

奈米複合材料在印刷之 應用與發展

陳忠輝、楊凱喬

摘要

奈米科技對於印刷材料有很大的突破，不僅是品質的提升，成本也可以因此而下降。印刷產業在奈米科技的發展下，諸如印墨顏料的奈米化，使得不僅是在傳統印墨，其他數位之噴墨印刷，或特殊印刷等領域亦能廣泛的應用；由於表現階調豐富，可達到色彩飽和的成果。除此之外，被印材料上應用了奈米複合材料更使得塑膠材質的印刷適性，達到對印墨吸收良好，耐磨性高及防水防濕的功效。而奈米複合材料不僅具有奈米微粒尺寸小，還可結合無機/有機高分子兩種複合材料改質的優點；它具備使表面積增大，表面能和表面張力也隨粒徑的減小急劇增大，從而在某一相發揮了奈米尺寸效應、表面介面效應、量子尺寸效應和宏觀量子隧道效應，導致了該材料在力學、光學、磁學、電子、催化等許多方面呈現特殊的性能。基於以上許許多多的優點下，奈米複合材料在印刷領域上是相當值得去研究與開發的。

關鍵詞

印墨 (printing ink)、奈米科技 (nanotechnology)、複合材料 (composite)、奈米複合材料 (nanocomposite)、水滑石 (hydrotalcite)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、塑膠印刷 (plastic printing)

一、前言

在經濟不景氣的環境與微利的產業年代下，印刷材料是印刷廠採購考量的最大因素，改良印刷材料降低製造成本是最主要的工作重點，以提高在市場上的競爭力。而研究發現將印墨材料奈米化，除能降低製造成本之外，還能改善特殊被印材聚氯乙烯（PVC）在印刷時之印墨的黏著情形及耐紫外光特性。不僅如此，藉由奈米材料的引進，利用聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）／水滑石奈米複合材料其具有紫外光吸收的性能，同時無機材料的引入，更能提高聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的玻璃轉移溫度與耐熱性，大大改善多樣被印材料的良好印刷適性，並提高印刷品的耐用程度。本文將介紹奈米印墨、被印材料、奈米複合材料，與可發展應用的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）／水滑石奈米複合材料之物性與其特點，並做初步的探討。

二、奈米科技在印墨之發展與應用

（一）、奈米印墨的發展

奈米印墨最早是1994年由美國XMX公司成功研發應用於製造印墨用的奈米級均勻微粒顏料，由於奈米金屬微粒能對光波全部吸收而使自身呈現黑色，同時對光又

有散射作用。因此可以利用這些特性，把奈米金屬微粒添加到黑色印墨中，製造奈米印墨，以提高其純度和密度。

印墨的成份是由顏料（pigment）及舒展劑（vehicle）所組成，而舒展劑則是凡立水（varnish）、溶劑（solvent）及所需之添加劑（additive）所製成。從另一角度來說，舒展劑是除了顏料外，所有印墨成份的混合物，其目的是在印墨中轉移及連結顏料到紙上或其他被印物之印刷。而細部的成份會依版式、用途、印刷方式、被印材、乾燥方式和最終使用需求不同而有所差異。成份中凡立水是用來潤濕顏料顆粒，凡立水的分子在顏料顆粒周圍形成一層吸附膜，而使顏料均勻分散於印墨中。

將印墨奈米化主要的關鍵在於顏料部分，由於顏料是具有耐水、耐光、耐候的特性，然而在色彩的鮮豔度上，顏料卻遠不及染料，奈米技術的出現使此問題有了解決的可能。奈米顏料與傳統顏料主要的區分在於粒子顆粒的大小，傳統顏料的粒徑平均約100到數微米不等，而小於100nm的顏料顆粒則可稱為奈米顏料。現今也已研發產製出，目前已可將顏料粒子分散至30nm。奈米級材料不僅保留了傳統顏料的耐水性、耐光性與耐候性等特性，更能充分展現鮮豔的色澤。因此，不管是在印刷、列印及塗料上，均能發揮更大的應用空間及開拓更大的市場。

(二)、奈米印墨的特性

奈米科技對印墨顏料的影響與發展是絕對劃時代性的，可大幅改善傳統印墨適性不足的地方，以下列出奈米印墨對印刷品可獲得的優點：

(1) 提高印刷品的色彩飽和度

提高印墨的純度與密度，對印刷的品質有很大的影響。要印出高品質的印刷品，必須要有細度、純度高的印墨作保證。印墨的細度與顏料、填充料的性質和顆粒的大小有直接的關係，而印墨的細度就是指印墨中的顏料（包括填充料）顆粒的大小與顏料、填充料分佈於連結料中的均勻度，它既反映到印刷品的質量，又同時會影響到印版的耐印度。印墨細度愈好，著色力愈強，印刷品的網點也愈清晰和飽和。奈米印墨在細度上無疑是具有特別優勢的，因為奈米材料就是目前晶粒最細的材料了，使得顏料顆粒與連結料接觸面就越大，印刷的適性也就越好、越穩定，其網點結構也就越清晰，印墨色彩也就越飽和，較傳統的印刷四原色印墨在印刷套印中所得到的色域要高。

(2) 提高色彩的階調與層次

研究指出，奈米半導體粒子表面經過化學修飾後，粒子周圍的介質可強烈影響其光學性質，表現為吸收光譜發生紅移或藍移。實驗證明，Cds奈米微粒的光吸收邊

有明顯的藍移，TiO₂奈米微粒吸收邊出現較大幅度的紅移。如果把它們分別加到黃色和青色印墨中製成奈米印墨，便可提高其純度。添加了特定奈米微粒的奈米印墨用於彩色印刷，色彩層次會更豐富，階調會更鮮明，圖像細節的表現能力亦會大增。此外，半導體奈米粒子由於存在顯著的量子尺寸效應和表面效應，因而對光的吸收表現出一定的特性。據此，就類似於等離子技術用於電視顯示幕，能在很大程度上提高圖像的表現力。有些物質在奈米級時，粒度不同顏色也不同，這可以使我們的彩色印墨製造不再依賴於化學顏料，而是選擇適當體積的不同奈米顏料微粒來呈現不同的顏色。

(3) 具耐水、耐磨、穿透性佳等優點

奈米印墨具有耐水、耐磨、穿透性佳等優點，由於奈米印墨屬高度微細且具有很好的流動與潤滑性，可達到更好的分散懸浮和穩定，因此在印刷上不僅可以減少顏料的用量，並且遮蓋率高，光澤好，樹脂粒度細膩、成膜連續、均勻光滑、膜層薄，印刷圖像更清晰。奈米微粒具有很好的表面溼潤性，它們吸附於印墨中的顏料顆粒表面，能大大改善印墨的親油和可潤濕性，並能保證整個印墨分散性的穩定，所以加有奈米微粒的奈米印墨印刷適性能達到較大的改善。還有一些特定的奈米級材料，如果加入印墨中，可以達到一些特

定的效果。如奈米 Al_2O_3 這類無機奈米材料具有很好的流動性，若加入印墨中可大大提高耐磨性。此外，我們還可以將印墨中各種成分（如樹脂、顏料、填料等）製成奈米級原材料，因為它們高度微細，而且具有很好的流動與潤滑性，可以達到更好的分散懸浮和穩定效果。

(4) 具導電性

奈米級碳墨具有導電性，若加入印墨便可製成導電印墨；在玻璃陶瓷的印墨中，若無機顏料構成是奈米級的細度，將能節省大量原料。奈米印墨的應用範圍極為廣泛。因奈米印墨具有導電性，可以防止電子干擾或靜電，並且墨層不易脫落，故奈米印墨可應用在印刷電路板的印刷上或製成導電印墨；在靜電印刷中，用磁性奈米色粉代替現在廣泛使用的無磁性色粉，可省了在無磁性色粉中加入鐵磁顆粒做載體，而製成單組分複印用顯影劑，可節省原材料，並提高複印品質。

(5) 快乾成膜的特性

把奈米級原材料加入不同用途不同種類的印墨中，會收到不同的效果。若用於紫外線（UV）印墨中，可加快其固化速度，並消除墨膜的收縮起皺現象。印墨中的奈米化樹脂，具有快乾成膜的特性，可加速其固化速度，因此奈米技術也可以運用在UV印墨中；在玻璃陶瓷的印墨中，因填料的細微均勻分散而消除墨膜的收縮起

皺現象，故已無機顏料構成爲奈米級的細度，將能節省大量原料並印出更精美高質量的圖像，亦擴大了被印材的應用範圍。

(6) 具自發光機團

有些奈米粉微粒自身有發光機團，使用添加有這種微粒的印墨印出的印品不需要外來光的照射，靠自身發光就能被人眼識別，用於防偽印刷也可以達到很好的效果；如果用於戶外大型廣告看板或可以用於夜光圖文印刷就不再需要外來光源，不但可節省能源，且大大方便了使用者。

(三)、奈米印墨的應用

徐敬添等（2002）表示，工研院化學工業研究所在顏料微粒化上，已積極投入奈米技術的研發，並於2001年正式驗證在實驗室產製的可行性與再現性。利用濕式分散技術，使用機械力帶動研磨介質，產生高能量密度之碰撞力與剪接力，將存在於研磨介質間，且分散於溶媒中之聚集或較大的固體粒子破壞，以達到所要求的微細度。目前，已經可以將顏料粒子分散至30nm左右。

印墨顏料奈米化之後，可應用至多種領域，奈米化後之顏料，調製成噴墨墨水，應用在高級相片的噴墨列印上，不僅不會阻塞，更能呈現出自然的色彩品質、精細度高的畫質，而且還具有耐水性及耐光性等優點。若將奈米顏料運用在精美印

刷、數位印刷之印墨、塑膠被印材或高解析的織物印刷上，也能得到相當精緻的印刷品。還有傳統或更精緻的新顯色產品之應用上也可以廣泛研發。另外，奈米顏料也能應用在平面顯示器上，其畫面精緻，且顯現的亮度及色彩將會更好。

台灣現今使用的印墨大多以自產自銷為主，品質與國外進口印墨相比，仍有很大的進步空間。由於奈米技術的發展，相關之物理化學物質可分解為更細密更均勻的粒子，藉由減小印墨顏料的粒徑，其所製成的四原色墨比一般傳統四色印墨在疊印時所得到的色域較廣，色彩較為飽和、艷麗，印墨的遮蓋力強，印刷所需的印墨量也可以較少，此外，還具備了耐水、耐磨，穿透性佳等優勢。因此可以藉奈米科技的推廣應用，以達到改善印墨品質、降低成本與兼顧環保的功效。

三、奈米科技在被印材料之應用

經濟發展的多元化，可印刷的被印材料已不僅僅侷限在紙張上，且需要印刷的被印材料也變得相當廣泛；而奈米科技對於被印材料來說，當然相對的印墨原料的運用也需做調整，以符合多樣被印材料的印刷適性。以下針對被印材料做整體的分析：

(一)、被印材料的種類

被印材料大略可分為紙張與非紙張類，其分類如下：

紙張類：

(1) 新聞紙—新聞紙為最低等級的紙張，紙質鬆軟，纖維不密，表面未壓光，吸收力強。所以新聞紙的印墨必須較稀、流力低、黏性低。新聞紙的印墨乾燥式利用吸收方式乾燥，所以其附著劑含量極少甚至沒有添加。也因此附著於紙張上的印墨也較易被擦除。

(2) 塗佈和表面平滑之紙張—紙張表面的平滑度與印刷品質有絕對的關係，使紙張平滑的方法最常見的有上膠，來減少紙張的多孔性與吸收能力。或者利用壓光、塗佈顏料、填料、附著劑等方式處理。而此種紙張的印墨也需具備很強的附著劑及抗刮能力。

(3) 非塗佈紙—非塗佈紙的品質區間較大，較便宜的一種為木漿紙，這種紙必須加入填料及膠以降低吸水性。最常見的非塗佈紙有模造紙、道林紙及超級壓光紙，此類紙的印墨黏性較塗佈紙印墨高，是利用氧化方式乾燥。

(4) 厚紙板—主要用途為製作紙盒、海報、標示、書籍封面等，可約略分為紙盒板、瓦楞紙板與纖維紙板。紙盒板的印墨必須柔軟具少許黏性，乾燥後必須堅硬

並能抵抗使用時可能造成的磨損、刮傷與曝曬等。紙盒板可以使用多種印刷方式印刷，但使用的印墨為氧化型，含人造樹脂且具快乾的特性。瓦楞紙板表面不平，印刷時會因壓印而下陷，是用印墨為快乾型印墨。

(5) 其他紙類—如半透明玻璃紙、羊皮紙、牛皮紙與裝飾紙等。印墨會因紙張不同的用途而有不同因應的添加劑。

而近年來隨著奈米科技的迅速發展，奈米技術在造紙的應用領域也越來越廣。和製漿造紙中有關的便是奈米化學和奈米材料學，它促進了造紙工業的發展，奈米紙張也在積極的研發之中應運而生，使印刷品的品質再次提高（齊成，2003）。

齊成指出，目前木纖維只能加工到微米（100~1000nm）的水平，由於木材的細胞直徑相對較粗，通過木材奈米技術可改變木材細胞結構和控制細胞生長，就可能改變木材的特性。若將木材加工到奈米級，木材原來的細胞結構將被破壞，纖維組織結構發生變化，纖維素、半纖維素和木素可在加工過程中用機械方法分離，這樣就可以大大提高製漿率和降低製漿造紙工業對環境的污染。

引入有特殊作用的奈米級組分，就可發揮奈米技術作用，提高抄紙效果。另外，在造紙塗料中，將奈米碳酸鈣應用於塗布白紙板塗料中，也能有效改善白紙板

的性能，奈米碳酸鈣來身具有白度高、表面積大、表面活性高、強度高等特點。而且奈米碳酸鈣的加入有利於塗層幾種重要性指標的提高，如IGT值、K&N印墨吸收性、平滑度等。

非紙張類：

(1) 塑膠—由於包裝業對塑膠材料的需求，目前已開發出各種質料的塑膠膜，由於塑膠膜的不同，其對印墨的需求也不同。必須考慮塑膠材質、印刷方式、印刷機類型、印刷速度與印品用途。一般而言，玻璃紙、聚合塑膠膜與尼龍最為常見。由於塑膠膜表面光滑且為捲筒材料，印墨要求必須立刻乾燥，所以採用具有能咬住塑膠膜表面之快乾印墨，以達到良好的附著效果。

(2) 金屬箔—最常用的金屬箔為鋁箔，大多數的金屬箔均須經過處理成有接受印墨之能力。金屬箔多採用平版方式印刷，由於平版墨膜層較薄，所以必須採用彩度較高、濃度強的平版印墨，印墨採氧化乾燥方式，印後可上光油，金屬箔印後加工程序較多，所以更須具備耐磨性。

(3) 陶瓷與玻璃—陶瓷與玻璃均採用網版印刷，被印物印刷完後須加溫至華氏1000~3000度，以融合印墨顏料於表面。

現今印刷產業所運用的被印材料越來越廣，也就是特殊印刷這部份的市場，相較於一般市場過剩飽和的紙張印刷，市場

較具競爭力；其中塑膠印刷更是目前市場的大宗。而奈米科技在這方面的運用，特別是塑膠材料，其化學材料研發更是多樣。因此也針對塑膠的類別作細部的說明。

(二)、塑膠被印材料的印刷適性

由於塑膠被印材料表面不具有多孔性及吸墨性，因此所用印墨需要具備附著性及乾燥性；而目前大多是以使用UV印墨的方式去解決附著與乾燥的問題，以下主要是討論利用複合材料對塑膠被印材料、印墨的運用。

PVC（聚氯乙稀）

聚氯乙稀樹脂所形成的PVC薄膜是無臭、無味、化學穩定性能穩定及高耐濕性之材料，在印刷中市一種特殊應用。PVC樹脂中加入增塑劑及其他添加劑可以改變PVC薄膜之特性，如柔軟、均勻性到耐擊性等，同時也能製造表面無光澤或有光澤之PVC薄膜。對印刷而言，特別是標籤印刷及壁紙印刷，大多是使用軋光機製造之PVC薄膜，此種作業適合於生產量大、表面品質極佳、厚度均勻之薄膜。溶劑型和水性印墨都能適合於PVC薄膜印刷，但由於表面無吸收性，因此在印刷其需經過電暈表面處理以提高表面之抗張程度。

PS（聚苯乙烯）

聚苯乙烯樹脂是透明、無味之熱塑性

樹脂，為一種鋼而脆之材料，但本身並無防濕性。許多印刷溶劑能與聚苯乙烯薄膜相附著，正確選擇一種溶劑能使印墨良好地附著在薄膜上，90%乙醇及10%醋酸混合溶液就是正確選擇，當溶液中之醋酸含量增加時薄膜將變脆。與烯烴族之薄膜相比，聚苯乙烯薄膜更適合於電暈處理，處理後之效果將可持續一年，這是因為薄膜中沒有添加劑來激發表面，處理後之高表面能有可以極佳地提高水性印墨之乾燥。

PET（雙向拉伸聚酯薄膜）

聚酯薄膜用於印刷材料是一種抗撕裂強度、熱穩定性、穩定之溼度、具有平滑度及透明性、良好之耐濕性或不透氧性等特性。其化學穩定性主要歸於薄膜中之基本聚合物，聚乙烯對二甲酸酯（PET），此種聚合酯是乙二醇和對苯二甲酸縮合而成，其化學惰性可以通過雙向拉伸和高溫結晶而提高，雙向拉伸可以增加其抗張強度、柔性、抗撕裂強度及耐透性；結晶化則可增加其熱穩定及阻隔性。聚酯薄膜強度之一的化學惰性增加了對其表面塗佈及印刷上的困難，這是因為聚酯薄膜耐溶劑和耐水之特性所致。電暈處理是最早用於對聚酯薄膜表面處理化學惰性處理之方法，並且容易使薄膜乾燥。用樹脂處理之聚酯薄膜能夠與溶劑印墨良好結合，但卻抗拒水性印墨，最近聚合物處理方法之出現使得在聚酯薄膜印刷中能夠使用水及乙

醇印墨系統。另外，溫度的上升也會大大降低聚酯薄膜的張力強度，此結果將會使薄膜在印刷壓力作用下拉伸，因而影響印刷套準度。作業溫度達到280°F時，聚酯薄膜式很穩定的狀態，但溫度介於180°F~220°F範圍內時，聚酯薄膜性質將從伸展到收縮的轉變狀態。目前聚酯薄膜的發展朝向能接受純水性印墨及塗佈之表面發展，同時又能保留聚酯薄膜表面具有的化學特性。

OPP（聚丙烯薄膜）

聚丙烯薄膜之物理性質決定於合成該樹脂時使用之催化劑和反應條件，同時決定了聚丙烯樹脂的分子鏈是否具有高度的對稱。對稱之分子鏈具有較高之結晶度，而且容易拉伸；不對稱之分子鏈則結晶度較小，不適合於高度拉伸或沒有足夠之強度。定向拉伸聚丙烯薄膜具有較好之透明度和低柔軟性，為一種低極性和活性，其表面潤濕能力也很低，因此需要高電壓之電暈處理才可以使其表面活化，另一種較少用之火焰處理法也可以達到其目的。OPP薄膜中通常含有潤滑劑和防黏劑，具有向表面移動之趨勢而遮蓋了表面處理導致之缺陷和加工中之不足，降低潤濕效果。OPP表面組成的變化種類很多，有混合擠壓或塗佈之乙烯-丙烯共聚合物和鋁箔，其中丙烯酸聚合物之表面潤濕性比其他聚烯烴高，對印墨之附著也有一定的優

勢。

PE（聚乙烯薄膜）

聚乙烯薄膜之主要特性是透明、熱封性佳、硬度高及隔濕性良好，薄膜內有添加劑用於防止靜電。一般而言，要印刷或塗佈的聚乙烯薄膜必須進行表面處理，處理方法有在拉伸的表面進行靜電處理，通常聚乙烯薄膜表面處理之標準範圍在24~43達因，而有加添加劑之聚乙烯薄膜要達到沒有添加劑薄膜之處理水準，則需要更多之能量。在處理中，若表面處理不充份，則會影響聚乙烯薄膜與印墨之間的黏著，導致印品顏色不準、重影等問題。若表面處理過度，則又會導致聚乙烯薄膜之間的結塊與熱封強度下降。

此外還有PA（聚醯胺（尼龍））、PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）、PP（聚丙烯）、PBMA（聚甲基丙烯酸正丁酯）、PVAC（聚氯乙稀醋酸酯）、PTFE（聚四氟乙稀）等等都屬常見常用之塑膠材料。每種塑膠材料要印刷前都需要做繁雜與精準的處理，才能獲得印刷品質和良好的印刷品。而奈米科技更是可以幫助塑膠材料的改質，使得印刷製程可達到速度又精美的水準。

（三）、非紙張類被印材料的發展與趨勢

非紙張被印材料大約包含單一組成的石器、金屬、陶瓷、高分子，但隨著材料

製備的發展與特殊需求下，結合兩種以上組成的複合材料（composites）也如雨後春筍般地出現，以因應材料性能上多元化的需求。而製造技術的演進由刀削、琢磨、鑄造、提煉、合成、聚合，乃至共聚、攪拌、混成、微米化、奈米化，以符合輕、薄、短、小、易傳輸等需求。所以可以預見的是未來世界的人類生活對微小化材料的殷切需求將增加，進而將人類的歷史帶入奈米材料的時代。當物質的尺寸大小落在奈米的範圍，由於其尺寸已接近分子級，表面不完全鏈結的比率甚高，比表面能大，化學活性強，因此其表現出來的特性；例如熔點、磁性、光學、導熱、導電性等等，往往不同於該物質在整體（bulk）狀態時所表現之性質。此外，在觸媒、吸附劑、超導體、染顏料、電子、生物醫學與高性能工程材料的開發與應用方面均具有相當的發展潛力並擁有極高的應用價值。而現今所廣泛被使用的材料有三大類型：金屬、陶瓷、高分子。由於單一材料的物理及化學性質已不敷多元應用的需求，因而結合數種不同性質組成所混成的複合材料乃應運而生。

複合材料可由兩種或兩種以上材料組合而成，不僅具備個別組成材料的性質特徵，所形成的複合材料其相型態（phase morphology）、界面性質（interfacial properties）及微粒尺寸大小（particle

size），更是決定整體性質的關鍵因素。而分散相粒徑尺寸的遞減，混合效果越好，界面作用力也會增加，進而對力學補強加成的效果會越好，複合材料所能達到的機械性質也更優異。此外，再加上印墨的奈米化，奈米印墨與適性良好的複合材料相配合，更可達到最佳的非紙張被印材料印刷的印刷品質。

四、奈米複合材料的發展與在被印材料之應用

（一）、奈米複合材料的發展

奈米複合材料（nanocomposites）一詞首見於1982~1983年間，由Roy&Komarneni所提出的新名詞，指的是其中至少有一組成其一維方向的尺寸大小在奈米範圍的複合材料，因此分散相粒徑介於1~100nm之間的複合材料即可稱為奈米複合材料。

奈米複合材料之發展最初一般大多使用黏土、蒙脫土（montmorillonite）等相關無機材料去製備，傳統無機／有機高分子複合材料通常皆利用機械方式將無機物分散至高分子基材中。然而以這種方式製備的高分子複合材料，因其分散效果有限，最多只能達到微米級程度的分散，以致於無機材料在高分子基材中不易分散均勻而有聚集的現象發生。另外，一般高分子與無機物之間作用力很弱，界面強度不穩定，易造成兩相間之相分離。如果無機物

在分子中分散情形能達到奈米尺度 (nanoscale)，則會具有一般傳統複合材料所沒有的特性。因為無機物分散相和分子基材間的作用力隨著接觸面積的大幅增加而趨於增強，相與相之間分散也更均勻 (圖一、圖二)。複合材料的物性、尺寸穩定性、熱穩定性，亦同時具備分子的韌性、易加工性、低介電性質。由此可知，當複合材料中分散相的粒徑達到奈米級的程度，將可表現出特殊的電氣、磁性、化學、物理、量子等機能特性。而印墨、被印材製程中，改以使用奈米複合材料，也將使得在特殊被印材印刷上的增加印墨的附著力與耐磨性，也使色彩表現更具飽和，印刷品質也相對提高。

(二)、奈米複合材料的特性

由於奈米微粒尺寸小，表面積大，表面能和表面張力隨粒徑的減小急劇增大，從而使某一相表現出了奈米尺寸效應、表面介面效應、量子尺寸效應和宏觀量子隧道效應，導致了該材料在力學、光學、磁學、電子、催化等許多方面體現特殊的性能。這種性能在有機無機奈米複合材料中也得到了體現和應用。有機無機奈米複合材料是指無機填料以奈米尺寸分散在有機基體中以形成的複合材料，其分散相至少在一維方向上達到奈米級 (1 nm - 100nm)。

一般有機無機奈米複合材料具有下列的優勢：

(1) 材料剛性、抗拉、抗折性質提昇

添加少量 (一般約0.5~5%) 即有顯著效果。材料不因奈米層狀材料添加而改變材料外觀質感特性，另外多次回收再利用也無損其機械性質。剛性性質上升可一併降低材料熱膨脹係數，達到高尺寸安定化效果。

(2) 耐熱特性提昇

奈米層狀粘土添加少量可大幅提昇材料耐熱變形溫度，但對於有熔點結晶高分子，熔點不變。顯示材料成形模塑溫度不變，但產品耐溫性上升。除此之外也提升材料耐熱分解溫度，層狀材料補強提昇材料分解溫度可達10°C~20°C，此現象在空氣中之熱分解上升較為明顯。

(3) 材料自身防燃性上升

奈米層狀材料除可提昇材料熱分解溫度外，高長徑比的微分散可有效阻絕材料燃燒過程間熱釋放率與可燃氣體釋出。燃燒後之灰燼觀察，奈米複合材料經燃燒後會形成灰燼絕緣層，而達防燃效果提昇。

(4) 阻絕特性提昇

層奈米分散材料，高長徑比的無機阻絕材分散在塑料基材中可有效阻絕水份、氧氣、溶劑在基材之擴散穿透，有效防止水氣、氧氣、或耐溶劑性上升。常見的尼龍與聚亞醯胺吸濕性改善，藉由少許粘土

約0.5% 添加即可降低約一半水氣穿透性。顯示在水氣阻絕效果上奈米層材的絕佳效果。

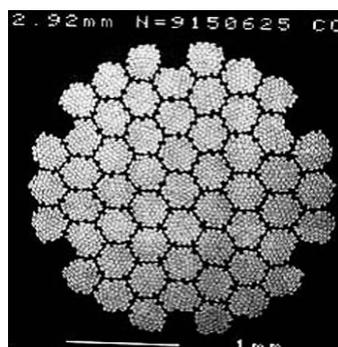
(三)、奈米複合材料的應用

由於奈米複合材料能將分子層級之結構特性充分發揮，達到低補強材含量之輕量化目標，並兼俱高剛性、高強度、高耐熱性、低透氣率、低吸水率等性質，若再加入一些特殊功能的單體或添加劑，如增加導電性或感光性等，則可成為功能性高分子奈米複合材料，故可用於多種產業如：

- (1) 一般民生工業—主要利用奈米材料在剛性、機械強度、耐磨、可回收性、輕量化等特點，可運用工程塑膠及其合膠、彈性體應用等。
- (2) 纖維工業應用—利用奈米高分子複合材料提昇材料比剛性、強度、耐熱特性等，在衣著纖維則能開發如抗菌、抗紫外線、與增進遠紅外線吸收。
- (3) 包裝材料工業應用—運用奈米高分子複合材料之耐熱性、阻氧性、透明特性做阻氣包裝薄膜、容器使用。
- (4) 塗料工業—耐刮、防蝕塗料、耐黃變塗料、電著塗料均是未來奈米層材阻絕性之最佳應用出路。除此以外，高分子奈米複合材料仍有許多可運用的領域，故許多國家都積極投入研究，將是二十一世紀十

分重要的產業之一。

印刷產業所需要的各種被印材料、油墨等，可利用奈米複合材料優越的特性，擴大各種被印材料可印的範圍與開拓可印製的市場；而印刷品的品質也能精美的表現。



圖一：奈米複合材料之粒子排列圖

資料來源：www.lncmp.org



圖二：奈米複合材料高頻基板

資料來源：逢甲大學奈米科技研究中心

(四)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) / 水滑石奈米複合材料的特性與應用

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) / 水滑石奈米複合材料是屬於有機 / 無機混成奈

米複合材料，由兩種或兩種以上的材料結合而成的，它不僅具備了個別組成材料的性質與特徵，所形成的複合材料相型態介面性質、微粒尺度大小，更是決定了此複合材料的整體性能及特徵性質的重要關鍵。奈米高分子／黏土複材於世界各研究機構掀起研究熱潮，持續至今日此熱潮仍未減退。究其原因為奈米複材具有質輕、高強度、高阻氣性效果，這些特異優點為以往任何材料所未能及。各國大學與研究單位相繼投入其他高分子／黏土奈米複材之研究，如 Polyimide、PET、PP、PS、PMMA、Epoxy、PU....等等。由於高分子基材種類很多，而奈米黏土種類亦很多，其組合之功能特性變化更多，因此短時間內此種新奈米複材之開發與研究仍有相當大之空間。而本文探討以水滑石來取代傳統黏土與聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）做複合材料的備製，針對水滑石與聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）性質做探討。

(1) 水滑石材料（圖三、圖四）

黏土（Clays）與水滑石（Hydrotalcite、Layered double hydroxides，簡稱HT、LDHs）是目前最常見的無機層狀材料，其中又以黏土被廣泛運用於無機／有機高分子奈米複合材料的製備與研究。黏土是屬於天然的陽離子型層狀材料，依其層間所帶電荷數的不同，所以可以細分為 Smectite、Vermiculite、Mica及Brittle Mica。

以Smectite為例，藉由金屬取代位置不同的方式，造成負電荷形成於四面體表層或八面體表層，又可細分成兩種不同結構組成的粒土如Montmorillonite及Saporite。有研究發現利用反應性較強的陽性烷基銨離子（alkylammonium ions）與黏土之矽酸鹽層長廊（galleries）間的陽離子進行離子交換（ionic exchange）取代其間之陽離子。此種具有有機分子插層（intercalation）之黏土，會使本身原為親水性（hydrophilic）之黏土轉變為疏水性（hydrophobic）的有機黏土（organoclay）。當有機黏土再與有機分子進行聚合或?合反應時，此有機化過程將可大為提高黏土在高分子基材內之分散性，而形成插層型（intercalated）或脫層型（intercalated）或脫層型（exfoliated）之黏土／高分子奈米複合材料。目前天然層狀黏土材料為大多數無機奈米層狀材料的選用對象，但因為其生長條件無法控制，故結構和性能受到一定影響。因此在材料應用的需求上，黏土已不敷利用。然而若利用人工合成的無機奈米層狀材料，則可實現無機／有機奈米複合材料的主動結構設計，以達到根據要求控制複合材料結構和性能的目的。

人工合成的水滑石為陰離子型層狀材料，其化學式為： $[MII_{1-x}MIIIX(OH)_2](An^-)_x/n \cdot zH_2O$ ，其中MII與MIIIX為二價及三價金屬離子，An⁻為n價陰離子，其層

狀結構由類似水鎂石結構的奈米量級層板和層間陰離子構成。三價金屬離子取代氫氧層上部分的二價金屬離子使其帶有正電荷，層間則有陰離子與之達到電荷平衡。在一般情況下，層間平面呈現橢圓形，徑向尺寸為20~60nm。不同於傳統黏土有機化過程是利用陽性烷基銨鹽進行插層改質，屬陰離子型層狀材料之水滑石的有機化改質大都是利用陰離子烷基脂肪酸鈉鹽進行改質以獲得較具疏水性的有機水滑石。此外，利用水滑石插層劑所含的胺基官能機與高分子反應而使得無機與有機兩相之間更具有極佳之相容性 (compatibility)，使此種含有水滑石之複合材料能具有更佳的機械性質與熱性質，而更能被廣泛的研究與應用。

水滑石的性質與特性，由於水滑石具有酸性、鹼性和離子交換的性能，目前在工業上，常用作化學催化劑、催化劑載體、離子交換劑與吸附劑等，在醫學上可以用作抗酸藥，在功能高分子材料添加劑方面可以用作紅外線吸收材料、紫外吸收和阻隔材料、結構完整性無機分散相、新型殺菌材料、新型阻燃材料等。且奈米級水滑石具有獨特的“結構記憶效應”，即其在高溫燒結改變其結構後，在含有水氣的條件下又可恢復至原有結構。

水滑石為人工合成的無機材料，因此特其特殊層狀結構及組成，在以下方面有

其可調控性之性質：

層板化學組成的可調控性

奈米水滑石的層板化學組成可根據應用需要進行調整。在一定範圍內改變原料配比，層板化學組成則會發生變化，進而導致層板化學性質、層板電荷密度等相應變化。

層間離子種類及數量的可調控性

根據應用需要，利用主體層板的分子識別能力，採用插層或離子交換的方式進行超分子組裝，可改變其層間因離子的種類及其數量，進而使奈米水滑石的整體性能發生較大幅度的變化。

晶粒尺寸及其分佈的可調控性

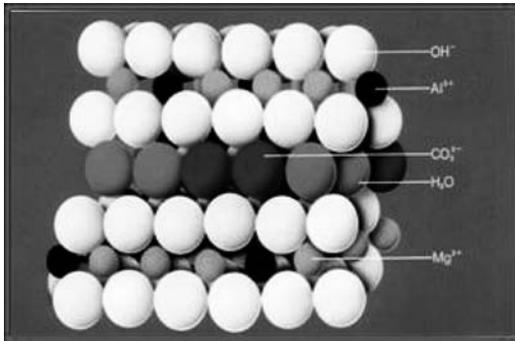
控制奈米水滑石的合成條件，可在一定的範圍內 (20~60nm) 精確地調整晶粒尺寸大小，同時使晶粒尺寸分佈狹窄化，達到均勻分散的目的。



圖三、水滑石礦

資料來源：www.gsj.jp

(2) 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 材料的介紹



圖四、典型水滑石結構圖

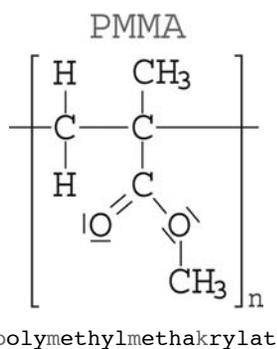
資料來源：www.kisuma.com/newdht4a.htm

聚甲基丙烯酸甲酯（圖五）也就是一般人俗稱的壓克力，壓克力塑膠的應用歷史甚久，遠在1938年即被工業化生產，是目前工業界中五大泛用塑膠之一，它具有高度的透明性、耐藥品性、耐候性..等優點，從一般的防風玻璃到醫療用品...在生活上的使用性可以說是相當普及。這類聚烯烴可經由化學或物理的方法來改善其機械強度、熱性質、黏著性、相容性等..性質。由於PMMA 吸水率較大、表面硬度較低、耐溶劑性差，所以我們希望藉由有機高分子與無機物的混成可以提升其部分性質。

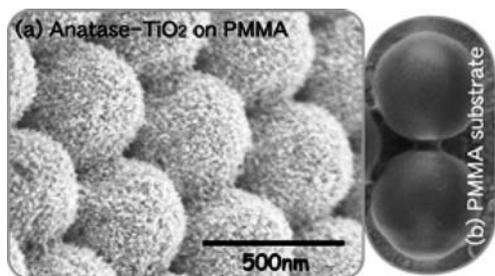
聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）在商業上通常為壓克力聚合物範圍中最重要者，在結構上可視為丙烯酸之衍生物且結構因 α 位有甲基團，故對氧或UV的作用相當安定，而能顯示較佳耐候性。它會溶於氯化溶劑、芳香溶劑、酯類及酮類，對於脂肪族溶劑、醇，及大多數無機酸、無機鹽及鹼則抗性。且聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）

是無臭、無味、無毒的熱塑性材料，可以應用在很多用途例如：電子銘板，一般音響面板、日用家庭器具，及造形特殊難於射出成型加工之裝飾品、汽機車指示燈外殼、機械零件、儀錶外殼、太陽眼鏡片，電子錶面外殼，甚至是目前所急於發展生醫材料上。但是質脆、耐熱性不佳以及吸濕性大等缺點嚴重限制其用途，若能針對PMMA上述的缺點進行改善必能拓展應用層面，提高產品附加價值。

聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的性質與特性，優點有：無色透明性高，透光率大於92%，適合作光學材料。耐候性質佳，長期使用無裂化現象。色調種類豐富，可依所需添加染料染色。質輕且強韌，比一般無機玻璃更耐衝擊。表面平滑性佳，模具面若光滑或經刨光澤表面具光澤。缺點有：耐熱性低，玻璃轉移溫度（ T_g ）約為95~105°C，對於食品容器上的應用則不可在高溫環境下使用。熱分解溫度低，熱分解溫度僅約220°C，分解後之氣體會燃燒，所以使用時有高熱產生的環境下需特別注意。吸濕性影響，會因為吸水而膨脹（0.4%），在精密設計時須特別注意。有機溶劑侵蝕，可溶於酮類、芳香族及酯類等溶劑，故使用時須特別注意週遭環境中溶劑之影響。而藉由利用有機／無機混成奈米複材原理，與水滑石作製備；即可改善其缺點，達到最佳的適性。



圖五：聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）之化學式
資料來源：www.jergym.hiedu.cz



圖六、奈米粒子被覆PMMA粒子
資料來源：nsg.nittetsukou.co.jp

(3) 聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）／水滑石奈米複合材料（圖六）

利用聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）與水滑石奈米材料製備奈米複合材料，此方法不僅可以保留PMMA原本的特性，並且期望藉由水滑石的奈米材料特性，以補強PMMA機械強度差的缺點。然而，無機水滑石具有親水性的表面阻礙了其在PMMA中的分散性，因此可以將其水滑石表面改質成疏水性，再與PMMA製備成奈米複合材料。

將聚甲基丙烯酸甲酯極須改善的缺點

耐熱性與耐燃性利用層狀無機物水滑石來補強PMMA材質，利用水滑石本身耐熱性剛性及高的長厚比來提升PMMA的熱穩定性與機械性質。

聚甲基丙酸甲酯奈米複合材料之發展，早期的研究者集中於研究在MMA聚行為矽酸鹽層的影響而不是最終混合物結構和性質的探討。在1994年Biasci則利用兩種方式來獲得插層型PMMA／黏土混合結構；1996年Lee發表了使用乳化聚合的方式製備PMMA／黏土奈米複合材；1997年Al-Esaimi以蒙脫土來催化PMMA的溶液聚合反應，使用蒙脫土來當催化劑，將使反應活化能（Activation energy）降低。1998年Chen等人選用親水性蒙脫土，用四級胺鹽作為表面改質劑，採用總體聚合法製備PMMA-黏土混合樹脂。2000年M. Okamoto等研究者，採用兩種已改質smectic黏土即SPN和STN。利用原位插層自由基聚合方式製備PMMA／黏土和PS／黏土奈米複合材。2001年Maurizio Avella，選用商業化尺寸大約40nm表面維硬脂酸所改質碳酸鈣奈米粉末為填充劑，藉由原位聚合法的方式製備PMMA／CaCO奈米複合材。

XRD與TEM能夠反映蒙脫土在PMMA基材中分散狀況，而結果顯示蒙脫土均勻分散在PMMA基材中，且蒙脫土層間距加大。且當PMMA-黏土混合樹脂與可塑劑PVC摻混時，可防止可塑劑從裡面基材移

動到複材表面，即有良好阻隔性能，其認為是在複材中的矽酸鹽層分散有阻隔性質。使用XRD、TEM、Reometrics Dynamic Analyser (RDAII) 分析奈米複合材。XRD 分析其插層效果，以PMMA/SPN插層效果比PMMA/STN還好，另外，PMMA/STN中黏土分散較不均勻。在機械性質的分析上這些奈米複合材都有較高的儲存模數。另外，其在熱性質與機械性質方面也都有明顯改善。在熱性質方面，添加有機黏土後的PMMA之耐熱性質有顯著的提升。

經由以上各篇文獻的實驗結果顯示，藉由添加無機黏土或水滑石之無機層狀材料所製備之PMMA/黏土奈米複合材料，其熱穩定性、玻璃轉移溫度、儲存模數等物理性質都因黏土無機層狀材料的加入而明顯的獲得提昇，證明無機層狀材料本身的高剛性與耐熱性對於PMMA/黏土奈米複合材料有著極優良的補強效果。壓克力材料在添加微量的奈米碳管後確實會改善壓克力的磨耗性能，但受壓克力融點較低的影響，在使用此負荷材料的場合應盡量避免連續的磨耗以及溫度較高的場合。利用此複合材料性質與優點用於塑膠印刷，不管是精美度與耐磨性來說，將可大幅提升塑膠被印材料的印刷品質；未來PMMA/水滑石奈米複合材料在印刷的發展與應用是指日可待的。

五、結論

奈米複合材料在印刷材料方面有著良好的性能和廣泛的用途，可以使塑膠印刷品能夠有高解析度的印刷品質、良好的耐磨性與防水性，提供最佳的印刷適性給予印刷材料。影響的不僅僅是被印材料，加上印墨顏料成份的奈米化，印刷最主要的兩大類材料品質都有提升的空間；此外，印墨的厚度也可降低，節省印墨顏料的成本。但是有關奈米材料的破碎、團聚、分散技術等的研製開發還不太成熟，有待於進一步完善。而應用奈米複合材料的製備技術也極待開發，但可以預見的是，若可以降低奈米材料生產成本，隨著奈米技術所帶來的許多特殊性質及功能，奈米技術將可在印刷產業上發揮更大的作用，給印刷和相關行業帶來無限的產業發展與技術提升。

參考資料

1. 沈賢 (2004)：淺談奈米複合材料的發展與應用。強化塑膠，100/101：2-8。
2. 許明發、郭文雄 (1998)：複合材料。高立圖書，3~15。
3. 蔡翰儀 (2000)："聚甲基丙烯酸甲酯奈米複合材料之合成與性質研究"。私立中原大學碩士論文，4~8,42。
4. 欒文樓、李明路：(1998)，膨潤土的開發應用，3-15。

5. 吳仁傑（1997）：納米複合材料聚合技術。工業材料，125（5）：115-119。
 6. 蔡宗燕（1998）：奈米級無機材料的發展與應用。化工資訊，1998（2）：28-42。
 7. 洪長春（2001）：塑膠被印材質之平版印刷技術探討。印刷科技，18（3）：30-36。
 8. 黃昌宏、洪時凱：（2005）奈米技術在紙張上的概況及適性分析研究--以銅版紙為例。中華印刷科技年報，民94.03：169-190。
 9. 蔡宗燕（2002）：奈米級複合材料之開發與應用之市場分析。化工科技與商情，36：15-19。
 10. 齊成（2003）：納米科技在印刷領域上的重要作用。印藝學會月刊，234期。
 11. 徐敬添等（2002）：顏料奈米化、分散與應用。化工資訊月刊，16:2：16-21。
 12. 張世錫（2004）：奈米科技在印刷的發展概況。台灣包裝工業雜誌，110：116-122。
 13. 林修齊（2002）：碳酸鈣／滑石粉複合改質的PP及其應用。高分子工業，99：45-50。
 14. 林信賢（2001）：聚甲基丙烯酸甲酯與蒙脫土奈米複合材料製備及物性分析。中興大學化學工程研究所碩士論文，26~32,47~52,60~61。
 15. 張岱融（2001）：聚甲基丙烯酸甲酯／水滑石奈米複合材料之合成與物性。成功大學化學工程研究所碩士論文，7~12,18~20。
 16. 薛懷斌（2003）：以反應型水滑石層狀材料製備水滑石／高分子奈米複合材料與其性質之研究。成功大學化學工程研究所博士論文，5~22 ,150。
 17. Jiaxiang Ren, Adriana S. Silva, Ramanan Krishnamoorti（2000）："Linear Viscoelasticity of Disordered Polystyrene-Polyisoprene Block Copolymer Based Layered-Silicate Nanocomposites", *Macromolecules*, vol.33, p.3739-3746.
 18. Alexandre, M., and Dubois, P.（2000）：Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.*, 28:1-63.
 19. J. P. Harmon, S. Fee, J. C. M. Li,（1998）："Anisotropic methanol transport in PMMA after mechanical deformation", *Polymer*, 29:1221.
- 陳忠輝／世新大學圖文傳播暨數位出版學系，副教授
- 楊凱喬／台灣師範大學圖文傳播學系研究生