

東海大學化學工程與材料工程學系

碩士論文

指導教授：何志松 博士

奈米二氧化矽改質環氧樹脂之研究

Study of nanosilica modified epoxy resins

研究生：林志謙 撰

中華民國 一百零五 年 九 月

## 誌謝

在碩班的兩年時間，終於能順利畢業，感謝這一路上給予協助的不論是同學以及教授，給予許多相當寶貴的建議與指導，讓我在這學習過程中受益良多，充實的完成學業。

研究過程中，感謝我的指導教授能在我實驗中遇到難關給予適時的指導，讓我思考下一步如何進行下去，以及可能會遇到的問題。再來感謝實驗室的同學以及學弟妹，大家能互相給予幫助，雖然彼此在實驗室相處的時間不多，但相處融洽，並能在我受到挫折能聆聽並給予意見。最後感謝我的家人，讓我能  
在學習過程中無後顧之憂，才得以完成學業。

## 摘要

本研究將環氧樹脂、硬化劑、催化劑、環氧樹脂型奈米二氧化矽以不同比例混合，透過加熱方式來硬化環氧樹脂，並使用 DSC、DMA、TMA 以及 TGA 來分析吸/放熱峰值、反應熱、玻璃轉化溫度、熱膨脹係數以及起始裂解溫度來得到最佳的環氧樹脂配方。

由 DSC 結果分析發現，催化劑的量增加會使放熱峰值往低溫方向移動，反應熱會增加。發現在相同添加量時，MI 相較於其他催化劑 MON 和 BDMA 有著較佳的效果，加入不同添加量之環氧樹脂型奈米二氧化矽後，則不影響其放熱峰值之溫度及反應熱大小。

由 DMA 結果分析發現，在催化劑 MI 添加量相同時，環氧樹脂 NPEL-128 較 Epikote-828 有較高的玻璃轉移溫度。1.0-MI-2.5-Si 之環氧樹脂 NPEL-128 在添加環氧樹脂型奈米二氧化矽 2.5 phr 時，有最大玻璃轉移溫度 173 °C。

由 TMA 結果分析發現，1.0-MI-5.0-Si 之環氧樹脂 NPEL-128 在添加環氧樹脂型奈米二氧化矽 5.0 phr 時，有最低的熱膨脹係數 52.4  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  以及較高的玻璃轉移溫度 153 °C。

由 TGA 結果分析發現，1.0-MI-5.0-Si 之環氧樹脂 NPEL-128 在添加環氧樹脂型奈米二氧化矽 5.0 phr 時，有最大初始裂解溫度 302 °C。而 1.0-MI-2.5-Si 之環氧樹脂 NPEL-128 在添加環氧樹脂型奈米

二氧化矽 2.5 phr 時，有最高的最大裂解溫度 413 °C。

最佳配方為 1.0-MI-5.0-Si，其環氧樹脂 NPEL-128 含量為 10 g、硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 MI 1.0 phr、環氧樹脂型奈米二氧化矽 5.0 phr。

關鍵詞：環氧樹脂、催化劑、奈米二氧化矽

## Abstract

In this study, epoxy resin composites containing curing agent, accelerator, and nanosilica (nano-SiO<sub>2</sub>) are prepared at different ratios, and then cured by heating. The peak temperature and reaction heat ( $\Delta H$ ) are evaluated via differential scanning calorimeter (DSC). The storage modulus, loss modulus, and glass transition temperature are evaluated via dynamic mechanical analysis (DMA). The thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ) and glass transition temperature (T<sub>g</sub>) are evaluated via thermal mechanical analysis (TMA). The initial degradation temperature and temperature of maximum rate of degradation are evaluated via thermal gravimetric analyzer (TGA).

The DSC results show that the peak temperatures of the epoxy resins decrease with the increasing accelerator percentages. The reaction heats of the epoxy resins increase with the increasing accelerator percentages. MI results in better properties than those of BDMA and MON accelerators at same doping amounts. The peak temperatures and reaction heats are not affected with doping amounts of nanosilica.

The DMA results show that epoxy resins NPEL-128 result in higher glass transition temperatures than those of Epikote-828 at the same doping amount of accelerator. 1.0-MI-2.5-Si results in the highest glass transition temperature of 173 °C for epoxy resin NPEL-128 doped nanosilica of 2.5 phr.

The TMA results show that 1.0-MI-5.0-Si results in the lowest thermal expansion coefficient of 52.4  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  and the highest glass transition temperature of 153 °C for epoxy resin NPEL-128 doped nanosilica of 5.0 phr.

The TGA results show that 1.0-MI-5.0-Si results in the highest initial degradation temperature of 302 °C for epoxy resin NPEL-128 doped nanosilica of 5.0 phr. 1.0-MI-2.5-Si results in the highest

maximum rate of degradation temperature of 413 °C for epoxy resin NPEL-128 doped nanosilica of 2.5 phr.

The optimum parameter of epoxy resin formulation is 1.0-MI-5.0-Si. The amounts of epoxy resin NPEL-128, curing agent DICY, accelerator MI, and nanosilica are 10 g, 7.5 phr, 1.0 phr, and 5.0 phr, respectively.

Keywords: epoxy, accelerator, nanosilica

# 目錄

摘要 .....	I
Abstract .....	IV
目錄 .....	VI
表目錄 .....	IX
圖目錄 .....	XI
第一章 緒論.....	1
1-1 前言 .....	1
1-2 研究目的與動機.....	3
第二章 文獻回顧 .....	5
2-1 環氧樹脂簡介 .....	5
2-1-1 環氧樹脂之定義.....	5
2-1-2 環氧樹脂之特性.....	8
2-2 環氧樹脂的應用 .....	10
2-3 環氧樹脂硬化介紹 .....	11
2-3-1 環氧樹脂硬化.....	11
2-3-2 硬化劑.....	12
2-3-3 環氧樹脂與硬化劑化學比例計算法 .....	13
2-4 催化劑 .....	14

2-5 複合材料 .....	16
2-5-1 有機材料.....	17
2-5-2 無機材料.....	17
2-6 二氧化矽 .....	19
第三章 實驗藥品、設備及方法 .....	20
3-1 實驗材料 .....	20
3-2 實驗設備 .....	23
3-3 實驗方法 .....	24
3-3-1 樣品配方表.....	24
3-3-2 雙氰胺(DICY)粒徑處理 .....	30
3-3-3 真空加熱攪拌.....	30
3-3-4 加熱硬化.....	30
3-4 分析方法 .....	31
3-4-1 DSC 分析 .....	31
3-4-2 DMA 分析 .....	32
3-4-3 TMA 分析 .....	33
3-4-4 TGA 分析.....	34
第四章 結果與討論 .....	35
4-1 未添加奈米二氧化矽之環氧樹脂 .....	35



4-1-1 環氧樹脂 NPEL-128 添加不同催化劑之 DSC 分析 ...	35
4-1-2 環氧樹脂 Epikote-828 添加催化劑 MI 之 DSC 分析	43
4-1-3 環氧樹脂 NPEL-128 改變催化劑 MI 添加量之 DMA 分析.....	47
4-1-4 環氧樹脂 Epikote-828 改變催化劑 MI 添加量之 DMA 分析.....	51
4-2 添加環氧樹脂型奈米二氧化矽之環氧樹脂.....	56
4-2-1 添加環氧樹脂型奈米二氧化矽之 DSC 分析.....	56
4-2-2 添加環氧樹脂型奈米二氧化矽之 DMA 分析 .....	61
4-2-3 添加環氧樹脂型奈米二氧化矽之 TMA 分析 .....	66
4-2-4 添加環氧樹脂型奈米二氧化矽之 TGA 分析 .....	71
第五章 結論.....	76
第六章 參考文獻 .....	77

## 表目錄

表 2-1	熱固性樹脂之硬化收縮率 .....	8
表 3-1	NPEL-128 環氧樹脂添加不同催化劑及添加量之樣品組成比例 .....	24
表 3-2	Epikote-828 環氧樹脂添加不同 MI 添加量之樣品組成比例 .....	26
表 3-3	NPEL-128 環氧樹脂添加不同環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量之樣品組成比例 .....	28
表 4-1	樣品 0.5-MI 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	36
表 4-2	樣品 1.0-MI 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	36
表 4-3	樣品 1.5-MI 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	36
表 4-4	樣品 2.0-MI 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	36
表 4-5	樣品 0.5-MON 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	38
表 4-6	樣品 1.0-MON 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	38
表 4-7	樣品 1.5-MON 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	38
表 4-8	樣品 2.0-MON 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	38
表 4-9	樣品 0.5-BDMA 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	40
表 4-10	樣品 1.0-BDMA 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	40
表 4-11	樣品 1.5-BDMA 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	40

表 4-12 樣品 2.0-BDMA 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	40
表 4-13 樣品 0.5-MI-828 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	44
表 4-14 樣品 1.0-MI-828 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	44
表 4-15 樣品 1.5-MI-828 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	44
表 4-16 樣品 2.0-MI-828 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	44
表 4-17 樣品 0.5-MI / 1.0-MI / 1.5-MI / 2.0MI 之 DMA 數據表.....	50
表 4-18 樣品 0.5-MI-828 / 1.0-MI-828 / 1.5-MI-828 / 2.0-MI-828 DMA 數據表 .....	54
表 4-19 樣品 1.0-MI-0-Si 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	57
表 4-20 樣品 1.0-MI-2.5-Si 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	57
表 4-21 樣品 1.0-MI-5.0-Si 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	57
表 4-22 樣品 1.0-MI-7.5-Si 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	57
表 4-23 樣品 1.0-MI-10-Si 之 peak temperature 以及 $\Delta H$ .....	58
表 4-24 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si / 1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 DMA 數據表 .....	64
表 4-25 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si / 1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 TMA 數據表.....	67
表 4-26 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si / 1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 TGA 數據表 .....	72

## 圖目錄

圖 2-1	二氧化矽的結構 .....	19
圖 3-1	硬化劑(DICY)的結構.....	20
圖 3-2	催化劑 MI 的結構 .....	20
圖 3-3	催化劑 Monuron 的結構 .....	21
圖 3-4	催化劑 BDMA 的結構 .....	21
圖 3-5	n-heptane 的結構.....	22
圖 3-5	NPEL-128 之實驗流程圖 .....	25
圖 3-6	Epikote-828 之實驗流程圖 .....	27
圖 3-7	NPEL-128 添加環氧樹脂型奈米二氧化矽之實驗流程圖 ..	29
圖 3-6	熱示差掃描卡計(DSC) .....	31
圖 3-7	動態機械分析儀(DMA) .....	32
圖 3-8	熱機械分析儀(TMA).....	33
圖 3-9	熱重分析儀(TGA) .....	34
圖 4-1	樣品 0.5-MI / 1.0-MI / 1.5-MI / 2.0-MI 之 DSC 分析圖 .....	35
圖 4-2	樣品 0.5-MON / 1.0-MON / 1.5-MON / 2.0-MON 之 DSC 分析 圖 .....	37
圖 4-3	樣品 0.5-BDMA / 1.0-BDMA / 1.5-BDMA / 2.0-BDMA 之 DSC 分析圖.....	39

圖 4-4	催化劑添加量對 NPEL-128 peak temperature 之影響 .....	42
圖 4-5	催化劑添加量對 NPEL-128 $\Delta H$ 之影響 .....	42
圖 4-6	樣品 0.5-MI-828 / 1.0-MI-828 / 1.5-MI-828 / 2.0-MI-828 之 DSC 分析圖 .....	43
圖 4-7	MI 添加量對 peak temperature 之影響 .....	45
圖 4-8	MI 添加量對 $\Delta H$ 之影響 .....	46
圖 4-9	樣品 0.5-MI / 1.0-MI / 1.5-MI / 2.0MI 之 DMA 儲存模數圖 .....	47
圖 4-10	樣品 0.5-MI / 1.0-MI / 1.5-MI / 2.0MI 之 DMA 損失模數圖 .....	48
圖 4-11	樣品 0.5-MI / 1.0-MI / 1.5-MI / 2.0MI 之 DMA $\tan \delta$ 圖 .....	49
圖 4-12	樣品 0.5-MI-828 / 1.0-MI -828/ 1.5-MI-828 / 2.0-MI-828 之 DMA 儲存模數圖 .....	51
圖 4-13	樣品 0.5-MI-828 / 1.0-MI -828 / 1.5-MI-828 / 2.0-MI-828 之 DMA 損失模數圖 .....	52
圖 4-14	樣品 0.5-MI-828 / 1.0-MI -828/ 1.5-MI-828 / 2.0-MI-828 之 DMA $\tan \delta$ 圖 .....	53
圖 4-15	MI 添加量對 Tg 之影響 .....	55
圖 4-16	樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si / 1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 DSC 分析圖 .....	56

圖 4-17 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128 peak temperature 之影響 .....	59
圖 4-18 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128 $\Delta H$ 之影響 ... .....	60
圖 4-19 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si / 1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 DMA 儲存模數圖 .....	61
圖 4-20 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si / 1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 DMA 損失模數圖 .....	62
圖 4-21 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si / 1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 DMA $\tan\delta$ 圖 .....	63
圖 4-22 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128 Tg (DMA 分 析圖)之影響 .....	65
圖 4-23 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si / 1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 TMA 分析圖 .....	66
圖 4-24 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128 熱膨脹係數 之影響 .....	68
圖 4-25 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128 Tg (TMA 分 析圖)之影響 .....	69
圖 4-26 NPEL-128 由三種量測方法獲得之玻璃轉移溫度比較圖...	70

圖 4-27 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si / 1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 TGA 分析圖 .....	71
圖 4-28 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si / 1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 TGA 微分分析圖 .....	72
圖 4-29 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128 初始裂解溫 度之影響 .....	73
圖 4-30 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128 最大裂解溫 度之影響 .....	74
圖 4-31 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128 600°C 殘餘量 之影響 .....	75

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

近年來，有各種型態的樹脂經強化、改質之後，而以複合材料的產品問世，取代了許多傳統的材料。所謂複合材料就是當兩種不同材料各自都有其優點時，將兩者混合成一種兼具兩項優點的新材料，這就是複合材料的基本觀念<sup>[1]</sup>。

複合材料通常由補強材料(reinforcement)與基材(matrix)組成：補強材料通常擁有高強度與高勁度，負責承受整體複合材料之外加負載；基材則負責傳遞負載並將補強材料黏著固定。

常用的高分子基材依化學特性可分為熱塑性塑膠(thermoplastic)及熱固性塑膠(thermoset)兩大類。

熱塑性塑膠在常溫下為固體的高分子塑膠，但加熱加壓後軟化或溶解，並能流動成形，冷卻時會回到原來的固體狀態，而此種作用可重複發生。內部高分子鏈為線性，而加熱過程中，會產生相互移動而使材料軟化。常見塑膠如 PP、PC、ABS 等。

熱固性塑膠由分子鏈交鏈形成三度空間固體結構塑膠，經加熱加壓後並不會軟化或溶解，在製造上是採用未形成高分子塑膠的液態樹脂，於流動成形後，以催化劑或觸媒使樹脂反映形成交鏈分子



鏈的高分子固體。常見的有環氧樹脂、不飽和聚酯樹脂、酚樹脂等。其中環氧樹脂具有許多優良特性，其耐溶劑性佳、及加工容易、價格便宜且多樣化，已成為目前工業上運用最為廣泛的高分子材料之一。

補強材料的種類很多，如顆粒、纖維等，最常用的為纖維補強材料，如碳纖維、玻璃纖維、硼纖維與克維拉纖維(Kevlar)。常用的顆粒，如玻璃珠、中空玻璃球、奈米二氧化矽等。當二氧化矽粉末粒徑大於 5~10 nm 及小於 100 nm 時，粉末顆粒具有高表面能，不但可輕易藉由微小力結合成群體，並且，也容易再重新被打散分開。此外，二氧化矽材料本身也具有很高之比表面積、低熱膨脹係數<sup>[2-3]</sup>、耐火性、化學安定性、反應性佳與低折射率等之特性。

## 1-2 研究目的與動機

眾所皆知，環氧樹脂具備許多優良性質，然而其唯一之缺點為易脆、韌性不夠，在某些應用上有其侷限性。

傳統上之纖維/樹脂複合材料在機械性質及熱性質上有很大的增益。對於僅只有纖維補強於樹脂基材中還不足以達到更多性質上之提升，但由於奈米科技的影響，對於樹脂基材的補強材均以達奈米尺寸，且物理性質及化學性質都有明顯之益，而補強材一般均以無機材質添入至有機材樹脂中，補強材如：奈米碳管(carbon nanotube)、奈米纖維(nano fiber)及顆粒(particulate)等等近年來常見之補強材，也就是所謂之有機/無機複合材料，其諸多性質均有增益效果，此類型材料已成為學術界、工業界重點研究發展的方向。因此，一般而言藉由分散技術將無機材以奈米尺寸方式分散於基材中，製成兩者特性稱之奈米級複合材料。奈米複合材料即指具有兩種以上物質所組成，且其中一物質的一維尺寸大小在 100 nm 以下。

矽元素是地表含量僅次於氧的元素，加上其高度穩定性，非常適合作複合材料的無機填充材質，故近年來對於環氧樹脂的無機改質研究多以導入含矽無機材料為主，由這些文獻中可知因為矽氧鍵具有高鍵結能，Si—O 鍵能為 455 KJ/mol，比起 C—C 鍵的 346 KJ/mol 及 C—O 鍵的 258 KJ/mol 都強，在無機矽微粒表面氫氧基

脫水縮合的共價鍵結作用下，添加含矽無機材料之後，可明顯增加有機環氧樹脂的熱、機械穩定性。最常見矽的來源有矽氧烷化合物、矽酸鹽、奈米級二氧化矽等。

眾所皆知，環氧樹脂具備許多優良性質，然而其唯一之缺點為易脆、韌性不夠，在某些應用上有其侷限性。在環氧樹脂中添加低成本的二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )可以提高力學性質、熱性質及耐磨性，其中力學性能包括拉伸模數、抗彎強度、斷裂韌性，熱性質包括了玻璃轉移點溫度、熱裂解溫度，而耐磨性則為摩擦耗損值。本研究透過添加二氧化矽，來提昇環氧樹脂的性能，期待更能符合在高性能上的應用。

## 第二章 文獻回顧

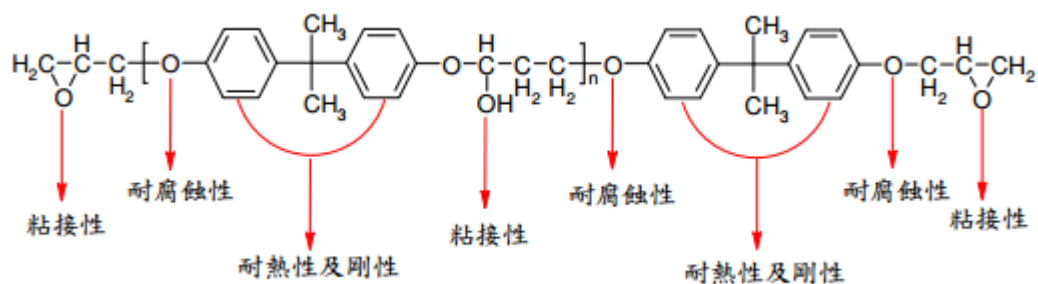
### 2-1 環氧樹脂簡介

#### 2-1-1 環氧樹脂之定義

早在 1891 年，德國的 Lindmann<sup>[4-5]</sup> 用對苯二酚與環氧氯丙烷反應，縮聚成樹脂並用酸酐使之固化。1909 年俄國化學家 Prileschajewz 發現用過氯化苯甲醚和烯烴反應可生成環氧化合物。這兩個重大的發現揭開了環氧樹脂的序幕至今仍是環氧樹脂合成的主要方法途徑。

環氧樹脂主要由兩個碳原子與一個氧原子形成的三角環，即環氧基(oxirane)，此種三角環化合物因為環的變形，氧原子的鹽基性，碳與氧間極性等關係，成為極易反應的物質，並可藉陰離子或陽離子性觸媒而進行開環聚合<sup>[6-9]</sup>。環氧樹脂是一個分子中含有兩個以上反應性環氧基，在適當的硬化劑存在下，可形成三次元交聯網狀結構的化合物故為熱固性樹脂(thermal-setting resin)。

典型的環氧樹脂 DGEBA<sup>[10]</sup>結構如下：



常以脂肪族、脂環族或芳香族鏈段為主鏈的高分子預聚合物<sup>[11-12]</sup>，

說明如下：

1. 分子末端的環氧機具有高反應性，經由硬化劑與改質劑的調整，所得的硬化物有廣泛應用的物性。
2. 硬化反應為加成反應或開環聚合，與其他硬化樹脂相比，硬化收縮小。
3. 雙酚主鏈的對稱性高，具剛質結構，故強韌性，高溫特性優。
4. 主成分為芳香環或醚結合，故耐藥品性優。
5. 主鏈上的醚結合，可適度自由旋轉，故可撓性佳。
6. 親水性的二級 OH 基與疏水性的碳化氫基成規則分布，故接著性大。

環氧樹脂可在常溫或是加熱的環境下搭配不同類型的硬化劑進行硬化反應。近年來雙氰胺(dicyandiamide)硬化劑有逐漸被廣泛應用的趨勢。主要是雙氰胺在室溫下能安定存放 6 個月以上

並在 145~165 °C 能急速硬化。因此近年來工業上雙氰胺的使用量也越來越高。

環氧基是環氧樹脂的特性基團，其含量多寡是這類型樹脂最重要的指標，因此有三種不同的算法來表示環氧基的含量。

1. 環氧當量:環氧樹脂分子量除以環氧基數量，或含有 1 mol 環氧基的環氧樹脂質量(g)。環氧當量這個物理量常被美國、歐洲各國、日本等國家採用，本研究採用此定義來表示環氧基含量。

$$\text{環氧當量} = \frac{\text{環氧樹脂分子量}}{\text{環氧基數量}}$$

2. 環氧值:每 100 g 環氧樹脂中所含有環氧基的莫耳數(mole)。這種表示法較有利於硬化劑用量的計算和用量的表示。中國大陸採用環氧值這個物理量。
3. 環氧質量分數:每 100 g 樹脂中含有的環氧基質量(g)。這一物理量是俄羅斯、東歐各國慣用的。

## 2-1-2 環氧樹脂之特性

環氧樹脂由於其結構的因素，使得本身就擁有許多特性<sup>[13]</sup>。

1. 黏著性強：環氧樹脂的結構中具有羥基、醚鍵以及活性極大的環氧基，他們可使環氧樹脂的分子和相鄰界面產生化學鍵，尤其環氧基又能在硬化劑作用下產生交聯聚合反應生成三向網狀結構的大分子，所以使得分子本身有一定的內聚力。
2. 收縮率低：環氧樹脂的硬化主要是依靠環氧基的開環加成聚合反應，因此在硬化過程中並不會產生低分子量產物，且因分子間氫鍵的作用，使得分子間的排列更加緊密，因此環氧樹脂的硬化收縮率是所有熱固性樹脂種類最低的，如表 1 所示。

表 2-1 熱固性樹脂之硬化收縮率

樹脂名稱	硬化收縮率%
酚醛樹脂	8~10 %
有機矽樹脂	4~8 %
聚酯樹脂	4~6 %
環氧樹脂	1~2 %

3. 穩定性好：硬化後的環氧樹脂主鏈是醚鍵和苯環三向交聯，因此既耐酸又耐鹼及多種物質，性能優於酚醛樹脂和聚酯樹脂。
4. 良好的電絕緣性：硬化後的環氧樹脂吸水率低，不再具有活性基團和游離的離子，因此具有優異的電絕緣性。
5. 機械強度好：硬化後的環氧樹脂具有很強的內聚力，使得分子結構排列的非常緊密，因此其機械強度相對高於酚醛樹脂和聚酯樹脂。



## 2-2 環氧樹脂的應用

環氧樹脂為熱固性樹脂，當與硬化劑以一定比例適當混合經交聯硬化後則形成三度空間之網狀結構，因而有特殊的物性、化性及機械性、耐熱性、絕緣性且具接著、防蝕、成形等機能，因此環氧樹脂材料不只在既有的科技領域<sup>[14]</sup>，如：塗裝、接著、絕緣、土木建築材料等，也在先端科技領域，如：電子、航太空用的封裝及複合材料等，展開其廣泛的用途，按其應用方式來分，可大致歸類為塗料材料、增強材料、塗鑄料、模塑料、黏著劑等。

## 2-3 環氧樹脂硬化介紹

### 2-3-1 環氧樹脂硬化

環氧樹脂的硬化過程<sup>[15-16]</sup>可大致分為幾個階段。初期進行的為環氧樹脂與硬化劑官能基的線性(linear)聚合反應。隨著高分子的逐漸聚合，也開始有接枝型(branched)聚合的分子產生。當所有的高分子接枝會形成無法流動、溶解的膠體物質。此時還是會有部分可溶的小分子(sol fraction)，要藉由持續的硬化反應使材料內部的 sol fraction 消失，讓分子最終連接成巨大分子量可視為無限大的立體網狀結構，此時樹脂再也無法改變形狀。

為了使環氧樹脂有堅固的熱固性網狀結構必須加入硬化劑(curing agents)幫助環氧樹脂硬化完全一般對硬化劑的要求：

1. 可使用時間(pot life)長。
2. 硬化時發熱小。
3. 硬化時收縮小。
4. 不揮發、不昇華。
5. 具有相當的耐濕性。
6. 無毒性或毒性小。
7. 不腐蝕鋼或其他金屬。
8. 物理、電學性質良好。

## 2-3-2 硬化劑

環氧樹脂本身在常溫或一般加熱條件下不會硬化，因此不具有良好的機械強度、電氣絕緣、耐化學腐蝕等性質，無法直接使用。必須加入硬化劑，在一定條件下進行硬化反應，產生立體網狀結構的產物，才會產生各種優異的性能。

所使用的硬化劑有很多種類，硬化後樹脂成品的性質、樹脂與硬化劑的混合物可用的硬化溫度、硬化時間、加工條件等依硬化劑的種類而有所不同，所以硬化劑的選擇非常重要。環氧樹脂的硬化劑依反應機構、硬化溫度而分類如下：

### 1. 依反應機構分類

- (1) 觸媒作用者：如三級胺類、三氟化硼-胺複合物。
- (2) 與環氧樹脂官能基反應者：如胺類、酸酐、氰酸酯等。

### 2. 依硬化反應溫度分類

- (1) 常溫硬化：如聚醯胺樹脂、diethylene triamine 等。
- (2) 中溫硬化：如diethyl amino propyl amine 等。
- (3) 高溫硬化：如雙氰胺(dicyandiamide, DICY)、氰酸酯(cyanate ester)、無水苯二甲酸等。

### 2-3-3 環氧樹脂與硬化劑化學比例計算法

胺類的配合比(part per hundred of resin, phr)是環氧樹脂 100 單位完全硬化時所需硬化劑之單位數。

$$\frac{\text{Epoxy 的環氧當量(EEW)}}{\text{胺類的氫當量(AHEW)}} = \frac{100}{X} \rightarrow X = \frac{(\text{AHEW})}{(\text{EEW})} \times 100 \quad (X \text{ 為胺的 phr})$$

此以環氧樹脂 NPEL-128 及硬化劑雙氰胺(DICY)為例：

DICY 氫當量(amine hydrogen equivalent weight, AHEW)

$$= \frac{\text{雙氰胺分子量}}{\text{活性氫原子數}} = \frac{84.08}{4} = 21.02$$

Epoxy NPEL-128 環氧當量(epoxide equivalent weight, EEW)

$$= \frac{\text{環氧樹脂分子量}}{\text{環氧基數量}} = \frac{374}{2} = 187$$

$$X = \frac{21.02}{187 \times 2} \times 100 = 11.21 \text{ phr}$$

理論上，即 100g 的 NPEL-128 環氧樹脂需要 11.24g 的雙氰胺才能反應完全。

## 2-4 催化劑

催化劑為一種可以提高反應速率的物質。可縮短其反應時間或降低反應溫度，減少添加劑用量及提高物理機械性質等特性。催化劑主要有專一性、與硬化劑有良好的匹配性、添加量少但促進效率高、不影響其工藝和物理力學的性能、具無毒或低毒，達到環保的概念。

### (一)咪唑類催化劑

咪唑類促進劑分子結構中含有二級胺基和三級胺基，所以它具備與脂肪胺、芳香胺、酸酐及叔胺等固化劑完全不同的特點，既能利用二級胺基上的活潑氫參與對環氧基的加成反應，又能利用三級氮原子作為陰離子聚合型促進環氧樹脂。在使用上具有以下優點：

1. 用量較少
2. 室溫下有較長的使用期
3. 產物機械強度高、耐熱性能好

常見的有：2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑。

### (二)胺類催化劑

在環氧樹脂中胺類催化劑已被廣泛使用。大部分的胺類催化劑都需經過改質，改質後之多胺類催化劑，會改變原來特性，如：硬化時間延長或縮短、環氧樹脂與硬化劑之間之相容性，以及改善環氧樹脂固化後的熱、機械和電氣等性質。利用胺類催化劑硬化之環氧

樹脂由於羥基多，相較於脂肪胺的加成物，使用期較長、硬化較慢和熱變形溫度高等優勢，但由於易吸水，保存不易須小心存放。

### (三)有機脲類催化劑

Monuron 與雙氰胺協同作用反應生成了 1-氰基-3-(對氯苯氨基甲酰基)脲和二甲基胺。Monuron 分解為二甲基胺和異氰酸酯，二甲基胺在進一步反應生成三級胺，促進環氧樹脂行開環聚合。

## 2-5 複合材料

環氧樹脂具有許多優良特性，其耐溶劑性佳及加工容易、價格便宜且多樣化，已成為目前工業上運用最為廣泛的高分子材料之一，然而其唯一之缺點為易脆、韌性不夠，在某些應用上有其侷限性。因此近十幾年來，許多學者則嘗試將無機高分子填入有機分子中，以增加其強韌性，而此舉不但也改變了原本有機材料的特性，並且更在物理及化學特性方面產生了更多的變化，如玻璃轉轉移點(glass transition temperature, Tg)的改變、官能基的相互吸引與鍵結等皆影響了單一材料原來的特徵。

複合材料之性質主要受到三個因素的影響<sup>[20-22]</sup>：無機物的顆粒尺寸、無機物在有機基材中的分佈情形、無機物與有機基材間之界面作用力大小。

奈米級複合材料的定義普遍認為當材料分散粒徑大小在奈米尺寸(1-100 nm)的範圍。大部分人認為奈米有機/無機複合材料不但可以結合有機材料與無機材料的優點，且因為無機相的奈米化，會使無機相以少量分散而得到前所未見的特性。可因此而創造了許多運用的範疇。而奈米複合材料的預期可提升之性質有：

1. 熱穩定性的增加。
2. 機械性質的增加。

3. 尺寸的穩定性增加。
4. 阻燃性增加。
5. 光學性質之應用。
6. 難阻性的增加。

### 2-5-1 有機材料

以碳(C)、氫(H)、氧(O)元素為主要元素鍵結而成的化合物科學家稱為有機材料，俗稱塑膠。在樹脂中，又分為熱塑性樹脂以及熱固性樹脂，熱塑性樹脂中有聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等。熱固性樹脂有酚醛樹脂、脲醛樹脂、環氧樹脂和不飽和聚胺脂等。

### 2-5-2 無機材料

凡是有機材料以外材料泛稱為無機材料，無機材料大致上可分為金屬材料、半導體材料、陶瓷材料。

1. 金屬材料(metal)：金屬材料的特性包括導電性佳、有金屬光澤、延展性高，在高科技產品中常用來製作金屬導線。
2. 半導體材料(semiconductor)：元素週期表中少部分的元素為半導體元素，由半導體元素堆積形成的物質即為半導體材料，例如：矽(Si)、砷化鎵(GaAs)等。半導體材料特性包括導電性中等、沒有金



屬光澤、延展性差、容易碎裂，在高科技產品中大多用來製作積體  
電路(IC)元件或發光元件。

3. 陶瓷材料(ceramic)：陶瓷泛指金屬或非金屬的氧化物、碳化物  
或氮化物，例如：氧化鉀( $K_2O$ )、氧化鈉( $Na_2O$ )、二氧化矽( $SiO_2$ )，  
陶瓷材料的特性包括導電性差、沒有金屬光澤、延展性差容易碎裂，  
在高科技產品中大多用來製作電阻、電容等元件，此外，陶瓷材料  
另一個特性是導熱性佳，因此用來包裝積體電路。

## 2-6 二氧化矽

$\text{SiO}_2$  晶體有多種晶型，其基本結構單元是四面體，每個 Si 原子採取  $\text{sp}^3$  混成，以 4 個共價鍵與 4 個氧原子結合形成  $\text{SiO}_4$  四面體，而許多四面體又以端點的氧原子相連而成一立體結，即每個氧原子為兩個四面體所共用。具有硬度大、耐高溫、耐震、電絕緣的性能。

奈米二氧化矽為無定型白色粉末，是一種無毒、無味、無污染的無機非金屬材料。呈絮狀和網狀的準顆粒結構，基本粒子為球形狀。單個的奈米二氧化矽粒子因表面作用力強，彼此接觸團聚，形成二次結構，這種聚集結構可能形成硬質團聚或軟質團聚結構，軟質團聚可以在剪切力作用下，再次被分散成一次結構，但硬質團聚則是不可逆的，只能使奈米二氧化矽的粒子越來越大，而無法將其再次分散開來。

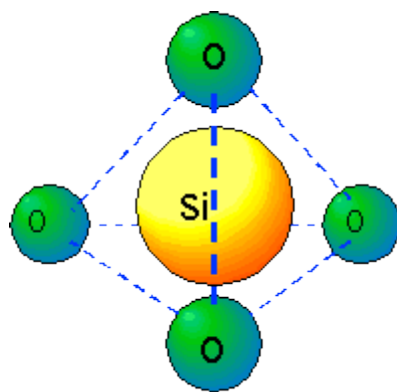


圖 2-1 二氧化矽的結構

## 第三章 實驗藥品、設備及方法

### 3-1 實驗材料

1. 南亞 NPEL-128

環氧當量:184~190，黏度:12000~15000 cps，密度:1.16 g/cm<sup>3</sup>。

2. Epikote-828

環氧當量:184~190，黏度:12000~14000 cps，密度:1.17 g/cm<sup>3</sup>。

3. 硬化劑 dicyandiamide (DICY)

分子式:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>，結構如圖 3-1 所示。

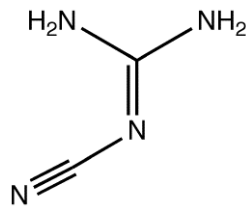


圖 3-1 硬化劑(DICY)的結構

4. 催化劑(accelerator)

(1) 2-methylimidazole (MI)

分子式:C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>，結構如圖 3-2 所示。

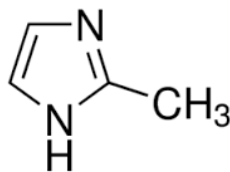


圖 3-2 催化劑 MI 的結構

(2) 3-(4-chlorophenyl)-1, 1-dimethylurea (Monuron)

分子式:  $C_9H_{11}ClN_2O$ ，結構如圖 3-3 所示。

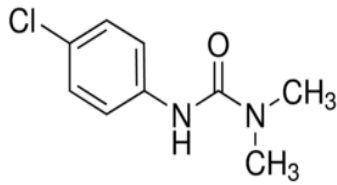


圖 3-3 催化劑 Monuron 的結構

(3) N, N-dimethylbenzylamine (BDMA)

分子式:  $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ ，結構如圖 3-4 所示。

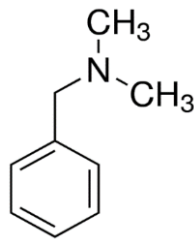


圖 3-4 催化劑 BDMA 的結構

4. 環氧樹脂型奈米二氧化矽(nano-SiO<sub>2</sub>)

廠商: 鴻連實業有限公司。

平均粒徑: 70 nm。

二氧化矽含量: 40 wt%。

5. 正庚烷(n-heptane)

分子式： $C_7H_{16}$ ，結構如圖 3-5 所示。

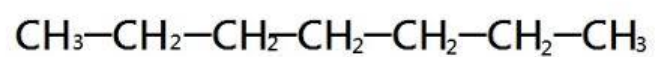


圖 3-5 n-heptane 的結構

### 3-2 實驗設備

1. 熱重分析儀(thermal gravimetric analyzer, TGA): 型號 Q50
2. 熱機械分析儀(thermal mechanical analyzer, TMA):  
型號 TMA2940
3. 金相研磨機(單盤): 型號 M8, 力丞儀器有限公司
4. 熱示差掃描卡計(differential scanning calorimeter, DSC):  
型號 Perkin Elmer Pyris-1 DSC 7
5. 行星型球磨機: 型號 ND7-0.4L
6. 熱壓機
7. 動態機械分析儀(dynamic mechanical analyzer, DMA):  
型號 Perkin Elmer Pyris-1 DMA 7
8. 磁石攪拌機: 型號 PC-420D
9. 真空包裝機

### 3-3 實驗方法

#### 3-3-1 樣品配方表

第一部分，先固定 NPEL-128 環氧樹脂 10 g 以及 DICY 0.75 g，改變不同催化劑(MI、BDMA、Monuron)的添加量(0.05 g、0.10 g、0.15 g、0.20 g)，如表 3-1 所示。探討催化劑種類及添加量對環氧樹脂之性質影響，並找出最佳催化劑及其添加量。

表 3-1 NPEL-128 環氧樹脂添加不同催化劑及添加量之樣品組成比例

樣品編號	NPEL-128(g)	DICY (g)	MI (g)	Monuron (g)	BDMA (g)	環氧樹脂型奈米二氧化矽(g)
0.5-MI	10	0.75	0.05	X	X	X
1.0-MI	10	0.75	0.10	X	X	X
1.5-MI	10	0.75	0.15	X	X	X
2.0-MI	10	0.75	0.20	X	X	X
0.5-MON	10	0.75	X	0.05	X	X
1.0-MON	10	0.75	X	0.10	X	X
1.5-MON	10	0.75	X	0.15	X	X
2.0-MON	10	0.75	X	0.20	X	X
0.5-BDMA	10	0.75	X	X	0.05	X
1.0-BDMA	10	0.75	X	X	0.10	X
1.5-BDMA	10	0.75	X	X	0.15	X
2.0-BDMA	10	0.75	X	X	0.20	X

X:表示未添加該成份。

NPEL-128、雙氰胺以及催化劑以不同比例混合，在溫度 70 °C、轉速 100 rpm 下，抽真空狀態下持續攪拌 30 分鐘。取部分樣品做 DSC 分析，其餘倒入模板，並以真空包裝，在 150 °C 持續加熱 7 分鐘後，將試片做 DMA 分析。在相同加熱條件下，添加催化劑 Monuron 與 BDMA 之環氧樹脂硬化並不完全，所以未做 DMA 分析，流程如圖 3-5 所示。

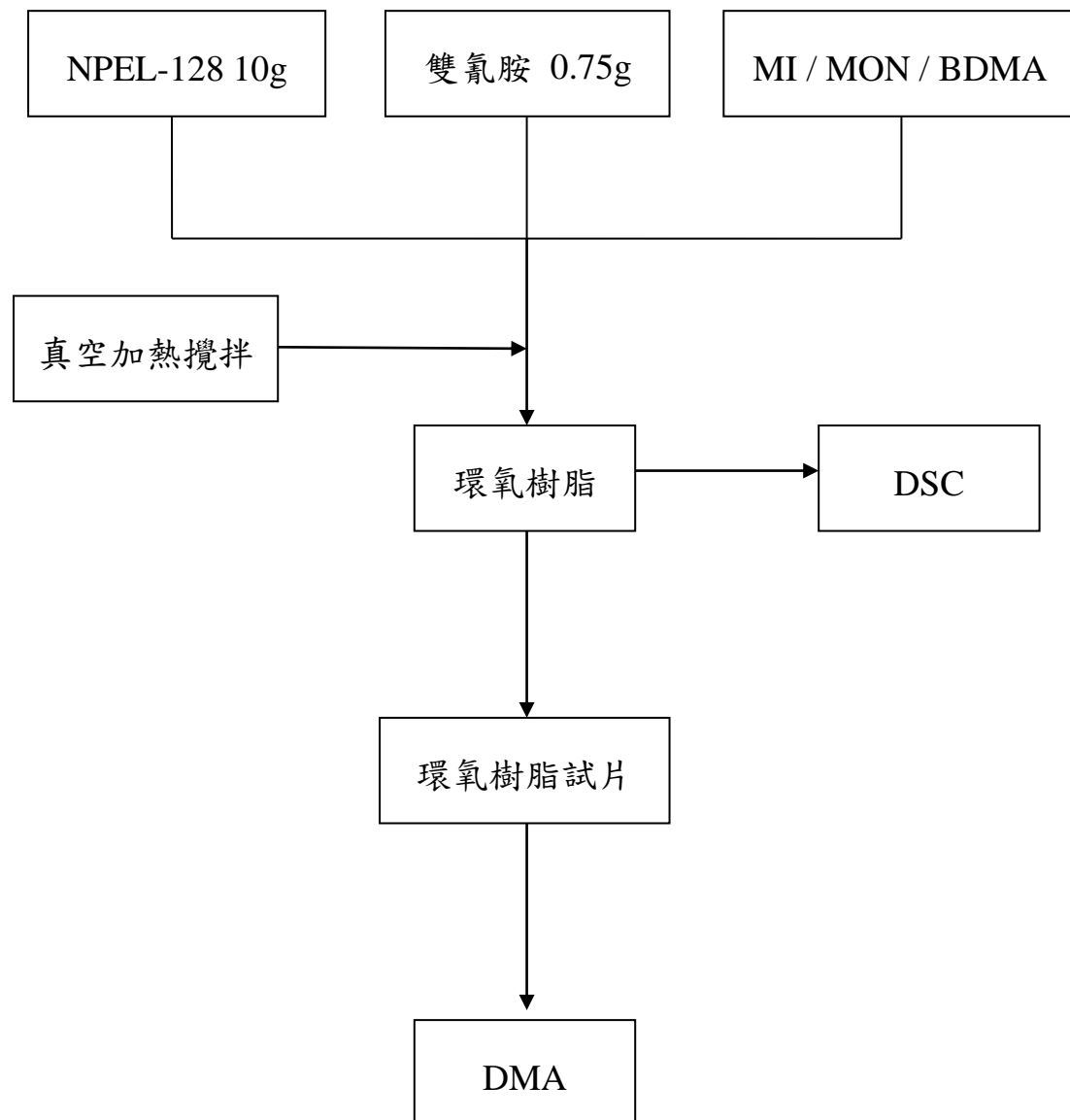


圖 3-5 NPEL-128 之實驗流程圖



根據 4-1-1 NPEL-128 之 DSC 分析結果，發現 MI 催化劑比起其他兩種催化劑具有較大的反應熱，代表其硬化反應較為完整，故選擇 MI 作為 Epikote-828 之催化劑。

第二部分，固定 Epikote-828 環氧樹脂 10 g 以及 DICY 0.75 g，改變 MI 催化劑添加量(0.05 g、0.10 g、0.15 g、0.20 g)，如表 3-2 所示。探討 MI 添加量對 Epikote-828 之影響，並與 NPEL-128 之結果做比較。

表 3-2 Epikote-828 環氧樹脂添加不同 MI 添加量之樣品組成比例

樣品編號	Epikote-828(g)	DICY (g)	MI (g)	Monuron (g)	BDMA (g)	環氧樹脂型奈米二氧化矽(g)
0.5-MI-828	10	0.75	0.05	X	X	X
1.0-MI-828	10	0.75	0.10	X	X	X
1.5-MI-828	10	0.75	0.15	X	X	X
2.0-MI-828	10	0.75	0.20	X	X	X

X:表示未添加該成份。

Epikote-828、雙氰胺以及催化劑以不同比例混合，在溫度 70 °C、轉速 100 rpm 下，抽真空狀態下持續攪拌 30 分鐘。取部分樣品做 DSC 分析，其餘倒入模板，並以真空包裝，在 150 °C 持續加熱 7 分鐘後，將試片做 DMA 分析。流程如圖 3-6 所示。

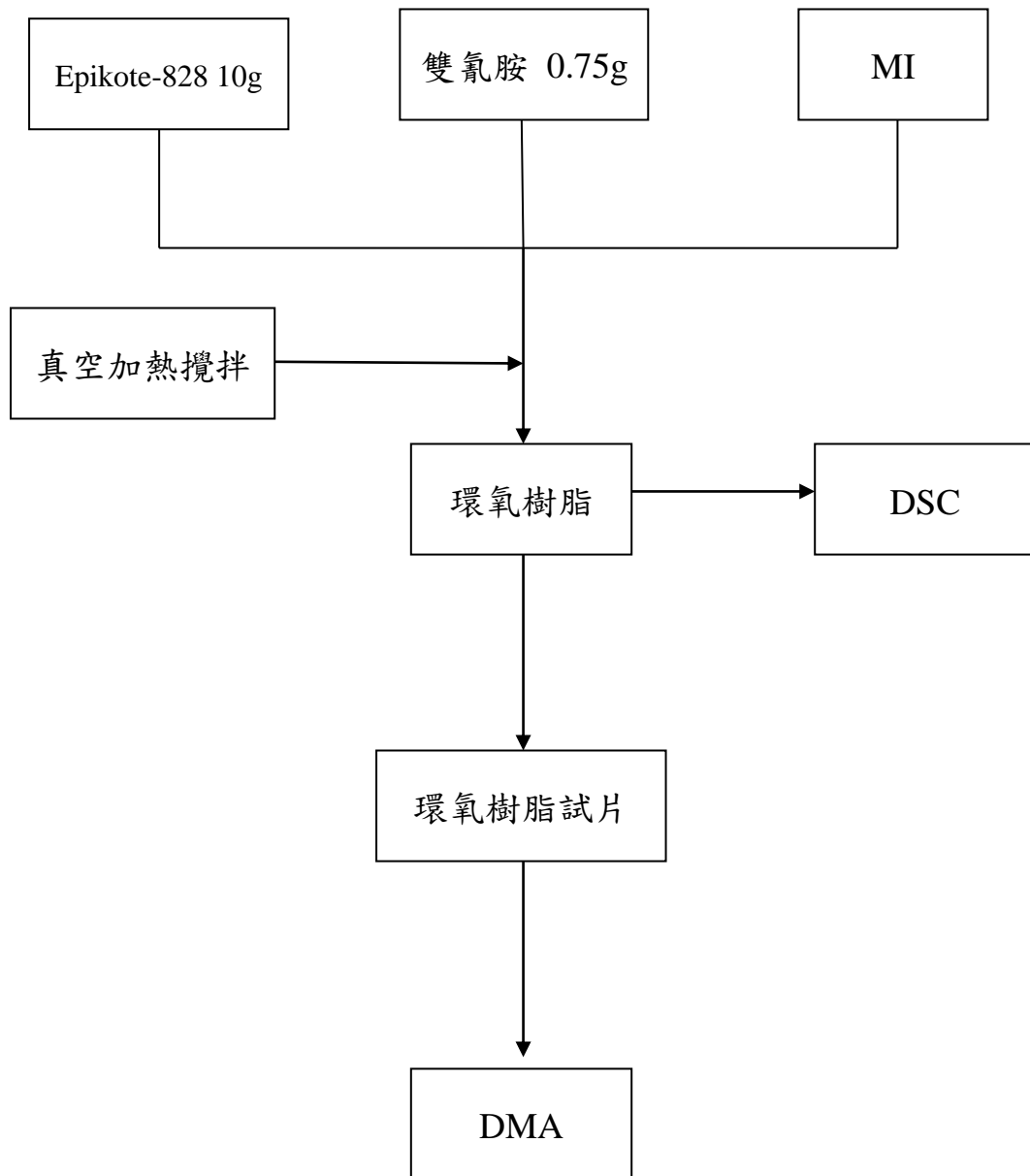


圖 3-6 Epikote-828 之實驗流程圖

根據 4-1-1 NPEL-128 之 DSC 分析結果，MI 催化劑添加量為 1.0 phr 時有較佳的反應熱，故選擇 MI 1.0 phr 作為添加奈米二氧化矽之環氧樹脂的催化劑添加量。

比較 4-1-3 及 4-1-4 之 DMA 分析結果，NPEL-128 之玻璃轉移溫度皆高於 Epikote-828，故選擇 NPEL-128 作為添加環氧樹脂型奈米二氧化矽的環氧樹脂。

第三部份，再固定 NPEL-128 環氧樹脂 10 g、DICY 0.75 g 以及 MI 催化劑 0.1 g，改變環氧樹脂型奈米二氧化矽之添加量(0 g、0.25 g、0.50 g、0.75 g、1.00 g)，如表 3-3 所示，探討奈米二氧化矽添加量對環氧樹脂性質之影響。

表 3-3 NPEL-128 環氧樹脂添加不同環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量之樣品組成比例

樣品編號(g)	NPEL-128(g)	DICY (g)	MI (g)	Monuron (g)	BDMA (g)	環氧樹脂型奈米二氧化矽(g)
1.0-MI-0-Si	10	0.75	0.10	X	X	0.00
1.0-MI-2.5-Si	10	0.75	0.10	X	X	0.25
1.0-MI-5.0-Si	10	0.75	0.10	X	X	0.50
1.0-MI-7.5-Si	10	0.75	0.10	X	X	0.75
1.0-MI-10-Si	10	0.75	0.10	X	X	1.00

將 NPEL-128、雙氰胺、MI 催化劑及奈米二氧化矽以不同比例混合，以溫度 70 °C、轉速 100 rpm 下，抽真空狀態下持續攪拌 30 分鐘，取部分樣品做 TGA 以及 DSC 分析，其餘倒入模板，並以真空包裝，在 150 °C 持續加熱 7 分鐘後，將試片做 DMA 及 TMA 測試，流程如圖 3-7 所示。

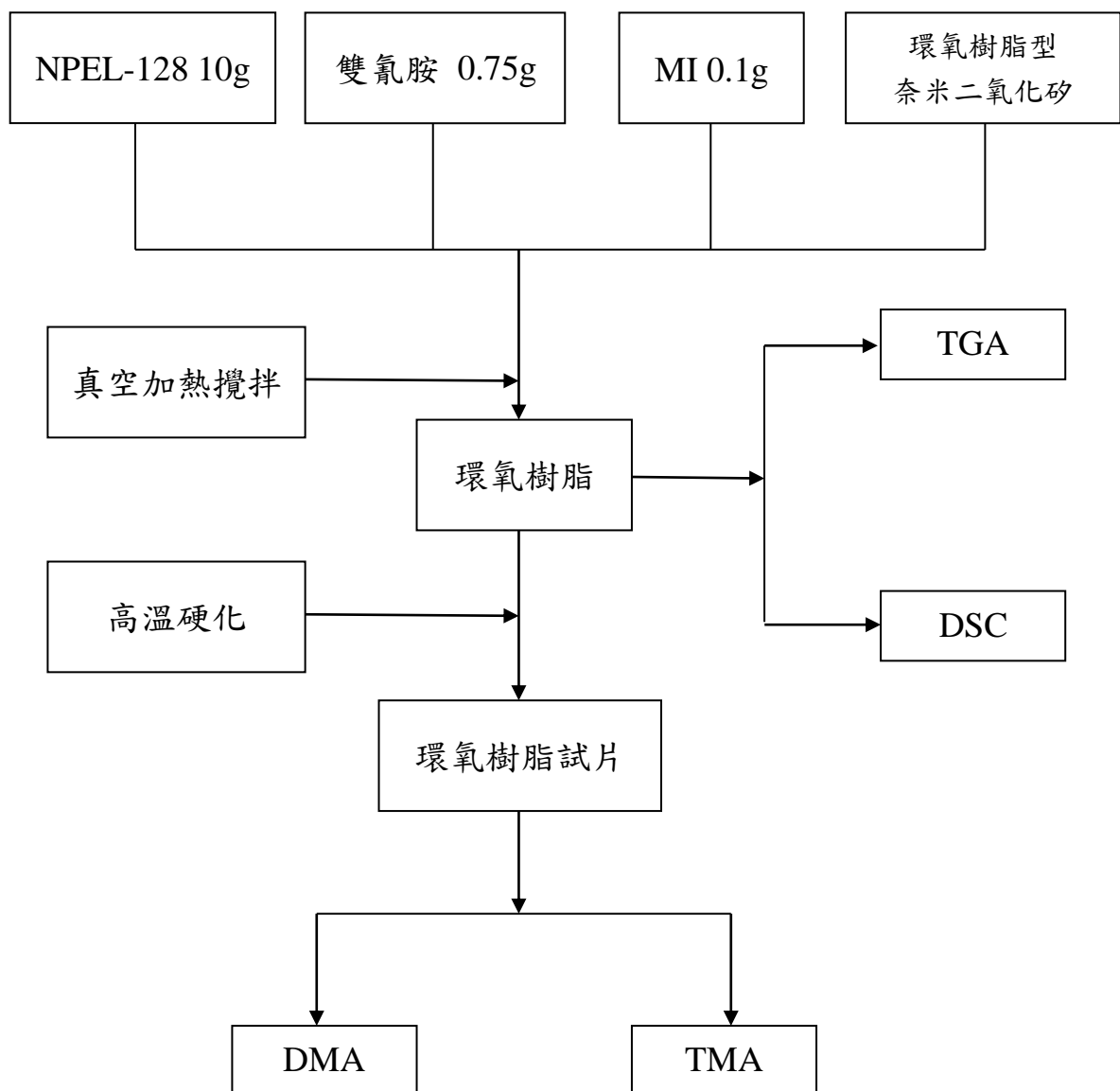


圖 3-7 NPEL-128 添加環氧樹脂型奈米二氧化矽之實驗流程圖

### 3-3-2 雙氰胺(DICY)粒徑處理

將 4.75 g 雙氰胺(DICY)、2.5 g 正庚烷與不鏽鋼球(直徑 2 mm)裝至球磨罐，以濕式球磨方式進行球磨，於行星型球磨機以轉速 250 rpm 球磨 4 小時，再以烘箱 70 °C 1 小時確實趕走正庚烷。經過處理後的粒徑從 37 μm 縮小到 8 μm。

### 3-3-3 真空加熱攪拌

將 10 g 環氧樹脂(NPEL-128)、0.75 g 經過處理之雙氰胺、不同比例催化劑以及環氧樹脂型奈米二氧化矽於吸引瓶，以 70 °C 磁石攪拌，同時以真空幫浦抽氣 30 分鐘，將內部多餘空氣抽離。

### 3-3-4 加熱硬化

將經過真空攪拌後的環氧樹脂，倒入模具，以真空包裝機封裝後，再以熱壓機加熱硬化。

### 3-4 分析方法

#### 3-4-1 DSC 分析

將混合後的液態樣品秤取 1.5 mg~2.0 mg 裝入液態盤，再以壓盤器封裝好，升溫速率 10 °C/min，從 0 °C 升溫到 200 °C，分析後可以得到單位吸/放量 $\Delta H$  以及峰值最大時之溫度(peak temperature)，以便於判斷硬化試片的加熱條件。使用的 DSC 儀器如圖 3-6 所示。



圖 3-6 熱示差掃描卡計(DSC)

### 3-4-2 DMA 分析

將混合後的液態樣品到入模板中硬化，硬化後的樣品利用金相研磨機，將其樣品磨成 13 mm\* 7 mm\* 3 mm 大小，於 50 °C 烘箱烘乾，接著進行 DMA 測試，升溫速率 10 °C/min，從 0 °C 升溫至 200 °C。分析後可得到儲存模數 E'、損失模數 E'' 以及 tan δ，其中 tan δ 為  $\tan\left(\frac{\text{儲存模數 } E''}{\text{損失模數 } E'}\right)$  值。使用的 DMA 儀器如圖 3-7 所示。



圖 3-7 動態機械分析儀(DMA)

### 3-4-3 TMA 分析

將混合後的液態樣品到入模板中硬化，硬化後的樣品利用金相研磨機，將其樣品磨成  $7\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  大小，接著進行 TMA 分析，通入氮氣流量為  $100\text{ cc/min}$ ，升溫速率  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ，從室溫升至  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，分析後可得到玻璃轉化溫度與熱膨脹係數。使用的 TMA 儀器如圖 3-8 所示。



圖 3-8 熱機械分析儀(TMA)



### 3-4-4 TGA 分析

將混合後的液態樣品稱取 5 mg~10 mg 裝入液態盤，再放到白金載盤上，通入氮氣，流量為 100 cc/min，升溫速率為 10 °C/min，從室溫升至 600 °C，分析後可得到起始裂解溫度與最大裂解速率溫度，其中起始裂解溫度定義為樣品重量損失 1 %時的溫度。使用的 TGA 儀器如圖 3-9 所示。



圖 3-9 熱重分析儀(TGA)

## 第四章 結果與討論

### 4-1 未添加奈米二氧化矽之環氧樹脂

#### 4-1-1 環氧樹脂 NPEL-128 添加不同催化劑之 DSC 分析

圖 4-1 為改變催化劑 MI 用量之環氧樹脂 DSC 比較，從圖可以看出 0.5-MI 放熱峰面積較小，代表反應熱較低，硬化較不完全。而其放熱峰值之溫度(peak temperature)較高，放熱峰值之溫度高低排列為 0.5-MI > 1.0-MI > 1.5-MI > 2.0-MI，代表添加的催化劑越多，放熱峰值溫度往越低溫方向移動，代表硬化環氧樹脂 NPEL-128 所需之溫度較低。其 DSC 數據列於表 4-1~4-4。

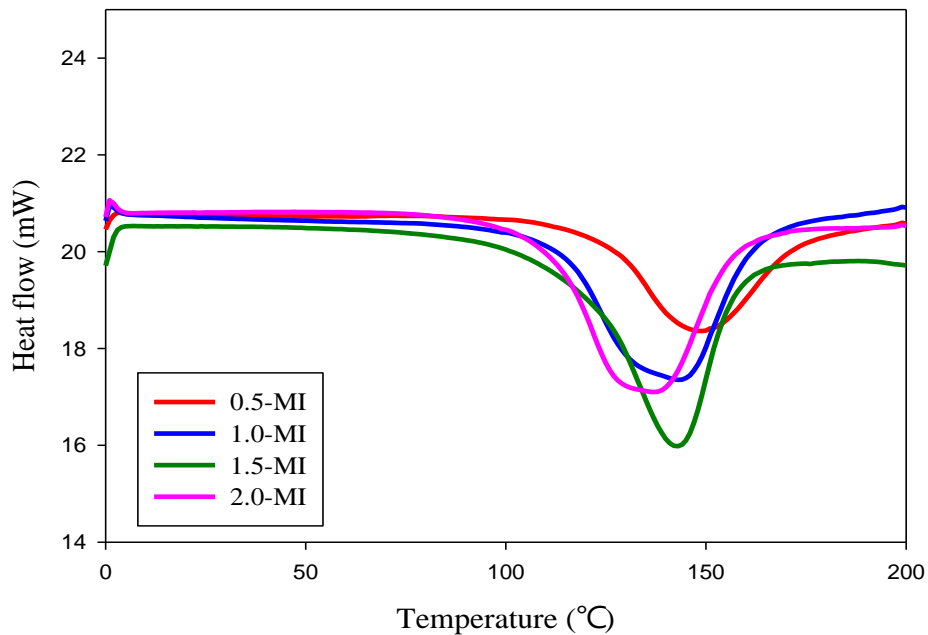


圖 4-1 樣品 0.5-MI / 1.0-MI / 1.5-MI / 2.0-MI 之 DSC 分析圖

表 4-1 樣品 0.5-MI 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	148.67	155.86	153.10	152.54 $\pm$ 3.63
$\Delta H$ (J/g)	245.92	310.69	279.18	278.60 $\pm$ 32.39

表 4-2 樣品 1.0-MI 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	146.50	147.31	143.57	145.79 $\pm$ 1.97
$\Delta H$ (J/g)	309.70	358.98	386.06	351.58 $\pm$ 38.71

表 4-3 樣品 1.5-MI 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	143.21	137.23	142.76	142.76 $\pm$ 3.63
$\Delta H$ (J/g)	341.60	351.98	376.57	356.72 $\pm$ 17.96

表 4-4 樣品 2.0-MI 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	136.81	139.78	137.03	137.87 $\pm$ 1.65
$\Delta H$ (J/g)	332.75	386.53	351.90	357.06 $\pm$ 27.26

圖 4-2 為改變催化劑 Monuron 用量之環氧樹脂 DSC 比較。放熱峰值之溫度高低排列順序為 0.5-MON > 1.0-MON > 1.5-MON > 2.0-MON，放熱峰值之溫度越低，代表硬化環氧樹脂 NPEL-128 所需之溫度較低。0.5-MON 放熱峰面積明顯較小，代表反應熱較小，硬化反應較不完全。DSC 數據列於表 4-5 ~ 4-8。

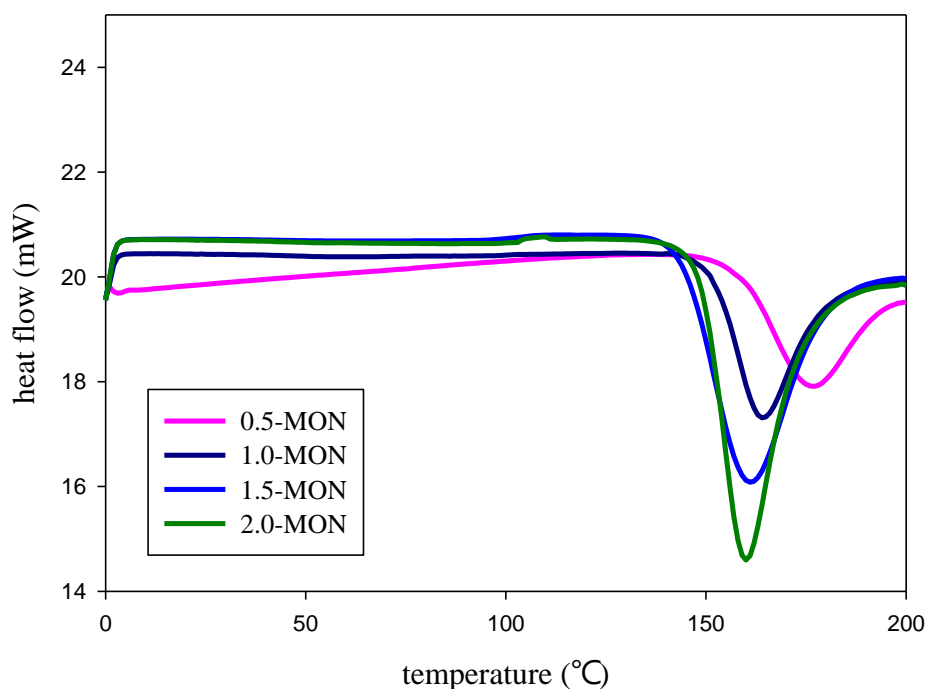


圖 4-2 樣品 0.5-MON / 1.0-MON / 1.5-MON / 2.0-MON 之 DSC 分析  
圖

表 4-5 樣品 0.5-MON 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature (°C)	175.34	174.80	172.20	174.11 $\pm$ 1.68
$\Delta H$ (J/g)	148.98	156.84	176.52	160.78 $\pm$ 14.19

表 4-6 樣品 1.0-MON 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature (°C)	159.68	162.32	164.10	162.03 $\pm$ 2.22
$\Delta H$ (J/g)	200.18	251.85	180.41	210.81 $\pm$ 36.86

表 4-7 樣品 1.5-MON 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature (°C)	160.03	160.84	160.00	160.29 $\pm$ 0.48
$\Delta H$ (J/g)	298.29	227.74	201.66	242.57 $\pm$ 49.99

表 4-8 樣品 2.0-MON 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature (°C)	158.92	160.71	157.26	158.96 $\pm$ 1.73
$\Delta H$ (J/g)	262.31	252.46	243.68	252.82 $\pm$ 9.33

圖 4-3 為改變催化劑 BDMA 用量之環氧樹脂 DSC 比較。放熱峰值之溫度高低排列順序為 0.5-BDMA > 1.0-BDMA > 1.5-BDMA > 2.0-BDMA，放熱峰值之溫度越低，代表硬化環氧樹脂 NPEL-128 所需之溫度較低。其 DSC 數據列於 4-9~4-12。

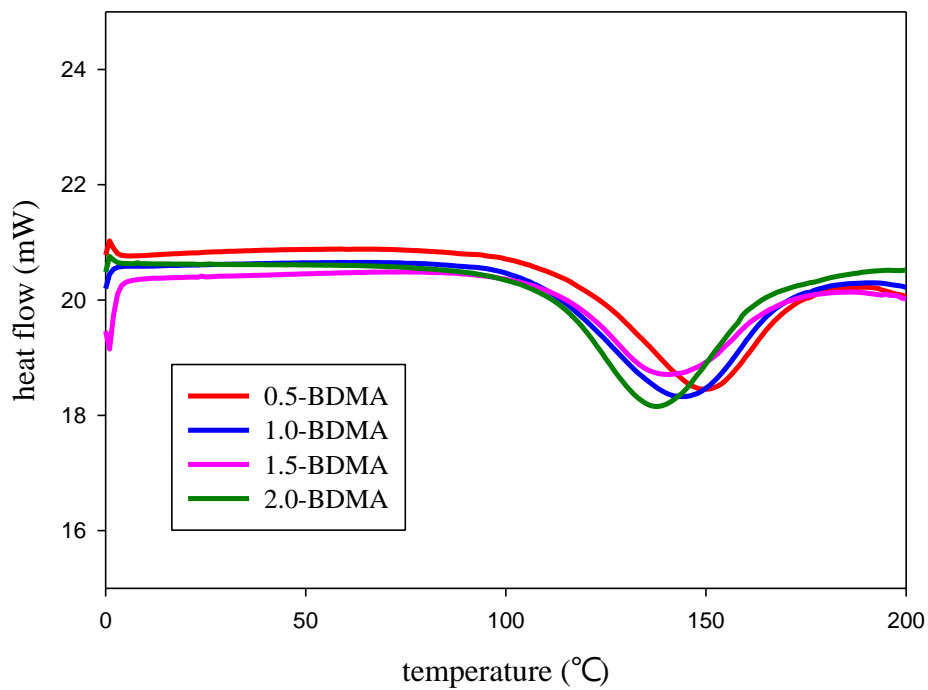


圖 4-3 樣品 0.5-BDMA / 1.0-BDMA / 1.5-BDMA / 2.0-BDMA 之 DSC 分析圖

表 4-9 樣品 0.5-BDMA 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	150.52	149.88	151.30	150.57 $\pm$ 0.71
$\Delta H$ (J/g)	205.72	210.84	193.22	203.26 $\pm$ 9.06

表 4-10 樣品 1.0-BDMA 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	144.14	143.63	145.81	144.52 $\pm$ 1.14
$\Delta H$ (J/g)	252.68	259.49	243.52	251.89 $\pm$ 8.01

表 4-11 樣品 1.5-BDMA 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	141.20	139.30	139.05	139.85 $\pm$ 1.18
$\Delta H$ (J/g)	256.76	260.42	251.39	256.19 $\pm$ 4.54

表 4-12 樣品 2.0-BDMA 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	140.22	136.54	137.83	138.20 $\pm$ 1.87
$\Delta H$ (J/g)	252.62	261.84	265.19	259.88 $\pm$ 6.51

由圖 4-4 結果可以看出，添加催化劑後反應溫度高低順序為 Monuron > MI > BDMA，表示在添加量相同的情況下，NPEL-128 添加 Monuron 需要更高的溫度才會開始反應。相較而言，添加 MI 以及 BDMA 只需要較低溫度就能開始反應，BDMA 與 MI 結果很接近，差異不大。peak temperature 皆會隨著三種催化劑的添加量增加而降低。

由圖 4-5 結果可以看出，在相同添加量時，反應熱高低順序為 添加 MI > BDMA > Monuron。添加 BDMA 及 MON 之環氧樹脂，其反應熱相較添加 MI 的明顯偏低，代表硬化反應過程較不完全。反應熱會隨著催化劑增加而增加，當添加量達一定量後反應熱會趨於穩定，催化劑 MI 及 BDMA 的添加量超過 1.0 phr 後，反應熱只有些微增加，代表 1.0 phr 已達到飽和，即使添加更多也無法繼續提高反應熱。MI 催化劑相較於其他兩種催化劑能提供較大的反應熱，反應熱越大，代表其硬化過程較為完全，故選擇 MI 催化劑添加於 Epikote-828 環氧樹脂。



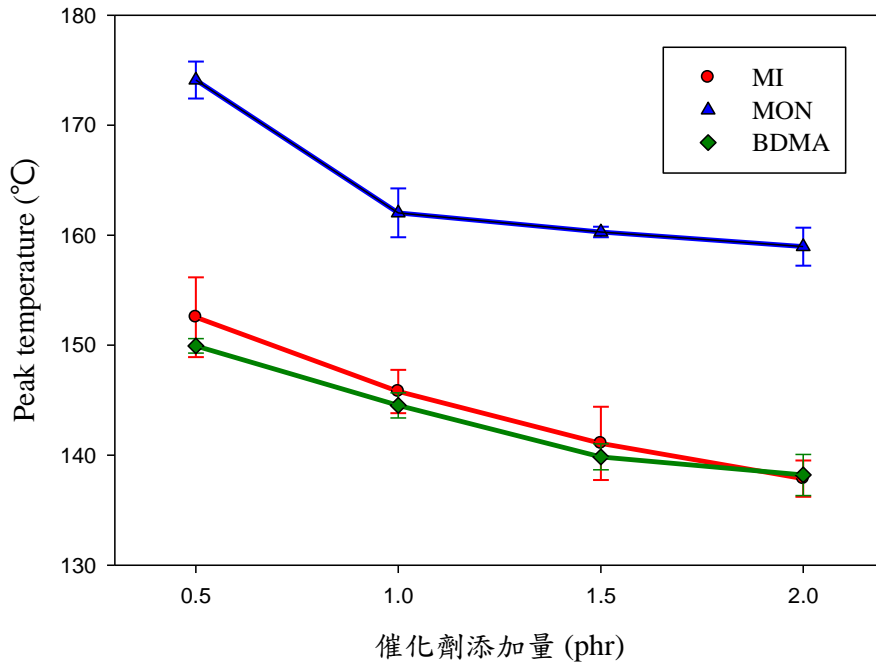


圖 4-4 催化劑添加量對 NPEL-128 peak temperature 之影響

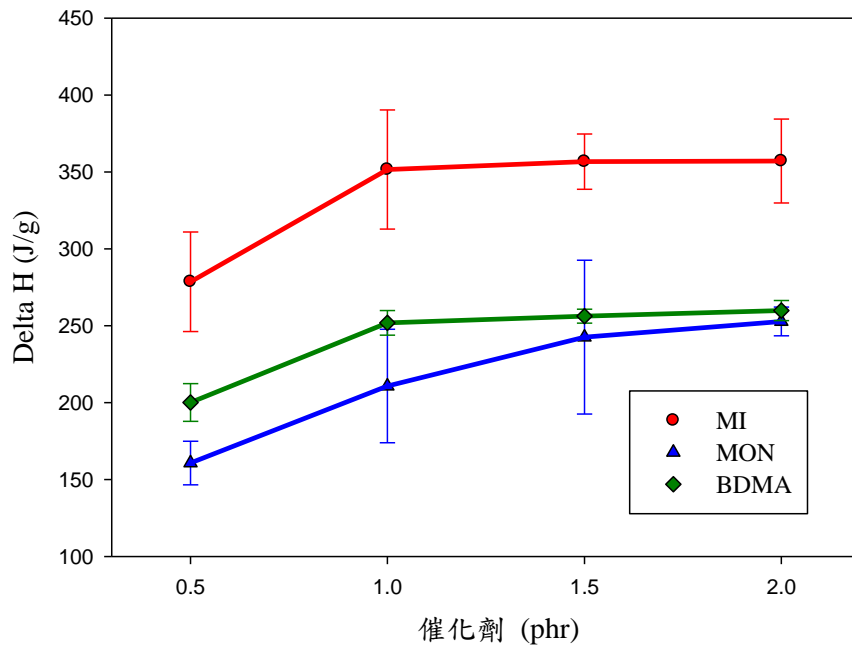


圖 4-5 催化劑添加量對 NPEL-128  $\Delta H$  之影響

#### 4-1-2 環氧樹脂 Epikote-828 添加催化劑 MI 之 DSC 分析

由圖 4-6 可以看出，放熱峰值之溫度高低順序為 0.5-MI-828 > 1.0-MI-828 > 1.5-MI-828 > 2.0-MI-828，在 2.0-MI-828 有最低的放熱峰值之溫度 139 °C，放熱峰值之溫度越低，代表硬化環氧樹脂 Epikote-828 所需之溫度較低。其 DSC 數據列於表 4-13~4-16。

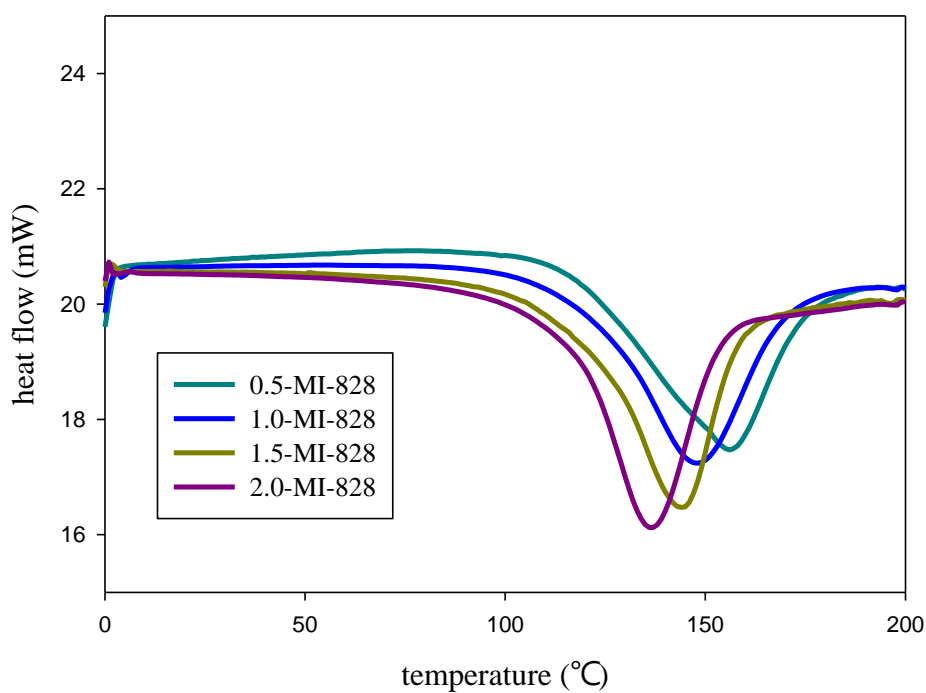


圖 4-6 樣品 0.5-MI-828 / 1.0-MI-828 / 1.5-MI-828 / 2.0-MI-828 之 DSC 分析圖

表 4-13 樣品 0.5-MI-828 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	155.86	154.26	157.96	155.94 $\pm$ 1.72
$\Delta H$ (J/g)	280.62	256.77	291.52	276.30 $\pm$ 17.77

表 4-14 樣品 1.0-MI-828 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	145.04	147.82	146.67	146.51 $\pm$ 1.40
$\Delta H$ (J/g)	353.71	356.65	345.72	352.03 $\pm$ 5.66

表 4-15 樣品 1.5-MI-828 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	144.90	144.39	143.03	144.11 $\pm$ 0.97
$\Delta H$ (J/g)	355.40	368.90	352.14	358.81 $\pm$ 8.88

表 4-16 樣品 2.0-MI-828 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	140.13	139.00	138.12	139.08 $\pm$ 1.01
$\Delta H$ (J/g)	354.63	329.12	353.78	345.84 $\pm$ 14.49

由圖 4-7 可以看出，在相同 MI 添加量下，NPEL-128 的放熱峰值之溫度都較 Epikote-828 的來得低。且環氧樹脂的放熱峰值之溫度，皆隨催化劑增加而下降。

由圖 4-8 可以看出，NPEL-128 與 Epikote-828 反應熱差異不大。當催化劑 MI 添加量超過 1.0 phr 後，反應熱趨於穩定大約在 350 J/g。NPEL-128 與 Epikote-828 之 DSC 之量測結果相近，需要再做 DMA 分析比較其優劣。

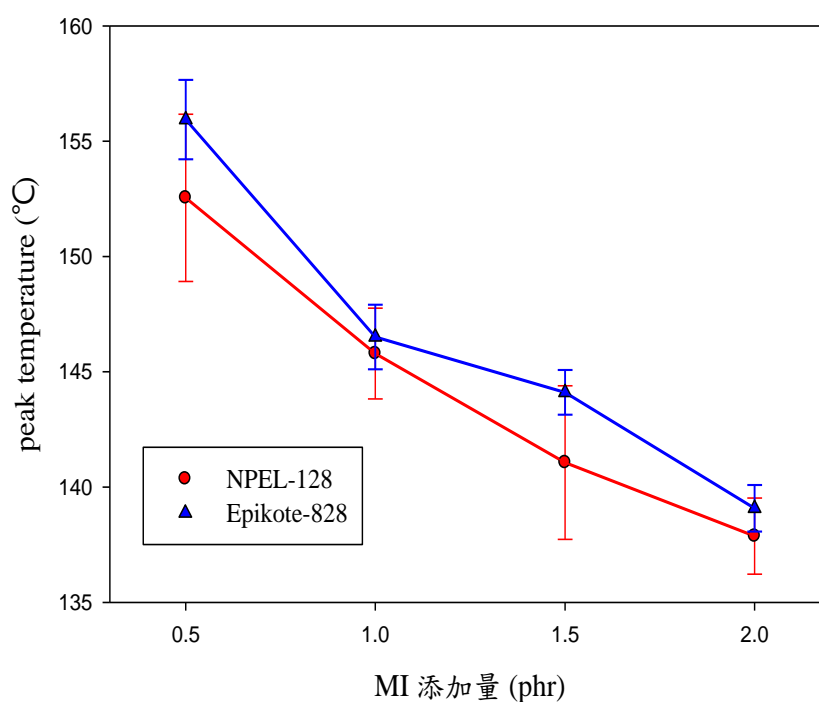


圖 4-7 MI 添加量對 peak temperature 之影響

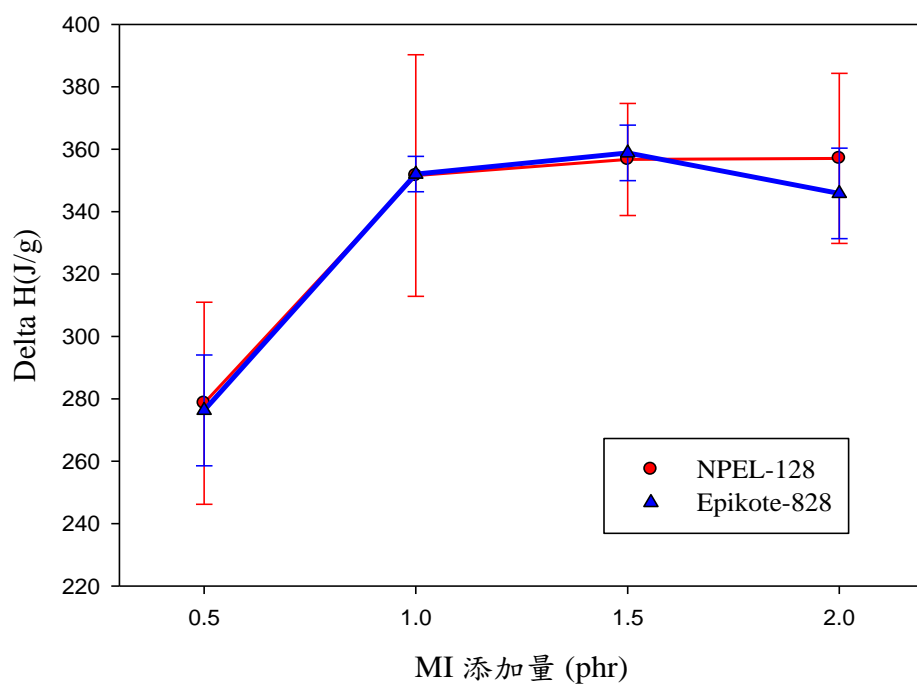


圖 4-8 MI 添加量對  $\Delta H$  之影響

### 4-1-3 環氧樹脂 NPEL-128 改變催化劑 MI 添加量之 DMA 分析

由圖4-9可以看出，0.5-MI 儲存模數大約在80 °C便開始降低，在130 °C已趨近於水平。0.5-MI 在25 °C(玻璃態)擁有較大的儲存模數607 Mpa，1.5-MI 在170 °C(橡膠態)擁有較大的儲存模數73 Mpa。儲存模數大代表其彈性行為較為明顯，經過振動後，受熱或變形損失掉的能量較少。

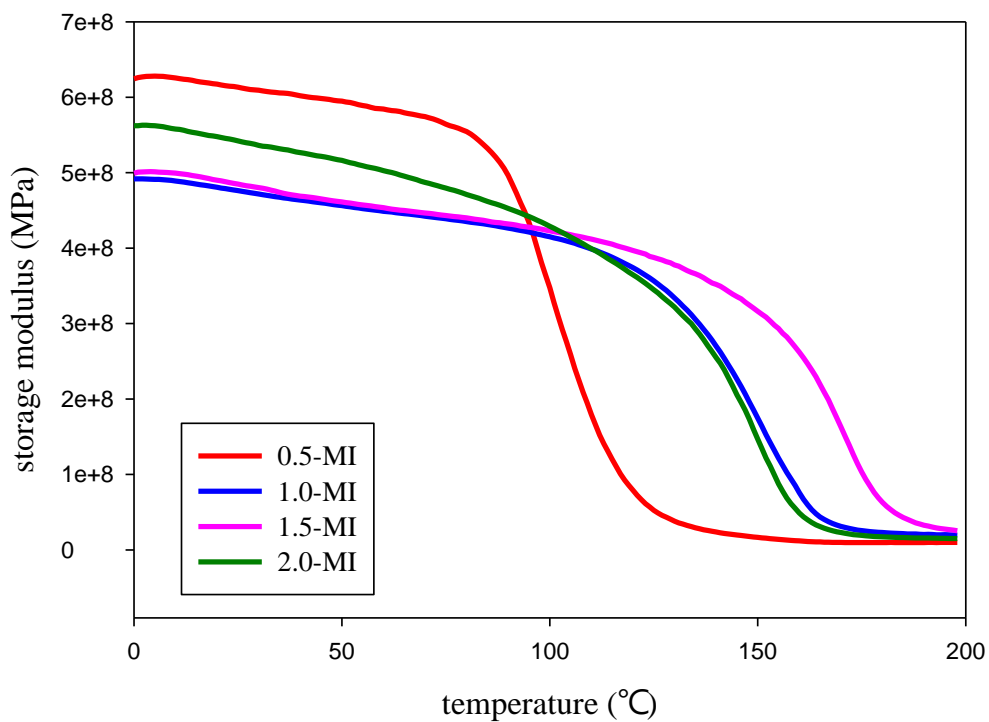


圖 4-9 樣品 0.5-MI / 1.0-MI / 1.5-MI / 2.0MI 之 DMA 儲存模數圖

由圖4-10可以看出，1.5-MI 的最大損失模數之溫度為156 °C，0.5-MI 有最大損失模數之溫度為103 °C，其損失模數最大値之溫度高低排列順序為1.5-MI > 1.0-MI > 2.0-MI > 0.5MI。當損失模數上升時，代表性質變軟，黏性行為變為明顯，可以用來判斷玻璃轉移溫度。

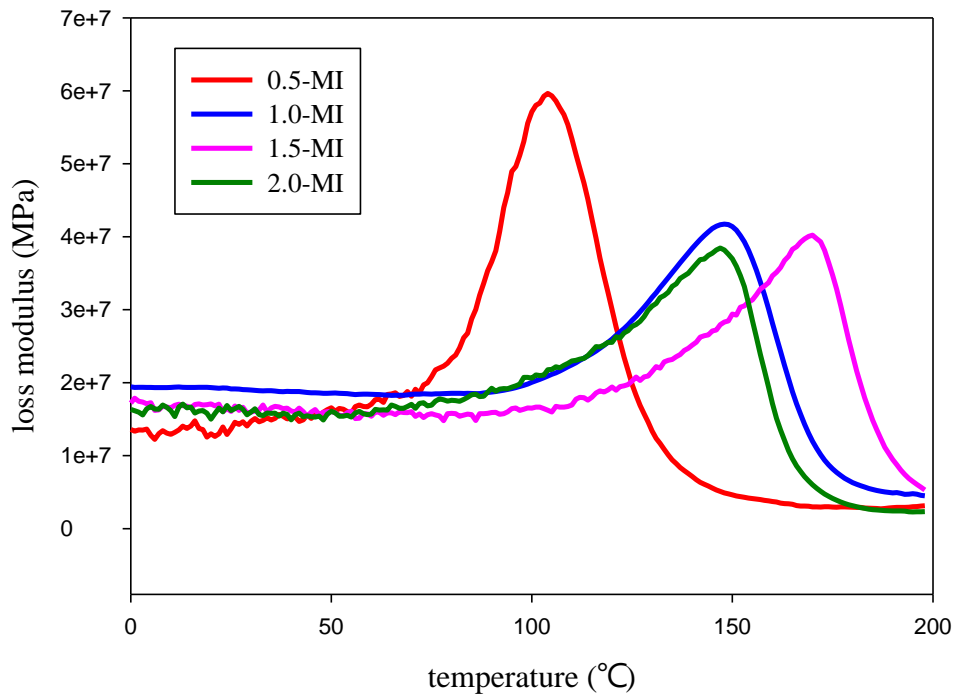


圖 4-10 樣品 0.5-MI / 1.0-MI / 1.5-MI / 2.0MI 之 DMA 損失模數圖

圖4-11為 $\tan \delta$ 圖，將 $\tan \delta$ 對溫度作圖時， $\tan \delta$ 波峰對應之溫度可定為玻璃轉移溫度(Tg)。0.5-MI有最低的Tg 121 °C，1.5-MI有最高的Tg 172 °C。Tg高低排列順序為 1.5-MI > 1.0-MI > 2.0-MI > 0.5-MI。玻璃轉移溫度高，代表在高溫具有良好的力學性質以及高韌性。

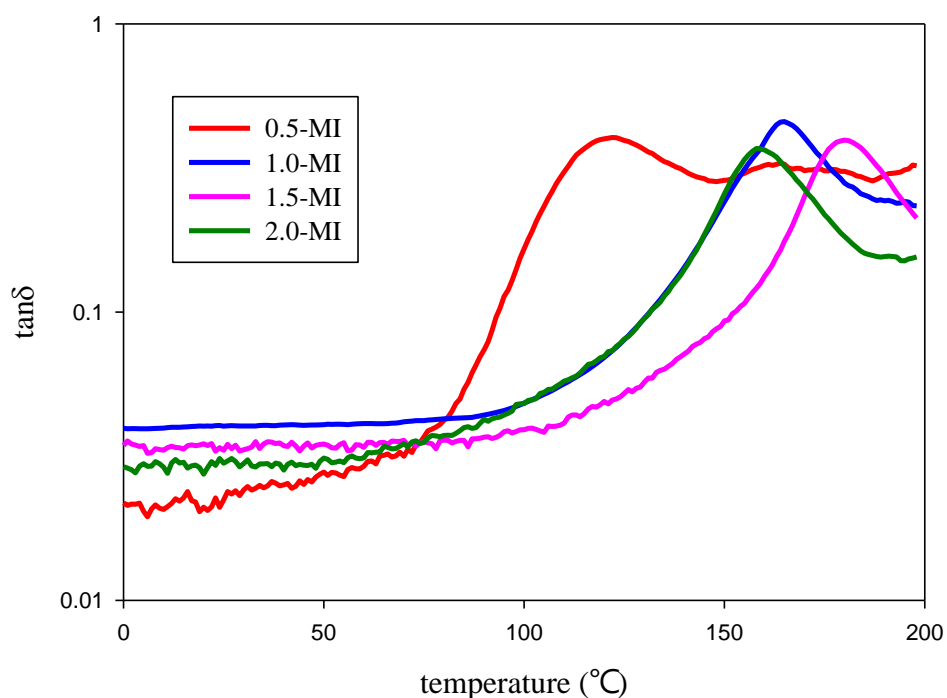


圖 4-11 樣品 0.5-MI / 1.0-MI / 1.5-MI / 2.0MI 之 DMA  $\tan \delta$  圖



根據DMA之量測結果，將儲存模數(storage modulus,  $E'$ )、損失模數(loss modulus,  $E''$ )及 $\tan \delta$  (玻璃轉移溫度)列於表4-17中。

由表 4-17 可以得知，在玻璃態的儲存模數會隨著催化劑的增加而降低。在 0.5-MI 時的儲存模數、損失模數、 $\tan \delta$  都比較偏低，推測原因部份環氧樹脂並未硬化完全，內部分子鏈較於柔軟。在 1.5-MI 時，於橡膠態有較高的儲存模數，並有較高溫的損失模數以及  $\tan \delta$ ，其硬化過程較為完整，內部分子鏈排列較為緊密。在 2.0-MI 各項性質又略為下降，推估在相同加熱條件下，已足夠完全硬化，但有部分已產生焦化情形，導致性質下降。

表 4-17 樣品 0.5-MI / 1.0-MI / 1.5-MI / 2.0MI 之 DMA 數據表

樣品編號	$E'$ (Mpa)		$E''$	$\tan \delta$
	玻璃態(25°C)	橡膠態(170°C)		
0.5-MI	535.45±75.39	10.07±15.92	103.08±1.28	121.80±0.68
1.0-MI	532.54±80.04	41.99±12.37	153.02±1.01	165.42±6.55
1.5-MI	514.45±99.49	69.11±20.69	160.08±4.23	170.98±1.11
2.0-MI	482.27±95.10	22.76±6.45	150.34±1.86	160.47±4.35

#### 4-1-4 環氧樹脂 Epikote-828 改變催化劑 MI 添加量之 DMA 分析

由圖 4-12 可以看出，0.5-MI-828 在大約 75 °C 後儲存模數便迅速降低，相比而言 1.5-MI-828 和 2.0-MI-828 在 130 °C 後仍保有較高的儲存模數。2.0-MI-828 在 25 °C(玻璃態)擁有較大的儲存模數 490 Mpa，2.0-MI-828 在 170 °C(橡膠態)擁有較大的儲存模數 14 Mpa。儲存模數大代表經過振動後，受熱或變形損失掉的能量較少。

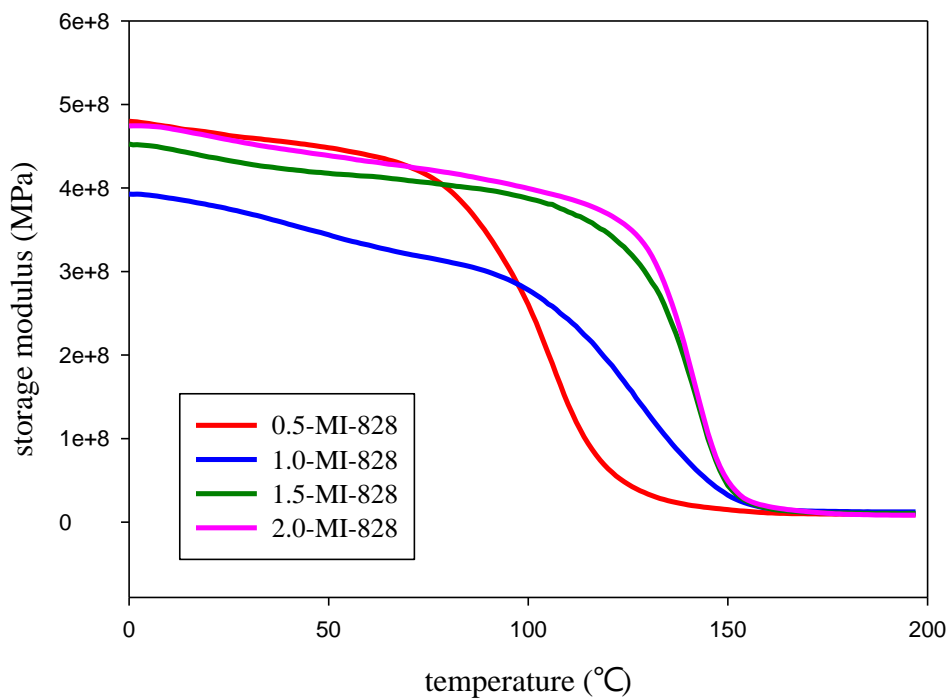


圖 4-12 樣品 0.5-MI-828 / 1.0-MI -828/ 1.5-MI-828 / 2.0-MI-828 之

DMA 儲存模數圖

由圖 4-13 可以得知，1.5-MI-828 有最大損失模數之溫度在 142 °C，0.5-MI-828 有最大損失模數之溫度在 101 °C，損失模數最大值之溫度高低排列順序為 1.5-MI-828 > 2.0-MI-828 > 1.0-MI-828 > 0.5-MI-828。當損失模數上升時，代表性質變軟，黏性行為變為明顯，可以用來判斷玻璃轉移溫度。

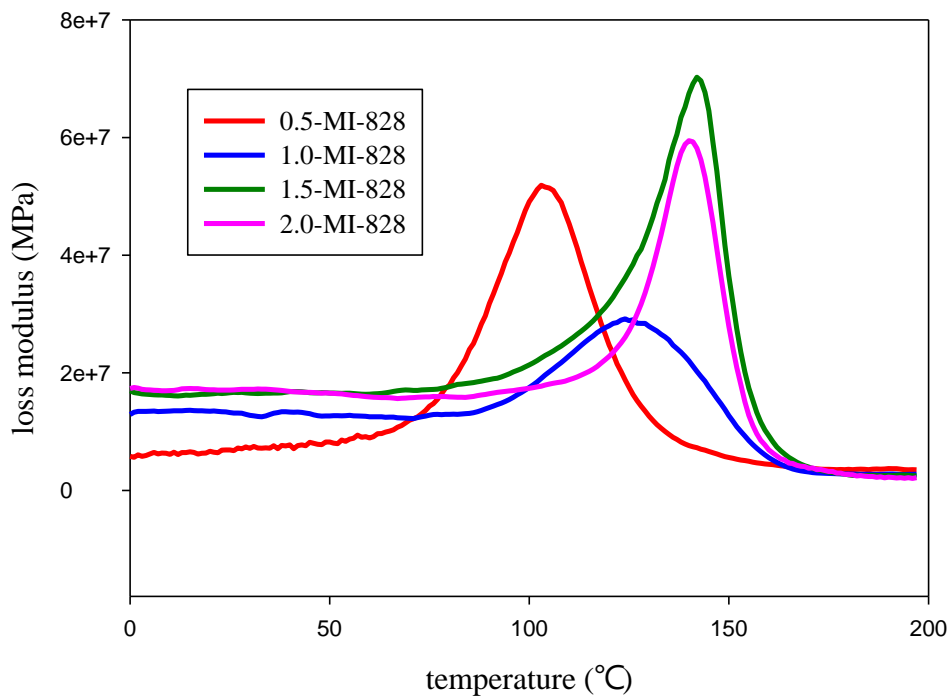


圖 4-13 樣品 0.5-MI-828 / 1.0-MI -828 / 1.5-MI-828 / 2.0-MI-828 之

DMA 損失模數圖

由圖 4-14 可以得知，1.0-MI-828、1.5-MI-828 與 2.0-MI-828 三者之玻璃轉移溫度很接近，都約在 150 °C 左右，而 0.5-MI-828 的玻璃轉移溫度在 123 °C。Tg 高低排列順序為 1.5-MI-828 > 1.0-MI-828 > 2.0-MI-828 > 0.5-MI-828。玻璃轉移溫度高，代表在高溫具有良好的力學性質以及高韌性。

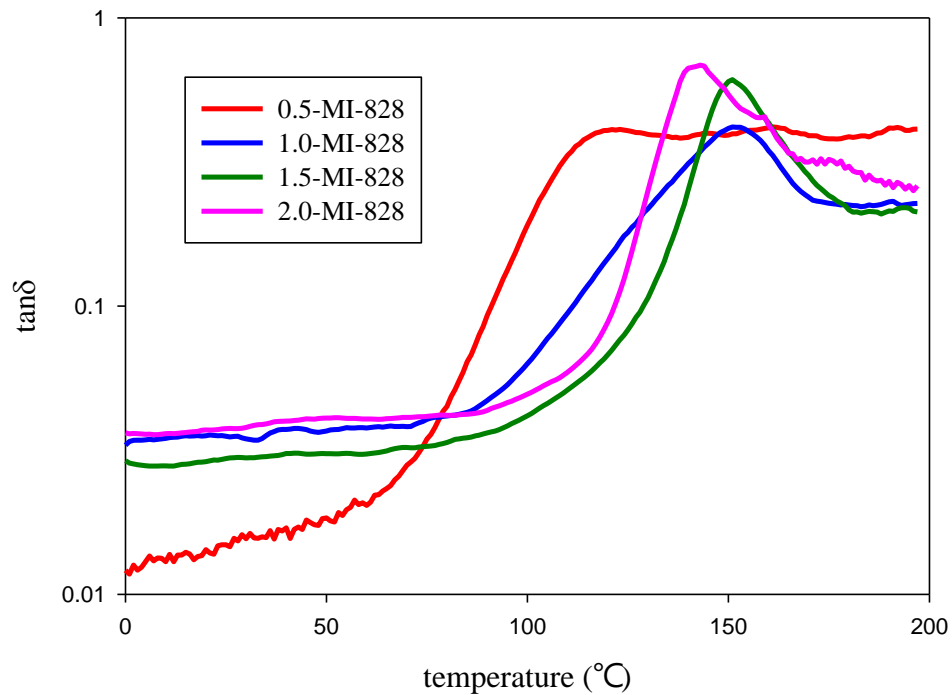


圖 4-14 樣品 0.5-MI-828 / 1.0-MI -828/ 1.5-MI-828 / 2.0-MI-828 之

DMA tan δ 圖

根據 DMA 量測之結果，將儲存模數(storage modulus)、損失模數(loss modulus) 跟  $\tan \delta$  (玻璃轉移溫度)列於表 4-18 中。由表 4-18 可以得知，0.5-MI-828 於玻璃態(25 °C)有最大的儲存模數 426 Mpa。2.0-MI-828 於橡膠態(170 °C)有最大的儲存模數 13 Mpa，並有最高的玻璃轉移溫度 152 °C。

表 4-18 樣品 0.5-MI-828 / 1.0-MI-828 / 1.5-MI-828 / 2.0-MI-828

DMA 數據表

樣品編號	E'(Mpa)		E''	tan $\delta$
	玻璃態(25°C)	橡膠態(170°C)		
0.5-MI-828	426.00±31.87	9.99±0.72	101.32± 2.51	123.27± 2.06
1.0-MI-828	387.00±42.30	12.57±0.85	127.83± 1.85	148.67± 4.04
1.5-MI-828	472.00±78.17	12.17±2.15	140.82± 2.25	149.67± 1.53
2.0-MI-828	485.00±69.55	13.74±5.29	140.76± 2.35	152.00± 2.00

由圖 4-15 可以看出，0.5-MI 的 Tg 略低於 0.5-MI-828，但 1.0-MI、1.5-MI 以及 2.0-MI 的 Tg 分別都明顯高於 1.0-MI-828、1.5-MI-828 以及 2.0-MI-828。故選擇 Tg 較高的 NPEL-128 作為添增奈米二氧化矽改質的主要環氧樹脂。

1.0-MI 之 Tg 相較於 1.5-MI，在誤差範圍內。綜合前面 4-1-1 DSC 之分析結果，1.0-MI 與 1.5-MI 反應熱接近，代表添加 MI 1.0 phr 已達到飽和，即使添加更多也無法再提高其反應熱，故選擇 MI 催化劑之添加量為 1.0 phr，添加於含有奈米二氧化矽之 NPEL-128 環氧樹脂。

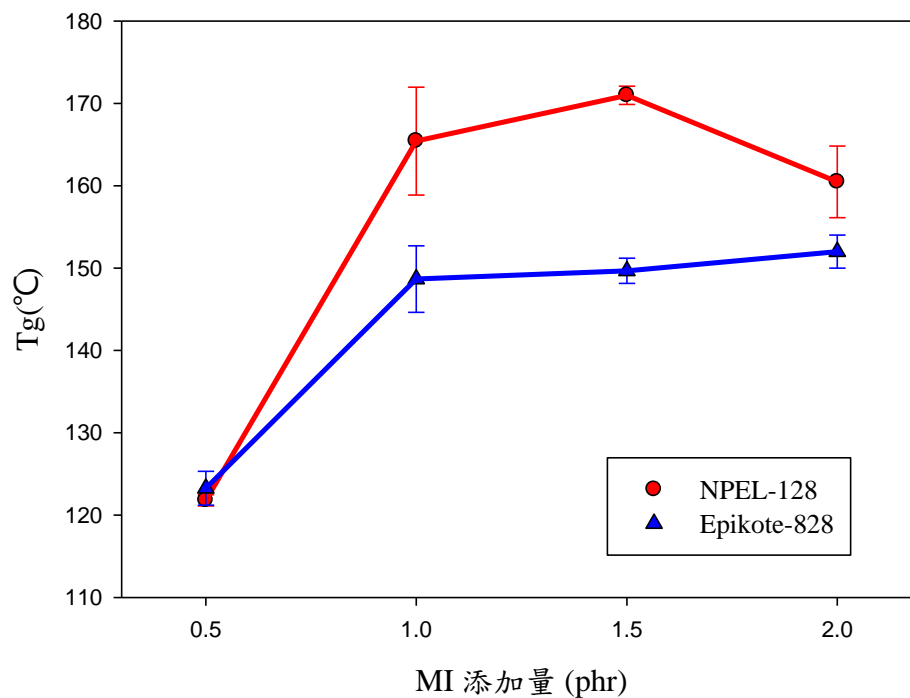


圖 4-15 MI 添加量對 Tg 之影響

## 4-2 添加環氧樹脂型奈米二氧化矽之環氧樹脂

### 4-2-1 添加環氧樹脂型奈米二氧化矽之 DSC 分析

由圖 4-16 可看出，添加奈米二氧化矽後，放熱峰值之溫度會往高溫方向移動。放熱峰值之溫度高低排列順序為 1.0-MI-2.5-Si > 1.0-MI-5.0-Si > 1.0-MI-7.5-Si > 1.0-MI-10-Si > 1.0-MI-0-Si。其 DSC 數據列於表 4-19 ~ 4-23。

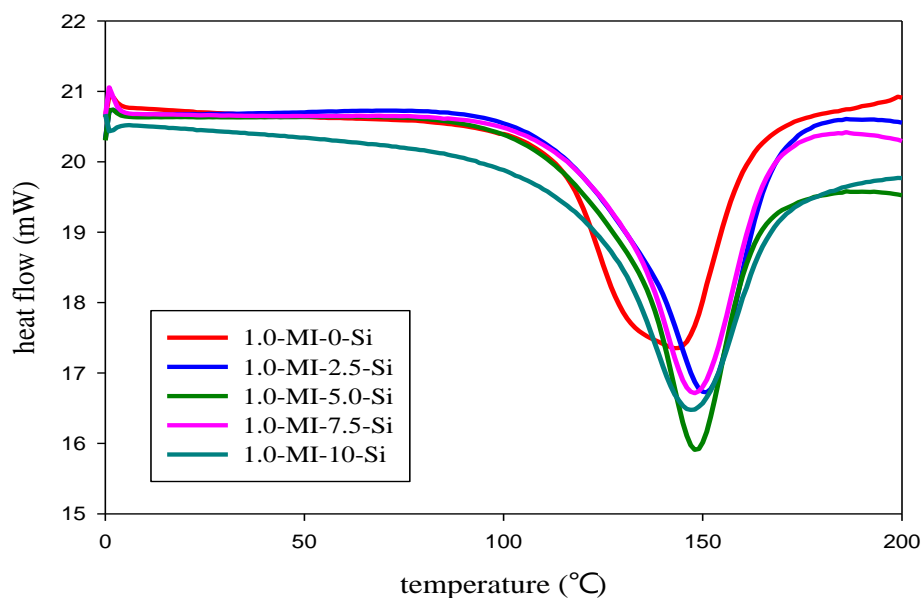


圖 4-16 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si /

1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 DSC 分析圖

表 4-19 樣品 1.0-MI-0-Si 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	146.50	147.31	143.57	145.79 $\pm$ 1.97
$\Delta H$ (J/g)	309.70	358.98	386.06	351.58 $\pm$ 38.71

表 4-20 樣品 1.0-MI-2.5-Si 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	150.52	149.78	147.92	149.41 $\pm$ 1.40
$\Delta H$ (J/g)	390.75	322.18	353.92	355.62 $\pm$ 34.31

表 4-21 樣品 1.0-MI-5.0-Si 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	148.22	146.52	149.71	148.15 $\pm$ 1.60
$\Delta H$ (J/g)	330.18	362.71	358.41	350.44 $\pm$ 17.67

表 4-22 樣品 1.0-MI-7.5-Si 之 peak temperature 以及 $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	147.91	148.52	146.42	147.62 $\pm$ 1.08
$\Delta H$ (J/g)	324.58	361.42	342.51	342.84 $\pm$ 18.42



表 4-23 樣品 1.0-MI-10-Si 之 peak temperature 以及  $\Delta H$

	1	2	3	平均值 $\pm$ 標準差
peak temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	147.25	146.44	148.92	$147.54 \pm 1.26$
$\Delta H$ (J/g)	361.97	341.72	370.81	$358.13 \pm 14.87$

由圖 4-17 可以得知，添加環氧樹脂型奈米二氧化矽後，peak temperature 會稍微上升，在添加量 2.5 phr 時(1.0-MI-2.5-Si)，有最大放熱峰值之溫度 149 °C。由圖 4-18 可以得知，添加環氧樹脂型奈米二氧化矽後，反應熱沒有太大變化，在添加量 10 phr 時 (1.0-MI-10-Si)，有最大的反應熱 358 J/g。

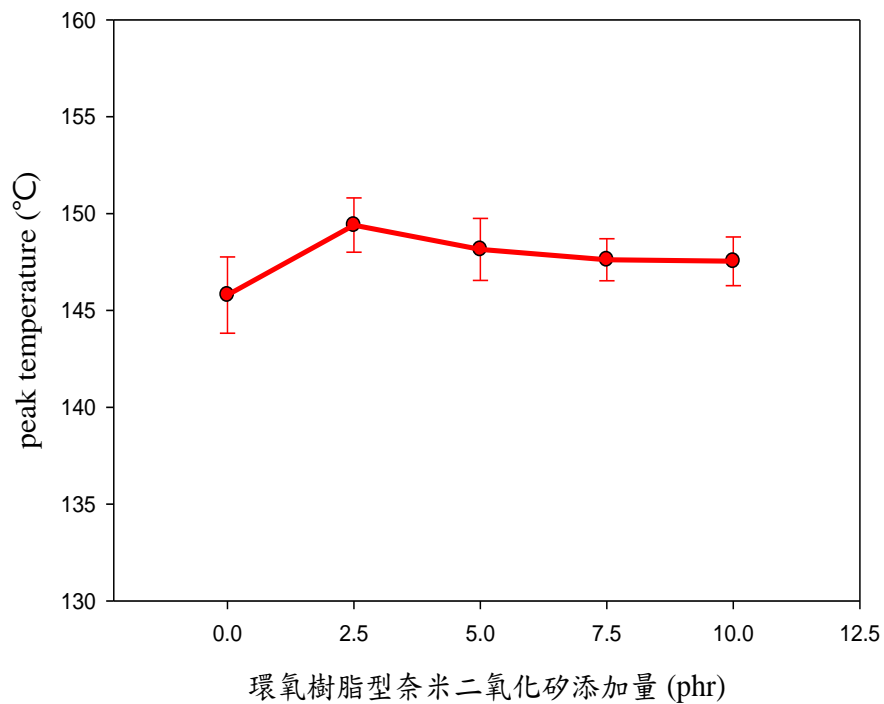


圖 4-17 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128 peak temperature 之影響

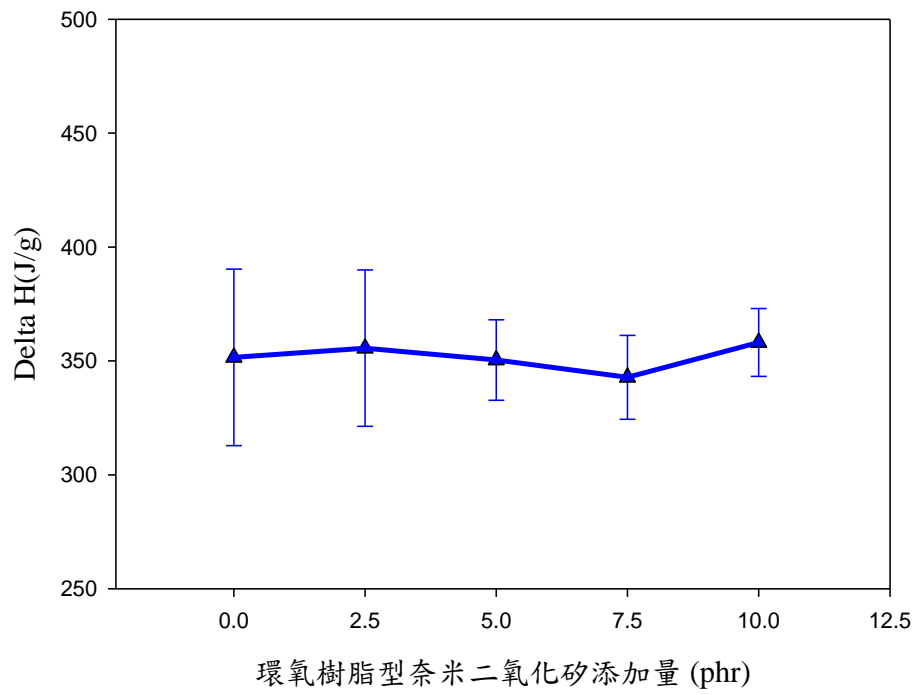


圖 4-18 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128  $\Delta H$  之影響

#### 4-2-2 添加環氧樹脂型奈米二氧化矽之 DMA 分析

由圖4-19可以得知，1.0-MI-0-Si於25 °C(玻璃態)有較大的儲存模數1546 Mpa，1.0-MI-5.0-Si於170 °C(橡膠態)有較大的儲存模數79 Mpa，但1.0-MI-7.5-Si 之儲存模數皆偏低。儲存模數大代表其彈性行為較為明顯，經過振動後，受熱或變形損失掉的能量較少。

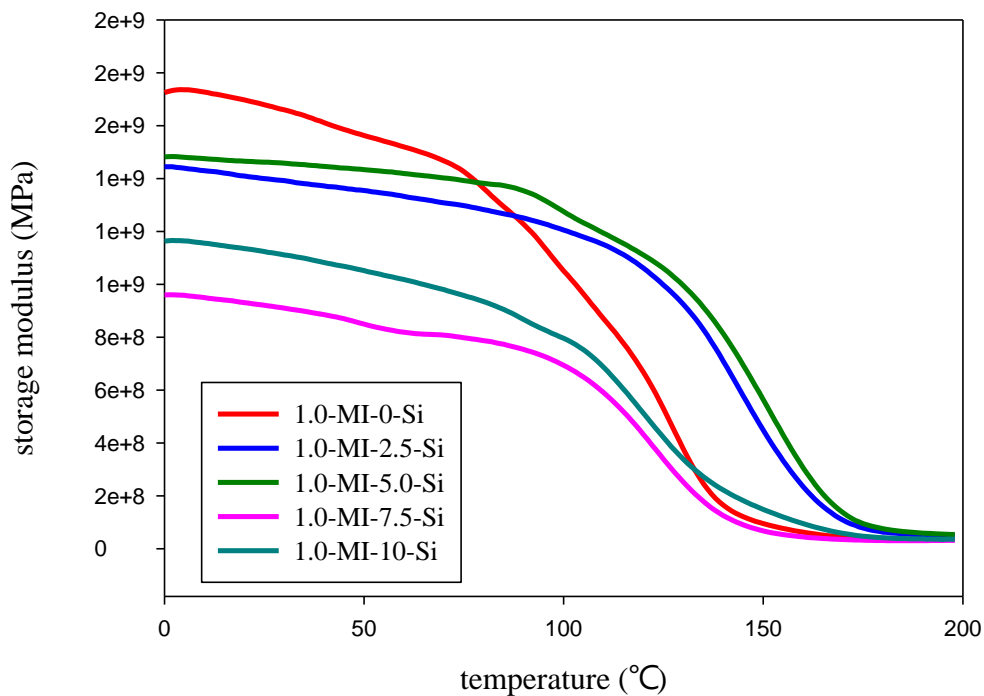


圖 4-19 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si / 1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 DMA 儲存模數圖

由圖 4-20 可以得知，1.0-MI-5.0-Si 時有最大損失模數之溫度 147 °C，1.0-MI-10-Si 時有最低損失模數之溫度 119 °C。損失模數最大值溫度高低排列順序為 1.0-MI-5.0-Si > 1.0-MI-2.5-Si > 1.0-MI-0-Si > 1.0-MI-7.5-Si > 1.0-MI-10-Si。當損失模數上升時，代表性質變軟，黏性行為變為明顯，可以用來判斷玻璃轉移溫度。

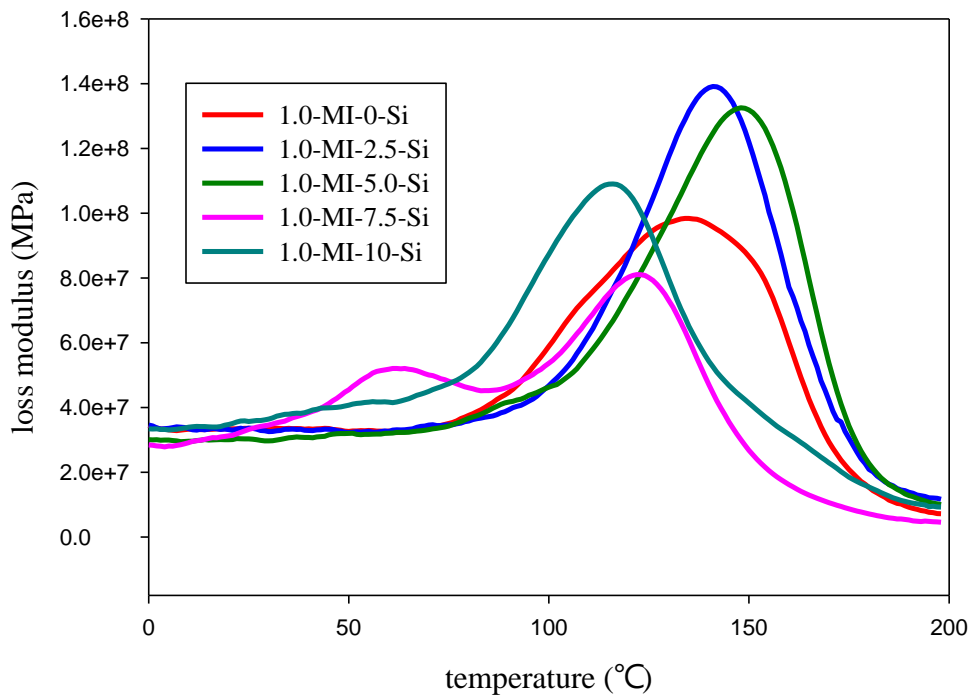


圖 4-20 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si / 1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 DMA 損失模數圖

由圖 4-21 可以得知，1.0-MI-2.5-Si、1.0-MI-5.0-Si 以及 1.0-MI-10-Si 的 Tg 大約為 170 °C。相較於未添加環氧樹脂型奈米二氧化矽的 1.0-MI-0-Si 之 Tg 159 °C，添加環氧樹脂型奈米二氧化矽確實有提昇 Tg 的效果。但 1.0-MI-7.5-Si 的 Tg 為 147 °C，推測是因為二氧化矽的聚集所造成<sup>[25]</sup>。玻璃轉移溫度高，代表在高溫具有良好的力學性質以及高韌性。

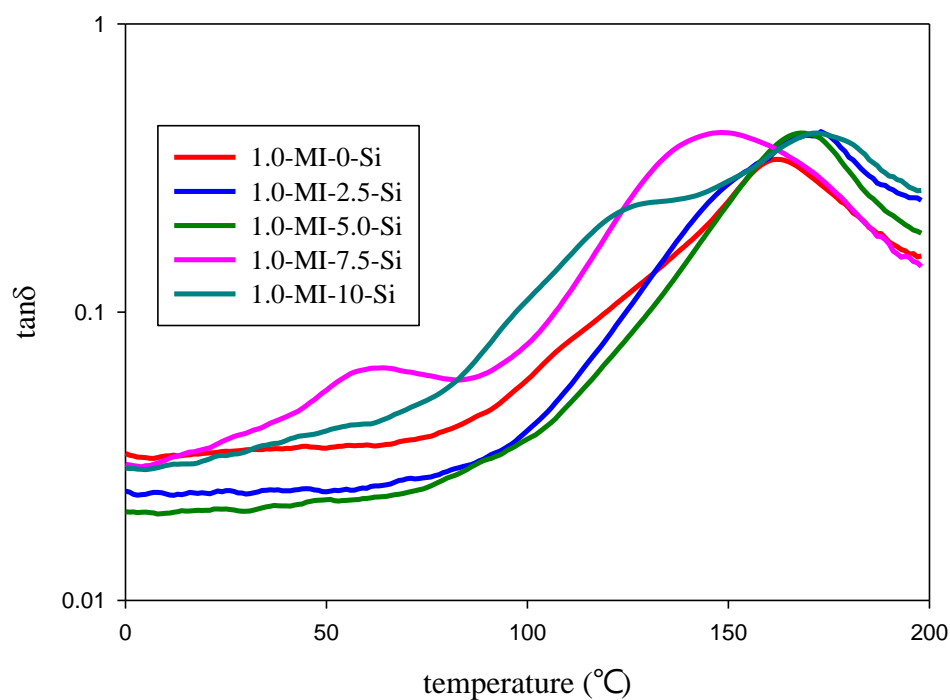


圖 4-21 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si / 1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 DMA tan  $\delta$  圖

根據 DMA 量測之結果，將儲存模數(storage modulus)、損失模數(loss modulus) 跟  $\tan \delta$  (玻璃轉移溫度)列於表 4-24 中。由表 4-24 可以得知，1.0-MI-0-Si 於玻璃態(25 °C)有最大的儲存模數 1546 Mpa。1.0-MI-5.0-Si 於橡膠態(170 °C)有最大的儲存模數 79 Mpa。1.0-MI-2.5-Si 有最高的玻璃轉移溫度 173 °C。

表 4-24 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si /

1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 DMA 數據表

樣品編號	E'(Mpa)		E''	tan $\delta$
	玻璃態(25°C)	橡膠態(170°C)		
1.0-MI-0-Si	1546.67±130.13	71.03±28.48	131.19± 8.65	159.33± 2.52
1.0-MI-2.5-Si	1333.33±170.10	41.99±23.37	138.55± 2.77	173.67± 2.08
1.0-MI-5.0-Si	1256.67±177.85	79.03±30.23	147.02± 1.42	170.98± 1.73
1.0-MI-7.5-Si	940.33±71.97	39.37±5.26	120.76± 2.86	147.00± 6.56
1.0-MI-10-Si	1040.00±75.50	61.47±4.97	119.43± 2.08	170.00± 4.36

由圖 4-22 可以得知，在添加環氧樹脂型奈米二氧化矽後，能提高玻璃轉移溫度<sup>[26]</sup>，Tg 明顯從 159 °C 提高到 170 °C。但是當添加量為 7.5 phr 時(1.0-MI-7.5-Si)，Tg 卻下降至 120 °C，推測二氧化矽會自我聚集，讓部分環氧樹脂缺少二氧化矽，此聚集現象會影響到環氧樹脂與胺的計量數<sup>[27]</sup>，進而影響到交聯密度導致 Tg 下降，故二氧化矽添加量過多 Tg 反而下降。當二氧化矽添加量為 10 phr 時(1.0-MI-10-Si)，可補充到未含有二氧化矽之環氧樹脂，讓 Tg 再度升高。

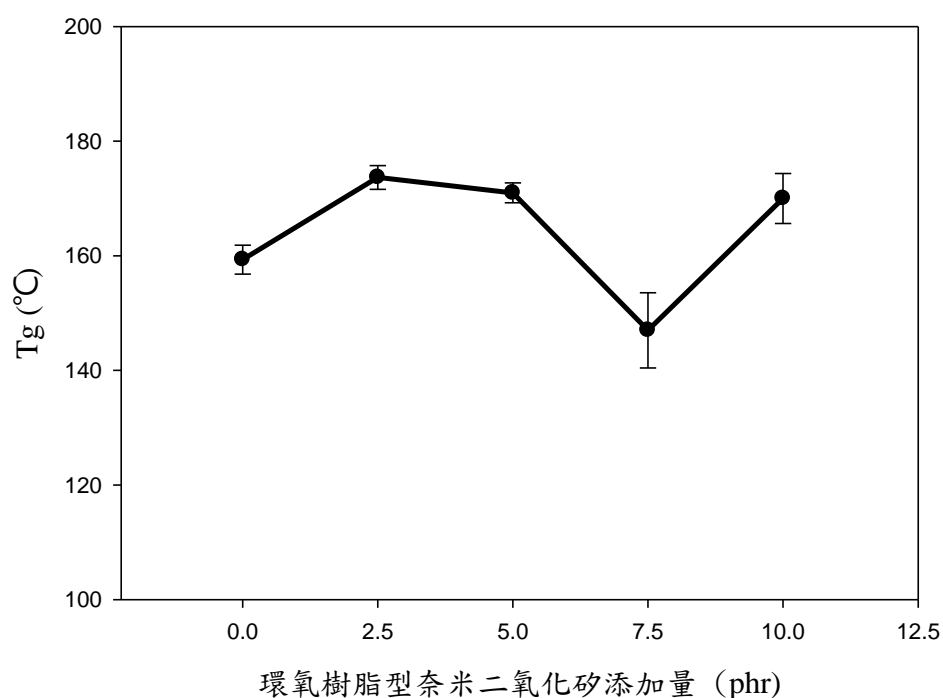


圖 4-22 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128 Tg (DMA 分析圖)之影響



### 4-2-3 添加環氧樹脂型奈米二氧化矽之 TMA 分析

利用 TMA 來測量熱膨脹係數 $\alpha$ ，玻璃轉移點溫度(Tg)以下的斜率 $\alpha_1$ 為玻璃態之熱膨脹係數，第二階段為Tg之後的斜率 $\alpha_2$ 為橡膠態之熱膨脹係數，兩段斜率之交點為Tg。由圖4-23可以看出，1.0-MI-0-Si 曲線斜率明顯較大，當添加環氧樹脂型奈米二氧化矽後，斜率明顯下降，在1.0-MI-5.0-Si時，兩段皆有著最小的斜率。熱膨脹係數小代表物質因受熱變形較小，所以添加5.0 phr的環氧樹脂型二氧化矽有最佳的效果。其TMA數據列於表4-25。

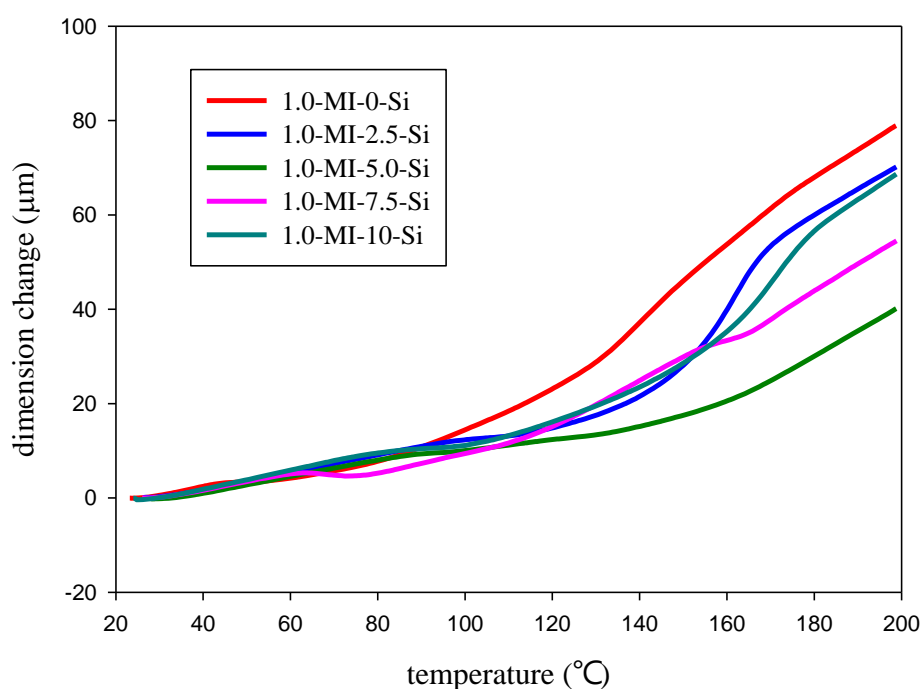


圖 4-23 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si /  
1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 TMA 分析圖

表 4-25 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si

/1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 TMA 數據表

樣品編號	$\alpha_1$	$\alpha_2$	Tg
1.0-MI-0-Si	138.83 ±13.77	230.93 ±13.81	137.17 ±6.27
1.0-MI-2.5-Si	71.41 ± 10.57	195.03 ±13.14	152.64 ±11.93
1.0-MI-5.0-Si	52.44 ± 4.58	140.30 ± 7.41	153.36 ±9.75
1.0-MI-7.5-Si	52.81 ± 8.40	162.60 ± 9.32	130.63 ±7.73
1.0-MI-10-Si	69.01 ± 8.74	242.77 ±12.61	140.48 ±7.95

由圖 4-24 可以得知，在相同  $\text{SiO}_2$  添加量下，橡膠態熱膨脹係數  $\alpha_2$  皆大於玻璃態熱膨脹係數  $\alpha_1$ 。熱膨脹係數  $\alpha_1$  與  $\alpha_2$  皆隨著環氧樹脂型奈米二氧化矽的添加而下降，但在添加量為 10 phr 時 (1.0-MI-10-Si)，熱膨脹係數卻反而上升，可能是因為內部奈米二氧化矽有團聚的現象所造成<sup>[25]</sup>。

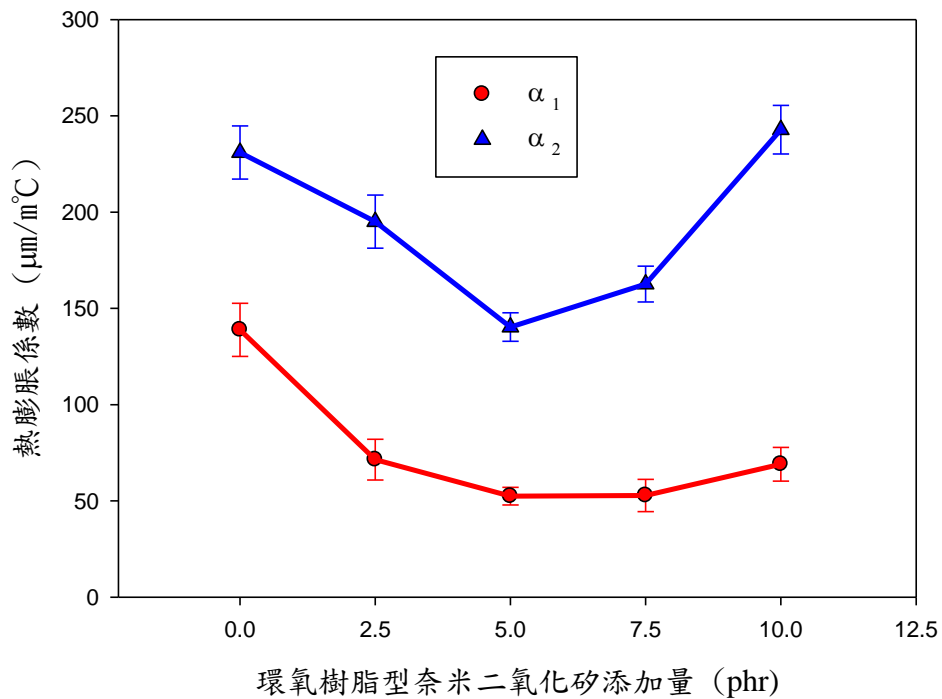


圖 4-24 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128 熱膨脹係數之影響

由圖 4-25 可以得知，在環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量為 5.0 phr 時(1.0-MI-5.0-Si)，有最高的玻璃轉移溫度 153 °C，在添加量為 7.5 phr 時(1.0-MI-7.5-Si)，有最低的玻璃轉移溫度 130 °C。

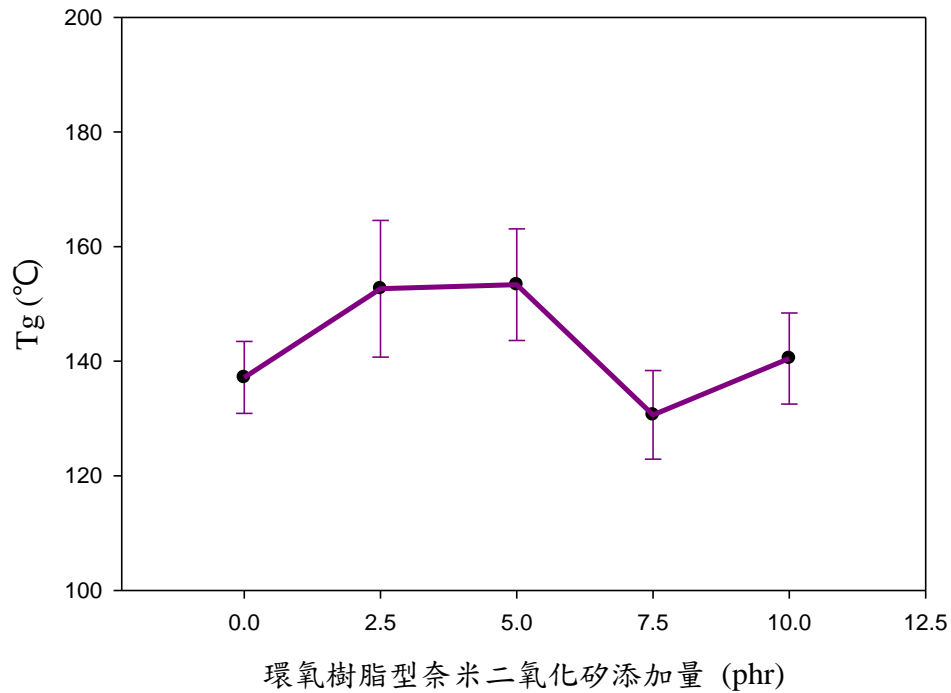


圖 4-25 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128 Tg (TMA 分析圖)之影響

圖 4-26 為三種量測方法之玻璃轉移溫度比較，可以看出在奈米二氧化矽添加量為 7.5 phr 時(1.0-MI-7.5-Si)，玻璃轉移溫度皆會下降。其中以二氧化矽添加量為 2.5 phr 時(1.0-MI-2.5-Si)之 DMA-tan  $\delta$ ，有最高玻璃轉移溫度 173 °C，而 TMA-Tg 與 DMA-E'' 的最高玻璃轉移溫度皆在添加量為 5.0 phr 時(1.0-MI-5.0-Si)。

在相同環氧樹脂型二氧化矽添加量下，Tg 之高低排列順序為：DMA-tan  $\delta$  > TMA-Tg > DMA-E''。玻璃轉移溫度高，代表在高溫具有良好的力學性質以及高韌性。

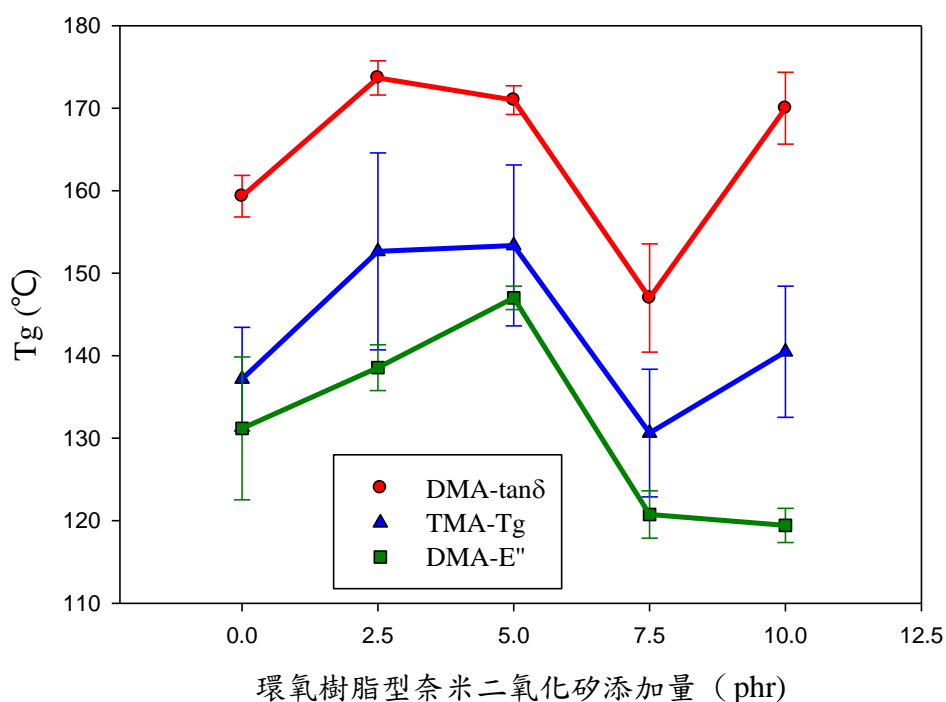


圖 4-26 NPEL-128 由三種量測方法獲得之玻璃轉移溫度比較圖

#### 4-2-4 添加環氧樹脂型奈米二氧化矽之 TGA 分析

初始裂解溫度定義為樣品重量損失 1 % 時的溫度。從圖 4-27 可以得知，當環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量為 2.5 phr 時 (1.0-MI-7.5-Si)，在溫度為 300~400 °C 有稍為延遲裂解的效果。由圖 4-28 可以看出，奈米二氧化矽添加量多寡對最大裂解溫度影響不大。其 TGA 數據列於表 4-26。

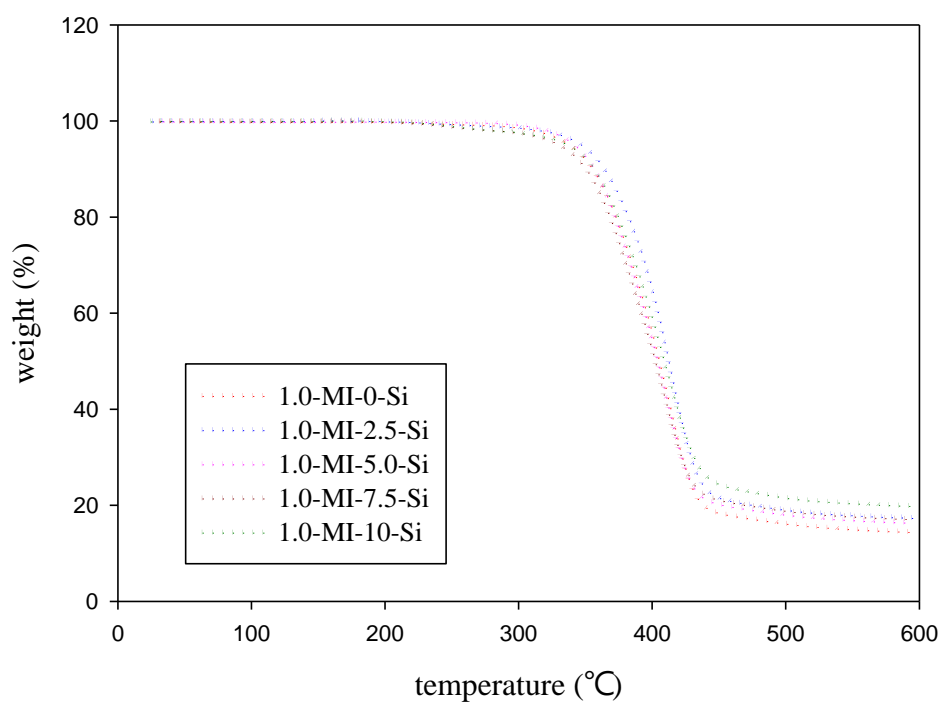


圖 4-27 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si /  
1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 TGA 分析圖

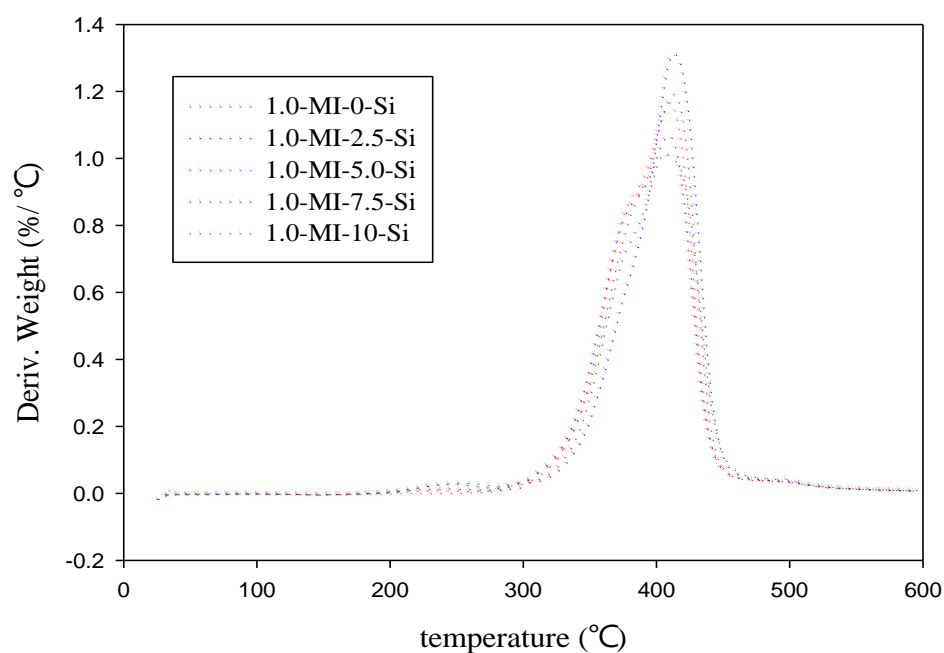


圖 4-28 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si /  
1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 TGA 微分分析圖

表 4-26 樣品 1.0-MI-0-Si / 1.0-MI-2.5-Si / 1.0-MI-5.0-Si /  
1.0-MI-7.5-Si / 1.0-MI-10-Si 之 TGA 數據表

樣品編號	初始裂解溫度 (°C)	最大裂解溫度 (°C)	600 °C 殘餘量 (%)
1.0-MI-0-Si	288.4433 ± 4.66	412.9867 ± 1.56	14.44 ± 0.09
1.0-MI-2.5-Si	284.6333 ± 2.11	413.5133 ± 0.62	15.15 ± 0.30
1.0-MI-5.0-Si	302.8667 ± 4.86	410.5733 ± 1.23	16.27 ± 0.22
1.0-MI-7.5-Si	249.9013 ± 6.10	407.4667 ± 1.36	16.89 ± 0.32
1.0-MI-10-Si	245.6567 ± 4.92	405.4501 ± 0.82	18.13 ± 0.23

由圖 4-29 可以得知，在環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量為 5.0 phr 時(1.0-MI-5.0-Si)有最高的初始裂解溫度 302°C。當添加量超過 5.0 phr 時 (1.0-MI-5.0-Si)，初始裂解溫度會隨著環氧樹脂型奈米二氧化矽量的添加而降低。推測是因為環氧樹脂型奈米二氧化矽本身的環氧樹脂也參與反應，環氧樹脂會提前熱裂解溫度，當環氧樹脂提前裂解溫度影響大於二氧化矽所能提供延遲裂解效果，初始裂解溫度明顯降低。

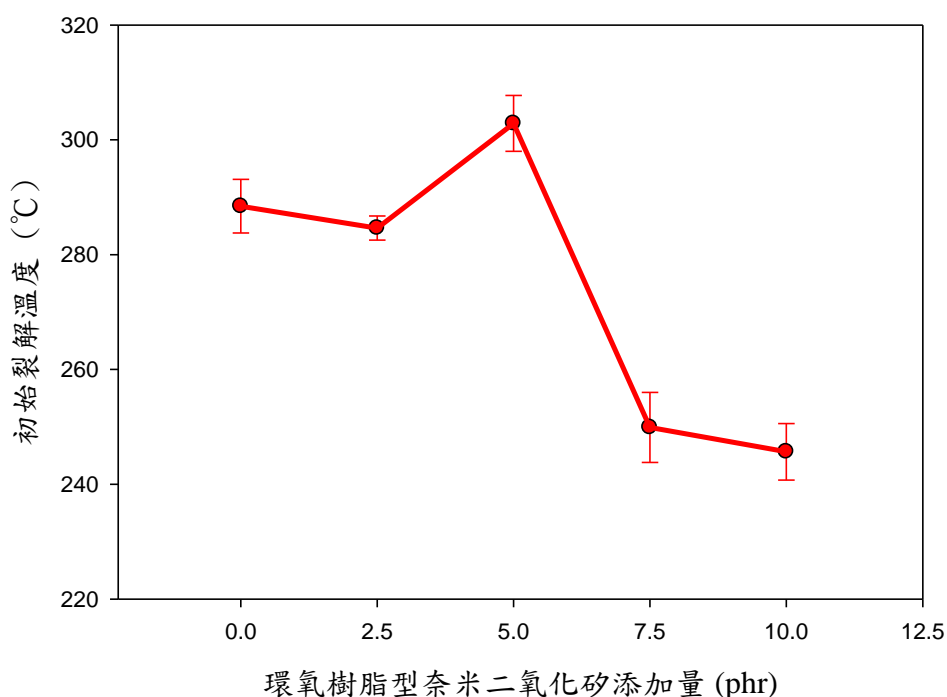


圖 4-29 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128 初始裂解溫度之影響



由圖 4-30 可以看出，環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量為 2.5 phr 時(1.0-MI-2.5-Si)，有較高的最大裂解溫度 413 °C。當添加量超過 2.5 phr (1.0-MI-2.5-Si)，最大裂解溫度會開始逐漸下降。

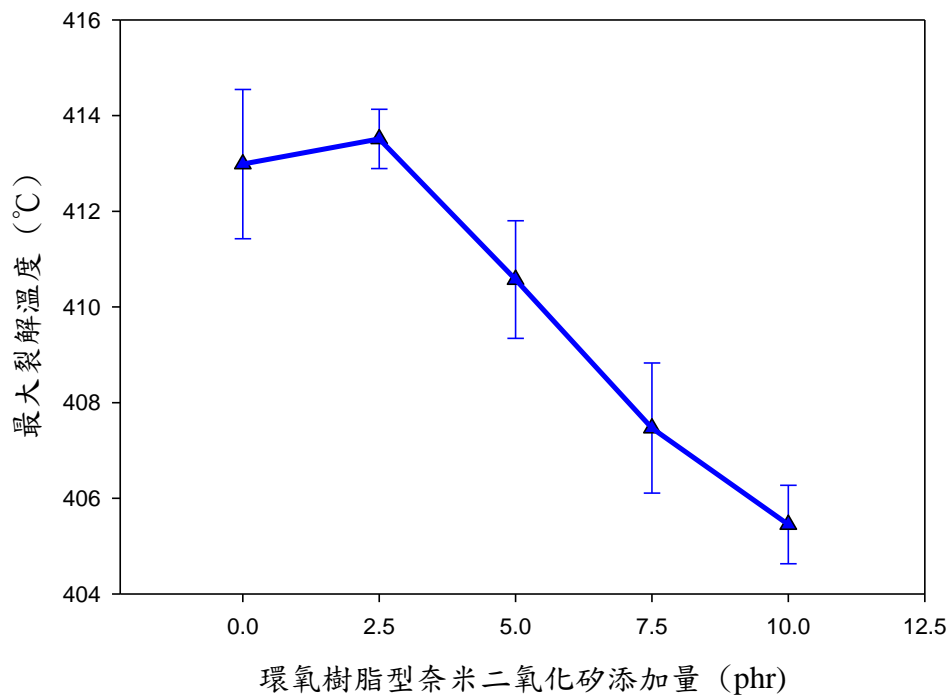


圖 4-30 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128 最大裂解溫度之影響

由圖 4-31 可以得知，殘餘量隨著奈米二氧化矽的增加而上升，推測殘餘量增加為奈米二氧化矽所造成，因為奈米二氧化矽較環氧樹脂能耐高溫。

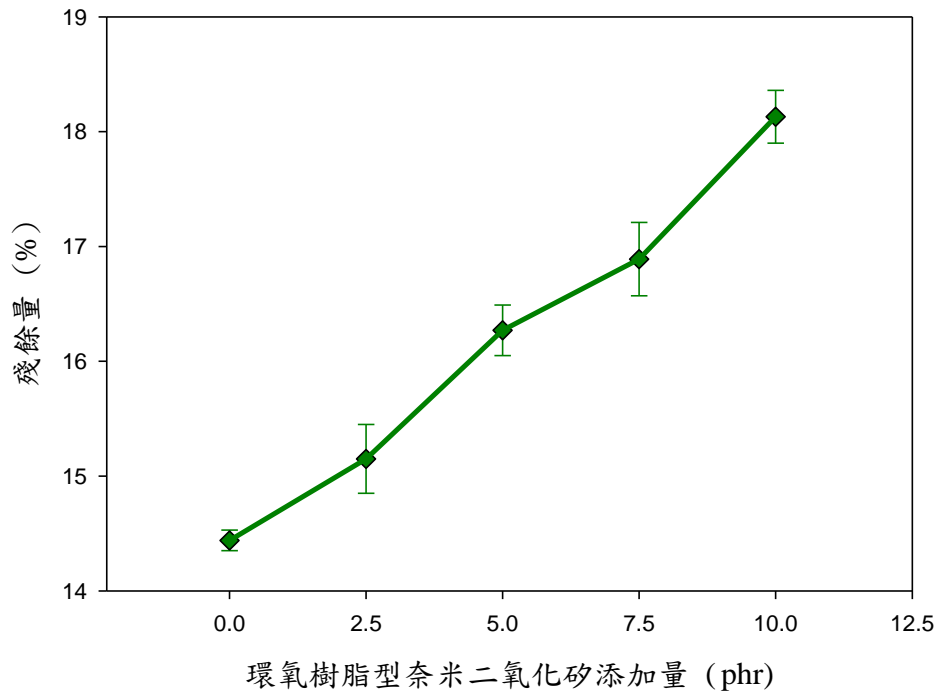


圖 4-31 環氧樹脂型奈米二氧化矽添加量對 NPEL-128 600 °C 殘餘量之影響

## 第五章 結論

1. 隨著催化劑量添加越多，反應的放熱峰會隨之降低，證明催化劑確實參與反應，降低所需之活化能。催化劑加入後，化學反應速率變快、反應時間縮短，使環氧樹脂可在較低的溫度環境下進行反應。
2. 從 DSC 分析結果發現，在相同添加量時，MI 催化劑相較於 Monuron 和 BDMA 能讓環氧樹脂 NPEL-128 硬化更為完整。
3. 從 DMA 分析結果發現，添加環氧樹脂型奈米二氧化矽會提高玻璃轉移溫度，但是添加量為 7.5 phr 時反而降低。1.0-MI-2.5-Si 有最高的玻璃轉移溫度 173 °C。
4. 從 TMA 分析結果發現，1.0-MI-5.0-Si 有最佳效果，能提昇玻璃轉移溫度(Tg)同時降低熱膨脹係數，達到材料優越之熱性質。
5. 從 TGA 分析結果發現，添加環氧樹脂型奈米二氧化矽會延遲裂解溫度，1.0-MI-5.0-Si 有最大初始裂解溫度 302°C，1.0-MI-2.5-Si 有最大裂解溫度 413°C。
6. 最佳配方為 1.0-MI-5.0-Si，其環氧樹脂 NPEL-128 含量為 10g、硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 MI 1.0 phr、環氧樹脂型奈米二氧化矽 5.0 phr。

## 第六章 參考文獻

1. 溫至中，林天生，工業材料 153，(1999)。
2. J. V. Crivello, R. Narayan, “Novel Epoxynorborane Monomers: 2. Cationic Photopolymerization”, *Macromolecules*, 29, 433 (1996).
3. J. V. Crivello, D. Bi, “The synthesis and cationic polymerization of multifunctional silicon-containing epoxy monomers and oligomers”, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem. Ed.*, 31, 3121 (1993).
4. 張林芬，「環氧樹脂奈米複合材料應用於塗料上之性質研究」，碩士論文，中原大學化學研究所，桃園，(2004)。
5. 劉佳鑫，「Epoxy/SiO<sub>2</sub> 奈米混成材料製備及其在光電封裝應用之研究」，碩士論文，國立成功大學化學工程研究所，台南，(2005)。
6. X. M. Chen, B. Ellis, “Chemistry and Technology of Epoxy Resins”, Chapman & Hall, Netherlands, (1993).
7. 王德中編著，「環氧樹脂生產與應用」，化學工業出版社，(2001)。
8. 賴嘉聲編著，「高分子工業」，高立圖書有限公司，(1999)。
9. S. Swier, R. Pieters, B. V. Mele, “Kinetics of demixing and remixing in poly (ethylene oxide) / poly (ether sulphone) blends as studied by modulated temperature differential scanning calorimetry”, *Polymer*, 43, 3611 (2002).
10. 彭耀寰，高分子材料，大中國圖書公司 34，(1995)。
11. A. J. Kinloch, S. J. Shaw, D. A. Tod, D. L. Hunston, “Deformation and fracture behavior of rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure

- and fracture studies”, *Polymer*, 24, 1341 (1983).
12. A. J. Kinloch, S. J. Shaw, D. A. Tod, D. L. Hunston, “Deformation and fracture behavior of rubber-toughened epoxy: 2. Failure criteria”, *Polymer*, 24, 1355 (1983).
  13. 孫逸民，謝正悅，王春山，*化工技術* 48，37 (2000)。
  14. 王春山，*化工技術* 3，166 (1995)。
  15. M. S. Bhatnagar, “Epoxy resins from 1980 to date. Part 1”, *Polym.-Plast., Technol. Eng.*, 32, 53 (1993).
  16. B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Blackie Academic and Professional, London, U.K., (1993).
  17. 林汝潔，「矽偶合劑存在下環氧樹脂/二氧化矽混成體之研究」，碩士論文，國立中央大學化學工程與材料工程研究所，桃園，(2006)。
  18. 張聖雄，「醃醃胺化聚脂肪二酸增韌改質環氧樹脂之研究」，碩士論文，國立高雄大學化學工程與材料工程研究所，高雄，(2014)。
  19. 徐武軍，「高分子材料導論」，台北市：五南圖書出版公司，(2004)。
  20. H. Dislich, “Darstellung von Mehrkomponentenglasern ohne Durchlaufen der Schmelz-phase”, *Ber. Glasstechn.*, 44, 1 (1971).
  21. J. D. Mackenzie, Y. J. Chung, and Y. Hu, “Rubbery Ormosils and Their Applications”, *J. Non-cryst. Solids*, 147, 271 (1992).
  22. Z. Ahmad, M. I. Sarwar, and J. E. Mark, “Dynamic-Mechanical Thermal Analysis of Aramid-Silica Hybrid Composites Prepared in

- a Sol-Gel Process”, J. Appl. Polym. Sci., 51, 1345 (1997).
23. 許智淵，「奈米二氧化矽粒子/環氧化合物之反應及其應用研究」，碩士論文，私立中原大學化學工程研究所，桃園，(2004)。
24. 吳和穎，「新型含矽氧烷與亞醯胺之四官能基環氧樹脂特性之研究」，碩士論文，國立交通大學應用化學研究所，新竹，(2006)。
25. 張惠玲，「節能無溶劑新穎性中常溫成型電子封裝用奈米複合材料之製備與性質研究」，研究計畫，國立勤益科技大學化工與材料工程系，(2011)。
26. S. R. Lu, H. L. Zhang, C. X. Zhao, X. Y. Wang, “Preparation and characterization of epoxy-silica hybrid materials by the sol-gel process”, J. Mater. Sci., 40, 1079 (2005).
27. C. Chen, A. B. Morgan, “Mild processing and characterization of silica epoxy hybrid nanocomposite”, Journal of Polymer, 50, 6265 (2009).