

壹、緒論

有機高分子聚合物大多被認為是絕緣體，而導電高分子之所以產生導電性質是由於主鏈上具有共軛的單鍵與雙鍵，使得 π 電子可在鏈上移動而有導電性。1977 年MacDiarmid 學者等人利用碘與五氟化砷針對聚乙炔進行P型摻雜得到了 10^3S/cm 的導電薄膜[1]。目前廣泛研究的導電高分子有：聚吡咯 (polypyrrole)、聚噻吩 (polythiophenes)、聚苯胺 (polyanilines) 等均可經由摻雜提高導電度。導電高分子可以由化學聚合或電聚合獲得，其中電聚合多半在水相系統進行，雖然單體相容性較差，但是因為電解質導電度良好，而高分子的摻雜程度也較高[2]，可以得到優異的導電度和聚合度。另一方面在有機溶劑中進行電聚合，則有單體較易溶解的優點，缺點則是電解質的相容性下降，而且也有環保議題。

一般導電高分子在有機樹脂中的應用，是將以聚合好之導電高分子混入有機樹脂中，做為防腐蝕與抗靜電塗料。另外有些研究是，將有機樹脂中將導電高分子單體混入樹脂，再添加氧化劑利用化學聚合法，得到導電高分子與有機樹脂的複合材料[3]。在文獻中鮮少有提到關於直接在有機樹脂中，電化學聚合導電高分子複合材料的系統[4]。

而本研究中發現環氧樹脂於丙酮中加入電解質，可以利用電聚合的方式得到環氧樹脂的聚合物，而在先前學長陳信蒲的研究中[4]，可直接在有機樹脂中聚合出導電高分子聚吡咯，在防腐的應用上，可直接將有機樹脂與單體塗佈後，利用電聚合在金屬的表面形成一導電高分子層與環氧樹脂層，可以同時達到防腐蝕與抗靜電的效果。由於在吡咯上有N-H的官能基，對環氧樹脂的硬化可能會有其他的影響，本研究探討選用噻吩(thiophene)這種導電高分子單體在環氧樹脂系統中的電聚合行為。

貳、文獻與回顧

2.1 導電性高分子

2.1.1 導電高分子簡介

導電高分子與平常有機高分子不同在於主鏈上具有共軛的單鍵與雙鍵，使得 π 電子可在鏈上移動而有導電性。最早在 1954 年日本學者發現了電阻值在數歐姆的芳香族化合物與鹵素的錯合物，進而開始了有機導電材料的研究[5]。而導電高分子首度在 1958 年由學者 Natta 用 Ziegler-Natta 觸媒(含鋁與鈦的有機物)合成聚乙炔 (polyacetylene)，聚乙炔為早期被研究最為廣泛的導電高分子[6]。在 1977 年 MacDiarmid 與 Heeger 等學者發現可利用五氟化砷經由化學或電化學方法處理可以得到 P-型或是 n-型摻雜(doping)的聚乙炔膜，而此聚乙炔膜的導電度有顯著的提高[7]。由於發現摻雜可以大幅提高導電高分子的導電度，因此吸引了學界與工業界的重視而開始大量的研究。加州大學 Heeger、賓州大學 MacDiarmid 與日本筑波大學 Shirakawa 三位教授更因為在導電高分子的研究上有重大的貢獻，而獲得 2000 年的諾貝爾化學獎。

常見的導電高分子有：Polyaniline(Pan)、Polythiophene(PT)、Polypyrrole(PPy)、Polyacetylene(Pac)等(圖 2-1)[8]。

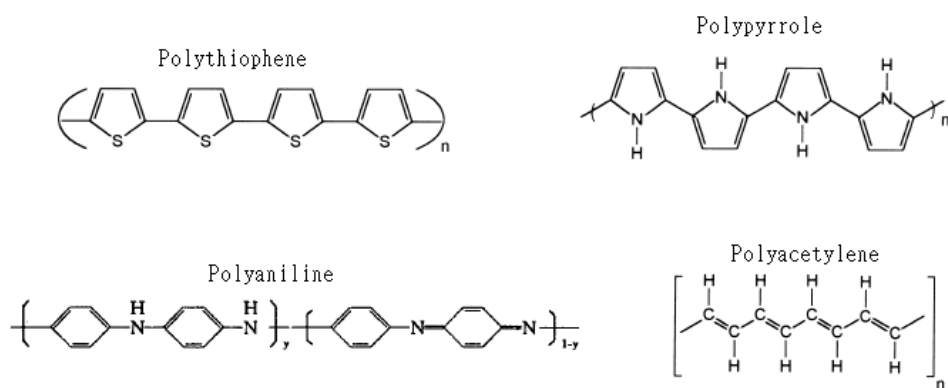
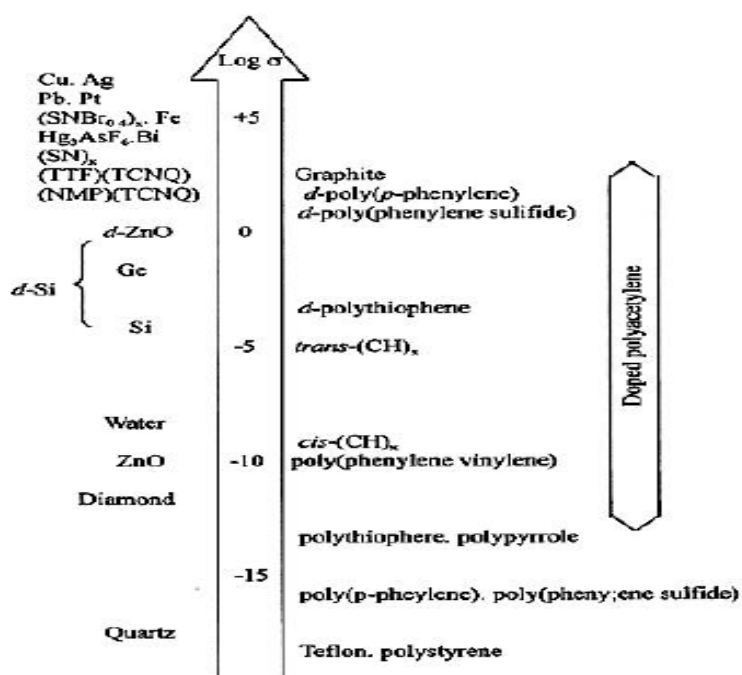


圖 2-1 常見的導電高分子[8]

導電高分子均可以經由摻雜提升導電度，摻雜前的導電度約在 $10^{-12} \sim 10^{-9} (\text{S/cm})$ 之間摻雜後導電度可以提高至 $10^3 (\text{S/cm})$ ，依照摻雜的程度不同可以提高 $10^{12} \sim 10^{15}$ 倍之多，可以製成半導體或導體圖 2-2 是導電高分子與導體、半導體的比較圖[9]。



Graphite

d-poly(*p*-phenylene)

d-poly(phenylene sulfide)

d-polythiophene

trans-(CH)_x

cis-(CH)_x

poly(phenylene vinylene)

polythiophene, polypyrrole

poly(*p*-phenylene), poly(phenylene sulfide)

Teflon, polystyrene

Doped polyacetylene

圖 2-2 導電高分子與導體、半導體的比較圖[9]

由於導電高分子可以利用摻雜等方式提高導電度至半導體甚至導電的程度，因此被應用各種不同的裝置中例如電容中的電極、偵測器中的電極修飾、充電電池等。表 2-1[8]為各種導電高分子的應用。

表 2-1 導電高分子的應用[8]

Conducting polymers	Device application
Polyaniline and substituted polyaniline	(1) Electrochromic display (2) Photolithography (3) Rechargeable battery (4) Electrochemical capacitors (5) Corrosion inhibitors (6) Sensors
Polypyrrole and substituted polypyrrole	(1) Electrochromic display (2) Light weight battery (3) Sensors (4) Solar energy cells
Polythiophene and substituted Polythiophene	(1) Electroluminescence (2) Electrochemical capacitors (3) Cathode materials for battery (4) Microlithography (5) Corrosion inhibitors
Poly-p-phenylene (PPP) p-phenylene vinylene (PPV)	(1) Electroluminescence (2) Photoconductors (3) Solar energy cells (4) Laser materials

一般而言，導電高分子可以由化學聚合或電聚合獲得，其中電聚合多半在水相系統進行，雖然單體相容性較差，但是因為電解質導電度良好，而高分子的摻雜程度也較高，可以得到優異的導電度和聚合度。另一方面在有機溶劑中進行電聚合，則有單體較易溶解

的優點，缺點則是電解質的相容性下降，而且也有環保議題[11]。

本篇研究是在環氧樹脂中電聚合，利用丙酮可做為稀釋劑並易揮發的特性，將噻吩在系統中做電聚合。

2.1.2、導電高分子之能帶理論(band theory)

在能帶理論中含有電子的最高能帶我們稱之為價帶(valance band)，沒有電子的最低能帶稱為導電帶(counduction band)，而兩者的間隔稱為能帶間隙(band gap)。

當溫度在絕對溫度 0 K 時金屬的價帶是充滿的，每一能階上都含有一對電子，而比較不穩定的導電帶上是沒有電子的；在實際溫度下因為波茲曼(Boltzmann)分布以及能帶緊密相間的能階，會產生半填充能階，當外加能量如電場或光能下電子可由低能階跳到高能階，因此金屬內便會產生電流而具有導電性。絕緣體在一般溫度下不能導電是由於能帶間隙很寬，電子很難由價帶跳到導電帶因此不具導電性。而半導體的能帶間隙比絕緣體小許多，但又比金屬導體大，因此可以利用熱激發電子的方式讓電子由價帶跳到導電帶(圖 2-3)。

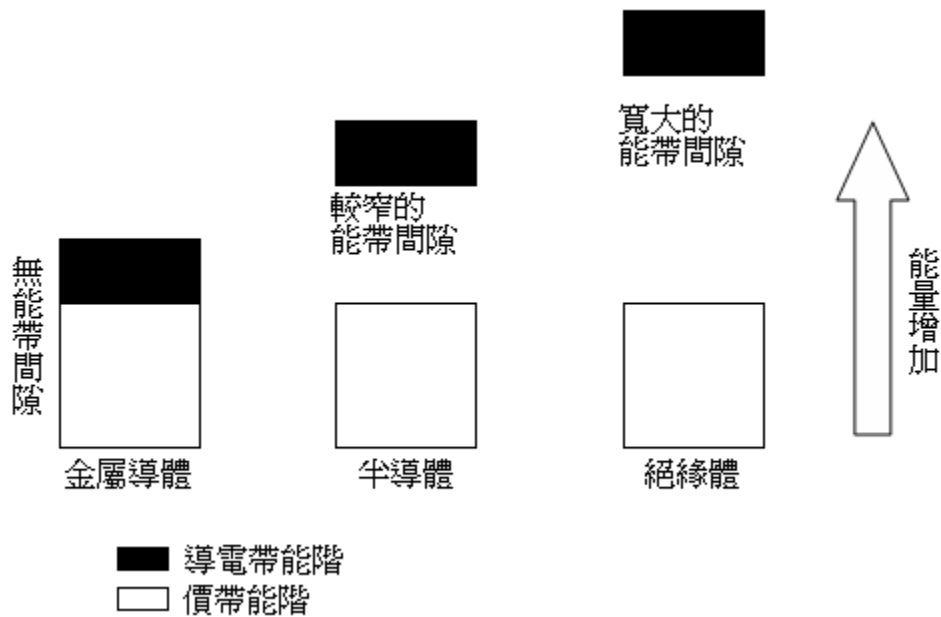


圖 2-3 導體、半導體、絕緣體能階圖[10]

導電高分子在主鏈上有共軛的單鍵、雙鍵交替連接，主鏈上的 π 軌域電子因共振效應相互重疊變成連續的分子軌域， $\pi - \pi^*$ 間的電子轉移能量與 π 電子的共軛長度成反比。這種類似半導體電子結構的內部電子經過熱激發便可以讓電子從價帶跳到導電帶，因此導電高分子便產生的導電的功能。

2.1.3、導電高分子的導電機構

導電高分子的導電機構主要兩種[12]：

- (1) 電子傳導：導電性高分子主鏈上的主要結構為共軛鍵 (conjugated bond)，及主鏈上有單鍵與雙鍵的交替連接，因此電子便可以藉由單鍵與雙鍵的交替變化而造成電子的未定域化移動而有導電性。因此導電高分子的分子結構便會影響導電高分子的導電性。
- (2) 離子傳導：電子的移動必須有半填滿的能帶，空的或是全滿的能帶無法提供電子移動。因此必須摻雜離子可以從價帶帶走電子(p-型摻雜)，或是在導電帶增加電子(n-型摻雜)，因此便可以讓電子在半填滿的能帶中移動而有導電性。因此摻雜的百分比便會影響導電高分子的導電性。

圖 2-4 為聚噻吩的導電機構，當電子從共價鍵上被移走時則產生一個空缺稱自由基離子(radical cation)，當空缺變多的時候將造成高分子結構變形。此時自由基陽離子成為不穩定的鍵軌域 (bonding orbital)，因此能階比價帶的能階高。相同的此種能量提升的方式類似電子從一填滿的分子軌域被移除後所造成能階提高一樣。若自由基陽離子在某些高分子鍵作部份不定域化(delocalize)

稱為偏極子(polaron)如圖 2-4(b)。若一個電子從有偏極子的高分子鏈移去則會產生兩種情況：(1)電子從高分子鏈的其他鍵結移去而產生新的偏極子；(2)從原本存在的偏極子能階上再移去未成對電子而形成雙極子(dipolaron)如圖 2-4(c)。而偏極子與雙極子就由共軛系統在電場作用下單雙鍵重新排列造成電子延著高分子鏈移動，因此便有了導電性。

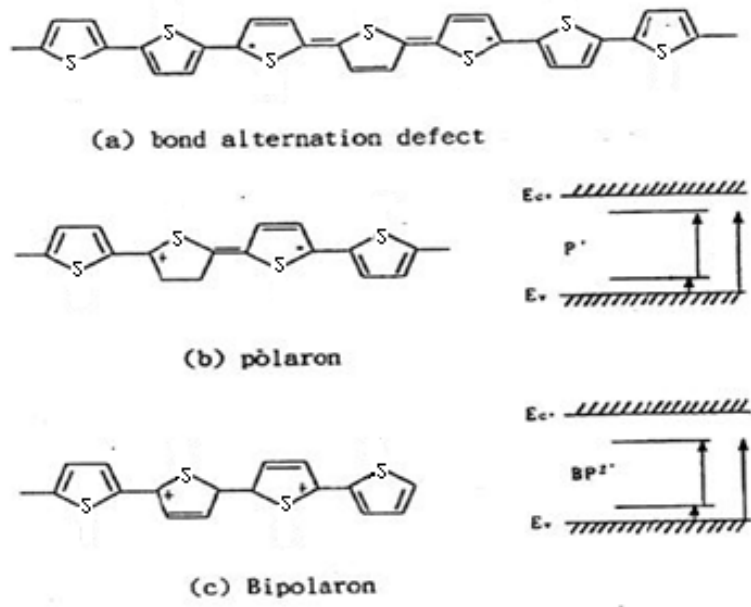


圖 2-4 聚噻吩的能帶圖[10]

2.2 導電性高分子的電化學聚合

2.2.1、電化學聚合裝置

電化學聚合的裝置通常是在一反應槽中，其中包含電解質、適合的溶劑、能量供應器與三種電極[14]；

(1)工作電極(working electrode)：為主要電化學反應的研究對象，當電極作還原反應時為陰極，做氧化反應時為陽極。由於電化學聚合是氧化反應所以工作電極多為陽極。

(2)相對電極(counter electrode)：相對於工作電極的電極，主要功用在於維持系統的電中性，其中電極的反應以不影響工作電極的反應為主，多選用白金絲。在電化學聚合的反應中為陰極。

(3)參考電極(reference electrode)：主要是用來準確設定工作電極的絕對電位，因此參考電極必須符合下列條件；近似於理想非極化電極(ideal nonpolarizable electrode)、可逆性與穩定性要好、遵守 Nerest equation、受溫度影響不大或是可修正。電化學聚合的裝置如圖 2-5，圖中的拉晶管是用來降低電解液的電阻可以更準確的設定工作電極的電位。而電化學聚合可以利用定電壓聚合與定電流聚合，定電壓聚合適合用來聚合較薄的膜，定電流聚合適合聚合較厚的膜[15]。

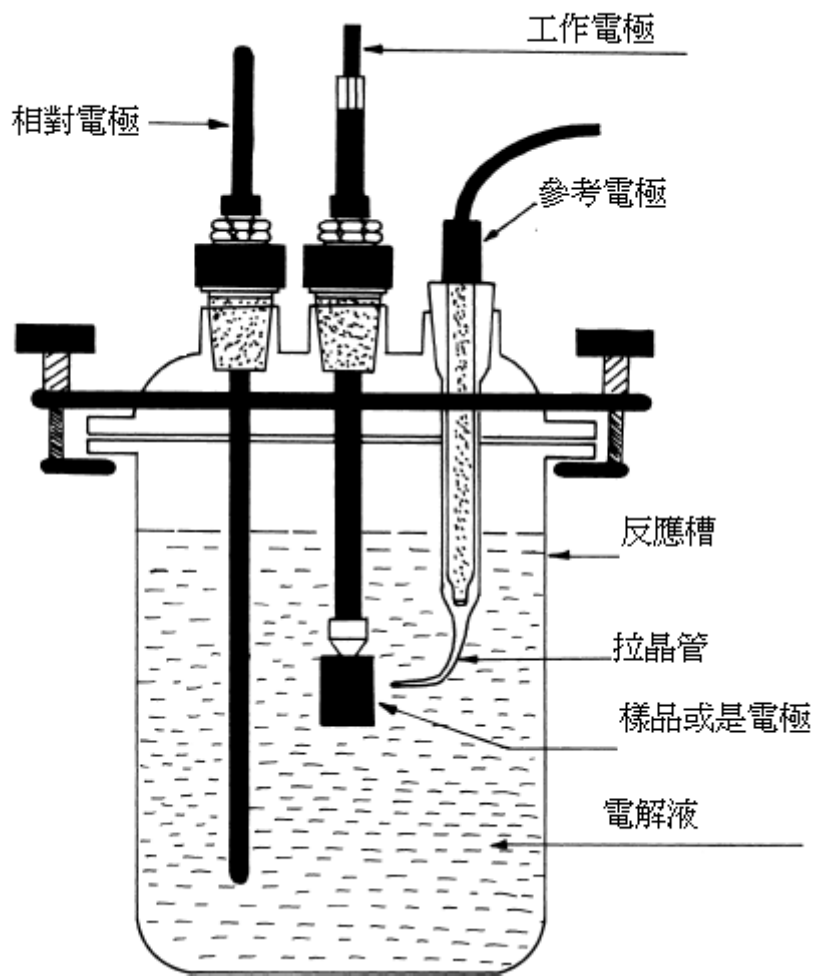


圖 2-5 電化學聚合裝置圖[8]

2.2.2、單體的選擇

能成功製程導電高分子的有機物有些基本特色[16]:(1)必須是芳香族化合物且能在較低的電位下進行陽極氧化反應，表 2-2 為芳香族單體的氧化電位。從表中可以看到芳香族單體的電聚合氧化電位都在 2.1V 以下，較低的聚合電位可以避免在高電位時電解質或是溶劑可能會產生反應，進而影響了導電高分子聚合。(2)芳香族單體在經過親電子取代反應後其芳香族結構必須存在，由於高分子的導

電是依靠單雙鍵交替型成共的共振結構傳遞電子，若反應後失去芳香族結構便無法導電。(3)芳香族單體氧化反應的初期陽離子必須穩定。由於導電高分子的反應是靠自由基陽離子相互反應接著型成不溶解的高分子沉積在電極表面，所以如果芳香族單體的陽離子活性很大在未與其他陽離子反應前就與溶劑或其他親核性物質產生反應就無法形成高分子聚合物。

在先前實驗室的研究中，利用導電高分子吡咯(pyrrole)在環氧樹脂中直接聚合，可以在工作電極上得到黑色的膜，而在分析結果當中也證實此膜為聚吡咯與環氧樹脂的混合膜；但因為吡咯上含有N-H 可能使環氧樹脂直接反應，所以本研究採用噻吩，希望可以排除單體對系統的影響。

表 2-2 芳香族單體氧化電位[16]

Monomer	Oxidation potential (V) Vs. SCE
Pyrrole	1.2
Bipyrrole	0.55
Terpyrrole	0.26
Thiophene	2.07
Biothiophene	1.31
Terthiophene	1.05
Azulene	0.91
Pyrene	1.3
Carbazole	1.82
Fluorene	1.62
Fluoranthene	1.83
Aniline	0.71

2.2.3、溶劑與支撐電解質的選擇[17]

由於導電高分子的聚合是經由自由基陽離子互相反應所完成的，因此電解質與溶劑的親核特性就是考量的重點。質子溶劑如 acetonitrile、benzonitrile 親核性差，因此適合用來當作導電高分子電化學聚合的溶劑。而其他溶劑例如 DMF(dimethyl formamide)、DMSO(dimethyl sulfoxide)、hexamethyl phosphoramide 與含羥基的溶劑，也可以藉由添加適當質子酸降低溶劑的親核性後也可以用在聚合導電高分子上。

而支撐電解質的選擇是依據溶解度、解離度、與親核性等的特性為主要考量。例如四級銨鹽 R_4NX (R =烷基或芳香族羥基的自由基、 $X=Cl^-$ 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3C_6H_4SO_3^-$) 在質子溶劑中有很好的溶解度與解離度，這種的電解質就非常適合用在導電高分子的電化學聚合系統中。而有些鋰鹽也會在質子溶劑中溶解但由於鋰離子的容易聚集因此不適合，大多數的鈉鹽與鉀鹽都不溶在質子溶劑中。而當用鹵化物作為支撐電解質時無法電化學聚合出良好的導電高分子膜，因為鹵化物有很高的親核性而且容易氧化所以不適合應用在電化學聚合系統中。高親核性的離子例如氫氧化物、烷氧化合物、氫化物、醋酸鹽、苯甲酸鹽等都無法聚合出良好的導電高分子膜，但會在反應器中聚合出可溶性有顏色的高分子。表 2-3

為不同的鹽類與溶劑對導電高分子聚合的影響。

表 2-3 不同的鹽類與溶劑對導電高分子聚合的影響[17]

Solvent/electrolyte(0.1M)	Film quality	Conductivity(S/cm)
Acetonitrile/tetraethylammonium Tetrafluoroborate	Good film	50
Acetonitrile/toluenesulfonic acid	Good film	50
Acetonitrile/tetraethylammonium tetrafluoroborate+0.1M pyridine	No film	—
Methylene chloride/tetraethylamm -onium tetrafluoroborate	Good film	50
Butanone/tetraethylammonium Tetrafluoroborate	Good film	40
Propylene carbonate/tetraethylam -monium tetrafluoroborate	Good film	50
Dimethylforamide/tetraethylammon -ium tetrafluoroborate	No film	—
Dimethylforamide/toluenesuldonic acid	Good film	20
Dimethylsulfoxide/tetraethylammon -ium tetrafluoroborate	No film	—
Hexamethylphosphoramide/tetraethyl -lammonium tetrafluoroborate	No film	—
Ethanol/tetraethylammonium tetrafluoroborate	Rough,flaky	0.2
Ethanol/toluenesuldonic acid	Good film	3
Ethanol/sulfuric acid	Good film	3
Ethanol/phosphoric acid	No film	—

2.2.4、電極的選擇

最佳的導電高分子聚合膜必須在三電極系統中，其中工作電極、參考電極、相對電極必須分隔開，其中工作電極的特性需特別重視。由於導電高分子電化學聚合是氧化反應，首先最重要的是工作電極與單體的氧化反應不能同時進行。大多數的電化學聚合選用白金與金片做為工作電極，而也有其他電極例如石墨、導電玻璃、白金、不鏽鋼以及 n-摻雜的矽等活性低的導體或半導體皆可應用[18]。因此電極片的選擇上最主要的限制便是電極片的親核性質，以及與溶劑的氧化還原反應活性。

2.3 導電性高分子聚噻吩

2.3.1 噻吩簡介

噻吩為一雜環化合物，分子式為 C_4H_4S 、分子量 84.14 g/mol，在室溫時噻吩為無色易揮發的液體，結構式如圖 2-6。經聚合後可以形成高分子聚合物，圖 2-7 為聚噻吩的結構，聚噻吩有在摻雜與否(doped/undoped)皆有好的穩定性，也可得到高規則度的聚合物。

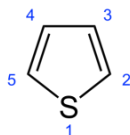


圖 2-6 噻吩的分子結構

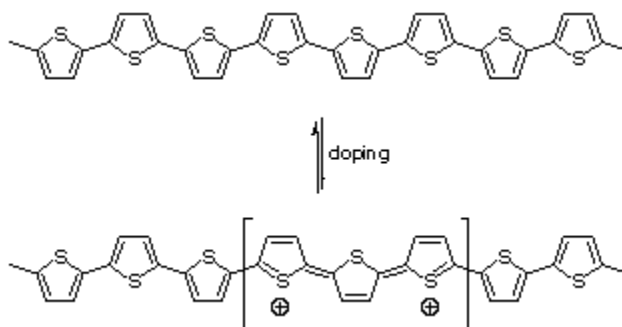


圖 2-7 聚噻吩的結構[11]

2.3.2 噻吩的聚合方法

聚噻吩可經由化學或是電化學方法得到，化學聚合法主要是在反應器中加入單體與氧化劑或催化劑，使單體與其產生自由基氧化還原反應，進而形成高分子聚合物。常見的起始劑有：硫酸、三氯

化鐵 Zeiegler 催化劑和 AsF_5 錯合物等[11]，如圖 2-8 為將 AsF_5 作為催化劑為例的示意圖，噻吩單體被氧化成共振的自由基陽離子，再脫質子化而得吡咯雙聚物。雙聚物再繼續氧化反應然後與單體的自由基陽離子繼續反應脫氫，如此連續反應最終形成長鏈的高分子聚合物；最終的聚噻吩因為具有單雙鍵交替連接的型態所以具有導電性。

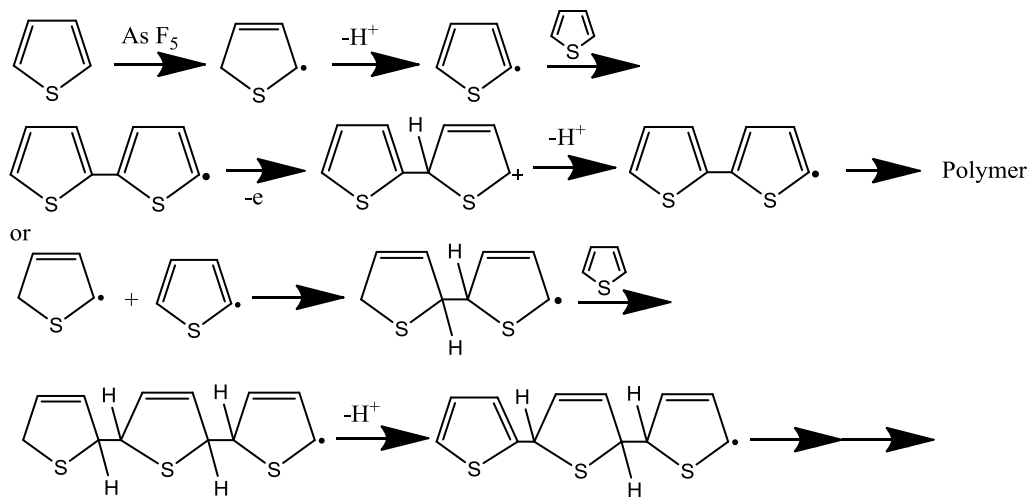


圖 2-8 噻吩經 AsF_5 聚合[11]

而由電化學方式製備聚合物，可先將一般電化學反應分為三個部份，首先反應物吸附到工作電極表面，接著在工作電極表面開始產生電化學反應，當工作電極表面的反應物濃度下降就產生了濃度的邊界層，此時電化學反應就受到了反應物的質傳控制。

而電化學反應的過程為(如圖 2-9)：(a)氧化單體成為自由基、

(b) 二自由基形成二聚物、(c)脫去質子形成電中性二聚物、(d) 氧化二聚物形成其自由基、(e)與其他自由基反應，…，(x)最後形成導電高分子。

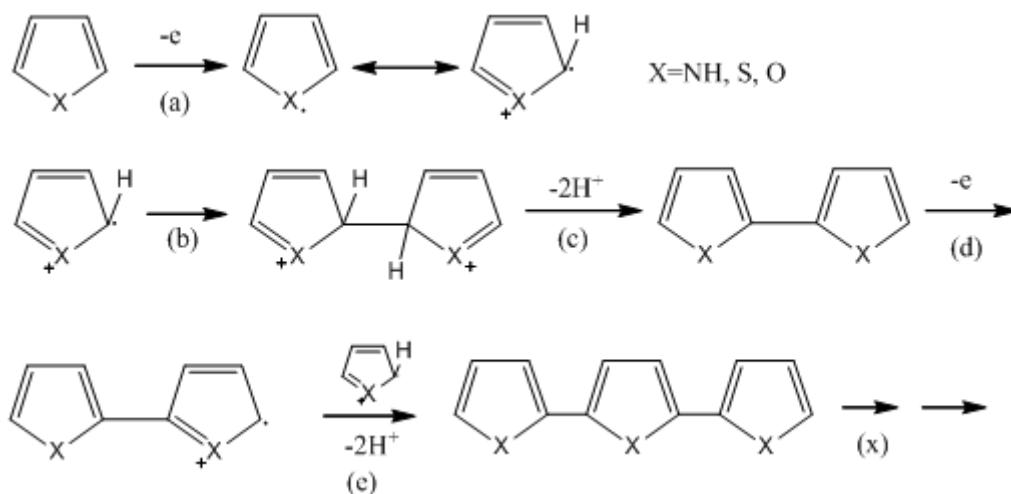


圖 2-9 電聚合示意圖[11]

常見關於電聚合噻吩的文獻，多為將聚噻吩作為一抗腐蝕的膜層，如 Kousik 等學者[33]證實了聚噻吩對於金屬的保護能力，而 Tuken 等學者 [34]在鐵片電極上，在丙晴中以 LiClO_4 作為支持電極質，利用循環伏安法作電聚合聚噻吩作為防腐蝕層，經電化學阻抗測試，可以發現得到的聚噻吩層有低的多孔性，可以有效的抵抗離子的進入； 也有對噻吩電聚合的研究，如：Salah Aeiayach 等學者 [34]，研究利用不同的有機溶劑，作噻吩的電聚合研究，發現到 Donor Number 越低的溶劑有越好的聚合效果。

2.4 環氧樹脂

2.4.1 環氧樹脂的性質

環氧(Epoxy)化合物是由一個氧原子與兩個碳原子形成環狀化合物，而一高分子結構中含有兩個以上環氧基則稱為環氧樹脂。環氧化合物因其環的鍵角扭曲形變、碳氧的陰電性(electronegativity)差異等因素影響，造成較大的反應活性，可藉由觸媒進行開環聚合。

環氧樹脂具有良好的耐化學性、接著性、吸濕性、電絕緣性、黏結性、易備製和價格低等特性，可用於日常生活用品與新技術領域，例：飛機航空器的複合材料、大型積體電路的封裝材料、發電機的絕緣材料、土木建築的膠黏劑、面漆和金屬抗蝕塗裝等。

環氧樹脂的特點主要為分子鏈上具有環氧基，生成的環氧基的方法與原料不同，使得環氧樹脂種類眾多。環氧樹脂的合成方法主要有兩種，一種是將以含有羥基、縮酸基與氨基等活潑氫的化合物，與含有環氧基團的化合物反應；另一種是將含有烯鍵的化合物經過氧化形成環氧基團。

目前使用最廣泛的環氧樹脂為雙酚 A 型(BPA)環氧樹脂，圖 2-10 為雙酚 A 型環氧樹脂結構與單體機能。

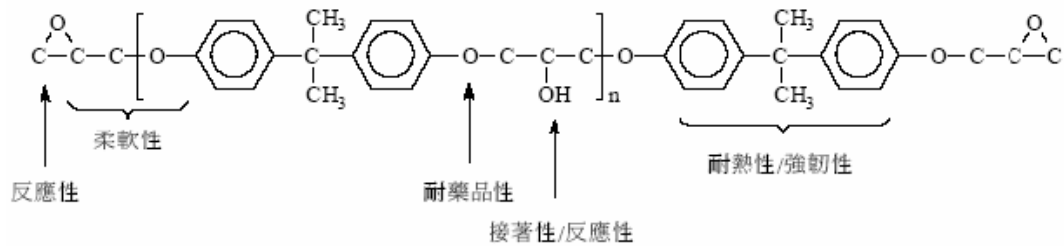


圖 2-10 環氧樹脂的結構

合成雙酚 A 型環氧樹脂的反應條件不同，可得到不同 n 值的環氧樹脂， n 值小的環氧樹脂分子量小，環氧當量小，環氧值(每 100 克樹脂所含的環氧基數)大，為黏稠的液態，當 n 值增加，黏度也增加，進而得到固態的環氧樹脂，分子量較大，交聯度較小，柔韌性較好，但高溫性能較差。液態的雙酚 A 型環氧樹脂利於工業上加工，廣泛應用於黏著劑、塗料、電子材料等用途。

搭配不同類型硬化劑如酸酐、一級胺與二級胺等進行硬化反應，得到不同性質的固化環氧樹脂，而有多樣化的應用。因此環氧樹脂具有以下特性[13]：

- 一、容易硬化：隨著硬化劑不同，硬化溫度約在 5°C ~ 150°C 之間。
- 二、低體積收縮率：因為環氧樹脂的重排性很小，在硬化過程的體積收縮率約只有 3%遠低於一般樹脂的 10%，可以運用在對於尺寸精密度要求較高的用途上。
- 三、高接著性：經過硬化後的環氧樹脂，產生含有極性的氫氧基與醚基，提高環氧樹脂的接著性。

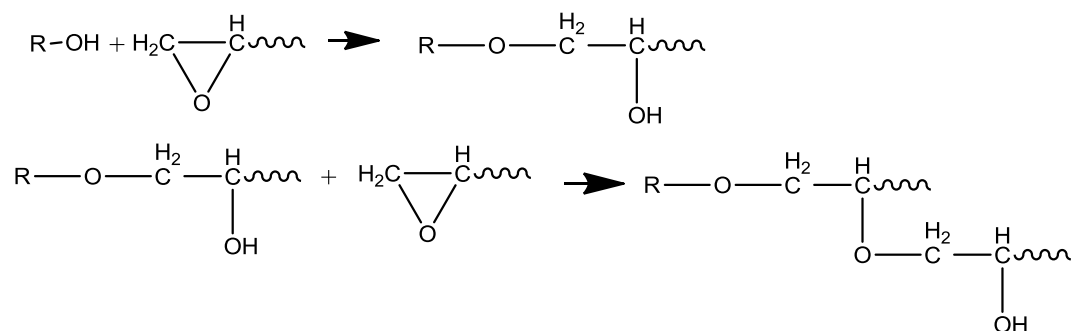
- 四、良好的絕緣性質：經過硬化後的環氧樹脂鏈上有雙鍵結構的極性官能基，因為雙鍵的共振能有效吸收外來電子，進而阻止電子傳送，而有良好的絕緣性質。
- 五、良好的機械性質：硬化時架橋密度高，低收縮率也能減少應力的產生，而有良好的機械性質。
- 六、高抗化性：經過硬化後的環氧樹脂氧原子上的電子對會產生共振，形成抗酸鹼的特性。

2.4.2 環氧樹脂的硬化反應

環氧樹脂的環氧基由於其三元環的變形、氧原子的鹽基性、碳氧原子間的極性等原因極易反應，可藉由硬化劑進行開環聚合。環氧樹脂在硬化過程中，分子量與分子結構隨著反應進行不斷改變，直到發生凝膠點時產生網狀結構體，即硬化結束；一般常用的硬化劑有：觸媒型、羧酸型或胺類型等。

以下分別以硬化反應機構分別，作簡易說明[13]：

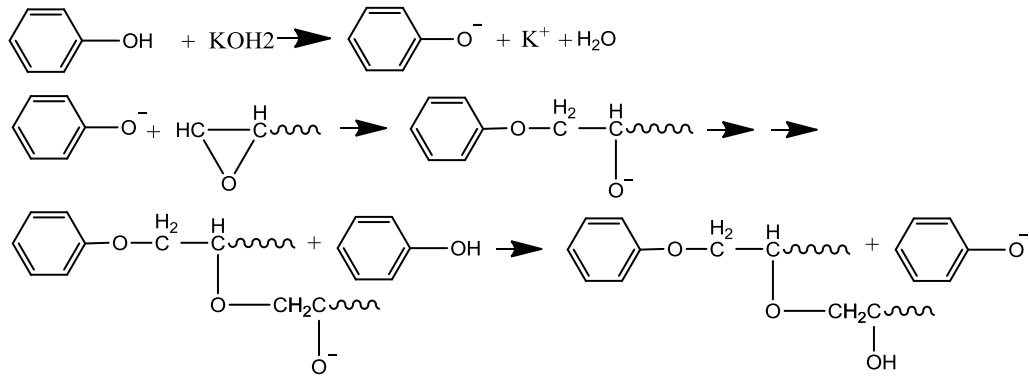
(1) 與醇類之氫氧基的反應



利用硬化劑中的氫氧基與環氧樹脂中的環氧基進行開環反

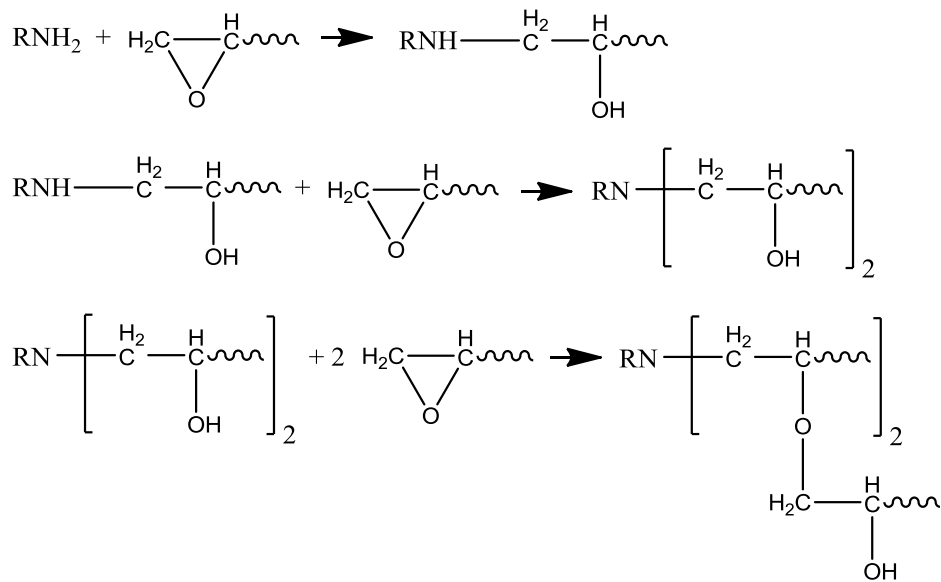
應，並進行交聯作用可得堅硬性網狀結構固體，此反應需要較高溫(100~140°C)，也可使用觸媒可以使反應在低溫進行反應。

(2) 與酚的反應



在與酚類進行反應時，加入 KOH 或 NaOH 為觸媒的鹼性系統，可達到最理想的反應效果。

(3) 與胺的反應

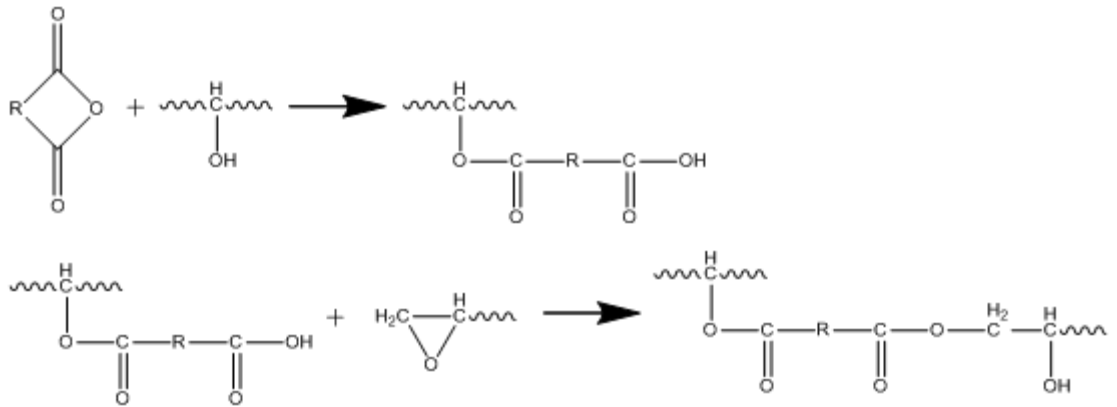


反應初期生成二級胺，而二級胺的反應與一級胺大致相同，反應末期生成三級胺，同時與環氧基發生醚化，此醚化反應不僅可以發生在分子間形成交聯結構，在分子內也可以形成環狀結構。

(4) 與酸酐的反應

環氧樹脂與酸酐的無觸媒反應，酸酐不與環氧基直接反應，是

樹脂中的氫氧基和酸酐的羧基反應：



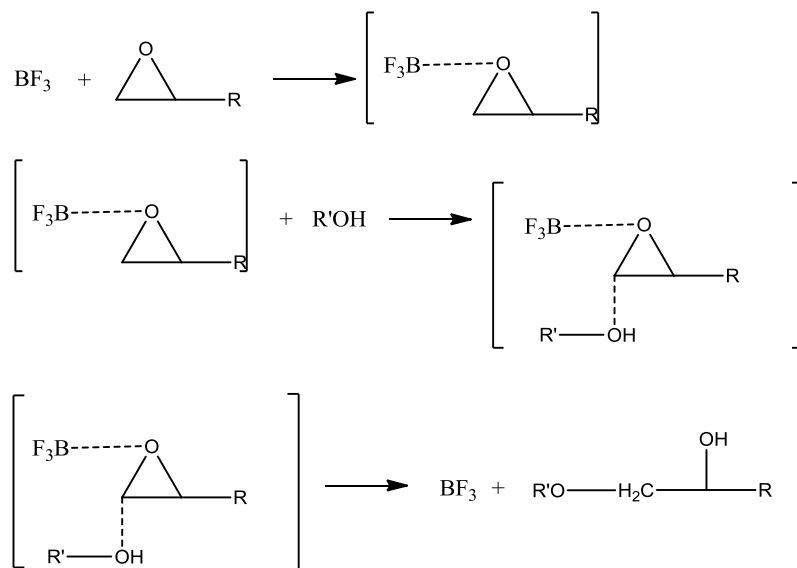
氫氧基與羧酐基反應生成酯，同時生成氫氧基，生成的羧酸再

與環氧化物進行開環反應。

(5) 利用催化劑進行催化反應

如三氟化硼上的硼會對環氧基拉電子，在由醇類的氫氧基一起

對環氧基開環，本身不參與反應。



2.4.3 環氧樹脂電化學聚合

環氧樹脂在作電化學聚合的方式為在陰極作電沉積，例如 V. B. Miskovic-Stankovic[24、32]等學者在酸性溶液中加入環氧樹脂並加入電解質，通入電壓 100-300V 對鐵片進行塗層 3 分鐘，然後在將溫度升到 180 度 30°C 去除水份，利用高電壓將環氧樹脂沉積在電極上，用高溫進行進一步的合成，得到一交聯的環氧樹脂塗佈層。而本研究是將環氧樹脂加入稀釋劑與電解質四氟化硼銨鹽，再給予電壓將四氟化硼銨鹽氧化，並用三氟化硼對環氧樹脂硬化的催化反應，使環氧樹脂能反應在陽極上，跟文獻上在陰極上並用高壓進行電沉積反應有很大的差別，因此將這作為研究的方向。

2.5 導電高分子在環氧樹脂中的應用

文獻中有許多關於導電高分子與絕緣樹脂基材混合應用的報告，例如聚吡咯與聚苯胺等。將導電高分子混入絕緣樹脂基材中可以提高樹脂基材的機械性質與導電性[25-26]，而此種混合應用常常用在防腐蝕或是抗靜電的應用上[27]。而主要的製作手法為兩種；

(1)直接混合法：利用化學方法聚合出導電高分子的粉末接著再與樹脂基材混合應用。根據滲透理論分散度會影響材料的導電性，法國學者 Cassagnol [28]利用四種不同混合方法；葉片攪拌混合、分散機混合、超音波震盪混合與手工混合法，研究聚吡咯粉末在雙酚 A 828 的分散度。實驗結果顯示不管用任何方法提高導電高分子的濃度皆會提高整體的導電度，在分散度方面利用葉片攪拌混合的樣品在光學顯微鏡的觀察下導電高分子的集結程度與聚吡咯的濃度成正比。而分散度最好的是利用分散機混合的樣品不管在高濃度或是低濃度下都有很好的分散度。

(2)化學氧化聚合混合法：此方法是先將導電高分子單體混入絕緣基材中，接著利用溶劑溶解氧化劑再混入單體與樹脂基材的混合物中，利用化學氧化法在樹脂基材中聚合出導電高分子。學者 Armelin 等 [30]等，在環氧樹脂雙酚 A 型 828 中混合吡咯單體利用化學氧化法備制聚吡咯與環氧樹脂混合物，與直接混合聚吡咯粉末與聚苯胺粉

末的樣品做比較。結果顯示利用化學聚合方法得到的樣品在模數方面最好的表現，而添加導電高分子會降低環氧樹脂的斷張強度與最大形變率。而在防腐蝕實驗中(3.5% NaCl solution)明顯的發現添加導電高分子可以增加環氧樹脂的抗腐蝕能力(圖 2-11)[31]。

(3)電化學氧混合法，學者 Popovic 等[29]在先在電極表面上聚合聚苯胺，而後用陰極電沉積[32]的方式將環氧樹脂塗佈在上，依靠離子在聚苯胺上的交換，更能有效的將保護電極被氧化的能力

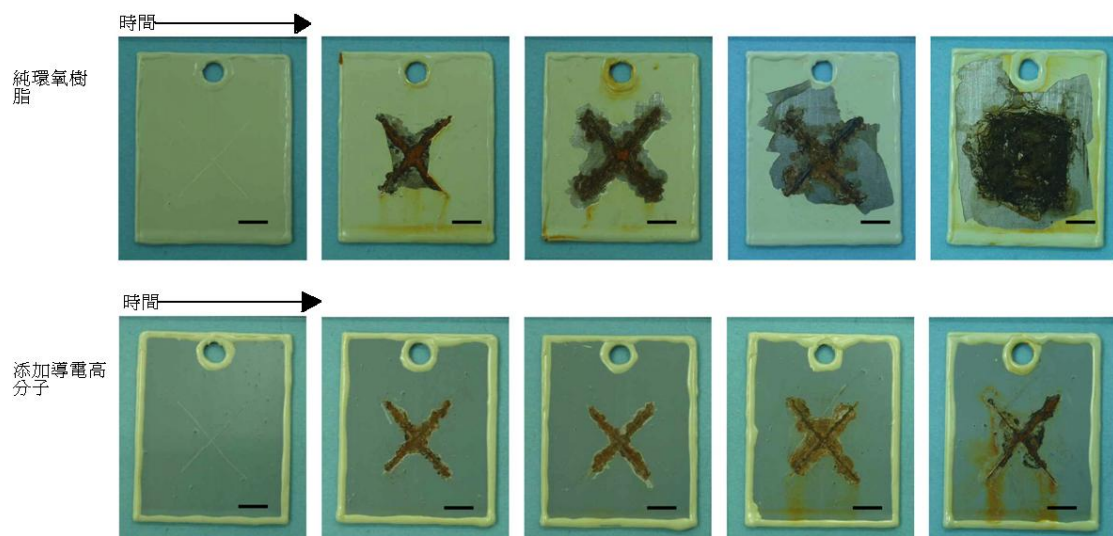


圖 2-11 添加導電高分子對環氧樹脂抗腐蝕能力比較圖[31]

2.6 、交流阻抗分析

電化學阻抗圖譜廣泛應用在分析待測樣品的等效電路、電路參數值與電極界面性質。利用交流電理論可以將電流、電位表示為頻率的函數，進而得到電阻以及直流電所無法分析的電容、電感與阻抗。在交流電的系統下將歐姆定律修正為： $E=IZ$ 。其中 E 為電壓 I 為電流，而 Z 代表的是阻抗(impedance)，阻抗的物理意義代表著對電流或電子流的抵抗能力，包含了電阻(resistance)、電容(capacitance)及電感(inductance)。在交流電的系統中可將電壓與電流的關係以兩個正弦波函數表示：

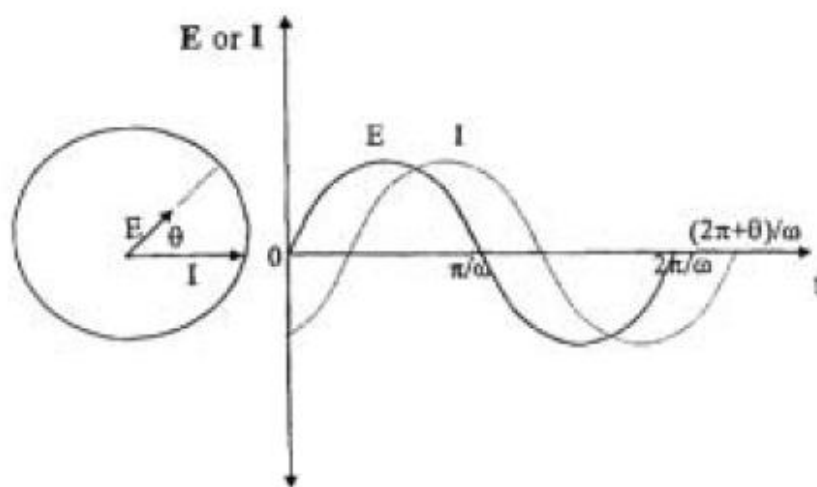


圖 2-12 電壓與電流在交流電系統中函數關係

電流與電壓的函數分別是； $E(t)=E_0e^{i\omega t}$ ； $I(t)=I_0e^{j\omega t-j\theta}$

其中 $E(t)$ 與 $I(t)$ 為瞬間電壓與瞬間電流，而 E_0 與 I_0 分別是電壓與電流的最大振幅， ω 是交流震盪之角頻率 θ 為相角差，將瞬間

電流與瞬間電壓帶入歐姆定律可得到 $Z=Z_0e^{i\theta}$ ，再利用 Euler 關係將阻抗轉為三角函數 $Z=Z_0(\cos\theta + i\sin\theta)$ 。阻抗包含電阻、電容、電感三元件其中電阻只會在實數項中存在，而電容與電感則只會在虛數項存在。當頻率無限大時幾乎沒有電容的存在，而當頻率無限小接近直流電時電容視為無限大，而電阻恰好與之相反。

在電化學系統中，電阻、電容、電感三元件經常用以模擬，反應電極與電解質界面間的電化學性質。電荷轉移需要之阻抗用電荷轉移電阻表示(charge transfer resistance, R_{ct})，電極表面的電雙層用電雙層電容模擬(double layer capacitance C_d)，而系統中溶液造成的電阻可以用整體電阻代表(bulk resistance, R_b)。綜合了以上三種電路元件可以用來模擬電化學反應系統的等效電路，如圖 2-13。

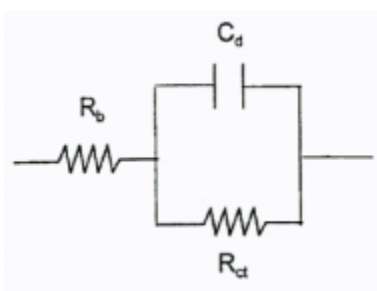


圖 2-13 電化學反應系統等效電路[14]

依據等效電路理論總 $1/(Z-R_b)=1/Z_R + 1/Z_C$ 將 $Z_R=R_{ct}$ ， $Z_C=-i/\omega C_d$ 帶入整理後可得到 $Z=Z' + iZ''$ 其中 Z' 代表實阻抗 Z'' 代表虛阻抗，因此可以在 Nyquist 複數平面上畫出一半圓圖形(圖 2-14)

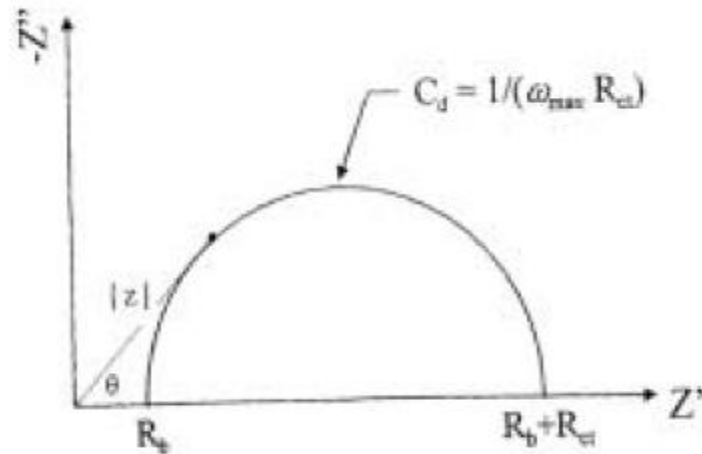


圖 2-14 理想 Nyquist 等效電路圖[14]

在環氧樹脂塗佈於金屬防蝕的電化學反應系統中，等效電路的 Nyquist 圖會有三種理想圖形[19, 20]，分別代表不同的物理意義。

1、若出現如圖 2-15 (a)的半圓形，代表電解質尚未穿透塗佈層因此只有環氧樹脂塗佈層的電阻(R_b)與溶液的電阻(R_s)。2、若出現圖 2-15(b)的兩個圈的形狀，代表電解質已經穿透了環氧樹脂的塗佈成進入到了金屬與塗佈層的界面，而開始在此界面有電荷轉移(R_{ct})的電阻產生。3、若出現圖 2- 15(c)的半圓之後有一個 45° 上揚的尾巴，這代表電解質已經開始與金屬產生反應，而反應產物開始擴散出來產生了擴散阻抗(Z_w)。

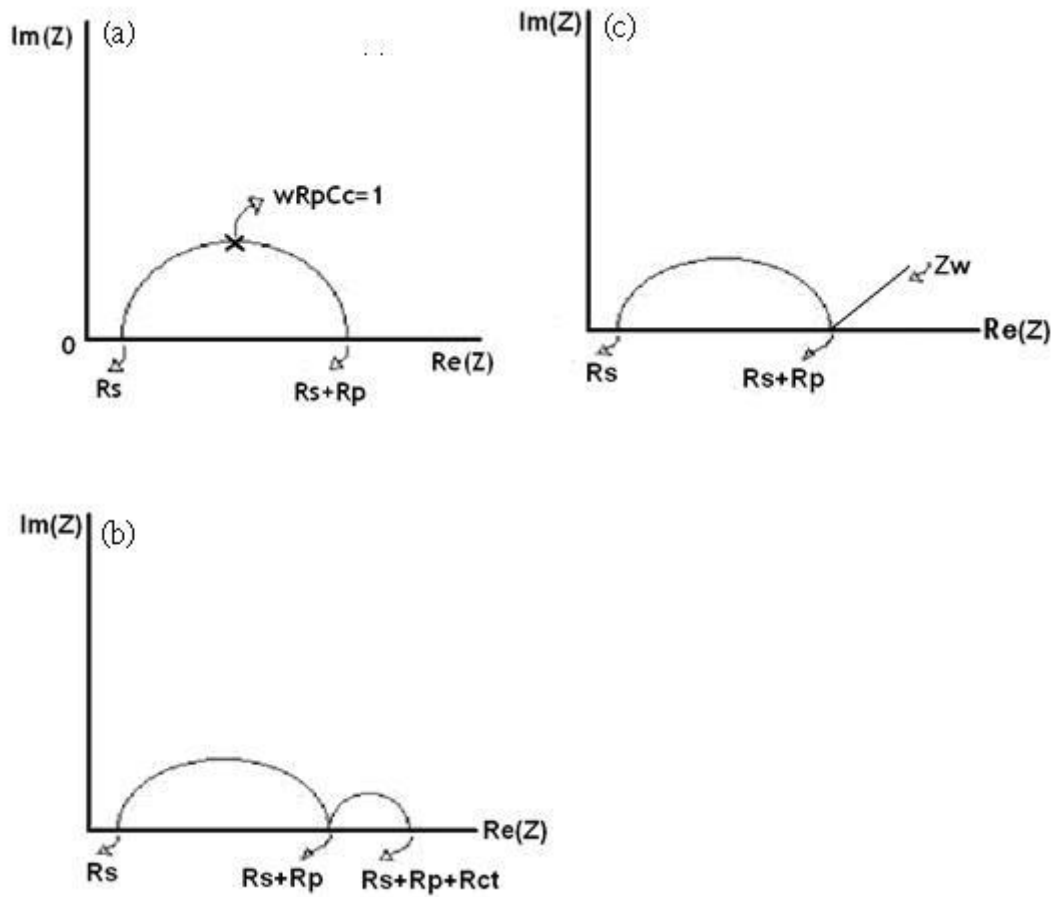


圖 2-15 塗佈防蝕系統交流阻抗典型 Nyquist 圖(a)半圓形(b)兩個半圓型(c)半圓型後帶著 45° 上揚的尾巴

參、實驗方法

3.1 實驗藥品

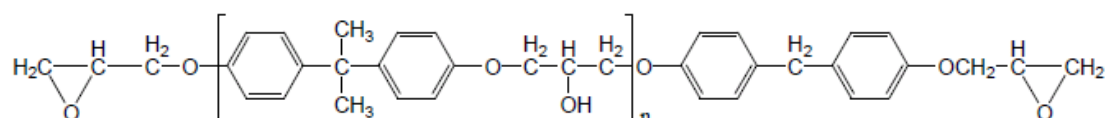
1. 環氧樹脂

來源：Shell

型號：EPON 828

環氧當量：185-192 g/equivalent of epoxide

結構式：n=0.16



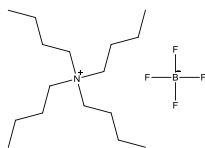
2. 噻吩單體(Thiophene, C₄H₄S)

來源：ACROS，99%

3. Bu₄NBF₄(Tetrabutylammonium tetrafluoroborate, (C₄H₉)₄NBF₄)

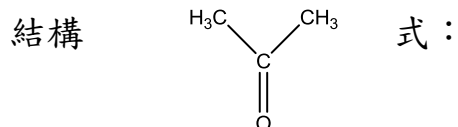
來源：ACROS，99%

結構式：



4. 丙酮(Acetone, (CH₃)₂CO)

來源：ECHO，99%



3.2 實驗儀器

1. 電化學分析儀(CHI)

廠牌：CH Instrument 型號：Model 614C

2. 熱場發射掃描式顯微鏡 (Thermal type Field Emission Scanning Electron Microscope, TFSEM)

廠牌：JEOL 型號：JSM7000F

3. 能量散佈光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer)

廠牌：JEOL 型號：JSM7000F

4. 傅立葉紅外線光譜分析儀

廠牌：SHIMADZU 型號：IRPrestige-21

5. 示差掃描熱卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

廠牌：Perkin Elmer

型號：Pyris 1

6. 熱重分析 (Thermogravimetric Analyzer, TGA)

廠牌：TA Instruments

型號：Q50

3.3 實驗步驟

本研究是利用電化學分析儀在三電極系統(圖 3-1)聚合聚合膜，工作電極為 1cm^2 白金片；參考電極為標準 Ag/AgCl 參考電極；相對電極為白金絲。在 20°C 觀察系統在不同情況聚合的情形，在對聚合出來的膜進行 IR、熱分析和表面結構等測試。

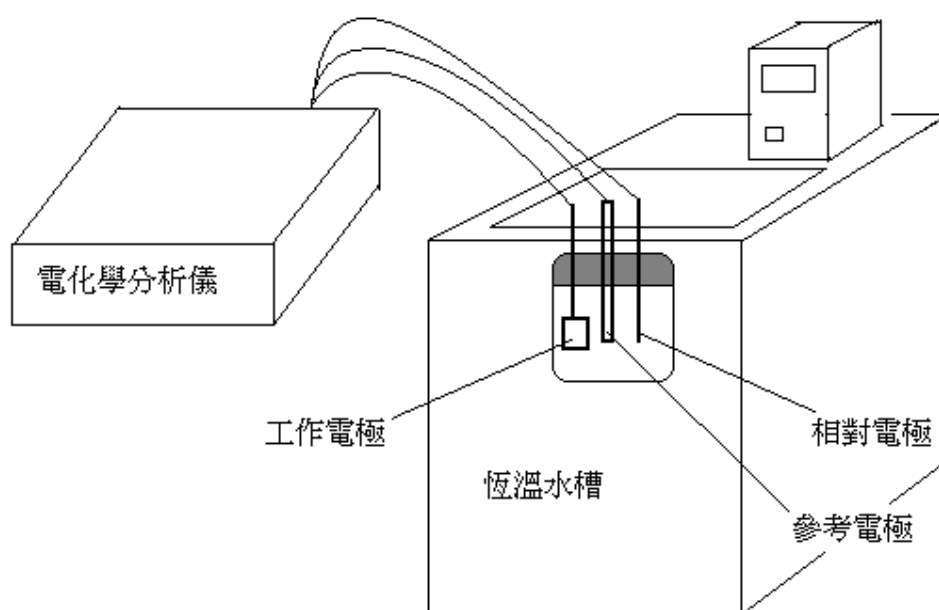


圖 3-1 電化學聚合裝置

3.3.1 循環伏安測試

利用循環伏安法(Cyclic Voltammetry)觀察在不同系統中噻吩與環氧樹脂聚合反應的電流變化。測試條件如下：

工作電極：1cm² 白金工作電極

參考電極：標準 Ag/AgCl 電極

相對電極：白金絲

測試系統：如表 3-1

測試溫度：20°C

測試範圍：0~5V

掃描速度：10 mV/sec

3.3.2 定電壓聚合

利用定電壓法聚合聚環氧樹脂與噻吩膜，改變不同的聚合條件，觀察對導電度與聚合速率的影響步驟如下：

(A)環氧樹脂聚合(無噻吩系統)：

- 1、 將電解質、環氧樹脂和丙酮先後加入樣品瓶，藥品的比例如表 3-1。
- 2、 在通入氮氣的環境下攪拌，攪拌至均勻後再放入超音波震盪機中 5 分鐘除去氣泡，若氣泡未完全移去再繼續震盪直至無氣

泡。

3、 將環氧樹脂溶液放入反應瓶中，設置好三個電極，將溫度控制在 20°C。

4、 等待溫度穩定後，利用電化學分析儀將聚合電位設定在不同伏特(vs. Ag/AgCl)，設定反應時間為 5 小時。

5、 待反應時間終了取下工作電極，用丙酮清洗殘留的環氧樹脂後烘乾秤重。

(B)聚噻吩聚合

1、 將電解質、丙酮和噻吩先後加入樣品瓶，藥品的比例如表 3-2 中配方，方法同(a)步驟 1~3。

2、 聚合電位設定在不同伏特(vs. Ag/AgCl)定電壓聚合 5 小時。

3、 待反應時間終了取下工作電極，用丙酮清洗後烘乾重。

(C)聚噻吩/環氧樹脂複合膜聚合

1、 將電解質、丙酮和噻吩先後加入樣品瓶，藥品的比例如表 3-3 中配方，方法同(A)步驟 1~3。

2、 聚合電位設定在不同伏特(vs. Ag/AgCl)定電壓聚合 5 小時。

3、 待反應時間終了取下工作電極，用丙酮清洗後烘乾秤重。

3.3.3 交流阻抗測試

利用定電壓實驗聚合出來的膜，作交流阻抗的分析，觀察不同條件下所聚出來的膜會有何不同阻抗特性，進而分析膜的特性。測試條件如下：

測試條件如下：

工作電極：聚合膜

參考電極：標準 Ag/AgCl 電極

相對電極：白金絲

測試溫度：20°C

測試系統：0.1M KCl 溶液

頻率範圍：0.001-10⁵ 1/s

表 3-1 環氧樹脂定電壓配方與代號表

Epoxy:Acetone	TBABF (phr)	Potential(V vs Ag/AgCl)	代號
5:5	1	3.5	EA55 1phr 3.5V
	2	3.5	EA55 2phr 3.5V
	2.5	3.5	EA55 2.5phr 3.5V
	3	3.5	EA55 3phr 3.5V
5:5	2	2.5	EA55 2phr 2.5V
	2	3	EA55 2phr 3V
	2	3.5	EA55 2phr 3.5V
	2	4	EA55 2phr 4V
7:3	2	3	EA73 2phr 3V
	2	3.5	EA73 2phr 3.5V
	2	4	EA73 2phr 4V

表 3-2 聚噻吩定電壓配方與代號表

Acetone:Thiophene	TBABF (phr)	Potential(V vs Ag/AgCl)	代號
10:1	1	3.5	AT101 1phr 3.5V
	2	3.5	AT101 2phr 3.5V
	3	3.5	AT101 3phr 3.5V
10:1	2	2.5	AT101 2phr 2.5V
	2	3	AT101 2phr 3V
	2	3.5	AT101 2phr 3.5V

表 3-3 聚噻吩/環氧樹脂複合膜定電壓配方與代號表

Epoxy:Acetone:Thiophene	TBABF (phr)	Potential(V vs Ag/AgCl)	代號
5:5:1	2	2.5	EAT551 2phr 2.5V
	2	3	EAT551 2phr 3V
	2	3.5	EAT551 2phr 3.5V
	2	4	EAT551 2phr 4V
7:3:1	2	3	EAT731 2phr 3V
	2	3.5	EAT731 2phr 3.5V
	2	4	EAT731 2phr 4V

肆、結果與討論

4.1 環氧樹脂電化學系統

4.1.1 循環伏安法

本節討論環氧樹脂溶於丙酮中加入電解質的循環伏安 (Cyclic Voltammetry)。循環伏安是在研究電化學反應中常用的一項技術，用固定掃描速度改變電位，觀察系統中工作電極的電流密度變化。當在一定電位有電流密度變化，代表工作電極上開始產生電化學反應，而電流的大小也代表反應速率的快慢。本研究是利用 Ag/AgCl 作為參考電極、白金絲作為相對電極，觀察白金片工作電極在循環伏安法中電化學現象。

首先討論在丙酮中只加入 2phr 的電解質 TBABF，在 20°C 下掃描速率為 0.1V/s，在 0-5V 範圍中作的循環伏安圖，如圖 4-1，在當電位作正向掃描時，在 1.5V 時電流密度開始上升，為電解質開始反應，當電壓到 4.5V 後電流密度不再隨著電壓增加而增加，是因為系統進入質傳控制；而在逆向掃描的過程中，在 4.5V 後會有一個轉折開始下降，到 2.5V 時開始拉平，至 0.7V 時可以觀察出一小的還原峰，是電解質的還原。

與其他電化學系統的不同，電解質解離後是帶電的離子團，因此在溶液中的移動，受到的不只有擴散還有遷移的影響，因此

會受到電場大小造成移動的速率不同，在圖 4-1 中可以發現到在每圈過 3V 到 4.5V，其間的電流密度大小是相同的，推斷是因為受到電場的影響，讓更遠端的電解質能更進入電極表面進行反應，但因電解質反應完生成的 BF_3 ，其擴散到溶液的速率是有極限的，所以電解質沒辦法無上限的受到電場的大小影響，造成在大於 4.5V 有最大電流的存在，而每圈的最大電流不同是因為受到 BF_3 的濃度差變低，使得擴散速率變慢造成。

4.1.1.1 環氧樹脂濃度影響

環氧樹脂在丙酮中電聚合，推測在電極上可能會出現幾種反應，第一種為電解質的氧化反應，第二種為氧化電解質後得到的 BF_3 對環氧樹脂的催化並吸附的反應，第三種則是因為 BF_3 擴散出去，接觸到外面的環氧樹脂進行催化反應，再對聚合後的環氧樹脂團塊進行吸附至電極的反應。

圖 4-2、3、4 是在環氧樹脂與丙酮比例分別為 3:7、5:5、7:3，電解質的量相同為 2phr，所得到的循環伏安圖。跟 4-1 相比，在 2.5V 左右會有多出個一肩部的電流變化，此為電解質 BF_4^- 氧化成 BF_3 後對環氧樹脂的催化反應後，進而在電極上進行吸附反應所造成[14]，而後在 4.1V 時電流開始拉平，是因為電極表面的電解質反應完，進入質傳控制；而在逆向掃描時，沒有發現到明顯

還原峰的產生；隨著圈數增加，可以發現電流會變小，是因為電極表面慢慢被環氧樹脂聚合物包覆，使得電極導電性變低，讓反應電流密度變小。

在不同比例的環氧樹脂和丙酮溶液比較(圖 4-2、3、4)，越多的丙酮含量在同樣的圈數、電壓時，可得到的電流越大，因丙酮較有利於電解質的溶解、解離與移動，所以高濃度丙酮的溶液有較好的導電能力，使電流增大。在環氧樹脂與丙酮的比例在 7:3 時(圖 4-4)，可以發現跟 3:7 和 5:5(圖 4-2、4-3)在 2 至 3V 間的掃描，沒有電流變化形成肩部的產生，是因為環氧樹脂濃度增加，雖有利於其反應進行，但黏度增加的更大，所以反而不利於電解質的移動，使反應變慢，也因此最後電流拉平的地方，在 7:3 的系統在後幾圈也看不到。

4.1.1.2 電解質濃度影響

圖 4-3、5、6 分別為 2、1、3 phr 的電解質 TBABF 的循環伏安結果，在 1phr 電解質濃度下同樣圈數電壓得到的電流密度，明顯低於 2phr 和 3phr 的濃度，因為電解質濃度低使溶液導電度不佳，使得電流密度下降許多；而在 2phr 和 3phr 間的電流密度沒有相差太多，甚至 3phr 的系統反而較小，原因為電解質量對

系統的傳導已經足夠，添加電解質濃度影響不大。

在不同電解質濃度的循環伏安圖中，其電化學特性大致相同，但在 1phr 的圖中第一圈從正向掃描(0-5V)轉到逆向掃描(5-0V)的轉折角度明顯小於 2phr 與 3phr 的系統，這是因為在低濃度電解質系統中，電解質的反應速率較慢，所以在工作電極附近電解質消耗較小，使得電極附近與遠處的濃度差也較小，所以在此正反向的電流密度差異較小，相反的高電解質系統則是在正反向掃描的轉折中，有著較大的轉折角度，因為高電解質濃度系統中反應較容易進行，使得在正向掃描中會消耗較多的反應物，因此在反向掃描時電極表面的電解質濃度下降的較多，所以會觀察到較大的電流密度差。而也因為在高濃度的系統中反應較快，因此在電極上覆蓋的產物更多，因此高電解質濃度跟濃度低的相比較，第一圈與第二十圈的電流密度差異較大。

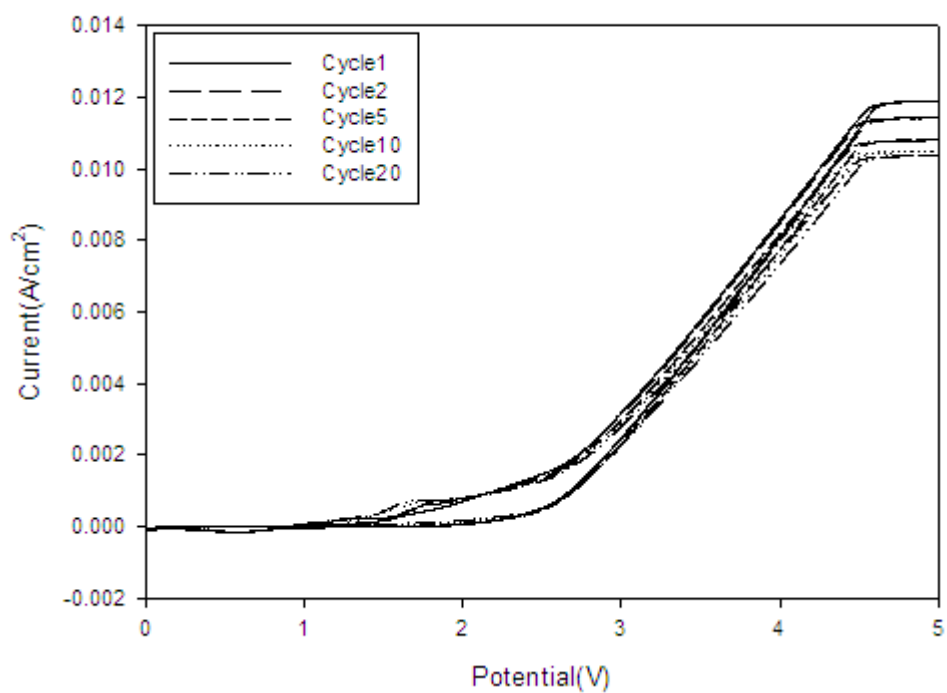


圖 4-1 純 Aetone 加入 2phr Bu_4NBF_4 20°C 循環伏安圖

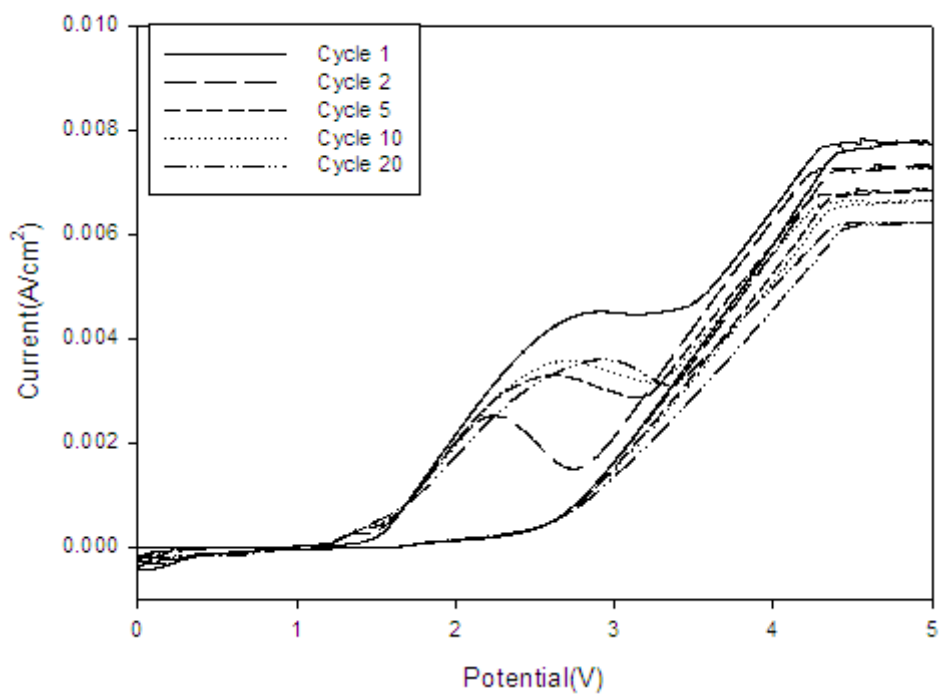


圖 4-2 EA37 2phr Bu_4NBF_4 20°C 循環伏安圖

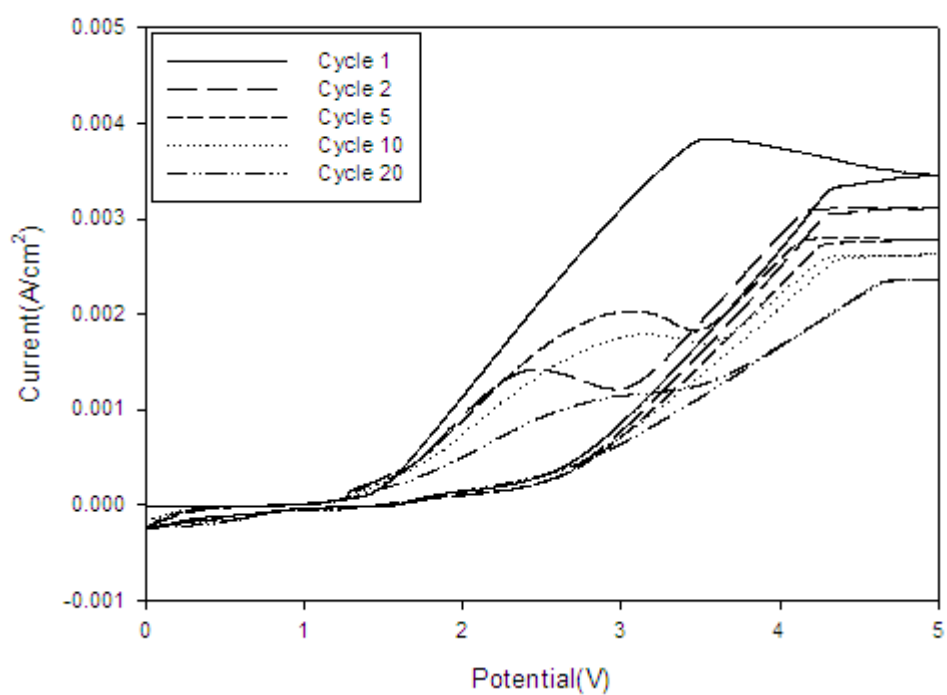


圖 4-3 EA55 2phr Bu_4NBF_4 20°C 循環伏安圖

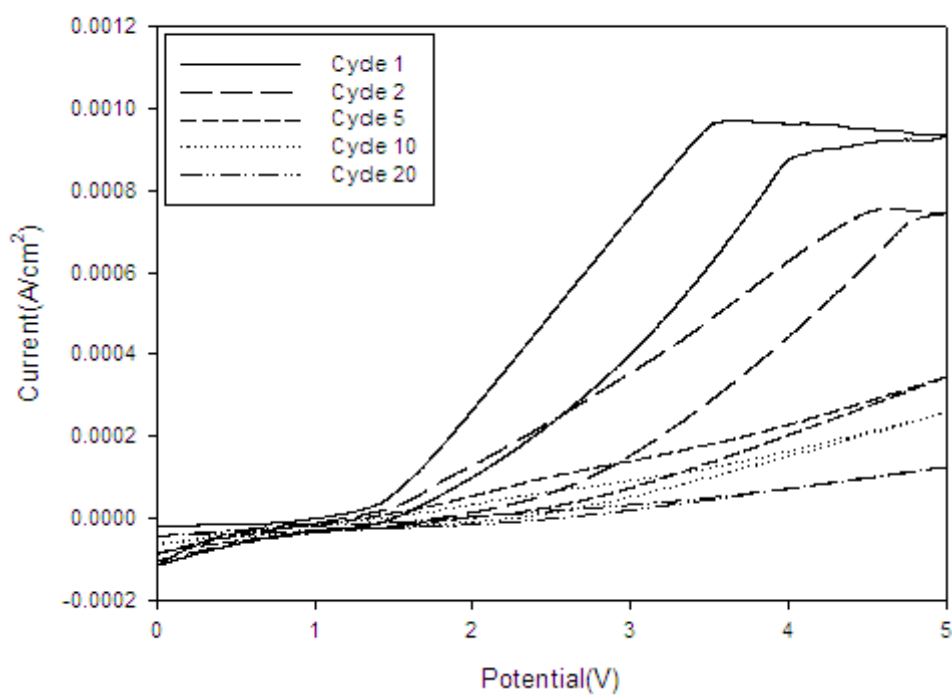


圖 4-4 EA73 2phr Bu_4NBF_4 20°C 循環伏安圖

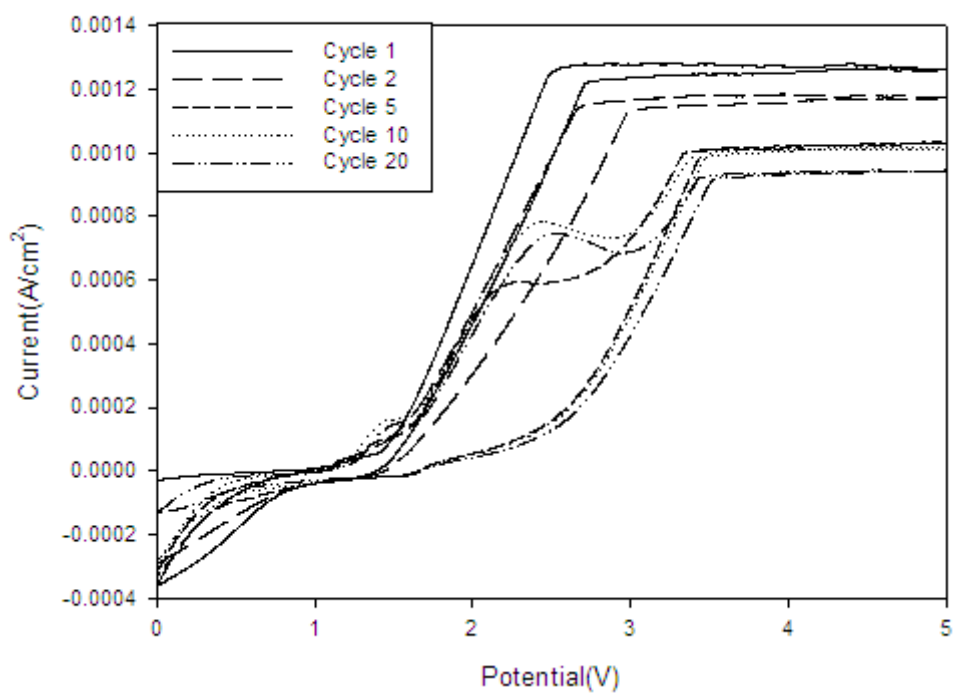


圖 4-5 EA55 1phr Bu_4NBF_4 20°C 循環伏安圖

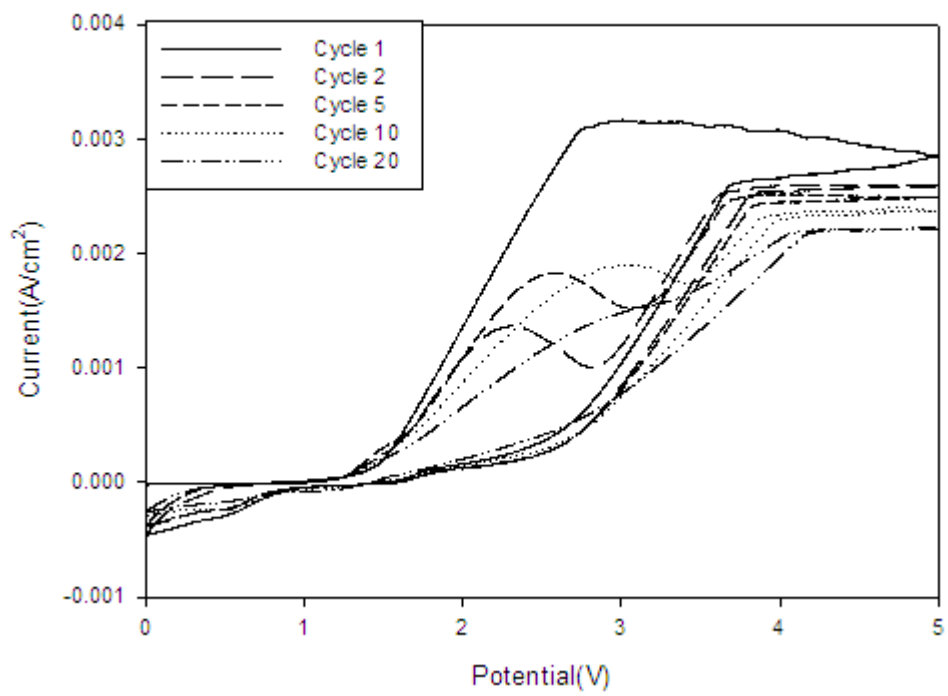


圖 4-6 EA55 3phr Bu_4NBF_4 20°C 循環伏安圖

4.1.2 環氧樹脂定電壓反應

圖 4-7 為在環氧樹脂與丙酮為等比例下，電解質濃度 2phr 於 20°C 下固定在不同電位下反應 5 個小時的電流時間圖，反應開始時電流急速下降，是因為電雙層電容所造成的影響；隨反應進行，電流密度會慢慢的減少，是因為電解質在電極表面濃度減少，並且形成環氧樹脂聚合物慢慢的吸附並包覆在電極表面，使導電性變差使反應變慢，而當產物到一定厚度之後，電流慢慢趨近於一定值，此時系統應為質傳控制情形。

比較不同電位下反應圖，因為在高電位下時反應速率快，因此形成的環氧樹脂產物不平整緻密，取下來時甚至會有破損的情形發生；在 4V 的系統中在 20min 時電流密度有變動，可能的原因為產物的脫落使電阻下降或電極表面有突然多出新的反應位置產生反應，而當產物慢慢覆蓋住之後電流又趨於平穩；或是因為大團在外被催化形成的環氧樹脂聚合物，在吸附到電極表面時，使得電流密度有變動，吸附完成後又趨於平緩。

不同濃度的環氧樹脂，在 3.5V 和 4V 的聚合電壓下，明顯可以看到有很大的不同，圖 4-8 是在環氧樹脂與丙酮比例 7:3 的情況，在這裡得電流密度明顯的小於 5:5 的系統，但相同都會有發現電流跳動的情形，而且發生的比較晚，是因環氧樹脂濃度大，

讓電解質較難發生反應，進而使環氧樹脂的反應較慢，所以出現變動的時間較晚，而電流上的跳動則是因為環氧樹脂吸附至電極所造成的。

圖 4-9 是在等比例環氧樹脂與丙酮在不同電解質濃度中，在 3.5V 下聚合 5 個小時所得到的電流時間圖，在高濃度的系統下得到較高的電流密度，是因為電解質增加，不僅使溶液有較好的導電性也讓電解質更容易在電極上反應，反應速率才會有明顯的增加。

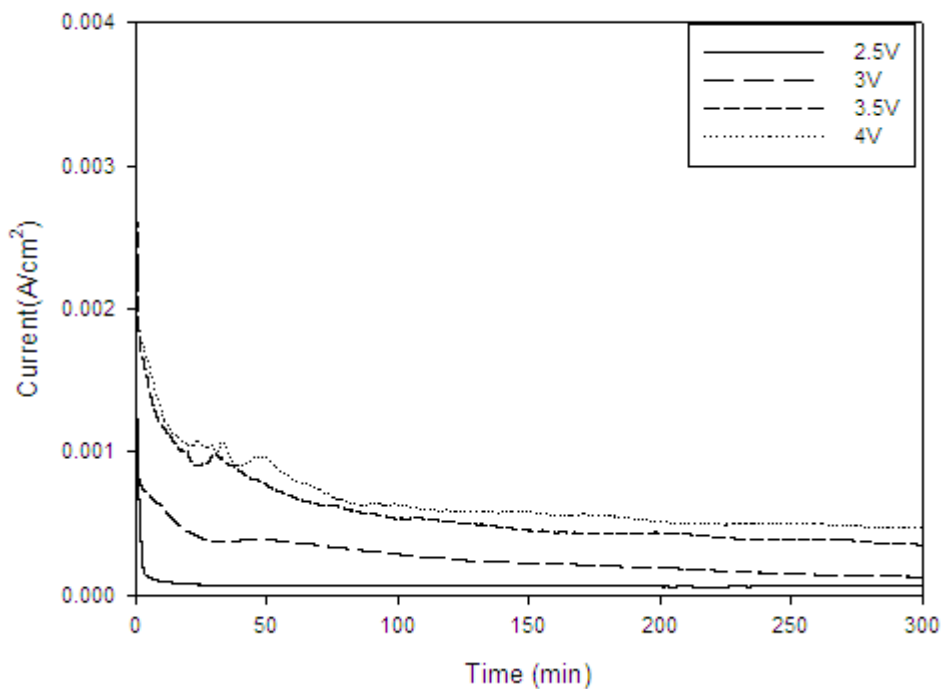


圖 4-7 EA55 2phr Bu₄NBF₄ 20°C 不同電位定電壓電流對時間圖

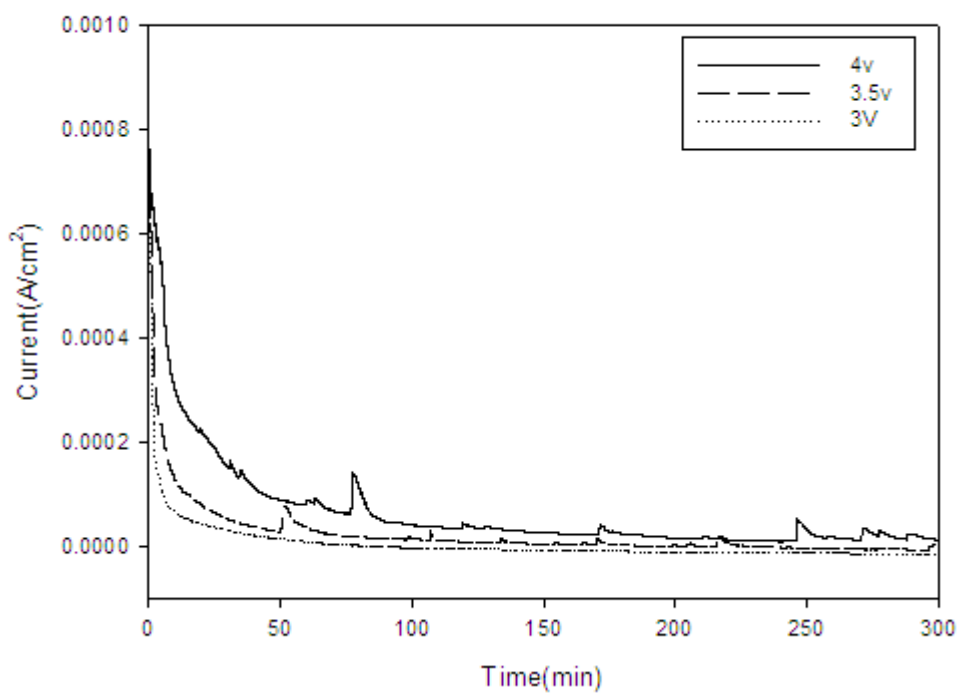


圖 4-8 EA73 2phr Bu₄NBF₄ 20°C 不同電位定電壓電流對時間圖

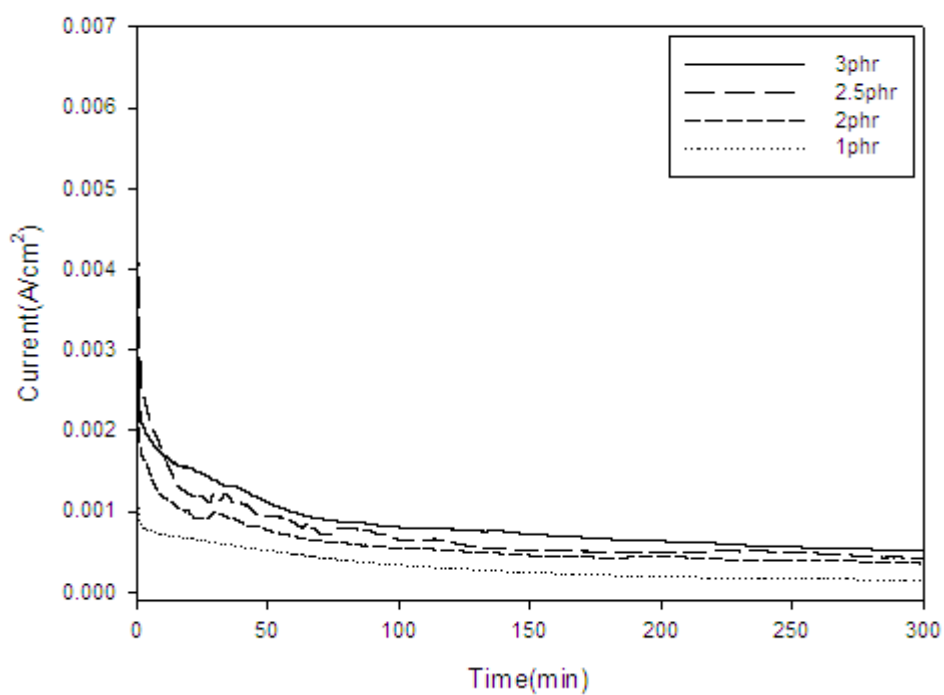


圖 4-9 EA55 3.5V 20°C 不同電解質濃度定電壓電流對時間圖

4.1.3 環氧樹脂電聚合物 FT-IR 測試

在本節中將利用 FT-IR 分析，各種不同膜的組成特性。將不同組成的膜烘乾後，再與 KBr 混合磨碎壓錠測試。圖 4-10 是環氧樹脂 828 與電解質 TBABF 的 FT-IR 圖，在圖中可以看到在 914cm^{-1} 的吸收峰是環氧基的吸收峰，而在 2870cm^{-1} 、 2926cm^{-1} 、 2964cm^{-1} 的三個吸收峰是因為環氧樹脂中脂肪族的 C-H 鍵所造成的吸收峰， 3046cm^{-1} 、 3065cm^{-1} 為苯環上 C-H 鍵的吸收峰[21]。在環氧樹脂與反應過後的環氧樹脂的 IR 圖(圖 4-11)比較可以發現，在 914cm^{-1} 的環氧基吸收峰有明顯的降低，而在 C-H 鍵的吸收峰也都可以觀察出來，所以可以推論電解質的催化反應是對環氧基所進行反應，因此在環氧基的訊號才會降低這麼多，推測反應為 BF_4^- 離子在電極上被氧化，後對環氧基上的氧拉電子，而後環氧樹脂上的 OH 基對其偶合後成交聯分子，使電解質成為環氧樹脂的聚合硬化反應的觸媒。

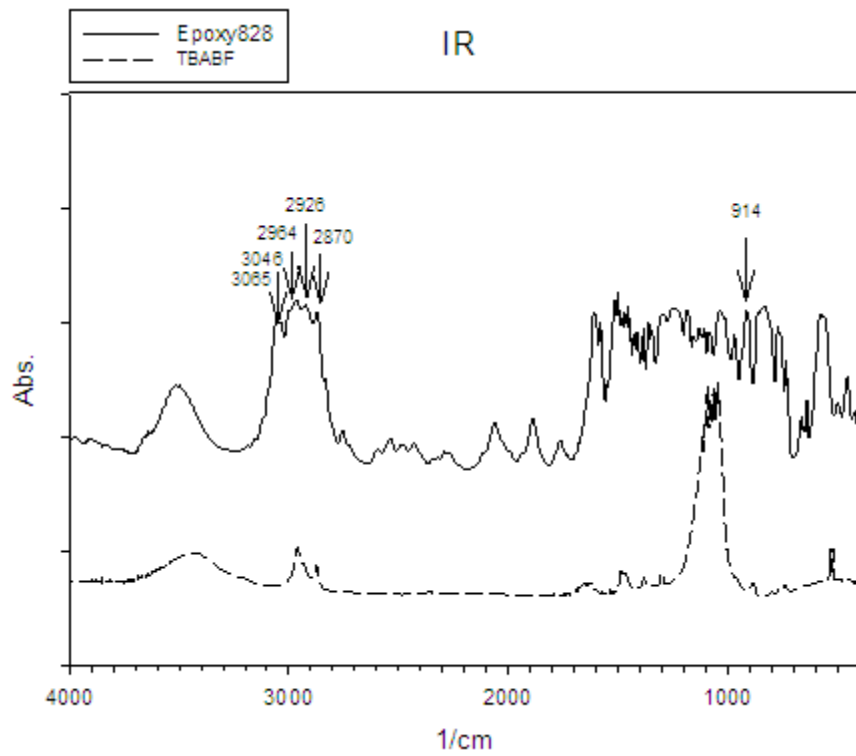


圖 4-10 環氧樹脂與電解質 IR 圖

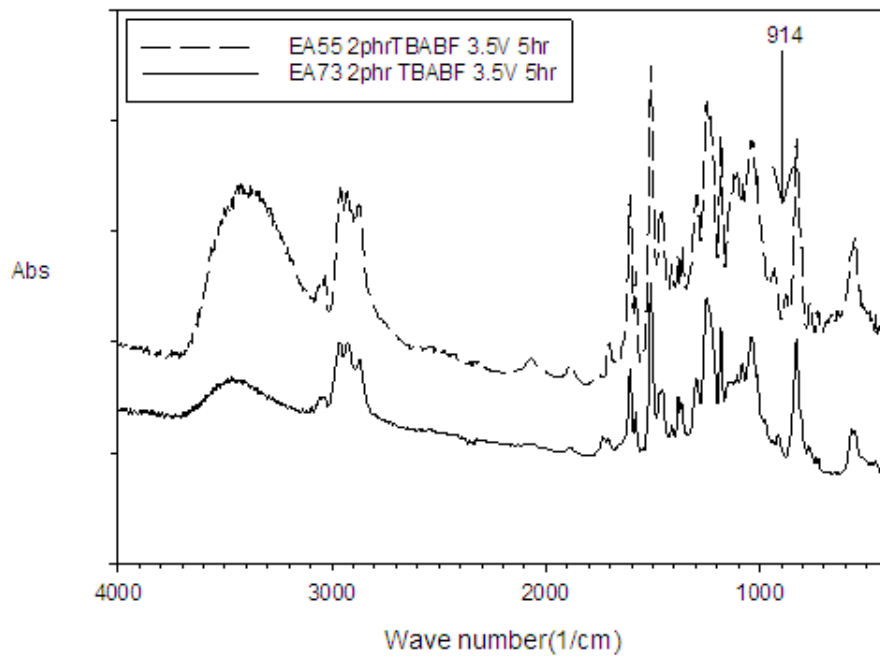


圖 4-11 環氧樹脂聚合膜 IR 圖

4.1.4 環氧樹脂產物熱分析

4.1.4.1 TGA 分析

TGA 分析主要是來看各不同物質的最大裂解溫度以及殘留量，來分析產物的組成，不同聚合條件所得到的環氧樹脂聚合膜進行分析，首先我們先看圖 4-12、13，為純環氧樹脂單體的 TGA 圖與其重量微分圖，可以發現環氧樹脂單體大概從 200°C 附近開始裂解，最大裂解溫度是在 300°C 左右，而在 380°C 和 420°C 的峰則是環氧樹脂上，Bisphenol 重複個數 $n > 0$ 的分子裂解所造成，過 450°C 後重量殘餘率不到 2%；而在經過電聚合後的環氧樹脂聚合膜(圖 4-14 至 17)，開始裂解溫度在 300°C 左右，而最大裂解溫度提升到了 440°C，最後的殘餘率在 5 到 6% 左右，可推斷出此產物是因為環氧樹脂的開環聚合形成更大的交聯分子，才会有更高的裂解溫度。

比較不同電壓聚合膜的最大裂解溫度，在圖 4-15、17 環氧樹脂與丙酮比例 5:5 和 7:3 聚合膜的重量微分圖中，4V 聚合膜的峰值都略小於 3.5V，可能是因為在高電壓下反應較快，聚合的高分子交聯情形沒有在低電壓的好，因此會有些微的差異，此外 4V 的系統在 300°C 左右都有一小裂解峰，應該是單體被包覆在高分子膜中無法洗出。

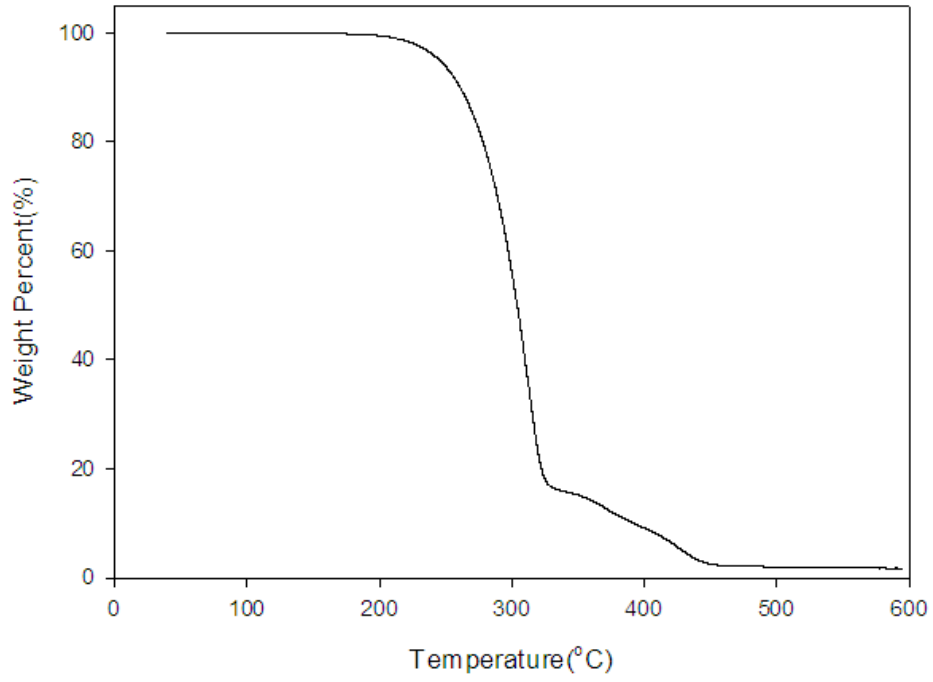


圖 4-12 Epon828 重量損失圖

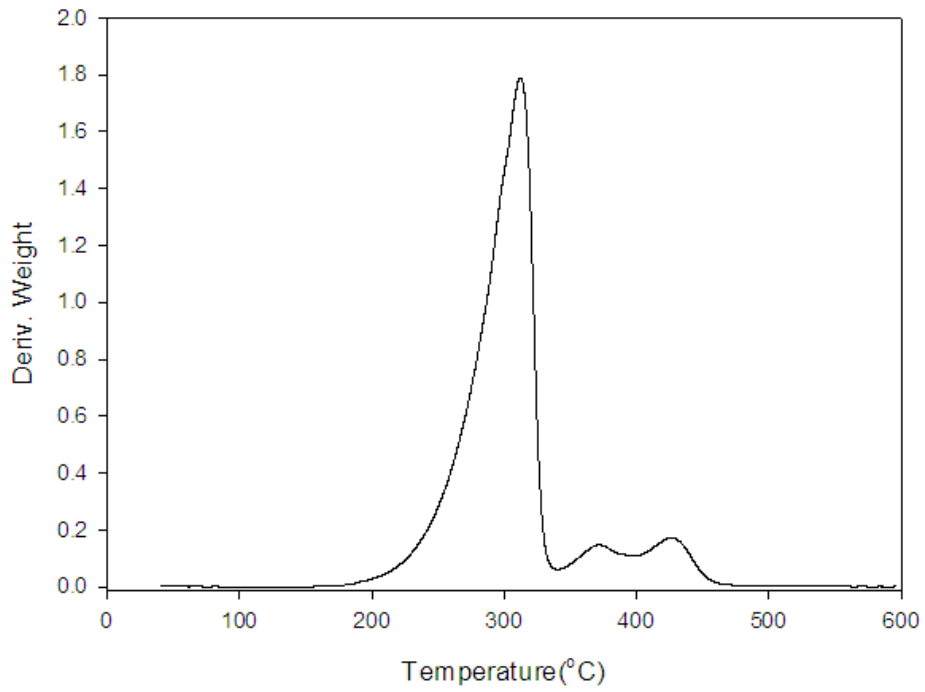


圖 4-13 Epon828 重量損失微分圖

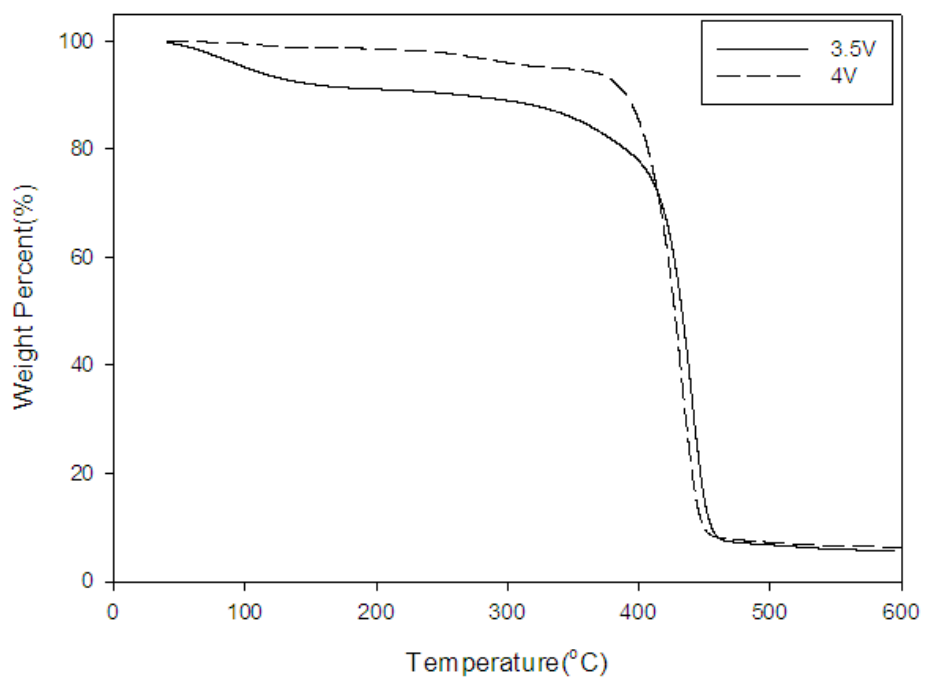


圖 4-14 EA55 2phrBu₄NBF₄ 不同電壓聚合膜 TGA 圖

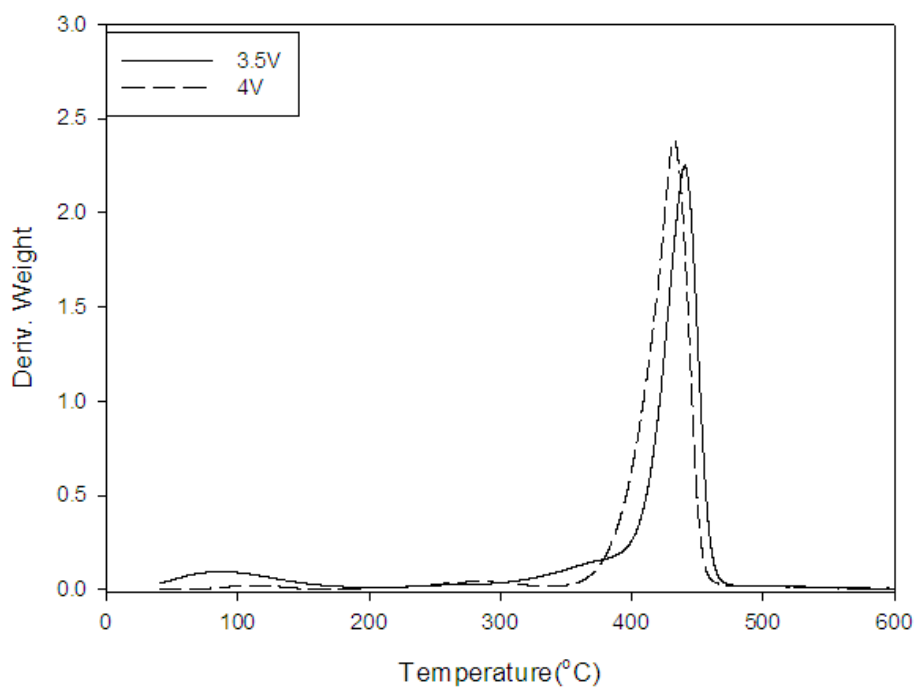


圖 4-15 EA55 2phrBu₄NBF₄ 不同電壓聚合膜重量微分圖

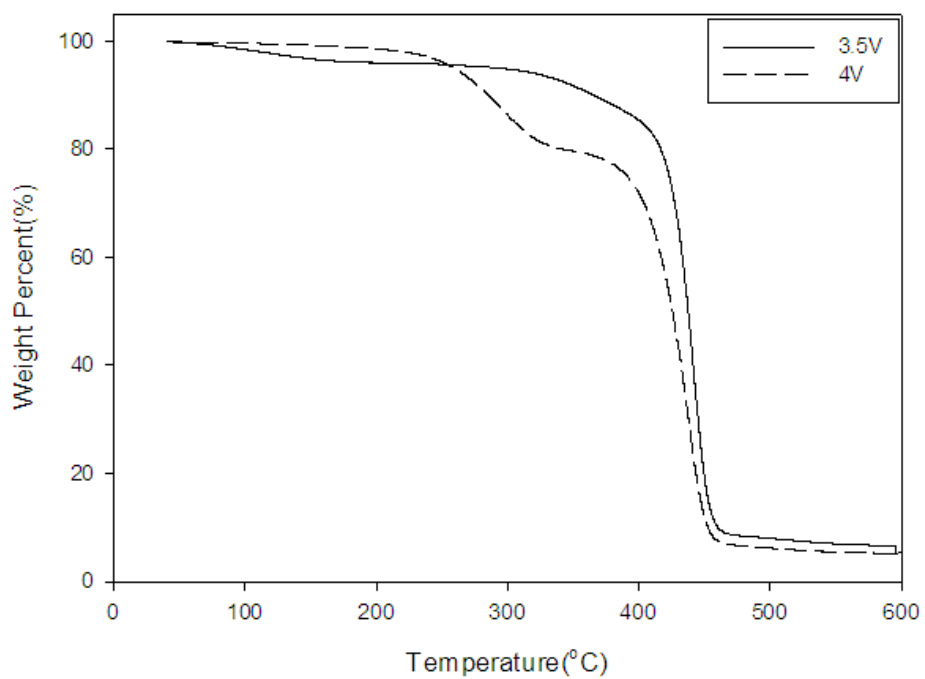


圖 4-16 EA73 2phrBu₄NBF₄ 不同電壓聚合膜 TGA 圖

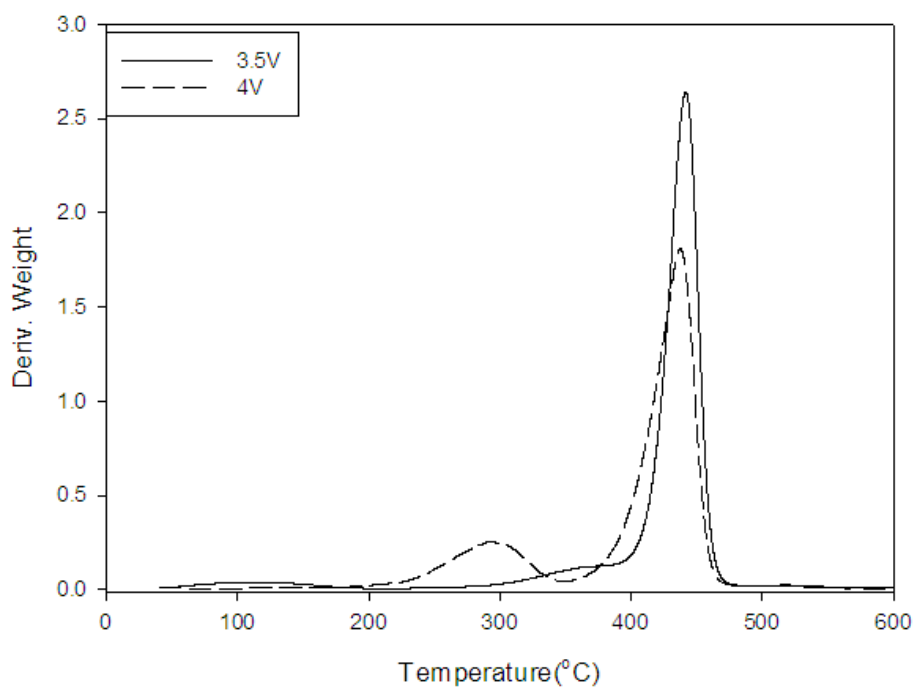


圖 4-17 EA73 2phrBu₄NBF₄ 不同電壓聚合膜重量微分圖

4.1.4.2 DSC 測試

本節利用 DSC 實驗討論不同聚合條件下所得到的聚合環氧樹脂膜的熱穩定性，在 DSC 的實驗中利用 10°C 升溫速度從 20°C 升溫至 100°C，在降溫至 20°C，最後在二次升溫到 100°C。不選擇到更高的溫度，是因為在作到 200°C 後，第二圈的 T_g 明顯會比第一圈更大，可能是硬化反應在電聚合完後還沒完全結束，在給予高溫可使反應繼續進行，也因為反應沒完全結束，讓 T_g 的測量不明顯。

在圖 4-18 中，環氧樹脂丙酮比例 1:1，所聚合出的膜的二次升溫 DSC 圖，得到的 T_g 為 50.6°C，而在比例 7:3(圖 4-19)的膜大概在 55.8°C，表 4-1 是不同條件下聚合出的環氧樹脂膜，這些膜在 DSC 的實驗中都可以觀察出 T_g 的存在，與純環氧樹脂 epon828 的 T_g 為 -14°C 比有明顯的提升，是因為聚合後分子鏈更大，讓 T_g 有上升。

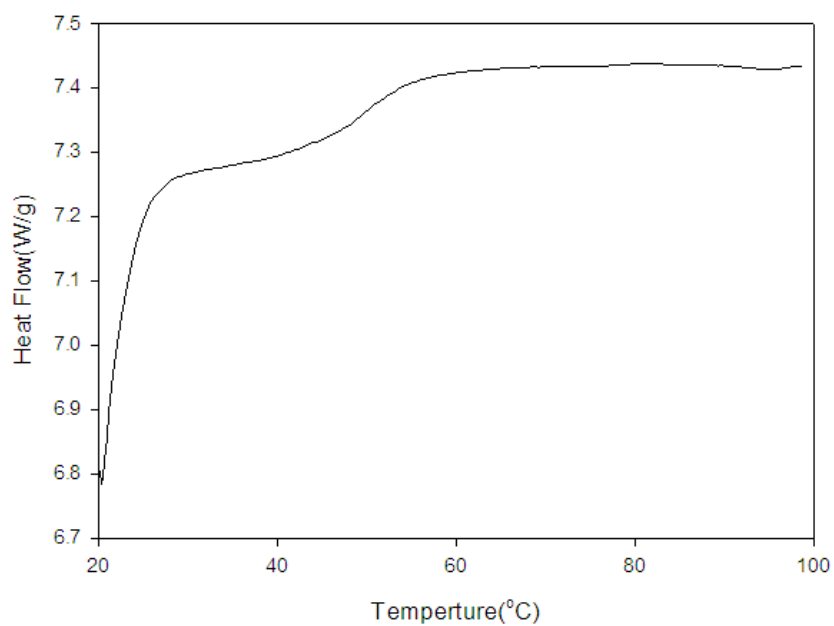


圖 4-18 EA55 2phrBu₄NBF₄ 3.5V 下聚合膜 DSC 圖

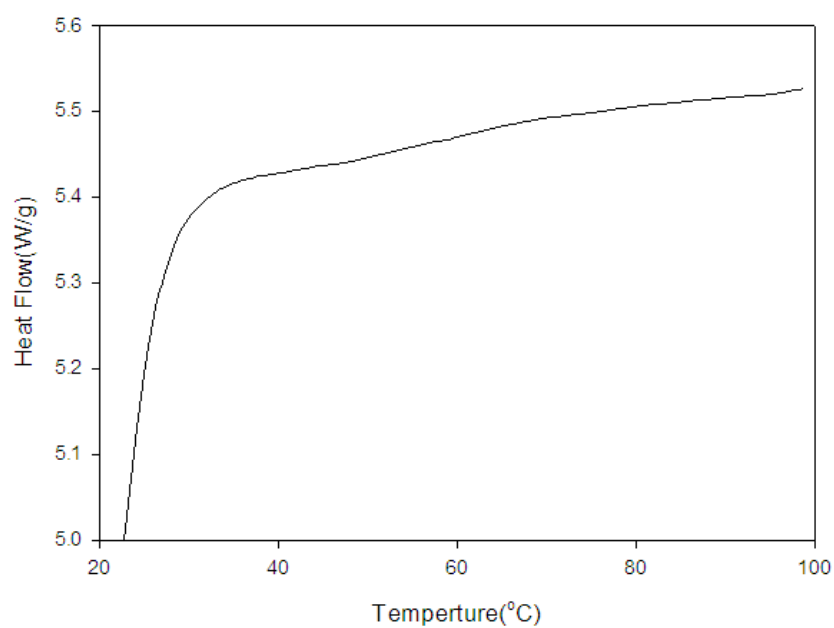


圖 4-19 EA73 2phrBu₄NBF₄ 3.5V 下聚合膜 DSC 圖

表 4-1 不同條件環氧樹脂聚合膜第二次升溫 Tg 表

Sample	Tg(2 nd)(°C)
EA55 2phrTBABF 3.5V	50.63
EA55 2phrTBABF 4V	49.44
EA73 2phrTBABF 3.5V	55.84
EA73 2phrTBABF 4V	54.35

4.1.5 環氧樹脂膜表面結構

在不同條件聚出來的環氧樹脂膜有不同的表面結構，圖 4-20、圖 4-21 分別為環氧樹脂丙酮比例 5:5 加入 2phr 電解質，分別在 3V、3.5V 下所聚合出來的環氧樹脂膜，可以觀察到在較低電壓 3V 時所聚出來的膜有較好的平整性，而在 3.5V 時則較粗糙，並且可以觀察出來有多層的結構存在，可推測環氧樹脂為一層一層包覆在電極上面；在較低電壓反應時，因為電解質反應速率較慢，形成的 BF_3 量小所以 BF_3 的反向的擴散較慢，因此在電極表面外的環氧樹脂被催化成聚合物的機會也相對的變小，所以聚合物再成團的吸附到電極上，進而包覆未完整成膜的聚合物的機會也變小，相反的在高電壓高速率下，反應快反而 BF_3 擴散出去較多，因此一層層環氧樹脂聚合物被吸附到電極上，形成多層的結構，而由定電壓的電流圖（圖 4-7、8）可以推斷這些情形是有發生的。

圖 4-21、22、23 分別為環氧樹脂丙酮比例 1:1，加入 2、2.5、3phr 電解質在 3.5V 下的聚合膜的 SEM 圖，在高濃度電解質聚合膜的 SEM 圖，可以更明顯觀察到有多層的結構，電解質濃度越高，發現會有越不平整的膜產生；而在圖 4-24、25 是環氧樹脂丙酮比例 7:3 膜的 SEM 圖，也明顯可以觀察出在這裡得到的膜有較好的平整性。

結合以上觀察，可以推測因為電解質的增加還有環氧樹脂的降低，會使溶液導電性增加，進而使電解質反應加快，催化環氧樹脂的速率加快，讓膜的形成過快結構不緊密，才會得到不平整的膜，跟預測中電解質 TBABF 在電極上氧化，並讓環氧樹脂進行開環聚合反應，在吸附到電極上成膜的情形相符。

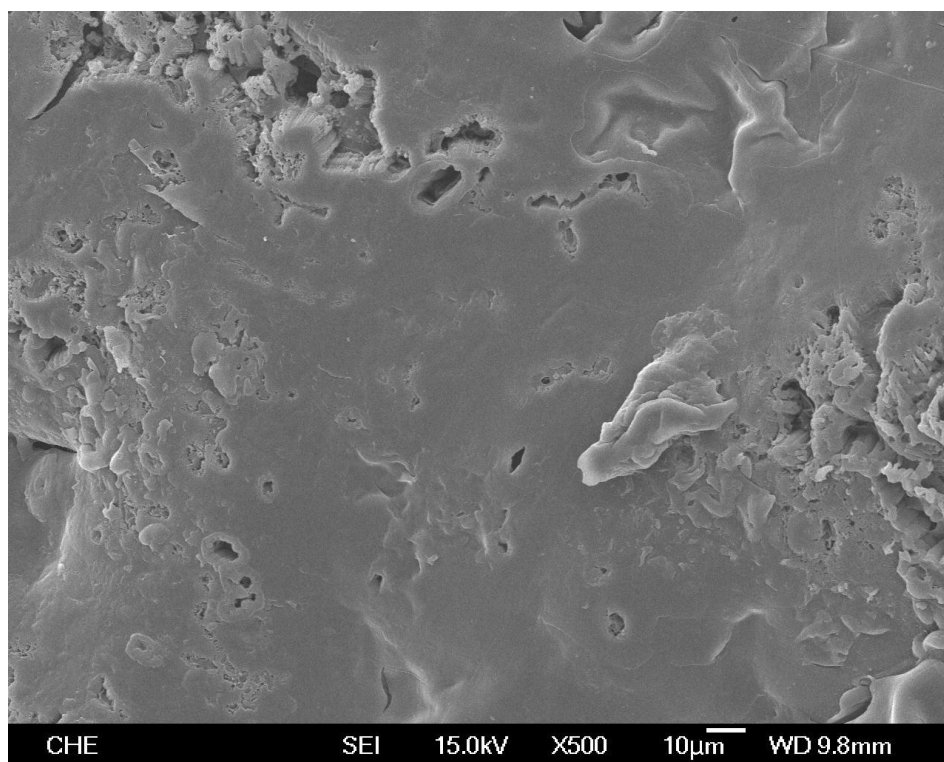


圖 4-20 EA55 2phrBu₄NBF₄ 3V 5hr SEM 圖

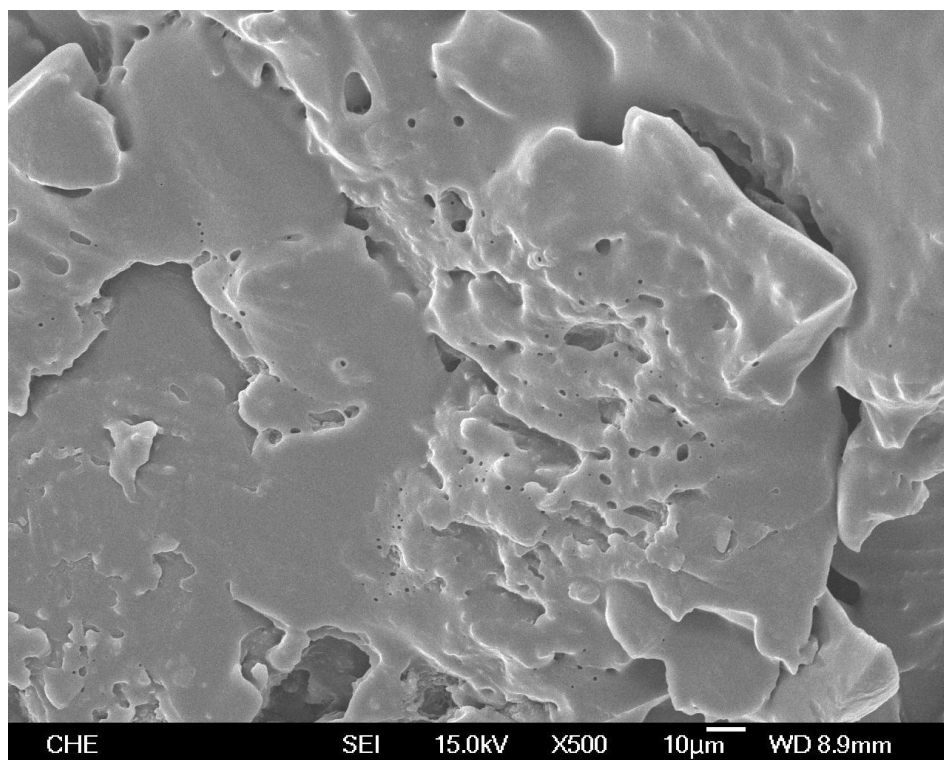


圖 4-21 EA55 2phr Bu_4NBF_4 3.5V 5hr SEM 圖

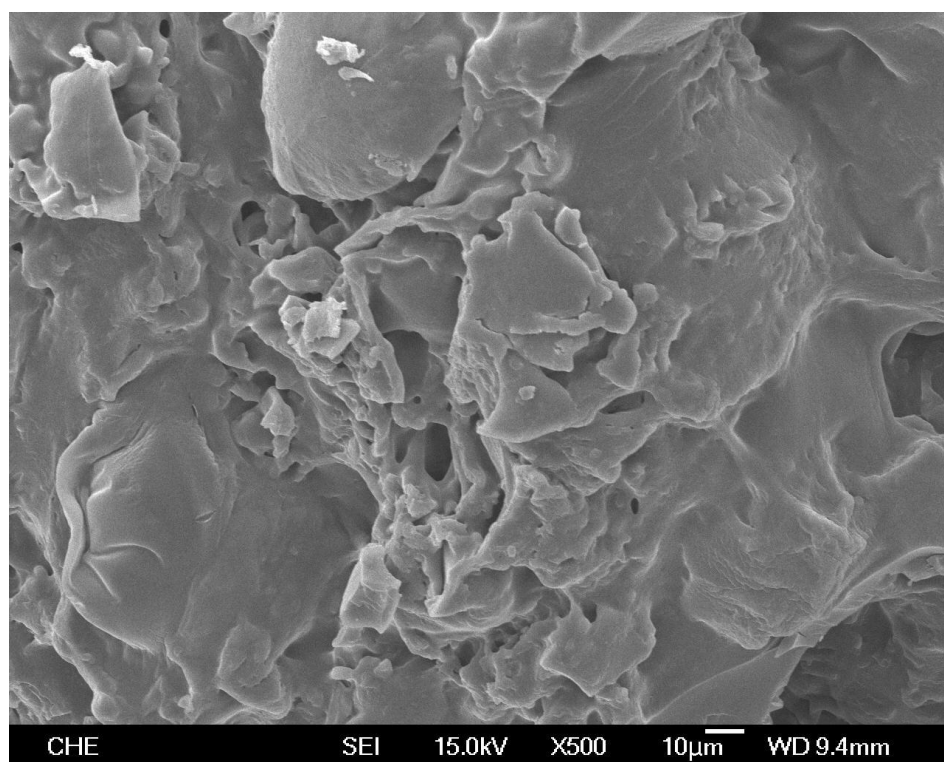


圖 4-22 EA55 2.5phr Bu_4NBF_4 3.5V 5hr SEM 圖

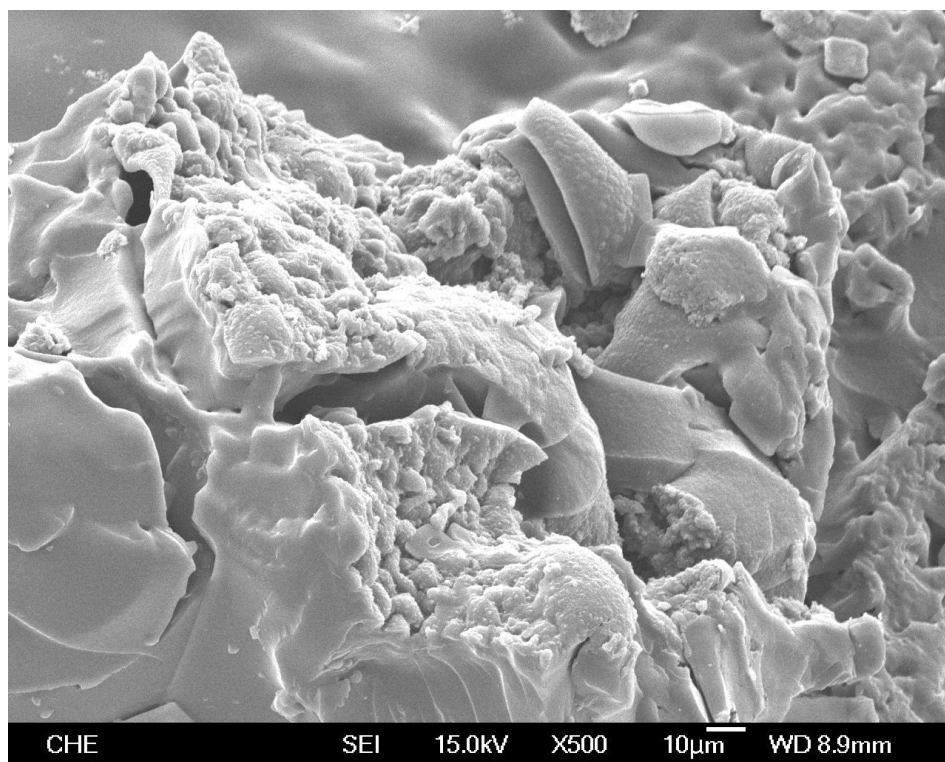


圖 4-23 EA55 3phr Bu_4NBF_4 3.5V 5hr SEM 圖

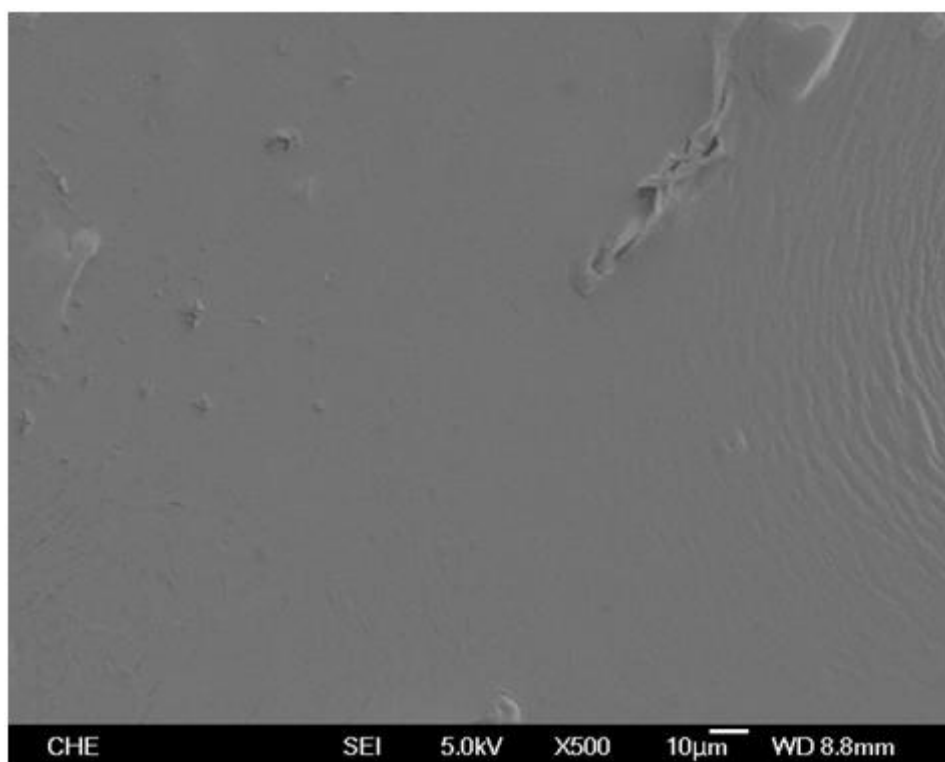


圖 4-24 EA73 2phr Bu_4NBF_4 3V 5hr SEM 圖

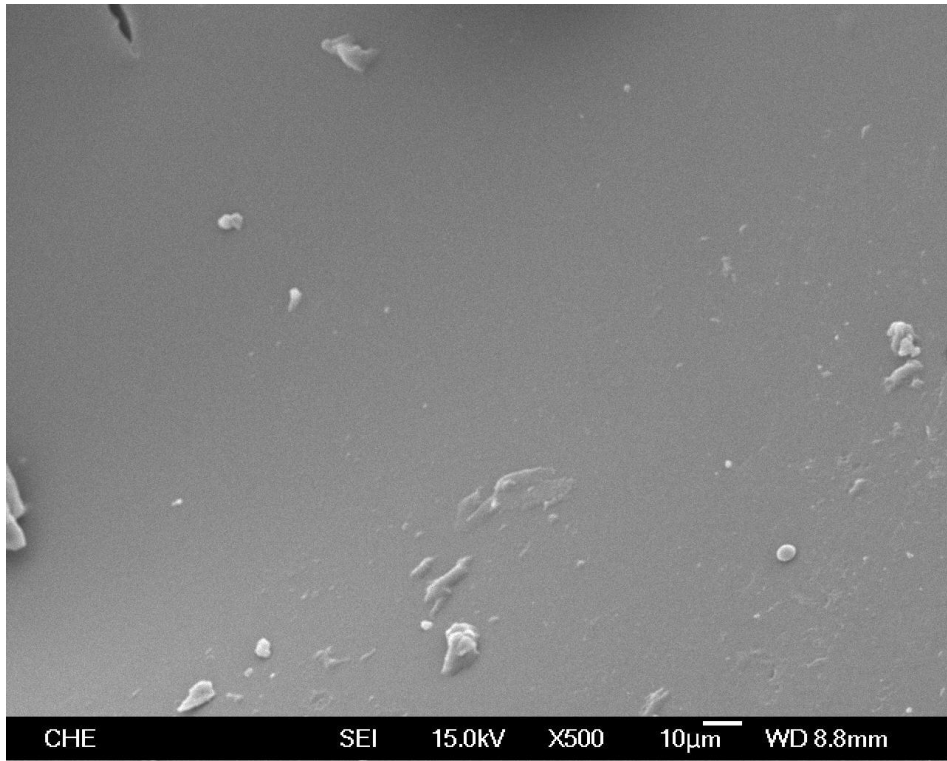


圖 4-25 EA73 2phr Bu₄NBF₄ 3.5V 5hr SEM 圖

4.2 聚噻吩電化學聚合

4.2.1 聚噻吩循環伏安法

圖 4-26、27、28 是噻吩單體溶於丙酮裡，並加入 2、1、3phr 電解質所作的聚合循環伏安圖，在正向掃描中可發現在第一圈低電位時電流沒有增加，到了 1.7V 後才有明顯的增加，此電壓為電解質的氧化電位，而隨著電位增加電流也跟著增加，在 2.5V 左右可以發現電流在這裡有一個肩部的圖形出現，這裡應該是噻吩開始進行氧化反應，而到了 4.5V 時因電極表面的噻吩被反應完進而受質傳控制影響，使增加電壓電流沒有增加，而逆向掃描在 0.8V 的地方可以觀察出一個小的還原峰。

到第二圈時會發現在拉起的地方比第一圈低，大概在 1.3V 左右，是因為電極表面的寡聚物或氧化噻吩還沒離開電極表面，使得在較低的電位就有電流的產生，而在 4.5V 後還是受到質傳影響電流不再增加，隨時間的進行電極表面的聚噻吩慢慢增加，所以可以觀察出第二圈後，0.8V 位置的還原峰也變大，而當聚噻吩聚出一定厚度時，因其導電性不如白金電極好，所以在反應能力隨著圈數慢慢減少，故可以發現電流在第二十圈時已經下降許多。

而在不同電解質濃度下的 CV 圖，圖 4-26 是在 1phr 電解質所作的循環伏安圖，可以觀察出電流明顯低於 2phr、3phr(圖 4-27、28)的系統，是因為電解質濃度低時，溶液電阻太大，使反應不利進行所以電流較小，而且在 1phr 的系統中因為反應較慢，所以在逆向掃描時所得到的還原電流也明顯小很多，在第一和二十圈的電流差也比 2phr、3phr 的小，是因為聚噻吩膜也較小，對反應系統的影響也較小；而 2phr、3phr 相比，電流的大小、位置等沒有跟 1phr 的差別這麼大，可知在電解質濃度到 2phr 後，對溶液的電阻影響也較小。

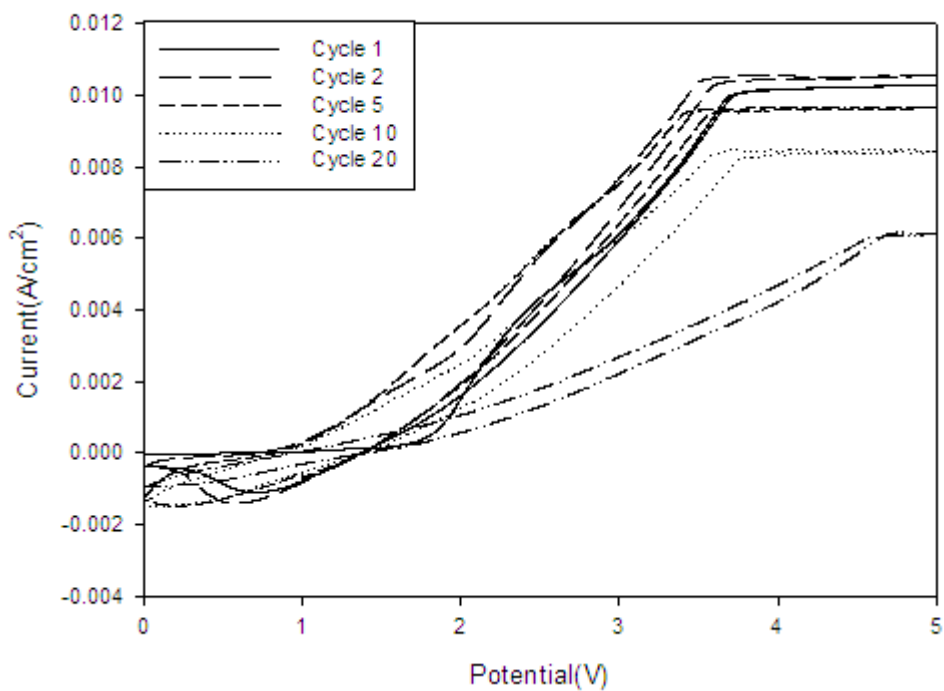


圖 4-26 AT101 2phr Bu_4NBF_4 20°C 循環伏安法圖

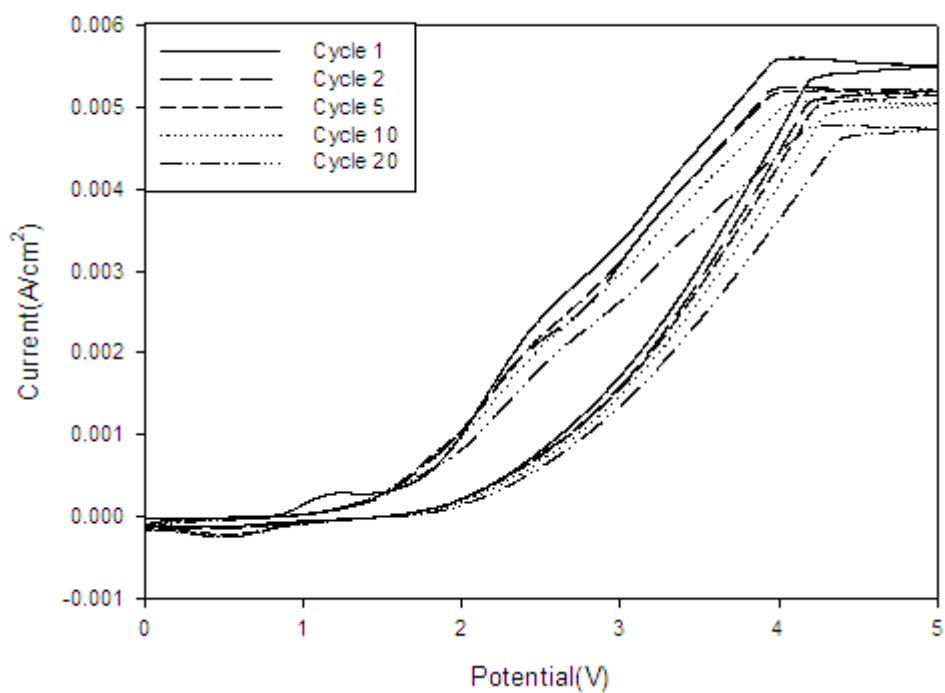


圖 4-27 AT101 1phr Bu_4NBF_4 20°C 循環伏安法圖

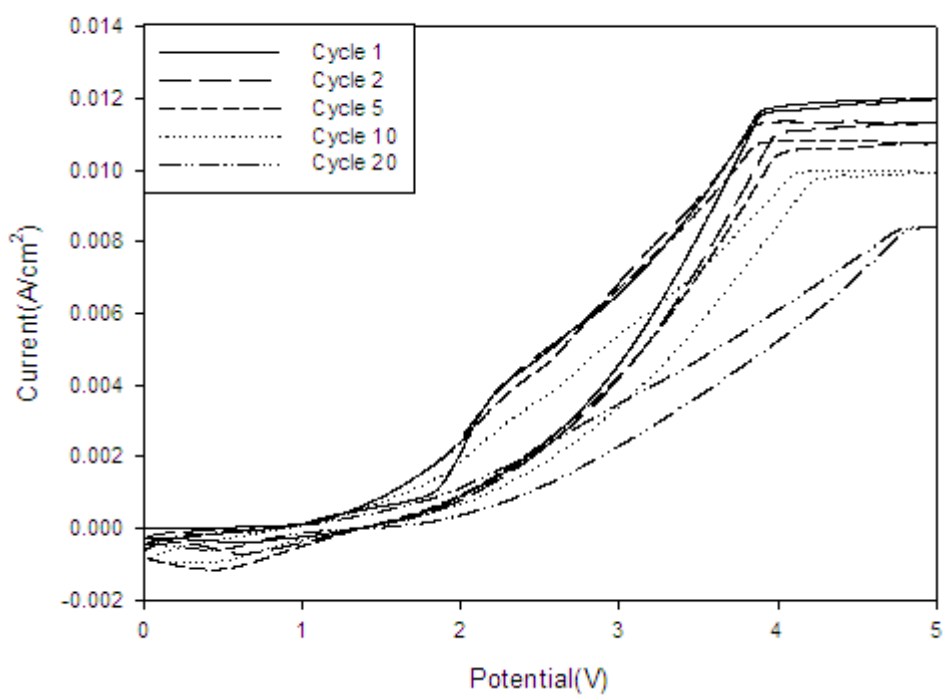


圖 4-28 AT101 3phr Bu_4NBF_4 20°C 循環伏安法圖

4.2.2 聚噻吩定電壓聚合

丙酮對聚合導電性高分子不是一個好的溶劑，但它對環氧樹脂有好的溶解性，可以在樹脂系統中作為一個稀釋劑，而在反應過後有容易揮發乾淨、對環境污染較小等優點，所以使用丙酮作為實驗的藥品。而在丙酮中作噻吩的定電壓聚合中，在 2.5V 下反應 5 個小時所得到的聚噻吩很少，不足以形成一個完整的膜，跟噻吩單體的氧化電位 2.07V(vs. SCE)[16]，就進行電聚合有很大的差別，就是因為丙酮對電化學聚合的影響所造成。

圖 4-29 是在丙酮中加入 10phr 的噻吩和 2phr 電解質不同電壓下反應 5 個小時的電流時間圖，在 2.5V 的系統中過了一開始的電雙層的影響，電流密度就維持在很小的地方，反應結束後電極上的黑色聚噻吩也少，故得知在丙酮中 2.5V 不足以對噻吩進行穩定的聚合反應；而在 3.5V 的圖形中，由於電極表面漸漸被聚噻吩覆蓋，而聚噻吩的導電性較差，相對的電荷傳遞的速度也變緩慢、同時間內進行聚合的噻吩單體量也變小，所以得到的電流會隨著時間減少。而在到低點後電流密度會逐漸增加，是因為電極表面已經被聚噻吩所覆蓋，而新的聚噻吩的成長為島狀結構，增加電極反應的面積，使電流開始提升，而當電極表面的噻吩被反應完畢，系統進入質傳控制，電流密度慢慢下降而趨於平穩；

與 3.5V 的系統相比，在 3V 的系統中，可以發現到在達到低點後上升的時間較慢，電流達到最高點後就直接趨於平穩，是因為低電位的反應速率較高電位的慢，使得在電極附近的噻吩消耗速率較慢，因此受到質傳的影響小。

在不同電解質濃度的系統中(圖 4-30)，可看出電流最低點開始拉高的時間會隨著電解質的增加而提前，這也表示較高濃度的系統可以在較短的時間將工作電極覆蓋住，因此代表著較高的電解質濃度有較好的聚合速率。

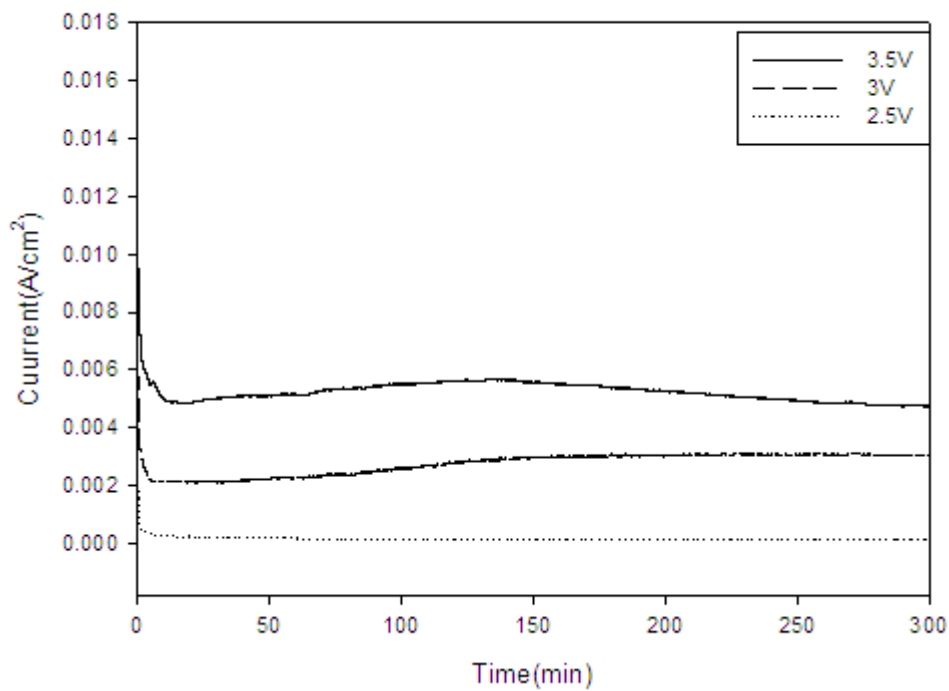


圖 4-29 AT101 2phr Bu₄NBF₄ 5hr 不同電壓電流時間圖

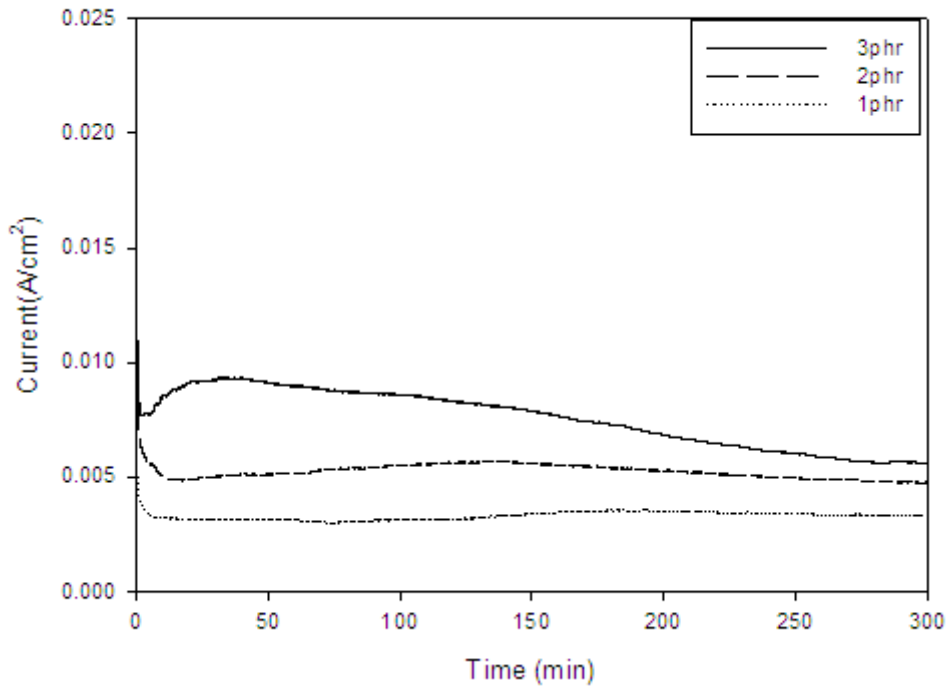


圖 4-30 AT101 3.5V 5hr 不同電解質濃度定壓電流時間圖

4.2.3 聚噻吩 FT-IR 鑑定

圖 4-31 為在丙酮中聚合出的聚噻吩和噻吩單體的 IR 圖，主要要看的是圖中在 698cm^{-1} 位置是 C-S 的吸收峰[22, 23]，其他在 $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 的位置為 C 雙鍵的吸收峰， 2900 cm^{-1} 左右的位置是 C-H 的吸收峰，而聚噻吩與單體主要的不同是在，C 雙鍵吸收峰在聚噻吩的位置轉移到 $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ，而在不同電解質濃度的聚合膜 IR 特徵峰位置也都相同。

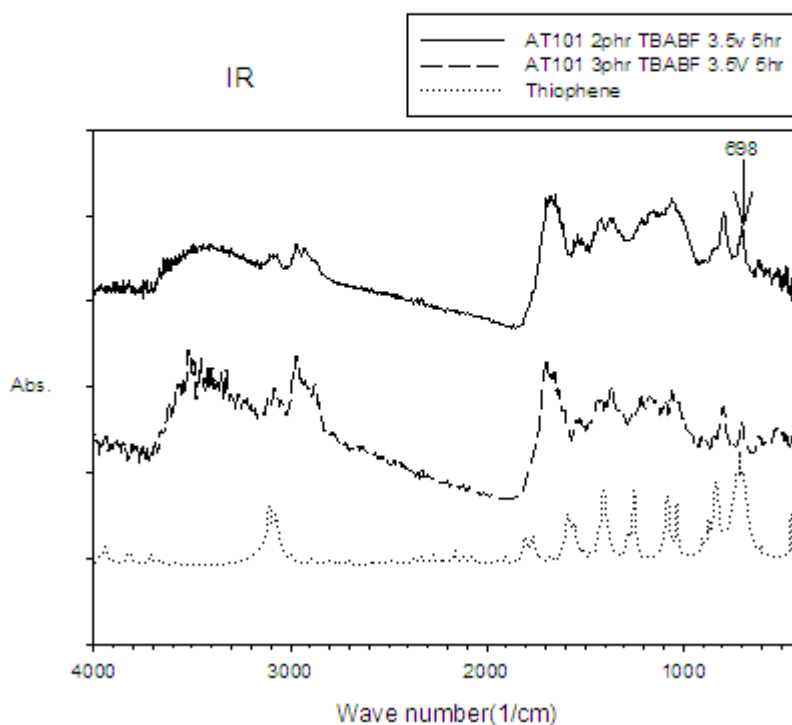


圖 4-31 AT101 聚噻吩與噻吩單體 IR 圖

4.2.4 聚噻吩 TGA 分析

圖 4-32、33 是在噻吩在丙酮加入 2phr 電解質中，所聚合出的純聚噻吩的 TGA 圖與重量微分圖，可以發現在 800°C 殘留量有達到 50%以上，導電高分子普遍來說都有這種碳焦化的現象；在重量微分圖形中可以看到在 330°C 時有一寬大的峰，經過 peak fitting 之後，可將寬大的峰分為三至四個，分為四個峰的情形為 3.5V 和 4V，因為中間兩個峰很接近因此將他們合併為一個峰，故可得到三個峰值，分別在 180、330、590°C 左右(圖 4-34)，表 4-2 為各峰的峰值與大小，其中第一個峰 180°C 左右的裂解量占全部的 10%左右，比例較小所以在之後複合膜的 TGA 圖中觀察不出來。

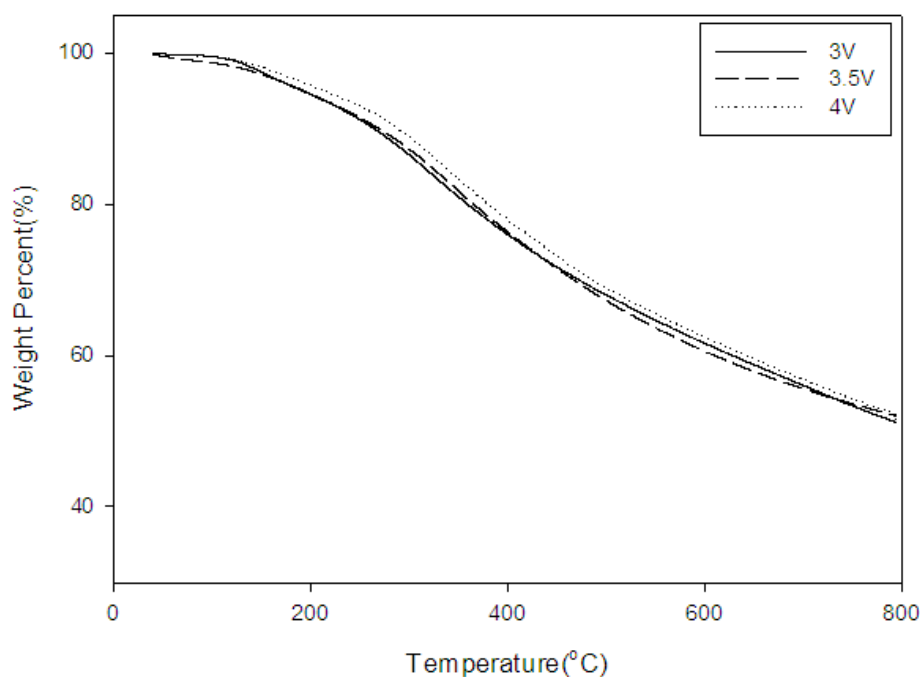


圖 4-32 AT101 2phrBu₄NBF₄ 不同電壓聚噻吩 TGA 圖

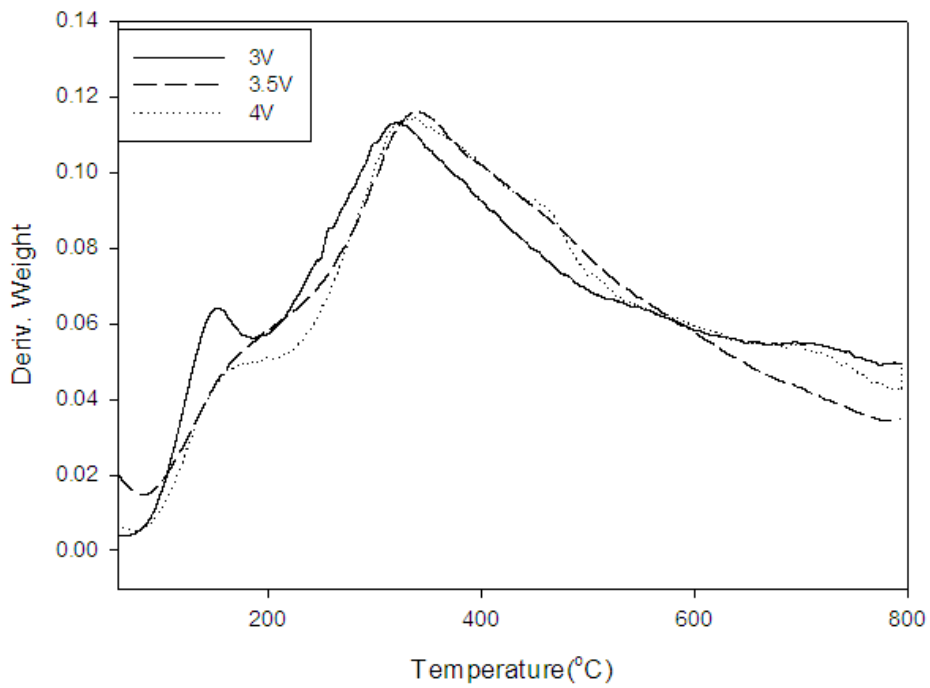


圖 4-33 AT101 2phrBu₄NBF₄ 不同電壓聚噻吩 TGA 圖

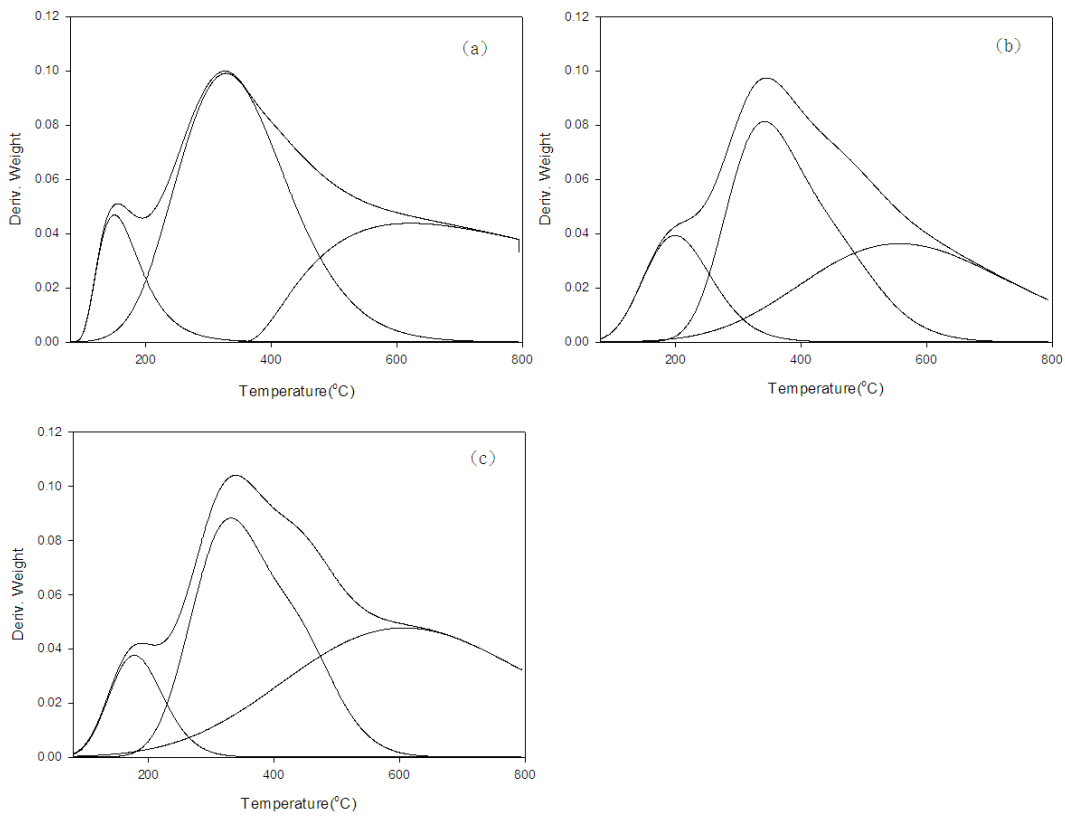


圖 4-34 AT101 2phrBu₄NBF₄ (a)3V (b)3.5V (c)4V

聚噻吩 peak fit 圖

表 4-2 聚噻吩 peak fit 表

	Peak 1		Peak 2		Peak 3	
	Temp. (°C)	Area%	Temp. (°C)	Area%	Temp. (°C)	Area%
(a)3V	150.1	9.7	327.6	44.6	621.9	45.7
(b)3.5V	198.4	15.2	345.1	46.6	567.9	38.2
(c)4V	179.4	10.0	332.5	44.2	607.4	45.8

4.2.5 聚噻吩表面結構觀察

圖 4-35 是噻吩在丙酮中加入 2phr 電解質，在電壓 3.5V 反應 5 個小時膜放大 100 倍的 SEM 圖，在 2phr 的圖中粗糙很多位置是接觸溶液的面，但在分別在 1、2、3phr 的電解質聚合，得到的聚噻吩在 1000 倍的 SEM 圖中都可以觀察出膜是一層一層在電極上面成長(圖 4-36、37、38)，而成長到了一部份之後因為新成長的聚噻吩凸起，讓凸起位置的成長方式有很大的不同，可能會造成聚合物一層一層的生長出來成為一條狀，而條狀物間的情形會像圖 4-39 的情形，類似島狀結構這種導電高分子的形態。不同濃度電解質對其表面結構沒有太大的影響，都為層狀的聚合，主要是電解質影響的是溶液的導電程度，對其聚合形成影響很小。

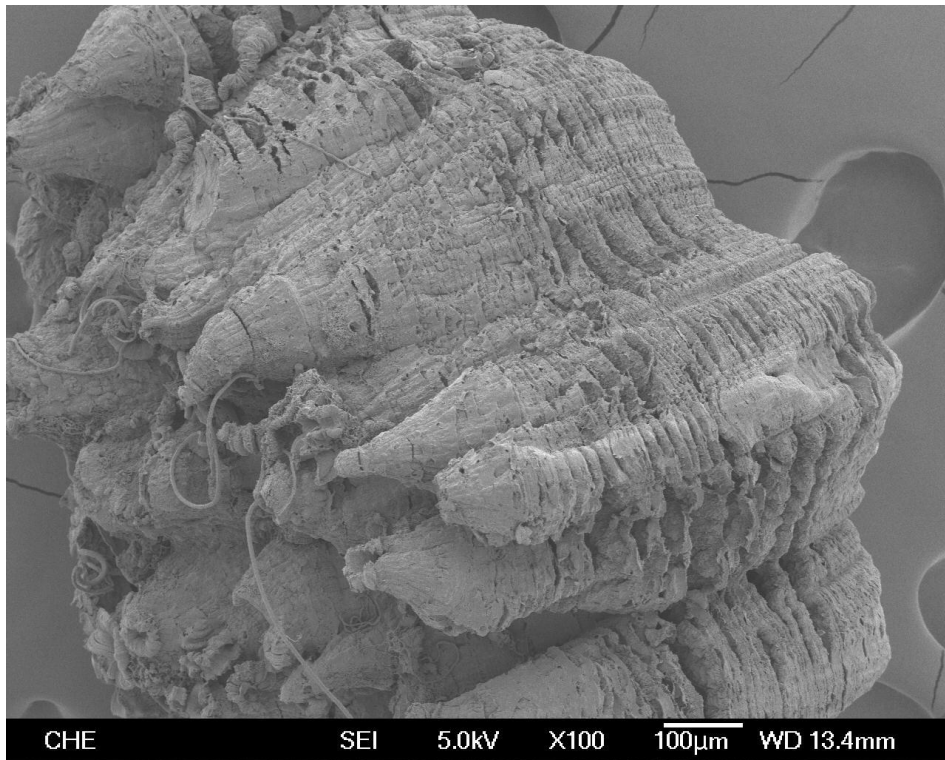


圖 4-35 AT101 2phr 3.5V 5hr SEM 圖(100 倍)

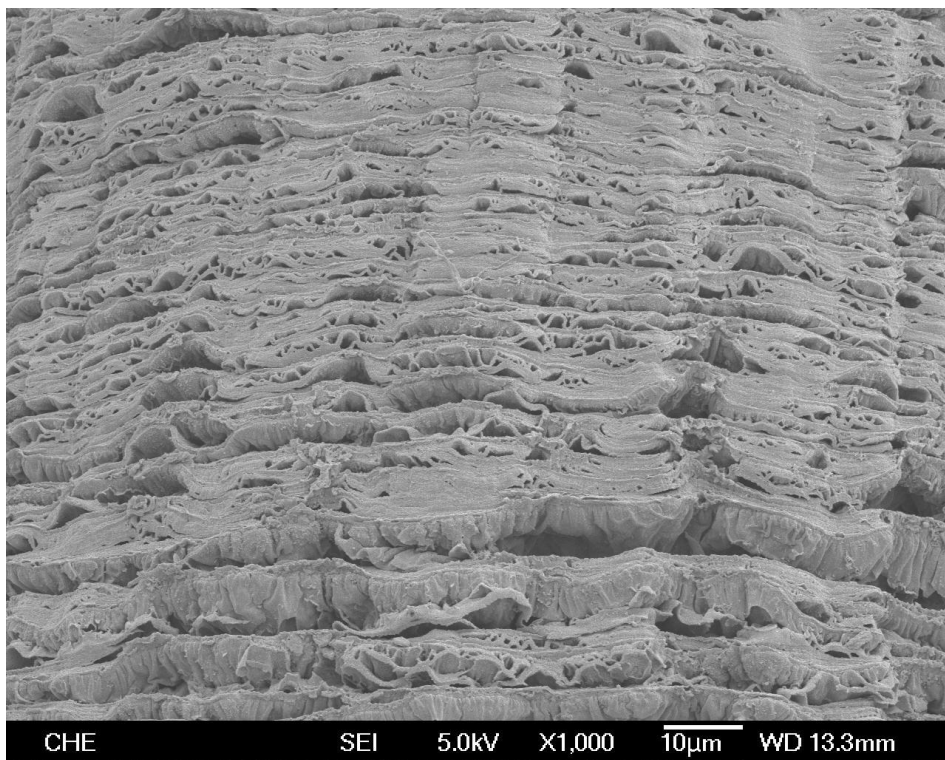


圖 4-36 AT101 1phr 3.5V 5hr SEM 圖(1000 倍)

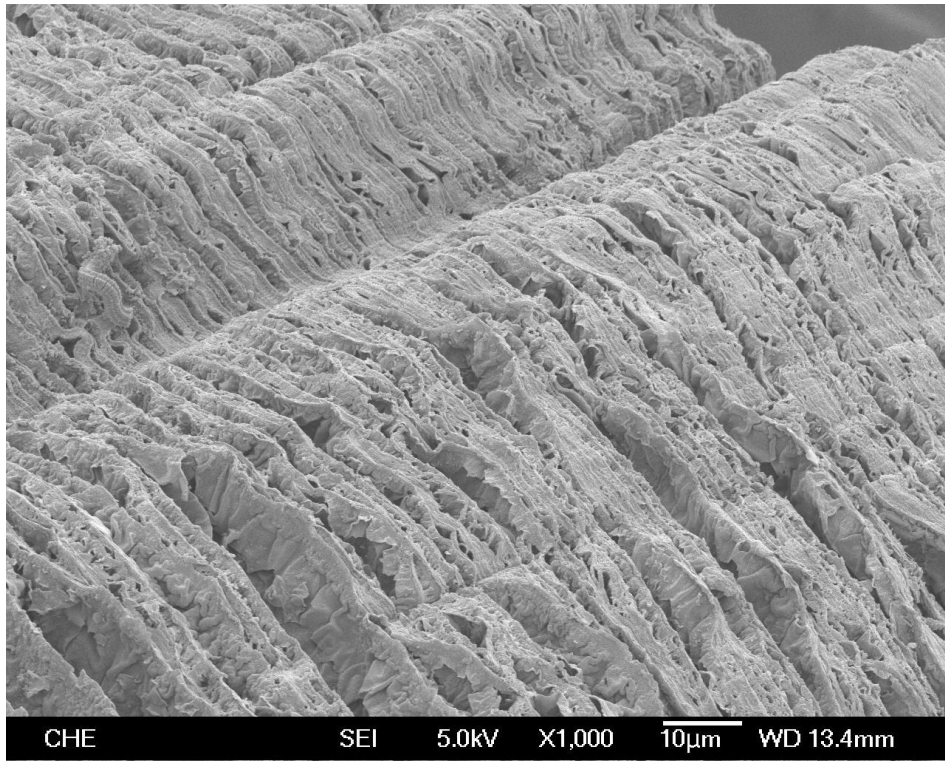


圖 4-37 AT101 2phr 3.5V 5hr SEM 圖(1000 倍)

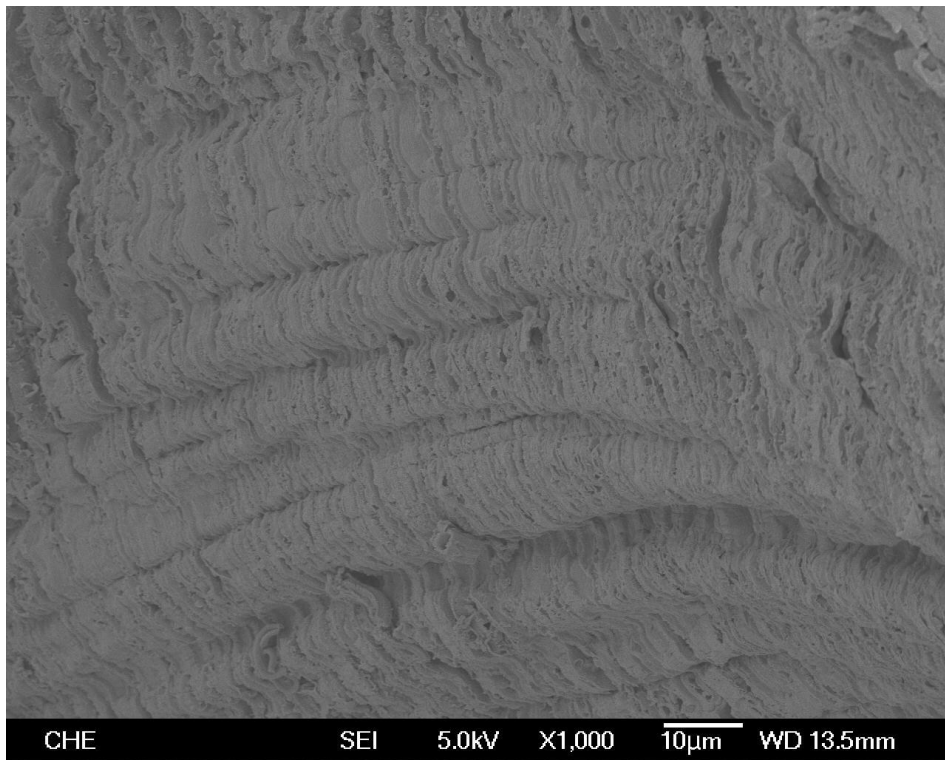


圖 4-38 AT101 3phr 3.5V 5hr SEM 圖(1000 倍)

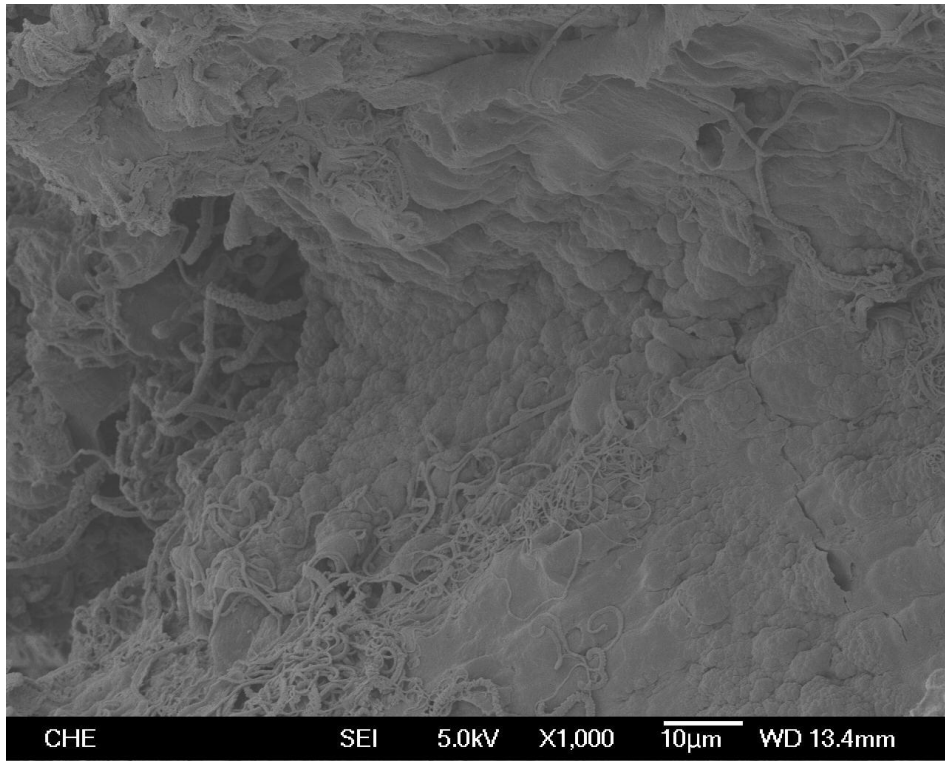


圖 4-39 AT101 2phr 3.5V 5hr SEM 圖(1000 倍)

4.3 聚噻吩/環氧樹脂複合材料聚合

4.3.1 複合膜循環伏安法

在等比例的環氧樹脂與丙酮溶液中加入 10phr 噻吩和 2phr 電解質作的電聚合中，於循環伏安法的圖形中，如圖 4-40，可以觀察出電流開始提升的位置大概在 1.5V 左右，跟先前環氧樹脂與丙酮系統中得到的結果都相同，應為電解質的反應，在 3V 左右進入質傳控制，電流密度不隨電壓增加而變化，逆向時在 0.8V 的地方同樣也有一個小的還原峰，而在第二圈後開始在 2.4V 左右的位置會有電流變化。

不同濃度的環氧樹脂系統中(圖 4-41)所得到的電流趨勢大致相同，只是環氧樹脂濃度增加，讓溶液不易流動與對電解質解離不好的影響，讓溶液的電阻較大，使得在高濃度的環氧樹脂中所得到的電流大小明顯下降；與環氧樹脂與丙酮比例 7:3 的系統相比，第二圈後的變化明顯不同，循環伏安圖趨向於 1:1 的系統，是因為加入噻吩對系統的黏度，還有電解質的溶解、解離更好，並且在噻吩的聚合也較環氧樹脂容易進行。

與沒加入噻吩的系統相比(圖 4-3、4)，循環伏安有明顯不同，尤其在環氧樹脂丙酮比例 7:3 的系統，其中正向跟逆向掃描得到的電流密度相差變小，可得到在此環氧樹脂的影響減小的推論，是因

為系統不僅對電解質進行反應，同時也對噻吩進行氧化聚合反應，
也因此在這裡得到的 BF_3 也較少，故環氧樹脂的影響降低。

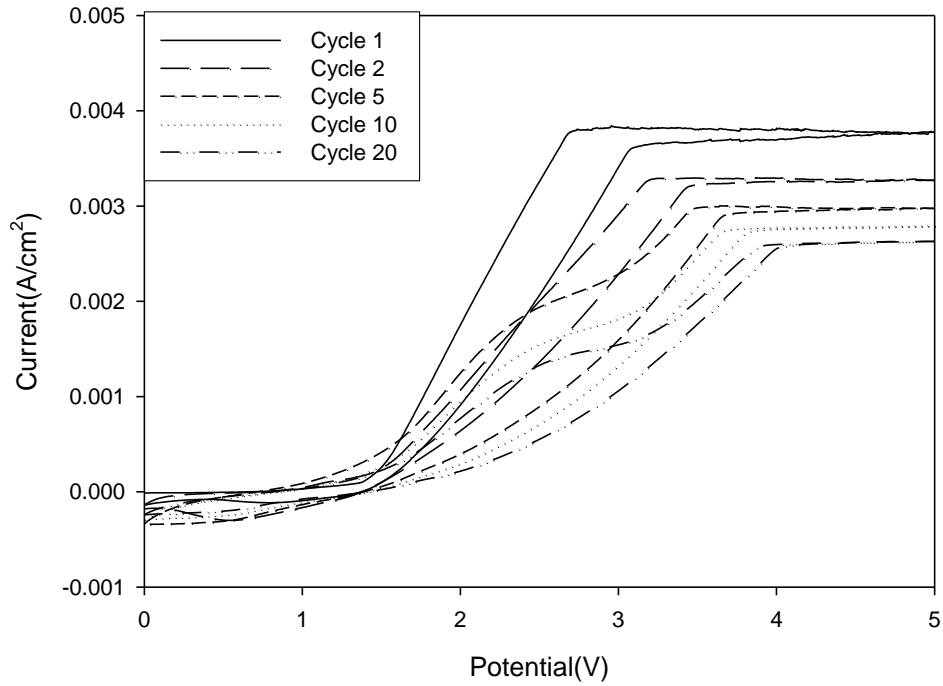


圖 4-40 EAT551 2phr Bu_4NBF_4 20°C 循環伏安法圖

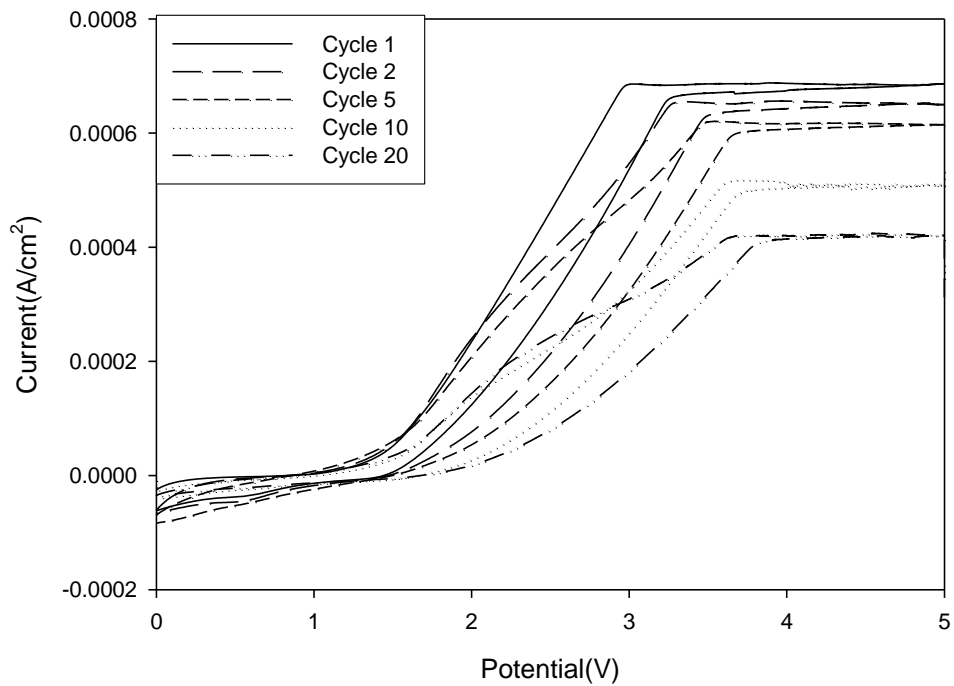


圖 4-41 EAT731 2phr Bu_4NBF_4 20°C 循環伏安法圖

4.3.2 複合膜定電壓聚合

圖 4-42 是環氧樹脂丙酮比例為 1:1，加入 2phr 的電解質 TBABF，於不同電壓進行反應的電流時間圖，在一開始的電流下降是因為電極與溶液間電雙層電容充滿所造成，而隨著時間增加，電流也開始慢慢減少，是因為電極表面開始慢慢被環氧樹脂與聚噻吩的複合物所包覆住，當複合物全包覆並有一定的厚度時，電流會慢慢趨於平穩，是因為新的電極表面導電性較白金差，而在較高電壓時因為有較大的能量克服產物包覆的影響，因此電流達到平穩的時間會往後，直到產物的厚度到一定的程度，反應才慢慢減緩；而 2.5 V 的電流密度在過了一開始電雙層影響後，就一直維持在一個很小的值，所以得到 2.5V 下，反應的速率太小或是不能讓反應開始進行，而給予越高電壓才可以得到高的反應速率。

在高濃度的環氧樹脂系統中(圖 4-43)，發現增加電壓對電流密度的影響不像 EA55 這麼大，應該是在高濃度的環氧樹脂的黏度影響所致。

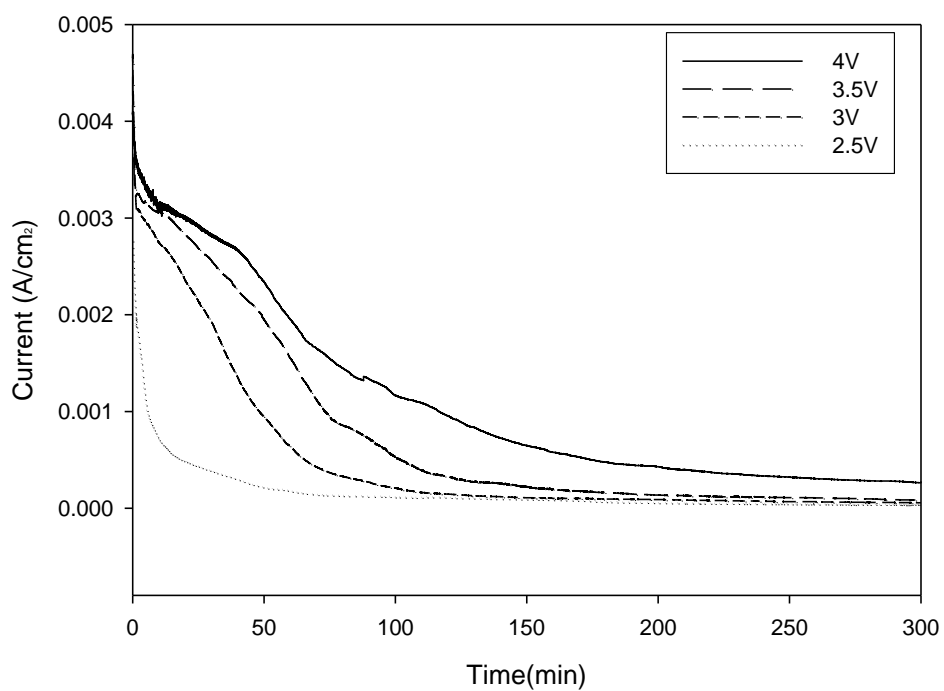


圖 4-42 EAT551 2phrBu₄NBF₄ 20°C 不同電壓定電壓

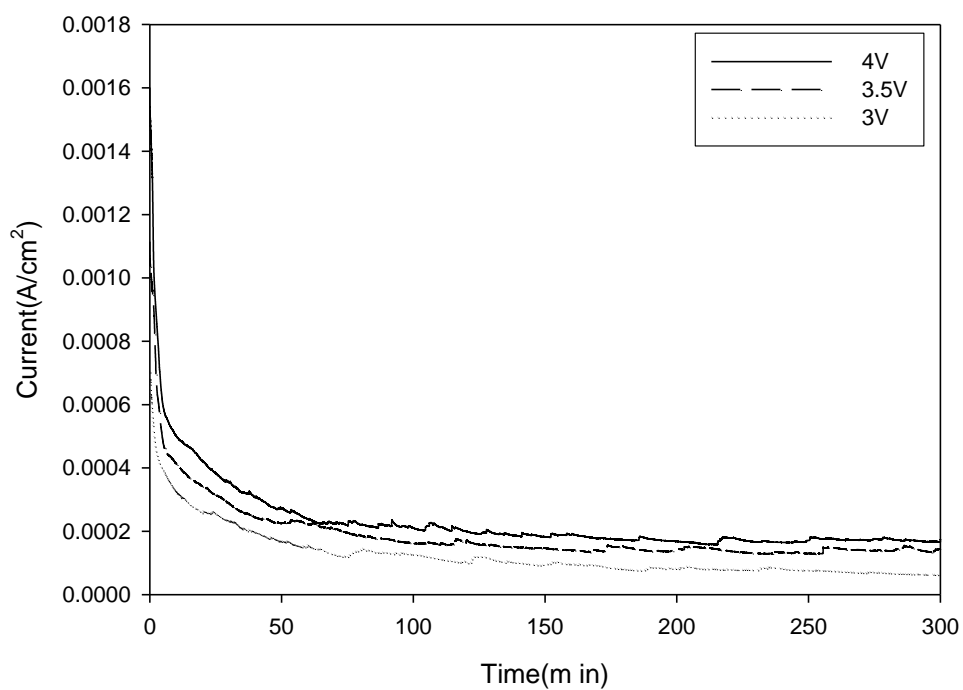


圖 4-43 EAT731 2phrBu₄NBF₄ 20°C 不同電壓定電壓

4.3.2 複合膜 IR 鑑定

圖 4-44 為不同條件下聚合的聚噻吩/環氧樹脂複合材料膜 IR 圖，單看不同比例的環氧樹脂的比較，特徵峰的位置都差不多，在 $2900-3000\text{cm}^{-1}$ 左右的 C-H 鍵， $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ 的 C 雙鍵，而跟在丙酮中聚合的聚噻吩， 698 cm^{-1} 位置的 C-S 吸收峰在有環氧樹脂的系統觀察不出來，可能是因為聚噻吩的含量太少，使得吸收峰的強度不夠，在 $1600-1800$ 位置的 C 雙鍵，在環氧樹脂膜是觀察不出來的，可以看到在複合膜中在這個位置有訊號的產生，證實了產物是環氧樹脂與聚噻吩的複合膜。

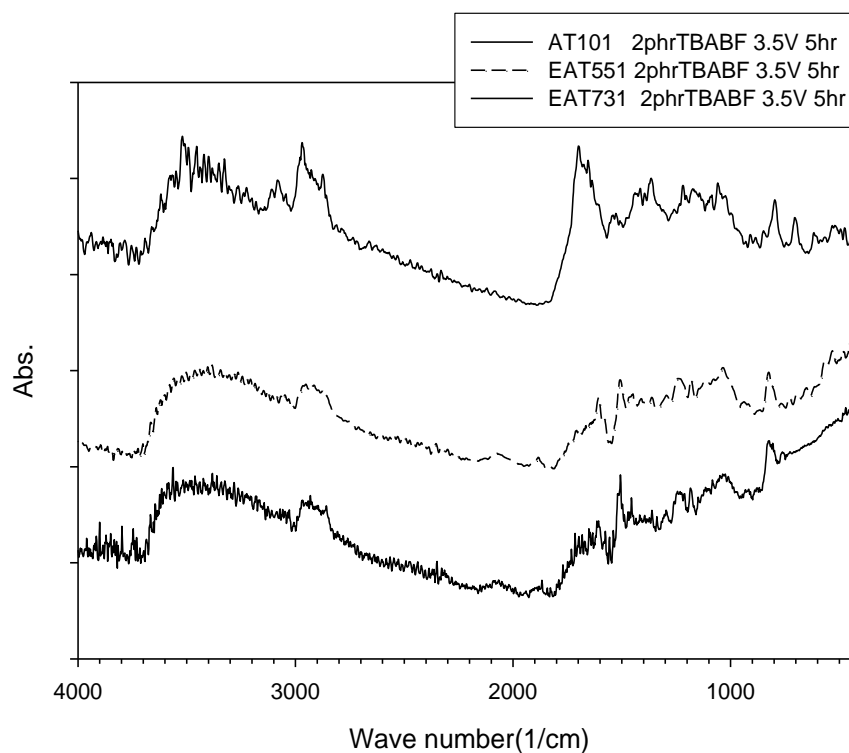


圖 4-44 不同條件複合膜 IR 圖

4.3.4 複合膜熱分析

4.3.4.1 複合膜 TGA 分析

在環氧樹脂/噻吩複材中所聚出來的聚合物 TGA 與重量微分圖(圖 4-45~48)，在重量微分圖中，可以發現在 430°C 時有一個最大的峰，是環氧樹脂裂解的影響，而在前面 320°C 時有一個小的峰，為聚噻吩裂解造成的峰，在 430°C 之後的 560°C 小峰也是聚噻吩的影響，而在純聚噻吩的實驗中(圖 4-34)，分為三個裂解峰最低的 180°C，因為單在先前系統中其含量就只有 10% 左右，因此在有環氧樹脂的系統中就觀察不出來 180°C 的裂解，圖 4-45 在環氧樹脂丙酮和噻吩比例為 5:5:1 所聚合出來的膜，最後殘餘重量大多在 30% 左右，圖 4-47 是在 7:3:1 的條件下聚合膜的 TGA 圖，因為環氧樹脂較多的情況，會影響噻吩的聚合，因此得到的殘餘量較少，不過在跟環氧樹脂與丙酮的系統中聚合膜的重量殘餘量 5% 差別很大，這是因為噻吩的殘餘量很大所造成的影響。

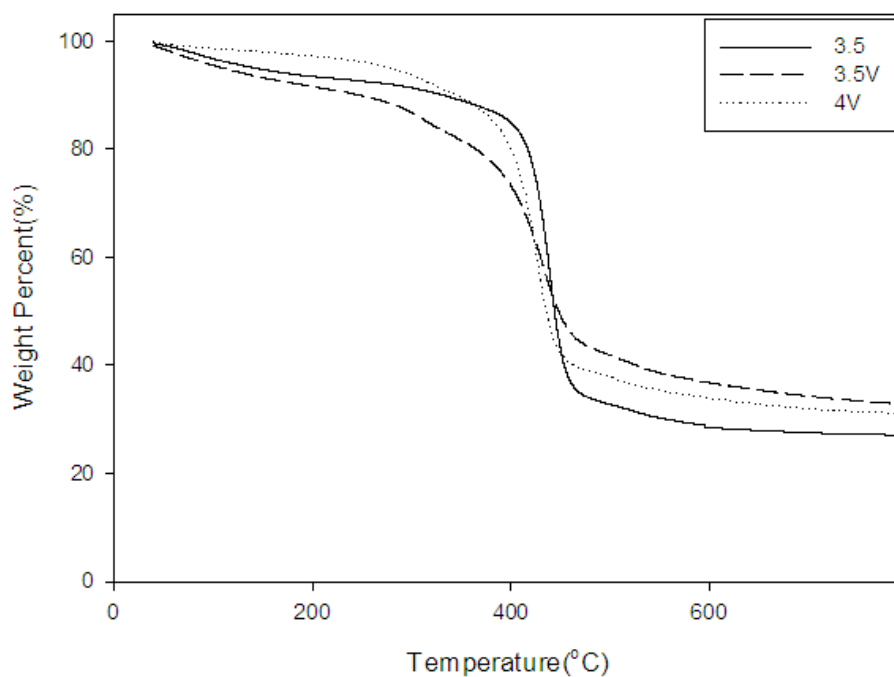


圖 4-45 EAT551 2phrBu₄NBF₄ 不同電壓聚合膜 TGA 圖

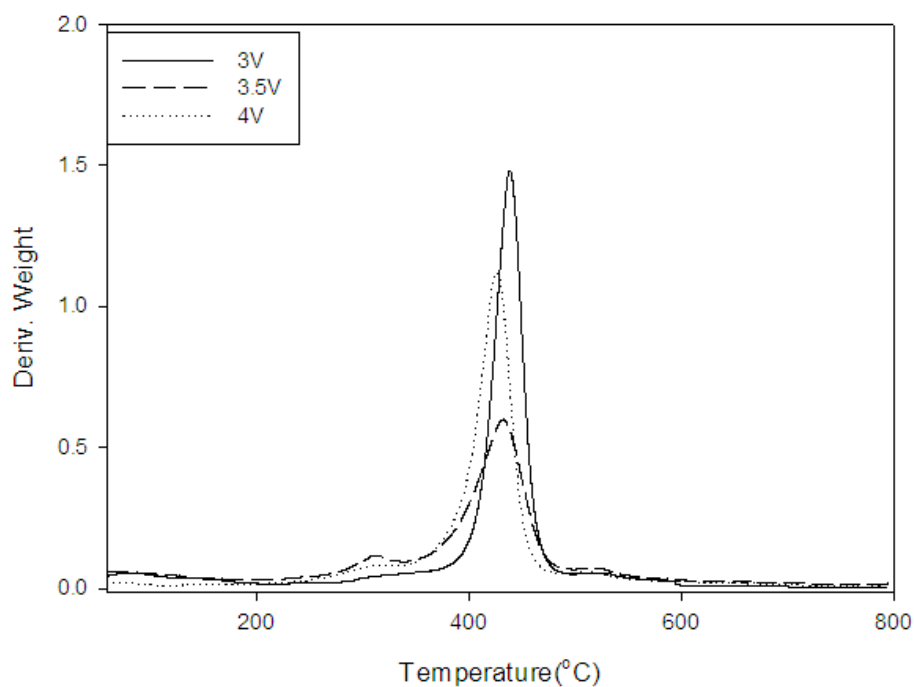


圖 4-46 EAT551 2phrBu₄NBF₄ 不同電壓聚合膜重量微分圖

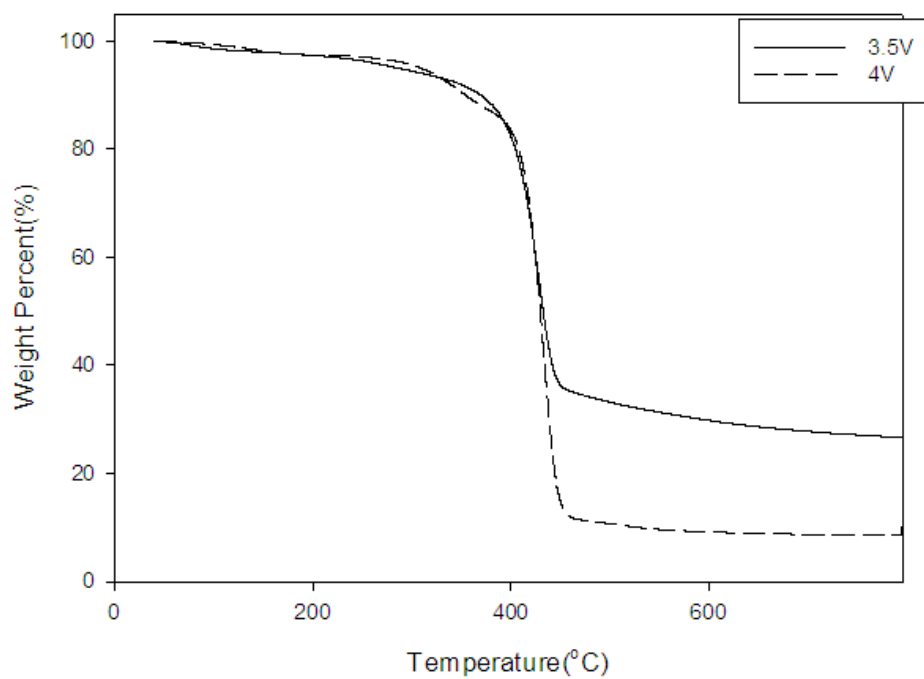


圖 4-47 EAT731 2phrBu₄NBF₄ 不同電壓聚合膜 TGA 圖

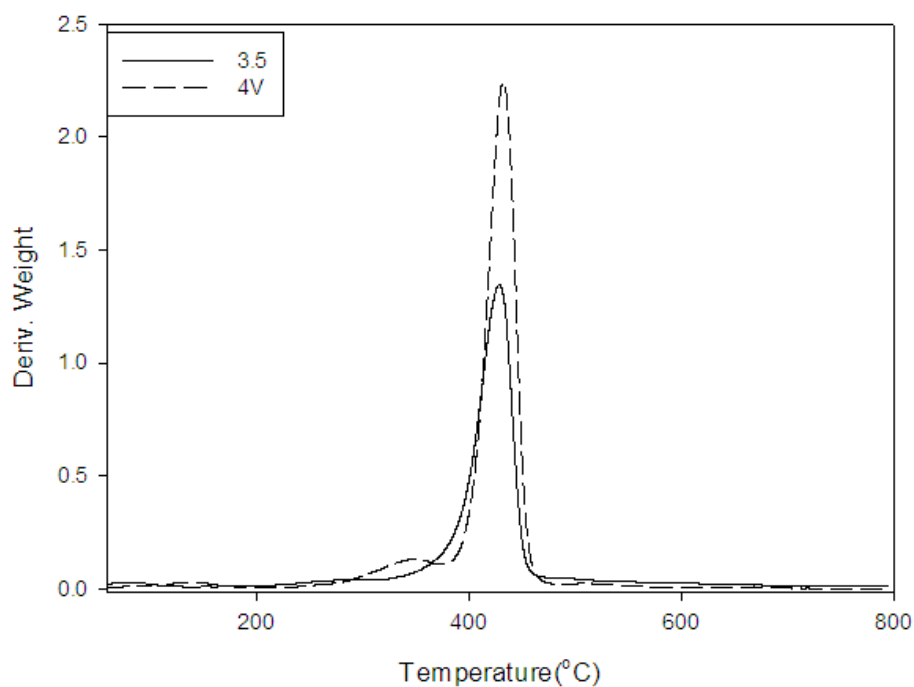


圖 4-48 EAT731 2phrBu₄NBF₄ 不同電壓聚合膜重量微分圖

4.3.4.2 複合膜 DSC 分析

在有添加噻吩作聚合的系統中，圖 4-47、48、49 是在不同條件下聚合到複合膜的 DSC 二次升溫圖，在上面都可以得到的 T_g 的存在，表 4-3 是複合膜的 T_g 整理，因為聚噻吩沒有 T_g 所以在 DSC 升溫圖中不會有反曲點的存在，跟先前在環氧樹脂丙酮中聚合膜 DSC 的結果比較， T_g 和有加入噻吩的膜大概都在 50°C 左右，因此可以知道我們在這裡得到的是環氧樹脂的 T_g 。

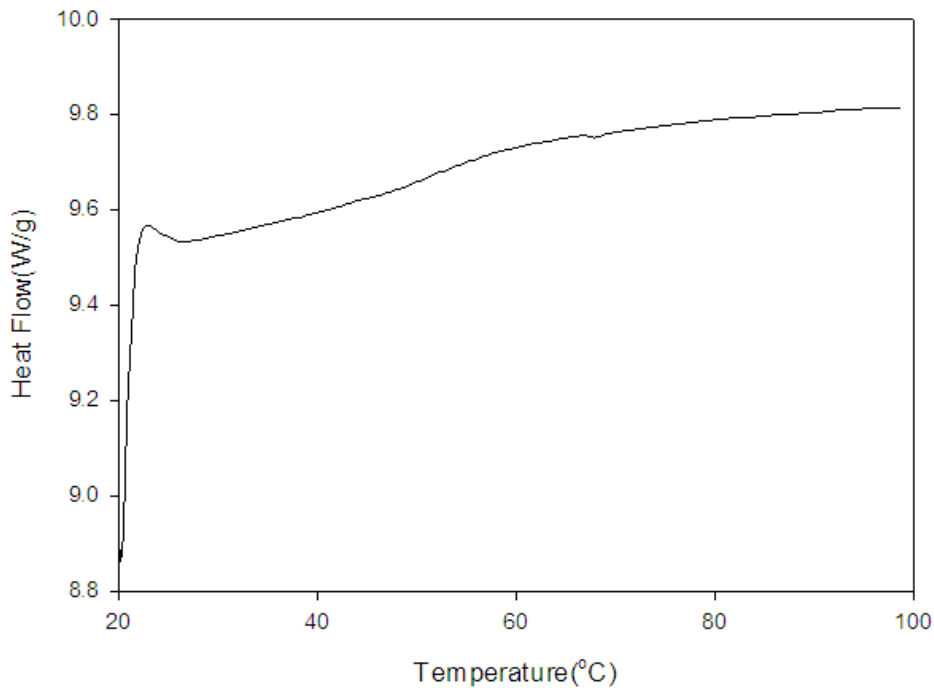


圖 4-49 EAT551 2phr Bu_4NBF_4 3.5V 5hr DSC 二次升溫圖

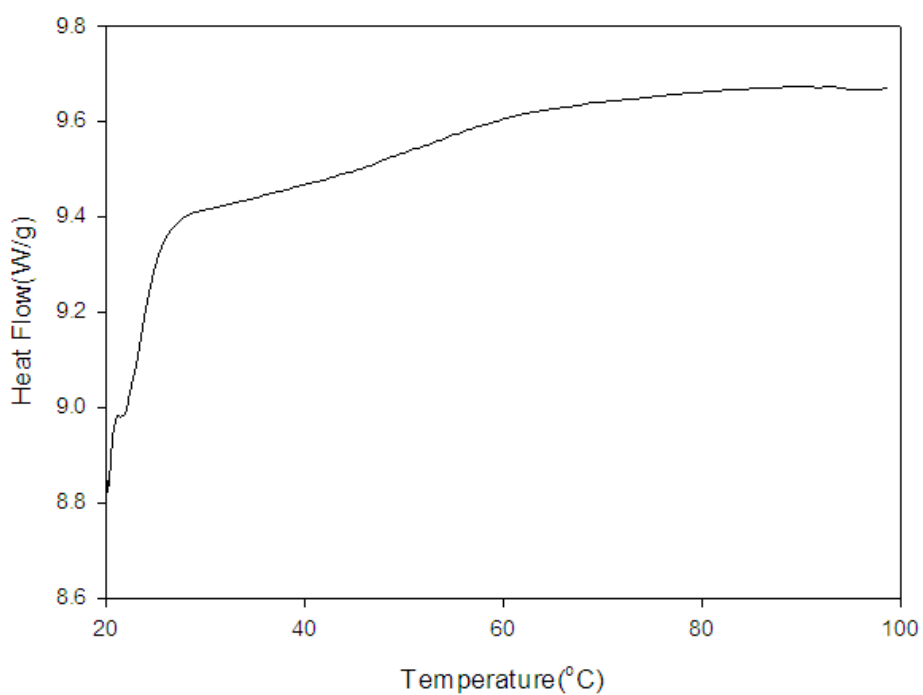


圖 4-50 EAT551 3phr Bu_4NBF_4 4V 5hr DSC 二次升溫圖

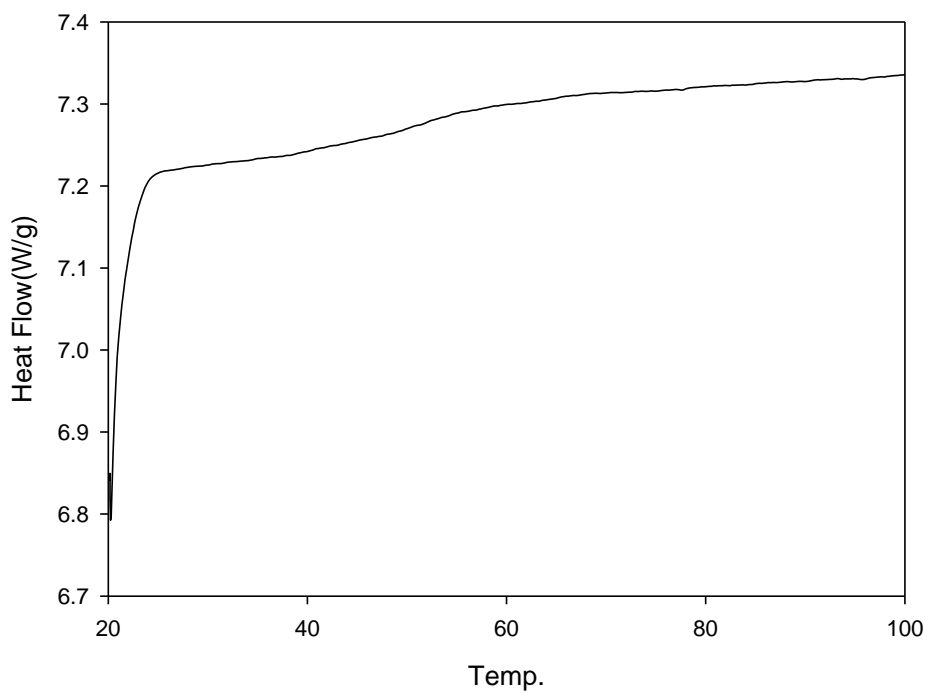


圖 4-51 EAT731 2phr Bu_4NBF_4 3.5V 5hr DSC 二次升溫圖

表 4-3 不同條件聚合複合膜第二次升溫 Tg 表

Sample	Tg(2 nd)(°C)
EAT551 1phrTBABF 3.5V	52.33
EAT551 2phrTBABF 3.5V	45.47
EAT551 3phrTBABF 3.5V	49.46
EAT551 2phrTBABF 4V	54.48
EAT731 2phrTBABF 3.5V	42.41
EAT731 2phrTBABF 4V	42.38

4.3.5 複合膜形態與 EDS 結果

4.3.5.1 複合膜表面結構

在環氧樹脂與丙酮比例 1:1 中加入 2phr 電解質，與噻吩一起定電壓聚合，在電極上所得到的複合膜，可以明顯可以看出兩種不同形式的膜存在，一種為在靠近電極面的深黑棕色的膜，另一個在表面上有白色粗糙的膜，白色粗糙的膜基本上可以判別為環氧樹脂，圖 4-52、53、54 分別為在聚合電壓 3、3.5、4V 聚合膜的 SEM 圖，可以發現有兩種不同的表面結構，一部份為平滑的膜，另一部份為有顆粒在裡面，根據 EDS 結果，在有顆粒的地方，S 的元素含量高許多，因此可以推斷這部份是由聚噻吩構成，應該是環氧樹脂沒有包覆上去，使得表面結構較不平滑。

圖 4-55、56 在環氧樹脂與丙酮比例 7:3 的條件下，所得到的膜，圖上觀察出為一平整的膜，肉眼看複合膜的顏色為棕色，並且在一電極的外圈部份會有較黑的膜存在，判斷是因為在高濃度的環氧樹脂溶液時，溶液的黏度與導電度都較差，使得噻吩更難進入到電極表面反應，但在內外圈的 EDS 測試一樣可以得到 S 的訊號，如表 4-4，推斷是一開始還是由噻吩聚合作為主要的反應，但當電極表面噻吩被反應完，因為環氧樹脂濃度大，黏度大使得噻吩不利於移動，但在外圈因為噻吩可從外側進電極表面，好進行聚合反應，

所以才會在外圍得到較黑的複合膜。

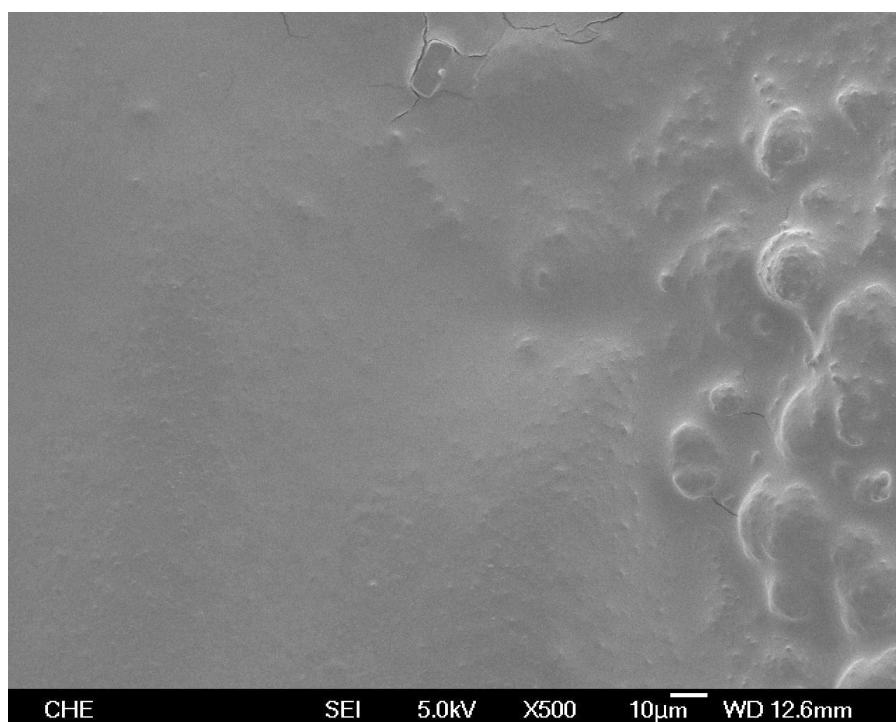


圖 4-52 EAT551 2phr 3V 5hr SEM 圖(500 倍)

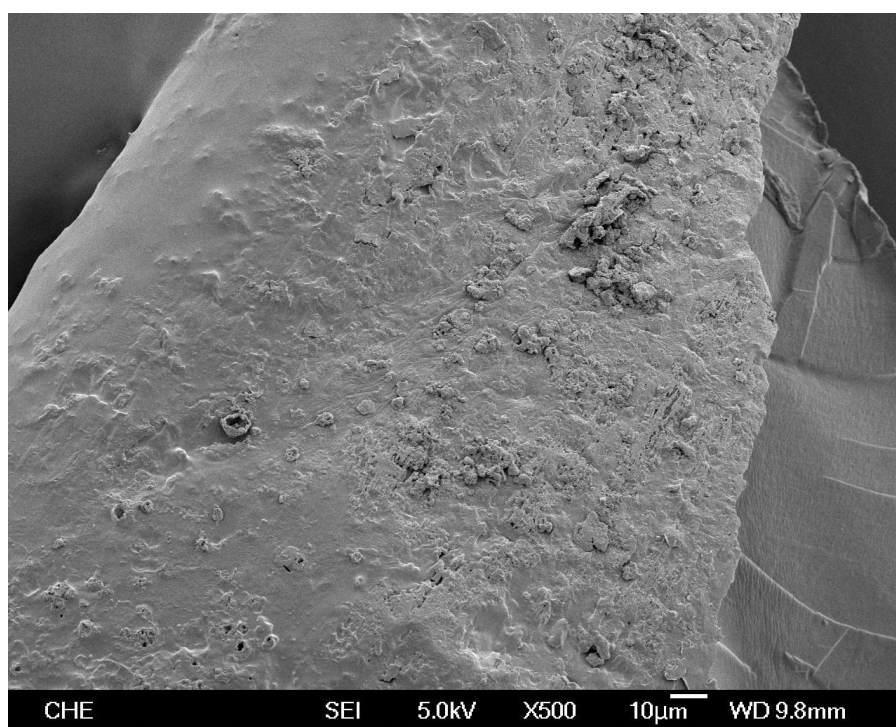


圖 4-53 EAT551 2phr 3.5V 5hr SEM 圖(500 倍)

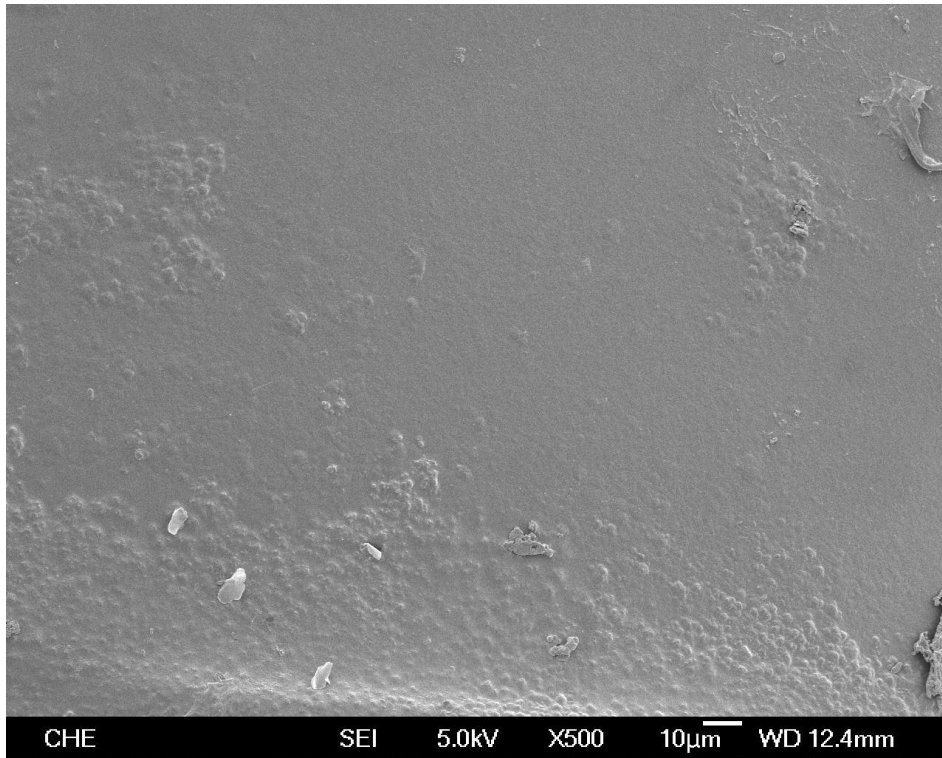


圖 4-54 EAT551 2phr 4V 5hr SEM 圖(500 倍)

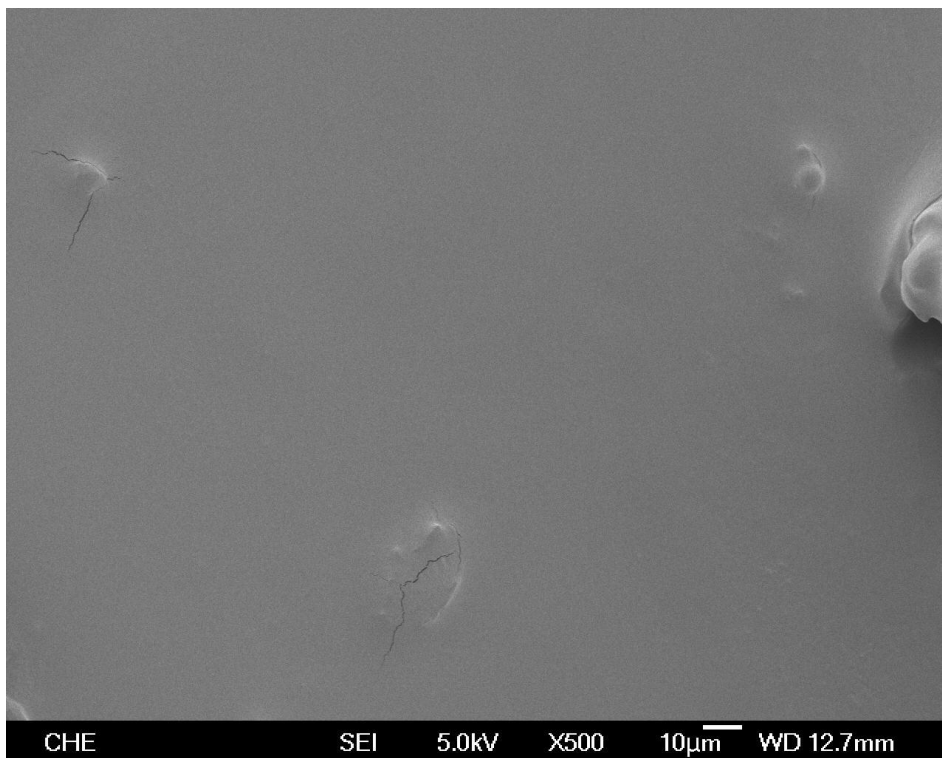


圖 4-55 EAT731 2phr 3.5V 5hr SEM 圖(500 倍)

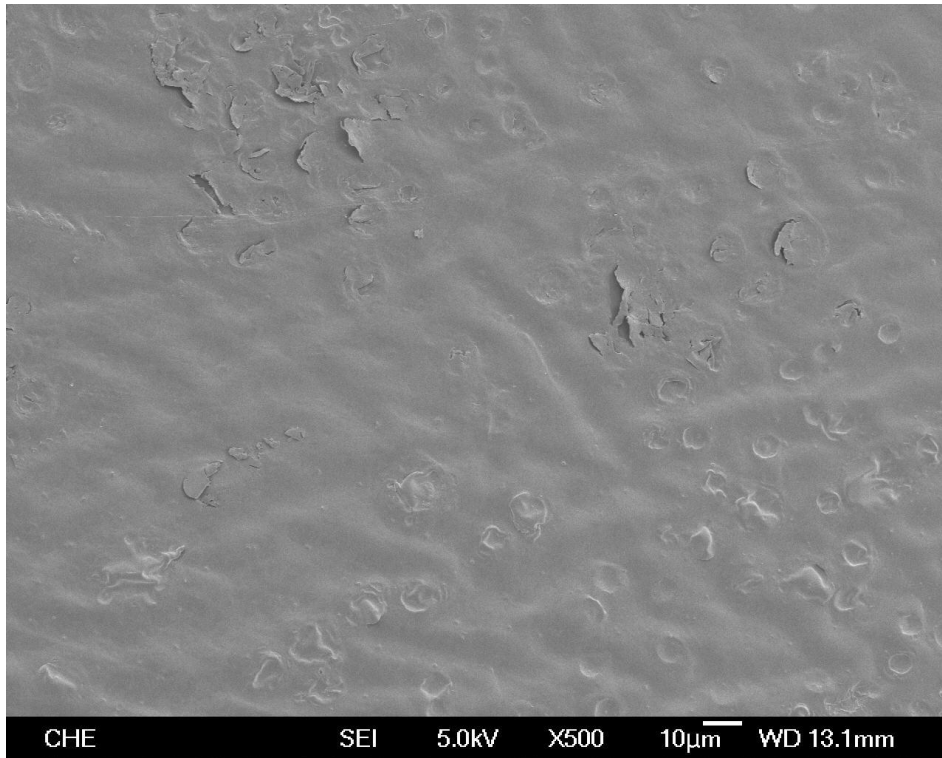


圖 4-56 EAT731 2phr 4V 5hr SEM 圖(500 倍)

表 4-4 聚噻吩/環氧樹脂複合物表面 EDS 結果

Sample	C(atomic%)	O(atomic%)	S(atomic%)
EAT551 2phr 3V 內	80.30	12.42	7.27
EAT551 2phr 3V 外	75.90	15.51	8.59
EAT551 2phr 3.5V 內	75.57	19.28	5.15
EAT551 2phr 3.5V 外	72.50	12.21	15.29
EAT551 2phr 4V 內	69.30	11.81	18.89
EAT551 2phr 4V 外	73.38	9.36	17.26
EAT731 2phr 3.5V 內	78.52	19.55	1.92
EAT731 2phr 3.5V 外	75.52	20.32	4.16
EAT731 2phr 4V 內	75.97	14.74	9.29
EAT731 2phr 4V 外	73.73	10.97	15.30

4.3.5.1 複合膜斷面結構

因為膜的不同，所以對其斷面拍 SEM 觀察其斷面的情形，作為成膜推斷的依據，圖 4-57 是在 EAT551 2phrTBABF 3.5V 5hr 下所聚出的複合膜 SEM 斷面圖，在圖的下半部有大孔洞的地方，是黏住樣品的碳膠部份，可忽略不看，而在上半部則是聚合出的複合膜，膜的上面是接觸溶液的面，可以看到其表面是十分粗糙的，是類似圖 4-57 的粗糙部份斷面，對斷面的左邊方塊放大，發現膜的下半部是一平整的斷面(圖 4-57A)，放大後並對此部份的膜作 EDS(圖 4-58)的結果(表 4-5)都可以明顯發現有 S 的存在，而在膜的上方放大(圖 4-57B)有發現有顆粒聚集的產物，放大後並在這邊作 EDS(圖 4-59)的結果發現這邊的元素只有 C 跟 O。

圖 4-60 則是在 EAT731 2phr 3.5V 5hr 下所聚出的複合膜 SEM 斷面圖，圖膜上方的面是接觸溶液的面，可以發現是相當平整，而在斷面上可以看出來最下方的有一薄層(圖 4-63)，分別對上下兩層的位置作 EDS，也可發現在下方這薄層的地方 S 的訊號明顯大於上面的膜。

因此可以推斷，在噻吩/環氧樹脂的系統中，噻吩先會在電極上聚合，而後環氧樹脂才會聚合上去，但因在高濃度環氧樹脂的系統中，因為環氧樹脂量大，使得溶液黏度增加，又環氧樹脂是一個

大的高分子，會造成噻吩要進去電極表面的困難，因此所聚出來
的聚噻吩會遠小於在 EAT551 的系統中，也才有兩種不同形式的外
觀。

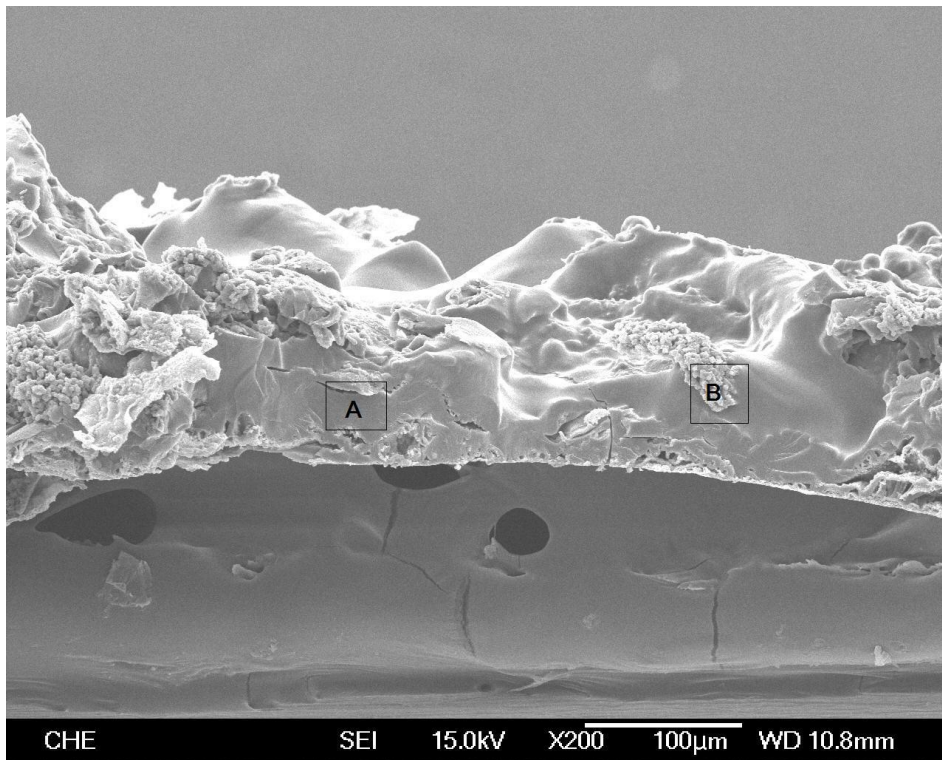


圖 4-57 EAT551 2phr 3.5V 5hr 斷面 SEM 圖(200 倍)

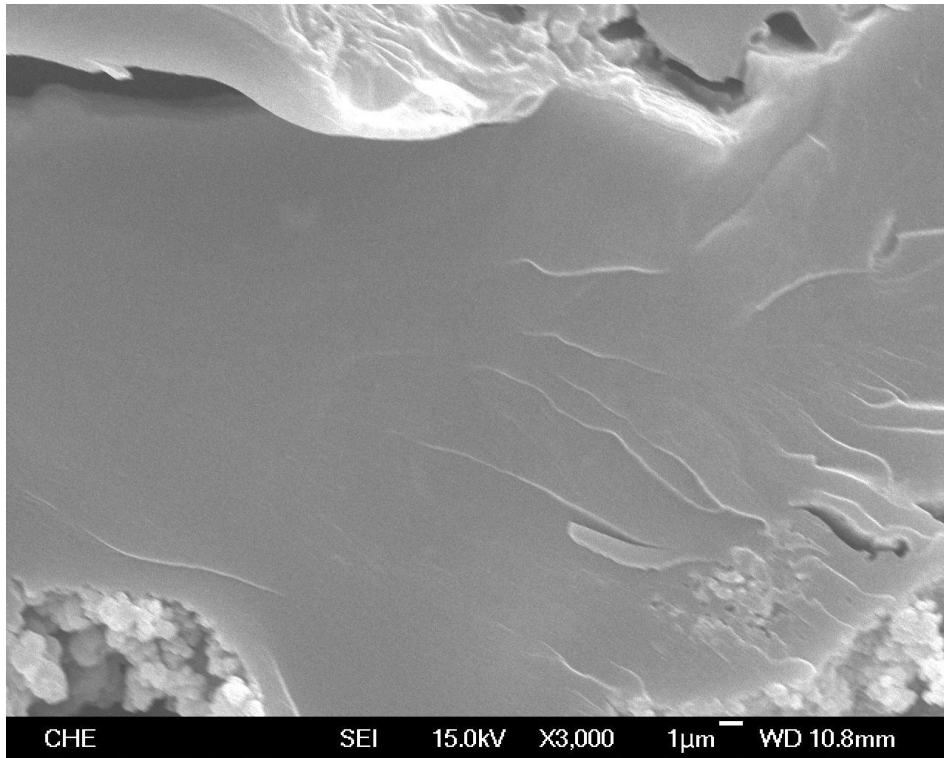


圖 4-58 EAT551 2phr 3.5V 5hr 斷面 SEM 圖(1000 倍)

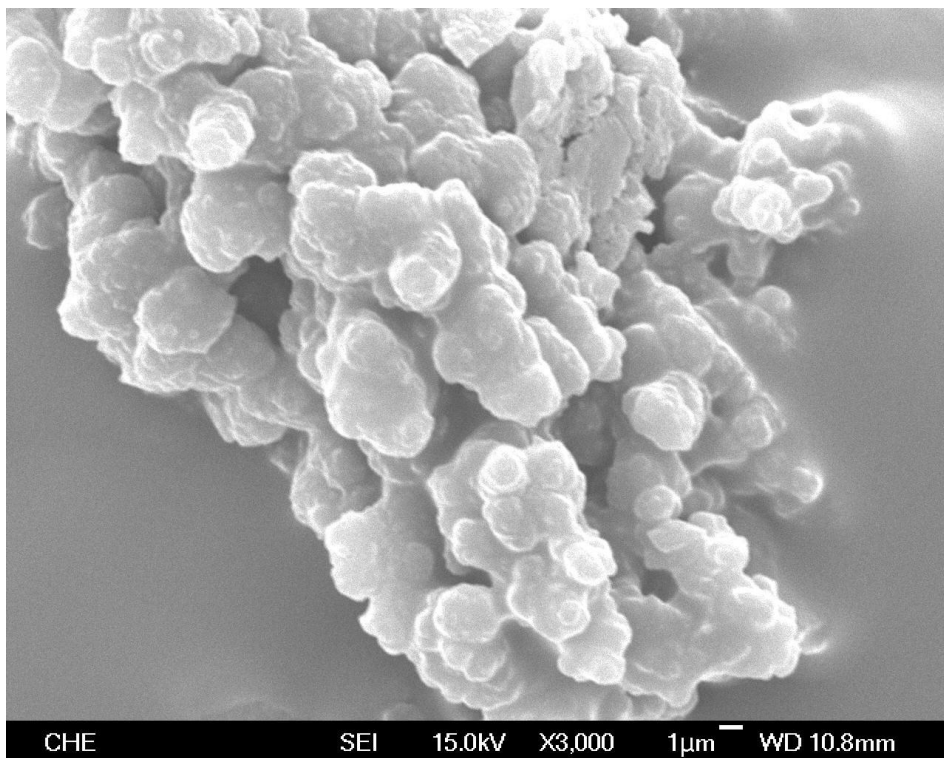


圖 4-59 EAT551 2phr 3.5V 5hr 斷面 SEM 圖(3000 倍)

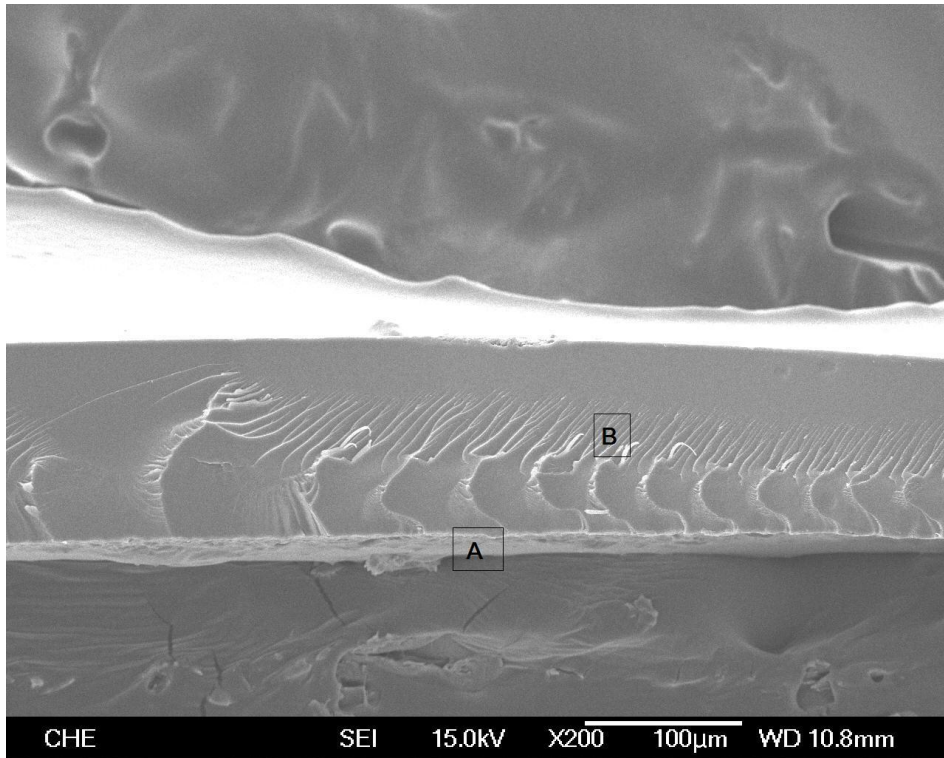


圖 4-60 EAT731 2phr 3.5V 5hr 斷面 SEM 圖(200 倍)

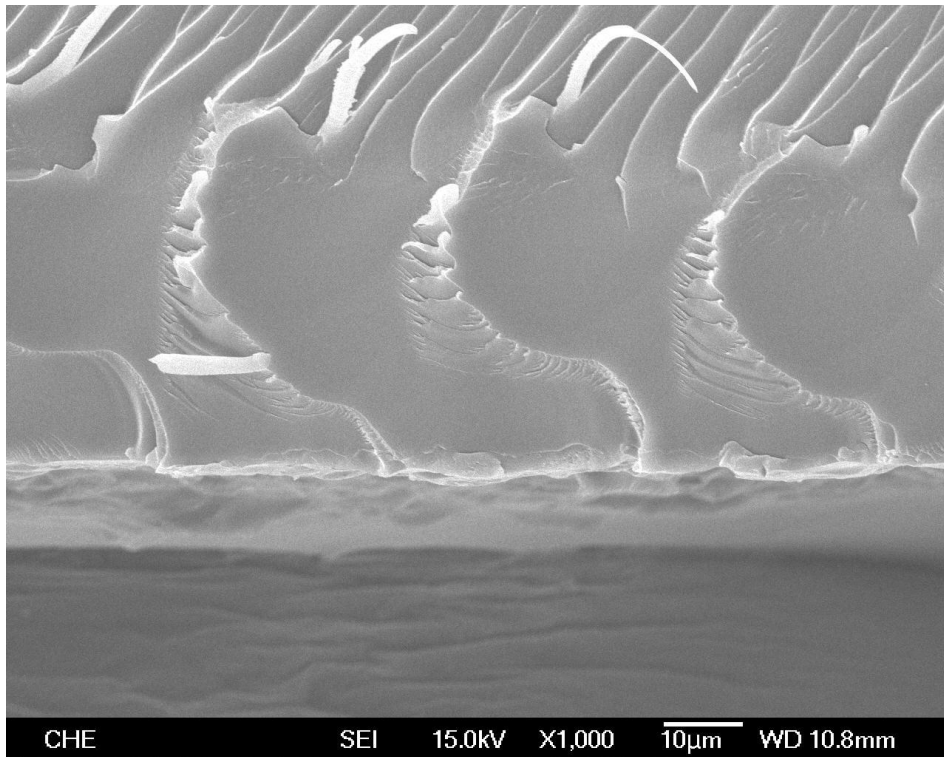


圖 4-61 EAT731 2phr 3.5V 5hr 斷面 SEM 圖(1000 倍)

表 4-5 聚噻吩/環氧樹脂複合物斷面 EDS 結果

Sample	C(atomic%)	O(atomic%)	S(atomic%)
EAT551 2phr 3.5V 5hr 圖 4-54 A 位置	74.805	10.035	15.16
EAT551 2phr 3.5V 5hr 圖 4-54 B 位置	79.81	20.19	-
EAT731 2phr 3.5V 5hr 圖 4-58 A 位置	75.55	21.09	3.36
EAT731 2phr 3.5V 5hr 圖 4-58 B 位置	77.193	22.70	0.537

4.3.6 交流阻抗分析

在先前的分析與討論中可以看到在環氧樹脂中所聚合出的聚噻吩中，是環氧樹脂與聚噻吩的混合膜。所以導電度測量方面也是兩者的綜合電阻，因此為了區分聚噻吩與環氧樹脂分別所造成電阻，也希望藉由 Nyquist 的圖形而了解電極界面的行為。將聚合好的膜放入 0.1M KCl 溶液中，利用固定震盪電位在不同的交流電頻率下測量阻抗的變化，接著將阻抗與頻率的關係圖轉換成虛組抗(Z'')對實組抗(Z')的 Nyquist 複數平面圖，接著可以利用交流阻抗分析軟體模擬出等效電路。

在 2.7 的文獻回顧中提到，在金屬塗佈環氧樹脂的交流阻抗分析中，會有三種理想圖形，半圓型、兩個半圓型、半圓型之後接著個 45° 的尾巴，而這些圖形分別代表不同的物理意義。而本研究經由 SEM 的照片可以看出環氧樹脂中所聚出的混合膜，是在聚噻吩的表面覆蓋一層環氧樹脂，而作為載體的白金片不會與電解質反應，因此可以視為一層環氧樹脂的塗層，裡面一層是有導電能力的膜。

在圖 4-62 EAT551 2phr 3.5V 5hr 聚合出來的膜，看出在進入低頻區前有一個大的半圓，而在低頻區最後才有一個往上拉的尾巴，這邊為電解質進入環氧樹脂層裡，開始和聚噻吩接觸進行離子交換所致。不同濃度電解質聚出來的膜得到的阻抗也不相同，圖 4-62、63、64

是分別為電解質濃度 1、2、3phr 在 3.5V 下聚合的複合膜的 Nyquist 圖，可以發現越低濃度電解質的膜，第一圈的半徑越大，可能是因為反應速率較慢，讓環氧樹脂的聚合較緻密，使得電解質較難穿透膜接觸到聚噻吩膜表面，跟先前的結果也可以知道，越慢的反應速率對環氧樹脂聚合物的形成緻密程度有較好的影響，而緻密程度影響離子進出膜的快慢，因此在不同情形聚合的混合膜有不同的阻抗特性。

相同的情形也發生在高濃度的環氧樹脂系統中，在圖 4-65 中，EAT731 2phr 3.5V 的聚合膜第一個半圓的半徑，大概到 10^6 跟在 EAT551 的相比多出一個級數，原因一樣是膜緻密程度的影響，也如先前 SEM 的結果，在高濃度的環氧樹脂系統中會得到較好的平整性，因此膜的緻密使得離子需要更多的時間才能進入膜，接觸到聚噻吩。

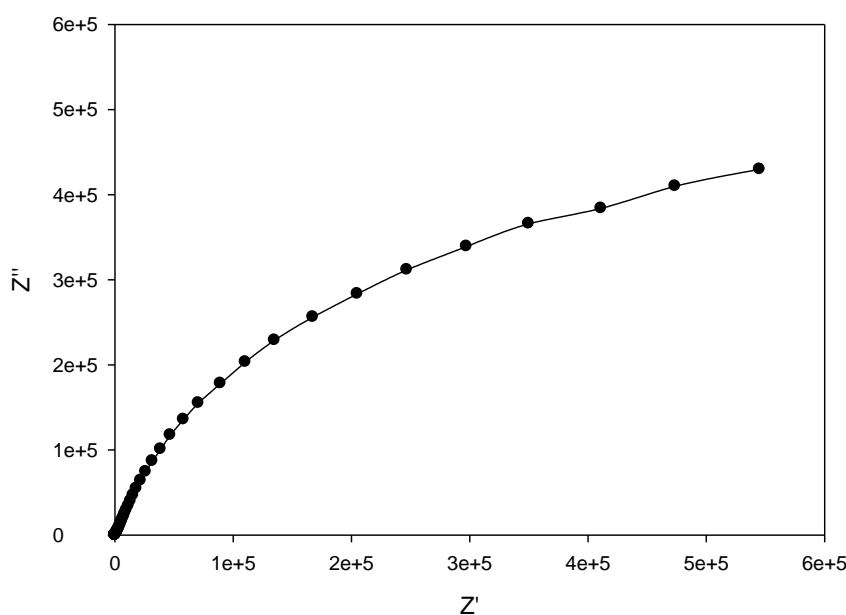


圖 4-62 EAT551 1phr 3.5V 5hr 聚合膜 Nyquist 圖

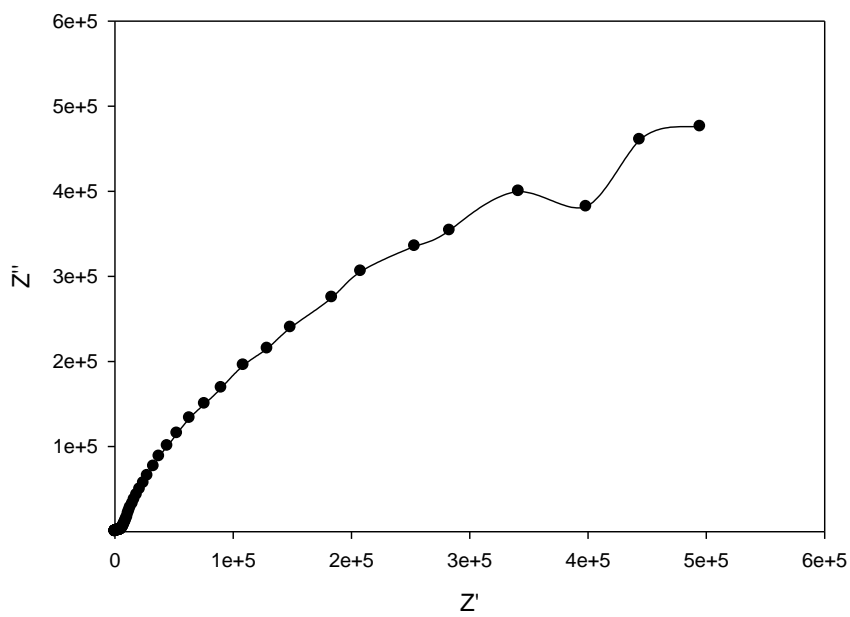


圖 4-63 EAT551 2phr 3.5V 5hr 聚合膜 Nyquist 圖

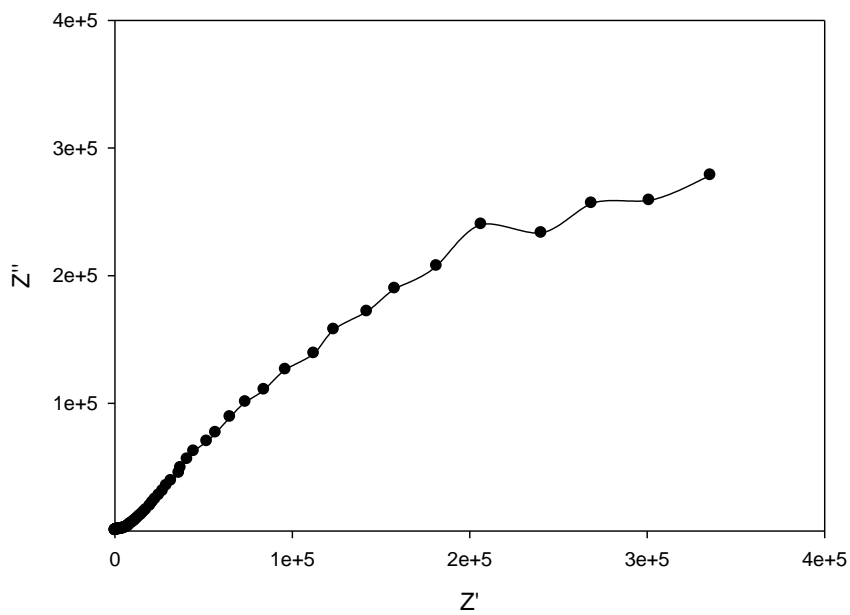


圖 4-64 EAT551 3phr 3.5V 5hr 聚合膜 Nyquist 圖

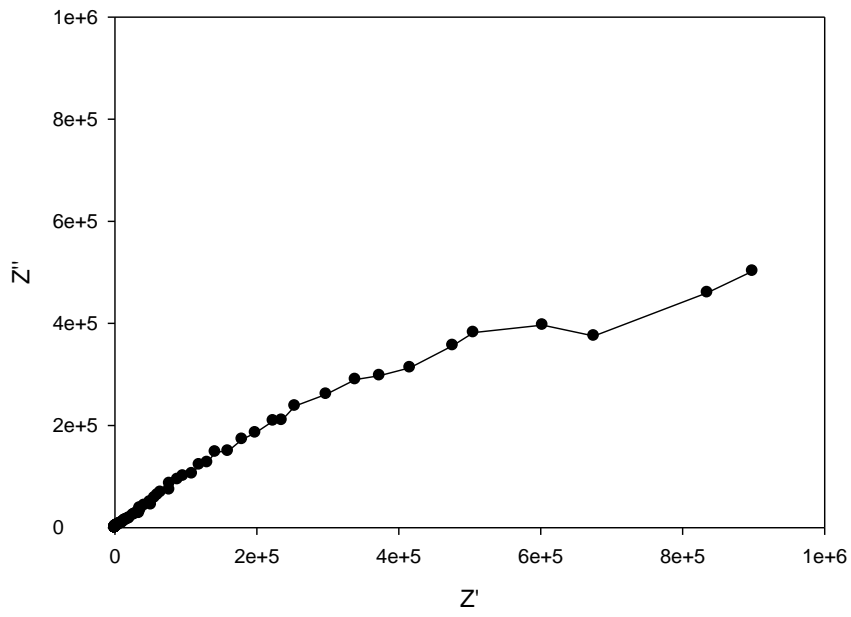


圖 4-65 EAT551 2phr 4V 5hr 聚合膜 Nyquist 圖

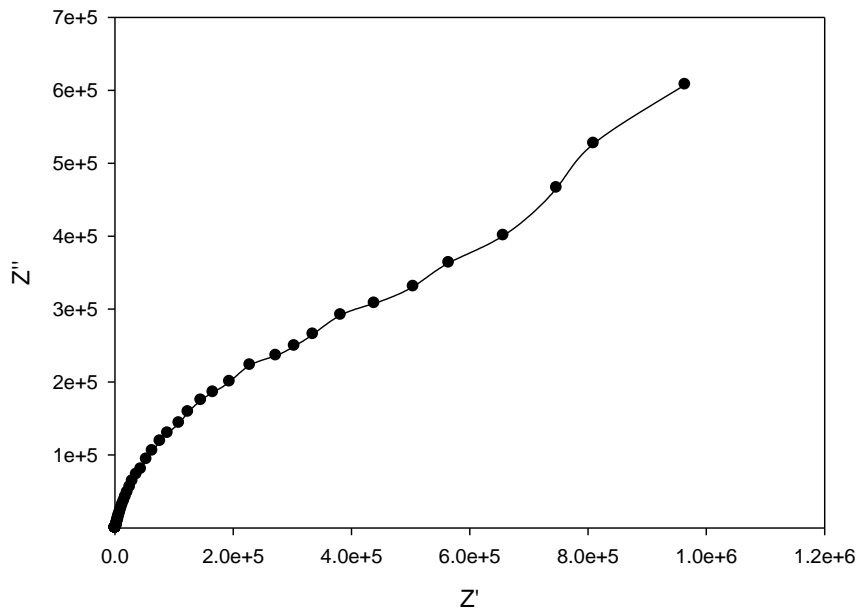


圖 4-66 EAT731 2phr 3.5v 5hr 聚合膜 Nyquist 圖

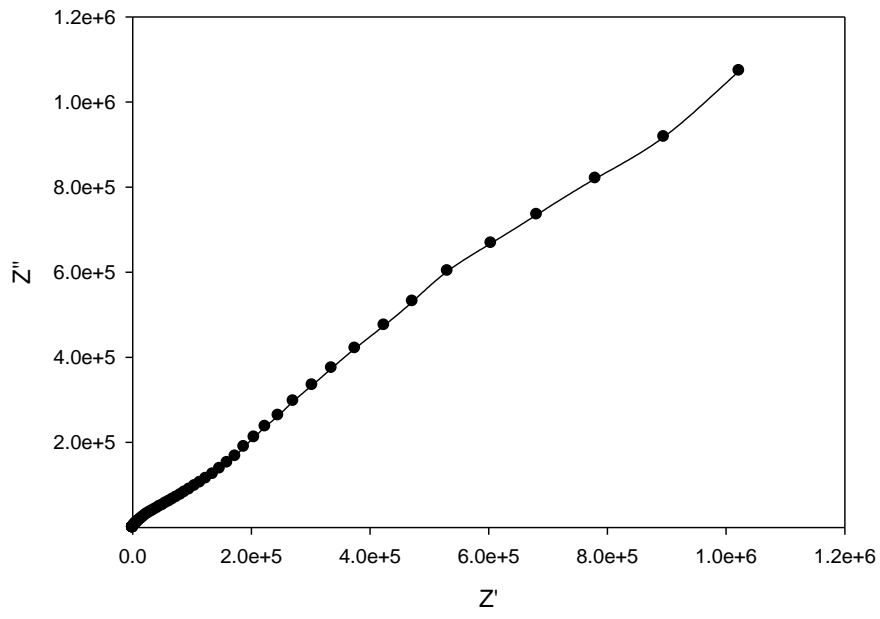


圖 4-67 EAT731 2phr 3v 5hr 聚合膜 Nyquist 圖

伍、結論與建議

結論

1. 在環氧樹脂與丙酮中加入電解質，在系統中加入電位可以聚合出產物，經過 IR 測試後可以確定為環氧樹脂的聚合物。
2. 在改變環氧樹脂濃度的循環伏安實驗可以發現，電流密度會因為環氧樹脂的濃度不同，其電化學特性而有不同的表現形式(圖 4-2~4)，環氧樹脂的濃度不僅影響溶液黏度，還影響到電子解離。
3. 定電壓聚合實驗中發現，聚合過程的電流密度變化是隨時間下降然後至平穩區，反應速率則會影響到達平穩區的時間，而在高反應速率下可能會使電極上聚合物脫落的情形。
4. 不同條件下環氧樹脂聚合膜的表面結構不同，SEM 圖可顯示，環氧樹脂有多層的結構，而且在高環氧樹脂濃度、低電解質濃度和低電壓的條件，有著較差的反應速率，但得到的膜會較平整。
5. 在丙酮中噻吩的循環伏安圖，可以發現丙酮對電聚合來說不是一個好的溶劑，因為要更大的電壓才能讓反應開始進行。
6. 在混合膜的 SEM 圖中，從斷面可以發現是主要先是聚噻吩聚合在電極表面，再對環氧樹脂進行聚合反應，但環氧樹脂的濃度會影響到噻吩的聚合，因此在 50%和 70%的環氧樹脂中，聚合出膜的形態完全不同。

7. 在混合膜的交流阻抗測試中，可以發現在高頻區會成為一個半圓，要進入低頻區時才會有一個尾巴，半圓的大小可跟混合膜形態有很大的關係，會影響到多久才能讓電極質進入環氧樹脂層到聚噻吩，聚合速率的快慢對膜的阻抗性質有很大的影響。

建議

本研究得到混合膜很難取下來，因此導電度等測試都無法進行，可能的原因是因為過大的電壓，進而系統的副反應增加，讓聚合物沒有很連續的在電極上形成。建議找出其他易揮發的溶劑能作為環氧樹脂的稀釋劑，同時也是好的電化學聚合溶劑，這樣能在低電壓下進行噻吩的電聚合完後，在提升電壓進行環氧樹脂的聚合，進而可以得到更完整的雙層膜的塗層。

陸、參考文獻

1. Heeger, "Electrical conductivity in doped polyacetylene"
J. Chem. Soc. , 1098-1101, 1997
2. J. I. Martins, S. C. Costa, "Electrodeposition of polypyrrole
on aluminium in aqueous tartaric solution" *Electrochimica
Acta*, 5802-5810, 2006.
3. G. M. Spinks, A. J. Domini, G. G. Wallace, D. E.
Tallman, "Electroactive conducting polymers for corrosion
control" *J Solid State Electrochem*, 2002.
4. 陳信蒲, "導電高分子在有機樹脂中之電聚合行為研究", 東海
大學碩士論文, 2009
5. H. Akamatsu, H. Inoguchi, Y. Matsunaga, *Nature* 173, 1954.
6. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Accad Naz., Lince
Rend., Sci. Fis., Mat Nature.*, 1958.

7. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, "Electrical Conductivity in Doped Polytacetylene" S. Polym., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1977.
8. K. Gurunathan, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, "Electrochemically Synthesised Conducting Polymeric Materials for Applications Towards Technology in Electronics Optoelectronics and Energy Storage Devices "K. Gurunathan et al. / Materials Chemistry and Physics, 1999.
9. C. Kittel, "Introduction to solid state physics 6thed." John Wiley & Sons, 1986.
10. M.G. Kanatzidis, "Conductive Polymer" Chem. Eng. News, 1990.
11. Terje A. Skotheim, Upton, Porsgrunn "Handbook of Conducting Polymers" Marcel Dekker, INC., volume 1 81-112, New York, 1986.

12. B. Lundberg, B. Sundqvist, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , 1985.
13. 賴耿陽，環氧樹脂應用實務，復漢出版社印行，1999
14. A. J. Bard, L. R. Faulkner, “ Electrochemical Methods
Fundamentals and Applications 2nd edition” John Wiley & Sons,
INC., 2001
15. A. F. Diaz, J. F. Bargon ” Handbook of conducting
Polymers” Marcel Dekker, New York, p.81, 1986.
16. A. F. Diaz, J. F. Bargon ” Handbook of conducting
Polymers” Marcel Dekker, New York, p.83, 1986.
17. A. F. Diaz, J. F. Bargon ” Handbook of conducting
Polymers” Marcel Dekker, New York, p.87, 1986.
18. A. F. Diaz, J. F. Bargon ” Handbook of conducting
Polymers” Marcel Dekker, New York, p.88, 1986.
19. 陳國寧，” 利用有機-無機混成法製備金屬防蝕薄膜之研究” ，國
立中央大學碩士論文, 2005.
20. 陳廷彥，” 含聚醚鏈環氧樹脂行高分子電解質之製備與其特性探
討” ，國立成功大學碩士論文, 20023

21. Ming-Shiu Li, Chen-Chi M. Ma, Miaw-Ling Lin, Feng-Chin Chang,
“Chemical Reactions Occurring during the Preparation of
Polycarbonate-Epoxy Blend” , Polymer, 1997
22. K. I. Seo, IJ. Chung, “Reaction analysis of
3,4-ethylenedioxythiophene with potassium persulfate in
aqueous solution by using a calorimeter” , Polymer, 4491.
23. S. Richard Prabhu Gnanakan, M. Rajasekhar and A. Subramania,
“Synthesis of Polythiophene Nanoparticles by Surfactant
-Assisted Dilute Polymerization Method for High Performance
Redox Supercapacitors” Elechemical Science, 2009
24. V.B. Miskovic-Stankovic, D. M. Drazic, M. J. Teodorovic,
“Electrolyte Penetration through Epoxy Coatings
Electrodeposited on Steel” , Corrosion Sceince, 1995
25. W. Prissanaroon, N. Brack, P.J. Pigram, J. Liesegang “A
surface and electrochemical study of polypyrrole coated on
stainless steel and copper ” Current Applied Physics, 2004.
26. L.H. Wang, L. Toppare, Fernandez, J.E. Macrpolecules,
1990.
27. S. Dogan, U. Akbulut, L. Fernandez, Synth Met. , 1992.

28. C. Cassignol, M. Cavarero, A. Boudet, A. Ricard, "Microstructure-conductivity relationship in conducting polypyrrole/epoxy composites." *Polymer*, 1998
29. M.M. popovic, B.N. Grur, CV.B. Miskovic-Stankovic," Corrosion studies on electrochemically deposited PANI and PANI/epoxy coatings on mild steel in acid sulfate solution" , *Progress in Organic Coatings*, 2005
30. Elaine Armelin, Rosa Pla, Francisco Liesa, Xavier Ramis, Carlos Aleman," Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint." *Corrosin Science*, 2007.
31. K. Naoi, K. M. Takeda, H. Kanno, M. Sakakura, A. Shimada," Simultaneous electrochemical fprmation of Al_2O_3 /polypyrrole layers(I):Effect of electrolyte anion in formation process" ,*Electrochim. Acta*,2000
32. Pittsburgh Paint and Glass lieense.
33. G. Kousik, S. Pitchumani, N.G. Renganathan, "Electrochemical Characterization of polythiophene-coated stell" , *Progress in Organic Coatings*, 2001

34. T. Tuken, B Yazici, M. Erbil, “Electrochemical synthesis of polythiophene on nickel coated mild steel and corrosion performance” , Applied Surface Science, 2005
35. Salah Aeiyaç, El Arbi Bazzaoui, Pierre-Camille Lacaze, “Electropolymerization of thiophene on oxidizable metals in organic media” , Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997

柒、附錄

在不同的條件下所作的循環伏安法會有不同的電流表現情形，在對不同濃度的環氧樹脂的循環伏安中，每圈的正向掃描當中，過一定的電位電流才會開始上升，將不同條件每圈的開始上升電位作成圖，如圖 7-1，在第一圈中，隨著環氧樹脂濃度的增加，起始上升的電位會下降，這是因為環氧樹脂的極性較高，使電解質較容易解離；而在不同圈的比較中，在 70%的環氧樹脂系統中在第 5 圈就沒有了開始上升電位，是因為之後每圈的圖形中會沒辦法很明顯的觀察出電流突然上升的位置；而在濃度為 70%和沒有環氧樹脂的條件下，在第一二圈時不會有一個明顯的落差，推測是因為在高濃度時，電解質的解離過程，因為太高濃度的環氧樹脂，對解離的正負離子團有很大的阻擋，使其不會跑太遠，在回到零伏特時很容易又變回未解離的情形，所以每圈所需要將電解質解離的能量大小差不多，所以不會有很明顯的差別，而在沒有環氧樹脂的系統中則是相反，因為離子團的分開和回來都容易，也容易與其他的相反電位離子團碰撞，因此其開始上升的電位沒有明顯的下降。

過了起始上升電位後，到達一定的電壓電流會開始拉平，這個電流我們稱之為極限電流，如圖 7-2，很簡單的可以發現隨著環氧樹脂

的濃度增加，其極限電流越低，這是因為環氧樹脂的高黏度讓溶液電阻會增加，讓電流下降，圖 7-3 是到達極限電流時的電壓，會發現到在低濃度和沒有環氧樹脂的情況下，極限電流電壓會維持在一定的大小，因為在高濃度環氧樹脂中，環氧樹脂的聚合讓反應需要更大的能量到達極限電流。

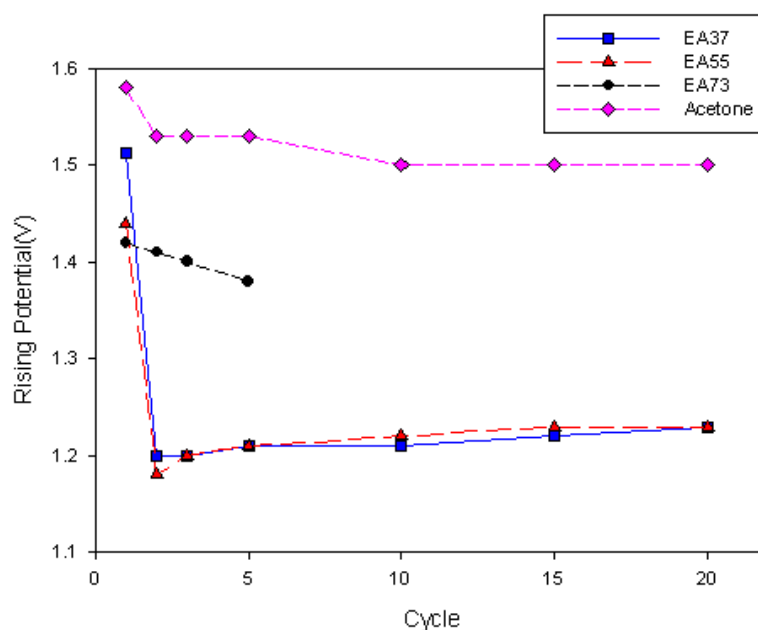


圖 7-1 不同環氧樹脂與丙酮比例加入 2phr 電解質
循環伏安法不同圈數電流開始上升電位

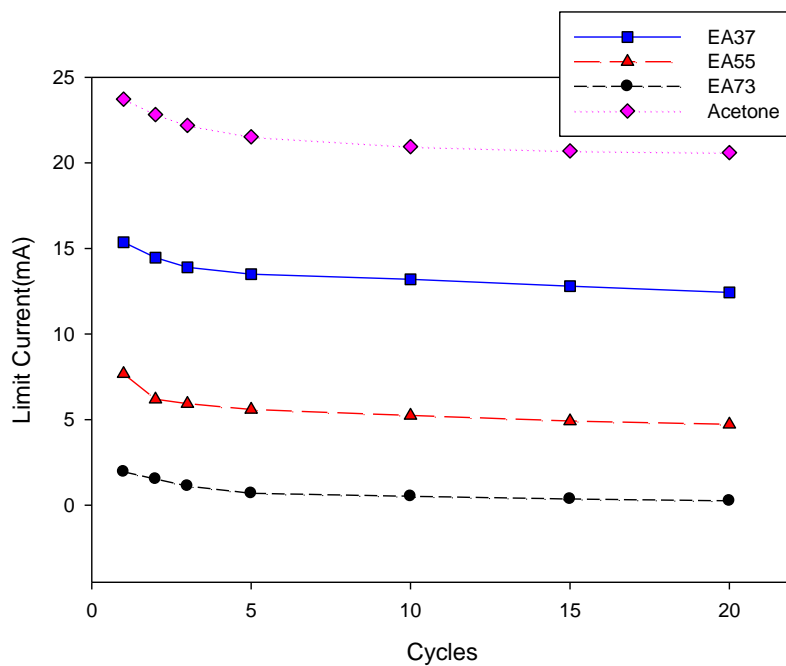


圖 7-2 不同環氧樹脂與丙酮比例加入 2phr 電解質
循環伏安法不同圈數之極限電流

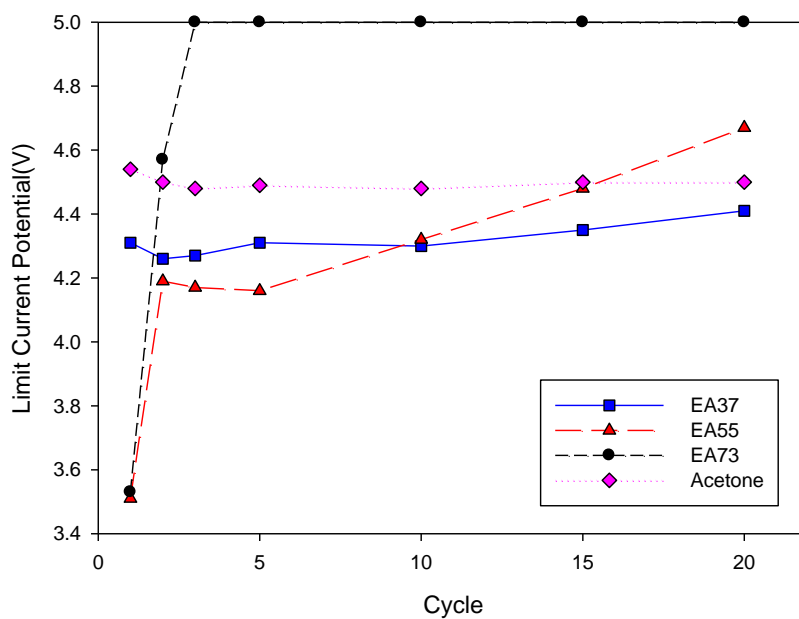


圖 7-3 不同環氧樹脂與丙酮比例加入 2phr 電解質
循環伏安法不同圈數到達極限電流時電位