

中華民國第 55 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高中組 化學科

最佳(鄉土)教材獎

040210

就塑要你硬-PC 板增硬膜之研究

學校名稱：國立岡山高級中學

作者： 高二 孫 伶 高二 黃郁琇 高二 盧怡紋	指導老師： 謝孟樺 郭銘哲
---	-----------------------------

關鍵詞：增硬膜(hard coating)、溶膠－凝膠法(sol-gel method)、聚碳酸酯(PC)

摘要

相較於玻璃，3C 產品的保護蓋板以 PC（聚碳酸酯）為材料時，能更加安全、降低重量、更容易加工，但 PC 板的鉛筆硬度小於 9B，非常容易刮傷，因此我們透過溶膠－凝膠法的反應條件研究，調整前驅物矽烷氧化物（silicone alkoxides）的結構與比例，在不同反應條件（pH 值的調控以及水與乙醇溶劑的使用量）中進行反應，並加入合適的熱起始劑與偶聯劑後，置入烘箱固化成型。最後以自製的鉛筆硬度機測量其塗料硬度，製備出能將 PC 板硬度提升至 H 等級且密著度為 5B 的透明增硬膜。

壹、研究動機

一、研究動機

現代科技日新月異的世代，手機、電腦、電視諸如此類的 3C 產品，使生活添加許多新色彩，但不可避免的觸控螢幕面板會受使用者手指接觸，所以業者會在面板表面貼合一層以玻璃為材料的保護蓋板（cover lens），然而對於大尺寸的面板若以玻璃為保護蓋板，以 55 吋平面電視為例，保護玻璃可能約在 4 公斤左右，但是換成塑膠材料後，有機會僅需原重量的一半（玻璃密度約 2.5 g/cm^3 ，塑膠密度約 1.18 g/cm^3 ），在高二上學期基礎化學第四章『化學與化工』課程中，老師曾介紹許多塑膠材料的性質與應用，於是我們好奇有什麼塑膠可以符合保護蓋板的要求？經查詢後得知，最普遍的塑料材料為 PET（聚對苯二甲酸乙二酯）、PC（聚碳酸酯）及 PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯），後兩者因為光學穿透性表現佳、耐受力高以及較強硬度等優點，更普遍地使用在手機保護蓋板上，不過塑膠材料抗刮傷力仍然表現較玻璃差，塑膠材料若要扳回一城，那麼其上塗佈的增硬膜（hard coating）硬度就顯得十分重要了。基於此動機，我們想對塑膠表面做硬化處理讓塑膠材料變得更實用，且基於『永續化學』的精神，我們希望能設計毒害性盡量減低但保有功能性的增硬膜，故選擇對人體較無害的有機矽聚合物為合成目標，並透過反應條件溫和、實驗儀器簡單的溶膠－凝膠法（sol-gel method）製備塗料。

◆相關課程概念：

- 基礎化學(二) 第二章 有機化合物
- 基礎化學(二) 第四章 化學與化工
- 選修化學(下) 第八章 化學的應用與發展(聚合物)

二、文獻探討與實驗原理

(一) 塑膠基材的介紹

聚碳酸酯（polycarbonate, PC）是一種無色透明的熱塑性材料，耐熱性好，熱分解溫度在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上，長期工作溫度可達 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ，熱變形溫度為 $135\sim 145 \text{ }^\circ\text{C}$ ，其名稱源自於內部的

CO₃基團，如圖 1 是一種由雙酚 A 製得的聚碳酸酯結構。PC 是日常常見的一種材料，應用在 CD/VCD 光碟、嬰兒奶瓶、樹脂鏡片、手機的機身外殼等，最大的優點之一就是優異的抗衝擊強度，圖 2 示出 PC 與其它塑料在衝擊強度方面的比較：

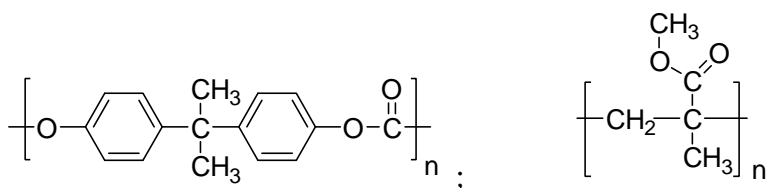


圖 1 左：一種聚碳酸酯（PC）結構；右：壓克力（PMMA）結構。

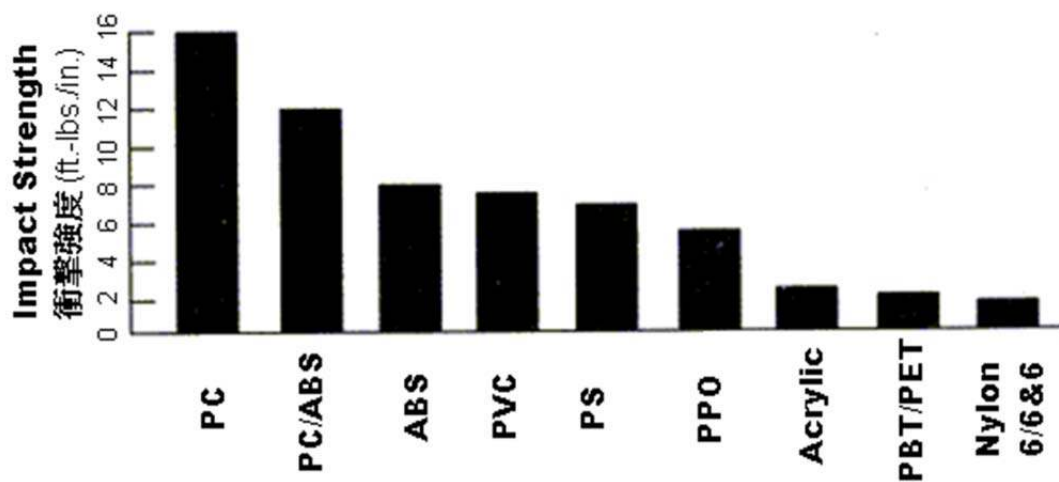


圖 2 各種塑膠材料衝擊強度比較

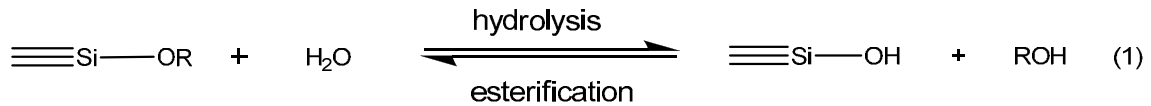
其中聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethylmethacrylate, 簡稱 PMMA)又稱做壓克力(Acrylic), 結構如圖一所示, 熱變形溫度約為 100 °C, 與 PC 組合而成的 PC/PMMA 複合材料普遍使用於手機保護蓋板。PC 與 PMMA 相比, 縱然 PC 的表面硬度和光學穿透性較 PMMA 來得稍差, 但 PC 仍是主要材料, 這是因為 PC 的韌性較佳, 對衝擊力的抵抗自然也就較強。所以在實驗中, 我們採手機保護蓋板主材料 PC 為增硬膜塗料塗佈的基材, 而 PC 令人詬病的就是不耐刮, 用於易磨損用途的器件時需對表面進行特殊處理, 即是本研究想要改善的目的。

(二) 溶膠－凝膠法 (sol-gel method) 簡介

溶膠(sol)指的是粒徑在 1-1000 nm 的膠體粒子均勻分佈於分散相中, 由於粒子顆粒很小, 受到布朗運動作用使之不沉澱, 但是例如像溶劑除去或是形成大分子的聚合物, 溶膠的濃度或黏度突增, 就會形成膠體粒子聚集成凝膠(gel)的狀態。

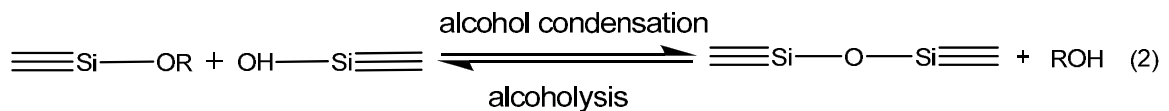
本研究以矽烷氧化物作為前驅物, 在有機溶劑中加入酸當催化劑以利水解反應發生, 繼而經由縮合反應形成溶膠再轉變成凝膠, 其矽烷氧化物水解與縮合反應程序以下列三個式子描述之：

矽烷氧化物的水解反應 (hydrolysis) :

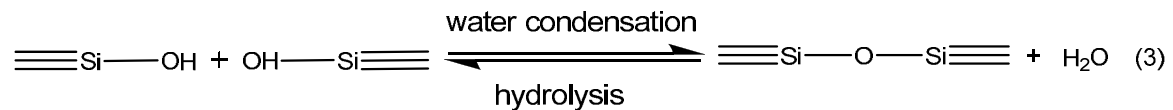


矽烷氧化物的縮合反應 (condensation)，又分成下列兩種機制：

1. 脫醇縮合反應 (alcohol condensation)



2. 脫水縮合反應 (water condensation)



溶膠－凝膠法具有反應條件溫和、實驗儀器簡單、有機／無機比例可依材質所需做調整等特點，是適合高中生的我們在一般實驗室進行操作。影響溶膠－凝膠法的製程因素分述如下。

(1) 矽烷結構之影響

典型的聚矽烷氧結構示意如下圖 3 (R 為不可水解之有機基團)，具有有機聚合物及無機材料的特性，其中 Si—O 鍵的解離能為 460.5 kJ/mol，顯著高於 C—O 鍵的 358.0 kJ/mol，C—C 鍵的 304 kJ/mol 及 C—Si 鍵的 318.2 kJ/mol，也正是 Si—O 的高鍵能使聚矽氧烷有突出的耐熱性。

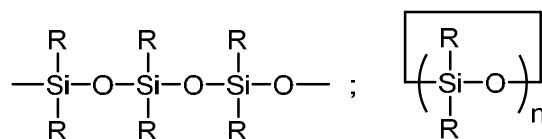


圖 3 聚矽烷氧結構示意圖

利用矽烷氧化物的水解與縮合反應製備聚矽烷氧時，烷氧基大小對反應速率有所影響，例如含甲氧基之四甲氧基矽烷 (Si(OMe)₄，TMOS) 其反應性比含乙氧基之四乙氧基矽烷 (Si(OEt)₄，TEOS) 還高，這是由於烷氧基大小造成立體障礙所致。若矽烷上帶有不可水解的烷基，在酸性環境下的水解速率較不帶烷基的矽烷來得快，例如水解速率

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2 > \text{MeSi}(\text{OEt})_3 > \text{Si}(\text{OEt})_4$ ，這是因為烷基會增加矽原子的陰電性因而弱化 Si-OR 鍵，因此加快水解反應速率。而矽烷上不可水解的烷基為長鏈並帶有官能基，此一長鏈有機官能基團也會妨礙水解進行，不過影響程度較小較看不出其差異性，但因為這些長鏈官能基增加立體障礙，其縮合反應速率較無官能基的矽烷慢，且縮合反應速率隨官能基的數目及其鏈長之增加而減少。

市面上可購得的矽烷氧化物包括：四乙氧基矽烷 (TEOS)、甲基三乙氧基矽烷 (MTES)、3-氨丙基三乙氧基矽烷 (APTES)、乙烯基三甲氧基矽烷 (VTMS)、(3-環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷 (GPTMS)、3-甲基丙烯酸基丙基三甲氧基矽烷 (MPTS) 等，它們的化學結構式如圖 4，依照可水解之烷氧基數目，除了 TEOS 屬於四官能結構單元，其餘皆為三官能。由於 TEOS 的縮聚產物本質上和石英一樣，對有機溶劑以及塑膠基材 PC 相容性差，故本實驗除了選用 TEOS 外，也選用 VTMS、MPTS 作為與 TEOS 共水解縮合的對象。

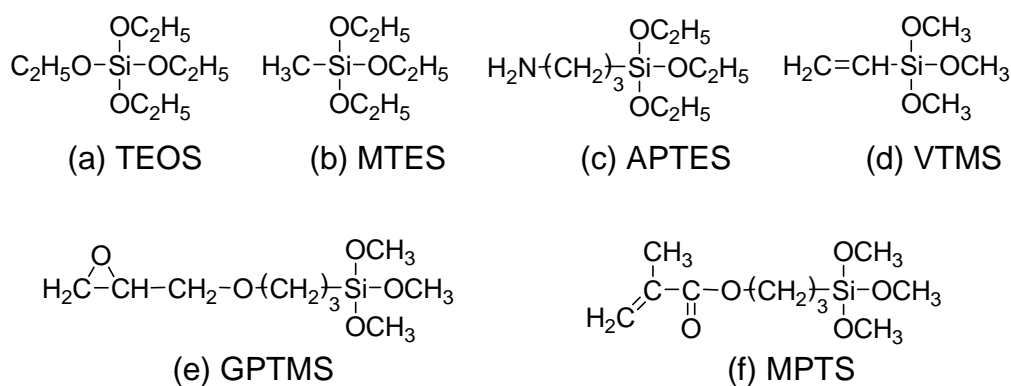


圖 4 常見矽烷氧化物的結構式

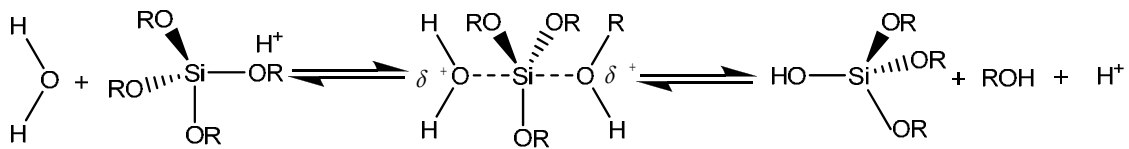
(2) 水量對溶膠－凝膠法的影響

由矽烷氧化物的水解與縮合反應程序可知，水扮演著兩種不同的角色：在一開始的水解反應（式(1)）中，水為反應物，而在縮合反應中（式(3)）水又扮演著生成物的角色，故水量的多寡會影響水解與縮合反應的進行。一般而言，水含量的增加有助於水解反應的進行，但過量的水同時又會稀釋系統中矽烷氧化物的濃度，而不利縮合反應的發生，延長凝膠時間。經文獻搜尋可知，在水過量的環境中，水解反應較為完全，但相對的便是抑制縮合反應，在加熱乾燥的過程中會發生局部的縮合現象，造成產物顆粒的不均一性；而在水量不足的環境中，矽烷氧化物的水解不完全，產物中含有較多原本起始物的特性，可能會造成不透明的產物，再加上縮合反應不用等到烷氧基完全水解即可進行，故水量多寡為影響塗料性質的重要因素之一。

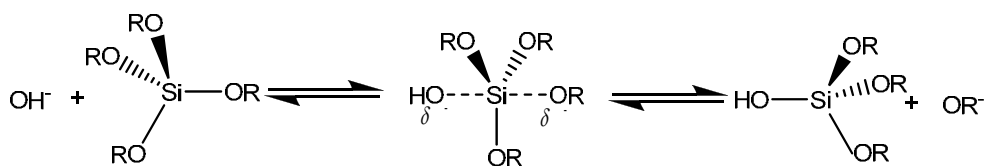
(3) pH 值對溶膠－凝膠法的影響

矽烷氧化物的水解速率並不快，一般會加入酸或鹼作為催化劑以增其反應速率，並視催化劑的不同分成兩種反應機構，在酸性環境下為親電性水解反應，在鹼性觸媒下則為親核性水解反應，反應機構如下所示：

I. 親電性水解反應 (electrophilic substitution reaction)



II. 親核性水解反應 (nucleophilic substitution reaction)



而 pH 值大小會影響系統中反應物的水解與縮合速率，進而影響產物的結構，例如 TEOS 的加水分解，當溶液 pH=1 時，鏈狀結構物主要為分枝少之直鏈狀結構，各鏈約略獨立存在，當溶液 pH=7 時，鏈的分枝激烈複雜而且分枝的鏈交絡成群聚，因此 pH 值的調控亦相當重要。

(4) 溶劑的比例對溶膠－凝膠法的影響

矽烷氧化物和水的相容性很低，在溶膠-凝膠法中多採用醇類作為溶劑，尤其是以乙醇居多。溶劑的添加比例對系統反應影響很大：當溶劑添加量過少時，水和矽烷氧化物無法完全溶解，造成反應不完全；當添加量過多時，雖系統能完全溶解，但也相對稀釋了反應物濃度，降低反應速率，此外添加過多的醇類可能與矽烷氧化物水解產生的矽醇基 (Si-OH) 縮合，使得產物具有短碳鏈的烷基存在，造成產物物性的改變。故溶劑的多寡也會影響到最終產物的性質。

(三) 熱固化聚合法 (Thermal-curing)

若要使得有機矽烷氧的縮聚反應完全，需要長時間高溫加熱，通常要在 200°C 加熱 3 小時以上，但基於在塑膠基材、面板等無法承受太高的溫度，一般會加入適當的起始劑 (initiator)，降低反應溫度並減少反應時間。熱起始劑為帶有弱鍵、易受熱分解成具自由基的化合物，可使分子間產生交聯，如單體化合物或寡聚物經化學反應生成高分子化合物，或是線型高分子化合物交聯成體型高分子化合物，從而使連接具有一定的強度和穩定性。熱起始劑種類繁多，根據聚合反應溫度在本次實驗使用的熱起始劑為偶氮二異丁酸二甲酯

(Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionate), AIBME), 又稱 V-901, 是不具氰基的油溶性熱起始劑, 10 小時半衰期分解溫度為 66 °C, 相比其他引發劑而言, AIBME 分解平穩, 轉化率高, 生成的聚合物分解物為液體, 聚合過程不出現殘渣和結塊。AIBME 的結構與反應示意如圖 5 (以與聚甲基乙炔基矽烷氧反應為例): AIBME 先受熱分解釋放出自由基, 對甲基或乙炔基作用使之成為帶有自由基的線形聚矽烷, 進而轉化成交聯狀的聚矽烷氧。

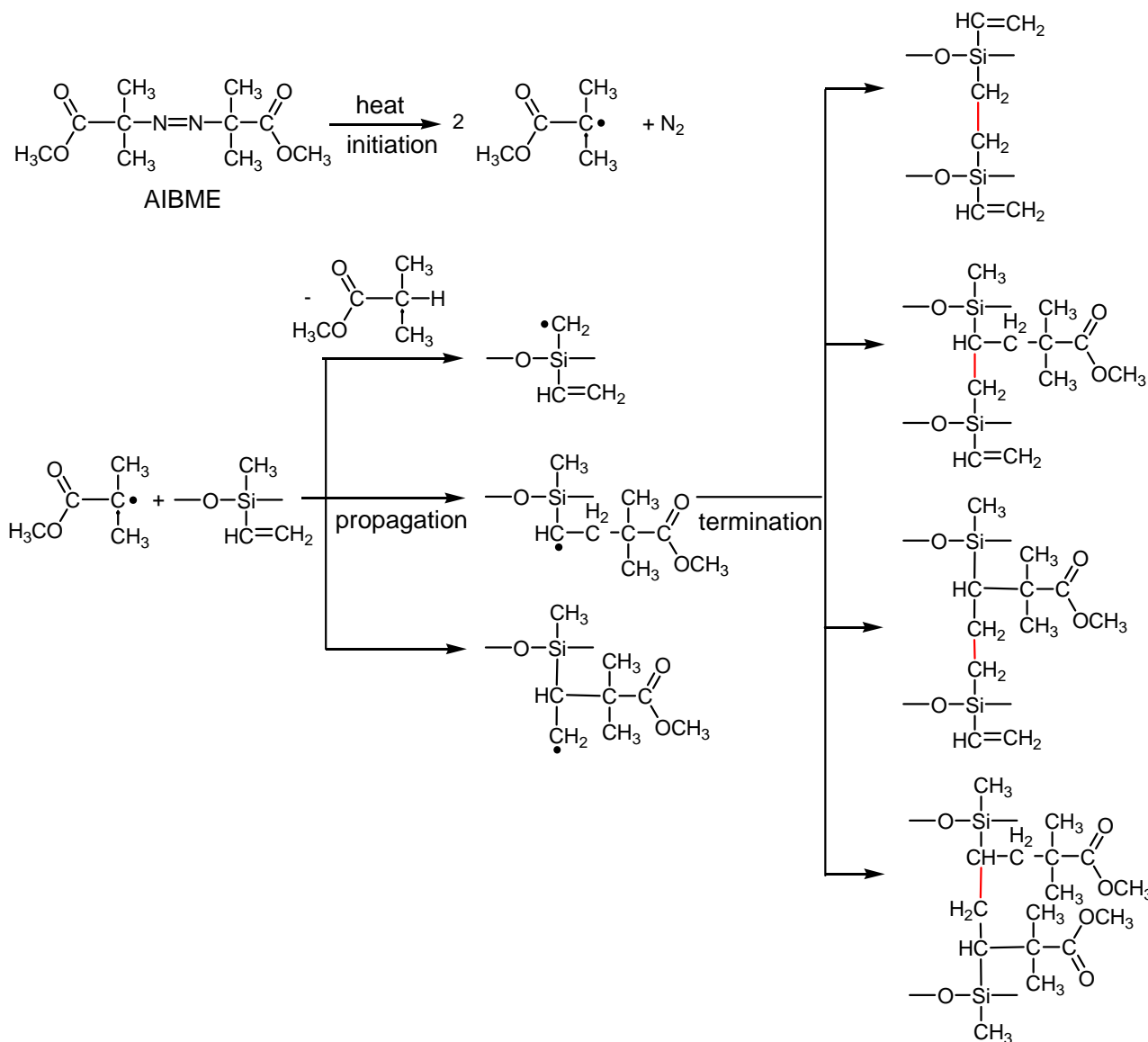


圖 5 AIBME 與聚甲基乙炔基矽烷氧反應示意圖

(四) 物性測試簡介

1. 硬度測試 (hardness test)

在材料科學中, 硬度的定義是「固體材料抗拒永久形變的特性」, 主要分為刻劃硬度、壓入硬度、回彈硬度三種定義方式, 其中刻劃硬度是指物質刺入另外一種較軟物質的能力, 一般常提到的莫氏硬度 (Mohs) 或鉛筆硬度 (pencil hardness) 即是刻劃硬度所討論的範疇。莫

氏硬度以莫氏礦物硬度「級」為計算單位，鉛筆硬度從最硬的淺色鉛筆到最軟的深色鉛筆可表示如圖 6：



圖 6 鉛筆硬度從最硬到最軟的範圍，H 是硬度，B 是黑度，F 是 fine point for firm，標準的書寫鉛筆是 HB。

2. 密著性測試 (adhesion test)

塗料在基材上形成硬膜後，刻畫出 100 個方格 (10×10)。再以專用的 3M 標準膠帶黏貼後迅速撕掉觀察剝落的比例，計算殘留於基材上的方格數，取其百分比即為密著度，例如：殘留剩下 80 個方格，密著度則為 80%。若殘留方格數越多，則表示密著性愈佳，依剝落比例分成 6 個等級，如表 1 所示，並定義 5B 為與基材黏著性佳，0B 為與基材黏著性差。

密著度分類	薄膜被膠帶移除之百分比 (%)	示意圖
5B	0%	
4B	< 5%	
3B	5-15%	
2B	15-35%	
1B	35-65%	
0B	> 65%	

表 1 密著性測試結果分類 (修改自網路圖片：<http://gardco.com/pages/adhesion/PATkit.cfm>)

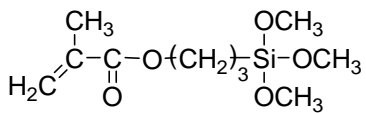
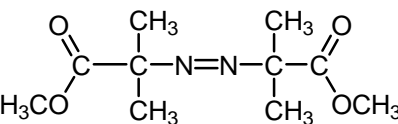
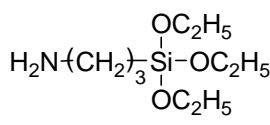
貳、研究目的

影響溶膠－凝膠的製程因素相當多，有前驅物的結構與比例、系統的 pH 值、水量的多寡、溶劑種類、溫度等，由於塗料配方的複雜性，想要對材料的結構與性能做出預測是不可能的，藉由這次小論文的研究，我們進行下列實驗，以尋找合適的反應條件：

- 一、決定反應時間與反應溫度。
- 二、前驅物以不同結構的矽烷氧化物進行共聚合。
- 三、調整反應前驅物之比例。
- 四、調整反應環境之 pH 值。
- 五、調整水與溶劑使用量。
- 六、尋找最合適的增硬膜塗料配方，進行鉛筆硬度、密著度測量。

參、研究設備及器材

設備與工具	規格與數量	設備與工具	規格與數量
精密天平	1 台	鋁皿	100 個
微量吸量管	1 支	烘箱	1 台
雙頸反應瓶	100 mL 5 個	塗佈棒	1 支
迴流管	5 支	PC 板	10 x 10 cm 100 片
加熱攪拌器	5 台	美術鉛筆	硬度 6B ~ 9H 1 套
pH 儀	1 台	木材	5 塊
實驗藥品與性質			
濃鹽酸（無色液體）： 分子量 36.4 ，濃度 12 M ，比重 1.179 。	HCl		
酒精（無色液體）： 分子量 46.1 ，濃度 95% ，比重 0.793 。	C ₂ H ₅ OH		
TEOS（無色液體）： 分子量 208.3 ，沸點 168 °C ，比重 0.934 。	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$		
VTMS（無色液體）： 分子量 148.2 ，沸點 123 °C ，比重 0.968 。	C ₅ H ₁₂ O ₃ Si $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$		

<p>MPTS (無色液體): 分子量 248.5, 沸點 190 °C, 比重 1.035。</p>	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$ 
<p>AIBME (白色晶體): 分子量 230.3, 熔點 22 ~ 28 °C。</p>	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ 
<p>KBM-903 (無色液體): 亦稱 APTES 分子量 179.3, 沸點 194 °C, 比重 1.027。</p>	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$ 

肆、研究過程或方法

- 一、於雙頸反應瓶中，秤取反應物、溶劑與水。
- 二、在通風櫥中，以微量吸量管加入濃鹽酸。
- 三、室溫攪拌均勻後，測量溶液之 pH 值。
- 四、架設迴流裝置，將反應瓶置入油鍋中反應。
- 五、定時抽取反應瓶之溶液，置於已知質量之鋁皿並精秤其質量，於 200 °C 之烘箱烘烤 2 小時後，紀錄殘重，計算固含量。

$$\text{固含量} = \frac{\text{烘乾後殘重(g)}}{\text{所取原液總重(g)}} \times 100\%$$

- 六、反應結束後，取定量溶液加入熱起始劑 AIBME、矽烷偶聯劑 KBM-903，在室溫下攪拌 10 分鐘至溶解。
- 七、將溶液過濾後，即得塗料。
- 八、以滴管取 2 mL 之塗料，利用塗佈棒均勻塗佈於 PC 基板上。
- 九、將附有塗料之基板，置於烘箱固化成形，紀錄加熱時間。
- 十、進行鉛筆硬度與密著性的物理性質測量。由於硬度為本文主要的訴求，我們自製鉛筆硬度機 (圖 7 左) 進行硬度量測，測試方式示意圖如圖 7 右：將鉛筆削到筆蕊露出筆桿約 0.63 cm (注意勿削到筆蕊)，在砂紙上將筆蕊端磨平，使成正圓柱體，接著將鉛筆成 45 度角放在附有塗料之基板上，以一定壓力向前推 (載具上放置 1 kg 砝碼)，不能刮破塗料膜的最硬鉛筆號即為此塗料膜的硬度。每一次使用後鉛筆需轉變方向或重新打磨，以保證筆蕊以圓柱的棱角接觸塗料膜。自製鉛筆硬度機規格說明如下：

載具本體	BASIC Stamp2 單晶片控制自走車	工作電壓	DC-6V
動力來源	PARALLAX 無迴旋限制伺服機	程式語言	BASIC

程式內容	FOR a=1 TO 20 PULSOUT 12,850 PULSOUT 13,650 HIGH 6 PAUSE 20 NEXT	伺服機訊號 控制模式	PWM
		壓力感測器	FSR 壓力感測器 (1 MΩ~2.5 kΩ)

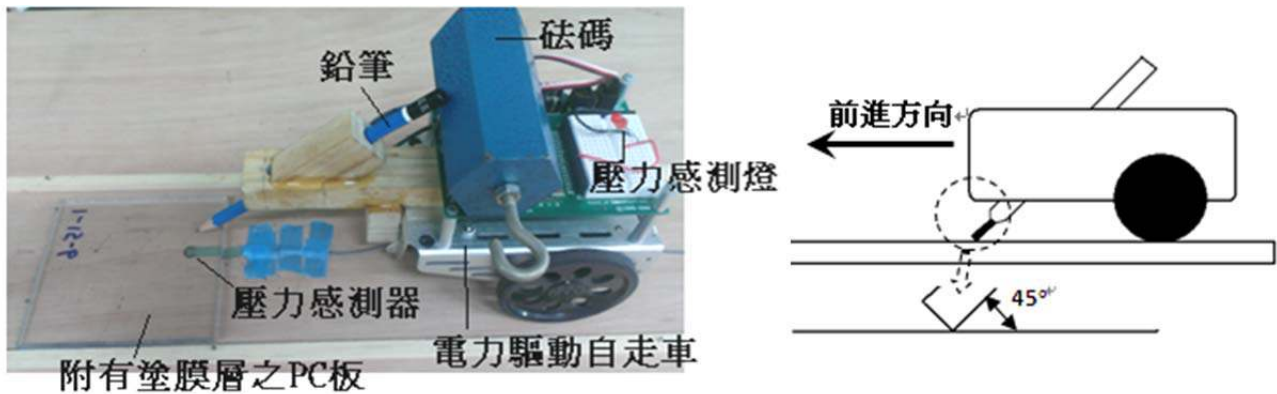


圖 7 (左) 自製鉛筆硬度機；(右) 硬度測試方式示意圖

伍、研究結果

一、反應時間與反應溫度：在固定前驅物比例與酸、水、溶劑的條件下進行測試，結果如下。

時間 \ 溫度	1 小時	2 小時	3 小時	4 小時	5 小時	6 小時	7 小時	8 小時	24 小時
60 °C 是否凝膠	否	否	否	否	否	否	否	否	否
80 °C 是否凝膠	否	否	否	否	否	否	是		
90 °C 是否凝膠	否	否	否	是					

二、不同前驅物結構之共聚合：依前驅物結構分為三組實驗：A 組為 TEOS / VTMS 的共聚合，B 組為 TEOS / MPTS 的共聚合，C 組為 TEOS / VTMS / MPTS 的共聚合，在相同反應條件下每個小時抽測，計算其固含量，將固含量對反應時間作圖得圖 8，並將三組在不同時間所得之塗料呈現於圖 9。

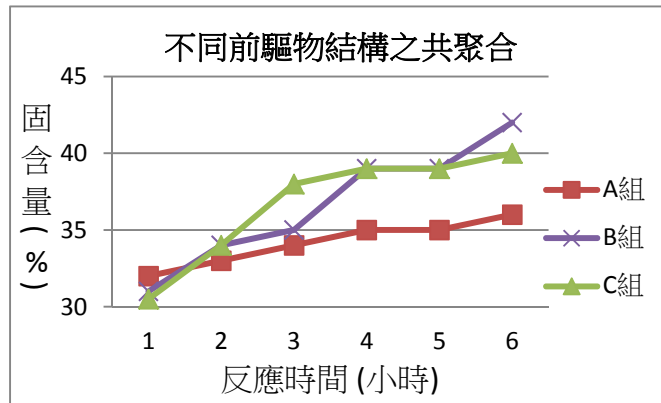


圖 8 不同前驅物結構之共聚合的固含量結果

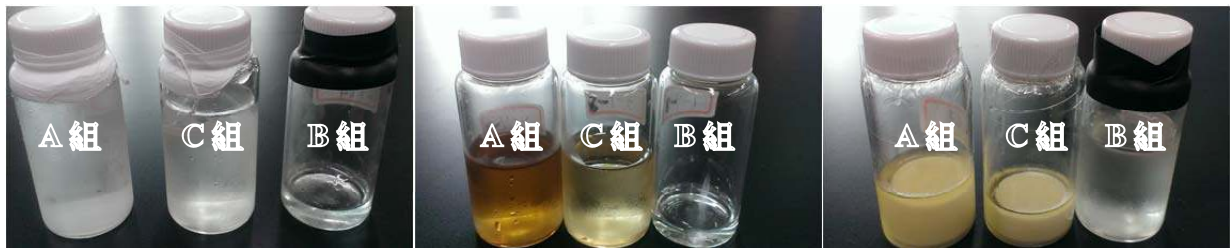


圖 9 不同前驅物結構之共聚合塗料外觀 (左) 反應 3 小時 (中) 反應 6 小時 (右) 反應結束冰存 3 天

三、以 B 組 TEOS / MPTS 為共聚合的前驅物，在不同 TEOS / MPTS 比例之共聚合：取相同酸、水、溶劑的量與不同 TEOS / MPTS 前驅物比例在 80 °C 下反應 6 小時，結果如下。

(一) 不同 TEOS / MPTS 比例之固含量：

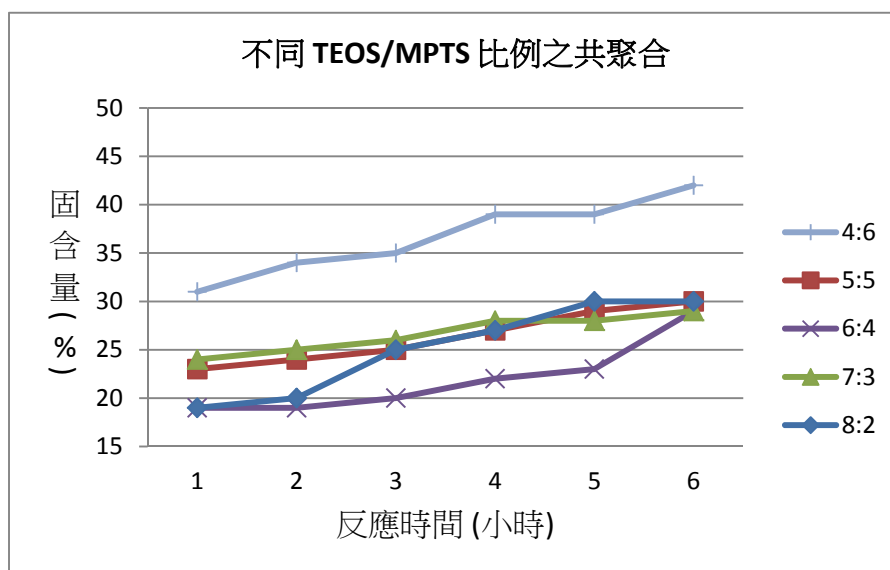


圖 10 不同 TEOS / MPTS 比例之共聚合結果

(二) 不同 TEOS / MPTS 比例之塗料塗佈於 PC 板之塗佈結果：

TEOS:MPTS 比例	4 : 6	5 : 5	6 : 4	7 : 3	8 : 2
6 小時固含量	42%	30%	29%	29%	30%
PC 板塗佈結果	不均勻	均勻	均勻	均勻	不均勻
鉛筆硬度	無法判讀	F	F	HB	無法判讀

(三) 特定 TEOS / MPTS 比例之塗料塗佈於其他基材之塗佈結果：



圖 11 (左) TEOS : MPTS = 4 : 6 在 PC 塗佈性差，壓克力塗佈好 (右) TEOS : MPTS = 8 : 2 在 PC 塗佈性差，玻璃塗佈好

四、當 TEOS : MPTS 比例控制在 5 : 5 到 7 : 3 之間，在不同 pH 值條件下之聚合結果：

TEOS : MPTS = 5 : 5				
pH	3.2	2.7	1.8	0.8
6 小時固含量	37%	41%	39%	30%
PC 板塗佈結果	均勻	均勻	均勻	均勻
鉛筆硬度	H	H	F	F

TEOS : MPTS = 6 : 4				
pH	3.2	2.4	1.9	0.9
6 小時固含量	29%	39%	33%	29%
PC 板塗佈結果	均勻	均勻	均勻	均勻
鉛筆硬度	F	F	F	F

TEOS : MPTS = 7 : 3				
pH	3.3	2.5	1.5	0.8
6 小時固含量	32%	37%	34%	29%
PC 板塗佈結果	均勻	均勻	均勻	均勻
鉛筆硬度	F	F	HB	HB

五、將四、中各實驗進行密著測試，結果都是整片塗佈層被膠帶輕易撕去 (密著度= 0B)。造成此問題的原因，可能是基材表面有一層離型膜處理，阻礙塗料中壓克力官能基與 PC 塑膠表面的鍵結。於是參考文獻嘗試可能的方式來解決此問題。

(一) 將塑膠基材以溶液清洗，目的是將表面的離型膜去除後再塗佈：

PC 板在 40 °C 的洗滌液浸泡 1 分鐘，以水沖洗乾淨後，分別放置在 1 M 的 NaOH 溶液、異丙醇中以超聲波震盪清洗 3 分鐘，最後用純水沖洗乾淨，放入烘箱中乾燥。
結果：PC 板表面會殘留水痕，以拭鏡紙擦拭反而造成基板表面刮傷。

(二) 塑膠表面植入矽烷偶聯劑 KBM-903 (3-氨丙基三甲氧基矽烷，APTES)，使塗料中的官能基可與矽烷偶聯劑的官能基產生鍵結，以改善塗佈層與塑膠表面的密著性：

1. 醇水體系沉積法：

將 PC 板浸入含有矽烷偶聯劑的 95% 乙醇溶液中或以塗佈棒進行底塗，放入 60 °C 的烘箱中烘 10 分鐘，取出冷卻後再塗佈增硬膜塗料，置於 100 °C 烘箱固化成形。
結果：兩種方法的塗佈性皆不好，不能得到均勻的薄膜塗層。

2. 整體摻混法：

將增硬膜塗料先與矽烷偶聯劑的乙醇溶液混合，再塗佈於 PC 基板上。
結果：密著度提升至 5B 且塗佈性佳。

六、當 TEOS : MPTS = 5 : 5，溶液 pH = 2.7 時，改變水與乙醇溶劑的使用量：

莫耳數比 (水：可水解烷氧基數目)	1:2	1:1	2:1
水(g)	2.82	5.63	11.26
酒精(g)	11.82	9.01	3.38
6 小時固含量	39%	41%	37%
PC 板塗佈結果	均勻	均勻	有點不均勻
鉛筆硬度	H	H	H

陸、討論

一、反應時間與反應溫度：在 60 °C 下進行實驗 24 小時未見溶液外觀上的變化，在 90 °C 下進行實驗溶液易變黃，且 4 小時開始會有凝膠的情形，溶液如果凍般流動性差，取反應 3 小時的溶液進行塗佈，發現幾秒鐘內溶劑揮發，PC 板上會出現不透明的白色固體，研判在 90 °C 的高溫中反應過於激烈，縮聚產物分子量過大，而 60 °C 過於緩慢，故選擇近乙醇沸點 80 °C 的溫度反應 6 小時。

二、不同前驅物結構之共聚合：VTMS、MPTS 的結構（見圖 4）皆為三官能的矽烷氧化物，且都具有乙炔基，選用它們作為與 TEOS 共聚合的原因，一來是可以增加對有機相的相容性，二來是希望後續加熱硬化成膜時，乙炔基在熱起始劑 AIBME 的作用下可將線形聚矽烷轉化成交聯狀的聚矽烷氧，提升塗膜之硬度。由實驗結果圖 8 可知：經 6

小時反應時間後，B 組為 TEOS / MPTS 共聚合的固含量最高，C 組為 TEOS / VTMS / MPTS 次之，A 組為 TEOS / VTMS 最低，顯示在本實驗反應條件下，MPTS 與 TEOS 能在較短的時間內達到較高程度的聚合結果，且將 A、C 組塗料隨著反應時間增長溶液會越來越黃，甚至冰存於冰箱三天後出現白色固體凝膠（見圖 9），無法塗佈與保存，故之後皆選用 B 組組合進行試驗。

三、不同 TEOS / MPTS 比例之共聚合：由 PC 板塗佈結果可知 TEOS : MPTS 小於 4 : 6 或大於 8 : 2 時塗料在 PC 板上塗佈不均，可能是 TEOS : MPTS = 4 : 6 時 MPTS 過高，MPTS 結構中的壓克力基團在聚碳酸酯 PC 板材上分散性不佳，當 TEOS : MPTS = 8 : 2 時 TEOS 過高，縮聚產物以純 Si—O 為主體，本質上偏於無機，在有機 PC 板無法相容；為了驗證我們的論點，我們將 TEOS : MPTS = 4 : 6 與 TEOS : MPTS = 8 : 2 分別塗於壓克力板與玻璃板，結果均能得到均勻的塗佈結果（圖 11）。故由此結果可知 TEOS : MPTS 比例宜控制在 5 : 5 到 7 : 3 之間。

四、當 TEOS : MPTS 比例控制在 5 : 5 到 7 : 3 之間，在不同 pH 值條件下之聚合結果：

(一) 隨著 pH 增加，固含量皆有提升，且當 pH 介於 2~3 時有較高的固含量值，顯示在 pH = 2~3 時縮合反應速率快於水解反應速率，能得到較多的縮聚產物。

(二) 隨著 pH 增加，各比例所得的增硬膜塗料鉛筆硬度與 pH < 1 相比，為持平或增加一個層級，當中以 TEOS : MPTS 比例為 5 : 5 可得到較硬的鉛筆硬度 H，且 pH 控制在 2~3 時有較高的固含量，但測其密著度=0B，進一步加入矽烷偶聯劑希望能改善之。

五、在增硬膜塗料中加入 0.05% 矽烷偶聯劑 KBM-903，可將四、中各實驗的密著度由 0B 提升至 5B，由結構可看出 KBM-903 同時含有有機官能團 $-NH_2$ 與水解基團 $-OC_2H_5$ ，推論能夠提升密著度的原因如圖 12 所示：三官能的 KBM-903 其中一個乙氧基 $-OC_2H_5$ 水解成 $-OH$ ，與增硬膜塗料中的矽醇經基受熱脫水結合成穩定的化學鍵，另外兩個乙氧基會發生自身的水解縮合反應成低聚物，而另一端 $-NH_2$ 則與 PC 基板形成氫鍵提升密著度。

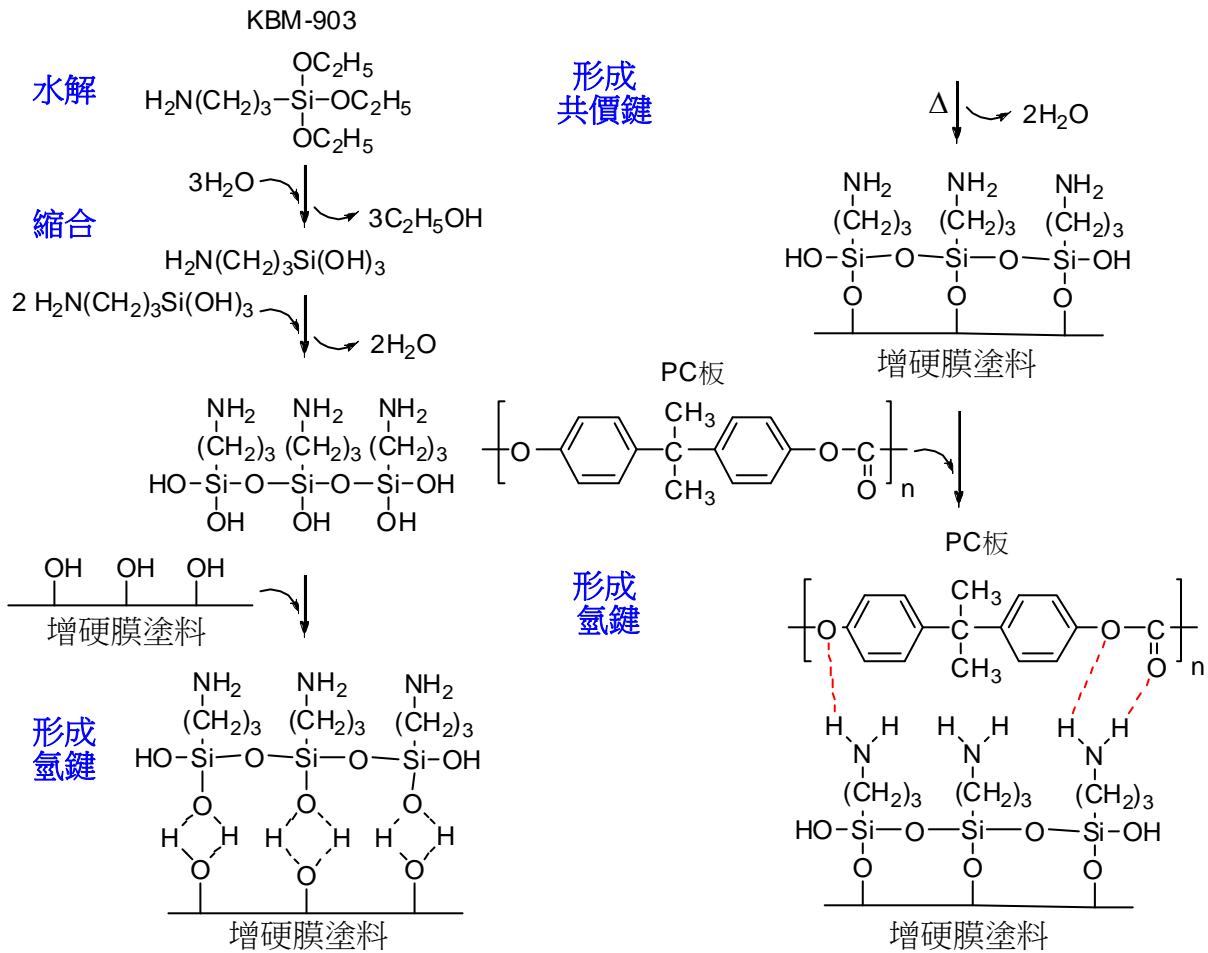


圖 12 推論矽烷偶聯劑 KBM-903 能提高增硬膜塗料與 PC 板密著度的原因

六、當 TEOS : MPTS = 5 : 5，溶液 pH = 2.7 時，在總溶液質量不變的條件下，無論是提升或減少水的使用量並未造成反應過程或塗料外觀上的改變，僅固含量有所變化。其中水量過多（水與可水解烷氧基數目的莫耳數比為 2:1）時，塗佈於 PC 板上會有點不均勻，可能的原因是水解反應較完全，抑制縮合反應，使得加熱過程發生局部縮合，造成塗料顆粒不均一，同時乙醇溶劑的使用量的相對減少，造成前驅物矽烷氧化物無法全數溶解，反應不完全，為三種比例中固含量最低的情況。依照固含量與塗佈的結果，我們選擇固含量較高（41%）、能均勻塗佈於 PC 板、鉛筆硬度為 H 的比例（水：可水解總甲氧基莫耳數比）為 1:1 的情況作為本實驗最適配方。

柒、結論

本研究可確定選擇以 TEOS 與 MPTS 進行共聚合時，TEOS : MPTS 比例調整為 5 : 5，加鹽酸、水、乙醇調整反應環境 pH = 2 ~ 3，且水：可水解總甲氧基莫耳數比為 1 : 1，在 80 °C 反應 6 小時可得固含量為 41% 之增硬膜塗料，混合適量之熱起始劑 AIBME 與矽烷偶聯劑 KBM-903，利用塗佈棒均勻塗於 PC 板，經 100 °C 烘箱加熱 2 小時固化成型，可將鉛筆硬度原本小於 9B 之 PC 板提升至 H 等級。

捌、未來展望

一開始我們只是好奇 3C 產品的保護蓋板是何種材質做成的？到最後藉由溶膠－凝膠法做出透明且鉛筆硬度 H 等級的增硬膜塗料，雖然還離市面上號稱有 9H 等級的保護貼有一大段的差距，但在研究的過程中，我們學習到許多關於有機矽聚合物的知識以及實驗研究的方法；在有限的學校經費中，我們僅就市面上可買到的矽烷氧化物做實驗的設計與研究，在未來針對更高硬度或特殊需求的增硬膜，已經有基本經驗的我們，將運用具特定官能基團的原料去嘗試更多不同組合的配方。

玖、參考資料及其他

- 一、來國橋、幸松民（2009）。《有機矽產品合成工藝及應用》。北京：化學工業出版社。
- 二、張招貴、劉峰、余政（2010）。《有機矽化合物化學》。北京：化學工業出版社。
- 三、楊靜萍（2002）。《塑膠表面抗磨層之研究》。國立中央大學化學工程與材料工程研究所碩士論文，未出版，桃園縣。
- 四、鄧巧琍、童驛絜（2014）。手機保護蓋板的材料趨勢:塑膠還是玻璃？正面臨革命變化[線上資源]。NPD DisplaySearch。2014.11.15 取自於 <http://www.displaysearch.com.tw/news.php?id=474>

【評語】 040210

手機面板及電腦是台灣極重要的產業，若有突破貢獻無可限量，然而目前成果離商業產品尚有一段距離，希望百尺竿頭更進一步，將來有大幅度的進步。