

摘要

本研究旨在利用奈米石墨烯添加至環氧樹脂基材中作為補強材料提升環氧樹脂之物理性質。實驗中改變球磨條件獲得不同粒徑的硬化劑，Dicyandiamide(DICY)；接下來與不同促進劑經均勻攪拌及真空熱壓，製備測試試片，進行相關結構分析及檢測其性質。並進一步比較添加甲醇作為溶劑，溶解硬化劑及添加劑產生的效應，

補強材料純天然石墨層表面並沒有具任何離子或活性官能基，因此必須以氧化的方法使石墨表面產生反應性官能基，再利用界面活性劑與氧化石墨進行反應得到有機化奈米石墨。環氧樹脂加入奈米石墨烯後，利用超音波震盪的方式使其混合更均勻。

環氧樹脂奈米複合材料製備過程中添加溶劑有效溶解添加劑，同時利用粒徑分析儀(DLS)進行粒徑分析，並探討奈米石墨烯在奈米複合材料中的分散程度及奈米石墨烯對奈米複合材料的導熱及機械性質之影響。並利用 SEM 進行微結構分析；以 TGA 分析複合材料並檢定組成比例，及補強材料對基材熱性質的變化，DSC 分析其反應行為及熱傳導係數；再利用 DMA 檢定複合材料的機械性質。最後利用 TMA 判別奈米石墨烯添加後，對複合材料對熱膨脹之影響。從實驗結果得到，添加微量的奈米石墨烯對其熱性質、機械性質以及熱傳導係數皆有所提升，且利用甲醇作溶劑有助於提升複材之物性。

ABSTRACT

The research purpose of this thesis was to investigate the effect of graphene nanoplatelets on the epoxy/graphene composites. Dicyandiamide (DICY), milled with different particle sizes, was used as the hardener for epoxy curing, then vacuum mixed with different accelerators. Methanol was the solvent for dissolving both the hardener and the accelerators. Morphological and property characterization was performed on the cured samples.

The original graphite surface does not have any ionic or reactive groups. Therefore, oxidation is necessary to introduce the reactive groups onto the graphite surface. The graphite oxide was then functionalized with ODA. Epoxy nanocomposites was prepared by adding functionalized graphene oxide, using ultrasonication to achieve uniform mixing.

The particle size of milled DICY was determined by Dynamic Light Scattering (DLS). The dispersibility of graphene nanoplatelets in composites and their effect on thermal conductivity and mechanical properties was examined. The composite morphology was observed with SEM.

The composition and the degradation of the composites were investigated with TGA. DSC was used to analyze the curing behavior and thermal conductivity. The mechanical properties of the composite were examined with DMA. Finally, TMA was used to determine the linear thermal expansion of the composites.

The results showed that the addition of trace graphene has improved the composite physical properties and thermal conductivity. Dissolution of DICY and 2-Methylimidazole by methanol helped improve the physical properties of composite materials.

誌謝

首先，我要感謝我的指導教授，王曄博士，在我還是大學部的時候就對未來有了規劃。謝謝老師在我研究所這段時間，不管是生活還是研究方面，都予以鼓勵還有指導。讓我學習到許多儀器運用以及運作原理，在遇到困難時具備了解決問題的能力，解決問題並加以改善。

再來要感謝我的口試委員，沈曉復博士以及許貫中博士，謝謝口委老師在百忙之中能來擔任我的口試委員，在口試的過程中予以指導以及可以改善的方向，使我的論文內容能更加完整。

而其他系上的老師們，李國禎老師、喬緒明老師、林其昌老師、謝樹木老師、顧野松老師…，謝謝老師們在我求學階段一直給予我幫助以及指教，除了課業上的增進外，更多的是人生階段的一個經驗傳承，讓我在求學階段雖說不是一帆風順，但卻總是有貴人的幫忙。

我還要謝謝系上的學姊，王英昭學姊、陳瑞秀學姊、林月華學姊以及韓怡娟學姊，在我求學以及研究的階段，你們總是像家人一般的陪伴著我，在空閒的時候還能像朋友一樣的聊天互相加油打氣。

最後要謝謝學長姐們、同學們以及學弟妹們，謝謝你們讓我在求學以及做研究的同時不會感到無助，也謝謝在實驗室一起吵鬧的你們，讓我能在做研究之餘，還能為生活多了點樂趣，謝謝你們。

目錄

摘要	II
ABSTRACT	III
誌謝	IV
目錄	V
圖目錄	X
表目錄	XV
壹、緒論	1
1-1 研究背景與動機	1
1-2 研究方法與目的	2
貳、文獻回顧	3
2-1 環氧樹脂及硬化反應	3
2-1-1 環氧樹脂種類	3
2-1-2 硬化劑	8
2-1-3 硬化反應及其反應動力模式	11
2-1-4 促進劑	17
2-1-5 改質劑	20

2-2 石墨及石墨烯改質.....	23
2-2-1 碳材料簡介.....	23
2-2-2 石墨烯及其衍生物.....	26
2-3 石墨烯奈米複合材料.....	33
2-3-1 高分子石墨烯奈米複合材料.....	33
2-3-2 環氧樹脂奈米複材.....	36
2-3-3 奈米複材結構分析及檢測.....	40
參、實驗材料與實驗方法.....	52
3-1 實驗材料.....	52
3-1-1 環氧樹脂.....	52
3-1-2 石墨改質材料.....	55
3-2 研究方法與流程.....	57
3-2-1 DICY 球磨.....	57
3-2-2 環氧樹脂硬化.....	58
3-2-3 石墨改質.....	61
3-2-4 環氧樹脂石墨奈米複材製備.....	63
3-3 微結構分析.....	65
3-3-1 X-ray 繞射分析(X-ray diffraction, XRD).....	65
3-3-2 傅立葉轉換紅外光譜(Fourier Transform Infrared Spectrometry,	

FTIR).....	65
3-3-3 場發射掃描式電子顯微鏡(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM).....	65
3-3-4 拉曼光譜(Raman spectroscopy).....	66
3-3-5 粒徑分析儀(Zatasizer).....	66
3-4 熱性質分析.....	67
3-4-1 熱重分析法(Thermal gravity analysis, TGA).....	67
3-4-2 示差掃描量熱法(Differential scanning coalorimetry, DSC) ..	67
3-4-3 熱傳導係數.....	67
3-4-4 熱機械分析(Thermomechanical analyzer, TMA).....	68
3-5 動態性質分析.....	68
3-5-1 動態機械分析(Dynamic mechanical analysis, DMA).....	68
肆、結果與討論	69
4-1 DICY 球磨.....	69
4-1-1 球磨條件.....	69
4-1-2 粒徑檢定.....	71
4-2 環氧樹脂硬化.....	72
4-2-1 粒徑效應.....	72
4-2-2 不同促進劑對反應之影響.....	75

4-2-3 促進劑組成效應.....	77
4-2-4 溶劑效應.....	81
4-3 有機化改質石墨結構與物性檢測.....	85
4-3-1 石墨烯組成分析.....	85
4-3-2 物性組成檢定.....	88
4-4 奈米石墨烯組成及溶劑對複材之影響.....	94
4-4-1 石墨烯組成效應.....	94
4-4-2 溶劑效應.....	99
伍、結論.....	109
5-1 DICY 粒徑控制.....	109
5-1-1 球磨粒徑分析.....	109
5-2 環氧樹脂硬化反應組成之影響.....	109
5-2-1 粒徑效應.....	109
5-2-2 不同促進劑之影響.....	110
5-2-3 組成效應對 2-MI 促進劑之影響.....	110
5-2-4 溶劑效應之影響.....	111
5-3 改質石墨.....	111
5-4 奈米石墨烯組成及溶劑對複材之影響.....	111
5-4-1 石墨烯組成對複材之影響.....	111

5-4-2 溶劑對複材之影響.....	112
陸、參考文獻.....	113

圖目錄

圖 2-1 環氧樹脂結構示意圖.....	4
圖 2-2 交聯密度示意圖.....	12
圖 2-3 (a)Monuron、(b) BDMA、(c) 2-Methylimidazole(2-MI)的結構圖...	18
圖 2-4 硬化劑(DICY)與促進劑反應機制.....	18
圖 2-5 (a)TMG、(b)HEPTA 的結構圖.....	19
圖 2-6 鹼催化與環氧基反應機制.....	20
圖 2-7 聚醯胺醯亞胺與環氧樹脂反應，形成反應型難燃樹脂的示意圖.....	22
圖 2-8 富勒烯結構示意圖.....	24
圖 2-9 石墨結構(a)六方晶系層狀圖(b)六方晶系俯視圖(c)菱面晶系層狀圖.	25
圖 2-10 石墨烯轉換(a)2D 石墨片、(b)1D 單壁奈米碳管及(c)0D 巴克球結構示意圖.....	25
圖 2-11 1,3-Butene 之共軛結構.....	26
圖 2-12 (A)石墨烯光學影像(B)(C)石墨烯 AFM 圖(D)(E)氧化矽基座及 SEM 圖	27
圖 2-13 CVD 法石墨烯生長機制.....	28
圖 2-14 石墨氧化還原機制.....	29
圖 2-15 石墨氧化還原前後導電度比較.....	31
圖 2-16 界面活性劑層插示意圖.....	32

圖 2-17 PVA/graphene 奈米複合材料之機械性質隨石墨烯添加量之關係.....	34
圖 2-18 改質還原的 graphene oxide 之製備過程	38
圖 2-19 Epoxy/graphene、Epoxy/SWNT 及 Epoxy/MWNT 複材之機械性質比較..	39
圖 2-20 氧化石墨、氧化石墨有機化改質之 SEM 圖	41
圖 2-21 GO、ODA、GO-ODA 之 FTIR 光譜圖	43
圖 2-22 GO、GO-ODA 及 Graphite 之拉曼光譜(波長 514nm.).....	44
圖 2-23 石墨、氧化石墨、改質氧化石墨之 XRD 繞射峰.....	46
圖 2-24 環氧樹脂奈米複材的 TGA 及 DTG 曲線.....	47
圖 2-25 DSC 之熱性質變化	48
圖 2-26 添加 0.15%wt 的 GO 之熱膨脹圖.....	49
圖 2-27 (a) 純環氧樹脂和奈米複合材料的 $\tan \delta$ 和 (b) 儲存模數.....	51
圖 3-1 成型試片(a)正面、(b)側面、(c)背面圖	60
圖 4-1 (a)未球磨，(b)球磨(8hr)之 Zetasizer 平均粒徑分布圖.....	70
圖 4-2 球磨時間對粒徑之折線圖	70
圖 4-3 未球磨(M0)與球磨 8hr(M2)之 OM 圖	71
圖 4-4 未球磨(M0)與球磨 8hr(M2)之 SEM 圖	72
圖 4-5 粒徑對硬化反應之影響.....	73
圖 4-6 粒徑效應之(a)儲存模數與損失模數圖、(b) 玻璃轉移溫度(Tg).....	74
圖 4-7 不同促進劑之 DSC 圖.....	75

圖 4-8 不同促進劑之(a)儲存模數與損失模數、(b) 玻璃轉移溫度(Tg).....	76
圖 4-9 不同促進劑對組成效應(a)反應溫度(°C)、(b) 反應熱(ΔH).....	77
圖 4-10 不同促進劑對組成效應(a)玻璃轉移溫度(Tg)、(b) E'(MPa).....	78
圖 4-11 促進劑 2-MI 在不同濃度之 TMA 圖.....	79
圖 4-12 2-MI 促進劑在不同濃度之熱傳導係數圖.....	80
圖 4-13 複材製備流程圖.....	81
圖 4-14 溶劑效應靜置 12hr 後比較圖.....	82
圖 4-15 (a)正面、(b)側面、(c)背面之試片比較圖.....	82
圖 4-16 (a)N128、(b)N128(MeOH) 之 OM 圖比較.....	83
圖 4-17 (a)(b)N128、(c)(d)N128(MeOH) 之 SEM 比較圖.....	84
圖 4-18 溶劑效應之(a)DSC、(b)DMA 比較圖.....	84
圖 4-19 溶劑效應之 TMA 圖.....	85
圖 4-20 SG 之 OM 圖.....	86
圖 4-21 GO 之 OM 圖.....	86
圖 4-22 GOAs 之 OM 圖.....	86
圖 4-23 天然石墨 SG 之 SEM 圖.....	87
圖 4-24 氧化石墨 GO 之 SEM 圖.....	88
圖 4-25 有機化改質石墨 GOAs 之 SEM 圖.....	88
圖 4-26 SG、GO 與 GOAs 之 X-ray 繞射圖.....	89

圖 4-27 界面活性劑與改質石墨 FTIR 紅外線光譜分析圖	90
圖 4-28 改質石墨元素分析圖	92
圖 4-29 界面活性劑與改質石墨之拉曼光譜圖	93
圖 4-30 石墨烯組成效應之 TGA 圖	94
圖 4-31 石墨烯組成效應之 DSC 圖	95
圖 4-32 石墨烯組成效應之(a)儲存模數與損失模數、(b)玻璃轉移溫度(Tg) .	96
圖 4-33 石墨烯組成效應之 TMA 圖	97
圖 4-34 石墨烯組成效應之熱傳導係數圖	98
圖 4-35 N128G6(W/O)之 OM 圖	99
圖 4-36 N128G6(MeOH)之 OM 圖	99
圖 4-37 N128G12(MeOH)之 OM 圖	100
圖 4-38 (a)N128G6(W/O)、(b)N128G6(MeOH)之 SEM 圖	100
圖 4-39 複材溶劑效應之 X-ray 繞射圖	101
圖 4-40 複材溶劑效應之拉曼光譜圖	102
圖 4-41 複材溶劑效應之 TGA 圖	103
圖 4-42 複材溶劑效應最大裂解溫度(Td)之比較圖	103
圖 4-43 複材溶劑效應之 DSC 圖	104
圖 4-44 複材溶劑效應之 DSC 比較圖	104
圖 4-45 複材溶劑效應之 DMA 儲存模數及損失模數圖	105

圖 4-46 複材溶劑效應之 DMA 玻璃轉移溫度(T_g)圖	105
圖 4-47 複材溶劑效應之 DMA 比較圖	106
圖 4-48 複材溶劑效應之 TMA 圖	106
圖 4-49 複材溶劑效應之軟化溫度(T_s)比較圖	107
圖 4-50 複材溶劑效應之熱傳導係數圖	107
圖 4-51 熱傳導對複材溶劑效應關係圖	108

表目錄

表 2-1 環氧樹脂種類.....	5
表 2-2 泛用型環氧樹脂及其特性.....	6
表 3-1 代號表.....	54
表 3-2 儀器代號表.....	56
表 3-3 球磨配方表.....	58
表 3-4 熱壓條件表.....	59
表 4-1 粒徑在相同濃度之 DSC 分析結果.....	73
表 4-2 粒徑在相同濃度之 DMA 分析結果.....	74
表 4-3 不同促進劑之 DSC 分析結果.....	75
表 4-4 不同促進劑之 DMA 分析結果.....	76
表 4-5 促進劑 2-MI 在不同濃度之 TMA 熱機械分析結果.....	79
表 4-6 2-MI 促進劑在不同濃度之熱傳導係數分析結果.....	80
表 4-7 SG、GO 與 GOAs 之 X-ray 繞射分析結果.....	89
表 4-8 改質石墨官能基對照表.....	91
表 4-9 改質石墨元素分析結果.....	92
表 4-10 複材溶劑效應之 TGA 分析結果.....	94
表 4-11 石墨烯組成效應之 DSC 分析結果.....	95
表 4-12 石墨烯組成效應之 DMA 分析結果.....	96

表 4-13 石墨烯組成效應之 TMA 分析結果	97
表 4-14 石墨烯組成效應之熱傳導係數分析結果	98
表 4-15 複材溶劑效應之繞射分析結果	101

壹、緒論

1-1 研究背景與動機

近年來石墨烯吸引了許多研究及應用領域的興趣。石墨烯及其各種官能基改質之衍生物與各類高分子合成之奈米複合材料，由於具有熱穩定性及不可滲透性，將推動石墨烯在食品包裝、管道和防護性服飾中的應用；在儲能方面，鋰離子電池製造商利用石墨烯材料來提高能量密度，這些技術還將被使用在電網和可再生能源系統。

高分子材料是近年來最受矚目的材料之一，其中的環氧樹脂更是相當熱門的一環，環氧樹脂是一種質輕、高密度、高強度、高黏度且熱穩定性佳的材料，而它低廉的價格，更是讓許多業界同仁愛不釋手，但其唯一缺點為易脆、且韌性不夠，耐衝擊性能差^[1]，在其運用上仍受到侷限。

隨著現代科技的發展，各國研究人員需要不斷地研發出高性能的環氧樹脂複合材料來滿足生活上的應用。實現石墨烯的表面功能化，使其在環氧樹脂複合材料中達到良好的奈米級分散，並充分發揮其優異的物性，提高複合材料的綜合性能，將是石墨烯環氧樹脂奈米複合材料在工業上的先決條件。

本研究是利用石墨烯作為補強材料，其優點在於高分子添加奈米石墨烯後的性質提升更有效率，主要提升材料的熱穩定性、高強度、高韌性等。但是通常補強材料與基材都沒有相容性，因此本研究將改質石墨烯表面，增進與基材間的界面結合力，提升複合材料的性質。

1-2 研究方法與目的

泛用型環氧樹脂本身具有許多優異性質，發展自今已經有許多配方，然而不同配方以及不同的硬化條件都會影響其結構與性能。本研究選用南亞 NPEL-128 環氧樹脂來進行實驗檢測。利用不同促進劑，來探討與硬化劑(DICY)交聯後的性質。透過不同的加熱硬化條件、促進劑的添加量以及 DICY 之粒徑大小，選擇具有較佳的玻璃轉移溫度之配方。

實驗中，補強材料選用表面經過處理的天然石墨，但因其表面不具任何活性官能基，因此先使用 Hummer 法將石墨氧化後。但氧化石墨(GO)無法有效與有機溶劑相容，故需添加界面活性劑，並利用高速離心的方式控制有機化石墨的厚度，可獲得能均勻分散在有機溶劑中的有機化石墨烯。

同時，為了改善添加劑會沉澱在基材環氧樹脂底部的問題且能更均勻的分散在其中，實驗過程中先利用甲醇作為溶劑，以超音波洗淨器震盪的方式有效溶解 DICY 以及促進劑，將環氧樹脂添入後，在攪拌過程中利用抽氣櫃抽氣將甲醇去除，最後再將石墨烯置入到複合材料中，利用儀器分析比較溶劑之效果，以及石墨烯添加量對複合材料之影響。

分析複合材料方面，本研究先藉由粒徑分析儀(DLS)做粒徑分析；利用掃描式電子顯微鏡(SEM)、光學顯微鏡(OM)進行微結構分析；再藉由熱重分析(TGA)及示差掃描量熱(DSC)觀察材料之熱穩定性及熱傳導係數，熱機械性質分析(TMA)探討材料之熱膨脹；最後利用動態機械分析(DMA)討論材料之動態機械性質。

貳、文獻回顧

2-1 環氧樹脂及硬化反應^[2-5]

早在 1891 年，德國的 Lindmann 用對雙酚 A 與環氧氯丙烷反應，縮聚成樹脂並用酸酐使之固化。1909 年俄國化學家 Prileschajewz 發現用過氯化苯甲醚和烯烴反應可生成環氧樹脂。這兩個重大的發現揭開了環氧樹脂的序幕，至今仍是環氧樹脂合成的主要方法途徑。

2-1-1 環氧樹脂種類

絕大多數的環氧樹脂是由雙酚 A 與環氧氯丙烷反應而形成的預聚物 (prepolymer)。環氧基數目越多，代表其可交聯能力越強。但環氧基數目越多，亦代表其分子量越高，因此黏稠度亦會提升。

環氧樹脂末端基本為環氧基，必須添加硬化劑後，即可形成三次元交聯網狀結構。環氧樹脂為一熱固型樹脂(thermal-setting resin)，硬化後的環氧樹脂具有良好耐水性、耐熱性、耐化學藥劑、絕緣性、機械性質、電性質及膠合性能等優點。是常以脂肪族、脂環族或芳香族鏈段作為主鏈的高分子聚合物^[6-7]，詳細說明如下：

1. 分子末端的環氧基具高反應性，經由硬化劑與改質劑的調整，所得到的環氧樹脂具有廣泛應用的物性。
2. 硬化反應為加成反應或開環聚合。
3. 雙酚主鏈的對稱性高，具剛質結構，故具有強韌性、高溫的特性。
4. 主鏈為芳香環或醚鏈，故耐藥品性優。
5. 主鏈上的醚鏈可適度自由旋轉，故具可撓性。
6. 親水性的二級 OH 基與疏水性的甲基成規則分布，故接著性大。

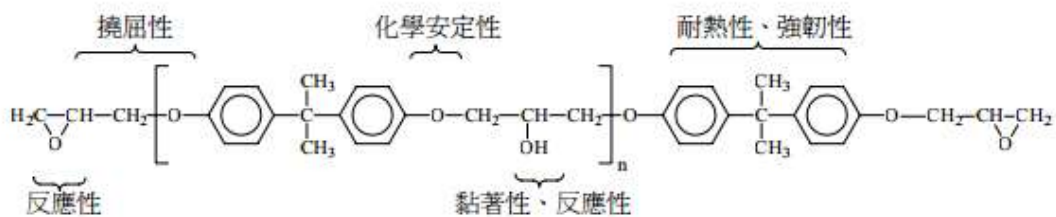
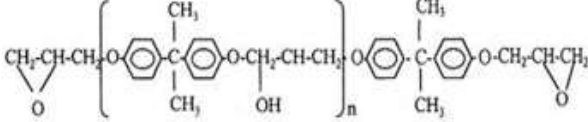
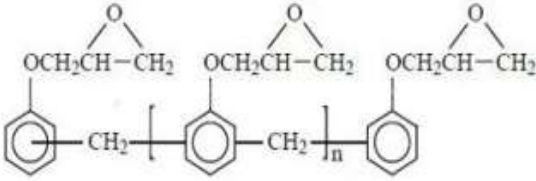
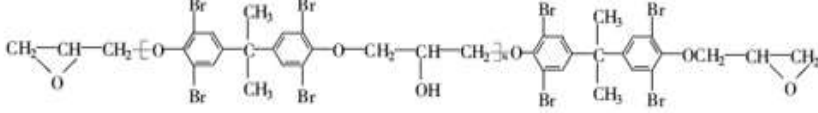
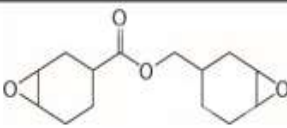
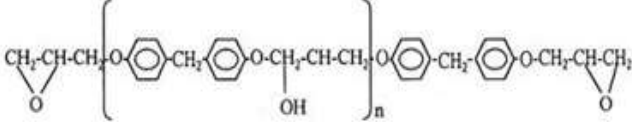


圖 2-1 環氧樹脂結構示意圖

環氧基是環氧樹脂的特性基團，其含量多寡是這類型樹脂最重要的指標。環氧當量是指含有 1 莫耳環氧基的克數。隨著分子量的增加，環氧基間的鏈段越長環氧當量就相對增加。環氧當量這個物理量常被美國、歐洲各國、日本等國家採用。

目前環氧樹脂發展已進入成熟期，但其需求成長率仍相當高。目前市面上販售的環氧樹脂大致可分為泛用型環氧樹脂、Novolac 型環氧樹脂、鹵化型環氧樹脂、酯環型環氧樹脂、特殊環氧樹脂，其化學結構如表所示。

表 2-1 環氧樹脂種類^[8]

種類	化學結構
泛用型 環氧樹脂 DGEBA	
Novolac 型 環氧樹脂	
鹵化型 環氧樹脂	
酯環型 環氧樹脂	
特殊環氧樹脂	 bisphenol F 型

泛用型環氧樹脂

此類雙酚 A 環氧樹脂廣泛使用的理由，除了價格便宜、種類繁多以及加工性優良以外，其接著性良好、B-stage 狀態安定性佳，常溫機械性質及耐疲勞性質亦是其優點。唯其主鏈較為冗長且帶有醚基，雖具可撓性能適度旋轉，但若跟其它剛性較高之樹脂做比較，其硬化生成物之 Tg 即顯得較低。

表 2-2 泛用型環氧樹脂及其特性^[9]

液態泛用型環氧樹脂

品名	環氧當量(g/eq)	黏度 (cps/25°C)	说明
NPEL-128	184~190	12000~15000	標準 BPA 型環氧樹脂， 塗料、膠黏劑用
NPEL-231	184~194	-	預催化，標準 BPA 型環氧樹脂
NPSN-136X90	230~270	10000 ~ 30000	基板層，膠水用

固態泛用型環氧樹脂

品名	環氧當量(g/eq)	黏度(cps/25°C)	軟化點(°C)	说明
NPSN-901X65	450~500	1000 ~ 1800	64~66	35%二甲苯， 罐塗料用
NPES-909	1800~2400	1800 ~ 2500	130~150	罐塗料， 鋼體塗料用
NPES-629	2400~3000	-	130~150	可塗層， 用於卷材塗層

鹵化環氧樹脂

此類樹脂主要能夠賦予難燃性，大多使用於必須具有耐燃特性的電氣絕緣材料，尤其是應用印刷電路板的玻纖維積層板。

Novolac 型環氧樹脂

酚醛樹脂 (Phenol-formaldehyde resins; PF) 為酚與甲醛經聚縮合反應而得，依其合成條件可區分為 Resol 及 Novolac 兩種型態，其中 Novolac 乃酚與不足量甲醛於酸性環境下反應而得，為一線狀熱可塑型樹脂，添加架橋硬化劑使分子鏈間產生交聯則可形成三次元網狀硬化樹脂。

脂環型環氧樹脂

脂環型環氧樹脂具有黏度低、耐熱性好、電氣優良等特點，其可用作稀釋劑、黏接劑，並在灌封澆鑄料、玻璃鋼層壓製品，纏繞製品和塗料中廣泛應用。

bisphenol F 型環氧樹脂

bisphenol F 型環氧樹脂則是 bisphenol F 的各種異構體 (約佔 90%) 和少量三元酚的混合物。特點是黏度小，不到泛用型環氧樹脂黏度的 1/3，對纖維的浸漬性好。其性能與泛用型環氧樹脂幾乎相同，但耐熱性稍低而耐腐蝕優。

環氧樹脂用稀釋劑

環氧樹脂用稀釋劑可以調節樹脂黏度，且可增加與玻璃纖維布、碳纖維布或其他填充料之間的含浸性，同時減緩反應速率延長使用時間。缺點是添加後會降低機械性能、熱變形溫度、接著性等。

環氧樹脂用稀釋劑有分為反應型和非反應型兩種^[10]：

非反應型稀釋劑只共混於樹脂中，不參與樹脂的硬化反應，僅僅是降低樹脂黏度，如醇類（如酒精）、酯類（如乙酸乙酯、鄰苯二甲酸二丁酯）、酮類（如丙酮）、溶劑汽油、甲苯等。非活性稀釋劑加入環氧樹脂中一般都會降低硬化交聯密度，環氧樹脂硬化時間會減慢，耐溫性、硬化後強度都會降低。

反應型稀釋劑含有環氧基團，可以參與硬化反應並形成三維交聯結構。這類稀釋劑主要指含有環氧基團的低分子化合物，能與硬化劑反應，並參與環氧樹脂的硬化反應，成為交聯樹脂結構的一部分。

2-1-2 硬化劑^[11]

硬化劑用來硬化反應的化合物。樹脂硬化是經過縮合、閉環、加成或催化等化學反應，使熱固性樹脂發生不可逆的變化過程，而硬化是通過添加硬化劑來完成的。硬化劑的品種對硬化物的力學性能、耐熱性、耐水性、耐腐蝕性等都有很大影響。

不同硬化劑的硬化溫度也各有不同，與硬化物的耐熱性也有很大的關係。一般來說，使用硬化溫度高的硬化劑可以得到的較耐熱的硬化物。

催化加聚型硬化劑的耐熱性大體處於芳香多胺水平。陰離子聚合型(三級胺和咪唑化合物)、陽離子聚合型(BF_3 絡合物)的耐熱性基本上相同，這主要是因為，雖然起始的反應機理不同，但最終都形成醚鍵結合的網狀結構。

硬化反應屬於化學反應，受硬化溫度影響很大，溫度增高，反應速度加快，硬化時間會相對縮短；硬化時間比硬化溫度呈反比。但如果硬化溫度過高，常會造成環氧樹脂的性能下降，所以必須選擇能使其合適的硬化速度同時能提升性能的硬化劑，作為合適的硬化劑。

按硬化溫度可將硬化劑分為四大類，低溫硬化劑硬化溫度在室溫以下；室溫硬化劑硬化溫度則在室溫 $\sim 50^\circ\text{C}$ ；中溫硬化劑為 $50\sim 100^\circ\text{C}$ ；高溫硬化劑硬化溫度在 100°C 以上。

對於高溫硬化體系，硬化溫度一般分為兩階段，在凝膠前採低溫硬化，達到凝膠狀態或比凝膠狀態稍高的狀態之後，再高溫加熱進行後硬化(post-cure)。

環氧樹脂高溫硬化時一般性能優良，但是在土木工程中使用的塗料和黏接劑等由於加熱困難，需要常溫硬化，所以大都使用脂肪胺、脂環胺等，尤其是冬季使用的塗料和黏接劑不得不與多異氰酸酯並用，或使用具有惡臭味的聚硫醇類。

至於中溫硬化劑和高溫硬化劑，則要以被著體的耐熱性以及硬化物的耐熱性、黏接性和耐藥品性等為基準來選擇。選擇重點為多胺和酸酐。由於酸酐硬化物具有優

良的電性能，所以廣泛用於電子、電器方面。

脂肪族多胺硬化物黏接性以及耐鹼、耐水性均優良。芳香族多胺在耐藥品性方面也是優良的。胺濃度越高，防鏽效果會越好。酸酐硬化劑和環氧樹脂形成酯鍵，對有機酸和無機酸顯示了高的抵抗力，電性能一般也會超過多胺。

以下為硬化劑依照化學結構(反應性)分類:

- (a) 胺類(Amines):脂肪族胺類(aliphatic)、芳香族胺類(aromatic)、脂環族胺類(cyclo-aliphatic)、二級或三級胺。
- (b) 酸酐類(anhydrides)。
- (c) 聚醯胺樹脂(polyamide)。
- (d) 聚硫醇(polymercaptan)。
- (e) 其他(例:dicyandiamide、urethane、isocyanate)。

硬化劑種類之不同，與硬化生成物物性有絕對的關聯。因此，硬化劑的選擇極為相當重要的一環，一般對硬化劑之性質會有下列幾點要求:

1. 儲存時間(pot life)長。
2. 硬化時放熱量與收縮性小。
3. 不易揮發及昇華。

4. 吸濕性低。
5. 不具毒性、金屬腐蝕性。
6. 物理、電學性質良好。

2-1-3 硬化反應及其反應動力模式

環氧樹脂與硬化劑化學計量^[12]是計算每 100 份的樹脂需要多少份的胺類。

算出硬化劑胺氫當量(amine hydrogen equivalent weight)簡稱 AHEW：

AHEW = 胺類的分子量 / 活性氫原子數

例如以硬化劑 DICY 為例，其分子式 $C_2H_4N_4$ ，分子量為 84.08，活性氫原子共有 4 個，所以 $AHEW = 84.08 / 4 = 21.02$

計算出每 100 份的樹脂需要多少份的胺類：

例如以 NPEL-128 為例，其環氧當量 E.E.W. (epoxide equivalent weight) 為 187，其公式如下：

胺類的 PHR = 胺的氫當量(AHEW) × 100 / Epoxy 的環氧當量

如以硬化劑 DICY 為例，則需要： $21.02 \times 100 / 187 = 11.24$ 即此時環氧基與活性氫的莫爾比為 1:1。

影響環氧樹脂硬化物性質的因素主要有兩個^[13]：

- (1) 環氧樹脂單體的分子構造：環氧樹脂的種類繁多，單體所包含的官能基亦有所不同，而不同官能基具有不同的機能。
- (2) 硬化物的交聯密度^[14]：交聯密度影響硬化物的特性甚巨，交聯密度增大時，尺寸安定性、化學安定性、絕緣性及其它電學特性增大；而當交聯密度減小，硬化物的韌性增加。環氧樹脂的交聯密度則取決於分子中的環氧基數目及硬化劑的官能基數目。此外，硬化劑的種類、硬化時間的長短等也都會影響硬化物的性質。

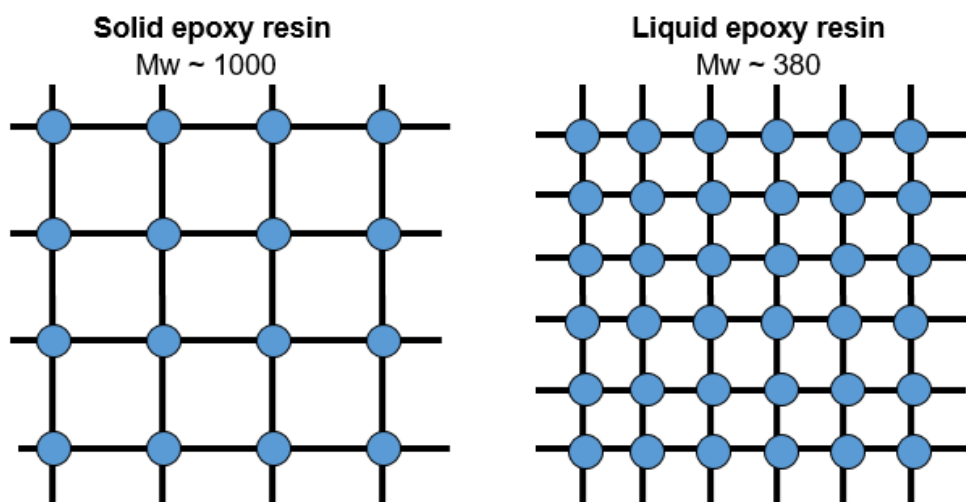


圖 2-2 交聯密度示意圖

硬化的過程主要分兩大部分：凝膠進入硬化以及後硬化。

凝膠進入硬化

反應進行中，分子量迅速增加，且最後使得幾條分子鏈連接在一起，成為極大的分子量網狀系統。由一黏性的液體變成一有彈性的膠狀，將呈現極大網狀系統的主要現象，這種迅速且無法改變的變化此時稱作凝膠點。

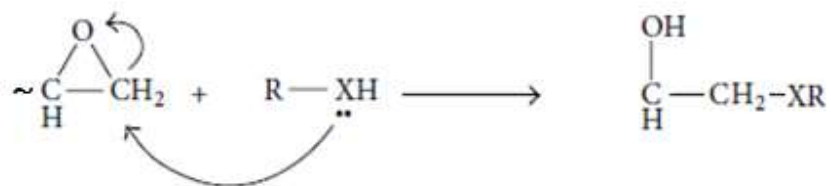
混合物開始進入固化相（也稱作熟化階段），這時它開始凝膠或「突變」。在這個階段不能對其進行任何干擾。它將變成硬橡膠似的軟凝膠物。

後硬化

環氧樹脂達到硬化變成固體階段，這時能砂磨及整型。在這時環氧樹脂約有 90% 的最終反應強度，因此可以除去固定夾件，將它放在室溫下維持若干天使它繼續固化。

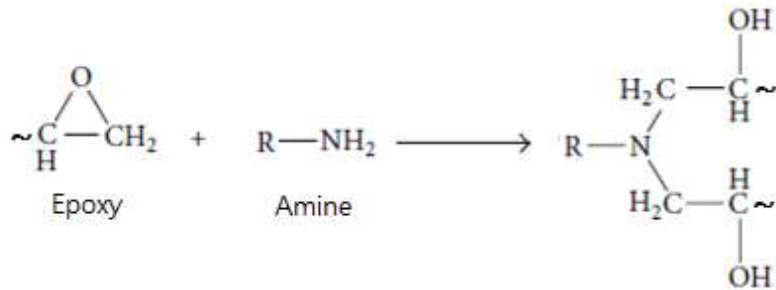
從文獻中提到^[15]，環氧基會藉由硬化劑產生交聯反應而硬化。根據硬化劑的種類，例如胺，硫醇，醇和酸酐。而其中硬化劑種類又以胺類以及酸酐類為工業界常使用之硬化劑。

反應通式如下：



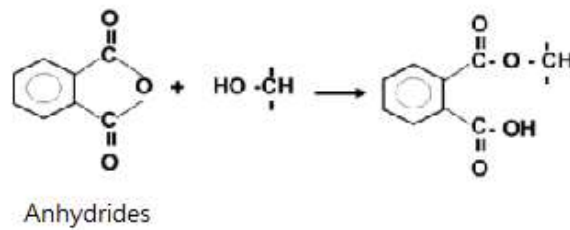
與胺反應：

胺類對環氧基行開環加成反應。

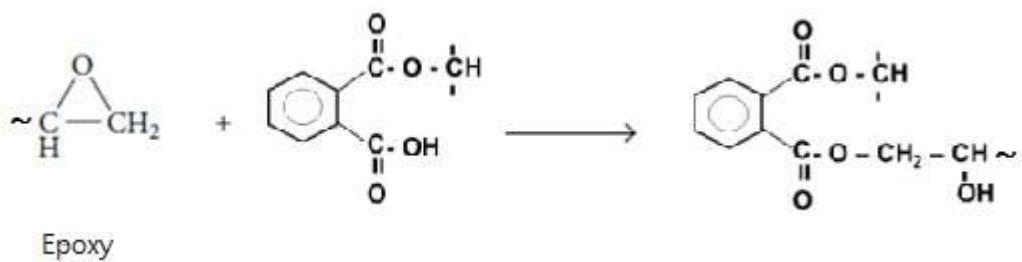


與酸酐反應：

羧酸對環氧基加成，生成二酯和羥基。



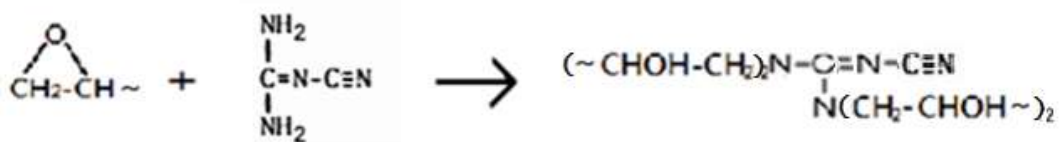
酯化生成的羥基與環氧基發生醚化反應。



實驗中所使用的硬化劑雙氰胺(DICY)的硬化機制非常複雜。除了 4 個活性氫參加反應以外，氰基(-CN)在高溫下還能與羥基或環氧基發生反應。硬化反應主要分為兩個部分。一個是胺類與環氧基產生開環聚合，另一個則是氰基與環氧基反應形成複雜的交聯網狀結構，其機制^[16]如下所示：

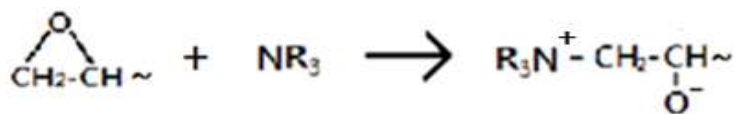
(A)三級胺衍生結構：

環氧樹脂與硬化劑(DICY)反應生成三級胺結構的化合物。

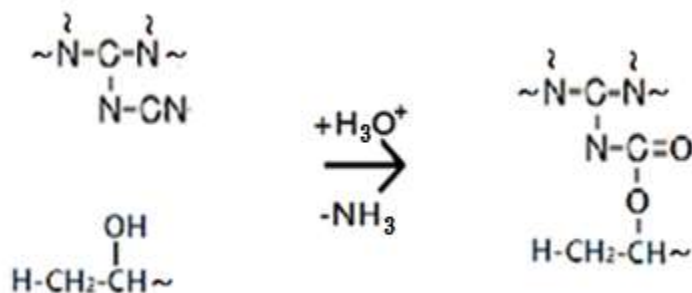


有三級胺 NR₃ 的生成物產生

三級胺同時具有與環氧樹脂硬化交聯的功能。

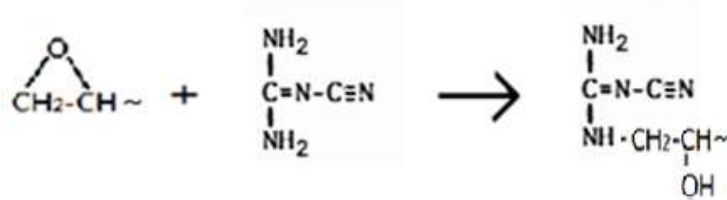


氰基透過酸化產生羧基與衍生的氫氧基反應，形成複雜的網狀結構。

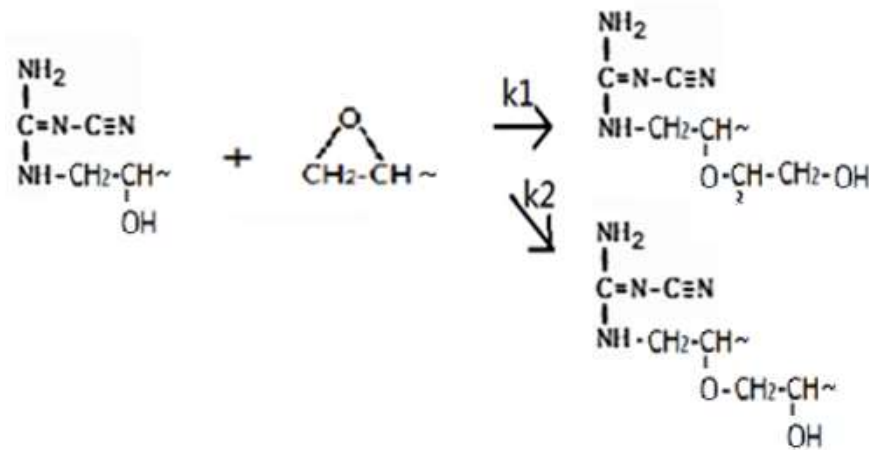


(B) 氫氧基衍生反應：

環氧樹脂與硬化劑(DICY)行開環反應。



開環所形成的氫氧基衍生物再繼續與環氧基反應，形成交聯網狀結構，或行醚化反應。



經由不同反應路徑所得之產物皆會繼續行開環醚化反應。

1. 就整個反應動力式而言，環氧樹脂/硬化劑(DICY)為聚合之自發催化反應^[17]，如下式：

$$\frac{dx}{dt} = kx^m(1-x)^n \quad \dots(2-1)$$

a) Horie, et al^[18]認為 $m=1$ ， $n=2$ 。

b) Borton^[19]得到 $m=n=1$ 。

c) 其他的作者^[20]認為， $m+n=2$ ， m 、 n 的值隨溫度的改變而改變。

d) Ryan 和 Dutta^[20]除了認為 $m+n=2$ 外，還指出 m 值隨溫度的增加，會從 0.6 增加至 1.2。

2. 理論之凝膠點計算

由 Flory-Stockmayer 提出在兩個反應物種反應時，轉換率與凝膠點之關係式，如下。

$$x_{gel} = [r(f_e - 1)(f_h - 1)]^{-1/2} \quad \dots(2-2)$$

其中

r ：反應當量莫耳比。

f_e ：環氧樹脂官能基。DGEBA 有兩個官能基，其分子量為 380g/mol，所以其環氧當量為 190g/克當量。而實驗所使用的 N128 其環氧當量則為 187g/克當量。

f_h ：硬化劑官能基。DICY 有四個官能基，其分子量為 84g/mol，所以其環氧當量為 21g/克當量。

所以 5phr 時， $x_{gel}=0.86$ ；10phr 時， $x_{gel}=0.60$ ，以此類推。

2-1-4 促進劑^[21]

促進劑為一種可以提高反應速率的物質。可縮短其反應時間或降低反應溫度，減少添加劑用量及提高物理機械性質等特性。促進劑主要有專一性、與硬化劑有良好的匹配性、添加量少但促進效率高、不影響其加工和物理力學的性能、具無毒或低毒，達到環保的概念。一般可分為下列：

(a) 有機脲類促進劑: Diuron、Monuron、Fenuron 等。

(b) 酸酐促進劑: BDMA、CT-152x、DBU 等。

(c) 咪唑及其衍生物: 2-Methylimidazole(2-MI)、2-Ethylimidazole 等。

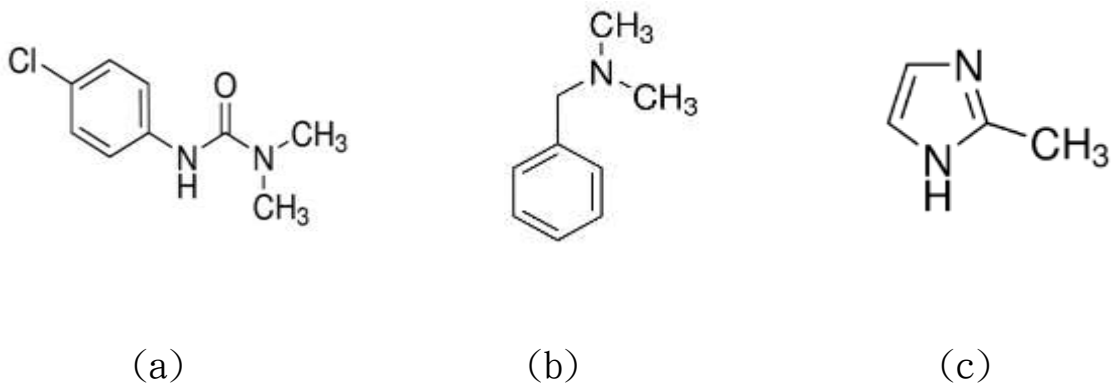


圖 2-3 (a)Monuron、(b) BDMA、(c) 2-Methylimidazole(2-MI)的結構圖

以 $N(CH_3)_3$ 為例，促進劑 $N(CH_3)_3$ 有助於激活 DICY 且加速反應，圖 2-4^[22]。三級胺促進劑可以使雙氰胺的固化溫度降低到 130°C 左右，但同時也降低了樹脂體系的貯存期。

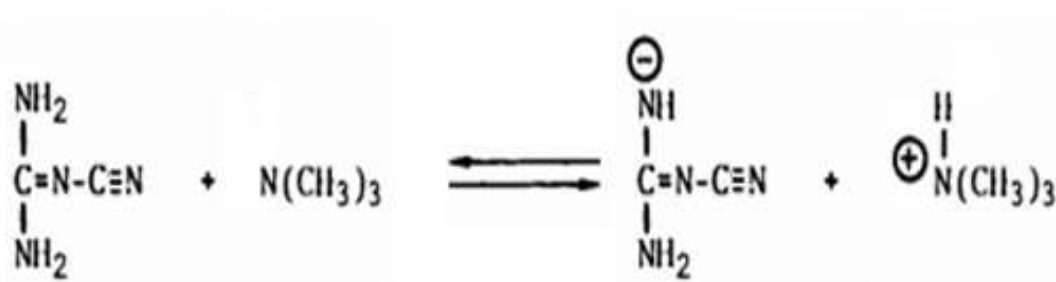


圖 2-4 硬化劑(DICY)與促進劑反應機制

另外，tetramethylguanidine (TMG) and heptamethylisobiguanide (HEPTA)也是常見作用於環氧樹脂促進使用。其試劑在使用方面上只需要非常少的濃度。具有三級胺氮原子，鹼強度高，且溶解能力好。

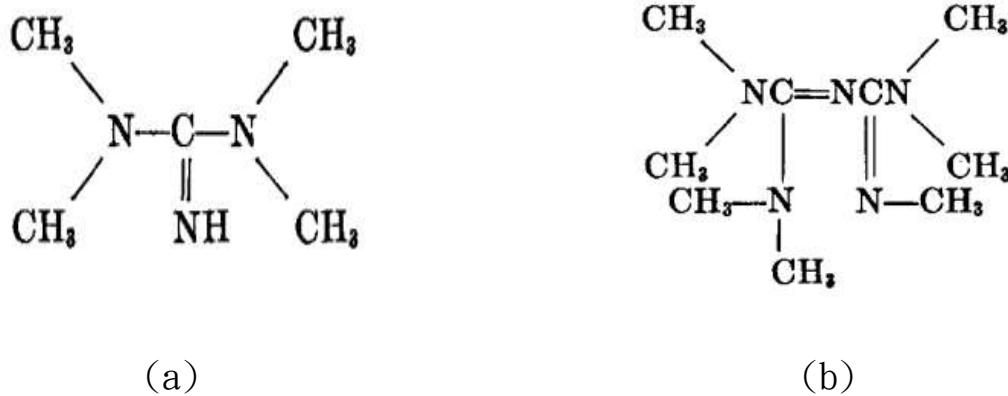


圖 2-5 (a)TMG、(b)HEPTA 的結構圖

在文獻^[23]中有提到，胺和磷化合物都可以催化環氧基團與羧基和酸酐基團的反應。但這些催化劑存在某些缺陷，例如：當硬化物偏向黃色則代表和環境溫度或升高溫度下的穩定性降低。而許多已知的胺催化劑有助於較差的耐濕性和外部耐久性。

而鹼催化通常用於加速羧基之間的反應環氧基。在鹼催化條件下，電子轉移是最容易發生的。反應速率由催化劑的類型和濃度控制，因為速率由羧基和鹼性催化劑之間形成的酸鹽分解決定，其機制如圖 2-6。

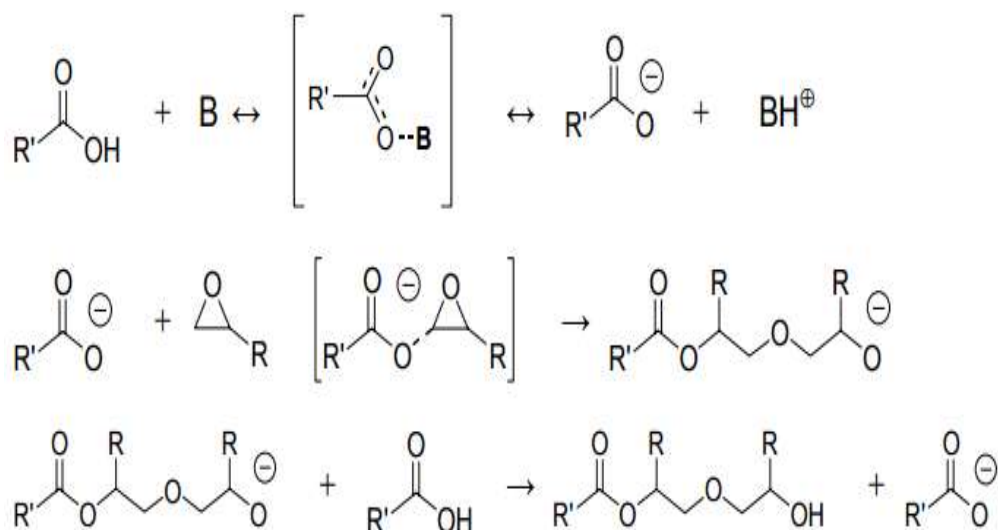


圖 2-6 鹼催化與環氧基反應機制

2-1-5 改質劑

環氧樹脂自 1950 年代即被廣泛使用為接著劑，因其具有某些優越的性質。不過當環氧樹脂硬化後其交聯密度(Crosslink Density)增加，使環氧樹脂成為易脆的材料，會減弱環氧樹脂的韌性，而限制了其應用。這個缺點會造成鑄模品在成型時易產生裂紋；在做黏著劑時容易有剝離的現象；而用於複合材料的基材時，內部的微小裂紋容易沿著纖維方向傳遞擴大。針對這些缺點，環氧樹脂的韌性(toughness)之改良已有許多研究探討。一般而言在改質環氧樹脂方面有如下的方法^[24]：

1. 化學方法：經有共聚合、共縮合、接枝聚合、塊聚合以及架橋反應等化學反應而進行改質。
2. 物理方法：摻混填充劑、改質劑、增韌劑等而進行改質。用環氧樹脂將其他樹脂改質時，種類多元化。

以下列舉幾種常見的添加劑^[25]：

A. 熱安定劑：以改善聚合物熱穩定性為目的而添加的助劑。熱穩定劑是塑料註記的重要組成部分，也是聚氯乙烯加工中不可缺少的助劑。按化學組成和所起的作用可分為鉛安定劑、金屬皂類安定劑、有機錫安定劑、銻安定劑、混合金屬安定劑、液體複合安定劑、非金屬安定劑以及輔助安定劑八類。

B. 填充劑：用來改善其性質。例如：增加強度、增加其耐磨性、電氣性質、耐熱性、增加硬度。

增加強度：玻璃纖維、石棉纖維、碳纖維、硼纖維。

增加其耐磨性：二硫化銅。

電氣性質：雲母。

耐熱性：石綿。

增加硬度：二氧化矽、矽酸鹽、碳酸鈣、金屬氧化物、玻璃珠、木粉。

另外，當偶聯劑添加到含有無機顆粒例如：二氧化矽的複合材料時，會增加顆粒與複合材料間的黏合作用。

C. 增韌劑：是指能增加膠黏劑膜層柔韌性的物質。能降低脆性，增大韌性，提高承載強度。凡能減低脆性，增加韌性，而又不影響膠黏劑其他主要性能的物質即為增韌劑。可分為橡膠類增韌劑和熱塑性彈性體類增韌劑。

D. 抗衝擊性：改善高分子材料的低溫脆化，賦予其更高的韌性的化學品。其中苯乙烯共聚物如 ABS、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)成為衝擊性改進劑最大類。

E. 耐燃改質劑：利用化學鍵結將難燃原子團結合於高分子本身結構中，可解決難燃團基流失的問題，也降低難燃性對高分子本身物性、加工性、機械性質的影響。為提升其耐燃性，主要是以含磷及含鹵素的耐燃劑為主。如圖 2-7，聚醯胺醯亞胺具有優良之耐熱性、機械性質及耐化學藥品性，屬近期備受矚目的耐燃改質劑之一。

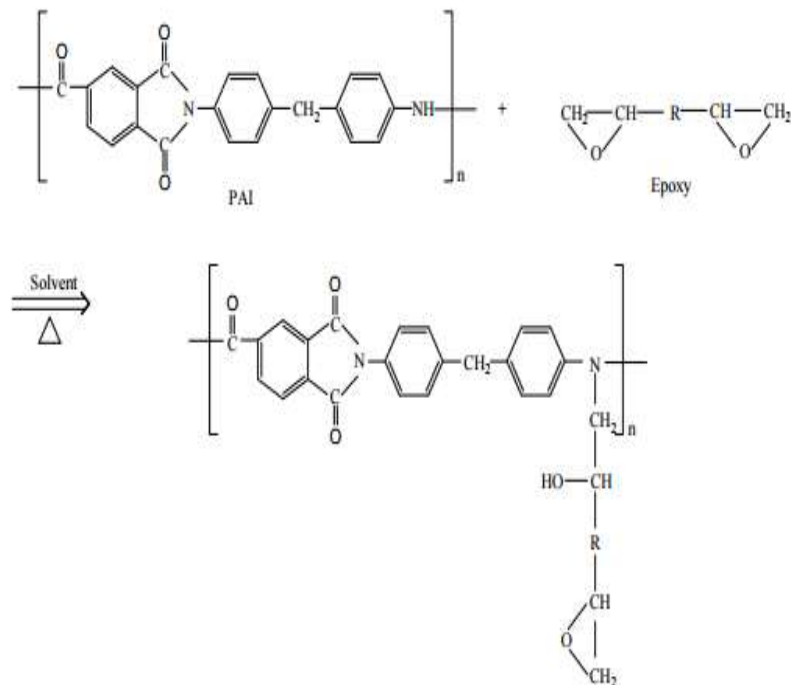


圖 2-7 聚醯胺醯亞胺與環氧樹脂反應，形成反應型難燃樹脂的示意圖

2-2 石墨及石墨烯改質

2-2-1 碳材料簡介

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

1. 鑽石

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

2. 富勒烯(C₆₀)

1985年由英國及美國的科學家所製作而成，是一種完全由碳組成的中空分子；其結構是由60個碳原子，分別連結成20個六邊形和12個五邊形構成，如圖2-8，具有30個碳碳雙鍵(C=C)；因具備自由電子，因此擁有優異的導電性。

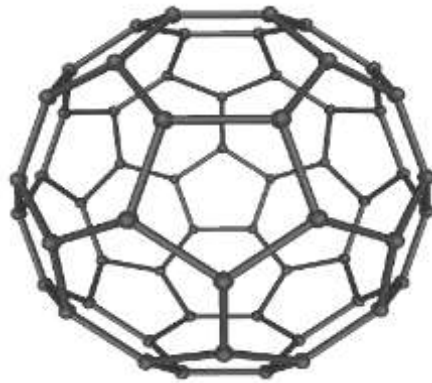


圖 2-8 富勒烯結構示意圖

3. 石墨

石墨結晶之基本構造為層狀結構，依排列規則分為圖 2-9(a)、(b)六方晶系 ABAB 的排列，其層間距約為 0.334nm，與圖 2-9(c)菱面晶系 ABCABC^[26]堆疊。近年來熱門的石墨烯材料就是高石墨結晶性的層狀結構，它也是單壁奈米碳管、石墨及巴克球^[27]的基本構造，如圖 2-10 所示。

石墨的層狀平面結構也衍生出一些特殊性質，由於相鄰碳原子間以 sp^2 混成軌域(Hybrid Orbital)形成 σ 鍵鍵結，每個碳原子未共用之 p 軌域則與相鄰碳原子之未共用 p 軌域混成形成 π 鍵，如圖 2-11 所示。因 π 鍵的形成，電子可沿著共軛分子主鏈傳遞或是在分子鏈間跨越，所以具有優良的導電性質。

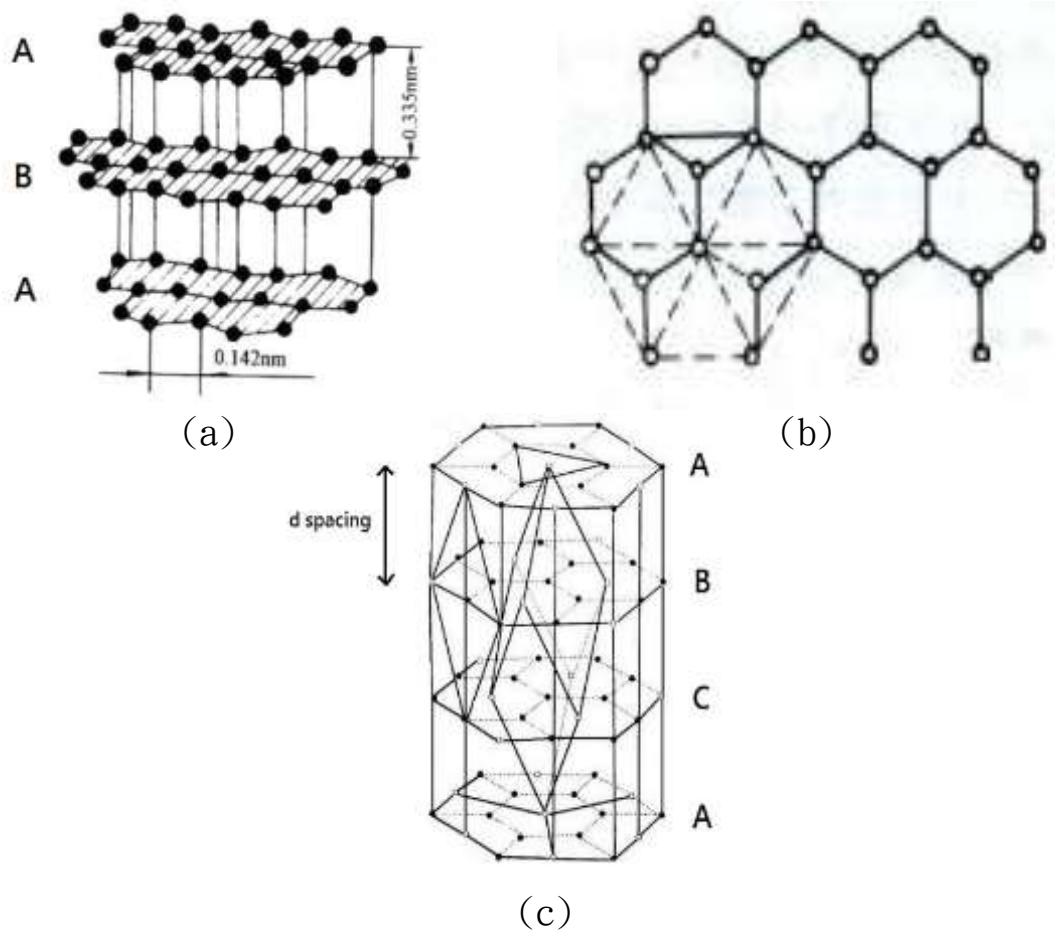


圖 2-9 石墨結構(a)六方晶系層狀圖(b)六方晶系俯視圖(c)菱面晶系層狀圖

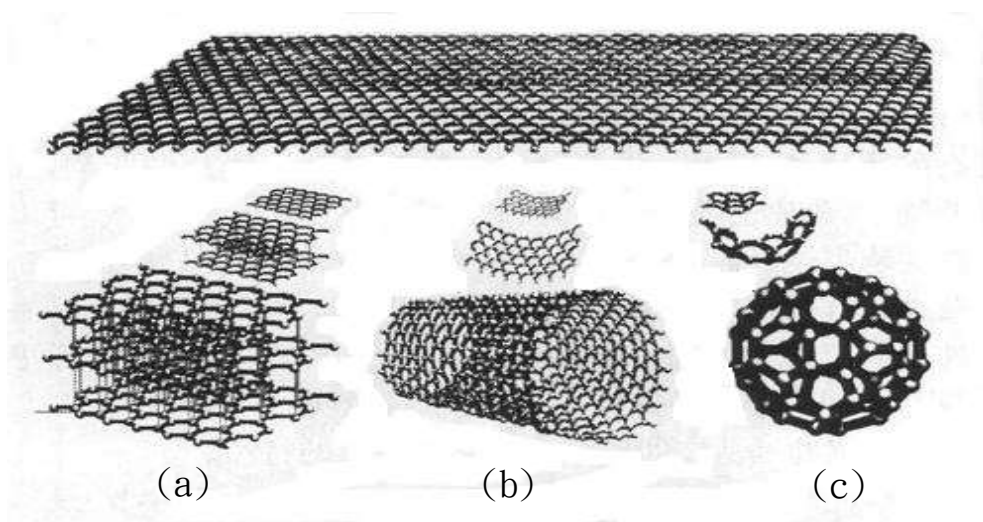


圖 2-10 石墨烯轉換(a)2D 石墨片、(b)1D 單壁奈米碳管及(c)0D 巴克球結構示

意圖

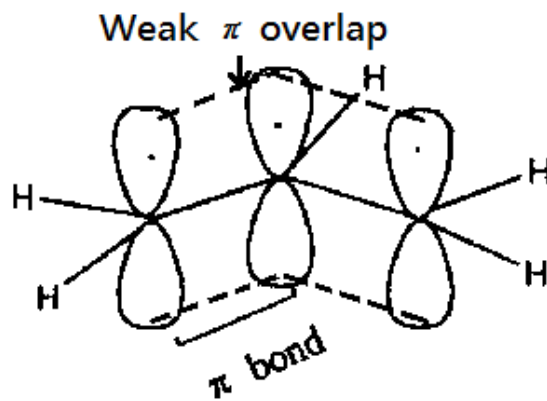


圖 2-11 1,3-Butene 之共軛結構

2-2-2 石墨烯及其衍生物

石墨烯

石墨烯，又名單層石墨，即是多層石墨中薄薄的一層，石墨烯它是由碳原子間以 sp^2 軌域互相鍵結形成六元碳環，而形成如蜂窩狀的二維結構^[28]。石墨烯的結構概念在很久前就已經存在，但是有些科學家從熱力學增熵理論的觀點，認為單層原子的二維結構是不穩定的，因為熱擾動會使單層原子上下移動，造成原子間重新排列鍵結，而形成較穩定的三維結構。

2004 年，英國曼徹斯特大學教授 A. Geim 所率領的團隊利用機械剝離法，將石墨烯從高定向熱裂解石墨(Highly-Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)剝離並貼到氧化矽基座^[29]上，這也是第一次由實驗中得到真正的石墨烯，其結構性也非常的穩定，而這一發現也徹徹底底推翻了以前的理論，並且獲得了 2010 年諾貝爾物理獎^[30]。由於石墨烯具有高電子遷移率、高表面積和高傳導係數^[31-32]

等獨特優異的特性，在光電元件、儲能系統、熱管理及感應器等應用領域都相當受到重視。而常見的石墨烯製備方法和反應機制，大致上有三種：

A. 機械剝離法^[33]

2004，英國曼徹斯特大學教授 A. Geim 利用反覆黏貼的機械剝離法，將小量的石墨粉黏在膠帶上，將膠帶對折再撕開，再拿新膠帶貼在剛對折撕開的膠帶上，重複此動作數次，直到石墨碎片越來越薄，之後再將膠帶貼在矽晶片上，就可得到只有一個原子層厚的石磨烯，大小也有數微米左右。之後利用光學顯微鏡以及原子力電子顯微鏡可以辨別石墨烯的存在，如圖 2-12 所示。機械剝離法提供了快速且便利的方法得到石墨烯，但是它卻有著最致命的缺點：「無法量化」，且需要非常大的人力，而且產率極低，對於日後應用在工業上來說絕對不可行。

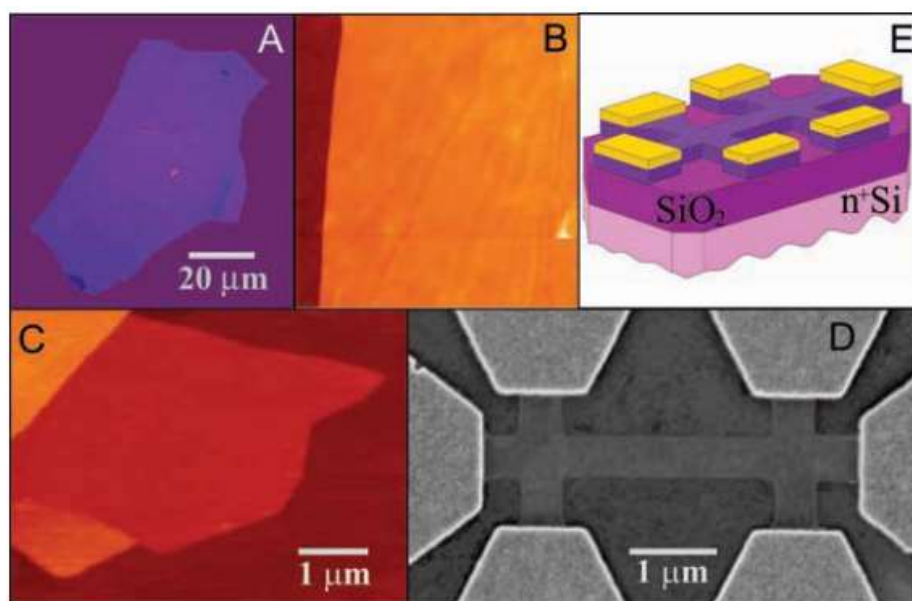


圖 2-12 (A)石墨烯光學影像(B)(C)石墨烯 AFM 圖(D)(E)氧化矽基座及 SEM 圖

B. 化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition, CVD)^[34-36]

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

而石墨烯的生長路徑主要分為兩種，一種是高溫催化裂解使碳原子滲入金屬基體內，在降溫時析出成核進而使表面生長石墨烯，如圖 2-13(a)。另一種則是經高溫催化裂解的碳原子直接於金屬基體表面成核，形成石墨烯薄膜，如圖 2-13(b)，而這兩種路徑取決於催化劑的溶碳能力與化學穩定性，因此催化劑的選擇非常重要。CVD 最大的好處為與目前的半導體製程相容，但因受限於低產量的問題，因此目前仍不適用於須量產的應用。

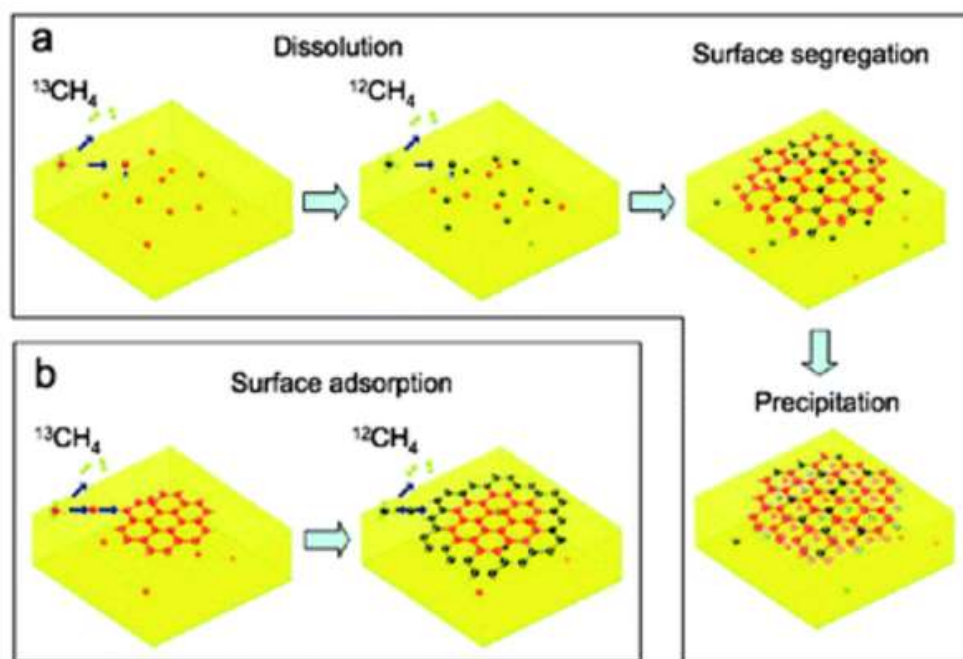


圖 2-13 CVD 法石墨烯生長機制

C. 化學氧化還原法

石墨有自由電子，所以具有良好的導電性，近年來，常利用化學氧化還原法來將石墨製備成石墨烯，逐漸成為新趨勢，因此法可以大量製造，而且石墨(Graphite)表面官能化成為氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)之後，也成為易改質的材料，使應用範圍比單純石墨烯更加廣泛。氧化還原法就是將石墨跟強酸及強氧化劑反應剝離生成氧化石墨，再將剝離的氧化石墨經過化學還原或熱還原等方法^[37-40]，還原氧化石墨上的含氧官能基，就可得到化學還原石墨烯或熱還原石墨烯，如圖 2-14 所示；將石墨加入硫酸、過猛酸鉀等強酸及強氧化劑，形成氧化石墨，再加入強還原劑聯胺(N_2H_4)還原氧化石墨上的含氧官能基，就可得到 CRGO。

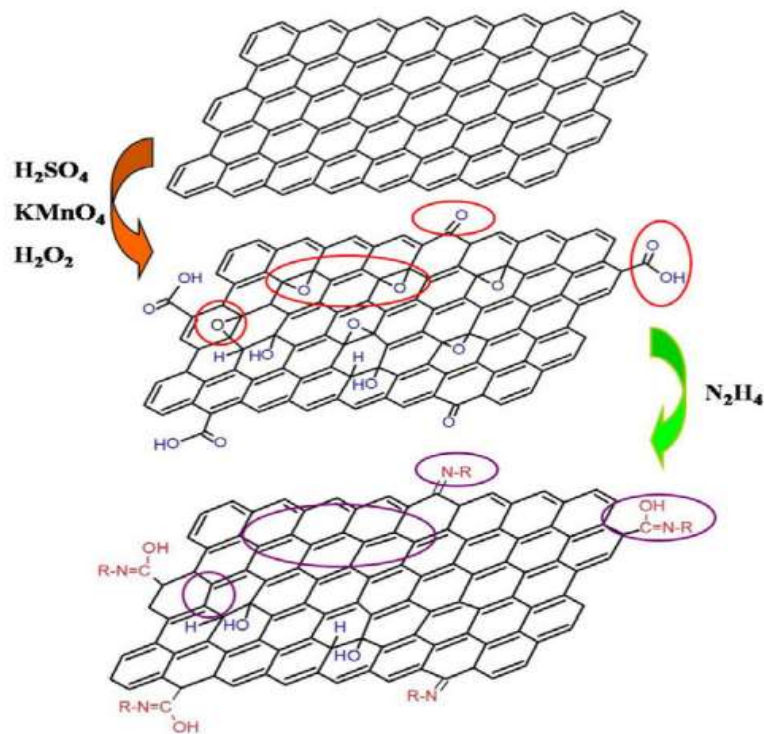


圖 2-14 石墨氧化還原機制

氧化石墨

氧化石墨的製備最早可以追溯到 1859 年的 Brodie 法^[41]，之後又有兩種方法，分別為 1898 年的 Staudenmaier 法^[42] 以及 1958 年的 Hummers 法^[43]，而這三大化學氧化法都是用強酸處理石墨，形成石墨層間化合物(Graphite Intercalation Compound, GIC)，然後加入強氧化劑對其進行氧化，而形成豐富的含氧官能基，如：環氧基、氫氧基、酸基等。這三種方法所開層出來的層間距大約只有 5.95~6.6Å^[44]，所以 1999 年 N. I. Kovtyukhova^[45]，及 2004 年 M. Hirta^[46]，等學者將 Hummers 法做一些調整及改良得到 GO 的層間距也上升到 6.9 Å 及 8.3 Å。

在氧化石墨製備過程中，因氧原子的引入破壞了石墨間共軛結構，將使氧化石墨失去導電性，進而限制了合成導電奈米複合材料方面之應用，所以必須透過瞬間加熱或化學還原方法，對 sp^3 鍵結的氧化石墨結構進行修復，使之脫氫重回石墨化，進而使傳導電子性能增加^[47]，如圖 2-15 所示。天然石墨的導電度約為 10^3 S/m，而氧化後的氧化石墨導電度下降到只剩 10^{-3} S/m，再經由還原過後的氧化石墨導電度又回升到 10^2 S/m，證實氧化石墨還原後的導電度可以有效的提升。

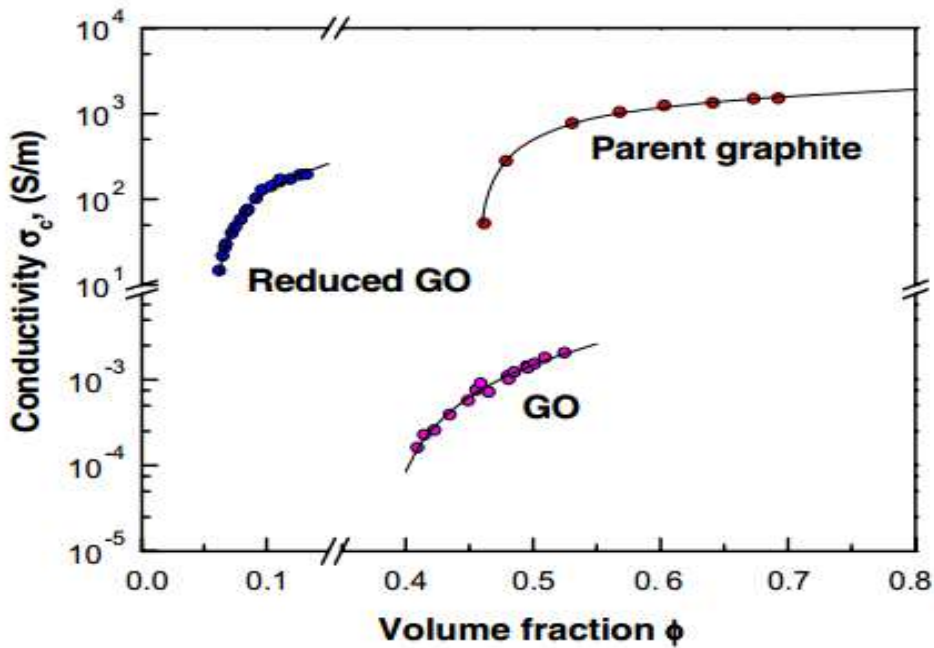


圖 2-15 石墨氧化還原前後導電度比較

有機化石墨

石墨經過強酸的氧化後，會在表面形成含氧官能基，因此在水中的分散性較佳，但在有機溶劑中卻不易分散。為了改善氧化石墨在有機溶劑中的分散性，許多文獻^[48-49]提出了相關的研究，其中多以界面活性劑作為氧化石墨的改質劑，如圖 2-16；研究上指出，以界面活性劑改質氧化石墨，會因為界面活性劑同時具有親水端和疏水端，除了可以使氧化石墨容易分散在有機溶劑中，另外還可使氧化石墨層與層的距離增加，而層間距的改變會使氧化石墨彼此更易剝離，並讓後續處理上更加便利。當界面活性劑與氧化石墨反應相連時，即會改變氧化石墨在溶劑中的分散性。

氧化石墨和界面活性劑反應有多種方法，例如：以物理方法產生能量，使不

同碳數的烷基胺與氧化石墨在球磨機中產生反應^[50]，或是將氧化石墨加入水和酒精混合溶液中，加熱提供能量使界面活性劑與氧化石墨產生反應；而氧化石墨的改質，會因為界面活性劑上的結構不同而產生不同的效果，像是使用帶有苯環的界面活性劑會使氧化石墨剝離及分散性^[51]大幅增加。

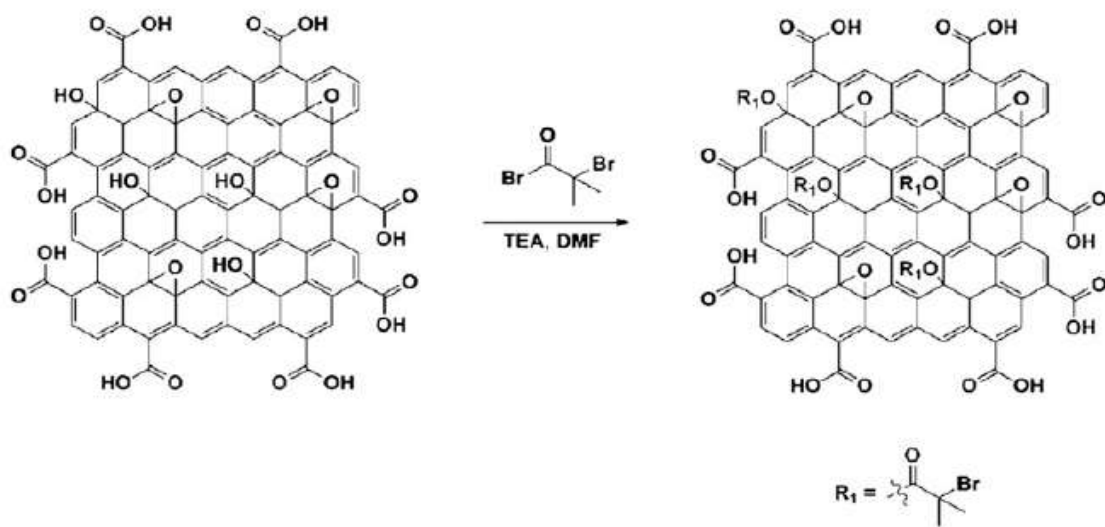


圖 2-16 界面活性劑層插示意圖

而在氧化石墨有機化改質中，挑選適當的界面活性劑及有機溶劑是相當重要的，因為當界面活性劑進入氧化石墨層與層間時，要能夠顯著的增加各層的重複間距，又必須使官能基充分反應，且在製備高分子複合材料中需要使高分子能夠充分溶解在氧化石墨層中，才能使高分子奈米石墨複材達到最好的效果。

2-3 石墨烯奈米複合材料

2-3-1 高分子石墨烯奈米複合材料

由 20 世紀末期興起的奈米科技浪潮，經過 10 年的研發逐漸在各個領域上發展出商業化材料和產品。近年來，奈米科技^[52]應用在複合材料上受到重視，不論是新型奈米粒子的功能、複合材料物化性質的改質，或是在延伸應用的研究上都有快速的發展。而奈米材料的問世，除了為新型複合材料的合成提供了新的契機，也為傳統複合材料的功能性或製程改良，提供了令人期待的前景。

複合材料是由兩種以上材料結合而成，不僅具備個別組成材料的性質特徵，所形成的複合材料相形態、界面性質及微粒尺度大小，更是決定整體性能及特徵性質的關鍵因素。表面及界面性質受材料尺度影響最大，以軟片上感光微粒溴化銀為例，當其尺度為邊長 1 公分之正立方體時，僅百萬分之二離子位於表面，尺度降至 1 微米(μm)時，有 1/450 的離子在表面，在 10 奈米(μm)大小時，則有 25%是表面離子，正是這表面離子的效應，才使溴化銀具感光顯影的效果。除上述之光學性質特徵之外，奈米微粒於複合材料中，亦表現出特殊之電氣、磁氣、機械力、化學、物理、量子等機能性質。

Graphene/Polymer複合材料的研究，受限於早期對Graphene 物理及化學性質的了解，而沒有太大突破；直到2006年起Ruoff^[53-54]的團隊，發表了幾篇可以在水相及有機溶劑中有很好的分散性之化學修飾的Graphene，以及其高分子複

合材料，導致近年來有關Graphene/Polymer複合材料的研究，迅速地被發展。有關石墨烯與各種高分子所形成的奈米複合材料的研究，如雨後春筍般的成長，各種應用研究正吸引各領域研究團隊投入。

由於石墨烯優異的性質，預期其與高分子材料所製備之奈米複合材料，將具有優異性質。相關之研究正掀起熱潮，而且為高度被引用與發展。目前各種研究報導，多在研究如何改質石墨烯結構，以及高分子奈米複合材料的合成^[55]；物理性質方面的探討，較多著重在複合材料的機械性質^[56]、導電性、導熱性等。傳統用以提升高分子基材之電性、機械性質及熱性質，通常可以添加碳類材料，如：非結晶碳，奈米碳管（CNT）等材料於高分子基材，然而由於奈米碳管價格相對昂貴，石墨烯系統作為添加物製備複合材料預期較有商品應用之潛力。

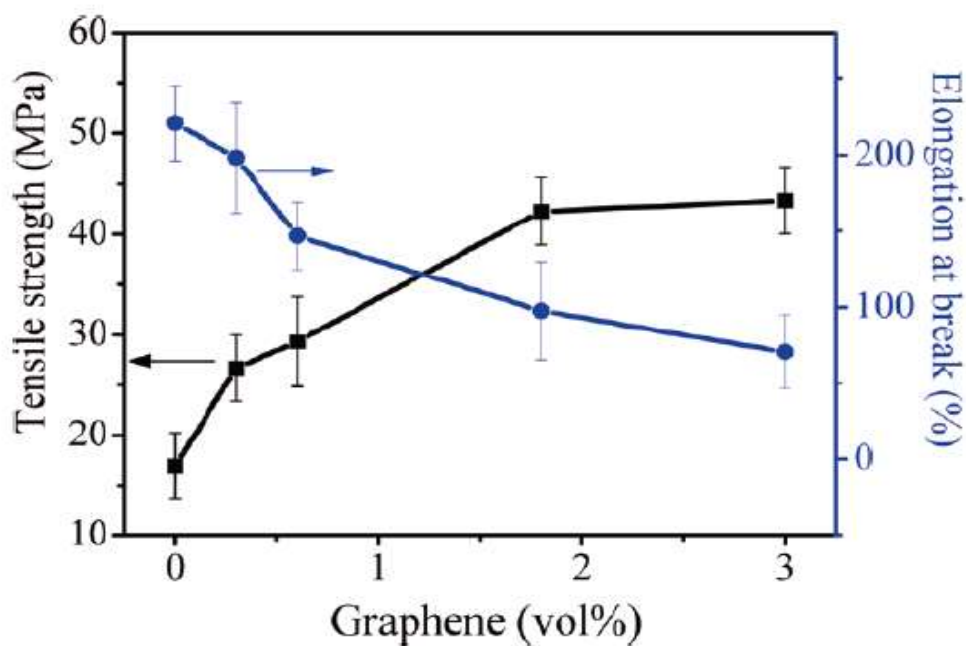


圖 2-17 PVA/graphene 奈米複合材料之機械性質隨石墨烯添加量之關係

Rafiee 等人^[57] 研究了環氧奈米複材之機械性質，並比較石墨烯和單壁及多壁碳奈米管含量在 0.1%。觀察到石墨烯片在提高聚合物性能的方面明顯優於奈米碳管。石墨烯複合材料的模數與純環氧樹脂相比更是增加了將近 31%，而相應的奈米碳管複合材料僅增加了 3% 的模數。類似地，石墨烯複合材料的拉伸強度比奈米碳管複合材料高約 40%。Wang 等^[58] 證實共價石墨烯奈米片表面的官能化所生成 GNS 具有改善的界面上無法相互作用的問題。官能化石墨烯奈米片通過共價官能化 3-amino-propyl-triethoxysilane。結果可使得石墨烯片在環氧樹脂的均勻分散體中即使在高濃度的奈米纖維中也是如此。

目前石墨烯與高分子結合做為複材有主要兩種方式。一種是熔融混摻法，一種是溶液法^[59]；兩者最主要的不同在於溶液法必須討論石墨與溶劑間的相容性，相容性較佳的溶劑可以使石墨均勻分散，較容易進入高分子鏈中，因此以溶液法製作而成的複材，大部分的石墨都需經過氧化和有機化改質的步驟；而以熔融混摻法所得到的複合材料，主要是以機械剪切力，將石墨均勻的分散在分子中，石墨較不需要經過有機化改質處理。

溶液混合包含添加分散相、溶解高分子於助溶劑中，最後要得到複材必須使溶劑蒸發或是利用非溶劑來得到高分子複合材料。化學層插石墨利用溶劑將氧化石墨與化學修飾劑反應，製備出化學處理後之氧化石墨。使之能均勻分散於溶劑中，再利用溶液法製備高分子石墨複合材料，但所挑選之溶劑必須與高分

子能互相溶，而且能讓石墨均勻分散在溶劑中，由於石墨經由改質成為氧化石墨後，含有許多極性之官能基，無法均勻分散在有機溶劑中，故與高分子混摻。

2-3-2 環氧樹脂奈米複材

環氧樹脂複合材料(Polymer composites)是以環氧樹脂為基材(Matrix)，加上比基材更為強硬的補強材(Reinforcement)組合而成。通常加入無機材料如金屬粉粒、玻璃纖維、碳纖維、多壁奈米碳管以及奈米級二氧化矽為補強材結合而成，在機械性質及熱性質上的提升有很好的效果。在複材的研究過程中可發現，當補強材顆粒越小時，其均勻分散效果以及基材界面之間的作用力也越好補強的效果越佳。但是環氧樹脂和無機補強材兩者的相容性通常較差，所以基本上複合材料的補強效果可由補強尺寸和在基材中的分散性，以及兩者之間的結合強度決定。

目前因奈米科技的成熟，不同於以往的傳統補強材，尺寸已可到達奈米(Nanometer, $10^{-7}\sim 10^{-9}\text{m}$)等級，所以均勻分散性可提高，加上奈米等級補強材與基材的接觸表面積比大，使得補強材與高分子基材可更緊密的結合，成為機械性質優異的奈米複材(Nanocomposites)。

(1) 奈米碳管/環氧樹脂

奈米碳管/環氧樹脂複合材料 Yeh 與 Hsieh^[60] 與 Yeh 等人^[61] 以多壁奈米碳管增強環氧樹脂的機械性質，與純的環氧樹脂相比，5wt%碳管含量可以提升楊氏係數 51.8%，而在抗拉強度方面，3wt%碳管含量與純的環氧樹脂相比可提升 17.5%。奈米複合材料的混合隨著碳管含量的增加而較難混合，碳管間的團聚現象更加嚴重，團聚現象導致材料的不均勻性提升，因此材料特性反而隨著添加入過多的奈米碳管下降。

(2) 二氧化矽/環氧樹脂

Johnsen 等人^[62] 研究添加奈米級二氧化矽(Silica)對於環氧樹脂的熱性質及機械性質之影響。發現添加二氧化矽對於玻璃轉移溫度(Tg)沒有顯著的影響，但在機械性質的楊氏模數及破壞韌性卻有顯著的增益效果，當二氧化矽含量為 13.4vol%其破壞韌性提升 360%。利用電子顯微鏡(SEM)及原子力電子顯微鏡(AFM)觀測其破壞韌性增韌機制，發現主要增韌機制為基材塑性變形 (Plastic void growth)，而在其它破壞韌性增韌機制如裂紋抑制(Crack pinning)、裂紋偏折(Crack deflection) 等也相繼提出探討。

(3) 有機黏土/環氧樹脂

Liu 等人^[63] 於環氧樹脂中加入微米級橡膠(Hycar CTBN 1300x8)和有機黏土

(Organoclay)形成雙顆粒(Hybrid) 製作脫層型奈米複合材料 (Exfoliated nanocomposites)時，可以有較佳的脫層效果和較高的 Tg 點溫度。就機械性質來看，添加有機黏土後全面提升了複合材料的破裂韌性、壓縮模數、降伏應力。試片的破壞表面使用 SEM 觀察，可發現在純樹脂中其破壞表面是光滑的，當添加 CTBN 時，表面可清楚看出 CTBN 顆粒分散在基材中，顆粒脫落形的空穴 (Cavities)現象。

(4) 奈米石墨烯/環氧樹脂

奈米石墨烯/高分子複合材料的研究，受限於早期對奈米石墨烯物理及化學性質的了解，而沒有太大突破；直到2006年起Ruoff的團隊，發表了幾篇可以在水相及有機溶劑中有很好的分散性之化學修飾的奈米石墨烯，以及其高分子複合材料，如圖2-18，導致近年來有關奈米石墨烯/環氧樹脂複合材料的研究，迅速地發展。

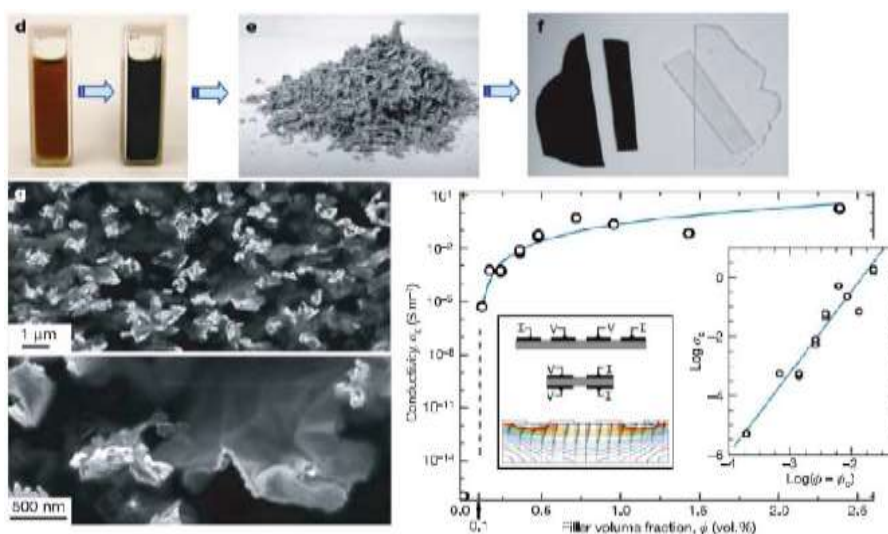


圖 2-18 改質還原的 graphene oxide 之製備過程

許多研究報導顯示，隨著石墨烯添加量增加，所製備的石墨烯/高分子奈米複合材料機械性質有增加的趨勢。例如：Zhang^[56]的研究團隊研究 graphene/PVA 奈米複合材料，其結果顯示低含量的石墨烯添加即可有效提升奈米複合材料之機械性質，如：添加1.8 vol%TS (tensile strength) 提升了150%，楊氏模數提升了10倍。

而石墨烯與單壁奈米碳管及多壁奈米碳管比較，石墨烯/高分子奈米複合材料之機械性質優於單壁奈米碳管及多壁奈米碳管所製備的複合材料。例如：Koratkar^[64]的研究團隊研究 epoxy/graphene 奈米複合材料之機械性質，證實 graphene 在0.1wt% 添加即可有效提升機械性質，其提升效果優於奈米碳管，楊氏模數比純 epoxy 及單壁奈米碳管分別提升了31%及3%；TS (tensile strength) 比純 epoxy 及多壁奈米碳管分別提升了40%及14%；其結果如圖2-19所示。

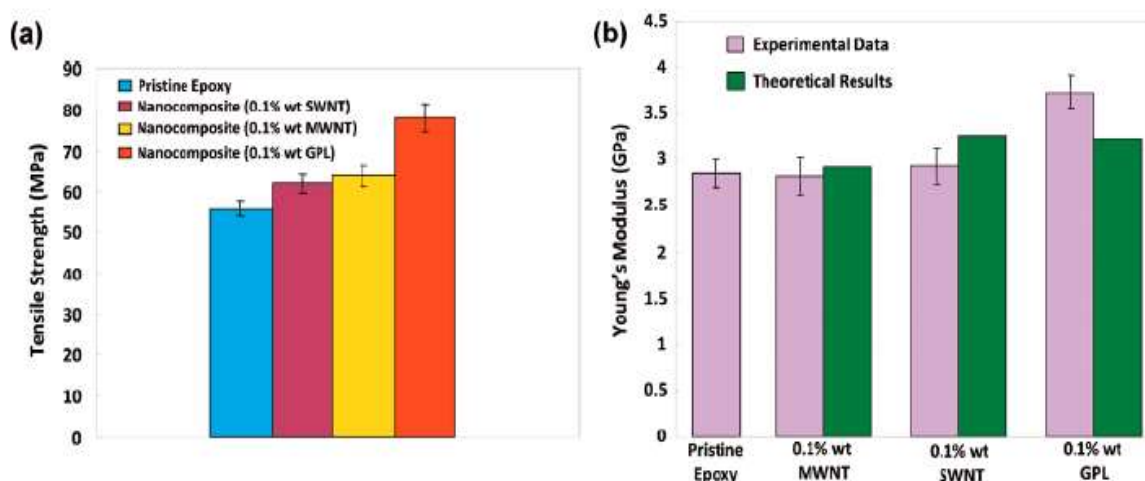


圖 2-19 Epoxy/graphene、Epoxy/SWNT 及 Epoxy/MWNT 複材之機械性質比較

2-3-3 奈米複材結構分析及檢測

微結構分析

1. 光學顯微鏡(Optical Microscopy, OM)

光學顯微鏡的儀器裝置簡便，成像原理是利用可見光照射在試片表面造成局部散射或反射來形成不同的對比，然而因為可見光的波長高達 4000-7000Å，在解析度(或謂鑑別率、解像能、係指兩點能被分辨的最近距離)的考量上自然是最差的。在一般的操作下，由於肉眼的鑑別率僅有 0.2mm，當光學顯微鏡的最佳解析度只有 0.2 μ m 時，理論上的最高放大倍率只有 1000X，放大倍率有限，但視野卻反而是各種成像系統中最大的，這說明了光學顯微鏡的觀察事實上仍能提供許多初步的結構資料。

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

掃描式電子顯微鏡主要是用來觀察物體的表面型態，其試片製作較簡單，解析度高且可達 nm 級，可非常容易觀察得到材料表面狀態。而一般光學顯微鏡則因為波長繞射的限制，其解析度只能到 300nm 左右。如欲提高解析度，則必須朝向單一波長，且採用短波長光源，與增大透鏡折射率等方法。電子顯微鏡之工作原理，即以波長遠小於一般可見光的高能量電子微光源，因此解析度可大幅提升。

場發射掃描式電子顯微鏡除了跟傳統掃描式電子顯微鏡相同的可觀察物體之

微結構外，其高電場所發射之電子束徑小，亮度高，具有傳統掃描式電子顯微鏡所不及之高解析度，其解析度可高達 1.2nm(30mV)、3nm(1kV)。

當界面活性劑 ODA 層插氧化石墨 GO 後，ODA 可使 GO 層與層之間剝離；隨著溶劑蒸發，ODA 吸附在 GO 表面上形成 GO-ODA 的薄片產生聚集。如圖 2-20 所示。

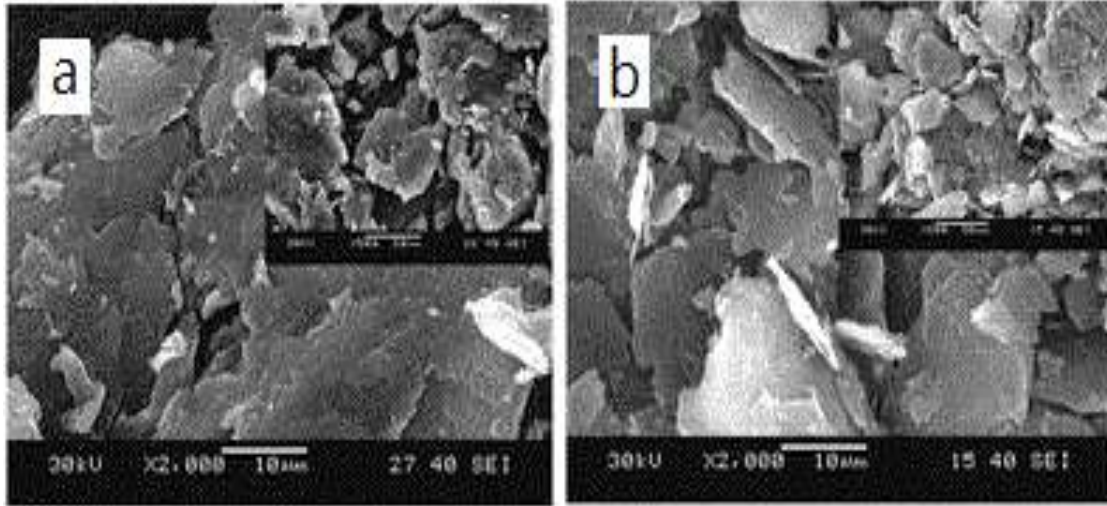


圖 2-20 氧化石墨、氧化石墨有機化改質之 SEM圖 [65]

3. 粒徑分析儀(Dynamic Light Scattering, DLS)

在含有粒子的溶液中，當小顆粒碰撞小顆粒時，會造成粒子行布朗運動 (Brownian motion)。當一光束撞擊移動的粒子時，靜止的觀察者會發現相對於入射光束的頻率，散射光束的頻率產生變化。頻率的變化量正比於布朗擴散係數，所以我們可以從動態光散射實驗決定粒子擴散係數。當光散射強度 S_i 近乎於 d_i^6 時會得到 Stokes-Einstein 方程式。透過方程式我們可以進一步得到粒子的粒徑：

$$d_z = \frac{\sum S_i}{\sum (S_i/d_i)} \xrightarrow{S_i \sim d_i^6} d_z \approx \frac{\sum d_i^6}{\sum d_i^5} \quad \dots(2-3)$$

$$d_z = \frac{kT}{3\pi\eta D_t} \quad \dots(2-4)$$

d_z : z 平均直徑(m)
 k : 波茲曼常數(J/K)
 T : 絕對溫度(K)
 η : 溶劑黏度(cp)
 D_t : 擴散係數(m^2/sec)

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

傅立葉轉換紅外光譜是一種用來獲得吸收、射出、光電導性或固體、液體或氣體的拉曼散射的紅外光光譜技術。傅立葉轉換紅外光譜同時收集一個大範圍內的光譜數據。這給予了在小範圍波長內測量強度的色散光譜儀一個顯著的優勢。傅立葉轉換紅外光譜儀是源自於傅立葉轉換(一種數學過程)，需要將原始數據轉換成實際的光譜。藉由 FT-IR 來證實氧化石墨經界面活性劑改質其結構的變化。圖 2-21 氧化石墨特徵峰出現在 $1710cm^{-1}$ (C=O carboxyl stretching vibration)、 $1642cm^{-1}$ (C=C in aromatic ring)、 $1030\sim 1161cm^{-1}$ (C-O-C)及 $3000\sim 3500cm^{-1}$ 的煙基。經 ODA 改質後，在 $2848cm^{-1}$ 及 $2919cm^{-1}$ 產生兩個-CH₂ 的特徵峰，且在 $1564cm^{-1}$ (C-N stretch of amide)出現 ODA 才有的峰，表示胺基與環氧基反應，而出現在 $1030\sim 1161cm^{-1}$ (C-O-C)減弱則表示在界面活性劑改質的同時也會部分還原氧化石墨。

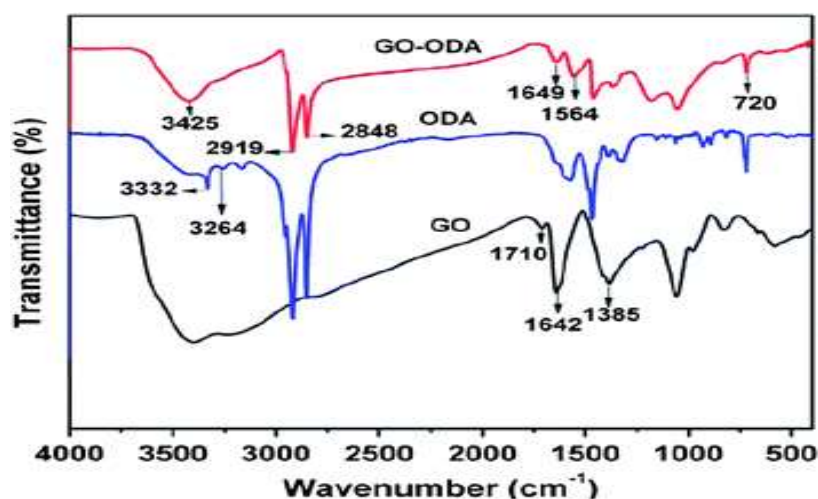


圖 2-21 GO、ODA、GO-ODA 之 FTIR 光譜圖^[66]

5. 拉曼光譜(Raman spectroscopy)

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

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

拉曼散射是由於能量透過光子和分子之間的相互作用而傳遞，就是一個非彈性散射的例子。關於振動的配位，分子極化電位的改變或稱電子雲的改變量，

是分子拉曼效應必定的結果。極化率的變化量將決定拉曼散射強度。該模式頻率的改變是由樣品的旋轉和振動狀態決定。

對石墨碳材料在拉曼光譜中主要特徵是 G band、D band 以及 2D band。一階 G band 和 D band 是由於碳在 sp^2 軌域的振動所引起，分別在 1580cm^{-1} 和 1350cm^{-1} 處。G band 為碳碳鑑的對稱伸縮振動，對應於碳原子 sp^2 軌域 E_{2g} 聲子一階散射，在各種碳材料均可察見；D band 為缺陷峰，對應於碳原子 sp^2 軌域 A_{1g} κ -point 的呼吸振動。一般而言，D band 是由於混亂度增加而引起，單晶石墨並不存在 D band，在變多晶及非晶中才會出現。當拉曼光譜的 I_D/I_G 比值逐漸變小，代表有缺陷的晶格漸減^[67]。

G band 是石墨單晶固有的峰；石墨經氧化反應後，D band 強度增加，G band 較寬，因 GO 含有共振頻率高於石墨的孤對鍵結。從圖 2-22 可看出：當 GO 與 ODA 反應後，GO-ODA 中仍存在 GO 的結構。

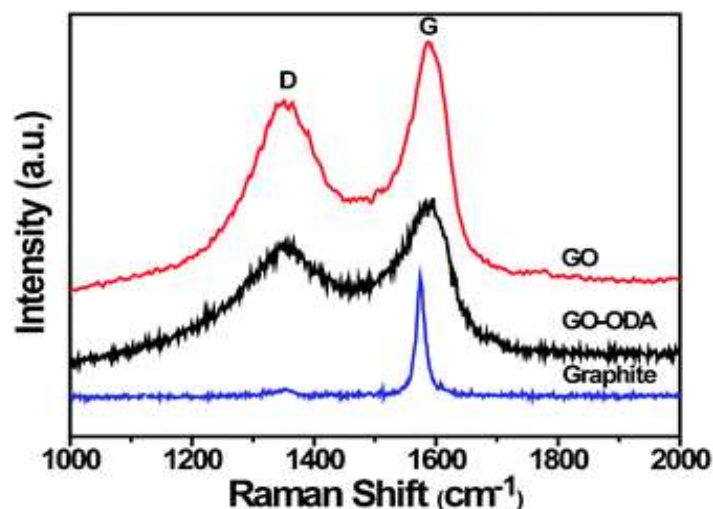


圖 2-22 GO、GO-ODA 及 Graphite 之拉曼光譜(波長 514nm.)

6. X-ray 繞射分析(X-ray diffraction, XRD)

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

布拉格(Bragg)方程式為：

$$2d\sin\theta=n\lambda, n=1、2、3\cdots \quad \cdots(2-5)$$

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

根據文獻^[68]，利用 XRD 繞射，可了解石墨經過氧化改質的過程中，層與層間距的改變；如圖 2-23 所示，純石墨繞射峰位置約在 30 度，石墨經過氧化過後， 2θ 向左偏移， 2θ 來到了約 10 度的位置，藉由布拉格方程式的計算，此時的氧化石墨，層間距約為 0.78nm；經過界面活性劑改質過後， 2θ 角度變得更小，證實界面活性劑有助於氧化石墨的層插，使得層間距增大。

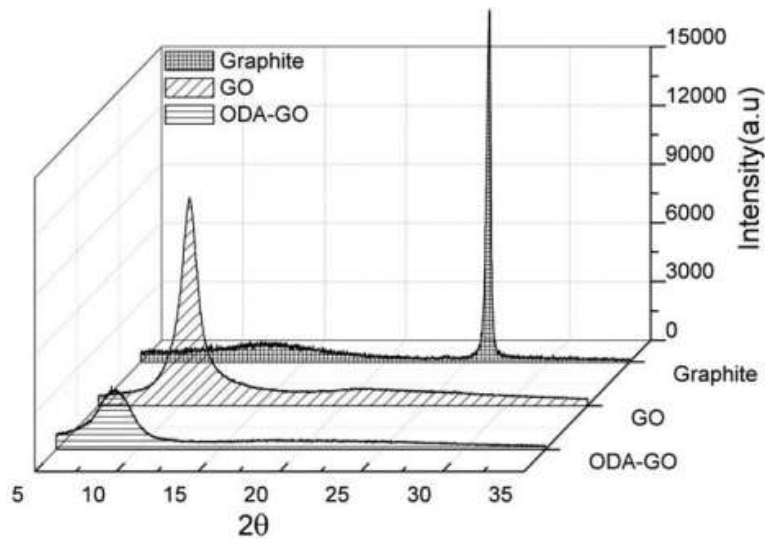


圖 2-23 石墨、氧化石墨、改質氧化石墨之 XRD 繞射峰

熱性質分析

1. 熱重分析儀(Thermogravimetric Analysis, TGA)

熱重分析儀是在程序溫度下測量樣品的重量與溫度或時間關係的一種方法。

溫度程序包含升溫、降溫或在某一溫度下恆溫。影響試驗結果準確性的因素

有：升溫速度、環境條件、樣品狀態…等。

TGA 的應用其中包括：

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

以高分子複合材料來說，在研究溫度範圍內利用簡單的升溫過程可以判斷出初始裂解溫度及最大裂解溫度。TGA 重量分析圖也提供我們準確的定量測定。

根據文獻^[69]，我們利用 TGA 來了解環氧樹脂複合材料的熱穩定性。熱穩定性

將具有 0.6%重量比的 GO 及 GCTBN 所製備成的環氧樹脂複合材料與純環氧樹脂進行比較。純環氧樹脂的熱穩定性不受加入 GO 及 GCTBN 的影響。

如圖 2-24 所示，複合材料的主要重量損失發生在 320°C 左右，這是由於環氧網狀結構因為受到高溫的影響而有所降解。這代表複合材料本身具有熱穩定性，因此可用於許多高溫應用。

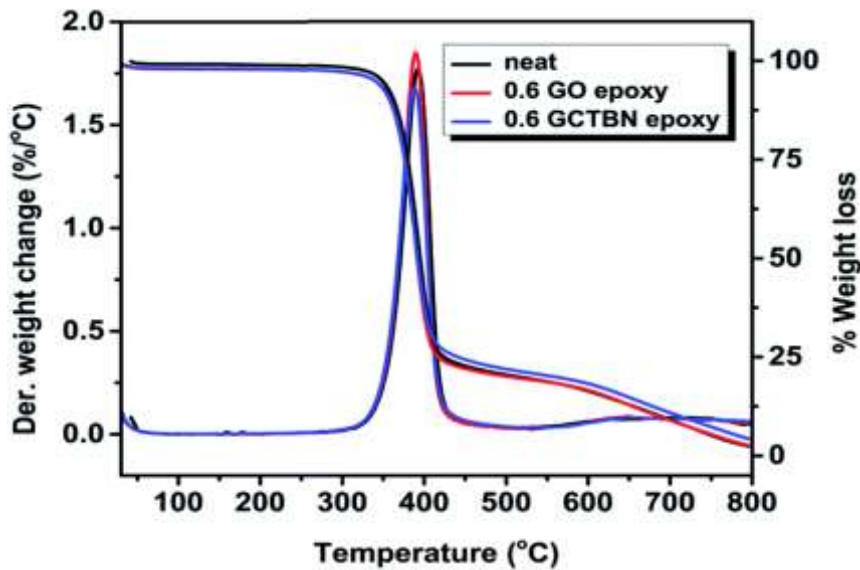


圖 2-24 環氧樹脂奈米複材的 TGA 及 DTG 曲線

2. 差示掃描量熱法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

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

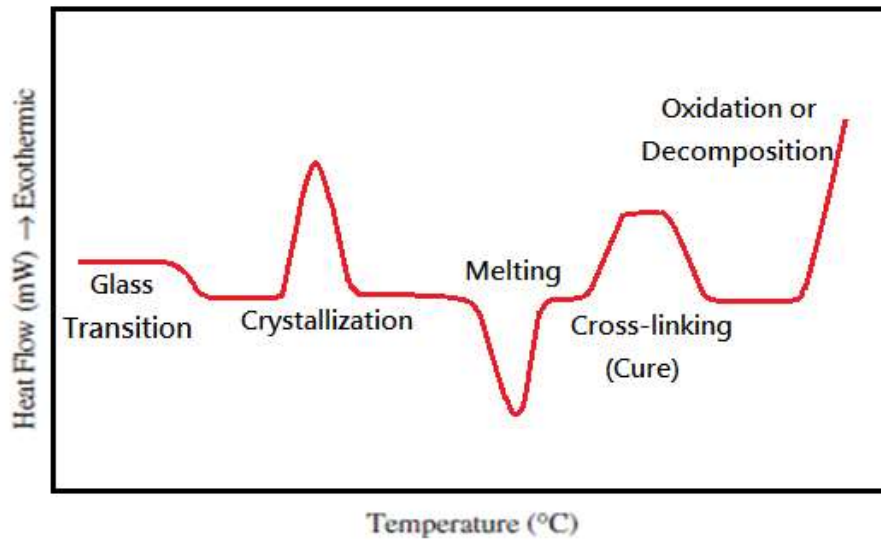


圖 2-25 DSC 之熱性質變化

3. 熱傳導係數

另一方面，可以利用 DSC 來測量熱傳導係數。將樣品製備成統一規格並在樣品上放置一鎳金屬，利用緩慢的升溫速率可得到一組斜率。再利用已知熱傳導係數的石英(Quartz)來當標準，即可求得樣品的熱傳導係數。

$$K_x = K_q \times \frac{q_x^2}{q_q^2} \times \frac{d_x}{d_q} \quad \dots(2-6)$$

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

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

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

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

d_x : thickness of sample(mm)

d_q : thickness of quartz(mm)

4. 熱機械分析(Thermo Mechanical Analyzer, TMA)

其方式是利用在樣品上施予一固定大小的力，並藉由可溫控的爐體，在升溫或降溫時，材料如有膨脹或收縮，藉由 TMA 可量測到探針的變化，藉此量得膨脹係數或收縮係數。一般材料會有相轉移點 T_s (軟化點)，當材料溫度大於 T_s 時，分子鏈運動體積變大，因此 TMA 可觀察到材料 T_s 點前後膨脹尺寸之變化。奈米複材皆隨著溫度的上升而產生膨脹。在溫度高於 T_s 時，複材明顯的從玻璃態轉移至流動態，以至於熱變形量急速增加。

低溫時會有較低的斜率，當溫度上升後會使高分子之間產生較強烈的斜率變化，而之間的轉折點推測為軟化點。圖 2-26 顯示了在 α_1 (低於 T_s)和 α_2 (高於 T_s)的溫度間隔下，對於 0.15%wtGO 之複合材料和 CTE 值。

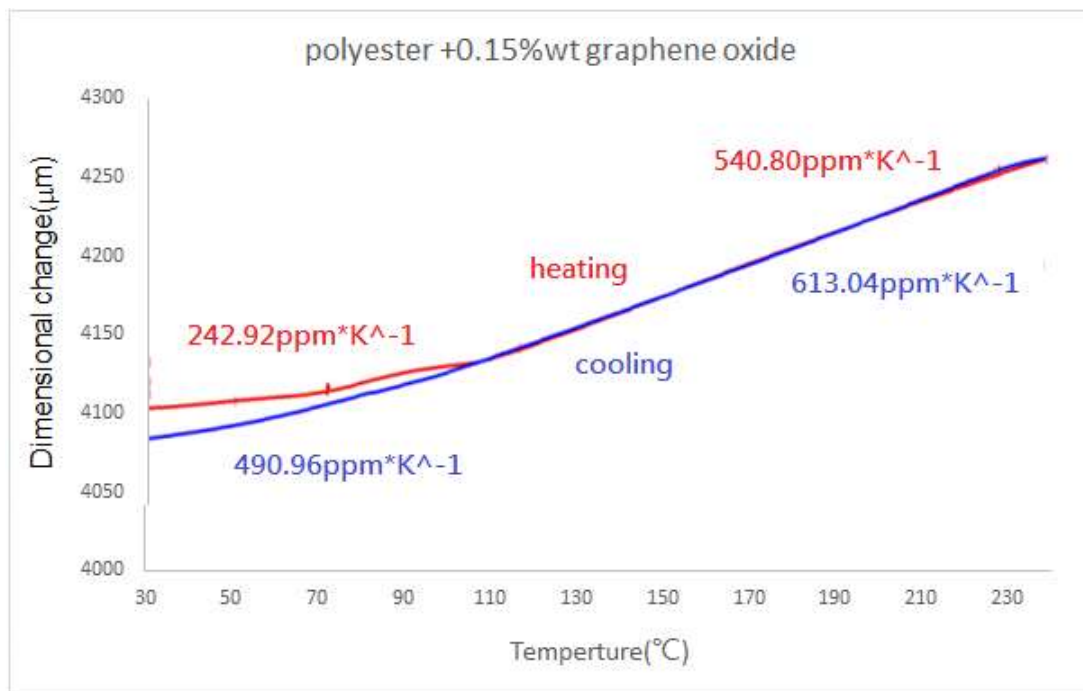


圖 2-26 添加 0.15%wt 的 GO 之熱膨脹圖

動態性質分析

1. 動態機械分析(Dynamic Mechanical Analyzer, DMA)

動態機械測試是測試材料對正弦或其他週期應力的回應。而應力和應變通常是不同相，兩個量可以由模數(modulus)或相角(phase angle)或阻尼(damping)來說明。測試動態機械性質的儀器有很多種，平時所用的動態機械儀器有自由震動、共振強迫震盪、非共振強迫震盪或脈波傳遞。每一種儀器都有其頻率使用範圍，可從 1Hz 到 10^6 Hz。大多數的儀器是測試切變或抗張，也有的是測總體性質(bulk properties)。

為獲得高分子的動態機械性質，如儲存模數(storage modulus, E')為彈性特性及儲存能量之能力，即為動態機械強度之指標，由此可觀察材料之加工特性、剛性、老化現象及凝膠點之決定等特性；損失模數(loss modulus, E'')則為黏性及消耗能量之能力，還有阻尼因子(damping factor)或損失正切(loss tangent)等。一般而言，若對一材料加以一週期性的正弦波型之應變，則彈性體、黏性體及黏彈性體各自會呈現不同的回應。

高分子聚合物機械性質

高分子機械性質隨溫度變化而改變，在低溫下，無定型高分子是硬的，且還類似玻璃的性質。此時具有較高的機械強度。這種狀態一直保持到溫度上升至臨界溫度為止。在此段溫度變化的範圍內高分子將由類似玻璃且不易彎曲的材料轉變為軟的類似橡膠狀彎曲的材料。

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

圖 2-27 為純環氧樹脂及含有 GO 和 FG 的複合材料之 DMA 結果分析。複合材料中的儲存模數因為補強材料對於環氧樹脂的介面結合強度影響大，使得添加 GO 和 FG 的環氧樹脂奈米複材其玻璃狀區域的儲存模數都增加。這顯示了 FG 與環氧基會形成強烈的界面相互作用，從而增強效果。隨著溫度升高，儲存模數下降，玻璃狀態轉變為橡膠狀態時發生的能量耗散。在 135°C 下，FG /環氧樹脂複材的儲存模數比純環氧樹脂以及 GO /環氧樹脂複材的儲存模數高約 2.7 倍。

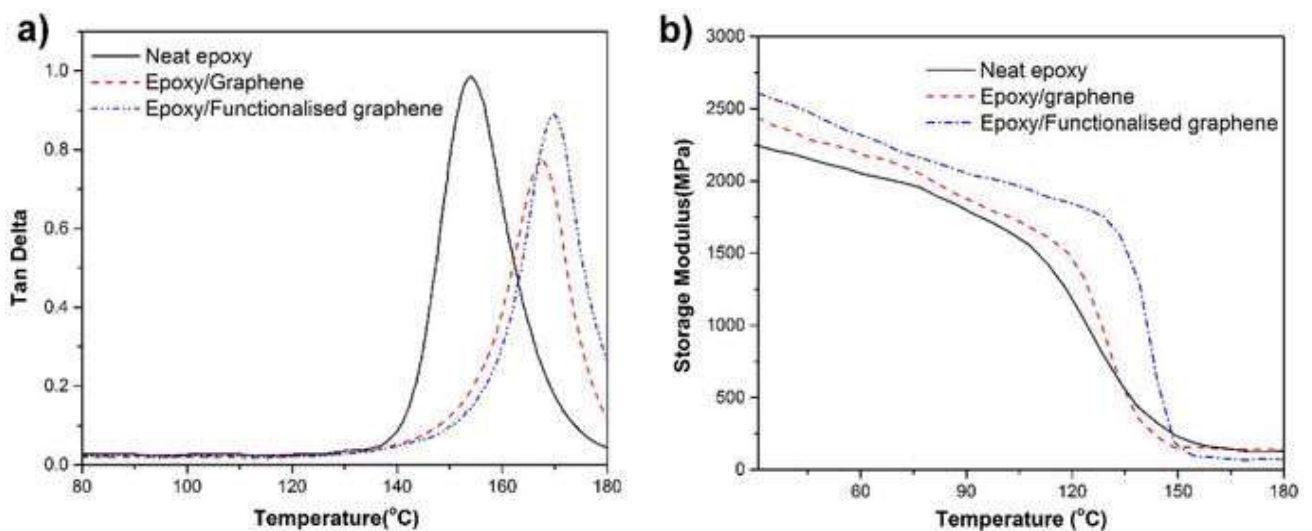


圖 2-27 (a) 純環氧樹脂和奈米複合材料的 $\tan \delta$ 和 (b) 儲存模數

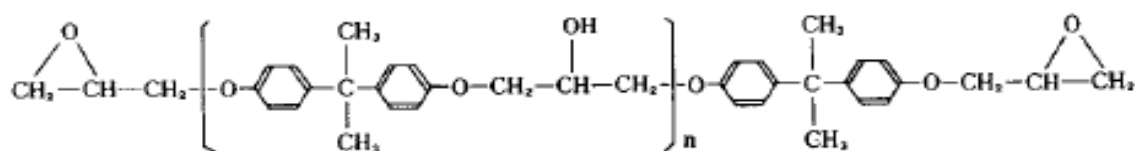
參、實驗材料與實驗方法

3-1 實驗材料

3-1-1 環氧樹脂

(1)環氧樹脂: NPEL-128 (N128)

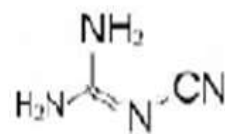
分子量: $374^g/mol$, 環氧當量 EEW: $184\sim 190^g/eq$, 黏度: $12000\sim 15000$ cps, 沸點: $245^\circ C$, 密度: $1.16^g/cm^3$, 由 NANYA 公司提供。



環氧樹脂化學結構

(2)硬化劑: Dicyandiamide (DICY)

分子式: $C_2H_4N_4$, 分子量: $84.08 g\cdot mol^{-1}$, 熔點: $209.5^\circ C$, 沸點: $252^\circ C$, 密度: $1.40^g/cm^3$, 由 Tedia 公司提供。



DICY 化學式

(3)促進劑:

3-(4-Chlorophenyl)-1,1-Dimethylurea (Monuron), 如圖 2-3(a)所示。

分子式: $C_9H_{11}ClN_2O$, 分子量: $198.65 g\cdot mol^{-1}$, 熔點: $173\sim 174^\circ C$, 沸點: $140^\circ C$, 密度: $1.27g/cm^3$, 由 Tedia 公司提供。

N,N-Dimethylbenzylamine (BDMA)，如圖 2-3(b)所示。

分子式： $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ ，分子量： $135.21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，熔點： -75°C ，沸點： 183°C ，
密度： $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ ，由 Tedia 公司提供。

2-Methylimidazole (2-MI)，如圖 2-3(c)所示。

分子式： $C_5H_8N_2$ ，分子量： $96.13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，熔點： $78-81^\circ\text{C}$ ，沸點： 268°C ，
密度： $1.024\text{g}/\text{cm}^3$ ，由 Tedia 公司提供。

(4)溶劑：

甲醇(Methanol，MeOH)

分子式： CH_3OH ，熔點： -97.6°C ，沸點： 64.7°C ，密度： $0.792\text{g}/\text{cm}^3$ ，
由 Tedia 公司提供。

表 3-1 代號表

代號表	
環氧樹脂	NPEL-128 → N128
硬化劑	Dicyandiamide → DICY
促進劑	3-(4-Chlorophenyl)-1,1-Dimethylurea → MON
	N,N-Dimethylbenzylamine → BDMA
	2-Methylimidazole → 2-MI
球磨 (4.75gDICY+2.5g 正庚烷)	未球磨 → 37.0 μm
	4 hr → 8.4 μm
	6 hr → 7.8 μm
	8 hr → 6.4 μm
溶劑	Methanol → MeOH

3-1-2 石墨改質材料

(1) 石墨：表面處理的天然石墨 (Surfaced Enhanced Flake Graphite, SG)

Particle size 5~10 μm ，石墨編號:3775，由 Asbury 公司提供。



天然石墨化學式

(2) 界面活性劑：十八烷胺 (Octadecylamine, ODA)

純度:90%，分子式: $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$ ， $M_w=269.5$ ， $b. p=232.86^\circ\text{C}$ ，由 Acros 公司提供。



十八烷胺化學式

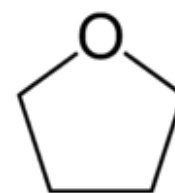
(3) 溶劑：

乙醇(Ethanol)

密度: $789.00\text{g}/\text{cm}^3$ ，分子式: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ， $b. p=78.37^\circ\text{C}$ ，由 Tedia 公司提供。

去離子水(Water)

密度: $999.97\text{g}/\text{cm}^3$ ，分子式: H_2O ， $b. p=100.00^\circ\text{C}$ 。



四氫呋喃化學式

表 3-2 儀器代號表

儀器名稱	廠牌	型號
烘箱	詠欣儀器	OV-602
真空烘箱	詠欣儀器	DOV-30
超高速冷凍離心機	Hermle	Z36HK
超音波震盪機	Sonic	VCX750
熱壓成型機	駿諺精機	-
DLS	Malvern	Zetasizer 3000 HSA
FE-SEM	JEOL Co.	JSM-7000F
OM	Nikon	E400
FT-IR	SHIMADZU	IR Prestige
拉曼光譜	B&W Tek Iec.	BWS415-785H
XRD	SHIMADZU	XRD-6000
TGA	TA	Q50
DSC	PerkinElmer	Pyris 1 DSC
DMA	PerkinElmer	DMA 7e
TMA	TA	TMA2940

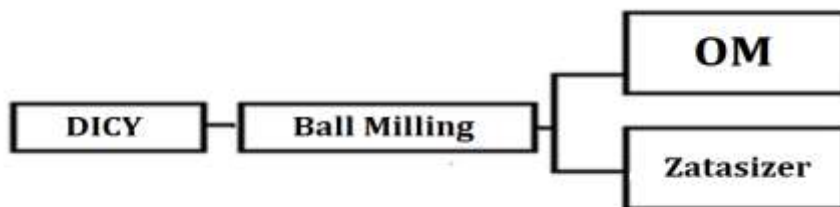
3-2 研究方法與流程

由於 DICY 一開始得粒徑為 25-30 μm 且聚集，在混入環氧樹脂時容易造成混和不均而反應不完全，故先利用球磨機球磨將硬化劑(DICY)的粒徑變小，分散程度變高可以更均勻的混合在基材中。再利用添加甲醇的方式使得添加劑能更有效的混合在其中，最後利用真空烘箱將溶劑抽乾後待測。

而實驗中添加的補強材料為石墨烯。由於天然石墨的層間距為 0.34nm，層間距很小以至於層與層之間的作用力會使得高分子不容易進入進行層插。因此我們利用 Hummers and Offeman 氧化法可以在石墨表面形成反應性官能基以增加石墨間的層間距，再利用水-酒精的溶液以迴流的方式進行改質。

實驗進行中會比較溶劑效應，添加甲醇相較於複材對於溶劑的影響，可以讓使得添加劑被溶解而與複材間更均勻的混合。

3-2-1 DICY 球磨

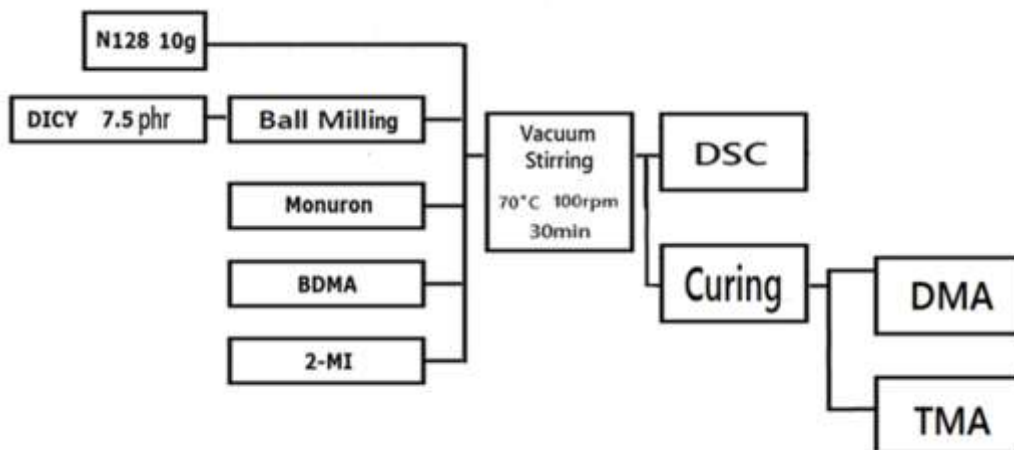


將不鏽鋼球(直徑為 2mm)在球磨罐(約 92.60 cm^3)佔總體積 80%的條件下加入不同填充量之 DICY +2.5g 正庚烷，分別為 2、4、6、8hr，以 250rpm 的轉速下球磨。

表 3-3 球磨配方表

Ball Milling				
磨球選擇		濕磨配方	球磨條件	
材質	不銹鋼	未球磨(M0)	時間	2、4、6、8
粒徑	2mm	7.125gDICY+2.5g 正庚烷(M3)	轉速	250rpm(Max)
		4.75g DICY+2.5g 正庚烷(M2)		
		2.375gDICY+2.5g 正庚烷(M1)		

3-2-2 環氧樹脂硬化



a). 環氧樹脂真空攪拌

1. 將 DICY 以不同球磨條件球磨過後放入烘箱內 12 小時後過篩。
2. 取環氧樹脂 10g、7.5phr 的 DICY 及促進劑，放入吸引瓶中以 70°C，100rpm 均勻攪拌 30 分鐘同時抽真空。
3. 待測。

b). DMA 試片熱壓成型

1. 取環氧樹脂 10g 放入吸引瓶中。
2. 硬化劑 DICY 分別以 M1、M2、M3 的配方在 2hr、4hr、6hr、8hr 球磨而得。
3. 再加入促進劑(MON、BDMA、2-MI)各濃度後以 70°C，100rpm 均勻攪拌 30 分鐘同時抽真空。
4. 倒入 DMA 模具中後套入鋁箔真空袋中，以真空包裝機將樣品的表面的氣泡抽走後封膜。
5. 熱壓條件

表 3-4 熱壓條件表

	N128	
	phr	Cure(min)/Post-cure(min)
2-MI	0.5	150(7)/170(7)
	1.0	150(7)/170(7)
	1.5	150(7)/170(7)
	2.0	145(7)/165(7)
MON	1.0	150(7)/170(7)
	1.5	150(7)/170(7)
BDMA	0.5	160(7)/180(7)
	1.0	160(7)/180(7)
	1.5	160(7)/180(7)

6. 熱壓完後將試片磨成 3*7*13mm 的 DMA 試片待測，成型試片如圖(a)~(c)所示。

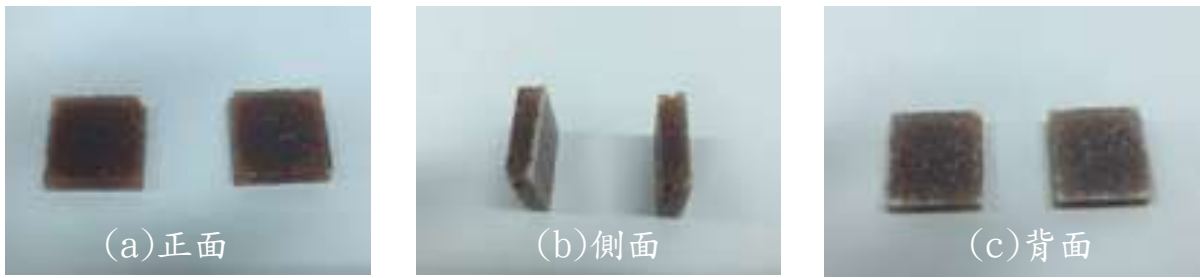
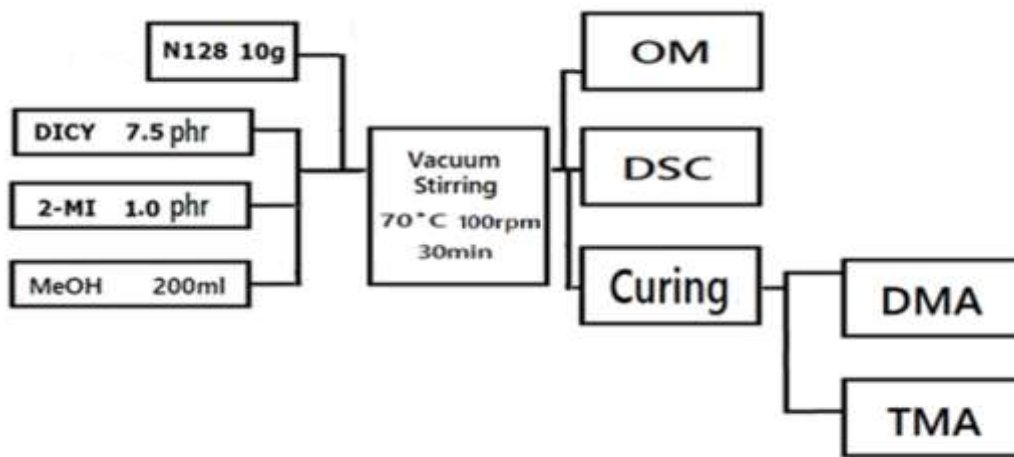


圖 3-1 成型試片(a)正面、(b)側面、(c)背面圖

c). 溶劑效應



1. 取 7.5phr 的 DICY 及 1.0phr 2-MI 促進劑置入 200ml 甲醇中洗淨器震盪

30min 後，添加 10g 環氧樹脂置於抽氣櫃中以 70°C，100rpm 抽氣攪拌 6hr，直至溶劑有效被揮發。

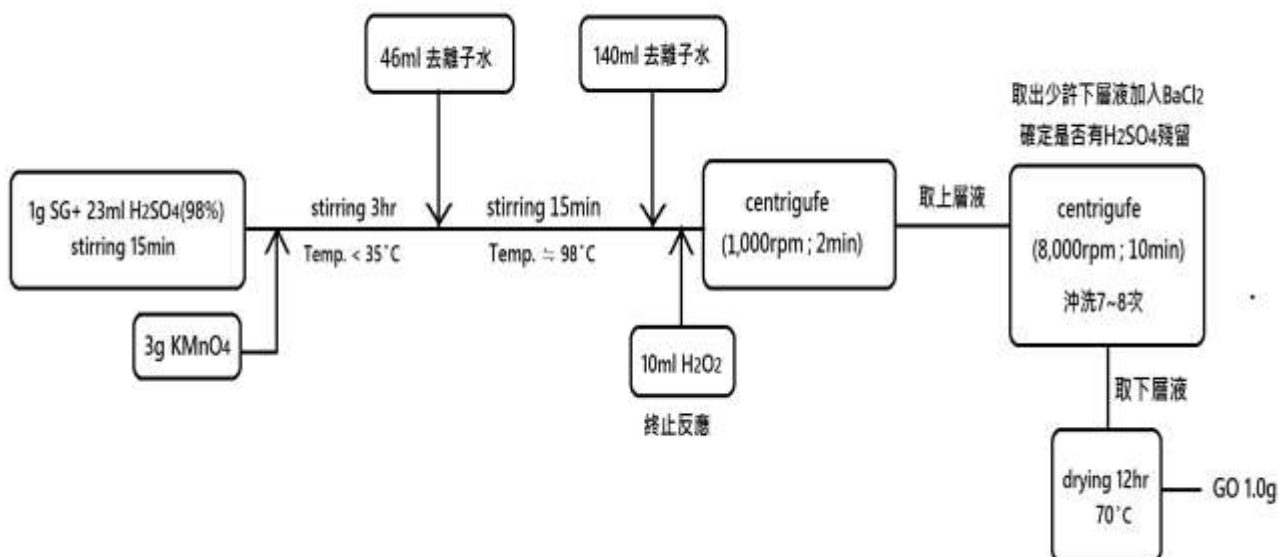
2. 將樣品放置真空烘箱 70°C，12hr 將存在環氧樹脂中的氣泡帶走。

3. 放入吸引瓶中以 70°C，100rpm 均勻攪拌 30 分鐘同時抽真空。

4. 待測。

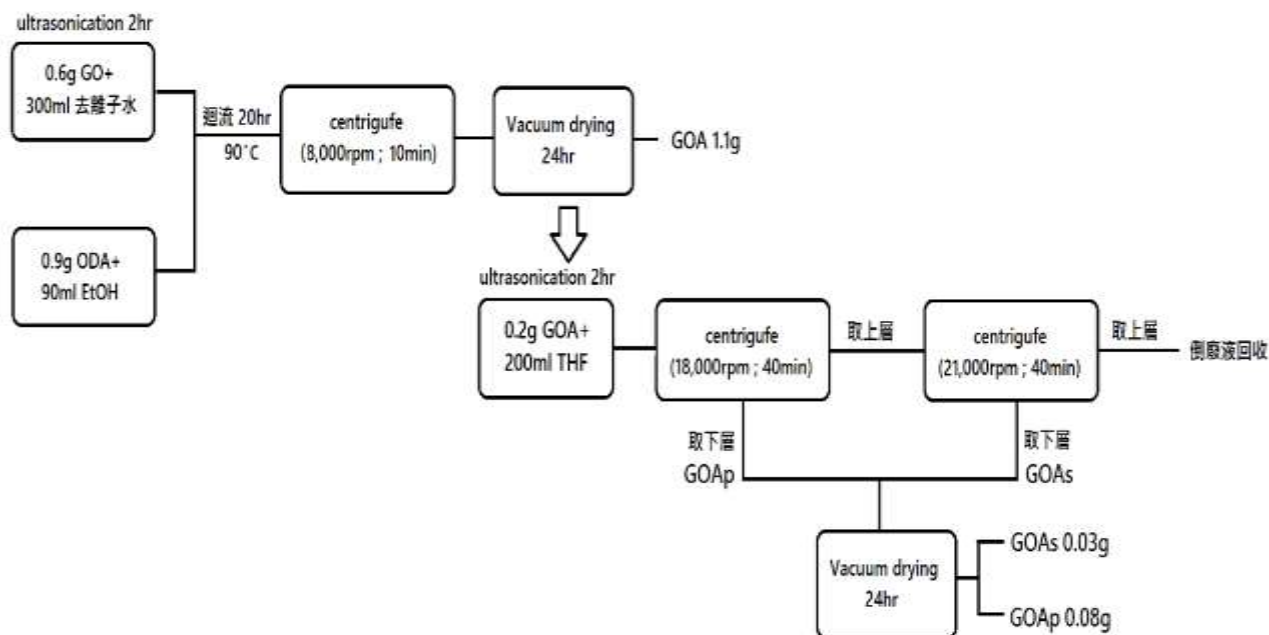
3-2-3 石墨改質

a). Hummers and Offeman 氧化處理



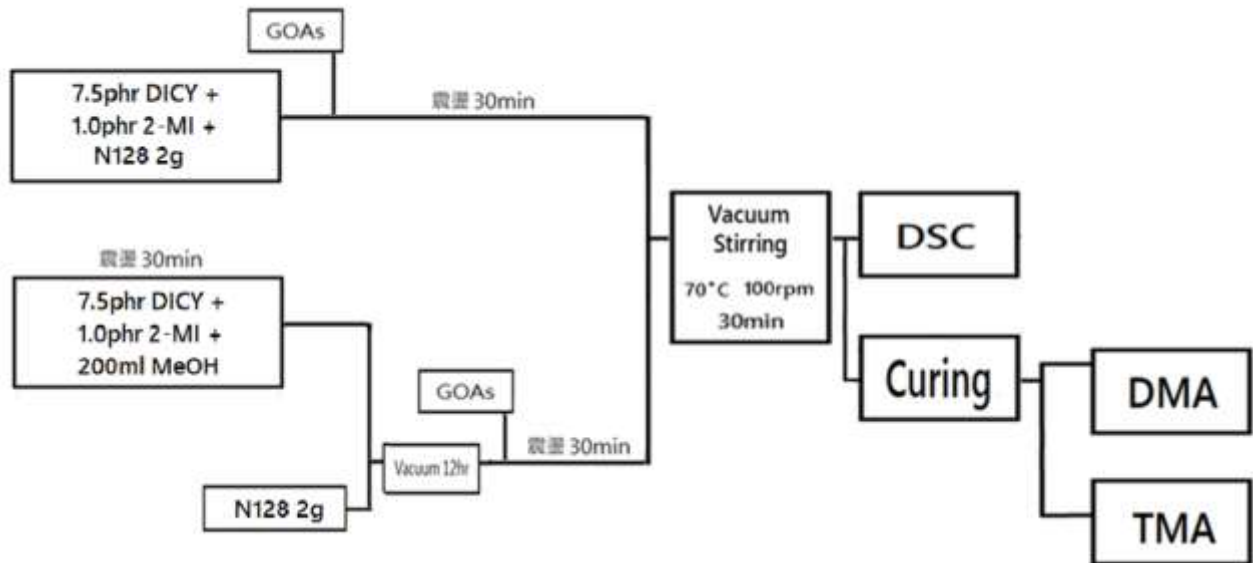
1. 取 1g SG 加入 23ml 的 98% H₂SO₄ 於錐形瓶中均勻攪拌 15 分鐘。
2. 緩慢的加入 3g KMnO₄，此時整個過程溫度需維持在 35°C 以下，然後持續攪拌三小時。
3. 緩慢加入 46ml 的蒸餾水(約 15 分鐘)，然後升溫至 98°C，並攪拌 15 分鐘。
4. 最後加入 140ml 的蒸餾水，並加入 10ml 30% H₂O₂ 終止反應。
5. 靜置到完全沉澱後，利用離心機 1,000rpm/2 分鐘分離成上下層。將上層取出後再加入去離子水以 8,000rpm/10 分鐘並留下層，反覆沖洗氧化石墨烯，此步驟約 6~7 次。
6. 最後取出少量上層液，加入少量的 BaCl₂ 確定有無 BaSO₄ 沉澱，如果有則重複步驟 5 直至上層液無 BaSO₄ 沉澱。
7. 將沖洗完的氧化石墨烯倒入玻璃皿中，放進 70°C 烘箱 12 小時後得到 GO。

b). 界面活性劑處理



1. 取 0.6g GO，加入 300ml 蒸餾水在 15°C 冰浴下進行超音波震盪 2 小時(震盪 6sec，停滯 2sec，強度設定 40%)。
2. 取 0.9g ODA，加入 90ml EtOH 後用超音波洗淨器將 ODA 震開成澄清溶液。
3. 將兩個溶液置入圓底燒瓶中以 90°C 迴流攪拌 20 小時。
4. 靜置至室溫後以高速離心機在 18,000rpm/40 分鐘後分成上下層，此時的下層為 GOAp；拿上層再進行 21,000rpm/40 分鐘，此時的下層為 GOAs。
5. 將收集的 GOAs、GOAp 放進 70°C 真空烘箱 12 小時後獲得。

3-2-4 環氧樹脂石墨奈米複材製備



a). N128/GOAs

1. 取 2g N128 加入 7.5phr 的 DICY 、 1.0phr 的 2-MI 促進劑及 GOAs 在超音波洗淨器中高溫震盪 30 分鐘。
2. 將樣品放入吸引瓶中，以 70°C，100rpm 均勻真空攪拌 30 分鐘抽取存在複材中的氣泡。
3. 倒入 DMA 模具中後套入鋁箔真空袋中，以真空包裝機將樣品的表面的氣泡抽走後封膜。
4. 熱壓完後將試片磨成 3*7*13mm 的試片待測。

b). N128(MeOH)/GOAs

1. 7.5phrDICY 及 1.0phr 2-MI 加入 200ml MeOH 超音波震盪 30 分鐘，再加入到含有 2g N128 的燒杯中，然後放置抽氣櫃 6 小時邊用加熱攪拌機加熱至 50°C 攪拌邊將 MeOH 抽掉。
2. 抽掉 MeOH 後的環氧樹脂黏度變低，此時將樣品放入 50°C 真空烘箱 12 小時。將環氧樹脂中殘留的 MeOH 抽掉。
3. 將抽好的樣品放入吸引瓶中，加入 6phr 的 GOAs，以 70°C、100rpm 抽真空攪拌 30 分鐘。
4. 倒入 DMA 模具中後套入鋁箔真空袋中，以真空包裝機將樣品的表面的氣泡抽走後封膜。
5. 熱壓完後將試片磨成 3*7*13mm 的試片待測。

3-3 微結構分析

3-3-1 X-ray 繞射分析(X-ray diffraction, XRD)

儀器廠牌:SHIMADZU，型號:XRD-6000，操作電壓為 40kV，電流為 40mA，使用之銅靶之激發波長($\lambda=0.154\text{nm}$)，繞射範圍 $1.5^\circ \sim 30^\circ$ ，速度為 $2^\circ/\text{min}$ 。

3-3-2 傅立葉轉換紅外光譜(Fourier Transform Infrared Spectrometry, FTIR)

儀器廠牌:SHIMADZU，型號: IR Prestige，波數範圍為 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ ，掃描次數範圍:16~1024 次，解析度為 4cm^{-1} 。

粉體分析樣品配置:背景為 KBr，樣品為重量比 sample:KBr 可自行調整。分析前先以 KBr 作背景掃描後將配置好之 sample 使用模具壓碇進行測試。

薄膜分析配置:背景為空氣，薄膜厚度為 $0.05\pm 0.02\text{mm}$ 剪成小片進行分析。

3-3-3 場發射掃描式電子顯微鏡(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)

儀器廠牌:JEOL Co.，型號:JSM-7000F。電子顯微鏡是利用特有的掃描線圈讓電子束對固態試片做二度空間的掃描，再利用偵測器對電子束和試片交互作用

激發出來的二次電子或背向散射電子做訊號收集，透過螢幕可清楚觀察到試片上微小區域的表面型態和影像。由於高電廠所發射之電子束徑小，亮度高，具有傳統掃描式電子顯微鏡所明顯不及之高解析度，其解析度可高達 1.2nm(30kV)、3nm(1kV)。

3-3-4 拉曼光譜(Raman spectroscopy)

儀器廠牌:B&W Tek Inc.，型號:BWS415-785H。取約 0.5g 粉體至鍍金銅片上均勻鋪平，放置載台上後，以 784.85nm 雷射，能量 304Mw 進行拉曼光譜分析。

3-3-5 粒徑分析儀(Zetasizer)

儀器廠牌:Malvern，型號:Zetasizer 3000HSA。是一款利用 180° 動態光散射測量粒子作布朗運動的高解析度分析儀。粒徑範圍可從 2nm~3000nm，可分辨混合粒子 1mv 的 Zeta 電位差。

3-4 熱性質分析

3-4-1 熱重分析法(Thermal gravity analysis, TGA)

儀器廠牌:TA, 型號:Q50。將樣品材料至於白金秤盤上, 重量約為 10mg, 升溫速率 10°C/min, 升溫範圍 30°C~800°C。測定樣品材料中填充材料所含的成分、最初裂解溫度和最大裂解溫度。

3-4-2 示差掃描量熱法(Differential scanning calorimetry, DSC)

儀器廠牌:PerkinElmer, 型號:Pyris 1 DSC。將複合材料壓錠, 樣品取 5mg, 置於 DSC 升溫爐中。升溫速率 10°C/min, 升溫範圍 0°C~200°C。可測得複合材料之反應溫度及反應熱。

3-4-3 熱傳導係數

儀器廠牌:PerkinElmer, 型號: Pyris 1 DSC。將材料於熱壓成型機壓成直徑 6mm, 厚度為 1mm 的圓形試片, 將試片置於 70°C 的烘箱中 12hr. 後進行測試。於 DSC 升溫爐中置入 sample, 並於 sample 上放置重量 5mg 的鎳金屬。升溫速率為 0.8°C/min, 升溫範圍 20°C~40°C。利用測得之融熔峰斜率和已知的 Quartz 的熱傳導係數來求出複合材料的熱傳導係數。

3-4-4 熱機械分析(Thermomechanical analyzer, TMA)

儀器廠牌為 TA，型號為 TMA2940，探針形式為 flat-tipped standard expansion。在實驗中皆通入氮氣，材料在溫度變化時會有物性上的變化，如收縮、膨脹、軟化等，為了解在溫度變化下的物性，TMA 為主要量測樣品在溫度變化下時的膨脹收縮現象，藉此可量得玻璃轉移溫度或是膨脹係數等數據。試片大小規格為 7x7x3mm。

3-5 動態性質分析

3-5-1 動態機械分析(Dynamic mechanical analysis, DMA)

儀器廠牌:PerkinElmer，型號:7e。利用動態機械性質分析儀(廠牌:PerkinElmer，型號:7e)測量，經溶液法製備之複材以熱壓成型機製備試片。試片大小規格為 12x13x3mm，將製備好的試片置於 70°C 烘箱中 12hr 後待測。採用矩形試片之三點撓曲試驗，設定之測試頻率為 1Hz，靜態作用力控制為 Tension 110%，動態實驗控制振幅為 5 μ m，並設定升溫之範圍為 0°C~200°C，以 10°C/min 之升溫溫度加熱。當溫度降至 0°C 左右則進行測試片之高度，接著當達到測試條件平衡後，於 0°C 平衡 5 分鐘後開始進行損失正切、儲存模數及損失模數與溫度變化關係之量測。

肆、結果與討論

本研究是利用溶液法製備環氧樹脂奈米石墨烯複合材料，在進行奈米複合材料的製備程序之前，對基材-環氧樹脂以及填充物-奈米石墨進行基本性質的測試。

4-1 DICY 球磨

4-1-1 球磨條件

本實驗先利用不同添加量的 DICY，依不同球磨時間相比較。過程中的正庚烷及不銹鋼球含量保持不變下，探討如何能在最有效的時間內得到較小的粒徑。

粒徑分析儀(DLS)

Z_{avg} 是由自相關係數所推導出來的，如(2-3)式。以 DLS(Dynamic Light Scattering)為基礎，那他所推演出來的是解析所有光所推導的平均水利直徑。而 number 是 Malvern 所研發出來的 fit 公式，如(2-4)式。圖 4-1 平均粒徑分布圖可以得到，當經過 8 小時的濕磨後粒徑與未球磨的 DICY 相比，大小差了將近 6 倍。而未球磨的粒徑集中分布在 50 μm 的地方，相較於未球磨而言，球磨過的硬化劑粒徑變小，具有較標準的分布。

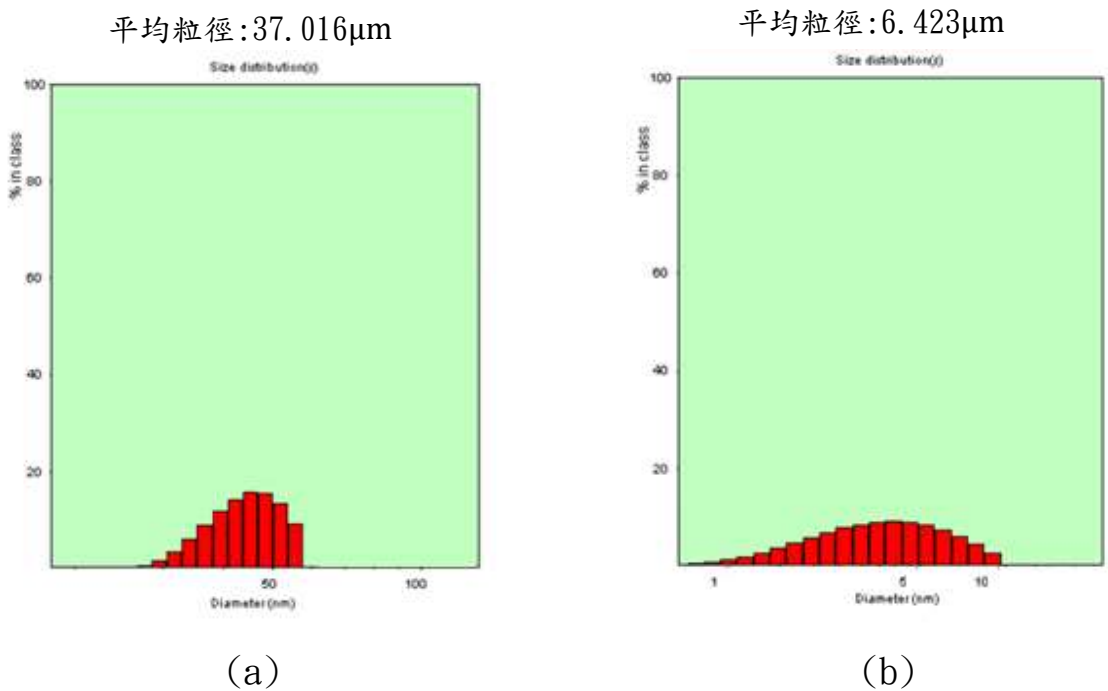


圖 4-1 (a)未球磨，(b)球磨(8hr)之 Zetasizer 平均粒徑分布圖

接下來實驗探討添加不同 DICY 填充量的狀況下，填充量對粒徑的影響。從圖 4-2 可以看出球磨時間越長則 DICY 粒徑越小，而填充量而言則並沒有很明顯的改變。

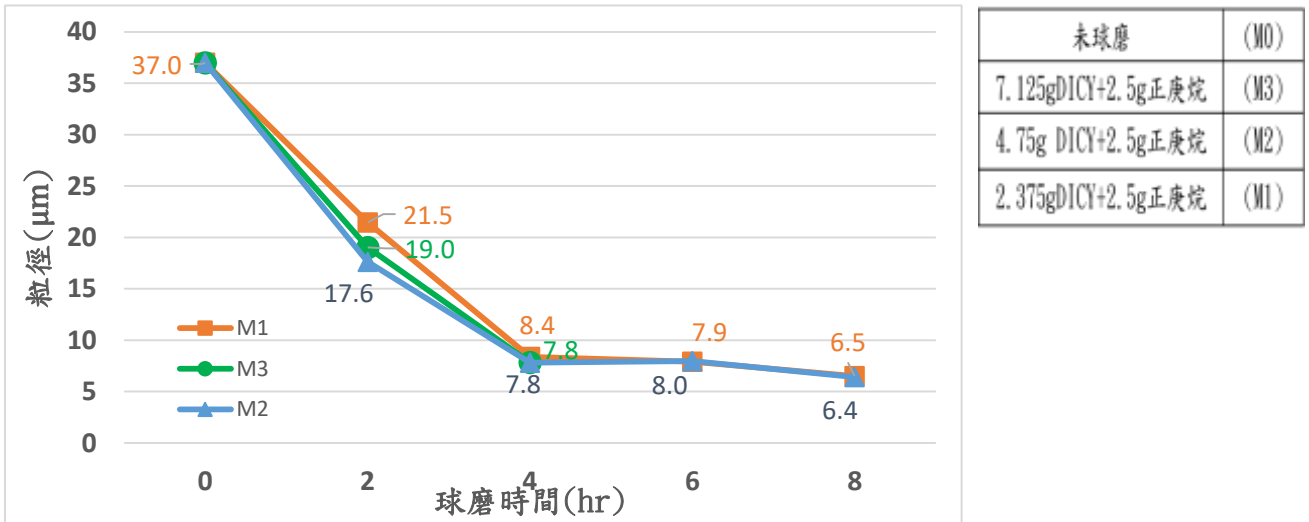


圖 4-2 球磨時間對粒徑之折線圖

4-1-2 粒徑檢定

光學顯微鏡(OM)

首先先對硬化劑(DICY)做基本的粉體分析。圖 4-3 利用光學顯微鏡(OM)分析，針對 DICY 在不同球磨配方條件比較其分散程度及粒徑大小。由下圖比較可得:DICY 在未球磨時會有明顯的聚集且分散性不佳;而球磨後，可以由顯微鏡觀察到:其分散效果明顯變好且球磨後的粒徑變小。

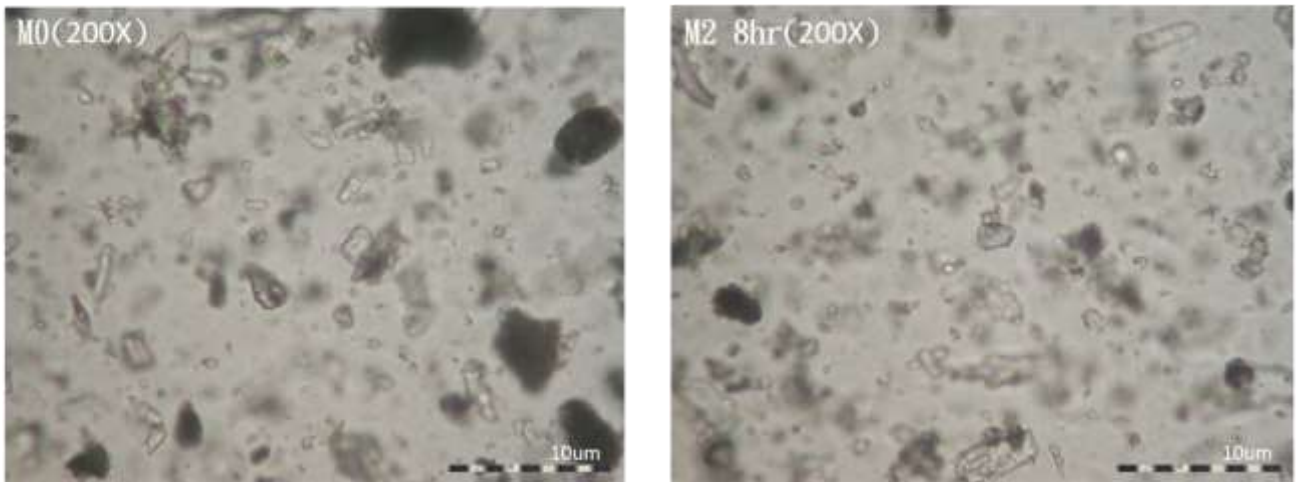


圖 4-3 未球磨(M0)與球磨 8hr(M2)之 OM 圖

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

從 FE-SEM 亦可觀察到:未球磨的硬化劑 DICY 在圖中聚集且粒徑大，相較而言球磨 8 小時的 DICY 粒徑有明顯改變，且形狀變得更接近圓形，如圖 4-4。

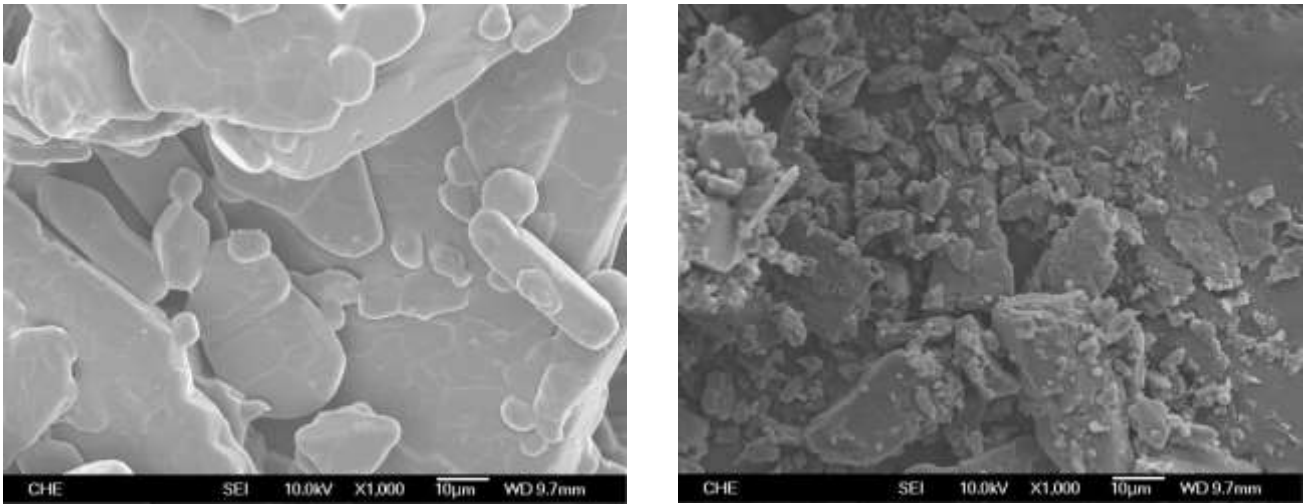


圖 4-4 未球磨(M0)與球磨 8hr(M2)之 SEM 圖

4-2 環氧樹脂硬化

4-2-1 粒徑效應

示差掃描量熱法(DSC)

由於 DSC 掃描之反應放熱量為混合樣品總反應放熱量，因此我們利用測試 DSC 所得到的數據總反應放熱量來看出是否反應完全。隨著球磨粒徑越小其反應溫度降低。表示伴隨著球磨的粒徑越來越小，在環氧樹脂中的分散程度越好，越能均勻混合，因此反應溫度降低，反應提前結束；從表 4-5 可以得到，隨著粒徑越小則反應熱有逐漸上升的趨勢，因此硬化反應會因硬化劑粒徑越小，使反應程度提高。

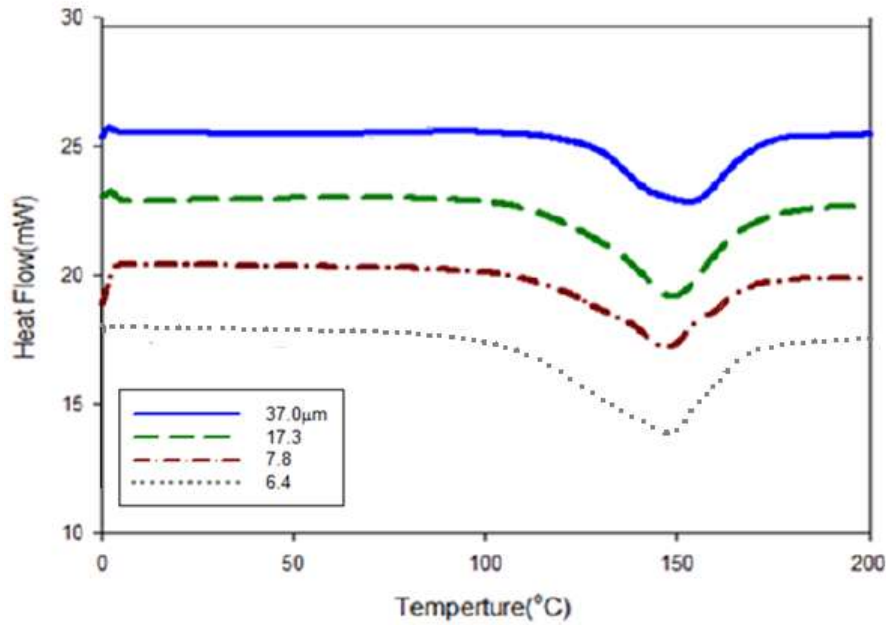


圖 4-5 粒徑對硬化反應之影響

表 4-1 粒徑在相同濃度之 DSC 分析結果

	Peak(°C)	$\Delta H(J/g)$
37.0µm	152.03	279.64
17.3µm	149.61	308.66
7.8µm	147.50	332.42
6.4µm	145.65	336.02

動態機械分析(DMA)

從圖 4-6 可得知：當溫度接近高分子玻璃轉移溫度時，其分子鏈會因受熱開始做局部運動使得分子結構受到改變，而高分子型態會由玻璃態隨著溫度升高而轉變成橡膠態，此時高分子儲存模數會隨之降低，同時損失模數出現玻璃轉移特徵峰。從 DMA 結果分析可看出未球磨(37.0µm)的 DICY 因為粒徑聚集，導致

硬化反應不一致，而使損失模數特徵峰較寬；隨著粒徑變小更易分散在環氧樹脂中，硬化反應均一，使峰變窄。另外藉由 $\tan \delta$ 亦可觀察不同粒徑之玻璃轉移溫度(T_g)，當粒徑越小， T_g 亦隨之增高。

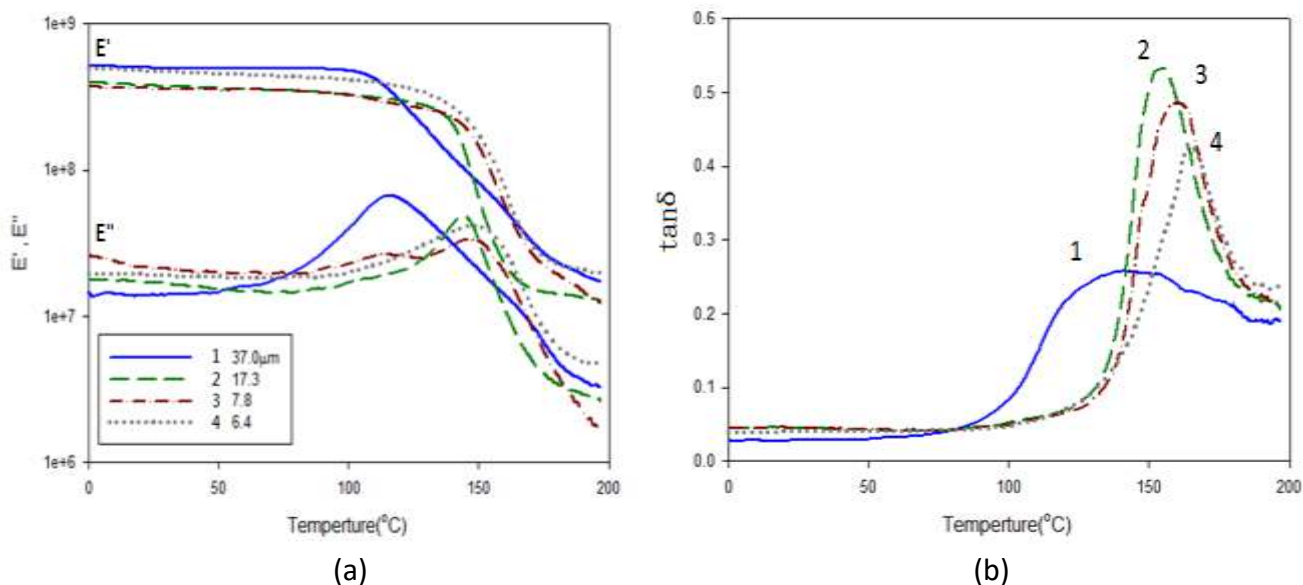


圖 4-6 粒徑效應之(a)儲存模數與損失模數圖、(b) 玻璃轉移溫度(T_g)

表 4-2 粒徑在相同濃度之 DMA 分析結果

	T_g (°C)	E' (MPa)	
		玻璃態(25°C)	橡膠態(170°C)
37.0μm	138.79	502.08	43.060
17.3μm	158.03	375.52	35.765
7.8μm	161.86	359.90	27.433
6.4μm	168.42	489.24	31.248

4-2-2 不同促進劑對反應之影響

示差掃描量熱法(DSC)

圖 4-7 為不同促進劑之 DSC 圖。僅添加硬化劑的環氧樹脂在高升溫速率反應，反應溫度約在 200°C。加入促進劑後促使反應提前，促進劑反應溫度高低順序為 MON>2-MI>BDMA，表示在添加量相同的情況下 MON 需要更高的溫度才會開始啟反應；相較而言，BDMA 則會在較低的溫度就能開始反應，而反應峰較寬表示所需反應時間較久；而 2-MI 之反應熱最高，顯示出當反應進行時，2-MI 具有較佳的促進效果。

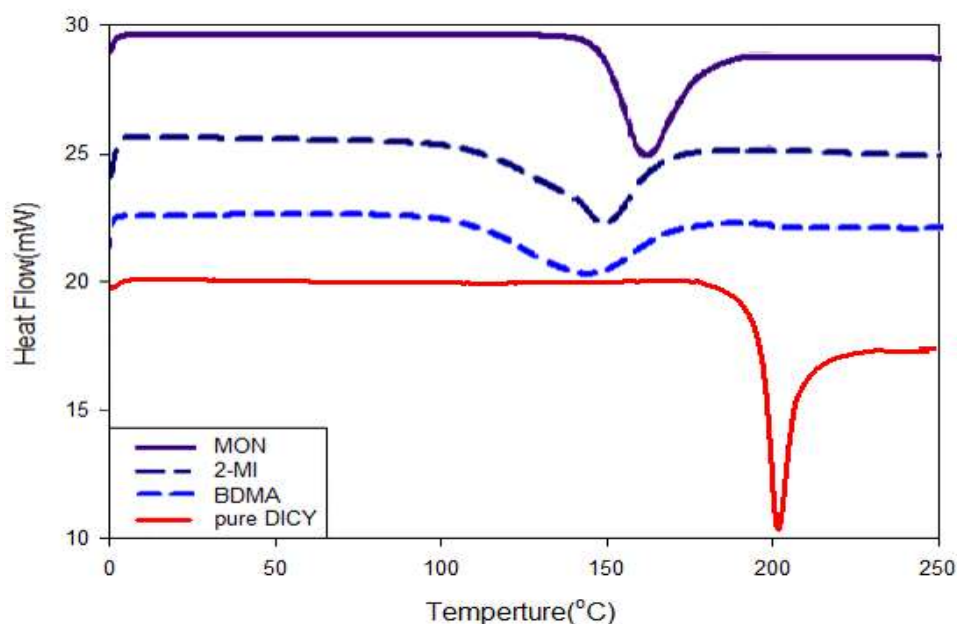


圖 4-7 不同促進劑之 DSC 圖

表 4-3 不同促進劑之 DSC 分析結果

	pure DICY	MON	2-MI	BDMA
Peak(°C)	202.32	162.03	147.40	143.89
$\Delta H(J/g)$	178.74	210.81	328.84	256.08

動態機械分析(DMA)

MON 在試片製作上容易產生沉澱，導致硬化不完全，且較低得添加量配方在熱壓機出模後研磨成 DMA 試片易失敗斷裂。而從 DMA 分析結果顯示，在相同的濃度下，2-MI 具較高的玻璃轉移溫度，表示在相同的升溫過程中，會因為硬化反應一致導致特性峰變窄，故玻璃轉移需要更大的能量，因此 Tg 較高，如圖 4-8 所示。

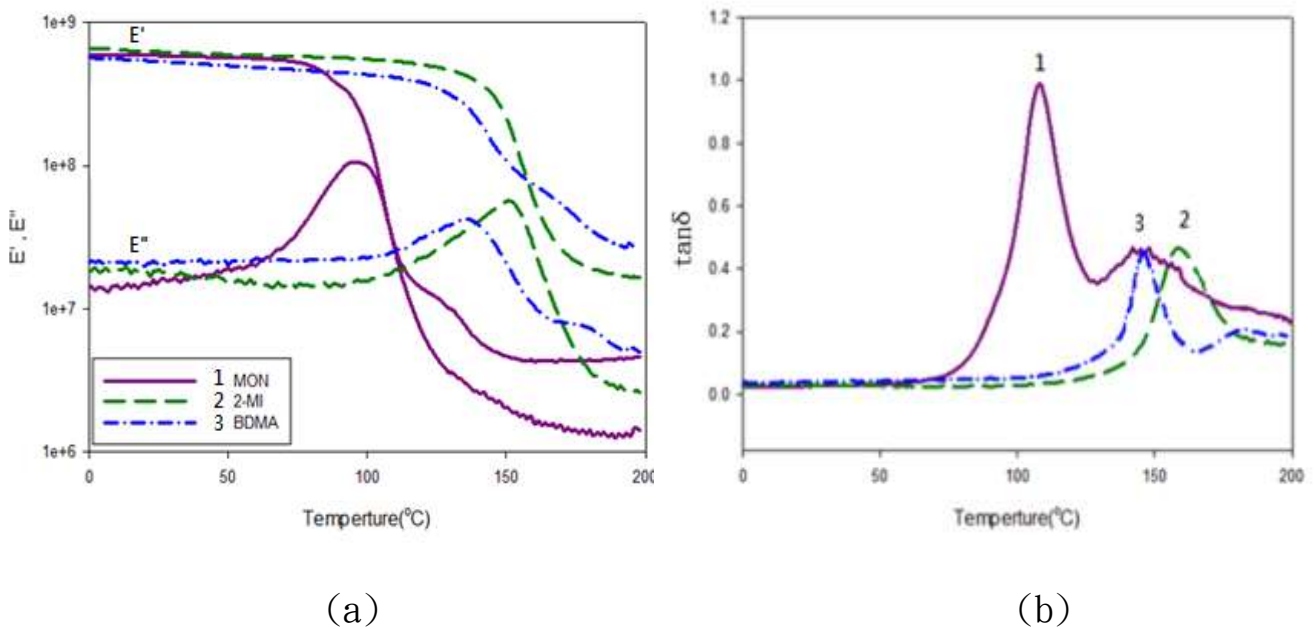


圖 4-8 不同促進劑之(a)儲存模數與損失模數、(b) 玻璃轉移溫度(Tg)

表 4-4 不同促進劑之 DMA 分析結果

	Tg($^{\circ}\text{C}$)	E'(MPa)	
		玻璃態(25 $^{\circ}\text{C}$)	橡膠態(170 $^{\circ}\text{C}$)
2-MI	173.42	532.53	41.99
MON	108.53	587.49	4.780
BDMA	147.51	500.60	10.08

4-2-3 促進劑組成效應

示差掃描量熱法(DSC)

圖 4-9(a)可看出，反應峰值相對於組成效應而言，三種促進劑皆有隨著添加量上升而反應溫度下降的趨勢，當到達高濃度時變化會趨於平緩。從圖 4-9(b)得到，低濃度的時候因為促進效果不佳，反應轉化度不高不足以讓 DICY 與環氧樹脂反應，故反應熱低。2-MI 促進劑隨著濃度增加到達 1.0phr 之後變化趨於平緩，表示在 1.0phr 的濃度便能促使 DICY 與環氧樹脂得到完整的硬化反應。

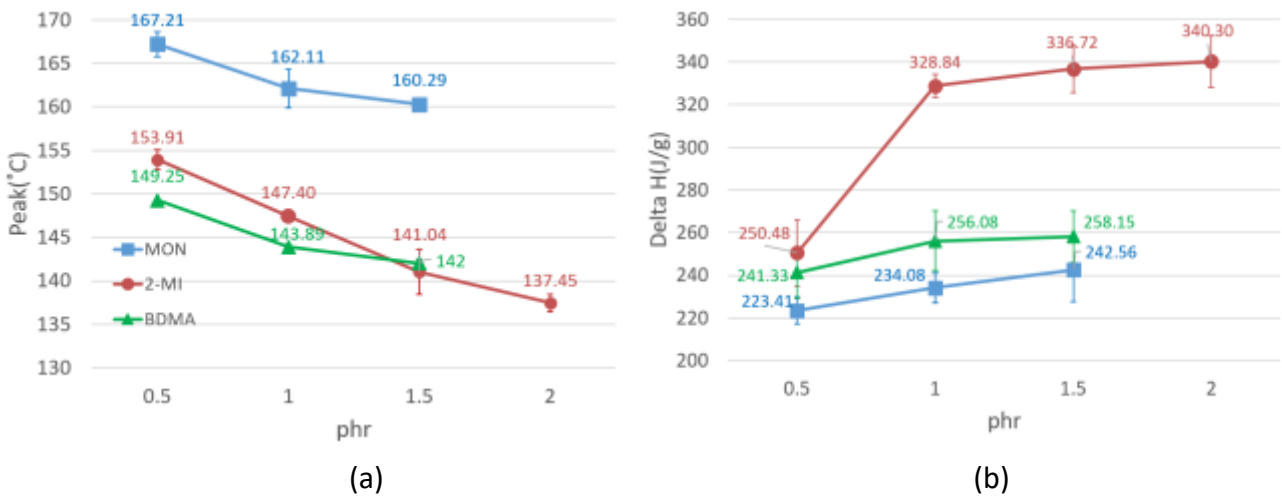


圖 4-9 不同促進劑對組成效應(a)反應溫度(°C)、(b) 反應熱(ΔH)

動態機械分析(DMA)

圖 4-10(a)可看出 MON 促進劑因為交聯密度低，隨著溫度變高而儲存模數會快速下降，玻璃轉移溫度下降。2-MI 在 0.5 到 1.0phr 間 Tg 有上升的趨勢。其趨勢與前面所述 DSC 的反應熱趨勢相吻合，當反應熱增加，反應轉化程度提升，交聯密度增加，使 Tg 提高。BDMA 促進劑在 1.0phr 之後 Tg 降低，表示濃度提高

會影響其交聯硬化反應。圖 4-10(b)顯示出，MON 促進劑在環氧樹脂中因為交聯反應不完全，具高脆性，所以儲存模數稍高。2-MI 促進劑亦具有較高的儲存模數，但在 2.0phr 時儲存模數下降，表示濃度偏高時可能會影響機械性質。

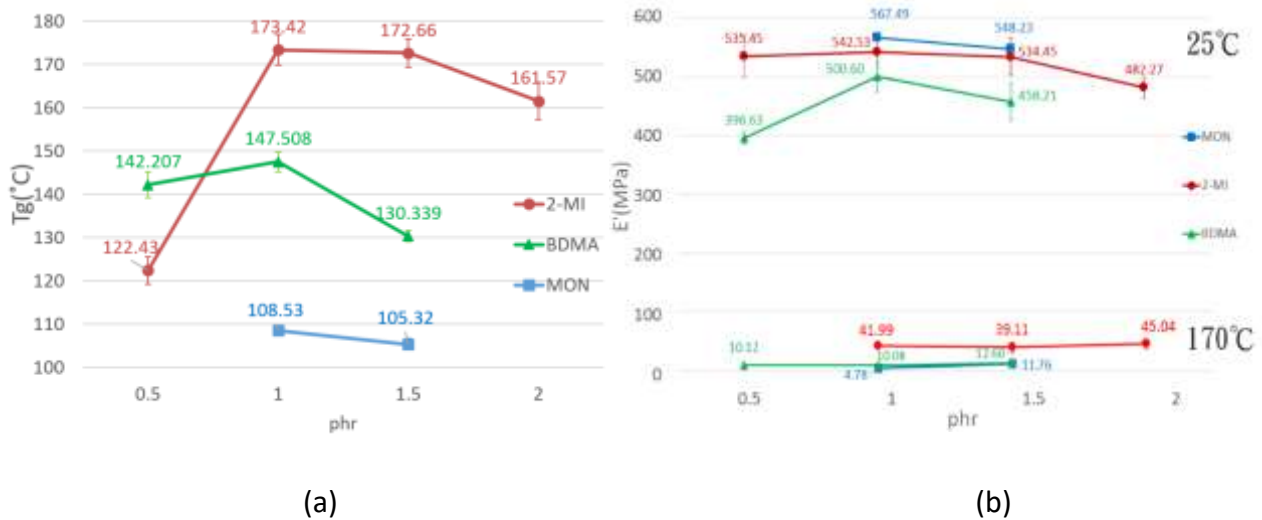


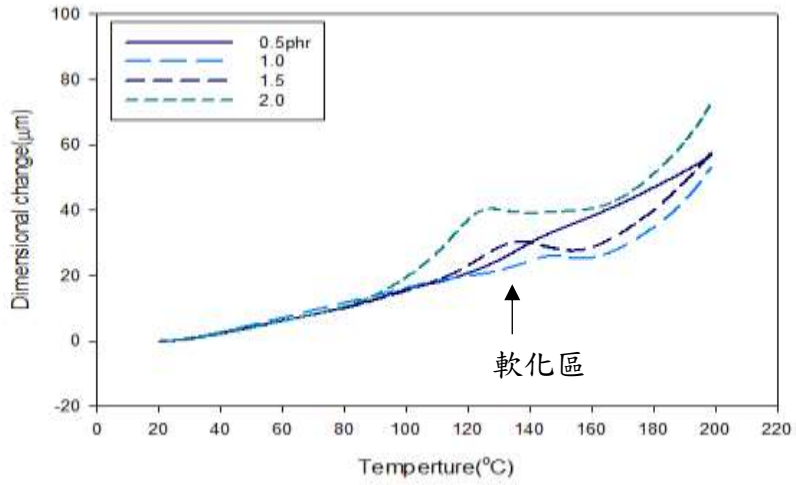
圖 4-10 不同促進劑對組成效應(a)玻璃轉移溫度(T_g)、(b) E' (MPa)

熱機械性質分析(TMA)

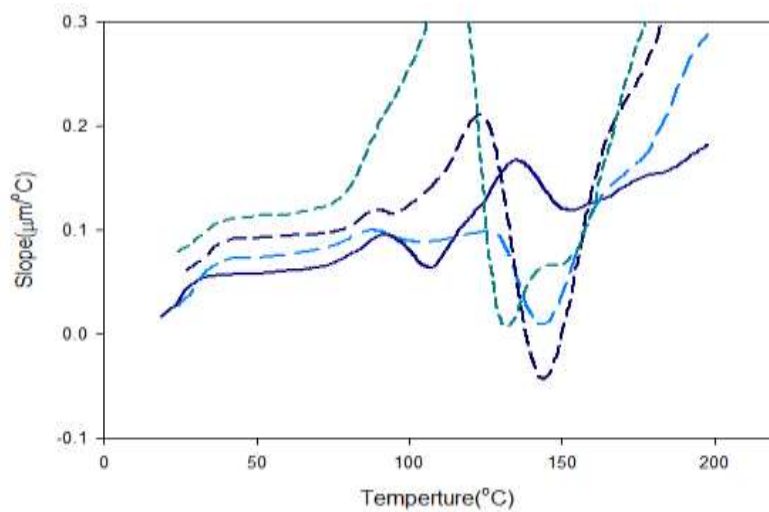
圖 4-11 為促進劑 2-MI 在組成效應下之 TMA 分析。在升溫過程中，高分子材料內部分子結構會受熱膨脹，分子鏈自由體積變大，因此可以觀察到材料軟化點前後膨脹尺寸之變化，亦藉由探針施力決定樣品之形變量。在此定義 α_1 為溫度 40-60 $^{\circ}\text{C}$ 間的線膨脹係數； α_2 為溫度 170-200 $^{\circ}\text{C}$ 間的線膨脹係數。

環氧樹脂硬化隨著促進劑濃度提升，在溫度低於環氧樹脂硬化之軟化溫度下的膨脹係數與材料變形量會受到濃度影響，有逐漸上升的趨勢。在高溫測試中，促進劑濃度越高熱膨脹行為越明顯。而軟化溫度上，在 0.5-1.0phr 間軟化點隨著濃度提升有變高的趨勢。當濃度過了 1.5phr 時會因為濃度偏高影響交聯

結構所以軟化溫度反而變低，此趨勢與 Tg 的變化趨勢相吻合。



(a) 熱膨脹變化分析圖



(b) 熱膨脹變化對溫度一次微分曲線

圖 4-11 促進劑 2-MI 在不同濃度之 TMA 圖

表 4-5 促進劑 2-MI 在不同濃度之 TMA 熱機械分析結果

	Ts(°C)	α(μm/°C)	
		α1[40-60]	α2[170-200]
0.5phr	67.03	0.767	27.80
1.0	74.17	0.983	28.65
1.5	74.45	0.978	25.47
2.0	75.24	0.583	44.26

熱傳導係數

DSC 也可以用於對環氧樹脂硬化配方之熱傳導係數量測。利用低升溫速率對添加硬化劑及 2-MI 促進劑的環氧樹脂做測試，並與熱傳導極佳的石英做比較，從斜率變化，利用石英與樣品的比例，去推算出樣品之熱傳導係數值。由圖 4-12 可知，添加 0.5phr 2-MI 促進劑的樣品，其熱傳導係數為 $0.1990\text{W/m}\cdot\text{k}$ ，隨著促進劑濃度添加交聯密度受到影響，在濃度到達 1.5phr 時熱傳導係數為 $0.1403\text{W/m}\cdot\text{k}$ ，顯示當添加量上升熱傳導會些微下降，當濃度過了 1.5phr 以後熱傳導係數不再改變。

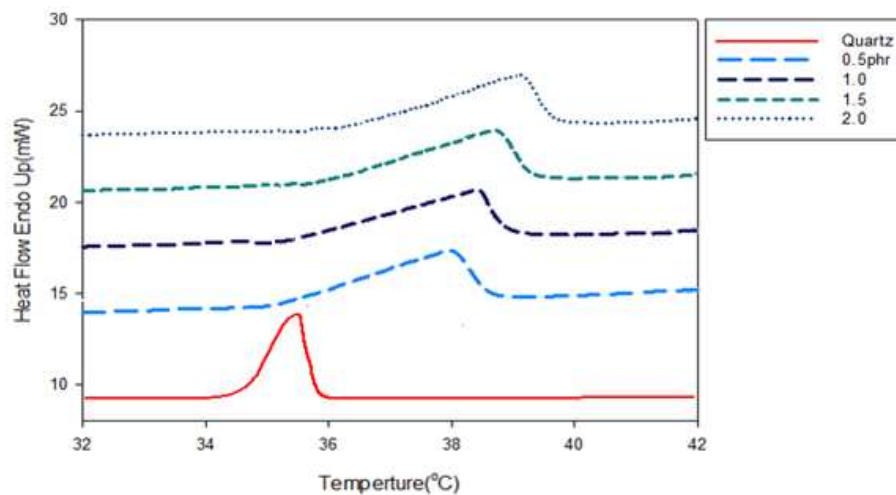


圖 4-12 2-MI 促進劑在不同濃度之熱傳導係數圖

表 4-6 2-MI 促進劑在不同濃度之熱傳導係數分析結果

	$K\left(\frac{W}{m.k}\right)$
Quartz	1.37
0.5	0.1990
1.0	0.1652
1.5	0.1403
2.0	0.1403

4-2-4 溶劑效應

在製備環氧樹脂奈米石墨複合材料時，先將添加劑在甲醇中進行震盪再添加到環氧樹脂中。添加劑在經過與溶劑甲醇一同震盪後會有效的被溶解，如圖 4-13(a)。添入環氧樹脂並在抽氣櫃中抽氣攪拌時環氧樹脂能與甲醇均勻混合，當抽氣到後期時添加劑會有部分被析出並與環氧樹脂作用，與環氧樹脂混合而呈現乳白色，最後當甲醇被完全抽乾後只留下最底部的環氧樹脂，如圖 4-13(c)。



(a) DICY, 2-M 加入 MeOH 中震盪 (b) 甲醇與環氧樹脂均勻攪拌 (c) 抽氣完放至鐵氟龍前

圖 4-13 複材製備流程圖

沉降測試

圖 4-14 為溶劑效應靜置 12hr 後比較圖。由於環氧樹脂與硬化劑混合後呈現乳白色，較不易觀察，因此由底部利用光照觀察透光程度。從圖可看出，添加甲醇溶劑的環氧樹脂底部沉澱少且相較未添加而言更加透光。圖 4-15 中，有加入溶劑甲醇的試片因為混合的更加均勻導致顏色均一色，而未添加溶劑的推測是因為反應較不均導致試片中間為紅色四周卻呈現黃褐色。沉澱部份也因為溶

劑先將硬化劑及促進劑粉體溶解，最後溶劑被抽乾後析出的粉體粒徑較小也較少。

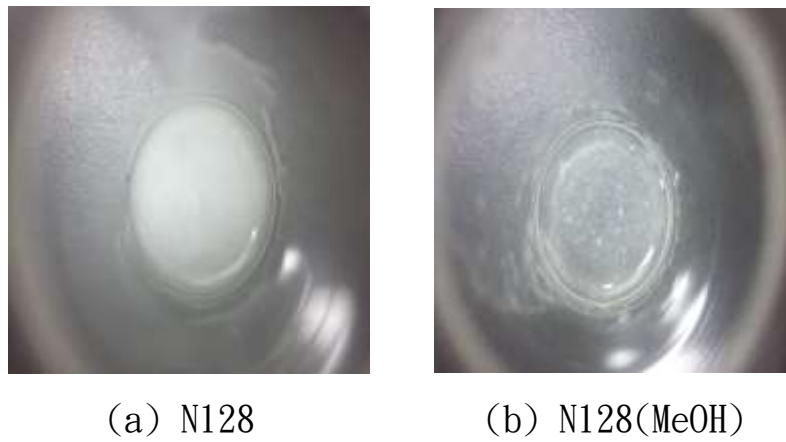


圖 4-14 溶劑效應靜置 12hr 後比較圖

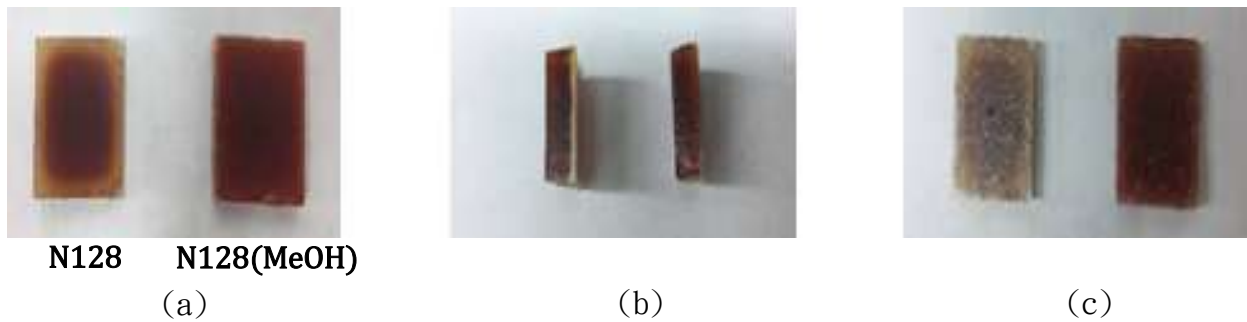
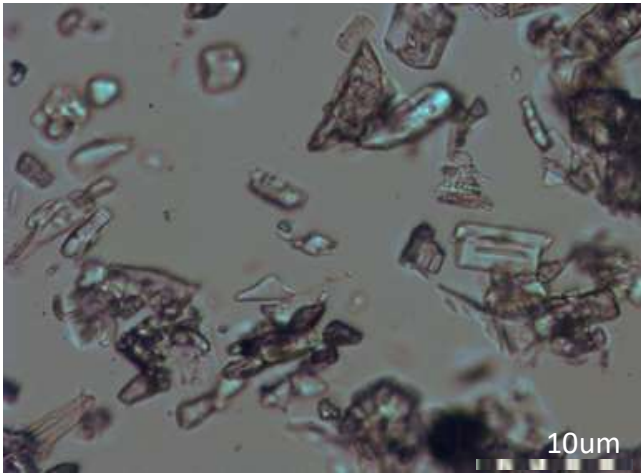


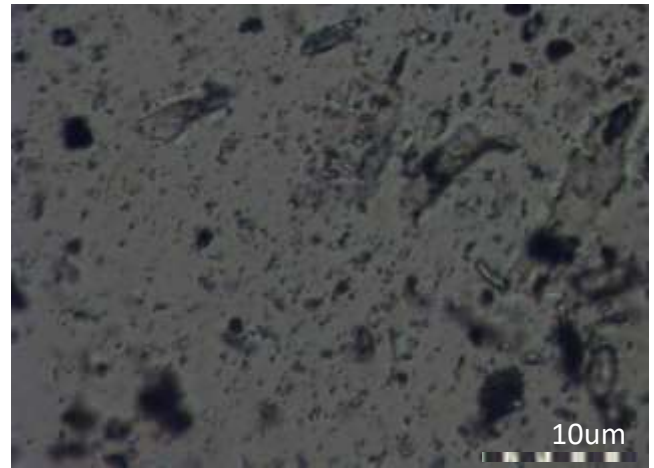
圖 4-15(a) 正面、(b)側面、(c)背面之試片比較圖

光學顯微鏡(OM)

未添加溶劑的環氧樹脂配方添加劑的粒徑大且容易聚集添加，如圖 4-16(a)。是因為環氧樹脂本身黏度較低，在攪拌的過程中還有會有部分粒子無法分散均勻。而添加甲醇溶劑的環氧樹脂由圖可觀察到：在相同濃度下，硬化劑及促進劑顆粒明顯變少，且粒徑變小，同時分散程度更為好，如圖 4-16(b)，添加甲醇溶劑會使得在製作過程中攪拌更為均勻，添加劑更有效的分散在環氧樹脂中。



(a)N128

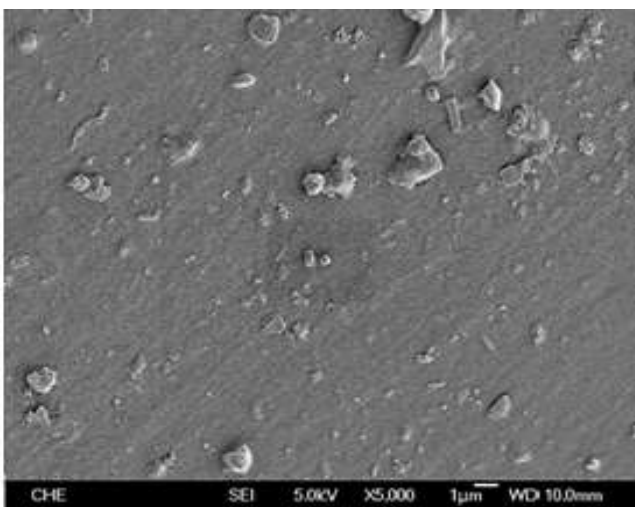


(b)N128(MeOH)

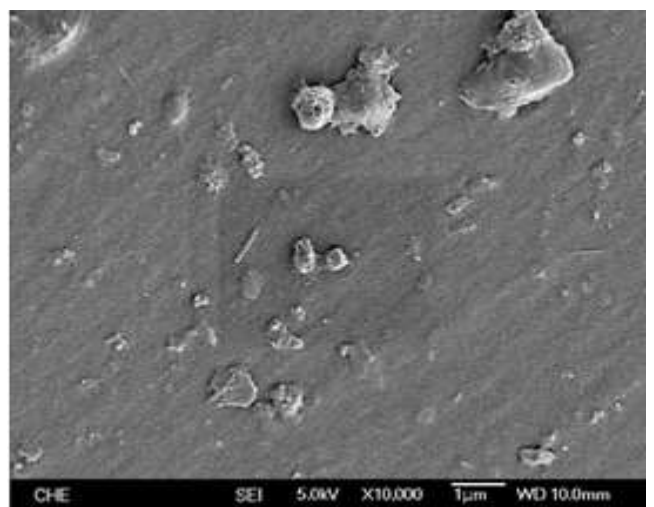
圖 4-16 (a)N128、(b)N128(MeOH) 之 OM 圖比較

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

從 FE-SEM 可觀察出加入添加劑的試片，會因為添加劑在黏度高的環氧樹脂中沒有被有效分散因此明顯聚集且粒徑大，如圖 4-17(a)、(b)；利用甲醇溶劑溶解添加劑並置入環氧樹脂中，其表面可看出添加劑變少且粒徑變小，如圖 4-17(c)、(d)。



(a)



(b)

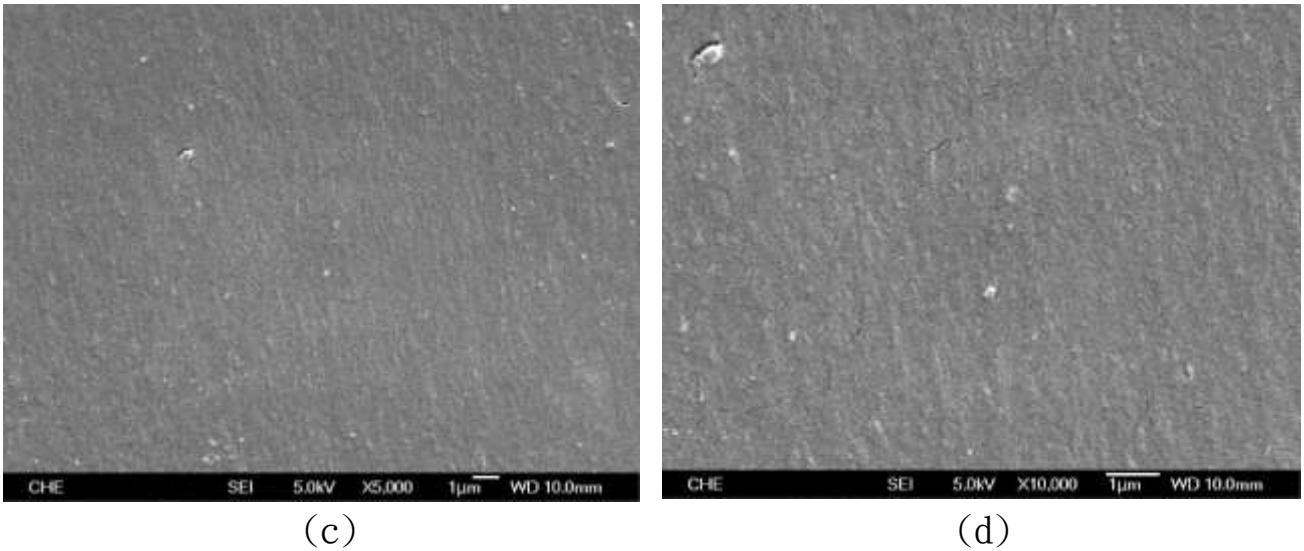


圖 4-17 (a)(b)N128、(c)(d)N128(MeOH) 之 SEM 比較圖

實驗同時也做了溶劑效應的示差掃描量熱法以及動態機械分析，結果顯示了甲醇溶劑添加到環氧樹脂的效果並不明顯，而玻璃態的儲存模數從 578.16MPa 提升至 719.45MPa 可能是因為添加劑的粒徑變小導致交聯反應更加顯著。

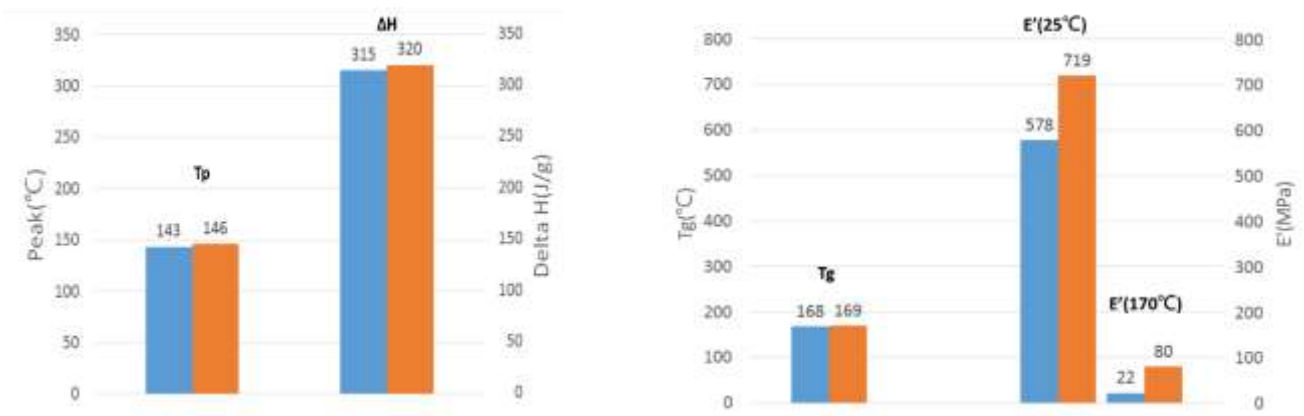


圖 4-18 溶劑效應之(a)DSC、(b)DMA 比較圖

熱機械性質分析(TMA)

加入溶劑的環氧樹脂因為少許的甲醇未分離乾淨，當高分子在高溫測試時產生較為劇烈的熱膨脹行為，同時因為添加劑粒徑變小起更好的交聯硬化反應，造成軟化溫度比未添加溶劑的環氧樹脂稍高。

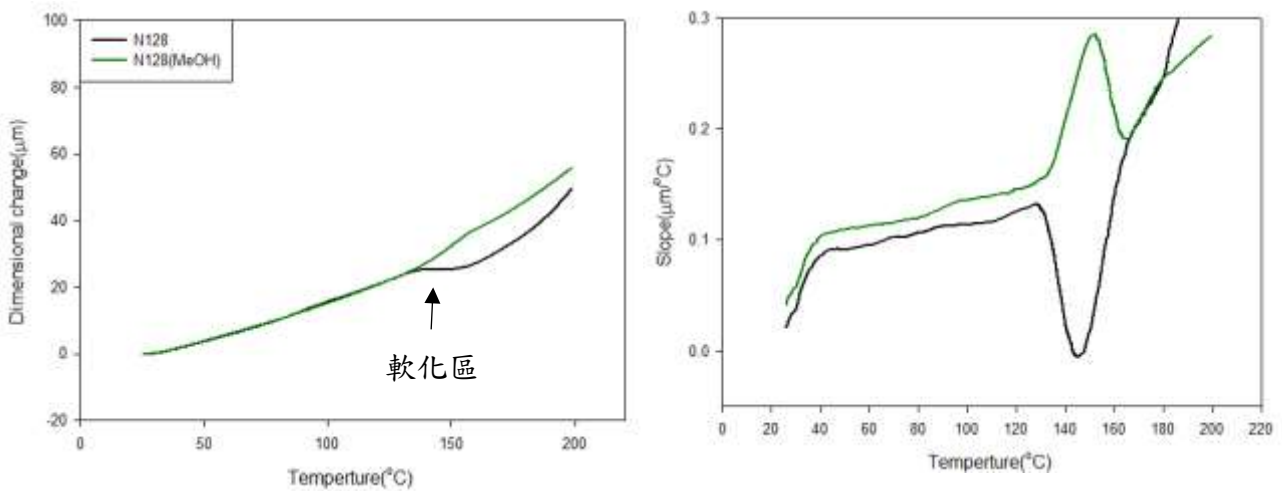


圖 4-19 溶劑效應之 TMA 圖

4-3 有機化改質石墨結構與物性檢測

4-3-1 石墨烯組成分析

光學顯微鏡(OM)

在光學顯微鏡結果可看出:從圖 4-20 中可判斷出 SG 容易聚集，而 GO 與 GOAs 在相同濃度下，GO 的厚度較厚且分散性較 GOAs 差，如圖 4-21、圖 4-22 所示。

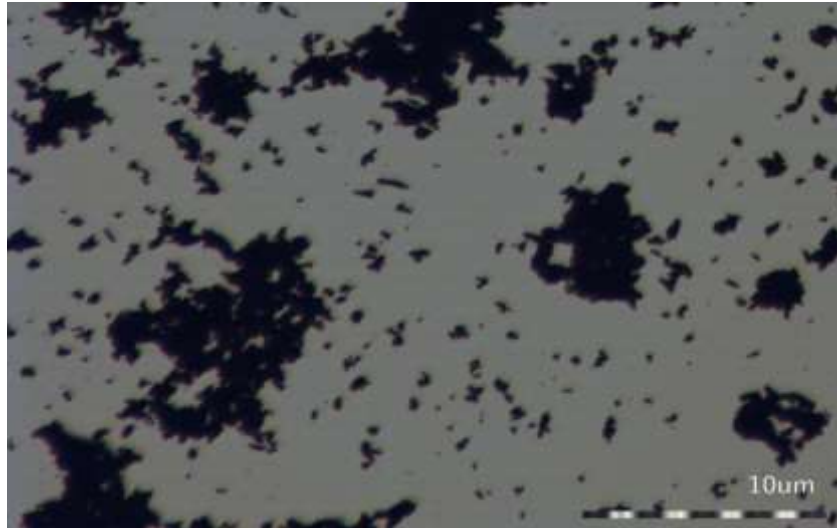


圖 4-20 SG 之 OM 圖

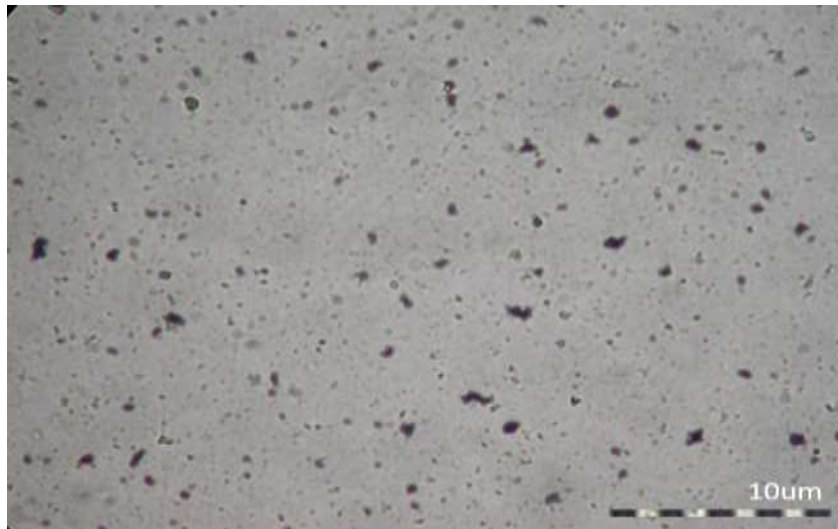


圖 4-21 GO 之 OM 圖

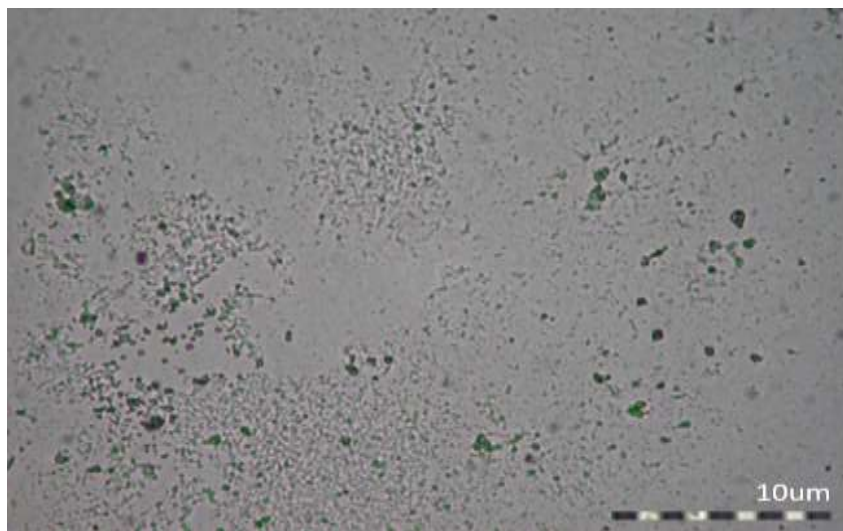


圖 4-22 GOAs 之 OM 圖

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

經過表面處理的天然石墨，其顆粒大小約為 5~10 μm ，從 FE-SEM 亦觀察到，天然石墨層與層之間較為緊密。藉由超音波震盪使其分散以利觀測石墨厚度，其厚度約為 80~200nm，如圖 4-23；經過氧化處理的天然石墨，藉由含氧官能基撐開石墨層之間的距離，使得石墨結構較為蓬鬆，再藉由超音波震盪使其分散以利檢測氧化石墨的厚度，從 FE-SEM 中可觀察出：其厚度約為 80~150nm，如圖 4-24。添加界面活性劑 ODA 對氧化石墨進行 20 小時的迴流後，再經高速離心機分離成上下層有機化石墨，最後得到的 GOAs 石墨厚度約 20~60nm 左右，如圖 4-25。由 FE-SEM 可觀察出氧化石墨較有機化改質石墨聚集且分散性較差，與 OM 所觀察到的相吻合。

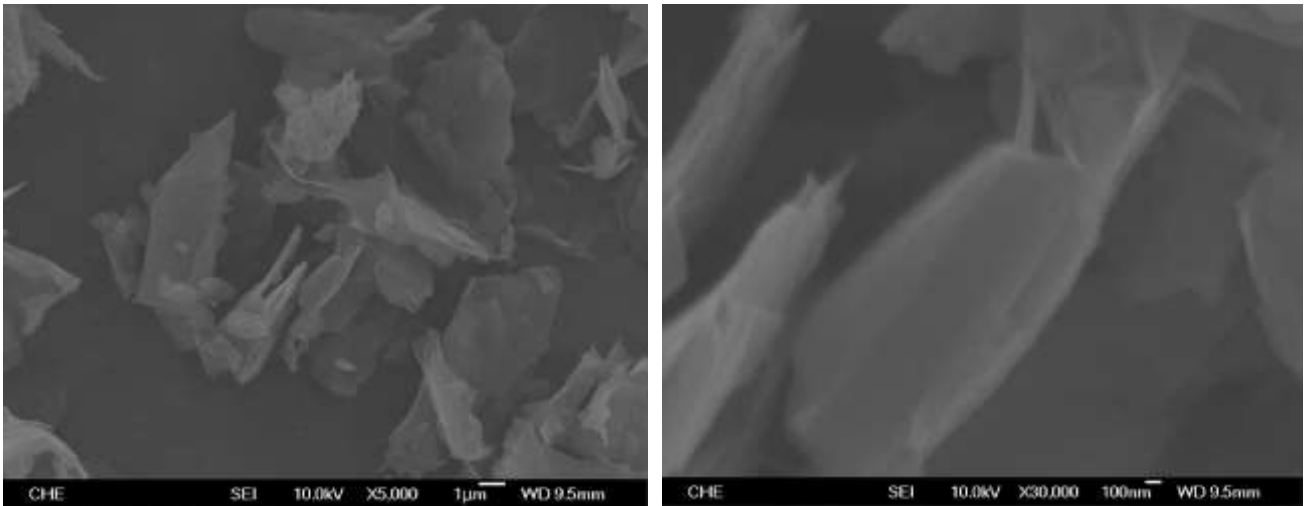


圖 4-23 天然石墨 SG 之 SEM 圖

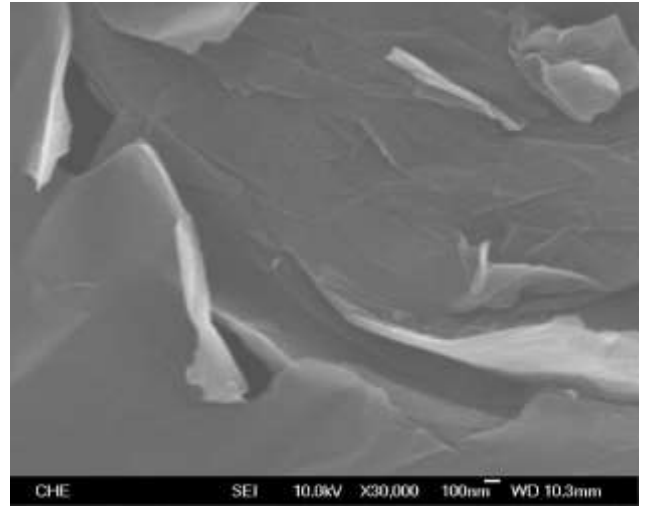
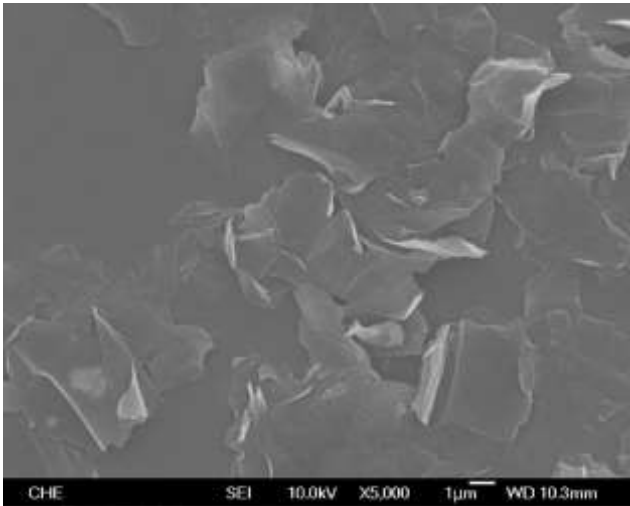


圖 4-24 氧化石墨 GO 之 SEM 圖

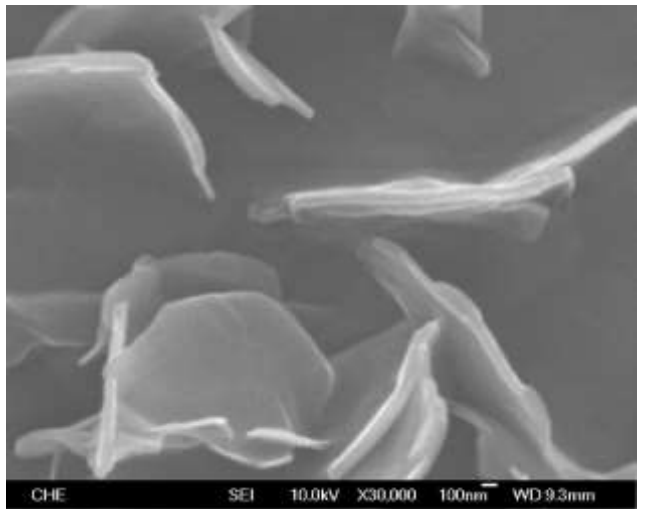
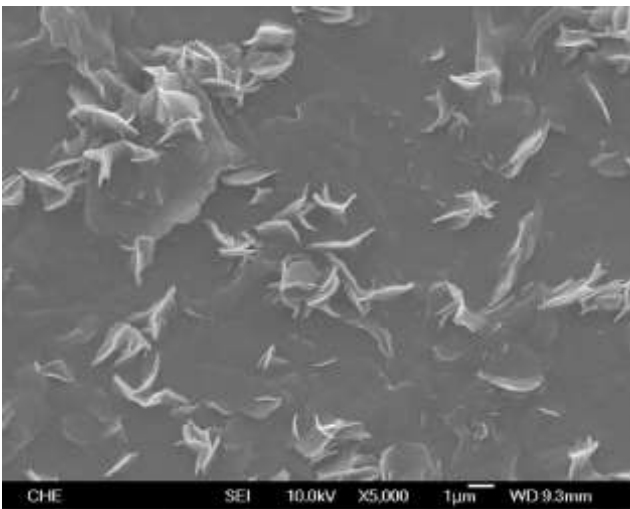


圖 4-25 有機化改質石墨 GOAs 之 SEM 圖

4-3-2 物性組成檢定

X-ray 繞射分析

尚未進行氧化改質的天然石墨，其繞射峰的位置為 26.01° ，經過 Hummers and Offeman method 改質氧化石墨，繞射峰位置由 26.01° 偏移至 11.03° ，繞射峰強度也有降低。最後再利用 ODA 進行有機化改質的 GOAs，得到繞射峰角度從 11.03° 左移至約 3.82° ，如圖 4-26。表 4-7 是利用(2-5)式所計算出的

石墨層間距的結果。可以很明顯地看出石墨層間距有越來越大的趨勢。

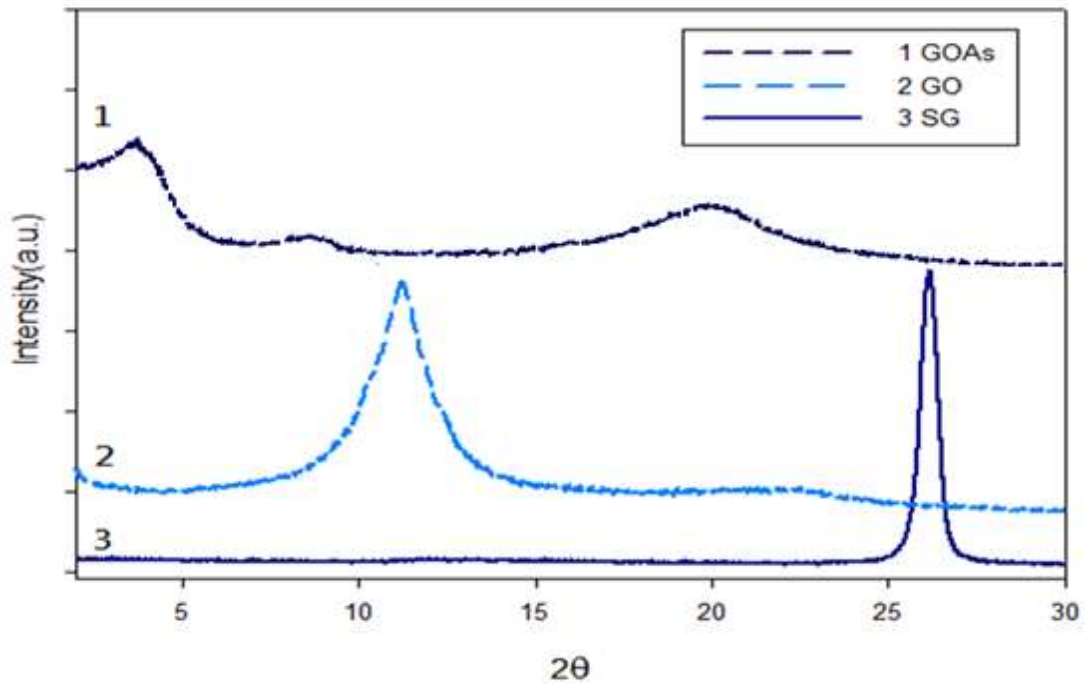


圖 4-26 SG、GO 與 GOAs 之 X-ray 繞射圖

表 4-7 SG、GO 與 GOAs 之 X-ray 繞射分析結果

	2θ	d
GOAs	3.83	2.304nm
GO	11.03	0.801nm
SG	26.01	0.342nm

傅立葉轉換紅外線分光光度計(FTIR)

天然石墨經由氧化處理後，經由文獻得知，會在其表面出現環氧基、羥基和羧基的特徵峰。利用產生的官能基使得石墨之層間距增大，由 X-ray 繞射結果以證實層間距確實有增加，再經由 FTIR 實驗結果可得知改質石墨是否有官能基之變化。

利用 Hummer 法製成的氧化石墨在 1096cm^{-1} 出現C-O-C 特徵峰、 1621cm^{-1} 出現 OH/NH 特徵峰及 1729cm^{-1} 出現C=O 特徵峰。氧化石墨與界面活性劑 ODA 進行有機化改質得到之 GOA 則會在 2842cm^{-1} 及 2926cm^{-1} 出現 CH_2 及 CH_3 的特徵峰，而原本 GO 存在的 1096cm^{-1} 出現C-O-C 特徵峰及 1729cm^{-1} 出現C=O 特徵峰消失，如圖 4-27。由此分析得知 GO 與 ODA 反應，而長碳鏈官能基又可再次增加 GO 曾與層間距離，得到更大的層間距。

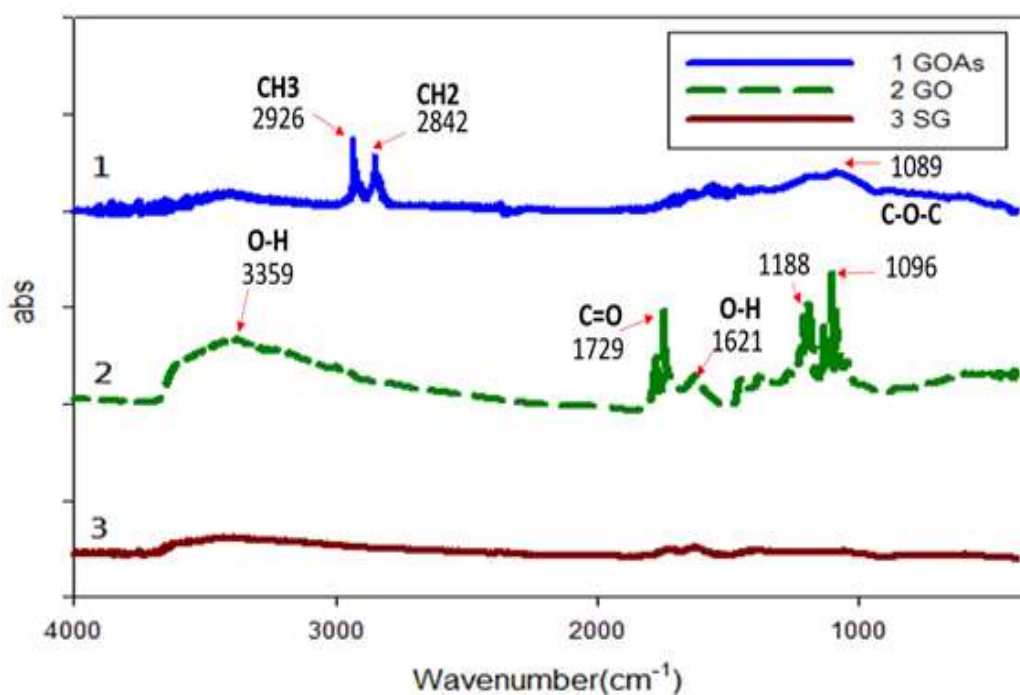


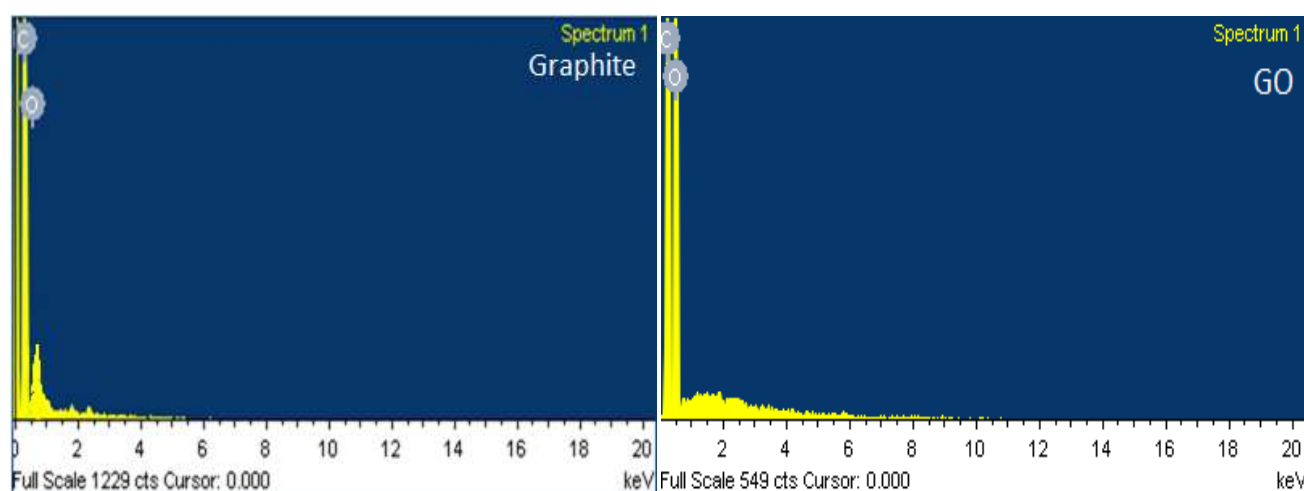
圖 4-27 界面活性劑與改質石墨 FTIR 紅外線光譜分析圖

表 4-8 改質石墨官能基對照表

Wavenumber(cm^{-1})		Assignments
experiment	reference	
3359	~3400	O-H stretching vibration and N-H stretching vibration
2926	2918	CH ₃ asymmetric stretching
2842	2848	CH ₂ symmetric stretching
1729	1726	C=O stretching vibration
1621	1600	O-H stretching vibration and N-H stretching vibration
1089	1103	C-O-C stretching

能量散射光譜分析(EDS)

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



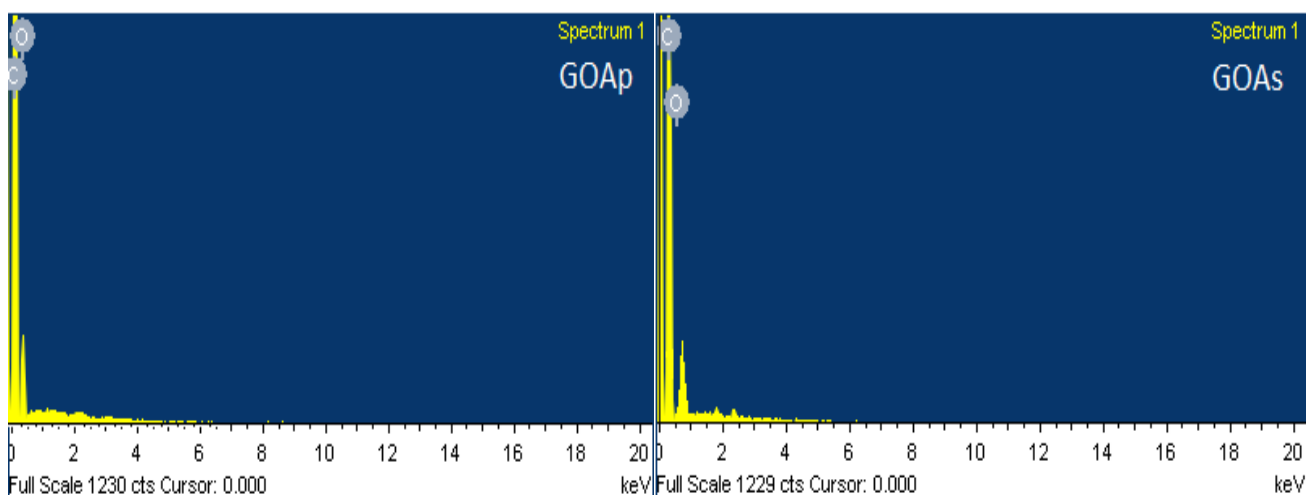


圖 4-28 改質石墨元素分析圖

表 4-9 改質石墨元素分析結果

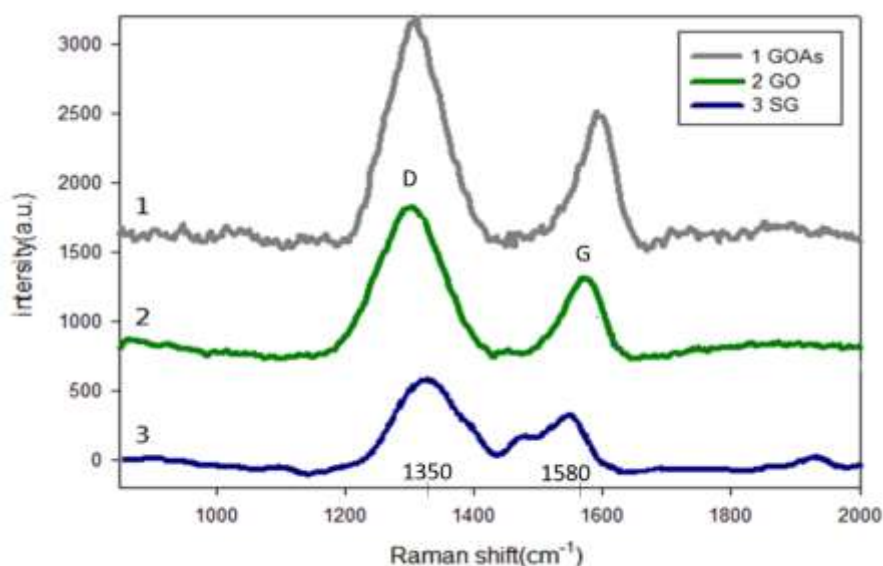
Element	C		O		重量比(O/C)
	Weight	Atomic	Weight	Atomic	
Graphite	94.60	95.76	5.40	4.24	0.06 : 1
GO	52.89	60.12	47.11	39.88	0.89 : 1
GOAp	85.04	88.32	14.96	11.68	0.18 : 1
GOAs	90.43	91.74	9.57	8.26	0.11 : 1

拉曼光譜(Raman spectroscopy)

對石墨碳材料在拉曼光譜中，主要特徵為 G band 、 Dband 以及 2D band 。一階 G band 和 D band 是由於碳在 sp^2 軌域的震動所引起，分別在 $1580cm^{-1}$ 和 $1350cm^{-1}$ 處。G band 為碳碳鍵的對稱伸縮震動，對應於碳原子 sp^2 軌域中 E_{2g} 聲子一階散射，在各種碳材料均可察見；D band 為缺陷峰，對應於碳原子 sp^2 軌域

A_{1g} κ -point 的呼吸震動，一般而言，D band 是由於混亂度增加而引起，單晶石墨並不存在 D band，在變多晶及非晶才會出現在拉曼光譜中，而當拉曼光譜 I_D/I_G 比值逐漸降低。

天然石墨在經氧化處理後，石墨的完整結構會因為劇烈反應，造成結構被破壞，導致 I_D/I_G 值增加；而添加過界面活性劑改質過後的有機化石墨，利用界面活性劑與含氧官能基產生鍵結，使得有機化改質石墨部分還原，使得結構較為完整，因此 I_D/I_G 值降低，如 4-29。



	I_D/I_G
GOAs	1.65
GO	1.87
SG	1.63

圖 4-29 界面活性劑與改質石墨之拉曼光譜圖

4-4 奈米石墨烯組成及溶劑對複材之影響

4-4-1 石墨烯組成效應

熱重分析(TGA)

由 TGA 分析觀察到，最大裂解溫度皆隨著石墨烯組成增加而增加，主要是因為石墨烯在基材會阻礙裂化後小分子通過，石墨烯極為安定，因此能提升複材的熱穩定性質，最大裂解溫度會隨著石墨烯組成增加而提升，如圖 4-30 所示。

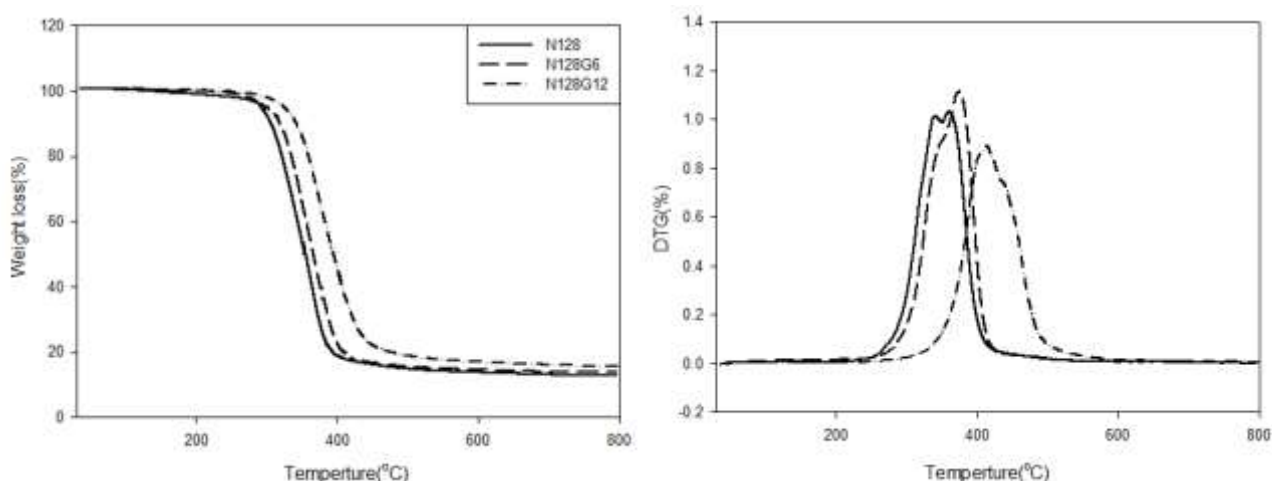


圖 4-30 石墨烯組成效應之 TGA 圖

表 4-10 複材溶劑效應之 TGA 分析結果

	Max. degradation temp.(°C)	C%	進料組成			
			Epoxy	DICY	2-MI	GOAs
Epoxy純料	262.33	8.8	-	-	-	-
DICY	-	0.69	-	-	-	-
2-MI	170.26	0.66	-	-	-	-
GOAs	391.24	37.3	-	-	-	-
N128	359.07	12.12	92.2	6.9	0.92	0
N128G6	374.40	13.07	87.3	6.6	0.87	5.2
N128G12	414.45	13.96	83.0	6.2	0.83	10.0

示差掃描量熱(DSC)

添加石墨烯的複合材料會因為石墨烯在環氧樹脂中具有無機顆粒的補強效果，導致複材更易導熱，反應更加完全。反應溫度隨著石墨烯添加量增加而提升可能是石墨烯在複材中聚集抑制了反應的進行，如圖 4-31 所示。

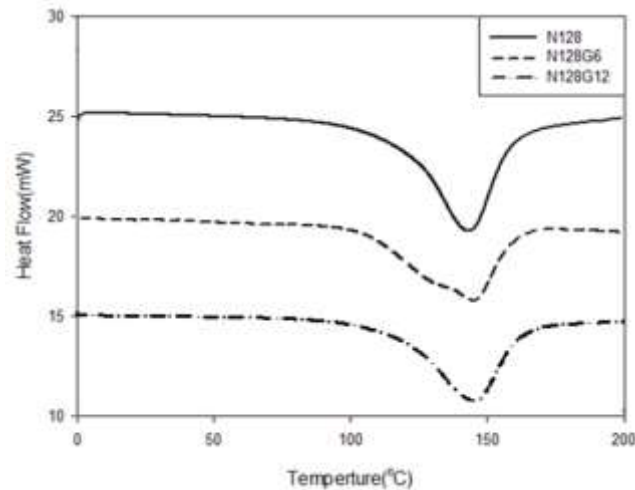


圖 4-31 石墨烯組成效應之 DSC 圖

表 4-11 石墨烯組成效應之 DSC 分析結果

	Peak(°C)	Delta H(J/g)	校正 ΔH	Epoxy(Feed%)
N128	143.28	315.1358	341.80	92.2
N128G6	146.86	317.6181	360.98	87.3
N128G12	149.30	318.4217	383.64	83.0

動態機械分析(DMA)

在動態機械分析上，利用固定頻率對複材進行升溫掃描。添加石墨烯的複合材料會因為高分子鏈被侷限在石墨烯的層間中，使得高分子鏈不易運動，隨著添加量越高則機械強度增加，玻璃轉移溫度也因為需要更大的能量才能提供較大的自由體積，因此也有所提升。

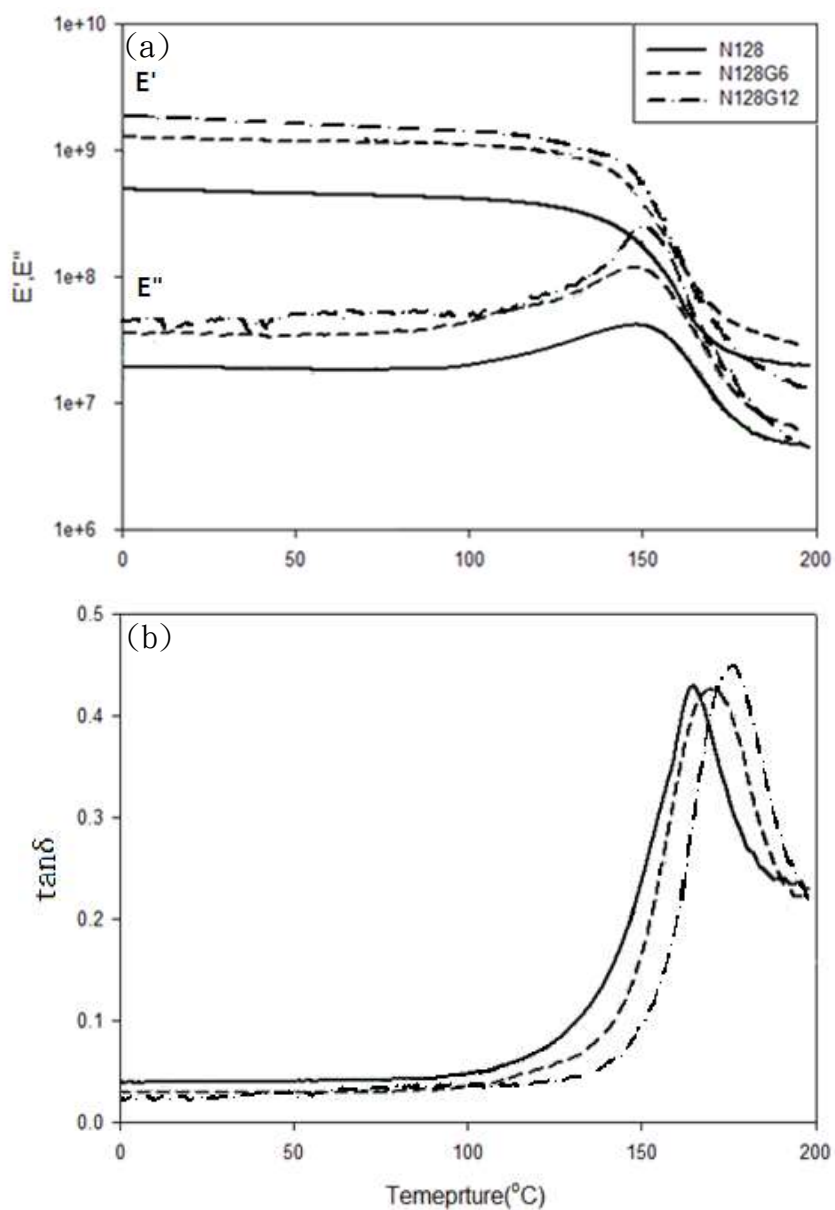


圖 4-32 石墨烯組成效應之(a)儲存模數與損失模數、(b)玻璃轉移溫度(T_g)

表 4-12 石墨烯組成效應之 DMA 分析結果

	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$E'(\text{MPa})$	
		玻璃態(25°C)	橡膠態(170°C)
N128	168.32	578.16	21.63
N128G6	170.58	1227.8	59.14
N128G12	171.85	1350.3	43.28

熱機械性質分析(TMA)

在高溫測試中，添加石墨烯的複材軟化點會上升，推測是無機顆粒的補強效果，隨著石墨烯添加量越高則軟化溫度略為上升，其趨勢與 DMA 的 Tg 趨勢相吻合。

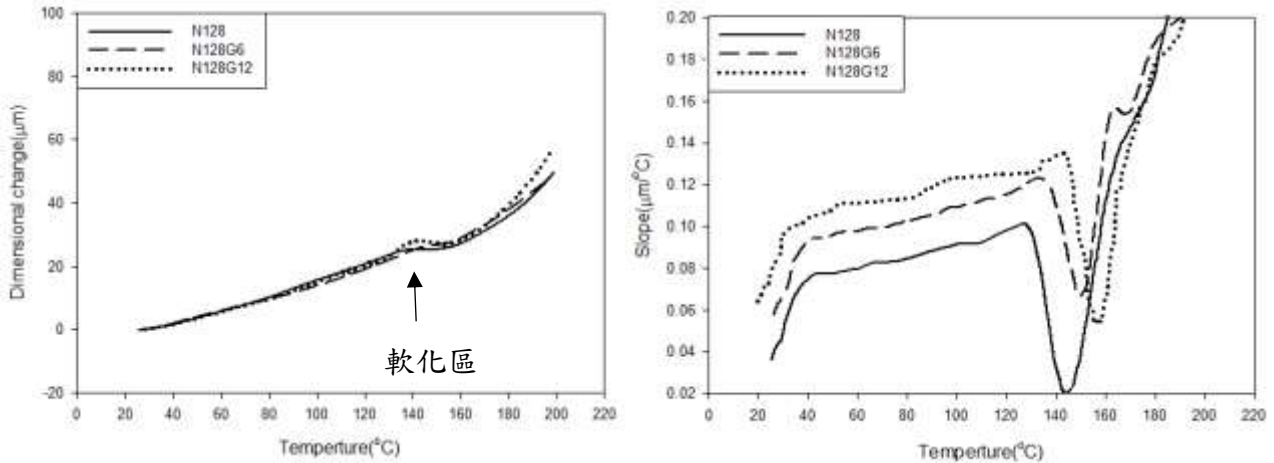


圖 4-33 石墨烯組成效應之 TMA 圖

表 4-13 石墨烯組成效應之 TMA 分析結果

	Ts(°C)	α(μm/°C)	
		α1[40-100]	α2 [170-200]
N128	124.56	0.883	23.67
N128G6	137.63	1.367	9.50
N128G12	143.69	0.901	23.67

熱傳導係數檢測

DSC 也能用於複材之熱傳導測試，以低升溫速率對複材進行升溫測試，並將製備完成的複合材料與熱傳導極佳的石英做比較，從斜率的變化，利用石英和複合材料的斜率，從已知石英熱傳導係數去推算複材的熱傳導係數。

基材環氧樹脂熱傳導係數為 $0.1652(W/m\cdot k)$ ，在加入石墨烯後，隨著添加量增加熱傳導係數也隨之提升。添加 12phr 石墨烯後，熱傳導係數提升至 $0.6819(W/m\cdot k)$ ，代表石墨烯具有顯著的熱傳導性能，且隨著添加量提升則熱傳導係數有上升的趨勢。

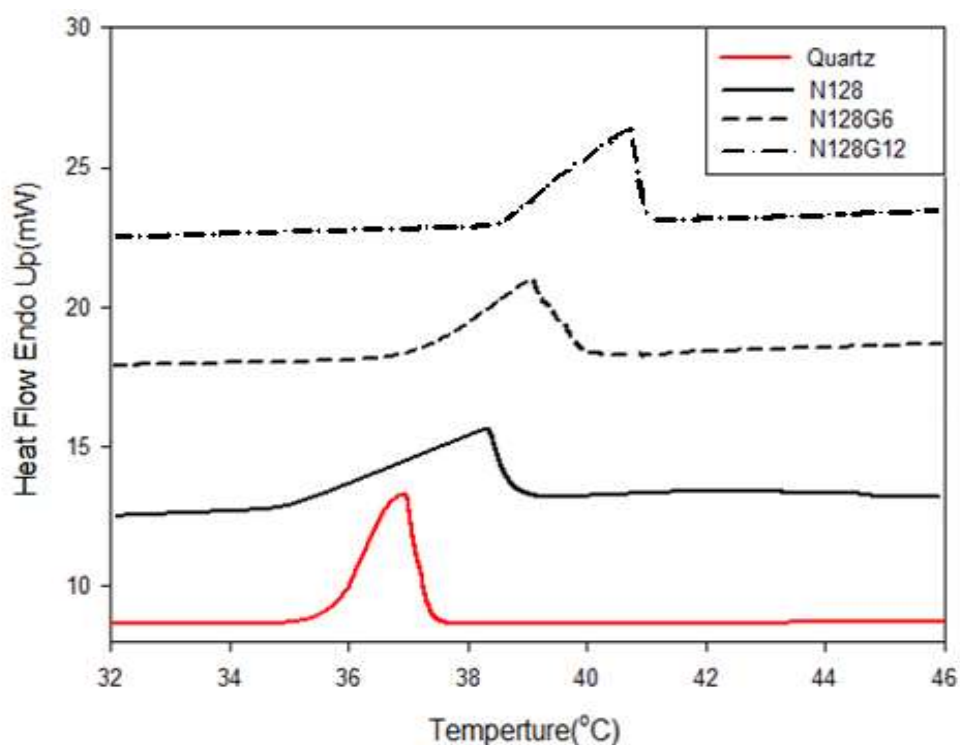


圖 4-34 石墨烯組成效應之熱傳導係數圖

表 4-14 石墨烯組成效應之熱傳導係數分析結果

	$K(\frac{W}{m.k})$
Quartz	1.37
N128	0.1652
N128G6	0.5869
N128G12	0.6819

4-4-2 溶劑效應

光學顯微鏡(OM)

石墨烯在複材中聚集程度較高，如圖 4-35；添加甲醇溶劑的複材石墨烯因為溶劑的影響導致環氧樹脂黏度較低，使得石墨烯分散程度較為好，如圖 4-36。

而隨著石墨烯添加量增多，石墨烯在複材中有聚集的現象產生，如圖 4-37。

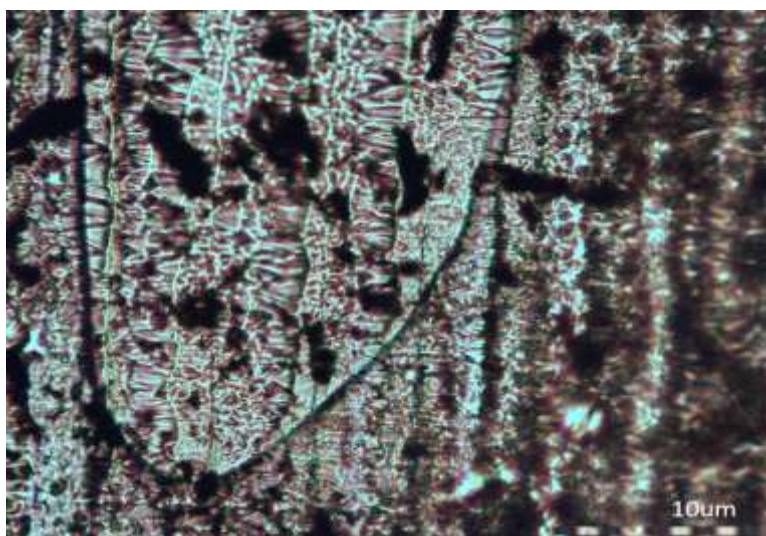


圖 4-35 N128G6(W/O)之 OM 圖

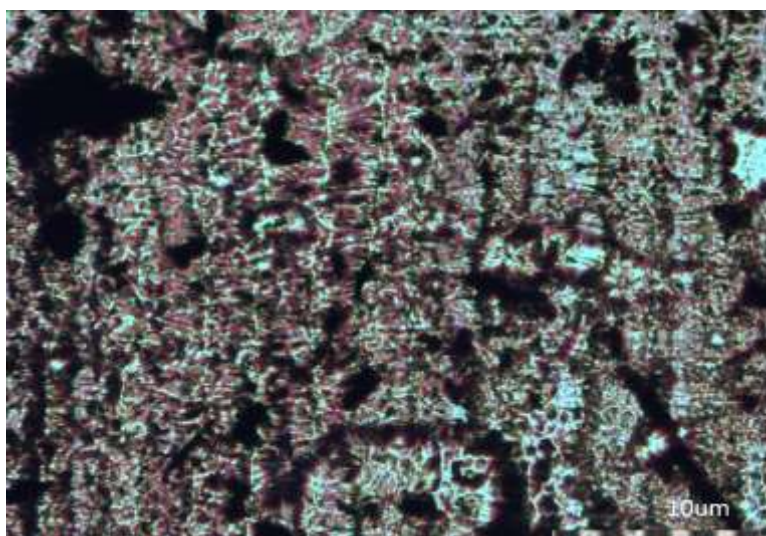


圖 4-36 N128G6(MeOH)之 OM 圖

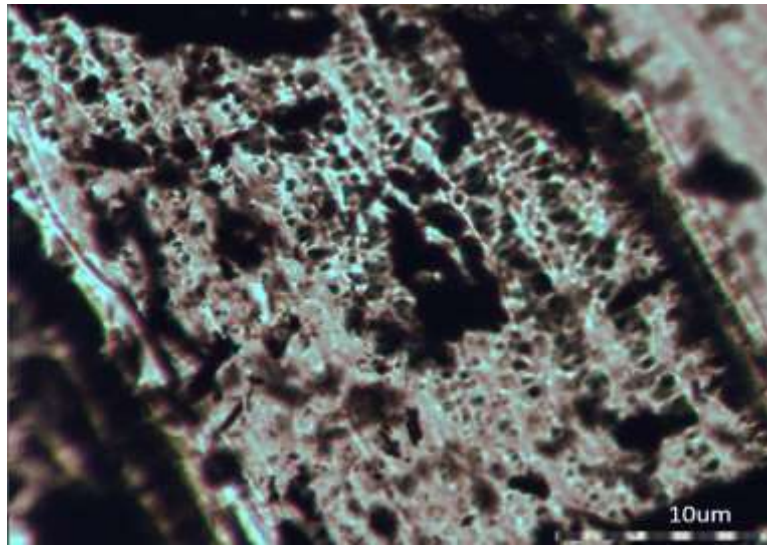


圖 4-37 N128G12(MeOH)之 OM 圖

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

利用 FE-SEM 觀察複材的冷凍斷面，可看出加入石墨烯片狀與周圍的基材相比顯得更亮，灰階較低的部分為基材，灰階高的部分則為添加劑。

未加入溶劑的複材，因為環氧樹脂本身較脆且在低倍率中看到添加劑的顆粒存在，從 FE-SEM 圖可觀察出背景較為平滑，如圖 4-38(a)所示。隨著甲醇溶劑添加，則顆粒消失，複材斷層呈現隨機破裂，如圖 4-38(b)所示。

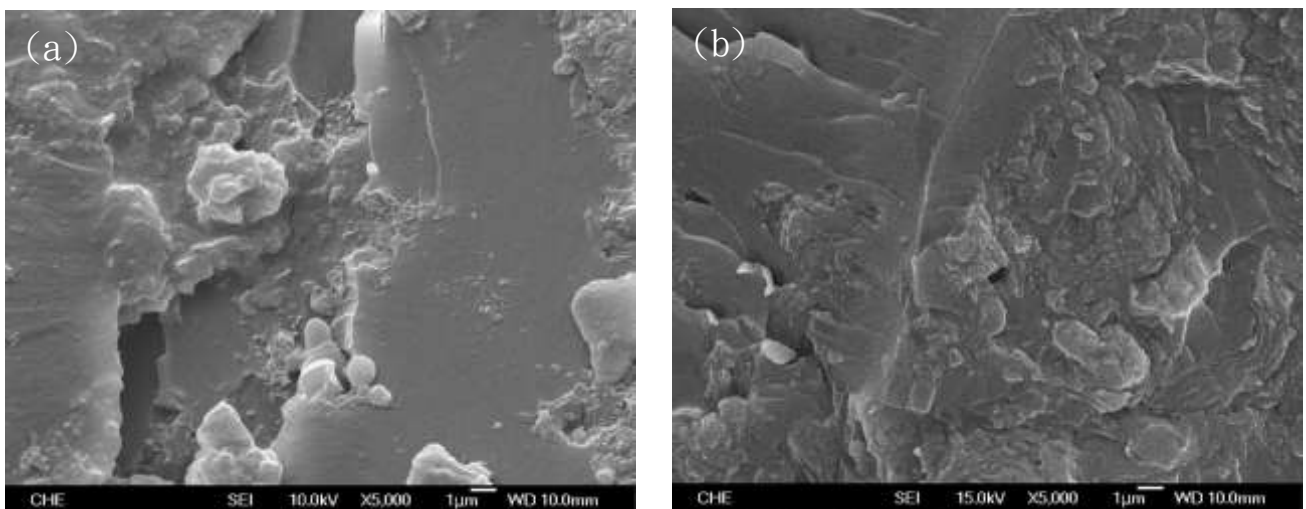


圖 4-38 (a)N128G6(W/O)、(b)N128G6(MeOH)之 SEM 圖

X-ray 繞射分析(XRD)

從圖 4-39 石墨烯添加到環氧樹脂的複材檢測 X-ray 繞射光譜結果可知:由於環氧樹脂本身沒有結構峰,在圖上約 10° 所出現的峰我們推斷是基材的非晶型繞射所導致。

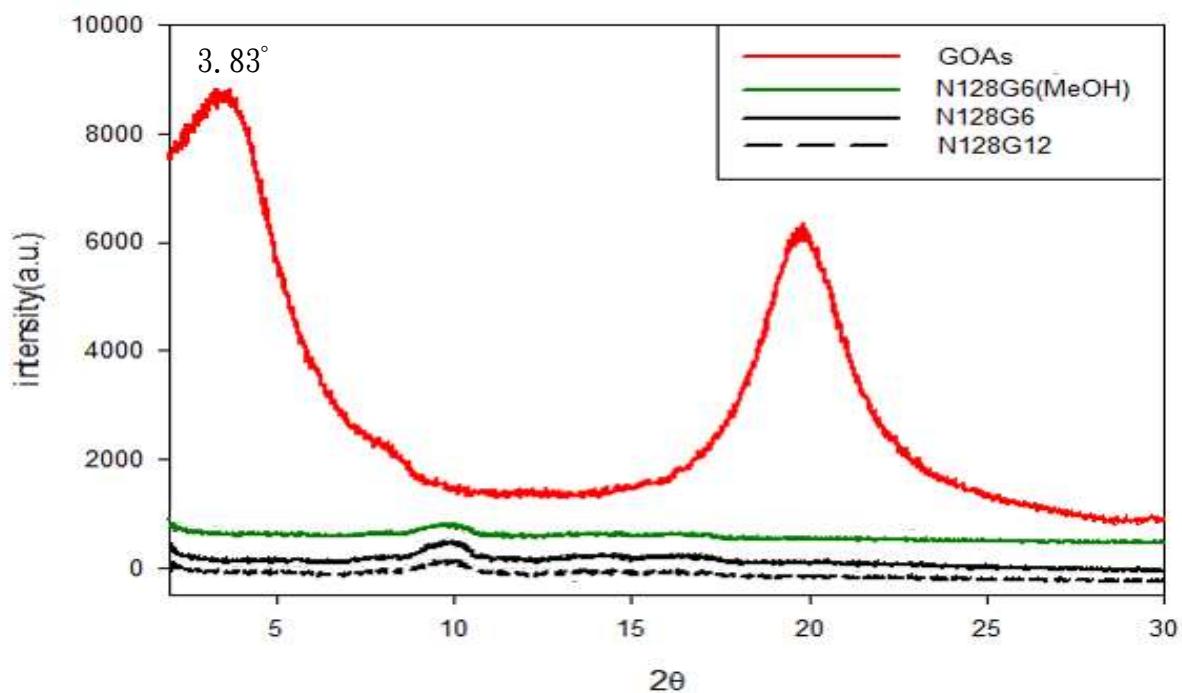


圖 4-39 複材溶劑效應之 X-ray 繞射圖

表 4-15 複材溶劑效應之繞射分析結果

	2θ	d
GOAs	3.83	2.304nm
N128G6(MeOH)	9.83	-
N128G6	9.84	-
N128G12	9.83	-

拉曼光譜(Raman spectroscopy)

圖 4-40 為石墨烯添加到環氧樹脂成複合材料的拉曼光譜圖。一階 G band 和 D band 分別在 1585cm^{-1} 和 1315cm^{-1} 處。圖中，有機化石墨 GOAs 的 I_D/I_G 在 1.65，添加到環氧樹脂後波峰強度增大，可能是因為環氧樹脂層插到石墨的層間，發生硬化反應，使石墨烯進一步還原，所以 I_D/I_G 稍為下降。

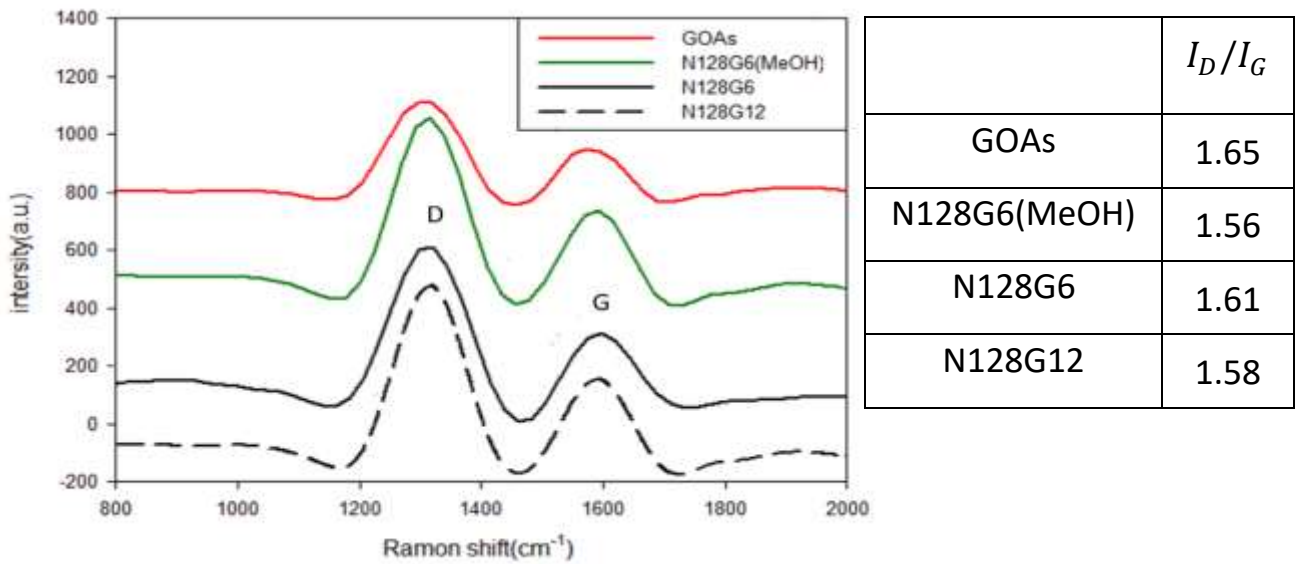


圖 4-40 複材溶劑效應之拉曼光譜圖

熱重分析(TGA)

由 TGA 分析觀察到，未添加溶劑的複材(圖 4-30)與加入甲醇溶劑的複材相比較，兩種複合材料的最大裂解溫度皆隨著石墨烯濃度上升而有所提升。加入甲醇溶劑的複合材料其最大裂解溫度沒有很顯著的改變，表示添加劑的粒徑大小對熱穩定性而言並沒有太大的影響。

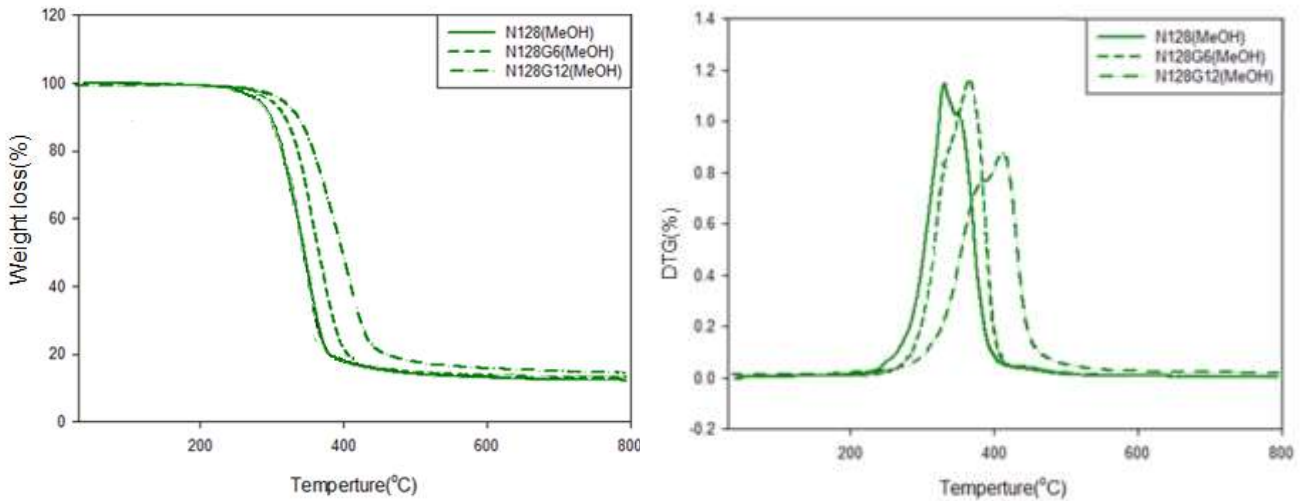


圖 4-41 複材溶劑效應之 TGA 圖

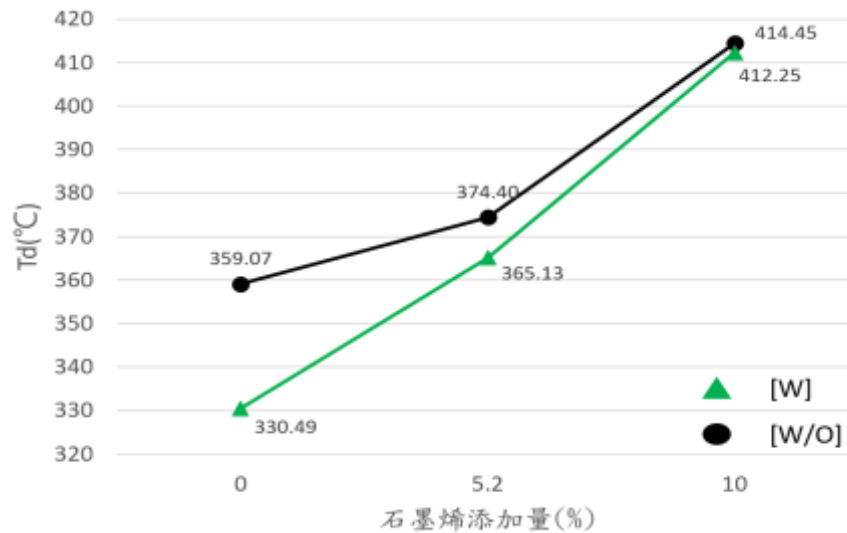


圖 4-42 複材溶劑效應最大裂解溫度(Td)之比較圖

示差掃描量熱(DSC)

未添加溶劑的複材(圖 4-31)與加入甲醇溶劑的複材相比較，加入甲醇的複材會因為硬化劑及促進劑的粒徑變小而促使交聯硬化反應更加完全，其反應熱略為提高。

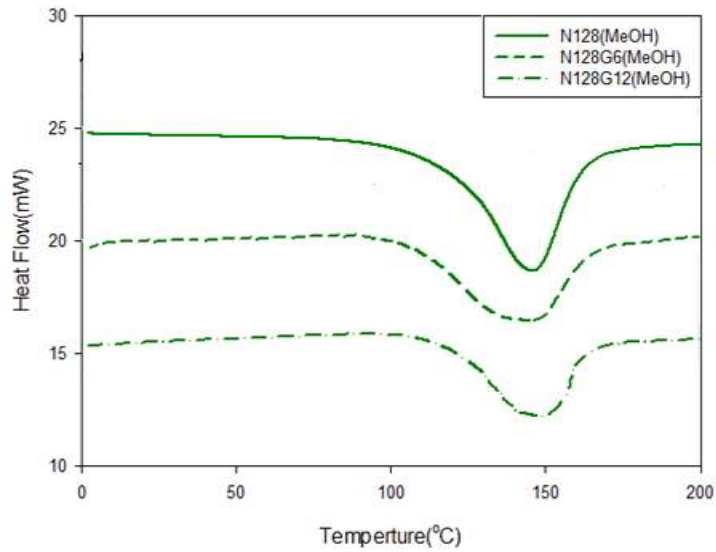


圖 4-43 複材溶劑效應之 DSC 圖

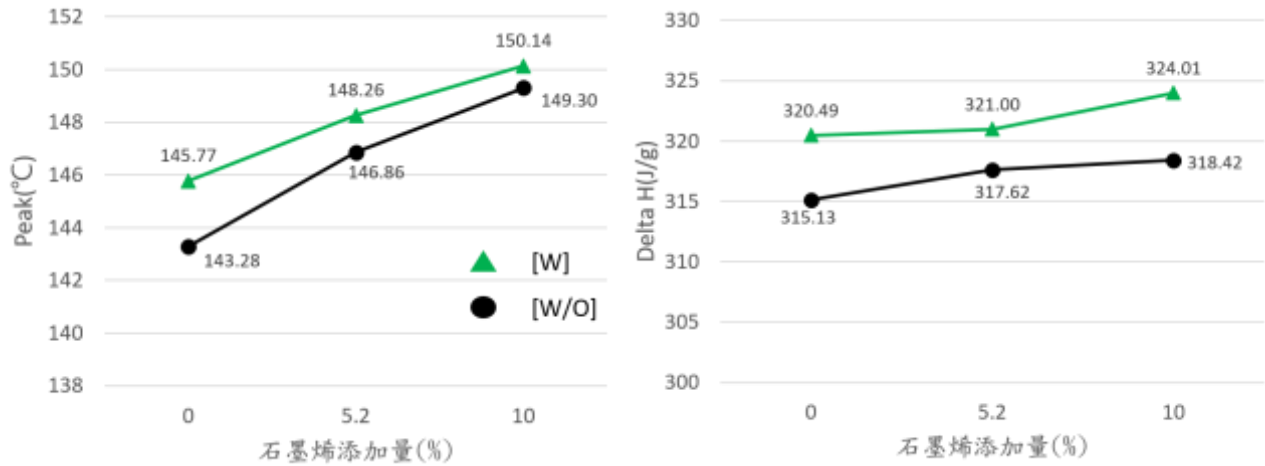


圖 4-44 複材溶劑效應之 DSC 比較圖

動態機械分析(DMA)

未添加溶劑的複材(圖 4-32)與加入甲醇溶劑的複材相比較，由儲存模數測試結果可知，加入甲醇使得硬化劑及促進劑能與環氧樹脂更有效的產生交聯硬化反應。隨著交聯密度的增加，其儲存模數亦隨之增高。當交聯越多，交聯密度越高，因此玻璃轉移溫度隨之增加。

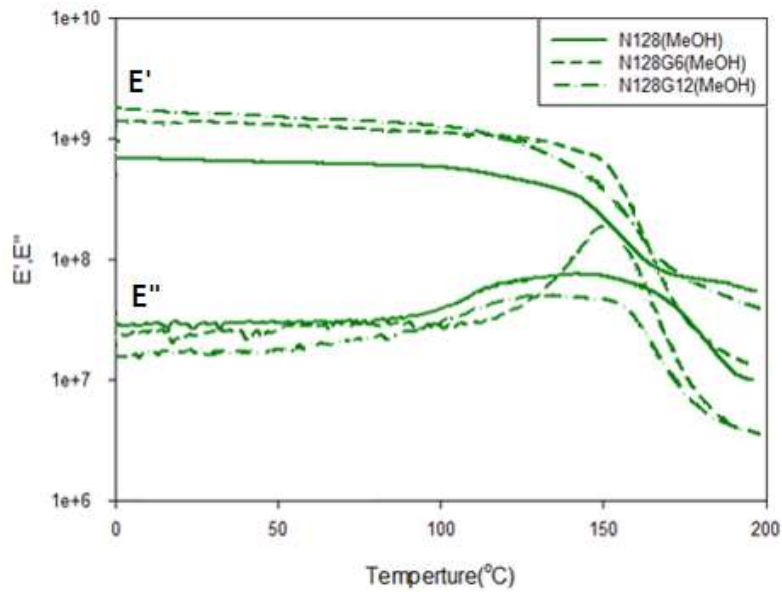


圖 4-45 複材溶劑效應之 DMA 儲存模數及損失模數圖

$\tan \delta$ 對溫度圖可觀察出，因為溶劑的影響導致添加劑顆粒小，玻璃轉移需要更大的能量才足以提供較大的自由體積，造成 T_g 些微提高。

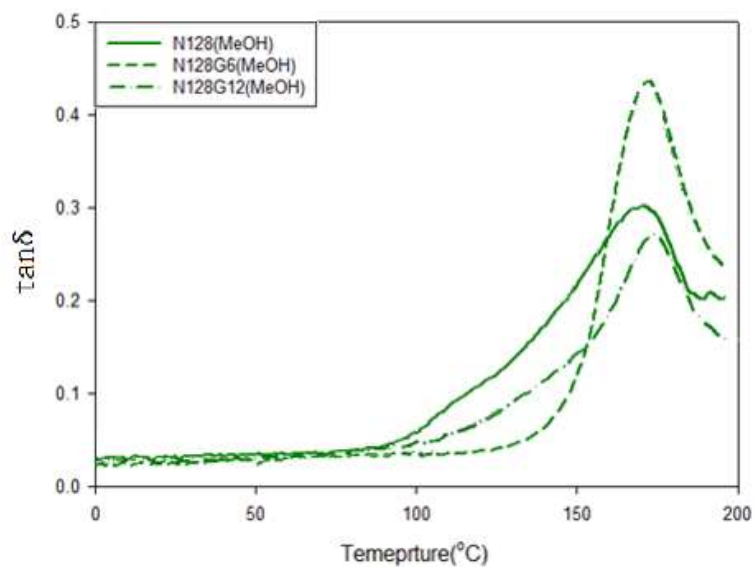


圖 4-46 複材溶劑效應之 DMA 玻璃轉移溫度(T_g)圖

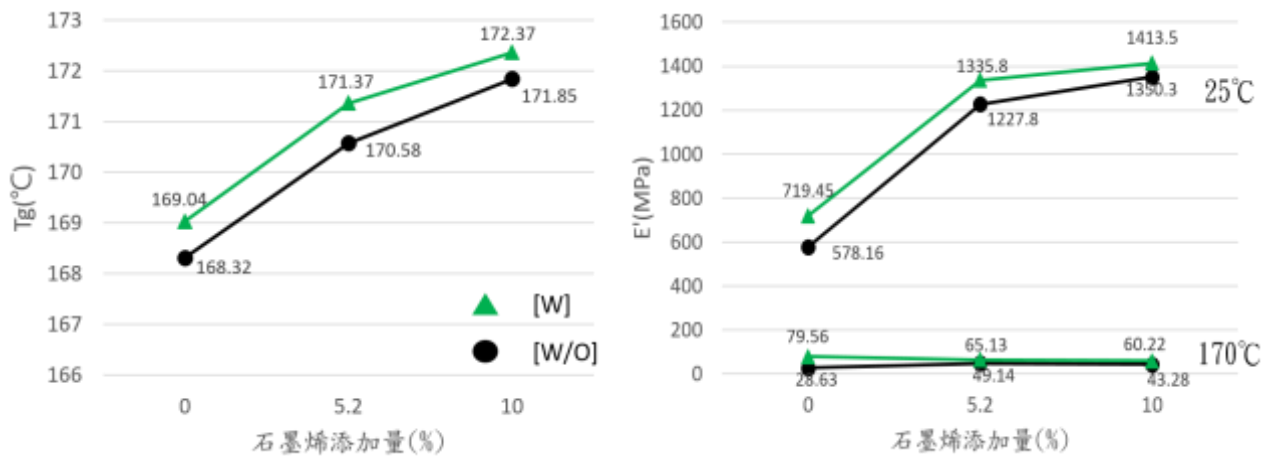


圖 4-47 複材溶劑效應之 DMA 比較圖

熱機械性質分析(TMA)

未添加溶劑的複材(圖 4-33)與加入甲醇溶劑的複材相比較，加入溶劑的複合材料過環氧樹脂硬化之軟化點後會有劇烈的熱膨脹行為，同時，加入甲醇溶劑的複材受到粒徑變小交聯密度變高的影響，造成軟化溫度比未添加的複材來得稍高，如圖 4-48。

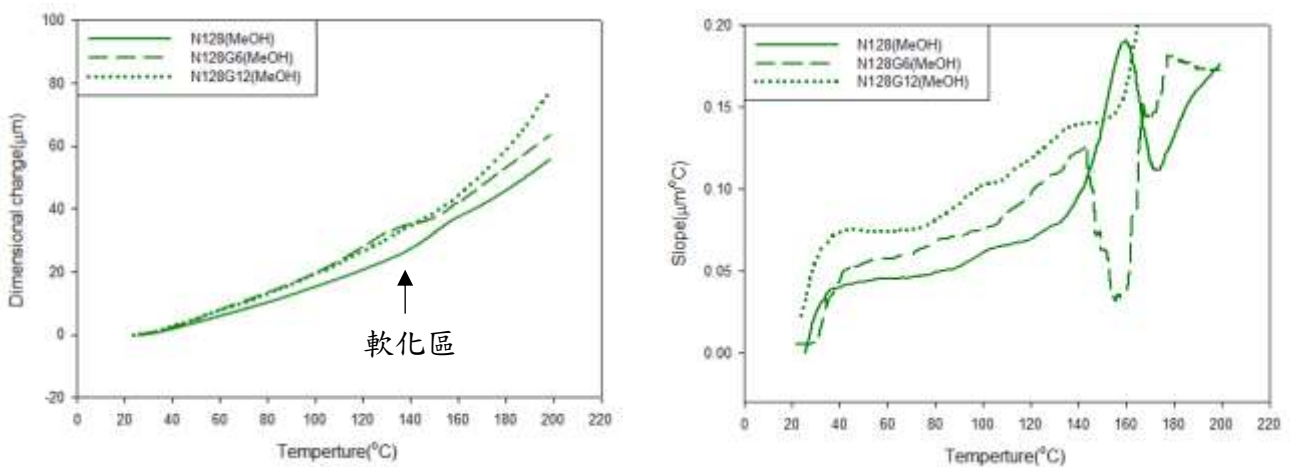


圖 4-48 複材溶劑效應之 TMA 圖

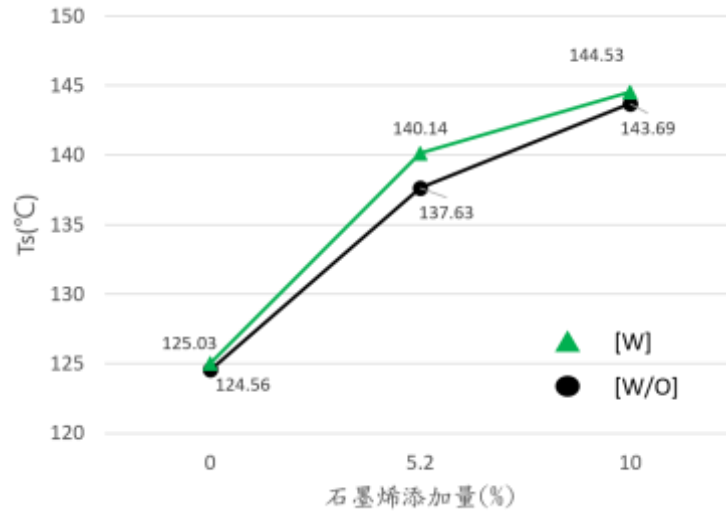


圖 4-49 複材溶劑效應之軟化溫度(Ts)比較圖

熱傳導係數檢測

未添加溶劑的複材(圖 4-34)與加入甲醇溶劑的複材相比較，添加甲醇溶劑的複材在石墨烯相同濃度添加下，只有稍微提升，表示溶劑效應對於複材而言，對熱傳導的影響並不顯著。

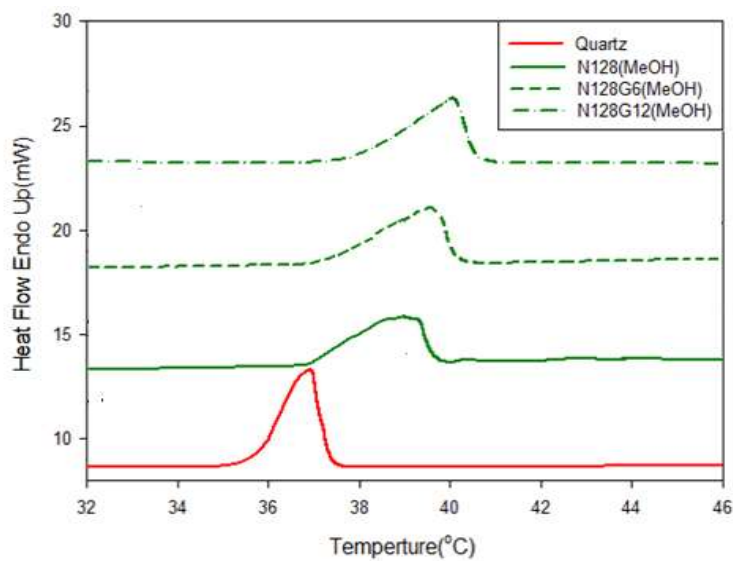


圖 4-50 複材溶劑效應之熱傳導係數圖

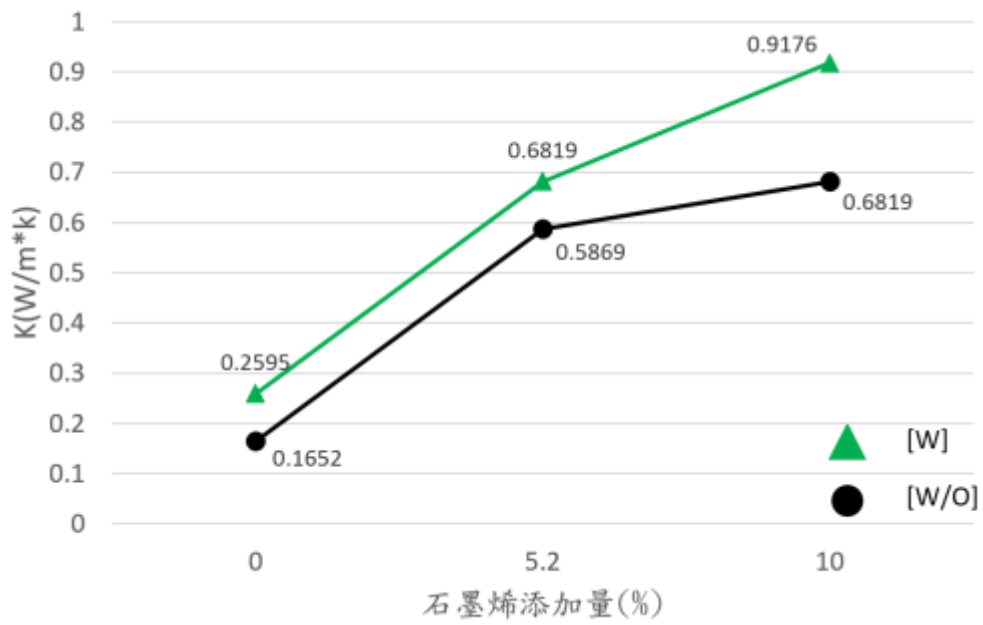


圖 4-51 熱傳導對複材溶劑效應關係圖

伍、結論

5-1 DICY 粒徑控制

5-1-1 球磨粒徑分析

1. 從 DLS 分析可得：球磨時間越長所得到的平均粒徑越小。
2. OM 結果分析，DICY 填充量在隨著球磨時間越長，沒有顯著的改變。
3. 從 FE-SEM 可觀察出：球磨 8 小時的硬化劑(DICY)粒徑及形狀皆受球磨影響產生了明顯的變化。

5-2 環氧樹脂硬化反應組成之影響

5-2-1 粒徑效應

1. 由 DSC 分析，未球磨的 DICY 顆粒聚集而導致無法有效攪拌均勻在 Epoxy 中，反應溫度高。粒徑越小在環氧樹脂中的分散程度越好，硬化反應程度提高，反應溫度降低反應提前結束。
2. DMA 結果顯示，未球磨的試片沉澱嚴重且易碎，玻璃轉移溫度(Tg)低，交聯密度差；粒徑越小硬化反應均一，特徵峰變窄。藉由 $\tan \delta$ 可觀察出，當粒徑越小，Tg 亦隨之增高。

5-2-2 不同促進劑之影響

1. MON 的反應溫度在 DSC 的測試下偏高但反應熱低，交聯硬化反應不完整交聯密度低，故 Tg 低。
2. BDMA 比另外兩種促進劑更容易提前反應，在 DSC 的測試下反應熱略低反應較不完全，DMA 檢測結果 Tg 也偏低，機械性質差。
3. 由 DSC 測試可得：2-MI 促進劑隨著濃度增加到達 1.0phr 之後變化趨於平緩，表示在 1.0phr 的濃度便能促使 DICY 與環氧樹脂得到完整的硬化反應。從 DMA 檢測分析得知：在 0.5 到 1.0phr 間 Tg 有上升的趨勢，反應轉化程度提升，交聯密度增加，使 Tg 提高。同時，2-MI 促進劑亦具有較高的儲存模數，但在 2.0phr 時儲存模數略為下降，表示濃度偏高時可能會影響機械性質。

5-2-3 組成效應對 2-MI 促進劑之影響

1. 2-MI 促進劑在 TMA 結果可知：在 0.5-1.0phr 間軟化點隨著濃度提升有變高的趨勢。當濃度過了 1.5phr 時會因為濃度偏高影響交聯結構所以軟化溫度反而變低，此趨勢與 Tg 的變化趨勢相吻合。
2. 在熱傳導係數結果顯示，隨著促進劑 2-MI 濃度提高而波峰會略往後移，K 值變化則較不明顯。

5-2-4 溶劑效應之影響

1. 有加入溶劑甲醇的試片因為混合的更加均勻導致顏色均一色，沉澱部份也因為溶劑先將硬化劑及促進劑粉體溶解而有所改善。
2. 從 SEM 圖可看出：溶劑添加後添加劑明顯變小且分散程度好。
3. DMA 檢測結果得知：儲存模數因為粒徑變小導致交聯反應更加顯著，儲存模數有所提升，Tg 同時也略為變高。

5-3 改質石墨

1. 石墨的層間距逐漸增加、官能基及石墨結構改變。
2. 從 SEM 圖可看出：石墨經氧化、有機化改質後，厚度明顯變薄且分散程度變好。
3. 從拉曼中得知：氧化處理過的石墨因為結構被破壞導致 ID/IG 增加，但當添加界面活性劑所得到的有機化石墨 ID/IG 則會降低。

5-4 奈米石墨烯組成及溶劑對複材之影響

5-4-1 石墨烯組成對複材之影響

1. 從 TGA 結果分析，最大裂解溫度會隨著石墨烯增加而有所提升，其原因是石

墨在分子中會產生天然屏障，具有提升熱穩定的特性，濃度增加屏障效果越明顯。

2. 石墨烯添加量上升會抑制反應進行，造成反應溫度也隨之提升。
3. 機械性質方面，添加石墨烯的複合材料儲存模數明顯上升，是因為添加石墨烯會因為高分子鏈被侷限在石墨烯的層間中，隨著石墨烯添加量越多則儲存模數也有所提升。
4. 隨著石墨烯添加量的提升，複材具有更高的熱穩定性，故軟化點提升。

5-4-2 溶劑對複材之影響

1. 利用甲醇溶劑溶解後的硬化劑及促進劑，因為粒徑變小且環氧樹脂黏度低，交聯硬化反應更好，複材反應熱變大。
2. 加入甲醇使得硬化劑及促進劑能與環氧樹脂更有效的產生交聯固化反應。隨著交聯密度的增加，其儲存模數亦隨之增高。當交聯越多，交聯密度越高，玻璃轉移溫度隨之增加。
3. 加入溶劑的複合材料過環氧樹脂硬化之軟化點的線膨脹係數 α_1 有逐漸上升的趨勢，添加劑粒徑變小起更好的交聯硬化反應，造成軟化溫度比未添加溶劑的複材來得高。

陸、參考文獻

- [1] 陳逢家編著(2007)，環氧樹脂的耐衝擊改質，高分子工業雜誌。
- [2] X.M.Chen,B.Eills(1993),"Chemistry and Technology of Epoxy Resins",Chapman &Hall,Netherlands.
- [3] 王德中編著(2001)，環氧樹脂生產與應用，化學工業出版社。
- [4] 賴家聲編著(1999)，高分子工業，高立圖書有限公司。
- [5] S.Swier,R.Pieters,B.V.Mele(2002), "Kinetics of demixing and remixing in poly(ethylene oxide)/poly(ether sulphone) blends as studied by modulated temperature differential scanning calorimetry,"43,3611-3620.
- [6] A.J.Kinloch,S.J.Shaw,D.A.Tod,D.L.Hunston(1983),"Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies,"Polymer,10,1341-1354.
- [7] A.J.Kinloch, S.J.Shaw,D.A.Tod,D.L.Hunston(1983),"Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies,"Polymer,10,1355-1363.
- [8] 馬振基(1995)，高分子複合材料(上)，正中書局。
- [9] 吳信玠(2000)，熱塑性高分子微粒製備與增韌性質研究，國立台灣大學碩士論文。
- [10] R.W.Venderbosch, H.E.H.Meijer and P.J. Lemstra(1994),"Processing of intractable polymers using reactive solvents: 1. Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)/epoxy resin,"Eindhoven University of Technolog.
- [11] 張聖雄(2014)，醃醃胺化聚脂肪二酸增韌改質環氧樹脂之研究，國立高雄大

學碩士論文。

- [12] J.G. Dorsey, G.F. Dorsey, A.C. Rutenberg, and L.A. Green(1977), "Determination of the Epoxide Equivalent Weight of Glycidyl Ethers by Proton Magnetic Resonance Spectrometry,"*Analytical Chemistry*,49,1144-1145.
- [13] Z.Dewen,L.Mangeng,L.Liyan,S.Tengfei and X.Wanping (2012),"Curing behavior of Azo-containing twin liquid crystalline epoxy resins with anhydride,"*Polymer Engineering & Science*pages,6,1375–1382.
- [14] Schoff,K.Clifford (2010),"Crosslinking and crosslink density," *Journal of Coatings Technology*,1,898.
- [15] M.R.Saeb,E.Bakhshandeh,H.A.Khonakdar,E.Mader,C.Scheffler and G.Heinrich(2013),"Cure Kinetics of Epoxy Nanocomposites Affected by MWCNTs Functionalization: A Review,"*The Scientific World Journal*,14,1-14.
- [16] X.M.Chen,B.Eills(1993),"Chemistry and Technology of Epoxy Resins, "Chapman &Hall,Netherlands,1993,1-70.
- [17] S.Wasserman and G.P.Johari(1993),"Relaxations in thermosets. XXV. Calorimetric studies of the curing kinetics of pure and rubber-containing epoxy-based thermosets,"*Journal of Polymer Science*,48,905-919.
- [18] K.Horie,H.Hiura,M.Sawada,I.Mita and H.Kambe(1970),"Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines,"*Journal of Polymer Science*,8,1357.
- [19] J.M.Barton(1980),"Kinetics of cure of epoxy resin system bisphenol-A diglycidylether-di(4-aminophenyl)sulphone, "*Polymer*,21,603-606.
- [20] M.E.Ryan. and.A.Dutta(1979),"Kinetics of epoxy cure: a rapid technique for kinetic parameter estimation,"*Polymer*,20,203-206.
- [21] Michael D.Gilbert (1988),"Mechanism and kinetics of the dicyandiamide cure of

- epoxy resins,"Doctoral Dissertations,737, 1911-2013.
- [22] R.Bernard, Lalberte and B.Joseph(1981),"Mechanism of monuron-accelerated dicyandiamide cure of epoxy resins,"Polymer research division,20,1-5.
- [23] W.J.Blank,Z.A.He and M.Picci(2002),"Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction,"Journal of Coatings Technology,74(926),33-41.
- [24] 垣内弘(1922)，環氧樹脂應用實務，復漢出版社。
- [25] 顏昌平(2010)，高分子粒子改質環氧樹脂韌性及破壞行為研究，國立勤益科技大學。
- [26] K.Tatsumi,N.Iwashita,H.Sakaebe,H.Shioyama,S.Higuchi,A.Mabuchi,et al(1995),"The Influence of the Graphitic Structure on the Electrochemical Characteristics for the Anode of Secondary Lithium Batteries,"Journal of The Electrochemical Society,142,716-720.
- [27] A.K.Geim and K.S.Novoselov(2007),"The rise of graphene,"Nature Materials,6,183-191.
- [28] M.J.Allen,V.C.Tung and R.B.Kaner(2010),"Honeycomb carbon:a review of graphene,"Chem reviews,110,132-145.
- [29] P.Blake,E.W.Hill,A.H.Castro Neto,K.S.Novoselov,D.Jiang,R.Yang,et al(2007),"Making graphene visible,"Applied Physics Letters,91,63-124.
- [30] A.Geim and K.Novoselov(2010),"The Nobel Prize in Physics 2010,"Nature Physics,6,836.
- [31] J.H.Chen,C.Jang,S.Xiao,M.Ishigami and M.S.Fuhrer(2008),"Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂,"Nature Nanotechnology,3,206-209.
- [32] B.Z.Jang and A.Zhamu(2008),"Processing of Nanographene platelets(NGPs) and

NGP nanocomposites:a review,"Journal of Materials Science,43,5092-5101.

- [33] K.S.Novoselov,A.K.Geim,S.V.Morozov,D.Jiang,Y.Zhang,S.V.Dubonos,et al(2004),"Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,"Science,306,666-669.
- [34] A.Z.Obraztsov,E.A.Obraztsova,A.V.Tyurnina,A.A.Zolotukhin(2007), "Chemical vapor deposition of thin graphite film of nanometer thickness,"Carbon,45,2017-2021.
- [35] L.Xuesong,C.Weimei,et al(2009),"Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling,"Published on Web,9,4268-4272.
- [36] 黃建維(2010)，高品質石墨烯之化學氣相沉積成長與基礎電性之研究，清華大學電子工程研究所碩士論文。
- [37] P.G.Ren,D.X.Yan,X.Ji,T.Chen and Z.M.Li(2011),"Temperture dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate,"Nanotechnology,22(5),055705.
- [38] H.Kim,A.A.Abodala and C.W.Macosko(2010),"Graphene/Polymer Nanocomposites,"Macromolecules,43,6515-6530.
- [39] D.R.Dreyer,S.Park,C.W.Bielawski and R.S.Ruoff(2010),"The chemistry of graphene oxide,"Chemical Society Reviews,39,228-240.
- [40] H.-M.Ju,S.H.Huh,S.-H.Choi and H.-L.Lee(2010),"Structure of thermally and chemically reduced graphene,"Materials Letters,64,357-360.
- [41] B.C.Brodie(1859),"On the Atomic Weight of Graphite,"Philosophical Transactions of the Royal Society of London,149,249-259.
- [42] L.Staudenmaier(2006),"Verfahren zur Darstellung der Graphitsure," Philosophical Transactions B,32,1394-1399.
- [43] W.S,H.Jr and R.E.Offeman(1958),"Preparation of Graphitic Oxide,"Journal of the American Chemical Society,80,1339.

- [44] O.C.Compton and S.T.Nguyen,"Graphene Oxide,Highly Reduced Graphene Oxide,and Graphene:Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials(2010),"Graphene Science Handbook,6,711-723.
- [45] N.I.Kovtyukhova,P.J.Ollivier,B.R.Martin,T.E.Mallouk,S.A.Chizhik, E.V.Buzaneva,et al(1999),"Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations,"Chemistry of Materials,11,771-778.
- [46] M.Hirata,T.Gotou,S.Horiuchi,M.Fujiwara and M.Ohba(2004),"Thin-film particles,"Carbon,42,2929-2937.
- [47] S.Stankovich,D.A.Dikin,R.D.Piner,K.A.Kohlhaas,A.Kleinhammes,Y.Jie,et al(2007),"Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,"Carbon,45,1558-1565.
- [48] A.B.Bourlinos,D.Gournis,D.Petridis,T.S.Szabo,A.Szeri and I.Dekany(2003),"Graphite Oxide Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids,"Langmuir,19,6050-6055.
- [49] S.Wang,P.J.Chia,L.L.Chua,L.-H.Zhao,R.Q.Png,S.Sivaramakrishnan,et al(2008),"Band-like Transport in Surface-Functionalized Highly Solution-Processable Graphene Nanosheets,"Advanced Materials,20,3440-3446.
- [50] C.Nethravathi and M.Rajamathi(2006),"Delamination,colloidal dispersion and reassembly of alkylamine intercalated graphite oxide in alcohols,"Carbon,44,2635-2641.
- [51] S.Stankovich,R.D.Piner,S.T.Nguyen and R.S.Ruoff(2006),"Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets,"Carbon,44,3342-3347.
- [52] 林永昇(2005)，奈米科技與生活，儀器科技研究中心。
- [53] S.Stankovich,D.A.Dikin,G.H.B.Dommett,K.M.Kohlhaas,E.J.Zimney,E.

A.Stach,R.D.Piner,S.T.Nguyen,R.S.Ruoff(2006),"Graphene-based composite materials," Nature Publishing Group,442,282-286.

[54] S.Park,R.S.Ruoff(2009),"Chemical methods for the production of graphenes,"Nature Publishing Group,4,217-224.

[55] J.R.Potts,D.R.Dreyer,C.W.Bielawski,R.S.Ruoff(2011),"Graphene-based polymer nanocomposites," Polymer,52(1),5-25.

[56] X.Zhao,Q.H.Zhang,D.J.Chen,P.Lu(2010),"Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites,"Macromolecules,43(5),2357-2363.

[57] M.A.Rafiee,J.Rafiee,Z.Wang,H.Song,Z.-Z.Yu,N.Koratkar(2009), "Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content,"ACS Nano,3,3884.

[58] X.Wang,W.Xing,P.Zhang,L.Song,H.Yang,Y.Hu,J.Compos.Sci.Technol(2013),"Enhanced thermal and mechanical properties of functionalized graphene/thiol-ene systems by photopolymerization technology," Chemical Engineering Journal,226,318-326.

[59] V.Mittal(2014),"Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review,"Macromolecular Material and Engineering,299,906-931.

[60] M.K.Yeh and T.H.Hsieh(2007),"Bending Property of Sandwich Beams with MWNTs/PolymerNanocompositesasCoreMaterials,"Key Engineering Materials,345,1265-1268.

[61] M.K.Yeh,T.H.Hsieh and N.H.Tai(2008), "FabricationandMechanicalPropertiesof Multi-walled Carbon Nanotubes/Epoxy Nanocomposites,"Materials Science & Engineering,483,289-292.

[62] B.B.Johnsen,A.J.Kinloch,R.D.Mohammed,A.C.Taylor and S.Sprenger

(2007), Toughening Mechanisms of Nanoparticle -Modified Epoxy Polymers, "Polymer, 48(2), 530-541.

- [63] W.Liu, S.V.Hoa and M.Pugh(2004), "Morphology and Performance of Epoxy Nanocomposites Modified With Organoclay and Rubber," Polymer Engineering and Science, 44(6), 1178-1186.
- [64] M.A.Rafiee, J.Rafiee, Z.Wang, H.H.Song, Z.Z.Yu, N.Koratkar(2009), "Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content," ACS Nano, 3(12), 3884-3890.
- [65] S.P.Zhang and H.O.Song(2012), "Supramolecular graphene oxide-alkylamine hybrid materials: variation of dispersibility and improvement thermal stability," New Journal of Chemistry, 36, 1733.
- [66] T.Kuila, A.K.Mishra, P.Khanra, N.H.Kim and J.H.Lee(2013), "Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials," The Royal Society of Chemistry, 5, 52-71.
- [67] Y.Zhou, Q.Bao, L.A.L.Tang, Y.Zhong and K.P.Loh(2009), "Hydrothermal Dehydration for the "Green" Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties," Chemistry of Materials, 21, 2950-2956.
- [68] J.Y.Wang, S.Y.Yang, Y.L.Huang, H.W.Tien, W.K.Chin and C.C.M.Ma(2015), "Preparation and properties of graphene oxide/polymide composite films with low dielectric constant and ultrahigh strength via in situ polymerization," Journal of Materials Chemistry, 21, 13569.
- [69] R.Konnola, J.Joji, J.Parameswaranpillai and K.Joseph(2015), "Structure and thermo-mechanical properties of CTBN-grafted-GO modified epoxy/DDS composites," RSC Advances, 1-26.