

WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 耐黃變與抗輻射有機／無機奈米複合 材料合成及其性質之研究

陳榮輝* 王友蘭** 鄭寶樹*** 黃瑞耀**** 郭澄軒*****

摘要

本研究主要目的是利用溶膠—凝膠法製備具高耐熱性、耐黃變與抗輻射等功能性之 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 奈米複合材料。首先將 MSMA 矽氧烷偶合劑經 pH4~5 酸性水溶液形成矽醇中間物，以利進行無機金屬氧化物 WO₃ 的親有機化改質反應，使能順利化學共價鍵結至有機基材上。接著將此 MSMA/WO₃ 複合物中活性 Si-OH 官能基與有機壓克力 SR-399 單體上的活性-OH 官能基行縮合脫水反應，合成出 SR-399/MSMA/WO₃ 複合物，並利用 H₁₂MDI 改質劑將 WPU 預聚物末端改質為活性-NCO 官能基。最後利用 WPU/H₁₂MDI 複合物上活性-NCO 官能基與 SR-399/MSMA/WO₃ 複合物行脲酯化反應以及自由基光聚合反應，使合成的複合物上聚合鏈存在理想網狀化學共價鍵結結構，以提升複合材料的耐熱性及機械性質，合成理想光電高科技產業使用之奈米複合材料。

合成時，利用 FT-IR 光譜儀來確定其最佳反應條件及最佳組成配方比；並利用 TGA 和 DSC 之耐熱性測試、UV-Vis 透光性測試、抗靜電測試、附著力及塊材硬度等對其熱性質、透明性、導電性及機械物性等性質進行分析。實驗結果顯示這些複合材料在可見光區光穿透度達 85% 以上且其耐熱性 T_d 值最高可達 535.18°C，較純 WPU 樹脂與有機壓克力 SR-399 樹脂的 T_d 值高約 182.65°C 與 96.02°C，且在 200°C 以下並無玻璃轉化溫度(T_g)的存在；而表面電阻值從 3.57×10¹¹Ω/cm² 降為 9.52×10⁹Ω/cm²；硬度可達 8H，且黃變指數(YI)小於 1.0%，並有輻射遮蔽之效果；最後奈米光學薄膜經 SEM 檢測結果確認粉體無機微粒均勻分佈且平均粒徑為 55~80nm 都符合奈米材料的範圍。

關鍵詞：水溶性聚氨基甲酸酯、有機壓克力樹脂、耐黃變、輻射遮蔽

投稿日期：2019/04/10；接受日期：2019/09/24

* 國立高雄師範大學化學系教授
** 廣東肇慶學院教育科學院副教授
*** 國立高雄師範大學化學系退休教授
**** 國立高雄師範大學化學系畢業研究生
***** 國立高雄師範大學化學系大學部專題生

Synthesis and properties of WPU/H₁₂MDI/SR-399/ MSMA/WO₃ Yellowing-resistant and Radiation- resistant Organic/Inorganic Nanocomposites

Jung-hui Chen^{*} Yu-lan Wang^{**} Pao-swu Cheng^{***}
Ruei-yao Hunag^{****} Cheng-xuan Kuo^{*****}

Abstract

This main object of this research is to develop the novel WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ nanocomposite materials with highly thermal resistance, yellowing-resistance and radiation-resistance characters by sol-gel reaction processes. Firstly, the MSMA coupling agent performed the silanol. These silanol intermediates could couple with WO₃. The remained active Si-OH functional groups of the MSMA/WO₃ could covalently couple bonding with SR-399 acrylate. Therefore, the SR-399/MSMA/WO₃ will be successfully prepared. The WPU/H₁₂MDI prepared from the condensation between WPU prepolymer and H₁₂MDI diisocyanate components. Finally, in order to improve the thermal resistance and mechanical properties, the WPU/H₁₂MDI complexes and the SR-399/MSMA/WO₃ complexes were covalently bonded by urethane carbonyl linkages and free radical polymerization to achieve perfectly cross-linking structure of organic/inorganic nanocomposite.

The bonding formation were identified by FT-IR spectra. The thermal resistance properties, transmittance, surface resistances, and hardness of these nanocomposites were measured by TGA, DSC, UV-Vis, surface resistance meter and hardness tester respectively. The yellowing index(YI) is less than 1.0%. The morphology structure of the hybrid thin films were estimated by SEM. The results show that the optical thin films distributed with inorganic colloidal particles and the average particle size of these nanocomposites is 55~80 nm.

Keywords: WPU resin , Acrylic resin , Yellowing-resistant , Radiation shield

Submitted: 2019/04/10 ; Accepted: 2019/09/24

* Professor, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University

** Associate Professor, School of Education Science, Zhaoqing University

*** Retired Professor, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University

**** Graduated Student, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University

***** Undergraduate Student, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University

壹、緒論

隨著奈米複合材料合成研發成果的國際互動與複合材料在高科技工業應用需求日益擴增，近十年來，材料科學研究學者努力投注合成新穎功能性複合材料成為其終極研發目標。一般材料科技發展對一個國家的經濟競爭實力愈顯重要，目前人們在日常生活上對新穎複合材料的的需求及光電高科技產業的特殊功能應用材料研發逐年快速蓬勃發展，早期高科技產業廣泛使用複合有機高分子材料，因為它可依不同化學組成配方合成不同規格的複合材料，即其具有易改質與材料機械性質的截長補短性，同時利用適當活性官能基的化學反應使材料內部組成成份間經網狀化學共價鍵結後應能明顯提升材料韌性與其耐熱性，加上有機材料本身重量輕的特殊優點使其工業用途日益增加。現今精密高科技產業界的產製微電子產品所需求組裝材料應擁有更嚴苛的材料物性如抗靜電、耐黃變、透明性、低熱膨脹率、難燃性、阻氣性等，因此具特殊功能有機複合材料的工業需求量日益迫切。單一種有機高分子材料的物理或化學特性難以滿足現今高科技業的實際需求，因此複合材料等相關合成技術與應用推展即受到學術界與產業界重視。當合成反應時能將傳統物理摻合形式更進一步組成穩定的化學共價鍵結，特別是個別組成成份間若存在網狀化學共價鍵結的內部結構中，可以使這些奈米複合材料的機械物性如耐熱性、透光性、耐磨性或抗張強度等有明顯提升，期待在光電高科技上微電子元件材料的應用研發有重大成就。

水性聚胺基甲酸酯樹脂具有優良機械物性、高度化學穩定態結構與良好生物降解性質^[1, 2]，目前在工業界廣泛應用於接著劑、塗料、人工皮革和醫療材料加工^[3]等。近幾年來，產業界環保意識抬頭及有機樹脂合成時考量有機溶劑成本的問題，使原本的以有機溶劑製程合成的PU樹脂已紛紛朝向無環境汙染、減少有機溶劑成本的水溶性PU樹脂材料發展，故水溶性PU樹脂合成技術備受高科技產業重視，再加上工業製程與產品行銷著重環保經濟效益及工業安全衛生的要求下，應足以取代傳統有機溶劑型PU樹脂應用需求。有機壓克力樹脂(acrylic resin)具有高透明性、輕而強韌與加工性良好，再加上耐候性及電絕緣性均佳，在工業應用上範圍相當廣泛，目前被取用做電子絕緣材料、光學薄膜和液晶顯示器材料等，它是選用做合成透明有機/無機奈米複合材料的良好有機基材，期望能製成具高硬度與高耐熱性之奈米光學薄膜，朝符合高科技光電產業用途與多功能性奈米複合材料的方向研發。

高科技產業選用組裝材料組成或其合成製備方法的環保觀念提升，例如使用少量具有環保安全性溶劑製備而成的水溶性聚胺基甲酸酯(WPU)樹脂或其有機共聚合物成為產業應用的主流基材，直到2000年後，單純水溶性聚胺基甲酸酯樹脂的耐熱與機械性能已不敷光電高科技產業界使用要求，因此研究學者開始研發摻合如環氧樹脂、有機壓克力樹脂與聚對苯乙炔^[4](WPU/PPV)等有機基材或無機黏土^[5](WPU/clay)與奈米碳管^[6](WPU/carbon nanotube)等無機奈米補強材料合成水溶性聚胺基甲酸酯樹脂複合材料，藉此補強填加劑補足或增進原有機基材耐高溫、阻氣與防水等性質與物理機械性質，選用其它有機基材與水溶性聚胺基甲酸酯摻合之功能性有機複合物的研究上，如2006年S. M. Krishnan製備出水溶性聚胺基甲酸酯樹脂/環氧

樹脂(UPP/EAP)有機複合材料，能和金屬物質或建材表層有高度附著力與耐酸鹼化學藥物腐蝕的功能^[7]；2010年 S. H. Hsu 等人製備出水溶性聚胺基甲酸酯樹脂/銀奈米複合材料運用在生醫材料方面研究，討論生物穩定相容性及抗菌功能性^[8]。

面對近年來快速興起的光電高科技產業，所製備出來的有機/無機奈米複合材料是否符合光電高科技產業的基本需求，其中再深入探討項目包括複合材料的透光性、耐黃變、抗輻射及抗靜電是主要研發的方向，所以經由 2004 年 K. Ha 等學者提出添加無機金屬氧化物可以增加材料光電應用性能的補強，如銦錫氧化物(indium tin oxide；ITO)能夠降低材料表層的電阻值來達到抗靜電效果，一直是學術界和工業界積極探討的對象，但因銦錫氧化物具有部分毒性、價格昂貴和韌性不足等缺點，在產業應用上仍有些顧慮。除了銦錫氧化物外，可選用粉體狀無機金屬氧化物都可使複合材料達到理想抗靜電效果。因此規劃透光性、耐黃變、抗輻射與抗靜電是本論文探討的重點研究題材。

本研究實驗之目的是利用溶膠—凝膠法合成技術合成耐黃變及抗輻射等功能性 WPU/H12MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 有機/無機奈米複合材料，並逐一探討評估此新穎複合材料的各種性質且進行各項物性檢測分析，利用 FT-IR 光譜儀確認最佳組成配方用量並瞭解其化學反應官能基反應變化期望增強這些複合材料內部各組成份間網狀共價鍵結的穩定態化學結構以利複合材料耐熱性表現，隨後將複合材料利用 UV-Vis 光譜儀進行薄膜透光性分析、TGA 及 DSC 探討材料耐熱性質，同時藉由 SEM 來觀測不同組成配方合成後其無機微粒均勻分佈排列變化和微粒平均粒徑之數值，並且檢測其紫外光黃變指數、表面電阻值測定、硬度及附著力測試，再經過強輻射線穿透度測量看是否有抗輻射功能，綜合這些檢測實驗數據可評估這些複合材料在產業界應用價值，期望能夠被廣泛地應用在光電高科技產業和精密電子零組件設備材料。

貳、文獻回顧

一、奈米複合材料的基本性質及性能

由 20 世紀末期興起的奈米科技合成技術研究浪潮，經過十年來的研發應用已逐漸在各高科技領域上發展出商業化材料和理想應用在功能性微電子產品的組合材料，近年來，奈米科技在有機複合材料上的應用受到學術與產業界重視，不論是新型奈米微粒的界面鍵結功能、複合材料化性的改質或是在延伸工業應用研上，都有快速的進展，而奈米複合材料的問世，除了為新穎複合材料的合成提供新的研發契機之外，也為傳統有機複合材料的功能性或製程改良。

奈米複合材料在基本性能上具有一般複合材料所存有的共同點，但也有部分功能性上差異。例如綜合發揮各種組成成份優異特性的協同效應(cooperative effect)，這是其中任何一種純質材料都不具備的多種性能，奈米複合材料的這種協同效應非常顯著。此外可針對奈米複合材料的性能需求進行材料配方組成的設計及調整改良，如強化紫外光屏蔽作用時，可選用二氧化鈦；強調耐熱性時，可選用聚醯胺基體樹脂材料。可依使用者需要加工材料的模製成型形狀，避免多次或重複加工，如利用填充奈米材料方法。

二、矽氧烷偶合劑

一般研究上使用的偶合劑有鈦類偶合劑、矽氧烷偶合劑、鋯鋁類偶合劑和鉻鉻類偶合劑等，目前常用類別多屬前兩類，其中以矽氧烷偶合劑最適用熱固性樹脂有機／無機複合材料的合成。矽氧烷偶合劑可用於不同無機材料相界面的有機化改質，主要其可增進有機樹脂與無機補強劑相界面之間的化學鍵結。

三、溶膠—凝膠法

目前研究學者製備有機／無機奈米複合材料的方法中較為廣泛運用的複合材料化學反應合成技術，一般利用溶膠—凝膠法製備奈米複合材料的有利條件是純度高、組成均一分散性且反應溫度調控在 200°C 以下就可進行鍵結反應，反應製程簡單，不需要高真空系統也可以將奈米複合材料製成薄膜材料或特定型態之塊材，因此常被用來作為合成奈米複合材料之簡便實用性合成方法。在化學結構組成上，並非一般傳統複合材料內組成分子間彼此纏繞包埋的物理摻合，而是屬於組成分子官能基間的化學共價鍵結反應型式，不易造成各組成相的界面分離現象。

四、研究目標

本研究期望所合成有機／無機奈米複合材料能具有透明性、高硬度、耐磨性、透光性、耐黃變、抗輻射及抗靜電，且材料內部結構具有良好的化學網狀共價結構，能使複合材料具有良好耐熱性質，並且能夠被廣泛地應用在光電高科技產業和精密電子零組件設備材料。

參、實驗方法

一、實驗藥品

1. 水溶性聚胺基甲酸酯樹脂：WPU 樹脂
編號 SE5070，台灣三怡實業。
2. 有機壓克力單體：商品名 SR-399
分子量 524.51g/mole，台灣恆橋實業公司提供。
3. 硬化劑：簡稱 H₁₂MDI(1-Isocyanato-4-[(4-isocyanatocyclohexyl)methyl]cyclohexan)
分子量為 250.25g/mole，購自景明化工股份有限公司。
4. 矽氧烷偶合劑：簡稱 MSMA(3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate)
有機改質劑用，分子量為 248.18g/mole，購自景明化工股份有限公司。
5. 光起始劑：光起始劑 709
分子量為 279.15g/mole，台灣恆橋實業公司提供。
6. 無機金屬氧化物：WO₃ 粉體狀氧化鎢
分子量為 231.86g/mole 純度 99.9%，購自 Fluka 化學公司。

7. 溶劑：四氫呋喃，簡稱 THF

分子量為 72.11g/mole，購自景明化工股份有限公司。

二、實驗儀器

1. 傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier-transform infrared spectrometer, FT-IR)
廠商：Thermo Electron Corporation；型號：Nicolet 6700
2. 熱重量分析儀(thermogravimetric analyzer, TGA)
廠商：Perkin-Elmer；型號：Pyris 6 TGA
3. 紫外線可見光吸收光譜儀(UV-visible absorption spectrometer)
廠商：Varian；型號：Varian Cary 5000
4. 轉塗佈機
廠商：詠欣股份有限公司(YSC)；型號：PM490
5. 超絕緣儀
廠商：科協儀器股份有限公司；型號：SM-8200
6. 硬度測試
廠商：錦亮科技股份有限公司；型號：B-3084 T3 鉛筆硬度計
7. 微分掃描熱卡計(differential scanning calorimeter, DSC)
廠商：Perkin-Elmer；型號：Perkin-Elmer DSC-6
8. 厚度測試計
廠商：汝軒科技有限公司；型號：QuaNix450
9. 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)
廠商：Hitachi；型號：S-3000H
10. UV 光高壓汞燈
廠商：BLAK-RAY；型號：MODEL B 100AP
11. UV 光硬化乾燥機
廠商：光源公司；型號：GY181M，燈管光波波長 365nm，強度 860mW/cm²
12. 傳遞輻射度量儀
廠商：ATOMTEX；型號：AT1121

三、實驗步驟

SR-399/MSMA/WO₃ 複合物之縮合反應及自由基光聚合反應

1. 首先取 0.20g 矽氧烷偶合劑 MSMA 溶於 0.50g 有機溶劑 THF 中，並加入 pH 值為 4~5 的鹽酸水溶液 0.02 g，使反應系統於 65~70°C 下攪拌 45~60 分鐘以進行酸水解反應。
2. 酸水解後矽醇中間物，和 0.02~0.08g 之無機粉體 WO₃ 進行縮合反應，在 65~70°C 下繼續攪拌反應 15~30 分鐘，形成 MSMA/WO₃ 液狀之複合物。

3. 將 0.20~1.00g 的壓克力 SR-399 單體與 0.26g MSMA/WO₃ 複合物摻混均勻後，在 70~75°C 下攪拌進行縮合反應 0.5~1.0 小時，可得透明黏稠狀預聚物。
4. 加入 0.02g 光起始劑 709 後，將此溶液塗佈於光學玻璃上或倒少許至鋁盤中，以紫外光照射 0~45 分鐘，便可得透明固態 SR-399/MSMA/WO₃ 複合材料。

WPU/H₁₂MDI 複合物之製備

1. 取水溶性聚胺基甲酸酯預聚物 0.30g 與 0.02~0.06g 的 H₁₂MDI 改質劑進行脲酯化反應，整體反應系統控制在 65~70°C 攪拌反應 1.0 小時。

WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合材料之脲酯化縮合反應及自由基光聚合反應

1. 取 0.18~0.90g 不同配方用量的 WPU/H₁₂MDI 複合物與 1.06g 的 SR-399/MSMA/WO₃ 複合物進行脲酯化縮合共價反應，控制在 75~80°C 下攪拌反應 1.0~1.5 小時，複合物中的活性 OH 官能基與 NCO 官能基形成脲酯鍵官能基。
2. 將形成黏稠狀複合材料中間物溶液塗佈於光學玻璃上或倒少許至鋁盤中，密封於 UV 光硬化機以紫外光照射 45 分鐘，使之行自由基光聚合反應。
3. 最後將光聚合的材料放置烘箱以 150°C 加熱使溶劑揮發並乾燥後，便可得固態 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 奈米複合材料或其光學薄膜。

鑑定與分析

1. 高分子官能基鑑定

取少量複合物以 KBr 製成透明薄片，置於 FT-IR 光譜分析儀中掃描分析，掃描範圍從 4000 至 400cm⁻¹，掃描次數為 32 次/分鐘，解析度為 4cm⁻¹。以此方法由特定官能基之吸收峰加以鑑定是否順利合成複合材料。

2. 鉛筆硬度測試(CNS⁻¹0756)

試片處理方式為以旋轉塗佈法將試樣均勻塗覆於光學玻璃上，置於烘箱中加熱 150°C，以鉛筆硬度計對分段加熱硬化後的塗膜進行刮痕試驗。

3. 光穿透度測試

以紫外線可見光光譜儀進行薄膜穿透度測試，將製備好的奈米複合材料塗佈於光學玻璃上，置於光譜儀放置樣品之夾具中，掃描範圍從 800 至 300nm，掃描速度為 400nm/min，掃描間格為 1nm，測量波長相對於穿透率(%T)之變化，並取波長 370~760nm 之穿透率為樣品薄膜之可見光區光穿透度。

4. 附著力測試

利用附著力試驗刮刀，切割塗膜，由其切割傷痕，判定對基材附著性是否良好。試片處理方式為以旋轉塗佈法將試樣均勻塗覆光學玻璃上，割劃縱橫垂直之 11 條平行線，使割劃成 100 個 1 mm² 等大小之棋盤狀切痕。

評定點數	損傷狀態
10	每一條割痕，兩邊平滑且細，割痕之交叉點以及正方形每一方格內，無任何剝落現象。
8	切割之交叉點稍微剝落，正方形每一方格無剝落現象，而缺損部分之面積在總正方形面積之 5% 以內。
6	切割之兩側與交叉點有剝落，缺損部分之面積為總正方形面積之 5~15%。
4	切割所引起之剝落寬度較廣，缺損部分之面積為總正方形之面積的 15~35%。
2	由於切割所造成之剝落寬度較評定 4 點更廣。缺損部分之面積為總正方形面積之 35~65%。
0	剝落面積為總正方形面積之 65% 以上者。

5. 表面電阻值之測試(ASTM D-257)

將已製備好的薄膜成品，塗面朝上置於絕緣測試儀之電極上，依絕緣材料直流電阻或電導試驗標準方法，將電壓設定為 500V 充電六十秒後進行放電，調整測量範圍測定表面電阻值，藉以分析其是否合於抗靜電要求。

6. 耐黃變測試

使用 100W 高壓汞燈為輻照光源，發射波長為 365nm，樣品置於距輻照中心軸約 25cm 處，輻照強度為 8900 μ W/cm²。控制環境溫度為 40 \pm 2 $^{\circ}$ C，每 50 小時測定一次黃變指數(YI)值。本實驗是以紫外可見光光譜儀來進行薄膜穿透度測試，黃變指數(YI)是參照美國標準 ASTM D 1925 來測量。式中 T₄₂₀、T₅₈₀ 和 T₆₈₀ 分別是未經輻射的塗層 420、580 和 680nm 處的光穿透度，而 T'₄₂₀ 和 T'₆₈₀ 分別為輻照 t 時間後塗層在 420 和 680nm 的光穿透度。

$$YI \% = \frac{(T_{420} - T'_{420}) - (T_{680} - T'_{680})}{T_{580}} \times 100\%$$

7. TGA 熱重損失分析

取 5~8mg 置於樣品盤中，於 70mL/min 流量的氮氣下，以 10 $^{\circ}$ C/min 的升溫速率加熱至 750 $^{\circ}$ C，在加熱過程中利用 DTG 微分熱重法，計算出熱裂解溫度 T_d。

8. SEM 測試

將已製備好的塊材於真空環境下，在樣品鍍上黃金以增加導電性，水平放入真空室中進行觀察分析樣品的表面型態及奈米粒子的顆粒大小與分散情形。

肆、數據與討論

一、FT-IR 傅立葉轉換紅外線光譜分析儀檢測

1. MSMA 酸水解反應之 FT-IR 鑑定分析

圖 1-1 為 MSMA 酸水解反應之 IR 光譜圖。當加入適量 pH4~5 的鹽酸水溶液，加熱攪拌反應溫度為 65~70°C 進行酸水解反應，經過約 0.5 小時在 918.2cm⁻¹ 附近出現微小吸收峰，此為 Si-OH 官能基吸收峰，再經過反應 1.0 小時在 918.2cm⁻¹ 附近出現明顯的吸收峰，此吸收峰可判讀為 MSMA 經酸水解後所產生的矽醇中間物 Si-OH 官能基吸收峰；當酸水解反應持續進行至 45~60 分鐘後，活性 Si-OH 官能基間會經脫水縮合反應形成 Si-O-Si 鍵結，使得 Si-OH 官能基吸收峰反而逐漸減弱，並強化 Si-O-Si 官能基在 1000.0~1130.0cm⁻¹ 的吸收峰強度，但因為 MSMA 的 Si-O-CH₃ 官能基和 Si-O-Si 官能基的主要吸收峰部分重疊，導致 Si-O-Si 官能基吸收峰隨反應時間拉長而略有變長及變寬之趨勢。若再延長酸解反應時間可能會造成溶液中無機微粒平均粒徑增加，並且 Si-O-Si 官能基的形成也會相對減少 Si-OH 活性官能基有效進行正常偶合反應的鍵結數量，所以溶液的 pH 值越低及反應時間越長，皆會提高矽醇中間物縮合的反應速率和無機微粒體間的縮合團聚的不利反應。為維持較多活性 Si-OH 官能基以進行無機粉體 WO₃ 的親有機化改質反應，因此 MSMA 酸水解的最佳反應時間選為 45~60 分鐘。

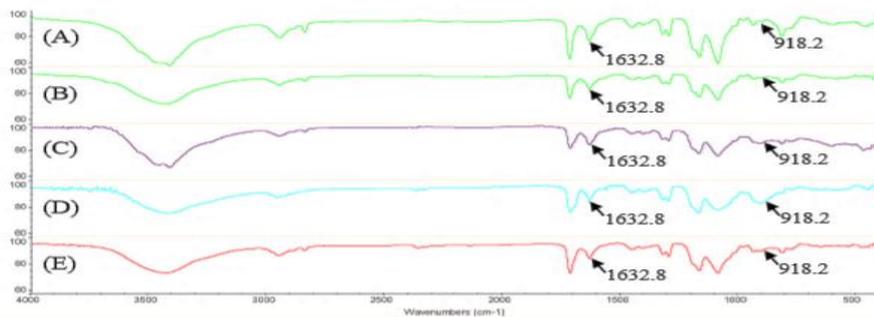


圖 1-1 MSMA 酸水解反應之 IR 光譜圖

註：1.反應溫度為 65~70°C；溶液 pH 值為 4~5

2.反應時間為(A)摻混未反應；(B) 30；(C) 45；(D) 60；(E) 75 分鐘

3.MSMA/WO₃ 複合物之 FT-IR 鑑定分析

接續找尋 MSMA 矽醇中間物和無機粉體 WO₃ 鍵結反應的最佳配方用量，依矽醇中間物吸收峰 918.2cm⁻¹ 強度來確認 MSMA 偶合劑 Si-OH 官能基和無機粉體 WO₃ 表面-OH 基是否進行脫水縮合，並確認它們較佳的反應當量。

由圖 1-2 得知無機粉體 WO₃ 摻合用量由 0.02g 增加至 0.08g 時，其 918.2cm⁻¹ 吸收峰有逐漸減弱的現象，這可確認添加的無機粉體 WO₃ 應有確實經化學共價鍵結至矽醇中間物上，本實驗因預留部分 MSMA 矽醇中間物上 Si-OH 官能基，故合成 MSMA/WO₃ 複合物其組成最佳配方用量比為 0.20/0.04~0.06 之間。

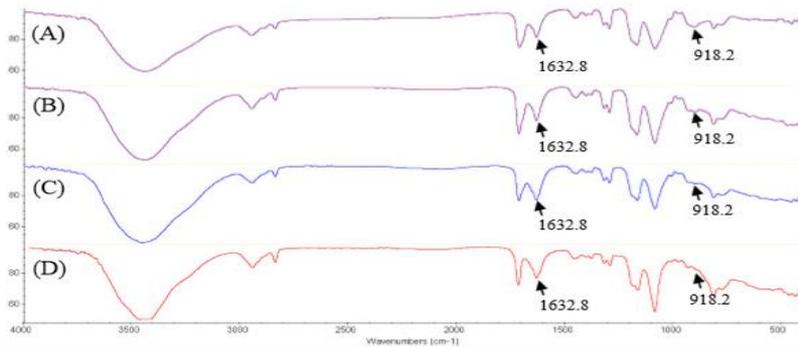


圖 1-2 MSMA 矽醇中間物與不同用量的無機粉體 WO_3 縮合反應之 IR 光譜圖

- 註：1. MSMA 用量為 0.20g；反應溫度為 65~70℃；反應 0.5 小時
2. 無機粉體 WO_3 用量為(A) 0.02；(B) 0.04；(C) 0.06；(D) 0.08g。
3. SR-399/MSMA/ WO_3 複合物自由基光聚合反應之 FT-IR 鑑定分析

依照不同配方的壓克力 SR-399 單體與 MSMA/ WO_3 複合物摻混後，將這些經縮合聚合反應後形成黏稠液體狀的 SR-399/MSMA/ WO_3 預聚物塗佈於光學玻璃表層或倒少許至鋁盤中行自由基光聚合反應，加入光起始劑 709 在 UV 光照射下，經 15~45 分鐘自由基光聚合反應，隨後進行 FT-IR 鑑定分析，實驗結果發現反應複合物分子內烯基 1632.8cm^{-1} 吸收峰已消失如圖 1-3 之結果，證明 SR-399/MSMA/ WO_3 複合物中分子內活性烯基已順利完成光聚合反應形成穩定化學共價鍵結。剩餘之 SR-399 單體再進行分子內網狀共價聚合反應，可形成高度網狀化學鍵複合材料，增進製成有機/無機奈米複合材料的機械硬度與其耐熱性質的提升。實驗結果 SR-399/MSMA/ WO_3 複合物在配方用量為 1.00/0.20/0.06 的條件進行自由基光聚合反應約 37.5~45.0 分鐘，此時烯基在 1632.8cm^{-1} 吸收峰已幾乎消失，所以猜測 SR-399/MSMA/ WO_3 複合物進行自由基光聚合反應最佳反應時間為 37.5~45.0 分鐘。

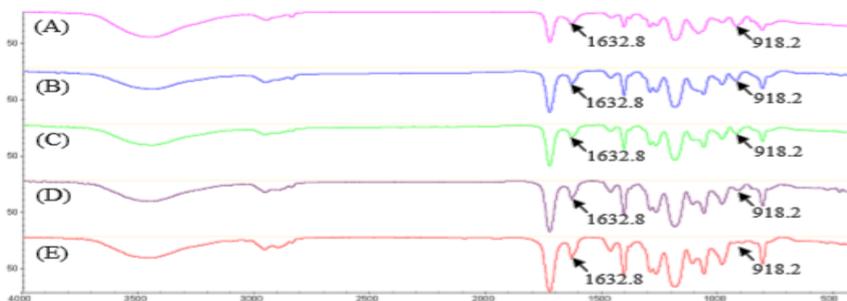


圖 1-3 SR-399/MSMA/ WO_3 複合物 IR 光譜圖

- 註：1. 反應溫度為 70~75℃，反應時間為 1.0 小時，溶液 pH 值為 4~5
2. MSMA/ WO_3 複合物配方用量為 0.20/0.06
3. 有機壓克力 SR-399 單體配方用量為(A) 0.20；(B) 0.40；(C) 0.60；(D) 0.80；(E) 1.00 g
4. WPU/ H_{12} MDI/SR-399/MSMA/ WO_3 複合物合成反應之 FT-IR 鑑定分析

取用配方為 0.80/0.20/0.06SR-399/MSMA/WO₃ 複合物與配方用量為 0.75/0.15 的 WPU/H₁₂MDI 複合物在反應溫度 75~80°C 下進行脲酯化共價反應，從圖 1-4 可觀察到活性-NCO 官能基在 2254.8cm⁻¹ 附近出現強吸收峰，且活性 Si-OH 官能基在 918.2cm⁻¹ 附近出現吸收峰，當進一步將反應時間拉長至 2.0 小時後，到活性-NCO 官能基和活性 Si-OH 官能基吸收峰則全然消失，可確定 Si-OH 官能基與 WPU/H₁₂MDI 複合物上活性-NCO 官能基已形成脲酯鍵共價鍵結，即表示在反應溫度 75~80°C 下行脲酯化縮合反應之最佳時間為 1.0~1.5 小時。

如果複合物整體中殘留少量未與水溶性聚胺基甲酸酯預聚物反應的 H₁₂MDI 改質劑，這些游離態 H₁₂MDI 可能會因鏈上的活性 NCO 官能基在加熱情況下繼續與水溶性聚胺基甲酸酯複合物主鏈含脛上的胺產生交聯反應，造成合成複合物網狀分子鏈間堆疊的二次吸引力有利其耐熱性質表現，故合成 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合材料且依複合材料之耐熱性 T_d 值確認最佳組成配方用量為 0.60/0.12/0.80/0.20/0.06~0.75/0.15/0.80/0.20/0.06。

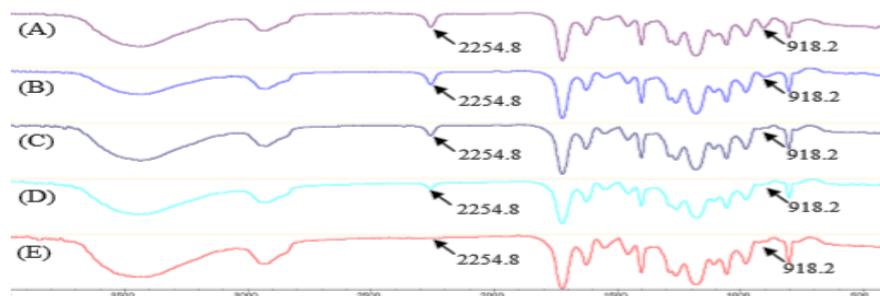


圖 1-4 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合物之 IR 光譜圖

註：1. WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合物配方為；0.75/0.15/0.80/0.20/0.06
2. 反應時間為(A) 0；(B) 0.5；(C) 1.0；(D) 1.5；(E) 2.0 小時；溫度為 75~80°C

二、複合材料之熱性質分析

1. SR-399/MSMA/WO₃ 複合物的 TGA 檢測分析

壓克力 SR-399 單體與 MSMA/WO₃ 複合物的組成配方為 0.20~1.00/0.20/0.06。結果得知純壓克力 SR-399 樹脂 T_d 值為 439.16°C，由圖 2-1 熱重量損失分析儀檢測得知編號 B1~B5 系列的 SR-399/MSMA/WO₃ 複合物其總體耐熱性分別為 448.36°C~461.07°C。隨著壓克力 SR-399 單體配方逐步提升，提高複合物分子鏈間網狀聚合反應的機會增加聚合物的平均分子量，實驗結果知 0.20~1.00g 壓克力 SR-399 單體與 0.26g MSMA/WO₃ 複合物合成 SR-399/MSMA/WO₃ 共聚物其 T_d 分別比純壓克力 SR-399 樹脂者上升 9.20~21.91°C。實驗得知壓克力 SR-399 單體與 MSMA/WO₃ 複合物配方用量比為 1.00/0.20/0.06 時，耐熱性 T_d 值高達 461.07°C，比起純的壓克力 SR-399 單體合成的有機壓克力樹脂者高 21.91°C。

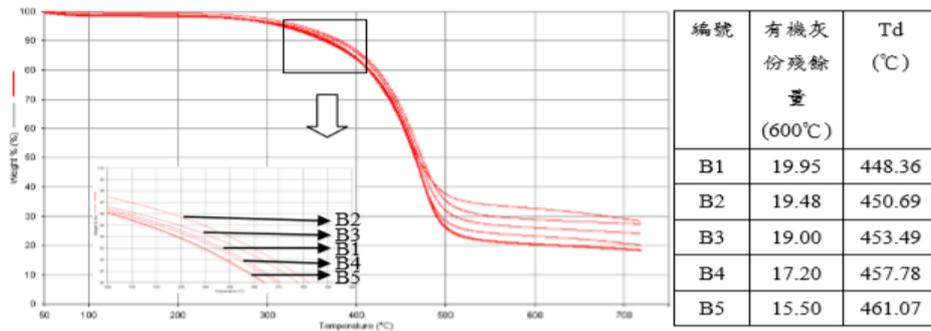


圖 2-1 不同配方之壓克力 SR-399 單體合成 SR-399/MSMA/WO₃ 複合物之 TGA 圖

註：1. MSMA/WO₃ 反應配方用量為 0.20/0.06

2. 壓克力 SR-399 單體反應配方用量為(B₁) 0.20；(B₂) 0.40；(B₃) 0.60；(B₄) 0.80；(B₅) 1.00 g

2. WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合材料的 TGA 檢測分析

用量為 0.15/0.03~0.75/0.15 的 WPU/H₁₂MDI 複合物，與 0.80/0.20/0.06 的 SR-399/MSMA/WO₃ 合成 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合材料，期望使複合物上含有活性-NCO 官能基與壓克力 SR-399 單體上活性-OH 官能基及 MSMA/WO₃ 複合物結構上的活性 Si-OH 或活性 W-OH 官能基進行脲酯化縮合反應，隨後反應的活性烯基在光起始劑 709 進行自由基光聚合以達到理想網狀共價化學結構，合成出 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 奈米複合材料。水溶性聚胺基甲酸酯樹脂的檢測 T_d 值為 352.53°C，而編號 D1~D5 複合材料 TGA 耐熱性檢測顯示(如圖 2-2 所示)，T_d 值較純水溶性聚胺基甲酸酯樹脂與純壓克力 SR-399 樹脂分別提升 166.54~182.65°C 與 79.91~96.62°C，較 SR-399/MSMA/WO₃ 複合材料之 T_d 值高約 74.11~86.82°C。

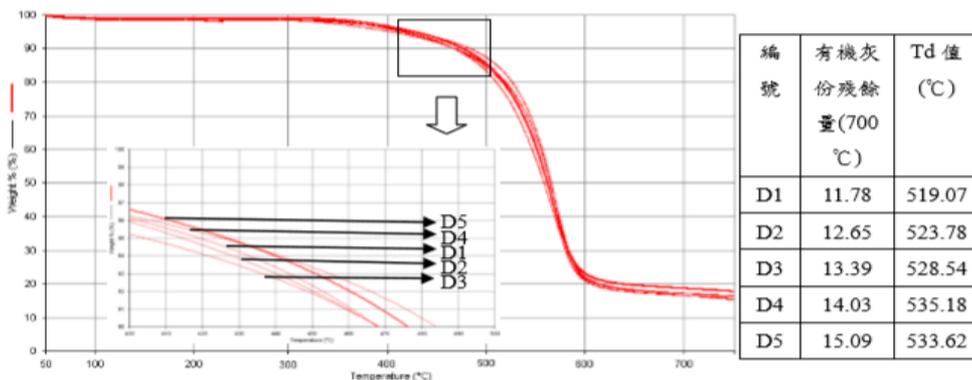


圖 2-2 不同用量之 WPU/H₁₂MDI 合成 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ TGA 圖

註：1. SR-399/MSMA/WO₃ 複合物配方用量比為 0.80/0.20/0.06

2. WPU/H₁₂MDI 配方用量比為(D₁) 0.15/0.03；(D₂) 0.30/0.06；(D₃) 0.45/0.09；(D₄) 0.60/0.12；(D₅) 0.75/0.15g

由表 1 可知，在高溫 700°C 之實際或有機灰份殘餘量隨著 WPU/H₁₂MDI 複合物用量提高而相對增加，可知雖然 WPU/H₁₂MDI 複合物添加量於整體複合材料中逐漸增加，無機灰份在理論份殘餘量的計算上應該是會減少，但經 700°C 高溫裂解反應後，觀察到實際灰份殘餘量反而會逐量遞增。這是複合材料內具網狀共價結構或有機聚合鏈分子間存在氫鍵等二次引力而緊密纏繞使有機組成不易碎裂而焦炭化，另外無機微粒均勻分散不具團聚結構，有利包埋有機灰份，且有機灰份在 700°C 以上高溫之下不會再有明顯的熱裂解而導致重量損失，使 TGA 下降曲線呈現相當趨近水平。在添加 WPU/H₁₂MDI 複合物後，有機灰份殘餘量增加之原因除了無機氧化物包埋有機焦炭灰份的貢獻之外，還有摻混 H₁₂MDI 改質劑後，使整體 WPU/H₁₂MDI 複合物有機相會緊密纏繞，達到有機灰份殘餘量提高的效果。

表 1 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合材料之 Td 值及灰份殘餘量

編號	WPU (g)	H ₁₂ MDI (g)	SR-399 (g)	MSMA (g)	WO ₃ (g)	理論殘 餘量 (wt%)	實際殘 餘量 (wt%)	有機灰 份殘餘 量(wt %)	Td 值 (°C)
A0	-	-	0.50	-	-	0	8.02	8.02	439.16
A1	0.30	-	-	-	-	0	6.20	6.20	352.53
B4	-	-	0.80	0.20	0.06	5.66	22.85	17.19	457.78
D1	0.15	0.03	0.80	0.20	0.06	4.84	16.62	11.78	519.07
D2	0.30	0.06	0.80	0.20	0.06	4.23	16.88	12.65	523.78
D3	0.45	0.09	0.80	0.20	0.06	3.75	17.14	13.39	528.54
D4	0.60	0.12	0.80	0.20	0.06	3.37	17.40	14.03	535.18
D5	0.75	0.15	0.80	0.20	0.06	3.06	18.96	15.90	533.62

3. 微差熱掃描卡計(DSC)圖譜分析

將塊狀之奈米複合材料細碎後，放入烘箱中以 150°C 加熱 20~24 小時，達到完全排除有機溶劑與副產物水。經檢測合成的奈米複合材發現在 55~200°C 緩慢加熱過程中，呈現熱焓量變化平穩並無明顯波峰轉折的玻璃轉換溫度(T_g)存在(如圖 2-3 所示)，表示本實驗合成之有機/無機奈米複合材料具有良好的網狀共價化學結構。並且所添加之 WPU/SR-399 與無機金屬氧化物 WO₃ 之間有很好的化學共價相容性，材料內部形成理想網狀共價鍵結結構，奈米無機微粒已經均勻分佈在 WPU/H₁₂MDI/SR-399 複合物內。以致於 55~200°C 範圍內玻璃轉換溫度不明顯，而且添加無機奈米微粒 WO₃ 會限制高分子鏈分子轉動或移動，延遲系統內熱量的傳遞，並隨著無機奈米微粒 WO₃ 的含量比例增加，阻隔熱量的傳遞現象也越明顯，材料熱穩定性也隨之提升。因此合成的有機/無機奈米複合材料不存在明顯無機微粒團聚，即材料內部沒有異相組成的相界面，因此檢測不出有其特殊之 T_g 值，另外這些複合材料高熱至 200°C 時仍呈化學安定性，有機組成並無明顯氧化放熱的快速下降現象。

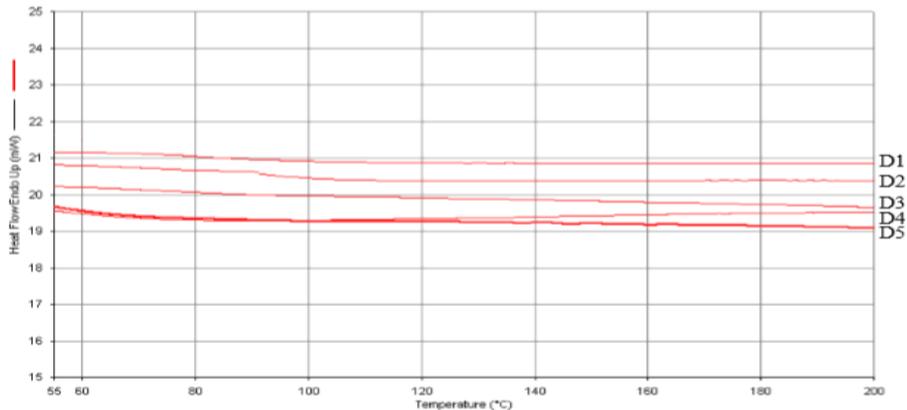


圖 2-3 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合材料的 DSC 圖

註：WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 配方用量為

(D1) 0.15/0.03/0.80/0.20/0.06；(D2) 0.30/0.06/0.80/0.20/0.06；(D3) 0.45/0.09/0.80/0.20/0.06；
(D4) 0.60/0.12/0.80/0.20/0.06；(D5) 0.75/0.15/0.80/0.20/0.06

三、複合材料 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 光學薄膜之表面電阻值

壓克力 SR-399 樹脂與純 WPU 樹脂之表面電阻值分別為 $4.29 \times 10^{13} \Omega/\text{cm}^2$ 與 $3.57 \times 10^{11} \Omega/\text{cm}^2$ 。表 2 顯示出編號 A2~A7 者為添加 0.02~0.10g 之 H₁₂MDI 改質劑於 0.30g 聚胺基甲酸酯預聚物內合成 WPU/H₁₂MDI 的脲酯化反應中。編號 A7 者將 H₁₂MDI 改質劑用量提升至 0.10g 行脲酯化反應後，測得表面電阻值為 $7.35 \times 10^{10} \Omega/\text{cm}^2$ ，其抗靜電性質表現與添加 0.06g H₁₂MDI 改質劑之編號 A5 者差距不遠，對整體複合材料在抗靜電功能上助益不大，仍未達本研究期望之複合材料抗靜電功能效果，因此需再摻混無機金屬氧化物 WO₃，藉以在材料內部進一步提升抗靜電功能。

編號 C1~C6 為 0.02~0.12g 不同用量的金屬氧化物 WO₃ 合成 SR-399/MSMA/WO₃ 複合物。D1~D5 為調配 0.18~0.90g 配方為 0.15/0.03~0.75/0.15 的 WPU/H₁₂MDI 摻混至 1.06g 配方為 0.80/0.20/0.06 的 SR-399/MSMA/WO₃ 複合物中，合成 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合材料，編號 D1~D5 複合材料表面電阻值為 $9.52 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2 \sim 3.71 \times 10^{10} \Omega/\text{cm}^2$ ，皆已達到光電抗靜電理想範圍之內。推測 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 光學薄膜材料的抗靜電性能提升原因為親有機化改質後 WO₃ 無機微粒在有機基材中可形成部分導電通路，如此可使材料表面瞬間累積的電荷快速消散，防止薄膜表面的靜電荷累積，達到理想複合材料抗靜電效果。並由於複合材料中無機金屬氧化物微粒是以奈米微粒形式呈現，以 MSMA 矽氧烷偶合劑改質可使無機金屬氧化物與有機基材之共價鍵結反應更趨完整且能均勻分散。

若將編號 D5 之 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合材料之光學薄膜置 105°C 烘箱除水乾燥 20~30 分鐘後，取出置於乾燥器內降溫並立即測其表面電阻值如編號 D6 者為 $1.32 \times 10^{10} \Omega/\text{cm}^2$ 。同樣地若將此光學薄膜置於飽和水氣環境中 20~30 分鐘後，再測其表面電阻值如編號 D7 者所示降至 $9.77 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ ，證實在潮濕環境下材料表層水膜層有相當抗靜電性能的幫

助。另外將此光學薄膜在 150°C 烘箱受熱 24 小時後，取出自然冷卻至常溫再測其表面電阻值為編號 D8 者所示 $9.95 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ ，結果顯示添加無機氧化物 WO₃ 的複合材料在受熱至 150°C 後 24 小時仍維持有抗靜電效能。

表 2 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 光學薄膜之表面電阻值比較

編號	WPU (g)	H ₁₂ MDI (g)	SR-399 (g)	MSMA (g)	WO ₃ (g)	無機 WO ₃ 含 量(%)	表面電 阻值 (Ω/cm^2)	相對導電率
A0	-	-	0.80	-	-	-	4.29×10^{13}	1.00
A1	0.30	-	-	-	-	-	3.57×10^{11}	1.20×10^2
C1	-	-	0.80	0.20	0.02	1.96	3.24×10^{12}	1.32×10^1
C2	-	-	0.80	0.20	0.04	3.84	1.59×10^{12}	2.69×10^1
C3	-	-	0.80	0.20	0.06	5.66	5.21×10^{11}	8.23×10^1
C4	-	-	0.80	0.20	0.08	7.40	4.98×10^{11}	8.61×10^1
C5	-	-	0.80	0.20	0.10	9.09	3.75×10^{11}	1.14×10^2
C6	-	-	0.80	0.20	0.12	10.71	3.61×10^{11}	1.19×10^2
D1	0.15	0.03	0.80	0.20	0.06	4.84	3.71×10^{10}	1.16×10^3
D2	0.30	0.06	0.80	0.20	0.06	4.23	3.10×10^{10}	1.38×10^3
D3	0.45	0.09	0.80	0.20	0.06	3.75	2.65×10^{10}	1.62×10^3
D4	0.60	0.12	0.80	0.20	0.06	3.37	1.40×10^{10}	3.04×10^3
D5	0.75	0.15	0.80	0.20	0.06	3.06	9.52×10^9	4.51×10^3
D6	0.75	0.15	0.80	0.20	0.06	3.06	1.32×10^{10}	3.25×10^3
D7	0.75	0.15	0.80	0.20	0.06	3.06	9.77×10^9	4.39×10^3
D8	0.75	0.15	0.80	0.20	0.06	3.06	9.95×10^9	4.31×10^3

註：1.D6 為 D5 置於 105°C 烘箱 20~30 分鐘後立即檢測之數值。

2.D7 為 D6 置於飽和水氣環境中 12~24 小時後檢測之數值。

3.D8 為 D5 置於 150°C 烘箱 24 小時後自然冷卻檢測之數值。

四、WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 光學薄膜之 UV-Vis 透光率分析

將不同組成配方的 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合物塗佈於光學玻璃上並放入 150°C 之烘箱進行高溫乾燥硬化後，形成光學薄膜置於紫外線可見光光譜儀檢測，掃描光區範圍為波長 800 至 300nm 之間，掃描速度為 600nm/min，掃描間格為 1nm，測量時變動波長相對於光穿透率(%T)之變化結果。若待測光學薄膜為 1.5~2.5 μm 標準厚度時的光穿透率高於 85% 時，在此光區範圍內應為理想高科技工業用光學薄膜的最佳選擇。

由圖 3-1 可觀察合成之複合材料在可見光範圍內仍有保有 85% 以上的光穿透度，即使添加金屬氧化物提升至總體含量的 3.06%，光學薄膜的光穿透度卻仍有 85%，即摻混金屬氧化物 WO₃ 在可見光區並無明顯吸光特性。在 300~370nm 的紫外光光區範圍所製備的有機/無機奈米複合材料穿透度皆降至 65% 以下，可知其有紫外光遮蔽特性，原因為本實驗所使用金屬氧化物 WO₃ 具有紫外光吸光效應，使紫外光區穿透度明顯減少。

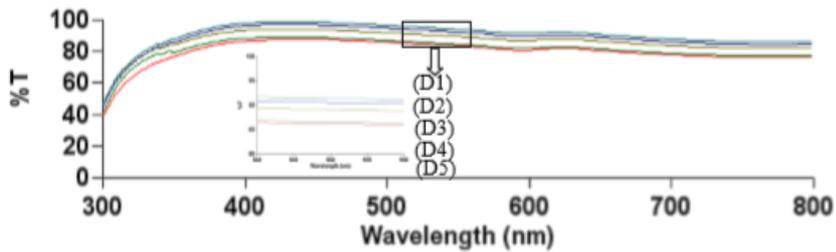


圖 3-1 不同組成配方 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合物 UV-VIS 光譜圖

註：WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 配方用量為

(D1) 0.15/0.03/0.80/0.20/0.06；(D2) 0.30/0.06/0.80/0.20/0.06；(D3) 0.45/0.09/0.80/0.20/0.06；

(D4) 0.60/0.12/0.80/0.20/0.06；(D5) 0.75/0.15/0.80/0.20/0.06

五、光學薄膜之鉛筆硬度和附著力測定

將不同用量 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合物製備成厚度 1.5~2.5 μm 光學薄膜後，對此光學薄膜做硬度及附著力的測試。鉛筆硬度檢測^[9, 10]符合高科技工業應用之硬度需求要大於 H 者，本實驗所製備奈米光學薄膜之厚度維持在檢測規格厚度為 1.5~2.5 μm 者的硬度皆大於 6H 以上，符合高科技光電工業應用需求。由表 3 為不同組成配方用量合成 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 奈米複合材料附著力及鉛筆硬度之檢測結果。

工業 WPU 樹脂之機械強度不足，但藉著摻混 H₁₂MDI 改質劑後，編號 A2~A7 在附著力和鉛筆硬度上有明顯的提升。實驗結果顯示，編號 C1~C6 當無機 WO₃ 含量由 1.96wt% 以上時，此光學薄膜硬度高達 7H。在合成有機/無機奈米複合材料時，所添加無機金屬 WO₃ 微粒經矽氧烷偶合劑 MSMA 親有機化改質後皆能均勻分散在有機壓克力 SR-399 基材內，使親有機化改質後的無機複合物與有機基材形成穩定態網狀化學鍵結構而增強複合材料的硬度。

合成 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 奈米複合材料之編號 D1~D5 可觀察出在附著力及鉛筆硬度上皆提升 9 與 8H，原因為 WPU/H₁₂MDI 複合物結構上之活性-NCO 官能基與 SR-399/MSMA/WO₃ 複合物上的活性 Si-OH 官能基形成更穩固的脲酯鍵鍵結，使其複合材料具備更佳網狀化學共價結構，再次增進附著力與硬度的機械性能。所以本研究製備之 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 光學薄膜硬度皆在 6H 以上，符合一般高科技光電產業應用薄膜硬度要求為 H 以上的規格。

表 3 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合材料之附著力與鉛筆硬度

編號	WPU (g)	H ₁₂ MDI (g)	SR-399 (g)	MSMA (g)	WO ₃ (g)	無機 WO ₃ 含 量(%)	附著力	鉛筆硬度
A0	-	-	0.80	-	-	-	5	6H
A1	0.30		-	-	-	-	2	3H
A2	0.30	0.02	-	-	-	-	6	6H
A3	0.30	0.03	-	-	-	-	6	6H
A4	0.30	0.04	-	-	-	-	7	6H
A5	0.30	0.06	-	-	-	-	7	6H
A6	0.30	0.08	-	-	-	-	6	7H
A7	0.30	0.10	-	-	-	-	5	6H
C1	-	-	0.80	0.20	0.02	1.96	6	7H
C2	-	-	0.80	0.20	0.04	3.84	7	7H
C3	-	-	0.80	0.20	0.06	5.66	8	7H
C4	-	-	0.80	0.20	0.08	7.40	8	7H
C5	-	-	0.80	0.20	0.10	9.09	8	7H
C6	-	-	0.80	0.20	0.12	10.71	8	7H
D1	0.15	0.03	0.80	0.20	0.06	4.84	9	8H
D2	0.30	0.06	0.80	0.20	0.06	4.23	9	8H
D3	0.45	0.09	0.80	0.20	0.06	3.75	9	8H
D4	0.60	0.12	0.80	0.20	0.06	3.37	9	8H
D5	0.75	0.15	0.80	0.20	0.06	3.06	9	8H

六、WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 光學薄膜之抗輻射檢測

本文所添加的無機金屬氧化物 WO₃ 中含有一定比例之鎢元素，期望藉由輻射檢測儀來判別其無機金屬氧化物 WO₃ 的添加對於所製備之有機／無機奈米光學薄膜有著輻射屏蔽之功能。本實驗選用之 Ba₁₃₃ 與 Cs₁₃₇ 二者為科學及工業常用之放射線物種，皆有可能造成人體健康危害。

環境背景值因受到大氣中氬氣影響，其數值在 $2.5 \times 10^{-7} \mu\text{Sv/h}$ 上下跳動，Ba₁₃₃ 與 Cs₁₃₇ 之輻射值分別為 $6.3 \times 10^{-7} \mu\text{Sv/h}$ 與 $8.6 \times 10^{-7} \mu\text{Sv/h}$ ，在未經塗佈之空白光學玻璃與塗佈純有機基材 WPU 在檢測後發現輻射源可完全穿透，並無輻射屏蔽之效能，在逐漸增加塗佈的 WO₃ 含量後，在輻射屏蔽檢測上發現隨著 WO₃ 含量的遞增，輻射值隨著下降。

在屏蔽 Ba₁₃₃ 輻射源上，塗佈 WO₃ 含量為 18.87wt% 光學薄膜平均厚度為 2.0 μm 能使得輻射值下降 $6.0 \times 10^{-8} \mu\text{Sv/h}$ 。而在屏蔽 Cs₁₃₇ 輻射源上，也能使其輻射值下降 $7.0 \times 10^{-8} \mu\text{Sv/h}$ 。由表 4 得知 WO₃ 含量越多，遮蔽效率也越好，經過此輻射測量，可確定所添加之無機金屬氧化物 WO₃ 也能提供小部分抗輻射之功能，此輻射屏蔽功能讓本文所製備之光學薄膜在光電高科技產業上的應用性更加廣泛。

表 4 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 光學薄膜之抗輻射測量值

	Ba133	遮蔽效率 (%)	Cs137	遮蔽效率 (%)
輻射源	6.3×10^{-7}	0	8.6×10^{-7}	0
空白光學玻璃	6.3×10^{-7}	0	8.6×10^{-7}	0
純 WPU	6.3×10^{-7}	0	8.6×10^{-7}	0
0.01g WO ₃ (0.58wt%)	6.3×10^{-7}	0	8.6×10^{-7}	0
0.03g WO ₃ (1.71wt%)	6.2×10^{-7}	1.5×10^{-2}	8.5×10^{-7}	1.1×10^{-2}
0.05g WO ₃ (2.82wt%)	6.1×10^{-7}	3.2×10^{-2}	8.4×10^{-7}	2.3×10^{-2}
0.10g WO ₃ (5.49wt%)	6.0×10^{-7}	4.8×10^{-2}	8.4×10^{-7}	2.3×10^{-2}
0.15g WO ₃ (8.02wt%)	5.9×10^{-7}	6.3×10^{-2}	8.2×10^{-7}	4.7×10^{-2}
0.20g WO ₃ (10.42wt%)	5.8×10^{-7}	7.9×10^{-2}	8.1×10^{-7}	5.8×10^{-2}
0.25g WO ₃ (12.69wt%)	5.8×10^{-7}	7.9×10^{-2}	8.0×10^{-7}	6.9×10^{-2}
0.30g WO ₃ (14.85wt%)	5.8×10^{-7}	7.9×10^{-2}	8.0×10^{-7}	6.9×10^{-2}
0.35g WO ₃ (16.91wt%)	5.7×10^{-7}	9.5×10^{-2}	7.9×10^{-7}	8.1×10^{-2}
0.40g WO ₃ (18.87 wt%)	5.7×10^{-7}	9.5×10^{-2}	7.9×10^{-7}	8.1×10^{-2}

註：1.WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA 用量為 0.60/0.12/0.80/0.20；2.單位為 μ Sv/h；

3.環境背景值為 2.5×10^{-7} μ Sv/h；4.光學薄膜平均厚度為 2.0 μ m

七、光學薄膜之表面型態學分析

以掃描式電子顯微鏡(SEM)探討 WO₃ 有機改質之 MSMA/WO₃ 是否均勻分散於 WPU/H₁₂MDI/SR-399 複合物內及其微粒平均尺寸大小。實驗結果如圖 4-1~4-3 所示。

在與有機基材 WPU 比較發現添加無機 WO₃ 微粒至整體用量為 4.84wt% 後並無明顯團聚現象產生且薄膜表面並無發現孔洞或裂痕等缺陷結構，表示添加的無機 WO₃ 微粒能均勻分散在有機基材中，平均粒徑大小為 60~80nm，這證明經偶合劑 MSMA 有機化改質的 WO₃ 能和有機基材形成良好的鍵結與分散性。

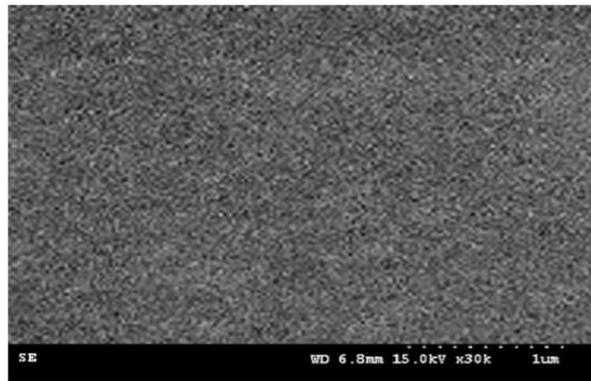


圖 4-1 純水溶性聚胺基甲酸酯樹脂之 SEM 圖

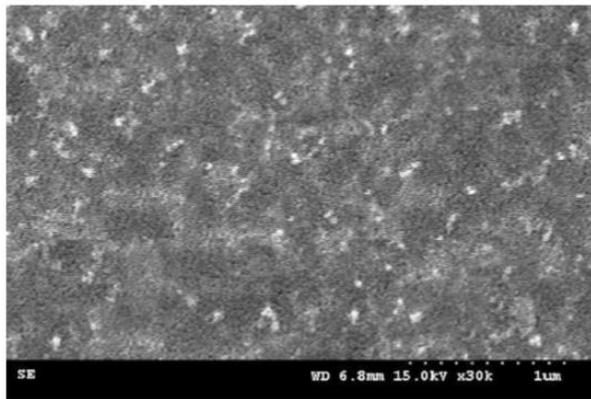


圖 4-2 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合材料之 SEM 圖

註：無機 WO₃ 微粒含量為 3.06wt%

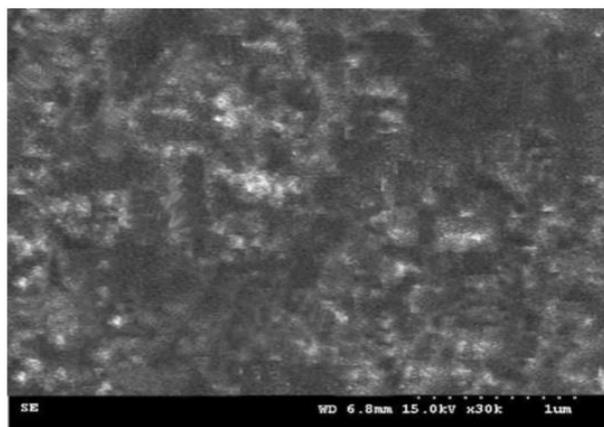


圖 4-3 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 複合材料之 SEM 圖

註：無機 WO₃ 微粒含量為 4.84wt%

八、光學薄膜之耐黃變性質測定

本實驗是以紫外線可見光光譜儀來進行光學薄膜穿透度測試，當紫外光光固化材料在硬化的過程中，易受到光化學反應而產生黃化的現象，我們將這些光學薄膜進行黃變指數(YI%；Yellowness Index)的檢測^[11]，其 YI 值計算公式如下：

$$YI \% = \frac{(T_{420} - T'_{420}) - (T_{680} - T'_{680})}{T_{580}} \times 100\%$$

註：式中 T₄₂₀、T₅₈₀ 和 T₆₈₀ 分別是原先未經輻射的塗層在 420、580 和 680nm 處的光穿透度，而 T'₄₂₀ 是和 T'₆₈₀ 分別為紫外或陽光輻射照射 t 時間後塗層在 420 和 680nm 的光穿透度。

在 100W 高壓汞燈光區(350~370nm)輻射照射下，不含苯環的複合材料之黃變指數(YI 值)增長明顯小於含苯環的複合材料，因為聚合物化學結構有芳香環構造，容易吸收 UV 光而進行自由基光化學反應。依金屬氧化物 WO₃ 組成配方用量的無機總含量 3.06~4.84wt%，觀測其對紫外光照射後薄膜黃化的防護效果。

圖 5-1 表示添加金屬氧化物 WO₃，受紫外光照射黃變指數值會減弱，而在紫外光區吸收度則會增加，因為 WO₃ 吸收紫外光區段的波長，降低有機基材受到紫外光的影響，故添加無機微粒 WO₃ 可有效降低其黃變指數。本實驗合成之 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 耐黃變奈米複合材料如圖可以觀察得知 D₄ 添加無機 WO₃ 含量 3.37 wt%，當在紫外光輻射照射 500 小時下光學薄膜之 YI 值為 0.51%，其 YI 值變化量最小曲線較為平坦，符合高科技產業對光學薄膜之要求。

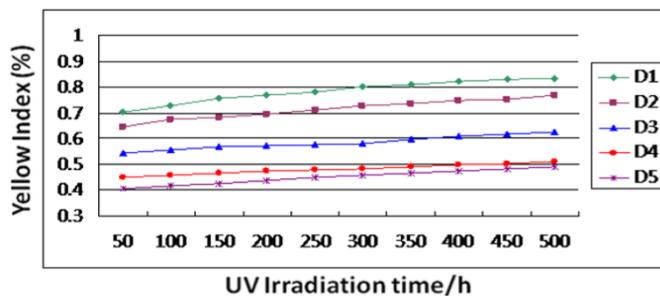


圖 5-1 WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 光學薄膜之 YI 圖

註：WPU/H₁₂MDI/SR-399/MSMA/WO₃ 配方用量為

(D1) 0.15/0.03/0.80/0.20/0.06；(D2) 0.30/0.06/0.80/0.20/0.06；(D3) 0.45/0.09/0.80/0.20/0.06；

(D4) 0.60/0.12/0.80/0.20/0.06；(D5) 0.75/0.15/0.80/0.20/0.06

伍、結論

本研究選用水溶性聚胺基甲酸酯預聚物與有機壓克力 SR-399 單體作為主體合成耐熱性有

機／無機奈米複合材料，並利用矽氧烷偶合劑 MSMA 將無機氧化物 WO₃ 進行親有機化改質，增進與高分子之間的鍵結相容性。此外添加 H₁₂MDI 改質劑與無機金屬氧化物 WO₃ 可使製備之奈米複合材料熱裂解溫度提升至 535.18°C，相較於純 WPU 樹脂與有機壓克力 SR-399 樹脂分別最多可提升約 182.65°C 與 96.02°C，且並無明顯的玻璃轉換溫度存在，顯示製備之複合材料具有良好的熱穩定性質。

藉由表面電阻儀測試分析得知，在添加無機金屬氧化物 WO₃ 後，抗靜電性質有明顯的提升，當添加的無機金屬氧化物 WO₃ 配方用量為整體的 3.06% 時，其光學薄膜的表面電阻值下降至 $9.52 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ ，將此光學薄膜放置於 150°C 高溫烘箱 24 小時後再進行檢測，其表面電阻值為 $9.95 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ ，表示製備的光學薄膜在高溫後仍可保持相當優異的抗靜電性質。光學薄膜硬度提升至 8H；附著力提升至 9H。且 UV-vis 光譜顯示具有高度透明性，在添加 4.84% 的 WO₃ 其光穿透度均可達到 85.0% 以上，且黃變指數(YI)小於 1.0%，符合光電高科技工業之需求。另外，光學薄膜在屏蔽 Ba₁₃₃ 與 Cs₁₃₇ 輻射源時，能分別降低其輻射值約 $6.0 \times 10^{-8} \mu\text{Sv/h}$ 及 $7.0 \times 10^{-8} \mu\text{Sv/h}$ ，表示此光學薄膜具小部分輻射屏蔽之效果。最後由掃描式電子顯微鏡分析光學薄膜的微粒粒徑可知無機金屬氧化物 WO₃ 含量為 3.06~4.84wt% 的奈米光學薄膜其平均粒徑大小約 55~80nm，無機 WO₃ 微粒能均勻分佈於有機基材中，並無團聚之現象，符合奈米級複合材料的條件。

參考文獻

- [1] A. P. Gupta and V. Kumar, *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 10, pp. 4053-4074, 2007.
- [2] 李宜潔，國立高雄師範大學化學研究所碩士論文，2010。
- [3] S. A. Madbouly and J. U. Otaigbe, *Progress in Polymer Science*, vol. 34, no. 12, pp. 1283-1332, 2009.
- [4] H. -L. Wang, C. -M. Fu, A. Gopalan, and T. -C. Wen, *Thin Solid Films*, vol. 466, no. 1, pp. 197-203, 2004.
- [5] H. -T. Lee and L. -H. Lin, *Macromolecules*, vol. 39, no. 18, pp. 6133-6141, 2006.
- [6] H. -C. Kuan, C. -C. M. Ma, W. -P. Chang, S. -M. Yuen, H. -H. Wu, and T. -M. Lee, *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 11-12, pp. 1703-1710, 2005.
- [7] S. Krishnan, *Progress in Organic Coatings*, vol. 57, no. 4, pp. 383-391, 2006.
- [8] S. -h. Hsu, H. -J. Tseng, and Y. -C. Lin, *Biomaterials*, vol. 31, no. 26, pp. 6796-6808, 2010.
- [9] Y. Chen-Yang, Y. Lee, Y. Chen, and J. Wu, *Polymer*, vol. 48, no. 10, pp. 2969-2979, 2007.
- [10] A. Samakande, P. C. Hartmann, V. Cloete, and R. D. Sanderson, *Polymer*, vol. 48, no. 6, pp. 1490-1499, 2007.
- [11] T. Wan, J. Lin, X. Li, and W. Xiao, *Polymer bulletin*, vol. 59, no. 6, pp. 749-758, 2008.

附註

圖 1-1~1-4 為合成之複合材料定性鑑定圖

圖 2-1~2-3 為合成之複合材料熱穩定性圖

圖 3-1 為 UV-visible 透光性圖

圖 4-1~4-3 為 SEM 材料表面型態圖

圖 5-1 為光學薄膜耐黃變圖