

東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：王曄 博士

環氧樹脂奈米石墨烯複合材料

Epoxy/Functionalized Graphene

Nanocomposites

研究生：黃婉瑜 撰

中華民國一百零七年八月

碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程研究所 黃婉瑜 君所提供之論文

環氧樹脂奈米石墨烯複合材料

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程與材料工程研究所所長

指導教授：王 偉

日期：107年8月10日

碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程與材料工程研究所 黃婉瑜 君所提供之論文

環氧樹脂奈米石墨烯複合材料

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

林其昌

王暉

沈曉霞

指導教授：

王暉

中華民國 107 年 8 月 10 日

誌謝

首先，感謝口試委員，沈曉復 博士，以及林其昌 博士，感謝沈博士及林博士在百忙之中，抽空參與並指導我的論文口試，特別感謝我的指導老師 王曄 教授，老師在這幾年對我的敦敦教誨，督促並關心整間實驗室學生的健康狀況，在這之中我成長許多，並學習到許多做人處事的道理，老師謝謝您。

大二升大三的暑假，為了找尋合適自己的研究室做專題研究，詢問了我的直屬陳雅勤學姊，說在王曄老師門下可以學習到很多，在她強力的推薦下而到了118實驗室。想當初一進門，就被坐在門神主位的阿梧學長嚇到，本來以為會是難相處的學長，長期下來發現是開心水族箱好朋友，讓我時常跑去偷寶物。感謝平賢學長管理實驗室耗材，讓它們壽命可以延長。讓我超級佩服的施學長，任何大小事都會，還在實驗室裡面裝了一台Wi-fi，我的流量不夠都靠它，對外交際能力也是一把罩，事情處理超迅速，我都快變成您的小粉絲了。

最感謝阿甄學姐、小鬼學姊及雷丘學姊，我的研究生涯都是被這三位學姊一把帶大，再小的事情都會問阿甄跟雷丘，感謝你們都不會感到厭煩耐心地回答我，感謝小鬼就算畢業了還要一直被我煩著問關於環氧樹脂的問題。同樣有在關注韓流的小洪學姊，每次都可以一起聊到很嗨，阿甄跟小洪畢業了之後，還是很常跟你們一起吃飯，想起我們還一起去了彰化鹿港，只靠客運跟腳踏車就可以玩透透。與我相處時間最長的雷丘，平時都會帶家裡好吃的來餵我，覺得老是吃你的超不好意思，但我還是吃了XDDDD，還有就算沒有關注我喜歡的團，但是都被我強迫輸入他們的大小事，覺得超級感謝的，未來我也未必會遇到願意聽我說的人，每天跟你的聊天都讓我很舒壓～

每次要換去離子水機濾心跟XRD濾心，我們第一個找的王庭漢學長，真的還好有你在，不然沒幾個人可以轉開那個濾心，身為一同畢業的戰士，每次往左邊轉都看到你在準備論文，讓我很緊張，所以我能順利地畢業一部份原因也要感謝你。幾米學長很常在實驗室分享自己的經歷，怎麼有人每天都可以發生好笑的是呢？像神秘客還有機台台主，時常都在關注一些奇特的事，希望你也可以趕快畢業脫離研究生生活。

特別感謝韓怡娟學姐及林月華學姊，SEM很難拍，石墨片就是這麼難找，但還是幫助我拍

完了，在貴儀發現儀器出問題都要麻煩你們找工程師來，不過也因為這樣，從工程師身上學到很多。感謝吳建融學長，在你也要趕畢業的期間，還幫我安插拉曼分析。

感謝做我們專題生的敏如，平時中午吃飯都會陪我看綜藝節目，有你在的時間裡都很愉快，希望你未來在新環境研究順利。感謝游士頡及林宸廷從專題生轉為研究生，讓我們實驗室沒有斷後，以後實驗室的維護就靠你們了！

最後，要感謝我的家人們，感謝爸媽及姐姐成為我最強力的後盾，平時都會打電話關心我的在學生活，在有困難的時候，耐心聆聽我的苦水，感謝姐姐在我疲憊的時候，陪我到處去走走，吃好吃的，能讀到碩士畢業都是靠家人們的支持，謝謝你們！完成這本論文，期許自己在未來遇到挫折或困難的時候，可以再次打開，從中發現並學習檢討，期盼自己再次成長。

世
男
女
子
把
瑜

2018.8.10

摘要

本研究是利用奈米石墨烯添加至環氧樹脂基材中作為補強材料用以提升環氧樹脂之物理性質。實驗中使用不同溶劑與硬化劑 dicyandiamide(DICY)及促進劑 2-methylimidazole (2-MI)混合後，再與環氧樹脂經均勻攪拌及真空熱壓，製備測試片，進行相關結構分析及檢測其性質。

石墨層表面並不具任何離子或活性官能基，因此需以氧化的方法使石墨表面產生多種含氧官能基，再利用界面活性劑與氧化石墨進行改質得到有機化奈米石墨烯。進一步探討環氧樹脂與氧化石墨烯及有機化石墨烯之奈米複材改質效應，並利用超音波震盪的方式使複材混合均勻。

環氧樹脂奈米複合材料製備過程中使用溶劑有助於分散粉體添加劑，並探討氧化石墨烯及有機化石墨烯在奈米複合材料中的分散程度及石墨烯對複合材料的導熱及機械性質之影響。並利用 SEM 進行微結構觀察，以 TGA 分析複合材料中的組成比例及熱裂解性質變化，DSC 分析其熱反應行為及熱傳導係數，以 DMA 檢測複合材料的機械性質，最後利用 TMA 判斷補強材料添加後，對複合材料熱膨脹之影響。

從實驗結果得到，添加微量的奈米石墨烯對其熱性質(最大熱裂解溫度提升約 13°C)、機械性質(Tg 提升約 3°C、儲存模數玻璃態提升約 7%，橡膠態提升約 24%)以及熱傳導係數(提升約 51%)皆有所提升，且利用甲醇作溶劑可有效溶解硬化劑及促進劑。

ABSTRACT

The research purpose of this study is to examine the effect of graphene nanoplatelets, which was added to the epoxy as a reinforcing agent, on the enhancement of the physical properties of the epoxy/graphene nanocomposites. Using different solvents mixed with the hardener dicyandiamide (DICY) and the accelerator 2-methylimidazole (2-MI), the stirred evenly with the epoxy and vacuum hot pressed to prepare the samples for characterization of morphological and physical properties.

The original graphene surface does not have any ionic or reactive groups. Therefore, oxidization to produce the reactive groups on the graphene surface is necessary, and then coupling agents were used for modifying the grapheme oxide. We studied the effects of with graphene oxide or functionalized graphene on the properties of the nanocomposites. Ultrasonication was employed to achieve uniform mixing.

The dispersion of graphene nanoplatelets in composites and their effect on thermal conductivity and mechanical properties were 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.

From the experimental results, the addition of organically modified graphene improved the thermal properties, mechanical properties and thermal conductivity. Methanol as a solvent effectively dissolved hardener and accelerator.

目錄

摘要.....	II
ABSTRACT.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XII
壹、緒論.....	1
1-1 研究背景與動機.....	1
1-2 研究方法與目的.....	1
貳、文獻回顧.....	3
2-1 環氧樹脂及硬化反應.....	3
2-1-1 環氧樹脂簡介.....	3
2-1-2 環氧樹脂種類.....	5
2-1-3 硬化劑.....	7
2-1-4 硬化反應及其反應動力模式.....	10
2-1-5 促進劑.....	15
2-1-6 改質劑.....	18
2-2 石墨烯及石墨烯改質.....	22

2-2-1 奈米碳材料簡介	22
2-2-2 石墨烯及其衍生物	25
2-3 石墨烯奈米複合材料	32
2-3-1 高分子石墨烯奈米複合材料	32
2-3-2 環氧樹脂奈米複材	35
2-3-3 奈米複材結構分析及檢測	39
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	53
3-2 研究方法與流程	56
3-2-1 DICY 球磨	57
3-2-2 環氧樹脂硬化	57
3-2-3 石墨改質	59
3-2-4 環氧樹脂奈米石墨烯複材製備	61
3-3 微結構分析	65
3-3-1 X-ray 繞射分析	65
3-3-2 傅立葉轉換紅外光譜	65
3-3-3 場發式掃描電子顯微鏡	65

3-3-4 拉曼光譜	66
3-3-5 粒徑分析儀	66
3-4 熱性質分析	67
3-4-1 熱重分析法	67
3-4-2 示差掃描量熱法	67
3-4-3 熱傳導係數	67
3-4-4 熱機械性質分析	68
3-4-5 動態機械性質分析	68
肆、結果與討論	70
4-1 改質石墨烯結構及物性檢測	70
4-1-1 氧化石墨烯及有機化改質之組成	70
4-1-2 氧化石墨烯及有機化改質之微結構	74
4-2 環氧樹脂硬化	81
4-2-1 溶劑溶解特性	81
4-2-2 熱行為之溶劑效應	81
4-2-3 微結構之溶劑效應	85
4-3 奈米石墨烯之效應	88
4-3-1 氧化石墨烯不同震盪方式	88
4-3-2 氧化石墨烯與有機化石墨烯	93

4-3-3 石墨烯濃度對複材之影響	101
伍、結論	106
5-1 改質石墨烯結構及物性檢測	106
5-2 環氧樹脂硬化之溶劑效應	107
5-3 奈米石墨烯改質複材之效應	107
陸、參考文獻	110

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	11
圖 2-3 (a)Monuron、(b) BDMA、(c) 2-Methylimidazole(2-MI)的結構圖	16
圖 2-4 硬化劑(DICY)與促進劑反應機制	16
圖 2-5 (a)TMG、(b)HEPTA 的結構圖	17
圖 2-6 鹼催化與環氧基反應機制	17
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示意圖	19
圖 2-8 奈米碳管添加量對環氧樹脂複合材料影響之機械性質變化圖	20
圖 2-9 奈米二氧化矽添加量變化對環氧樹脂基材之 Tg 影響圖	21
圖 2-10 奈米二氧化矽添加量變化對環氧樹脂基材之衝擊強度影響圖	21
圖 2-11 富勒烯結構示意圖	22
圖 2-12 奈米碳管結構示意圖	23
圖 2-13 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	24
圖 2-14 石墨烯(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 2-15 1,3-Butene 之共軛結構	25
圖 2-16 (a)石墨烯裝置 SEM 圖(b)石墨烯(c)去除石墨烯 AFM 圖(d)氧化矽基座	27
圖 2-17 CVD 法石墨烯生長機制	28

圖 2-18 石墨氧化還原機制	29
圖 2-19 石墨氧化還原前後導電度比較	30
圖 2-20 界面活性劑層插示意圖	31
圖 2-21 改質還原的 graphene oxide 之製備過程.....	33
圖 2-22 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 2-23 氧化石墨烯/氧化奈米碳管與環氧樹脂固化反應示意圖	37
圖 2-24 Epoxy/graphene、Epoxy/SWNT 及 Epoxy/MWNT 複材之機械性質比較.....	39
圖 2-25 氧化石墨烯、氧化石墨烯有機化改質之 SEM 圖.....	40
圖 2-26 GO、ODA、GO-ODA 之 FTIR 光譜圖	42
圖 2-27 GO、GO-ODA 及 Graphite 之拉曼光譜圖.....	44
圖 2-28 石墨、氧化石墨烯、改質氧化石墨烯之 XRD 繞射圖.....	45
圖 2-29 環氧樹脂奈米複材的 TGA 及 DTG 曲線.....	46
圖 2-30 DSC 之熱性質變化.....	47
圖 2-31 添加 0.15%wt 的 GO 之熱膨脹圖	49
圖 2-32 (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 TMA 探針示意圖	68
圖 3-2 DMA 探針示意圖	69
圖 4-1 石墨改質前後紅外線光譜圖	71
圖 4-2 改質石墨元素分析圖	72

圖 4-3 石墨改質 TGA 分析圖	73
圖 4-4 石墨改質前後 X-ray 繞射分析圖	75
圖 4-5 石墨改質前後拉曼光譜分析圖	76
圖 4-6 GO 之 OM 圖	77
圖 4-7 GOA 之 OM 圖	77
圖 4-8 GOAs 之 OM 圖	78
圖 4-9 純石墨 Graphite 之 SEM 圖	79
圖 4-10 氧化石墨烯 GO 之 SEM 圖	79
圖 4-11 有機化石墨烯 GOA 之 SEM 圖	79
圖 4-12 有機化石墨烯上層 GOAs 之 SEM 圖	80
圖 4-13 溶劑效應對硬化反應之 DSC 圖	82
圖 4-14 溶劑效應對硬化反應之 DMA 圖	83
圖 4-15 溶劑效應對硬化反應之 TMA 圖	84
圖 4-16 (a)N128 (b)N128 THF (c)N128 MeOH 之 OM 比較圖	86
圖 4-17 (a)(b)N128(WO) (c)(d)N128(THF) (e)(f)N128(MeOH)之 SEM 圖	87
圖 4-18 氧化石墨烯不同震盪方式之 TGA 圖	88
圖 4-19 氧化石墨烯不同震盪方式之 DSC 圖	89
圖 4-20 氧化石墨烯不同震盪方式之 DMA 圖	90
圖 4-21 氧化石墨烯不同震盪方式之 TMA 圖	91

圖 4-22 氧化石墨烯不同震盪方式之熱傳導係數圖	92
圖 4-23 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 TGA 圖	93
圖 4-24 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 DSC 圖	94
圖 4-25 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 DMA 圖	95
圖 4-26 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 TMA 圖	96
圖 4-27 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之熱傳導係數圖	97
圖 4-28 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 OM 比較圖	98
圖 4-29 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 SEM 圖	100
圖 4-30 石墨烯濃度對複材影響之 TGA 圖	101
圖 4-31 石墨烯濃度對複材影響之 DSC 圖	102
圖 4-32 石墨烯濃度對複材影響之 DMA 圖	103
圖 4-33 石墨烯濃度對複材影響之 TMA 圖	104
圖 4-34 石墨烯濃度對複材影響之熱傳導係數圖	105

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.....	55
表 3-3 樣品代號定義.....	64
表 4-1 改質石墨官能基對照表.....	71
表 4-2 改質石墨元素分析結果.....	72
表 4-3 石墨改質 TGA 分析結果.....	74
表 4-4 X-ray 繞射分析結果.....	75
表 4-5 溶劑效應對硬化影響之 DSC 分析結果.....	82
表 4-6 溶劑效應對硬化影響之 DMA 分析結果.....	83
表 4-7 溶劑效應對硬化影響之 TMA 分析結果.....	84
表 4-8 氧化石墨烯不同震盪方式 TGA 分析結果.....	88
表 4-9 氧化石墨烯不同震盪方式 DSC 分析結果.....	89
表 4-10 氧化石墨烯不同震盪方式 DMA 分析結果.....	90
表 4-11 氧化石墨烯不同震盪方式 TMA 分析結果.....	91
表 4-12 氧化石墨烯不同震盪方式之熱傳導係數分析結果.....	92
表 4-13 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 TGA 分析結果.....	93

表 4-14 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 DSC 分析結果.....	94
表 4-15 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 DMA 分析結果.....	95
表 4-16 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 TMA 分析結果.....	96
表 4-17 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之熱傳導分析結果.....	97
表 4-18 石墨烯濃度對複材影響之 TGA 分析結果.....	101
表 4-19 墨烯濃度對複材影響之 DSC 分析結果.....	102
表 4-20 石墨烯濃度對複材影響之 DMA 分析結果.....	103
表 4-21 石墨烯濃度對複材影響之 TMA 分析結果.....	104
表 4-22 石墨烯濃度對複材影響之熱傳導分析結果.....	105

壹、緒論

1-1 研究背景與動機

石墨烯自從被發現後，因其優異的材料特性而受各領域關注。石墨烯改質將其官能化與高分子製成奈米複合材料，利用石墨烯高導電、導熱、耐熱及高機械強度製成結構增強的複合材料，利用單層石墨烯的高透光性也可製成 PET 薄膜；在能源方面，石墨烯添加於電極材料製成鋰電池提升電池循環壽命及穩定性，因高導電性使電容量達到快速充放電，也可應用於製成超級電容。

高分子材料近年來應用廣泛，其中環氧樹脂也是相當熱門的材料之一，其結構含多種極性基團具高黏度，因此可作多種材料的黏著劑，其抗腐蝕性可做塗層，因此時常應用於交通、建築及航太等領域；其缺點在於易脆、韌性不足及耐衝擊性能差^[1]，在其運用上仍受到侷限。

隨科技發展，研究人員將石墨烯添加進環氧樹脂製成高性能複材應用於生活中，利用奈米級石墨烯分散於環氧樹脂，應用在塗層中形成網狀導電結構，可再度提升防腐性能並具有導電性，形成綜合性能的複合材料。

本研究將石墨烯作為補強材料，利用石墨烯本身導電、導熱及高機械強度等特性，添加於高分子環氧樹脂中，提升材料熱穩定性、導熱及機械性質。一般補強材料與基材無相容性，因此本研究將石墨做改質，增加與基材的界面結合力，增強複合材料之性質

1-2 研究方法與目的

泛用型環氧樹脂具多種性能，不同配方及不同硬化條件都會影響其結構及性能。本研究使用南亞 NPEL-128 環氧樹脂，為了改善添加劑於基材環氧樹脂的沉澱問題，利用不同溶劑，探討與硬化劑(DICY)交聯後的性質，以熱性質分析檢測及微結構分析選用最有助於添加劑分散的溶劑使用。

純石墨表面不具任何活性官能基，為了做環氧樹脂的補強材料使用，因此先使用 Hummer and Offeman 氧化法將石墨氧化，再添加界面活性劑做有機化改質，並以高速離心的方式控制有機化石墨的厚度，可獲得較薄的有機化石墨烯，有助於分散在環氧樹脂中。以氧化石墨烯做補強材料，比較不同震盪方法，以熱性質分析及微結構分析選擇最有效改質環氧樹脂基材的方法，並再與添加有機化石墨做比較。

分析複合材料方面，利用場發式掃描電子顯微鏡(SEM)、光學顯微鏡(OM)進行微結構分析；再藉由熱重分析(TGA)及示差掃描量熱法(DSC)觀察材料之熱穩定性及熱傳導係數，利用動態機械性質分析(DMA)討論材料之動態機械性質，最後利用熱機械性質分析(TMA)探討材料之熱膨脹。

貳、文獻回顧

2-1 環氧樹脂及硬化反應^[2-5]

環氧樹脂的技術發展中，19 世紀末及 20 世紀初兩個重大發現揭開了環氧樹脂的序幕。在 1891 年，德國的 Lindmann 用對苯二酚與環氧氯丙烷反應，縮聚成樹脂並用酸酐使之固化；1909 年俄國化學家 Prileschajew 發現用過氧化苯甲醚和烯烴反應可生成環氧化合物；並在 1930 年，瑞士的 Pierre Castan 和美國的 S.O. Greenlee 進一步進行研究，利用有機多胺固化樹脂，具高強黏度才展現其工業價值。

2-1-1 環氧樹脂簡介

環氧樹脂泛指含有兩個或兩個以上環氧基，高分子主鏈以脂肪族、脂環族或芳香族的預聚物^[6-7] (prepolymer)，大多數主要以雙酚 A 與環氧氯丙烷反應而成，當環氧基數目越多，表示可交聯能力越強，也代表分子量越高，因此黏度亦提升。

環氧樹脂末端的環氧基為主要特性基團，一般與固化劑反應，形成三維交聯網狀結構，因此環氧樹脂歸屬於熱固性樹脂(thermoset resin)，固化後不容易變質具耐濕性、耐化學腐蝕性、絕緣性及高機械強度等優點。詳細說明如下^[72]：

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。

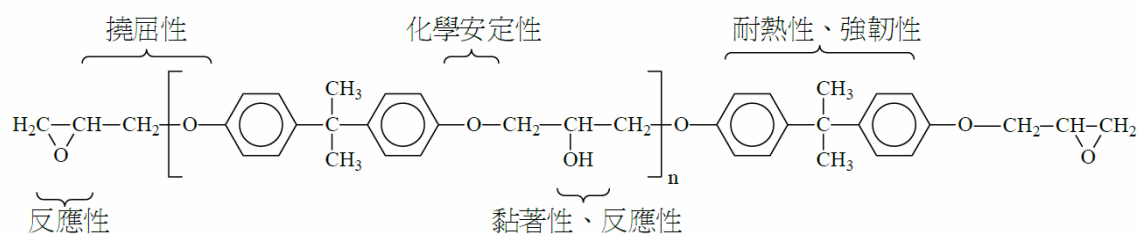


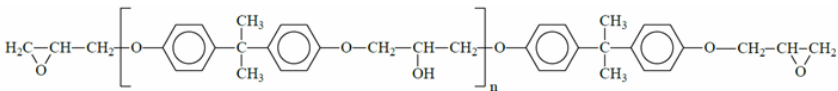
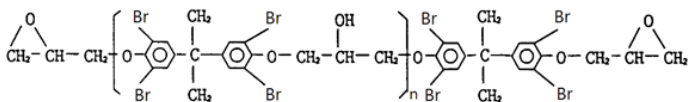
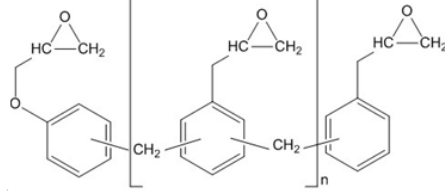
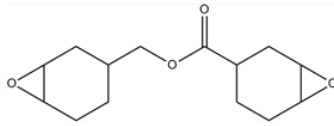
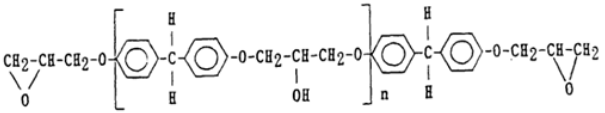
圖 2-1 環氧樹脂結構示意圖^[72]

環氧當量是指含有 1 當量環氧基的環氧樹脂克數，單位為克/當量，即環氧樹脂平均分子量除以每一分子所含環氧基數量的值；隨著分子量的增加，環氧基間的鏈段越長，高分子量的環氧樹脂其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。

2-1-2 環氧樹脂種類^[72]

目前市面上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、脂環型環氧樹脂、特殊環氧樹脂，其化學結構如表 2-1 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	
鹵化型環氧樹脂	
Novolac型環氧樹脂	
脂環型環氧樹脂	
特殊環氧樹脂	bisphenol F型 

泛用型環氧樹脂

雙酚 A 環氧樹脂為此類最為廣泛使用的環氧樹脂，主要由雙酚 A 與環氧氯丙烷反應而得，其價格便宜、種類繁多以及加工性優良以外，其接著性良好，常溫機械性質及耐疲勞性質亦是其優點。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，其固化物之 T_g 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)	說明
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)	說明
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 型為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維網狀硬化樹脂。

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。

2-1-3 硬化劑^[11]

硬化劑種類繁多，固化反應主要發生在環氧樹脂的環氧基上，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，依照硬化劑種類，與樹脂混合後所使用硬化溫度、硬化時間與加工條件而有所不同，對固化

後環氧樹脂的力學性能、耐熱性、耐水性及耐腐蝕性等都有很大影響。硬化劑依反應機構、硬化溫度及化學結構分類如下：

1. 反應機構分類：

- (a) 加成聚合型：與環氧樹脂進行加成，逐步聚合反應形成交聯網狀結構，如胺類、多元羧酸等。
- (b) 觸媒型(催化型)：誘發環氧樹脂中的環氧基以陰離子或陽離子方式自行開環而產生交聯反應，如第三胺類、咪唑等。

2. 硬化溫度分類：

- (a) 低溫型硬化劑；可在室溫以下使樹脂固化，如硫脲-多元胺縮合物。
- (b) 常溫型硬化劑：硬化溫度在室溫~50°C，如聚醯胺樹脂、脂肪族多胺。
- (c) 中溫型硬化劑：硬化溫度在 50~100°C，如咪唑、脂環族多胺。
- (d) 高溫型硬化劑：硬化溫度在 100°C 以上，如酸酐、雙氰胺。

3. 化學結構分類：

- (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)。

硬化反應屬於化學反應，在硬化條件中，溫度是影響硬化的主因之一，隨溫度增高反應速度加快，硬化時間相對縮短；但硬化溫度若過高，常會造成環氧樹脂的性能下降，所以需要選用適合的硬化速度同時又能提升其性能之硬化劑。

在高溫硬化體系，硬化溫度一般分為兩階段，先採用低溫硬化，達到凝膠狀態或接近完全固化的狀態之後，再以高溫加熱進行再硬化(post-cure)。環氧樹脂高溫硬化一般性能優良，但是在土木工程中使用的塗料和黏著劑等由於加熱困難，需要常溫型硬化劑，尤其是冬季會使用凝結加速劑及固化加速劑。

脂肪族多胺類硬化劑活性高，可於室溫固化，但其毒性強，容易吸收空氣水分發生揮發性，又容易與空氣中二氧化碳反應生成鹽類，影響固化反應，因此較少情況使用。芳香族多胺類硬化劑，固化物具耐熱性、耐化學性，機械強度均比脂肪族多胺類好，缺點在於活性低，大多需再加熱做再硬化。酸酐類硬化劑，其揮發性及毒性低，固化物耐熱性高，機械強度高，電性能優良，其缺點為反應速度緩慢，需再加熱做再硬化。

依照硬化劑種類之不同，與硬化生成物特性也有絕對的關聯，因此硬化劑的選擇上會有以下要求：

1. 低毒性、低金屬腐蝕性。
2. 吸水性低。
3. 不易揮發及昇華。
4. 儲存時間(pot life)長。

5. 硬化時放熱量與收縮性小。

6. 物理、電學性質良好。

2-1-4 硬化反應及其反應動力模式^[72]

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。

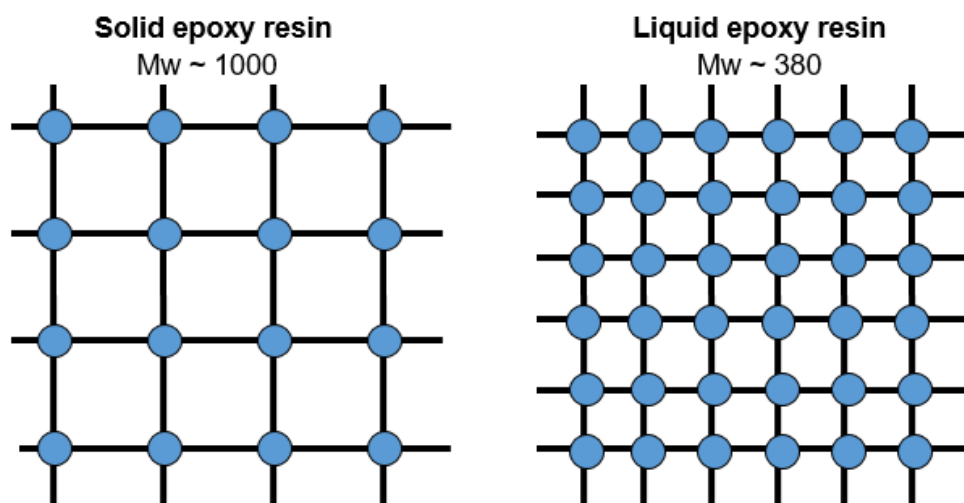


圖 2-2 交聯密度示意圖^[14]

硬化的過程主要分兩大部分：交聯硬化以及再硬化。

交聯硬化

反應進行中，分子量迅速增加，且最後使得所有分子鏈連接在一起，成為無限大的分子量網狀系統。由一黏性的液體變成一剛性固態，將呈現網狀系統的主要現象，這種迅速且非可逆的變化此時稱作凝膠點。

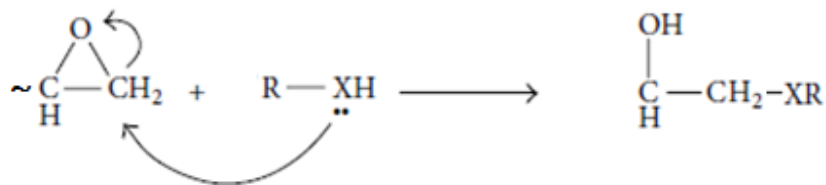
混合物開始進入固相（也稱作熟化階段），在這個階段不應對其進行任何干擾，它將變成類似硬化之橡膠似的軟凝膠物。

再硬化

再度加熱使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。

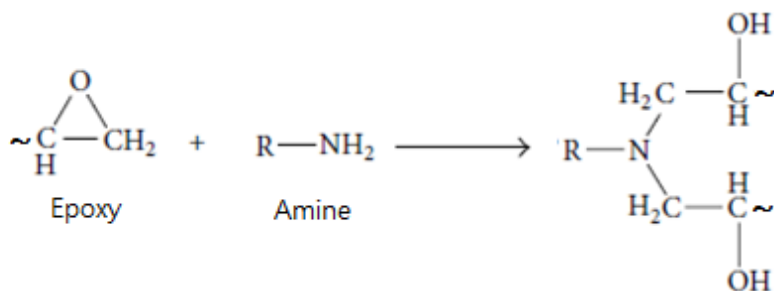
從文獻中提到^[15]，環氧基會藉由硬化劑產生交聯反應而硬化。在眾多硬化劑種類裡，如胺、硫醇、醇和酸酐，其中以胺類以及酸酐類為工業界常使用之硬化劑。

反應通式如下：



與胺反應：

胺類對環氧基行開環加成反應。

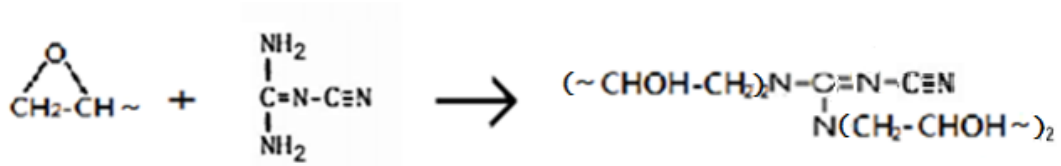


實驗中所使用的硬化劑雙氰胺(DICY)的硬化機制非常複雜。除了 4 個活性氫參加反應以外，氰基(-CN)在高溫下還能與羥基或環氧基發生反應。硬化反應主要分為兩個部分。一個是胺類與環氧基產生開環聚合，另一個則是氰基與環氧基反應形

成複雜的交聯網狀結構，其機制^[2]如下所示：

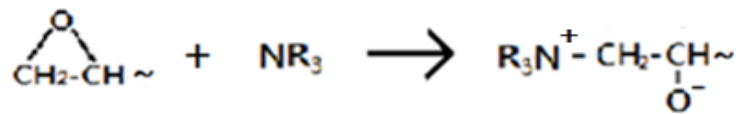
(A)三級胺衍生結構：

環氧樹脂與硬化劑(DICY)反應生成三級胺結構的化合物。

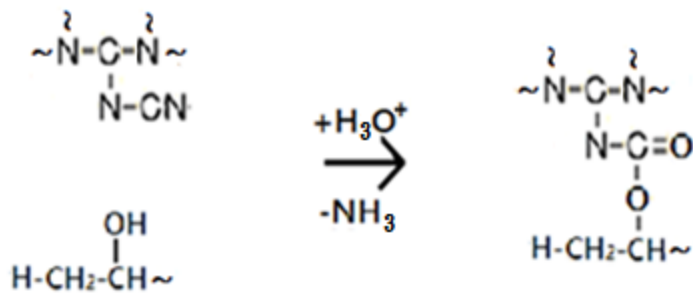


有三級胺 NR₃ 的生成物產生

三級胺同時具有與環氧樹脂硬化交聯的功能。

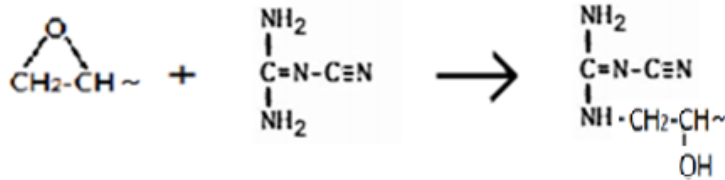


氰基透過酸化產生羧基與衍生的氫氧基反應，形成複雜的網狀結構。

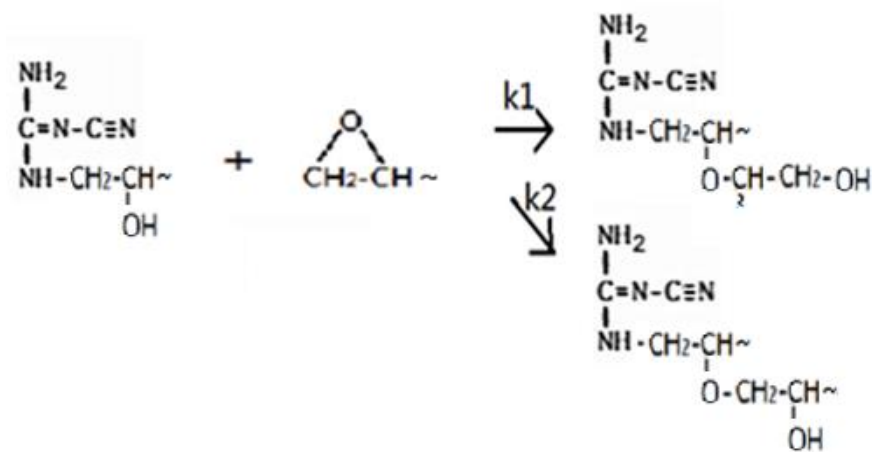


(B) 氫氧基衍生反應:

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^[16]，如下式：

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

a)Horie, et al^[17]認為 m=1, n=2。

b)Borton^[18]得到 m=n=1。

c)Ryan and Dutta^[19]認為, m+n=2, m、n 的值隨溫度的改變而改變。

d)Ryan 和 Dutta^[19]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 380 g/mol，所以其環氧當量為 190 g/克當量。而實驗所使用的 N128 其環氧當量則為 187 g/克當量。

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

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

2-1-5 促進劑^[20]

促進劑為一種可以提高反應速率的物質，縮短其反應時間，減少硬化劑用量以達到固化物之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。

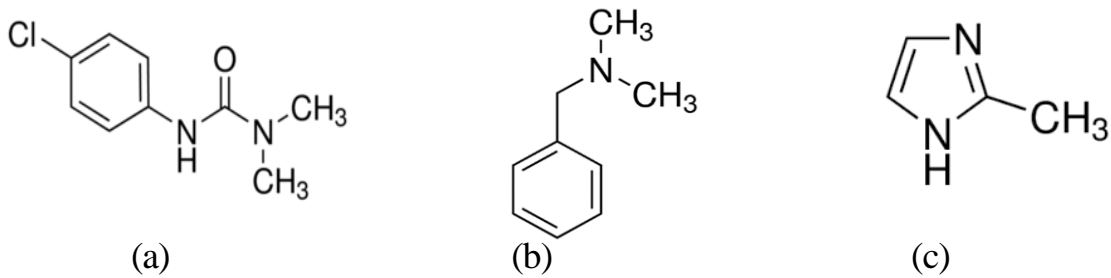


圖 2-3 (a)Monuron、(b) BDMA、(c) 2-Methylimidazole(2-MI)的結構圖

以 $N(CH_3)_3$ 為例，促進劑 $N(CH_3)_3$ 有助於激發硬化劑(DICY)上的胺根，去除其質子，使之帶負電，有助於加速反應，如圖 2-4。三級胺促進劑可以使雙氰胺的固化溫度降低到 $130^\circ C$ 左右，但同時也降低了樹脂體系的貯存期。

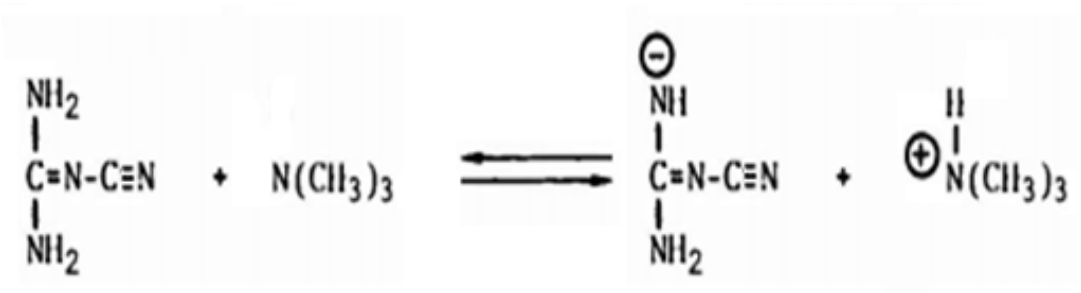


圖 2-4 硬化劑(DICY)與促進劑反應機制^[21]

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，其中具三級胺氮原子，鹼強度高，且溶解能力好。

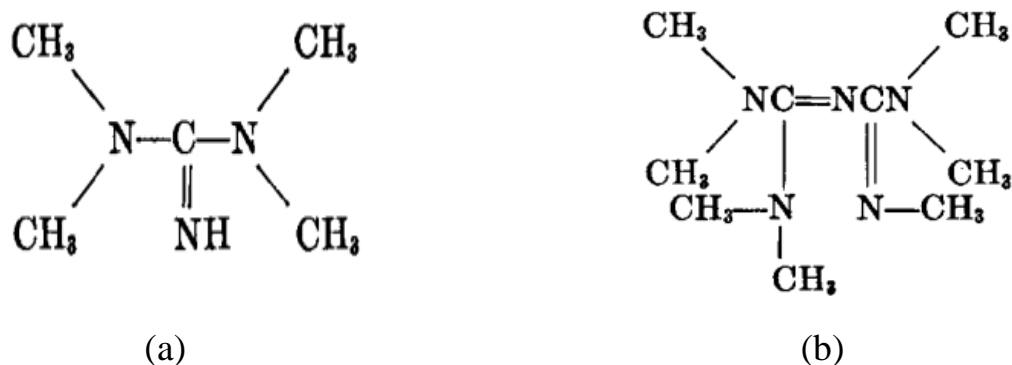


圖 2-5 (a)TMG、(b)HEPTA 的結構圖

在文獻^[22]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，電子轉移容易發生；反應速率由催化劑的類型和濃度控制，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。

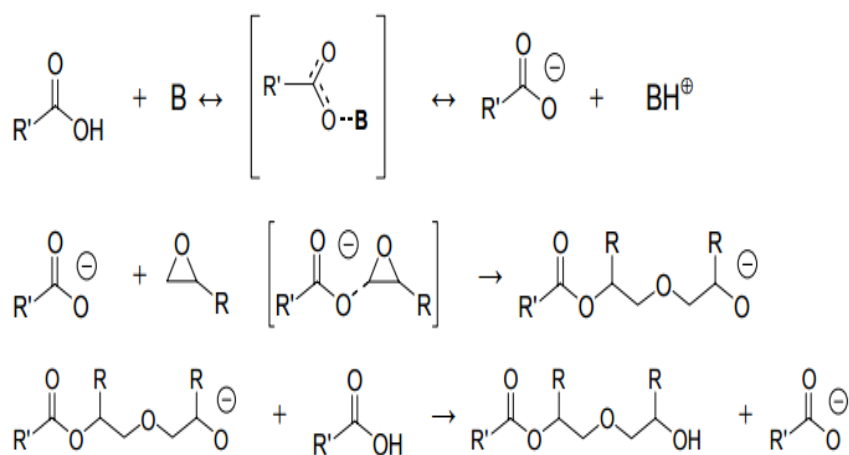


圖 2-6 鹼催化與環氧基反應機制^[22]

2-1-6 改質劑

環氧樹脂自工業發展以來廣泛做為接著劑使用，使兩不相同界面相互黏著，常應用於機械、航太及土木工程等。當環氧樹脂硬化後其交聯密度(Crosslink Density)增加，使環氧樹脂易脆，減弱環氧樹脂的韌性(toughness)，這個缺點會造成鑄模成型時容易產生裂紋，做黏著劑時容易有剝離的現象，針對這項缺點，環氧樹脂的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^[23]，用以改質環氧樹脂中主鏈結構：

1. 化學方法：經共聚合、共縮合、接枝聚合、團聚合以及架橋反應等化學反應而進行改質。
2. 物理方法：混摻填充劑、改質劑、增韌劑等而進行改質，使環氧樹脂與其他樹脂改質時，種類更加多元化。

以下列舉幾種常見的添加劑^[24]：

- A. 熱安定劑：以改善聚合物熱穩定性為目的而添加，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。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，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。

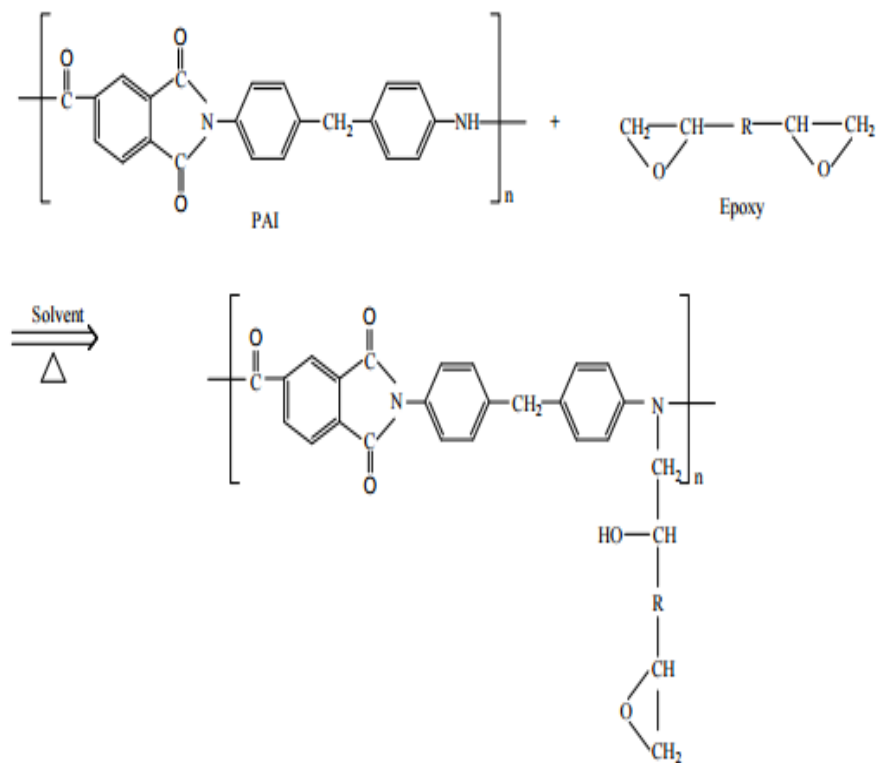


圖 2-7 聚醯胺醯亞胺與環氧樹脂反應，形成反應型難燃樹脂示意圖 [24]

F. 奈米添加劑：有作為補強材使用，用以提升複合材料之機械性質及熱性質。

因奈米技術科技越加成熟，均勻分散使補強材及基材接觸表面增加，例如：

奈米碳管、奈米石墨烯等添加，對於機械性質中的楊氏模數皆有明顯提升，

如圖 2-8。

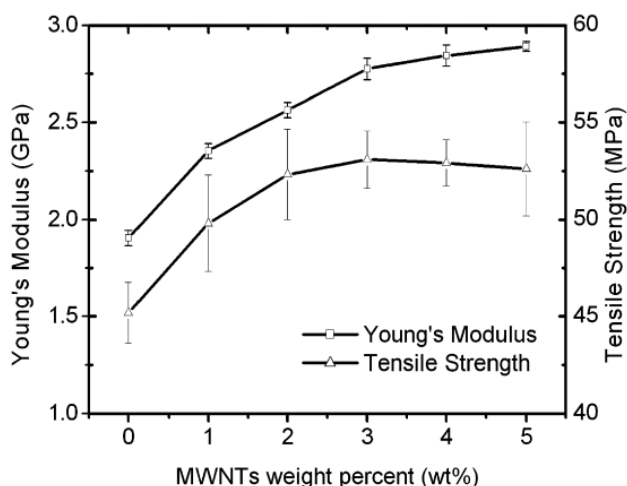


圖 2-8 奈米碳管添加量對環氧樹脂複合材料影響之機械性質變化圖^[60]

奈米添加劑也有作為增韌劑使用，使剛性粒子與基材之間有良好界面接著，一般使用偶合劑做表面改質，表面改質型偶合劑，通常是無機粒子衍生物，由於其結構相似，利用凡得瓦力吸附進而鍵結於無機粒子表面，亦可在結構上引進特殊官能基改變粒子表面極性，令無機粒子可於有機物中分散完全，如：奈米二氧化矽、奈米黏土等無機粒子，Zheng 等人^[70]添加奈米級二氧化矽於玻璃纖維/環氧樹脂，經由拉伸與壓縮實驗以及剪力實驗探討其機械性質，由結果發現隨著二氧化矽添加量增加其強度也隨之上升，到一定添加量便下降，如圖 2-9 及圖 2-10。

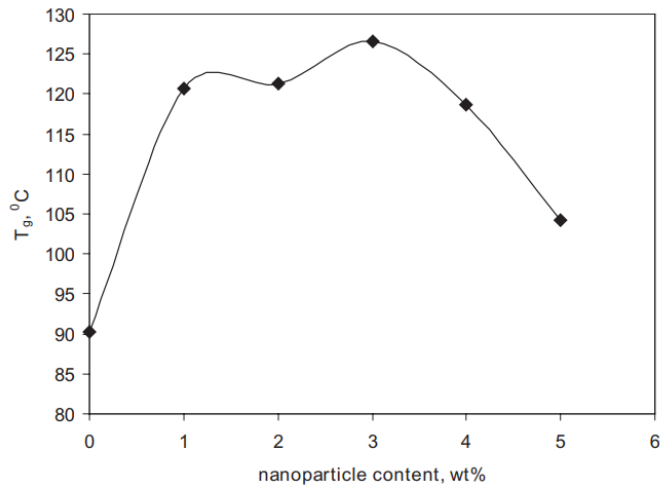


圖 2-9 奈米二氧化矽添加量變化對環氧樹脂基材之 Tg 影響圖^[70]

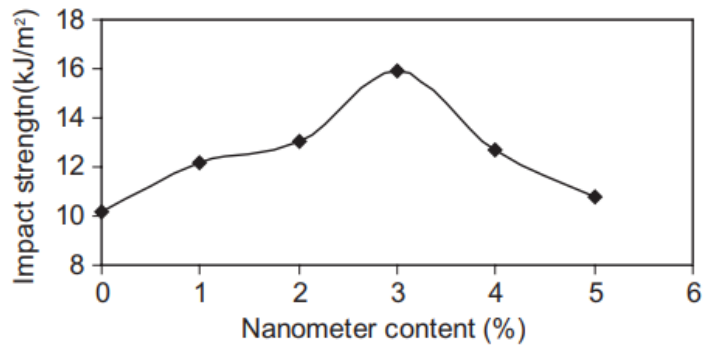


圖 2-10 奈米二氧化矽添加量變化對環氧樹脂基材之衝擊強度影響^[70]

2-2 石墨烯及石墨烯改質

2-2-1 奈米碳材料簡介

位於元素週期表IVA中，最輕的元素是碳元素，屬於非金屬，每個碳原子皆具有四個可進行鍵結的電子，依照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)，在一般條件下呈固態。以下為常見的奈米級碳之同素異形體：

1. 富勒烯(C₆₀)

1985年由英國及美國的科學家以高能雷射石墨棒時意外發現，是由60個碳原子所組成的中空球體，分別連結成20個六邊形和12個五邊形，具32個面，如圖2-11，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。

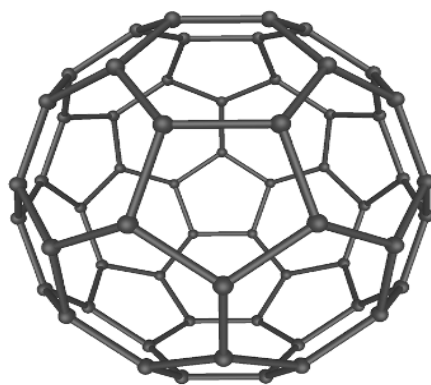


圖 2-11 富勒烯結構示意圖

2. 奈米碳管

1991年由研究員Sumio Iijima^[71]使用電弧放電的技術製作球形富勒烯時發現，

奈米碳管由化學反應而形成，導致碳原子結合形成圓柱體，由單壁碳原子構成，在晶格中排列成六邊形，每個原子與另外三個共價鍵結合。這種原子排列賦予奈米碳管具二維結構。通常奈米碳管在其末端通過鍵結合成五邊形(而不是六邊形)的碳原子。單壁奈米碳管 (SWNT)，只有一層;多壁奈米碳管 (MWNTs)，它們表現為多個奈米碳管嵌套在一起，就像同心圓柱體，如圖 2-12。奈米碳管具最高電流密度，測得高達 $109\text{A}/\text{cm}^2$ (安培/平方厘米)^[71]。

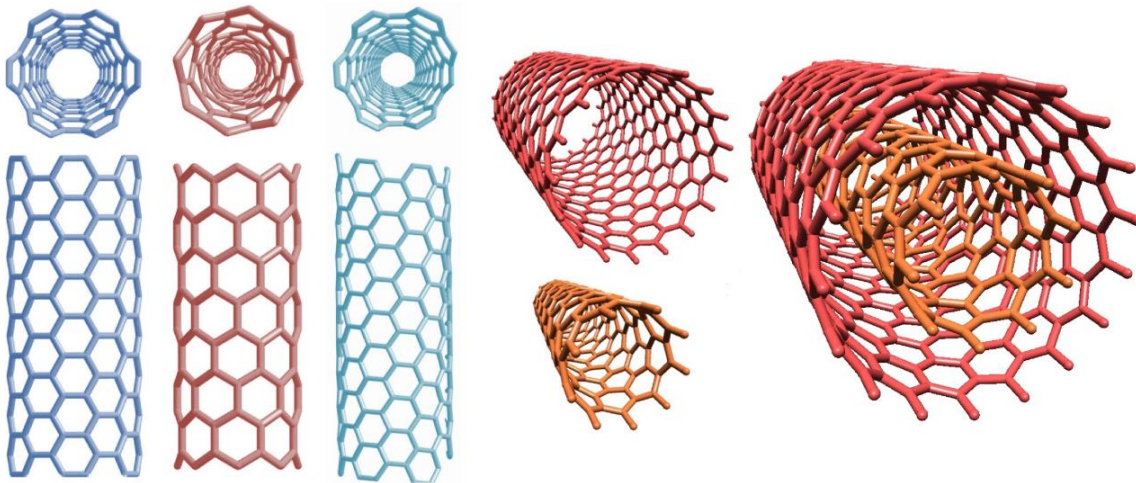


圖 2-12 奈米碳管結構示意圖^[71]

3. 石墨烯

石墨結晶之基本構造為層狀結構，依排列規則分為圖 2-13(a)、(b)六方晶系 ABAB 的排列，其層間距約為 0.334nm ，與圖 2-13(c)菱方晶系 ABCABC^[25]堆疊。近年來熱門的石墨碳材料就是高石墨結晶性的層狀結構，也是單壁奈米碳管、石墨及巴克球^[26]的基本構造，如圖 2-14 所示。

石墨的層狀平面結構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2-15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，因此具有優良的導電性質。

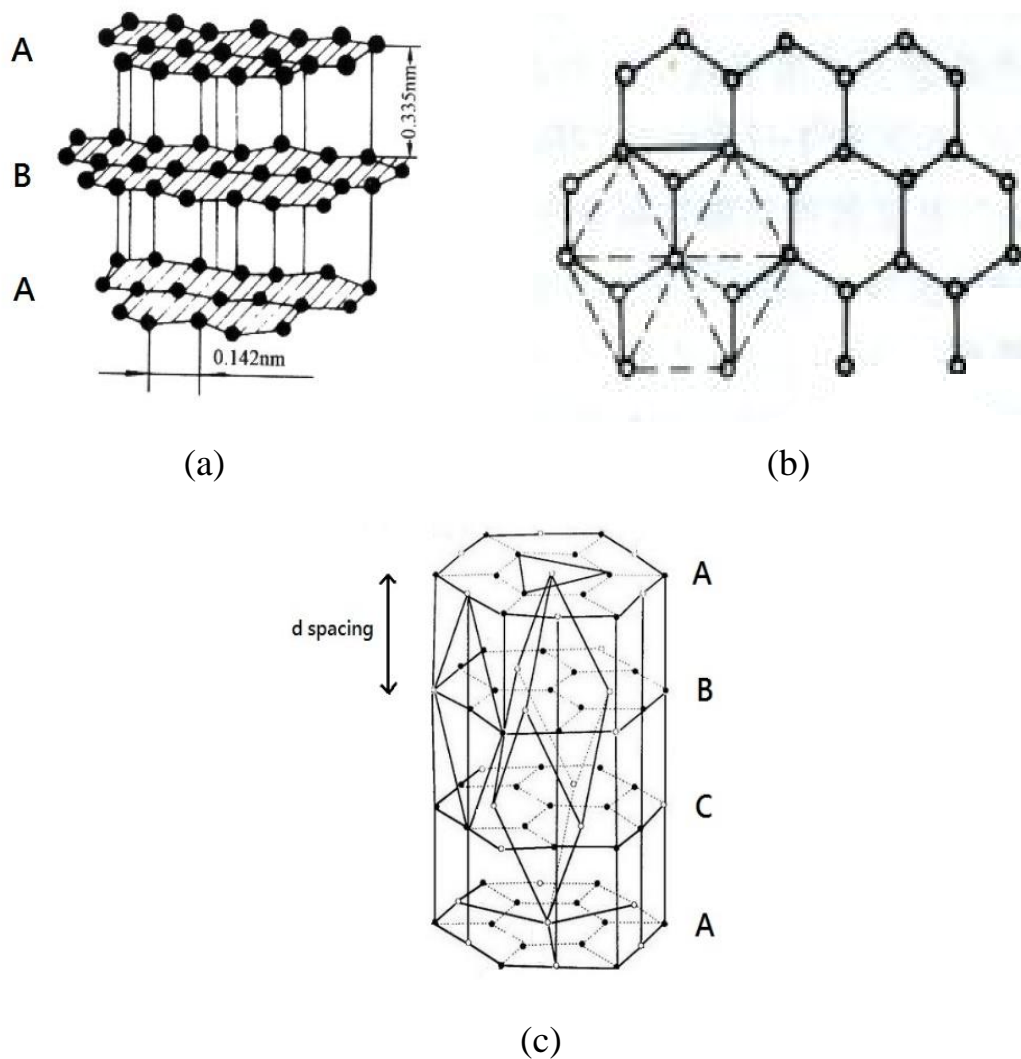


圖 2-13 石墨結構(a)六方晶系層狀圖(b)六方晶系俯視圖(c)菱方晶系層狀圖^[25]

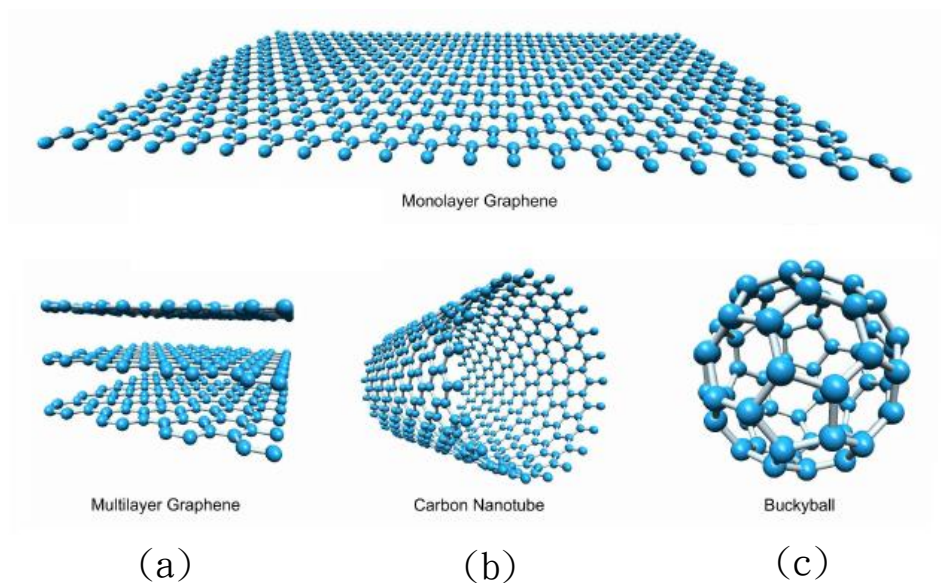


圖 2-14 石墨烯(a)2D 石墨片、(b)1D 單壁奈米碳管及(c)0D 巴克球結構示意圖 [26]

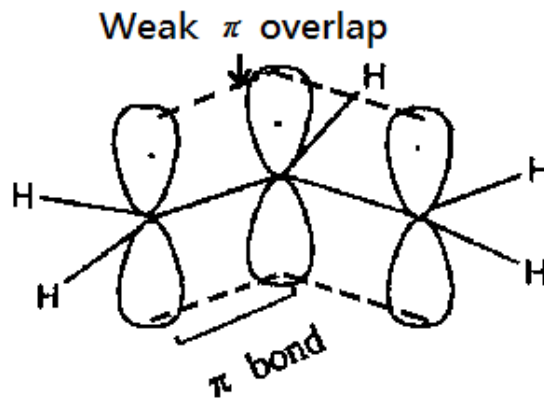


圖 2-15 1,3-Butene 之共軛結構

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，由碳原子以 sp^2 軌域互相鍵結成六元碳環，形成蜂巢晶格狀的二維平面結構 [27]。在很久以前石墨烯一直被認為是假設性的結構，由於薄膜的熔點隨厚度變小而降低，低於數十個原

子層時，薄膜變不穩定，因此科學家們從熱力學理論的觀點，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，形成較穩定的三維結構。

高定向熱裂解石墨(Highly-Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)為多層石墨結構，在 2004 年，英國曼徹斯特大學教授 A.K.Geim^[32]研究團隊利用機械剝離法，將單層石墨從石墨薄片(HOPG)分離出來，並貼到氧化矽基座^[28]上，這項發現推翻二維結構不能在有限溫度下孤立存在的理論，震撼物理界，並且獲得了 2010 年諾貝爾物理獎^[29]。由於石墨烯具有高電子遷移率、高表面積和高傳導係數^[30-31]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^[32]

A.K. Geim^[32]研究團隊利用反覆黏貼的機械剝離法，將一石墨薄片(HOPG)黏在膠帶上，將另一膠帶黏於石墨薄片的另一面，撕開後得更薄的石墨薄片，再以新膠帶貼於更薄的石墨薄片，撕開後再重複上述動作數次，便獲得單層原子厚度的石墨烯，大小有數微米左右。並貼在氧化矽基座上，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 2-16 所示。機械剝離法提供了快速且簡單的方法得到石墨烯，但是卻有著最致命的缺點，無法量化，且需要非常大的人力，產率極低，對於日後應用在工業上絕對不可行。

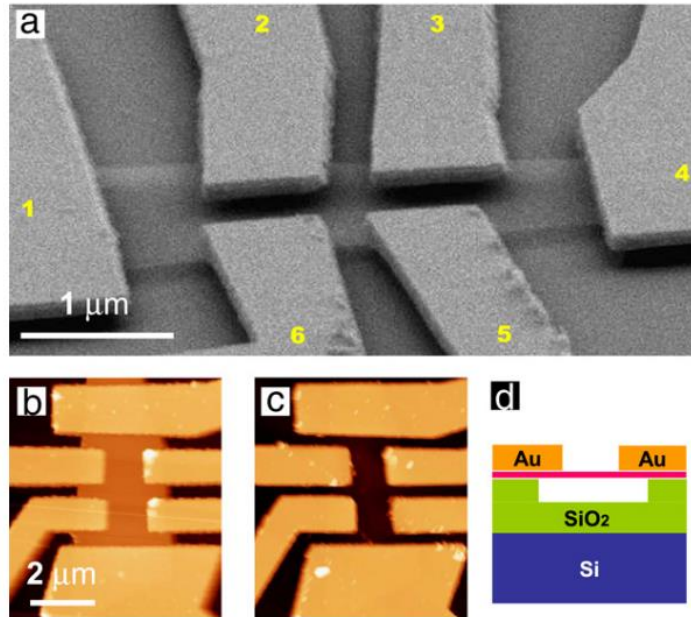


圖 2-16 (a)石墨烯裝置 SEM 圖(b)石墨烯(c)去除石墨烯 AFM 圖(d)氧化矽基座^[73]

B. 化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition, CVD)^[33-35]

化學氣相沉積法為目前最常見且可獲得大面積之製成方法，其生長路徑主要分為兩種。一種是利用催化觸媒為成長之基材，如銅、鎳等，在高溫下(900-1000°C)，通入含有氫氣的混合氣體(H₂/Ar)做前處理，後通入生長石墨烯所需的氣體，如氫氣、甲烷，此時裂解的碳源會吸附於基材表面，開始進行成核，各個成核區域會相互連結成石墨烯薄膜，如圖 2-17(a)。

另一種則是經高溫使裂解的碳原子溶入金屬基材中，並在降溫過程中金屬基材表面會開始析出石墨烯，如圖 2-17(b)，此種方法較不易控制石墨烯層數。利用化學氣相沉積法的製程方法，製成後可將其金屬基材以蝕刻液去除，並獲得單層石墨烯，並轉移到其他不同的基板上，此項技術可用於半導體產業界，應用於顯示器、觸控面板及太陽能板等。

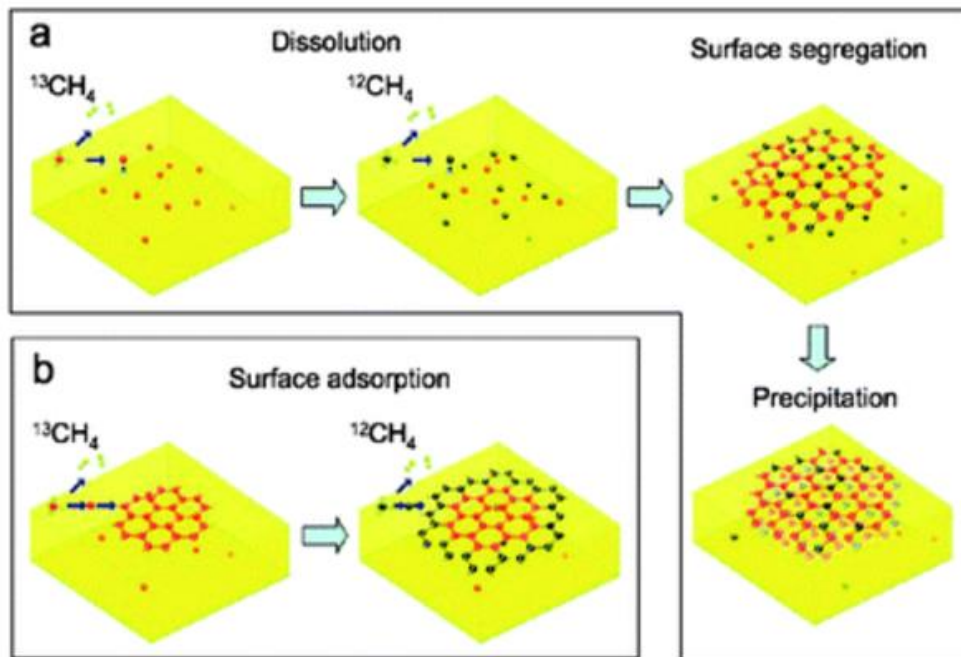


圖 2-17 CVD 法石墨烯生長機制

C. 化學氧化還原法

近年來，常利用化學氧化還原法製備石墨烯，因氧化石墨烯是一種可以大量生產且製成簡易的方法。石墨(Graphite)表面官能化成為氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)之後，在電性上為絕緣性，但經過還原後的氧化石墨烯(reduced Graphene Oxide, rGO)則會轉變為導電性。氧化還原法是將石墨經強酸及強氧化劑反應剝離生成氧化石墨烯，再將剝離的氧化石墨烯經過各種還原方法，包括聯胺還原(hydrazine vapor)或高熱還原(thermal annealing)等方法^[36-39]，還原氧化石墨烯上的含氧官能基，製成還原氧化石墨烯，如圖 2-18 所示；將石墨加入硫酸、過猛酸鉀等強酸及強氧化劑，形成氧化石墨烯，再加入還原劑胺類改質劑還原氧化石墨烯上的含氧官能基，並得到還原氧化石墨烯。

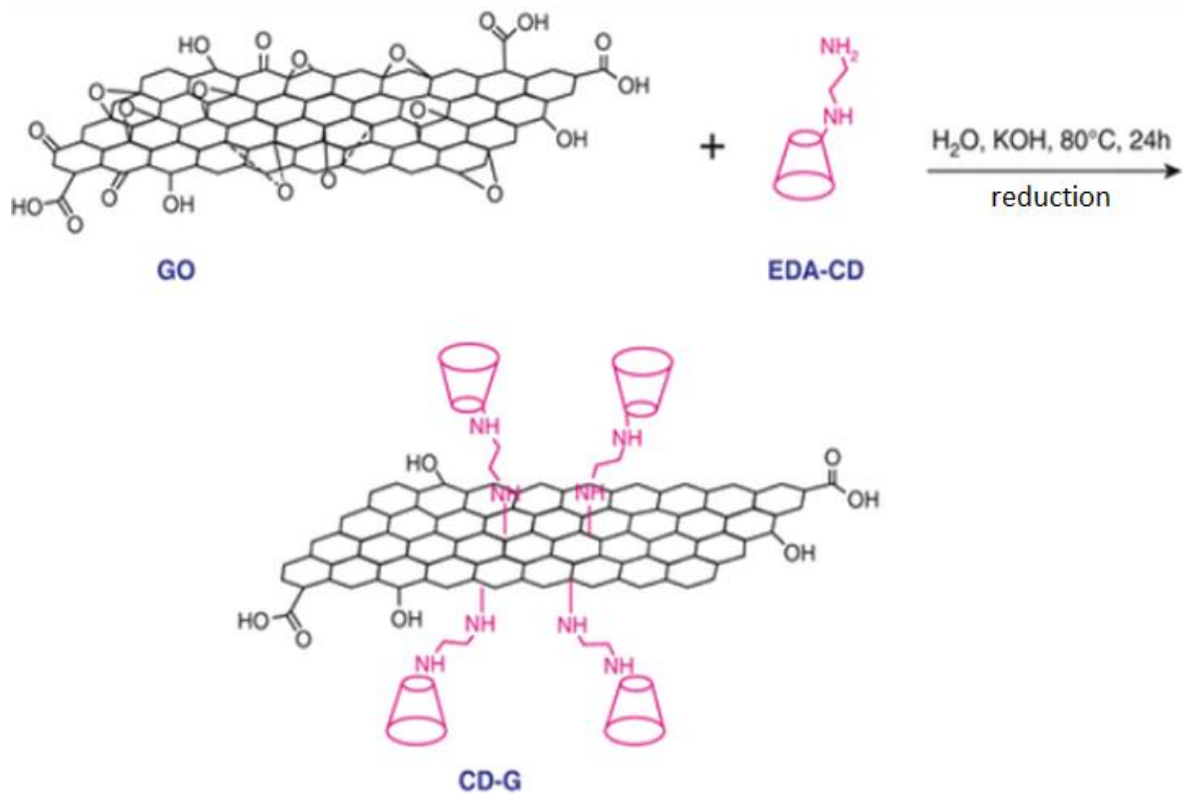
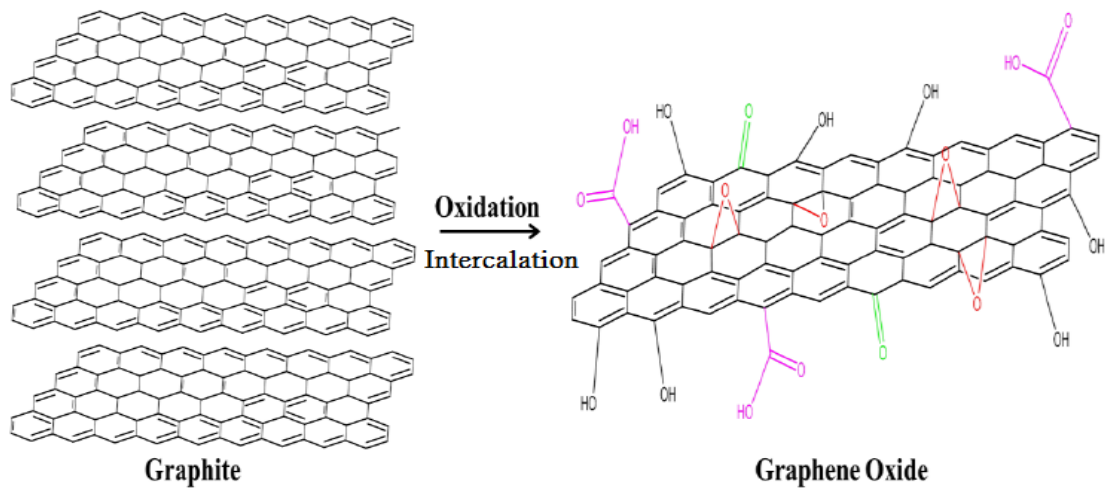


圖 2-18 石墨氧化還原機制

氧化石墨烯

早在 1859 年的 Brodie 法^[40]，利用硝酸及氯化鉀製備氧化石墨烯，隨後又有兩種方法，分別為 1898 年的 Staudenmaier 法^[41] 以及 1958 年的 Hummers 法^[42]，

而這三大化學氧化法都是以強酸處理石墨，形成石墨層間化合物(Graphite Intercalation Compound, GIC)，加入強氧化劑對其進行氧化，使石墨層表面及邊界生成含氧官能基，如：環氧基、氫氧基、酸基等，這些含氧官能基團具親水特性，克服石墨層間的凡得瓦力而剝離分散於溶液中。氧化石墨烯的層間距大約只有 5.95~6.6 Å^[43]，所以 1999 年的 N.I.Kovtyukhova^[44] 及 2004 年 M.Hirta^[45] 等學者，將 Hummers 法^[42] 做調整及改良，所得到 GO 的層間距也上升到 6.9 Å 及 8.3 Å。

在氧化石墨烯製備過程中，因氧原子的引入破壞石墨間共軛結構，使氧化石墨烯失去導電性，限制了合成導電奈米複合材料方面之應用，所以必須透過高溫還原或化學還原方法，對 sp³ 鍵結的氧化石墨烯結構進行修復，使之脫氧重回石墨化，使傳導電子性能增加^[46]，如圖 2-19 所示。天然石墨的導電度約為 10³ S/m，而氧化後的氧化石墨烯導電度下降至 10⁻³ S/m，再經還原後的氧化石墨烯導電度又回升到 10² S/m，證實氧化石墨烯還原後的導電度可以有效提升。

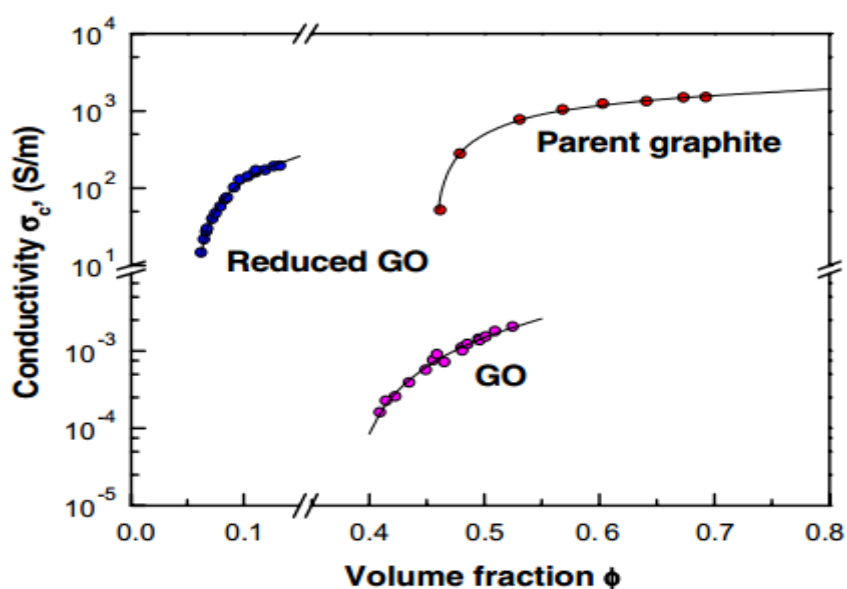


圖 2-19 石墨氧化還原前後導電度比較^[46]

有機化石墨烯

石墨經過強酸氧化反應後，會在表面形成含氧官能基，在水中分散性較佳，但在有機溶劑中卻不易分散。為了改善氧化石墨烯在有機溶劑中的分散性，許多文獻^[47-48]提出了相關的研究，其中多以界面活性劑作為氧化石墨烯的改質劑，如圖 2-20；研究上指出，以界面活性劑改質氧化石墨烯，因為界面活性劑同時具有親水端和疏水端，除了可以使有機化後的氧化石墨烯容易分散在有機溶劑中，另外還可使氧化石墨烯層與層的距離增加，而層間距的改變會使氧化石墨烯彼此更易剝離，使後續處理上更加便利。當界面活性劑與氧化石墨烯反應相連時，形成有機化石墨烯，改變於有機溶劑中的分散性，。

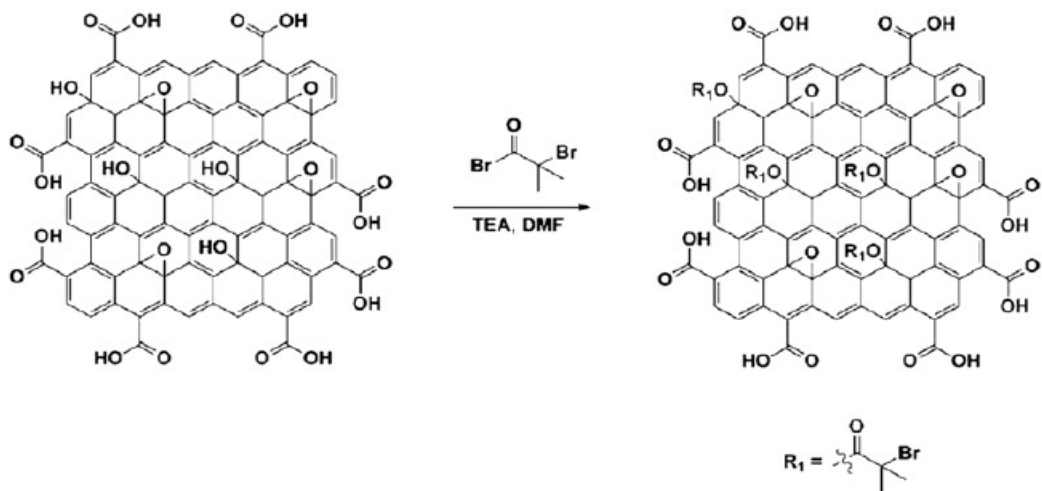


圖 2-20 界面活性劑層插示意圖

氧化石墨烯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烯在球磨機中產生反應^[49]，或是將氧化石墨烯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烯產生反應；而

氧化石墨烯的改質，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烯剝離及分散性^[50]大幅增加。

而在氧化石墨烯有機化改質中，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烯層與層間時，要能夠顯著的增加各層的間距，又必須使官能基充分反應，使在後續製備高分子複合材料中，方便高分子能充分溶解在氧化石墨烯層間中，使高分子奈米石墨烯複材達到最好的效果。

2-3 石墨烯奈米複合材料^[72]

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^[51]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^[52-53]的團隊，發表了幾篇以化學修飾的Graphene可以在水相及有機溶劑中有很好的分散性，以及其高分子複合材料，如圖2-21，使近年來有關Graphene/Polymer複合材料的研究迅速地發展，各種應用研究正吸引各領域研究團隊投入。

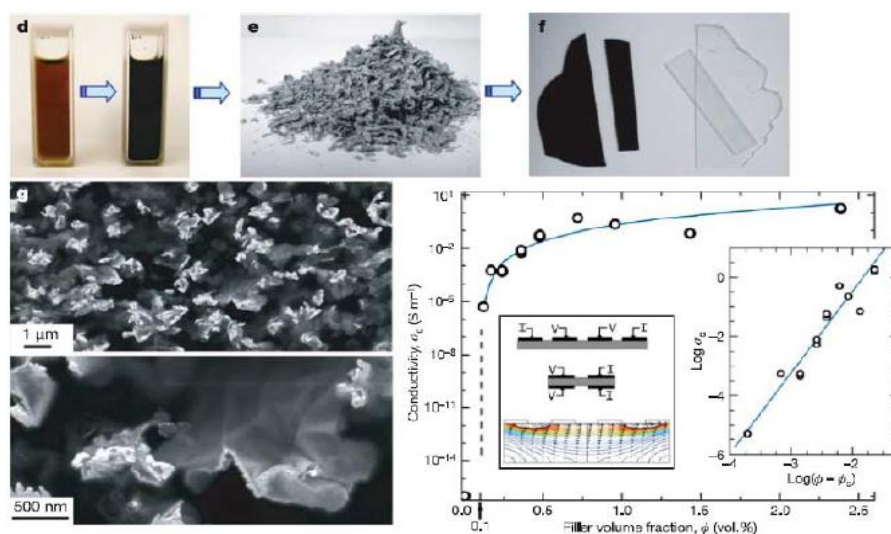


圖 2-21 改質還原的 graphene oxide 之製備過程^[52]

由於石墨烯優異的性質，預期與高分子材料所製備之奈米複合材料，將具有優異性質，因此相關之研究正掀起熱潮，而且高度被引用與發展。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^[54]；物理性質方面的探討，較多著重在複合材料的機械性質^[55]、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。

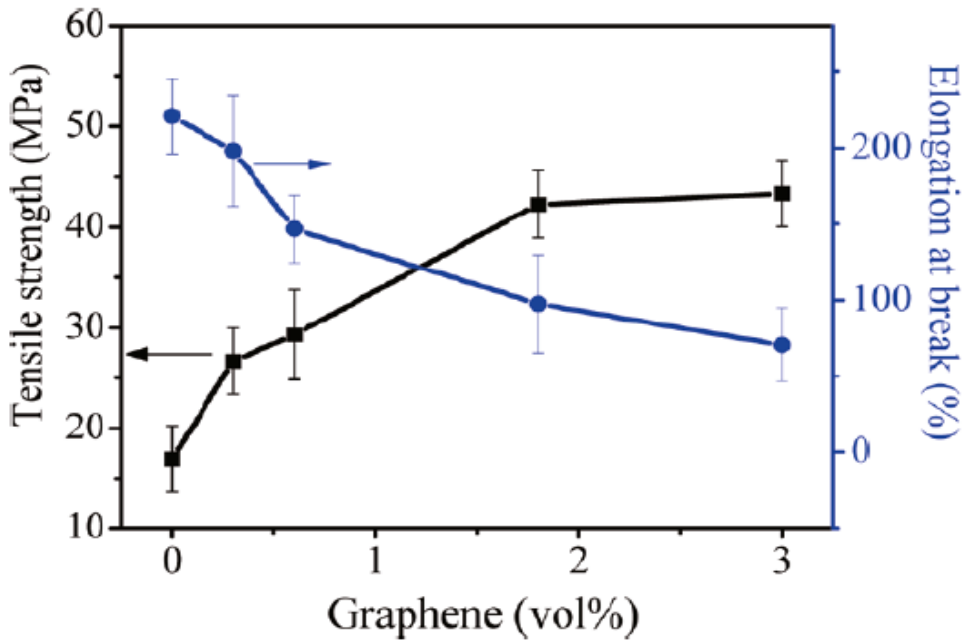


圖 2-22 PVA/graphene 奈米複合材料之機械性質隨石墨烯添加量之關係^[55]

Rafiee 等人^[56] 研究了環氧奈米複材之機械性質，並比較添加單壁石墨烯及多壁碳奈米管，兩者含量在 0.1% 時，觀察到單壁石墨烯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，石墨烯複合材料的拉伸強度比奈米碳管複合材料高約 40%。在類似文獻中，Wang 等人^[57] 證實共價石墨烯奈米片表面官能化所生成的官能化石墨烯奈米片，具有改善的界面上無法相互作用的問題，通過共價官能基 3-amino-propyl-triethoxysilane，官能化石墨烯奈米

片可使得石墨烯片在環氧樹脂的均勻分散，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^[58]；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)，添加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，所以基本上補強效果可由補強材尺寸和在基材中的分散性，以及兩者之間的結合強度決定。

現今相較以往的傳統補強材，尺寸已經可以達到奈米（Nanometer， $10^{-7}\sim 10^{-9}$ m）等級，所以可提高均勻分散性，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更緊密的結合，成為機械性質優異的奈米複合材料（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^[59] 與 Yeh 等人^[60] 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) 氧化石墨烯/環氧樹脂

Vikas Patil 等人^[68] 使用氧化石墨烯和氧化的奈米碳管做為固化劑以誘導環氧樹脂產生交聯作用，使碳奈米材料更有效分散於環氧複合材料中，其反應機制

如圖 2-23。共價鍵與 $\pi - \pi$ 鍵相互結合使奈米材料在聚合物中有良好的分散性。

複合材料的結構，力學和形態特徵塗佈於鋼表面具有抗腐蝕性同時具有優異的附著力和柔韌性。

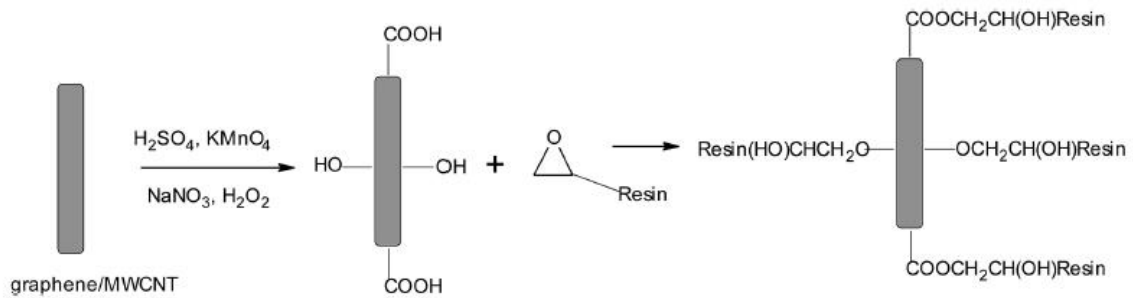


圖 2-23 氧化石墨烯/氧化奈米碳管與環氧樹脂固化反應示意圖 [68]

(3) 二氧化矽/環氧樹脂

Johnsen 等人 [61] 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(T_g)沒有顯著的影響，但在機械性質的揚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。

(4)有機黏土/環氧樹脂

Liu 等人^[62]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。

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^[55]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^[57]的研究團隊研究epoxy/graphene奈米複合材料之機械性質，證實添加0.1wt% graphene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2-24所示。

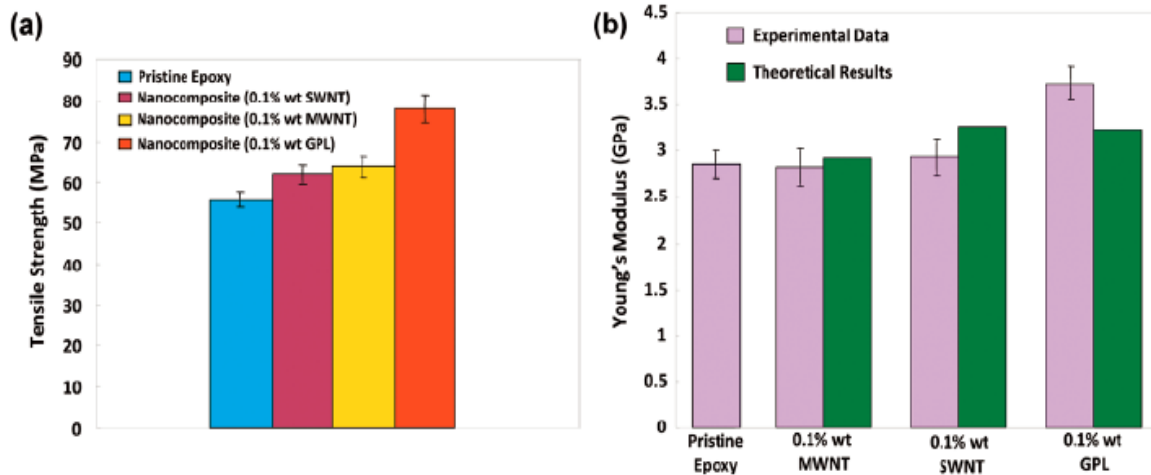


圖 2-24 Epoxy/graphene、Epoxy/SWNT 及 Epoxy/MWNT 複材之機械性質比較^[57]

2-3-3 奈米複材結構分析及檢測^[72]

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 4000-7000 Å，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 0.2 mm，當光學顯微鏡的最佳解析度只有 0.2 μm 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僅能提供初步的結構資料。

2. 場發式掃描電子顯微鏡(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，解析度高且可達奈米級，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 300 nm 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 1.2 nm(30 mV)、3 nm(1 kV)。

當界面活性劑 ODA 層插氧化石墨烯 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 2-25 所示。

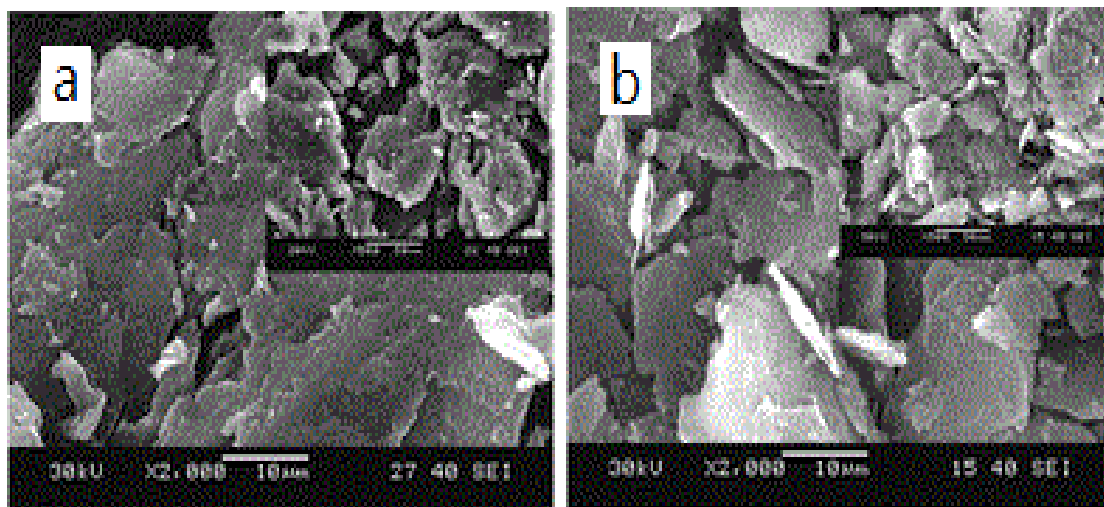


圖 2-25 氧化石墨烯、氧化石墨烯有機化改質之 SEM 圖 [63]

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 2-26 的氧化石墨烯特徵峰出現在 1710 cm^{-1} (C=O carboxyl stretching vibration)、 1642 cm^{-1} (C=C in aromatic ring)、 $1030\sim 1161\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) 及 $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 的羥基。經 ODA 改質後，在 2848 cm^{-1} 及 2919 cm^{-1} 產生兩個 -CH 的特徵峰，且在 1564 cm^{-1} (C-N stretch of amide) 出現 ODA 才有的特徵峰，表示胺基與環氧基有達到反應效果，而在 $1030\sim 1161\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) 減弱則表示在界面活性劑改質的同時也會發生部分還原氧化石墨烯。

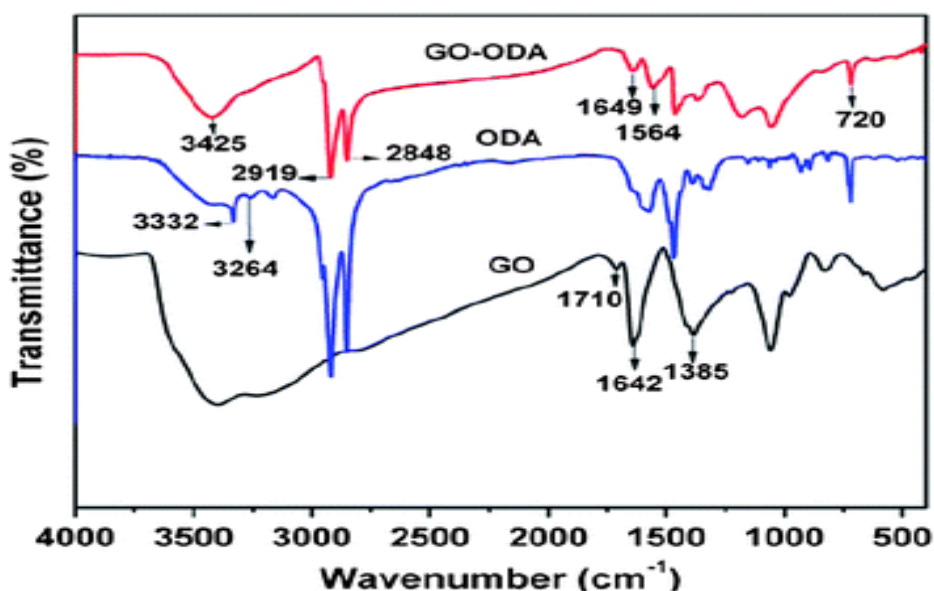


圖 2-26 GO、ODA、GO-ODA 之 FTIR 光譜圖 [64]

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 及 D 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 強度比值逐漸變小，代表有缺陷的晶格漸減^[65]。

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 2-27 可看出，當 GO 與 ODA 反應後，GO-ODA 中仍存在 GO 的結構。

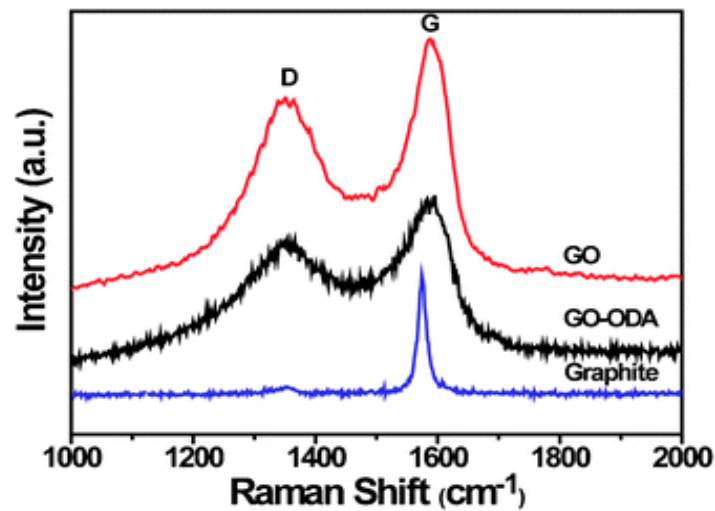


圖 2-27 GO、GO-ODA 及 Graphite 之拉曼光譜圖^[65]

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：

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

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^[66]，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 2-28 所示，純石墨繞射峰位置約在 26.6 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。

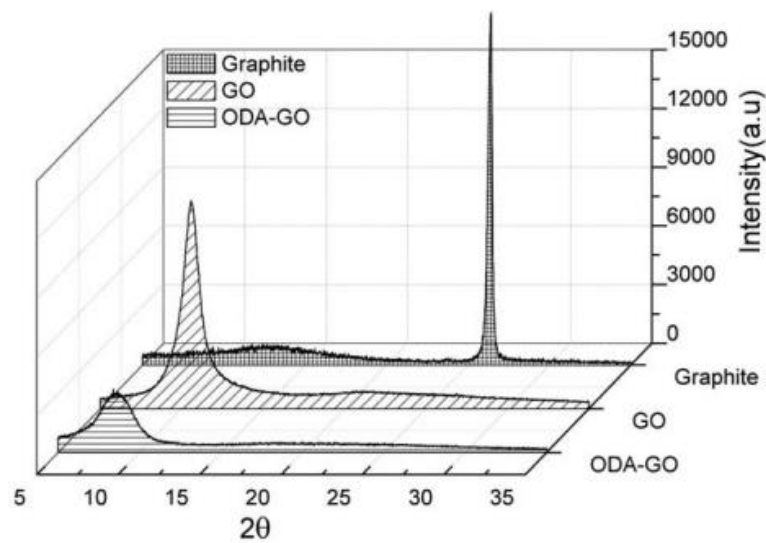


圖 2-28 石墨、氧化石墨烯、改質氧化石墨烯之 XRD 繞射圖^[66]

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^[67]，以 Carboxyl terminated poly(acrylonitrile-co-butadiene) (CTBN) 接枝上 GO 製備 GCTBN，並利用 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 2-29 所示，複合材料的主要重量損失發生在 320°C 左右，由於環氧網狀結構因為受到高溫的影響而降解，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。

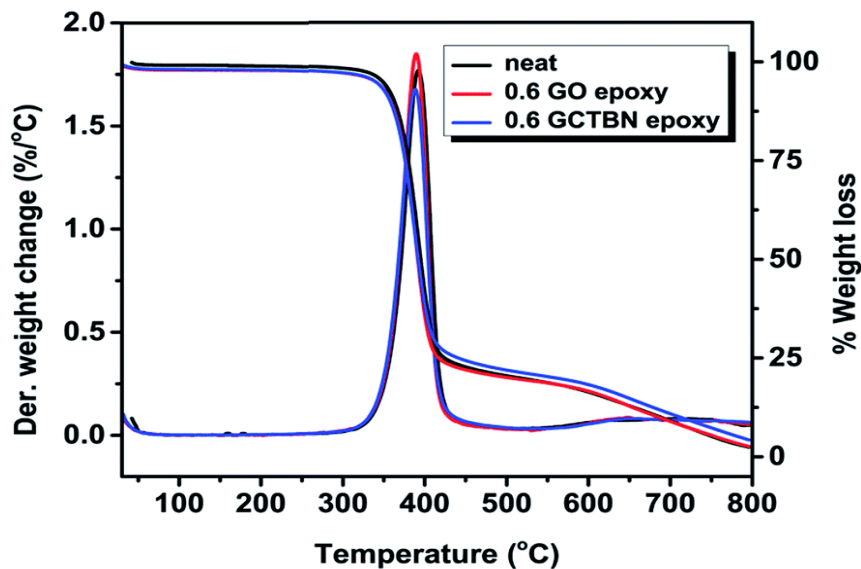


圖 2-29 環氧樹脂奈米複材的 TGA 及 DTG 曲線^[67]

2. 示差掃描量熱法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

示差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。

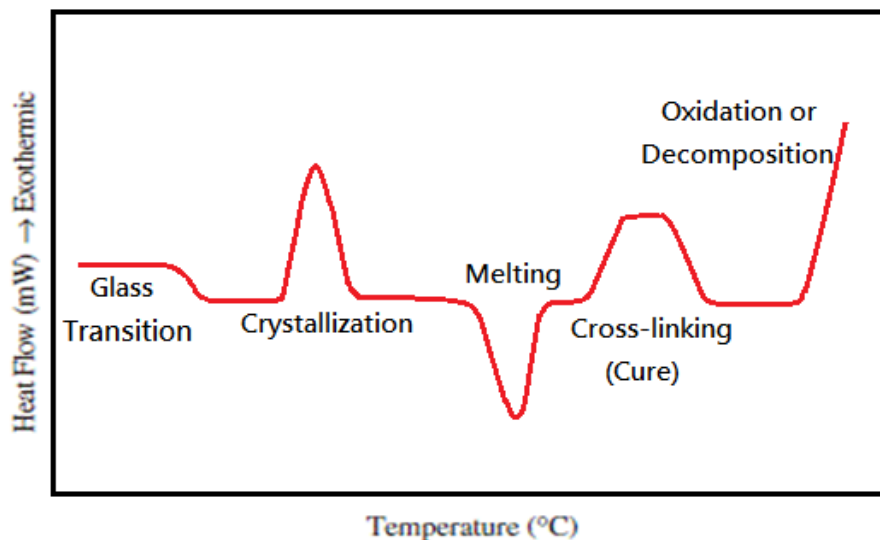


圖 2-30 DSC 之熱性質變化

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. 熱機械性質分析(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。一般材料會有軟化點(T_s)，當材料溫度大於 T_g 時，分子鏈運動體積變大，因此 TMA 可觀察材料前後膨脹尺寸來判斷 T_s 點。

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橡膠態，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，斜率變化的轉折點推測為軟化點，如圖 2-31。

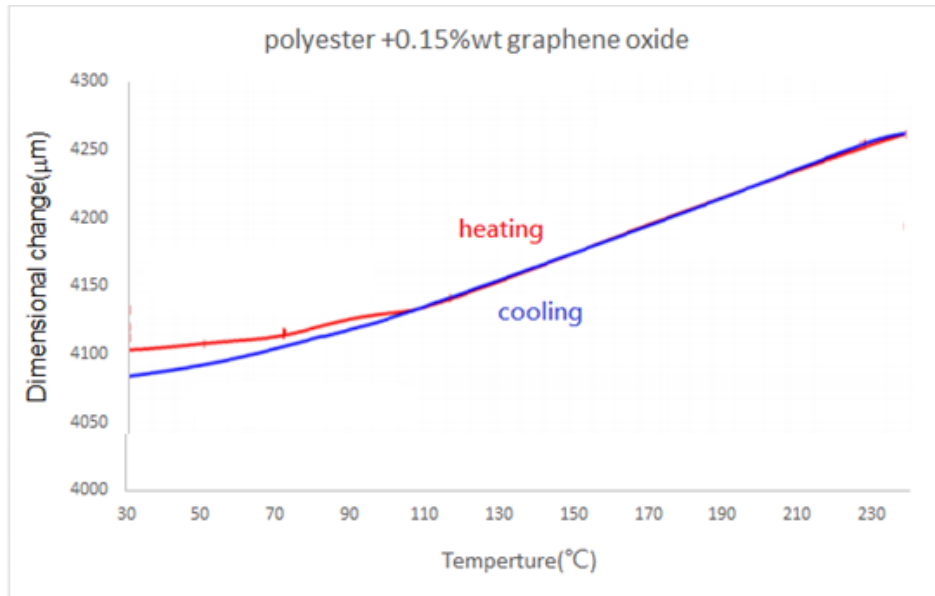


圖 2-31 添加 0.15%wt 的 GO 之熱膨脹圖^[69]

動態性質分析

1. 動態機械性質分析(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玻璃轉移溫度為止，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 為熔融溫度。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玻璃轉移溫度(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 2-32 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界面結合強度影響大，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。

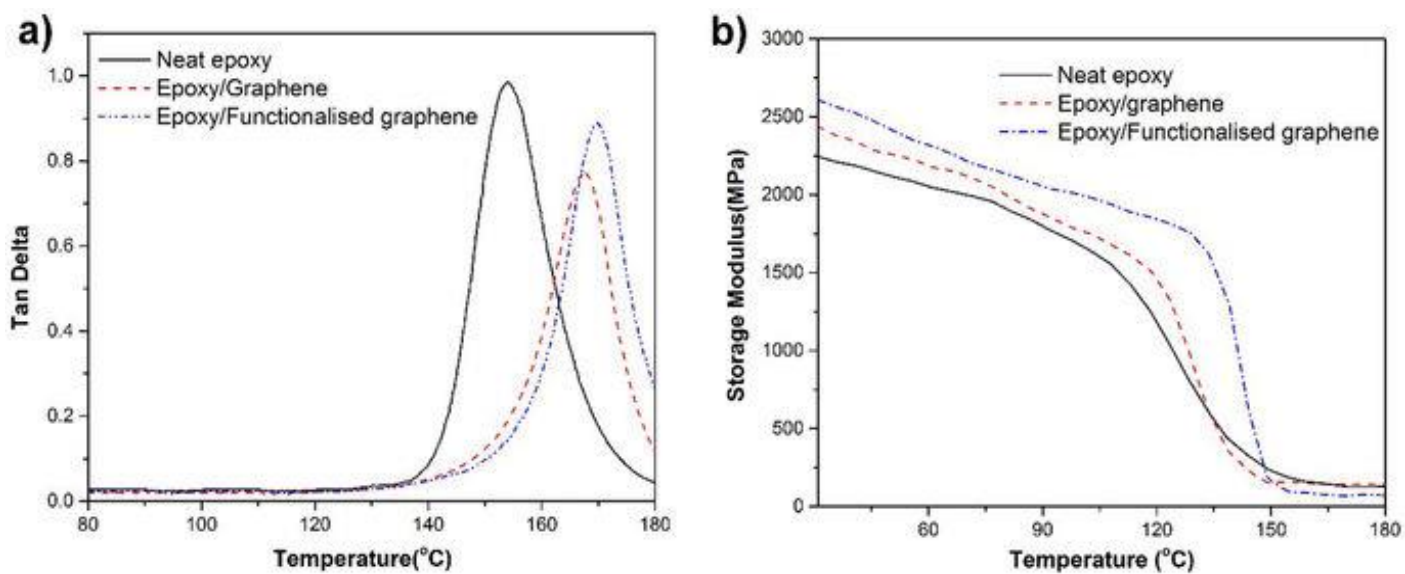


圖 2-32 (a) 純環氧樹脂和奈米複合材料的 $\tan\delta$ 和 (b) 儲存模數 [74]

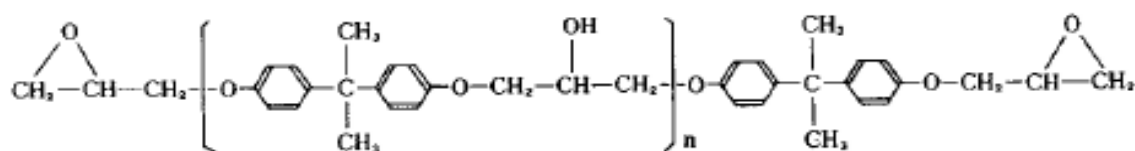
參、實驗材料與實驗方法

3-1 實驗材料

3-1-1 環氧樹脂

(1)環氧樹脂: NPEL-128 (N128)

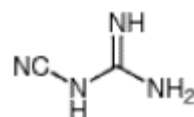
分子量: $374 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，環氧當量 EEW: $184 \sim 190 \text{ g/eq}$ ，黏度: $12000 \sim 15000 \text{ cps}$ ，
沸點: 245°C ，密度: 1.16 g/cm^3 ，由 NANYA 公司提供。



環氧樹脂化學結構

(2)硬化劑: Dicyandiamide (DICY)

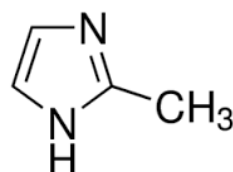
分子式: $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ ，分子量: $84.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，熔點: 209.5°C ，沸點: 252°C ，
密度: 1.40 g/cm^3 ，由 Acros 公司提供。



DICY 化學式

(3)促進劑: 2-Methylimidazole (2-MI)

分子式: $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$ ，分子量: $96.13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，熔點: $78 \sim 81^\circ\text{C}$ ，沸點: 268°C ，
密度: 1.024 g/cm^3 ，由 Tedia 公司提供。



2-MI 化學式

(4)溶劑:

甲醇(Methanol, MeOH)

分子式:CH₃OH, 沸點:64.7°C, 密度:792.00 g/cm³, 由 Tedia 公司提供。

四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF)

分子式:C₄H₈O, 沸點:66°C, 密度:0.889 g/cm³, 由 Tedia 公司提供。

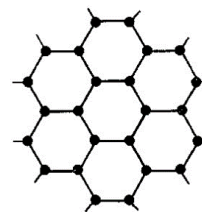


四氫呋喃化學式

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 5~10μm, 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:C₁₈H₃₉N, 分子量:269.5 g·mol⁻¹, 沸點:232.86°C, 由 Acros 公司提供。



十八烷胺化學式

(3)溶劑:

乙醇(Ethanol)

分子式:C₂H₆O，沸點:78.37°C，密度:789.00 g/cm³，由 Tedia 公司提供。

去離子水(Water)

分子式:H₂O，沸點:100.00°C，密度:999.97 g/cm³。

(4)

氯化鋇(Barium Chloride)

純度:99%，分子式:BaCl₂，熔點:962°C，沸點:1560°C，密度:3.86 g/cm³，由 SHOWA 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	2-Methylimidazole → 2-MI
溶劑	Methanol → MeOH
	Tetrahydrofuran → THF
界面活性劑	Octadecylamine → ODA

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

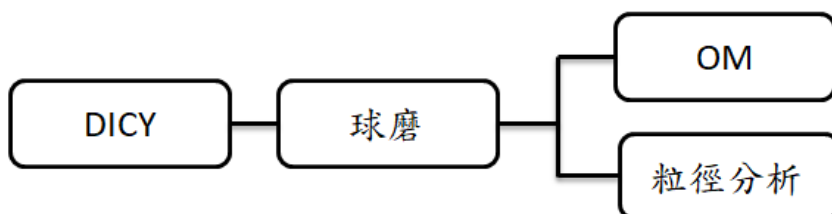
3-2 研究方法與流程

由於 DICY 粒徑為 25~30 μm 且容易聚集，與環氧樹脂混合後容易造成混合不均而反應不完全，因此將硬化劑(DICY)利用球磨機球磨使粒徑變小，使其更均勻混於環氧樹脂中增加分散程度。再利用添加甲醇或 THF 的方式使添加劑更有效分散於基材中，並利用抽氣櫃及真空烘箱將溶劑抽乾後待測。

純石墨經氧化反應後為氧化石墨烯(GO)，再經有機化改質後為有機化石墨烯(GOA)，再經超音波破碎機震盪高速離心(18,000 rpm)分離之上層為 GOAs，下層為 GOAp。而實驗中添加的奈米添加劑(補強材料)為氧化石墨烯(GO)及有機化石墨烯(GOAs)。由於純石墨的層間距為 0.34 nm，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 氧化法使石墨表面接上含氧官能基增加石墨層間距，再利用有機化的方式進行改質。

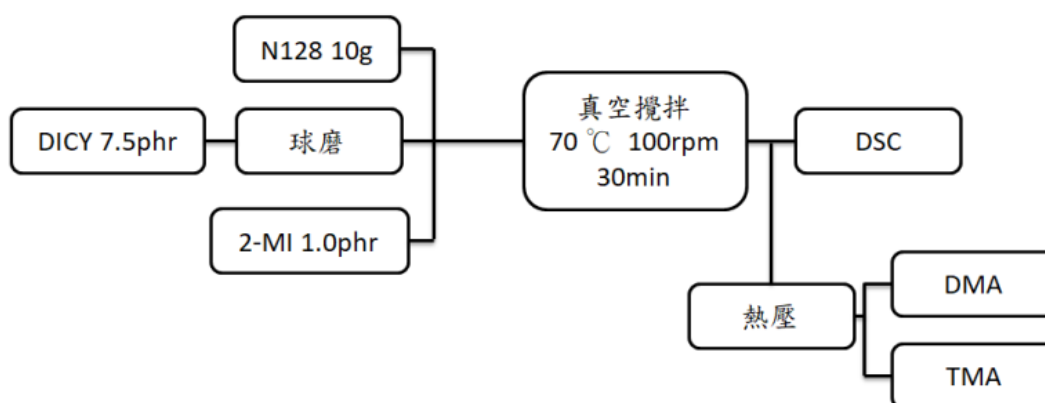
利用不同溶劑對基材比較溶劑效應的影響，利用甲醇作溶劑有效溶解硬化劑及促進劑，使添加劑更加均勻分散於環氧樹脂中。

3-2-1 DICY 球磨



將不鏽鋼球(直徑為 2 mm)在球磨罐(約 92.6 cm^3)佔總體積 80%的條件下加入 4.75 g 的 DICY 及 2.5 g 的正庚烷，以 8 hr，250 rpm 的轉速下球磨。若以甲醇作為溶劑則不需經過球磨。

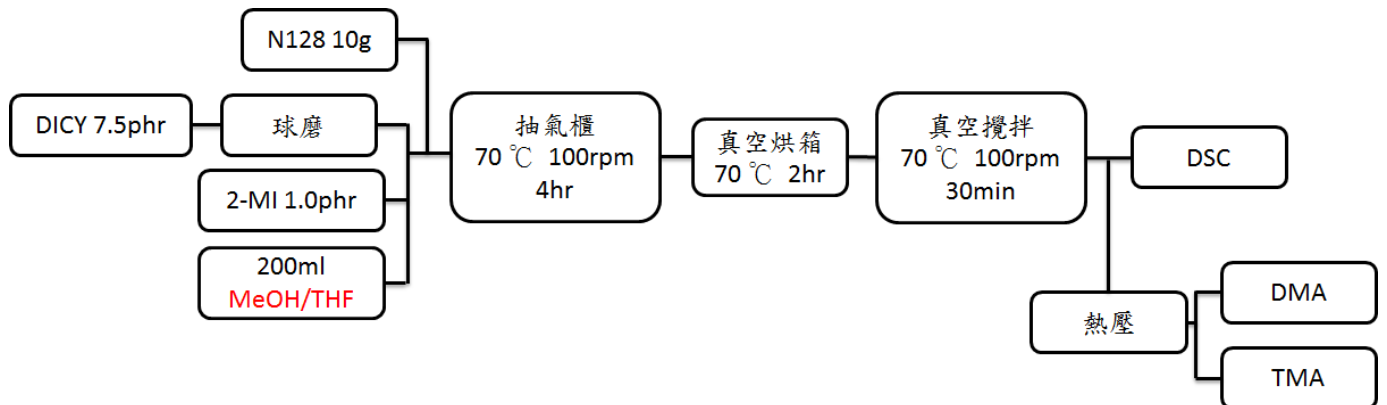
3-2-2 環氧樹脂硬化



a). 環氧樹脂真空攪拌

1. 將 DICY 經球磨過後放入烘箱內 12 hr 後過篩。
2. 取環氧樹脂 10 g、7.5 phr 的 DICY 及 1.0 phr 的促進劑 2-MI，放入吸引瓶抽真空狀態下以 70°C ，100 rpm 均勻攪拌 30 min。
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並熱壓。
4. 熱壓完後將試片磨成 $3*7*13 \text{ mm}$ 的 DMA 試片及 $3*7*7 \text{ mm}$ 的 TMA 試片待測。

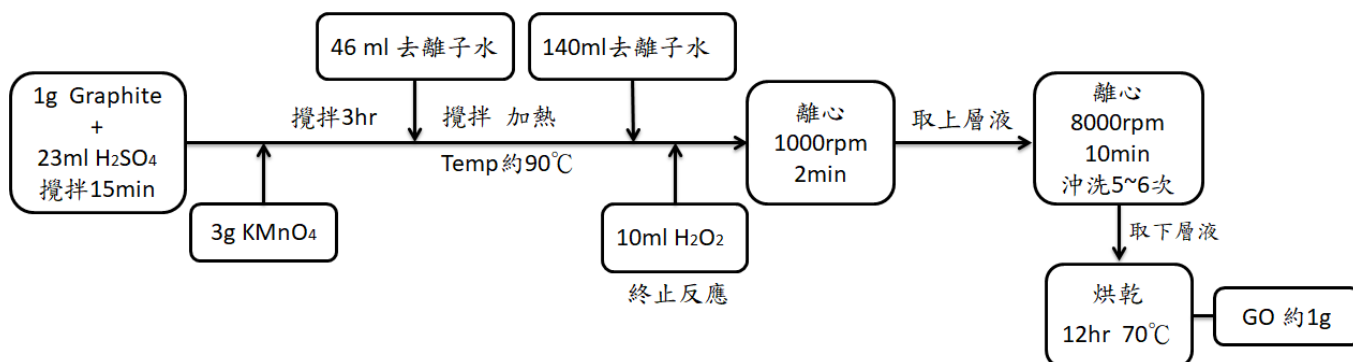
b). 溶劑效應



1. 取 7.5 phr 的 DICY 及 1.0 phr 2-MI 促進劑置入 200 ml 甲醇/THF 中，以超音波洗淨器震盪 30 min 後，添加 10 g 環氧樹脂置於抽氣櫃中以 70°C，100 rpm 抽氣攪拌 4 hr，直至溶劑有效被揮發。
2. 將樣品放置真空烘箱 70°C，2 hr 將存在環氧樹脂中的氣泡帶走。
3. 放入吸引瓶中以 70°C，100 rpm 均勻攪拌 30 min 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並熱壓。
5. 熱壓完後將試片磨成 3*7*13 mm 的 DMA 試片及 3*7*7 mm 的 TMA 試片待測。

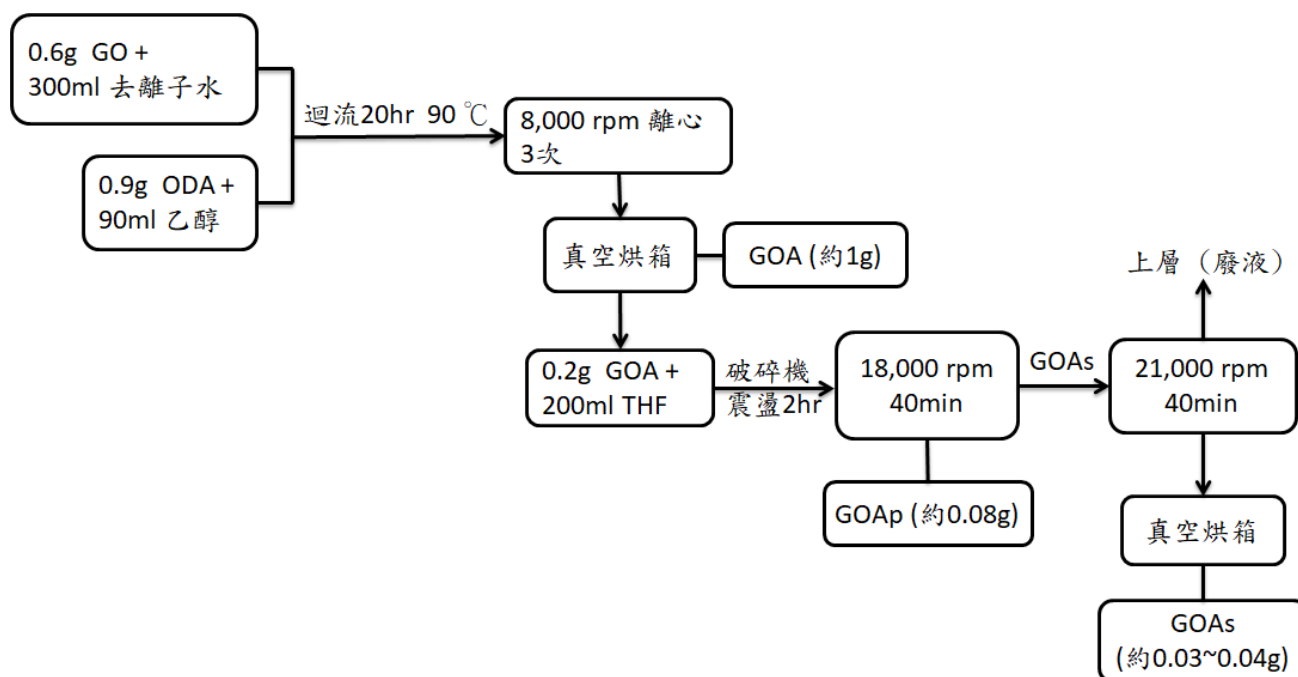
3-2-3 石墨改質

a). Hummers and Offeman 氧化處理



1. 取 1 g Graphite 加入 23 ml 的 98% H₂SO₄ 於錐形瓶中均勻攪拌 15 min。
2. 緩慢加入 3 g KMnO₄，此時整個過程溫度需維持在室溫以下，然後持續攪拌 3hr。
3. 緩慢加入 46 ml 的去離子水(約 15 min)，將錐形瓶置於 90°C 隔水加熱，並攪拌至顏色變化(約 15 min)。
4. 最後加入 140 ml 的去離子水，並加入 10 ml 30% H₂O₂ 終止反應。
5. 利用離心機 1,000 rpm/2 min 分離成上下層，將上層取出後再加入去離子水以 8,000 rpm/10 min 並留下層，反覆沖洗氧化石墨烯，此步驟約 5~6 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培養皿中，放進 70°C 烘箱 12 hr 後得到氧化石墨烯(GO)。

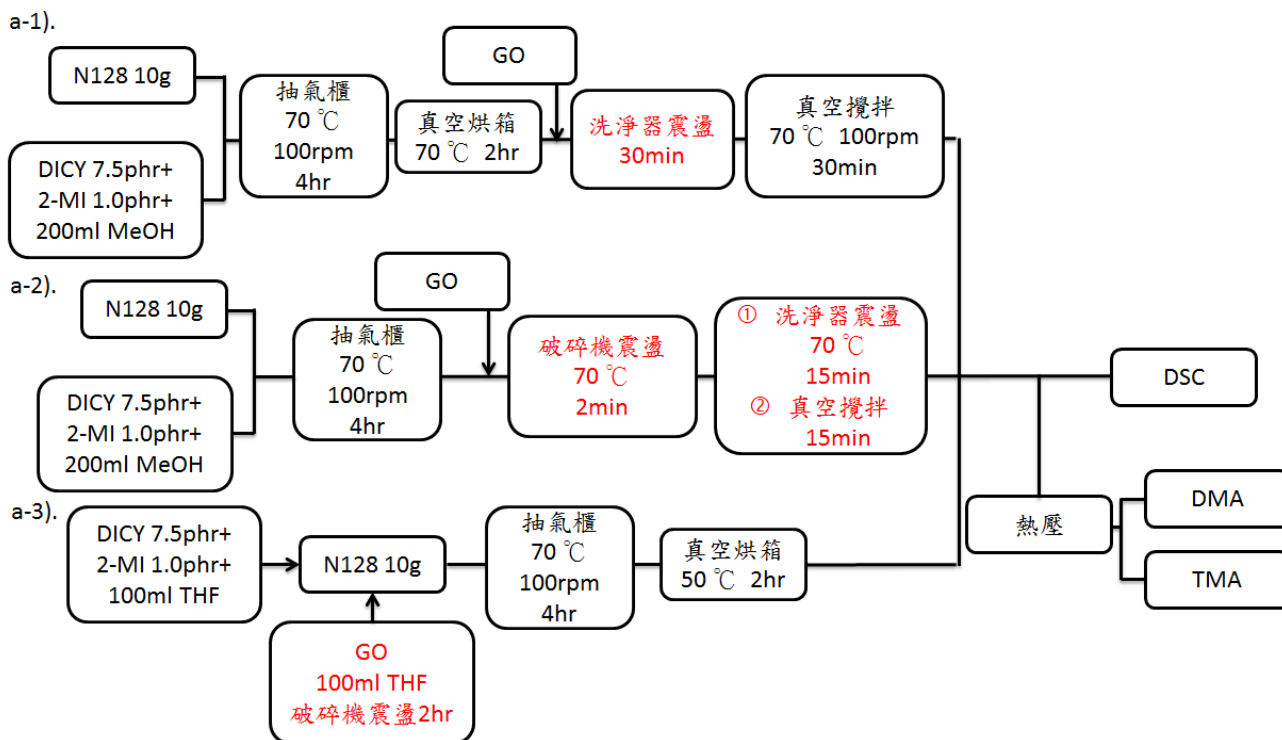
b). 有機化改質



1. 取 0.6 g GO，加入 300 ml 去離子水進行超音波破碎機震盪 2hr(震盪 6sec，停滯 2sec，強度設定 40%)。
2. 取 0.9 g ODA，加入 90 ml EtOH 後用超音波洗淨器將 ODA 震開成澄清溶液。
3. 將兩溶液置入圓底燒瓶中以 90°C 迴流攪拌 20 hr。
4. 靜置至室溫後加入 EtOH 以 8,000 rpm 洗去未接枝上 GO 的 ODA，置真空烘箱後得有機化石墨烯(GOA)。
5. 取 0.2 g GOA 以高速離心機在 18,000 rpm/40 min 後分離上下層，此時的下層為 GOAp；拿上層再進行 21,000 rpm/40 min，此時的下層為 GOAs。
6. 將收集的 GOAs、GOAp 放進 70°C 真空烘箱 12 hr 後獲得。

3-2-4 環氧樹脂奈米石墨烯複材製備

a). N128/GO



a-1).

在此定義超音波洗淨器震盪以代號 C 表示

- 7.5 phr DICY 及 1.0 phr 2-MI 加入 200 ml MeOH 超音波洗淨器震盪 30 min，再加入到含有 10 g N128 的燒杯中，然後放置抽氣櫃 4 hr 使用加熱攪拌機加熱至 70°C，100 rpm 攪拌並將 MeOH 抽掉。
- 抽掉 MeOH 後的環氧樹脂黏度變低，此時將樣品放入 70°C 真空烘箱 2 hr，將環氧樹脂中殘留的 MeOH 抽掉。
- 將抽好的樣品放入吸引瓶中，加入 0.42 g GO，以 70°C 超音波洗淨器震盪 30 min 後，再以 100 rpm、70°C 抽真空攪拌 30 min。
- 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並熱壓。
- 熱壓完後將試片磨成 3*7*13 mm 的 DMA 試片及 3*7*7 mm 的 TMA 試片待測。

a-2).

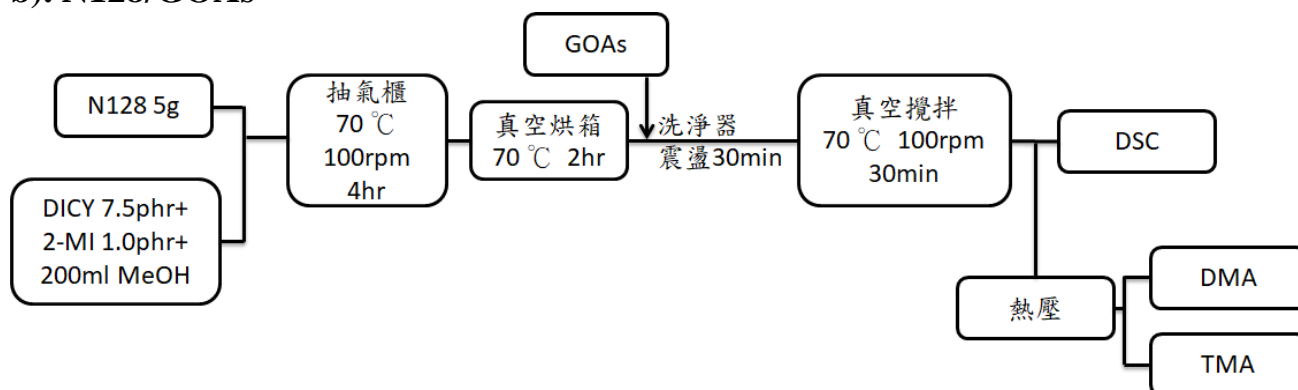
在此定義超音波破碎機震盪以代號 U 表示

1. 7.5 phr DICY 及 1.0 phr 2-MI 加入 200 ml MeOH 超音波洗淨器震盪 30 min，再加入到放有 10 g N128 的燒杯中，然後放置抽氣櫃 4 hr 使用加熱攪拌機加熱至 70°C，100 rpm 攪拌並將 MeOH 抽掉。
2. 將抽掉 MeOH 的樣品放入吸引瓶中，加入 0.42 g GO，以超音波破碎機於 70°C 震盪約 2 min。
3. 將樣品置於超音波洗淨器震盪 15 min，再真空攪拌 15 min。
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並熱壓。
5. 熱壓完後將試片磨成 3*7*13 mm 的 DMA 試片及 3*7*7 mm 的 TMA 試片待測。

a-3).

1. 7.5 phr DICY 及 1.0 phr 2-MI 加入 100ml THF 超音波洗淨器震盪 30 min，同時將 0.42 g GO 加入 100 ml THF 超音波破碎機震盪 2 hr，分別將兩杯溶液倒入裝有 10 g N128 的燒杯中，然後放置抽氣櫃 4 hr 使用加熱攪拌機加熱至 70°C，100 rpm 攪拌並將 THF 抽掉。
2. 抽掉 THF 後的環氧樹脂，將樣品放入 70°C 真空烘箱 2 hr。將環氧樹脂中殘留的 THF 抽掉。
3. 將抽好的樣品倒入 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並熱壓。
4. 熱壓完後將試片磨成 3*7*13 mm 的 DMA 試片及 3*7*7 mm 的 TMA 試片待測。

b). N128/GOAs



1. 7.5 phr DICY 及 1.0 phr 2-MI 加入 200 ml MeOH 超音波洗淨器震盪 30 min，再加入到放有 5 g N128 的燒杯中，然後放置抽氣櫃 4 hr 使用加熱攪拌機加熱至 70°C，100 rpm 攪拌並將 MeOH 抽掉。
2. 抽掉 MeOH 後的環氧樹脂黏度變低，此時將樣品放入 70°C 真空烘箱 2 hr。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 GOAs，以 70°C 超音波洗淨器震盪 30 min 後，再以 100 rpm、70°C 抽真空攪拌 30 min。
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並熱壓。
5. 熱壓完後將試片磨成 3*7*13 mm 的 DMA 試片及 3*7*7 mm 的 TMA 試片待測。

表 3-3 樣品代號定義

未使用溶劑之環氧樹脂基材	N128
使用溶劑 THF 之環氧樹脂基材	N128 THF
使用溶劑甲醇之環氧樹脂基材	N128 MeOH
氧化石墨烯	GO
有機化石墨烯	GOA
GOA 高速離心分離之上層	GOAs
GOA 高速離心分離之下層	GOAp
環氧樹脂奈米石墨烯複合材料 步驟 a-1).之複材	N128 GO (C)
環氧樹脂奈米石墨烯複合材料 步驟 a-2).之複材	N128 GO (U)
環氧樹脂奈米石墨烯複合材料 步驟 a-3).之複材	N128 GO/THF (U)
環氧樹脂奈米石墨烯複合材料 步驟 b).之複材	N128 GOAs

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 40 kV, 電流為 40 mA, 銅靶之激發波長($\lambda=0.154$ nm), 繞射範圍 $2^{\circ}\sim 30^{\circ}$, 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 $4000\sim 400$ cm^{-1} , 掃描次數範圍:16~128 次, 解析度為 4 cm^{-1} 。

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

3-3-3 場發式掃描電子顯微鏡(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 1.2 nm(30 kV)、3 nm(1 kV)。

3-3-4 拉曼光譜(Raman spectroscopy)

儀器廠牌:B&W Tek Inc.，型號:BWS415-785H。取約 0.5 g 粉體至鍍金銅片上均勻鋪平，放置載台上後，以 784.85 nm 雷射，能量 300 mW 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 2 nm~3000 nm，可分辨混合粒子 1 mv 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。將樣品至於白金秤盤上, 重量約為 10 mg, 升溫速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升溫範圍 $30^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。測定樣品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。取複合材料 3 mg 後壓錠, 置於 DSC 升溫爐中。升溫速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升溫範圍 $0^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。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 6 mm, 厚度為 1 mm 的圓形試片, 將試片置於 70°C 的烘箱中 12 hr 後進行測試。將樣品置於 DSC 升溫爐中, 並於樣品上放置重量 5 mg 的鎳金屬。升溫速率為 $0.8^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升溫範圍 $20^{\circ}\text{C}\sim 45^{\circ}\text{C}$ 。利用測得之融熔峰斜率和已知的 Quartz 的熱傳導係數來求出複合材料的熱傳導係數。

3-4-4 熱機械性質分析(Thermomechanical analyzer, TMA)

儀器廠牌為 TA，型號為 TMA2940，探針形式為 flat-tipped standard expansion。實驗中通入氮氣，樣品在溫度變化時會發生物性上的變化，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，藉此可量得軟化點溫度或是膨脹係數等數據。試片大小規格為 7x7x3 mm。

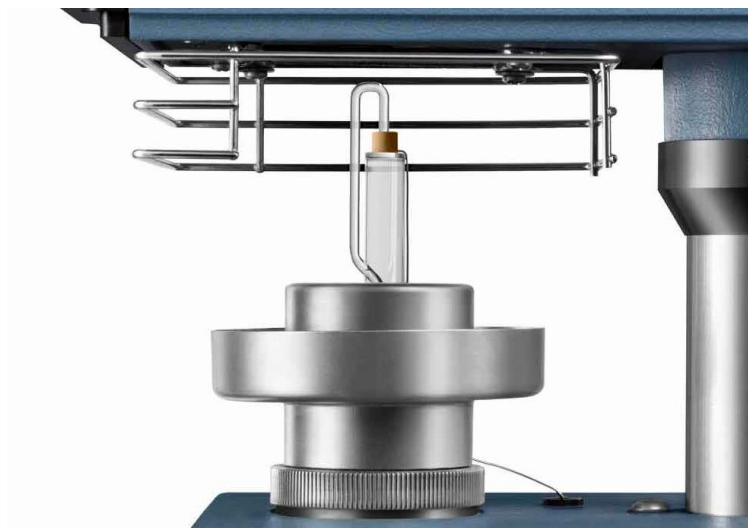


圖 3-1 TMA 探針示意圖

3-4-5 動態機械性質分析(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，將材料以熱壓成型機製備試片。試片大小規格為 13x7x3 mm，將製備好的試片置於 70°C 烘箱中 12 hr 後待測。採用矩形試片之三點撓曲試驗，設定之測試頻率為 1 Hz，靜態作用力控制為 Tension 110%，動態實驗控制振幅為 5

μm ，升溫之範圍為 $0^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速度加熱。當樣品溫度至 0°C 左右時量測試片厚度，當振幅條件達平衡後，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。

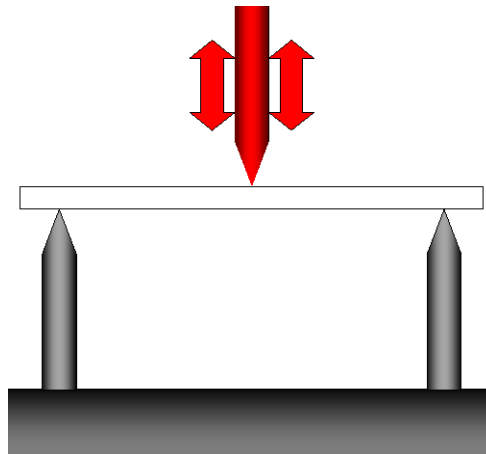


圖 3-2 DMA 探針示意圖

肆、結果與討論

本研究是將石墨作為補強材料，並以溶液法製備環氧樹脂奈米石墨烯複合材料，由於石墨表面不具官能基，故需先將石墨做氧化處理，再進一步添加界面活性劑進行改質，並以高速離心的方式離出較薄的有機化石墨，分別將氧化處理的石墨及有機化石墨添加進環氧樹脂中進行比較。

4-1 改質石墨結構及物性檢測

4-1-1 氧化石墨烯及有機化改質之組成

傅立葉轉換紅外線光譜分析(FTIR)

純石墨為完整六方平面結構，表面並未有任何官能基，因此在光譜圖上並無任何峰值，如圖 4-1，經過氧化反應後，在波長 3400 cm^{-1} 及 1626 cm^{-1} 出現 O-H 官能基，在 1722 cm^{-1} 、 1071 cm^{-1} 處出現 C=O 及 C-O-C 官能基，加入界面活性劑 ODA 後，會與 GO 上的含氧官能基反應鍵結，使原含氧官能基減弱或消失，並在波長 2921 cm^{-1} 、 2848 cm^{-1} 出現接上界面活性劑才有的 CH_3 、 CH_2 特徵峰，並在 1573 cm^{-1} 出現與界面活性劑末端 NH_2 反應鍵結成的 N-H 官能基。

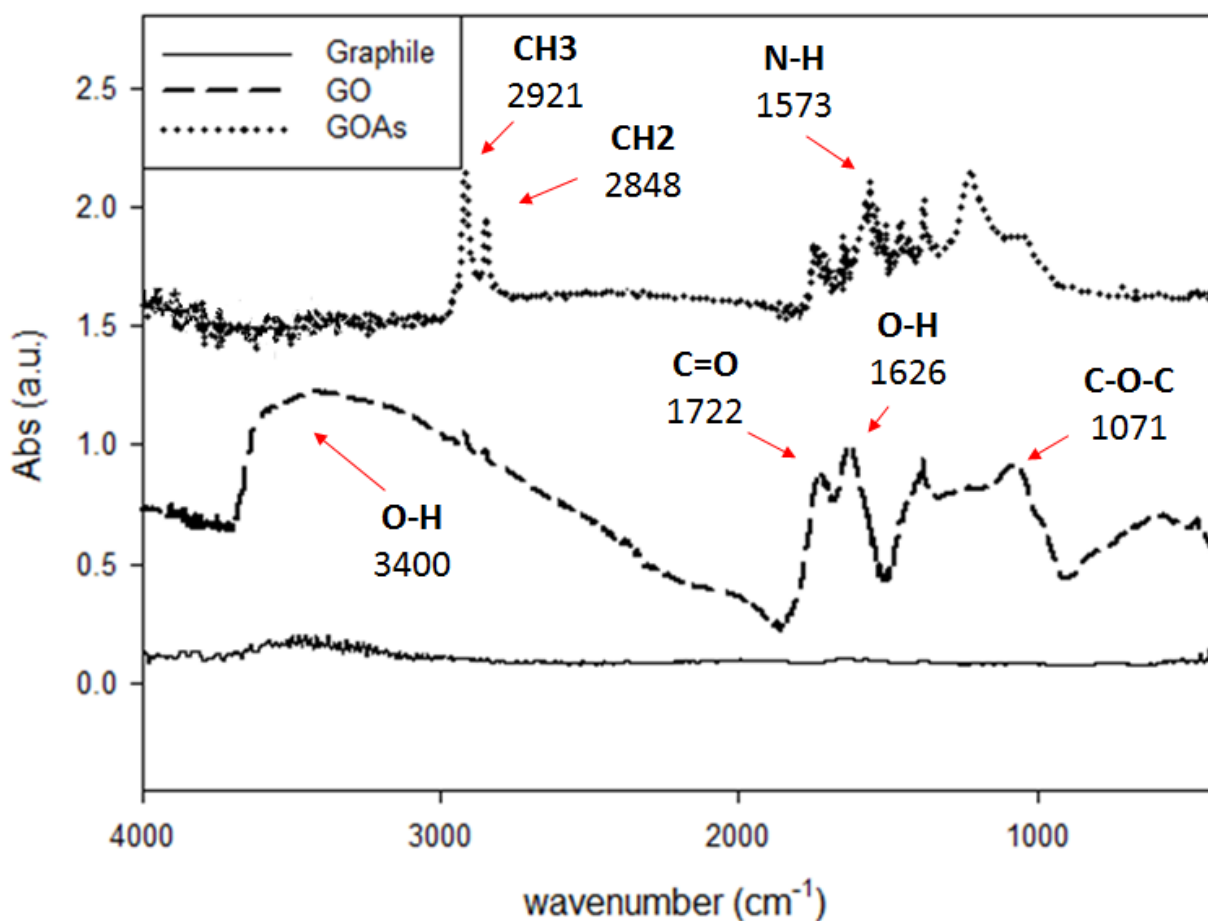


圖 4-1 石墨改質前後紅外線光譜圖

表 4-1 改質石墨官能基對照表

wavenumber(cm^{-1})		assignments
experiment	reference	
3400	3500~3200	O-H stretching vibration
2921	2918	CH ₃ asymmetric stretching
2848	2848	CH ₂ symmetric stretching
1722	1726	C=O stretching vibration
1626	1600	O-H stretching vibration
1573	1550	N-H stretching vibration
1071	1227~1047	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含氧官能基，使氧重量比大幅增加，提升約 41%，如表 4-2，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，提升約 31%~36%，如表 4-2，GOA 經過高能震盪後，更進一步造成還原效果，以 GOAs 還原效果較好，故碳含量相較 GOAp 來得多。

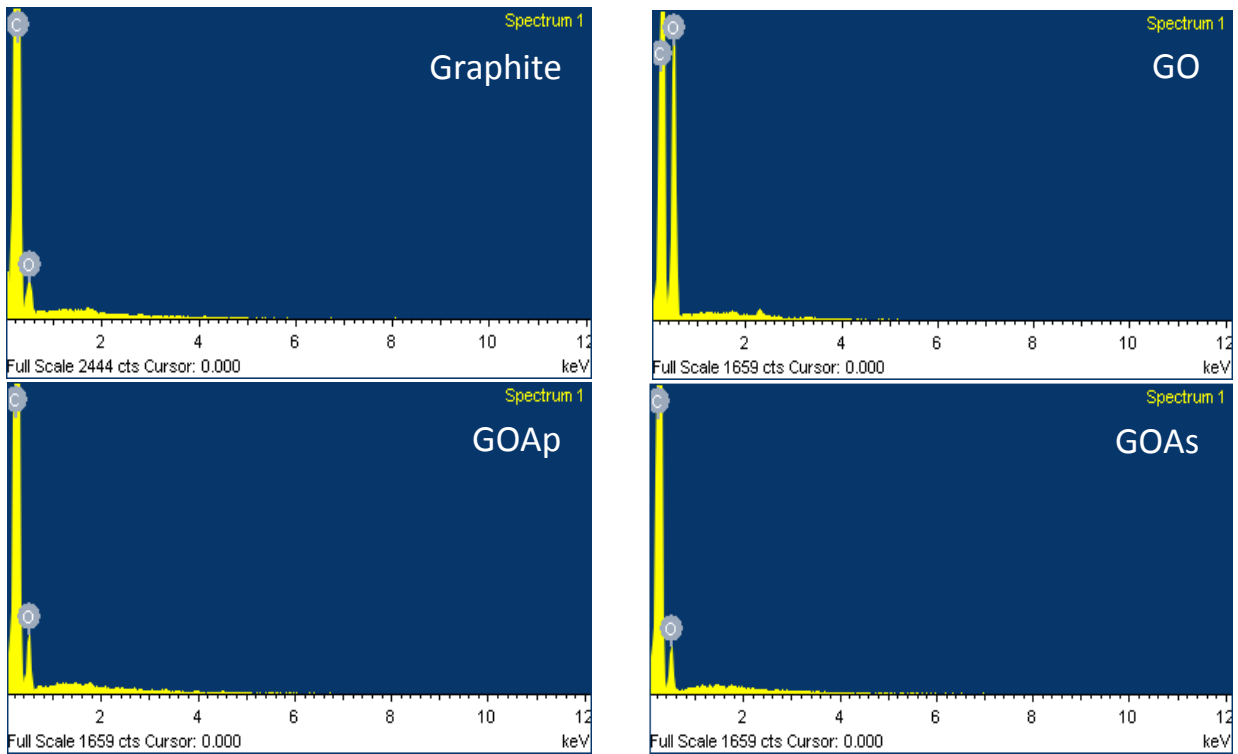


圖 4-2 改質石墨元素分析圖

表 4-2 改質石墨元素分析結果

element	C		O		重量比(O/C)
	weight (%)	atomic (%)	weight (%)	atomic (%)	
Graphite	94.58	95.75	5.42	4.25	0.06 : 1
GO	53.22	60.16	46.78	39.84	0.88 : 1
GOAp	84.11	87.53	15.89	12.47	0.19 : 1
GOAs	89.24	91.74	10.76	8.26	0.12 : 1

熱重分析(TGA)

石墨經過氧化反應後，因氧化石墨烯具有許多含氧官能基，如：環氧基、羥基和羧基，會隨著溫度上升而發生熱裂解現象生成氣體，大量氣體釋放也會使材料產生劇烈膨脹，因此屬於熱不穩定的材料。添加 ODA 進行有機化改質後，使含氧官能基發生部分還原，進而使有機化石墨烯熱穩定性提升。由實驗結果可觀察到，有機化改質後的石墨烯初始裂解溫度及最大熱裂解溫度皆比氧化石墨烯高出約至少 140°C，如表 4-3。

利用 TGA 分析結果可推算出 GO、GOA 與 GOAs 的碳含量，因石墨在純氮環境下燃點高於 850°C，因此可將燃燒後殘餘量視為材料本身碳含量。圖 4-3 可觀察到 GO 燃燒至 800°C 可能還未完全裂解，與 EDS 測試之表 4-2 參照 GO 碳含量約為 46%，經有機化改質後 GOAs 與界面活性劑結合效果較好，因此 GOAs 碳含量比 GOA 低，如表 4-3。

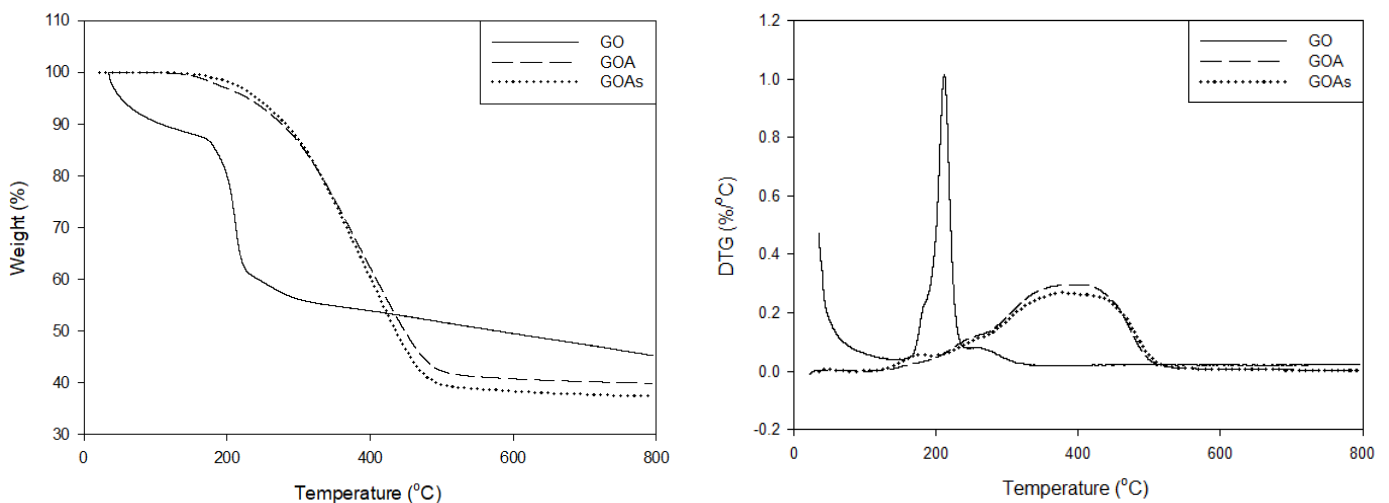


圖 4-3 石墨改質 TGA 分析圖

表 4-3 石墨改質 TGA 分析結果

	初始裂解溫度(°C)	max.T _d (°C)	weight (C%)
GO	50.28	214.12	46.11
GOA	159.58	342~423	39.78
GOAs	178.52	355~443	37.28

ODA 接枝率估算

TGA 分析得知：GOA 內含 C%=37.28%

EDS 分析得知：GOA 內含 C%=84.85%

推測 ODA 接枝率：48.57%

4-1-2 氧化石墨烯及有機化改質之微結構

X-ray 繞射分析

尚未做氧化反應前的石墨，從 X-ray 分析觀察出其繞射峰位置為 26.7°，經 Hummers and Offeman 氧化法改質的氧化石墨烯，石墨表面經強氧化劑反應，使含氧官能基鑲嵌於石墨表面上，使繞射峰位置偏移至 10.9°。最後再利用 ODA 進行有機化改質，藉由 ODA 層插置 GO 表面，使繞射峰值再度向左偏移，GOA 峰值為 4.6°，而 GOAs 峰值為 3.9°，如圖 4-4，由於層插入不同多寡的 ODA，使繞射峰位子由 4.6° 偏移至 3.9°。X-ray 繞射角度可再利用布拉格繞射方程式 $n\lambda=2d\sin\theta$ 計算，得知石墨層與層間的距離變化，由表 4-4 可以明顯看出石墨層間距有逐漸增加的趨勢。

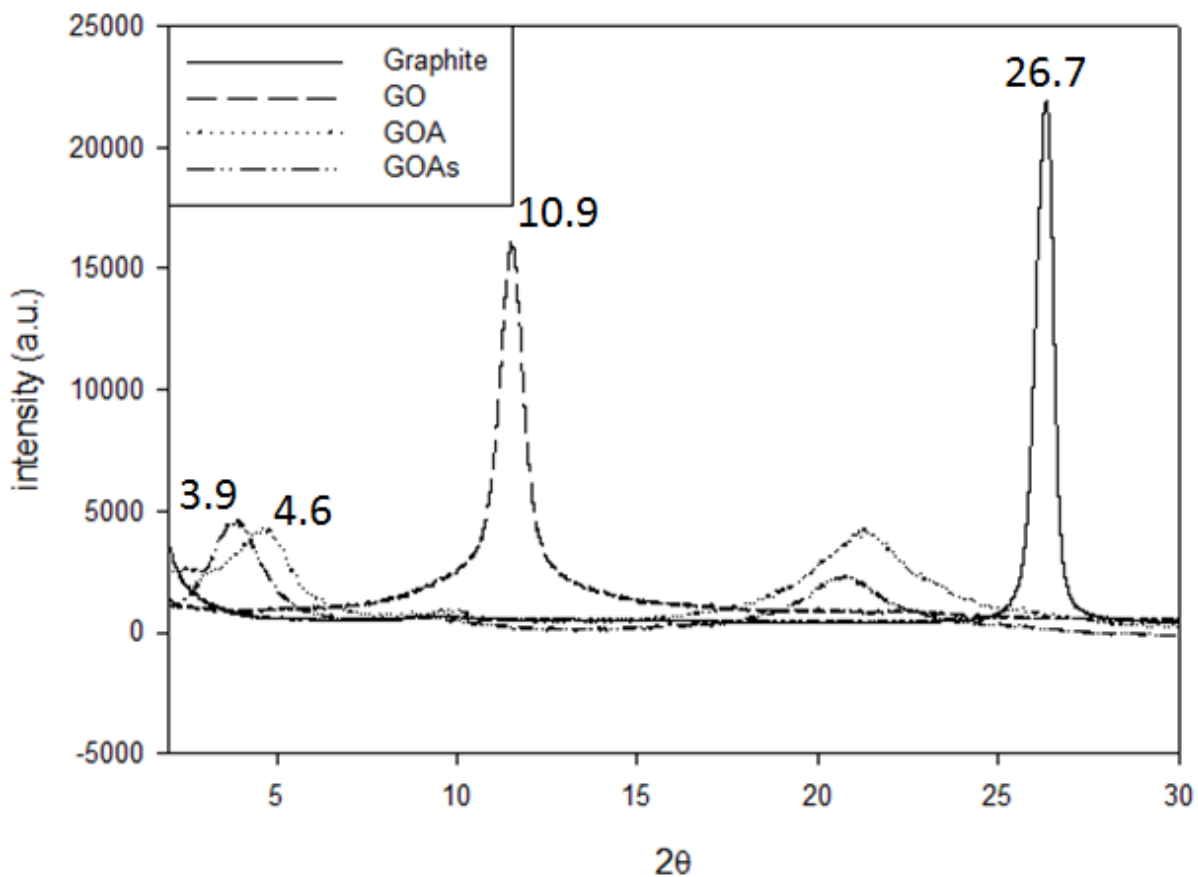


圖 4-4 石墨改質前後 X-ray 繞射分析圖

表 4-4 X-ray 繞射分析結果

	2θ	d (nm)
Graphile	26.7	0.333
GO	10.9	0.809
GOA	4.6	1.935
GOAs	3.9	2.275

拉曼光譜(Raman spectroscopy)

石墨在拉曼光譜中，G band 位於約 1580cm^{-1} ，峰形非常尖銳，完整的單晶純石墨只存在 G band，為碳碳鍵的對稱伸縮振動，為碳原子 sp^2 軌域中的一階散射，代表石墨結構非常規則，在各種碳材料均可察見；D band 為缺陷峰，位於約

1350 cm^{-1} ，代表 sp^2 軌域雜化碳原子環的環呼吸振動，D band 是由於混亂度增加而引起，結構不規律才會出現在拉曼光譜中。利用 D band 及 G band 強度比值 (I_D/I_G) 可代表結構內部缺陷程度， I_D/I_G 比值增加，代表產生晶格缺陷。

實驗所使用的石墨經過表面處理，因此會有些許缺陷峰，由圖 4-5 可看出；石墨經氧化反應後，石墨的結構會因劇烈反應，造成結構缺陷，導致 I_D/I_G 值增加，由 0.57 上升至 1.20；而添加界面活性劑改質後的有機化石墨烯，因界面活性劑與含氧官能基產生鍵結，使得有機化石墨烯結構發生部分還原，因此 D band 強度減弱， I_D/I_G 值降低，由 1.20 降至 1.10。

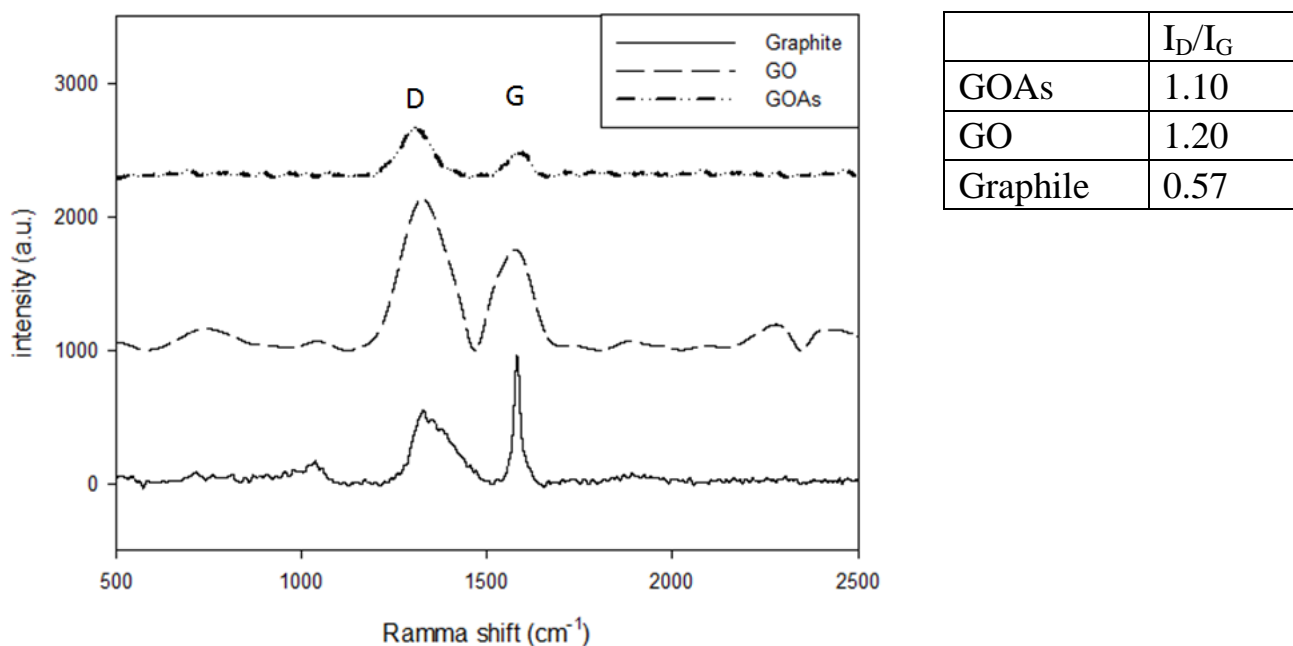


圖 4-5 石墨改質前後拉曼光譜分析圖

光學顯微鏡(OM)

利用光學顯微鏡可觀察石墨烯聚集狀態，經氧化處理過的 GO 與有機化處理的 GOA，在相同濃度，以 200 倍中可看見較大片狀的石墨聚集，如圖 4-6 及圖 4-7，GOAs 相較其他兩者分散狀況較好，如圖 4-8。

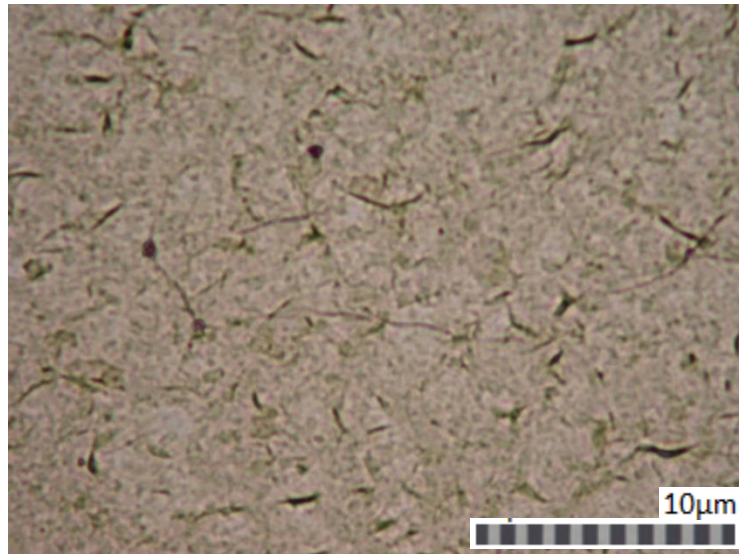


圖 4-6 GO 之 OM 圖

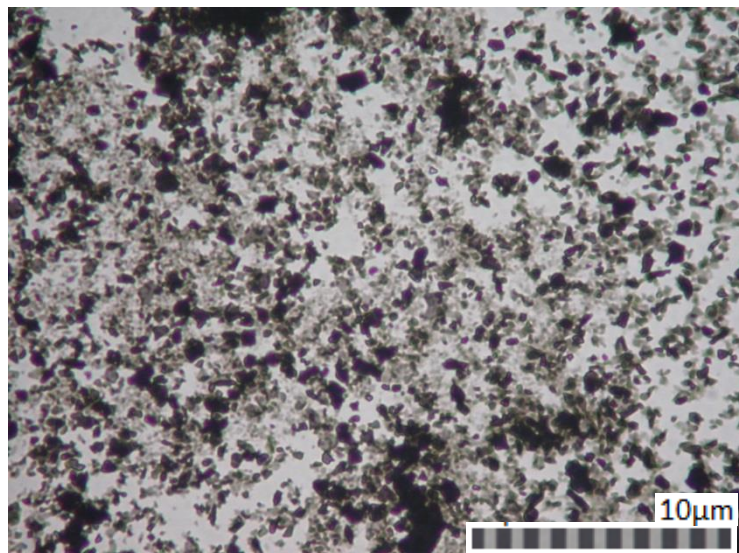


圖 4-7 GOA 之 OM 圖

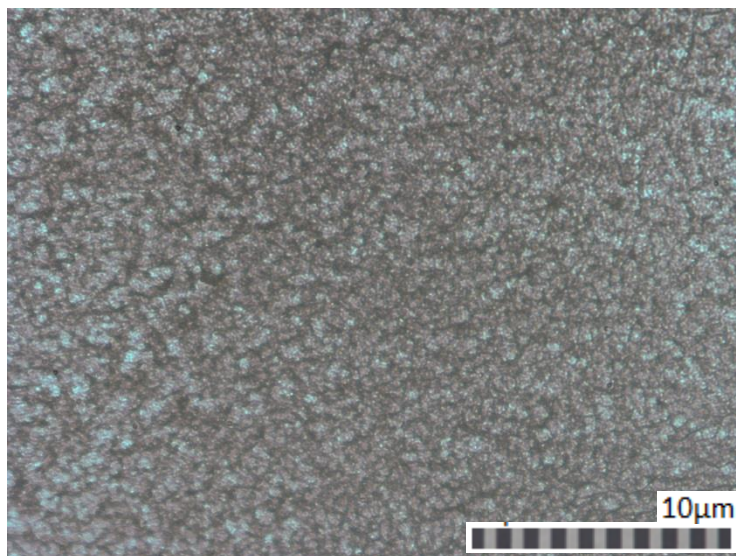


圖 4-8 GOAs 之 OM 圖

場發式掃描電子顯微鏡(FE-SEM)

利用場發式掃描電子顯微鏡觀察石墨經過氧化及有機化後的影像，純石墨顆粒大小約為 5~10 μm ，純石墨未經任何處理，層與層之間排列較為緊密，為多層石墨型態，其厚度約為 500~1000 nm，如圖 4-9；經過氧化處理後的石墨，因產生含氧官能基，藉此撐開層與層之間的距離，使結構較為蓬鬆，經超音波震盪分散後，氧化石墨烯厚度約為 60~100 nm，如圖 4-10。添加界面活性劑十八烷胺與含氧官能基反應進行層插改質，得有機化石墨烯 GOA 厚度約為 40~100nm，如圖 4-11，並再以高速離心分離出上下層，最後得到上層之 GOAs 厚度約 30~60 nm，如圖 4-12。

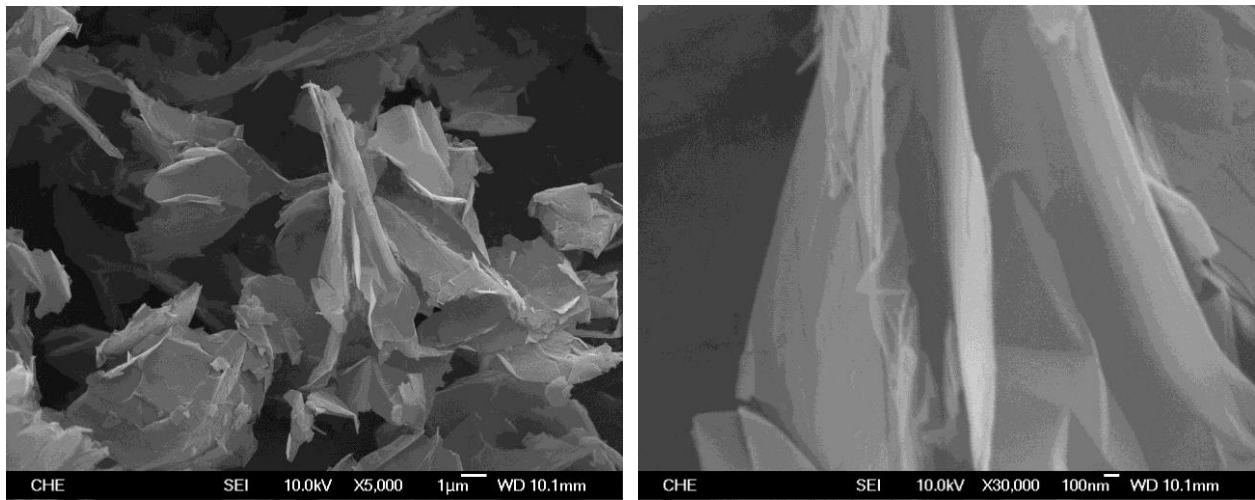


圖 4-9 純石墨 Graphite 之 SEM 圖

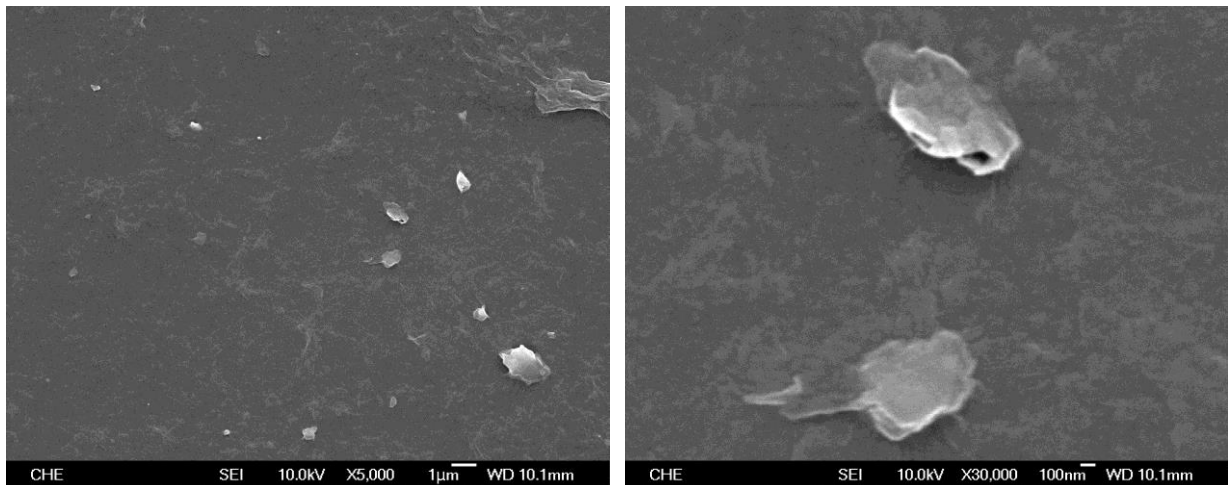


圖 4-10 氧化石墨烯 GO 之 SEM 圖

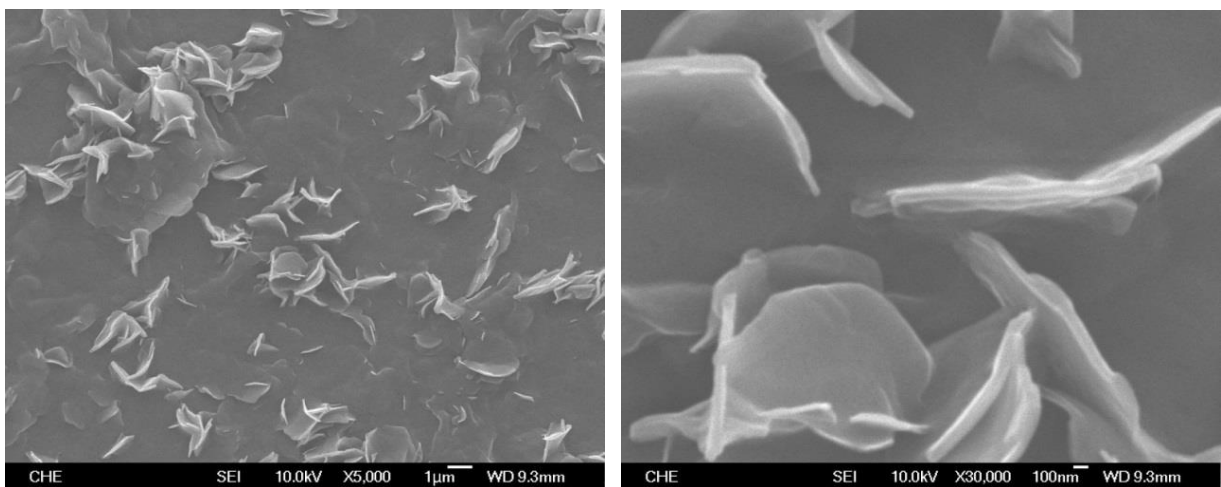


圖 4-11 有機化石墨烯 GOA 之 SEM 圖

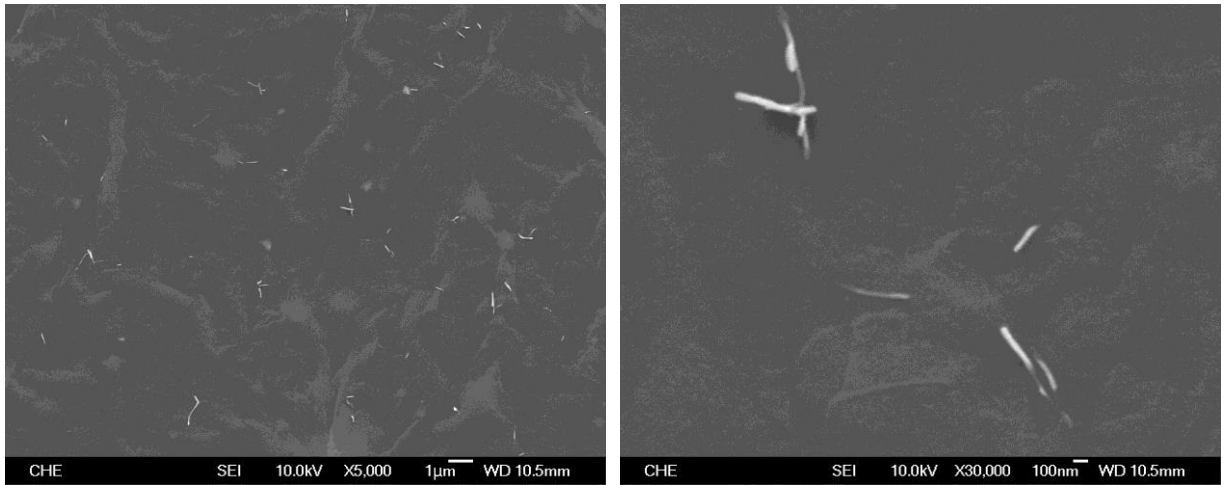


圖 4-12 有機化石墨烯上層 GOAs 之 SEM 圖

4-2 環氧樹脂硬化

4-2-1 溶劑溶解特性

以 THF 作為溶劑可溶解促進劑(2-MI)及環氧樹脂，使試片製作過程有效將硬化劑及促進劑分散於環氧樹脂中，其中 THF 沸點約為 66°C，環氧樹脂在添加硬化劑及促進劑的情況下，反應溫度約在 140~145°C，在抽乾溶劑的加熱過程可調整溫度加快溶劑抽乾速度，使在抽乾溶劑時間內不發生固化現象。

以 MeOH 作為溶劑可溶解硬化劑(DICY)及促進劑(2-MI)，其中 MeOH 沸點約為 64.7°C，目的亦同將硬化劑及促進劑有效分散在環氧樹脂中，又能快速抽乾溶劑且不發生固化現象，固選用 THF 及 MeOH 作為溶劑使用。

4-2-2 熱行為之溶劑效應

示差掃描量熱法(DSC)

DSC 掃描之反應放熱量為混合樣品總反應放熱量，使用溶劑之反應溫度高低順序為 MeOH>WO>THF，如表 4-5，在硬化劑及促進劑添加量相同的情況下，使用溶劑 THF 在較低溫就能開始反應，峰較寬代表所需反應時間較長，如圖 4-13，使用 MeOH 做溶劑，可有效溶解硬化劑及促進劑，較均勻分散於環氧樹脂中，反應熱最高($\Delta H=381.9404$ J/g)，表示在反應進行中有較完整反應效果。

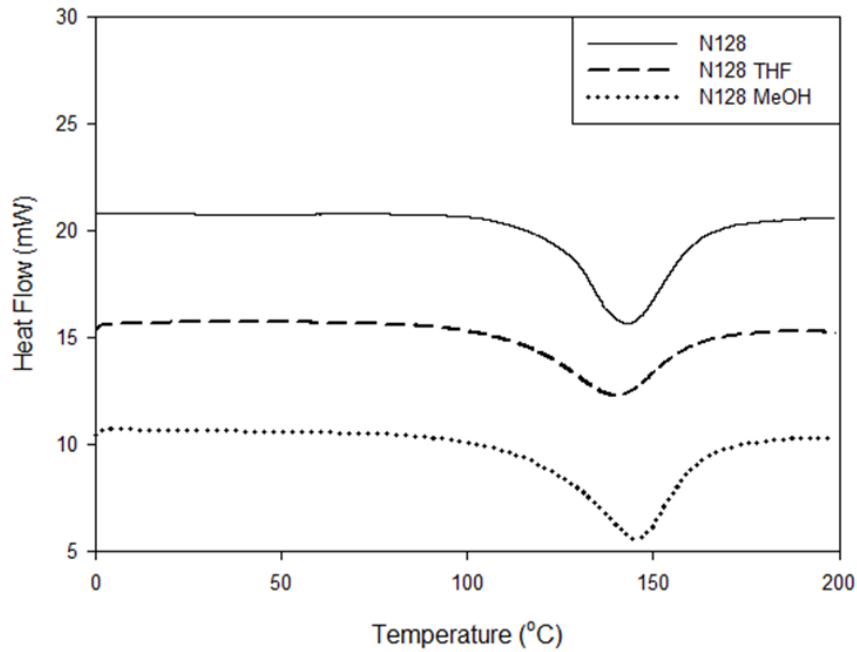


圖 4-13 溶劑效應對硬化反應之 DSC 圖

表 4-5 溶劑效應對硬化影響之 DSC 分析結果

	peak (°C)	$\Delta H(J/g)$
N128	142.77	322.9813
N128 THF	139.47	273.6418
N128 MeOH	145.40	381.9404

動態機械性質分析(DMA)

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，另外藉由 $\tan\delta$ 亦可觀察玻璃轉移溫度(Tg)。

在動態機械性質分析，利用固定頻率及固定振幅對複材進行升溫掃描。N128 THF 基材，由於溶劑 THF 不溶解硬化劑(DICY)且可溶解環氧樹脂，可能使在製

作試片時反應不完全且結構有些微變化造成試片製作後較脆，因此玻璃轉移溫度較沒加溶劑來得下降，如表 4-6。而 N128 MeOH 基材，由於溶劑 MeOH 不溶解環氧樹脂且有效溶解硬化劑及促進劑，硬化較完全，因此玻璃轉移溫度及機械性質相較 N128 基材皆略微上升，如表 4-6。

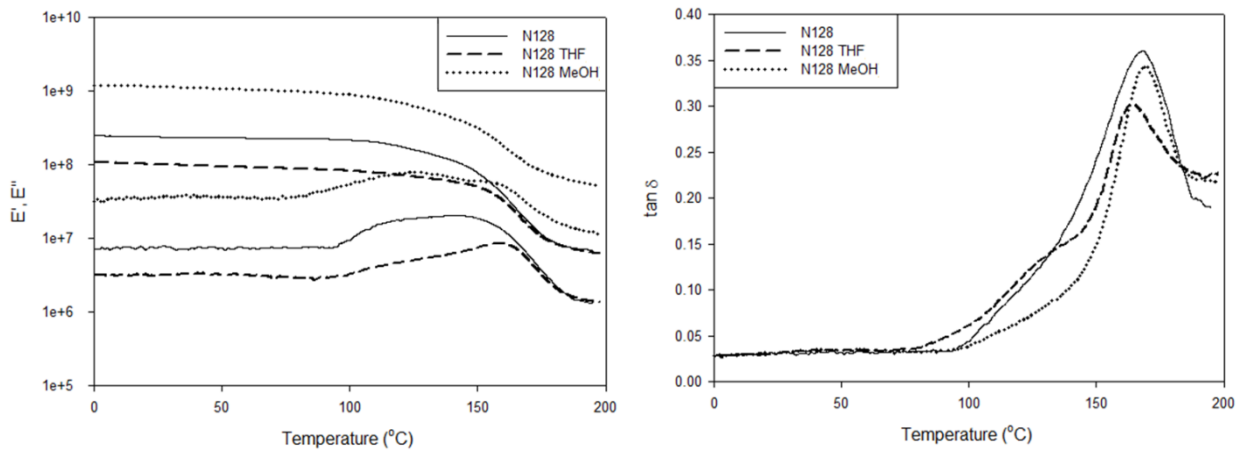


圖 4-14 溶劑效應對硬化反應之 DMA 圖

表 4-6 溶劑效應對硬化影響之 DMA 分析結果

	Tg(°C)	E'(MPa)	
		玻璃態(25°C)	橡膠態(170°C)
N128	167.97	239.99	17.905
N128 THF	163.78	101.30	14.760
N128 MeOH	168.27	1157.80	101.030

熱機械性質分析(TMA)

一般高分子中，鄰近的分子鏈間以微弱的凡得瓦力吸引，再加上分子鏈排列常無規則性，因此鏈間的交互作用對材料熱膨脹有很大的影響。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，藉由探針施力測量樣品之形變量。在此定義 α_1 為溫度 40-60°C 間的線膨脹係數； α_2 為溫度 170-190°C 間的線膨脹係數。

使用溶劑後 α_1 皆有所下降，由表 4-7 可看出，以 N128 MeOH 之 α_1 最低($\alpha_1=64.53$)，因促進劑及硬化劑可溶於甲醇中，因此可均勻分散於環氧樹脂中，有助於抑制樣品的熱膨脹。

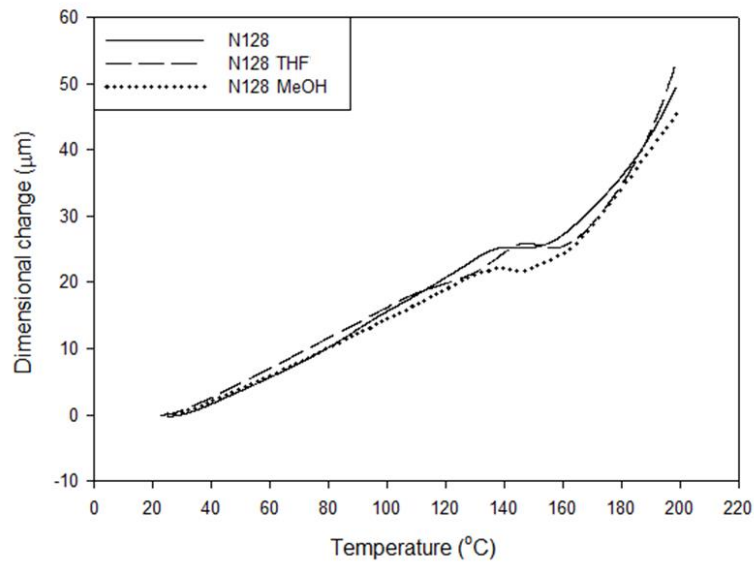


圖 4-15 溶劑效應對硬化反應之 TMA 圖

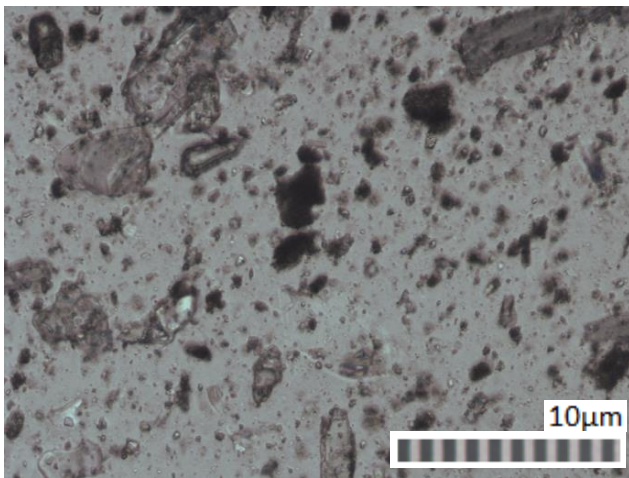
表 4-7 溶劑效應對硬化影響之 TMA 分析結果

	Ts(°C)	$\alpha(\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C})$	
		$\alpha_1[40-60]$	$\alpha_2[170-190]$
N128	128.48	74.1	193.0
N128 THF	105.64	73.3	227.6
N128 MeOH	124.62	64.5	185.3

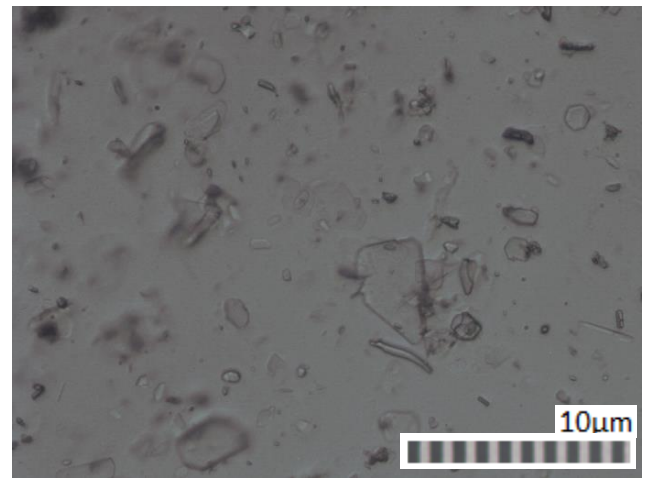
4-2-3 微結構之溶劑效應

光學顯微鏡(OM)

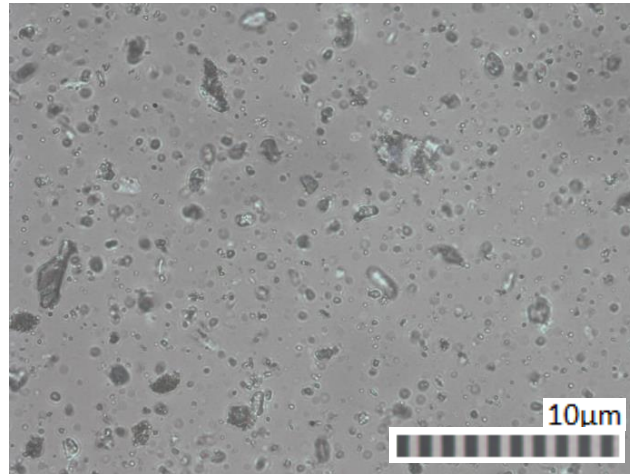
未使用溶劑的環氧樹脂，添加劑粒徑較大且容易聚集，環氧樹脂本身具有黏性，因此在攪拌過程中部分添加劑無法分散均勻，如圖 4-16(a)。以 THF 做溶劑不溶解硬化劑，因此還有較大顆粒於環氧樹脂中，但經過溶劑處理較為分散，如圖 4-16(b)。以甲醇做溶劑使用可溶解硬化劑及促進劑，因此顆粒明顯減小許多，且分散程度更好，如圖 4-16(c)。添加溶劑於製作過程中使攪拌更加均勻，添加劑更有效分散於環氧樹脂中，以甲醇最為有效。



(a)N128



(b)N128 THF

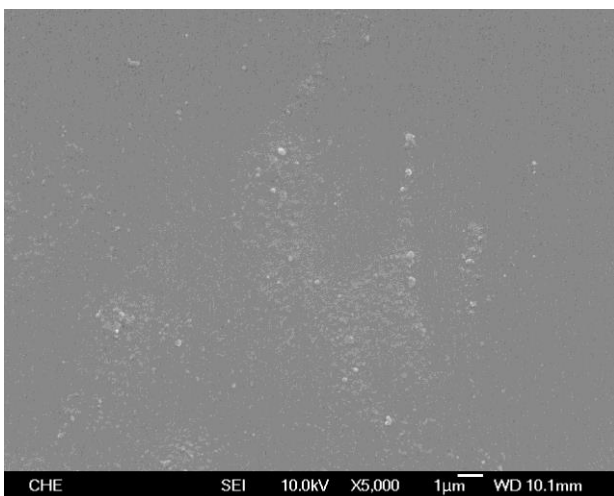


(c)N128 MeOH

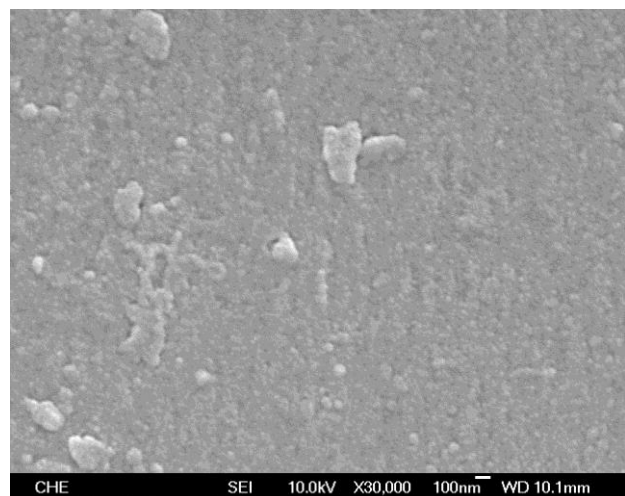
圖 4-16 (a)N128 (b)N128 THF (c)N128 MeOH 之 OM 比較圖

場發式掃描電子顯微鏡(FE-SEM)

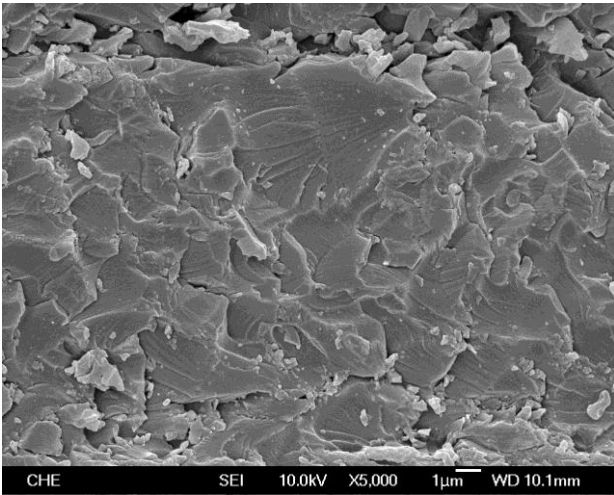
經 FE-SEM 可觀察加入添加劑後的試片，會因為添加劑在黏度較高的環氧樹脂中沒有被有效分散因此有聚集且粒徑大；試片剝斷後經 FE-SEM 可看出使用 THF 後的試片斷面較為不平整，經 DMA 測試推測使用 THF 造成試片製作後較脆，且圖面上有部分顆粒，因硬化劑不溶於 THF；使用 MeOH 溶劑製作後的試片，硬化劑及促進劑顆粒縮小許多，使剝斷面近乎平整。



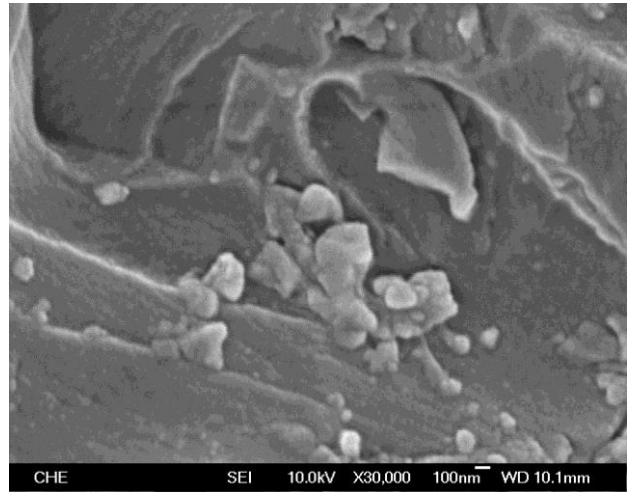
(a)N128



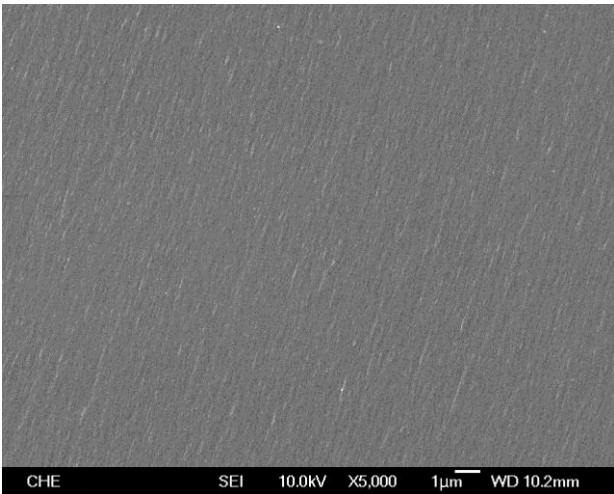
(b)N128



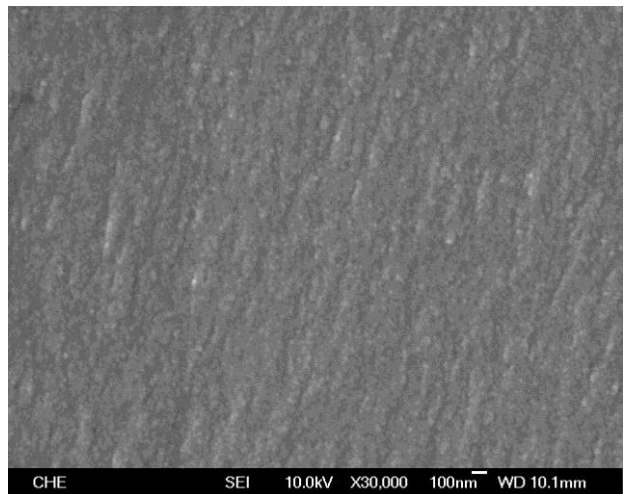
(c)N128 THF



(d)N128 THF



(e)N128 MeOH



(f)N128 MeOH

圖 4-17 (a)(b)N128 (c)(d)N128 THF (e)(f)N128 MeOH 之 SEM 圖

4-3 奈米石墨烯之效應

4-3-1 氧化石墨烯不同震盪方式

熱重分析(TGA)

GO 經 EDS 及 TGA 測試推算出含碳量，可計算需添加進環氧樹脂中的氧化石墨烯添加量，由表 4-8 碳重量百分比中的校正值，添加量皆有維持在近 2%。經 TGA 測試後最大熱裂解溫度皆有提升，表示添加 GO 達到熱穩定性提升，如表 4-8。GO 先分散在 THF 溶劑中與環氧樹脂混摻後經真空乾燥，但在乾燥過程中容易硬化，因此使用此製備方法較不穩定。

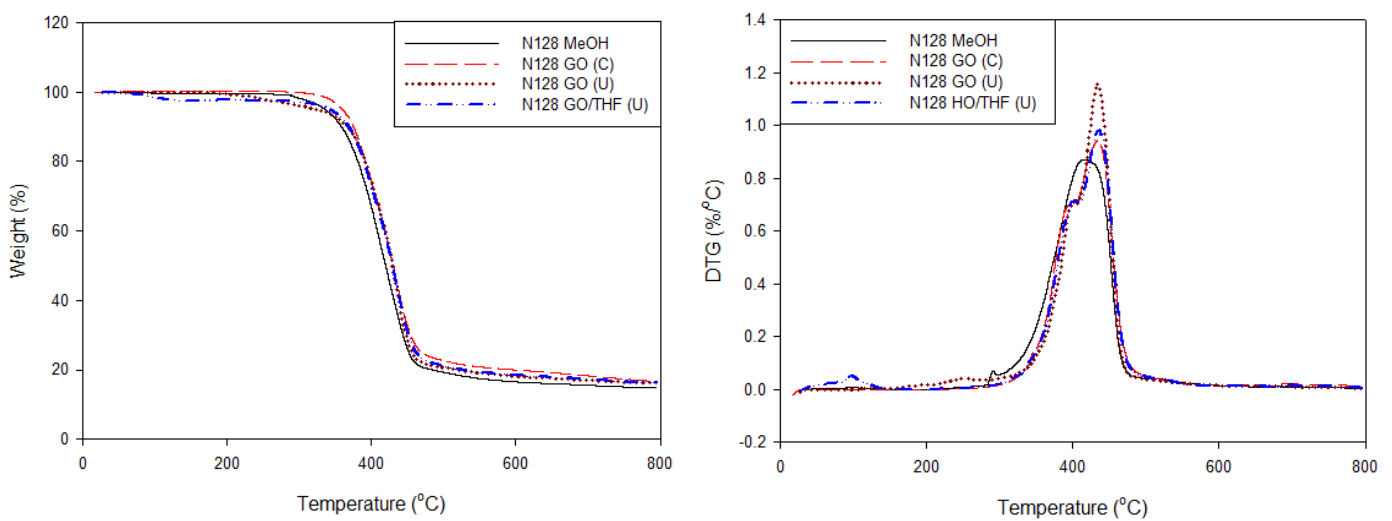


圖 4-18 氧化石墨烯不同震盪方式之 TGA 圖

表 4-8 氧化石墨烯不同震盪方式 TGA 分析結果

	max. T_d (°C)	weight (C%)	
			corrected
N128 MeOH	415.56	14.66	-
N128 GO (C)	434.03	16.63	1.97
N128 GO (U)	433.59	16.57	1.91
N128 GO/THF (U)	435.66	16.56	1.90

示差掃描量熱法(DSC)

氧化石墨烯添加進環氧樹脂後，由表 4-9 可看出反應溫度上升，表示添加 GO 抑制初始交聯固化反應的進行，隨著 GO 的分散程度增加反應溫度隨之增加，由表中的反應熱，可能因 N128 GO (C)粉體分散效果最差造成反應不完全而反應熱最低。

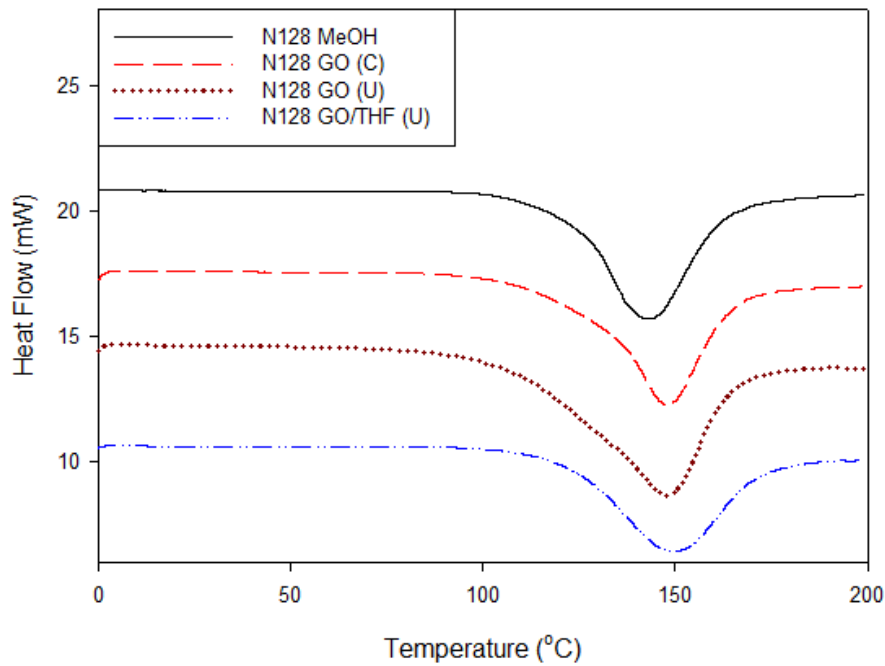


圖 4-19 氧化石墨烯不同震盪方式之 DSC 圖

表 4-9 氧化石墨烯不同震盪方式 DSC 分析結果

	peak(°C)	ΔH (J/g)
N128 MeOH	145.40	381.9404
N128 GO (C)	147.70	284.6245
N128 GO (U)	147.85	383.6415
N128 GO/THF (U)	149.69	323.6699

動態機械性質分析(DMA)

N128 GO (C)及 N128 GO (U)之 GO 是以粉體方式添加，在分散方面較不均勻，容易有聚集現象，以洗淨器震盪分散能力最低，因此機械性質最差，GO 以 THF 震盪後改善分散不均的情況，在添加 GO 的複材之中機械性質較高，但因 GO 在 THF 中震盪後溶劑與 GO 親和性高，因此在製作複材中可能有微量溶劑未完全抽離環氧樹脂，而造成機械性質較純基材低，如表 4-10 中的 Tg 及 E' 值可看出。

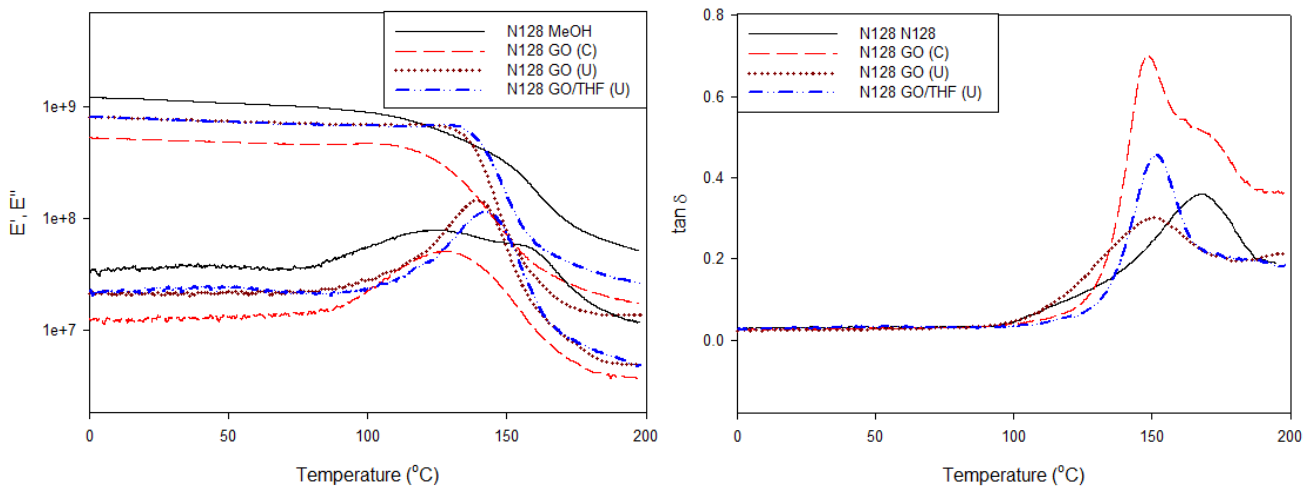


圖 4-20 氧化石墨烯不同震盪方式之 DMA 圖

表 4-10 氧化石墨烯不同震盪方式 DMA 分析結果

	Tg(°C)	E'(MPa)	
		玻璃態(25°C)	橡膠態(170°C)
N128 MeOH	168.27	1157.80	101.030
N128 GO (C)	148.04	506.31	27.715
N128 GO (U)	151.19	780.71	17.741
N128 GO/THF (U)	151.74	780.90	42.667

熱機械性質分析(TMA)

N128 GO (C)及 N128 GO (U)之 GO 皆是以粉末式添加，因此在分散上較不均勻，使熱的傳遞上也較不均勻，因此在 TMA 加熱測試上造成劇烈的熱膨脹現象，由表 4-11 的 α_1 至 α_2 上升幅度看出，以溶劑分散氧化石墨烯後製成的複材之熱膨脹較為穩定， α_1 至 α_2 差距最小。

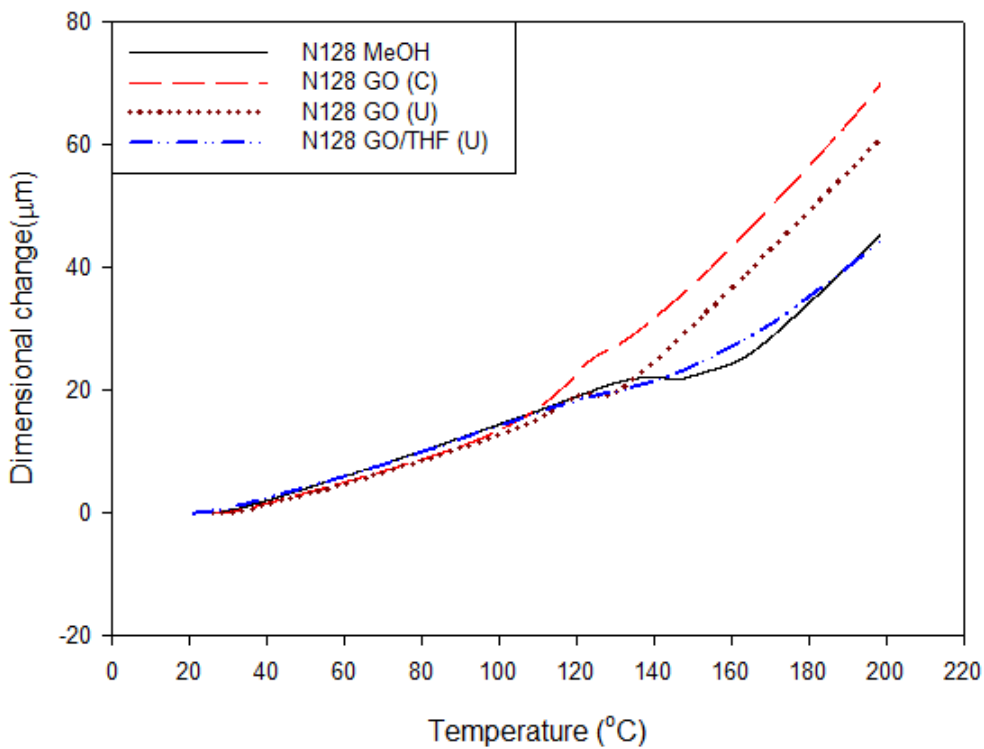


圖 4-21 氧化石墨烯不同震盪方式之 TMA 圖

表 4-11 氧化石墨烯不同震盪方式 TMA 分析結果

	Ts(°C)	$\alpha(\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C})$	
		$\alpha_1[40-60]$	$\alpha_2[170-190]$
N128 MeOH	124.62	64.5	185.3
N128 GO(C)	119.94	58.1	220.3
N128 GO(U)	115.28	58.2	205.3
N128 GO/THF (U)	107.18	62.5	154.7

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。

基材環氧樹脂為熱不良導體，熱傳導係數為 $0.1385(\text{W}/\text{m}^*\text{k})$ ，由表 4-12，N128 GO (C)熱傳導係數為 $0.1495(\text{W}/\text{m}^*\text{k})$ ，N128 GO (U)為 $0.1611(\text{W}/\text{m}^*\text{k})$ ，以溶劑 THF 處理進一步提升至 $0.1726(\text{W}/\text{m}^*\text{k})$ ，隨 GO 分散性增加，有助於複材之熱傳導係數提升，以 N128 GO/THF (U)提升 24.6%。

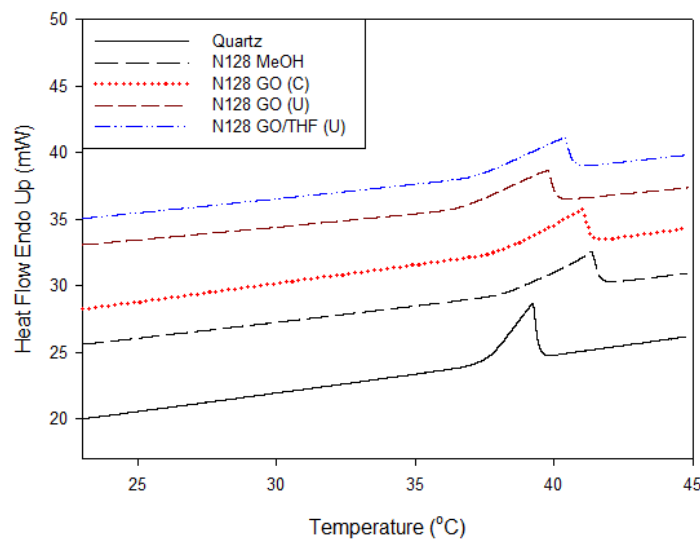


圖 4-22 氧化石墨烯不同震盪方式之熱傳導係數圖

表 4-12 氧化石墨烯不同震盪方式之熱傳導係數分析結果

	$K \left(\frac{\text{W}}{\text{m}^*\text{k}} \right)$
Quartz	1.3700
N128 MeOH	0.1385
N128 GO (C)	0.1495
N128 GO (U)	0.1611
N128 GO/THF (U)	0.1726

4-3-2 氧化石墨烯與有機化石墨烯

熱重分析(TGA)

參照第一節討論改質石墨結構之 TGA 檢測，氧化石墨烯經過有機化改質會產生部分還原現象，熱穩定性提升，因此製作複合材料後，相較於添加 GO，添加 GOAs 經測試後最大熱裂解又更提升，由表 4-13 可看出。

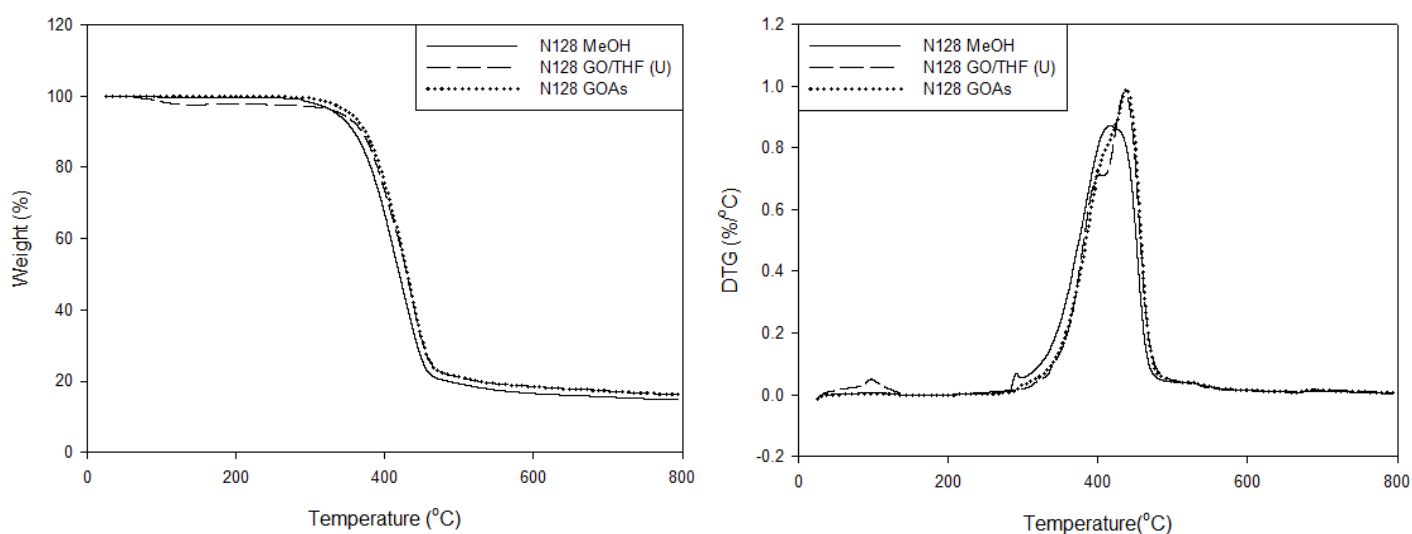


圖 4-23 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 TGA 圖

表 4-13 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 TGA 分析結果

	max.T _d (°C)	weight (C%)	
			corrected
N128 MeOH	415.56	14.66	-
N128 GO/THF (U)	435.66	16.56	1.90
N128 GOAs	438.83	16.54	1.88

示差掃描量熱法(DSC)

由表 4-14 可觀察到添加 GO 及添加 GOAs 反應溫度皆上升，代表皆會對環氧樹脂產生抑制初始交聯反應，以添加 GOAs 抑制效果最為明顯，因此會在熱壓前做 DSC 檢測，並調整後續熱壓溫度，使試片交聯硬化完全。

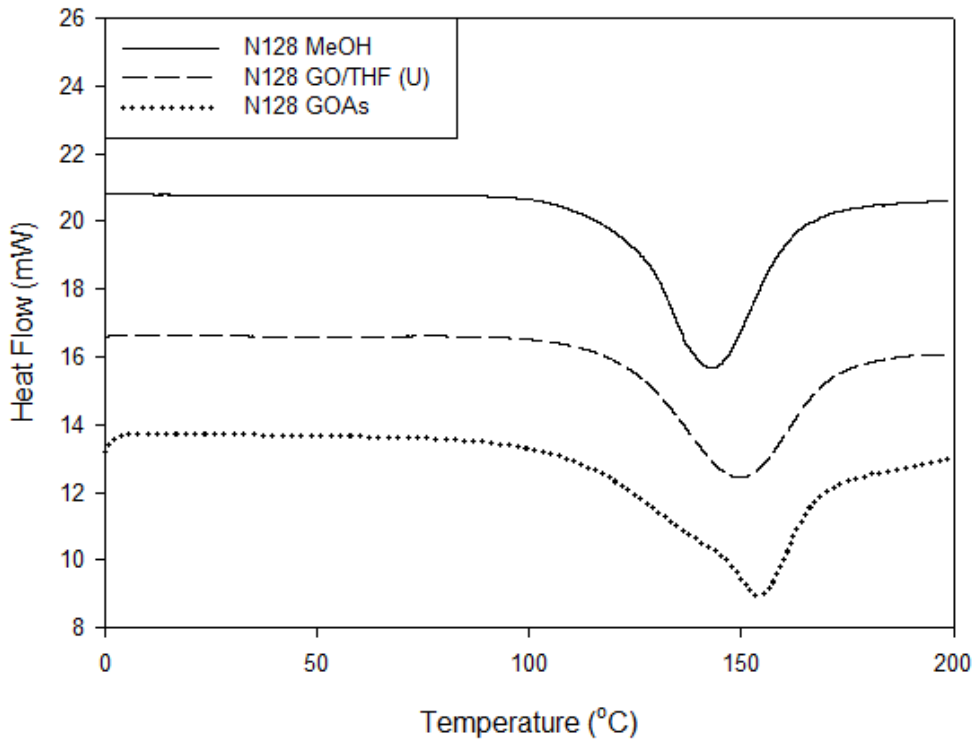


圖 4-24 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 DSC 圖

表 4-14 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 DSC 分析結果

	peak(°C)	ΔH (J/g)
N128 MeOH	145.40	381.9404
N128 GO/THF (U)	149.69	323.6699
N128 GOAs	154.12	334.8851

動態機械性質分析(DMA)

GO 經 THF 震盪後與溶劑親和性增加，在製作試片可能有未完全抽離的溶劑而使熱壓後的試片內有細微空洞，因此造成機械性質下降；而添加 GOAs，因 GOAs 表面無特殊官能基，主要是接枝長碳鏈，增加與環氧樹脂親和性，且因為添加石墨烯使高分子拘限在石墨層間，使高分子不易運動，因此相較環氧樹脂基材，機械性質有提升，由表 4-15 之 Tg 及 E' 可看出。

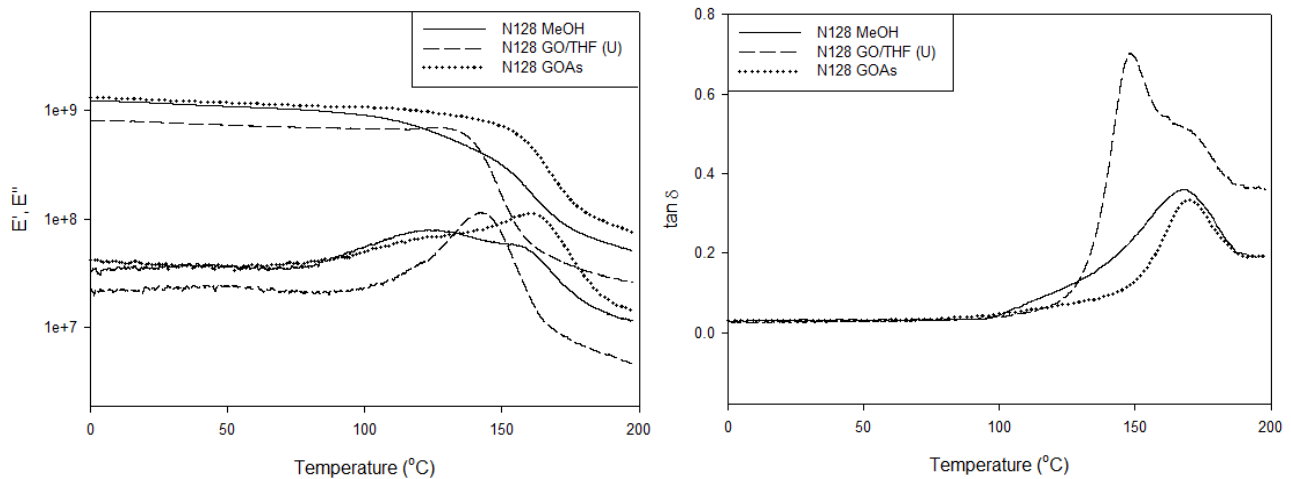


圖 4-25 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 DMA 圖

表 4-15 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 DMA 分析結果

	Tg(°C)	E'(MPa)	
		玻璃態(25°C)	橡膠態(170°C)
N128 MeOH	168.27	1157.80	101.030
N128 GO/THF (U)	151.74	780.90	42.667
N128 GOAs	171.10	1237.50	125.530

熱機械性質分析(TMA)

添加 GOAs 軟化點溫度上升，如表 4-16，推測以添加 GOAs 無機粒子較能達到補強效果，其趨勢與 DMA 檢測之 Tg 趨勢相吻合。

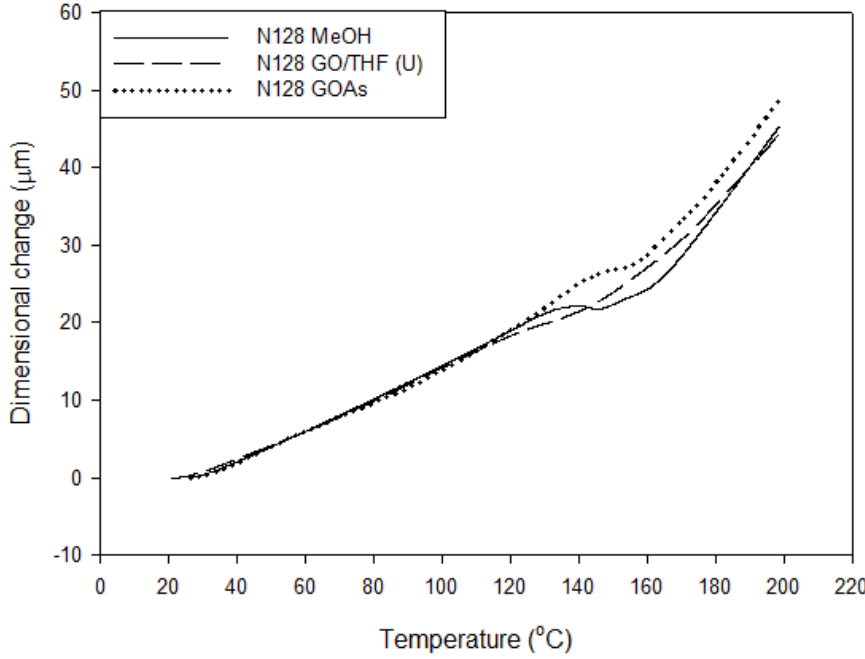


圖 4-26 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 TMA 圖

表 4-16 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 TMA 分析結果

	Ts(°C)	$\alpha(\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C})$	
		$\alpha_1[40-60]$	$\alpha_2[170-190]$
N128 MeOH	124.62	64.5	185.3
N128 GO/THF(U)	107.18	62.5	154.7
N128 GOAs	136.31	64.1	172.6

熱傳導係數檢測

由表 4-17，添加 GO 及 GOAs 兩者之熱傳導係數皆有提升，又以添加 GOAs 的熱傳導係數最高，由 0.1726(W/(m*k)) 上升至 0.2098(W/(m*k))，上升 21.6%，推測氧化石墨烯經有機化改質產生還原現象，熱穩定性提升，因此熱傳導效果也隨之提升。

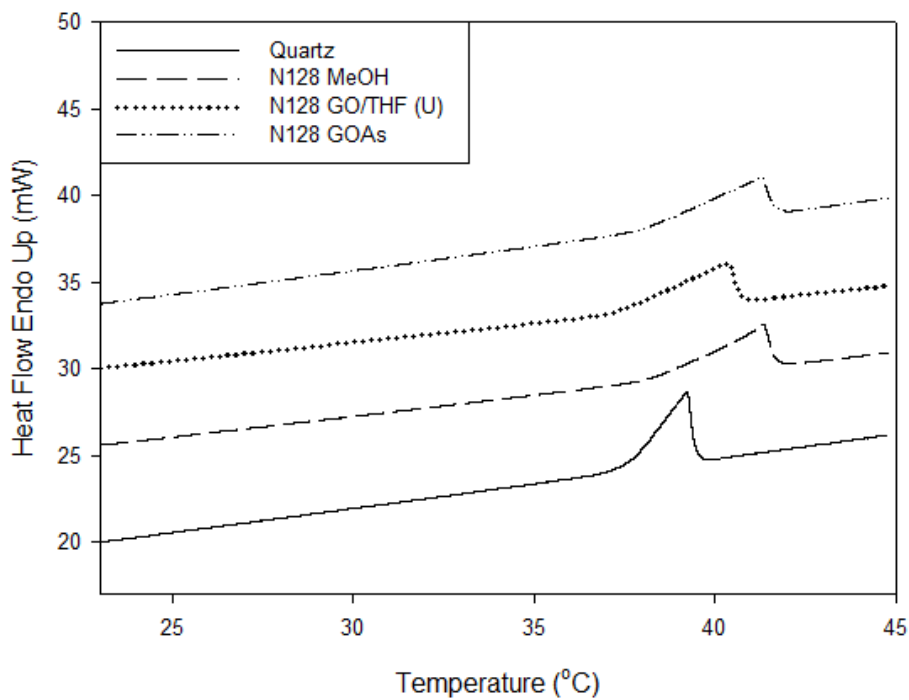


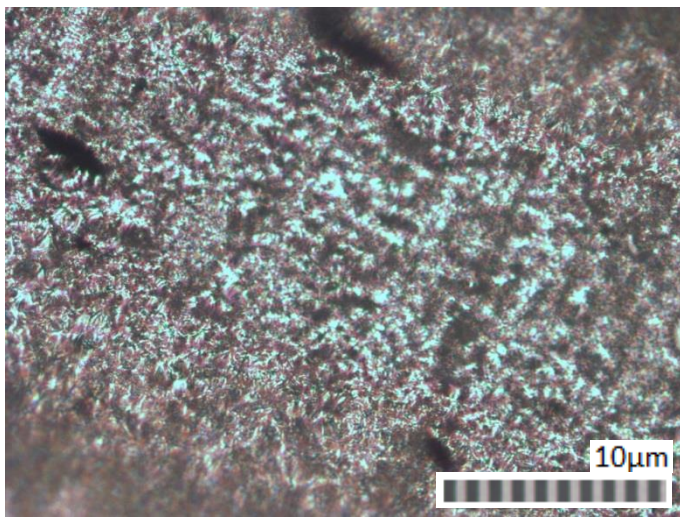
圖 4-27 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之熱傳導係數圖

表 4-17 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之熱傳導分析結果

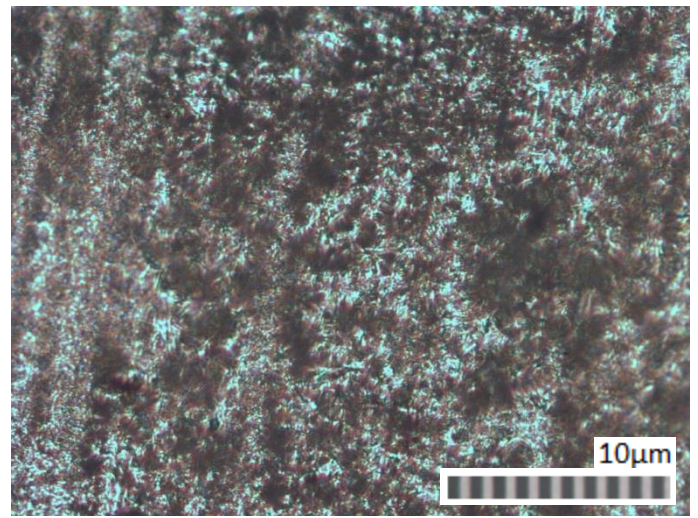
	$K \left(\frac{W}{m \cdot K} \right)$
Quartz	1.3700
N128 MeOH	0.1385
N128 GO/THF (U)	0.1726
N128 GOAs	0.2098

光學顯微鏡(OM)

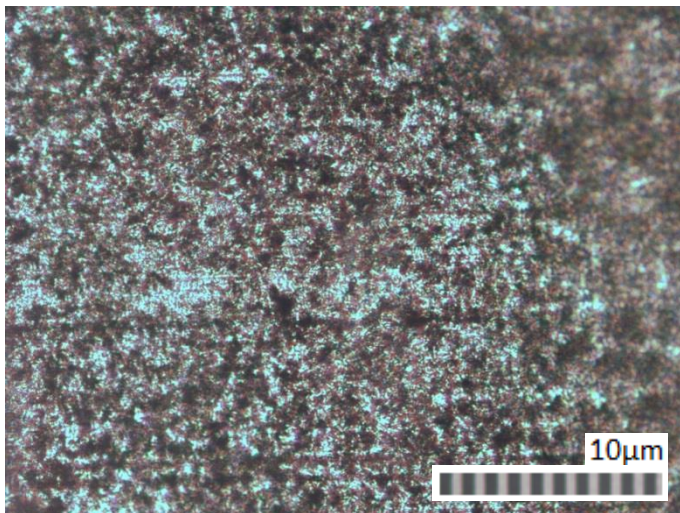
添加 GO 粉末以超音波洗淨器震盪，從圖 4-28(a)可明顯看出粉末較不易震開；以超音波破碎機震盪 GO 粉末，從圖 4-28(b)可看出粉末相對較為分散；經溶劑先處理 GO 後分散程度最高，如圖 4-28(c)。添加 GOAs 以超音波洗淨器震盪分散於環氧樹脂中，因此由圖 4-28(d)看得出有聚集現象。



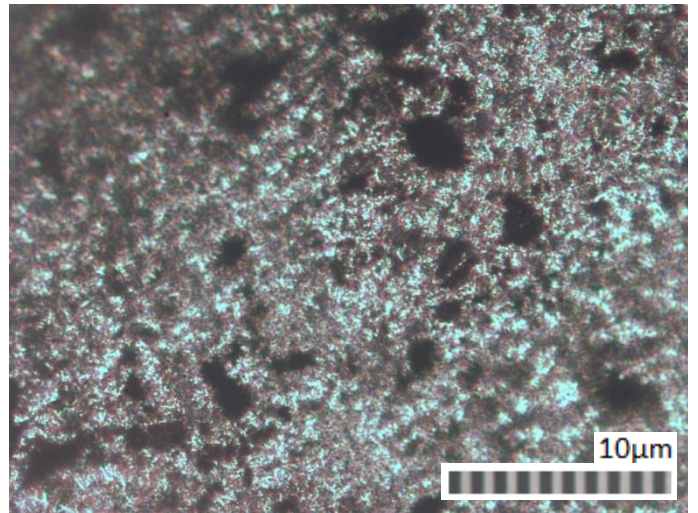
(a) N128 GO (C)



(b) N128 GO (U)



(c) N128 GO/THF (U)

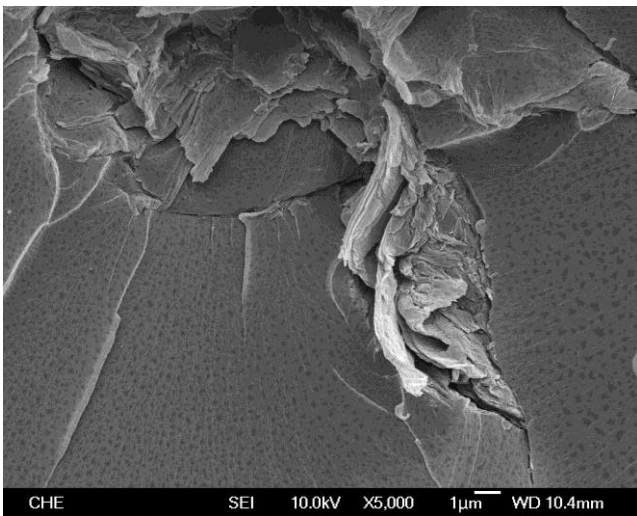


(d) N128 GOAs

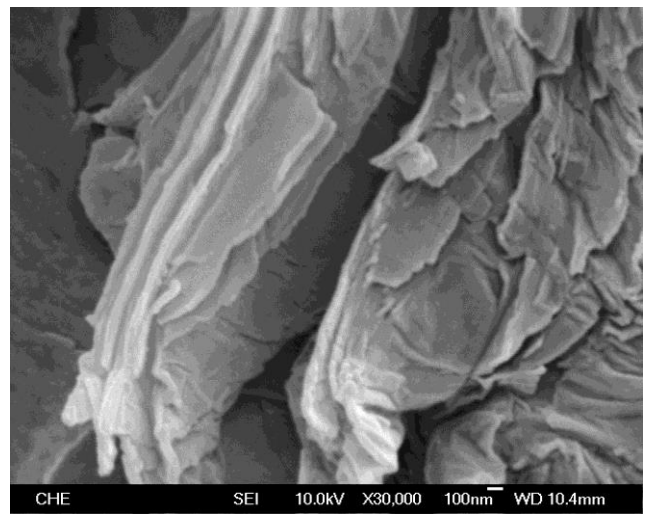
圖 4-28 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 OM 比較圖

場發式掃描電子顯微鏡(FE-SEM)

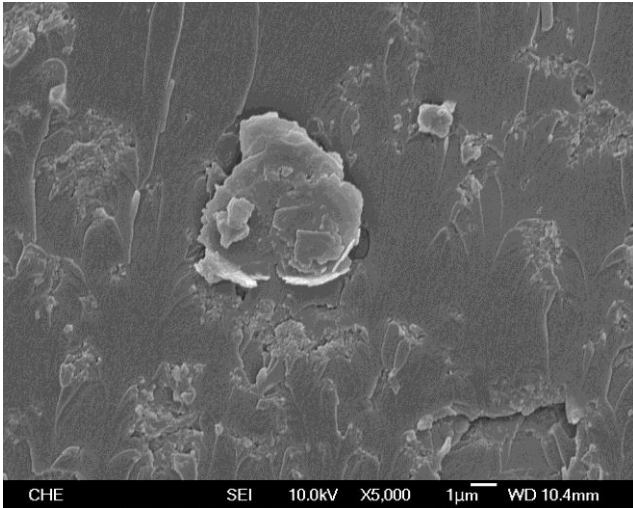
利用 FE-SEM 觀察複材冷凍斷面，可看出加入氧化石墨烯及有機化石墨烯的石墨片狀。乾燥後的 GO 是緊密的薄片狀，將 GO 磨成粉末僅以超音波洗淨器震盪，分散效果較無幫助，因此從圖 4-29(a)(b)看出較緊密的層狀堆疊；以超音波破碎機分散 GO 粉末，可看出堆疊狀況有改善，如圖 4-29(c)(d)；在溶劑先分散 GO 的情況下，石墨片有效分散於環氧樹脂中，如圖 4-29(e)(f)。有機化過後的 GOAs，其表面較無含氧官能基，主要接枝長碳鏈，增加與環氧樹脂親和性，如圖 4-29(g)(h)中較能觀察到片狀石墨。



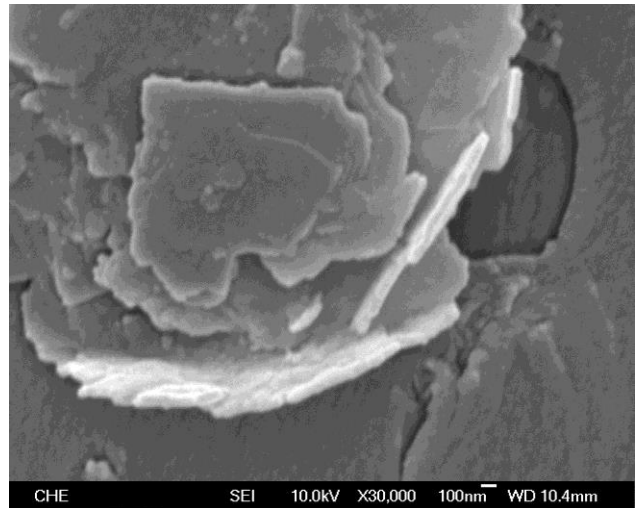
(a) N128 GO (C)



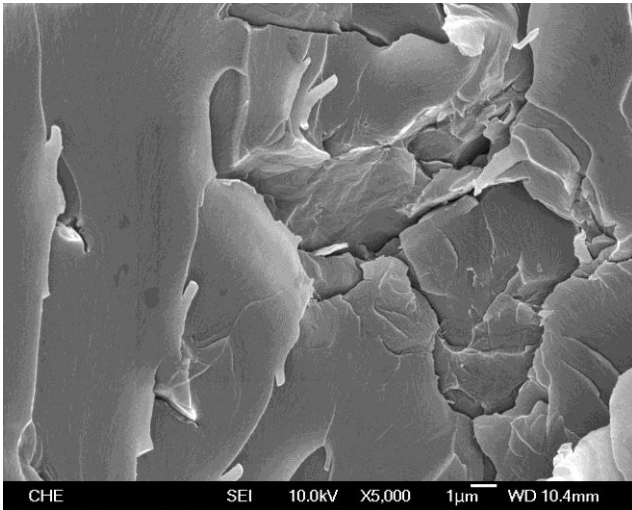
(b) N128 GO (C)



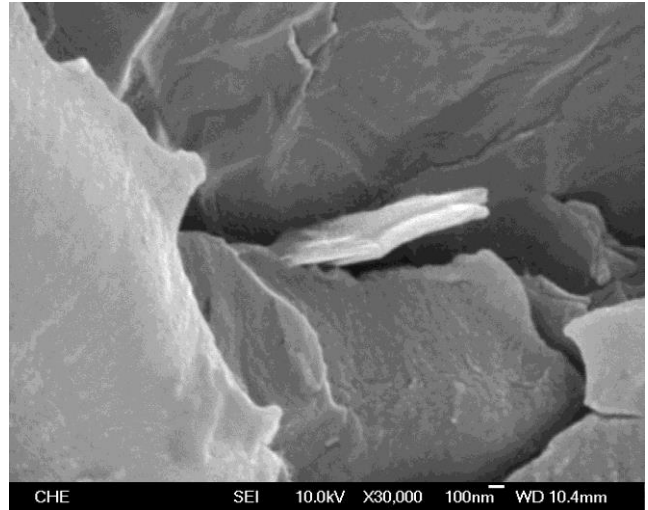
(c) N128 GO (U)



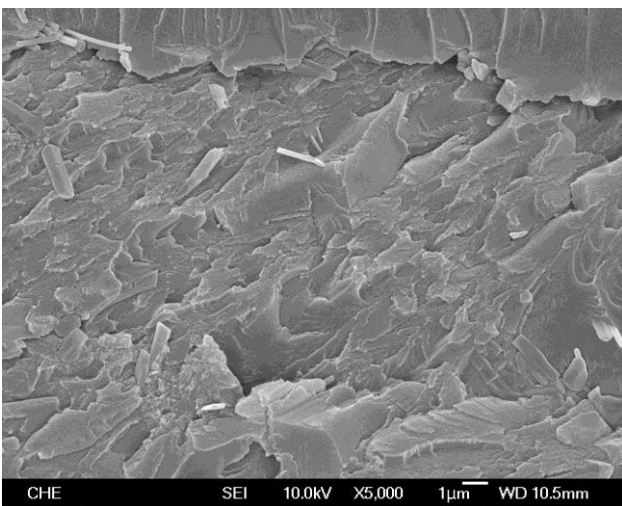
(d) N128 GO (U)



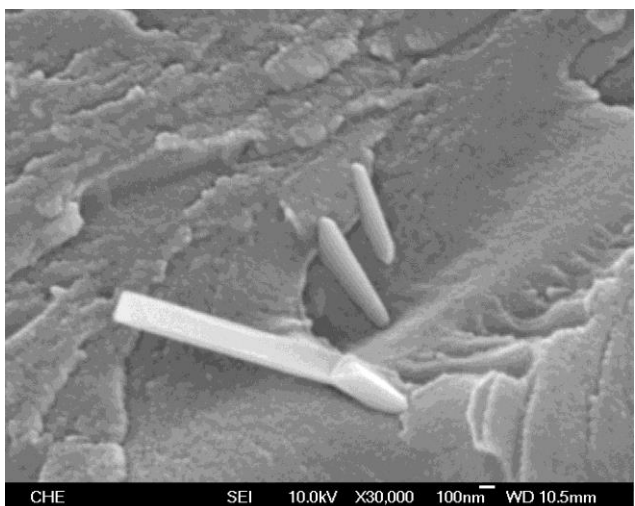
(e) N128 GO/THF (U)



(f) N128 GO/THF (U)



(g) N128 GOAs



(h) N128 GOAs

圖 4-29 氧化石墨烯複材與有機化石墨烯複材之 SEM 圖

4-3-3 石墨烯濃度對複材之影響

熱重分析(TGA)

由 TGA 可檢測複材從室溫加熱至 800°C 的重量損失變化，並由碳含量確認添加 GOAs 是否控制得當，由表 4-18 的碳重量百分比之校正值可判斷，並檢測熱安定性質的變化。表 4-18 檢測結果中可看出複材最大裂解溫度隨著石墨烯添加量增加而上升，利用有機化石墨烯的熱安定性，添加於環氧樹脂中進而提升其熱穩定性質，由此可證明添加石墨烯有助於提升環氧樹脂複材的熱穩定性。

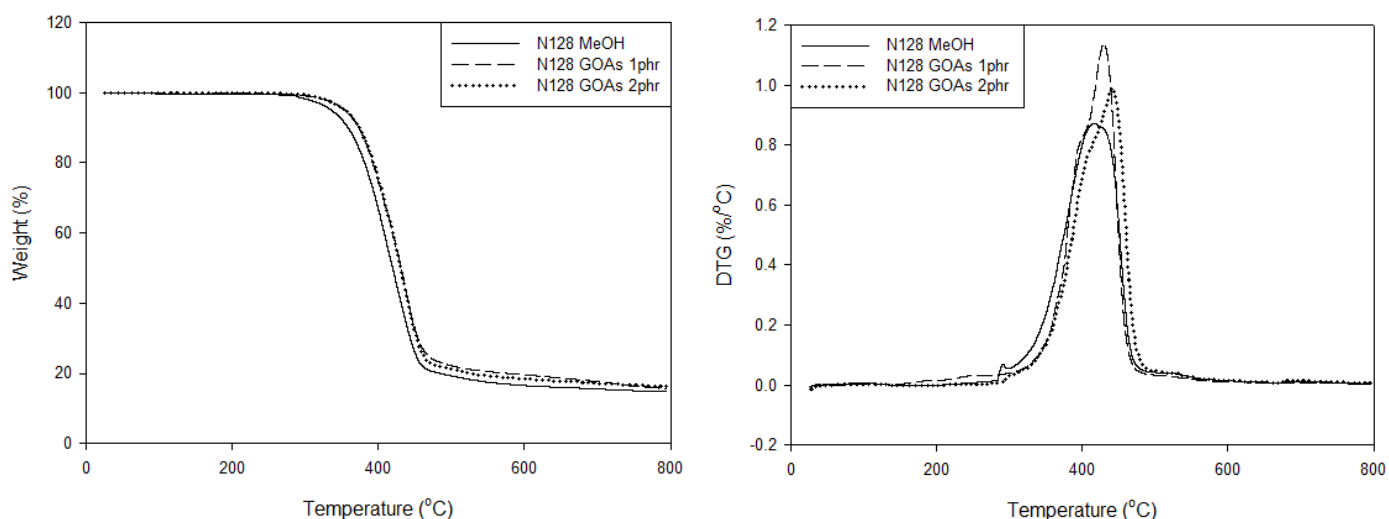


圖 4-30 石墨烯濃度對複材影響之 TGA 圖

表 4-18 石墨烯濃度對複材影響之 TGA 分析結果

	max.T _d (°C)	weight (C%)	
			corrected
N128 MeOH	415.56	14.66	-
N128 GOAs 1phr	432.18	15.58	0.92
N128 GOAs 2phr	438.83	16.54	1.88

示差掃描量熱法(DSC)

從 DSC 分析結果可看出隨著石墨烯添加量增加反應溫度也隨之提升，推測添加石墨烯產生抑制交聯固化反應，因此在熱壓前先做 DSC 測試觀察反應溫度，用以調整後續熱壓溫度，使試片交聯硬化完全；而隨添加量增加反應熱下降，可能因 GOAs 以粉體方式添加有聚集現象，造成反應不完全。

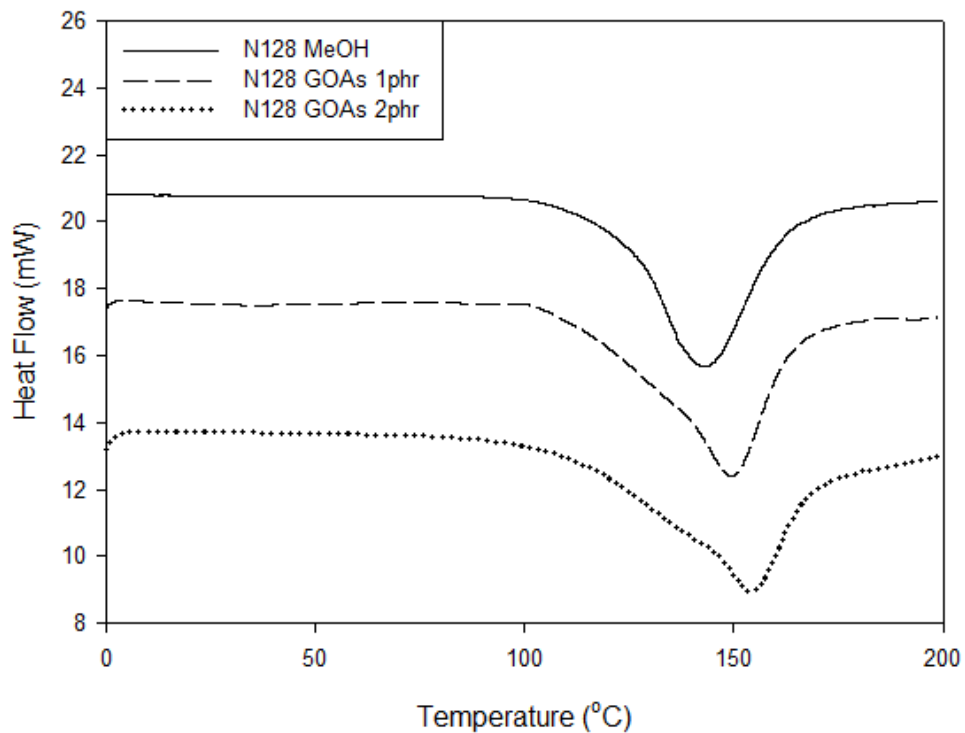


圖 4-31 石墨烯濃度對複材影響之 DSC 圖

表 4-19 石墨烯濃度對複材影響之 DSC 分析結果

	peak(°C)	ΔH (J/g)
N128 MeOH	145.40	381.9404
N128 GOAs 1phr	149.33	342.4497
N128 GOAs 2phr	154.12	334.8851

動態機械性質分析(DMA)

利用動態機械性質分析，以固定頻率及振幅對環氧樹脂奈米石墨烯複材進行升溫掃描，由表 4-20 儲存模數可看出隨著石墨烯添加量增加也隨之提升，因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，因此機械強度增加，Tg 也隨之上升，因 GOAs 濃度越高，高分子鏈運動需要更大的能量才足以提供較大的自由體積，造成 Tg 提高。

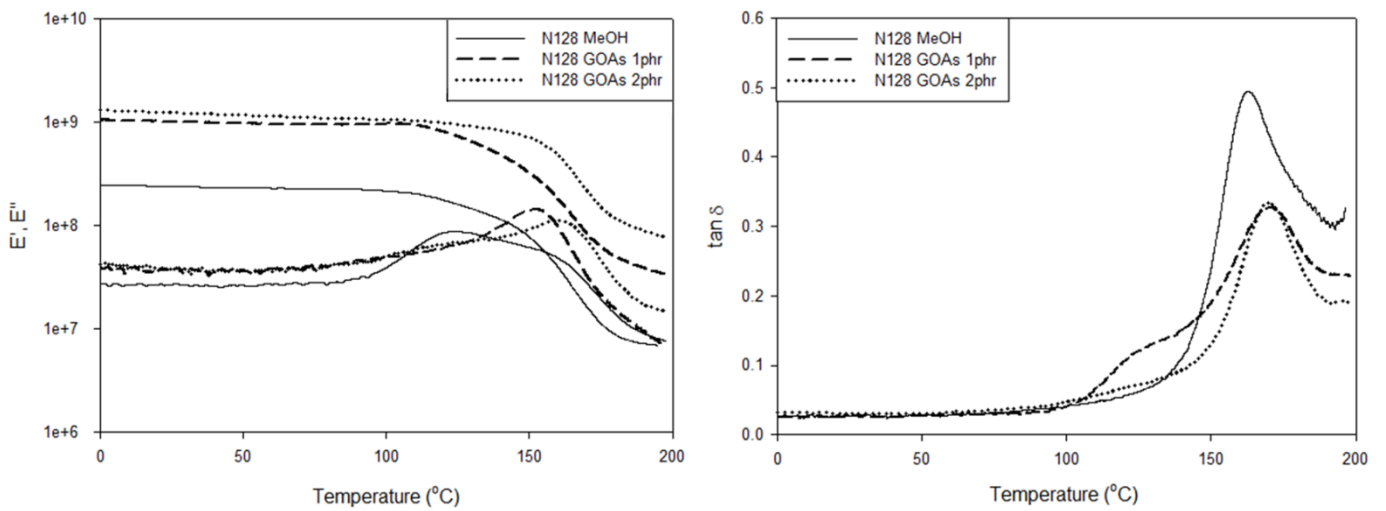


圖 4-32 石墨烯濃度對複材影響之 DMA 圖

表 4-20 石墨烯濃度對複材影響之 DMA 分析結果

	Tg(°C)	E'(MPa)	
		玻璃態(25°C)	橡膠態(170°C)
N128 MeOH	168.27	1157.8	101.030
N128 GOAs 1phr	170.37	1157.8	82.102
N128 GOAs 2phr	171.10	1237.5	125.530

熱機械性質分析(TMA)

由熱機械性質分析，由表 4-21 可看出隨著石墨烯添加量增加複材軟化點也隨之上升，推測因石墨烯本身具良好熱穩定性，進而使複材之軟化點提升。隨石墨烯濃度增加，其軟化點上升趨勢與 DMA 分析的 Tg 趨勢相吻合。

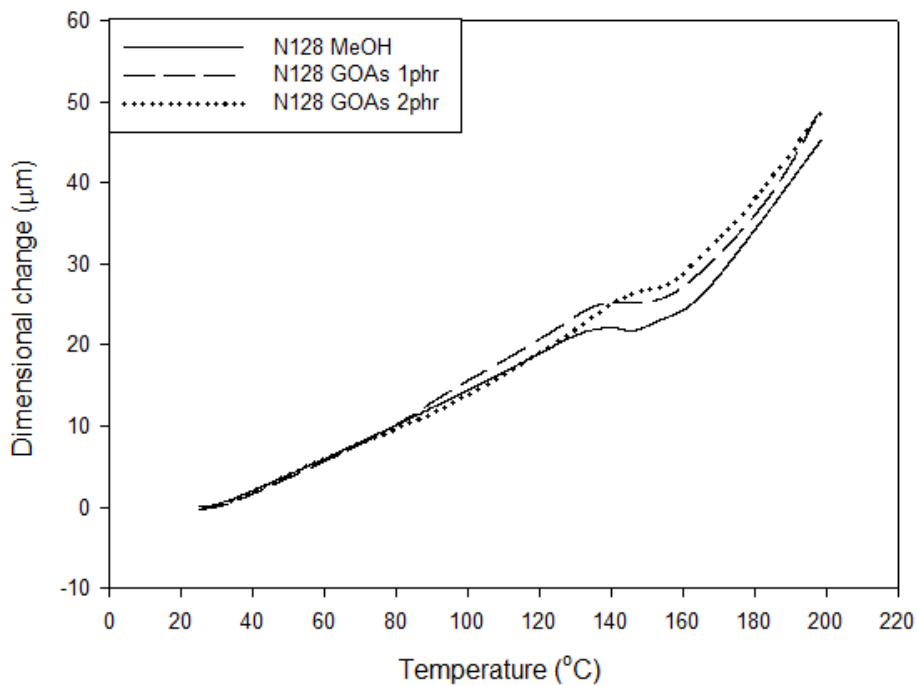


圖 4-33 石墨烯濃度對複材影響之 TMA 圖

表 4-21 石墨烯濃度對複材影響之 TMA 分析結果

	Ts(°C)	$\alpha(\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C})$	
		$\alpha_1[40-60]$	$\alpha_2[170-190]$
N128 MeOH	124.62	64.5	185.3
N128 GOAs 1phr	129.55	73.5	189.4
N128 GOAs 2phr	136.31	64.1	172.6

熱傳導係數檢測

基材環氧樹脂熱傳導係數為 0.1385(W/m*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，由表 4-22 得知熱傳導係數由 0.1495(W/m*k)提升至 0.2098(W/m*k)，提升 40.3%，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。

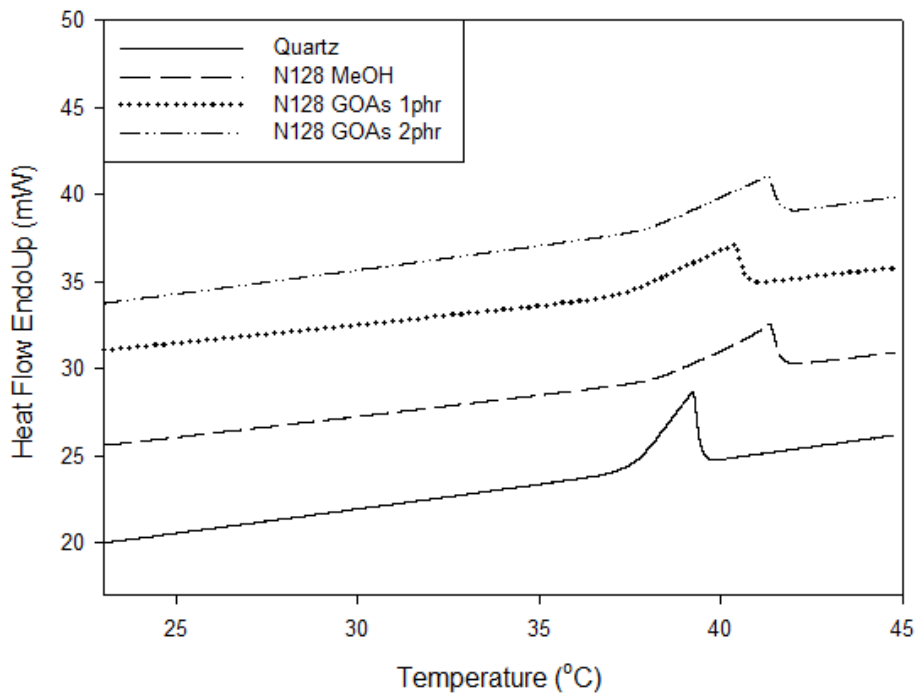


圖 4-34 石墨烯濃度對複材影響之熱傳導係數圖

表 4-22 石墨烯濃度對複材影響之熱傳導分析結果

	$K \left(\frac{W}{m \cdot k} \right)$
Quartz	1.3700
N128 MeOH	0.1385
N128 GOAs 1phr	0.1495
N128 GOAs 2phr	0.2098

伍、結論

5-1 改質石墨烯結構及物性檢測

1. 純石墨烯為完整六方平面結構，表面並未有任何官能基，由 FT-IR 測試無任何峰值，經氧化反應後，其表面產生羥基(3400 cm^{-1} 、 1626 cm^{-1})、羧基(1722 cm^{-1})及環氧官能基(1071 cm^{-1})，在加入界面活性劑後，含氧官能基減弱，且出現界面活性劑才有的 CH_3 (2921 cm^{-1})、 CH_2 (2848 cm^{-1})及 N-H (1573 cm^{-1})官能基。
2. 經能量散射光譜分析及 TGA 分析，可觀察到石墨經過氧化後，氧原子重量比大幅增加約 41%，加入長碳鏈界面活性劑經有機化反應，產生還原效果，使碳含量又提升約 31%~36%，且有機化石墨烯熱穩定性較好。
3. 由 XRD 繞射分析結果再利用布拉格繞射公式計算得知石墨烯層間距，經數據觀察可看出石墨隨著氧化($d_{\text{GO}}=0.809\text{ nm}$)及有機化後($d_{\text{GOA}}=1.935\text{ nm}$ 、 $d_{\text{GOAs}}=2.275\text{ nm}$)，石墨層間距有逐漸增加的趨勢。
4. 拉曼光譜測試可觀察到經表面處理的純石墨幾乎沒有缺陷，經過氧化後，石墨結構發生劇烈反應接上含氧官能基，使缺陷峰明顯出現， $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值由 0.57 提升至 1.20，加入界面活性劑進行有機化反應後，產生部分還原效果，因此缺陷峰強度下降， $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值由 1.20 下降至 1.10。
5. 利用 SEM 得知，石墨氧化再經有機化分離上下層後，石墨厚度依序為 Graphite($500\sim 1000\text{ nm}$) > GO($60\sim 100\text{ nm}$) > GOA($40\sim 100\text{ nm}$) > GOAs($30\sim 60\text{ nm}$)，且由 OM 觀察其分散性以 GOAs 分散程度最好。

5-2 環氧樹脂硬化之溶劑效應

1. 經 DSC 可看出使用溶劑 THF 的反應峰值較寬(約 100~170°C)且反應溫度最低(139.47°C)，代表所需反應時間較長，並在較低溫就開始反應；使用溶劑 MeOH 反應熱最高($\Delta H=381.9404$ J/g)，代表反應進行較完整，因 MeOH 可溶解硬化劑及促進劑均勻分散於環氧樹脂中。
2. 由 DMA 可看出使用溶劑 THF 機械性質下降，可能因溶劑不溶解硬化劑且溶解環氧樹脂，造成試片較脆；而使用溶劑 MeOH 因可溶解硬化劑及促進劑，因此儲存模數及 Tg 皆上升。
3. 環氧樹脂基材在經過溶劑處理後，以 TMA 分析結果可看出 α_1 皆下降，代表硬化劑及促進劑有效分散於環氧樹脂中，有助抑制樣品熱膨脹，又以使用溶劑 MeOH 之 α_1 數值(64.53 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)最低。
4. 由 SEM 可看出使用溶劑 MeOH 硬化劑及促進劑顆粒明顯縮小，使用溶劑 THF 之環氧樹脂基材冷凍斷面表面還有許多顆粒，因 THF 不溶解硬化劑；利用 OM 也可明顯看出使用 MeOH 添加劑粒徑皆有縮小。

5-3 奈米石墨烯改質複材之效應

1. 由 TGA 檢測可觀察，不論添加 GO 或 GOAs，最大熱裂解溫度皆有提升，添加 GO 提升約 10°C，添加 GOAs 提升約 13°C，添加石墨烯材料有助於熱穩定性提升，同比例添加量中又以 GOAs 最大熱裂解溫度最高(438.83°C)；添加量濃度對複材之影響，隨 GOAs 添加量增加最大熱裂解溫度隨之增加。

2. 經 DSC 檢測，添加 GO 或 GOAs 兩者反應溫度皆有提升，代表產生抑制初始交聯固化反應的進行，因此用 DSC 檢測判斷後續製作試片時所需要調整的熱壓溫度，又以添加 GOAs 反應溫度最高(154.12°C); 添加量濃度對複材之影響，隨 GOAs 添加量增加反應溫度隨之增加。
3. 由 DMA 檢測可看出添加 GO 之複材，相比環氧樹脂基材機械性質皆下降，因 GO 在環氧樹脂中分散較不均勻，容易有聚集現象，而使用溶劑分散又因與 GO 親和性高，可能有微量溶劑未抽離，造成機械性質下降；添加 GOAs，石墨烯使高分子鏈拘限在石墨層間，使高分子不易運動，因此儲存模數及 Tg 皆提升；添加量濃度對複材之影響，隨 GOAs 添加量增加機械性質隨之增加。
4. 以添加 GO 之複材，因分散不均的情況使熱的傳遞也較不均勻，由 TMA 檢測可觀察出有劇烈熱膨脹現象；添加 GOAs 其軟化點溫度上升，因 GOAs 有更高的熱穩定性，隨 GOAs 添加量增加，複材軟化點溫度隨之上升，其趨勢與 DMA 檢測之 Tg 趨勢相吻合。
5. 環氧樹脂基材為熱不良導體，再添加 GO 或 GOAs 後熱傳導係數皆有提升，添加 GO 提升約 24.6%，添加 GOAs 提升約 51.5%，以 GOAs 複材熱傳效果最好，因氧化石墨烯經有機化反應後，產生還原效果，熱穩定性上升；添加量濃度對複材之影響，隨 GOAs 添加量增加熱傳導係數隨之增加。
6. 由 SEM 觀察到 GO 複材製作隨著震盪方法的不同，石墨片有逐漸剝離的趨勢；而 GOAs 較無含氧官能基，由長碳鏈接枝於表面，增加與環氧樹脂親和性，

在 SEM 中也可觀察到片狀石墨；由 OM 可看出 GO 震盪分法不同，隨震盪能力增加而逐漸分散。

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," Blackie Academic & Professional.
- [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," Polymer,20,4349-4357.
- [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,6,1375–1382.
- [14] Schoff, K.Clifford (2010),"Crosslinking and crosslink density," JCT CoatingsTech.
- [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,ID 703708.
- [16] 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,"Applied Polymer,48,905-919.
- [17] K.Horie,H.Hiura,M.Sawada,I.Mita and H.Kambe(1970),"Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines,"Polymer Chemistry,8,1357-1372.
- [18] J.M.Barton(1980),"Kinetics of cure of epoxy resin system bisphenol-A diglycidylether-di(4-aminophenyl)sulphone, "Polymer,21,603-606.
- [19] M.E.Ryan. and.A.Dutta(1979),"Kinetics of epoxy cure: a rapid technique for kinetic parameter estimation,"Polymer,20,203-206.
- [20] Michael D.Gilbert (1988),"Mechanism and kinetics of the dicyandiamide cure of epoxy resins,"Doctoral Dissertations,737, 1911-2013.
- [21] R.Bernard, Lalberte and B.Joseph(1981),"Mechanism of monuron-accelerated

dicyandiamide cure of epoxy resins,"Polymer research division.

- [22] W.J.Blank,Z.A.He and M.Picci(2002),"Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction,"Journal of Coatings Technology,74,33-41.
- [23] 垣内弘(1922)，環氧樹脂應用實務，復漢出版社。
- [24] 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。
- [25] K.Tatsumi,N.Iwashita,H.Sakaebe,H.Shioyama,S.Higuchi,A.Mabuchi,etal(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.
- [26] A.K.Geim and K.S.Novoselov(2007),"The rise of graphene,"Nature Materials,6,183-191.
- [27] M.J.Allen,V.C.Tung and R.B.Kaner(2010),"Honeycomb carbon: A review of graphene,"Chemical reviews,110,132-145.
- [28] P.Blake,E.W.Hill,A.H.Castro Neto,K.S.Novoselov,D.Jiang,R.Yang,etal(2007),"Making graphene visible,"Applied Physics Letters,91,63-124.
- [29] A.Geim and K.Novoselov(2010),"The Nobel Prize in Physics 2010,"Nature Physics.
- [30] 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.
- [31] B.Z.Jang and A.Zhamu(2008),"Processing of Nanographene platelets(NGPs) and NGP nanocomposites: a review,"Journal of Materials Science,43,5092-5101.
- [32] 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

- [33] 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.
- [34] L.Xuesong,C.Weiwei,et al(2009),"Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling,"*Nano Letters*,9,4268-4272.
- [35] 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。
- [36] 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*,22,055705.
- [37] H.Kim,A.A.Abodala and C.W.Macosko(2010),"Graphene/Polymer Nanocomposites,"*Macromolecules*,43,6515-6530.
- [38] D.R.Dreyer,S.Park,C.W.Bielawski and R.S.Ruoff(2009),"The chemistry of graphene oxide,"*Chemical Society Reviews*,39,228-240.
- [39] 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.
- [40] B.C.Brodie(1859),"On the Atomic Weight of Graphite,"*Philosophical Transactions of the Royal Society of London*,149,249-259.
- [41] L.Staudenmaier(2006),"Verfahren zur Darstellung der Graphitsure," *Philosophical Transactions B*,32,1394-1399.
- [42] W.S.H.Jr and R.E.Offeman(1958),"Preparation of Graphitic Oxide,"*Journal of the American Chemical Society*,80,1339.
- [43] O.C.Compton and S.T.Nguyen(2010),"Graphene Oxide,Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based

Materials,"Small,6,711-723.

- [44] 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.
- [45] M.Hirata,T.Gotou,S.Horiuchi,M.Fujiwara and M.Ohba(2004),"Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the parties,"Carbon,42,2929-2937.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] C.Nethravathi and M.Rajamathi(2006),"Delamination, colloidal dispersion and reassembly of alkylamine intercalated graphite oxide in alcohols,"Carbon,44,2635-2641.
- [50] 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.
- [51] 林永昇(2005)，奈米科技與生活，儀器科技研究中心。

- [52] 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.
- [53] S.Park,R.S.Ruoff(2010),"Chemical methods for the production of graphenes,"Nature nanotechnology,4,217-224.
- [54] J.R.Potts,D.R.Dreyer,C.W.Bielawski,R.S.Ruoff(2011),"Graphene-based polymer nanocomposites," Polymer,52,5-25.
- [55] X.Zhao,Q.H.Zhang,D.J.Chen,P.Lu(2010),"Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites,"Macromolecules,43,2357-2363.
- [56] 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,3,3884-3890.
- [57] 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,228,318-326.
- [58] V.Mittal(2014),"Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review,"Macromolecular Material and Engineering,299,906-931.
- [59] M.K.Yeh and T.H.Hsieh(2007),"Bending Property of Sandwich Beams with MWNTs/Polymer Nanocomposites as Core Materials,"Key Engineering Materials,345,1265-1268.
- [60] M.K.Yeh,T.H.Hsieh and N.H.Tai(2008), "Fabrication and Mechanical Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes/Epoxy Nanocomposites,"Materials Science & Engineering,483,289-292.
- [61] 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, 530-541.

- [62] 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, 1178-1186.
- [63] S.P.Zhang and H.O.Song(2012), "Supramolecular graphene oxide-alkylamine hybrid materials: variation of dispersibility and improvement of thermal stability," *New Journal of Chemistry*, 36, 1733-1738.
- [64] 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," *Nanoscale*, 5, 52-71.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] 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.
- [68] Vikas Patil, Robert V. Dennis, Tapan K. Rout, Sarbajit Banerjee and Ganapati D. Yadav(2014), "Graphene oxide and functionalized multi walled carbon nanotubes as epoxy curing agents: a novel synthetic approach to nanocomposites containing

active nanostructured fillers,” RSC Adv, 4, 49264-49272

- [69] M. BASTIUREA, M.S. RODEANU, G. ANDREI, D. DIMA, A. CANTARAGIU (2015),” Correlation between grapheme oxide/graphite content and thermal properties of polyester composites,” Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 4, 1109-1118
- [70] Zheng, Y., Ning, R. and Zheng, Y. (2005),”Study of SiO₂ Nanoparticles on the Improved Performance of Epoxy and Fiber Composites, Journal of Reinforced Plastics and Composites,” 24(3), 223-233
- [71] William steel (2015),”A Primer on Carbon Nanaotubes - Part 1,” Phlebas.
- [72] 謝宇涵(2017)，有機化石墨烯與環氧樹脂奈米複合材料，東海大學碩士論文
- [73] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim,H.L. Stormer(2008),” Ultrahigh electron mobility in suspended graphene” Solid State Communications, 146, 351-355
- [74] Minoo Naebe, Jing Wang, Abbas Amini, Hamid Khayyam, Nishar Hameed, Lu Hua Li, Ying Chen & Bronwyn Fox (2014),”Mechanical Property and Structure of Covalent Functionalised Graphene/Epoxy Nanocomposites” SCIENTIFIC REPORTS, 4,4375
- [75] 金庭甄(2017)，官能化石墨烯與聚乳酸奈米複合材料，東海大學碩士論文