

淡江大學化學工程與材料工程學系碩士班

碩士論文

指導教授：張正良 博士

聚胺基甲酸酯/二氧化鈦抗紫外線奈米混成材料之製備

**Preparation of Polyurethane/Titania Nanocomposites for
UV-Shielding Application**

研究生：唐廉斌 撰

中華民國 94 年 07 月

致謝

經過了兩年研究所的日子，終於到了畢業的時候了。在這兩年裡經歷了許多次實驗失敗，熬了無數個大夜班，但如今終究嚐到了成功的果實。淡江研究所的日子使我學會了獨立判斷解決問題、搜尋資料、與縝密思考的能力，特別感謝張正良老師一路上不停的督促與鼓勵我，不但教導了我作研究的技巧與態度，更重要是使我學會待人處世與正確的人生觀。此外也特別感謝張朝欽、余宣賦、陳慶鐘諸位老師的細心指導，使我實驗每遇到難題時都能順利解決。

在實驗室的日子，很開心能與許多的學長姐和學弟妹共同相處生活，大家融洽的相處使我在研究的過程中並不覺得孤單，每天都充滿了歡笑與喜悅，特別要感謝誌民學長熱心的幫忙，使我實驗能更順利進行。還要感謝志剛、作沛、淑惠、旭賢、逢璽、政裕、俊良、裕榮、淑媛、建仰諸位學長姐和同學的指導與建議。此外雅菱、瑋力、思豪這些可愛的學弟妹們，每天為實驗室帶來的歡笑，也是我實驗順利進行的一大動力。

最後要將這本論文獻給我最深愛的父母親，因為他們的辛勞與支持，使我能順利完成每一個求學階段，如今終於能取得碩士學位，在此要向父母親說聲“謝謝你們，你們辛苦了”。

論文名稱：聚胺基甲酸酯/二氧化鈦抗紫外線奈米混成材料之製備

頁數：133

關鍵詞：有機/無機混成材料；紫外光遮蔽薄膜；配位化合物；二氧化鈦

校系(所)組別：淡江大學化學工程與材料工程學系 碩士班

畢業時間及提要別：93 學年度第 2 學期碩士學位論文提要

研究生：唐廉斌

指導教授：張正良 教授

論文提要內容：

本研究利用溶膠-凝膠法製備聚胺基甲酸酯/二氧化鈦抗紫外線奈米混成材料，藉由添加鈦螯合物的方式改善一般抗紫外線薄膜吸收範圍狹窄、吸收效果不佳、高光催化能力及嚴重的光干擾等問題。為改善二氧化鈦的分散性與增加添加量，本研究合成側鏈具有 OH 官能基的聚胺基甲酸酯高分子，並加入偶合劑使其一端與聚胺基甲酸酯的 OH 官能基反應，另一端與螯合物反應，使得有機高分子與無機螯合物之間能形成化學鍵結，增加無機物的分散性與添加量。

本研究探討不同螯合劑對螯合物水解穩定度、紫外光吸收強度的影響，並以 AcEA 系統進行混成材料的製作。利用 GPC 及滴定方法測量聚胺基甲酸酯的分子量與 OH 價；FT-IR 檢測螯合劑與鈦金屬配位過程中的官能基變化；SEM 觀察混成材料微相結構，了解奈米級二氧化鈦顆粒的分佈情形；TGA 了解材料的熱穩定性。另外，亦將材料進行 UV-Visible 與薄膜厚度折射率檢測儀等光學性質分析，了解材料的可見光透光性、折射率、阿貝數、抗紫外線強度等光學性質。

不同螯合系統的水解穩定度為 $\text{TDiPA} > \text{TAcAc} > \text{TAcMC} > \text{TAcEA} > \text{TDEA} > \text{TAA} > \text{TA}$ ，紫外光吸收強度為 $\text{TAcMC} > \text{TAcEA} > \text{TAcAc} > \text{TAA} > \text{TA} > \text{TDiPA} > \text{TDEA}$ 。由 UV-Visible 曲線得知以 AcEA 系統製作之混成材料具有大範圍、高強度紫外光吸收。無機添加量 20wt%、膜厚 5 μm 即可 100% 遮蔽紫外光且具有優良的透光性，可達 95% 以上；由 SEM 影像看出，偶合劑添加有助於有機與無機兩相間的相容性，使無機添加量能夠提升至 50wt%。由薄膜厚度折射率檢測儀得知材料折射率為 1.68 與玻璃基材相差不大可有效降低鏡面反射光。

Title of Thesis :

Total pages : 133

Preparation of Polyurethane/Titania Nanocomposites for UV-Shielding Application

Keywords : organic/inorganic hybrids;UV-Shielding;coordination compound;tiania

Name of Institute : Department of Chemical and Materials Engineering , Tamkang University

Graduate date : July, 2005

Degree conferred : Master

Name of student : Lien-Pin Tang

Advisor : Dr. Cheng-Liang Chang

唐廉斌

張正良

Abstract :

In this investigation, sol-gel method was employed to synthesis the polyurethane/titania nanocomposites and the chelating agents were added to resolve the drawbacks of the UV-shielding film nowadays such as poor and limited range of UV absorption, photodegradation problem and light interference effect. PU with hydroxyl side chains was synthesized to incorporate the coupling agent in order to enhance the dispersion of titania in the polymer matrix.

The hydrolysis stability and ultraviolet absorption of the titania chelated with different chelating agent were investigated. The experimental results showed that the hydrolysis ability decreased in the order TDiPA > TAcAc > TAcMC > TAcEA > TDEA > TAA > TA and the UV-shielding ability decreased in the order TAcMC > TAcEA > TAcAc > TAA > TA > TDiPA > TDEA. The hybrid system with AcEA as chelating agent was chosen in further studies. GPC was employed in determining the average molecular weight of polyurethane synthesized. FT-IR was used to investigate the evolution of chemical bonds between chelating agent and titanium. The morphology of hybrid materials was observed by FESEM. The degradation temperature was measured by TGA. UV-visible and HMT optics reflectance-transmittance testing system were used to evaluate the transmittance, reflect index, Abbe number and UV-shielding ability of hybrid materials.

The AcEA chelated hybrid materials do perform high and broad UV absorption observed in the experimental results, the thicker the film the higher the UV-shielding performance. With the film thickness 5 μ m and titania 20 wt%, ultraviolet can be cut off perfectly and the transmittance of the visible light is over 95 %. By adding 5 wt% of coupling agent, 50 wt% of titania can be incorporated in the PU matrix designed. The light interference effect would be low because the maximum reflect index of the hybrid materials is 1.68 which is close to that of the glass substrate.

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
總目錄	III
表目錄	VI
圖目錄	VII

第一章 緒論

1.1 前言	1
1.2 實驗目的與方法	4

第二章 文獻回顧

2.1 溶膠－凝膠法理論	5
2.2 聚胺基甲酸酯簡介	7
2.2.1 聚胺基甲酸酯之定義	7
2.2.2 聚胺基甲酸酯的單體性質與化學反應	8
2.2.3 聚胺基甲酸酯的合成方法	10
2.3 奈米有機/無機混成材料	12
2.4 紫外線防護與量測	14
2.4.1 紫外線指數的量測	14
2.4.2 紫外線防護指數的量測	17
2.5 配位化合物簡介	18
2.5.1 Werner 配位理論	18
2.5.2 不同螯合劑對水解縮合反應的影響	20
2.5.3 配位化合物紫外-可見光吸收原理	30

2.5.4	影響配位化合物紫外光吸收的因素	32
2.5.5	紫外光遮蔽材料	33
第三章	實驗藥品與儀器	40
3.1	實驗藥品	40
3.2	實驗儀器	44
3.3	實驗步驟	45
3.3.1	聚胺基甲酸酯合成	45
3.3.2	螯合物之製備	47
3.3.3	有機/無機混成材料之製備	48
3.4	物化性分析與鑑定	51
3.4.1	OH 價測定方法	51
3.4.2	結構鑑定	52
3.4.3	熱性質分析	53
3.4.4	光學性質分析	53
第四章	結果與討論	55
4.1	PU 結構分析	55
4.1.1	FT-IR 光譜測試	56
4.1.2	OH 價滴定結果	59
4.1.3	凝膠滲透層析儀測試	60
4.1.4	熱重量分析性質測試	60
4.2	螯合物性質分析	62
4.2.1	FT-IR 光譜測試	63
4.2.2	不同螯合物水解穩定度測試	74
4.2.3	不同螯合物 UV-Visible 光譜測試	76
4.3	有機/無機複合材料性質分析	80

4.3.1 分子結構鑑定	82
4.3.2 複合薄膜表面分析	87
4.3.3 熱重量分析性質測試	93
4.3.4 薄膜折射率及厚度量測	95
4.3.5 UV-Visible 光譜測試	96
4.3.6 薄膜耐候性測試	102
第五章 結論	104
第六章 未來研究方向	106
參考文獻	108
附 錄	115



表目錄

表 1-1 UV-A、UV-B 與 UV-C 的主要特性	2
表 1-2 紫外線對人體的主要傷害	3
表 1-3 有機與無機紫外線吸收劑的差異性	3
表 2-1 利用偶合劑(IPTEOS)製作有機/無機混成材料文獻	13
表 2-2 紫外線指數的危險性與分類	15
表 2-3 紫外線防護指數的分類	18
表 2-4 金屬配位數與相對應的幾何形狀	19
表 2-5 不同助色團造成之紅移效應	33
表 4-1 樣品配方表	55
表 4-2 PU 主要官能基之特性吸收峰	59
表 4-3 PU 之 OH 價滴定結果	59
表 4-4 PU 之分子量	60
表 4-5 PU10 之熱裂解溫度	61
表 4-6 螯合物水解穩定度測試結果	75
表 4-7 螯合物紫外光吸收強度	79
表 4-8 複合材料之樣品編號及各成份含量	80
表 4-9 PU/二氧化鈦複合薄膜主要官能基之特性吸收峰	83
表 4-10 複合薄膜之熱裂解溫度	95
表 4-11 PU/二氧化鈦複合薄膜光學性質	96
表 4-12 PU/二氧化鈦複合薄膜抗紫外光性質	102

圖目錄

圖 2-1 週期表內可用於溶膠-凝膠法之元素	6
圖 2-2 胺基甲酸酯結構	7
圖 2-3 鏈段式聚胺基甲酸酯結構	8
圖 2-4 一步驟反應法	11
圖 2-5 二步驟反應法	11
圖 2-6 紅斑作用光譜曲線	15
圖 2-7 太陽紫外線光譜內所量度的紫外線強度及 紅斑作用光譜曲線	16
圖 2-8 受紅斑光譜加權後的總紫外線強度	16
圖 2-9 經乙醯丙酮改質後之四丙氧基鈦水解相圖	21
圖 2-10 $Ce(OPr^i)_{4-x}(Acac)_x$ 水解-縮合反應示意圖	21
圖 2-11 配位化合物鍵結種類	22
圖 2-12 螯合物水解化學反應式	23
圖 2-13 π 重疊效應	23
圖 2-14 $Ti_aO_b(OBu)_c(OAc)_d$ 的 d/a 比值隨 AcOH/Ti 莫爾比 改變之變化趨勢	25
圖 2-15 具氧架橋之鈦環狀分子結構(TIP:HOAc=1:1 莫爾比)	26
圖 2-16 具氧架橋之鈦環狀分子結構(TIP:HOAc=1:2 莫爾比)	26
圖 2-17 二乙醇胺系統(r=1)-45°C 情況下之 ^{13}C NMR 圖譜，混合 溶液內四異丙氧基鈦濃度為(a) 0.05(b) 0.1 (c) 0.25M	28
圖 2-18 N-乙基二乙醇胺系統(r=1)-45°C 情況下之 ^{13}C NMR 圖譜，混合溶液內四異丙氧基鈦濃度為 (a) 0.05 (b) 0.1, and (c) 0.25M	28

圖 2-19 $r=2$ 、濃度 0.25M 情況下之 ^{13}C NMR 圖譜	
(a)二乙醇胺系統 (b) N-乙基二乙醇胺系統	29
圖 2-20 乙醯丙酮結構	30
圖 2-21 π 鍵結效應的比較	32
圖 2-22 UV-Vis 穿透圖譜 (a) PC (b)PC 上塗佈 5wt%	
經 GPTMS 改質之 TiO_2	36
圖 2-23 TMTi 與 TMTi 薄膜之光穿透圖譜	36
圖 2-24 CeO_2 - TiO_2 塗層之 XRD 圖譜， $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 莫爾比	
(a)100:0, (b)80:20, (c)70:30, (d)60:40	37
圖 2-25 有塗佈紫外光遮蔽層玻璃與沒有塗佈紫外光遮蔽層	
玻璃之光穿透圖譜比較	37
圖 2-26 有塗佈中間層與沒有塗佈中間層之反射圖譜比較	38
圖 2-27 poly(vinyl alcohol)與 poly(vinyl alcohol)- TiO_2 奈米混成材料	
之 UV/Vis 吸收圖譜， TiO_2 重量百分比為 (a)34.3 (b)30.8	
(c)23.0 (d)11.0 (e)6.9 (f)4.6 (g) pristine polymer	38
圖 3-1 聚胺基甲酸酯化學反應式	46
圖 3-2 聚胺基甲酸酯反應流程圖	46
圖 3-3 有機/無機混成材料反應流程圖(不含偶合劑)	49
圖 3-4 有機/無機混成材料反應流程圖(含偶合劑)	50
圖 3-5 乙醯化化學反應式	51
圖 4-1 PU0 反應過程 FT-IR 圖譜	57
圖 4-2 PU10 反應過程 FT-IR 圖譜	57
圖 4-3 PU20 反應過程 FT-IR 圖譜	58
圖 4-4 PU 成品 FT-IR 圖譜	58

圖 4-5 PU10 之熱重量分析(TGA)圖形	61
圖 4-6 聚胺基甲酸酯第一階段裂解機構	62
圖 4-7 醋酸螯合系統 FT-IR 圖譜(TA0.5-TA0.9)	65
圖 4-8 醋酸螯合系統 FT-IR 圖譜(TA1.1-TA1.5)	65
圖 4-9 丙烯酸螯合系統 FT-IR 圖譜(TAA0.5-TAA0.9)	66
圖 4-10 丙烯酸螯合系統 FT-IR 圖譜(TAA1.1-TAA1.5)	66
圖 4-11 (a) AcAc (b) TAcAc 系統(x=1) (c)TAcAc 系統(x=2)FT-IR 圖譜	68
圖 4-12 TAcMC 系統 FT-IR 圖譜 (a) x=1 (b) x=2	69
圖 4-13 TDEA(x=2) FT-IR 圖譜	70
圖 4-14 TDiPA (x=1) FT-IR 圖譜	71
圖 4-15 乙醇胺與乙醯丙酮反應示意圖	72
圖 4-16 (a) 乙醯丙酮 (b) 乙醇胺 (c) 乙醇胺與乙醯丙酮反應 (乙醇胺/乙醯丙酮=1) FT-IR 圖	73
圖 4-17 TAcEA 系統 FT-IR 圖譜 (a) x=1 (b)x=2	73
圖 4-18 螯合物 UV-Visible 光譜(TDiPA、TDEA、TA 系統)	78
圖 4-19 螯合物 UV-Visible 光譜(TAA、TAcAc、TAcEA、 TAcMC)	78
圖 4-20 不含偶合劑系統化學反應式	81
圖 4-21 含偶合劑系統化學反應式	81
圖 4-22 y=1.6 反應過程 FT-IR 圖譜	84
圖 4-23 y=3.3 反應過程 FT-IR 圖譜	84
圖 4-24 y=5 反應過程 FT-IR 圖譜	85
圖 4-25 y=6.7 反應過程 FT-IR 圖譜	85
圖 4-26 PU/二氧化鈦複合薄膜 FT-IR 圖譜(PT10C0-PT30C0)	86

圖 4-27 PU/二氧化鈦複合薄膜 FT-IR 圖譜(PT40C5-PT60C5)	86
圖 4-28 PT10C0 之 SEM 影像(截面) 100KX	89
圖 4-29 PT20C0 之 SEM 影像(截面) 100KX	89
圖 4-30 PT30C0 之 SEM 影像(截面) 100KX	90
圖 4-31 PT40C0 之 SEM 影像(截面) 100KX	90
圖 4-32 PT40C1.6 之 SEM 影像(截面) 100KX	91
圖 4-33 PT40C3.3 之 SEM 影像(截面) 100KX	91
圖 4-34 PT40C5 之 SEM 影像(截面) 100KX	92
圖 4-35 PT50C5 之 SEM 影像(截面) 100KX	92
圖 4-36 PT10C0-PT50C5 複合薄膜之 TGA 圖形	94
圖 4-37 PT0C0 系統不同薄膜厚度下之(a)光吸收度； (b)光穿透率圖形	98
圖 4-38 PT0C0 系統不同薄膜厚度下之(a)紫外光(290-400nm) 平均吸收度、平均穿透率；(b)UPF 值	99
圖 4-39 PT10C0 系統不同薄膜厚度下之(a)光吸收度； (b)光穿透率圖形	100
圖 4-40 PT10C0 系統不同薄膜厚度下之(a)紫外光(290-400nm) 平均吸收度、平均穿透率；(b)UPF 值	101
圖 4-41 複合薄膜紫外光吸收衰減圖 AcEA 系統(PT30C0)	103
圖 4-42 複合薄膜紫外光吸收衰減圖 AcAc 系統(PT30C0)	103

第一章 緒論

1.1 前言

紫外線是電磁波的一種，波長介於 100~400nm 屬於紫外線範圍。其又可分為 UV-A，UV-B 與 UV-C，波長分別為 315~400nm，290~315nm，100~290nm，其中 UV-C 和 90%UV-B 會被臭氧層、水蒸氣、氣體 (O_2 ， CO_2) 所吸收，所以到達地球表面的紫外線以 UV-A 和少部份 UV-B 為主，如表 1-1 所示[1]。雖然紫外線有促進維生素 D 之生成，抑制疾病等作用，但過度與長時間的暴露於紫外線下會造成皮膚紅斑、黑化、皮膚癌，白內障以及免疫系統機能降低，其影響如表 1-2 所示 [2]。近年來隨著臭氧層被破壞，人類受到紫外線傷害而產生的疾病已日趨嚴重，據世界衛生組織(world health organization, WHO)報導，臭氧層每被破壞 10%，地面紫外線就增加 20%，臭氧濃度減少 1%，紫外線之量增加 1.7~1.9% [3]，因此在臭氧層尚未重建之前，對阻隔紫外線產品的研究有其必要性，有效的隔絕紫外光照射，對人類的健康是刻不容緩的事情。

目前發展紫外光遮蔽薄膜運用在汽車或大樓隔熱紙，主要是以添加防紫外線添加劑於材料中以達到阻隔紫外線之目的。一般防紫外線添加劑可分為有機與無機兩類，其比較如表 1-3 [4~7]。無機類防紫外線添加劑因吸收效率較高、安全性佳且持久性較好，目前較為被廣泛使用。其主要是藉由結晶性材料本身具有較高之折射率，使紫外光照射到材料表面時產生散射與反射；或是利用半導體材料，價帶與傳導帶之間電子的躍遷吸收紫外光，如二氧化鈦、二氧化鈾等皆可吸收紫

外光。但此類材料只能吸收與其能隙相當能量的紫外光，例如：二氧化鈦其能隙具有 3.2 eV 能量，相當於可以吸收波長 387nm 之紫外光，因此如果只添加單一種紫外光吸收劑，則其吸收範圍相當有限，所以目前一般製作的方法，大都是以二氧化鈦與二氧化鈷相互添加的方式 [8~13]，來增加其紫外光吸收的範圍。

另一方面，此類材料因具有較高的光催化能力 [8~13]，容易造成有機材料產生光催化降解(degradation)，且由於薄膜的折射率與基材的折射率相差太大，會有嚴重的光干擾現象(interference effect)，造成反射光太強且透光率不足。此外分散性不良、吸收範圍狹窄等問題，都使得其在應用上有許多限制。因此，雖然無機類防紫外線添加劑有較好的吸收效果，但要如何降低其光催化能力和折射率，與提升紫外光吸收範圍，將是非常重要的課題。

表 1-1 UV-A、UV-B 與 UV-C 的主要特性 [1]

	UV-A	UV-B	UV-C
Wavelength(nm)	315~400	290~315	100~280
Absorption by the ozone water vapor	Penetrates the ozone layer	Mostly absorbed by the ozone layer	Almost all absorbed by the ozone layer
Amount reaches the Earth's surface	>98% of UV radiation is UV-A	<2% of UV radiation is UV-B	Does not reach the earth's surface
Effects on humans and the environment	Contribute to premature aging and wrinkling of the skin	Cause of skin cancers	None

表 1-2 紫外線對人體的主要傷害 [2]

Skin	<ul style="list-style-type: none"> • Malignant melanoma • Non-melanocytic skin cancer-basal cell carcinoma and squamous cell carcinoma • Sunburn • Chronic skin damage • Photodermatoses
Eye	<ul style="list-style-type: none"> • Acute photokeratitis and photoconjunctivitis • Climatic droplet keratopathy • Pterygium • Cancer of the cornea and conjunctiva • Lens opacity-cortical and posterior subcapsular • Uveal melanoma • Acute solar retinopathy • Macular degeneration
Immunity and infection	<ul style="list-style-type: none"> • Suppression of cell-mediated immunity • Increased susceptibility to infection • Impairment of prophylactic immunization • Activation of latent virus infection
Other detrimental effects	<ul style="list-style-type: none"> • Non-Hodgkin's lymphoma

表 1-3 有機與無機紫外線吸收劑的差異性 [4~7]

分類	常見之種類	防護方法	優缺點
有機	二苯甲酮類	吸收	耐熱性不足 易分解
	氰基丙烯酸脂類		
	水楊酸類		
無機	二氧化鈦	散射	安全 持久
	氧化鋅		
	碳化鈣	反射	
	瓷土	吸收	
	二氧化銻		

1.2 實驗目的與方法

鑑於目前紫外光吸收材料吸收範圍狹窄，較高之光催化性質使有機材料產生光催化降解，高反射率、可見光透光性不足與分散性不良等問題，本實驗預期製作具有大範圍之紫外光吸收效果與低光催化能力、低折射率、高透光性且分散均勻之高效能紫外光遮蔽性有機-無機奈米混成薄膜。

本實驗採用有機/無機混成方式製作紫外光遮蔽薄膜，有機部份為聚胺基甲酸酯(polyurethane, PU)，無機部份為二氧化鈦，與目前製備方式不同之處為：(1) 本實驗使用溶膠-凝膠法(sol-gel method)製備奈米無機材料，因具備奈米尺寸，使製備之混成薄膜具有更佳的可見光透光率，且產生之二氧化鈦為非結晶相(amorphous)，所以可大幅降低光催化能力，且具有較低之折射率，如此可降低薄膜與基材間光干擾的問題。(2) 藉由添加螯合劑(chelating agent)，使其與鈦形成配位化合物(coordination compound)，利用鈦與配位基(chelating ligand)之間的電荷轉移增強吸收紫外光效果，此利用螯合劑方法最大的優點在於：可大幅增加紫外光吸收範圍。(3) 另一方面，採用有機/無機混成方式(PU/ TiO₂)，結合有機與無機材料個別的優點，使得材料具有更好的機械性質。經聚胺基甲酸酯結構的設計，控制其 NCO/OH 官能基之莫耳數比，讓聚胺基甲酸酯側鏈懸掛羥基(hydroxy group)，能和帶有異氰酸官能基(isocyanate group)之偶合劑(coupling agent)發生反應，使有機與無機相之間產生化學鍵結，以增加二氧化鈦的添加比例及分散性，使製備之混成薄膜具有更佳的紫外光吸收效果與可見光穿透性。

第二章 文獻回顧

2.1 溶膠－凝膠法理論

所謂溶膠(sol)係指粒徑小於 100nm 的膠體顆粒均勻分散於液體中；而凝膠(gel)則為一網狀交聯結構物，一般係指膠體粒子因電雙層(electric double layer)排斥力的崩潰而導致膠體聚集。溶膠-凝膠法概指將分散之膠體粒子加以交鏈化或金屬前驅物經水解(hydrolysis)與聚縮合(polycondensation)而得到的網狀結構物。它的特性在於：(1) 低溫程序，(2) 所需儀器設備較少成本較低，(3) 可以精確控制孔隙率、孔徑大小與比表面積等性質，(4) 可得到均勻且較薄的薄膜。金屬烷氧化物的水解與縮合反應過程如下：

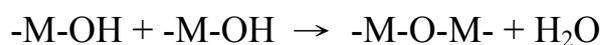
(1) 水解反應：

金屬烷氧化物中之-OR 基與水反應，水分子中之-OH 基取代-OR 而形成含有-OH 基之金屬烷氧化物，並釋出醇類。



(2) 縮合反應：

在進行水解反應的同時，縮合反應亦同時進行，包含脫醇與脫水兩機構。含有-OH 基之金屬烷氧化物與鄰近金屬之-OH 基或-OR 基反應，並釋出水或醇。



水解時常使用酸或鹼作為催化劑。一般而言，酸催化始於親電子 H^+ 之攻擊，水解時 OR 基減少，其縮合反應性亦隨之降低，故產生 $M(OH)$ 之可能性降低，所得聚合體小、交鏈程度較低、易成線性結構。而鹼催化始於親核性之攻擊，其縮合反應性隨水解時 OR 基之減少而增大，所得聚合體交鏈度較高、易成網狀結構。影響水解縮合反應之因素除了催化劑之外，還包含溶劑、溫度、水量、及化學添加劑等。由於金屬的烷氧化物，其水解和縮合速率太快，常常會導致沉澱產生，因此有時須加入螯合劑(chelating agent)，如有機酸(organic acids)、二酮(diketones)、醇胺(alkanolamines)等降低其反應速率 [14]，使其水解縮合反應較為穩定，圖 2-1 粗黑線內部份為可用於溶膠凝膠法之元素 [15]。據美國 Uhlmann 等人指出未來溶膠-凝膠法於下列各領域的應用發展極具潛力：(1)光學領域、(2)電子領域、(3)機械領域、(4)熱性質領域、(5)感應器、(6)觸媒等 [16]。

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

圖 2-1 週期表內可用於溶膠-凝膠法之元素 [15]

2.2 聚胺基甲酸酯簡介

2.2.1 聚胺基甲酸酯之定義

德國科學家 Otto Bayer 於 1937 年首次發現以多元醇(polyol)與二異氰酸鹽(diisocyanate)進行加成聚合反應後，可得到具有優良物性之聚胺基甲酸酯聚合物 [17]。聚胺基甲酸酯彈性體與天然橡膠或合成橡膠相比，它具有優良的防水、防油與溶劑等特性，使其更耐用 [18]。作為塗膜時，對許多基材表現出極好的附著力，加上抗磨及抗化學性等，使其大量被運用在諸多不同的工業領域。

聚胺基甲酸酯，是由軟鏈節(soft segment)A 和硬鏈節(hard segment) B、C 反應而形成具有 $-(AB)_n-(AC)_m-$ 型式之嵌段聚合物(block copolymer)。其中軟鏈節由聚醚或聚酯多元醇所組成，硬鏈節是由二異氰酸鹽和小分子的二醇(diols)或二胺(diamine)反應生成。依其定義在任一聚合物當中含有一個或數個胺基甲酸酯(urethane)化學鍵結構者(圖 2-2)，即可稱之為 PU。

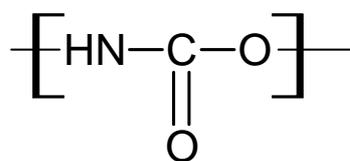


圖 2-2 胺基甲酸酯結構

由於胺基甲酸酯中，氮原子具有強烈的電子親和力，使連接在氮原子上的氫略帶正電性(δ^+)，因此易與氧原子上未鍵結的電子產生氫鍵，使得硬鏈段會靠著氫鍵結合在一起，形成一區域結構。當硬鏈節

與軟鏈節長度達一定程度時，由於兩種鏈段的熱力學不相容性，因此會產生微相分離(microphase separation) (圖 2-3)，此時硬鏈節有如補強軟鏈節之填充粒子，軟鏈節的柔軟和曲撓性質，也由於硬鏈節填充物的特性，將其予以束縛固定，如此在軟鏈節與硬鏈節的交互作用下使得聚氨基甲酸酯具有彈性 [19~23]。然而其性質和結構上的多變性，使得 PU 應用範圍相當廣泛。

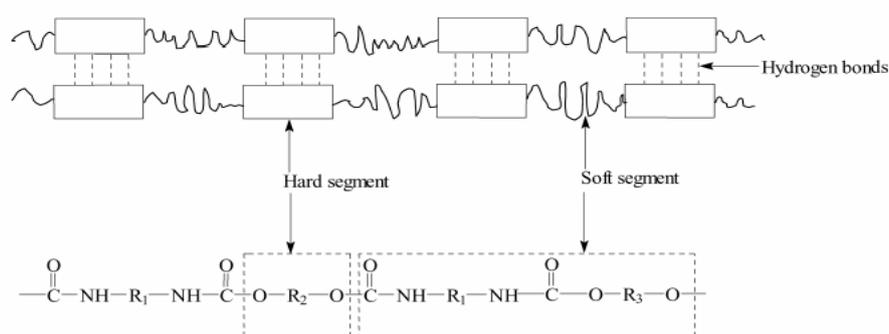


圖 2-3 鏈段式聚氨基甲酸酯結構 [23]

2.2.2 聚氨基甲酸酯的單體性質與化學反應

聚氨基甲酸酯的單體主要包括聚多元醇、鏈延長劑(chain extender)與二異氰酸鹽。

A. 聚多元醇：

可分為聚醚類(polyether)與聚酯類(polyester)兩類，分子量約 600~4000，聚醚型聚氨基甲酸酯之化學結構中氫鍵生成量較低，所以其機械性質較聚酯型差，但其耐水性較聚酯型佳 [19]。

B. 鏈延長劑：

可分為二胺與二醇兩類，分子量約 60~400，其中二胺類與二異

氰酸鹽生成尿素(urea)結構，因此其所合成之聚氨基甲酸酯有較強的機械性質 [19]。

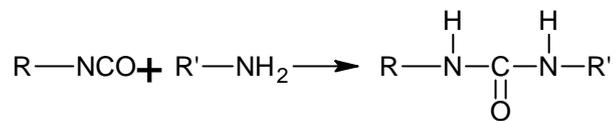
C. 二異氰酸鹽：

主要可分為芳香族與脂肪族兩類，芳香族二異氰酸鹽如：4,4-二酚基二異氰酸甲鹽(4,4-methylene diphenyl diisocyanate, MDI)及甲苯二異氰酸鹽(toluene diisocyanate, TDI)，脂肪族二異氰酸鹽如：己二異氰酸鹽(HMDI)。一般而言，芳香族二異氰酸鹽活性較脂肪族大且毒性較小，其中又以 4,4-二酚基二異氰酸甲鹽因沸點高不易揮發成蒸氣故毒性較低，且其苯環及線性結構可提供聚氨基甲酸酯具有較佳的硬度及化學反應，故工業上較常使用。但由芳香族二異氰酸鹽所合成之聚氨基甲酸酯，若長期暴露於大氣中會漸漸變黃，主要是因紫外線使苯環起化學反應所致，鄰接於苯環上的氮原子成為耐候性之攻擊點。異氰酸鹽基，具有高度不飽和性且活性很大，極易與具有活性氫原子之任何化合物反應，下列為各種異氰酸鹽反應化學式[24]：

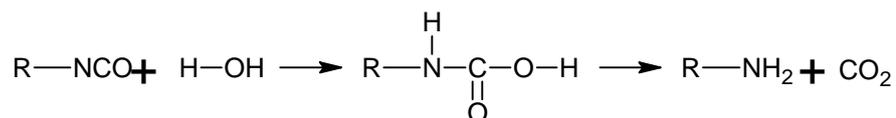
(a) 和醇生成胺基甲酸酯：



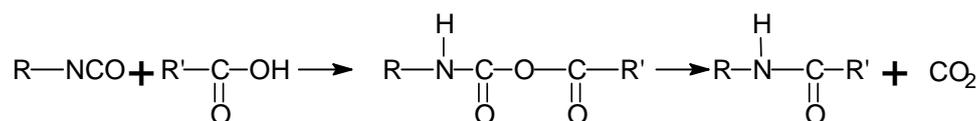
(b) 和胺生成取代尿素：



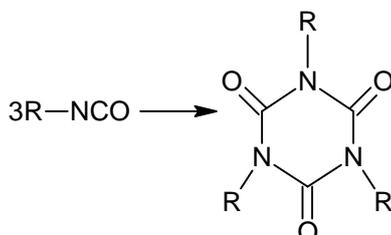
(c) 和水生成不穩定的胺基甲酸酯，再裂解成胺和二氧化碳



(d) 和羧酸反應生成醯胺和二氧化碳



(e) 自身參體化(timerization)生成異三聚氰酸酯(isocyanurate)



異氰酸鹽的反應容易受到溫度影響，一般反應溫度低於 100°C 時，異氰酸鹽與化合物會優先生成胺基甲酸酯及尿素基團，使分子鏈增長。但是若溫度高於 100°C 時，則反應會傾向生成尿基甲酸酯與縮二尿而使得分子產生交鏈作用。

2.2.3 聚氨基甲酸酯的合成方法 [24]

聚氨基甲酸酯的合成方法可分為下列兩種：一階段式反應(one shot reaction)與兩階段式合成法(two steps polymerization)，分別如圖 2-4 與 2-5 所示。一段式合成法是將二異氰酸鹽、二元醇和鏈延長劑三種基本原料同時放入反應器中攪拌反應，反應是隨機進行，得到硬鏈之長度呈寬廣的分佈，使聚氨基甲酸酯成品分子量較高、抗張力較強。兩階段式合成法是先將二異氰酸鹽與聚二元醇反應生成預聚體(prepolymer)，其末端基為-NCO，再加入鏈延長劑，形成嵌段共聚合體，硬鏈長度分佈較窄，有較多的硬鏈節產生微相分離程度也較明顯，且分子量也較一階段式反應小。

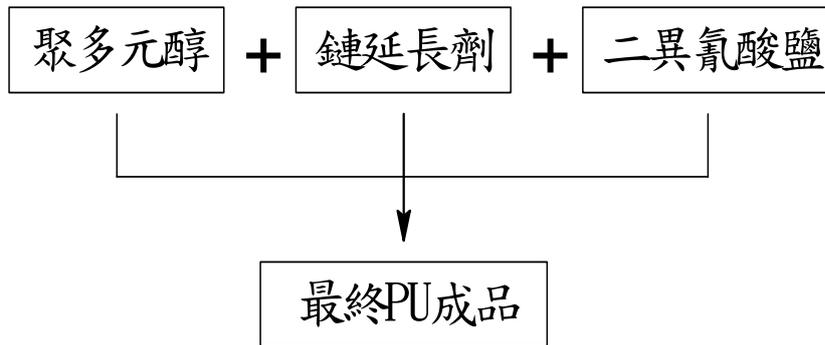


圖 2-4 一步驟反應法

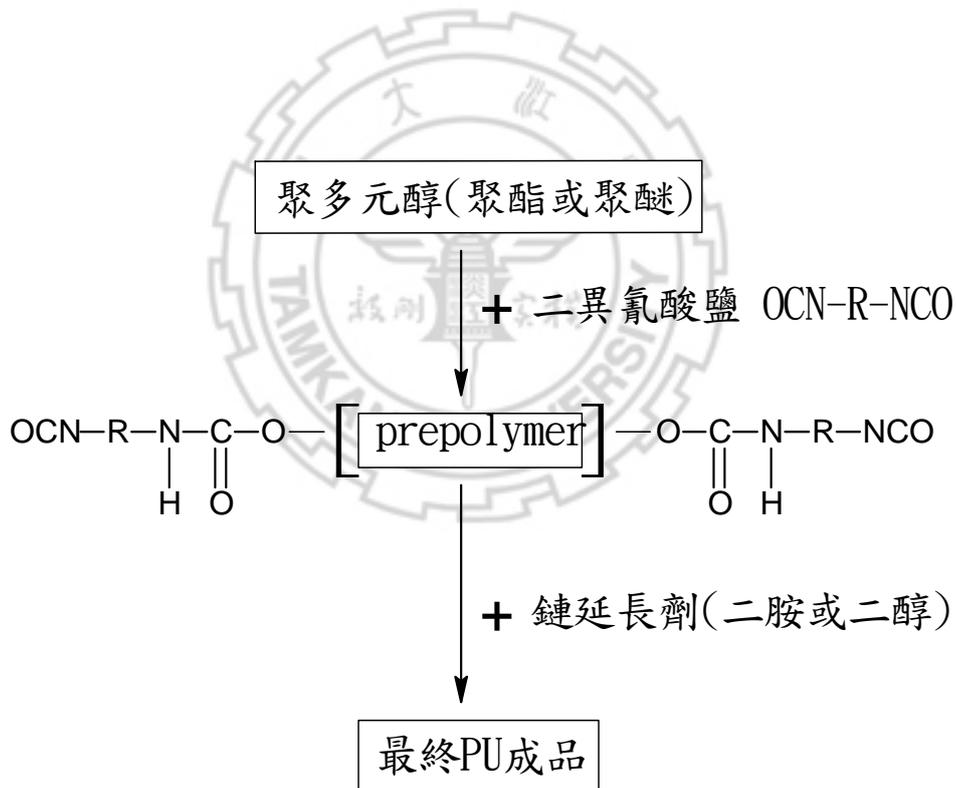


圖 2-5 二步驟反應法

2.3 奈米有機/無機混成材料

有機/無機混成材料，一般可定義為兩類：(1)有機與無機相之間只存在微弱的凡得瓦力(van der waals)、離子或氫鍵(ionic or hydrogen bonding)等鍵結，例如：添加染料於無機材料中、將無機粒子埋入有機材料中、高分子於多孔的無機基材之孔洞內進行聚合反應等，(2)有機與無機相間具有強烈的化學鍵結，例如：利用有機矽氧烷(organically modified silicon alkoxides)或具有矽氧烷(alkoxysilanes)官能基之高分子來合成混成材料 [25]。

傳統混成材料，採用第一類製作混成材料方式，將有機高分子與無機材料直接混合，但此方法面臨到最大的問題即是：由於無機填充物相互間作用力較強，且有機與無機兩相間無強而有力的化學作用力存在，因此當添加量較大時，無機填充物即無法均勻地分散於高分子基材中。因此近年來製作有機/無機混成材料之方法，主要以溶膠-凝膠法為主，藉由添加偶合劑，來改善無機填充物於有機材料中之分散性 [26~32]。目前在製作 PU 有機無機混成材料，最為被廣泛使用之偶合劑為一端帶有可與高分子進行化學鍵結之 NCO 官能基的 3-異氰酸丙基三乙氧基矽烷(3-isocyanatopropyltriethoxysilane, IPTEOS)。但一般的實驗方法為：藉由合成兩端具有 OH 官能基之 PU 高分子，使 OH 官能基與偶合劑之 NCO 官能基進行反應，製得具有良好分散性之有機/無機混成材料，但由於此類型 PU 可與偶合劑反應之 OH 官能基數只限於兩個，所以只可添加少量之偶合劑，因此在相當高無機添加量的情況下，仍然無法得到均勻分散之材料，也因此使得無機添加量仍然無法大量提升。表 2-1 為近年來利用偶合劑 IPTEOS 製作有機/無機混成材料的文獻。

表 2-1 利用偶合劑(IPTEOS)製作有機/無機混成材料文獻

Year	Organic component	Inorganic component	Author	Reference
1996	polyurethane	silica	S. Laboratoire <i>et al.</i>	[33]
2000	polyurethane	silica	P. Judeinstein <i>et al.</i>	[34]
2001	polyimide	silica	Z. Ahmad <i>et al.</i>	[35]
2001	polyurethane	silica	A. Helminen <i>et al.</i>	[36]
2003	block copolymer (OH or NH ₂ end group)	silica	L. Matějka <i>et al.</i>	[37]
2003	polyurethane	silica, titinia	C. Lü <i>et al.</i>	[38]
2004	poly(ϵ -caprolactone)	silica	S. H. Rhee <i>et al.</i>	[39]
2004	4-nitro-4'-(N-ethyl-N- 2-hydroxyethyl)- amino-azobenzene	silica	Y. Cui <i>et al.</i>	[40]

2.4 紫外線防護與量測

2.4.1 紫外線指數的量測

紫外線指數(UV-index)是量測在地球表面太陽影響人類皮膚的程度，由於紫外線的輻射量與太陽的角度有密切的關係，在日正當中(太陽天頂角為0度)時，紫外線輻射的強度最大，目前將每日的「紫外線指數」定義為午時所計算出來的輻射量。紫外線指數的計算必須度量不同波長的紫外線強度，最常使用的量測儀器為寬波段紫外線儀(broadband UV sensor)，只要將寬波段儀所量測的紫外線強度乘上一個變換常數，便可計算出紫外線指數。表 2-2 為不同紫外線指數的危險性與分類 [41]。紫外線對人類皮膚的損害是根據「紅斑作用光譜曲線」(Erythemal action spectrum)(圖 2-6) [42]。

此光譜曲線已被國際光照委員會(the international commission on illumination, CIE)採納來代表人類皮膚對太陽紫外線的平均反應。世界氣象組織(world meteorological organization, WMO)及 WHO 所建議的計算紫外線指數標準方法為：[1]

1. 量測至 400nm 不同波長的太陽紫外線強度 (圖 2-7)。
2. 將不同波長的太陽紫外線強度乘「紅斑作用光譜曲線」內對應的加權數值。
3. 將以上相乘的結果相加，得出紅斑光譜加權後的總紫外線強度，單位是 mW/m^2 (圖 2-8)。
4. 將紅斑光譜加權後的總紫外線強度乘 0.04 以得出紫外線指數。

表 2-2 紫外線指數的危險性與分類 [41]

UV-Index range	Exposure category	Sun protection precautions	Colour codes
2 or less	Low	You can safely stay outdoors with minimal protection.	Green
3 to 5	Moderate	hat, sunscreen, sunglasses, shady area.	Yellow
6 to 7	High	hat, sunscreen, sunglasses, shady area, stay indoors between 10-2pm (11-3pm daylight savings).	Orange
8 to 10	Very High	Stay indoors as much as possible otherwise use all precautions above.	Red
11+	Extreme	Same as for the previous category.	Purple



圖 2-6 紅班作用光譜曲線 [42]

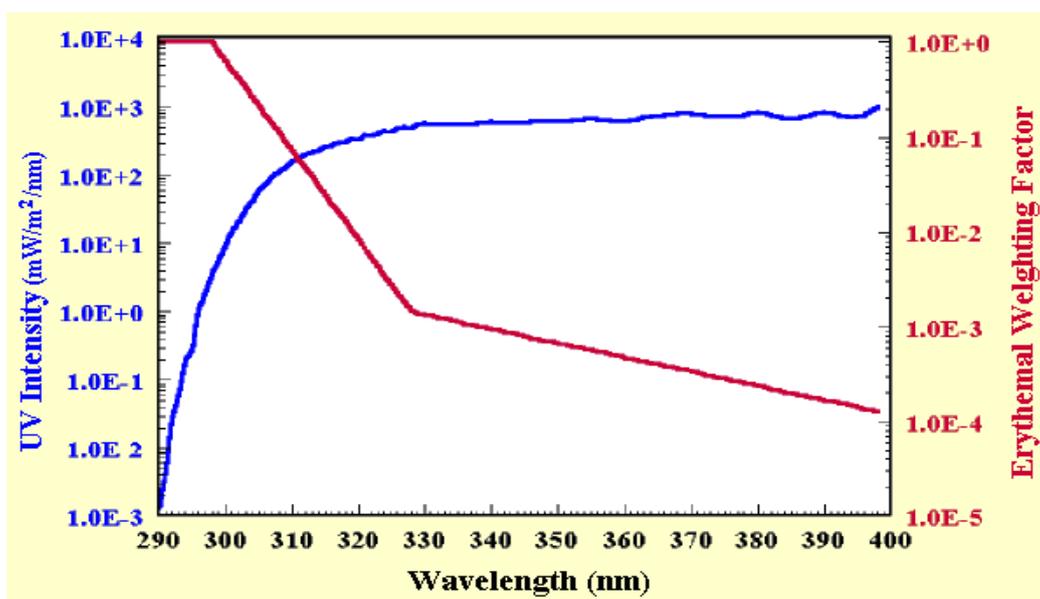


圖 2-7 太陽紫外線光譜內所量度的紫外線強度及「紅班作用光譜曲線」 [3]

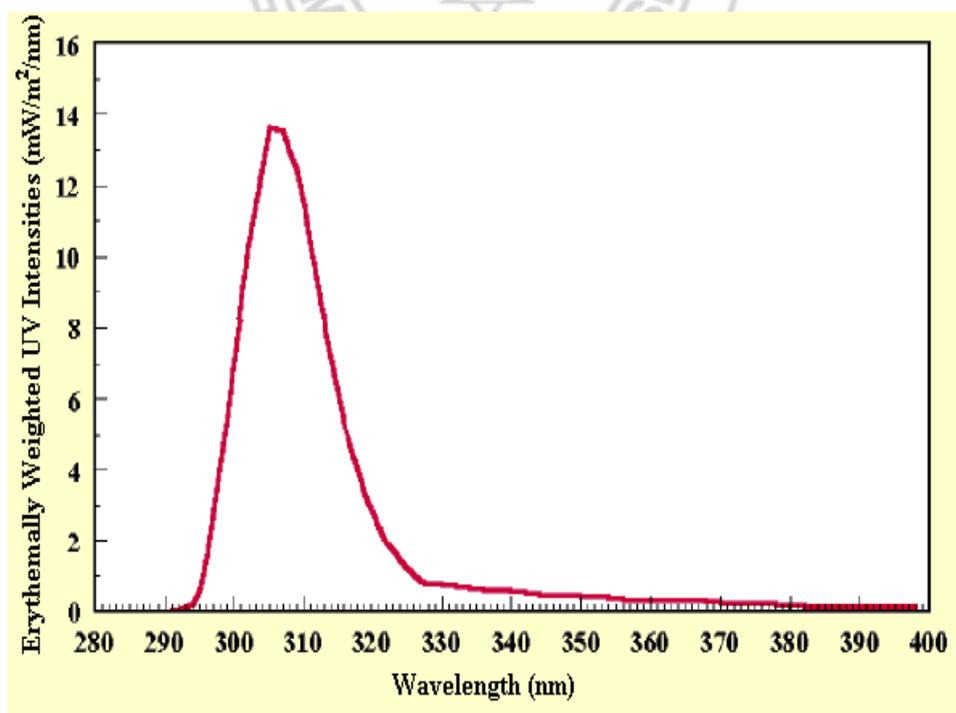


圖 2-8 受紅班光譜加權後的總紫外線強度 [3]

2.4.2 紫外線防護指數的量測

紫外線防護指數(ultraviolet protection factor, UPF),是指當紫外線通過一個材料,可以被阻隔的量的大小。例如一個 UPF=40 的材料,當紫外線通過此材料時就只有 1/40 的輻射量會穿透過來,也就是說只有 2.5%的紫外線輻射會穿透。

依據 1996 年澳洲紐西蘭國家在陽光防護衣物的評估標準 AS/NZS 4399 (Australian/New Zealand standard 4399),對 UPF 的定義如表 2-3 [41]所示,其計算方法如下 [43,44]:

$$UPF = \frac{E_{eff}}{E'}$$
$$E_{eff} = \sum_{290}^{400} (E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot \Delta_{\lambda}) \cdots \cdots \text{無遮蔽時會造成紅斑之紫外線輻射量}$$
$$E' = \sum_{290}^{400} (E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \cdot \Delta_{\lambda}) \cdots \cdots \text{經遮蔽時會造成紅斑之紫外線輻射量}$$

上式中,

E_{λ} : 相對紅斑分光效應(relative erythral spectral effectiveness)

S_{λ} : 陽光分光輻射量 (solar UVR spectral irradiance in $W/nm \cdot m^2$)

T_{λ} : 樣品試片之分光穿透率

Δ_{λ} : 測試波長間距,此標準定為 5nm

λ : 測定波長範圍,此標準定為 290~400nm

AS/NZS 4399 中的 CIE 相對紅斑分光效應及陽光分光輻射的相對能量值(relative energy value of solar spectral irradian)摘錄如附錄 A [45]。

表 2-3 紫外線防護指數的分類 [41]

Protection category	UPF ratings	%UVR blocked
Excellent protection	40, 45, 50, 50+	more than 97.5
Very good protection	25, 30, 35	95.9 to 97.4
Good protection	15, 20	93.3 to 95.8

2.5 配位化合物簡介

2.5.1 Werner 配位理論 [46]

Werner 於 1893 年提出配位理論，指出每一種金屬都有兩種原子價：主價(primary valence)與副價(secondary valence)，主價僅可以被負離子所滿足，副價可以被負離子或中性分子所滿足。之後 Werner 的配位理論被 Sidgwick 推廣至過渡金屬錯合物。根據它的理論，過渡金屬原子獲得足夠的電子以形成配位共價鍵，得到與同週期稀有氣體類似的電子組態。其中心金屬原子會被其它離子或分子包圍著，形成金屬錯合物(metal complex)或配位化合物(coordination compound)。要能與過渡金屬結合形成配位化合物之配位基，必須具有未共用的電子對，如 NH_3 、 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 CN^- 等。金屬離子周圍所含有配位基的數目稱之為配位數(coordination number)，配位數可決定配位化合物的幾何形狀，如表 2-4 [46]。

螯合物(chelate compounds)為配位化合物的一種類型，是因其形狀像蟹而命名。螯合配位基(ligand)必須具有兩個或更多的接觸點才能與金屬形成螯合，如胺只有一個未共用電子對，是所謂的單芽配位基，因此無法形成螯合環(chelate ring)，而乙二胺(ethylenediamine)具有二芽團配位基，故可形成螯合環，螯合環數目的增加有助於提升螯

合物的穩定性，另外鹼性較強的螯合配位基所形成的螯合物較穩定 [47]，如乙二胺所形成的螯合物比胺所形成的螯合物穩定。一般來說陰電性(electronegativity)較小的過渡金屬，如鈦(Ti)，鋯(Zr)等，其與含氮(N)或氧(O)之配位基會形成最穩定之配位化合物。

表 2-4 金屬配位數與相對應的幾何形狀【46】

Coordination Number	Configuration	Examples
2	Linear	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{2+}, \text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$
3	Trigonal	$\text{Ag}(\text{R}_3\text{P})^{3+}, \text{HgI}^{3-}, \text{Ag}(\text{R}_2\text{S})^{3+}$
4	Tetrahedral	$\text{MnO}_4^- , \text{Ni}(\text{CO})_4,$
	Planar square	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}, \text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
5	Trigonal bipyramid	$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{TaF}_5$
	Square pyramid	$\text{IF}_5, \text{Ni}(\text{PR}_3)\text{Br}_3$
6	Octahedral	$\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+},$
		$\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
7	Pentagonal bipyramid	ZrF_7^{3-}
8	Dodecahedron	TaF_8^-
9	Distorted trigonal prism	$\text{La}(\text{OH})_9^{6-}$

2.5.2 不同螯合劑對水解縮合反應的影響

金屬烷氧化物($M(OR)_x$)對水相當敏感，過多或過快的與水反應，會使水解縮合反應速率太快，而形成緻密結構的氧化物(MO_x)粒子沉澱 [48]，一般會以下列兩種方式來防止過快的水解縮合反應發生：(1) 加入無機酸如鹽酸(HCl)；(2) 加入螯合劑，降低金屬烷氧化物可與水反應的官能基數目，同時增加金屬烷氧化物的配位數降低其反應性，依文獻記載鈦的配位數最高可增加為六 [49]。螯合劑因為立體障礙的因素，比烷氧基(OR)較不易受到水的攻擊 [50-52]，因此金屬的螯合物會比金屬的烷氧化物更穩定。Francois Ribot [53] 曾以四丙氧基鈰 (cerium isopropoxide, Ce) 與乙醯丙酮(acetylacetonone, AcAc) 進行螯合實驗，藉由改變 AcAc/Ce 的莫爾比(x)，形成 $[Ce_2(OPr^i)_8 \cdot 2HOPr^i(I)]$ 、 $[Ce_2(OPr^i)_7(AcAc) \cdot HOPr^i(II)]$ 、 $[Ce_2(OPr^i)_6(AcAc)_2(III)]$ 、 $[Ce_2(OPr^i)_4(AcAc)_4(IV)]$ 等四種不同結構的螯合物，探討經水解縮合反應後此四種螯合物的相變化情形，其結果如圖 2-9 與圖 2-10。當 $x=0$ 時，只具有第 I 種結構螯合物存在，水解縮合反應並沒有受到螯合劑的抑制，因此過快的水解縮合反應導致產生高度交鏈的 CeO_2 沉澱(如圖 2-10 的 b 反應)；當 $x=0.5$ 時，第 II 種結構螯合物為主要成分，由於少量的螯合劑存在，部份抑制了水解縮合反應的進行，使得產生只具輕度交鏈的聚合體(如圖 2-10 的 c 反應)，此時已不再有沉澱物的產生，而是呈現膠體(gel)狀態；當 $x=1$ 或 2 時，第 III 或第 IV 種結構螯合物為主要成分，此時螯合劑完全抑制了水解縮合反應的進行，分子與分子間無法產生交鏈反應，而是以分子團(molecular clusters)的方式存在於溶液中(如圖 2-10 的 a 反應)，在此狀態下不會產生沉澱也不會有結膠現象，螯合劑確實有效抑制了四丙氧基鈰的水解縮合反應速率，避免沉

澱物的產生。

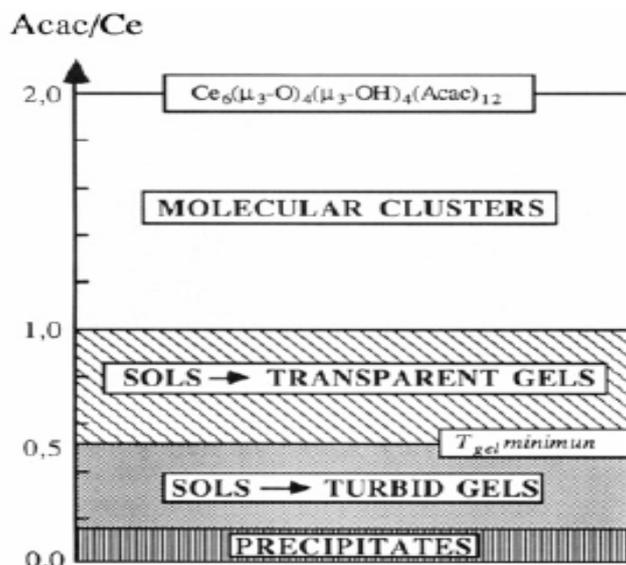


圖 2-9 經乙醯丙酮改質後之四丙氧基鈰水解相圖 [53]

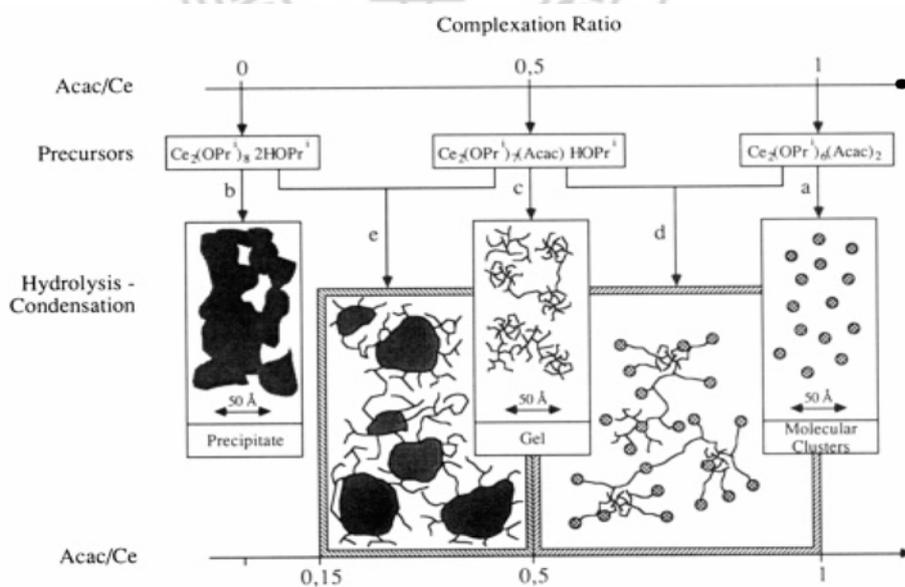


圖 2-10 $Ce(OPr)_{4-x}(Acac)_x$ 水解-縮合反應示意圖 [53]

螯合配位基與鈦烷氧化物的鍵結主要有以下三種方式 [54]：(1) 帶負電荷的螯合配位基，藉由靜電吸附於帶正電荷的二氧化鈦粒子表面；(2) 具有羥基的螯合配位基藉由羥基與二氧化鈦的 Ti-O 產生氫鍵結；(3) 具有羥基的螯合配位基與鈦烷氧化物的烷氧基(OR)經由醇交換反應，產生 Ti-O-chelating ligand 鍵結，此種鍵結方式能形成最穩定的螯合物，其又可區分為三種鍵結形式，如圖 2-11 [55]所示。

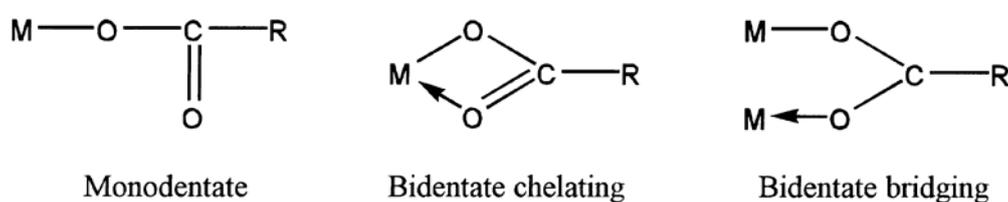


圖 2-11 配位化合物鍵結種類 [55]

除了圖 2-11 所示的三種基本鍵結方式外，還有可能以架橋型式形成二聚體(dimer)，以及三聚體(trimer)，或形成聚合度更高的多聚體，由於金屬烷氧化物於螯合的過程中受到許多因素的影響，例如：反應起始濃度、反應溫度、螯合劑種類、螯合劑添加量等等，因此最終形成的螯合物並不會只存在單一種鍵結形式，往往是多種不同鍵結形式共同存在 [56]。

具有二芽團以上的螯合劑與鈦烷氧化物形成螯合物後，主要會偏好以 bidentate chelating 與 bidentate bridging 鍵結形式存在，較不易以 monodentate 鍵結形式存在，當螯合物與水進行水解反應時，部份的 bidentate bridging 鍵結會被水的 OH 官能基攻擊，OH 基會取代原本配位基與金屬鍵結的位置(如圖 2-12)，此時螯合配位基會產生越來越多不穩定的 monodentate 鍵結，部份的 monodentate 鍵結最終會完全

脫離金屬，部份則會偏向再形成較穩定的 bidentate chelating 鍵結 [54, 57-59]。

一般用於溶膠-凝膠反應的螯合劑，主要為有機酸(organic acid)、二酮(β -diketones)、醇胺(alkanolamines)、二醇(glycols)與二胺(di-amines)類等，影響螯合物水解穩定性的因素包括：(1)螯合劑立體障礙的影響；具有較大立體障礙的螯合劑，越能避免水的攻擊，在水解反應之後能繼續鍵結於過渡金屬之上 [60]；(2)形成螯合物的結構種類與多寡；最終的螯合物往往是多種不同結構共同存在，如果結構越單純則形成的螯合物越穩定 [61]；(3) π 重疊效應(π -overlap)的影響；如果螯合劑本身具有 C=C 或苯環結構，在配位基與過渡金屬形成螯合環時會產生 π 重疊效應(如圖 2-13)，如此有助於螯合物穩定性的提升，且對螯合物的熱穩定性亦有提升的效果 [62-63]。

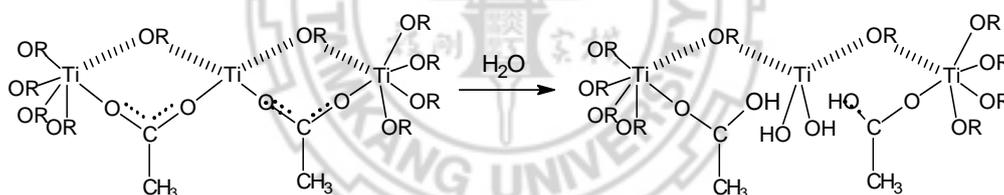


圖 2-12 螯合物水解化學反應式

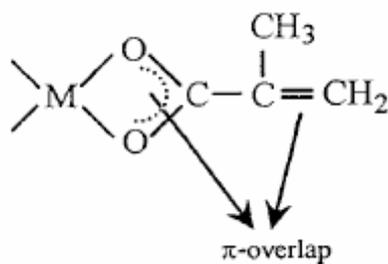


圖 2-13 π 重疊效應 [63]

(A) 使用有機酸為螯合劑

一般可藉由酸根離子(COO^-)與金屬進行配位後，在 FT-IR 圖譜上非對稱伸縮震盪(asymmetric stretching, ν_a)與對稱伸縮震盪(symmetric stretching, ν_s)之間的差值($\Delta\nu$)加以判斷其螯合形式，當 $\Delta\nu > 200\text{cm}^{-1}$ ，螯合主要為 monodentate 形式， $\Delta\nu < 160\text{cm}^{-1}$ 則為 bidentate bridging 或 bidentate chelating [64-67]，但要明確的區分出為 bridging 或 chelating 並不容易，因為這兩種結構往往是共同存在的。有關有機酸螯合劑文獻概述如下：

Perrin 等人利用四丁氧基鈦(titanium butoxide)與醋酸(acetic acid)進行螯合實驗，使用傅氏轉換紅外線光譜分析(FT-IR)，對螯合物進行半定量分析(semi-quantitative estimation) [68]，其結果指出：有機酸類螯合劑在添加量超過一個臨界值後，並不會所有的醋酸都與四丁氧基鈦進行配位，有部份會與四丁氧基鈦發生分子間酯化反應，產生寡聚物(oligomers) $\text{Ti}_a\text{O}_b(\text{OBu})_c(\text{OAc})_d$ 沉澱，所以此類螯合劑在添加量上有所限制。如圖 2-14 之結果當醋酸與鈦的比值 r ($r = \text{AcOH}/\text{Ti}$ mole ratio) 值超過 1 時，實驗曲線(實線部份)即開始偏離理論曲線(虛線部份)，這是因為當 $r > 1$ 時，醋酸即會開始與四丁氧基鈦進行分子間酯化反應而產生寡聚物，因此加入的醋酸並不會全部配位到鈦金屬上，會有部份醋酸因為進行分子間酯化反應被消耗掉。

Dunbar 利用四異丙氧基鈦(titanium isopropoxide, TIP)與醋酸進行螯合實驗，使用 ^1H 與 ^{13}C 核磁共振儀分析 [69]。其結果指出：隨著醋酸添加量的不同，對於螯合物的結構有很大的影響。當 $\text{TIP}:\text{HOAc}=1:1$ (mole ratio)時，醋酸主要以 bidentate bridging 形式與鈦配位，並且以鈦的三聚體為一個單位，將其一個一個連接起來，而形

成 $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OiPr})_{12}(\text{OAc})_4$ 結構的螯合物，如圖 2-15 所示，圖中白色空心圓圈表示 bidentate bridging 的醋根離子，四個黑色實心圓圈表示二氧化鈦(TiO_2)中 bridging 的氧原子。當 $\text{TIP}:\text{HOAc}=1:2$ (mole ratio)時，醋酸主要以 bidentate bridging 與 bidentate chelating 兩種形式與鈦配位，並且不再是以鈦的三聚體為一個單位，而是以鈦的單聚體與二聚體為一個單位，將其一個一個連接起來，而形成 $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OiPr})_8(\text{OAc})_8$ 結構的螯合物，如圖 2-16 所示。由其實驗結果可以發現：在 $\text{TIP}:\text{HOAc}=1:2$ (mole ratio)時，所形成螯合物的結構要比 $\text{TIP}:\text{HOAc}=1:1$ (mole ratio)時複雜許多，因此也較不穩定。

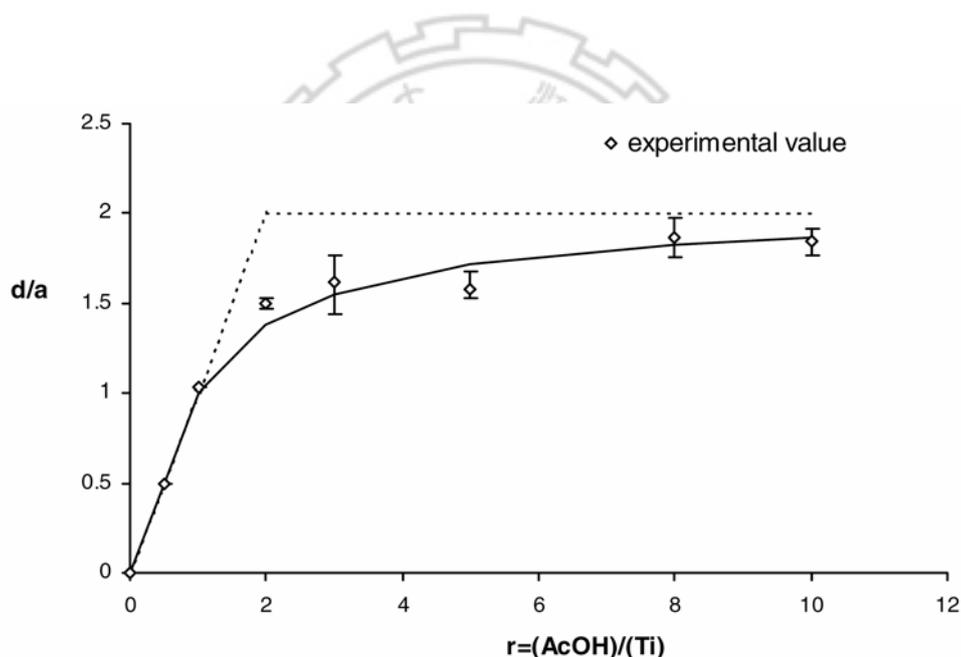


圖 2-14 $\text{Ti}_a\text{O}_b(\text{OBu})_c(\text{OAc})_d$ 的 d/a 比值隨 AcOH/Ti 莫爾比改變之變化趨勢 [52]

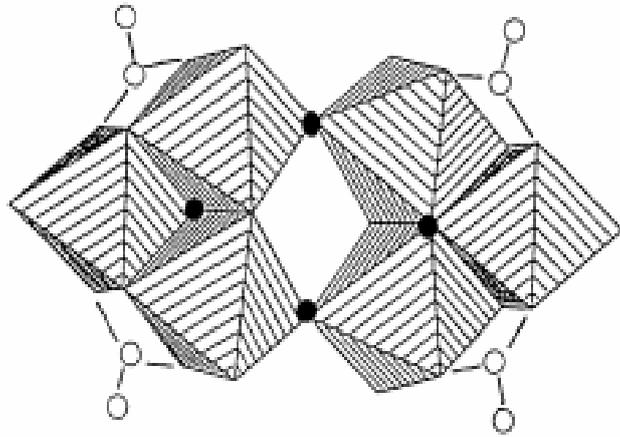


圖 2-15 具氧架橋之鈦環狀分子結構(TIP:HOAc=1:1
莫爾比) [69]

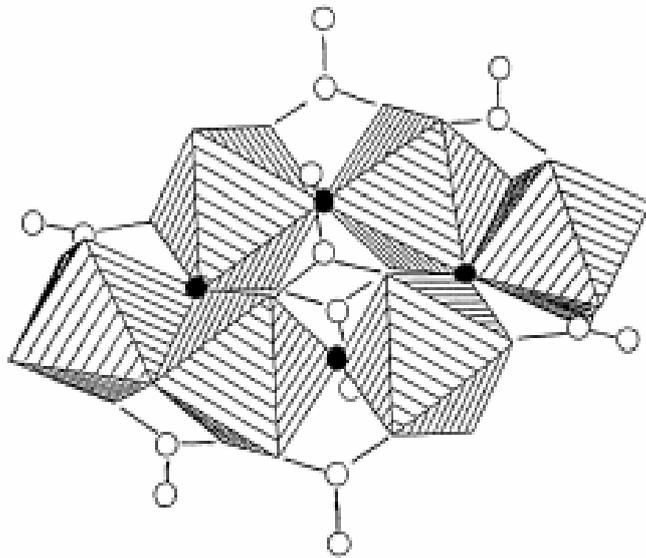


圖 2-16 具氧架橋之鈦環狀分子結構(TIP:HOAc=1:2
莫爾比) [69]

(B) 使用醇胺為螯合劑

Takayuki 利用四丙氧基鈦與二乙醇胺(diethanolamine, DEAH₂)、N-乙基二乙醇胺(N-ethyldiethanolamine, EDEAH₂)進行螯合實驗，使用 ¹H 與 ¹³C 核磁共振儀分析螯合物結構 [61]，並探討不同結構之螯合劑、螯合劑與四丙氧基鈦之莫爾比(r)、四丙氧基鈦反應起始濃度等變因對螯合物結構、穩定性的影響。圖 2-17 是以二乙醇胺為螯合劑，在 r=1 與不同的四丙氧基鈦反應起始濃度下的 ¹³C 核磁共振儀分析圖譜與圖 2-18 相比較，二乙醇胺系統各個官能基的特性峰，分裂的相當複雜，表示在二乙醇胺系統內具有更多不同結構螯合物存在，且隨著四丙氧基鈦反應起始濃度的增加有越來越複雜的趨勢。

圖 2-18 是以 N-乙基二乙醇胺為螯合劑，在 r=1 與不同的四丙氧基鈦反應起始濃度下的 ¹³C 核磁共振儀分析圖譜；由圖中可以發現在反應起始濃度為 0.05M 時，EDEAH₂ 的乙基特性峰與 TIP 的異丙氧基特性峰皆分裂為二，N-乙基二乙醇胺的次乙基(ethylene)特性峰則分裂為三。此結果表示次乙基與鈦的鍵結存在兩種方式，一為次乙基全部鍵結到一個鈦原子上，另一種則是次乙基將兩個鈦原子架橋連接起來，在溶液內同時包含 bidentate chelating 的單聚體(以符號 M 表示)與 bidentate bridging 的二聚體(以符號 D 表示)。當增加四丙氧基鈦反應起始濃度，於圖 2-18 中發現代表二聚體的特性峰強度增強且有三角聚體(以符號*表示)的特性峰出現，此結果表示隨著四丙氧基鈦反應起始濃度的增加，形成螯合物的結構也越複雜。

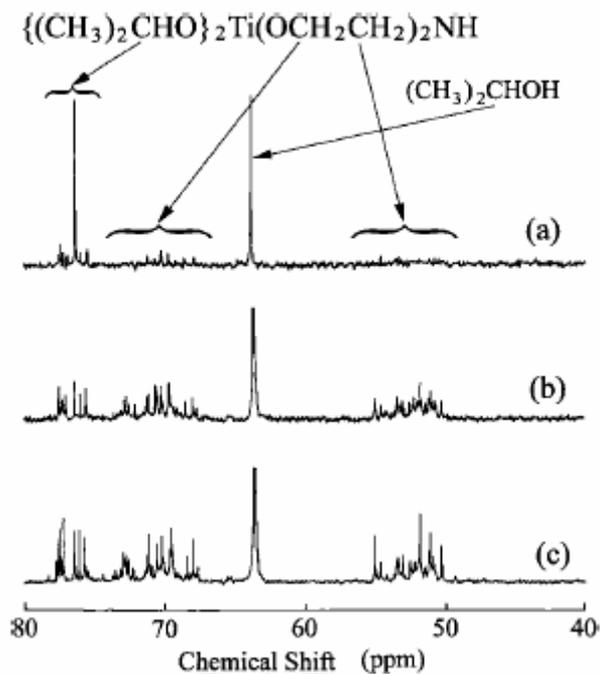


圖 2-17 二乙醇胺系統($r=1$)-45°C 情況下之 ^{13}C NMR 圖譜，混合溶液內四異丙氧基鈦濃度為(a) 0.05(b) 0.1 (c) 0.25M [61]

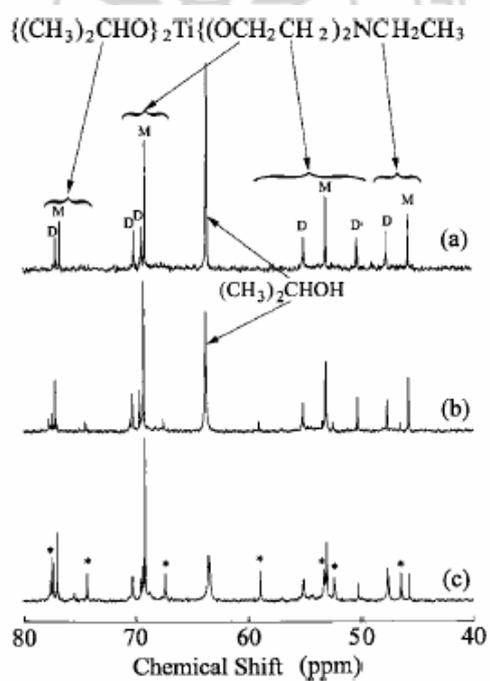


圖 2-18 N-乙基二乙醇胺系統($r=1$)-45°C 情況下之 ^{13}C NMR 圖譜，混合溶液內四異丙氧基鈦濃度為 (a) 0.05 (b) 0.1, and (c) 0.25M [61]

圖 2-19 是二乙醇胺與 N-乙基二乙醇胺系統在 $r=2$ 、四丙氧基鈦反應起始濃度為 0.25M 時的 ^{13}C 核磁共振儀分析圖譜；可以發現此時二乙醇胺系統各官能基特性峰的分裂比 $r=1$ 系統來的更複雜，表示螯合物的結構也更複雜，而 N-乙基二乙醇胺系統在 $r=2$ 時，各官能基特性峰的分裂則比 $r=1$ 系統簡單很多，表示螯合物的結構越來越趨向於單一結構存在，由此可知不同結構的螯合劑與螯合劑的添加量確實對最終形成螯合物的結構有很顯著的影響。由於 N-乙基二乙醇胺比二乙醇胺具有更大的立體障礙，可更有效的控制螯合物結構，較能形成穩定且結構較為單純的螯合物。

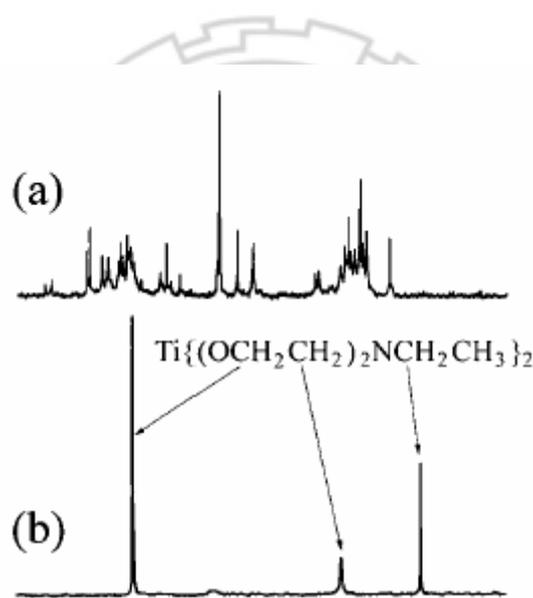


圖 2-19 $r=2$ 、濃度 0.25M 情況下之 ^{13}C NMR 圖譜

(a) 二乙醇胺系統 (b) N-乙基二乙醇胺系統 [61]

(C) 使用二酮(β -diketones)為螯合劑

此化合物具有反覆異化作用(tautomerism) [70]，會以醛酮式(keto-form)和烯醇式(enol-form)共同存在，主要是因羰基旁 α 碳上的氫會移轉到羰基的氧原子上，形成烯醇類(enol)的結構，醛酮式與烯

醇式會形成分子內氫鍵而達到穩定狀態存在，例如乙醯丙酮(AcAc) (圖 2-20)，且此類螯合劑由於具有 π 電子部份重疊效應 [62]，因此所形成的螯合物將更穩定，更不易在水解縮合時被排除。

Asgar 利用四丁氧基鈦與丙烯乙醯乙酯(allylacetoacetate, AAA)進行螯合實驗，使用 ^{13}C 核磁共振儀分析螯合物結構 [71]。其結果指出：丙烯乙醯乙酯具有反覆異化作用，其醛酮式與烯醇式的比例為 9:1。Asgar 利用 ^{13}C NMR 證實，丙烯乙醯乙酯與四丁氧基鈦形成的螯合物，在水解之後，經由 ^{13}C NMR 證實會有 20%的丙烯乙醯乙酯脫離與鈦的鍵結[72]。

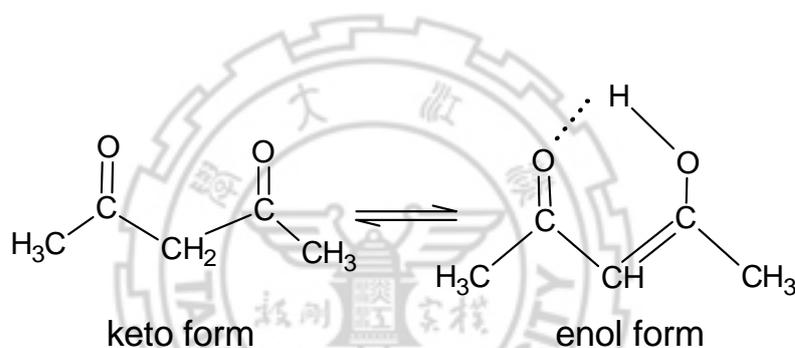


圖 2-20 乙醯丙酮結構

2.5.3 配位化合物紫外-可見光吸收原理

當位於基態(M)的電子吸收足夠能量的光能後，即會激發電子至激發態(M*)而產生吸收光譜，如(1)式所示：

$$\Delta E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} \dots \dots \dots (1)$$

其中 $h = 6.6262 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$ (planck constant)

ν = 光的振動頻率

$$c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s (光速)}$$

$$\lambda = \text{光波長}$$

如果基態與激發態之間能隙差(ΔE)越小，則所需要的光能量越小即可激發電子躍遷，產生的吸收光譜也越偏向長波長吸收。一般金屬配位化合物的光譜中，可以見到兩種類型的吸收峰：(1) 配位場譜帶，(2) 電荷轉移譜帶(charge-transfer bands)。我們以鈦的配位化合物為例：

(1) 配位場譜帶：

鈦金屬原子序為 22，在一般的情況下，其電子基本組態可寫為 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ，因此最外層的電子能階($3d^2 4s^2$)會偏向放出 4 個電子，所以鈦最常以 Ti^{4+} 離子態存在。當鈦形成配位化合物時，最外層的能階($3d^2 4s^2$)則偏向放出 3 個電子，因此鈦是以 Ti^{3+} 離子態存在，假設鈦與配位基之間只有 σ 鍵結而無 π 鍵結，所以在其 d 軌域只具有一個自由電子(d^1)。依據配位場理論(lig-and-field theory)，此配位化合物吸收一定能量的光能之後，在 d 軌域的自由電子，會從 d 軌域上的 d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 三個軌域，統稱 t_{2g} 軌域，躍遷至 d 能階上的 d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$ 兩個軌域，統稱 e_g 軌域 [73]，此 $t_{2g} \rightarrow e_g$ 電子的躍遷會產生配位場譜帶，此時配位場能量等於 $10Dq$ ，如圖 2-21a。

(2) 電荷轉移譜帶：

鈦具有未填滿的 t_{2g} 軌域，如果配位基具有填滿的 t_{2g} 軌域(F^- 、 Cl^- 及 OH^- 等)，則鈦未填滿的 t_{2g} 軌域可與配位基形成配位共價鍵(coordinate covalent bond)，配位基的電子將會轉移到鈦的 t_{2g} 軌域並將其填滿，因為共用的配位基電子佔據了 t_{2g} 軌域，因此鈦 t_{2g} 軌域上的電子被迫進入到 t_{2g}^* 軌域，此時配位場譜帶是由 $t_{2g}^* \rightarrow e_g$ 間電子的躍遷產生，

電荷轉移譜帶則是由 $t_{2g} \rightarrow t_{2g}^*$ 間配位基電子的躍遷產生，因此鈦與具有填滿的 t_{2g} 軌域之配位基形成配位化合物，除了會使配位場能量減小($10Dq$ 減小)造成吸收光紅移，如圖 2-21b，同時亦會產生電荷轉移譜帶 [74-75]，通常電荷轉移譜帶的能隙差比配位場譜帶大吸收強度也較強。

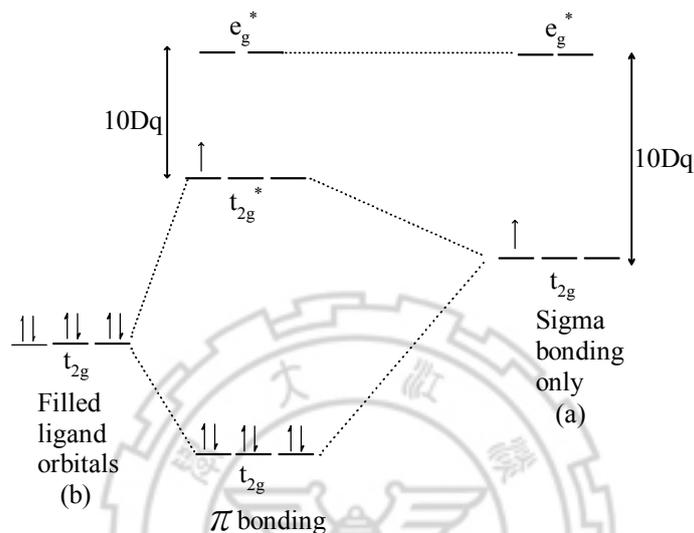


圖 2-21 π 鍵結效應的比較 [46]

2.5.4 影響配位化合物紫外光吸收的因素

如前所述不同的能隙差將會影響配位化合物吸收何種波長的光，而配位基之配位場強度是影響能隙大小最主要的因素，不同配位基的配位場強度如下所示： $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{S}^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ ，配位基配位場強度越小形成的配位化合物能隙差則越小，因此吸收波長較長的光，例如： $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 與 $[\text{CoF}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 的配位場譜帶分別位於 363nm 與 353nm， $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 與 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 的電荷轉移譜帶分別位於 312nm 與 269nm，由此可知配位基的配位場強度對配位化合物的配位場譜帶與電荷轉移譜帶的吸收位

置皆有顯著的影響。此外配位化合物的對稱結構，對配位場譜帶與電荷轉移譜帶的吸收位置也有影響，例如：*cis*-[CoCl₂(en)₂]Cl 是紫色的(吸收黃色光)，*trans*-[CoCl₂(en)₂]Cl 是綠色的(吸收紅色光)，因此可知反式結構具有較小的能階差，吸光位置較偏向長波長 [46]。

如果配位基本身具有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 電子轉移的基團，如 C=N、N=N、C=C 及 N=N 等，這些基團稱為發色團可吸收紫外光，此些基團會與螯合物產生共軛效應，使得吸收波長增長(紅移)並產生增色效應(hyperchromic effect)吸收強度增強，且隨著發色團數量越多效果越顯著。另一方面，如果發色團旁邊接具有 lone pair 的助色團，其原子團本身不吸收紫外光，但可使發色團的吸收加強與產生紅移，助色團如 -OH、-OR、-NH-、NH₂、-X、-SR、CH₃ 及 -NR₂ 等基團，這類基團因為具有未共用電子對，可與發色團產生共振作用增加共軛系統的長度，表 2-5 為不同助色團對發色團紅移的影響 [76]。

表 2-5 不同助色團造成之紅移效應

助色團	-SR	-NR ₂	-OR	-Cl	-CH ₃
紅移距離	45nm	40nm	30nm	5nm	5nm

2.5.5 紫外光遮蔽材料

目前製作紫外光遮蔽薄膜，最為被廣泛採用的方式，是利用能隙大小剛好等於紫外光能量大小之半導體物質，當吸收了某波長的光，激發半導體價帶上的電子躍遷至傳導帶，因而將此波長的光吸收。半導體物質中，以二氧化鈦(TiO₂)能隙等於 3.2 eV 與二氧化鈷(CeO₂)能隙等於 3.1 eV 最為適合用來作為紫外線吸收的材料。一般大都是以兩者相互添加的方式 [8~12]，來增加其紫外光吸收的範圍，但二氧

化鈾其價位相當昂貴，因此在工業的製程上會使得成本過高，然而如果只採用二氧化鈦單一成份 [77]，則又會有吸收效果不足的問題產生。

Hwang 利用 3-glycidoxypropyl-trimethoxysilane (GPTMS)與膠體 TiO_2 形成配位化合物，並將其塗佈於 PC 基材上，於 130°C 乾燥，觀察其紫外光吸收情形 [78]。其紫外光吸收測試結果如圖 2-22，由圖可知此材料除可完全遮蔽波長小於 320nm 的紫外光，且可部份遮蔽波長 320~400nm 的紫外光，在波長 400nm 處，遮蔽效果可達 25%。

Monte 利用乙醯丙酮與四異丙氧基鈦形成螯合物，與 TEOS 混合進行水解縮合反應，再與 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate (MATES)或 ethyltriethoxysilane (MTES)進行混摻，並塗佈於玻璃基材上，於 100°C 乾燥 24 小時、 175°C 乾燥 24 小時成膜，測量其紫外光吸收情形 [79]，其紫外光測試結果如圖 2-23，圖中 T 表示 TEOS，M 表示 MTES，MA 表示 MATES，Ti 表示 TPOT，Gl 表示 Glycerol。TMTi 系統紫外光遮蔽效果最好，可完全遮蔽波長小於 350nm 之紫外光，且可部份遮蔽波長 350~400nm 的紫外光，於波長 400nm 處，遮蔽效果可達 13%，由此可知利用螯合劑製作紫外光遮蔽材料確實具有較大的紫外光遮蔽範圍，但使用乙醯丙酮為螯合劑對於紫外光的吸收效果並不佳。

Takeshi 利用二氧化鈦添加到二氧化鈾中，藉此改變二氧化鈾的結晶性和配位狀態，因而降低其光催化性質 [8]。另一方面，為了改善紫外光遮蔽層($\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, $n=2.1$)與玻璃基材($n=1.52$)間，折射率相差太大而造成的光干擾問題，因此增加一層中間層($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $n=1.7\sim 1.8$)於紫外光遮蔽層與玻璃基材之間，改善其折射率相差太大的問題。其結果顯示當 TiO_2 添加 40 mol% ，利用 XRD 分析，可以發現

二氧化鈦結晶性趨近於無定型型態(圖 2-24)，且具有最佳的紫外線遮蔽效果，其紫外光吸收邊界可延伸至波長 400nm 處，遮蔽效果可達 55%左右(圖 2-25)，並由圖 2-26 發現採用雙層膜的方式，確實使得反射率下降 7% 左右，但此方法也會使得可見光區的透光率下降，且其熱處理溫度高達 700°C，對於一般汽車玻璃此溫度並不適合 [13]。

René 利用低溫製程製備二氧化鈦，並添加入 PVPO (polyvinylpyrrolidone)、PVAL (poly(vinyl alcohol))、PVPY (poly-(4-vinylpyridine))、PVAC88 (poly(vinyl acetate) 88 mol% hydrolyzed)等高分子材料中，探討於不同高分子中，二氧化鈦可添加最大量與紫外線吸收效果之比較 [77]。其實驗結果顯示採用 PVAL 與 PVAC88 高分子材料，可使二氧化鈦添加量達到 35 wt%，其紫外線吸收的量測如圖 2-27 所示。此混成材料，膜厚為 100 μ m，可以吸收波長 370nm 左右的紫外光，隨著二氧化鈦添加量的增加，紫外光吸收邊界會有紅移現象，且在較高二氧化鈦添加量下，在波長 400nm 處出現些微的吸收，但此吸收值相當的小只有 0.25 a.u 左右。

由於銳鈦礦(anatase)結晶型的二氧化鈦具有很高的光催化性質，在紫外光的照射下，在極短的時間內即會使高分子產生降解(degrade)，因此 René 選用光催化性質較低的金紅石(rutile)結晶型二氧化鈦，但金紅石結晶型須在高於 600°C 的燒結溫度下才可獲得，此溫度對於一般液態反應的製程來說並不適合；因此目前已有許多研究針對以低溫製備金紅石結晶型的二氧化鈦 [80,81]。

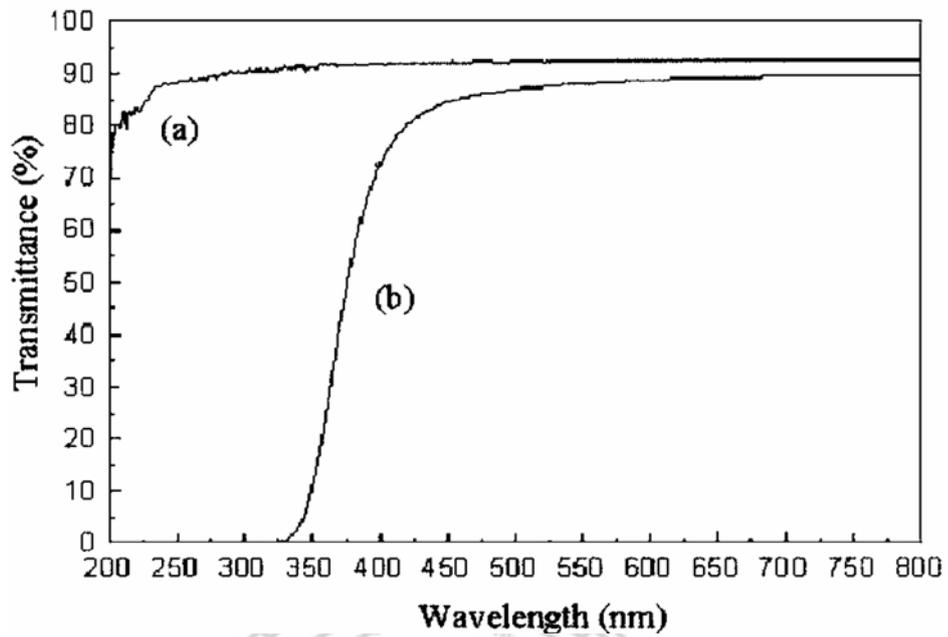


圖 2-22 UV-Vis 穿透圖譜 (a) PC (b) PC 上塗佈 5wt% 經 GPTMS 改質之 TiO_2 [78]

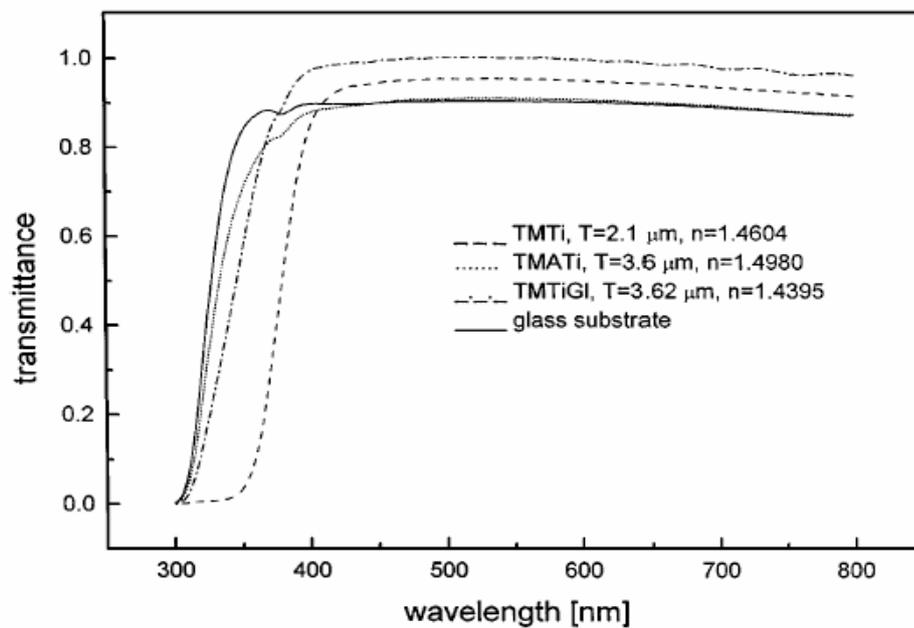


圖 2-23 TMTi 與 TMATi 薄膜之光穿透圖譜 [79]

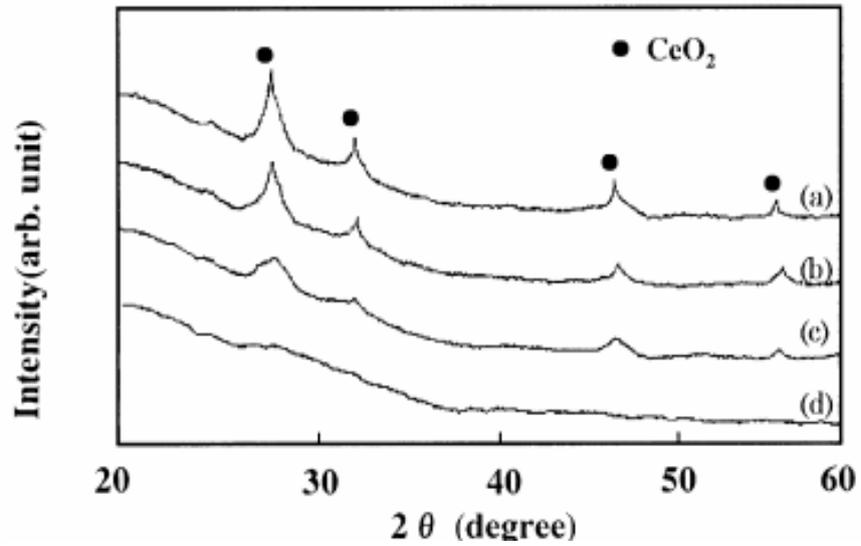


圖 2-24 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 塗層之 XRD 圖譜， $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 莫爾比
(a)100:0, (b)80:20, (c)70:30, (d)60:40 [8]

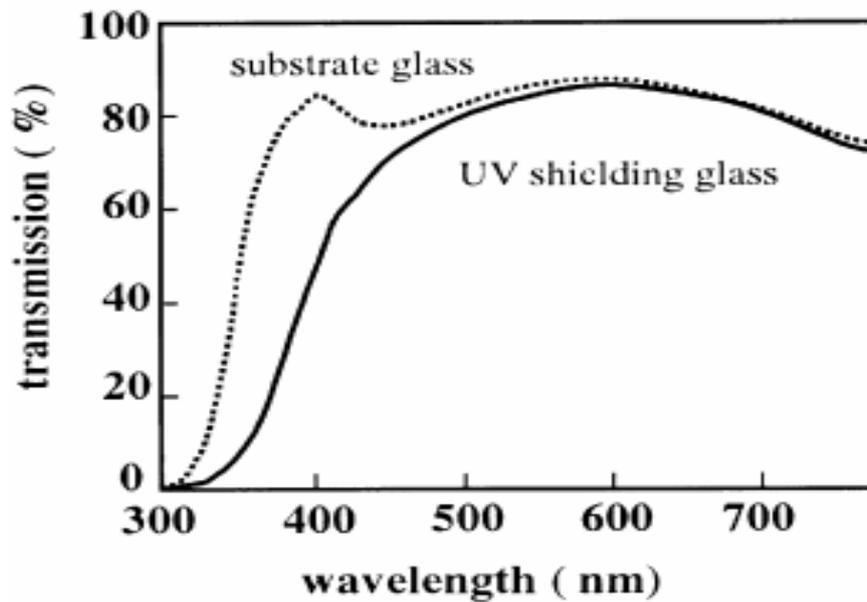


圖 2-25 有塗佈紫外光遮蔽層玻璃與沒有塗佈紫
外光遮蔽層玻璃之光穿透圖譜比較 [8]

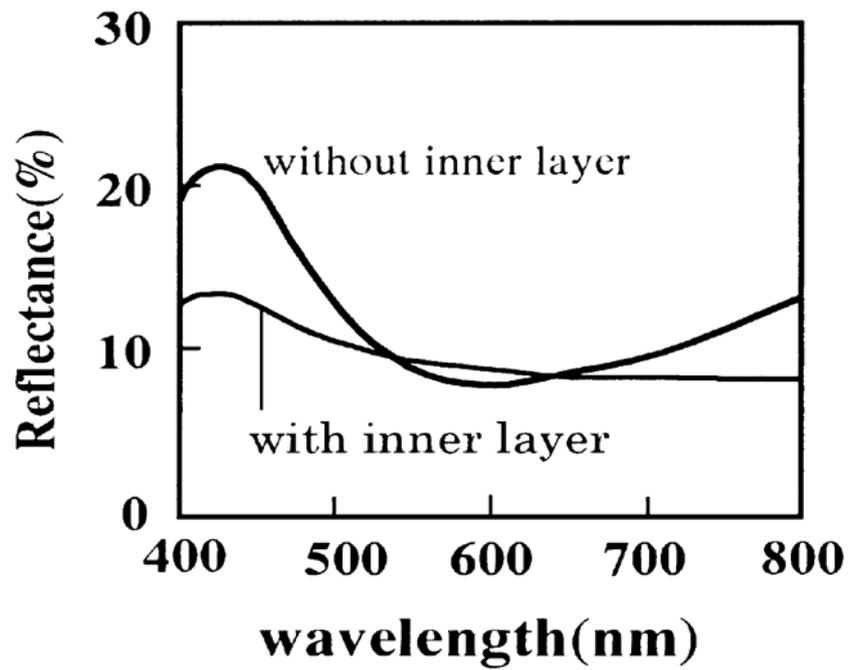


圖 2-26 有塗佈中間層與沒有塗佈中間層之反射圖譜比較 [8]

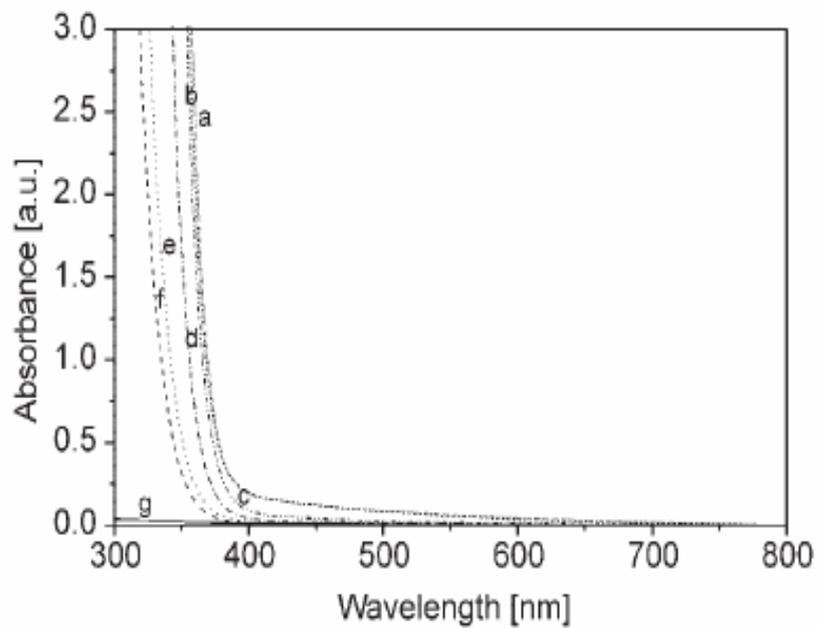


圖 2-27 poly(vinyl alcohol)與 poly(vinyl alcohol) -TiO₂ 奈米混成材料之 UV/Vis 吸收圖譜，TiO₂ 重量百分比為 (a)34.3, (b)30.8, (c)23.0, (d)11.0 (e)6.9 (f)4.6 (g) pristine polymer [77]

綜合以上文獻回顧結果：如果利用無機結晶型粒子能隙間的電子躍遷吸收紫外光，因為只具有配位場譜帶而無電荷轉移譜帶，因此吸收範圍較狹小，且也較容易因為無機粒子的高光催化能力與高折射率，而使有機高分子產生光降解與鏡面反射光太強等問題。採用添加螯合物方式製備有機/無機紫外線吸收混成薄膜，則可改善無機薄膜高光催化能力與高折射率等問題，且同時可具有較大範圍的紫外光吸收效果，但無機物要能均勻的分散在有機基材中並不容易，分散性的問題往往限制了無機物的添加量，因此必須藉由添加偶合劑，使有機與無機兩相間產生化學鍵結，如此可增加無機物於有機基材中的分散性與添加量。此外，螯合物的穩定度將是影響混成薄膜紫外光吸收效果的一大因素，螯合劑本身具有較大立體障礙與 π 重疊效應，或是形成的螯合物結構簡單，如此都有助於螯合物穩定性的提升。另一個影響混成薄膜紫外光吸收效果的因素即是吸收強度的大小，螯合物基團上如果具有較多的發色團或發色團旁有助色團存在皆可使吸收強度增強。

第三章 實驗藥品與儀器

3.1 實驗藥品

PU 合成藥品：

1. 高分子量多元醇 (polyol)

廠商：雙邦實業股份有限公司，型號：PO-7023

官能基度：2.3，OH 價：57.2，含水量：<0.05

2. 丁二醇 (1,4-butanediol, 1,4BD)

廠商：Acros

分子量：90.12，沸點：230°C，熔點：16°C，OH 價：1246.8

分子式：C₄H₁₀O₂

3. 4,4-二苯甲基二異氰酸酯 (4,4-diphenylmethane diisocyanate, MDI)

廠商：Acros

分子量：250.12，熔點：38.5~39.2°C

分子式：C₁₅H₁₀N₂O₂

4. 二甲基甲醯胺 (N,N-dimethyl-formamide, DMF)

廠商：Tedia

分子量：73.09，沸點：153°C，密度：0.944，純度：99.8%

分子式：HCON(CH₃)₂

5. 甲醇 (methyl alcohol)

廠商：Tedia

分子量：32.04，沸點：64.7°C，密度：0.791，純度：99.8%

分子式：CH₃OH

紫外線吸收劑合成藥品：

1. 四乙氧基鈦 (titanium(IV) ethoxide, TEOT)

廠商：Acros

分子量：228.15，密度：1.09

分子式： $C_8H_{20}O_4Ti$

2. 乙醯丙酮 (acetylacetone, AcAc)

廠商：Fluka

分子量：100.12，沸點：139~141°C，密度：0.973，純度：98%

分子式： $C_5H_8O_2$

3. 乙醯甲基甲醇 (acetyl methyl carbinol)

廠商：Fluka

分子量：88.1，沸點：148°C，密度：1.012，純度：97%

分子式： $C_4H_8O_2$

4. 醋酸 (acetic acid)

廠商：Fluka

分子量：60.05，沸點：117~119°C，純度：99.8%

分子式： CH_3COOH

5. 丙烯酸 (acrylic acid)

廠商：Acros

分子量：72.06，沸點：139°C，密度：1.05，純度：99.5%

分子式： $C_3H_4O_2$

6. 乙醇胺 (ethanolamine, EA)

廠商：Tedia

分子量：61.08，沸點：170°C，密度：1.012，純度：99.9%

分子式： $H_2NCH_2CH_2OH$

7. 二乙醇胺 (diethanolamine, DEA)

廠商：Fluka

分子量：105.13，沸點：268°C，密度：1.0995，純度：96%

分子式：C₄H₁₁NO₂

8. 二異丙醇胺 (diisopropanolamine)

廠商：Fluka

分子量：133.19，沸點：250°C，密度：1.0038，純度：98%

分子式：C₆H₁₅NO₂

偶合劑：

1. 3-異氰酸丙基三乙氧基矽烷 (3-isocyanatopropyltriethoxysilane ; IPTEOS)

廠商：Lancaster

分子量：247.37，沸點：283°C，密度：1.42，純度：95%

分子式：OCN-CH₂CH₂CH₂Si(OC₂H₅)₃

其它藥品：

1. 重氫氯仿 (chloroform-d)

廠商：Acros

分子量：120.39，沸點：60.9°C，密度：1.5，純度：99.8%

2. 溴化鉀 (potassium bromide)

廠商：Riedel-Dehaen

分子量：119.01，熔點：730°C，密度：2.7

分子式：KBr

3. 分子篩 (molecular sieves)

廠商：Acros

密度：740，大小：3A

4. 無水硫酸鎂 (magnesium sulfate anhydrous)

廠商：Showa

分子量：120.37，純度：99%

分子式：MgSO₄

5. (1,8-diaza-bicyclo(5,4,0)undecene-7；DBU)

廠商：ACROS

分子量=296，沸點 261°C，密度 1.019

分子式：C₉H₁₆N₂

6. 醋酸酐 (acetic anhydride)

廠商：TEDIA

分子量=102.09，沸點 138°C，密度 1.082，純度 97%

分子式：(CH₃CO)₂O

7. 吡啶 (pyridine)

廠商：J.T.Baker

分子量：79.10，沸點：115.3°C，純度：100%

分子式：C₅H₅N

8. 酚酞 (phenolphthalein)

廠商：Acros

分子量：318.32

分子式：C₂₀H₁₄O₄

9. 氫化鉀 (potassium hydroxide)

廠商：SHOWA

分子量：56.11

分子式：KOH

3.2 實驗儀器

1. 傅氏紅外線吸收光譜儀 (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)
型號：Magna-IR Spectrometer 550
廠商：Nicolet
2. 場發射掃描式電子顯微鏡 (field emission scanning electron microscopy, FESEM)
型號：Leo 1530
廠商：Elektronenmikroskopie GmbH
3. 熱重分析儀 (thermal gravimetric analysis, TGA)
型號：Hi-Res TGA 2950
廠商：TA Instruments
4. 紫外線光譜儀 (UV/Vis spectrophotometer)
型號：UV500
廠商：Lnicam
5. 薄膜厚度折射率檢測系統 (HMT)
型號：MFS-630
廠商：宏明科技有限公司
6. 凝膠滲透層析儀 (gel permeation chromatography, GPC)
型號：Waters 1515
廠商：Waters

3.3 實驗步驟

3.3.1 聚胺基甲酸酯合成

(1) 合成前置作業：

1. 由於 MDI 之 NCO 官能基很容易與水反應，因此在進行實驗前，所有的玻璃器皿先在 100°C 烘箱乾燥 1 小時。
2. 合成所使用的 DMF 先以無水硫酸鎂除水，再將無水硫酸鎂以濾紙過濾清除，將 DMF 儲存於分子篩中，以供後續實驗使用。
3. 反應前先將 MDI 加熱至 100°C，待其融化（約 20min），取出後迅速加入反應瓶內。

(2) PU 之聚合反應：

1. 先將反應瓶、加熱包、冷凝管、機械攪拌器、乾燥器架好，並通入除水氮氣。
2. 採用二段法製程，依配方將秤好重量的 PO-7023、1,4-BD、DMF，加入反應瓶中，先預熱至 70°C。
3. 待溫度穩定後，加入融化之 MDI，以 1000rpm 的固定轉速攪拌之，此時溫度會略為上升 5°C。
4. 70°C 反應 2 小時後，升溫至 80°C。反應中溶液會略為變黃，但必須保持澄清，若變為混濁，則是因為溶劑或單體中水量太多，須再重新除水。
5. 反應中每隔 1 小時，取反應溶液滴於 KBr 鹽片上測 FT-IR，直至 2270cm⁻¹ 的 NCO 特性峰消失即可停止反應。
6. 降溫至室溫，以甲醇將產物沉析出，此程序重複數次，目的是為了

去除包覆在聚合物中之少量單體、寡聚物及溶劑。經過濾及真空烘乾後，所得產物為白色粉末。

7. 利用 FT-IR 測定其結構，以 GPC 測定其分子量，以 KOH 滴定其 OH 價，此合成之化學反應式與反應流程圖如圖 3-1、圖 3-2 所示。

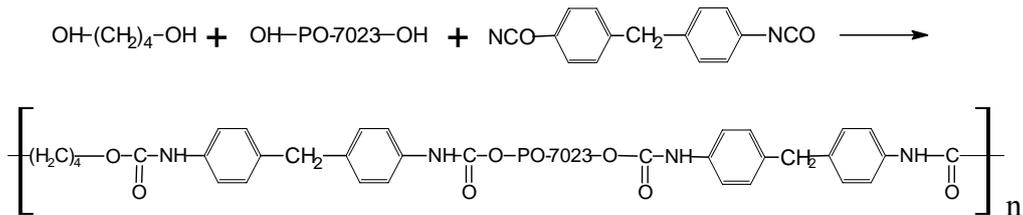


圖 3-1 聚胺基甲酸酯化學反應式

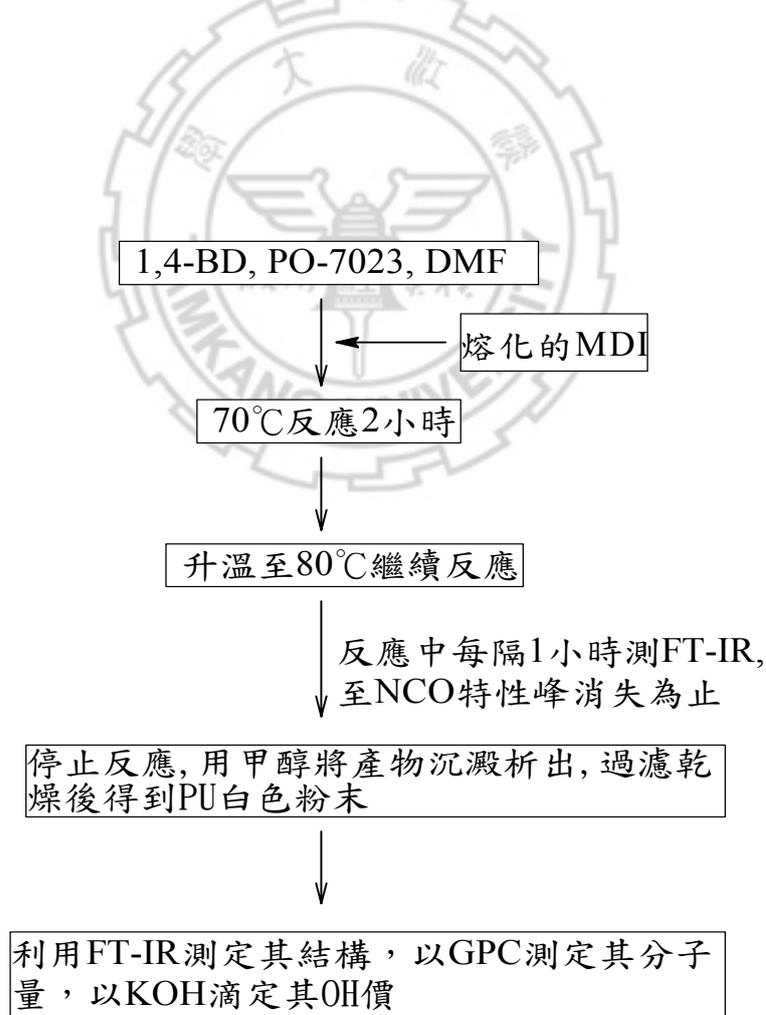


圖 3-2 聚胺基甲酸酯反應流程圖

3.3.2 螯合物之製備

(1) 有機酸系統：

依據文獻有機酸作為螯合劑時，添加比例超過一臨界值時，即會與金屬烷氧化物進行分子間酯化反應而產生寡聚物沉澱，因此必須適量的添加 [68]。

有機酸可螯合最大值之測定：

1. 依配方將秤好重量的有機酸與 TEOT 混合，並以磁石攪拌。
2. 持續攪拌反應數天，觀察有無沉澱產生，並取反應溶液滴於 KBr 鹽片上以 FT-IR 測試。
3. 依據前步驟之結果，取最適當之有機酸添加量與 TEOT 反應，並加入除水 DMF 調整 TEOT 的濃度等於 $1.74 \times 10^{-3} \text{M}$ ，利用紫外線光譜儀測其紫外光吸收量。

(2) 二酮與醇胺混合系統：

1. 依配方先將二酮、醇胺置入錐形瓶中，磁石攪拌反應 30 分鐘後，再與 TEOT 反應，取反應溶液滴於 KBr 鹽片上以 FT-IR 測試。
2. 加入 DMF 調整 TEOT 的濃度等於 $1.74 \times 10^{-3} \text{M}$ ，利用紫外線光譜儀測其紫外光吸收量。

(3) 其餘螯合劑系統：

1. 依配方將 TEOT 與螯合劑置入錐形瓶中，磁石攪拌反應 1 小時後，取反應溶液滴於 KBr 鹽片上以 FT-IR 測試。
2. 加入 DMF 調整 TEOT 的濃度等於 $1.74 \times 10^{-3} \text{M}$ ，利用紫外線光譜儀測其紫外光吸收量。

(4) 不同螯合物水解穩定度測試

1. 依配方配置不同螯合劑及不同螯合劑/TEOT 莫爾比的螯合系統。
2. 螯合劑與 TEOT 反應 1 小時後，以 2 莫爾水為一單位，每隔 1 小時將一單位水一滴一滴加入螯合系統中，紀錄各螯合系統可加入最大水量而無沉澱或結膠現象產生。

3.3.3 有機/無機混成材料之製備

(1) 不含偶合劑系統：

1. 取配置好的螯合物，依配方加入水及 DMF，使其進行水解縮合反應，得到 TEOT 之前驅物。
2. 取步驟 3.3.2 所合成之聚合物，分別添加含不同 TiO_2 重量百分比的 TEOT 前驅物，於錐形瓶中以磁石攪拌進行反應，反應時間視其黏度而定。
3. 將反應物分別利用旋轉塗佈與刮刀，塗佈於玻璃基材與離型紙上。旋轉塗佈的轉速由 1000rpm 至 3000rpm，塗佈時間為 30s。
4. 將已塗佈好之材料，分別於烘箱 50°C 加熱 30min、 70°C 加熱 30min、 100°C 加熱 1h，最後於 140°C 真空烘箱加熱 1h。
5. 將混成薄膜進行各項性質分析。

此部份之反應流程圖如圖 3-3 所示。

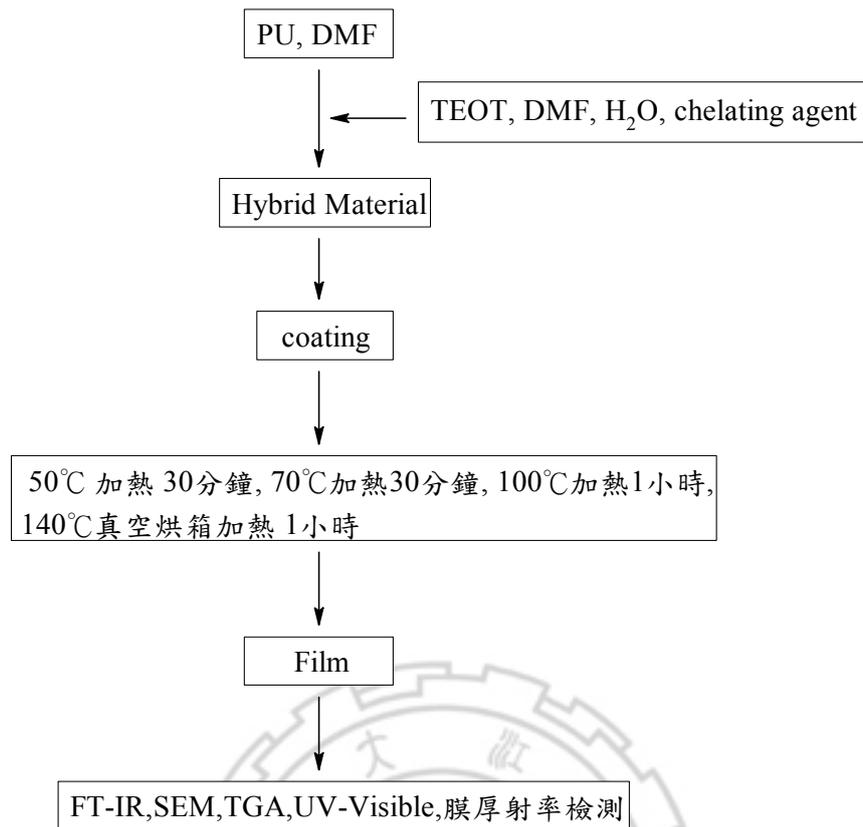


圖 3-3 有機/無機混成材料反應流程圖(不含偶合劑)

(2) 含偶合劑系統：

1. 先將反應瓶、加熱包、冷凝管、乾燥器架好，並通入除水氮氣。
2. 取步驟 3.3.2 所合成之聚合物，置入反應瓶中，加入 DMF 使其溶解，並先預熱至 80°C，待其溫度穩定後，分別添加含不同重量百分比的偶合劑，並加入 1wt% DBU 觸媒。
3. 反應中每隔 1 小時，取反應溶液滴於 KBr 鹽片上測 FT-IR，直至 2270cm⁻¹ 的 NCO 特性峰消失即可停止反應。
4. 待反應溶液冷卻至室溫，加入已配置好之 TEOT 前驅物，於錐形瓶中以磁石攪拌進行反應，反應時間視其黏度而定。
5. 將反應物分別利用旋轉塗佈與刮刀，塗佈於玻璃基材與離型紙上。旋轉塗佈的轉速由 1000rpm 至 3000rpm，塗佈時間為 30s。
6. 將已塗佈好之材料，分別於烘箱 50°C 加熱 30min、70°C 加熱 30min、

100°C 加熱 1h，最後於 140°C 真空烘箱加熱 1h。

7. 將混成薄膜進行各項性質分析。

此部份之反應流程圖如圖 3-4 所示。

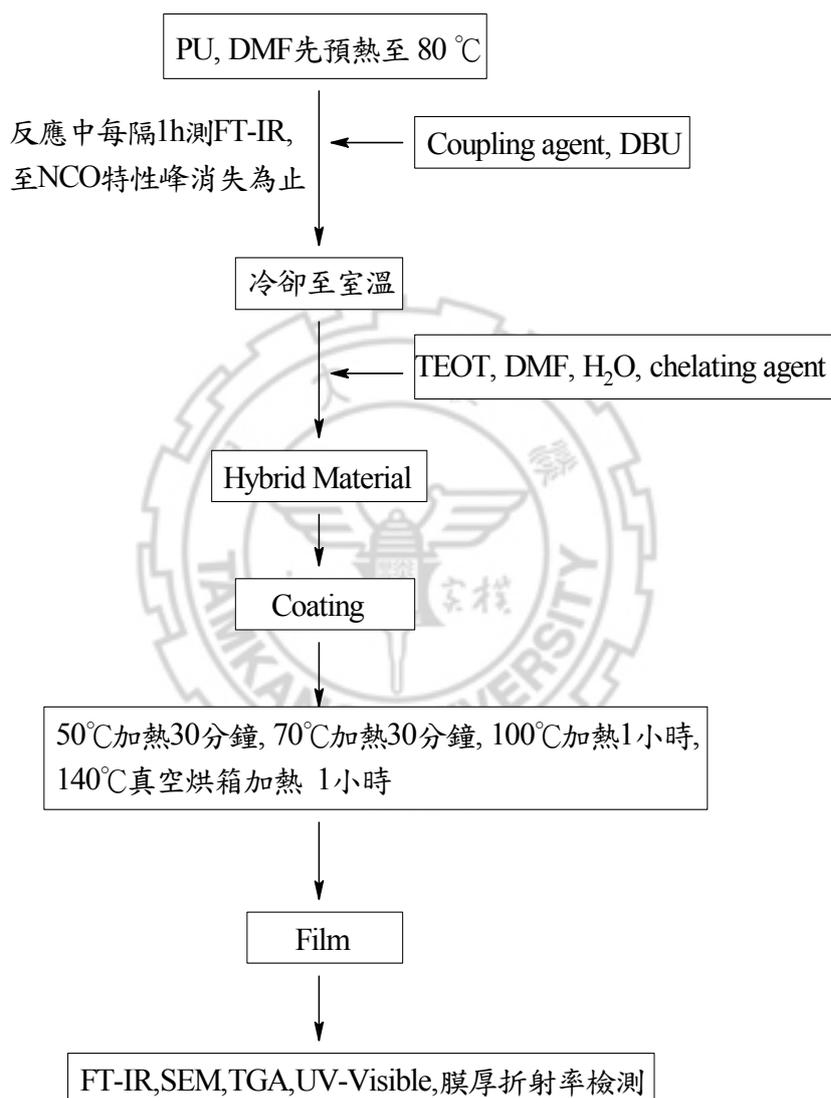


圖 3-4 有機/無機混成材料反應流程圖(含偶合劑)

3.4 物化性分析與鑑定

3.4.1 OH 價測定方法

(1) OH 價的定義(hydroxyl number)：

聚胺基甲酸酯 OH 價測定是經由乙醯化(acetylation)的反應後，再由 KOH 甲醇溶液滴定後換算而得，以 mg KOH/g polyurethane 表示之 [82]。

乙醯化的反應如圖 3-5 所示：



圖 3-5 乙醯化化學反應式 [82]

(2) 測定方法：

1. 配置 2.4 ml acetic anhydride 和 100 ml pyridine 之混合溶液。
2. 取步驟 1 混合溶液 25 ml，加入 5 ml 蒸餾水，裝上冷凝管 100°C 加熱 1h，冷卻至室溫，再加入 25 ml 甲醇與 3 滴酚酞指示劑，並以 0.5N KOH 甲醇溶液滴定至指示劑 30 sec 不退色為終點，紀錄使用的 KOH ml 數(V_b)。
3. 將 1g 的 PU 溶於步驟 1 混合溶液 25 ml，裝上冷凝管 100°C 加熱 1h，冷卻至室溫，再加入 25 ml 甲醇與 3 滴酚酞指示劑，並以 0.5N KOH 甲醇溶液滴定至指示劑 30 sec 不退色為止，紀錄使用的 KOH ml 數(V_s)。

(3) 計算方法：

$$\text{OH 價 (mg KOH/g)} = \frac{56.1 \times N \times (V_b - V_s)}{W}$$

W : sample weight

N : KOH 之正確當量濃度

3.4.2 結構鑑定

(1) 傅氏紅外線吸收光譜儀

分子結構由傅氏紅外線吸收光譜儀測定，設定掃描範圍 4000~400 cm^{-1} ，掃描次數 32 次，解析度 4 cm^{-1} 。將待測樣品滴於溴化鉀(KBr)鹽片上，或先將待測樣品磨成粉末，再與 KBr 粉末以 1:50 比例混合壓錠成片。再將其置於樣品座中進行穿透式掃描，觀察各吸收峰位置及強弱，藉以鑑定吸收特性峰之位置，判斷其化學結構。

(2) 凝膠滲透層析儀

樣品之分子量與分子量分佈利用凝膠滲透層析儀測定，使用之管柱為 AM GPC Gel，孔隙度為 10,000 Å。使用之溶劑為四氫呋喃(THF)，標準物為聚苯乙烯(polystyrene)，以四種分子量分佈之聚苯乙烯作校正曲線。數目平均分子量(\bar{M}_n)、重量平均分子量(\bar{M}_w)及分子量分佈 (polydispersity index)，由數據處理機直接計算而得。測量時管柱溫度為 40 °C，differential refractometer 溫度為 35 °C，樣品濃度為 0.5g/100ml，流速為 1.0ml/min。

(3) 場發射掃描式電子顯微鏡

將塗料塗佈於 PE 基材上，經烘乾後，取適當大小之薄膜複材，

將其浸泡在液氮中片刻，淬斷以取得其截面。樣品於觀察前須先經真空烘箱去除水分，再以適當大小之銅膠貼於樣品座上，鍍上 Pt-Pd(厚度約為 3.0 nm)增加其導電性，在 3~5KV 加速電壓下約可觀察至奈米之解析度，由此可清楚看出薄膜截面上之微相結構。

3.4.3 熱性質分析

(1) 熱重分析儀

取 8~12mg 樣品置入白金盤，在氮氣的環境下自室溫以 10°C/min 升溫速率加熱至 100°C，於 100°C 恆溫 5 分鐘，目的為趕走樣品中殘留的水氣，再從 100°C 加熱至 600°C，樣品重量損失隨溫度上升而變化，當材料達到其熱裂解溫度(T_d)時，具有明顯的重量損失，由此判斷出材料之熱裂解溫度及熱穩定性。

3.4.4 光學性質分析

(1) 紫外線光譜儀

1. 溶膠：取待測之溶膠溶液，置入石英 cuvette 中，測量其紫外光吸收量。測量範圍 210nm~850nm，掃描速度 120nm/min。

2. 薄膜：將塗料塗佈於玻璃基材上，經烘乾後，置入儀器內之樣品座上，測量其紫外光吸收量及穿透度。測量範圍 210nm~850nm，掃描速度 120nm/min。

(2) 薄膜厚度檢測系統

樣品之厚度折射率(refractive index)、消光係數(extinction coefficient)、膜厚利用薄膜厚度檢測系統量測，光源為 175W Ceramic

Xenon Lamp，可量測範圍 250nm-1100nm。將塗佈於玻璃基材上之待測樣品，置於樣品台上，調整光原始其穩定，先將環境中的雜訊扣除即可開始測試。



第四章 結果與討論

4.1 PU 結構分析

PU0、PU10、PU20 分別表示 OH 價為 0、10 與 20，本研究合成三種不同 OH 價 PU，固定 1,4BD 與聚多元醇(PO-7023)的量，藉由改變 MDI 的添加量調整 PU 的 OH 價，配方如表 4-1。

(1) PU OH 價計算方法：(詳細計算方式如附錄 B)

$$\text{PU OH 價} = \frac{(W_{PO} \cdot 57.2 + W_{BD} \cdot 1246.8 - W_{MDI} \cdot \overline{OHV})}{W_{PO} + W_{BD} + W_{MDI}} \dots \dots \dots (2)$$

W_{PO} : PO-7023 重量(OH 價=1246.8)

W_{BD} : 1,4-BD 重量(OH 價=57.2)

W_{MDI} : MDI 重量

(2) 硬鏈含量(hard-segment content, HC%)計算方法：

硬鏈段重量乃指二異氰酸鹽和鏈延長劑的總重量，而硬鏈含量乃是指整個聚合物中硬鏈所佔的重量百分比：

$$\text{HC}\% = \frac{W_{MDI} + W_{BD}}{W_{MDI} + W_{BD} + W_{PO}} \times 100\%$$

表 4-1 樣品配方表

樣品名稱	OH 價	硬鏈段(g)		軟鏈段(g)	HC%	固成分%
		MDI	1,4BD	PO-7023		
PU0	0	26.65	5	100	24	40
PU10	10	23.78	5	100	22.3	40
PU20	20	21.03	5	100	20.7	40

4.1.1 FT-IR 光譜測試

圖 4-1、圖 4-2 與圖 4-3 分別為 PU0、PU10 與 PU20 合成過程中的 FT-IR 圖譜分析，可以藉由 NCO 的特性吸收峰(2270cm^{-1})，判斷反應是否完全 [83]。反應開始時，NCO 的特性吸收峰明顯存在，當反應四小時後，NCO 的特性吸收峰已完全消失，因此可判斷反應進行四小時可完全反應。MDI 的 FT-IR 標準圖譜如附錄 C-1。

圖 4-4 為三種不同 OH 價 PU 經沉析、過濾及真空烘乾後之最終產物 FT-IR 圖譜， 3500cm^{-1} 左右是 PO-7023 上殘存的 OH 官能基，此吸收峰的強度有隨 PU 的 OH 價上升而上升的趨勢，此與本研究設計三種不同 OH 價 PU 的結果相符合， $3190\sim 3440\text{cm}^{-1}$ 是 PU 的-NH 官能基特性吸收峰的位置，其中有氫鍵鍵結的-NH 吸收位置會在 3190cm^{-1} 左右出現；而未鍵結的-NH 吸收位置會在 3440cm^{-1} 左右出現，藉由此吸收峰的出現，可以確定 MDI 的 NCO 官能基已與醇類的 OH 官能基反應生成氨基甲酸酯官能基(NH-COO)， 1640cm^{-1} 則是 NCO 和水反應產生 NH_2 ， NH_2 再和 NCO 反應產生 NHCONH 尿素之吸收峰，其它特性吸收峰之位置如表 4-2 [84-85]。

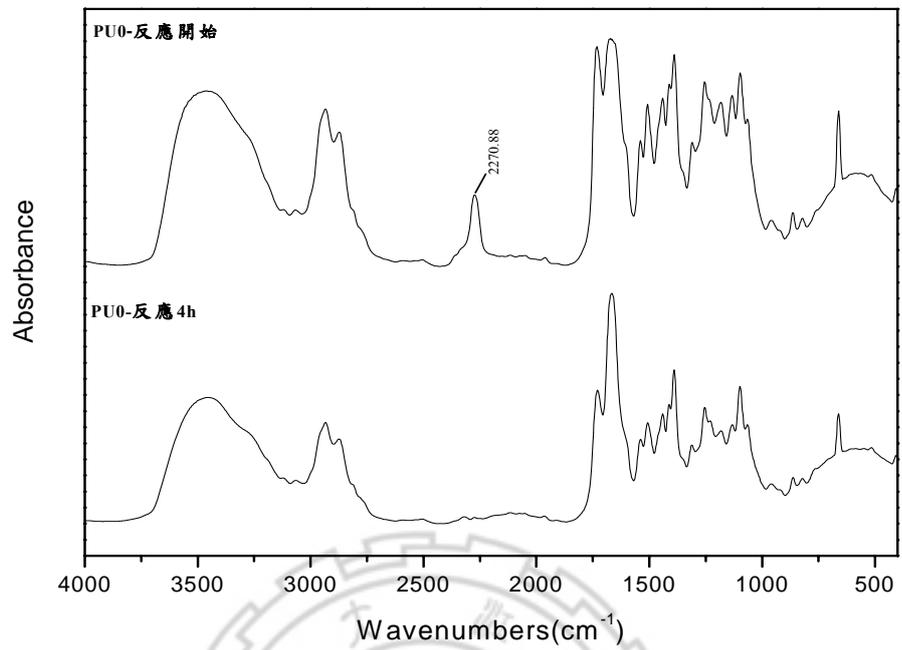


圖 4-1 PU0 反應過程 FT-IR 圖譜

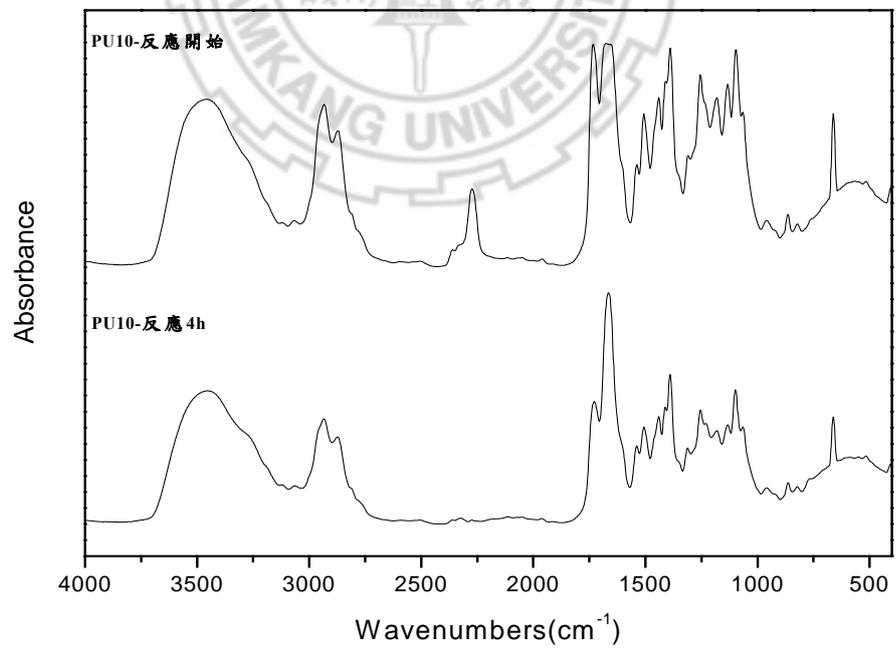


圖 4-2 PU10 反應過程 FT-IR 圖譜

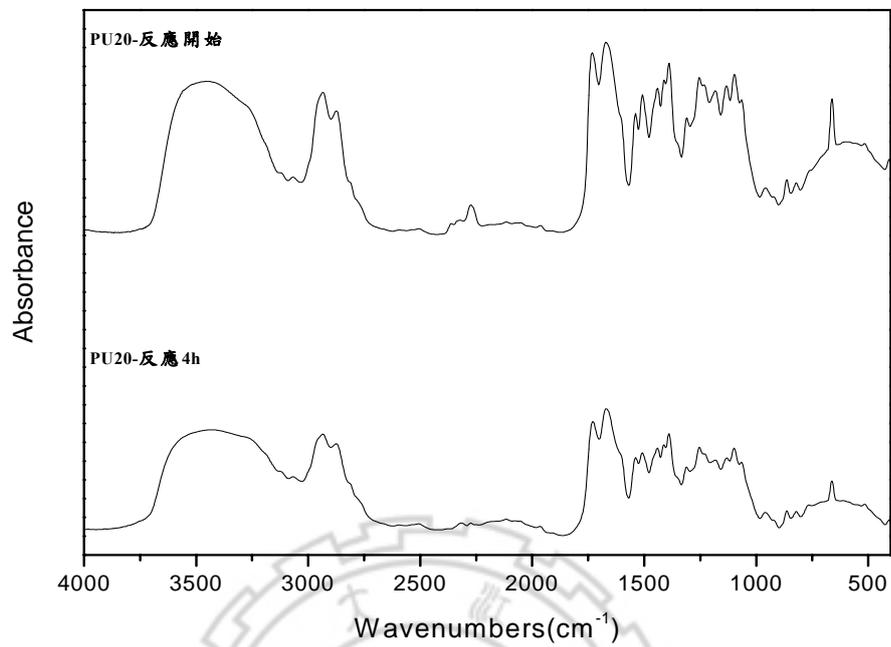


圖 4-3 PU20 反應過程 FT-IR 圖譜

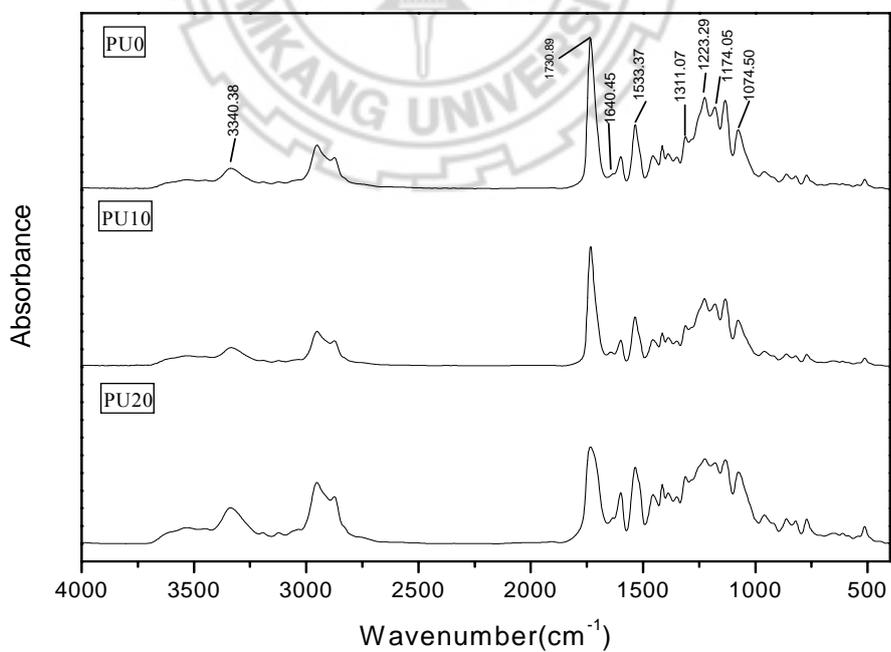


圖 4-4 PU 成品 FT-IR 圖譜

表 4-2 PU 主要官能基之特性吸收峰 [84-85]

Frequency (cm ⁻¹)	Functional Groups	Intensity	Domain origin
2870-3037	C-H	Strong	Hard,Soft
1730	C=O	Very strong	Hard,Soft
1597	Phenyl ring	Strong	Hard
1533	C-NH	Strong	Hard
1464	CH ₂	Weak	Soft
1415	Phenyl ring	Weak	Hard
1311	C-NH	Weak	Hard
1223	C-NH	Strong	Hard
1174	C-O-C	Strong	Soft
1074	C-O-C	Strong	Hard,Soft

4.1.2 OH 價滴定結果

PU0、PU10 與 PU20 之 OH 價滴定結果如表 4-3。各組樣品的滴定結果皆比理論上的 OH 價高出些許，其原因為：MDI 的 NCO 官能基很容易與水反應，因此當溶劑、多元醇或空氣中有水存在，都會與 NCO 發生反應，而產生 NHCONH 尿素，此反應可從 4.1.2 的 FT-IR 圖譜中發現，因此可參與反應的 NCO 官能基數減少，使得 PU 產品中殘餘的 OH 官能基數增加。

表 4-3 PU 之 OH 價滴定結果

樣品名稱	滴定 OH 價
PU0	1.3
PU10	11.22
PU20	21.12

4.1.3 凝膠滲透層析儀測試

各組 PU 的數目平均分子量(\bar{M}_n)、重量平均分子量(\bar{M}_w)與分子量分佈指數(Polydispersity index, D.I.)詳見表 4-4。OH 官能基數的計算方法： $OH_{\text{價}} = \frac{56.1 \times f}{M_n} \times 1000$ [86-87]，f 表示 PU 分子中具有 OH 官能基平均個數，此數值越大表示 PU 中具有較多的 OH 官能基。

隨著 PU 的 OH 價越高，數目平均分子量、重量平均分子量與分子量分佈指數數值皆越來越小，由此可知在較高的 OH 價（或低硬鏈段含量）情況下，PU 的分子量分佈較窄，且具有較多的 OH 官能基數。

表 4-4 PU 之分子量

樣品名稱	\bar{M}_n	\bar{M}_w	D.I.(M_w/M_n)	OH 官能基數(f) [86-87]
PU0	2,8000	4,4000	1.57	0.65
PU10	2,4000	3,3000	1.37	4.86
PU20	2,1000	2,6000	1.23	8.05

4.1.4 熱重量分析性質測試

圖 4-5 為 PU10 之熱重量分析圖，在圖形中取其 onset point 當作 PU 之起始裂解溫度，量測的結果如表 4-5。由圖 4-5 中可發現裂解區段有兩個，顯示出主要有兩個裂解機構，第一階段的裂解主要是硬鏈段的胺基甲酸酯被分解，而產生末端為 NCO 官能基的小分子量鏈段如圖 4-6 [88]，這些小分子量鏈段與 1,4-BD 會先被揮發出來，而軟鏈段的 PO-7023 因分子量較大，會在第二階段才被裂解揮發。圖 4-5 第

一階段裂解重量百分比約為 22.62%，與 PU 的 HC% (22.3%)相當接近，故更可證實第一階段裂解機構為硬鏈段之裂解反應。

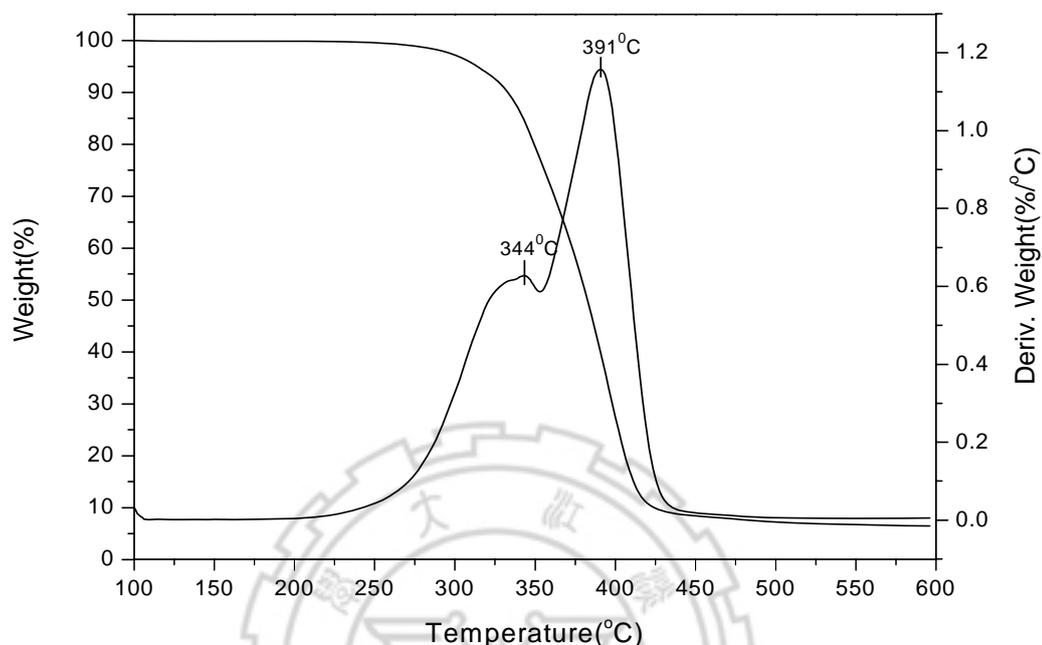


圖 4-5 PU10 之熱重量分析(TGA)圖形

表 4-5 PU10 之熱裂解溫度

Sample name	First degradation temperature(°C)				Second degradation temperature(°C)				Char residue (%)
	Start	Peak	End	Percentage of weight loss (%)	Start	Peak	End	Percentage of weight loss (%)	
PU10	188	344	353	22.6	353	391	596	70.7	6.4

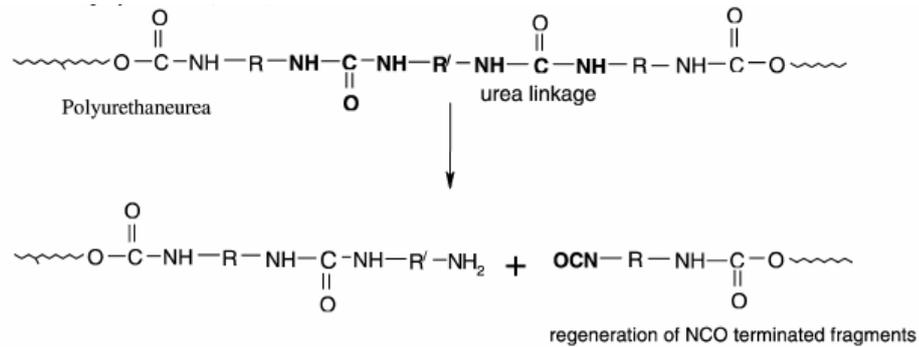


圖 4-6 聚胺基甲酸酯第一階段裂解機構 [88]

4.2 螯合物性質分析

本研究使用多種不同的螯合劑與四乙氧基鈦形成配位化合物，比較不同螯合劑系統的紫外光吸收能力與水解穩定度。為方便辨識製備之樣品，以下列之代號表示樣品名稱：

TAx：以醋酸作為螯合劑系統

TAAx：以丙烯酸作為螯合劑系統

TAcAcx：以乙醯丙酮作為螯合劑系統

TAcMCx：以乙醯甲基甲醇作為螯合劑系統

TDEAx：以二乙醇胺作為螯合劑系統

TDiPAx：以二異丙醇胺作為螯合劑系統

TAcEAx：以乙醯丙酮與乙醇胺反應作為螯合劑系統

x：螯合劑/TEOT 的莫爾比

4.2.1 FT-IR 光譜測試

I. 有機酸系統：

(1) 醋酸：

圖 4-7、圖 4-8 是醋酸螯合系統的 FT-IR 分析圖譜，醋酸的 FT-IR 標準圖譜如附錄 C-2，TEOT 的 FT-IR 標準圖譜如附錄 C-3。圖 4-7 中 1550cm^{-1} 與 1440cm^{-1} 分別為酸根離子(CHCOO^-)與 TEOT 螯合的非對稱伸縮震盪(ν_a)與對稱伸縮震盪(ν_s)之特性吸收峰，其 $\Delta\nu(\nu_a - \nu_s) = 110 < 160$ ，因此可判斷其螯合形式主要是以 bidentate chelating 與 bidentate bridging 為主，隨著醋酸添加量的增加，此兩個特性吸收峰的峰形逐漸變寬，表示有越來越多不同鍵結形式的螯合物形成 [65]，螯合結構也越來越複雜。

由圖 4-7、圖 4-8 可以發現，樣品 TA0.5 與 TA0.7 並沒有醋酸的 C=O 特性吸收峰(1716cm^{-1})存在，表示所有的醋酸都已經與 TEOT 進行螯合反應，當醋酸的添加量慢慢增加至 TA0.9 時，有微弱的醋酸 C=O 特性吸收峰出現(1716cm^{-1})，表示在此添加量下醋酸與 TEOT 的螯合反應已漸漸趨於緩慢，會有未反應的醋酸存在於系統中，但還未觀察到有螯合物的沉澱產生，繼續增加醋酸的添加量至 TA1.1 與 TA1.3 都並未觀察到螯合物的沉澱產生，至 TA1.5 時醋酸的 C=O 特性吸收峰變的很明顯，此外還可觀察到乙酸乙酯的 C=O (1750cm^{-1}) 與 C-O (1287cm^{-1})特性吸收峰，表示未參與螯合反應的醋酸與鈦烷氧化物發生分子間酯化反應產生乙酸乙酯，且在 TA1.5 系統以肉眼可觀察到寡聚物沉澱的產生。綜合以上結果得知隨著醋酸添加量的增加，會有部份未參與螯合的醋酸與 TEOT 進行酯化反應產生螯合物沉澱，所形成螯合物的結構也隨醋酸添加量的增加而越來越複雜，依文獻記載 [53]，螯合物結構越複雜則越不穩定，因此為使螯合物結構

簡單且無螯合物沉澱產生，本實驗決定以 $x=1$ 作為醋酸添加量的極限值。

(2) 丙烯酸：

圖 4-9、圖 4-10 是丙烯酸螯合系統的 FT-IR 分析圖譜，丙烯酸的 FT-IR 標準圖譜如附錄 C-4。圖 4-9 中 1637 cm^{-1} 為丙烯酸的 C=C 特性吸收峰， 1542 cm^{-1} 與 1438 cm^{-1} 分別為酸根離子與 TEOT 螯合的非對稱伸縮震盪與對稱伸縮震盪之特性吸收峰，丙烯酸螯合系統與醋酸螯合系統結果相似，隨著丙烯酸添加量的增加，此兩個螯合特性吸收峰的峰形逐漸變寬，表示有越來越多不同鍵結形式的螯合物形成，螯合物結構也越來越複雜。

當丙烯酸添加量至 **TAA0.9** 時，丙烯酸與 TEOT 的螯合反應漸漸趨於平緩，未完全與 TEOT 螯合反應的丙烯酸，部份開始與鈦烷氧化物發生分子間酯化反應產生丙烯酸乙酯，如圖 4-9 中 1723 cm^{-1} 位置即為丙烯酸乙酯的 C=O 特性吸收峰；繼續增加丙烯酸添加量至 **TAA-1.3** 時，於圖 4-10 中可觀察到未參與螯合反應與酯化反應的丙烯酸 C=O 特性吸收峰(1692 cm^{-1})。綜合以上結果：為使螯合系統較穩定與避免寡聚物沉澱的產生，本實驗決定以 $x=1$ 作為丙烯酸添加量的極限值。

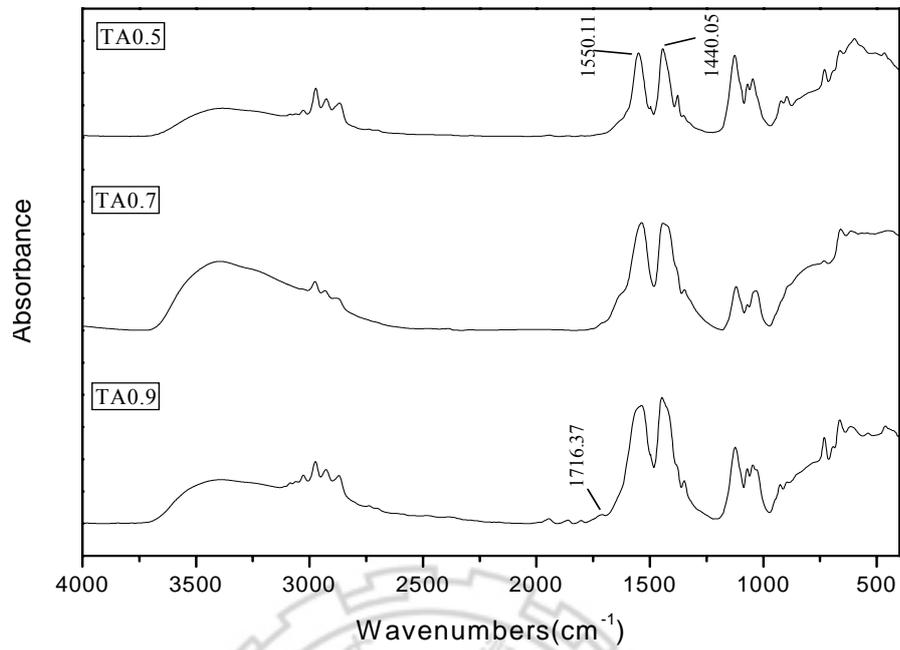


圖 4-7 醋酸螯合系統 FT-IR 圖譜(TA0.5-TA0.9)

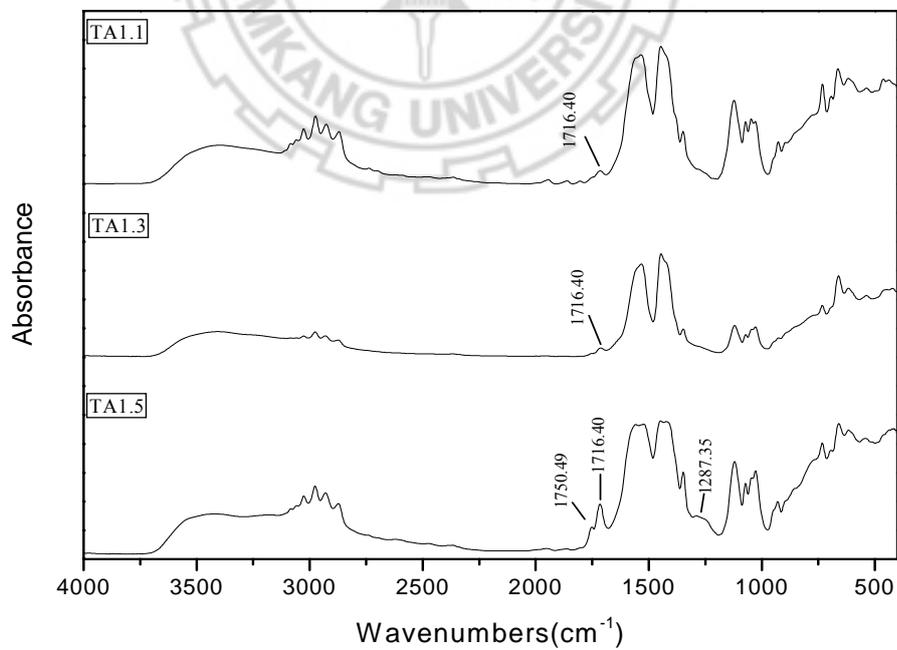


圖 4-8 醋酸螯合系統 FT-IR 圖譜(TA1.1-TA1.5)

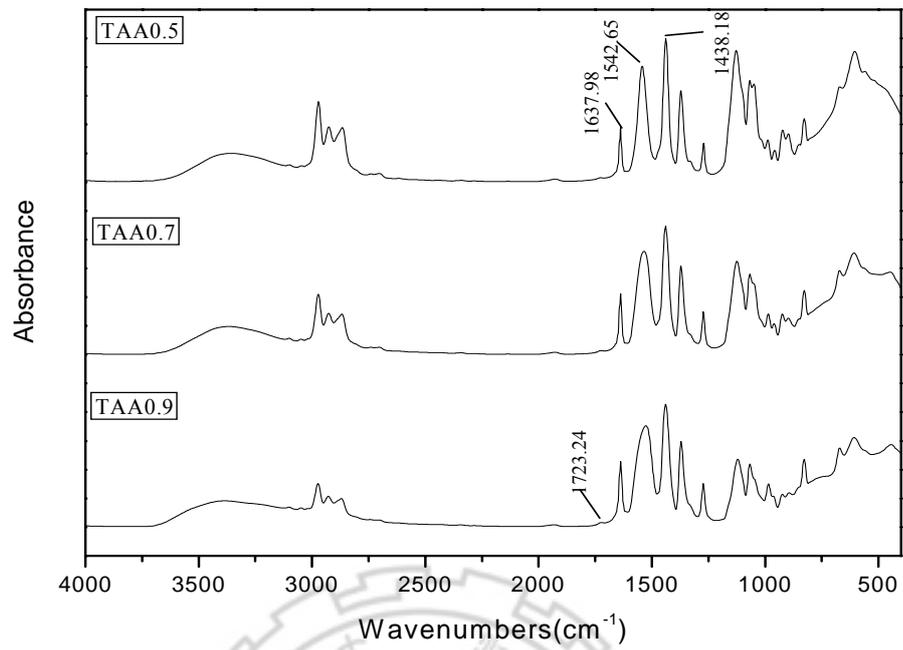


圖 4-9 丙烯酸螯合系統 FT-IR 圖譜(TAA0.5-TAA0.9)

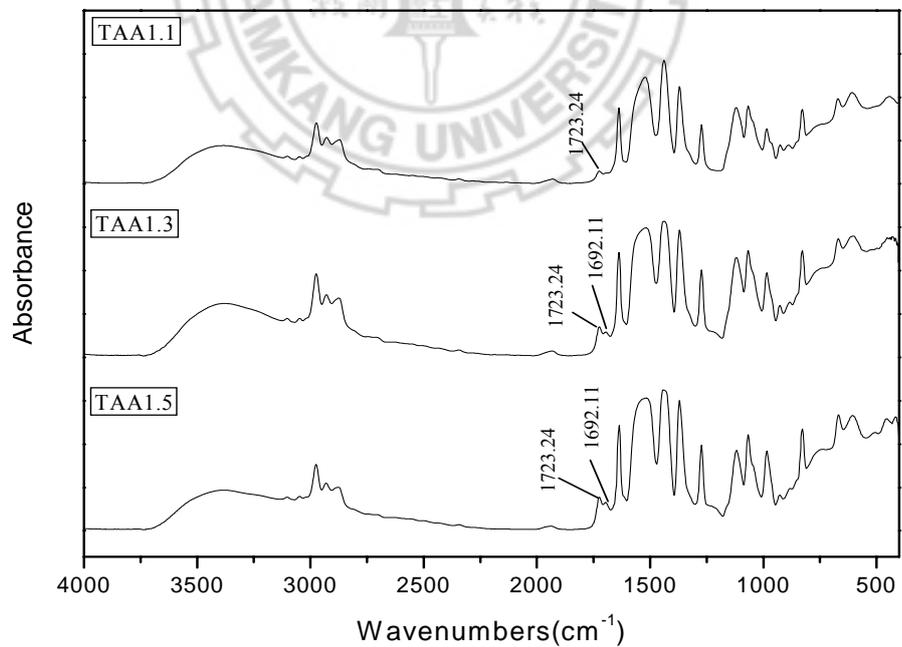


圖 4-10 丙烯酸螯合系統 FT-IR 圖譜(TAA1.1-TAA1.5)

II. 二酮系統：

(1) 乙醯丙酮：

乙醯丙酮與 TEOT 進行螯合反應，反應開始會有劇烈的放熱現象，且溶液顏色由很淡的黃色逐漸轉變為紅棕色，由此可知乙醯丙酮確實與 TEOT 發生反應，並隨著乙醯丙酮添加量的增加溶液顏色越變越深。圖 4-11a 為乙醯丙酮的 FT-IR 圖譜，此類化合物具有反覆異化作用，會以醯酮式和烯醇式共同存在，其中 1724cm^{-1} 、 1707 cm^{-1} 是醯酮式的 C=O 特性吸收峰， 1623 cm^{-1} 是烯醇式的 C=O 特性吸收峰和 C=C 特性吸收峰， 3508cm^{-1} 則是烯醇式的 OH 特性吸收峰 [89-91]。圖 4-11b 為乙醯丙酮與 TEOT 反應後(x=1)的 FT-IR 圖譜，乙醯丙酮與 TEOT 反應之後，乙醯丙酮的 C=O ($1724, 1707, 1623\text{ cm}^{-1}$)特性峰完全消失不見，表示所有的乙醯丙酮已完全與 TEOT 反應，並形成具螯合共振結構的 C-O (1584 cm^{-1}) 與 C-C (1526 cm^{-1})特性吸收峰， 1107 cm^{-1} 、 1065 cm^{-1} 與 1023 cm^{-1} 則為 TEOT 的 OR 特性吸收峰 [92]。繼續增加乙醯丙酮添加量至 x=2 時，由圖 4-11c 中可以發現螯合共振結構的特性吸收峰變的更為複雜，由原來的雙峰 (1584 cm^{-1} 、 1526 cm^{-1}) 變為三峰 (1606 cm^{-1} 、 1583 cm^{-1} 、 1524 cm^{-1})，表示隨著乙醯丙酮添加量的增加，有越來越多不同鍵結形式的螯合物形成，螯合物結構也越來越複雜。

(2) 乙醯甲基甲醇：

TAcMC 系統與 TAcAc 系統類似，在與 TEOT 進行螯合反應時，反應開始會有劇烈的放熱現象，且溶液顏色由很淡的黃色逐漸轉變為很深的紅棕色，由此可知乙醯甲基甲醇確實與 TEOT 發生反應，並隨著乙醯甲基甲醇添加量的增加顏色越變越深。圖 4-12 為 TAcMC 系統

的 FT-IR 圖譜，乙醯甲基甲醇的 FT-IR 標準圖譜如附錄 C-5。乙醯甲基甲醇的添加量為 $x=1$ 時，由圖 4-12a 中並未觀察到乙醯甲基甲醇的 C=O 特性吸收峰(1716 cm^{-1})存在，由此可知所有的乙醯甲基甲醇皆與 TEOT 進行螯合反應， 1649 cm^{-1} 、 1555 cm^{-1} 則是螯合共振結構中的 C-O 與 C-C 特性吸收峰。當乙醯甲基甲醇的添加量變為 $x=2$ 時，自圖 4-12b 中可以觀察到乙醯甲基甲醇的 C=O 特性吸收峰(1716 cm^{-1})存在，表示在此情況下仍有未反應完的乙醯甲基甲醇存在，且螯合共振結構的 C-O 與 C-C 特性吸收峰的訊號強度變的較強，表示有較多量的螯合劑與鈦鍵結，螯合共振結構的 C-O 與 C-C 特性吸收峰位置則由 1649 cm^{-1} 、 1555 cm^{-1} 位移至 1674 cm^{-1} 、 1567 cm^{-1} 表示隨著乙醯甲基甲醇添加量的增加，螯合物的結構也隨之改變，此結構的改變將直接影響螯合物的穩定性，吾人將在之後章節加以討論。

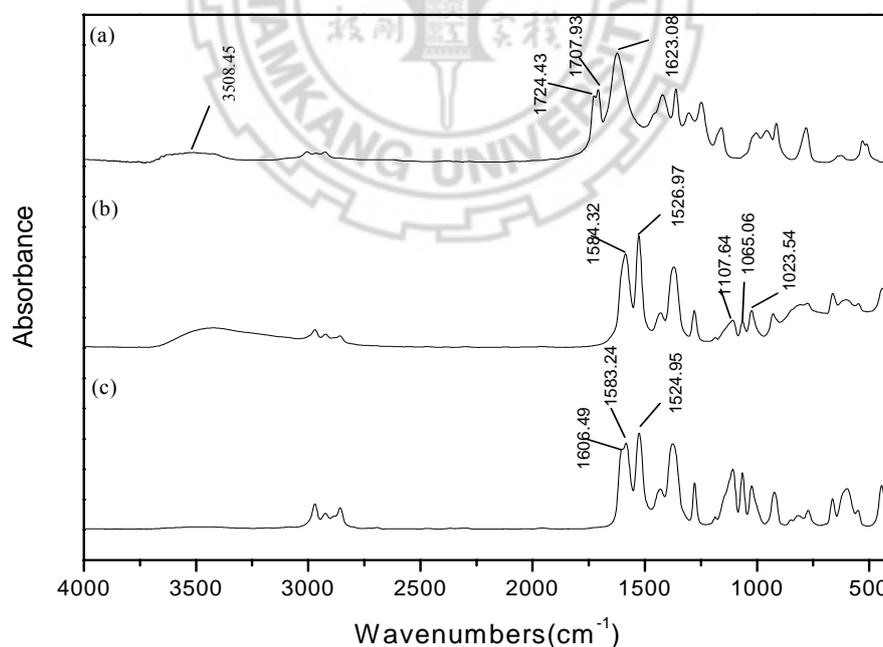


圖 4-11 (a) AcAc (b) TAcAc 系統($x=1$) (c)TAcAc 系統($x=2$)
FT-IR 圖譜

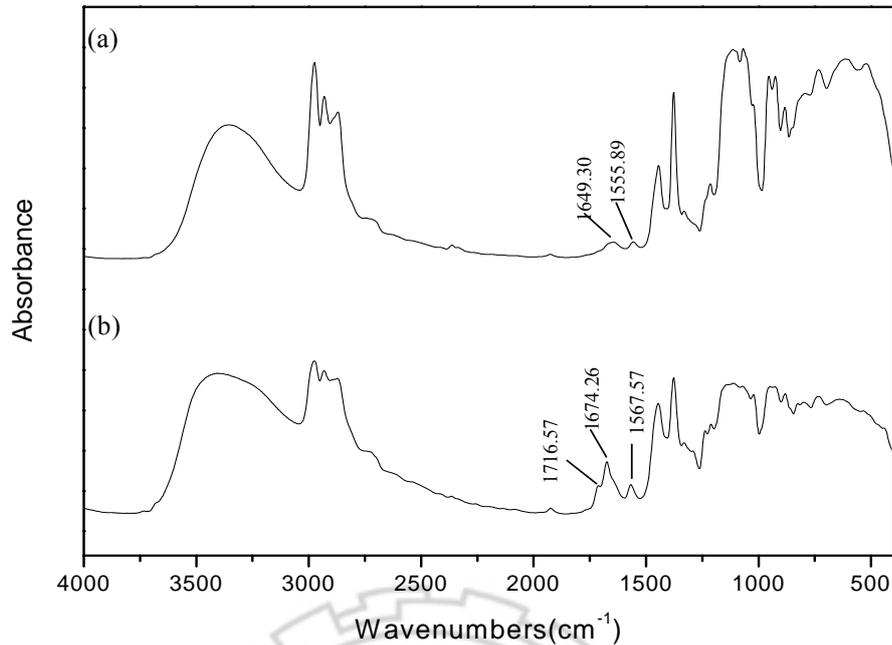


圖 4-12 TAcMC 系統 FT-IR 圖譜 (a) x=1 (b) x=2

III. 醇胺系統：

(1) 二乙醇胺：

二乙醇胺與 TEOT 進行螯合反應，反應開始會有放熱現象，由此可知二乙醇胺確實與 TEOT 發生反應，溶液顏色為無色透明。圖 4-13 為二乙醇胺與 TEOT 反應後(x=2)之 FT-IR 圖譜，二乙醇胺的 FT-IR 標準圖譜如附錄 C-6。

二乙醇胺未與 TEOT 反應前， 1667 cm^{-1} 與 1124 cm^{-1} 分別為 NH 與 C-N 特性吸收峰，在與 TEOT 反應之後， 1667 cm^{-1} 的 NH 特性吸收峰位移至 1656 cm^{-1} ， 1124 cm^{-1} 的 C-N 特性吸收峰位移至 1092 cm^{-1} ，由此可證明氮原子(N)與鈦(Ti)產生鍵結 [61]。由於二乙醇胺是靠著兩個 OH 官能基與 TEOT 進行螯合反應，如果要以此 OH 官能基的變化來判斷螯合反應並不容易，因為螯合系統中還包含了醇、水的 OH 官能基存在，會與二乙醇胺的 OH 官能基特性吸收峰訊號重疊。x=1

系統之 FT-IR 圖譜結果則與 $x=2$ 系統相似。

(2) 二異丙醇胺：

二異丙醇胺系統與二乙醇胺系統相似，與 TEOT 進行螯合反應時，反應開始會有放熱現象，由此可知二異丙醇胺確實與 TEOT 發生反應，溶液顏色為無色透明。但當二異丙醇胺添加量增加至 $x=2$ 時，溶液會變為混濁不透明，因此本實驗以 $x=1$ 作為二異丙醇胺添加量的極限值。圖 4-14 為二乙醇胺與 TEOT 反應後之 FT-IR 圖譜，二異丙醇胺的 FT-IR 標準圖譜如附錄 C-7。二異丙醇胺未與 TEOT 反應前， 1636 cm^{-1} 與 1124 cm^{-1} 分別為 NH 與 C-N 特性吸收峰，在與 TEOT 反應之後， 1636 cm^{-1} 的 NH 特性吸收峰位移至 1661 cm^{-1} ， 1124 cm^{-1} 的 C-N 特性吸收峰位移至 1135 cm^{-1} ，由此可證明氮原子(N)與鈦(Ti)產生鍵結。

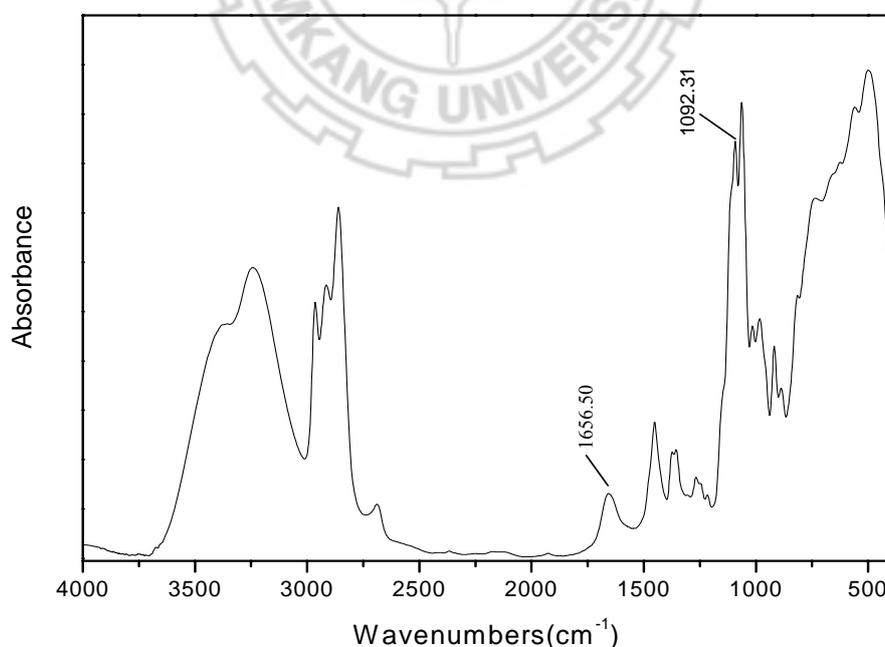


圖 4-13 TDEA($x=2$) FT-IR 圖譜

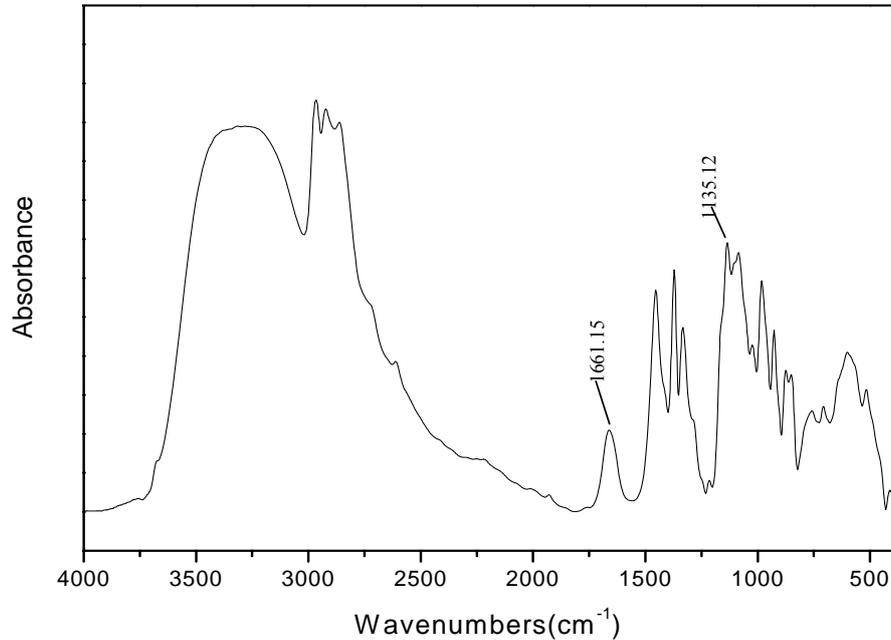


圖 4-14 TDiPA (x=1) FT-IR 圖譜

IV. 乙醯丙酮與乙醇胺反應系統：

酮類的羰基具有 C=O，由於氧的拉電子作用，使 C=O 的 π 電子移向氧，使氧有較多的電子而帶負電荷，碳則缺少電子成為正電荷中心，因此碳可以成為親核劑的攻擊目標。胺類具有未共用電子對，可成為親核劑 [70]，因此乙醇胺可與乙醯丙酮進行親核性取代反應(nucleophilic substitution)，反應後會產生水及亞胺(imine)，其反應示意圖如圖 4-15。

圖 4-16a 為乙醯丙酮的 FT-IR 圖譜，圖 4-16b 為乙醇胺的 FT-IR 圖譜， 3356 cm^{-1} 、 3291 cm^{-1} 是 NH_2 的非對稱伸縮震盪與對稱伸縮震盪特性吸收峰， 1597 cm^{-1} 是 NH 的特性吸收峰， 1076 cm^{-1} 是 C-N 的特性吸收峰。當乙醇胺與乙醯丙酮進行親核性取代反應，會有劇烈的放熱現象，圖 4-16c 為乙醇胺與乙醯丙酮反應後的 FT-IR 分析圖譜(乙醇胺/乙醯丙酮=1)，可以發現乙醯丙酮醛酮式的 C=O 特性吸收峰(1724 cm^{-1} 、 1707 cm^{-1})與烯醇式的 C=O 特性吸收峰(1623 cm^{-1})皆消失

不見，乙醇胺 NH_2 的特性吸收峰(3356 cm^{-1} 、 3291 cm^{-1})也消失不見，由此可知溶液內所有的乙醇胺與乙醯丙酮皆已完全反應，且 1597 cm^{-1} NH 的特性吸收峰位移至 1558 cm^{-1} ， 1076 cm^{-1} C-N 的特性吸收峰則位移至 1068 cm^{-1} ，反應後同時產生了 C=N (1654 cm^{-1})及 C=C (1607 cm^{-1})的特性吸收峰。

圖 4-17a、4-17b 分別是 TAcEA 系統 $x=1$ 與 $x=2$ 的 FT-IR 圖譜，由圖中可知，當 AcEA 與 TEOT 進行螯合反應後，AcEA 的 C=N (1654 cm^{-1})、C-N (1068 cm^{-1})、NH (1558 cm^{-1})等特性吸收峰皆位移了 $5\sim 10\text{ cm}^{-1}$ ，由此可證明氮原子確實與鈦原子產生鍵結，圖 4-17a 中 1607 cm^{-1} 為 AcEA 的 C=C 特性吸收峰， 1563 cm^{-1} 為與鈦鍵結的 NH 特性吸收峰由圖中可看出有些許的分裂， 1520 cm^{-1} 為螯合共振的 C=C 特性吸收峰， 1071 cm^{-1} 為與鈦鍵結的 C-N 特性吸收峰。當增加 AcEA 添加量，由圖 4-17b 中可發現，與鈦鍵結的 NH (1563 cm^{-1})特性吸收峰峰形變為單一吸收峰而以，與圖 4-17a 相比簡單了許多，由此可知 $x=2$ 時產生的螯合物結構較為單純。此外螯合共振的 C=C (1520 cm^{-1})特性吸收峰的峰形與強度皆產生了改變，更加證實螯物的結構隨 AcEA 添加量的增加而改變，此結構上的變化直接影響了螯合物的穩定性，吾人將在稍後章節加以探討。

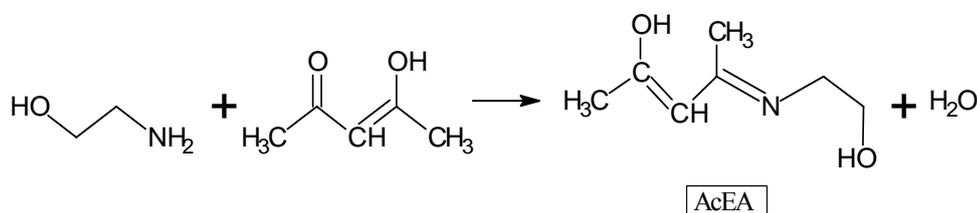


圖 4-15 乙醇胺與乙醯丙酮反應示意圖

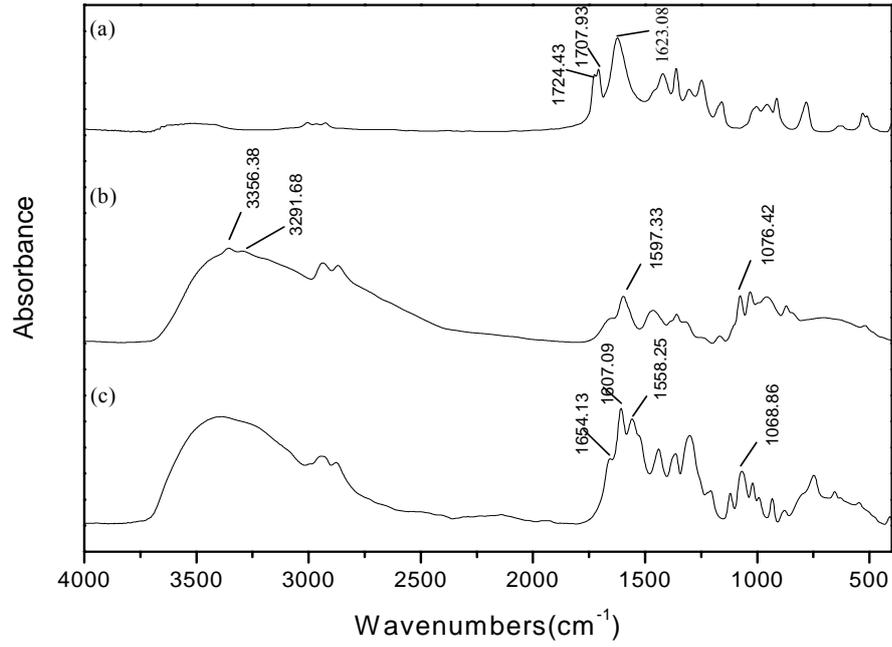


圖 4-16 (a) 乙醯丙酮 (b) 乙醇胺 (c) 乙醇胺與乙醯丙酮反應
(乙醇胺/乙醯丙酮=1) FT-IR 圖

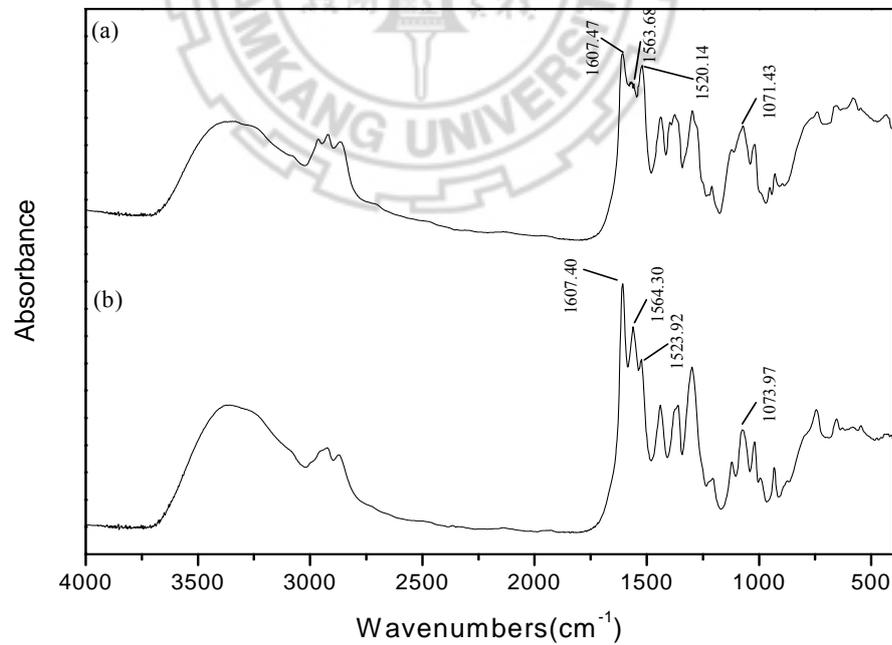


圖 4-17 TAcEA 系統 FT-IR 圖譜 (a) x=1 (b)x=2

4.2.2 不同螯合物水解穩定度測試

本部份測試方法參照 Yasutaka 的測試方式 [62]，每隔一天加入二莫爾水直到螯合系統出現結膠或沉澱產生為止，為縮短測試時間，本實驗改為每隔一小時加入二莫爾水。

由於水與螯合劑會相互競爭與四乙氧基鈦反應，因此如果螯合劑與四乙氧基鈦之間的鍵結作用力不夠強，容易因為水的競爭攻擊導致螯合劑脫離與四乙氧基鈦的鍵結，而影響螯合物於水解縮合反應過程中的穩定性，另一方面因為螯合劑脫離與四乙氧基鈦的鍵結，使得與鈦螯合的分子數目減少，如此將會使螯合物紫外光吸收效能下降，因此具有較佳水解穩定度的螯合物，對本實驗是非常重要的一項因素。

表 4-6 是不同螯合劑的水解穩定度測試結果。可以發現 TAcAc 系統隨著乙醯丙酮添加量的增加，可加入最大水量則變少，此結果與章節 4.2.2 的 FT-IR 分析結果相符合，由 FT-IR 分析結果證實隨著乙醯丙酮添加量的增加，螯合物鍵結種類與結構也變的越複雜，較複雜的結構導致螯合物的穩定性較差，因此對於水的攻擊也較不穩定。

TAcMC 系統隨著乙醯甲基甲醇添加量的增加，可加入最大水量則變多，此結果與 FT-IR 分析結果相符合。由 FT-IR 分析結果證實隨乙醯甲基甲醇添加量的增加，有較多的螯合劑與鈦鍵結，較多的螯合數量，則使得螯合物穩定性增加。TAcEA 系統與 TAcMC 系統結果相似，隨著 AcEA 添加量的增加螯合物較穩定，可加入最大水量則變多。由表 4-6 結果，各螯合系統水解穩定度 $TDiPA > TAcAc > TAcMC > TAcEA > TDEA > TAA > TA$ 。由章節 2.5.2 文獻回顧可知，具有較大立體障礙、較簡單螯合物結構與具有 π 重疊效應的螯合劑，其螯合物具有較佳的穩定性，因此可以判斷 TDiPA 系統由於二異丙醇胺分子

上兩個甲基(CH₃)立體障礙的效應，使水較不易攻擊螯合配位基與鈦的鍵結，且二異丙醇胺是三芽團基螯合劑，會比一般的二芽團基更穩定，因此 TDiPA 系統具有最好的水解穩定度。TAcAc 系統則因為乙炔丙酮分子上兩個甲基(CH₃)立體障礙的效應，同時又具有 π 重疊效應的穩定效果，所以也具有不錯的水解穩定性。TDEA、TAA 與 TA 三個系統，因為螯合劑本身立體障礙較小，無法有效保護螯合配位基避免水的攻擊，且亦不具有 π 重疊效應的穩定效果，所以此三個系統的水解穩定度並不優良。至於 TAcEA 系統，雖然具有很大的立體障礙與 π 重疊效應，但水解穩定度卻比 TDiPA、TAcAc、TAcMC 等系統差，主要是因為乙醯丙酮與乙醇胺反應時會產生水，使得在螯合劑還未與 TEOT 反應之前，已有水存在於系統之中。水與螯合劑同時與 TEOT 發生反應，導致部份的 TEOT 先行進行水解縮合反應，造成二氧化鈦網狀結構過快的生成，容易產生結膠或沉澱生成 [46]。雖然 TAcEA 系統可加入水量比 TDiPA、TAcAc、TAcMC 等系統低，但並不表示 AcEA 配位基與鈦的鍵結較弱。

表 4-6 螯合物水解穩定度測試結果

樣品名稱	螯合劑/TEOT 莫爾比	可加入水量而無 沉澱、結膠現象	溶液顏色
TA	1	<0.5	微黃
TAA	1	≤1	淡黃
TAcAc	1	≤18	微紅棕
	2	≤4	深紅棕
TAcMC	1	≤2	深紅棕
	2	≤14	極深藍紫
TDEA	1	≤1	無色
	2	≤2	無色
TDiPA	1	>20	無色
TAcEA	1	≤4	淡黃
	2	≤6	淡紅棕

4.2.3 不同螯合物 UV-Visible 光譜測試

紫外光光譜的吸收強度可用 Lambert-Beer 定律加以解釋：

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon CL$$

I_0 : 紫外光穿透樣品前的強度

I : 紫外光穿透樣品後的強度

ε : 莫爾吸收係數(molar extinction coefficient, l/mole)

C : 樣品濃度(M)

L : 紫外光穿透樣品的路徑長度(cm)

$\log\left(\frac{I_0}{I}\right)$: 吸光度(absorbance, A)

不同的待測樣品在相同的濃度與穿透路徑長度下，莫爾吸收係數越大表示吸收強度越強。一般紫外光吸收圖譜即是以莫爾吸收係數的對數值為縱座標($\log \varepsilon$)，以波長為橫座標(nm)，如果 $\log \varepsilon$ 大於 4，則此物質具有相當高強度的紫外光吸收 [76]。

依據表 4-6 螯合物水解穩定度測試結果，各螯合系統的螯合劑添加量、TEOT 濃度、最大吸收峰位置(λ_{\max})與吸收強度($\log \varepsilon$)如表 4-7 所示。紫外光吸收強度測試結果如圖 4-18、4-19，波長 250~330nm 為有機溶劑、四乙氧基鈦與醇類的吸收峰，由於電荷轉移譜帶在波長 280~330nm 區段與有機溶劑、TEOT 與醇類的吸收峰重疊，因此本實驗螯合物紫外光吸收部份只針對 330nm 以後區段的吸收峰加以討論 [57-58]。

圖 4-18 為 TDiPA、TDEA 與 TA 三個系統的 UV-Visible 光譜，此三個系統在 330~400nm 區段的紫外光吸收皆只有單一個吸收峰，在可見光區幾乎沒有吸收。圖 4-19 為 TAA、TAcAc、TAcEA 與 TAcMC

四個系統的 UV-Visible 光譜，此四個系統在 330~400nm 區段的紫外光吸收皆具有兩個吸收峰，且吸收位置較偏長波長，吸收強度都比 TDiPA、TDEA、TA 三個系統強，在可見光區則具有吸收。TDiPA 與 TDEA 兩系統的吸收效果最差，主要是因為配位基與鈦之間並沒有形成共振結構，使得吸收強度較弱且吸收較短波長的光。具有共振結構的螯合系統，如 TA、TAA、TAcEA、TAcAc、TAcMC 等系統紫外光吸收強度較強，如果同時又具有 C=C 或 C=N 結構的螯合劑，如 TAA、TAcEA 及 TAcAc 等系統，由於共軛產生紅移與增色效應，使紫外光吸收強度會有再加強的效果，且隨著紫外光吸收強度增加，最大吸收峰位置有紅移的趨勢而因此吸收紫色光，所以具有較強紫外光吸收強度的系統，其溶液顏色則較深，此結果與表 4-6 相符合，例如：TA 系統最大吸收峰位置 $\lambda_{\max}=365$ 、 $\log\epsilon=4.15$ 與 TDEA 系統相比 $\lambda_{\max}=347$ 、 $\log\epsilon=3.59$ ，TA 系統最大吸收峰位置比 TDEA 系統往長波長位移了 18nm，TA 系統的莫爾吸收係數則比 TDEA 系統高出 0.56，表示其紫外光吸收強度較強，且溶液呈現微黃色，TDEA 系統則為無色。

綜合章節 4.2.2 與 4.2.3 結果，各螯合系統水解穩定度 TDiPA > TAcAc > TAcMC > TAcEA > TDEA > TAA > TA，各螯合系統紫外光吸收強度 TAcMC > TAcEA > TAcAc > TAA > TA > TDiPA > TDEA，雖然 TDiPA 系統具有最好的水解穩定度，但其紫外光吸收強度卻不夠，本實驗為兼顧螯合系統的穩定度與紫外光吸收強度，因此選擇 TAcEA、TAcMC、TAcAc 為較適合螯合系統，並先從 TAcEA 系統著手進行實驗。

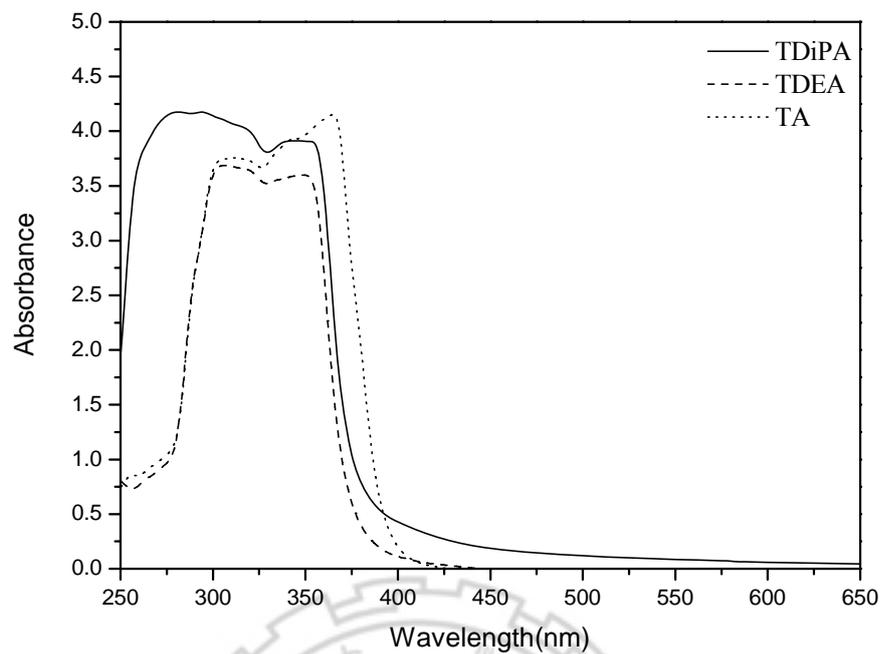


圖 4-18 螯合物 UV-Visible 光譜(TDiPA、TDEA、TA 系統)

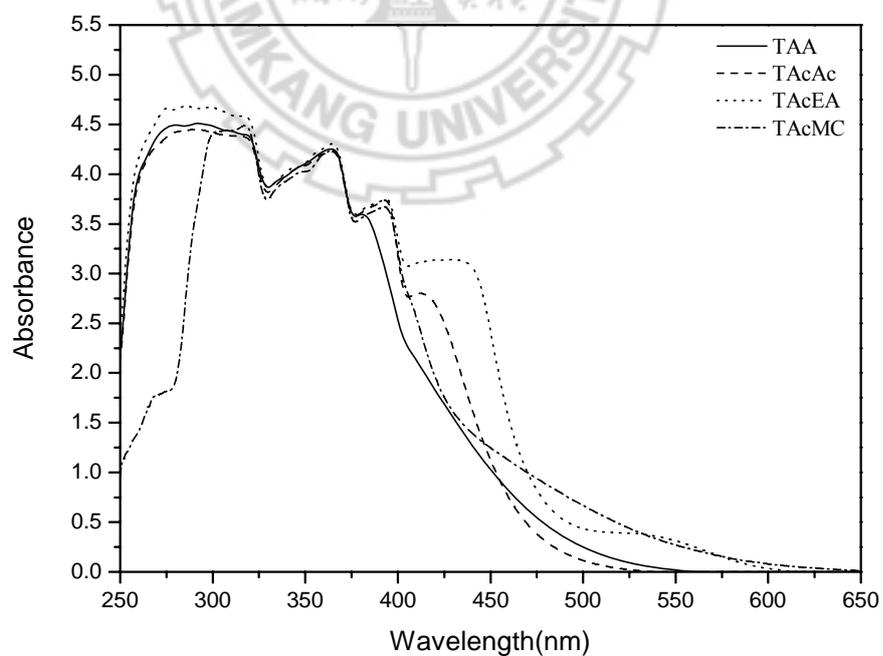
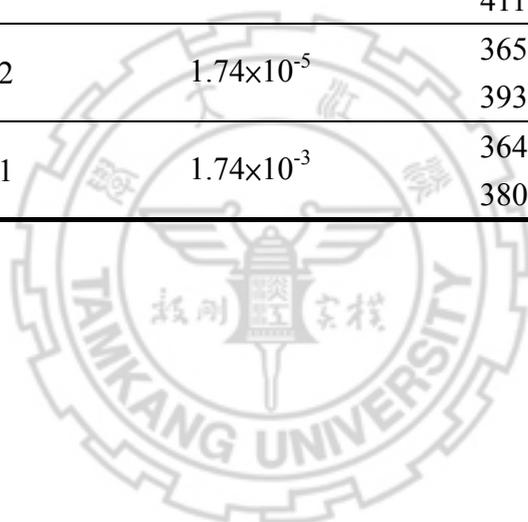


圖 4-19 螯合物 UV-Visible 光譜(TAA、TAcAc、TAcEA、TAcMC)

表 4-7 不同螯合系統的螯合劑添加量、TEOT 濃度、
紫外光吸收強度與最大吸收峰位置

樣品名稱	螯合劑添加量 (X)	溶液內 TEOT 濃度(M)	最大吸收峰位置 λ_{\max} (nm)	吸收強度 (log ϵ)
TAA	1	1.74×10^{-3}	365	4.15
TDiPA	1	1.74×10^{-3}	351	3.91
TDEA	2	1.74×10^{-3}	347	3.59
TAcEA	2	1.74×10^{-3}	365	4.31
			393	3.75
TAcAc	1	1.74×10^{-3}	433	3.13
			365	4.23
			393	3.74
TAcMc	2	1.74×10^{-5}	411	2.81
			365	4.25
			393	3.67
TAA	1	1.74×10^{-3}	364	4.25
			380	3.59



4.3 有機/無機混成材料性質分析

本研究藉由改變無機物與偶合劑添加量，探討不同無機物與偶合劑添加比例對混成薄膜的光學性質與薄膜型態之影響。以 PT_zC_y 表示樣品標號，其中：

z ：表示二氧化鈦佔總固成分的重量百分比(wt%) (總固成分=PU+二氧化鈦+二氧化矽+偶合劑有機部份的總重量)

y ：表示偶合劑與 PU 的重量百分比 $\left(\frac{\text{偶合劑重量}}{\text{偶合劑重量} + \text{PU重量}}\right)$ 。

反應的有機高分子為 **PU10**，各組樣品配方之中固定 TEOT:AcEA:H₂O=1:2:2 莫爾比，隨著無機物添加比例的不同，以 DMF 調整反應濃度，各樣品配方如表 4-8，圖 4-20、圖 4-21 分別為不含偶合劑系統含與偶合劑系統的化學反應式。

表 4-8: 混成材料之樣品編號及各成份含量

Sample	Solution(Experimental)wt%			Solid Content (wt%)	Film(Calculated)wt%		
	PU	IPTEOS	TEOT		Organic	SiO ₂	TiO ₂
PT0C0	100	0	0	50	100	0	0
PT10C0	75.9	0	24.1	36.8	90	0	10
PT20C0	58.4	0	41.6	25.5	80	0	20
PT30C0	45.0	0	55.0	22.2	70	0	30
PT40C0	34.5	0	65.5	19.3	60	0	40
PT40C1.6	34.35	0.06	65.59	19.3	59.61	0.24	40.15
PT40C3.3	33.33	1.15	65.52	19.3	59.19	0.49	40.32
PT40C5	32.76	1.72	65.52	19.3	58.77	0.74	40.49
PT40C6.7	32.18	2.30	65.52	19.3	58.35	0.99	40.66
PT50C5	24.67	1.30	74.03	17.1	48.87	0.62	50.51

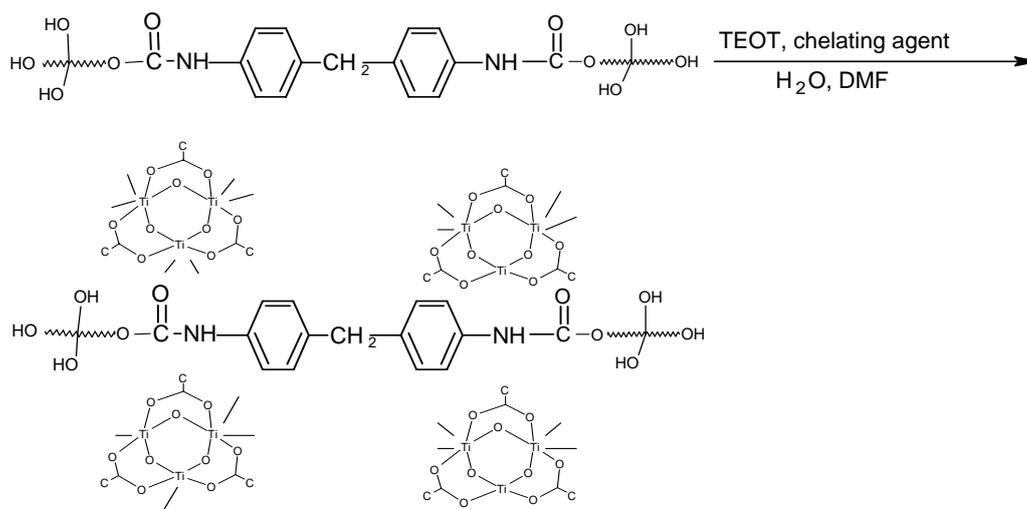


圖 4-20 不含偶合劑系統化學反應式

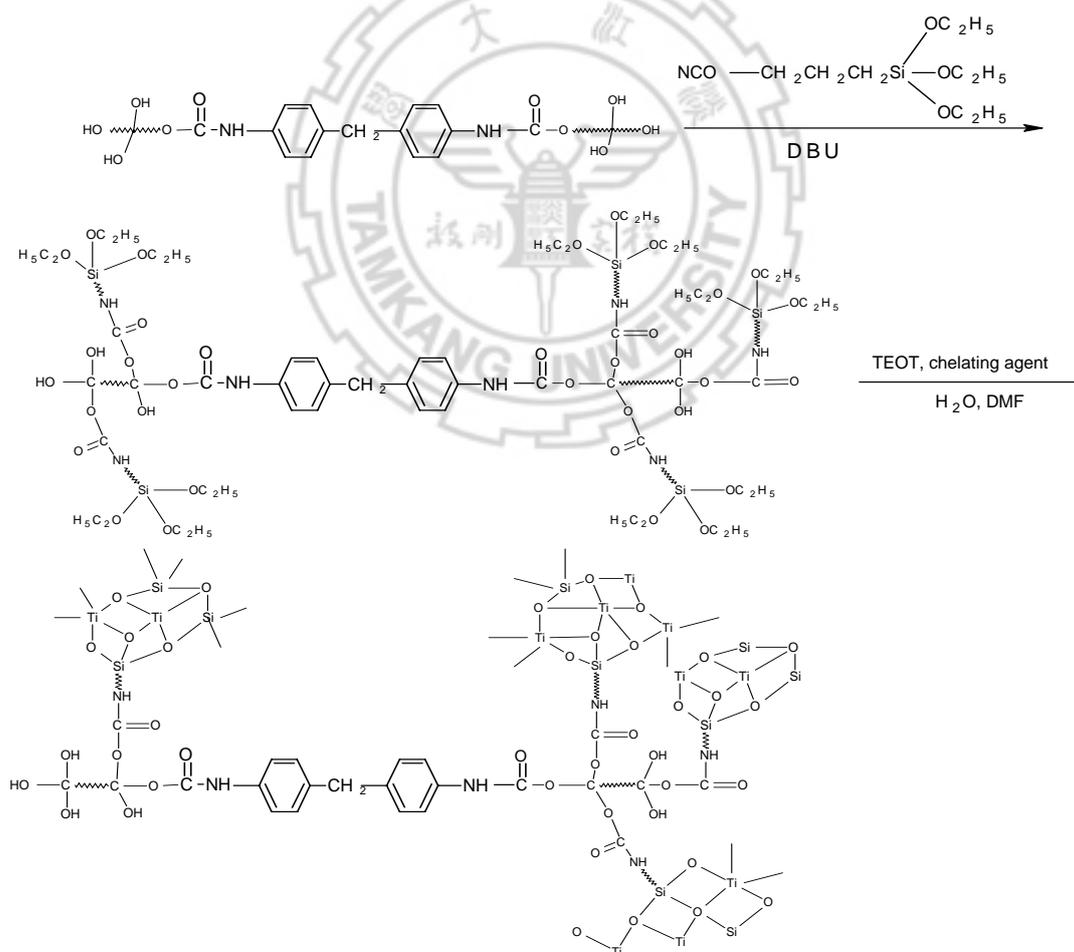


圖 4-21 含偶合劑系統化學反應式

4.3.1 分子結構鑑定

本實驗合成之 **PU10** 有機高分子，經章節 4.1.2 之 OH 價滴定分析其 OH 價為 11.22、官能基度(f)為 4.86，因此 PU 高分子鏈段上具有可與偶合劑的 NCO 官能基反應的 OH 官能基，經理論計算 1g **PU10** 可與 0.049g IPTEOS 完全反應(y=4.7 wt%)，詳細計算過程如附錄 D。圖 4-22 至圖 4-25 分別為 y=1.6 至 y=6.7 之 **PU10** 與偶合劑反應過程的 FT-IR 圖譜。

當 y=1.6 時，在反應一開始可從圖 4-22 中觀察到 IPTEOS 的 NCO 官能基特性吸收峰(2270cm^{-1})，隨著反應時間增加峰漸漸消失，反應至 3 小時，圖中已觀察不到 NCO 官能基的特性吸收峰，表示所有的 IPTEOS 皆已完全與 **PU10** 分子鏈段上的 OH 官能基反應。y=3.3 與 y=5 時(圖 4-23 及 4-24)，所有的 IPTEOS 也都可以完全與 **PU10** 反應與理論計算值相比，IPTEOS 與 **PU10** 分子鏈段上的 OH 官能基反應極限值為 y=4.7，當 y>4.7 應該會有未反應完全的 IPTEOS 殘留，但實驗結果顯示當 y=5 時，所有的 IPTEOS 皆已完全反應並沒有 IPTEOS 殘留，推測是因 NCO 官能基容易與空氣中或溶劑中的水反應，因此在取藥品時會有所消耗而導致實驗值與理論計算值的誤差。當 y=6.7 時，由圖 4-21 發現在反應 3h 之後仍有 NCO 官能基特性吸收峰存在，表示此時有未反應完全的 IPTEOS 殘留。為避免過多的 IPTEOS 殘留影響膜材性質，本實驗決定以 y=5 作為 IPTEOS 添加的最大極限值，而 IPTEOS 與 **PU10** 的反應時間則設計為 3 小時。

圖 4-26 為不含偶合劑系統 **PT10C0~PT30C0** 的 FT-IR 圖譜， $450\sim 800\text{cm}^{-1}$ 是 Ti-O-Ti 的特性吸收峰， $3200\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 是 Ti-OH 與 PU 分子鏈上的 OH 特性吸收峰 [38]， 1606cm^{-1} 及 1519cm^{-1} 分別為 AcEA

與螯合共振的 C=C，由此可知螯合配位基仍然與鈦保持鍵結，並未脫離。與不添加無機物之 PU 的 FT-IR 圖譜相比(圖 4-4)，PT10C0~PT30C0 的 FT-IR 圖譜 450~800cm⁻¹ 區段訊號強度明顯增強許多，表示 TiO₂ 分子確實形成，且隨著 TiO₂ 添加量的增加，Ti-O-Ti 訊號強度漸漸增強。

圖 4-27 為含偶合劑系統 PT40C5~PT60C5 的 FT-IR 圖譜，Ti-O-Ti 的特性吸收峰(450~800cm⁻¹)與 PT10C0~PT30C0 相同，亦隨著二氧化鈦添加量的增加，訊號強度漸漸增強。1000-1100 cm⁻¹ 與 920-950 cm⁻¹ 分別是 Si-O-Si 與 Ti-O-Si 的特性吸收峰 [93-94]，藉由此兩個特性峰可以確定二氧化鈦與 PU 之間產生了化學鍵結。混成薄膜各官能基的特性吸收峰，整理如表 4-9。

表 4-9 PU/二氧化鈦混成薄膜主要官能基之特性吸收峰[84-85,93-94]

Frequency (cm ⁻¹)	Functional Groups
3200-3500	N-H、Ti-OH、Si-OH
1730	C=O
1606	C=C
1519	C=C(chelate)
1311	C-NH
1223	C-NH
1174	C-O-C
1074	C-O-C
1000-1100	Si-O-Si
920-950	Ti-O-Si
450-800	Ti-O-Ti

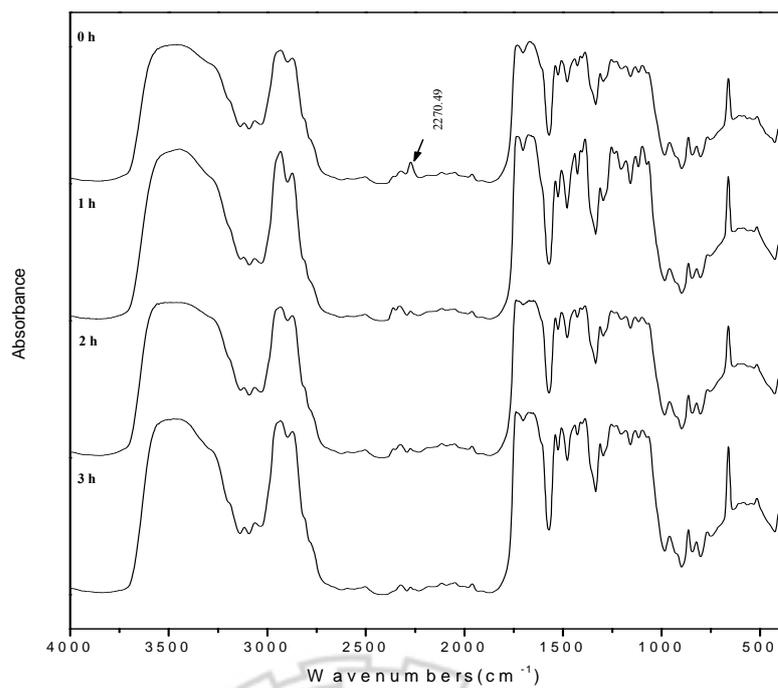


圖 4-22 $y=1.6$ 反應過程 FT-IR 圖譜

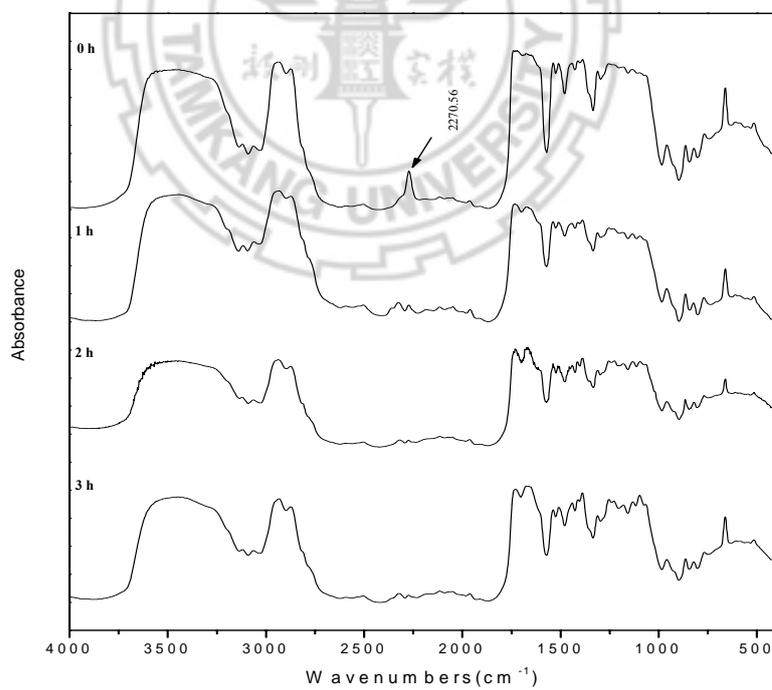


圖 4-23 $y=3.3$ 反應過程 FT-IR 圖譜

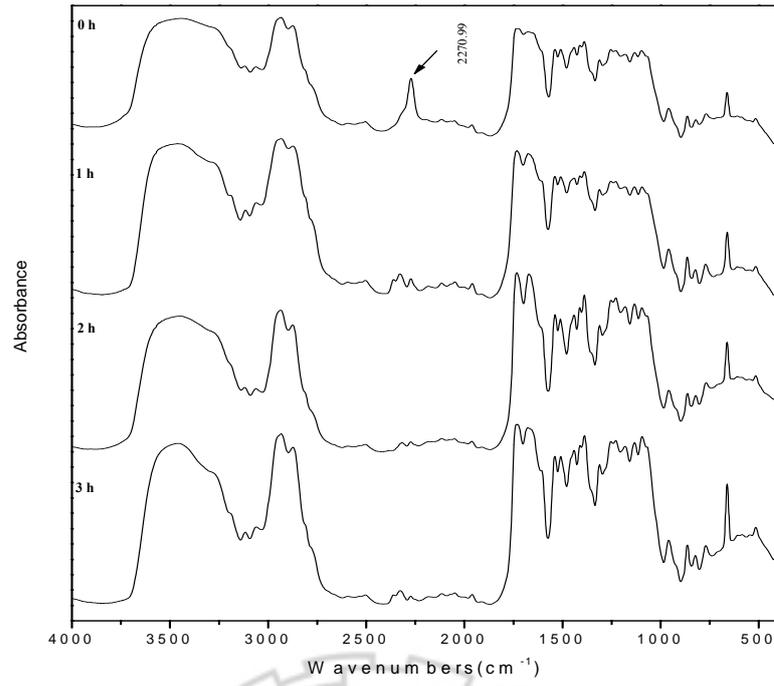


圖 4-24 $y=5$ 反應過程 FT-IR 圖譜

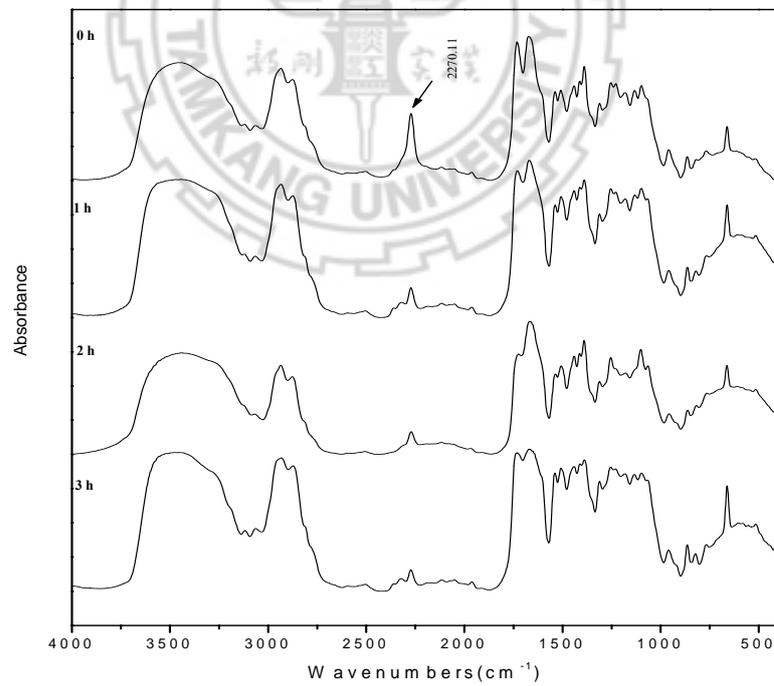


圖 4-25 $y=6.7$ 反應過程 FT-IR 圖譜

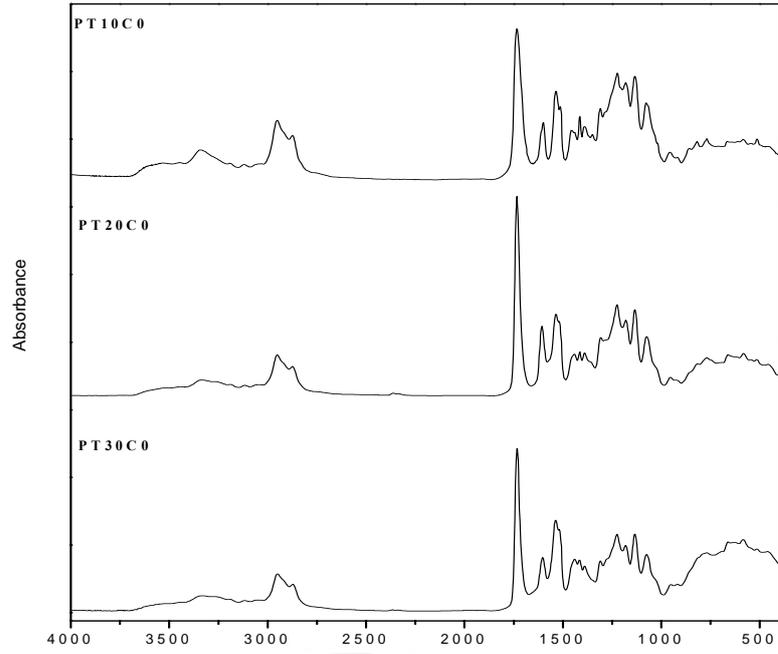


圖 4-26 PU/二氧化鈦混成薄膜 FT-IR 圖譜(PT10C0-PT30C0)

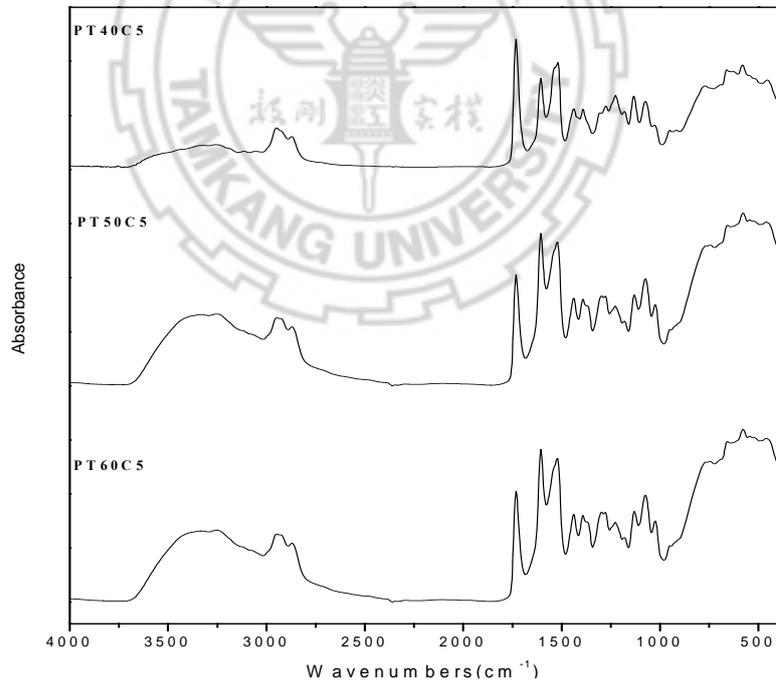


圖 4-27 PU/二氧化鈦混成薄膜 FT-IR 圖譜(PT40C5-PT60C5)

4.3.2 混成薄膜表面分析

有機-無機混成材料中有機相與無機相之間相容性的優劣，對於整個混成材料之熱性質、光學性質均有極大的影響。本研究藉由場發射掃描式電子顯微鏡來觀察二氧化鈦粒子於混成材料中之分佈情形及顆粒的大小。

圖 4-28~圖 4-31 是不含偶合劑系統 **PT10C0~PT40C0** 之 SEM 影像。**PT10C0** (圖 2-28)與 **PT20C0** (圖 2-29)兩系統，其 SEM 影像中並沒有觀察到有兩相界面存在，表示無機相二氧化鈦相當均勻的分佈在有機相 PU 之中，並可判斷二氧化鈦粒子大小約 $< 10\text{nm}$ ，但其真實大小則無法精確的量測。**PT30C0** 系統則可觀察到有些微的兩相界面存在，表示在較高的無機物含量情況下，PU 與二氧化鈦粒子之間的作用力無法有效抵抗二氧化鈦粒子間的聚集，因此二氧化鈦粒子會有聚集現象，由圖 4-30 判斷二氧化鈦粒子大小約為 $50\sim 60\text{nm}$ ，與 **PT10C0**、**PT20C0** 兩系統相比二氧化鈦粒子確實有聚集變大的現象，但粒子大小及分佈都還是相當均勻。在更高的無機物含量 **PT40C0** 系統，二氧化鈦粒子間的聚集變得相當明顯，由圖 4-31 中很清楚的可觀察到二氧化鈦粒子存在，且粒子大小及分佈相當不均勻，表示 PU 與二氧化鈦粒子之間的作用力，已經完全無法抵抗二氧化鈦粒子的聚集，必須藉由偶合劑的添加，使 PU 與二氧化鈦粒子間產生作用力較強的化學鍵結，來改善二氧化鈦粒子聚集的問題。

圖 4-32~圖 4-34 分別為不同偶合劑添加量 **PT40C1.6~PT40C5** 系統的 SEM 影像。由圖 4-32 可看到 **PT40C1.6** 系統已沒有嚴重的二氧化鈦粒子聚集現象，繼續增加偶合劑添加量至 **PT40C5** 系統與 **PT50C5**，無機相二氧化鈦可以相當均勻的分佈在有機相 PU 之中，

如圖 4-34，由此證明添加偶合劑確實使 PU 與二氧化鈦粒子間產生了化學鍵結，而能有效的防止二氧化鈦粒子聚集。並由圖 4-35 判斷二氧化鈦粒子大小 $< 10\text{nm}$ ，與 **PT10C0**、**PT20C0**、**PT40C5** 有相同結果，因此 **PT10C0**、**PT20C0**、**PT40C5** 與 **PT50C5** 等系統可視為具有奈米等級的混成材料。



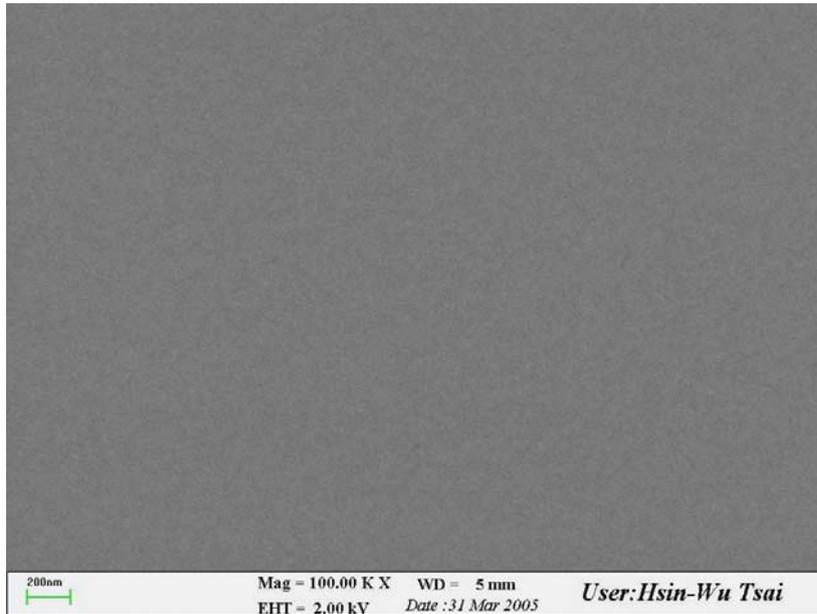


圖 4-28 PT10C0 之 SEM 影像(截面) 100KX

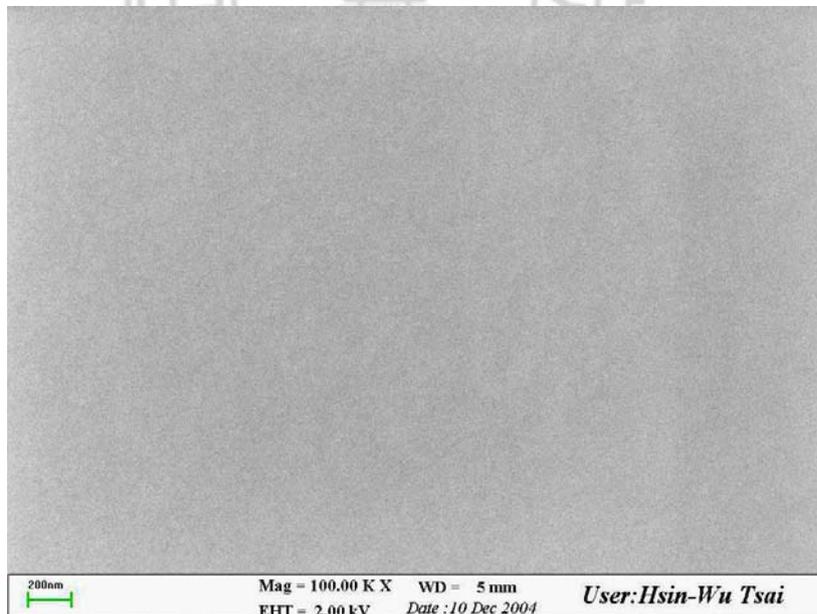


圖 4-29 PT20C0 之 SEM 影像(截面) 100KX

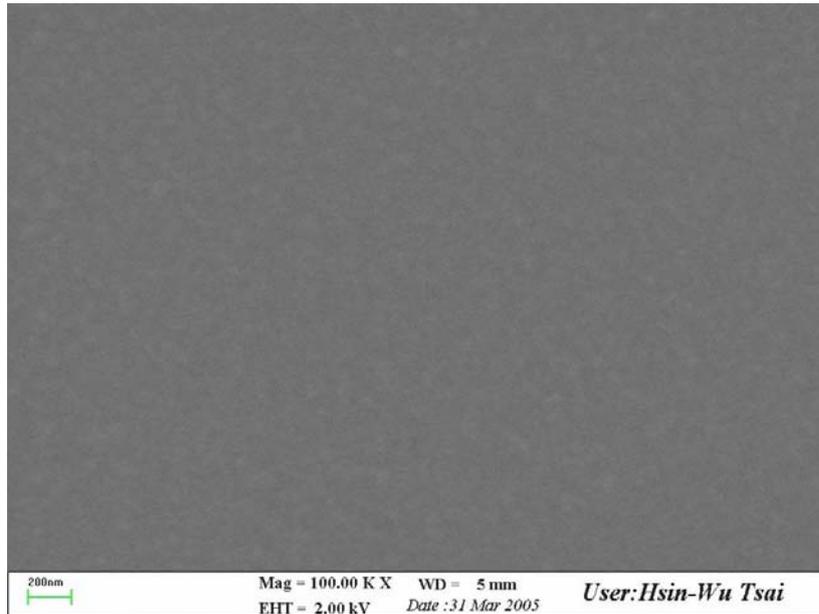


圖 4-30 PT30C0 之 SEM 影像(截面) (b)100KX

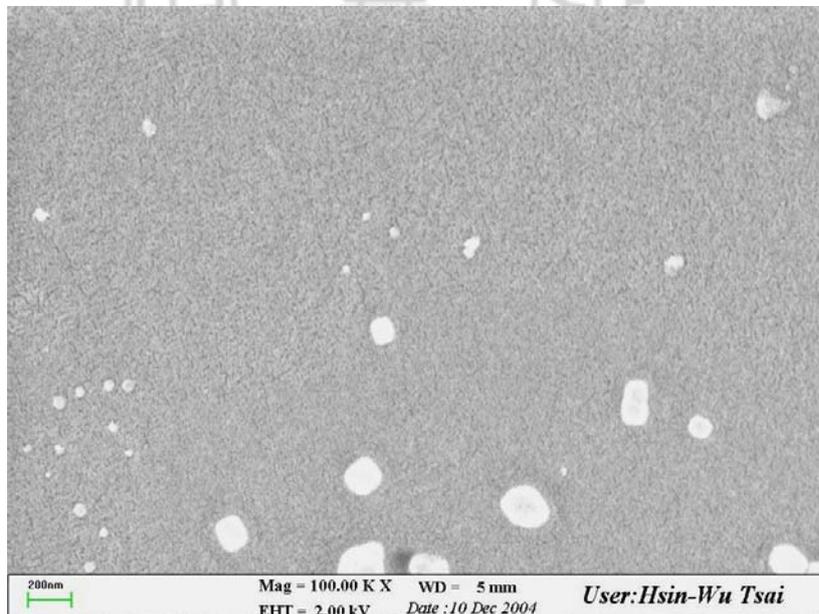


圖 4-31 PT40C0 之 SEM 影像(截面) 100KX

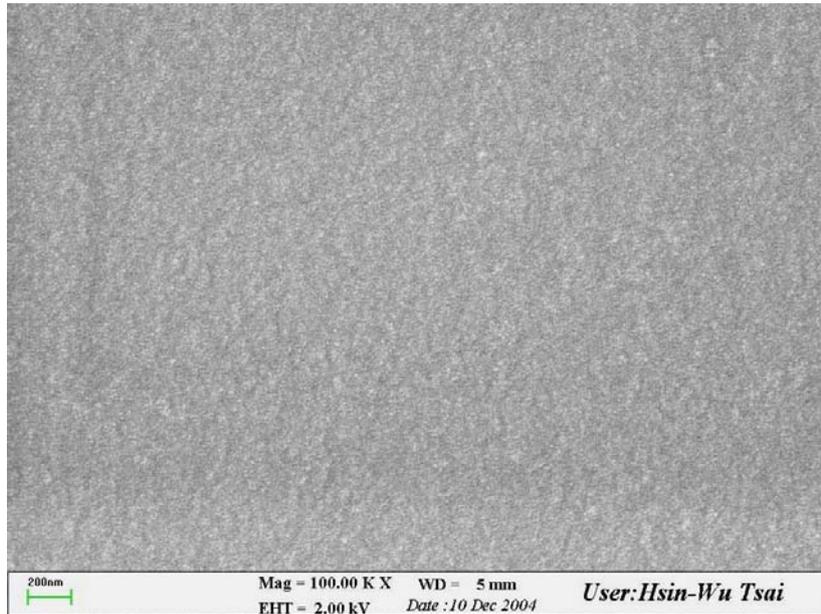


圖 4-32 PT40C1.6 之 SEM 影像(截面) 100KX

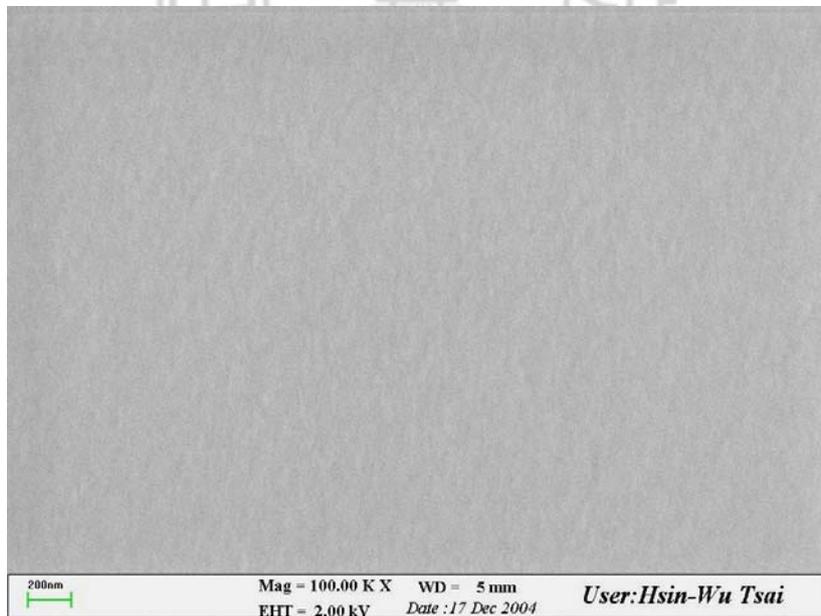


圖 4-33 PT40C3.3 之 SEM 影像(截面) 100KX

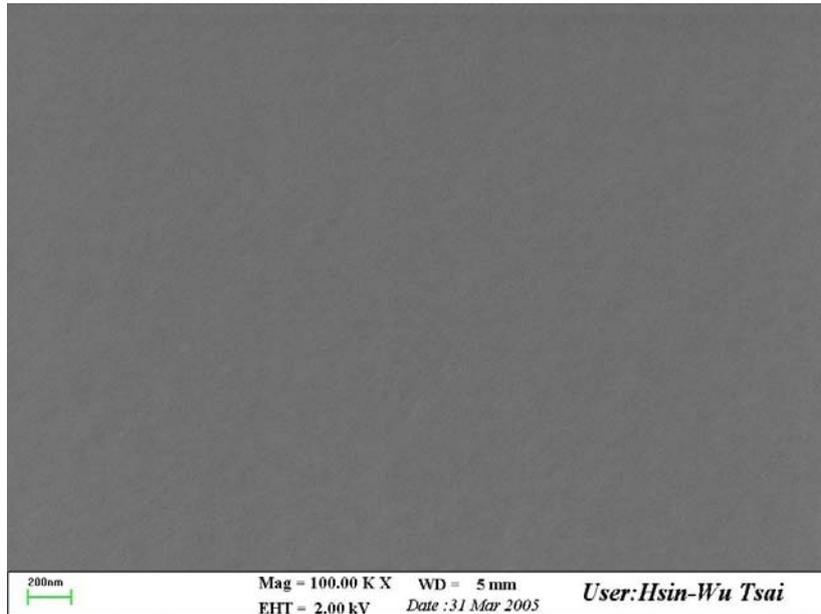


圖 4-34 PT40C5 之 SEM 影像(截面) 100KX

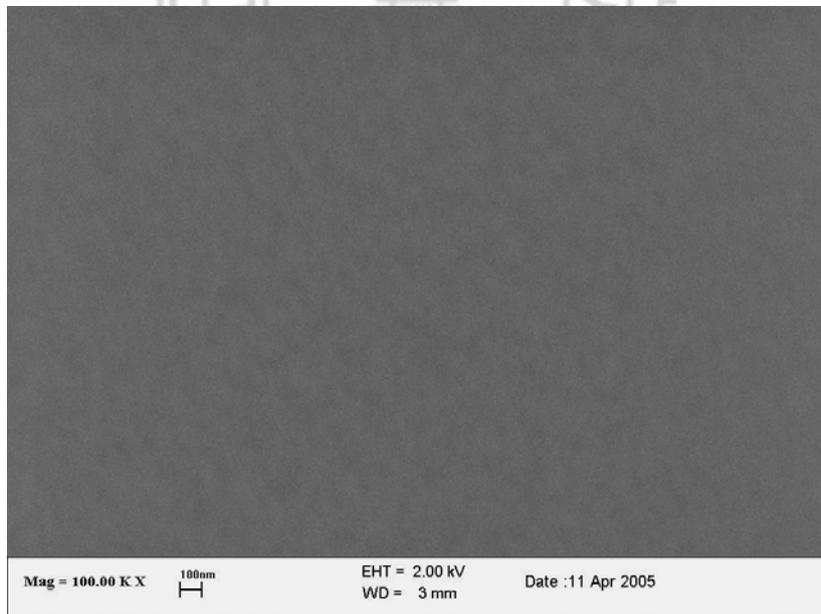


圖 4-35 PT50C5 之 SEM 影像(截面) 100KX

4.3.3 熱重量分析性質測試

本研究利用熱重分析儀量測混成材料之熱裂解溫度(T_d)，並藉由殘餘量的百分比檢驗各成分的理论計算含量是否正確。

圖 4-36 是混成薄膜 **PT10C0~PT50C5** 的 TGA 圖形，混成薄膜的熱裂解溫度(T_d)，如表 4-10 所示，隨著二氧化鈦添加量的增加自 344 °C 下降到 175 °C，此現象主要是因為：(1)螯合劑的裂解所造成，可證實薄膜製備完成之後，螯合劑仍然與鈦保持鍵結並沒有脫離；(2)隨著無機添加量的增加，混成薄膜內殘存的 Ti-OH、Si-OH 量也相對的變多，隨著溫度上升縮合反應會再進行，因此造成混成薄膜熱穩定性下降 [30]。

各樣品在 600 °C 的殘餘量如表 4-10 所示，**PT10C0~PT50C5** 系統的殘餘量(17.4%~52.0%)皆比純高分子 **PT0C0** (6.4%)高，因此可證實本研究已成功的將無機二氧化鈦分子混合在 PU 高分子中。在沒有添加偶合劑系統 **PT10C0~PT30C0**，隨著二氧化鈦添加量的增加，殘餘量的實驗值與理論值會較為接近，如表 4-10 所示，**PT10C0** 殘餘量的理論值與實驗值相差 7.4%，**PT30C0** 殘餘量的理論值與實驗值則只相差 1.6%，主要是因為 PU 高分子本身具有很強的分子間氫鍵[23]，在二氧化鈦添加量較少的時候，PU 高分子本身會因為分子間氫鍵作用力而聚集在一起，形成高分子相域 (phase domains)，此時 600 °C 的溫度並不足以使 PU 高分子全部裂解，由 **PT0C0** 的殘餘量(6.4%)即可證實。在二氧化鈦添加量較多的時候，PU 與二氧化鈦之間的作用力較強，因此可使 PU 高分子間的氫鍵作用力減弱，此時 600 °C 的溫度則可使 PU 高分子裂解較完全 [38]。

PT40C0 同樣不含偶合劑且二氧化鈦含量也比 **PT30C0** 高，但其

殘餘量理論值與實驗值卻相差了 6.5%。主要是因為在 **PT40C0** 系統，二氧化鈦有嚴重的聚集現象，在此情況下 PU 高分子容易被包覆在二氧化鈦粒子網狀結構中(圖 4-31)，所以 PU 高分子在高溫下也不容易完全裂解。隨著偶合劑的增加，殘餘量的理論值與實驗值則較為接近，因為較多的偶合劑可使二氧化鈦均勻分散而沒有聚集現象，因此也較少 PU 高分子被包覆在二氧化鈦網狀結構之中，可由圖 4-31~圖 4-34 的 SEM 影像加以佐證。**PT50C5** 系統殘餘量的理論值與實驗值相差甚小(0.9%)，加上 SEM 影像佐證(圖 4-35)，可判斷 **PT50C5** 系統二氧化鈦粒子具有良好的分散性，且無二氧化鈦粒子聚集現象。

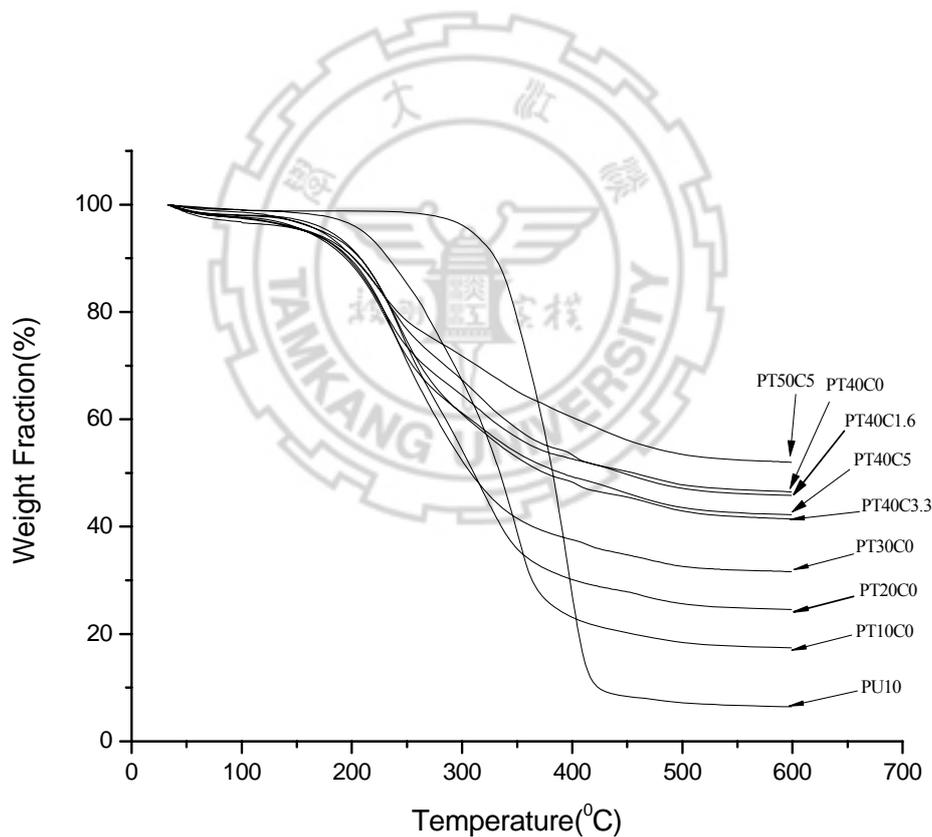


圖 4-36 PT10C0-PT50C5 混成薄膜之 TGA 圖形

表 4-10 混成薄膜之熱裂解溫度

Sample	T _d (°C)	600°C residue (%) (Theoretical values)	600°C residue (%) (Experimental results)
PT0C0	344	0	6.4
PT10C0	208	10	17.4
PT20C0	199	20	24.5
PT30C0	195	30	31.6
PT40C0	188	40	46.5
PT40C1.6	189	40.4	45.8
PT40C3.3	194	40.8	41.4
PT40C5	185	41.2	42.2
PT50C5	175	51.1	52.0

4.3.4 薄膜折射率及厚度量測

表 4-11 為混成薄膜的各項光學性質分析，混成薄膜的折射率(n)由 1.560 (PT0C0)增加至 1.683 (PT50C5)，表示隨著二氧化鈦含量的增加折射率越大。由文獻可知 [95]，光在兩個不同介質傳遞時會產生反射，反射率 $r = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$ ，其中 n₁ 和 n₂ 則分別為這兩個介質的折射率，因此兩介質折射率相差越大則反射率越強。本研究合成之抗紫外線混成薄膜 PT50C5 系統，薄膜 n₁=1.68、玻璃 n₂=1.55(n₁-n₂=0.13)與 Takeshi 合成之 CeO₂-TiO₂ 雙成分抗紫外線薄膜，薄膜 n₁=2.1、玻璃 n₂=1.52(n₁-n₂=0.58) [8]相比較，明顯可知本研究合成之抗紫外線混成薄膜具有較低之反射率。

阿貝數(Abbe number, ν)， $\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$ 代表材料的折射率對於波長的分散性，n_C、n_D 及 n_F 則分別是在光波波長為 656nm、589nm 和 486nm 的折射率，分散性越窄則越不易引起色像差，一般光學材料阿貝數須

大於 30 才符合標準 [96]。本研究合成的混成薄膜的阿貝數範圍在 171.6 (PT0C0)~33.1 (PT50C5)，具有良好的光學性質。隨著二氧化鈦添加量的增加阿貝數有下降的趨勢，主要是因為二氧化鈦與螯合物的吸收造成光色散而使阿貝數下降 [30]。

表 4-11 PU/二氧化鈦混成薄膜光學性質

	PT0C0	PT10C0	PT20C0	PT30C0	PT40C5	PT50C5
$h^a(\text{nm})$	6859	7781	5195	5831	5230	7149
$n_{632.8\text{nm}}^b$	1.560	1.573	1.588	1.604	1.652	1.683
ν^c	171.6	59.5	51.3	40.4	29.9	33.1

a:film thickness. b:refractive index. c:Abbe number.

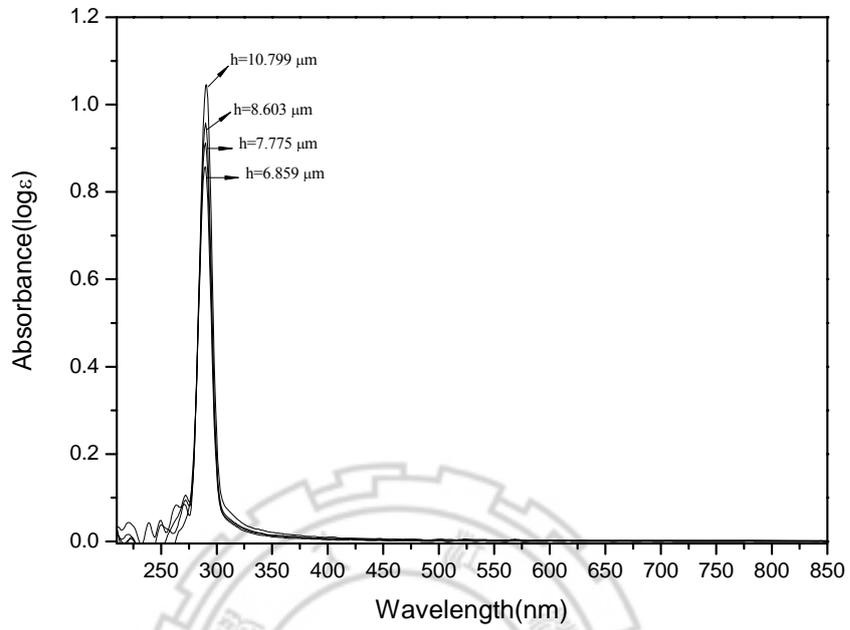
4.3.5 UV-Visible 光譜測試

光學薄膜的光吸收度(absorbance)、光穿透率(transmittance)，會依薄膜厚度不同而改變。增加薄膜厚度會造成光的紅移(red-shift) 現象 [79]，因此本研究藉由改變薄膜厚度，利用 UV-visible 光譜量測不同厚度下，混成薄膜在紫外光至可見光的吸收度與光穿透率，並利用附錄 A 之計算方法求得混成薄膜的 UPF 數值。以薄膜厚度為橫座標對薄膜紫外光平均吸收度、紫外光平均穿透率或 UPF 值作圖，並利用線性回歸求得其線性方程式。再將在此厚度範圍內的某特定薄膜厚度代入線性方程式內，即可得知該厚度下的紫外光平均吸收度、紫外光平均穿透率與 UPF 值。

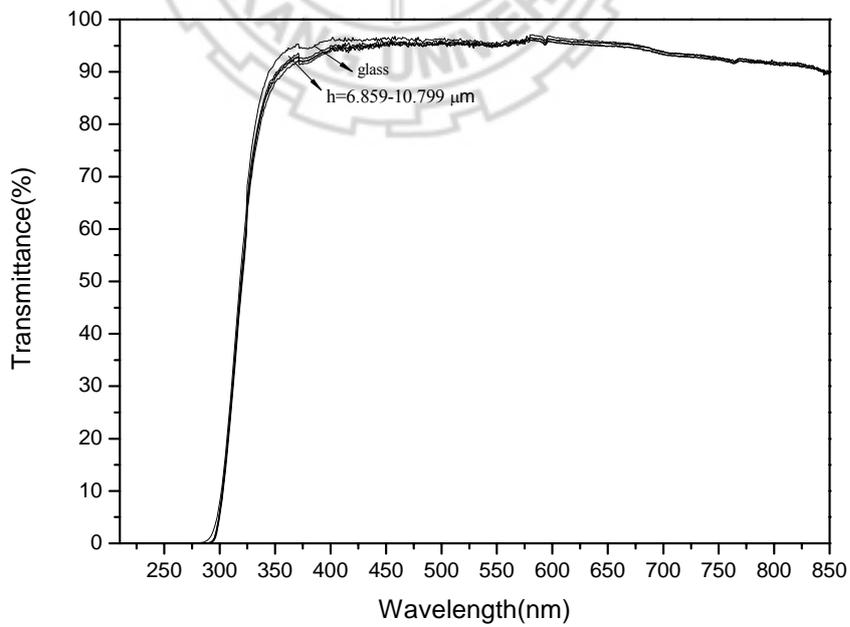
圖 4-37 是純 PU (PT0C0)不同薄膜厚度下之光吸收與光穿透情形，而圖 4-38 是它們在紫外光(290-400nm)的平均吸收度、平均穿透率與 UPF 值的情形。由圖 4-37a 可知 PU 高分子在光波長 291nm 處有一個吸收峰，因此 PU 本身具有紫外光吸收效果，但其吸收度並不

高，隨著薄膜厚度增加(6.859 μm ~10.799 μm)，薄膜的光吸收度(圖 4-37a)與光穿透率(圖 4-37b)皆有紅移現象。由圖 4-38 可知紫外光平均吸收度、紫外光平均穿透率與 UPF 值在此厚度範圍內皆與薄膜厚度呈線性關係。

圖 4-39 是 **PT10C0** 系統不同薄膜厚度下之光吸收與光穿透情形，圖 4-40 是 **PT10C0** 系統不同薄膜厚度下之紫外光(290-400nm)的平均吸收度、平均穿透率與 UPF 值的情形。由樣品的光吸收圖形可知，隨著薄膜厚度增加，吸收度也會隨之增加，有添加螯合物系統的紫外光吸收度確實比 PU 高分子高出許多，且吸收峰峰形也較為寬廣，表示使用螯合劑可增加紫外光的吸收強度，同時也增大吸收範圍。此外由光穿透圖形可知，各樣品在可見光區具有明顯的光干涉條紋，表示混成薄膜具有相當好的平坦度與均勻性，同時可見光透光率可達 91%以上，具有相當好的透光度。**PT20C0~PT50C5** 系統不同薄膜厚度下之光吸收、光穿透、紫外光(290-400nm)的平均吸收度、平均穿透率與 UPF 值的情形如附錄 E-1~E-4。

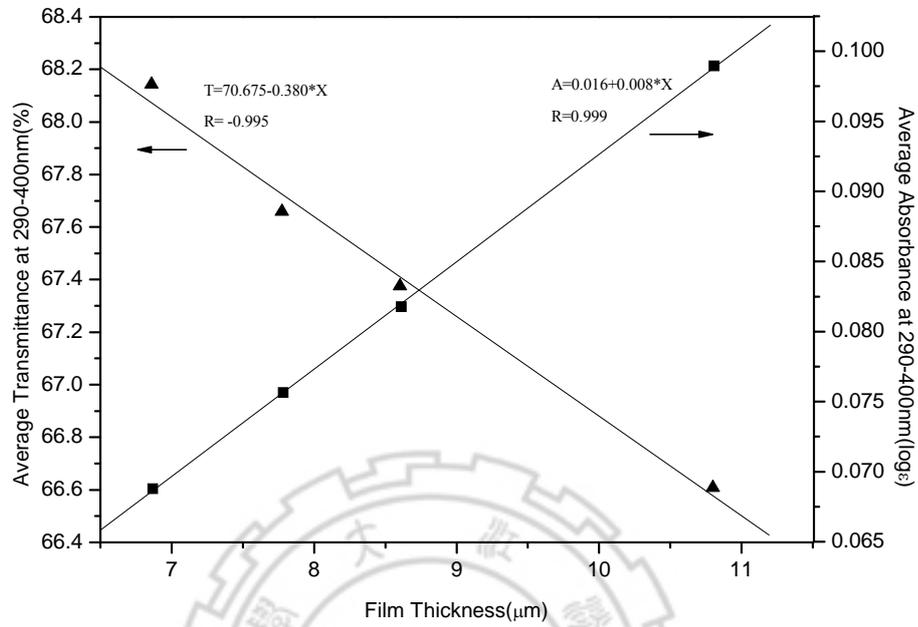


(a)

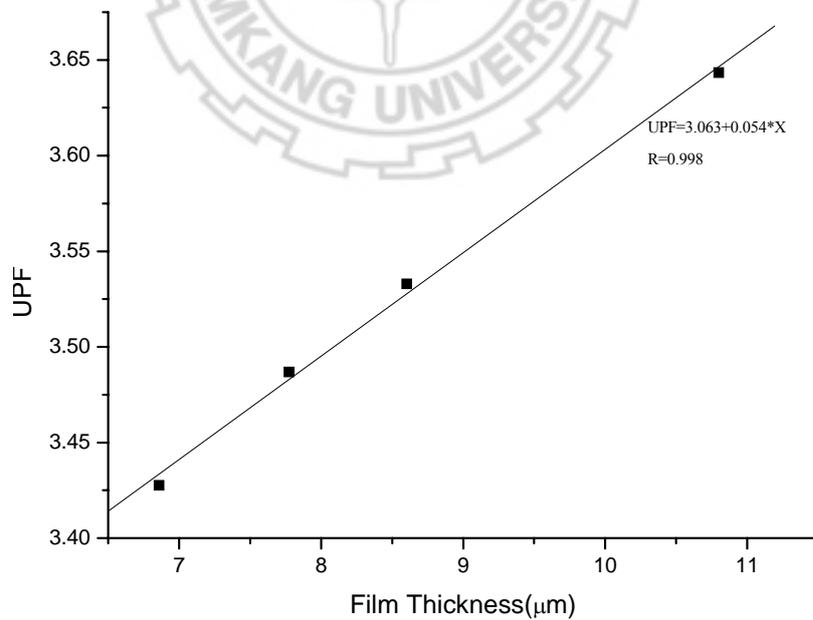


(b)

圖 4-37 PT0C0 系統不同薄膜厚度下之(a)光吸收度；(b)光穿透率圖形



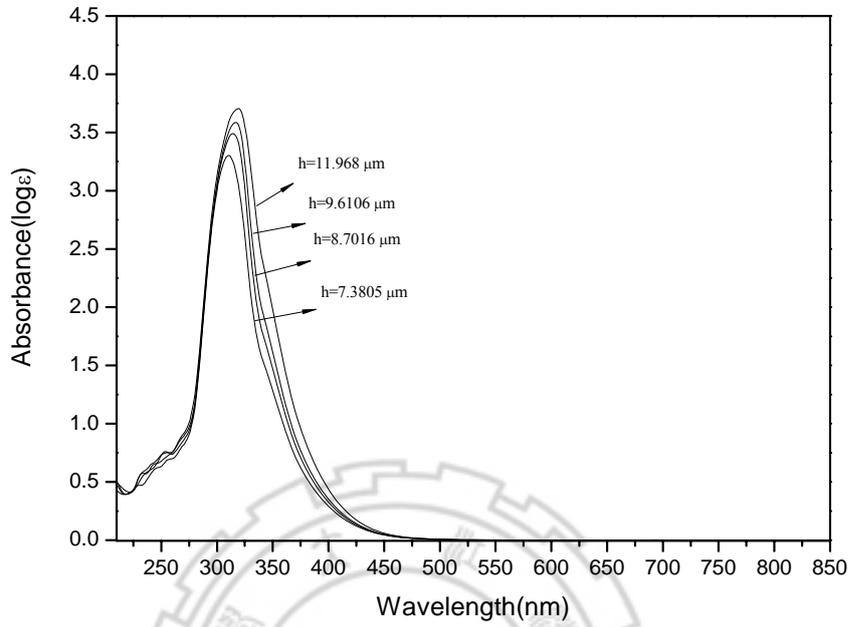
(a)



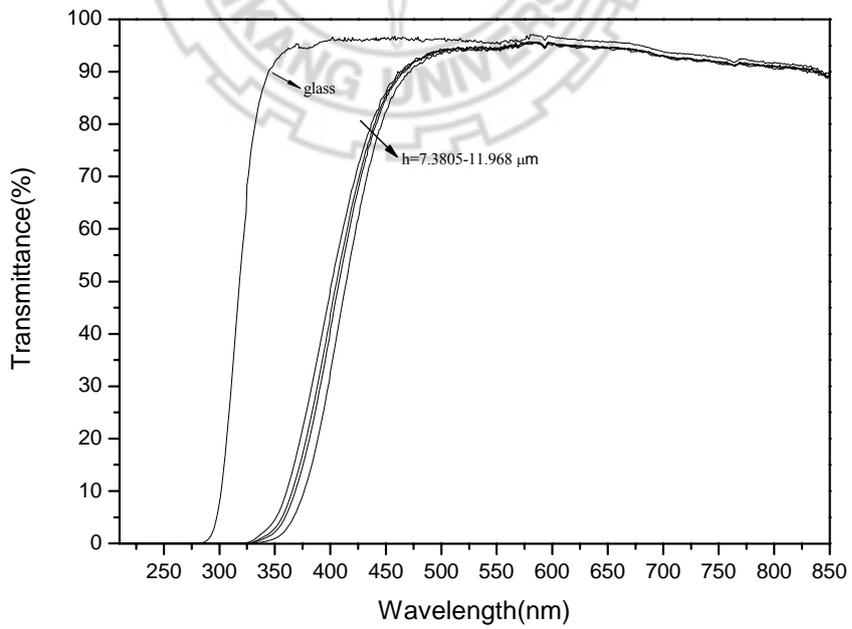
(b)

圖 4-38 PT0C0 系統不同薄膜厚度下之(a)紫外光(290-400nm)

平均吸收度、平均穿透率；(b)UPF 值



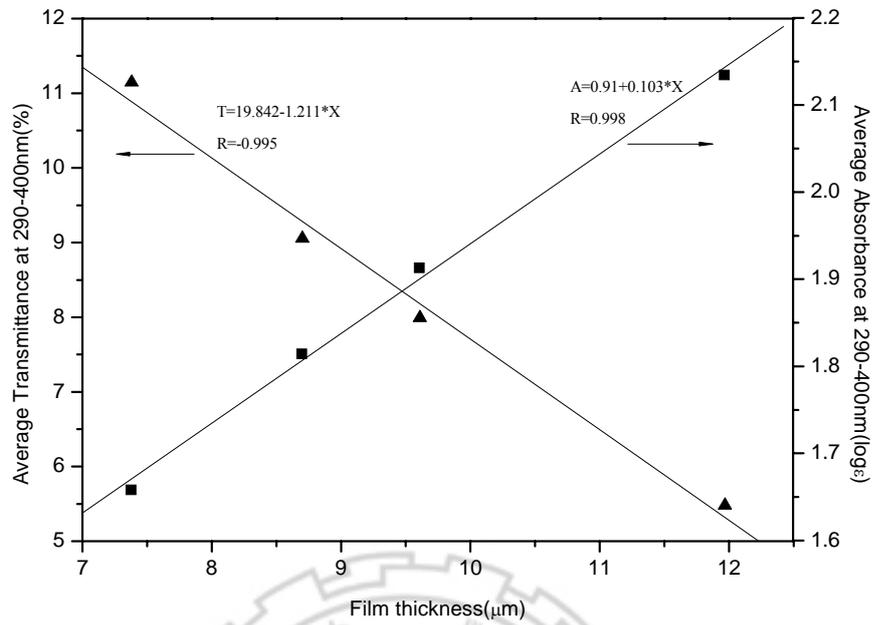
(a)



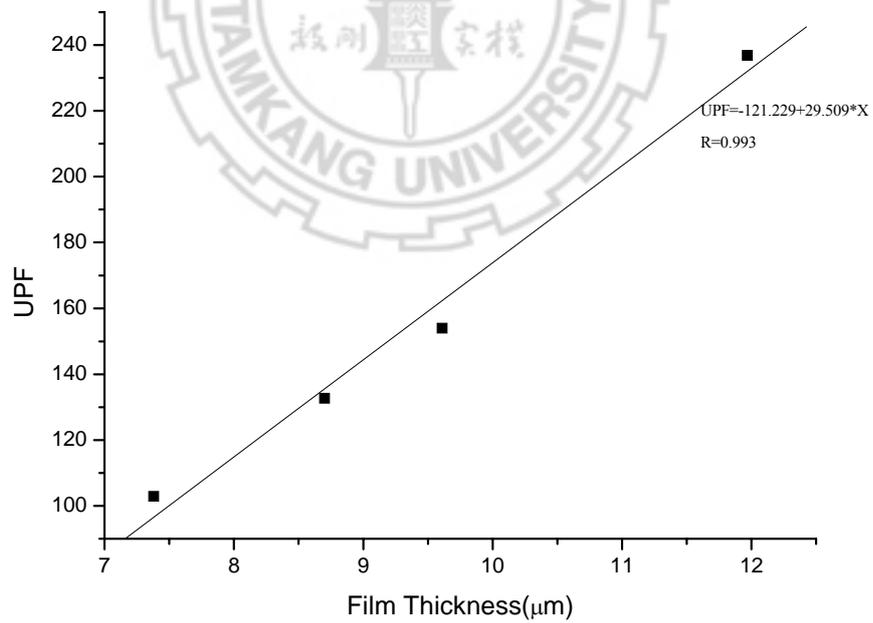
(b)

圖 4-39 PT10C0 系統不同薄膜厚度下之(a)光吸收度；

(b)光穿透率圖形



(a)



(b)

圖 4-40 PT10C0 系統不同薄膜厚度下之(a)紫外光(290-400nm)平均吸收度、平均穿透率；(b)UPF 值

為方便比較不同無機添加量對紫外光吸收的影響，選定薄膜厚度為 $5\ \mu\text{m}$ ，帶入各樣品的線性方程式內，求出 **PT0C0~PT50C5** 系統的紫外光平均穿透率、紫外光平均吸收度及 UPF 值加以比較，數據整理如表 4-12。隨著無機添加量增加，紫外光吸收度越高、穿透率越小，且只須添加 20wt% 的無機物，UPF 即到達 182，依據澳洲紐西蘭國家在陽光防護衣物的評估標準，UPF 值等於 50 即可阻擋 97.5% 以上的紫外光 [41]，因此本研究製備之混成薄膜可 100% 的阻隔紫外光具有極優良的抗紫外線效果。

表 4-12 PU/二氧化鈦混成薄膜抗紫外光性質

	PT0C0	PT10C0	PT20C0	PT30C0	PT40C5	PT50C5
290-400nm 紫外光 平均吸收度	0.056	1.425	2.082	2.47	2.733	2.739
290-400nm 紫外光 平均穿透率(%)	68.78	13.79	5.41	3.55	2.22	1.81
UPF	3	26	182	416	750	993

*h=5 μm

4.3.6 薄膜耐候性測試

本研究製備的混成薄膜對水氣較為敏感，螯合劑會因為水氣的攻擊而脫離與鈦的鍵結，造成紫外光吸收強度下降，且會使薄膜產生相分離的現象。在此部份為研究環境中水氣對所製備薄膜的影響，測試方法如下：將製備好的混成薄膜置於溫度 25°C ，相對溼度 40% 的乾燥箱中數天，觀察 AcEA 系統(PT30C0)與 AcAc 系統(PT30C0)的紫外光吸收衰減情況，測試結果如圖 4-41 與圖 4-42 所示。

圖 4-41 是使用 AcEA (PT30C0)的紫外光吸收衰減圖形，可以發

現 0~2 天吸收圖形有較大幅度的衰減，2~17 天衰減情形漸漸趨於平緩，17~22 天則不再有衰減情形，表示 AcEA 系統剛成膜時的耐濕性並不是相當優良，但衰減至一極限值之後即不會再有衰減現象。

圖 4-42 是使用 AcAc (PT30C0)的紫外光吸收衰減圖形，由圖中可以發現 0~13 天紫外光吸收強度幾乎沒有衰減，表示 AcAc 系統具有極優良的抗水氣性質，但經由膜厚量測與 UV-Visible 量測結果得知，膜厚為 $5\mu\text{m}$ 時薄膜紫外光平均穿透率為 12.56%、UPF 值 =75.945，以 AcAc 為螯合劑對於抗紫外線的效果並不如 AcEA 好。

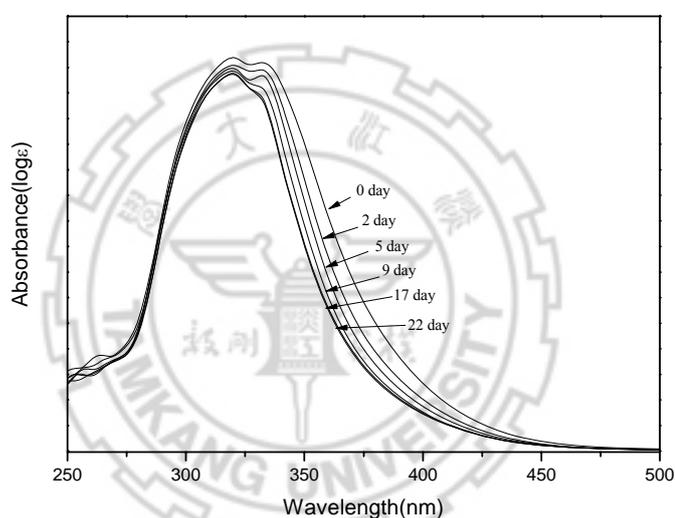


圖 4-41 混成薄膜紫外光吸收衰減圖 AcEA 系統(PT30C0)

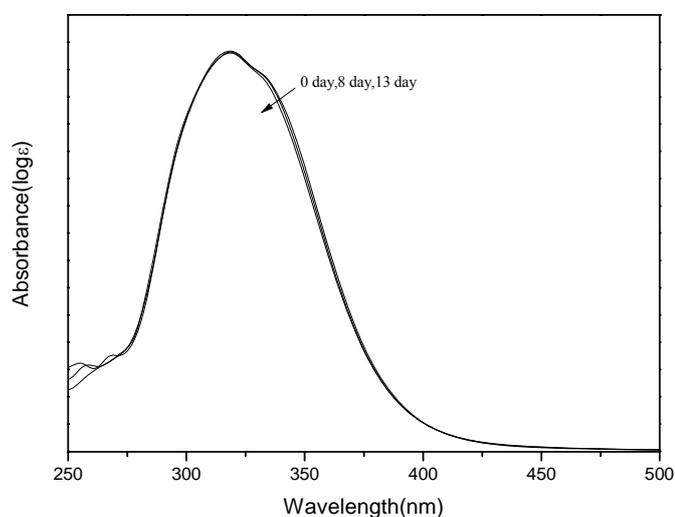


圖 4-42 混成薄膜紫外光吸收衰減圖 AcAc 系統(PT30C0)

第五章 結論

1. 本研究控制 PU 高分子的 NCO/OH 官能基之莫耳數比，成功的製備出側鏈具有羥基的 PU 高分子，使得偶合劑不僅可接於 PU 高分子的頭尾兩端更可接於側鏈上，如此更可增加無機分子在有機相中之分散性。同時藉由 FT-IR 與 SEM 分析證實，具有異氰酸官能基之偶合劑確實可與 PU 高分子產生化學鍵結。
2. 本研究嘗試七種不同的螯合劑，各螯合系統的水解穩定度為 TDiPA > TAcAc > TAcMC > TAcEA > TDEA > TAA > TA，紫外光吸收強度為 TAcMC > TAcEA > TAcAc > TAA > TA > TDiPA > TDEA，綜合穩定度與吸收強度兩項因素，TAcMc 與 TAcEA 為比較適當的選擇。
3. 本研究已成功製備奈米抗紫外線薄膜，經由 SEM 影像結果得知，在不添加偶合劑情況下只能添加 30wt% 的二氧化鈦，超過此添加量則會有粒子凝聚與相分離情況產生。如果添加 5wt% 偶合劑，可使二氧化鈦添加量增加至 50wt%，且聚胺基甲酸酯/二氧化鈦混成材料具有良好的均勻性。
4. 經由 TGA 分析結果，隨著二氧化鈦添加量的增加薄膜裂解溫度自 344°C 下降到 175°C，主要是因為螯合劑的裂解所造成。有添加偶合劑系統，殘餘量的實驗值會與理論值較接近，表示二氧化鈦粒子具有良好的分散性，不會包覆 PU 造成碳化現象，使得殘餘量增加。
5. 經由薄膜折射率量測結果，隨著二氧化鈦添加量的增加，混成薄膜折射率由 1.560 增加至 1.683，阿貝數則因為螯合物的吸收造成光色散從 171.6 下降至 33.1。當二氧化鈦添加量為 50wt% 時，薄膜

折射率 1.683 與玻璃基材折射率 1.55 差距比一般純無機抗紫外線薄膜的小，所以本研究製備之混成薄膜反射率較小，且阿貝數 33.1 大於 30 具有良好的光學性質。

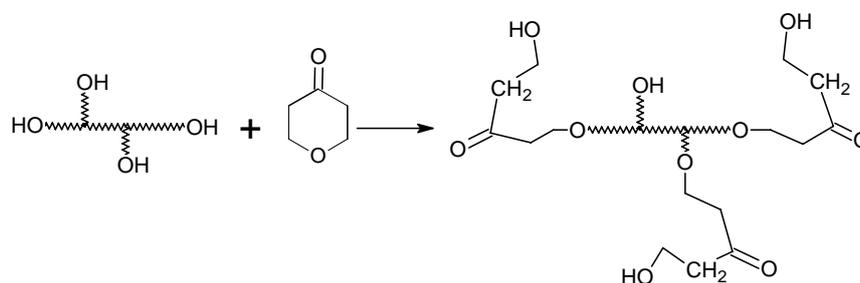
6. 經由膜厚度測結果，薄膜的吸收度與穿透率皆與薄膜厚度呈一線性關係，隨著薄膜厚度增加薄膜的吸收圖譜會有紅移現象，且吸收強度也會隨厚度增加而增加。經由 UPF 值的計算，本研究製備之混成薄膜，只須添加 20wt% 的二氧化鈦 UPF 值已經到達 182，可 100% 的抗紫外線，具有極優良的效果。
7. 經耐候性測試結果得知，AcAc 系統比 AcEA 系統具有較優良的耐濕性，但 AcAc 系統的抗紫外線效果卻遠不如 AcEA 系統優良。



第六章 未來研究方向

本實驗製備的混成薄膜，AcEA 系統具有極佳的抗紫外線效果但耐濕性卻較差，另一方面 AcAc 系統具有極佳的耐濕性但抗紫外線效果卻不如 AcEA 系統，為同時兼顧抗紫外線效果及耐濕性，可嘗試不同的改良方法製備抗紫外線奈米混成薄膜，經本實驗之結果與文獻整理提出以下可改進的方式：

1. 選擇更適合的螯合劑，這些螯合劑必須具有較大的立體障礙、具有 π 重疊效應，以及形成之螯合物結構簡單，如此可使螯合物具有較佳的耐濕性。另一方面，螯合劑須具有較多的發色團而產生共軛效應，以及發色團旁邊接有助色團如此都可使螯合物紫外光吸收強度增強。
2. 將螯合劑與 PU 高分子反應，讓螯合劑接於 PU 高分子鏈段上，如此可大幅增加螯合劑的分子量與立體障礙，使得螯合劑較不易揮發與受到水氣攻擊，例如：tetrahydro-4H-pyran-4-one 在酸性環境下可與 PU 鏈段上的 OH 官能基反應產生類似 AcAc 的結構，而可與鈦進行螯合反應，其反應示意圖如下：



3. 在目前 AcEA 系統的薄膜上塗佈一層阻氣層，如此可防止水氣與抗紫外線薄膜接觸。
4. 由於 PU 高分子容易因為接觸水氣而產生膨潤現象造成水氣進入

到高分子與螯合物的網狀結構之中，可於 PU 合成過程中加入具有多官能基的 NCO 交連劑，使 PU 高分子產生交連成為更緻密的網狀結，避免水氣進入。或選用不容易被水膨潤的高分子，如環氧樹脂、壓克力樹脂等，如此都可防止水氣進入混成薄膜之中。



參考文獻

1. Hong Kong Observatory website, <http://www.hko.gov.hk/wxinfo/uvindex/english/whatisuv.htm>
2. World Health Organization website, <http://www.who.int/uv/en/>
3. P.H. Gies, C.R. Roy, A. McLennan, S. Toomey, *Journal of the Home Economics Institute of Australia and published*, **5**, 2 (1998).
4. 嚴玉蓉，趙耀明，胡嵐，紫外吸收劑及紫外屏蔽纖維/織物的發展，產業用紡織品，第五期，2001年。
5. 張濟邦，防紫外線織物（一），印染，第二期，1996年。
6. 張濟邦，防紫外線織物（二），印染，第三期，1996年。
7. 張惠芳，沈勇，趙阿金，上海工程技術大學學報，第三期，2001年。
8. T. Morimoto, H. Tomonaga, A. Mitani, *Thin Solid Film*, **351**, 61-65 (1999).
9. S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, K. Tahira, S. Yoshida, R. Li, S. Yin, T. Sato, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, 1003-1008 (2001).
10. R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato, *Solid State Ionics*, **151**, 235-241 (2002).
11. R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato, *Materials Chemistry and Physics*, **75**, 39-44 (2002).
12. T. Masui, K. Fukuhara, N. Imanaka, T. Sakata, H. Mori, y and G.Y. Adachi, *The Chemical Society of Japan, Chemistry Letters* (2002).
13. D. Kundu, R. Mukherjee, *Journal of Materials Science Letters*, **22**, 1647-1649 (2003).
14. 周禮君，田珮，有機矽烷氧基前驅物衍生的有機-無機混成溶凝

- 膠料，化工技術，第八卷第五期，2000年。
15. 陳慧英，黃定加，朱秦億，溶膠凝膠法在薄膜製備上之應用，化工技術，第七卷第十一期，1999年。
 16. D.R. Uhlmann, G. Teowee, J. Boulton, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **8**, 1083-1091 (1997).
 17. G.T. Howard, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **49**, 245-252 (2002).
 18. A. Kultys, S. Pikus, *Journal of Polymer Science*, **39**, 1733-1742 (2001).
 19. H.D. Kim, T.J. Lee, J.H. Huh, D.J. Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, **73**, 345-352 (1999).
 20. H.D. Kim, J.H. Huh, E.Y. Kim, C.C. Park, *Journal of Applied Polymer Science*, **69**, 1349-1355 (1998).
 21. K.S. Chen, T.L. Yu, Y.H. Tseng, *Journal of Polymer Science*, **37**, 2095-2104 (1999).
 22. T. Servay, R. Voelkel, H. Schmiedberger, S. Lehmann, *Polymer*, **41**, 5247-5256 (2000).
 23. J. Njuguna, K. Pielichowski, *Journal of Materials Science*, **39**, 4081-4094 (2004).
 24. 賴耿陽，聚脲脂樹脂PU原理與實用，復漢出版社，1979年。
 25. E. Stathatos, P. Lianos, B. Orel, A.S. Vuk, R. Jese, *Langmuir*, **19**, 7587-7591 (2003).
 26. J. Jang, J. Bae, D. Kang, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 2310-2318 (2001).
 27. J. Jang, H. Park, *Journal of Applied Polymer Science*, **V85**, 2074-2083 (2002).
 28. K.H. Haas, *Advanced Engineering Materials*, **2**, No.9 (2000).
 29. L.H. Lee, W.C. Chen, *Chemistry of Materials*, **13**, 1137-1142 (2001).

30. C.C. Chang, W.C. Chen, *Journal of Polymer Science*, **39**, 3419-3427 (2001).
31. Y.Y. Yu, C.Y. Chen, W.C. Chen, *Polymer*, **44**, 593-601 (2003).
32. Y.Y. Yu, W.C. Chen, *Materials Chemistry and Physics*, **82**, 388-395 (2003).
33. S. Cuney, J.F. Gérard, M. Dumon, J.P. Pascault, G. Vigier, K. Dušek, *Journal of Applied Polymer Science*, **65**, 2373-2386 (1997).
34. E. Stathatos, P. Lianos, U.L. Stangar, B. Orel, P. Judeinstein, *Langmuir*, **16**, 8672-8676 (2000).
35. Z. Ahmad, J.E. Mark, *Chemistry of Materials*, **13**, 3320-3330 (2001).
36. A. Helminen, H. Korhonen, J.V. Seppälä, *Polymer*, **42**, 3345-3353 (2001).
37. L. Matějka, O. Dukh, B. Meissner, D. Hlavatá, J. Brus, A. Strachota, *Macromolecules*, **36**, 7977-7985 (2003).
38. C. Lü, Z. Cui, C. Guan, J. Guan, B. Yang, J. Shen, *Macromolecular Materials and Engineering*, **288**, 717-723 (2003).
39. S.H. Rhee, Y.K. Lee, B.S. Lim, *Biomacromolecules*, **5**, 1575-1579 (2004).
40. Y. Cui, M. Wang, L. Chen, G. Qian, *Dyes and Pigments*, **V62**, 43-47 (2004).
41. Ultraviolet Radiation Reference website, http://www.arpana.gov.au/uvrg/rinfo_p7.html
42. International Commission on Illumination websites, <http://www.cie.co.at/headebasic.html>
43. M. Pailthorpe, *Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, **422**, 175-183 (1998).
44. P.H. Gies, C.R. Roy, S. Toomey, A. McLennan, *Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, **422**, 15-22 (1998).
45. 陳弘彬，PU/無機微粒混成薄膜抗UV、靜電及電磁波屏蔽效益之

- 研究，國立台北科技大學有機高分子研究所碩士論文，2002年6月。
46. 張天授，錢憲行，李正中，無機化學，六和出版社，1994年。
 47. T. Ohya, M. Ito, K. Yamada, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **30**, 71-81 (2004).
 48. J. Blanchard, F. Ribot, C. Sanchez, P.V. Bellot, A. Trokiner, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **265**, 83-971 (2000).
 49. T. Ohya, M. Kabata, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **25**, 43-50 (2002).
 50. U. Schubert, S. Tewinkel, R. Lamber, *Chemistry of Materials*, **8**, 2047-2055 (1996).
 51. A. Kayan, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, **13**, No.1 (2003).
 52. K. Egawa, K. Suzaki, Y. Sugahara, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **30**, 83-88 (2004).
 53. F. Ribot, P. Toledano, C. Sanchez, *Chemistry of Materials*, **3**, 759-764 (1991).
 54. P.A. Venz, R.L. Frost, J.T. Klopogge, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **276**, 95-112 (2000).
 55. R. Urlaub, U. Posset, R. Thull, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **265**, 276-284 (2000).
 56. N. Steunou, F. Robert, K. Boubekeur, F. Ribot, C. Sanchez, *Inorganics Chimica Acta*, **279**, 144-151 (1998).
 57. J.M. Vivar, R.M. Serna, L.V. Castro, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **288**, 200-209 (2001).
 58. J.M. Vivar, R.M. Serna, P. Bosch, V.H. Lara, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **248**, 147-158 (1999).
 59. N. Yamada, I. Yoshinaga, S. Katayama, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **17**, 123-130 (2000).

60. P.A. Venz, J.T. Klopogge, R.L. Frost, *Langmuir*, **16**, 4962-4968 (2000).
61. T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **27**, 363-372 (2003).
62. Y. Takahashi, A. Ohsugi, T. Arafuka, T. Ohya, T. Ban, Y. Ohya, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **17**, 227-2382 (2000).
63. H. Sayilkan, S. Sener, E. Sener, E. Arpac, *Journal of Materials Science*, **34**, 5325-5330 (1999).
64. F.X. Perrin, V.N. Nguyen, J.L. Vernet, *Society of Chemical Industry*, **51**, 1013-1022 (2002).
65. Y. Gotoh, Y. Ohkoshi, M. Nagura, *Polymer Journal*, **36**, 255-260 (2004).
66. S. Sener, H. Sayilkan, E. Sener, *The Chemical Society of Japan*, **73**, 1419-1423 (2000).
67. M. Camail, M. Humbert, A. Margailan, J.L. Vernet, *Polymer*, **39**, 6533-6539 (2004).
68. F.X. Perrin, V. Nguyen, J.L. Vernet, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **28**, 205-215 (2003).
69. D.P. Birnie, N.J. Bendzko, *Materials Chemistry and Physics*, **59**, 26-35 (1999).
70. 王昭鈞，有機化學，藝軒圖書出版社，2002年。
71. A. Kayan, D. Hoebbel, H. Schmidt, *Journal of Applied Polymer Science*, **95**, 790-796 (2005).
72. D. Hoebbel, T. Reinert, H. Schmidt, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **10**, 115-126 (1997).
73. R.M. Serna, P. Bosch, J. Padilla, V.H. Lara, J. M. Vivar, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **217**, 30-40 (1997).
74. S.F.A. Kettle, *Coordination Compounds* (University of Sheffield, 1969).

75. F. Basolo, R. Johnson, *Coordination Chemistry* (W.A. Benjamin, New York, 1964).
76. 陸珩, 何子萬, 有機分子光譜分析, 中央圖書出版社, 1999年。
77. R.J. Nussbaumer, W.R. Caseri, P. Smith, T. Tervoort, *Macromolecular Materials and Engineering*, **288**, 44-49 (2003).
78. D.K. Hwang, J.H. Moon, Y.G. Shul, K.T. Jung, D.H. Kim, D.W. Lee, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **26**, 783-787 (2003).
79. F. Del Monte, P. Cheben, C.P. Grover, J.D. Mackenzie, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **15**, 73-85 (1999).
80. F. Pedraza, A. Vazquez, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **60**, 445-448 (1999).
81. M. Wu, J. Long, A. Huang, Y. Luo, *Langmuir*, **15**, 8822-8825 (1999).
82. P.L. Kuo, J.M. Chang, T.L. Wang, *Journal of Applied Polymer Science*, **69**, 1635-16433 (1998).
83. 林自長, 聚碳酸酯型聚胺酯生醫材料合成與其生物相容性之研究, 國立中興大學化學工程研究所碩士論文, 2000年7月。
84. H. Wang, D.K. Graff, J.R. Schoonover, R.A. Palmer, *Society for Applied Spectroscopy*, **53**, No.6 (1999).
85. A. Kultys, W. Podkościelny, S. Pikus, *Journal of Polymer Science*, **37**, 4140-4150 (1999).
86. A. Kultys, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **202**, 3523-3529 (2001).
87. A. Kultys, *Journal of Polymer Science*, **38**, 3977-3983 (2000).
88. T. Gupta, B. Adhikari, *Thermochimica Acta*, **402**, 169-181 (2003).
89. N. Yamada, I. Yoshinaga, S. Katayama, *Journal of Applied Physics*, **85**, No.4 (1999).
90. A. Léaustic, F. Babonneau, J. Livage, *Chemistry of Materials*, **1**,

- 240-247 (1989).
91. A. Léaustic, F. Babonneau, J. Livage, *Chemistry of Materials*, **1**, 248-252 (1989).
92. Y. Djaoued, S. Badilescu, P.V. Ashrit, D. Bersani, P.P. Lottici, J. Robichaud, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **24**, 255-264 (2002).
93. C.T. Yen, W.C. Chen, D.J. Liaw, H.Y. Lu, *Polymer*, **44**, 7079-7087 (2003).
94. W.C. Chen, L.C. Liu, P.T. Wu, P.F. Chen, *Materials Chemistry and Physics*, **83**, 71-77 (2004).
95. 陳文章，高分子薄膜光學性質檢測，化工，第五卷第二期，1997。
96. 陳文章，蘇鴻文，光學高分子材料，化工，第八卷第十期，2000。



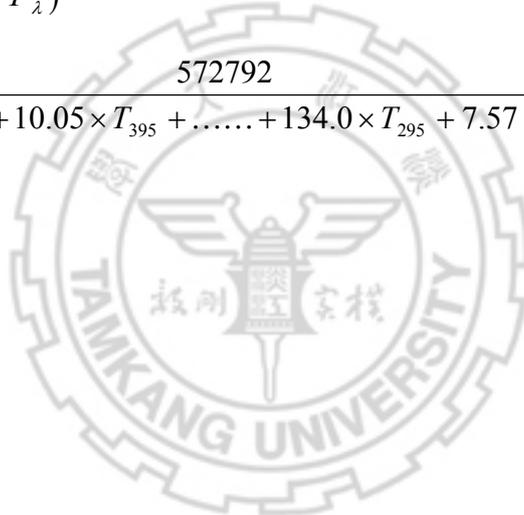
附錄 A

表 A AN/NZS 4399 (1996)相對紅斑分光效應與陽光分光輻射量【45】

Wavenumber(nm)	Relative Erythral Spectral Effectiveness (E_{λ})	Solar UVR Spectral Irradiance (S_{λ})	$E_{\lambda} \cdot S_{\lambda}$ (10^{-5})
400	0.122×10^{-3}	1.180	14.4
395	0.145×10^{-3}	0.693	10.05
390	0.172×10^{-3}	0.897	15.43
385	0.204×10^{-3}	0.693	14.14
380	0.243×10^{-3}	0.902	21.92
375	0.290×10^{-3}	0.780	22.62
370	0.340×10^{-3}	0.876	29.78
365	0.410×10^{-3}	0.849	34.81
360	0.480×10^{-3}	0.674	32.35
355	0.580×10^{-3}	0.743	43.09
350	0.680×10^{-3}	0.692	47.06
345	0.810×10^{-3}	0.650	52.65
340	0.970×10^{-3}	0.675	65.48
335	0.115×10^{-2}	0.602	69.23
330	0.136×10^{-2}	0.629	85.54
325	0.290×10^{-2}	0.494	143.3
320	0.860×10^{-2}	0.975	322.5
315	0.252×10^{-1}	0.282	710.6
310	0.745×10^{-1}	0.172	1281.4
305	0.220	0.767×10^{-1}	1687.4
300	0.649	0.136×10^{-1}	882.6
295	1.000	0.134×10^{-2}	134.0
290	1.000	0.757×10^{-4}	7.57

$$\sum_{290}^{400} (E_{\lambda} \cdot S_{\lambda}) = 5727.92 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} \text{UPF} &= \frac{E_{eff}}{E'} = \frac{\sum_{290}^{400} (E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot \Delta_{\lambda})}{\sum_{290}^{400} (E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \cdot \Delta_{\lambda})} \\ &= \frac{\sum_{290}^{400} (E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot 5)}{\sum_{290}^{400} (E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \cdot 5)} \\ &= \frac{\sum_{290}^{400} (E_{\lambda} \cdot S_{\lambda})}{\sum_{290}^{400} (E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot T_{\lambda})} \\ &= \frac{572792}{14.4 \times T_{400} + 10.05 \times T_{395} + \dots + 134.0 \times T_{295} + 7.57 \times T_{290}} \end{aligned}$$



附錄 B

例如 PU10 系統，取 100g PO-7023、5g 1,4BD、Xg MDI。

1. MDI 分子中的 NCO 百分比(NCO%)= $\frac{[NCO] \cdot f}{M_n} \cdot 100 = 33.6\%$ ，[NCO]

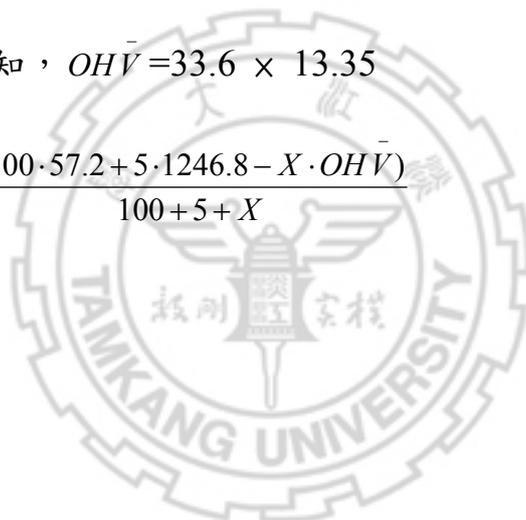
為 NCO 的克當量數=42，f 為官能基度， M_n 為數目平均分子量。

2. MDI 的 OH 價($OH\bar{V}$)= $\frac{[KOH] \cdot f}{M_n} \cdot 1000$ (mg/g)，[KOH] 為 KOH 的克當

量數=56.108，f 為官能基度， M_n 為數目平均分子量。

3. 綜合 1.與 2.可知， $OH\bar{V} = 33.6 \times 13.35$

4. PU10 OH 價= $\frac{(100 \cdot 57.2 + 5 \cdot 1246.8 - X \cdot OH\bar{V})}{100 + 5 + X}$



附錄 C-1

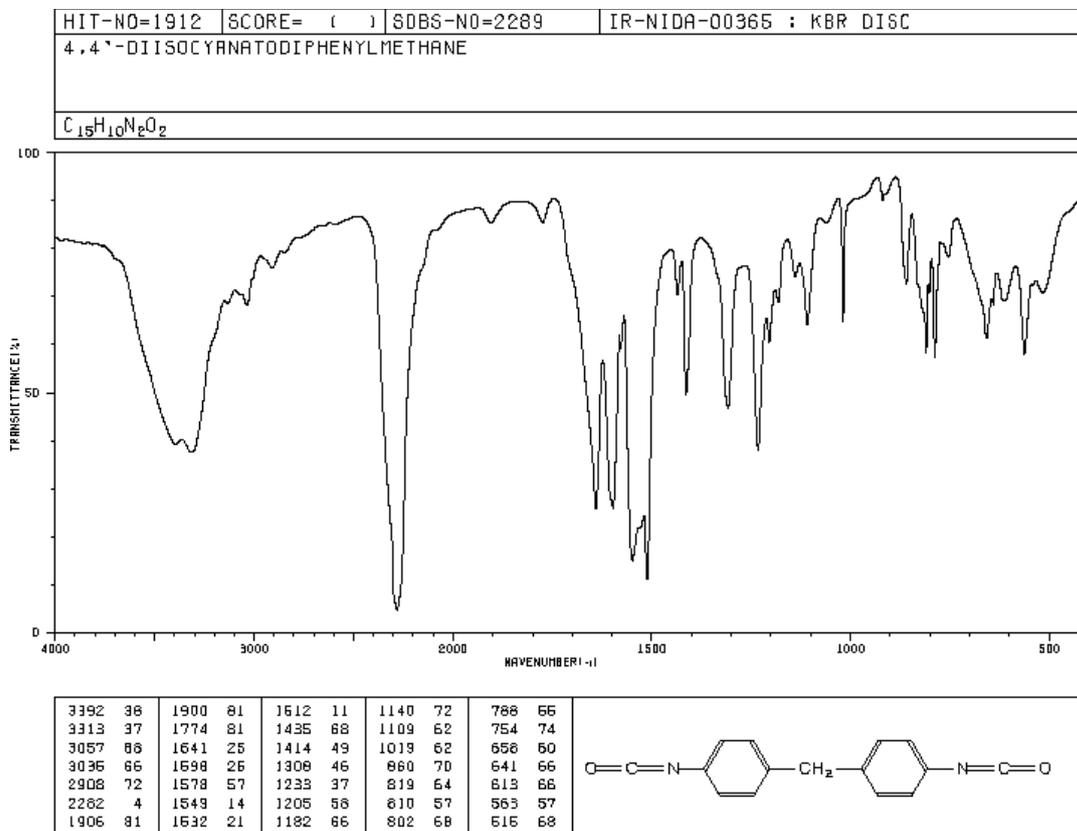


圖 C-1 4,4'-二苯甲基二異氰酸酯(MDI) FT-IR 標準圖譜

附錄 C-2

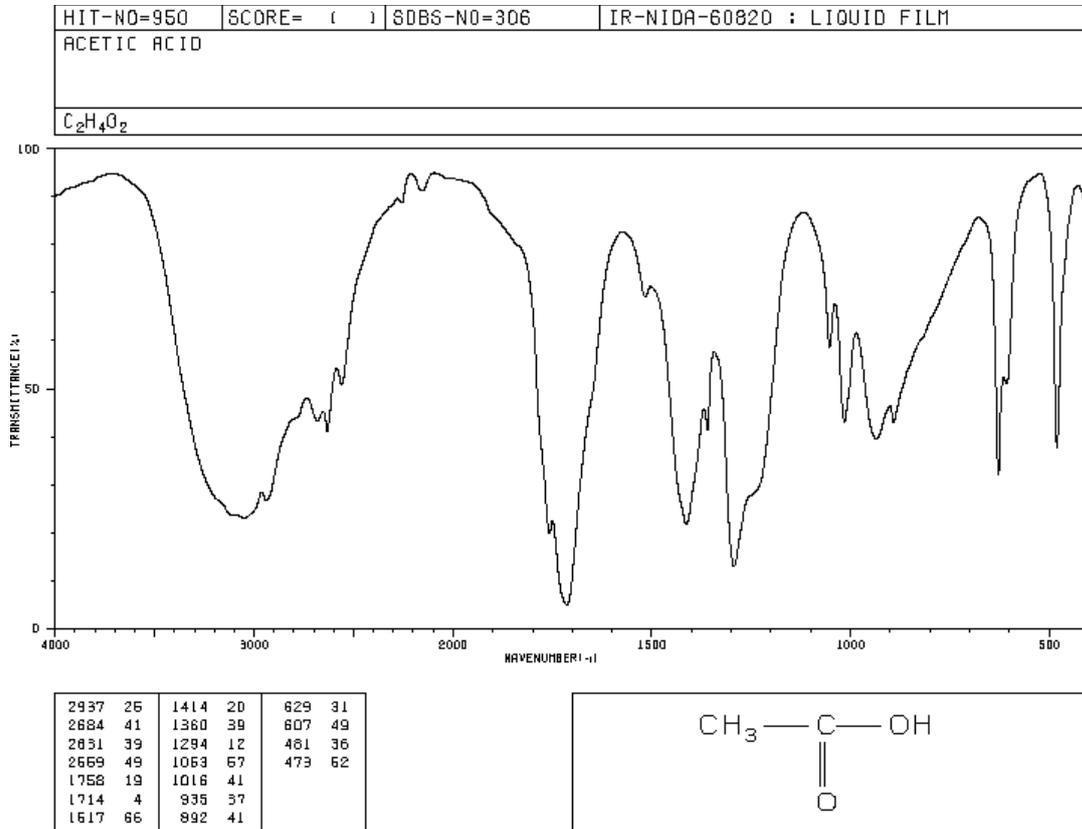


圖 C-2 醋酸 FT-IR 標準圖譜

附錄 C-3

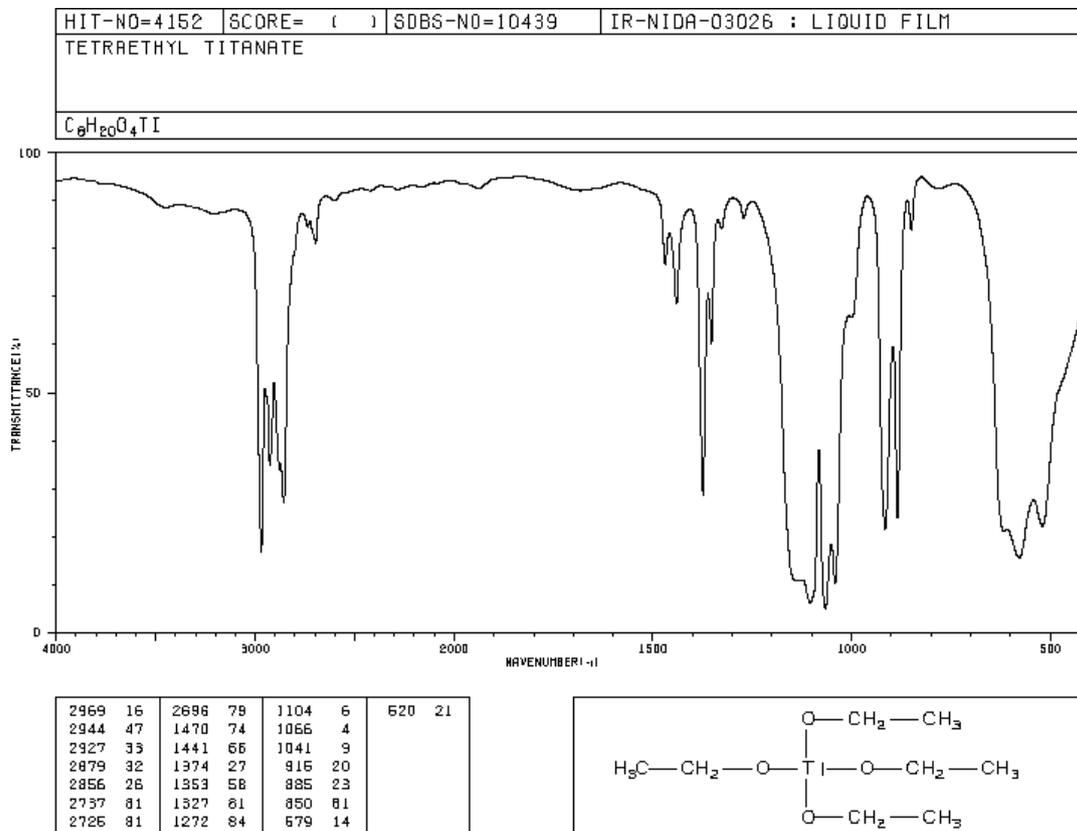


圖 C-3 TEOT FT-IR 標準圖譜

附錄 C-4

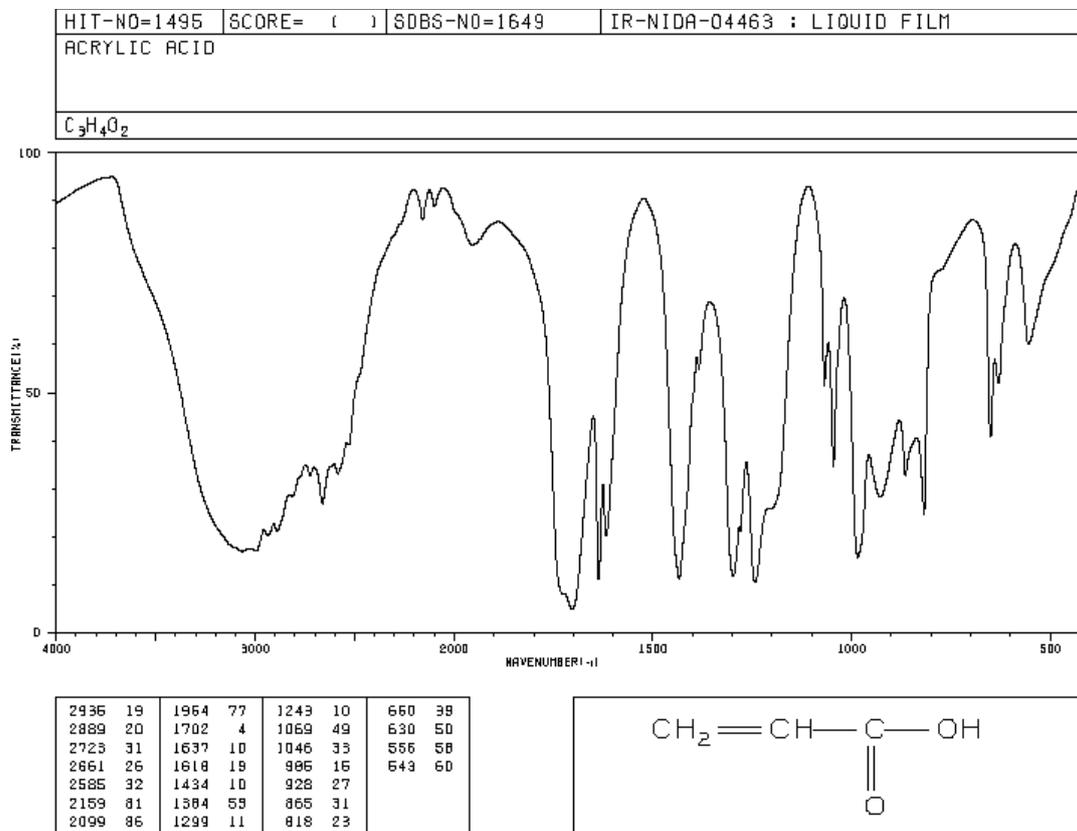


圖 C-4 丙烯酸 FT-IR 標準圖譜

附錄 C-5

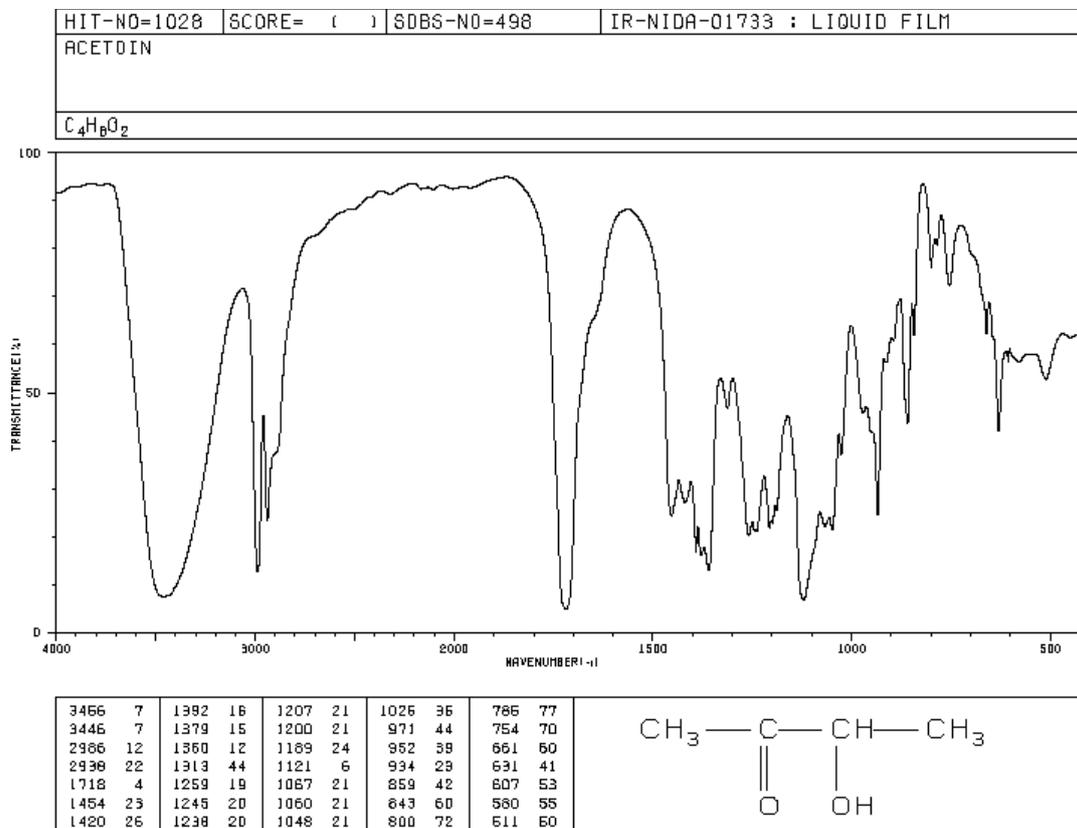


圖 C-5 乙醯甲基甲醇 FT-IR 標準圖譜

附錄 C-6

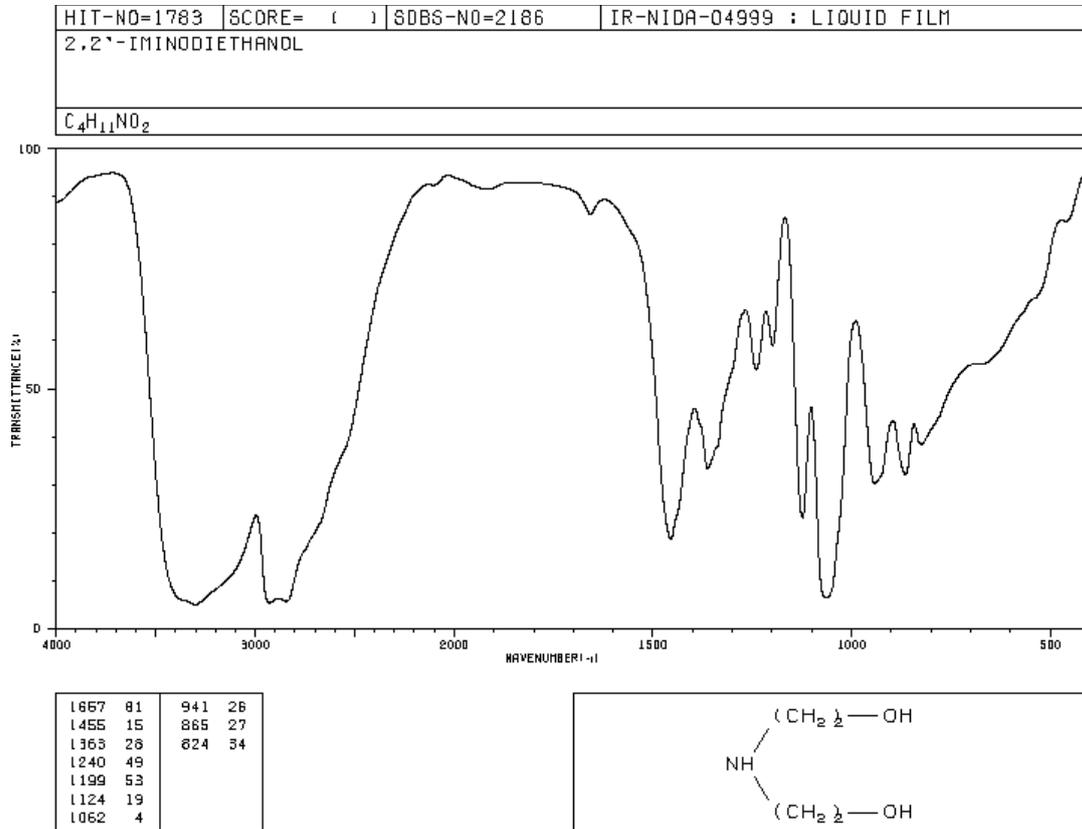


圖 C-6 二乙醇胺 FT-IR 標準圖譜

附錄 C-7

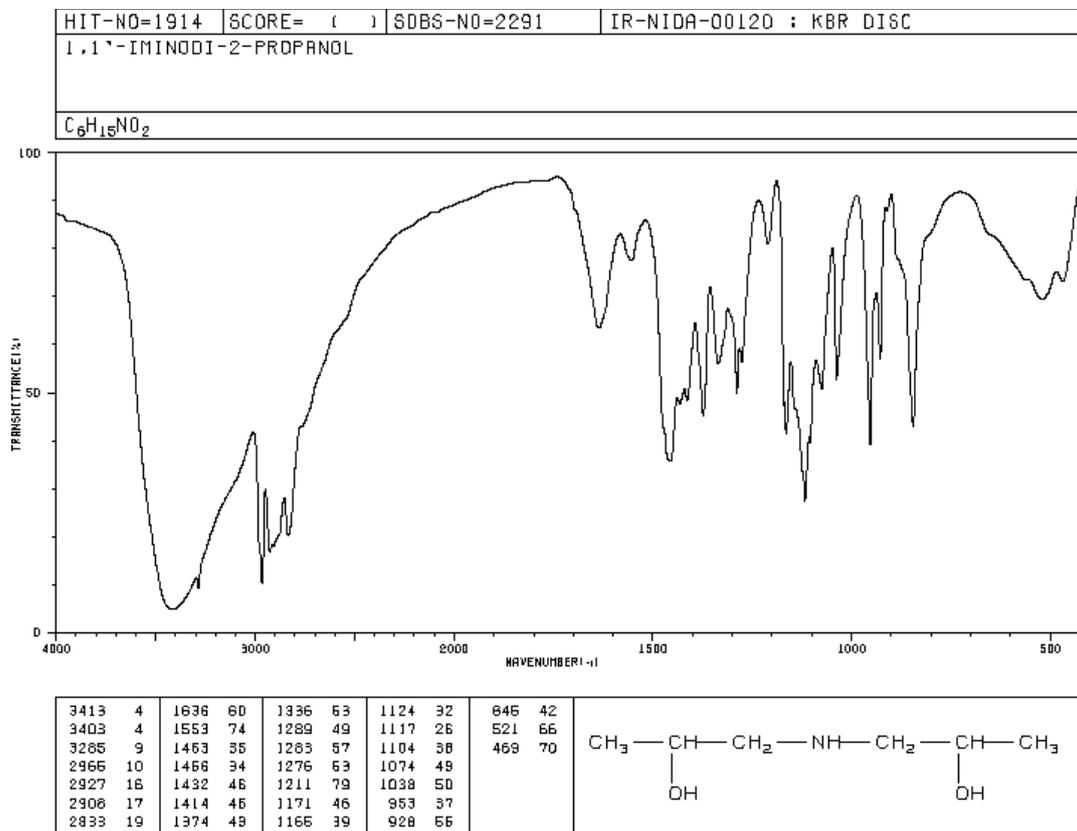


圖 C-7 二異丙醇胺 FT-IR 標準圖譜

附錄 D

例如取 1g PU10

1. 3-異氰酸丙基三乙氧基矽烷(IPTEOS)分子中的 NCO 百分比

$$(\text{NCO}\%) = \frac{[\text{NCO}] \cdot f}{M_n} \cdot 100, \quad [\text{NCO}] \text{ 為 NCO 的克當量數} = 42, \quad f \text{ 為官能}$$

基度, M_n 為數目平均分子量。

2. 3-異氰酸丙基三乙氧基矽烷的 OH 價($\text{OH}\bar{V}$) = $\frac{[\text{KOH}] \cdot f}{M_n} \cdot 1000$ (mg/g),

[KOH] 為 KOH 的克當量數 = 56.108, f 為官能基度, M_n 為數目平均分子量。

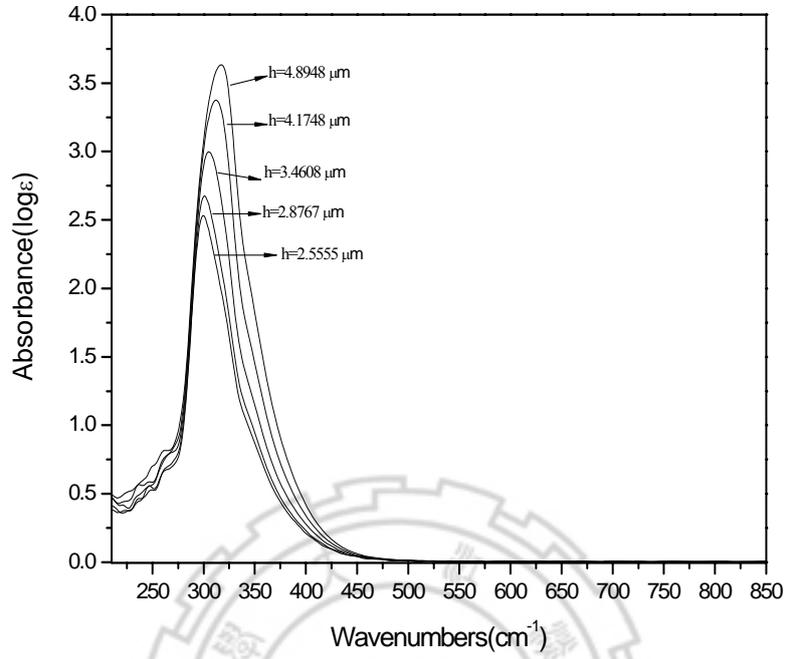
3. 3-異氰酸丙基三乙氧基矽烷分子中的 NCO 百分比 = 17%

4. 綜合 1、2 與 3. 可知, $\text{OH}\bar{V} = 17 \times 13.35$

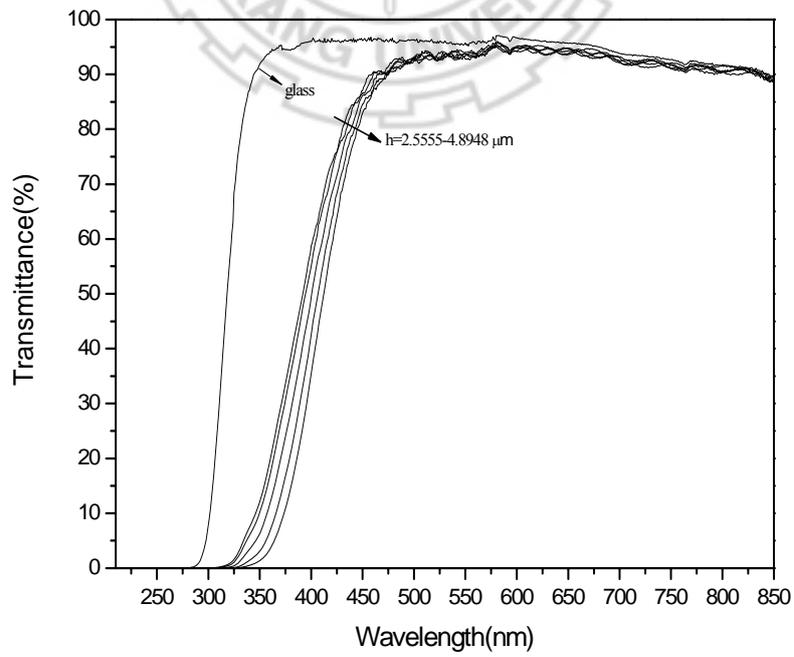
因此欲完全將 1g PU10 高分子鏈段上的 OH 官能基完全反應, 須

$$\text{取 } x \text{ g 3-異氰酸丙基三乙氧基矽烷} : 0 = \frac{(1 \cdot 11.22 - x \cdot 17 \cdot 13.35)}{1 + x} \rightarrow x = 0.049。$$

附錄 E-1



(a)



(b)

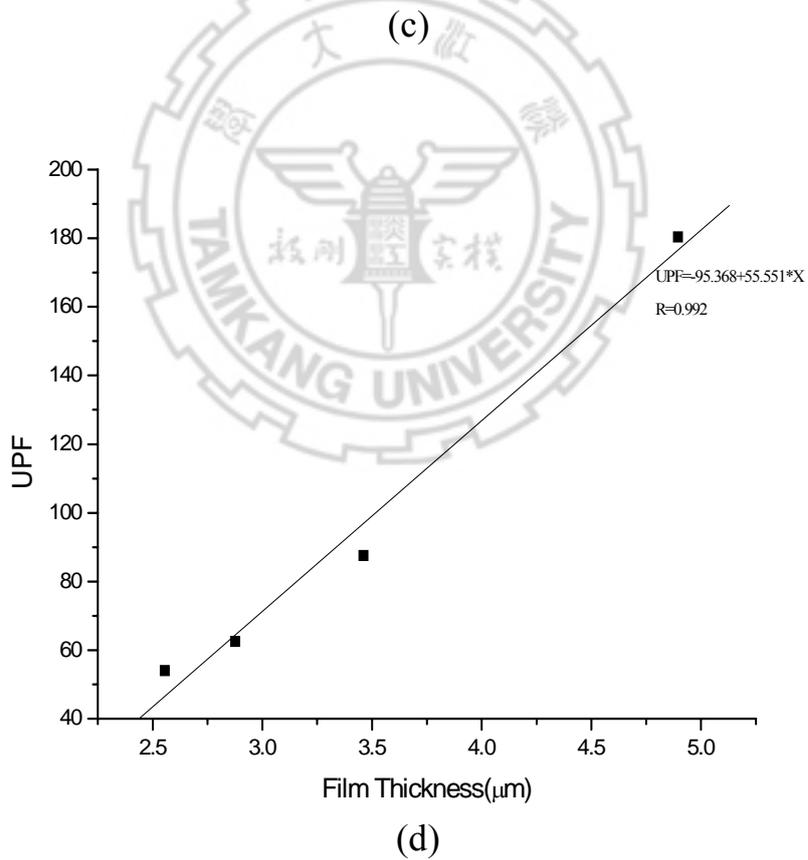
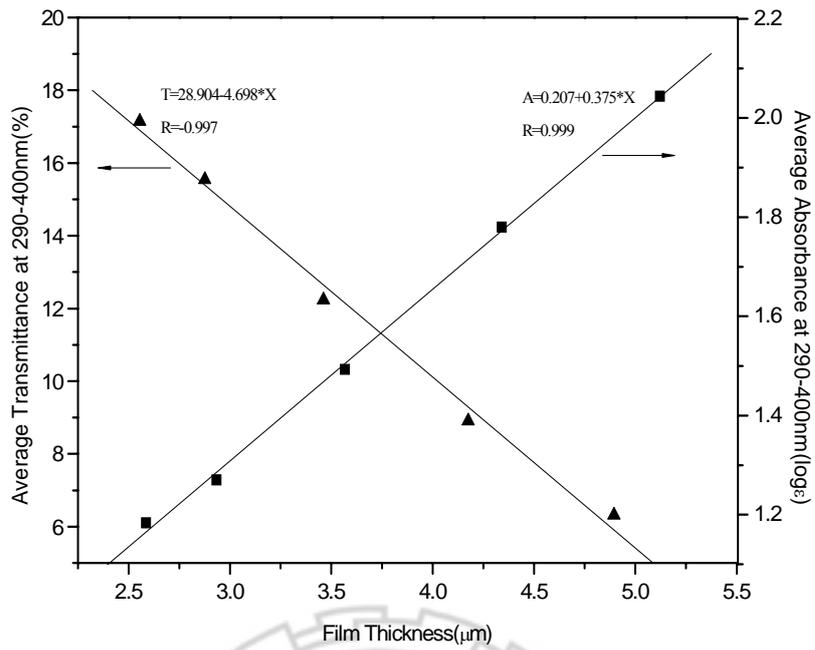
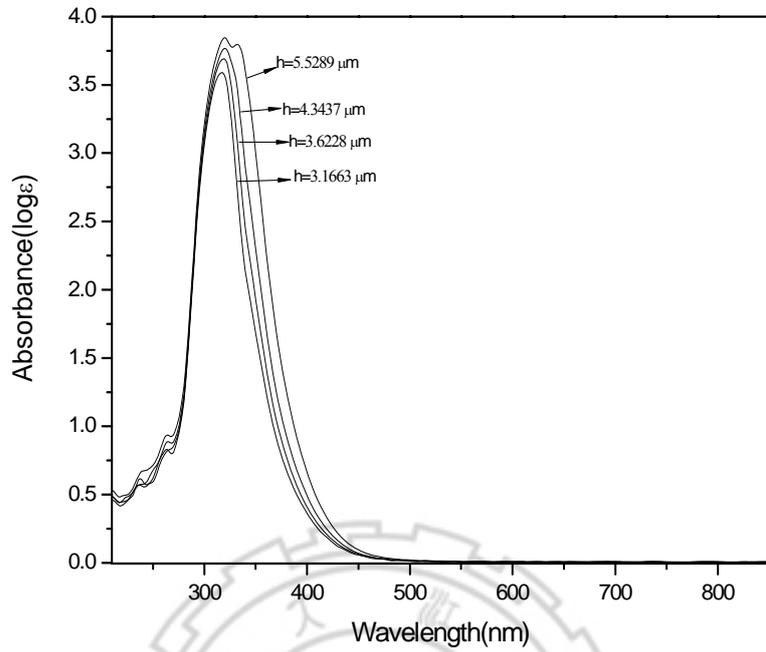
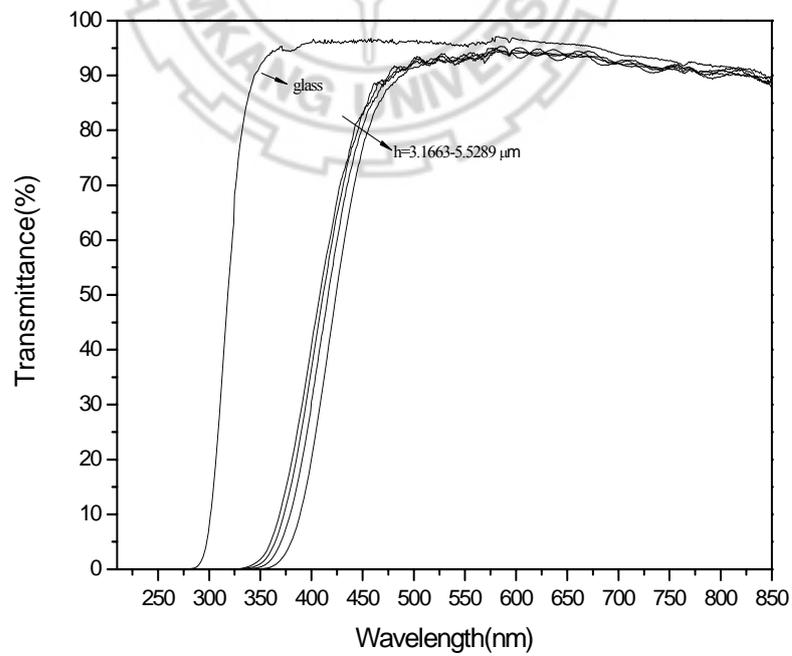


圖 E-1 PT20C0 系統不同薄膜厚度下之(a)光吸收度；(b)光穿透率
(c)紫外光(290-400nm)平均吸收度、平均穿透率；(d)UPF 值。

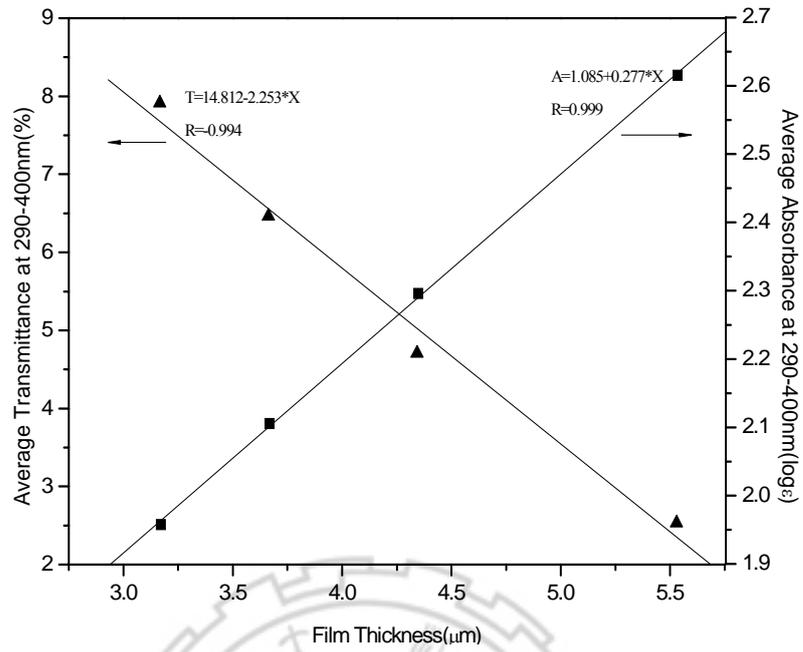
附錄 E-2



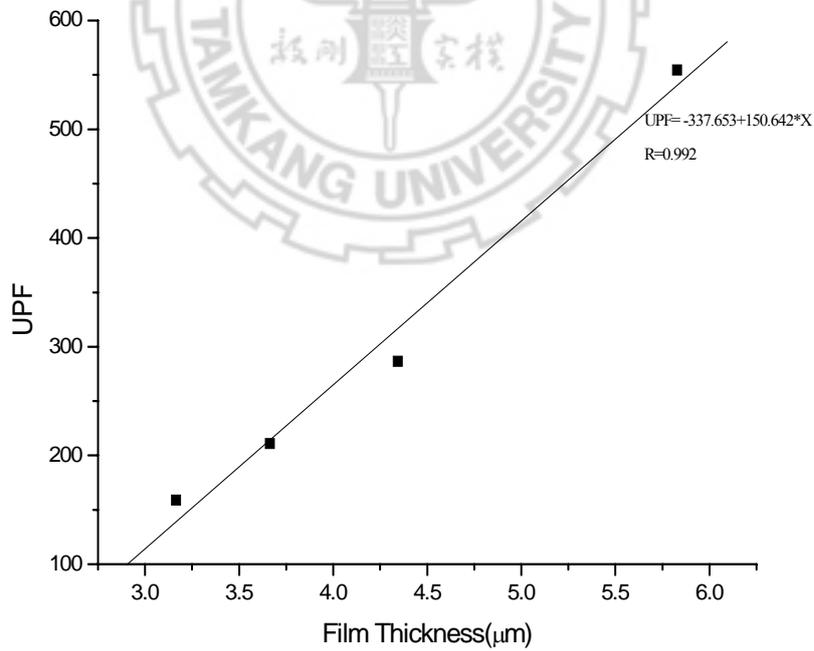
(a)



(b)



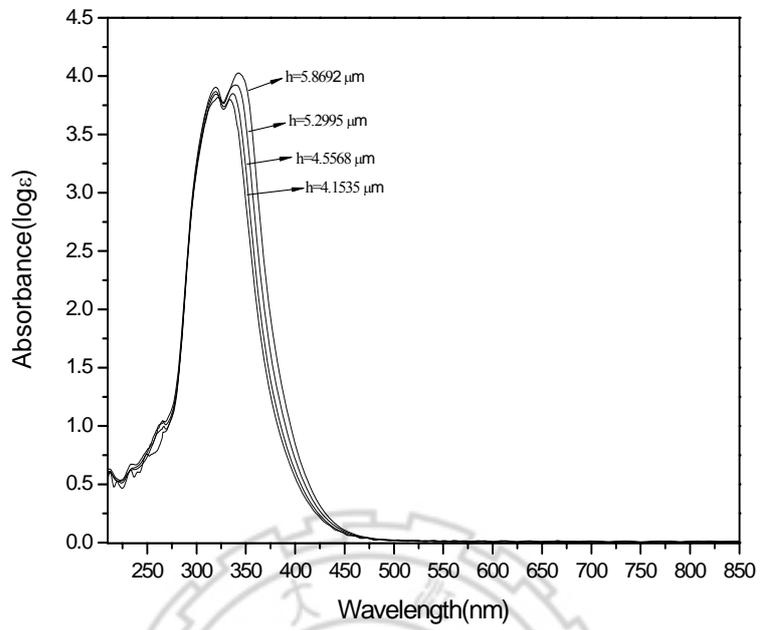
(c)



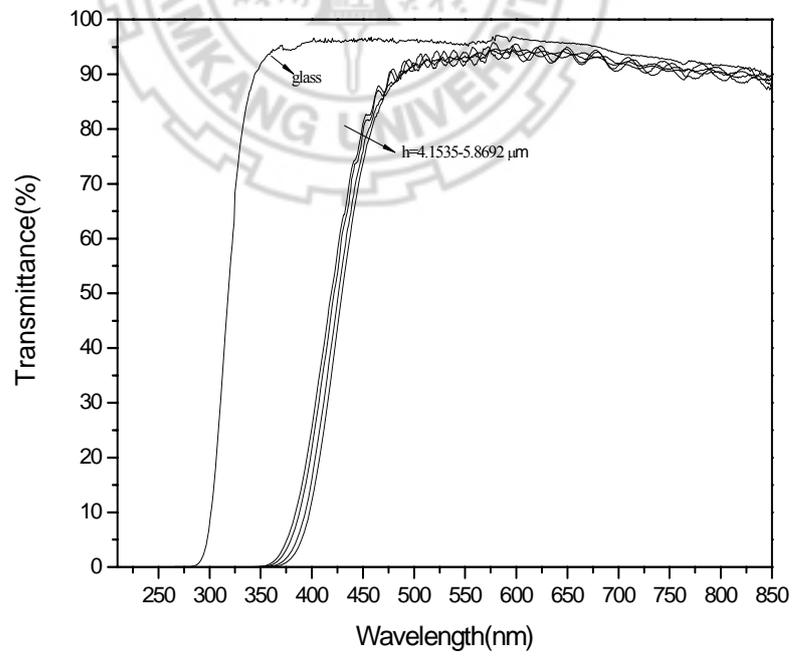
(d)

圖 E-2 PT30C0 系統不同薄膜厚度下之(a)光吸收度；(b)光穿透率
(c)紫外光(290-400nm)平均吸收度、平均穿透率；(d)UPF 值。

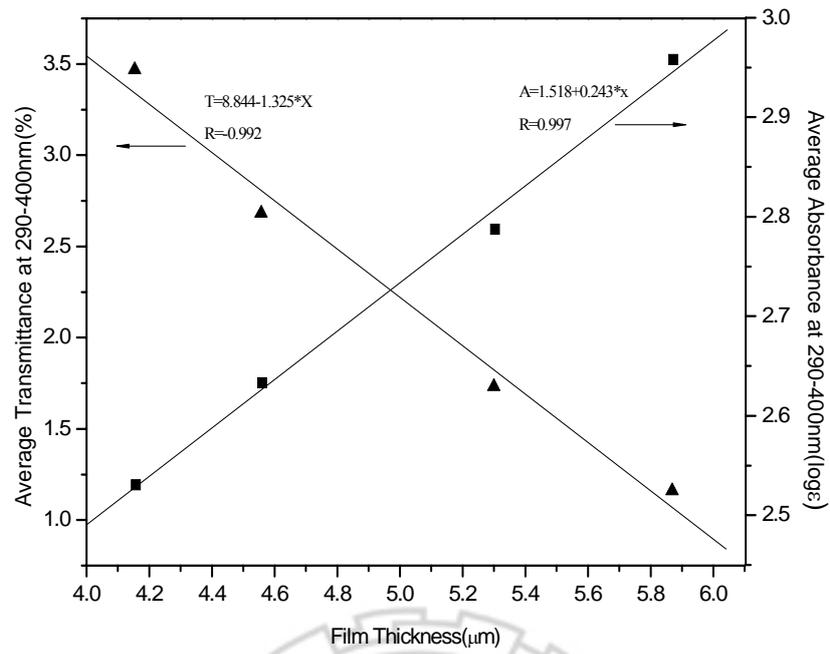
附錄 E-3



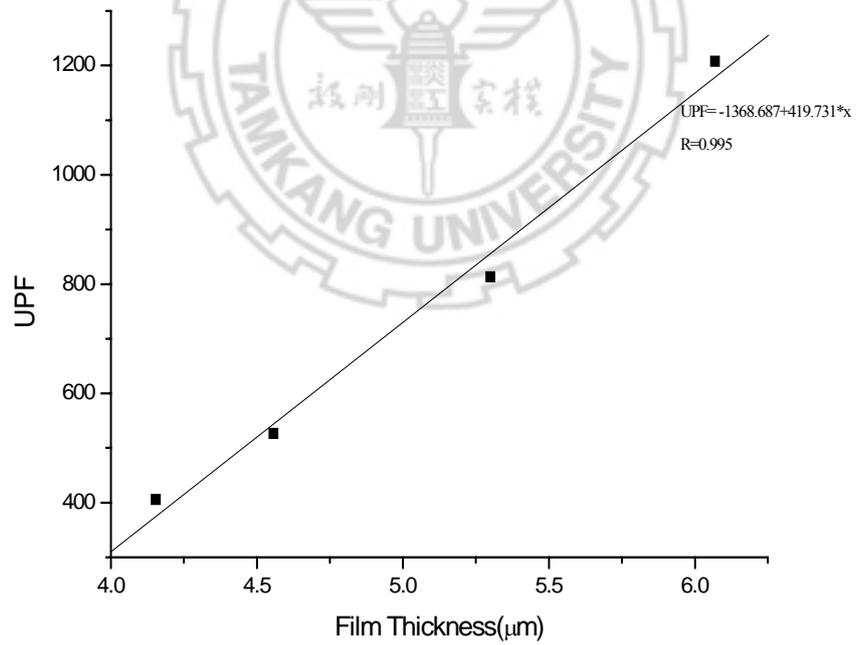
(a)



(b)



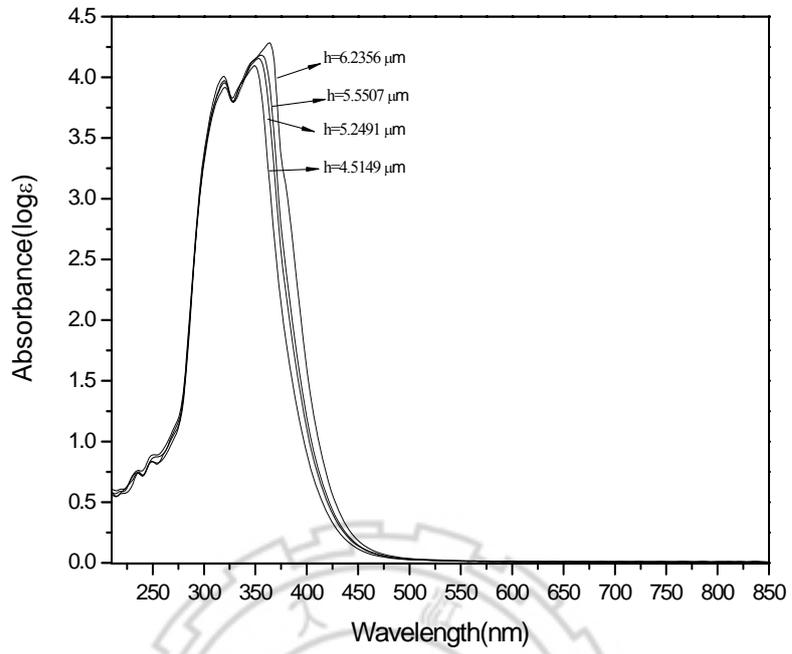
(c)



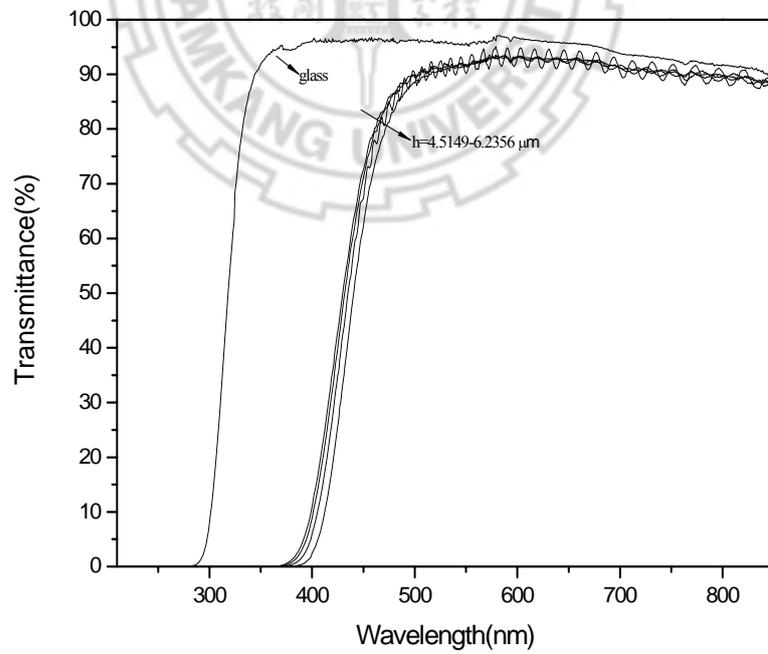
(d)

圖 E-3 PT40C5 系統不同薄膜厚度下之(a)光吸收度；(b)光穿透率
(c)紫外光(290-400nm)平均吸收度、平均穿透率；(d)UPF 值

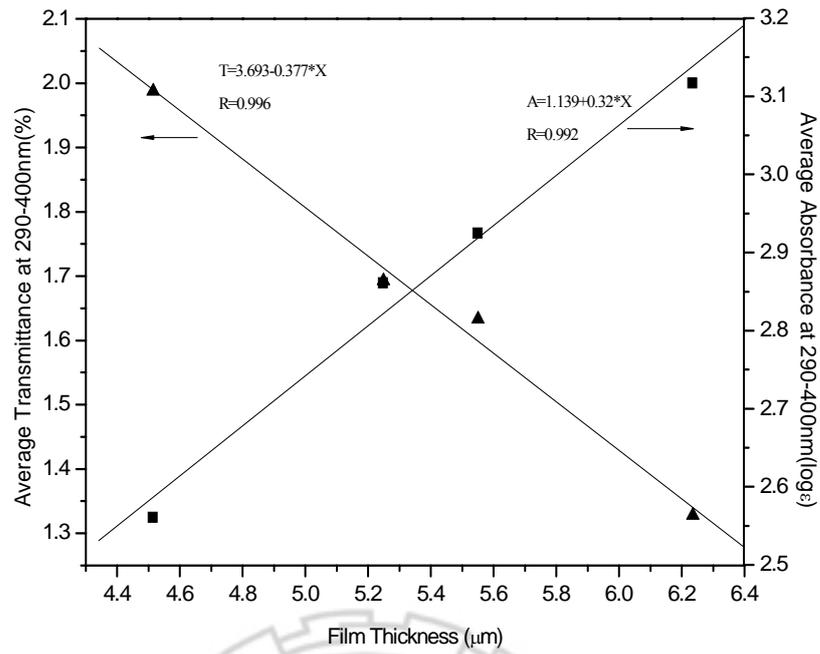
附錄 E-4



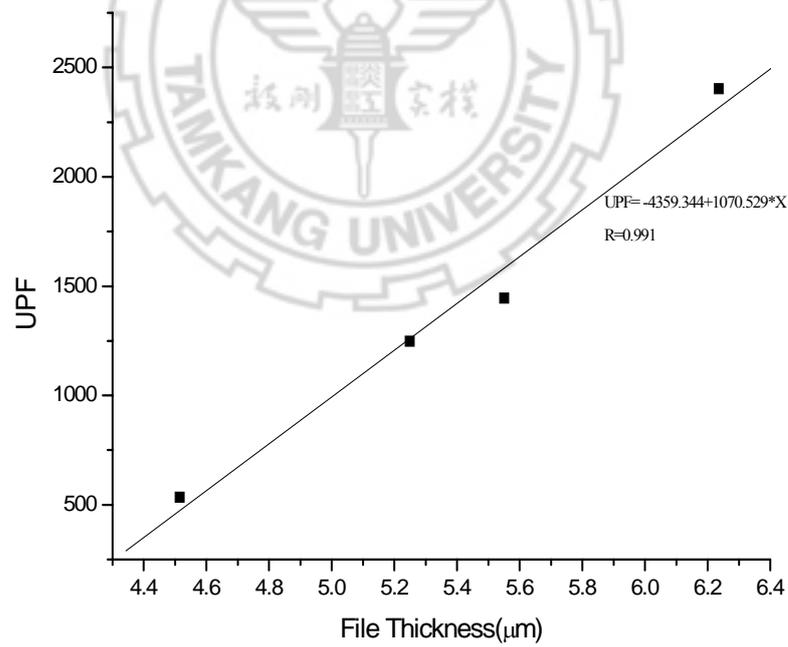
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 E-4 PT50C5 系統不同薄膜厚度下之(a)光吸收度；(b)光穿透率
 (c)紫外光(290-400nm)平均吸收度、平均穿透率；(d)UPF 值