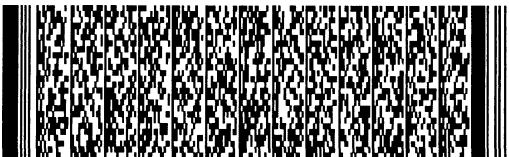


申請日期： 91 7 5	案號： 91115297
類別： c08k 3/34	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		593480
一、 發明名稱	中文	一種共聚高分子直接脫層與其衍生之奈米矽片及其製造方法
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 林江珍 2. 莊宗原 3. 周志誠
	姓名 (英文)	1. 2. 3.
	國籍	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國
	住、居所	1. 台中市南區仁義街82號4樓之1 2. 台中市柳陽西街93巷21號13樓 3. 台中市合作街66號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 國立中興大學
	姓名 (名稱) (英文)	1.
	國籍	1. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 台中市國光路250號
	代表人 姓名 (中文)	1. 顏聰
	代表人 姓名 (英文)	1.
		

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

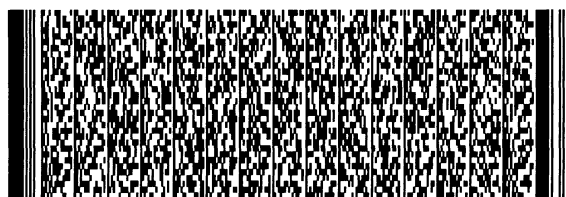
五、發明說明 (1)

【發明領域】

本發明是關於一種共聚高分子直接脫層黏土和奈米矽片及其製造方法，特別是指以分子量1800以上之聚醚胺 (polyoxyalkylene amine) 與聚丙烯接枝馬來酸酐 (PP-g-MA) 進行聚合反應而得之雙性插層劑，並以該插層劑在水中與矽氧層狀無機黏土進行乳化插層反應，以使黏土完全脫層而得之共聚高分子直接脫層黏土，並可再進一步以鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物或氯化物萃取而得一奈米矽片及其製造方法。

【習知技藝說明】

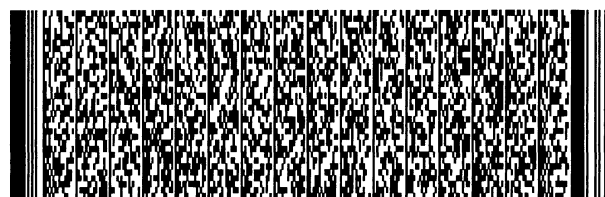
矽氧層狀無機黏土以往常被應用於觸媒及高分子材料之補強材，其可經由有機四級銨鹽之插層反應 (intercalating) 鬆動黏土夾層，此時之層間距離約為 $10\sim 20\text{\AA}$ 。此鬆動之夾層可允許單體進出，再經由聚合反應而得到脫層分散 (exfoliate) 之有機/無機奈米高分子複合材料，此種材料做為高分子材料之補強材可改善高分子材料之熱性能、機械特性、阻氣性及耐燃性等。有機/無機奈米高分子複合材料被認為是新世紀之重要材料，此種材料之開發及應用為學術界及工業界研發上極為重要的課題，近年來，在此方面之文獻及專利的發表已有不少。例如，T. J. Pinnavaia (Michigan State University) 發現雙酚A之二縮水甘油醚 (diglycidyl ether of BPA，環



五、發明說明 (2)

氧樹脂Epon828) 可以經插層劑 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2^+$ 與蒙脫土聚合成為奈米級聚醚-黏土複合材料。插層劑之結構式不同，可達層間距離 18\AA ，再經 75°C 之環氧樹脂自行聚合成為 34.1\AA 之環氧樹脂/黏土材料，並證明其熱變形溫度(heat distortion temperature)提昇，在此插層劑之規則性，可由單層(monolayer)至雙層(bilayer)，以至為三層結構(pseudo-trimolecular)，層間距離為 $13.8\sim 18.0\text{\AA}$ 之間。在此寬度之插層，可讓環氧樹脂進入聚合，並更進一步分散層狀無機物，以達到奈米材料之應用效果。而日本豐田公司開發出以 $[\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{11}\text{COO}^-]$ -蒙脫土分散於Nylon 6為首件商業成功之有機/無機奈米高分子複合材料。在日本公告特許8-22946號中有記載，以氨基羧酸(aminocarboxylic acid)進行插層反應，將層狀矽酸鹽之層間距離擴大，再以己內醯胺單體(caprolactam)於夾層間進行縮合聚合反應，使層狀矽酸鹽薄片在聚醯胺(Nylon 6)樹脂中形成均一分散之構造。但是除了聚醯胺樹脂以外，要使層狀矽酸鹽薄片在其他樹脂中分散均一是很困難的。例如在非極性之聚乙烯或聚丙烯中使親水性高之層狀矽酸鹽均一分散便是非常困難。

為解決此問題，日本公開特許8-53572號中有記載，以有機鎰離子(onium ion)進行插層反應，將層狀矽酸鹽之層間距離擴大，再與熔融聚烯烴樹脂混合，使層狀矽酸鹽薄片在樹脂中形成均一分散之構造。雖然有機鎰離子可將層狀矽酸鹽之層間距離擴大，烯烴樹脂容易於夾

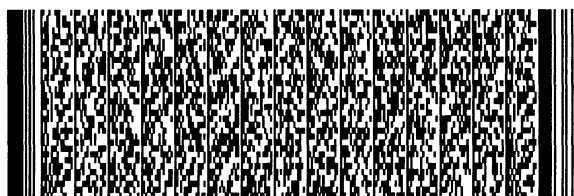


五、發明說明 (3)

層間連續插入，但因有機插層劑與烯烴樹脂之親合力仍然不夠，而使層狀矽酸鹽要無限膨潤非常困難。又，日本公開特許10-182892號中記載，有機化層狀矽酸鹽與含氮鍵結合性官能基之烯烴寡聚物及聚烯烴樹脂溶融混練，可使層狀矽酸鹽在樹脂中無限膨潤。此因插層劑與含氮鍵官能基之烯烴聚合物（例如聚醯胺高分子）之親和力較強之原因。但是為了使層狀矽酸鹽能夠均一分散，必須有足量之寡聚物，然而樹脂中含多量的寡聚物會使樹脂之機械特性特別是耐衝擊性下降。

【發明概要】

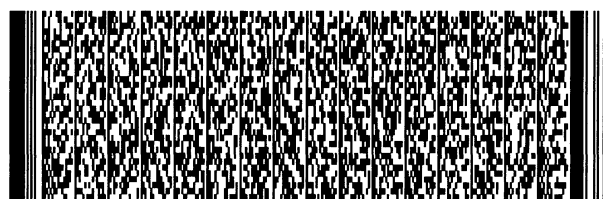
本發明捨棄了舊有的插層方式，利用雙性高分子插層劑特殊的界面性質進行乳化脫層（emulsion exfoliation），使矽氧層狀無機黏土直接脫層（exfoliation），獲得新型有機/無機界面活性劑及完全脫層之奈米矽片。故，本發明以分子量1800以上之聚醚胺（polyoxyalkylene amine）與聚丙烯接枝馬來酸酐（PP-g-MA）進行聚合反應而得之雙性插層劑，利用其末端之胺基經酸化形成帶陽離子之四級銨鹽及雙性高分子插層劑特殊的界面性質，再與黏土層間的鈉離子進行陽離子交換反應。以乳化方式進入黏土夾層中，使矽氧層狀無機黏土一步直接脫層，以獲得一種新型有機/無機高分子複合物。此穩定之複合物由於同時具備極性親水之無機層狀結構與非極性親油之有機碳鏈結構，因此在油水界面展現特



五、發明說明 (4)

殊之界面現象，在100 ppm濃度下，可使甲苯/水之界面張力下降至約3.8 dyne/cm。此新型之界面活性劑具有低臨界微胞濃度(critical micelle concentration, CMC)，可形成硬結構微胞(hard structural micelle)。此特殊之界面現象有助於有機/無機混成材料在聚合物中之均勻分散，以改質高分子使其具備無機之性質。因此本發明之共聚高分子直接脫層黏土為一新型之無機/有機界面活性劑，可做為乳化劑、分散劑等。且本發明之共聚高分子直接脫層黏土亦可做為高分子補強劑，其與高分子摻混可提昇高分子之耐熱性、阻氣性、剛性、抗拉性及反撥回覆性等機械性質。此外，由於雙性插層劑中有與聚丙烯相同之結構，因此本發明之共聚高分子直接脫層黏土與聚丙烯摻混，可改變聚丙烯之極性，提升其對有機染料、墨水(inks)等之附著性質，使聚丙烯之使用性更加多元化。本發明以微細乳化並同步插層/脫層方式，將具有一級及二級結構的黏土脫層，得到黏土片狀之基本單位。黏土片狀之基本單位具有高長徑比(aspect ratio)，為片狀的奈米材料，不同以往的球狀、層狀及柱狀奈米材料。本發明製得之共聚高分子直接脫層黏土可進一步萃取而得一完全脫層之奈米砂片。

習知之插層劑，包括12-氨基月桂酸(12-aminolauric acid)、十六烷胺(hexadecylamine)、脂肪族胺(fatty amine)、雙(2-羥基乙基)甲基牛脂烷基氯化銨(bis(2-hydroxyethyl)methyl tallow alkyl ammonium

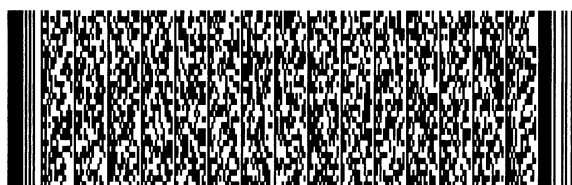


五、發明說明 (5)

chloride) 及十八烷胺(stearylamine) 等胺類或銨鹽。此類低分子型插層劑之極性基能與帶電荷之無機層狀分子形成極性價鍵結合，並使黏土之親水性改變成為親有機溶劑之性質。換言之，即提昇黏土對有機單體或高分子之親和性，以利下一步之脫層反應。

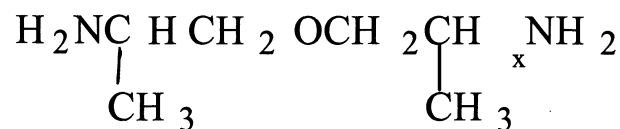
然而，本發明人經銳意研究發現，利用分子量1800以上之聚醚胺(polyoxyalkylene amine) 與聚丙烯接枝馬來酸酐(PP-g-MA) 進行聚合反應可得到一種雙性插層劑，利用其末端之胺基經酸化形成帶陽離子之四級銨鹽，再與黏土夾層之鈉離子進行陽離子交換反應以直接脫層黏土，而得到一種高分子型有機/無機複合物，此複合物具有極優異之界面活性劑效能。因此，本發明乃使用分子量1800以上之聚醚胺(polyoxyalkylene amine) 與聚丙烯接枝馬來酸酐(PP-g-MA) 進行聚合反應而得之雙性插層劑來改質矽氧層狀無機黏土。

本發明所使用之聚醚胺可選自聚丙基醚雙胺(polyoxypropylene diamine)、聚乙基醚雙胺(polyoxyethylene diamine) 及聚(乙基醚-丙基醚)雙胺(poly(oxyethylene-oxypropylene)diamine)。這些物質有商業化產品如Jeffamine D2000 [聚丙二醇雙(2-氨基丙基醚)(poly(propylene glycol) bis(2-amino propyl ether)), Mw 2000]、Jeffamine D4000 [聚丙二醇雙(2-氨基丙基醚)(poly(propylene glycol) bis(2-amino propyl ether)), Mw 4000] 及Jeffamine



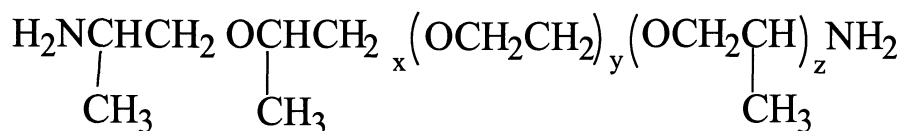
五、發明說明 (6)

ED2001 [(聚丙二醇嵌段-聚乙二醇嵌段-聚丙二醇嵌段)雙(2-氨基丙基醚) (poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol) bis(2-aminopropyl ether)), Mw 2000] 等, 其中又以 Jeffamine ED2001 為最佳; 其他還有如 T3000 [三官能聚丙二醇2-氨基丙基醚 (tri-functional poly(propylene glycol)2-amino propyl ether), Mw 3000]、T5000 [三官能聚丙二醇2-氨基丙基醚 (tri-functional poly(propylene glycol)2-aminopropyl ether), Mw 5000] 等。(Jeffamine 系列之結構式如下所示)



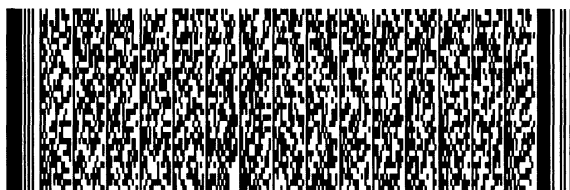
X = 33 (Approx. Mw=2000; Jeffamine R D-2000)

X = 68 (Approx. Mw=4000; Jeffamine R D-4000)



Average = x+z=5, y=39.5 (Approx. Mw=2000;

Jeffamine R ED-2001)

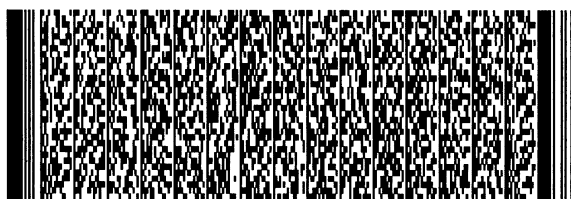


五、發明說明 (7)

無機/有機奈米複合材料為兩相不同之材料，且至少一相具有奈米規格(nanoscale regime)之分散。在均勻之分散下，即在高接觸面積(surface to volume ratio)狀態下，增加機械性能。

因此，良好之複合結構，決定於有機與無機物兩相之相容性。一般之蒙脫土結構以平均10層平行層狀(lamellae)，大約10 nm (i.e., 100Å)大小之層面直徑存在，而層與層之間距只有12Å左右，此為最小之第一級結構(primary structure)。其親水性矽酸鹽(silicate)自行微細之凝集(aggregate)而成為二級結構，對有機高分子之親和力很低。提高兩者之相容性需賴黏土本身層距間存在離子與有機四級銨鹽之交換能力，而導入此有機四級銨鹽，以插層提高層距，通常達20Å左右，而以離子鏈生成非共軛價，此為插層改質黏土使其成為具有有機性質。插層狀態(intercalation)係層與層之間以固定距離之結晶形分散存在。而分散脫層(exfoliation)狀態係每單一層以不規則之距離及方向存在，此為脫層過程，通常需經插層狀態黏土與高分子再經由更進一步之製程而得。

蒙脫土(montmorillonite, MMT)為親水之矽鋁酸鹽黏土(alumino-silicate clay)，結構式具有二層四面體

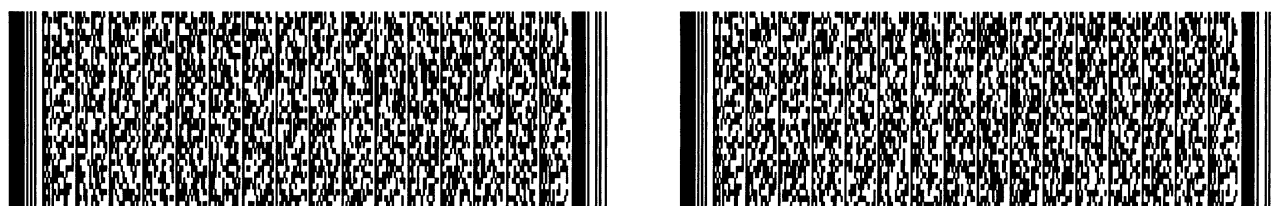


五、發明說明 (8)

二氧化矽 (tetrahedral silicate) 及夾層八面體氧化鋁 (octahedral alumina)。電子顯微鏡觀察為 $0.1\sim 10\ \mu$ 大小之凝集 (aggregate)，而結構單位 (structural units) 為16平面 (planes) 或8層狀 (lamellae)，每一層狀厚度為 $9.6\sim 10\ \text{\AA}$ 。故一級結構 (primary particle) 有 $80\sim 100\ \text{\AA}$ 高度，及 $300\ \text{\AA}$ 半徑大小。

本發明所使用之矽氧層狀無機黏土係選自蒙脫土 (montmorillonite)、高嶺土 (kaolin)、雲母 (mica) 及滑石粉 (talc) 等，其中，以經改質過之商業化蒙脫土為佳，如脂肪族銨鹽插層黏土 (Cloisite 20A) 及鈉陽離子交換型蒙脫土 MMT (Kunipia F)。且本發明所使用之矽氧層狀無機黏土之陽離子交換當量 (cation exchange capacity of clay, 簡稱CEC) 以 $50\sim 200\ \text{meq}/100\text{g}$ 為佳。當陽離子交換當量低於 $50\ \text{meq}/100\text{g}$ 時，經由離子交換而達成的有機化便不充分，黏土的膨潤不易；當陽離子交換當量高於 $200\ \text{meq}/100\text{g}$ 時，夾層間結合力太高，也會使黏土的膨潤非常困難。

本發明之共聚高分子直接脫層黏土之製造方法，係將分子量1800以上之聚醚胺 (polyoxy alkylene amine) 與聚丙烯接枝馬來酸酐 (PP-g-MA) 進行聚合反應而得之雙性插層劑，於有機溶劑中以無機酸進行酸化形成一種乳液，再混入經水膨潤之矽氧層狀無機黏土，於 $60\sim 180\ ^\circ\text{C}$ 及常壓至 $500\ \text{psig}$ 之反應系統下強力攪拌使其在水中進行乳化插層反應以製得一完全脫層之共聚高分子直接脫層黏土。本



五、發明說明 (9)

發明中重要發現為分子量低於1800之聚醚胺並不能達到高層距插層的效果，更遑論直接脫層。

前述酸化反應係雙性插層劑於有機溶劑中進行以形成一種乳液，該有機溶劑係選自醚類、酮類、酯類、腈類、飽和烴類、氯化飽和烴類及芳香族烴類等。具體而言可為四氫呋喃、二異丙基醚、甲基第三丁基醚、甲基異丁基酮、乙腈、乙酸乙酯、戊烷、己烷、庚烷、環己烷、二氯甲烷、苯、甲苯、二甲苯、氯苯及甲氧苯等。其中以甲苯或二甲苯為較佳。

又，若插層劑未經過酸化處理，則進行乳化插層反應時，大部分插層劑將無法進入黏土之夾層，而使得乳化插層效果不佳。可使用之酸化劑為無機酸如鹽酸、硫酸、磷酸及硝酸。酸化反應之溫度越高所得之雙性插層劑其粒徑越小，雙性插層劑之粒徑越小，越容易達成脫層反應，前述之酸化溫度以80~100℃為較佳，經酸化後所得之雙性插層劑其粒徑以小於200 nm為較佳。

本發明所製得之共聚高分子直接脫層黏土可再進一步以鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物或氯化物萃取而得一奈米矽片。其方法係將所製得之共聚高分子直接脫層黏土溶於室溫至110℃之有機溶劑，形成乳漿A；再將矽氧層狀無機黏土分散於熱水中，強力攪拌形成乳漿B；再將乳漿A與乳漿B混合，並於60至80℃下強力攪拌10至60分鐘，再加入濃度1至5N之鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物或氯化物水溶液300至600 ml於60至80℃下強力攪拌2至4小時，然後靜



五、發明說明 (10)

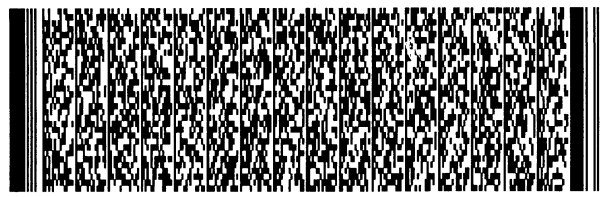
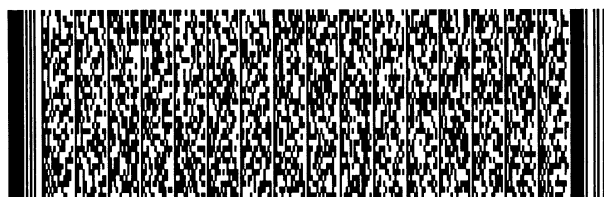
置，待分層後，上層液為有機物可回收再使用，下層液為無機物，即分散於水中之奈米矽片。上述之鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物或氯化物以氫氧化鈉為較佳。

前述萃取步驟中，形成乳漿A所使用之有機溶劑，其說明與酸化步驟中之有機溶劑相同，故不再贅述。

由於聚丙烯之分子鏈具有親油性(hydrophobic)，而無法與極性高之鈉陽離子交換型蒙脫土(Na^+ -MMT)互容。因此本發明以帶有馬來酸酐(maleic anhydride; MA)官能基之聚丙烯接枝馬來酸酐(PP-g-MA)，利用馬來酸酐與胺基之高反應性，以馬來酸酐/胺基為1:1的莫爾比進行反應，將含聚醚鏈之二元胺(如本發明之聚醚胺)，接枝到PP-g-MA上，成為一梳狀(com-like)型雙性高分子。

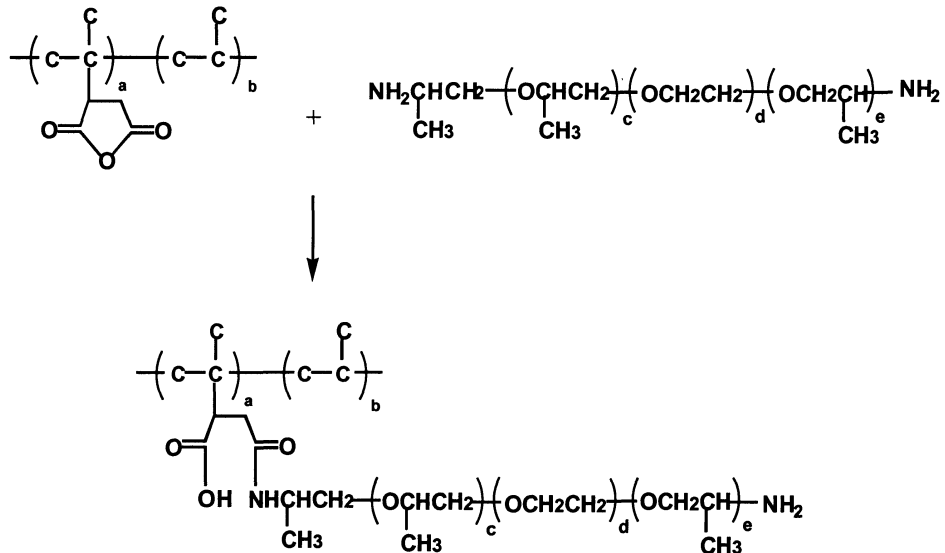
此梳狀型高分子主鏈為非極性之聚丙烯主鏈，而其梳狀型側鏈則帶有極性基團聚烷基醚[如聚乙基醚(polyoxyethylene, POE)或聚丙基醚(polyoxypropylene, POP)]與末端胺基。藉由酸化此梳狀高分子之末端胺基，使其帶正價，成為四級銨鹽，與 Na^+ -MMT之層間鈉陽離子進行陽離子交換反應，將高分子導入黏土層間進行乳化插層反應。此種以乳化方式進入黏土夾層中，使矽氧層狀無機黏土脫層之方法從未見於文獻及商業之製造方法，係為一具有新穎性及進步性之發明。

前述聚丙烯接枝馬來酸酐(PP-g-MA)與聚醚胺之反應，係由於馬來酸酐具有高的環張力且易與親核(nucleophilic)分子反應，所以1°-脂肪族胺在70°C即可



五、發明說明 (11)

與馬來酸酐進行開環反應，成為帶有羧酸(COOH)與醯胺(amide)官能基之結構，其反應如下圖所示



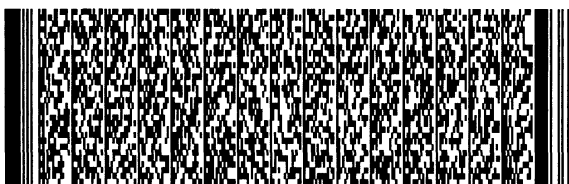
另外，由圖一PP-g-MA之FTIR光譜圖可知，2800~3000 cm^{-1} 為 CH_3 之吸收峰，而1500與1430 cm^{-1} 分別代表 CH_2 與 CH_2 之吸收峰。最重要的是馬來酸酐環上 $\text{C}=\text{O}$ 的對稱(symmetric)及非對稱(asymmetric)之吸收峰分別為1852與1779 cm^{-1} 。由圖二PP-g-MA與D2000開環反應後之FTIR光譜圖及圖三PP-g-MA與ED2001開環反應後之FTIR光譜圖可知，由於馬來酸酐之開環導致1852與1779 cm^{-1} 兩吸收



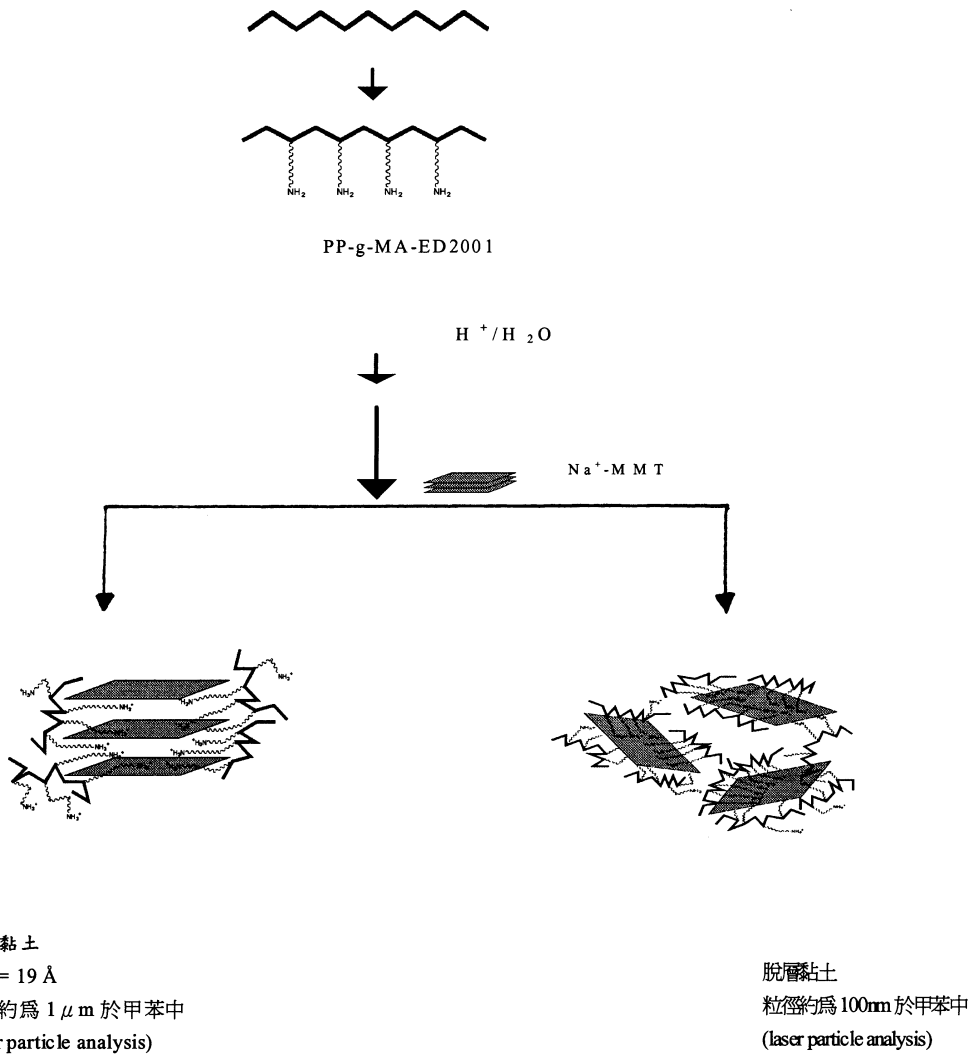
五、發明說明 (12)

峰之消失，還可看到聚醚鏈段 1104 cm^{-1} (C-O-C stretching) 以及 1704 cm^{-1} (亞胺(imide)之羰基(carbonyl)所貢獻)之吸收峰。因此，由FTIR可清楚的鑑定反應的進行與否與反應程度。

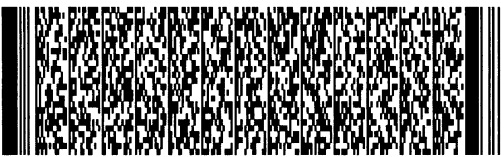
而前述本發明利用所合成之梳狀型高分子側鏈所帶之末端胺基，經酸化後與黏土進行陽離子交換反應，將高分子導入黏土層間進行乳化插層反應，非極性之聚丙烯主鏈藉由梳狀側鏈導入黏土層間而增加主鏈插層進入黏土走廊中之機率，其反應如下所示：



五、發明說明 (13)



由於天然黏土表面為親水性，因此能均勻分散於水中，但與絕大部分之高分子不相容，因此在熔融混練中將形成相分離而無法達到微觀之細微分散。改質後之黏土由



五、發明說明 (14)

於有機分子之導入，而帶部分非極性，可與高分子相容，故可與高分子摻混以改質高分子。可與本發明複合物摻混以改質之高分子如環氧樹脂(epoxy resin)、聚丙烯(PP)、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯(PS)、間規聚苯乙烯(SPS)、聚氨基甲酸乙酯(PU)、耐龍(Nylon)及苯乙烯-丙烯月青共聚物(SAN)等。

【較佳實施例之詳細說明】

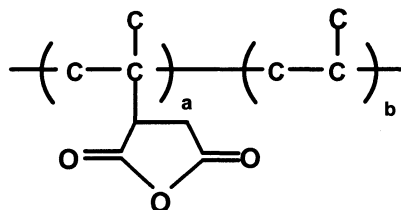
為了更詳細說明本發明，以下特舉出較佳實施例，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆應仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

使用原料：

1. 陽離子交換當量CEC=115 meq/100 g之鈉陽離子交換型蒙脫土Kunipia F (Na^+ -MMT)。
2. 聚丙烯接枝馬來酸酐(PP-g-MA, Eastman公司製, 商標名: Epolene E-43 或MPP-9100, 不需再純化)。凝膠滲透色層分析(gel permeation chromatography)之重量平均分子量Mw 9100, 數目平均分子量Mn 3900, 滴定酸值為47 mg KOH/g。馬來酸酐含量4重量%, 或每一高分子鏈有3.7個馬來酸酐的單位。結構式如下所示



五、發明說明 (15)

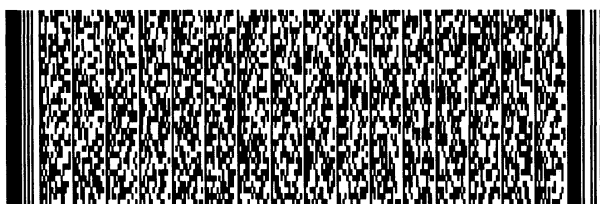


3. (聚丙二醇嵌段-聚乙二醇嵌段-聚丙二醇嵌段)雙(2-氨基丙基醚)[poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol) bis (2-aminopropyl ether)] (Huntsman Chemical Co. 製，商標名Jeffamine ED2001，Mw 2000)。

依下列步驟製造經由聚醚胺與聚丙烯接枝馬來酸酐進行聚合反應而得之雙性插層劑，並以該插層劑在水中與矽氧層狀無機黏土進行乳化插層反應而得一完全脫層之共聚高分子直接脫層黏土。

1. 矽氧層狀無機黏土之膨潤步驟：

取5 g Kunipia F (Na⁺-MMT)分散於 500 ml 80 °C 之熱水中，強力攪拌4小時，使水溶液形成土色之穩定均勻分散液。



五、發明說明 (16)

2. 雙性插層劑之合成步驟：

將37 g PP-g-MA (含15 mmol 馬來酸酐)置於甲苯中，加熱至120 °C，再加入30 g (15 mmol) ED2001，混合物於甲苯溶液中形成凝膠狀沉澱物，此即為雙性插層劑 (PP-g-MA/ED2001)。

3. 雙性插層劑之酸化處理步驟：

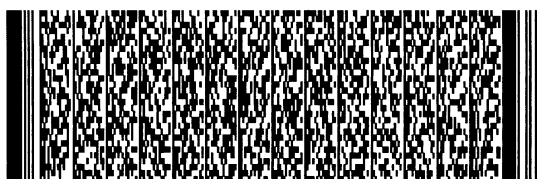
將13.2 g 雙性插層劑 (PP-g-MA/ED2001，含5.75 meq之末端胺基) 溶於甲苯中，加入等莫耳數之鹽酸 (HCl)，混合後於80 °C下酸化30分鐘，形成一種乳液。

4. 乳化插層反應步驟：

將酸化完成之乳液倒入步驟1之分散液中，於80 °C 14.7psig之反應系統下強力攪拌5小時，進行陽離子交換反應。反應液靜置，使其分層。過濾後以真空烘箱於80 °C乾燥24小時，得到一淺黃色固狀物之複合物 (PP-g-MA/ED2001/MMT)。將所製得之複合物以X光繞射 (X-ray diffraction) 分析，測其層間距離。以TGA熱分析鑑定無機/有機反應產物之具有再現性之組成份。

5. 奈米矽片之製法：

將前述製得之複合物 (PP-g-MA/ED2001/MMT) 2g 溶於100 ml，110 °C之甲苯，形成乳漿A。取5 g Na⁺-MMT分散



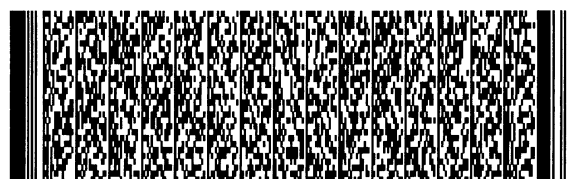
五、發明說明 (17)

於600 ml 80 °C 之熱水中，強力攪拌形成乳漿B。將乳漿A與乳漿B混合，並於80 °C 下強力攪拌30分鐘。接著再加入濃度5N之NaOH水溶液 600 ml 於80 °C 下強力攪拌3小時，靜置分層後，上層液為有機物 (PP-g-MA/ED2001) 可回收再使用，下層液為無機物，即分散於水中之奈米矽片。

【實驗結果分析】

1. 界面性質

由於主鏈聚丙烯具親油性，而黏土之矽酸鹽層、層間水合鈉離子及聚醚鏈段具親水性，因此經由前述方法製得之有機插層無機材料具特殊之界面性質。圖四為雙性高分子插層劑及其與 Na^+ -MMT插層和脫層後於甲苯/水之界面張力圖。PP-g-MA/ED2001/ Na^+ -MMT插層、脫層及PP-g-MA/D2000/ Na^+ -MMT插層、脫層四種材料皆具有類似臨界微胞濃度(critical micelle concentration, CMC)的轉折。插層的矽酸鹽層仍保有層狀排列的性質，進入矽酸鹽層的聚醚鏈段無法完全展現其性質，所以PPgMA/D2000/MMT插層、PPgMA/ED2001/MMT插層的界面行為無明顯差異性。脫層的矽酸鹽層已不具有層狀排列的性質。聚丙烯主鏈及聚醚鏈段可完全暴露在矽酸鹽層之外，因此聚醚鏈完全展現其性質。D2000的親油性、ED2001的親水性使界面行為具有明顯差異性。PPgMA/ED2001/MMT脫層在1wt%時甲苯及水的界面已經幾乎不存在。



五、發明說明 (18)

2. TGA 分析

插層的矽酸鹽中高分子插層劑無法完全進入黏土的矽酸鹽層中。插層的矽酸鹽中高分子插層劑裂解溫度受黏土影響較大。脫層的矽酸鹽中高分子插層劑分散於黏土的矽酸鹽層表面。脫層的矽酸鹽中高分子插層劑裂解溫度受黏土影響較小。結果如圖五所示。

3. 溶劑分散性分析

天然黏土表面為親水性，因此能均勻分散於水中，與絕大部分之有機溶劑不相容。改質後之黏土由於有機分子之導入，而帶部份非極性，可與有機溶劑相容。將改質後之黏土經超音波震盪後，觀察其分散之穩定性，結果如表一所示。

4. 粒徑分析

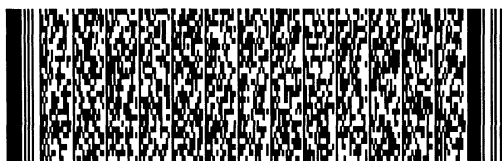
由表二的結果可知，PPgMA/ED2001 無論在水相中進行乳化插層反應(O/W)或相反的(W/O)的條件下，高溫酸化PPgMA/ED2001的情況下所得的粒徑小於低溫酸化，且酸化後溫度越高粒徑越小，顯示PPgMA/ED2001在高溫環境下有較好的乳化效果。因此，若在高溫下酸化PPgMA/ED2001，於高溫下進行離子交換時較易脫層。

縱上所述，本發明之一種共聚高分子直接脫層與其衍生之奈米矽片及其製造方法，其可以得一完全脫層之共聚



五、發明說明 (19)

高分子直接脫層黏土並可再進一步以鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物或氯化物萃取而得一奈米矽片，同時該插層劑並可回收重複使用，完全符合發明專利法之規定，為一利用自然法則之高度技術的創作，故爰依法提出發明專利申請，懇請貴審查委員賜予核准發明專利。



五、發明說明 (21)

表二 PP-g-MA-ED2001 粒徑分析

樣品	酸化溫度(°C)	測量溫度(°C)	有效粒徑 Effective Diam. (nm)	平均粒徑 Mean Diam. (nm).	粒徑分布Size Distribution(nm)	備註
PPgMA/ED2001 W/O	85	25	353.8	255.9	192.7-325.7	乳白色溶液
		74	371.7	120.4	65.9-131.8	透明澄清液,底 部白色沉澱
PPgMA/ED2001 O/W	85	25	146.1	72.1	53.4-159	乳白溶液色
		74	361.1	40.6	38.5	乳白溶液色
PPgMA/ED2001 W/O	25	25	2711.4	2003.7	1968.8-2029.9	乳白溶液色,呈 棉絮狀
		74	150.9	101	83.4-115.9	乳白溶液色,呈 棉絮狀
PPgMA/ED2001 O/W	25	25	1578.9	1184.7	1177.7-1198.9	乳白溶液色
		74	680.2	465.8	436.2-477.8	乳白溶液色



圖式簡單說明

圖示說明：

圖一：PP-g-MA 之 FTIR 光譜圖。

圖二：PP-g-MA/D2000 之 FTIR 光譜圖。

圖三：PP-g-MA/ED2001 之 FTIR 光譜圖。

圖四：雙性高分子插層劑及其與 Na⁺-MMT 插層和脫層後於甲苯/水之界面張力。

圖五：

(A)、顯示 PP-g-MA-D2000/MMT Exfoliated MMT，不同插層溫度及壓力；

(B)、顯示 PP-g-MA-D2000/MMT Exfoliated MMT 及 Intercalated MMT TGA 曲線比較；

(C)、顯示 PP-g-MA-D2000/MMT Exfoliated MMT TGA 曲線及微分曲線；

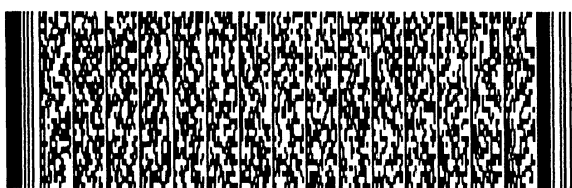
(D)、顯示 PP-g-MA-ED2001/MMT Exfoliated MMT 不同插層溫度及壓力；

(E)、顯示 PP-g-MA-ED2001/MMT Exfoliated MMT TGA 曲線及微分曲線。

圖六：為本發明之製作方法流程示意圖。

表一：以不同插層劑改質 Na⁺-MMT 之溶劑分散性。

表二：PP-g-MA-ED2001 粒徑分析。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：一種共聚高分子直接脫層與其衍生之奈米矽片及其製造方法)

本發明是在提供一種具有優異界面活性劑效能，並可做為高分子補強劑之共聚高分子直接脫層黏土和奈米矽片，其係以分子量1800以上之聚醚胺 (polyoxyalkylene amine) 與聚丙烯接枝馬來酸酐(PP-g-MA) 進行聚合反應而得之雙性插層劑，並以該插層劑在水中與矽氧層狀無機黏土進行乳化插層反應，以使黏土完全脫層而得之共聚高分子直接脫層黏土。其製造方法，係將分子量1800以上之聚醚胺 (polyoxyalkylene amine) 與聚丙烯接枝馬來酸酐 (PP-g-MA) 進行聚合反應而得之雙性插層劑，於有機溶劑中以無機酸進行酸化形成一種乳液，再混入經水膨潤之矽氧層狀無機黏土，於60~180 °C 及常壓至500 psig之反應系統下強力攪拌使其在水中進行乳化插層反應而得一完全脫

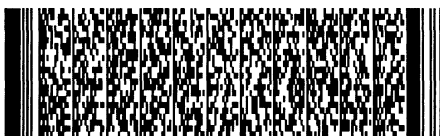
英文發明摘要 (發明之名稱：)



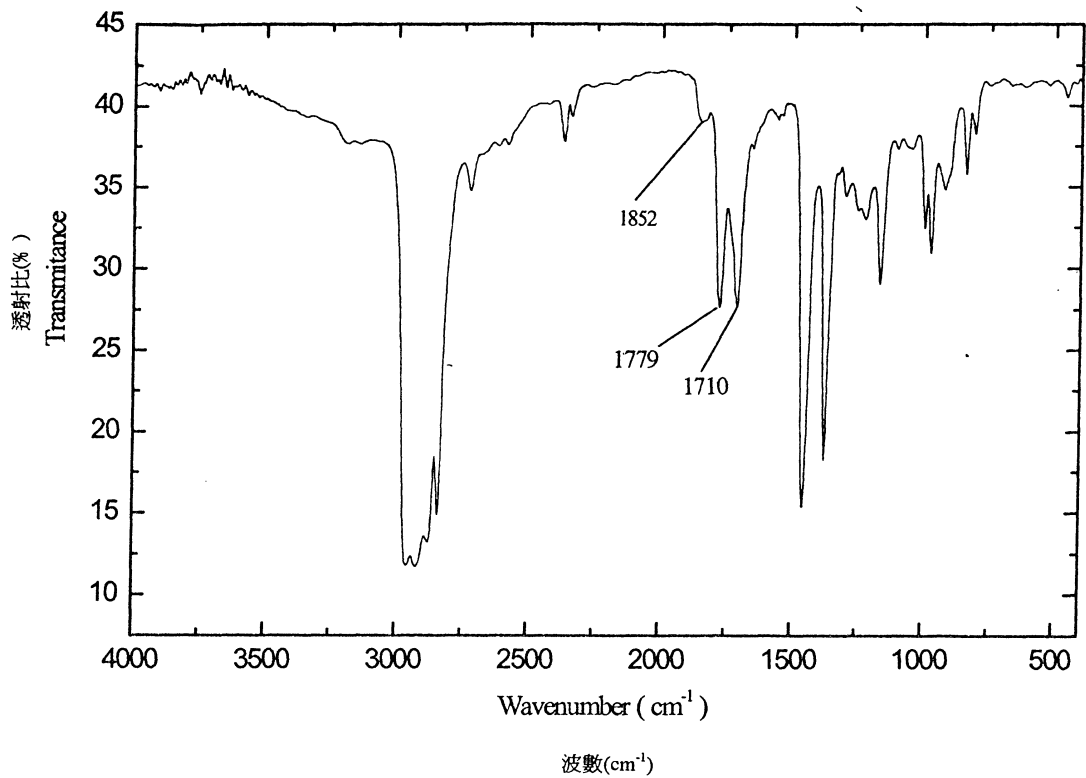
四、中文發明摘要 (發明之名稱：一種共聚高分子直接脫層與其衍生之奈米矽片及其製造方法)

層之共聚高分子直接脫層黏土並可再進一步以鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物或氯化物萃取而得一奈米矽片，並可回收該插層劑重複使用。

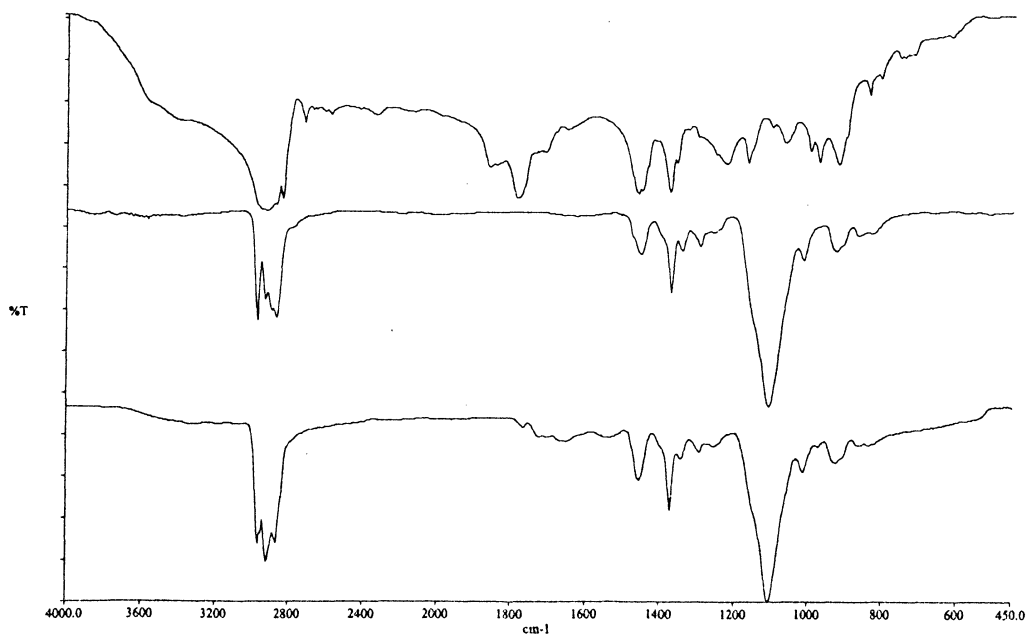
英文發明摘要 (發明之名稱：)



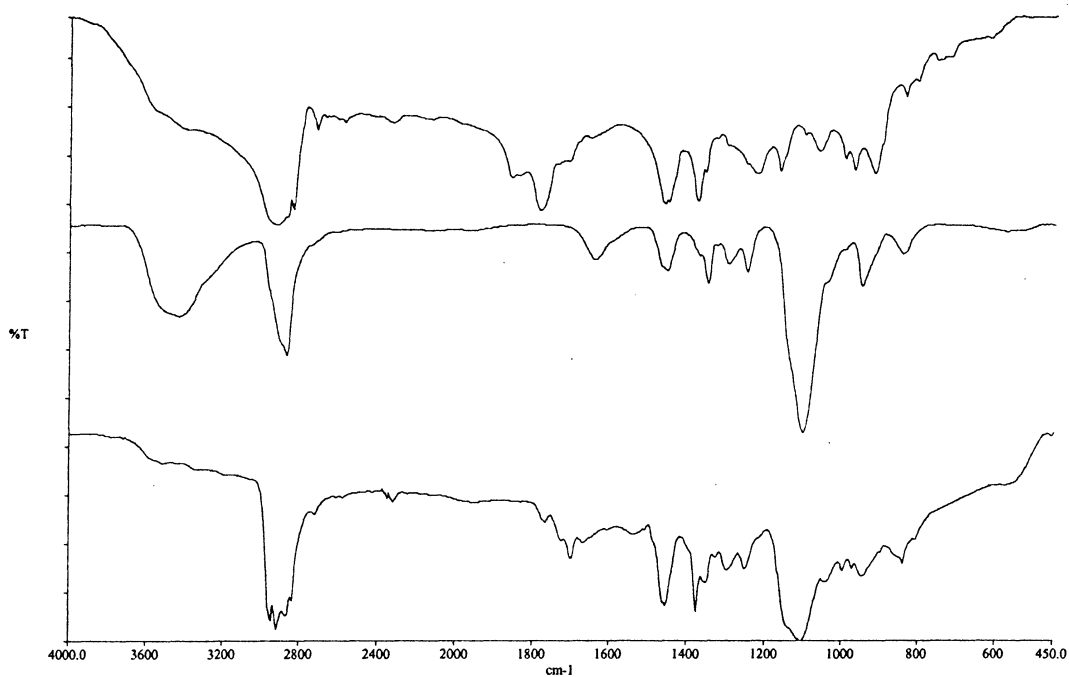
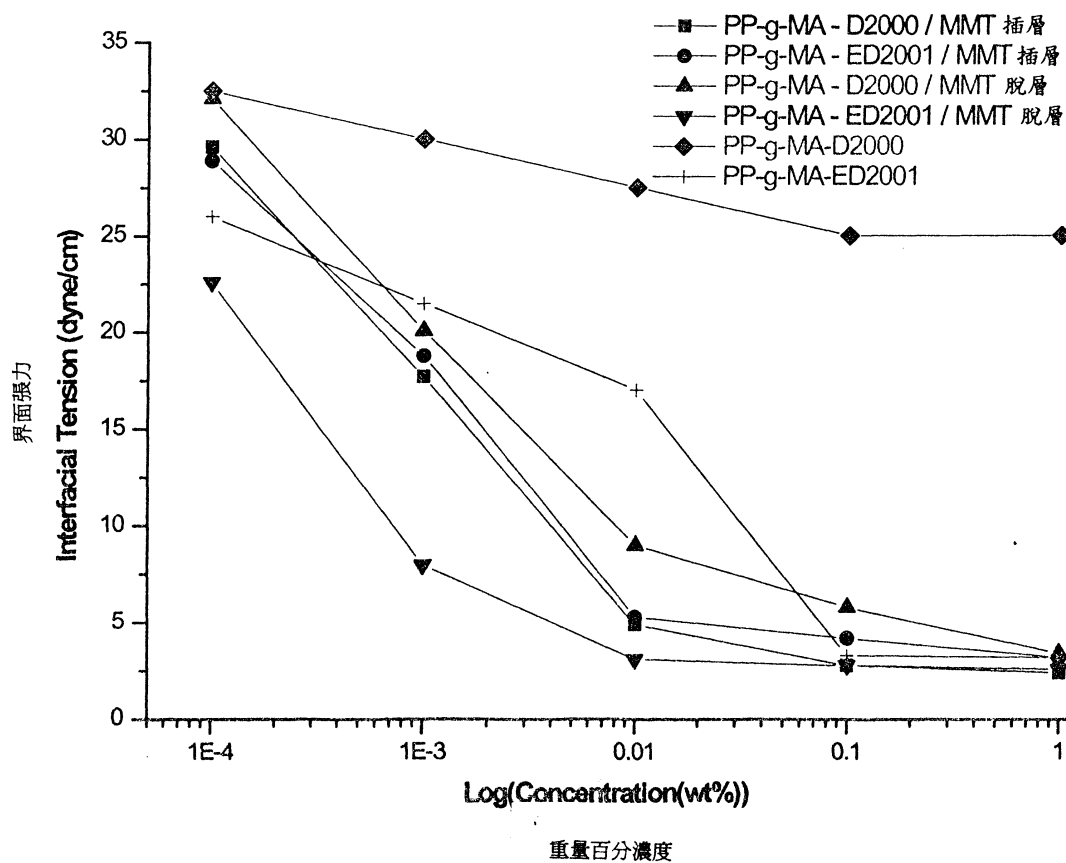
圖一 PP-g-MA之 FTIR 光譜圖



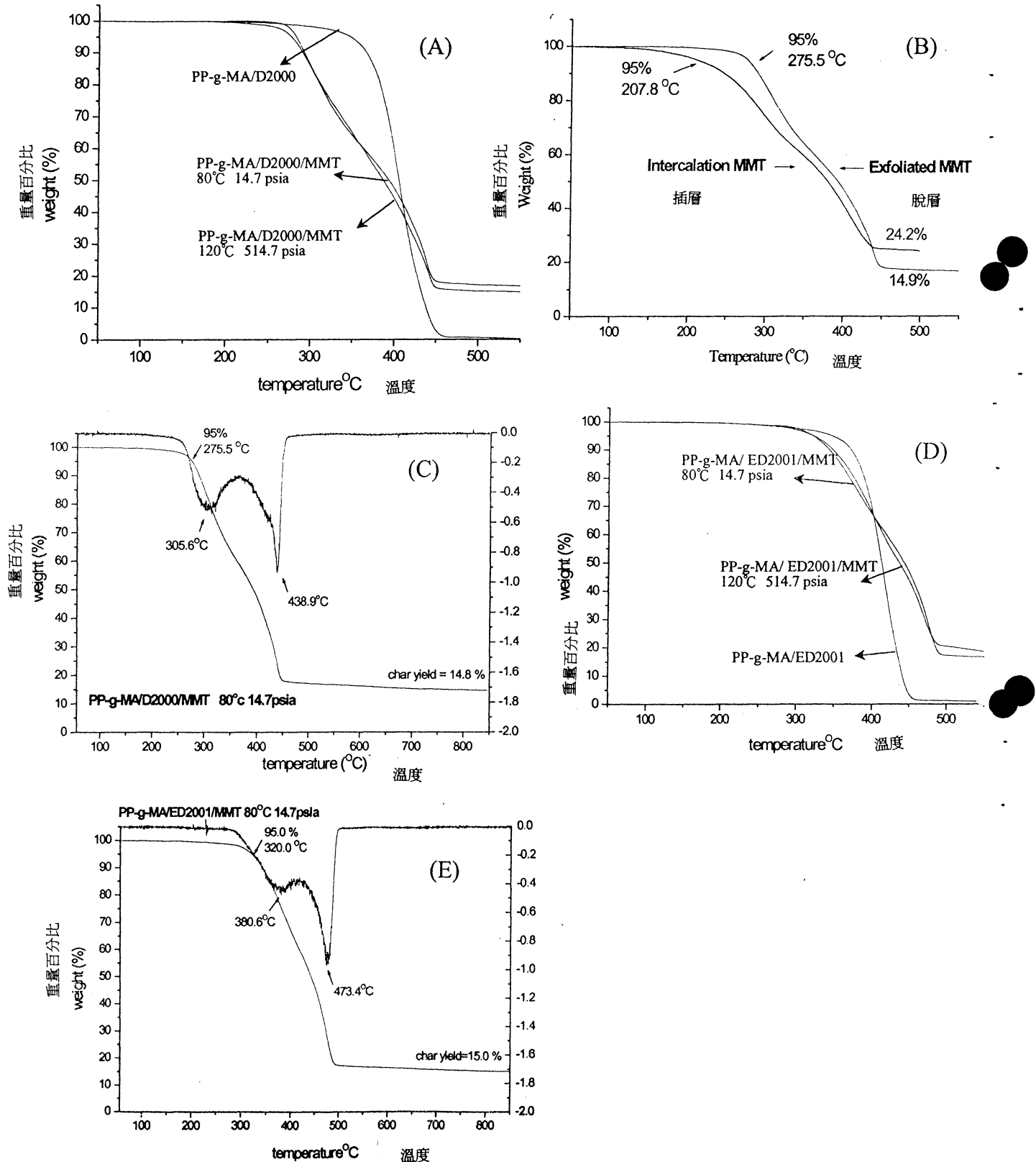
圖二 PP-g-MA/D2000之 FTIR 光譜圖

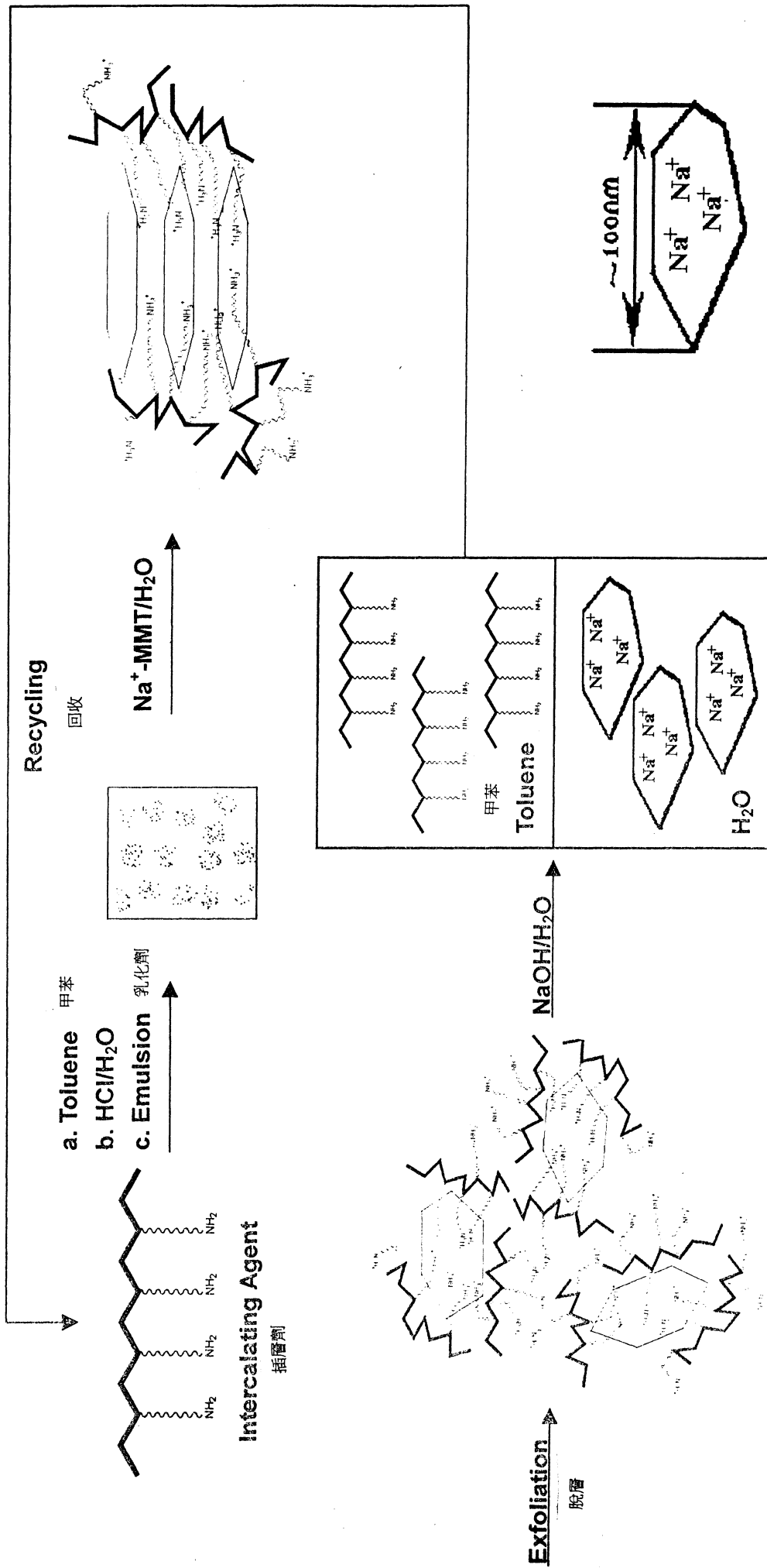


圖三 PP-g-MA/ED2001之 FTIR光譜圖

圖四 雙性高分子插層劑及其與 Na⁺-MMT 插層和脫層後於甲苯/水之界面張力

圖五 (A) PP-g-MA-D2000/MMT Exfoliated MMT, 不同插層溫度及壓力
 (B) PP-g-MA-D2000/MMT Exfoliated MMT及Intercalated MMT TGA曲線比較
 (C) PP-g-MA-D2000/MMT Exfoliated MMT TGA 曲線及微分曲線
 (D) PP-g-MA-ED2001/MMT Exfoliated MMT不同插層溫度及壓力
 (E) PP-g-MA-ED2001/MMT Exfoliated MMT TGA 曲線及微分曲線





Nanosilica Plate (NAP) in Water

奈米矽片於水中

圖六

修正 P.24-P.26

五、發明說明書(20)

表一 以不同插層劑改質 Na^+ -MMT 之溶劑分散性

插層劑	層間距離 (Å)	重量百分率 (w/w %)	分散性		
			甲苯	乙醇	水
None	12.4	0/100	—	—	+
D2000	58	63/37	+	—	—
ED2001	19.5	43/57	—	+	+
PPgMA/D2000	21.6	75.8/24.2	+-	+-	—
PPgMA/D2000	脫層	85.1/14.9	+	+-	—
PPgMA/ED2001	19.9	74.3/25.7	+-	+-	—
PPgMA/ED2001	脫層	84.5/15.5	+	+-	—

層間距離 (Å) : X光繞射 (X-ray diffraction) 分析

重量百分率 (w/w%) : TGA 熱分析鑑定有機成份/黏土之比例

+ : 可分散

+- : 24小時後凝集

- : 立刻凝集

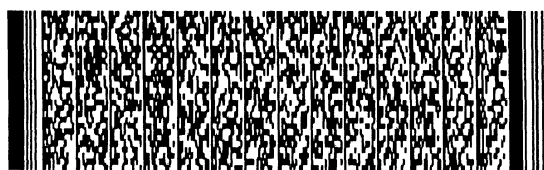


修正本

92. 8. 2 補充

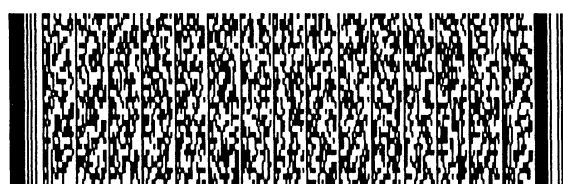
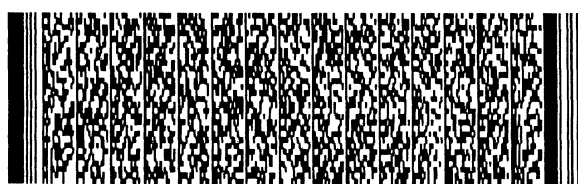
六、申請專利範圍

1. 一種共聚高分子直接脫層黏土，其係以分子量1800-20000之聚醚胺 (polyoxyalkylene amine) 與聚丙烯接枝馬來酸酐(PP-g-MA)進行聚合反應而得之雙性插層劑，並以該插層劑在水中與矽氧層狀無機黏土進行乳化插層反應而得一完全脫層之共聚高分子直接脫層黏土。
2. 如申請專利範圍第1項所述之共聚高分子直接脫層黏土，其中雙性插層劑之莫爾數與矽氧層狀無機黏土之陽離子交換當量之比例為1:3~2:1。
3. 如申請專利範圍第1項所述之共聚高分子直接脫層黏土，其中，該聚醚胺係選自聚丙基醚雙胺 (polyoxypropylene diamine)、聚乙基醚雙胺 (polyoxyethylene diamine) 及聚(乙基醚-丙基醚)雙胺 (poly(oxyethylene-oxypropylene)diamine adduct)。
4. 如申請專利範圍第1項所述之共聚高分子直接脫層黏土，其中，該矽氧層狀無機黏土係選自蒙脫土 (montmorillonite)、高嶺土 (kaolin)、雲母 (mica) 及滑石粉 (talc)。
5. 如申請專利範圍第1項所述之共聚高分子直接脫層黏土，其中，該矽氧層狀無機黏土之陽離子交換當量為50~200 meq/100g。
6. 一種共聚高分子直接脫層黏土衍生之奈米矽片，係利用申請專利範圍第一項所述之共聚高分子直接脫層黏土，以鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物或氯化物萃取而得之奈米矽片。



六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第6項所述之共聚高分子直接脫層黏土衍生之奈米矽片，其中，鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物或氯化物係為氫氧化鈉。
8. 一種共聚高分子直接脫層黏土之製造方法，係將分子量1800-20000以上之聚醚胺 (polyoxyalkylene amine) 與聚丙烯酸接枝馬來酸酐(PP-g-MA)進行聚合反應而得之雙性插層劑，於有機溶劑中以無機酸進行酸化形成一種乳液，再混入經水膨潤之矽氧層狀無機黏土，於60~180℃及常壓至500 psig之反應系統下強力攪拌使其在水中進行乳化插層反應以製得一完全脫層之共聚高分子直接脫層黏土。
9. 如申請專利範圍第8項所述之製造方法，其中雙性插層劑之莫爾數與矽氧層狀無機黏土之陽離子交換當量之比例為1:3~2:1。
10. 如申請專利範圍第8項所述之製造方法，其中，該有機溶劑係選自醚類、酮類、酯類、腈類、飽和烴類、氯化飽和烴類及芳香族烴類。
11. 如申請專利範圍第8項所述之製造方法，其中，該有機溶劑係選自四氫呋喃、二異丙基醚、甲基第三丁基醚、甲基異丁基酮、乙腈、乙酸乙酯、戊烷、己烷、庚烷、環己烷、二氯甲烷、苯、甲苯、二甲苯、氯苯及甲氧苯。
12. 如申請專利範圍第8項所述之製造方法，其中，該矽氧層狀無機黏土係選自蒙脫土 (montmorillonite)、高嶺土 (kaolin)、雲母 (mica) 及滑石粉 (talc)。



六、申請專利範圍

13. 如申請專利範圍第8項所述之製造方法，其中，該矽氧層狀無機黏土之陽離子交換當量為50~200meq/100g。
14. 如申請專利範圍第8項所述之製造方法，其中，該聚醚胺係選自聚丙基醚雙胺 (polyoxypropylene diamine)、聚乙基醚雙胺 (polyoxyethylene diamine)、聚(乙基醚-丙基醚)雙胺 poly(oxyethylene- oxypropylene)diamine adduct。
15. 如申請專利範圍第8項所述之製造方法，其中，該無機酸係選自鹽酸、硫酸、磷酸及硝酸。
16. 如申請專利範圍第8項所述之製造方法，其中，雙性插層劑於有機溶劑中以無機酸進行酸化形成一種乳液，再混入經水膨潤之矽氧層狀無機黏土，於80~160℃及14.7至500psig之反應系統下強力攪拌使其在水中進行乳化插層反應以製得一完全脫層之共聚高分子直接脫層黏土。
17. 如申請專利範圍第8項所述之製造方法，其中，雙性插層劑於有機溶劑中以無機酸進行酸化形成一種乳液，再混入經水膨潤之矽氧層狀無機黏土，於80~120℃及14.7-500psig之反應系統下強力攪拌使其在水中進行乳化插層反應以製得一完全脫層之共聚高分子直接脫層黏土。
18. 如申請專利範圍第8項所述之製造方法，其中，該製造方法所製得之共聚高分子直接脫層黏土係做為油性界面活性劑之應用。
19. 如申請專利範圍第8項所述之製造方法，其中，該製造方法所製得之共聚高分子直接脫層黏土係做為高分子材



六、申請專利範圍

料改質劑之應用。

20. 一種共聚高分子直接脫層黏土衍生之奈米矽片之製造方法，係利用申請專利範圍第8項之方法所製得之共聚高分子直接脫層黏土，將其溶於特定溫度之有機溶劑，形成乳漿A；再將矽氧層狀無機黏土分散於熱水中，強力攪拌形成乳漿B；再將乳漿A與乳漿B混合，並於特定溫度下強力攪拌，然後加入鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物或氯化物水溶液繼續強力攪拌，靜置分層後，即可得到分散於水中之奈米矽片。

21. 如申請專利範圍第20項所述之製造方法，其中，該有機溶劑係選自醚類、酮類、酯類、腈類、飽和烴類、氯化飽和烴類及芳香族烴類。

22. 如申請專利範圍第20項所述之製造方法，其中，該有機溶劑係選自四氫呋喃、二異丙基醚、甲基第三丁基醚、甲基異丁基酮、乙腈、乙酸乙酯、戊烷、己烷、庚烷、環己烷、二氯甲烷、苯、甲苯、二甲苯、氯苯及甲氧苯。

23. 如申請專利範圍第20項所述之製造方法，其中，鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物或氯化物係為氫氧化鈉。

