

私立東海大學化學工程與材料工程學系

碩士論文

奈米碳管改質環氧樹脂之研究

指導教授：何志松 博士

研究生：蕭涵 撰

中華民國 106 年 7 月

摘要

本研究探討奈米碳管改質環氧樹脂後的性質變化，利用加熱來引發自由基聚合使環氧樹脂硬化，再藉由多種儀器對此樹脂進行各項熱性質的分析。實驗中使用 NPEL-128 與 Epikote-828 兩種環氧樹脂，硬化劑 DICY(Dicyandiamide)、MI(2-Methylimidazole)、Monuron (3-(4-chlorophenyl)-1, 1-dimethylurea)與 BDMA(N, N-dimethylbenzylamine)三種催化劑，再分別添加五種多壁奈米碳管劑量。在樣品受熱硬化後，分別以 DSC、DMA、TMA 和 TGA 來分析樹脂之反應溫度、反應熱、黏彈性、玻璃轉化溫度、熱膨脹係數、裂解溫度與殘餘量等性質，找出在應用時的最佳配方，並探討奈米碳管添加量對材料性質的影響。

由 DSC 結果分析發現，所有配方隨著奈米碳管添加量增加，會使反應溫度往高溫移動，反應熱則會降低。在相同奈米碳管添加量下，使用催化劑 BDMA 之配方可得到較低的反應溫度；而使用催化劑 MI 之配方可得到較高的反應熱。

由 DMA 結果分析發現，所有配方隨著奈米碳管添加量增加，會使玻璃態與橡膠態之儲存模數 E' 及 $\tan\delta T_g$ 上升。而在相同奈米碳管添加量下，使用催化劑 MI 之配方可得到較大的 E' ，使用化劑 Monuron 之配方可得到較高的 $\tan\delta T_g$ 。

由 TMA 結果分析發現，所有配方隨著奈米碳管添加量增加，會

使玻璃態與橡膠態之熱膨脹係數降低，Tg 則會上升。在相同奈米碳管添加量下，使用催化劑 MI 之配方可得到較低的熱膨脹係數；而使用催化劑 Monuron 之配方可得到較高的 Tg。

由 TGA 結果分析發現，所有配方隨著奈米碳管添加量增加，會使初始裂解溫度與殘餘量提升，最大裂解溫度則會些微下降但影響不大。而在相同奈米碳管添加量下，使用催化劑 MI 之配方可得到較高的裂解溫度與殘餘量。

綜合比較 DSC、DMA、TMA 與 TGA 分析之結果後，可得到樣品配方 828-MI-2.0 含 Epikote-828 樹脂 10 g、硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 MI 1.0 phr 及奈米碳管 2.0 phr，為本研究之最佳配方。

關鍵詞：環氧樹脂、硬化劑、催化劑、奈米碳管。

Abstract

In this study, the property variations of epoxy resins modified by carbon nanotube are investigated. Epoxy resins are cured by heating to initiate free radical polymerization. The thermal properties of epoxy resins are analyzed by various equipments. Two epoxy resins NPEL-128 and Epikote-828, curing agent DICY (Dicyandiamide), and three accelerator MI (2-Methylimidazole), Monuron (3-(4-chlorophenyl)-1, 1-dimethylurea) and BDMA (N, N-dimethylbenzylamine) are used. Five different amounts of multi-walled carbon nanotube are doped. After samples were cured, the peak temperature and reaction heat (ΔH) are evaluated via differential scanning calorimeter (DSC). The viscoelastic and glass transition temperature (T_g) are evaluated via dynamic mechanical analysis (DMA). The thermal expansion coefficient (α) and T_g are evaluated via thermal mechanical analysis (TMA). The initial cracking temperature, temperature of maximum rate of cracking, and remaining amounts are evaluated via thermal gravimetric analyzer (TGA). The optimal formula is found, and the influence of carbon nanotube doping amounts on material properties is investigated.

The DSC results show that peak temperatures of all formulas increase with increasing doping amounts of carbon nanotube, but ΔH of all formulas decrease. At same doping amounts of carbon nanotube, formulas with accelerator BDMA have lower peak temperatures, but formulas with accelerator MI have higher ΔH .

The DMA results show that storage modulus E' of glassy state, storage modulus E' of rubber state, and $\tan\delta$ T_g of all formulas increase with increasing doping amounts of carbon nanotube. At same doping amounts of carbon nanotube, formulas with accelerator MI have higher E' , and accelerator Monuron have higher $\tan\delta$ T_g .

The TMA results show that α of all formulas decrease with increasing doping amounts of carbon nanotube, but T_g of all formulas increase. At same doping amounts of carbon nanotube, formulas with accelerator MI

have lower α , but formulas with accelerator Monuron have higher Tg.

The TGA results show that initial cracking temperatures and remaining amounts of all formulas increase with increasing doping amounts of carbon nanotube, but the maximum cracking temperatures of all formulas decrease slightly. At same doping amounts of carbon nanotube, formulas with accelerator MI have higher initial cracking temperatures and remaining amounts.

Comparing all properties analyzed by DSC, DMA, TMA and TGA, sample formula 828-MI-2.0 with Epikote-828 epoxy resin of 10 g, curing agent DICY of 7.5 phr, accelerator MI of 1.0 phr, and carbon nanotube of 2.0 phr is the optimal formula in this study.

Keywords: epoxy resins, curing agent, accelerator, carbon nanotube

目錄

摘要.....	i
Abstract.....	iii
目錄.....	v
表目錄.....	ix
圖目錄.....	xvii
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機與目的.....	3
第二章 文獻回顧.....	5
2.1 環氧樹脂.....	5
2.1.1 環氧樹脂之定義.....	5
2.1.2 環氧樹脂之特性.....	6
2.1.3 環氧樹脂之應用.....	7
2.2 硬化劑.....	9
2.2.1 硬化劑的用途.....	9
2.2.2 硬化劑的反應機構與化學結構.....	10
2.2.3 環氧樹脂的硬化.....	11
2.2.4 硬化劑比例算法(phr).....	12

2.3 催化劑.....	13
2.3.1 催化劑的特性.....	13
2.3.2 催化劑種類.....	13
2.4 奈米碳管.....	15
2.4.1 奈米碳管介紹.....	15
2.4.2 奈米碳管的應用.....	16
2.5 複合材料.....	17
2.5.1 複合材料的特性.....	17
2.5.2 奈米複合材料.....	17
2.6 模數.....	19
2.7 玻璃轉化溫度.....	20
第三章 實驗方法及設備.....	21
3.1 實驗材料.....	21
3.1.1 環氧樹脂.....	21
3.1.2 硬化劑.....	21
3.1.3 催化劑.....	22
3.1.4 奈米碳管.....	23
3.2 樣品配方.....	24
3.3 實驗設備.....	28

3.4 分析方法.....	29
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 催化劑為 MI 之分析.....	35
4.1.1 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 DSC 分析.....	35
4.1.2 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 DMA 分析.....	43
4.1.3 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 TMA 分析.....	55
4.1.4 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 TGA 分析.....	64
4.2 催化劑為 Monuron 之分析.....	75
4.2.1 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 DSC 分析.....	75
4.2.2 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 DMA 分析.....	83
4.2.3 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 TMA 分析.....	95
4.2.4 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 TGA 分析.....	104
4.3 催化劑為 BDMA 之分析.....	115
4.3.1 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 DSC 分析.....	115
4.3.2 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 DMA 分析.....	123

4.3.3 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 TMA 分析.....	135
4.3.4 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 TGA 分析.....	144
4.4 添加不同催化劑之綜合比較.....	155
4.4.1 DSC 分析之綜合比較.....	155
4.4.2 DMA 分析之綜合比較.....	158
4.4.3 TMA 分析之綜合比較.....	163
4.4.4 TGA 分析之綜合比較.....	168
第五章 結論.....	172
參考文獻.....	175

表目錄

表 3.1 NPEL-128 添加 MI 及不同奈米碳管含量之樣品組成比例.....	25
表 3.2 Epikot-828 添加 MI 及不同奈米碳管含量之樣品組成比例.....	25
表 3.3 NPEL-128 添加 Monuron 及不同奈米碳管含量之樣品組成比例.....	26
表 3.4 Epikote-828 添加 Monuron 及不同奈米碳管含量之樣品組成比例.....	26
表 3.5 NPEL-128 添加 BDMA 及不同奈米碳管含量之樣品組成比例.....	27
表 3.6 NPEL-828 添加 BDMA 及不同奈米碳管含量之樣品組成比例.....	27
表 4.1 樣品 128-MI-0 之 Peak temperature 及 ΔH	36
表 4.2 樣品 128-MI-0.5 之 Peak temperature 及 ΔH	36
表 4.3 樣品 128-MI-1.0 之 Peak temperature 及 ΔH	36
表 4.4 樣品 128-MI-1.2 之 Peak temperature 及 ΔH	37
表 4.5 樣品 128-MI-2.0 之 Peak temperature 及 ΔH	37
表 4.6 樣品 828-MI-0 之 Peak temperature 及 ΔH	39
表 4.7 樣品 828-MI-0.5 之 Peak temperature 及 ΔH	39
表 4.8 樣品 828-MI-1.0 之 Peak temperature 及 ΔH	39
表 4.9 樣品 828-MI-1.5 之 Peak temperature 及 ΔH	40

表 4.10	樣品 828-MI-2.0 之 Peak temperature 及 ΔH	40
表 4.11	樣品 128-MI-0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	46
表 4.12	樣品 128-MI-0.5 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	46
表 4.13	樣品 128-MI-1.0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	47
表 4.14	樣品 128-MI-1.5 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	47
表 4.15	樣品 128-MI-2.0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	47
表 4.16	樣品 828-MI-0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	51
表 4.17	樣品 828-MI-0.5 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	51
表 4.18	樣品 828-MI-1.0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	52
表 4.19	樣品 828-MI-1.5 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	52
表 4.20	樣品 828-MI-2.0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	52
表 4.21	樣品 128-MI-0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	56
表 4.22	樣品 128-MI-0.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	56
表 4.23	樣品 128-MI-1.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	56
表 4.24	樣品 128-MI-1.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	57
表 4.25	樣品 128-MI-2.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	57
表 4.26	樣品 828-MI-0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	59
表 4.27	樣品 828-MI-0.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	59
表 4.28	樣品 828-MI-1.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	59

表 4.29 樣品 828-MI-1.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	60
表 4.30 樣品 828-MI-2.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	60
表 4.31 樣品 128-MI-0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量...	66
表 4.32 樣品 128-MI-0.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量...	66
表 4.33 樣品 128-MI-1.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量...	67
表 4.34 樣品 128-MI-1.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量...	67
表 4.35 樣品 128-MI-2.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量...	67
表 4.36 樣品 828-MI-0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量.....	70
表 4.37 樣品 828-MI-0.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量...	70
表 4.38 樣品 828-MI-1.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量...	71
表 4.39 樣品 828-MI-1.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量...	71
表 4.40 樣品 828-MI-2.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量...	71
表 4.41 樣品 128-MON-0 之 Peak temperature 及 ΔH	76
表 4.42 樣品 128-MON-0.5 之 Peak temperature 及 ΔH	76
表 4.43 樣品 128-MON-1.0 之 Peak temperature 及 ΔH	76

表 4.44	樣品 128-MON-1.2 之 Peak temperature 及 ΔH	77
表 4.45	樣品 128-MON-2.0 之 Peak temperature 及 ΔH	77
表 4.46	樣品 828-MON-0 之 Peak temperature 及 ΔH	79
表 4.47	樣品 828-MON-0.5 之 Peak temperature 及 ΔH	79
表 4.48	樣品 828-MON-1.0 之 Peak temperature 及 ΔH	79
表 4.49	樣品 828-MON-1.5 之 Peak temperature 及 ΔH	80
表 4.50	樣品 828-MON-2.0 之 Peak temperature 及 ΔH	80
表 4.51	樣品 128-MON-0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	86
表 4.52	樣品 128-MON-0.5 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	86
表 4.53	樣品 128-MON-1.0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	87
表 4.54	樣品 128-MON-1.5 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	87
表 4.55	樣品 128-MON-2.0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	87
表 4.56	樣品 828-MON-0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	91
表 4.57	樣品 828-MON-0.5 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	91
表 4.58	樣品 828-MON-1.0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	92
表 4.59	樣品 828-MON-1.5 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	92
表 4.60	樣品 828-MON-2.0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	92
表 4.61	樣品 128-MON-0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	96
表 4.62	樣品 128-MON-0.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	96

表 4.63 樣品 128-MON-1.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	96
表 4.64 樣品 128-MON-1.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	97
表 4.65 樣品 128-MON-2.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	97
表 4.66 樣品 828-MON-0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	99
表 4.67 樣品 828-MON-0.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	99
表 4.68 樣品 828-MON-1.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	99
表 4.69 樣品 828-MON-1.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	100
表 4.70 樣品 828-MON-2.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	100
表 4.71 樣品 128-MON-0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量...	106
表 4.72 樣品 128-MON-0.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量	106
表 4.73 樣品 128-MON-1.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量	107
表 4.74 樣品 128-MON-1.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量	107
表 4.75 樣品 128-MON-2.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量	107
表 4.76 樣品 828-MON--0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量	110
表 4.77 樣品 828-MON-0.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量	110
表 4.78 樣品 828-MON-1.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量	

.....	111
表 4.79 樣品 828-MON-1.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量	111
表 4.80 樣品 828-MON-2.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量	111
表 4.81 樣品 128-BDMA-0 之 Peak temperature 及 ΔH	116
表 4.82 樣品 128-BDMA-0.5 之 Peak temperature 及 ΔH	116
表 4.83 樣品 128-BDMA-1.0 之 Peak temperature 及 ΔH	116
表 4.84 樣品 128-BDMA-1.2 之 Peak temperature 及 ΔH	117
表 4.85 樣品 128-BDMA-2.0 之 Peak temperature 及 ΔH	117
表 4.86 樣品 828-BDMA-0 之 Peak temperature 及 ΔH	119
表 4.87 樣品 828-BDMA-0.5 之 Peak temperature 及 ΔH	119
表 4.88 樣品 828-BDMA-1.0 之 Peak temperature 及 ΔH	119
表 4.89 樣品 828-BDMA-1.5 之 Peak temperature 及 ΔH	120
表 4.90 樣品 828-BDMA-2.0 之 Peak temperature 及 ΔH	120
表 4.91 樣品 128-BDMA-0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	126
表 4.92 樣品 128-BDMA-0.5 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	126
表 4.93 樣品 128-BDMA-1.0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	127
表 4.94 樣品 128-BDMA-1.5 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	127
表 4.95 樣品 128-BDMA-2.0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	127
表 4.96 樣品 828-BDMA-0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	131

表 4.97 樣品 828-BDMA-0.5 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	131
表 4.98 樣品 828-BDMA-1.0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	132
表 4.99 樣品 828-BDMA-1.5 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	132
表 4.100 樣品 828-BDMA-2.0 之 E' 、 E'' 及 $\tan\delta$ Tg 數據.....	132
表 4.101 樣品 128-BDMA-0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	136
表 4.102 樣品 128-BDMA-0.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	136
表 4.103 樣品 128-BDMA-1.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	136
表 4.104 樣品 128-BDMA-1.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	137
表 4.105 樣品 128-BDMA-2.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	137
表 4.106 樣品 828-BDMA-0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	139
表 4.107 樣品 828-BDMA-0.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	139
表 4.108 樣品 828-BDMA-1.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	139
表 4.109 樣品 828-BDMA-1.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	140
表 4.110 樣品 828-BDMA-2.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據.....	140
表 4.111 樣品 128-BDMA-0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量	146
表 4.112 樣品 128-BDMA-0.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘 量.....	146
表 4.113 樣品 128-BDMA-1.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘 量.....	147

表 4.114 樣品 128-BDMA-1.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘 量.....	147
表 4.115 樣品 128-BDMA-2.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘 量.....	147
表 4.116 樣品 828-BDMA-0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘 量.....	150
表 4.117 樣品 828-BDMA-0.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘 量.....	150
表 4.118 樣品 828-BDMA-1.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘 量.....	151
表 4.119 樣品 828-BDMA-1.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘 量.....	151
表 4.120 樣品 828-BDMA-2.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘 量.....	151

圖目錄

圖 2.1 環氧樹脂結構式.....	5
圖 2.2 環氧樹脂與胺類硬化結構式.....	11
圖 2.3 單壁奈米碳管.....	15
圖 2.4 多壁奈米碳管.....	15
圖 3.1 硬化劑(DICY)的結構.....	22
圖 3.2 催化劑 MI 的結構.....	22
圖 3.3 催化劑 Monuron 的結構.....	22
圖 3.4 催化劑 BDMA 的結構.....	23
圖 3.5 奈米碳管之 SEM 分析圖.....	23
圖 3.6 液態樣品性質量測流程圖.....	29
圖 3.7 固態樣品性質量測流程圖.....	30
圖 3.8 熱示差掃描卡計.....	31
圖 3.9 動態機械分析儀.....	32
圖 3.10 熱機械分析儀.....	33
圖 3.11 熱重分析儀.....	34
圖 4.1 NPEL-128 樹脂添加 MI 之 DSC.....	35
圖 4.2 Epikote-828 樹脂添加 MI 之 DSC 分析圖.....	38
圖 4.3 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 Peak temperature 趨勢圖	

.....	41
圖 4.4 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 ΔH 趨勢圖.....	42
圖 4.5 NPEL-128 添加 MI 之 DMA 分析圖(E').....	43
圖 4.6 NPEL-128 添加 MI 之 DMA 分析圖(E'').....	44
圖 4.7 NPEL-128 添加 MI 之 DMA 分析圖($\tan\delta$).....	45
圖 4.8 Epikote-828 添加 MI 之 DMA 分析圖(E').....	48
圖 4.9 Epikote-828 添加 MI 之 DMA 分析圖(E'').....	49
圖 4.10 Epikote-828 添加 MI 之 DMA 分析圖($\tan\delta$).....	50
圖 4.11 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 E' 趨勢圖.....	53
圖 4.12 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 $\tan\delta$ Tg 趨勢圖.....	54
圖 4.13 NPEL-128 添加 MI 之 TMA 分析圖.....	55
圖 4.14 Epikote-828 添加 MI 之 TMA 分析圖.....	58
圖 4.15 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 α_1 趨勢圖.....	61
圖 4.16 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 α_2 趨勢圖.....	62
圖 4.17 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 Tg 趨勢.....	63
圖 4.18 NPEL-128 添加 MI 之 TGA 分析圖.....	64
圖 4.19 NPEL-128 添加 MI 之 TGA 分析圖(Deriv.).....	65
圖 4.20 Epikote-828 添加 MI 之 TGA 分析圖.....	68
圖 4.21 Epikote-828 添加 MI 之 TGA 分析圖(Deriv.).....	69
圖 4.22 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之初始裂解溫度趨勢圖...	72

圖 4.23 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之最大裂解溫度趨勢圖...	73
圖 4.24 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之殘餘量趨勢圖.....	74
圖 4.25 NPEL-128 樹脂添加 Monuron 之 DSC 分析.....	75
圖 4.26 Epikote-828 添加 Monuron 之 DSC 分析.....	78
圖 4.27 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 Peak temperature 趨勢圖.....	81
圖 4.28 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 ΔH 趨勢圖.....	82
圖 4.29 NPEL-128 添加 Monuron 之 DMA 分析圖(E').....	83
圖 4.30 NPEL-128 添加 Monuron 之 DMA 分析圖(E'').....	84
圖 4.31 NPEL-128 添加 Monuron 之 DMA 分析圖($\tan\delta$).....	85
圖 4.32 Epikote-828 添加 Monuron 之 DMA 分析圖(E').....	88
圖 4.33 Epikote-828 添加 Monuron 之 DMA 分析圖(E'').....	89
圖 4.34 Epikote-828 添加 Monuron 之 DMA 分析圖($\tan\delta$).....	90
圖 4.35 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 E' 趨勢圖.....	93
圖 4.36 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 $\tan\delta$ Tg 趨勢圖...	94
圖 4.37 NPEL-128 添加 Monuron 之 TMA 分析圖.....	95
圖 4.38 Epikote-828 添加 Monuron 之 TMA 分析圖.....	98
圖 4.39 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 α_1 趨勢圖.....	101
圖 4.40 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 α_2 趨勢圖.....	102

圖 4.41 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 Tg 趨勢圖	103
圖 4.42 NPEL-128 添加 Monuron 之 TGA 分析圖	104
圖 4.43 NPEL-128 添加 Monuron 之 TGA 分析圖(Deriv.)	105
圖 4.44 Epikote-828 添加 Monuron 之 TGA 分析圖	108
圖 4.45 Epikote-828 添加 Monuron 之 TGA 分析圖(Deriv.)	109
圖 4.46 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之初始裂解溫度趨勢 圖	112
圖 4.47 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之最大裂解溫度趨勢 圖	113
圖 4.48 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之殘餘量趨勢圖 ...	114
圖 4.49 NPEL-128 樹脂添加 BDMA 之 DSC 分析圖	115
圖 4.50 Epikote-828 添加 BDMA 之 DSC 分析圖	118
圖 4.51 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 Peak temperature 趨 勢圖	121
圖 4.52 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 ΔH 趨勢圖	122
圖 4.53 NPEL-128 添加 BDMA 之 DMA 分析圖(E')	123
圖 4.54 NPEL-128 添加 BDMA 之 DMA 分析圖(E'')	124
圖 4.55 NPEL-128 添加 BDMA 之 DMA 分析圖(tan δ)	125
圖 4.56 Epikote-828 添加 BDMA 之 DMA 分析圖(E')	128

圖 4.57 Epikote-828 添加 BDMA 之 DMA 分析圖(E'').....	129
圖 4.58 Epikote-828 添加 BDMA 之 DMA 分析圖(tanδ).....	130
圖 4.59 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 E'趨勢圖.....	133
圖 4.60 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 tanδ Tg趨勢圖.....	134
圖 4.61 NPEL-128 添加 BDMA 之 TMA 分析圖.....	135
圖 4.62 Epikote-828 添加 BDMA 之 TMA 分析圖.....	138
圖 4.63 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 α_1 趨勢圖.....	141
圖 4.64 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 α_2 趨勢圖.....	142
圖 4.65 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 Tg 趨勢圖.....	143
圖 4.66 NPEL-128 添加 BDMA 之 TGA 分析圖.....	144
圖 4.67 NPEL-128 添加 BDMA 之 TGA 分析圖(Deriv.).....	145
圖 4.68 Epikote-828 添加 BDMA 之 TGA 分析圖.....	148
圖 4.69 Epikote-828 添加 BDMA 之 TGA 分析圖(Deriv.).....	149
圖 4.70 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之初始裂解溫度趨勢圖	152
圖 4.71 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之最大裂解溫度趨勢圖	153
圖 4.72 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之殘餘量趨勢圖.....	154
圖 4.73 NPEL-128 與 Epikote-828 之 Peak temperature 綜合比較.....	156
圖 4.74 NPEL-128 與 Epikote-828 之反應熱綜合比較.....	157

圖 4.75 NPEL-128 與 Epikote-828 之玻璃態 E'綜合比較.....	159
圖 4.76 NPEL-128 與 Epikote-828 之橡膠態 E'綜合比較.....	160
圖 4.77 NPEL-128 與 Epikote-828 之 $\tan\delta$ Tg綜合比較.....	162
圖 4.78 NPEL-128 與 Epikote-828 之 α_1 綜合比較.....	164
圖 4.79 NPEL-128 與 Epikote-828 之 α_2 綜合比較.....	165
圖 4.80 NPEL-128 與 Epikote-828 之 Tg 綜合比較.....	167
圖 4.81 NPEL-128 與 Epikote-828 之初始裂解溫度綜合比較.....	169
圖 4.82 NPEL-128 與 Epikote-828 之最大裂解溫度綜合比較.....	170
圖 4.83 NPEL-128 與 Epikote-828 之殘餘量綜合比較.....	171

第一章 緒論

1.1 前言

環氧樹脂(Epoxy)，又稱作人工樹脂、人造樹脂、樹脂膠等，是一類重要的熱固性塗料，其生產過程不使用有機溶劑，可減少對環境的衝擊，符合綠色科技之概念。自 1940 年代以後，環氧樹脂漸漸興起，一開始是用在高級產品上，如航太工業零件、電子工業所需之零件等，後來大量用於網球拍、高爾夫球桿等，近年來則多用於塗料、電子業、土木業等^[1]。

熱固性樹脂(Thermosetting resin)是由分子鏈交鏈，形成三度空間固體結構的塑膠，加熱後不會軟化溶解，為流動態；加入硬化劑及催化劑可使樹脂產生化學變化，形成交聯分子鏈並逐漸硬化成高分子固體，之後再受熱也不軟化、不溶解，是只能成型一次的樹脂，而常見的類型有環氧樹脂、酚醛樹脂、不飽和聚酯樹脂等。

然而各種型態的樹脂經強化、改質後可成為複合材料，複合材料是指由兩種或兩種以上不同物質，以不同方式組合而成，通常由基材(Matrix)與補強材料(Reinforcement)組成。補強材料負責承受整體複合材料之外加負載；基材則分成金屬與非金屬兩大類，負責傳遞負載並將補強材料黏著固定^[2]。

複合材料具有高強度、高勁度、質量輕、耐腐蝕以及抗磨損等特性，可以發揮各種材料的優點，克服單一材料的缺陷並擴大材料的應用範圍，近年來使用量漸增飛速發展，已逐步取代木材及金屬合金，在未來市場中具有相當大的發展空間。

補強材料的種類繁多，其中使用最久且應用最廣的為纖維強化高分子複合材料，如玻璃纖維、碳纖維、硼纖維、芳綸纖維、碳化硅纖維、石棉纖維等；常用的顆粒種類則如玻璃珠、奈米碳管、二氧化矽等^[3]。而奈米碳管的質量雖然只有鋼鐵的六分之一，強度卻是鋼鐵的百倍，具有多樣的電氣特性和獨特的物理和化學性質。由於其諸多優點，本研究以多壁奈米碳管作為補強材料，加入環氧樹脂中以形成奈米複合材料，與一般材料相較下可擁有較強作用力，進而提升在應用上的價值。

1.2 研究動機與目的

近年來，由於熱固性塗料技術之優勢被迅速且廣泛地應用到機械製造、光電產品等各行業與領域，對於高性能產品的需求，環氧樹脂形成的複合材料使用量大增，是由於其硬化形式多、樹脂種類多以及改良空間大，對於各種材質具有相當優異的接著性質且易加工成型。環氧樹脂具備了許多優良的特性，但其與硬化劑交聯硬化後所形成的網狀結構會造成環氧樹脂分子的主鏈移動困難，雖然可獲得較佳的機械性質與耐熱性質，但仍有易脆、耐衝擊性不足及韌性不足的缺點，所以在某些應用上有侷限性，無法全面滿足工程上的要求。


近年隨著許多產品小型化及高性能的研究而提高了產業的競爭力，複合材料也是工業界重點研究發展的方向，其藉由組成成份之間的協合作用彌補了單一材料的缺點，對機械性質、熱性質等皆能提升，也因此產生了許多不同的功能性之應用。此外，在高分子中混入奈米顆粒可影響複合材料的特性，奈米顆粒若為金屬無機物則能使效果更為顯著。其中，奈米碳管在許多科技產業的研究下，多方面已經有實際的應用成果，如複合材料、電子器材、能源、生醫領域等，研發出了許多基礎化學品。根據奈米碳管卓越的力學性質，可做為複合材料的增強劑。奈米碳管本身也具有低熱膨脹係數、化學安定性、耐火性等優點，因此此研究選定奈米碳管作為補強材料。

本研究是利用加熱來引發自由基聚合使環氧樹脂硬化，再藉由不同儀器對環氧樹脂進行各項性質作分析。此實驗分別固定 NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂的用量 10 g；固定 DICY 的用量 7.5 phr 做為硬化劑；以 MI 1.0 phr、Monuron 4.0 phr 與 BDMA 4.0 phr 做為催化劑，之後再分別添加奈米碳管 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 以形成奈米複合材料。混合均勻後的樣品分別以 DSC、DMA、TMA 及 TGA 分析反應溫度、反應熱、玻璃轉化溫度、熱膨脹係數、裂解溫度等，找出在應用時的最佳配方，並探討奈米碳管添加量對材料性質的影響。

第二章 文獻回顧

2.1 環氧樹脂

2.1.1 環氧樹脂之定義

環氧樹脂(Epoxy resin)，又稱作人工樹脂、人造樹脂、樹脂膠等，是一種熱固性材料。環氧樹脂含有兩個或兩個以上反應性環氧基 ，以脂肪族或芳香環等有機化合物為骨架，通過環氧基與硬化劑反應，可形成三次元交聯網狀結構的高分子低聚物(Oligimer)，故為熱固性樹脂。通常環氧樹脂的平均分子量小於 6000，雙酚 A 型環氧樹脂是最常用的環氧樹脂，而其典型的環氧樹脂 DGEBA 的結構式如下^[1]。

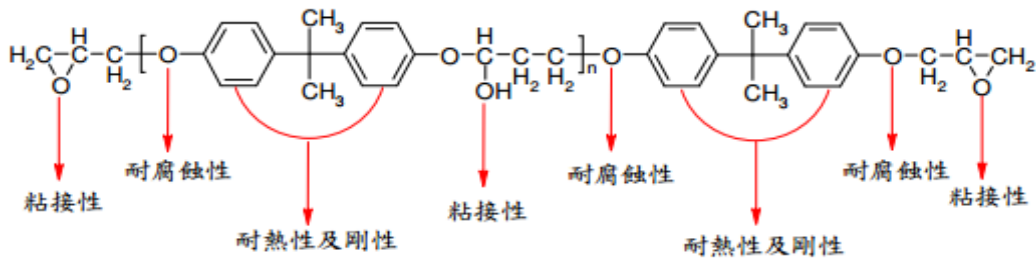


圖 2.1 環氧樹脂結構式

環氧樹脂的類型很多，按化學結構大致上分為五類，有縮水甘油醚類、縮水甘油酯類、縮水甘油胺類、脂肪族環氧化合物和脂環族環氧化合物；此外，還有混合型環氧樹脂，即為分子結構中同時具有兩種環氧基之化合物。而按照室溫下樹脂則分為液態環氧樹脂和固態環氧樹脂^[3]。

2.1.2 環氧樹脂之特性

環氧樹脂可為液態、黏稠態、固態等多種形態之物質，其只有和硬化劑反應生成三維網狀結構的不溶聚合物才有應用價值，因此環氧樹脂的化學反應性能是應用的核心與基礎，而其最大的特徵為含有反應活性很高的環氧基。

環氧樹脂的型態主要分為酯化型、熱硬化型與常溫硬化型，而常溫硬化型樹脂無論在施工性、作業性或品質特性都較佳。環氧樹脂是熱固性樹脂中用量最大、應用最廣的品種，其含有獨特環氧基，且具有許多優異性能，如耐腐蝕、絕緣、高強度、良好的物理強度、介電係數、耐酸鹼性、耐化性等^[4]。

NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂皆是由雙酚 A 和環氧氯丙烷反應生成的液態環氧樹脂，成本低而產量大。NPEL-128 樹脂在應用上提供了高質量與高純度的特性，具有優越的機械性能、抗化學藥品性及高耐熱性等，但缺點為韌性不高；而 Epikote-828 樹脂為中流速樹脂，不含稀釋劑，在固化狀態也能提供良好的機械性質與化學性質。由於以上種種優點且取得容易，因此本研究選定 NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂來做分析。

2.1.3 環氧樹脂之應用

環氧樹脂的發展及重視環境保護及生產的安全性，形成多品種小批量的生產格局。隨著高分子物理學的發展，環氧樹脂的品種已集中於化學的合成方法，通過合金來製成環氧橡膠、熱塑性塗料、各種有機無機的填充料複合物及奈米複合材料。

環氧樹脂在應用中的特點為樹脂及硬化劑品種很多，具有極大的配方式設計靈活性和多樣性，再加上眾多催化劑的添加，設計出的配方得以滿足各種不同的要求，因此在各個領域中得到廣泛的應用，常見的應用如下^[5]:

- (1) 塗料: 環氧樹脂在塗料的應用上最為廣泛，但雙酚 A 型環氧樹脂的耐候性較差，不宜用做戶外及高裝飾性塗料；而雜環及脂環族環氧樹脂製成的塗料可用於戶外。
- (2) 黏合劑: 環氧樹脂對於金屬材料，如鋁、鋼、鐵、銅；非金屬材料如玻璃、木材、混凝土；以及熱固性材料如酚醛、胺基、不飽和聚酯等，皆有優良的黏著性，因此有萬能膠之稱。
- (3) 電子電器材料: 環氧樹脂的絕緣性高、結構強大、密封性能好等優點，使得電機、電器、電子元件等得到廣泛地利用並且發展得很快。

- (4) 工程塑料和複合材料: 環氧工程塑料主要用於高壓成型的環氧模塑料、環氧層壓塑料及環氧泡沫塑料。環氧複合材料主要則應用於拉擠成型的環氧型材料及高性能複合材料，是化工、航太、軍工等領域的重要材料。
- (5) 土建材料: 主要用作防腐地坪、混凝土製品、機場跑道、高級路面、快速修補材料等。

2.2 硬化劑

環氧樹脂在常溫時不會硬化，因而不具備良好的性能無法直接應用。硬化劑的硬化溫度與硬化物的耐熱性有很大的關係，在同一類硬化劑中，雖然具有相同的官能基，但由於化學結構不同，其性質和硬化物的特性也會不同。若要將環氧樹脂轉變為堅硬的固體，必須加入硬化劑，使之反應成三維交聯網狀結構的高分子化合物，若無硬化劑的加入則無法使環氧樹脂變為大分子，故硬化劑在此應用中扮演極重要角色^[5]。

硬化反應屬於化學反應，受硬化溫度影響很大，溫度增高則反應速率加快、凝膠時間變短，但硬化溫度過高會使其性能下降，所以需要選擇硬化速度和性能折衷的溫度來作為合適之硬化溫度。硬化劑還可決定硬化後之環氧樹脂的性質，如機械性、耐酸鹼性、抗衝擊性、耐酸鹼性等。

2.2.1 硬化劑的用途

(1) 常溫硬化劑:

反應在室溫下進行，可以省去加熱裝置，使大型物件製作上更為容易，但為了便於儲存，硬化劑之分解溫度都較室溫高，是由於其在室溫下不易進行分解，時間內反應也不易完成，因此可加入催化劑來加速反應。常溫硬化劑大多使用種類為脂肪胺及聚醯胺，如

乙烯基三胺 (DETA)、乙二胺(EDA)^[6]。

(2) 加熱硬化劑:

樹脂與硬化劑混合後即可進行加工，但有些加工程序耗時較久，為了防止樹脂在加工完結前硬化，可使用高溫硬化之硬化劑，待最後加工階段再加溫促使反應進行。加熱硬化劑可分為中溫硬化劑和高溫硬化劑，主要是以硬化物的耐熱性、黏著性和耐藥品性等作為基準來選擇，種類為多胺和酸酐，如雙氰胺(DICY)、氰酸酯(cyanate ester)^[6]。

2.2.2 硬化劑的反應機構與化學結構

硬化劑按照反應機構可分為:

- (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: 胺類、酸酐、氰酸酯等。

硬化劑按照化學結構可分為:

- (1) 胺類: 如脂肪族胺類、芳香族胺類、二級胺、三級胺等。
- (2) 酸酐。
- (3) 聚醯胺樹脂。
- (4) 三氟化硼-胺複合物。
- (5) 雙氰胺。
- (6) 氰酸酯。

2.2.3 環氧樹脂的硬化

環氧樹脂的硬化過程可分為三個階段來看：

- (1) 液體-操作時間: 操作時間為硬化時的一部份，環氧樹脂與硬化劑官能基型聚合反應後，仍然呈現液態。
- (2) 凝膠-進入硬化: 混合物開始進入固化相，也稱作熟化階段。隨著高分子逐漸聚合，開始有接枝型聚合分子產生，此時環氧樹脂與硬化劑之混合物會無法流動形成凝膠態，將漸漸失去黏性，但是此過程可能仍然會有部分的小分子尚未完全硬化。
- (3) 固體-最終硬化: 為環氧混合物達到硬化變成固體階段，尚未完全硬化的小分子經由持續硬化連接成巨大分子量，可視為無限大的網狀結構，此時樹脂在也無法改變其形狀。

然而眾多硬化劑的型態中以胺類的佔有率最高，胺類硬化劑可以打開樹脂的環氧基，反應交聯成二度或三度空間之化學結構，反應後變為固體狀態，環氧樹脂之硬化時間及溫度高低受硬化劑之影響^[1]。

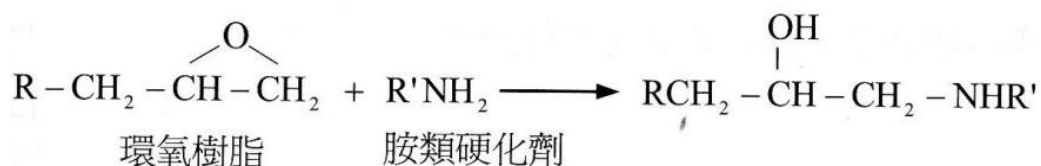


圖 2.2 環氧樹脂與胺類硬化結構式

本研究以雙氰胺(DICY)作為硬化劑，其化學式為 $C_2H_4N_4$ ，白色晶體，毒性小。雙氰胺單獨用作環氧樹脂之硬化劑時硬化溫度很高，在工業界是很早就被應用的潛伏性硬化劑。

2.2.4 硬化劑比例算法(phr)

Parts per hundred of resin (phr)是塑膠化工常用的單位，通常指助劑或添加劑的用量，即表示對每一百份樹脂(或橡膠)添加的份數，其用量單位為每百克樹脂(或橡膠)之克數。

以本研究之環氧樹脂(NPEL-128)及硬化劑(DICY)為例:

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

$$X = \frac{(\text{AHEW})}{(\text{EEW})} \times 100$$

$$\text{DICY 氮當量(AHEW)} = \frac{\text{雙氰胺分子量}}{\text{活性氮原子數}} = \frac{84.08}{4} = 21.02$$

$$\text{Epoxy NPEL-128 環氧當量(EEW)} = \frac{\text{環氧樹脂分子量}}{\text{環氧基數量}} = \frac{374}{2} = 187$$

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

理論上，即 100 g 的環氧樹脂(NPEL-128)需要 11.21 g 的雙氰胺(DICY)才能反應完全。

2.3 催化劑

催化劑又稱觸媒，會誘導化學反應發生改變，為一種可以提高反應的物質，具有可縮短其反應時間、降低反應溫度、減少硬化劑用量及提高物理機械性質等優點，是一類能改變化學反應速度而在反應中，自身的組成、化學性質和質量在反應前後不發生變化的物質^[5]。

2.3.1 催化劑的特性

硬化劑若單獨與環氧樹脂行硬化反應，其硬化溫度很高，一般在150-170°C之間，為了降低單組份之環氧樹脂的硬化溫度，可加入催化劑將反應溫度降至120°C左右。為了解決硬化溫度高使得能源成本高、樹脂易分解等問題，降低硬化溫度最有效之方法即為加入催化劑，通過催化作用可降低帶電離子聚合作用，亦可控制環氧樹脂之硬化過程之黏度。

2.3.2 催化劑種類

催化劑的種類有很多，主要可分為咪唑類催化劑、三級胺類催化劑、有機脲類催化劑等，其介紹如下。

(1) 咪唑類催化劑:

咪唑是一個五元平面雜環芳香性有機化合物，結構中含有二級胺基和三級胺基，化學式為 $C_3H_4N_2$ ，呈白色或淺黃色固體結晶，

可溶於水、氯仿、醇、醚，具有酸性與鹼性。咪唑在使用上具有許多優點，如用量較少、室溫下有較常使用期、耐熱性好等。

(2) 胺類催化劑:

胺為氨分子(NH_3)中的氫被烴基取代後形成的有機化合物，在環氧樹脂中胺類催化劑被廣泛地使用。大部分胺類催化劑需經過改質，改質後硬化時間會延長或縮短、環氧樹脂與硬化劑之間之相容性變好、改善固化後的機械和電氣等性質。胺類催化劑的使用期較長、硬化速度較慢、易吸水所以保存不易。

(3) 有機脲類催化劑:

脲為一種由碳、氮、氧和氫組成的有機化合物，分子式為 H_2NCONH_2 ，白色無臭固體。Monuron 與 DICY 作用生成 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，二甲基胺再進一步反應生成三級胺以促進環氧樹脂行開環聚合^[3]。

由於咪唑類催化劑具有較佳的耐熱性，用量少就能達到所需的效果；胺類催化劑改質後在工業界被廣泛利用；催化劑 Monuron 則可作為低毒性尿素的替代物等性質，且參考先前實驗室奈米二氧化矽改質環氧樹脂之研究，因此分別選用了 2-Methylimidazole (MI)、3-(4-chlorophenyl)-1, 1-dimethylurea (Monuron) 以及 N, N-dimethylbenzylamine(BDMA)作為本研究之催化劑。

2.4 奈米碳管

2.4.1 奈米碳管介紹

奈米碳管(Carbon Nanotube)最早是在 1991 年，由日本 NEC 實驗室的物理學家使用高分辨透射電子顯微鏡，從電弧法生產的碳纖維中發現。奈米碳管是一種管狀的碳分子，質量輕且韌性強，其管上每個碳原子間相互以碳-碳 σ 鍵結合，形成六邊形的蜂窩狀結構作為骨架，而奈米碳管的局部出現凹凸現象是由於在六邊形結構中，混雜了張力關係導致奈米碳管向外凸出的五邊形和七邊形^[7]。

奈米碳管由一層或多層未飽和石墨， sp^2 鍵結方式捲曲成直徑為奈米級的中空管狀結構。根據管壁層數的不同，可分為單壁奈米碳管 (Single-wall carbon nanotube) 和多壁奈米碳管 (Multi-wall carbon nanotube)，如圖 2.4 與圖 2.5。一般奈米碳管直徑在 0.4-2.0 nm，多壁奈米碳管的直徑不超過 50 nm，但長度卻可以達到數微米至數毫米，其雖然直徑小但有很大的長徑比，因此具有良好的力學性質。

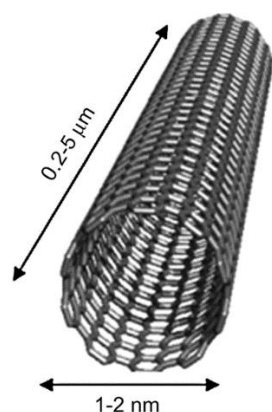


圖 2.3 單壁奈米碳管

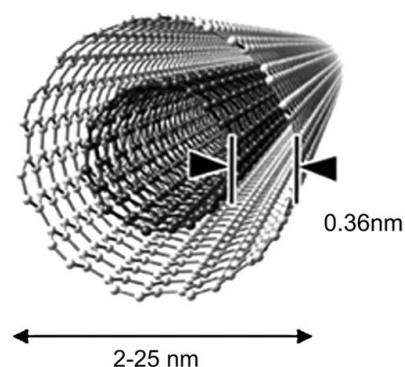


圖 2.4 多壁奈米碳管

2.4.2 奈米碳管的應用

奈米碳管本身具有獨特的電子、機械、光電和化學等特性，外觀上為黑色粉末，質量輕且韌性強，具有高張力度，從基礎科學到工業的應用遍及廣泛的領域，因此被視為最重要的材料之一。其主要應用如下：

- (1) 奈米碳管內填充一些表面張力低的材料，可作為模板用於一維奈米線(Nano wire)的合成
- (2) 作為填充材料可直接用於製造奈米複合材料，如金屬基複材、陶瓷基複材與聚合物複材。
- (3) 由於奈米碳管表面的特殊結構，在有機聚合物中有良好的相容性，形成複合材料後能穩定其存在並具有強化作用。
- (4) 奈米碳管利用在矽片、石磨等薄膜材料上形成陣列式(Array)的結構可作為資訊科技業之材料，製造出高清晰度平板顯示器。
- (5) 奈米碳管能提供高電極的導電性、負極材料的容量及穩定性，因此可用作超級電容作為電池的電極材料。

由於奈米碳管的組成是 sp^2 混成，碳-碳雙鍵結合成的六圓環，碳管表面無未鍵結的電子所以具有良好的化學穩定性外，奈米碳管也具有成為複合材料填充物的潛力，因此本研究選用奈米碳管作為環氧樹脂的補強材料。

2.5 複合材料

複合材料是由兩種或兩種以上物理及化學性質不同的物質組合而成的一種多相固體材料，複合材料中通常有一相為連續相，可稱為基體；另一相為分散相，可稱為增強材料；兩相間存在相介面。分散相可為纖維狀、顆粒狀或是彌散的填料，其中以纖維狀的補強效果最明顯，應用也最為廣泛。分散相以材質分類可分為碳材、玻璃材、有機纖維及無機纖維，而其中以碳材的力學性能較為優異^[8]。

2.5.1 複合材料的特性

複合材料的性質是能保持各組份材料的基礎特點外，再經由協同作用產生綜合性能，使其具有截長補短的功用，彌補單一材料的缺點，進而提升在應用上的價值。

以基體區分複合材料可分為高分子複材、碳碳複材、金屬基複材及陶瓷複材，其中高分子複材因價格便宜、機體選擇多而佔最大比例，只是缺點為耐高溫程度不如金屬基複材或陶瓷基複材。

2.5.2 奈米複合材料

奈米複合材料為是近年來學術界與工業界都十分看好的材料，由兩種或兩種以上固相複合而成，其中一種固相為一維奈米級大小(1-100 nm)等級即稱之，與一般補強材料比較下，有著巨大表面積的優

勢，因此可產生更強的作用力以提升材料的性能^[7]。

雖然奈米碳管在提升複合材料的力學性質上有很大的貢獻，但奈米碳管之間存在很強的凡德瓦力，容易使得碳管與碳管之間相互糾纏，因此在複合材料的製作過程中，補強材料和基材是否混合均勻的狀況關係著整個材料在力學上的傳導和受力狀況。若整體複合材料中奈米碳管分散不均，可能會使補強材料相對較少的地方，所能承受的外力較低，因此如何使奈米碳管在基材中分布均勻，並與基材有著良好的結合是必須考慮的問題。本研究之奈米碳管複合材料的製作方法，為直接將粉末狀的奈米碳管與環氧樹脂混合。

2.6 模數

動態機械分析儀(Dynamic mechanical analysis, DMA)其原理為，使樣品處於程式控制的溫度下，通過對材料樣品施加一個已知振幅和頻率的振動，以精確測定材料的玻璃轉化溫度(Glass transition temperature, Tg)、儲存模數(Storage modulus, E')、損失模數(Loss modulus, E'')、黏彈性等機械行為，並藉由所得的數據判斷可知材料隨溫度變化的強度、黏彈性、Tg 點、各種相轉變點等。樣品反應延遲測得的相角差，再經計算得損失模數(E'')，而儲存模數(E')則是由反應的振幅計算。

儲存模數(E')為材料受到振動力時不會消失而是反彈的振動能量，因此 E'高表示材料的彈性行為較明顯，且經過振動後材料受熱或變形損失掉的能量較少；損失模數(E'')為材料受到振動力時轉為熱能或黏性部分消耗的能量，因此 E''高表示材料的黏性行為較明顯。

$\tan\delta$ Tg定義為，經由 DMA 測得之損失模數與儲存模數相除後之 \tan 值 ($\tan \frac{E''}{E'}$, or $\tan\delta$)，其最大值對應之溫度。

2.7 玻璃轉化溫度

玻璃轉化溫度(Glass transition temperature, T_g)是指，塑料微觀高分子鏈開始具有大鏈節(Segment)運動的溫度。若應用溫度低於玻璃轉化溫度，分子鏈和鏈段無法運動，其原子和基團只在其平衡位置作振動，塑料呈現剛性硬脆之玻璃態(Glassy state)；當達到玻璃轉化溫度時，分子鏈不能移動但鏈段開始運動，表現出彈性行為；若應用溫度高於玻璃轉移溫度，分子鏈節則可自由運動，塑料呈現柔軟、繞曲的橡膠態(Rubber state)。

玻璃轉化溫度為塑料發生玻璃態-橡膠態相轉移之溫度，而結晶性塑料有明顯的 T_g 及潛熱值，故 T_g 為聚合物在使用上的重要指針。常見的玻璃態物質有大部分高分子材料，玻璃等；在工業上有重要應用的玻璃態物質為玻璃態金屬。

材料之玻璃轉化溫度可由 DMA、TMA、TGA 等儀器測得，本研
究所得之 T_g 有 DMA 測得的 $\tan\delta T_g$ 以及 TMA 測得之 T_g 。其中，
TMA 之 T_g 定義為玻璃態熱膨脹係數(α_1)及橡膠態熱膨脹係數(α_2)，
兩段斜率取交點對應之溫度。

第三章 實驗方法及設備

3.1 實驗材料

本研究主要變因為環氧樹脂種類、催化劑種類以及奈米碳管添加量。參照先前實驗室之奈米二氧化矽改質環氧樹脂之研究^[3]，本研究之 NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂用量為 10 g；硬化劑 DICY 用量為 7.5 phr；催化劑 MI 用量為 1.0 phr；奈米碳管添加量為 0, 0.5, 1.0, 1.5 與 2.0 phr。然而考慮到部分儀器分析時，需先將樹脂加熱硬化成試片的操作條件，催化劑 BDMA 與 Monuron 的用量皆為 4.0 phr。

3.1.1 樹脂

(1)NPEL-128:

還氧當量:184-190，黏度:12000-15000 cps，密度:1.16 g/cm³，協和塑膠廠股份有限公司。

(2)Epikote-828:

還氧當量:184-190，黏度:12000-14000 cps，密度:1.17 g/cm³，協和塑膠廠股份有限公司。

3.1.2 硬化劑

(1)雙氰胺(Dicyandiamide，簡稱 DICY):

分子式:C₂H₄N₄，99.5%，景明化工股份有限公司，結構如圖 3.1 所示。

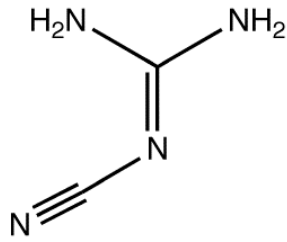


圖 3.1 硬化劑(DICY)的結構

3.1.3 催化劑

(1) 2-Methylimidazole (簡稱 MI):

分子式: $C_5H_8N_2$ ， 99.5%， 景明化工股份有限公司，其結構如圖

3.2 所示。

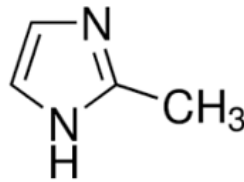


圖 3.2 催化劑 MI 的結構

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

分子式: $C_9H_{11}ClN_2O$ ， 95%， 景明化工股份有限公司，其結構如圖

3.3 所示。

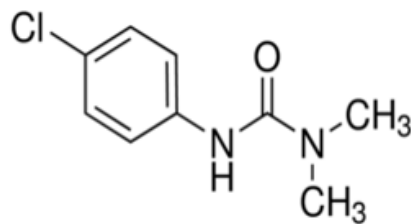


圖 3.3 催化劑 Monuron 的結構

(3) N,N-dimethylbenzylamine (簡稱 BDMA):

分子式: $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ ，99%，景明化工股份有限公司，其結構

如圖 3.4 所示。

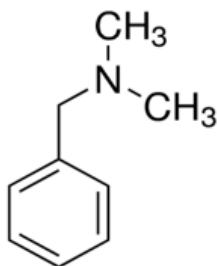


圖 3.4 催化劑 BDMA 的結構

3.1.4 奈米碳管

商品名稱:多壁奈米碳管(Flotube 9000)，供應廠商:Cnan，平均直徑:

31.9 nm (參照 SEM 30000 倍率分析圖)，平均長度:10 μ m，純度:>

95%，如圖 3.5。

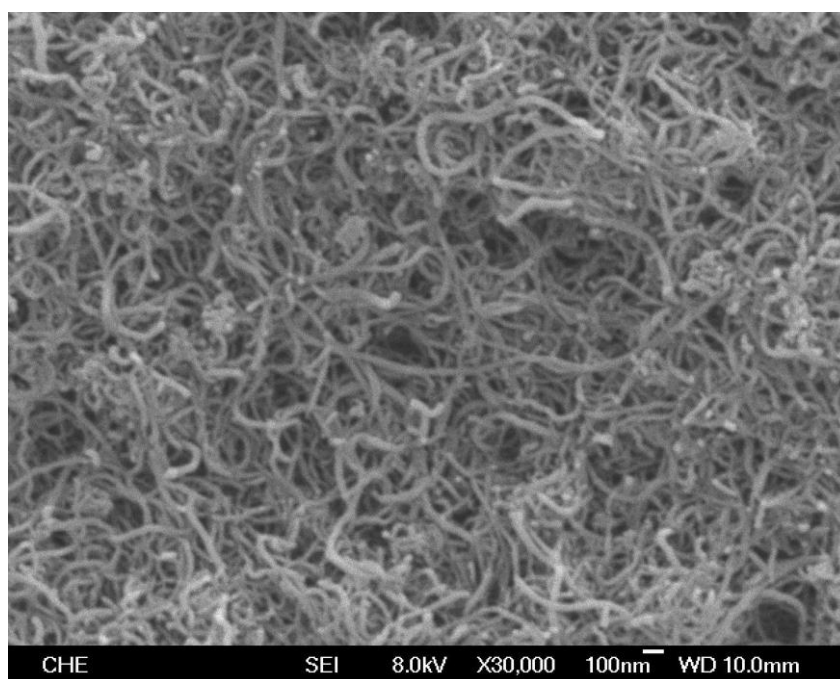


圖 3.5 奈米碳管之 SEM 分析圖

3.2 樣品配方

實驗以催化劑的不同可分為三大部分，第一部分為固定 NPEL-128 及 Epikote-828 的用量 10 g，分別使用硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 MI 1.0 phr 以及添加 0，0.5，1.0，1.5，2.0 phr 的奈米碳管，並各自經由 DSC、DMA、TMA 與 TGA 進行分析，進而探討奈米碳管的添加對環氧樹脂性質之影響，如表 3.1 與表 3.2。

第二部分為固定 NPEL-128 及 Epikote-828 的用量 10g，分別使用硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 Monuron 4.0 phr 以及添加 0，0.5，1.0，1.5，2.0 phr 的奈米碳管，並各自經由 DSC、DMA、TMA 與 TGA 進行分析，進而探討奈米碳管的添加對環氧樹脂性質之影響，如表 3.3 與表 3.4。

第三部分為固定 NPEL-128 及 Epikote-828 的用量 10 g，分別使用硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 BDMA 4.0 phr 以及添加 0，0.5，1.0，1.5，2.0 phr 的奈米碳管，並各自經由 DSC、DMA、TMA 與 TGA 進行分析，進而探討奈米碳管的添加對環氧樹脂性質之影響，如表 3.5 與表 3.6。

由於參考先前實驗室「奈米二氧化矽改質環氧樹脂」的研究結果^[3]，催化劑 MI 的最佳用量為 1.0 phr；而考慮到環氧樹脂加熱硬化的效果，催化劑 Monuron 與催化劑 BDMA 的用量皆提高為 4.0 phr。

表 3.1 NPEL-128 樹脂添加 MI 及不同奈米碳管含量之樣品組成比例

樣品配方	環氧樹脂 NPEL-128 (g)	硬化劑 DICY (phr)	催化劑 MI (phr)	奈米碳管 (phr)
128-MI-0	10	7.5	1.0	0
128-MI-0.5	10	7.5	1.0	0.5
128-MI-1.0	10	7.5	1.0	1.0
128-MI-1.5	10	7.5	1.0	1.5
128-MI-2.0	10	7.5	1.0	2.0

表 3.2 Epikote-828 樹脂添加 MI 及不同奈米碳管含量之樣品組成比例

樣品配方	環氧樹脂 Epikote-828 (g)	硬化劑 DICY (phr)	催化劑 MI (phr)	奈米碳管 (phr)
828-MI-0	10	7.5	1.0	0
828-MI-0.5	10	7.5	1.0	0.5
828-MI-1.0	10	7.5	1.0	1.0
828-MI-1.5	10	7.5	1.0	1.5
828-MI-2.0	10	7.5	1.0	2.0

表 3.3 NPEL-128 樹脂添加 Monuron 及不同奈米碳管含量之樣品組成比例

樣品配方	環氧樹脂 NPEL-128 (g)	硬化劑 DICY (phr)	催化劑 Monuron (phr)	奈米碳管 (phr)
128-MON-0	10	7.5	4.0	0
128-MON-0.5	10	7.5	4.0	0.5
128-MON-1.0	10	7.5	4.0	1.0
128-MON-1.5	10	7.5	4.0	1.5
128-MON-2.0	10	7.5	4.0	2.0

表 3.4 Epikote-828 樹脂添加 Monuron 及不同奈米碳管含量之樣品組成比例

樣品配方	環氧樹脂 Epikote-828 (g)	硬化劑 DICY (phr)	催化劑 Monuron (phr)	奈米碳管 (phr)
828-MON-0	10	7.5	4.0	0
828-MON-0.5	10	7.5	4.0	0.5
828-MON-1.0	10	7.5	4.0	1.0
828-MON-1.5	10	7.5	4.0	1.5
828-MON-2.0	10	7.5	4.0	2.0

表 3.5 NPEL-128 樹脂添加 BDMA 及不同奈米碳管含量之樣品組成比例

樣品配方	環氧樹脂 NPEL-128 (g)	硬化劑 DICY (phr)	催化劑 BDMA (phr)	奈米碳管 (phr)
128-BDMA-0	10	7.5	4.0	0
128-BDMA-0.5	10	7.5	4.0	0.5
128-BDMA-1.0	10	7.5	4.0	1.0
128-BDMA-1.5	10	7.5	4.0	1.5
128-BDMA-2.0	10	7.5	4.0	2.0

表 3.6 Epikote-828 樹脂添加 BDMA 及不同奈米碳管含量之樣品組成比例

樣品配方	環氧樹脂 Epikote-828 (g)	硬化劑 DICY (phr)	催化劑 BDMA (phr)	奈米碳管 (phr)
828-BDMA-0	10	7.5	4.0	0
828-BDMA-0.5	10	7.5	4.0	0.5
828-BDMA-1.0	10	7.5	4.0	1.0
828-BDMA-1.5	10	7.5	4.0	1.5
828-BDMA-2.0	10	7.5	4.0	2.0

3.3 實驗設備

- 1.熱示差掃描卡計(Differential scanning calorimeter , DSC) , 型號 Perkin Elmer Pyris-1 DSC 7 。
- 2.動態機械分析儀(Dynamic mechanical analyzer , DMA) , 型號 Perkin Elmer Pyris-1 DMA 7 。
- 3.熱機械分析儀(Thermal mechanical analyzer , TMA) , 型號 TMA2940 。
- 4.熱重分析儀(Thermal gravimetric analyzer , TGA) , 型號 Q50 。
- 5.場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Elrctron Microscope , FESEM) , 型號 JSM-7000F 。
- 6.熱壓機 。
- 7.金相研磨機(單盤): 型號 M8 , 力丞儀器有限公司 。
- 8.磁石攪拌機: 型號 PC-420D 。
- 9.真空包裝機 。

3.4 分析方法

NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂分別使用 DICY 7.5 phr、催化劑並添加 0, 0.5, 1.0, 1.5 與 2.0 phr 的奈米碳管，在溫度 70 °C、轉速 100 rpm 下，抽真空狀態下持續攪拌 30 分鐘，經過均勻混合後，即可取部分液態樣品做 DSC 與 TGA 分析，流程如圖 3.6。

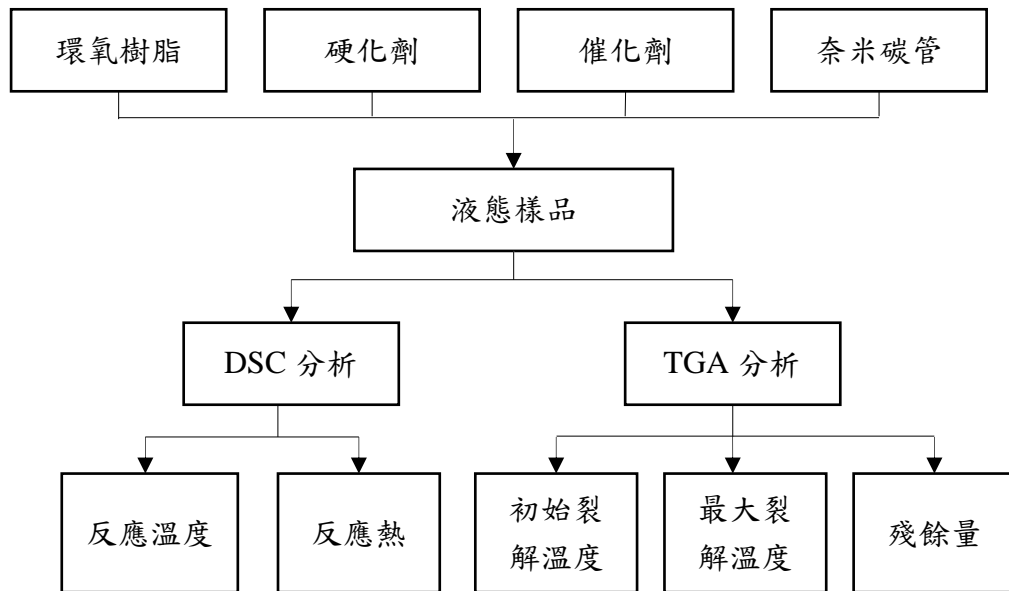


圖 3.6 液態樣品性質量測流程圖

欲將樣品測量 DMA 及 TMA，需先將液態樣品硬化並研磨成固態試片。如同上述步驟，將均勻混合之液態樣品餘倒入模板，以真空包裝在 150 °C 持續加熱 10 分鐘，可讓使用催化劑 MI 的環氧樹脂完全硬化。然而在相同加熱條件下，使用催化劑 Monuron 與 BDMA 的環氧樹脂硬化並不完全，所以其真空包裝後，加熱加壓使其硬化的條件分別設定為 160 °C 持續加熱 20 分鐘與 180 °C 持續加熱 30 分鐘，流程如圖 3.7。

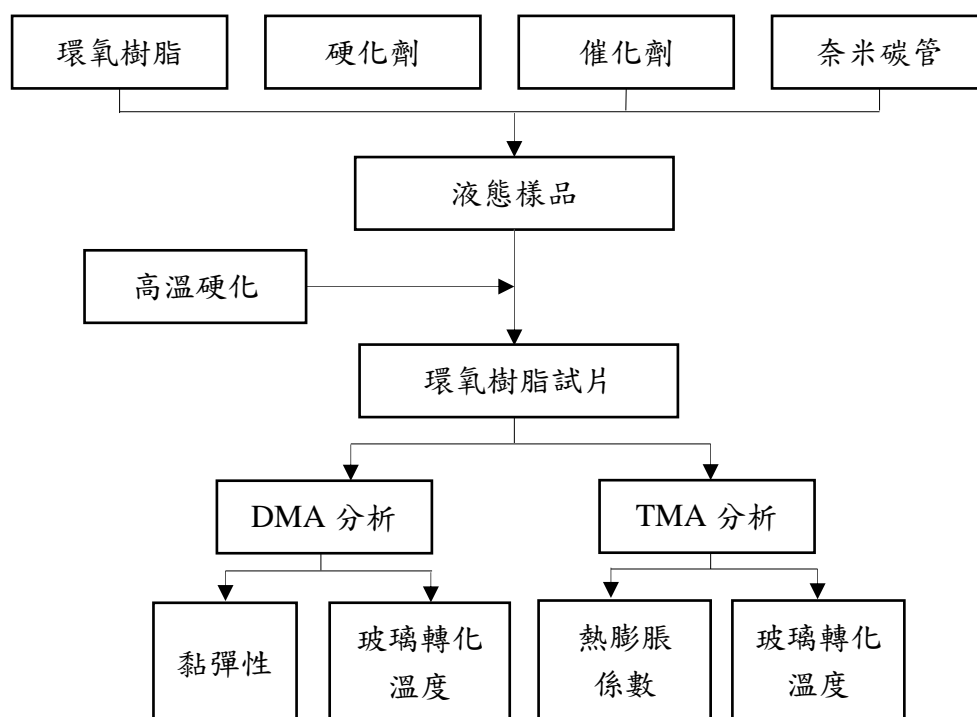


圖 3.7 固態樣品性質量測流程圖

3.4.1 DSC 分析

將混合後的液態樣品秤取 1.5 mg-2.0 mg 裝入鋁載盤中，再以壓盤器封裝好即可直接做分析。此研究之 DSC 操作條件設定為，在 0°C 時先恆溫 3 分鐘讓儀器穩定後，再從 0°C 升溫到 200°C，升溫速率為 10°C/mins。經由 DSC 分析後，即可得到單位放熱量 ΔH (反應熱)及放熱峰值最大時之溫度(Peak temperature)，以便於判斷硬化成固態試片時的加熱條件。DSC 設備如圖 3.8。



圖 3.8 熱示差掃描卡計(DSC)

3.4.2 DMA 分析

將混合均勻後的液態樣品倒入模板中，真空抽氣後放置熱壓機並設定適當溫度與時間進而熱壓成固態樣品，硬化後的環氧樹脂試片利用金相研磨機將其磨成 13 mm×7 mm×3 mm 大小，置於 50 °C 烘箱內烘乾，之後即可進行分析。此研究之 DMA 操作條件設定為，在 0 °C 時先恆溫 3 分鐘讓儀器穩定後，再從 0 °C 升溫至 200 °C，升溫速率為 10 °C/mins，量測頻率為 5 Hz。經由 DMA 分析後，即可得到儲存模數(E')、損失模數(E'')以及 $\tan\delta$ Tg，其中 $\tan\delta$ Tg 為損失模數與儲存模數相除後之 \tan 值 ($\tan \frac{E''}{E'}$, or $\tan\delta$)，其最大值對應之溫度，如圖 3.9。



圖 3.9 動態機械分析儀(DMA)

3.4.3 TMA 分析

將混合均勻後的液態樣品倒入模板中，真空抽氣後放置熱壓機並設定適當溫度與時間進而熱壓成固態樣品，硬化後的環氧樹脂試片利用金相研磨機將其磨成 7 mm×7 mm×3 mm 大小，置於 50°C 烘箱內烘乾，之後即可進行分析。此研究之 TMA 通入氮氣流量為 100 cc/min，操作條件設定為從室溫升溫至 200 °C，升溫速率為 10 °C/mins。經由 TMA 分析後，即可得到玻璃轉化溫度 T_g 、玻璃態與橡膠態的熱膨脹係數。TMA 設備如圖 3.10。



圖 3.10 熱機械分析儀(TMA)

3.4.4 TGA 分析

將混合均勻後的液態樣品稱取 5mg-10mg 裝入鋁載盤，再直接置於白金盤上即可進行分析。此研究之 TGA 通入氮氣流量為 100 cc/min，操作條件設定為從室溫升溫至 600 °C，升溫速率為 10 °C/mins。經由 TGA 分析後即可得到初始裂解溫度、最大裂解溫度及樣品燃燒後的殘餘量，其中初始裂解溫度定義為樣品中量損失 1% 時的溫度。

TGA 設備如圖 3.11。



圖 3.11 熱重分析儀(TGA)

第四章 結果與討論

4.1 催化劑為 MI 之分析

4.1.1 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 DSC 分析

圖 4.1 為 NPEL-128 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5phr 及催化劑 MI 1.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 DSC 分析圖。

由圖 4.1 可看出，隨著奈米碳管添加量增加，反應溫度(Peak temperature)會往高溫移動，表示硬化 NPEL-128 樹脂所需要的溫度提高。然而隨著奈米碳管添加量增加，放熱峰面積(ΔH)逐漸變小，初步推論樹脂的反應較不完全。

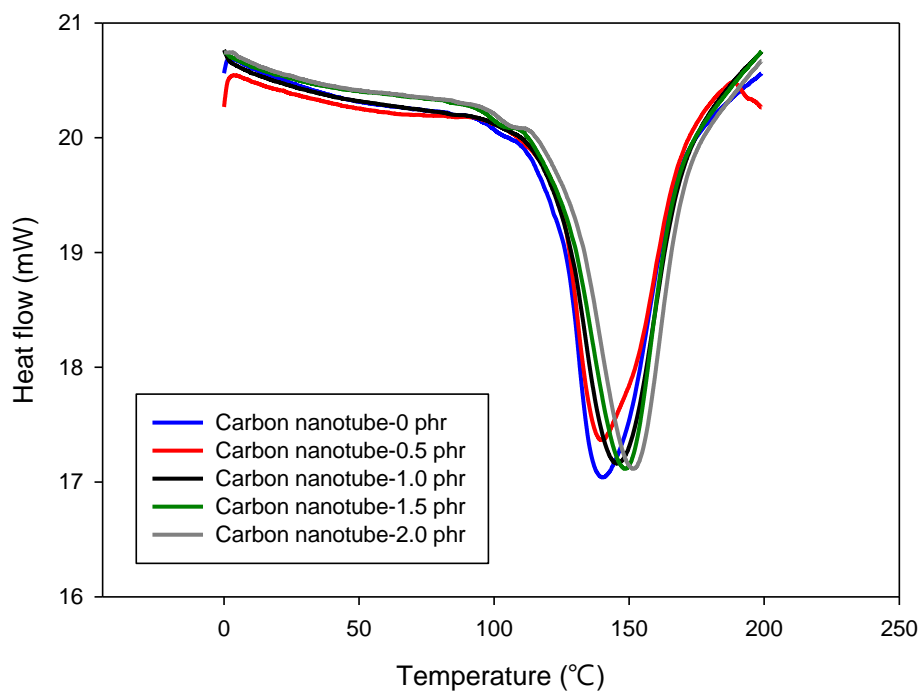


圖 4.1 NPEL-128 樹脂添加 MI 並改變奈米碳管添加量之 DSC 分析圖

圖 4.1 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.1、表 4.2、表 4.3、表 4.4 與表 4.5。

表 4.1 樣品 128-MI-0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	139.87	142.97	140.85	141.23±1.58
ΔH (J/g)	280.83	308.00	273.39	287.41±18.22

表 4.2 樣品 128-MI-0.5 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	140.34	143.44	144.28	142.69±2.08
ΔH (J/g)	280.96	281.32	267.27	276.52±8.01

表 4.3 樣品 128-MI-1.0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	148.56	145.59	142.96	145.70±2.80
ΔH (J/g)	249.67	274.59	260.89	261.72±12.48

表 4.4 樣品 128-MI-1.5 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	148.70	149.03	151.67	149.80±1.63
ΔH (J/g)	268.80	238.18	254.42	253.80±15.31

表 4.5 樣品 128-MI-2.0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	151.34	149.85	149.02	150.07±1.18
ΔH (J/g)	264.64	239.78	240.53	248.32±14.14

圖 4.2 為 Epikote-828 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 MI 1.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 DSC 分析圖。

由圖 4.2 可看出，隨著奈米碳管添加量增加，反應溫度(Peak temperature) 會往高溫移動，表示硬化 Epikote-828 樹脂所需要的溫度提高。然而隨著奈米碳管添加量增加，放熱峰面積(ΔH)逐漸變小，初步推論樹脂的反應較不完全。

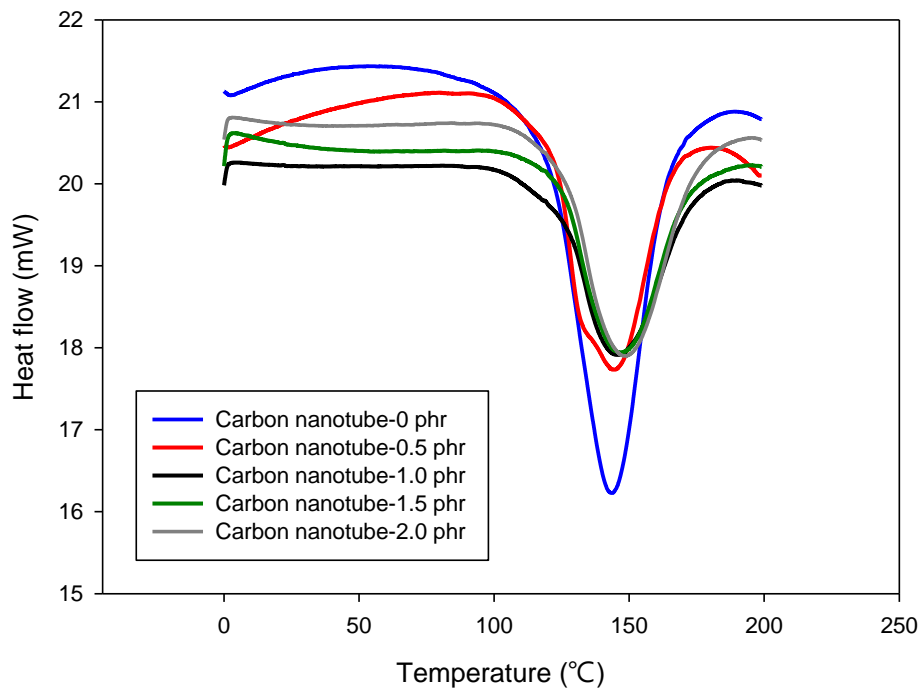


圖 4.2 Epikote-828 樹脂添加 MI 並改變奈米碳管添加量之 DSC 分析圖

圖 4.2 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.6、表 4.7、表 4.8、表 4.9 與表 4.10。

表 4.6 樣品 828-MI-0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	141.35	144.75	142.15	142.75±1.78
ΔH (J/g)	341.96	338.17	364.07	348.07±13.99

表 4.7 樣品 828- MI-0.5 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	145.90	143.57	144.73	144.73±1.17
ΔH (J/g)	337.21	320.08	298.62	318.64±19.33

表 4.8 樣品 828- MI-1.0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	145.39	146.03	145.85	145.76±0.33
ΔH (J/g)	340.00	314.93	301.25	318.73±19.65

表 4.9 樣品 828- MI-1.5 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	145.68	147.74	146.58	146.67±1.03
ΔH (J/g)	284.33	253.33	274.07	270.58±15.79

表 4.10 樣品 828- MI-2.0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	147.94	148.75	147.41	148.03±0.67
ΔH (J/g)	288.29	270.70	266.82	275.27±11.44

將上述 NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂之 Peak temperature 及 ΔH 的所有數據取平均值與標準差，並分別作趨勢圖以利比較其變化，如圖 4.3 與圖 4.4。

由圖 4.3 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，奈米碳管添加量增加時，反應溫度皆會提升，且同為奈米碳管添加量為 0 phr 時有最小平均值 141.23 °C 與 142.75 °C。反應溫度低表示在相同添加量下，只需要較低的溫度即可使樹脂開始反應。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 Epikote-828 樹脂之反應溫度上升的幅度較小。

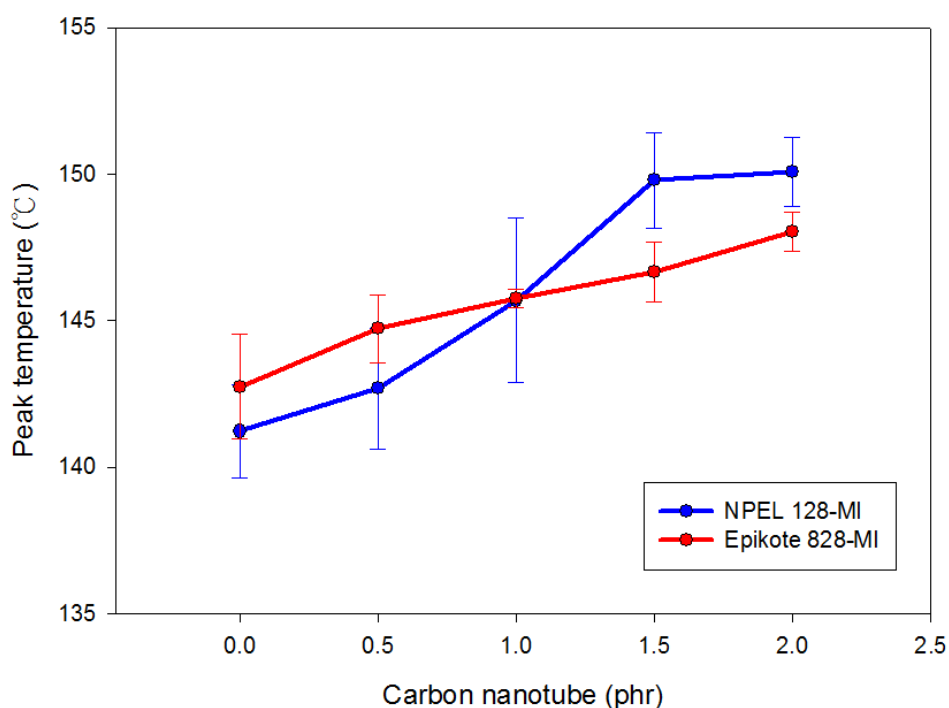


圖 4.3 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 Peak temperature 趨勢圖

由圖 4.4 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，奈米碳管添加量增加時，皆會使反應熱降低，且同為奈米碳管添加量 0 phr 時有最大平均值 287.41 J/g 與 348.07 J/g。在未添加奈米碳管的情況下，反應熱低表示樹脂反應的較不完全。由於反應熱為單位質量中有多少放熱量，若奈米碳管添加量增加，等同於總質量上升，假設樹脂之放熱量不變，奈米碳管添加量的增加便會降低反應熱值，所以推測此現象為奈米碳管不參與反應所造成。而兩種樹脂相比，在相同奈米碳管添加量下，Epikote-828 樹脂擁有較高的反應熱。

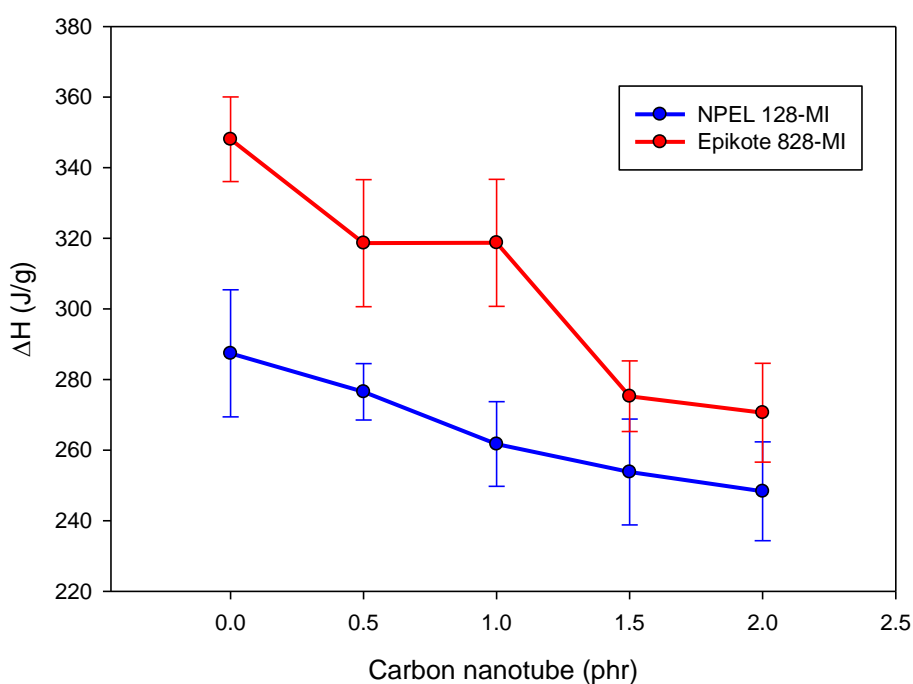


圖 4.4 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 ΔH 趨勢圖

4.1.2 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 DMA 分析

圖 4.5 為 NPEL-128 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 MI 1.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 DMA 儲存模數(E')比較，圖 4.6 為損失模數(E'')，圖 4.7 為 $\tan\delta$ 比較。

由圖 4.5 可看出，儲存模數大約在 80 °C 便開始降低，在 170 °C 趨近於水平，且奈米碳管添加量為 2.0 phr 之配方，在 25 °C(玻璃態)及 170 °C(橡膠態)皆有最大的平均儲存模數 2330 MPa 與 356 Mpa。儲存模數大表示材料之彈性行為較明顯，經過振動後，受熱或變形損失掉的能量較少^[3]。

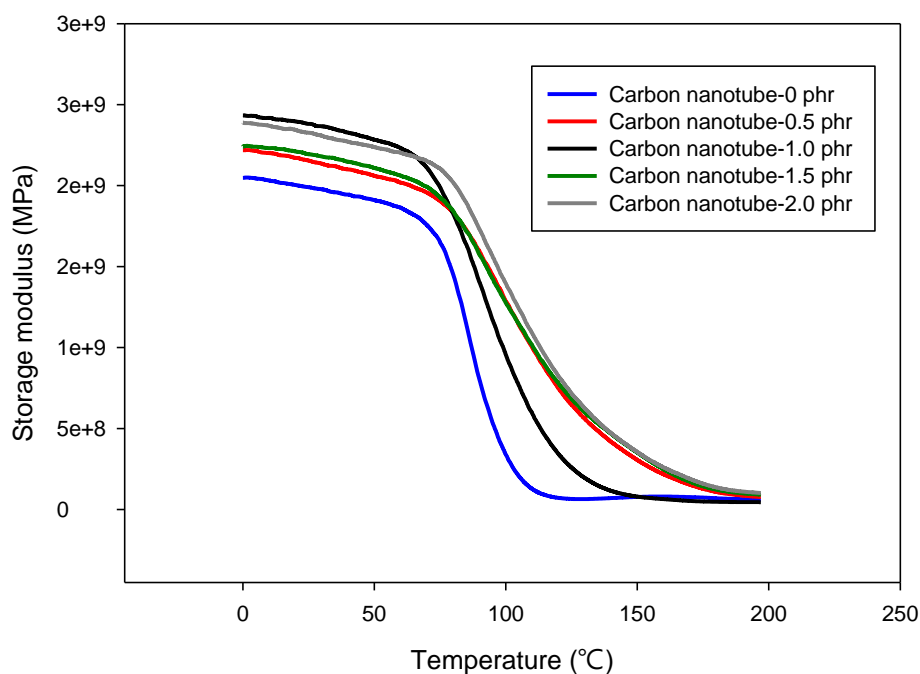


圖 4.5 NPEL-128 添加 MI 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖(E')

損失模數(E'')由最大峰值對應之模數而得。圖 4.6 可看出，隨著奈米碳管添加量增加， E'' 會下降，而奈米碳管添加量為 2.0 phr 時有最小平均損失模數 501.76 MPa。損失模數小表示材料的性質不易變軟，且黏性行為較不明顯^[3]。

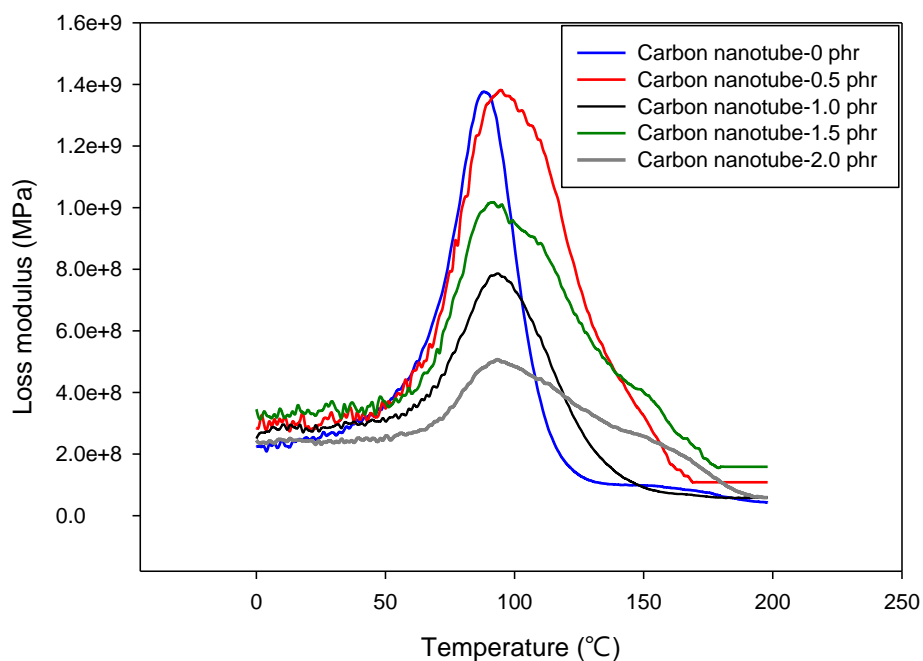


圖 4.6 NPEL-128 添加 MI 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖(E'')

$\tan\delta$ 對溫度作圖時， $\tan\delta$ 波峰對應之溫度可定義為玻璃轉化溫度 $\tan\delta T_g$ 。由圖 4.7 可看出，隨著奈米碳管添加量增加， $\tan\delta T_g$ 會上升 [16,17]，奈米碳管添加量為 1.5 phr 時有最高平均 $\tan\delta T_g$ 143.67 °C， $\tan\delta T_g$ 高表示其配方在高溫下具有良好的力學性質以及高韌性。

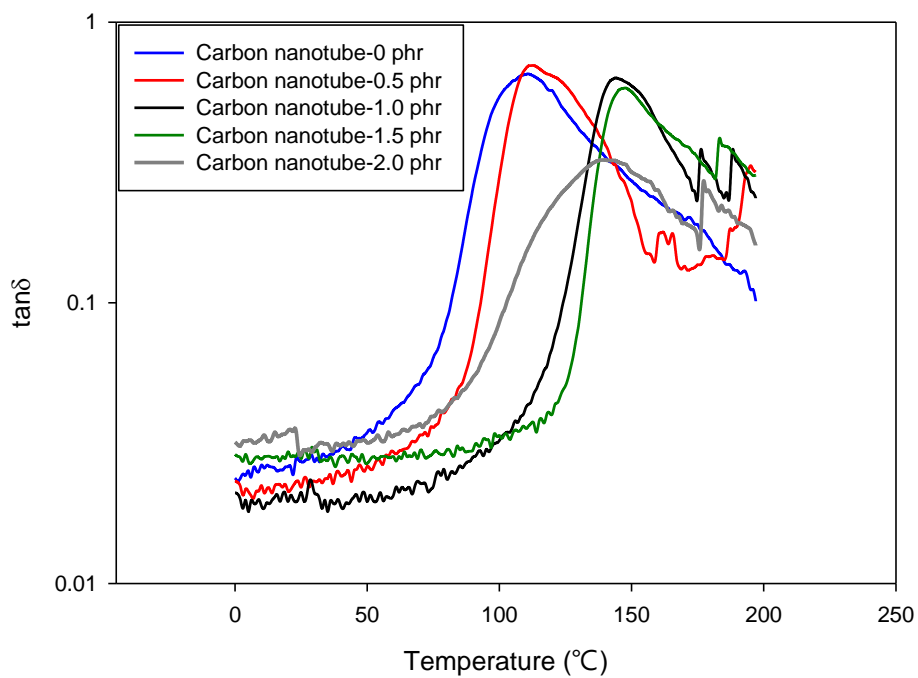


圖 4.7 NPEL-128 添加 MI 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖($\tan\delta$)

圖 4.5、圖 4.6 與圖 4.7 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表

4.11、表 4.12、表 4.13、表 4.14 與表 4.15。

表 4.11 樣品 128-MI-0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	1982.00	1993.00	1997.00	1990.67±7.77
	橡膠態 (170°C)	76.60	77.20	77.90	77.23±0.65
E''最大值(MPa)		1380.20	1369.00	1362.00	1370.40±7.50
tanδ Tg (°C)		110.00	101.00	107.00	106.00±4.58

表 4.12 樣品 128-MI-0.5 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	2155.00	2156.00	2144.00	2151.67±6.59
	橡膠態 (170°C)	305.30	313.80	301.00	306.70±6.51
E''最大值(MPa)		1354.70	1362.80	1363.50	1360.40±3.99
tanδ Tg (°C)		113.00	114.00	110.00	112.33±2.08

表 4.13 樣品 128-MI-1.0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	1893.00	1897.00	1905.00	1898.33±6.11
	橡膠態 (170°C)	272.55	261.83	256.90	263.73±6.53
E''最大值(MPa)		924.72	928.10	915.50	922.80±5.32
tanδ Tg (°C)		143.00	140.00	142.00	141.67±1.52

表 4.14 樣品 128-MI-1.5 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	2193.00	2194.00	2186.00	2191.00±4.36
	橡膠態 (170°C)	355.00	346.50	352.00	351.17±4.31
E''最大值(MPa)		998.80	999.30	998.80	1004.20 ±6.82
tanδ Tg (°C)		143.00	145.00	143.00	143.67±1.15

表 4.15 樣品 128-MI-2.0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	2322.00	2331.00	2337.00	2330.00±7.55
	橡膠態 (170°C)	355.40	361.70	362.80	356.00±3.99
E''最大值(MPa)		498.70	503.70	502.90	501.76±2.19
tanδ Tg (°C)		142.00	146.00	139.00	142.33±3.51

圖 4.8 為 Epikote-828 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 MI 1.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 DMA 儲存模數(E')比較，圖 4.9 為損失模數(E'')比較，圖 4.10 為 $\tan\delta$ 比較。

由圖 4.8 可看出，儲存模數大約在 80 °C 便開始降低，在 170 °C 趨近於水平，且奈米碳管添加量為 2.0 phr 之配方，在 25 °C(玻璃態)及 170 °C(橡膠態)皆有最大的平均儲存模數 2940.33 MPa 與 117.73 MPa。儲存模數大表示材料之彈性行為較明顯，經過振動後，受熱或變形損失掉的能量較少^[3]。

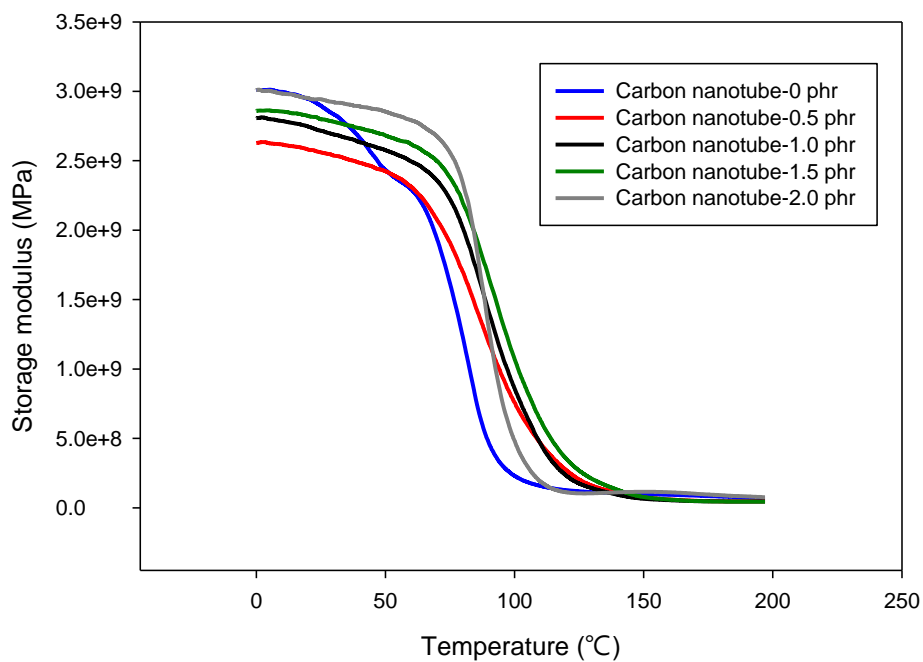


圖 4.8 Epikote-828 添加 MI 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖(E')

損失模數(E'')由最大峰值對應之模數而得。圖 4.9 可看出，隨著奈米碳管添加量增加， E'' 會下降，而奈米碳管添加量為 1.5 phr 時有最小平均損失模數 146.15 MPa。損失模數小表示材料性質不易變軟，且黏性行為較不明顯^[3]。

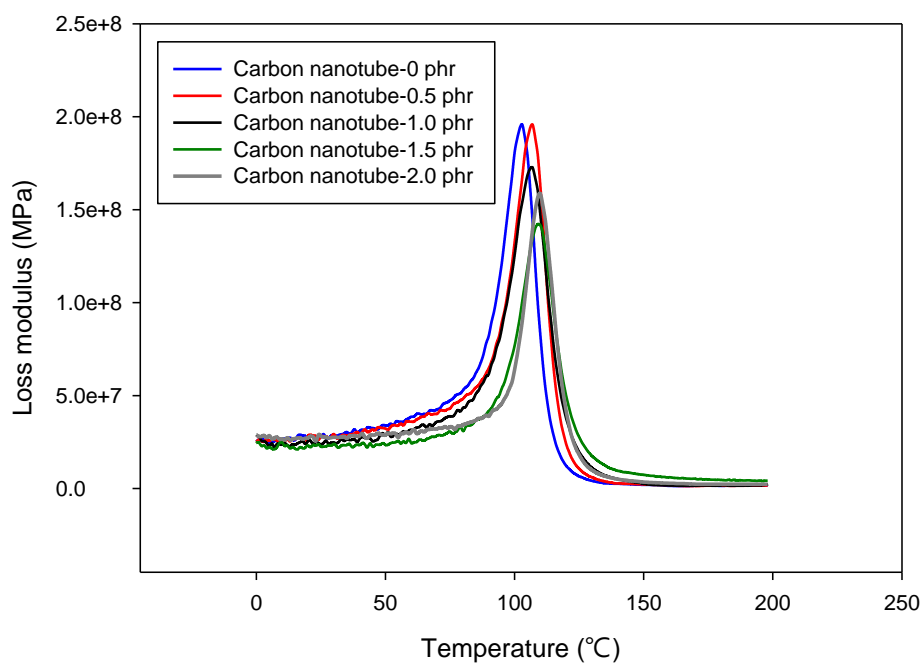


圖 4.9 Epikote-828 添加 MI 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖(E'')

$\tan\delta$ 對溫度作圖時， $\tan\delta$ 波峰對應之溫度可定義為玻璃轉化溫度 $\tan\delta T_g$ 。由圖 4.10 可看出，隨著奈米碳管添加量增加， $\tan\delta T_g$ 會上升^[16,17]，奈米碳管添加量為 2.0 phr 時有最高平均 $\tan\delta T_g$ 115.33 °C， $\tan\delta T_g$ 高表示其配方在高溫下具有良好的力學性質以及高韌性。

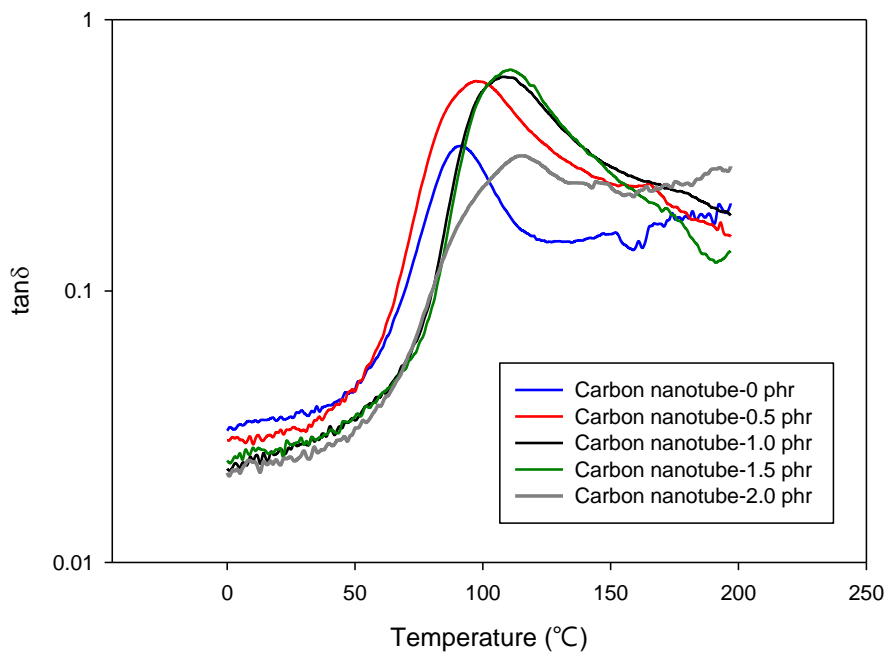


圖 4.10 Epikote-828 添加 MI 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖($\tan\delta$)

圖 4.8、圖 4.9 與圖 4.10 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.16、表 4.17、表 4.18、表 4.19 與表 4.20。

表 4.16 樣品 828-MI-0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	2885.00	2889.00	2893.00	2889.00±4.00
	橡膠態 (170°C)	98.50	99.80	100.40	99.57±0.97
E''最大值(MPa)		206.50	200.24	197.40	201.03±0.95
tanδ Tg (°C)		89.00	91.00	92.00	90.67±1.53

表 4.17 樣品 828-MI-0.5 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	2554.00	2561.00	2566.00	2560.33±6.03
	橡膠態 (170°C)	71.50	76.40	76.40	74.77±2.83
E''最大值(MPa)		196.07	194.25	204.10	198.34±4.28
tanδ Tg (°C)		93.00	100.00	95.00	96.00±3.61

表 4.18 樣品 828-MI-1.0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	2714.00	2718.00	2730.00	2720.67±8.33
	橡膠態 (170°C)	66.30	65.10	65.40	65.60±0.62
E''最大值(MPa)		190.57	187.14	184.24	187.58±2.59
tanδ Tg (°C)		109.00	110.00	109.00	109.33±0.58

表 4.19 樣品 828-MI-1.5 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	2811.00	2798.00	2791.00	2800.00±10.15
	橡膠態 (170°C)	78.10	80.20	77.10	78.47±1.58
E''最大值(MPa)		150.14	149.40	138.50	146.15±5.32
tanδ Tg (°C)		109.00	111.00	111.00	110.33±1.15

表 4.20 樣品 828-MI-2.0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	2942.00	2950.00	2929.00	2940.33±10.60
	橡膠態 (170°C)	124.50	117.50	111.20	117.73±6.65
E''最大值(MPa)		149.9	157.54	160.9	156.19±4.60
tanδ Tg (°C)		115.00	117.00	114.00	115.33±1.53

將上述 NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂之 E' 及 $\tan\delta$ Tg 的所有數據取平均值與標準差，並分別作趨勢圖以利比較其變化，如圖 4.11 與圖 4.12。

由圖 4.11 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，大致上來說，隨著奈米碳管添加量增加，玻璃態(25°C)與橡膠態(170°C)之 E' 會呈現上升的趨勢，分別在奈米碳管添加量為 2.0 phr 時有最大平均玻璃態儲存模數 2330.00 MPa、2940.00 MPa，與平均橡膠態儲存模數 356.00 MPa、117.73 MPa。兩種樹脂相比，Epikote-828 樹脂所有配方之玻璃態儲存模數皆大於 NPEL-128 樹脂；但橡膠態儲存模數則為 NPEL-128 樹脂之大多配方較高。儲存模數大表示材料受到振動力時，受熱或變形損失掉的能量較少，能呈現出較佳的彈性行為。

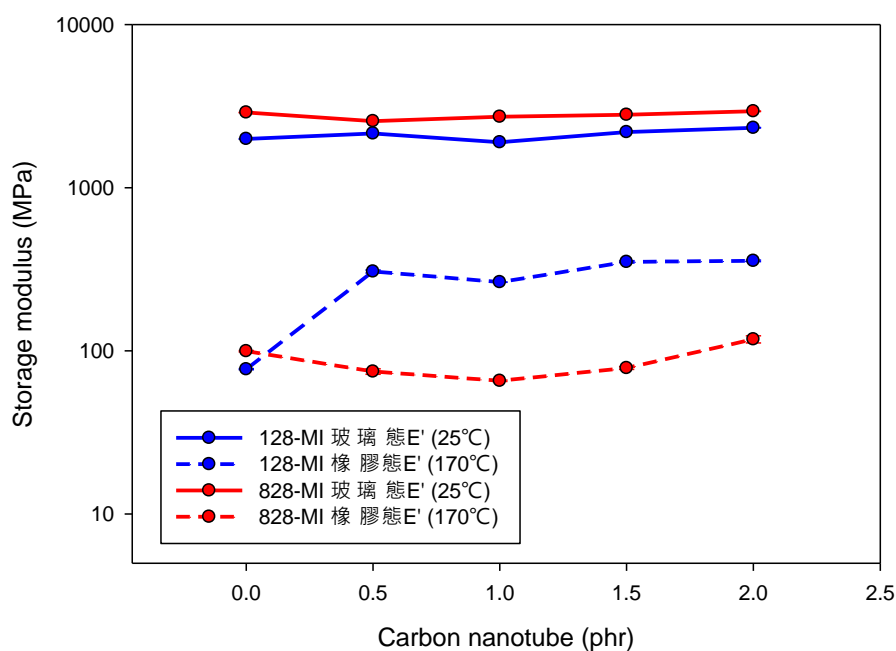


圖 4.11 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 E' 趨勢圖

由圖 4.12 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或 Epikote-828 樹脂，奈米碳管添加量增加時， $\tan\delta T_g$ 皆會提升^[16,17]，分別在奈米碳管添加量為 1.5 phr 與 2.0 phr 時有最高平均溫度 143.67 °C 與 115.33 °C，推測奈米碳管的添加確實能有效提升 $\tan\delta T_g$ 。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 NPEL-128 樹脂之 $\tan\delta T_g$ 上升的幅度較大，在相同奈米碳管添加量下，也皆擁有較高的 $\tan\delta T_g$ 。 $\tan\delta T_g$ 高表示材料在高溫下具有良好的力學性質及高韌性。

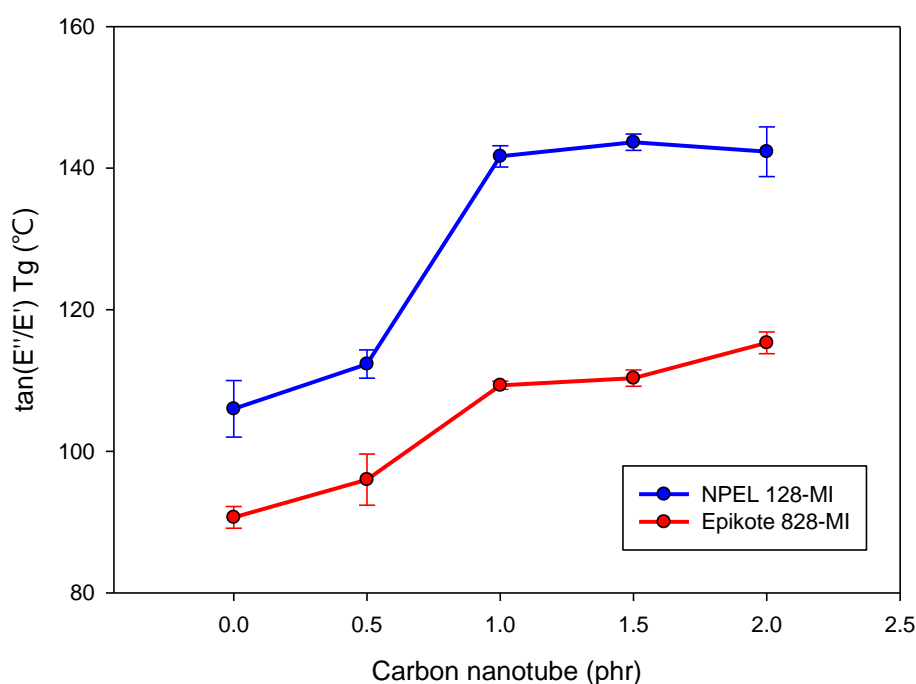


圖 4.12 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 $\tan\delta T_g$ 趨勢圖

4.1.3 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 TMA 分析

TMA 測得之 α_1 為玻璃態熱膨脹係數， α_2 為橡膠態熱膨脹係數，而兩段斜率之交點為 T_g 。圖 4.13 為 NPEL-128 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 MI 1.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 TMA 分析圖。

由圖 4.13 可看出，在相同奈米碳管添加量下，橡膠態熱膨脹係數 α_2 皆大於玻璃態熱膨脹係數 α_1 。而隨著奈米碳管添加量增加，TMA 之曲線斜率會漸漸下降， α_1 與 α_2 皆在奈米碳管添加量為 2.0 phr 時有最小斜率 61.68 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 與 138.17 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ ，表示材料因受熱而變形的程度較小。

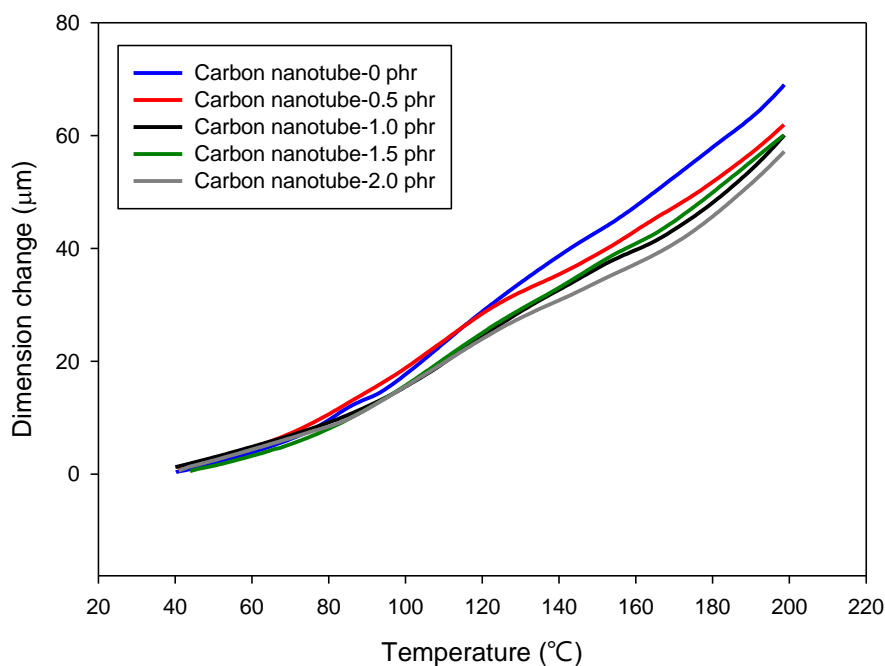


圖 4.13 NPEL-128 添加 MI 並改變奈米碳管添加量之 TMA 分析圖

圖 4.13 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.21、表 4.22、表 4.23、表 4.24 與表 4.25。

表 4.21 樣品 128-MI-0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	74.12	74.27	77.87	75.42±2.12
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	173.90	169.80	171.70	171.80±2.05
Tg ($^\circ\text{C}$)	75.00	77.00	82.00	78.00±3.60

表 4.22 樣品 128-MI-0.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	68.43	68.02	67.82	68.09±0.31
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	144.70	151.40	149.50	148.53±3.45
Tg ($^\circ\text{C}$)	79.00	80.00	76.00	78.33±2.08

表 4.23 樣品 128-MI-1.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	68.84	69.96	65.91	68.24±2.09
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	142.10	150.80	144.30	145.73±4.52
Tg ($^\circ\text{C}$)	76.00	85.00	87.00	82.67±5.86

表 4.24 樣品 128-MI-1.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	65.08	64.13	66.95	65.39±1.43
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	144.80	150.20	146.60	147.20±2.75
Tg ($^\circ\text{C}$)	85.00	92.00	86.00	87.67±3.79

表 4.25 樣品 128-MI-2.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	60.07	63.40	61.58	61.68±1.67
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	133.90	143.60	137.00	138.17±4.95
Tg ($^\circ\text{C}$)	86.00	88.00	90.00	88.00±2.00

圖 4.14 為 Epikote-828 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 MI 1.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 TMA 分析圖。

由圖 4.14 可看出，在相同奈米碳管添加量下，橡膠態熱膨脹係數 α_2 皆大於玻璃態熱膨脹係數 α_1 。而隨著奈米碳管添加量增加，TMA 之曲線斜率會漸漸下降， α_1 與 α_2 皆在奈米碳管添加量為 2.0 phr 時有最小斜率 55.77 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 與 159.37 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ ，表示材料因受熱而變形的程度較小。

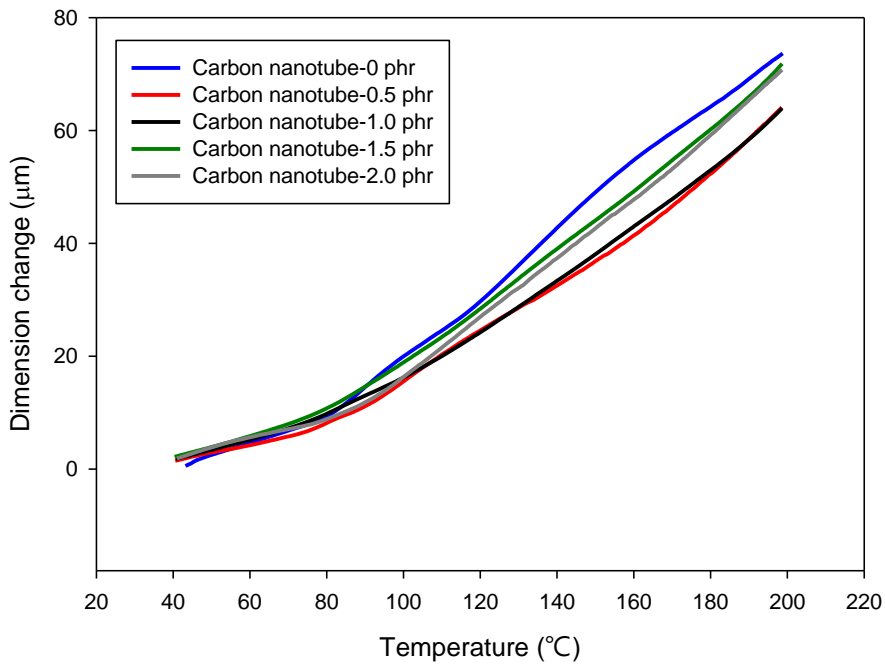


圖 4.14 Epikote-828 添加 MI 並改變奈米碳管添加量之 TMA 分析圖

圖 4.14 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.26、表 4.27、表 4.28、表 4.29 與表 4.30。

表 4.26 樣品 828-MI-0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	73.82	69.42	67.83	70.36±3.10
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	177.60	179.10	180.40	179.03±1.40
Tg ($^\circ\text{C}$)	79.00	78.00	87.00	81.33±4.93

表 4.27 樣品 828-MI-0.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	68.05	64.25	63.02	65.11±2.62
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	163.90	157.50	160.20	160.53±3.21
Tg ($^\circ\text{C}$)	83.00	81.00	83.00	82.33±1.15

表 4.28 樣品 828-MI-1.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	61.83	63.86	64.54	63.41±1.41
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	157.70	157.50	163.70	159.63±3.52
Tg ($^\circ\text{C}$)	89.00	88.00	82.00	86.33±3.79

表 4.29 樣品 828-MI-1.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	59.13	58.86	66.27	61.42±4.20
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	164.50	161.30	157.80	161.20±3.35
Tg ($^\circ\text{C}$)	86.00	86.00	89.00	87.00±1.73

表 4.30 樣品 828-MI-2.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	58.83	52.72	55.75	55.77±3.06
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	162.10	157.80	158.20	159.37±2.38
Tg ($^\circ\text{C}$)	83.00	92.00	87.00	87.33±4.51

將上述 NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂之 α_1 、 α_2 及 Tg 的所有數據取平均值，並分別作趨勢圖以利比較其變化，如圖 4.15、圖 4.16 與圖 4.17。

由圖 4.15 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，隨著奈米碳管添加量增加，玻璃態熱膨脹係數 α_1 皆會下降，且同為奈米碳管添加量 2.0 phr 時有最小平均值 61.68 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 與 55.77 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ ，推測奈米碳管的添加確實能有效使熱膨脹係數降低^[18]。而兩種樹脂相比，在相同奈米碳管添加量下，Epikote-828 樹脂之 α_1 皆較低。熱膨脹係數低表示材料的玻璃態因受熱而變形的程度較小。

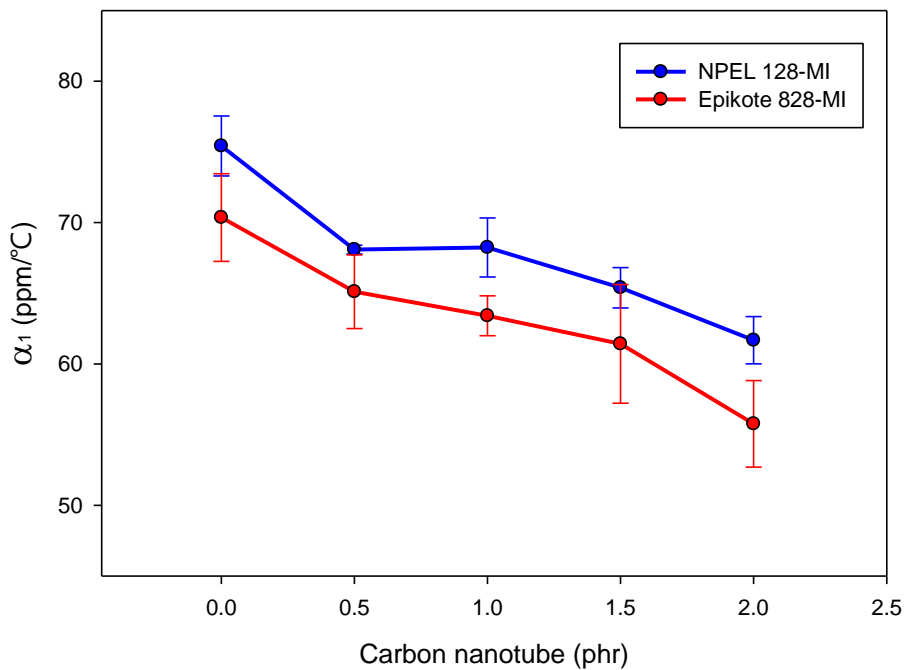


圖 4.15 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 α_1 趨勢圖

由圖 4.16 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，隨著奈米碳管添加量增加，橡膠態熱膨脹係數 α_2 皆會下降，且同為奈米碳管添加量 2.0 phr 時有最小平均值 138.17 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 與 159.37 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ ，推測奈米碳管的添加確實能有效降低熱膨脹係數^[18]。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 NPEL-128 樹脂之 α_2 下降的幅度較大，且在相同奈米碳管添加量下，其配方皆擁有較低 α_2 。熱膨脹係數低表示材料的橡膠態因受熱而變形的程度較小。

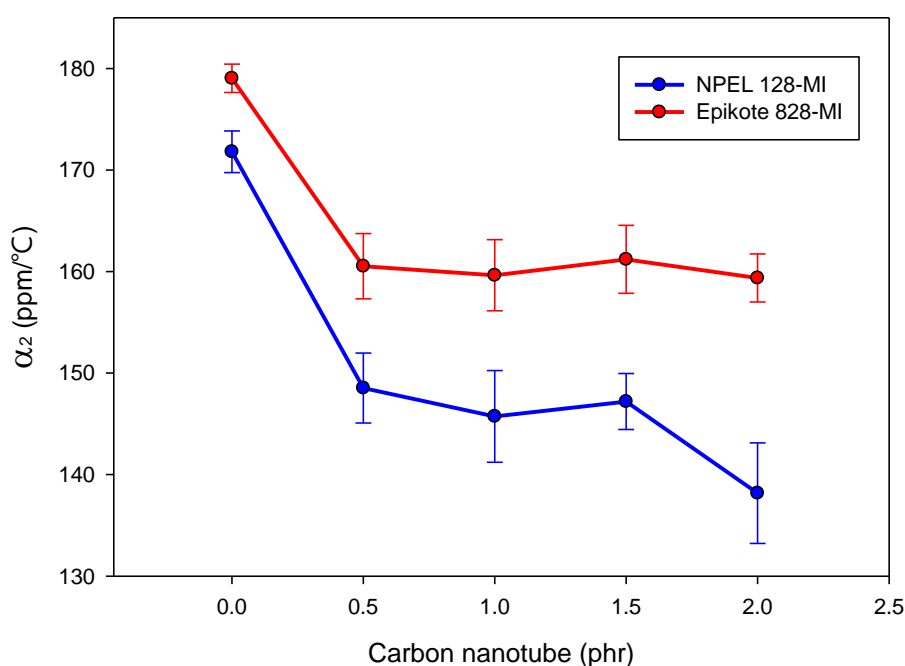


圖 4.16 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 α_2 趨勢圖

由圖 4.17 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，隨著奈米碳管添加量增加，Tg 皆會上升，且同為奈米碳管添加量 2.0 phr 時有最大平均值 88.00 °C 與 87.33 °C，推測奈米碳管的添加確實能有效使 Tg 上升^[18]。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 NPEL-128 樹脂之 Tg 上升的幅度較大；但在相同奈米碳管添加量下，Epikote-828 樹脂大多配方擁有較高的 Tg。Tg 高表示材料在高溫下擁有良好的力學性質及韌性。

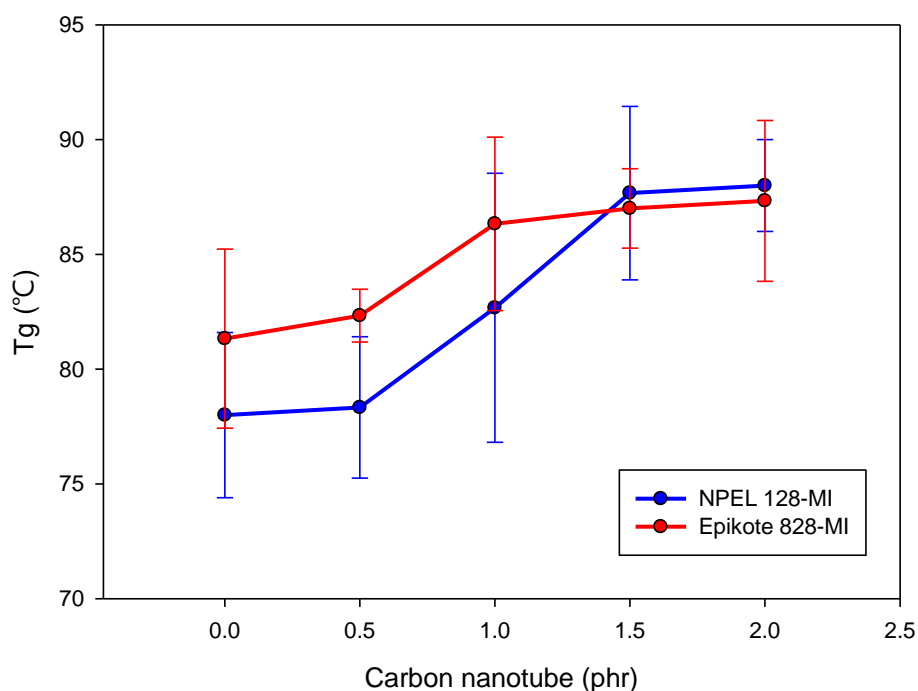


圖 4.17 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 Tg 趨勢

4.1.4 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之 TGA 分析

初始裂解溫度定義為樣品重量損失 1% 時的溫度，圖 4.18 為 NPEL-128 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 MI 1.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 TGA 的初始裂解溫度與殘餘量比較，圖 4.19 為最大裂解溫度比較。

由圖 4.18 可看出，奈米碳管添加量增加時有延遲解的效果^[19]，初始裂解溫度可由 247.32 °C 提升至 306.47 °C；而奈米碳管添加量增加時，殘餘量則由 15.99 % 提升至 17.53 %。

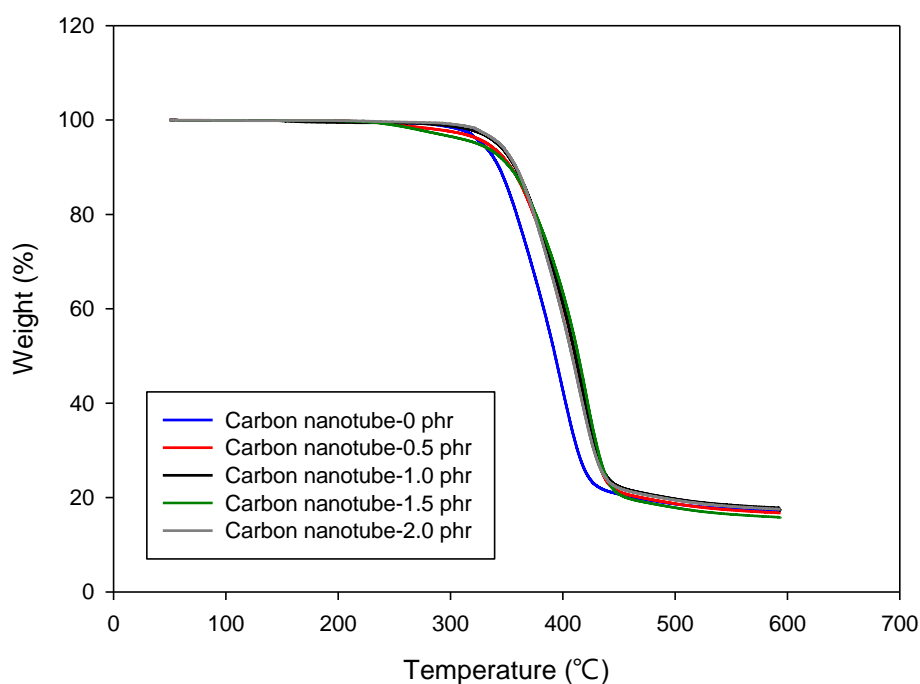


圖 4.18 NPEL-128 添加 MI 並改變奈米碳管添加量之 TGA 分析圖

由圖 4.19 可看出，隨著奈米碳管添加量增加，最大裂解溫度由 419.84 °C 下降至 414.09 °C，但奈米碳管添加量之多寡對於最大裂解溫度的影響並不大。

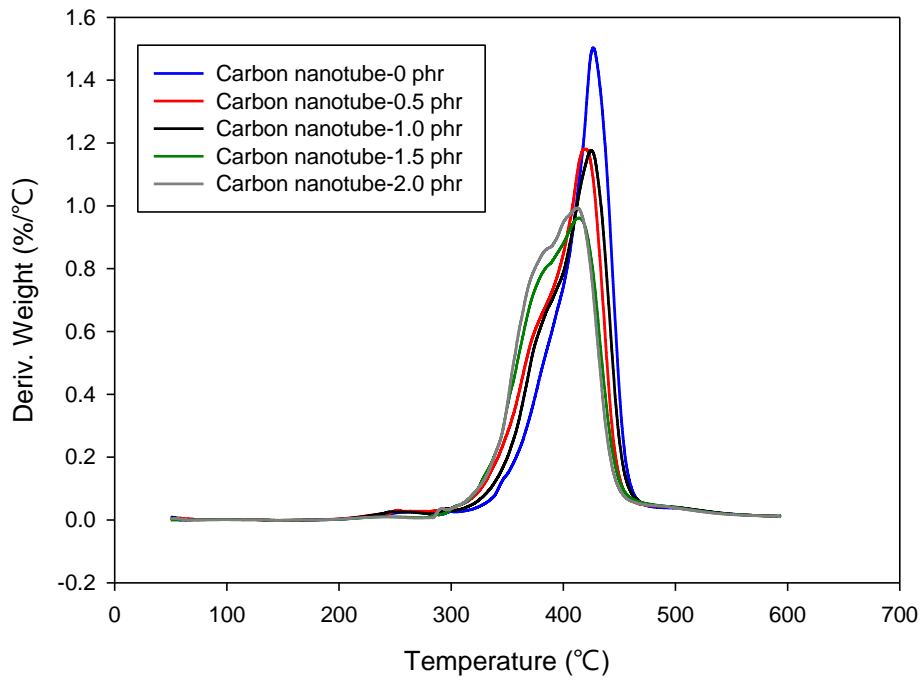


圖 4.19 NPEL-128 添加 MI 並改變奈米碳管添加量之 TGA 分析圖(Deriv.)

圖 4.18 與圖 4.19 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.31、表 4.32、表 4.33、表 4.34 與表 4.35。

表 4.31 樣品 128-MI-0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	247.36	247.02	247.58	247.32±0.28
最大裂解溫度 (°C)	420.76	421.05	417.70	419.84±1.86
殘餘量(%)	15.82	15.86	16.29	15.99±0.26

表 4.32 樣品 128-MI-0.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	254.44	252.69	257.16	254.76±2.25
最大裂解溫度 (°C)	418.81	419.86	419.89	419.52±0.62
殘餘量(%)	16.76	17.46	16.51	16.91±0.49

表 4.33 樣品 128-MI-1.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	292.25	291.82	287.95	290.67±2.37
最大裂解溫度 (°C)	421.01	419.24	419.26	419.84±1.02
殘餘量(%)	17.15	17.80	15.89	16.95±0.97

表 4.34 樣品 128-MI-1.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	303.26	301.26	295.83	300.12±3.84
最大裂解溫度 (°C)	413.48	414.97	415.29	414.58±0.97
殘餘量(%)	17.28	17.24	17.67	17.40±0.24

表 4.35 樣品 128-MI-2.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	305.29	306.79	307.32	306.47±1.05
最大裂解溫度 (°C)	415.73	412.67	413.86	414.09±1.54
殘餘量(%)	17.30	17.54	17.75	17.53±0.23

初始裂解溫度定義為樣品重量損失 1% 時的溫度，圖 4.20 為 Epikote-828 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 MI 1.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 TGA 的初始裂解溫度與殘餘量比較，圖 4.21 則為最大裂解溫度比較。

由圖 4.20 可看出，奈米碳管添加量增加時有延遲解的效果^[19]，初始裂解溫度可由 248.40 °C 提升至 290.63 °C；而奈米碳管添加量增加時，殘餘量則由 16.51 % 提升至 17.93 %。

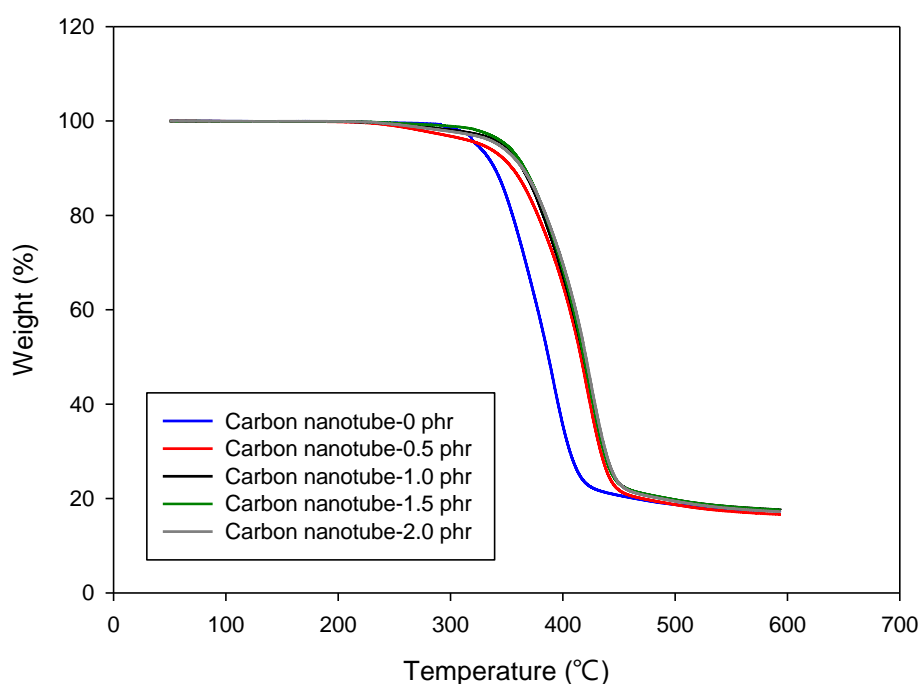


圖 4.20 Epikote-828 添加 MI 並改變奈米碳管添加量之 TGA 分析圖

由圖 4.21 可看出，隨著奈米碳管添加量增加，最大裂解溫度由 421.11 °C 下降至 417.12 °C，但奈米碳管添加量之多寡對於最大裂解溫度的影響並不大。

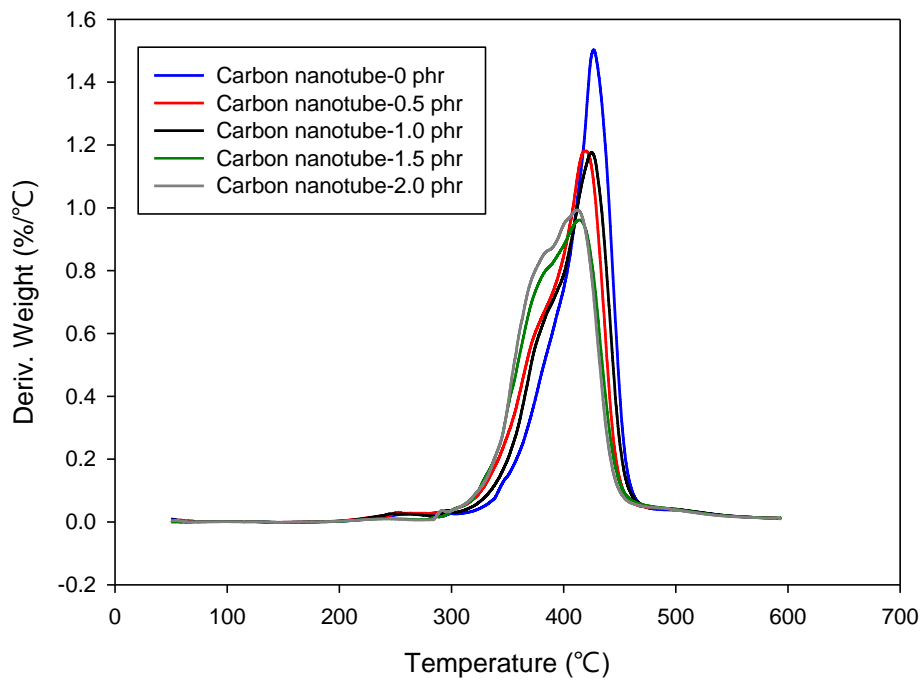


圖 4.21 Epikote-828 添加 MI 之 TGA 分析圖(Deriv.)

圖 4.20 與圖 4.21 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.36、表 4.37、表 4.38、表 4.39 與表 4.40。

表 4.36 樣品 828-MI-0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	247.85	248.96	248.39	248.40±0.56
最大裂解溫度 (°C)	421.74	421.71	419.89	421.11±1.06
殘餘量(%)	16.10	16.61	16.83	16.51±0.37

表 4.37 樣品 828-MI-0.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	254.44	258.14	257.42	256.67±1.96
最大裂解溫度 (°C)	418.81	418.81	420.24	419.29±0.83
殘餘量(%)	17.54	17.15	17.51	17.40±0.22

表 4.38 樣品 828-MI-1.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	263.71	261.65	257.16	260.84±3.35
最大裂解溫度 (°C)	415.69	420.25	416.66	417.53±2.40
殘餘量(%)	17.97	17.56	17.51	17.68±0.25

表 4.39 樣品 828-MI-1.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	274.80	282.61	275.81	277.74±4.25
最大裂解溫度 (°C)	419.26	414.06	419.33	417.55±3.02
殘餘量(%)	17.54	17.85	17.89	17.76±0.19

表 4.40 樣品 828-MI-2.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	287.95	292.27	291.68	290.63±2.34
最大裂解溫度 (°C)	417.83	416.39	417.13	417.12±0.72
殘餘量(%)	17.59	18.18	18.03	17.93±0.31

將上述 NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量的所有數據取平均值，並分別作趨勢圖以利比較其變化，如圖 4.22、圖 4.23 與圖 4.24。

由圖 4.22 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，奈米碳管添加量增加時，初始裂解溫度皆會升高，且在奈米碳管添加量為 2.0 phr 時，分別有最高平均溫度 306.47 °C 與 290.63 °C，推測奈米碳管的添加確實能有效使初始裂解溫度上升^[19]。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 NPEL-128 樹脂之初始裂解溫度上升的幅度較大，且在相同奈米碳管添加量下，其大多配方之初始裂解溫度也較高。初始裂解溫度高表示能使樹脂延遲裂解。

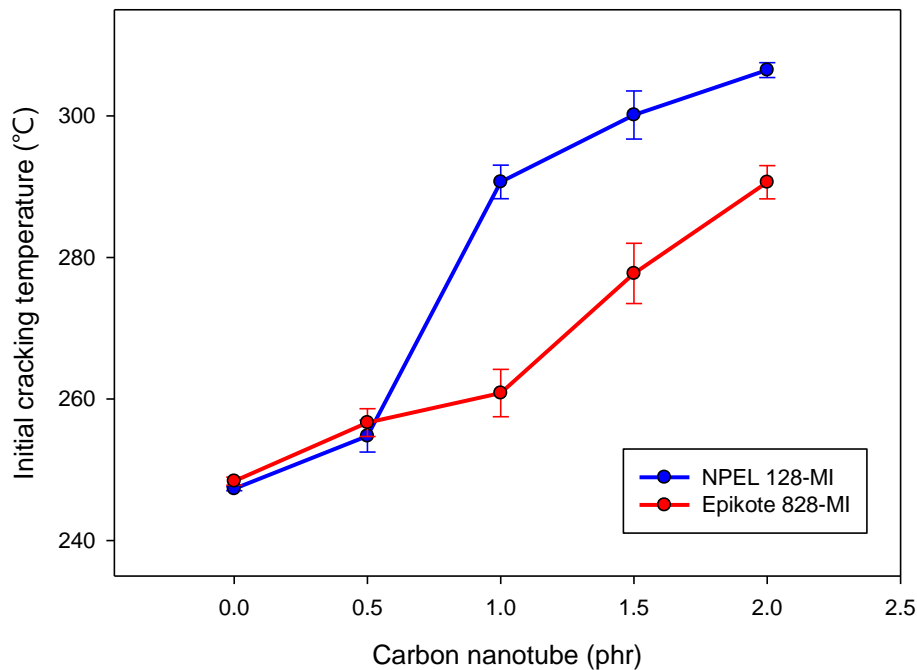


圖 4.22 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之初始裂解溫度趨勢圖

由圖 4.23 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，奈米碳管添加量增加時，皆會使最大裂解溫度降低^[3]，且在奈米碳管添加量為 0 phr 時，分別有最高平均溫度 419.84 °C 與 421.11 °C。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 Epikote-828 樹脂之最大裂解溫度的下降幅度較小。最大裂解溫度高表示樹脂的耐熱效果較佳。

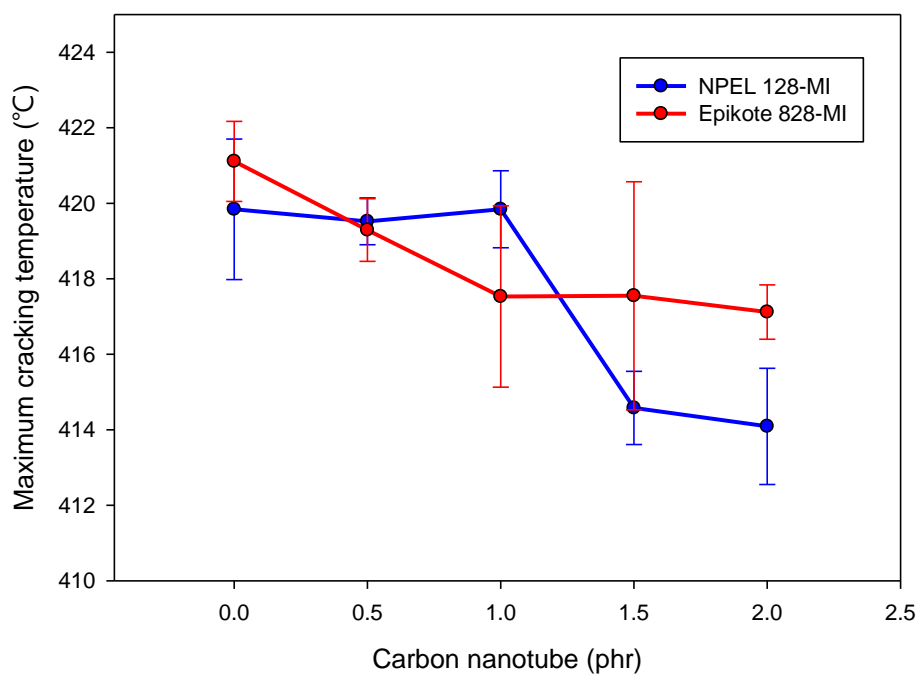


圖 4.23 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之最大裂解溫度趨勢圖

由圖 4.24 可看出，無論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，隨著奈米碳管添加量增加，殘餘量皆會上升^[19]，且在奈米碳管添加量為 2.0 phr 時，分別有最大平均值 17.53 % 與 17.93 %。殘餘量增加的百分比與奈米碳管的添加量相近，推測是奈米碳管較環氧樹脂耐高溫，所以奈米碳管在高溫下不會被分解的結果。而兩種樹脂相比，在相同奈米碳管添加量下，Epikote-828 樹脂擁有較高的殘餘量。

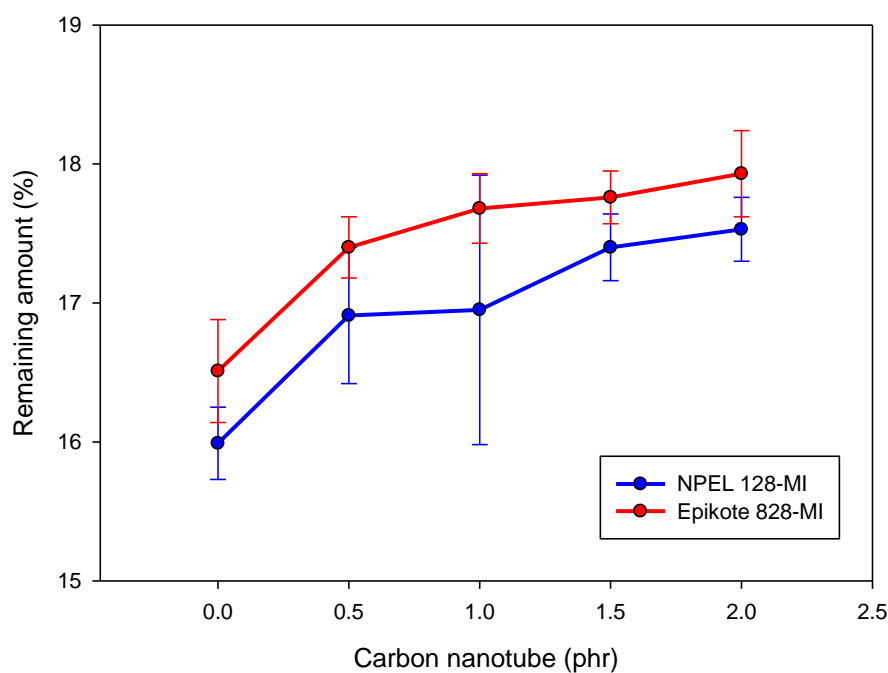


圖 4.24 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 MI 之殘餘量趨勢圖

4.2 催化劑為 Monuron 之分析

4.2.1 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 DSC 分析

圖 4.25 為 NPEL-128 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 Monuron 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 DSC 分析圖。

由圖 4.25 可看出，隨著奈米碳管添加量增加，反應溫度(Peak temperature)會往高溫移動，表示硬化 NPEL-128 樹脂所需要的溫度提高。然而隨著奈米碳管的添加量增加，放熱峰面積(ΔH)逐漸變小，初步推測樹脂的反應較不完全。

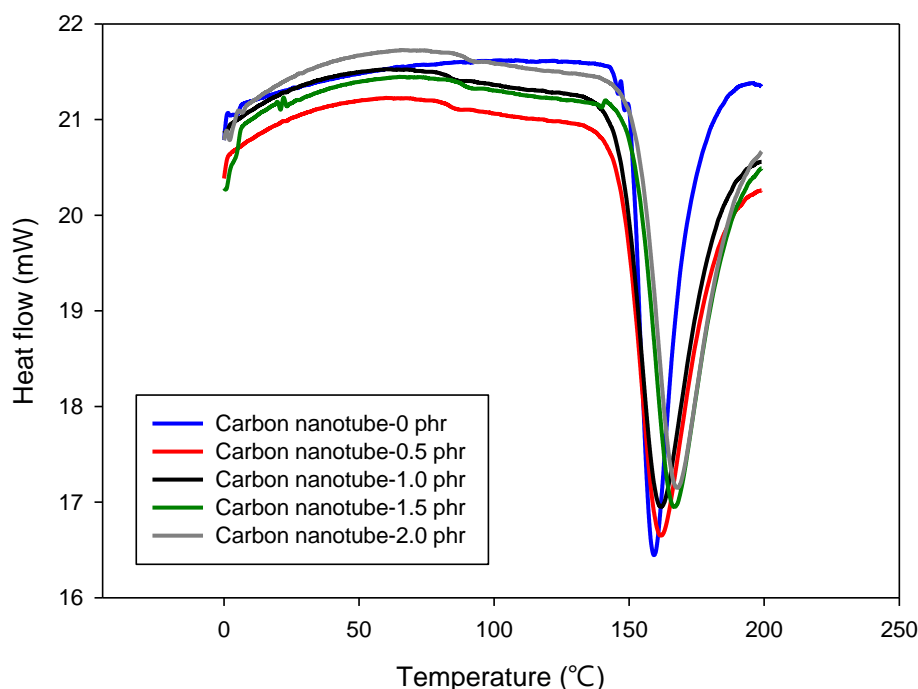


圖 4.25 NPEL-128 樹脂添加 Monuron 並改變奈米碳管添加量之 DSC 分析

圖 4.25 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.41、表 4.42、表 4.43、表 4.44 與表 4.45。

表 4.41 樣品 128-MON-0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	161.87	158.73	153.93	158.18±4.00
ΔH (J/g)	258.98	225.59	257.24	247.27±18.80

表 4.42 樣品 128-MON-0.5 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	161.66	162.46	159.35	161.16±1.61
ΔH (J/g)	241.58	263.22	231.04	245.28±16.41

表 4.43 樣品 128-MON-1.0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	161.64	161.46	161.46	161.52±0.10
ΔH (J/g)	227.95	243.10	267.10	246.05±19.74

表 4.44 樣品 128-MON-1.5 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	162.96	164.13	164.14	163.74±0.68
ΔH (J/g)	253.15	226.26	267.41	248.94±20.90

表 4.45 樣品 128-MON-2.0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	165.43	164.35	164.13	164.64±0.70
ΔH (J/g)	236.74	264.16	224.56	241.82±20.28

圖 4.26 為 Epikote-828 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 Monuron 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 DSC 分析圖。

由圖 4.26 可看出，隨著奈米碳管添加量增加，反應溫度(Peak temperature)會往高溫移動，表示硬化 Epikote-828 樹脂所需要的溫度提高。然而隨著奈米碳管添加量增加，放熱峰面積(ΔH)逐漸變小，初步推測樹脂的反應較不完全。

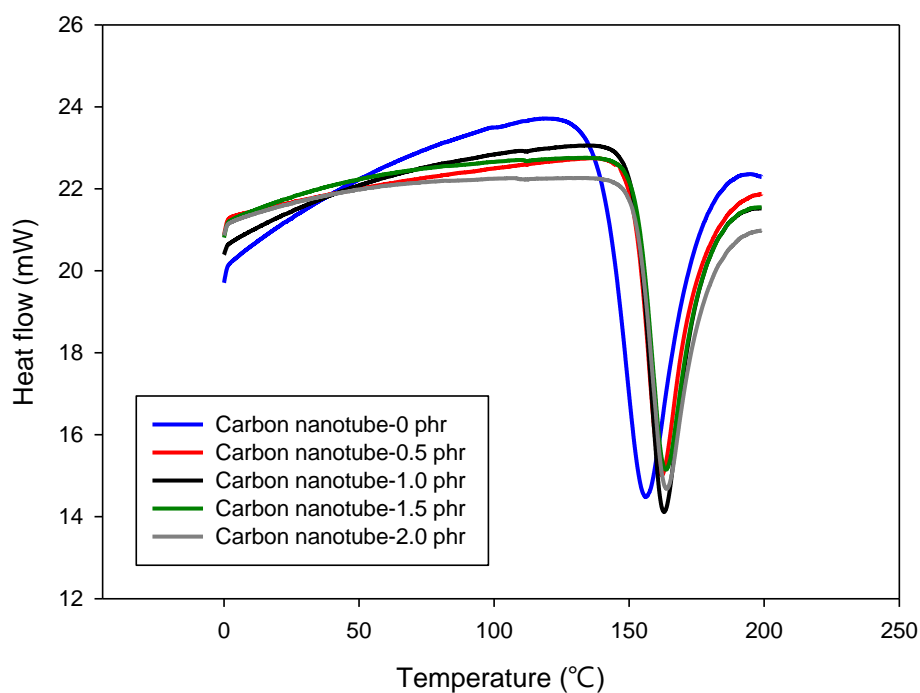


圖 4.26 Epikote-828 添加 Monuron 並改變奈米碳管添加量之 DSC 分析

圖 4.26 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.46、表 4.47、表 4.48、表 4.49 與表 4.50。

表 4.46 樣品 828-MON-0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	160.85	156.09	156.75	157.90±2.58
ΔH (J/g)	302.69	332.03	299.08	311.27±18.07

表 4.47 樣品 828-MON-0.5 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	161.83	161.84	160.69	161.45±0.66
ΔH (J/g)	293.20	271.83	295.86	286.97±13.18

表 4.48 樣品 828-MON-1.0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	161.91	162.67	161.46	162.01±0.61
ΔH (J/g)	284.22	301.89	270.10	285.40±15.93

表 4.49 樣品 828-MON-1.5 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	162.63	162.55	162.96	162.71±0.22
ΔH (J/g)	295.65	286.29	273.05	285.00±11.36

表 4.50 樣品 828-MON-2.0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	163.80	163.82	163.50	163.71±0.18
ΔH (J/g)	290.17	298.10	268.55	285.61±15.29

將上述 NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂之 Peak temperature 及 ΔH 的所有數據取平均值，並分別作趨勢圖以利比較其變化，如圖 4.27 與圖 4.28。

由圖 4.27 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，奈米碳管添加量增加時，反應溫度皆會提升，且同為奈米碳管添加量 0 phr 時有最小平均值 158.18 °C 與 157.90 °C。反應溫度低表示在相同添加量下，只需要較低的溫度即可使樹脂開始反應。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 Epikote-828 樹脂之反應溫度上升的幅度較小。

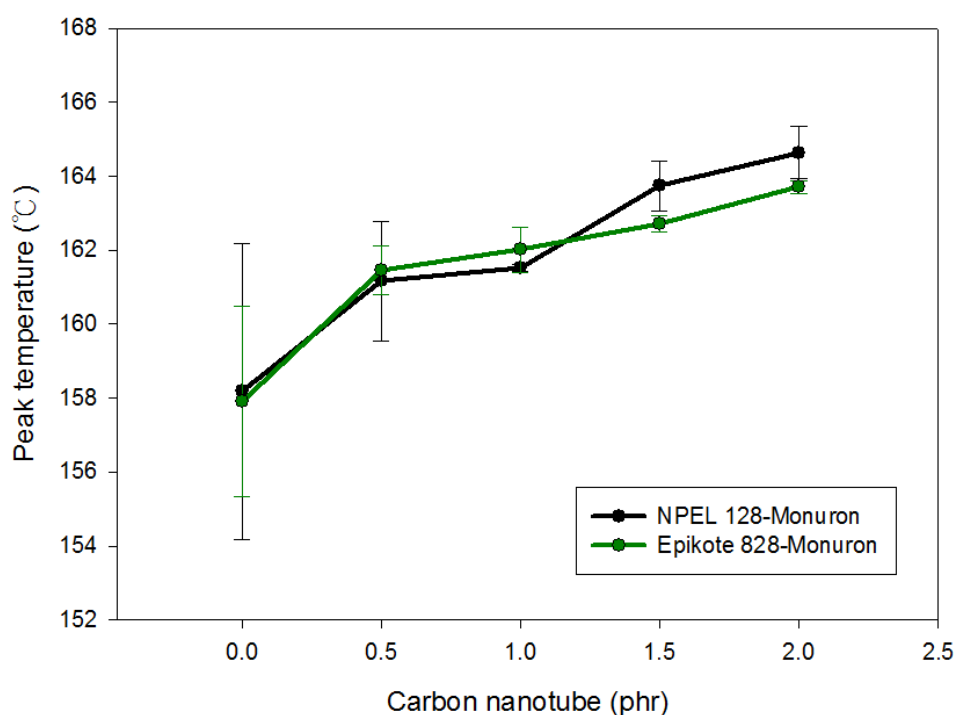


圖 4.27 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 Peak temperature 趨勢圖

由圖 4.28 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，奈米碳管添加量增加時，皆會使反應熱降低，但奈米碳管添加量分別為 1.5 phr 與 0 phr 時有最大平均值 248.94 J/g 與 311.27 J/g。由於反應熱為單位質量中有多少放熱量，若奈米碳管添加量增加，等同於總質量上升，假設樹脂之放熱量不變，奈米碳管添加量的增加便會降低反應熱值，所以推測此現象為奈米碳管不參與反應所造成。而兩種樹脂相比，在相同奈米碳管添加量下，Epikote-828 樹脂之配方皆擁有較高的反應熱。

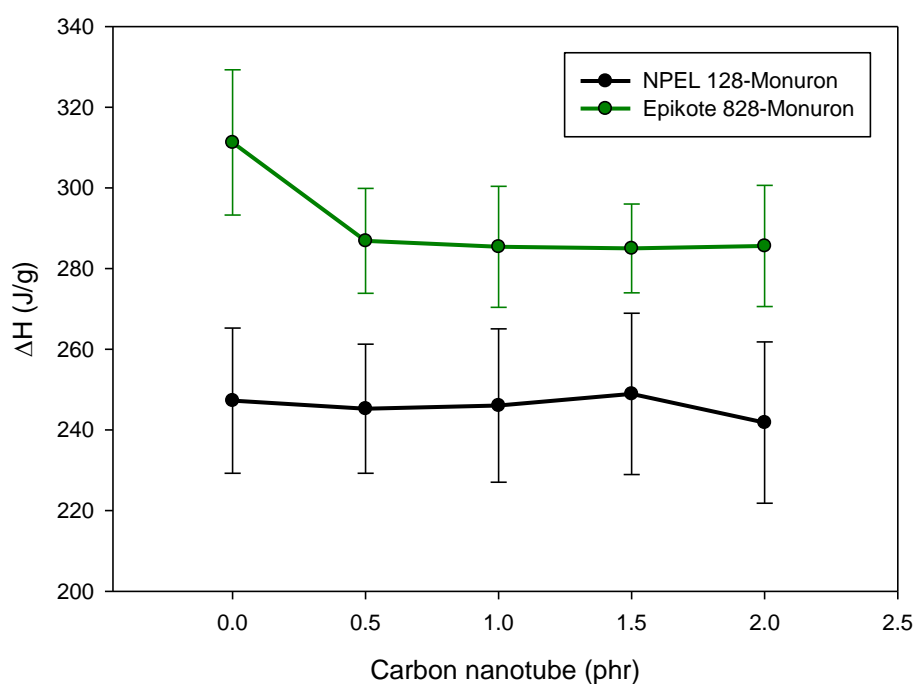


圖 4.28 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 ΔH 趨勢圖

4.2.2 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 DMA 分析

圖 4.29 為 NPEL-128 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 Monuron 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 DMA 儲存模數比較(E')，圖 4.30 為損失模數(E'')比較，圖 4.31 為 $\tan\delta$ 比較。

由圖 4.29 可看出，儲存模數約在 80 °C 開始降低，在 170 °C 趨近水平，且奈米碳管添加量為 1.0 phr 時，在 25 °C(玻璃態)有最大的平均儲存模數 340.33 MPa；奈米碳管添加量為 2.0 phr 時，在 150 °C(橡膠態) 則有最大的平均儲存模數 6.17 MPa。儲存模數大表示材料的彈性行為較明顯，經過振動後，受熱或變形損失掉的能量較少^[3]。

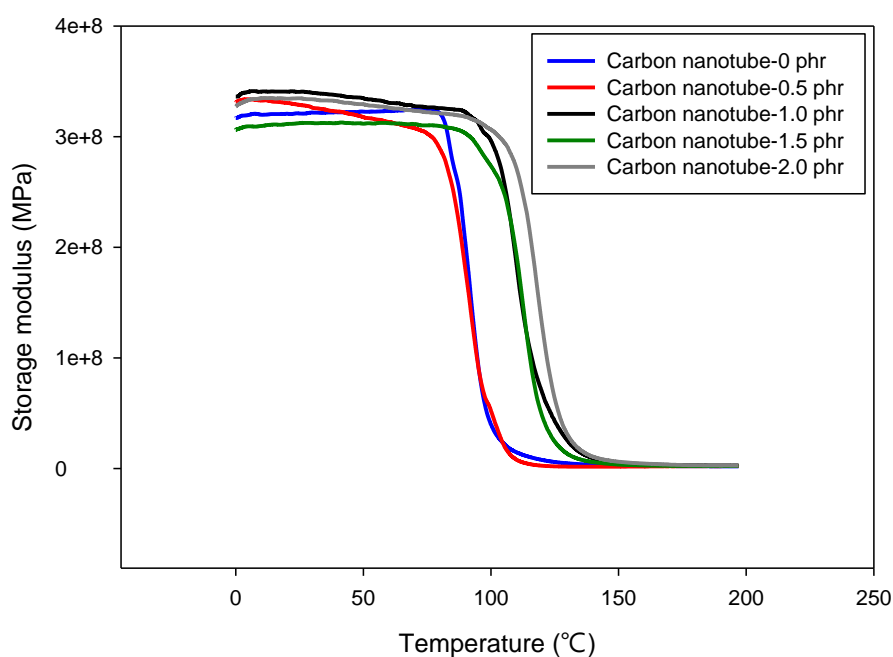


圖 4.29 NPEL-128 添加 Monuron 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖(E')

損失模數(E'')由最大峰值對應之模數而得。圖 4.30 可看出，隨著奈米碳管添加量增加， E'' 會下降，而奈米碳管添加量為 2.0 phr 時有最小平均損失模數 31.49 MPa。損失模數小表示材料性質不易變軟，且黏性行為較不明顯。

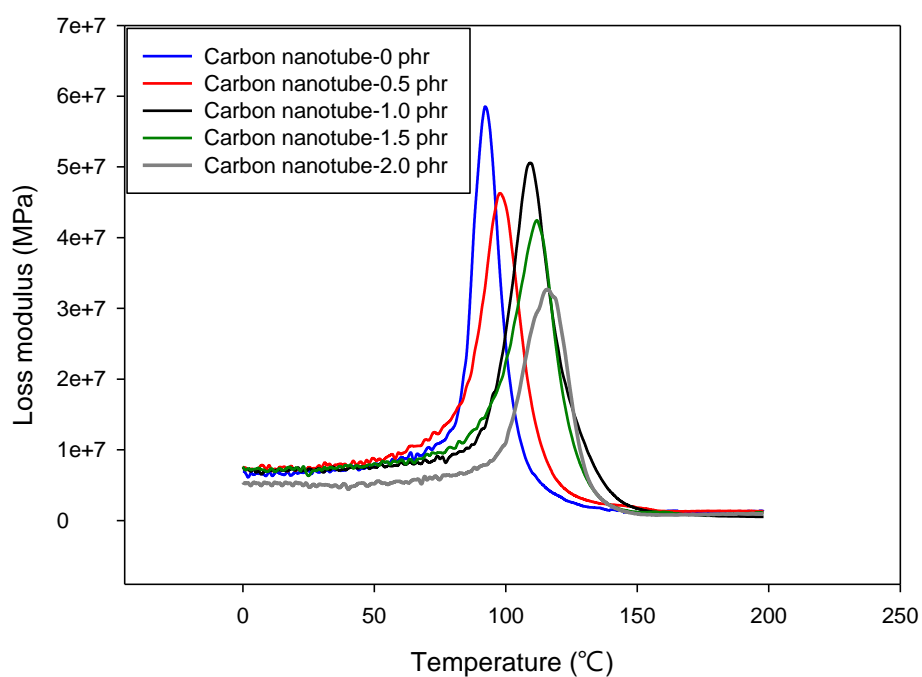


圖 4.30 NPEL-128 添加 Monuron 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖(E'')

$\tan\delta$ 對溫度作圖時， $\tan\delta$ 波峰對應之溫度可定義為玻璃轉化溫度 $\tan\delta$ Tg。由圖 4.31 可看出，隨著奈米碳管添加量增加， $\tan\delta$ Tg 會上升^[16,17]，奈米碳管添加量為 2.0 phr 時有最高平均 $\tan\delta$ Tg 188.00 °C， $\tan\delta$ Tg 高表示其配方在高溫下具有良好的力學性質以及高韌性。

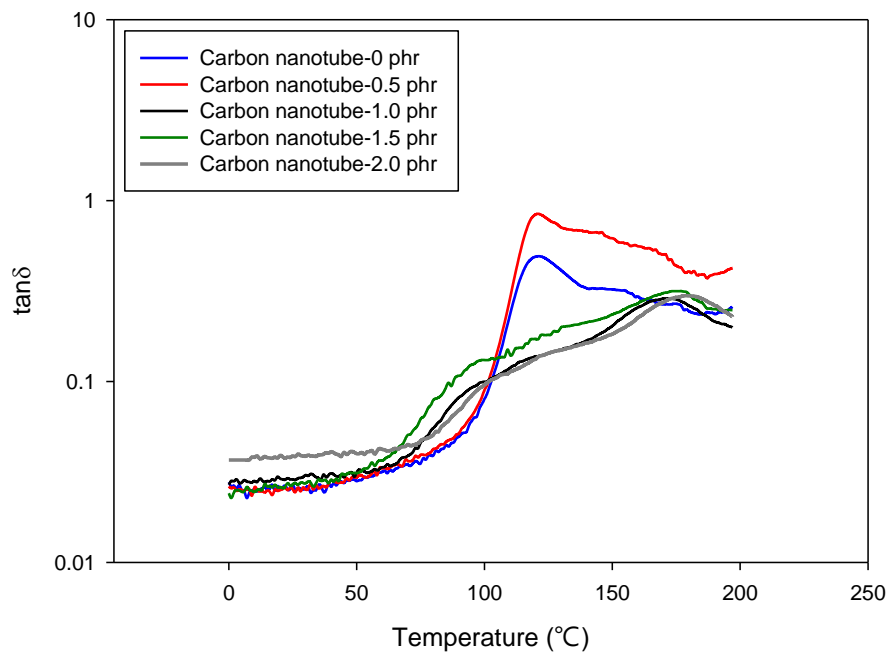


圖 4.31 NPEL-128 添加 Monuron 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖($\tan\delta$)

圖 4.29、圖 4.30 與圖 4.31 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.51、表 4.52、表 4.53、表 4.54 與表 4.55。

表 4.51 樣品 128-MON-0 之 E'、E''及 tanδ Tg數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	331.00	315.00	319.00	321.67±8.33
	橡膠態 (170°C)	2.40	1.80	3.90	2.70±1.08
E''最大值(MPa)		61.89	54.25	57.70	57.95±3.12
tanδ Tg (°C)		133.00	131.00	128.00	130.67±2.52

表 4.52 樣品 128-MON-0.5 之 E'、E''及 tanδ Tg數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	331.00	335.00	321.00	329.00±7.21
	橡膠態 (170°C)	2.20	1.50	1.30	1.66±0.47
E''最大值(MPa)		45.20	44.20	48.12	45.87±1.66
tanδ Tg (°C)		170.00	175.00	176.00	173.67±3.21

表 4.53 樣品 128-MON-1.0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	331.00	348.00	342.00	340.33±8.62
	橡膠態 (170°C)	4.50	4.50	3.70	4.23±0.46
E''最大值(MPa)		51.24	50.40	45.70	49.12±2.44
tanδ Tg (°C)		185.00	180.00	186.00	183.67±3.21

表 4.54 樣品 128-MON-1.5 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	309.00	311.00	316.00	312.00±3.61
	橡膠態 (170°C)	3.30	3.50	4.10	3.61±0.42
E''最大值(MPa)		47.47	37.20	40.10	41.23±4.33
tanδ Tg (°C)		187.00	187.00	186.00	186.67±0.58

表 4.55 樣品 128-MON-2.0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	344.00	330.00	333.00	335.67±7.37
	橡膠態 (170°C)	5.50	6.80	6.20	6.17±0.65
E''最大值(MPa)		31.89	34.66	27.89	31.49±2.78
tanδ Tg (°C)		179.00	195.00	190.00	188.00±8.19

圖 4.32 為 Epikote-828 樹脂 10 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 Monuron 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 DMA 儲存模數(E')比較，圖 4.33 為損失模數(E'')比較，圖 4.34 為 $\tan\delta$ 比較。

由圖 4.32 可看出，儲存模數大約在 80 °C 便開始降低，在 170 °C 趨近於水平，且奈米碳管添加量為 1.0 phr 時，在 25 °C(玻璃態)時有最大平均儲存模數 319.00 MPa；奈米碳管添加量為 2.0 phr 時，在 150 °C(玻璃態)時有最大平均儲存模數 6.60 MPa。儲存模數大表示材料之彈性行為較明顯，經過振動後，受熱或變形損失掉的能量較少^[3]。

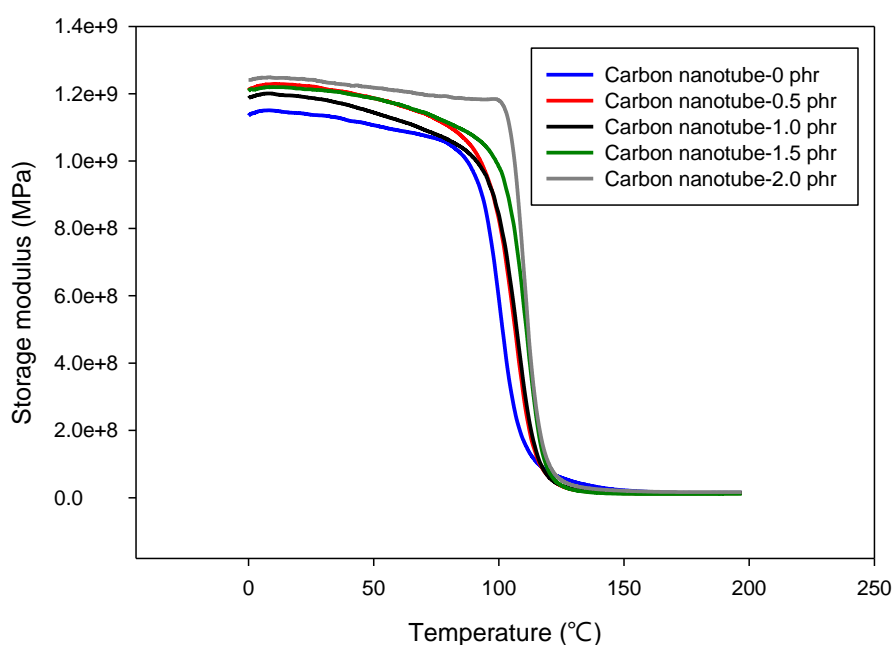


圖 4.32 Epikote-828 添加 Monuron 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖(E')

損失模數(E'')由最大峰值對應之模數而得。圖 4.33 可看出，隨著奈米碳管添加量增加， E'' 會下降，而奈米碳管添加量為 2.0 phr 時有最小平均損失模數 42.55 MPa。損失模數小表示材料性質不易變軟，且黏性行為不較明顯^[3]。

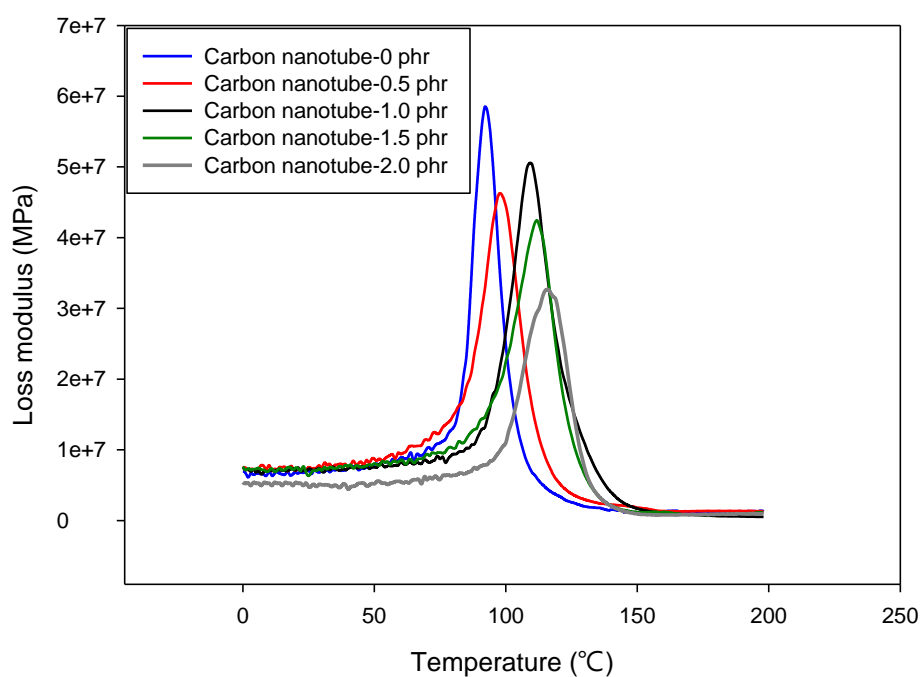


圖 4.33 Epikote-828 添加 Monuron 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖(E'')

$\tan\delta$ 對溫度作圖時， $\tan\delta$ 波峰對應之溫度可定義為玻璃轉化溫度 $\tan\delta$ Tg。由圖 4.34 可看出，隨著奈米碳管添加量增加， $\tan\delta$ Tg 會上升^[16,17]，奈米碳管添加量為 2.0 phr 時有最高平均 $\tan\delta$ Tg 181.67 °C， $\tan\delta$ Tg 高表示其配方在高溫下具有良好的力學性質以及高韌性。

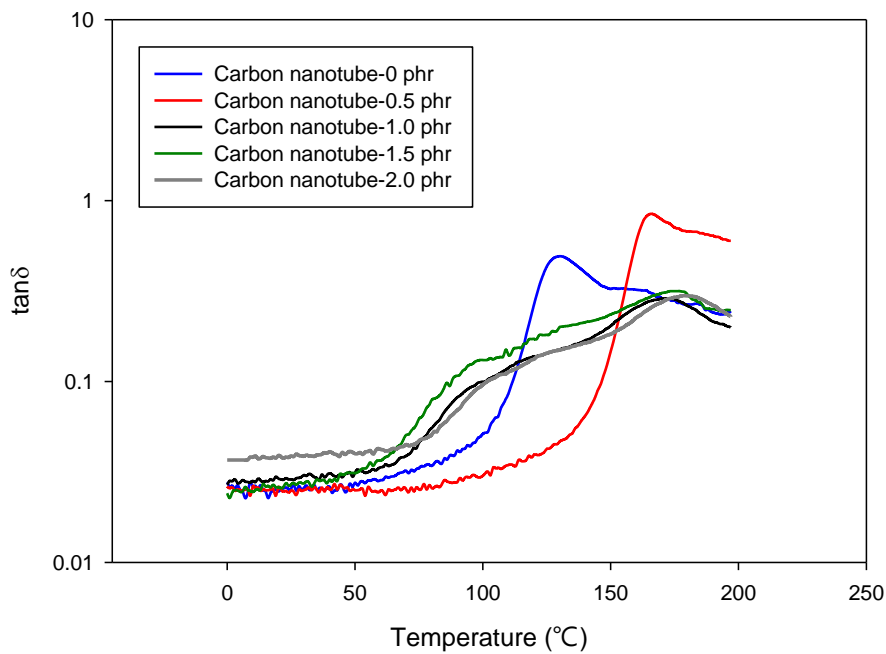


圖 4.34 Epikote-828 添加 Monuron 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖($\tan\delta$)

圖 4.32、圖 4.33 與圖 4.34 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.56、表 4.57、表 4.58、表 4.59 與表 4.60。

表 4.56 樣品 828-MON-0 之 E'、E''及 tanδ Tg數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	265.00	250.00	260.00	258.33±7.64
	橡膠態 (170°C)	1.20	2.20	2.10	1.83±0.55
E''最大值(MPa)		58.26	56.91	54.00	56.33±1.78
tanδ Tg (°C)		125.00	128.00	124.00	125.67±2.08

表 4.57 樣品 828-MON-0.5 之 E'、E''及 tanδ Tg數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	239.00	256.00	243.00	246.00±8.89
	橡膠態 (170°C)	1.30	1.20	1.80	1.41±0.32
E''最大值(MPa)		50.40	56.91	47.00	51.46±4.11
tanδ Tg (°C)		133.00	130.00	128.00	130.33±2.52

表 4.58 樣品 828-MON-1.0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	326.00	311.00	320.00	319.00±7.55
	橡膠態 (170°C)	4.30	5.10	3.80	4.41±0.66
E''最大值(MPa)		51.90	58.50	48.78	53.49±4.06
tanδ Tg (°C)		169.00	175.00	167.00	170.33±4.16

表 4.59 樣品 828-MON-1.5 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	279.00	271.00	282.00	277.33±5.69
	橡膠態 (170°C)	6.10	4.80	5.70	5.53±0.67
E''最大值(MPa)		52.10	50.10	45.00	49.03±2.98
tanδ Tg (°C)		177.00	180.00	173.00	176.67±3.51

表 4.60 樣品 828-MON-2.0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	254.00	257.00	267.00	259.33±6.81
	橡膠態 (170°C)	6.30	6.40	7.10	6.60±7.44
E''最大值(MPa)		40.10	37.00	49.87	42.55±5.48
tanδ Tg (°C)		183.00	182.00	180.00	181.67±1.53

將上述 NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂之 E' 及 $\tan\delta$ 的所有數據取平均值，並分別作趨勢圖以利比較其變化，如圖 4.35 與圖 4.35。

由圖4.35可看出，不論使用NPEL-128樹脂或是Epikote-828樹脂，大致上來說，隨著奈米碳管添加量增加，玻璃態(25°C)與橡膠態(170°C)之 E' 會呈現上升的趨勢，分別在奈米碳管添加量為1.0 phr時有最大的平均玻璃態儲存模數340.33 MPa與319.00 MPa；在奈米碳管添加量為2.0 phr時有最大的平均橡膠態儲存模數與6.17 MPa、6.60 MPa。兩種樹脂相比，在相同奈米碳管添加量下，NPEL-128樹脂所有配方之玻璃態儲存模數皆大於Epikote-828樹脂；而兩種樹脂之配方的橡膠態儲存模數則很接近。儲存模數大表示材料受到振動力時，受熱或變形損失掉的能量較少，且能呈現出較佳的彈性行為。

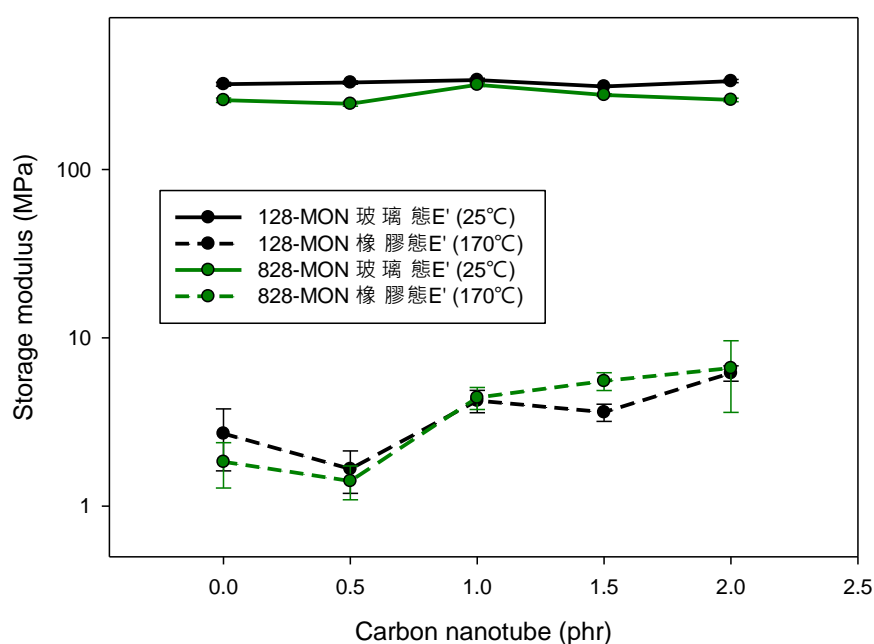


圖 4.35 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 E' 趨勢圖

由圖 4.36 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，奈米碳管添加量增加時， $\tan\delta T_g$ 皆會提升^[16,17]，且皆為奈米碳管添加量 2.0 phr 時有最高平均溫度 188.00 °C與 181.67 °C，推測奈米碳管的添加確實能有效提升 $\tan\delta T_g$ 。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 Epikote-828 樹脂之 $\tan\delta T_g$ 上升的幅度較大，且在相同奈米碳管添加量下，其配方皆擁有較高的 $\tan\delta T_g$ 。 $\tan\delta T_g$ 高表示材料在高溫下具有良好的力學性質及高韌性。

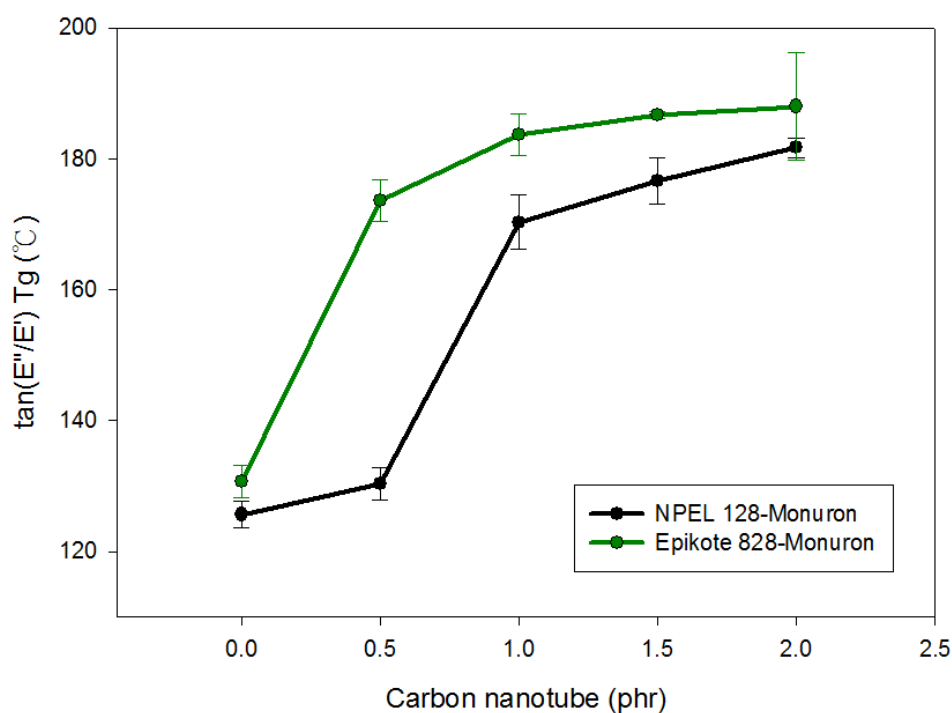


圖 4.36 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 $\tan\delta T_g$ 趨勢圖

4.2.3 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 TMA 分析

TMA 測得之 α_1 為玻璃態熱膨脹係數， α_2 為橡膠態熱膨脹係數，而兩段斜率之交點為 T_g 。圖 4.37 為 NPEL-128 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 Monuron 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 TMA 分析圖。

由圖 4.37 可看出，在相同奈米碳管添加量下，橡膠態熱膨脹係數 α_2 皆大於玻璃態熱膨脹係數 α_1 。而隨著奈米碳管添加量增加，TMA 之曲線斜率會漸漸下降， α_1 與 α_2 皆在奈米碳管添加量為 2.0 phr 時有最小斜率 59.9 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 與 218.07 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ ，表示材料因受熱而變形的程度較小。

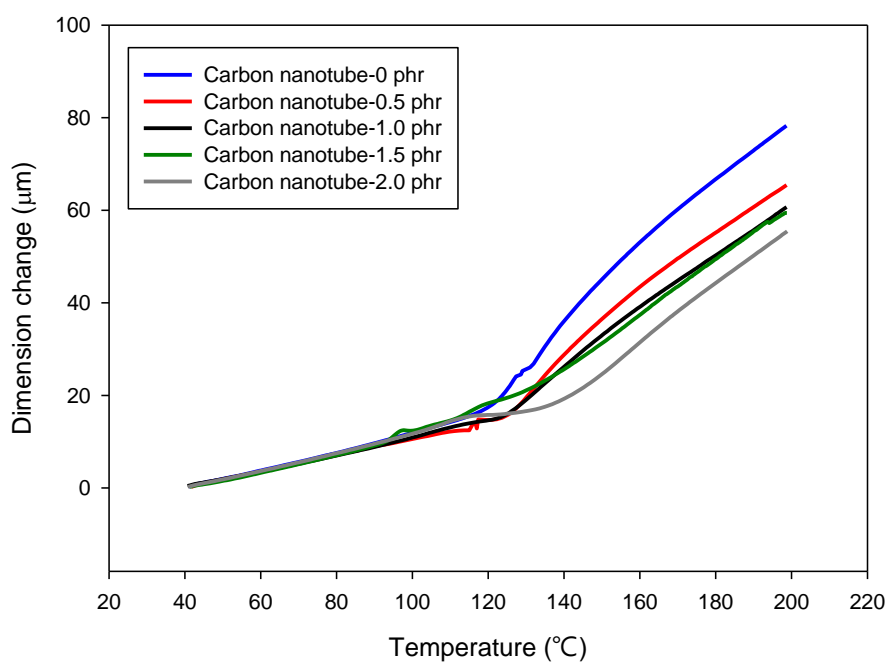


圖 4.37 NPEL-128 添加 Monuron 並改變奈米碳管添加量之 TMA 分析圖

圖 4.37 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.61、表 4.62、表 4.63、表 4.64 與表 4.65。

表 4.61 樣品 128-MON-0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	70.98	70.98	75.94	72.63±2.86
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	235.90	246.30	273.30	251.83±19.30
Tg ($^\circ\text{C}$)	97.00	98.00	100.00	98.33±1.53

表 4.62 樣品 128-MON-0.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	63.84	63.08	67.99	64.97±2.64
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	220.80	243.00	260.60	241.47±19.94
Tg ($^\circ\text{C}$)	123.00	123.00	125.00	123.67±1.15

表 4.63 樣品 128-MON-1.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	63.88	58.44	60.75	61.02±2.73
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	244.60	227.80	206.20	226.20±19.25
Tg ($^\circ\text{C}$)	124.00	126.00	128.00	126.00±2.00

表 4.64 樣品 128-MON-1.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	63.06	61.30	61.31	61.89±1.01
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	209.50	243.30	217.70	223.50±17.63
Tg ($^\circ\text{C}$)	127.00	127.00	130.00	128.67±1.53

表 4.65 樣品 128-MON-2.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	53.49	64.70	61.52	59.90±5.78
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	216.80	208.60	228.80	218.07±10.16
Tg ($^\circ\text{C}$)	135.00	132.00	131.00	132.67±2.08

圖 4.38 為 Epikote-828 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 Monuron 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 TMA 分析圖。

由圖 4.38 可看出，在相同奈米碳管添加量下，橡膠態熱膨脹係數 α_2 皆大於玻璃態熱膨脹係數 α_1 。而隨著奈米碳管添加量增加，TMA 之曲線斜率會漸漸下降， α_1 與 α_2 皆在奈米碳管添加量為 2.0 phr 時有最小斜率 61.33 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 與 198.87 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ ，表示材料因受熱而變形的程度較小。

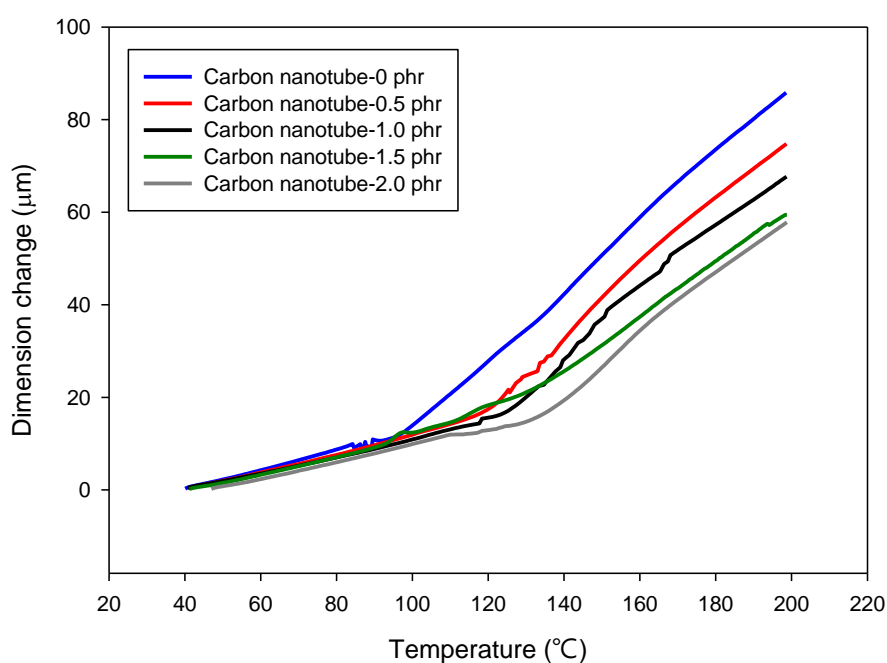


圖 4.38 Epikote-828 添加 Monuron 並改變奈米碳管添加量之 TMA 分析圖

圖 4.38 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.66、表 4.67、表 4.68、表 4.69 與表 4.70。

表 4.66 樣品 828-MON-0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	64.53	64.28	65.70	64.84±0.76
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	257.30	244.10	255.60	252.33±7.18
Tg ($^\circ\text{C}$)	100.00	100.00	102.00	100.67±1.15

表 4.67 樣品 828-MON-0.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	68.98	60.47	62.43	63.96±4.46
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	252.30	236.30	250.20	246.27±8.70
Tg ($^\circ\text{C}$)	108.00	98.00	110.00	105.33±6.43

表 4.68 樣品 828-MON-1.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	60.72	72.11	55.91	62.91±8.32
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	235.90	261.40	238.50	245.27±14.03
Tg ($^\circ\text{C}$)	119.00	120.00	119.00	119.33±0.58

表 4.69 樣品 828-MON-1.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	58.89	63.12	62.37	61.46±2.26
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	119.99	223.60	224.00	215.83±13.80
Tg ($^\circ\text{C}$)	127.00	131.00	127.00	128.33±2.31

表 4.70 樣品 828-MON-2.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	64.60	61.79	57.59	61.33±3.53
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	210.10	196.20	190.30	198.87±10.17
Tg ($^\circ\text{C}$)	130.00	132.00	135.00	132.33±2.52

將上述 NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂之 α_1 、 α_2 及 Tg 的所有數據取平均值，並分別作趨勢圖以利比較其變化，如圖 4.39、圖 4.40 與圖 4.41。

由圖 4.39 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，隨著奈米碳管添加量增加，玻璃態熱膨脹係數 α_1 皆會下降，且同為奈米碳管添加量 2.0 phr 時有最小平均值 59.90 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 與 61.33 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ ，推測奈米碳管的添加確實能有效使熱膨脹係數降低^[18]。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 NPEL-128 樹脂之 α_1 下降的幅度較大；但在同奈米碳管添加量下，Epikote-828 樹脂大多配方有較小 α_1 。熱膨脹係數低表示材料的玻璃態因受熱而變形的程度較小。

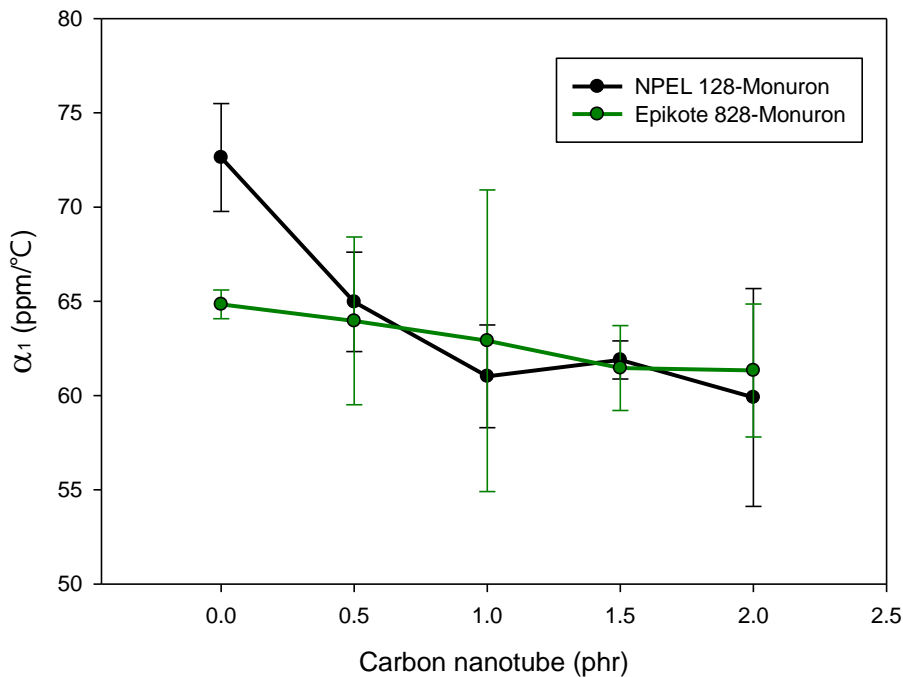


圖 4.39 NPEL-128 與 Epikote-828 並添加 Monuron 之 α_1 趨勢圖

由圖 4.40 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，著奈米碳管添加量增加，橡膠態熱膨脹係數 α_2 皆會下降，且同為奈米碳管添加量 2.0 phr 時有最小平均值 218.07 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 與 198.87 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ ，推測奈米碳管的添加確實能有效降低熱膨脹係數^[18]。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 Epikote-828 樹脂之 α_2 下降的幅度較大；但在相同奈米碳管添加量下，NPEL-128 樹脂大多配方擁有較小 α_2 。熱膨脹係數低表示材料的橡膠態因受熱而變形的程度較小。

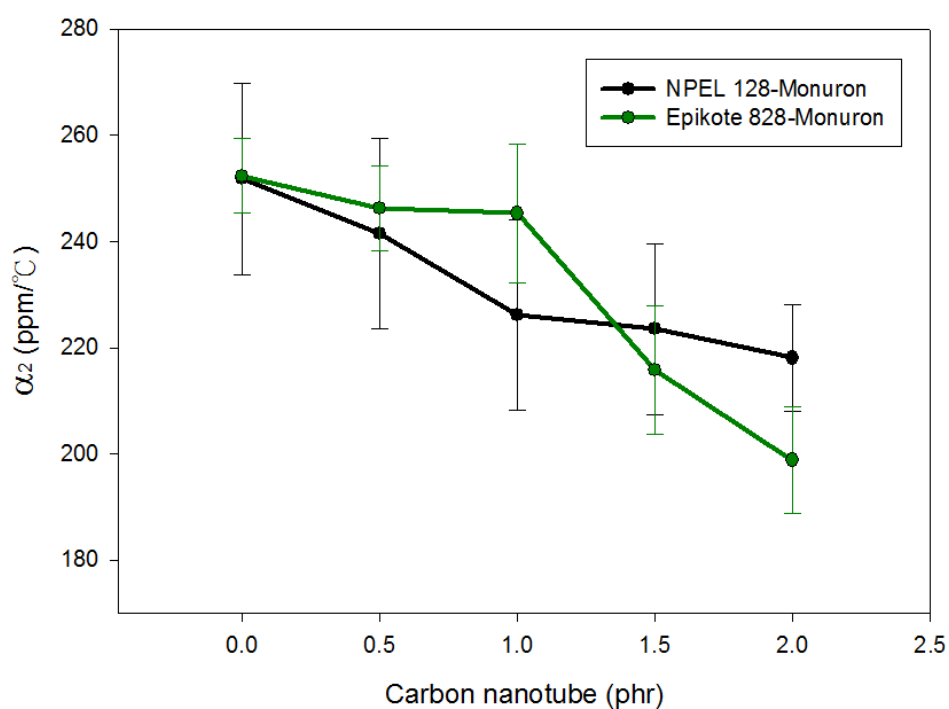


圖 4.40 NPEL-128 與 Epikote-828 並添加 Monuron 之 α_2 趨勢圖

由圖 4.41 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，隨著奈米碳管添加量增加，Tg 皆會上升^[18]，且同為奈米碳管添加量 2.0 phr 時有最大平均值 132.67 °C 與 132.33 °C，推測奈米碳管的添加確實能有效使 Tg 上升。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 NPEL-128 樹脂之 Tg 上升的幅度較大，且在相同奈米碳管添加量下，其大多配方擁有較高的 Tg。Tg 高表示材料在高溫下擁有良好的力學性質及高韌性。

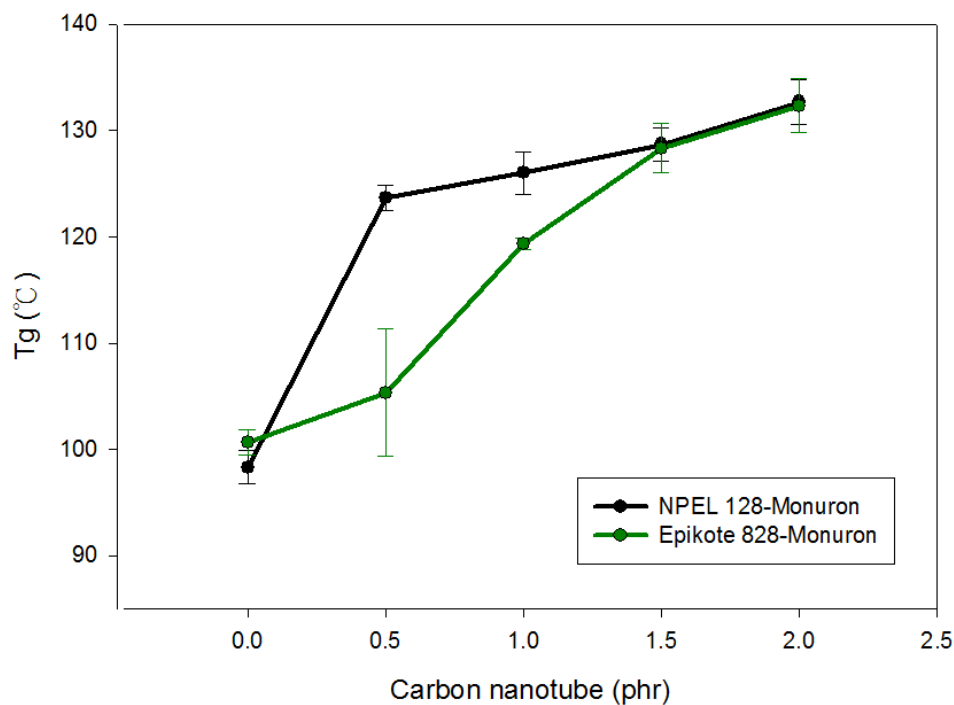


圖 4.41 NPEL-128 與 Epikote-828 並添加 Monuron 之 Tg 趨勢圖

4.2.4 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 Monuron 之 TGA 分析

初始裂解溫度定義為樣品重量損失 1% 時的溫度，圖 4.42 為 NPEL-128 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 Monuron 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 TGA 的初始裂解溫度與殘餘量比較，圖 4.43 為最大裂解溫度比較。

由圖 4.42 可看出，奈米碳管添加量增加時有延遲裂解的效果^[19]，初始裂解溫度可由 209.30 °C 提升至 285.11 °C；而奈米碳管添加量增加時，殘餘量則由 12.96 % 提升至 14.85 %。

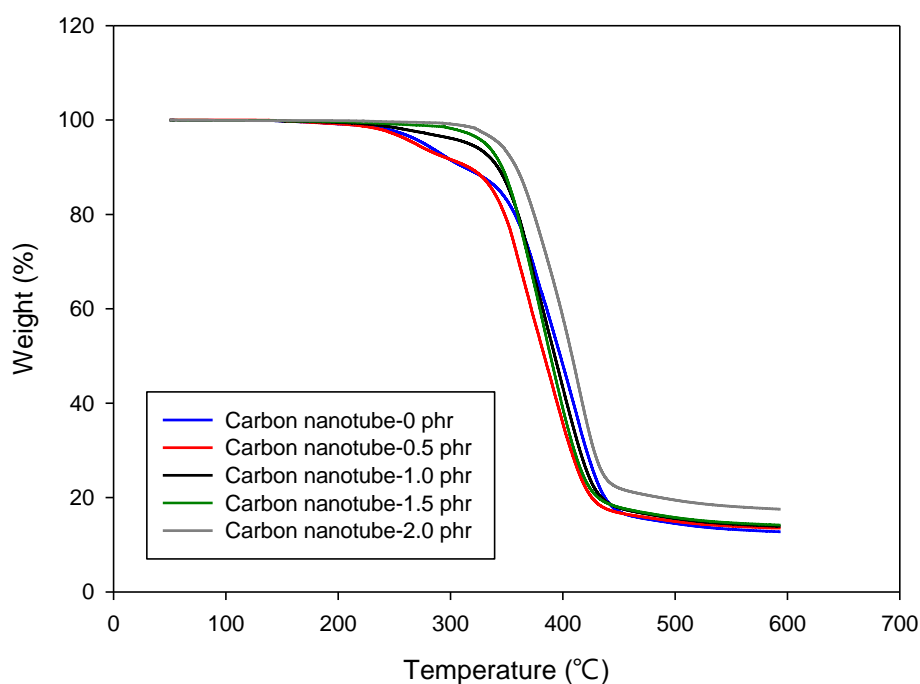


圖 4.42 NPEL-128 添加 Monuron 並改變奈米碳管添加量之 TGA 分析圖

由圖 4.43 可看出，隨著奈米碳管添加量增加，最大裂解溫度由 392.63 °C 下降至 390.34 °C，但奈米碳管添加量之多寡對於最大裂解溫度的影響並不大。

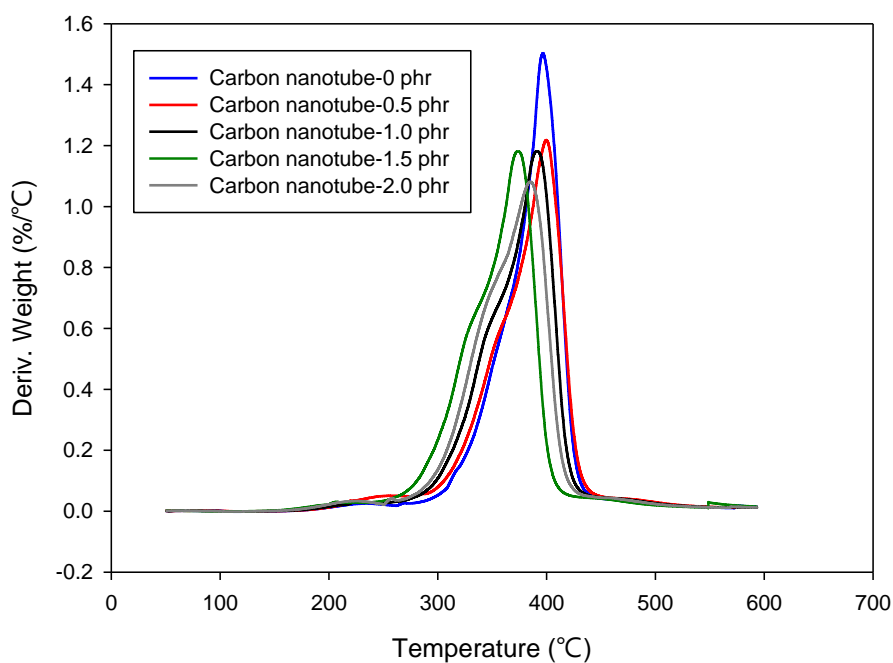


圖 4.43 NPEL-128 添加 Monuron 並改變奈米碳管添加量之 TGA 分析圖(Deriv.)

圖 4.42 與圖 4.43 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.71、表 4.72、表 4.73、表 4.74 與表 4.75。

表 4.71 樣品 128-MON-0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	213.64	209.39	209.21	209.30±0.13
最大裂解溫度 (°C)	409.95	401.50	383.76	392.63±12.54
殘餘量(%)	13.81	12.73	13.18	12.96±0.32

表 4.72 樣品 128-MON-0.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	217.93	217.80	212.17	215.97±3.29
最大裂解溫度 (°C)	392.24	387.11	404.27	394.54±8.81
殘餘量(%)	12.95	13.53	13.00	13.16±0.32

表 4.73 樣品 128-MON-1.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	235.07	231.38	234.25	233.57±1.94
最大裂解溫度 (°C)	388.65	380.47	404.95	391.36±12.46
殘餘量(%)	14.01	13.88	14.01	13.97±0.08

表 4.74 樣品 128-MON-1.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	269.92	261.75	261.38	264.35±4.83
最大裂解溫度 (°C)	387.27	398.15	382.34	389.25±8.09
殘餘量(%)	14.58	14.82	14.17	14.52±0.33

表 4.75 樣品 128-MON-2.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	280.79	284.69	289.84	285.11±4.54
最大裂解溫度 (°C)	393.85	386.90	390.26	390.34±3.48
殘餘量(%)	15.07	14.58	14.89	14.54±0.25

初始裂解溫度定義為樣品重量損失 1% 時的溫度，圖 4.44 為 Epikote-828 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 Monuron 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 TGA 的初始裂解溫度與殘餘量比較，圖 4.45 為最大裂解溫度比較。

由圖 4.44 可看出，奈米碳管添加量增加時有延遲裂解的效果^[19]，初始裂解溫度可由 210.82 °C 提升至 270.67 °C；而奈米碳管添加量增加時，殘餘量則由 13.41 % 提升至 15.05 %。

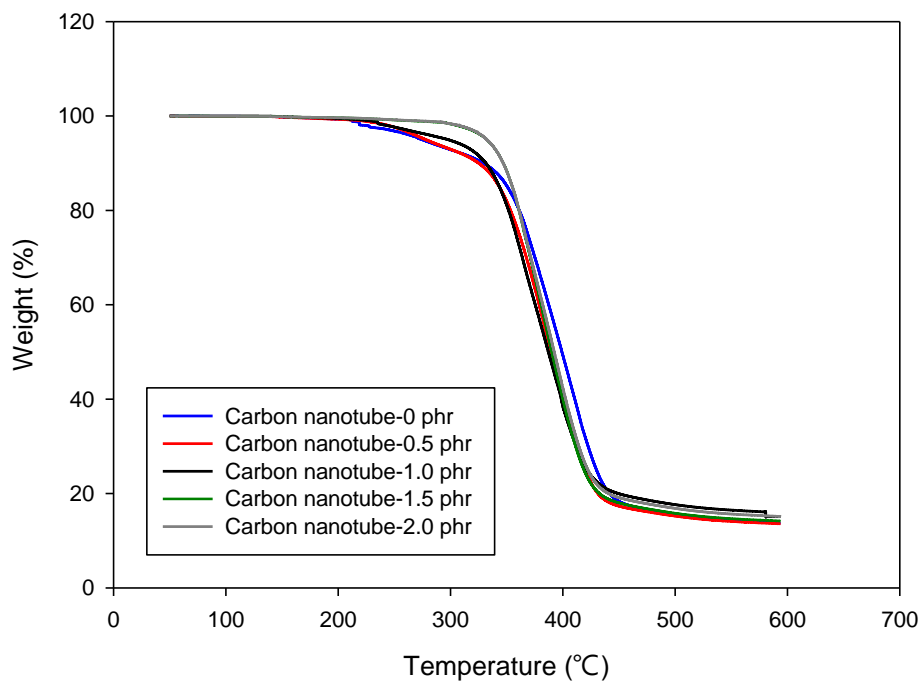


圖 4.44 Epikote-828 添加 Monuron 並改變奈米碳管添加量之 TGA 分析圖

由圖 4.45 可看出，隨著奈米碳管添加量增加，最大裂解溫度由 403.24 °C 下降至 388.12 °C，但奈米碳管添加量之多寡對於最大裂解溫度的影響並不大。

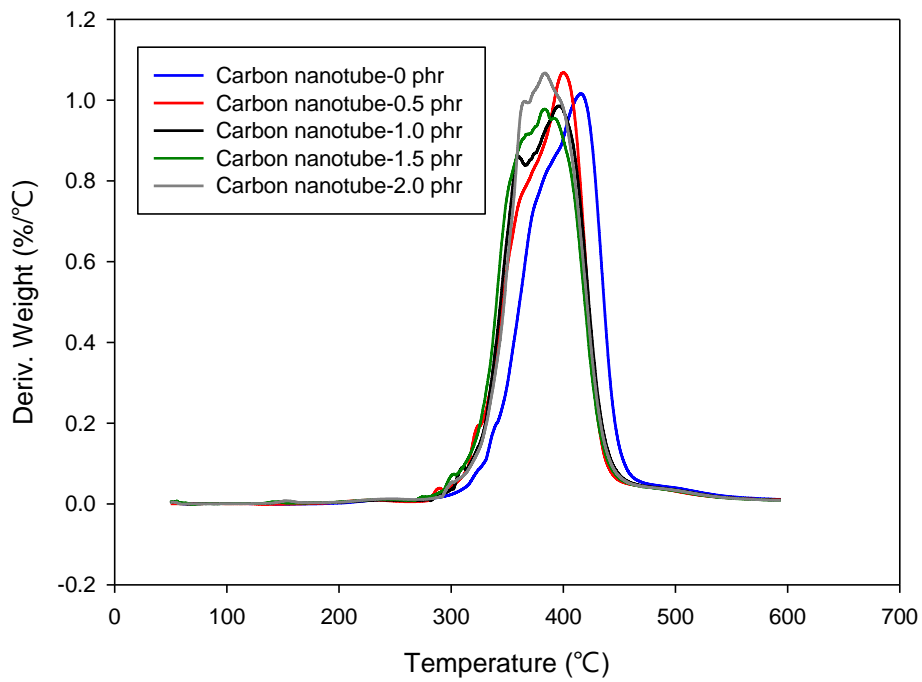


圖 4.45 Epikote-828 添加 Monuron 並改變奈米碳管添加量之 TGA 分析圖(Deriv.)

圖 4.44 與圖 4.45 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.76、表 4.77、表 4.78、表 4.79 與表 4.80。

表 4.76 樣品 828-MON-0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	213.70	209.65	211.99	210.82±1.65
最大裂解溫度 (°C)	407.24	410.31	396.16	403.24±10.01
殘餘量(%)	14.32	13.70	13.11	13.41±0.42

表 4.77 樣品 828-MON-0.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	217.33	222.20	223.31	220.95±3.18
最大裂解溫度 (°C)	404.95	396.55	398.65	400.05±4.37
殘餘量(%)	13.91	13.62	13.33	13.62±0.29

表 4.78 樣品 828-MON-1.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	234.25	227.66	235.07	232.33±4.06
最大裂解溫度 (°C)	413.34	392.48	384.08	396.63±15.07
殘餘量(%)	16.02	14.58	14.01	14.87±1.04

表 4.79 樣品 828-MON-1.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	261.38	256.37	261.75	259.83±3.01
最大裂解溫度 (°C)	382.34	401.57	375.15	386.35±13.66
殘餘量(%)	14.17	15.63	14.82	14.87±0.73

表 4.80 樣品 828-MON-2.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	276.92	267.56	267.54	270.67±5.41
最大裂解溫度 (°C)	396.03	374.66	393.68	388.12±11.72
殘餘量(%)	15.25	14.78	15.12	15.05±0.24

將上述 NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量的所有數據取平均值，並分別作趨勢圖以利比較其變化，如圖 4.46、圖 4.47 與圖 4.48。

由圖 4.46 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是與 Epikote-828 樹脂，奈米碳管添加量增加時，初始裂解溫度皆會升高，且在奈米碳管添加量為 2.0 phr 時，分別有最高平均溫度 285.11 °C 與 270.67 °C，推測奈米碳管的添加確實能有效使初始裂解溫度上升^[19]。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 NPEL-128 樹脂之初始裂解溫度上升的幅度較大。初始裂解溫度高表示能使樹脂延遲裂解。

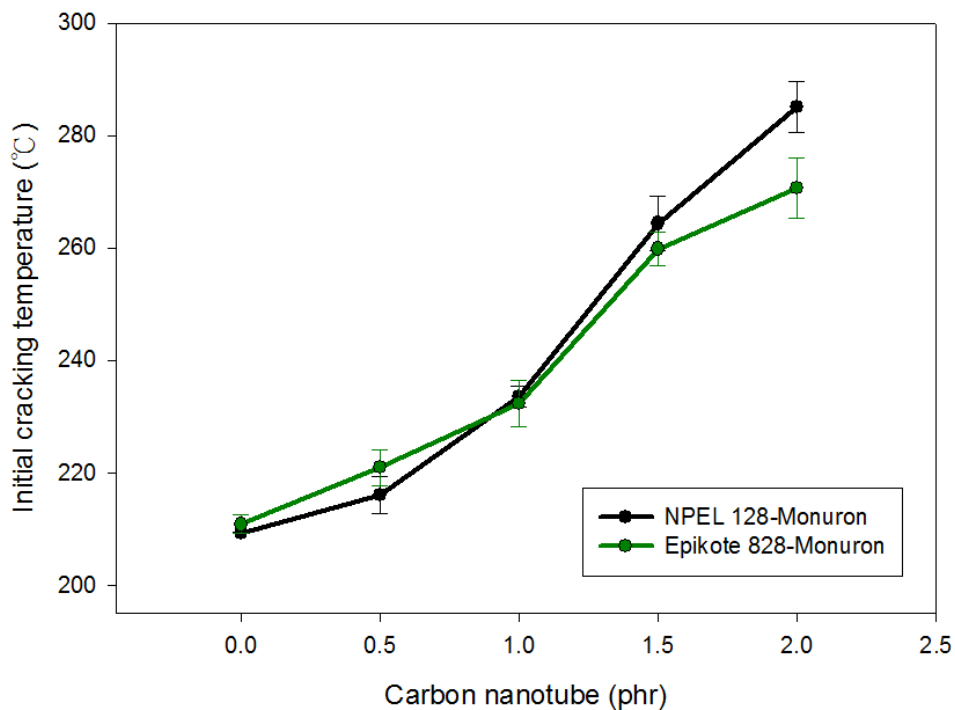


圖 4.46 NPEL-128 與 Epikote-828 並添加 Monuron 之初始裂解溫度趨勢圖

由圖 4.47 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，奈米碳管添加量增加時，皆會使最大裂解溫度降低^[3]，且在奈米碳管添加量為 0phr 時，分別有最高平均溫度 392.63 °C 與 403.24 °C。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 NPEL-128 樹脂之最大裂解溫度的變化不大；但在相同奈米碳管添加量下，Epikote-828 樹脂較多配方擁有高最大裂解溫度。最大裂解溫度高表示使樹脂耐熱的效果較佳。

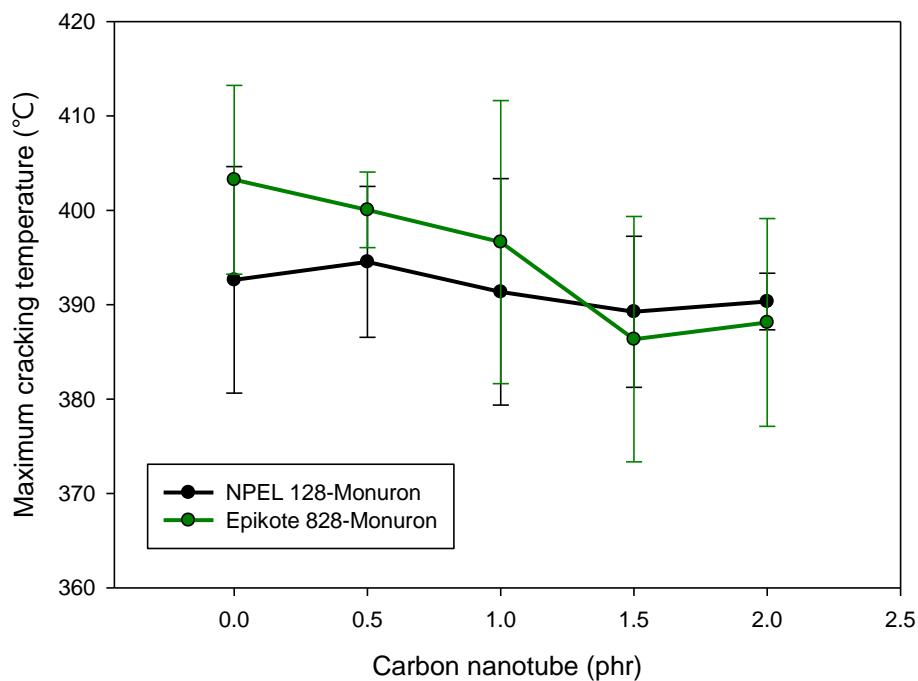


圖 4.47 NPEL-128 與 Epikote-828 並添加 Monuron 之最大裂解溫度趨勢圖

由圖 4.48 則可得知，無論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，隨著奈米碳管添加量增加，殘餘量皆會上升^[19]，且在奈米碳管添加量為 2.0 phr 時，分別有最大平均值 14.85 % 與 15.05 %。殘餘量增加的百分比與奈米碳管的添加量相近，推測是奈米碳管較環氧樹脂耐高溫，所以奈米碳管在高溫下不會被分解的結果。而兩種樹脂相比，在相同奈米碳管添加量下，Epikote-828 樹脂之配方皆擁有較高的殘餘量。

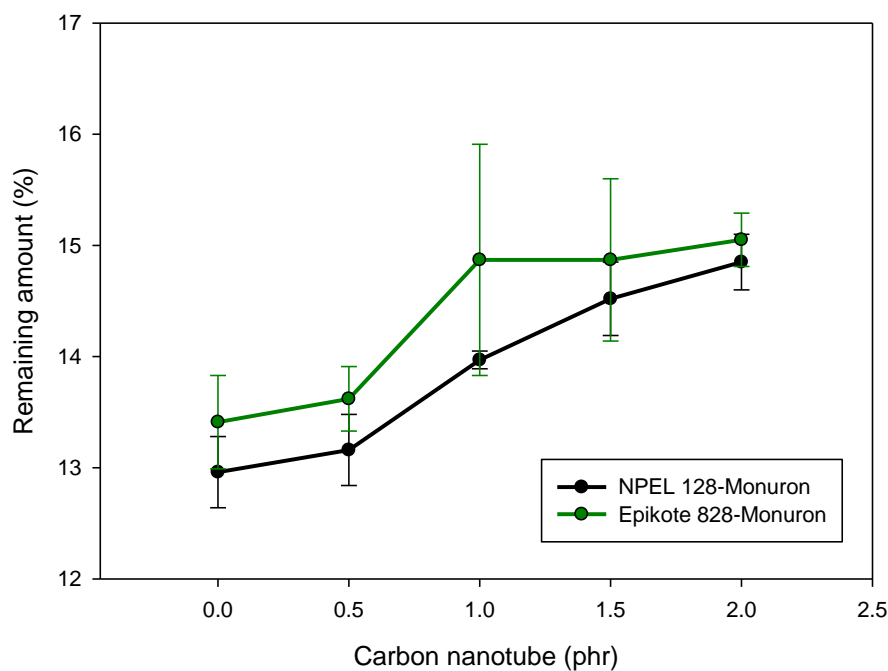


圖 4.48 NPEL-128 與 Epikote-828 並添加 Monuron 之殘餘量趨勢圖

4.3 催化劑為 BDMA 之分析

4.3.1 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 DSC 分析

圖 4.49 為 NPEL-128 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 BDMA 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 DSC 分析圖。

由圖 4.49 可看出，隨著奈米碳管添加量增加，反應溫度(Peak temperature)會往高溫移動，表示硬化 NPEL-128 樹脂所需要的溫度提高。然而隨著奈米碳管添加量增加，放熱峰面積(ΔH)逐漸變小，初步推測樹脂的反應較不完全。

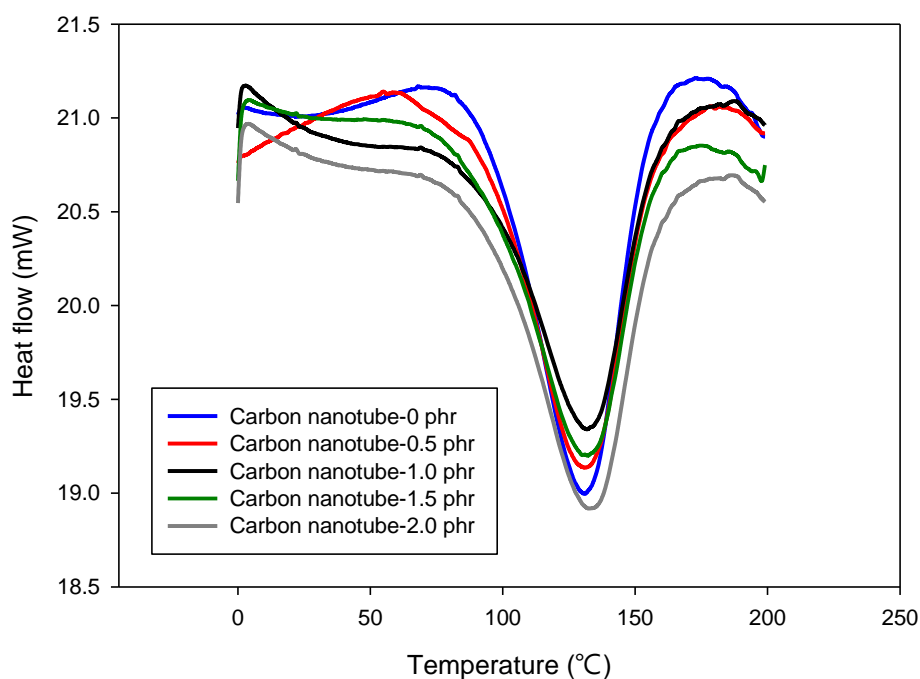


圖 4.49 NPEL-128 樹脂添加 BDMA 並改變奈米碳管添加量之 DSC 分析圖

圖 4.49 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.81、表 4.82、表 4.83、表 4.84 與表 4.85。

表 4.81 樣品 128-BDMA-0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	131.29	130.63	131.62	131.18±0.50
ΔH (J/g)	140.90	140.79	115.64	132.44±14.55

表 4.82 樣品 128-BDMA-0.5 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	131.93	131.43	132.25	131.87±0.41
ΔH (J/g)	141.52	128.43	123.10	131.02±9.48

表 4.83 樣品 128-BDMA-1.0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	131.29	132.28	132.93	132.17±0.83
ΔH (J/g)	122.00	128.11	130.85	126.98±4.53

表 4.84 樣品 128-BDMA-1.5 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	131.17	132.62	132.29	132.03±0.76
ΔH (J/g)	104.73	121.90	109.67	112.10±8.84

表 4.85 樣品 128-BDMA-2.0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	133.11	132.12	131.63	132.29±0.75
ΔH (J/g)	96.62	107.03	109.45	104.37±6.82

圖 4.50 為 Epikote-828 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 BDMA 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 DSC 分析圖。

由圖 4.50 可看出，隨著奈米碳管添加量增加，反應溫度(Peak temperature)會往高溫移動，表示硬化 Epikote-828 樹脂所需要的溫度提高。然而隨著奈米碳管添加量增加，放熱峰面積(ΔH)逐漸變小，初步推測樹脂的反應較不完全。

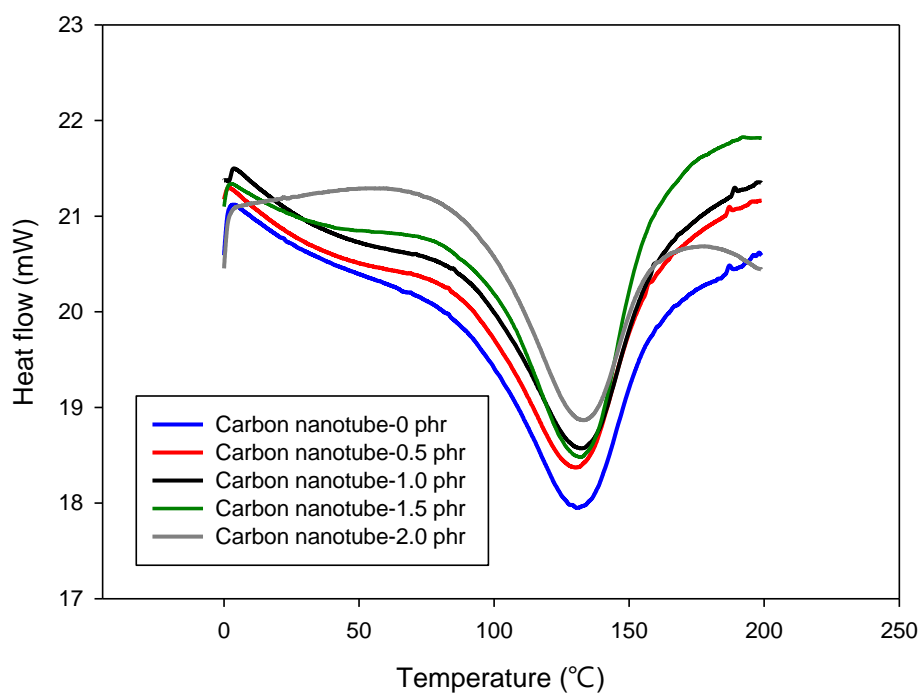


圖 4.50 Epikote-828 添加 BDMA 並改變奈米碳管添加量之 DSC 分析圖

圖 4.50 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.86、表 4.87、表 4.88、表 4.89 與表 4.90。

表 4.86 樣品 828-BDMA-0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	129.60	129.93	129.60	129.71±0.19
ΔH (J/g)	174.53	152.17	151.74	159.48±13.04

表 4.87 樣品 828-BDMA-0.5 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	131.26	131.90	132.24	131.80±0.50
ΔH (J/g)	154.04	159.49	158.15	157.23±2.84

表 4.88 樣品 828-BDMA-1.0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	130.67	132.95	132.28	131.97±1.17
ΔH (J/g)	120.99	134.19	138.11	131.09±8.97

表 4.89 樣品 828-BDMA-1.5 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	131.39	132.22	132.06	131.89±0.44
ΔH (J/g)	118.24	138.34	121.34	125.97±10.82

表 4.90 樣品 828-BDMA-2.0 之 Peak temperature 及 ΔH

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
Peak temperature (°C)	132.24	133.05	133.03	132.77±0.46
ΔH (J/g)	116.51	117.57	138.97	124.35±12.67

將上述 NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂之 Peak temperature 及 ΔH 的所有數據取平均值，並分別作趨勢圖以利比較其變化，如圖 4.51 與圖 4.52。

由圖 4.51 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，奈米碳管添加量增加時，反應溫度皆會提升，且同為奈米碳管添加量 0 phr 時有最小平均值 131.18 °C 與 129.71 °C。反應溫度低表示在相同添加量下，只需要較低的溫度即可使樹脂開始反應。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 NPEL-128 樹脂之反應溫度下降的幅度較小。

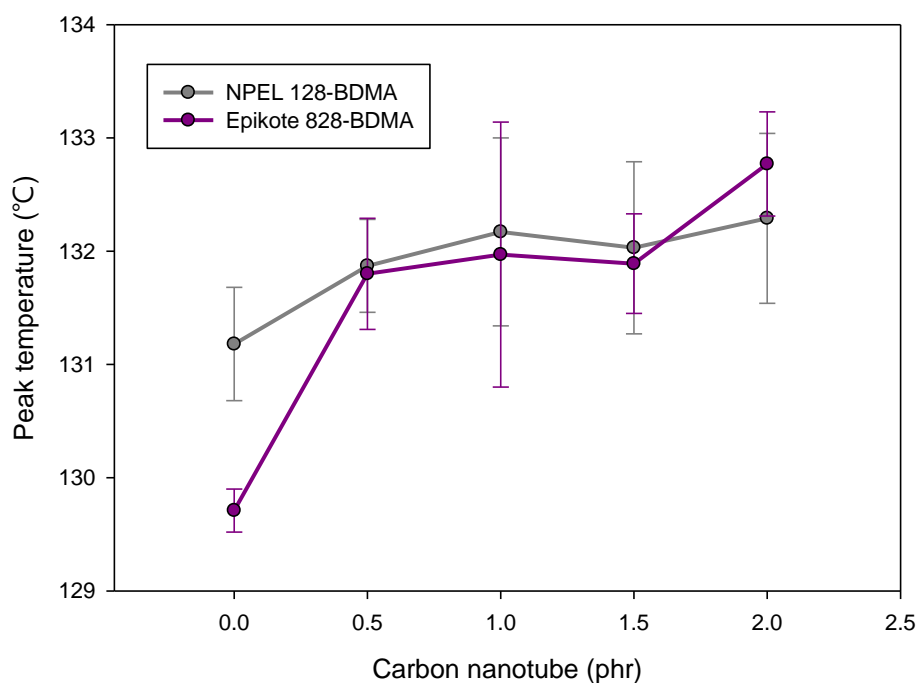


圖 4.51 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 Peak temperature 趨勢圖

由圖 4.52 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，奈米碳管添加量增加時，皆會使反應熱降低，且同為奈米碳管添加量 0 phr 時有最大平均值 132.40 J/g 與 159.48 J/g。由於反應熱為單位質量中有多少放熱量，若奈米碳管添加量增加，等同於總質量上升，假設樹脂之放熱量不變，奈米碳管添加量的增加便會降低反應熱值，所以推測此現象為奈米碳管不參與反應所造成。而兩種樹脂相比，在相同奈米碳管添加量下，Epikote-828 樹脂之配方皆擁有較高的反應熱。

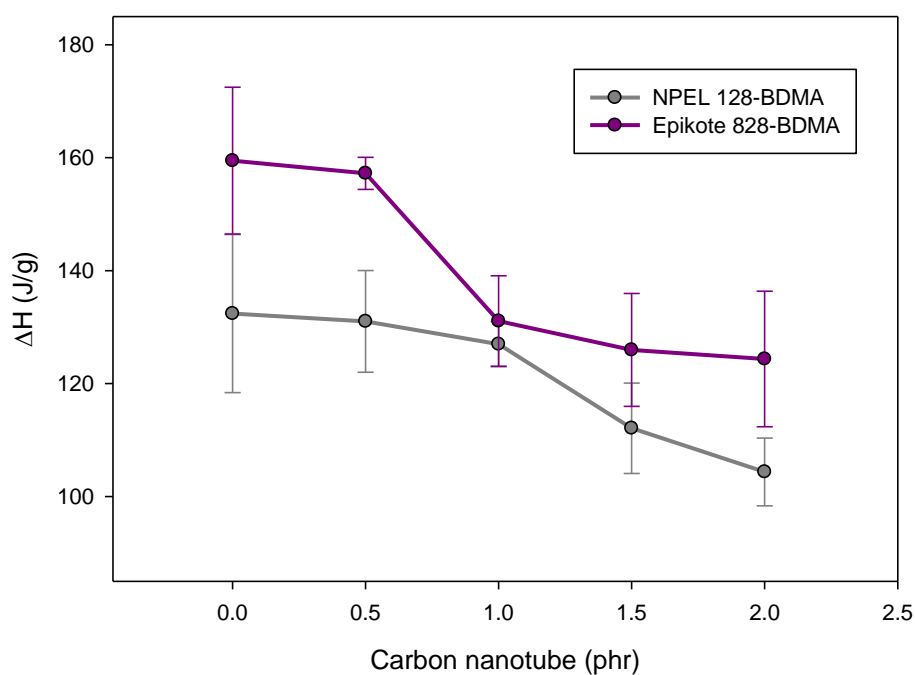


圖 4.52 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 ΔH 趨勢圖

4.3.2 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 DMA 分析

圖 4.53 為 NPEL-128 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 BDMA 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 DMA 儲存模數(E')比較，圖 4.54 為損失模數(E'')比較，圖 4.55 為 $\tan\delta$ 比較。

由圖 4.53 可看出，儲存模數大約在 80 °C 便開始降低，在 170 °C 趨近於水平，且奈米碳管添加量為 2.0 phr 時，在 25 °C(玻璃態)有最大的平均儲存模數 2380 MPa; 奈米碳管添加量為 0 phr 時，在 150 °C(橡膠態) 有最大的平均儲存模數 31.03 MPa。儲存模數大表示材料之彈性行為較明顯，經過振動後，受熱或變形損失掉的能量較少^[3]。

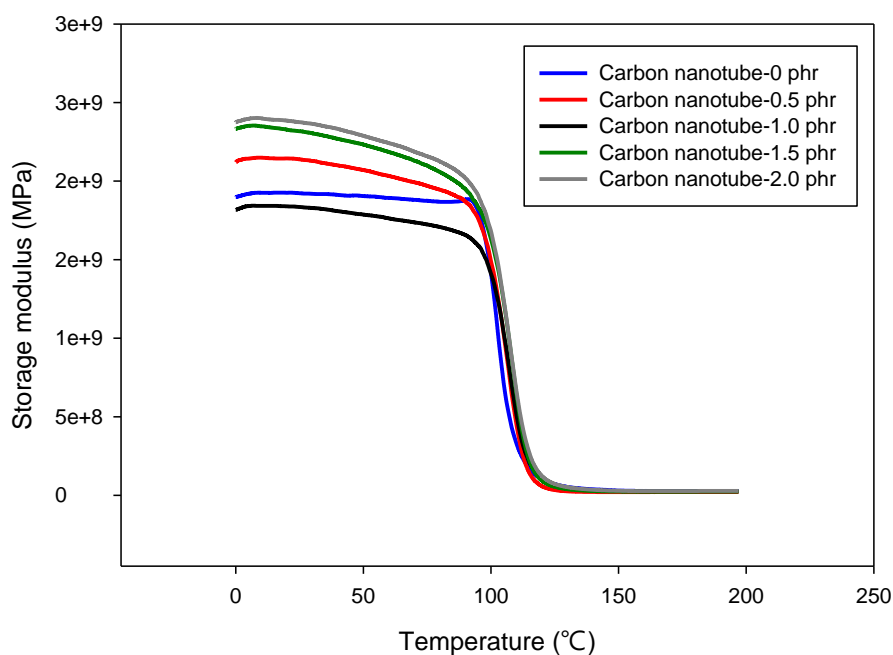


圖 4.53 NPEL-128 添加 BDMA 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖(E')

損失模數(E'')由最大峰值對應之模數而得。圖 4.54 可看出，隨著奈米碳管添加量增加， E'' 會上升，而奈米碳管添加量為 1.0 phr 時有最小平均損失模數 325.09 MPa。損失模數小表示材料性質不易變軟，且黏性行為較不明顯^[3]。

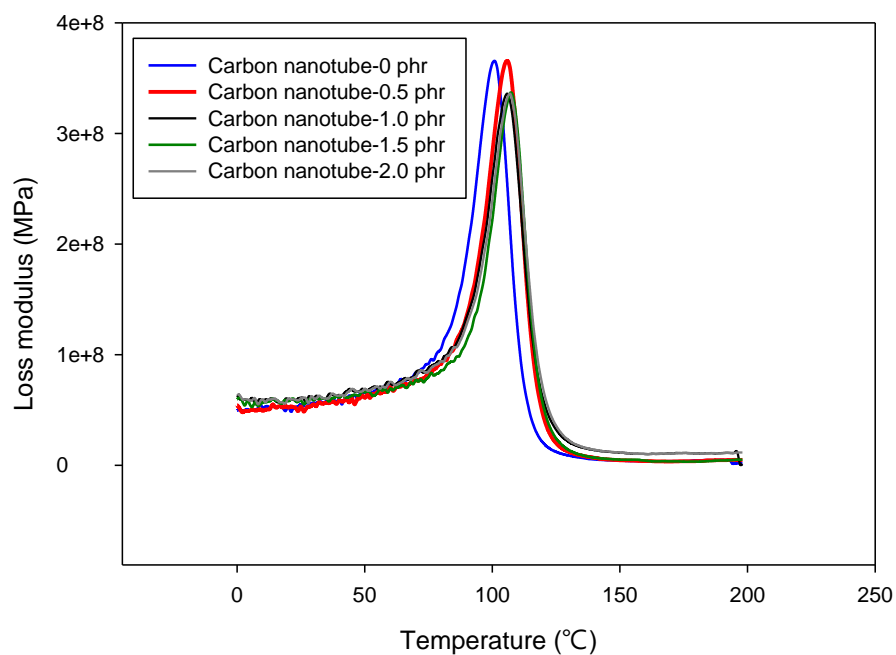


圖 4.54 NPEL-128 添加 BDMA 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析

圖(E'')

$\tan\delta$ 對溫度作圖時， $\tan\delta$ 波峰對應之溫度可定義為玻璃轉化溫度 $\tan\delta T_g$ 。由圖 4.55 可看出，隨著奈米碳管添加量增加， $\tan\delta T_g$ 會上升^[16,17]，奈米碳管添加量為 1.5 phr 時有最高平均 $\tan\delta T_g$ 117.00 °C， $\tan\delta T_g$ 高表示其配方在高溫下具有良好的力學性質以及高韌性。

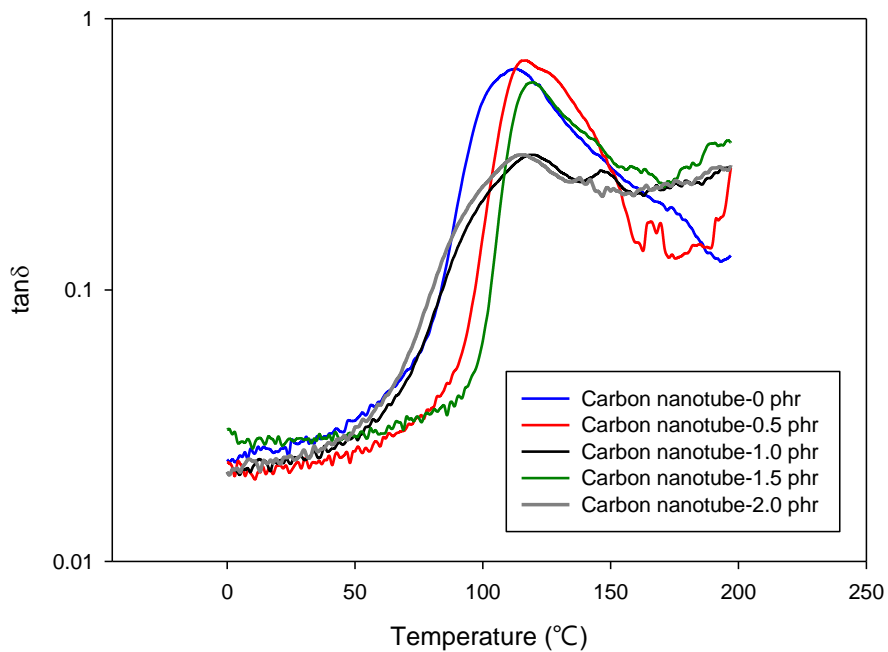


圖 4.55 NPEL-128 添加 BDMA 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析

圖($\tan\delta$)

圖 4.53、圖 4.54 與圖 4.55 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.91、表 4.92、表 4.93、表 4.94 與表 4.95。

表 4.91 樣品 128-BDMA-0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	1922.00	1928.00	1915.00	1921.67±6.51
	橡膠態 (170°C)	30.00	32.00	31.10	31.03±1.00
E''最大值(MPa)		367.35	361.20	360.00	362.79±3.22
tanδ Tg(°C)		110.00	114.00	114.00	112.67±2.31

表 4.92 樣品 128-BDMA-0.5 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	2140.00	2136.00	2145.00	2140.03±4.51
	橡膠態 (170°C)	22.10	21.30	19.70	21.03±1.22
E''最大值(MPa)		357.50	362.70	358.89	359.89±2.20
tanδ Tg(°C)		117.00	116.00	116.00	116.33±0.58

表 4.93 樣品 128-BDMA-1.0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	1847.00	1831.00	1844.00	1840.67±8.50
	橡膠態 (170°C)	28.80	25.90	27.90	27.53±1.48
E''最大值(MPa)		320.56	325.88	329.00	325.09±3.48
tanδ Tg(°C)		119.00	116.00	115.00	116.67±2.08

表 4.94 樣品 128-BDMA-1.5 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	2324.00	2321.00	2317.00	2320.00±3.51
	橡膠態 (170°C)	22.70	24.30	26.50	24.50±1.91
E''最大值(MPa)		340.80	329.70	343.97	338.18±6.11
tanδ Tg(°C)		117.00	116.00	118.00	117.00±1.00

表 4.95 樣品 128-BDMA-2.0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	2369.00	2389.00	2382.00	2380.00±10.14
	橡膠態 (170°C)	30.30	29.90	28.50	29.60±0.95
E''最大值(MPa)		338.90	326.00	341.00	335.27±6.63
tanδ Tg(°C)		114.00	116.00	120.00	116.67±3.06

圖 4.56 為 Epikote-828 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 BDMA 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 DMA 儲存模數(E')比較，圖 4.57 為損失模數(E'')比較，圖 4.58 為 $\tan\delta$ 比較。

由圖 4.56 可看出，儲存模數大約在 80 °C 便開始降低，在 170 °C 趨近於水平，且奈米碳管添加量為 2.0 phr 時，在 25 °C (玻璃態) 有最大的平均儲存模數 1240.33 MPa；奈米碳管添加量為 0 phr 時，在 150 °C (橡膠態) 有最大的平均儲存模數 22.00 MPa。儲存模數大表示材料之彈性行為較明顯，經過振動後，受熱或變形損失掉的能量較少。

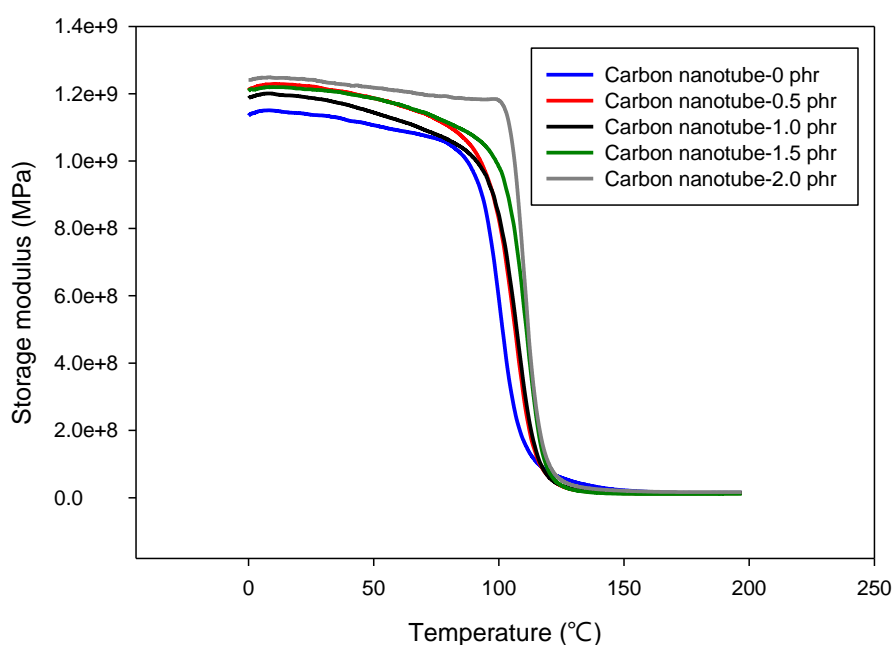


圖 4.56 Epikote-828 添加 BDMA 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖(E')

損失模數(E'')由最大峰值對應之模數而得。圖 4.57 可看出，隨著奈米碳管添加量增加， E'' 會下降，而奈米碳管添加量為 1.0 phr 時有最小平均損失模數 138.84 MPa。損失模數小表示材料性質不易變軟，且黏性行為較不明顯。

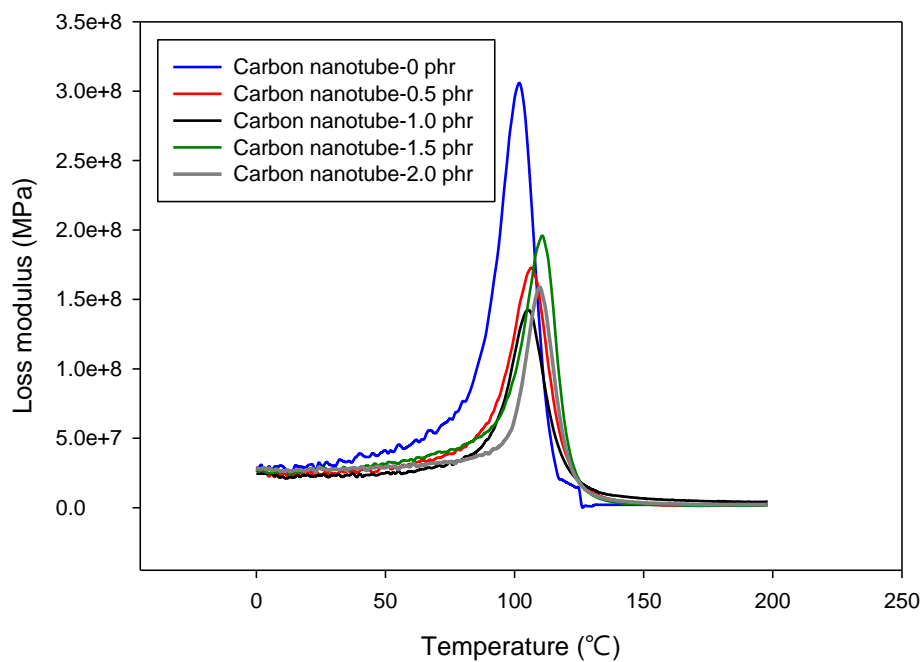


圖 4.57 Epikote-828 添加 BDMA 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖(E'')

$\tan\delta$ 對溫度作圖時， $\tan\delta$ 波峰對應之溫度可定義為玻璃轉化溫度 $\tan\delta T_g$ 。由圖 4.58 可看出，隨著奈米碳管添加量增加， $\tan\delta T_g$ 會上升^[16,17]，奈米碳管添加量為 1.5 phr 與 2.0 phr 時有最高平均 $\tan\delta T_g$ 118.67 °C， $\tan\delta T_g$ 高表示其配方在高溫下具有良好的力學性質以及高韌性。

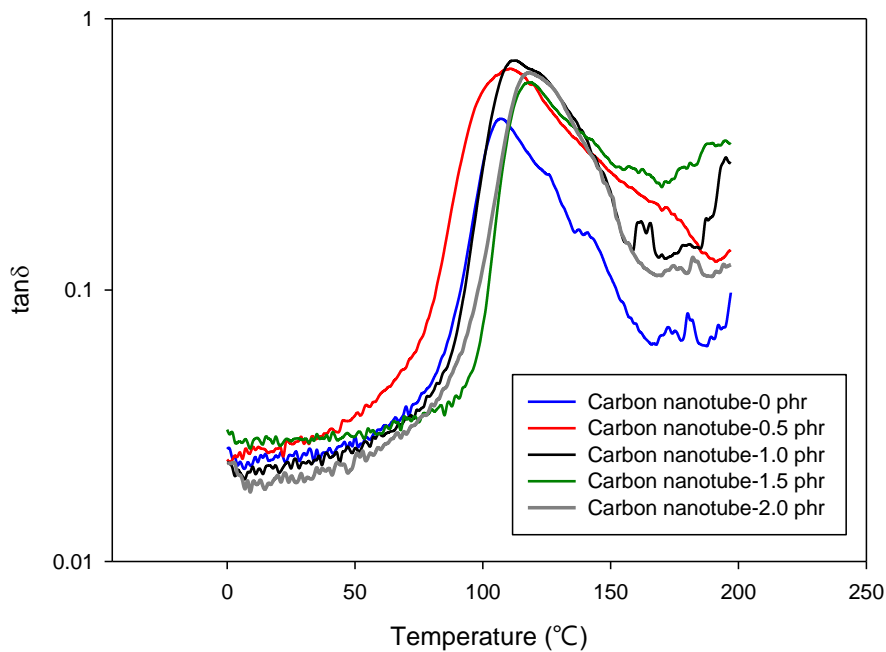


圖 4.58 Epikote-828 添加 BDMA 並改變奈米碳管添加量之 DMA 分析圖($\tan\delta$)

圖 4.56、圖 4.57 與圖 4.58 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.96、表 4.97、表 4.98、表 4.99 與表 4.100。

表 4.96 樣品 828-BDMA-0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	1147.00	1139.00	1133.00	1140.00±7.02
	橡膠態 (170°C)	22.10	22.70	21.40	22.00±0.65
E''最大值(MPa)		310.40	304.20	304.20	306.07±2.92
tanδ Tg(°C)		103.00	105.00	109.00	105.67±3.06

表 4.97 樣品 828-BDMA-0.5 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	1227.00	1221.00	1212.00	1220.00±7.55
	橡膠態 (170°C)	14.20	13.20	12.40	13.30±0.90
E''最大值(MPa)		177.70	169.56	173.63	173.62±3.32
tanδ Tg(°C)		107.00	115.00	114.00	112.00±4.36

表 4.98 樣品 828-BDMA-1.0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	1185.00	1188.00	1197.00	1190.00±6.24
	橡膠態 (170°C)	13.70	14.20	16.40	14.80±1.44
E''最大值(MPa)		136.90	138.18	140.00	138.84±1.29
tanδ Tg(°C)		116.00	112.00	118.00	115.33±3.06

表 4.99 樣品 828-BDMA-1.5 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	1200.00	1211.00	1218.00	1210.00±9.07
	橡膠態 (170°C)	13.20	10.80	11.10	11.70±1.31
E''最大值(MPa)		196.00	192.04	189.16	192.24±2.81
tanδ Tg(°C)		120.00	120.00	116.00	118.67±2.31

表 4.100 樣品 828-BDMA-2.0 之 E'、E'' 及 tanδ Tg 數據

		第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
E'(MPa)	玻璃態 (25°C)	1242.00	1240.00	1239.00	1240.33±1.53
	橡膠態 (170°C)	22.00	21.10	19.00	20.70±1.54
E''最大值(MPa)		163.24	152.40	156.60	157.46±4.46
tanδ Tg(°C)		119.00	119.00	118.00	118.67±0.58

將上述 NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂之 E' 及 $\tan\delta$ 的所有數據取平均值，並分別作趨勢圖以利比較其變化，如圖 4.59 與圖 4.60。

由圖 4.59 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，大致上來說，隨著奈米碳管添加量增加，玻璃態(25°C)之 E' 呈現上升的趨勢，分別在奈米碳管添加量為 2.0 phr 時有最大的平均儲存模數 2380.00 MPa 與 1240.33 MPa。而橡膠態(25°C)之 E' 則呈現微下降的趨勢，分別在奈米碳管添加量為 0 phr 時有最大的平均儲存模數 31.03 MPa 與 22.00 MPa。兩種樹脂相比，在相同奈米碳管添加量下，NPEL-128 樹脂所有配方之玻璃態儲存模數與橡膠態儲存模數皆大於 Epikote-828 樹脂。儲存模數大表示材料受到振動力時，受熱或變形損失掉的能量較少，且能呈現出較佳的彈性行為。

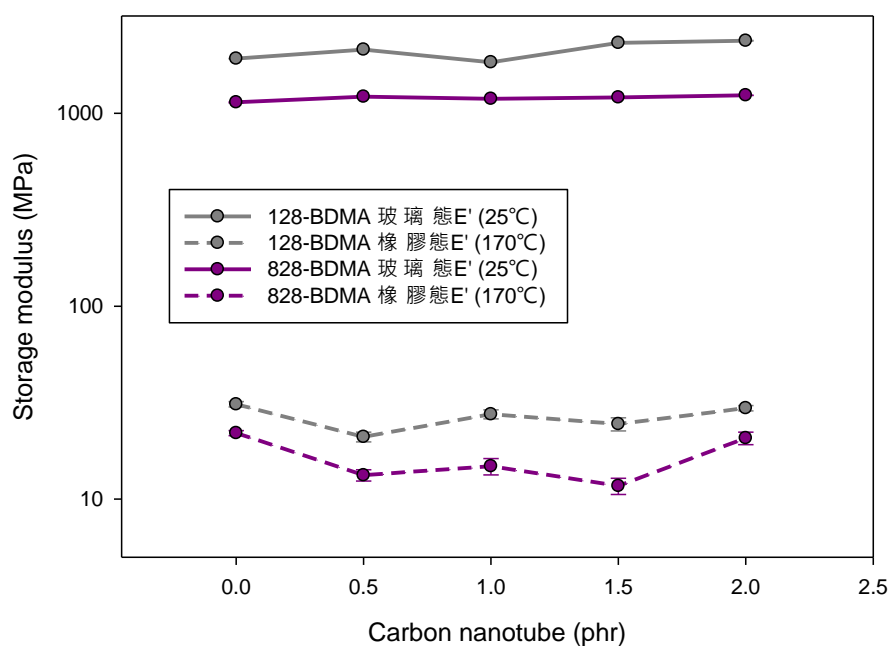


圖 4.59 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 E' 趨勢圖

由圖 4.60 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，奈米碳管添加量增加時， $\tan\delta T_g$ 皆會提升^[16,17]，且同為奈米碳管添加量 1.5 phr 時有最高平均溫度 117.00 °C 與 118.67 °C，推測奈米碳管的添加確實能有效提升 $\tan\delta T_g$ 。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 Epikoye-828 樹脂之 $\tan\delta T_g$ 上升的幅度較大；但在相同奈米碳管添加量下，NPEL-128 樹脂之大多配方擁有較高的 $\tan\delta T_g$ 。 $\tan\delta T_g$ 高表示材料在高溫下具有良好的力學性質及高韌性。

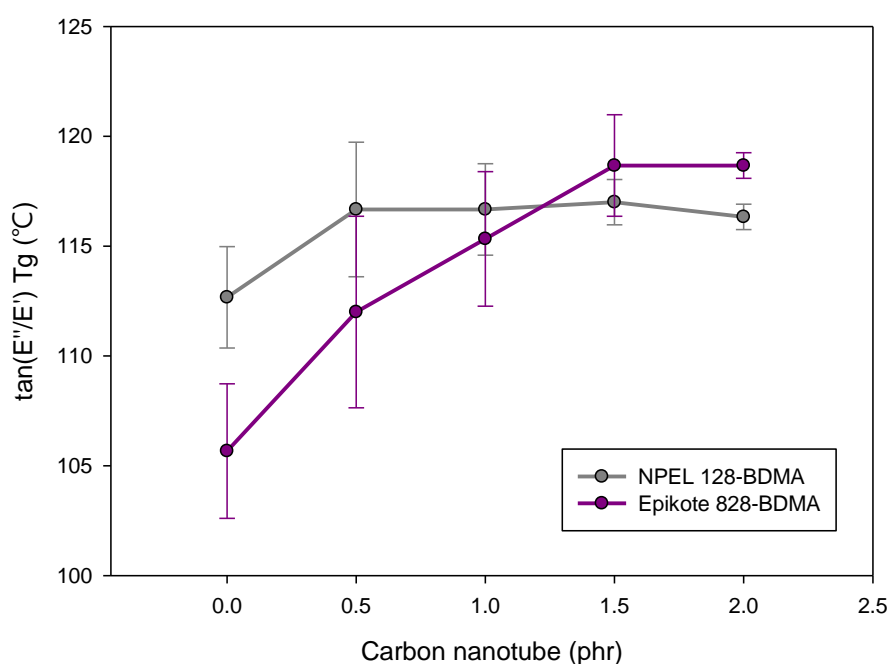


圖 4.60 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 $\tan\delta T_g$ 趨勢圖

4.3.3 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 TMA 分析

TMA 測得之 α_1 為玻璃態熱膨脹係數， α_2 為橡膠態熱膨脹係數，而兩段斜率之交點為 T_g 。圖 4.61 為 NPEL-128 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 BDMA 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 TMA 分析圖。

由圖 4.61 可看出，在相同奈米碳管添加量下，橡膠態熱膨脹係數 α_2 皆大於玻璃態熱膨脹係數 α_1 。而隨著奈米碳管添加量增加，TMA 之曲線斜率會漸漸下降， α_1 與 α_2 皆在奈米碳管添加量為 2.0 phr 時有最小斜率 62.90 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 與 444.97 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ ，表示材料因受熱而變形的程度較小。

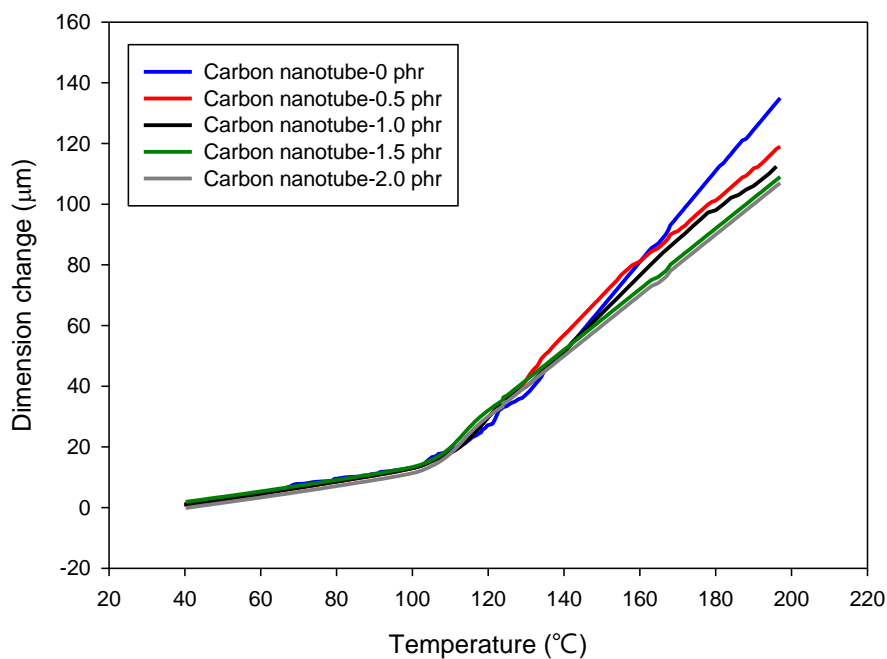


圖 4.61 NPEL-128 添加 BDMA 並改變奈米碳管添加量之 TMA 分析圖

圖 4.61 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.101、表 4.102、表 4.103、表 4.104 與表 4.105。

表 4.101 樣品 128-BDMA-0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	63.23	61.56	67.04	63.94±2.81
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	523.40	546.70	519.20	529.77±14.81
Tg ($^\circ\text{C}$)	100.00	99.00	100.00	99.67±0.58

表 4.102 樣品 128-BDMA-0.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	64.95	60.02	66.16	63.71±3.25
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	537.40	538.70	508.80	528.30±16.90
Tg ($^\circ\text{C}$)	106.00	105.00	109.00	106.67±2.08

表 4.103 樣品 128-BDMA-1.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	60.19	61.57	68.66	63.47±4.54
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	465.40	482.30	479.10	475.60±8.98
Tg ($^\circ\text{C}$)	107.00	105.00	108.00	106.67±1.53

表 4.104 樣品 128-BDMA-1.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	61.84	67.28	60.90	63.34±3.44
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	461.80	467.00	468.50	465.43±3.16
Tg ($^\circ\text{C}$)	105.00	108.00	108.00	107.00±1.73

表 4.105 樣品 128-BDMA-2.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	61.55	64.39	62.75	62.90±1.43
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	457.00	427.20	450.70	444.97±15.71
Tg ($^\circ\text{C}$)	108.00	107.00	105.00	106.67±1.53

圖 4.62 為 Epikote-828 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 BDMA 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 TMA 分析圖。

由圖 4.62 可看出，在相同奈米碳管添加量下，橡膠態熱膨脹係數 α_2 皆大於玻璃態熱膨脹係數 α_1 。而隨著奈米碳管添加量增加，TMA 之曲線斜率會漸漸下降， α_1 與 α_2 皆在奈米碳管添加量為 2.0 phr 時有最小斜率 $61.03 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 與 $444.93 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ ，表示材料因受熱而變形的程度較小。

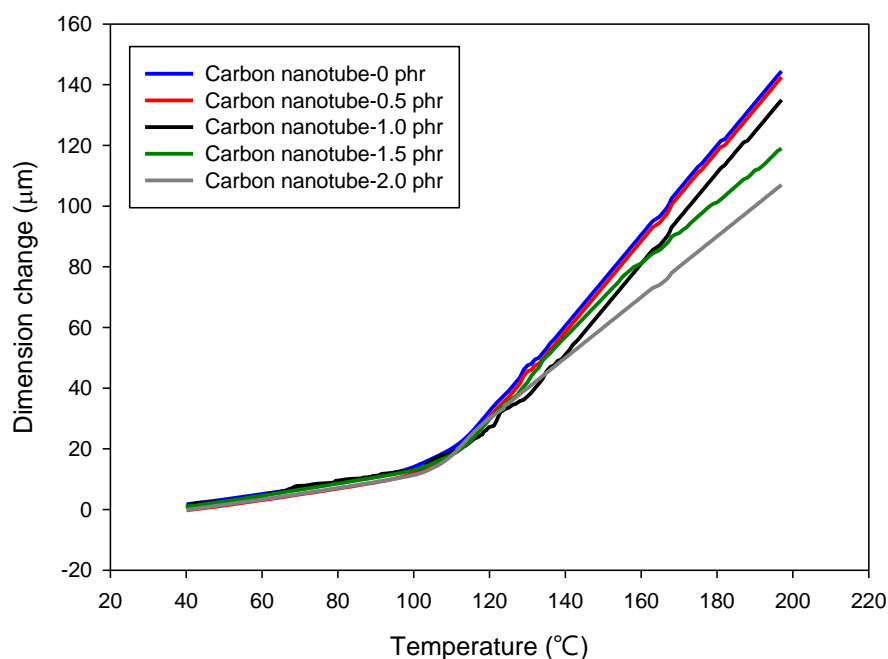


圖 4.62 Epikote-828 添加 BDMA 並改變奈米碳管添加量之 TMA 分析圖

圖 4.62 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.106、表 4.107、表 4.108、表 4.109 與表 4.110。

表 4.106 樣品 828-BDMA-0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	65.65	66.28	67.08	66.34±0.72
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	452.70	441.90	463.30	473.37±20.08
Tg ($^\circ\text{C}$)	104.00	107.00	105.00	105.33±1.53

表 4.107 樣品 828-BDMA-0.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	68.23	65.14	62.27	65.21±2.98
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	450.10	469.20	487.40	468.90±18.65
Tg ($^\circ\text{C}$)	107.00	106.00	105.00	106.00±1.00

表 4.108 樣品 828-BDMA-1.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	60.58	64.36	64.36	63.10±2.18
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	460.80	441.90	463.30	455.33±11.70
Tg ($^\circ\text{C}$)	104.00	106.00	108.00	106.00±2.00

表 4.109 樣品 828-BDMA-1.5 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	64.04	62.27	64.41	63.57±1.14
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	426.00	458.60	461.00	448.53±19.55
Tg ($^\circ\text{C}$)	110.00	109.00	109.00	109.33±0.58

表 4.110 樣品 828-BDMA-2.0 之 α_1 、 α_2 及 Tg 數據

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
α_1 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	61.43	60.20	58.41	60.01±1.52
α_2 ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	463.80	443.80	427.20	444.93±18.33
Tg ($^\circ\text{C}$)	109.00	108.00	110.00	109.00±1.00

將上述 NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂之 α_1 、 α_2 及 Tg 的所有數據取平均值，並分別作趨勢圖以利比較其變化，如圖 4.63、圖 4.64 與圖 4.65。

由圖 4.63 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，隨著奈米碳管添加量增加，玻璃態熱膨脹係數 α_1 皆會下降^[18]，且同為奈米碳管添加量 2.0 phr 時有最小平均值 62.90 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 與 61.03 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ ，推測奈米碳管的添加確實能有效使熱膨脹係數降低。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 Epikote-828 樹脂之 α_1 下降的幅度較大；但在相同奈米碳管添加量下，NPEL-128 樹脂之大多配方擁有較小 α_1 。熱膨脹係數低表示材料的玻璃態因受熱而變形的程度較小。

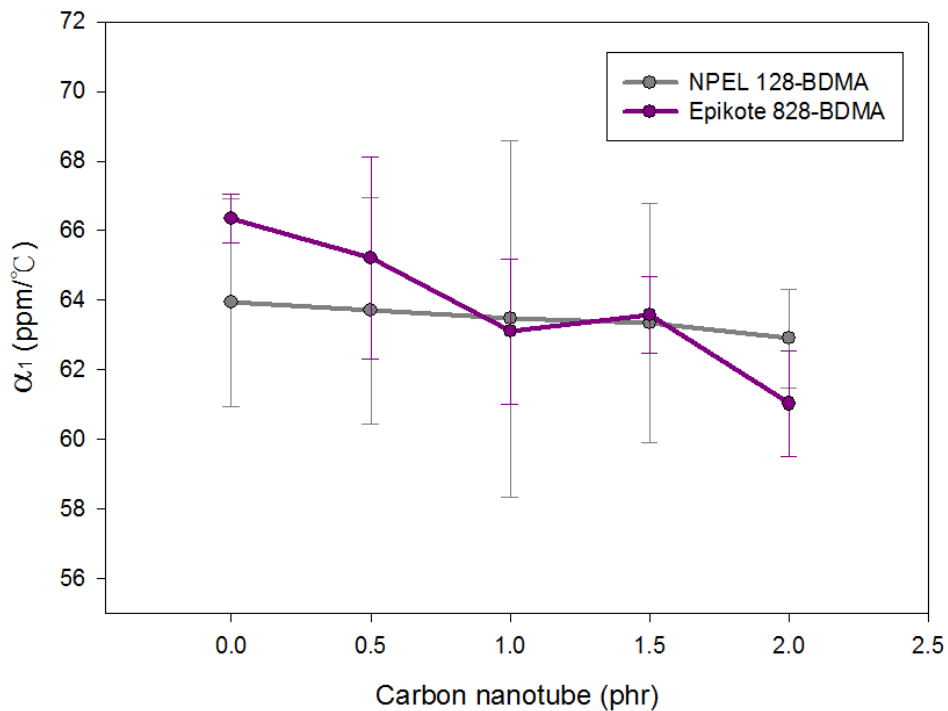


圖 4.63 NPEL-128 與 Epikote-828 並添加 BDMA 之 α_1 趨勢圖

由圖 4.64 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，隨著奈米碳管添加量增加，橡膠態熱膨脹係數 α_2 皆會下降^[18]，且同為奈米碳管添加量 2.0 phr 時有最小平均值 444.97 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 與 444.93 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ ，推測奈米碳管的添加確實能有效降低熱膨脹係數。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 NPEL-128 樹脂之 α_2 下降的幅度較大；但在相同奈米碳管添加量下，NPEL-128 樹脂之配方皆擁有較低 α_2 。熱膨脹係數低表示材料的橡膠態因受熱而變形的程度較小。

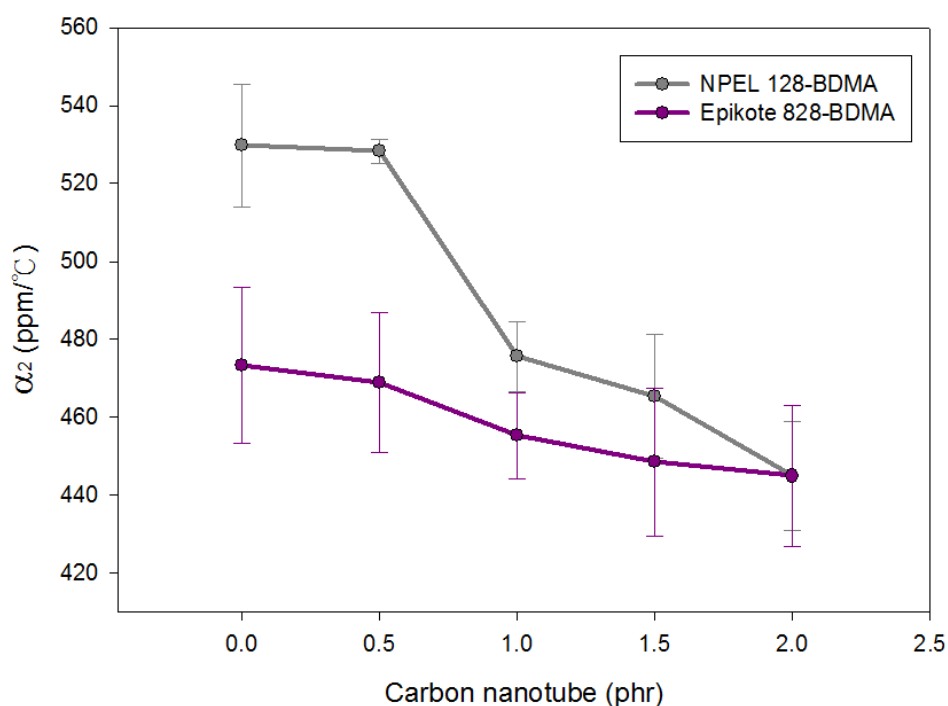


圖 4.64 NPEL-128 與 Epikote-828 並添加 BDMA 之 α_2 趨勢圖

由圖 4.65 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，隨著奈米碳管添加量增加，Tg 皆會上升^[18]，且同為奈米碳管添加量 1.5 phr 時有最大平均值 107.00 °C 與 109.33 °C，推測奈米碳管的添加確實能有效使 Tg 上升。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 NPEL-128 樹脂之 Tg 上升的幅度較大；但在相同奈米碳管添加量下，Epikote-828 樹脂之大多配方擁有較高的 Tg。Tg 高表示材料在高溫下擁有良好的力學性質及韌性。

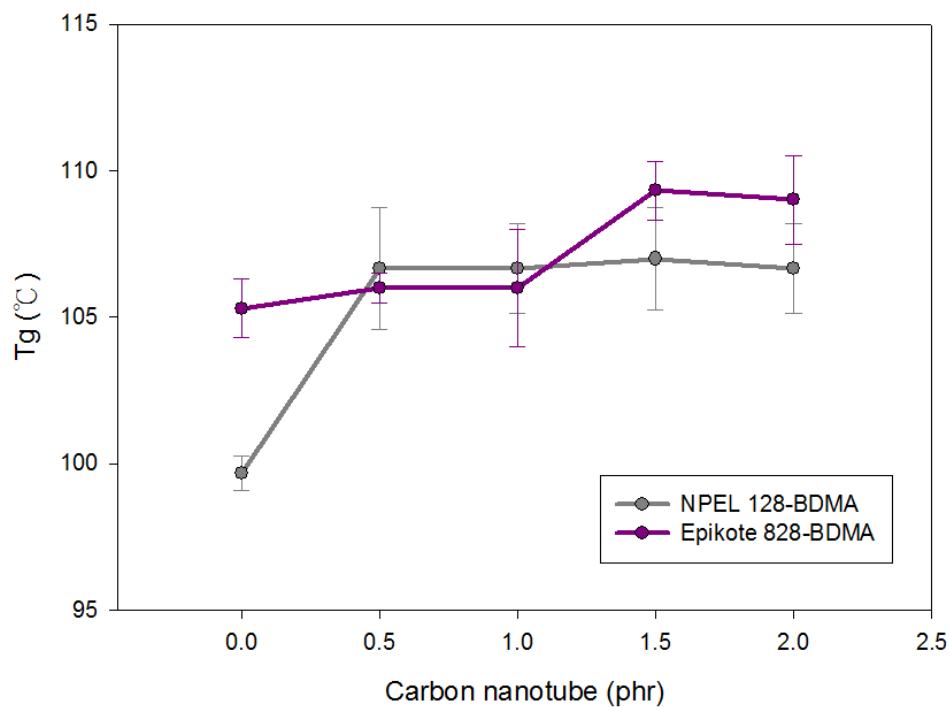


圖 4.65 NPEL-128 與 Epikote-828 並添加 BDMA 之 Tg 趨勢圖

4.3.4 NPEL-128 與 Epikote-828 添加 BDMA 之 TGA 分析

初始裂解溫度定義為樣品重量損失 1% 時的溫度，圖 4.66 為 NPEL-128 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 BDMA 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 TGA 初始裂解溫度與殘餘量比較，圖 4.67 為最大裂解溫度比較。

由圖 4.66 可看出，奈米碳管添加量增加時有延遲裂解的效果^[19]，初始裂解溫度可由 76.34 °C 提升至 113.45 °C；而奈米碳管添加量增加時，殘餘量則由 11.80 % 提升至 14.51 %。

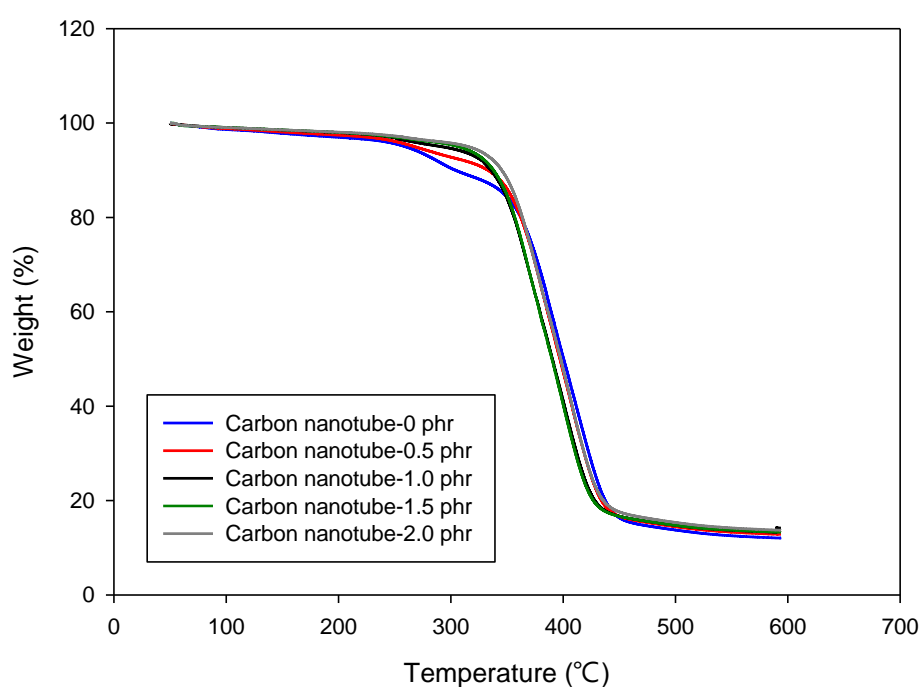


圖 4.66 NPEL-128 添加 BDMA 並改變奈米碳管添加量之 TGA 分析圖

由圖 4.67 可看出，隨著奈米碳管添加量增加，最大裂解溫度由 410.19 °C 下降至 382.78 °C，但奈米碳管添加量之多寡對於最大裂解溫度的影響並不大。

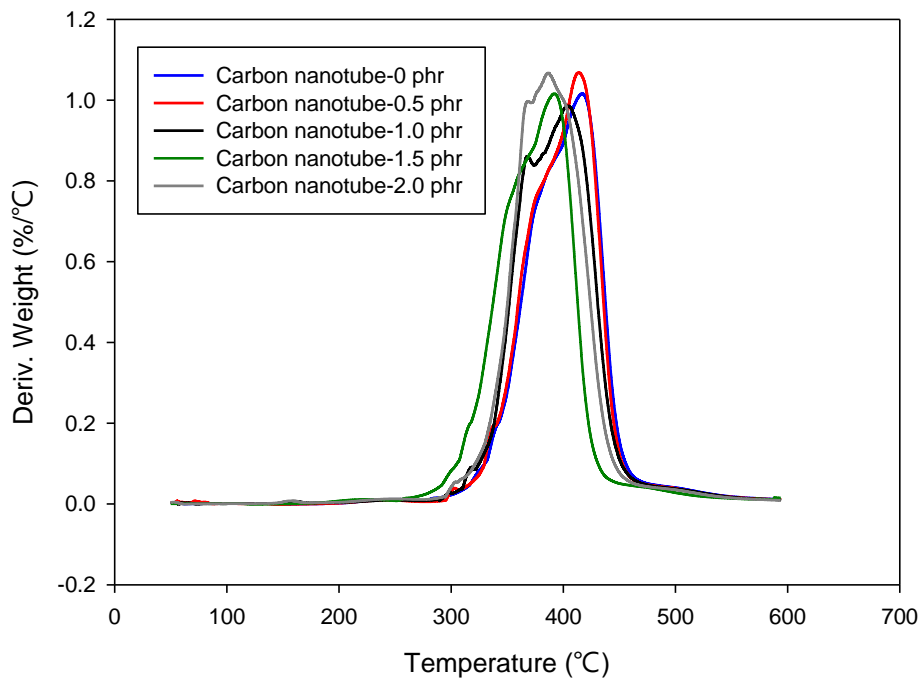


圖 4.67 NPEL-128 添加 BDMA 並改變奈米碳管添加量之 TGA 分析圖(Deriv.)

圖 4.66 與圖 4.67 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.111、表 4.112、表 4.113、表 4.114 與表 4.115。

表 4.111 樣品 128-BDMA-0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	79.52	74.52	74.98	76.34±2.76
最大裂解溫度 (°C)	406.12	406.44	418.02	410.19±6.78
殘餘量(%)	11.64	11.77	11.98	11.80±0.17

表 4.112 樣品 128-BDMA-0.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	84.37	84.41	90.62	86.47±3.60
最大裂解溫度 (°C)	410.39	405.82	410.00	408.74±2.53
殘餘量(%)	11.98	12.82	13.54	12.78±0.78

表 4.113 樣品 128-BDMA-1.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	95.73	103.06	103.76	100.85±4.45
最大裂解溫度 (°C)	387.62	406.91	383.35	392.63±12.55
殘餘量(%)	13.08	13.71	12.90	13.23±0.43

表 4.114 樣品 128-BDMA-1.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	105.96	110.44	110.83	109.08±2.71
最大裂解溫度 (°C)	401.67	385.72	379.21	388.87±11.56
殘餘量(%)	14.99	13.29	14.28	14.19±0.85

表 4.115 樣品 128-BDMA-2.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	111.22	117.24	111.90	113.45±3.30
最大裂解溫度 (°C)	394.61	376.08	377.66	382.78±10.27
殘餘量(%)	14.48	14.90	14.16	14.51±0.37

初始裂解溫度定義為樣品重量損失 1% 時的溫度，圖 4.68 為 Epikote-828 樹脂 10 g 混合硬化劑 DICY 7.5 phr 及催化劑 BDMA 4.0 phr，並改變奈米碳管添加量 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr 之 TGA 初始裂解溫度與殘餘量比較，圖 4.69 為最大裂解溫度比較。

由圖 4.68 可看出，奈米碳管添加量增加時有延遲裂解的效果^[19]，初始裂解溫度可由 83.66 °C 提升至 126.50 °C；而奈米碳管添加量增加時，殘餘量則由 12.08 % 提升至 13.50 %。

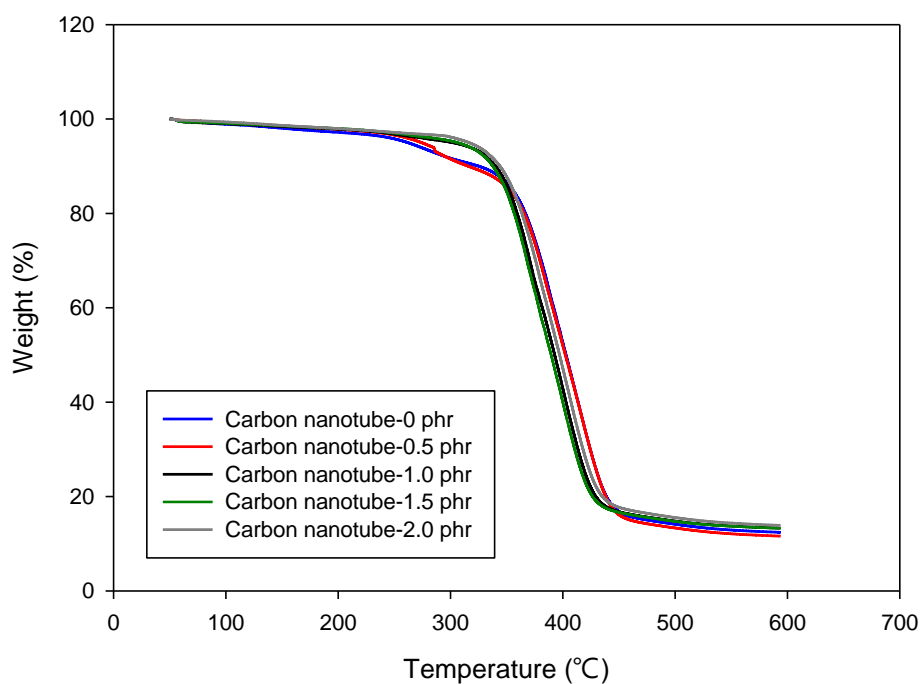


圖 4.68 Epikote-828 添加 BDMA 並改變奈米碳管添加量之 TGA 分析圖

由圖 4.69 可看出，隨著奈米碳管添加量增加，最大裂解溫度由 407.78 °C 下降至 393.06 °C，但奈米碳管添加量之多寡對於最大裂解溫度的影響並不大。

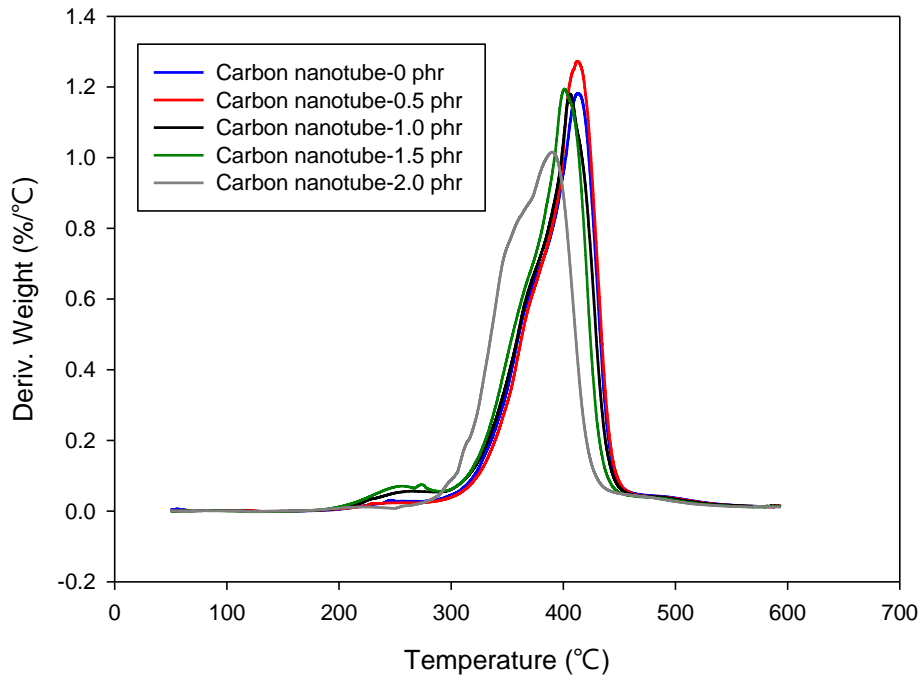


圖 4.69 Epikote-828 添加 BDMA 並改變奈米碳管添加量之 TGA 分析

圖(Deriv.)

圖 4.68 與圖 4.69 之每組配方皆進行三次實驗，其數據如表 4.116、表 4.117、表 4.118、表 4.119 與表 4.120。

表 4.116 樣品 828-BDMA-0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	79.51	83.36	88.12	83.66±4.31
最大裂解溫度 (°C)	407.83	407.56	407.96	407.78±0.20
殘餘量(%)	11.68	12.35	12.22	12.08±0.35

表 4.117 樣品 828-BDMA-0.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	94.22	102.76	100.47	99.15±4.42
最大裂解溫度 (°C)	410.27	406.43	403.61	406.77±3.34
殘餘量(%)	12.39	12.74	12.74	12.62±0.20

表 4.118 樣品 828-BDMA-1.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	109.07	106.59	112.06	109.24±2.74
最大裂解溫度 (°C)	409.88	386.52	402.59	399.66±11.95
殘餘量(%)	11.53	13.23	13.60	12.79±1.10

表 4.119 樣品 828-BDMA-1.5 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	111.90	112.35	117.24	113.83±2.96
最大裂解溫度 (°C)	399.49	404.52	390.22	398.08±7.25
殘餘量(%)	13.16	13.31	13.90	13.46±0.39

表 4.120 樣品 828-BDMA-2.0 之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量

	第一次	第二次	第三次	平均值±標準差
初始裂解溫度 (°C)	125.38	128.31	125.81	126.50±1.58
最大裂解溫度 (°C)	387.66	405.45	386.08	393.06±10.76
殘餘量(%)	13.86	12.90	13.74	13.50±0.52

將上述 NPEL-128 樹脂與 Epikote-828 樹脂之初始裂解溫度、最大裂解溫度及殘餘量的所有數據取平均值，並分別作趨勢圖以利比較其變化，如圖 4.70、圖 4.71 與圖 4.72。

由圖 4.70 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，奈米碳管添加量增加時，初始裂解溫度皆會升高^[19]，且同為奈米碳管添加量 2.0 phr 時皆有最高平均溫度 113.45 °C 與 126.50 °C，推測奈米碳管的添加確實能有效使初始裂解溫度上升。而兩種樹脂相比，在相同奈米碳管添加量下，Epikote-828 樹脂之配方皆擁有較高的初始裂解溫度。初始裂解溫度高表示樹脂延遲裂解的效果較佳。

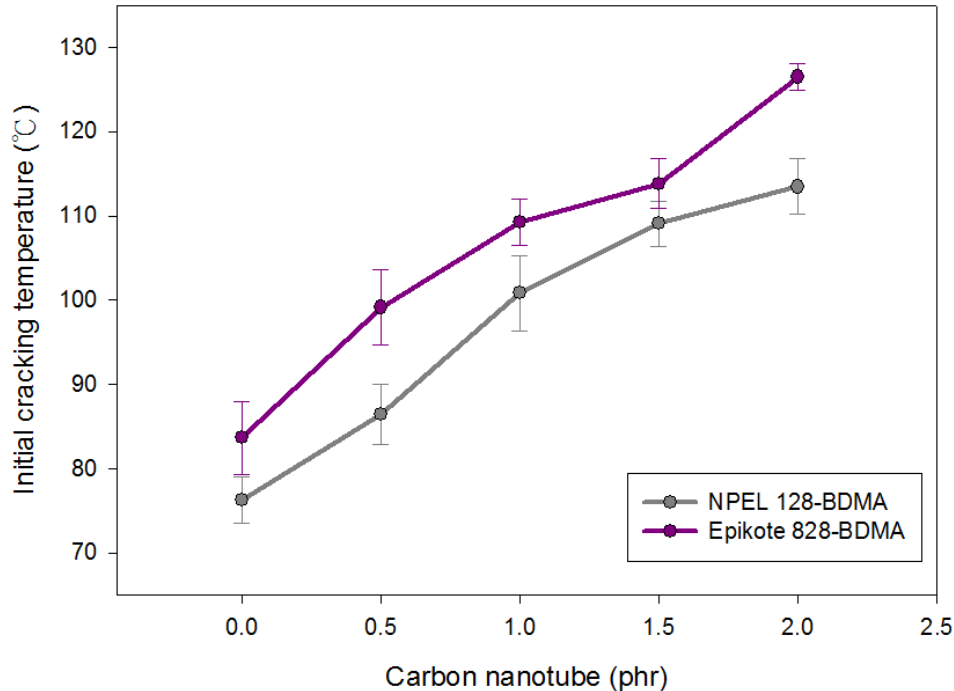


圖 4.70 NPEL-128 與 Epikote-828 並添加 BDMA 之初始裂解溫度趨勢圖

由圖 4.71 可看出，不論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，奈米碳管添加量增加時，皆會使最大裂解溫度降低^[3]，且同為奈米碳管添加量 0 phr 時有最高平均溫度 410.19 °C 與 407.78 °C。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 Epikote-828 樹脂之最大裂解溫度下降的幅度較小，且在相同奈米碳管添加量下，其大多配方擁有較高的最大裂解溫度。最大裂解溫度高表示使樹脂耐熱的效果較佳。

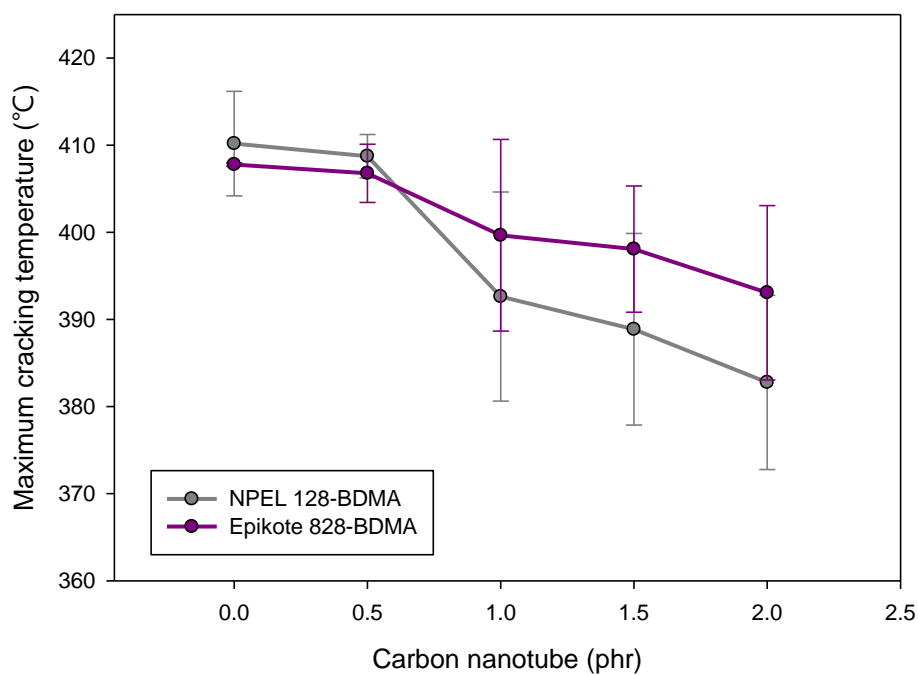


圖 4.71 NPEL-128 與 Epikote-828 並添加 BDMA 之最大裂解溫度趨勢圖

由圖 4.72 則可得知，無論使用 NPEL-128 樹脂或是 Epikote-828 樹脂，隨著奈米碳管添加量增加，殘餘量皆會上升^[19]，且在奈米碳管添加量為 2.0 phr 時，分別有最大平均值 14.51 % 與 13.50 %。殘餘量增加的百分比與奈米碳管的添加量相近，推測是奈米碳管較環氧樹脂耐高溫，所以在高溫下奈米碳管不易被分解的結果。而兩種樹脂相比，奈米碳管的添加使 NPEL-128 樹脂之殘餘量上升的幅度較大，且在相同奈米碳管添加量下，其大多配方擁有較高的殘餘量。

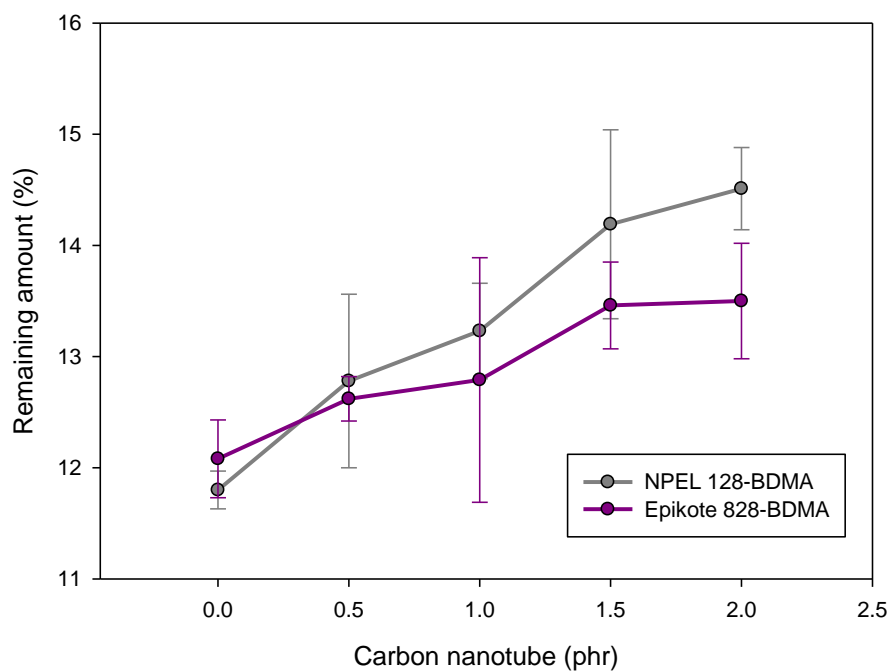


圖 4.72 NPEL-128 與 Epikote-828 並添加 BDMA 之殘餘量趨勢圖

4.4 添加不同催化劑之綜合比較

4.4.1 DSC 分析之綜合比較

將 4.1、4.2 與 4.3 之分別添加不同催化劑與奈米碳管添加量的 NPEL-128 樹脂和 Epikote-828 樹脂之所有配方進行 DSC 結果綜合比較，圖 4.73 為 DSC 分析之 Peak temperature 比較，圖 4.74 為反應熱比較。

由圖 4.73 可看出，在相同奈米碳管添加量下，使用催化劑 BDMA 之反應溫度 < 催化劑 MI < 催化劑 Monuron，表示使用催化劑 BDMA 的效果 > 催化劑 MI > 催化劑 Monuron，而催化劑 BDMA 效果最佳的原因推測為其用量(4.0 phr)較 MI (1.0 phr)大。由於 NPEL-128 樹脂和 Epikote-828 樹脂性質相似，使用相同催化劑和相同奈米碳管添加量時，無法明顯比較出使用何種樹脂之效果較佳。不論使用何種環氧樹脂或是催化劑，隨著奈米碳管添加量增加，皆會使反應溫度提升，證實奈米碳管的耐熱性質佳。經由 DSC 分析結果，樣品配方 828-BDMA-0 含 Epikote-828 樹脂 10 g、硬化劑 DICY 7.5phr、催化劑 BDMA 4.0 phr 及奈米碳管 0 phr 時，有最低反應溫度 129.71 °C。

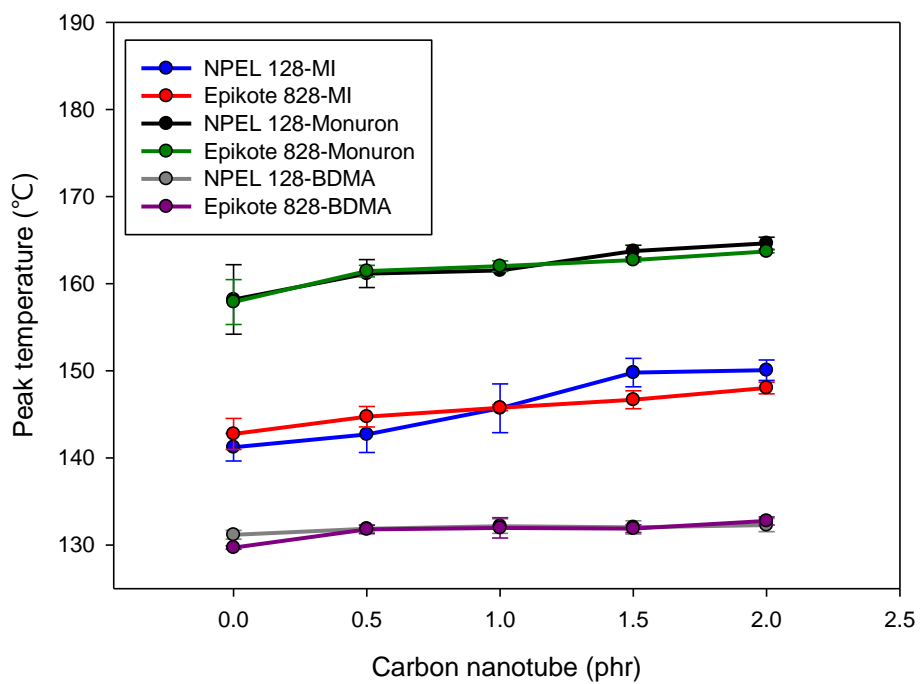


圖 4.73 NPEL-128 與 Epikote-828 之 Peak temperature 綜合比較

由圖 4.74 可看出，在相同奈米碳管添加量下，使用催化劑 MI 與催化劑 Monuron 之反應熱 > 催化劑 BDMA，表示使用催化劑 MI 與催化劑 Monuron 之效果 > 催化劑 BDMA。使用任一催化劑時，Epikote-828 樹脂之反應熱皆大於 NPEL-128 樹脂，因此推測 Epikote-828 樹脂之反應程度較 NPEL-128 樹脂完全。不論使用何種環氧樹脂或是催化劑，隨著奈米碳管添加量增加，反應熱皆會下降，證實奈米碳管不參與反應。經由 DSC 分析結果，樣品配方 828-MI-0 含 Epikote-828 樹脂 10 g、硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 MI 1.0 phr 及奈米碳管 0 phr 時，有最大反應熱 348.07 J/g。

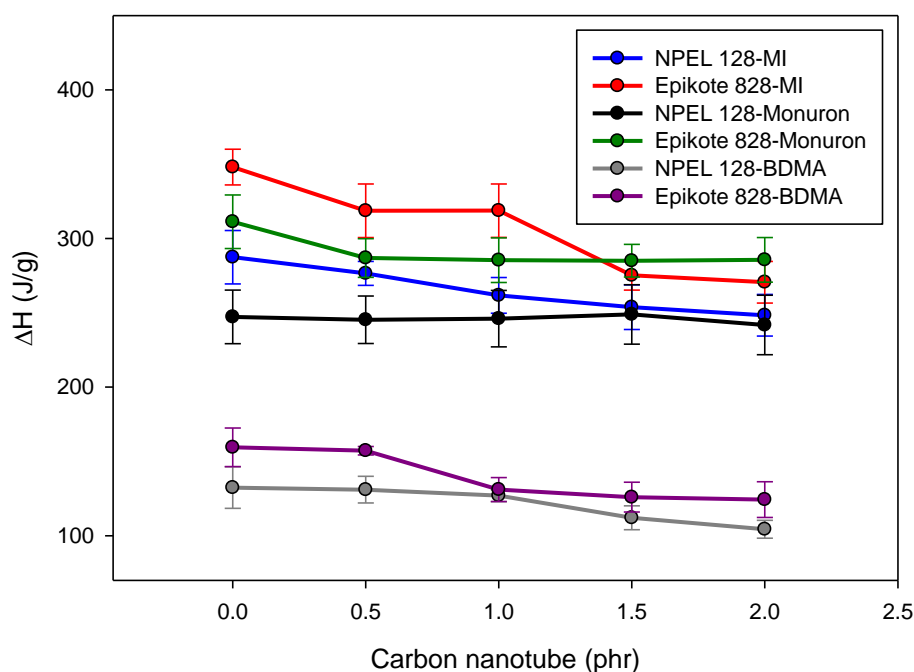


圖 4.74 NPEL-128 與 Epikote-828 之反應熱綜合比較

4.4.2 DMA 分析之綜合比較

將 4.1、4.2 與 4.3 之分別添加不同催化劑與奈米碳管添加量的 NPEL-128 樹脂和 Epikote-828 樹脂之所有配方進行 DMA 結果綜合比較，圖 4.75 為 DMA 分析之玻璃態(25 °C)之 E'比較，圖 4.76 為橡膠態(170 °C)之 E'比較，圖 4.77 為 $\tan\delta$ Tg比較。

由圖 4.75 可看出，使用催化劑 MI 之玻璃態 E' > 催化劑 BDMA > 催化劑 Monuron，表示使用催化劑 MI 之玻璃態彈性行為 > 催化劑 BDMA > 催化劑 Monuron。使用催化劑 MI 時，Epikote-828 樹脂所有配方之玻璃態 E'皆較 NPEL-128 樹脂大；使用催化劑 Monuron 與 BDMA 時，NPEL-128 樹脂所有配方之玻璃態 E'皆較 Epikote-828 樹脂大。不論使用何種環氧樹脂或是催化劑，大致上來說，隨著奈米碳管添加量增加，會使玻璃態 E'上升^[15,16]，證實奈米碳管的添加確實能增強材料玻璃態的彈性行為。經由 DMA 分析結果，樣品配方 828-MI-2.0 含 Epikote-828 樹脂 10 g、硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 MI 1.0 phr 及奈米碳管 2.0 phr 時，有最大玻璃態 E' 2940.00 MPa。

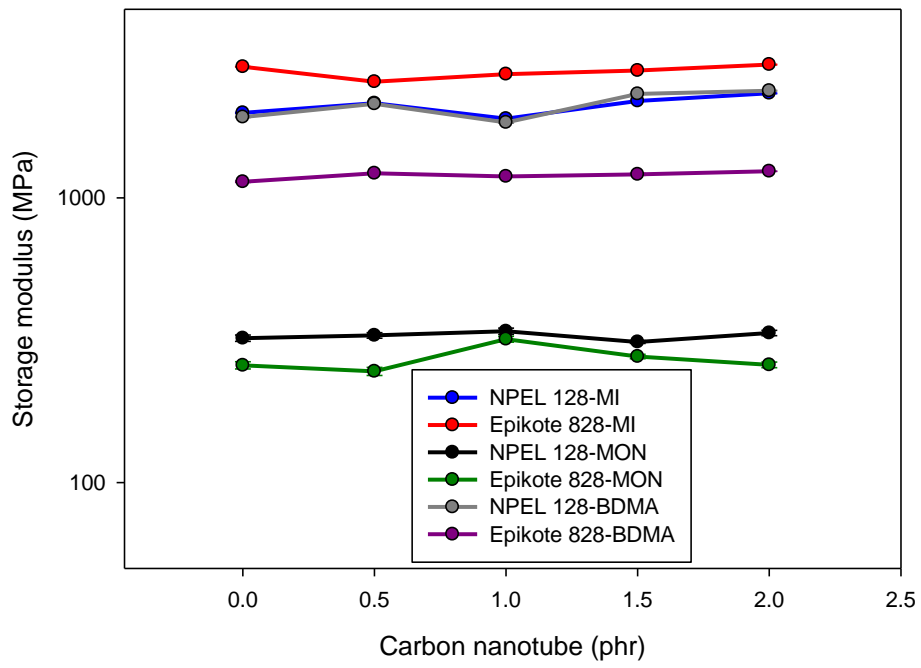


圖 4.75 NPEL-128 與 Epikote-828 之玻璃態 E' 綜合比較

由圖 4.76 可看出，使用催化劑 MI 之橡膠態 E' > 催化劑 BDMA > 催化劑 Monuron，表示使用催化劑 MI 之橡膠態彈性行為 > 催化劑 BDMA > 催化劑 Monuron。使用催化劑 MI 與 BDMA 時，NPEL-128 樹脂大多配方之橡膠態 E' 較 Epikote-828 樹脂大。不論使用何種環氧樹脂或是催化劑，大致上來說，隨著奈米碳管添加量增加，會使橡膠態 E' 上升^[15,16]，證實奈米碳管的添加確實能增強材料橡膠態的彈性行為。經由 DMA 分析結果，樣品配方 128-MI-2.0 含 NPEL-128 樹脂 10 g、硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 MI 1.0 phr 及奈米碳管 2.0 phr 時，有最大橡膠態 E' 356.00 MPa。

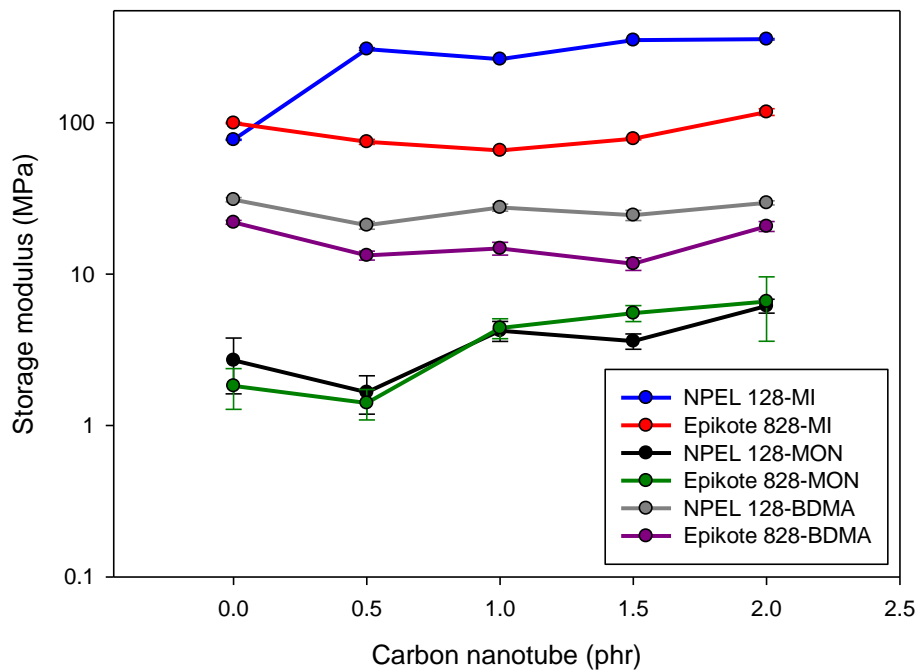


圖 4.76 NPEL-128 與 Epikote-828 之橡膠態 E' 綜合比較

由圖 4.77 可看出，使用催化劑 Monuron 之 $\tan\delta T_g$ 之溫度 $>$ 催化劑 BDMA 與催化劑 MI，表示使用催化劑 Monuron 之效果 $>$ 催化劑 BDMA 與催化劑 MI，而催化劑 Monuron 效果較佳的原因推測為其用量(4.0 phr)較 MI (1.0 phr)大。使用催化劑 MI 時，NPEL-128 樹脂之配方皆有較高 $\tan\delta T_g$ ；使用催化劑 Monuron 時，Epikote-828 樹脂之配方皆有較高 $\tan\delta T_g$ 。不論使用何種環氧樹脂或是催化劑，隨著奈米碳管添加量增加，皆會使 $\tan\delta T_g$ 提升，證實奈米碳管的添加確實能有效增強材料在高溫時的力學性質及韌性^[17,18]。但如同 $E'' T_g$ 之結果，大多配方在奈米碳管添加量 1.5 phr 與 2.0 phr 時， $\tan\delta T_g$ 無法再明顯提高，推測若奈米碳管添加過多會造成聚集現象，使奈米碳管無法均勻分布在環氧樹脂中，進而影響交聯密度而 $\tan\delta T_g$ 無法再上升^[3]。經由 DMA 分析結果，樣品配方 828-MON-2.0 含 Epikote-828 樹脂 10 g、硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 Monuron 4.0 phr 及奈米碳管 2.0 phr 時，有最高 $\tan\delta T_g$ 188.00 °C。

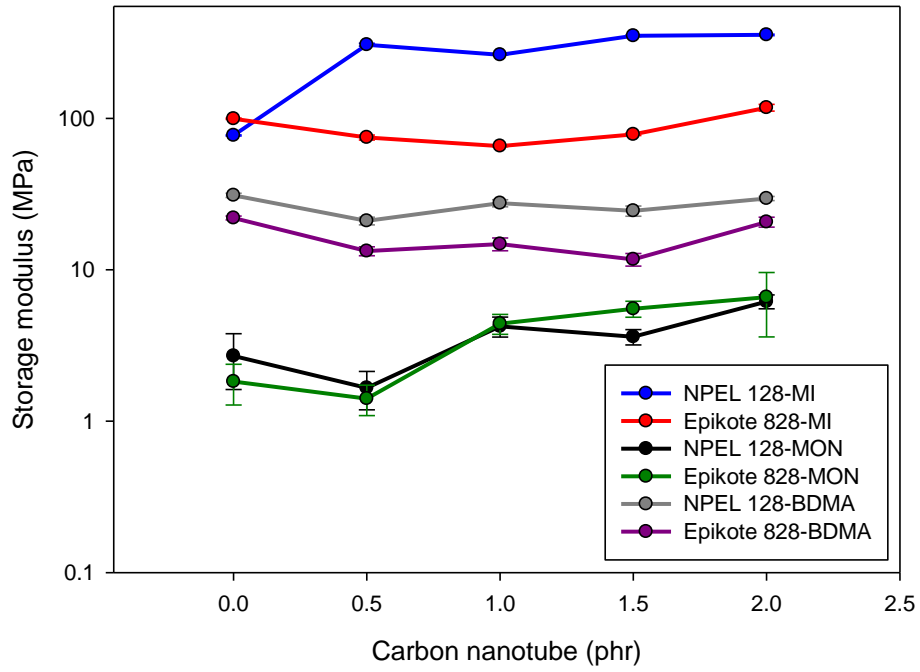


圖 4.77 NPEL-128 與 Epikote-828 之 $\tan\delta$ Tg 綜合比較

4.4.3 TMA 分析之綜合比較

將 4.1、4.2 與 4.3 之分別添加不同催化劑與奈米碳管添加量的 NPEL-128 樹脂和 Epikote-828 樹脂之所有配方進行 TMA 結果綜合比較，圖 4.78 為 TMA 分析之 α_1 比較，圖 4.79 為 α_2 比較，圖 4.80 為 Tg 之比較。

由圖 4.78 可看出，使用催化劑 MI 之 α_1 下降幅度 > 催化劑 Monuron > 催化劑 BDMA，表示使用催化劑 MI 之效果 > 催化劑 Monuron > 催化劑 BDMA。使用催化劑 MI 時，Epikote-828 樹脂之配方皆有較低 α_1 ；使用催化劑 Monuron 時，NPEL-128 樹脂配方之 α_1 有明顯下降的趨勢。不論使用何種環氧樹脂或是催化劑，隨著奈米碳管添加量增加，皆會使玻璃態熱膨脹係數 α_1 下降，證實奈米碳管的添加確實能有效降低熱膨脹係數^[19]，使材料受熱變形程度較小。經由 TMA 分析結果，樣品配方 828-MI-2.0 含 Epikote-828 樹脂 10 g、硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 MI 1.0 phr 及奈米碳管 2.0 phr 時，有最小 α_1 55.77 ppm/°C。

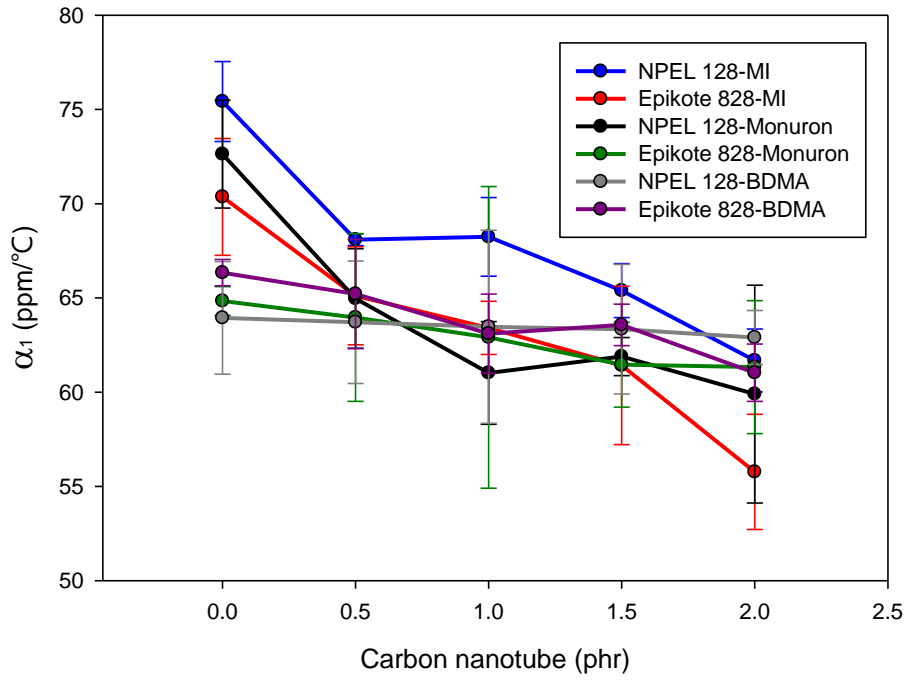


圖 4.78 NPEL-128 與 Epikote-828 之 α_1 綜合比較

由圖 4.79 可看出，在相同奈米碳管添加量下，使用催化劑 MI 之 $\alpha_2 < \text{催化劑 Monuron} < \text{催化劑 BDMA}$ ，表示使用催化劑 MI 之效果 $> \text{催化劑 Monuron} > \text{催化劑 BDMA}$ 。使用催化劑 MI 時，NPEL-128 樹脂之配方皆有較低 α_2 ；使用催化劑 BDMA 時，Epikote-828 樹脂之配方皆有較低 α_2 。不論使用何種環氧樹脂或是催化劑，隨著奈米碳管添加量增加，皆會使橡膠態熱膨脹係數 α_2 下降，證實奈米碳管的添加確實能有效降低熱膨脹係數^[19]，使材料受熱變形程度較小。經由 TMA 分析結果，樣品配方 128-MI-2.0 含 NPEL-128 樹脂 10 g、硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 MI 1.0 phr 及奈米碳管 2.0 phr 時，有最小 α_2 138.17 ppm/°C。

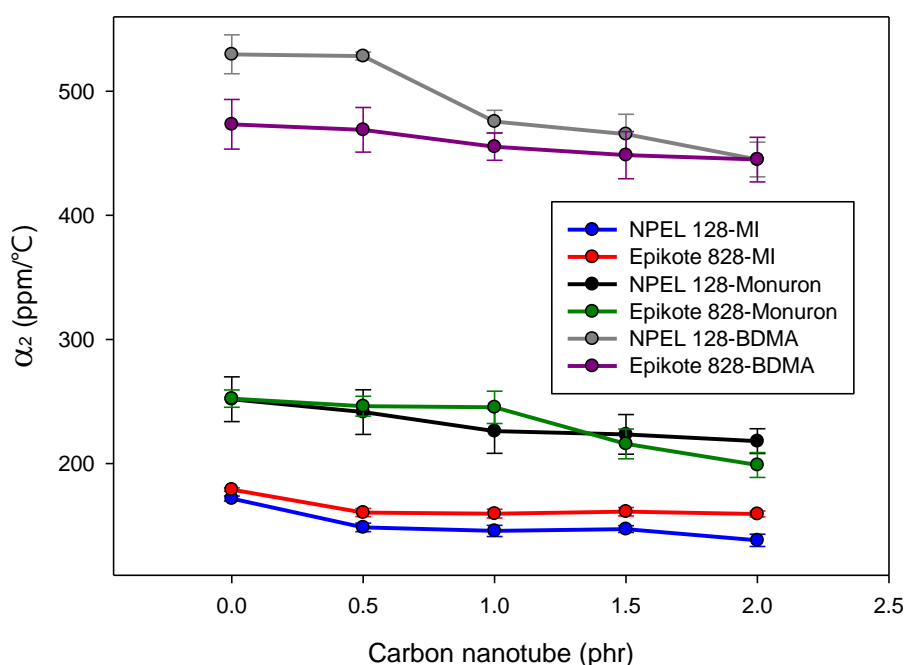


圖 4.79 NPEL-128 與 Epikote-828 之 α_2 綜合比較

由 4.80 可看出，使用催化劑 Monuron 之 $T_g >$ 催化劑 BDMA $>$ 催化劑 MI，表示使用催化劑 Monuron 之效果 $>$ 催化劑 BDMA $>$ 催化劑 MI，而催化劑 Monuron 與催化劑 BDMA 效果較佳的原因推測為其用量(4.0 phr)較 MI (1.0 phr)大。使用催化劑 MI 時，Epikote-828 樹脂之配方有較高 T_g ；使用催化劑 Monuron 時，NPEL-128 樹脂之配方有較高 T_g 。不論使用何種環氧樹脂或是催化劑，隨著奈米碳管添加量增加，皆會使 T_g 提升，證實奈米碳管的添加能有效增強材料在高溫時的力學性質及韌性^[15,19]。但其中，大多配方在奈米碳管添加量為 1.5 phr 與 2.0 phr 時 T_g 無法再明顯提高，推測是奈米碳管添加過多所造成的聚集現象，奈米碳管無法均勻分布在環氧樹脂中，進而影響交聯密度使得 T_g 無法再提升^[3]。經由 TMA 分析結果，樣品配方 128-MON-2.0 含 NPEL-128 樹脂 10 g、硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 Monuron 4.0 phr 及奈米碳管 2.0 phr 時，有最高 T_g 132.67 °C。

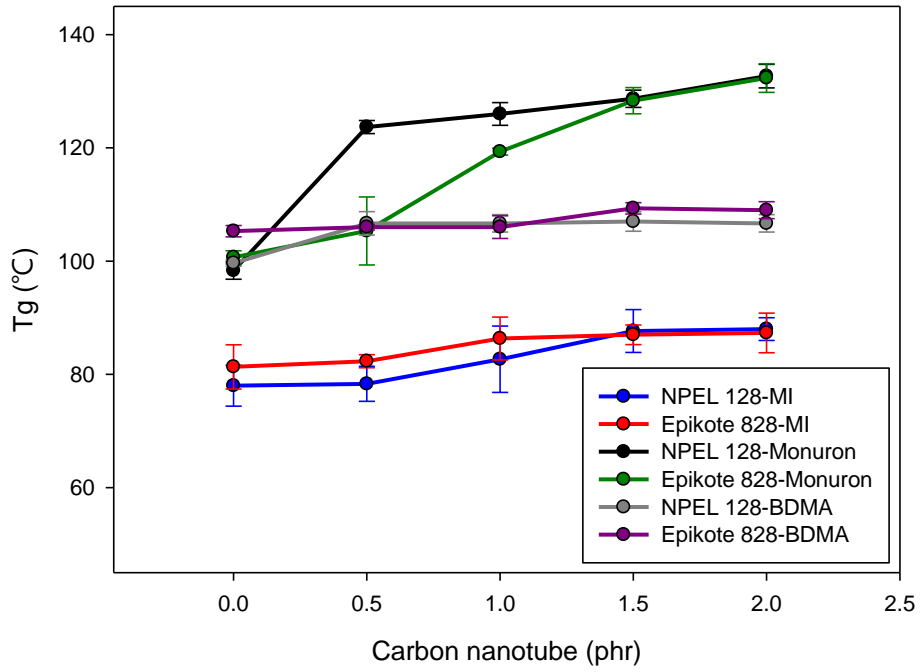


圖 4.80 NPEL-128 與 Epikote-828 之 Tg 綜合比較

4.4.4 TGA 分析之綜合比較

將 4.1、4.2 與 4.3 之分別添加不同催化劑與奈米碳管添加量的 NPEL-128 樹脂和 Epikote-828 樹脂之所有配方進行 TGA 結果綜合比較，圖 4.81 為 TGA 分析之初始裂解溫度比較，圖 4.82 為最大裂解溫度比較，圖 4.83 為殘餘量比較。

由圖 4.81 可看出，在相同奈米碳管添加量下，使用催化劑 MI 之初始裂解溫度 > 催化劑 Monuron > 催化劑 BDMA，表示使用催化劑 MI 之效果 > 催化劑 Monuron > 催化劑 BDMA。使用催化劑 MI 時，NPEL-128 樹脂之配方有較高初始裂解溫度；使用催化劑 BDMA 時，Epikote-828 樹脂之配方皆有較高初始裂解溫度。不論使用何種環氧樹脂或是催化劑，隨著奈米碳管添加量增加，皆會使初始裂解溫度提升^[20,21]，證實奈米碳管的添加確實能有效延遲材料的裂解現象。經由 TGA 分析結果，樣品配方 128-MI-2.0 含 NPEL-128 樹脂 10 g、硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 MI 1.0 phr 及奈米碳管 2.0 phr 時，有最高初始裂解溫度 306.47 °C。

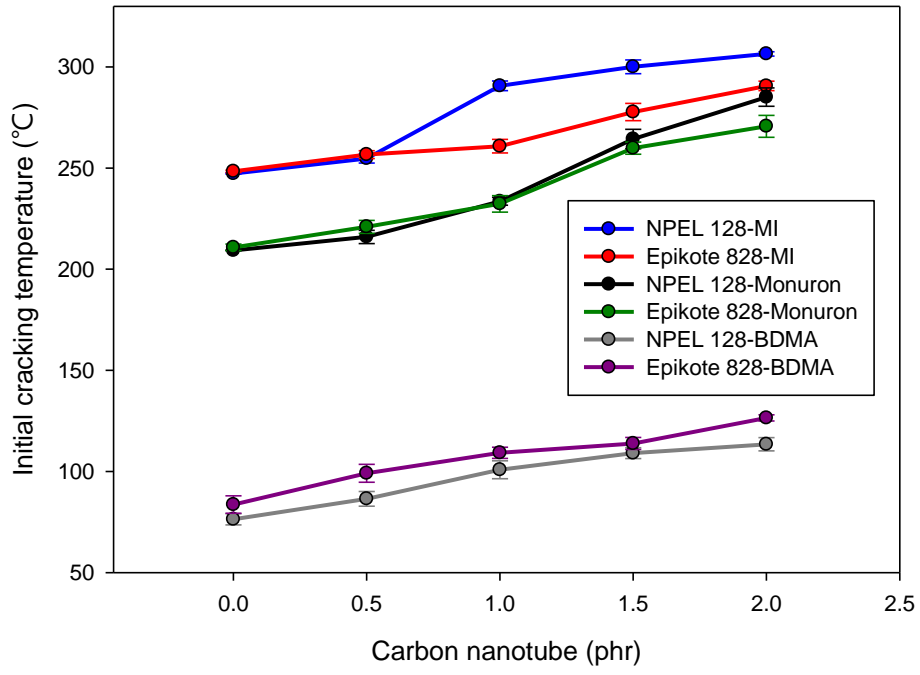


圖 4.81 NPEL-128 與 Epikote-828 之初始裂解溫度綜合比較

由圖 4.82 可看出，使用催化劑 MI 之最大裂解溫度 > 催化劑 Monuron 與催化劑 BDMA，表示使用催化劑 MI 之效果 > 催化劑 Monuron 與催化劑 BDMA。不論使用何種環氧樹脂或是催化劑，隨著奈米碳管添加量增加，最大裂解溫度只會稍微下降，說明奈米碳管的添加對最大裂解溫度的影響不大^[3]。經由 TGA 分析結果，樣品配方 828-MI-0 含 Epikote-828 樹脂 10 g、硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 MI 1.0 phr 及奈米碳管 0 phr 時，有最高最大裂解溫度 421.11 °C。

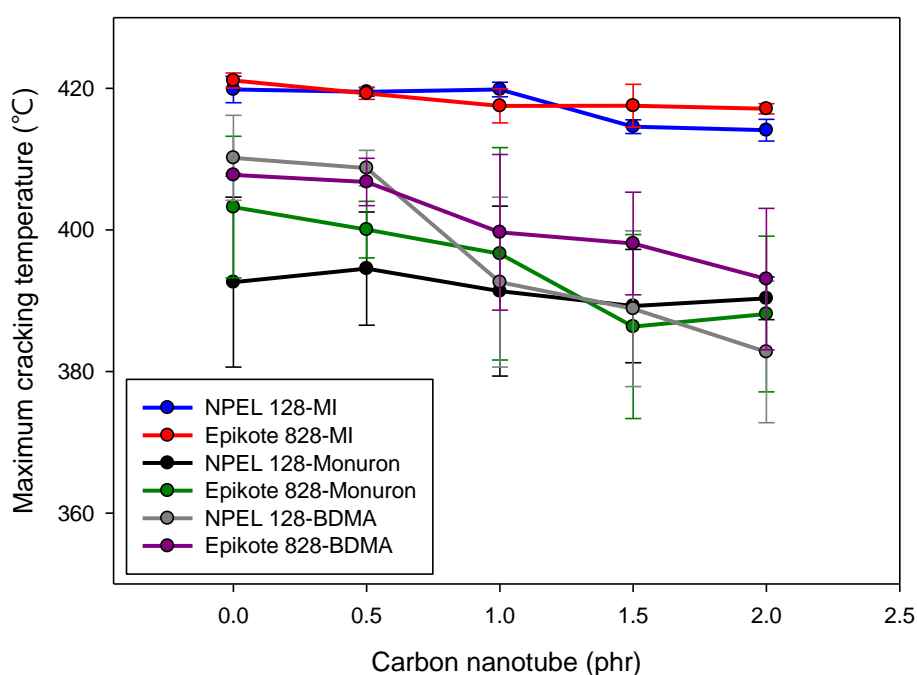


圖 4.82 NPEL-128 與 Epikote-828 之最大裂解溫度綜合比較

由圖 4.83 可看出，在相同奈米碳管添加量下，使用催化劑 MI 之殘餘量 > 催化劑 Monuron > 催化劑 BDMA。使用催化劑 MI 與 Monuron 時，Epikote-828 樹脂之配方皆有較高殘餘量；使用催化劑 BDMA 時，NPEL-128 樹脂之配方有較高殘餘量。不論使用何種環氧樹脂或催化劑，隨著奈米碳管添加量增加，皆會使殘餘量上升^[19]，說明奈米碳管的耐高溫性質較環氧樹脂佳，在高溫時較不易裂解。經由 TGA 分析結果，樣品配方 828-MI-2.0 含 Epikote-828 樹脂 10 g、硬化劑 DICY 7.5 phr、催化劑 MI 1.0 phr 及奈米碳管 2.0 phr 時，有最大殘餘量 17.93 %。

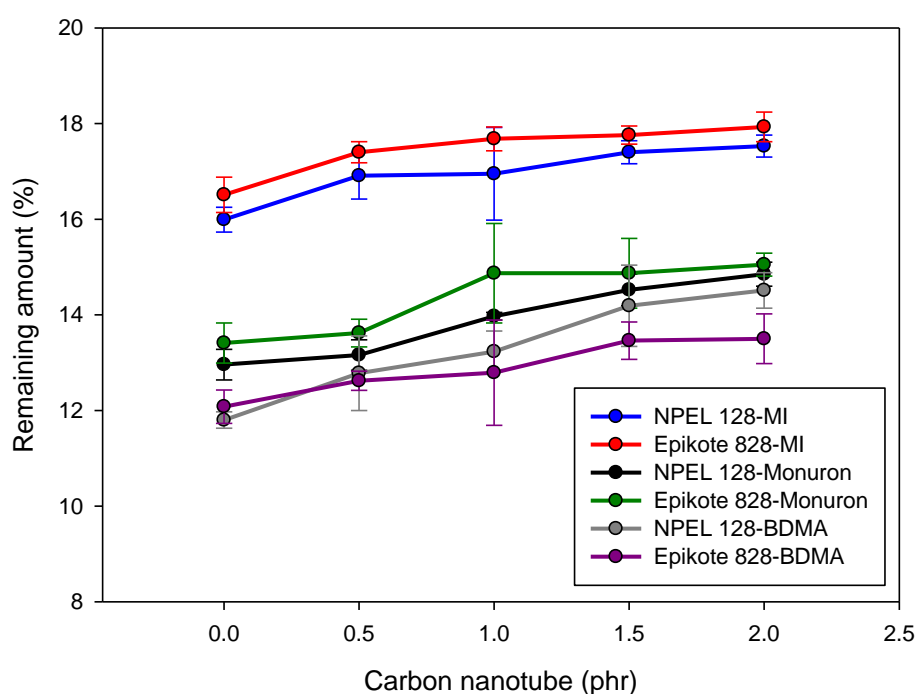


圖 4.83 NPEL-128 與 Epikote-828 之殘餘量綜合比較

第五章 結論

1. 從 DSC 分析結果發現，隨著奈米碳管添加量增加，反應溫度會隨之增高；而在相同奈米碳管添加量下，使用催化劑 BDMA 之配方有較低的反應溫度。其中，樣品配方 828-BDMA-0 有最低反應溫度 129.71 °C。
2. 從 DSC 分析結果發現，隨著奈米碳管添加量增加，反應熱會隨之下降，說明奈米碳管不參與反應；而在相同奈米碳管添加量下，使用 Epikote-828 樹脂之配方有較高的反應熱。其中，樣品配方 828-MI-0 有最大反應熱 348.07 J/g。
3. 從 DMA 分析結果發現，隨著奈米碳管添加量增加，玻璃態與橡膠態之儲存模數皆會隨之增大，證實奈米碳管的添加能有效使材料的彈性行為變明顯；而在相同奈米碳管添加量下，使用催化劑 MI 有較大的儲存模數。其中，樣品配方 828-MI-2.0 有最大的玻璃態儲存模數 2940.00 MPa；樣品配方 128-MI-2.0 有最大的橡膠態儲存模數 356.00 MPa。
4. 從 DMA 分析結果發現，隨著奈米碳管添加量增加， $\tan\delta T_g$ 會隨之增高，證實奈米碳管的添加能有效提升材料在高溫時的力學性質及韌性；而在相同奈米碳管添加量下，使用催化劑 Monuron 之配方有較高 $\tan\delta T_g$ 。其中，樣品配方 828-MON-2.0 有最大的 $\tan\delta T_g$

188.00 °C。

5. 從 TMA 分析結果發現，隨著奈米碳管添加量增加，玻璃態(α_1)與橡膠態(α_2)之熱膨脹係數會降低，證實奈米碳管的添加能有效減少材料受熱變形；而在相同奈米碳管添加量下，使用催化劑 MI 之配方有較低 α_1 與 α_2 。其中，樣品配方 828-MI-2.0 有最小 α_1 55.77 ppm/°C；而樣品配方 128-MI-2.0 有最小 α_2 138.17 ppm/°C。
6. 從 TMA 分析結果發現，隨著奈米碳管添加量增加，Tg 會隨之上升，證實奈米碳管的添加能有效提升材料在高溫時的力學性質及韌性；而在相同奈米碳管添加量下，使用催化劑 Monuron 有較高 Tg。其中，樣品配方 128-MON-2.0 有最高 Tg 132.67 °C。
7. 從 TGA 分析結果發現，隨著奈米碳管添加量增加，初始裂解溫度會隨之上升，證實奈米碳管的添加確實能有效延遲裂解；而在相同奈米碳管添加量下，使用催化劑 MI 有較高初始裂解溫度。其中，樣品配方 128-MI-2.0 有最高初始裂解溫度 306.47 °C。
8. 從 TGA 分析結果發現，隨著奈米碳管添加量增加，最大裂解溫度變化很小，說明奈米碳管的添加對最大裂解溫度影響不大。其中，樣品配方 828-MI-0 有最高最大裂解溫度 421.11 °C。
9. 從 TGA 分析結果發現，隨著奈米碳管添加量增加，殘餘量會隨之上升，說明奈米碳管之耐熱程度較環氧樹脂佳；而在相同奈米碳管

添加量下，使用催化劑 MI 擁有較高殘餘量。其中，樣品配方 828-MI-2.0 有最大殘餘量 17.93 %。

10. 綜合比較 DSC、DMA、TMA 與 TGA 分析之結果，可得到樣品配方 828-MI-2.0 含 Epikote-828 樹脂 10 g、硬化劑 DICY 7.5phr、催化劑 MI 1.0 phr 及奈米碳管 2.0 phr，為本研究之最佳配方。

參考文獻

1. 孫曼靈，環氧樹脂應用原理與技術，機械工業出版社，北京市，2002。
2. 呂鎮宇，以奈米碳管懸浮液進行靜電紡絲研究，東海大學，碩士論文，2014。
3. 林志謙，奈米二氧化矽改質環氧樹脂之研究，東海大學，碩士論文，2016。
4. 王德中，環氧樹脂生產與應用，化學工業出版社，北京市，2001。
5. 張聖雄，醃醯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，2014。
6. 謝漢民，李文昭，環氧樹脂及環氧化 Novolac 數之性質之比較，林業研究季刊，第 37 期，p.55-64，2015。
7. 蔡佳翰，奈米複合高分子材料之合成及電性測量，國立成功大學，碩士論文，2007。
8. 林廷，以壓克力共聚物製作巴克紙複材，東海大學，碩士論文，2015。
9. 張哲維，環氧樹脂工程性質與修補成效之研究，國立台灣科技大學，碩士論文，2008。
10. 吳凱第，奈米銀粒子與光硬化環氧樹脂之研究，國立交通大學，碩士論文，2007。
11. 王永傳，具缺口碳奈米管/環氧樹脂複合材料疲勞壽命之實驗與分

- 析，中華大學，碩士論文，2011。
12. 徐武軍，高分子材料導論，五南圖書出版社，台北市，2004。
 13. 辛隆賓，環氧樹脂，國立清華大學，碩士論文，1994。
 14. Wang Chun Shan, Lin Ching Hsuan, Novel phosphorus-containing epoxy resins. Part II: Cring kinetics, *Polymer*, Volume 41, Issue 24, p. 8579-8586, 2011。
 15. Shubham Gupta and Ariful Rahaman, Effect of Carbon Nanotube on Thermo-Mechanical Properties of Glass Fiber/Epoxy Laminated Nanocomposites, *International Journal of Scientific and Research Publications*, Volume 5, Issue 2, p. 2250-3153, 2015.
 16. Kiyun Kim, Veera M. Boddu, Matthew W. Brenner, and Jignesh S. Patel, Dynamic Mechanical Analysis and High Strain-Rate Energy Absorption Characteristics of Vertically Aligned Carbon Nanotube Reinforced Woven Fiber-Glass Composites, *Journal of Nanomaterials*, volume 2015, Article ID 480549, 2015.
 17. 陳伯毅、劉家豪、鄭傑仁、林彥君，奈米碳管與酚醛樹脂製成奈米複合材料之機械性質研究，國立清華大學，國家科學委員會專題研究計畫，2004。
 18. 孫巧珊，PMMA/奈米碳管合成的機械動力學研究，崑山科技大學，專題製作，2006。
 19. 林瑋寧，國立清華大學，碳奈米管/奈米石墨烯片/環氧樹脂複合材料之製備及其性質之研究，碩士論文，2010。
 20. 曾志雄，以熔融法製備聚對苯二甲酸乙二酯(PET)/多壁奈米碳管複合材料之性質研究，國立台北科技大學，碩士論文，2008。
 21. Ezekiel Dixon Dikio, Ntaote David Shooto, and Abdullahi Mohamed

Farah, Raman and TGA Study of Carbon Nanotubes Synthesized Over Mo/Fe Catalyst on Aluminium Oxide, Calcium Carbonate and Magnesium Oxide Support, *Chemical Science Transactions*, volume 2, Issue 4, p. 1160-1173, 2013.

22. 莊鎮宇，奈米碳管在熱裂解化學氣相沉積法中的成長機制之研究，國立清華大學，博士論文，2014。