

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

聚丙烯奈米石墨複合材料製備及性質
檢測

Preparation and Properties of
Polypropylene/Nanographite Composites

研究生：王肇榮 撰

中華民國 101 年 7 月

誌謝

在碩士班的兩年時間，最要感謝的就是我的指導老師，王曄博士。在每個禮拜的 meeting，老師總是認真且仔細的與我討論實驗中遇到的問題，一起想解決的辦法以及需要改進的地方。對於我的研究更是不厭其煩的糾正我，才能讓我得以完成我的研究。

在此也要感謝我的口試委員，沈曉復博士，朱侯憲教授和何志松教授。對於我的論文提出需要訂正的地方以及改進加強的部分，因為他們的建議，才能夠讓我的研究更加完整。

謝謝系上的徐武軍、謝樹木、喬緒明、林其昌、何志松等幾位教授，在實驗上也時常麻煩他們，得到很多寶貴的意見。實驗的空檔也常與他們聊天，得以放鬆心情。韓怡娟與林月華兩位學姐，在實驗上幫了很大的忙，真的很謝謝妳們。也時常麻煩王英招學姐，在處理課業上的一些問題，謝謝妳。以及中興大學的趙珮琪學姐和物理系的郭學姐，解決我很多實驗上的問題，謝謝妳們。謝謝顏棋鑫、林印模兩位先生，很感謝他們在實驗儀器有問題時，鼎力幫助，讓我得以順利的做完所有實驗。

感謝學長葉恒伸，從我碩一進實驗室就一直麻煩他到他退伍。在實驗室裡，帶我從最基本的實驗做起，還有俞方和高維澤學長，容忍我的無理取鬧和異想天開。學長畢業後，時常會一起聚餐，聊聊生活中的瑣事。在我碩士生活中，占有重量級地位的兩位，楊斯堯跟黃瑞斌，一起在實驗室生活了兩年，一起上課，一起去桃園，一起研究老師的課表，一起畢業。兩年因為你們，使我的研究有了後盾，謝謝你們。感謝欣礫，綺珊一起 meeting，一起討論實驗，還有曹峻榮，不論在什麼時候都可以陪我打 bbo。感謝佳學學長在實驗上的幫忙。還有許多學長和同學：永長學長，阿典學長，阿草，芒果，蕭欣培，江

偉誠，陳韋銜，張志誠，寶貝，陳玟羽，資元，賴紹翔...還有三位專題生:梁平賢，郭泰成，蕭名凱。最後當然不能忘記賴孟村學長，一起吃漢堡的日子，永遠的大哥哥。

壓軸當然是留給我生命最重要的媽媽，謝謝您一路上支持我讀到研究所，無私的奉獻，讓我沒有後顧之憂，可以專心的研究，謝謝您。還有家中兩位姐姐，總是幫我打氣加油，在我低潮的時候逗我開心，在我得意的時候，打擊我的信心，謝謝妳們。最後，爸，我做到了，獻給在天上的你。

摘要

本研究以溶液法製備馬來酸酐接枝聚丙烯(PPgMA)-石墨奈米功能化複合材料。聚丙烯基材為非極性材料，所以必須接枝馬來酸酐來改質基材以增加介面之親合性。另一方面由於石墨層表面並未具任何離子或活性官能基，因此必須以氧化的方法使石墨表面發生羥基、羧基及環氧基等反應性官能基，再利用不同的介面活性劑與氧化石墨(GO)反應來修飾石墨表面。使有機化後之石墨能均勻分散於有機溶劑中，讓基材跟石墨混摻更均勻。

進行溶液法製備不同組成之奈米石墨功能性複材，探討石墨有機化對物性、導熱、導電性之影響。並以 XRD、TEM、SEM 及 OM 等方法進行微結構分析，DSC 分析結晶行為跟熱傳導係數，由 DMA 分析複材之機械性質，最後由 DEA 中之介面極化效應判別石墨於複材中之分散狀態和離子導電度跟濃度的關係。實驗結果顯示，奈米複材性能隨石墨濃度增加而提升，同時，利用分子量較大的介面活性劑製備的複材，在介電性質與熱傳導性質上有較佳的補強效果。

目錄

摘要.....	I
目錄.....	II
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VIII
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 奈米材料概論	4
2-1-1 奈米材料定義	4
2-1-2 奈米材料分類	4
2-1-3 奈米級複合材料之特性	5
2-1-4 奈米碳材料	6
2-2 石墨有機化.....	8
2-2-1 氧化石墨有機化.....	8
2-2-2 熱膨脹有機化還原.....	9
2-3 介面活性劑處理.....	10
2-4 聚丙烯的改質.....	12

2-5 高分子石墨複合材料	13
2-5-1 原位聚合法	13
2-5-2 熔融混摻.....	13
2-5-3 溶液法.....	14
2-6 奈米複材物性結構分析	16
2-6-1 微結構分析.....	16
2-6-2 DSC、熱傳導分析	18
2-6-3 動態機械分析(DMA)	20
2-6-4 介電分析(DEA)	26
參、實驗材料與實驗方法	35
3-1 實驗材料	35
3-2 氧化石墨製備	36
3-2-1 Hummers and Offeman 氧化法	37
3-2-2 氧化處理.....	37
3-3 介面活性劑處理.....	38
3-3-1 十八烷胺介面活性劑處理.....	38
3-3-2 不同分子量聚丙烯醯胺介面活性劑處理.....	39
3-4 溶液法製備高分子奈米複合材料	40

3-4-1 高分子奈米石墨複材製備	40
3-5 微結構分析	41
3-5-1 X-ray 繞射分析(XRD).....	41
3-5-2 場發掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)	41
3-5-3 穿透式電子顯微鏡(TEM)	42
3-5-4 原子力顯微鏡(AFM).....	42
3-6 熱性質分析	43
3-6-1 熱重分析儀(TGA)	43
3-6-2 熱差掃描儀(DSC)	43
3-7 動態機械性質分析(DMA).....	43
3-8 介電性質分析(DEA)	44
肆、結果討論.....	45
4-1 有機化石墨粉體.....	45
4-1-1 GO、GOO 結構分析.....	45
4-1-2 GOP2、GOP4 結構分析	53
4-1-3 有機化石墨粉體比較.....	59
4-2 馬來酸酐接枝聚丙烯與有機化石墨奈米複材	62
4-2-1 PPgMA/GO、PPgMA/GOO	62
4-2-2 PPgMA/GOP2、PPgMA/GOP4.....	84

4-2-3 馬來酸酐接枝聚丙烯與有機化石墨奈米複材比較	105
伍、結論與未來研究方向.....	115
陸、參考文獻.....	118

表目錄

表 3-1、AFM 操作模式優缺點比較.....	43
表 4-1、NG、GO 與 GOO 官能基.....	47
表 4-2、NG、GOP2 與 GOP4 官能基表.....	55
表 4-3、X-ray 繞射分析結果.....	60
表 4-4、有機化石墨官能基表.....	61
表 4-5、元素分析結果.....	61
表 4-6、PPgMA/GOO TGA 分析結果.....	68
表 4-7、PPgMA/GOO DSC 分析數據.....	71
表 4-8、溶液法之 PPgMA/GOO 複材之 XRD 分析結果.....	73
表 4-9、PPgMA/GOO 熱傳導係數分析結果.....	75
表 4-10、PPgMA/GOO 動態機械性質分析結果.....	77
表 4-11、PPgMA/GOP4 TGA 分析結果	90
表 4-12、PPgMA/GOP4 DSC 分析數據.....	93
表 4-13、溶液法之 PPgMA/GOP4 複材之 XRD 分析結果.....	94
表 4-14、PPgMA/GOP4 熱傳導係數分析結果.....	96
表 4-15、PPgMA/GOP4 動態機械性質分析結果.....	98
表 4-16、PPgMA/GO、GOS 之 TGA 分析結果.....	107

表 4-17、PPgMA/GO、GOS 複材 DSC 分析數據.....109

表 4-18、PPgMA/GO、GOS 動態機械性質分析結果.....111

圖目錄

圖 2-1、六邊形石墨結構.....	7
圖 2-2、碳材料結構示意圖.....	7
圖 2-3、C ₆₀ 結構.....	8
圖 2-4、氧化石墨結構(GO).....	9
圖 2-5、石墨熱膨脹示意圖.....	10
圖 2-6、十八烷胺層插圖.....	11
圖 2-7、聚丙烯醯胺層插圖.....	11
圖 2-8、馬來酸酐接枝聚丙烯(PPgMA)結構圖.....	13
圖 2-9、溶液法複材製備示意圖結構圖.....	16
圖 2-10、X-ray 繞射示意圖.....	17
圖 2-11、熱傳導示意圖.....	20
圖 2-12、黏彈性材料施以正弦應變之應力回應圖.....	21
圖 2-13、不定形與結晶性高分子之儲存模數對溫度圖.....	23
圖 2-14、聚丙烯之鬆弛時間圖譜.....	25
圖 2-15、不同頻率下 DMA 溫度掃描示意圖.....	26
圖 2-16、高分子 DMA 溫度譜與分子鏈行為之關係.....	26
圖 2-17、電容器示意圖.....	27

圖 2-18、電場作用下的極化作用	29
圖 2-19、電介質與等效電路	32
圖 2-20、頻率影響極化機構的圖形	33
圖 3-1、十八烷胺化學式	35
圖 3-2、聚丙烯醯胺化學式	36
圖 4-1、NG、GO 與 GOO X-ray 繞射圖	46
圖 4-2、NG、GO 與 GOO FTIR 紅外線光譜分析圖	47
圖 4-3、天然石墨 SEM 圖(5kX)	49
圖 4-4、天然石墨 SEM 圖(30kX)	49
圖 4-5、氧化石墨 SEM 圖(5kX)	50
圖 4-6、氧化石墨 SEM 圖(30kX)	50
圖 4-7、GOO 有機化改質石墨 SEM(5kX)	51
圖 4-8、GOO 有機化改質石墨 SEM(30kX)	51
圖 4-9、氧化石墨 AFM	52
圖 4-10、GOO 有機化改質石墨 AFM	52
圖 4-11、天然石墨元素分析圖	52
圖 4-12、氧化石墨元素分析圖	53
圖 4-13、GOO 元素分析圖	53
圖 4-14、NG、GOP2 與 GOP4 X-ray 繞射圖	54

圖 4-15、NG、GOP2 與 GOP4 FTIR 紅外線光譜分析圖.....	55
圖 4-16、GOP2 有機化改質石墨 SEM(5kX).....	56
圖 4-17、GOP2 有機化改質石墨 SEM(30kX).....	57
圖 4-18、GOP4 有機化改質石墨 SEM(5kX).....	57
圖 4-19、GOP4 有機化改質石墨 SEM(30kX).....	58
圖 4-20、GOP2 有機化改質石墨 AFM.....	58
圖 4-21、GOP4 有機化改質石墨 AFM.....	58
圖 4-22、GOP2 元素分析圖.....	59
圖 4-23、GOP4 元素分析圖.....	59
圖 4-24、有機化石墨 X-ray 繞射圖.....	60
圖 4-25、有機化石墨 FTIR 紅外線光譜分析圖.....	61
圖 4-26、有機化石墨沉降比較.....	62
圖 4-27、PPgMA/GO SEM 冷凍斷面圖(3kX).....	63
圖 4-28、PPgMA/GO TEM 圖(10kX).....	64
圖 4-29、PPgMA/GO TEM 圖(60kX).....	64
圖 4-30、PPgMA/GOO SEM 冷凍斷面圖(3kX).....	65
圖 4-31、PPgMA/GOO TEM 圖(10kX).....	65
圖 4-32、PPgMA/GOO TEM 圖(60kX).....	66
圖 4-33、PPgMA/GOO TGA 分析曲線-1.....	67

圖 4-34、PPgMA/GOO TGA 分析曲線-2.....	68
圖 4-35、PPgMA/GOO 濃度對溫度之趨勢.....	69
圖 4-36、PPgMA/GOO 升溫掃描 DSC 分析圖.....	70
圖 4-37、PPgMA/GOO 降溫掃描 DSC 分析圖.....	71
圖 4-38、溶液法之 PPgMA/GOO 複材之 XRD 分析圖.....	73
圖 4-39、PPgMA/GOO 熱傳導係數分析圖.....	74
圖 4-40、PPgMA/GOO 不同濃度下之儲存模數.....	76
圖 4-41、PPgMA/GOO 不同濃度下之損失模數.....	76
圖 4-42、PPgMA/GOO 不同濃度下之 ϵ' 對溫度之分析圖 (100Hz).....	78
圖 4-43、PPgMA/GOO 不同濃度下之 ϵ' 對溫度之分析圖 (1000Hz).....	78
圖 4-44、PPgMA/GOO 不同濃度下之 ϵ'' 對溫度之分析圖 (100Hz).....	79
圖 4-45、PPgMA/GOO 不同濃度下之 ϵ'' 對溫度之分析圖 (1000Hz).....	79
圖 4-46、PPgMA/GOO 不同濃度下之定溫(110°C) ϵ' 對頻率之分析 圖.....	81
圖 4-47、PPgMA/GOO 不同濃度下之定溫(110°C) ϵ'' 對頻率之分析 圖.....	81
圖 4-48、PPgMA/GOO 不同濃度下之定溫(110°C) σ 對頻率之分析	

圖	82
圖 4-49、PPgMA/GOO(60°C)導電度擬合曲線圖	83
圖 4-50、PPgMA/GOO(110°C)導電度擬合曲線圖	83
圖 4-51、PPgMA/GOO 導電度對體積濃度圖	84
圖 4-52、PPgMA/GOP2 SEM 冷凍斷面圖(3kX).....	85
圖 4-53、PPgMA/GOP2 TEM 圖(10kX).....	86
圖 4-54、PPgMA/GOP2 TEM 圖(60kX).....	86
圖 4-55、PPgMA/GOP4 SEM 冷凍斷面圖(3kX).....	87
圖 4-56、PPgMA/GOP4 TEM 圖(10kX).....	87
圖 4-57、PPgMA/GOP4 TEM 圖(60kX).....	88
圖 4-58、PPgMA/GOP4 TGA 分析曲線-1.....	89
圖 4-59、PPgMA/GOP4TGA 分析曲線-2.....	89
圖 4-60、PPgMA/GOP4 濃度對溫度之趨勢	90
圖 4-61、PPgMA/GOP4 升溫掃描 DSC 分析圖	92
圖 4-62、PPgMA/GOP4 降溫掃描 DSC 分析圖	92
圖 4-63、溶液法之 PPgMA/GOP4 複材之 XRD 分析圖	94
圖 4-64、PPgMA/GOP4 熱傳導係數分析圖	95
圖 4-65、PPgMA/GOP4 不同濃度下之儲存模數.....	97
圖 4-66、PPgMA/GOP4 不同濃度下之損失模數.....	97

圖 4-67、PPgMA/GOP4 不同濃度下之 ϵ' 對溫度之分析圖 (100Hz)	99
圖 4-68、PPgMA/GOP4 不同濃度下之 ϵ' 對溫度之分析圖 (1000Hz)	99
圖 4-69、PPgMA/GOP4 不同濃度下之 ϵ'' 對溫度之分析圖 (100Hz)	100
圖 4-70、PPgMA/GOP4 不同濃度下之 ϵ'' 對溫度之分析圖 (1000Hz).....	100
圖 4-71、PPgMA/GOP4 不同濃度下之定溫(110°C) ϵ' 對頻率之分析圖	102
圖 4-72、PPgMA/GOP4 不同濃度下之定溫(110°C) ϵ'' 對頻率之分析圖	102
圖 4-73、PPgMA/GOP4 不同濃度下之定溫(110°C) σ 對頻率之分析圖	103
圖 4-74、PPgMA/GOP4(60°C)導電度擬合曲線圖	104
圖 4-75、PPgMA/GOP4(110°C)導電度擬合曲線圖	104
圖 4-76、PPgMA/GOP4 導電度對體積濃度圖	105
圖 4-77、PPgMA/GO、GOS 之 TGA 曲線圖-1.....	106
圖 4-78、PPgMA/GO、GOS 之 TGA 曲線圖-2.....	107
圖 4-79、PPgMA/GO、GOS 複材升溫掃描 DSC 分析圖	108
圖 4-80、PPgMA/GO、GOS 複材降溫掃描 DSC 分析圖	108

圖 4-81、PPgMA/GO、GOS 複材儲存模數分析圖	110
圖 4-82、PPgMA/GOS 複材損失模數分析圖	110
圖 4-83、PPgMA/ GOS 複材 ϵ' 對溫度分析圖(1000Hz).....	112
圖 4-84、PPgMA/GOS 複材 ϵ'' 對溫度分析圖(1000Hz).....	112
圖 4-85、PPgMA /GOS 定溫(110°C) ϵ' 對頻率之分析圖	113
圖 4-86、PPgMA /GOS 定溫(110°C) ϵ'' 對頻率之分析圖	113
圖 4-87、PPgMA /GOS 定溫(110°C) σ 對頻率之分析圖	114

壹、緒論

1-1 研究背景與動機

奈米複合材料近年來不斷的被研究以及廣泛的被應用到各個行業。複合材料(Composites)是將兩種或兩種以上物理或化學性質不同的物質截長補短所合成的材料，故複合材料具有結合不同材料優點的特性。一般而言是由基材(Matrix)與補強材料(Reinforcement)所組成，但其性質除受此兩者所影響外，基材與補強材料的界面亦是決定複合材料性質好壞的關鍵。複合材料增強的效果主要在於增強材料的剛度、長徑比以及和基材界面結合作用。所以補強材料經過表面處理和基材形成良好的界面結合作用，有效的提高複合材料的機械性質。在傳統的複合材料中補強材料大多是微米級尺寸，使補強效果受到限制。一般來說補強材料的重量比在 20%~30%左右才能達到較好的效果，但會使複合材料的流動性、加工性質以及透明性皆變差，亦會使材料變脆。以上這些問題從 1990 年起奈米複合材料開始發展以後，加以改進，發展到 21 世紀奈米科技已成為具有很大影響力的技術，也是全球積極研究的領域之一。跟傳統產業相比而言，只要在高分子基材中添加微量的奈米級填充物，就能改變複合材料的特性跟物性，添加量遠比微米級複合材料少許多，就可以達到微米級複合材料的改

善程度。所以利用奈米技術可以提高傳統產業的生產效率和提高產品的競爭力。

塑膠材料分為泛用塑膠以及工程塑膠，工程塑膠相對泛用塑膠來說價格較高，不過原料比較穩定且物性比泛用塑膠好。常見的泛用高分子有四種：聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯。但聚丙烯具有價格低廉、易加工、機械性質接近工程塑膠等優點，故應用相當的廣泛。另一方面，高分子均為熱與電的不良導體，近年來，有開發出高分子導熱、導電複合材料，但複合材料需要高添加量之碳纖維或是金屬化合物，使得價格上揚。本研究主要針對使聚丙烯成為導電、導熱之功能性複合材料製備。故本研究將泛用塑膠聚丙烯加入有機化改質石墨填充劑，藉由添加入石墨來提高聚丙烯的熱性質、導電性和機械性質。將泛用塑膠轉變為功能性塑膠，讓聚丙烯的應用層面能夠更為廣泛並藉此提升聚丙烯的價值。而石墨之良好熱導性質也同樣能使製備出來之複材能應用在電子產品的散熱方面。

1-2 研究方法與目的

為了改善基材(PPgMA)與補強劑(石墨)之間的相容性，首先利用 Hummers and Offeman 法對石墨進行氧化處理得到氧化石墨(GO)。再

利用介面活性劑來對氧化石墨進行有機化改質，探討利用不同界面活性劑改質氧化石墨，希望能在有機溶劑裡達到更均勻分散的效果。

在石墨的處理方面，將 GO 分別與十八烷胺及聚丙烯醯胺不同之界面活性劑，利用超音波粉碎機震盪處理 10 小時，進行有機化改質，得到有機化石墨粉體(GOS)。

本研究以 PPgMA 為基材，利用溶液法進行有機化改質石墨分散插層。首先利用超音波震盪在溶液中進行有機化改質，藉由超音波震盪的效應使石墨層間距進一步增加並且打散聚集的石墨顆粒，再加入預先溶於溶劑中的基材。利用長碳鏈單胺改質劑，與雙胺長碳鏈不同分子量改質劑，比較不同界面活性劑改質氧化石墨分散於基材中之效應。

分析複材微結構方面，於本研究將藉由 XRD、TEM、SEM 和 OM 進行分析並且觀察有機化改質石墨於基材中之分散程度。同時利用 DSC 來觀察複材結晶行為與導熱性質，並利用 DMA 和 DEA 討論複材之動態機械性質以及介電性質與分散性的關係，並研究比較其濃度效應。

貳、文獻回顧

2-1 奈米材料概論

2-1-1 奈米材料定義

奈米效應和其現象一直以來存在於自然界中，像壁虎的剛毛、水黽足部末端具有奈米顆粒組織，其中最常見的就屬蓮花效應了。這些都是自然界中的奈米現象。

奈米(Nanometer, nm)為長度單位。1nm 等於 10^{-9} m 大家所熟悉的。原子尺度是埃(Angstrom)，1nm 等於 10\AA 。當回顧大自然的結構時，會發現自然界中的奈米結構也是數不清的。奈米材料包括無數的天然奈米結構材料，例如蒙脫土(Montmorillonite)、伊利石(Illite)、滑石、氟化雲母(Mica)、石墨(Graphite)等等。

2-1-2 奈米材料分類

奈米材料廣義是三維空間中至少有一維處於奈米尺度範圍。根據物理型態來劃分，奈米材料可分為奈米粉末、奈米纖維、奈米膜、奈米塊體和奈米相分離液體五類。

三維尺寸都是奈米量級的奈米材料為零維，奈米纖維為一維材料，奈米膜稱為二維奈米材料，奈米粉體粒子相互連結形成立體網狀結構即為三維奈米結構。

而從高分子鏈段來說，在溶液中的結構型態可分為三個級別，分別為一級結構為鏈，如 PE；二級結構為構相，如間規聚丙烯(SPP)；三級結構為凝聚態，如液晶態聚碳酸酯^[1]。

2-1-3 奈米級複合材料之特性

由於人類對微小化材料的需求，從傳統產業微米級複合材料進入了奈米複合材料的時代，奈米複合材料的定義是填料尺寸為分散相粒徑介於 1nm~100nm 之複合材料，充分發揮分子層級之結構特性。另一方面則是附加功能的定義，由複合材料觀點，有機聚合物材料和奈米填充料(有機或無機材料)組合，在物化性質方面有明顯提升，稱之奈米級複合材料，在奈米複合材料應用面上主要有高分子奈米級複合材料、陶瓷複合材料及金屬複合材料三類。

複合材料主要是利用兩種或兩種以上不同性質的材料，以加工的方法結合在一起，獲得原材料的特性跟優點，而奈米複合材料在於添加奈米級填充料後的性質提升比微米及填充料有效率，主要有提升材料的導電性、耐熱性、剛性、阻氣性、低吸濕、難燃性，因為粒子的比表面積反比於粒子粒徑，因而表面原子數所佔的比率亦隨之增大，使得表面能量與體積能量之比大為增加。此奈米尺度之表面效果，使得奈米粒子表面層或介面層之表面原子作用力大為增加，包含機械性質、熱傳導性、觸媒性質、破壞韌性等性質都比傳統巨觀之毫米或微米填充物好。不論現今傳統產業或高科技產業奈米材料應用每一年都有新產品。也由於奈米複合材料的物理化學性質穩定，回收後保持產品外觀性，適合回收再利用，符合現在消費者對於環保材料的需求趨勢

2-1-4 奈米碳材料

元素週期表 IVA 中最輕的元素是碳，碳有四個電子可以跟其他元素產生鍵結，而固態碳元素在結構上會因為鍵結方式和構造型態不同而產生了同素異形體(allotrope)。碳元素的同素異形體可分三種不同的型態：

(1) 石墨

石墨為碳元素其中一種的同素異形體，碳原子的電子組態為 $1S^2 2S^2 2P^2$ ，將其中一個 2S 軌域的電子與兩個 2P 軌域混成三個 SP^2 的軌域，彼此間在平面上呈 120° ，而在此平面上 90° 方向上留有 P_z 組態的軌域；在石墨平面，兩碳原子間以 SP^2 軌域形成很強的 σ 鍵，而在 P_z 或 π 軌域平面間提供較弱的凡得瓦力。石墨的排列的方式為蜂巢式的多個六邊形，其層間堆積一般為 ABAB 形式，層間間隔約為 0.334nm，如圖 2-1 所示。在某一平面上之相鄰原子 π 軌域重疊，提供電子鍵結的脈絡，使石墨具有極高的導電性^[2]。而石墨是由石墨烯所構成，石墨烯具有二維結構並且由 SP^2 混層的碳原子組成蜂巢狀結構。除此之外，石墨烯還可以組成 0 維結構的奈米碳球(fullerenes)，也可以組成 1 維結構的奈米碳管(carbon nanotubes)，最後就是 2 維結構的石墨。如圖 2-2^[3]所示。

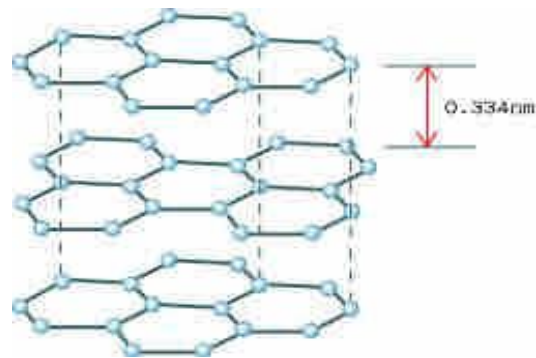


圖 2-1、六邊形石墨結構

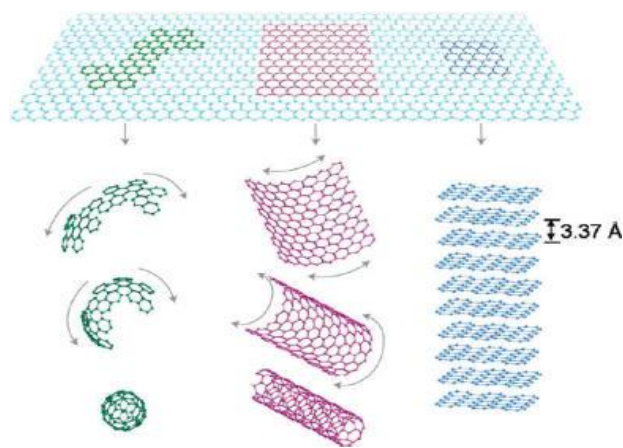


圖 2-2、碳材料結構示意圖

(2)C₆₀(Fullerence)

於 1985 年發現的碳元素第三種晶體型態。C₆₀ 的分子結構由 60 個碳原子以 20 個六邊形和 12 個五邊形連接而成的，具有 30 個碳碳雙鍵(C=C)，如圖 2-4。C₆₀ 由具有導電性的碳原子所組成，所以導電性比銅好。

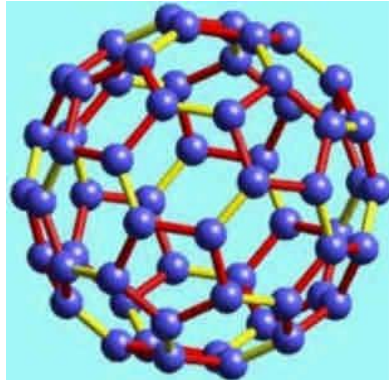


圖 2-3、C₆₀ 結構

2-2 石墨氧化處理

2-2-1 氧化石墨有機化

由於石墨有自由電子的關係，所以具有良好導電性。但如果直接將石墨與高分子製備複合材料，容易產生相分離的現象，沒辦法發揮石墨的特性。因此必須先將石墨氧化，而後再進一步的處理來改善此缺點，所以至今發展出許多不同的方法將石墨氧化。從一開始的 Brode 發展出的氧化方法至今已經 150 年的歷史^[4]。後來又有 Staudenmaier 利用氯化鉀^[5]和 Hummers 利用高錳酸鉀^[6]等不同的強氧化劑將石墨氧化。所以氧化石墨可以利用不同的強氧化劑來製備得到，例如：KMnO₄、KClO₃、NaNO₂ 搭配硝酸或是硫酸。可讓石墨上多了羥基、羧基和環氧基等官能基，如圖 2-4^[7]。但由於氧化的時間不同或是經由多次氧化，所得到的氧化石墨，氧碳比也不盡相同。而氧化之後所產生之環氧基也能增加石墨層的層間距。從許多文獻中可以清楚得

知，氧化後之石墨，在 XRD 繞射上特徵峰約在 11 度左右。但由於石墨層表面帶有含氧之官能基的影響，造成石墨的導電度下降，而且本身比較不穩定，容易受到熱的影響，且不易分散於有機溶劑中。所以利用化學層插來改善氧化石墨這些缺點並且再度增加氧化石墨層間距。

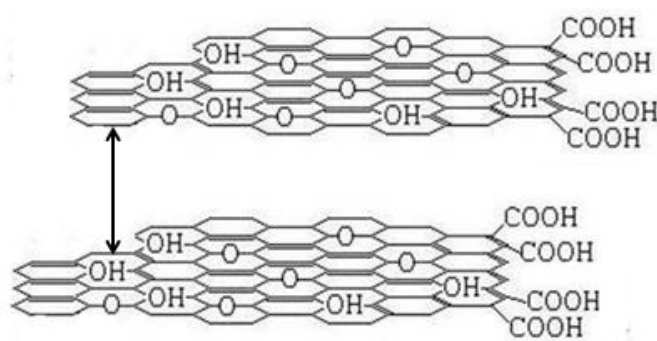


圖 2-4、氧化石墨結構(GO)

2-2-2 熱膨脹有機化還原

石墨經由氧化處理後，本身的導電性與熱穩定性都會因為石墨層表面產生的新官能基，而急遽降低。要解決這個問題可以利用快速升溫至高溫來還原氧化石墨進一步使石墨剝離，如圖 2-5^[8]。利用快速升溫至高溫來使石墨剝離的原因是：石墨層表面上的環氧基變成二氧化碳跑出，超過石墨層與層之間的凡得瓦力進而使石墨被撐開，或是剝離成更薄的石墨片^[9]。而經過高溫膨脹後，石墨的重量損失是由於CO₂，而體積也因為經過膨脹後增加數倍。從文獻中可得知，利用熱

膨脹來還原氧化石墨其損失率跟氧化石墨內的鉀離子有很大的關係，過多的鉀離子，會使快速升溫中的石墨產生爆炸性反應，增加石墨的損失量^[10]。而經過 1000°C 膨脹後石墨的碳氧比大約為 10 比 1，而氧化石墨之氧碳比 2 比 1 左右，如果再將溫度提升至 1500°C 則碳氧比會變成 660 比 1。^[11]

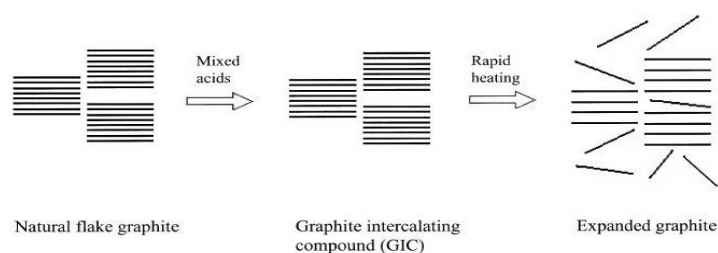


圖 2-5、石墨熱膨脹示意圖

2-3 介面活性劑處理

石墨經過氧化後，有效的利用含氧官能基將石墨的層間距撐開。但卻不易在有機溶劑中分散。從文獻中得知，加入介面活性劑可以替換掉 GO 上一部分的含氧官能基，使石墨層表面帶有介面活性劑之官能基，藉此不但可以使氧化石墨增加在有機溶劑中的分散性，亦可再次的增加石墨之間的層間距。石墨層間距越大，會使高分子鏈更容易進入石墨的層與層之間，以達到層插的作用。使石墨可以在高分子基材中達到更好的分散性。

因此挑選的介面活性劑要能夠容易進入石墨層之間和其中的官能基產生鍵結的作用，還要能夠顯著的增加各層之間的重複間距。不同分子量的長碳鏈介面活性劑，可以將石墨的層間距撐開到不同的距離，甚至剝離成石墨片。有機化改質利用介面活性劑的長鏈端改善與提高有機化石墨和聚合物分子的相容性。本研究利用單胺類介面活性劑十八烷胺與二胺類聚丙稀醚胺有機化，結構如圖 2-6^{[12][13]}，圖 2-7^[14]。有機化處理所得的氧化石墨處理過程簡單，而且挑選的有機溶劑也須與高分子互溶，會讓製備高分子複合材料時較方便。

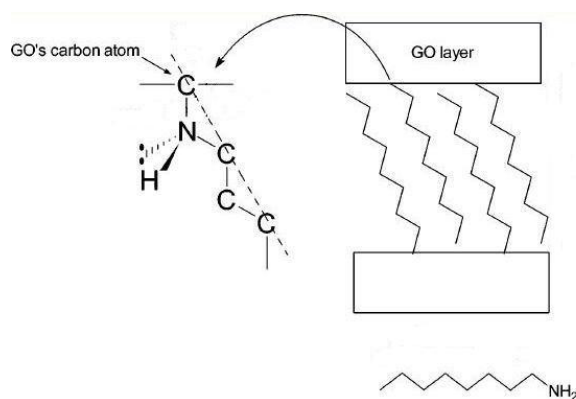


圖 2-6、十八烷胺層插圖

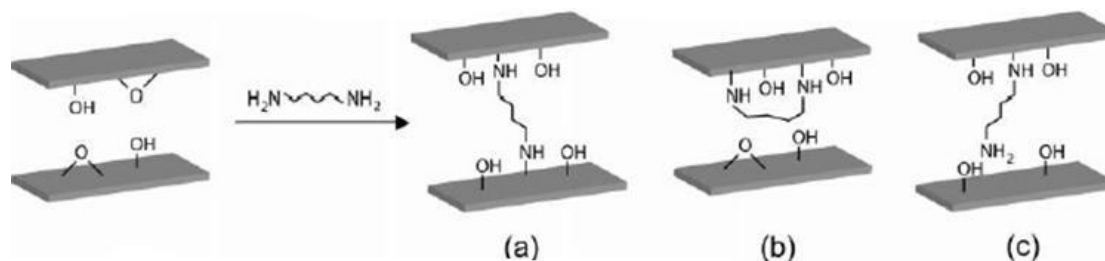


圖 2-7、聚丙稀醚胺層插圖

2-4 聚丙烯的改質

高分子複合材料中的奈米填充劑如果可以分散均勻的話，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。極性高分子如壓克力系，常見的如 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插層的作用。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改質和加入介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。要與改質過的石墨達到奈米級分散有其困難。因此為了要提高兩者間相容性則必須先對石墨進行氧化處理再以介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。

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。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，以利於聚丙烯插層進行。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 2-8 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，將改質石墨的層間距更有效的撐開；不過若 MA 平均分散在 PP 上，則其撐開氧化石墨的效果就比較有限。

而基材 PB3150 即為 PPgMA 低聚物，在使用上以當相容劑的應用為最多。因此在利用 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

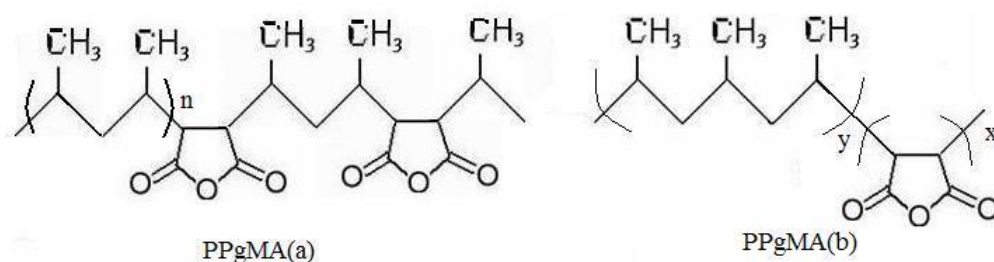


圖 2-8、馬來酸酐接枝聚丙烯(PPgMA)結構圖

2-5 高分子石墨複合材料

2-5-1 原位聚合法

原位聚合是指將奈米材料和聚合物單體溶液混合，讓聚合物單體溶液進入奈米材料層間，再進行聚合反應形成聚合物。因部分聚合物分子插層於奈米材料層間，所以在聚合的過程中利用聚合物分子的增長，可使奈米材料發生剝離而讓奈米材料層間距擴大。

2-5-2 熔融混摻法^[15]

傳統對於高分子聚合物加工的技術上是利用熔融插層(molten intercalation)，對於製備高分子奈米級複合材料來說，溶液法可能因為在有機溶劑的挑選上會遇到一定的難度，而以產量來看的話，溶液法的規格較小，主要是為溶劑的使用和比例的問題還有混合後溶劑的回收跟處理。所以對大多數聚合物來說，溶液插層技術有其侷限性。因此如果可以在高溫下讓高分子在熔融狀態下直接插層入具有層狀結構的補強材料中，就不需要尋找任何溶劑。這樣就可以解決溶液法產生的問題。因此在熔融插層時將溫度提高至聚合物熔點 T_m (半結晶聚合物)和玻璃轉化溫度 T_g (非結晶聚合物)以上，將聚合物與石墨共混(blend)製造奈米複合材料的方法。這種方法較溶液法簡單，不需要任何溶劑，易於工業化應用，且規模可以較溶液法大幅度的提高。

而對於填充劑的顆粒很細微時(像黏土、石墨等等)，由於填充劑本身容易因為混煉環境和粒子間的作用力(如 liquid-bridge、van der waals force、electron attractive force 等等)而會有凝聚的現象，若發生了凝聚的現象，則便會使得填充劑無法均勻的分布於基材之中。因此為了避免這種現象就要藉由混煉機械或元件所產生的剪切力來打散凝聚的顆粒。一般來說，高分子熔融體的黏度會隨加工的溫度上升而下降，不過溫度升高不一定會有利於混煉，而且對於高分子基材來說，高溫會對高分子產生影響像是裂解。

2-5-3 溶液法^[16]

溶液層插必須在有溶劑的系統中才可以進行，主要高分子可以溶於有機溶劑中，而氧化石墨則是分散於溶劑中，所以在挑選有機溶劑

的時候要讓聚合物可以溶解並且讓石墨可以均勻分散於其中。一般溶液法要求補強材料和高分子聚合物能同時溶解於同一種有機溶劑(如水，甲苯或氯仿)中，所以相對可以選用的有機溶劑範圍就小了許多，這也是溶液法比較難符合的其中一個條件。在層插的時候聚合物高分子進入石墨層間達到插層的效果並且取代在石墨層中的溶劑，另外則是聚合物將石墨包住，由外層插層到石墨層間。

最後將溶劑除去即可形成奈米複合材料，但是有機溶劑的處理跟回收方面有一定的難度，也會造成環境的污染跟成本的提升。雖然溶液法處理有那麼多的不便，但溶液法的特點是補強材料可以在溶液中懸浮，所以有機化改質石墨在溶劑中的分散性相對於融熔混煉法較好，因此可以得到分散性良好的奈米複合材料。

溶液混合包含添加分散相、溶解高分子於助溶劑中，最後要得到複材必須使溶劑蒸發或是利用非溶劑來得到高分子複合材料。化學層插石墨利用溶劑將 GO 與化學修飾劑反應，製備出化學處理後之氧化石墨。使之能均勻分散於溶劑中，再利用溶液法製備高分子石墨複合材料，但所挑選之溶劑必須與高分子能互溶，而且能讓石墨均勻分散於溶劑中，由於石墨經由改質成為氧化石墨後，含有許多極性之官能基，無法均勻分散在有機溶劑中，故與高分子混摻則必須利用介面活性劑層插進入氧化石墨層內，使其表面接上非極性之官能基，使其能均勻分散於溶劑中。介面活性劑層插進氧化石墨時，不僅能增加 GO 在有機溶劑內的分散性，也可以利用層插進去的長碳鏈，進一步將石

墨層的層間距撐開，石墨的層間距變化，則可利用 XRD 來測量。下圖則是整個複合材料製備示意圖^[17]。而且經過化學修飾之 GO，其表面的含氧基有部分會與添加的介面活性劑反應，間接的還原 GO 使氧化石墨之導電性上升。

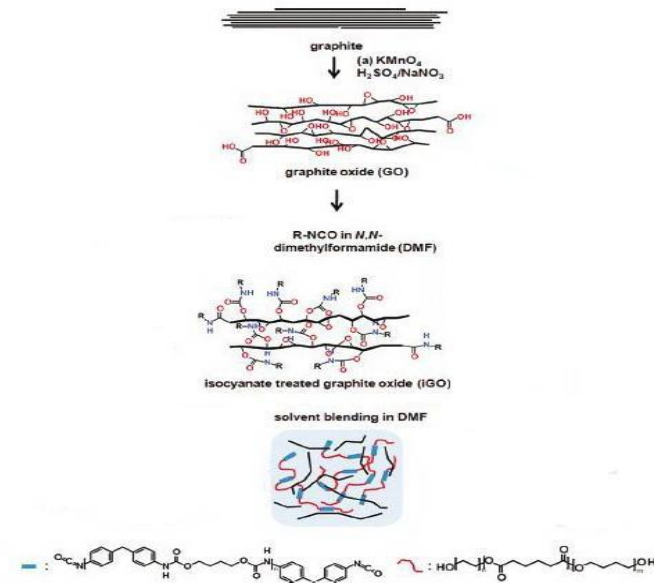


圖 2-9、溶液法複材製備示意圖結構圖

2-6 奈米複材物性結構分析

2-6-1 微結構分析

(1) X-ray 繞射分析

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。因為 X 光繞射儀的幾何設計，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(如圖 2-10)。

布拉格(Bragg)方程式為：

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

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。

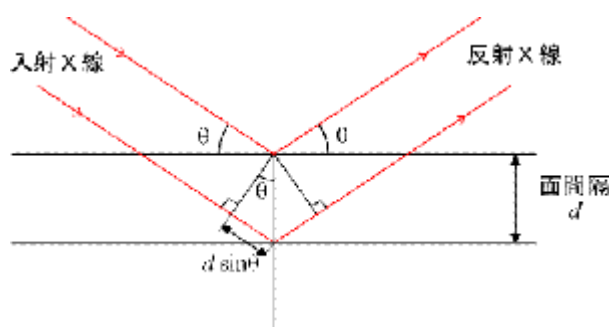


圖 2-10、X-ray 繞射示意圖

(2)光學顯微鏡(optical microscopy)

光學顯微鏡的儀器裝置簡便，成像原理是利用可見光照射在試片表面造成局部散射或反射來形成不同的對比，然而因為可見光的波長高達 4000-7000 埃，在解析度（或謂鑑別率、解像能，係指兩點能被分辨的最近距離）的考量上自然是最差的。在一般的操作下，由於肉眼的鑑別率僅有 0.2 mm，當光學顯微鏡的最佳解析度只有 0.2 μm 時，理論上的最高放大倍率只有 1000 X，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。根據瑞萊的準則 (Raleigh's

Criterion)^[18]，解析度(S)可以用以下的公式來表示：

$$S = 0.61\lambda / (n \times \sin\theta) = 0.61\lambda / NA \quad (2-5-2)$$

n：介質的折射率。

λ ：入射可見光之波長。

θ ：物鏡與試片間的半夾角。

NA (Numerical Aperature)：表示透鏡系統的解析度和所形成的影像亮度的一組數值。

另外偏光顯微鏡(POM)是研究聚合物成有序結構常用的方法。對於一個有序的結構在正交 POM 下會解偏光而出現一明顯亮場，還可能會出現相應的織構圖像；而對於無序結構在 POM 下是一暗場。

(3)電子顯微鏡分析

對於高分子奈米石墨複材，TEM 的使用結果可以看出複合材料中石墨的分散情況。在 TEM 的圖像中黑色區域不連續相是石墨的粒子，白色連續相是高分子聚合物。從 TEM 的圖像中可以觀察到石墨的粒子和高分子間的層插作用。在放大倍率小的時候可以觀察到石墨在聚合物中分散的情況跟分散的均勻性，而對於石墨層放大倍率，可以觀察高分子在石墨層中的層插狀態。

2-6-2 DSC、熱傳導分析

熱性質分析是在嚴格的條件下測量樣品的性質隨時間或溫度的變化。熱分析技術是通用型分析測試技術，在測定奈米複合材料的熱

穩定(thermal stability)性的特點。樣品可在很寬的溫度範圍進行溫度變化條件的研究，觀察樣品的熱穩定性程度。熱分析樣品用量很少，一般為 0.1g~10mg，實驗的時間很寬，可獲得較多的訊息。其中包括常用的熱分析技術有熱失重分析法(TGA，thermal gravity analysis)、示差掃描量熱法(DSC，differential scanning calorimetry)、動態力學分析(DMA，dynamic mechanical analysis)。

熱重分析法(TGA)

熱失重分析法是在程序溫度下測量樣品的重量與溫度或時間關係的一種方法。溫度程序包括升溫、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：

- (1)通過測試，分析原料的組成比例。
- (2)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。而 TGA 重量分析圖則能提供我們準確的定量測定。

示差掃描量熱法(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、結晶熔解熱或結晶熱。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 的測定有積極的意義。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，結晶粒的碎化，結晶度的降

低等，在 DSC 圖譜上表現在結晶溫度的吸收峰變化。

另一方面也可以利用 DSC 來測量熱傳導係數^{[19][20]}，將樣品製備成統一規格並在樣品上放置一鎂金屬，如圖 2-11 所示。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 Quartz 來當標準，即可求得樣品的熱傳導係數。

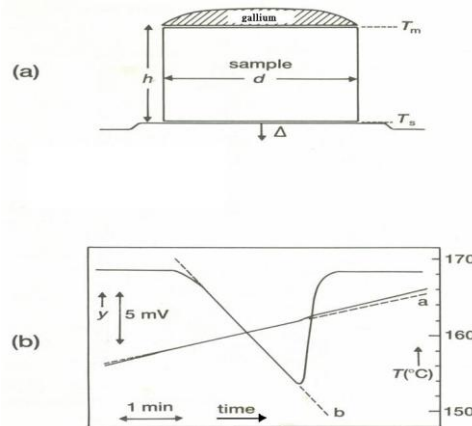


圖 2-11、熱傳導示意圖

$$K_x = K_q \cdot \frac{q_x^2}{q_q^2} \cdot \frac{d_x}{d_r} \quad (2-5-3)$$

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

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

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

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

d_x -thickness of object sample (mm)

d_r -thickness of object sample (mm)

2-6-3 動態機械分析(DMA)

動態機械測試是測試材料對於正弦或其它週期應力的回應^[21]，如圖 2-12。而應力和應變通常是不同相，兩個量可以由模數(modulus)或相角(phase angle)或阻尼(damping)來說明。測試動態機械性質的儀

器有很多種，平時所用的動態機械儀器有自由震動、共振強迫震盪、非共振強迫震盪或脈波傳遞。每一種儀器都有其頻率使用範圍，可從 1Hz 到百萬 Hz。大多數的儀器是測試切變或抗張，也有的是測總體性質(bulk propertuies)。

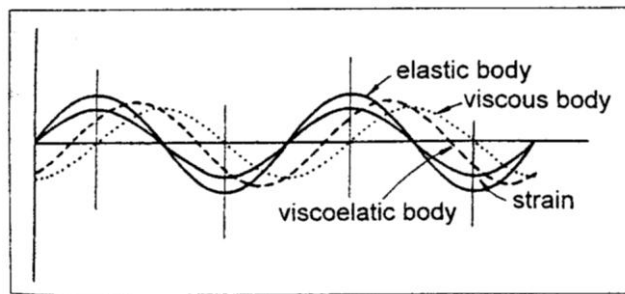


圖 2-12、黏彈性材料施以正弦應變之應力回應圖

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^[22](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。一般而言，若對一材料加以一週期性的正弦波型的應變，則彈性體、黏性體及黏彈性體各自呈現不同的回應，如圖 2-12。在彈性體中其應變與應力同相，黏性體中應變與應力成 90° 之相差，而高分子之黏彈性則居於兩者之間(即 $0\sim 90^\circ$)。當輸入一正弦之週期變化之應變於高分子中，則其應力的回應情形與相位角應如下所示：

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (2-5-4)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2-5-5)$$

其中 ε : 應變

ε_0 : 應變極大值

ω : 角頻率 ($\omega=2\pi f$)

δ : 相位角

σ : 應力

σ_0 : 應力最大值

$$\text{又 } \sigma = \sigma_0 (\sin \omega t \cos \delta + \cos \omega t \sin \delta) \quad (2-5-6)$$

$$= \varepsilon_0 \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \sin \omega t + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \cos \omega t \right) \quad (2-5-7)$$

$$= E' \varepsilon_0 \sin \omega t + E'' \varepsilon_0 \cos \omega t \quad (2-5-8)$$

$$\text{其中 } E' = \sigma_0 \cos \delta / \varepsilon_0 \quad E'' = \sigma_0 \sin \delta / \varepsilon_0$$

若施加的應力與產生的應變有時差(time lag) δ ，則可以定義散逸因素(dissipation factor):

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (2-5-9)$$

而 $\tan \delta$ 是阻尼項測量一個週期震動內能量以熱的形式散逸與儲存的最大能量比。

高分子聚合物機械性質

高分子機械性質隨溫度變化而改變，在低溫下，無定形高分子是硬的，且還類似玻璃的性質。此時，具有較高的機械強度。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軟的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彈性(rubber elasticity)。透過機械性質的測試而量得玻璃轉化溫度，其中 T_g 被定義為玻璃轉化溫度的臨界溫度。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(crystalline melting transition)，如圖 2-13，在結晶溶解轉變附近的臨界溫度 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，而非在某一明確的單一溫度上，此現象是受到強烈的遲滯效應(hysteresis effect)所導致的^[12]。

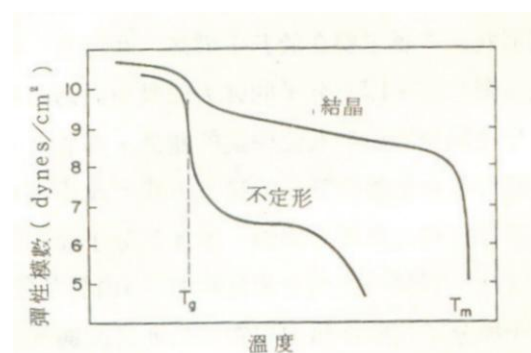


圖 2-13、不定形與結晶性高分子之儲存模數對溫度圖

溫度與頻率效應

溫度對於一般聚合物模數的影響，在玻璃轉變的溫度範圍附近其模數下降很多。在模數-溫度曲線中分子量、交聯、結晶、塑化作用，都有其不同的性質特徵。在動態機械測試中改變頻率時，其曲線溫度的平移，量視 T_g 和活化能 ΔH 而定。試驗頻率 ω 與所得轉變溫度 T 之間的關係可用下式表示：

$$\omega = \omega_0 e^{-\Delta H / RT}$$

(2-5-10)

式中， ΔH 為相應運動單元的活化能。以玻璃化轉變為例， ΔH 就是鏈段運動活化能 ΔH ，轉變溫度就是 T_g ，將式兩邊取對數，得到

$$\ln \omega = \ln \omega_0 - \frac{\Delta H}{RT_g} \quad (2-5-11)$$

改變試驗頻率，可以得到不同的玻璃化轉變溫度，解聯立方程式即可求得 ΔH ；或在一系列不同的試驗頻率下測定一系列玻璃化轉變溫度，然後作 $\ln \omega - 1/T_g$ 曲線，就從斜率得到 ΔH ，如圖 2-14。當頻率越來越大時，其模數曲線中的反曲點或阻尼峰的最高點會往右偏移，如圖 2-15。

二級玻璃轉變

大多數聚合體，除了主要玻璃轉變對應阻尼峰外，還有一個或更多的阻尼峰。這些阻尼峰當中，有一些與結晶相有關。然而，大部分的阻尼峰是由於不定型相所造成的，它們被稱為「二級玻璃轉變」，也稱為 β 轉變、 γ 轉變等。當溫度高於 T_g 時，聚合物鏈的各種運動都有可能發生。在 T_g 以下，這些運動幾乎都被凍結。不過在某些情況下，一些特定形式的運動會發生，而且引起二級轉變。

二級轉變可以用動態機械測試以外的其他方法檢測。兩個較靈敏的技術為介電性質測量以及核磁共振測量。有些可以用體積對溫度曲線斷裂或 DTA 測量。實際上只有某些形式的二級轉變能增加延展性與衝擊強度，甚至當二級轉變非常低於測試溫度亦是如此。由於側鏈造成的二級轉變在增加延展性和衝擊強度上沒有主鏈運動那麼重要，只有一些情況下，造成二級轉變的分子運

動形勢才為人所知。不過大部分的 T_g ，與下列一般分類有關（如圖 2-16）：

- (1) 側鏈運動，如轉動、振動、扭力擺動及搖擺運動。
- (2) 短鏈段的主鏈運動。
- (3) 由晶體排列所造成的缺陷，或在玻璃態或結晶態的組態所造成的主鏈或側鏈運動。
- (4) 雜質或稀釋劑的結合或相分離。

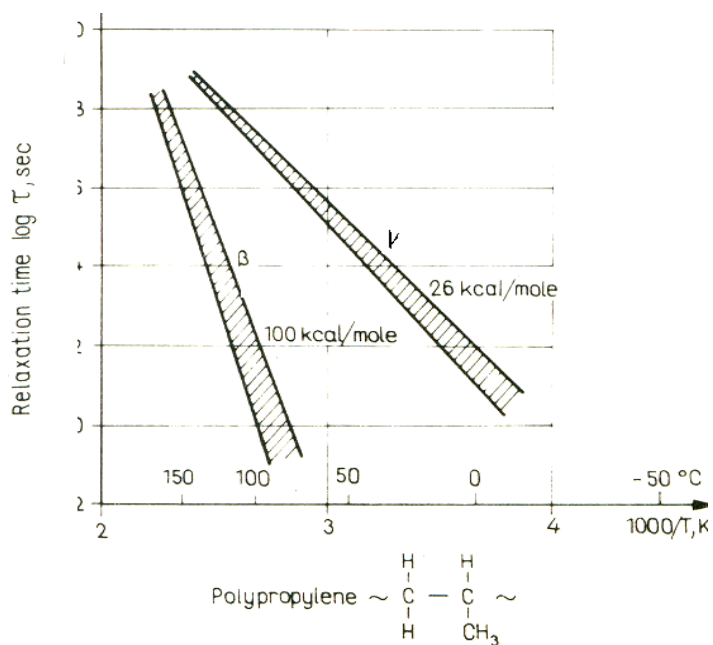


圖 2-14、聚丙烯之鬆弛時間圖譜

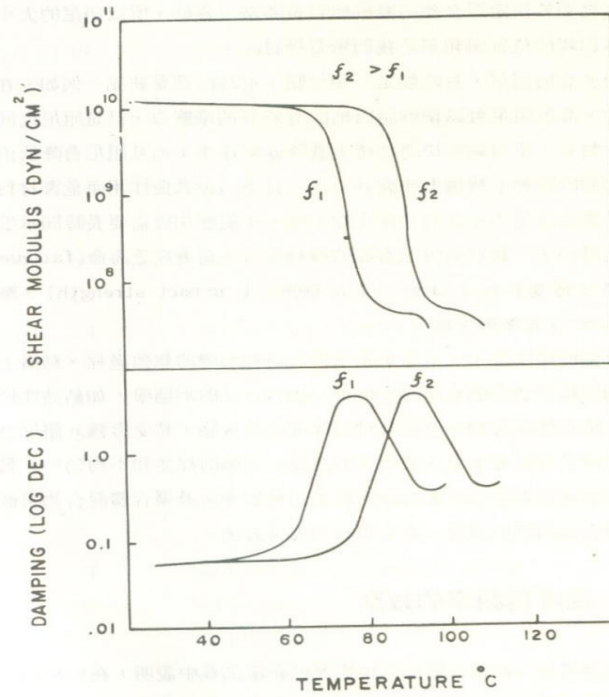


圖 2-15、不同頻率下 DMA 溫度掃描示意圖

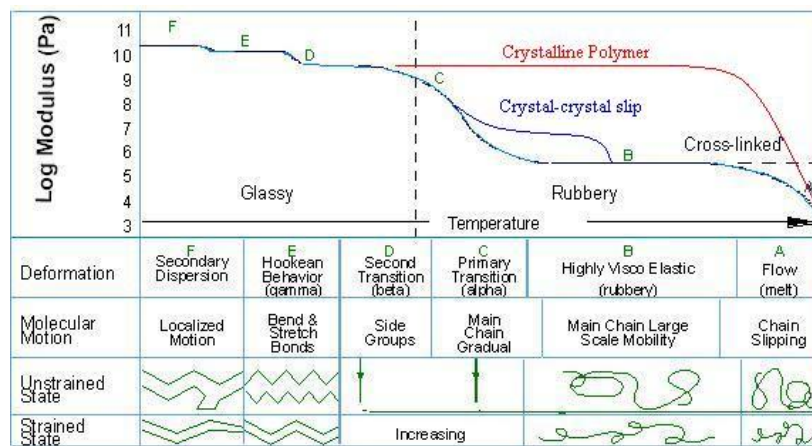


圖 2-16、高分子 DMA 溫度譜與分子鏈行為之關係

2-6-4 介電分析(DEA)

直流電場下介電性質檢測

在電容器上施加的靜電壓 V 與電容器極板上產生的電荷 q 有以下的關係：

$$q=CV \quad (2-5-12)$$

式中常數 C 稱為電容(如圖 2-17)

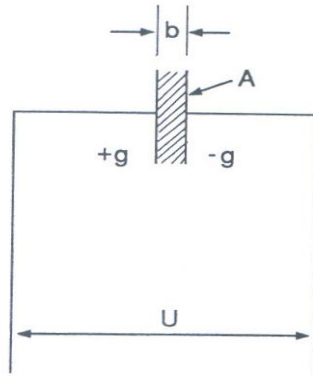


圖 2-17、電容器示意圖

在真空中電容為:

$$C_0 = k \frac{A}{b} \quad (2-5-13)$$

式中 A 為極板面積， b 為級板間距

常數 k 為 $8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$

在極板間含有電解質時，由於在電場的作用下發生極化作用，即電荷移動。如圖 2-18，由於電極上的電荷增加電容由 C_0 變為 C 兩者比值為:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \quad (2-5-14)$$

ε 為介電係數， $\varepsilon < 1$ 因為總是在材料中發生極化現象。

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)與電導性(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(流動 flow)及分子移動(鬆弛 relaxation)^[18]。

介電分析有四種主要的參數：

ϵ' = 介電常數(permittivity)

ϵ'' = 損失因子(loss factor)

$\tan \delta$ = 消散因子(dissipation factor $\epsilon''/\epsilon' = \tan(90^\circ - \theta)$)

σ = 離子導電度(ionic conductivity)

極化現象

介電材料一般具有電偏極化的效應，即在電場下介電材料的結構會因電場的極化效應而有電偶極，產生電偏極化，如圖 2-18。高介電常數材料置於電容器的平行導電板內時，因為材料的自發性極化效應，可增加電容器所儲存的電荷量，使得電容器的電容值隨之增加。

造成偶極矩的原因，一為分子本身的偶極矩，是分子正負電荷中心未重合造成，稱為永久偶極矩。此種分子稱為極性分子。相對地，非極性分子則不具有永久偶極矩。在電場的影響下，使正負電荷中心不重合而發生偶極矩，稱感應偶極矩(induced dipole moment)。

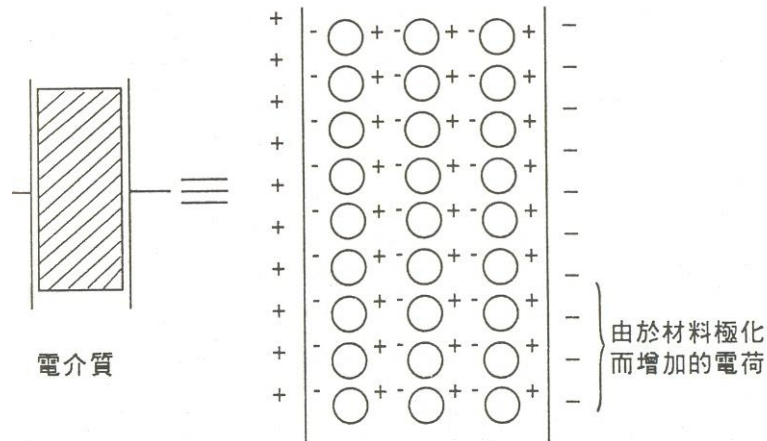


圖 2-18、電場作用下的極化作用

交流電場下介電性質檢測

其受電場影響而產生的極化現象主要極化的機構有四種：

(1) 電子極化(electron polarization)

介質在電場下使正負電荷中心偏向一邊，即為電子極化，這是所有材料均會發生的現象。此種極化的鬆弛時間極快，所以此種極化可以在很高頻率的電場產生。

(2) 離子極化(ionic polarization)

排列整齊的離子結構，由於受電場的影響，造成陰陽離子相對偏移，以致於離子結構產生改變，和電子極化一樣，離子極化也是被誘導出來的，其鬆弛時間也相當快。

(3) 順向極化(orientational polarization)

材料內含有永久偶極矩時，如分子或錯離子中當有不平衡電荷分佈存在，當外加一電場作用時，這些偶極矩會有順著電場的方向排列的傾向，稱為順向極化。此種極化的鬆弛時間較前兩者來的長，是靠分子的運動來完成。

(4) 界面極化(interfacial polarization)

由於複合材料結構異相界面的缺陷，使其在電場影響下，造成電子或離子的移動，進而堆積形成偶極矩，稱為界面極化。非均相系統中的界面即會發生此極化現象。

一般複合材料在交流電場下可用 2-5-15、2-5-16 表示

$$\epsilon^* = \epsilon_{pol}^* + \epsilon_{inter}^* + i \frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0} \quad (2-5-15)$$

ϵ_{pol} ：偶極矩極化， ϵ_{inter} ：界面極化

$$\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon'' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + (i\omega\tau)^\beta) \quad (2-5-16)$$

由文獻可知 Debye^[21] 色散方程式如下：

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - i\omega\tau} \quad (2-5-17)$$

$$\tau^* = \tau \frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_\infty + 2} \quad (2-5-18)$$

將上式分解便可得到複介電常數的實部 ϵ' 、虛部 ϵ'' 和介電損耗角正切 $\tan \delta$ ：

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2-5-19)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2-5-20)$$

$$\tan \delta = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon_s + \omega^2 \tau^2 \epsilon_\infty} \quad (2-5-21)$$

從(2-5-19)式可以看出，當 $\omega \rightarrow 0$ 時， $\epsilon' \rightarrow \epsilon_s$ ，即一切極化都有充分的時間，因而 ϵ' 達到最大值 ϵ_s ；當 $\omega \rightarrow \infty$ 時，則 $\epsilon' \rightarrow \epsilon_\infty$ ，

即在極限高頻下，偶極由於慣性，來不及隨電場變化改變取向，只有變形極化能夠發生。從式(2-5-20)可以看出，當 $\omega \rightarrow 0$ 時， $\epsilon'' \rightarrow 0$ ，即頻率低時「偶極取向完全跟得上電場的變化，能量損耗低；當 $\omega \rightarrow \infty$ 時， $\epsilon'' \rightarrow 0$ ，表示頻率太高，取向極化不能進行，損耗也小。將 ϵ'' 對 ω 求導，從 $d\epsilon''/d\omega=0$ 可以得到 $\omega\tau=1$ ，這時 ϵ'' 達到極大值

介電性質與頻率的依賴關係

一塊介電性質材料在交流電場中的行為可分為兩部份：一部分與能量消耗無關，另一部分與能量消耗有關。如圖 2-19 所示，其中等效電阻 R_i 表示與能量消耗有關的那一部分作用，即取向極化。電流中與電場同相的一部份等效電容 C_i ，表示與能量消耗無關的那一部分作用，包括變形極化和一部份取向極化。圖中等效電路之阻抗為：

$$\frac{1}{j\omega C^*} = \frac{1}{j\omega C_i} + R_i \quad (2-5-22)$$

則：

$$C^* = \frac{C_i}{1 + j\omega C_i R_i} \quad (2-5-23)$$

令 $\tau_i = C_i R_i$ (時間常數) 則：

$$C^* = \left(\frac{C_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right) - j \left(\frac{\omega \tau_i C_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right) \quad (2-5-24)$$

所以：

$$\epsilon^* = \frac{C^*}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right) \frac{C_i}{C_0} - j \left(\frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right) \left(\frac{C_i}{C_0} \right) = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2-5-25)$$

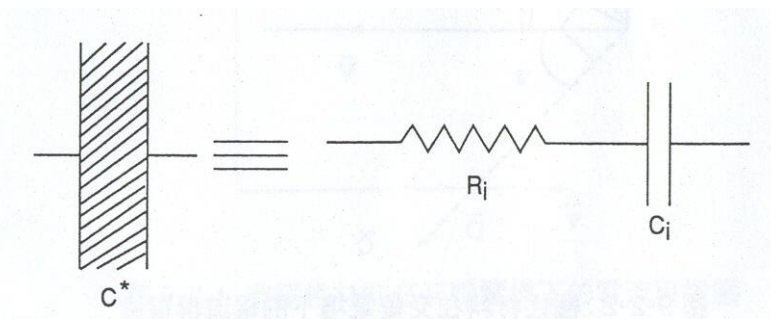


圖 2-19、電介質與等效電路

這是單緩和時間體系的極化方程式，實際上物質要複雜許多。

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，故在鬆弛頻率現象發生約在 1000Hz；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，如圖 2-20 所示。

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。

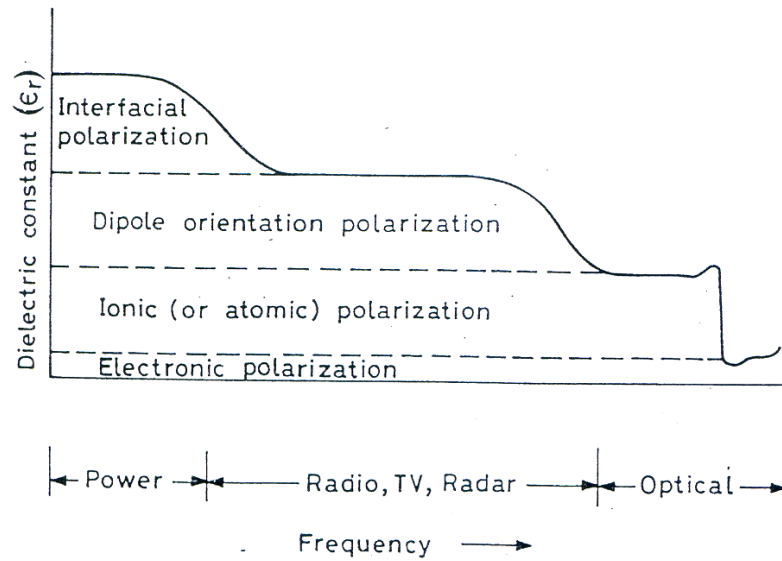


圖 2-20、頻率影響極化機構的圖形

離子導電度

由於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：

$$\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (2-5-26)$$

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。

介電鬆弛

介電材料中的電荷受到電場作用時，因為“遲滯(retardation)”的作用，必須經過一段所謂的鬆弛時間(relaxation time)，才會移動到平衡位置。每一種介電材料皆具有特定的鬆弛時間，使用的頻率對鬆弛

現象有很大的影響。最大介電損失是發生在鬆弛過程的週期與外加電場的週期相同時。當鬆弛時間遠比外加電場週期長時，介電損失就很小。相同的，當鬆弛時間遠比外加電場週期短時，介電損失也很小。

介電鬆弛現象由 C.J.F. Bottcher 於 1955 年提出的方程式驗證：

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2-5-27)$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2-5-28)$$

其中 ϵ_s ：靜止之介電常數； ϵ_{∞} ：極高頻率時之介電常數

ω ： $2\pi f$ ； τ ：鬆弛時間

ϵ' ：靜止之介電常數； ϵ'' ：介電耗損

當 ϵ'' 達最大值時的頻率為臨界頻率其鬆弛時間 τ 可定義為：

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f} \quad (2-5-29)$$

習慣上按照這些損耗峰在圖譜上出現的先後，在溫度譜上從高溫到低溫，在頻率譜上從低頻到高频，依次用 α 、 β 、 γ 命名。

和溫度有關的鬆弛時間在聚丙稀主要之轉移區以 Arrhenius 表示所畫出來的圖形。是介電與機械鬆弛數據所得到。陰影的部分表示由不同的測定方法得到數據之誤差值，由鬆弛圖譜可直接得到在一給定的溫度下所對應之轉移頻率或是在一給定的頻率下所對應的溫度轉移。其中，轉移角頻率與鬆弛時間關係如下：

$$\omega_0 \tau(T) = 1 \quad (2-5-30)$$

參、實驗材料與實驗方法

3-1 實驗材料:

基材(PPgMA)：

批號 PB3150，MA content 0.5(wt%)(Uniroyal Chemical 公司提供)，熔點 162.93°C (實測)，Mw 330000 g/mole。Density: 0.91g/cm^3 。

石墨：

天然石墨，提供廠商：Aldrich，Particle size: $5\sim 10\mu\text{m}$ 。Density: 2.26g/cm^3

溶劑：

對二甲苯(p-xylene)。提供廠商:景明化工，certified 99.9%，沸點為 138°C ，密度為 0.87g/cm^3 。

介面活性劑:

十八烷胺(Octadecylamine)，提供廠商：Aldrich，MW:269.51，純度 90%，分子式: $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$ 。

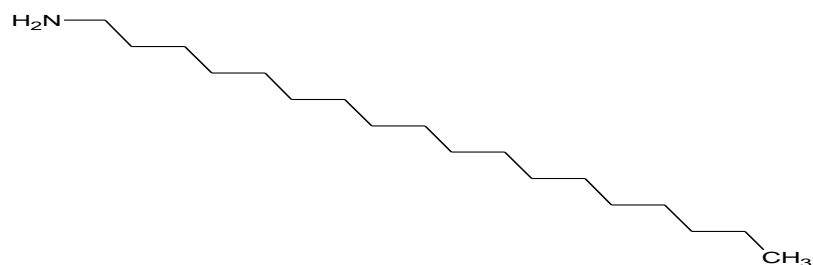


圖 3-1、十八烷胺化學式

聚丙烯醚胺(Poly(propylene glycol) bis (2-aminopropyl) ether)，提供廠商:Aldrich， POP-2000，密度: 0.996g/ml，POP-4000，密度: 0.997g/ml。

D-系列聚醚胺(POP-diamines)由環氧丙烯(propylene oxide)聚合成為聚丙烯二醇(polypropylene glycol)，再經氨化(ammination)成為 Jeffamine

D-amine 系列產品。來源:美國 Huntsman 公司製造之商業化產品:

Jeffamine D-2000(X=33) ; Mw=2000 ; POP-D2000 ; Hydrophobic

Jeffamine D-4000(X=68) ; Mw=4000 ; POP-D4000 ; Hydrophobic

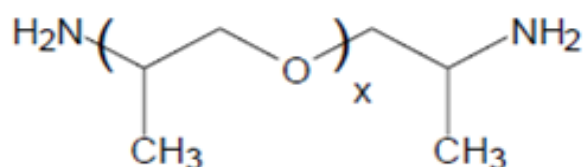
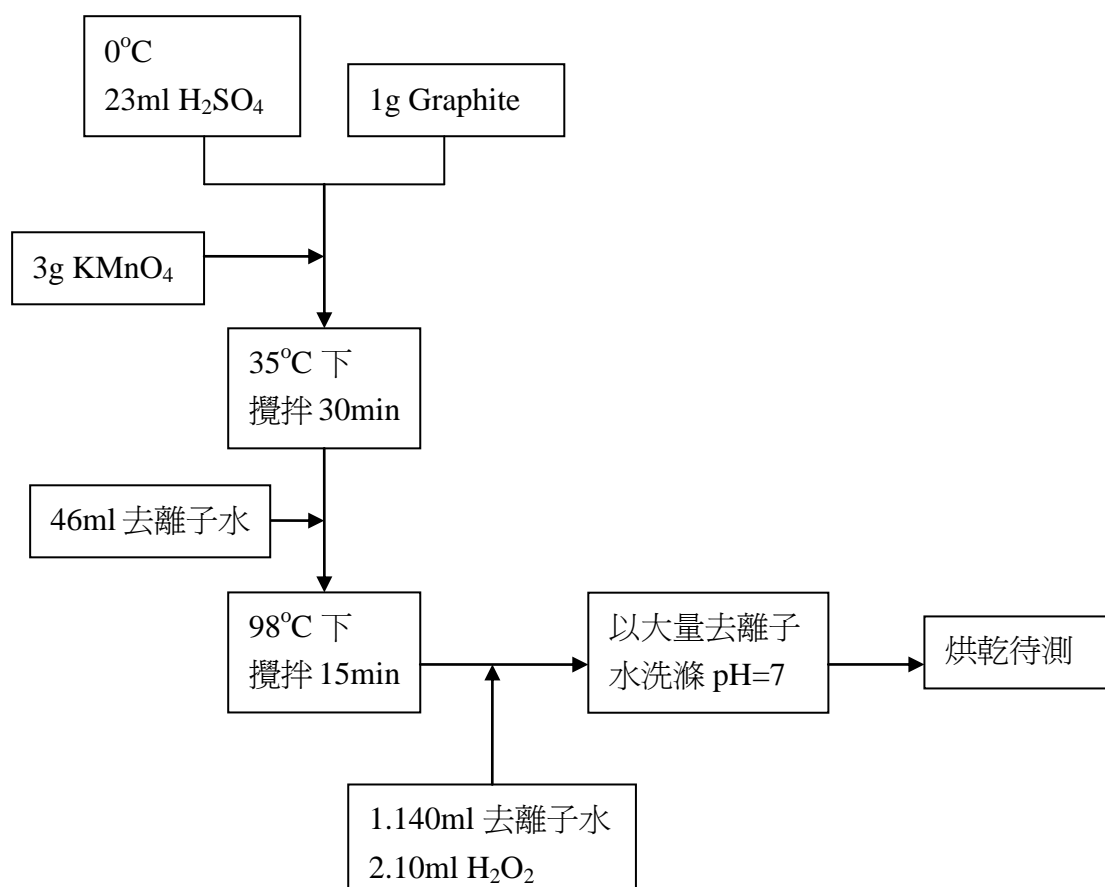


圖 3-2、聚丙烯醚胺化學式

3-2 氧化石墨製備

天然石墨層間距為 0.34nm，由於層間距很小所以層與層之間的作用力就會讓高分子不容易進入進行層插。因此，利用 Hummers and Offeman 氧化法可以在石墨表面形成環氧基去增加石墨層的層間距。而再利用介面活性劑進行有機化改質可以讓高分子更容易進入石墨層中使之均勻分散。

3-2-1 Hummers and Offeman 氧化法



3-2-2 氧化處理

1. 先將石墨置於 70°C 烘箱中，烘乾 24 小時，以去除材料中的水份。
2. 將 23ml 的濃硫酸加入 1g 石墨中，於冰浴中保持 0°C 攪拌。
3. 在冰浴和攪拌下慢慢的加入 3g 過錳酸鉀，溫度保持在 20°C 以下。
4. 再將混合溶液維持在 35°C，攪拌 30 分鐘。
5. 慢慢加入 46ml 的去離子水，讓溫度升高約 98 °C 後再於 98°C

水浴中攪拌 15 分鐘。

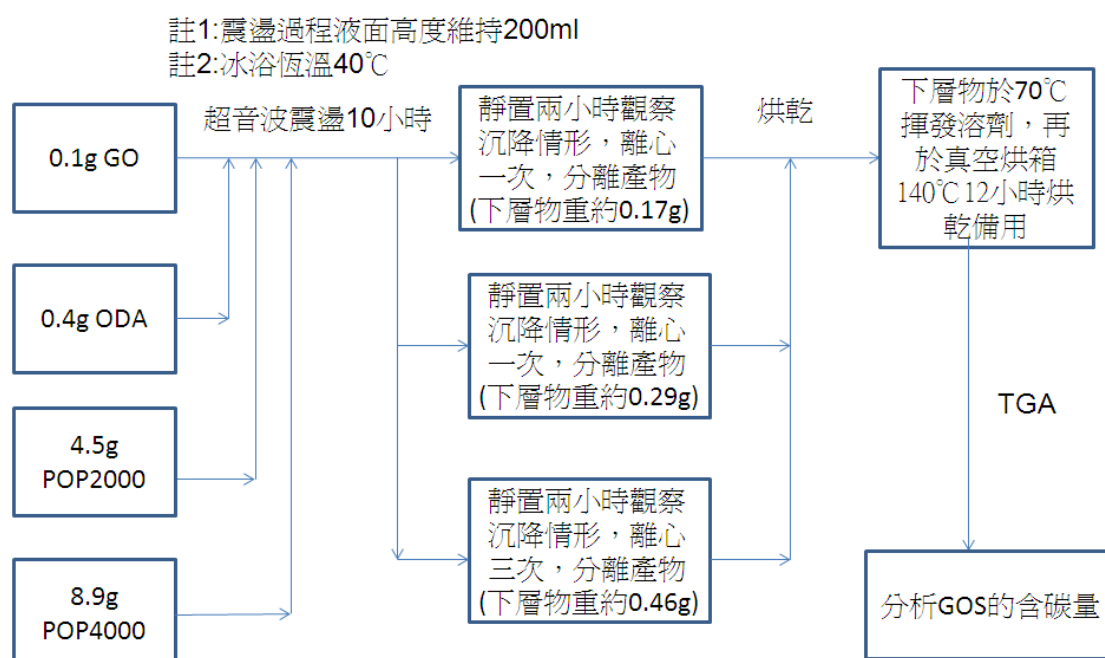
6.攪拌 15 分鐘後先加入 140ml 的去離子水，再加入 10ml 的 H_2O_2

來終止反應。

7.利用大量的去離子水持續洗滌直到 $pH=7$

8.置入 $70^\circ C$ 烘箱中烘乾 24 小時，即可得到乾燥 GO 粉體。

3-3 介面活性劑處理



3-3-1 十八烷胺介面活性劑處理

1. 將氧化石墨置於 $70^\circ C$ 烘箱中，烘乾 24 小時，以去除材料中的水份。

2. 將氧化石墨 0.1 克和十八烷胺(重量比 1:4)加入 200 毫升對二甲苯中，石墨濃度為 $0.5mg/1ml$ 。

3. 將配製好之氧化石墨溶液以超音波震盪處理 10 小時(振盪 6 秒，停 2 秒，強度設定為 100%)。
4. 震盪處理後的氧化石墨溶液，以高速離心一次去除多餘的介面活性劑與對二甲苯。
5. 置入 140^oC 真空烘箱中烘乾 24hr，即可得到乾燥 GOO 粉體。

3-3-2 不同分子量聚丙烯醯胺介面活性劑處理

低分子量:

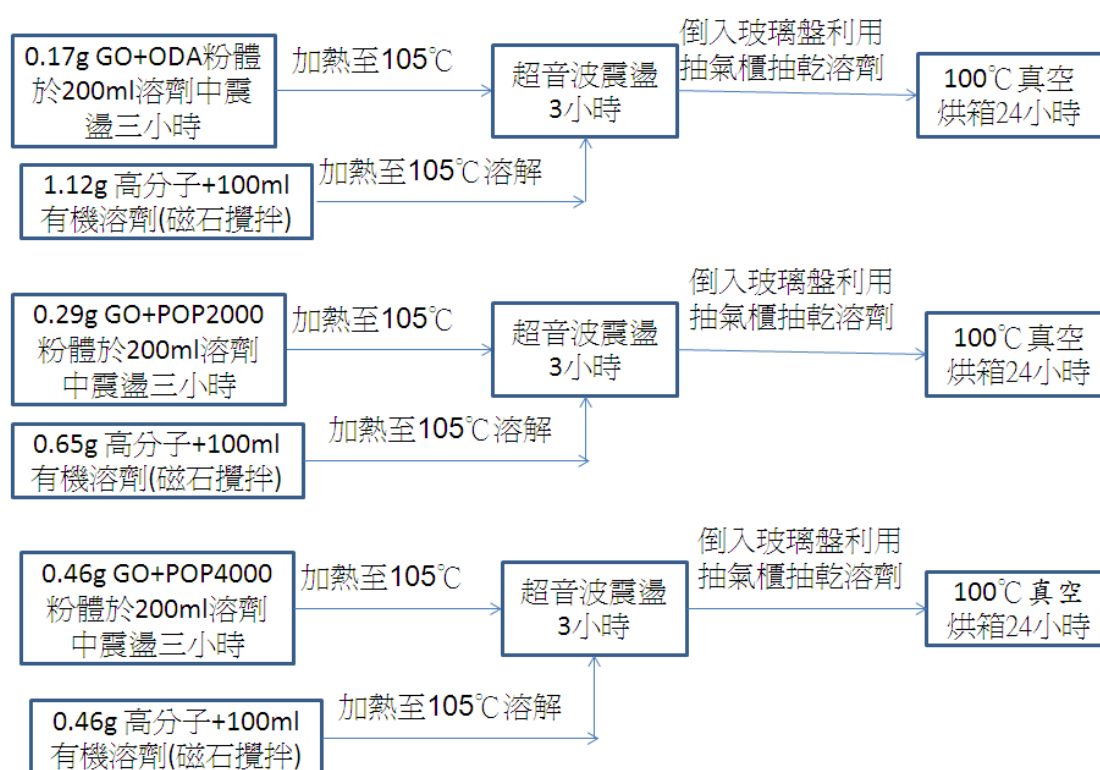
1. 將氧化石墨置於 70^oC 烘箱中，烘乾 24 小時，以去除材料中的水份。
2. 將氧化石墨 0.1 克和聚丙烯醯胺(重量比 1:45)加入 200 毫升對二甲苯中，石墨濃度為 0.5mg/1ml。
3. 將配製好之氧化石墨溶液以超音波震盪處理 10 小時(振盪 6 秒，停 2 秒，強度設定為 100%)。
4. 震盪處理後的氧化石墨溶液，以高速離心一次去除多餘的介面活性劑與對二甲苯。
5. 置入 140^oC 真空烘箱中烘乾 24hr，即可得到乾燥 GOP2 粉體。

高分子量:

1. 將氧化石墨置於 70^oC 烘箱中，烘乾 24 小時，以去除材料中的水份。

- 將氧化石墨 0.1 克和聚丙烯醯胺(重量比 1:90)加入 200 毫升對二甲苯中，石墨濃度為 0.5mg/1ml。
- 將配製好之氧化石墨溶液以超音波震盪處理 10 小時(振盪 6 秒，停 2 秒，強度設定為 100%)。
- 震盪處理後的氧化石墨溶液，以高速離心三次去除多餘的介面活性劑與對二甲苯。
- 置入 140^oC 真空烘箱中烘乾 24hr，即可得到乾燥 GOP4 粉體。

3-4 溶液法製備高分子奈米複合材料



3-4-1 高分子奈米石墨複材製備

- 首先將基材置於 70^oC 烘箱中，烘乾 24hr 去除材料中之水分。

- 2.將計算好重量的基材溶於 110°C 之對二甲苯中。
- 3.乾燥後的有機化石墨利用超音波震盪機震盪 3hr，重新分散於有機溶劑中。
- 4.有機化石墨溶液預熱到 110°C 加入基材溶液中，利用超音波震盪機震盪 3hr，使之均勻混合。
- 5.震盪 3hr 後，置於抽風櫃中去除大部分溶劑後，最後放置於 100°C 烘箱中烘乾 24hr，即可得到不同介面活性劑有機化石墨製備的複材 PPgMA/GOO，PPgMA/GOP2 與 PPgMA/GOP4。

3-5 微結構分析

3-5-1 X-ray 繞射分析(XRD)

將試片用熱壓機製成直徑為 1.5cm，厚度為的 1mm 的圓形試片。實驗中使用之 X 光繞射儀(廠牌：SHIMADZU，型號：XRD-6000)之操作電壓為 40kV，電流 40mA；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。

3-5-2 場發掃描式電子顯微鏡(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，再利用偵測器對電子束和試片交互作用激發出來的二次電子或背向散射電子做訊號收集，再經過螢幕上，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是將溶液滴於玻璃片上，再置於銅柱上。以場發式掃描式電子顯微鏡(製造廠商：JEOL Co.,Japan，機型:JSM-7000F)，操作條件為:(1)真空鍍金，20mA，10 秒(2)加速電壓:2~15kV(3)放大倍率:400~80K。

3-5-3 穿透式電子顯微鏡(TEM)

將樣品用熱壓成型機壓成直徑為 1.5cm，厚度為的 1mm 的圓形試片後，再以鑽石刀進行超薄切片，以穿透式電子顯微鏡(中興大學貴重儀器中心，機型：JEM-1200EX II，製造商：Jeol Co., Japan)，電壓為 120kV，並由 1 萬倍放大到 6 萬倍進行觀察石墨的分散狀況。

3-5-4 原子力顯微鏡(AFM)

本研究將有機化石墨溶液滴至蓋玻片上，於常溫下陰乾後，使用原子力顯微鏡(MT-MDT 公司製造，型號為 SolveP47)之探針(型號為 NSG01-DLC，彈性係數 5.5N/m，共振頻率 165kHz)觀察石墨在有機溶劑中的分散狀況及其厚度測量。

表 3-1、AFM 操作模式優缺點比較

	接觸式	非接觸式	敲擊式
影像解析度	高	低	中
破壞樣品程度	高	中	低
軟性材料測試	差	正常	正常

3-6 熱性質分析

3-6-1 熱重分析儀(TGA)

將複合材料至於白金秤盤上，重量約為 10mg，升溫速率 10⁰C/min，升溫範圍 30~800⁰C。測定複合材料中填充材料所含的成份、最初裂解溫度和最大裂解溫度。

3-6-2 熱差掃描儀(DSC)

(1)將複合材料壓錠，樣品取 2mg，置入 DSC 升溫爐中。升溫速率為 10⁰C/min，升溫範圍 0~200⁰C。可測得複合材料融熔溫度 T_m 和結晶溫度 T_c，融熔熱和結晶熱。

(2)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 70⁰C 的烘箱中 12hr 後進行測試。於 DSC 爐中置入 Sample，並於 Sample 上放置重量 6mg 的鎳金屬。升溫速率設定為 0.8⁰C/min，升溫範圍為 20 到 40⁰C。利用測得之融熔峰斜率和已知的 Quartz 的熱傳導係數來求出複合材料的熱傳導係數。

3-7 動態機械性質分析(DMA)

利用動態機械性質分析儀(廠牌為 Perkin Elmer, 型號為 7e)測量, 經溶液法製備之複材以熱壓成型機製備試片。試片大小規格為 12×13×3 mm, 將製備好的試片置於 70°C 烘箱中 12hr, 進行測試前再放入 90°C 的烘箱回火 1hr。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 μ m, 並設定升溫之範圍為 -100⁰C~140⁰C, 以 5⁰C/min 之升溫速度加熱。當溫度降至 -100°C 左右, 則進行量測試片之高度, 接著開始使達到測試條件平衡後, 於 -100°C 平衡 5 分鐘後開始進行損失正切、儲存模數及損失模數與溫度變化關係之量測, 以作為進一步之分析。

3-8 介電性質分析(DEA)

將材料於熱壓成型機壓成直徑 1.5cm, 厚度為 1mm 的圓形試片, 並將製備好之試片置於 70°C 烘箱中 12hr, 進行測試前放入 90°C 的烘箱回火 1hr 再進行測試。實驗所使用之介電分析儀(DEA 2970, dielectric analyzer)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 250N 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 3⁰C/min, 溫度範圍為-50°C~140°C; 定溫頻率掃描範圍為 0.01Hz~100000Hz, 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 有機化石墨粉體

4-1-1 GO、GOO 結構分析

X-ray 繞射分析

本研究以溶液法製備馬來酸酐接枝聚丙烯/奈米石墨複合材料。在製備複材之前，必須先對天然石墨做基本的粉體測試，以及討論改質後石墨的現象和改變。由圖 4-1 可看出，尚未進行氧化改質的天然石墨，其繞射峰的位置在 26.3 度，經由 Hummers and Offeman method 改質後之氧化石墨，繞射峰向左偏移至 10.8 度，其繞射峰的強度也明顯降低，最後利用界面活性劑 ODA 有機化改質為 GOO，得到的繞射峰角度往左移至 3.3 度。利用布拉格繞射原理：

$$2*d*\sin\theta = n\lambda$$

可以計算出氧化後與有機化改質後石墨之層間距的大小。將石墨氧化與利用 ODA 改質後，角度皆向左偏移，由上述公式，可得知石墨層間距有變大的趨勢。

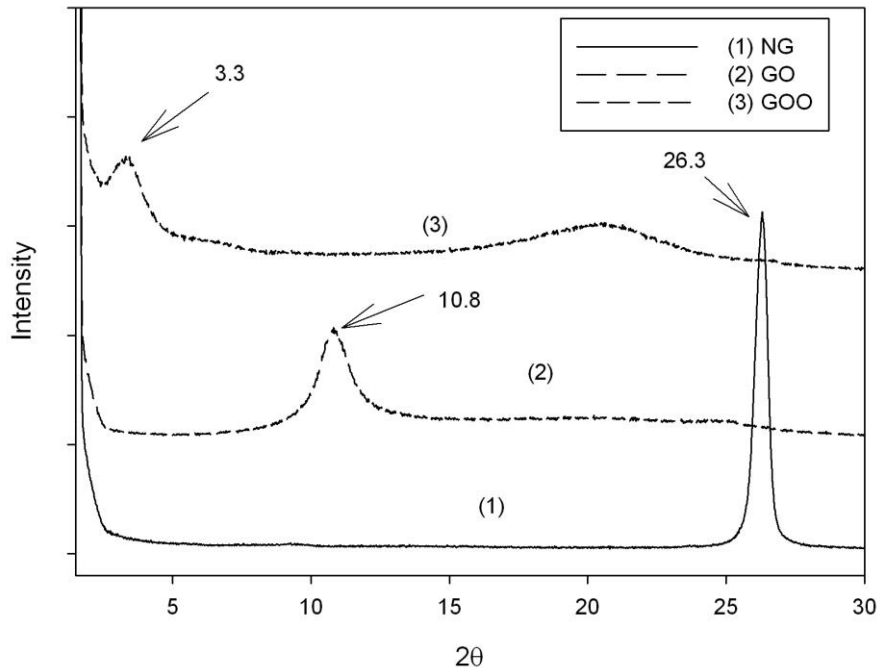


圖 4-1、NG、GO 與 GOO X-ray 繞射圖

FTIR 紅外線光譜分析

經過表面處理的天然石墨，由圖 4-2^{[84][85]}可看出並無任何明顯的官能基的峰，經由氧化處理後，從文獻得知，會在其表面產生環氧基、羥基和羧基等含氧官能基。利用產生的官能基使石墨之層間距增大，由 X-ray 繞射的結果已經證實層間距確實有增加，再經由 FTIR 實驗結果可以得知所處理之氧化石墨是否有出現上述之官能基。而利用介面活性劑 ODA 有機化改質之 GOO 則會在出現波長 1466 的 N-H 和長碳鏈之官能基。而原本 GO 在波長 1729 的 C=O 官能基消失了。得知 GO 有與 ODA 反應，而長碳鏈官能基又可將石墨層再次的撐大距離，得到更大的層間

距，從 X-ray 分析也觀察到 GOO 有機化石墨層間距增加。也因為石墨表面接上 N-H 和 C-N 與長碳鏈官能基，所以能比氧化石墨在有機溶機內有更好的分散性。

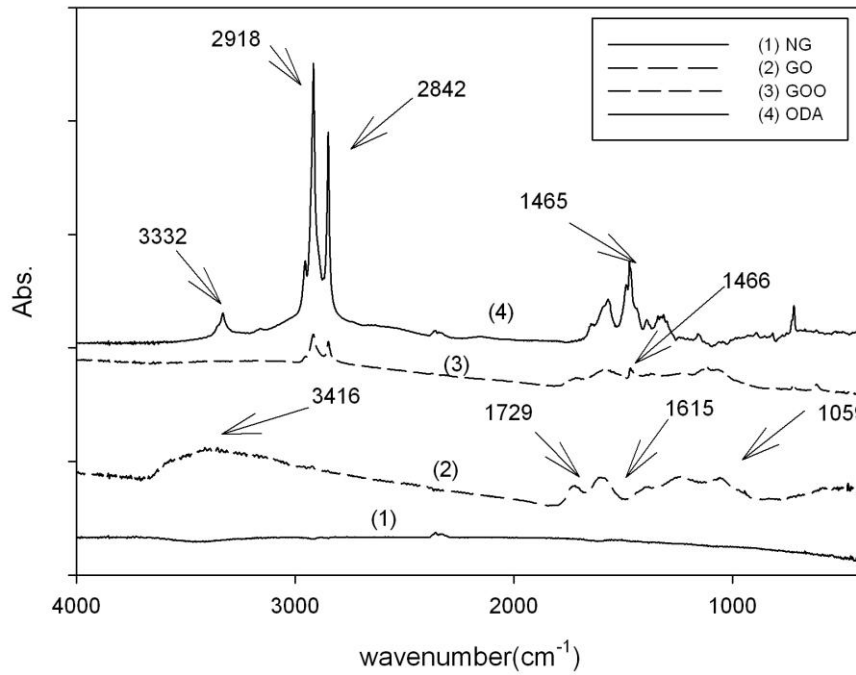


圖 4-2、NG、GO 與 GOO FTIR 紅外線光譜分析圖

表 4-1、 NG、GO 與 GOO 官能基表^{[84][85]}

官能基	N-H	O-H	CH ₃	CH ₂	C=O	C=C	N-H	C-O-C
	(stretch)						(bend)	
波長 (1/cm)	3332	3416	2918	2842	1729	1615	1466	1059

SEM

經過表面處理的天然石墨，顆粒大小約為 5~10 μm ，從 SEM 圖 4-3~4-4 中觀察到，石墨為層狀結構，而且層與層之間較為緊密。經過氧化處理的天然石墨，本身結構變的較蓬鬆，並不像天然石墨，外觀堆疊緊密，從圖 4-5~4-6 觀察到氧化石墨片的厚度大小 160nm 左右，也可以觀察到石墨之間層與層之間的距離。添加介面活性劑，對氧化石墨進行有機化改質之 GOO，再利用超音波震盪機使 GOO 的結構更為破碎。利用十八烷胺改質的有機化石墨，石墨厚度大小介於 40~80nm 左右，從圖 4-7~4-8，可以看出分散的情形很好，不像天然石墨和氧化石墨聚集的現象。

接著利用 AFM 確定氧化石墨與利用介面活性劑處理的有機化石墨之厚度。圖 4-9 觀察氧化石墨厚度 150~200nm。圖 4-10 可以看出 GOO 測得厚度 50~70nm。圖 4-11~4-13，由元素分析(EDS)來判斷改質石墨中之氧碳比為何。天然石墨經由測量後，含碳量為 100%，而經過氧化處理之後，分析圖上出現了氧原子的分佈，其氧碳比為 0.61，利用 ODA 處理所得到之 GOO 因為 ODA 具有部分還原之效果，造成氧碳比下降到 0.25。造成此結果的原因除了接上長碳鏈造成氧、碳的比例變化，另一個很重要的原因為：由於處理 GOO 是利用高功率超音波震盪器進行長時間的破碎和反應，故震盪棒所提供之高能量，也能使 GO 產生部分還原的現象，使氧碳比下降。

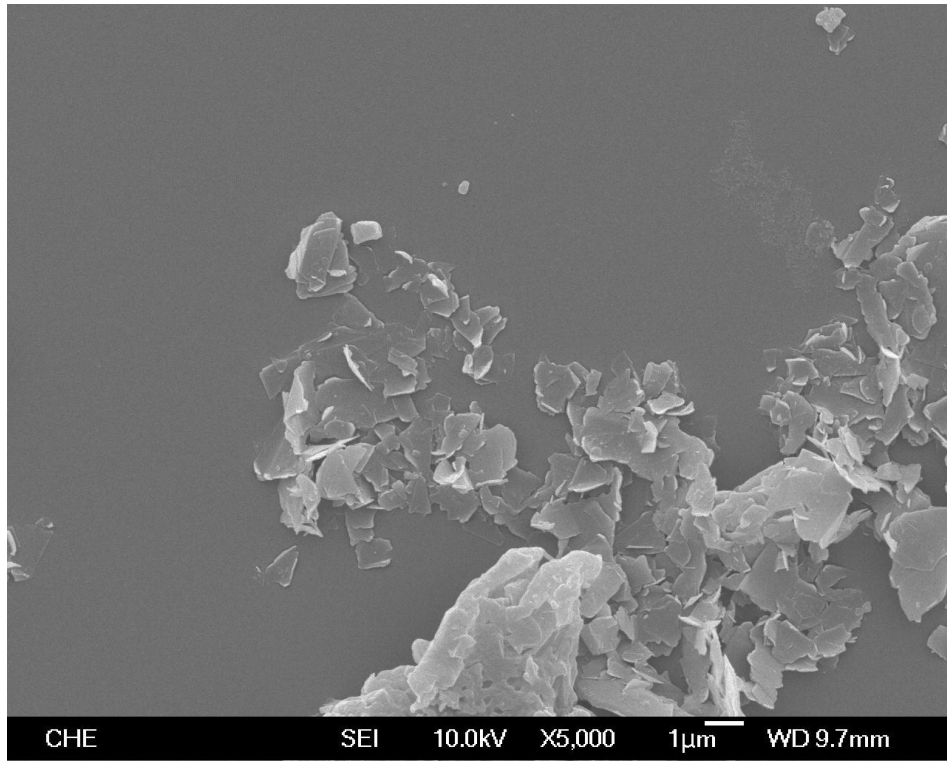


圖 4-3、天然石墨 SEM 圖(5kX)

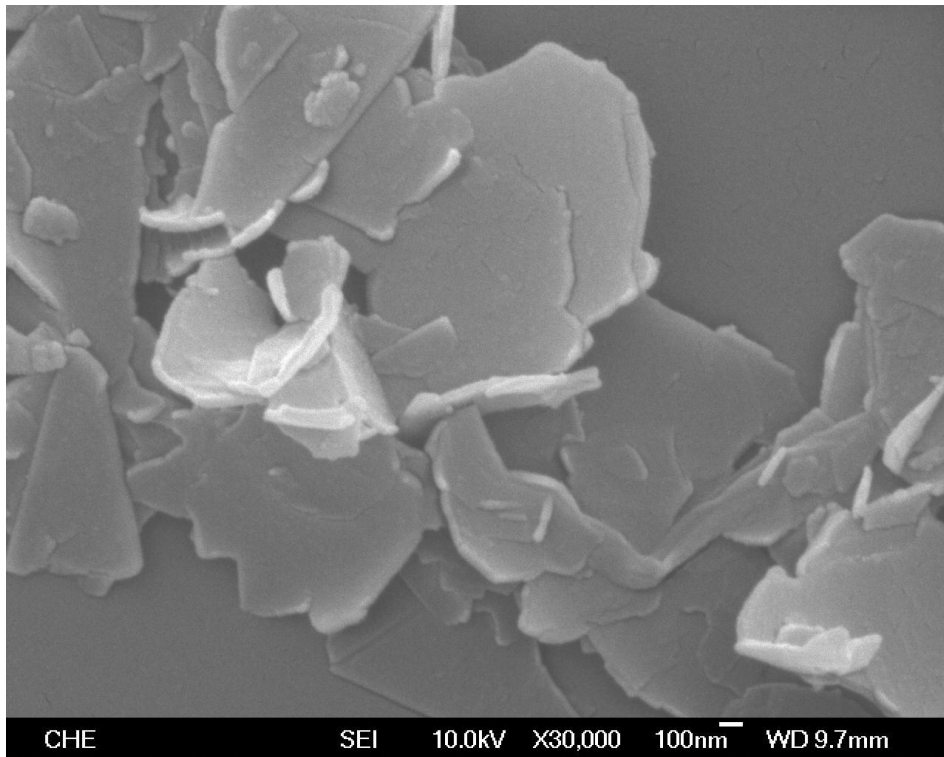


圖 4-4、天然石墨 SEM 圖(30kX)

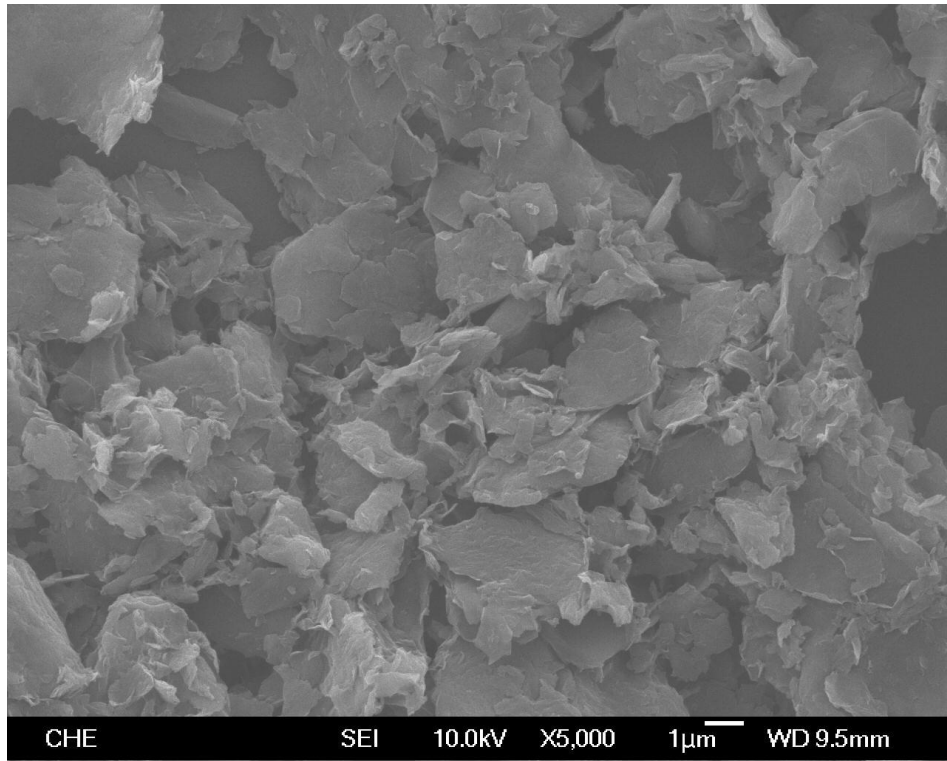


圖 4-5、氧化石墨 SEM 圖(5kX)

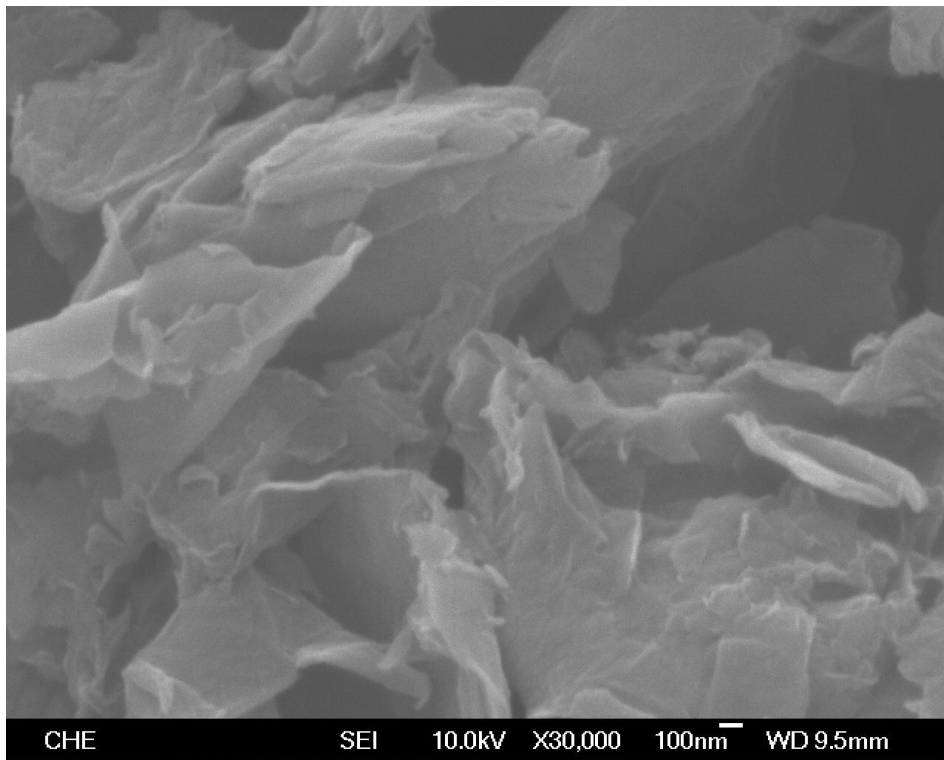


圖 4-6、氧化石墨 SEM 圖(30kX)

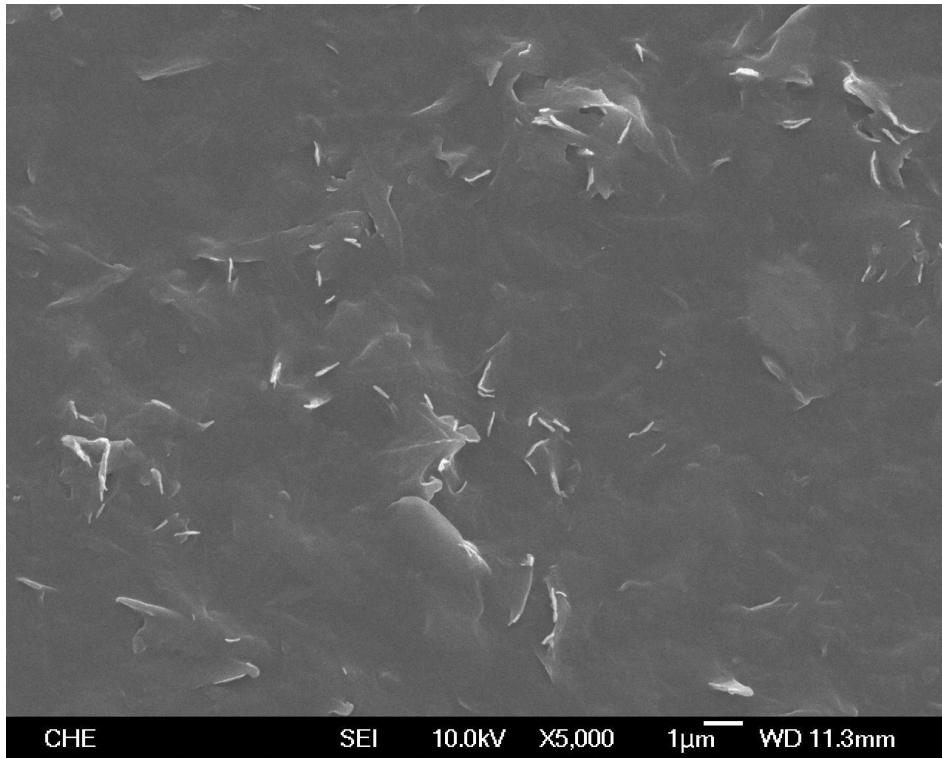


圖 4-7、GOO 有機化改質石墨 SEM(5kX)

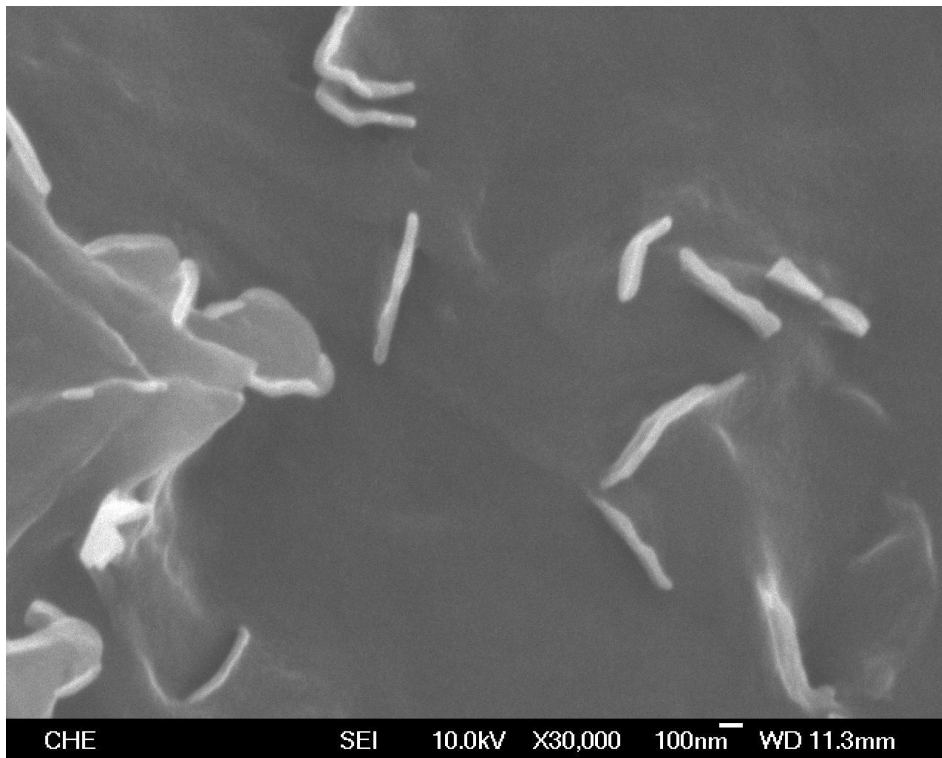


圖 4-8、GOO 有機化改質石墨 SEM(30kX)

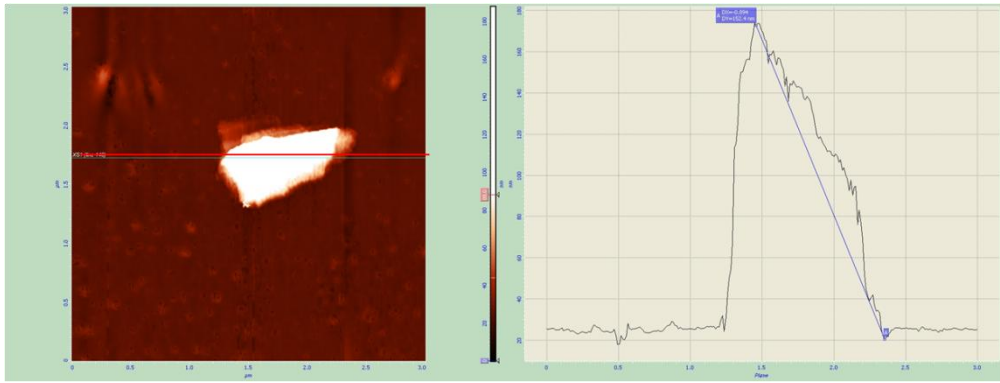


圖 4-9、氧化石墨 AFM

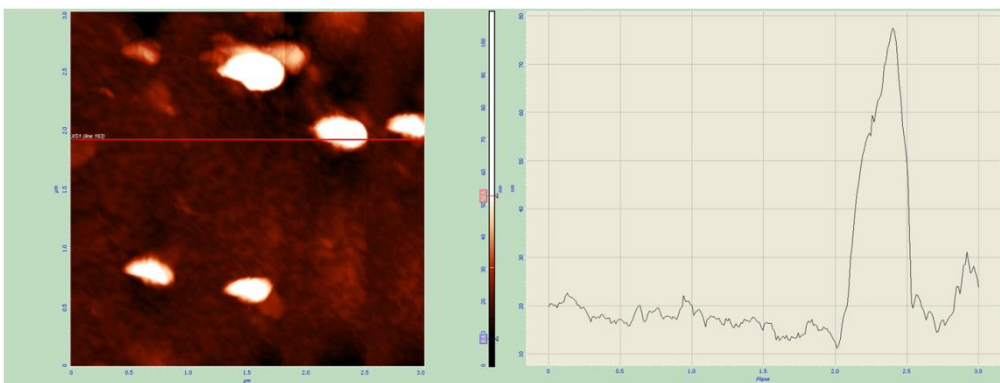


圖 4-10、GOO 有機化改質石墨 AFM

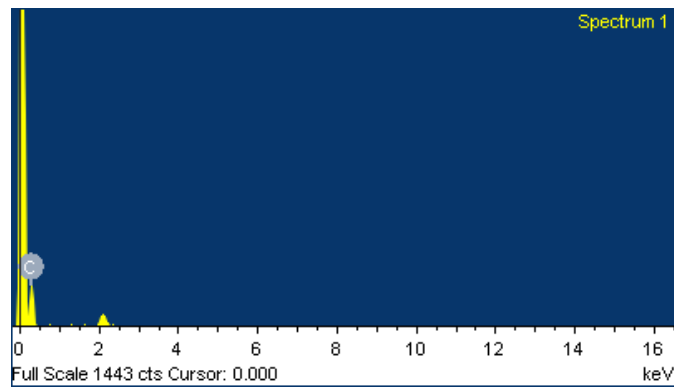


圖 4-11、天然石墨元素分析圖

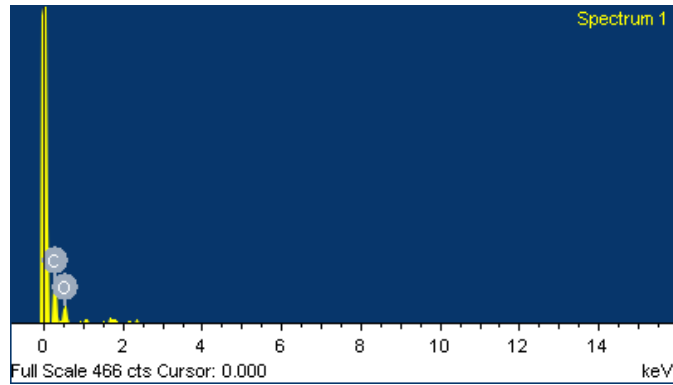


圖 4-12、氧化石墨元素分析圖

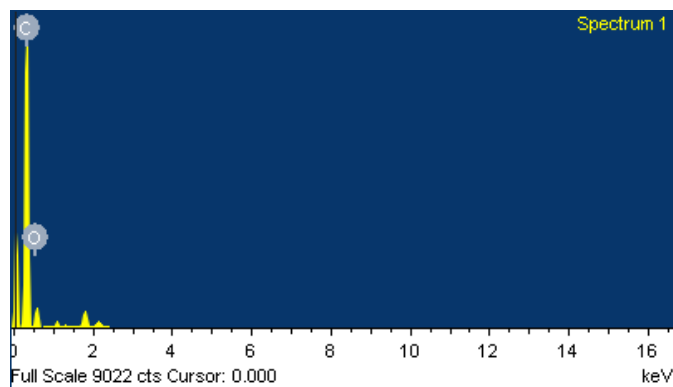


圖 4-13、GOO 元素分析圖

4-1-2 GOP2、GOP4 結構分析

X-ray 繞射分析

利用聚丙烯醚胺當介面活性劑，因為介面活性劑本身屬於長碳鏈的寡聚體。從文獻得知，當利用的介面活性劑碳鏈越長，從 X-ray 測得的角度就會越小，層間距離就會越大。利用 POP2000 與 POP4000 有機化石墨後，發現在圖上無明顯特徵峰，可能是因為碳鏈太長進而使石墨片剝離，所以在圖 4-14 觀察不到特徵峰。

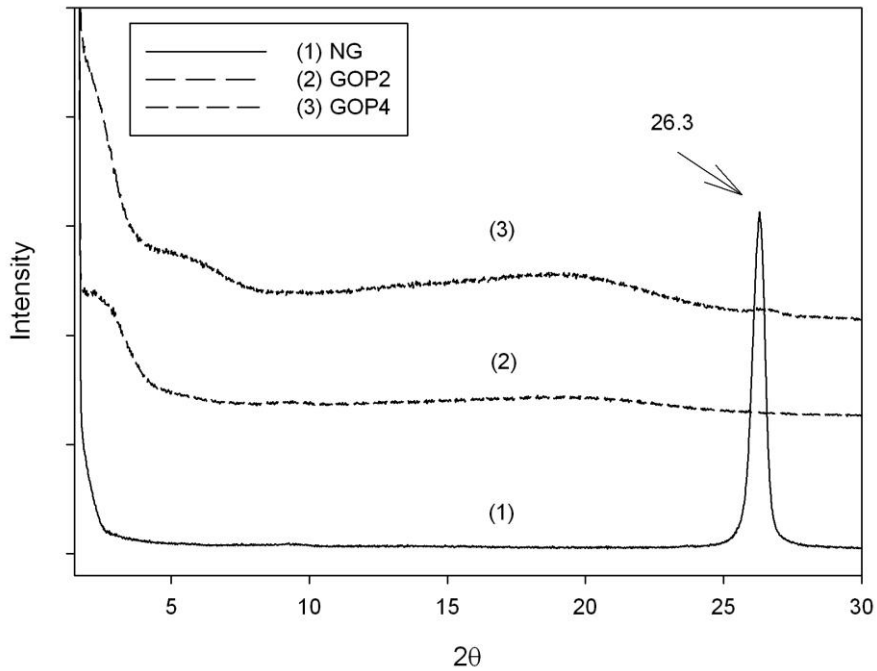


圖 4-14、NG、GOP2 與 GOP4 X-ray 繞射圖

FTIR 紅外線光譜分析

由圖 4-15 的 FTIR 實驗結果觀察到，利用聚丙烯醯胺有機化石墨後，在波長 1455 發現 N-H 的官能基，POP 含有醯基的結構，所以在波長 1105 發現 C-O 官能基。POP2000 與 POP4000 屬於同樣的單體，利用 POP4000 有機化石墨，被吸附上的量比利用 POP2000 來的多，所以從 FTIR 圖上可以看出，GOP4 的吸收度強度比 GOP2 比較大，且官能基的特徵峰都出現在一樣的地方。

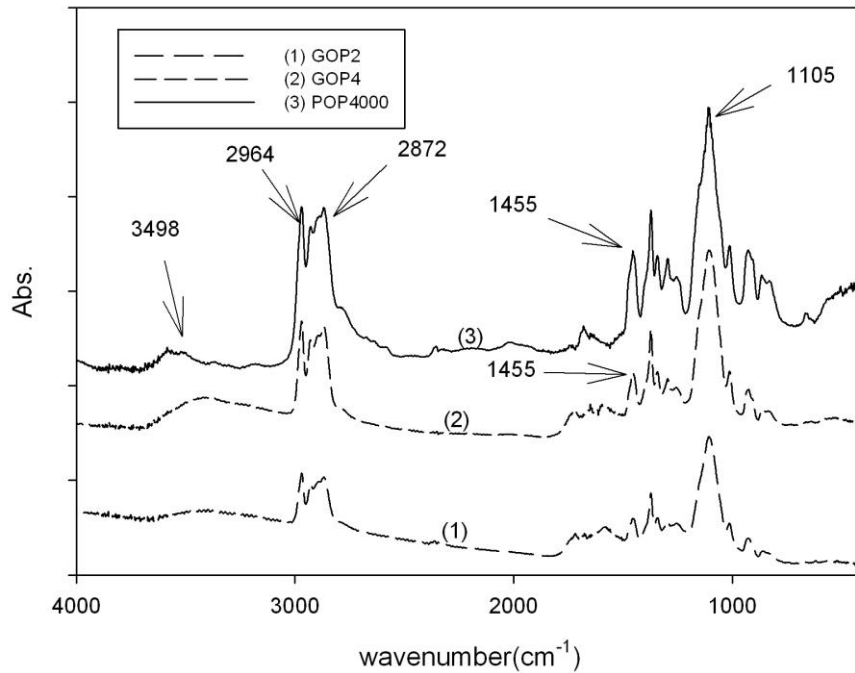


圖 4-15、NG、GOP2 與 GOP4 FTIR 紅外線光譜分析圖

表 4-2、NG、GOP2 與 GOP4 官能基表

官能基	N-H(stretch)	CH ₃	CH ₂	N-H(bend)	C-O
波長 (1/cm)	3498	2964	2872	1455	1105

SEM

圖 4-16~4-17 聚丙烯醯胺改質之有機化石墨，利用 POP2000 有機化，厚度大小約在 60~90nm 左右。從圖 4-18~4-19，觀察利用 POP4000 有機化石墨，其石墨厚度大小變得更薄，約在 30~50nm。利用聚丙烯醯胺有機化石墨，因為聚丙烯醯胺的關係，從 SEM 圖中比較不容易觀察到側面厚度。利用 AFM 確定以不同分子量聚丙烯醯胺處理的有機化石墨之厚度。圖 4-20~4-21 可以看出 GOP2 有機化石墨

片的厚度 60~80nm，利用 POP4000 有機化後的石墨片測得最薄的厚度 17~35nm。元素分析(EDS)來判斷有機化石墨中之氧碳比。利用更長碳鏈的 POP2000 和 POP4000 二胺改質劑，發現氧碳比更下降至 0.20 以及 0.15。

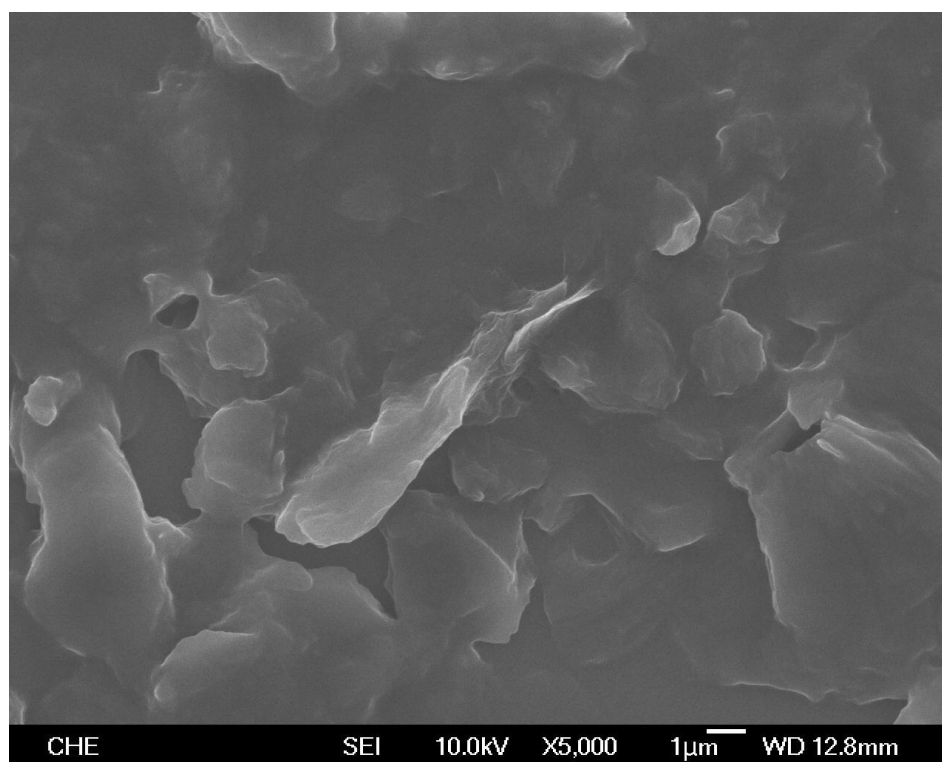


圖 4-16、GOP2 有機化改質石墨 SEM(5kX)

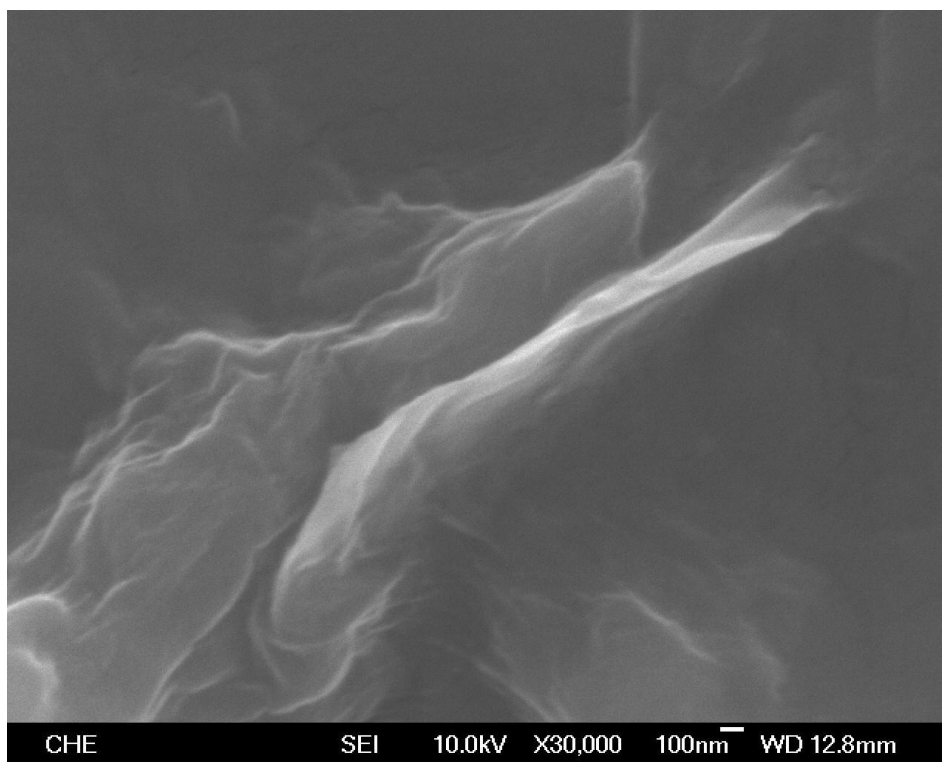


圖 4-17、GOP2 有機化改質石墨 SEM(30kX)

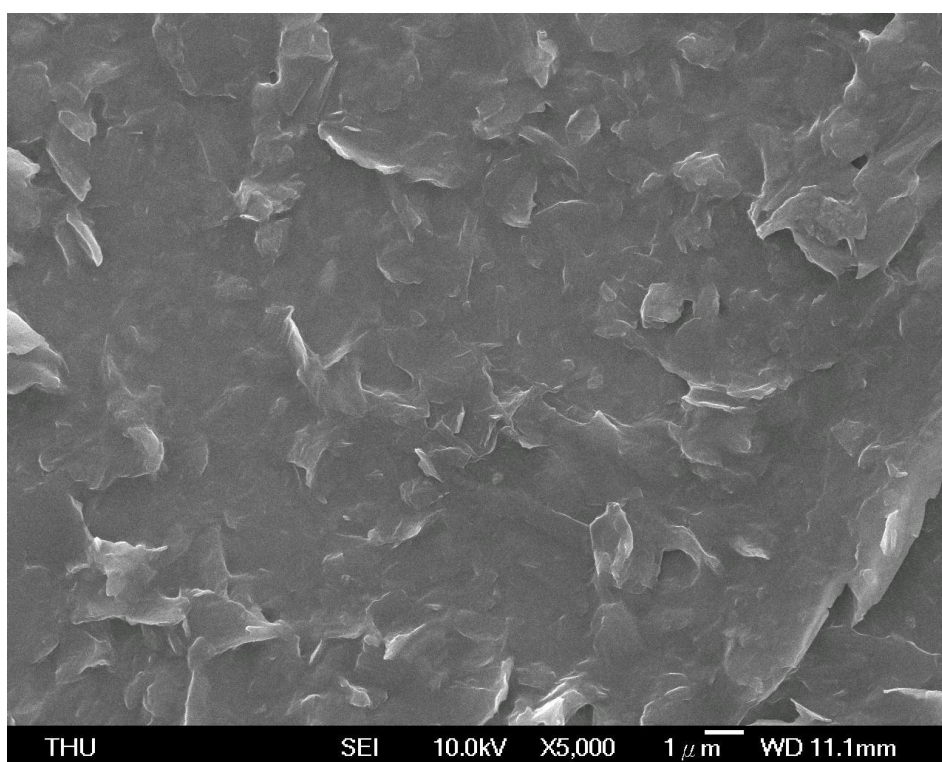


圖 4-18、GOP4 有機化改質石墨 SEM(5kX)

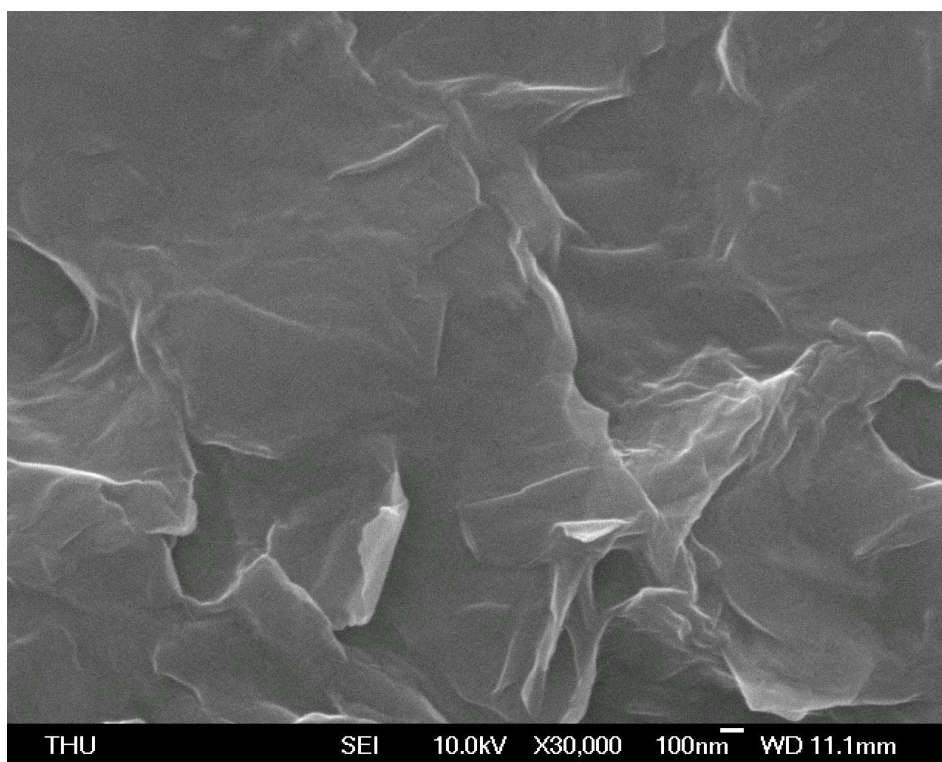


圖 4-19、GOP4 有機化改質石墨 SEM(30kX)

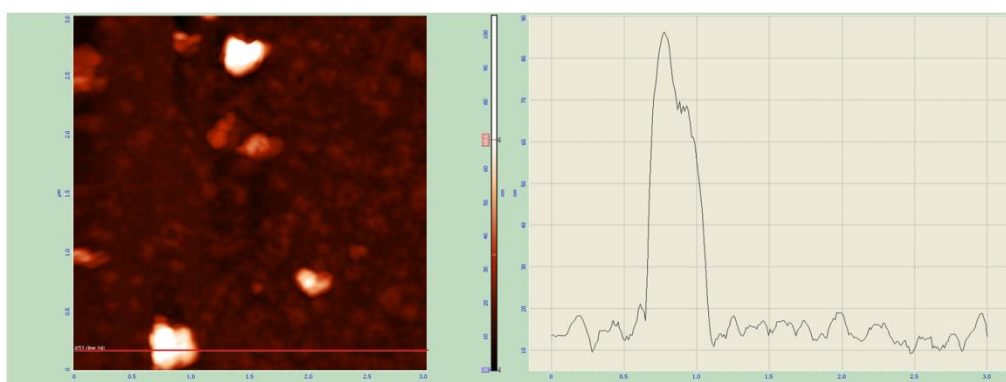


圖 4-20、GOP2 有機化改質石墨 AFM

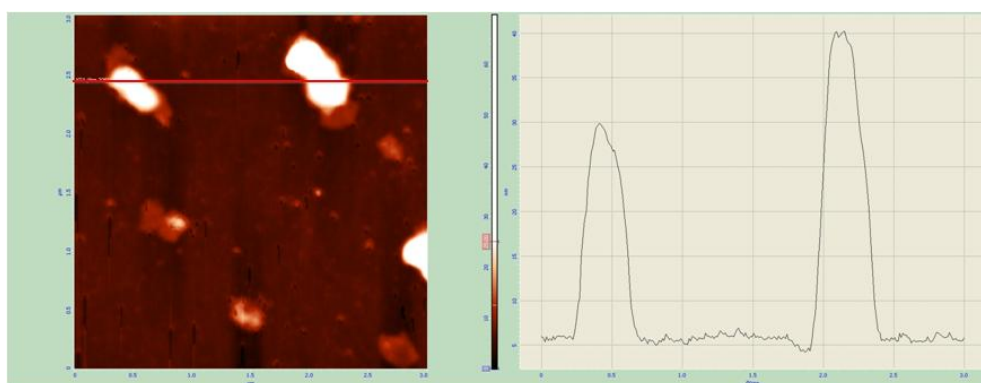


圖 4-21、GOP4 有機化改質石墨 AFM

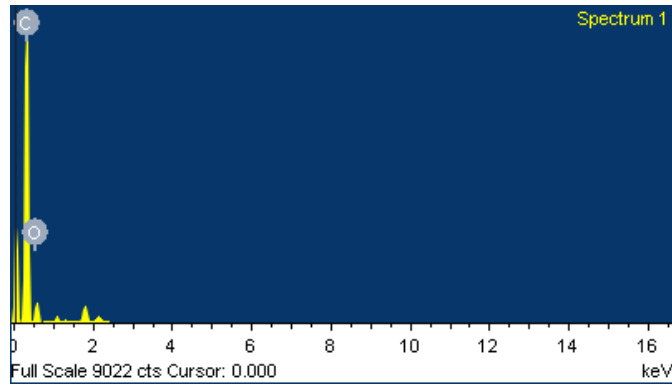


圖 4-22、GOP2 元素分析圖

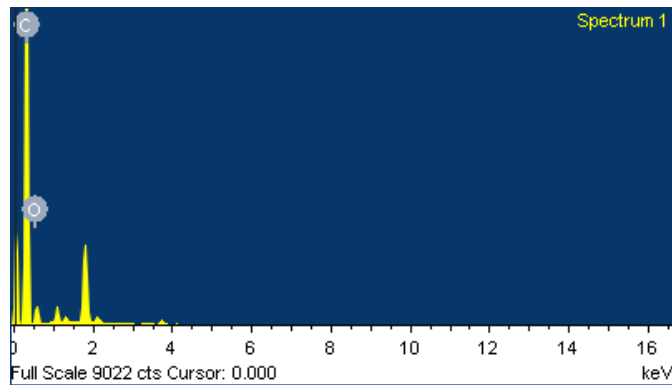


圖 4-23、GOP4 元素分析圖

4-1-3 GO 與 GOS 粉體比較

從圖 4-24，X-ray 繞射分析，觀察 GO 與 GOS(GOO，GOP2 與 GOP4)隨著氧化以及不同介面活性劑的有機化，表 4-3 得知隨著測得繞射角度變小，石墨的層間距離增大。圖 4-25 得知，從氧化後接上含氧官能基，利用十八烷胺與聚丙烯醯胺有機化反應後測得 N-H 與長碳鏈官能基。表 4-5 元素分析結果，氧化後與不同碳鏈的介面活性劑反應，得知與越長碳鏈的介面活性劑震盪反應，氧碳比有逐漸下降的趨勢。從圖 4-26 有機化石墨沉降速率觀察到，將震盪 10 小時後，離心烘乾的有機化石墨，再震盪三小時

分散於有機溶劑中的有機化石墨溶液靜置兩小時，發現中間 GOP2 有明顯的沉澱，雖然 POP2000 有與 GO 反應，但卻在有機溶劑中分散不佳，導致影響後面的物性測試；相較於左右兩瓶利用 ODA 與 POP4000 有機化石墨，卻有良好的分散性。

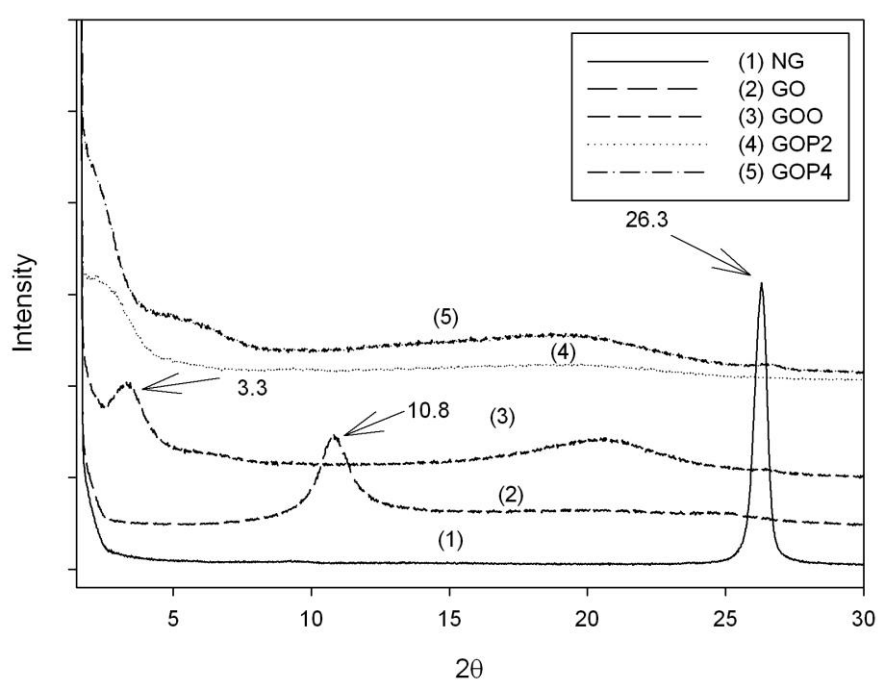


圖 4-24、有機化石墨 X-ray 繞射圖

表 4-3、X-ray 繞射分析結果

Sample	2θ	d ₀₀₂
NG	26.3	0.34nm
	2θ	d ₀₀₁
GO	10.8	0.85nm
GOO	3.3	3nm
GOP2	-	-
GOP4	-	-

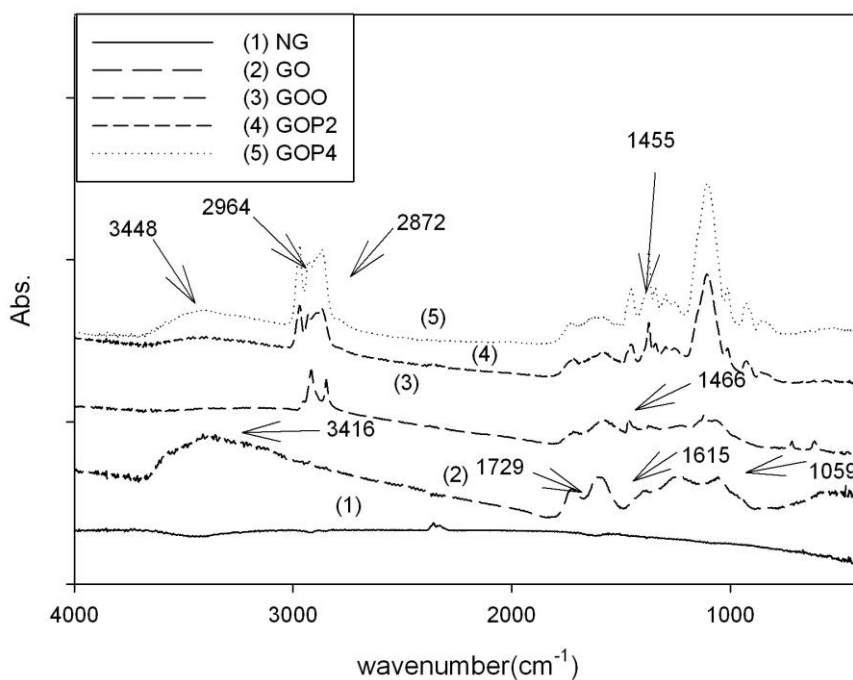


圖 4-25、有機化石墨 FTIR 紅外線光譜分析圖

表 4-4、有機化石墨官能基表

官能基	N-H (stretch)	O-H	CH ₃	CH ₂	C=O	C=C	N-H (bend)	C-O-C
波長 (1/cm)	3448	3416	2964	2872	1729	1615	1455	1059

表 4-5、元素分析結果

	SG	GO	GOO	GOP2	GOP4
C(weight%)	100	55.11	74.90	79.18	83.74
O(weight%)	0	44.89	25.10	20.82	16.26
O/C(mole)		0.61	0.25	0.20	0.15

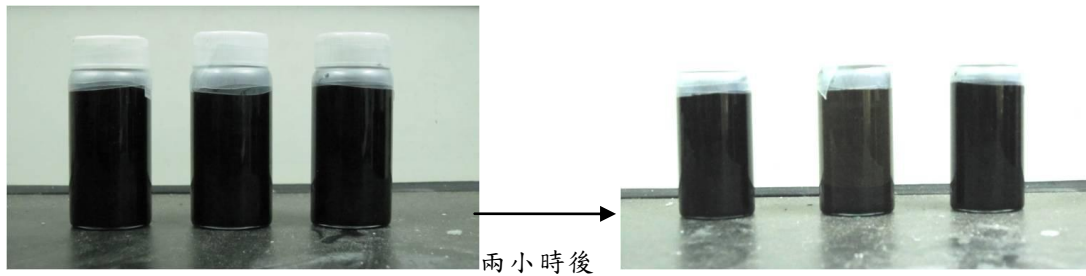


圖 4-26、有機化石墨沉降比較

4-2 馬來酸酐接枝聚丙烯與有機化石墨奈米複材

4-2-1 PPgMA/GO、PPgMA/GOO

石墨氧化成 GO，使其本身帶有極性，與基材製備成有機化石墨奈米複材，探討其微結構。將 GO 利用介面活性劑進行有機化改質之後，能在有機溶劑中更均勻的分散，並且利用超音波震盪提供之高能進行化學層插改質後，達到部分還原之效果。利用介面活性劑改質的 GOO 與 PPgMA 進行混摻製備複材，探討 PPgMA/GOO 之微結構與物理性質，並探討其濃度效應。

微結構分析

利用 SEM 觀察複材的冷凍斷面，可以清楚的觀察到 GO 在基材表面上的分散情況，從圖 4-27 中可以看到，顏色較暗的區塊屬於基材的部分，顏色較亮的部分屬於石墨片，有直立及平躺的石墨片。圖 4-28 中可 GO 在基材內，分散的不是很均勻，在對二甲苯溶液中分散

不佳，雖然經過長時間的超音波震盪處理，在加入基材之後，仍然沒辦法分散均勻，從圖 4-29 放大至 60kX 仍可以觀察到部分聚集的現象。從圖 4-30 的 SEM 觀察其 PPgMA/GOO 之冷凍斷面，介面變的粗糙，可在多處發現石墨片，可以清楚看到一片一片白色的 GOO。利用 TEM 觀察 PPgMA/GOO 的分散性。從圖 4-31 放大 10kX 可看到石墨分散的情形，整體分散性比添加 GO 均勻，圖 4-32 放大至 60kX，少部分地方有灰色分部其他地方可看出石墨成絲的情況。

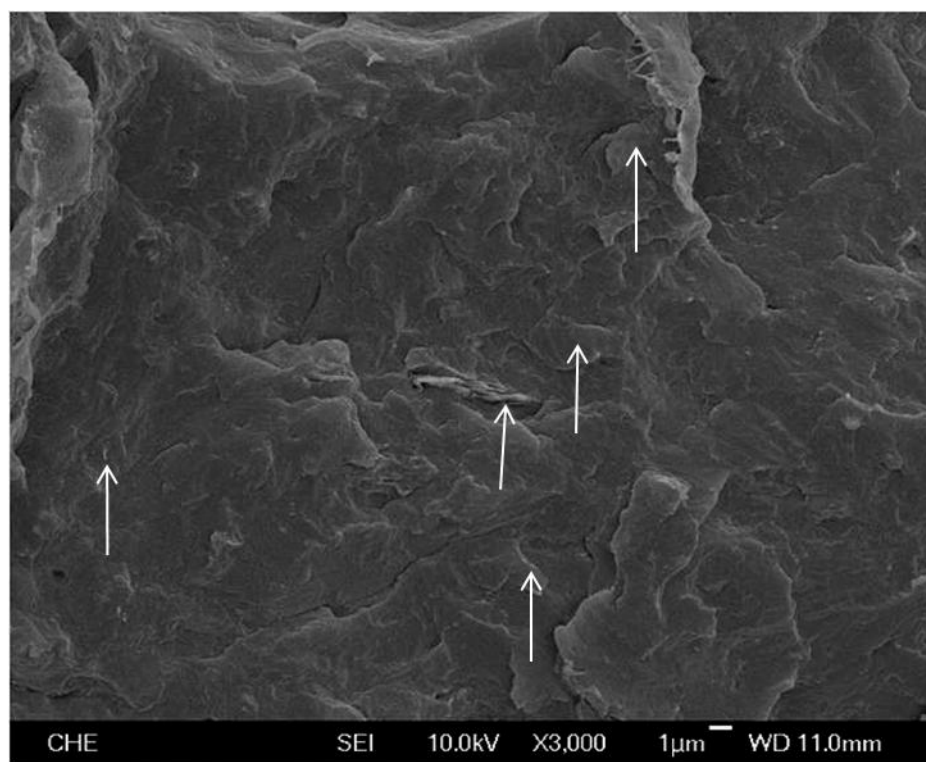


圖 4-27、PPgMA/GO SEM 冷凍斷面圖(3kX)

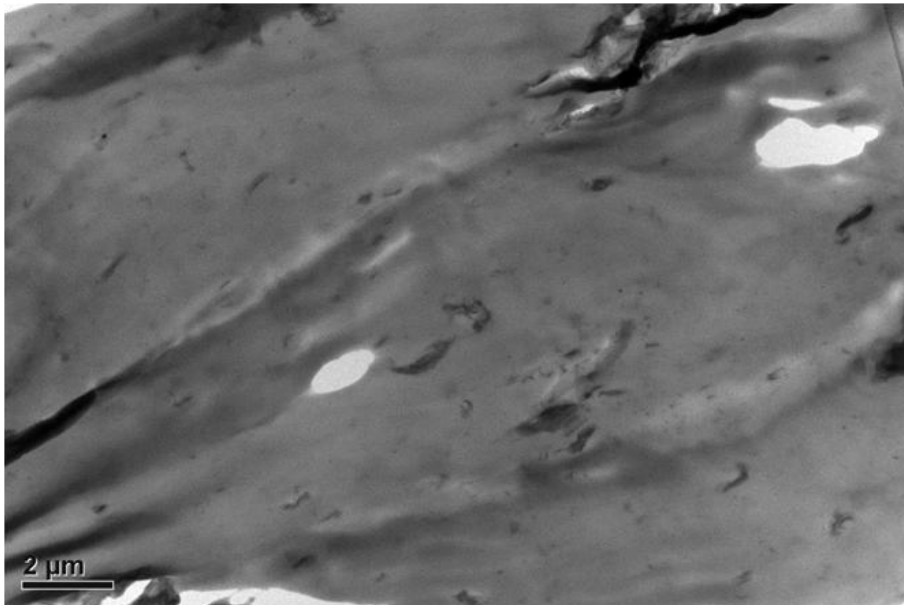


圖 4-28、PPgMA/GO TEM 圖(10kX)

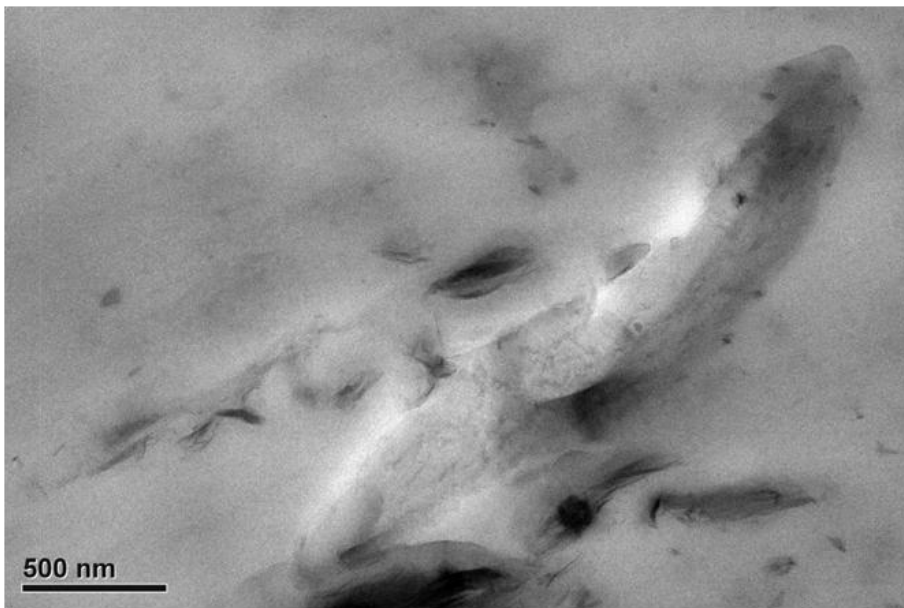


圖 4-29、PPgMA/GO TEM 圖(60kX)

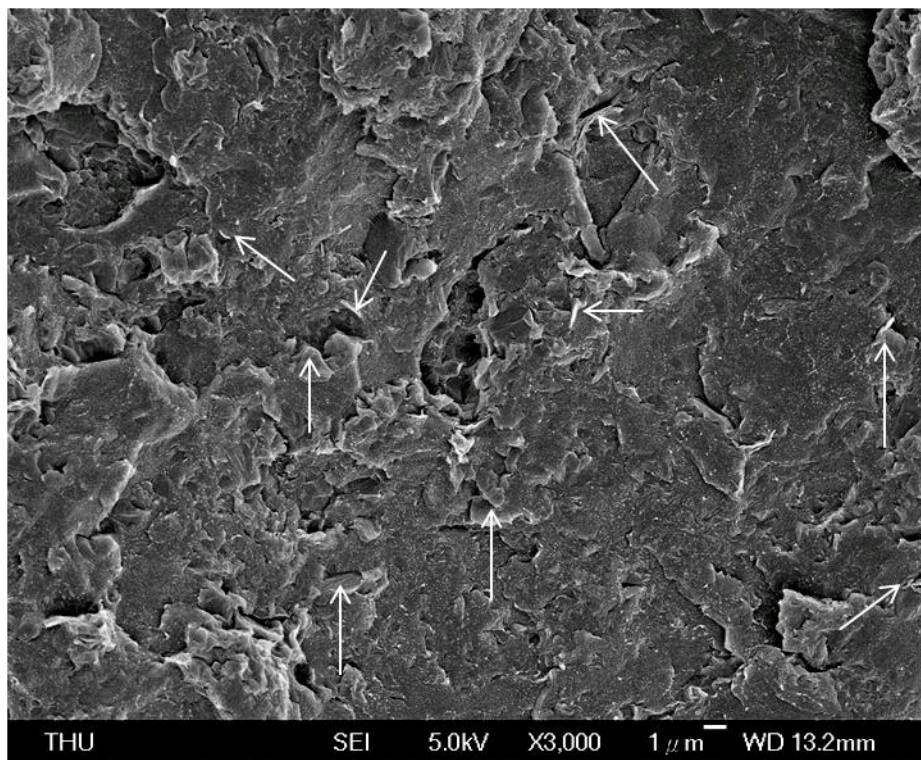


圖 4-30、PPgMA/GOO SEM 冷凍斷面圖(3kX)

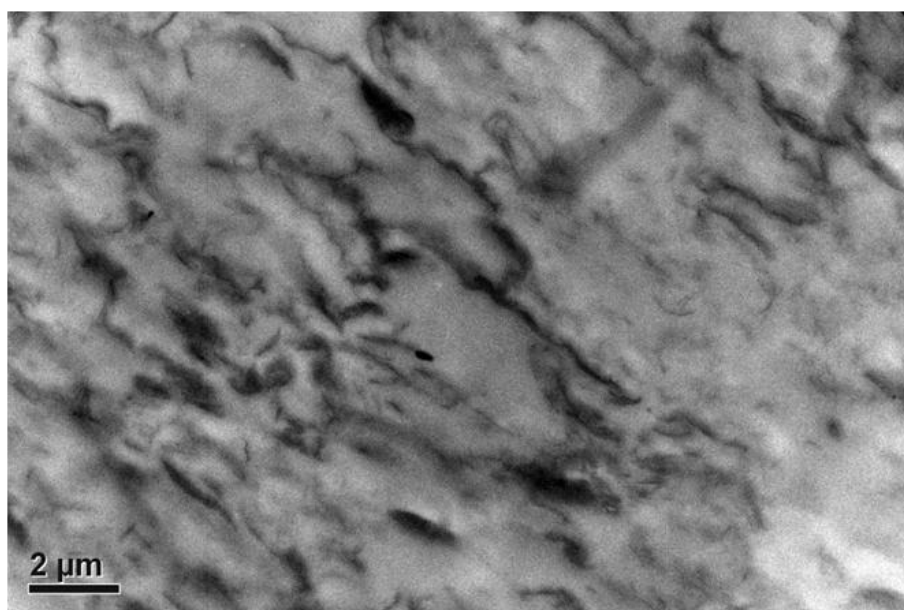


圖 4-31、PPgMA/GOO TEM 圖(10kX)

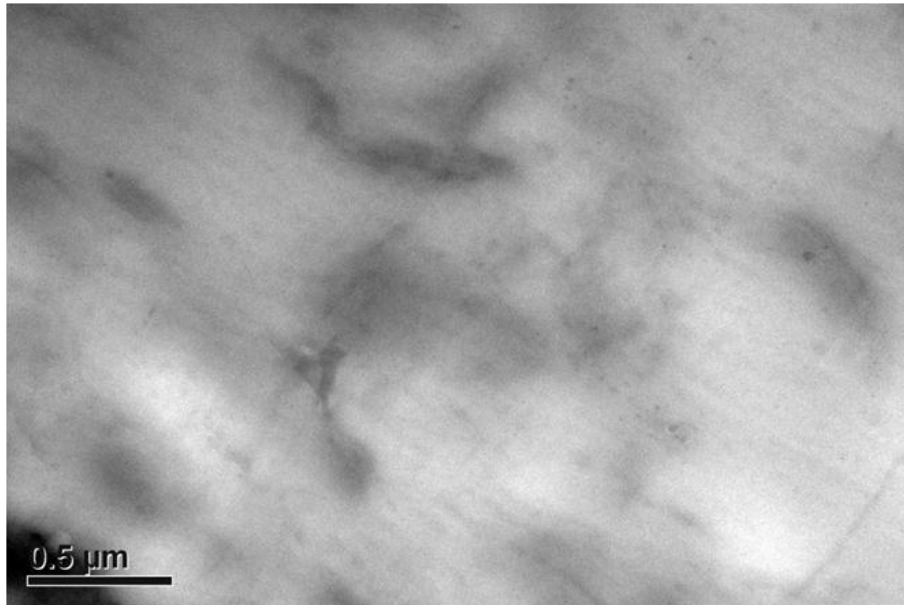


圖 4-32、PPgMA/GOO TEM 圖(60kX)

熱性質分析

重量組成分析

利用 TGA 來測定 PPgMA/GOO 從室溫加熱至 800°C 觀察其熱安定性質的變化情形，並且用來確定複材的濃度，是否與添加量有所差異。圖 4-33~4-34 可以觀察到 PPgMA/GOO 利用溶液法製備複材在不同濃度下重量損失的情形以及最大裂解溫度的變化。可以清楚的觀察到，對於起始裂解溫度，未加入 GOO 的基材 PPgMA 起始裂解溫度 338.91°C，在添加入 GOO 之後，有左移下降的趨勢，加入 GOO(1%) 時，下降到 330.35°C，GOO(5%) 更降低到 267.59°C。主要因為石墨上的介面活性劑官能基裂解造成，而 GOO 則是利用介面活性劑進行處理有機化而得到，故要完全去除多餘之介面活性劑與有機溶劑非常之困難，故在 TGA 升溫過程中，ODA 的官能基先裂解，所以起始裂

解溫度才會有下降的情形，隨著濃度上升，溫度左移。再看到最大裂解溫度隨著 GOO 濃度增加而上升，證明添加石墨有助於高分子複材的熱穩定性質。表 4-6 統整了上述情形，並且從複材石墨殘餘量與 GOO 中石墨與介面活性劑的比例，可以計算出最後基材 PPgMA 與介面活性劑還有石墨分別所佔的重量比例。得知利用 ODA 改質的有機化石墨，隨著複材濃度的需求，PPgMA/GOO(5%)中，介面活性劑 ODA 占了將近 9%。圖 4-35 可以明顯觀察出不同濃度的 PPgMA/GOO 對溫度的趨勢走向。

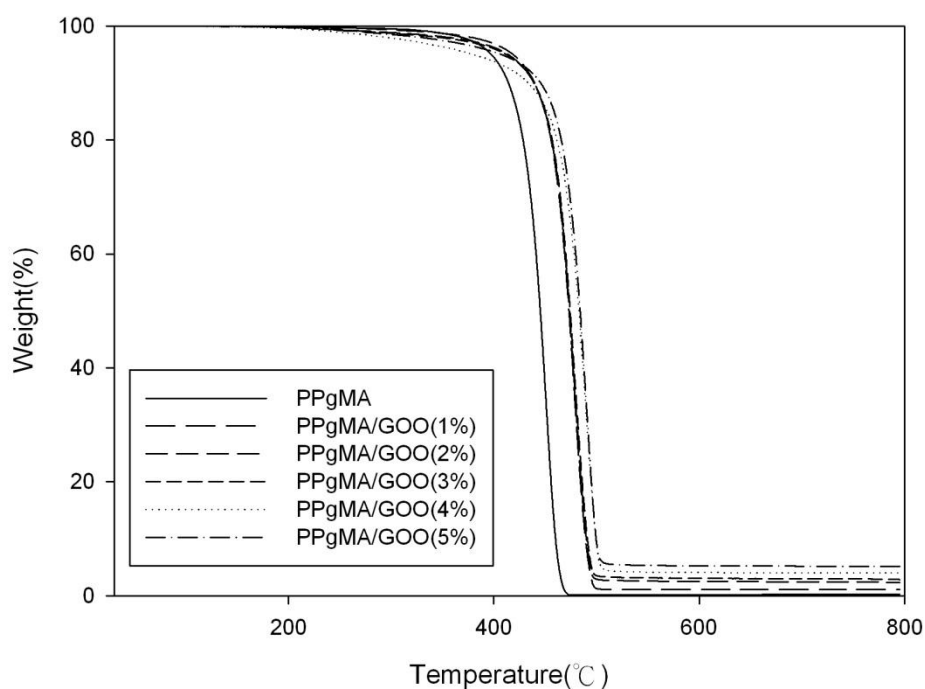


圖 4-33、PPgMA/GOO TGA 分析曲線-1

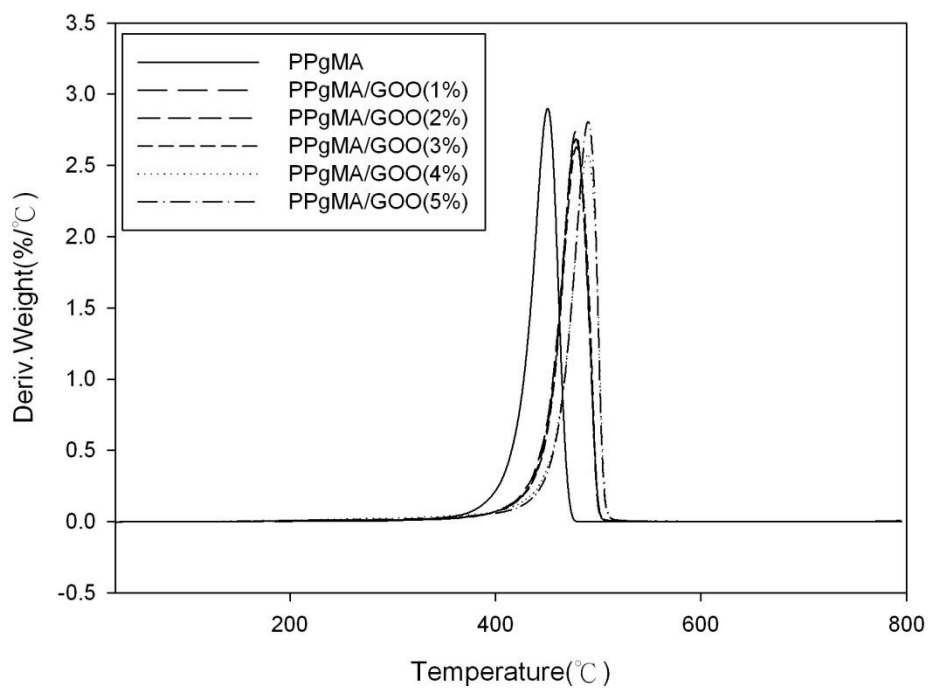


圖 4-34、PPgMA/GOO TGA 分析曲線-2

表 4-6、PPgMA/GOO TGA 分析結果

Sample	起始裂解 溫度 $^{\circ}\text{C}$	最大裂解 溫度 $^{\circ}\text{C}$	石墨含 量(%)	PB3150 (%)
PPgMA	338.91 $^{\circ}\text{C}$	450.75 $^{\circ}\text{C}$	0%	100%
PPgMA/GOO(1%)	330.35 $^{\circ}\text{C}$	478.01 $^{\circ}\text{C}$	1.0%	97.2%
PPgMA/GOO(2%)	285.81 $^{\circ}\text{C}$	478.12 $^{\circ}\text{C}$	2.1%	94.1%
PPgMA/GOO(3%)	276.43 $^{\circ}\text{C}$	478.97 $^{\circ}\text{C}$	2.9%	92.2%
PPgMA/GOO(4%)	245.94 $^{\circ}\text{C}$	489.68 $^{\circ}\text{C}$	4.1%	88.9%
PPgMA/GOO(5%)	267.59 $^{\circ}\text{C}$	490.11 $^{\circ}\text{C}$	5.2%	85.9%

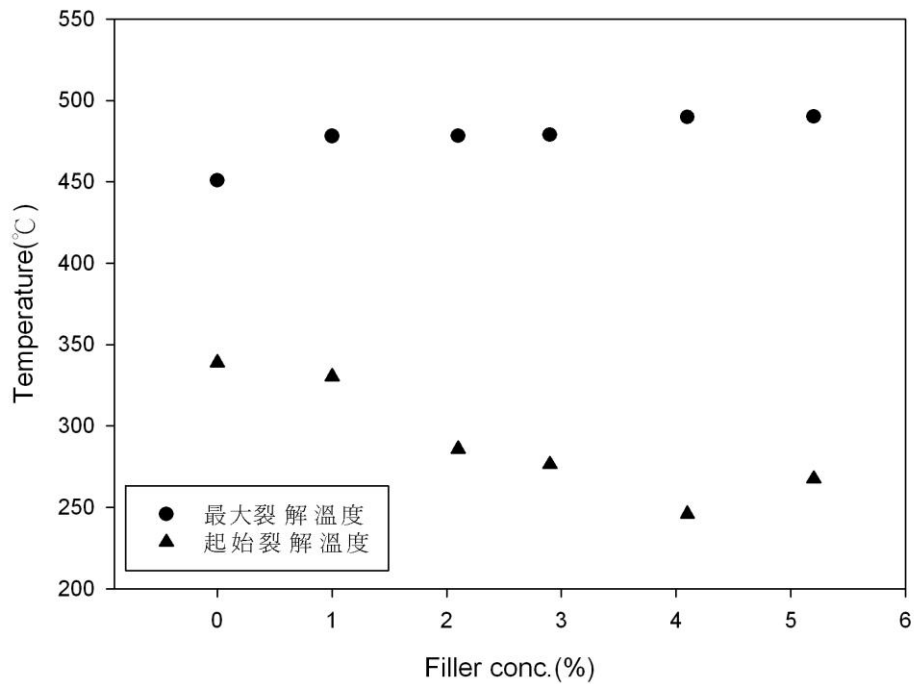


圖 4-35、PPgMA/GOO 濃度對溫度之趨勢

DSC 分析:

由圖 4-36~4-37 可觀察到單斜晶體的結晶相 α 特徵峰在基材 PPgMA，結晶峰 T_c 和熔融峰 T_m ，不論是 T_m 或 T_c 加入 GOO 後的結晶峰 T_c 和熔融峰 T_m 值都有明顯向右的趨勢。因為石墨本身導熱性質非常好，所以隨著添加量的增加， T_m 也隨之提升；然而添加石墨對結晶溫度的影響，添加 GOO 之後，結晶溫度也有明顯的變高，而 GOO 濃度的增加，高分子複材的結晶溫度也有不同的提升。從表 4-7 中可以看到未加入 GOO 的 PPgMA， $T_c = 116.76^\circ\text{C}$ 而 $T_m = 157.52^\circ\text{C}$ ，加入 GOO(5%)後， T_c 與 T_m 右移到 122.26°C 與 164.33°C 。石墨在聚合物複材中扮演晶種的角色，屬於成核劑，有促進結晶的效

果，從文獻中得知，結晶量 $X_c = \Delta H_m / \Delta H_0$ ($\Delta H_0 = 209\text{J/g}$)，由表 4-7 中看到純料 PPgMA 的 $\Delta H_m = 89.21\text{J/g}$ ，而 PPgMA/GOO(5%) 的高分子複材 $\Delta H_m = 90.70\text{J/g}$ ，將 ΔH_m 除以複材中的 PPgMA 含量，進而得知利用 GOO 可以促使高分子的結晶量上升。

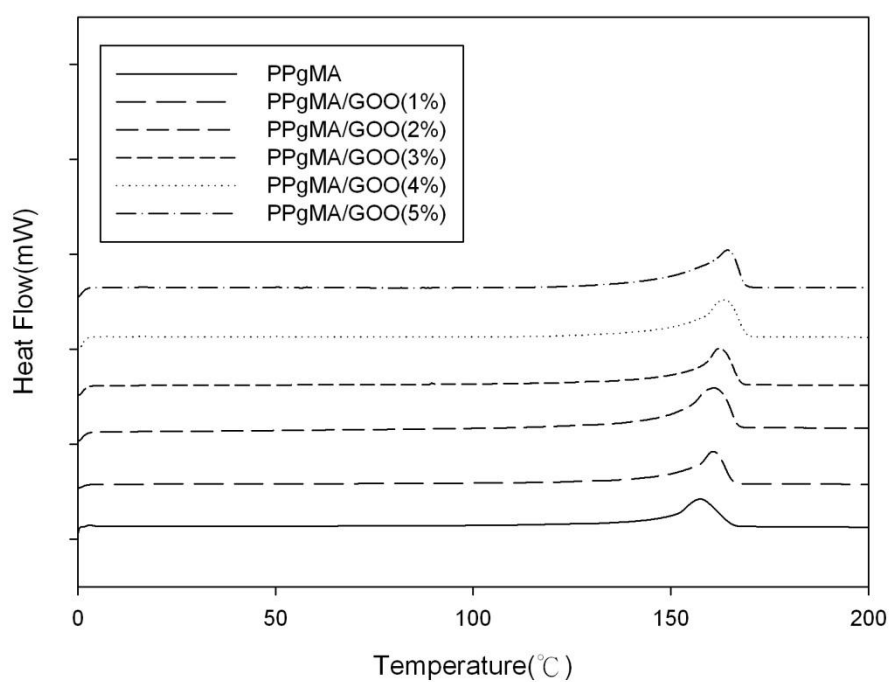


圖 4-36、PPgMA/GOO 升溫掃描 DSC 分析圖

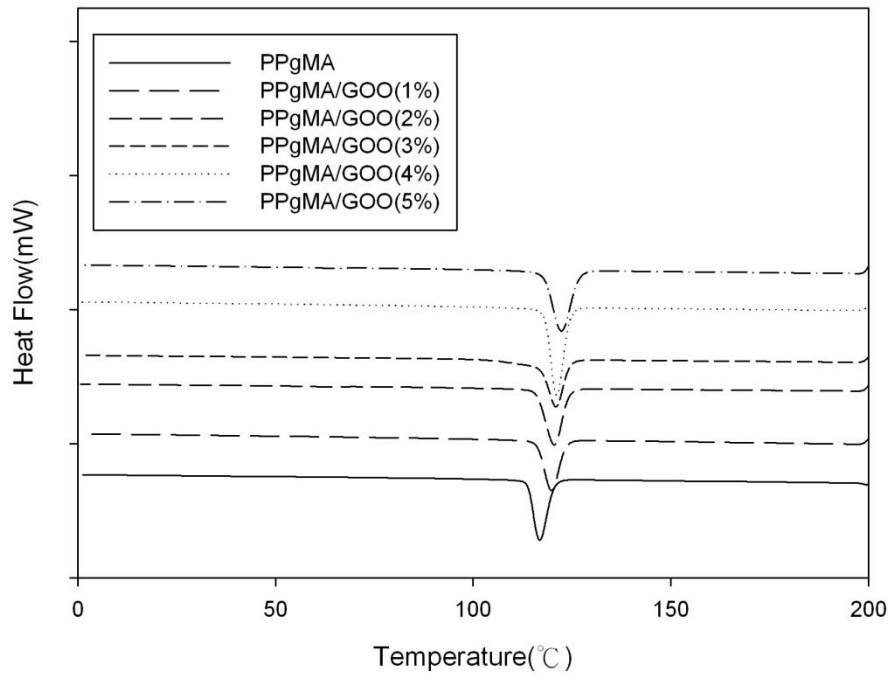


圖 4-37、PPgMA/GOO 降溫掃描 DSC 分析圖

表 4-7、PPgMA/GOO DSC 分析數據

Sample code	Tm(°C)	△Hm(J/g)		Tc(°C)	△Hc(J/g)	
		未除	除過		未除	除過
		PPgMA wt	PPgMA wt		PPgMA wt	PPgMA wt
PPgMA	157.52	89.21	89.21	116.76	90.61	90.61
PPgMA/GOO(1%)	160.63	89.17	91.74	119.90	89.34	91.91
PPgMA/GOO(2%)	160.95	90.05	95.70	120.58	90.76	96.45
PPgMA/GOO(3%)	162.30	91.50	99.24	120.91	91.49	99.23
PPgMA/GOO(4%)	163.32	91.08	102.45	121.08	91.50	102.92
PPgMA/GOO(5%)	164.33	90.70	105.59	122.26	90.98	105.91

複材 X-ray 分析:

將 PPgMA/GOO 熱壓成圓片，確認基材 PPgMA 加入 GOO 後，利用 X-ray 來比較基材與 PPgMA/GOO 的結晶量。從圖 4-38 中可以發現幾個明顯的特徵峰，(110)PKI,(040)PKII,(130)PKIII 分別在 $2\theta = 14.5^{\circ}, 17.3^{\circ}$ 和 19° 相對應單斜晶體的結晶相 α 特徵峰。並且在 $2\theta = 16.4^{\circ}$ 的地方有一個很小的 β 特徵峰。 β 特徵峰在 PPgMA/GOO 中不容易觀察到。 β 特徵峰形成時因為高分子複材在融化或急速降溫時所造成的急速結晶。但當 α 特徵峰穩定生成時，則觀察不到 β 特徵峰。從文獻中得知，石墨是一種特別的成核劑，有助於 α 結晶像更穩定，PKII 是一個值得參考的特徵峰，PKII 峰值會隨著添加 GOO 的濃度增加而有所變化，從 PPgMA 測得的強度 3446，到加入 GOO(5%)峰值強度上升到 5918。基材 PPgMA 的特徵峰角度 PKI 與 PKII，從原本的 14.67° 與 17.46° ，加入 GOO(5%)後角度 14.52° 與 17.26° ，沒有明顯的轉移。從文獻得知，由 X-ray 特徵峰角度的強度去計算高分子複材的結晶量， $\text{crystallization} = \text{intensity}(\text{PKII}/\text{PKI})$ 由表 4-8 可以觀察到 $\text{intensity}(\text{PKII}/\text{PKI})$ 的值，隨著 GOO 添加量的上升而增加，說明了 PPgMA/GOO 的結晶量隨著 GOO 濃度上升有所增加。

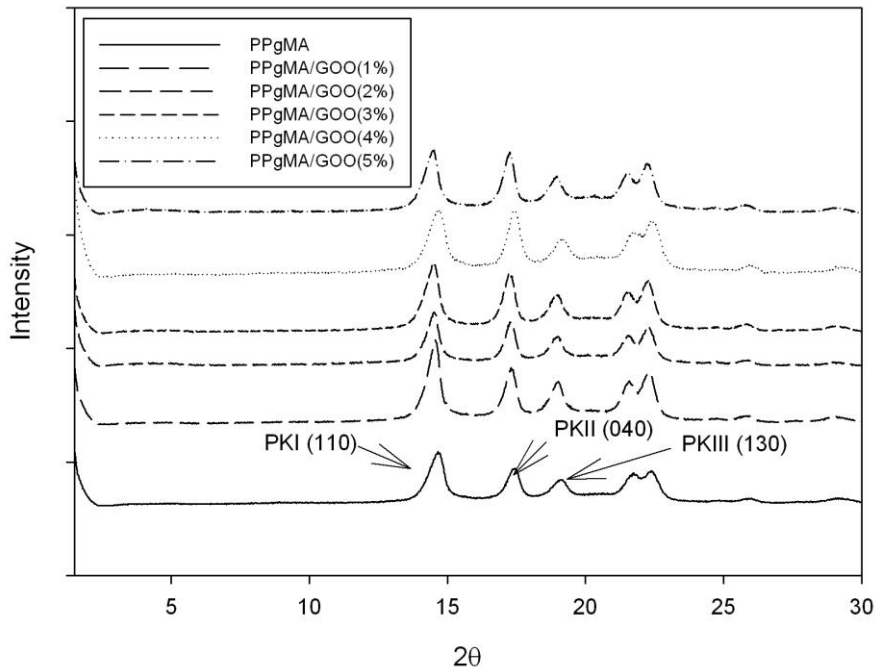


圖 4-38、溶液法之 PPgMA/GOO 複材之 XRD 分析圖

表 4-8、溶液法之 PPgMA/GOO 複材之 XRD 分析結果

Sample	IntensityPKII	Intensity PKII/PKI
PPgMA	3446	0.74
PPgMA/GOO(1%)	4215	0.76
PPgMA/GOO(2%)	5060	0.84
PPgMA/GOO(3%)	5630	0.87
PPgMA/GOO(4%)	6002	0.95
PPgMA/GOO(5%)	5918	0.97

熱傳導係數：

DSC 也能用於複材之熱傳導測試，在熱傳導之測試，以低升溫速率對 PPgMA/GOO 進行升溫測試，由圖 4-39 中可以看到，PPgMA 加入不同濃度的 GOO 與熱傳導極佳的石英做比較，將從 20°C~30°C

以及 31°C~35°C 的斜率變化，利用石英和 PPgMA/GOO 的斜率，從已知的石英熱導係數再去推算不同濃度的 PPgMA/GOO 熱傳導係數。對純的 PPgMA 而言，熱傳導係數 0.2287K(W/m*k)，為熱的不良導體，但是在加入 GOO(1%)之後有些微的提升了 6%。隨著濃度的提高，斜率也有變高，相對的熱傳導係數也隨之增加，當濃度提升到 GOO(5%)時，熱傳導係數有顯著的提升。表 4-9 可看到 PPgMA/GOO(5%)可使熱傳導係數提升 47.6%。

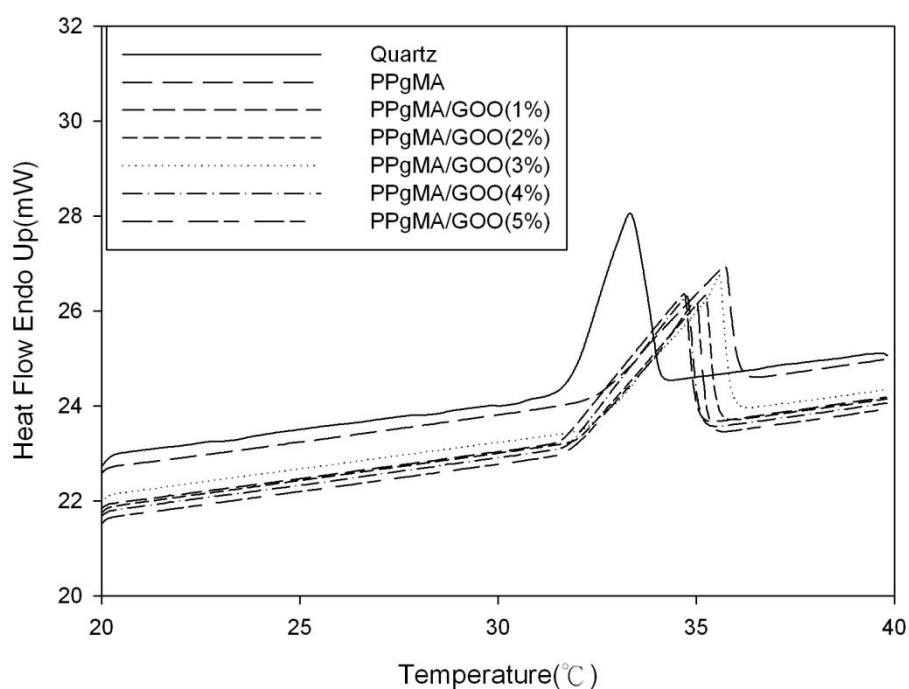


圖 4-39、PPgMA/GOO 熱傳導係數分析圖

表 4-9、PPgMA/GOO 熱傳導係數分析結果

Sample	K(W/m*k)	Slope(Mw/°C)
Quartz	1.37	1.9164
PPgMA	0.2287	0.7830
PPgMA/GOO(1%)	0.2425	0.8108
PPgMA/GOO(2%)	0.2654	0.8435
PPgMA/GOO(3%)	0.2792	0.8651
PPgMA/GOO(4%)	0.2928	0.8860
PPgMA/GOO(5%)	0.3376	0.9514

DMA 動態機械分析

在動態機械分析上，利用固定頻率對 PPgMA/GOO 進行升溫掃描。由圖 4-40 中可以觀察到，添加 GOO 能獲得比基材更高之儲存模數，在低溫時，PPgMA/GOO 其儲存模數較基材高，主要是高分子鏈被侷限於 GOO 的層間，使高分子鏈不易運動，因此可以得到較高的儲存模數。當 GOO(1%)時儲存模數上升 10%左右，當添加量到達 GOO(5%)時，儲存模數更加上升了 42%，隨著溫度上升，材料硬度下降，儲存模數隨之變小。圖 4-41 為 PPgMA/GOO 的 E''對溫度所作之分析圖，可以觀察到 PPgMA/GOO 在 0°C 附近有非晶型區的高分子鏈轉動產生的特性峰，但因為石墨之緣故，使高分子鏈受限於石墨層間，轉動不具有的一致性，使得特性峰變寬，而且因為石墨濃度增加，

使高分子鏈要運動需要更大之能量才足以提供較大的自由體積，故 Tg 點上升。

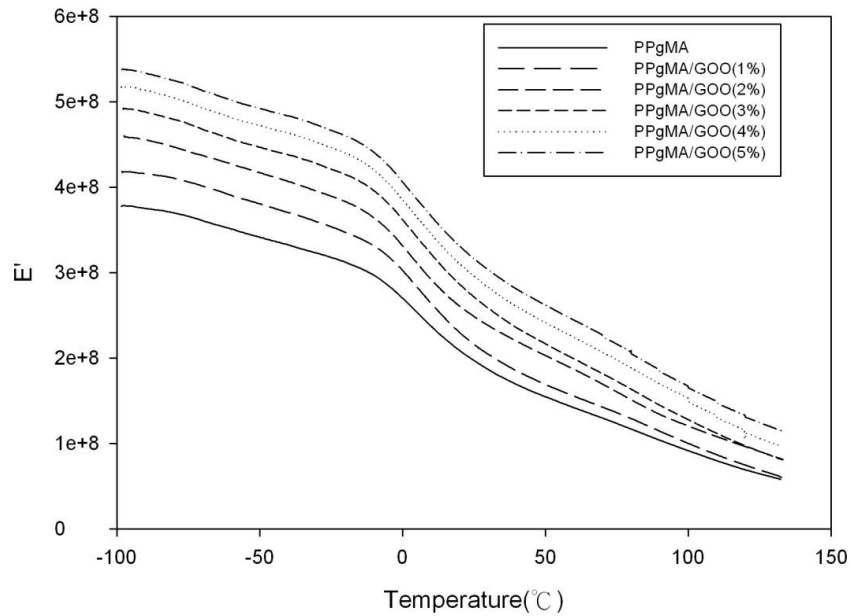


圖 4-40、PPgMA/GOO 不同濃度下之儲存模數

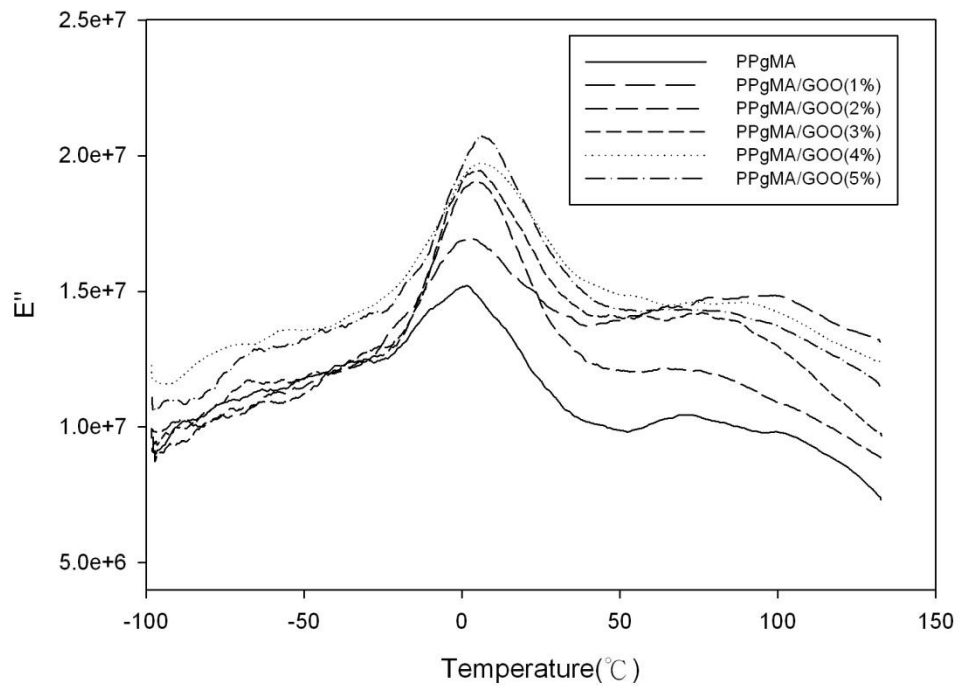


圖 4-41、PPgMA/GOO 不同濃度下之損失模數

表 4-10、PPgMA/GOO 動態機械性質分析結果

Sample code	E'(MPa)	E'(MPa)	E'(MPa)	E'(MPa)	Tg(°C)
	-80	-50°C	-10°C	30°C	
PPgMA	370	351	297	186	1.68
PPgMA/GOO(1%)	411	391	331	204	2.95
PPgMA/GOO(2%)	447	427	364	238	4.13
PPgMA/GOO(3%)	479	457	396	258	4.50
PPgMA/GOO(4%)	505	482	418	285	6.03
PPgMA/GOO(5%)	525	492	441	303	6.17

DEA 介電性質分析

藉由 DEA 可以測量物質的介電常數、損失因子、導電度等參數。而且這些參數也會隨著溫度、頻率、介電質結構以及添加 GOO 的濃度不同而改變。本實驗之實驗分法分成兩個部分：一為定頻溫度掃描，圖 4-42~4-45，在同一頻率，低溫時介質處於玻璃態，偶極轉向跟不上電場的變化，故 ϵ' 與 ϵ'' 小，隨著溫度漸漸上升，介質的自由度變大，偶極可以隨著電場的變化轉向故 ϵ' 與 ϵ'' 大。而當施加之頻率不同時，因為受到外加電場作用極化之複材，其產生的情形也會改變。當頻率越高，分子鏈無法隨著電場變化方向而排列，所以會得到較低之 ϵ' 、 ϵ'' 值。而隨著濃度的增加 ϵ' 、 ϵ'' 值也會上升。

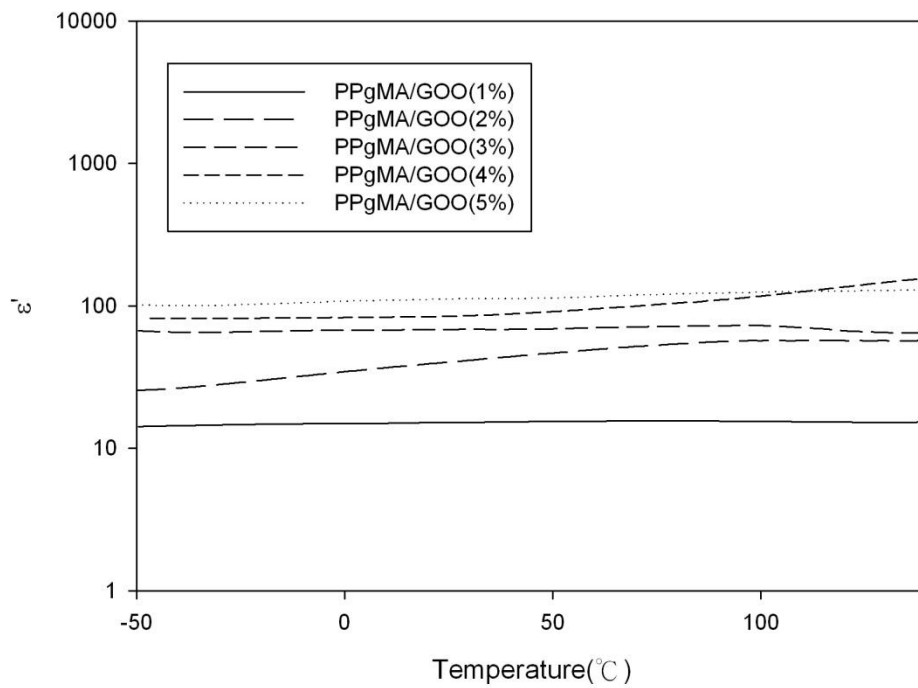


圖 4-42、PPgMA/GOO 不同濃度下之 ϵ' 對溫度之分析圖(100Hz)

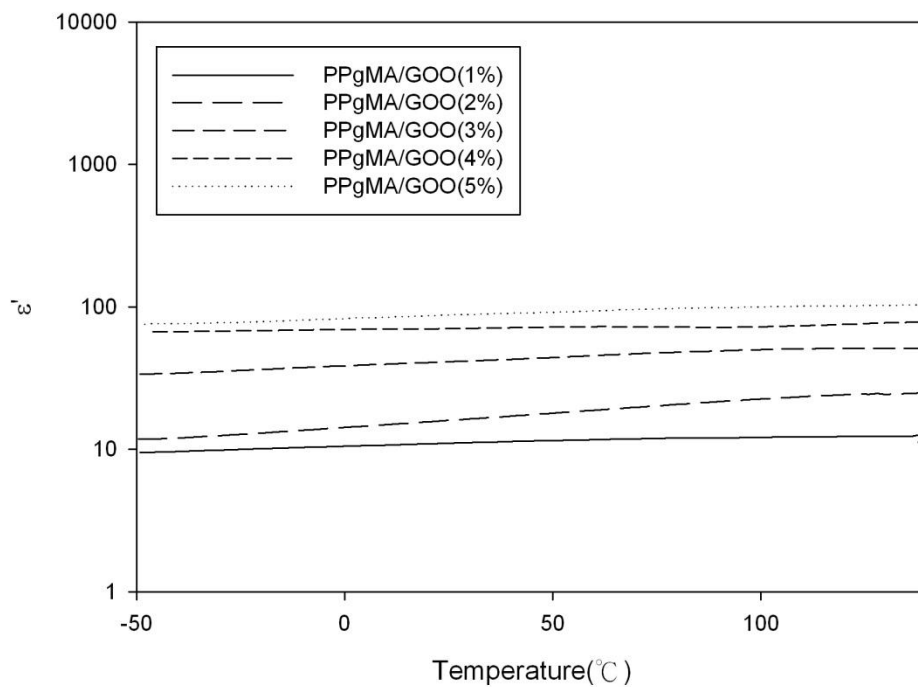


圖 4-43、PPgMA/GOO 不同濃度下之 ϵ' 對溫度之分析圖(1000Hz)

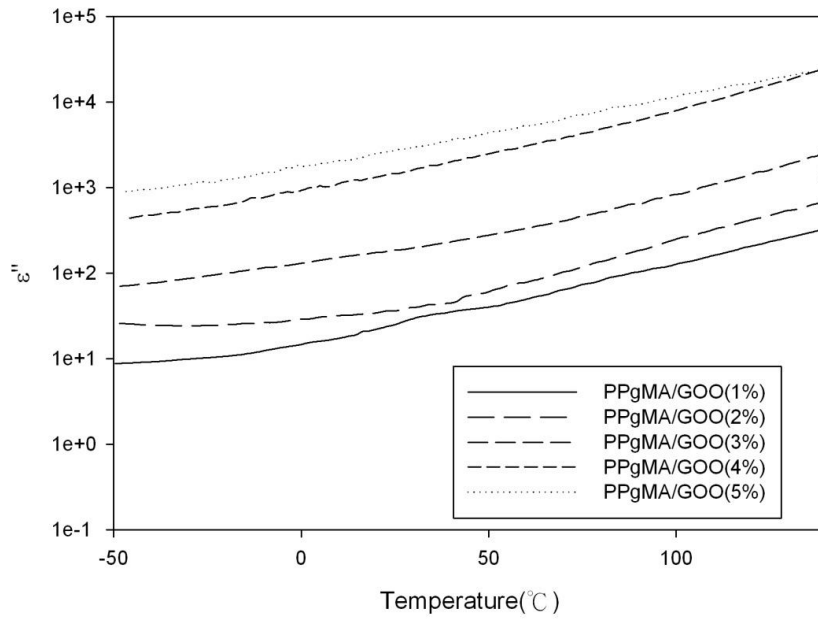


圖 4-44、PPgMA/GOO 不同濃度下之 ϵ'' 對溫度之分析圖(100Hz)

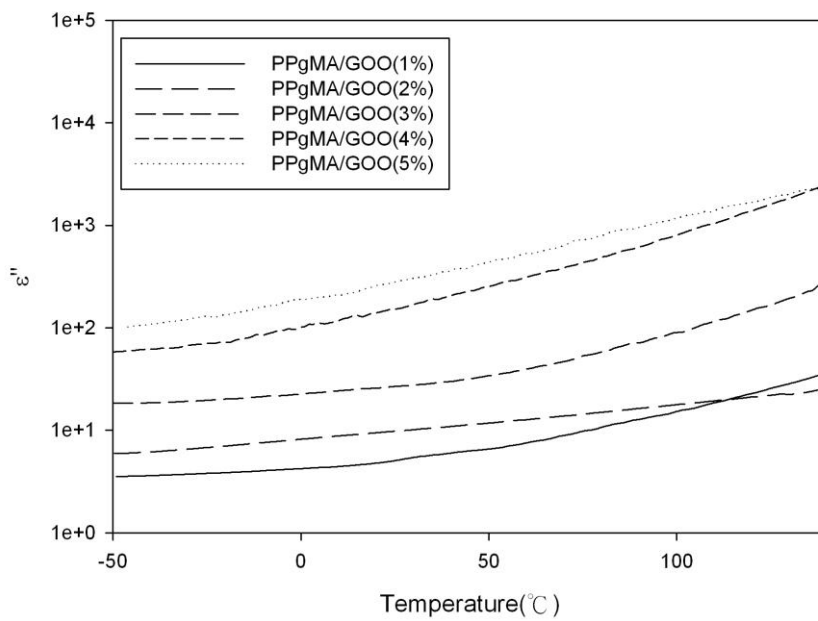


圖 4-45、PPgMA/GOO 不同濃度下之 ϵ'' 對溫度之分析圖(1000Hz)

介電分析的第二部分為定溫頻率掃描。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

觀察複材的介電性質。

定溫頻率掃描的機制也是類似如圖 4-46~圖 4-48。可觀察到 ϵ' 、 ϵ'' 與 σ_{ac} 對頻率所做之圖。圖 4-46 在於低頻時，偶極變化可以跟上電場的變化，故 ϵ' 較高，但由於複材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，最後會趨近於一定值。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。複材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。但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。而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_{dc} 。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。而隨著濃度的增加， ϵ' 、 ϵ'' 、 σ_{ac} 也有濃度效應的發生，隨著濃度上升而增加。

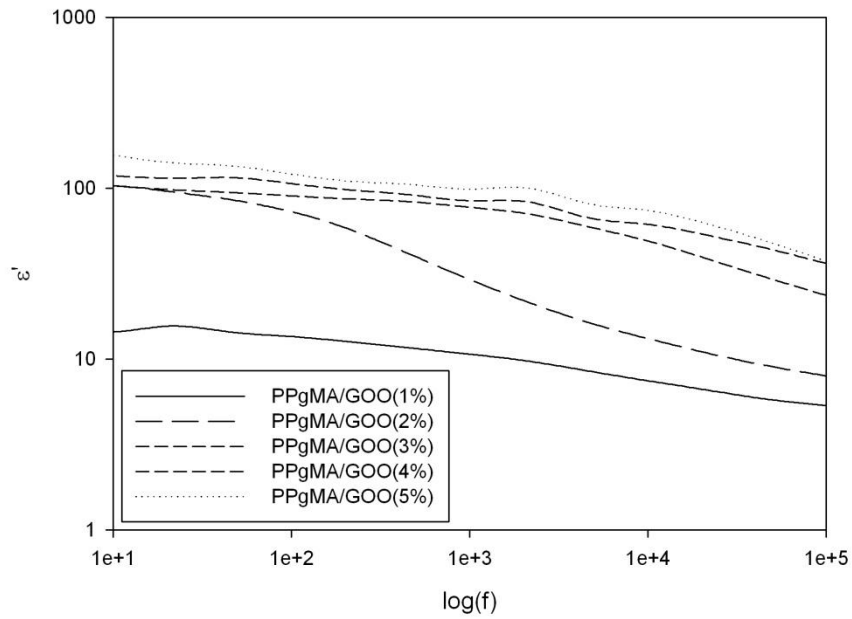


圖 4-46、PPgMA/GOO 不同濃度下之定溫(110°C)ε'對頻率之
分析圖

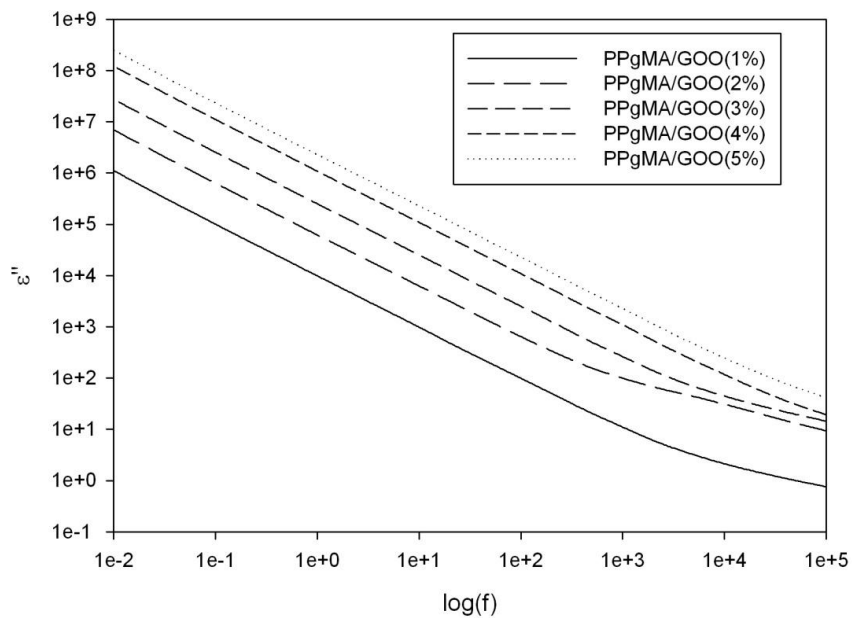


圖 4-47、PPgMA/GOO 不同濃度下之定溫(110°C)ε''對頻率之
分析圖

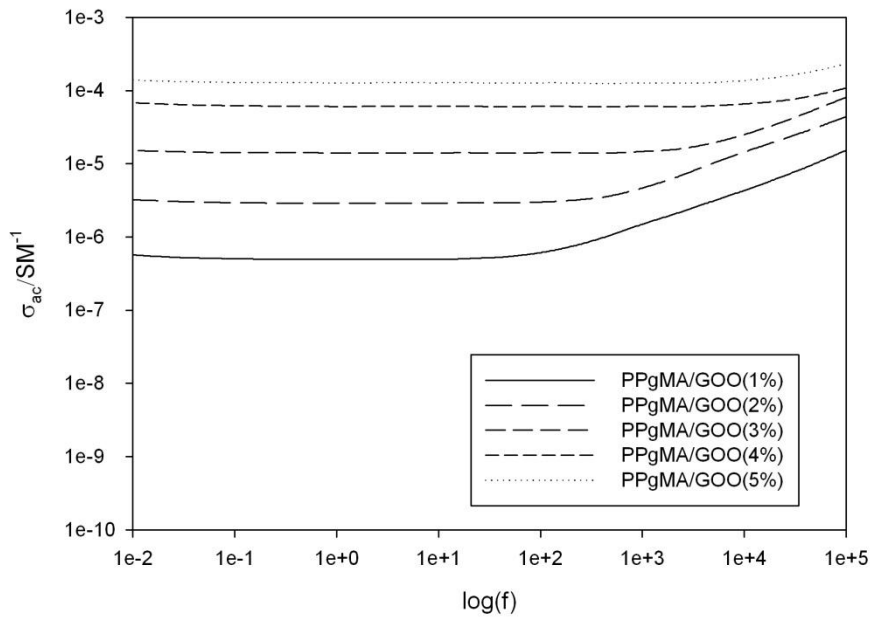


圖 4-48、PPgMA/GOO 不同濃度下之定溫(110°C)σ 對頻率之
分析圖

由離子導電度對體積濃度作圖，判斷出臨界濃度效應，一開始選擇斜率最大的那一點的臨界體積濃度為 Φ_c (percolation threshold)，再由公式： $\sigma = \sigma_0(\Phi - \Phi_c)^t$ ，圖 4-49~4-50 利用 $\log\sigma$ 對 $\log(\Phi - \Phi_c)$ 作回歸線，計算出利用介面活性劑製備的高分子複材，於不同溫度時的 σ_0 與 t 。加入 GOO 製備的複材，圖 4-51 可以得到於 60°C 時 $\sigma_0 = 84.33$ (S/m)、 $t = 3.6926$ ，而 110°C 時 $\sigma_0 = 106.19$ (S/m)、 $t = 3.455$ ，臨界體積濃度發生在 0.2%。再帶回原本公式，畫出擬合後的離子導電度對體積濃度的曲線。 σ 為複合材料之導電度； σ_0 為填充物之導電度； t 為 critical exponent。

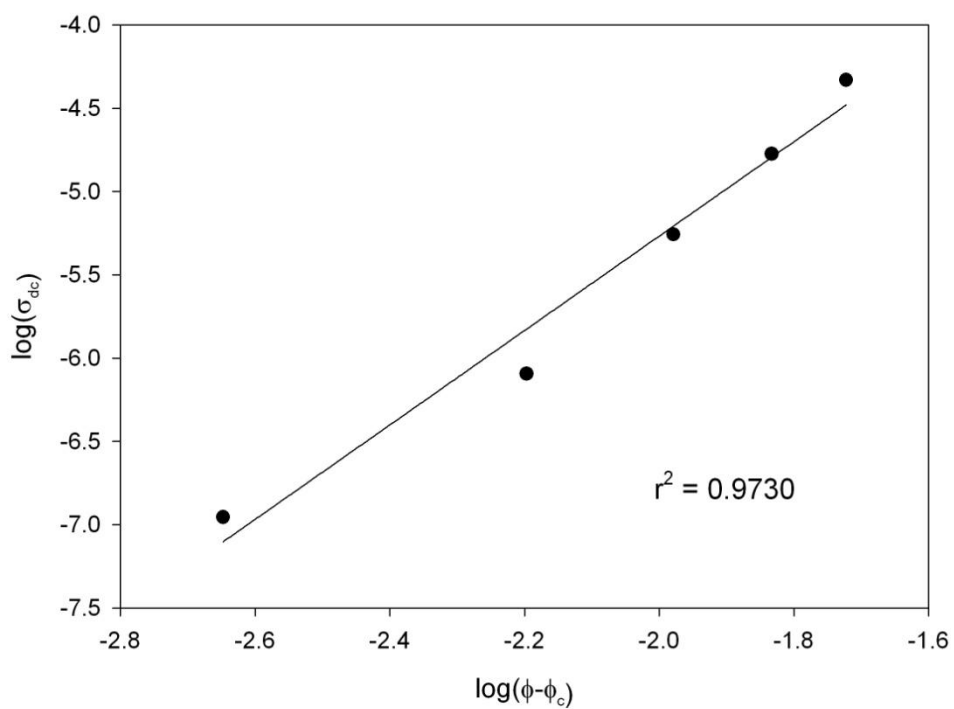


圖 4-49、PPgMA/GOO(60°C)導電度擬合曲線圖

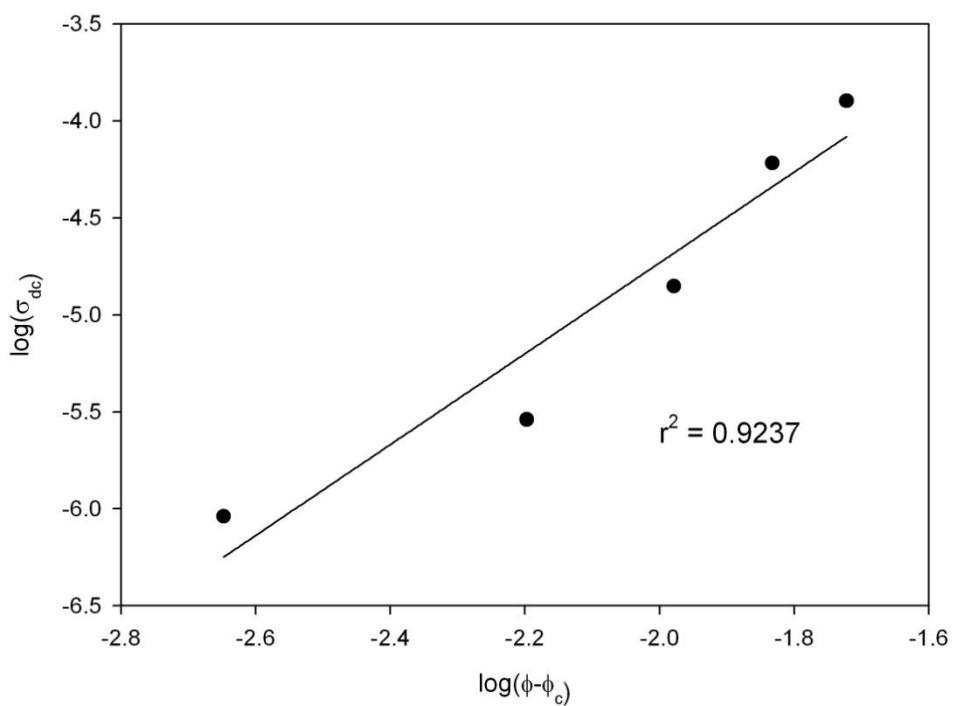


圖 4-50、PPgMA/GOO(110°C)導電度擬合曲線圖

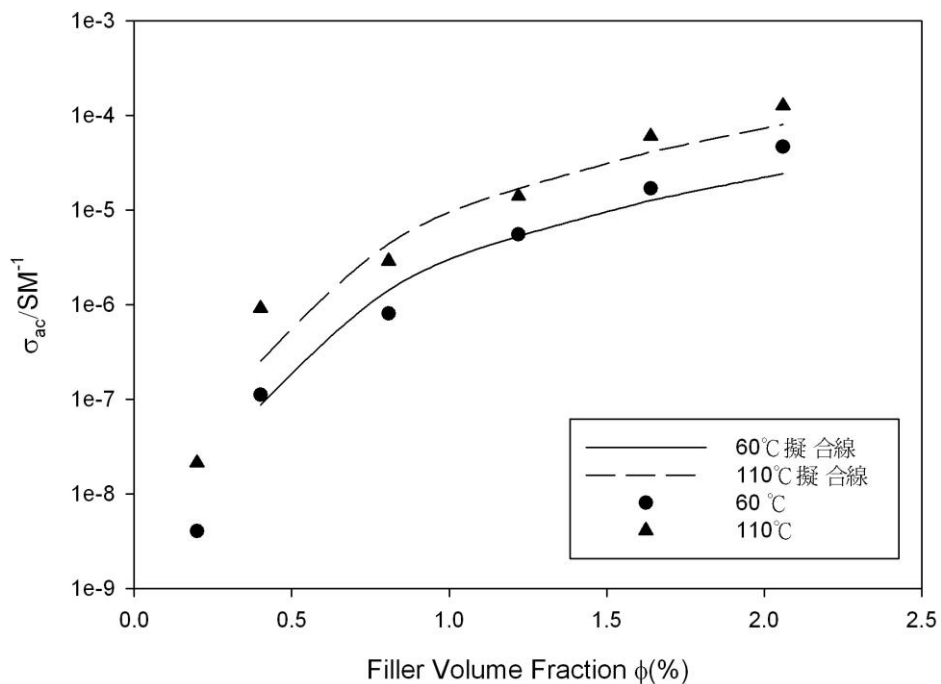


圖 4-51、PPgMA/GOO 導電度對體積濃度圖

4-2-2 PPgMA/GOP2、PPgMA/GOP4

利用不同分子量的介面活性劑對 GO 進行有機化改質，觀察與基材結合後，其物性變化，並探討其濃度效應。

微結構分析

聚丙烯醯胺 POP2000 與 POP4000 室溫下為液態寡聚體，所以從圖 4-52 觀察到皺褶的現象。從 TEM 圖 4-53 看到有多處黑色聚集的地方，放大到圖 4-54，60kX 看到呈現帶狀，發現添加 GOP2 並沒有理想中的分散。圖 4-55 因為 POP4000 在複材中含量的關係，皺褶的情況更為明顯，但仍可從多處找到石墨片。利用 GOP4 製作的複材，

雖然經過冷藏，但因為複材本身質地較軟，所以 PPgMA/GOP4 的 sample 製作的厚度比其他複材較厚，所以從圖 4-56，10kX 倍中看起來聚集區域較厚，但放大至圖 4-57，60kX 倍後，可以明顯的觀察到石墨層插於高分子中成絲的情形。

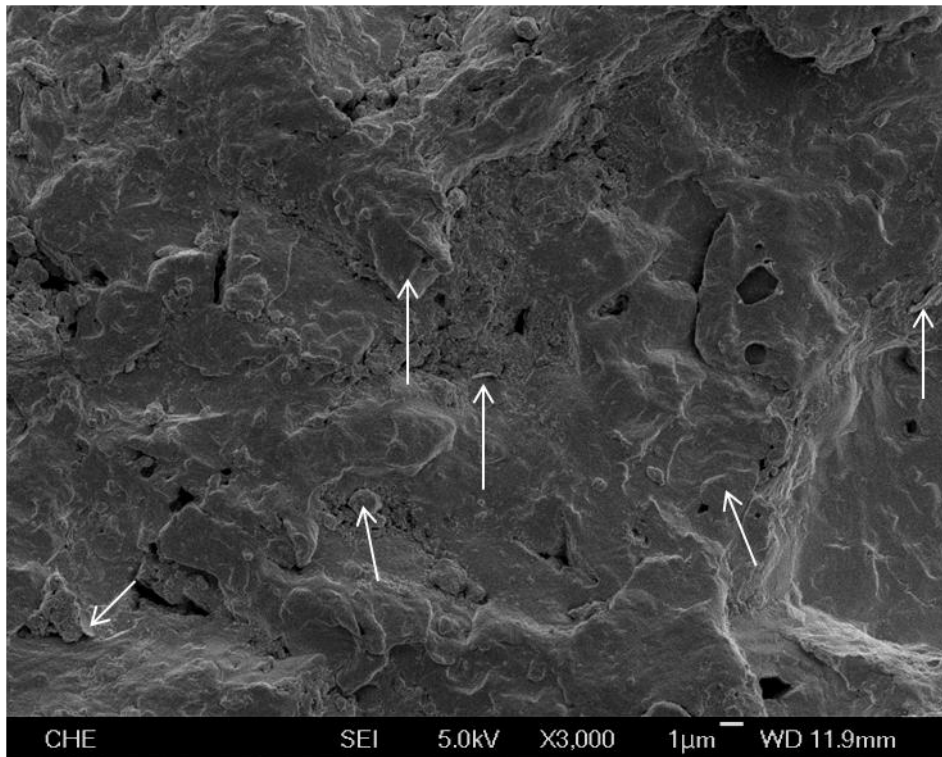


圖 4-52、PPgMA/GOP2 SEM 冷凍斷面圖(3kX)

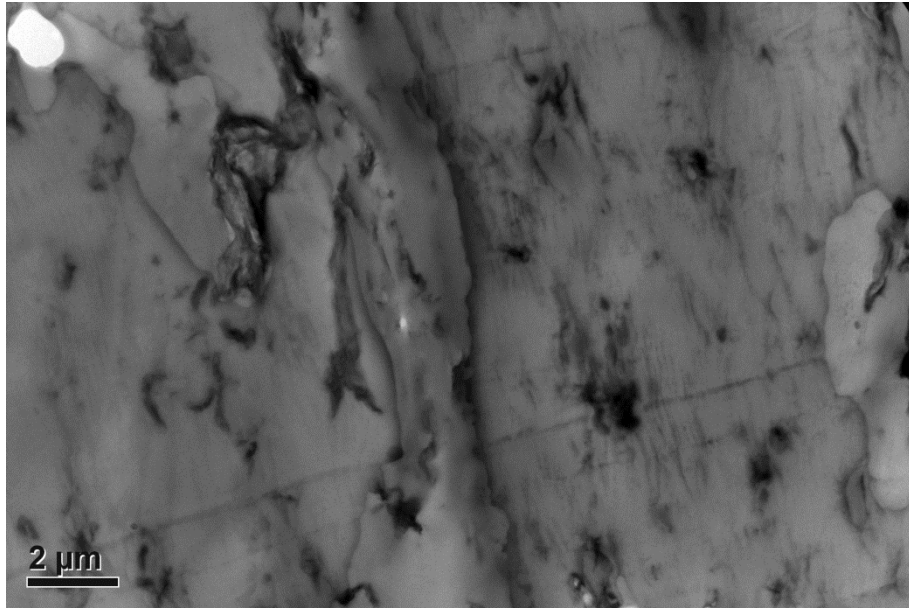


圖 4-53、PPgMA/GOP2 TEM 圖(10kX)

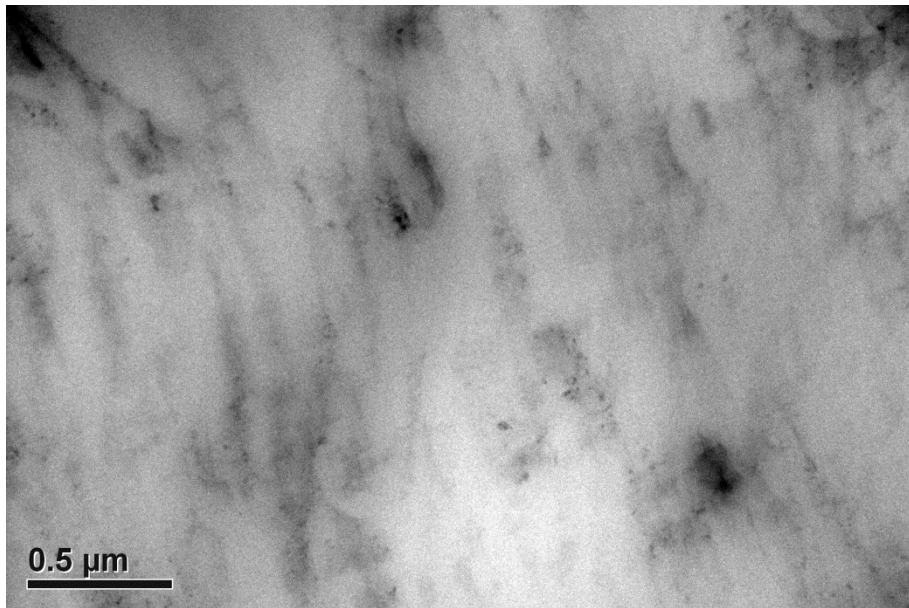


圖 4-54、PPgMA/GOP2 TEM 圖(60kX)

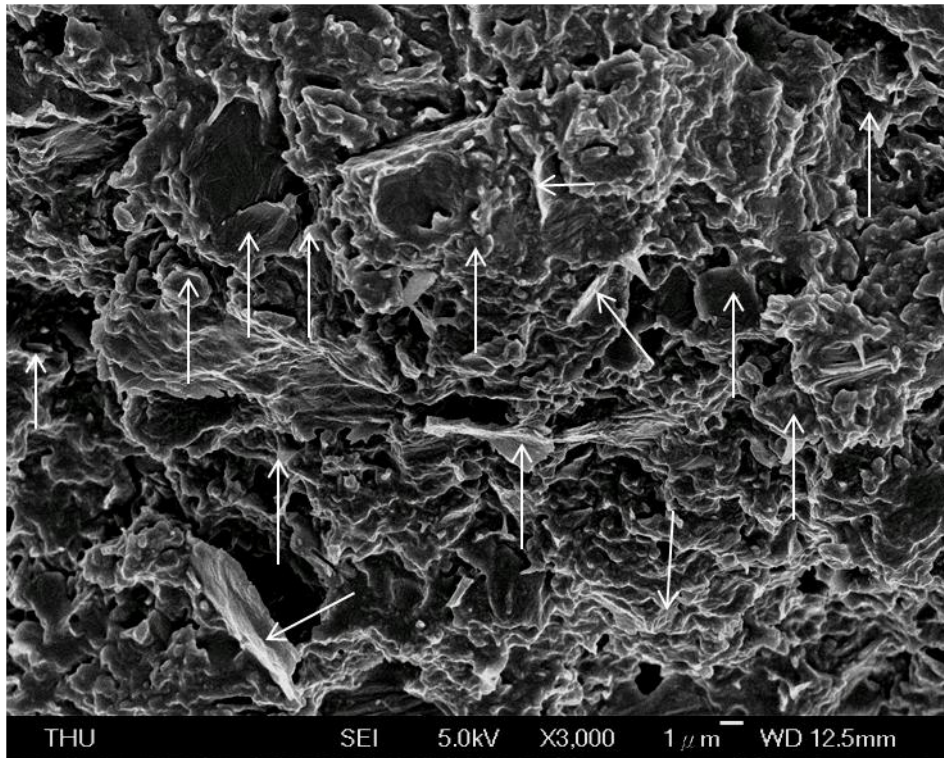


圖 4-55、PPgMA/GOP4 SEM 冷凍斷面圖(3kX)

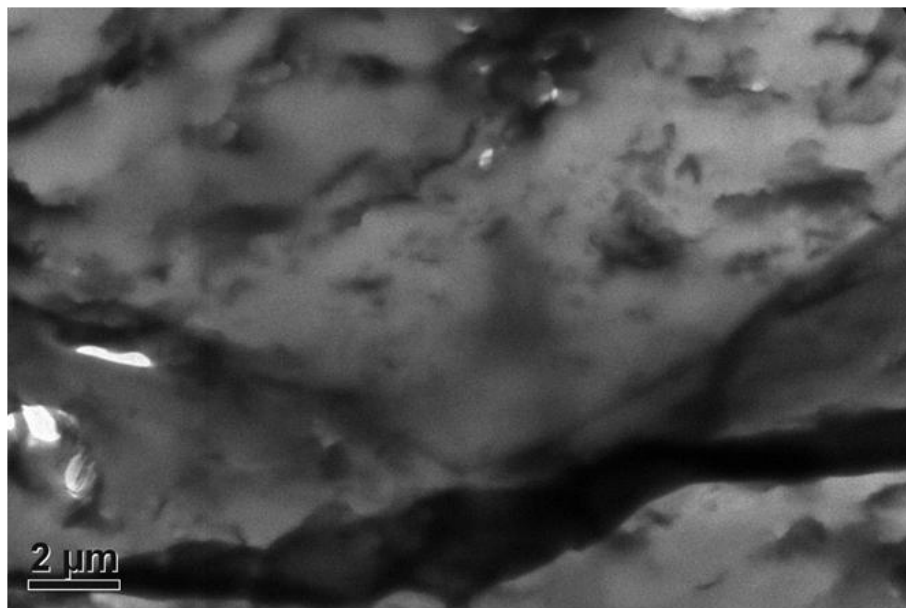


圖 4-56、PPgMA/GOP4 TEM 圖(10kX)

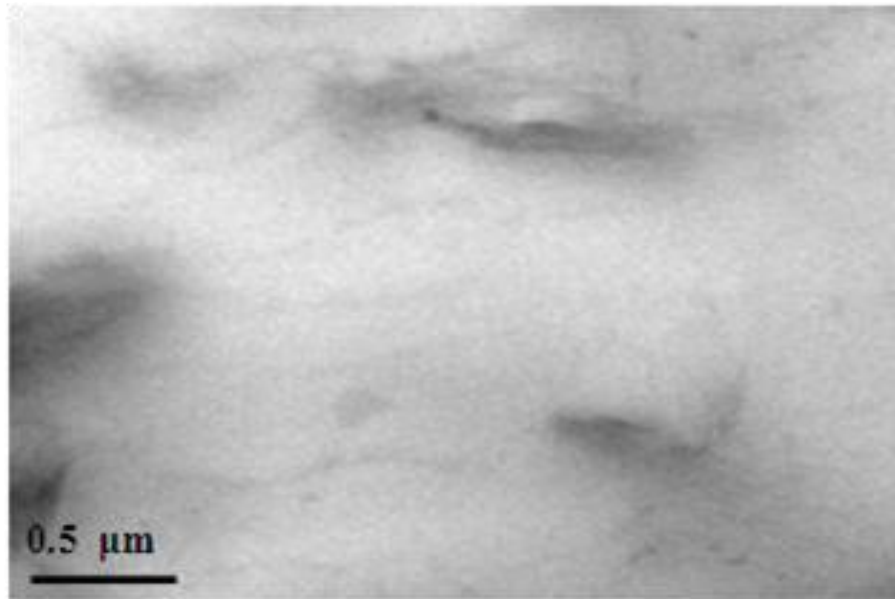


圖 4-57、PPgMA/GOP4 TEM 圖(60kX)

熱性質分析

重量組成分析

圖 4-58 與圖 4-59 為 PPgMA/GOP4 的重量變化隨著 GOP4 的濃度上升殘餘量也跟著上升，因為 POP4000 的結構更為複雜，官能基也較多，所以起始裂解溫度將更往左移，添加 GOP4(5%)，起始裂解溫度更左移到 213.55°C。而最大裂解溫度在加入 1%跟 2%時有明顯上升。純的 POP4000 最大裂解溫度 380°C，因為 GOP4 在複材中佔的比例大，當 GOP4 的濃度提升到 3%時，在 400°C發現了另一個裂解溫度，製作成複材時 GOP4 的含量隨著濃度上升而提高，所以在高濃度的 PPgMA/GOP4 中最大裂解溫度並沒有隨之上升。可以觀察到在 GOP4(5%)時，介面活性劑的比重將近 40%，對後面的物性測試也會

有影響。圖 4-60 將表 4-11 繪成圖，清楚的看出 PPgMA/GOP 隨著濃度的上升，導致起始裂解溫度下降以及最大裂解溫度的上升。

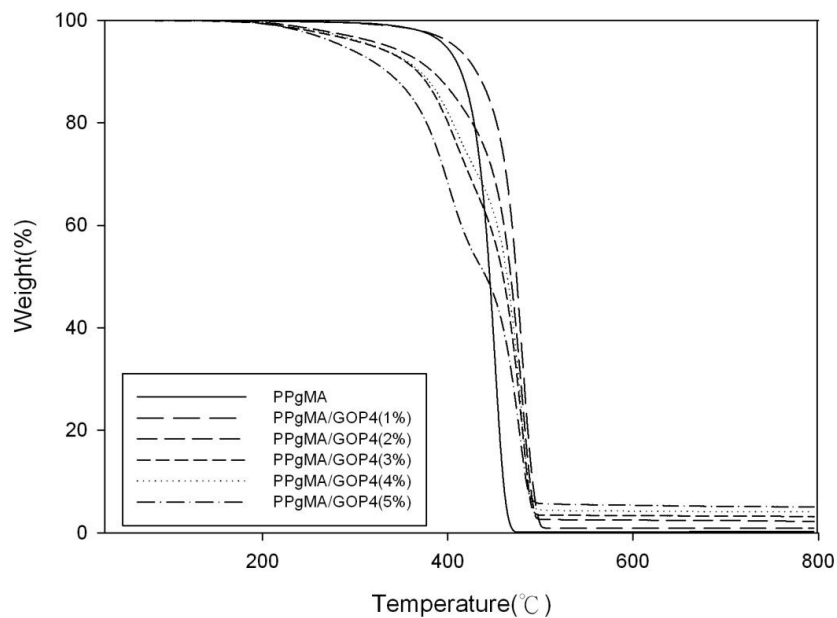


圖 4-58、PPgMA/GOP4 TGA 分析曲線-1

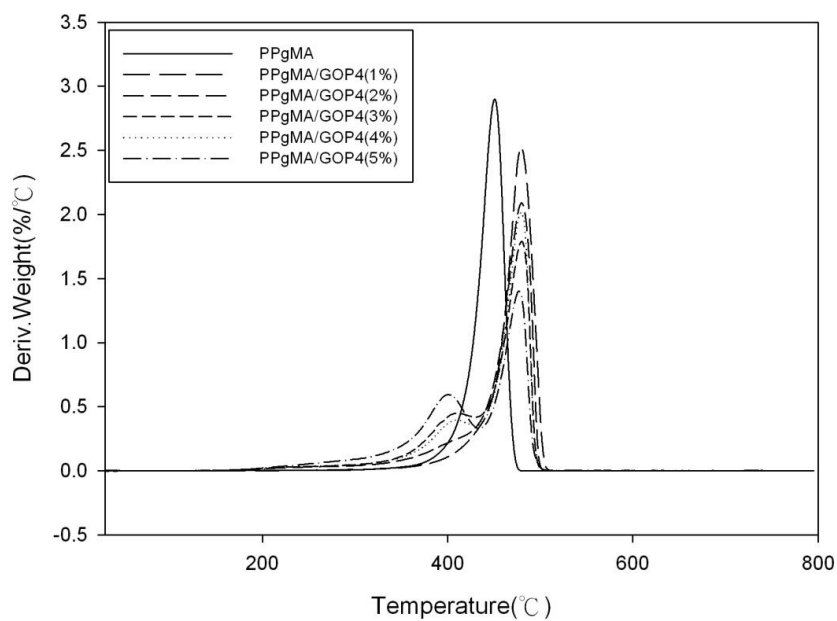


圖 4-59、PPgMA/GOP4 TGA 分析曲線-2

表 4-11、PPgMA/GOP4 TGA 分析結果

Sample	起始裂解溫度 $^{\circ}\text{C}$	最大裂解溫度 $^{\circ}\text{C}$	石墨含量(%)	PB3150(%)
PPgMA	338.91 $^{\circ}\text{C}$	450.75 $^{\circ}\text{C}$	0%	100%
PPgMA/GOP4(1%)	332.39 $^{\circ}\text{C}$	479.42 $^{\circ}\text{C}$	1.0%	92.5%
PPgMA/GOP4(2%)	229.45 $^{\circ}\text{C}$	479.79 $^{\circ}\text{C}$	2.0%	83.0%
PPgMA/GOP4(3%)	216.02 $^{\circ}\text{C}$	479.88 $^{\circ}\text{C}$	3.2%	72.9%
PPgMA/GOP4(4%)	227.35 $^{\circ}\text{C}$	479.25 $^{\circ}\text{C}$	4.1%	65.4%
PPgMA/GOP4(5%)	213.55 $^{\circ}\text{C}$	479.84 $^{\circ}\text{C}$	5.1%	57.2%

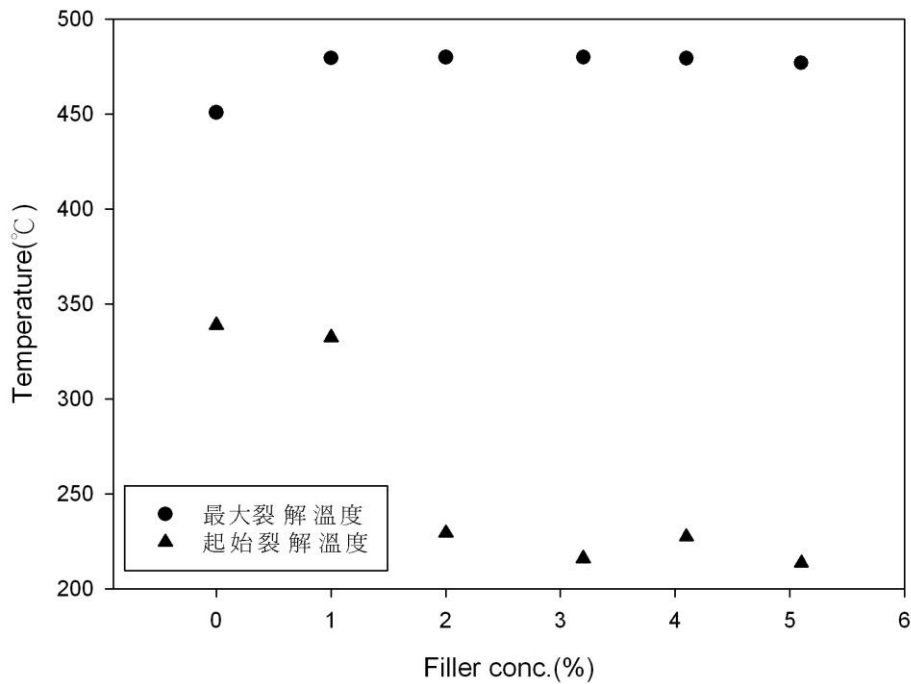


圖 4-60、PPgMA/GOP4 濃度對溫度之趨勢

DSC 分析:

由圖 4-61~4-62 可觀察到單斜晶體的結晶相 α 特徵峰在基材 PPgMA，結晶峰 T_c 和熔融峰 T_m ，不論是 T_m 或 T_c 加入 GOP4 後的

結晶峰 T_c 和熔融峰 T_m 值也都有明顯上升的趨勢。因為石墨本身導熱性質非常好，所以隨著添加量的增加， T_m 也隨之提升；然而添加石墨對結晶溫度的影響，添加 GOP4 之後，結晶溫度也有明顯的變高，而 GOP4 濃度的增加，高分子複材的結晶溫度也有不同的提升。從表 4-12 中可以看到基材 PPgMA， $T_c = 116.76^\circ\text{C}$ 而 $T_m = 157.52^\circ\text{C}$ ，加入 GOP4(5%)的複材 T_c 和 T_m 也分別上升到 123.26°C 與 162.81°C 。石墨在聚合物複材中扮演晶種的角色，屬於成核劑，有促進結晶的效果，從文獻中得知，結晶量 $X_c = \Delta H_m / \Delta H_0$ ($\Delta H_0 = 209\text{J/g}$)，由表 4-12 中看到純料 PPgMA 的 $\Delta H_m = 89.21\text{J/g}$ ，而加入 GOP4(5%)的高分子 $\Delta H_m = 60.11\text{J/g}$ ，將 ΔH_m 除以複材中 PPgMA 的含量，進而得知利用 GOP4 更可以促使高分子有更高的結晶量。因為利用 GOP4 改質後的有機化石墨，厚度更薄，能更均勻的分散在基材中。

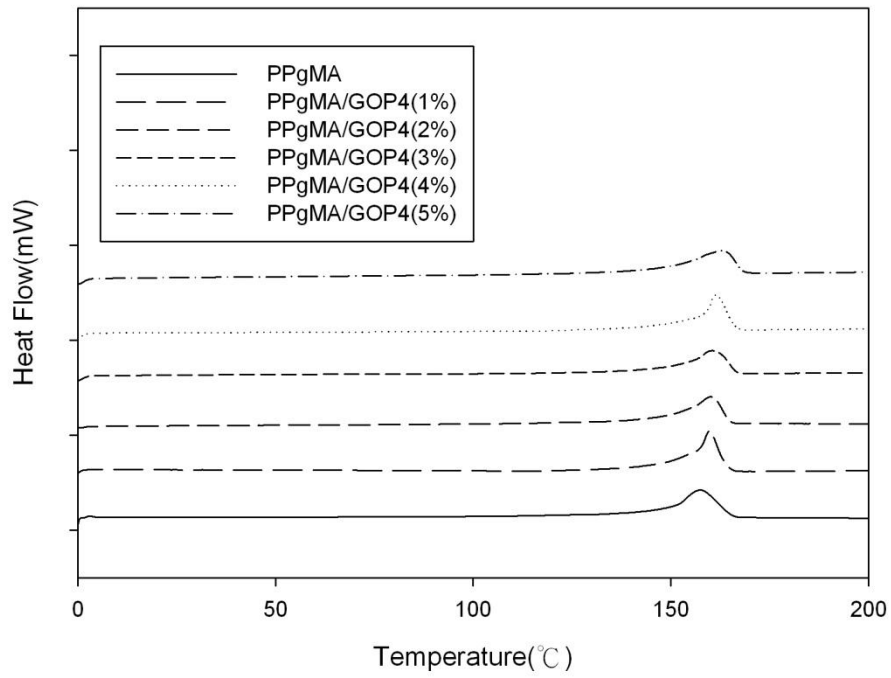


圖 4-61、PPgMA/GOP4 升溫掃描 DSC 分析圖

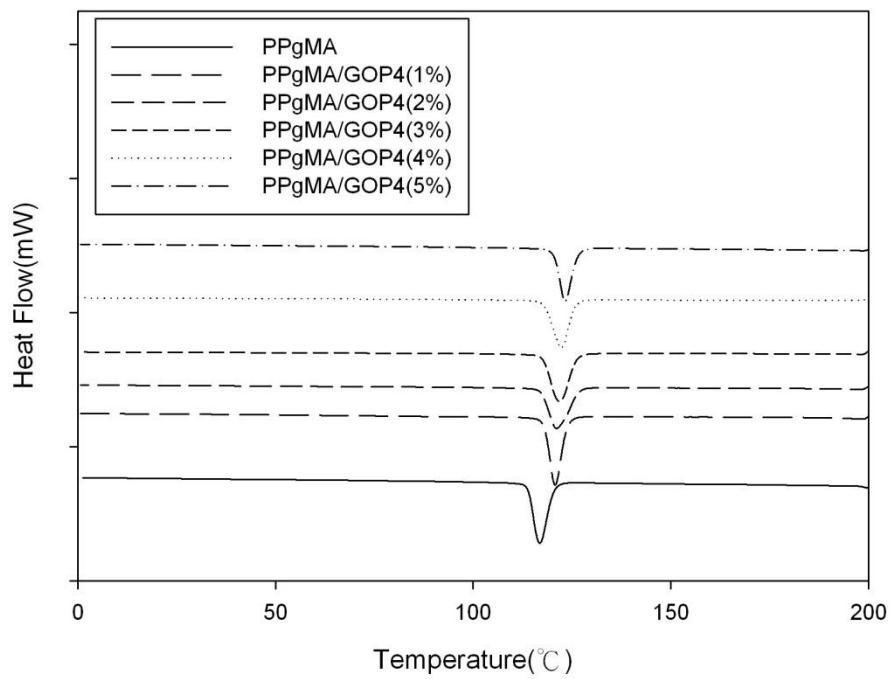


圖 4-62、PPgMA/GOP4 降溫掃描 DSC 分析圖

表 4-12、PPgMA/GOP4 DSC 分析數據

Sample code	Tm(°C)	△Hm(J/g)		Tc(°C)	△Hc(J/g)	
		未除	除以		未除	除以
		PPgMA wt	PPgMA wt		PPgMA wt	PPgMA wt
PPgMA	157.52	89.21	89.21	116.76	90.61	90.61
PPgMA/GOP4(1%)	159.81	85.61	92.55	120.74	86.17	93.16
PPgMA/GOP4(2%)	160.13	82.13	99.19	121.06	82.41	99.29
PPgMA/GOP4(3%)	160.45	74.04	101.56	121.91	73.53	100.86
PPgMA/GOP4(4%)	161.30	67.30	102.91	122.24	67.61	103.38
PPgMA/GOP4(5%)	162.81	60.11	105.09	123.26	59.01	103.16

複材 X-ray 分析：

從添加 GOP4 所製備的高分子奈米複合材料，熱壓成圓片做 X-ray 測試，確認基材 PPgMA 利用不同介面活性劑的有機化改質石墨，觀察高分子複材的結晶量。從圖 4-63 中觀察特徵峰 (110)PKI, (040)PKII 與 (130)PKIII 分別在 $2\theta = 14.5^{\circ}, 17.3^{\circ}$ 和 19° 相對應單斜晶體的結晶相 α 特徵峰。PKII 峰值隨著添加 GOP4 的濃度增加而變大，從純料的強度 3446，利用 GOP4(5%)製備的複材峰值強度 5919。比較純料 PPgMA 的特徵峰角度 PKI 與 PKII，從原本的 14.67° 與 17.46° ，加入 GOP4(5%) PKI 與 PKII 的特徵峰角度 14.58° 和 17.38° 。沒有明顯的轉移。利用 X-ray 特徵峰角度的強度去計算高分子複材的結晶量， $crystallization =$

intensity(PKII/PKI)由表 4-13 可以觀察到複材的結晶量隨著 GOP4 添加量增加而有所上升。

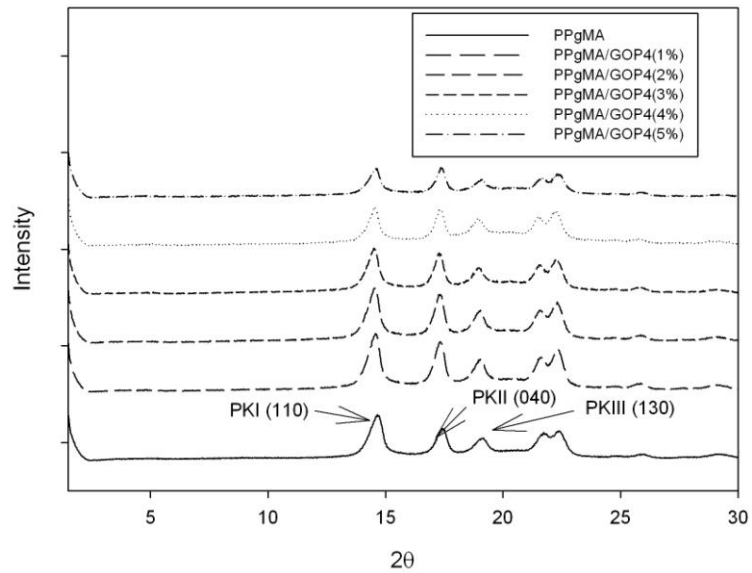


圖 4-63、溶液法之 PPgMA/GOP4 複材之 XRD 分析圖

表 4-13、溶液法之 PPgMA/GOP4 複材之 XRD 分析結果

Sample	Intensity PKII	Intensity PKII/PKI
PPgMA	3446	0.74
PPgMA/GOP4(1%)	4406	0.87
PPgMA/GOP4(2%)	4924	0.89
PPgMA/GOP4(3%)	5364	0.88
PPgMA/GOP4(4%)	5812	0.96
PPgMA/GOP4(5%)	5919	1.02

熱傳導係數:

將 DSC 用於 PPgMA/GOP4 之熱傳導測試中，在熱傳導之測試，以低升溫速率對複材進行升溫測試，由圖 4-64 中可以看到，PPgMA/GOP4 與熱傳導極佳的石英做比較，將從 20°C~30°C 以及 31°C~35°C 的斜率變化，利用石英和 PPgMA/GOP4 的斜率，從已知的石英熱導係數再去推算不同濃度的 PPgMA/GOP4 熱導係數。對純的 PPgMA 而言，熱傳導係數 0.2287K(W/m*k)，為熱的不良導體，但是在加入 GOP4(1%)之後提升了將近 11%。隨著濃度的提高，斜率也有變高，相對的熱傳導係數也隨之增加，當濃度提升到 GOP4(5%)時，熱傳導係數有顯著的提升。而添加 GOP4(5%)可使熱傳導係數提升 53.4%。

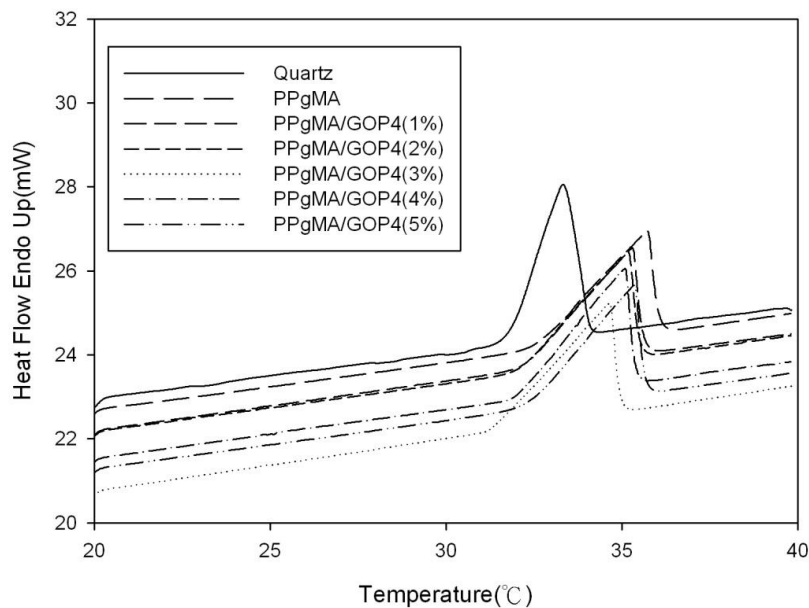


圖 4-64、PPgMA/GOP4 熱傳導係數分析圖

表 4-14、PPgMA/GOP4 熱傳導係數分析結果

Sample	K(W/m*k)	Slope(Mw/°C)
Quartz	1.37	1.9164
PPgMA	0.2287	0.7830
PPgMA/GOP4(1%)	0.2537	0.8248
PPgMA/GOP4(2%)	0.2753	0.8591
PPgMA/GOP4(3%)	0.2859	0.8755
PPgMA/GOP4(4%)	0.3028	0.9010
PPgMA/GOP4(5%)	0.3508	0.9697

DMA 動態機械分析

在動態機械分析上，利用固定頻率對複材進行升溫掃描。圖 4-65 當添加 GOP4(1%)時，儲存模數隨著而上升，增加為原來的 34%。POP4000 在常溫下屬於液態寡聚體，隨著 GOP4 到 2%時，POP4000 在複材中有 15%的含量，所以造成 PPgMA/GOP4 的 E'下降，當添加量到達 3%的時候，E'在-80°C的儲存模數已經比基材小。圖 4-66 為 E''對溫度所作之分析圖中，在-66°C附近發現 POP4000 明顯的 peak，由 TGA 複材重量分析，得知 POP4000 在複材中所佔的比例隨著 GOS 的濃度增加而上升，複材濃度 5%，POP4000 佔有高比例含量，所以 peak 才會特別明顯，也因為這個原因，PPgMA/GOP4 的 Tg 隨著濃度提升而向左移動。

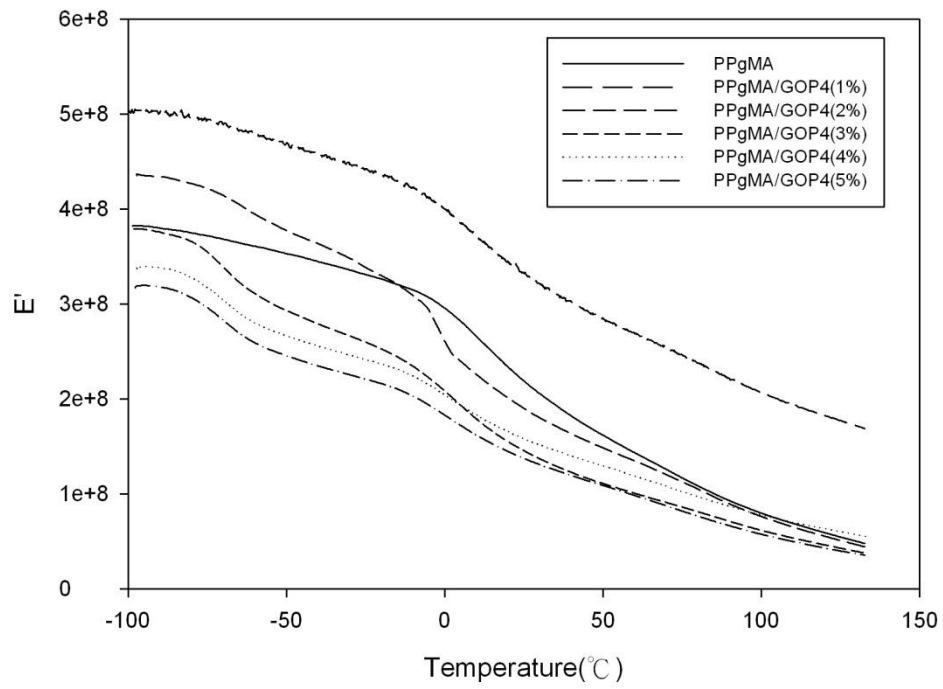


圖 4-65、PPgMA/GOP4 不同濃度下之儲存模數

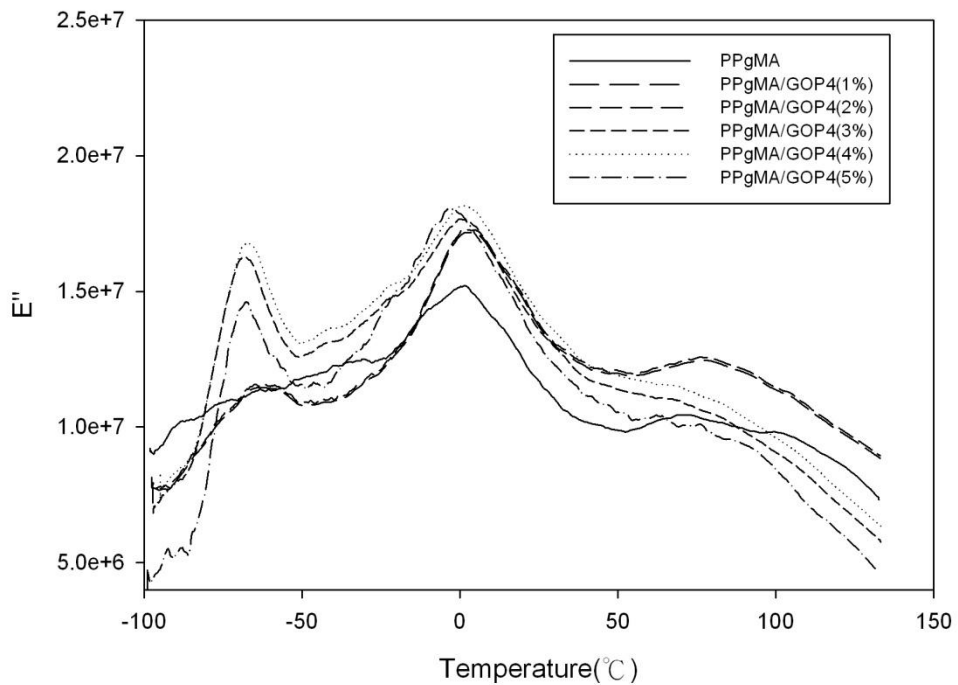


圖 4-66、PPgMA/GOP4 不同濃度下之損失模數

表 4-15、PPgMA/GOP4 動態機械性質分析結果

Sample code	E'(MPa)	E'(MPa)	E'(MPa)	E'(MPa)	Tg(°C)	(°C)
	-80	-50°C	-10°C	30°C		
PPgMA	370	351	297	186	1.68	
PPgMA/GOP4(1%)	496	468	423	321	1.96	-63.62
PPgMA/GOP4(2%)	427	377	309	180	1.07	-62.46
PPgMA/GOP4(3%)	366	293	235	137	0.24	-68.49
PPgMA/GOP4(4%)	328	267	224	151	-0.05	-70.68
PPgMA/GOP4(5%)	307	246	203	131	-3.38	-67.68

DEA 介電性質分析

藉由 DEA 可以測量物質的介電常數、損失因子、導電度等參數。而且這些參數也會隨著溫度、頻率、介電質結構以及添加 GOP4 濃度不同而改變。探討不同介面活性劑製備的高分子複材，圖 4-67~4-70，定頻溫度掃描，在同一頻率，低溫時介質處於玻璃態，偶極轉向跟不上電場的變化，故 ϵ' 與 ϵ'' 小，隨著溫度漸漸上升，介質的自由度變大，偶極可以隨著電場的變化轉向故 ϵ' 與 ϵ'' 大。利用 POP4000 改質的石墨片較薄，在基材中分散的較均勻，所以 ϵ' 與 ϵ'' 隨著溫度上升時， ϵ' 與 ϵ'' 的值上升幅度也較明顯。而當施加之頻率不同時，因為受到外加電場作用極化之複材，其產生的情形也會改變。當頻率越高，分子鏈無法隨著電場變化方向而排列，所以會得到較低之 ϵ' 、 ϵ'' 值。而隨著濃度的增加 ϵ' 、 ϵ'' 值也會上升。

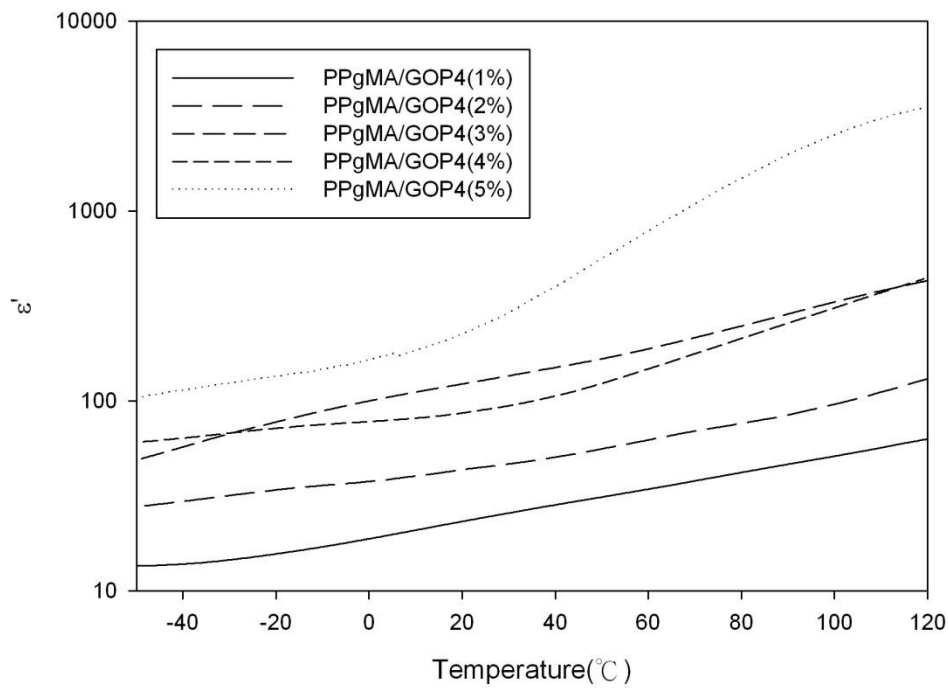


圖 4-67、PPgMA/GOP4 不同濃度下之 ϵ' 對溫度之分析圖(100Hz)

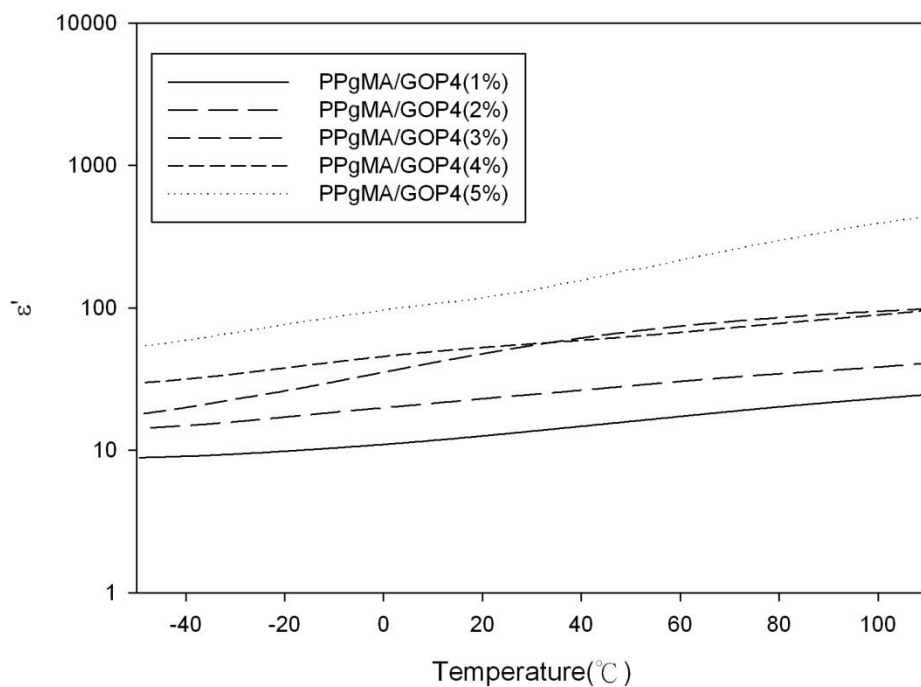


圖 4-68、PPgMA/GOP4 不同濃度下之 ϵ' 對溫度之分析圖(1000Hz)

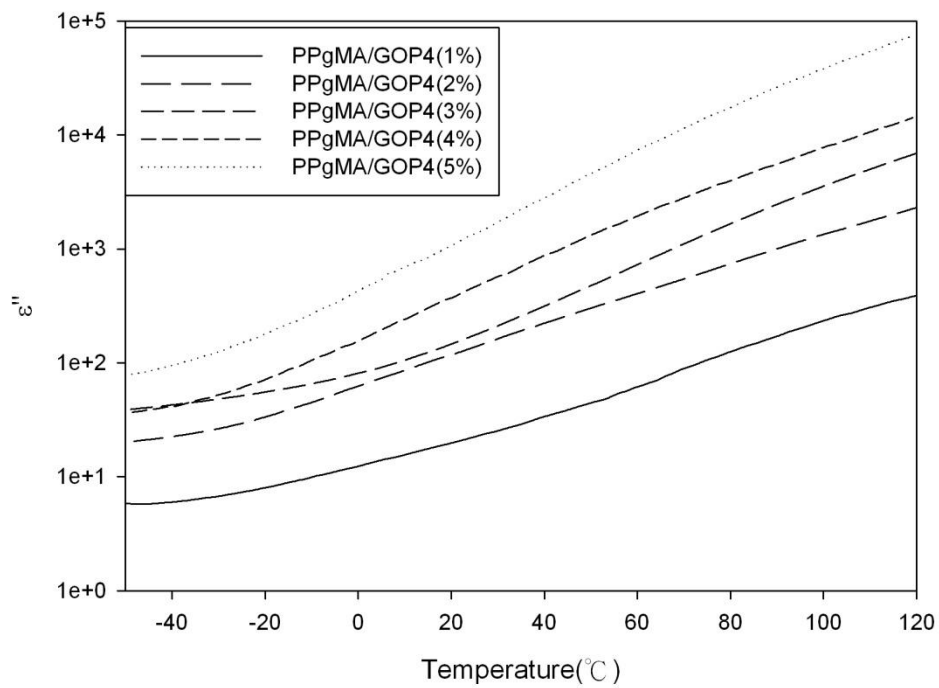


圖 4-69、PPgMA/GOP4 不同濃度下之 ϵ'' 對溫度之分析圖(100Hz)

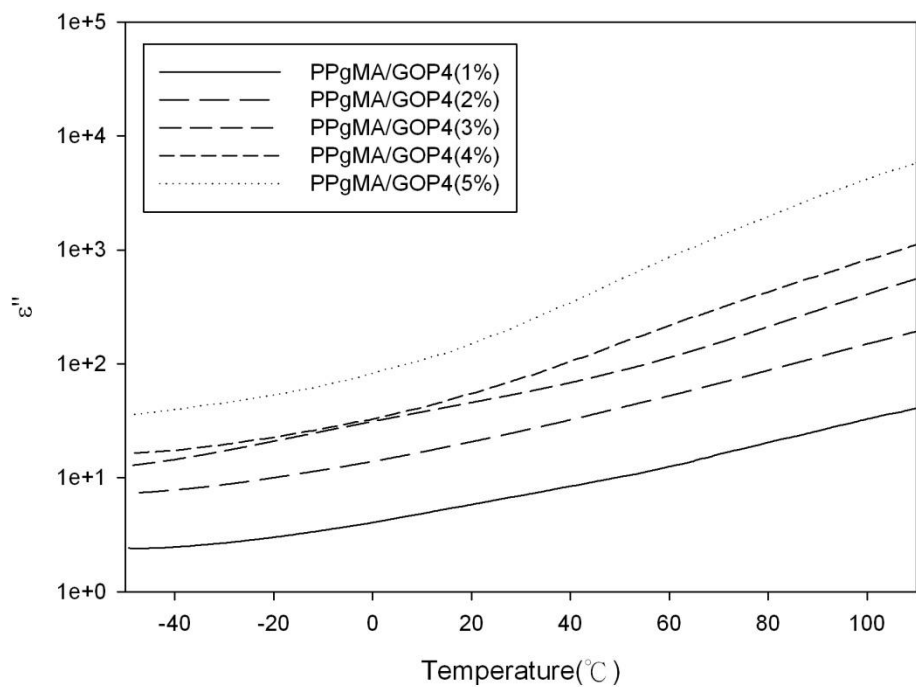


圖 4-70、PPgMA/GOP4 不同濃度下之 ϵ'' 對溫度之分析圖(1000Hz)

定溫頻率掃描從圖 4-71 到圖 4-73。可觀察到 ϵ' 、 ϵ'' 與 σ_{ac} 對頻率所做之圖。圖 4-71 利用 GOP4 製備的高分子複材，改善了低頻不穩定的情況，掃描範圍降至 0.01 開始操作。而在高頻時，偶極跟不上電場變化速度故介電常數下降，最後會趨近於一定值。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。複材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。但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。而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_{dc} 。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。而隨著濃度的增加， ϵ' 、 ϵ'' 、 σ_{ac} 也有濃度效應的發生，隨著濃度上升而增加。

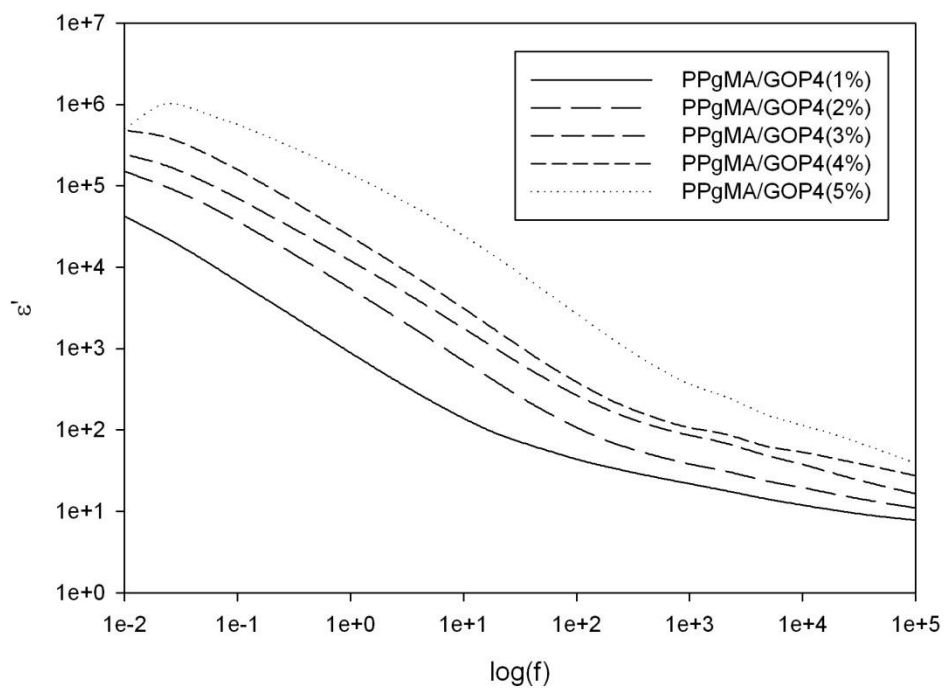


圖 4-71、PPgMA/GOP4 不同濃度下之定溫(110°C) ϵ' 對頻率之

分析圖

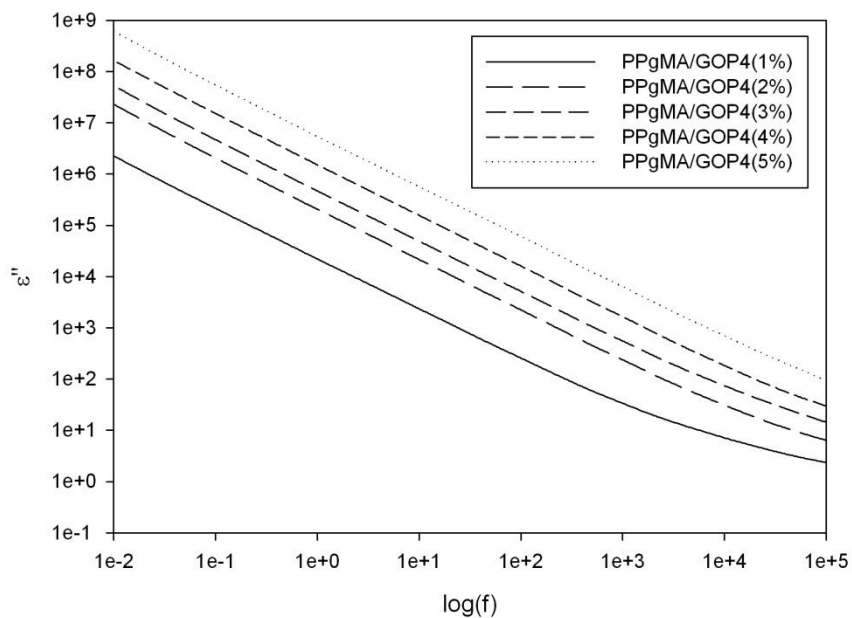


圖 4-72、PPgMA/GOP4 不同濃度下之定溫(110°C) ϵ'' 對頻率之

分析圖

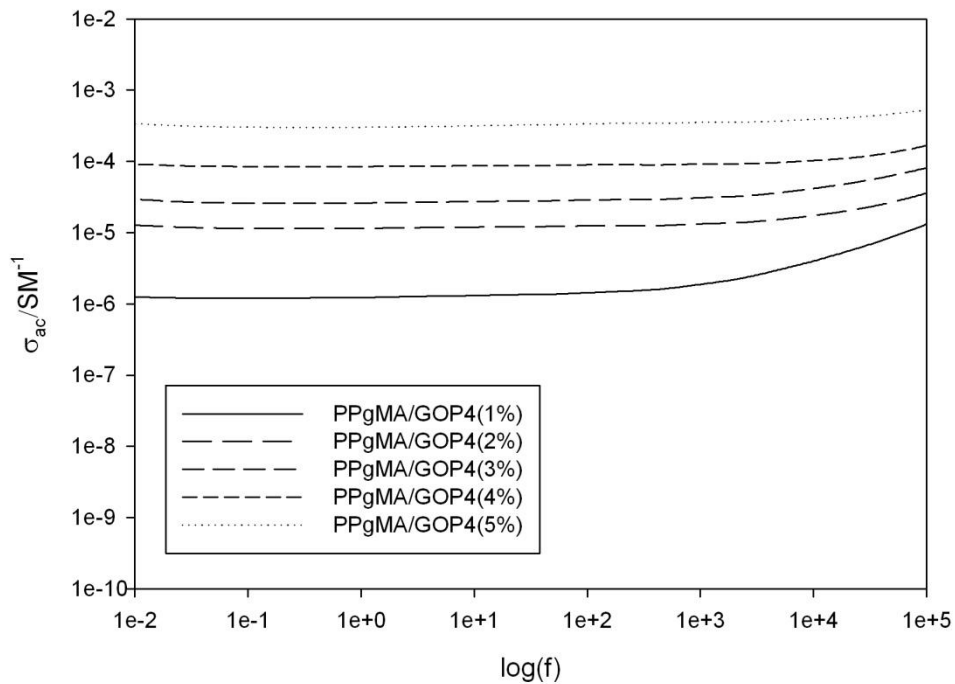


圖 4-73、PPgMA/GOP4 不同濃度下之定溫(110°C)σ 對頻率之分析圖

由離子導電度對體積濃度作圖，判斷出臨界濃度效應，一開始選擇斜率最大的那一點的臨界體積濃度為 Φ_c (percolation threshold)，再由公式： $\sigma = \sigma_0(\Phi - \Phi_c)^t$ ，圖 4-74~4-75 利用 $\log\sigma$ 對 $\log(\Phi - \Phi_c)$ 作回歸線，計算出利用不同介面活性劑製備的高分子複材，於不同溫度時的 σ_0 與 t 。圖 4-76 加入 GOP4 製備的複材於 60°C 時 $\sigma_0 = 91.47$ (S/m)、 $t = 3.7113$ ，而 110°C 時 $\sigma_0 = 144.38$ (S/m)、 $t = 3.3415$ ，臨界體積濃度 Φ_c 發生在 0.12%。再帶回原本公式，畫出擬合後的離子導電度對體積濃度的曲線。 σ 為複合材料之導電度； σ_0 為填充物之導電度； t 為 critical exponent。

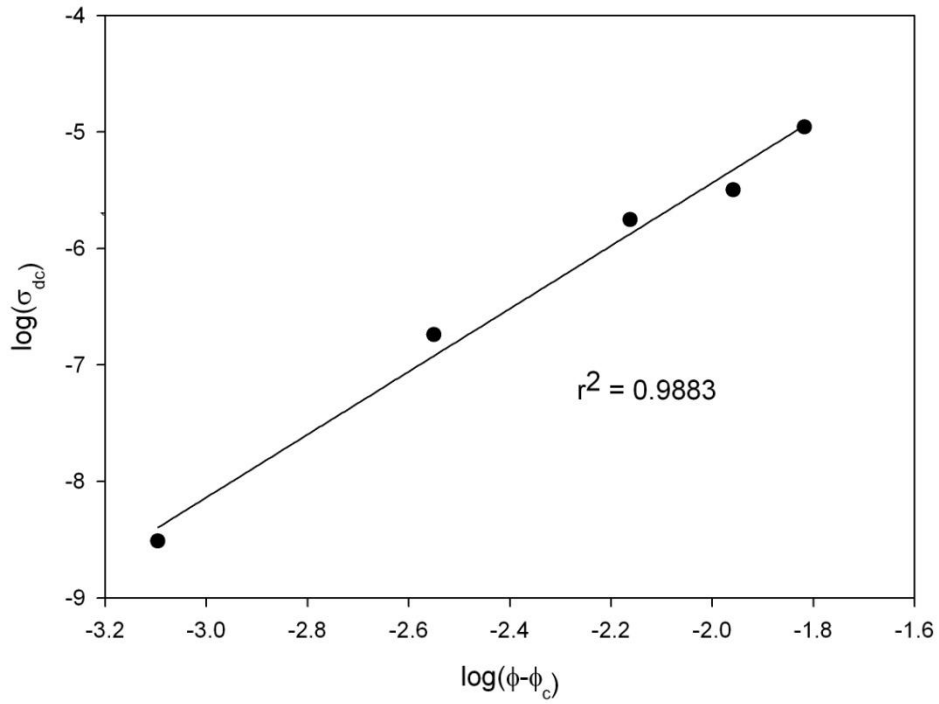


圖 4-74、PPgMA/GOP4(60°C)導電度擬合曲線圖

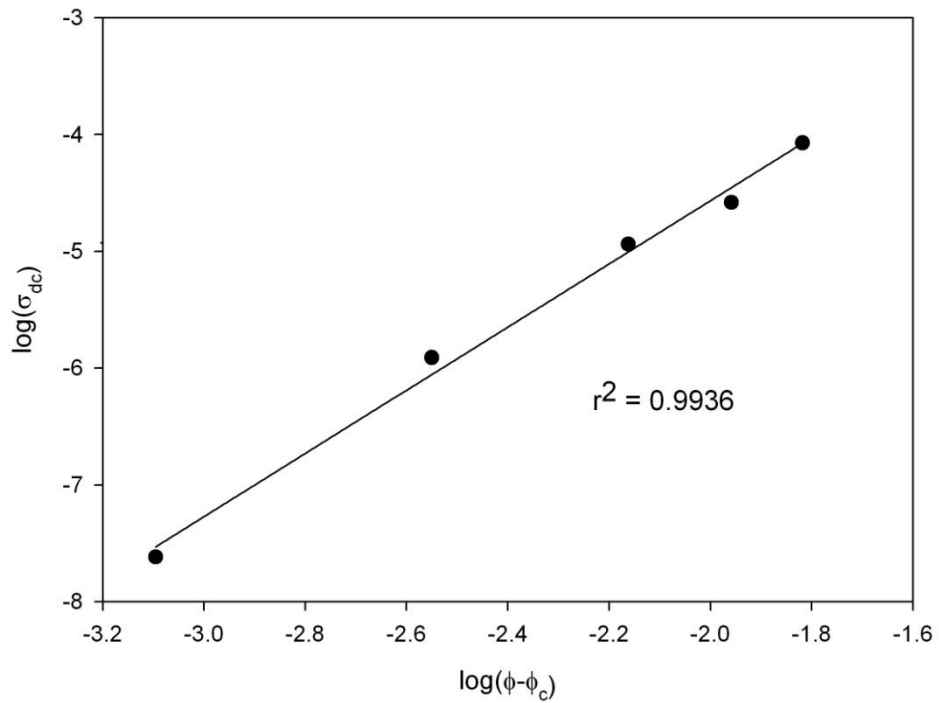


圖 4-75、PPgMA/GOP4(110°C)導電度擬合曲線圖

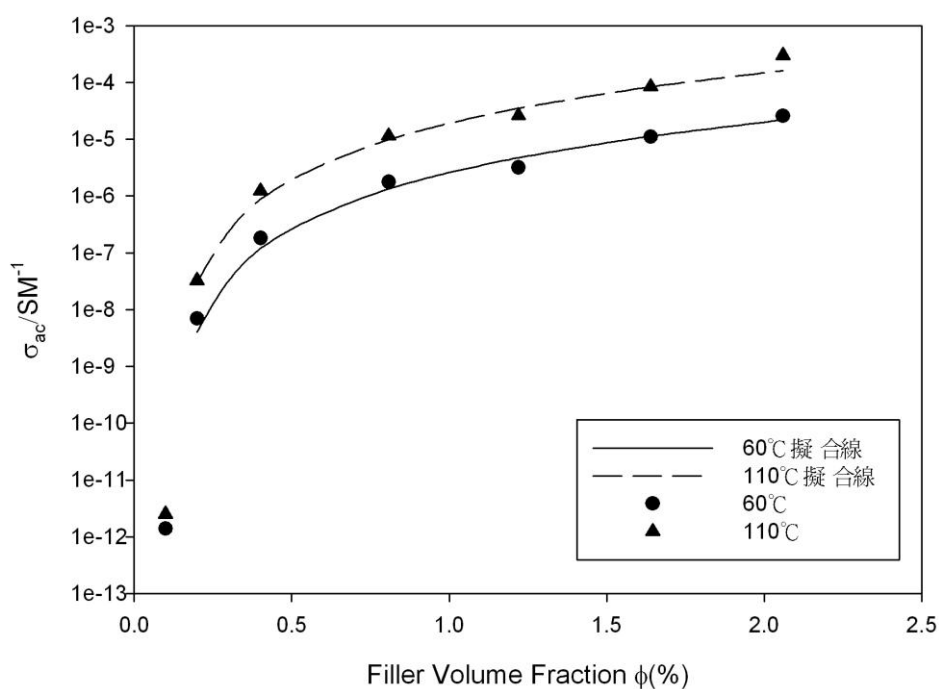


圖 4-76、PPgMA/GOP4 導電度對體積濃度圖

4-2-3 馬來酸酐接枝聚丙烯與有機化石墨奈米複材比較

熱性質分析

圖 4-77~4-78 利用 TGA 來測定基材 PPgMA 與 GO、GOO、GOP2 與 GOP4 於相同複材濃度 5% 下，對於最大裂解溫度的提升，及改善熱安定性質的情況。一開始 PPgMA 之最大裂解溫度為 $450.75^{\circ}C$ ，添加 GO(5%) 之後製備成複材，溫度往上提升至 $481.68^{\circ}C$ ，而添加 GOO(5%)，GOP2(5%) 與 GOP4(5%) 有機化改質之石墨時，溫度分別提升至 $490.11^{\circ}C$ ， $477.74^{\circ}C$ 與 $476.84^{\circ}C$ ，證明添加石墨有助於提升基材之熱穩定性。再觀察起始裂解溫度，不論是加入氧化石墨製備之複材，或者是加入有機化石墨製備之複材，都有向左移變小的趨勢。圖

4-79~4-80 利用熱分析儀器 DSC 分析複合材料可得知複材之 T_m 、 T_c 之變化。從表 4-17 中可看到原本基材的 T_m 、 T_c 在加入填充劑之後都有上升，將 ΔH_m 除以複材中 PPgMA 的含量，結晶量都有增大的趨勢。證明加入石墨，有助於提升熔點。而結晶溫度上升，是因為石墨加入複材中，屬於成核劑，使石墨能夠促進結晶。

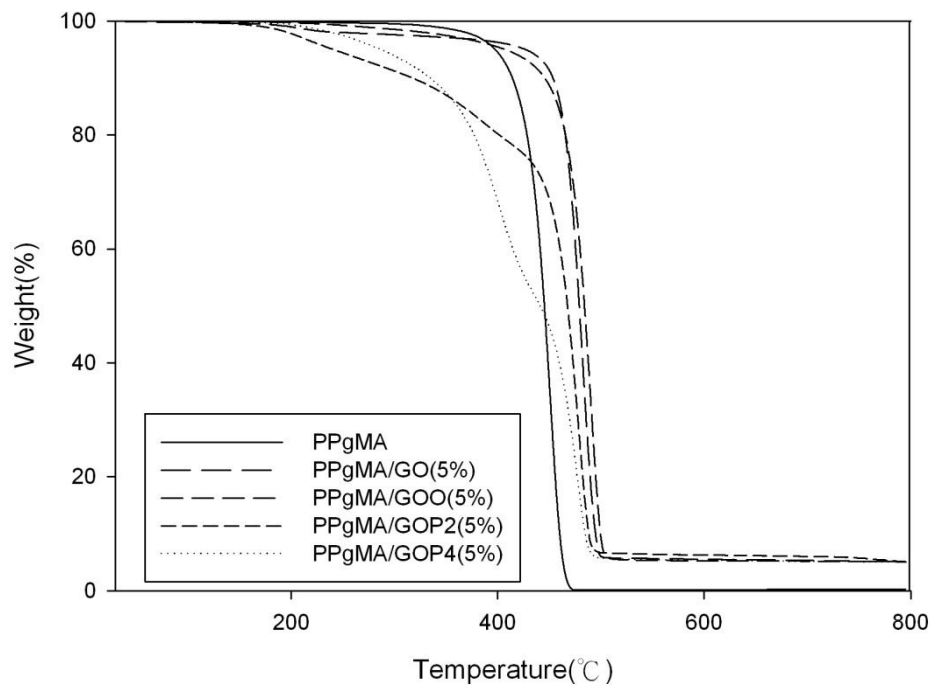


圖 4-77、PPgMA/GO、GOS 之 TGA 曲線圖-1

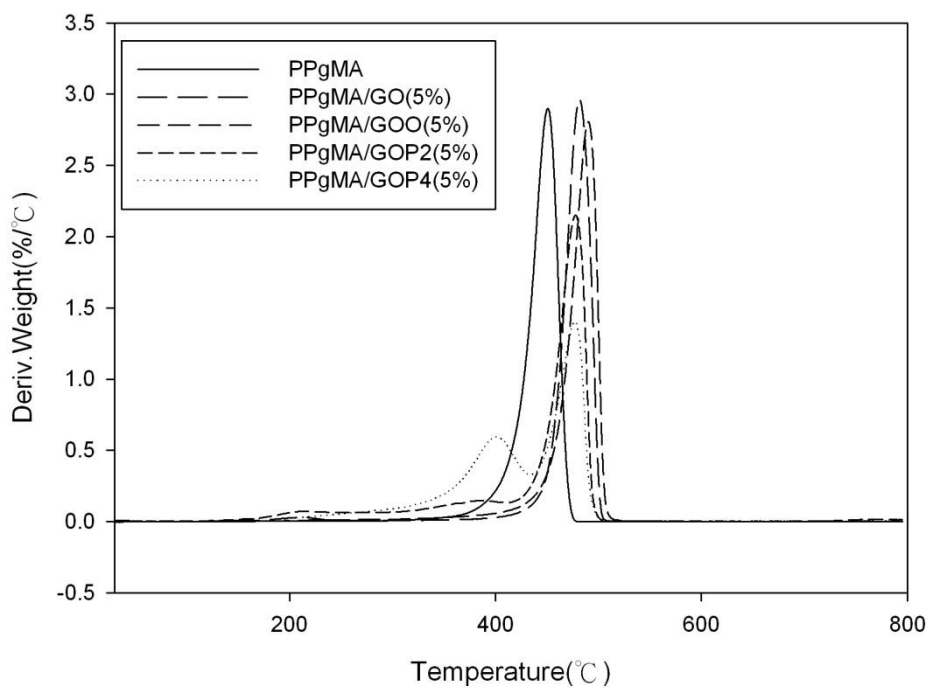


圖 4-78、PPgMA/GO、GOS 之 TGA 曲線圖-2

表 4-16、PPgMA/GO、GOS 之 TGA 分析結果

Sample	起始裂解 溫度 $^{\circ}\text{C}$	最大裂解 溫度 $^{\circ}\text{C}$	石墨含 量(%)	PB3150 (%)
PPgMA	338.91 $^{\circ}\text{C}$	450.75 $^{\circ}\text{C}$	0%	100%
PPgMA/GO(5%)	198.68 $^{\circ}\text{C}$	481.68 $^{\circ}\text{C}$	5.1%	94.9%
PPgMA/GOO(5%)	267.59 $^{\circ}\text{C}$	490.11 $^{\circ}\text{C}$	5.2%	85.9%
PPgMA/GOP2(5%)	173.04 $^{\circ}\text{C}$	477.74 $^{\circ}\text{C}$	5.1%	78.9%
PPgMA/GOP4(5%)	213.55 $^{\circ}\text{C}$	476.84 $^{\circ}\text{C}$	5.1%	57.2%

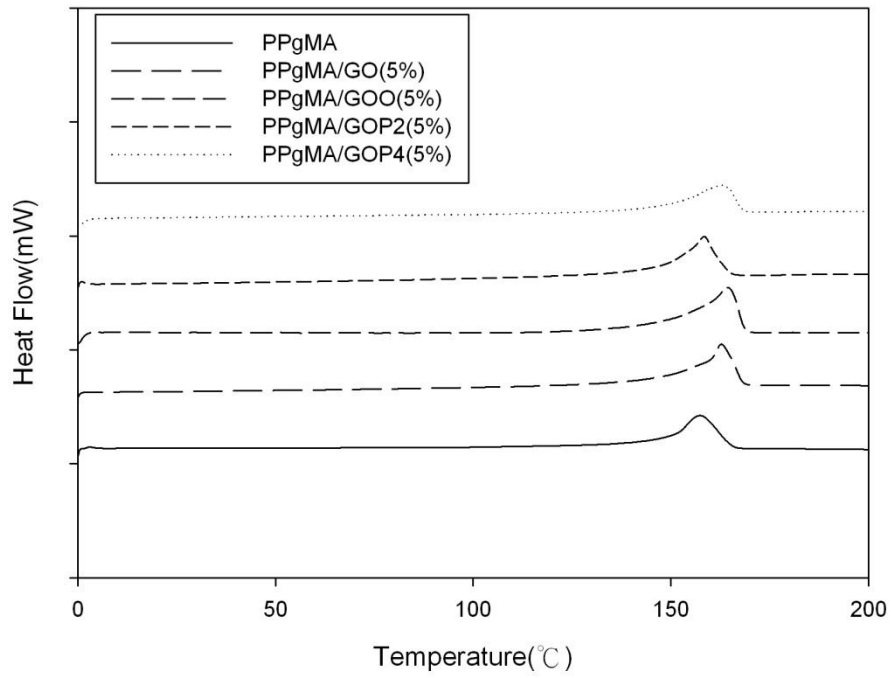


圖 4-79、PPgMA/GO、GOS 複材升溫掃描 DSC 分析圖

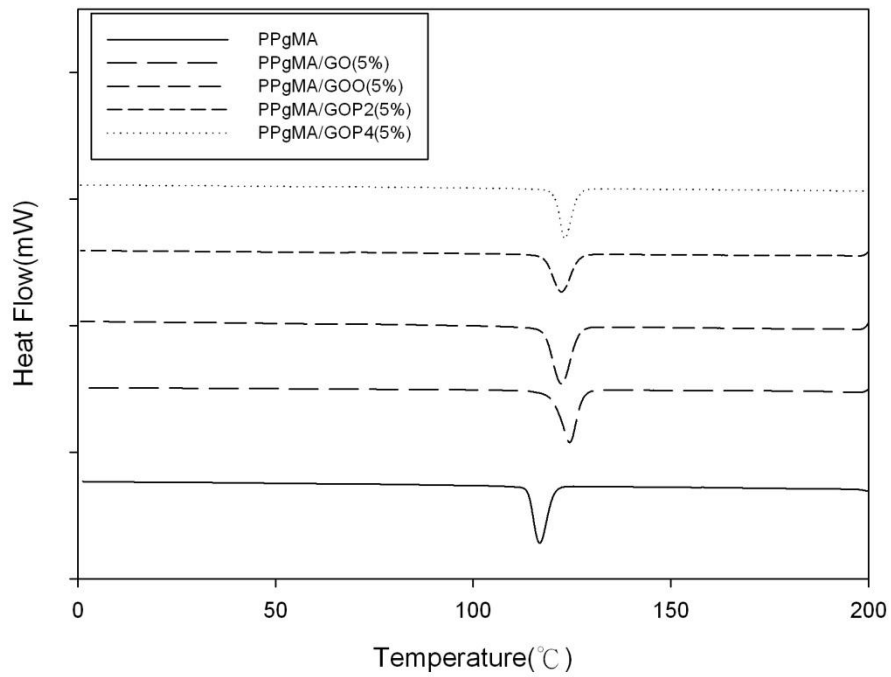


圖 4-80、PPgMA/GO、GOS 複材降溫掃描 DSC 分析圖

表 4-17、PPgMA/GO、GOS 複材 DSC 分析數據

Sample code	Tm(°C)	△Hm(J/g)		Tc(°C)	△Hc(J/g)	
		未除 PPgMAwt	除以 PPgMAwt		未除 PPgMAwt	除以 PPgMAwt
PPgMA	157.52	89.21	89.21	116.76	90.51	90.51
PPgMA/GO(5%)	162.80	97.68	102.93	124.45	98.33	103.61
PPgMA/GOO(5%)	164.33	90.70	105.59	122.26	90.98	105.91
PPgMA/GOP2(5%)	158.34	78.89	99.99	121.94	80.35	101.84
PPgMA/GOP4(5%)	162.81	60.11	105.09	123.26	59.01	103.16

DMA 動態機械分析

在動態機械測試中，以固定頻率對複合材料做升溫掃描的結果如圖 4-81。可得知複材隨著溫度上升，模數也隨之下降。在相同基材，填充物不同時，模數變化幅度也有些許不同。在加入填充劑之後，複合材料儲存模數以添加入 GOO(5%)為最高，提升近 42%，其次是 GO(5%)，模數上升 12%，加入 GOP2(5%)，在-68°C 有一個聚丙烯酰胺的 Tg，而 GOP2(5%)在複材中佔的比例有 16%，所以上升的幅度不大，只有 1.4%，最後則是 GOP4(5%)，因為介面活性劑含量的關係，反而降低了 17%。圖 4-82 跟基材相比，而基材添加 GO 與 GOO 之後，Tg 明顯上升，而添加 GOP2 與 GOP4 的 Tg 則是向左移動。

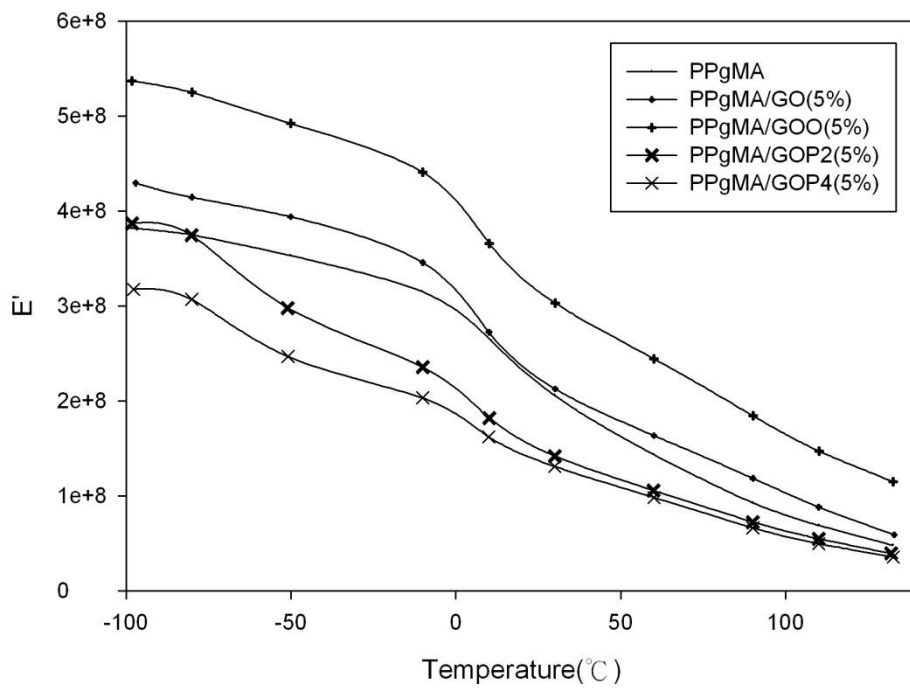


圖 4-81、PPgMA/GO、GOS 複材儲存模數分析圖

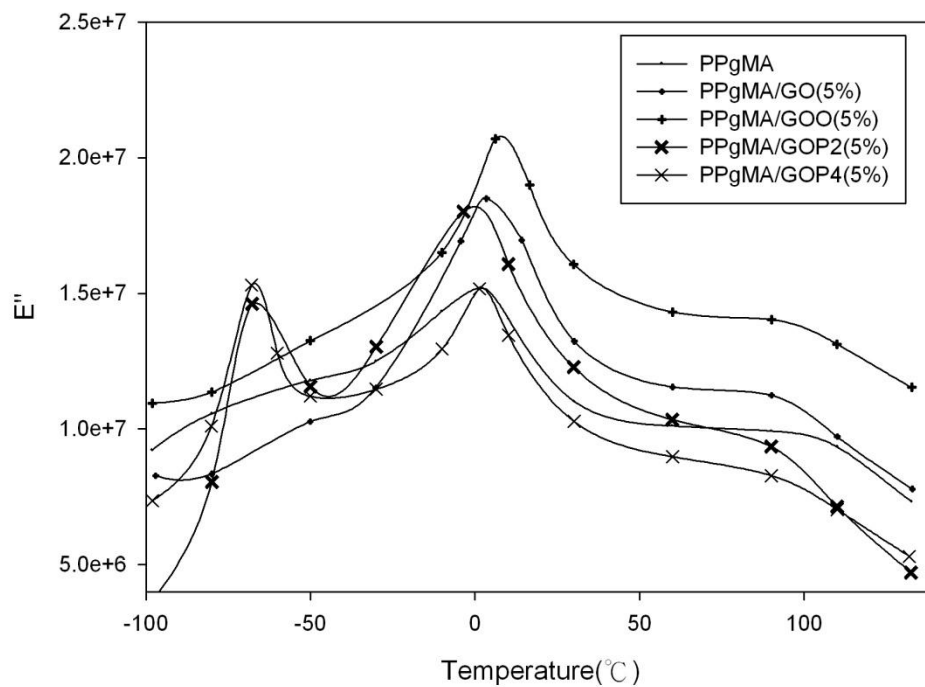


圖 4-82、PPgMA/GO、GOS 複材損失模數分析圖

表 4-18、PP-g-MA/GO、GOS 動態機械性質分析結果

Sample code	E'(MPa)	E'(MPa)	E'(MPa)	E'(MPa)	Tg(°C)	(°C)
	-80	-50°C	-10°C	30°C		
PPgMA	370	351	297	186	1.68	
PPgMA/GO(5%)	414	394	346	213	3.45	
PPgMA/GOO(5%)	525	492	441	303	6.17	
PPgMA/GOP2(5%)	375	297	235	142	1.53	-67.86
PPgMA/GOP4(5%)	307	246	203	131	-3.38	-67.68

DEA 介電性質分析

藉由 DEA 分析可以得到複合材料之導電度、介電常數、損失因子等參數。藉由溫度掃描分析不同複材在特定頻率下改變溫度之介電常數、損失因子之變化。由 ϵ' 與 ϵ'' 圖中可以看到，觀察利用不同介面活性劑製備的複材，發現在 1000Hz 時，PPgMA/GOP2 的值最小，PPgMA/GOO 次之，PPgMA/GOP4 隨著溫度上升， ϵ' 與 ϵ'' 上升的幅度比 PPgMA/GOO 明顯，因為 GOP4 石墨片更薄，能在複材中均勻的分佈。對相同頻率而言，在低溫時，介質屬於玻璃態，偶極矩轉向跟不上電場的變化，所以 ϵ' 與 ϵ'' 小，隨著溫度上升，介質運動的自由度變小，偶極矩可以跟著電場變化轉向，因此 ϵ' 與 ϵ'' 變大。圖 4-85 看到利用 POP4000 有效的改善填充劑高濃度時低頻不穩的現象，圖 4-87 觀察到 GOP4 有效的提升導電度。

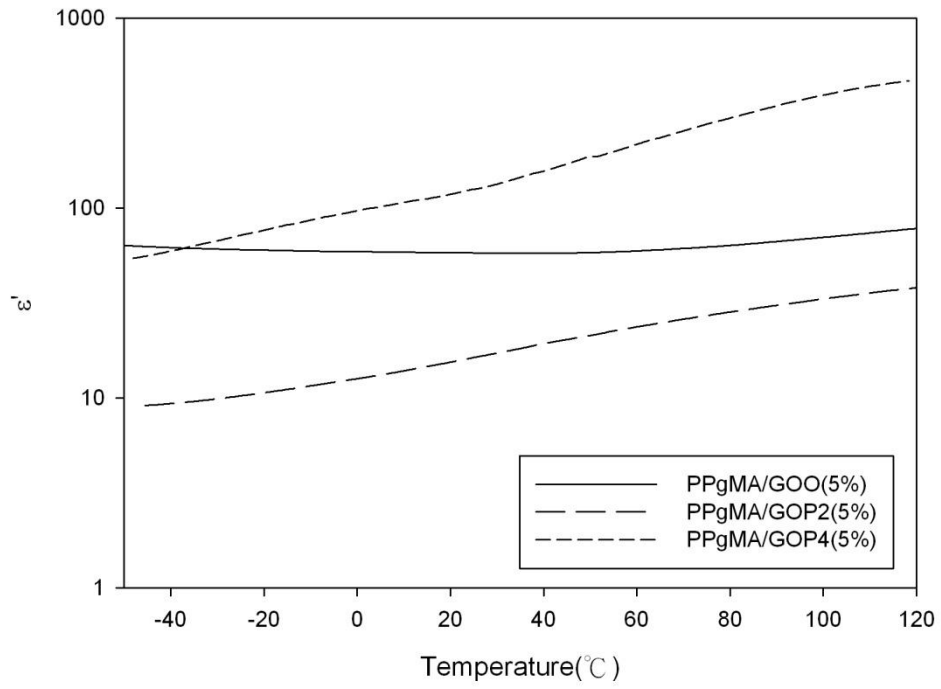


圖 4-83、PPgMA/GOS 複材 ϵ' 對溫度分析圖(1000Hz)

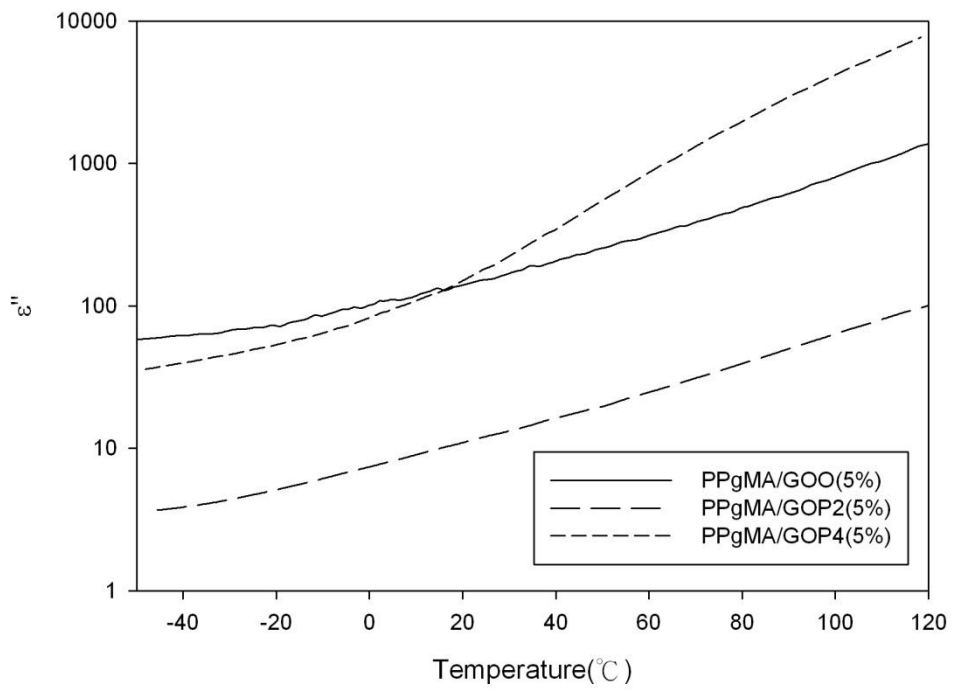


圖 4-84、PPgMA/GOS 複材 ϵ'' 對溫度分析圖(1000Hz)

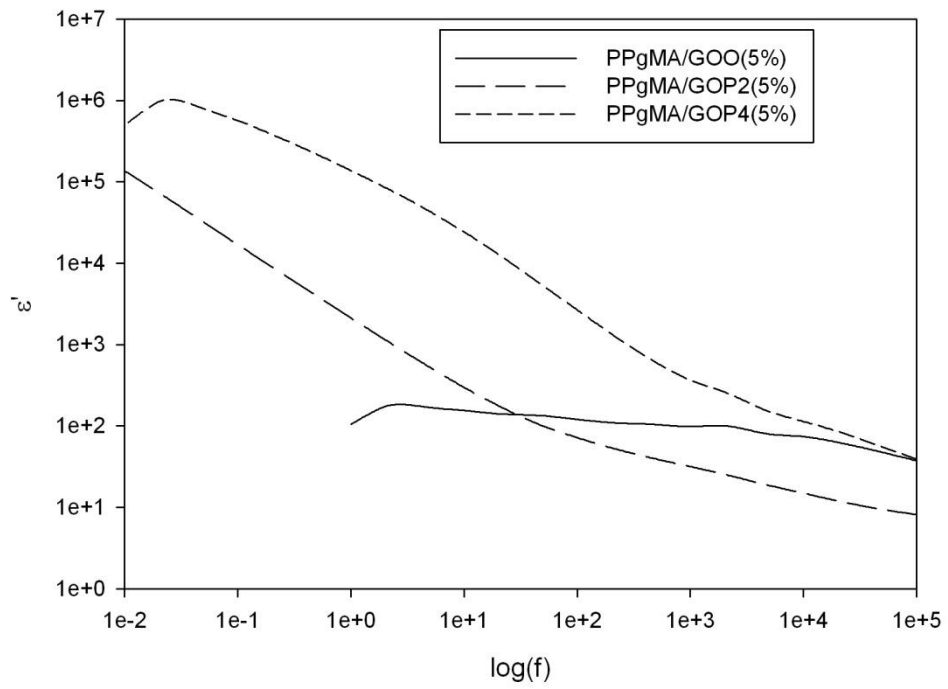


圖 4-85、PPgMA/GOS 定溫(110°C) ϵ' 對頻率之分析圖

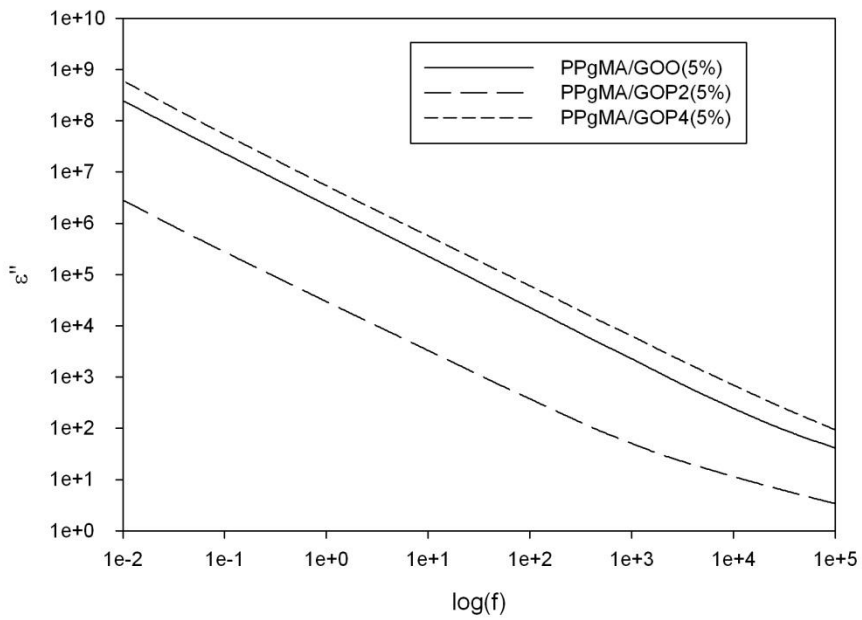


圖 4-86、PPgMA/GOS 定溫(110°C) ϵ'' 對頻率之分析圖

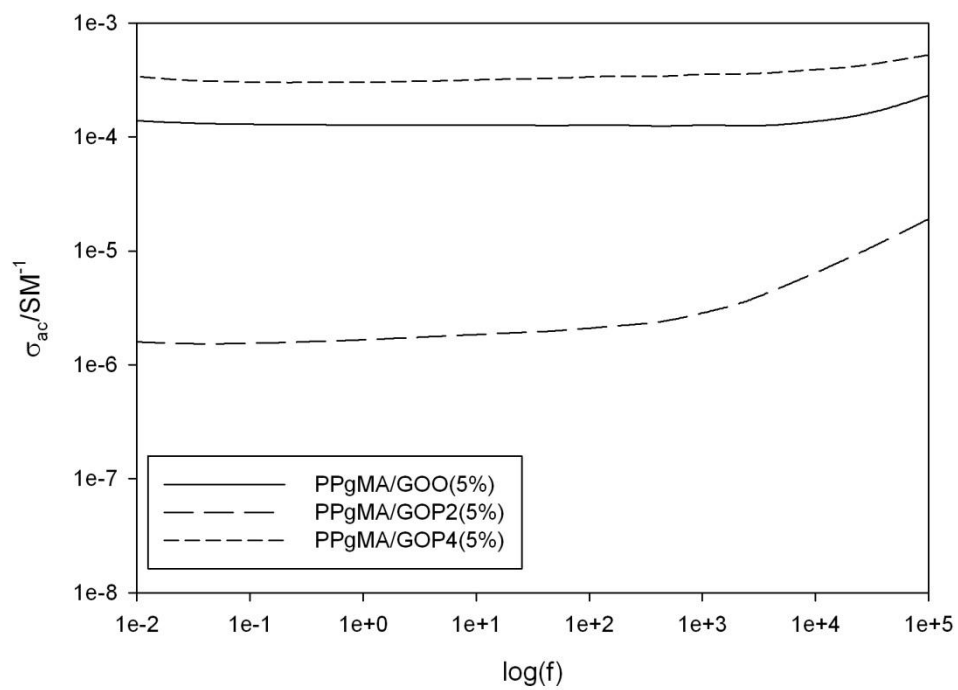


圖 4-87、PPgMA/GOS 定溫(110°C) σ 對頻率之分析圖

伍、結論與未來研究方向

本研究利用馬來酸酐接枝聚丙烯與不同介面活性劑有機化石墨利用溶液法製備奈米石墨功能性複材。並著重於導熱、導電性質做討論，最後再對其濃度效應進行討論。

5-1 有機化改質石墨

1. 由 SEM 與 AFM 可以觀察到，氧化石墨經由 ODA，POP2000 與 POP4000 不同介面活性劑的有機化，石墨片厚度有逐漸的變薄的趨勢。再由元素分析上可觀察到，利用不同分子量的介面活性劑，隨著碳鏈分子量越大，有機化改質後 O/C 的比例變小。
2. Aldrich 天然石墨在 XRD 繞射分析上可以看出天然石墨經過氧化處理之後其繞射峰的位置往前偏移至 10.8° 左右，利用 ODA 進行有機化改質，可使繞射峰的位置再度偏移至 3.3° ，利用 POP2000 與 POP4000 有機化後的石墨，則有不明顯的繞射峰。
3. 從紅外線光譜分析上，可以看出氧化後出現了羧基、羥基、環氧基等吸收峰，ODA 有機化改質之後，含氧官能基吸收峰質變得極不明顯，出現了 N-H 與長碳鏈之官能基，利用 POP2000 與 POP4000 改質後，除了發現 N-H 與長碳鏈之官能基外，還有 C-N 與 C-C 官能基。

5-2 溶液法製備聚丙烯奈米石墨複合材料

1. GO 與基材 PPgMA 製備之複合材料，因為 GO 本身於有機溶劑中分散並不好，故與基材混摻後，容易聚集，SEM 冷凍斷面圖與 TEM 圖可清楚看到分散不均勻的現象。而 GO 與不同介面活性劑

震盪後，從影像分析得知，改善了分散不均的情況。

2. 利用不同介面活性劑製備高分子複合材料，其最大裂解溫度、 T_m 、 T_c 、熱傳導係數都有所提升，證明添加石墨有助於提高複合材料之熱穩定性質；因為介面活性劑和有機溶劑的關係，造成起始裂解溫度下降。 T_c 的提高是因為石墨添加入基材後會因為異相成核使石墨能促進結晶，故結晶溫度會上升，結晶量變大，石墨片的厚度變薄，也會使結晶量增大。而最大裂解溫度、 T_m 、 T_c 、熱傳導係數也會因為石墨濃度的不同而有所提升。
3. 在動態機械分析上，利用固定頻率對複材進行升溫掃描。添加 GOO 之後，能獲得比基材更高之儲存模數，在低溫時，添加石墨製備之複材其儲存模數較基材高，主要是高分子鏈被侷限於 GOO 的層間，使高分子鏈不易運動，因此可以得到較高的儲存模數。而當 GOO 添加越多時，儲存模數也隨著添加量上升而上升。因為石墨之緣故，使高分子鏈受限於石墨層間，轉動不具有的一致性，使得特性峰變寬，PPgMA/GOO 因為石墨濃度增加，使高分子鏈要運動需要更大之能量才足以提供較大的自由體積，故 T_g 點上升。而添加 GOP4 的高分子複材，因為介面活性劑含量的關係，造成儲存模數隨著加入 GOP4 的濃度增大而變低，並在 -66°C 有 POP4000 的 peak，以及 POP4000 在複材中所佔的比例高，所以也會隨著加入 GOP4 的濃度增大而使 T_g 變小，利用 GOP2 製備的複材也有相同的情況，同樣都是丙烯醯胺的單體，當 GOP2(5%)， T_g 反而比基材還要低。
4. 在介電性質方面，添加 GOS 有助於介電性質的提升。因此介電常數(ϵ')、介電損失(ϵ'')和離子導電度的值都有大幅度的提高，但是介電常數會因為石墨在基材內聚集程度的增加導致 ϵ' 的值不穩

定，利用 GOP4 製備的高分子複材，有效的改善 ϵ' 值不穩定的情況。而離子導電度對濃度的作圖可以發現離子導電度的臨界濃度，利用 GOO 製備的複材，臨界濃度大概位於 1%~2% 之間。2% 以後離子導電度就比較沒有大幅度的變化，而利用 GOP4 製備的複材，因為改質的石墨片較薄，所以臨界濃度也下降到 0.5%~1% 之間。

5-3 未來研究方向

1. 改變溶液法製備高分子複材條件，利用高溫迴流，使分子量較大的介面活性劑能增加與石墨的層插效果。
2. 利用不同馬來酸酐接枝率之基材與有機化石墨摻合，改進複材的性質。

陸、參考文獻

1. 化工資訊與商情月刊第一期(92年7月號)。
2. 邱柏鈞(2010)，含奈米石墨烯之蒽-噻吩共聚高分子的合成及光電性質研究，中正大學化學工程研究所碩士論文。
3. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. (2010), Graphene/Polymer Nanocomposites, *macromolecular* 43, 6515-6530.
4. Brodie B.C. (1860) Sur le poids atomique du graphite, *Ann Chim Phys* 59, 466-472.
5. Studenmaier L.(1898), Verfahren zur darstellung der graphitsaure, *Ber Dtsch Chem Ges* 31, 1481-1499.
6. Hummers W., Offeman R.(1958), Preparation of graphite oxide, *J Am Chem Soc* 80, 1339.
7. Hsiao M.C., Liao S.H., Lin Y.F., Wang C.A., Pu N.W., Tsai H.M., Ma C.C.M.(2011), Preparation and characterization of polypropylene-graft-thermally reduced graphite oxide with an improved compatibility with polypropylene-based nanocomposited, *Nanoscale* 3, 1516-1522.
8. Zheng W., Wong S.C.(2003), Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composite, *Composites Science and technology* 63,225-235.
9. Schniepp H.C., Li J.L., McAllister M.J., Sai H., Alonso M.H., Adamson D.H., Prud'homme R.K., Car R., Saville D.A., Aksay I.A.(2006), Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide, *Phys. Chem. B*,17,8535-8539.
10. Kim F., Luo J.Y., Silva R. C., Cote L.J., Sohn K., Huang J.X.(2010),

- Graphene Oxide Based Conductive Glue as a Binder for Ultracapacitor Electrodes, *Adv. Funct. Mater.* 20, 2867–2873.
11. McAllister M.J., Li J.L., Adamson D.H., Schniepp H.C., Abdala A.A., Liu J., Alonso H.M., Milius D.L., Car R., Prud'homme R.K., Aksay I. A. (2007), Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite, *Chem. Mater.* 19, 4396-4404.
 12. Bourlinos A.B, Gournis D., Szabo T., Szeri A., Dekany I. (2003), Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids, *Langmuir* 19, 6050-6055.
 13. Wang S., Chia P.J., Chua L.L., Zhao L.H., Png R.Q., Sankaran S., Zhou M, Goh R. G.-S., Friend R.H., Wee A.T.-S., Ho P.K.-H. (2008), Band-like Transport in Surface-Functionalized Highly Solution-Processable Graphene Nanosheets, *Adv. Mater.* 20, 3440–3446.
 14. Margarita H.A., Abdala A.A., McAllister M.J., Aksay I.A., Prud'homme R.K. (2007), Intercalation and Stitching of Graphite Oxide with Diaminoalkanes, *Langmuir* 23, 10644-10649.
 15. Pan Y.X., Yu Z.Z., Lei M., Ou Y.C., Hu G.H. (2000), The role of an interfacial modifier in toughening of nylon 6 with a cross-shell toughener, *Polym Sci, Part B: Polym Phys* 38, 1626–1633
 16. Xiao P., Xiao M., Gong K. (2001), Preparation of exfoliated graphite/polystyrene composite by polymerization-filling technique, *Polymer* 42, 4813–4816.
 17. Kim H., Macosko C.W. (2010), Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity *Chem. Mater.* 22, 3441-3450.

18. Zois H., Apekis L., Omastova M. (1999), Proceedings – International Symposium on Electrets, 10th International Symposium on Electrets (ISE), 529-532.
19. Fukushima H., Drzal L.T., Rook B.P., Rich M.J. (2006), Thermal conductivity of exfoliated graphite nanocomposites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Vol 85, 1, 235-238.
20. Khanna Y.P., Taylor T.J., Chomyn G. (1988), A New Differential Scanning Calorimetry Based Approach for the Estimation of Thermal Conductivity of Polymer Solid and Melts, POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE Vol.28, NO16, 1034-1041.
21. Kim H., Macosko C. W. (2008), Morphology and properties of polyester /Exfoliated graphite nanocomposites, Macromolecules 41, 3317–3327.
22. Kim H., Macosko C.W. (2009), Processing-property relationship of polycarbonate/graphene composites, Polymer 50, 3797–3809.
23. Cui L., Paul D.R. (2007), Evaluation of amine functionalized polypropylenes as compatibilizers for polypropylene nanocomposites, Polymer 48, 1632-1640.
24. Fukushima H., Drzal L.T., Rook B.P., Rich M.J. (2006), Thermal conductivity of exfoliated graphite nanocomposites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol.85, 235-238
25. Chen X.M., Shen J.W., Huang W.Y. (2002), Novel electrically conductive polypropylene/graphite nanocomposites, Journal of materials science letter 21, 213-214.
26. Du X., Yu Z.Z., Dasari A., Ma J., Mo M., Meng Y., Mai Y.W. (2008), New Method To Prepare Graphite Nanocomposites, Chem. Mater. 20,

2066-2068.

27. Sridhar V., Xu D., Pham T.T., Mahapatra S.P., Kim J.K. (2008), Dielectric and Dynamic Mechanical Relaxation Behavior of Exfoliated Nano Graphite Reinforced Fluoroelastomer Composites, POLYMER COMPOSITES, 1-10.
28. 何曼君、張紅東、陳維孝、董西俠 (2007), 高分子物理 (第三版), 上海: 復旦大學出版社 (pp.149-192)。
29. 胡文兵、蔣世春、門永鋒、王篤金譯 (2009), 高分子物理學, 北京: 科學出版社 (pp.125-165)。(譯自 G.斯特羅伯 2007)。
30. Zheming G., Chunzhong L., Gengchao W., Ling Z., Qilin C., Xiaohui L., Wendong W., Shilei J. (2010), Electrical properties and morphology of highly conductive composites based on polypropylene and hybrid fillers, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 16, 10-14.
31. Kim F., Luo J., Silva R.C., Laura J. Cote, Sohn K., Huang J. (2010), Self-Propagating Domino-like Reactions in Oxidized Graphite, Adv. Funct. Mater 20, 2867-2873.
32. 全成子、沈經緯、陳曉梅 (2003), 聚丙烯/石墨導電納米複合材料的製備與性能, 高分子學報 6, 831-836。
33. Gabriel P., Cipriano L.G., Ana J.M. (1999), Polymer composites prepared by compressing modeling of a matrix carbon black and nylon 6 powder, Polym Comp 1999, 20, 804-808.
34. Zheng W., Wong S.C. (2003), Electrical and dielectric properties of PMMA/expanded graphite nanocomposite, Compos Sci Technol 63,

225–235.

35. Zhou Y., Bao Q., Tang L.A.L., Zhong Y., Loh K.P.(2009), Hydrothermal Dehydration for the "Green" Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties, *Chem. Mater.* 21,2950-2956.
36. Gilje S., Han S., Wang M., Wang K.L., Kaner R.B.(2007), A Chemical Route to Graphene for Device Application, *NANO LETTER* Vol. 7 , No. 11,3394-3398.
37. 蔡懷斌(2010)，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。
38. 葉恒伸(2011)，聚丙稀奈米石墨功能性複材，東海大學化學工程與材料工程研究所碩士論文。
39. Chen G.H, Wu D.J., Weng W.G., Yan W.L.(2001),Dispersion of graphite nanosheets in a polymer matrix and the conducting property of the nanocomposites, *Appl Polym Sci* 82, 2506–2513.
40. Ramanathan T., Abdala A. A., Stankovich S., Dikin D. A., Herrera-Alonso M., Piner R. D., Adamson D. H., Schniepp H. C., Chen X., Ruoff R. S., Nguyen S. T., Aksay I. A., Prud'Homme R. K., Brinson L. C. *Nat.*(2008),*Nature nanotechnology, Nanotechnol* 3, 327–331.
41. France T. C., Christopher M.L. Preston, Robert A. Shanks.(2007) morphology,thermal stability,and mechanical behavior of [poly(propylene)-grafted maleic anhydride]-layered expanded graphite oxide composites, *macromolecular* 292,155-168.

42. Steurer P., Wissert R., Thomann R., Mulhaupt R..(2009),
Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based
upon Expanded Graphite Oxide, *macromolecular* 30, 316-327.
43. Chen G., Weng W., Wu D., Wu C., Lu J., Wang P., Chen X.(2004),
Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic
powdering technique, *Carbon* 42, 753-759.
44. 陳威吉(2009)，PMMA 奈米黏土複合材料之機械鬆弛與介電鬆弛
行為，東海大學化學工程與材料工程研究所碩士論文。
45. Xu D., Sridhar V., Pham T.T, Kim J.K.(2008), Dispersion, mechanical
and thermal properties of nanographite platelets reinforces
fluorelastomer composites, *e-Polymers* 23, 1-18.
46. Ramanathan T., Stankovich S., Dikin D.A., Liu H., Shen H., Nguyen
S.T., Brinson L.C.(2007), Graphitic Nanofillers in PMMA
Nanocomposites – An Investigation of Particle Size and Dispersion
and Their Influence on Nanocomposite Properties, *Journal of Polymer
Science* Vol.45, 2097-2112.
47. Chen G., Weng W., Wu D., Wu C.(2003), PMMA/graphite nanosheets
composite and its conducting properties, *European Polymer Journal* 39,
2329-2335.
48. Srivastava N.K., Mehra R.M.(2008), Study of Structural, Electrical,
and Dielectric Properties of Polystyrene/Foliated Graphite
Nanocomposite Developed Via In Situ Polymerization, *Journal of
Applied Polymer Science*, Vol. 109, 3991-3999.
49. Nethravathi C., Rajamathi M.(2006), Delamination, colloidal
dispersion and reassembly of alkylamine intercalated graphite oxide in

- alcohols, Carbon 44,2635-2641.
- 50.Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S.T.,Ruoff R.S.(2007), Synthesis of grapheme – based nanosheets via chemical reruction of exfoliated graphite oxide, Carbon 45, 1558-1565.
- 51.Saujanya C., Radahakrishnan S.(2001), structure development and crystallization behaviour of PP-nanoparticulate composite, Polymer 42, 6723-6731.
- 52.JIN Y., ROGUNOVA M., HILTNER A., BAER E., NOWACKI R., GALESKI A., PIORKOWSKA E.(2004), Structure of Polypropylene Crystallized in Confined , NanolayersPolymer Physics, Vol. 42, 3380–3396.
- 53.KIM Y.C., AHN W., KIM C.Y.(1997), A Study on Multiple Melting of Isotactic Polypropylene, POLYMER NGINEERING AND SCIENCE, Vol. 37, 1003-1011.
- 54.Ellis T.S., D’Angelo J.S.(2003), Thermal and Mechanical Properties of a Polypropylene Nanocomposite , Appl. Polymer Science, Vol. 90, 1639–1647.
- 55.Lin z., Liu Y. ,Wong C. P.(2010), Facile Fabrication of Superhydrophobic Octadecylamine-Functionalized Graphite Oxide Film. Langmuir 26(20), 16110–16114.
- 56.Rhutesh K. S., Rajendra K. K., Donald R. P.(2006), BLOWN FILMS FROM LDPE-ORGANOCLAY AND IONOMER-ORGANOCLAY NANOCOMPOSITES,ANTEC 597-601.
- 57.Colbeaux A., Fenouillot F., Gerard J.-F., Taha M., Wautier H.(2005),

- Diamine coupling of maleic-anhydridemodified Polyethylene, Polym Int 54:692–697.
58. Matsuo Y., Higashika S., Kimura K., Miyamoto Y., Fukutsuka T., Sugie Y. (2002), J. Mater. Chem., 12, 1592–1596.
59. Matsuo Y., Niwa T., Sugie Y. (1999), Preparation and Characterization of cationic surfactant intercalated graphite oxide, Carbon 37, 897–901.
60. Dikin D.A., Stankovich S., Zimney E.J., Piner R.D., Dommett G.H. B., Evmnenko G., Nguyen S. T., Ruoff R.S. (2007), Preparation and characterization of graphene oxide paper, LETTER, VOL. 448, 457–460.
61. Chen G., Wu D., Weng W., Wu C. (2003), Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites, Carbon 41, 579–625.
62. Kovtyukhova N.I., Ollivier P.J., Martin B.R., Mallouk T.E., Chizhik S.A., Buzaneva E.V., Gorchinskiy A.D. (1999), Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations, Chem. Mater. 11, 771–778.
63. GUMA N.C., KALE K., MORRIS K.R. (1997), Investigation of Film Curing Stages by Dielectric Analysis and Physical Characterization, Journal of Pharmaceutical Sciences Vol. 86, NO. 3, 329–334.
64. Xu J., Wong C.P. (2007), Characterization and properties of an organic–inorganic dielectric nanocomposite for embedded decoupling capacitor applications, Composites: Part A 38, 13–19.
65. Kim H., Char K. (1999), Dielectric Changes During the Curing of Epoxy Resin Based on the Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA) with Diamine, Chem. Soc. Vol. 20, No. 11, 1329–1334.
66. 高翊凌 (2005), 二醇類水溶液之介電常數量測研究, 中原大學化學

工程學系碩士論文。

67. Bai Y., Cheng Z.Y., Bharti V., Xu H.S., Zhang Q.M.(2000), High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites, *Appl.Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 25,3084-3086.
68. Hsieh C.J., Chen J.M., Li M.H.(2007), Dielectric Constants of Aqueous Diisopropanolamine, Diethanolamine , N-Methyldiethanolamine , Triethanolamine, and 2-Amino -2-methyl -1-propanol Solutions, *Chem. Eng.* 52, 619-623.
69. Kim F., Luo J., Rodolfo C.S., Cote L.J., Sohn K., Huang J.(2010), Self-Propagating Domino-like Reactions in Oxidized Graphite, *Adv. Funct. Mater.* 20, 2867–2873.
70. Liu N., Luo F., Wu X., Liu Y., Zhang C., Chen J.(2008), One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic- Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite, *Adv. Funct. Mater.* 18, 1518–1525.
71. Chang H., Tang L., Wang Y., Jiang J., Li J.(2010), Graphene Fluorescence Resonance Energy Transfer Aptasensor for the Thrombin Detection, *Anal. Chem.* 82, 2341–2346.
72. Tang T., Chen X., Chen H., Meng X., Jiang Z., Bi W.(2005), Catalyzing Carbonization of Polypropylene Itself by Supported Nickel Catalyst during Combustion of Polypropylene/Clay Nanocomposite for Improving Fire Retardancy, *Chem. Mater.* 17, 2799-2802.
73. Shen J., Hu Y., Shi M., Lu X., Qin C., Li C., Ye M.(2009), Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets, *Chem. Mater.* 21, 3514–3520.

74. Vadivel Murugan A., Muraliganth T., Manthiram A. (2009), Rapid, Facile Microwave-Solvothermal Synthesis of Graphene Nanosheets and Their Polyaniline Nanocomposites for Energy Storage, *Chem. Mater.* 21, 5004–5006.
75. Morlat S., Mailhot B., Gonzalez D., Gardette J.L. (2004), Photo-oxidation of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. 1. Influence of Nanoclay and Compatibilizing Agent, *Chem. Mater.* 16, 377-383.
76. Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung T. C. (2001), Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties, *Chem. Mater.* 13, 3516-3523.
77. Galgali G., Ramesh C., Lele A. (2001), A Rheological Study on the Kinetics of Hybrid Formation in Polypropylene Nanocomposites, *Macromolecules* 34, 852-858.
78. Koo C.M., Kim S.Q., Chung I.J. (2003), Study on Morphology Evolution, Orientational Behavior, and Anisotropic Phase Formation of Highly Filled Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, *Macromolecules* 36, 2748-2757.
79. Treece M.A., Oberhauser J.P. (2007), Soft Glassy Dynamics in Polypropylene-Clay Nanocomposites, *Macromolecules* 40, 571-582.
80. Xu L., Nakajima H., Manias E., Krishnamoorti R. (2009), Tailored Nanocomposites of Polypropylene with Layered Silicates, *Macromolecules* 42, 3795-3803.
81. Wang Z.M., Nakajima H., Manias E., Chung T.C. (2003), Exfoliated PP/Clay Nanocomposites Using Ammonium-Terminated PP as the

Organic Modification for Montmorillonite, *Macromolecules* 36, 8919-8922.

82. Han Y., Lu Y. (2009), Characterization and electrical properties of conductive polymer/colloidal graphite oxide nanocomposites, *Composites Science and Technology* 69, 1231–1237.
83. Zhang L., Liang J., Huang Y., Ma Y., Wang Y., Chen Y. (2009), Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation, *CARBON* 47, 3365-3380.
84. Matsuo Y., Miyabe T., Fukutsuka T., Sugie Y. (2007), Preparation and characterization of alkylamine-intercalated graphite oxides, *Carbon* 45 1005–1012.
85. Wang G., Shen X., Wang B., Yao J., Park J. (2009), Synthesis and characterization of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets, *Carbon* 47, 1359-1364.
86. Zhang S.P., Song H.O. (2012), Supramolecular graphene oxide-alkylamine hybrid materials: variation of dispersibility and improvement of thermal stability, *New J.Chem.*