

# 目錄

壹、緒論.....	1
1-1 研究背景與動機.....	1
1-2 研究方法與目的.....	2
貳、文獻回顧.....	3
2-1 碳材料.....	3
2-1-1 碳材料簡介.....	3
2-1-2 石墨烯.....	6
2-1-3 氧化石墨烯有機化改質.....	13
2-2 聚乳酸介紹.....	15
2-2-1 聚乳酸之合成及結構.....	15
2-2-2 聚乳酸之回收與降解.....	16
2-2-3 聚乳酸改質.....	19
2-3 高分子石墨烯複合材料.....	21
2-3-1 高分子接枝石墨烯.....	22
2-3-2 高分子奈米複材製備方法.....	23

2-3-3 微結構分析 .....	26
2-3-4 熱性質分析 .....	31
2-3-5 傳導性質 .....	33
參、實驗材料與方法 .....	36
3-1 實驗材料 .....	36
3-1-1 石墨及改質劑 .....	36
3-1-2 聚乳酸官能化 .....	37
3-2 實驗儀器 .....	38
3-3 研究方法與流程 .....	39
3-3-1 氧化石墨有機化 .....	39
3-3-2 改質劑製備 .....	40
3-3-3 石墨烯接枝馬來酞化聚乳酸 .....	41
3-3-4 高分子奈米石墨複合材料溶液層插法 .....	42
3-4 石墨烯改質之實驗步驟 .....	43
3-4-1 氧化處理 .....	43
3-4-2 十八烷胺介面活性劑處理 .....	43
3-5 改質劑製備與接枝石墨烯 .....	44

3-5-1 PLA 之降解 .....	44
3-5-2 官能化聚乳酸之製備 .....	44
3-5-3 石墨烯接枝 PLAgMA .....	45
3-6 溶液層插法製備高分子奈米複合材料 .....	45
3-7 微結構分析 .....	46
3-8 熱性質分析 .....	48
3-9 熱性質與電性質分析 .....	48
3-10 熔融混煉 .....	49
肆、結果與討論 .....	50
4-1 氧化石墨有機化改質 .....	50
4-1-1 氧化石墨有機化改質組成檢定 .....	50
4-1-2 氧化石墨有機化改質微結構分析 .....	54
4-2 石墨烯接枝官能化聚乳酸 .....	62
4-2-1 官能化聚乳酸 .....	62
4-2-2 石墨烯接枝官能化聚乳酸 .....	64
4-3 改質石墨烯與聚乳酸奈米複材 .....	70
4-3-1 熱性質分析 .....	70

4-3-2 微結構檢測.....	76
4-3-3 熱傳導、電傳導分析.....	79
4-4 奈米石墨烯組成對複材之影響.....	84
4-4-1 熱性質.....	84
4-4-2 熱傳導、電傳導特性.....	91
伍、結論.....	102
5-1 氧化石墨有機化改質.....	102
5-2 石墨烯接枝官能化聚乳酸.....	103
5-3 改質石墨烯與聚乳酸奈米複材.....	103
5-4 奈米石墨烯組成對複材之影響.....	105
陸、參考文獻.....	107

## 圖目錄

圖 2-1 富勒烯結構示意圖 .....	4
圖 2-2 石墨結構(a)六方晶系層狀圖 (b)六方晶系俯視圖 (c)菱面晶系層狀圖 .....	5
圖 2-3 石墨烯為 0D 巴克球、1D 單壁奈米碳管及 3D 石墨結構示意圖 .....	5
圖 2-4 1,3-Butene 之共軛結構.....	6
圖 2-5 (A)石墨烯光學影像，(B)(C)石墨烯 AFM 圖，(D)(E)氧化矽基座及 SEM 圖 .....	7
圖 2-6 CVD 法石墨烯生長機制.....	8
圖 2-7 石墨氧化還原機制 .....	9
圖 2-8 石墨氧化還原前後導電性比較 .....	11
圖 2-9 (a)氧化石墨 (b)熱還原氧化石墨 (c)化學還原氧化石墨之 FT-IR .....	12
圖 2-10 聯胺還原羧基之反應機制 .....	12
圖 2-11 (1)GO 及與維他命反應(2)12 (3)24(4)48 小時之 FT-IR.....	13
圖 2-12 介面活性劑層插示意圖 .....	14
圖 2-13 高分子量乳酸合成方法 .....	16
圖 2-14 降解溫度時間對應分子量關係圖 .....	17
圖 2-15 聚乳酸水解機制 .....	19
圖 2-16 馬來酸酐接枝聚乳酸(PLAgMA)結構圖.....	20
圖 2-17 原位聚合法製備複材示意圖 .....	23
圖 2-18 氧化石墨、氧化石墨有機化改質之 SEM 圖 .....	27

圖 2-19 GO、ODA、GO-ODA 之 FTIR 光譜圖 .....	28
圖 2-20 GO、GO-ODA 及 Graphite 之拉曼光譜 (波長 514 nm) .....	29
圖 2-21 石墨、氧化石墨、改質氧化石墨之 XRD 繞射峰.....	31
圖 3-1 Graphite 結構圖 .....	36
圖 3-2 十八烷胺化學式 .....	36
圖 3-3 聚乳酸結構式 .....	37
圖 3-4 塑譜儀轉子零件圖 .....	49
圖 4-1 石墨改質前後紅外線光譜圖 .....	51
圖 4-2 改質石墨元素分析圖 .....	52
圖 4-3 石墨改質前後 TGA 圖 .....	53
圖 4-4 石墨改質前後 X-ray 繞射圖 .....	55
圖 4-5 石墨改質前後拉曼光譜圖 .....	56
圖 4-6 GO 於(左)水中(右)THF 中的沉降狀況.....	57
圖 4-7 GOA 於(左)水中(右) THF 中的沉降狀況.....	57
圖 4-8 GO 之 OM 圖 .....	58
圖 4-9 GOAp 之 OM 圖 .....	58
圖 4-10 GOAs 之 OM 圖.....	59
圖 4-11 純石墨之 SEM 圖 .....	60
圖 4-12 氧化石墨 GO 之 SEM 圖 .....	60

圖 4-13 有機化改質石墨下層 GOAp 之 SEM 圖 .....	60
圖 4-14 有機化改質石墨上層 GOAs 之 SEM 圖 .....	61
圖 4-15 官能化聚乳酸之 SEC 圖 .....	63
圖 4-16 石墨烯接枝官能化聚乳酸之 TGA 重量損失分析圖 .....	64
圖 4-17 石墨烯接枝官能化聚乳酸之 TGA 重量損失微分分析圖 .....	65
圖 4-18 石墨烯接枝官能化聚乳酸之 FT-IR 圖 .....	66
圖 4-19 石墨烯接枝官能化聚乳酸之 X-ray 繞射圖 .....	67
圖 4-20 石墨烯接枝官能化聚乳酸之拉曼光譜圖 .....	68
圖 4-21 HgGOAs 之 SEM 圖 .....	69
圖 4-22 LgGOAs 之 SEM 圖 .....	69
圖 4-23 聚乳酸奈米石墨烯複材之 TGA 重量損失圖 .....	70
圖 4-24 聚乳酸奈米石墨烯複材之 TGA 重量微分圖 .....	71
圖 4-25 聚乳酸奈米石墨烯複材之 DSC 一次降溫掃描圖 .....	72
圖 4-26 聚乳酸奈米石墨烯複材之 DSC 二次升溫掃描圖 .....	73
圖 4-27 聚乳酸奈米石墨烯複材之 DMA 儲存模數圖 .....	74
圖 4-28 聚乳酸奈米石墨烯複材之 DMA 損失模數圖 .....	75
圖 4-29 聚乳酸奈米石墨烯複材之 XRD 圖 .....	76
圖 4-30 PLA SEM 圖 .....	77
圖 4-31 PLA/GOAs-5%SEM 圖 .....	78

圖 4-32 PLA/HgGOAs-5%SEM 圖 .....	78
圖 4-33 PLA/LgGOAs-5%SEM 圖 .....	78
圖 4-34 聚乳酸奈米石墨烯複材之料熱傳導係數圖 .....	79
圖 4-35 聚乳酸奈米石墨烯複材之 $\epsilon'$ 對溫度之分析圖(100Hz) .....	81
圖 4-36 聚乳酸奈米石墨烯複材之 $\epsilon''$ 對溫度之分析圖(100Hz).....	81
圖 4-37 聚乳酸奈米石墨烯複材之 $\epsilon'$ 對頻率分析圖(110°C) .....	82
圖 4-38 聚乳酸奈米石墨烯複材之 $\epsilon''$ 對頻率分析圖(110°C).....	83
圖 4-39 聚乳酸奈米石墨烯複材之 $\sigma$ 對頻率分析圖(110°C) .....	83
圖 4-40 PLA/GOAs 之 TGA 圖 .....	84
圖 4-41 PLA/HgGOAs 組成濃度之 TGA 圖 .....	85
圖 4-42 PLA/LgGOAs 之 TGA 圖 .....	86
圖 4-43 PLA/HgGOAs 組成濃度之 DSC 一次降溫掃描圖.....	87
圖 4-44 PLA/HgGOAs 組成濃度之 DSC 二次升溫掃描圖.....	88
圖 4-45 PLA/HgGOAs 組成濃度之 DMA 儲存模數圖 .....	89
圖 4-46 PLA/HgGOAs 組成濃度之 DMA 損失模數圖 .....	90
圖 4-47 PLA/HgGOAs 組成濃度之熱傳導係數圖 .....	92
圖 4-48 熱傳導對 PLA/HgGOAs 濃度關係圖 .....	93
圖 4-49 PLA/HgGOAs 組成濃度之 $\epsilon'$ 對溫度之分析圖(100Hz).....	94
圖 4-50 PLA/HgGOAs 組成濃度之 $\epsilon''$ 對溫度之分析圖(100Hz).....	94

圖 4-51 PLA/HgGOAs 組成濃度之 $\epsilon'$ 對頻率分析圖(110°C) .....	95
圖 4-52 PLA/HgGOAs 組成濃度之 $\epsilon''$ 對頻率分析圖(110°C).....	96
圖 4-53 PLA/HgGOAs 組成濃度之 $\sigma$ 對頻率分析圖(110°C).....	96
圖 4-54 導電度對石墨烯重量濃度做圖(110°C).....	97
圖 4-55 PLA/GOAs 之 $\sigma$ 對頻率分析圖(110°C).....	98
圖 4-56 PLA/HgGOAs 之 $\sigma$ 對頻率分析圖(110°C).....	98
圖 4-57 PLA/LgGOAs 之 $\sigma$ 對頻率分析圖(110°C) .....	99
圖 4-58 PLA/GOAs 之導電度擬合曲線(110°C).....	100
圖 4-59 PLA/HgGOAs 之導電度擬合曲線(110°C).....	100
圖 4-60 PLA/LgGOAs 之導電度擬合曲線(110°C) .....	100

## 表目錄

表 4-1 石墨改質前後官能基對照表 .....	51
表 4-2 改質石墨元素分析結果 .....	52
表 4-3 改質石墨元素分析結果 .....	54
表 4-4 X-ray 繞射分析結果 .....	55
表 4-5 官能化聚乳酸之 SEC 與接枝率 .....	63
表 4-6 石墨烯接枝官能化聚乳酸之 TGA 分析 .....	65
表 4-7 石墨烯接枝官能化聚乳酸之官能基對照表 .....	66
表 4-8 X-ray 繞射分析結果 .....	67
表 4-9 聚乳酸奈米石墨烯複材之 TGA 分析結果 .....	71
表 4-10 聚乳酸奈米石墨烯複材之 DSC 分析結果 .....	73
表 4-11 聚乳酸奈米石墨烯複材之 DMA 分析結果 .....	75
表 4-12 聚乳酸奈米石墨烯複材之料熱傳導係數 .....	80
表 4-13 PLA/GOAs 之 TGA 分析結果 .....	85
表 4-14 PLA/HgGOAs 之 TGA 分析結果 .....	85
表 4-15 PLA/LgGOAs 之 TGA 分析結果 .....	86
表 4-16 PLA/HgGOAs 組成濃度之 DSC 分析結果 .....	88
表 4-17 PLA/HgGOAs 組成濃度之 DMA 分析結果 .....	90
表 4-18 PLA/HgGOAs 組成濃度之熱傳導係數 .....	92

表 4-19 導電度擬合曲線分析數據 .....	101
--------------------------	-----

# 壹、緒論

## 1-1 研究背景與動機

石墨烯是近幾年興起的熱門材料之一，它是由單層石墨所組成的蜂窩狀二維結構。是目前世上最薄也最堅硬的奈米材料<sup>[1]</sup>，它幾乎是完全透明的<sup>[2]</sup>，且有很高的導熱係數、導電度與低電阻，為目前電阻率最小的材料<sup>[3]</sup>，其獨特的優異特性在光電元件、儲能系統、熱管理及感應器等應用領域都廣泛受到重視。

而高分子聚乳酸是由可再生和可降解的資源如玉米和水稻衍生而成，聚乳酸無毒，且具有良好的生物相容性、生物可分解性、硬度高等特點，它可以幫助緩解能源危機、減少社會對石油資源的依賴，但在耐熱、耐久和機械性能方面略有不足，因此它不適用於高性能要求材料的應用，除非經過適當地改質。

利用石墨烯作為補強材料，與聚乳酸製備成複合材料，可取一方優點填補另一方缺點，結合其特性而形成更優質的材料，期望可提升材料的剛度、增韌...等物理性質，或提升導電、導熱...等化學性質，但是通常補強材與基材都沒有相容性，因此本研究將補強材料石墨烯經過表面處理及接枝改質，使其與基材間有更好的介面結合力，以有效提升複材各項性質。

## 1-2 研究方法與目的

本研究為了使基材聚乳酸與補強材料石墨烯間的相容性提升，利用回收聚乳酸製成不同分子量的馬來酐化聚乳酸改質劑，先將改質劑接枝於石墨烯上再加入聚乳酸基材中，藉此改善複材相容性。

實驗中石墨選用經過表面處理的天然石墨，因其表面不具任何活性官能基，因此使用 Hummer 法將石墨氧化，但氧化石墨(GO)無法有效與有機溶劑相容，故需添加介面活性劑，並以高速離心控制有機化石墨之厚度，才能使有機化石墨(GOAs)均勻分散於有機溶劑中；再將製備好之高低不同分子量改質劑(H、L)分別接枝於有機化石墨(GOAs)上，最後再與基材 PLA 以溶液法進行層插，利用儀器分析比較改質劑之效果，以及石墨添加量對複合材料之影響。

分析粉體及奈米複合材料方面，本研究將藉由熱重分析(TGA)及示差掃描量熱(DSC)觀察材料熱穩定性、結晶行為及熱傳導係數，利用動態機械分析(DMA)討論材料動態機械性質，並利用掃描式電子顯微鏡(SEM)、光學顯微鏡(OM)、X光繞射(XRD)等儀器進行微結構觀察分析，最後利用介電分析(DEA)討論材料之介電性質，並觀察石墨在複合材料中分散性的關係，以及其濃度不同所造成的各種影響。

## 貳、文獻回顧

### 2-1 碳材料

#### 2-1-1 碳材料簡介

碳材料由於具有：價格低廉、來源取得方便、良好導電度、物理性質佳，耐磨、化學惰性、易製成不同的外型等特點；因此廣泛應用於各領域中。而常用於奈米複合材料中，當作填充材的碳材料有：碳黑、奈米碳管、石墨烯。

在元素週期表IVA中，最輕的元素即是碳元素；碳元素具有四個電子可和其他元素形成鍵結，而因碳元素的原子排列和鍵結方式的不同，形成多種形態的同素異形體(Allotrope)。常見的碳元素同素異形體可分為三種：

#### A. 鑽石

碳原子以四面體方式和另外四個碳原子互相連接，每個碳原子以 $sp^3$ 軌域進行鍵結；由於價電子彼此形成共價鍵，因此鑽石硬度為其他同素異形體中最大的，且因無自由電子可傳遞，因此不導電；在工業上的用途多為探頭和磨削切割工具，可應用於切割其他物質。

#### B. 富勒烯(C<sub>60</sub>)

1985年由英國及美國的科學家所製作而成，是一種完全由碳組成的中空分子結構；其分子結構是由60個碳原子，分別連結成20個六邊形和12個五邊形構成，如圖2-1，具有30個碳碳雙鍵(C=C)；因具備自由電子，因此擁有優異的導電性。

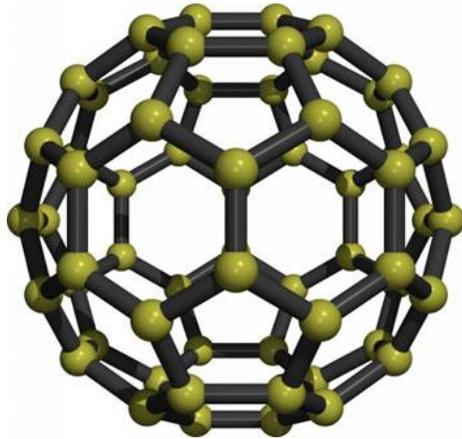


圖 2-1 富勒烯結構示意圖

### C. 石墨

石墨結晶之基本構造為層狀結構，依排列規則分為圖2-2(a)、(b) 六方晶系 ABAB的排列，其層間距約為0.334 nm，與圖2-2 (c) 菱面晶系以ABCABC<sup>[4]</sup>堆疊。近年來熱門的石墨烯材料就是高石墨結晶性的層狀結構，它也是單壁奈米碳管、石墨及巴克球<sup>[5]</sup>的基本構造，如圖2-3所示。

石墨的層狀平面結構也衍生出一些特殊性質，由於相鄰碳原子間以 $sp^2$ 混成軌域(Hybrid Orbital)形成 $\sigma$ 鍵鍵結，每個碳原子未共用之p軌域則與相鄰碳原子之未共用p軌域混成形成 $\pi$ 鍵，如圖2-4所示。因 $\pi$ 鍵的形成，電子可沿著共軛分子主鏈傳遞或是在分子鏈間跨越，所以具有優良的導電性質。

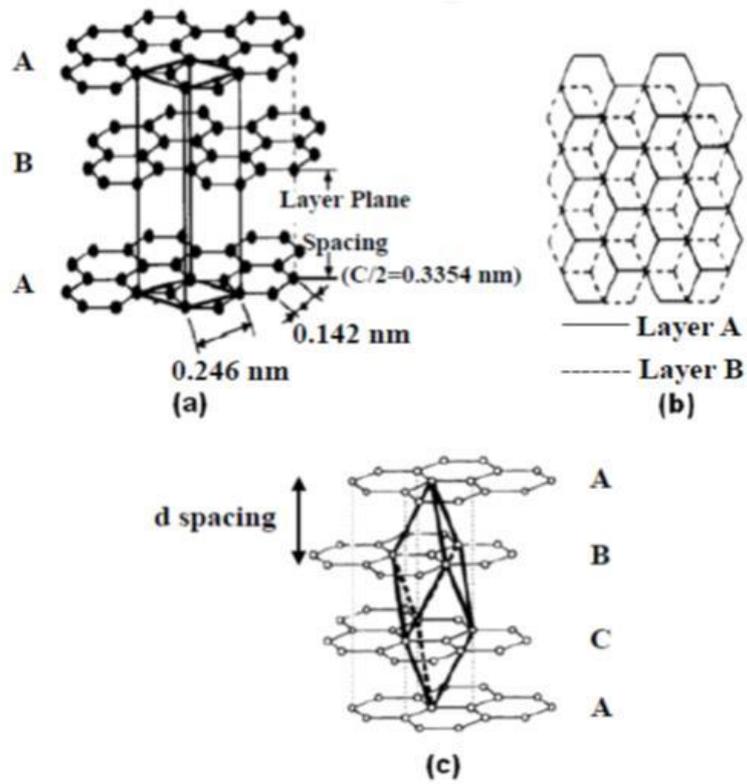


圖 2-2 石墨結構(a)六方晶系層狀圖 (b)六方晶系俯視圖 (c)菱面晶系層狀圖

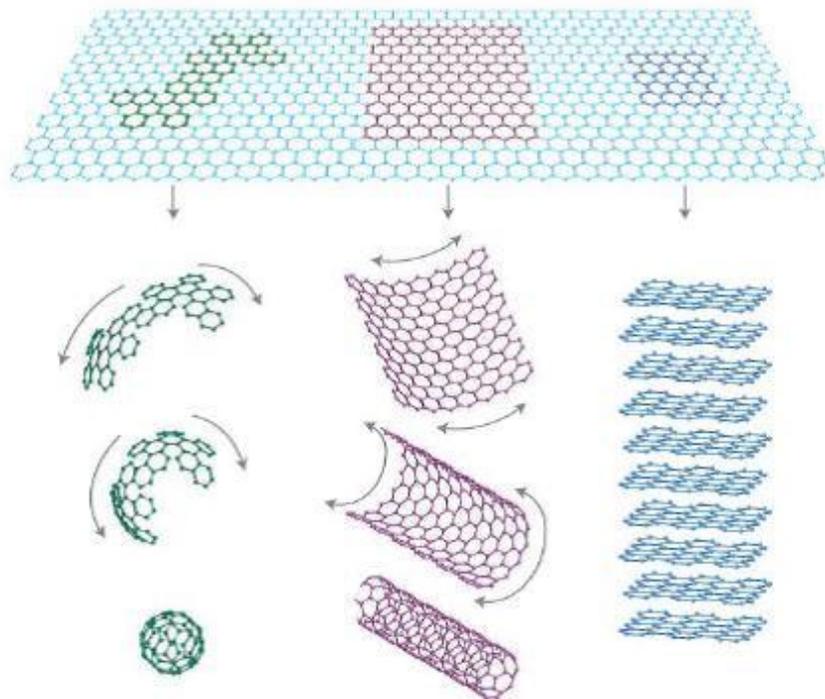


圖 2-3 石墨烯為 0D 巴克球、1D 單壁奈米碳管及 3D 石墨結構示意圖

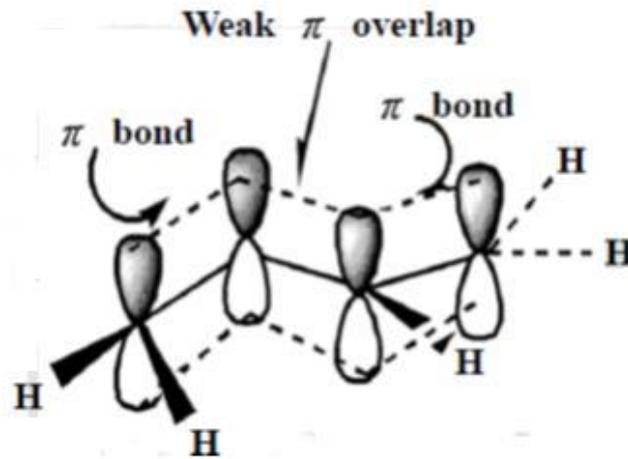


圖 2-4 1,3-Butene 之共軛結構

## 2-1-2 石墨烯

石墨烯，又名單層石墨，即是多層石墨中薄薄的一層，石墨烯它是由碳原子間以 $sp^2$ 軌域互相鍵結形成六元碳環，而形成如蜂窩狀的二維結構<sup>[6]</sup>。石墨烯的結構概念在很久前就已經存在，但是有些科學家從熱力學增熵理論的觀點，認為單層原子的二維結構是不穩定的，因為熱擾動會使單層原子上下移動，造成原子間重新排列鍵結，而形成較穩定的三維結構。

2004年，英國曼徹斯特大學教授A. Geim所率領的團隊利用機械剝離法，將石墨烯從高定向熱裂解石墨(Highly-Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)剝離並貼到氧化矽基座<sup>[7]</sup>上，這也是第一次由實驗中得到真正的石墨烯，其結構性也非常的穩定，而這一發現也徹徹底底推翻了之前的理論，並且獲得了2010年諾貝爾物理獎<sup>[8]</sup>。由於石墨烯具有高電子遷移率、高比表面積和高熱傳導係數<sup>[9,10]</sup>等獨特優異的特性，在光電元件、儲能系統、熱管理及感應器等應用領域都相當受到重視；而常見的石墨烯製備方法和反應機制，大致上有三種：

## A. 機械剝離法<sup>[11]</sup>

2004年，英國曼徹斯特大學教授A. Geim利用反覆黏貼的機械剝離法，將小量的石墨粉黏在膠帶上，將膠帶對折再撕開，再拿新膠帶貼在剛對折撕開的膠帶上，重覆此動作數次，直到石墨碎片越來越薄，之後再將膠帶貼在矽晶片上，就可得到只有一個原子層厚的石墨烯，大小也有數微米左右。之後利用光學顯微鏡以及原子力電子顯微鏡可以辨別石墨烯的存在，如圖2-5所示。機械剝離法提供了快速且便利的方法得到石墨烯，但是它卻有著最致命的缺點：「無法量化」，利用機械剝離法製備石墨烯需要非常大的人力，而且產率極低，對於日後應用在工業上來說是絕對不可行。

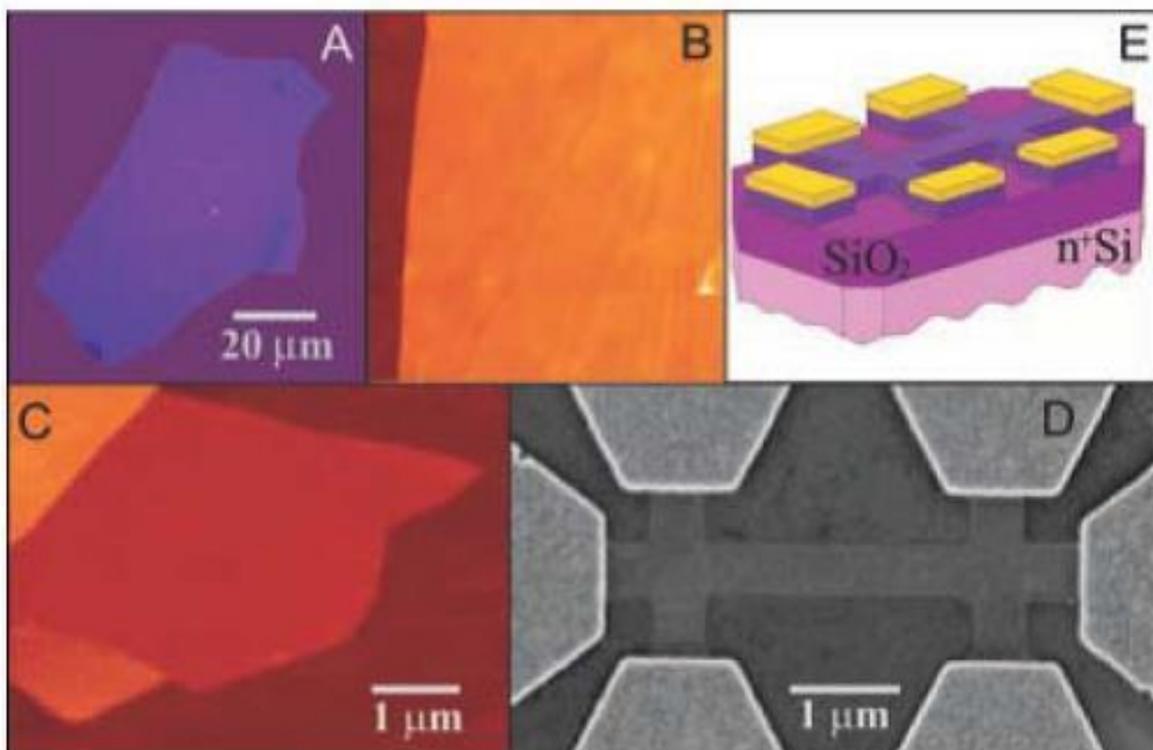


圖 2-5 (A)石墨烯光學影像，(B)(C)石墨烯 AFM 圖，(D)(E)氧化矽基座及 SEM 圖

## B. 化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition, CVD)<sup>[12-14]</sup>

化學氣相沉積法為目前最常見的單層石墨成長方式。CVD 法主要是利用烴類氣體作為碳源，通過在特定的金屬基體表面高溫裂解生長石墨烯，通常烴類氣體的裂解溫度都偏高，故可加入一些催化劑來降低其裂解溫度，常用的催化劑是以過渡金屬為主。

而石墨烯的生長路徑主要分為兩種，一種是高溫催化裂解使碳原子滲入金屬基體內，在降溫時析出成核進而使表面生長石墨烯，如圖 2-6(a)；另一種則是經高溫催化裂解的碳原子直接於金屬基體表面成核，形成石墨烯薄膜，如圖 2-6(b)，而這兩種路徑取決於催化劑的溶碳能力與化學穩定性，因此催化劑的選擇非常重要。CVD 最大的好處為與目前的半導體製程相容，但因受限於低產量的問題，因此目前仍不適用於須量產的應用。

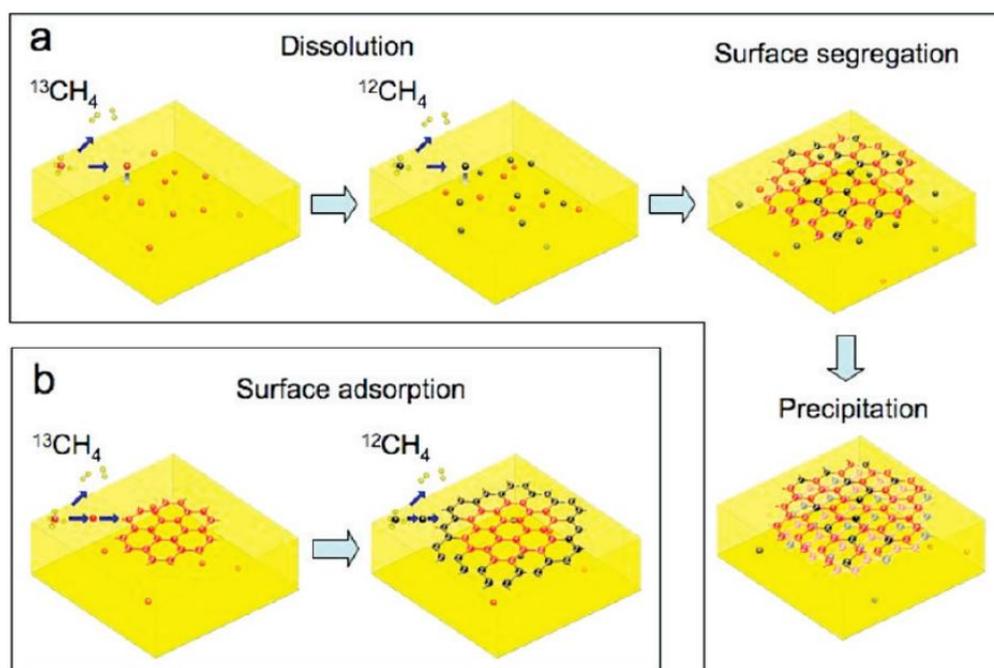


圖 2-6 CVD 法石墨烯生長機制

### C. 化學氧化還原法

石墨有自由電子，所以具有良好的導電性，近年來，常利用化學氧化還原法來將石墨製備成石墨烯，逐漸成為新趨勢，因此法可以大量製造，而且石墨(Graphite)表面官能化成為氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)之後，也成為易改質的材料，使應用範圍比單純石墨烯更加廣泛。氧化還原法就是將石墨跟強酸及強氧化劑反應剝離生成氧化石墨，再將剝離的氧化石墨經過化學還原或熱還原等方法<sup>[15-18]</sup>，還原氧化石墨上的含氧官能基，就可得到化學還原石墨烯或熱還原石墨烯，如圖2-7所示；將石墨加入硫酸、過錳酸鉀等強酸及強氧化劑，形成氧化石墨，在加入強還原劑聯胺( $N_2H_4$ )還原氧化石墨上的含氧官能基，就可得到CRGO。

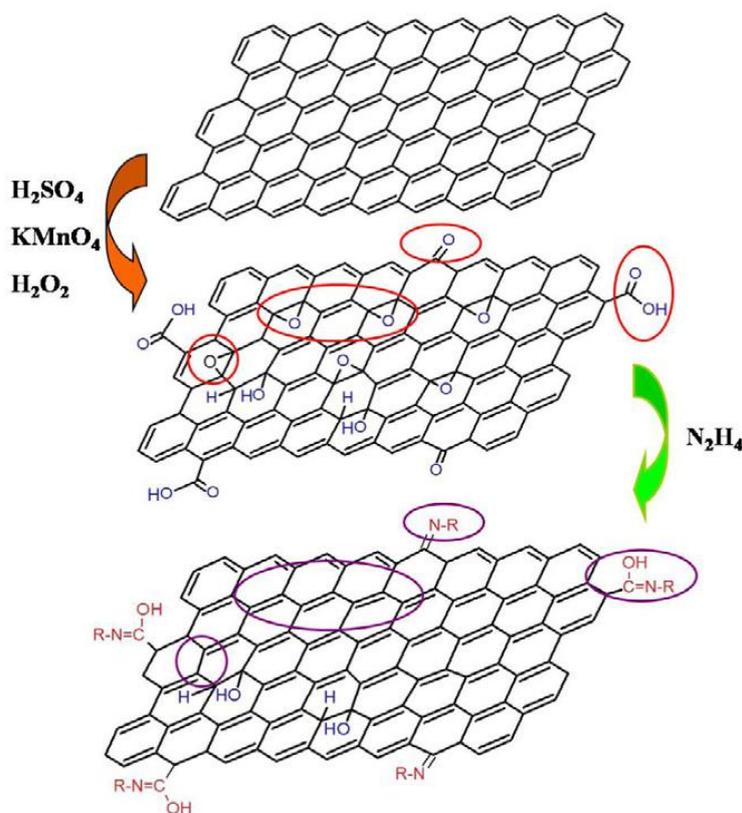


圖 2-7 石墨氧化還原機制

氧化石墨的製備最早可以回溯到1859年的Brodie法<sup>[19]</sup>，之後又有兩種方法，分別為1898年Staudenmaier法<sup>[20]</sup>以及1958年Hummers法<sup>[21]</sup>，而這三大化學氧化方法都是用強酸處理石墨，形成石墨層間化合物(Graphite Intercalation Compound, GIC)，然後加入強氧化劑對其進行氧化，而形成豐富的含氧官能基，如：環氧基、氫氧基、酸基等。這三種方法的目的就是希望能藉由強酸及強氧化劑撐開石墨層，使其層間距變大，但是這三種方法所開層出來的層間距大約只有5.95~6.6 Å<sup>[22]</sup>，所以1999年N. I. Kovtyukhova<sup>[23]</sup>，及2004年M. Hirata<sup>[24]</sup>，等學者將Hummers法做一些調整及改良得到GO的層間距也上升到6.9 Å及8.3 Å。

在氧化石墨製備過程中，因氧原子的引入破壞了石墨間共軛結構，將使氧化石墨失去導電性，進而限制了合成導電奈米複合材料方面之應用，所以必須透過瞬間加熱或化學還原方法，對sp<sup>3</sup>鍵結的氧化石墨結構進行修復，使之脫氫重回石墨化，進而使傳導電子性能增加<sup>[25]</sup>。如圖2-8所示，天然石墨的導電度約為10<sup>3</sup> S/m，而氧化後的氧化石墨導電度下降到只剩10<sup>-3</sup> S/m，再經由還原過後的氧化石墨導電度又回升到10<sup>2</sup> S/m，証實氧化石墨還原後的導電度可以有效的提昇。

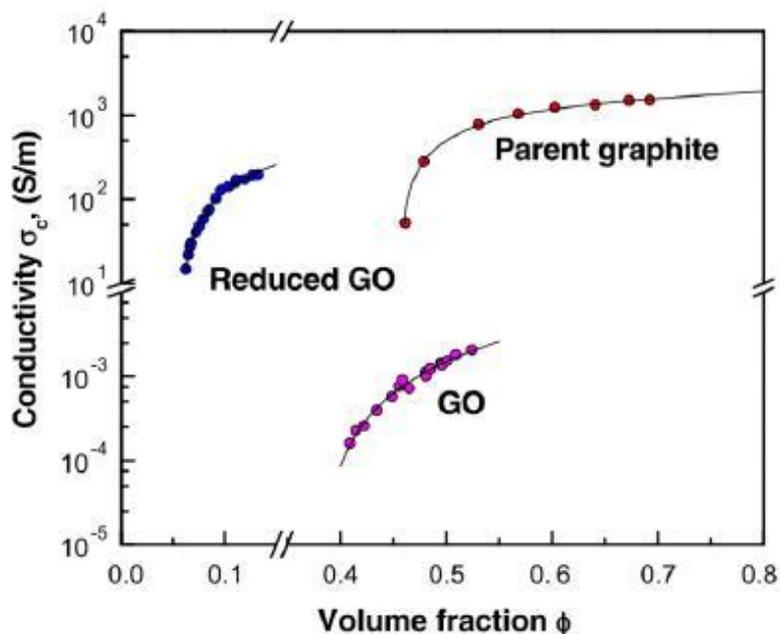


圖 2-8 石墨氧化還原前後導電性比較

可以有效還原氧化石墨的方法有兩種，瞬間加熱還原和化學還原；在許多文獻中<sup>[26-28]</sup>，瞬間加熱還原都必須把溫度升到1000°C以上，且過程中還需要通入氫氣，才能有效的幫助氧化石墨還原。但整個瞬間加熱還原的製程非常危險，因為氫氣在高溫中很容易產生爆炸，所以惰性氣體跟氫氣之間比例要最適當，才不會造成危險。而化學還原則是目前比較被廣為使用的一種方法，因為反應溫度低(約100°C)，且還原的效果比瞬間加熱還原法還要好，由圖2-9可以看到加熱還原跟化學還原的傅立葉轉換紅外線光譜，還原後所殘留的含氧官能基，化學還原比加熱還原還要少，也可以間接證明化學還原效果比較好。化學還原最常使用的還原劑是聯胺( $N_2H_4$ )，因為聯胺可以有效的還原氧化石墨上的環氧基而轉換成C=C鍵，使原本的 $sp^3$ 鍵結回復到 $sp^2$ 鍵結。如圖2-9所示，環氧官能基會跟聯胺反應，最後形成C=C雙鍵。

另外，聯胺也會幫助還原GO上的羰基(Carbonyl Group)以及羧酸基上的C=O鍵。兩種還原方法都幫助了GO恢復自身的導電性，再加上2010年諾貝爾物理獎的加持，必定也將開啟石墨烯奈米複合材料未來的道路。

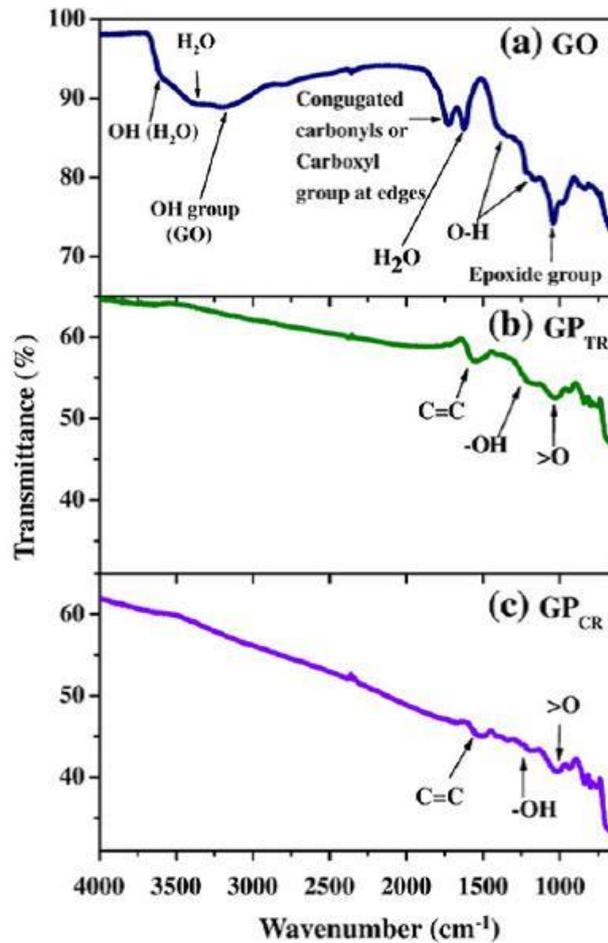


圖 2-9 (a)氧化石墨 (b)熱還原氧化石墨 (c)化學還原氧化石墨之 FT-IR

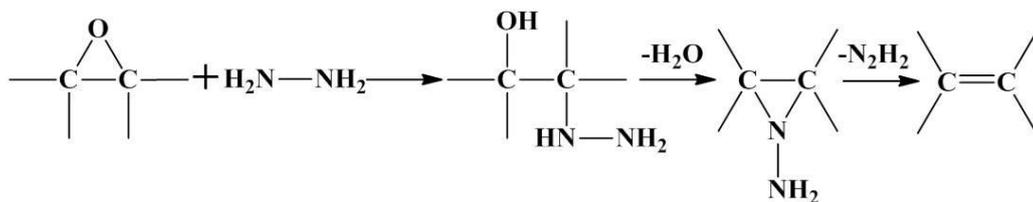


圖 2-10 聯胺還原環氧基之反應機制

但是聯胺具有高毒性以及爆炸性，因此也有研究指出使用無毒的維他命也可

對其進行還原，維他命具有溫和的還原效果，其還原效果由圖2-11中FT-IR可看出經過長時間的攪拌其峰值明顯衰退，顯示GO已大量被還原。

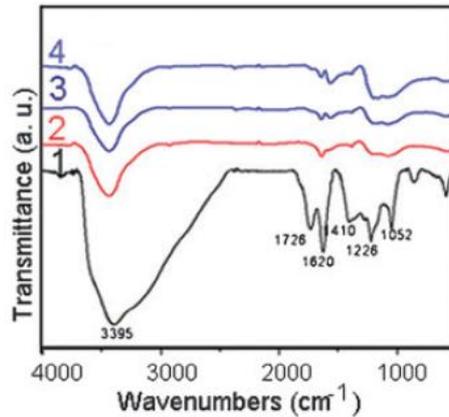


圖 2-11 (1)GO 及與維他命反應(2)12 (3)24(4)48 小時之 FT-IR<sup>[29]</sup>

### 2-1-3 氧化石墨烯有機化改質

石墨經過強酸的氧化，會在表面形成含氧官能基成為氧化石墨烯，也因為多了含氧官能基，因此在水中的分散性較佳，但在有機溶劑中，卻不易分散。為了改善氧化石墨烯在有機溶劑中的分散性，許多文獻<sup>[30,31]</sup>提出了相關的研究，其中以介面活性劑作為氧化石墨烯的改質劑最為多數，如圖2-12；研究上指出，以介面活性劑改質氧化石墨烯，除了可以使氧化石墨烯容易分散在有機溶劑中，另外還可使氧化石墨烯層與層的距離增加，而層間距的改變，會使氧化石墨烯彼此更易剝離，並讓後續的處理上，更加便利；因大多數的介面活性劑，都具有親水端和疏水端，當介面活性劑與氧化石墨烯反應相連時，即會改變氧化石墨烯在溶劑中的分散性；而在介面活性劑的選擇方面，氧化石墨烯和介面活性劑反應有多種方法，例如：以物理方法產生能量，使不同碳數的烷基胺與氧化石墨烯在球磨機中產生反應<sup>[32]</sup>，或是將氧化石墨烯加入水和酒精混和溶液中，加熱提供能量使介

面活性劑與氧化石墨烯產生反應；而氧化石墨烯的改質，有可以因介面活性劑上的結構不同，產生不同的效果，例如使用帶有苯環的介面活性劑，會使氧化石墨烯剝離及分散性<sup>[33]</sup>大幅增加。如此強調石墨層間距及剝離的效果，是因為當石墨層與層的距離越大，會使高分子鏈更容易進入，當分散的提高時，高分子奈米複合材料的性質也會提升。

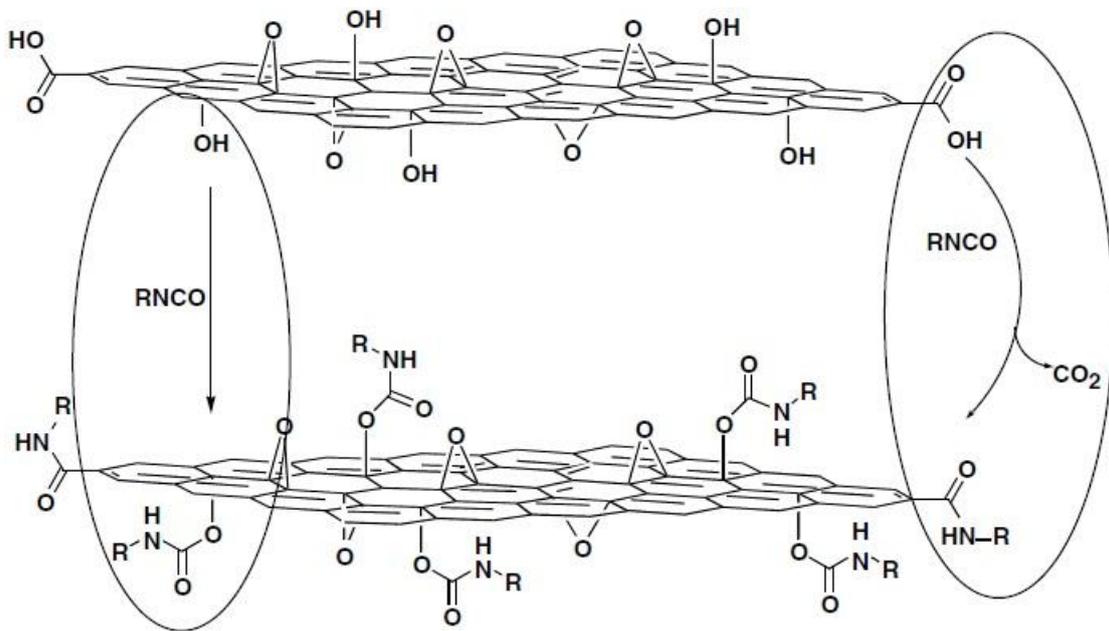


圖 2-12 介面活性劑層插示意圖

而在氧化石墨烯有機化改質中，挑選適當的介面活性劑及有機溶劑是相當重要的，因為當介面活性劑進入氧化石墨烯層與層間時，要能夠顯著的增加各層的重複間距，又必須使官能基充分反應，且在製備高分子複合材料中，需要使高分子能夠充分溶解進入氧化石墨烯層中，才會是高分子奈米石墨複材達到最佳化的效果。

## 2-2 聚乳酸介紹

20 世紀以來，以石油等石化資源作為原料的合成高分子產品擴大規模地生產、消費以及廢棄，造成廢棄物無法處理與石油資源減少，塑膠成本上漲等兩大問題，使尋找具有生物降解性的材料日益重要，其中以化學方式合成的生物可降解性高分子較有發展潛力，主要為脂肪族聚酯(aliphatic polyester)，如聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二酯(PBS)及聚己內酯(PCL)等。具有生物降解性能的材料在堆肥條件下可分解成二氧化碳及水，降低了有別於石化產品製程中CO<sub>2</sub> 排放量及固體廢棄物，並可降低對石油的過度依賴。

### 2-2-1 聚乳酸之合成及結構

合成聚乳酸主要有兩種方式，一種是將乳酸原液直接進行縮聚合反應 (polycondensation)；另一種是將丙交酯(lactide)進行開環反應(Ring-opening polymerization)。縮聚合反應是在真空條件下使之脫水縮聚，產物須移除水分與雜質，因此只能聚合出分子量較低的聚乳酸寡聚物；而開環聚合反應則沒有水分子破壞高分子鏈聚合，可以合成出分子量達百萬的聚乳酸高分子。

縮聚合反應(Condensation polymerization)<sup>[34]</sup>通常是將乳酸加熱，直接在130°C~190°C反應，反應過程中乳酸縮聚合產生的水，可藉由真空或通氮的方式移除，也可以使用催化劑如：質子酸HBr 或路易士酸ZnCl<sub>2</sub> 加速反應。

開環聚合反應(Ring-opening polymerization)<sup>[35]</sup>，乳酸在適當的條件下移除水分產出低分子量的預聚合物(Pre-polymer)，預聚合物經過催化及減聚合作用脫水

變成丙交酯(lactide)，使用丙交酯單體在觸媒催化下進行開環聚合反應，可以得到高純度及高分子量的聚乳酸，是目前製備聚乳酸最普遍的聚合方式。

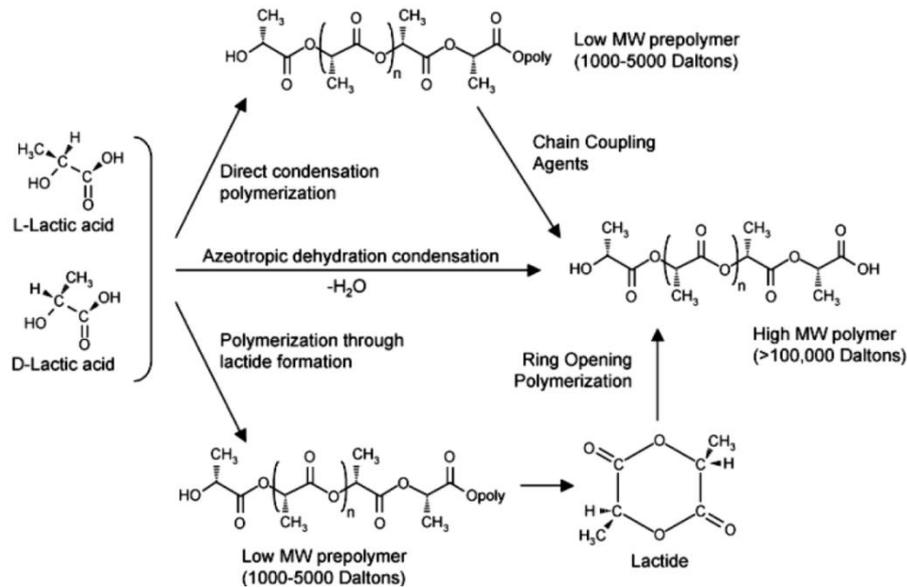


圖 2-13 高分子量乳酸合成方法<sup>[37]</sup>

## 2-2-2 聚乳酸之回收與降解

聚乳酸因是一生物可分解高分子材料且具有熱塑性，能夠和普通高分子一樣進行押出、吹膜、射出、紡絲等各種成型加工製造。廢棄聚乳酸產品有許多回收方式，如自然分解、堆肥、焚化等方式，聚乳酸分子由於受熱和應力作用，在高溫下會受微量水分、酸鹼等雜質及氧的作用而發生分子量降低或分子結構改變等化學變化，這種變化一般稱為降解，降解程度的大小反應了聚乳酸的物性及化性好壞。

聚乳酸是一種環保塑膠，一般丟棄置大自然中需要經過較長的時間才會被分解，而聚乳酸在高溫高濕度下很容易進行水解，為了使聚乳酸分解速度上升，聚

乳酸降解也大幅的被討論。

19 世紀發現<sup>[38,39]</sup> 聚乳酸可以被蛋白酶K(Proteinase K)、鏈黴蛋白酶。

(Pronase)及鳳梨蛋白酶(Bromelain)等蛋白酶分解，而最近研究顯示，高分子量聚乳酸可以被土壤中的擬無枝菌酸菌類和從高熱菌而來的桿狀菌類等細菌分解。

1985年K. Makino, M. Arakawa, T. Kondo 等人<sup>[40]</sup>提出水解中的氫氧根離子會促使降解反應的進行，所以聚乳酸在鹼性環境中，會比一般以水解的方式速度提升。

在2003年H. Tsuji, H. Daimon, K. Fujie 等人<sup>[41]</sup>調整壓力溫度和時間可以繪出圖2-14時間對應分子量的關係圖，可明顯得到降解時的溫度越高，降解的速度相對越快。

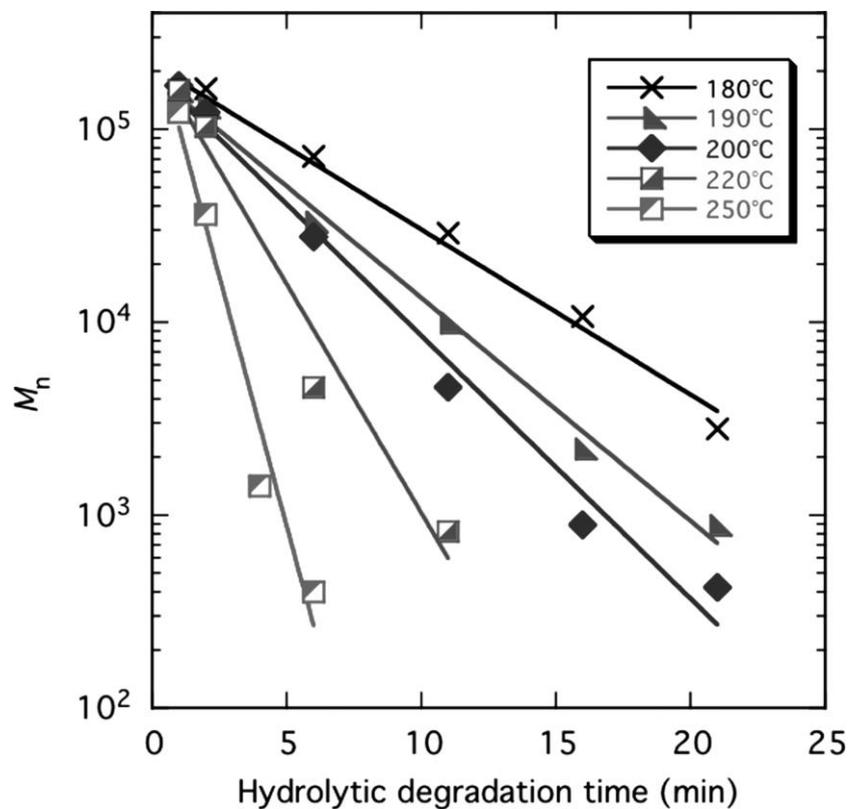


圖 2-14 降解溫度時間對應分子量關係圖<sup>[41]</sup>

在2008年文獻中Hideto Tsuji<sup>[42]</sup>使用高溫高壓的方式讓聚乳酸可以高速的降解，經由分子量檢測可以得到明顯的溫度越高降解速度越快。在同一篇文獻中，DSC檢測可以看出高分子量聚乳酸的熔融溫度大約落在170度左右，而經過120度高溫高壓水解1500分鐘後熔融溫度降至約165度，如果經過180度高溫高壓水解30分鐘後，熔融溫度降低至120度左右，這也可以得到相對應較低分子量的聚乳酸。

聚乳酸的生物降解機制不同於纖維素、天然聚合物或是一般生物降解樹脂PCL、PHB、PBS等直接與酶反應而通過表面侵蝕方式造成降解作用。大量研究表明<sup>[43]</sup>，聚乳酸不接受直接酶的攻擊，而是在自然降解環境或堆肥環境下首先發生簡單的水解作用，使內部分子量降低，使分子骨架有所破裂形成較低分子量的組成。這種降解過程首先會先發生在非結晶區表面，當降低分子量至大約10000~20000程度方可進一步在酶的作用下產生作用，變成二氧化碳和水，而使過程得以完成，且在此階段聚乳酸重量開始明顯降低。

當分子量足夠高時聚乳酸是不溶於水的，酯基水解後可形成可溶性的單具體和單體，如圖2-15。聚乳酸的水解機制和性質受到很多因素影響，包括材料性質和水解介質的性質，總體來說，高溫和濕度將加速聚乳酸的降解速率<sup>[43]</sup>。

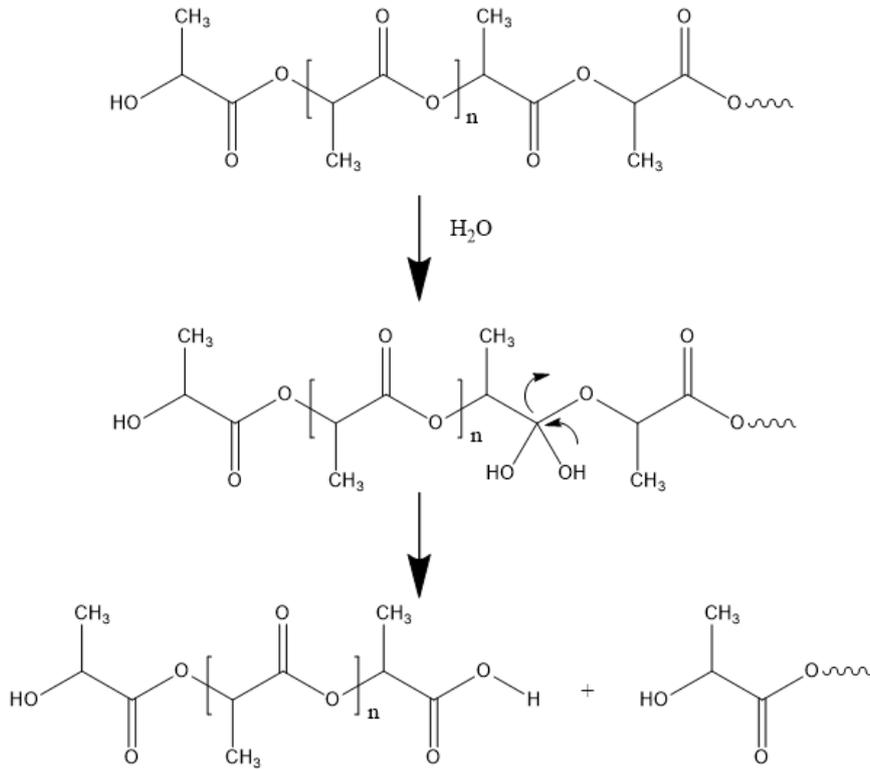


圖 2-15 聚乳酸水解機制<sup>[43]</sup>

### 2-2-3 聚乳酸改質

高分子複合材料中的奈米填充劑若可均勻分散，可看成一連續體，繼而提升複合材料的機械性質跟衝擊強度。而填充劑是否可均勻分散在基材中跟兩者的相容性有很大的關係。高分子又分為極性與非極性。極性高分子如：聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚己內酯(PCL)及聚乳酸(PLA)；非極性的聚烯烴高分子較常見的如：聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)。為了提高聚乳酸和石墨在奈米尺度上的相容性，可從兩方面進行改質：(1)進行石墨氧化改質和加入介面活性劑來提高氧化石墨在有機溶劑內的分散性；(2)提升聚乳酸的極性，對聚乳酸進行化學改質，在分子鏈上引進強極性的基團。

對於聚乳酸用馬來酸酐接枝已有很多的研究，且累積了許多有益的經驗，由

文獻可知馬來酸酐接枝聚乳酸可提升聚乳酸的反應性，有利於聚乳酸與填充物間的親和性<sup>[44]</sup>。

在本研究製備官能化聚乳酸中，選用具有雙官能基的馬來酸酐 MA，藉由過氧化物引發劑的加入形成自由基進行反應接枝，形成接枝共聚物；過氧化物在高溫下會形成具反應性的自由基，過氧化物上的自由基會奪取二級碳上的氫原子，在碳碳鍵上形成自由基，自由基具強烈的反應性與存在時間較短等特性，MA 便可與聚乳酸接枝形成馬來酸酐化聚乳酸。

馬來酸酐在聚乳酸上分布有兩種：(1)馬來酸酐自由基在聚乳酸分子鏈上形成支鏈；(2)末端有接枝馬來酸酐鏈段的聚乳酸分子與純聚乳酸中的三級碳原子，使馬來酸酐均勻分散在聚乳酸之間<sup>[44-46]</sup>；當馬來酸酐集中於聚乳酸分子鏈末端形成支鏈，馬來酸酐與石墨作用時，另一端會產生游離，藉此可再次撐開石墨的層間距，而馬來酸酐均勻分散在聚乳酸之間，再次撐開石墨層間距效果有限。

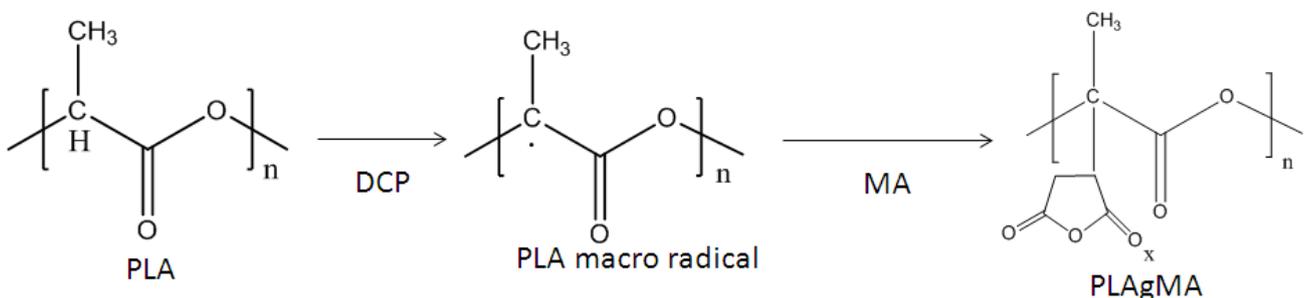


圖 2-16 馬來酸酐接枝聚乳酸(PLAgMA)結構圖<sup>[47]</sup>

## 2-3 高分子石墨烯複合材料

由於現今科技的發展，在高科技的電子產業蓬勃發展下，體積小且具有多功能性的產品，是目前的趨勢；而這個科技的發展前提，即為小尺寸科技的成熟與否，由於人類對於微小化材料的需求，傳統產業已從微米級複合材料進入奈米級複合材料，而奈米級複合材料的定義是填料尺寸介於 1 nm~100 nm 之間，在此範圍內，能充分發揮分子層級之結構特性。另一方面則是附加功能的定義，由複合材料的觀點，有機聚合物材料和奈米填充材的組合，可明顯提升物化性質；而奈米複合材料又可因添加物的不同，而有不同的應用，如高分子奈米複合材料、陶瓷複合材料及金屬複合材料等三類。

而複合材料的定義上，主要是利用兩種或兩種以上，不同性質的材料，以加工的方法結合在一起，使原材料獲得填充材的優點及特性；而奈米複合材料在於添加奈米級填充材後，因本身尺寸變小的緣故，故性質提升比微米級的填充料有效率；主要提升材料的特性為：導電性、耐熱性、剛性、阻氣性、低吸濕性、耐燃性等。因粒子大小提升為奈米尺度，所佔的表面積及體積能量大為增加，使得奈米粒子表面層或介面層之表面原子作用力大為增加，包括機械性質、熱傳導性質、觸媒性質、破壞韌性等，皆比傳統巨觀之毫米或微米填充材好。

近年來，不論是在傳統產業或高科技產業，因奈米材料的應用所開發的新產品逐年上升，也由於奈米複合材料的物理化學性質穩定，因此在回收後可保持產品外觀性，達成環保科技的需求。

### 2-3-1 高分子接枝石墨烯

高分子石墨烯複合材料可取一方優點填補另一方缺點，結合高分子及石墨烯的特性而形成更優質的材料，但是石墨烯與高分子基材間相容性不足，會導致介面附着力差，最終使複合材料性質降低，因此最簡單使高分子與石墨烯有效相容的方法便是先將高分子接於石墨烯上來達到增容效果。

目前將高分子接枝於石墨烯主要方法有兩種，一種是原位聚合法，一種為接枝法；原位聚合法主要是將具反應性的高分子單體與石墨烯均勻分散，再利用起始劑的作用使單體發生聚合反應，進而於石墨烯上生成高分子；Ming<sup>[48]</sup>等人成功利用原位聚合法將高分子苯乙烯接枝於石墨烯上，首先於還原的氧化石墨烯上加入苯乙烯單體以及相關的化合物，最後在加入起始劑且於 110°C 反應 10 小時即於石墨烯片上完成接枝聚苯乙烯，如圖 2-17。

而接枝法主要是使用改質過具有反應性之高分子與石墨烯上之官能基進行反應，反應後形成鍵結使高分子接枝於石墨烯上；Feng<sup>[49]</sup>等人即是利用馬來酞化聚丙烯以共價鍵的形式與官能化還原石墨烯的氨基進行反應，最終得到 PP-g-rGO 奈米片，更透過與 PP/PS 製備成複合材料的測試證實高分子接枝石墨烯的增容效用。

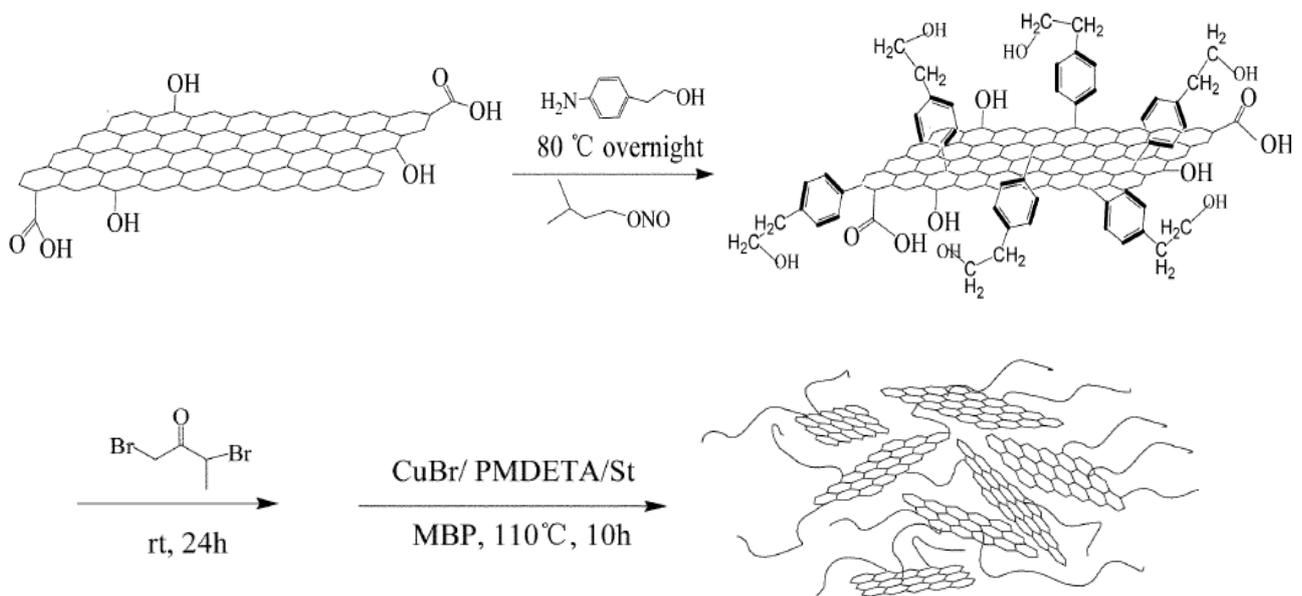


圖 2-17 原位聚合法製備複材示意圖<sup>[48]</sup>

### 2-3-2 高分子奈米複材製備方法

製備高分子複材有許多方法：

#### A. 溶膠-凝膠法(Sol-gels)

溶膠-凝膠(Sol-gels)對於形成奈米材料是一種有用的自組裝過程。溶膠-凝膠的過程，就如同其名稱包含了經由膠體懸浮的形成（溶膠），並於連續液相中溶膠的凝膠已形成網狀結構（凝膠）之發展。進行溶膠-凝膠法由矽氧烷金屬化合物來做為前驅物(Precursor)然後進行水解過程與縮合過程。

#### B. 原位聚合法

原位聚合是指將奈米材料和聚合物單體溶液混合，讓聚合物單體溶液進入奈米材料層間，再進行聚合反應形成聚合物。因部分聚合物分子插層於奈米材料層

間，所以在聚合的過程中利用聚合物分子的增長，可使奈米材料發生剝離而讓奈米材料層間距擴大。

### C. 熔融混摻法

傳統對於高分子聚合物加工的技術上是利用熔融層插<sup>[50]</sup>(Molten Intercalation)，對於製備高分子奈米級複合材料來說，溶液法可能因為在有機溶劑的挑選上會遇到一定的難度，而以產量來看的話，溶液法的規格較小，主要是為溶劑的使用和比例的問題還有混合後溶劑的回收跟處理。所以對大多數聚合物來說，溶液插層技術有其侷限性。因此如果可以在高溫下讓高分子在熔融狀態下直接插層入具有層狀結構的補強材料中，就不需要尋找任何溶劑。這樣就可以解決溶液法產生的問題。因此在熔融插層時將溫度提高至聚合物熔點  $T_m$ （半結晶聚合物）和玻璃轉化溫度  $T_g$ （非結晶聚合物）以上，將聚合物與石墨共混(Blend)製造奈米複合材料的方法。這種方法較溶液法簡單，不需要任何溶劑，易於工業化應用，且規模可以較溶液法大幅度的提高。

而對於填充劑的顆粒很細微時（像黏土、石墨...等），由於填充劑本身容易因為混煉環境和粒子間的作用力（如 Liquid-bridge、Van der waals force、Electron attractive force...等）而會有凝聚的現象，若發生了凝聚的現象，則便會使得填充劑無法均勻的分布於基材之中。因此為了避免這種現象就要藉由混煉機械或元件所產生的剪切力來打散凝聚的顆粒。一般來說，高分子熔融體的黏度會隨加工的溫度上升而下降，不過溫度升高不一定會有利於混煉，而且對於高分子基材來說，

高溫會對高分子產生裂解之類的影響。

#### D. 溶液法

溶液層插必須在有溶劑的系統中才可以進行，主要高分子可以溶於有機溶劑中，而氧化石墨則是分散於溶劑中，所以在挑選有機溶劑的時候要讓聚合物可以溶解並且讓石墨可以均勻分散於其中。一般溶液法要求補強材料和高分子聚合物能同時溶解於同一種有機溶劑（如水，甲苯或氯仿）中，所以相對可以選用的有機溶劑範圍就小了許多，這也是溶液法比較難符合的其中一個條件。在層插的時候聚合物高分子進入石墨層間達到插層的效果並且取代在石墨層中的溶劑，另外則是聚合物將石墨包住，由外層插層到石墨層間。

最後將溶劑除去即可形成奈米複合材料，但是有機溶劑的處理跟回收方面有一定的難度，也會造成環境的污染跟成本的提升。雖然溶液法處理有那麼多的不便，但溶液法的特點是補強材料可以在溶液中懸浮，所以有機化改質石墨在溶劑中的分散性相對於融熔混煉法較好，因此可以得到分散性良好的奈米複合材料。

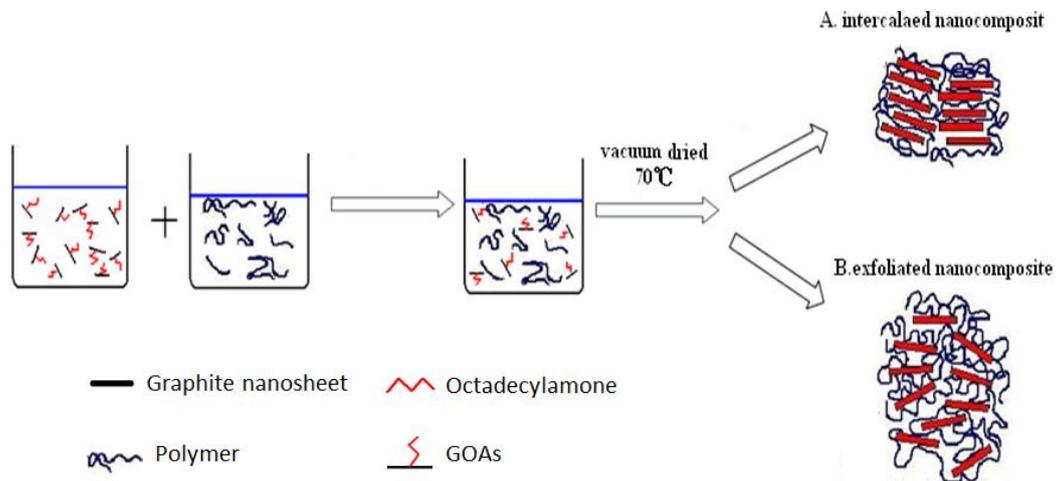


圖 2-18 溶液法置備石墨烯高分子複材示意圖

### 2-3-3 微結構分析

為了瞭解在每個階段的製備過程及成品的優缺點，觀察其微結構將有助於解決在實驗過程中所出現的問題，而微結構的觀察有多種方法，以下將對常見的幾種方式作介紹。

#### A. 光學顯微鏡(Optical Microscopy, OM)

光學顯微鏡的儀器裝置簡便，成像原理是利用可見光照射在試片表面造成局部散射或反射來形成不同的對比，在一般的操作下，肉眼的鑑別率僅有 0.2 mm，而光學顯微鏡的最佳解析度有 0.2  $\mu\text{m}$ ，理論上的最高放大倍率有 1000X，雖然放大倍率有限，但視野卻反而是各種成像系統中最大的，這說明了使用光學顯微鏡觀察仍能提供許多初步的結構資料。

#### B. 場發射掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡主要是用來觀察物體的表面型態，試片製作較簡單，解析度高，可達奈米等級，而一般光學顯微鏡，受限於波長繞射的限制，因此解析度只能到 300nm 左右。

$$\text{由 Abbe's equation: } d \geq \frac{0.61\lambda}{n \sin \theta}$$

d：分辨率（最小可分辨距離）；n：介質之折射率； $\lambda$ ：波長； $\theta$ ：光圈角度

得知欲提高解析度，則必須採用短波長光源，與增大透鏡折射率等方法。電子顯微鏡之工作原理，即以波長遠小於一般可見光的高能量電子微光源，因此解析度可大幅提升。場發射掃描式電子顯微鏡除了跟傳統掃描式電子顯微鏡相同的

可觀察物體之微結構外，其高電場所發射之電子束徑小，亮度高，具有明顯比傳統掃描式電子顯微鏡更高之解析度，其解析度可高達 1.2 nm(30kV)、3 nm(1kV)。

以介面活性劑將氧化石墨做層插處裡，使氧化石墨表面與介面活性劑產生連結，會使得氧化石墨容易分散在有機溶劑之中，但隨著溶劑的揮發，將會使氧化石墨薄片受到凡德瓦力的影響，而形成聚集，如圖 2-19 所示。

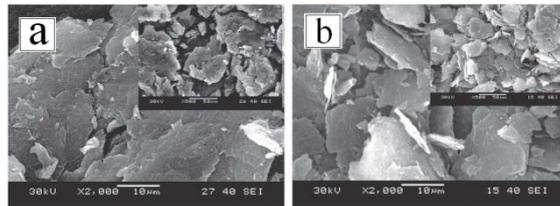


圖 2-19 氧化石墨、氧化石墨有機化改質之 SEM 圖<sup>[51]</sup>

### 傅立葉轉換紅外光譜(Fourier Transform Infrared Spectrometry, FT-IR)

傅立葉轉換紅外光譜是一種用來獲得吸收，射出，光電導性或固體，液體或氣體的拉曼散射的紅外光光譜技術。傅立葉轉換紅外光譜儀同時收集一個大範圍範圍內的光譜數據。這給予了在小範圍波長內測量強度的色散光譜儀一個顯著的優勢。傅立葉轉換紅外光譜已經能夠做出色散型紅外光譜，但使用的並不普遍(除了有時候在近紅外)，它開啟了紅外光譜新的應用。傅立葉轉換紅外光譜儀是源自於傅立葉轉換(一種數學過程)，需要將原始數據轉換成實際的光譜。對於這種技術的其他運用，請參閱傅立葉轉換紅外光譜。

藉由 FTIR 來證實氧化石墨經介面活性劑改質其結構變化。圖 2-20 氧化石墨特徵峰出現在  $1710\text{ cm}^{-1}$ (C=O carboxyl stretching vibration)、 $1642\text{ cm}^{-1}$ (C=C in aromatic ring)、 $1030\sim 1161\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) 及  $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  的羥基。經 ODA 改質

後，在  $2848\text{ cm}^{-1}$ 、 $2919\text{ cm}^{-1}$  產生兩個新的特徵峰為  $-\text{CH}_2$  特徵峰，且  $1564\text{ cm}^{-1}$  (C-N stretch of amide) 出現 ODA 才有的峰，代表胺根與環氧基反應，而出現在  $1030\sim 1161\text{ cm}^{-1}$  的 C-O-C 明顯減弱，顯示在介面活性劑改質的同時也部分還原氧化石墨。

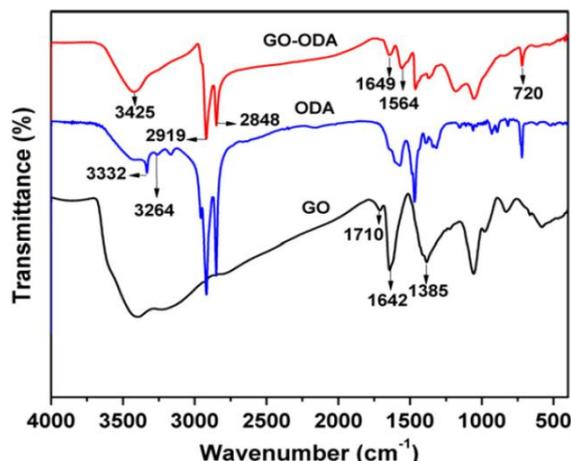


圖 2-20 GO、ODA、GO-ODA 之 FTIR 光譜圖<sup>[52]</sup>

### C. 拉曼光譜(Raman spectroscopy)

當光線照射到分子並且和分子中的電子雲及分子鍵結產生交互作用，就會發生拉曼效應。對於自發拉曼效應，光子將分子從基態激發到一個虛擬的能量狀態。當激發態的分子放出一個光子後並返回到一個不同於基態的旋轉或振動狀態。在基態與新狀態間的能量差會使得釋放光子的頻率與激發光線的波長不同。

如果最終振動狀態的分子比初始狀態時能量高，所激發出來的光子頻率則較低，以確保系統的總能量守衡。這一個頻率的改變被名為 Stokes shift。如果最終振動狀態的分子比初始狀態時能量低，所激發出來的光子頻率則較高，這一個頻率的改變被名為 Anti-Stokes shift。

拉曼散射是由於能量透過光子和分子之間的相互作用而傳遞，就是一個非彈性散射的例子。關於振動的配位，分子極化電位的改變或稱電子雲的改變量，是分子拉曼效應必定的結果。極化率的變化量將決定拉曼散射強度。該模式頻率的改變是由樣品的旋轉和振動狀態決定。

對石墨碳材料在拉曼光譜中主要特徵是 G band、D band 以及 2D band。一階 G band 和 D band 是由於碳在  $sp^2$  軌域的震動引起，分別在  $1580\text{cm}^{-1}$  和  $1350\text{cm}^{-1}$  處。G band 為碳碳鍵的對稱伸縮震動，對應於碳原子  $sp^2$  軌域中  $E_{2g}$  聲子一階散射，在各種碳材料均可察見；D band 為缺陷峰，對應於碳原子  $sp^2$  軌域  $A_{1g}$  k-point 的呼吸震動，一般而言，D band 是由於混亂度增加而引起，單晶石墨並不存在 D band，在變多晶及非晶才會出現在拉曼光譜中，當拉曼光譜的  $I_D/I_G$  比值逐漸變小，代表有缺陷的晶格漸減<sup>[53]</sup>。

G band 是石墨單晶固有的峰；石墨經氧化反應後，D band 強度增加，G band 較寬，因 GO 含有共振頻率高於石墨的孤對鍵結。從圖 2-21 可看出，GO 與 ODA 反應後，GO-ODA 中仍存在 GO 的結構。

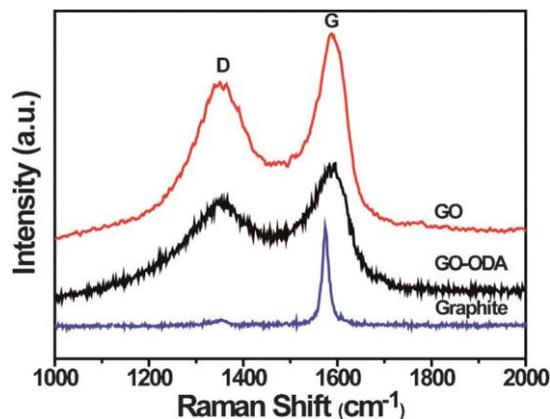


圖 2-21 GO、GO-ODA 及 Graphite 之拉曼光譜（波長 514 nm）

#### D. X-ray 繞射分析(X-ray diffraction, XRD)

X 射線繞射(x-ray diffraction)技術是鑑定物質晶相的有效技術，包括廣角 X 射線繞射(WAXS)和小角 X 射線散射(SAXS)。X 光繞射儀利用加速電子撞擊金屬靶材，產生 X 射線再打在材料表面上。因為材料上各晶格面間距不同，在不同入射角( $\theta$ )入射時，會產生建設性的干涉訊號。當偵測器移動至 2 倍入射角( $2\theta$ )時，可偵測訊號。X-射線繞射分析為一非破壞性的方法，而且只需要少量樣品即可。在這類測試中，經由特徵繞射峰的峰位與峰的半高寬度的獲取，在利用布拉格(Bragg)方程式計算得到晶粒徑或者層間距。

布拉格(Bragg)方程式為：

$$2d\sin\theta=n\lambda, n=1,2,3,$$

式中  $d$  為晶體晶胞單元的面間距，對於層狀化合物  $d$  是層間距； $\theta$  為 X 射線繞射峰位  $2\theta$  的一半角度； $\lambda$  為 X 射線波長。

根據文獻<sup>[54]</sup>，利用 XRD 繞射，可了解石墨經過氧化改質的過程中，層與層間距的改變；如圖 2-22 所示，純石墨繞射峰位置約在 30 度，石墨經過氧化過後， $2\theta$  向左偏移， $2\theta$  來到了約 10 度的位置，藉由布拉格方程式的計算，此時的氧化石墨，層間距約為 0.78nm；經過介面活性劑改質過後， $2\theta$  角度變得更小，證實介面活性有助於氧化石墨的層插，使得層間距增大。

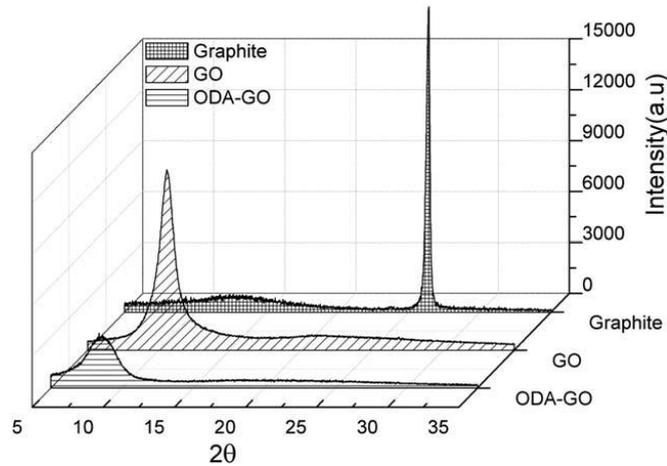


圖 2-22 石墨、氧化石墨、改質氧化石墨之 XRD 繞射峰

## 2-3-4 熱性質分析

### A. 熱重分析 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

熱重分析儀是在程序溫度下測量樣品的重量與溫度或時間關係的一種方法。溫度程序包括升溫、降溫或某一溫度恆溫。影響試驗結果準確性的因素有：升溫速度、環境條件、樣品狀態...等。

TGA 的應用其中包括：

- I. 通過測試，分析原料的組成比例。
- II. 研究補強材料經過處理後對基材熱性質的變化。

以高分子複合材料來說，在我們研究溫度範圍內利用簡單的升溫過程可以判斷出初始裂解溫度（樣品損失 1%）跟最大裂解溫度。TGA 重量分析圖也能提供我們準確的定量測定。

## B. 差示掃描量熱 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

差示掃描量熱法在聚合物領域中，常被用於例行的測定，玻璃轉移溫度、熔點、結晶熔解熱或結晶熱。DSC 是在程序控溫下，測量輸入樣品和參比物的功率差與溫度的關係。DSC 對於奈米複合材料的  $T_g$ 、 $T_m$  的測定有積極的意義。奈米微粒的存在，對聚合物高分子鏈段的熱運動有一定的限制作用，往往導致樣品  $T_g$ 、 $T_m$  的升高。聚合物奈米複材微粒的作用下，結晶粒的碎化，結晶度的降低等，在 DSC 圖譜上表現在結晶溫度的吸收峰變化。

## C. 動態機械分析 (dynamic mechanical analysis, DMA)

由於塑膠的物理或化學結構對溫度或頻率的感應相當敏感，動態機械測試大致上比其他種類的測試方法提供更多的材料數據資料。這種測試用來研究玻璃轉移和二級玻璃轉移(secondary transition)非常有效。為獲得高分子的動態機械性質，如儲存模數(storage modulus,  $E'$ )為彈性特性及儲存能量之能力，即為動態機械強度之指標，由此可觀察材料之加工特性、剛性、老化現象及凝膠點之決定等特性；及損失模數(loss modulus,  $E''$ )為黏性及消耗能量之能力，還有阻尼因子(damping factor)或損失正切(loss tangent)等。

### 高分子聚合物機械性質

高分子機械性質隨溫度變化而改變，在低溫下，無定形高分子是硬的，且還類似玻璃的性質。此時，具有較高的機械強度。此種狀態一直保持到溫度上升至一臨界溫度為止。在此段溫度變化的範圍內，高分子將由類似玻璃且不易彎曲的

材料轉變為軟的類似橡膠狀易彎曲的材料。

高分子聚合物另一特性即是橡膠彈性。透過機械性質的測試而測得玻璃轉化溫度，其中， $T_m$  被定義為玻璃轉化溫度的臨界溫度。而結晶性高分子，也表現了一個與低分子量有機化合物相類似的結晶熔解轉變，在結晶熔解轉變附近的臨界溫度  $T_g$ ，其機械強度便有劇烈的損失。與低分子量結晶物質不同的是，結晶性高分子之熔解溫度乃是在一溫度範圍內，而非在某一明確的單一溫度上，此現象是受到強烈的遲滯效應(hysteresis effect)所導致的。

## 2-3-5 傳導性質

### A. 導熱性質

DSC 也可以利用來測量熱傳導係數，將樣品製備成統一規格並在樣品上放置一鎳金屬，利用緩慢的升溫速率可得到一組斜率。再利用已知熱傳導係數的石英(Quartz)來當標準，即可求得樣品的熱傳導係數。

$$K_x = K_q \times \frac{q_x^2}{q_q^2} \times \frac{d_x}{d_q}$$

$K_x$  : thermal conductivity of sample ( $Wm^{-1}K^{-1}$ )

$K_q$  : thermal conductivity of quartz ( $Wm^{-1}K^{-1}$ )=1.37

$q_x$  : slope of sample ( $W/^\circ C$ )

$q_q$  : slope of quartz ( $W/^\circ C$ )

$d_x$  : thickness of sample (mm)

$d_q$  : thickness of quartz (mm)

## B. 導電性質

介電分析儀乃以時間、溫度及頻率為函數，用來測量物質的兩種基本電特性，亦即電容(capacitance)與導電性(conductance)。電容的性質主要能夠貯存電荷，而導電性的特性能夠傳導電荷。儘管這些電學性質本身很重要，但是當電學性質牽扯到分子的移動時，它們便顯得更加的重要了，也因為這些關係式提供了科學家以研究聚合物的化學性質、流變學及分子移動。介電分析有四種主要的參數：

I.  $\epsilon'$ ：介電常數(permittivity)

II.  $\epsilon''$ ：損失因子(loss factor)

III.  $\tan\delta$ ：消散因子(dissipation factor  $=\epsilon''/\epsilon'=\tan(90^\circ-\theta)$ )

IV.  $\sigma$ ：離子導電度(ionic conductivity)

### 介電性質與頻率的依賴關係

介電性質為電場頻率的函數，故頻率對介電性質的量測有很大的影響。發生極化現象與施加電場頻率的關係為：低頻時，會產生電子、離子、順向與介面極化，但以介面極化為主，因介面極化的發生牽涉整體電荷的活動，因此極化發生較慢；在高頻時，就只有電子與離子極化；而其他介於中間的頻率範圍，偶極矩則是主因。

在低頻時，偶極運動可與電場變化保持同相(in-phase)，同步旋轉，當頻率增加時，偶極矩的順向極化可能不會迅速發生，不能在一定時間內完成，偶極矩變為異相(out-phase)。如電子和偶極矩所造成的極化現象，前者僅涉及電子的運動，

而後者需要部份至整個分子之運動，而分子運動有一定的時間，直到偶極矩定向時間相近於頻率倒數時，偶極矩將受到限制，因而偶極矩極化效應和介電係數將減少；當頻率再增大時，極化現象將趨於僅依賴電子極化。

### 離子導電度

由於介電損失是偶極效應與離子導電度效應之總和，所以可由介電損失定義出離子導電度：

$$\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon''$$

其中  $\sigma$ ：離子導電度； $\omega$ ：角頻率( $2\pi f$ )

$f$ ：頻率(Hz)； $\epsilon_0$ ：真空介電係數( $8.85 \times 10^{-12}$  F/m)

離子導電度( $\sigma$ )可用來模擬發生在熱塑性高分子加工的流變情形，以及熱固性塑膠的硬化，離子導電度和黏度有關，因為流動性象徵了離子雜質可在樣品中移動的難易度。

## 參、實驗材料與方法

### 3-1 實驗材料

#### 3-1-1 石墨及改質劑

##### 石墨

表面處理的天然石墨(surfaced enhanced flake graphite, SG), 供應商:Asbury 公司, Particle size : 5~10  $\mu\text{m}$ , 石墨編號 : 3775。

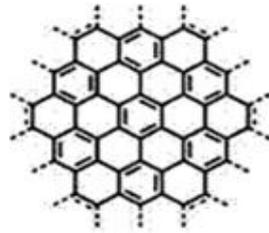


圖 3-1 Graphite 結構圖

##### 介面活性劑

十八烷胺(octadecylamine, 簡稱 ODA), 供應商:Acros 公司, M.W : 269.51, 分子式 :  $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$ , 沸點 : 232  $^{\circ}\text{C}$ , 純度 : 90%。



圖 3-2 十八烷胺化學式

##### 溶劑

四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF), 供應商 : Tedia 公司, 密度 : 0.889  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 分子式: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 。

乙醇(ethanol), 供應商 : ECHO chemical, 密度:0.789  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 分子式: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ,

Mw=46.07，b.p=78.37°C。

去離子水，密度:999.97 g/cm<sup>3</sup>，分子式:H<sub>2</sub>O，Mw=18.01，b.p=100°C。

### 3-1-2 聚乳酸官能化

#### 基材

聚乳酸 poly lactic acid (PLA)，型號：4032，供應商：Nature work，

實測 Mn =128,890。

聚乳酸 poly lactic acid (PLA)，型號：回收料，供應商：瑞興工業，

實測 Mn = 92,356。

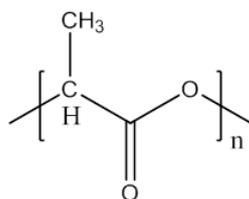


圖 3-3 聚乳酸結構式

#### 改質劑

順丁烯二酸(maleic anhydride, MA)，供應商:昭和化學工業株式會社，純度:95%，

分子式：C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，Mw=98.06，m.p≐52.6 °C。

#### 交聯劑

過氧化二異丙苯(dicumyl peroxide, DCP)，供應商:Acros 公司，純度：99%，分

子式：C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>，Mw=270.37，m.p≐38°C，半衰期：在 171°C 為 1min。

### 3-2 實驗儀器

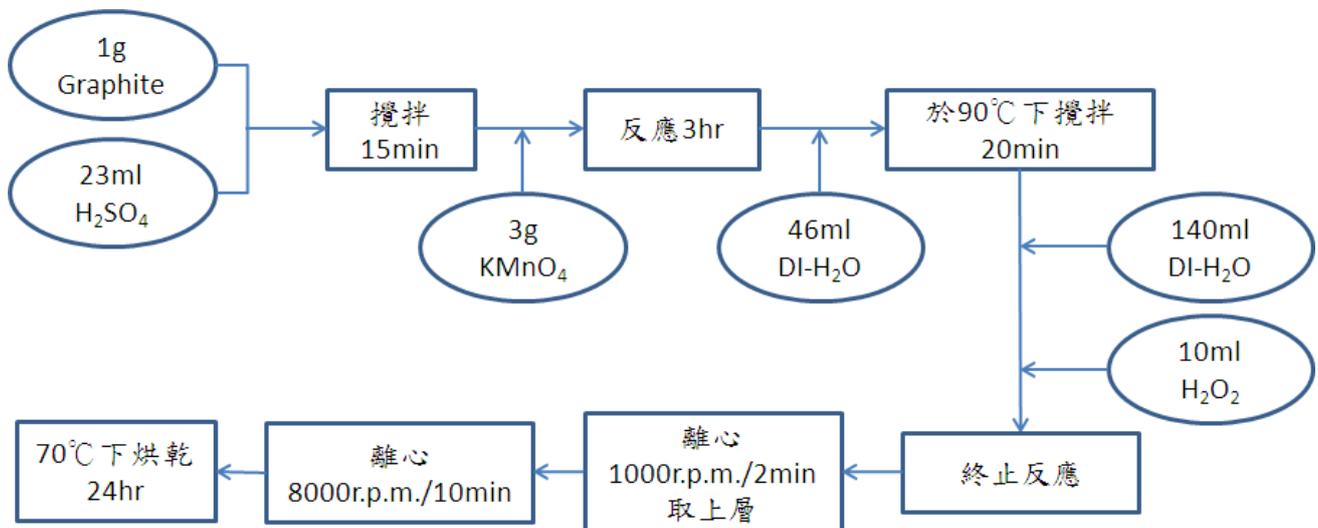
儀器名稱	廠牌	型號
烘箱	詠欣儀器	OV-602
真空烘箱	詠欣儀器	DOV-30
超高速冷凍離心機	Hermle	Z36HK
超音波震盪器	Sonic	VCX750
塑譜儀	Brabender plasti-corder,corder	W50 EHT
pH meter	SUNTEX	SP-2100
熱壓成型機	駿諺精機	-
FE-SEM	JEOL Co.	JSM-7000F
OM	Nikon	E400
FT-IR	SHIMADZU	IR Prestige-21
拉曼光譜	B&W Tek Inc.	BWS415-785H
XRD	SHIMADZU	XRD-6000
SEC	SHIMADZU	LC-20AT
TGA	TA	Q50
DSC	PerkinElmer	Pyris 1 DSC
DMA	PerkinElmer	DMA 7e
DEA	TA	DEA 2970

### 3-3 研究方法與流程

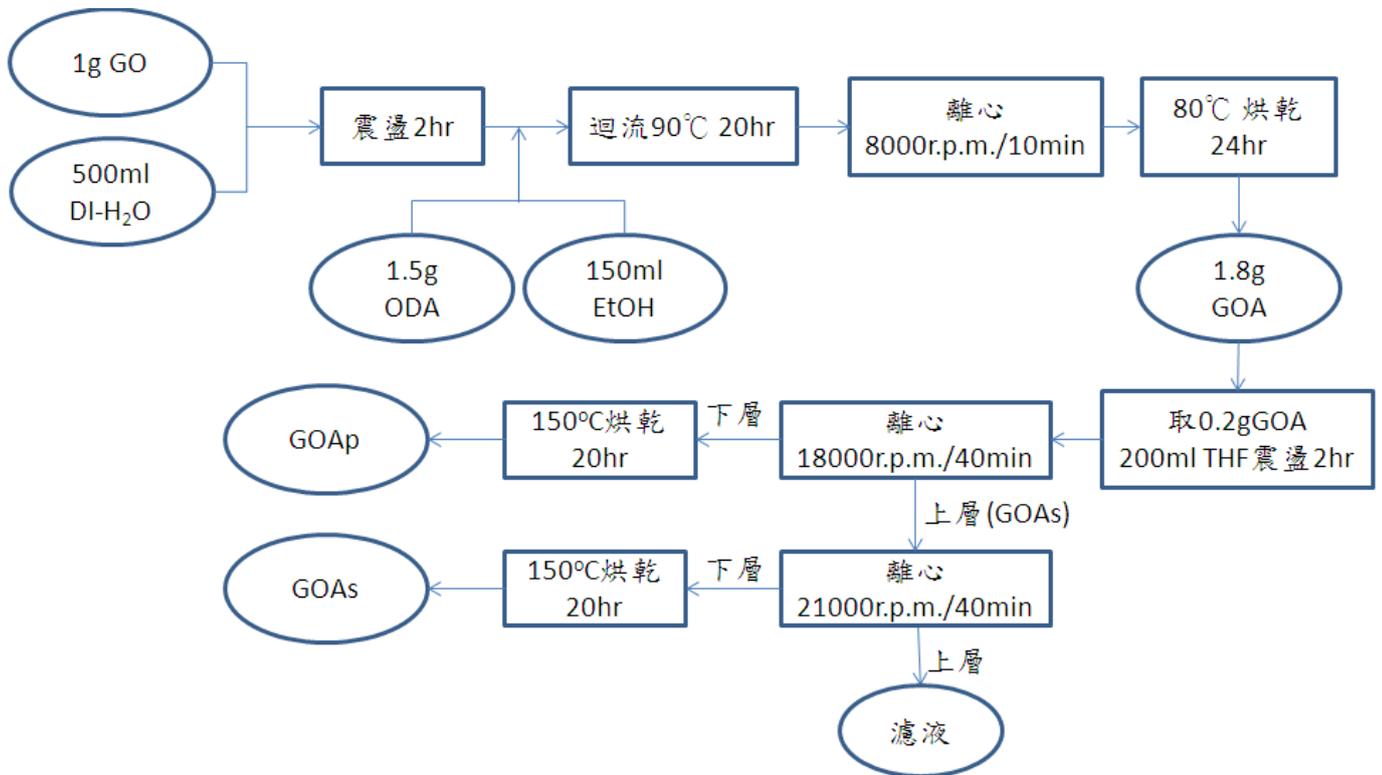
天然石墨層間距為 0.34nm，由於層間距很小所以層與層之間的作用力就會讓高分子不容易進入進行層插。因此，利用 Hummers and Offeman 氧化法可以在石墨表面形成含氧官能基增加石墨層間距。而再利用介面活性劑進行有機化改質使層間距再次增加，並提高有機溶劑與石墨烯間親和性；再利用實驗中製備的改質劑接枝上石墨烯，使石墨烯與聚乳酸有更好的相容性，可以讓高分子更容易進入石墨層中均勻分散。

#### 3-3-1 氧化石墨有機化

##### i. 氧化石墨



## ii. 有機化氧化石墨

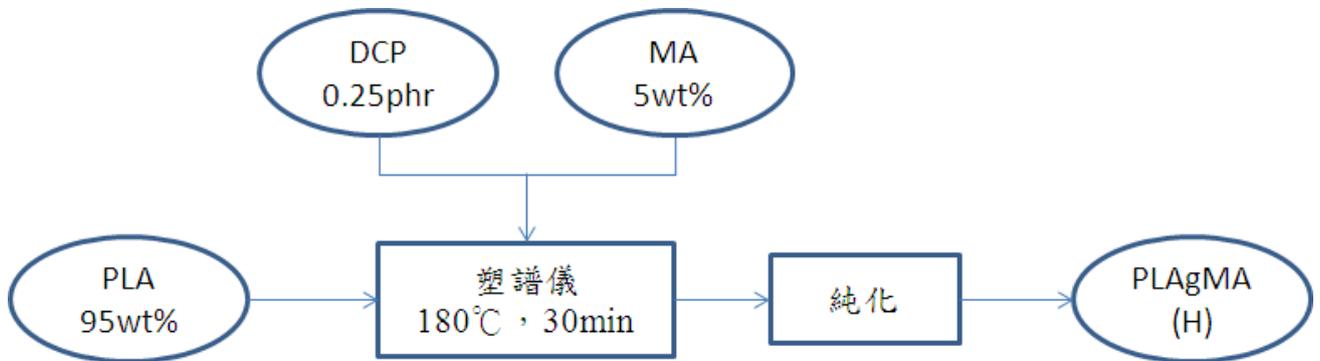
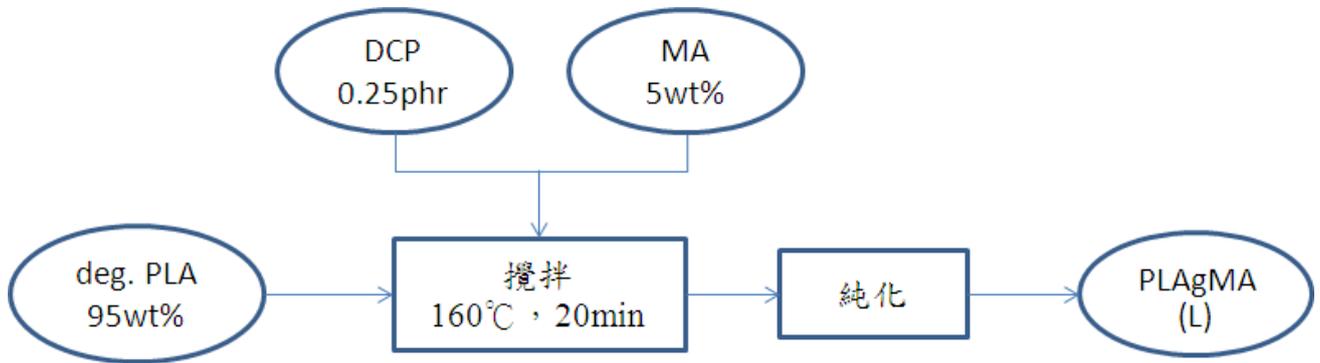


## 3-3-2 改質劑製備

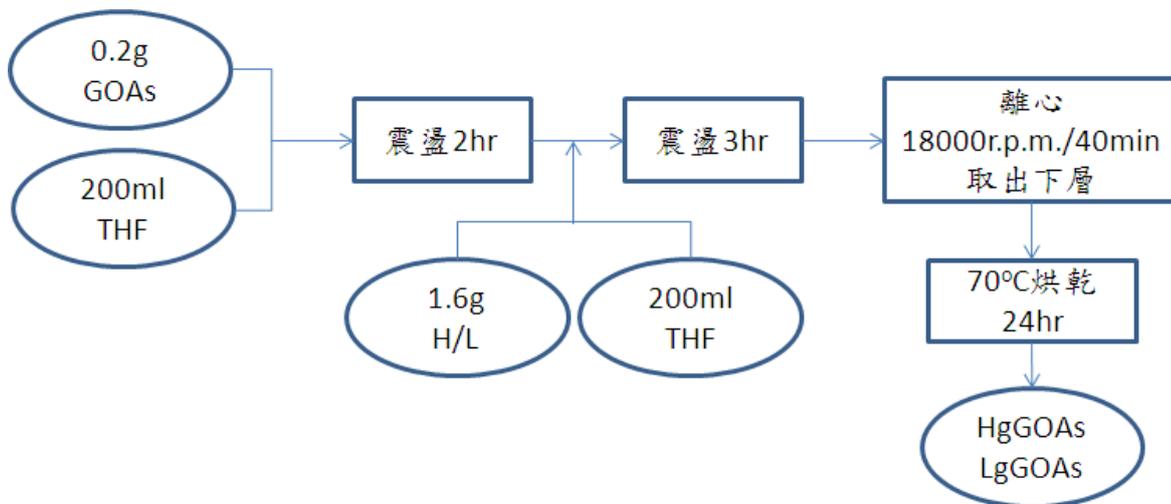
### i. 聚乳酸降解



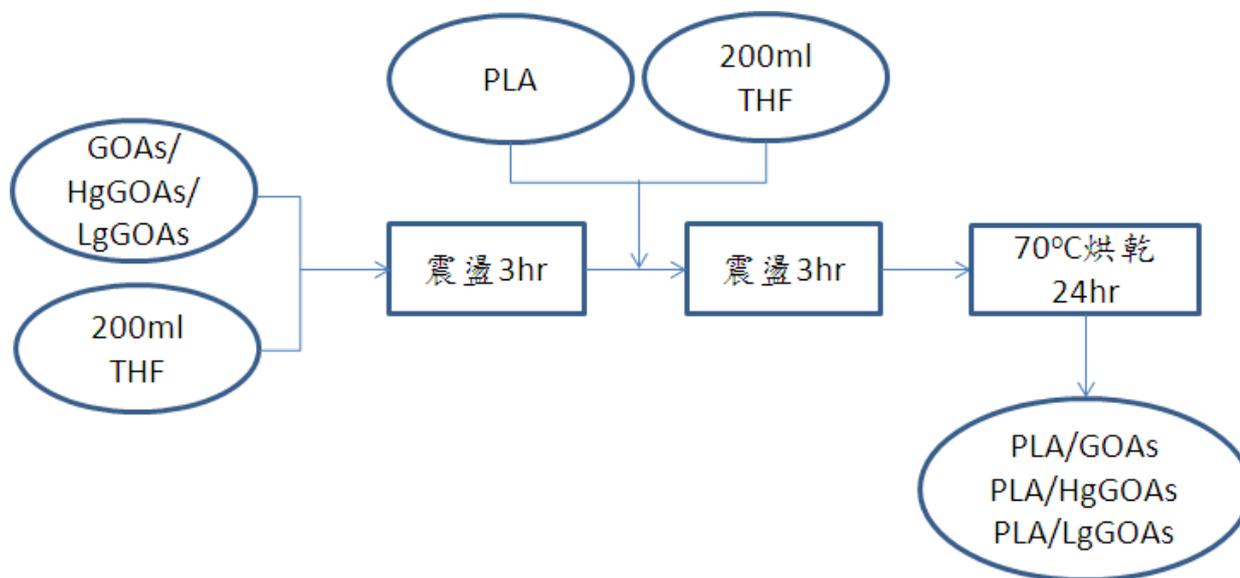
ii. 馬來酞化聚乳酸



3-3-3 石墨烯接枝馬來酞化聚乳酸



### 3-3-4 高分子奈米石墨複合材料溶液層插法



\*Note : deg. PLA : PLA 降解 8hr

H : PLAgMA

L : 用 deg. PLA 製成之 PLAgMA

### 3-4 石墨烯改質之實驗步驟

#### 3-4-1 氧化處理

1. 1g Graphite + 23ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 攪拌約 15min。
2. 3g KMnO<sub>4</sub>，在冰浴下攪拌 3hr。
3. 在 15min 內加入 46ml DI-H<sub>2</sub>O(去離子水)。
4. 以 90°C 隔水加熱直至石墨顏色改變(金黃色)。
5. 加入 140ml DI-H<sub>2</sub>O 稀釋，10ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。
6. 離心 1000rpm 並取出上層，上層在離心 8000rpm，10min，5 次。
7. 置入 70°C 烘箱中烘乾約 24hr，即可得到乾燥的 GO。

#### 3-4-2 十八烷胺介面活性劑處理

1. 取 1gGO 加入 500ml 的 DI-H<sub>2</sub>O 震盪 2 小時，得 GO 溶液。
2. 取 1.5g 的 ODA 溶解於 150ml 的乙醇再與 GO 溶液混合於圓底燒瓶中。
3. 將圓底燒瓶接上迴流裝置，定溫 90°C 迴流 20 小時。
4. 迴流 20 小時之後，取出溶液於 8,000rpm 下進行離心 10 分鐘。
5. 取出離心後的下層並放入 90°C 真空烘箱 24 小時得 GOA。
6. 將 0.2g 的 GOA 加入 200mlTHF 中震盪 3 個小時。
7. 將分散於 THF 中的 GOA 在 18,000rpm，25°C 下進行高速離心 40 分鐘，下層液為 GOAp，再將上層液離心 21,000rpm 所得的下層液為 GOAs。
8. 將 GOAs 與 GOAp 放進 150°C 真空烘箱 24 小時乾燥處理。

### 3-5 改質劑製備與接枝石墨烯

#### 3-5-1 PLA 之降解

1. 取 50g PLA 與 5gNaOH 加入 500ml DI-H<sub>2</sub>O 混合於圓底燒瓶中。
2. 將圓底燒瓶裝上迴流裝置，維持定溫 90°C 迴流 8 小時。
3. 取下圓底燒瓶並以 DI-H<sub>2</sub>O 反覆清洗即得到降解 PLA。

#### 3-5-2 官能化聚乳酸之製備

##### A. 低分子量聚乳酸之官能化

1. 把降解 PLA 放入真空烘箱 70°C 下乾燥 4 小時，去除材料中的水分。
2. 取 95wt% 降解 PLA、5wt% MA 及 0.25phr DCP。
3. 於磁石攪拌器中定溫 160°C；轉速 100rpm 與反應時間 20min。
4. 加入降解 PLA，待 PLA 完全熔融後，將 5wt.% MA 及 0.25wt.% 混和粉體倒入。
5. 完成接枝反應後即得到 L，取出混料，於 THF 中進行溶解，待進行純化。
6. 將 L 溶液加入 500ml 酒精，使之析出，而未反應的 MA 則溶於酒精。
7. 以抽氣過濾分離 L 及未反應的 MA。
8. 分離得到的 L 置入 40°C 真空烘箱 24 小時做乾燥處理。

##### B. 高分子量聚乳酸之官能化

1. 把 PLA 放入真空烘箱 70°C 下乾燥 4 小時，去除材料中的水分。
2. 取 95wt% PLA、5wt% MA 及 0.25phr DCP。
3. 塑譜儀電腦設定為：混煉溫度 180°C；轉速 100rpm 與反應時間 30min。

4. 進料 PLA，待 PLA 完全熔融且扭力(torque)趨於穩定後，將 5wt.% MA 及 0.25wt.% 混和粉體倒入塑譜儀中。
5. 完成接枝反應後即得到 H，取出混料，於 THF 中進行溶解，待進行純化。
6. 將 H 溶液加入 500ml 酒精，使之析出，而未反應的 MA 則溶於酒精。
7. 以抽氣過濾分離 H 及未反應的 MA。
8. 分離得到的 H 置入 40°C 真空烘箱 24 小時做乾燥處理。

### **3-5-3 石墨烯接枝 PLAGMA**

1. 取 0.2gGOAs 加入 200ml 的 THF 震盪 2 小時，得 GOAs 溶液。
2. 取 1.6g 的(a)H(b)L 溶解於 200ml 的 THF 中，得(a)H(b)L 溶液。
3. 將(a)H(b)L 溶液與 GOAs 溶液混合震盪 3 小時。
4. 將混和液在 18,000rpm，25°C 下進行高速離心 40 分鐘，下層液即為 (a)HgGOAs(b)LgGOAs。
5. 將(a)HgGOAs(b)LgGOAs 放進 70°C 真空烘箱 24 小時。

### **3-6 溶液層插法製備高分子奈米複合材料**

#### **3-6-1 高分子奈米石墨複合材料溶液層插法**

1. 將處理好之石墨烯加入 200ml THF 中震盪 3 小時，使之均勻分散於溶劑中。
2. 基材 PLA 溶解於 200ml 的 THF 中。
3. PLA 溶液加入均勻分散的石墨烯溶液中，並利用超音波震盪 3 小時。
4. 將複合材料除去大部分溶劑後放入 70°C 真空烘箱乾燥 24 小時。

### 3-7 微結構分析

#### (i) 傅立葉轉換紅外光譜(Fourier Transform Infrared Spectrometry, FTIR)

傅立葉轉換紅外光譜波長範圍設定為 4000~400 $\text{cm}^{-1}$ ，使用掃描次數範圍：16~1024 次，解析度為 4 $\text{cm}^{-1}$ 。粉體分析時背景為 KBr，樣品與 KBr 重量比可自行調整，分析前先以 KBr 作背景掃描後，將配置好之 sample 使用模具壓碇進行測試。

#### (ii) X-ray 繞射分析(x-ray diffraction, XRD)

實驗中使用之 X 光繞射儀之操作電壓為 40kV，電流 40mA，使用之銅靶之激發波長( $\lambda=0.154\text{nm}$ )；將乾燥後樣品平放於鋁製載台上，設定繞射範圍為  $2^\circ$ ~ $30^\circ$ ，速度為  $2^\circ/\text{min}$ ，即可進行測試。

#### (iii) 拉曼光譜(Raman spectroscopy)

將石墨烯粉體放置烘箱  $70^\circ\text{C}$  烘乾，取約 0.5g 粉體至於鍍金銅片上均勻鋪平，放至載台上，以 784.85nm 雷射，能量 304mW 進行拉曼光譜分析。

#### (iv) 光學顯微鏡微結構觀察(OM)

將樣品配置成溶液，滴於載玻片上並烘乾，以光學顯微鏡觀察其石墨片狀與分散狀況。

#### (v) 場發射掃描式電子顯微鏡(field emission gun scanning electron microscopy, FE-SEM)

電子顯微鏡是利用特有的掃描線圈，讓電子束對固態試片做二度空間的掃描，再利用偵測器對電子束和試片交互作用，激發出來的二次電子或背向散射電子做

訊號收集，經 CRT 放大，便可清楚的觀察試片在微小區域的表面型態和影像。

樣品經過真空蒸鍍 (vapor deposition) 鍍上一層白金的覆蓋層，在試片與實驗樣品間塗上碳膠帶以增加導電度，這是為了使試樣可以導電，並增加影像清晰度、降低電子轟擊後所造成的熱負載(thermal load)影響，以及避免生成干擾性的電子積聚(charging)現象。實驗中設定操作條件為：(A)真空鍍金，20mA，10sec. 或 20mA，80sec、(B)加速電壓 2kV~15kV。

#### (vi) 分子量分析(size exclusion chromatography，SEC)

配置樣品為 2 mg/ml THF，樣品溶液以 Millipore 製的 Syringe Driven Filter Unit，0.22 $\mu$ m，13mm，PVDF，進行過濾，得到的樣品過濾溶液待測。儀器設定流量為 1ml/min，最大壓力值：36kgf，最小壓力值：2kgf，設定溫度為 40 $^{\circ}$ C。

#### (vii) 接枝率測定(degree of grafting)

酸鹼度測定計(pH meter)

測試範圍	pH	-2.00~16.00 $\pm$ 0.01pH
	ORP(氧化還原電位)	-1999~1999 mV $\pm$ 0.05%
	Temp.	-10~110 $^{\circ}$ C $\pm$ 0.2 $^{\circ}$ C

測定接枝率，取 1g 待測物溶於 100ml THF，以 KOH-乙醇溶液做酸鹼滴定(實際 KOH 的濃度須以 KHP 為標定劑，酚酞為指示劑來標定)量測待測物之接枝率，

其計算方程式為 
$$(MA\%) = \frac{C_{NaOH} \times (V - V_0) \times Mw(MA)}{polymer\ mass \times 2}。$$

### 3-8 熱性質分析

#### (i) 熱重分析 (thermal gravity analysis, TGA)

利用熱種分析儀測量材料之熱穩定性，將樣品置於白金秤盤上，重量約為 10mg，升溫速率  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，升溫範圍室溫~ $800^{\circ}\text{C}$ 。測定材料中所含的碳含量、初始裂解溫度和最大裂解溫度。

#### (ii) 示差掃描量熱 (differential scanning calorimetry, DSC)

將複合材料樣品取 5mg，置入 DSC 升溫爐中。升溫速率為  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，升溫範圍  $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。可測得複合材料熔融溫度  $T_m$  和結晶溫度  $T_c$ ，熔融熱和結晶熱。

#### (iii) 動態機械分析 (dynamic mechanical analysis, DMA)

利用動態機械性質分析儀測量，經溶液法製備之複材，以熱壓成型機製備試片。試片大小規格  $7\times 15\times 3\text{ mm}$ ，並採用矩形試片之三點撓曲試驗，設定之測試頻率為 1 Hz，靜態作用力控制為 Tension 110%，動態實驗控制振幅為  $5\mu\text{m}$ ，並設定升溫之範圍為  $-50^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，以  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  之升溫速度加熱。當溫度降至  $-50^{\circ}\text{C}$  左右，則進行量測試片之高度，接著達到測試條件平衡後，開始進行損失正切、儲存模數及損失模數與溫度變化關係之量測，以作為進一步之分析。

### 3-9 熱性質與電性質分析

#### (i) 熱傳導性質分析

將材料於熱壓成型機壓成直徑 6mm，厚度為的 1mm 的圓形試片，將試片置於烘箱中烘乾後進行測試。於 DSC 爐中置入 Sample，並於 Sample 上放置重量

5mg 的鎂金屬。升溫速率設定為  $0.8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，升溫範圍為  $20^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。利用測得之融熔峰斜率和已知的 Quartz 的熱傳導係數來求出複合材料的熱傳導係數。

## (ii) 介電性質分析(dielectric Analyzer, DEA)

樣品於熱壓成型機壓成直徑 1.5cm，厚度為 1mm 的圓形試片，將製備好之試片拋光後進行測試。實驗所使用之介電分析儀(DEA 2970, dielectric analyzer)在通入氮氣的環境下，將試片放於二個平板感測器之間，平板以 250N 力將試片壓緊以確保試片可完全碰觸平板。定頻溫度掃描，升溫速度為  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度範圍為  $-50^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ ；定溫頻率掃描範圍為  $0.1\text{Hz}\sim 100000\text{Hz}$ ，可測得介電常數、損失因子及離子導電度。

## 3-10 熔融混煉

### (i) 塑譜儀熔融混煉(brabender plastic-condter)

塑譜儀混料分析使用之設備為塑譜儀，如圖 3-4，實驗物料總重 50g，溫度設定為  $180^{\circ}\text{C}$ ，將高分子與馬來酸酐進行塑譜儀混料實驗，並以 DCP 作為引發劑，混煉時間為 30min，到達混煉時間後，取出混料進行測試。

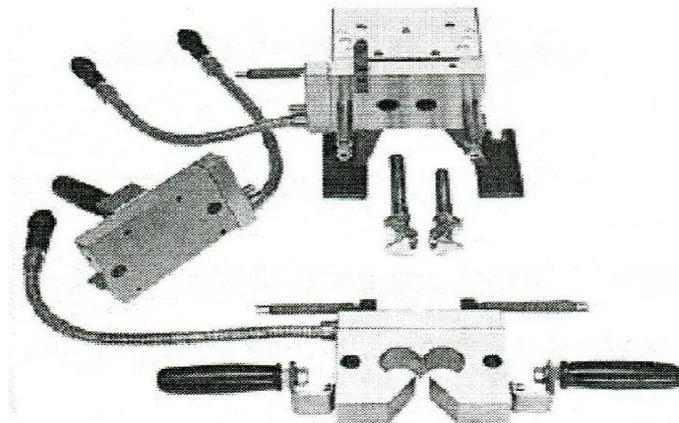


圖 3-4 塑譜儀轉子零件圖

## 肆、結果與討論

### 4-1 氧化石墨有機化改質

本研究是以石墨作為補強材料，並以溶液法製備聚乳酸奈米石墨烯複合材料，在製備複合材料前，由於石墨表面不具官能基，故須將其作氧化處理，但因氧化石墨親水，難與 PLA 形成穩定的相容體，因此添加介面活性劑改質，並以高速離心分離出較薄的有機化石墨，使其與 PLA 有較好的相容性，並對改質前後的石墨進行粉體分析，討論改質前後的差異。

#### 4-1-1 氧化石墨有機化改質組成檢定

##### 傅立葉轉換紅外光譜

純石墨為完整六方平面結構未含任何官能基，因此在光譜上並無任何峰值，但經由氧化處理後，石墨會與氧原子反應，在波長  $3410\text{ cm}^{-1}$ 、 $1725\text{ cm}^{-1}$ 、 $1056\text{ cm}^{-1}$  等地方出現 O-H、C=O、C-O-C 官能基，最後加入介面活性劑後，因 ODA 會與 GO 上含氧官能基反應形成鍵結，使介面活性劑改質後石墨中含氧官能基減弱或消失，並且在波長  $2919\text{ cm}^{-1}$ 、 $2848\text{ cm}^{-1}$  出現介面活性劑才有的短碳鏈  $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2$  特徵峰，而 ODA 末端的  $\text{NH}_2$  也與之反應形成鍵結，在  $1573\text{ cm}^{-1}$  與  $1470\text{ cm}^{-1}$  出現介面活性劑末端的 N-H 與 C-N 官能基。

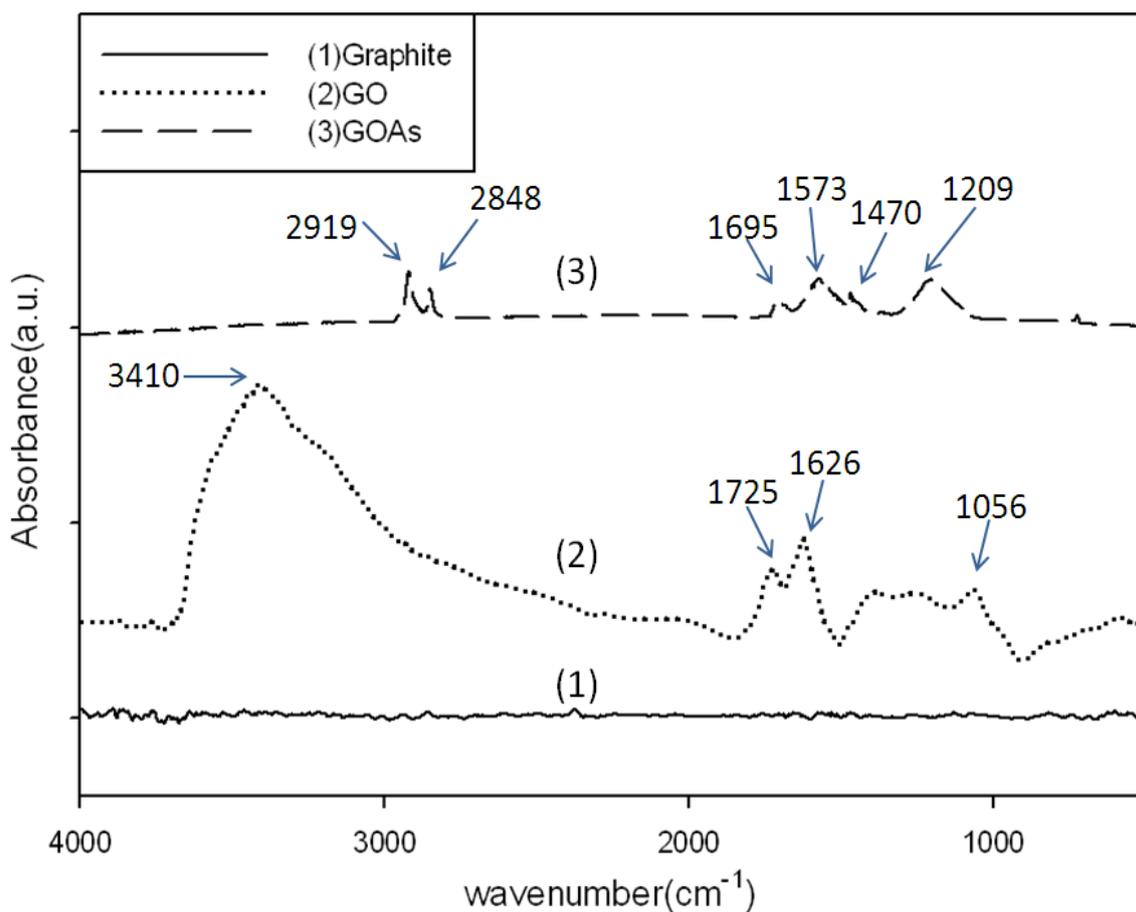


圖 4-1 石墨改質前後紅外線光譜圖

表 4-1 石墨改質前後官能基對照表

Wavenumber(cm <sup>-1</sup> )		
experiment	reference	
3410	3500~3200	O-H stretch, H-bonded
2919	2918	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
2848	2848	CH <sub>2</sub> symmetric stretching
1726	1725	C=O stretching vibration
1695	~1650	C=O stretch of amide
1615	~1600	O-H bending vibration
1573	1550	N-H bending(2 <sup>nd</sup> amide)
1470	1466	C-N stretch of amide
1209,1056	1227~1047	C-O-C stretching

## 能量散射光譜分析

利用能量散射光譜儀進行元素分析，純石墨經過氧化後其表面接上了氧原子，使 GO 的氧碳重量比大幅增加，接著再與介面活性劑十八烷胺鍵結，因具有部分還原效果，且接上大量 ODA 使碳含量明顯提升，而 GOAs 還原效果較好，故氧含量較 GOAp 少。

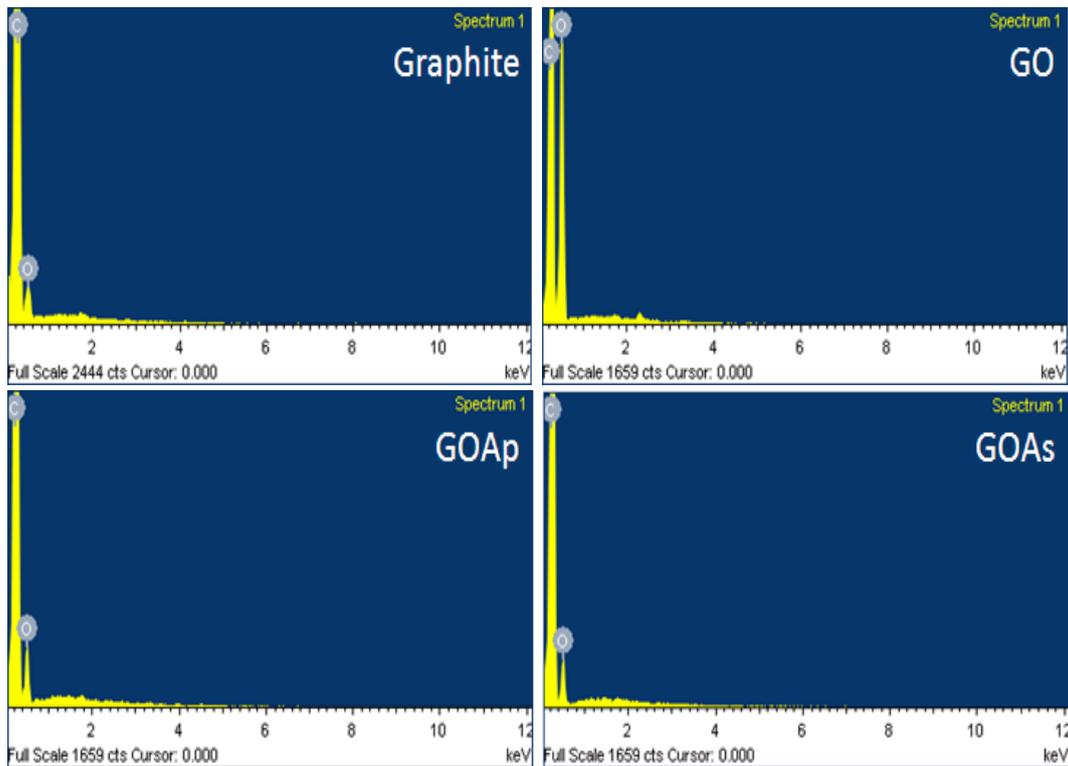


圖 4-2 改質石墨元素分析圖

表 4-2 改質石墨元素分析結果

Element	C		O		重量比(O/C)
	Weight	Atomic	Weight	Atomic	
Graphite	94.60	95.89	5.40	4.11	0.06 : 1
GO	53.11	60.14	46.89	39.86	0.88 : 1
GOAp	84.06	87.54	15.94	12.46	0.19 : 1
GOAs	89.30	91.75	10.70	8.25	0.12 : 1

## 熱重分析

石墨經過改質後會因不同的製備方法，造成熱穩定性質有所不同；氧化石墨因具有許多含氧官能基(環氧基、羥基和羧基)，會隨溫度上升而發生熱裂解生成氣體，大量的氣體釋放同時也會使材料產生劇烈膨脹，屬於熱不穩定的材料。因此透過加入 ODA 進行有機化改質，使含氧官能基部分還原，進而使石墨烯的熱穩定性提升。由實驗結果可觀察到，有機化改質後的石墨烯初始裂解溫度與最大裂解溫度都比 GO 高出至少 140°C。

利用 TGA 分析結果可推算出 GO、GOAp 與 GOAs 的碳含量，因石墨在純氮環境燃點高於 850°C，因此可設 TGA 燃燒後殘餘量為碳，GO 進行改質前其碳含量為 46.77%，經有機化改質後由於 GOAs 與介面活性劑結合效果較好，導致 GOAs 碳含量比 GOAp 低，最後透過 GOA 的加熱後含碳量可推算出氧化石墨經有機化後的各成分比例。

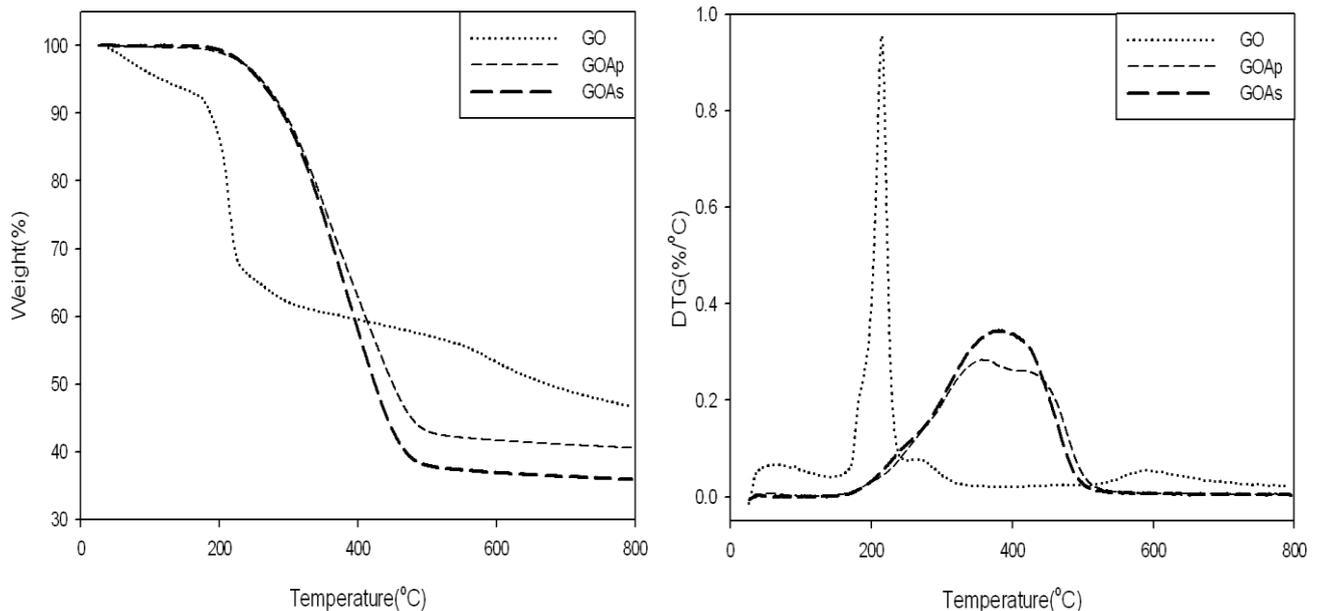


圖 4-3 石墨改質前後 TGA 圖

$$\text{GOA}=\text{C}+\text{O}+\text{ODA}=1.60\text{g}$$

TGA 分析得知：GOA 內含 C%=34.13%

改質後回收重量得 ODA 接枝 0.84g → GOA 內含 ODA%=52.50%

由上述可推算 GOA 內含 O%=13.37%

表 4-3 改質石墨元素分析結果

	GO	GOAp	GOAs
T <sub>d</sub> (1%)	50.28°C	198.79°C	208.53°C
Max. T <sub>d</sub>	214.12°C	355.94°C	380.24°C
C 含量	46.77%	40.60%	35.92%

#### 4-1-2 氧化石墨有機化改質微結構分析

##### X-ray 繞射分析

X-ray 繞射角度可利用布拉格繞射方程式  $n\lambda=2d\sin\theta$  計算，得知石墨層與層間的距離變化，尚未進行氧化處理前的石墨，其繞射峰的位置為 26.4 度，層間距較窄，經過 Hummers and Offeman method 改質後之氧化石墨，氧原子會與石墨表面反應，而嵌於石墨表面上，使繞射峰向左位移至 10.1 度；最後再利用十八烷胺進行有機化改質，以改善氧化石墨在有機溶劑中的分散性，藉由 ODA 的層插其峰值再度向左移，其中 GOAp 峰值為 4.7 度，而 GOAs 峰值為 3.8 度，這是由於層插入不同多寡的 ODA 所造成。由表 4-4 計算得知石墨隨著氧化以及介面活性劑 ODA 的處理，層與層之間的距離有漸漸增加的趨勢。

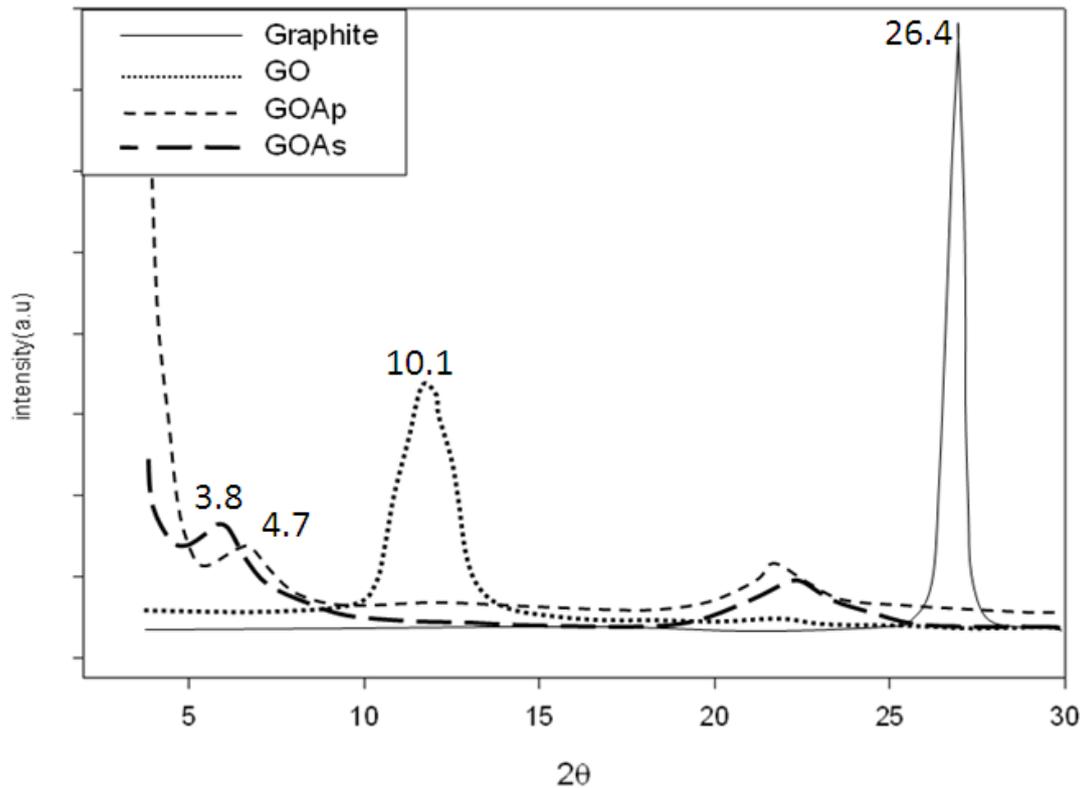


圖 4-4 石墨改質前後 X-ray 繞射圖

表 4-4 X-ray 繞射分析結果

	2θ	d(nm)
Graphite	26.4	0.34
GO	10.1	0.84
GOAp	4.7	1.88
GOAs	3.8	2.32

## 拉曼光譜

石墨碳材料在拉曼光譜中主要特徵是 G band、D band 以及 2D band。一階 G band 和 D band 是由於碳在  $sp^2$  軌域的震動引起，分別在  $1580\text{cm}^{-1}$  和  $1350\text{cm}^{-1}$  處。G band 為碳碳鍵的對稱伸縮震動所引起，對應於碳原子  $sp^2$  軌域中的一階散射，在各種碳材料均可察見；D band 為缺陷峰，對應於碳原子  $sp^2$  軌域雜化原子環的

環鍵結，一般而言，D band 是由於混亂度增加而引起，單晶石墨並不存在 D band，在變多晶及非晶才會出現在拉曼光譜中，當拉曼光譜的  $I_D/I_G$  比值逐漸變小，代表缺陷的晶格漸減。

石墨因經過表面處理，會有些許的缺陷峰，特別經過氧化處理後，石墨結構因劇烈反應，造成石墨結構層的扭曲且結構被破壞得更嚴重，導致缺陷峰明顯增強；最後添加介面活性劑進行有機化並以高速離心分離，上層為 GOAs，下層為 GOAp，因有機化改質具有部分還原效果，使有機化石墨烯 D band 強度減弱。

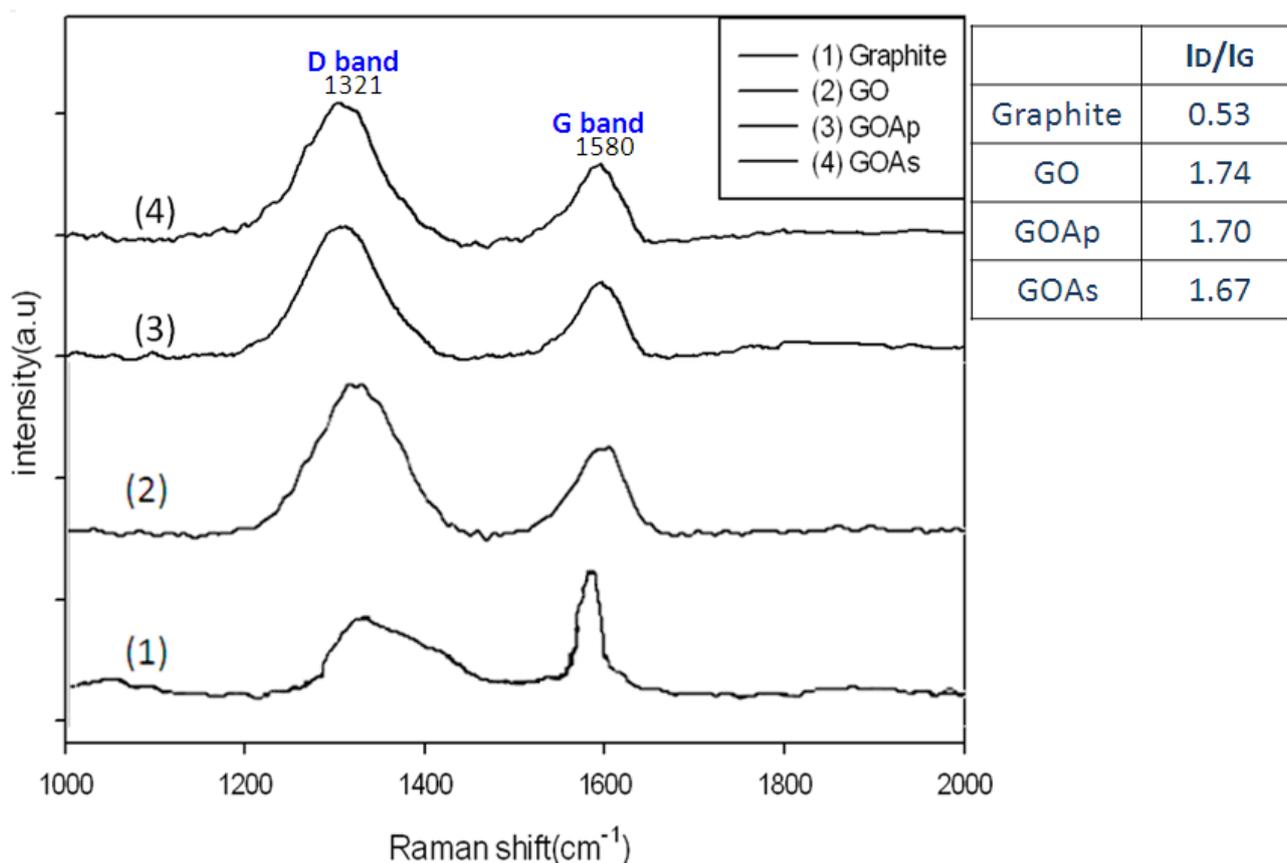


圖 4-5 石墨改質前後拉曼光譜圖

## GOA 分散特性

在製備石墨烯聚乳酸複合材料時，是以溶液法於有機溶劑 THF 中進行分散層插，因此石墨烯於有機溶劑中的分散性也格外重要，圖 4-6、圖 4-7 為氧化石墨與有機化石墨以 100mg/200ml 的比例震盪後分散於水與 THF 中的沉降狀況，靜置 12hr 後可看出 GO 與水的親和性高，但與 THF 的親和性卻不佳，而經過介面活性劑處理後的 GOA 與水的親和性降低，但與 THF 的親和性明顯提升。

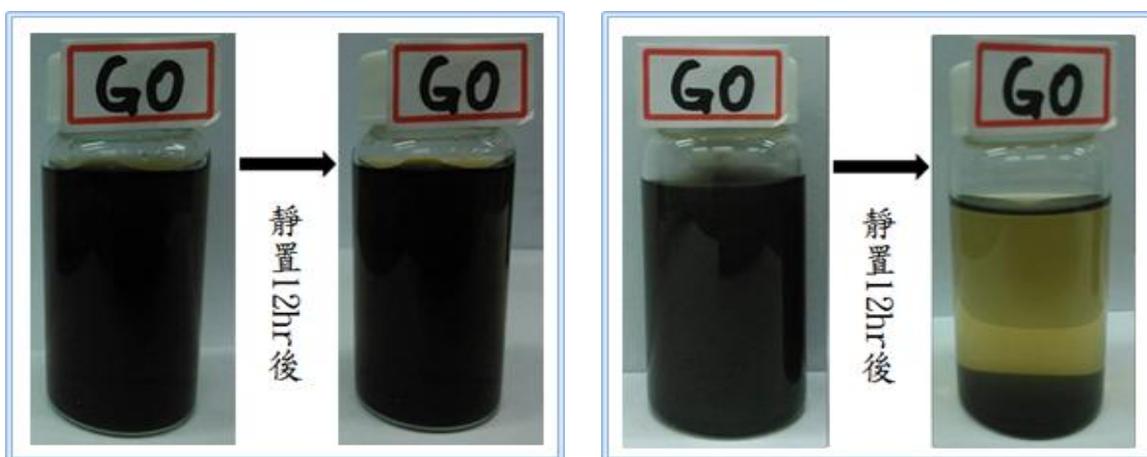


圖 4-6 GO 於(左)水中(右)THF 中的沉降狀況

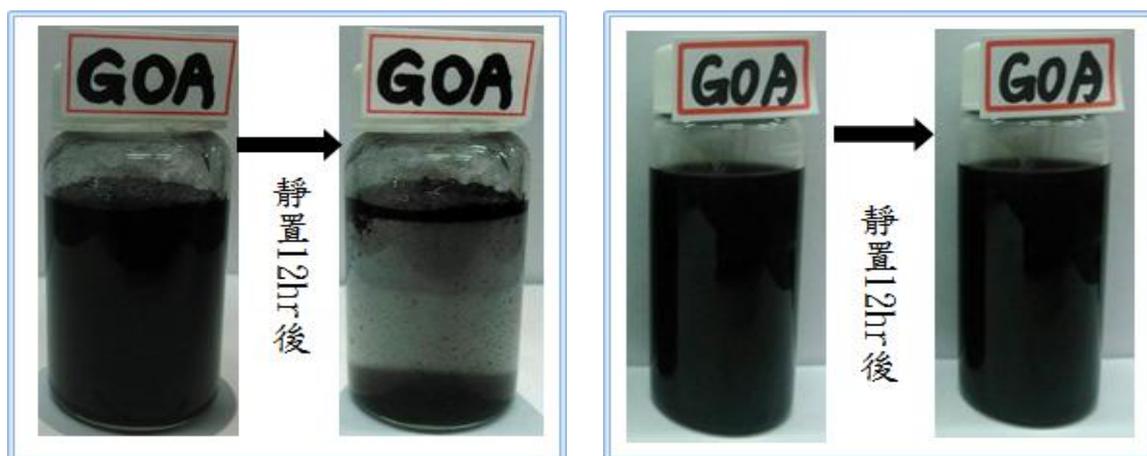


圖 4-7 GOA 於(左)水中(右) THF 中的沉降狀況

## 光學顯微鏡之觀察

利用光學顯微鏡觀察石墨烯的聚集情況，經氧化處理後的 GO 與有機化處理的 GOAp，在 200 倍中易看見較大片狀的石墨片聚集，GOAs 則相較於其他兩者分散狀況更好，且無石墨聚集情況發生。

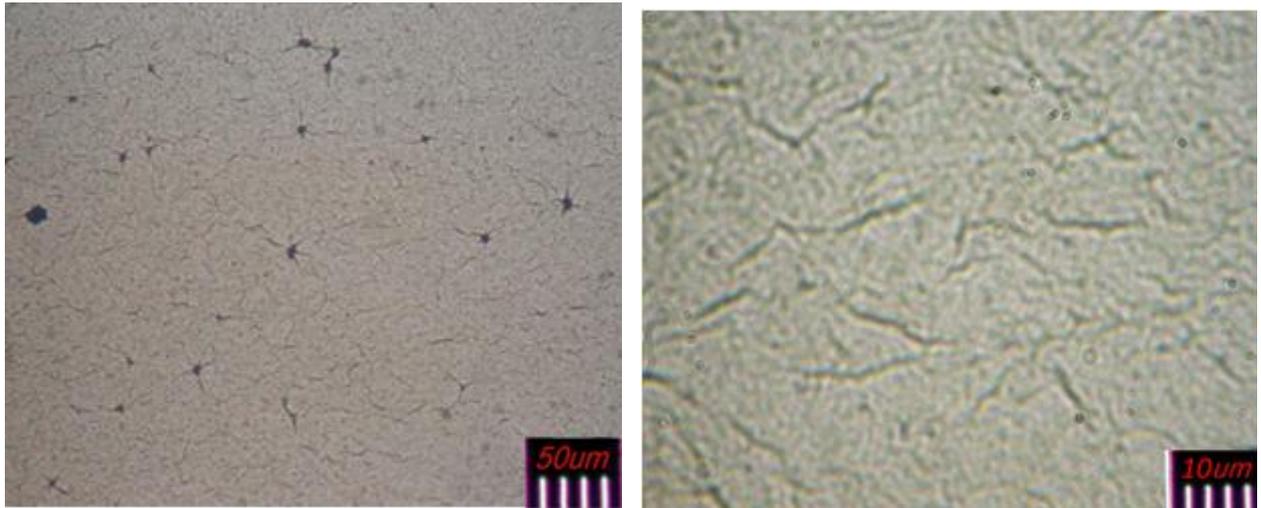


圖 4-8 GO 之 OM 圖

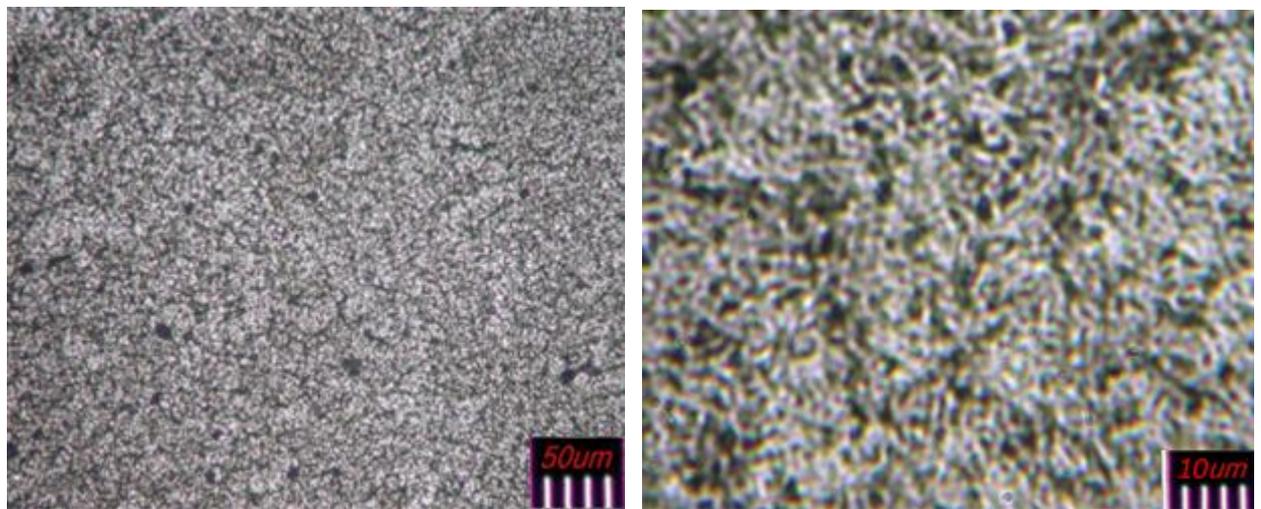


圖 4-9 GOAp 之 OM 圖

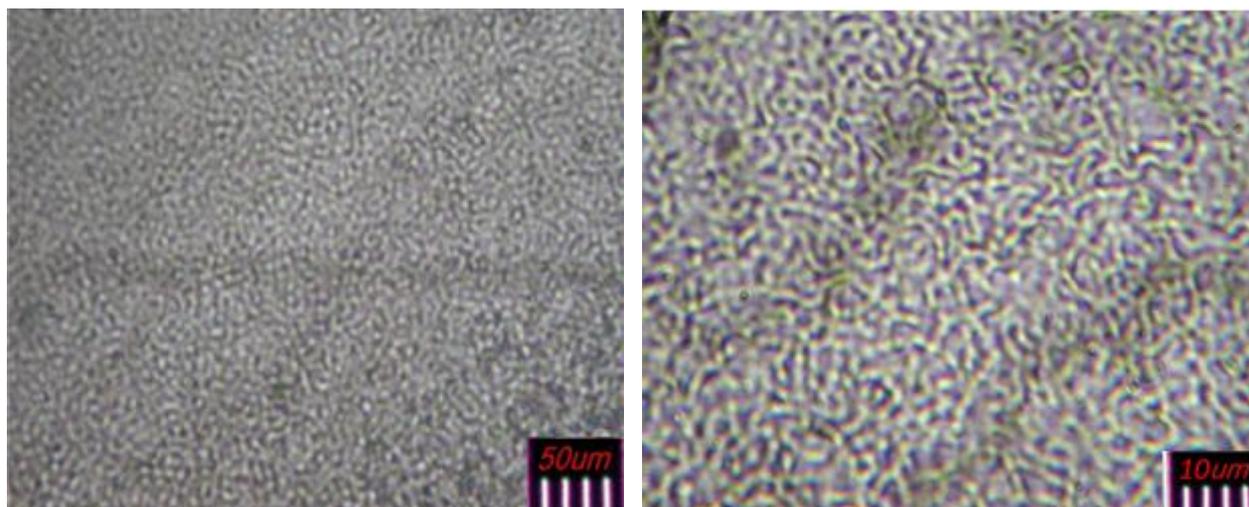


圖 4-10 GOAs 之 OM 圖

#### 場發射掃描式電子顯微鏡之觀察

利用場發射掃描式電子顯微鏡觀察石墨在不同階段時的影像，純石墨顆粒大小約為  $5\sim 10\ \mu\text{m}$ ，因未經任何處理，其層與層之間排列較為緊密，為多層石墨的型態，其厚度約為  $100\sim 500\text{nm}$ ，如圖 4-11；經過氧化處理的石墨，因產生了含氧官能基撐開了石墨層間的距離，使結構較為蓬鬆，在經過超音波震盪分散後，厚度約為  $60\sim 100\text{nm}$ ，如圖 4-12。

而加入介面活性劑十八烷胺與含氧官能基反應進行層插改質，短碳鏈再次撐開石墨層間距使其在加入高分子後有更好的相容性，並分離出上下層，其中較厚的 GOAp 厚度約為  $40\sim 80\text{nm}$ ，如圖 4-13，較薄的 GOAs 厚度約為  $30\sim 60\text{nm}$ ，如圖 4-14。

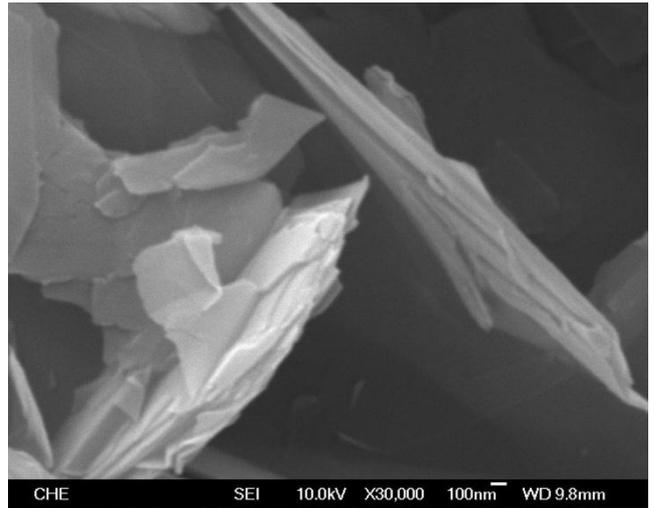
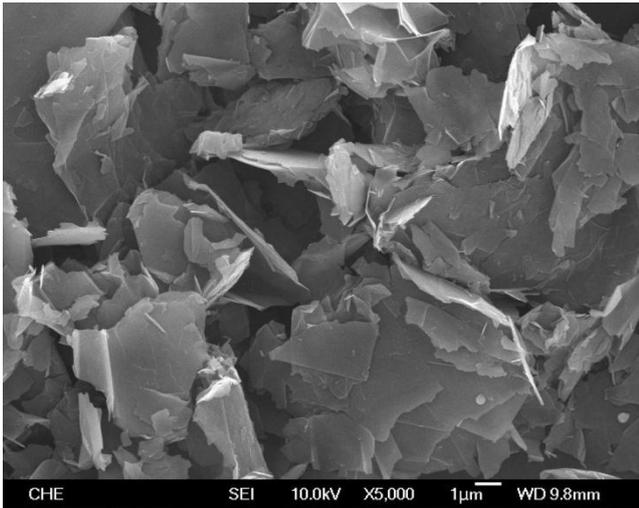


圖 4-11 純石墨之 SEM 圖

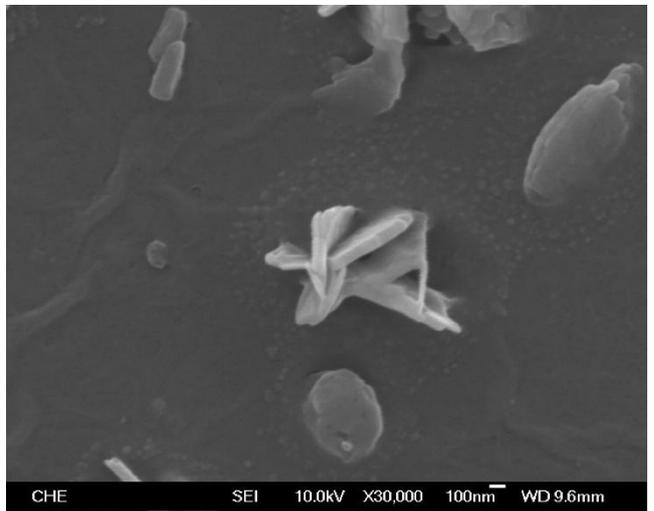
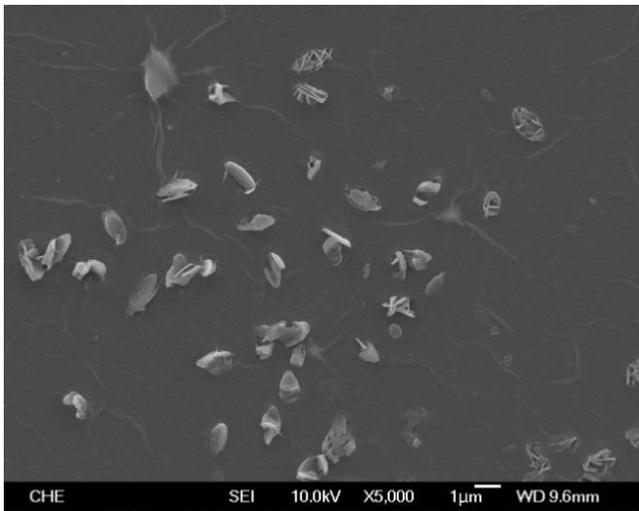


圖 4-12 氧化石墨 GO 之 SEM 圖

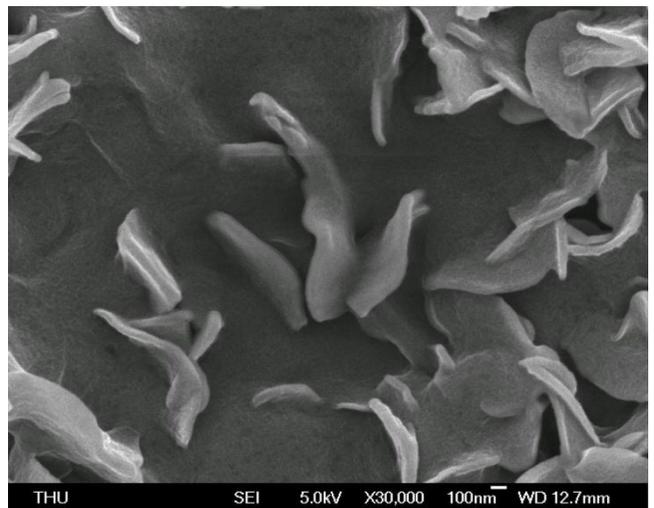
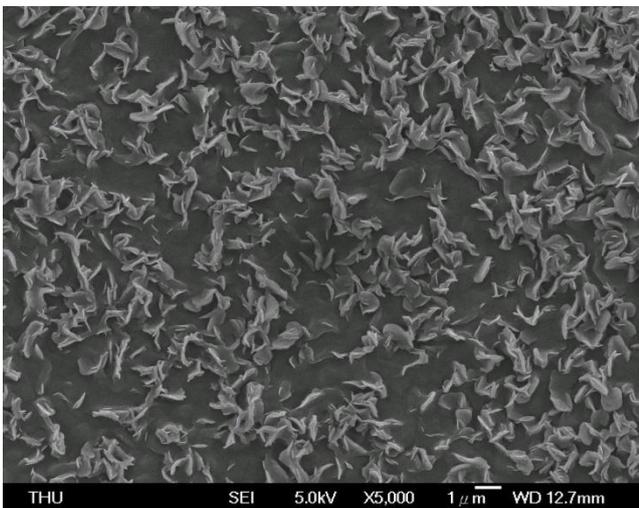


圖 4-13 有機化改質石墨下層 GOAp 之 SEM 圖

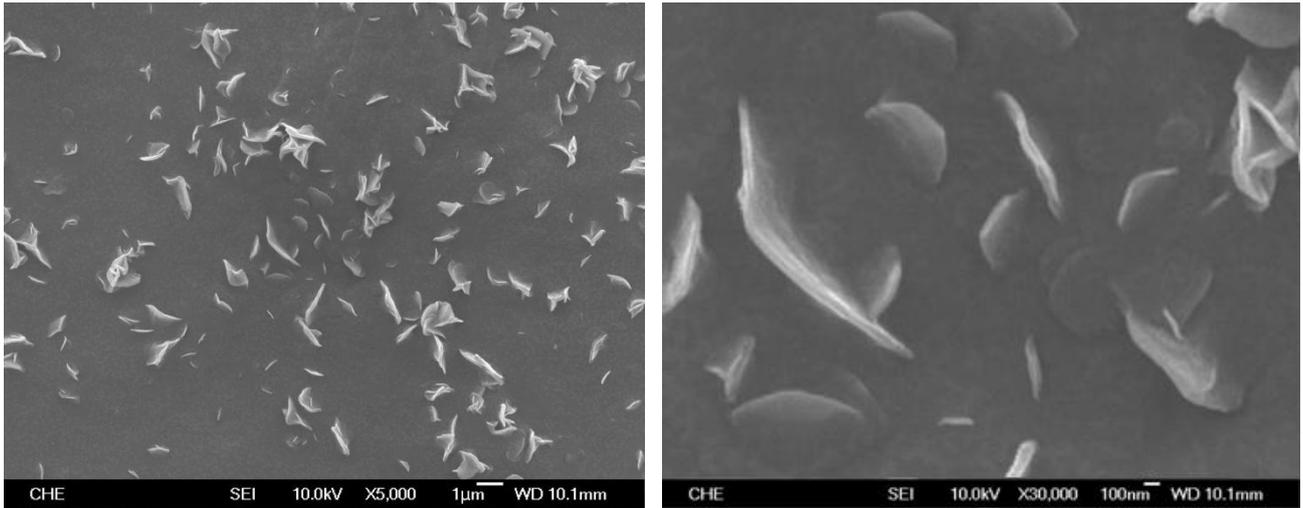


圖 4-14 有機化改質石墨上層 GOAs 之 SEM 圖

## 4-2 石墨烯接枝官能化聚乳酸

為了使複合材料中石墨烯充分分散於聚乳酸中，需要奈米填料與基體間的良好附著力，因此本研究製備兩種不同分子量之聚乳酸改質劑，接枝於 GOAs 官能基上，期望使聚乳酸與石墨烯混摻更均勻，並對改質前後的石墨烯進行粉體分析，探討其差異是否有效改善分散性。

### 4-2-1 官能化聚乳酸

#### 分子量分析

SEC 測量高分子的分子量，實驗中使用的基材 PLA 分子量為 128,890，而回收聚乳酸分子量為 92,356，而製作改質劑是利用回收聚乳酸依不同方法製備成分子量高、低不同的兩種馬來酞化聚乳酸。

分子量較高的 H 是使用回收聚乳酸直接接枝上 MA，接枝後分子量為 64,584；分子量較低的 L 則是先用熱水解法使回收聚乳酸降解至分子量 12,505 後再進行接枝 MA，接枝後分子量為 11,454。

#### 接枝率測定

測定馬來酞化聚乳酸接枝率，取 1g 的 H 與 L 分別溶於 200ml THF 中，以 KOH-乙醇溶液做酸鹼滴定(實際 KOH 的濃度須以 KHP 為標定劑，酚酞為指示劑來標定)量測接枝率，其計算方程式為 
$$(MA\%) = \frac{C_{NaOH} \times (V - V_0) \times Mw(MA)}{polymer\ mass \times 2}$$
，並計算出實驗所製備的 H 接枝率約為 1.10%，而 L 接枝率約為 1.62%，由此可證實 L 因分子鏈較短，有更大的機率與 MA 接枝，造成接枝率較 H 高。

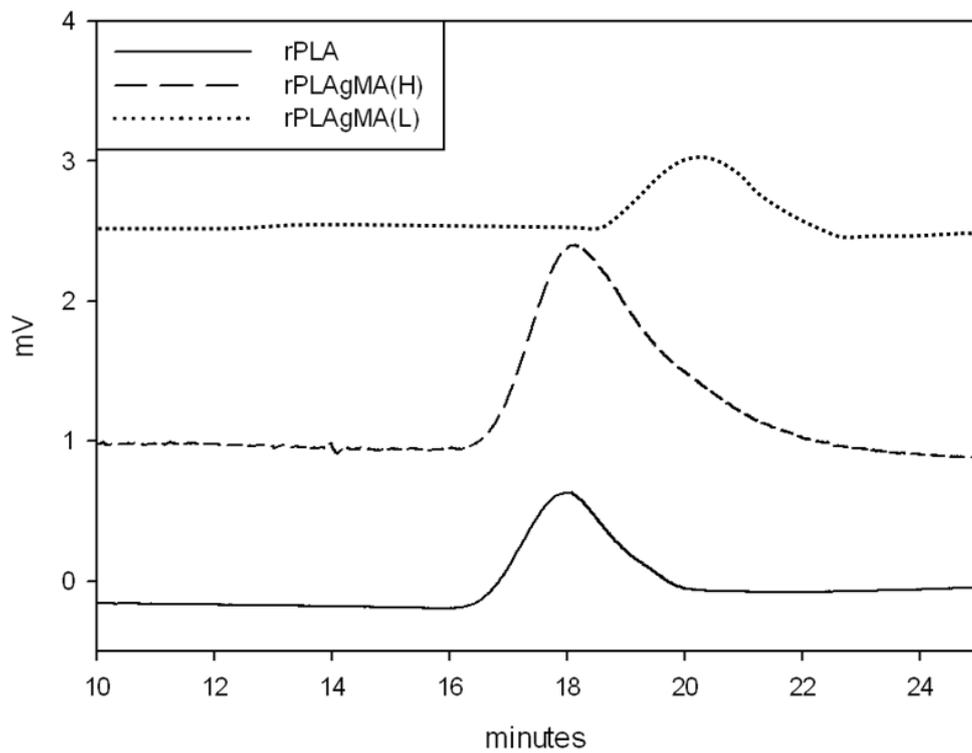


圖 4-15 官能化聚乳酸之 SEC 圖

表 4-5 官能化聚乳酸之 SEC 與接枝率

sample	Mn	Mw	Mw/Mn	接枝率
PLA	128,890	192,450	1.49	---
rPLA	92,356	139,457	1.51	---
deg. rPLA	12,505	22,573	1.80	---
rPLAgMA(H)	64,584	96,487	1.49	1.10%±0.04
rPLAgMA(L)	11,454	18,589	1.62	1.62%±0.05

## 4-2-2 石墨烯接枝官能化聚乳酸

### 熱重分析

利用 TGA 分析可觀察 GOAs 與 HgGOAs、LgGOAs 從室溫加熱至 800°C 的熱性質變化，並用來確定高分子的組成濃度。

有機化石墨 GOAs 的初始裂解溫度為 208.53°C，而分別加入改質劑 H 與 L 後造成其熱穩定性降低，HgGOAs 下降至 199.15 °C，LgGOAs 下降至 178.30°C；最大裂解溫度也從有機化石墨 GOAs 的 380.24°C，下降至 HgGOAs 與 LgGOAs 的 312.53°C 與 305.73°C。由 TGA 燃燒後殘餘重量可粗略推算出高分子接枝量 HgGOAs 約為 37.19%，LgGOAs 約為 35.30%。

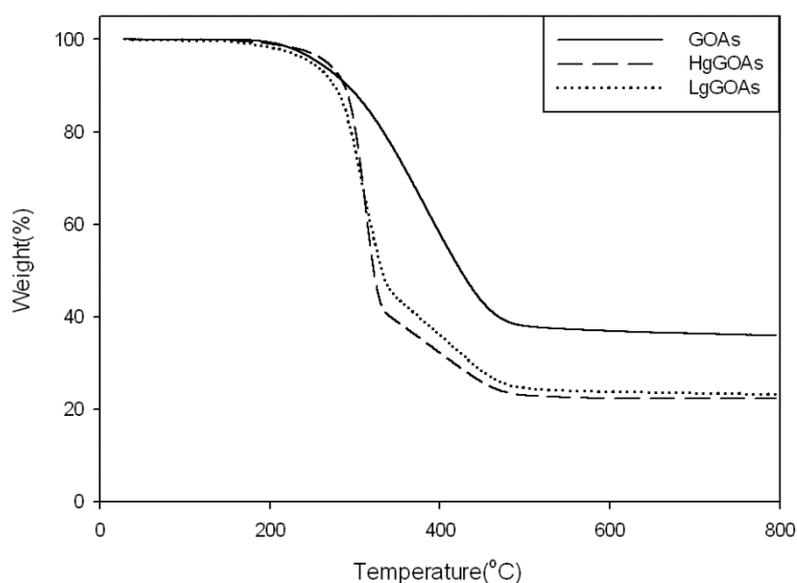


圖 4-16 石墨烯接枝官能化聚乳酸之 TGA 重量損失分析圖

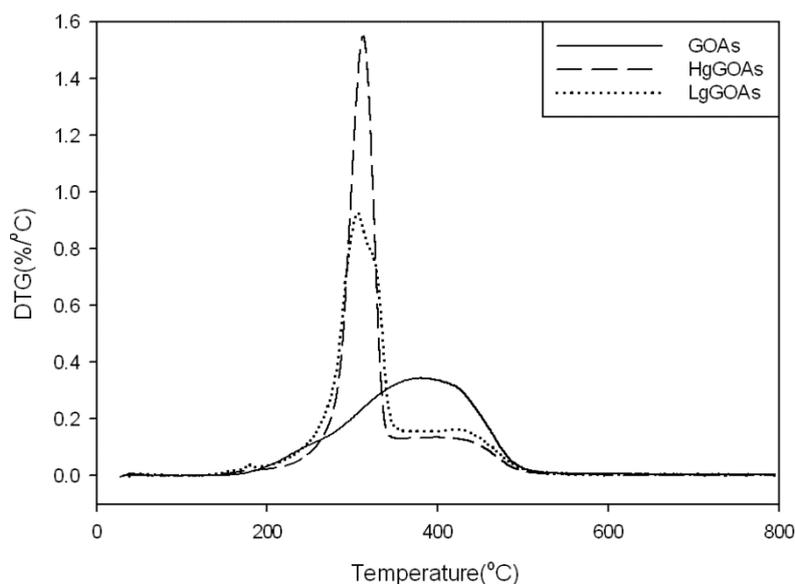


圖 4-17 石墨烯接枝官能化聚乳酸之 TGA 重量損失微分分析圖

表 4-6 石墨烯接枝官能化聚乳酸之 TGA 分析

	GOAs	HgGOAs	LgGOAs
C 含量(TGA)	35.92%	22.56%	23.24%
高分子接枝率(est)	---	37.19%	35.30%
初始裂解溫度	208.53°C	199.15°C	178.30°C
最大裂解溫度	380.24°C	312.53°C	305.73°C

### 傅立葉轉換紅外線分光光度計 FT-IR

氧化石墨在加入介面活性劑 ODA 處理後得到有機化石墨 GOAs，在  $2919\text{cm}^{-1}$  與  $2848\text{cm}^{-1}$  出現唯有介面活性劑才有的  $\text{CH}_3$  與  $\text{CH}_2$  特徵峰，而 ODA 末端的  $\text{NH}_2$  也與之反應形成鍵結，因此在  $1573\text{cm}^{-1}$  與  $1470\text{cm}^{-1}$  出現介面活性劑末端的 N-H 與 C-N 官能基。

而 H 與 L 其內部的順丁烯二酸酐 MA 主要為一環狀羧酸結構，其羧酸基位於雙鍵的兩側，易發生脫水生成酸酐；其具有碳氧雙鍵  $\text{C}=\text{O}$  的結構，加入引發劑過氧化物後可斷開 MA 環狀上  $\text{C}=\text{C}$  雙鍵，釋出自由基，使 MA 成功接枝上 PLA

得到 PLAGMA；故在成功接枝 H 與 L 的 HgGOAs 與 LgGOAs 上可觀察到紅外光譜圖相較於 GOAs 多出  $1758\text{cm}^{-1}$  的 C=O 特徵峰，應為馬來酸酐未開環與開環之 C=O 對稱伸縮之特徵峰，與  $3430\text{cm}^{-1}$  馬來酸酐開環後的 O-H 特徵峰。

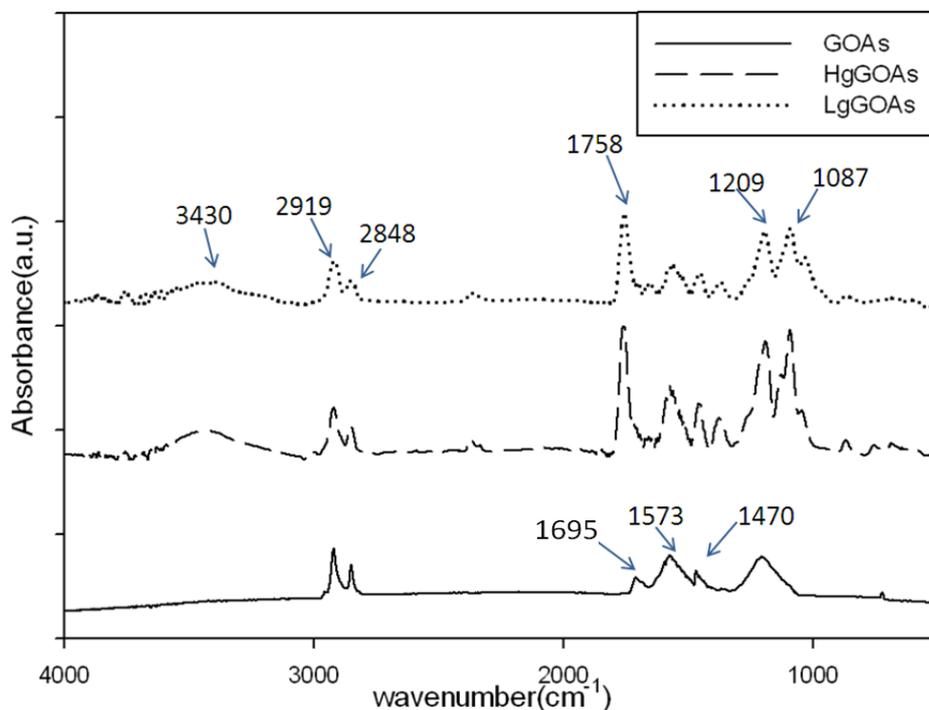


圖 4-18 石墨烯接枝官能化聚乳酸之 FT-IR 圖

表 4-7 石墨烯接枝官能化聚乳酸之官能基對照表

Wavenumber( $\text{cm}^{-1}$ )		
experiment	reference	
3430	3460	O-H stretching
2919	2918	$\text{CH}_3$ asymmetric stretching
2848	2848	$\text{CH}_2$ symmetric stretching
1758	1725	C=O stretching vibration
1695	~1650	C=O stretch of amide
1573	1550	N-H bending(2 <sup>nd</sup> amide)
1470	1466	C-N stretch of amide
1209,1087	1227~1047	C-O-C stretching

## X-ray 繞射分析

X-ray 繞射角度可利用布拉格繞射方程式  $n\lambda=2d\sin\theta$  計算，得知石墨層與層間的距離變化，尚未進行氧化處理前的石墨，層間距較窄，經過氧化以及有機化改質後之 GOAs 峰值為 3.8 度且層間距明顯增加，再將 GOAs 接枝改質劑 H 與 L，LgGOAs 峰值再度左移為 3.7 度，而 HgGOAs 則與 GOAs 同為 3.8 度，並由表 4-8 得石墨烯層間距，LgGOAs 層間距比 GOAs 小幅增加了 0.06nm，說明加入改質劑後層間距的增加並不明顯。

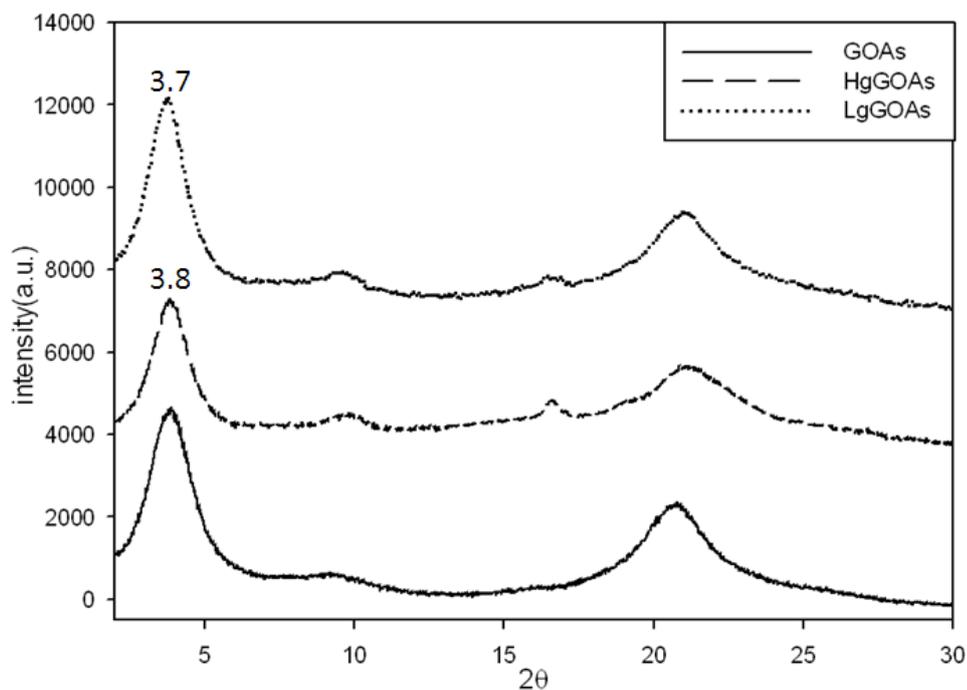


圖 4-19 石墨烯接枝官能化聚乳酸之 X-ray 繞射圖

表 4-8 X-ray 繞射分析結果

	2θ	d(nm)
GOAs	3.8	2.32
HgGOAs	3.8	2.32
LgGOAs	3.7	2.38

## 拉曼光譜分析

石墨碳材料在拉曼光譜中主要特徵是 G band、D band 以及 2D band。一階 G band 和 D band 是由於碳在  $sp^2$  軌域的震動引起，分別在  $1580\text{cm}^{-1}$  和  $1350\text{cm}^{-1}$  處。G band 為碳碳鍵的對稱伸縮震動所引起，對應於碳原子  $sp^2$  軌域中的一階散射，在各種碳材料均可察見；D band 為缺陷峰，對應於碳原子  $sp^2$  軌域雜化原子環的環鍵結，一般而言，D band 是由於混亂度增加而引起，單晶石墨並不存在 D band，在變多晶及非晶才會出現在拉曼光譜中，當拉曼光譜的  $I_D/I_G$  比值逐漸變小，代表缺陷的晶格漸減。石墨經過氧化與有機化處理後，分離出的上層 GOAs  $I_D/I_G$  比值為 1.67，HgGOAs 與 LgGOAs 結構因先接枝馬來酞化聚乳酸，使結構混亂度增加，因此  $I_D/I_G$  比值都高於 GOAs，而 LgGOAs 由於改質劑的分子量低、分子鏈短，分散在 GOAs 中各處，造成  $I_D/I_G$  為 1.83 比值最高，HgGOAs  $I_D/I_G$  則為 1.71 次之。

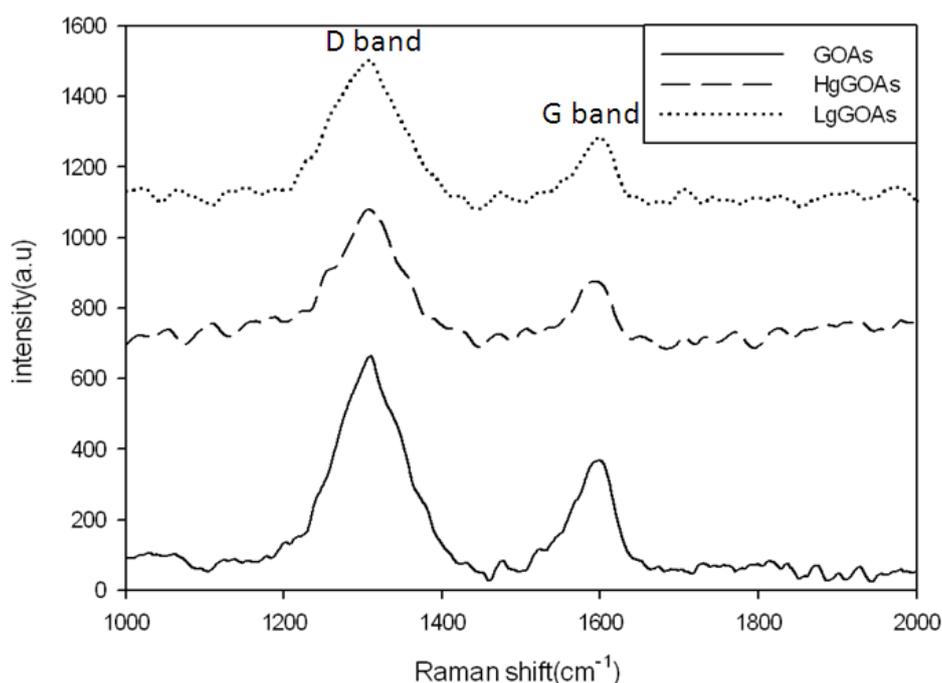


圖 4-20 石墨烯接枝官能化聚乳酸之拉曼光譜圖

## 場發射掃描式電子顯微鏡觀察

利用場發射掃描式電子顯微鏡觀察石墨在不同階段時的影像，可以計算出站立石墨片的厚度，HgGOAs 片狀厚度約為 20~50nm，如圖 4-21，LgGOAs 片狀厚度約為 10~30nm，如圖 4-22，而由前一節中得知 GOAs 厚度約為 30~60nm，因此可得知加入改質劑後產生脫層效果使石墨片更薄，且 LgGOAs 相對於 HgGOAs 更細小，對於製作 PLA 複材可以更有效分散於材料中，以提升其各項性質。

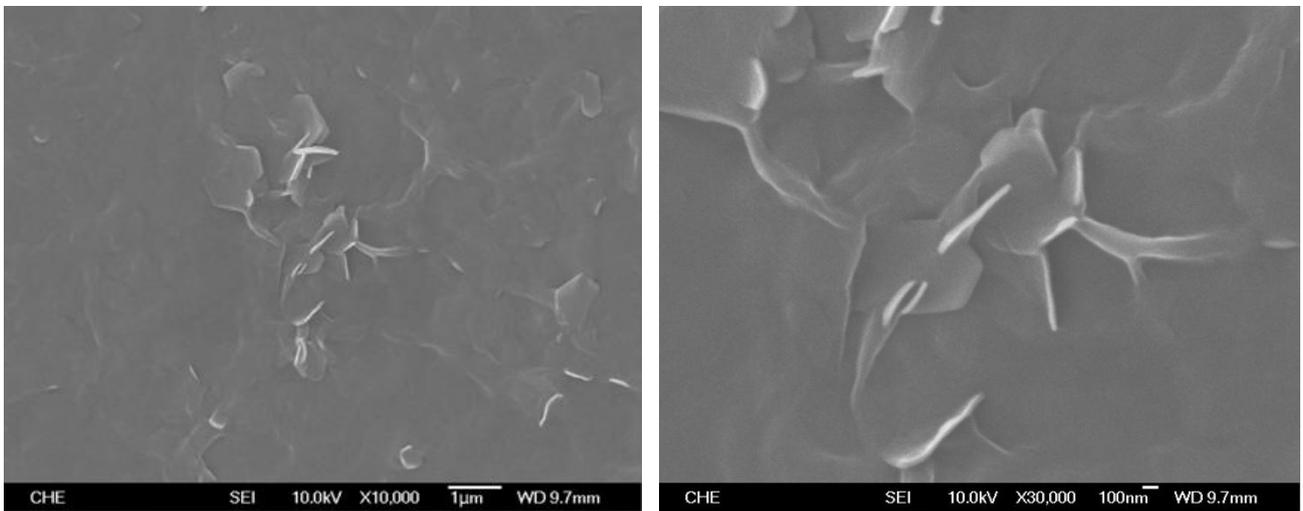


圖 4-21 HgGOAs 之 SEM 圖

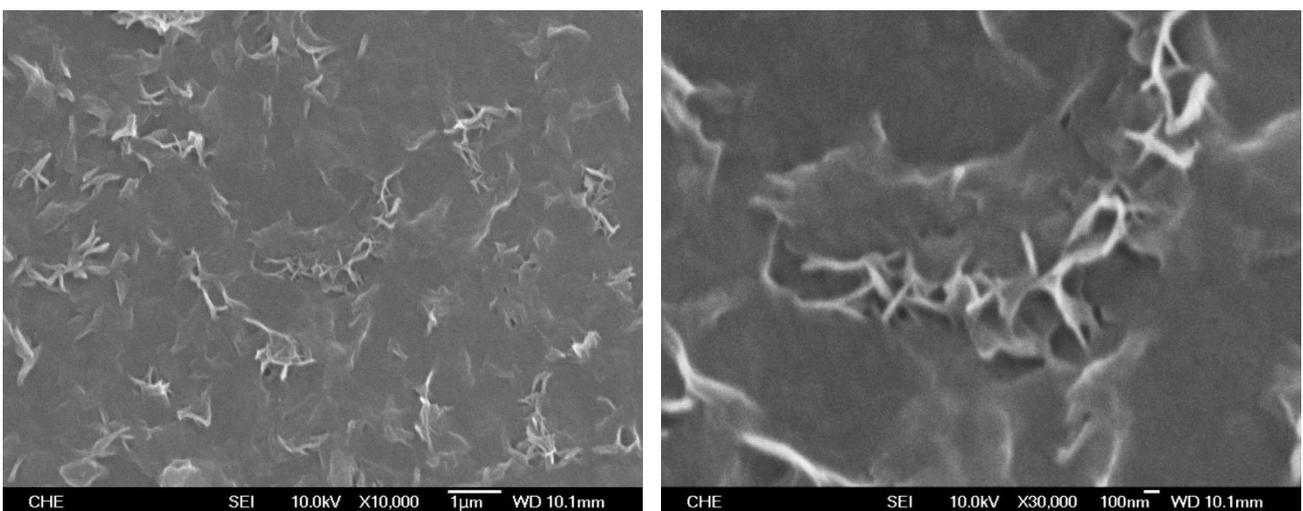


圖 4-22 LgGOAs 之 SEM 圖

## 4-3 改質石墨烯與聚乳酸奈米複材

### 4-3-1 熱性質分析

#### 熱重分析

利用熱重分析儀分析加入不同改質劑的奈米石墨烯與 PLA 所製成的複合材料從室溫加熱至 800°C 的變化，並用其來確定複材組成與熱安定性，由圖 4-23 可以得知添加石墨烯有助於提升複材的最大裂解溫度；當添加量為 5% 時，最大裂解溫度都至少上升了 7°C 以上，但添加改質劑的複合材料最大裂解溫度卻相較於沒添加改質劑的複材低，因為改質劑為高馬來酸酐接枝的聚乳酸，造成其裂解溫度較低。

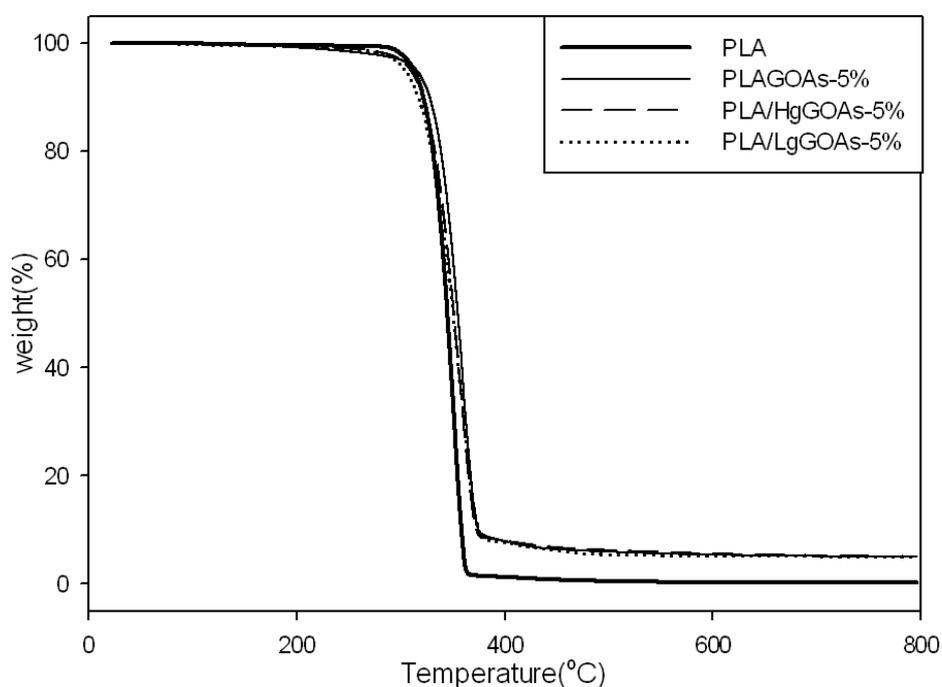


圖 4-23 聚乳酸奈米石墨烯複材之 TGA 重量損失圖

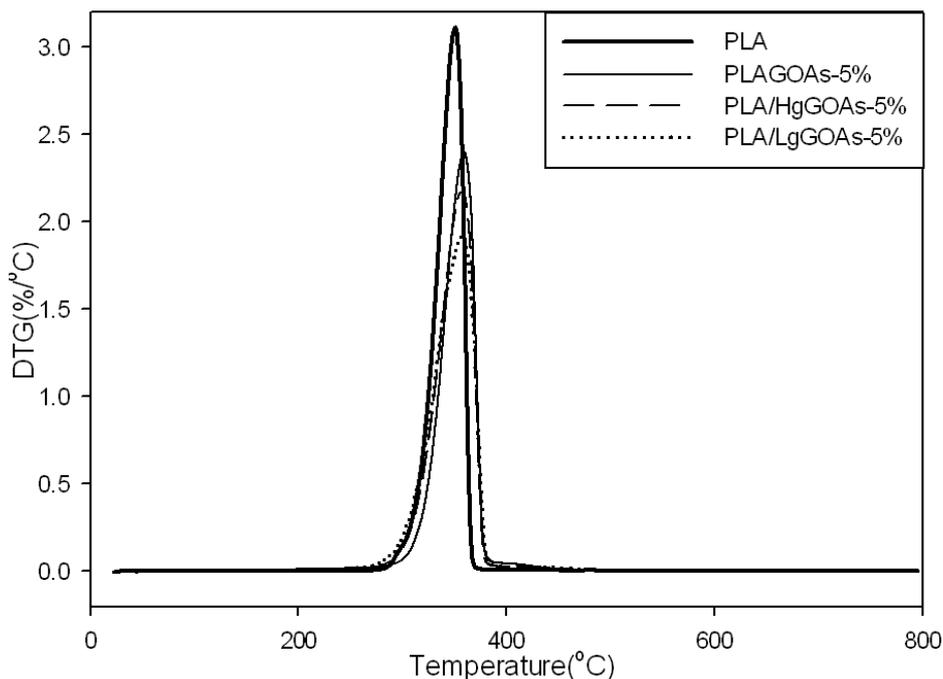


圖 4-24 聚乳酸奈米石墨烯複材之 TGA 重量微分圖

表 4-9 聚乳酸奈米石墨烯複材之 TGA 分析結果

	最大裂解溫度	C%	PLA%	改質劑(H/L)% (est)
PLA	350.09°C	0.30%	99.70%	---
PLA/GOAs-5%	359.19°C	5.02%	86.02%	---
PLA/HgGOAs-5%	357.16°C	5.06%	77.57%	8.34%
PLA/LgGOAs-5%	357.50°C	5.10%	78.06%	7.75%

### 示差掃描分析

由 DSC 可以觀察到單斜晶體的結晶相  $\alpha$  特徵峰，因受石墨良好導熱性質的影響，所以將改質後的石墨烯添加到聚乳酸之後， $T_m$ 、熔融峰有明顯上升的趨勢。由於 GOAs 與聚乳酸間不具有良好的相容性，所以將改質劑 H 與 L 接枝上 GOAs，再與 PLA 製備成複合材料以提升其相容性，由 DSC 檢測結果可證明加入改質劑的 PLA/HgGOAs-5% 與 PLA/LgGOAs-5% 與未添加改質劑的

PLA/GOAs-5%相比  $T_m$  有所提升，而 PLA 在未添加石墨烯時，於 DSC 測試中並無產生結晶峰，但在加入 5% 石墨烯後皆產生明顯結晶峰，可證實石墨烯對 PLA 結晶的成核作用十分顯著。

加入改質劑的 HgGOAs 與 LgGOAs 由前一節的 SEM 圖中相比，可看出 LgGOAs 石墨烯片厚度更為細小，細小的片狀造成石墨烯分散於 PLA 中的比表面積上升，引起 PLA 與石墨烯間的介面作用也相對上升，並於實驗結果看出 PLA/LgGOAs-5% 相較於 PLA/HgGOAs-5%  $T_m$ 、 $T_c$  都較高；其中  $T_c$  與結晶峰增加的趨勢更顯著，證實成核劑的厚度大小對結晶性質具有極大的影響性。

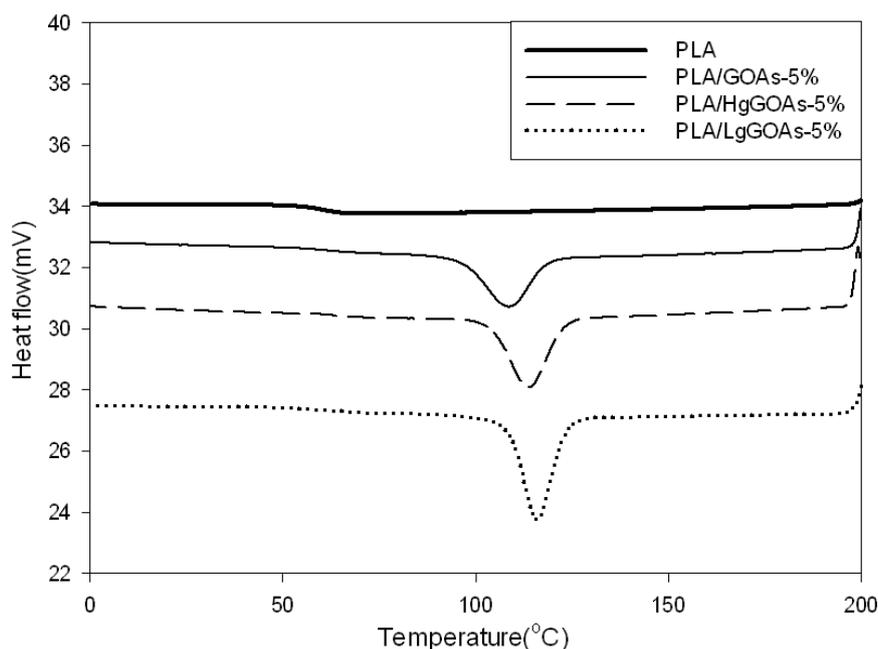


圖 4-25 聚乳酸奈米石墨烯複材之 DSC 一次降溫掃描圖

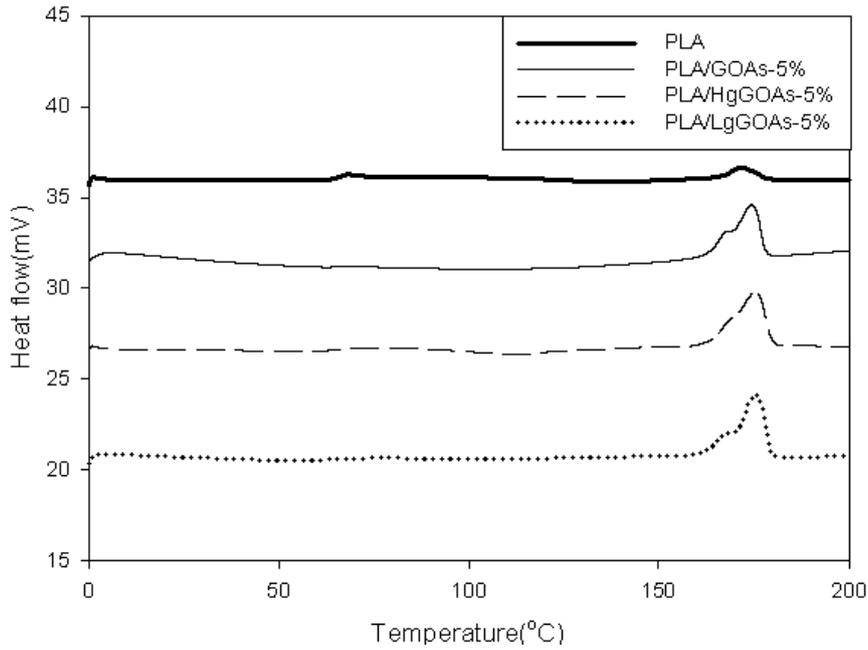


圖 4-26 聚乳酸奈米石墨烯複材之 DSC 二次升溫掃描圖

表 4-10 聚乳酸奈米石墨烯複材之 DSC 分析結果

Sample Code	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$
PLA	---	---	168.21	4.51
PLA/GOAs-5%	108.80	24.76	174.82	29.83
PLA/HgGOAs-5%	113.83	31.09	175.35	33.02
PLA/LgGOAs-5%	115.92	32.82	175.50	37.25

### 動態機械性質分析

在動態機械性質分析上，當溫度升高至接近高分子複材玻璃轉移溫度時，其分子鏈受熱開始做局部運動使分子結構改變，高分子型態從玻璃態轉變成橡膠態，此時高分子儲存模數隨之降低；層插石墨烯於 PLA 中，由於高分子鏈被侷限在改質石墨烯的層間，使高分子鏈不易運動，儲存模數也大幅提高，其中以 PLA/HgGOAs 的效果最好，而 PLA/LgGOAs 儲存模數為三者中最低，與其餘數

值不符需進一步觀察。

在損失模數對溫度圖中，可看出 Tg 在加入 5% 石墨烯後明顯上升，這也是因 PLA 的高分子鏈受石墨烯阻隔，造成其流動性下降所引起 Tg 的提升，其中 HgGOAs 與 LgGOAs 製成的複合材料得到的 Tg 較高，證實改質劑 H 與 L 有助於提升複材的相容性，其中以 L 的效果最佳。

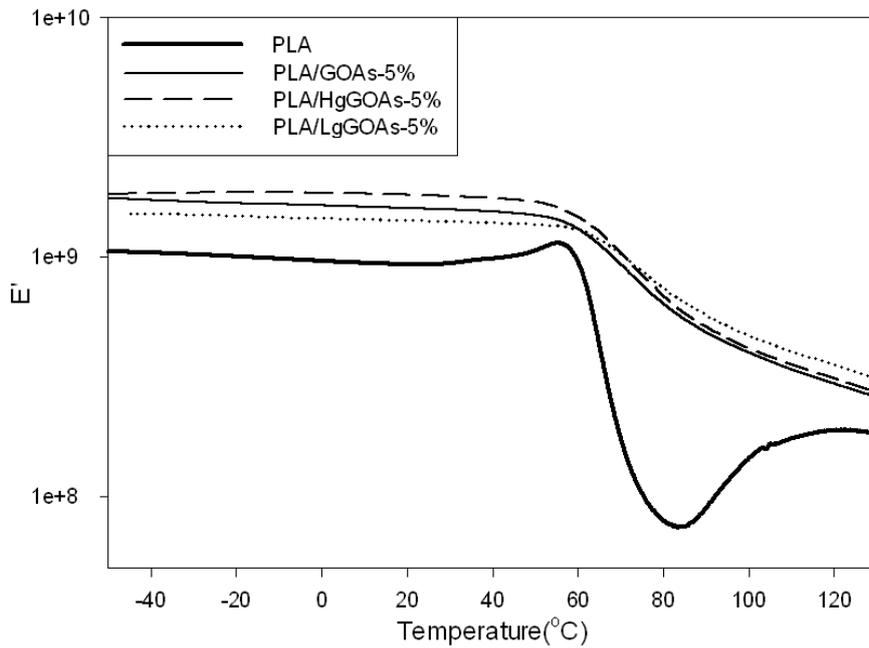


圖 4-27 聚乳酸奈米石墨烯複材之 DMA 儲存模數圖

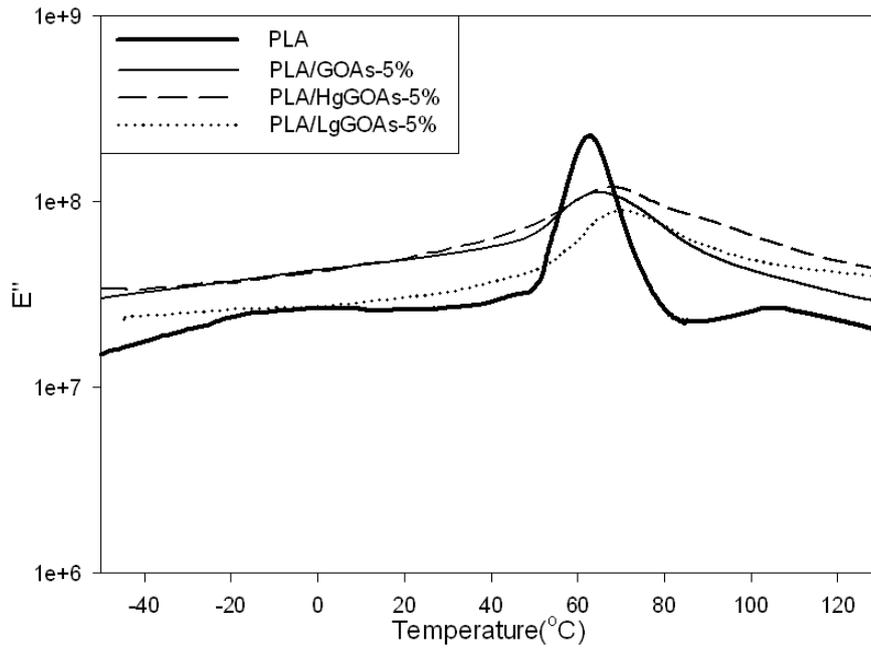


圖 4-28 聚乳酸奈米石墨烯複材之 DMA 損失模數圖

表 4-11 聚乳酸奈米石墨烯複材之 DMA 分析結果

	$E'$ (MPa) $30^{\circ}\text{C}$	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
PLA	940.0	62.23
PLA/GOAs-5%	1573.5	64.02
PLA/HgGOAs-5%	1791.5	67.73
PLA/LgGOAs-5%	1408.8	69.38

### 4-3-2 微結構檢測

#### X-ray 繞射分析

PLA 的結晶主要有擬斜方晶系的  $\alpha$  結晶結構與斜方晶系較不穩定的  $\beta$  結晶結構，在 X-ray 繞射光譜中可分析出樣品的結晶情形。純 PLA 於 X-ray 中只能清楚看見 16.6 度(200/100)晶格平面的  $\alpha$  結晶峰，19.1 度(203)晶格平面與 22.1 度的結晶峰較不明顯，證實 PLA 的結晶性不佳。而圖 4-29 中可看出聚乳酸複材相較於純聚乳酸結晶峰更加明顯，得知石墨烯有助於 PLA 成核，其中 PLA/LgGOAs-5% 峰值最為明顯，其次為 PLA/HgGOAs-5% 與 PLA/GOAs-5%，這可歸因於高速離心分離出奈米石墨烯，且在接枝改質劑後奈米石墨烯片狀更細小、比表面積增加使 PLA 與石墨烯介面間相互作用增強所引起，此結果與 DSC 的結果一致，皆指向石墨烯對 PLA 的成核具有明顯的效用。

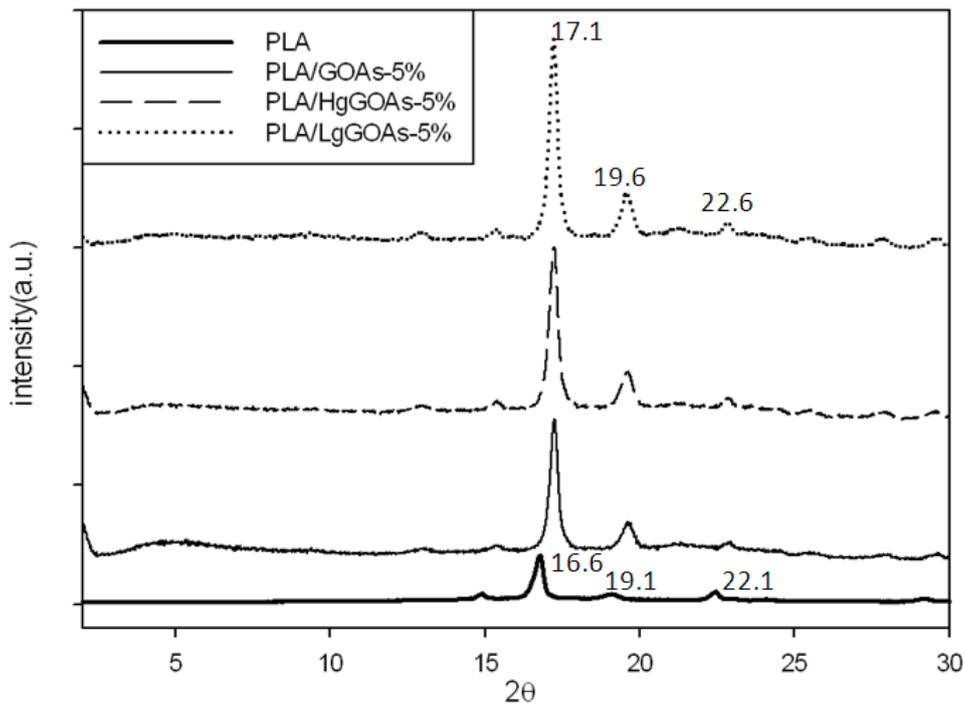


圖 4-29 聚乳酸奈米石墨烯複材之 XRD 圖

## 場發射掃描式電子顯微鏡觀察

利用 FE-SEM 觀察複材的冷凍斷面，可看到在尚未加入石墨烯前 PLA 為非常乾淨的斷裂表面，如圖 4-30；加入石墨烯後，石墨烯片狀與周圍的基材相比顯得更亮，而顏色較暗區域則屬於基材部分，且斷裂面因加入石墨烯導致較不平整。

由圖 4-31 中可看出未接枝改質劑的 PLA/GOAs-5% 石墨片狀較厚且長，其厚度約為 40~100nm；而先接枝改質劑後，改質劑會先與石墨烯反應，使石墨烯與基材間有更好的相容性，造成大多數石墨烯嵌入 PLA 基質中，因此於低倍率的 SEM 中較難觀察到石墨片，在 30,000 倍觀察到的石墨片也更為細小，由圖 4-32 中可計算出 PLA/HgGOAs 石墨片狀厚度約為 30~60nm，圖 4-33 中計算出 PLA/LgGOAs 石墨片狀厚度約為 20~50nm。

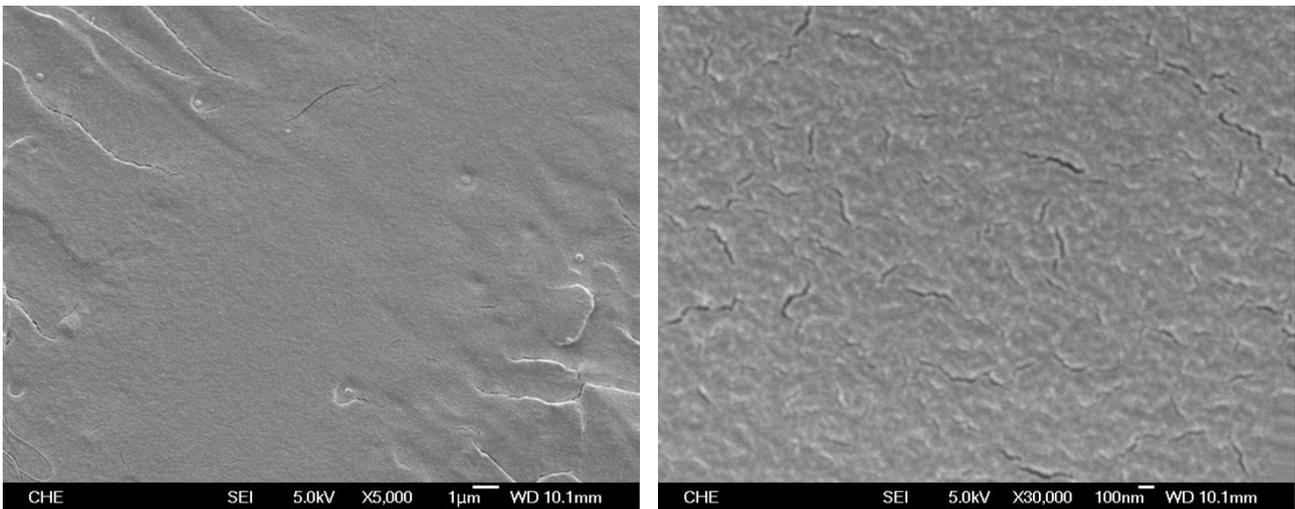


圖 4-30 PLA SEM 圖

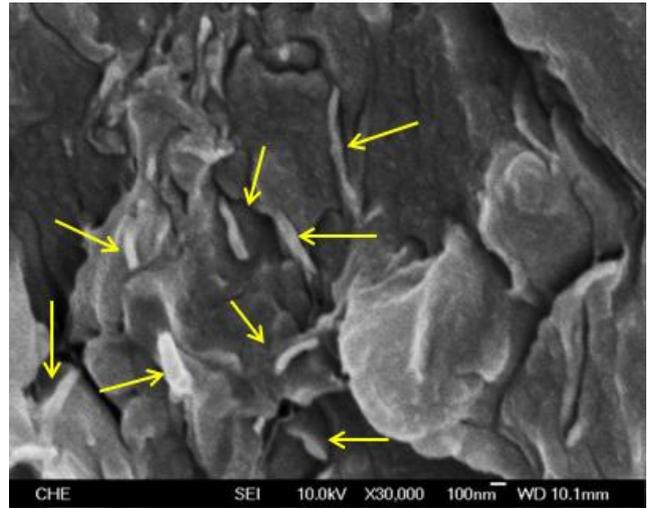
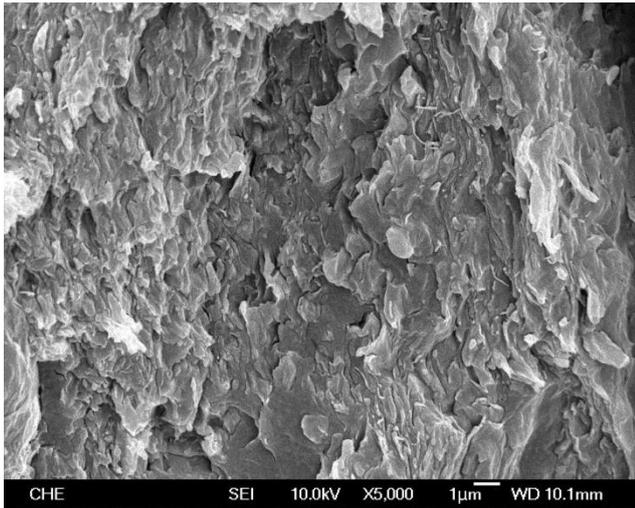


圖 4-31 PLA/GOAs-5%SEM 圖

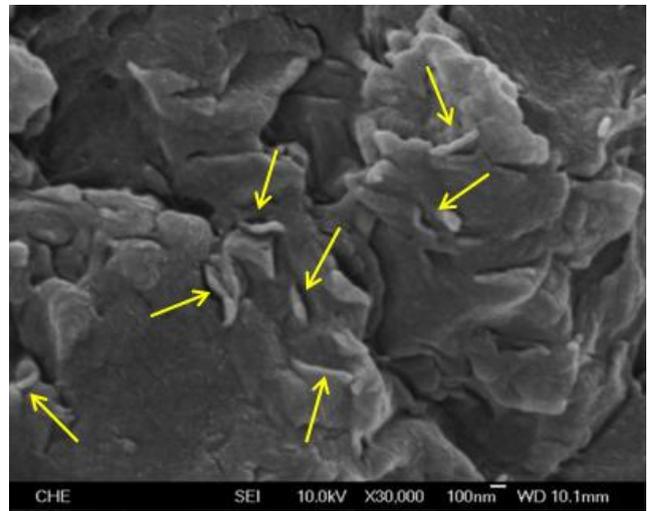
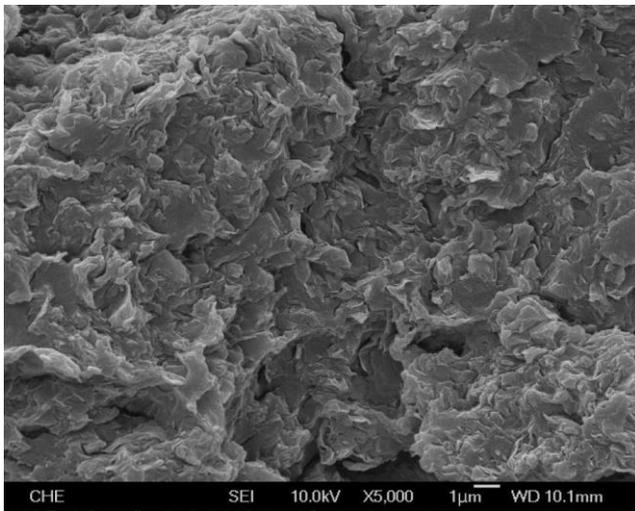


圖 4-32 PLA/HgGOAs-5%SEM 圖

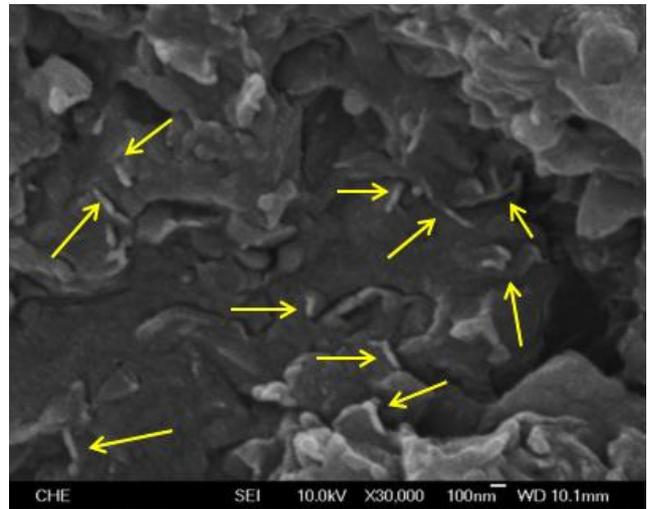
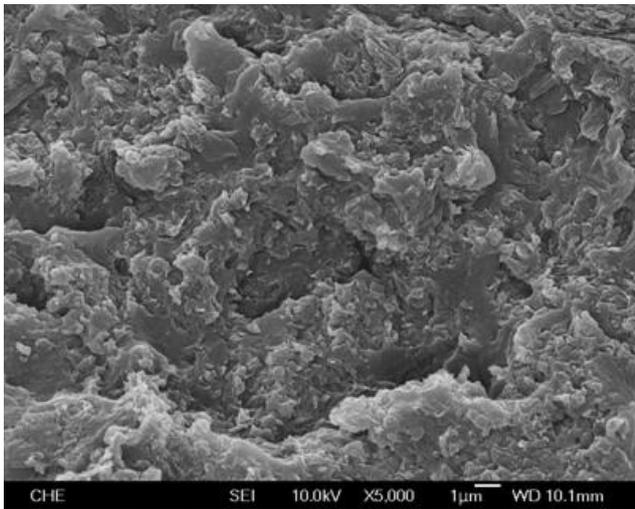


圖 4-33 PLA/LgGOAs-5%SEM 圖

### 4-3-3 熱傳導、電傳導分析

#### 熱傳導係數檢測

DSC 也能用於複材之熱傳導測試，以低升溫速率對聚乳酸奈米石墨烯複合材料進行升溫測試，添加以不同方式改質而成的奈米石墨烯於基材 PLA 中，並製成複合材料再與熱傳導極佳的石英做比較，利用石英與複合材料的斜率相對變化，從已知石英熱傳導係數去推算複合材料的熱傳導係數。

基材 PLA 熱傳導係數為  $0.1984(W/(m-K))$ ，為熱的不良導體，在添加入 5% 石墨烯後，PLA/GOAs 上升至  $0.2728(W/(m-K))$ ，與基材相比提升約 38%，而 PLA/HgGOAs 與 PLA/LgGOAs 因加入改質劑，基材更易與石墨進行層插、分散更均勻，使熱傳導係數提升到  $0.3475(W/(m-K))$ ，與基材相比更提升約 75%，由此可證實石墨烯於基材中的分散性與熱傳導性質有重大的關係。

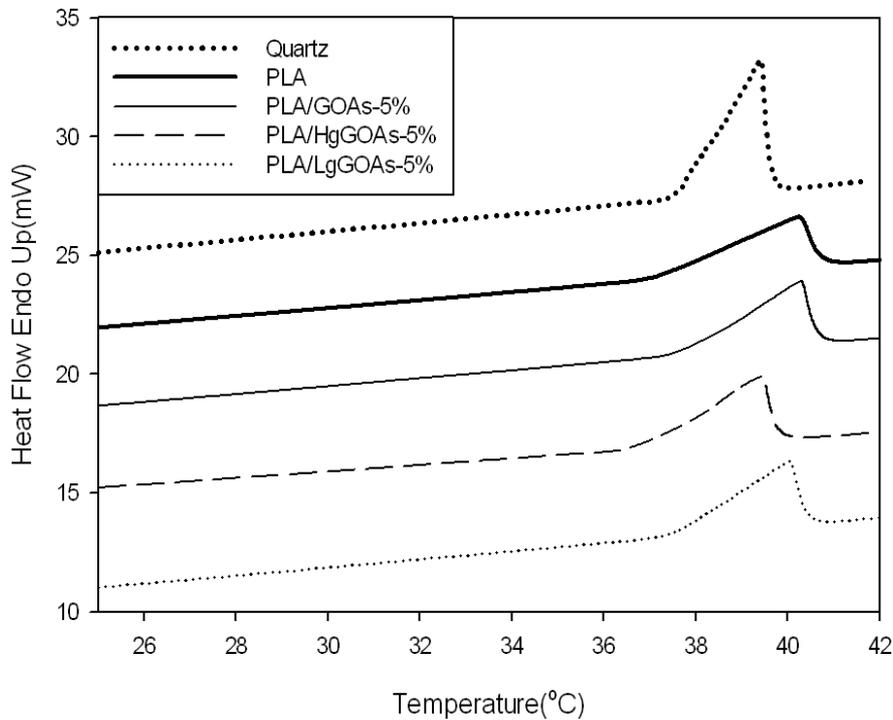


圖 4-34 聚乳酸奈米石墨烯複材之料熱傳導係數圖

表 4-12 聚乳酸奈米石墨烯複材之料熱傳導係數

Sample	Quartz	PLA	PLA/GOAs-5%	PLA/HgGOAs-5%	PLA/LgGOAs-5%
$k(\frac{W}{m-K})$	1.37	0.1984	0.2728	0.3475	0.3475

### 介電及離子導電度分析

高分子聚乳酸在一般的情況下為電的不良導體，而石墨烯又具有高導電性，因此在 PLA 中加入固定濃度、不同方式改質而成的石墨烯，並探討其介電性質是否增強。

在定頻溫度掃描時，相同頻率下，低溫時介質處於玻璃態，偶極矩轉向無法跟上電場的變化，所以  $\epsilon'$  與  $\epsilon''$  小，隨著溫度上升，介質運動的自由度變小，偶極矩可以跟著電場變化轉向，因此  $\epsilon'$  與  $\epsilon''$  變大。由實驗結果可看出加入石墨烯的聚乳酸複材介電性質明顯提升，且隨著溫度逐漸上升，高分子型態從玻璃態逐漸轉變成橡膠態，分子鏈受熱開始做局部運動使  $\epsilon'$  值明顯提升，而改質劑 H 與 L 相比，由於改質劑 L 分子鏈較短，製成複材分散性與層插效果較好，因此 PLA/LgGOAs 數值較 PLA/HgGOAs 高。

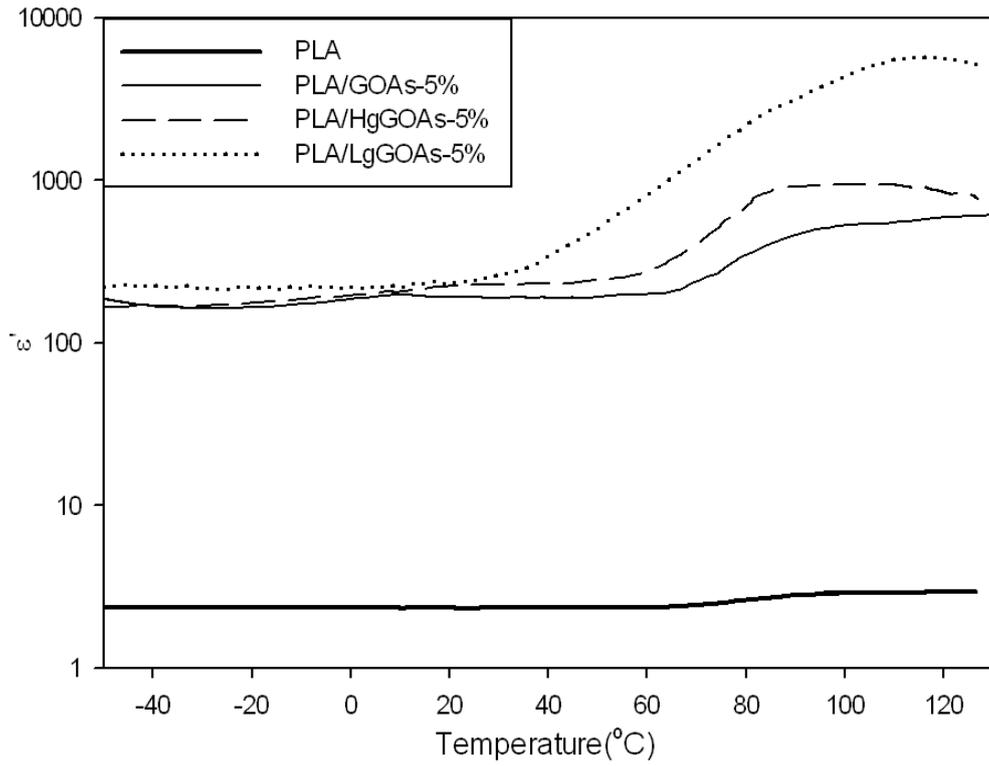


圖 4-35 聚乳酸奈米石墨烯複材之  $\epsilon'$  對溫度之分析圖(100Hz)

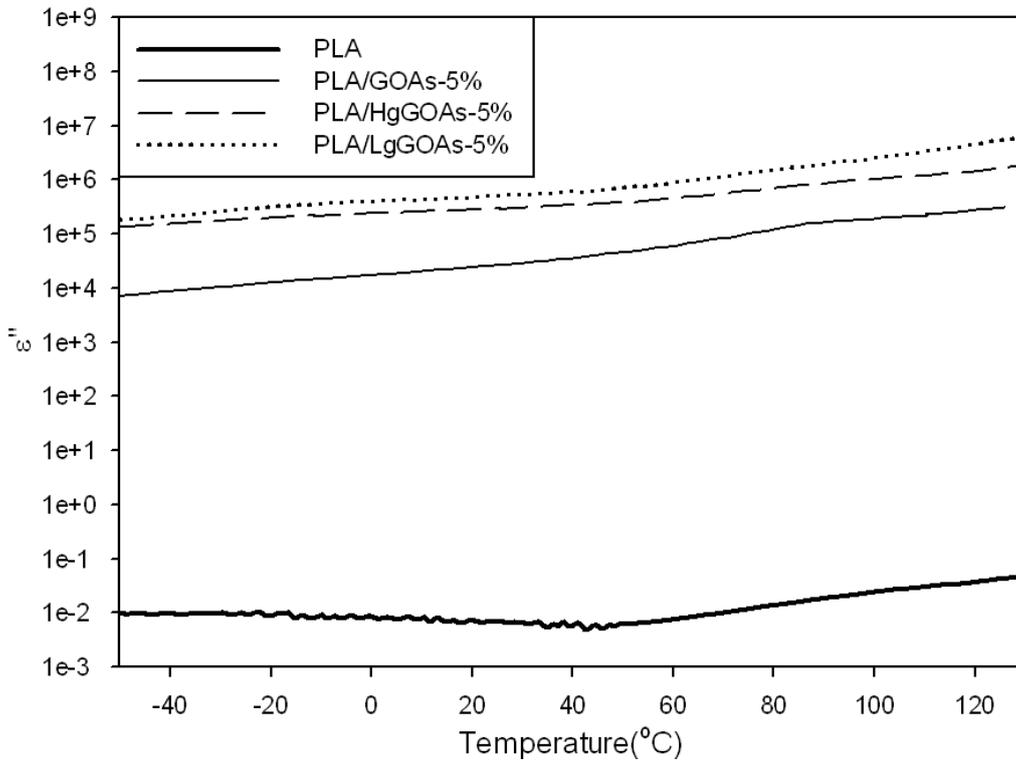


圖 4-36 聚乳酸奈米石墨烯複材之  $\epsilon''$  對溫度之分析圖(100Hz)

在定溫頻率掃描，由於頻率低時偶極矩會順應電場變化做同步的旋轉，高頻時偶極矩跟不上電場變化的速度，故  $\epsilon'$  與  $\epsilon''$  的大小會隨著頻率增加而減小，而  $\epsilon'$  於低頻時，因填充物聚集影響較無法顯示其數值。當溫度為定值時，低頻率離子導電度會出現平原區可決定  $\sigma_{ac}$ 。離子導電度高頻率時，會同時反應了直流電與交流電效應，因此在高頻率時，離子導電度會稍微增加。

加入改質石墨烯的聚乳酸複材介電性質明顯提升，PLA/LgGOAs 則因接枝上低分子量馬來酞化聚乳酸，分子鏈較短製成複材分散性與層插效果較好，因此值較高。

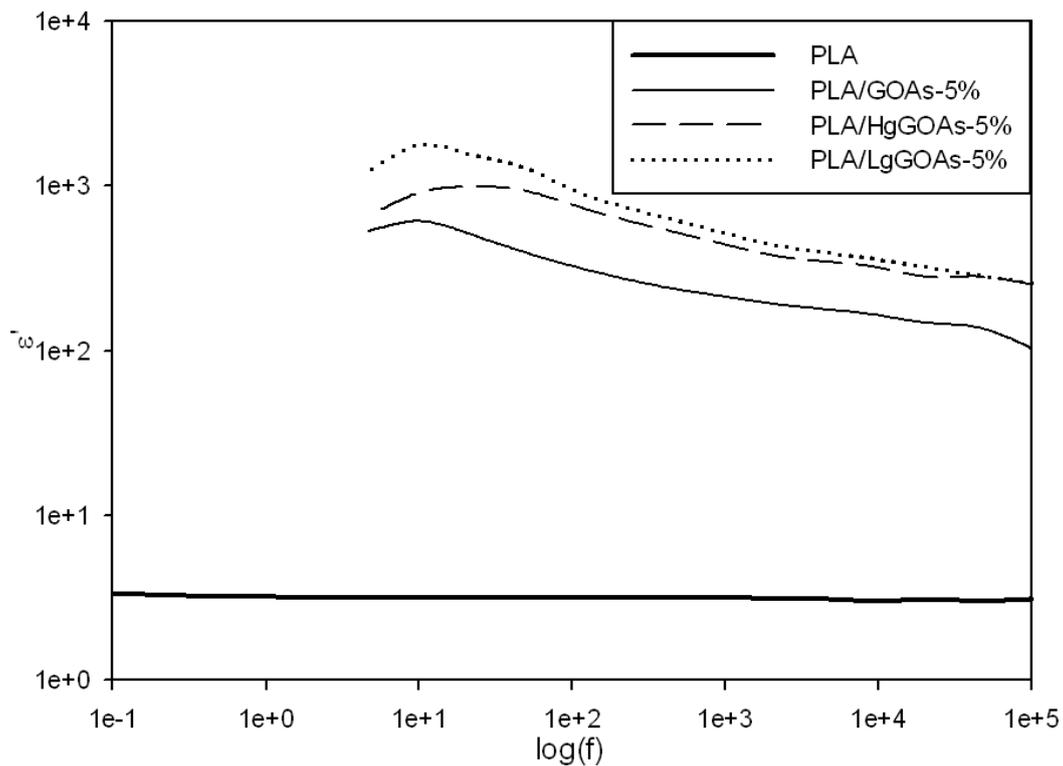


圖 4-37 聚乳酸奈米石墨烯複材之  $\epsilon'$  對頻率分析圖(110°C)

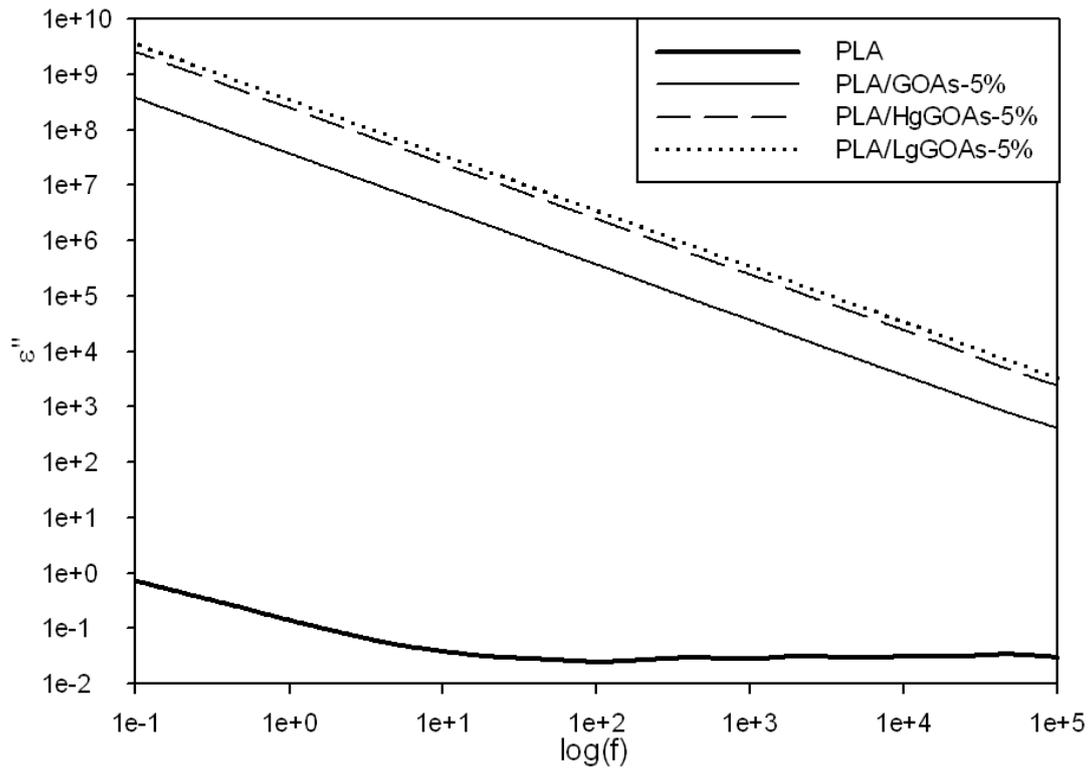


圖 4-38 聚乳酸奈米石墨烯複材之  $\epsilon''$  對頻率分析圖( $110^{\circ}\text{C}$ )

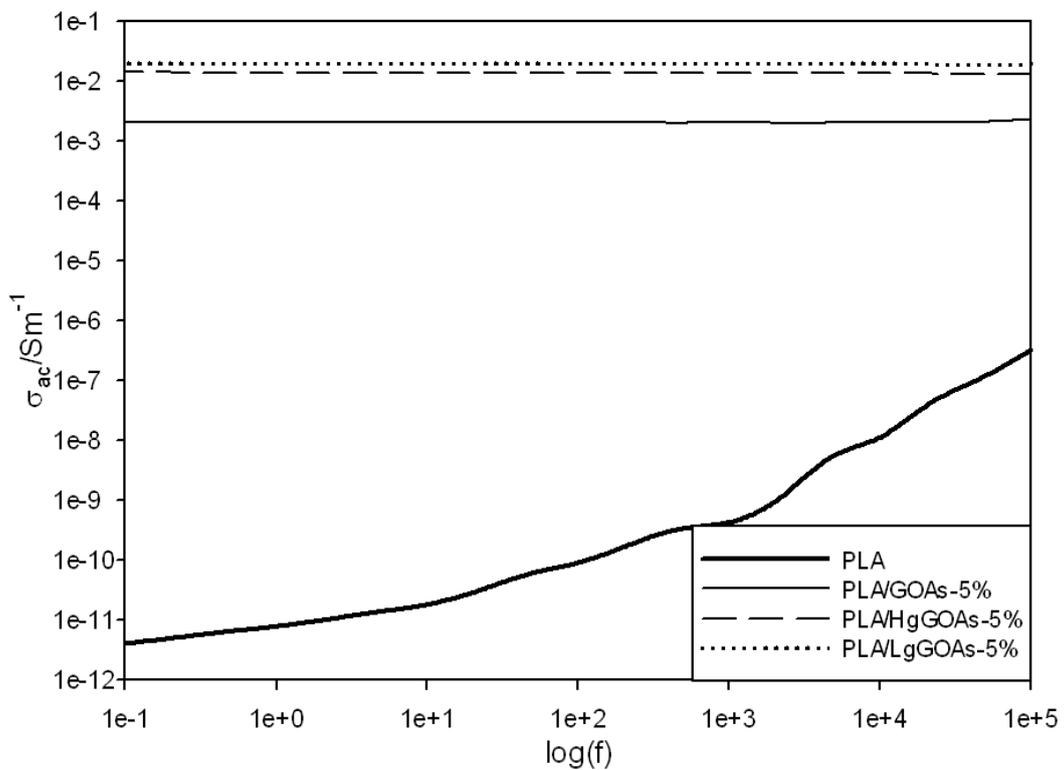


圖 4-39 聚乳酸奈米石墨烯複材之  $\sigma$  對頻率分析圖( $110^{\circ}\text{C}$ )

## 4-4 奈米石墨烯組成對複材之影響

### 4-4-1 熱性質

#### 熱重分析

由 TGA 可檢測複材從室溫加熱至 800°C 的重量損失變化，並確認碳含量是否確實控制得當，與熱安定性質的變化，最後再經由計算得知複材組成。檢測結果中可看出三種複合材料的最大裂解溫度隨著石墨烯添加量增加而上升，因為石墨均勻分散在聚乳酸中，對高分子受熱裂解的揮發性物質產生天然屏障，進而提升其熱穩定性質，並隨著石墨烯添加量上升，屏障效果更明顯，由此可證明添加石墨烯有助於提升聚乳酸複材的熱穩定性。PLA/HgGOAs 與 PLA/LgGOAs 由於添加入改質劑，導致在相同濃度下最大裂解溫度都低於 PLA/GOAs。

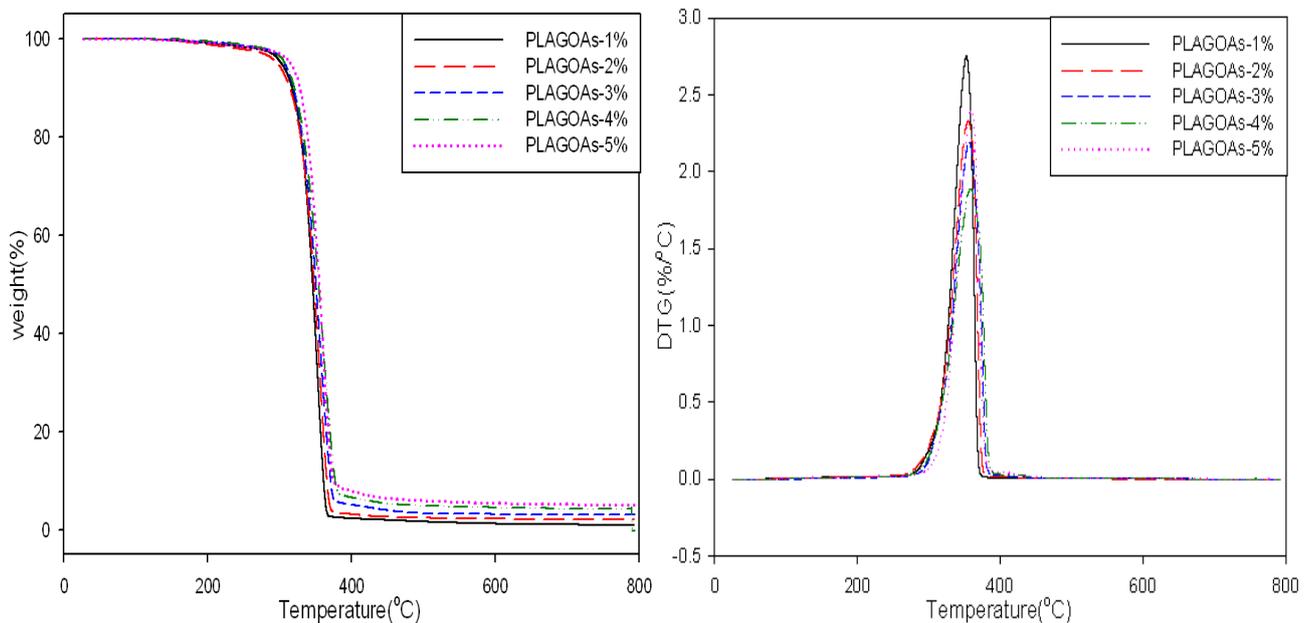


圖 4-40 PLA/GOAs 之 TGA 圖

表 4-13 PLA/GOAs 之 TGA 分析結果

	最大裂解溫度	C%	PLA%
PLA/GOAs-1%	352.44°C	0.97%	97.30%
PLA/GOAs-2%	355.21°C	2.09%	94.18%
PLA/GOAs-3%	356.24°C	3.01%	91.62%
PLA/GOAs-4%	358.54°C	4.10%	88.59%
PLA/GOAs-5%	359.19°C	5.02%	86.02%

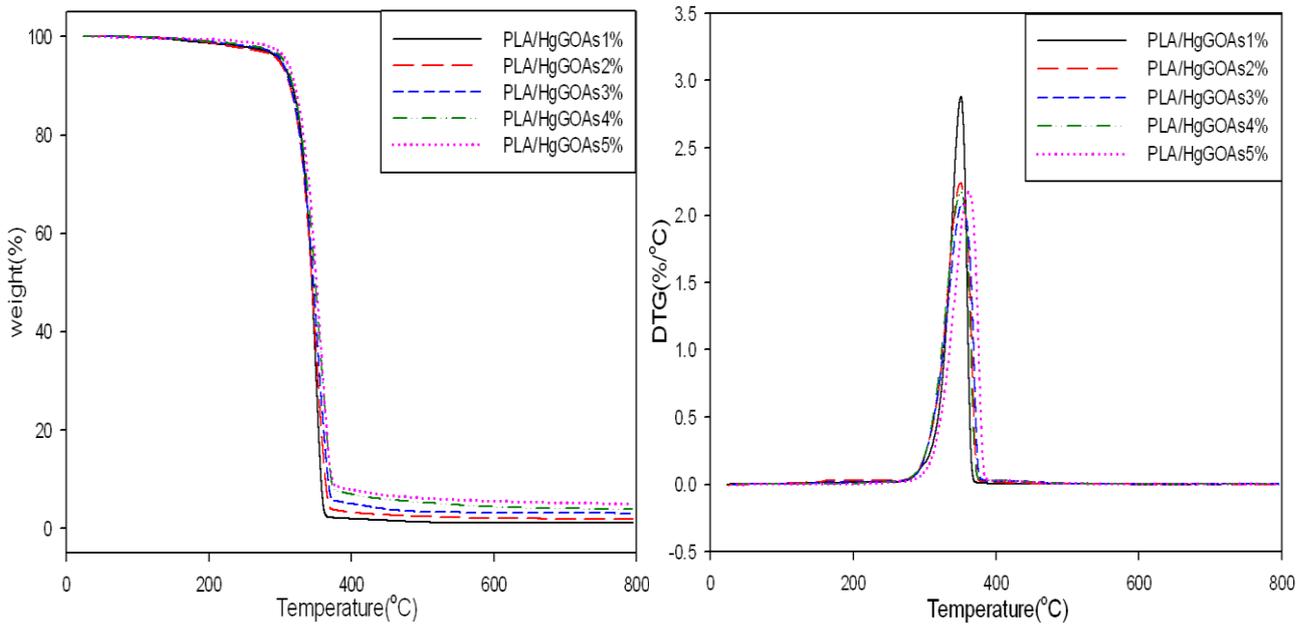


圖 4-41 PLA/HgGOAs 組成濃度之 TGA 圖

表 4-14 PLA/HgGOAs 之 TGA 分析結果

	最大裂解溫度	C%	PLA%	H% (est)
PLA/HgGOAs-1%	350.60°C	1.12%	95.04%	1.85%
PLA/HgGOAs-2%	350.11°C	2.01%	91.09%	3.31%
PLA/HgGOAs-3%	352.58°C	3.10%	86.26%	5.11%
PLA/HgGOAs-4%	355.56°C	4.01%	82.23%	6.61%
PLA/HgGOAs-5%	357.16°C	5.06%	77.57%	8.34%

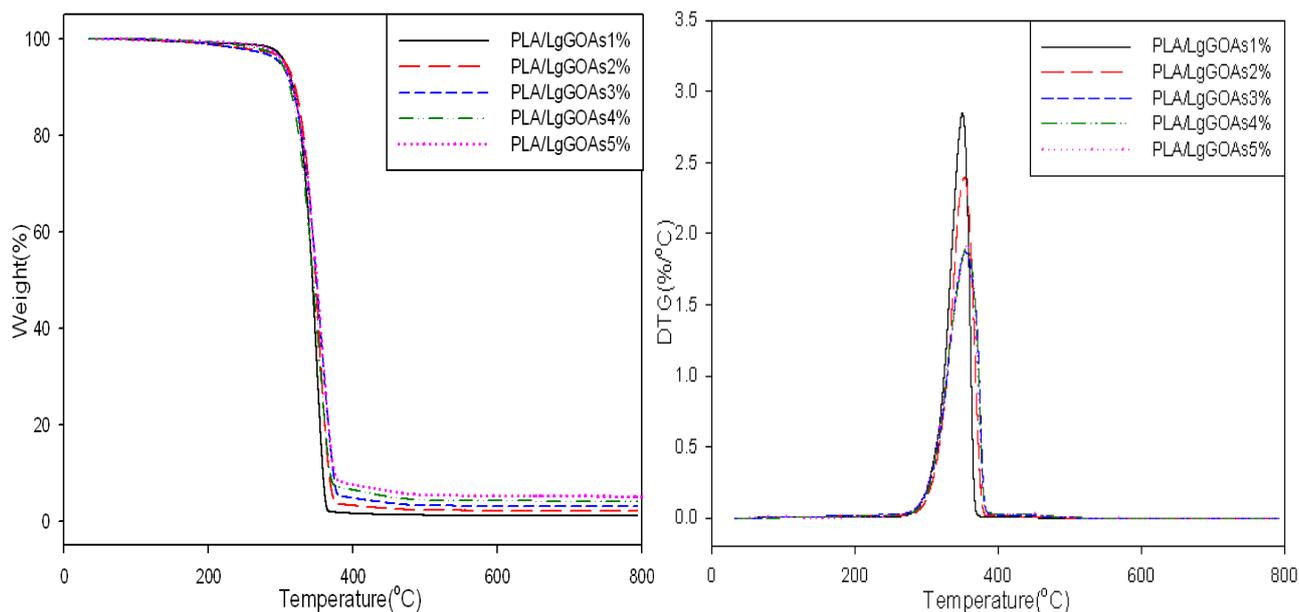


圖 4-42 PLA/LgGOAs 之 TGA 圖

表 4-15 PLA/LgGOAs 之 TGA 分析結果

	最大裂解溫度	C%	PLA%	L% (est)
PLA/LgGOAs-1%	350.18°C	1.14%	95.09%	1.73%
PLA/LgGOAs-2%	352.28°C	2.03%	91.27%	3.08%
PLA/LgGOAs-3%	354.66°C	3.02%	87.01%	4.59%
PLA/LgGOAs-4%	356.14°C	4.01%	82.75%	6.09%
PLA/LgGOAs-5%	357.50°C	5.10%	78.06%	7.75%

## 示差掃描量熱

由 DSC 可以觀察到單斜晶體的結晶相  $\alpha$  特徵峰，在將 HgGOAs 加入聚乳酸並製備成複材後， $T_m$  及熔融峰都有明顯上升的趨勢，因石墨烯本身具有良好的導熱性質，因此隨著添加量增加  $T_m$  也隨之提升。

PLA 於 DSC 測試中並無產生結晶峰，因 PLA 的結晶速率慢且結晶度低，但在加入石墨烯後，隨著添加量上升結晶峰更加明顯，且  $T_c$  也隨之提升，因石墨烯在聚乳酸中又扮演著晶種的角色，屬於成核劑的一種，具有促進聚乳酸結晶的效果，將熔融峰除以複材中高分子的含量，更可明顯得知 HgGOAs 確實可以促使聚乳酸有更高的結晶度；而添加量為 1% 時，於升溫掃描圖中  $106.76^\circ\text{C}$  處出現一個微小的峰值，這是因為石墨烯添加量低，降溫時結晶不完全，因此於升溫時才會產生再結晶峰，由上述可證實石墨烯對 PLA 結晶的成核作用十分顯著。

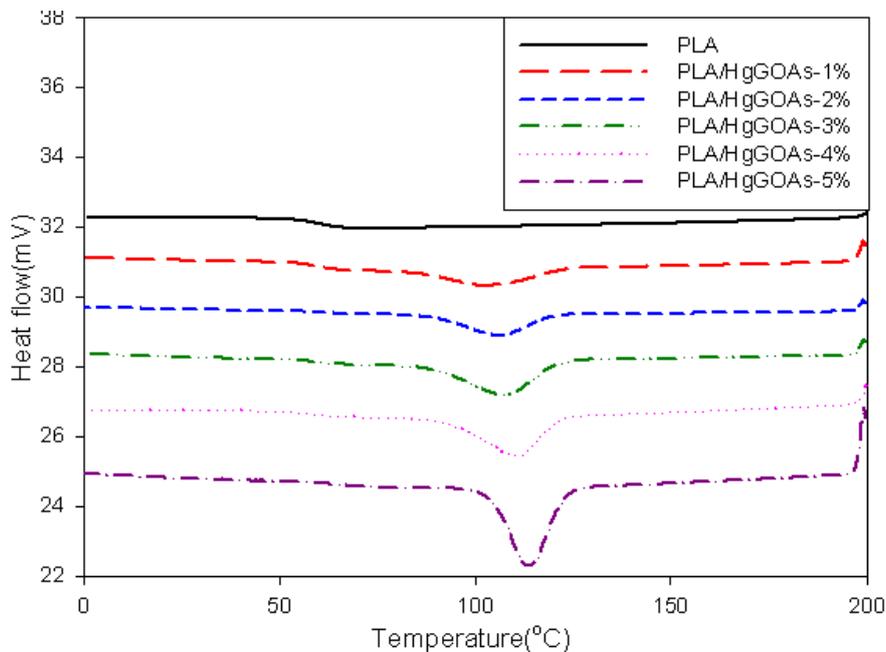


圖 4-43 PLA/HgGOAs 組成濃度之 DSC 一次降溫掃描圖

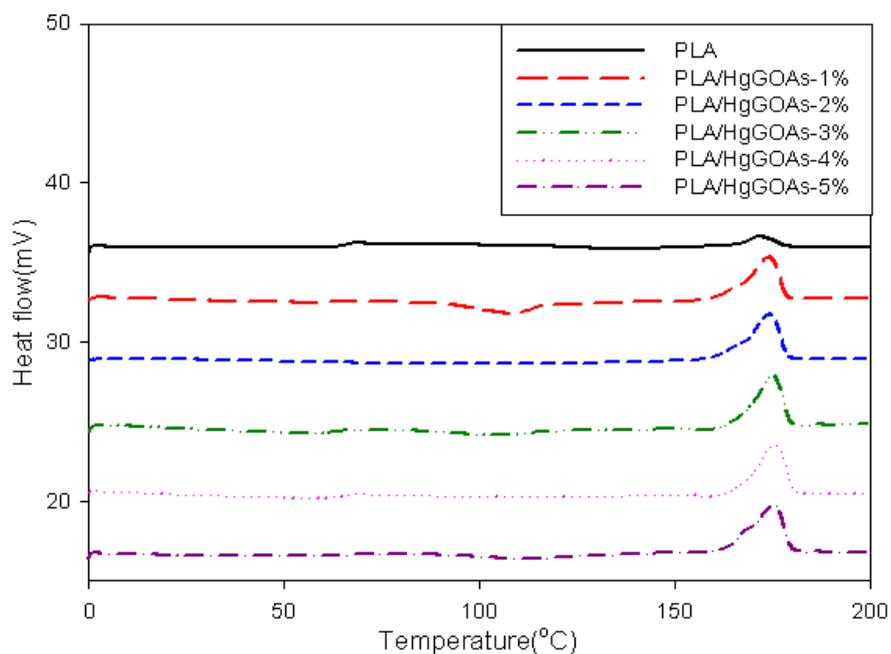


圖 4-44 PLA/HgGOAs 組成濃度之 DSC 二次升溫掃描圖

表 4-16 PLA/HgGOAs 組成濃度之 DSC 分析結果

Sample Code	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$
PLA	---	---	168.21	4.51
PLA/HgGOAs-1%	102.63	8.68	174.12	31.17
PLA/HgGOAs-2%	106.24	13.01	174.13	32.40
PLA/HgGOAs-3%	107.55	16.02	174.78	33.20
PLA/HgGOAs-4%	110.67	21.67	175.46	37.85
PLA/HgGOAs-5%	113.83	31.09	175.35	33.02

## 動態機械分析

在動態機械分析上，利用固定頻率對 PLA/HgGOAs 進行升溫掃描。由儲存模數測試結果可得知，添加入 HgGOAs 的複合材料，儲存模數相較於純 PLA 有所提升，因為高分子鏈被侷限在石墨烯的層間，使高分子鏈不易運動，因此機械強度增加。

損失模數對溫度圖，可觀察到聚乳酸奈米石墨烯複合材料隨 HgGOAs 濃度增加，T<sub>g</sub> 也隨之上升，因濃度越高，高分子鏈要運動需要更大的能量才足以提供較大的自由體積，造成 T<sub>g</sub> 提高。

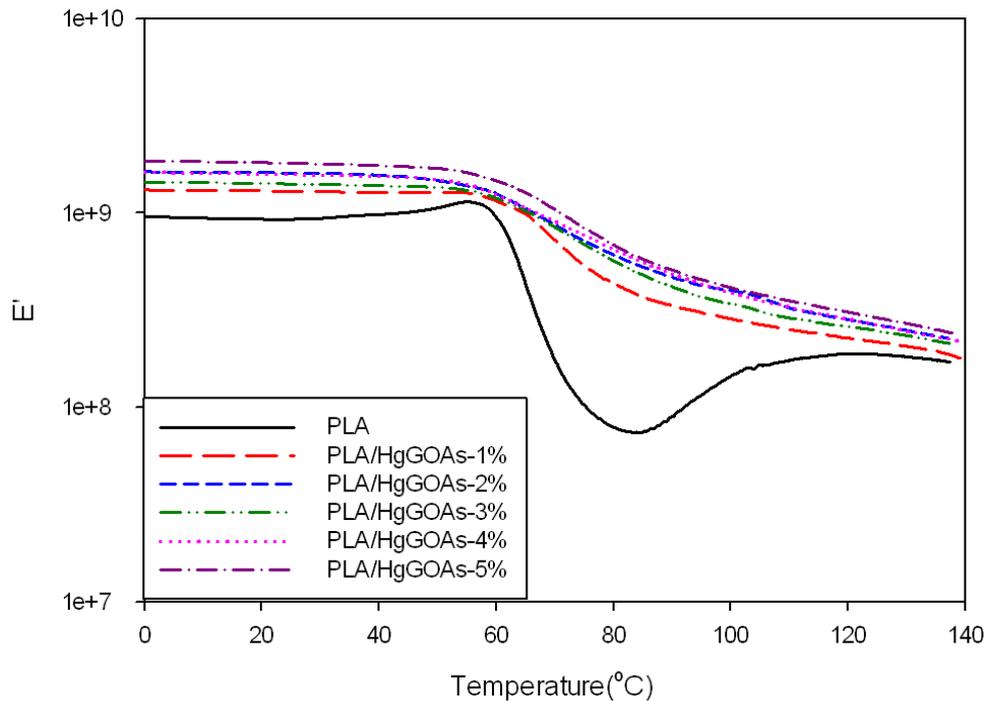


圖 4-45 PLA/HgGOAs 組成濃度之 DMA 儲存模數圖

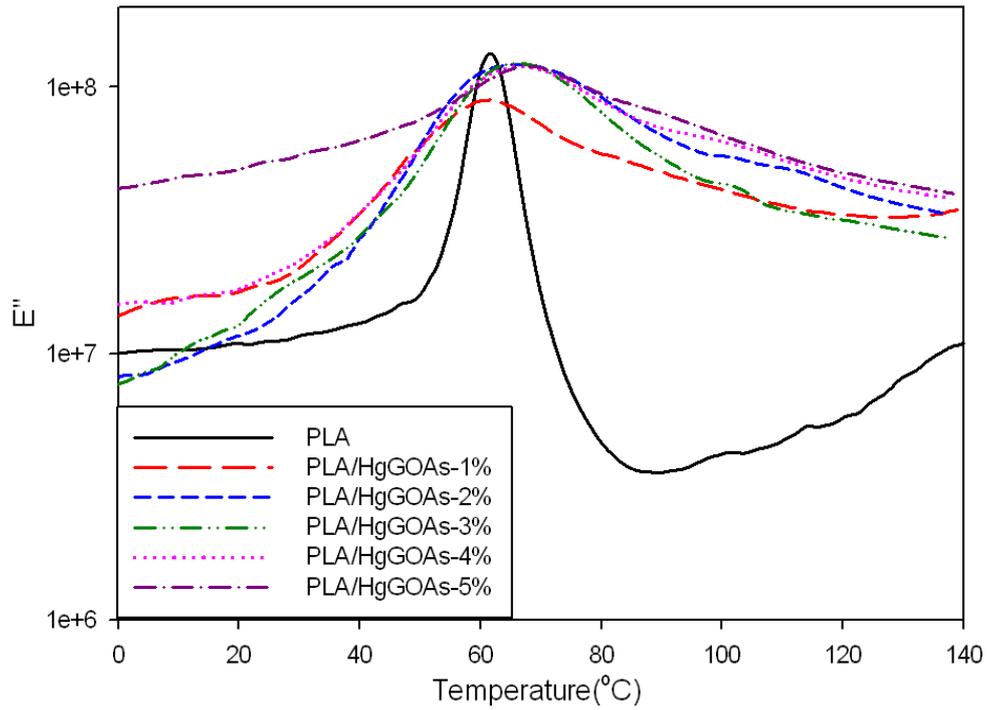


圖 4-46 PLA/HgGOAs 組成濃度之 DMA 損失模數圖

表 4-17 PLA/HgGOAs 組成濃度之 DMA 分析結果

	E'(MPa)30°C	T <sub>g</sub> (°C)
PLA	917.36	61.60
PLA/HgGOAs-1%	1290.1	61.88
PLA/HgGOAs-2%	1601.8	63.45
PLA/HgGOAs-3%	1403.0	64.80
PLA/HgGOAs-4%	1567.5	66.52
PLA/HgGOAs-5%	1791.5	67.73

#### 4-4-2 熱傳導、電傳導特性

##### 熱傳導係數檢測

DSC 也能用於複材之熱傳導測試，以低升溫速率對 PLA/HgGOAs 進行升溫測試，添加不同濃度的 HgGOAs 於基材 PLA 中製成複合材料並與熱傳導極佳的石英做比較，從斜率變化，利用石英和複合材料的斜率，從已知石英熱傳導係數去推算不同濃度的 PLA/HgGOAs 複材熱傳導係數。

基材 PLA 為熱的不良導體，在加入 HgGOAs 後，隨著添加量增加熱傳導係數也隨之提升，PLA 熱傳導係數為  $0.1984(W/(m-K))$ ，在加入 1% 的 HgGOAs 後熱傳導係數提升至  $0.2411(W/(m-K))$ 。隨著 HgGOAs 於複材中濃度提升，斜率增加，熱傳導係數也相對提高，由表中可看到加入 5% 的 HgGOAs 可使熱傳導係數提升至  $0.3402(W/(m-K))$ ，由此可證明石墨烯具有顯著的熱傳導性能，添加小量的石墨烯即可增強其熱傳導性；最後由熱傳導係數對石墨重量百分濃度關係圖中可看出熱傳導與石墨濃度成正比之關係，當石墨添加量越多熱傳導係數也隨之提高。

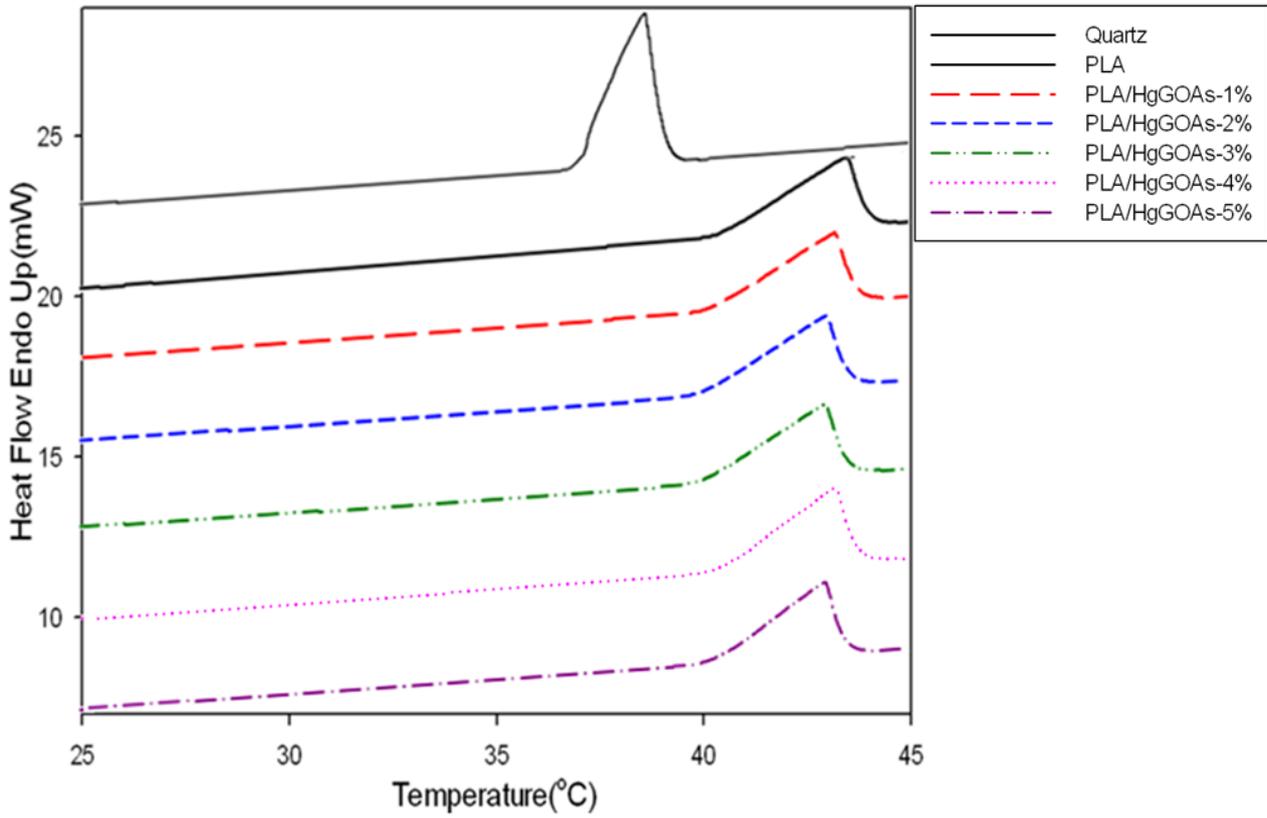


圖 4-47 PLA/HgGOAs 組成濃度之熱傳導係數圖

表 4-18 PLA/HgGOAs 組成濃度之熱傳導係數

Sample	$k \left( \frac{W}{m-K} \right)$
Quartz	1.37
PLA	0.1868
PLA/HgGOAs-1%	0.2411
PLA/HgGOAs-2%	0.2788
PLA/HgGOAs-3%	0.2995
PLA/HgGOAs-4%	0.3215
PLA/HgGOAs-5%	0.3402

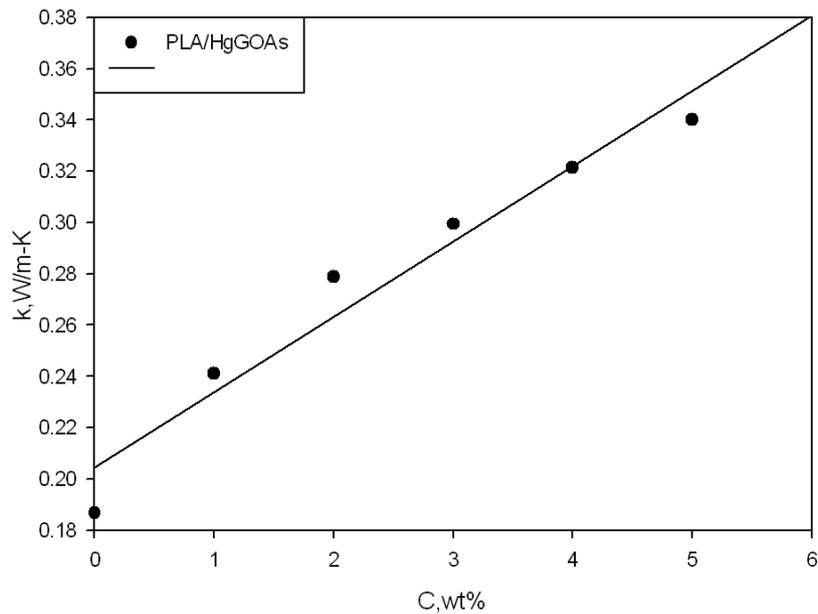


圖 4-48 熱傳導對 PLA/HgGOAs 濃度關係圖

### 介電及離子導電度分析

在定頻溫度掃描時，相同頻率下，低溫時介質處於玻璃態，偶極矩轉向無法跟上電場的變化，所以  $\epsilon'$  與  $\epsilon''$  小，隨著溫度上升，介質運動的自由度變小，偶極矩可以跟著電場變化轉向，因此  $\epsilon'$  與  $\epsilon''$  變大。由實驗結果可看出加入不同濃度 HgGOAs 的聚乳酸複材介電性質隨濃度上升而逐漸提升，且溫度逐漸上升至玻璃轉移溫度，高分子型態從玻璃態轉變成橡膠態，分子鏈受熱開始做局部運動  $\epsilon'$  值更明顯提升。

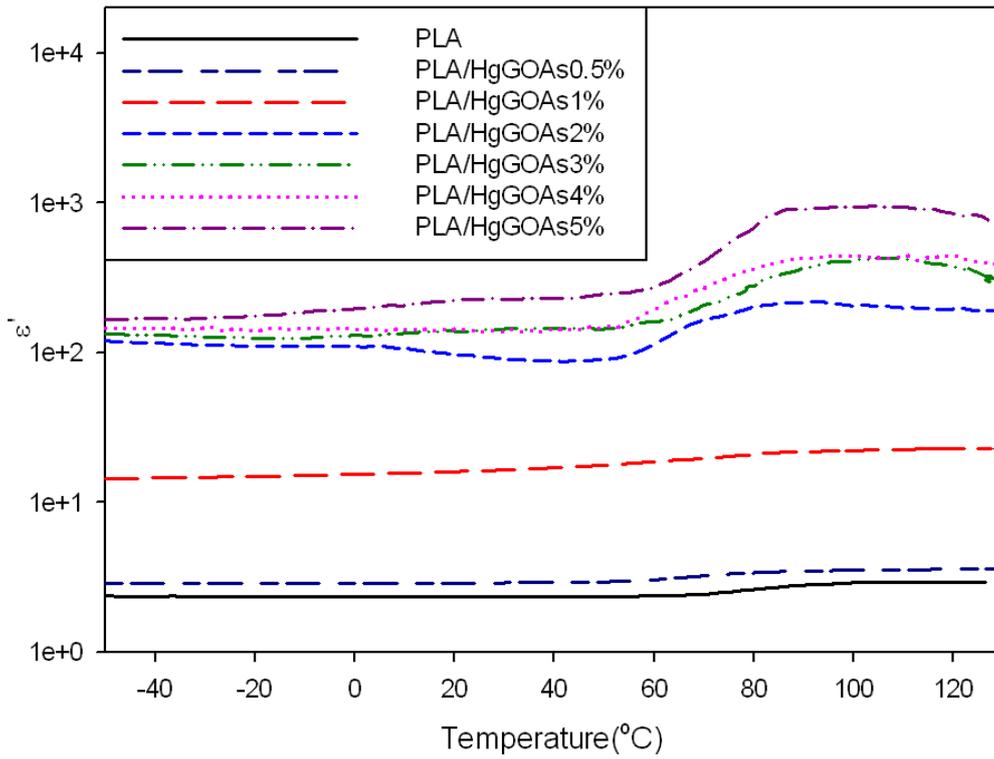


圖 4-49 PLA/HgGOAs 組成濃度之  $\epsilon'$  對溫度之分析圖(100Hz)

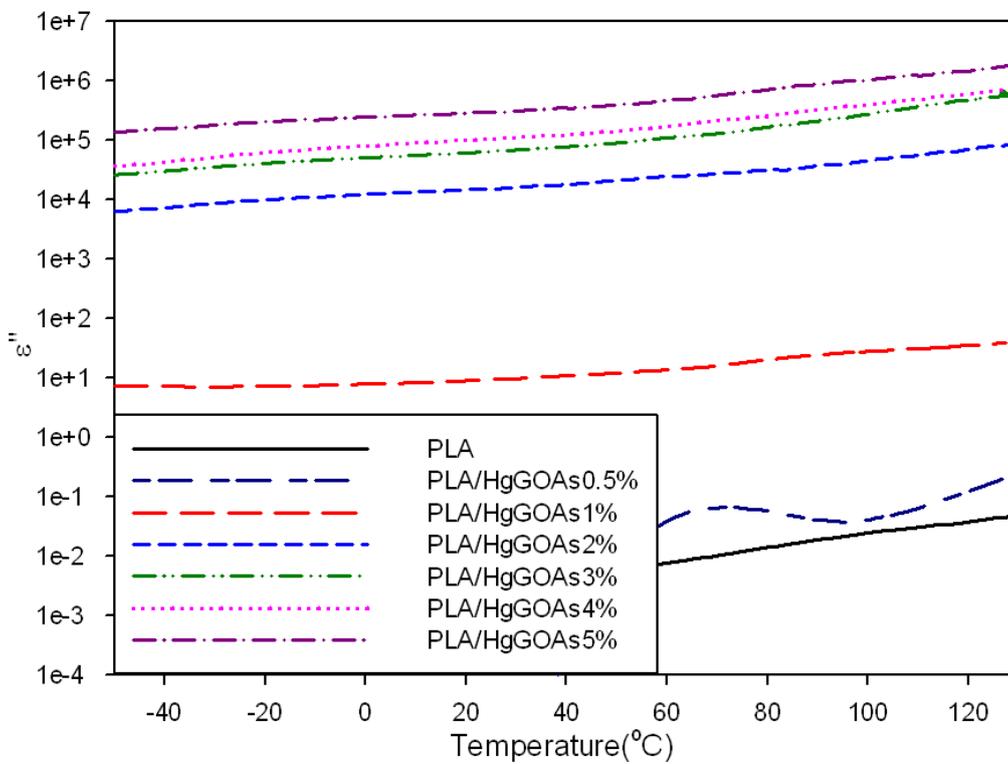


圖 4-50 PLA/HgGOAs 組成濃度之  $\epsilon''$  對溫度之分析圖(100Hz)

定溫頻率掃描  $\epsilon'$  與  $\epsilon''$  的大小會隨著頻率增加而減小，但  $\epsilon'$  於濃度較高時，會因為易在基材內產生聚集，導致不穩定；當溫度為定值時，低頻率  $\sigma_{ac}$  會出現平原區，高頻率時則會稍微增加。

PLA/HgGOAs 介電性質隨濃度上升而逐漸提升，而  $\sigma_{ac}$  於低濃度時平原區較不明顯，到濃度 2% 以上才出現明顯平原區，由離子導電度觀察濃度效應時，可發現隨濃度增加離子導電度上升，尤其在 HgGOAs 添加量 0.5% 至 1% 時有大幅的提升，因此推斷臨界濃度應介於 0.5%~1% 間。

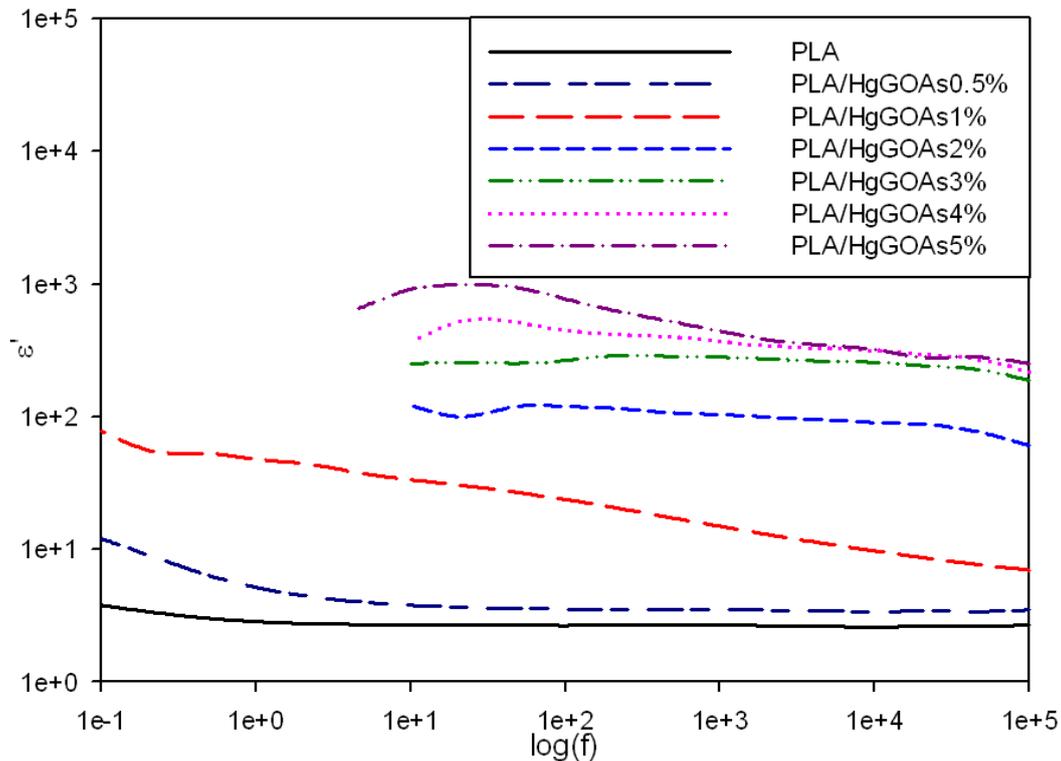


圖 4-51 PLA/HgGOAs 組成濃度之  $\epsilon'$  對頻率分析圖(110°C)

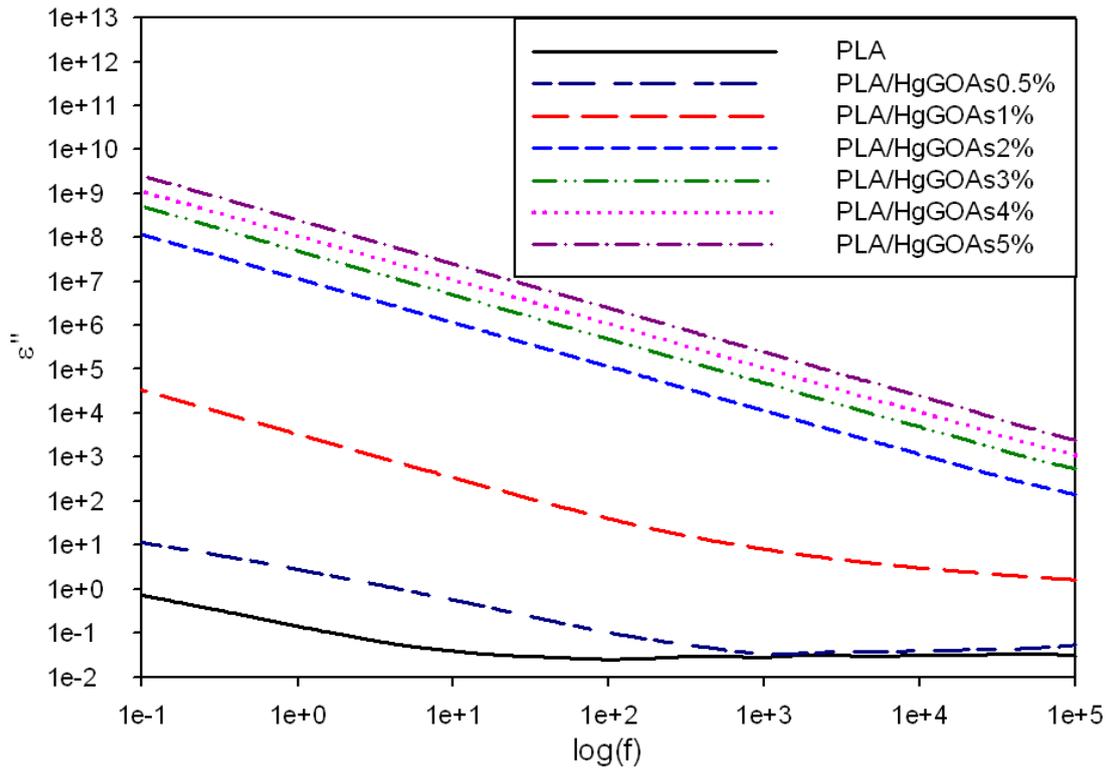


圖 4-52 PLA/HgGOAs 組成濃度之  $\epsilon''$  對頻率分析圖(110°C)

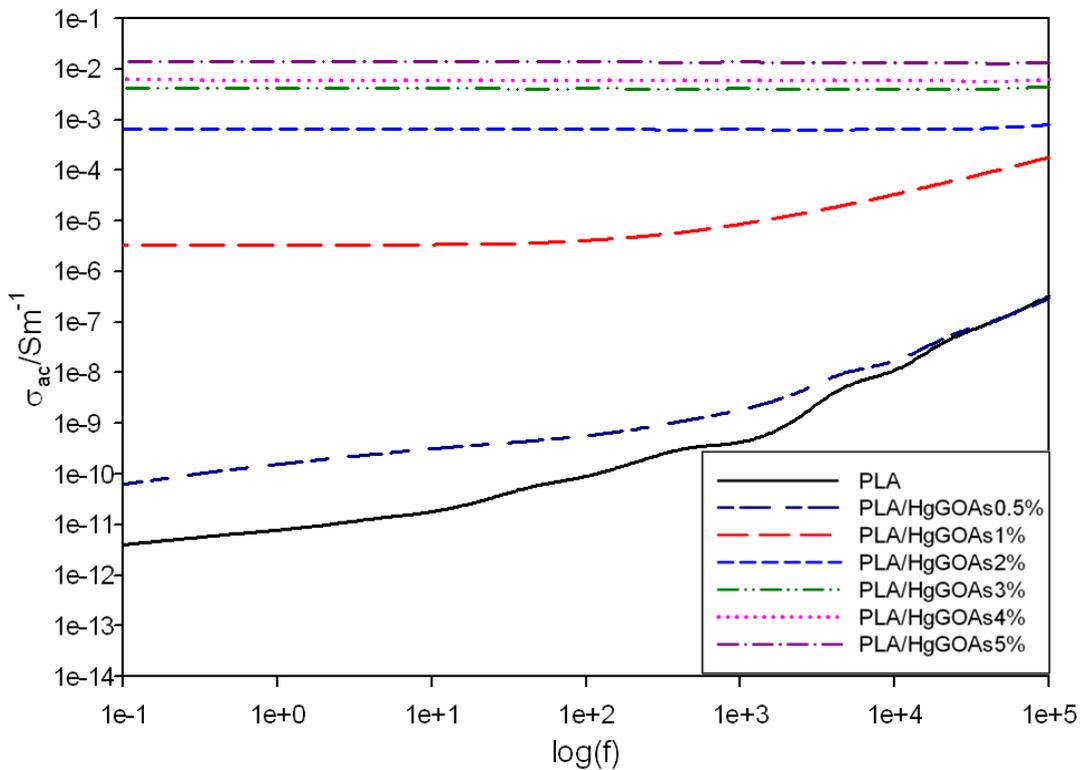


圖 4-53 PLA/HgGOAs 組成濃度之  $\sigma$  對頻率分析圖(110°C)

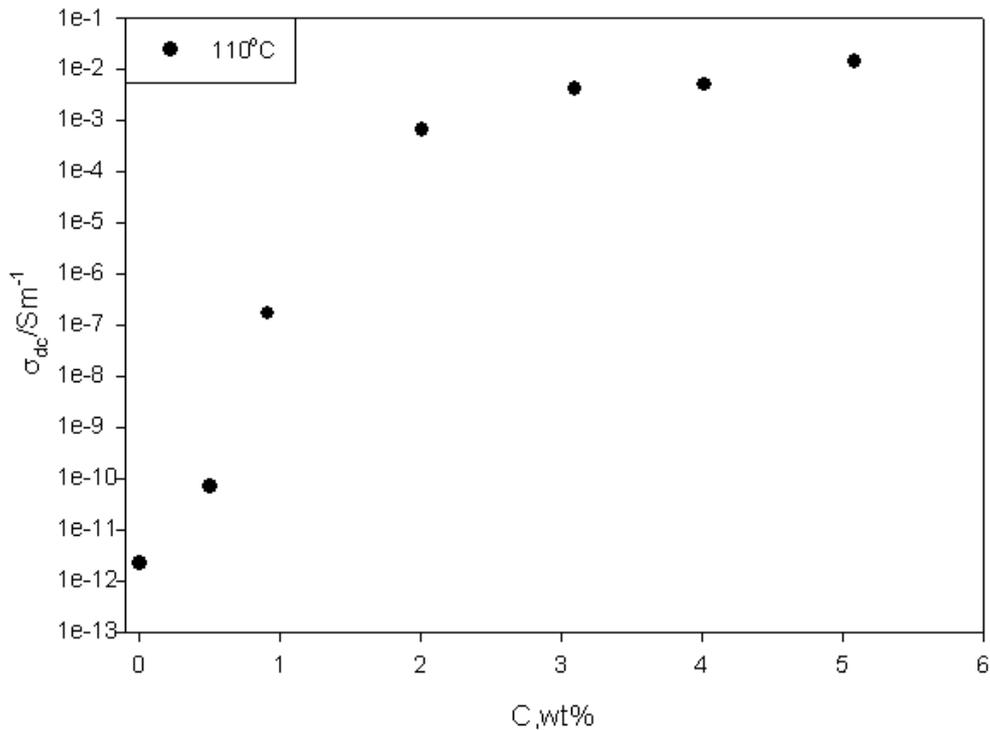


圖 4-54 導電度對石墨烯重量濃度做圖(110°C)

### 介電及離子導電度分析

定溫頻率掃描可觀察到  $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$  與  $\sigma_{ac}$  對頻率所做之圖，其中離子導電度可以用來了解高分子鏈的運動鬆弛情況。而離子導電度跟黏度有很大的關係，因為流動性象徵離子可在樣品內流動之難易度，故離子導電度與頻率成正比。當溫度為定值時，低頻率之離子導電度會出現平原區，可決定  $\sigma_{ac}$ 。反之，在高頻率時，離子導電度同時反應了直流電與交流電效應，所以在於高頻時會稍微的增加。而隨著濃度的增加， $\sigma_{ac}$  也產生濃度效應，離子導電度隨著濃度上升而增加。

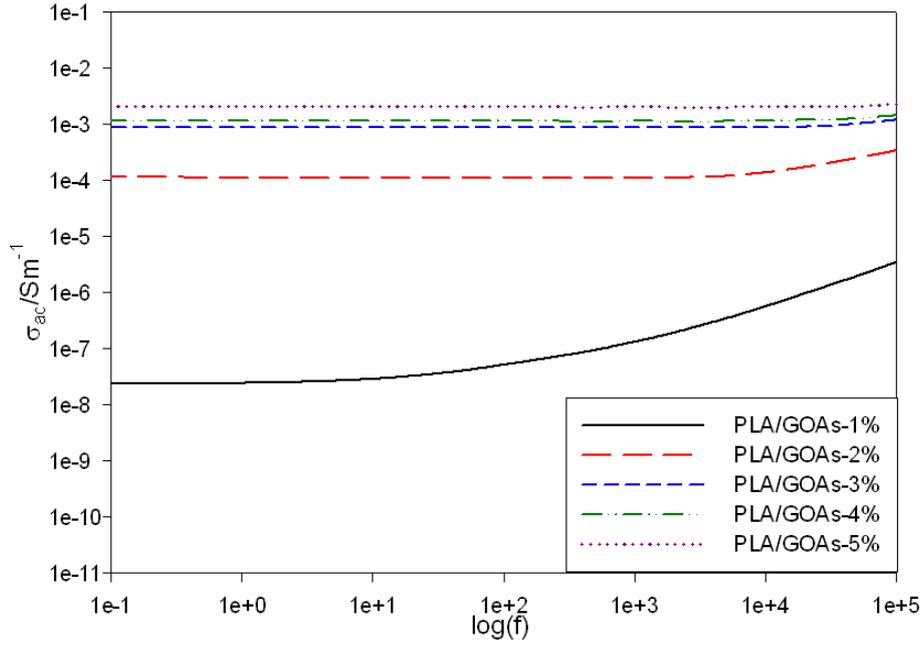


圖 4-55 PLA/GOAs 之  $\sigma$  對頻率分析圖( $110^{\circ}C$ )

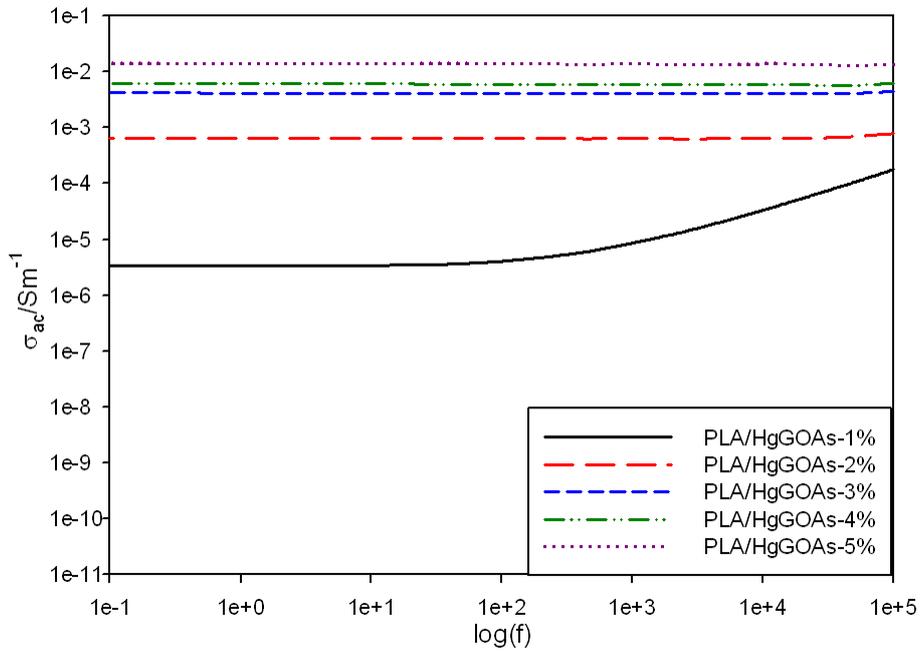


圖 4-56 PLA/HgGOAs 之  $\sigma$  對頻率分析圖( $110^{\circ}C$ )

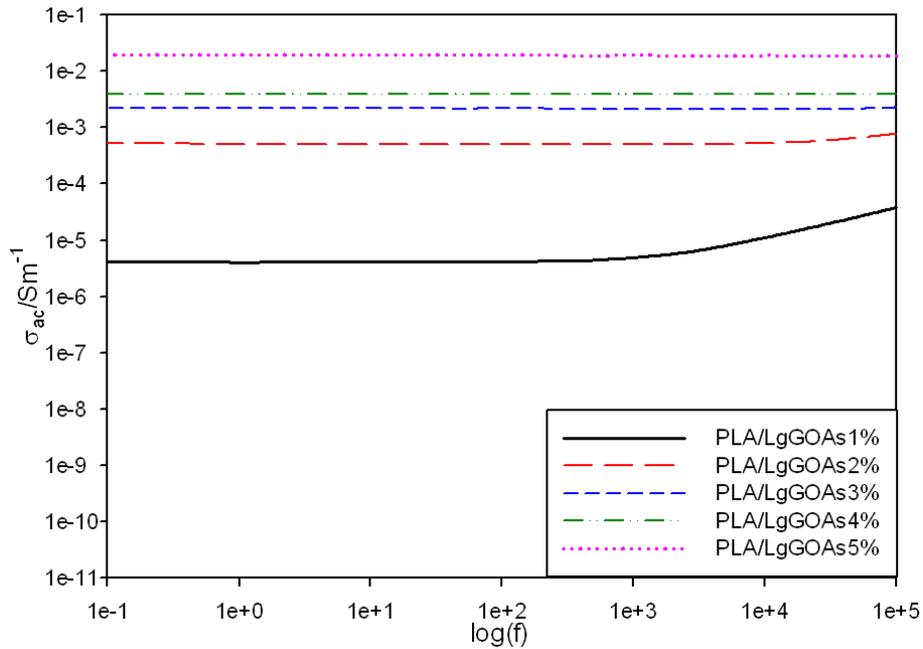


圖 4-57 PLA/LgGOAs 之  $\sigma$  對頻率分析圖(110°C)

判斷石墨烯對聚乳酸之臨界體積濃度效應是由離子導電度對體積濃度作圖，再由公式： $\sigma = \sigma_0(\Phi - \Phi_c)^t$  計算出。利用  $\log\sigma$  對  $\log(\Phi - \Phi_c)$  作回歸線，計算出聚乳酸奈米複合材料的  $\sigma_0$  與  $t$ ，並比較加入不同改質劑製備的複材的臨界濃度變化，再帶回原本公式，畫出擬合後的離子導電度對體積濃度的曲線。

在溫度 110°C 時，計算出 PLA/GOAs 的臨界體積濃度為 0.97%，PLA/HgGOAs 為 0.85%，PLA/LgGOAs 為 0.77%，由此結果可證實加入改質劑後有助於提升臨界濃度，且 L 改質效果更優於 H。〔 $\sigma$  為複合材料之導電度； $\sigma_0$  為填充物之導電度； $t$  為 critical exponent。〕

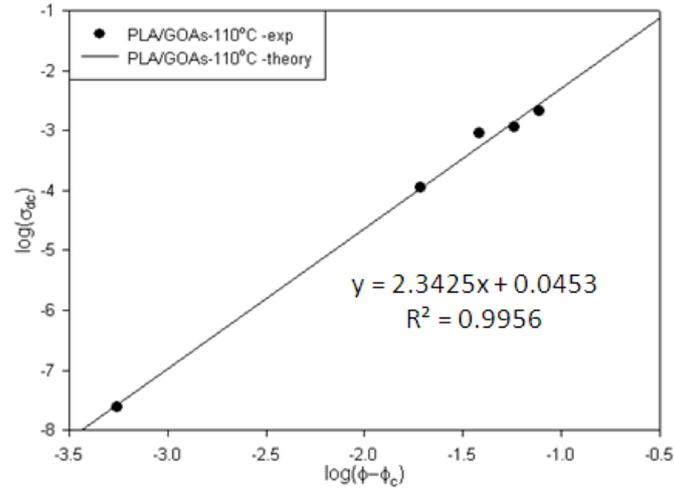


圖 4-58 PLA/GOAs 之導電度擬合曲線(110°C)

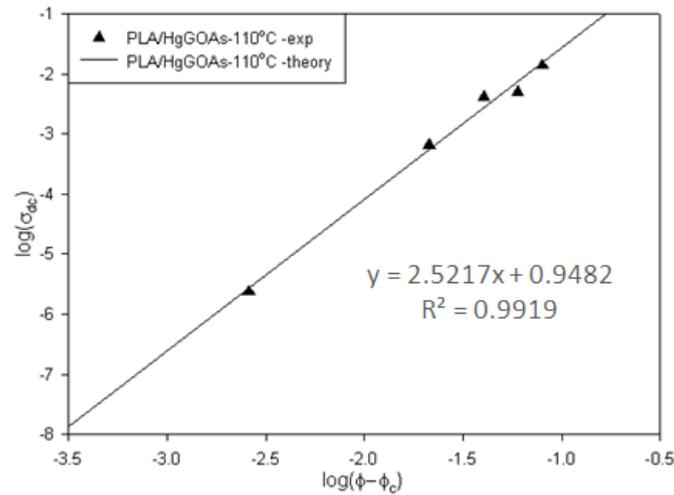


圖 4-59 PLA/HgGOAs 之導電度擬合曲線(110°C)

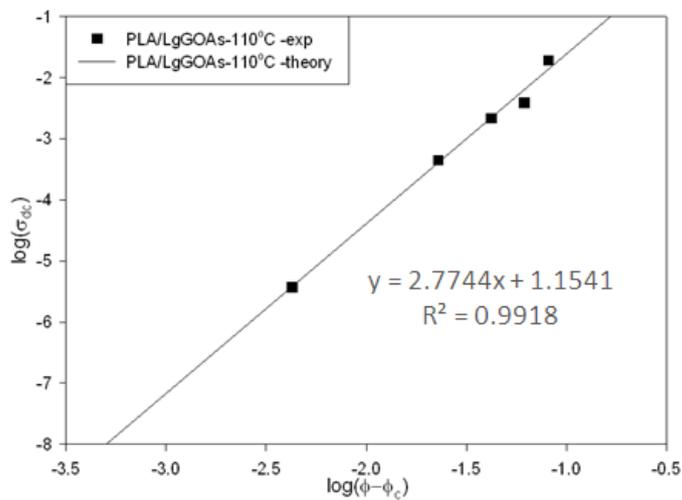


圖 4-60 PLA/LgGOAs 之導電度擬合曲線(110°C)

表 4-19 導電度擬合曲線分析數據

	<b>PLA/GOAs</b>	<b>PLA/HgGOAs</b>	<b>PLA/LgGOAs</b>
$\Phi_c$	0.97 vol.%	0.85 vol.%	0.77 vol.%
$R^2$	0.9956	0.9919	0.9918
t	2.3425	2.5217	2.7744
$\sigma_0(\text{S/m})$	1.1099	8.8756	14.2594

## 伍、結論

本研究以溶液法製備聚乳酸奈米石墨烯複合材料，於石墨烯上接枝不同改質劑再製備為複材，探討其導熱、導熱性質的改變，最後再對其組成濃度進行探討。

### 5-1 氧化石墨有機化改質

1. 經由 FT-IR 分析可觀察到，純石墨因結構完整不含任何官能基，再經由氧化後其表面出現羥基、羧基、羰基、環氧官能基，再加入介面活性劑後，含氧官能基強度明顯減弱，且出現介面活性劑才有的 N-H 與 C-N 官能基。
2. 石墨烯層間距可由 XRD 繞射分析再經布拉格繞射公式計算，由數據觀察得知純石墨隨著氧化及有機化處理後，石墨烯層間距有漸漸增加的趨勢。
3. 從拉曼光譜檢測可觀察到純石墨因經過表面處理，有些許的缺陷峰，經過氧化處理後，石墨因接上大量的氧原子，結構被破壞得更嚴重，導致缺陷峰明顯增加；最後添加介面活性劑進行有機化並分離出上下層，GOAp 缺陷較大，而 GOAs 結構較完整缺陷較少。
4. 能量散射光譜儀可以知道元素組成，石墨經過氧化後，氧原子重量比大增，而經過有機化過後因長碳鏈的 ODA 加入，使碳含量又上升。
5. 由 SEM 得知，經過氧化與有機化改質並分離出上下層，石墨烯有越來越薄的趨勢，並且皆達到奈米等級，且由 OM 觀察其分散性也有更均勻的趨勢。

## 5-2 石墨烯接枝官能化聚乳酸

1. SEC 分析可觀察 L 因經過熱水解，因此分子量明顯低於 H 許多，且由 MA 接枝率測定中得知 L 更有利於接枝大量 MA。
2. 由 TGA 分析顯示 GOAs 在加入改質劑 H 與 L 後，造成初始裂解溫度與最大裂解溫度皆有降低的趨勢，而官能化聚乳酸的接枝量約在 35~38wt% 間。
3. 經由 FT-IR 分析可觀察到，在成功接枝 H 與 L 的 GOAs 上，紅外光譜圖相較於 GOAs 多出的 C=O 與 O-H 特徵峰，應為馬來酸酐未開環與開環之 C=O 對稱伸縮之特徵峰，及馬來酸酐開環後的 O-H 特徵峰。
4. 由 XRD 觀察，接枝官能化聚乳酸後的 HgGOAs 與 LgGOAs 峰值雖無明顯改變，但於 SEM 觀察中發現石墨片狀有更薄的趨勢，其厚度關係為 GOAs>HgGOAs>LgGOAs，證實石墨烯加入改質劑後明顯的脫層效果。
5. 拉曼光譜分析可觀察到，HgGOAs 與 LgGOAs 因接枝上官能化聚乳酸，造成結構的混亂度增加，因此  $I_D/I_G$  比值都高於 GOAs，其中由於 LgGOAs 分子量低，更易分散在石墨層各處，造成  $I_D/I_G$  比值最高。

## 5-3 改質石墨烯與聚乳酸奈米複材

1. TGA 檢測可得知當石墨烯添加量固定為 5% 時，添加石墨烯都有助於提升最大裂解溫度，但添加改質劑的複合材料最大裂解溫度較低，是因為改質劑為高馬來酸酐接枝的聚乳酸，造成其裂解溫度較低。

2. DSC 測試結果得知將改質後的石墨烯添加到聚乳酸之後， $T_m$ 、熔融峰有明顯上升的趨勢，且 PLA 在加入 5% 石墨烯後產生明顯結晶峰，證實石墨烯對 PLA 結晶的成核作用，而加入改質劑的 PLA/HgGOAs-5% 與 PLA/LgGOAs-5% 與未添加改質劑的 PLA/GOAs-5% 相比  $T_m$ 、 $T_c$  都有所提升；PLA/LgGOAs-5% 因片狀較細小，造成比表面積高，引起 PLA 與石墨烯間的介面作用也相對上升，因此於實驗結果可看出其數值都較高。
3. 在動態機械性質分析上，層插石墨烯於 PLA 中，由於高分子鏈被侷限在改質石墨烯的層間，使高分子鏈不易運動，儲存模數也大幅提高，以改質劑 H 效果最好。在損失模數中，HgGOAs 與 LgGOAs 製成的複合材料得到的  $T_g$  較高，證實改質劑 H 與 L 有助於提升複材的相容性，其中以 L 的效果最佳。
4. 由 SEM 圖中可看出未接枝改質劑的 PLA/GOAs-5% 石墨片狀較厚且長，而先接枝改質劑後，在 30,000 倍觀察到的石墨片更為細小，且分散更均勻。
5. 介電性質分析，添加石墨烯有助於提升介電性質，且隨著添加入改質劑 H 與 L，介電常數  $\epsilon'$ 、介電損失  $\epsilon''$ 、離子導電度  $\sigma_{ac}$  都有提升，而 L 效果更勝於 H。於熱傳導係數分析，添加改質劑的複合材料熱傳導係數會略高於沒有添加的複合材料，而添加種類不會影響熱傳導係數結果。

#### 5-4 奈米石墨烯組成對複材之影響

1. TGA 分析顯示三種複合材料隨著石墨烯添加量增加最大裂解溫度皆有提升的趨勢，因為石墨均勻分散在聚乳酸中，對高分子受熱裂解的揮發性物質產生天然屏障，進而提升其熱穩定性質，並隨著石墨烯添加量上升，屏障效果更明顯，由此可證明添加石墨烯有助於提升聚乳酸複材的熱穩定性。  
PLA/HgGOAs 與 PLA/LgGOAs 由於添加入改質劑，導致在相同濃度下最大裂解溫度都些微低於 PLA/GOAs。
2. 由 DSC 可觀察到 PLA 加入 HgGOAs 製成複合材料後，隨著添加量增加  $T_m$ 、 $T_c$ 、熔融峰及結晶峰都有明顯上升的趨勢，且可得知石墨在分子中有促進結晶的效果。
3. 動態機械分析上，隨著 HgGOAs 添加量增加，能獲得比 PLA 更高的儲存模數。因為高分子鏈被侷限在 GOAs 的層間，使高分子鏈不易運動，因此儲存模數隨之增加。損失模數圖中也可發現  $T_g$  隨之上升，因濃度越高，高分子鏈要運動需要更大的能量才足以提供較大的自由體積，造成  $T_g$  提高。
4. 介電性質分析顯示，添加石墨烯有助於提升介電性質且 PLA/HgGOAs 介電性質隨濃度上升而逐漸提升；介電常數受 GOAs 在高濃度時易在基材內產生聚集，導致  $\epsilon'$  不穩定；而  $\sigma_{ac}$  於低濃度時平原區較不明顯，到濃度 2% 以上才出現明顯平原區，最後由離子導電度對濃度作圖，可觀察到離子導電度在臨界濃度時其值會明顯攀升，PLA/HgGOAs 臨界濃度大概位於 0.5%~1%。

5. 石墨烯對聚乳酸之臨界體積濃度效應是由離子導電度對體積濃度作圖，再由公式計算出。在溫度  $110^{\circ}\text{C}$  時，PLA/GOAs 的臨界體積濃度為 0.97%，PLA/HgGOAs 為 0.85%，PLA/LgGOAs 為 0.77%，由此結果可證實加入改質劑後有助於降低臨界濃度，且 L 的增容改質效果更優於 H。

## 陸、參考文獻

- [1] Lee C., Wei X., Kysar J. W., and Hone J., "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, vol. 321, pp. 385-388, 2008.
- [2] Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N., et al., "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene," *Science*, vol. 320, p. 1308, 2008.
- [3] 洪偉修, 世界上最薄的材料-石墨烯. 康熹化學報報, 2009.
- [4] Tatsumi K., Iwashita N., Sakaebe H., et al., "The Influence of the Graphitic Structure on the Electrochemical Characteristics for the Anode of Secondary Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, pp. 716-720, 1995.
- [5] Geim A. K. , Novoselov K. S., "The rise of graphene," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183-191, 2007.
- [6] Matthew J. A., Vincent C. T. ,Richard B. K., "Honeycomb carbon: a review of graphene," *Chem Rev*, vol. 110, pp. 132-45, Jan 2010.
- [7] Blake P., Hill E. W., et al., "Making graphene visible," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 063124, 2007.
- [8] Geim A. and Novoselov K., "The Nobel Prize in Physics 2010," *Nature Physics*, vol. 6, p. 836, 2010.
- [9] Chen J.-H., Jang C., Xiao S., shigami M. I, and Fuhrer M. S., "Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 206-209, 2008.
- [10] Jang B. Z. and Zhamu A., "Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 5092-5101, 2008.
- [11] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., et al., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [12] Obraztsov A. Z., Obraztsova E. A., Tyurnina A. V., Zolotukhin A. A., Chemical vapor deposition of thin graphite film of nanometer thickness, *Carbon*, 45, 2017-2021,2007.
- [13] Xuesong L, Weiwei C, et al. , " Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling.", *Published on Web*, vol.9,No.12, pp. 4268-4272, 2009.
- [14] 黃建維, 高品質石墨烯之化學氣相沉積成長與基礎電性之研究, 清華大學電子工程研究所碩士論文, 2010。

- [15] Ren P. G., Yan D. X., X. Ji, Chen T., and Li Z. M., "Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate," *Nanotechnology*, vol. 22, p. 055705, Feb 4 2011.
- [16] Kim H., Abdala A. A., and Macosko C. W., "Graphene/Polymer Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 6515-6530, 2010.
- [17] Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., and Ruoff R. S., "The chemistry of graphene oxide," *Chem Soc Rev*, vol. 39, pp. 228-40, Jan 2010.
- [18] Ju H.-M., Huh S. H., Choi S.-H., and Lee H.-L., "Structures of thermally and chemically reduced graphene," *Materials Letters*, vol. 64, pp. 357-360, 2010.
- [19] Brodie B. C., "On the Atomic Weight of Graphite," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 149, pp. 249-259, 1859.
- [20] Staudenmaier L., "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure," *Philosophical Transactions B*, vol. 32, pp. 1394-1399, 2006.
- [21] S. W., Jr H., and Offeman R. E., "Preparation of Graphitic Oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, pp. 1339-1339, 1958.
- [22] Compton O. C., Nguyen S. T., "Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials," *Small*, vol. 6, pp. 711-723, 2010.
- [23] Kovtyukhova N. I., Ollivier P. J., Martin B. R., et al., "Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations," *Chemistry of Materials*, vol. 11, pp. 771-778, 1999.
- [24] Hirata M., Gotou T., Horiuchi S., Fujiwara M., and Ohba M., "Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles," *Carbon*, vol. 42, pp. 2929-2937, 2004.
- [25] Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., et al., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon*, vol. 45, pp. 1558-1565, 2007.
- [26] Schniepp H. C., Li J. L., McAllister M. J., Sai H., Herrera-Alonso M., Adamson D. H., et al., "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide," *J Phys Chem B*, vol. 110, pp. 8535-9, May 4, 2006.
- [27] McAllister M. J., Li J.-L., Adamson D. H., Schniepp H. C., Abdala A. A., Liu J., et al., "Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite," *Chemistry of Materials*, vol. 19, pp. 4396-4404, 2007.
- [28] Steurer P., Wissert R., Thomann R., Mülhaupt R., "Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide," *Macromol Rapid Commun*, vol. 30, pp. 316-27, Feb 18, 2009.
- [29] Zhang J., Yang H., Shen G., Cheng P., et al., *The Royal Society of Chemistry* 2010, 46, pp.1112-1114,2009.

- [30] Bourlinos A. B. ,Gournis D., Petridis D. et al, "Graphite Oxide Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids," *Langmuir*, vol. 19, pp. 6050-6055, 2003.
- [31] Wang S., Chia P.-J., Chua L.-L., Zhao L.-H., Png R.-Q., Sivaramakrishnan S., et al., "Band-like Transport in Surface-Functionalized Highly Solution-Processable Graphene Nanosheets," *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 3440-3446, 2008.
- [32] Nethravathi C. and Rajamathi M., "Delamination, colloidal dispersion and reassembly of alkylamine intercalated graphite oxide in alcohols," *Carbon*, vol. 44, pp. 2635-2641, 2006.
- [33] Stankovich S., Piner R. D., Nguyen S. T., and Ruoff R. S., "Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets," *Carbon*, vol. 44, pp. 3342-3347, 2006.
- [34] Hiltunen K., Seppala J. V., Harkonen M., *Macromolecules*, 30,373-379.
- [35] *Macromol. Biosci.* 2005, 5, 813–820, 1997.
- [36] Auras R., Harte B., Selke S., An overview of polylactides as packaging materials, *Macromol Biosci.*, 4(9), 835-864.,2004
- [37] Tsuji H., Miyauchi S., *Polym. Degrad. Stab.*, 71, 415–424, 2001.
- [38] Tsuji H., Miyauchi S., *Polymer*, 42, 4463–4467,2001.
- [39] Makino K., Arakawa M., Kondo T., *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 33, 1195-1201,1985.
- [40] Tsuji H., Daimon H., Fujie K., *Bio macromolecules*, 4, 835–840.
- [41] Tsuji H., Saeki T., Tsukegi T., Daimon H., Fujie K., *PolymerDegradation and Stability* 93, 2008, 1956–1963,2003.
- [42] 楊斌，PLA 聚乳酸環保塑膠，五南圖書出版社，2010。
- [43] Victor H. O., Witold B., Wunpen C., Betty L. L., Preparation and Characterization of Poly(Lactic Acid)-g-Maleic Anhydride + Starch Blends, *Macromol. Symp.*, 277, 69-80,2009.
- [44] Pan J., Wang Y., Qin S., Zhang B. B., Luo Y., Grafting reaction of poly(D,L)lactic acid with maleic anhydride and hexanediamine to introduce more reactive groups in its bulk, *J. Biomed Mater. Res. B*, 74B(1), 476-480,2005.
- [45] Phua Y. J., Chow W. S., Mohd Ishak Z. A., Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly(butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly(butylene succinate) nanocomposites, *Express Polymer Letter*, 7(4), 340-354,2012.
- [46] Cao C., Zhu F., Yu X., Wang Q., Wang C., Li B., Lv R. and Li M., Two-step

- modification of poly(D,L-lactic acid) by ethylenediamine-maleic anhydride, *Biomed Mater.*, 3(1), 015002,2008.
- [47] Muenprasat D. et al. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, pp.189-192, Vol.20 No.3, 2010.
- [48] Ming F, Kaigang W et al. "Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites"*Journal of Materials Chemistry*, 19, 7098-7105,2009.
- [49] Feng Y,1 Dongrui W et al."Synthesis of Polypropylene-Grafted Graphene and Its Compatibilization," *J. APPL. POLYM. SCI.* , DOI: 10.1002/APP.40455 2014.
- [50] Pan Y.-X., Yu Z.-Z., Ou Y.-C., and Hu G.-H., "A new process of fabricating electrically conducting nylon 6 graphite nanocomposites via intercalation polymerization," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 38, pp. 1626-1633, 2000.
- [51] Zhang S.-P. and Song H.-O., "Supramolecular graphene oxide-alkylamine hybrid materials: variation of dispersibility and improvement of thermal stability," *New Journal of Chemistry*, vol. 36, p. 1733, 2012.
- [52] Wenjuan. La, Xiu-Zhi. T, Hao-Bin. Z, Zhi-Guo. J, Zhong-Zhen. Y, et al., *CARBON*,pp 4724-4730,2011.
- [53] Zhou Y., Bao Q., Tang L. A. L., Zhong Y., and Loh K. P., "Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties," *Chemistry of Materials*, vol. 21, pp. 2950-2956, 2009.
- [54] Wang J.-Y., Yang S.-Y., Huang Y.-L., Tien H.-W., Chin W.-K., and Ma C.-C. M., "Preparation and properties of graphene oxide/polyimide composite films with low dielectric constant and ultrahigh strength via in situ polymerization," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, p. 13569, 2011.