

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

電子工業用聚醯亞胺改質及其奈米複合材料之研究(II)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2216-E-168-005-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：崑山科技大學高分子材料系

計畫主持人：陳伯寬

計畫參與人員：蘇家德, 曾敏佳, 方鈺婷

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 10 月 12 日

研究摘要

熱塑性聚醚醯亞胺(PEI)-SiO₂ 奈米複合材料由可溶性 PEI 以新穎溶凝膠法(sol-gel)結合四乙氧基矽烷(TEOS)溶液製備而成，PEI 是由間苯二胺(*m*PDA)及 4,4'-(4,4'-二酚氧基異丙基)-二苯甲酸酐(BPADA)合成。偶聯劑用來提高 PEI 和 SiO₂ 之間相容性。此法並與以插層聚合法製備之 PEI-粘土奈米複合材料比較，有機粘土是以蒙脫土使用 12-胺基十二酸的銨鹽改質。以 X-ray 繞射(XRD)及掃描電子顯微鏡(SEM)分析 PEI 奈米複合材料中 SiO₂ 或粘土的分散度及尺寸；發現溶凝膠法提供良好互相聯繫或連續相，然而於插層聚合奈米複合材料時粘土則還會分散殘留。雖然 PEI-clay 奈米複合材料的熱性質比原來有所改善，但經實際測試顯示當有機粘土含量超過 2% 時則薄膜變得易碎。藉由溶凝膠法製備 PEI 奈米複合材料可以改善熱穩定性和機械性質，SiO₂ 含量可高達 10%，且起始分解溫度為 550~600°C。但於較高 SiO₂ 含量時，其機械性質會因為相分離而降低。

關鍵詞：聚醚醯亞胺、Ultem[®] 1000、奈米複合材料、溶凝膠法。

英文摘要

Thermoplastic polyetherimide (PEI)-SiO₂ nanocomposites were prepared from a soluble PEI, which was synthesized from *m*-phenylenediamine and bisphenol A dianhydride, in combination with tetraethoxysilane solution via a novel sol-gel process. A coupling agent was used to enhance the compatibility between PEI and silica. This approach was compared with PEI-clay nanocomposite in which montmorillonite was modified with ammonium salts of 12-aminododecanoic acid using an intercalation polymerization. The size and dispersion of the silica or clay in the PEI nanocomposites were analyzed by x-ray diffractometer and scanning electron microscopy. It was found that the sol-gel process offered a fine interconnected or co-continuous phase, whereas the clay remained dispersed in nanocomposites. Though the thermal properties of PEI-clay nanocomposites were improved over pristine PEI, physical testing showed that the films become brittle as the organoclay content increased to over 2%. The thermal stability and mechanical properties of the PEI/silica nanocomposites prepared by sol-gel process were improved with silica content up to 10%. The onset decomposition temperatures were 550-600°C. The dielectric constant decreased with increasing amounts of silica. At higher silica contents, the mechanical properties were reduced as a result of the phase separation.

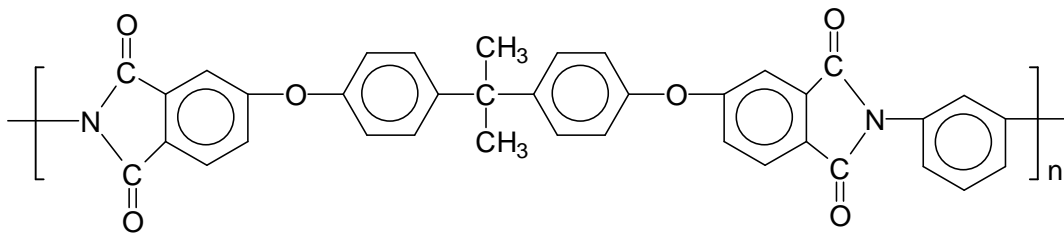
Keywords: polyetherimide; Ultem[®] 1000; nanocomposites; sol-gel.

一、報告內容

1. 前言

聚醯亞胺 (polyimide, PI)，因為具有極佳的熱穩定性、高耐化學藥品性、低介電常數、低熱膨脹等優異性質，如今主要以薄膜或塗料的型態被廣泛地應用在半導體工業、精密機械、軟性印刷電路板、液晶顯示器等電子相關產業。芳香族聚醯亞胺雖然有上述多項優點，但其最大缺點為不良的加工性，所以在很多應用上受到限制。高分子的加工性通常可分為熔融加工性與有機溶解性，由於芳香族聚醯亞胺具有高玻璃轉移溫度及高熔點，若以射出成型、擠壓成型等傳統加工技術，則必須在 350°C 以上進行加工；其次是有機溶解方面，一般聚醯亞胺很難溶解於有機溶劑中。因此近年來的耐熱性高分子材料的研究朝向其加工性、溶解性、及降低成本等方向發展[1]。為改善聚醯亞胺的加工性，奇異電器公司(GE)開發出一種線性聚醚醯亞胺(polyetherimide, PEI)，其商品名為 Ultem[®] [2]。這種非結晶性熱塑高分子含有芳香族醯亞胺基團及醚基團。醚基團對提供鏈的柔韌性和良好熔融流動特性，芳香族醯亞胺基團提供耐熱性及良好機械性質。雖然 Ultem 有良好熔融加工性和溶劑溶解性，但其相對較差的熱穩定性(T_g 為 217°C)限制其在高科技領域的應用。

Ultem 1000 的結構



聚醚醯亞胺不容易僅藉由改變化學結構來達到控制其物性的目的，因此導入無機成份來增進 PEI 的各種性質成為一種可行的方式。有機、無機複合材料的製備有許多方法[3-9]。將黏土(如蒙脫土, MMT)以插層方式添加於聚合物內，已經証實為製備奈米複合材料的有效方法[8]。而溶凝膠(sol-gel)法是另一種普遍用來製備 PI/SiO₂ 奈米複合材料的方法[9]，雖然 Huang et al. [10]宣稱 PEI-MMT 奈米複合材料可用熱熔插層法製備，但 Morgan et al.發現聚醚醯亞胺奈米複合材料不能使用一般條件下加工製備[11]。在本研究中，我們先嘗試以親有機黏土與 PEI 前驅物聚醯亞胺(PAA)混合製備 PEI /clay 混成奈米複合材料，但是結果顯示僅能於添加 <3% 以下才能成功。可能原因為蒙脫土烷基銨鹽的熱分解作用，在最近研究發現 [12-13]，約在 180°C 就會開始熱分解。因此，黏土與高分子混合或加熱硬化時，會將烷基銨鹽暴露於熱分解，嚴重影響其品質及性能；因為許多熱塑性高分子加工處理溫度約在 200~250°C。

雖然已有許多論文發表有機/無機混成複合材料的製備方法，但是有關著名的 PEI Ultem[®]1000 論文發表卻很少。本研究以聚醚醯亞胺(PEI)為主體，以新穎溶凝膠(sol-gel)法[14]添加 silica (TEOS)製備比 Ultem 具改進熱、機械及介電性質之聚醚醯亞胺奈米複合材料。藉由 FT-IR 以確定奈米複合材料的化學結構，以 TGA、DSC 及 DMA 檢測熱性質，X-ray 繞射和掃描電子顯微鏡(SEM)檢測奈米複合材料的形態。期望除保持其良好的加工性，並能提昇其物理性質等，供光電工業使用。

2. 研究/實驗方法

2.1 材料與藥品：

1. 4,4'-(4,4'-二酚氧基異丙基)-二苯甲酸酐, [BPADA]：Aldrich，試藥級。
2. 間苯二胺(*m*-phenylenediamine) [*m*PDA]：Acros，試藥級。
3. 12-胺基十二酸(12-aminododecanoic acid), [C12-Acid]：TCI，試藥級。
4. 四乙氧基矽烷(Tetraethyl orthosilicate), [TEOS]：Acros，試藥級。
5. 3-甘油酸丙烷三甲氧矽烷(3-glycidyloxypropyl trimethoxysilane), [GPTMOS]：Acros，試藥級。
6. N-甲基-2-吡咯酮(N-methyl-2-pyrrolidone), [NMP]：TEDIA，試藥級。
7. 甲苯(Toluene)：TEDIA，試藥級。
8. 鈉蒙脫土(Kunipia F) [Na-MMT]：日本 Kunimine 株式會社，119 meq/100g，試藥級。

2.2 特性分析：

1. 傅立葉轉換紅外線(FT-IR)光譜儀：Bio-Rad Digilab FTS-40，範圍 400-4000 cm^{-1} 。
2. 熱重量分析儀(TGA)：Perkin-Elmer Pyris1 TGA 於充氮氣下 20 $^{\circ}\text{C}$ /分升溫速率。
3. 微差掃描熱卡計(DSC)：Perkin-Elmer Pyris Diamond，其待測品於充氮氣下以 10 $^{\circ}\text{C}$ /分升溫速率掃描；測定 T_g 值、熱流動曲線的變化。
4. 動黏彈機械分析儀(DMA)：TA Instruments 2980，於 1Hz 的頻率張力下從 50 $^{\circ}\text{C}$ 至 300 $^{\circ}\text{C}$ 以 5 $^{\circ}\text{C}$ /分加熱速率，樣品長 1.5 公分、長 0.5 公分寬及約 0.15 公分厚。
5. X 射線繞射儀(XRD)：Rigaku RINT 2000，在室溫，使用 Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation (電壓 40Kv、電流 100mA)。
6. 凝膠色譜分析儀(GPC)：測量分子量，Perkin-Elmer HPLC200 系列，使用 Jordi Gel DVB 管柱，40 $^{\circ}\text{C}$ ，溶劑 THF。
7. 掃描電子顯微鏡(SEM)：JEOL JSM-6700，觀察複合材料的斷面形態。
8. 拉力試驗：Instron 測試機 4467 型，研究樣品的應力-應變行為。負荷使用 5Kg 和 5mm/分的速率，測量薄膜(1.35 公分寬、6 公分長及 50~60 μm 厚)。
9. 介電性質測量儀：Agilent 4284A LCR 計和 16451B 附加器於 1MHz 頻率測量。

2.3 插層聚合

2.3.1 製備有機蒙脫土

藉由蒙脫土表面鈉離子和添加劑的有機離子的交換反應製備有機黏土。我們修改 Yano's 的製程[8]來製備有機蒙脫土。

2.3.2 製備 PEI/Clay 奈米複合材料薄膜

先由二酸酐和二胺合成聚醯胺酸(PAA)，然後添加有機黏土以製備複合材料。以 *m*PDA 1.10g (0.01mol, 99%)和 NMP 29.4g 置入於一個 250ml 充氮氣四口瓶；混合攪拌至溶液呈清晰時，再以等莫耳固含量 18% 的 BPADA 加入 *m*PDA 溶液中，於 60 $^{\circ}\text{C}$ 下反應攪拌 2 小時至 PAA 呈透明黃色黏液的聚醯胺酸。同時以不同量 C12A- MMT 加入 NMP 中反應 4 小時以製備不同濃度(1%、2%、3% 及 5%) 的有機黏土溶液。再將有機黏土溶液與 PAA 混合，在常溫下反應 12 小時。於反應完成後，把產物用旋轉塗佈機塗佈於玻片上，再把薄膜以 60 $^{\circ}\text{C}$ 在烘箱中乾燥 8 小時，揮發大部分溶劑後再以 100 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 各 1 小時及 205 $^{\circ}\text{C}$ 3 小時在充氮氣下完成醯亞胺化。薄膜在室溫下冷卻後從玻片上剝落而得。表 1 為不同奈米複合材料的編碼及組成。

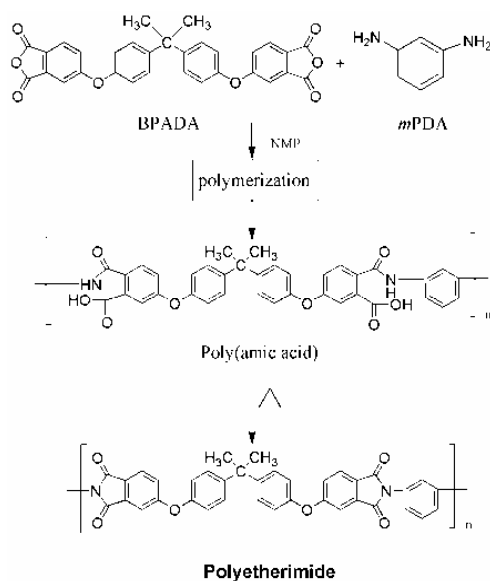
表1. PEI-clay 奈米複合料的編碼及熱性質

Code	% Organoclay	T_g (°C)	$T_{d, onset}$ (°C)
PEI	0	214	542
PM1	1	218	554
PM2	2	219	568
PM3	3	220	570
PM5	5	-- ^a	-- ^a

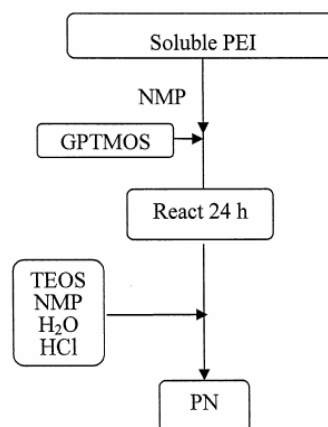
a) 薄膜太碎裂無法測試

2.4 由可溶性 PEI 製備的溶凝膠(sol-gel)法

可溶性聚醚醯亞胺(PEI)由單體 *m*PDA 和 BPADA 聚縮合而成(Scheme 1)。如上述先合成 PAA，再加入甲苯，以共沸迴流 12 小時蒸出水，然後持續加熱蒸餾出甲苯。在聚合完成後，將黏稠性 PEI 溶液冷卻，準備製備 PEI/SiO₂ 奈米複合材料。本實驗以已環化的 PEI 溶液作為主體利用溶凝膠(sol-gel)法導入奈米微粒以形成有機/無機混成複合材料。溶凝膠反應以下述方式進行：將偶聯劑在無水及酸催化物的存在之下先行加入 PEI 溶液中，昇溫至 70°C 使其反應 24 小時，將高分子與偶聯劑反應形成共價鍵結，再加入 TEOS 水解液，攪拌 6 小時反應形成 PEI/SiO₂ 奈米複合材料；流程如 Scheme 2 所示。表 2 為偶聯劑及 TEOS 水解液的添加量。



Scheme 1. 聚醚醯亞胺的合成



Scheme 2. 製備 PEI/SiO₂ 奈米複合材料

表2. 偶聯劑、TEOS水解液的添加量

Code	PEI solution(g) ^a	SiO ₂ ^b (wt %)	GPTMOS (g)	TEOS (g)	H ₂ O ^c (g)
PN05	30	5	0.125	0.99	0.34
PN10	30	10	0.263	2.08	0.72
PN15	30	15	0.417	3.31	1.14
PN20	30	20	0.591	4.69	1.62
PN30	30	30	1.013	8.04	2.78

^a) 固含量20%. ^b) SiO₂在複合材料所含百分比. GPTMOS與TEOS所含SiO₂比為10/90. ^c) TEOS: H₂O莫耳數比 =1:4

3. 結果與討論

3.1 聚醚醯亞胺的合成

PEI 的 FT-IR 光譜如圖 1 所示。醯亞胺基團吸收峰在 1780 和 1720cm^{-1} (醯亞胺羧基的不對稱及對稱伸縮)，於 1355 及 743cm^{-1} (C-N 伸縮及彎曲)，在 1234cm^{-1} (芳香醚 C-O-C)。此可溶性 PEI 以 GPC 所測得分子量 (M_w) 為 $34,000$ 。

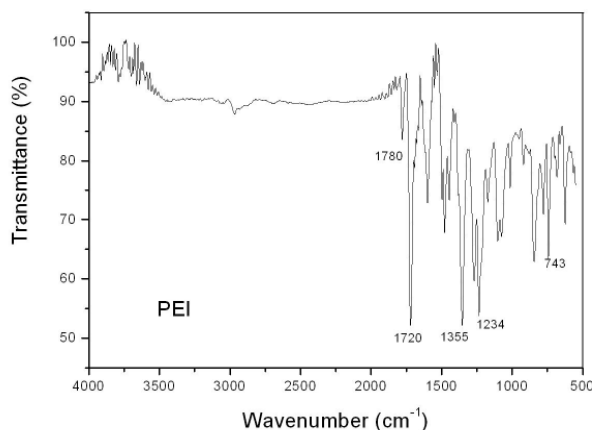


圖 1. PEI 的 FT-IR 光譜

3.2 PEI-clay 奈米複合材料

由於文獻記載蒙脫土經 C12-Acid 的銨鹽改質可用於製備奈米複合材料[11]。圖 2(a) 為乾燥的 MMT 及有機黏土 C12A-MMT 的 XRD 圖。蒙脫土 ($2\theta=7.08^\circ$, $d=12.5\text{\AA}$) 插層間距於處理後增加為 17.8\AA ($2\theta=4.96^\circ$)，此結果確認有機黏土的 SiO_2 層確有膨脹。

利用 X-ray, 我們可知黏土在 PEI 的分散情形, PEI、PM1~PM5 的 XRD 曲線顯示在圖 2(a)。對 PM1 及 PM2 而言, 曲線與 PEI 一樣無波峰, 顯示插層間距的波峰不見, 這表示在奈米複合材料中的有機黏土被均勻分散於 PEI。當有機黏土含量增加至 3% 時有一個細小的波峰於 $2\theta=6.4^\circ$, 表示存在有小量有機黏土聚集。波峰的轉移可能為醯亞胺化時烷基銨鹽熱分解所致[13]。由於銨鹽在高溫不穩定可能分解形成胺, 在醯亞胺化時此胺能與 PAA 反應, 而形成團聚物[16]。

起始熱分解溫度隨黏土含量的添加而增加(見表 1), 其可能原因為有機黏土層狀結構提供”隔離效應”, 因而阻礙 PEI 熱分解所產生的小分子之流動性[17]。雖然 PEI-clay 奈米複合材料的熱性質比原有 PEI 改善, 但實際測試結果顯示當有機黏土含量超過 2% 時薄膜變得易碎, 這代表 C12A-MMT 有機黏土並不適合製備 PEI 奈米複合材料。

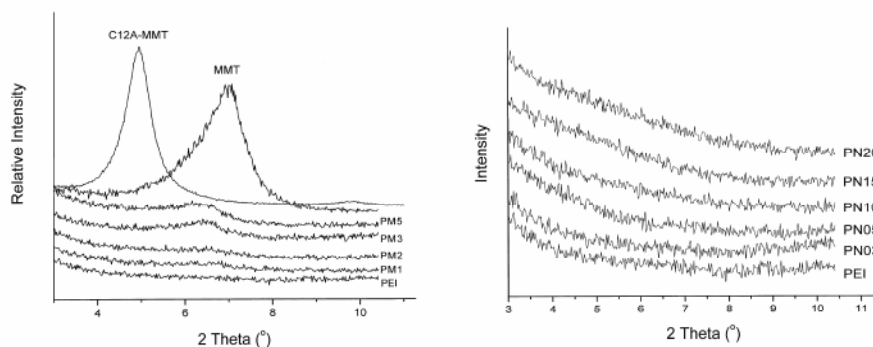


圖 2. (a) 為蒙脫土、有機黏土及 PEI-clay 奈米複合材料的 XRD 圖；

(b) 以溶凝膠法製備 PEI/ SiO_2 奈米複合材料的 XRD 圖。

3.3 溶凝膠法製備 PEI/silica 奈米複合材料

我們於是朝向以溶凝膠(sol-gel)法製備 PEI 奈米複合材料。如 Scheme 2 所述，可溶性 PEI 和偶聯劑反應，再與 TEOS 水解液反應製備 PEI-SiO₂ 奈米複合材料。圖 3 顯示不同 SiO₂ 含量 PEI 奈米複合材料的 FTIR 光譜，所有複合薄膜皆有 Si-O-Si 的吸收波峰。Si-O-Si 的彎曲振動於 454 cm⁻¹；且隨著 SiO₂ 含量增加愈明顯。然而，接近 1050 cm⁻¹ 的伸縮振動波峰不明顯，這是由於前面有 1090 cm⁻¹ C-O 的強吸收峰所致。

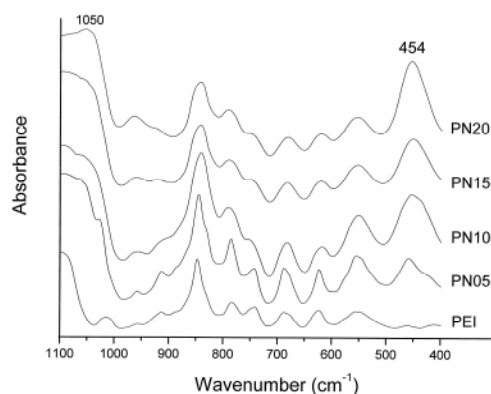


圖 3. 不同 SiO₂ 含量的 PEI 複合材料的 FTIR 光譜，顯示有 Si-O-Si 吸收峰。

截面結構

XRD 曲線 (圖 2b) 顯示 SiO₂ 含量提高至 20% 仍然無波峰，表示 PEI 奈米複合材料為非結晶聚合物結構。利用 SEM 來觀察材料的斷截面結構，可用來研究在混成材料中的 SiO₂ 分佈及微相分離。圖 4a 為純 PEI 的 SEM 截面圖，可見其平滑的截面。當偶聯劑加入複合材料，截面顯現良好互相聯繫或連續相的結構(圖 4b)，表示高分子與 SiO₂ 有良好互容性。甚至在 SiO₂ 含量 15% 時(圖 4c)其相分離現象也比 PEI-粘土複合材料(圖 4d)改善很多。從刻度尺寸，可看出由溶凝膠法製備的複合材料薄膜其顆粒大小介於 50~100 nm，這證明此方法能製備出 PEI 奈米複合材料。

熱性質

玻璃轉移溫度(T_g)和高分子鏈的柔軟度有關[18]，由 DSC 所測 PEI-clay 及 PEI/SiO₂ 的 T_g 值分別陳列於表 1 和表 3。這些數據與由 DMA 所測的相近(表 3)。 T_g 隨著 SiO₂ 含量增加而提高，起始分解溫度也隨著 SiO₂ 含量增加而提高且皆高於 500°C，顯示複合材料有良好熱穩定性。Char yield 也隨 SiO₂ 含量增加而提高，此結果顯示偶聯劑增強有機高分子與無機粒子之間的作用力。

機械性質

PEI 和 SiO₂ 之間的相容性強烈影響熱性質及機械性質。SiO₂ 含量對機械性質的影響列於表 3。拉力強度與模數隨著 SiO₂ 含量增加而增加，直到 SiO₂ 含量為 10% wt，此現象導因於有機高分子與無機粒子之間的作用力增強，這是由於偶聯劑提供的化學鍵結及良好互相聯繫或連續相的結構，使二者之間的應力有效的轉移[4]。然而若 SiO₂ 含量高於 10%，拉力強度與模數會急速下降，此因相分離造成。拉伸率隨著添加 SiO₂ 含量而降低，可能導因於 SiO₂ 和高分子間形成交聯。

介電性質

介電強度為選擇適當電絕緣材料的重要參數[19]。一般聚醯亞胺介電常數會隨頻率增加而減少[20]。PEI/SiO₂ 奈米複合材薄膜於 1MHz 下介電常數測量結果表示

於圖 5，介電常數隨著 SiO₂ 含量提高而減少。介電常數降低原因可能為 SiO₂ 位向自由度及 PEI 主鏈的柔軟度降低所致[21]。

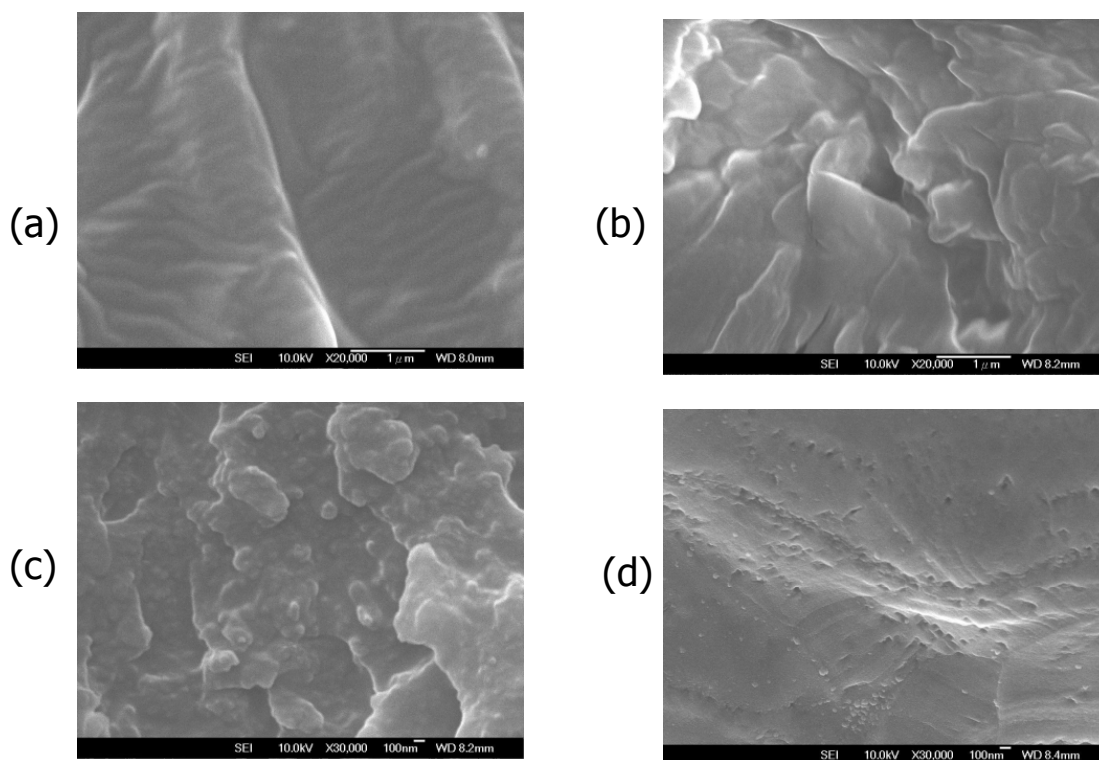


圖 4. SEM of (a) 純PEI, (b) 含10% SiO₂, (c) 含15% SiO₂, (d) 含2% 有機粘土。

表 3. PEI 奈米複合材料的熱性質及機械性質

Code	T_g^a (°C)	T_g^b (°C)	$T_{d, onset}$ (°C)	Char yield ^c (%)	Tensile strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation at break (%)
PEI	214	220	542	48.0	90.4	2.14	51
PN05	217	223	559	51.5	95.3	2.23	43
PN10	221	226	589	56.9	105.9	2.32	36
PN15	223	227	600	60.0	83.5	2.04	23
PN20	224	228	608	60.8	71.6	1.84	14

a) 以 DSC 測量. b) 以 DMA 測量. c) 800°C 充氮氣下殘餘重量%.

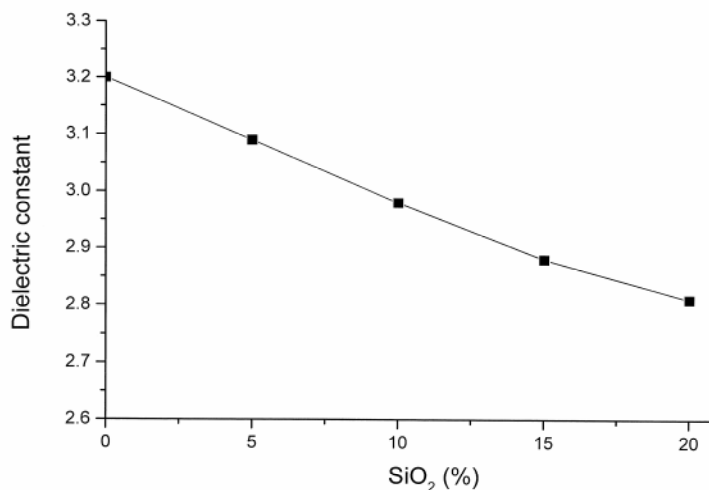


圖 5. PEI/SiO₂ 奈米複合材料薄膜於 1MHz 下測量的介電常數。

4. 結論

雖然 PEI-黏土奈米複合材料的熱性質有比純 PEI 較好，但實際測試結果顯示當有機黏土含量超過 2% 時薄膜變得易碎，這代表有機黏土並不適合製備 PEI 奈米複合材料。

可溶性 PEI 使用新穎溶凝膠法可成功製備 PEI/silica 奈米複合材料，可改良聚醚醯亞胺的熱性質及機械性質。PEI 的熱穩定性及機械性質會隨著添加 SiO₂ 含量而改善至 10% 含量，起始熱分解溫度為 550~600°C。SEM 觀察截面的結構顯示為良好相互連繫或連續相，這證明偶聯劑提供改善混成奈米複合材料中高分子及 SiO₂ 相之間的相容性。但 SiO₂ 含量較高(15~20%)時，其機械性質會變差，源於 SiO₂ 的聚集導致相分離。

5. 參考文獻

1. Sat M, in Olabisi O (ed) Handbook of Thermoplastics. Marcel Dekker, New York (1997).
2. <http://www.geoplastics.com/resins/materials/ultem.html>
3. Morikawa A, Iyoku Y, Kakimoto M, Imai Y, *Polym J* 24:107(1992).
4. Mascia L, Kioul A, *Polymer* 36:3649 (1995).
5. Mark J. E., *Polym Eng Sci* 36:2905 (1996).
6. Gu A, Kuo SW, Chang FC, *J Appl Polym Sci* 79:1902 (2001).
7. Adachi K, Iwamura T, Chujo Y, *Polym Bull* 55:309 (2005).
8. Yano K, Usuki A, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O, *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 31:2493 (1993).
9. Brinker CJ, Scherer GW, Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, San Diego, CA (1990).
10. Huang JC, Zhu ZK, Yin J, Qian XF, Sun YY, *Polymer* 42:873 (2001).
11. Morgan AB, Gilman, Jackson CL, *Macromolecules* 34:2735 (2001).
12. Xie W, Gao Z, Pan WP, Hunter D, Singh A, Vaia R, *Chem Mater* 13: 2979 (2001).
13. Dharaia D, Jana SC, *Polymer* 46:10139 (2005).
14. Chen BK, Chiu TM, Tsay SY, *J Appl Polym Sci* 94:382 (2004).
15. Chen BK, Tsay SY, Chen CP, *J Appl Polym Sci* 99:2966 (2006).
16. Magaraphan R, Lilayuthalart W, Sirivat A, Schwank JW, *Composite Sci Tech* 61: 1253 (2001).
17. Zhu ZK, Yang Y, Yin J, Wang XY, Ke YC, Qi ZN, *J Appl Polym Sci* 73:2063 (1999).
18. Fernández-Blázquez J.P., Bello A., Perez E., *Macromolecules* 37:9018 (2004).
19. Chen BK, Tsay SY, Shih IC, *Polym Bull* 54:39(2005).
20. Simpson JO, St.Clair AK, *Thin Solid Films* 308:480(1997).
21. Gu A, Kuo SW, Chang FC, *J Appl Polym Sci* 79:1902(2001).

致謝

感謝國科會對本研究計畫財務上的支持 (NSC 94-2216-E-168-005)。

二、計畫成果自評

本研究計畫的內容與原定計畫相符、並達成預期目標。在過去一年由於國科會的補助，我們已經有 5 篇學術論文被國際知名期刊接受且已刊登。

1. **Bor-Kuan Chen**, Chia-Teh Su, Min-Chia Tseng, Sun-Yuan Tsay, "Preparation of polyetherimide nanocomposites with improved thermal, mechanical and dielectric properties", *Polymer Bulletin*, 57, 671-681 (2006). (SCI)
2. **Bor-Kuan Chen**, Sun-Yuan Tsay, C.-P. Chen, "Naphthalene containing Polyimide Nanocomposites Hybrid with Organo-Modified Montmorillonite", *Solid State Phenomena*, 111; 43-46 (2006). (SCI)
3. **Bor-Kuan Chen**, Yu-Jie Tsai, Sun-Yuan Tsay, "2,6-Diamino-4-phenylphenol (DAPP) Copolymerized Polyimides: Synthesis and Characterization", *Polymer Internatl.*, 55(1), 93-100 (2006). (SCI, EI)
4. Sun-Yuan Tsay, **Bor-Kuan Chen**, C.-P. Chen, "Synthesis and Properties of Polyimide (containing Naphthalene) Nanocomposites with Organo-Modified Montmorillonites", *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, 2966-2972 (2006). (SCI, EI)
5. **Bor-Kuan Chen**, Sun-Yuan Tsay, Jun-Yuan Chen, "Synthesis and properties of liquid crystalline polymers with low T_m and broad mesophase temperature ranges", *Polymer*, 46(20), 8624-8633 (2005). (SCI, EI)

對於人才培育成果，參與本計畫之學生由執行計畫過程學習到高分子合成技術、使用精密儀器分析物理、化學、熱及機械性質，且由整理實驗數據來培養學生對於高分子科學實驗方面之知識及應用，可提昇學生之學術研究能力以備將來進入研究所繼續深造；並同時培育國內有關高分子科學方面之人才。

可供推廣之研發成果資料表

可申請專利

可技術移轉

日期：95年10月5日

<p>國科會補助計畫</p>	<p>計畫名稱：電子工業用聚醯亞胺改質及其奈米複合材料之研究(II) 計畫主持人：陳伯寬 計畫編號：NSC94-2216-E-168-005- 學門領域：高分子</p>
<p>技術/創作名稱</p>	<p>製備具改進熱、機械及介電性質之聚醯亞胺奈米複合材料</p>
<p>發明人/創作人</p>	<p>陳伯寬</p>
<p>技術說明</p>	<p>中文： 熱塑性聚醯亞胺(PEI)-SiO₂ 奈米複合材料由可溶性 PEI 以新穎溶凝膠法結合四乙氧基矽烷(TEOS)溶液製備而成，PEI 是由間苯二胺(<i>m</i>PDA)及 4,4'-(4,4'-二酚氧基異丙基)-二苯甲酸酐(BPADA)合成。偶聯劑用來提高 PEI 和 SiO₂ 之間相容性。此法並與以插層聚合法製備之 PEI-粘土奈米複合材料比較，有機粘土是以蒙脫土使用 12-胺基十二酸的銨鹽改質。以 X-ray 繞射(XRD)及掃描電子顯微鏡(SEM)分析 PEI 奈米複合材料中 SiO₂ 的分散度及尺寸；發現溶凝膠法提供良好互相聯繫或連續相。藉由此溶凝膠法製備 PEI 奈米複合材料可以改善其熱穩定性和機械性質，SiO₂ 含量可高達 10%，且起始分解溫度為 550~600°C。</p> <p>英文： Thermoplastic polyetherimide (PEI)-SiO₂ nanocomposites were prepared from a soluble PEI, which was synthesized from <i>m</i>-phenylenediamine and bisphenol A dianhydride, in combination with tetraethoxysilane solution via a novel sol-gel process. A coupling agent was used to enhance the compatibility between PEI and silica. This approach was compared with PEI-clay nanocomposite in which montmorillonite was modified with ammonium salts of 12-amino dodecanoic acid using an intercalation polymerization. The size and dispersion of the silica or clay in the PEI nanocomposites were analyzed by XRD and scanning electron microscopy. It was found that the sol-gel process offered a fine interconnected or co-continuous phase, whereas the clay remained dispersed in nanocomposites. The thermal stability and mechanical properties of the PEI/silica nanocomposites prepared by sol-gel process were improved with silica content up to 10%. The onset decomposition temperatures were 550-600°C.</p>
<p>可利用之產業及可開發之產品</p>	<p>電子工業使用之聚醯亞胺產品，如軟性 PCB，LCD。</p>

<p>技術特點</p>	<p>以新穎溶凝膠法由可溶性 PEI 結合四乙氧基矽烷(TEOS)溶液成功製備熱塑性聚醯亞胺(PEI)- SiO₂ 奈米複合材料。此溶凝膠法提供良好互相聯繫或連續相。此 PEI 奈米複合材料可以改善熱穩定性和機械性質，SiO₂ 含量可高達 10%。</p>
<p>推廣及運用的價值</p>	<p>Ultem[®]係一新穎聚醯亞胺，有良好熔融加工性和溶劑溶解性，但其熱穩定性相對較差，以此新穎溶凝膠法成功製備 PEI- SiO₂ 奈米複合材料，可改善其熱穩定性和機械性質，供光電工業使用。</p>

- ※ 1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。
- ※ 2. 本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。
- ※ 3. 本表若不敷使用，請自行影印使用。