影響並不大。

綜合以上的結果，本實驗利用融熔插層法與高分子溶液插入法製備 PHBV/OA-clay 奈米複合材。雖然由 XRD 圖的分析中，可判斷其形成插層型奈米複合材料，但實驗所選用的插層劑並無法有效改善 PHBV 與蒙脫土間的界面性質。所以特別在動態流變性質方面，其模數不增反減。

第七章、參考文獻

1. 吳文娟，”有機資源再利用及生物可分解塑膠”飼料工業季刊，第 56 期，P24~41。
2. 郭文法，工業材料，第 125 期(1997)。
3. William F.Smith , “Composite material” , Materials science and engineering , 2nd , P593~655 。
4. 吳仁傑，工業材料，第 125 期，P115(1997)。
5. Giannelis , E. P. , Advanced Materials , v8(1) , n29(1996) 。
6. 工業技術研究院化學工業研究所，”奈米技術與應用”，(2002)。
7. 張立德、牟季美，”奈米材料和奈米結構”，P5~9(2001)。
8. 林景正、賴宏仁，”奈米材料技術與發展趨勢”，工業材料，第 153 期，P95~100(1999)。
9. Usuki , A.; Kojima , Y.; Kawasumi , M.; Okada , A.;Fukushima , Y.; Kurauchi , T.; Kamigaito , “ J Mater Res” , v8 ,P1179(1993).
10. Kojima , Y.; Usuki , A.; Kawasumi , M.; Okada , A.;Fukushima , Y.; Kurauchi , T.; Kamigaito , “J Appl Polymer Sci” , v49 , P1259(1993).
11. Kato , C.; Kuroda , K.; Takahara , H. Clays and Clay Minerals , v29 , P294(1981).
12. Lee , D. C.; Jang , J. W. “J Appl Polym Sci” ,v61 , P1117(1996).

13. G. X. Chen. , G. J. Hao , T. Y. Guo , M. D. Song , B. H. Zhang ,”
Structure and mechanical properties of PHBV/clay nanocomposites” ,
Journal of Materials Science Letters , v21 , n20(2002).
14. Moet , A.; Akelah , “A. Mater Lett” , v18 , P97(1993).
15. Moet , A.; Akelah , “A. Mater Lett” , v22 ,P97(1995).
16. Benedicte L. ; Myriam D. ; Nadege P. ; Michael A. ; Dana K. ; Cedric C. ;
Robert J. ; Philippe D. , ” Poly(ϵ -carolactone)-clay nanocomposites
prepared by melt intercalation : mechanical , thermal , and rheological
properties” , Polymer , v43 , P4017~4023(2002).
17. Vaia R. ; Ishii H. ; Giannelis E. , Chem. Mater. , v5 , P1694(1993).
18. Vaia R. ; Jandt K. ; Kramer E. ; Giannelis , E. , Chem. Mater. , v8 ,
P2628(1996).
19. Pinnavaia T. J. , Chem. Mater. , v8 , P1584(1996).
20. Bhattacharya J. ; Talapatra S. ; Saha S. K. , J. Appl. Polymer Sci. , v39 ,
P2237(1990).
21. Oehring M. ; Appel F. ; Appl. Phys. Lett. , v66 , P941(1995).
22. 許鴻淵；尹維松；蔣淑芬；楊建俊，”新塑膠時代的來臨|”，美國穀物
飼料協會(1995)。
23. 洪世淇 ，”Future Prospect of Biodegradable Plastics : Technology and

- Market” , *Green Technology* , (2000) .
24. 李素菁 , ”Present Status of Development of Biodegradable Plastics” ,
Global Tech News , 52 , (2000) .
25. M.Vert , J.Feijen , A.Albertsson , G.Scott , E.Chiellini , ”Biodegradable
Polymers and Plastics” , (1992) .
26. Abe C.; Y. Nakamura; Y. Doi , “New bacterial copolyesters of
3-hydroxyalkanoates and 3-hydroxy- ω -fluoroalkanoates produced by
Pseudomonas oleovorans , *Polym. Commun.* , v31 , P404(1990).
27. Choi M. H.; and S. C. Yoon; “Polyester biosynthesis characteristics of
Pseudomonas citronellolis grown on various carbon sources , including
3-methyl-branched substrates” , *Appl. Environ. Microbiol.* , v60 ,
P3245~3254(1994).
28. Curley J. M.; B. Hazer ; R. W. Lenz; R. C. Fuller , “Production of
poly(3-hydroxyalkanoates) containing aromatic substituents by
Pseudomonas oleovorans” , *Macromolecules* , v29 , P1762~1766 (1996).
29. Fritzsche K.; R. W. Lenz; R. C. Fuller , “An unusual bacterial polyester
with a phenyl pendant group , *Makromol. Chem.* , v191 ,
P1957~1965(1997).
30. Song J. J. ; S. C. Yoon , “Biosynthesis of novel aromatic copolyesters from

- insoluble 11-phenoxyundecanoic acid by *Pseudomonas putida* BM01” ,
Appl. Environ. Microbiol. , v62 , P536~544(1996).
31. Steinbuchel A.; H. E. Valentin , “Diversity of bacterial poly-hydroxyalkanoic acid” , FEMS Microbiol. Lett. , v128 , P219~228(1995).
32. Brandl H.; R. A. Gross; R. W. Lenz and R. C. Fuller , “Plastics from bacteria and for bacteria” , Biochem. Eng. , v41 , P77~93(1990).
33. Steinbuchel A.; B. Fuchtenbusch , “Bacterial and other biological systems for polyester production” , Tibtech , v16 , P419~427(1998).
34. M. Zinn; B. Witholt; T. Egli , Advanced drug delivery reviews , v53 , P5~21(2001).
35. Y. Doi; A. Tamaki; M. Kunioka; K. Soga , Appl. Microbiol. Biotechnol. , v28 , P330~334(1998).
36. A. Steinbuchel; EI-Mehdi Debzi; R. H. Macromolecules , v19 , P2871~2876(1986).
37. S. Bloembergen; D. A. Holden , Macromolecules , v22 ,P1669~1675 (1989).
38. T. L. Bluhm; G. K. Hamer; R. H. Marchessault , Macromolecules , v19 , P2871~2876(1986).

39. M. Yasin; S. J. Holland , B. J. Tighe , *Biomaterials* , v11 , P451~455 (1990).
40. S. Gogolewski; M. Jovanovic; S. M. Perren; J. G. Dillon; M. K. Hughes , J. *Biomed. Materi. Res.* , v27 , P1135~1148(1993).
41. C. W. Pouton; S. Akhtar; *Advanced drug delivery reviews* , v18 , P133~162(1996).
42. 王建龍、文相華，”現代環境生物技術”，清華大學出版社(2001).
43. 王守明，膨礦物及其加工技術，礦產保護與利用，第二期，P21.
44. Pinnavaia , T. J. *Science* , v220 , P365(1983).
45. J. F. Lee , *Clays and clay miner* , v38 , P113(1990).
46. C. May & Y. Tanaka , *Epoxy resins : Chemistry and Technology* , Marcel Dekker , New York.
47. H. Lee and Neville K. , *Handbook of Epoxy resins* , Mcgraw hill , New York(1967).
48. A. Akelah and A. Moet, *J. Appl. Polymer. Sci. Appl. Polymer. Symp* , v55 , P153(1994).
49. A. Mahieu-Sicaud, J. Mering, and Perrin-Bonnet. *Bull. Soc. Milner.Cryystal* , v74 , P473(1971).
50. Messer Smith PB., Giannelis EP. *Chem. Mater* , v16 , P1719 (1994).

51. Lant, Pinnavaia T. Chem. Mater , v6 , P2216(1994).
52. Vaia, R. A., Giannelis, E. P., Macromolecules , v30 , P8000~8009 (1997).
53. Vaia, R. A., Jandt, K. D. Kramer, E. J., Giannelis, E. P, Macromolecules , v28 , P8080~8085(1995).
54. Vaia, R. A., Jandt, K. D. Kramer, E. J., Giannelis, E. P., Chem. Mater , v8 , P2628~2635(1996).
55. A. Akelah; P. Kelly; S. Qutubuddin; A. Moet , Clay miner , v29 , P169(1994).
56. J. H. Choy; S. Y. Kwak; Y. S. Han; B. W. Kim , Materials Letters , v33 , P143(1997).
57. H. Favre; G. Lagaly , Clay Miner , v26 , P19(1991).
58. T. Lan; P. D. Kaviratna; T. J. Pinnavaia , J. Phys. Chem. Solid , v57 , P1005(1996).
59. 許樹恩，吳泰伯，X 光繞射原理與材料結構分析，中國材料科學學會出版（1996）。
60. Hasegawa N, et al. J APPI Polym Sci, v.67, P87(1998)

計畫成果自評

本研究內容大致與原計畫相符，只是原構想是要開發生物可分解塑膠 PHA 之奈米複材，並期望得到各種物理與機械性質俱佳之環保新材料；不料各種實驗結果顯示，雖然其可形成插層結構，但是機械性質卻沒有顯著提升，甚至流變性質反而有降低之趨勢，目前尚無法有合理之解釋。此一特殊之現象頗值得進一步做學術性研究。熱重損失分析(TGA)顯示，其奈米複材之熱裂解溫度約提高 10°C ，此點倒與一般之情況相符。