

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

有機化石墨烯與聚丙烯奈米複合材料之製備及檢定

**Preparation and Characterization of
Organically Modified Graphene and Polypropylene
Nanocomposites**

研究生：林亭瑤 撰

中華民國一百零七年七月

摘要

本研究以溶液法製備馬來酞化聚丙烯及石墨烯複合材料，由於石墨表面不具有任何離子或活性官能基，因此需以氧化的方式使石墨表面產生羥基、羧基、羰基、環氧基等反應性官能基，並利用超音波震盪使界面活性劑與氧化石墨反應改質，使改質之後的有機化石墨烯能均勻的分散在有機溶劑中，並利用超音波震盪使聚丙烯基材能與石墨烯混和均勻。另使用共溶劑來處理馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯，再與聚丙烯基材進行層插製備為複合材料，並分析其導電、導熱性質。

聚丙烯奈米石墨烯複合材料添加不同比例的相容劑，探討有機化石墨烯對奈米複合材料的分散、導熱、導電性之影響。並以 XRD、SEM 進行微結構分析，判別有機化石墨烯在複合材料中的分散狀態；以 TGA 分析複材之熱分解並檢定組成，DSC 分析結晶行為及熱傳導係數；以 DMA 檢定複合材料的機械性質，最後以 DEA 測量其介電性質，並比較不同基材與不同的組成的相容劑添加量對導電度的關係。實驗結果顯示，奈米複材性能因添加馬來酸酞接枝聚丙烯，有助於改善石墨烯在基材中的分散情形，且熱性質、熱傳導係數、機械強度及導電性質等皆有提升。

Abstract

In this study, the maleated-polypropylene / graphene composites is prepared by the solution method. Because the graphene surface does not have any ions and reactive functional groups, the surface of the graphite must be oxidized to produce reactive groups . The reactive groups and the reactive agents are reacted on the surface of graphite oxide by ultrasonic oscillation to organically modify graphene which could be uniformly dispersed in the organic solvent, and the ultrasonic vibration was used to make the polypropylene matrix blended with graphene evenly. The co-solvent was used to treat the maleic anhydride-polypropylene-grafted graphene, and then it was added to a polypropylene matrix to prepare a composite material, and its electrical and thermal conductivity properties were analyzed.

Polypropylene graphene nanocomposites were blended with different compositions of compatibilizers to investigate the effect of organic graphene on the dispersion, thermal conductivity, and electrical of nanocomposites. XRD and SEM were used for microstructural analysis to determine the dispersion state of organically modified graphene in composites. The composites were then analyzed by TGA to determine carbon compositions. DSC was used to analyze the crystallization behavior and thermal conductivity. The mechanical properties of the composites were determined by DMA.

Finally, the dielectric properties were measured by DEA, and the relationship between the amount of compatibilizing agent and the electrical conductivity of different matrices were compared. The experimental results showed that the polypropylene nanocomposite modified with maleated polypropylene could enhance the dispersion of graphene in the matrix, and the thermal behaviours, mechanical properties, thermal and electrical conductivities were also improved.

目錄

摘要.....	II
目錄.....	IV
圖目錄.....	VII
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.....	2
貳、文獻回顧.....	4
2-1 聚丙烯.....	4
2-1-1 聚丙烯製備和應用.....	4
2-1-2 聚丙烯增韌改質.....	4
2-2 奈米碳材料.....	6
2-2-1 富勒烯(C ₆₀)及奈米碳管.....	6
2-2-2 石墨烯及其製備.....	7
2-2-3 氧化石墨烯及有機化改質.....	16
2-3 聚丙烯基材改質.....	19
2-4 聚丙烯及石墨烯奈米複材物性結構分析.....	21
2-4-1 微結構分析.....	21
2-4-2 熱性質及動態機械分析.....	27
2-4-3 介電分析(Dielectric Analysis , DEA).....	31
參、實驗材料與實驗方法.....	34

3-1 實驗材料	34
3-1-1 石墨和改質劑.....	34
3-1-2 馬來酞化聚丙烯.....	35
3-2 研究方法與流程	36
3-2-1 石墨烯氧化及有機化.....	36
3-2-2 共溶劑製備 PPgMA 接枝石墨烯.....	38
3-2-3 馬來酞化聚丙烯與聚丙烯之奈米石墨複材製備.....	39
3-3 微結構分析	42
3-3-1 場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy , FE-SEM).....	42
3-3-2 傅立葉轉換紅外光譜(Fourier Transform Infrared Spectrometry , FT-IR)	42
3-3-3 拉曼光譜(Raman spectroscopy).....	43
3-3-4 X-ray 繞射分析(X-ray Diffraction , XRD).....	43
3-4 熱性質分析	43
3-4-1 熱重分析儀(Thermogravimetric Analysis , TGA)	43
3-4-2 示差掃描量熱儀(Differential Scanning Calorimetry , DSC).....	43
3-4-3 動態機械分析儀(Dynamic Mechanical Analysis , DMA)	44
3-5 介電分析(Dielectric Analysis , DEA).....	44
肆、結果與討論	45
4-1 氧化及有機化石墨烯之檢定	45
4-1-1 氧化石墨烯改質組成分析.....	45
4-1-2 有機化改質石墨烯結構組成分析.....	46
4-2 不同聚丙烯基材及組成對石墨烯複材之影響	55

4-2-1 不同聚丙烯基材比較.....	55
4-2-1-1 微結構之觀察	55
4-2-1-2 物性檢測.....	57
4-2-2 馬來酞化聚丙烯組成最佳化.....	69
4-2-2-1 不同基材之熱性質比較	71
4-2-3 相容劑組成對奈米石墨烯複材性質影響.....	78
4-3 共溶劑處理馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯	84
4-3-1 共溶劑(co-solvent)處理馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯.....	84
4-4 石墨烯複材之傳導性質	91
4-4-1 複材熱導性質分析.....	91
4-4-2 複材電傳導分析.....	93
伍、結論與未來研究方向.....	99
5-1 氧化及有機化石墨烯之分析	99
5-2 不同聚丙烯基材及相容劑組成對奈米複材之影響	100
5-3 共溶劑處理馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯	101
5-4 石墨烯複材之傳導性質	102
5-5 未來研究方向.....	102
陸、參考文獻.....	103

圖目錄

圖 2-1 富勒烯結構示意圖	6
圖 2-2 石墨結構(a)六方晶系層狀圖 (b)六方晶系俯視圖 (c)菱方晶系層狀圖	8
圖 2-3 化學氣相沉積法	10
圖 2-4(a)兩種不同晶向的碳化矽，(b)以碳化矽成長石墨烯示意圖，(c)成長的石墨烯 AFM 及 STM 圖[15]	11
圖 2-5 葡萄糖還原製備機制[22]	12
圖 2-6 石墨氧化還原前後導電性比較[29]	13
圖 2-7(a)氧化石墨 (b)熱還原氧化石墨 (c)化學還原氧化石墨之傅立葉轉換紅外線光譜圖	15
圖 2-8 聯胺還原羧基之反應機制	15
圖 2-9 聯胺還原羰基 C=O 之反應機制	16
圖 2-10 氧化石墨烯與十八烷胺的有機化示意圖[35]	17
圖 2-11 界面活性劑層插示意圖	18
圖 2-12 馬來酸酐接枝聚丙烯(PPgMA)結構圖	20
圖 2-13(a)GO-ODA、(b)GO-DDA、(c)GO、(d)ODA、(e)DDA 之 FT-IR 光譜圖 [42].....	22
圖 2-14 (a)氧化石墨、(c)氧化石墨有機化改質之 SEM 圖(b)氧化石墨、(d)氧化石墨有機化改質 TEM 圖[42].....	24
圖 2-15 GO、GO-ODA 及 Graphite 之拉曼光譜 (波長 514 nm) [42]	25

圖 2-16 石墨、氧化石墨、改質氧化石墨之 XRD 繞射鋒[44].....	27
圖 2-17 聚丙烯石墨奈米複材之 XRD 繞射圖[45].....	27
圖 2-18 聚丙烯和聚丙烯/瓊麻纖維複材之 DMA 分析圖[47].....	30
圖 2-19 聚二甲基矽氧烷 (PDMS) 基材和不同 CNT 和 FGS 含量的複合材料 ϵ' 分析圖[48]	32
圖 2-20 DEA 分析[45]	33
圖 4-1 氧化石墨 GO 之 SEM 圖	45
圖 4-2 有機化改質石墨烯上層 GOAs 之 SEM 圖.....	47
圖 4-3 有機化改質石墨烯下層 GOAp 之 SEM 圖	47
圖 4-4 有機化石墨烯 TGA 重量損失圖	49
圖 4-5 有機化石墨烯 TGA 重量微分圖	49
圖 4-6 石墨改質前後 XRD 圖	51
圖 4-7 石墨改質後紅外線光譜圖	52
圖 4-8 石墨改質前後拉曼光譜圖	54
圖 4-9 PP 奈米石墨烯複合材料 XRD 圖	56
圖 4-10 PB3200 奈米石墨烯複合材料 XRD 圖.....	56
圖 4-11 PP 奈米石墨烯複合材料 TGA 重量損失圖	58
圖 4-12 PP 奈米石墨烯複合材料 TGA 重量微分圖	58
圖 4-13 PB3200 奈米石墨烯複合材料 TGA 重量損失圖.....	59

圖 4-14 PB3200 奈米石墨烯複合材料 TGA 重量微分圖	59
圖 4-15 PP 奈米石墨烯複合材料 DSC 升溫掃描圖	61
圖 4-16 PP 奈米石墨烯複合材料 DSC 降溫掃描圖	61
圖 4-17 PB3200 奈米石墨烯複合材料 DSC 升溫掃描圖	62
圖 4-18 PB3200 奈米石墨烯複合材料 DSC 降溫掃描圖	62
圖 4-19 PP 奈米石墨烯複合材料 DMA 儲存模數圖	64
圖 4-20 PP 奈米石墨烯複合材料 DMA 損失模數圖	65
圖 4-21 PB3200 奈米石墨烯複合材料 DMA 儲存模數圖	65
圖 4-22 PB3200 奈米石墨烯複合材料 DMA 損失模數圖	66
圖 4-23 不同基材之奈米石墨烯複材於 100°C 下之 ϵ' 對頻率分析圖	68
圖 4-24 不同基材之奈米石墨烯複材於 100°C 下之 ϵ'' 對頻率分析圖	68
圖 4-25 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)XRD 圖	70
圖 4-26 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)XRD 圖	70
圖 4-27 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)TGA 重量損失圖	72
圖 4-28 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)TGA 重量微分圖	72
圖 4-29 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)TGA 重量損失圖	73
圖 4-30 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)TGA 重量微分圖	73
圖 4-31 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)DSC 升溫掃描圖	75
圖 4-32 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)DSC 降溫掃描圖	76

圖 4-33 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)DSC 升溫掃描圖	76
圖 4-34 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)DSC 降溫掃描圖	77
圖 4-35 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 重量損失圖	79
圖 4-36 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 重量微分圖	79
圖 4-37 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 升溫掃描圖	81
圖 4-38 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 降溫掃描圖	81
圖 4-39 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DMA 儲存模數圖	82
圖 4-40 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DMA 損失模數圖	83
圖 4-41 馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯之 TGA 重量損失分析圖	85
圖 4-42 馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯之 TGA 重量損失微分分析圖	85
圖 4-43 馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯之 FT-IR 圖	87
圖 4-44 馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯之 X-ray 繞射圖	88
圖 4-45 馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯之拉曼光譜圖	90
圖 4-46 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)熱傳導係數圖	91
圖 4-47 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)熱傳導係數圖	92
圖 4-48 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)於 100°C 下之 ϵ' 對頻率分析圖	94

圖 4-49 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)於 100°C 下之 ϵ'' 對頻率分析圖	95
圖 4-50 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)於 100°C 下之 σ 對頻率分析圖	95
圖 4-51 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)於 100°C 下之 ϵ' 頻率分析圖	97
圖 4-52 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)於 100°C 下之 ϵ'' 對頻率分析圖	97
圖 4-53 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)於 100°C 下之 σ 對頻率分析圖	98

表目錄

表 3-1 實驗儀器及型號.....	40
表 3-2 樣品名稱及代號.....	41
表 4-1 氧化石墨 GO 元素分析結果	46
表 4-2 有機化石墨烯元素分析結果	48
表 4-3 有機化石墨烯組成分析表	50
表 4-4 石墨改質前後官能基對照表	52
表 4-5 不同聚丙烯基材奈米石墨烯複合材料 TGA 組成分析結果.....	60
表 4-6 不同聚丙烯基材奈米石墨烯複合材料 DSC 分析結果	63
表 4-7 不同聚丙烯基材奈米石墨烯複合材料 DMA 分析結果.....	66
表 4-8 不同聚丙烯基材奈米石墨烯複合材料 TGA 組成分析結果.....	74
表 4-9 不同聚丙烯基材奈米石墨烯複合材料 DSC 分析結果	77
表 4-10 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 組成分析結果	80
表 4-11 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 組成分析結果	82
表 4-12 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DMA 分析結果	83
表 4-13 馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯之 TGA 組成分析結果.....	86

表 4-14 馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯之官能基對照表 87

壹、緒論

1-1 研究背景與動機

石墨是近幾年熱門的材料之一，它是一種礦物，通常存在於變質岩中，是碳的同素異形體，以 sp^2 軌域鍵結，排列成蜂巢狀的六邊形，且每個碳原子都會放出一個電子，電子可以自由移動，讓石墨形成導體，它的化學性質安定，且具有耐腐蝕性，從 6000 年以前已受到廣泛的應用^[1]，1960 年起，有學者陸續發現在石墨製備的石墨層間化合物中單一層石墨基面具有極佳的導電性，爾後發展出生產奈米石墨片的方法，至此以後石墨的研究方向多著重於石墨層間化合物與高導向性石墨，然而實際上研究進度受阻，且當時大多數的學者認為任何二維晶體結構在熱力學第二定律的前提下不可能穩定存於室溫下，1985 年發現富勒烯與 1991 年奈米碳管的出現，使得 90 年代大多數研究方向朝向這兩種碳的同素異形體發展，直至 2004 年石墨烯問世。

在 2004 年，英國曼徹斯特大學物理學家安德烈·海姆和康斯坦丁·諾沃肖洛夫，成功地在實驗中從石墨中分離出石墨烯，石墨烯是目前世上最薄也最堅硬的奈米材料^[2]，幾乎是完全透明的^[3]，且又有很高的導熱係數、導電度與低電阻，為目前電阻率最小的材料^[4]。

複合材料是將兩種或兩種以上物理或化學性質不同物質，取一方優點填補另一方缺點，結合其特性而形成，其主要在於提升材料的剛度、增韌…等物理性質或提升導電、導熱…等化學性質，但是通常補強材與基材都沒有相容性，所以需

對其做改質，才能得到較好的改善效果。

聚丙烯是泛用塑膠之一，它的加工性質容易，機械性質強韌，且抗多種有機溶劑和酸鹼腐蝕，化學性質優，價格低廉，所以本研究選用聚丙烯當作基材，石墨作為補強材，提升聚丙烯的導電與導熱能力。

1-2 研究方法與目的

本研究是想改善聚丙烯基材與補強物質石墨之間的相容性，在聚丙烯基材上，選擇兩種不同馬來酸酐接枝量的聚丙烯；石墨則選用表面處理過，再經過 Hummers and Offeman 法氧化及界面活性劑處理，所獲得之有機化改質石墨烯，再添加入基材中，探討由添加不同比例相容劑，及改質基材與石墨之間的相容性，藉由不同配方獲得最佳導電及導熱性質。

因石墨本身不具任何官能基也不具有活性，但是將其氧化之後會有極性官能基出現，不過還是無法有效與有機溶劑相容，故需添加界面活性劑，才能使石墨能均勻分散在有機溶劑中，進而與聚丙烯基材有效分散；而界面活性劑的添加，除了使石墨有效分散之外，另外一個目的是為了讓石墨層間距增加，使得聚丙烯高分子鏈能進入石墨的層間，達到均勻分散效果，且石墨彼此的層間距增加，也就表示彼此間僅具有微弱的凡德瓦力吸引連接，故將此石墨以超音波震盪，可有效破壞石墨彼此間的吸引力，剝離石墨，成為厚度更薄的石墨烯薄片。

本研究將藉由示差掃描量熱儀(DSC)觀察複合材料熱穩定性，結晶行為及熱傳導係數，掃描式電子顯微鏡(SEM)、X 光繞射儀(XRD)進行微結構觀察等分析，

利用動態機械分析(DMA)及介電分析儀(DEA)，討論複合材料熱傳導係數及介電性質，並觀察石墨在複合材料中分散性的關係。

貳、文獻回顧

2-1 聚丙烯

2-1-1 聚丙烯製備和應用

合成聚丙烯最常見的方法為氣相法、本體法和溶液法。一般採用純度 99% 以上的丙烯，在烯烴中，以 TiCl_3 和 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 為催化劑，氫氣為分子量調節器，於 50°C 和 1MP 壓力下進行聚合。利用溶劑可將不規則且軟化點較低的聚丙烯分離出來，不溶部份的質量分數做為聚丙烯的等規度。

聚丙烯質輕，密度約 0.91g/cm^3 ，降伏強度、表面硬度大，耐磨並耐化學腐蝕，但在室溫與低溫下，衝擊強度較差。具有良好的耐熱性，其性能不受環境濕度影響，不過耐寒性較差。同時具有較高的介電常數，適用於電器零件。耐候性不佳，需添加穩定劑提高其耐老化性質。

聚丙烯適合使用射出成型、壓出成型、擠出成型等加工方式，加工性能好，且用途廣泛，包括包裝品、汽車零件、電絕緣體等，常用於家用電器，如收音機外殼，洗衣機內襯等。由於耐化學性佳，廣泛應用於食物及注射器，醫療用品等。聚丙烯製成的纖維具有強大之韌性，適合製作合成纖維、漁網、繩索等產品。

2-1-2 聚丙烯增韌改質^[5]

聚丙烯的產量僅次於聚乙烯和聚氯乙等通用塑膠，由於其原料豐富，和其他通用塑膠相比，聚丙烯具有相對密度小、價格低、加工性良好等特點，並有突出的耐磨性。近年來發展迅速，成為塑膠中產量增長較快的產品。但聚丙烯於低溫

具有脆性、韌性較差等缺點，因此作為結構材料和工程材料應用時受到了很大的限制。為了擴大聚丙烯的使用範圍，開始重視改質技術，使聚丙烯塑膠向工程化發展。

目前聚丙烯增韌改質研究有共聚改性、共混改性、添加成核劑等。研究指出目前較突出有三個方面：與橡膠或熱塑性彈性體共混增韌、無機剛性粒子增韌、無機奈米材料增韌。

1. 橡膠或熱塑性彈性體共混增韌

橡膠或熱塑性彈性體以彈性微料狀分散結構增韌塑膠，是目前研究較多、增韌效果最為明顯的一類方法。

PP/乙丙橡膠共混體系

由於 PP 與乙丙橡膠都含有丙基，根據相似相容性原理，它們之間應具有較好的相容性。又由於乙丙橡膠屬於橡膠類，具有高彈性和良好的低溫性能，因此乙丙 PP 較好的增韌改性劑。用乙丙橡膠與 PP 共混可以改善 PP 的衝擊性能、低溫脆性。

2. 無機剛性粒子增韌聚丙烯

利用橡膠或彈性體雖可顯著增加聚丙烯的韌性，但同時卻降低共混物的模量、強度和熱變形溫度。近年來，隨著對無機剛性粒子表面處理技術的提高，無機粒子與聚丙烯的介面結合增強，無機剛性粒子在聚丙烯中的分散能力增大，無機粒子對聚丙烯不僅有增強作用還產生了神奇的增韌效果。

3. 有機/無機奈米材料增韌

經過適當表面處理的奈米 CaCO_3 粒子可以通過熔融共混法均勻聚丙稀中，通過掃描電鏡照片觀察到粒子與基體介面結合良好，奈米 CaCO_3 粒子在低於 10% 用量時即可使 PP 缺口衝擊強度提高 3~4 倍；研究發現奈米 CaCO_3 對聚丙稀的 β 晶結晶過程有比較大的誘導作用，提高了 β 晶的含量，改善了聚丙稀的韌性；同時奈米粒子在複合材料受到衝擊時誘導基體發生形變，使複合材料的斷裂機理電耗能少的空洞。

2-2 奈米碳材料

2-2-1 富勒烯(C_{60})及奈米碳管

1. 富勒烯(C_{60})

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

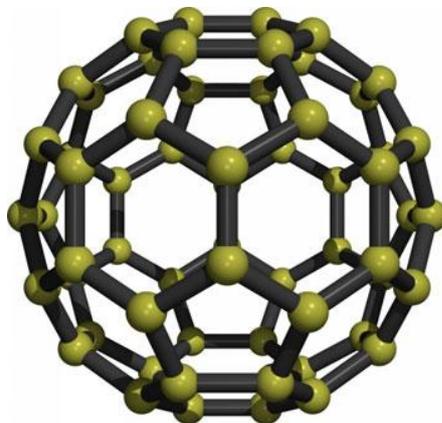


圖 2-1 富勒烯結構示意圖

2. 奈米碳管^[6]

奈米碳管 (carbon nanotubes) 是在 1991 年由日本 NEC 公司研究員飯島澄男 (Sumio Iijima) 所發現，其質量只有鋼鐵的六分之一，強度則是鋼鐵的百倍，導熱能力等同於金剛石或藍寶石，具有多樣的電氣特性和許多獨特的物理和化學性質。

奈米碳管因為其獨特的構造而有特殊的特性。奈米碳管是由碳元素構成的一個中空管狀結構，可視為石墨層捲曲起來的構造，直徑在幾奈米至幾十奈米之間，長度可達數微米。奈米碳管可根據管壁層數的不同分為單壁奈米碳管和多壁奈米碳管。而依所形成之構造，奈米碳管的電氣特性可為導體或半導體。目前奈米碳管的主要製備方法有電弧法 (arc-discharge)、化學氣相沉積法 (chemical vapour deposition) 和激光蒸發法 (laser vaporization)。

2-2-2 石墨烯及其製備

石墨結晶之基本構造為層狀結構，依排列規則分為圖 2-2(a)、(b) 六方晶系 ABAB 的排列，其層間距約為 0.334 nm，與圖 2-2(c) 菱方晶系以 ABCABC^[7] 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^[8]的基本構造。

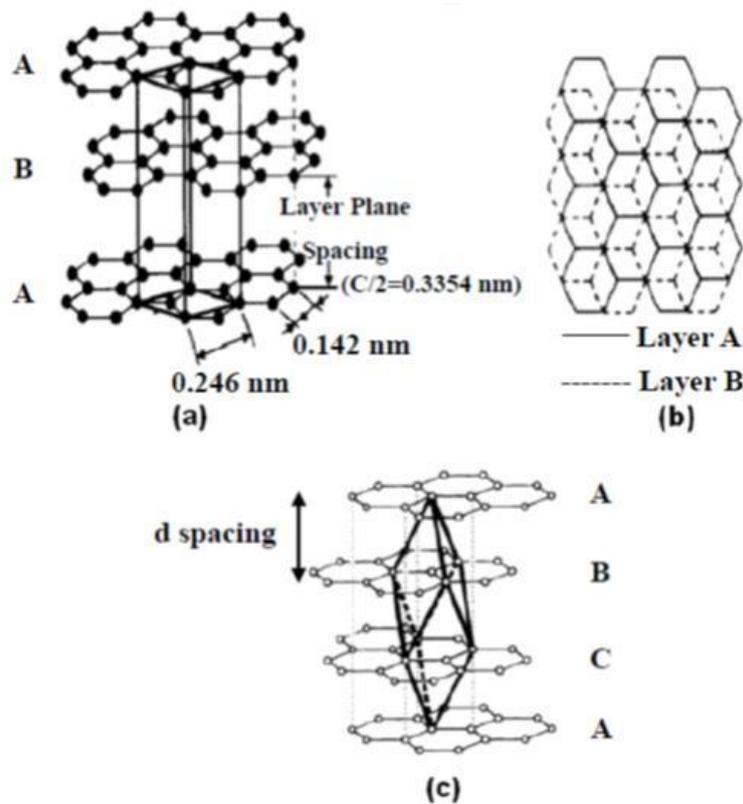


圖 2-2 石墨結構(a)六方晶系層狀圖 (b)六方晶系俯視圖 (c)菱方晶系層狀圖

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^[9]。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。

英國曼徹斯特大學教授 Andre Geim 所率領的團隊，於 2004 年利用簡易剝離石墨的方式，將石墨中分離石墨烯，並將石墨烯從高定向熱裂解石墨 (Highly-Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG) 剝離，貼到氧化矽基座^[10]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，而這一發現也徹底推

翻了之前的理論，並且獲得了 2010 年諾貝爾物理獎。

機械剝離法^[11]，2004 年，英國曼徹斯特大學教授 A. Geim 利用反覆黏貼的機械剝離法，將小量的石墨粉黏在膠帶上，將膠帶對折再撕開，再拿新膠帶貼在剛對折撕開的膠帶上，重覆此動作數次，直到石墨碎片越來越薄，之後再將膠帶貼在矽晶片上，就可得到只有一個原子層厚的石墨烯，大小也有數微米左右。之後利用光學顯微鏡以及原子力電子顯微鏡可以辨別石墨烯的存在，如圖 2-3 所示。機械剝離法提供了快速且便利的方法得到石墨烯，但是它卻有著最致命的缺點：「無法量化」，利用機械剝離法製備石墨烯需要非常大的人力，而且產率極低，對於日後應用在工業上來說是絕對不可行

由於石墨烯具有高電子遷移率^[12]、高比表面積和高熱傳導係數^[13, 14]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。

石墨烯製備方式

1. Bottom-Up Graphene Processes

因近年來有非常多學者投入石墨烯之研究，目前也發展出很多製備的方式，但大致上可分為兩類：第一類是由原子成長至石墨烯由下往上的生長方式，一氧化碳還原法、碳化矽磊晶成長法、化學氣相沉積法。一氧化碳還原法所產生的石墨烯具有未氧化的表面，會有催化劑殘留的問題；如圖 2-4(b)^[15-17]碳化矽成長石墨烯示意圖所示，利用單晶碳化矽(0001)當作基板，並且在高真空下通過電子加熱至 1000°C 先除去表面的氧化物後，再升溫至 1600°C，打斷碳跟矽之間的鍵結，

當表面的矽原子層蒸發後，其剩下的碳原子層會因為失去和其上矽原子層的鍵結，轉而形成碳-碳間的鍵結，以熱裂解方式形成石墨烯。然而，此種方法的缺點就是必須有高溫及高真空環境，製作成本高，且控制石墨層數也非常不容易。另外石墨與碳化矽之間有很強的共價鍵，使得磊晶石墨很難從碳化矽表面剝離轉移至其他基板。這些都是限制碳化矽成長石墨烯發展的不利因素；化學氣相沉積法能產生較大面積的石墨烯，而在轉移石墨烯過程中容易造成因機械應力而破損及污染等問題，因此如何能成長出面積大且無缺陷的石墨烯於所需基材，才是最大挑戰。

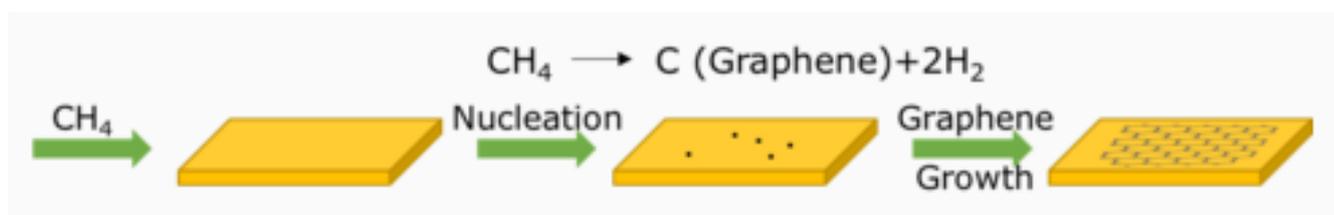


圖 2-3 化學氣相沉積法

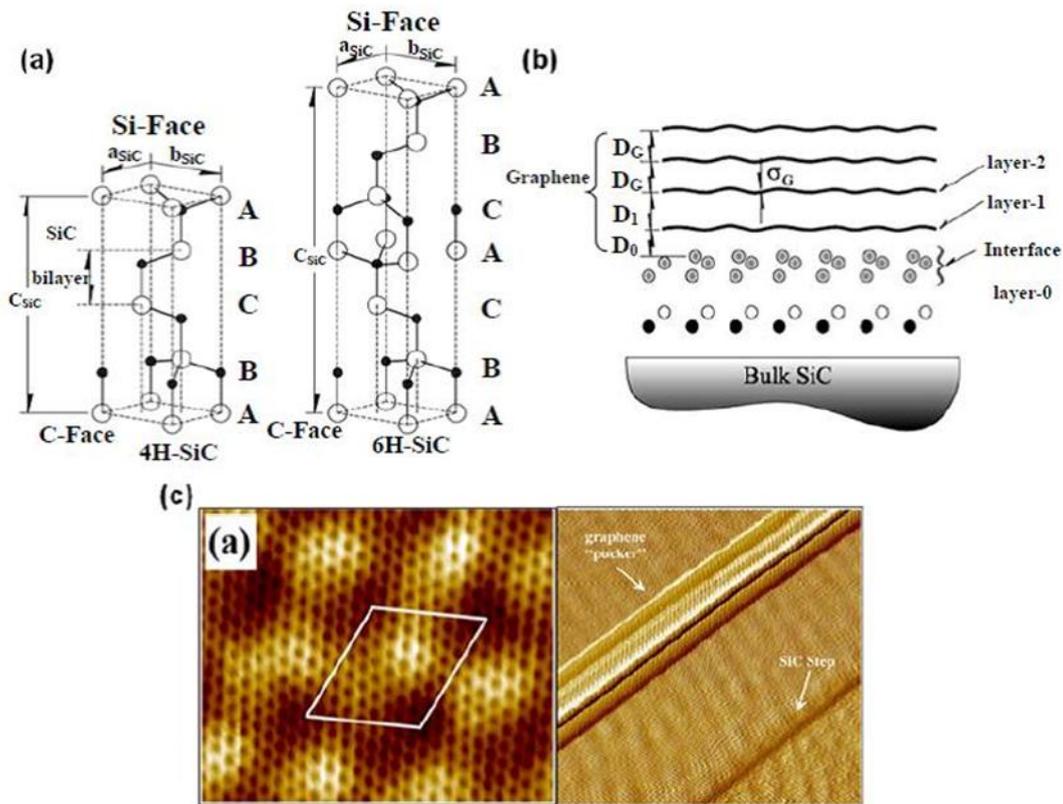


圖 2-4(a)兩種不同晶向的碳化矽，(b)以碳化矽成長石墨烯示意圖，(c)成長的石墨烯 AFM 及 STM 圖[15]

2. Top-Down Graphene Processes

除了下至上成長石墨烯的方式，也可利用石墨烯或其衍生物(上)製備石墨烯(下)，屬於由上至下的製備方式，依起始原料而分為兩種方式：第一種石墨類，像是膨脹石墨或是天然石墨；第二種為石墨衍生物類，像是石墨氧化物，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^[18-21]，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 2-5 所示^[22]；首先，將硝鎳正離子溶液 (NO_2^+) 加入氧化石墨，在微波輻射下反應 3.75 分鐘，然後用超音波震盪 1 小時以獲得奈米尺寸的氧化石墨烯 (nGO)；加入葡萄糖且超音波震盪 30 分鐘後，將混合物轉移至高壓滅菌器中並在 135°C 下反應 30 分鐘以獲得無菌 nrGO。

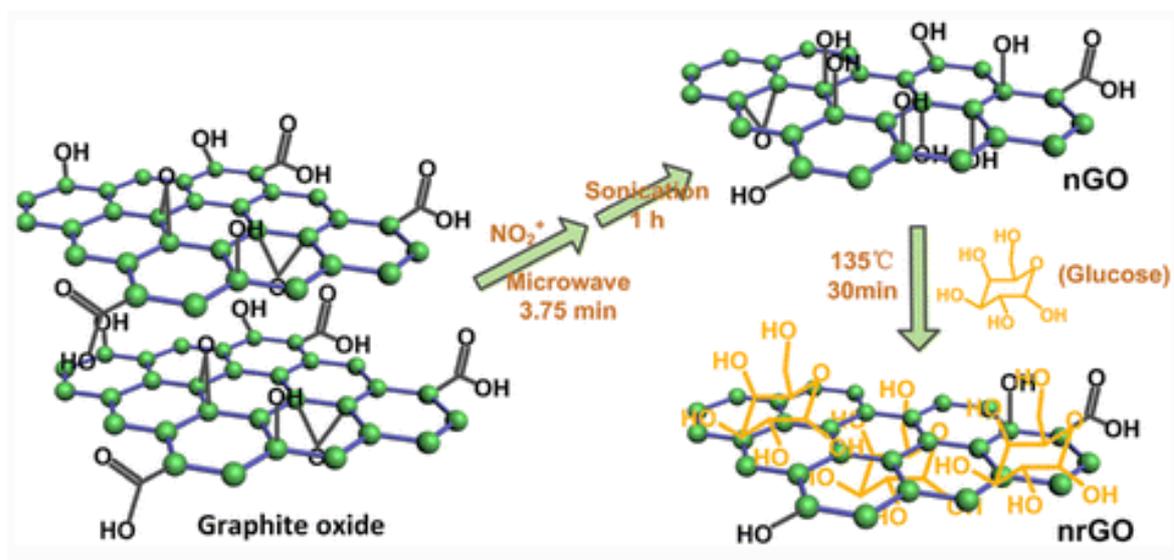


圖 2-5 葡萄糖還原製備機制^[22]

氧化石墨的製備最早可以回溯到 1859 年的 Brodie 利用氯酸鉀與濃硝酸混合處理石墨而得^[23]，之後又有兩種方法，分別為 1898 年 Staudenmaier 法^[24]以及 1958 年 Hummers 法^[25]，而這三大化學氧化方法都是用強酸處理石墨，形成石墨層間化合物(Graphite Intercalation Compound, GIC)，然後加入強氧化劑對其進行氧化，而形成豐富的含氧官能基，如：環氧基、氫氧基、羧基等。這三種方法的目的就

是希望能藉由強酸及強氧化劑撐開石墨層，使其層間距變大，但是這三種方法所開層出來的層間距大約只有 $5.95\sim 6.6\text{ \AA}$ [26]，所以 1999 年 N. I. Kovtyukhova [27]，及 2004 年 M. Hirata [28]，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 \AA 及 8.3 \AA 。

在石墨氧化製備過程中，因氧化石墨烯表面的含氧官能基破壞了石墨的基面並產生缺陷，使氧化石墨烯的導電率與熱穩定性不如石墨而形成電與熱的不良導體，進而限制了導電奈米複合材料方面之應用，所以須透過瞬間加熱或化學還原法，對 sp^3 鍵結的氧化石墨結構進行修復，使之脫氫變回石墨化，使傳導電子性能增加 [29]。如圖 2-6 得知，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再回升到 10^2 S/m ，證實氧化石墨還原後的導電度可以有效的提昇。

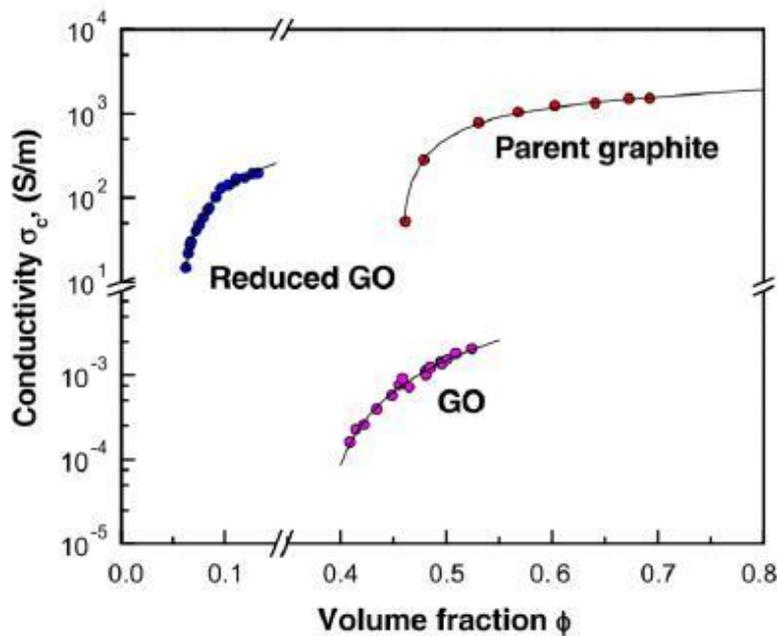


圖 2-6 石墨氧化還原前後導電性比較[29]

可有效還原氧化石墨的方法有兩種，瞬間加熱還原和化學還原；在許多文獻中^[30-32]，瞬間加熱還原都必須把溫度升到 1000°C 以上，且過程中需要通入氫氣，才能有效幫助氧化石墨還原。但整個瞬間加熱還原的製程非常危險，因為氫氣在高溫中很容易產生爆炸，所以惰性氣體跟氫氣之間比例要適當，才不會造成危險。而化學還原法則是目前比較被廣為使用的一種方法，因為反應溫度低(約 100°C)，且還原的效果比瞬間加熱還原法還要好，由圖 2-7 可以看到加熱還原跟化學還原的傅立葉轉換紅外線光譜圖，還原後所殘留的含氧官能基，化學還原比瞬間加熱還原還要少，也可間接證明化學還原效果比較好。化學還原最常使用的還原劑是聯胺(N_2H_4)，因為聯胺可以有效的還原氧化石墨上的環氧基而轉換成 C=C 鍵，使原本的 sp^3 鍵結回復到 sp^2 鍵結。如圖 2-8 所示，環氧官能基會跟聯胺反應，再脫水形成 Amin Pyridine，最後再加熱除去 Diimide 而形成 C=C 雙鍵。

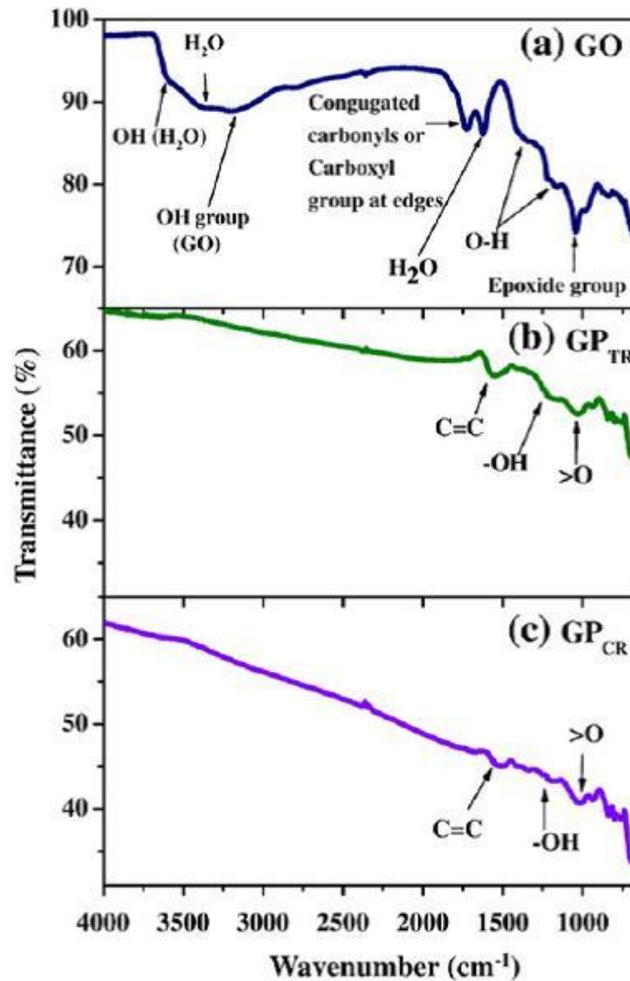


圖 2-7(a)氧化石墨 (b)熱還原氧化石墨 (c)化學還原氧化石墨之傅立葉轉換紅外

線光譜圖

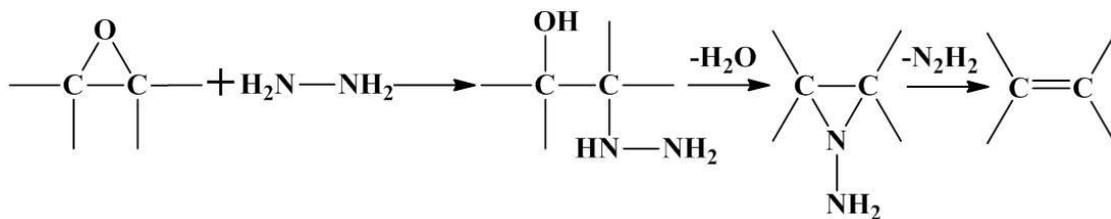


圖 2-8 聯胺還原羧基之反應機制

另外，聯胺也會幫助還原 GO 上的羰基(Carbonyl Group)以及羧酸基上的 C=O 鍵，如圖 2-9 所示。兩種還原方法都幫助了 GO 恢復自身的導電性，再加上 2010 年諾貝爾物理獎的加持，必定也將開啟石墨烯奈米複合材料未來的道路。

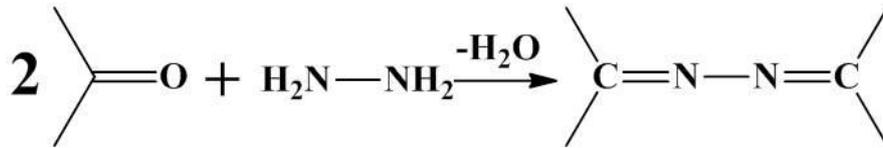


圖 2-9 聯胺還原羰基 C=O 之反應機制

2-2-3 氧化石墨烯及有機化改質

石墨經過強酸的氧化，在表面形成許多含氧官能基，成為氧化石墨烯，也因為多了含氧官能基，因此在水中的分散性較佳，但在有機溶劑中，較不易分散。為了改善氧化石墨烯在有機溶劑中的分散性，許多文獻^[33-35]提出了相關的研究，其中以界面活性劑作為氧化石墨烯的改質劑最為多數。長碳鏈的界面活性劑都具有一端為較長的烷基鏈，像烷基銨鹽。利用另一端的銨基和氧化石墨烯層間的環氧基作用，而長鏈段的烷基鏈和氧化石墨烯進行層差。利用界面活性劑的長鏈段來增加石墨層與層間的距離，使得在製備高分子奈米複材時可讓高分子鏈段更易進入石墨層與層間，以利達到層插的作用。

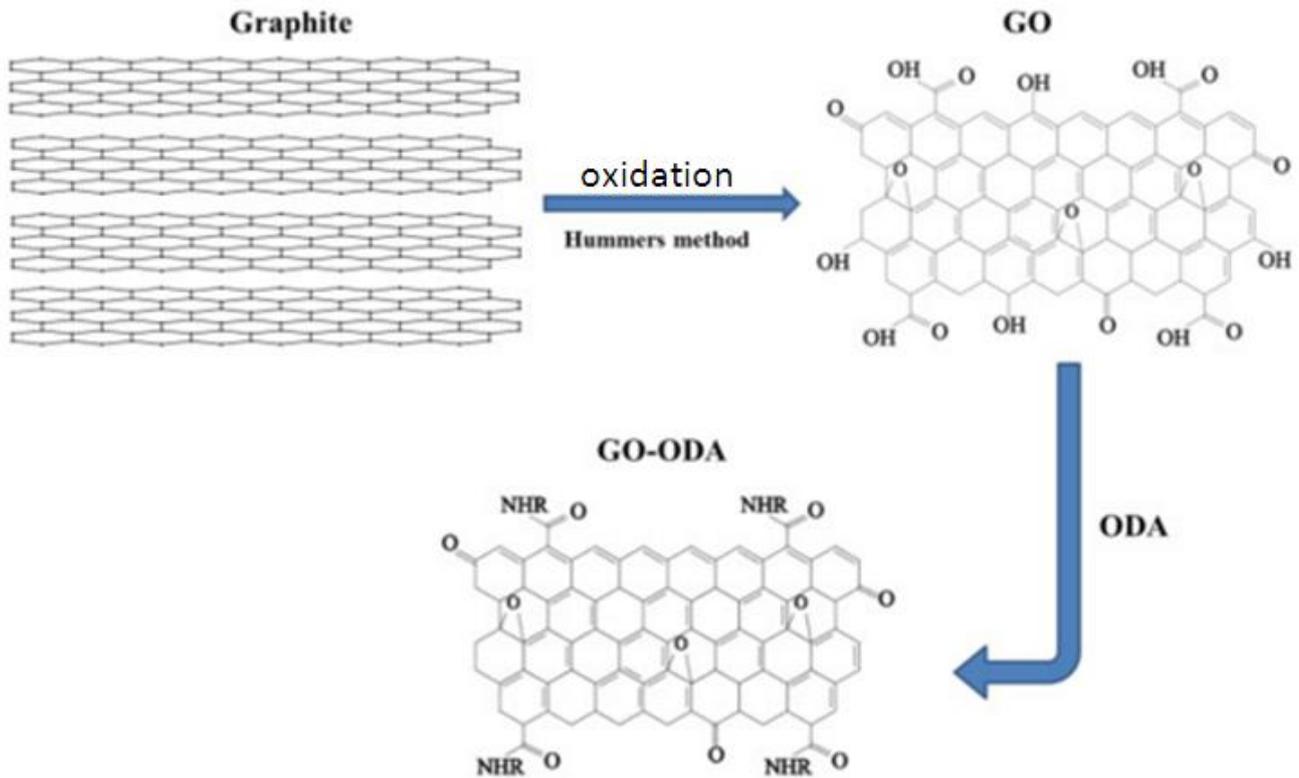


圖 2-10 氧化石墨烯與十八烷胺的有機化示意圖[35]

如圖 2-11；研究上指出，以界面活性劑改質氧化石墨，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間距增加，而層與層間的改變，會使氧化石墨彼此更易剝離，並讓後續的處理上，更加便利；因大多數的界面活性劑，都具有親水端和疏水端，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；而在界面活性劑的選擇方面，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^[36]，或是將氧化石墨加入水和酒精混和溶液中，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，有可以因界面活性劑上的結構不同，產生不同的效果，例如使用帶有苯環的界面活性劑，會使氧化石墨剝離及分散性^[37]大幅增加。如此強調石墨層間距及剝離的效果，是因為當石

墨層與層的距離越大，會使高分子鏈更容易進入，當分散提高時，高分子奈米複合材料的性質也會提升。

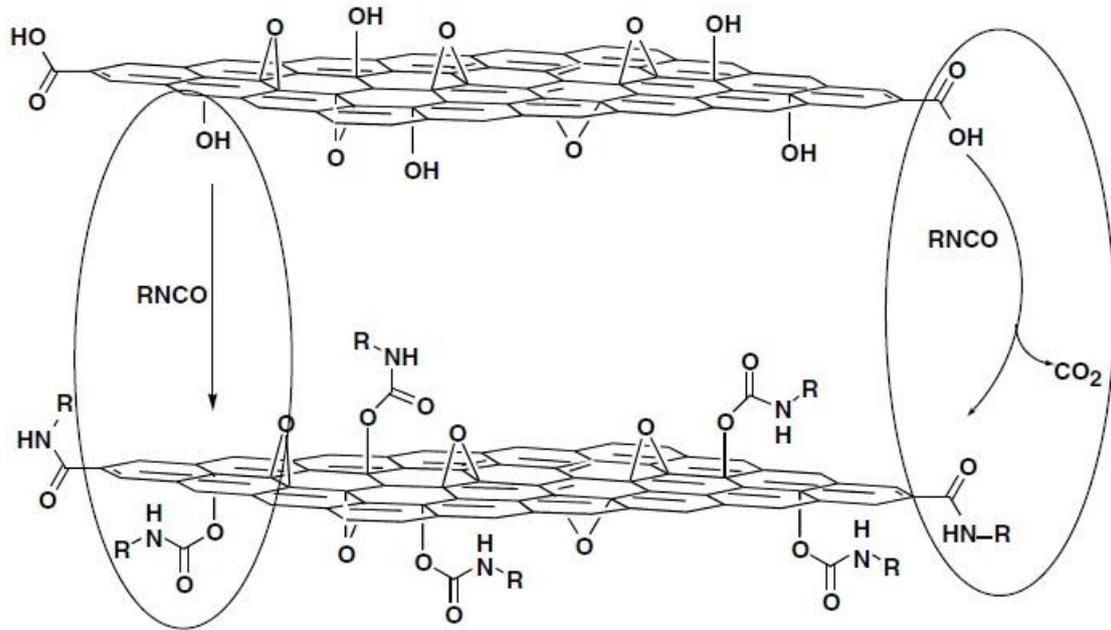


圖 2-11 界面活性劑層插示意图

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層與層間時，要能夠顯著的增加各層的重複間距，利用界面活性劑的長鏈端改善和提高氧化石墨烯和聚合物分子的相容性，又必須使官能基充分反應，且在製備高分子奈米複合材料，需要使高分子能夠充分溶解進入氧化石墨層中，讓高分子奈米石墨複材達到最佳化的效果。

2-3 聚丙烯基材改質

高分子複合材料中的奈米填充劑如果可以均勻分散的話，可以看成一連續體，繼而提升複合材料的機械性質跟衝擊強度。而填充劑是否可以很均勻的分散在基材中跟兩者的相容性有很大的關係。高分子又分為極性跟非極性。極性高分子如 PMMA；非極性的聚烯烴高分子較常見的如 PE、PP。而非極性的 PP 與補強材的相容性較不好，利用熔融混煉的處理較難達到分子鏈層插的作用^[38]。考慮到這個因素，因此為了要提高聚丙烯和石墨在奈米尺度上的相容性，可以從兩個方面去進行改質，聚合物主體和填充材料兩方面著手進行：第一個是進行石墨的氧化和加入界面活性劑來提高氧化石墨在有機溶劑內的分散性；第二個是增加聚丙烯的極性，對聚丙烯進行化學改質，在分子鏈上引進較強極性基團。

聚丙烯為非極性高分子，基材與填充劑之間的相容性並不是很好。要和改質過的石墨達到奈米級分散有點困難。因此為了提高兩者間相容性則必須先對石墨進行氧化處理再以界面活性劑和氧化石墨產生鍵結，提高石墨層的層間距，使之在有機溶劑內分散均勻，而使高分子基材能與有機化改質石墨產生相容作用進一步達到奈米級的分散^[39]。

在對石墨進行有機化改質以後，還可以利用對基材改質來提高兩者的相容性^[40]。以往對聚丙烯的化學接枝改質有很多的研究，且累積了許多有益的經驗。在聚丙烯鏈段上引入強極性的單體單元，如丙烯酸馬來酸酐、丙烯醯胺等，都可以提高聚丙烯的極性，用來增加聚丙烯與氧化石墨的交互作用，以利於聚丙烯層插

進行。而馬來酸酐在聚丙烯上的分佈有二種，一種是均勻分散在 PP 的基材上，另一種則是接枝在 PP 的末端，其結構如圖 2-12 所示。如果 MA 集中分佈在末端，則當 MA 與改質石墨作用時另一端則可游離，將改質石墨烯的層間距更有效的撐開；不過若 MA 平均分散在 PP 上，則撐開氧化石墨烯的效果就比較有限。

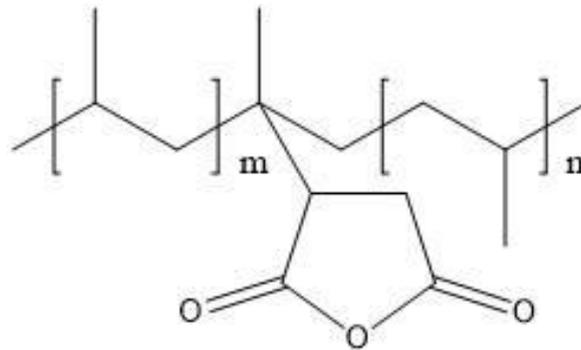


圖 2-12 馬來酸酐接枝聚丙烯(PPgMA)結構圖

MA 含量高通常會幫助石墨烯分散於高分子中，但也會影響其機械性質。但也有其他參考文獻指出，在相同複合材料中，MA 含量高的機械強度較含量低的來的好。

PPgMA 的含量太高會對機械性質產生不利影響，因為相容劑的機械性能通常低於高分子複合材料，而 PPgMA 的含量太低無法達到石墨烯期望的分散度，故將 PPgMA 混入聚丙烯奈米複合材料中，以決定最佳組成。

而相容劑 E43 即為 PPgMA 低聚物，在使用上以相容劑的應用為最多。因此利用 PPgMA 來當作基材，在相容性來看應該要比未改質的聚丙烯更好，更容易與填充劑達到良好的分散效果^[41]。

2-4 聚丙烯及石墨烯奈米複材物性結構分析

2-4-1 微結構分析

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

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

傅立葉轉換紅外線光譜儀的核心為麥克森干涉儀(Michealson interferometer)，其原理為紅外線光源經過分光鏡分光後的兩道紅外線光束，分別射向固定鏡與移動鏡，經過反射後再結合成單一紅外線光線，由於移動鏡所形成的光程差，使得最終合併的紅外光因為破壞性與建設性干涉而形成不同能量的紅外線光束。

當光束與樣品接觸(穿透、反射)之後，在偵測器上形成不同的干涉圖，再經過傅立葉轉換後，即是我們一般所認知的紅外線吸收光譜。傅立葉轉換紅外光譜儀同時收集一個大範圍範圍內的光譜數據。這給予了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。對於這種技術的其他運用，請參閱傅立葉轉換紅外光譜。

藉由 FT-IR 來證實氧化石墨經界面活性劑改質其結構變化。圖 2-13^[42]氧化石墨特徵峰出現在 1725 cm^{-1} (C=O carbonyl stretching vibration band)、 1581 cm^{-1} (C=C in aromatic ring)及 $1047\sim 1227\text{ cm}^{-1}$ (COH/COC)。經 ODA 改質後，氧化石墨特徵

峰 1725cm^{-1} 消失，出現 $1541\sim 1603\text{cm}^{-1}$ (COO^- asymmetric stretch mode) 及 720cm^{-1} 、 2848cm^{-1} 、 2918cm^{-1} ... 等 $-\text{CH}_2$ 特徵峰，且在 1466cm^{-1} (C-N stretch of amide)。

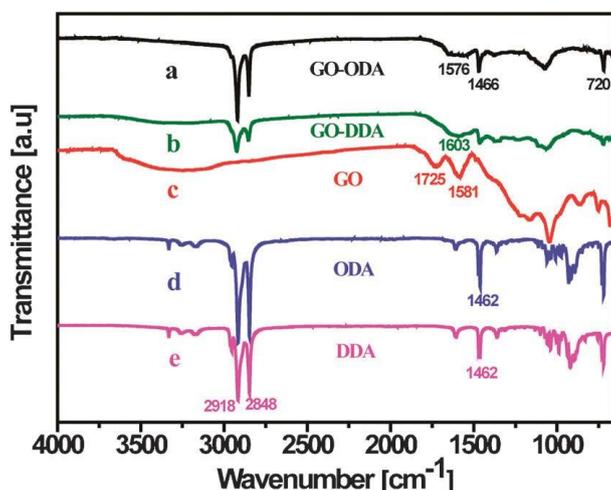


圖 2-13(a)GO-ODA、(b)GO-DDA、(c)GO、(d)ODA、(e)DDA 之 FT-IR 光譜圖[42]

2. 光學顯微鏡(Optical Microscopy, OM)

光學顯微鏡的儀器裝置較簡便，成像原理是利用可見光照射在試片表面造成反射或局部散射來形成不同的對比，因可見光的波長高達 $4000\text{-}7000\text{Å}$ ，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 0.2mm ，當光學顯微鏡的最佳解析度只有 0.2um 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。

3. 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結構，試片製作較簡單，解析度高，可達奈米等級，在觀察材料表面形貌上清楚而容易。而一般光學顯微鏡，

受限於波長繞射的限制，因此解析度只能到 300nm 左右。

由 Abbe's equation：

$$d \geq \frac{0.61\lambda}{n \sin \theta} \dots\dots\dots(2-5-1)$$

d：分辨率（最小可分辨距離）

n：介質之折射率

λ ：波長

θ ：光圈角度

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，即讓波長遠小於一般可見光的高能量電子光源，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明顯不及之高解析度，其解析度可高達 1.2 nm(30kV)、3 nm(1kV)。

以界面活性劑將氧化石墨做層插處裡，使氧化石墨表面與界面活性劑產生連結，使得氧化石墨容易分散在有機溶劑中，但隨著溶劑的揮發，將會使氧化石墨片受到凡德瓦力的影響，而形成聚集，如圖 2-14(a)、(c)^[42]所示。

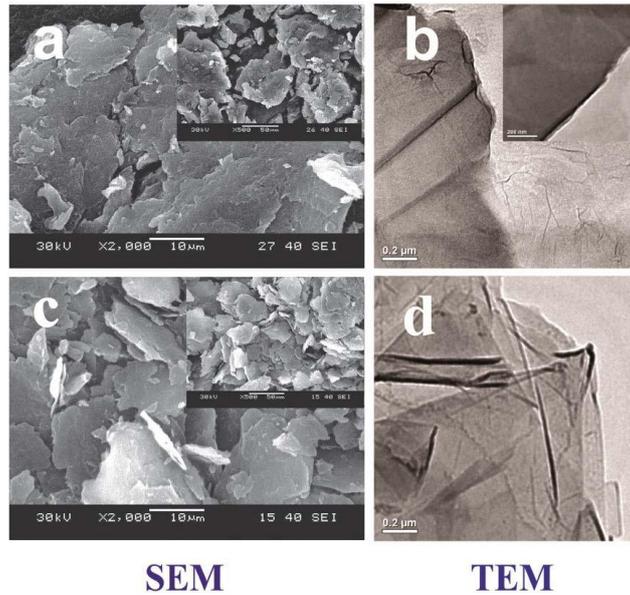


圖 2-14 (a)氧化石墨、(c)氧化石墨有機化改質之 SEM 圖(b)氧化石墨、(d)氧化石墨有機化改質 TEM 圖[42]

4. 拉曼光譜(Raman spectroscopy)

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

如果最終振動狀態的分子比初始狀態時能量高，所激發出來的光子頻率則較低，以確保系統的總能量守衡。在 Raman 譜線中，把頻率小於入射光頻率的譜線稱為 Stokes 譜線，而把頻率大於入射光譜頻率的譜線稱為 Anti-Stokes 譜線。

拉曼散射是由於散射光中還有比激發光波長長的和短的成分，這是由於激發光與物質作非彈性散射。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。

結構完美的純石墨只具有 G band，對石墨碳材料在拉曼光譜中主要特徵是 G band 和 D band。一階 G band 和 D band 是由於碳在 sp^2 軌域的震動引起，分別在 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，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^[43]。

G band 是石墨單晶固有的峰；石墨經氧化後，D band 強度增加，G band 變得較寬，因 GO 含有共振頻率高於石墨的孤對鍵結。從圖 2-15 可看出，GO 與 ODA 反應後，GO-ODA 中仍存在 GO 的結構。

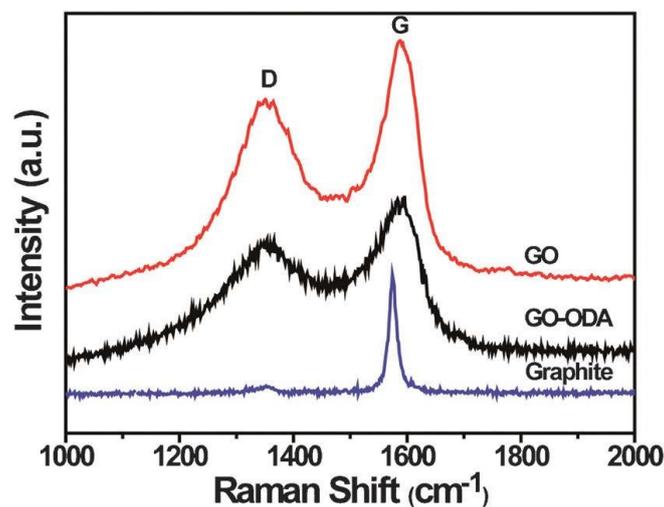


圖 2-15 GO、GO-ODA 及 Graphite 之拉曼光譜（波長 514 nm） [42]

5. X-ray 繞射分析(X-ray diffraction, XRD)

X 射線繞射(x-ray diffraction)技術是鑑定物質晶相的有效技術，包括廣角 X 射線繞射(WAXS)和小角 X 射線散射(SAXS)。X 光繞射儀利用加速電子撞擊金屬靶材，產生 X 射線再打在材料表面上。因為材料上各晶格面間距不同，在不同入射角(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，在利用布拉格(Bragg)方程式計算得到晶粒徑或者層間距。

布拉格(Bragg)方程式為：

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

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^[44]，利用 XRD 繞射分析，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 2-16 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，到了約 10 度的位置，可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。

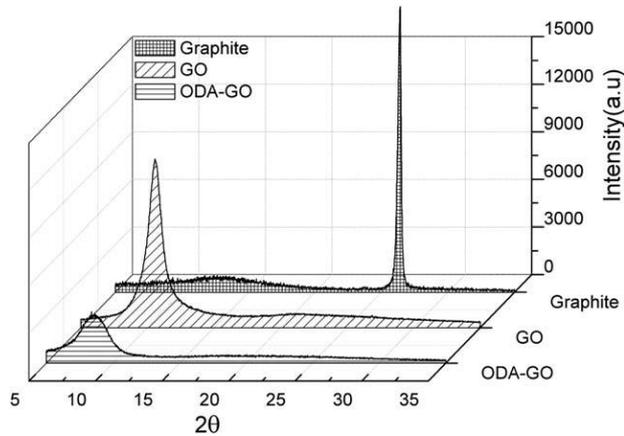


圖 2-16 石墨、氧化石墨、改質氧化石墨之 XRD 繞射峰[44]

XRD 除了可用來觀察石墨層間距的改變，也可用來測量奈米複材繞射峰的改變；有文獻指出^[45]，將氧化石墨還原後，作為聚丙烯基材的成核劑製備成複材，可幫助聚丙烯結晶，如圖 2-17 所示，再加入還原氧化石墨聚丙烯複材，其 XRD 繞射峰，變得較為明顯。

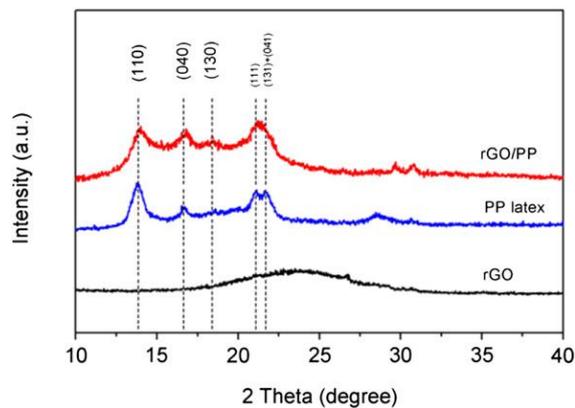


圖 2-17 聚丙烯石墨奈米複材之 XRD 繞射圖[45]

2-4-2 熱性質及動態機械分析

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

熱重分析儀是在設定溫度下測量樣品的重量與溫度或時間關係的一種方法。

溫度程序包括升溫、降溫或某一溫度恆溫。影響試驗結果準確性的因素有：升溫

速度、環境條件、樣品狀態...等。

TGA 的應用其中包括：

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

以高分子複合材料來說，在我們研究溫度範圍內利用簡單的升溫過程可以判斷出初始裂解溫度（樣品損失 1%）跟最大裂解溫度。TGA 重量分析圖也能提供我們準確的定量測定^[46]。

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

示差掃描量熱法在高分子聚合物的領域中，常被用於例行的測定，玻璃轉移溫度、熔點、結晶溫度或結晶熱。DSC 是在程序控溫下，測量輸入樣品和參比物的功率差與溫度的關係。DSC 對於奈米複合材料的 T_g 、 T_m 的測定有非常的意義。奈米微粒的存在，對聚合物高分子鏈段的熱運動有一定的限制作用，往往導致樣品 T_g 、 T_m 的升高。聚合物奈米複材微粒的作用下，結晶粒的變形，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。

另一方面也可以利用 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。

$$K_x = K_q \times \frac{q_x^2}{q_q^2} \times \frac{d_x}{d_q} \dots\dots\dots(2-5-3)$$

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

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

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

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

d_x : thickness of sample (mm)

d_q : thickness of quartz (mm)

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

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

高分子機械性質隨溫度變化而改變，在低溫下，玻璃態之無定形高分子較硬，且類似一般玻璃。此時，具有較高的剛性。此種狀態一直保持到溫度上升至一臨界溫度為止。在此段溫度變化的範圍內，高分子將由類似玻璃且不易彎曲的材料轉變為柔軟類似橡膠狀易彎曲的材料。

高分子聚合物另一特性即是橡膠態。透過機械性質的測試而測得玻璃轉化溫度，其中， T_g 被定義為玻璃轉移溫度。而結晶性高分子，也表現了一個與低分子量有機化合物相類似的結晶溶解轉變，在結晶溶解轉變附近為融熔溫度 T_m ，其

機械強度便有劇烈的損失。與低分子量結晶物質不同的是，結晶性高分子之熔解溫度乃是在一溫度範圍內，而非一明確的單一溫度，此現象是受到強烈的遲滯效應(hysteresis effect)所導致的。

由文獻得知^[47]，純 PP 及其複合材料對 E0 的溫度依賴性。當瓊麻纖維加入 PP 時，E0 會增加。E0 的增加表示聚合物的剛度增加，這可能是分段運動中的限制的結果。

PP 和 PP/瓊麻複合曲線在約 15 和 70°C 顯示出兩個鬆弛峰。低溫峰與 PP 的無定形部分和 b 轉變相關，並認為是玻璃化轉變。較高的溫度峰值和 PP 結晶為部分 α -轉移。在純 PP 的溫度略高的溫度下觀察到復合物 b-轉變，這表明纖維對 PP 鏈的固定效應。觀察到純 PP 和所有復合樣品的 α -鬆弛峰，表明纖維在聚合物的純無定形相中更濃，因為它對層間鏈的移動性影響很小。

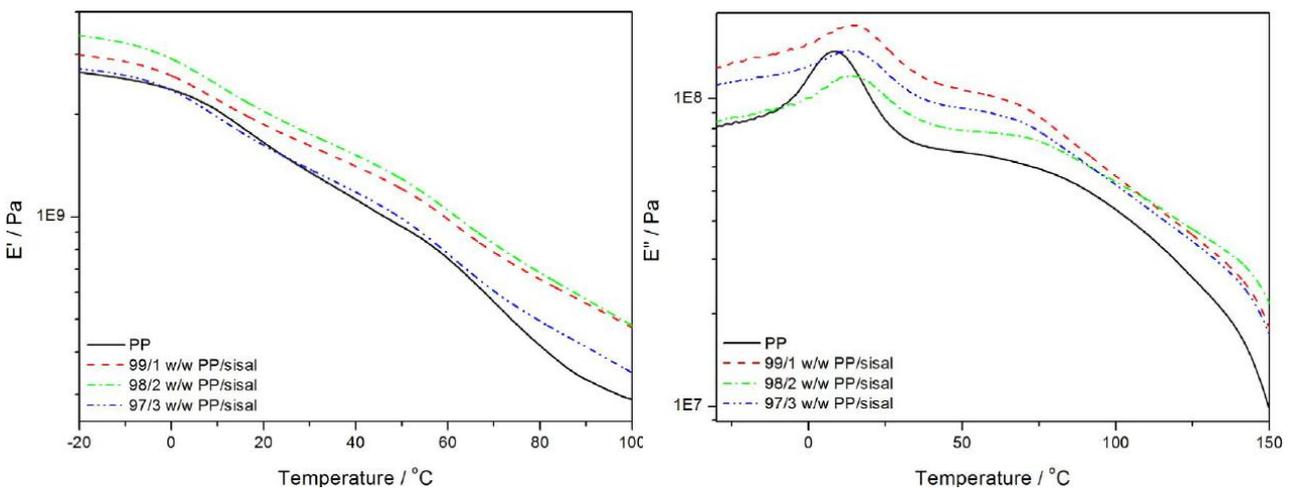


圖 2-18 聚丙烯和聚丙烯/瓊麻纖維複材之 DMA 分析圖[47]

2-4-3 介電分析(Dielectric Analysis, DEA)

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

- A. ϵ' ：介電常數(permittivity)
- B. ϵ'' ：損失因子(loss factor)
- C. $\tan\delta$ ：消散因子(dissipation factor $=\epsilon''/\epsilon'=\tan(90^\circ-\theta)$)
- D. σ ：離子導電度(ionic conductivity)

介電性質與頻率的關係

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

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

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

由文獻得知^[48]，加入奈米碳管(CNT)和官能化石墨烯(FGS)，介電常數顯著增加。具有 0.5 wt% CNT ($\epsilon'=2.9$) 的複合材料的介電常數與純彈性體 ($\epsilon'=2.7$) 的介電常數基本上不同，但含有 1.0 wt% CNT 的樣品顯示出電絕緣體介電常數常數增加 1.5 倍 ($\epsilon'=4.0$) 的行為。同時，2.0 wt% CNT 的複合材料的介電常數增加了 6 個數量級。由於 CNT 於整個介質中形成連續的導電路徑，所以介電常數值，突然增加歸因於游離載流子的運動。另一方面，僅具有 0.5~1.0 wt% 的 FGS 的複合材料的介電常數具有平滑和頻率獨立的行為。具有 2.0 wt% FGS 的複合材料，介電常數常數向低頻提升到 $\epsilon'=23$ ，這是純基體的十倍。

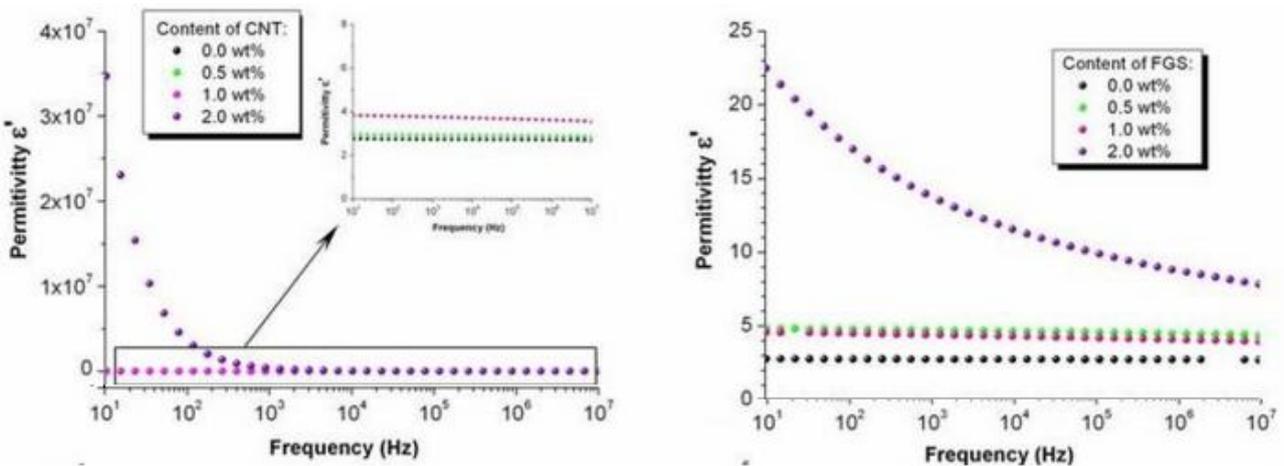


圖 2-19 聚二甲基矽氧烷 (PDMS) 基材和不同 CNT 和 FGS 含量的複合材料 ϵ' 分析圖[48]

離子導電度

介電損失是偶極效應與離子導電度效應之總和，所以可由介電損失定義

出離子導電度： $\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon''$

其中 σ ：離子導電度； ω ：角頻率($2\pi f$)

f ：頻率(Hz)； ϵ_0 ：真空介電係數(8.85×10^{-12} F/m)

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

由文獻得知^[45]，具有不同 rGO 含量的 rGO / PP 複合材料的 AC 電導率和頻率依賴性。對於低 rGO 含量 ($\sim 0.03 \text{ vol}\%$) 的複合材料，由於其絕緣性質，電導率曲線顯示出對頻率的強烈依賴性。複合材料的交流電導率隨著頻率的增加而增加。絕緣半導體過渡，當 rGO 負載超過 $0.03 \text{ vol}\%$ 時，可以清楚地觀察到，電導率表現出幾乎保持的導電特徵。

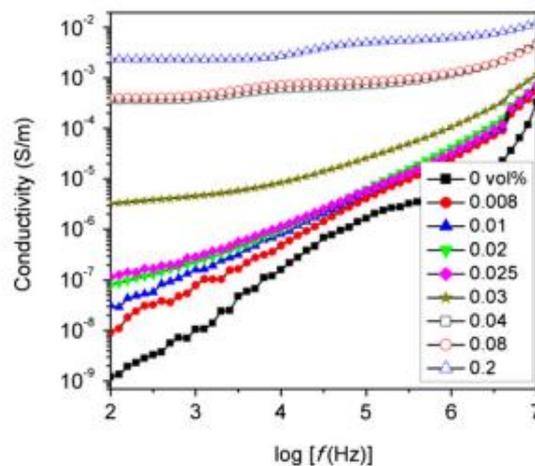


圖 2-20 DEA 分析[45]

參、實驗材料與實驗方法

3-1 實驗材料

3-1-1 石墨和改質劑

石墨

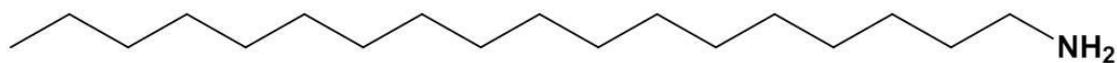
批號：S.E.R.G-3775，提供廠商：Asbury，Size：5-10 micrometer，Surface area(m^2/gram)：24.0，Resistivity(ohm cm)：0.041。(結構如下)



圖 3-1 Graphite 結構示意圖

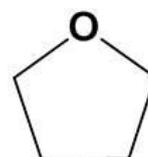
介面活性劑

十八烷胺 (Octadecylamine，簡稱 ODA)，提供廠商：Acros，M.W.：269.51，
分子式： $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$ ，沸點： 232°C ，純度：90%。(結構如下)



溶劑

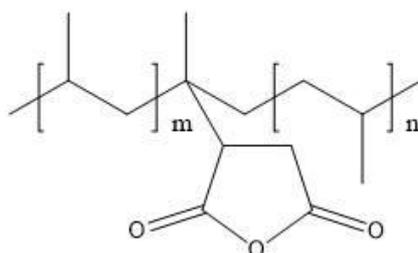
四氫呋喃 (Tetrahydrofuran，簡稱 THF)，提供廠商：Tedia，沸點： 66°C ，Density：
 0.889 g/cm^3 ，分子式： $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 。(結構如右)



3-1-2 馬來酞化聚丙烯

基材

1. 批號：PP1040，提供廠商：永嘉化學，熔點：165°C，Density：0.9 g/cm³。
2. 批號：PB3200，提供廠商：Uniroyal Chemical，MA Content：1.0 wt%，熔點：163°C，M.W.：120,000 g/mole。(結構如下)



相容劑

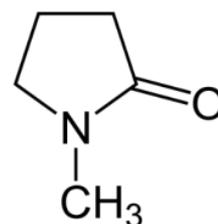
批號：E43，提供廠商：Eastman Chemical，MA Content：5.8 wt%，熔點：153°C，M.W.：9,100 g/mole。

溶劑

1. 對二甲苯(p-xylene)，提供廠商：Tedia，沸點：138°C，Density：0.87 g/cm³，分子式：C₈H₁₀。(結構如下)



2. N-甲基-吡咯酮 (NMP)，提供廠商：Alfa Aesar，沸點：204°C，Density：1.028 g/cm³，分子式：C₅H₉NO。(結構如右)

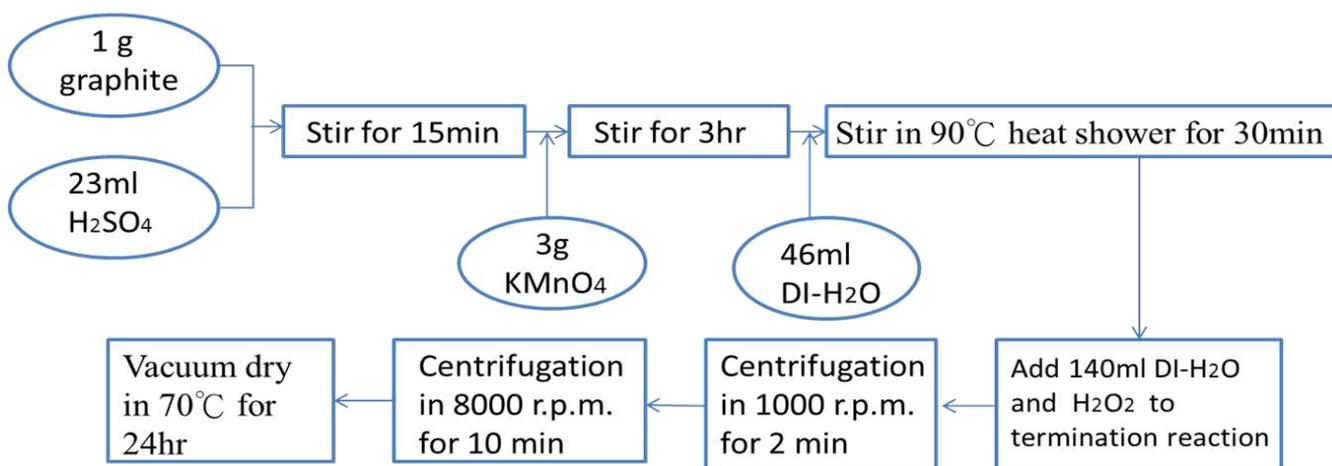


3-2 研究方法與流程

天然石墨層間距為 0.34nm，由於層間距很小且層與層之間的作用力讓高分子不容易進入進行層插。因此，利用 Hummers and Offeman 氧化法在石墨表面形成含氧的官能基去增加石墨層間距。之後再利用界面活性劑進行有機化改質可讓高分子更容易進入石墨層中，讓石墨烯與高分子混合時有較好的相容性。

3-2-1 石墨烯氧化及有機化

I. 氧化石墨

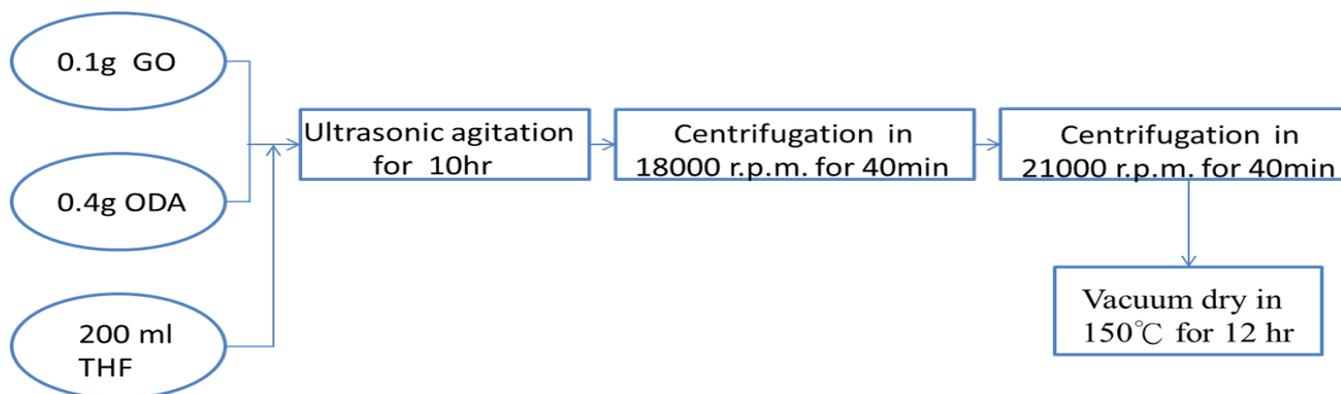


1. 將石墨放置於 50°C 烘箱中，烘乾 24 小時去除水分。
2. 取 1 g SG 和 23 ml 的 98 % H₂SO₄，於錐形瓶中混合攪拌 15 分鐘。
3. 再緩慢加入 3 g KMnO₄ 後（約 5 分鐘），攪拌 3 小時，溫度約為 35°C。
4. 慢慢加入 46 ml 的去離子水，並升溫至 90°C 攪拌 30 分鐘。
5. 加入 140 ml 的去離子水和 10 ml 的 H₂O₂ 終止反應。
6. 先用低速 1000 r.p.m. 離心 2 分鐘取上層液，再用高速 8000 r.p.m. 離心 10 分鐘

清洗數次。

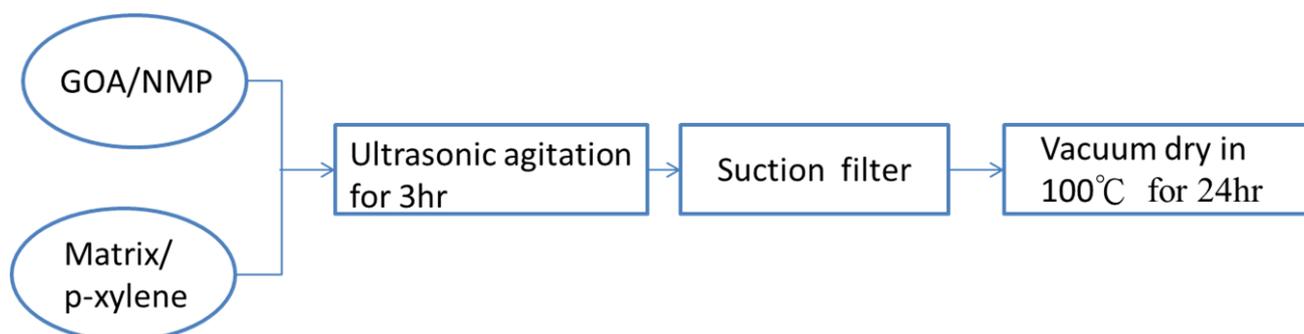
7. 將其倒入培養皿並放置於 70°C 烘箱烘乾 24 小時。

II. 有機化石墨烯



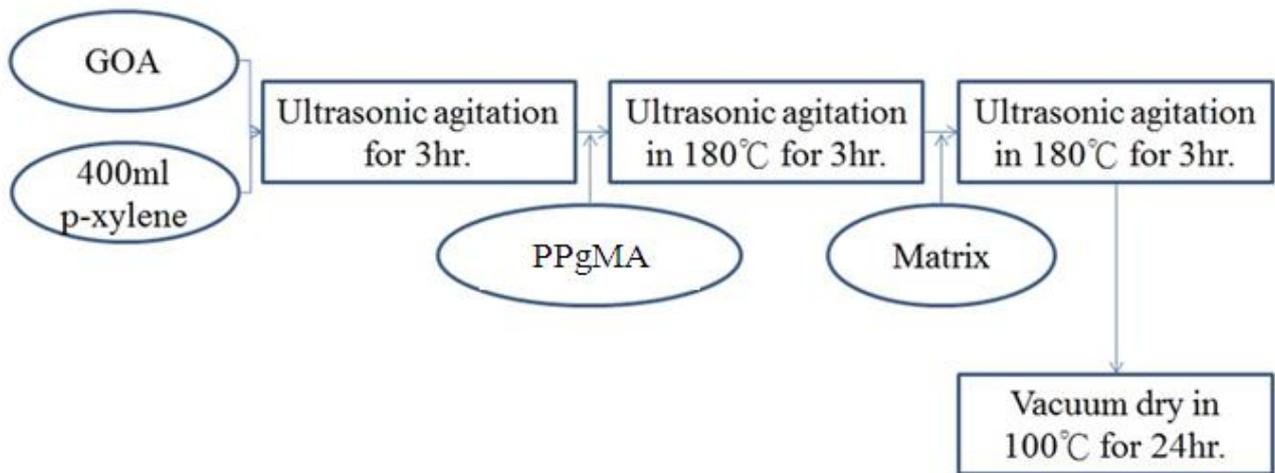
1. 將 0.1 g GO (上層) 與 0.4 g 十八烷胺 (重量比 1:4) 放入 250 ml 的燒杯中，並加入 200 ml 的 THF 超音波震盪 10 小時。
2. 18000 r.p.m. 離心 40 分鐘收集上層液，再用高速 21000r.p.m. 離心 40 分鐘。
3. 放入 150°C 的真空烘箱烘 12 小時，即可得到 Organic Graphene。

3-2-2 共溶劑製備 PPgMA 接枝石墨烯



1. 將處理好的有機化石墨烯放入 200ml 的燒杯中，加入 100 ml 的 NMP，以超音波震盪 3 小時，使其均勻分散在溶劑中。
2. 同時準備另一個 100ml 的燒杯，加入計算好的基材和 80ml 的 p-xylene，升溫至 110°C，溶解備用。
3. 將石墨烯溶液緩緩倒入基材溶液中，並加熱攪拌 3 小時。
4. 並將溶液抽氣過濾，濾紙上為 (a)E43gGOAs (b)PB3200gGOAs。
5. 將(a)E43gGOAs (b)PB3200gGOAs 置於 100°C 真空烘箱 24 小時。

3-2-3 馬來酞化聚丙烯與聚丙烯之奈米石墨複材製備



1. 將處理好的有機化石墨烯放入 500 ml 的燒杯中，加入 400 ml 的 p-xylene，以超音波震盪 3 小時，使其均勻分散在溶劑中。
2. 加入計算好的相容劑重量，升溫至 180°C，超音波震盪 3 小時。(p.s.如要製備聚丙烯奈米複材，這步可省略)
3. 加入計算好的基材重量，於 180°C 下超音波震盪 3 小時。
4. 將複合材料溶液至於抽氣櫃中，去除大部分溶劑，再放入 100°C 真空烘箱 24 小時，即可得到奈米石墨烯複合材料。

表 3-1 實驗儀器及型號

儀器名稱	廠牌	型號
FE-SEM	JEOL Co.	JSM-7000F
FT-IR	SHIMADZU	IR Prestige-21
拉曼光譜	B&W Tek Inc.	BWS415-785H
XRD	SHIMADZU	XRD-6000
TGA	TA	Q50
DSC	PerkinElmer	Pyris 1 DSC
DMA	PerkinElmer	DMA 7e
DEA	TA	DEA 2970
烘箱	詠欣儀器	OV-602
真空烘箱	詠欣儀器	DOV-30
超音波樣品處理機	Sonic	VCX75
超高速冷凍離心機	Hermle	Z36HK
真空幫浦	洛科儀器	Rocker 400
熱壓成型機	駿諺精機	
研磨機	尚偉	P20FR

表 3-2 樣品名稱及代號

名稱	代號
氧化石墨烯	GO
有機化石墨烯	GOAs
PB3200 接枝石墨烯	PB3200gGOAs
E43 接枝石墨烯	E43gGOAs
溶液法製備奈米石墨烯複材 例:將 GOAs 和 E43(相溶劑)、PP(基材) 以 2:1(重量)比例混合成 5%複材	GOAs-E43-PP(2:1)-5%

3-3 微結構分析

3-3-1 場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)

電子顯微鏡是利用特有的掃描線圈讓電子束對固態試片做二度空間的掃描，再用偵測器對電子束和試片交互作用激發出來的二次電子或背向散射電子做訊號收集，經過螢幕上，便可以清楚的觀察試片在微小區域的表面型態和影像。

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地可觀察物體之微結構外，它由於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)。

將樣品散佈於碳膠帶上或溶液滴於蓋玻片上，置於銅柱進行真空濺鍍白金。場發射掃描式電子顯微鏡操作條件為：(A)真空鍍金，20 mA，10 sec.、(B)加速電壓 2 kV~15 kV、(C)放大倍率：0.4 K ~ 80 K。

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

傅立葉轉換紅外線光譜儀波長範圍為 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ，掃描次數範圍：16~1024 次，解析度為 4 cm^{-1} 。粉體分析樣品配置：背景為 KBr，樣品與 KBr 混合比例可自行調整。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。

3-3-3 拉曼光譜(Raman spectroscopy)

將石墨粉體放置烘箱 70°C 烘乾，取約 0.5 g 粉體至於鍍金銅片上均勻鋪平，放置載台上，以波長 784.85 nm 雷射，能量 304 mW 進行拉曼光譜分析。

3-3-4 X-ray 繞射分析(X-ray Diffraction, XRD)

樣品烘乾後放置鋁製載台上，實驗中使用之 X 光繞射儀之操作電壓為 40 kV，電流 40 mA；使用之銅靶之激發波長($\lambda=0.154\text{nm}$)，繞射範圍為 1.5°~30°，速度為 2°/min。

3-4 熱性質分析

3-4-1 熱重分析儀(Thermogravimetric Analysis, TGA)

利用熱重分析儀測量熱穩定性，將樣品放置於白金秤盤上，重量約為 10 mg，升溫速率 10°C/min，升溫範圍 30~800°C。測定有機化石墨烯的碳含量與複合材料中填充材料所含的成份、起始裂解溫度和最大裂解溫度。

3-4-2 示差掃描量熱儀(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

將複合材料壓錠，樣品取 5mg，置入示差掃描量熱儀中。升溫速率為 10°C/min，升溫範圍 0~200°C。可測得複合材料熔融溫度 T_m 和結晶溫度 T_c ，熔融熱和結晶熱。

將材料於熱壓成型機壓成直徑 6mm，厚度為的 1mm 的圓形試片，將試片置於 70°C 的烘箱中 12 小時後進行測試。於 DSC 爐中置入 Sample，並於 Sample 上放置重量 5mg 的鎳金屬。升溫速率設定為 0.8°C/min，升溫範圍為 20~40°C。利

用測得之熔融峰斜率和已知的 Quartz 的熱傳導係數來求出複合材料的熱傳導係數。

3-4-3 動態機械分析儀(Dynamic Mechanical Analysis , DMA)

利用動態機械分析儀測量，經溶液法製備之複合材料以熱壓成型機製備試片。試片大小規格 7×13×3 mm，將製備好的試片置於 70°C 烘箱中 12 小時，進行測試前再放入 100°C 的烘箱回火 1 小時。並採用矩形試片之三點撓曲試驗，設定之測試頻率為 1 Hz，靜態作用力控制為 Tension 110%，動態實驗控制振幅為 3 μm，並設定升溫之範圍為 -80°C ~ 120°C，以 5°C/min 之升溫速度加熱。當溫度降至 -80°C 左右，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，以作為進一步之分析。

3-5 介電分析(Dielectric Analysis , DEA)

樣品於熱壓成型機壓成直徑 1.5 cm，厚度為 1 mm 的圓形試片，並將製備好之試片置於 70°C 烘箱中 12 小時，進行測試前放入 100°C 的烘箱回火 1 小時再進行測試。實驗所使用之介電分析儀需在通入氮氣的環境下，將試片放於二個平板感測器之間，平板以 250 N 力將試片壓緊以確保試片可完全碰觸平板。定頻溫度掃描，升溫速度為 3°C/min，溫度範圍為 -50°C ~ 120°C；定溫頻率掃描範圍為 0.1 ~ 100000 Hz，可測得介電常數、損失因子及離子導電度。

肆、結果與討論

4-1 氧化及有機化石墨烯之檢定

本研究是以石墨作為補強材，以溶液層插法製備聚丙烯奈米石墨烯複合材料，因石墨表面不具官能基，故先將其作氧化處理，接著添加界面活性劑震盪改質，並使用高速離心機分離出較薄的有機化石墨烯，之後再將其加入聚丙烯裡，探討聚丙烯與相容劑比例，並比較微結構、熱性質與介電性質。

4-1-1 氧化石墨烯改質組成分析

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

石墨因表面不具有活性官能基，所以利用 Hummers and Offeman 氧化法改質，使表面出現羥基、羧基、羰基、環氧的官能基，使其能和介面活性劑反應。氧化石墨因有含氧的官能基將石墨層撐開，使結構較蓬鬆，再經超音波震盪分散後的厚度約為 100~400 nm。

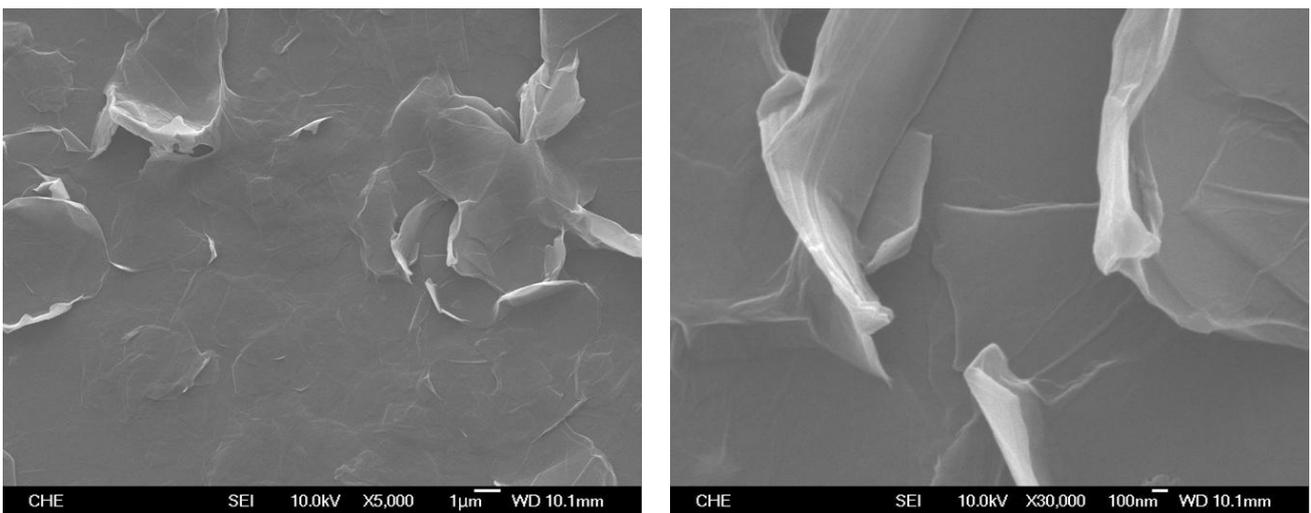


圖 4-1 氧化石墨 GO 之 SEM 圖

能量散射光譜儀(EDS)

石墨經過強氧化劑處理，表面出現許多羥基、羧基、羰基的官能基，經過能量散射光譜儀(EDS)分析後，氧的比例有明顯的提升，碳氧比約 0.8：1。

表 4-1 氧化石墨 GO 元素分析結果

	GO	
	Weight	Atomic
C	53.19%	60.68%
O	46.81%	38.54%

4-1-2 有機化改質石墨烯結構組成分析

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

因石墨表面不具有活性官能基，所以要將其加入高分子裡勢必要改質，所以我們先做氧化處理，再利用界面活性劑與氧的官能基反應，使其在加入高分子後有較好的相容性。經過超音波震盪後的有機化改質石墨烯離心會分上下層，懸浮液的石墨烯厚度約 20~40 nm，下層石墨烯厚度為 40~80 nm。

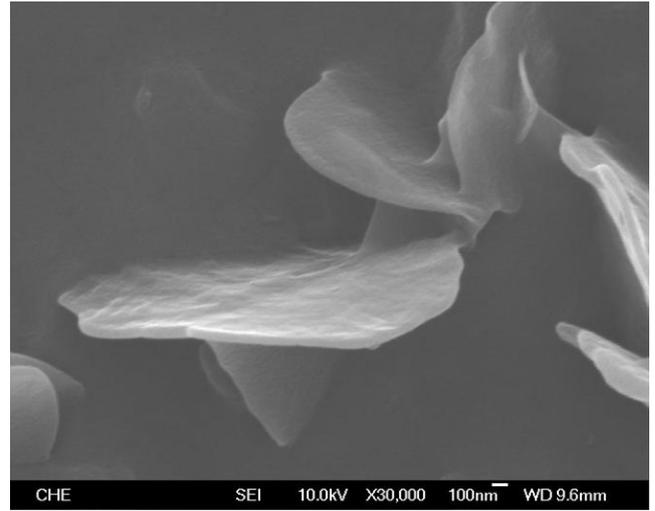
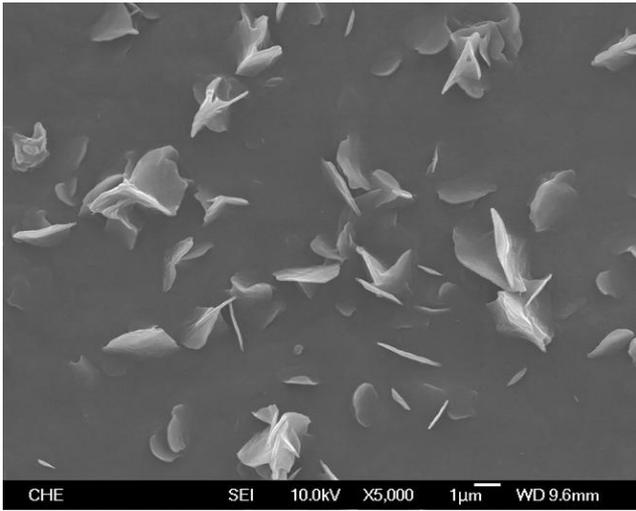


圖 4-2 有機化改質石墨烯上層 GOAs 之 SEM 圖

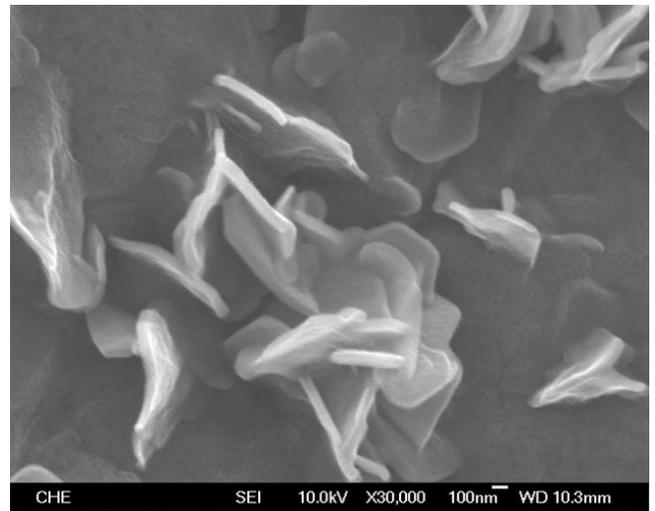
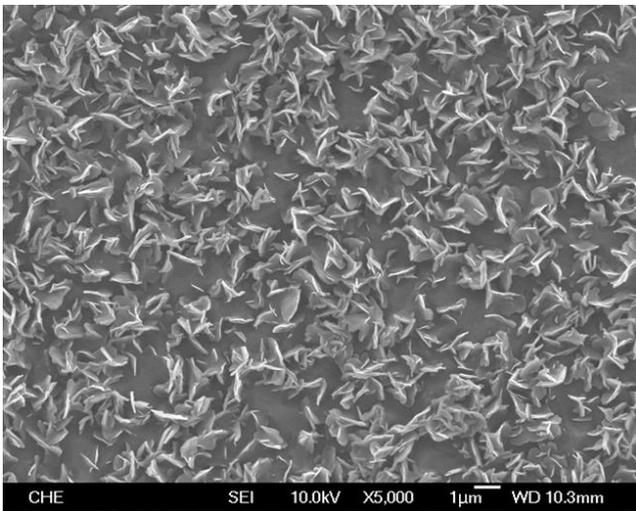


圖 4-3 有機化改質石墨烯下層 GOAp 之 SEM 圖

能量散射光譜儀(EDS)

利用能量散射光譜儀(EDS)分析，氧化石墨因與界面活性劑十八烷胺鍵結，使碳含量明顯提升，然而上層懸浮液與界面活性劑結合較好，導致結果上層懸浮液碳含量高於下層石墨烯。

表 4-2 有機化石墨烯元素分析結果

	GOAs		GOAp	
	Weight	Atomic	Weight	Atomic
C	88.40%	91.03%	91.24%	93.28%
O	11.60%	8.97%	8.76%	6.72%

熱重分析儀(TGA)

石墨利用氧化法改質，使表面出現羥基、羧基、羰基、環氧的官能基，而這些官能基會隨著溫度上升而產生裂解並生成氣體，這些氣體會產生膨脹，屬於不穩定材料，而加入界面活性劑進行有機化改質，並進行超音波震盪，讓部分含氧官能基還原，進而使有機化石墨烯穩定性提高。

將有機化石墨烯置於熱重分析儀中，隨著環境溫度的上升而改變重量，於 200 °C 開始減少重量，表示有機化改質石墨烯在此溫度發生裂解，而溫度達到 500 °C 時重量沒有損失，表示有機化石墨烯在此溫度呈穩定狀態，藉此判斷有機化改質石墨烯的成分，以利於製備石墨烯複合材料。

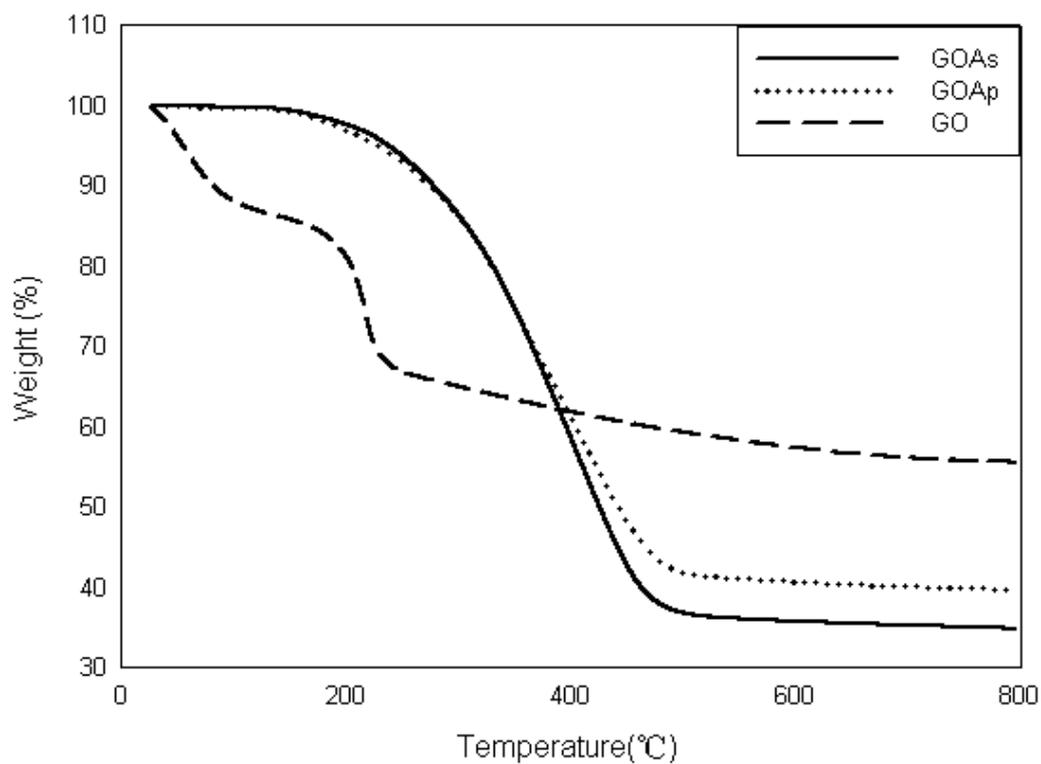


圖 4-4 有機化石墨烯 TGA 重量損失圖

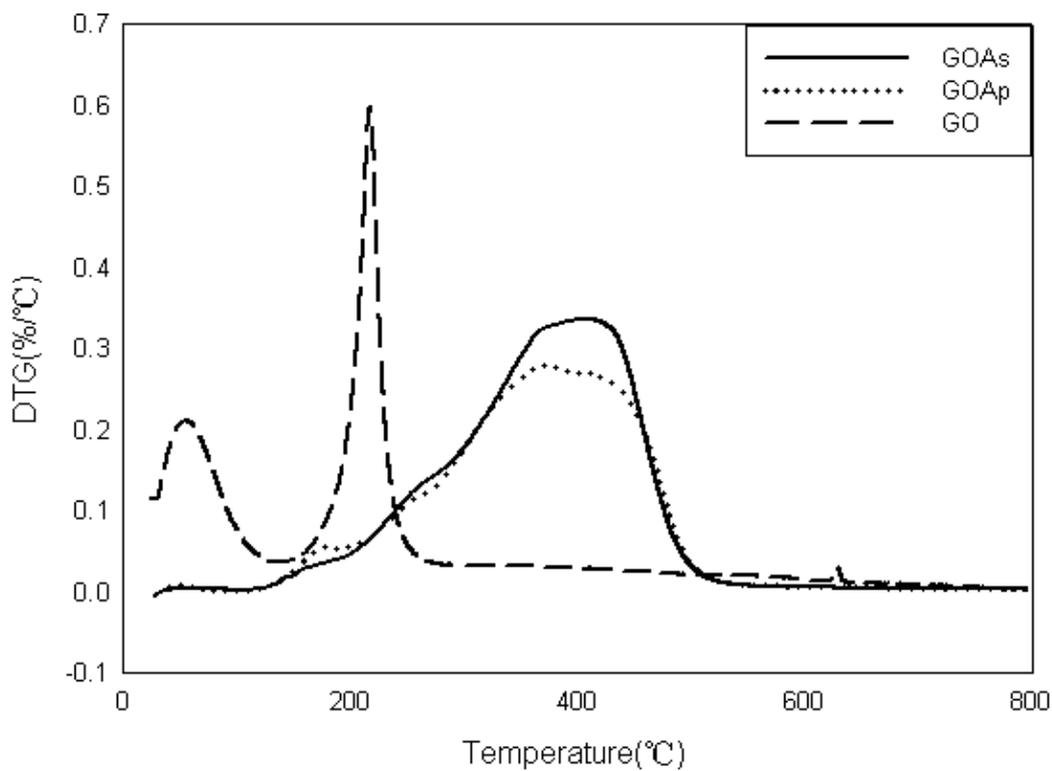


圖 4-5 有機化石墨烯 TGA 重量微分圖

表 4-3 有機化石墨烯組成分析表

	Tdi	Tdm	碳含量(%)
GO	54.92	217.56	55.57
GOAp	155.42	375.22	39.72
GOAs	163.53	406.42	34.83

X-ray 繞射分析(XRD)

尚未進行任何處理前的石墨，其繞射峰的位置為 26.2 度，在經過 Hummers and Offeman 氧化法的氧化石墨，繞射峰位置由 26.2 度往前偏移至 10 度，其繞射峰強度也有明顯降低，最後利用 ODA 進行有機化改質，有機化石墨烯峰上層其峰值向前移至 2.8 度，而下層石墨烯峰值為 4.6 度。利用布拉格繞射原理： $2d\sin\theta = n\lambda$ 可計算出石墨層間距為 0.336 nm，氧化石墨因氧原子介入，層間距上升到 0.804 nm，有機化上層石墨烯因界面活性劑的關係，層間距又上升到 2.943 nm，但有機化下層石墨烯略低一些，層間距為 2.323 nm。

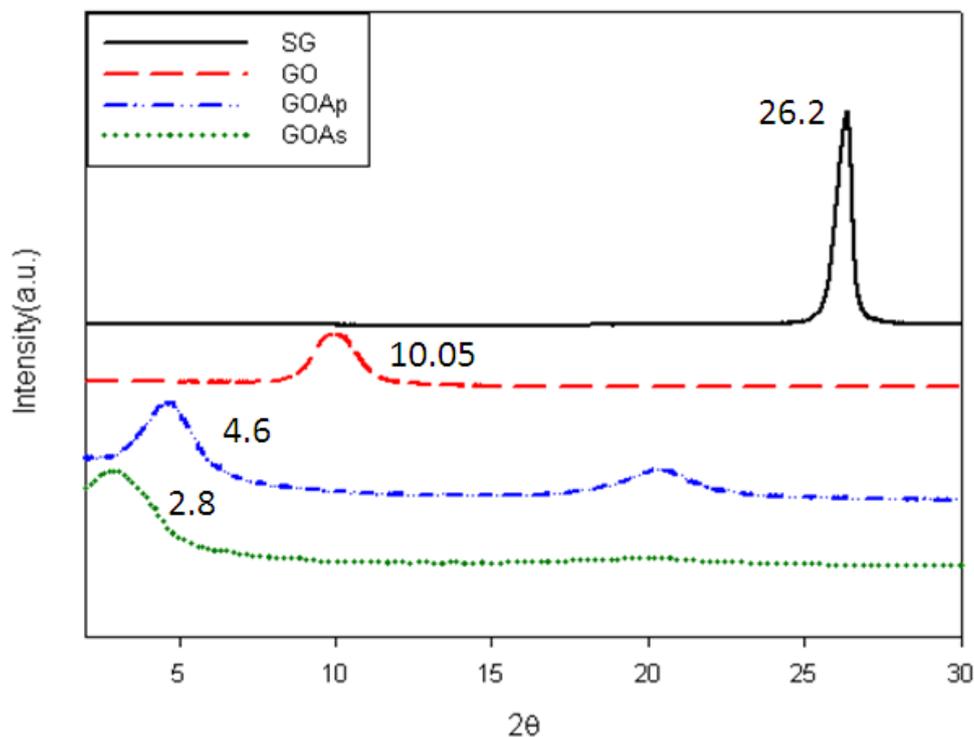


圖 4-6 石墨改質前後 XRD 圖

傅立葉轉換紅外線分光光度計(FT-IR)

探討利用 Hummer's 法將石墨製備成氧化石墨烯後官能基的變化，並判斷氧化過程是否完成，進一步確認特徵和結構的存在及相互作用。

石墨經由 Hummer's 法製成氧化石墨烯後，在 3406 cm^{-1} 出現 O-H 特徵峰、 1729 cm^{-1} 出現 C=O 特徵峰及 1143 、 1219 cm^{-1} 出現 COH/COC 特徵峰，最後加入界面活性劑，因 ODA 末端-NH₂ 官能基會與氧反應形成鍵結，使氧化石墨的含氧官能基減弱或消失並在波長 2926 cm^{-1} 、 2858 cm^{-1} 出現界面活性劑才有的 CH₃、CH₂ 特徵峰，與在 1569 cm^{-1} 、 1471 cm^{-1} 出現界面活性劑末端的 N-H 和 C-N 官能基。

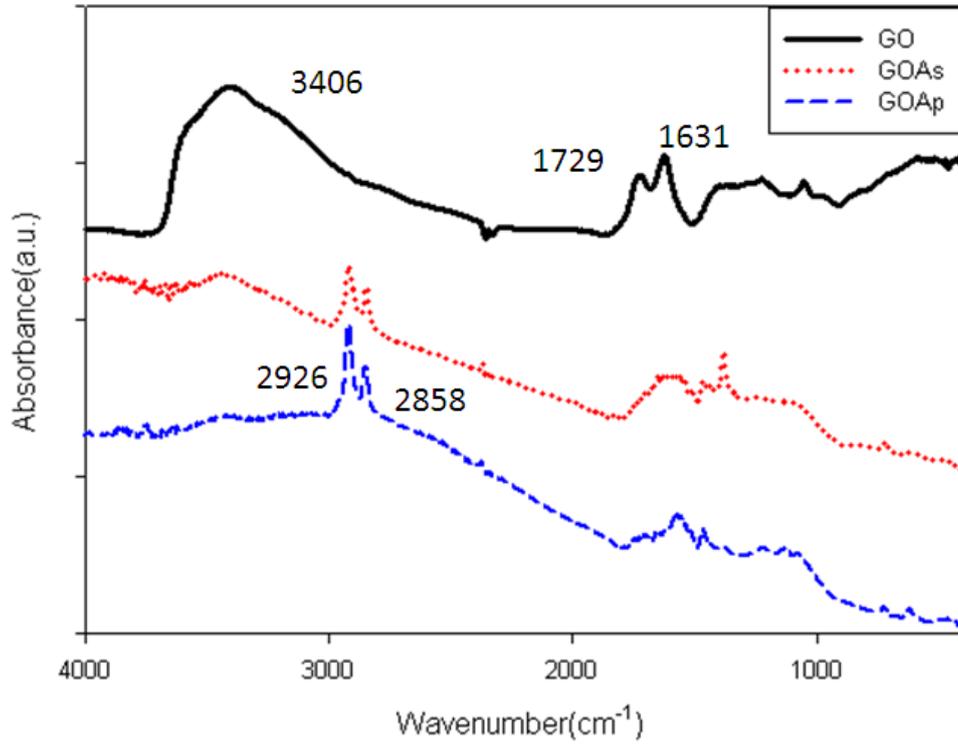


圖 4-7 石墨改質後紅外線光譜圖

表 4-4 石墨改質前後官能基對照表

Wavenumber(cm-1)		
experiment	reference	
3406	3500~3200	O-H stretch, H-bonded
2926	2918	CH3 asymmetric stretching
2858	2848	CH2 symmetric stretching
1729	1725	C=O stretching vibration
1631	~1600	O-H bending vibration
1463、1471	1466	C-N stretch of amide
1219、1143	1227~1047	C-O-C stretching

拉曼光譜(Raman spectroscopy)

本實驗利用拉曼光譜觀察氧化石墨烯及有機化石墨烯的型態和排列情況。

對石墨碳材料於拉曼光譜中主要特徵是 G band 和 D band。一階 G band 和 D band 是由於碳在 sp^2 軌域的震動引起，分別在 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 軌域中的一階散射，於各種碳材料均可察見；D band 為缺陷峰，對應於碳原子 sp^2 軌域的呼吸震動，一般而言，D band 是由於混亂度增加而引起，單晶石墨並不存在 D band，在變多晶及非晶才會出現在拉曼光譜中，當拉曼光譜的 I_D/I_G 比值逐漸變小，代表缺陷的晶格漸減。

石墨因表面經過處理，有些許的缺陷峰， I_D/I_G 比值為 0.55，經氧化處理，且石墨結構因接上含氧官能基的關係，結構又被破壞得更嚴重，導致缺陷峰明顯增加， I_D/I_G 比值增加到 1.59；最後添加界面活性劑進行有機化改質，因利用長時間震盪進行反應，使有些官能基被部分還原，因此 I_D/I_G 比值稍微下降到 1.45，並使用高速離心機分離上下層，缺陷較多的石墨烯被分離至下層，而缺陷少的石墨烯則位於上層。

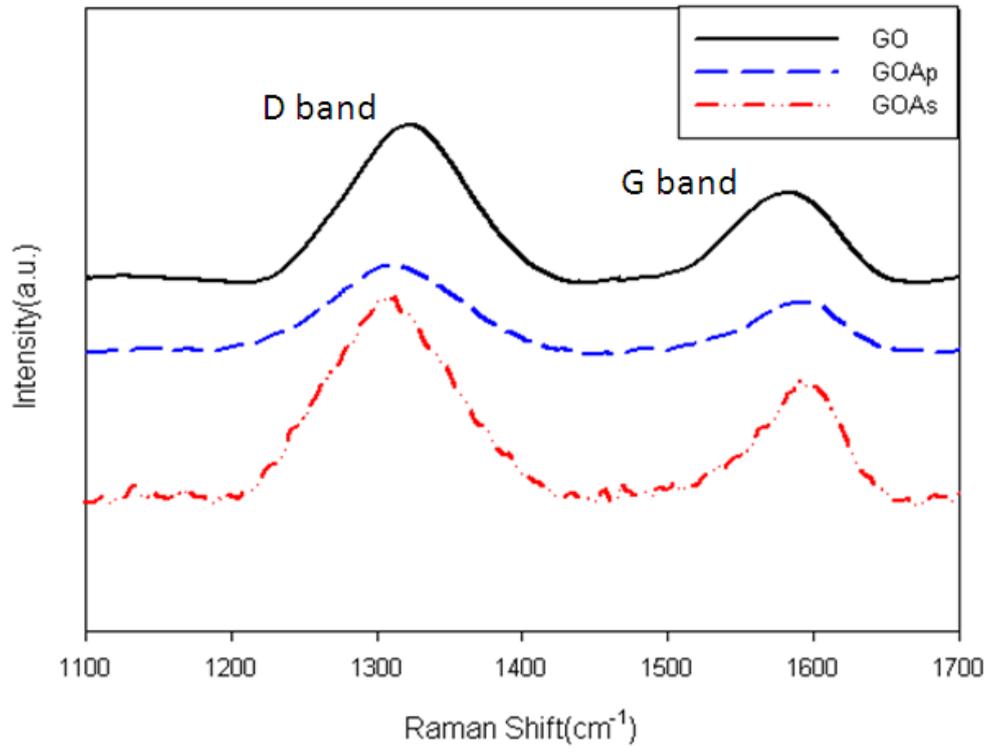


圖 4-8 石墨改質前後拉曼光譜圖

4-2 不同聚丙烯基材及組成對石墨烯複材之影響

本實驗將石墨烯分散於 E43、PB3200 和基材中，並探討改變添加 E43、PB3200 和基材比例對複材微結構之分析，最後，藉由 DMA 與 DEA 分別測試材料中石墨烯的分散狀態對於導電性質，動態機械測試之影響。

4-2-1 不同聚丙烯基材比較

4-2-1-1 微結構之觀察

X-ray 繞射分析(XRD)

將馬來酞化聚丙烯石墨烯複材熱壓成圓形試片，利用 X-ray 繞射來觀察聚丙烯的結晶狀態，由文獻可知^[49]，PK I(110)、PK II(040)、PK III(120)、PK IV(131)、PK V(041)分別會在 $2\theta = 14.08^\circ$ 、 16.95° 、 18.50° 、 21.20° 、 21.85° 形成單斜晶體的 α 結晶相，PP 複合材料測出來的峰值為 14.21° 、 16.91° 、 18.69° 、 21.32° 、 21.91° ，而 PB3200 複合材料測出來的峰值為 14.61° 、 17.34° 、 19.07° 、 21.61° 、 22.31° 。我們可以從圖中發現，加入石墨烯的複材其 α 結晶相數值都會降低，可能是因為加入的石墨烯影響聚丙烯的分子鏈運動，且 PP 複合材料其相容性較差，結晶度較低，第四個峰有被削弱的情形，而有馬來酸酞的 PB3200 複合材料，峰值強度較 PP 複合材料高，因相容性較好，結晶度高。

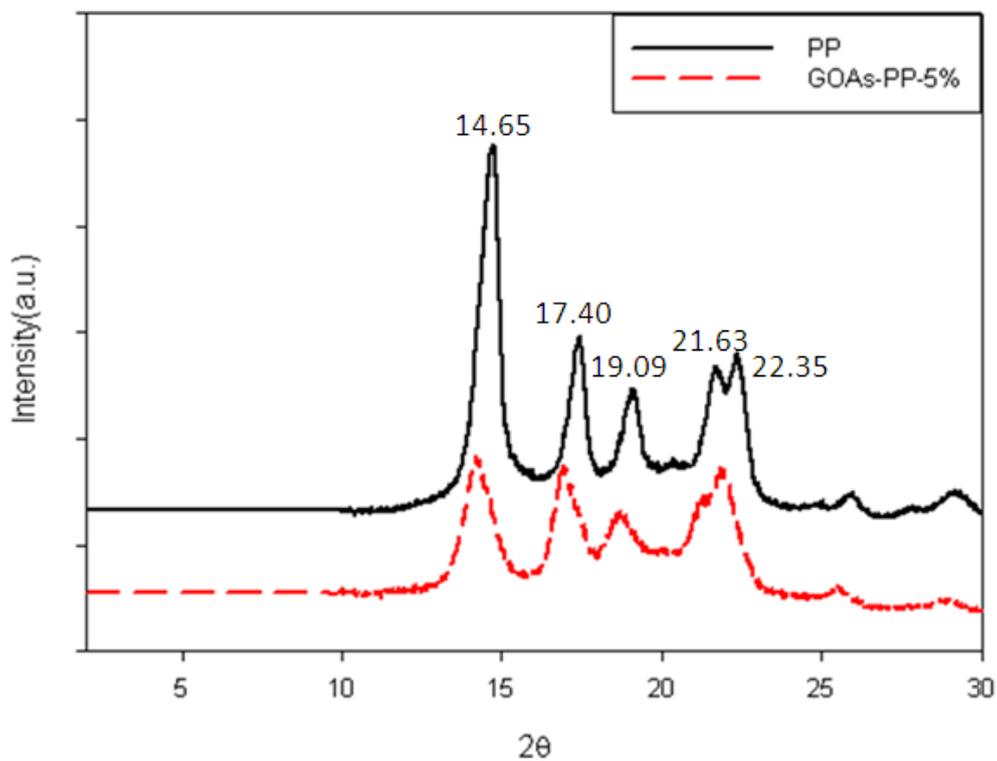


圖 4-9 PP 奈米石墨烯複合材料 XRD 圖

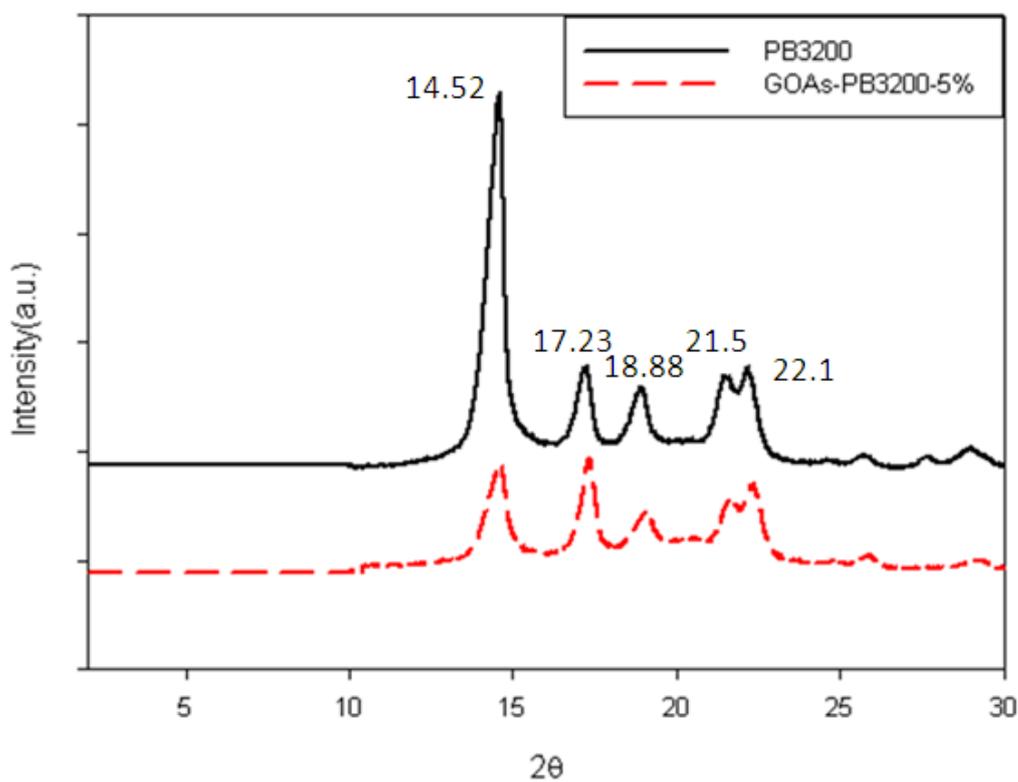


圖 4-10 PB3200 奈米石墨烯複合材料 XRD 圖

4-2-1-2 物性檢測

熱重分析儀(TGA)

利用熱重分析儀分析馬來酞化聚丙烯奈米石墨烯複合材料，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 從室溫加熱至 800°C 的變化，並用來確定複材濃度和熱安定性，PP 初始裂解溫度約為 304°C ，PB3200 初始裂解溫度約為 317°C 。由圖 4-11 和圖 4-13 可以得知添加石墨烯後，初始裂解溫度都下降，是因為添加界面活性劑 ODA 的關係，ODA 沸點為 232°C ，所以會影響奈米石墨複材於 200°C 時，重量開始改變；從圖 4-12 可以看出 PP 複材於 150°C 有些微的重量損失，因 PP 和石墨烯相容性不佳，可能造成內部部分裂解，但添加石墨烯有助於增加最大裂解溫度，比 PP 基材高 26°C ；而從圖 4-14 得知，添加馬來酸酐的石墨烯複材其相容性較佳，有助於提升最大裂解溫度，於 400°C 之前都無明顯重量損失，直到 400°C 時複材瞬間快速裂解。

由表 4-5 得知，添加石墨烯後，GOAs-PP-5% 相較於純料 PP，其最大裂解溫度增加 6%；而 GOAs-PB3200-5% 相較於相容劑 PB3200，其最大裂解溫度提升 3%，PB3200 複材改質程度較 PP 複材較小。

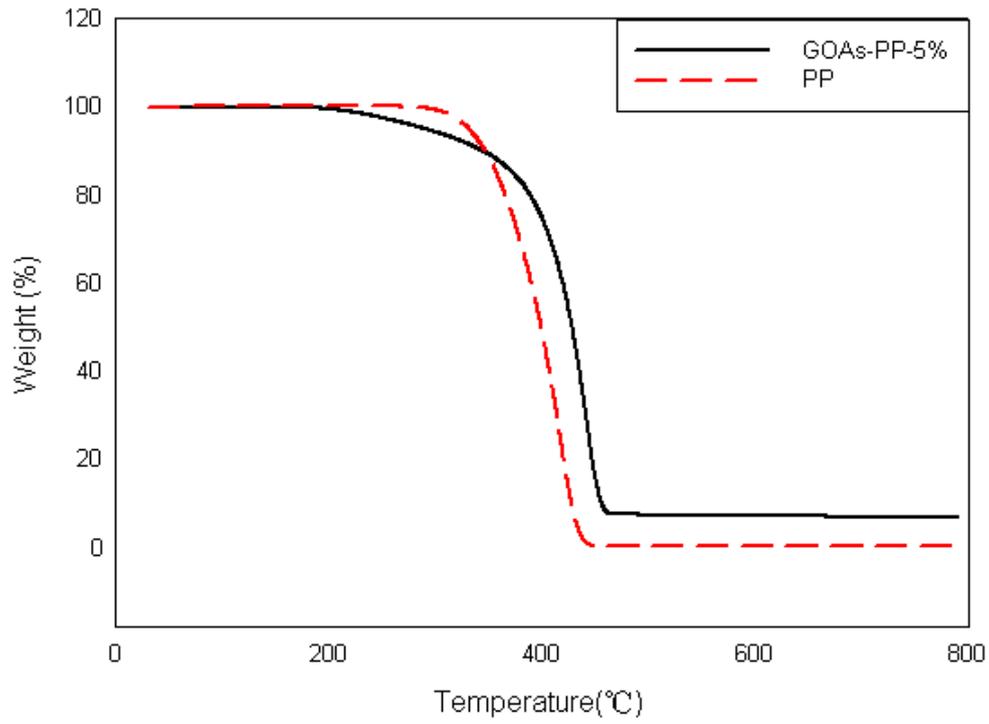


圖 4-11 PP 奈米石墨烯複合材料 TGA 重量損失圖

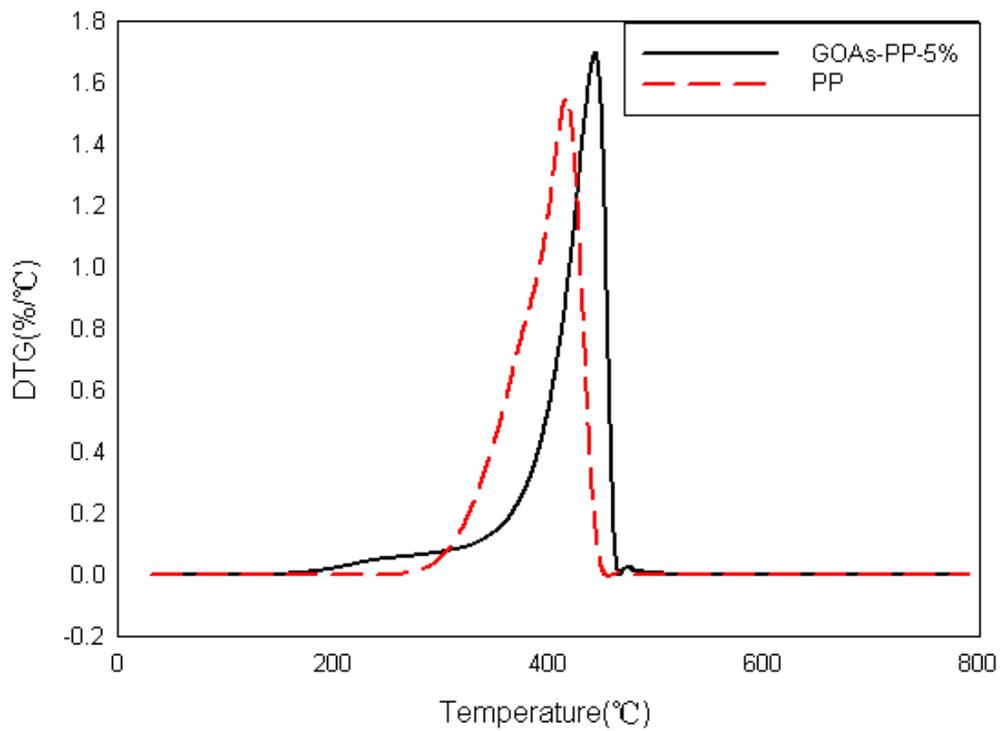


圖 4-12 PP 奈米石墨烯複合材料 TGA 重量微分圖

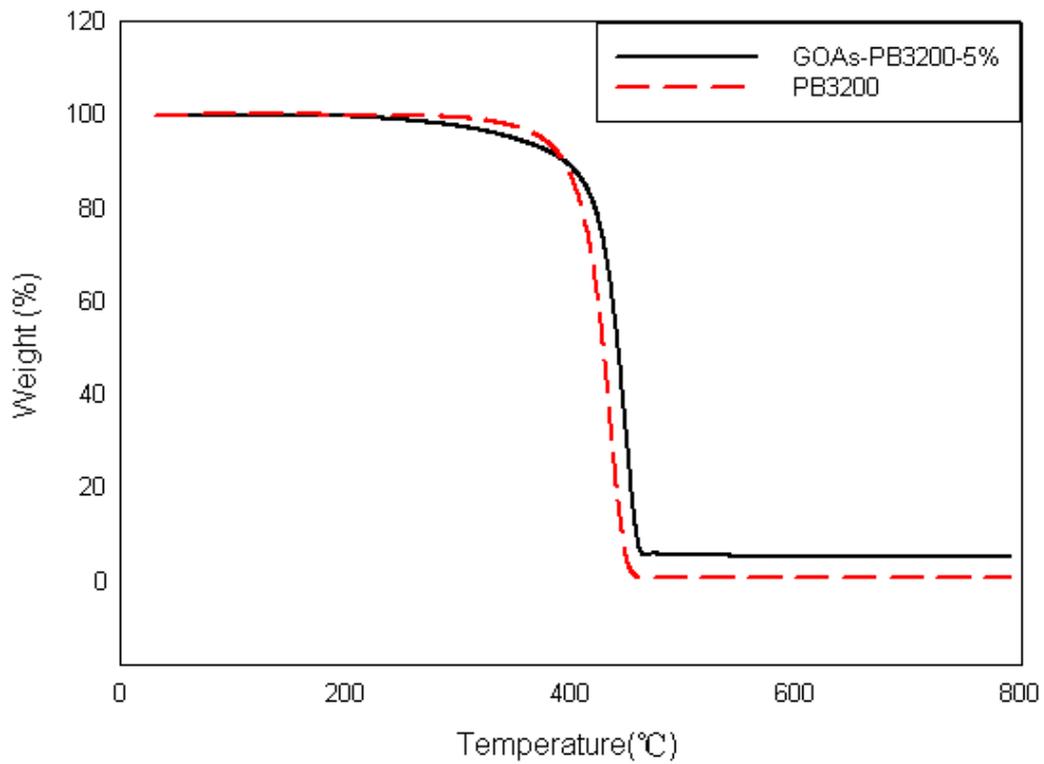


圖 4-13 PB3200 奈米石墨烯複合材料 TGA 重量損失圖

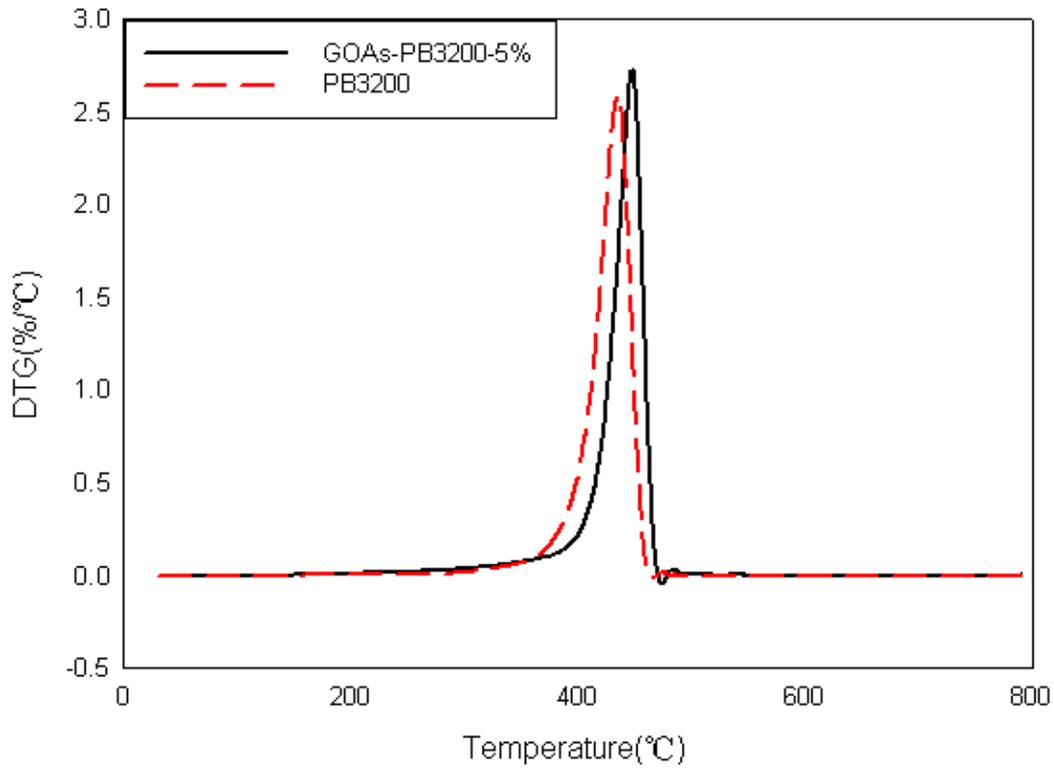


圖 4-14 PB3200 奈米石墨烯複合材料 TGA 重量微分圖

表 4-5 不同聚丙烯基材奈米石墨烯複合材料 TGA 組成分析結果

	PP	GOAs-PP-5%	PB3200	GOAs-PB3200-5%
T _{di}	304.17	215.80	317.38	244.88
T _{dm}	417.61	443.92	435.95	449.51
碳含量(%)	0.1919	5.09	0.5731	5.03

示差掃描量熱儀(DSC)

DSC 第一次升溫到 200°C 恆溫五分鐘使測試樣品完全熔融，消除熱應力，之後再降至 0°C，再做第二次升溫到 200°C，升溫和降溫速率皆為 10°C/min，並在氮氣環境下進行測試。觀察加入石墨烯是否讓複材熔點溫度或結晶溫度有所變化，從圖 4-15 得知，添加石墨烯使熔點降低，是因為聚丙烯和石墨烯相容性不佳，造成熔融峰數值下降，而從圖 4-16 發現，結晶溫度有所提升，不過結晶焓下降，因為石墨烯為非結晶的材料，加入聚丙烯後導致結晶不完整，才造成此結果；而圖 4-17 可看出，添加石墨烯後熔點下降，石墨烯複材熔融峰數值為 87.87 J/g，PB3200 熔融峰數值為 89.1 J/g，相差不多，可見添加馬來酸酐的聚丙烯和石墨烯的相容性較好，從圖 4-18 得知，添加石墨烯的複材其結晶溫度有稍微提升，雖然結晶焓較低，為 81.92 J/g，但和 PP 複材的 72.54 J/g 高出許多。

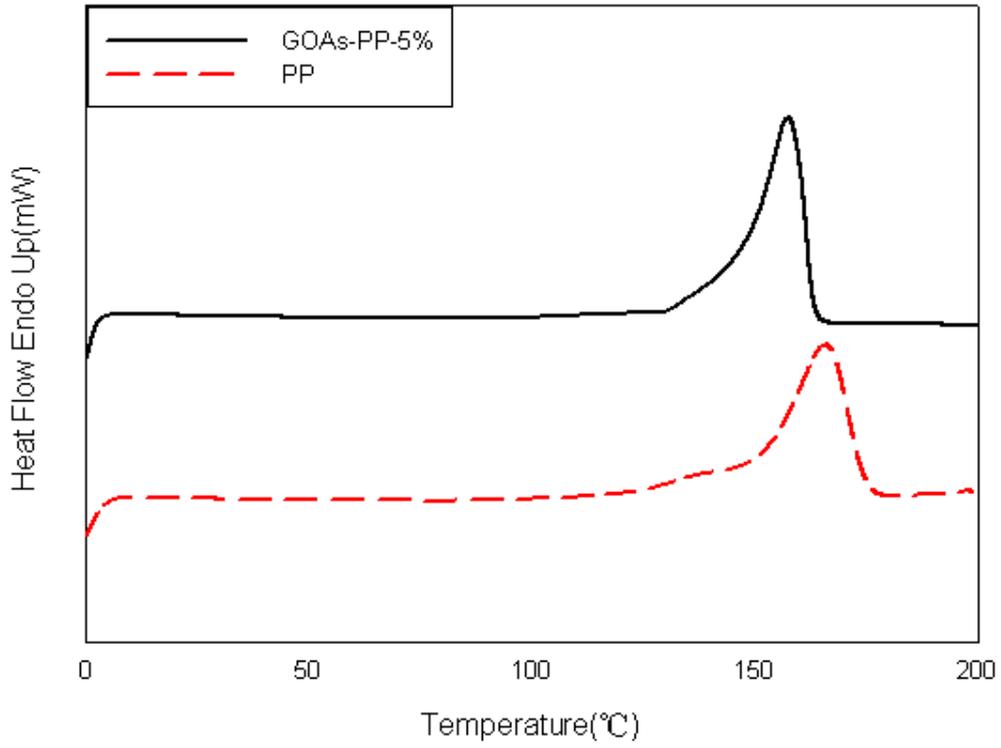


圖 4-15 PP 奈米石墨烯複合材料 DSC 升溫掃描圖

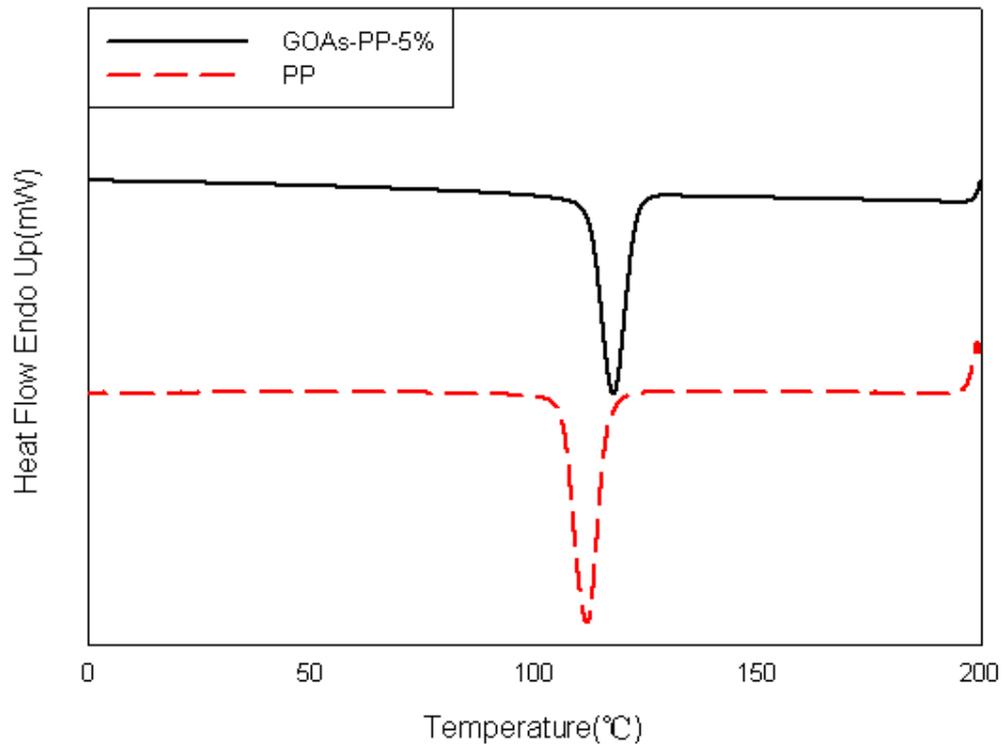


圖 4-16 PP 奈米石墨烯複合材料 DSC 降溫掃描圖

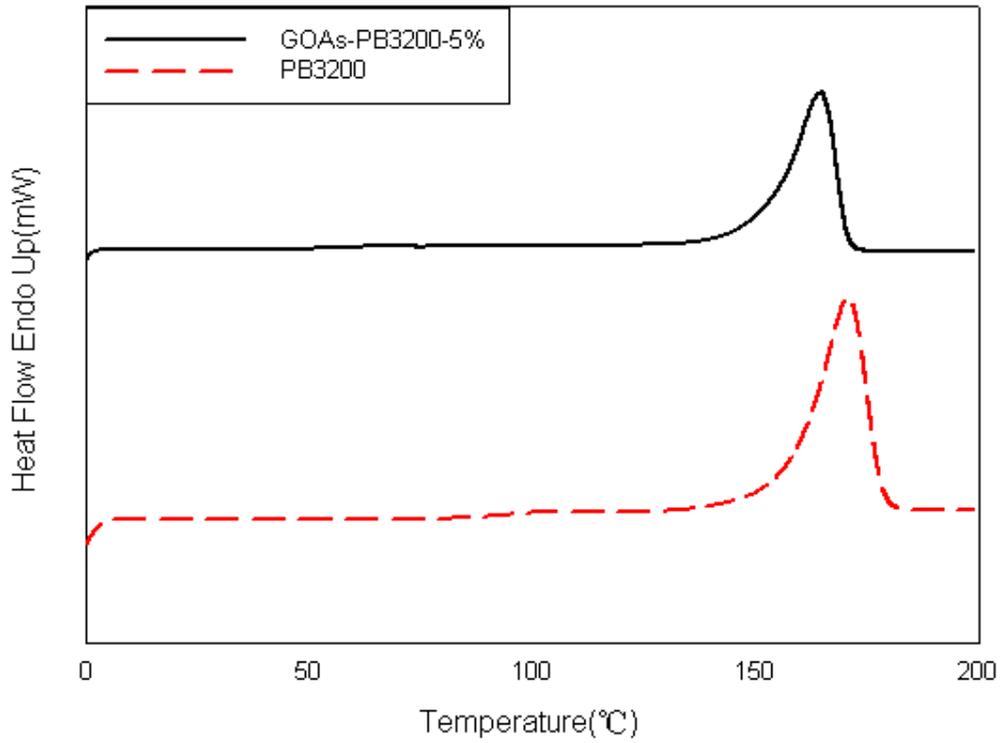


圖 4-17 PB3200 奈米石墨烯複合材料 DSC 升溫掃描圖

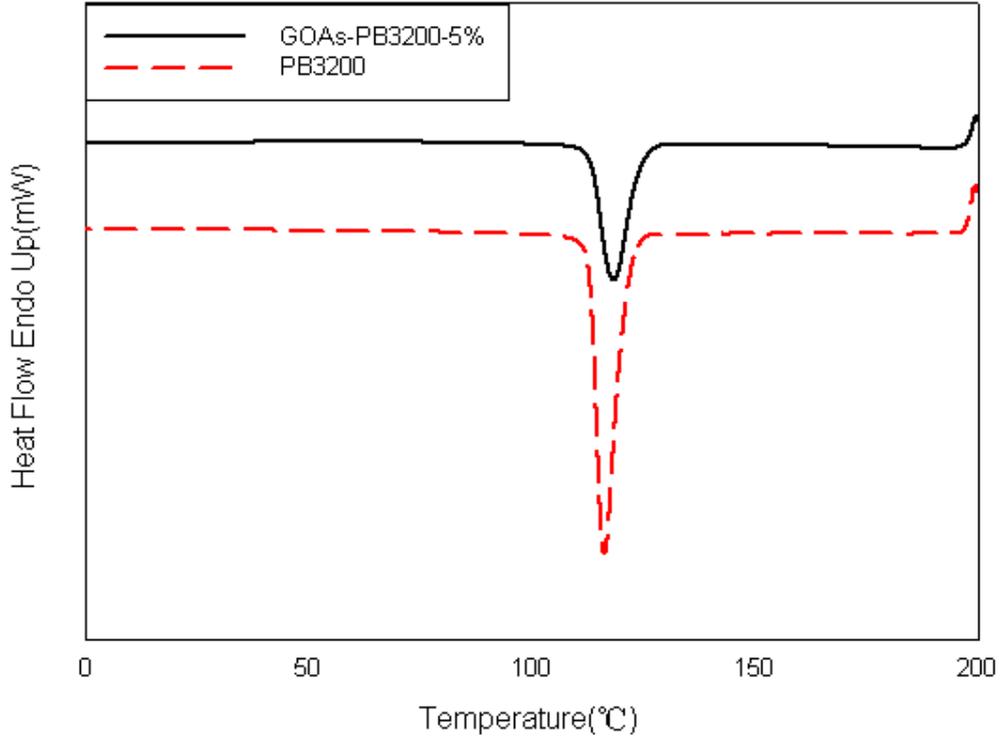


圖 4-18 PB3200 奈米石墨烯複合材料 DSC 降溫掃描圖

表 4-6 不同聚丙烯基材奈米石墨烯複合材料 DSC 分析結果

	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
PP	166.86	87.9664	111.87	91.1947
GOAs-PP-5%	155.67	53.9356	117.72	72.5391
PB3200	170.79	89.0964	116.47	96.0716
GOAs-PB3200-5%	164.61	87.8656	118.49	81.9201

動態機械分析儀(DMA)

在動態機械分析上，利用固定頻率對馬來酞化聚丙烯奈米石墨烯複合材料進行升溫掃描，由圖得知，石墨烯與基材層差後，隨著溫度升高，儲存模數下降，且添加石墨烯都有助於提升機械性質與玻璃轉移溫度。

由表 4-7 得知，添加石墨烯後，GOAs-PP-5%相較純料，機械強度增加 13%；GOAs-PB3200-5%相較於相容劑，其機械強度增加 17%，PB3200 複材比 PP 複材改質程度較好。

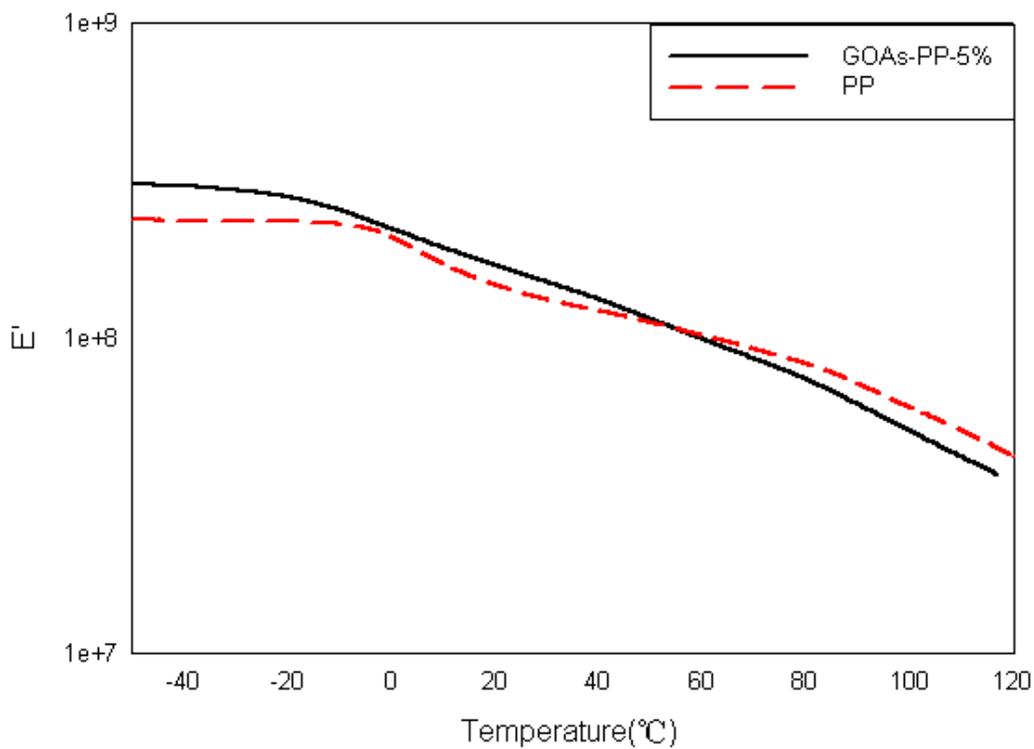


圖 4-19 PP 奈米石墨烯複合材料 DMA 儲存模數圖

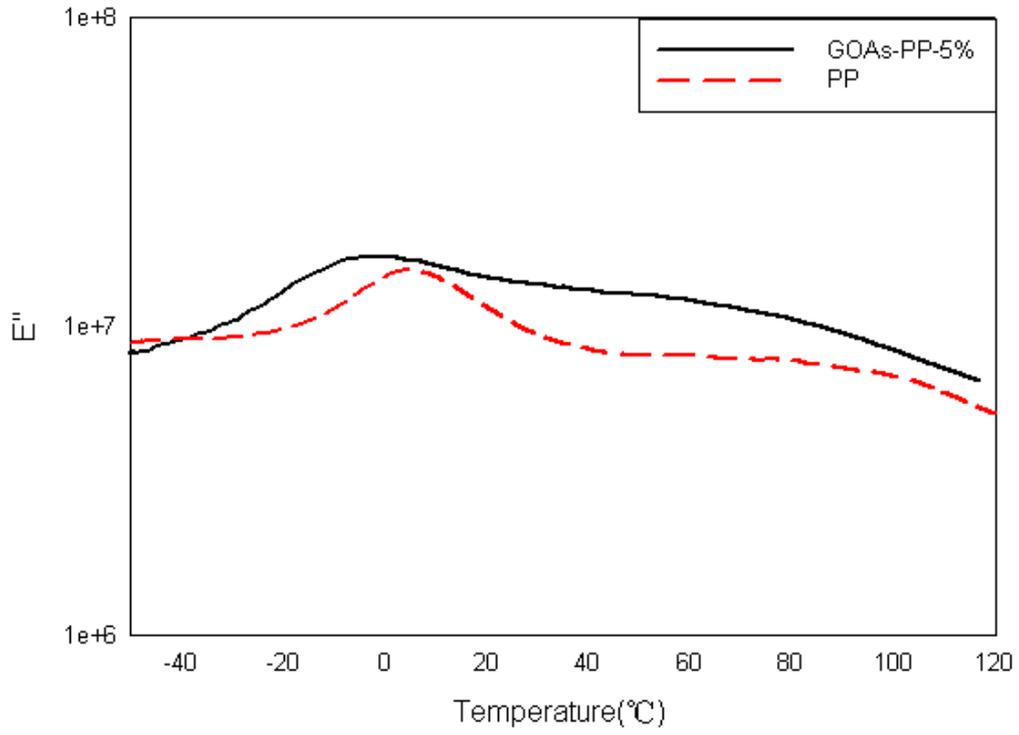


圖 4-20 PP 奈米石墨烯複合材料 DMA 損失模數圖

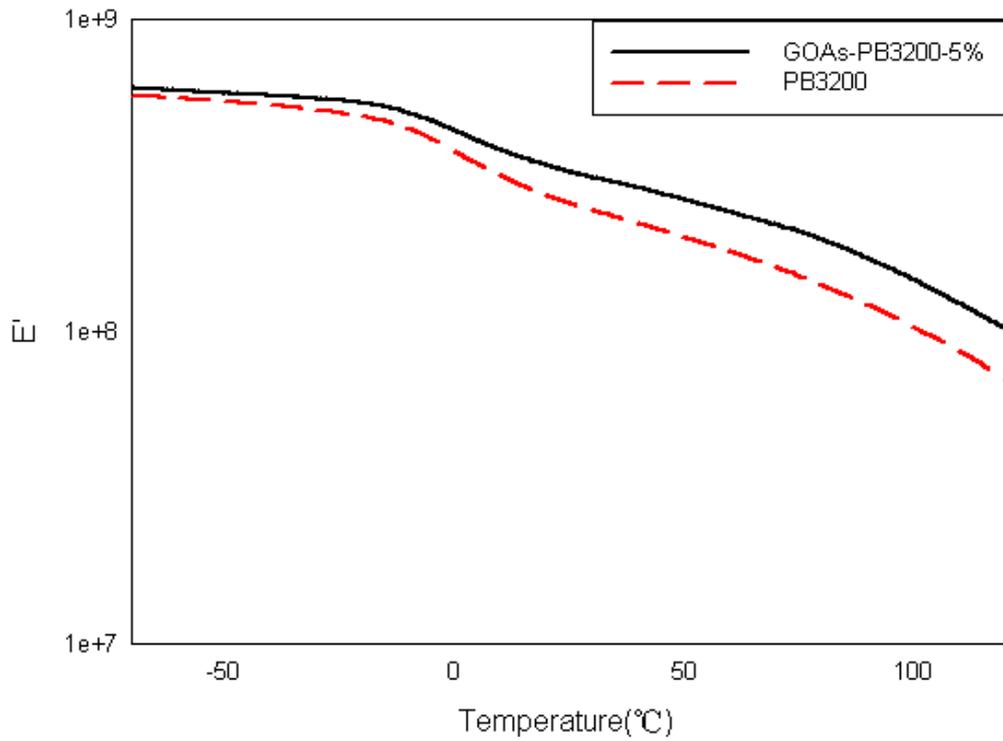


圖 4-21 PB3200 奈米石墨烯複合材料 DMA 儲存模數圖

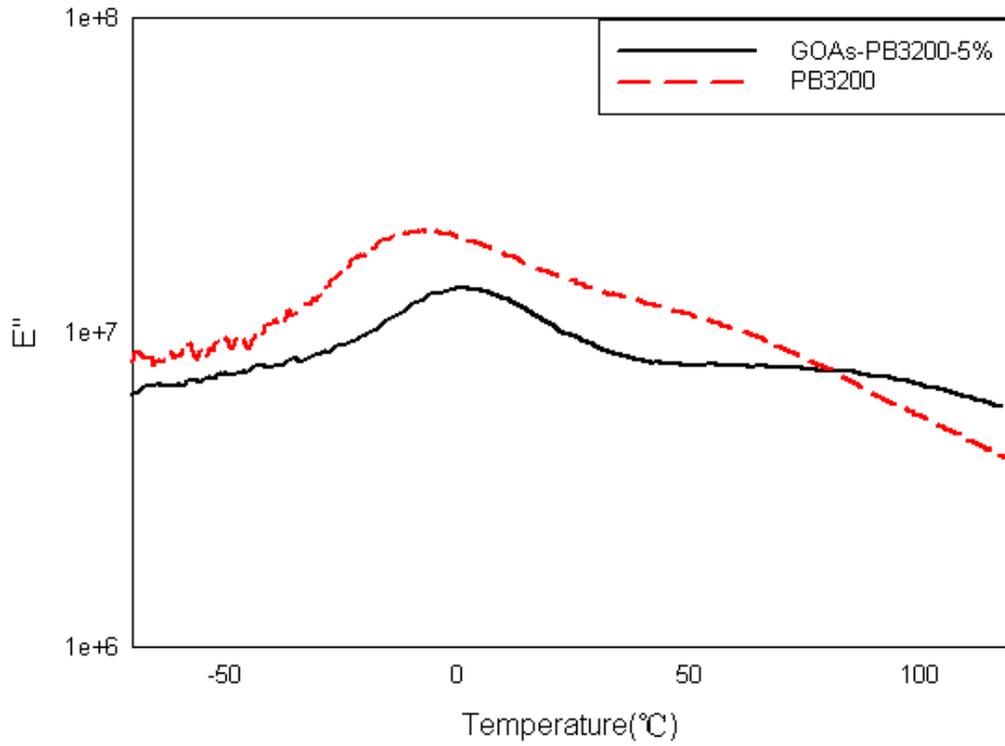


圖 4-22 PB3200 奈米石墨烯複合材料 DMA 損失模數圖

表 4-7 不同聚丙烯基材奈米石墨烯複合材料 DMA 分析結果

	E'(MPa)				T _g (°C)
	-50°C	0°C	50°C	100°C	
PP	1752.3	1336.9	687.88	364.2	0.79
GOAs-PP-5%	1937.4	1522.6	884.23	481.88	2.54
PB3200	545.74	376.11	198.29	101.64	-9.72
GOAs-PB3200-5%	579.29	440.88	264.84	146.28	2.74

介電分析(DEA)

定溫頻率掃描可觀察到 ϵ' 與 ϵ'' 對頻率所做之圖。在低頻時，偶極變化可以跟上電場的變化，故 ϵ' 較高，但由於複合材料內填充物聚集的影響，可能使得在低頻率時不穩定。而在高頻時，偶極跟不上電場變化速度故介電常數下降。而溫度效應也會影響到 ϵ' ，在低溫時，介質內的黏度過大，偶極轉變無法跟上電場變化，故 ϵ' 小。而隨著溫度升高介質黏度又逐漸降低， ϵ' 又逐漸變大。

複合材料在電場中發生極化時，跟隨電場頻率變化，偶極轉向也會逐漸變化，由於介質內的黏滯作用，使得偶極轉向受到磨擦阻力影響，在電場作用下強迫發生運動，故在低頻時介電損失很大，但在高頻率時，偶極無法跟上電場的變化，故介電損失 ϵ'' 會逐漸降低。

因頻率越低電荷離子越容易依電場方向排列，所以越往低頻 ϵ' 值也就越大。由圖 4-23 可以看出，PB3200 製備的奈米複材，其 ϵ' 值相較於 PP 複材還要高，不過低頻時， ϵ' 值下降很多直到中間頻率時才又爬升，可能是複材內填充物聚集影響，使得低頻時較不穩定。在 ϵ'' 方面，石墨烯濃度的增加使界面極化現象更為顯著，電場中發生極化時，跟隨電場頻率變化，偶極轉向也會逐漸變化，從圖 4-24 發現，PB3200 製備的奈米複材， ϵ'' 值大於 PP 複材，在低頻時，高分子鏈段轉動不易，使得偶極轉向受到摩擦力影響，並在電場作用下強迫發生運動，故在低頻時介電損失很大，但在高頻率時，偶極無法跟上電場的變化，故介電損失 ϵ'' 會逐漸降低。

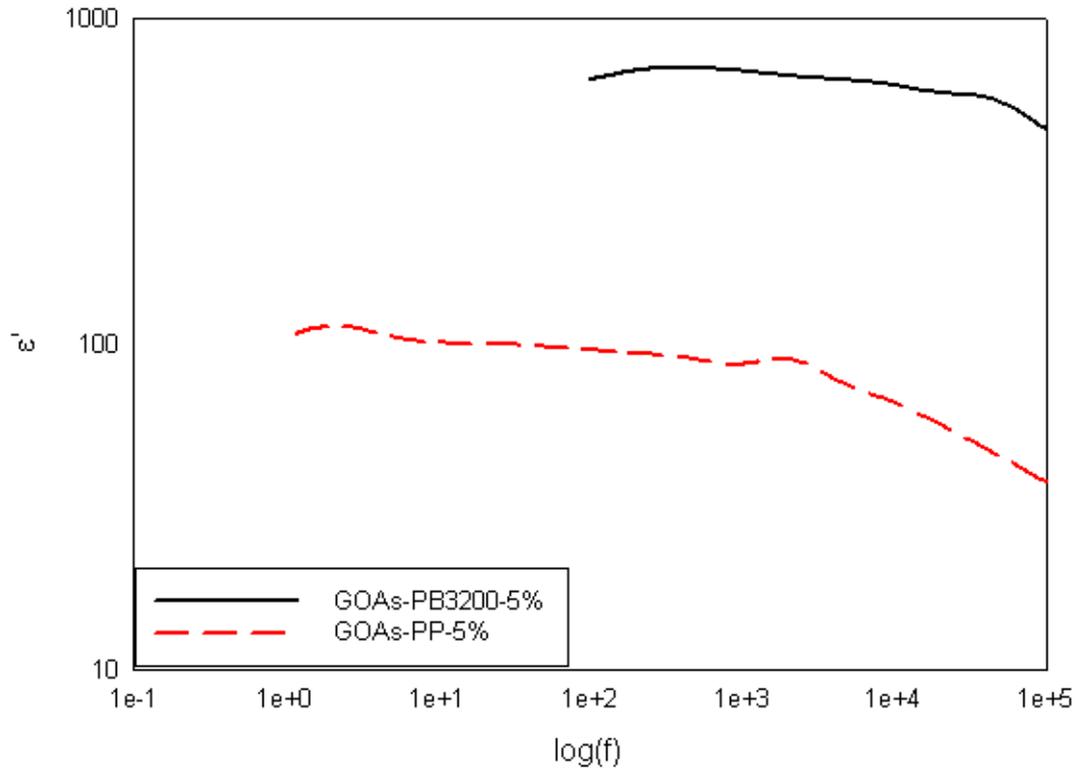


圖 4-23 不同基材之奈米石墨烯複材於 100°C 下之 ϵ' 對頻率分析圖

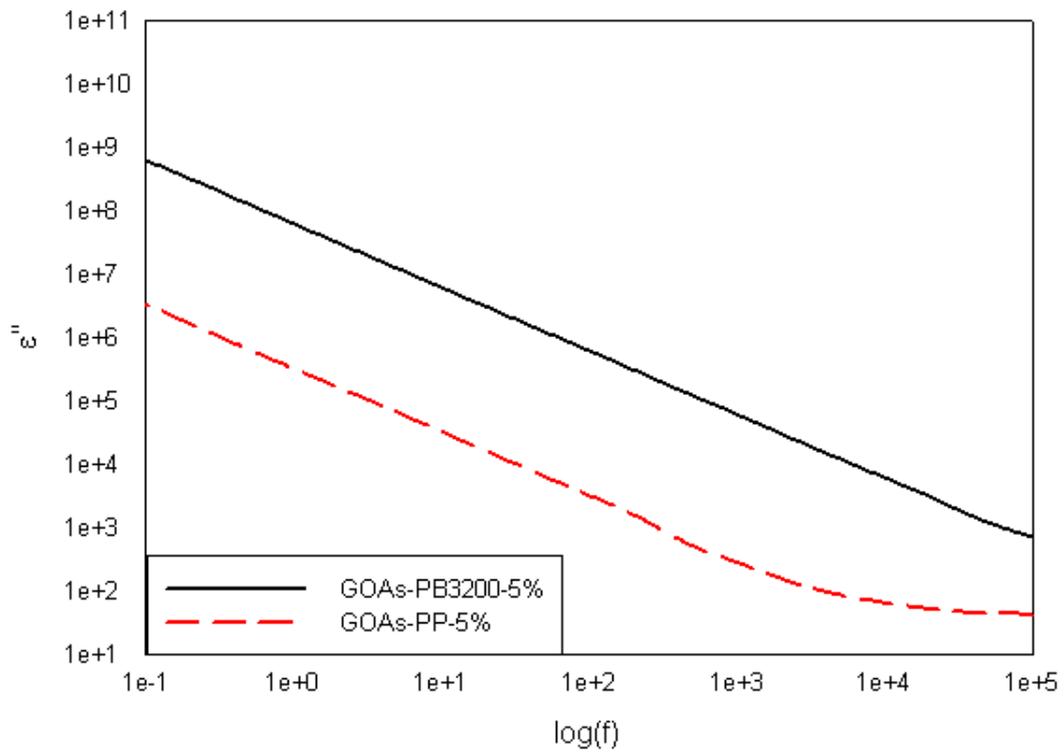


圖 4-24 不同基材之奈米石墨烯複材於 100°C 下之 ϵ'' 對頻率分析圖

4-2-2 馬來酞化聚丙烯組成最佳化

X-ray 繞射分析(XRD)

將馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯複材熱壓成圓形試片，利用 X-ray 繞射來觀察聚丙烯的結晶狀態，由文獻可知^[49]，PK I(110)、PK II(040)、PK III(120)、PK IV(131)、PK V(041)分別會在 $2\theta = 14.08^\circ$ 、 16.95° 、 18.50° 、 21.20° 、 21.85° 形成單斜晶體的 α 結晶相，從圖 4-25 可以看出，添加石墨烯後峰值都會降低，E43 的 PK II 峰值較大，E43 添加越多，繞射峰越會往左邊移，且 PK II 峰值增加，複合材料測出來的繞射峰為 14.60° 、 17.18° 、 18.88° 、 21.44° 、 22.18° ；由圖 4-26 可觀察出，石墨烯添加後峰值都會降低，且 PB3200 添加越多，繞射峰越會往左邊移，而複合材料測出來的峰值為 14.06° 、 16.77° 、 18.50° 、 21.09° 、 21.72° 。我們可以從圖中發現，加入石墨烯的複材其 α 結晶相數值都會降低，可能是因為加入的石墨烯影響聚丙烯的分子鏈運動。

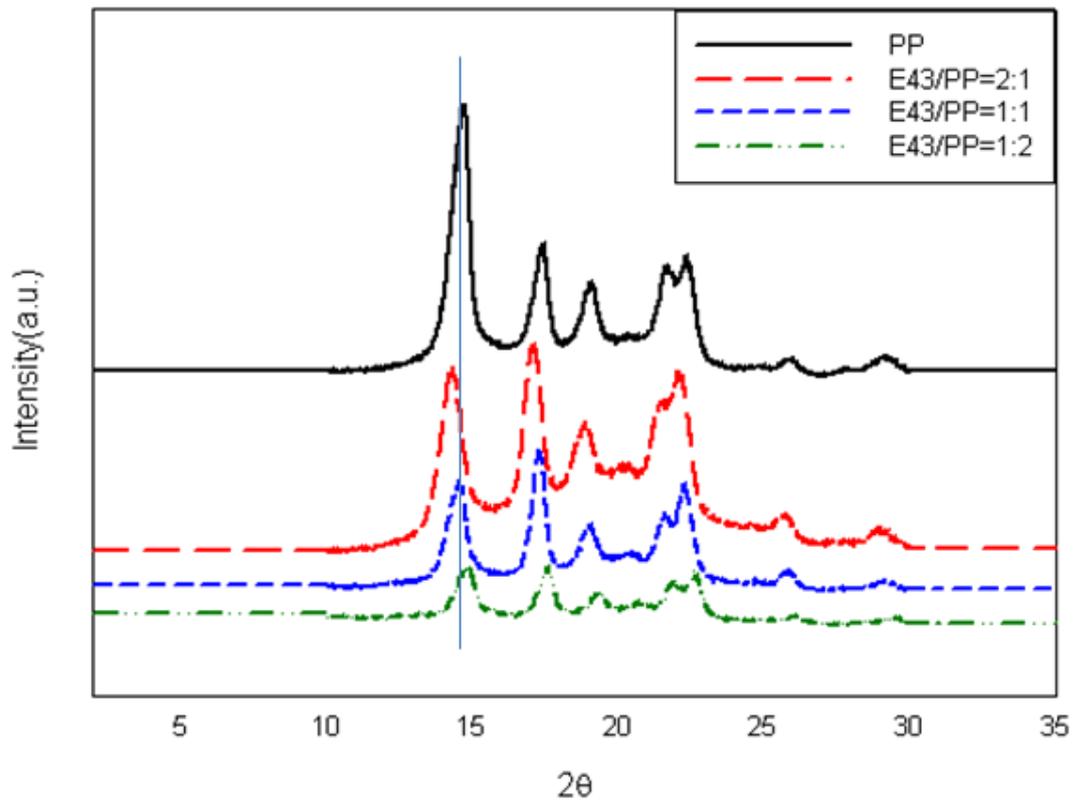


圖 4-25 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)XRD 圖

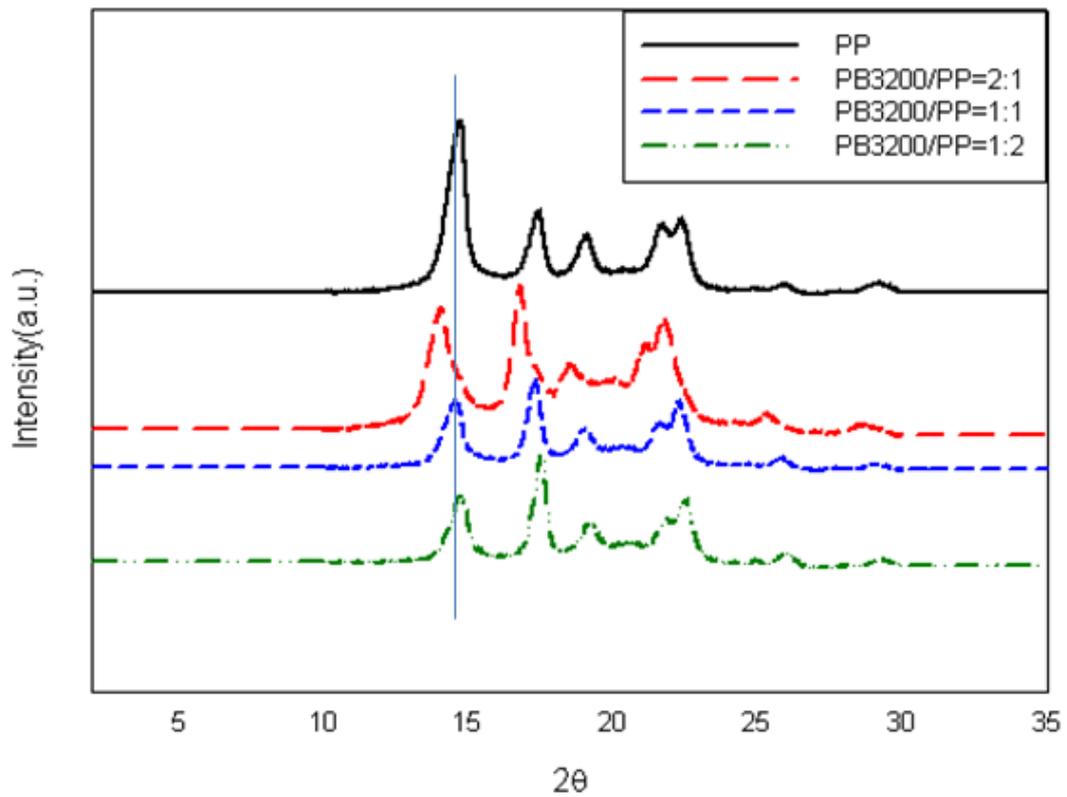


圖 4-26 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)XRD 圖

4-2-2-1 不同基材之熱性質比較

熱重分析儀(TGA)

利用熱重分析儀分析馬來酞化聚丙烯奈米石墨烯複合材料，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 從室溫加熱至 800°C ，並在氮氣環境下進行測試，用來確定複材濃度和熱安定性，未添加馬來酞的複材，初始裂解溫度為 215.8°C ，PP 初始裂解溫度約為 304°C ，PB3200 初始裂解溫度約為 317°C ，E43 初始裂解溫度約為 172°C 。

由圖 4-27 可以觀察出添加 E43 較多者，初始裂解溫度下降較多，但，GOAs-E43-PP(1:2)-5% 其初始裂解溫度是提升的，因為 E43 馬來酞的含量較高，故添加越多初始裂解溫度影響較大；從圖 4-28 可得知，添加 E43 可以增加最大裂解溫度，GOAs-E43-PP(1:2)-5% 其最大裂解溫度較高，過多的 E43 影響更劇，讓最大裂解溫度下降；從圖 4-29 發現，添加 PB3200 可使初始裂解溫度上升，PB3200 添加比例越多，溫度影響較大，由圖 4-30 可以看出，PB3200 添加後，因基材含有馬來酞和石墨烯層差較好，最大裂解溫度有增加。

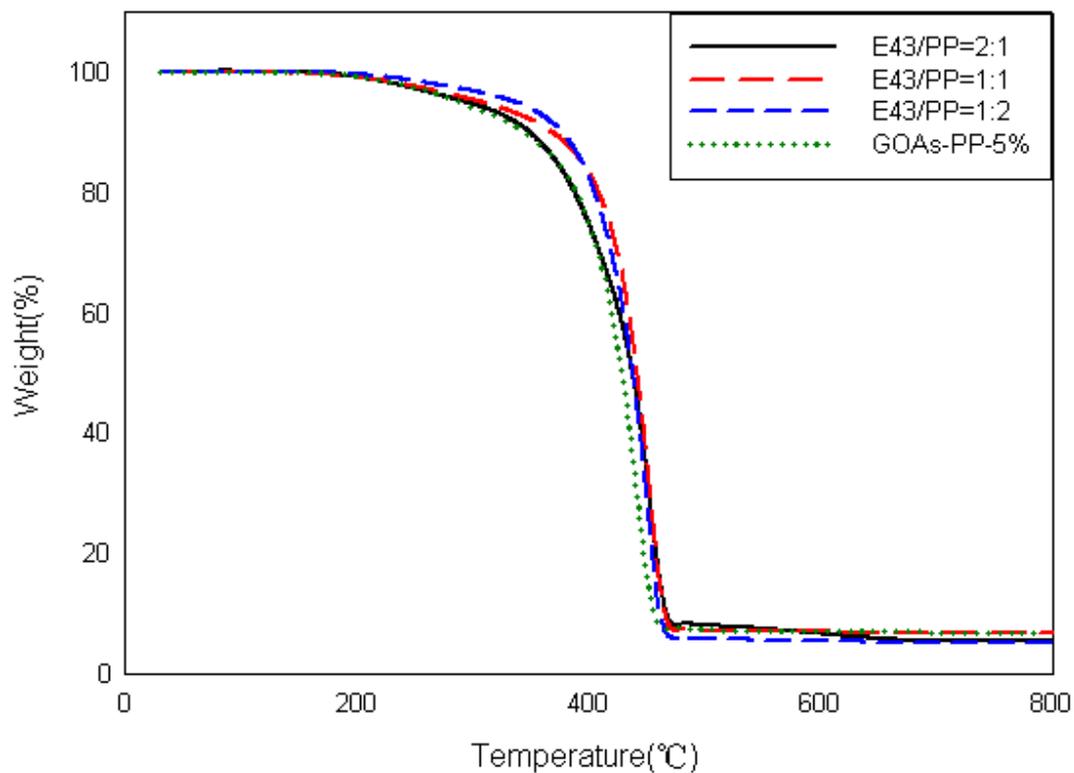


圖 4-27 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)TGA 重量損失圖

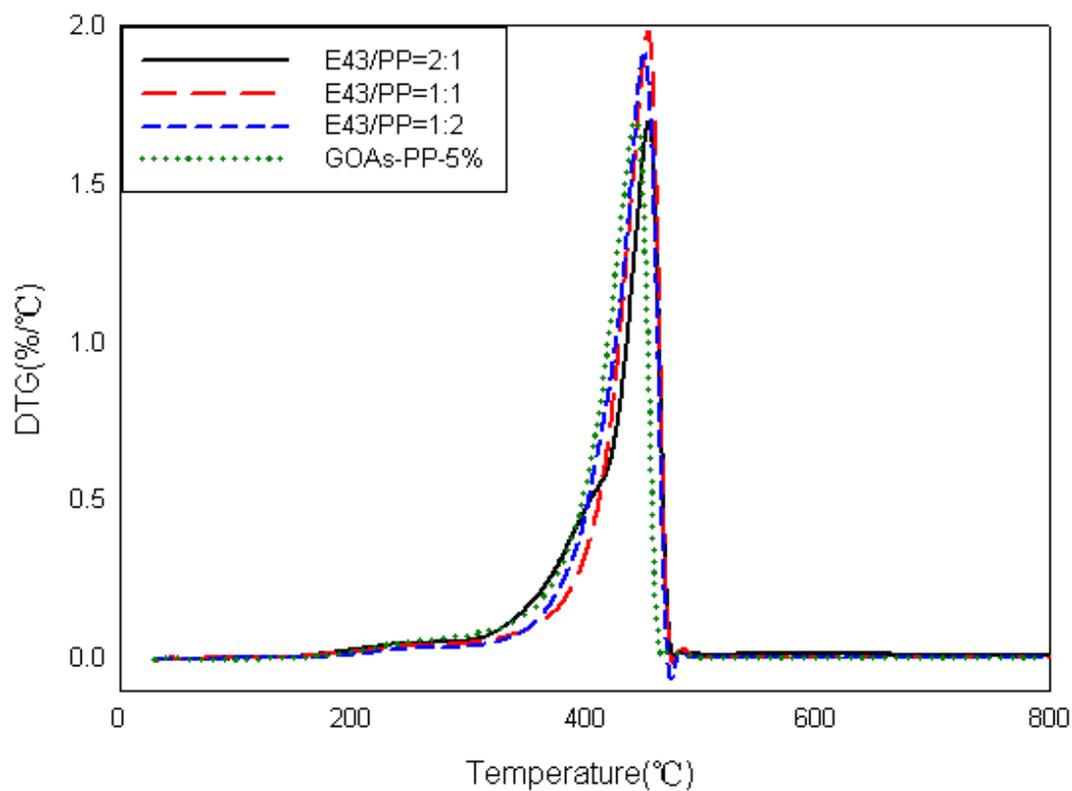


圖 4-28 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)TGA 重量微分圖

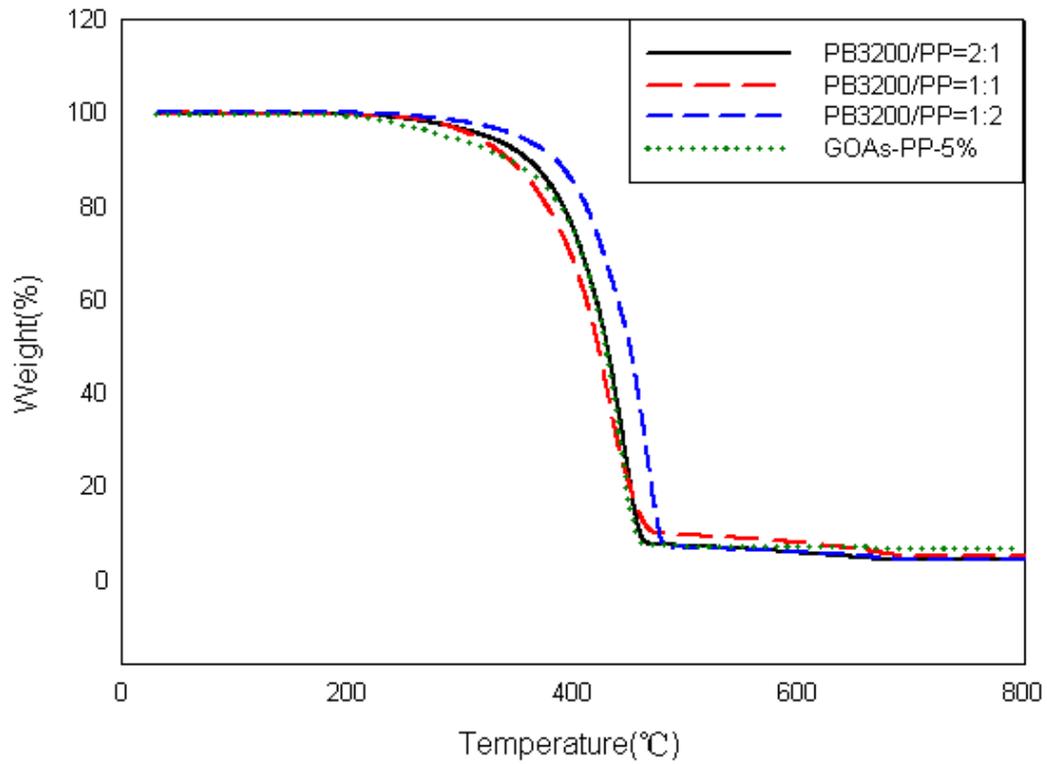


圖 4-29 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)TGA 重量損失圖

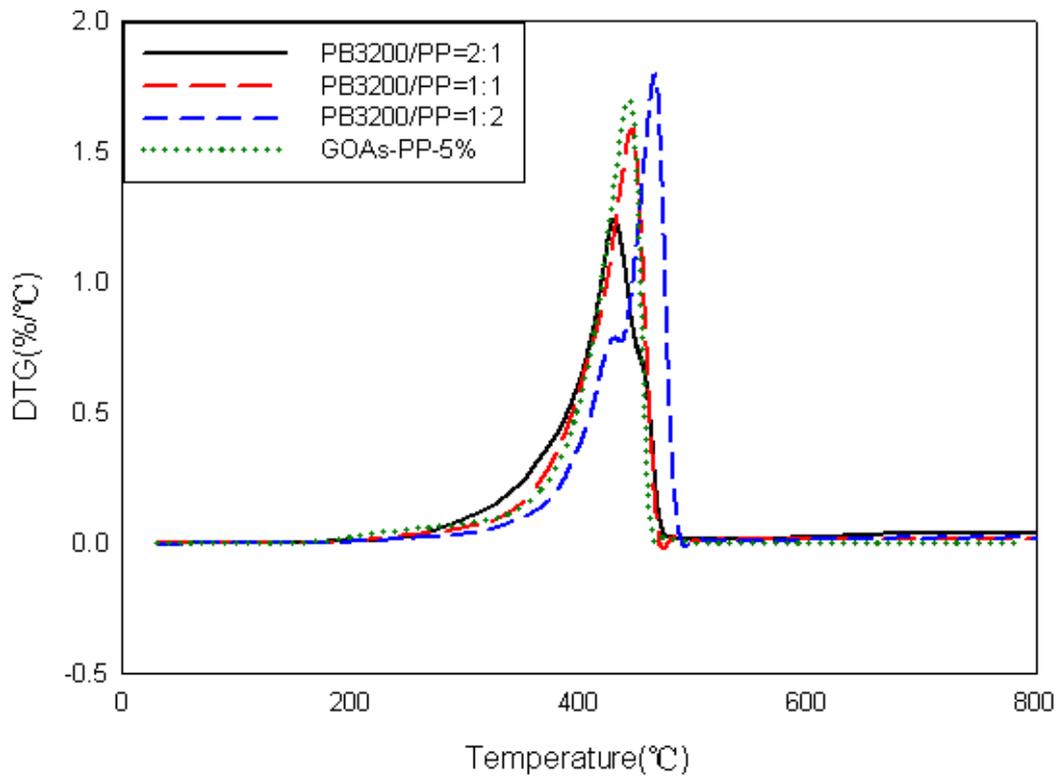


圖 4-30 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)TGA 重量微分圖

表 4-8 不同聚丙烯基材奈米石墨烯複合材料 TGA 組成分析結果

	T_{di}	T_{dm}	碳含量(%)
GOAs-E43-PP(2:1)-5%	197.26	453.02	5.02
GOAs-E43-PP(1:1)-5%	209.83	454.93	5.13
GOAs-E43-PP(1:2)-5%	235.19	464.38	5.07
GOAs-PB3200-PP(2:1)-5%	243.84	431.49	5.01
GOAs-PB3200-PP(1:1)-5%	245.40	456.19	5.06
GOAs-PB3200-PP(1:2)-5%	273.60	467.33	5.09
GOAs-PP-5%	215.80	443.92	5.09

示差掃描量熱儀(DSC)

DSC 第一次升溫到 200°C 恆溫三分鐘使測試材料完全熔融，消除熱應力，之後再降溫到 0°C，再做第二次升溫到 200°C，基材含有馬來酸酐與石墨烯相容性較好，PP、E43、PB3200 以不同組成混合後，添加石墨烯製成複合材料，熔點、結晶溫度、熔融峰及結晶峰都有上升的趨勢。因石墨本身導熱性質較佳，所以添加石墨烯可讓熔點和結晶溫度提升。

由圖 4-31 得知，添加 E43 後，熔點和熔融峰值都有提升，而 E43 添加比例越多，熔點和熔融峰值上升較不明顯。石墨烯在分子中可做為晶種，屬於成核劑，圖 4-32 可以觀察出，添加石墨烯可讓複合材料提早結晶，E43 比例越多，結晶溫度稍微下降；從圖 4-33 看出，添加 PB3200 後，熔點和熔融峰都有提升，而 PB3200 石墨烯複材相較於 E43 石墨烯複材，熔融峰值明顯提升，由圖 4-34 可以看出，添加 PB3200 可讓結晶溫度和結晶峰值上升，而 PB3200 石墨烯複材相較

於 E43 石墨烯複材，結晶峰值明顯提升。

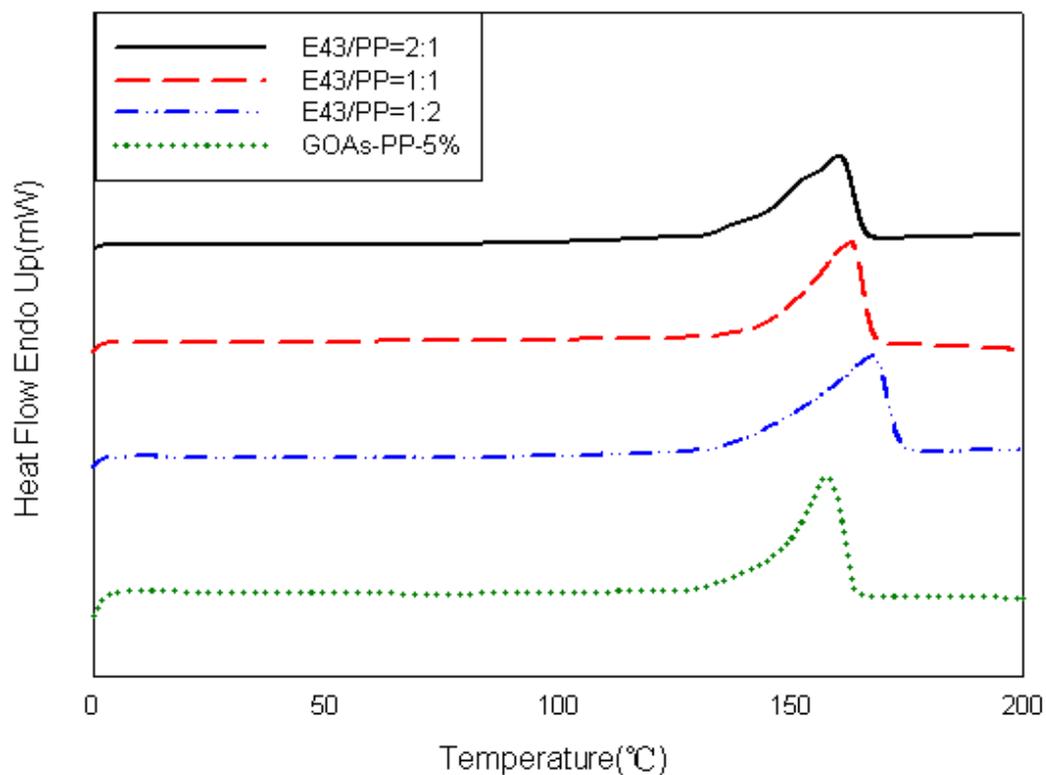


圖 4-31 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)DSC 升溫掃描圖

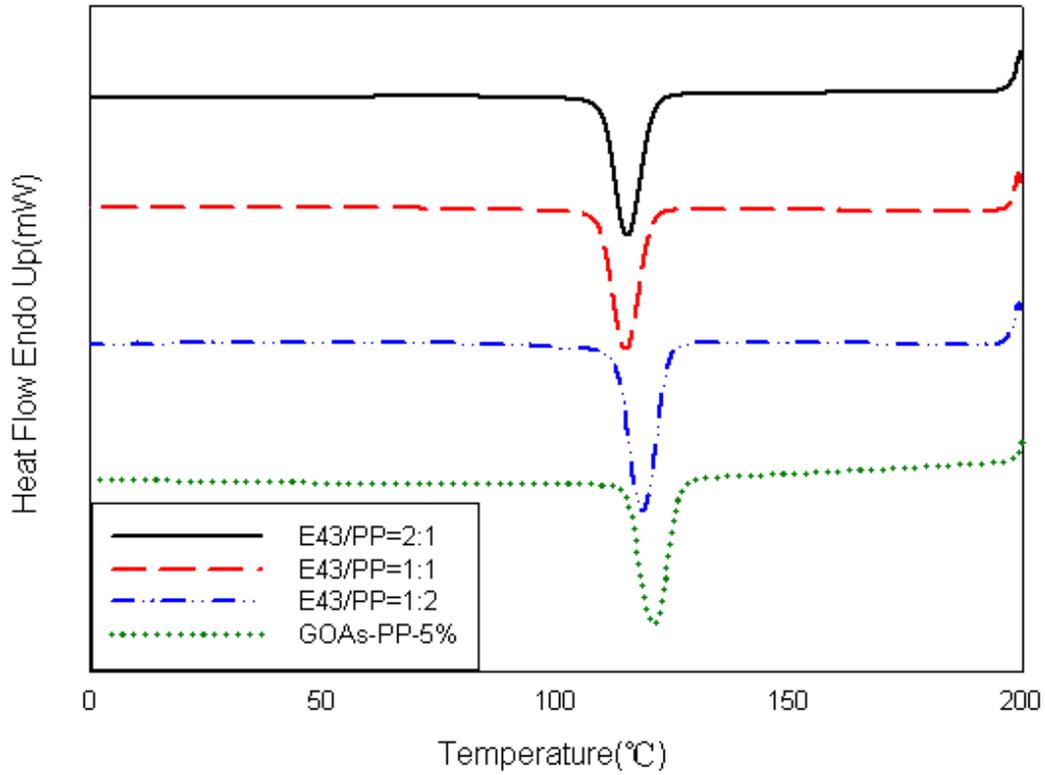


圖 4-32 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)DSC 降溫掃描圖

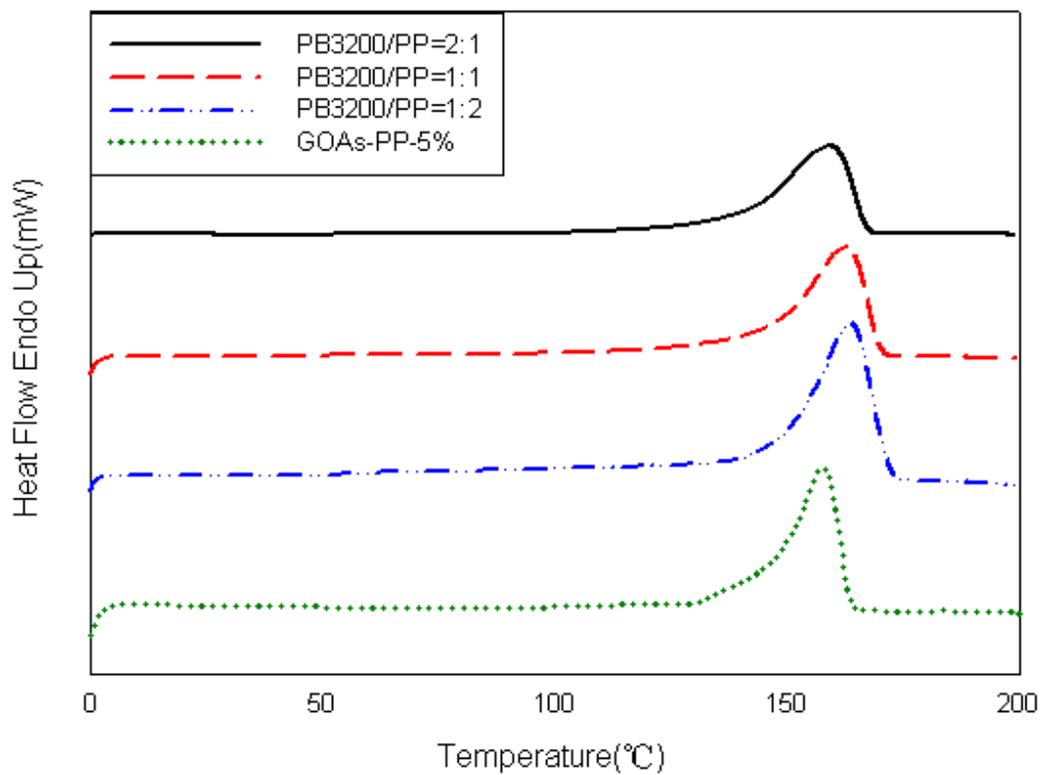


圖 4-33 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)DSC 升溫掃描圖

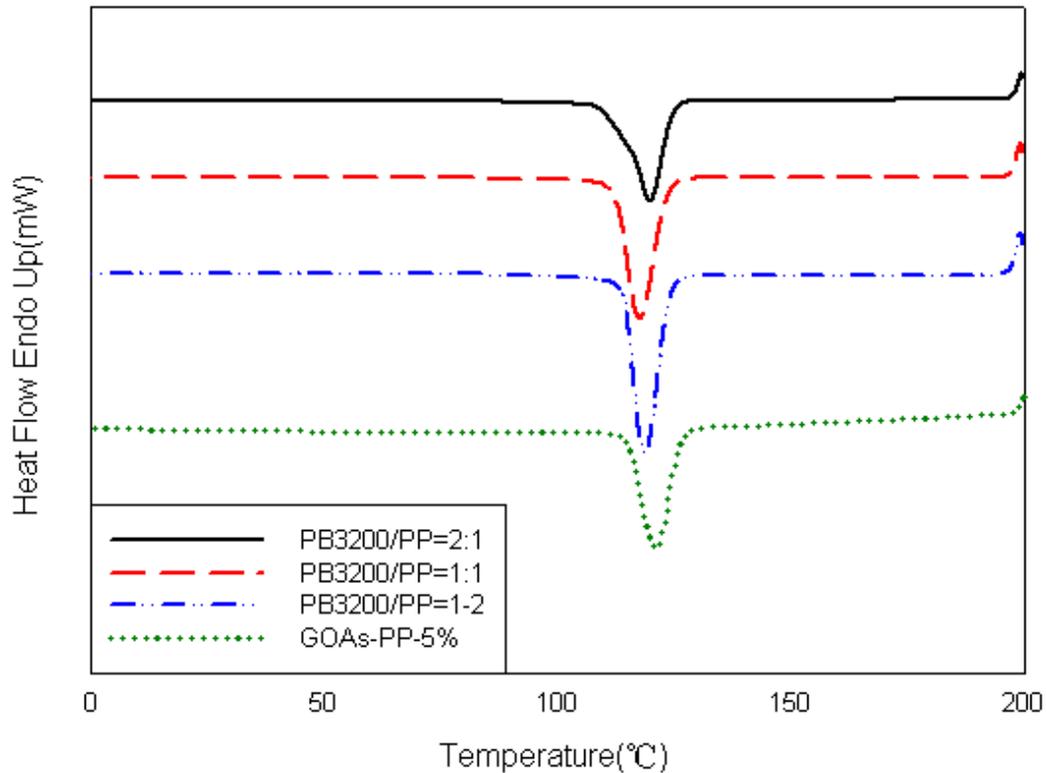


圖 4-34 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)DSC 降溫掃描圖

表 4-9 不同聚丙烯基材奈米石墨烯複合材料 DSC 分析結果

	Tm(°C)	ΔHm(J/g)	Tc(°C)	ΔHc(J/g)
GOAs-E43-PP(2:1)-5%	157.04	68.41	115.45	66.47
GOAs-E43-PP(1:1)-5%	160.34	73.19	115.03	80.91
GOAs-E43-PP(1:2)-5%	165.73	82.90	116.62	71.88
GOAs-PB3200-PP(2:1)-5%	158.55	80.67	117.95	81.38
GOAs-PB3200-PP(1:1)-5%	161.95	84.82	116.77	84.20
GOAs-PB3200-PP(1:2)-5%	162.62	84.26	116.80	83.22
GOAs-PP-5%	155.67	53.94	117.72	72.54

4-2-3 相容劑組成對奈米石墨烯複材性質影響

4-2-3-1 相容劑組成對奈米石墨烯複材熱性質分析

熱重分析儀(TGA)

利用熱重分析儀分析馬來酞化聚丙烯奈米石墨烯複合材料，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 從室溫加熱至 800°C ，並在氮氣環境下進行測試，用來確定複材濃度和熱安定性，未添加馬來酞的複材，初始裂解溫度為 215.8°C ，PP 初始裂解溫度約為 304°C ，PB3200 初始裂解溫度約為 317°C ，E43 初始裂解溫度約為 172°C 。

由圖 4-35 可以觀察出添加 E43 後，初始裂解溫度下降，因為 E43 馬來酞的含量較高，故添加會影響初始裂解溫度；而添加 PB3200 後，可能是含有少量的馬來酞且和石墨烯層差較好，初始裂解溫度提升；從圖 4-36 發現，添加 E43 和 PB3200 可使最大裂解溫度小幅度的上升，因基材含有馬來酞和石墨烯層差較好，最大裂解溫度有增加。

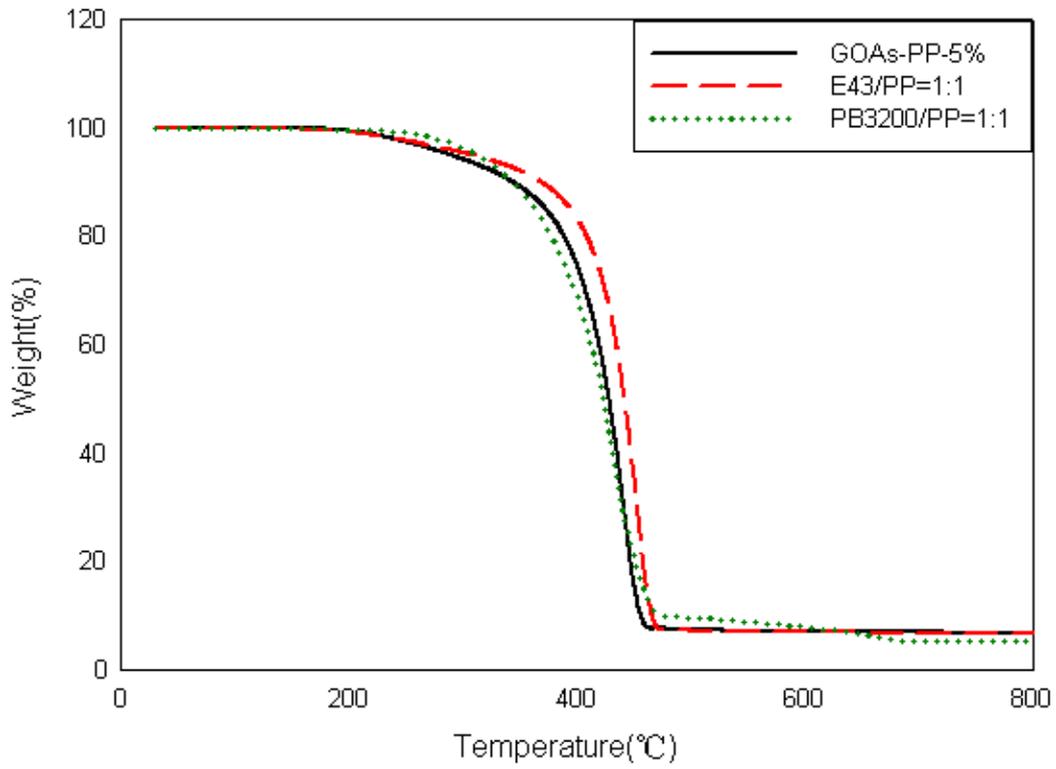


圖 4-35 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 重量損失圖

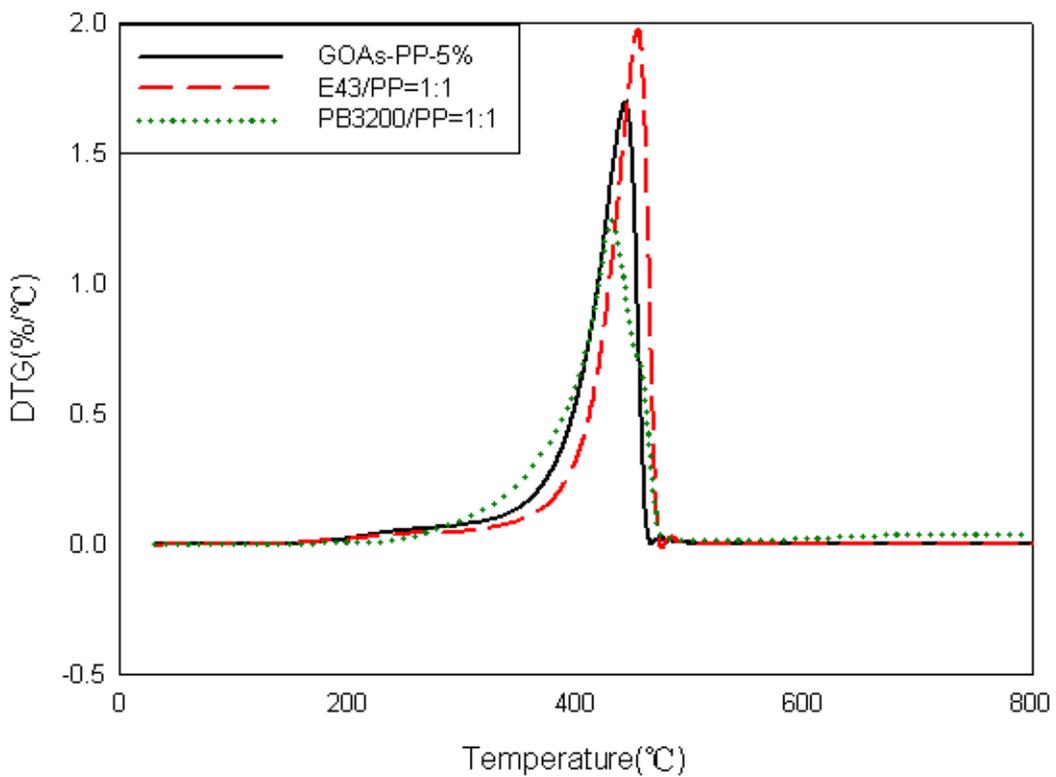


圖 4-36 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 重量微分圖

表 4-10 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 組成分析結果

	T_{di}	T_{dm}	碳含量(%)
GOAs-PP-5%	215.80	443.92	5.09
GOAs-E43-PP(1:1)-5%	209.83	454.93	5.13
GOAs-PB3200-PP(1:1)-5%	245.40	456.19	5.06

示差掃描量熱儀(DSC)

由 DSC 可以觀察到基材含有馬來酸酐與石墨烯相容性較好，將 PP、E43、PB3200 添加石墨烯製成複合材料，熔點、結晶溫度、熔融峰及結晶峰都有上升的趨勢。因石墨本身導熱性質較佳，所以添加石墨烯可讓熔點和結晶溫度提升。由圖 4-37 可以看出，添加 E43 和 PB3200 後，熔點和熔融峰都有提升，石墨烯在聚合物中可做為晶種，屬於成核劑，圖 4-38 可以觀察出，添加石墨烯可讓複合材料提早結晶，添加 E43 結晶溫度稍微下降；從表 4-11 得知，添加 PB3200 和 E43 後，熔點和熔融峰都有提升，而 PB3200 石墨烯複材相較於 E43 石墨烯複材，熔融峰值明顯提升；添加 PB3200 可讓結晶溫度和結晶峰值上升，而 PB3200 石墨烯複材相較於 E43 石墨烯複材，結晶峰值明顯提升。

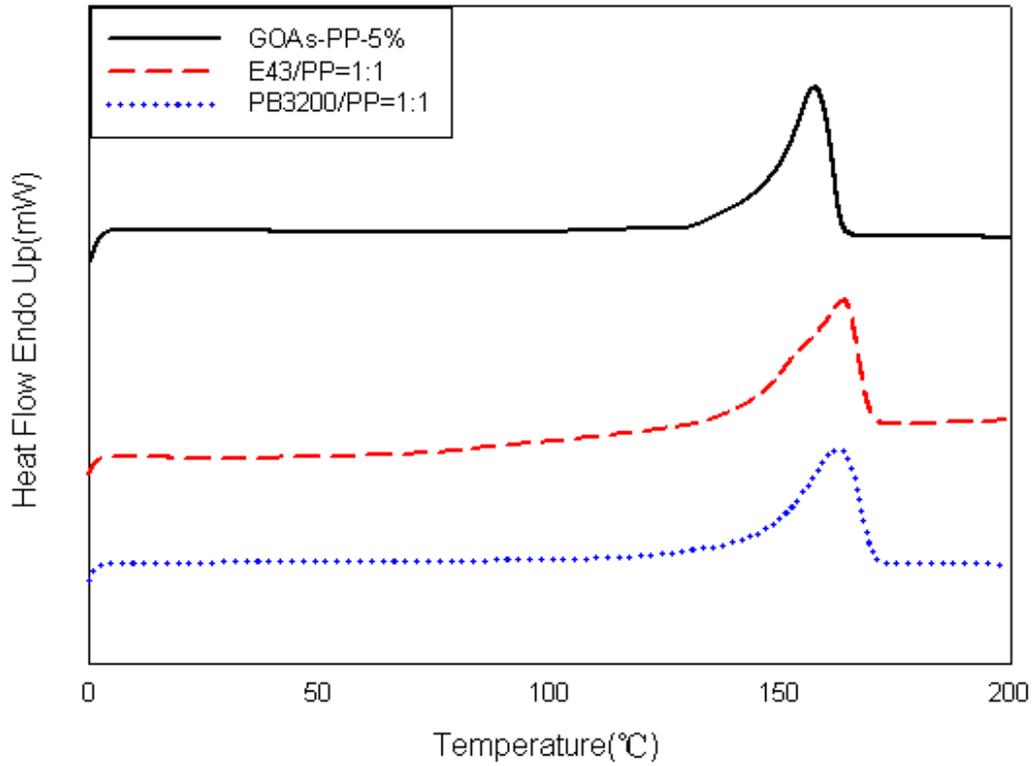


圖 4-37 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 升溫掃描圖

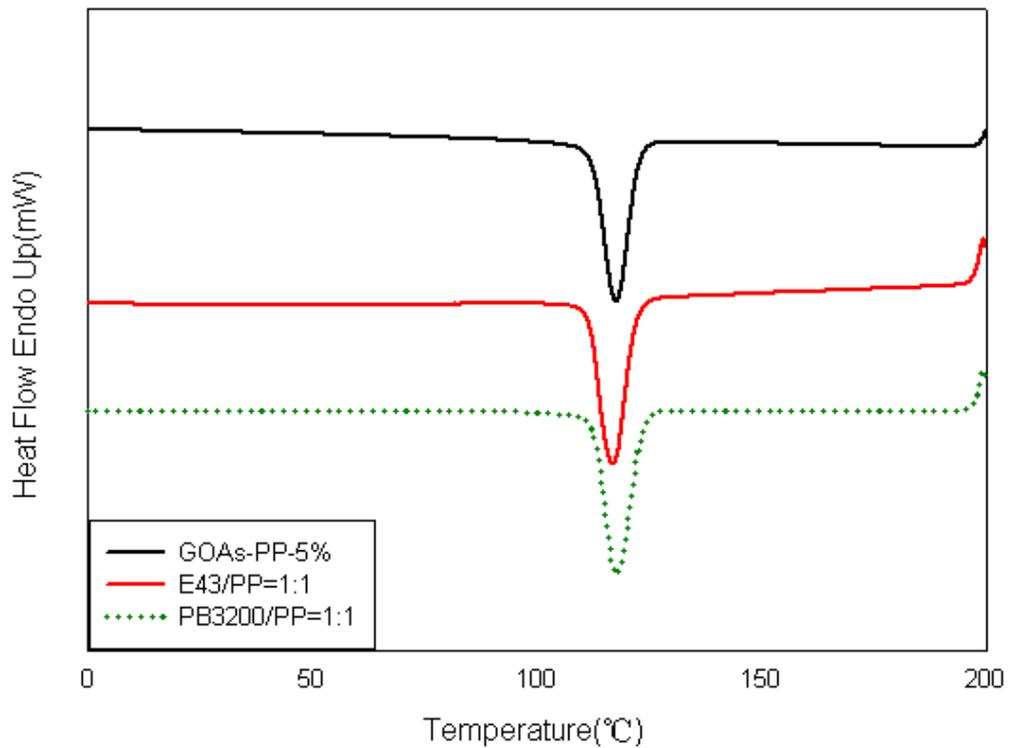


圖 4-38 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 降溫掃描圖

表 4-11 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 組成分析結果

	Tm(°C)	ΔHm(J/g)	Tc(°C)	ΔHc(J/g)
GOAs-PP-5%	155.67	53.94	117.72	72.54
GOAs-E43-PP(1:1)-5%	162.79	87.20	115.03	80.91
GOAs-PB3200-PP(1:1)-5%	162.62	91.11	118.94	83.22

動態機械分析儀(DMA)

在動態機械分析上，利用固定頻率對聚丙烯接枝馬來酸酐奈米石墨烯複合材料進行升溫掃描，由圖 4-39 和 4-40 可知，石墨烯與基材層差後，隨著溫度升高，儲存模數下降，且添加石墨烯都有助於提升機械性質與玻璃轉移溫度，有添加馬來酸酐之複材，比基材有更高之儲存模數。

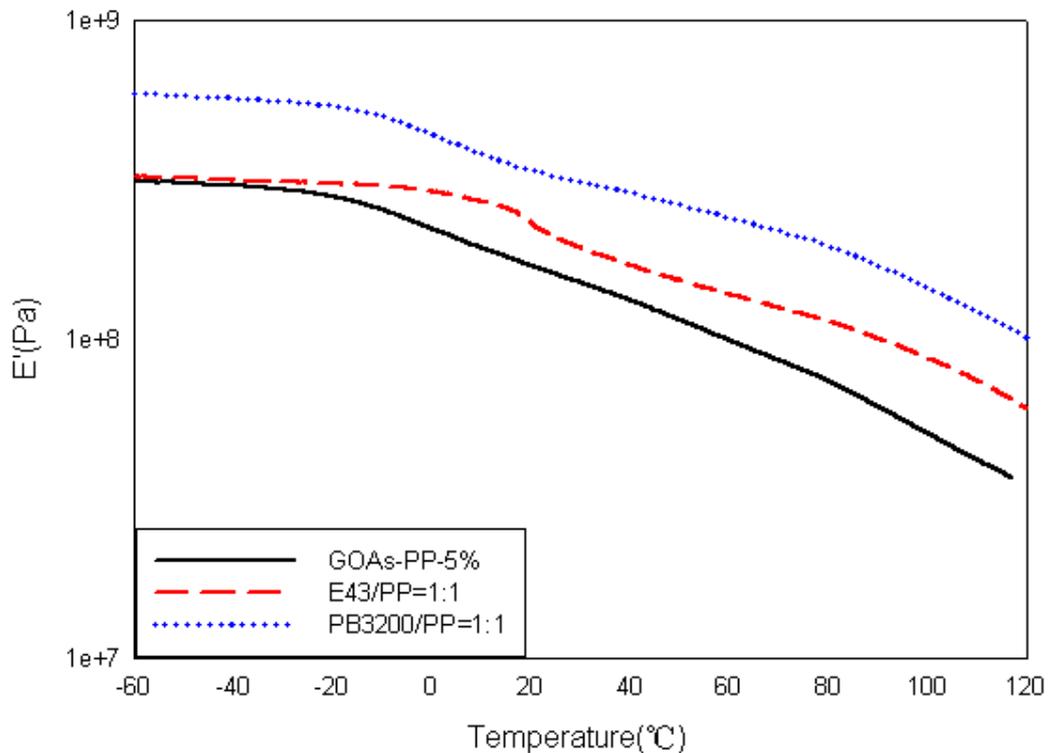


圖 4-39 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DMA 儲存模數圖

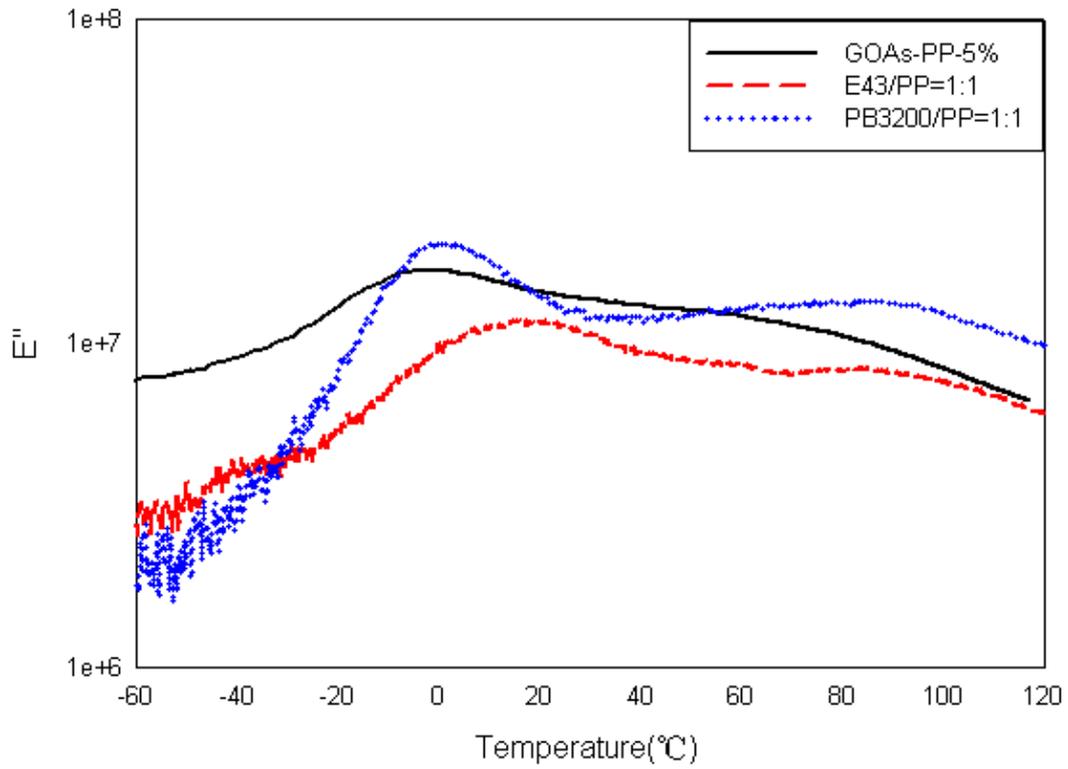


圖 4-40 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DMA 損失模數圖

表 4-12 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DMA 分析結果

	E'(MPa)				T _g (°C)
	-50°C	0°C	50°C	100°C	
GOAs-PP-5%	310.09	222.1	115.4	50.91	-3.26
GOAs-E43-PP(1:1)-5%	320.3	290.89	153.54	87.90	12.4
GOAs-PB3200-PP(1:1)-5%	580.26	440.77	265.15	146.25	-0.59

4-3 共溶劑處理馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯

4-3-1 共溶劑(co-solvent)處理馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯

為了使複合材料中石墨烯充分分散於聚丙烯中，本研究使用共溶劑處理之，並且需要奈米填料與基材間具有良好附著力，出於此原因，準備兩種不同分子量之聚丙烯改質劑，接枝於 GOAs 官能基上，期望使聚丙烯與石墨烯混摻更均勻，並對改質前後的石墨烯進行粉體分析，探討其差異是否有效改善分散性。

熱重分析儀(TGA)

利用熱重分析儀分析，觀察 GOAs 與 E43gGOAs、PB3200gGOAs，以 10°C/min 從室溫加熱至 800°C，於氮氣環境下進行測試，並用來確定高分子的組成濃度和熱安定性。

有機化石墨烯 GOAs 的初始裂解溫度為 197.26 °C，而分別加入 E43 與 PB3200 後造成其熱穩定性降低，E43gGOAs 下降至 118.21 °C，PB3200gGOAs 下降至 159.06°C；最大裂解溫度也從有機化石墨烯 GOAs 的 453.02°C，下降至 E43gGOAs 與 PB3200gGOAs 的 438.88°C 和 447.63°C。

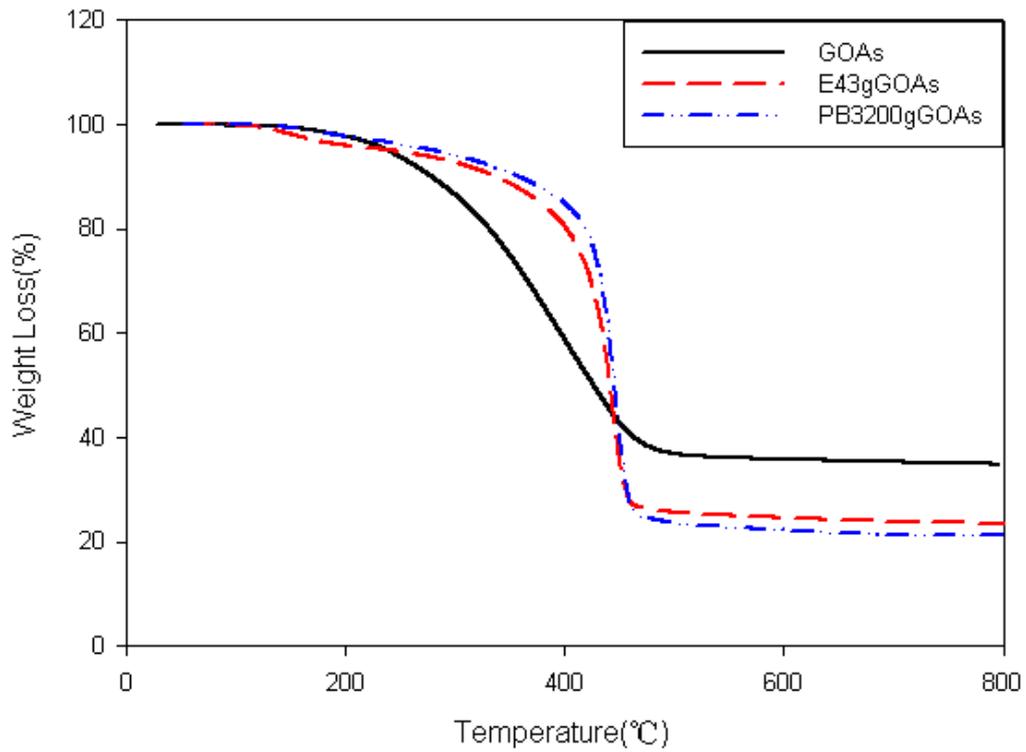


圖 4-41 馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯之 TGA 重量損失分析圖

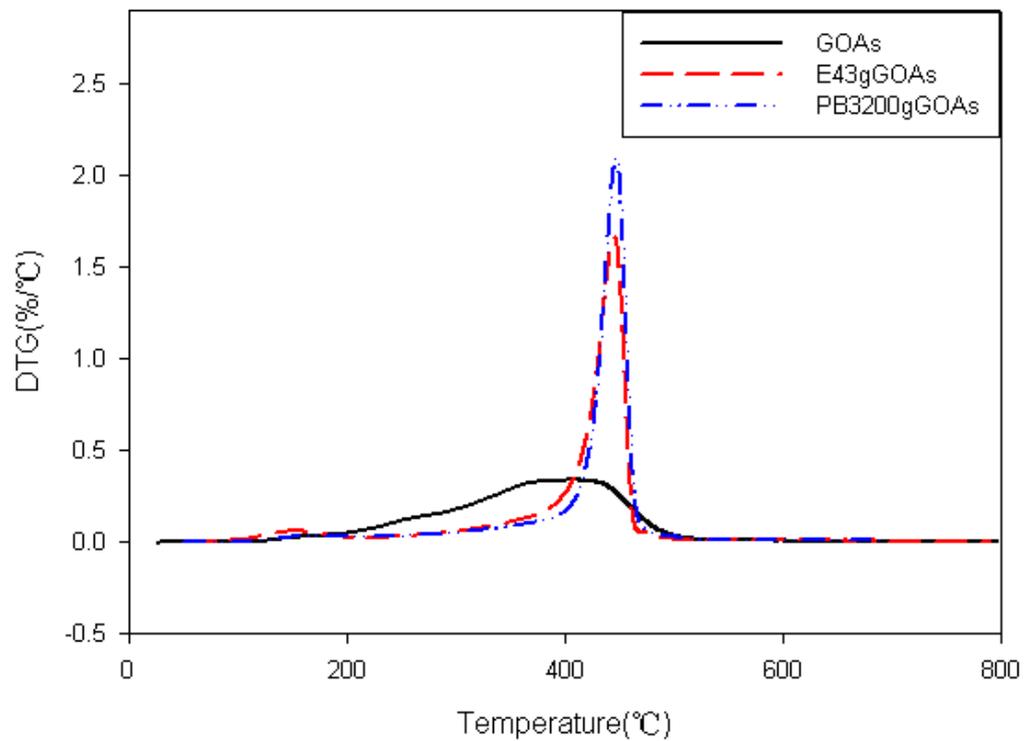


圖 4-42 馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯之 TGA 重量損失微分分析圖

表 4-13 馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯之 TGA 組成分析結果

	T _{di}	T _{dm}	碳含量(%)
GOAs	163.5	406.4	30.1
E43gGOAs	132.9	441.3	23.5
PB3200gGOAs	133.4	446.2	21.4

傅立葉轉換紅外線分光光度計(FT-IR)

紅外光譜圖可表示聚合物的特徵信號。氧化石墨加入介面活性劑 ODA 處理後得到有機化石墨烯 GOAs，因 ODA 末端-NH₂ 官能基與氧反應形成鍵結，在 2919cm⁻¹ 與 2848cm⁻¹ 出現唯有介面活性劑才有的 CH₃ 與 CH₂ 特徵峰，而 ODA 末端的 NH₂ 也與之反應形成鍵結，因此在 1578cm⁻¹ 與 1467cm⁻¹ 出現介面活性劑末端的 N-H 與 C-N 官能基。

由文獻得知 PP 的紅外光譜顯示^[50, 51]：在 2800-3000cm⁻¹ 附近的波數處-CH 的伸縮振動，在 1453cm⁻¹ 處的-CH₂ 的彎曲振動和在 1375cm⁻¹ 處的-CH₃ 的彎曲振動；PPgMA 譜圖顯示 PP 的信號特徵，並另外顯示對應於馬來酞的羰基 1709cm⁻¹ 的信號。

從圖可觀察出，GOAs 和 E43 及 PB3200 接枝後，石墨烯層插於高分子中，破壞其結晶性，其峰值明顯降低，且馬來酞化聚丙烯有較高的結晶度，可從 E43gGOAs 與 PB3200gGOAs 的光譜圖上，於 2800-3000cm⁻¹ 附近有一些波數處的-CH 的伸縮振動，但未能觀察到 GOAs 在 2919cm⁻¹ 與 2848cm⁻¹ 唯有介面活性

劑才有的 CH₃ 與 CH₂ 特徵峰，且相較於 GOAs 多出 1711、1719cm⁻¹ 的 C=O 特徵峰，為馬來酞化聚丙烯之 C=O 對稱伸縮特徵峰。

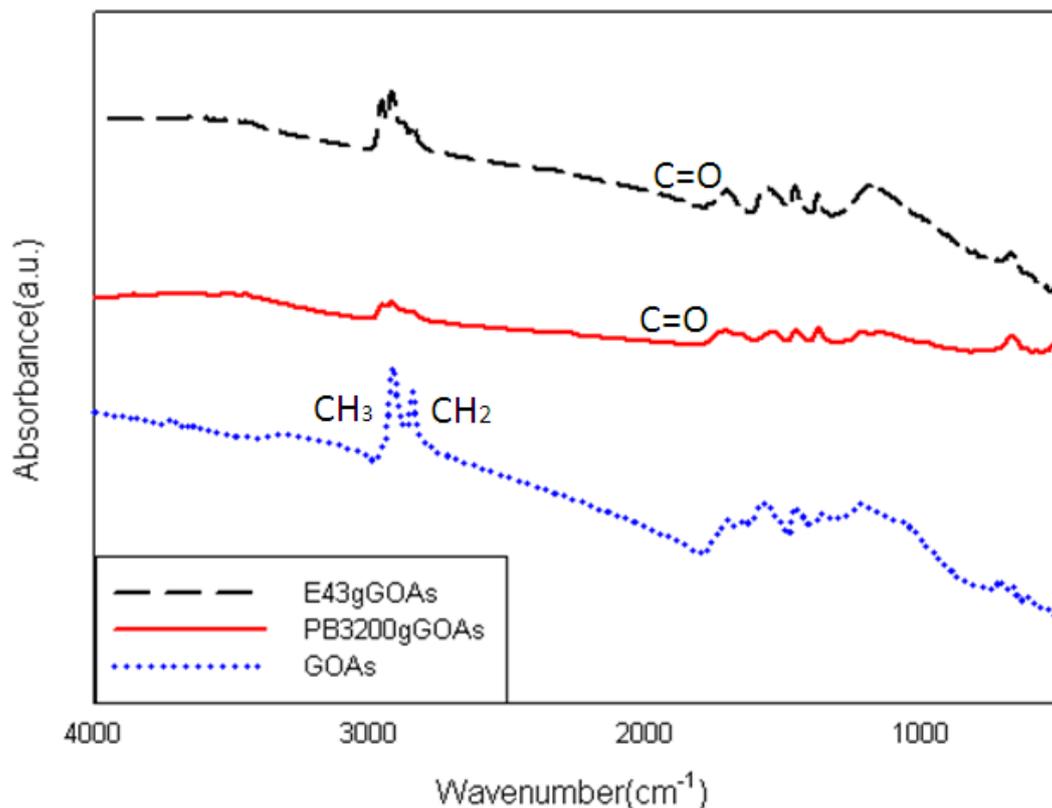


圖 4-43 馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯之 FT-IR 圖

表 4-14 馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯之官能基對照表

Wavenumber(cm ⁻¹)		
experiment	reference	
2919	2918	CH ₃ asymmetric stretching
2848	2848	CH ₂ symmetric stretching
1711,1719	1709	C=O stretching vibration
1541,1563,1571	1550	N-H bending(2 nd amide)
1467	1466	C-N stretch of amide
1452	1453	CH ₂ bending vibration
1363,1378,1385	1375	CH ₃ bending vibration
1200,1087	1227~1047	C-O-C stretching

X-ray 繞射分析

尚未進行氧化處理的石墨，層間距較小，經過氧化和有機化改質後之 GOAs，其繞射峰位置為 2.8° ，利用布拉格繞射方程式 $n\lambda=2d\sin\theta$ 計算，可得知石墨層與層間的距離變化且層間距明顯增加，再將 GOAs 和 E43、PB3200 接枝。

利用 X-ray 繞射來觀察聚丙烯的結晶狀態，由文獻可知^[49]，PK I(110)、PK II(040)、PK III(120)、PK IV(131)、PK V(041)分別會在 $2\theta = 14.08^\circ$ 、 16.95° 、 18.50° 、 21.20° 、 21.85° 形成單斜晶體的 α 結晶相。如圖，當 GOAs 接枝 E43 和 PB3200 後，高分子繞射峰強度降低，石墨烯的繞射峰消失，且高分子的 PK V(041) 消失不見，可知高分子鏈段於 GOAs 中層插剝離的效果。

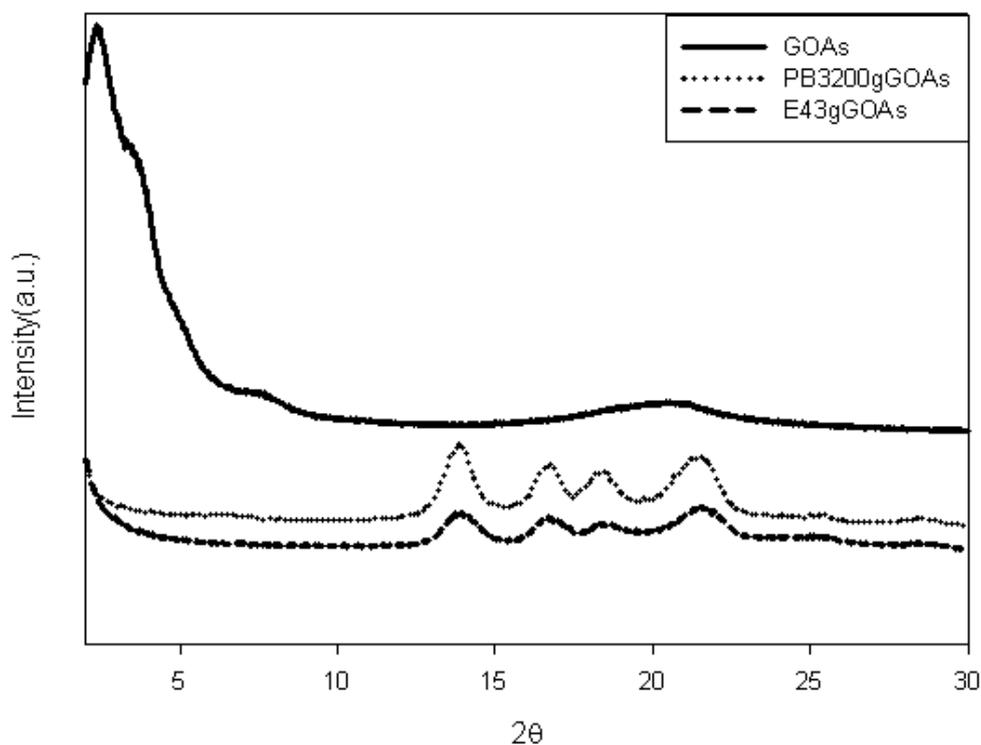


圖 4-44 馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯之 X-ray 繞射圖

拉曼光譜分析

石墨碳材料在拉曼光譜中主要特徵是 G band 和 D band。一階 G band 和 D band 是由於碳在 sp^2 軌域的震動引起，分別在 1580cm^{-1} 和 1350cm^{-1} 處。G band 為碳碳鍵的對稱伸縮震動所引起，對應於碳原子 sp^2 軌域中的一階散射，在各種碳材料均可察見；D band 為缺陷峰，對應於碳原子 sp^2 軌域雜化原子環的環鍵結，一般而言，D band 是由於混亂度增加而引起，單晶石墨並不存在 D band，在變多晶及非晶才會出現在拉曼光譜中，當拉曼光譜的 I_D/I_G 比值逐漸變小，代表缺陷的晶格漸減。石墨經過氧化與有機化處理後，分離出的上層 GOAs I_D/I_G 比值為 1.63，PB3200gGOAs 與 E43gGOAs 結構因先接枝馬來酞化聚丙烯，使結構混亂度增加，因此 I_D/I_G 比值都高於 GOAs，而 E43gGOAs 因馬來酸酞含量較高，且 GOAs 較易分散於各處，造成 I_D/I_G 為 1.78 比值最高，PB3200gGOAs I_D/I_G 則為 1.69 次之。

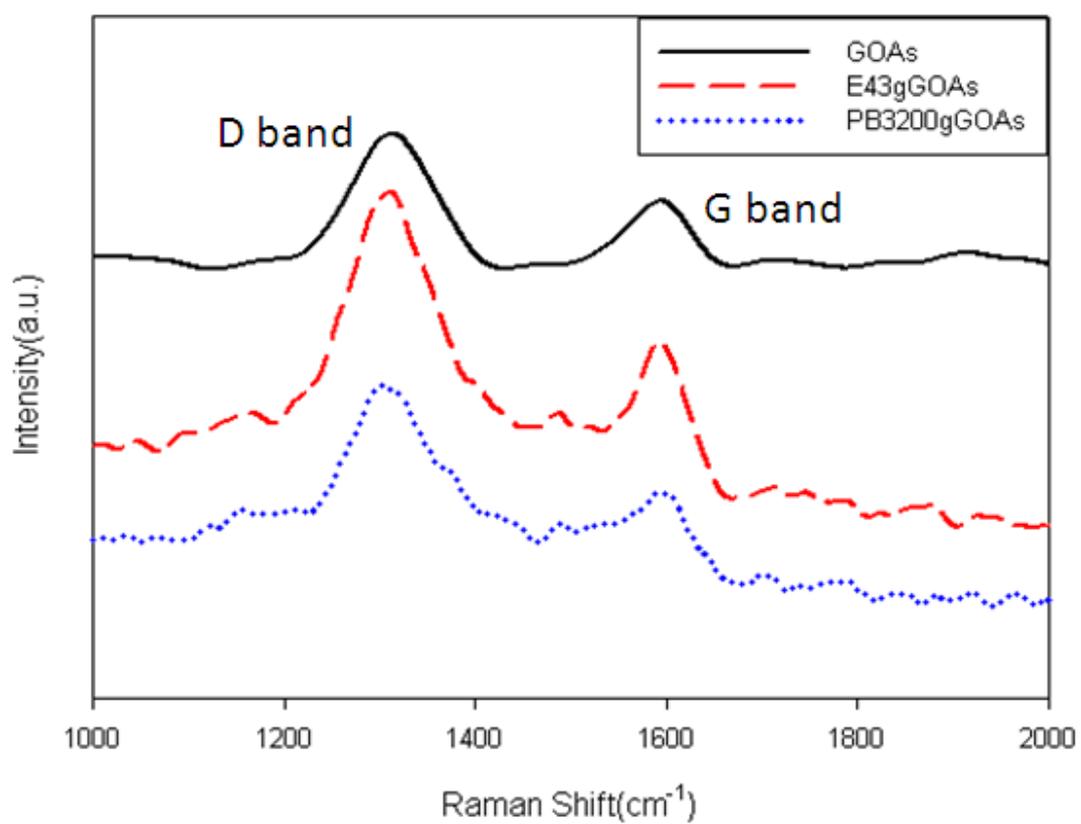


圖 4-45 馬來酞化聚丙烯接枝石墨烯之拉曼光譜圖

4-4 石墨烯複材之傳導性質

4-4-1 複材熱導性質分析

E43 奈米石墨烯複合材料熱傳導係數

DSC 也可用來量測複合材料之熱傳導係數，利用低升溫速率對聚丙烯奈米石墨烯複合材料進行測試，並和熱傳導極佳的石英做比較，從斜率變化，利用石英與複合材料的比例，去推算複合材料的熱傳導係數值。

由實驗可知，PP 的熱傳導係數為 $0.1815 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ，為熱的不良導體，在添加石墨烯之後，上升到 $0.3438 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ，有明顯提升，因 E43 含有馬來酸酐，較易與石墨烯進行層插，在添加 E43 之後，GOAs-E43-PP(2:1)-5% 又些微上升到 $0.4405 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ，比 PP 複材上升 28%，其主要原因為石墨烯是主要提升熱傳導的物質，在添加不同比例 E43 的複合材料裡面的石墨烯量都差不多，導致測出來的熱傳導係數都一樣。

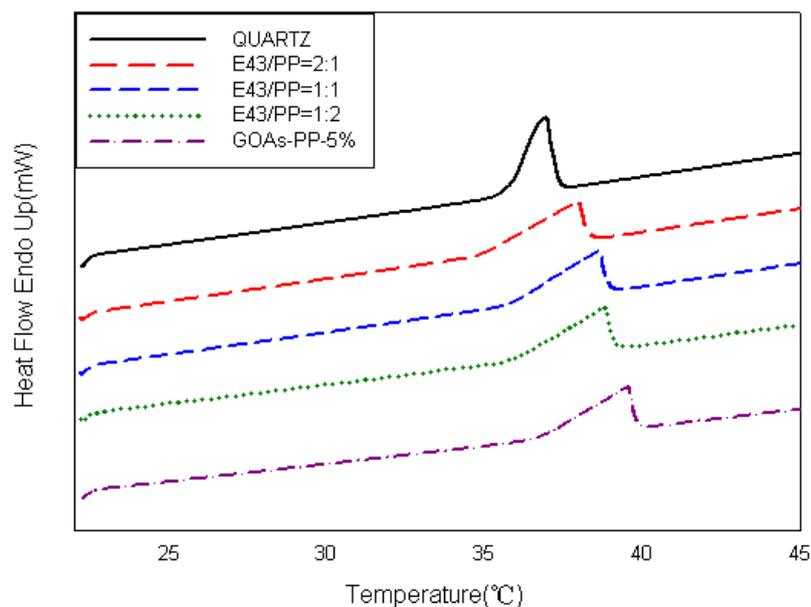


圖 4-46 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)熱傳導係數圖

PB3200 奈米石墨烯複合材料熱傳導係數

由實驗可知，PP 的熱傳導係數為 $0.1815 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ，為熱的不良導體，在添加石墨烯之後，上升到 $0.3438 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ，有明顯提升，因 PB3200 含有馬來酸酐，較易與石墨烯進行層插，在添加 PB3200 之後，GOAs-PB3200-PP(2:1)-5% 些微上升到 $0.3545 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ，主要原因為石墨烯是主要提升熱傳導的物質，在添加不同比例 PB3200 的複合材料裡面的石墨烯量都差不多，導致測出來的熱傳導係數都一樣。

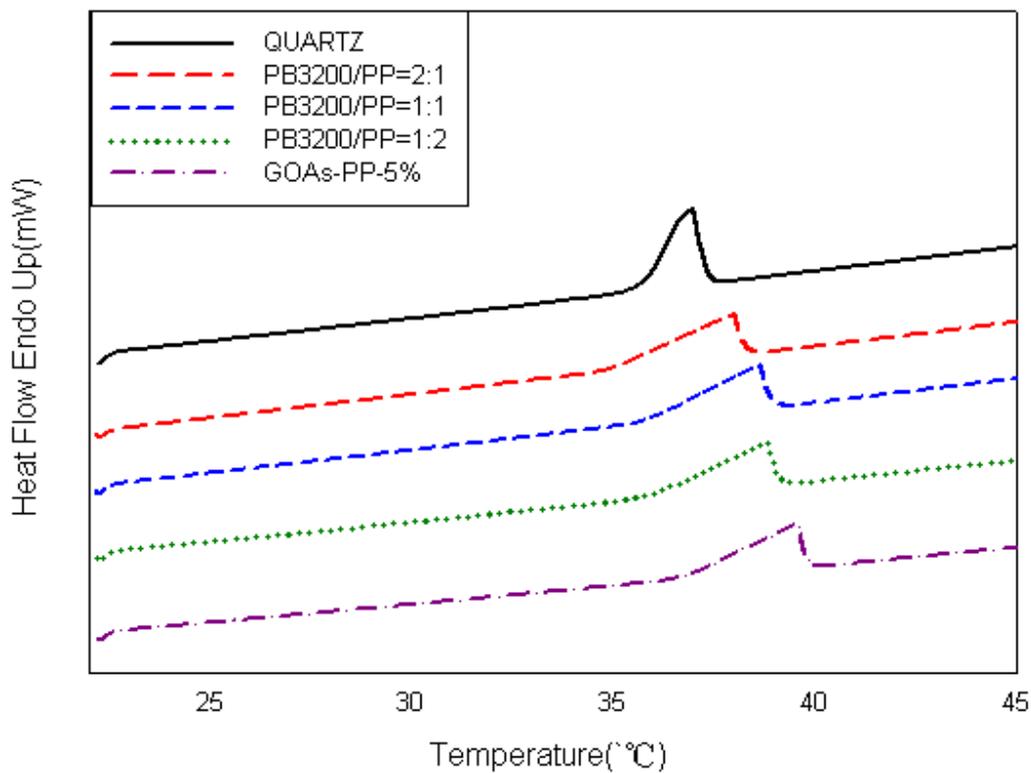


圖 4-47 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)熱傳導係數圖

4-4-2 複材電傳導分析

E43 奈米石墨烯複合材料介電分析

定溫頻率掃描可觀察到 ϵ' 、 ϵ'' 與 σ_{ac} 對頻率所做之圖。藉由固定溫度，頻率從低頻到高頻的過程中，高分子或石墨顆粒對頻率的改變而產生的回應來觀察複材之介電性質。在低頻時，偶極變化可以跟上電場的變化，故 ϵ' 較高，但由於複合材料內填充物聚集的影響，可能使得在低頻率時不穩定。而在高頻時，偶極跟不上電場變化速度故介電常數下降。而溫度效應也會影響到 ϵ' ，在低溫時，介質內的黏度過大，偶極轉變無法跟上電場變化，故 ϵ' 小。而隨著溫度升高介質黏度又逐漸降低， ϵ' 又逐漸變大。

複合材料在電場中發生極化時，跟隨電場頻率變化，偶極轉向也會逐漸變化，由於介質內的黏滯作用，使得偶極轉向受到磨擦阻力影響，在電場作用下強迫發生運動，故在低頻時介電損失很大，但在高頻率時，偶極無法跟上電場的變化，故介電損失 ϵ'' 會逐漸降低。

離子導電度可以用來了解高分子鏈的運動鬆弛情況。而離子導電度跟黏度有很大的關係，因為流動性象徵離子可在樣品內流動之難易度，故離子導電度與頻率成正比。當溫度為定值時，低頻率之離子導電度會出現平原區，可決定 σ_{ac} 。反之，在高頻率時，離子導電度同時反映了直流電與交流電效應所以在於高頻時，會稍微的增加。

由圖可以看出，添加相容劑有助於提升 ϵ' 、 ϵ'' 與 σ_{ac} ，不過，由圖 4-48 得知，

GOAs-E43-PP(2:1)-5%於低頻時數值下降，可能複合材料內填充物聚集的影響，使得在低頻率時不穩定，且在相容劑與基材比例為 2：1 的提升效果較佳。

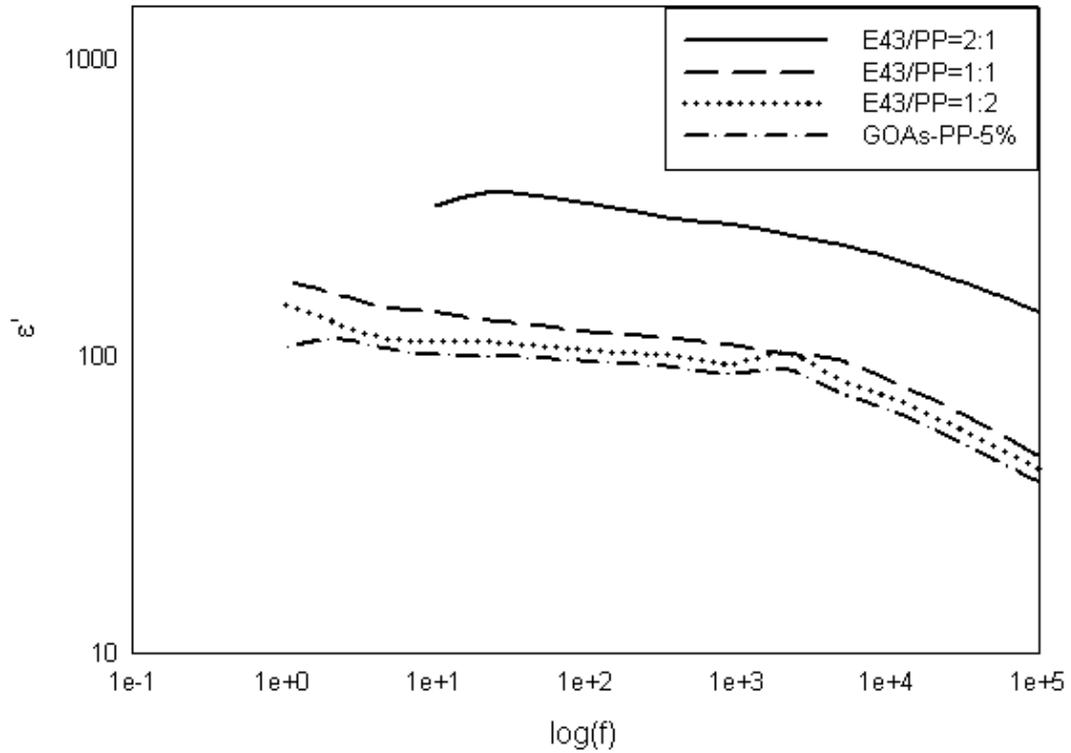


圖 4-48 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)於 100°C 下之 ϵ' 對頻率分析圖

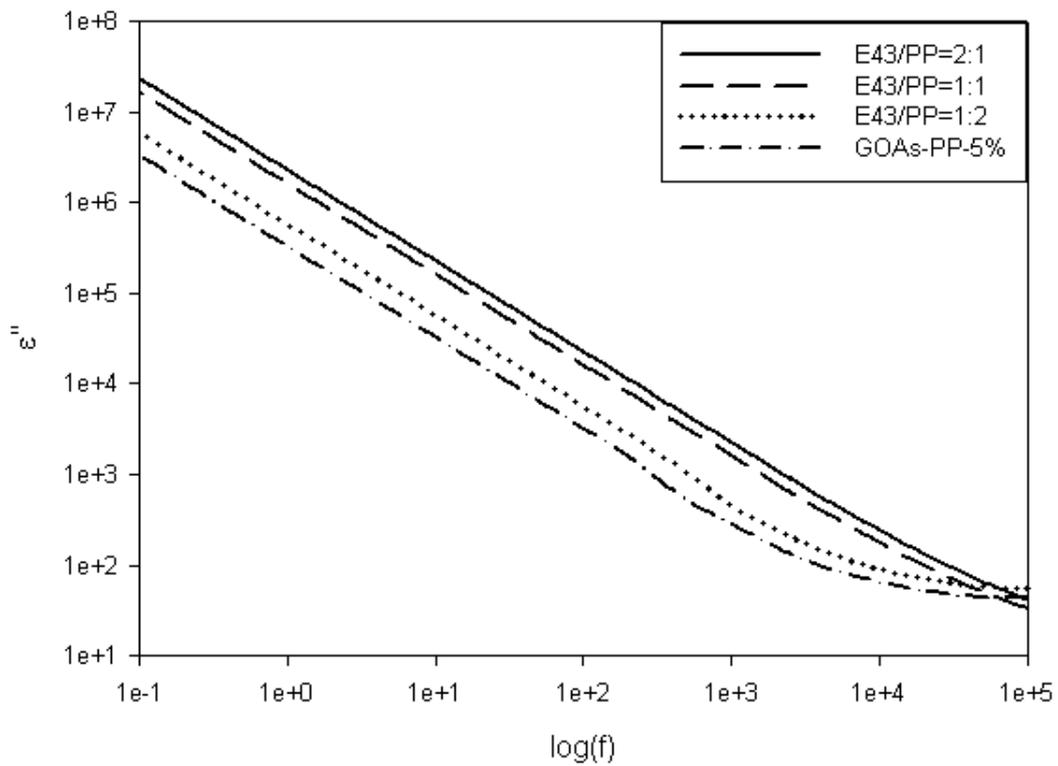


圖 4-49 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)於 100°C 下之 ϵ'' 對頻率分析圖

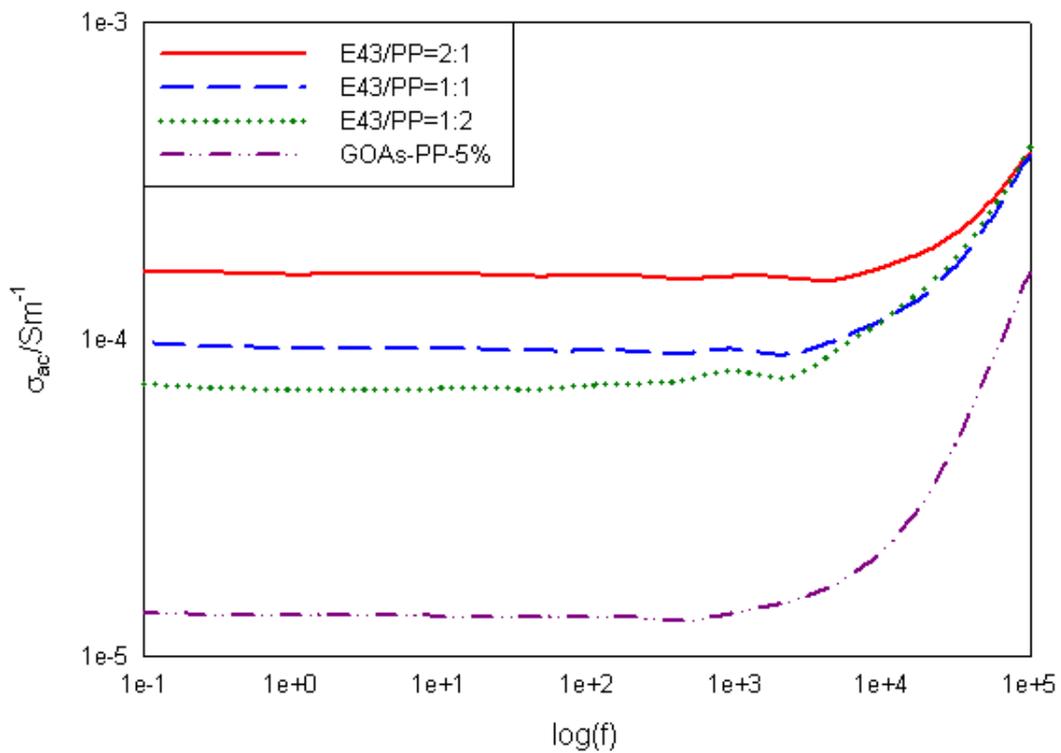


圖 4-50 E43 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)於 100°C 下之 σ 對頻率分析圖

PB3200 奈米石墨烯複合材料介電分析

定溫頻率掃描可觀察到 ϵ' 、 ϵ'' 與 σ_{ac} 對頻率所做之圖。在低頻時，偶極變化可以跟上電場的變化，故 ϵ' 較高，但由於複合材料內填充物聚集的影響，可能使得在低頻率時不穩定。而在高頻時，偶極跟不上電場變化速度故介電常數下降。而溫度效應也會影響到 ϵ' ，在低溫時，介質內的黏度過大，偶極轉變無法跟上電場變化，故 ϵ' 小。而隨著溫度升高介質黏度又逐漸降低， ϵ' 又逐漸變大。

複合材料在電場中發生極化時，跟隨電場頻率變化，偶極轉向也會逐漸變化，由於介質內的黏滯作用，使得偶極轉向受到磨擦阻力影響，在電場作用下強迫發生運動，故在低頻時介電損失很大，但在高頻率時，偶極無法跟上電場的變化，故介電損失 ϵ'' 會逐漸降低。

離子導電度可以用來了解高分子鏈的運動鬆弛情況。而離子導電度跟黏度有很大的關係，因為流動性象徵離子可在樣品內流動之難易度，故離子導電度與頻率成正比。當溫度為定值時，低頻率之離子導電度會出現平原區，可決定 σ_{ac} 。反之，在高頻率時，離子導電度同時反映了直流電與交流電效應所以在於高頻時，會稍微的增加。

由圖可以看出，添加相容劑有助於提升 ϵ' 、 ϵ'' 與 σ_{ac} ，且在相容劑與基材比例為 2:1 的提升效果最大。

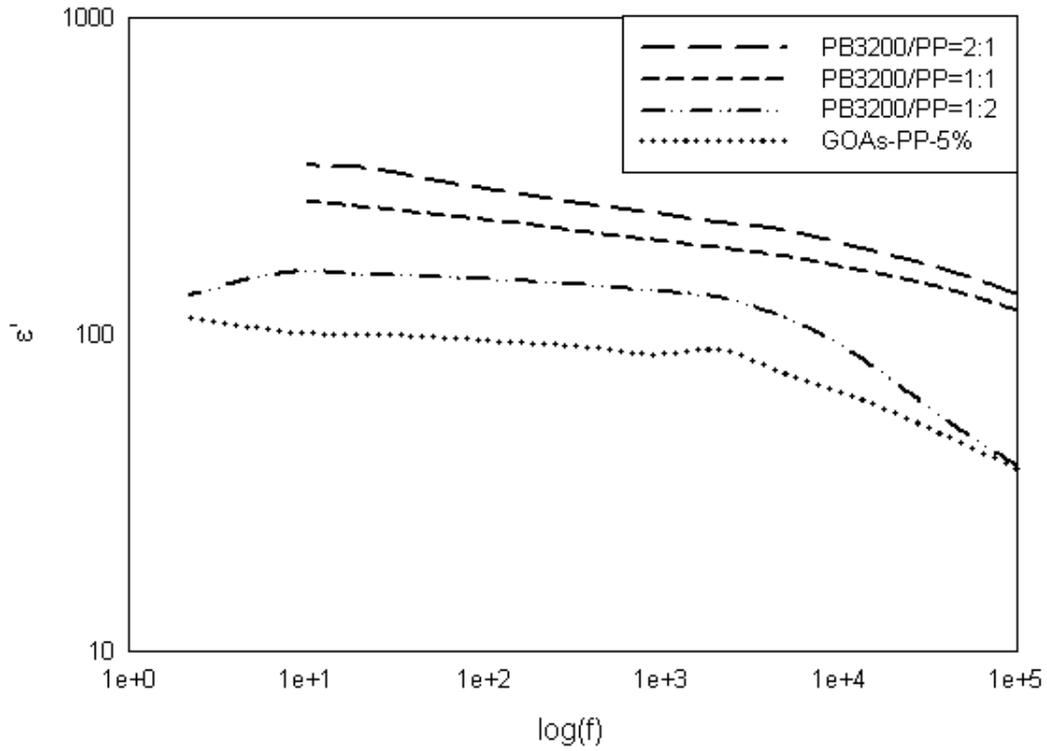


圖 4-51 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)於 100°C 下之 ϵ' 對頻率分析圖

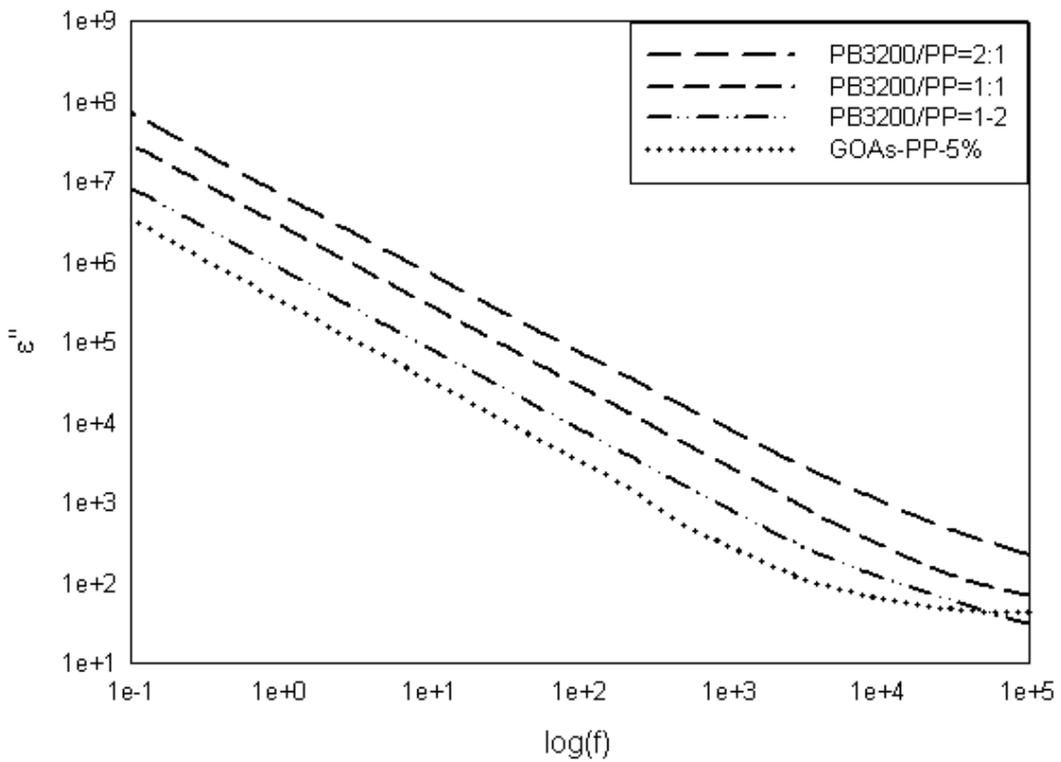


圖 4-52 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)於 100°C 下之 ϵ'' 對頻率分析圖

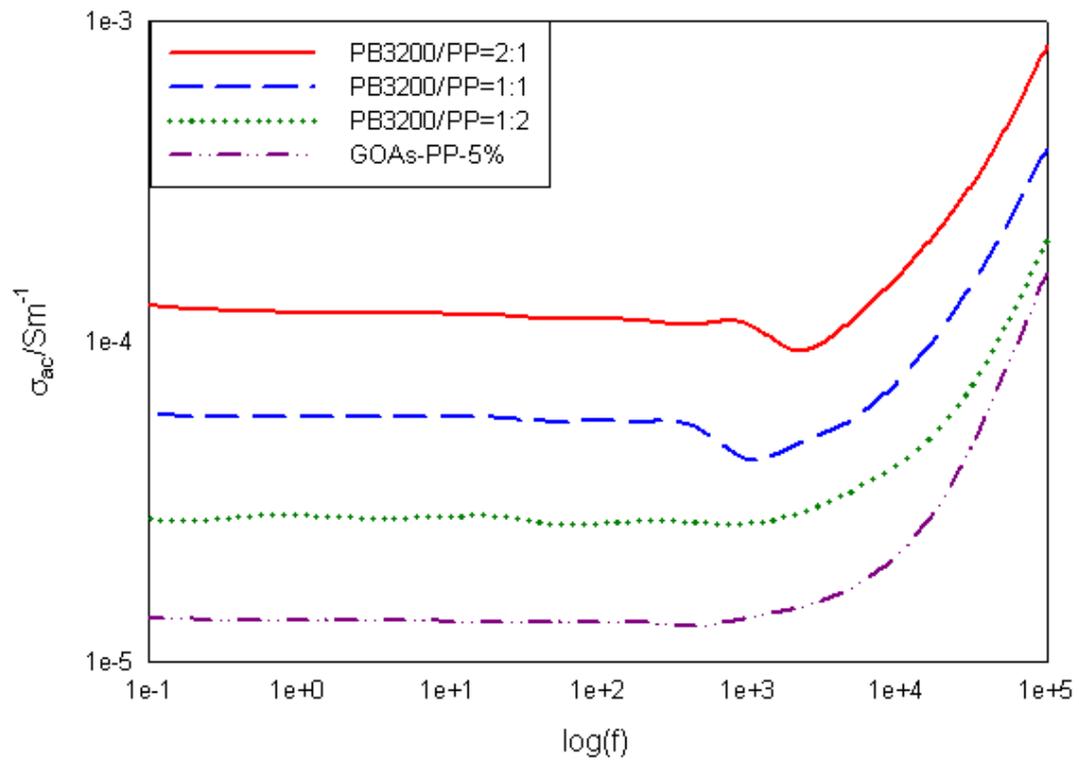


圖 4-53 PB3200 改質聚丙烯之石墨烯奈米複材(5%)於 100°C 下之 σ 對頻率分析圖

伍、結論與未來研究方向

本研究以溶液法製備聚丙烯奈米石墨烯複合材料，並加入相容劑改質，或接枝馬來酞化聚丙烯，探討其之間的導熱及導電性質。

5-1 氧化及有機化石墨烯之分析

1. 由 SEM 圖可以觀察出天然石墨經氧化並使用 ODA 來有機化改質後，石墨片厚度有越來越薄的趨勢，且厚度皆有達到奈米級尺寸。
2. 能量散射光譜儀可以知道元素組成，氧化後氧碳比為 0.8:1，而經過有機化後因長碳鏈 ODA 的加入，並給予高能量震盪使其有部分還原，使氧碳比降低為 0.1:1。
3. 天然石墨在 XRD 繞射分析上可以看到其位於 26.2° 有一個尖銳的特徵峰，經過氧化處理後，峰值往前移到約 10° ，在經過有機化處理後，繞射峰又往左移到約 3.0° ，經過布拉格繞射公式計算後，可以發現石墨烯層間距有增加的趨勢。
4. 從 FT-IR 可以觀察到天然石墨經過氧化後，表面出現羥基、羧基、羰基、環氧的官能基，在經過界面活性劑處理後，含氧官能基強度明顯減弱，並出現界面活性劑的長碳鏈官能基和胺根官能基。
5. 由拉曼光譜得知，石墨因表面經過處理，有些許的缺陷峰， I_D/I_G 比值為 0.55，經氧化處理，且石墨結構因接上含氧官能基的關係，結構又被破壞得更嚴重，導致缺陷峰明顯增加， I_D/I_G 比值增加到 1.59；最後添加界面活性劑進行有機

化改質，因利用長時間震盪進行反應，使有些官能基被部分還原，因此 I_D/I_G 比值稍微下降到 1.45，並使用高速離心機分離上下層，缺陷較多的石墨烯被分離至下層，而缺陷少的石墨烯則位於上層。

5-2 不同聚丙烯基材及相容劑組成對奈米複材之影響

A. 不同聚丙烯基材比較

1. XRD 測試結果顯示添加石墨烯後，PP 和 PB3200 奈米複材結晶之峰值稍有偏移，結構無改變。
2. 利用 TGA 來檢測 PP 和 PB3200 添加石墨烯後，結果顯示添加石墨烯有助於提升最大裂解溫度，GOAs-PP-5% 相較於純料 PP，其最大裂解溫度增加 6%；而 GOAs-PB3200-5% 相較於相容劑 PB3200，其最大裂解溫度微幅提升 3%。
3. 由動態機械分析下，添加石墨烯後，GOAs-PP-5% 相較純料，機械強度增加 13%；GOAs-PB3200-5% 相較於基材，其機械強度增加 17%。
4. 介電性質分析，PB3200 製備的奈米複材，其 ϵ' 值和 ϵ'' 值相較於 PP 複材還要高出許多。

B. 馬來酞化聚丙烯組成最佳化

1. 利用 TGA 來檢測得知添加 E43 後，初始裂解溫度下降，因為 E43 馬來酞酐的含量較高，故添加會影響初始裂解溫度；而添加 PB3200 後，可能是含有少量的馬來酞酐且和石墨烯層差較好，初始裂解溫度提升；添加 E43 和 PB3200 可使最大裂解溫度小幅度的上升，因基材含有馬來酞酐和石墨烯層差

較好，最大裂解溫度有增加。

2. DSC 結果顯示，添加 PB3200 和 E43 後，熔點和熱焓都有提升，而 PB3200 石墨烯複材相較於 E43 石墨烯複材，熱焓明顯提升；添加 PB3200 可讓結晶溫度和結晶峰值上升，而 PB3200 石墨烯複材相較於 E43 石墨烯複材，結晶峰值明顯提升。
3. DMA 結果顯示，添加石墨烯都有助於提升機械性質與玻璃轉移溫度，有添加馬來酸酐之複材，比基材有更高之儲存模數。

5-3 共溶劑處理馬來酐化聚丙烯接枝石墨烯

1. 利用 TGA 分析得知，有機化石墨烯 GOAs 分別加入 E43 與 PB3200 後造成其熱穩定性降低。
2. 從 FT-IR 可以觀察，GOAs 和 E43 及 PB3200 接枝後，石墨烯層插於高分子中，破壞其結晶性，其峰值明顯降低，且馬來酐化聚丙烯有較高的結晶度，可從 E43gGOAs 與 PB3200gGOAs 的光譜圖上，於 $2800-3000\text{cm}^{-1}$ 附近有一些波數處的 -CH 的伸縮振動。
3. 由拉曼光譜得知，石墨經過氧化與有機化處理後，分離出的上層 GOAs I_D/I_G 比值為 1.63，PB3200gGOAs 與 E43gGOAs 結構因先接枝馬來酐化聚丙烯，使結構混亂度增加，因此 I_D/I_G 比值都高於 GOAs，而 E43gGOAs 因馬來酸酐含量較高，且 GOAs 較易分散於各處，造成 I_D/I_G 為 1.78 比值最高，PB3200gGOAs I_D/I_G 則為 1.69 次之。

5-4 石墨烯複材之傳導性質

1. 熱傳導係數分析，E43 複材熱傳導係數比 PP 複材提升 28%；而 PB3200 複材相較於 PP 複材略提升 3%。
2. 介電性質分析，介電常數 ϵ' 、介電損失 ϵ'' 、離子導電度 σ_{ac} 的提升，有隨基材馬酸酐的量提升，且 E43 複材的效果較好。

5-5 未來研究方向

1. 氧化石墨在做有機化改質時，使用的溶劑為有機溶劑，未來可考慮用污染性較低的酒精或水取代有機溶劑。
2. 相容劑含量較高複材性質較好，未來可調整基材和相容劑的比例，減少相容劑來達到最佳比例。

陸、參考文獻

- [1] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science* 2011; 56: 1178-1271
- [2] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, vol. 321, pp. 385-388, 2008.
- [3] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, et al., "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene," *Science*, vol. 320, p. 1308, 2008.
- [4] 洪偉修, 世界上最薄的材料-石墨烯. *康熹化學報*, 2009.
- [5] Bartczak, Z., and A. Galeski. "Mechanical properties of polymer blends." *Polymer blends handbook*. Springer, Dordrecht, 2014. 1203-1297.
- [6] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991; 354: 56-58.
- [7] K. Tatsumi, N. Iwashita, H. Sakaebe, H. Shioyama, S. Higuchi, A. Mabuchi, et al., "The Influence of the Graphitic Structure on the Electrochemical Characteristics for the Anode of Secondary Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, pp. 716-720, 1995.
- [8] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183-191, 2007.
- [9] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, "Honeycomb carbon: a review of graphene," *Chem Rev*, vol. 110, pp. 132-45, Jan 2010.
- [10] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, et al., "Making graphene visible," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 063124, 2007.
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, et al., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, pp.

666-669, 2004.

[12] A. Geim and K. Novoselov, "The Nobel Prize in Physics 2010," *Nature Physics*, vol. 6, p. 836, 2010.

[13] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, "Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 206-209, 2008.

[14] B. Z. Jang and A. Zhamu, "Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 5092-5101, 2008.

[15] J. Hass, W. A. de Heer, and E. H. Conrad, "The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 323202, 2008.

[16] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, et al., "Ultrathin epitaxial graphite 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics.," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 19912-19916, 2004.

[17] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. c. Naud, et al., "Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene," *Science*, vol. 312, pp. 1191-1196, 2006.

[18] P. G. Ren, D. X. Yan, X. Ji, T. Chen, and Z. M. Li, "Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate," *Nanotechnology*, vol. 22, p. 055705, Feb 4 2011.

[19] H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, "Graphene/Polymer Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 6515-6530, 2010.

[20] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of

graphene oxide," *Chem Soc Rev*, vol. 39, pp. 228-40, Jan 2010.

[21] H.-M. Ju, S. H. Huh, S.-H. Choi, and H.-L. Lee, "Structures of thermally and chemically reduced graphene," *Materials Letters*, vol. 64, pp. 357-360, 2010.

[22] Liu, H., Li, T., Liu, Y., Qin, G., Wang, X., & Chen, T. (2016). Glucose-Reduced Graphene Oxide with Excellent Biocompatibility and Photothermal Efficiency as well as Drug Loading. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 1.

[23] B. C. Brodie, "On the Atomic Weight of Graphite," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 149, pp. 249-259, 1859.

[24] L. Staudenmaier, "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure," *Philosophical Transactions B*, vol. 32, pp. 1394-1399, 2006.

[25] W. S. H. Jr., and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, pp. 1339-1339, 1958.

[26] O. C. Compton and S. T. Nguyen, "Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials," *Small*, vol. 6, pp. 711-723, 2010.

[27] N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, Eugenia V. Buzaneva, et al., "Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations," *Chemistry of Materials*, vol. 11, pp. 771-778, 1999.

[28] M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M. Fujiwara, and M. Ohba, "Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles," *Carbon*, vol. 42, pp. 2929-2937, 2004.

[29] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, et al., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon*, vol. 45, pp. 1558-1565, 2007.

- [30] H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, et al., "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide," *J Phys Chem B*, vol. 110, pp. 8535-9, May 4 2006.
- [31] M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, et al., "Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite," *Chemistry of Materials*, vol. 19, pp. 4396-4404, 2007.
- [32] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, and R. Mulhaupt, "Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide," *Macromol Rapid Commun*, vol. 30, pp. 316-27, Feb 18 2009.
- [33] A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. s. Szabo', A. Szeri, and I. De'ka'ny, "Graphite Oxide Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids," *Langmuir*, vol. 19, pp. 6050-6055, 2003.
- [34] S. Wang, P.-J. Chia, L.-L. Chua, L.-H. Zhao, R.-Q. Png, S. Sivaramakrishnan, et al., "Band-like Transport in Surface-Functionalized Highly Solution-Processable Graphene Nanosheets," *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 3440-3446, 2008.
- [35] Huang, L., Pei, J., Jiang, H., & Hu, X. "Water desalination under one sun using graphene-based material modified PTFE membrane." *Desalination* 442 (2018): 1-7.
- [36] C. Nethravathi and M. Rajamathi, "Delamination, colloidal dispersion and reassembly of alkylamine intercalated graphite oxide in alcohols," *Carbon*, vol. 44, pp. 2635-2641, 2006.
- [37] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets," *Carbon*, vol. 44, pp. 3342-3347, 2006.
- [38] 蔡懷斌,聚丙稀高分子膨脹改質石墨奈米複材,東海大學化學工程與材料工程

研究所,碩士論文,2010.

[39] 梁平賢,官能化石墨烯與聚丙烯奈米複材之製備及檢測,東海大學化學工程與材料工程研究所,碩士論文,2015.

[40] 陳欣嶸,官能化氧化石墨與聚丙烯奈米複材製備：不同介面活性劑效應,東海大學化學工程與材料工程研究所,碩士論文,2013

[41] Wang, Y., Chen, F. B., Li, Y. C., & Wu, K. C. (2004). Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. *Composites Part B: Engineering*, 35(2), 111-124.

[42] S.-P. Zhang and H.-O. Song, "Supramolecular graphene oxide-alkylamine hybrid materials: variation of dispersibility and improvement of thermal stability," *New Journal of Chemistry*, vol. 36, p. 1733, 2012.

[43] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, and K. P. Loh, "Hydrothermal Dehydration for the "Green" Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties," *Chemistry of Materials*, vol. 21, pp. 2950-2956, 2009.

[44] J.-Y. Wang, S.-Y. Yang, Y.-L. Huang, H.-W. Tien, W.-K. Chin, and C.-C. M. Ma, "Preparation and properties of graphene oxide/polyimide composite films with low dielectric constant and ultrahigh strength via in situ polymerization," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, p. 13569, 2011.

[45] D. Wang, X. Zhang, J.-W. Zha, J. Zhao, Z.-M. Dang, and G.-H. Hu, "Dielectric properties of reduced graphene oxide/polypropylene composites with ultralow percolation threshold", *Polymer*, vol. 54, pp. 1916-1922, 2013.

[46] A.P. Bafana , X. Yan , X. Wei , M. Patel , Z. Guo , S. Wei , E. K. Wujcik , "Polypropylene nanocomposites reinforced with low weight percent graphene

nanoplatelets ",Composites Part B,vol.109,p.101-107,2017.

[47] J. P. Mofokeng, A. S. Luyt, T. Ta'bi and J. Kovács, "Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices", *Journal of Thermoplastic Composite Materials* , 25(8) ,p. 927–948 , 2011.

[48] T. Foresta, S. Piccarolo, and G. Goldbeck-Wood, "Competition between α and γ phases in isotactic polypropylene effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates," *Polymer*, vol. 42, pp. 1167-1176, 2001.

[49] Foresta, T., S. Piccarolo, and G. Goldbeck-Wood. "Competition between α and γ phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates." *Polymer* 42.3 (2001): 1167-1176.

[50] Lin, Jia-Horng, et al. "Preparation and compatibility evaluation of polypropylene/high density polyethylene polyblends." *Materials* 8.12 (2015): 8850-8859.

[51] Carrasco-Guigón, Fernando Javier, et al. "Preparation and Characterization of Extruded Composites Based on Polypropylene and Chitosan Compatibilized with Polypropylene-Graft-Maleic Anhydride." *Materials* 10.2 (2017): 105.