

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

官能化氧化石墨與聚丙烯奈米複材製備：
不同介面活性劑效應

**Preparation and Properties of Polypropylene/
Functionalized Graphene Oxide Nanosheets: Effect
of Different Surfactants.**

研究生：陳欣嶸 撰

中華民國 102 年 12 月

目錄

目錄.....	I
圖目錄.....	IV
表目錄.....	XIII
摘要.....	XV
壹、 緒論.....	1
1-1 研究背景與動機.....	1
1-2 研究方法與目的.....	2
貳、 文獻回顧.....	4
2-1 奈米材料概論.....	4
2-2 碳材料.....	7
2-2-1 碳材料簡介.....	7
2-2-2 石墨烯.....	11
2-2-3 氧化石墨有機化改質.....	18
2-3 聚丙烯有機化改質.....	20
2-4 高分子氧化石墨複合材料.....	22
2-4-1 高分子奈米複材製備方法.....	22
2-4-2 高分子層插石墨複合材料.....	25
2-5 奈米石墨複合材料物性結構分析.....	28
2-5-1 微結構分析.....	28
2-5-2 物性分析.....	36
2-5-3 介電分析.....	43
參、 實驗材料與實驗方法.....	53
3-1 研究方法與流程.....	53

3-1-1	Hummers and Offeman 氧化法	53
3-1-2	界面活性劑處理	54
3-1-3	高分子奈米石墨複合材料溶液層插法	57
3-2	實驗材料	59
3-3	石墨改質處理	62
3-3-1	氧化處理	62
3-3-2	十八烷胺 ODA 介面活性劑處理	62
3-3-3	聚丙烯醚胺 POP4000 介面活性劑處理	63
3-3-4	先以短碳鏈介面活性劑處理後長碳鏈改質	63
3-3-5	高溫膨脹氧化石墨	64
3-3-6	膨脹氧化石墨改質	64
3-4	溶液層插法製備高分子奈米複合材料	65
3-4-1	聚丙烯接枝馬來酸酐奈米石墨複材	65
3-4-2	混和比例聚丙烯接枝馬來酸酐奈米複合材料	66
3-5	微結構分析	67
3-5-1	X-ray 繞射分析	67
3-5-2	傅立葉轉換紅外光譜	67
3-5-3	原子力顯微鏡	67
3-5-4	場發射掃描式電子顯微鏡	68
3-5-5	電子顯微鏡分析	68
3-6	熱性質分析	69
3-6-1	熱重分析法	69
3-6-2	示差掃描量熱法	69
3-7	動態機械分析	70
3-8	介電性質分析	70

肆、 結果與討論	71
4-1 氧化石墨有機化改質	71
4-1-1 氧化石墨有機化改質結構分析	71
4-1-2 氧化石墨有機化改質影像分析	75
4-1-3 熱穩定性檢測	82
4-1-4 氧化石墨有機化改質奈米複材性質檢測	85
4-1-4-1 ODA 及 POP4000 改質氧化石墨奈米複材	85
4-1-4-2 ODA、POP4000 共同改質氧化石墨奈米複材	103
4-2 其他相容劑改質有機化氧化石墨聚丙烯奈米複材	120
4-2-1 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材	120
4-2-2 以 E43 作為相容劑改質 POP4000 氧化石墨奈米複材	138
4-3 膨脹氧化石墨有機化改質	143
4-3-1 膨脹氧化石墨有機化改質結構分析	143
4-3-2 改質膨脹石墨影像分析	147
4-3-3 改質膨脹石墨聚丙烯奈米複材性質檢測	152
伍、 結論與未來研究方向	160
5-1 改質氧化石墨	160
5-2 馬來酸酐接枝聚丙烯奈米石墨複合材料	162
5-3 其他相容劑對聚丙烯奈米石墨複材影響	163
5-4 改質膨脹石墨對聚丙烯奈米石墨複材影響	164
5-5 未來研究方向	165
陸、 參考文獻	166

圖目錄

圖 2-1 富勒烯結構示意圖	8
圖 2-2 石墨結構(a)六方晶系層狀圖 (b)六方晶系俯視圖 (c)菱面晶系層狀圖.	9
圖 2-3 石墨烯為 0D 巴克球、1D 單壁奈米碳管及 3D 石墨結構示意圖	10
圖 2-4 1,3-Butene 之共軛結構	10
圖 2-5 (A)石墨烯光學影像 (B)(C)石墨烯 AFM 圖 (D)(E)氧化矽基座及 SEM 圖	12
圖 2-6 (a)兩種不同晶向的碳化矽(b)以碳化矽成長石墨烯示意圖(c)成長的石墨 烯 AFM 及 STM 圖	13
圖 2-7 石墨氧化還原機制.....	14
圖 2-8 石墨氧化還原前後導電性比較.....	16
圖 2-9 (a)氧化石墨 (b)熱還原氧化石墨 (c)化學還原氧化石墨	17
圖 2-10 聯胺還原羧基之反應機制.....	18
圖 2-11 聯胺還原羰基 C=O 之反應機制.....	18
圖 2-12 介面活性劑層插示意圖.....	19
圖 2-13 馬來酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MA)結構圖.....	21
圖 2-14 二胺類改質聚丙烯(PP-g-NH ₂)結構圖	22
圖 2-15 HDPE 顆粒均勻塗抹石墨經過押出形成導電通道	25
圖 2-16 溶液法複材製備示意圖結構圖.....	26
圖 2-17 不同剪切粒大小對石墨分散 SEM 比較.....	27

圖 2-18 石墨、氧化石墨、改質氧化石墨之 XRD 繞射峰.....	29
圖 2-19 聚丙烯石墨奈米複材之 XRD 繞射圖.....	29
圖 2-20 (a)GO-ODA(b)GO-DDA(c)GO(d)ODA(e)DDA 之 FTIR 光譜圖.....	30
圖 2-21 (a)氧化石墨(c)氧化石墨有機化改質之 SEM 圖 (b)氧化石墨(d)氧化石墨 有機化改質之 TEM 圖.....	33
圖 2-22 奈米黏土改質聚丙烯複合材料之 TEM 圖.....	33
圖 2-23 原子力顯微鏡示意圖.....	34
圖 2-24 氧化石墨之 AFM 圖及對應高度圖.....	35
圖 2-25 熱傳導示意圖.....	37
圖 2-26 黏彈性材料施以正弦應變之應力回應圖.....	38
圖 2-27 不定形與結晶性高分子之儲存模數對溫度圖.....	41
圖 2-28 不同頻率下 DMA 溫度掃描示意圖.....	42
圖 2-29 電容器示意圖.....	45
圖 2-30 電場作用下的極化作用.....	46
圖 2-31 電介質與等效電路.....	50
圖 2-32 頻率影響極化機構的圖形.....	51
圖 3-1 聚丙烯接枝馬來酸酐化學式.....	59
圖 3-2 Graphite 結構示意圖.....	59

圖 3-3 十八烷胺化學式	60
圖 3-4 聚丙烯酰胺化學式.....	60
圖 3-5 十二烷基二胺化學式	60
圖 3-6 對二甲苯化學式.....	61
圖 3-7 四氫呋喃化學式.....	61
圖 4-1 石墨改質前後 X-ray 繞射圖	72
圖 4-2 氧化石墨與改質氧化石墨紅外線光譜分析圖	74
圖 4-3 天然石墨之 SEM 圖(5kX)	76
圖 4-4 天然石墨之 SEM 圖(30kX)	76
圖 4-5 氧化石墨 GO 之 SEM 圖(5kX)	77
圖 4-6 氧化石墨 GO 之 SEM 圖(30kX)	77
圖 4-7 以 ODA 有機化改質氧化石墨之 SEM 圖(5kX)	78
圖 4-8 以 ODA 有機化改質氧化石墨之 SEM 圖(30kX)	78
圖 4-9 以 POP4000 有機化改質氧化石墨之 SEM 圖(5kX)	79
圖 4-10 以 POP4000 有機化改質氧化石墨之 SEM 圖(30kX)	79
圖 4-11 以 ODA 後 POP4000 有機化改質氧化石墨之 SEM 圖(5kX)	80
圖 4-12 以 ODA 後加 POP4000 有機化改質氧化石墨之 SEM 圖(30kX)	80
圖 4-13 氧化石墨之 15 μ m x15 μ m AFM 圖	81

圖 4-14 以 ODA 有機化改質氧化石墨之 15 μ m x15 μ m AFM 圖	81
圖 4-15 以 POP4000 有機化改質氧化石墨之 15 μ m x15 μ m AFM 圖	82
圖 4-16 ODA 改質及不同添加量的 POP4000 改質氧化石墨之 TGA 圖	83
圖 4-17 以 ODA 及不同添加量 POP4000 共同改質氧化石墨之 TGA 圖	83
圖 4-18 ODA 改質石墨及不同添加量 POP4000 改質石墨之馬來酸酐接枝聚丙烯奈 米複材 TGA 圖	86
圖 4-19 PB3150、PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 最大裂解溫度示意圖.....	87
圖 4-20 PB3150/GOODA-5%之複材 SEM 圖(5kX).....	89
圖 4-21 PB3150/GOODA-5%之複材 SEM 圖(10kX).....	89
圖 4-22 PB3150/GOPOP-6.75g-5%之複材 SEM 圖(5kX).....	90
圖 4-23 PB3150/GOPOP-6.75g-5%之複材 SEM 圖(10kX).....	90
圖 4-24 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之升溫掃描 DSC 分析圖...	91
圖 4-25 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之降溫掃描 DSC 分析圖...	92
圖 4-26 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之 DMA 儲存模數	93
圖 4-27 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之 DMA 損失模數	94
圖 4-28 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之 DMA 分析結果	94
圖 4-29 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之熱傳導係數分析圖.....	96
圖 4-30 PB3150/GOPOP 不同添加量之 ϵ' 對溫度分析圖(10Hz).....	98
圖 4-31 PB3150/GOPOP 不同添加量之 ϵ' 對溫度分析圖(1000Hz).....	98

圖 4-32 PB3150/GOPOP 不同添加量之 ε'' 對溫度分析圖(10Hz).....	99
圖 4-33 PB3150/GOPOP 不同添加量之 ε'' 對溫度分析圖(1000Hz).....	99
圖 4-34 PB3150/GOPOP 不同添加量定溫下之 ε' 對頻率分析圖(60°C).....	101
圖 4-35 PB3150/GOPOP 不同添加量定溫下之 ε'' 對頻率分析圖(60°C).....	101
圖 4-36 PB3150/GOPOP 不同添加量定溫下之 σ 對頻率分析圖(60°C).....	102
圖 4-37 PB3150/GOPOP 不同添加量定溫下之 M'' 對頻率分析圖(60°C).....	102
圖 4-38 PB3150/GOODAPOP 奈米石墨複材 TGA 圖.....	104
圖 4-39 PB3150、PB3150/GOODAPOP 最大裂解溫度示意圖.....	105
圖 4-40 PB3150/GOODAPOP-6.75g-5%之複材 SEM 圖(5kX).....	107
圖 4-41 PB3150/GOODAPOP-6.75g-5%之複材 SEM 圖(10kX).....	107
圖 4-42 PB3150/GOODAPOP 不同 POP 添加量之升溫掃描 DSC 分析圖.....	108
圖 4-43 PB3150/GOODAPOP 不同 POP 添加量之降溫掃描 DSC 分析圖.....	109
圖 4-44 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 DMA 儲存模數.....	110
圖 4-45 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 DMA 損失模數.....	111
圖 4-46 PB3150/GOODA、PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 DMA 分析結果.....	111
圖 4-47 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之熱傳導係數分析圖.....	113
圖 4-48 PB3150/GOPOP、PB3150/GOODAPOP 熱導係數與介面活性劑含量關係	113
圖 4-49 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 ε' 對溫度分析圖(10Hz).....	115
圖 4-50 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 ε' 對溫度分析圖(1000Hz).....	115

圖 4-51 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 ϵ'' 對溫度分析圖(10Hz).....	116
圖 4-52 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 ϵ'' 對溫度分析圖(1000Hz).....	116
圖 4-53 PB3150/GOODAPOP 不同添加量定溫下之 ϵ' 對頻率分析圖(60°C)..	118
圖 4-54 PB3150/GOODAPOP 不同添加量定溫下之 ϵ'' 對頻率分析圖(60°C)..	118
圖 4-55 PB3150/GOODAPOP 不同添加量定溫下 σ 對頻率分析圖(60°C).....	119
圖 4-56 PB3150/GOODAPOP 不同添加量定溫下 M'' 對頻率分析圖(60°C).....	119
圖 4-57 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨 聚丙稀奈米複材 TGA 圖.....	121
圖 4-58 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材最大裂解溫度示意圖.	122
圖 4-59 PB3150-E43[50-50]/GOODA-5%之複材 SEM(5kX)	124
圖 4-60 PB3150-E43[50-50]/GOODA-5%之複材 SEM (10kX)	124
圖 4-61 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材升溫掃描 DSC 分析圖.	125
圖 4-62 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材降溫掃描 DSC 分析圖.	126
圖 4-63 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材儲存模數.....	128
圖 4-64 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材損失模數.....	128
圖 4-65 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨 奈米複材分析結果.....	129
圖 4-66 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材熱傳導分析圖.....	130
圖 4-67 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材熱導係數與介面活性劑含 量關係圖.....	131

圖 4-68 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材 ϵ' 對溫度分析圖(10Hz)	133
圖 4-69 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材 ϵ' 對溫度分析圖(1000Hz)	133
圖 4-70 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材 ϵ'' 對溫度分析圖(10Hz)	134
圖 4-71 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材 ϵ'' 對溫度分析圖(1000Hz)	134
圖 4-72 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材定溫下之 ϵ' 對頻率分析圖(60°C)	136
圖 4-73 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材定溫下之 ϵ'' 對頻率分析圖(60°C)	136
圖 4-74 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材定溫下之 σ 對頻率分析圖(60°C)	137
圖 4-75 以 E43 作為相容劑改質 POP 氧化石墨奈米複材 TGA 圖	138
圖 4-76 以 E43 作為相容劑改質 POP 氧化石墨奈米複材熱傳導分析圖	139
圖 4-77 以 E43 作為相容劑改質 POP 氧化石墨奈米複材 ϵ' 對溫度分析圖	140
圖 4-78 以 E43 作為相容劑改質 POP 氧化石墨奈米複材 ϵ'' 對溫度分析圖	141
圖 4-79 以 E43 作為相容劑改質 POP 氧化石墨奈米複材 ϵ' 對頻率分析圖	141

圖 4-80 以 E43 作為相容劑改質 POP 氧化石墨奈米複材 ϵ'' 對頻率分析圖..	142
圖 4-81 以 E43 作為相容劑改質 POP 氧化石墨奈米複材 σ 對頻率分析圖...	142
圖 4-82 不同溫度膨脹氧化石墨之 X-ray 繞射圖	143
圖 4-83 膨脹氧化石墨及有機化改質膨脹石墨之 X-ray 繞射圖	144
圖 4-84 不同溫度膨脹氧化石墨之紅外線光譜分析圖	145
圖 4-85 膨脹氧化石墨改質紅外線光譜分析圖	146
圖 4-86 氧化石墨在 1000°C 膨脹之 SEM 圖(5kX).....	147
圖 4-87 氧化石墨在 1000°C 膨脹之 SEM 圖(30kX).....	148
圖 4-88 膨脹氧化石墨超音波震盪後之 SEM 圖(5kX)	148
圖 4-89 膨脹氧化石墨超音波震盪後之 SEM 圖(30kX)	149
圖 4-90 氧化石墨不同溫度膨脹重量損失圖	149
圖 4-91 十八烷胺改質膨脹氧化石墨之 SEM 圖(5kX)	150
圖 4-92 十八烷胺改質膨脹氧化石墨之 SEM 圖(30kX)	151
圖 4-93 1,12-二氨基十二烷改質膨脹氧化石墨之 SEM 圖(5kX).....	151
圖 4-94 1,12-二氨基十二烷改質膨脹氧化石墨之 SEM 圖(30kX).....	152
圖 4-95 改質膨脹氧化石墨改質之聚丙烯奈米複材 TGA 圖	153
圖 4-96 PB3150/xGO、PB3150/xGOODA、PB3150/xGODMD ϵ' 對溫度 (10Hz)	155
圖 4-97 PB3150/xGO、PB3150/xGOODA、PB3150/xGODMD ϵ' 對溫度(1000Hz)	155
圖 4-98 PB3150/xGO、PB3150/xGOODA、PB3150/xGODMD ϵ'' 對溫度(10Hz)	156

圖 4-99 PB3150/xGO、PB3150/xGOODA、PB3150/xGODMD ϵ'' 對溫度(1000Hz)156

圖 4-100 PB3150/xGO、PB3150/xGOODA、PB3150/xGODMD ϵ' 對頻率 (60°C)158

圖 4-101 PB3150/xGO、PB3150/xGOODA、PB3150/xGODMD ϵ'' 對頻率 (60°C)158

圖 4-102 PB3150/xGO、PB3150/xGOODA、PB3150/xGODMD σ 對頻率 (60°C). 159



表目錄

表 2-1 不同氧化石墨法之比較	15
表 4-1 X-ray 繞射分析結果.....	72
表 4-2 氧化石墨及改質氧化石墨官能基對照表	74
表 4-3 ODA 改質及不同添加量的 POP 改質氧化石墨之裂解溫度及重量組成表.	84
表 4-4 ODA 及不同添加量 POP 共同改質氧化石墨之裂解溫度及重量組成表...	84
表 4-5 ODA 及不同添加量 POP4000 改質石墨之聚丙烯奈米複材組成表.....	87
表 4-6 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之降溫掃描 DSC 分析結果..	92
表 4-7 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之 DMA 分析結果	95
表 4-8 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之熱傳導係數分析數據....	96
表 4-9 PB3150/GOODAPOP 奈米石墨複材組成表	105
表 4-10 PB3150/GOODAPOP 不同 POP 添加量之 DSC 分析結果	109
表 4-11 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 DMA 分析結果	112
表 4-12 PB3150/GOPOP 不同添加量、PB3150/GOODAPOP 不同添加量熱傳導係數分 析數據	114
表 4-13 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨 聚丙烯奈米複材組成表.....	122
表 4-14 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨 奈米複材升溫 DSC 分析結果..	126
表 4-15 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨 奈米複材 DMA 分析數據.....	129

表 4-16 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材熱傳導分析數據..... 131

表 4-17 不同溫度膨脹前後損失率表 150

表 4-18 改質膨脹氧化石墨改質之聚丙烯奈米複材組成表 154



摘要

本研究以溶液法製備馬來酸酐接枝聚丙烯奈米石墨功能化複合材料，由於石墨表面不具有任何活性官能基，因此以氧化法使石墨表面產生羧基、羰基及環氧基等活性官能基，並利用介面活性劑與石墨表面反應改質，使改質後之氧化石墨能均勻的分散在有機溶劑中，並利用超音波震盪有機化氧化石墨，使聚丙烯基材和氧化石墨混和更均勻。比較不同的介面活性劑改質氧化石墨，並以高馬來酸酐接枝率的聚丙烯作為相容劑，製備聚丙烯奈米複合材料，探討物性、機械性質、熱導和介電性質。

以溶液法製備不同改質方法的奈米氧化石墨功能性複合材料，探討有機化氧化石墨對奈米複材的物性、導熱、導電性之影響。並以 XRD、SEM、AFM、TEM 等方法進行微結構分析；以 TGA 分析複材並檢定組成比例及補強材料對基材熱性質的變化，DSC 分析結晶行為及熱傳導係數；以 DMA 檢定複合材料的機械性質，最後以 DEA 中介面極化效應，判別氧化石墨在複合材料中的分散狀態，與不同的介面活性劑處理氧化石墨對離子導電度的關係。實驗結果顯示，以共同改質介面活性劑改質的氧化石墨，及加入高馬來酸酐接枝率的聚丙烯作為相容劑，皆有助於改善單獨介面活性劑處理之複合材料，提升機械強度、熱傳導及介電性質。

壹、緒論

1-1 研究背景與動機

隨著時代的進步，及人們對於科技的需求，在追求低成本及高效能的環境中，材料總是扮演著關鍵的角色；近幾年來，奈米科技的發展突破，使得奈米複合材料成為熱門的主題，構成複合材料的主要物件，是將兩種或兩種以上物理或化學性質不同的物質，取一方的優點填補另一方的缺點，結合兩種或兩種以上材料的特性而形成，因此奈米複合材料被廣泛應用於各種產業。對於材料性質的提升效果，物理性質可分為增強、增韌，而化學性質則為提升導電、導熱等性質。在增強效果中，主要在於增加材料的剛度、長徑比以及和基材界面結合作用；所以將材料經過表面處理，使其與基材形成良好的界面結合力，可有效的提高複合材料的機械性質，即可提高強度及韌性。但過去的複合材料中，用以補強的材料大多為顆粒大小較大的尺寸，使得補強的效果無法突破，且傳統補強材料的添加量，大多為 20%~30% 左右，才可得到較好的改善效果，但過多的添加物，會使複合材料流動性及加工性質變差，因此添加微量材料，即可獲得性質的改善，是過去一直想要克服的重點。而隨著奈米技術的突破，將補強的材料由原本大尺寸的微米級材料，改變為尺寸較小的奈米級，大幅的減低材料所需的添加量；此種改變和過去相比，在基材中添加微量的奈米級材料，就可改變材料的物性和特性，大幅降低添加材料所形成的成本，將可提高產業的生產力及產品的競爭力。

一般塑膠材料，可分為泛用塑膠及工程塑膠，工程塑膠價格較泛用塑膠高，但在原料穩定性及物性上都比泛用塑膠好；泛用塑膠常見的有：聚乙烯、聚氯乙稀、聚丙烯、聚苯乙烯，其中以聚丙烯的價格較低廉，且易加工及機械性質上接近工程塑膠等優點，而現今對於材料的要求，在提高導電度及提高導熱性質上受到相當大的重視，因此本研究以聚丙烯當作基材，添加石墨作為提升導電及導熱的物質，製作多功能性奈米複合材料，藉以推廣至現今電子、資訊產品。

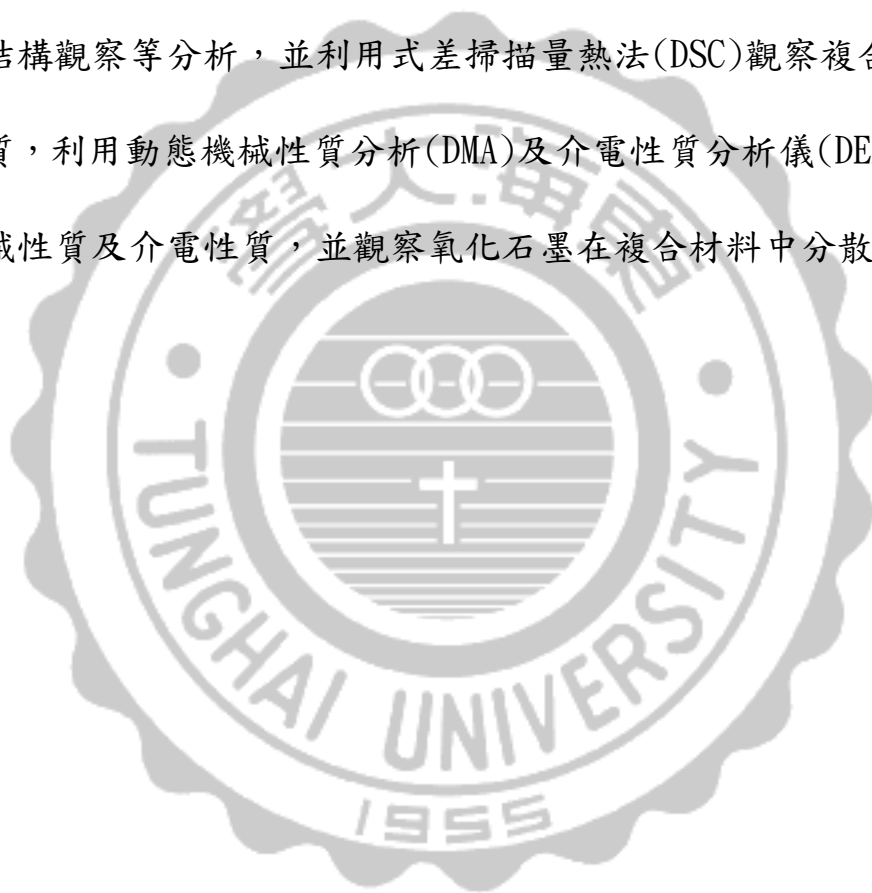
1-2 研究方法與目的

本研究以改善聚丙烯基材與補強物質石墨之間的相容性，在聚丙烯基材上，選擇以馬來酸酐接枝過的聚丙烯(PPgMA)；石墨則選用天然石墨，在經過 Hummers and Offeman 法氧化及介面活性劑處理，所獲得之有機化改質氧化石墨，再添加入基材中，探討由不同介面活性劑，及高溫還原方法所改質過的石墨，與基材之間的相容性，藉由不同的方法獲得最佳導電及導熱性質的提升。

因氧化石墨本身具有極性官能基，無法有效與非極性有機溶劑相容，故需添加介面活性劑，使氧化石墨能均勻分散在有機溶劑中，進而與基材聚丙烯有效分散；而介面活性劑的添加，除了使氧化石墨有效分散外，其另外一個目的為使氧化石墨彼此間的層間距增加，使得聚丙烯高分子鏈能進入氧化石墨的層間，達到均勻分散，且氧化石墨彼此的層間距增加，也就表示彼此間僅具有微弱的凡德瓦力吸引連接，故將此氧化石墨以超音波震盪，可有效破壞石墨彼此間的吸引力，剝離氧化石墨，成為厚度更薄的細小薄片；本研究另外探討不同類型的介面活性

劑，選擇較短碳鏈的十八烷胺(Octadecylamine)，及較長碳鏈的聚丙烯醚胺 (Poly(propylene glycol)bis(2-aminopropyl) ether)添加，對於氧化石墨聚丙烯複材的效應。

分析製備完成的粉體微結構與奈米複合材料的方法上，本研究將藉由 X 光繞射儀(XRD)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)及光學顯微鏡(OM)等，進行微結構觀察等分析，並利用式差掃描量熱法(DSC)觀察複合材料結晶行為與導熱性質，利用動態機械性質分析(DMA)及介電性質分析儀(DEA)，討論複合材料動態機械性質及介電性質，並觀察氧化石墨在複合材料中分散性的關係。



貳、文獻回顧

2-1 奈米材料概論

奈米效應^[1]和其現象，一直以來存在於自然界中，例如爬蟲類中的壁虎，其可自由在牆壁上攀爬、昆蟲中的水黽，可自由穿梭在水面上而不沉沒，這兩者皆是因為其足部末端具有奈米顆粒組織，其中最常見的就屬於植物中的蓮花了，其表面能不沾水，也是因為奈米級的細毛分布在其表面，與空氣形成空氣膜。這些都是自然界中的奈米現象。

奈米材料定義

奈米(Nanometer, nm)為長度單位。1 nm 等於 10^{-9} m。而原子的尺度是埃(Angstrom), 1 nm 等於 10 \AA 。回顧自然界中的結構，發現自然界中的奈米結構是數不清的，而奈米材料也包括無數的天然材料，例如蒙托土(Montmorillonite)、伊利石(Illite)、氟化雲母(mica)、石墨(Graphite)等。

奈米材料為奈米科技的基礎，目前正是世界各國熱烈探討的焦點；現在材料和物理學家所稱的奈米材料是指固體顆粒小到 10^{-9} m 尺度的微粒子和晶體大小在此量級的固體和薄膜。奈米粒子又被稱為超微顆粒，是指尺寸介於 1~100nm 間的粒子，處在原子和宏觀物體交界的過度區域，在此尺寸下，粒子會表現出許多奇異的特性，與在大塊固體時相比有顯著的不同。

奈米材料分類^[2]

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中。而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、奈米塊體等四類。

根據空間來分析，三維尺寸中，其中奈米量級的奈米粉末為零維，奈米纖維為一維材料，奈米膜則為二維材料，奈米粉體粒子相互連結形成立體網狀結構，的奈米塊體即為三維材料。詳細分類介紹如下：

(1) 奈米粉末

又稱為超微粉體或超細粉，一般是指顆粒尺度在 100nm 以下的粉末或顆粒，是一種介於原子、分子與宏觀物體之間的中間物態固體顆粒材料，目前被廣泛的應用於印刷塗佈中，如：戰機的吸波隱形塗層、磁流體材料、防輻射材料、精密光學器件的拋光液。

(2) 奈米纖維

奈米纖維是指以奈米尺度大小的顆粒，排列而成線狀的材料，如奈米碳管、奈米纖維、奈米柱等，目前可被應用於熱電傳導材，如：微導線、微光纖材料、新型鐳射及發光二極體的管材料等。

(3) 奈米薄膜

奈米薄膜可被分為顆粒模與緻密模兩種；顆粒模是指將奈米顆粒以黏膠黏再一起，彼此間有極細小的間細所構成的薄膜；緻密模則為間細更小，主要運用於氣體分析過濾材，如氣體催化材料、氣體感測材料、過濾器

材料、光敏化材料等，也可被製成平面顯示器材料與超導材料，是目前顯示器技術的一大突破。

(4) 奈米塊體

奈米塊體是將奈米粉以高壓成型或控制金屬液體結晶而得到的奈米晶粒材，主要用途都與金屬強度有關，如智慧金屬材料、超高強度材料等。

奈米級複合材料之特性^[3]

由於現今科技的發展，在高科技的電子產業蓬勃發展下，體積小且具有多功能性的產品，是目前的趨勢；而這個科技的發展前提，即為小尺寸科技的成熟與否，由於人類對於微小化材料的需求，傳統產業已從微米級複合材料進入奈米級複合材料，而奈米級複合材料的定義是填料尺寸介於1nm~100nm之間，在此範圍內，能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，由複合材料的觀點，有機聚合物材料和奈米填充材的組合，可明顯提升物化性質；而奈米複合材料又可因添加物的不同，而有不同的應用，如高分子奈米複合材料、陶瓷複合材料及金屬複合材料等三類。

而複合材料的定義上，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，使原材料獲得填充材的優點及特性；而奈米複合材料在於添加奈米級填充材後，因本身尺寸變小的緣故，故性質提升比微米級的填充料有效率；主要提升材料的特性為：導電性、耐熱性、剛性、阻氣性、低吸濕性、耐燃性等。因粒子大小提升為奈米尺度，所佔的表面積及體積能量大為增加，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，包括機械性質、熱傳導性質、觸媒性質、破壞韌性等，皆比傳統巨觀之毫米或微米填充材好。

近年來，不論是在傳統產業或高科技產業，因奈米材料的應用所開發的新產品逐年上升，也由於奈米複合材料的物理化學性質穩定，因此在回收後可保持產品外觀性，達成環保科技的需求。

2-2 碳材料

2-2-1 碳材料簡介

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

(1) 鑽石

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

(2) 富勒烯(C_{60})

1985 年由英國及美國的科學家所製作而成，是一種完全由碳組成的中空分子結構；其分子結構是由 60 個碳原子，分別連結成 20 個六邊形和 12 個五邊形構

成(如圖 2-1)，具有 30 個碳碳雙鍵(C=C)；因具備自由電子，因此擁有優異的導電性。

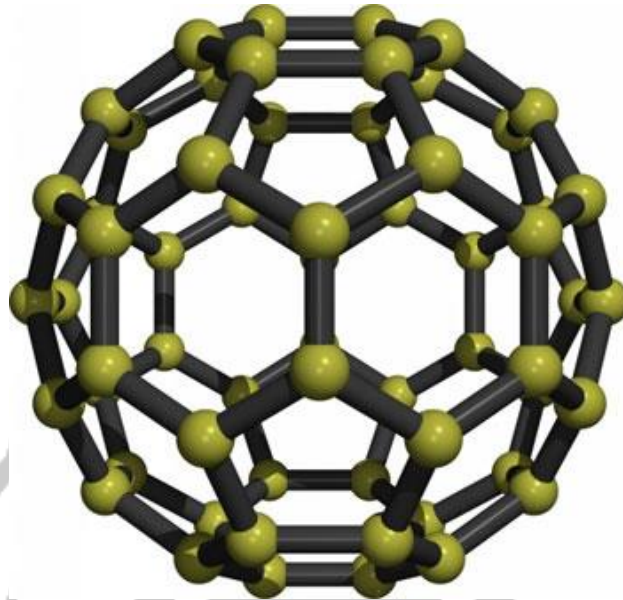


圖 2-1 富勒烯結構示意圖

(3) 石墨

石墨結晶之基本構造為層狀結構，依排列規則分為圖 2-2(a)、(b) 六方晶系 ABAB 的排列，其層間距約為 0.334 nm，與圖 2-2(c) 菱面晶系以 ABCABC 堆疊^[4]。近年來熱門的石墨烯材料就是高石墨結晶性的層狀結構，它也是單壁奈米碳管、石墨及巴克球^[5]的基本構造，如圖 2-3 所示。

石墨的層狀平面結構也衍生出一些特殊性質，由於相鄰碳原子間以 sp^2 混成軌域(Hybrid Orbital)形成 σ 鍵鍵結，每個碳原子未共用之 p 軌域則與相鄰碳原子之未共用 p 軌域混成形成 π 鍵，如圖 2-4 所示。因 π 鍵的形成，電子可沿著共軛分子主鏈傳遞或是在分子鏈間跨越，所以具有優良的導電性質。以天然

石墨為例，沿石墨層面的方向導電率為 $2.5 \times 10^{22} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ，接近金屬的導電率，如銅金屬導電率為 $5.8 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ 。

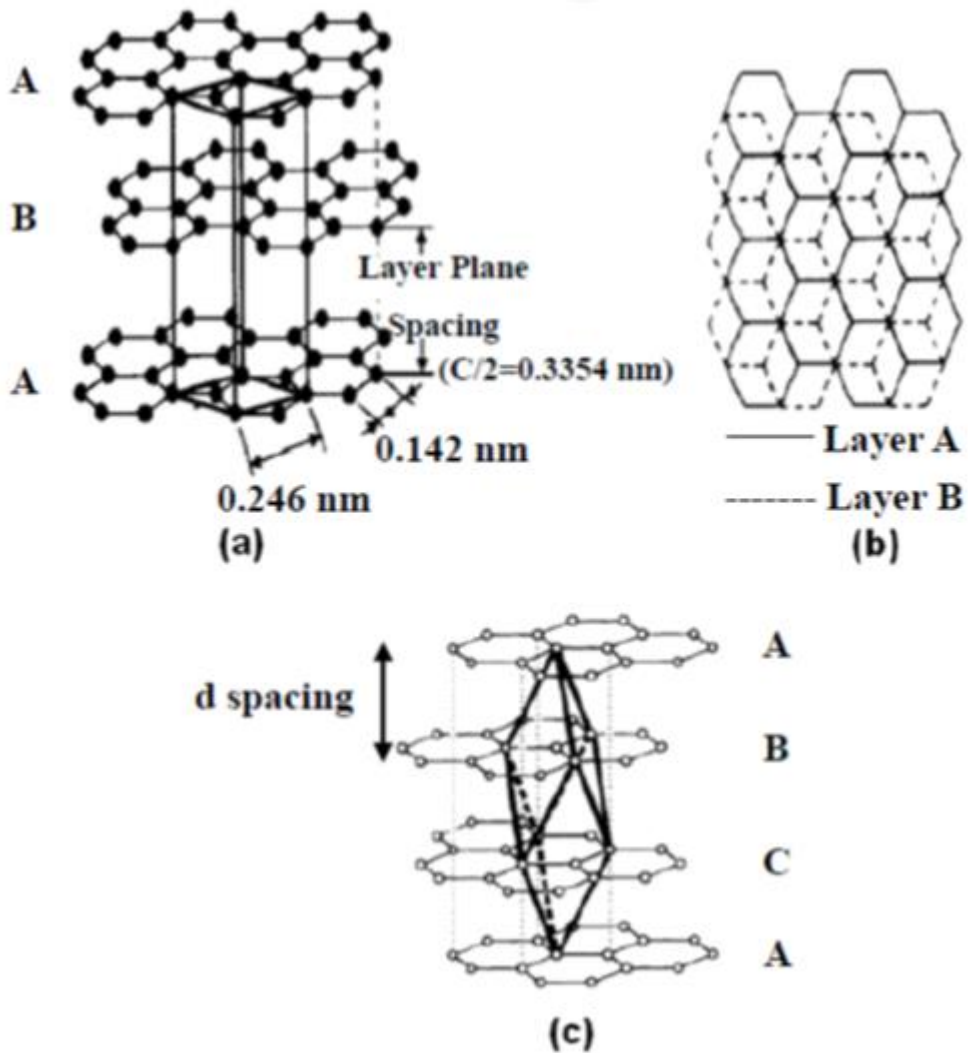


圖 2-2 石墨結構(a)六方晶系層狀圖 (b)六方晶系俯視圖

(c)菱面晶系層狀圖

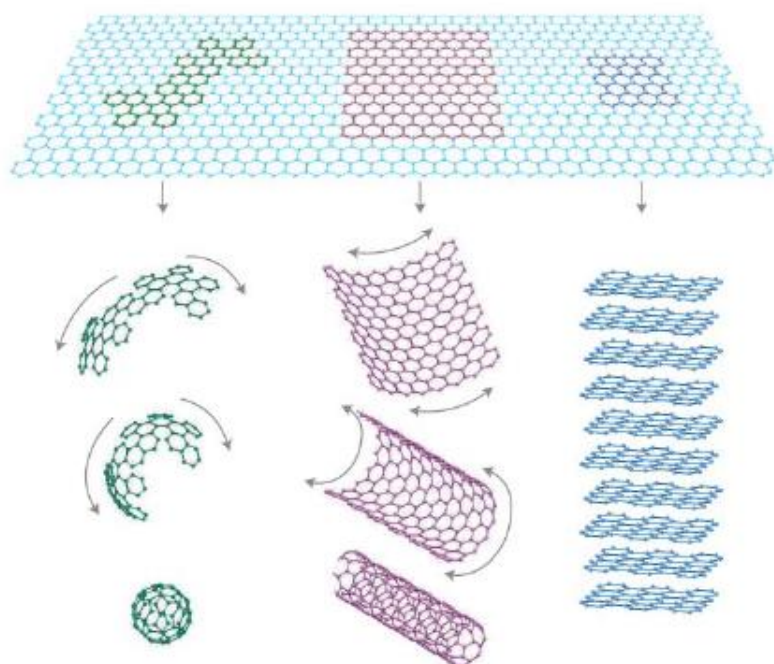


圖 2-3 石墨烯為 0D 巴克球、1D 單壁奈米碳管及 3D 石墨結構示意圖

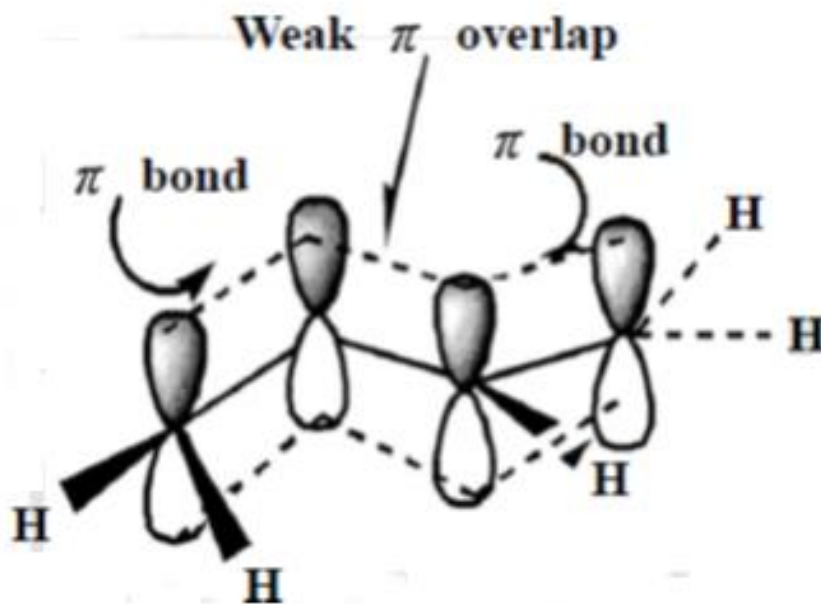


圖 2-4 1,3-Butene 之共軛結構

碳材料由於具有：價格低廉、來源取得方便、良好導電度、物理性質佳，耐磨、化學惰性、易製成不同的外型等特點；因此廣泛應用於各領域中。而常用於奈米複合材料中，當作填充材的碳材料有：碳黑、奈米碳管、石墨烯。

2-2-2 石墨烯

石墨烯，又名單層石墨，即是多層石墨中薄薄的一層，石墨烯它是由碳原子間以 sp^2 軌域互相鍵結形成六元碳環，而形成如蜂窩狀的二維結構^[6]。石墨烯的結構概念在很久前就已經存在，但是有些科學家從熱力學增熵理論的觀點，認為單層原子的二維結構是不穩定的，因為熱擾動會使單層原子上下移動，造成原子間重新排列鍵結，而形成較穩定的三維結構。

2004 年，英國曼徹斯特大學教授 A. Geim 所率領的團隊利用機械剝離法，將石墨烯從高定向熱裂解石墨(Highly-Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)剝離並貼到氧化矽基座上^{[7][8]}，這也是第一次由實驗中得到真正的石墨烯，其結構性也非常的穩定，而這一發現也徹徹底底推翻了之前的理論，並且獲得了 2010 年諾貝爾物理獎。由於石墨烯具有高電子遷移率^[9]、高比表面積和高熱傳導係數^{[10][11]}等獨特優異的特性，在光電元件、儲能系統、熱管理及感應器等應用領域都相當受到重視；而常見的石墨烯製備方法和反應機制，大致上有三種：

1. 機械剝離法
2. 熱裂解碳化矽法
3. 化學氧化還原法

(1)機械剝離法^[12]

2004 年，英國曼徹斯特大學教授 A. Geim 利用反覆黏貼的機械剝離法，將小量的石墨粉黏在膠帶上，將膠帶對折再撕開，再拿新膠帶貼在剛對折撕開的膠帶上，重覆此動作數次，直到石墨碎片越來越薄，之後再將膠帶貼在矽晶片上，就可得到只有一個原子層厚的石墨烯，大小也有數微米左右。之後利用光學顯微鏡以及原子力電子顯微鏡可以辨別石墨烯的存在，如圖 2-5 所示。機械剝離法提供了快速且便利的方法得到石墨烯，但是它卻有著最致命的缺點：“無法量化”，利用機械剝離法製備石墨烯需要非常大的人力，而且產率極低，對於日後應用在工業上來說是絕對不可行。

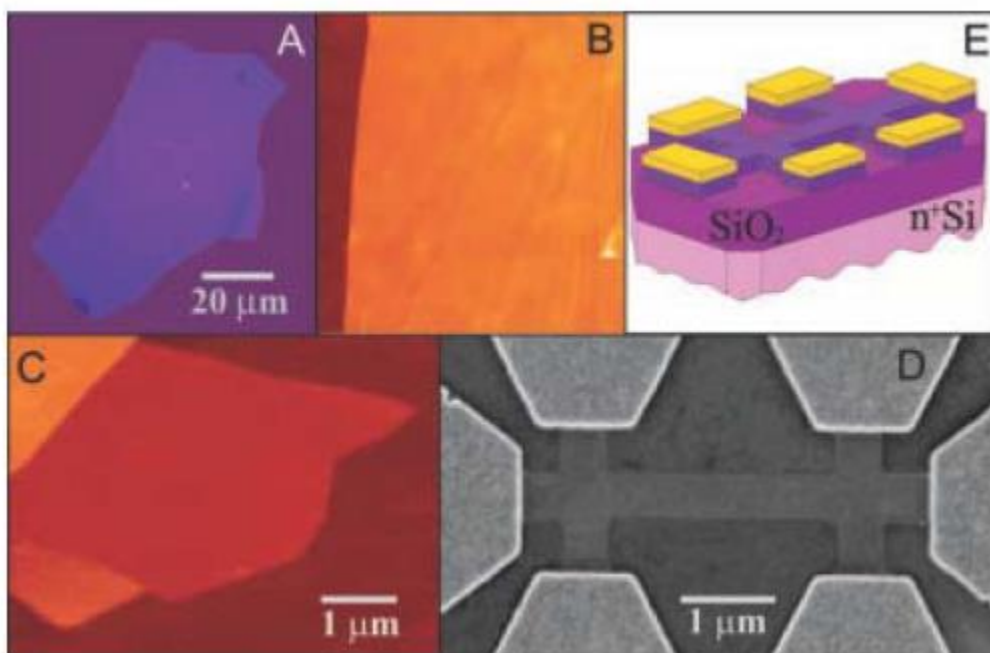


圖 2-5 (A)石墨烯光學影像，(B)(C)石墨烯 AFM 圖，
(D)(E)氧化矽基座及 SEM 圖

(2) 熱裂解碳化矽法

美國喬治亞理工學院 W. A. deHeer 團隊利用碳化矽來磊晶成長單層或多層石墨已經有非常不錯的成果^{[13][14][15][16]}，如圖 2-6(b) 碳化矽成長石墨烯示意圖所示，他們是利用單晶碳化矽(0001)當作基板，並且在高真空下通過電子加熱至 1000 °C 先除去表面的氧化物後，再升溫至 1600 °C，打斷碳跟矽之間的鍵結，當表面的矽原子層蒸發後，其剩下的碳原子層會因為失去和其上矽原子層的鍵結，轉而形成碳-碳間的鍵結，以熱裂解方式形成石墨烯。然而，此種方法的缺點就是必須有高溫及高真空環境，以及控制其石墨層數也非常不容易。另外石墨與碳化矽之間有很強的共價鍵，使得磊晶石墨很難從碳化矽表面剝離轉移至其他基板。這些都是限制碳化矽成長石墨烯發展的不利因素。

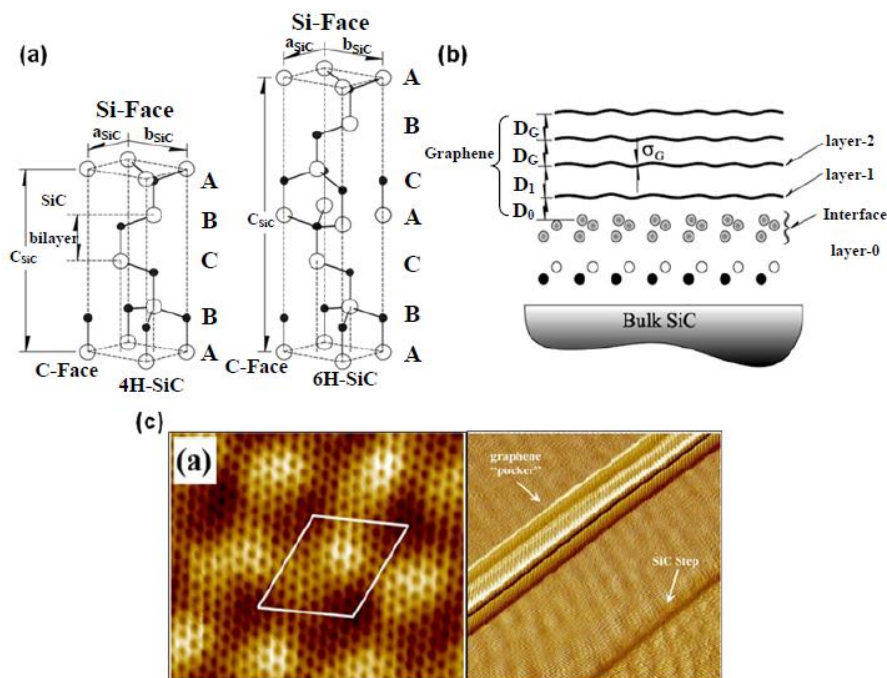


圖 2-6 (a)兩種不同晶向的碳化矽，(b)以碳化矽成長石墨烯示意圖，

(c)成長的石墨烯 AFM 及 STM 圖

(3) 化學氧化還原法

近年來，利用化學氧化還原法來製備石墨烯，逐漸成為一個趨勢，因此法可以大量製造，而且石墨(Graphite)表面官能化成為氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)之後，也成為易改質的材料，使應用範圍比單純石墨烯更加廣泛。氧化還原法就是將石墨跟強酸及強氧化劑反應剝離生成氧化石墨，再將剝離的氧化石墨經過化學還原或熱還原等方法^{[17][18][19][20]}，還原氧化石墨上的含氧官能基，就可得到化學還原石墨烯或熱還原石墨烯，如圖 2-7 所示；將石墨加入硫酸、過錳酸鉀等強酸及強氧化劑，形成氧化石墨，在加入強還原劑聯胺(N_2H_4)還原氧化石墨上的含氧官能基，就可得到 CRGO。

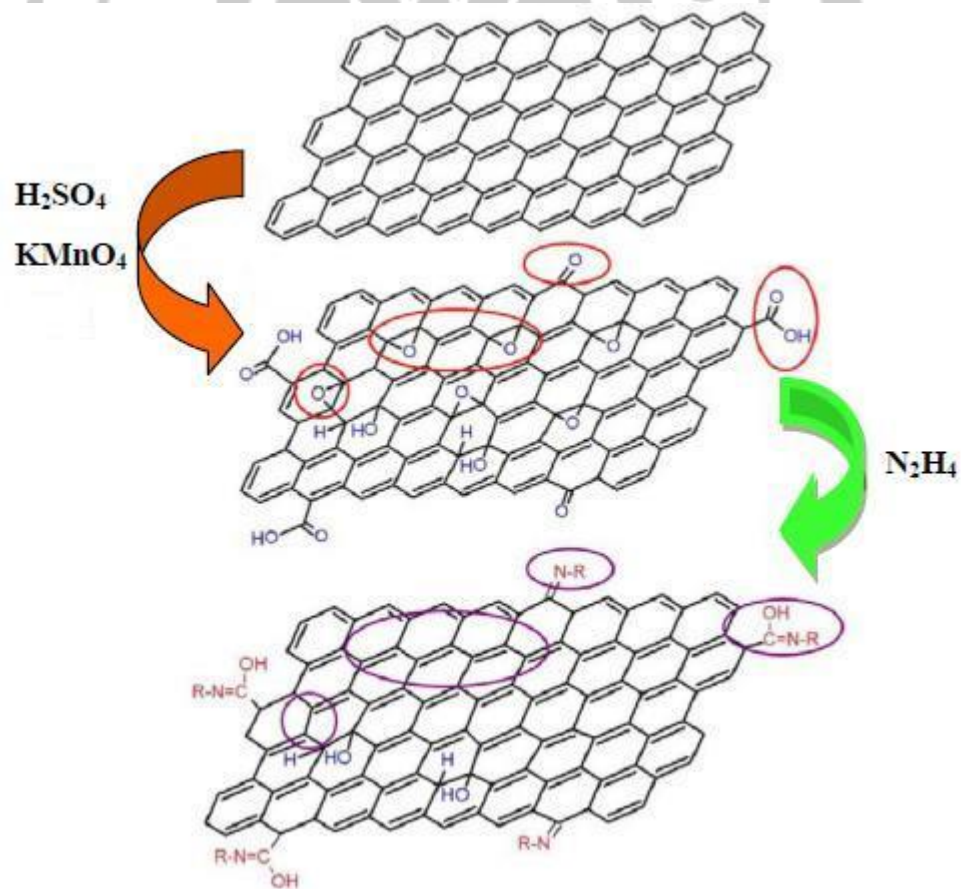


圖 2-7 石墨氧化還原機制

氧化石墨的製備最早可以回溯到 1859 年的 Brodie 法^[21]，之後又有兩種方法，分別為 1898 年 Staudenmaier 法^[22]以及 1958 年 Hummers 法^[23]，而這三大化學氧化方法都是用強酸處理石墨，形成石墨層間化合物(Graphite Intercalation Compound, GIC)，然後加入強氧化劑對其進行氧化，而形成豐富的含氧官能基，如：環氧基、氫氧基、酸基等。這三種方法的目的就是希望能藉由強酸及強氧化劑開層石墨，使其層間距變大，但是這三種方法所開層出來的層間距大約只有 5.95~6.67Å^[24]，所以 1999 年 N. I. Kovtyukhova^[25]，及 2004 年 M. Hirata^[26]，等學者將 Hummers 法做一些調整及改良得到 GO 的層間距也上升到 6.9 Å 及 8.3 Å。表 2-1 為這四個方法的條件之比較。

	Brodie	Staudenmaier	Hummers	Modified Hummers	
Year	1859	1898	1958	1999	2004
Oxidants	KClO ₃ , HNO ₃	KClO ₃ (or NaClO ₃), HNO ₃ , H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	pre-ox: K ₂ S ₂ O ₈ , P ₂ O ₅ , H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄
C:O ratio	2.16 ^[27] 2.28 ^[36]	N/A ^[28] 1.85 ^[36]	2.25 ^[29] 2.17 ^[36]	1.3 ^[60]	1.8 ^[119]
Reaction time	3-4 days ^[27] 10 h ^[36]	1-2 days ^[28] 10 days ^[36]	~2 h ^[29] 9-10 h ^[36]	6 h pre-ox + 2 h ox ^[60]	~5 days ^[119]
Intersheet spacing [Å]	5.95 ^[36]	6.23 ^[36]	6.67 ^[36]	6.9 ^[60]	8.3 ^[119]

表 2-1 不同氧化石墨法之比較

在氧化石墨製備過程中，因氧原子的引入破壞了石墨間共軛結構，將使氧化石墨失去導電性，進而限制了合成導電奈米複合材料方面之應用，所以必須透過瞬間加熱或化學還原方法，對 sp³ 鍵結的氧化石墨結構進行修復，使之脫氫重回石墨化，進而使傳導電子性能增加^[27]。如圖 2-8 所示，天然石墨的導電度約為

10^3 S/m，而氧化後的氧化石墨導電度下降到只剩 10^{-3} S/m，再經由還原過後的氧化石墨導電度又回升到 10^2 S/m，証實氧化石墨還原後的導電度可以有效的提昇。

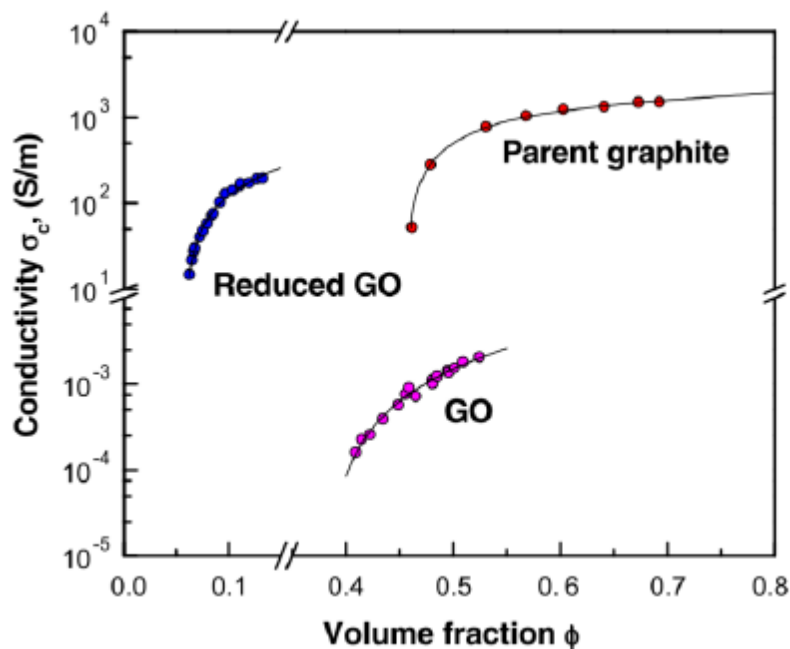


圖 2-8 石墨氧化還原前後導電性比較

可以有效還原氧化石墨的方法有兩種，一是瞬間加熱還原，另一就是化學還原；在許多文獻^{[28][29][30]}中，瞬間加熱還原都必須把溫度升到 1000 °C 以上，且過程中還需要通入氫氣，才能有效的幫助氧化石墨還原。但整個瞬間加熱還原的製程非常危險，因為氫氣在高溫中很容易產生爆炸，所以惰性氣體跟氫氣之間的比例要最適當，才不會造成危險。而化學還原則是目前比較被廣為使用的一種方法，因為反應溫度低(約 100 °C)，且還原的效果比瞬間加熱還原法還要好，由圖 2-9 可以看到加熱還原跟化學還原的傅立葉轉換紅外線光譜，還原後所殘留的含氧官能基，化學還原比加熱還原還要少，也可以間接證明化學還原效果比較好。化學還原最常使用的還原劑是聯胺(N_2H_4)，因為聯胺可以有效的還原氧化石墨上的環

氧基而轉換成 C=C 鍵，使原本的 sp^3 鍵結回復到 sp^2 鍵結。如圖 2-10 所示，環氧官能基會跟聯胺反應，再脫水形成 Aminoaziridine，最後再加熱除去 di-imide 而形成 C=C 雙鍵。

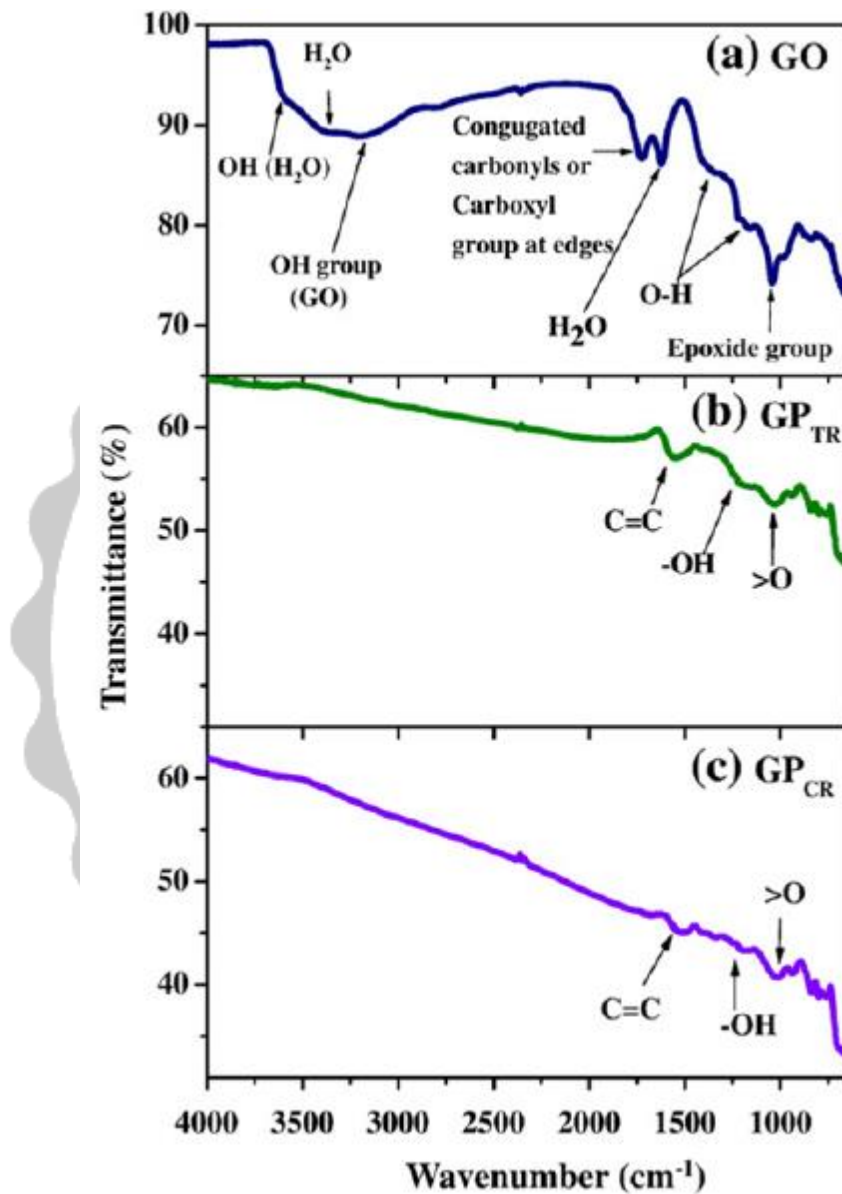


圖 2-9(a)氧化石墨 (b)熱還原氧化石墨 (c)化學還原氧化石墨

之傅立葉轉換紅外線光譜圖

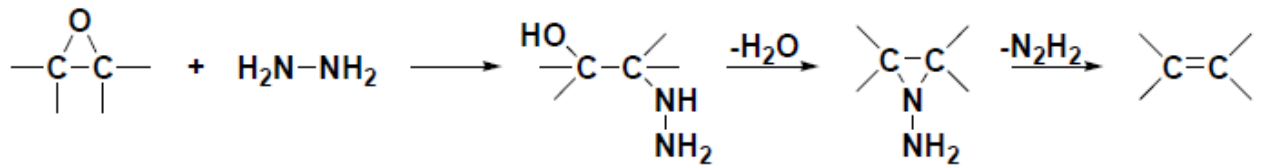


圖 2-10 聯胺還原羧基之反應機制

另外，聯胺也會幫助還原 GO 上的羰基(Carbonyl Group)以及羧酸基上的 C=O 鍵，如圖 2-11 所示。兩種還原方法都幫助了 GO 恢復自身的導電性，再加上 2010 年諾貝爾物理獎的加持，必定也將開啟石墨烯奈米複合材料未來的道路。

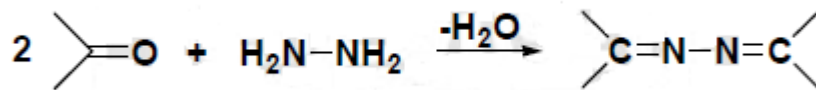


圖 2-11 聯胺還原羰基 C=O 之反應機制

2-2-3 氧化石墨有機化改質

石墨經過強酸的氧化，會在表面形成含氧官能基成為氧化石墨，也因為多了含氧官能基，因此在水中的分散性較佳，但在有機溶劑中，卻不易分散。為了改善氧化石墨在有機溶劑中的分散性，許多文獻^{[31][92]}提出了相關的研究，其中以介面活性劑作為氧化石墨的改質劑最為多數，如圖 2-12；研究上指出，以介面活性劑改質氧化石墨，除了可以使氧化石墨容易分散在有機溶劑中，另外還可使氧化石墨層與層的距離增加，而層間距的改變，會使氧化石墨彼此更易剝離，並讓後續的處理上，更加便利；因大多數的介面活性劑，都具有親水端和疏水端，當介面活性劑與氧化石墨反應相連時，即會改變氧化石墨在溶劑中的分散性；而在介面活性劑的選擇方面，氧化石墨和介面活性劑反應有多種方法，例如：以物理方

法產生能量，使不同碳數的烷基胺與氧化石墨在球磨機中產生反應^[33]，或是將氧化石墨加入水和酒精混和溶液中，加熱提供能量使介面活性劑與氧化石墨產生反應；而氧化石墨的改質，有可以因介面活性劑上的結構不同，產生不同的效果，例如使用帶有苯環的介面活性劑，會使氧化石墨剝離及分散性^[34]大幅增加。如此強調石墨層間距及剝離的效果，是因為當石墨層與層的距離越大，會使高分子鏈更容易進入，當分散的提高時，高分子奈米複合材料的性質也會提升。

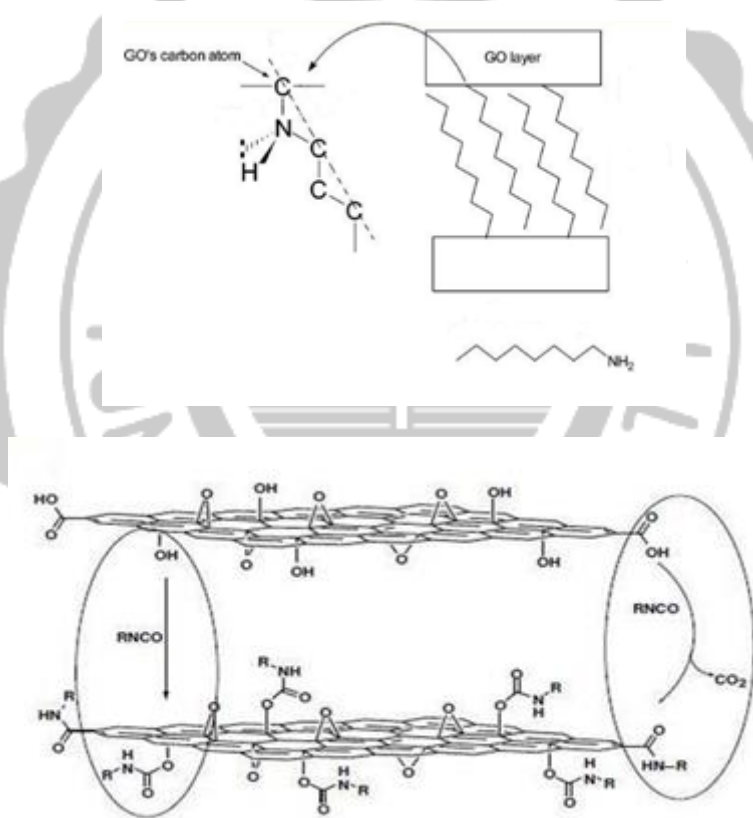


圖 2-12 介面活性劑層插示意圖

而在氧化石墨有機化改質中，挑選適當的介面活性劑及有機溶劑是相當重要的，因為當介面活性劑進入氧化石墨層與層間時，要能夠顯著的增加各層的重複

間距，又必須使官能基充分反應，且在製備高分子複合材料中，需要使高分子能夠充分溶解進入氧化石墨層中，才會是高分子奈米石墨複材達到最佳化的效果。

2-3 聚丙烯有機化改質

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 2-13 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遊離，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。

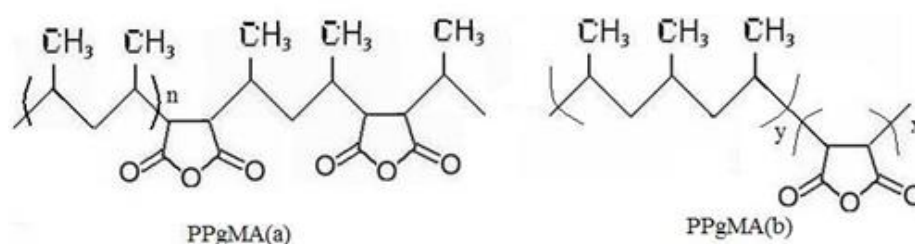


圖 2-13 馬來酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MA)結構圖

而基材 PB3150 即為 PP-g-MA 低聚物，在使用上以當相容劑的應用為最多。因此在利用 PP-g-MA 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。而另一方面之研究則為：再利用二胺類改質劑將原本 PP-g-MA 再接上長碳鏈胺基^[35]，希望能夠再提升基材與有機化改質石墨之相容性，結構如圖 2-14 所示。

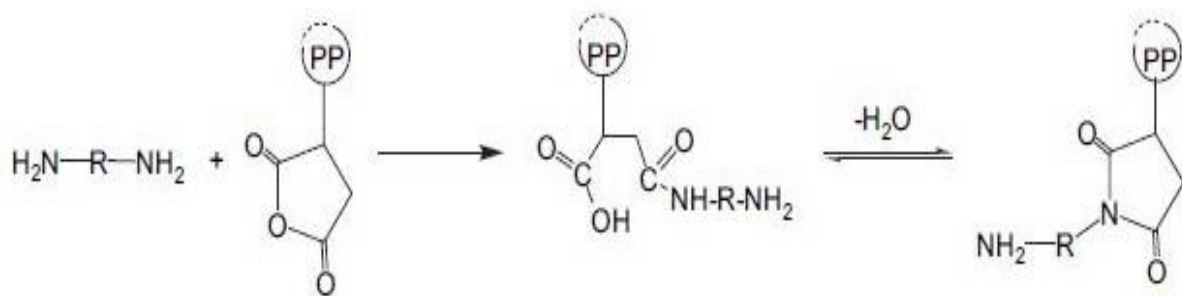


圖 2-14 二胺類改質聚丙烯(PP-g-NH₂)結構圖

2-4 高分子氧化石墨複合材料

2-4-1 高分子奈米複材製備方法

製備高分子複材有許多方法：1. 溶膠-凝膠法(sol-gels)、2. 原位聚合法、3. 熔融混摻法、4. 溶液法

(1) 溶膠-凝膠法(sol-gels)

溶膠-凝膠(sol-gels)^{[36][37]}對於形成奈米材料是一種有用的自組裝過程。溶膠-凝膠的過程，就如同其名稱包含了經由膠體懸浮的形成(溶膠)，並於連續液相中溶膠的凝膠已形成網狀結構(凝膠)之發展。進行溶膠-凝膠法由矽氧烷金屬化合物來做為前驅物(precursor)然後進行水解過程與縮合過程。

(2) 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。

(3) 熔融混摻法

傳統對於高分子聚合物加工的技術上是利用熔融插層^[38](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。

(4)溶液法

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^[39]，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。

2-4-2 高分子層插石墨複合材料

目前將石墨與高分子結合做為複材主要方法有兩種，一種是熔融混摻法，一種為溶液法；兩者最主要的不同為，溶液法必須討論石墨與溶劑間的相容性，相容性較佳的溶劑可將石墨均勻分散，較容易進入高分子鏈中，因此以溶液法製作而成的複材，大部分的石墨都需經過氧化及有機化改質的步驟；而以熔融混摻法所得到的複合材料，主要是以機械剪切力，將石墨均勻的分散入高分子中，石墨較不需要經過有機化改質處理。

有學者提出^[40]，將天然石墨氧化後，將氧化石墨高溫膨脹，剝離的石墨片，再與細小的 HDPE 高分子顆粒混和，使得石墨片均勻地塗抹在 HDPE 顆粒周圍，再將此混和的高分子顆粒，以雙螺桿直接熔融混摻結合，使得膨脹石墨在 HDPE 間形成一導電通道，如圖 2-15 所示。

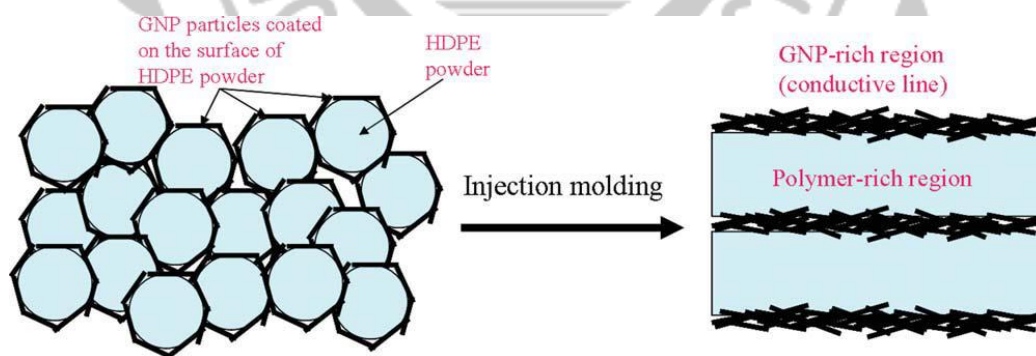


圖 2-15 HDPE 顆粒均勻塗抹石墨經過押出形成導電通道

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

劑中，再利用溶液法製備高分子石墨複合材料，但所挑選之溶劑必須與高分子能互溶，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，不僅能增加氧化石墨在有機溶劑內的分散性，也可以利用層插進去的長碳鏈^[41]，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 繞射來測量。圖 2-16 是整個複合材料製備示意圖。而且經過化學修飾之氧化石墨，其表面的含氧基有部分會與添加的介面活性劑反應，間接的還原氧化石墨使氧化石墨之導電性上升。

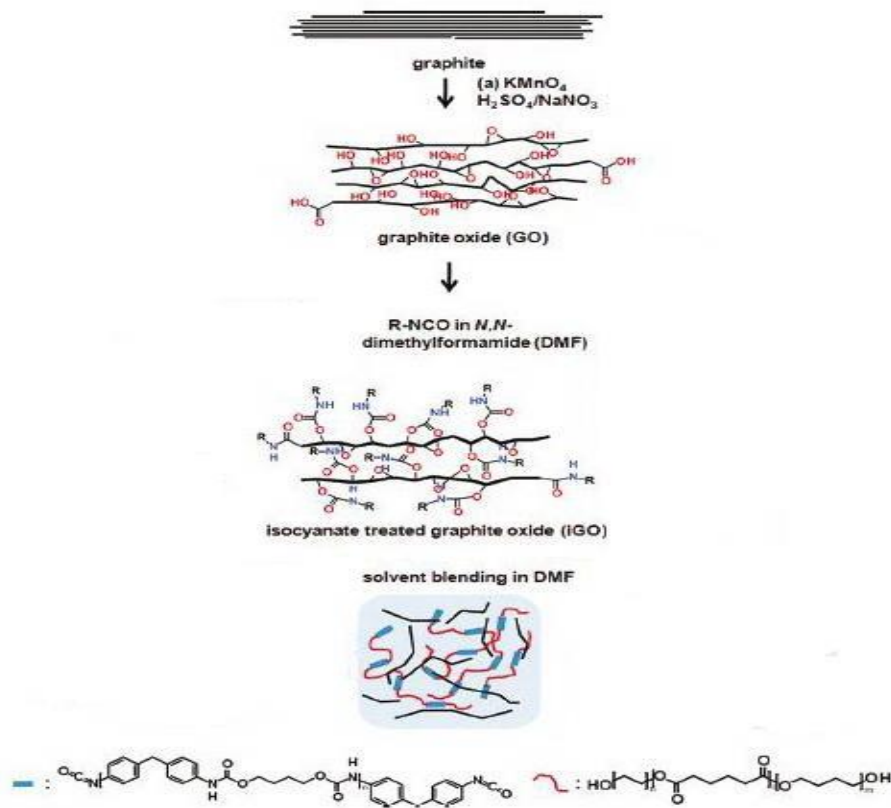


圖 2-16 溶液法複材製備示意圖結構圖

以溶液法製作奈米石墨複材，除了可以化學法修飾氧化石墨表面，改善在溶液中的分散性，也可以提供持續的剪切力製作石墨複材；有學者將天然石墨經過氧化後，以高溫膨脹時氧化石墨剝離，以不同大小剪切力^[42]，製備奈米石墨複材，探討不同大小的剪切力，對於石墨分散在聚合物中的效果，如圖 2-17；比較低剪切力及高剪切力所製作而成的石墨複材，結果顯示在高剪切力的作用下，會使得石墨層均勻的分散在聚合物間，達到最佳的分散效果。此方法與化學修飾氧化石墨後的分散明顯的不同。

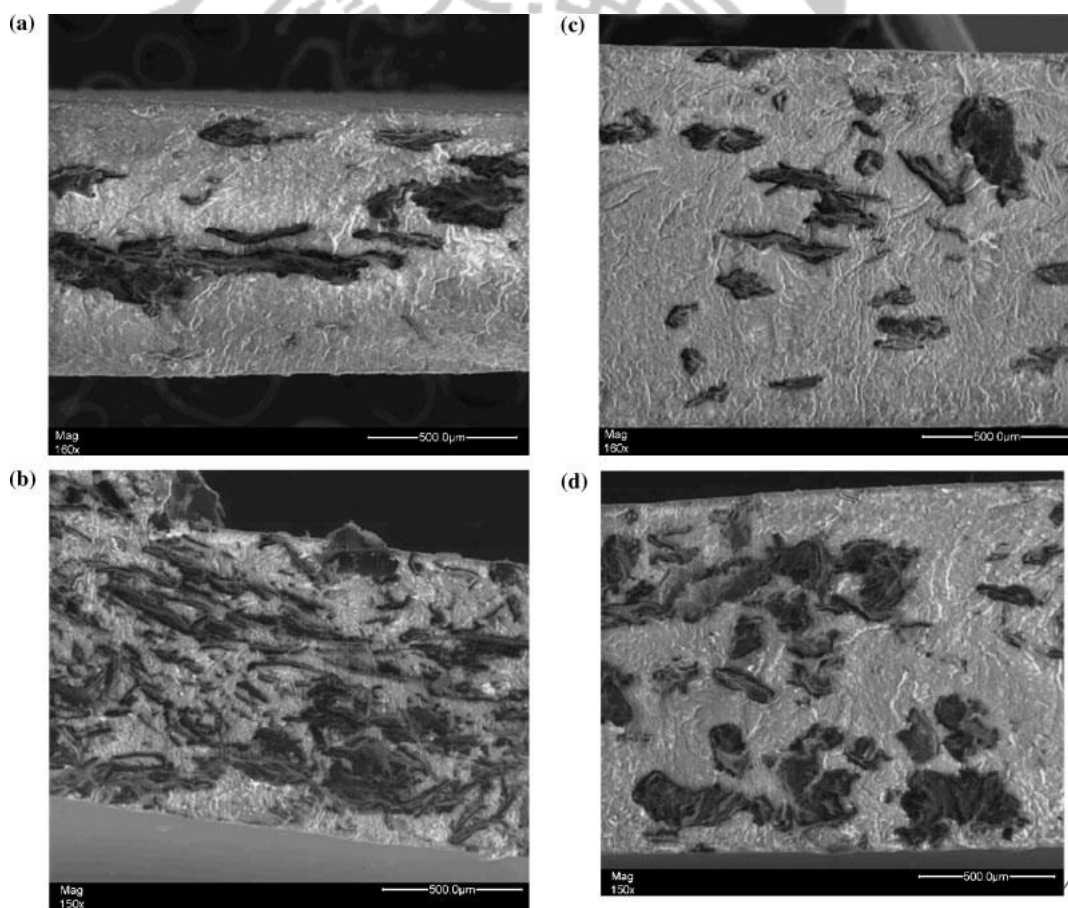


圖 2-17 不同剪切粒大小對石墨分散 SEM 比較

(a)(b)為低剪切力石墨複材；(c)(d)為高剪切力石墨複材

2-5 奈米石墨複合材料物性結構分析

2-5-1 微結構分析

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

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

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

布拉格(Bragg)方程式為：

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

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。

根據文獻^[43]，利用 XRD 繞射，可了解石墨經過氧化改質的過程中，層與層間距的改變；如圖 2-18 所示，純石墨繞射峰位置約在 30 度，石墨經過氧化過後，

2θ 向左偏移，2θ 來到了約 10 度的位置，藉由布拉格方程式的計算，此時的氧化石墨，層間距約為 0.78nm；經過介面活性劑改質過後，2θ 角度變得更小，證實介面活性有助於氧化石墨的層插，使得層間距增大。

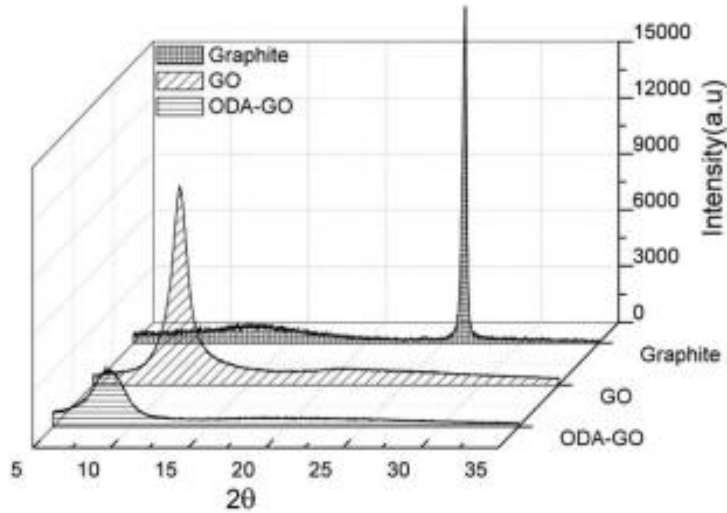


圖 2-18 石墨、氧化石墨、改質氧化石墨之 XRD 繞射峰

XRD 除了可用來觀察石墨層間距的改變，也可用來測量奈米複材結晶峰的改變；有文獻指出^[44]，將氧化石墨還原後，作為聚丙烯基材的成核劑製成複材，幫助聚丙烯結晶，如圖 2-19 所示，再加入還原氧化石墨的 XRD 繞射峰，變得較為明顯。

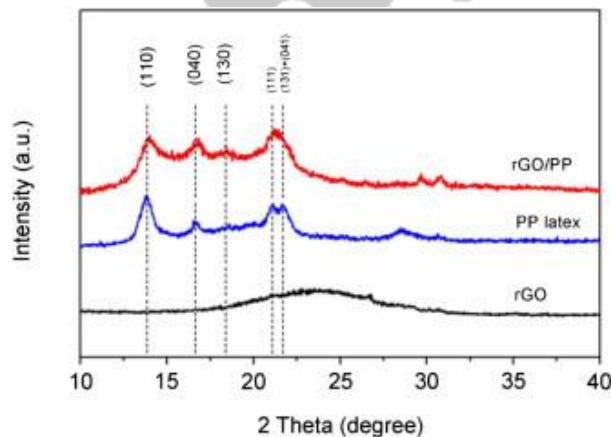


圖 2-19 聚丙烯石墨奈米複材之 XRD 繞射圖

(2) 傅立葉轉換紅外光譜(FTIR)

傅立葉轉換紅外光譜 (FTIR)是一種用來獲得吸收, 射出, 光電導性或固體, 液體或氣體的拉曼散射的紅外光光譜技術。傅立葉轉換紅外光譜儀同時收集一個大範圍範圍內的光譜數據。這給予了在小範圍波長內測量強度的色散光譜儀一個顯著的優勢。FTIR 已經能夠做出色散型紅外光譜, 但使用的並不普遍(除了有時候在近紅外), 開啟了紅外光譜新的應用。傅立葉轉換紅外光譜儀是源自於傅立葉轉換(一種數學過程), 需要將原始數據轉換成實際的光譜。對於這種技術的其他運用, 請參閱傅立葉轉換紅外光譜。

藉由 FTIR 來證實 GO 經 ODA 改質其結構變化。圖 2-20^[45] 氧化石墨特徵峰出現在 1725cm^{-1} (C=O carboxyl stretching vibration band)、 1581 cm^{-1} (C=C in aromatic ring)及 $1047\text{-}1227\text{ cm}^{-1}$ (COH/COC)。經 ODA 改質後, 氧化石墨特徵峰 1725cm^{-1} 消失, 出現 $1541\text{-}1603\text{ cm}^{-1}$ (COO^- asymmetric stretch mode)及 720 cm^{-1} 、 2848 cm^{-1} 、 2918 cm^{-1} 等 $-\text{CH}_2$ 特徵峰, 且在 1466 cm^{-1} (C-N stretch of amide)。

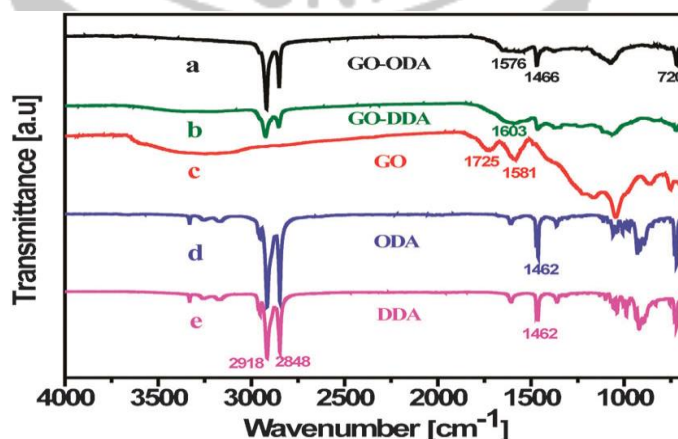


圖 2-20 (a)GO-ODA、(b)GO-DDA、(c)GO、(d)ODA、(e)DDA

之 FTIR 光譜圖

由 Abbe' s equation :

$$d \geq \frac{0.61\lambda}{n \sin \theta} \dots\dots\dots(2-5-3)$$

n : 介質之折射率

λ : 波長

α : 透鏡開角之半

得知欲提高解析度，則必須朝向單一波長，且採用短波長光源，與增大透鏡折射率等方法。電子顯微鏡之工作原理，即以波長遠小於一般可見光的高能量電子微光源，因此解析度可大幅提升。場發射掃描式電子顯微鏡除了跟傳統掃描式電子顯微鏡相同的可觀察物體之微結構外，其高電場所發射之電子束徑小，亮度高，具有傳統掃描式電子顯微鏡所明顯不及之高解析度，其解析度可高達 1.2nm (30kV)、3nm (1kV)。

以介面活性劑將氧化石墨做層插處理，使氧化石墨表面與介面活性劑產生連結，會使得氧化石墨容易分散在有機溶劑之中，但隨著溶劑的揮發，將會使氧化石墨薄片受到凡德瓦力的影響，而形成聚集，如圖 2-21(a)、(c)^[45]所示

(5) 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope , TEM)

藉由穿透式電子顯微鏡，可以觀察到氧化石墨層與層間的結構，由圖 2-21(b)、(c)中可看出，石墨經過氧化處理過後，受到酸化而變得有皺褶，而有機化改質過後，層與層間多了細小的黑色結構連結，應為介面活性劑的效果。

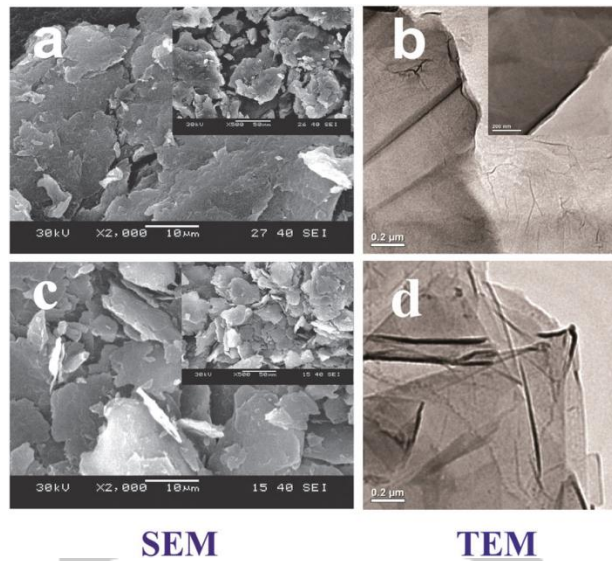


圖 2-21 (a)氧化石墨、(c)氧化石墨有機化改質之 SEM 圖

(b)氧化石墨、(d)氧化石墨有機化改質之 TEM 圖

TEM 除了可以用來觀察石墨的結構，還可用來觀察高分子奈米複材中，填充物的分散情形，文獻中^[35]指出，以奈米黏土做為填充材，改質聚丙烯接枝馬來酸酐，如圖 2-22 所示，圖中黑色的細絲為奈米黏土，而黑色細絲之間的白色區域為高分子聚丙烯接枝馬來酸酐，從 TEM 可看出奈米黏土的分散均勻。



圖 2-22 奈米黏土改質聚丙烯複合材料之 TEM 圖

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。

(6) 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)是利用探針來掃描欲觀察的表面，探針的材料是 Si_3N_4 ，由一長約 $100\sim 200\ \mu\text{m}$ 的懸臂架 (Cantilever) 與其頂端下方半徑約 $50\sim 400\ \text{\AA}$ 的針尖所組成。當 Tip 與樣品表面有作用力存在時，會造成懸臂架彎曲或偏折。造成懸臂架上的反射光 (Laser) 落點的改變，透過自動迴路控制系統使壓電陶瓷行補償運動，而此訊號經過電腦處理後，便可得到掃描區域的表面形態，其儀器設備簡圖如圖 2-23。

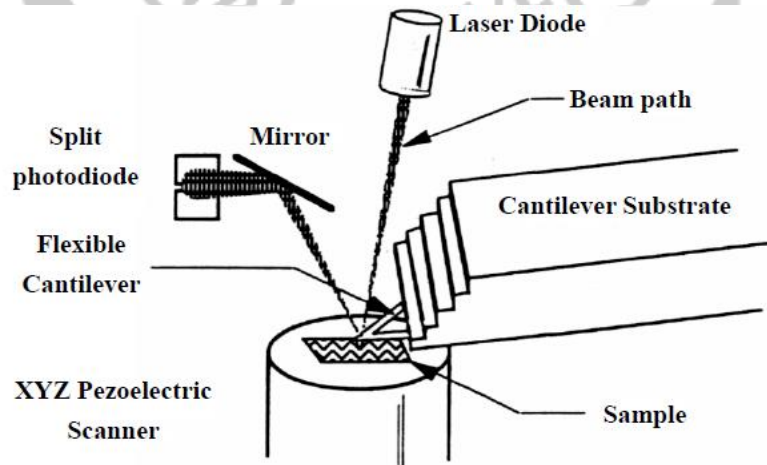


圖 2-23 原子力顯微鏡示意圖

AFM 是利用 Tip 的針尖與待測物表面的原子力交互作用，使懸臂架產生軸高度之變化，此時利用特殊微小之雷射光照射懸臂架的背面，以二相之 Photodiode 來記錄雷射光被懸臂架偏移的 Z 軸之變化，將此訊號經由電路計算，回饋至掃描裝置，以控制 Tip 與待測物之相對位置，若此時 Tip 間做相對之 X 及 Y 軸掃描，則系統可得到 X、Y、Z 三軸之訊號，將此 X、Y、Z 三軸之訊號處理後，即可得到待測物表面之立體影像。

在做 AFM 前，先將待測物品，以超音波震盪分散均勻再溶劑中，之後滴一滴溶液在玻璃片或矽晶片上，自然蔭乾後即可開始 AFM 測試。圖 2-24^[47] 為氧化石墨經過震盪分散後滴在矽晶片，可看出氧化石墨厚度變化。

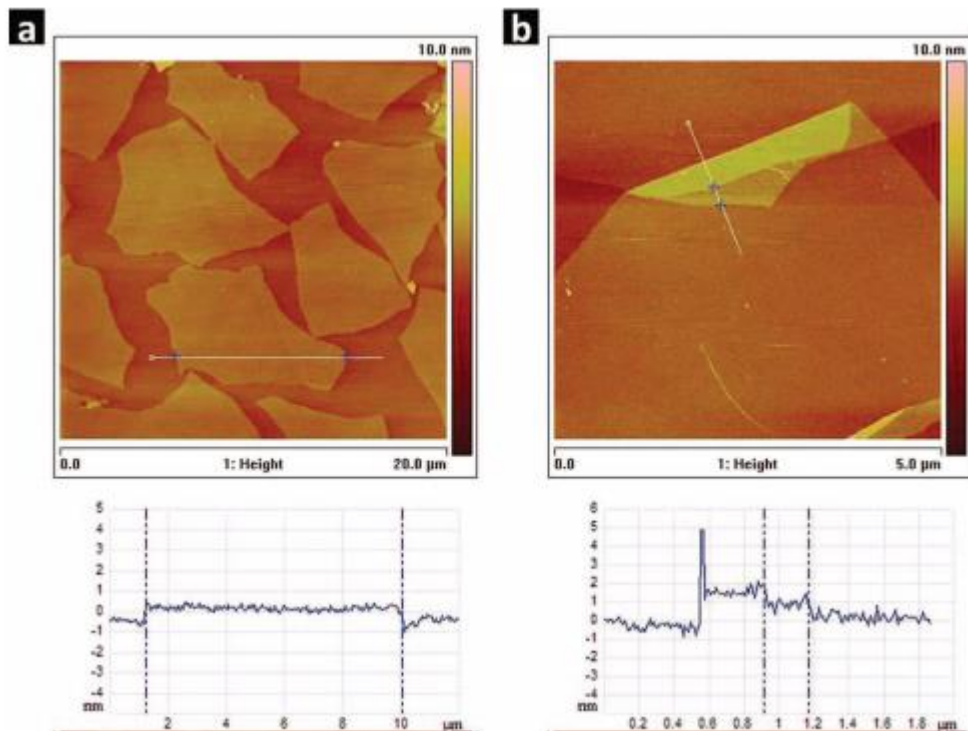


圖 2-24 氧化石墨之 AFM 圖及對應高度圖

2-5-2 物性分析

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(Thermal Gravity Analysis, TGA)、示差掃描量熱法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)、動態力學分析(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)。

(1) 熱重分析法(Thermal Gravity Analysis, 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。

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

差示掃描量熱法在聚合物領域中，常被用於例行的測定，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，將樣品製備成統一規格並在樣品上放置一鎂金屬，如圖 2-25。利用緩慢的升溫速率可得到一組斜率。再利用已知熱傳導係數的石英(Quartz)來當標準，即可求得樣品的熱傳導係數。

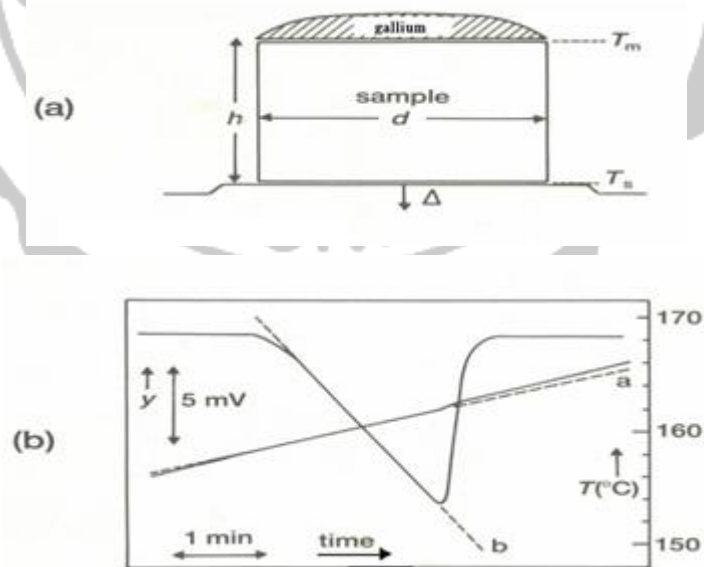


圖 2-25 熱傳導示意圖

$$K_x = K_q \cdot \frac{b_x^2}{b_q^2} \cdot \frac{h_x}{h_q} \dots\dots\dots(2-5-4)$$

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 ($W/^\circ C$)

(3) 動態機械分析(dynamic mechanical analysis , 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，如圖 2-26。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)。

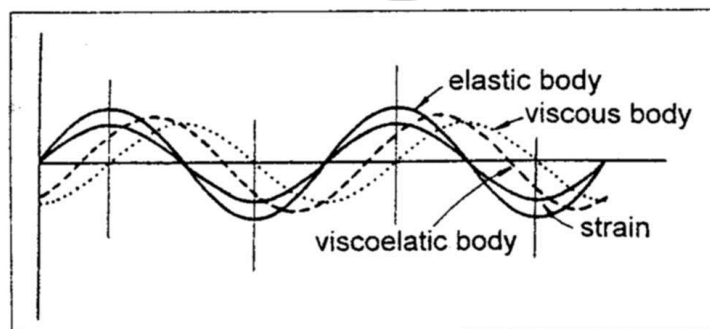


圖 2-26 黏彈性材料施以正弦應變之應力回應圖

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(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；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：

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

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \dots\dots\dots(2-5-6)$$

其中 ε : 應變

δ : 相位角

ε_0 : 應變極大值

σ : 應力

ω : 角頻率 ($\omega = 2\pi f$)

σ_0 : 應力最大值

又
$$\sigma = \sigma_0 (\sin \omega t \cos \delta + \cos \omega t \sin \delta) \quad \dots\dots\dots(2-5-7)$$

$$= \varepsilon_0 \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \sin \omega t + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \cos \omega t \right) \quad \dots\dots\dots(2-5-8)$$

$$= E' \varepsilon_0 \sin \omega t + E'' \varepsilon_0 \cos \omega t \quad \dots\dots\dots(2-5-9)$$

其中 $E' = \sigma_0 \cos \delta / \varepsilon_0$, $E'' = \sigma_0 \sin \delta / \varepsilon_0$

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):

$$\tan \delta = E'' / E' \quad \dots\dots\dots(2-5-10)$$

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。此外，藉由動態機械分析可得知高分子聚合物機械性質、溫
度對頻率效應及二級玻璃轉移現象等，以下將對此些現象做介紹：

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。透過機械性質的測試而測得玻璃轉化
溫度，其中， T_m 被定義為玻璃轉化溫度的臨界溫度。而結晶性高分子，也表現了
一個與低分子量有機化合物相類似的結晶溶解轉變，在結晶溶解轉變附近的臨界
溫度 T_g ，其機械強度便有劇烈的損失。與低分子量結晶物質不同的是，結晶性高
分子之溶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；如圖 2-27 所示。

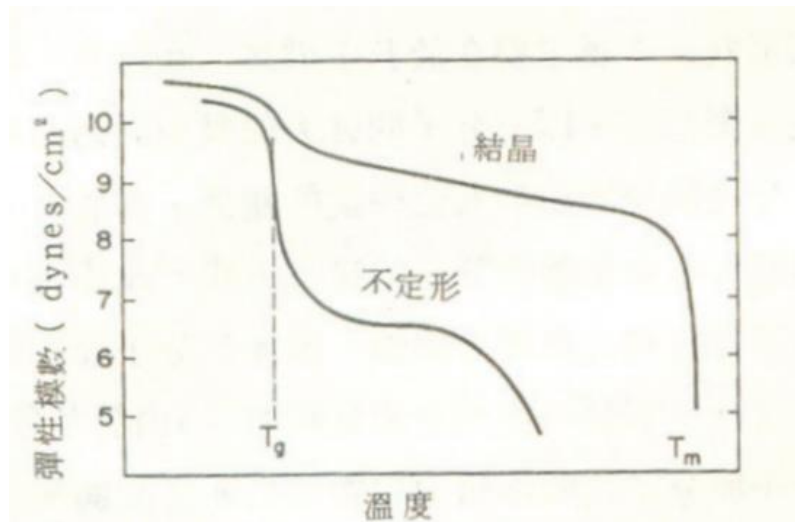


圖 2-27 不定形與結晶性高分子之儲存模數對溫度圖

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：

$$\omega = \omega_0 e^{-\Delta H / RT} \dots\dots\dots (2-5-11)$$

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：

$$\ln \omega = \ln \omega_0 - \frac{\Delta H}{RT_g} \dots\dots\dots (2-5-12)$$

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 2-28。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。

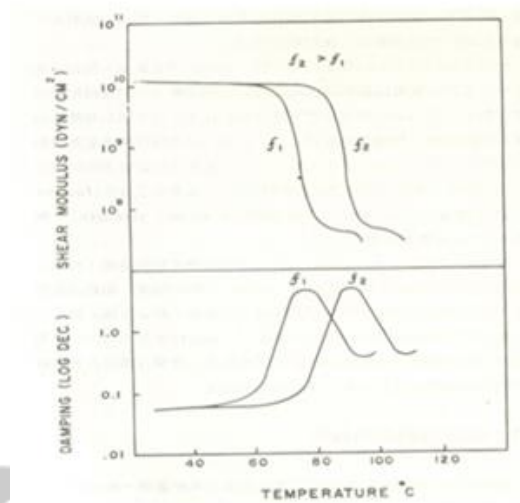


圖 2-28 不同頻率下 DMA 溫度掃描示意圖

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。有些可以用體積對溫度曲線斷裂或 DTA 測量；而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，甚至當二級轉變低於測試溫度也是如此。由於高分子具有側鏈，所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；大部分形成 T_g 的原因，與下列幾點分類有關：

- (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。

2-5-3 介電分析(Dielectric Analyzer, DEA)

介電分析乃以時間、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)。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)

電容和電量是指物體在地場中所能儲存的電荷量。一般來說，電荷在電場中

受力而移動，因為中間有介質，阻礙電荷移動而使得電荷累積在導體上，使得物體的電容增加。

在介電常數的探討上，一般都以兩平板的電容，如圖 2-23 所示；在基礎電學中，高斯關係式為：

$$\oint_A E \cdot dA = \frac{q_{\text{charge on closed surface}}}{k} \dots \dots \dots (2-5-13)$$

其中 q 為封閉系統中的總電荷， E 為總電場， k 為真空下介電常數。

已知平板間面積為 A ，因此高斯關係式可整理為：

$$q = k \cdot EA \dots \dots \dots (2-5-14)$$

若在電容器上施加的電位差 V ，且電場分佈均勻，則電位差可表示為：

$$V = \int_-^+ E ds = E \int_0^b ds = Eb \dots \dots \dots (2-5-15)$$

其中 b 為平板間的距離；電容器極板上產生的電荷 q ，與電容 C ，兩者會有以下的關係：

$$q = CV \dots \dots \dots (2-5-16)$$

最後將上式作整理，得兩平板間在真空下電容值為：

$$C_0 = k \frac{A}{b} \dots \dots \dots (2-5-17)$$

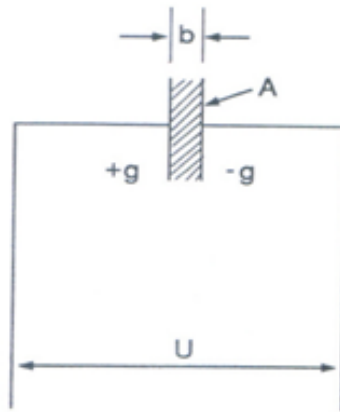


圖 2-29 電容器示意圖

式中 A:極板面積

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

b:極板間距

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。

由於電極上的電荷增加電容由 C_0 變為 C 兩者比值為：

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \dots\dots\dots (2-5-18)$$

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

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 2-24。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)。

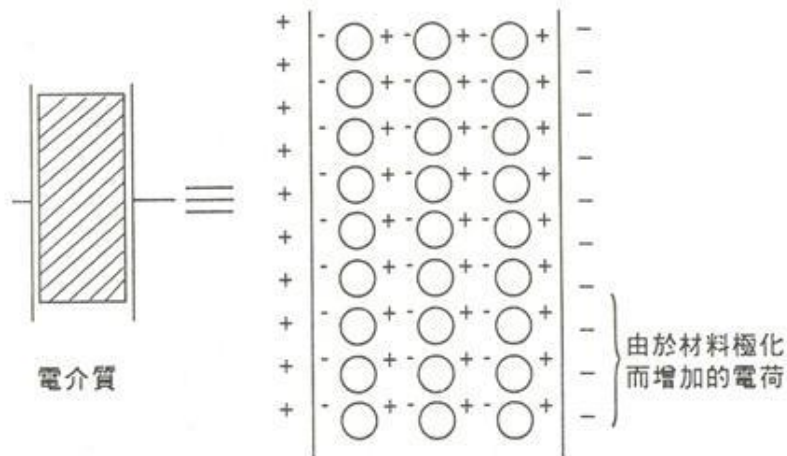


圖 2-30 電場作用下的極化作用

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式 2-5-19、2-5-20 表示

$$\epsilon^* = \epsilon_{pol}^* + \epsilon_{inter}^* + \frac{i\sigma_{dc}}{\omega\epsilon_0} \dots\dots\dots(2-5-19)$$

ϵ_{pol} ：偶極矩極化， ϵ_{inter} ：界面極化

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + (i\omega\tau)^\beta) \dots\dots\dots(2-5-20)$$

由文獻可知 Debye 色散方程式如下：

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - i\omega\tau} \dots\dots\dots(2-5-21)$$

$$\tau^* = \tau \frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_\infty + 2} \dots\dots\dots(2-5-22)$$

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 $\tan\delta$ ：

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \dots\dots\dots(2-5-23)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \dots\dots\dots(2-5-24)$$

$$\tan \delta = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon_s + \omega^2\tau^2\epsilon_\infty} \dots\dots\dots(2-5-25)$$

從式 2-5-23 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(2-5-18)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。

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：

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \dots\dots\dots(2-5-26)$$

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

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：

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f} \dots\dots\dots(2-5-28)$$

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。

而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：

$$\omega_0 \tau(T) = 1 \dots\dots\dots(2-5-29)$$

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 2-25 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：

$$\frac{1}{j\omega C^*} = \frac{1}{j\omega C_i} + R_i \dots\dots\dots(2-5-30)$$

則：

$$C^* = \frac{C_i}{1 + j\omega C_i R_i} \dots\dots\dots(2-5-31)$$

令 $\tau_i = C_i R_i$ (時間常數) 則：

$$C^* = \left(\frac{C_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right) - j \left(\frac{\omega \tau_i C_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right) \dots\dots\dots(2-5-32)$$

所以：

$$\epsilon^* = \frac{C^*}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right) \frac{C_i}{C_0} - j \left(\frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right) \left(\frac{C_i}{C_0} \right) = \epsilon' - j\epsilon'' \dots\dots\dots(2-5-33)$$

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。

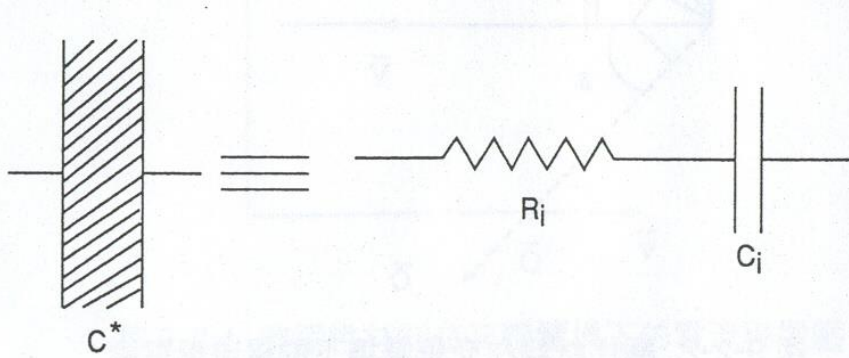


圖 2-31 電介質與等效電路

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 2-26 所示。

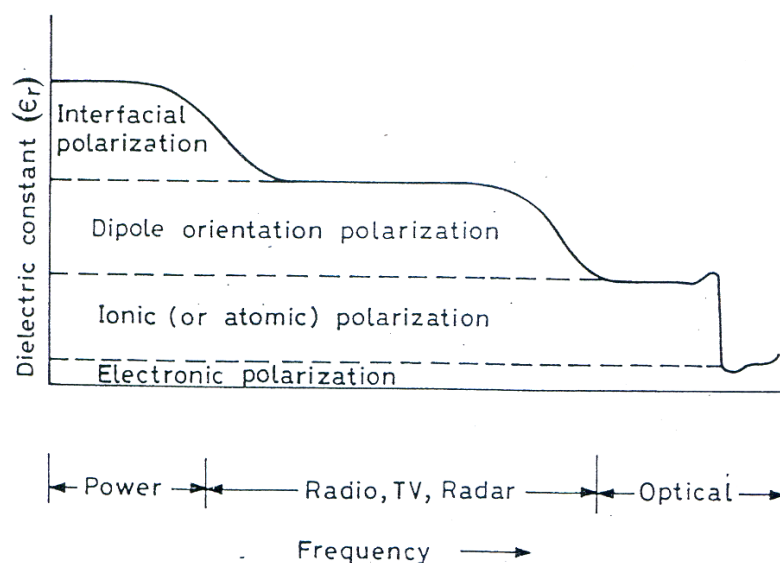


圖 2-32 頻率影響極化機構的圖形

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。

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：

$$\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \dots\dots\dots(2-5-34)$$

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。

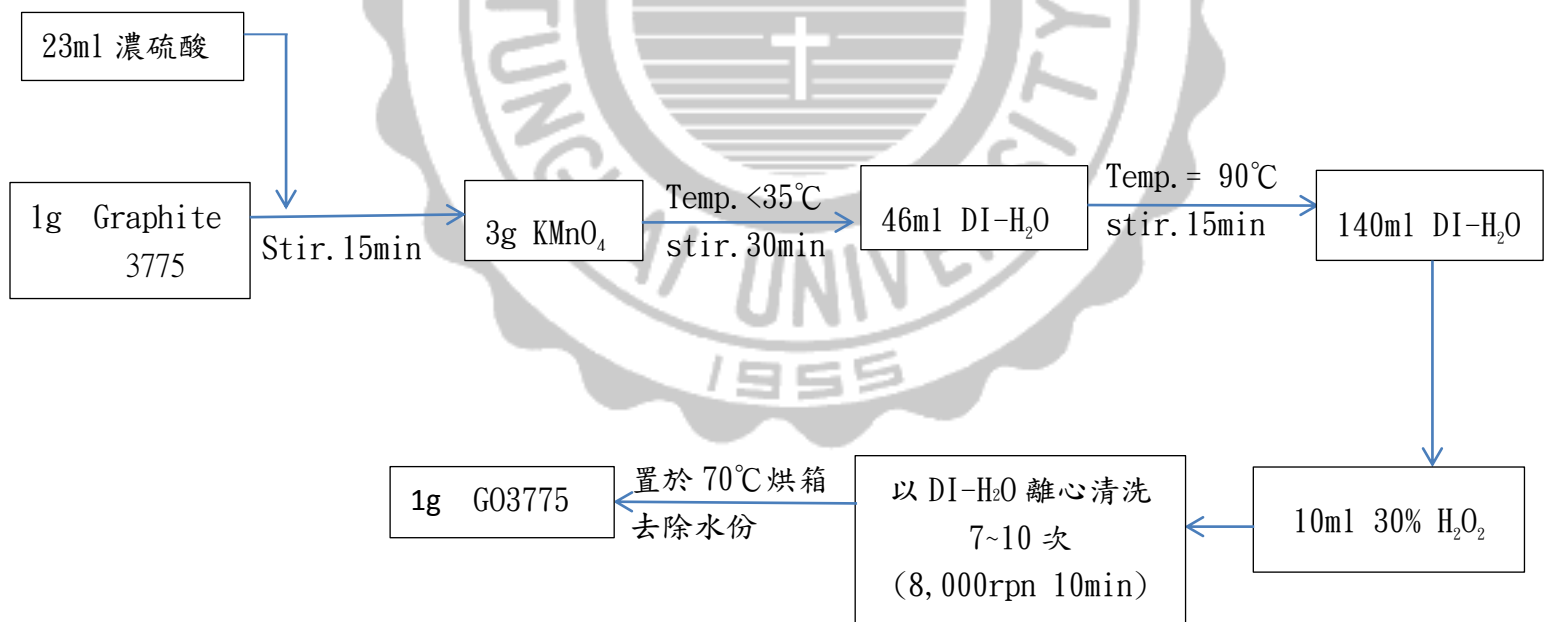


參、實驗材料與實驗方法

3-1 研究方法與流程

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。

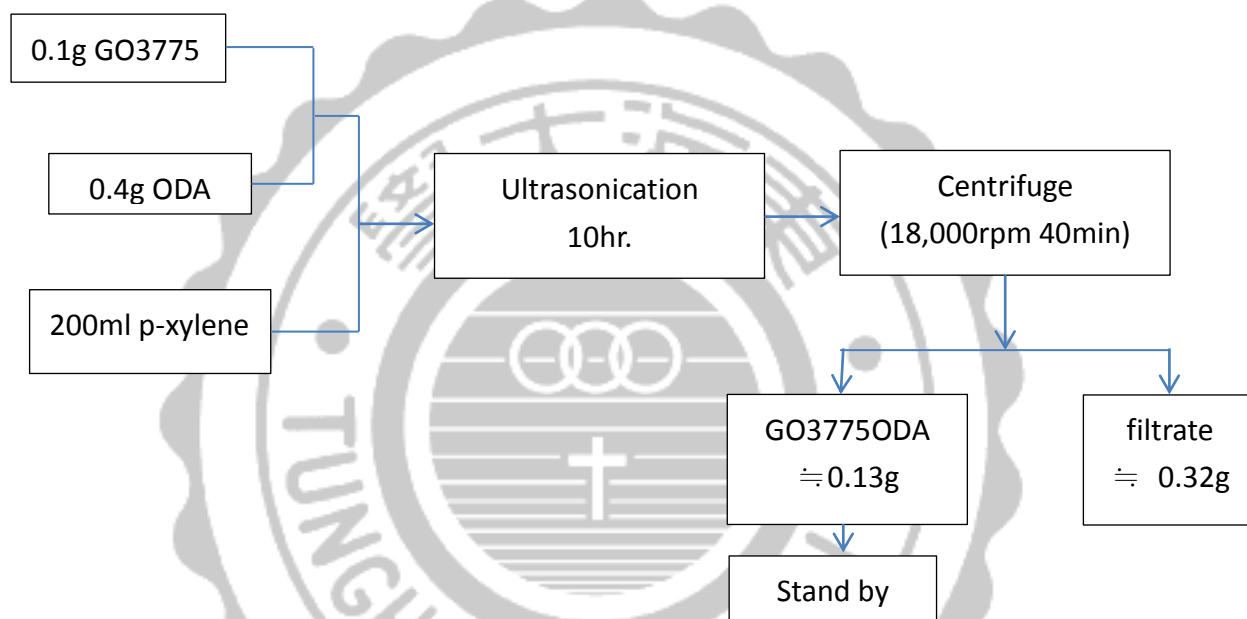
3-1-1 Hummers and Offeman 氧化法



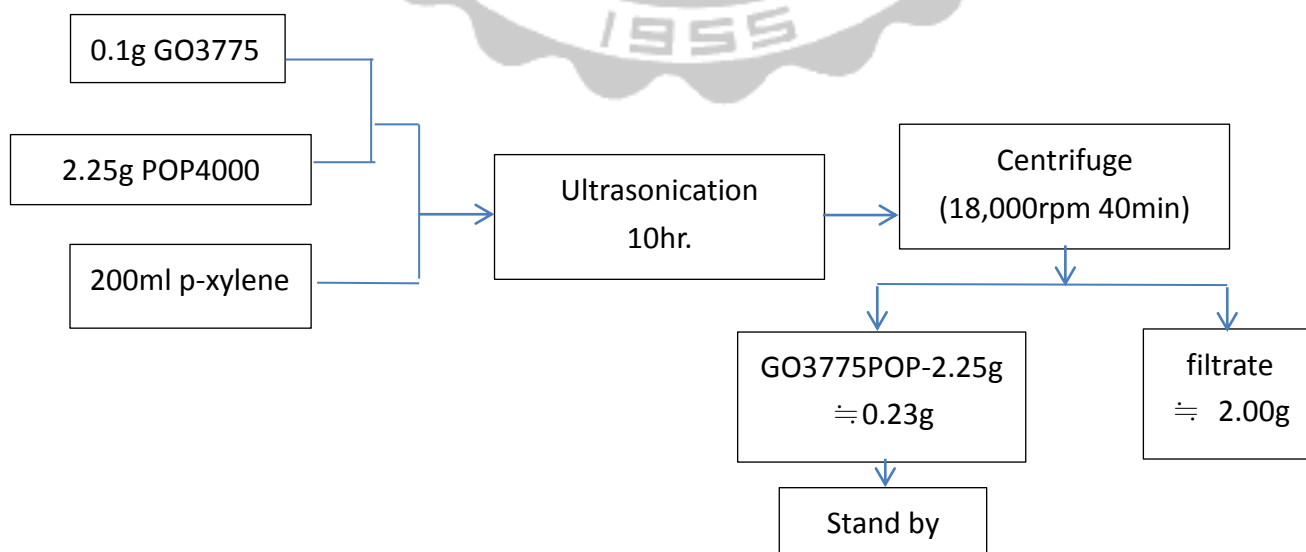
3-1-2 界面活性劑處理

探討不同界面活性劑及不同添加量 POP4000 對氧化石墨的效應，而選擇的 POP4000 添加量分別為 2.25g、4.50g、6.75g、9.00g，以下流程皆以 2.25g 添加量為例。

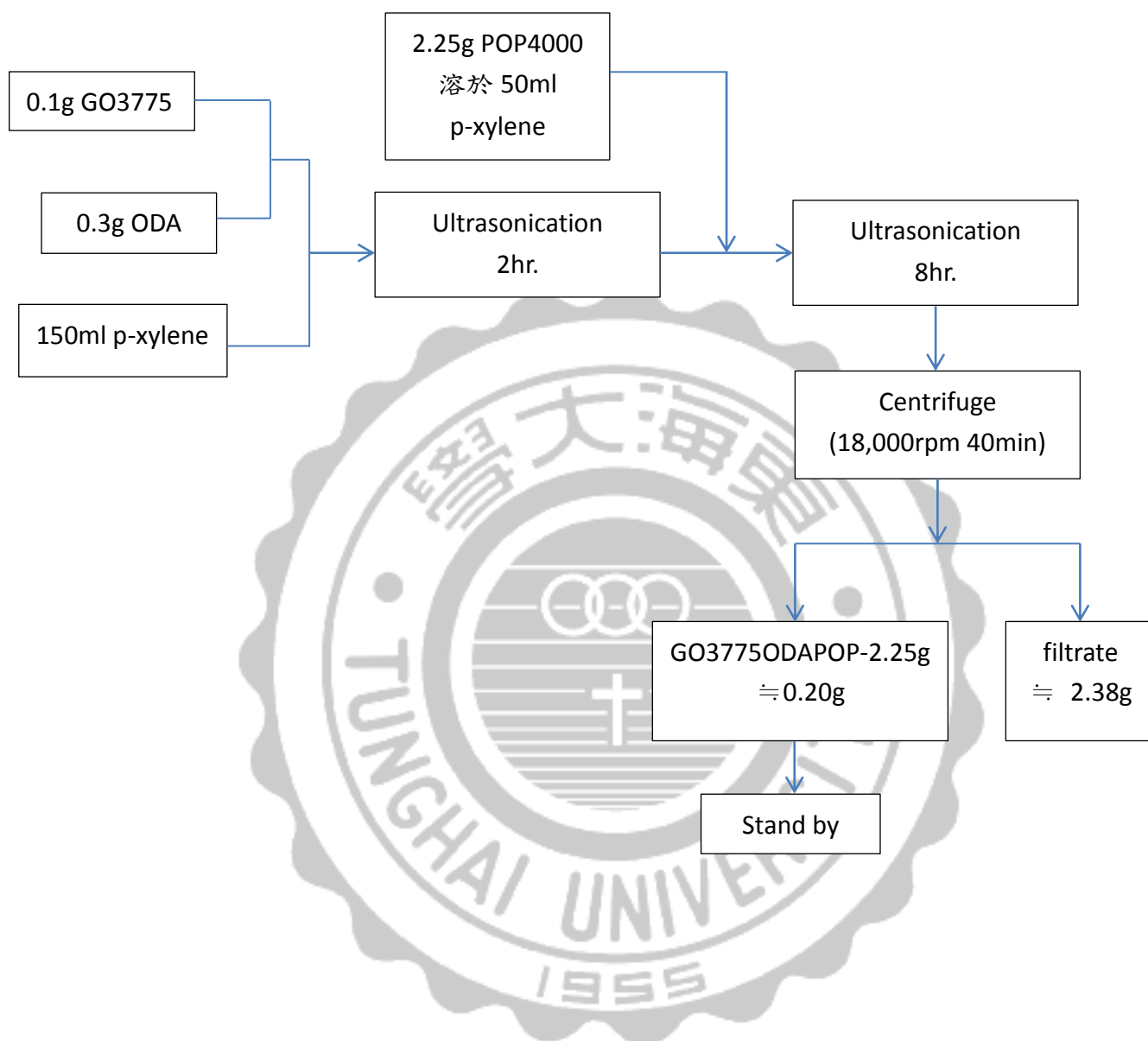
(1) 氧化石墨以十八烷胺處理 (ODA)



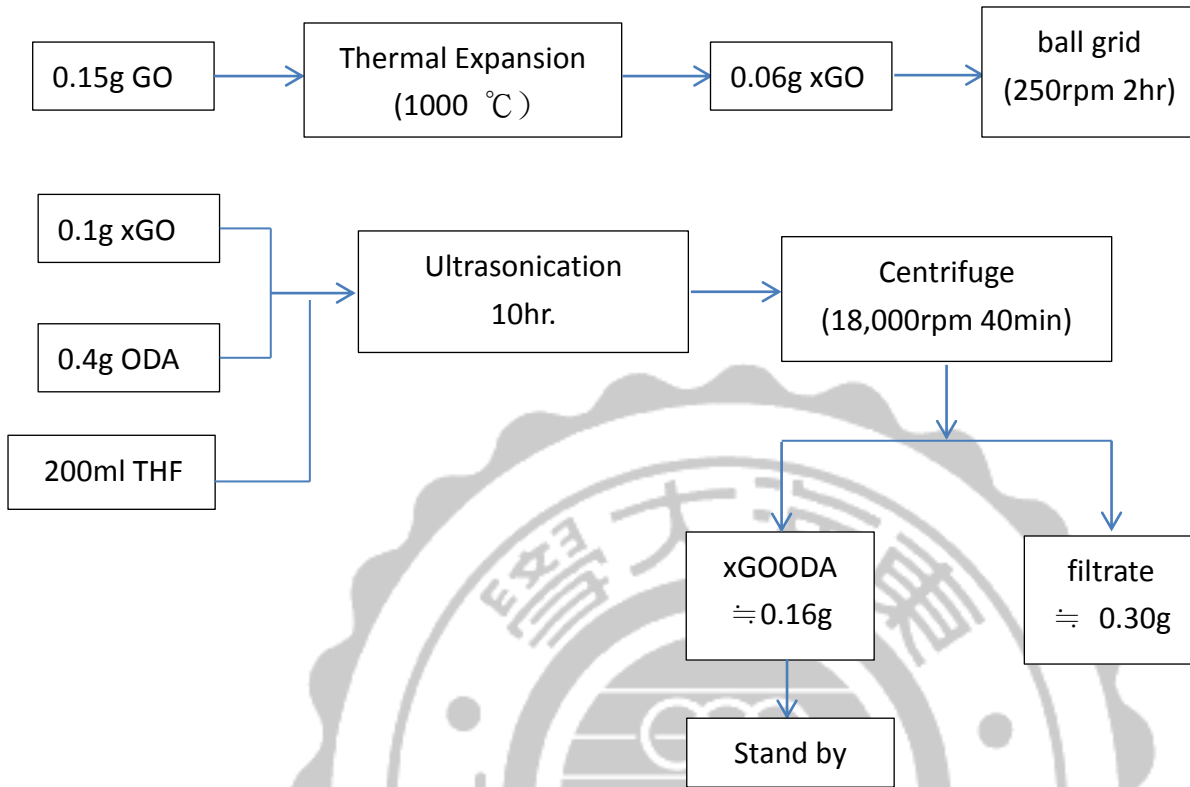
(2) 氧化石墨以聚丙烯醯胺處理 (POP4000)



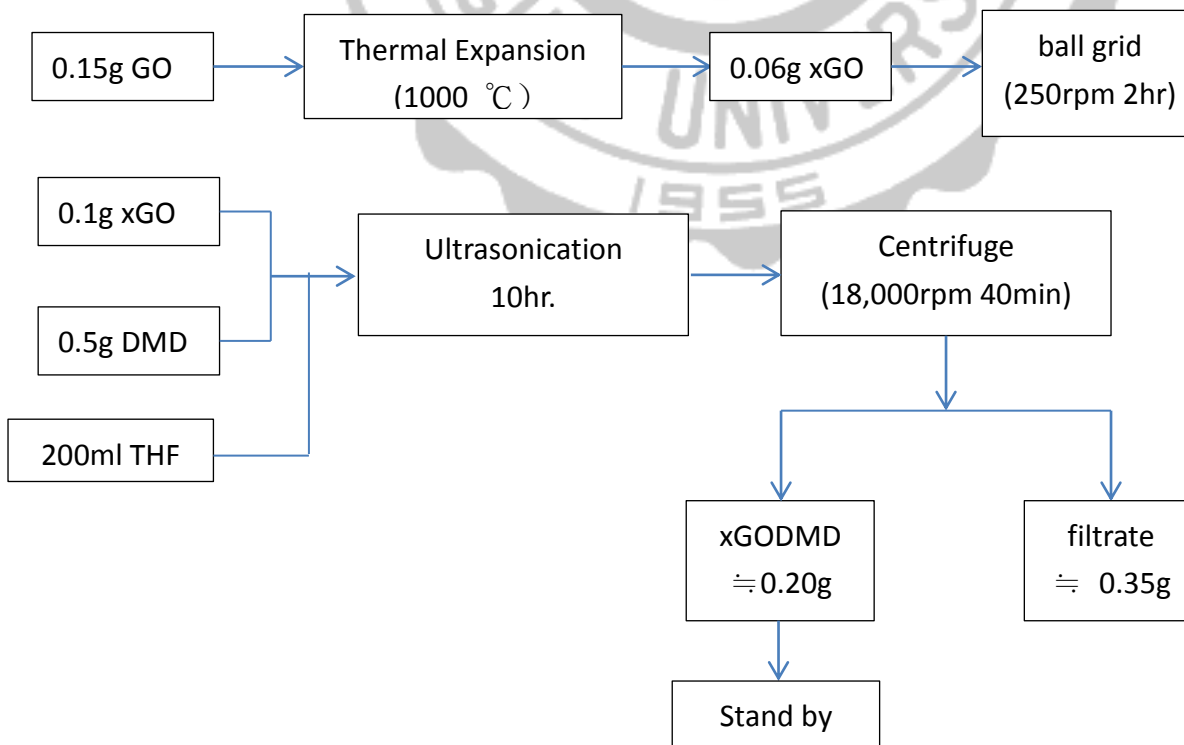
(3) 氧化石墨先以短碳鏈 ODA 處理再以長碳鏈 POP4000 處理



(4) 氧化石墨膨脹後界面活性劑處理(ODA)



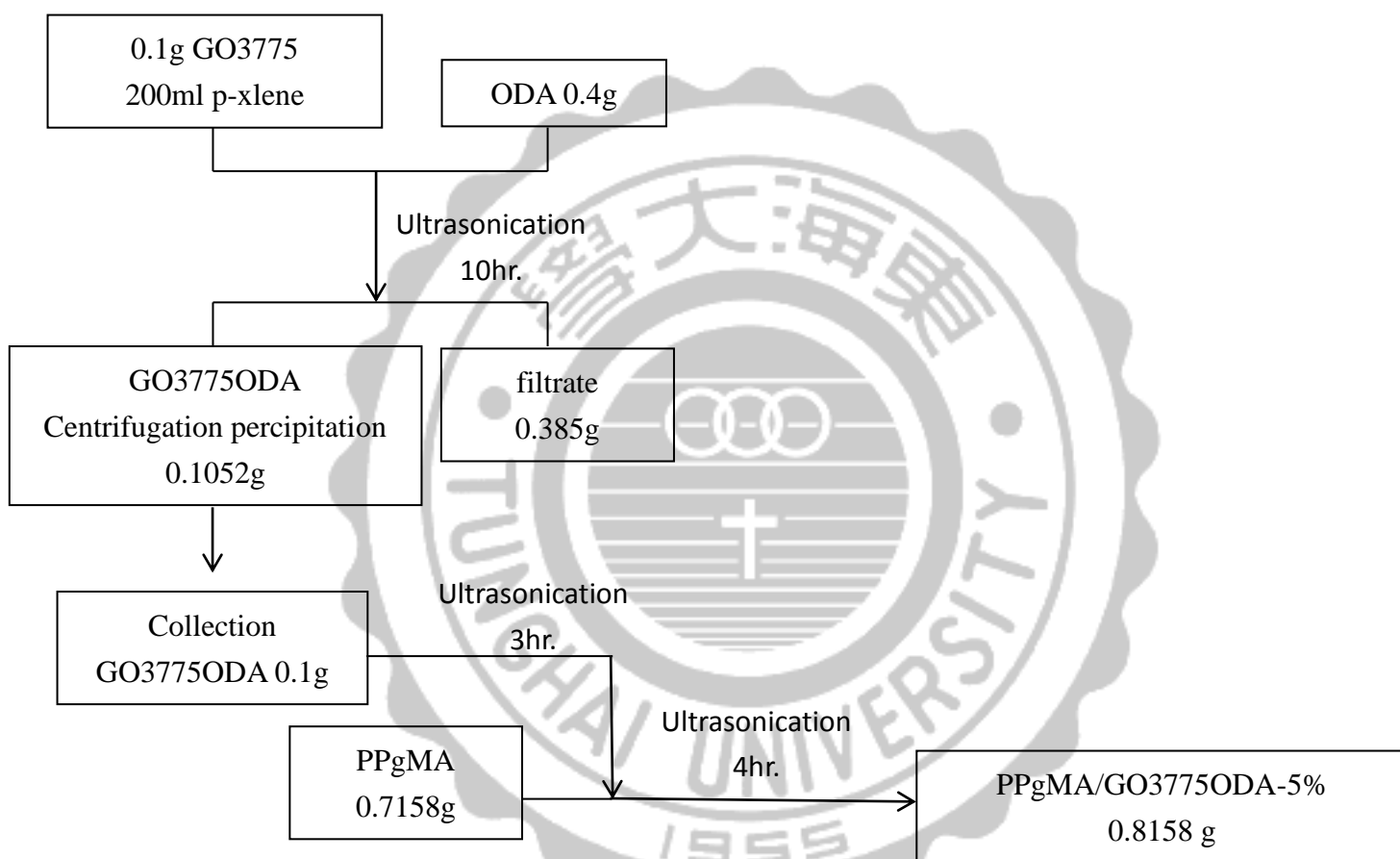
(5) 氧化石墨膨脹後界面活性劑處理(DMD)



3-1-3 高分子奈米石墨複合材料溶液層插法

將不同改質方法的氧化石墨，以溶液層插法和聚丙烯製成奈米石墨複合材料，
以下流程以十八烷胺處理的氧化石墨為例，製成 5%含碳量的聚丙烯複材。

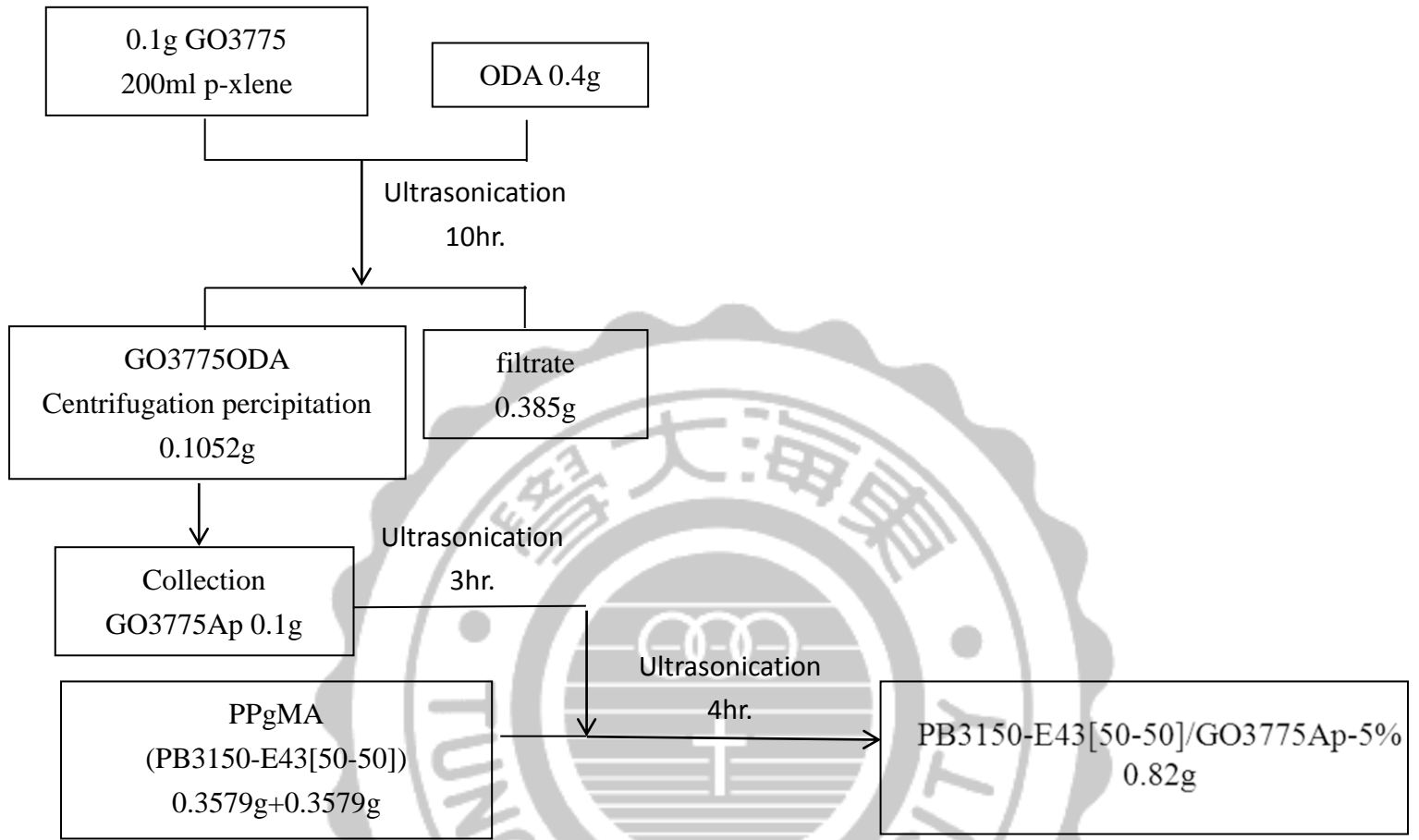
(1) 聚丙烯接枝馬來酸酐奈米石墨複材



$$\frac{0.1\text{g GO3775ODA} \times 40.79\% \text{ 含碳率}}{0.1\text{g GO3775ODA} + x \text{ g polymer}} = 5\%$$

➡ x g polymer = 0.7158 g

(2)E43 作為相容劑改質聚丙烯接枝馬來酸酐奈米石墨複材



$$\frac{0.1\text{g GO3775ODA} \times 40.79\% \text{ 含碳率}}{0.1\text{g GO3775ODA} + x\text{ g polymer}} = 5\%$$

➡ x g polymer = 0.7158 g

3-2 實驗材料

(1) 基材: 聚丙烯接枝馬來酸酐(PPgMA)

批號: PB3150, MA content: 0.5(wt%), M_w : 330,000, T_m : 162.98°C (實測), 由 Uniroyal Chemical 公司提供。

批號: E43, MA content: 5.8(wt%), M_n : 3,900, M_w : 9,100, T_m : 154.32°C (實測), 由 Eastman Chemical 公司提供。

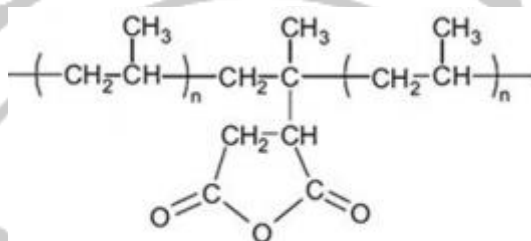


圖 3-1 聚丙烯接枝馬來酸酐化學式

(2) 石墨

Nature Flake Graphite, Grade: 3442, Particle size: 3~4 um, 由 Asbery 公司提供。

Surfaced Enhanced Flake Graphite, Grade: 3775, Particle size: 5~10um, 由 Asbery 公司提供。



圖 3-2 Graphite 結構示意圖

(3) 介面活性劑

十八烷胺(Octadecylamine, ODA), 純度:90%, 分子式: $C_{18}H_{39}N$, $M_w:269.5$,

b. p=232.86°C, 由 Acros 公司提供。

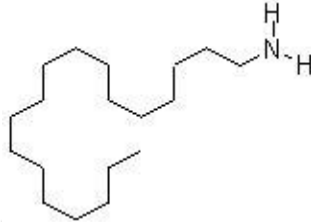


圖 3-3 十八烷胺化學式

聚丙稀醚胺(Poly(propylene glycol)bis(2-aminopropyl)ether), 密度:0.997g/ml, 由 Huntsman 公司提供。

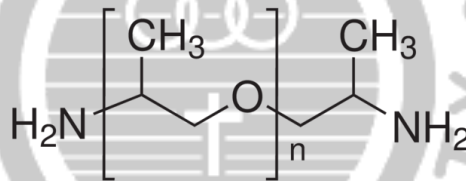


圖 3-4 聚丙稀醚胺化學式

十二烷基二胺(1,12-diaminododecane, DMD)分子式: $C_{12}H_{28}N_2$, $MW:200.36$,

b. p=275 °C, 由 Aldrich 公司提供。



圖 3-5 十二烷基二胺化學式

(4) 溶劑

對二甲苯(p-xylene), 密度: 0.861 g/cm^3 , 分子式: C_8H_{10} , $M_w: 106.17$, $b. p=138.35$

$^{\circ}\text{C}$, 由 Tedia 公司提供。



圖 3-6 對二甲苯化學式

四氫呋喃(Tetrahydrofuran, THF), 密度: 0.889 g/cm^3 , 分子式: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $M_w: 71.22$,

$b. p=66^{\circ}\text{C}$, 由 Tedia 公司提供。

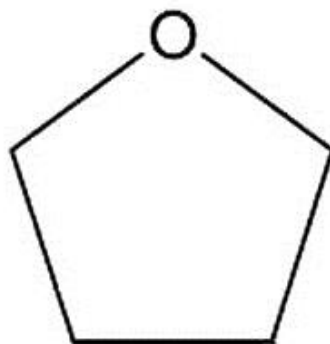


圖 3-7 四氫呋喃化學式

3-3 石墨改質處理

3-3-1 氧化處理

- (1) 取 1g Graphite 及 23ml 的 98%濃硫酸，入錐形瓶中，攪拌 15 分鐘。
- (2) 取 3g KMnO_4 加入錐形瓶中，控制溫度在 35°C ，攪拌 30 分鐘。
- (3) 慢慢加入 46ml $\text{DI-H}_2\text{O}$ (在 15 分鐘內緩慢加入完畢)，將錐形瓶放入 90°C 熱水浴中，攪拌 15 分鐘。
- (4) 從熱水浴中取出錐形瓶，加入 140ml $\text{DI-H}_2\text{O}$ 稀釋，並加入 10ml H_2O_2 終止反應。
- (5) 以大量 $\text{DI-H}_2\text{O}$ 在 8,000rpm，10 分鐘條件下離心清洗 7~10 次。
- (6) 將離心後氧化石墨放入烘箱中去除水分，即得氧化石墨。

3-3-2 十八烷胺 ODA 介面活性劑處理

- (1) 取 0.1g 氧化石墨，加入 0.4g ODA 及 200ml p-xylene 在燒杯中。
- (2) 將氧化石墨溶液放在恆溫 15°C 冷水浴中，以超音波震盪 10 小時(震盪 6 秒，停滯 2 秒，強度設定 100%)
- (3) 以高速離心機在 18,000rpm，40 分鐘條件下去除多餘的介面活性劑。
- (4) 將下層離心產物取下，再放入 150°C 真空烘箱中 12 小時，即得改質氧化石墨粉體。

3-3-3 聚丙烯醯胺 POP4000 介面活性劑處理

- (1) 取 0.1g 氧化石墨，加入 2.25g POP4000 及 200ml p-xylene 在燒杯中。
- (2) 將氧化石墨溶液放在恆溫 15°C 冷水浴中，以超音波震盪 10 小時(震盪 6 秒，停滯 2 秒，強度設定 100%)。
- (3) 以高速離心機在 18,000rpm，40 分鐘條件下去除多餘的介面活性劑。
- (4) 將下層離心產物取下，再放入 150°C 真空烘箱中 12 小時。
- (5) 將步驟 1. 中介面活性劑添加量，更換為 4.50g、6.75g 及 9.00g，重複步驟 2.，即得不同添加量的改質氧化石墨。

3-3-4 先以短碳鏈介面活性劑處理後長碳鏈改質

- (1) 取 0.1g 氧化石墨，加入 0.3g ODA 及 150ml p-xylene 在燒杯中。
- (2) 將氧化石墨溶液放在恆溫 15°C 冷水浴中，以超音波震盪 2 小時(震盪 6 秒，停滯 2 秒，強度設定 100%)。
- (3) 將 2.25g POP4000 分散在 50ml p-xylene 中，加入步驟 2. 中溶液，並以超音波再震盪 8 小時(震盪 6sec 停止 2sec 強度設定 100%)。
- (4) 以高速離心 18,000 rpm，40 分鐘條件下去除多餘介面活性劑。
- (5) 將下層離心產物取下，再放入 150°C 真空烘箱中 12 小時。
- (6) 將步驟 3. 中 POP 添加量更換為 4.50g、6.75g 及 9.00g，重複步驟，即得不同添加量的改質氧化石墨。

3-3-5 高溫膨脹氧化石墨

- (1) 取 0.15g 氧化石墨，放入石英管中，並以氮氣沖洗 5 分鐘後密封。
- (2) 將高溫爐設定溫度在 700°C，並以氮氣沖洗爐內 5 分鐘。
- (3) 快速放入密封石英管，並於 30 秒後取出，秤重即得膨脹氧化石墨。
- (4) 調整步驟 2. 中的溫度為 1000°C，重複步驟，即得不同溫度膨脹氧化石墨。

3-3-6 膨脹氧化石墨改質

- (1) 將膨脹氧化石墨放入球磨機，以 250rpm 球磨 2 小時。
- (2) 取球磨過後膨脹氧化石墨 0.1g，加入 0.4g ODA 及 200ml THF 在燒杯中。
- (3) 將膨脹氧化石墨溶液放在恆溫 15°C 冷水浴中，以超音波震盪 10 小時(震盪 6 秒，停滯 2 秒，強度設定 100%)
- (4) 以高速離心機在 18,000rpm，40 分鐘條件下去除多餘的介面活性劑。
- (5) 將下層離心產物取下，再放入 150°C 真空烘箱中 12 小時，即得改質膨脹氧化石墨粉體。

3-4 溶液層插法製備高分子奈米複合材料

3-4-1 聚丙烯接枝馬來酸酐奈米石墨複材

- (1) 取 0.1g 氧化石墨，加入 0.4g ODA 及 200ml p-xylene 在燒杯中。
- (2) 將氧化石墨溶液放在恆溫 15°C 冷水浴中，以超音波震盪 10 小時(震盪 6 秒，停滯 2 秒，強度設定 100%)
- (3) 以高速離心機在 18,000rpm，40 分鐘條件下去除多餘的介面活性劑。
- (4) 將下層離心產物取下，再放入 150°C 真空烘箱中 12 小時，即得改質氧化石墨粉體。
- (5) 將改質氧化石墨粉體放入 p-xylene 中，以超音波震盪 3 小時(震盪 6 秒，停滯 2 秒，強度設定 100%)，使之均勻分散在溶液中。
- (6) 將聚丙烯接枝馬來酸酐溶於 140°C p-xylene 中。
- (7) 將改質氧化石墨溶液加入基材溶液中，並利用超音波震盪 4 小時(震盪 6 秒，停滯 2 秒，強度設定 100%)，使其均勻混和。
- (8) 將複材溶液置於抽氣櫃中，去除大部分溶劑，再放入 100°C 真空烘箱中 24 小時。

3-4-2 混和比例聚丙烯接枝馬來酸酐奈米複合材料

- (1) 取 0.1g 氧化石墨，加入 0.4g ODA 及 200ml p-xylene 在燒杯中。
- (2) 將氧化石墨溶液放在恆溫 15°C 冷水浴中，以超音波震盪 10 小時(震盪 6 秒，停滯 2 秒，強度設定 100%)
- (3) 以高速離心機在 18,000rpm，40 分鐘條件下去除多餘的介面活性劑。
- (4) 將下層離心產物取下，再放入 150°C 真空烘箱中 12 小時，即得改質氧化石墨粉體。
- (5) 將改質氧化石墨粉體放入 p-xylene 中，以超音波震盪 3 小時(震盪 6 秒，停滯 2 秒，強度設定 100%)，使之均勻分散在溶液中。
- (6) 將不同接枝率聚丙烯接枝馬來酸酐(批號 PB3150 及 E43)，各取一半基材總重的量，溶於 140°C p-xylene 中。
- (7) 將改質氧化石墨溶液加入基材溶液中，並利用超音波震盪 4 小時(震盪 6 秒，停滯 2 秒，強度設定 100%)，使其均勻混和。
- (8) 將複材溶液置於抽氣櫃中，去除大部分溶劑，再放入 100°C 真空烘箱中 24 小時。

3-5 微結構分析

3-5-1 X-ray 繞射分析(X-ray Diffraction, XRD)

樣品放置鋁製載台上，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 $1.5^\circ\sim 30^\circ$ ，速度為 $2^\circ/\text{min}$ 。

複材樣品置備，樣品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。

3-5-2 傅立葉轉換紅外光譜 (Fourier Transform Infrared Spectrometry, FTIR)

儀器型號：SHIMADZU-IR Prestige-21，波數範圍為 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ ，掃描次數範圍：16~1024 次，解析度為 4cm^{-1} 。粉體分析樣品配置：背景為 KBr，樣品為重量比 sample:KBr 可自行調整。分析前先以 KBr 作背景掃描後，將配置好之 sample 使用模具壓碇進行測試。

3-5-3 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

製備有機化石墨溶液滴於蓋玻片上，置於常溫下陰乾後，使用原子力顯微鏡(製造廠商：MT-MDT，型號：SolveP47)，使用探針(型號：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。

3-5-4 場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)

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

場發射掃描式電子顯微鏡除了跟傳統掃描式電子顯微鏡相同地可觀察物體之微結構外，它由於高電場所發射之電子束徑小，亮度高，具有傳統掃描式電子顯微鏡所明顯不及之高解析度，其解析度可高達 1.2 nm(30 kV)、3 nm(1 kV)。

樣品散佈於碳膠帶上或將溶液滴於蓋玻片上，置於銅柱進行真空濺鍍白金。以場發射掃描式電子顯微鏡（中興大學貴儀中心，製造廠商：JEOL Co., Japan，機型：JSM-7000F），操作條件為：(A)真空鍍金，20mA，10sec.、(B)加速電壓 2kV~15kV、(C)放大倍率：0.4K ~ 80K。

3-5-5 電子顯微鏡分析(Transmission Electron Microscope, 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，在以鑽石刀進行超薄切片，以穿透式電子顯微鏡(中興大學貴儀中心，製造廠商：JEOL Co., Japan，機型：JEM-1200EX II)，電壓為 120kV，並由 10K 放大到 60K 檢測石墨在高分子中的分散情況。

3-6 熱性質分析

3-6-1 熱重分析法(Thermal Gravity Analysis, TGA)

將複合材料至於白金秤盤上，重量約為 10mg，升溫速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，升溫範圍 $30\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。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 示差掃描量熱法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

- (1) 將複合材料壓錠，樣品取 5mg，置入 DSC 升溫爐中。升溫速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，升溫範圍 $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。可測得複合材料熔融溫度 T_m 和結晶溫度 T_c ，熔融熱和結晶熱。
- (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 70°C 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 5mg 的鎳金屬。升溫速率設定為 $0.8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，升溫範圍為 20 到 40°C 。利用測得之融熔峰斜率和已知的 Quartz 的熱傳導係數來求出複合材料的熱傳導係數。

3-7 動態機械分析(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)

利用動態機械性質分析儀(廠牌: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 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 100°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 -80°C~140°C, 以 5°C/min 之升溫速度加熱。當溫度降至-80°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-80°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(Dielectric Analyzer, DEA)

樣品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 100°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 3°C/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

本研究以不同長碳鏈的介面活性劑，對氧化石墨做改質，並找出最佳化的介面活性劑比例，使得改質氧化石墨奈米複材，在導電、導熱及機械性質上皆能得到良好的改善。

4-1 氧化石墨有機化改質

4-1-1 氧化石墨有機化改質結構分析

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；製備複材前，對於氧化石墨的改質粉體，作性質檢測及討論。由圖 4-1 可看出，石墨在未進行氧化前，其 XRD 繞射鋒位置在 26.4 度上，而在經過 Hummer and Offeman method 氧化的氧化石墨，繞射鋒向左移動到 11.4 度，且將氧化石墨藉著短碳鏈的十八烷胺改質，繞射鋒向左移動到 3.8 度上；而以長碳鏈聚丙烯醚胺改質氧化石墨，因大分子的介面活性劑，破壞了石墨的層間結構，因此繞射鋒無法精確的觀察出。

XRD 的繞射鋒角度，可藉由布拉格方程式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 計算，得知石墨層與層之間的距離，隨著石墨的氧化及不同的介面活性劑添加，繞射鋒角度漸漸向左偏移，石墨層間距漸漸地變大，從表 4-1 可看出層間距的增加；石墨氧化的過程中，氧原子會與石墨的表面反應，而嵌在石墨表面上，使層間距改變；介面活性劑主要的作用，改善氧化石墨在溶劑中的分散，並且藉著層插，將石墨層與層的距離

撐大，使石墨容易剝離，且聚丙烯酰胺的碳鏈較長，層插的效果較明顯，破壞石墨的結構，使得 XRD 無法精確地測出繞射峰。

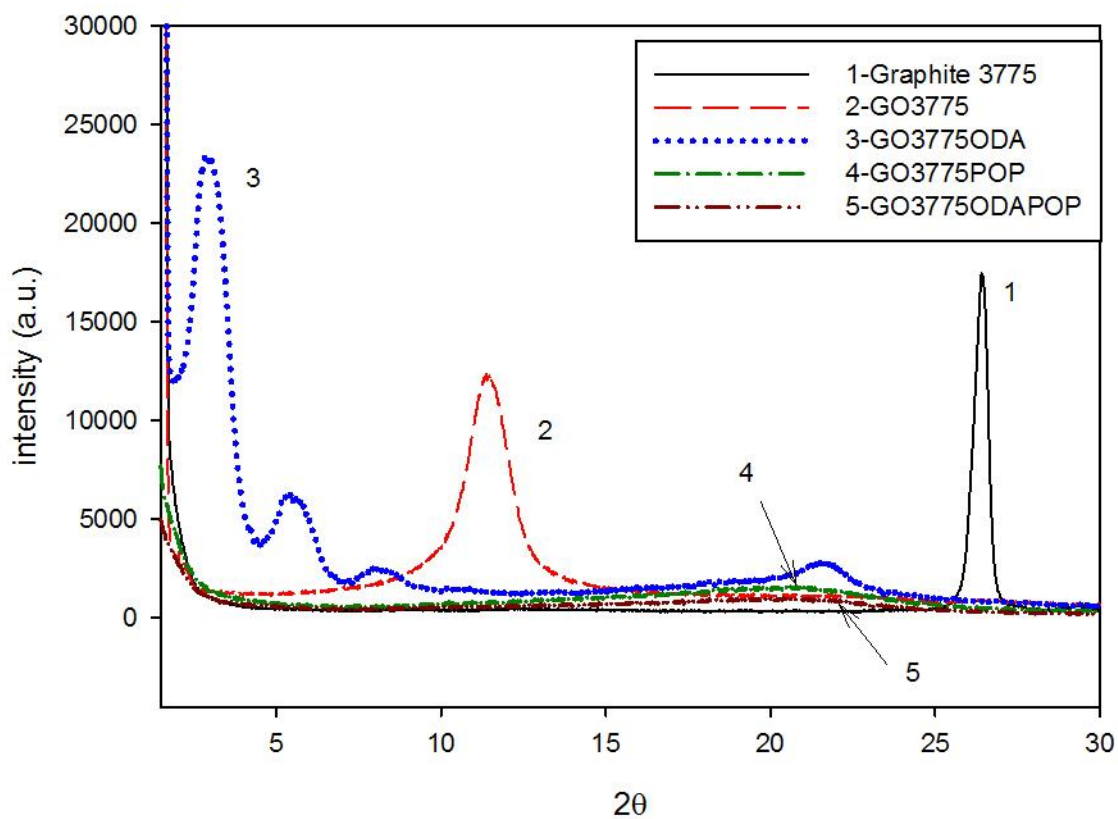


圖 4-1 石墨改質前後 X-ray 繞射圖

	2θ	$d_{002}(\text{\AA})$
Graphite 3775	26.4	0.34nm
GO3775	11.4	0.81nm
GO3775ODA	3.8	2.32 nm

表 4-1 X-ray 繞射分析結果

FT-IR 紅外線光譜分析

石墨經過氧化處理過後，表面會和氧原子反應，形成環氧基、羧基和羧基等官能基。石墨表面藉由氧原子的嵌入，會使石墨層與層間的距離增加，在圖 4-2 的紅外線光譜分析圖可看出，在波長 3400cm^{-1} 、 1724 cm^{-1} 、 1051 cm^{-1} 等位置上、出現分別代表 O-H、C=O、C-O-C 等官能基，而經過含有胺根的介面活性劑十八烷胺改質及超音波震盪，介面活性劑上的胺根會和氧原子反應形成鍵結，含氧官能基的強度明顯變弱，並且在 2928 cm^{-1} 、 2848 cm^{-1} 出現介面活性劑上才有的 CH_3 及 CH_2 的特徵鋒，及在 1472 cm^{-1} 出現與胺根反應的 C-N 鍵結；而以較大分子量的長碳鏈聚丙烯醯胺改質，石墨表面在波長 2979 cm^{-1} 、 2872 cm^{-1} 一樣出現屬於碳鏈的 CH_3 及 CH_2 的特徵鋒，並在波長 1108 cm^{-1} 的位置上出現屬於介面活性劑聚丙烯醯胺的 C-O 基，證明介面活性劑確實有與石墨形成鍵結。

而本研究另外先以短碳鏈的十八烷胺與氧化石墨反應，後再加入長碳鏈的聚丙烯醯胺改質，因長碳鏈的聚丙烯醯胺分子量較大，較難進入石墨層與層間，與石墨表面反應，因此先讓短碳鏈的十八烷胺，將氧化石墨層與層的距離先撐開，之後再將碳鏈較長的聚丙烯醯胺加入，使得分子量大的聚丙烯醯胺容易與氧化石墨表面反應，達成更好的改質效果。從圖 4-2 中的 4 號線可看出，氧化石墨表面，出現兩種不同介面活性劑的官能基。

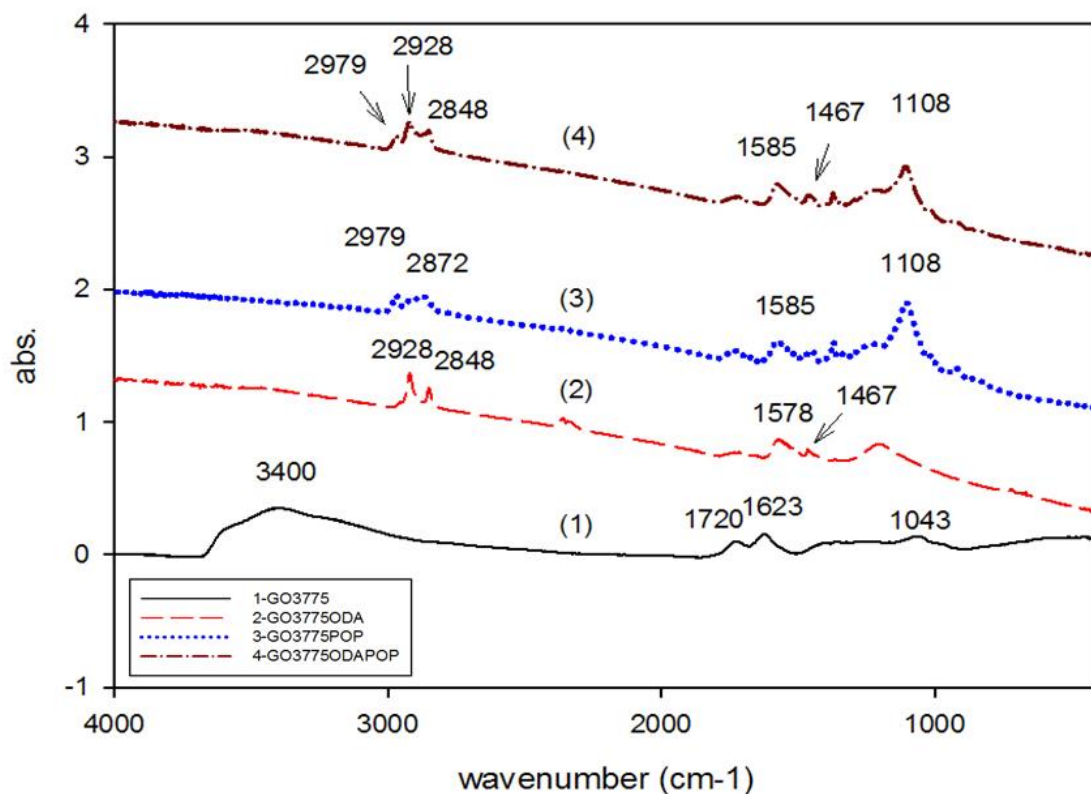


圖 4-2 氧化石墨與改質氧化石墨紅外線光譜分析圖

Wavenumber(cm^{-1})		
experiment	reference	
3400	~3400	O-H stretching vibration and N-H stretching vibration
2928、2979	2918	CH ₃ asymmetric stretching
2848、2872	2848	CH ₂ symmetric stretching
1720	1726	C=O stretching vibration
1623	1600	O-H bending vibration and N-H bending vibration
1585	1550	N-H bending(2 nd amide)
1467	1466	C-N stretch of amide
1043、1108	1103	C-O-C stretching

表 4-2 氧化石墨及改質氧化石墨官能基對照表

4-1-2 氧化石墨有機化改質影像分析

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

觀察石墨在不同階段時的影像，未經任何處理的石墨片，顆粒大小約為 5~10 μm ，且石墨保有完整的結構，層與層間也較為緊密，是多層石墨的型態，如圖 4-3、4-4 所示；而經過氧化形成的氧化石墨，表面出現因酸化形成的皺褶，且因氧原子的嵌入，層間距明顯的增加，厚度大小約為 80~200nm，如圖 4-5、4-6 所示；而加入短碳鏈的介面活性劑十八烷胺進行層插改質後，因介面活性劑及超音波震盪的效果，氧化石墨被剝離破壞，層與層的結構較不易看見，厚度大小約為 20~100nm，如圖 4-7、4-8 所示；將介面活性劑更替為大分子的聚丙烯醯胺，進行層插改質及超音波震盪，氧化石墨片層與層結構完全被破壞，厚度大小約為 10~80nm，如圖 4-9、4-10 所示；而先以短碳鏈十八烷胺反應，再加入長碳鏈聚丙烯醯胺所改質的氧化石墨，厚度大小約為 10~70nm，如圖 4-11、4-12 所示。

從 FE-SEM 的觀察可看出，氧化石墨在加入介面活性劑後，明顯的改善了其分散狀態，且介面活性劑碳鏈的增加，厚度大小明顯的改變，將有助於後續的奈米複材製備及性質改善。

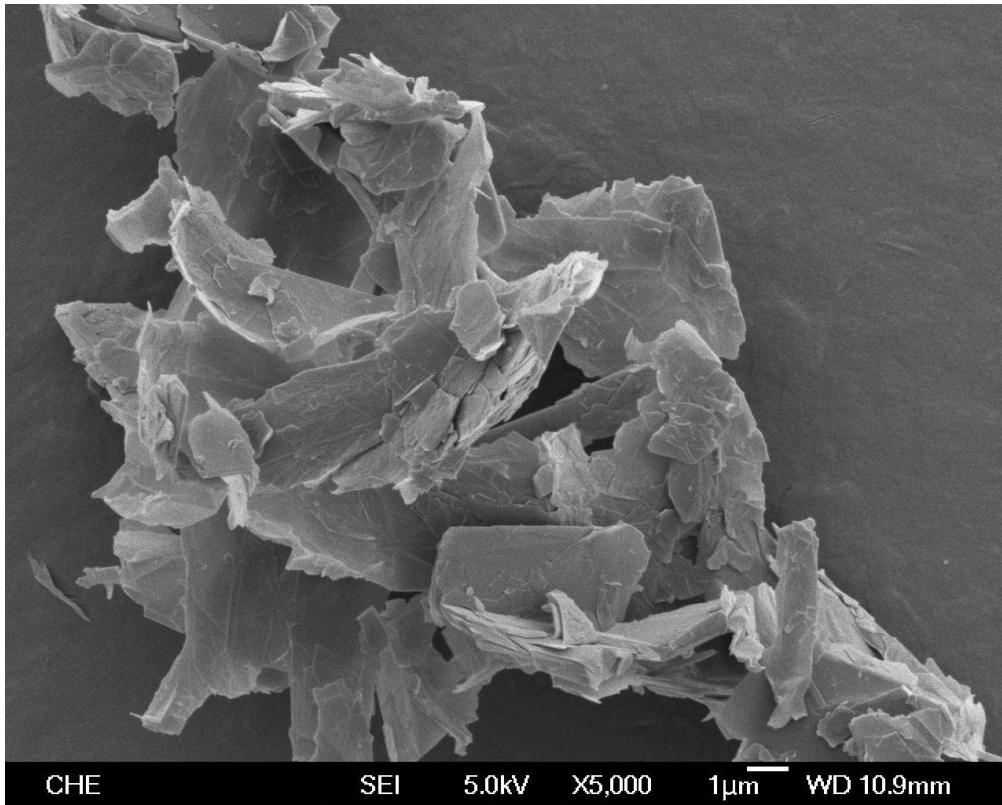


圖 4-3 天然石墨之 SEM 圖(5kX)

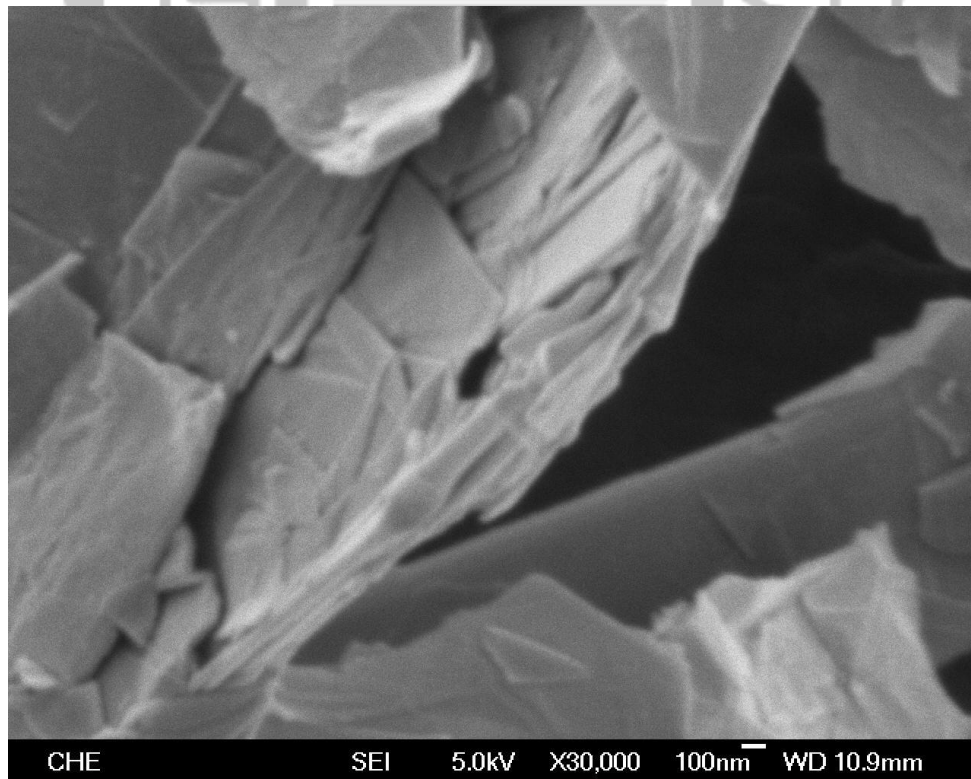


圖 4-4 天然石墨之 SEM 圖(30kX)

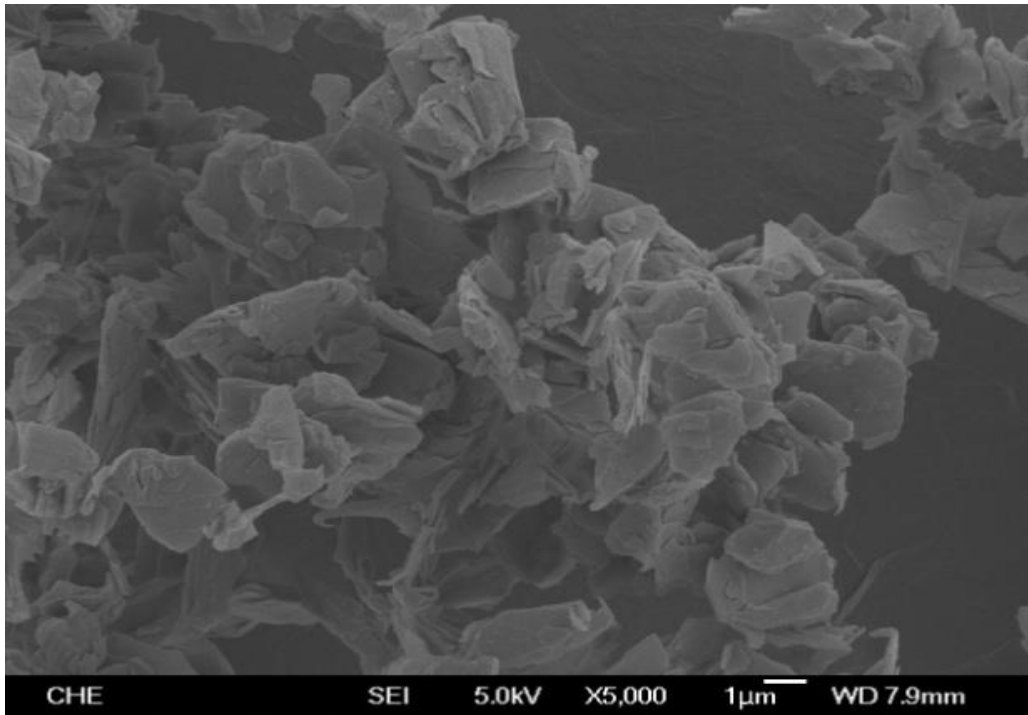


圖 4-5 氧化石墨 GO 之 SEM 圖(5kX)

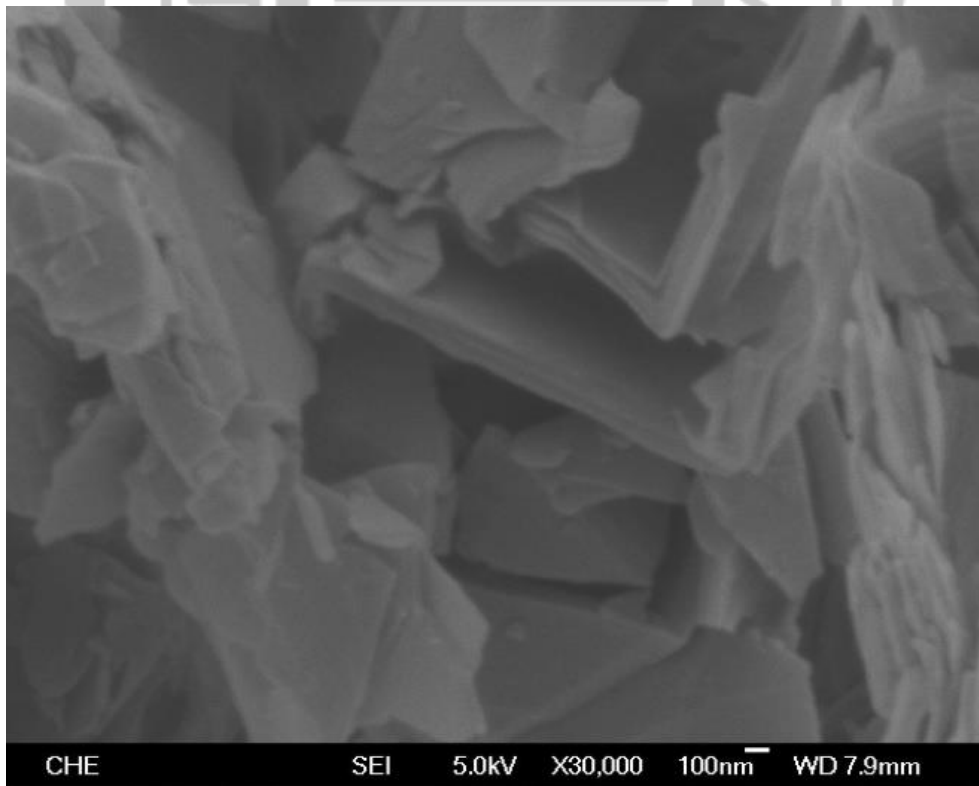


圖 4-6 氧化石墨 GO 之 SEM 圖(30kX)

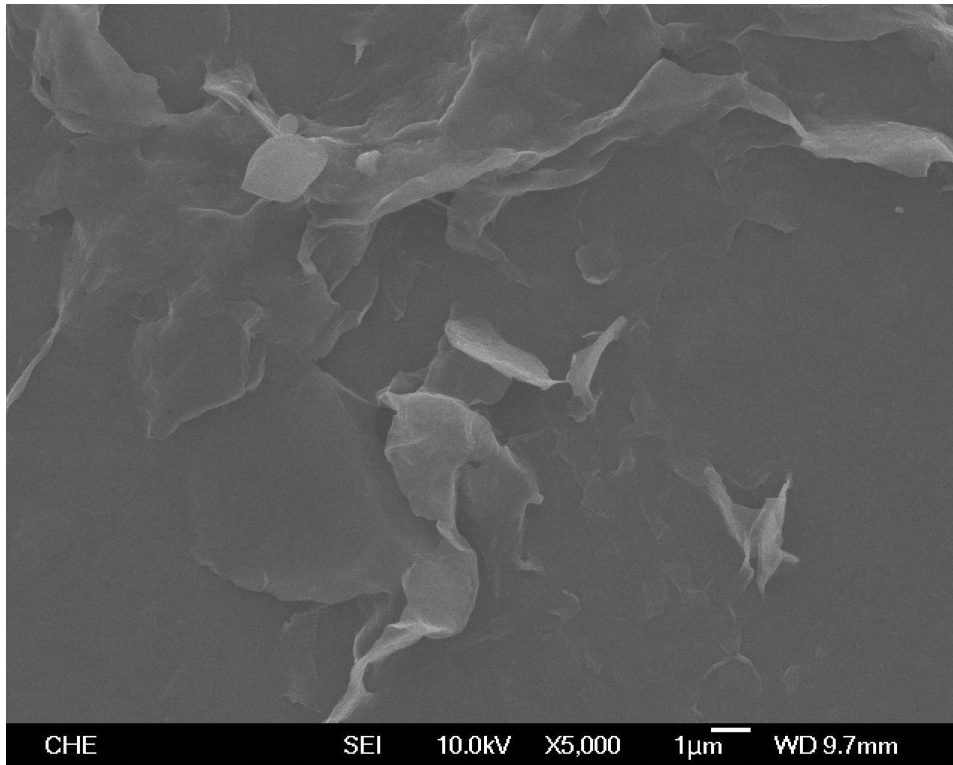


圖 4-7 以 ODA 有機化改質氧化石墨之 SEM 圖(5kX)

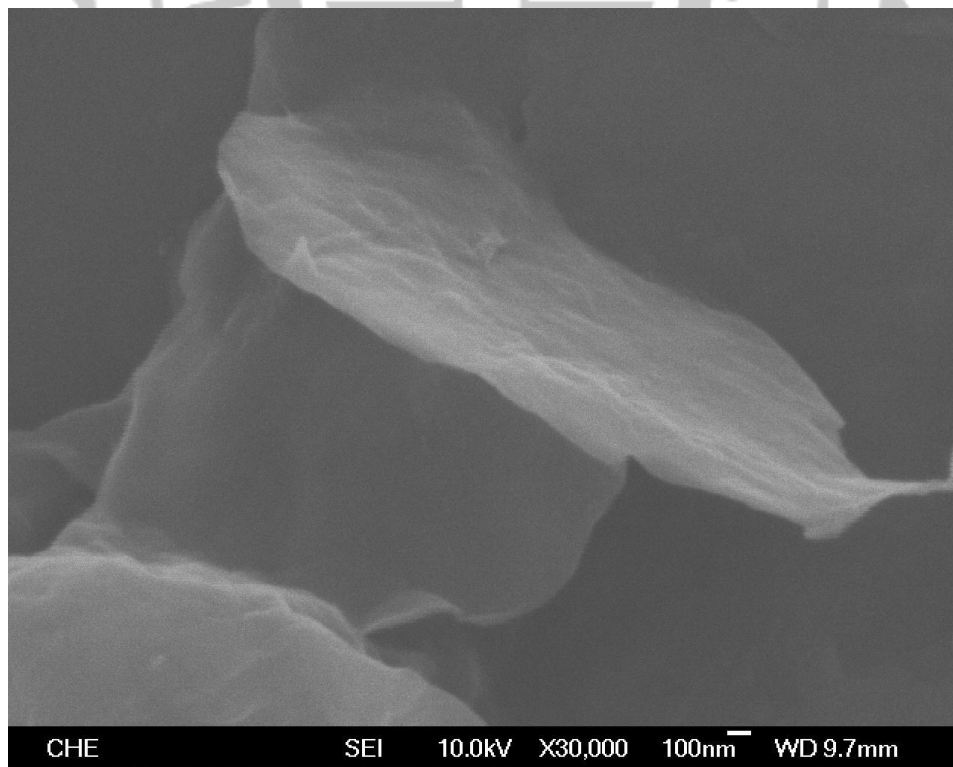


圖 4-8 以 ODA 有機化改質氧化石墨之 SEM 圖(30kX)

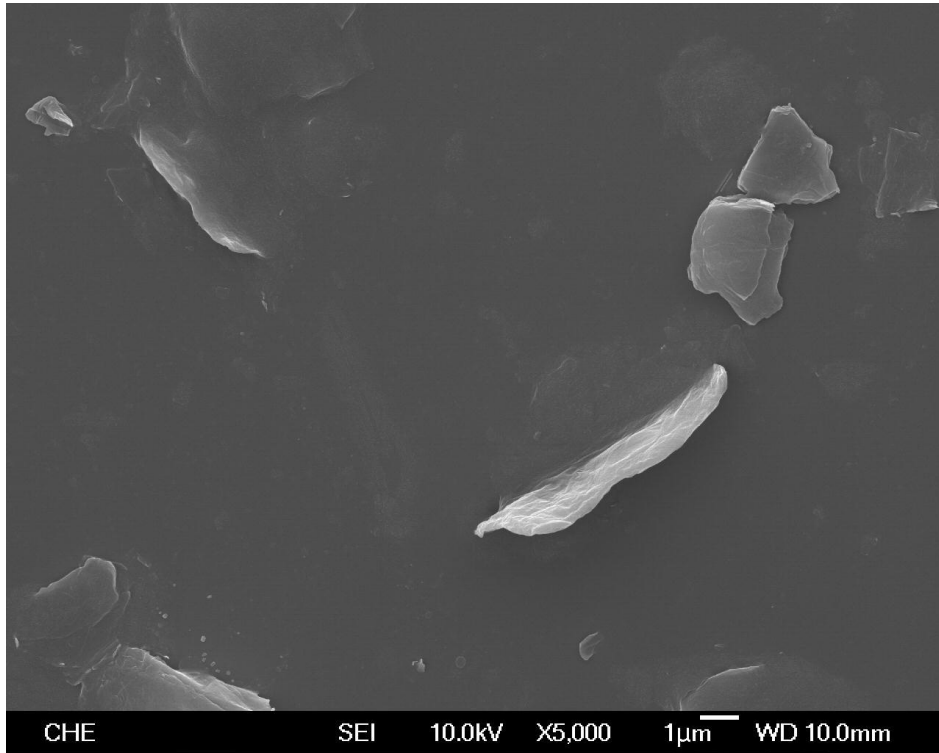


圖 4-9 以 POP4000 有機化改質氧化石墨之 SEM 圖(5kX)

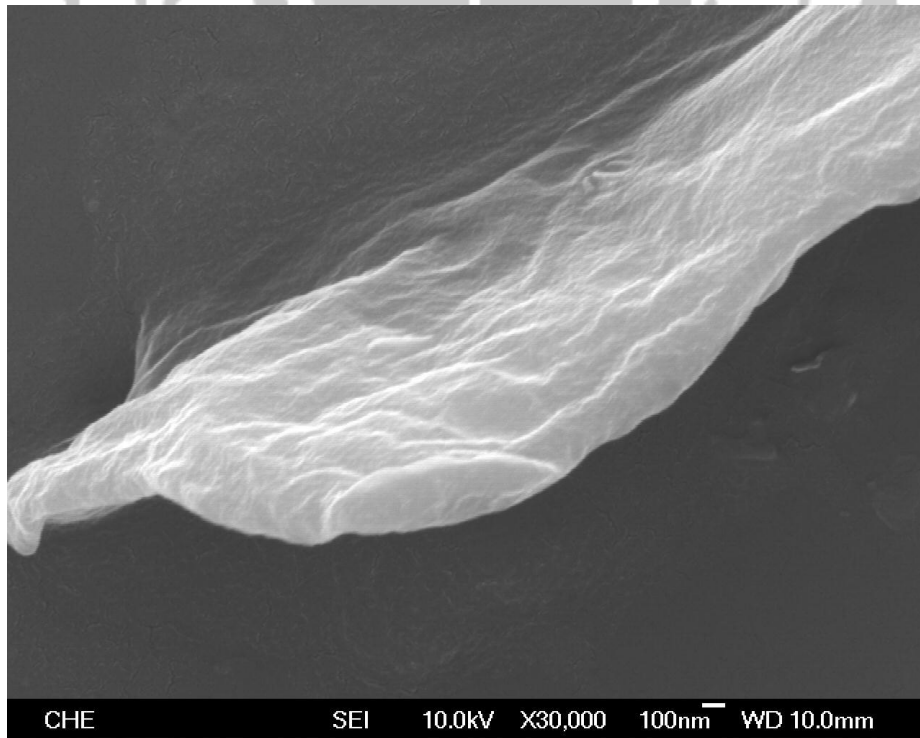


圖 4-10 以 POP4000 有機化改質氧化石墨之 SEM 圖(30kX)

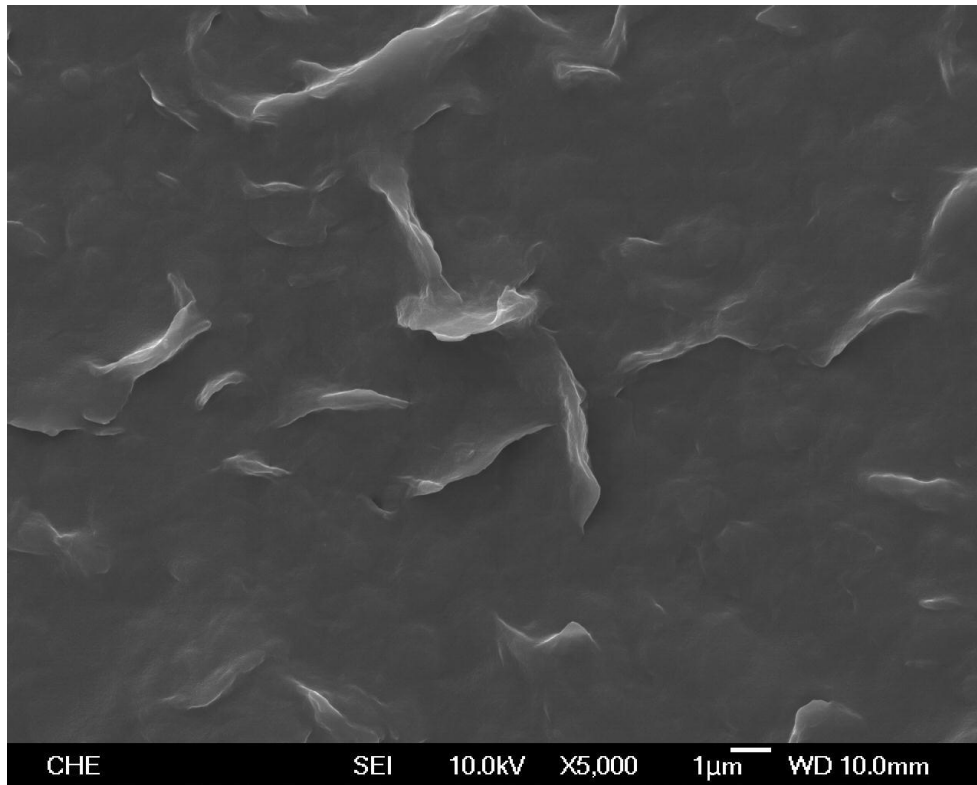


圖 4-11 以 ODA 後 POP4000 有機化改質氧化石墨之 SEM 圖(5kX)

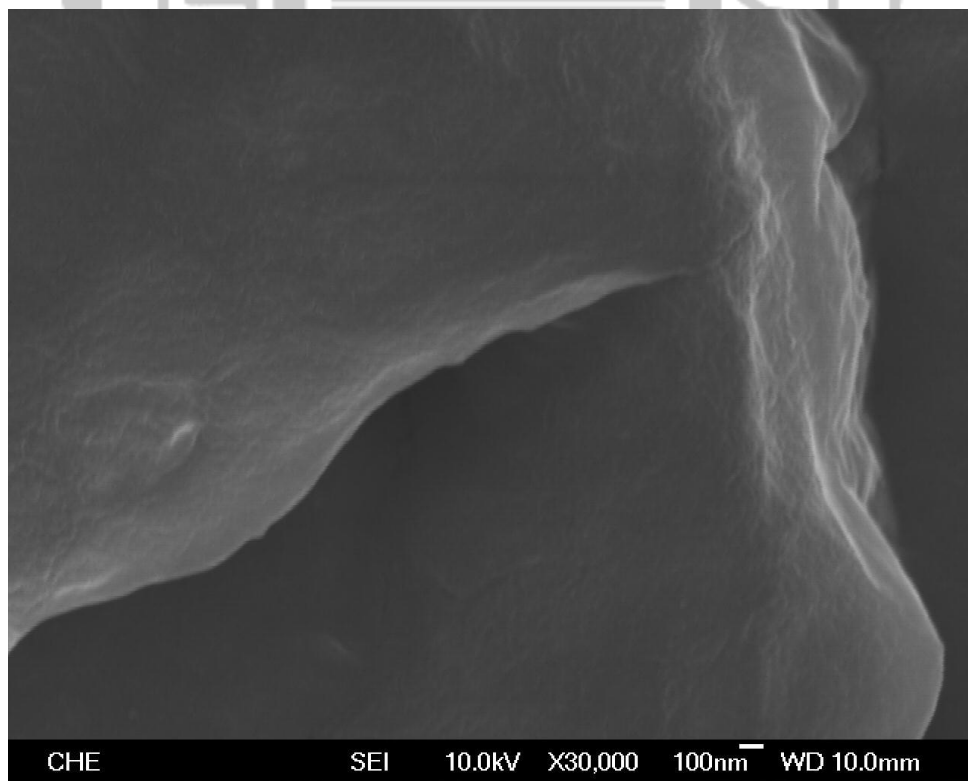


圖 4-12 以 ODA 後加 POP4000 有機化改質氧化石墨之 SEM 圖(30kX)

原子力顯微鏡(AFM)

原子力顯微鏡操作模式為 Tapping mode，固定力以觀測石墨改質前後，其大小及厚度的變化，掃描範圍為 $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ 。從 AFM 的掃描結果得知，氧化石墨厚度大小約為 60~80nm，如圖 4-13 所示；而以十八烷胺為介面活性劑改質的氧化石墨，厚度大小約為 30~80nm，如圖 4-14；以大分子的聚丙烯醯胺改質的氧化石墨，厚度大小約為 30~60nm，如圖 4-15 所示。

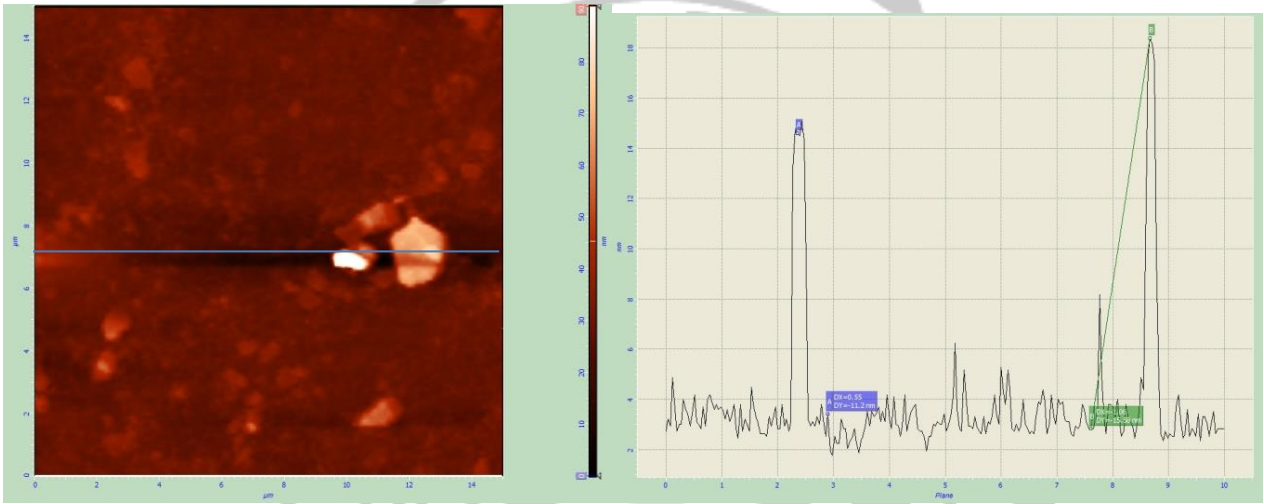


圖 4-13 氧化石墨之 $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ AFM 圖

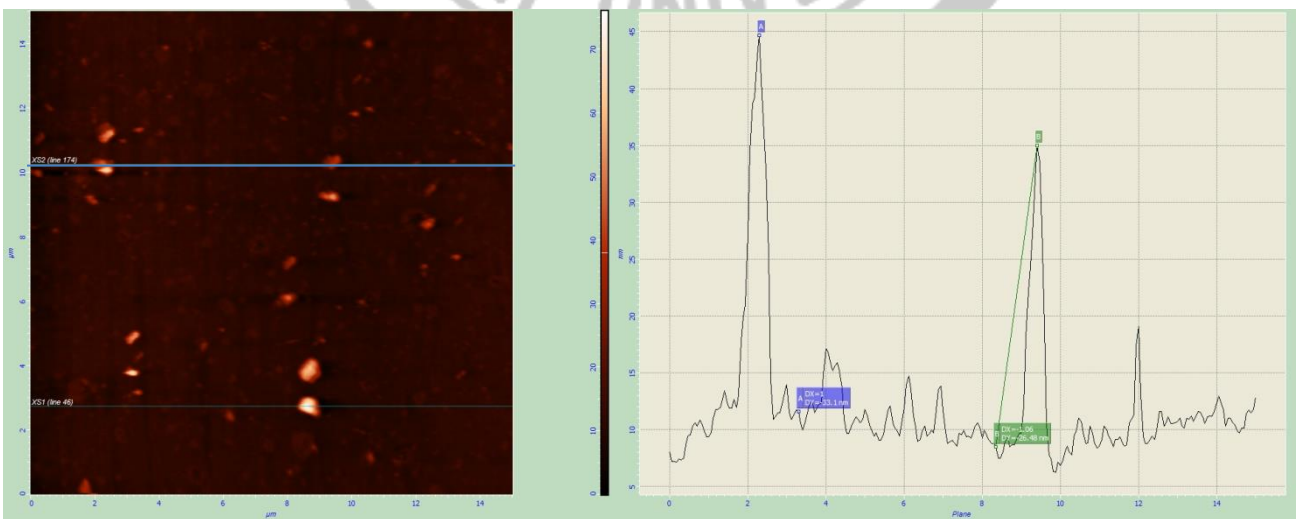


圖 4-14 以 ODA 有機化改質氧化石墨之 $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ AFM 圖

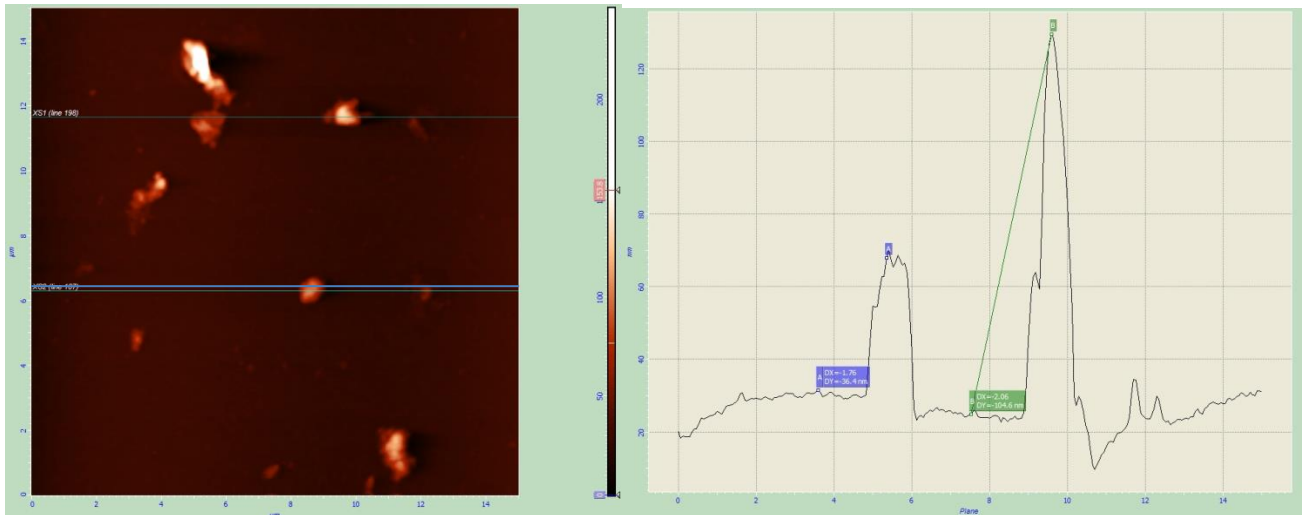


圖 4-15 以 POP4000 有機化改質氧化石墨之 15µm x15µm AFM 圖

4-1-3 熱穩定性檢測

熱重分析儀(TGA)

氧化石墨經過改質後，因不同的介面活性劑及不同的添加量，使得熱穩定性質有所不同；從圖 4-16 中可觀察出，以十八烷胺所改質的氧化石墨，在溫度達 200°C 時重量開始減少，表示有機化改質石墨開始裂解，而在溫度 600°C 時重量不再改變，表示有機化改質氧化石墨在此溫度呈現穩度狀態，藉此可分析有機化改質石墨的成分；以聚丙烯醯胺所改質的氧化石墨，比較添加量的不同，在低添加量時，約在 150°C 時即開始裂解，高添加量的起始裂解溫度會較高，約在 200°C 時才開始裂解，不同的添加量皆在溫度達 500°C 時重量不再改變；而先以十八烷胺反應再加入聚丙烯醯胺的改質氧化石墨，起時裂解溫度均提升至 200°C，如圖 4-17；從表 4-3、4-4 可看出，隨著添加量的增加，組成及裂解溫度的改變。

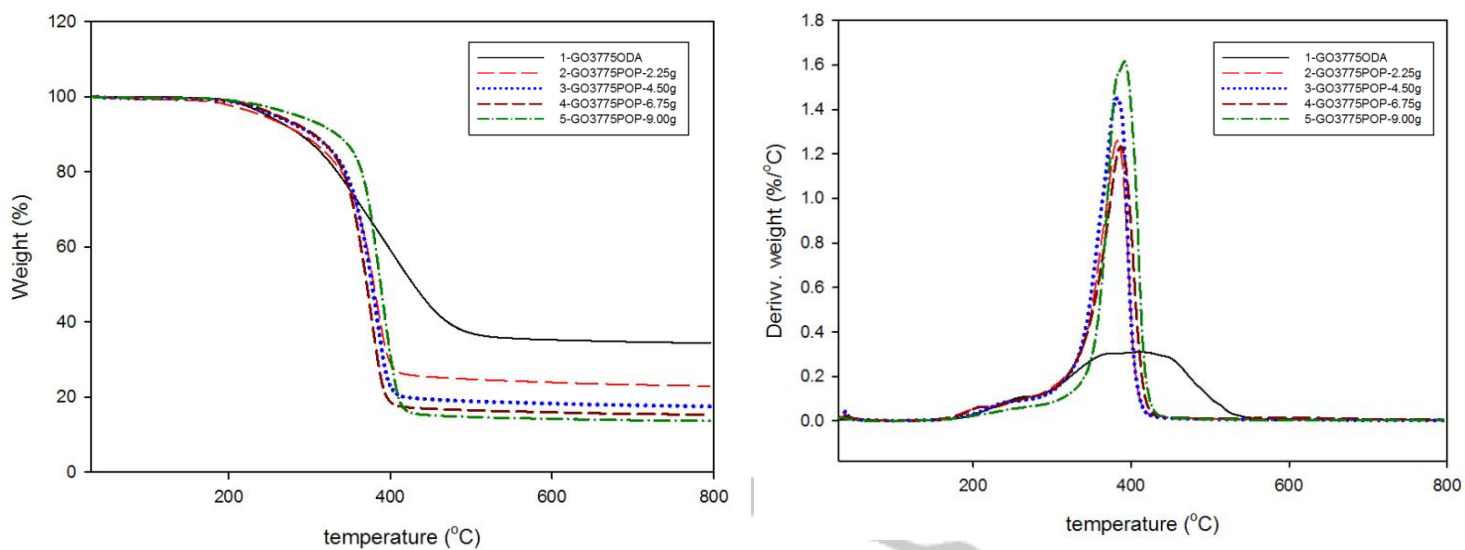


圖 4-16 ODA 改質及不同添加量的 POP4000 改質氧化石墨之 TGA 圖

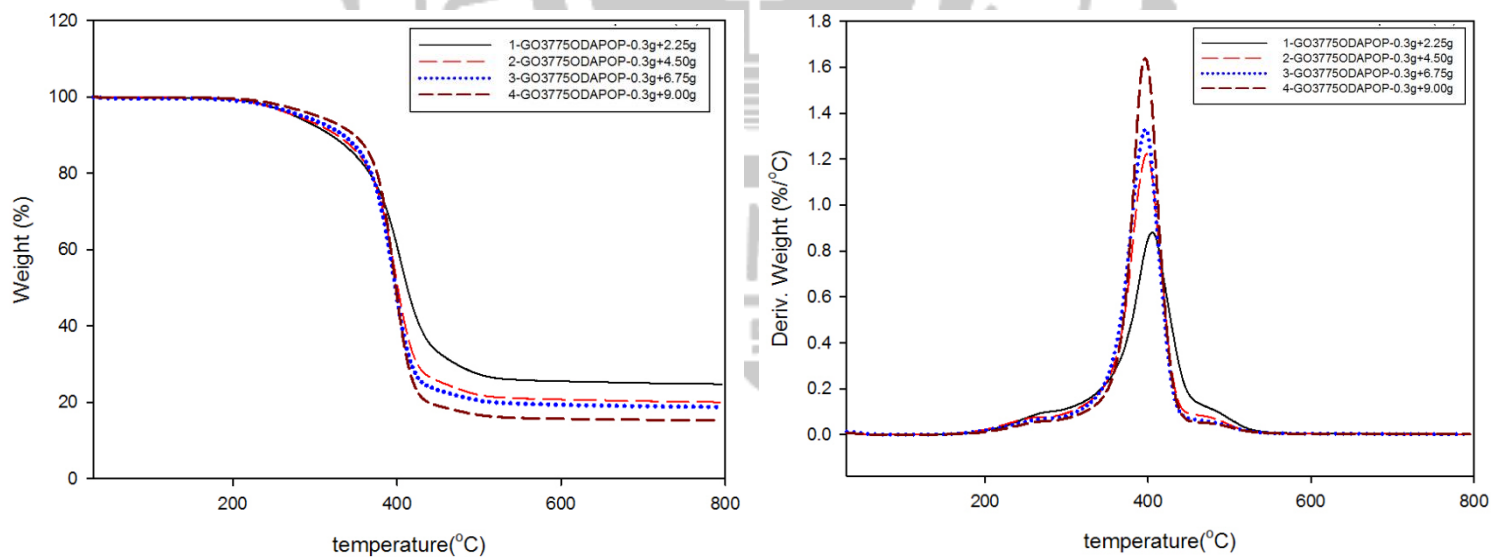


圖 4-17 以 ODA 及不同添加量 POP4000 共同改質氧化石墨之 TGA 圖

介面活性劑添加量	起始裂解溫度(°C)	最大裂解溫度(°C)	TGA 含碳量(%)
0.1g GO3775+0.40g ODA	206.66	380-405.16	40.79
0.1g GO3775+2.25g POP4k	157.96	382.30	21.39
0.1g GO3775+4.50g POP4k	178.29	383.69	19.08
0.1g GO3775+6.75g POP4k	200.33	385.16	16.90
0.1g GO3775+9.00g POP4k	204.39	393.49	13.67

表 4-3 ODA 改質及不同添加量的 POP 改質氧化石墨之裂解溫度及重量組成表

介面活性劑添加量	起始裂解溫度(°C)	最大裂解溫度(°C)	TGA 含碳量(%)
0.1g GO3775+0.3g ODA 2.25g POP4k	213.22	405.08	24.80
0.1g GO3775+0.3g ODA 4.50g POP4k	211.31	398.61	20.06
0.1g GO3775+0.3g ODA 6.75g POP4k	215.90	396.75	18.79
0.1g GO3775+0.3g ODA 9.00g POP4k	217.95	395.43	15.25

表 4-4 以 ODA 及不同添加量 POP 共同改質氧化石墨之裂解溫度及重量組成表

4-1-4 氧化石墨有機化改質奈米複材性質檢測

4-1-4-1 ODA 及 POP4000 改質氧化石墨奈米複材

本研究以溶液法製備馬來酸酐接枝聚丙烯奈米石墨複材，因氧化石墨本身在有機溶劑中分散性不佳，故須以介面活性劑將其改質；以下將探討介面活性劑 ODA 及不同添加量的 POP4000 對於馬來酸酐接枝聚丙烯奈米石墨複材性質的影響。

熱重分析法(TGA)

本研究利用熱重分析儀，分析馬來酸酐接枝聚丙烯奈米複材組成成分；從室溫加熱至 800°C 填充物差異對聚丙烯奈米複材熱性質的影響，並確定複材組成成分。由圖 4-18 可觀察聚丙烯奈米複材層插不同填充，在相同濃度下，重量損失及最大裂解的差異。

觀察最大裂解溫度，添加十八烷胺改質石墨之奈米複材 PB3150/GOODA，最大裂解溫度為 468.34°C；而添加聚丙烯醯胺改質石墨之奈米複材 PB3150/GOPOP，最大裂解溫度為 469.23°C，各成分組成及裂解溫度變化可從圖 4-19、表 4-5 看出；隨著聚丙烯醯胺添加量增加，最大裂解溫度些微增加。

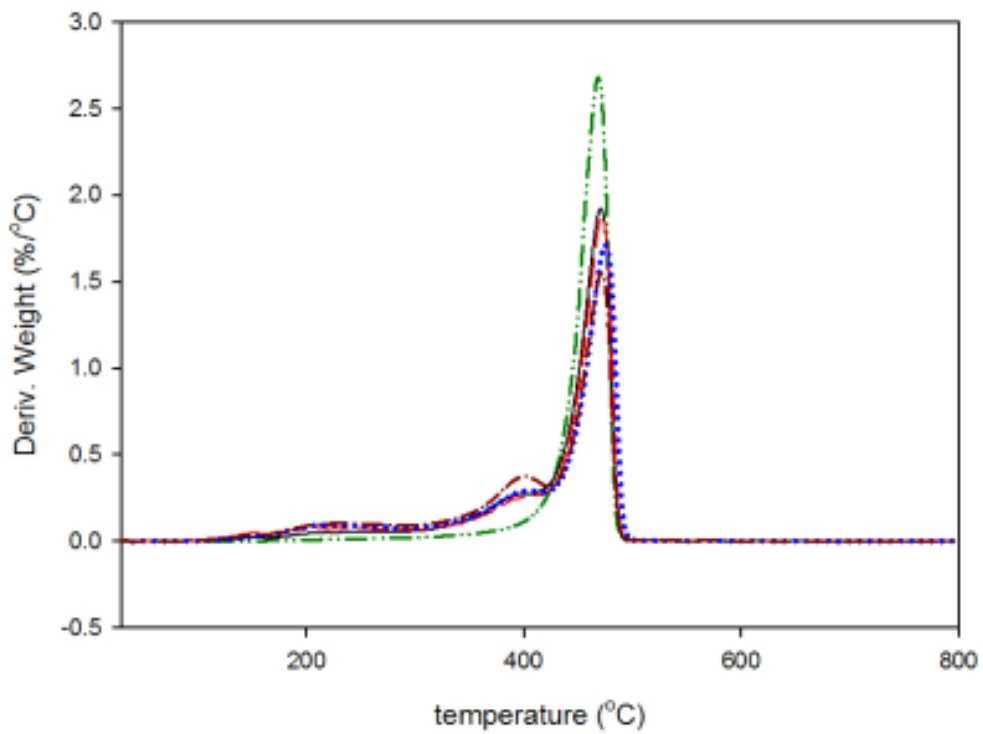
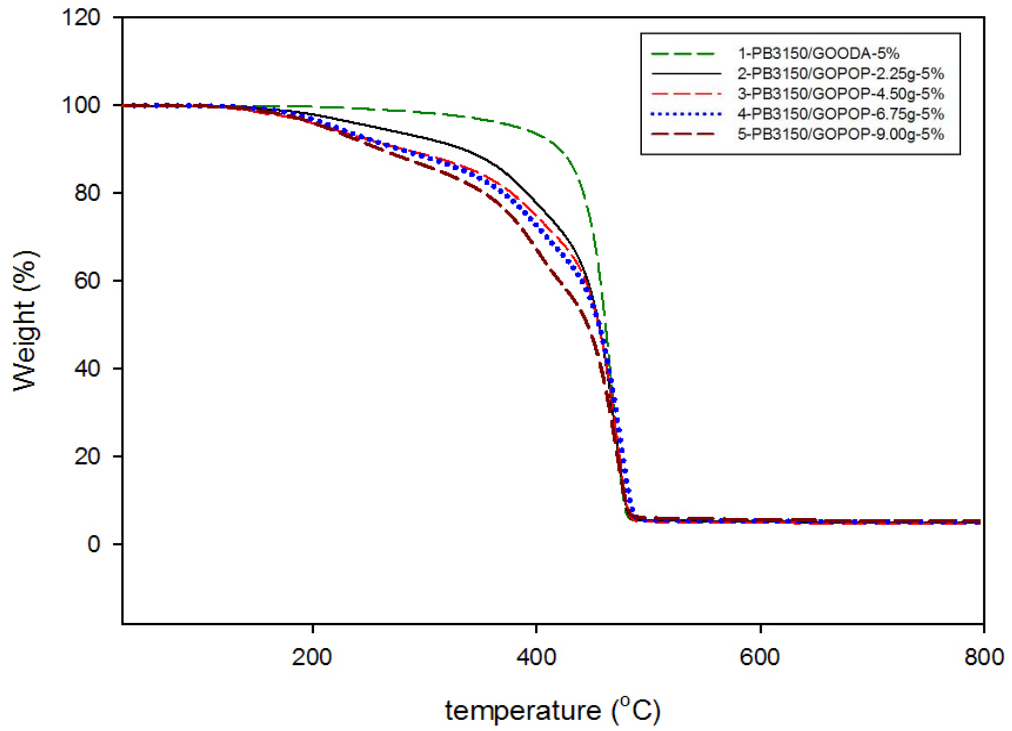


圖 4-18 ODA 改質石墨及不同添加量 POP4000 改質石墨之
馬來酸酐接枝聚丙烯奈米複材 TGA 圖

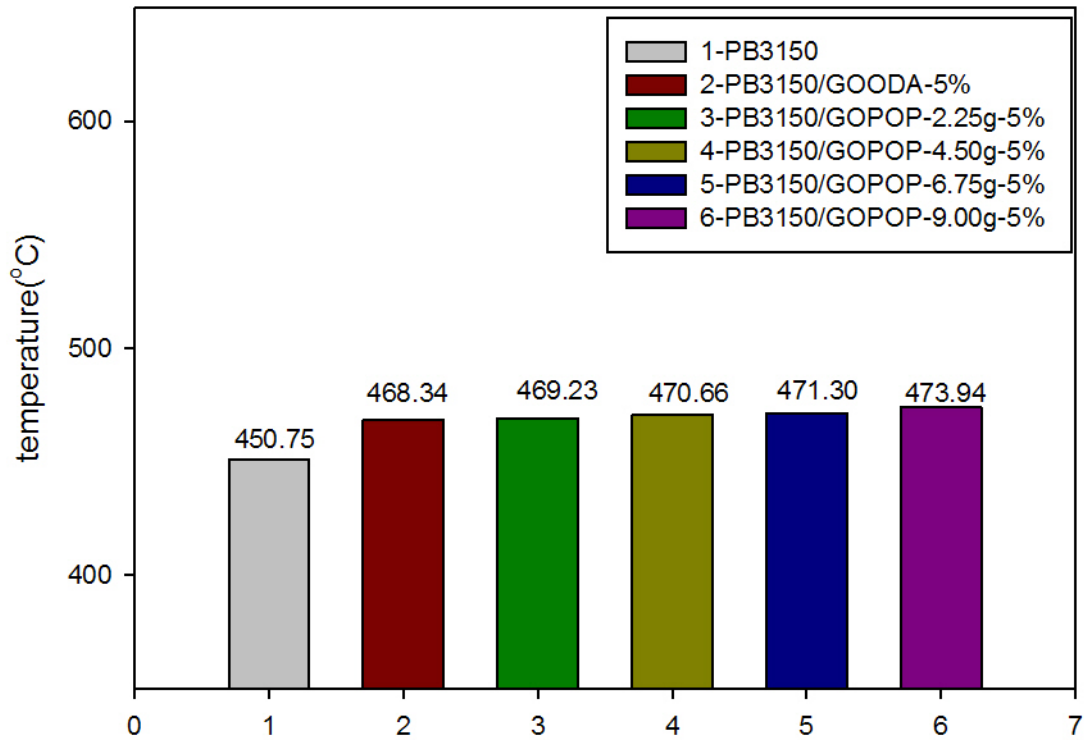


圖 4-19 PB3150、PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 最大裂解溫度示意圖

複材組成比例	起始裂解溫度(°C)	最大裂解溫度(°C)	Polymer (%)	POP 4000 (%)	ODA (%)	O (%)	C (%)
PB3150	-	450.75	100.00	-	-	-	-
PB3150/GOODA-5%	262.44	468.34	87.55	-	5.11	2.26	5.08
PB3150/GOPOP-2.25g-5%	168.71	469.23	76.64	16.45	-	2.86	5.05
PB3150/GOPOP-4.50g-5%	165.34	470.66	71.29	20.82	-	2.85	5.04
PB3150/GOPOP-6.75g-5%	163.55	471.30	66.73	25.28	-	2.89	5.10
PB3150/GOPOP-9.00g-5%	162.80	473.94	63.64	28.46	-	2.86	5.04

表 4-5 ODA 及不同添加量 POP4000 改質石墨之聚丙烯奈米複材組成表

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

藉由掃描式電子顯微鏡，觀察改質氧化石墨在聚丙烯接枝馬來酸酐複材中的分散性；從圖 4-20、4-21 中可以看到，氧化石墨在經過十八烷胺的介面活性劑改質過後，在基材內的分散情形，雖有部分聚集，但效果還是存在；從複材的斷裂面可以看到氧化石墨經過改質過後，單片的厚度。

而以較大分子量的聚丙烯醚胺改質氧化石墨，石墨在聚合物中分散較均勻，因此較難從表面斷裂中觀察，僅有少部分石墨片露出，且表面也較為平滑，如圖 4-22、4-23 所示。



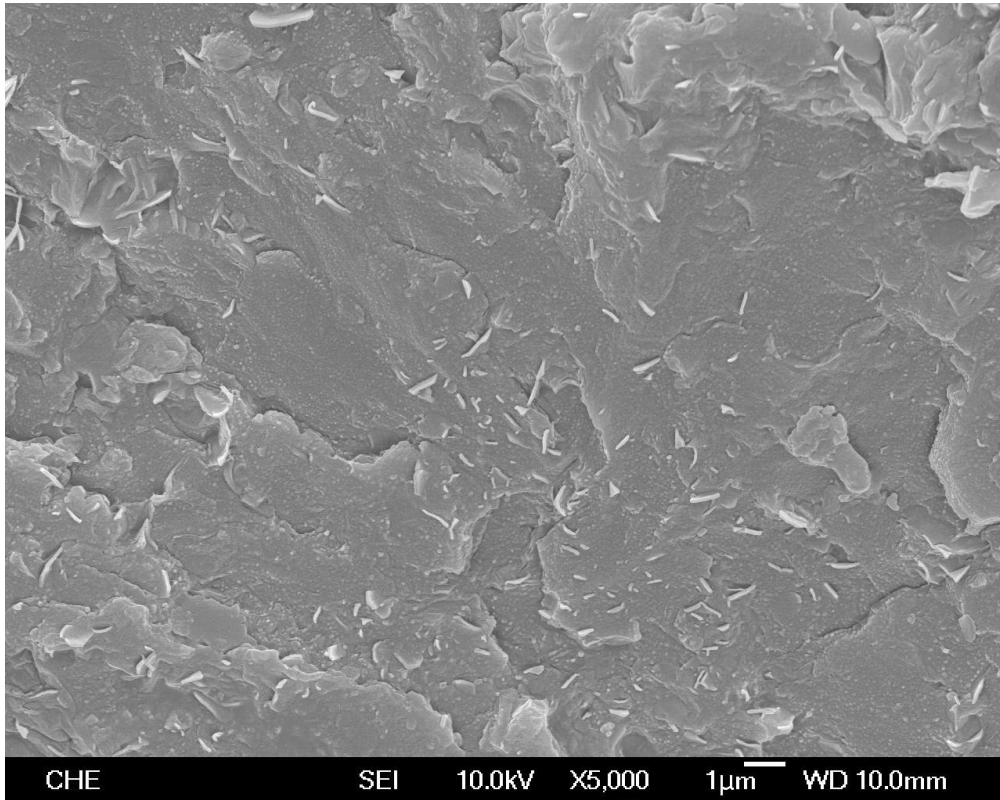


圖 4-20 PB3150/GOODA-5%之複材 SEM 圖(5kX)

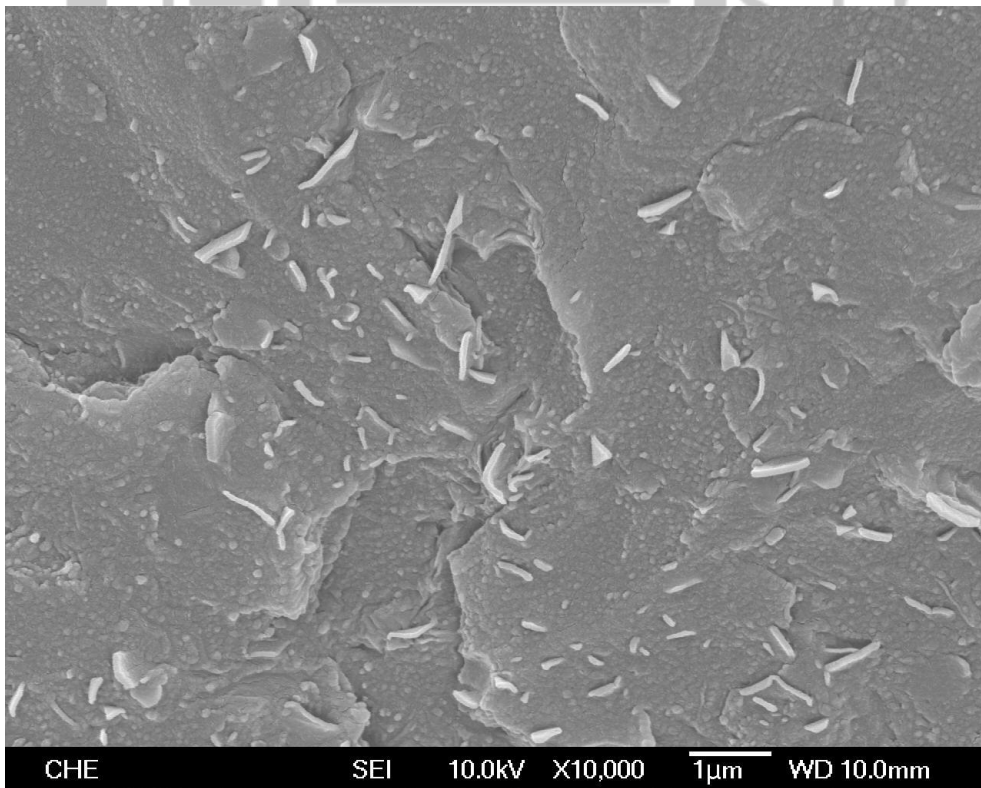


圖 4-21 PB3150/GOODA-5%之複材 SEM 圖(10kX)

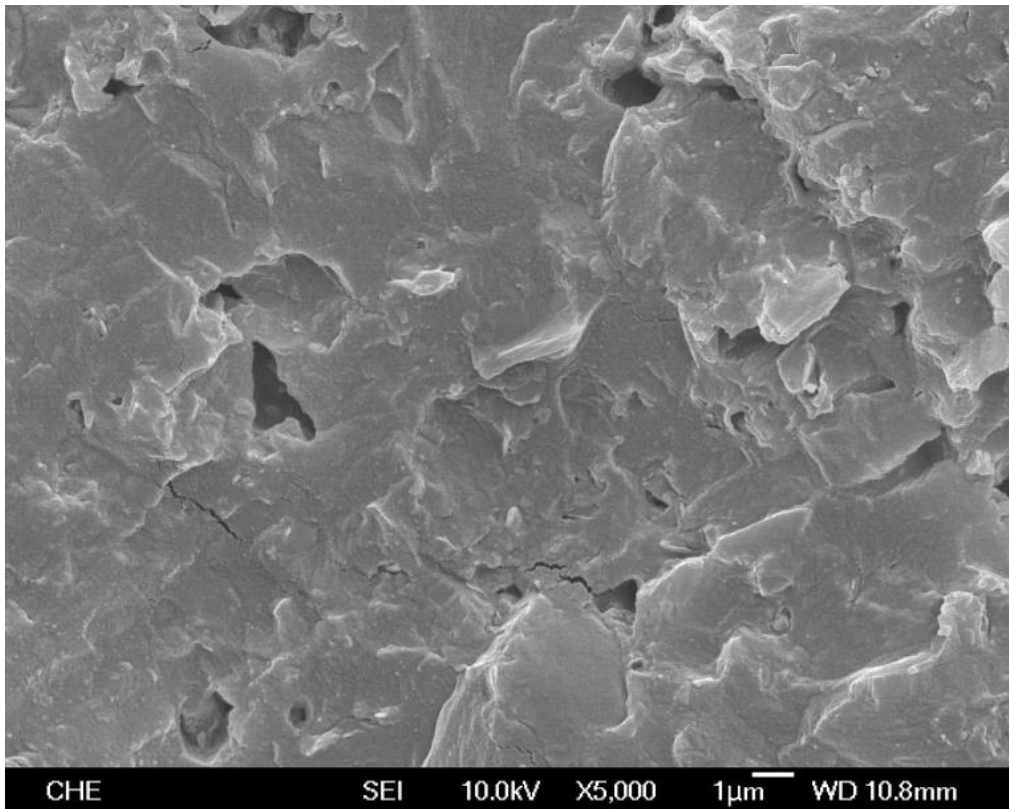


圖 4-22 PB3150/GOPOP-6.75g-5%之複材 SEM 圖(5kX)

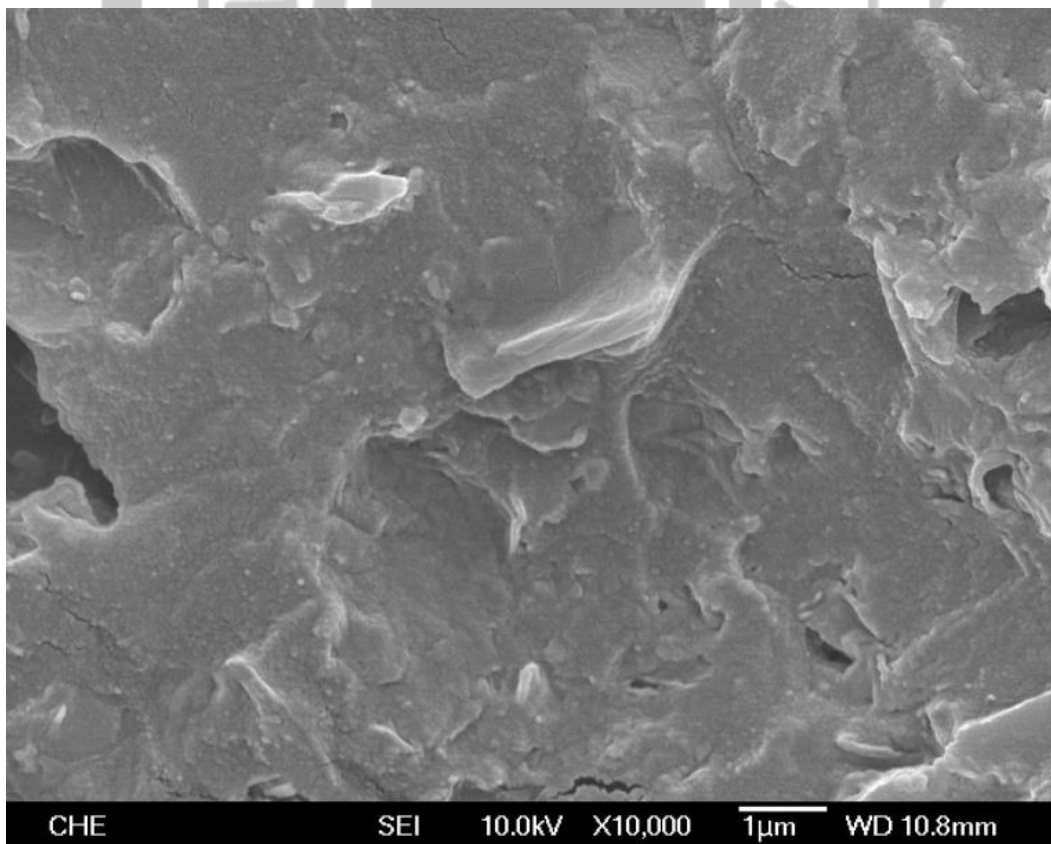


圖 4-23 PB3150/GOPOP-6.75g-5%之複材 SEM 圖(10kX)

示差掃描量熱法(DSC)

由 DSC 可觀察到單斜晶體的結晶相 α 特徵峰，在基材馬來酸酐接枝聚丙烯分別加入改質石墨製成奈米複材後， T_m 、 T_c 、熔融峰及結晶峰都有明顯上升的趨勢；因為石墨本身具有良好的導熱性質，因此改質石墨分別在基材中層插，因此 T_m 及熔融峰也隨之提升。由表 4-6 可得知，隨著改質石墨中聚丙烯醯胺的添加量增加， ΔH_m 下降，表示聚丙烯醯胺所佔的含量較多時，會阻礙基材聚丙烯結晶，使得結晶速度變慢。圖 4-24、4-25 為 DSC 分析結果。

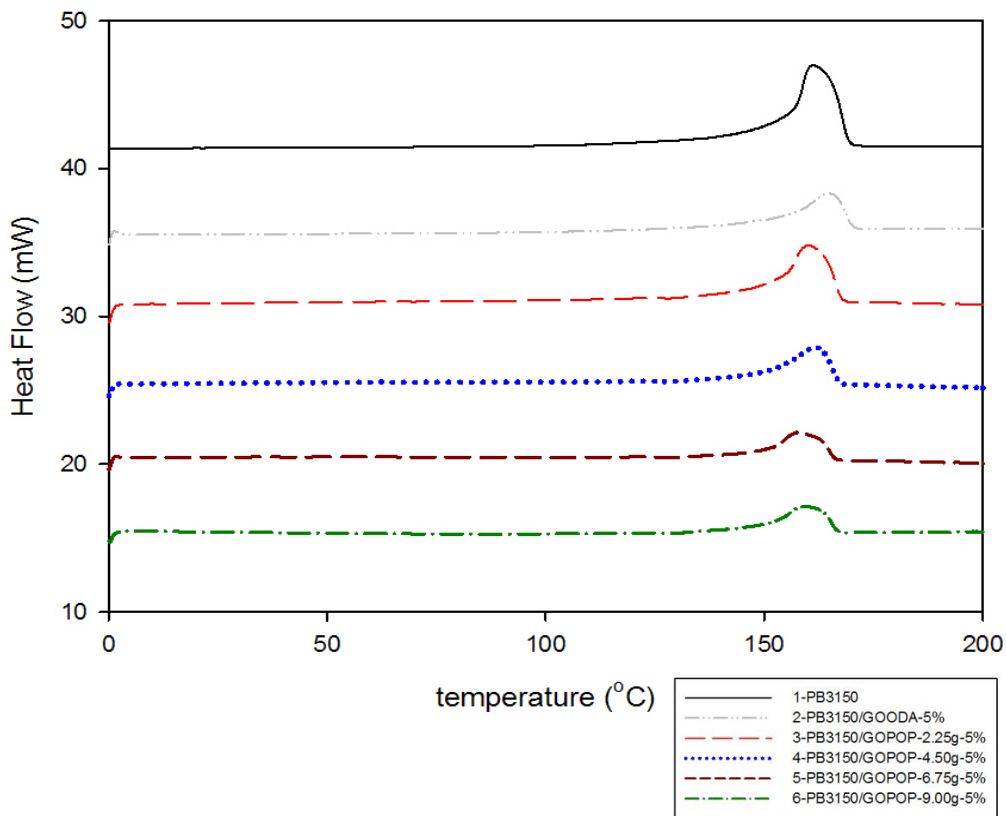


圖 4-24 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之升溫掃描 DSC 分析圖

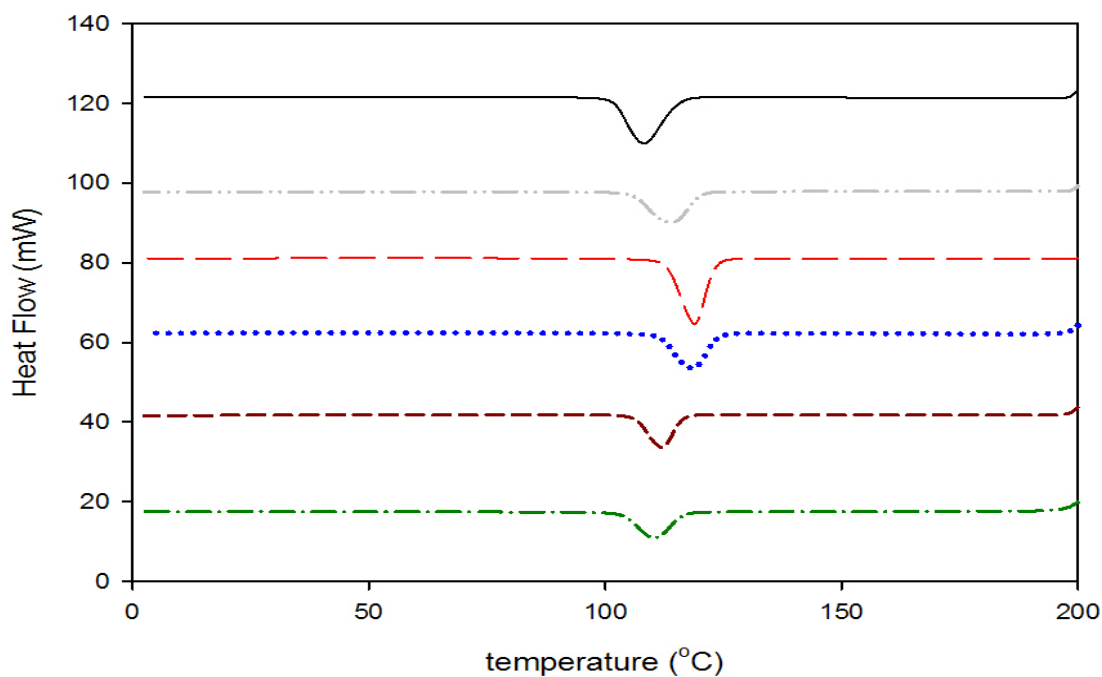


圖 4-25 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之降溫掃描 DSC 分析圖

Sample code	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)		T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	
		Polymer (Uncorrected)	Polymer (corrected)		Polymer (Uncorrected)	Polymer (corrected)
PB3150	157.52	89.21	89.21	108.28	90.61	90.61
PB3150/GOODA-5%	164.71	85.60	97.78	113.91	88.68	101.29
PB3150/GOPOP-2.25g-5%	160.05	120.26	158.99	115.60	115.85	153.16
PB3150/GOPOP -4.50g-5%	161.72	88.45	124.07	114.60	86.14	120.83
PB3150/GOPOP-6.75g-5%	159.37	68.33	102.40	111.91	71.93	107.79
PB3150/GOPOP -9.00g-5%	157.90	62.93	98.8	110.55	65.65	103.16

表 4-6 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之降溫掃描 DSC 分析結果

動態機械分析(DMA)

在動態機械分析上，利用固定頻率對相同石墨含量複材進行升溫掃描；由圖 4-26 可知，當改質石墨與基材層插結合後，隨著溫度的上升，儲存模數下降，而以十八烷胺改質石墨所製成的複材 PB3150/GOODA，提升的基材強度最大，因另外一種改質劑聚丙烯醯胺所製成的複材 PB3150/GOPOP，本身屬於一種大分子量的聚合物，當在複材所佔的含量較多時，會導致基材馬來酸酐聚丙烯在總量中減少，使得機械強度下降，且隨著添加量越多，機械強度越低，如表 4-7。

觀察損失模數，可發現添加以聚丙烯醯胺改質石墨的複材，約在 -50°C 時，有一個明顯的 peak，表示在複材中，聚丙烯醯胺與基材聚丙烯分相，導致機械強度下降，如圖 4-27。

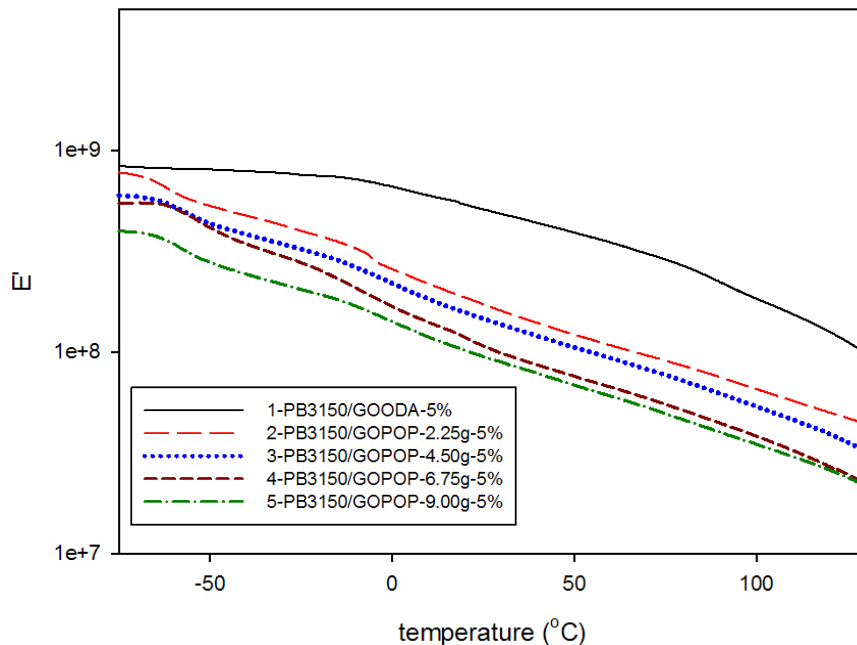


圖 4-26 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之 DMA 儲存模數

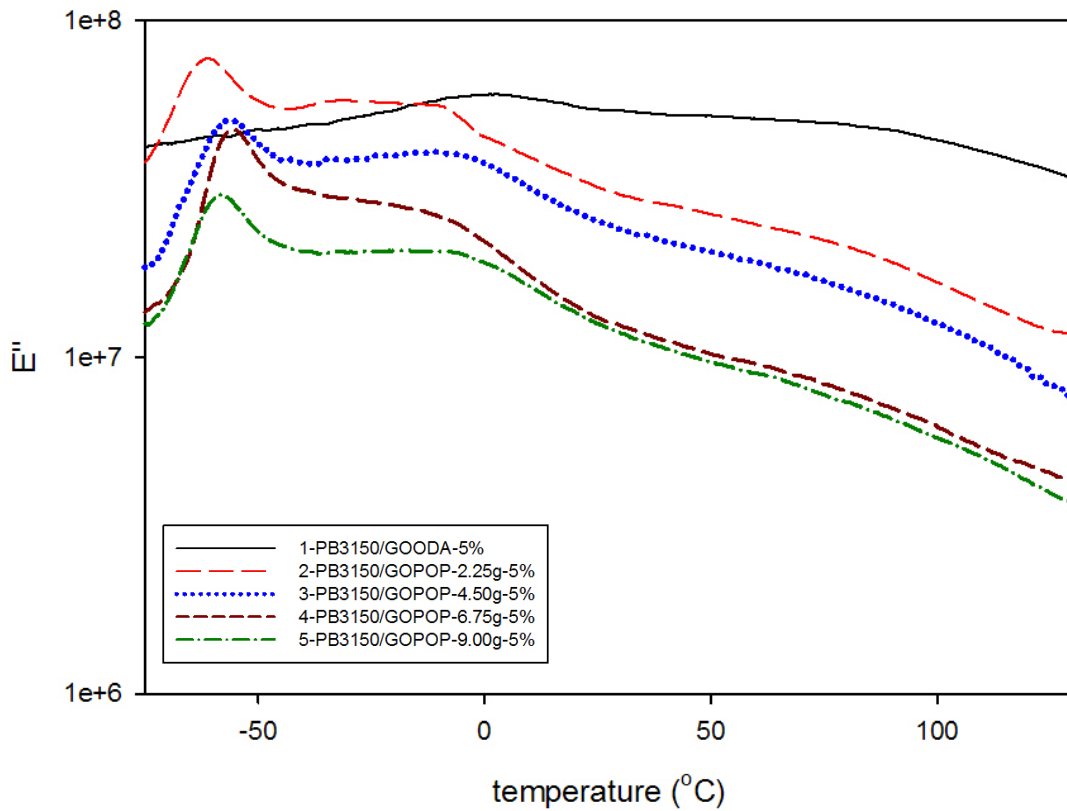


圖 4-27 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之 DMA 損失模數

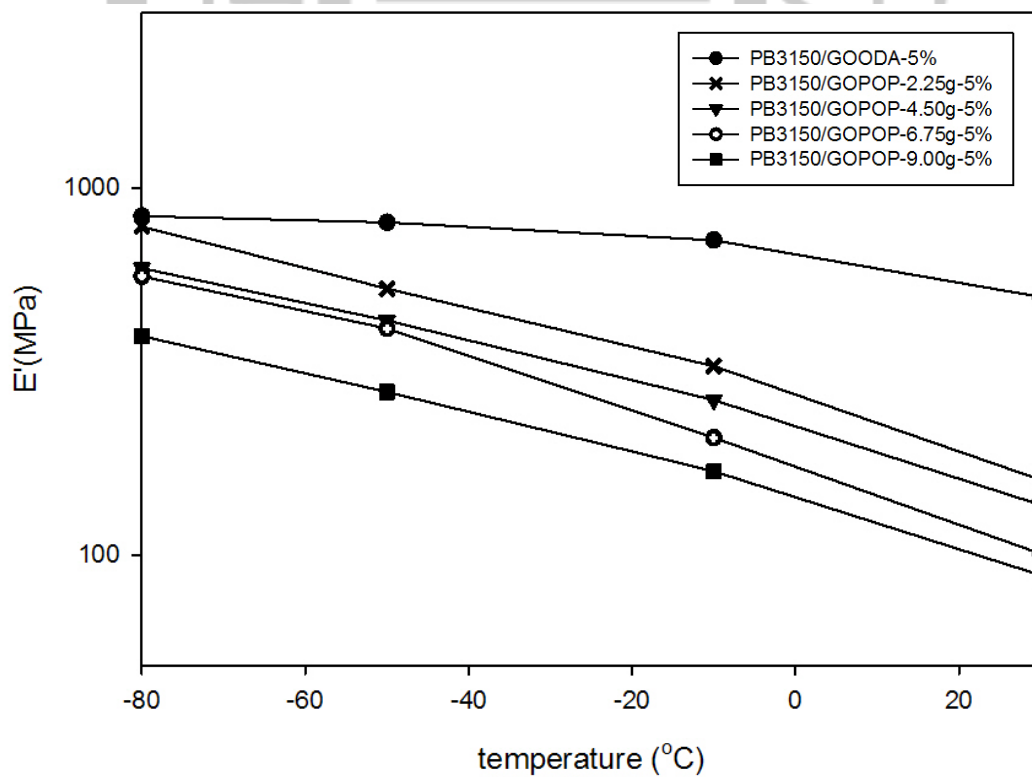


圖 4-28 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之 DMA 分析結果

	E' (MPa)				Tg (°C)
	-80°C	-50°C	-10°C	30°C	
PB3150/GOODA-5%	838.32	805.96	720.58	504.64	1.03
PB3150/GOPOP-2.25g-5%	784.58	531.49	326.95	160.04	-8.77
PB3150/GOPOP -4.50g-5%	604.20	435.27	264.22	136.78	-4.55
PB3150/GOPOP-6.75g-5%	547.55	414.21	208.45	100.68	-5.36
PB3150/GOPOP -9.00g-5%	394.60	277.83	168.94	87.88	-5.61

表 4-7 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之 DMA 分析結果

熱傳導係數

本研究以 DSC 測定奈米複材之熱傳導係數；以低升溫速率對改質石墨奈米複材測試；將改質石墨製成的奈米複材，與導熱性質較好的石英做比較，如圖 4-29；其測定方法是將熱導較佳的石英作為標準，將其 DSC 所測得之斜率與添加改質石墨的聚丙烯複材斜率推算，其中以十八烷胺改質石墨所製成的奈米複材 PB3150/GOODA，具有較佳的熱導係數。

因馬來酸酐接枝聚丙烯為熱的不良導體，其熱傳導係數為 0.1775(W/mk)，加入十八烷胺改質石墨後，熱導係數獲得提升；而加入另一種改質劑聚丙烯醯胺所改質的石墨，在低添加量時熱導係數有些微增加，但隨著添加量增加，熱導係數反而下降；因大分子量改質劑聚丙烯醯胺，會與基材分相，阻礙高分子傳熱，雖然有添加石墨，但改質劑所佔比例仍大於石墨，因此熱導提升效果不佳，如表 4-8 所示。

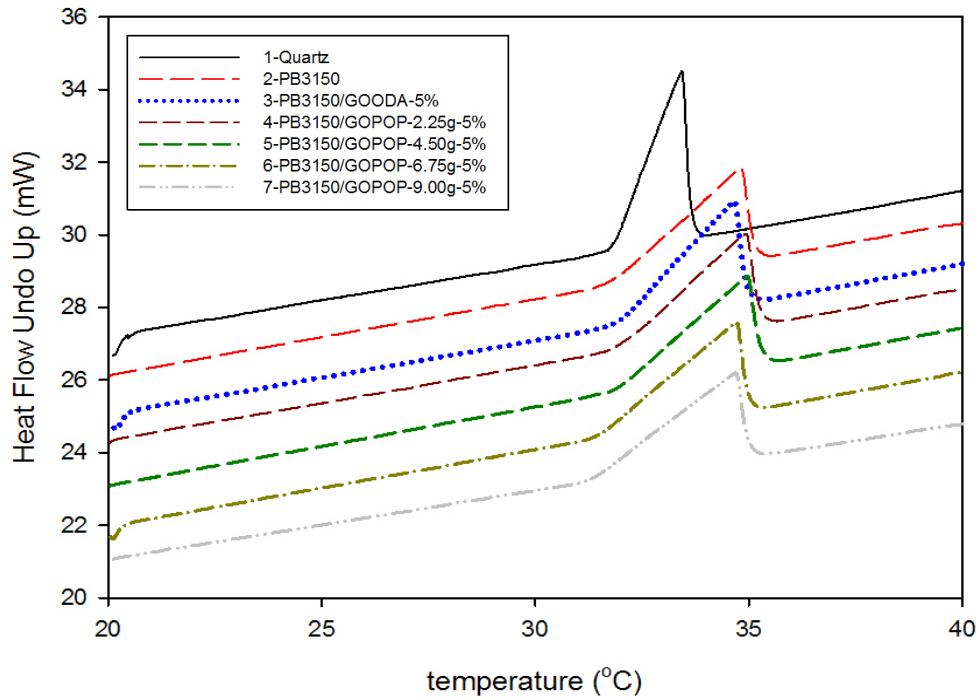


圖 4-29 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之熱傳導係數分析圖

Sample	K(W/mk)	Slope(Mw/°C)
Quartz	1.37	1.804
PB3150	0.1775	0.6494
PB3150/GOODA-5%	0.2860	0.8243
PB3150/GOPOP-2.25-5%	0.2142	0.7133
PB3150/GOPOP-4.50-5%	0.1988	0.6872
PB3150/GOPOP-6.75-5%	0.1915	0.6745
PB3150/GOPOP-9.00-5%	0.1844	0.6619

表 4-8 PB3150/GOODA、PB3150/GOPOP 不同添加量之熱傳導係數分析數據

介電分析(DEA)

大部分高分子的物質在一般狀況下為電的不良導體，但若在一外加電場影響下，可使高分子中的離子雜質或者高分子鏈上之偶極矩(極性基)開始做定向排列，此定向排列使高分子產生微小的電容及電導能力。藉由偵測高分子在電場中電容與電導能力，可了解高分子在不同溫度頻率下偶極矩的排列，進而得知其分子運動情形及黏度變化。

探討 PB3150/GOPOP 不同比例 POP 添加量，定頻溫度掃描：相同頻率下，低溫時介質處於玻璃態，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。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，其產生的情況也有所不同。當頻率越高，分子鏈無法隨著電場變化方向而排列，所以 ϵ' 與 ϵ'' 較低；隨著濃度增加， ϵ' 與 ϵ'' 也會提升，如圖 4-30~圖 4-33 所示。

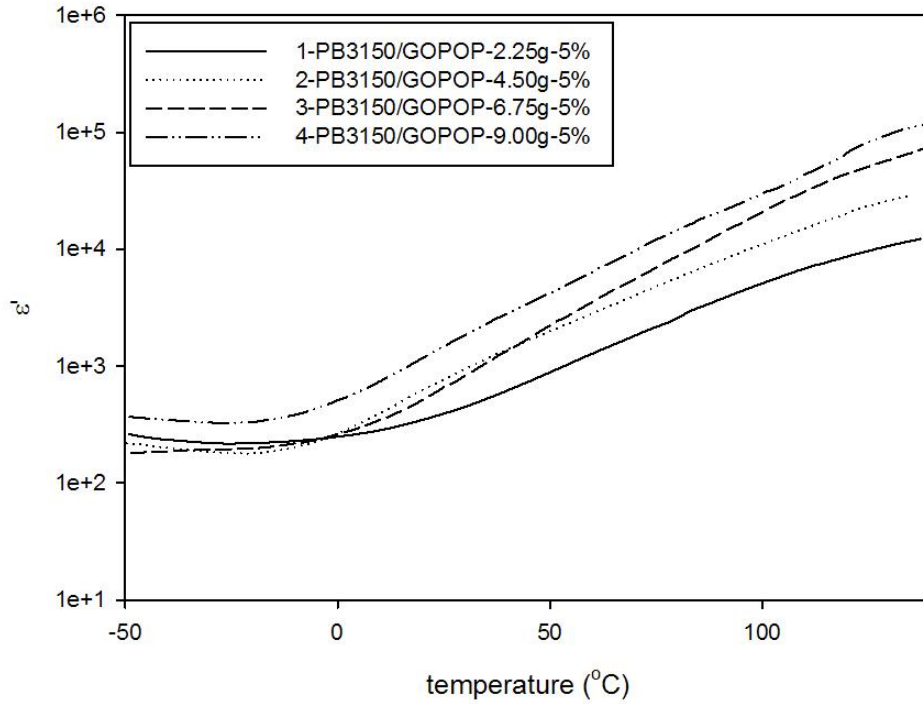


圖 4-30 PB3150/GOPOP 不同添加量之 ε' 對溫度分析圖(10Hz)

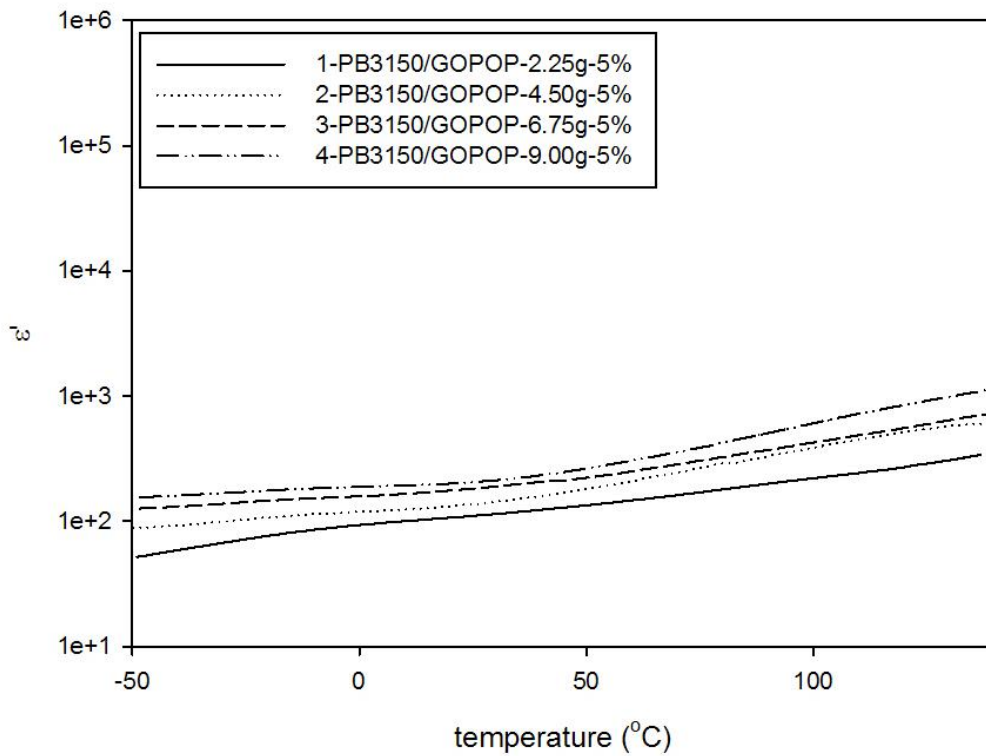


圖 4-31 PB3150/GOPOP 不同添加量之 ε' 對溫度分析圖(1000Hz)

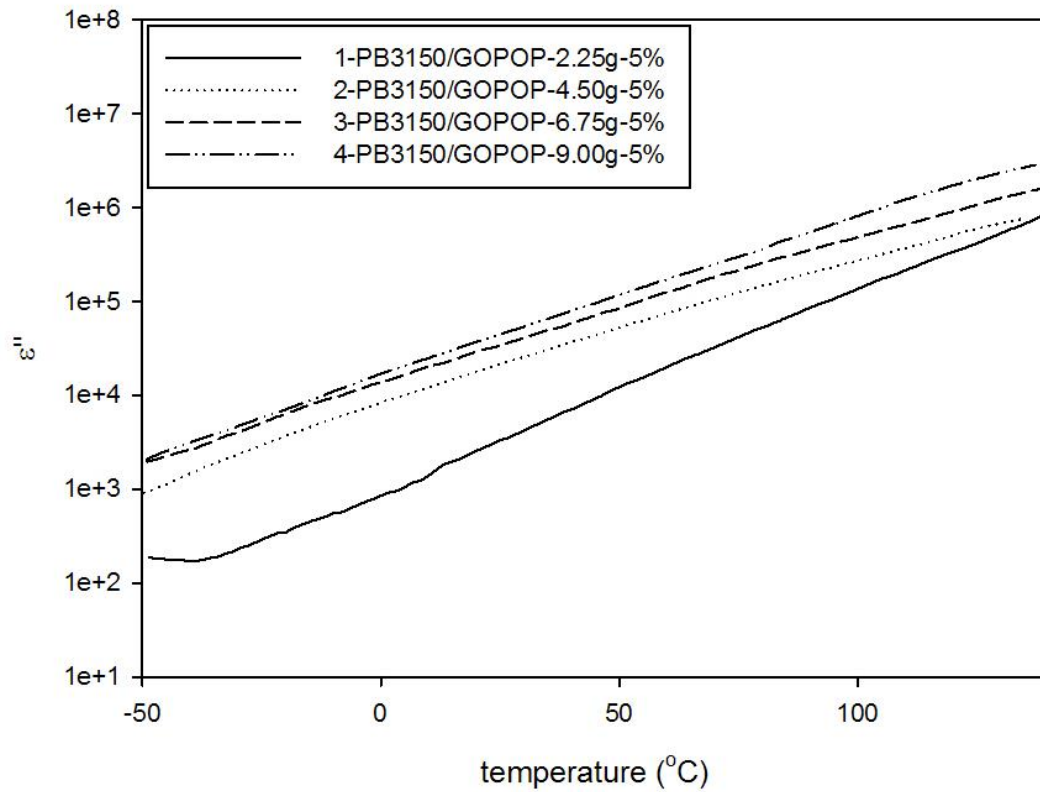


圖 4-32 PB3150/GOPOP 不同添加量之 ϵ'' 對溫度分析圖(10Hz)

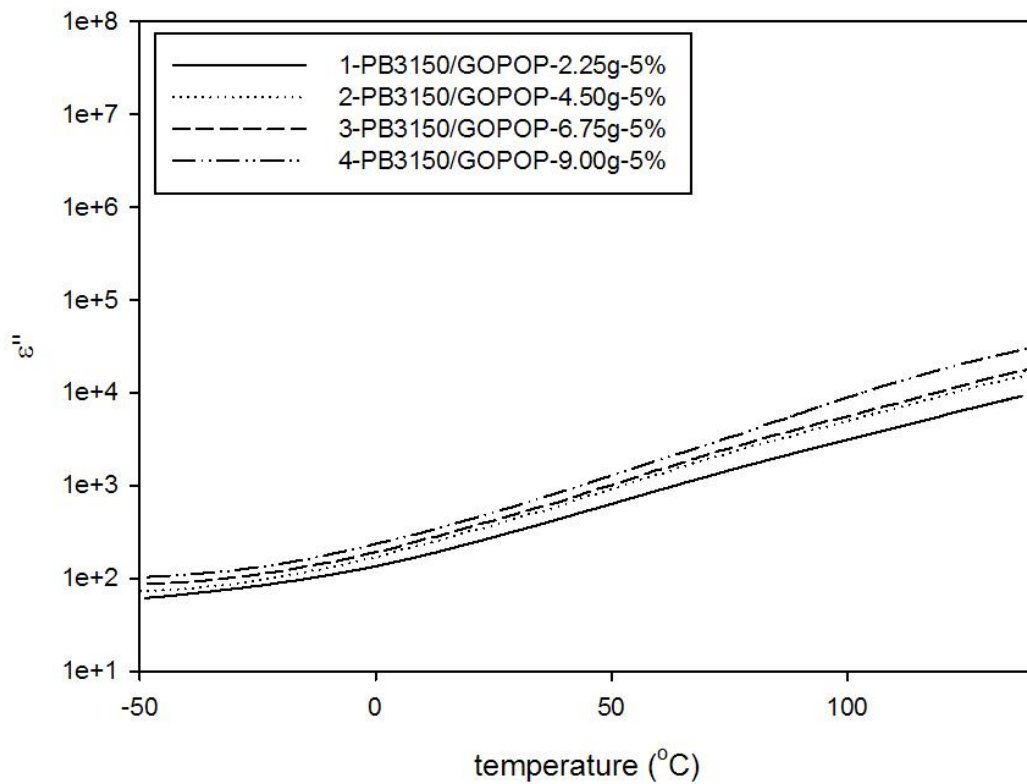


圖 4-33 PB3150/GOPOP 不同添加量之 ϵ'' 對溫度分析圖(1000Hz)

定溫頻率掃描可觀察到 ϵ' 、 ϵ'' 與 σ_{ac} 對頻率所做之圖。圖 4-34 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，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，如圖 4-35。

離子導電度可以用來了解高分子鏈的運動鬆弛情況。而離子導電度跟黏度有很大的關係，因為流動性象徵離子可在樣品內流動之難易度，故離子導電度與頻率成正比。當溫度為定值時，低頻率之離子導電度會出現平原區，可決定 σ_{ac} 。反之，在高頻率時，離子導電度同時反映了直流電與交流電效應所以在於高頻時，會稍微的增加。如圖 4-36。

從 M'' 對頻率的作圖中，可以觀察到介電鬆弛現象的發生，在高頻率下，因為電場的變換加快，高分子的偶級轉向跟不上電場的變化，使得高分子鏈鬆弛，而隨著 POP 的量增加，鬆弛現象較不明顯，如圖 4-37。

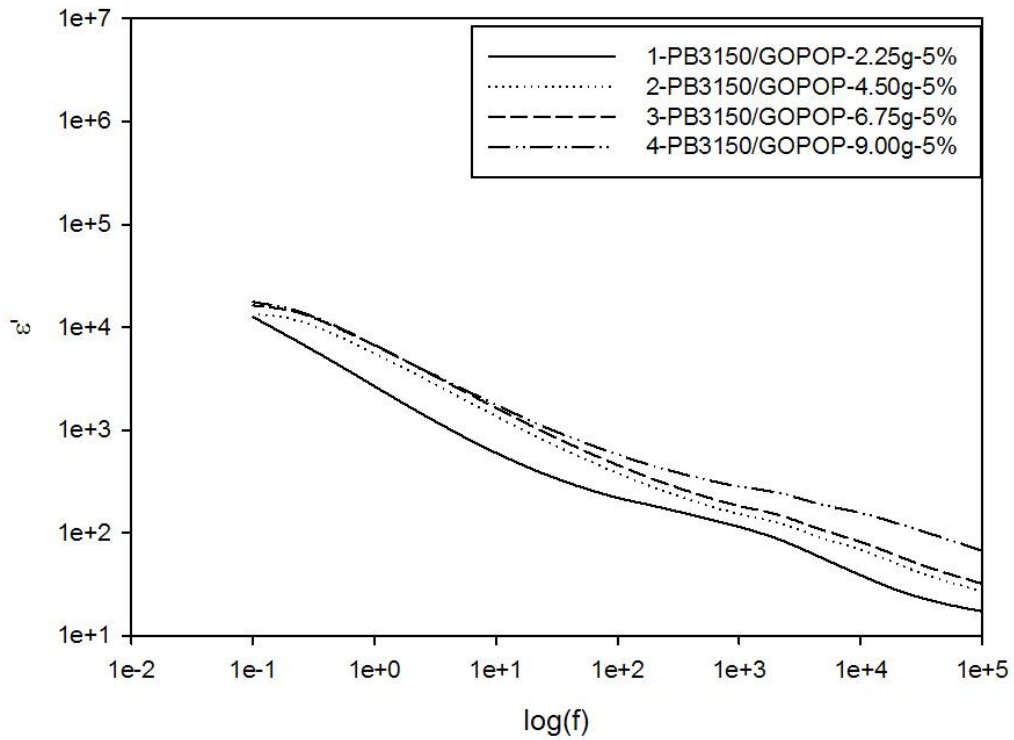


圖 4-34 PB3150/GOPOP 不同添加量定溫下之 ϵ' 對頻率分析圖(60°C)

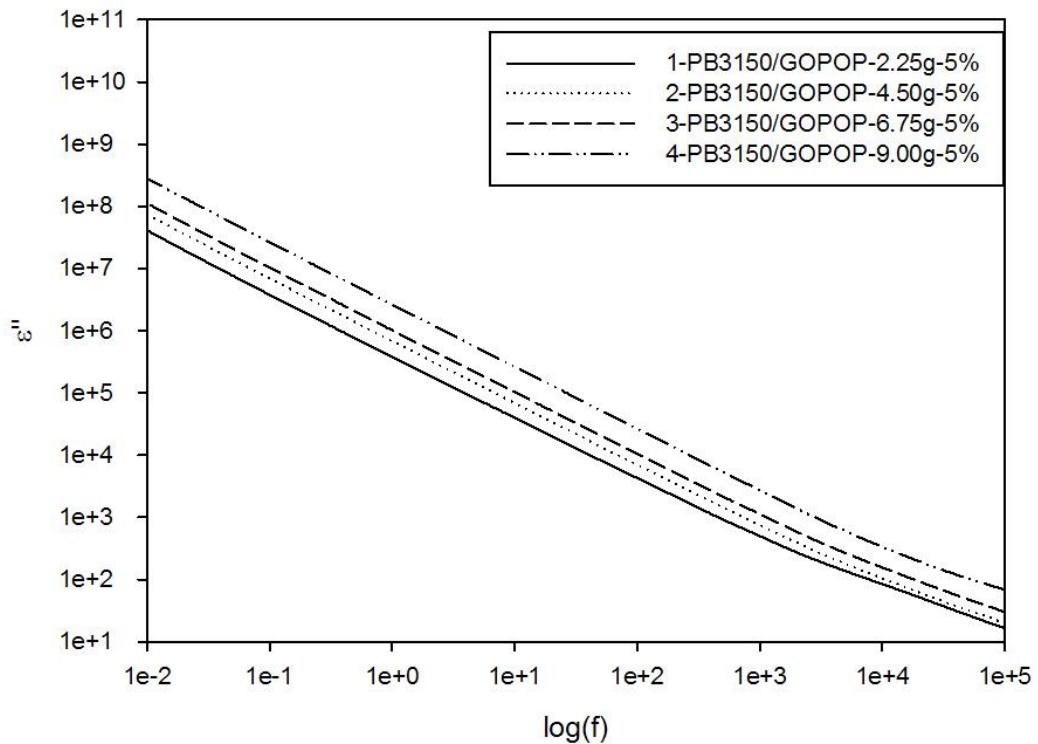


圖 4-35 PB3150/GOPOP 不同添加量定溫下之 ϵ'' 對頻率分析圖(60°C)

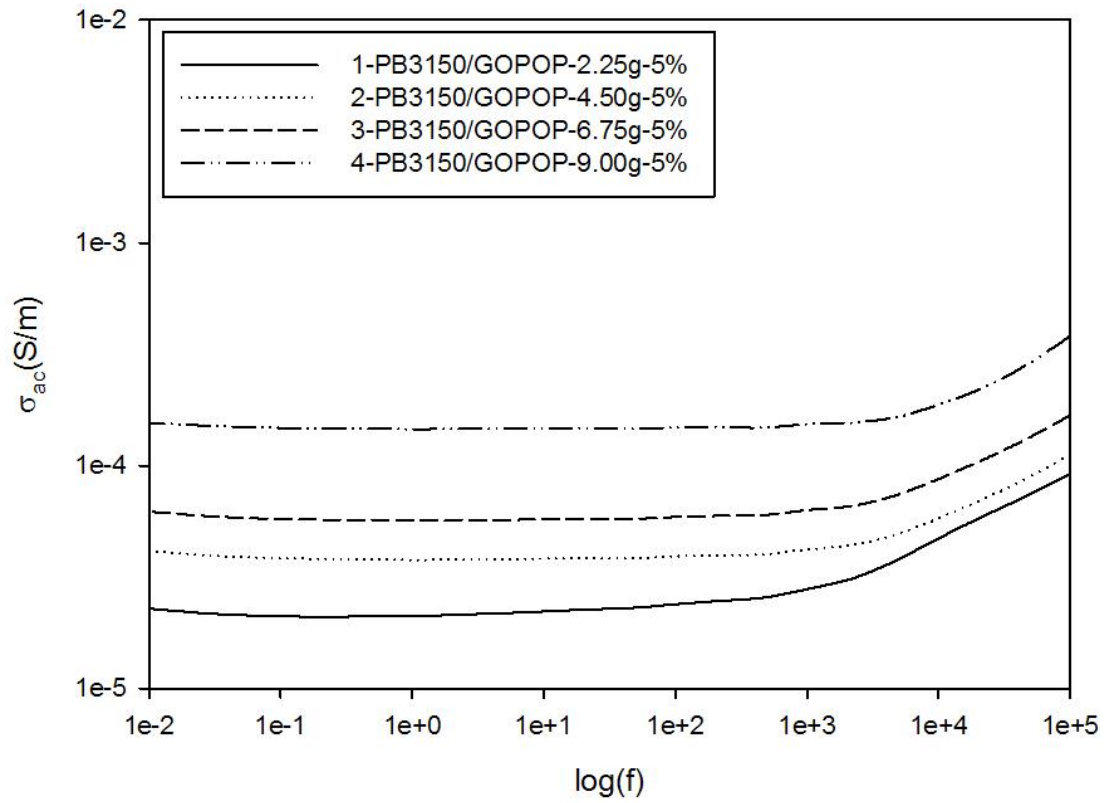


圖 4-36 PB3150/GOPOP 不同添加量定溫下之 σ 對頻率分析圖(60°C)

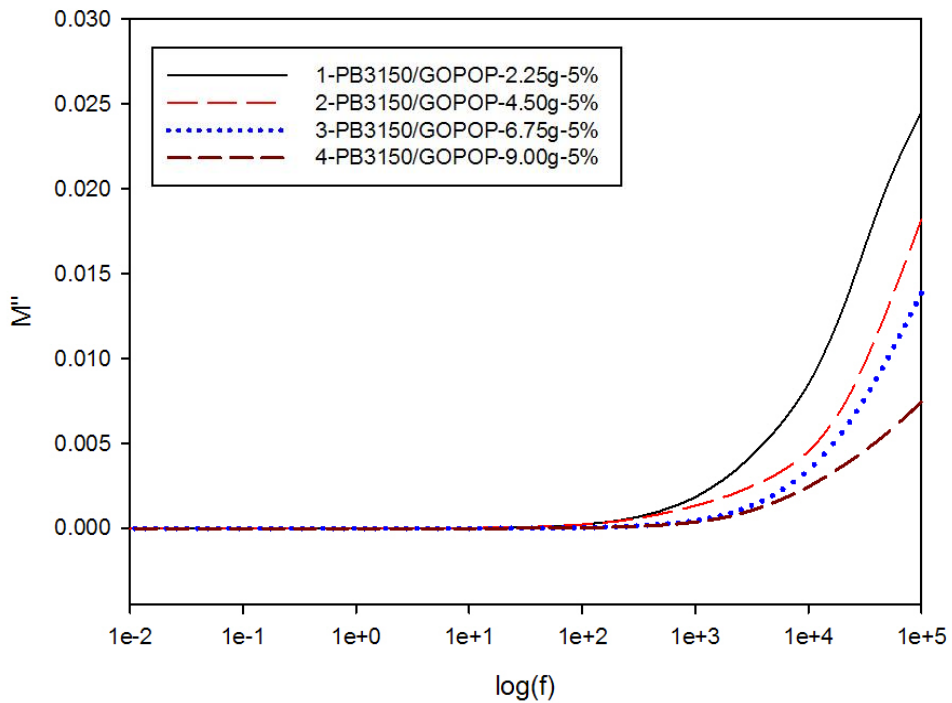


圖 4-37 PB3150/GOPOP 不同添加量定溫下之 M'' 對頻率分析圖(60°C)

4-1-4-2 ODA、POP4000 共同改質氧化石墨奈米複材

因長碳鏈介面活性劑聚丙烯醯胺添加量多時，會包覆在氧化石墨表面，使得層插進入層與層間的量較少；為了改善此種現象，因此本研究先以短碳鏈介面活性劑十八烷胺，先行撐開氧化石墨層間距，使得聚丙烯醯胺容易進入氧化石墨層與層間，在高添加量時，也能獲得較佳的石墨薄片。

本研究在改質氧化石墨過程中，固定短碳鏈十八烷胺添加量，改變長碳鏈聚丙烯醯胺添加量，當製成奈米石墨複材時，進行介電、熱導及機械性質測試，找出提升比例最大之配方。

熱重分析法(TGA)

測定改質氧化石墨組成及裂解溫度；觀察奈米複材最大裂解溫度，其溫度範圍約在 470°C，而純基材 PB3150 最大裂解溫度為 450°C，改質氧化石墨添加後，確實提高基材最大裂解溫度，如圖 4-38、4-39、表 4-9 所示。

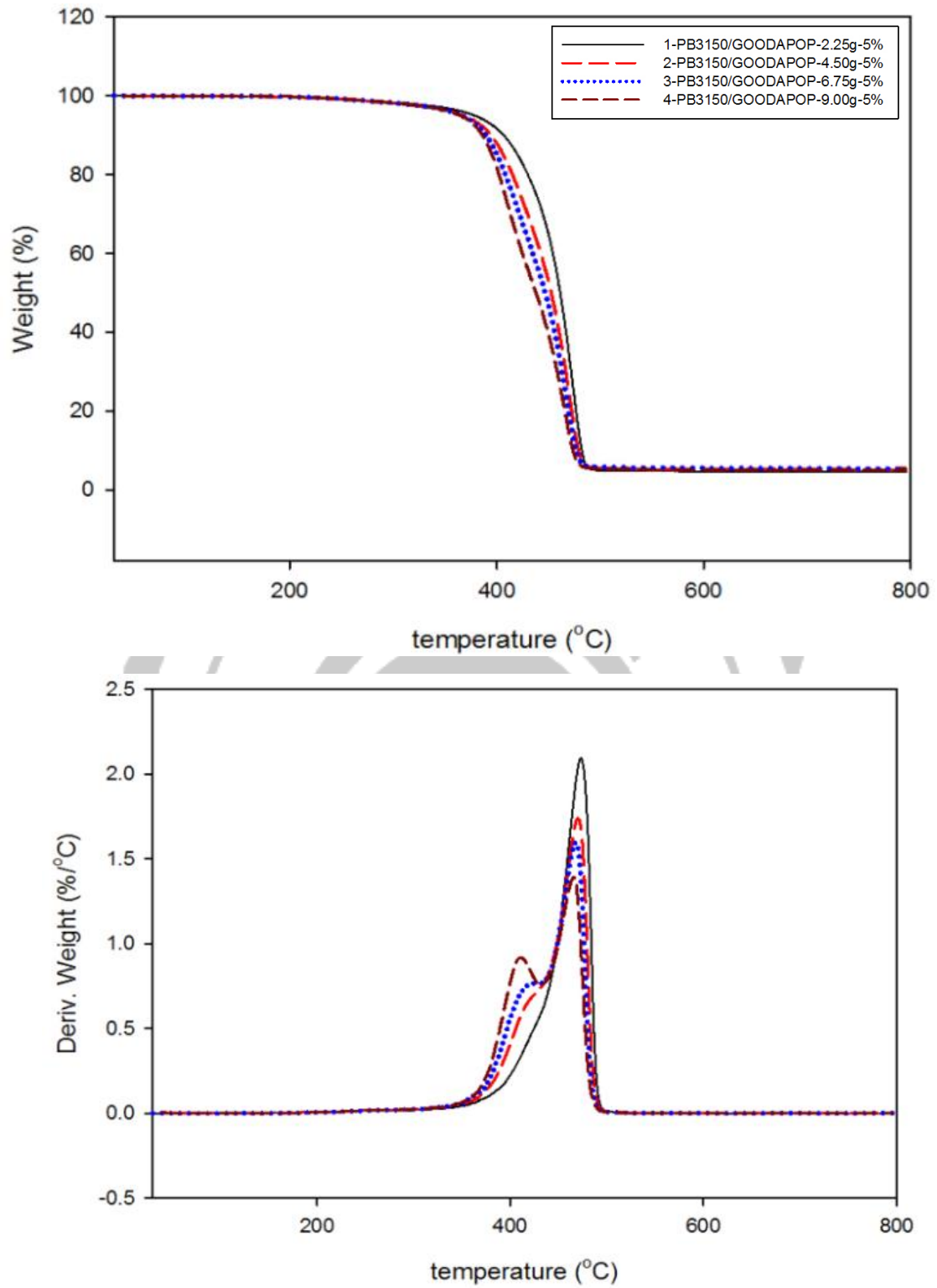


圖 4-38 PB3150/GOODAPOP 奈米石墨複材 TGA 圖

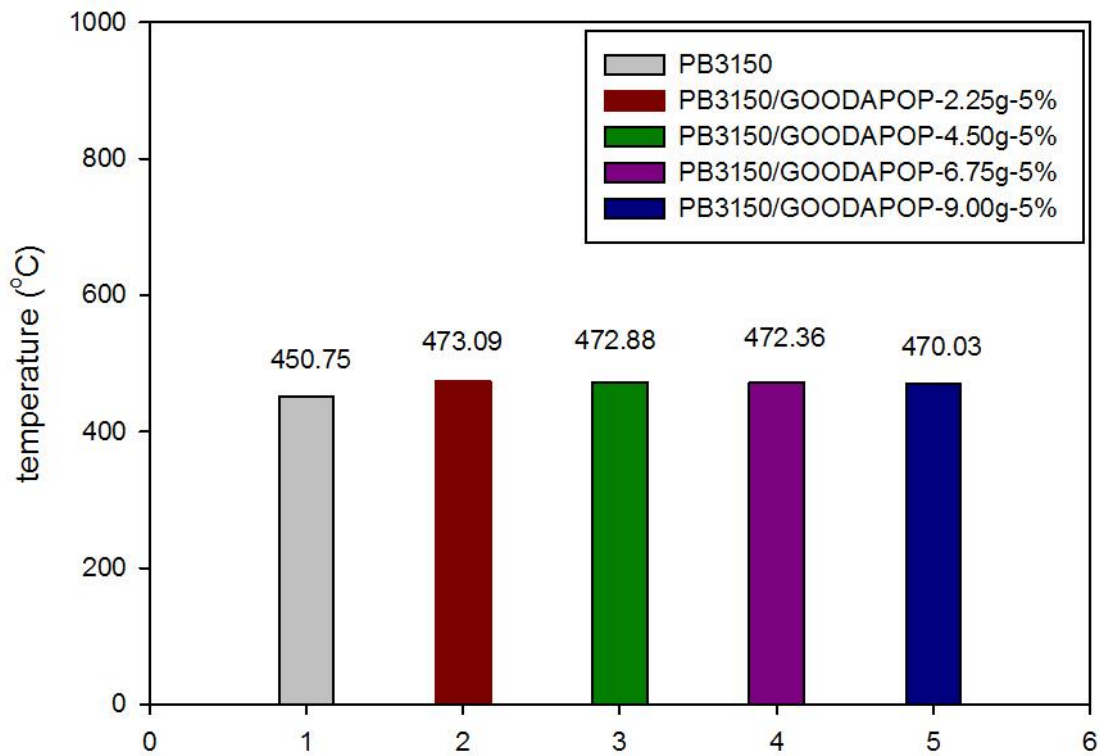


圖 4-39 PB3150、PB3150/GOODAPOP 最大裂解溫度示意圖

複材組成比例	起始裂解溫度(°C)	最大裂解溫度(°C)	Polymer (%)	POP 4000 (%)	ODA (%)	O (%)	C (%)
PB3150	-	450.75	100.00	-	-	-	-
PB3150/GOODAPOP-2.25g-5%	262.60	473.09	79.83	15.09			5.08
PB3150/GOODAPOP-4.50g-5%	262.41	472.88	75.06	19.88			5.06
PB3150/GOODAPOP-6.75g-5%	262.92	472.36	71.09	23.82			5.09
PB3150/GOODAPOP-9.00g-5%	263.94	470.03	67.21	27.70			5.09

表 4-9 PB3150/GOODAPOP 奈米石墨複材組成表

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

藉由掃描式電子顯微鏡，觀察改質氧化石墨在聚丙烯接枝馬來酸酐複材中的分散性；從圖 4-40 及圖 4-41 中可以看到，氧化石墨在經過十八烷胺及聚丙烯醯胺的介面活性劑改質過後，在基材內的分散情形；從複材的斷裂面可以看到氧化石墨經過改質過後，單片的厚度。

由兩種介面活性劑改質過的氧化石墨，從紅外線光譜分析得知石墨表面具備兩種介面活性劑特有的官能基，從 SEM 圖中可看出，複材斷面較為平滑，石墨不易露出，但有部分石墨可被觀察到，聚集的現象減少。



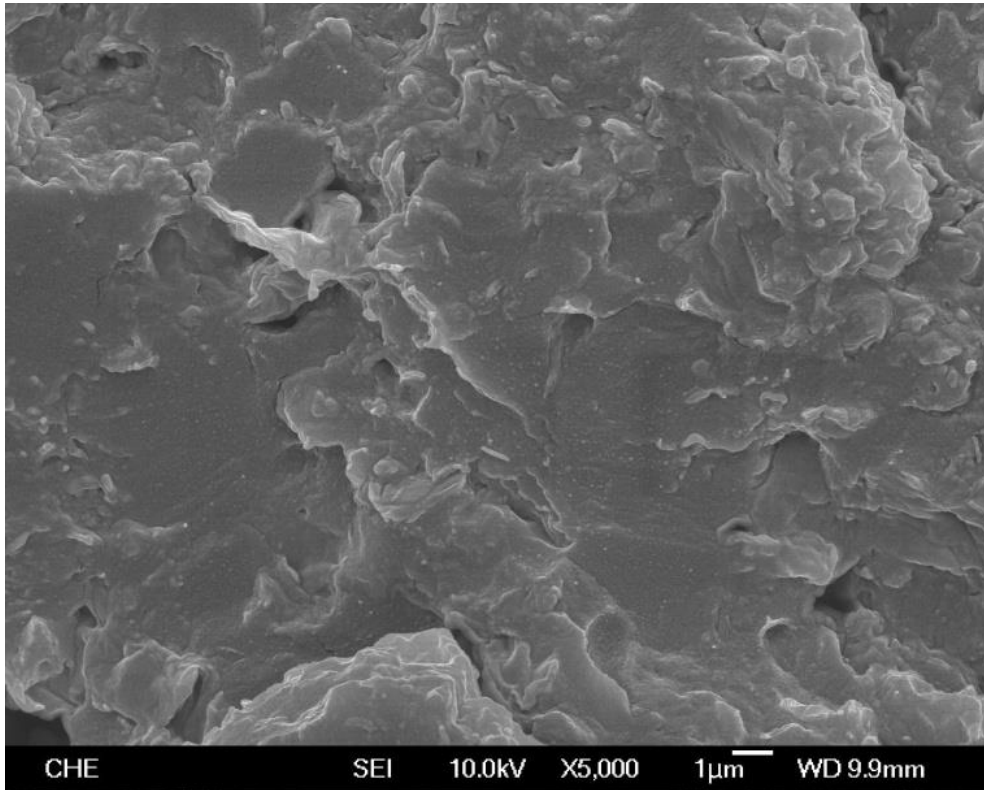


圖 4-40 PB3150/GOODAPOP-6.75g-5%之複材 SEM 圖(5kX)

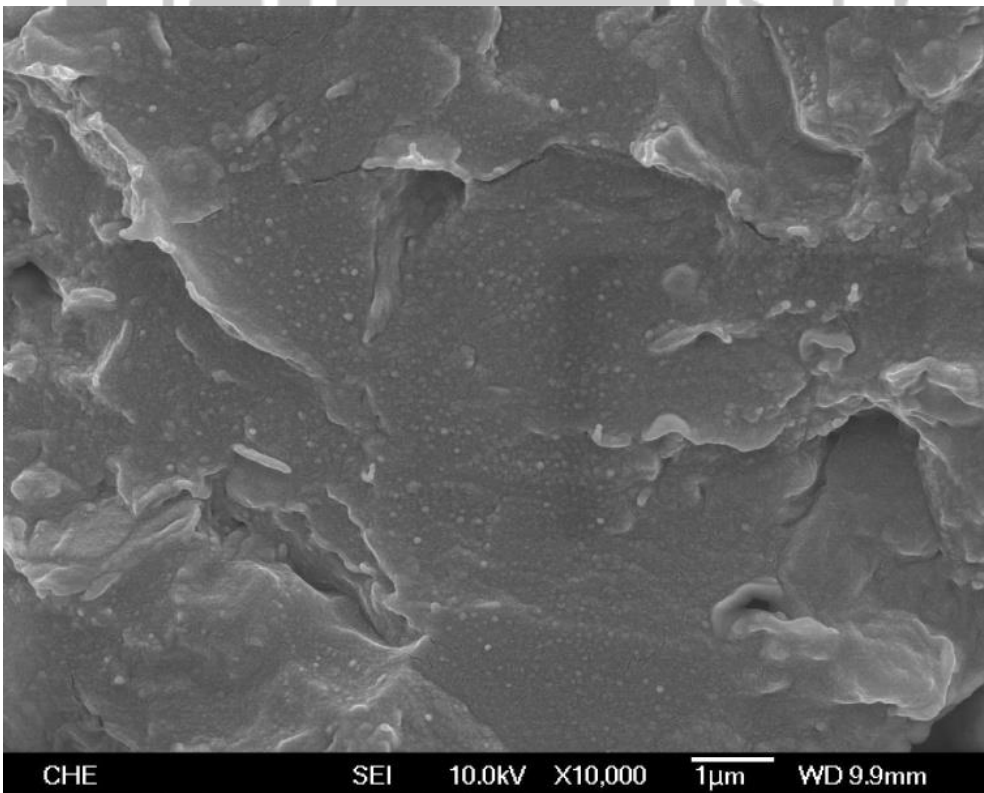


圖 4-41 PB3150/GOODAPOP-6.75g-5%之複材 SEM 圖(10kX)

示差掃描量熱法(DSC)

由 DSC 可觀察到單斜晶體的結晶相 α 特徵峰，在基材馬來酸酐接枝聚丙烯分別加入改質石墨製成奈米複材後， T_m 、 T_c 、熔融峰及結晶峰都有明顯上升的趨勢；因為石墨本身具有良好的導熱性質，因此改質石墨分別在基材中層插，因此 T_m 及熔融峰也隨之提升。由表 4-10 可得知，隨著改質石墨中聚丙烯醯胺的添加量增加， ΔH_m 下降，表示聚丙烯醯胺所佔的含量較多時，會阻礙基材聚丙烯結晶，使得結晶速度變慢。圖 4-42、4-43 為 DSC 分析結果。

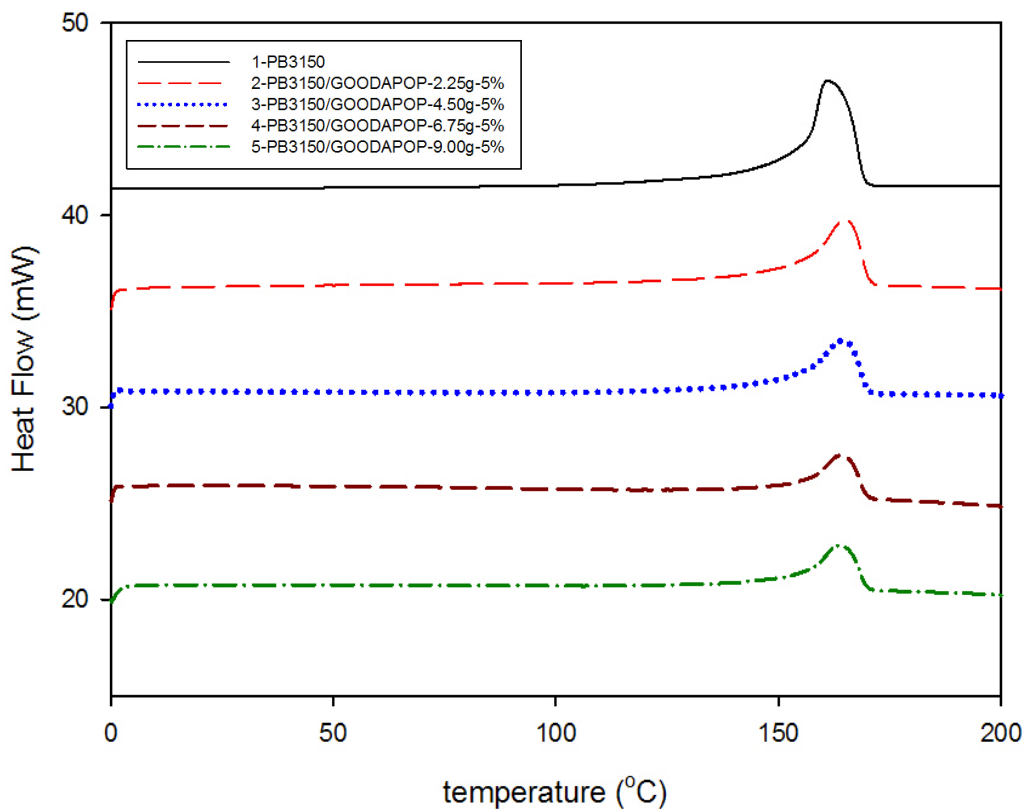


圖 4-42 PB3150/GOODAPOP 不同 POP 添加量之升溫掃描 DSC 分析圖

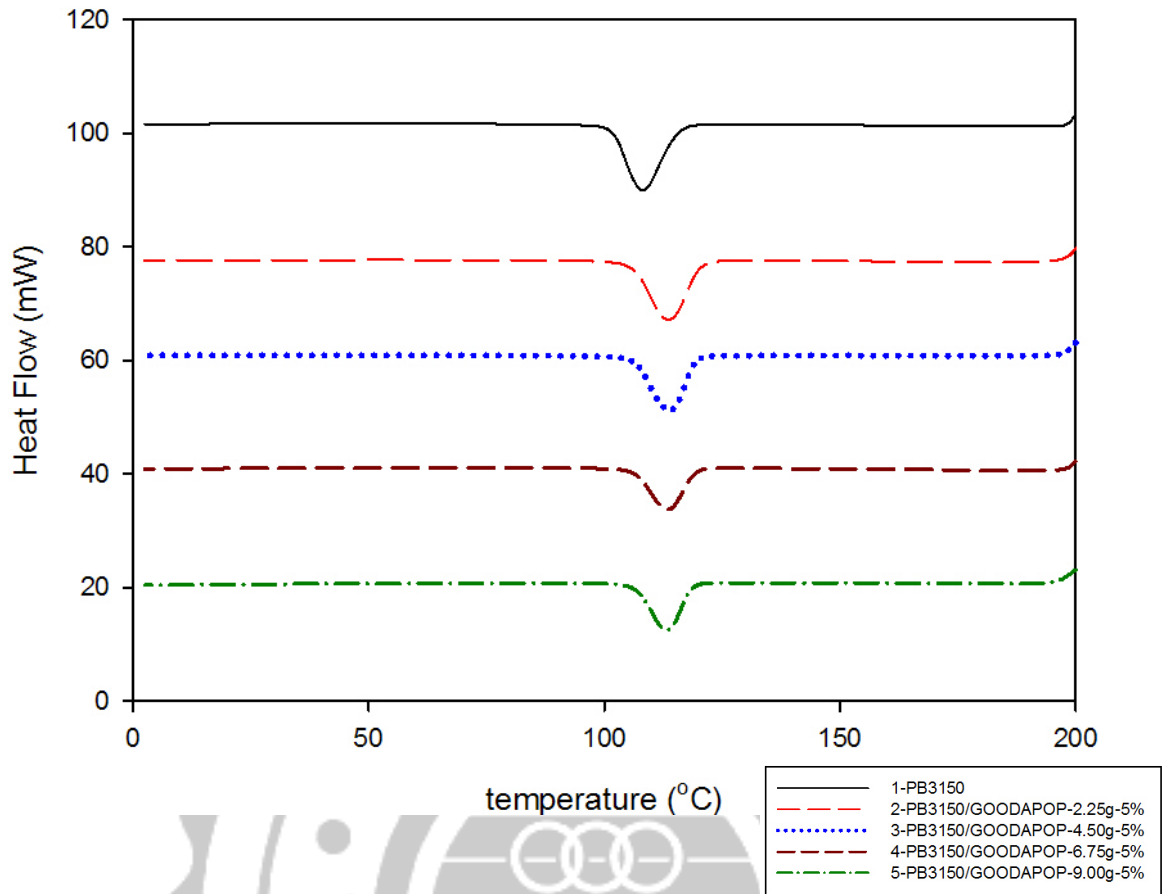


圖 4-43 PB3150/GOODAPOP 不同 POP 添加量之降溫掃描 DSC 分析圖

Sample code	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)		T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	
		Polymer uncorrected	Polymer corrected		Polymer uncorrected	Polymer corrected
PB3150	157.52	89.21	89.21	108.28	90.61	90.61
PB3150/GOODAPOP-2.25g-5%	165.05	117.70	141.99	113.58	121.34	143.39
PB3150/GOODAPOP-4.50g-5%	164.38	100.97	132.56	113.91	96.32	126.45
PB3150/GOODAPOP-6.75g-5%	164.22	79.38	108.25	113.26	81.65	111.35
PB3150/GOODAPOP-9.00g-5%	163.88	70.22	104.48	113.27	73.39	109.20

表 4-10 PB3150/GOODAPOP 不同 POP 添加量之 DSC 分析結果

動態機械分析(DMA)

在動態機械分析上，利用固定頻率對複材進行升溫掃描；由圖 4-44 可知，當改質石墨與基材層插結合後，隨著溫度的上升，儲存模數下降；原本單純添加聚丙烯酰胺改質石墨所製成之複材，強度低於以十八烷胺改質石墨所製成的複材，而在改質氧化石墨過程中加入兩者介面活性劑，所製成的複材，機械強度都明顯地上升，如圖 4-46、表 4-11。

觀察損失模數，約在 -50°C 時，有一個明顯的 peak，表示在複材中，聚丙烯酰胺與基材聚丙烯分相，導致機械強度下降，此現象與添加十八烷胺改質後比較，在低添加量時，peak 變得較不明顯，表示十八烷胺有助於改善聚丙烯酰胺與基材分相之情形，如圖 4-45。

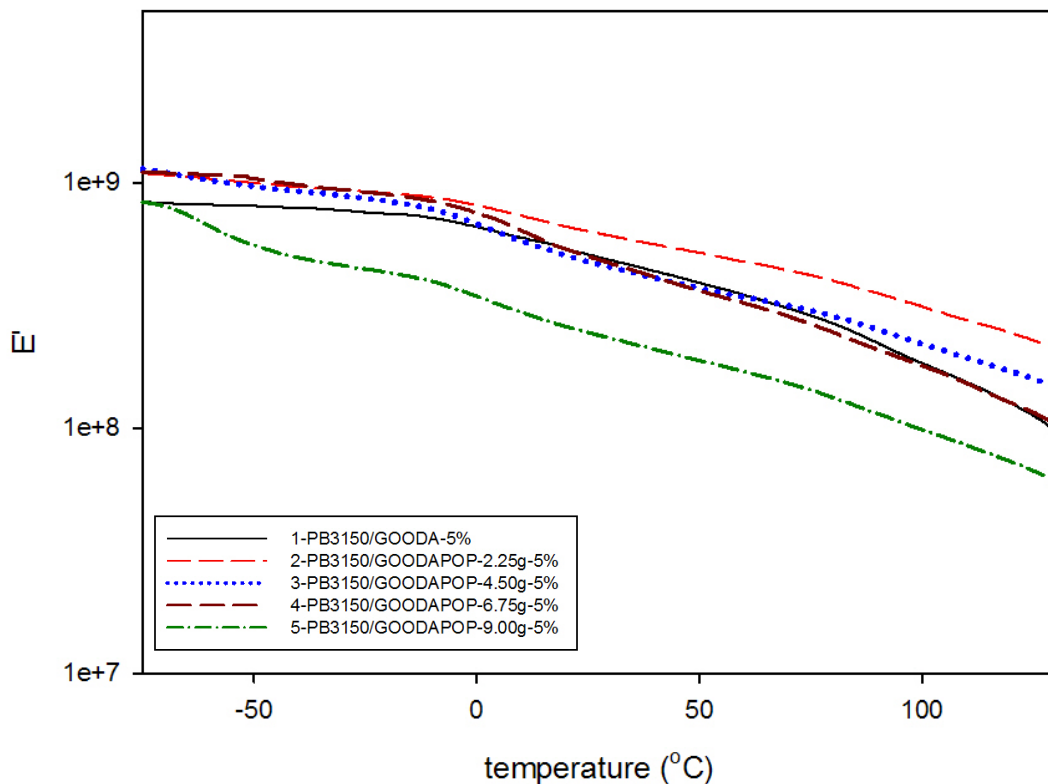


圖 4-44 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 DMA 儲存模數

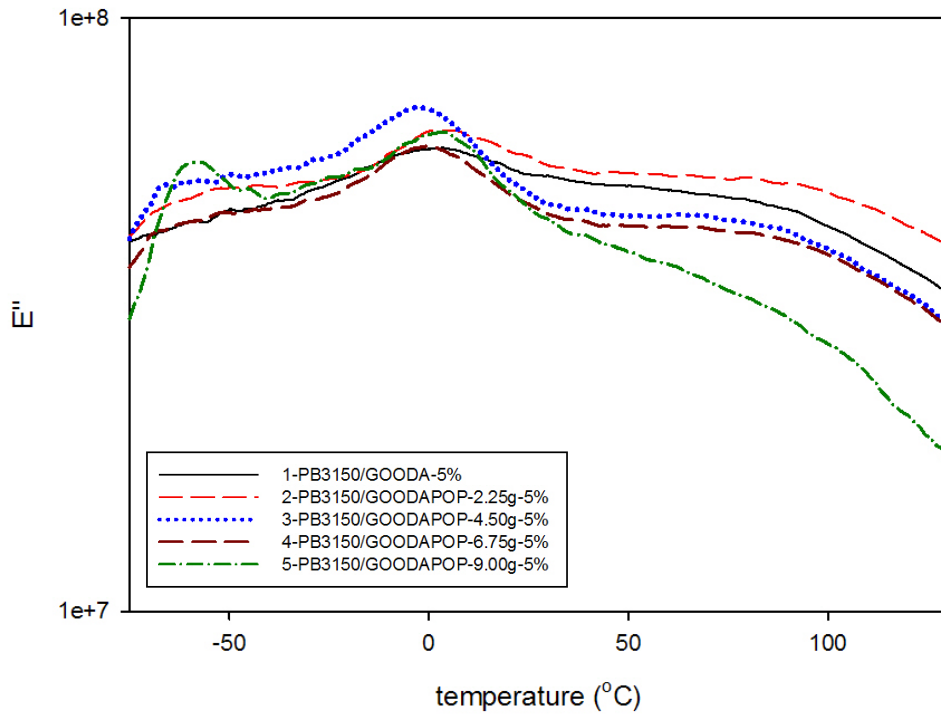


圖 4-45 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 DMA 損失模數

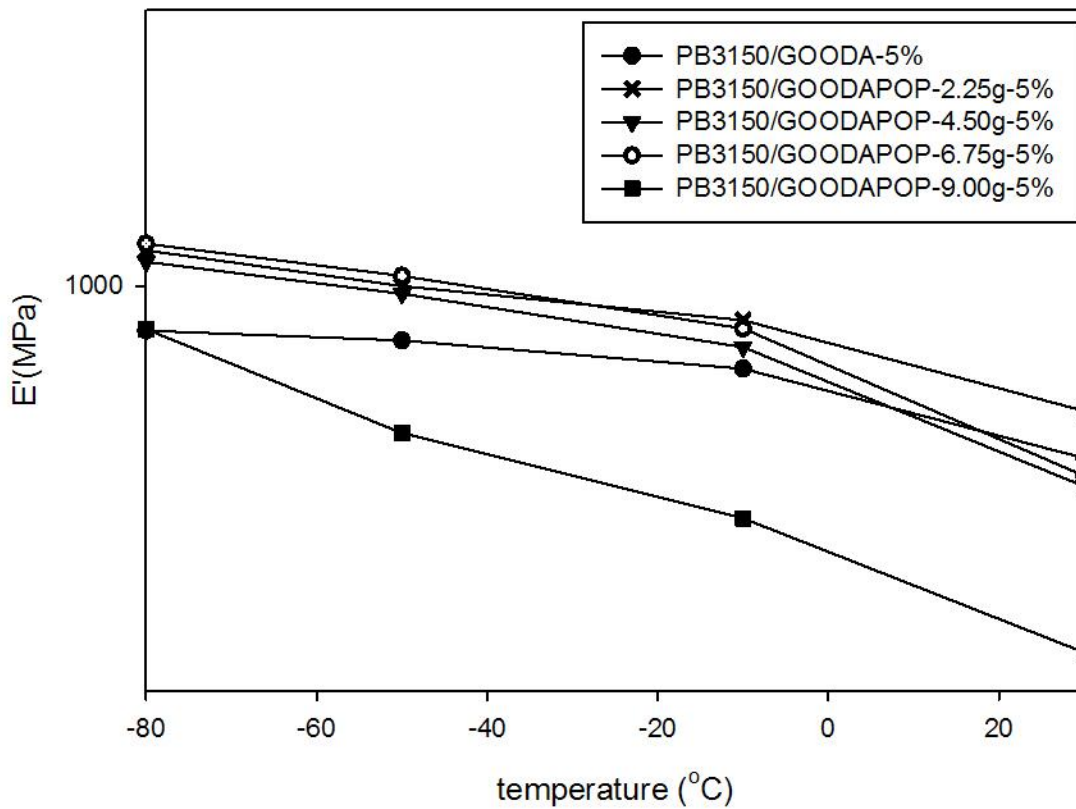


圖 4-46 PB3150/GOODA、PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 DMA 分析結果

	E' (MPa)				Tg (°C)
	-80°C	-50°C	-10°C	30°C	
PB3150/GOODA-5%	838.32	805.96	720.58	504.64	1.03
PB3150/GOODAPOP-2.25g-5%	1153.60	1000.90	873.16	608.97	0.80
PB3150/GOODAPOP-4.50g-5%	1101.60	970.79	784.56	450.88	-2.07
PB3150/GOODAPOP-6.75g-5%	1312.20	1041.70	844.94	470.12	1.34
PB3150/GOODAPOP-9.00g-5%	843.13	557.63	397.19	232.71	-0.80

表 4-11 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 DMA 分析結果

熱傳導係數

以 DSC 測定奈米複材之熱傳導係數；以低升溫速率對改質石墨奈米複材測試；將改質石墨製成的奈米複材，與導熱性質較好的石英做比較，如圖 4-47；其測定方法是將熱導較佳的石英作為標準，將其 DSC 所測得之斜率與添加改質石墨的聚丙烯複材斜率推算。

因馬來酸酐接枝聚丙烯為熱的不良導體，其熱傳導係數為 0.1775(W/mk)，加入十八烷胺及聚丙烯醯胺所改質的石墨，因十八烷胺改善了聚丙烯醯胺在基材中分相的情形，所以熱導係數都比純聚丙烯醯胺改質氧化石墨複材還要高，如表 4-12；從圖 4-48 可看出，添加 ODA 共同改質後，熱導係數些許提升。

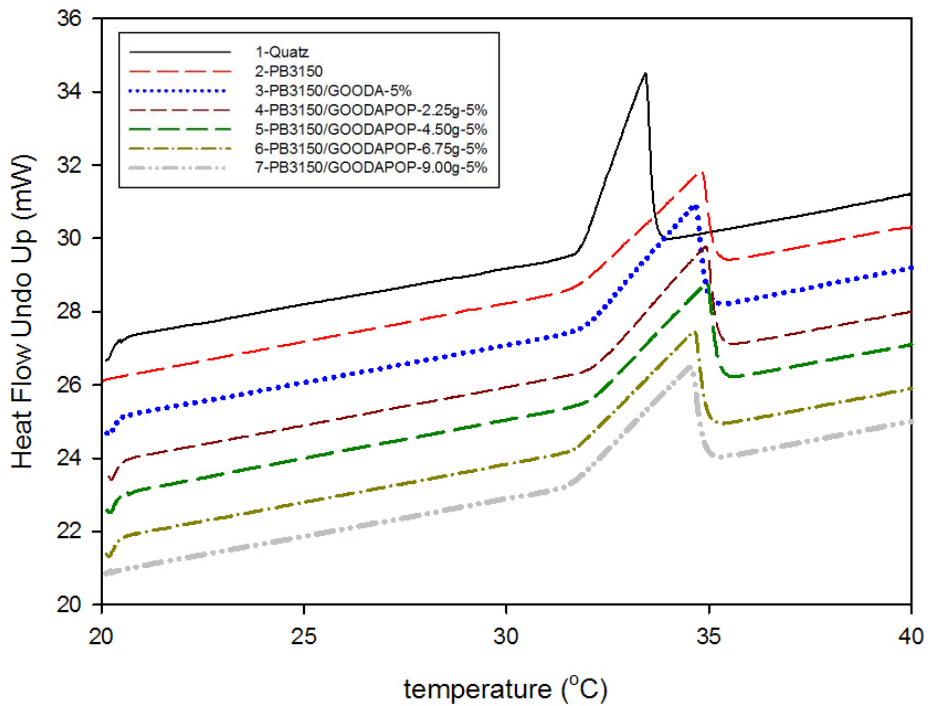


圖 4-47 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之熱傳導係數分析圖

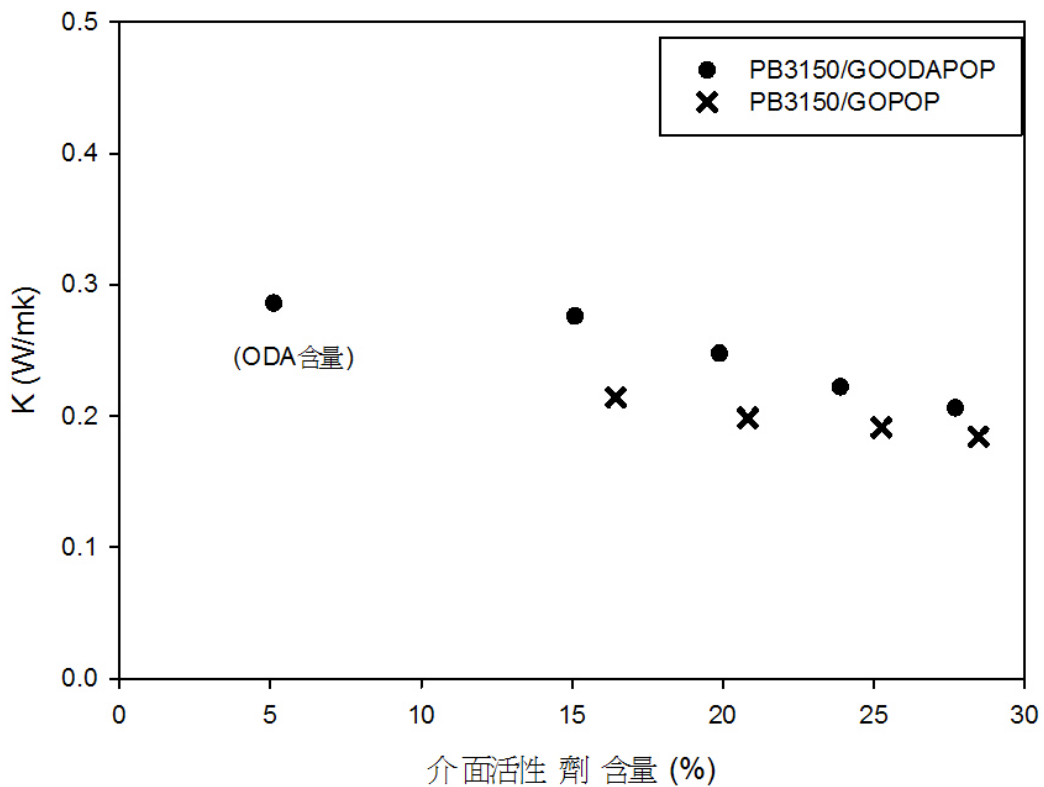


圖 4-48 PB3150/GOPOP、PB3150/GOODAPOP

熱導係數與介面活性劑含量關係

Sample	K(W/mk)	Sample	K(W/mk)
PB3150/GOPOP-2.25g-5%	0.2142	PB3150/GOODAPOP-2.25g-5%	0.2761
PB3150/GOPOP-4.50g-5%	0.1988	PB3150/GOODAPOP-4.50g-5%	0.2478
PB3150/GOPOP-6.75g-5%	0.1915	PB3150/GOODAPOP-6.75g-5%	0.2222
PB3150/GOPOP-9.00g-5%	0.1844	PB3150/GOODAPOP-9.00g-5%	0.2063

表 4-12 PB3150/GOPOP 不同添加量、PB3150/GOODAPOP 不同添加量之

熱傳導係數分析數據

介電分析(DEA)

大部分高分子的物質在一般狀況下為電的不良導體，但若在一外加電場影響下，可使高分子中的離子雜質或者高分子鏈上之偶極矩(極性基)開始做定向排列，此定向排列使高分子產生微小的電容及電導能力。藉由偵測高分子在電場中電容與電導能力，可了解高分子在不同溫度頻率下偶極矩的排列，進而得知其分子運動情形及黏度變化。

探討 PB3150/GOODAPOP，固定 ODA 添加量不同比例 POP 添加的變化。定頻溫度掃描：相同頻率下，低溫時介質處於玻璃態，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。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，其產生的情況也有所不同。當頻率越高，分子鏈無法隨著電場變化方向而排列，所以 ϵ' 與 ϵ'' 較低；隨著濃度增加， ϵ' 與 ϵ'' 也會提升，如圖 4-49~圖 4-52 所示。

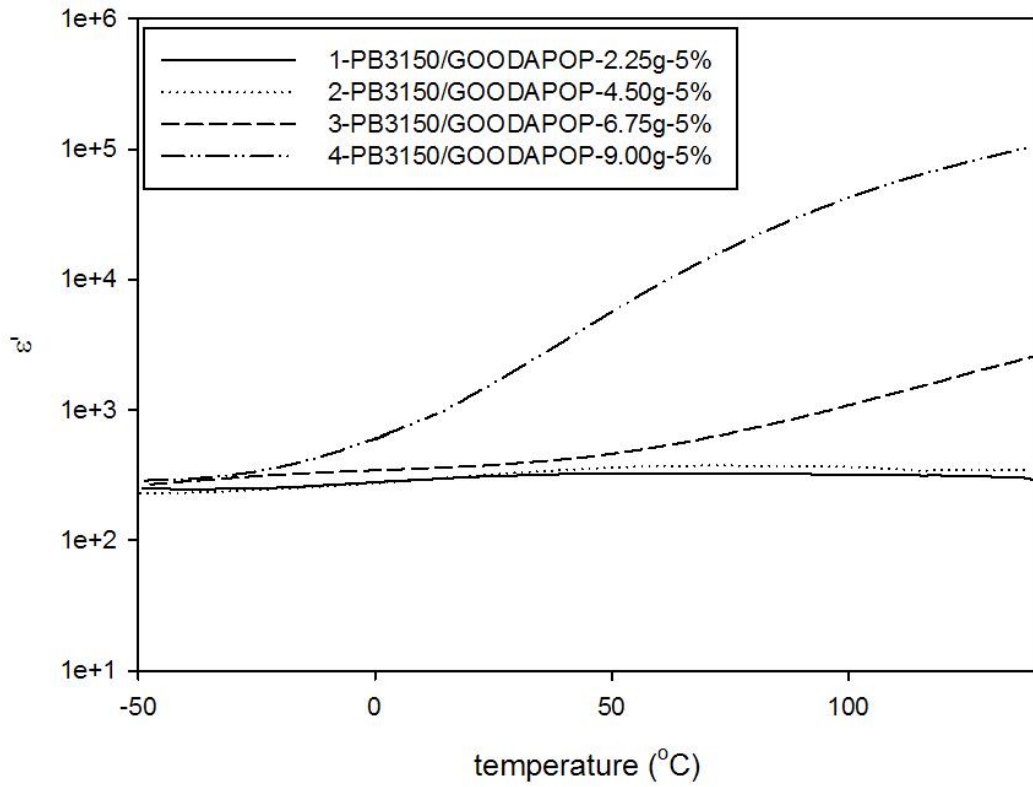


圖 4-49 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 ϵ' 對溫度分析圖(10Hz)

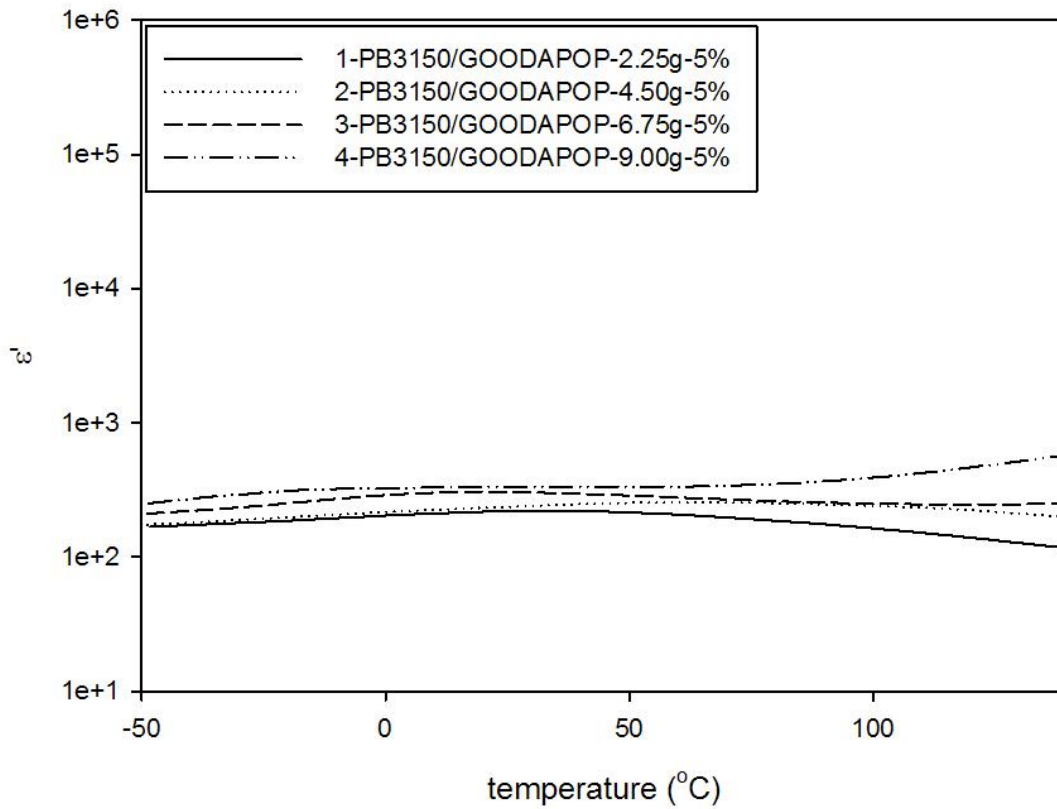


圖 4-50 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 ϵ' 對溫度分析圖(1000Hz)

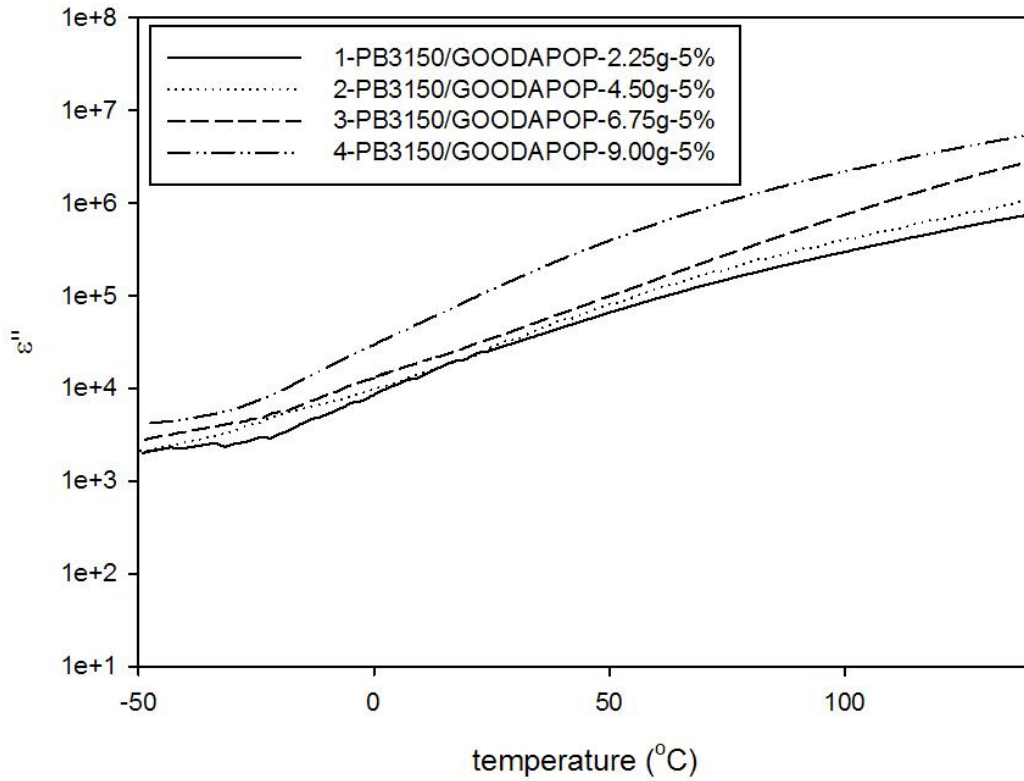


圖 4-51 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 ϵ'' 對溫度分析圖(10Hz)

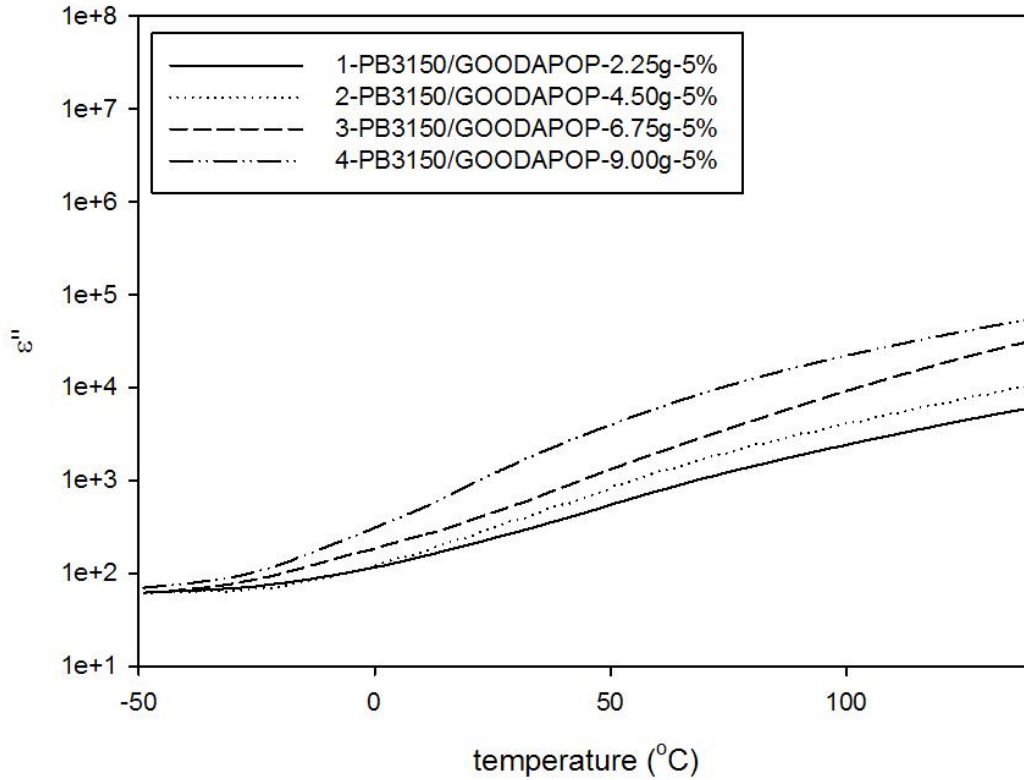


圖 4-52 PB3150/GOODAPOP 不同添加量之 ϵ'' 對溫度分析圖(1000Hz)

定溫頻率掃描可觀察到 ϵ' 、 ϵ'' 與 σ_{ac} 對頻率所做之圖。圖 4-53 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，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，如圖 4-54。

離子導電度可以用來了解高分子鏈的運動鬆弛情況。而離子導電度跟黏度有很大的關係，因為流動性象徵離子可在樣品內流動之難易度，故離子導電度與頻率成正比。當溫度為定值時，低頻率之離子導電度會出現平原區，可決定 σ_{ac} 。反之，在高頻率時，離子導電度同時反映了直流電與交流電效應所以在於高頻時，會稍微的增加。如圖 4-55。

從 M'' 對頻率的作圖中，可以觀察到介電鬆弛現象的發生，在高頻率下，因為電場的變換加快，高分子的偶級轉向跟不上電場的變化，使得高分子鏈鬆弛，而隨著 POP 的量增加，鬆弛現象較不明顯，如圖 4-56。

添加 ODA 及 POP 所改質之氧化石墨，對於改善純 POP 與基材所造成的分相有很大的幫助；加入 ODA 使得離子導電度較未添加前提升了 2~3 倍。

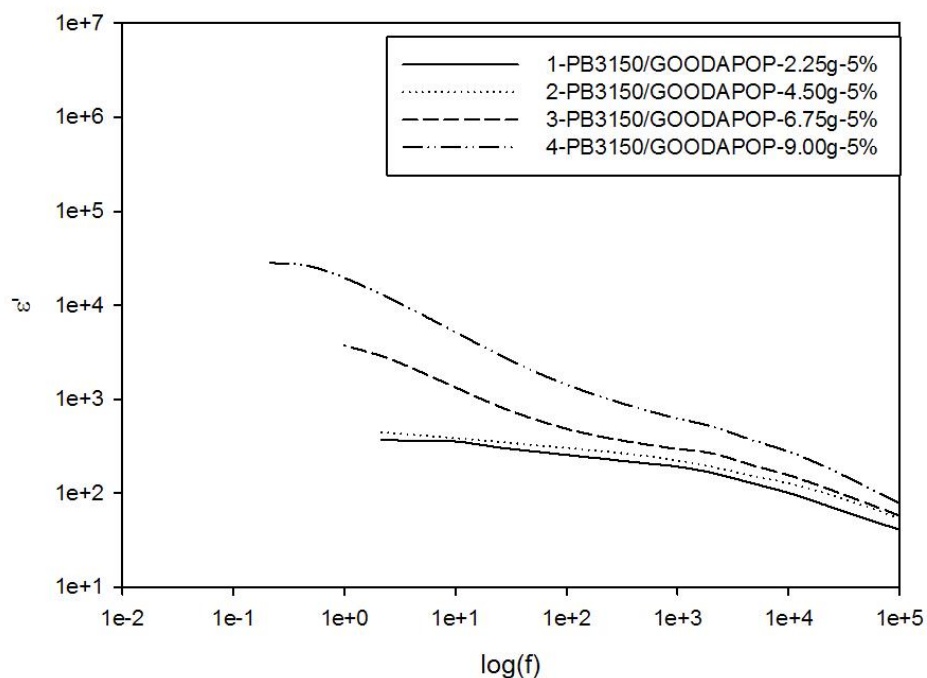


圖 4-53 PB3150/GOODAPOP 不同添加量定溫下之 ϵ' 對頻率分析圖(60°C)

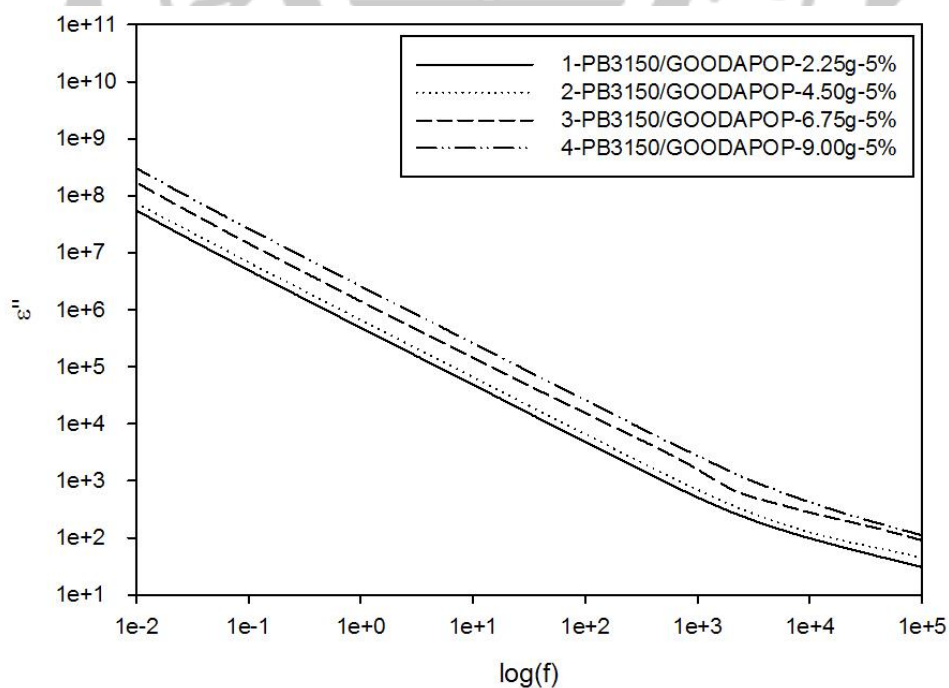


圖 4-54 PB3150/GOODAPOP 不同添加量定溫下之 ϵ'' 對頻率分析圖(60°C)

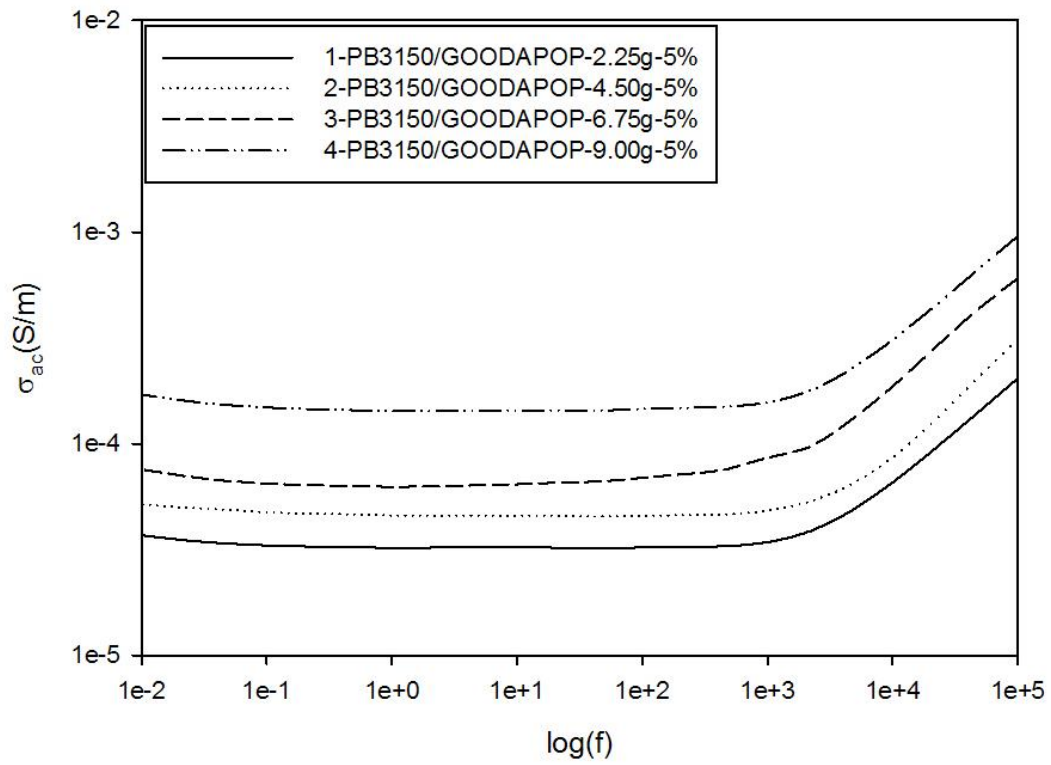


圖 4-55 PB3150/GOODAPOP 不同添加量定溫下 σ 對頻率分析圖(60°C)

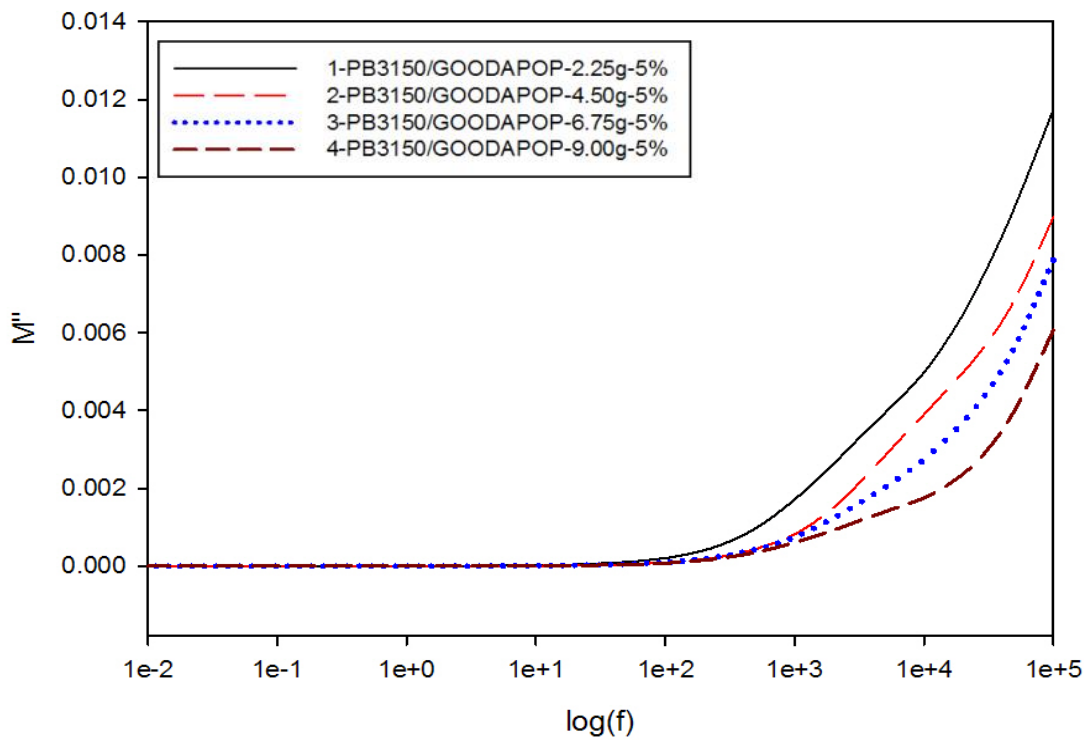


圖 4-56 PB3150/GOODAPOP 不同添加量定溫下 M'' 對頻率分析圖(60°C)

4-2 其他相容劑改質有機化氧化石墨聚丙烯奈米複材

本研究使用馬來酸酐接枝率 5.8wt% 的 E43 作為相容劑，對於原本為基材的 PB3150 作改質，探討對於改質氧化石墨奈米複材的影響；比較 E43 與 PB3150 的不同，E43 具有 5.8wt% 的馬來酸酐接枝率，而 PB3150 則為 0.5wt%，相較之下較高；E43 的 Mn 為 3,900，分子量為 9,100，PB3150 分子量則為 330,000；E43 較小的分子量及較高的馬來酸酐接枝率，將有助於改質氧化石墨與基材層插。本研究以重量比 50:50 作為 E43 和 PB3150 的混和比例。

4-2-1 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材

熱重分析法(TGA)

本研究利用熱重分析儀，分析馬來酸酐接枝聚丙烯奈米複材組成成分；從室溫加熱至 800°C 填充物差異對聚丙烯奈米複材熱性質的影響，並確定複材組成成分。由圖 4-57 可觀察聚丙烯奈米複材層插不同填充，在相同濃度下，重量損失及最大裂解的差異。

觀察最大裂解溫度，以 E43 作為相容劑且添加十八烷胺改質石墨之奈米複材 PB3150-E43[50-50]/GOODA-5%，最大裂解溫度為 474.32°C；各成分組成及裂解溫度變化可從圖 4-58、表 4-13 看出。

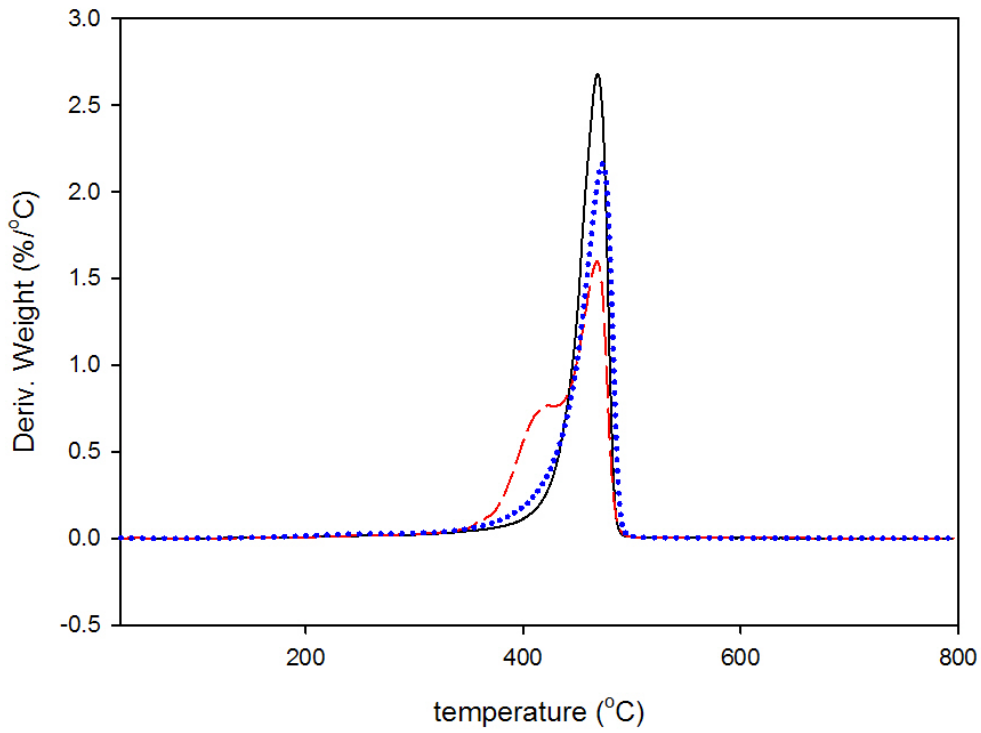
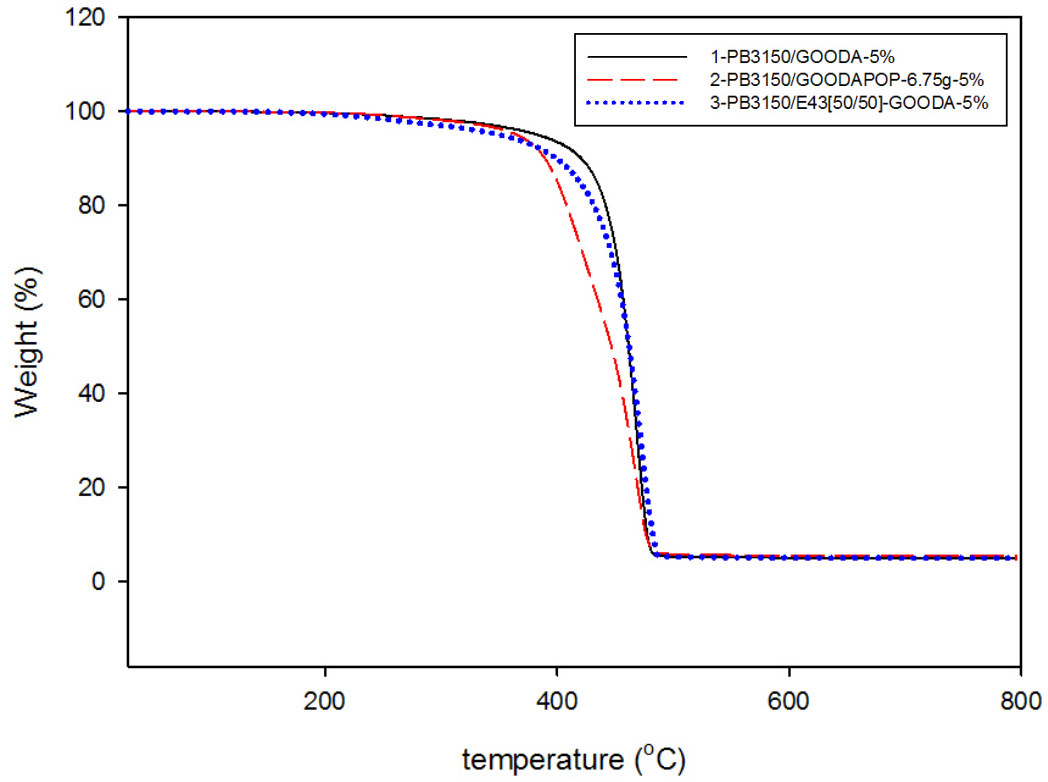


圖 4-57 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨

聚丙烯奈米複材 TGA 圖

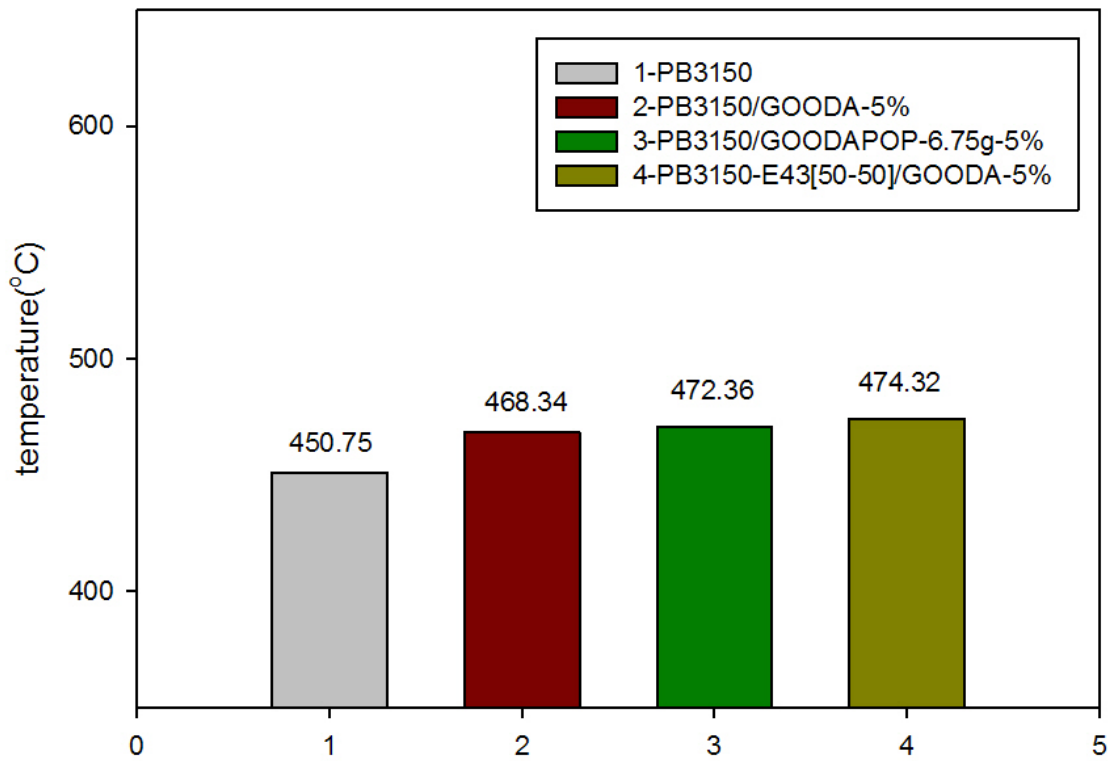


圖 4-58 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材
最大裂解溫度示意圖

複材組成比例	最大裂解溫度(°C)	PB3150 (%)	E43 (%)	POP 4000 (%)	ODA (%)	O (%)	C (%)
PB3150	450.75	99.32	-	-	-	-	0.68
PB3150/GOODA-5%	468.34	87.55	-	-	5.11	2.26	5.08
PB3150/GOODAPOP-6.75g-5%	472.36	73.39	-	23.82			5.09
PB3150-E43[50-50]/GOODA-5%	474.32	43.77	43.77	-	5.12	2.26	5.09

表 4-13 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨

聚丙烯奈米複材組成表

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

藉由掃描式電子顯微鏡，觀察以 E43 作為相容劑與 ODA 改質氧化石墨在 PB3150 複材中的分散性；從圖 4-59 及圖 4-60 中可以得知，氧化石墨在經過十八烷胺及聚丙烯醯胺的介面活性劑改質過後，在基材內的分散情形；從複材的斷裂面可以看到氧化石墨經過改質過後，單片的厚度。

由複材的斷裂面可觀察到，經由 ODA 改質過後的氧化石墨，有部分細小薄片分散在聚丙烯複材之中，因 E43 的作用而與聚丙烯 PB3150 分散均勻。



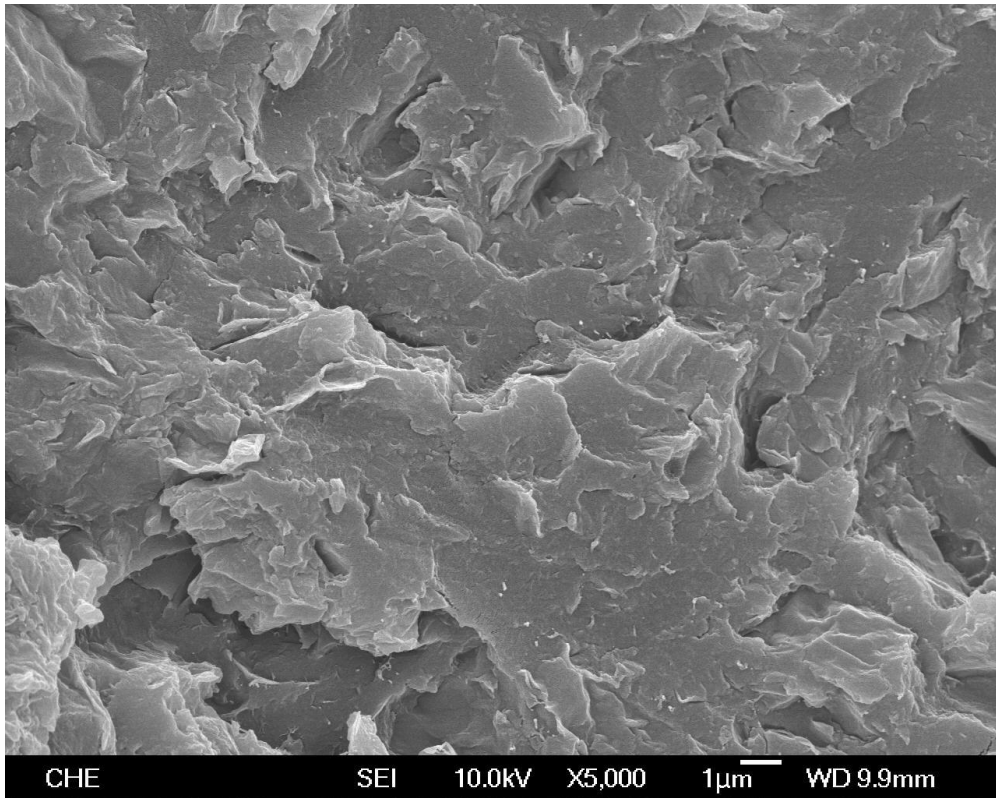


圖 4-59 PB3150-E43[50-50]/GOODA-5%之複材 SEM(5kX)

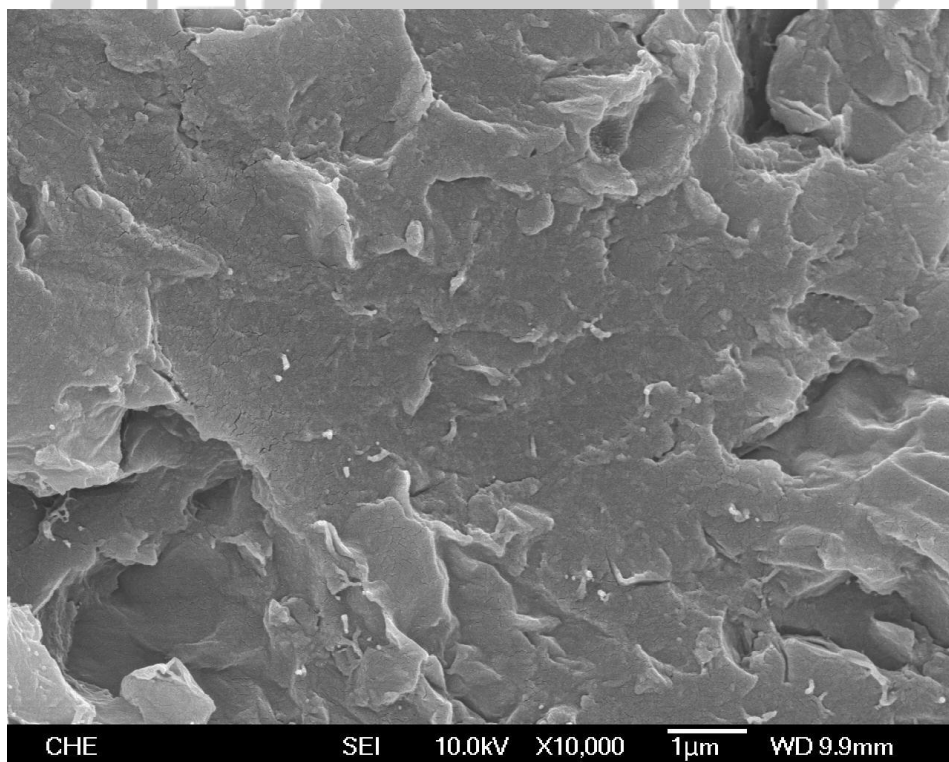


圖 4-60 PB3150-E43[50-50]/GOODA-5%之複材 SEM (10kX)

示差掃描量熱法(DSC)

由 DSC 可觀察到單斜晶體的結晶相 α 特徵峰，以馬來酸酐接枝聚丙烯為基材，加入改質氧化石墨後聚丙烯，其 T_m 、 T_c 、熔融峰及結晶峰都有上升的趨勢，因為石墨本身具有良好的導熱性質，因此改質石墨分別在基材中層插，因此 T_m 及熔融峰也隨之提升。但以 E43 作為相容劑添加入基材 PB3150 中，分別加入改質石墨製成奈米複材後， T_m 、 T_c 、熔融峰及結晶峰都降低，因高接枝率低分子量的 E43，本身 T_m 、 T_c 較低，因此使得整體複材性質都較未加 E43 前還要來的低；如圖 4-61、4-62、表 4-14 可得知。

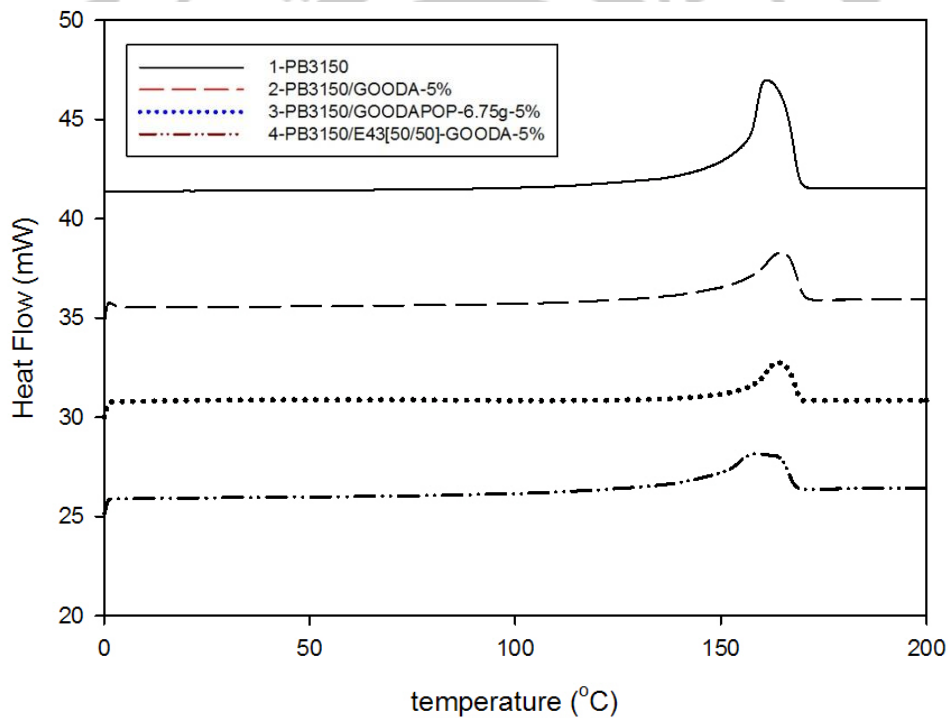


圖 4-61 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材升溫掃描 DSC 分析圖

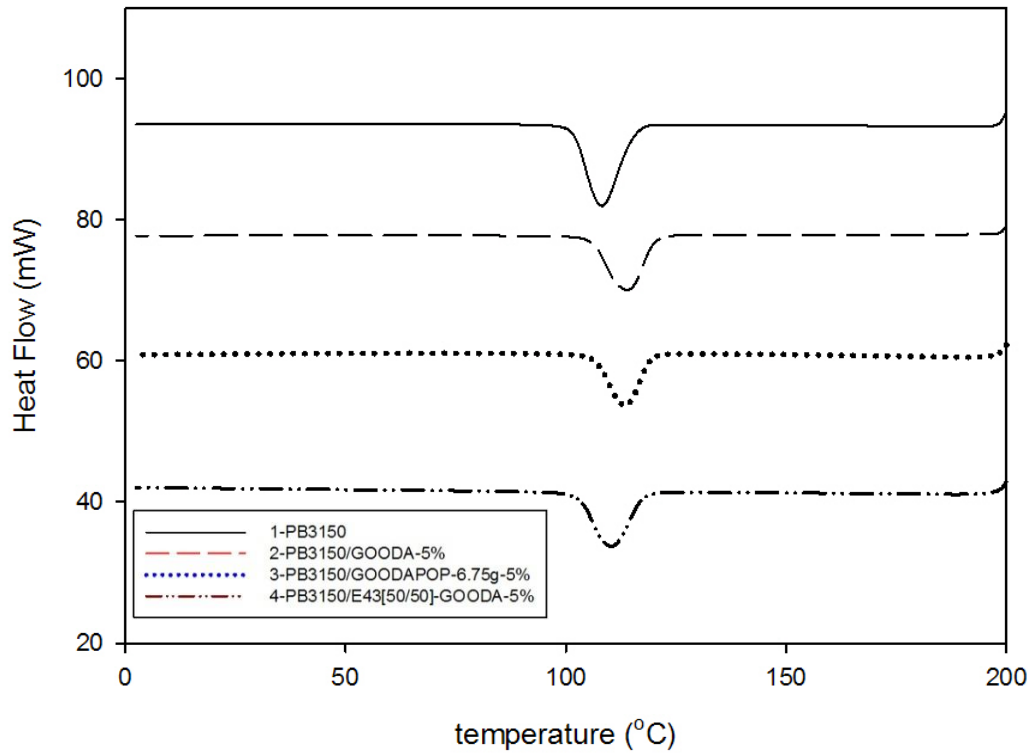


圖 4-62 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材降溫掃描 DSC 分析圖

Sample code	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)		Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	
		Polymer uncorrection	polymer correction		Polymer uncorrection	polymer correction
PB3150	157.5	89.21	89.21	108.2	90.61	90.61
PB3150/GOODA-5%	164.7	85.60	97.78	113.9	88.68	101.29
PB3150/GOODAPOP-6.75g-5%	164.2	67.04	94.30	113.2	70.55	99.24
PB3150-E43[50-50]/GOODA-5%	160.3	84.56	96.61	110.2	83.85	95.80

表 4-14 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨

奈米複材升溫 DSC 分析結果

動態機械分析(DMA)

在動態機械分析上，利用固定頻率對複材進行升溫掃描；由圖 4-63 可知，當改質石墨與基材層插結合後，隨著溫度的上升，儲存模數下降；而將 ODA 改質氧化石墨以 E43 作為相容劑加入基材 PB3150 製成奈米複材後，機械性質提升；雖然共同改質氧化石墨，在 POP4000 添加量 6.75g 時，機械強度在低溫時為最高，但隨著溫度上升，下降幅度變大，如圖 4-65、表 4-15。

觀察損失模數，約在 -50°C 左右，添加 POP4000 改質的氧化石墨複材，產生明顯的 peak，為 POP4000 的特徵峰，表示聚丙烯醯胺與基材聚丙烯分相，可能會導致機械強度下降，但由於 ODA 及 E43 的添加，使得氧化石墨在基材中的分散性提高，有助於改善聚丙烯醯胺與基材分相之情形，因此使得機械強度並沒有下降太多。

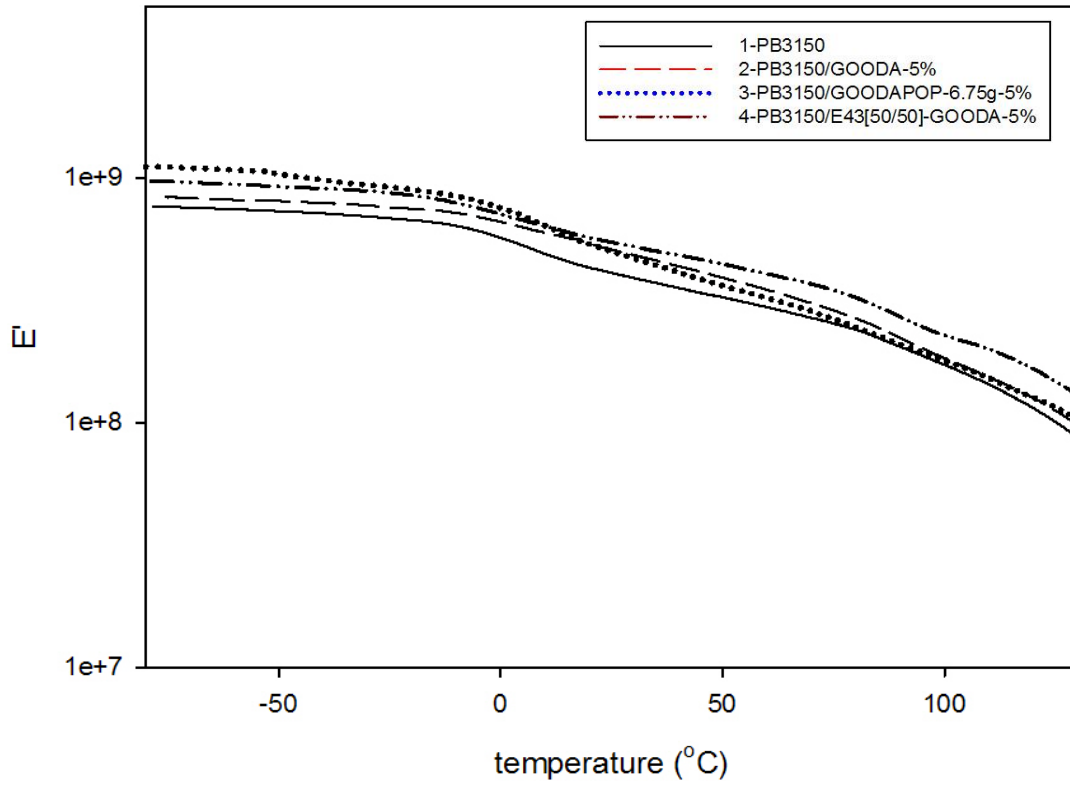


圖 4-63 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材儲存模數

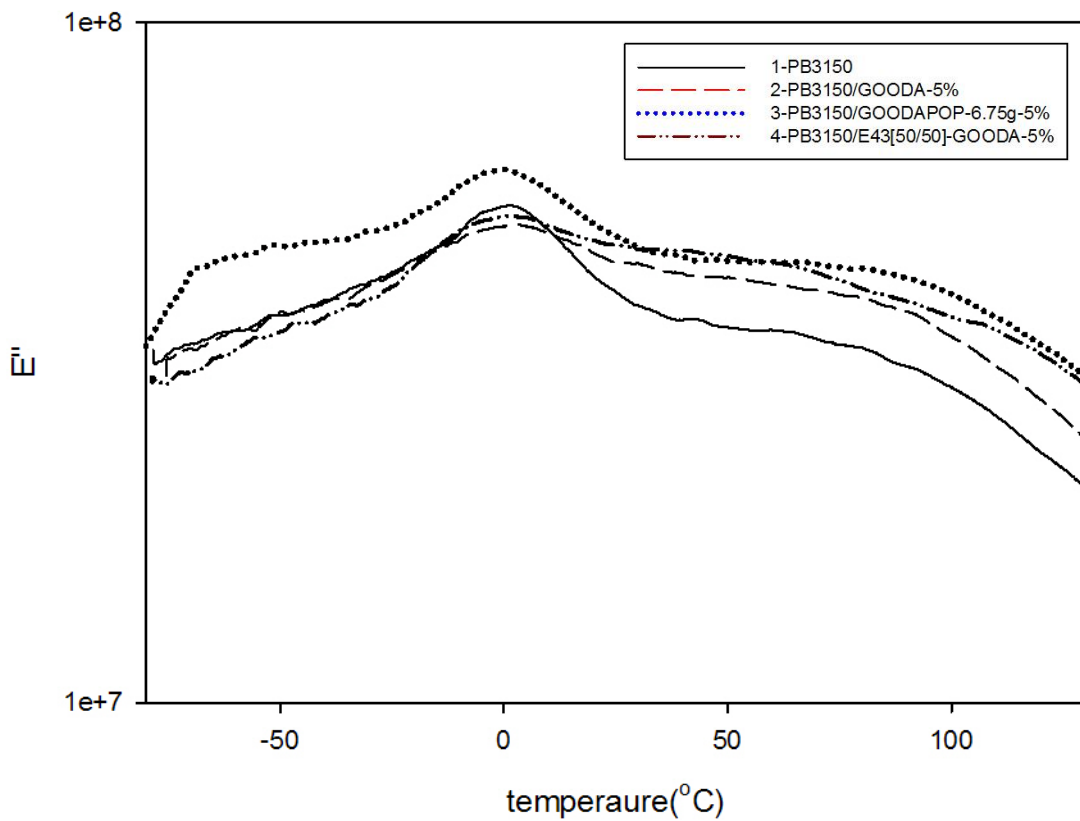


圖 4-64 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材損失模數

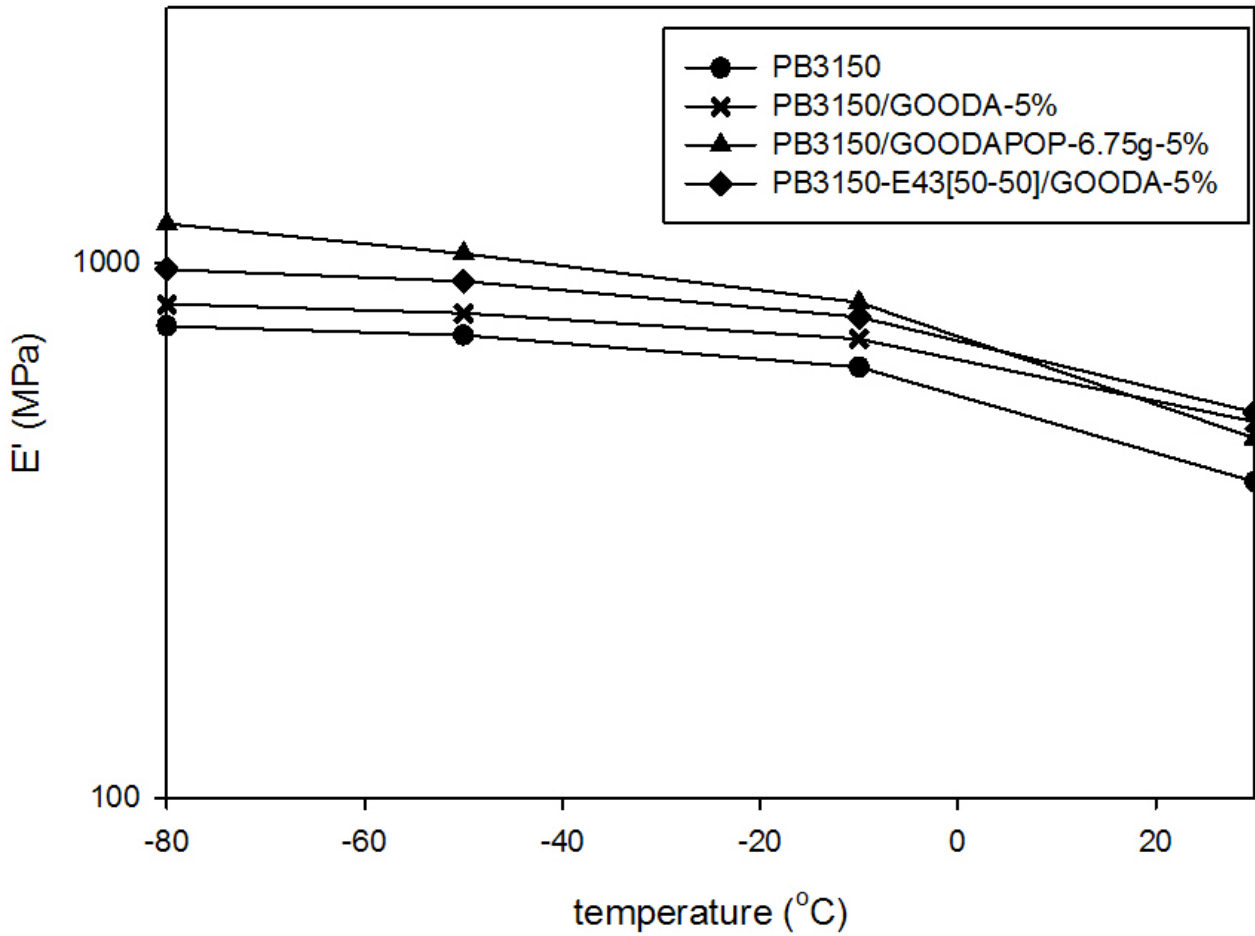


圖 4-65 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨

奈米複材分析結果

	E' (MPa)				Tg (°C)
	-80°C	-50°C	-10°C	30°C	
PB3150	762.24	732.90	638.75	390.08	1.23
PB3150/GOODA-5%	838.32	805.96	720.58	504.64	1.03
PB3150/GOODAPOP-6.75g-5%	1184.48	1041.70	844.94	470.12	1.34
PB3150-E43[50-50]/GOODA-5%	972.59	923.89	792.51	525.46	2.31

表 4-15 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨

奈米複材 DMA 分析數據

熱傳導係數

本研究以 DSC 測定奈米複材之熱傳導係數；以低升溫速率對改質石墨奈米複材測試；將改質石墨製成的奈米複材，與導熱性質較好的石英做比較，如圖 4-66。

因馬來酸酐接枝聚丙烯為熱的不良導體，其熱傳導係數為 $0.1775(\text{W/mk})$ ，加入 ODA 改質石墨後，熱導係數獲得提升；將 ODA 改質氧化石墨分別與 POP4000 及 E43 作為相容劑加入 PB3150 後，改善了改質氧化石墨分散在基材中的效果，因此熱導係數提高，如圖 4-67、表 4-16 所示。

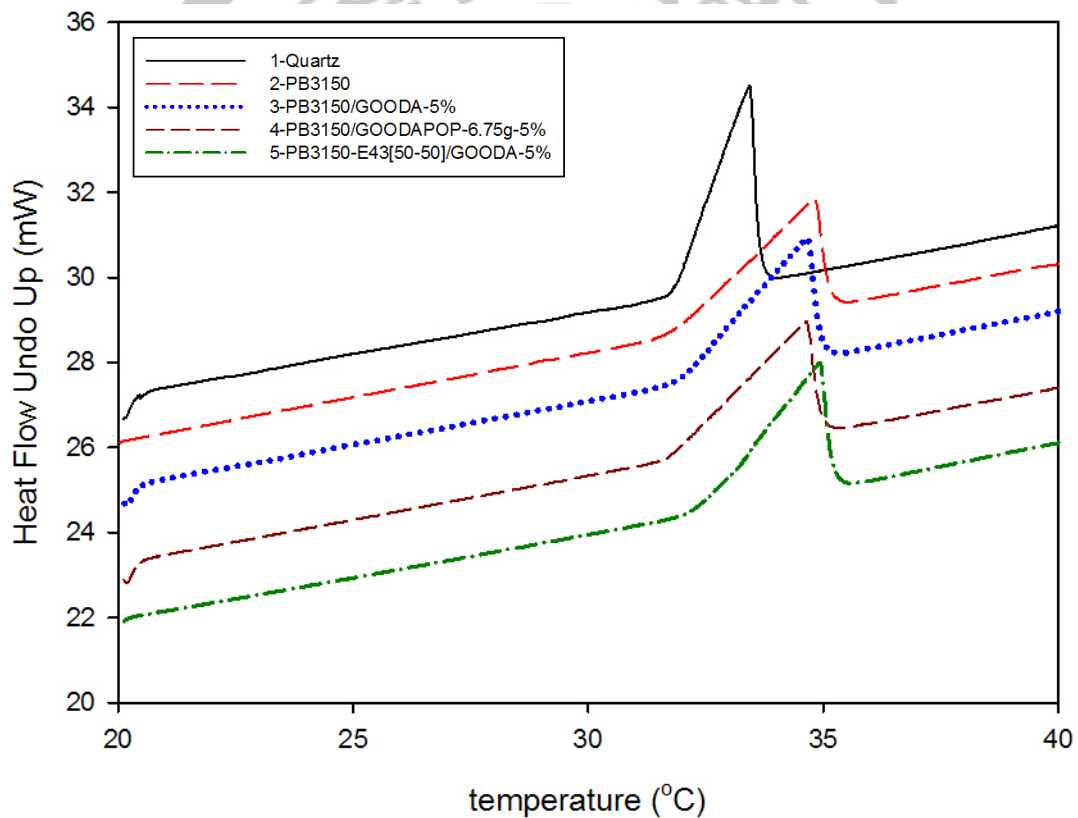


圖 4-66 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材熱傳導分析圖

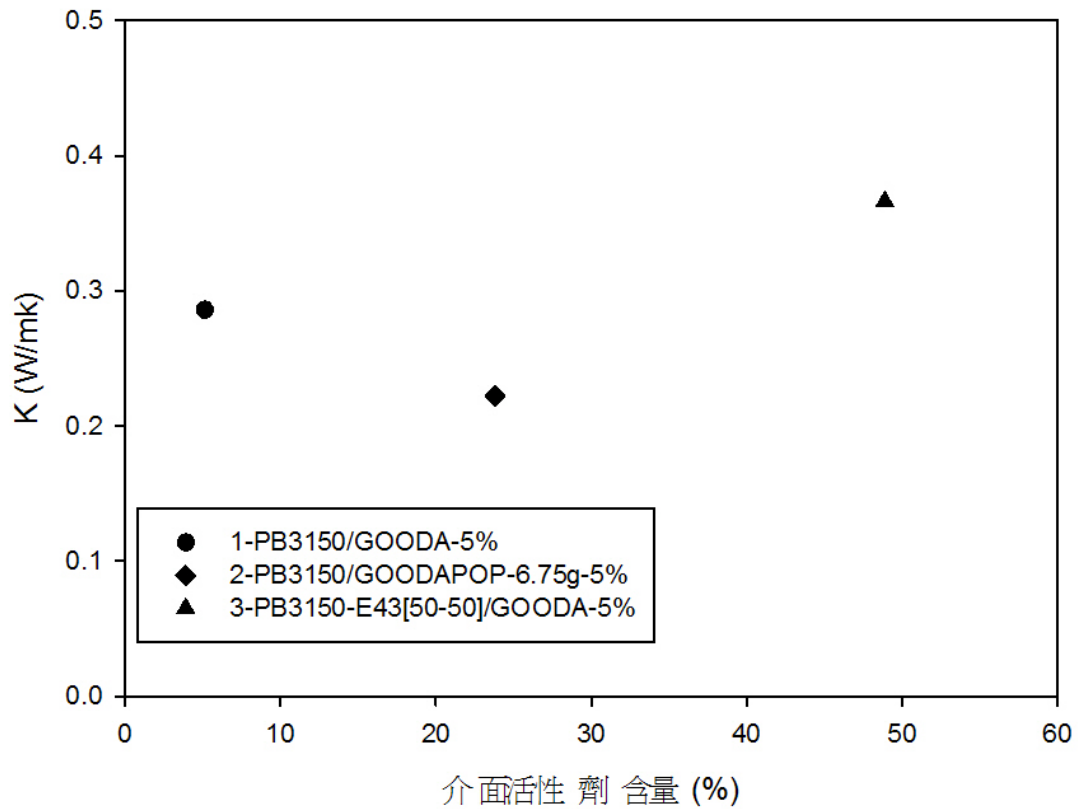


圖 4-67 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材
熱導係數與介面活性劑含量關係圖

Sample	K(W/mk)	Slope(Mw/°C)
Quartz	1.37	1.804
PB3150	0.1775	0.6494
PB3150/GOODA-5%	0.2860	0.8243
PB3150/GOODAPOP-6.75g-5%	0.2222	0.7265
PB3150-E43[50-50]/GOODA-5%	0.3661	0.9325

表 4-16 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材熱傳導分析數據

介電分析(DEA)

大部分高分子的物質在一般狀況下為電的不良導體，但若在一外加電場影響下，可使高分子中的離子雜質或者高分子鏈上之偶極矩(極性基)開始做定向排列，此定向排列使高分子產生微小的電容及電導能力。藉由偵測高分子在電場中電容與電導能力，可了解高分子在不同溫度頻率下偶極矩的排列，進而得知其分子運動情形及黏度變化。

探討以 ODA 改質氧化石墨，分別添加 POP4000、E43 作為改質劑，及 POP4000 改質石墨以 E43 作為改質劑對奈米複材的影響。定頻溫度掃描：相同頻率下，低溫時介質處於玻璃態，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。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，其產生的情況也有所不同。當頻率越高，分子鏈無法隨著電場變化方向而排列，所以 ϵ' 與 ϵ'' 較低；隨著濃度增加， ϵ' 與 ϵ'' 也會提升，如圖 4-68~圖 4-71 所示。

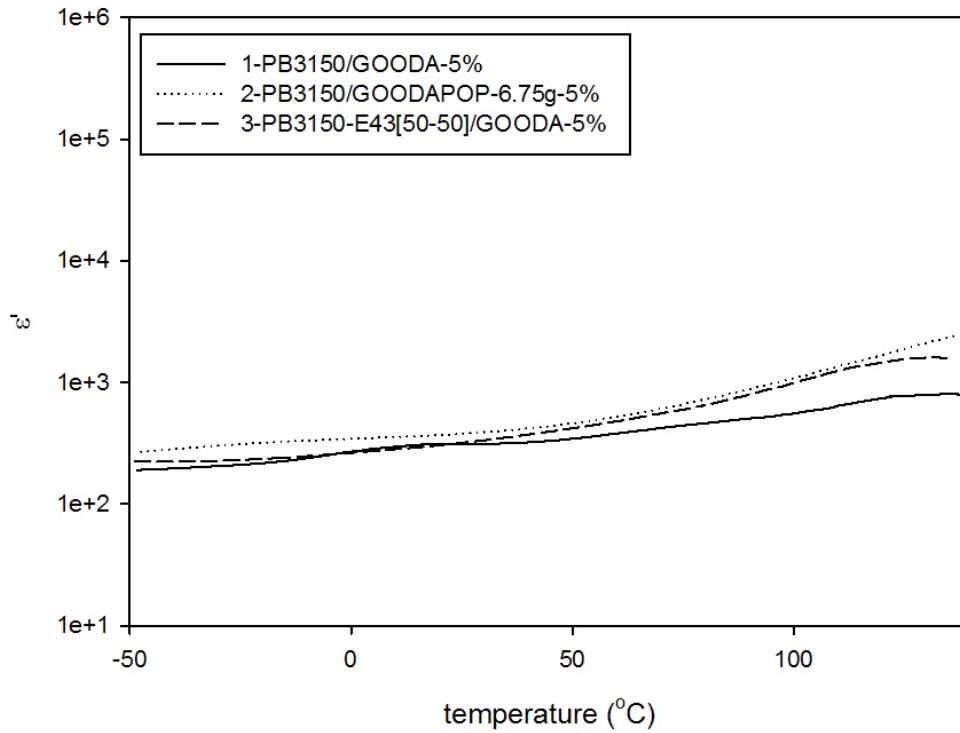


圖 4-68 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材 ϵ' 對溫度分析圖(10Hz)

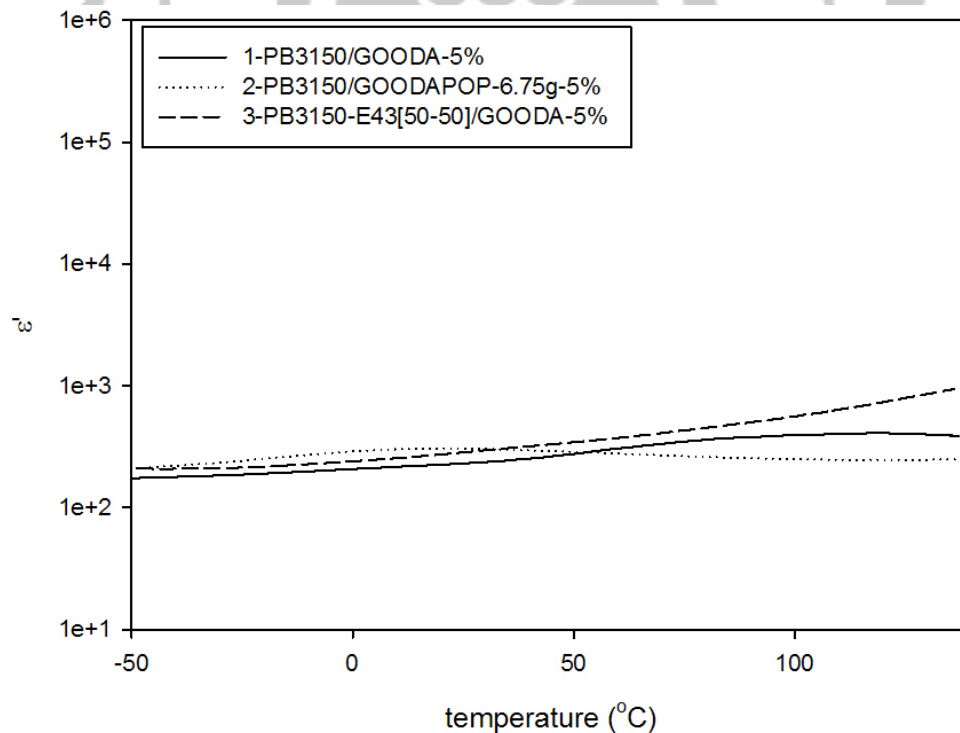


圖 4-69 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材 ϵ' 對溫度分析圖
(1000Hz)

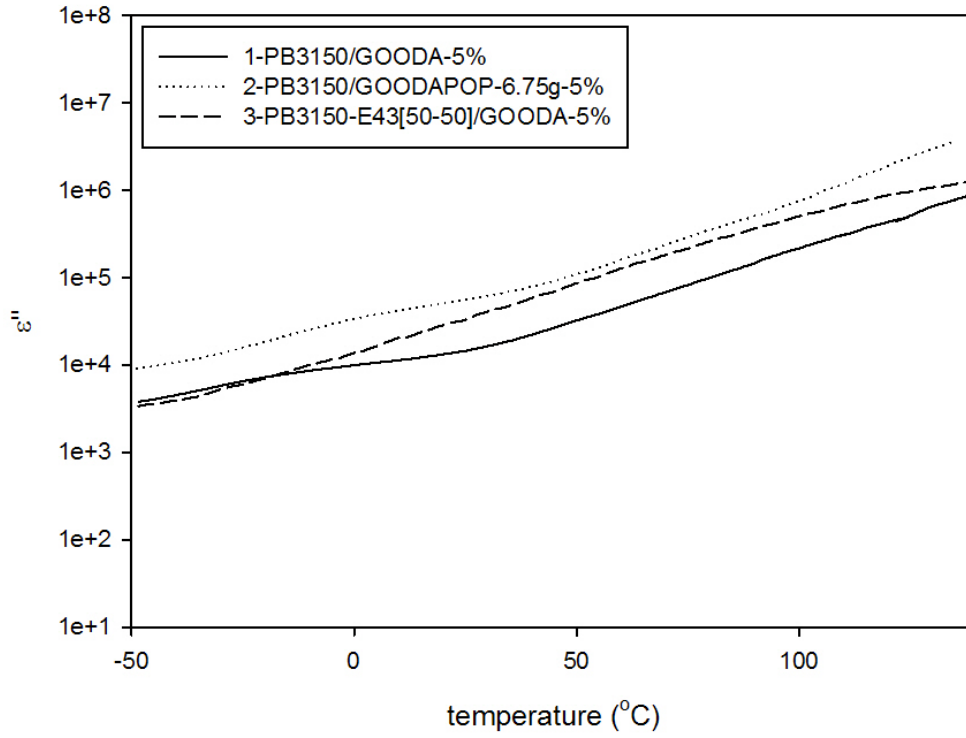


圖 4-70 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材 ϵ'' 對溫度分析圖(10Hz)

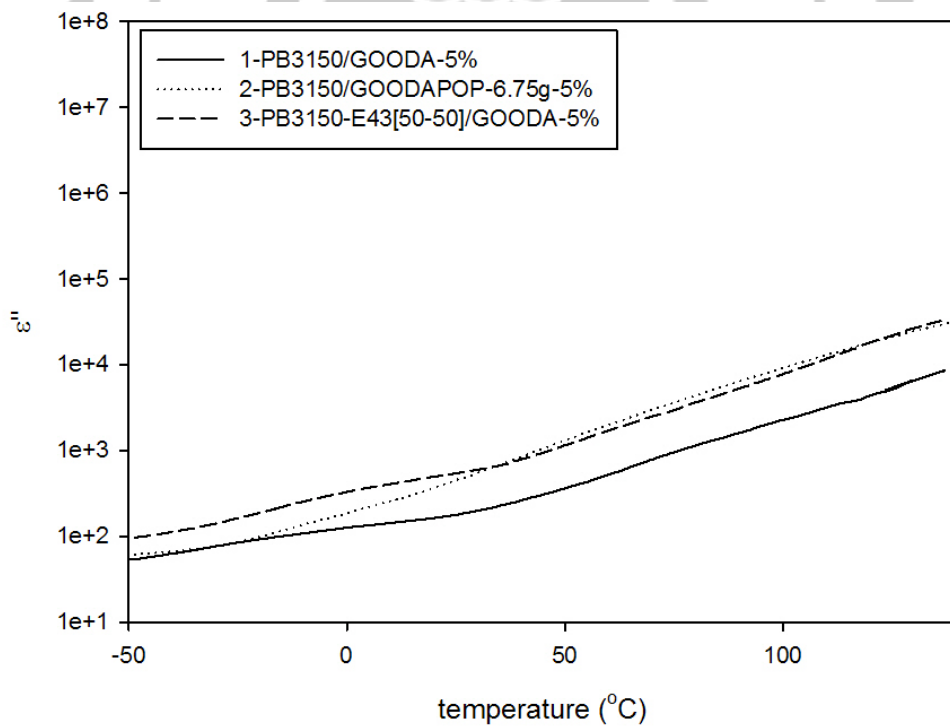


圖 4-71 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材 ϵ'' 對溫度分析圖(1000Hz)

定溫頻率掃描可觀察到 ε' 、 ε'' 與 σ_{ac} 對頻率所做之圖。圖 4-72 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，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，如圖 4-73。

離子導電度可以用來了解高分子鏈的運動鬆弛情況。而離子導電度跟黏度有很大的關係，因為流動性象徵離子可在樣品內流動之難易度，故離子導電度與頻率成正比。當溫度為定值時，低頻率之離子導電度會出現平原區，可決定 σ_{ac} 。反之，在高頻率時，離子導電度同時反映了直流電與交流電效應所以在於高頻時，會稍微的增加。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，如圖 4-74。

以 POP4000 及 E43 作為相容劑，有效的改善改質氧化石墨在未添加前的介電性質；從離子導電度可看出，E43 添加的 ODA 改質氧化石墨奈米複材，離子導電度都較兩者高。

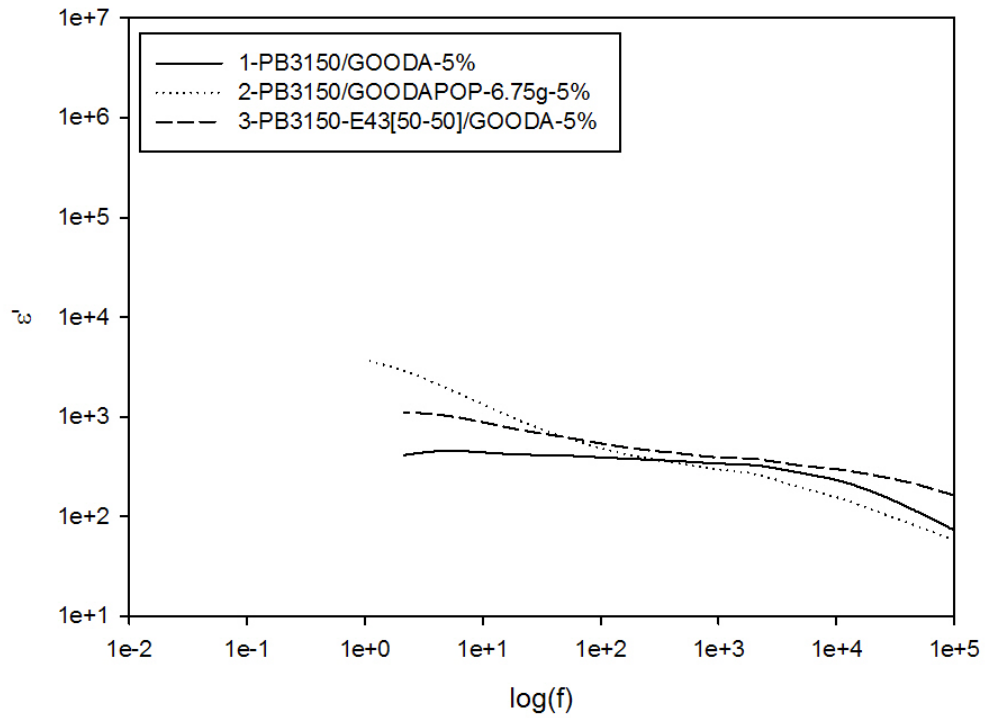


圖 4-72 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材定溫下之 ϵ' 對頻率分析圖(60°C)

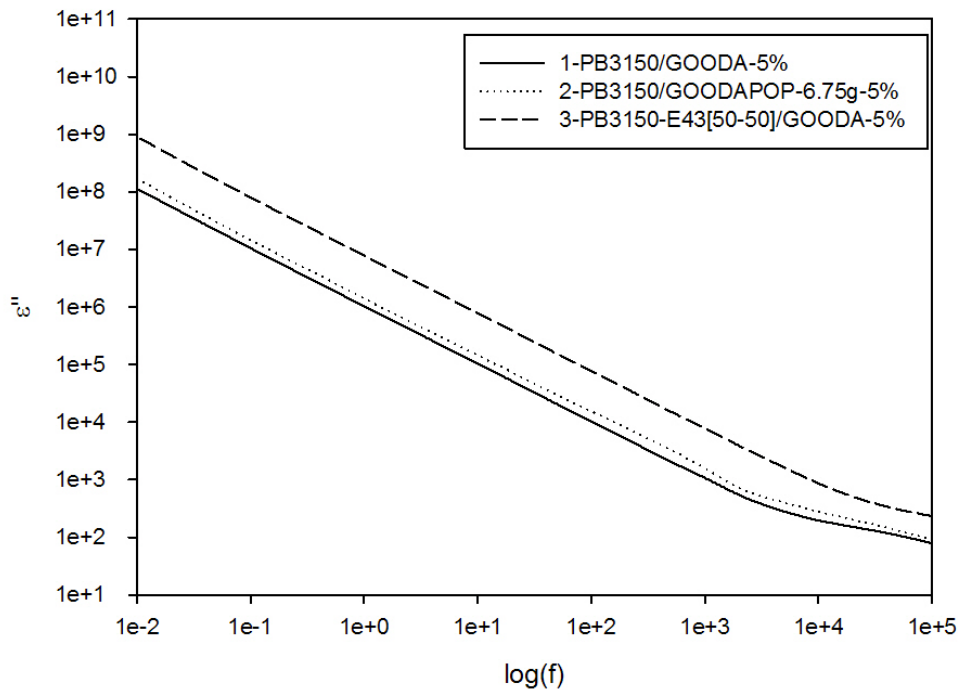


圖 4-73 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材定溫下之 ϵ'' 對頻率分析圖(60°C)

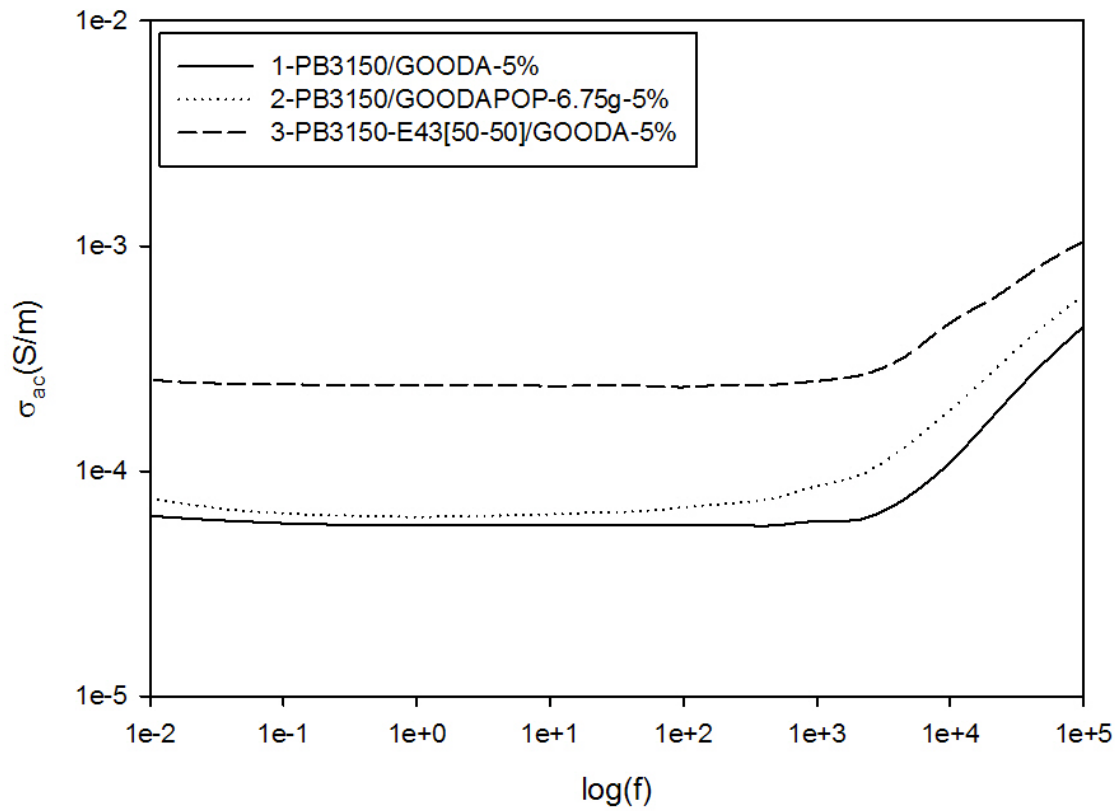


圖 4-74 以 E43 作為相容劑改質 ODA 氧化石墨奈米複材定溫下之 σ 對頻率分析圖 (60°C)

4-2-2 以 E43 作為相容劑改質 POP4000 氧化石墨奈米複材

本研究以 E43 作為相容劑，與 4.5g POP4000 改質氧化石墨製作成奈米石墨複材，測試物性、導熱、導電性質。

熱重分析法(TGA)

利用熱重分析儀，分析改質氧化石墨奈米複材成分組成；從圖 4-75 得知，PB3150-E43[50-50]/GOPOP-4.50g-5%最大裂解溫度提升為 466.35°C。

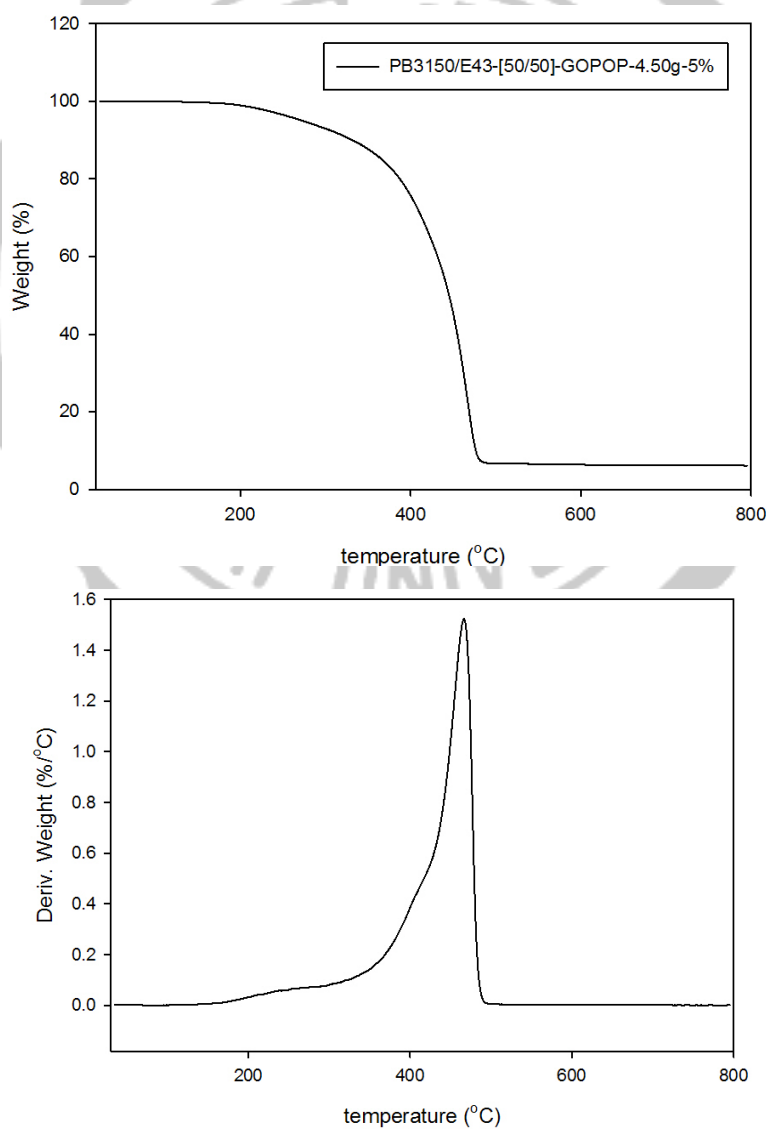


圖 4-75 以 E43 作為相容劑改質 POP 氧化石墨奈米複材 TGA 圖

熱傳導係數

以 DSC 測定聚丙烯奈米複材熱傳導係數；以低升溫速率對改質氧化石墨奈米複材測試；基材 PB3150 為熱的不良導體，熱傳導係數為 $0.1775(\text{W/mk})$ ，加入 POP4000 改質石墨後，熱傳導係數提升至 $0.2222(\text{W/mk})$ ，如圖 4-76。

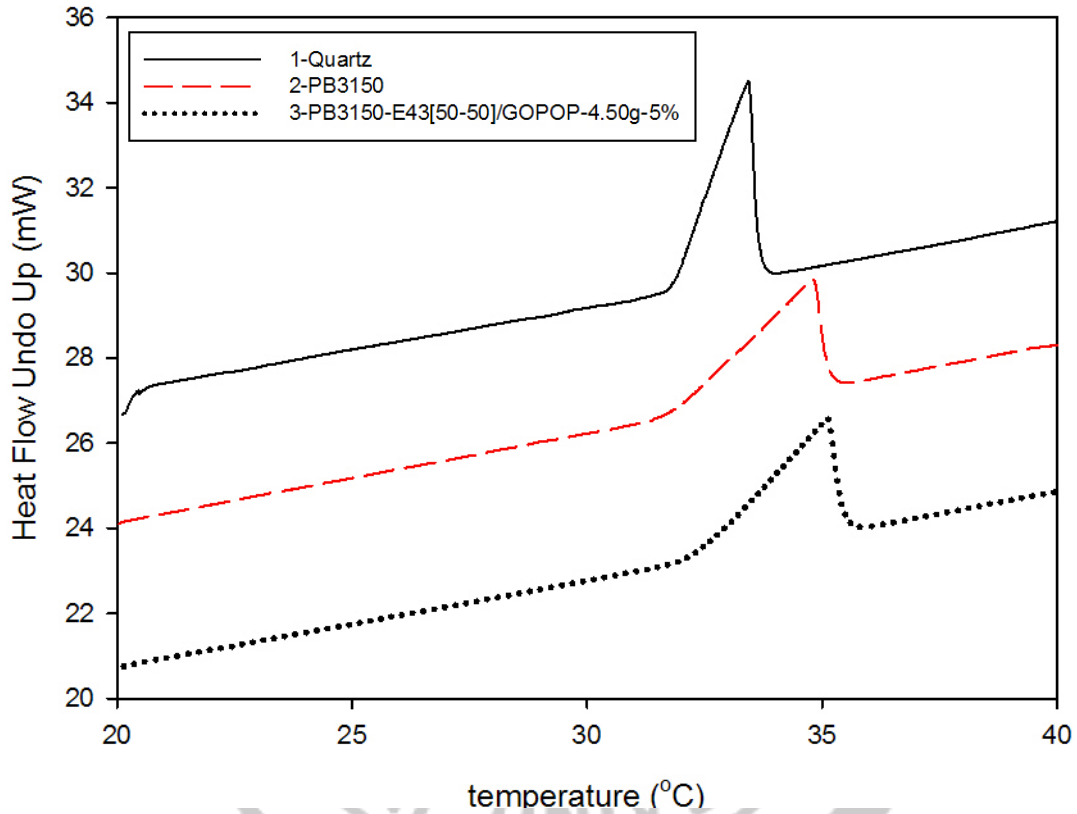


圖 4-76 以 E43 作為相容劑改質 POP 氧化石墨奈米複材熱傳導分析圖

介電分析(DEA)

大部分的高分子皆為電的不良導體，但加入改質氧化石墨過後，可得知高分子在電場中電容與電導能力，進而得知分子運動情形及黏度變化。

探討以 E43 作為相容劑，對於 POP4000 改質氧化石墨奈米複材的影響；如圖 4-77~4-81。

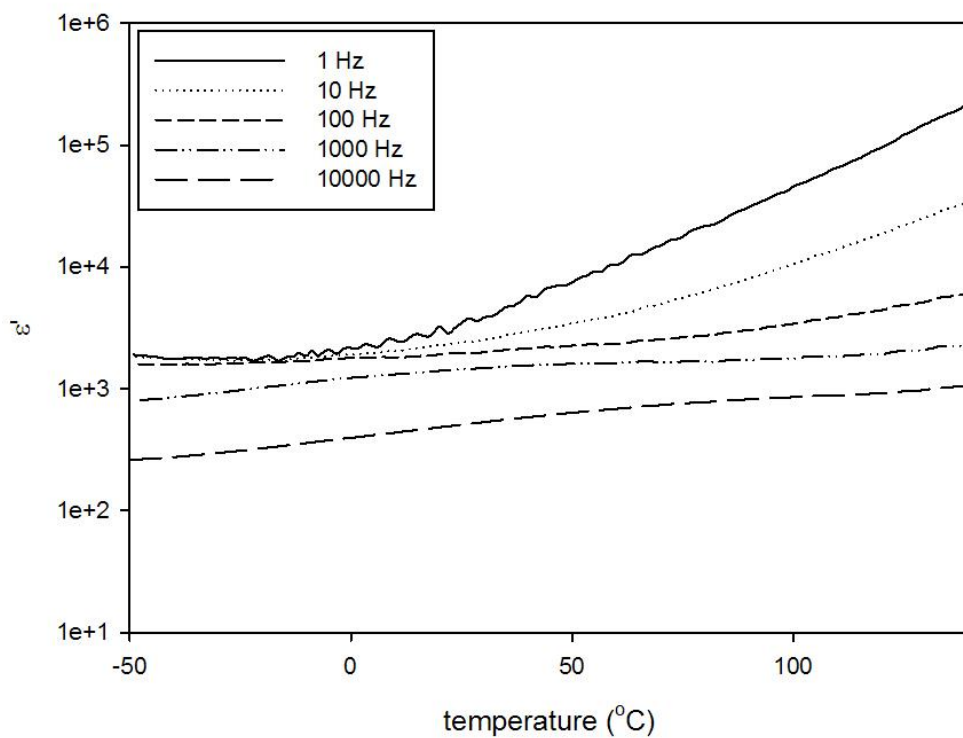


圖 4-77 以 E43 作為相容劑改質 POP 氧化石墨奈米複材

ϵ' 對溫度分析圖

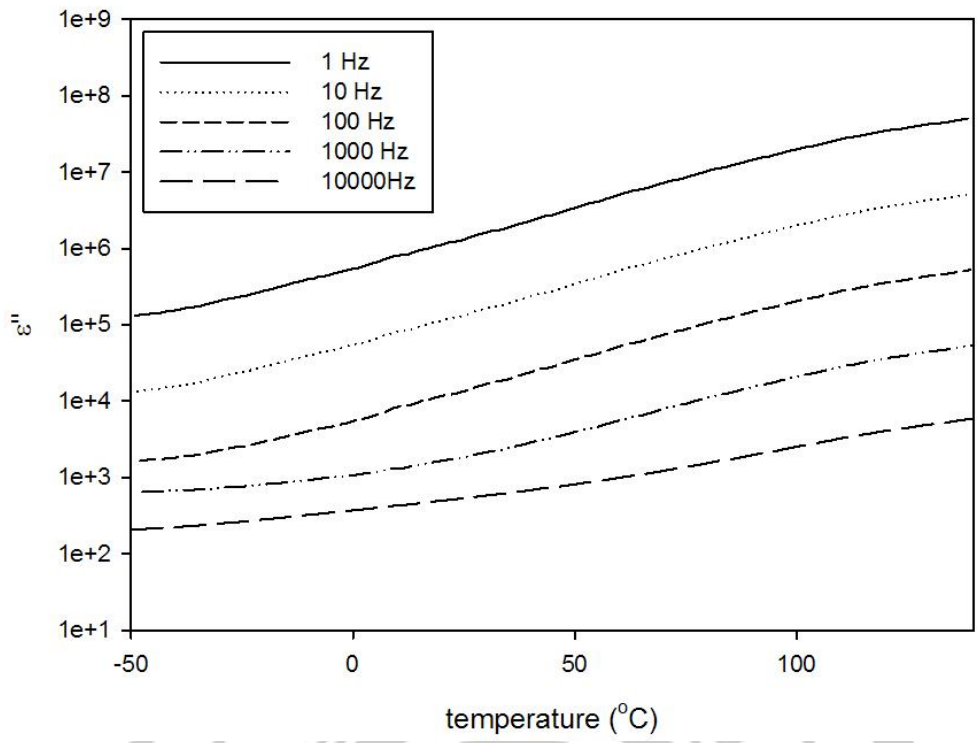


圖 4-78 以 E43 作為相容劑改質 POP 氧化石墨奈米複材 ϵ'' 對溫度分析圖

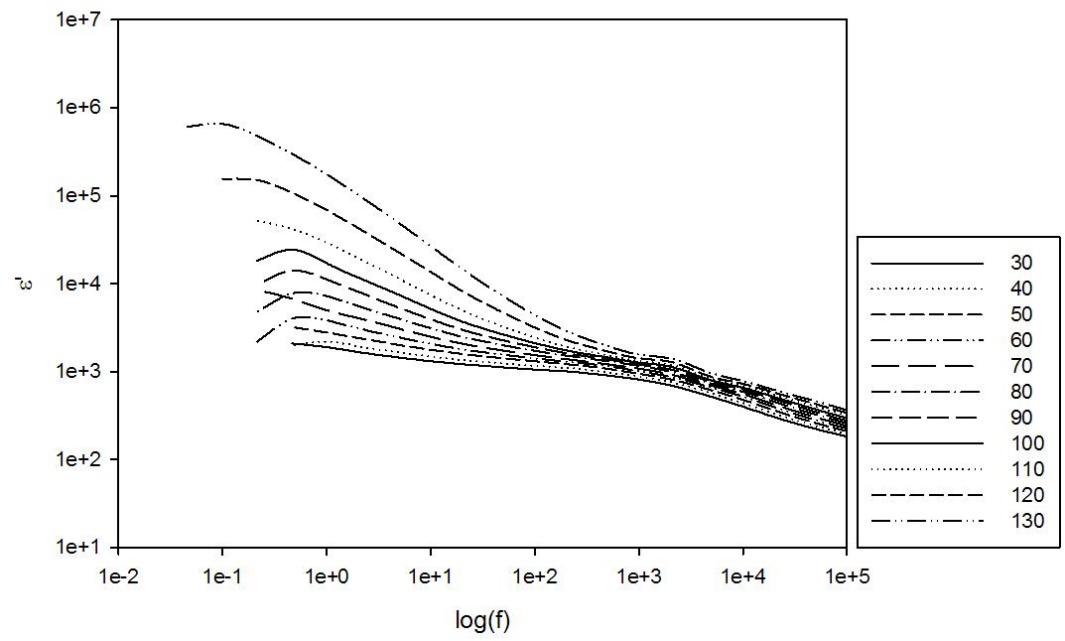


圖 4-79 以 E43 作為相容劑改質 POP 氧化石墨奈米複材 ϵ' 對頻率分析圖

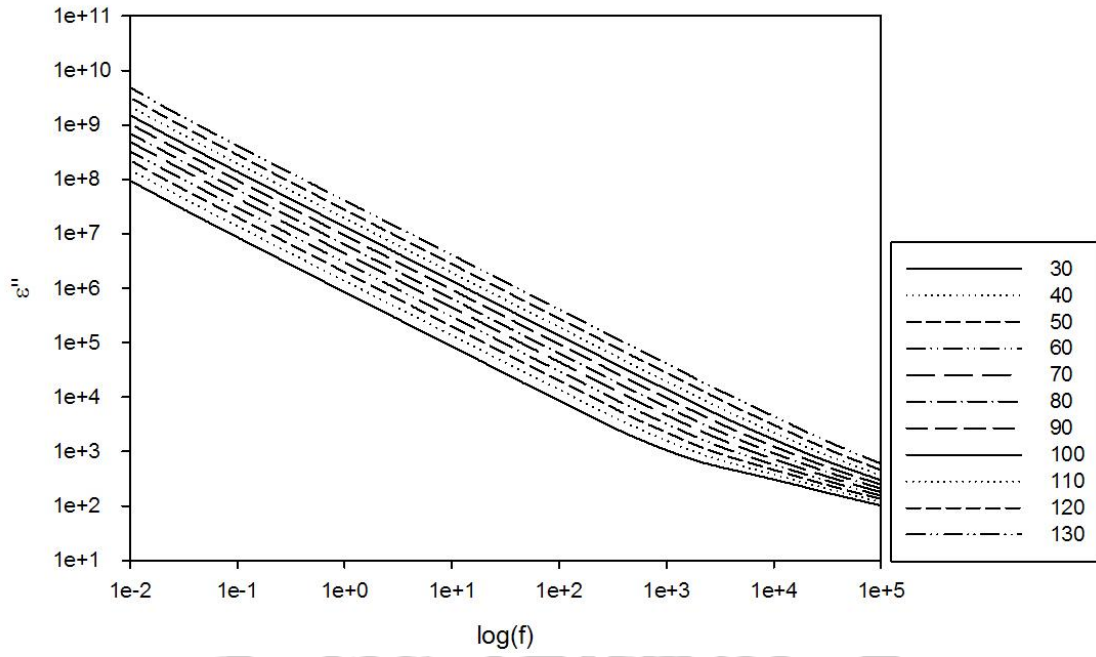


圖 4-80 以 E43 作為相容劑改質 POP 氧化石墨奈米複材

ϵ'' 對頻率分析圖

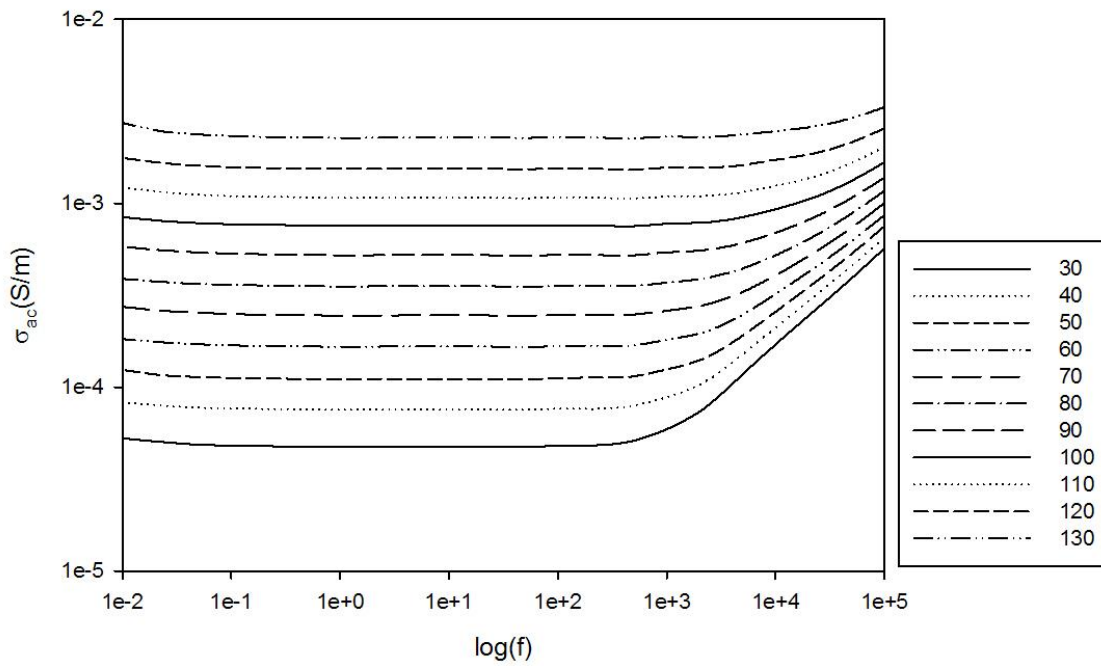


圖 4-81 以 E43 作為相容劑改質 POP 氧化石墨奈米複材

σ 對頻率分析圖

4-3 膨脹氧化石墨有機化改質

除了氧化石墨有機化改質之外，本研究另以高溫膨脹氧化石墨，以瞬間汽化力破壞石墨結構，並以膨脹過後殘存的含氧官能基與介面活性劑改質。

石墨經過氧化後，會處於一種很不穩定的狀態，只要給予些許能量，其表面上的含氧官能基，即會氣化成二氧化碳，使其發生此種現象的最低溫度約在 200 度左右，但在此溫度狀態下，須將氧化石墨滯留在高溫爐中較長時間，氣化過程較不一致且緩慢，因此本研究將透過瞬間高溫，使氧化石墨片能快速達到膨脹；觀察不同膨脹溫度對氧化石墨膨脹的差異，以 700 度與 1000 度高溫膨脹做比較。

4-3-1 膨脹氧化石墨有機化改質結構分析

X-ray 繞射分析

氧化石墨經過瞬間高溫膨脹，原本層與層的結構受到破壞，因此無法測出其繞射峰，如圖 4-82 所示。

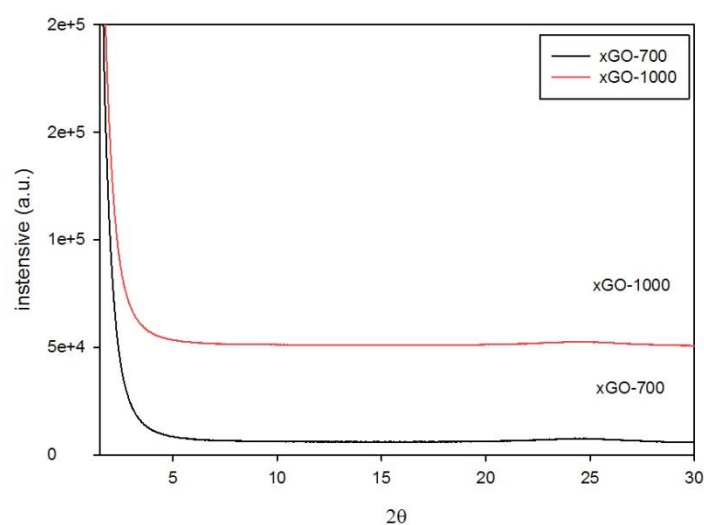


圖 4-82 不同溫度膨脹氧化石墨之 X-ray 繞射圖

天然石墨是一種多層片狀結構，在沒有外在因素影響下，層與層之間是緊密結合，由 XRD 的分析可以得知層與層的距離約為 0.34nm；而經過強酸氧化過後的氧化石墨，因氧原子的嵌入，使石墨增加層與層的距離，藉由 XRD 分析得知距離增加為 0.81nm；以瞬間高溫膨脹氧化石墨，使表面的氧原子快速氣化成為二氧化碳，藉由此氣化力剝離石墨片，此時再以 XRD 分析，無法測得繞射峰，因石墨層與層的結構被破壞。

以長碳鏈界面活性劑改質氧化石墨，因長碳鏈的作用，使石墨層間距增加；而以十八烷胺及 1,12-二氨基十二烷改質膨脹石墨，以 XRD 分析其層間距，因氧化石墨經過高溫膨脹，層與層結構被破壞，彼此剝離，因此使用界面活性劑改質，無法觀察出其層間距的變化，如圖 4-83 所示。

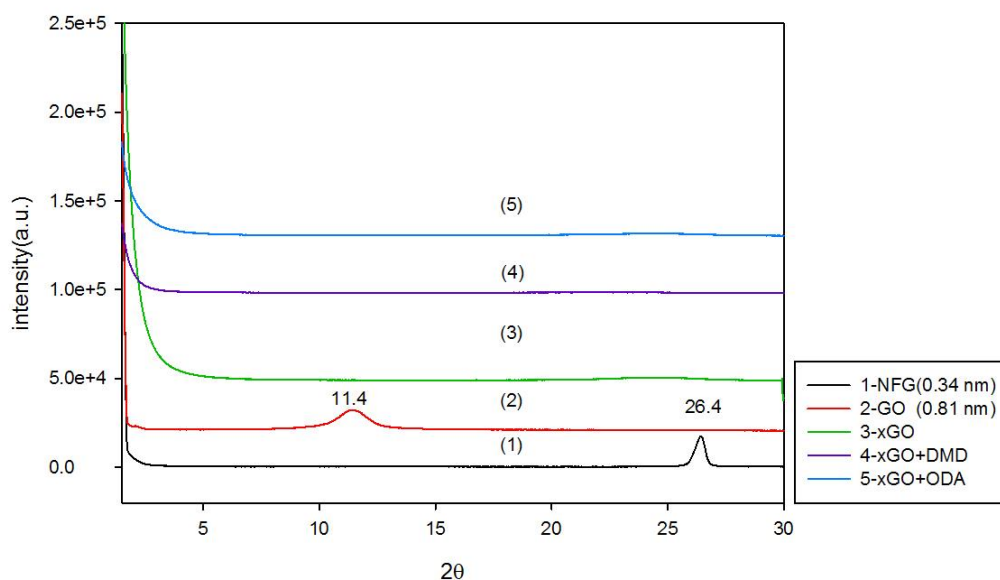


圖 4-83 膨脹氧化石墨及有機化改質膨脹石墨之 X-ray 繞射圖

FT-IR 紅外線光譜分析

氧化石墨經過膨脹後，原本存在石墨表面上的含氧官能基，因受熱而高溫氣化，官能基幾乎消失，無論是在 700°C 或 1000°C 的條件下膨脹的，皆在 1558 cm^{-1} 及 1238 cm^{-1} 位置上出現新的官能基，如圖 4-84 所示；此兩個官能基從文獻上得知，主要是純石墨的 IR 活性模式(IR-active modes)；波長 1558 cm^{-1} 歸因於平面內 E_{1u} 模式，和波長 868 cm^{-1} 成相對應的平面外 A_{2u} 模式，但後者波長 868 cm^{-1} 的吸收度較低，不易觀察出；形成此波長的原因，為隨著石墨膨脹的結構改變，不規則彎曲的石墨片，在片與片、面與面接合處所出現的訊號；而波長較小的 1238 cm^{-1} ，目前尚未被定義。

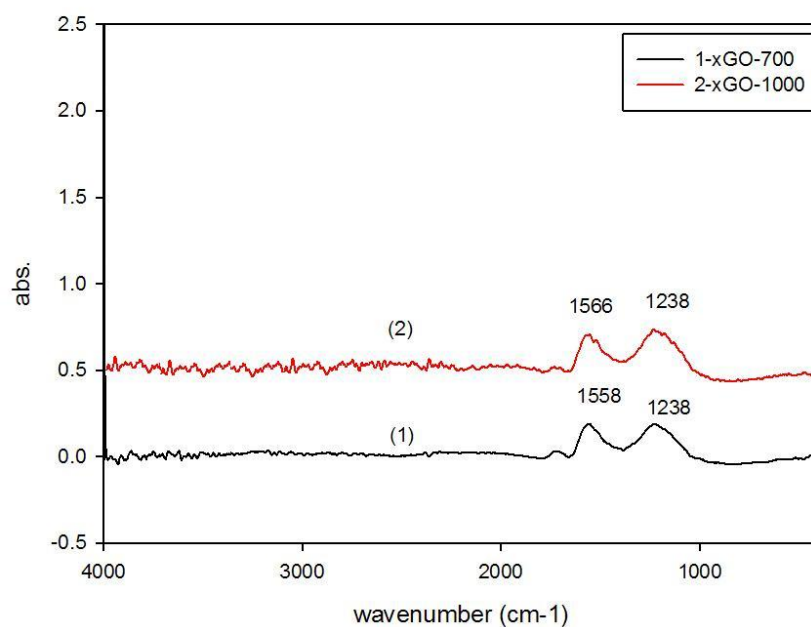


圖 4-84 不同溫度膨脹氧化石墨之紅外線光譜分析圖

石墨為一種純碳組成的結構，經由氧化的處理，會在其表面出現環氧基、羥基、羧基等；藉由紅外光光譜儀的分析，氧化石墨在波長 3400cm^{-1} 會出現 O-H 基，波長 1729cm^{-1} 為 C=O 基， 1063cm^{-1} 為 C-O-C 基；經過高溫熱膨脹後，大部分含氧官能基氣化成為二氧化碳而消失，因膨脹時間較短，故仍有部分含氧官能基存在，例如在波長 1726cm^{-1} 的 C=O 基，本研究將以此部分含氧官能基與介面活性劑反應做改質。

而將兩種不同的介面活性劑改質膨脹石墨，做紅外光光譜分析，可以發現兩者改質膨脹石墨，同時在波長 2964cm^{-1} 及 2872cm^{-1} 分別得到 CH_3 及 CH_2 的特徵峰，及在波長 1468cm^{-1} 出現 C-N 官能基，由此結果可以得知，介面活性劑有吸附在膨脹石墨的表面上，如圖 4-85 所示。

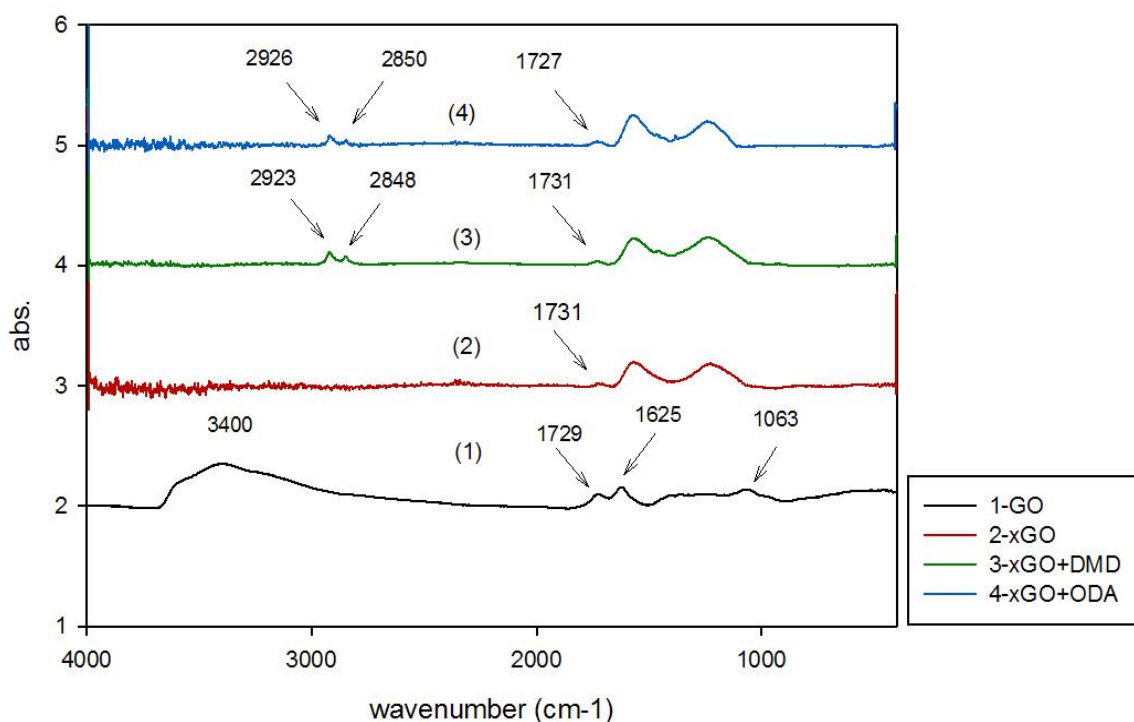


圖 4-85 膨脹氧化石墨改質紅外線光譜分析圖

4-3-2 改質膨脹石墨影像分析

觀察石墨的微結構，不論是經過 700°C 或 1000°C 高溫膨脹的氧化石墨，其表面上的含氧官能基都會瞬間汽化成二氧化碳，撐開石墨層與層間的距離，形成類似蜂窩狀的結構，如圖 4-86、4-87 所示；將此膨脹過的氧化石墨粉體進行球磨，蜂窩結構遭到破壞，剝離出更細小的石墨片，但球磨的過程會使石墨堆疊，故需再以超音波震盪分散，如圖 4-88、4-89 所示；比較幾種程序過程中的石墨片厚度，經由超音波震盪後的石墨片厚度最薄，約為 30~80nm。；而 700 度及 1000 度這兩種溫度對石墨片厚薄的影響，較不明顯，因為氧化石墨約在 200°C 左右，表面上的含氧官能基即會汽化膨脹，而在置於不同溫度環境，但相同時間的情況下，其溫度的影響僅會表現在，殘存於氧化石墨片上表面的些許含氧官能基，此一關係可藉由圖 4-90 及表 4-17，膨脹前後的損失率觀察出。

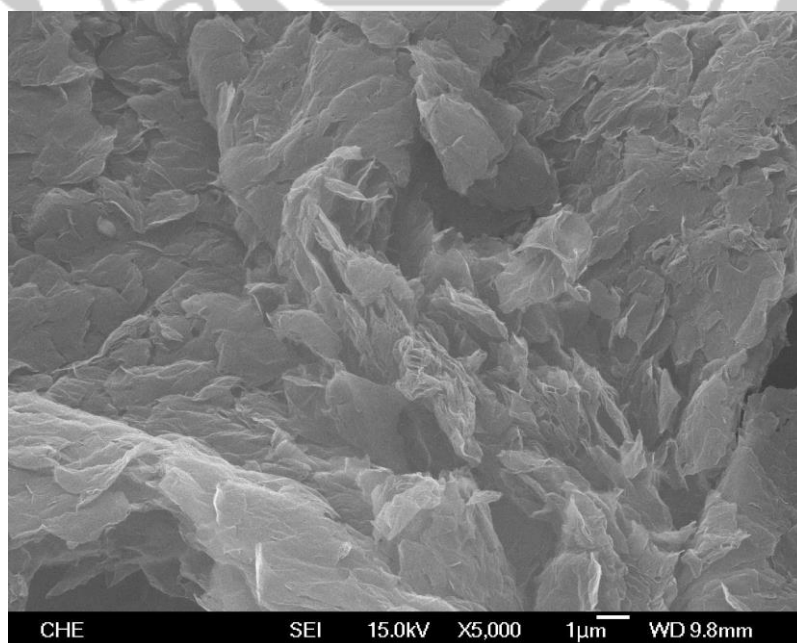


圖 4-86 氧化石墨在 1000°C 膨脹之 SEM 圖(5kX)

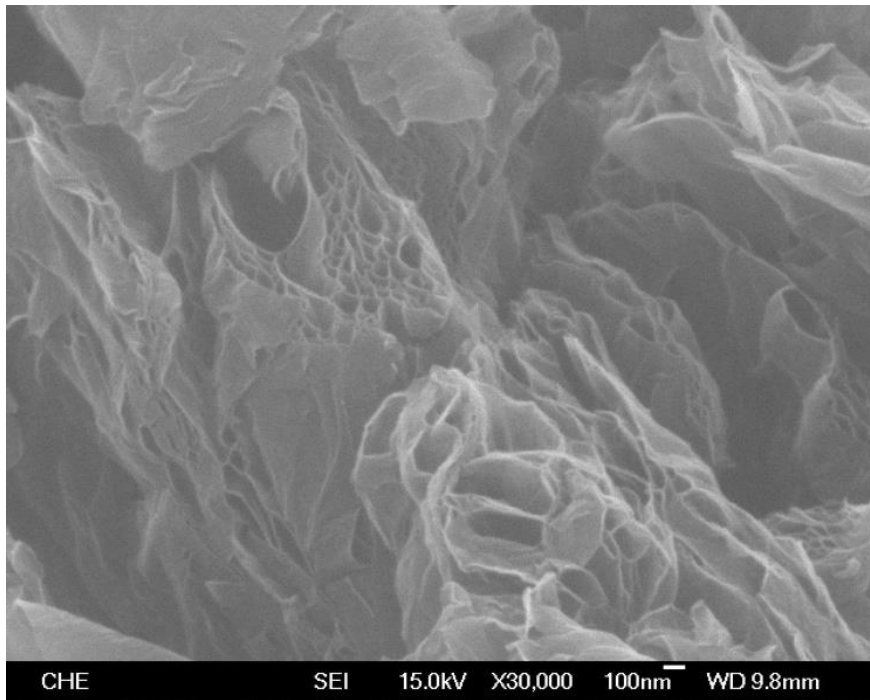


圖 4-87 氧化石墨在 1000°C 膨脹之 SEM 圖(30kX)

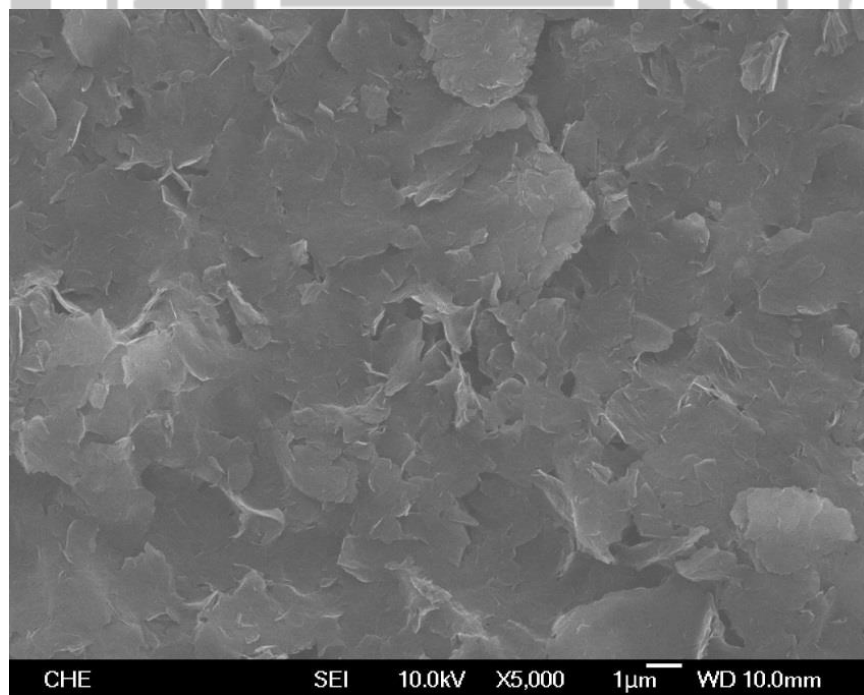


圖 4-88 膨脹氧化石墨超音波震盪後之 SEM 圖(5kX)

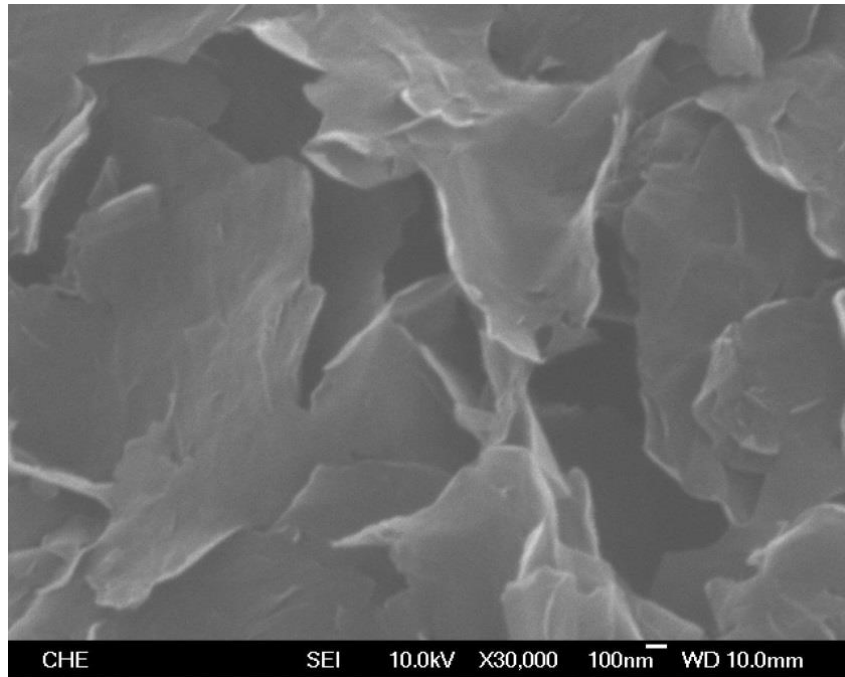


圖 4-89 膨脹氧化石墨超音波震盪後之 SEM 圖(30kX)

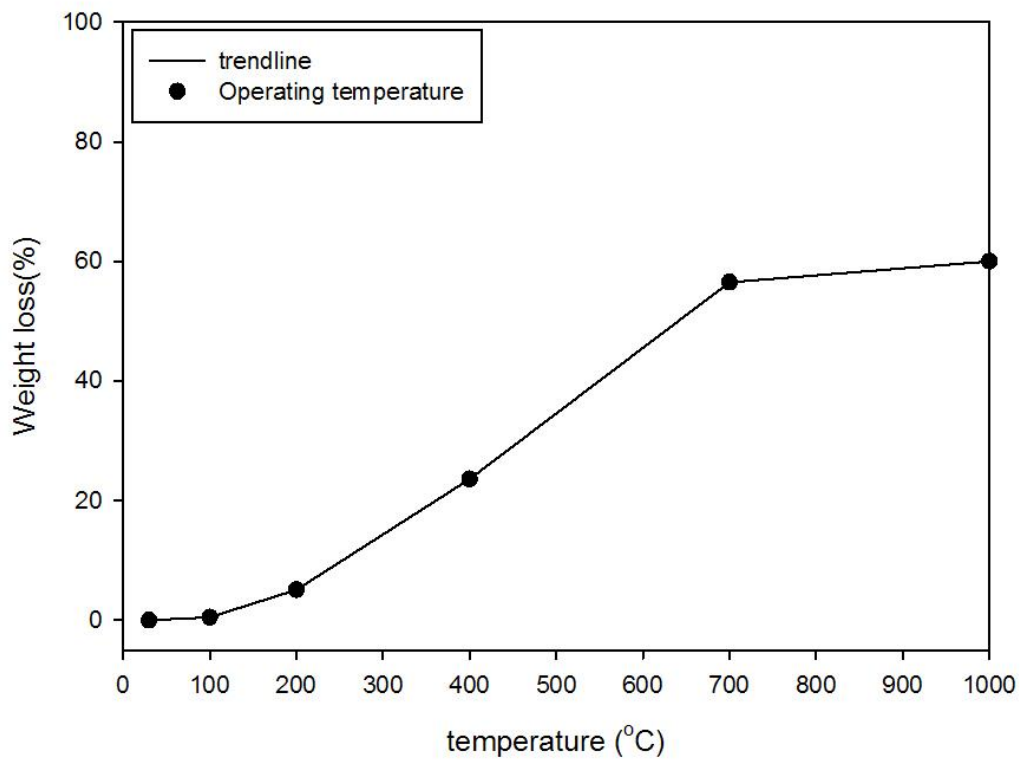


圖 4-90 氧化石墨不同溫度膨脹重量損失圖

	膨脹前	膨脹後	損失率
xGO100	150.1 mg	149.3 mg	0.5%
xGO200	150.0 mg	142.4 mg	5.1%
xGO400	150.2 mg	114.5 mg	23.6%
xGO700	149.7 mg	65.1 mg	56.5%
xGO1000	149.7 mg	60.0 mg	60.0%

表 4-17 不同溫度膨脹前後損失率表

本研究選用單胺及雙胺兩者不同介面活性劑，改質膨脹氧化石墨，以十八烷胺改質之膨脹石墨，片與片吸引力降低，分散性也較好，如圖 4-91、4-92 所示；而由 1,12-二氨基十二烷改質之膨脹石墨，因雙胺根的作用，石墨片與片之間會出現不同的結合方式，使其較為密集，但薄片仍可維持，但分散性並無以十八烷胺改質之膨脹石墨佳，如圖 4-93、4-94 所示。

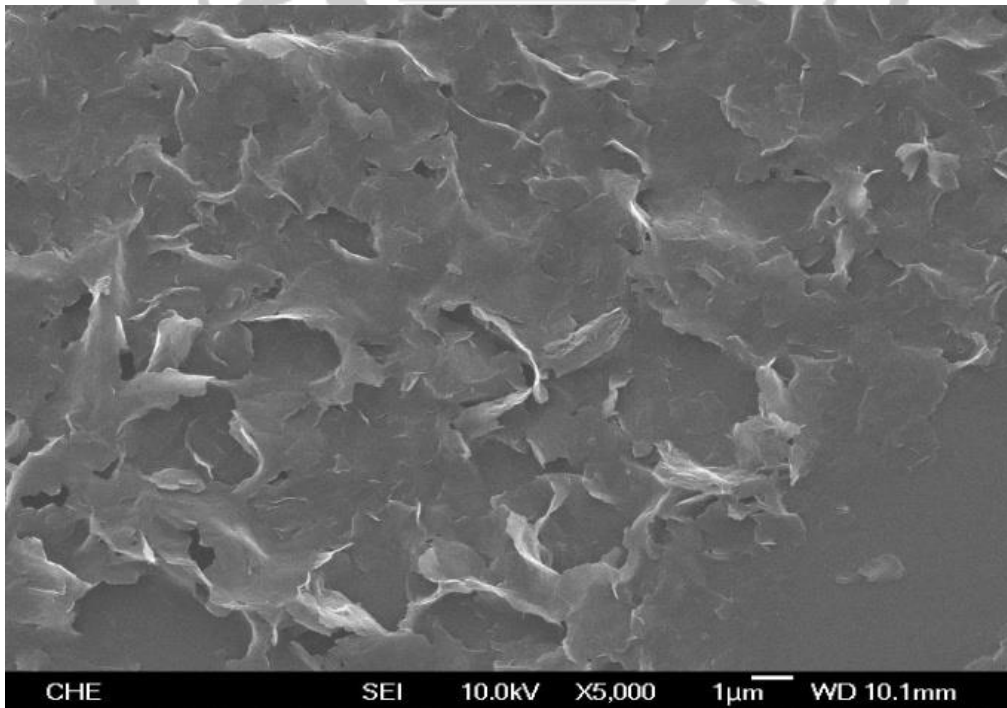


圖 4-91 十八烷胺改質膨脹氧化石墨之 SEM 圖(5kX)

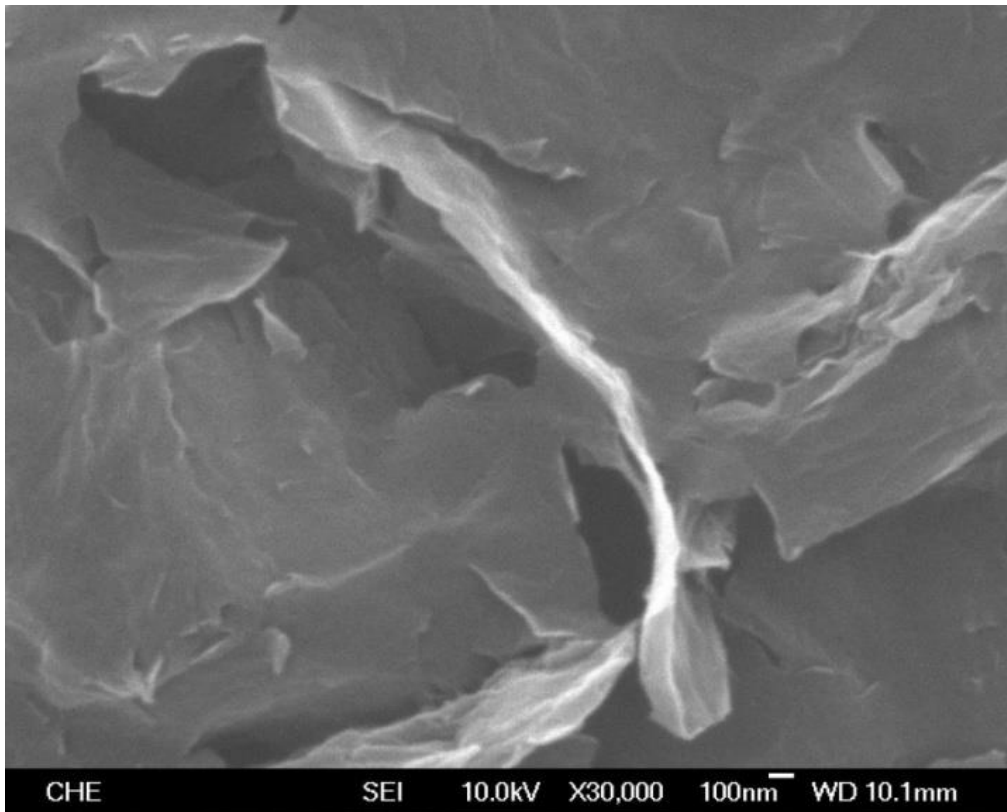


圖 4-92 十八烷胺改質膨脹氧化石墨之 SEM 圖(30kX)

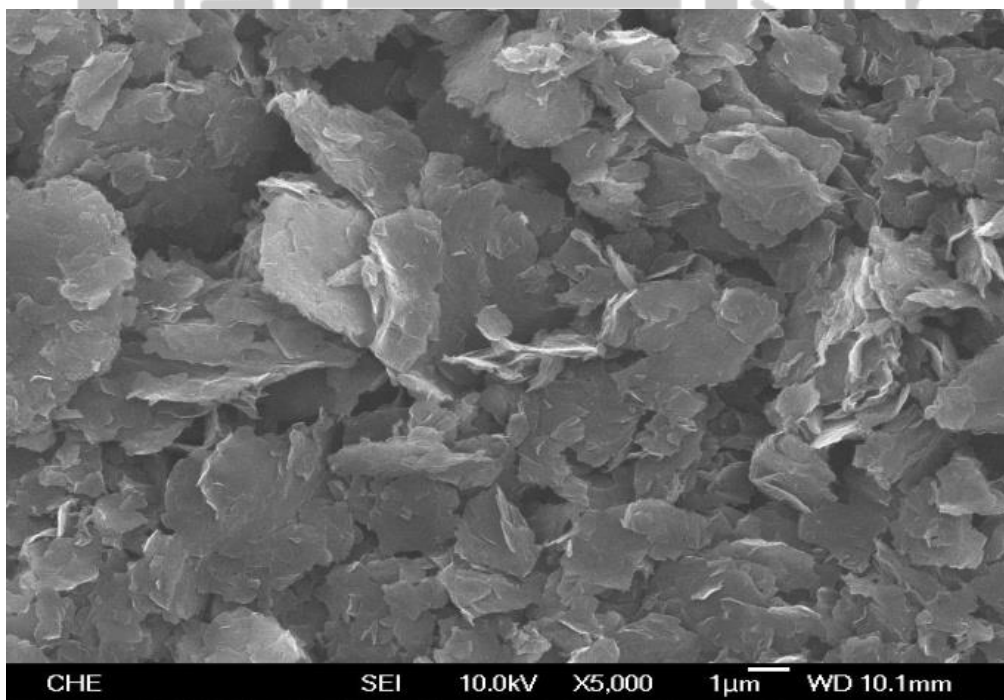


圖 4-93 1,12-二氨基十二烷改質膨脹氧化石墨之 SEM 圖(5kX)

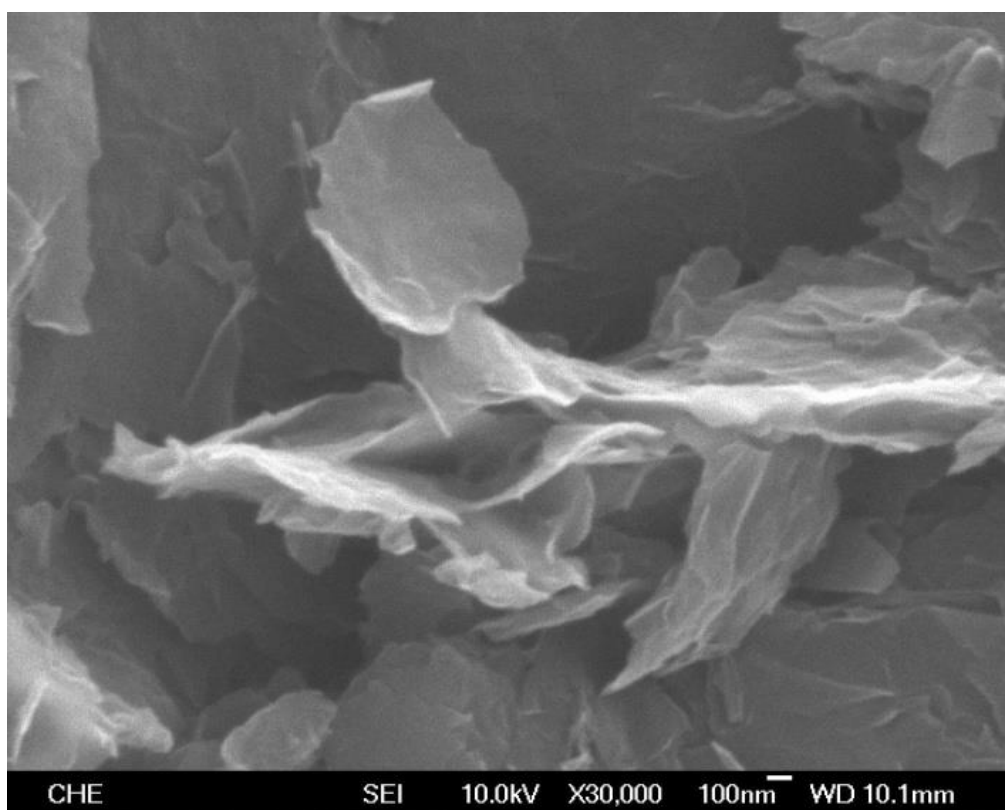


圖 4-94 1,12-二氨基十二烷改質膨脹氧化石墨之 SEM 圖(30kX)

4-3-3 改質膨脹石墨聚丙烯奈米複材性質檢測

本研究將氧化石墨經過 1000°C 高溫膨脹，利用剩餘的含氧官能基與介面活性劑反應，將此改質膨脹氧化石墨與馬來酸酐接枝聚丙烯做成奈米石墨複材，探討熱性質及介電現象。

熱重分析法(TGA)

利用熱重分析儀，分析馬來酸酐接枝聚丙烯奈米複材組成成分；從室溫加熱至 800°C 填充物差異對聚丙烯奈米複材熱性質的影響，並確定複材組成成分。由圖 4-95 可觀察聚丙烯奈米複材層插不同填充，在相同濃度下，重量損失及最大裂解的差異。

觀察最大裂解溫度，添加 1,12-二胺基十二烷胺改質膨脹氧化石墨之奈米複材，最大裂解溫度為 472.82°C；而添加十八烷胺改質石墨之奈米複材，最大裂解溫度為 467.49°C，各成分組成及裂解溫度變化可從表 4-18 看出。

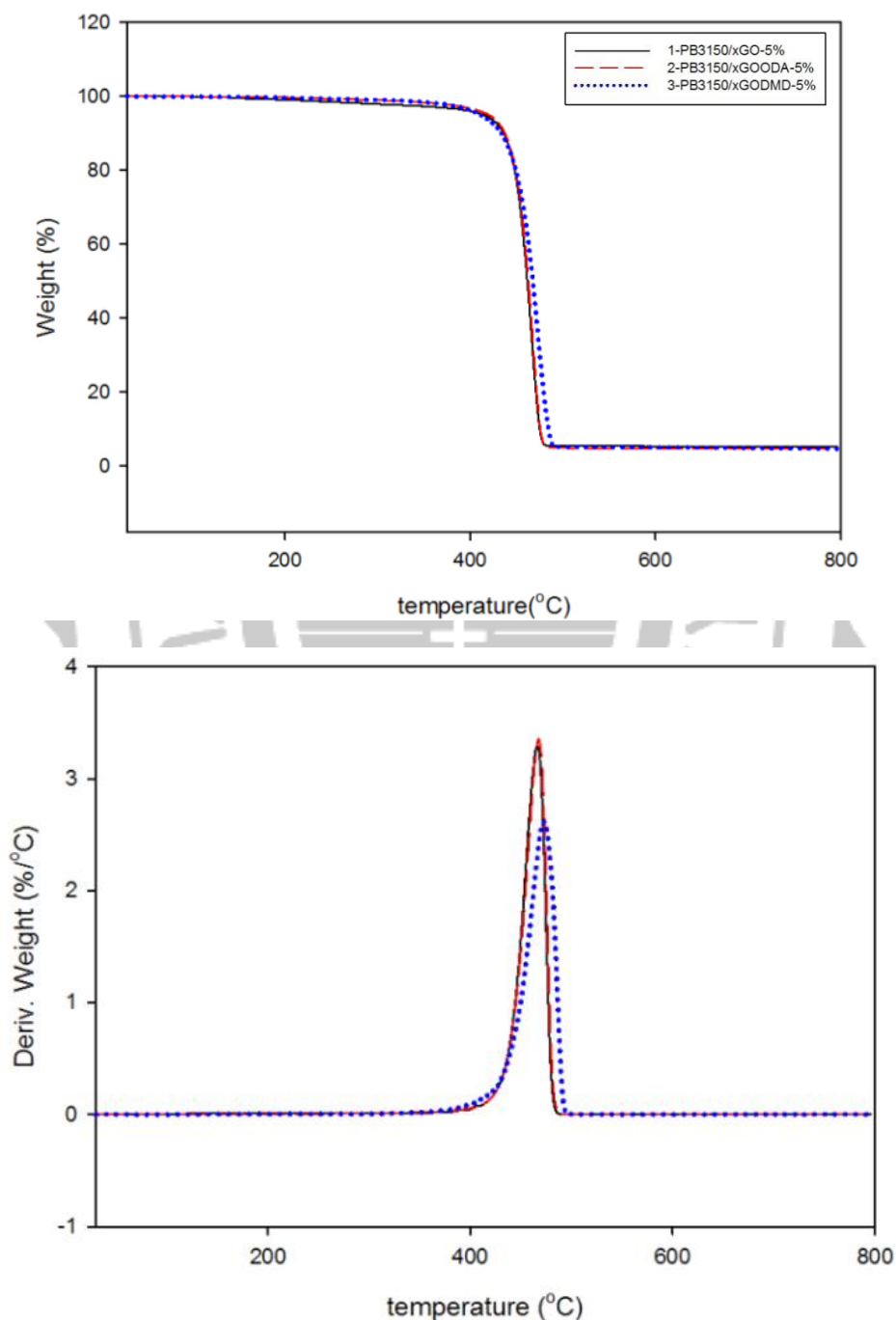


圖 4-95 改質膨脹氧化石墨改質之聚丙烯奈米複材 TGA 圖

複材組成比例	Max. Cracking temp.(°C)	Polymer (%)	DMD (%)	ODA (%)	O (%)	C (%)
PB3150	450.75	100.00	-	-	-	-
PB3150/xGO-5%	466.18	93.40	-	-	1.47	5.03
PB3150/xGOODA-5%	467.49	93.27	-	1.44	0.68	5.05
PB3150/xGODMD-5%	472.82	90.42	3.52	-	1.41	5.02

表 4-18 改質膨脹氧化石墨改質之聚丙烯奈米複材組成表

介電分析(DEA)

大部分高分子的物質在一般狀況下為電的不良導體，但若在一外加電場影響下，可使高分子中的離子雜質或者高分子鏈上之偶極矩(極性基)開始做定向排列，此定向排列使高分子產生微小的電容及電導能力。藉由偵測高分子在電場中電容與電導能力，可了解高分子在不同溫度頻率下偶極矩的排列，進而得知其分子運動情形及黏度變化。

探討 PB3150/xGO 不同介面活性劑添加改質的變化。定頻溫度掃描：相同頻率下，低溫時介質處於玻璃態，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。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，其產生的情況也有所不同。當頻率越高，分子鏈無法隨著電場變化方向而排列，所以 ϵ' 與 ϵ'' 較低；隨著濃度增加， ϵ' 與 ϵ'' 也會提升，如圖 4-96~圖 4-99 所示。

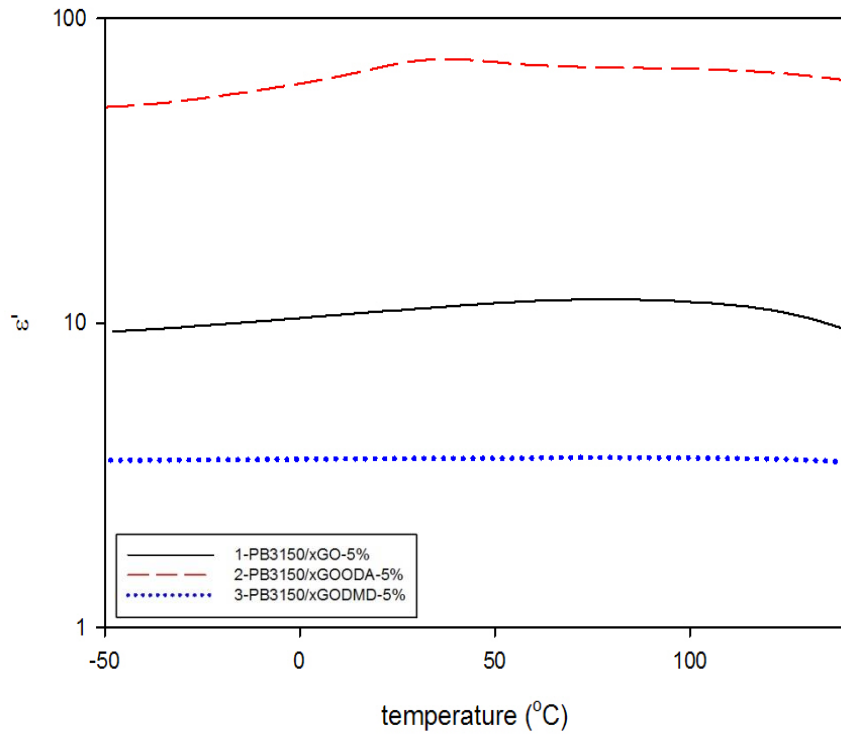


圖 4-96 PB3150/xGO、PB3150/xGOODA、PB3150/xGODMD
 ϵ' 對溫度分析圖(10Hz)

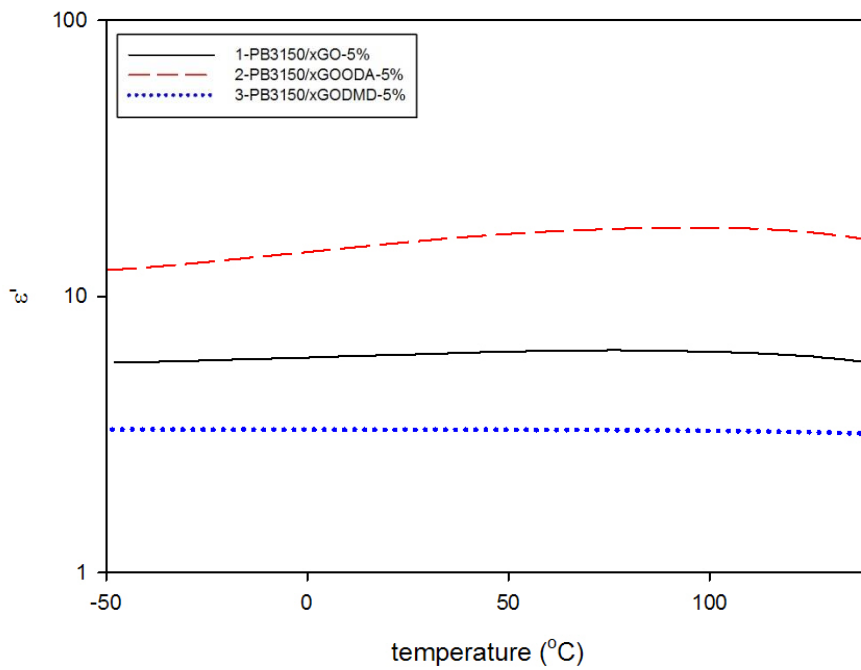


圖 4-97 PB3150/xGO、PB3150/xGOODA、PB3150/xGODMD
 ϵ' 對溫度分析圖(1000Hz)

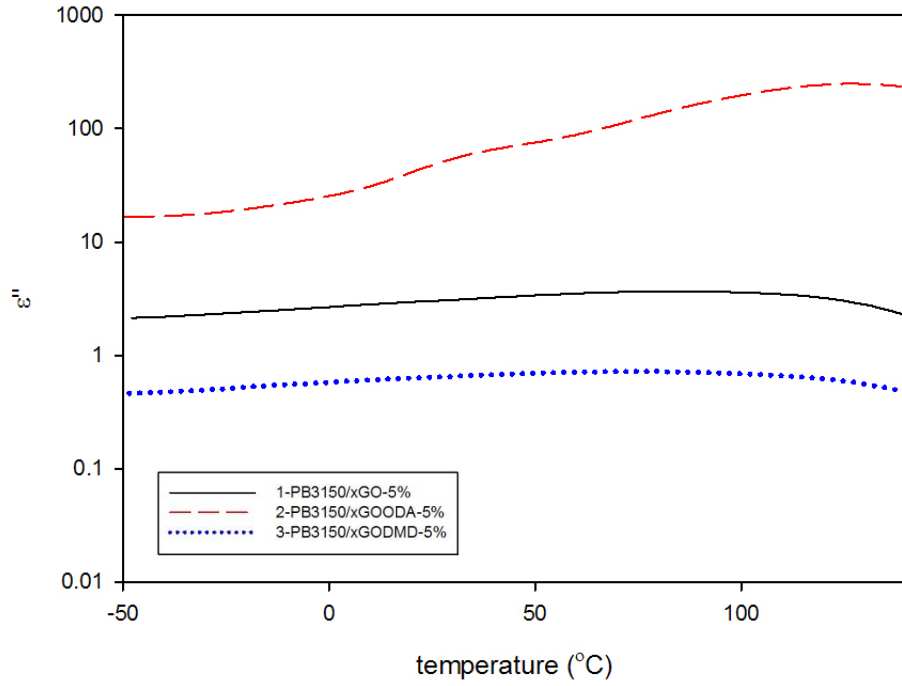


圖 4-98 PB3150/xGO、PB3150/xGOODA、PB3150/xGODMD
 ϵ'' 對溫度分析圖(10Hz)

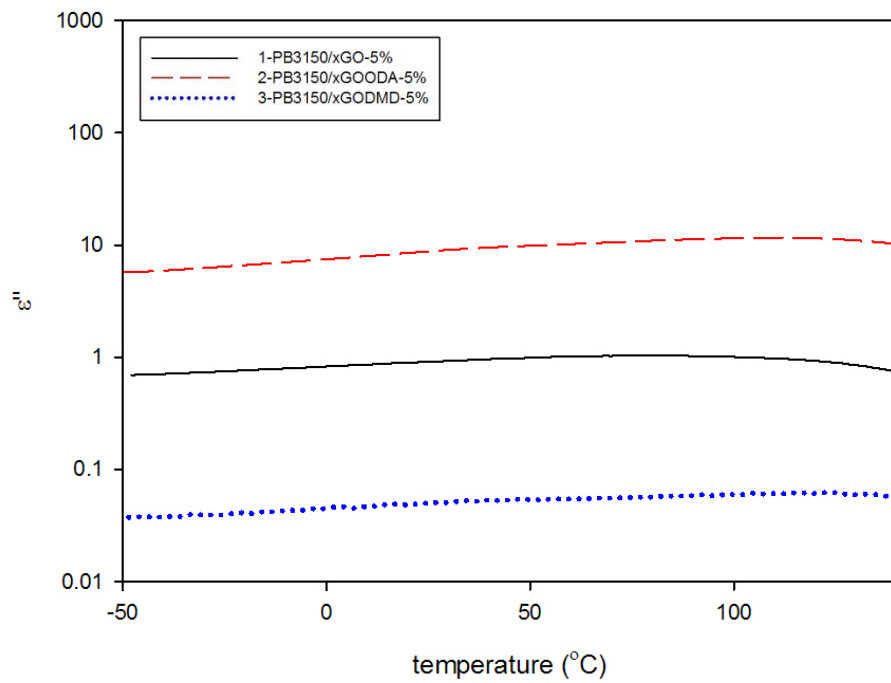


圖 4-99 PB3150/xGO、PB3150/xGOODA、PB3150/xGODMD
 ϵ'' 對溫度分析圖(1000Hz)

定溫頻率掃描可觀察到 ε' 、 ε'' 與 σ_{ac} 對頻率所做之圖。圖 4-100 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，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，如圖 4-101。

離子導電度可以用來了解高分子鏈的運動鬆弛情況。而離子導電度跟黏度有很大的關係，因為流動性象徵離子可在樣品內流動之難易度，故離子導電度與頻率成正比。當溫度為定值時，低頻率之離子導電度會出現平原區，可決定 σ_{ac} 。反之，在高頻率時，離子導電度同時反映了直流電與交流電效應所以在於高頻時，會稍微的增加。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，如圖 4-102。

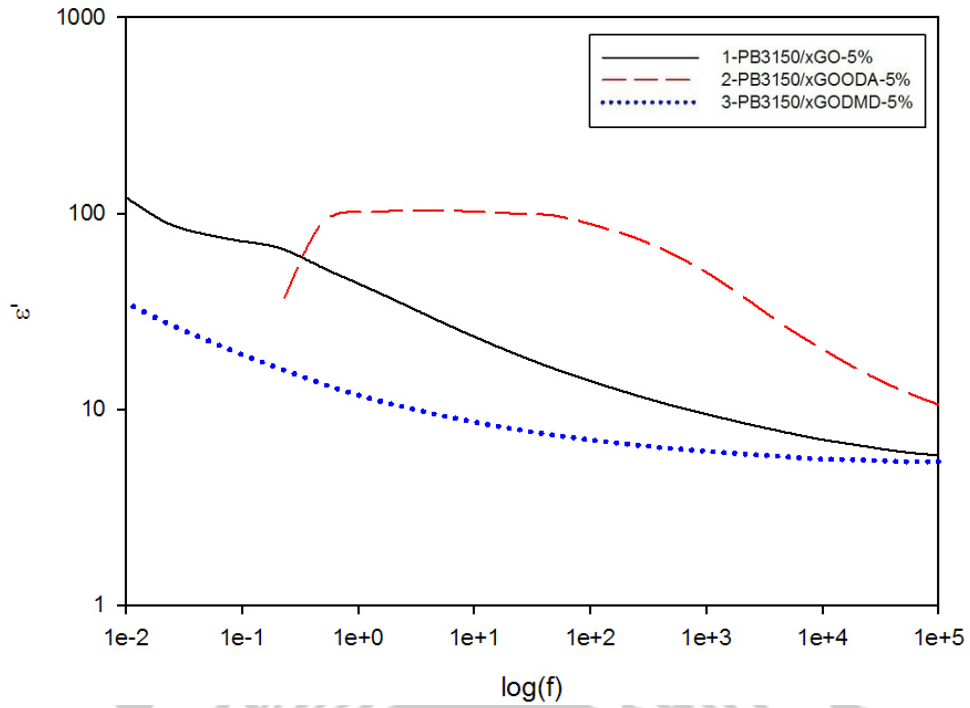


圖 4-100 PB3150/xGO、PB3150/xGOODA、PB3150/xGODMD
 ϵ' 對頻率分析圖(60°C)

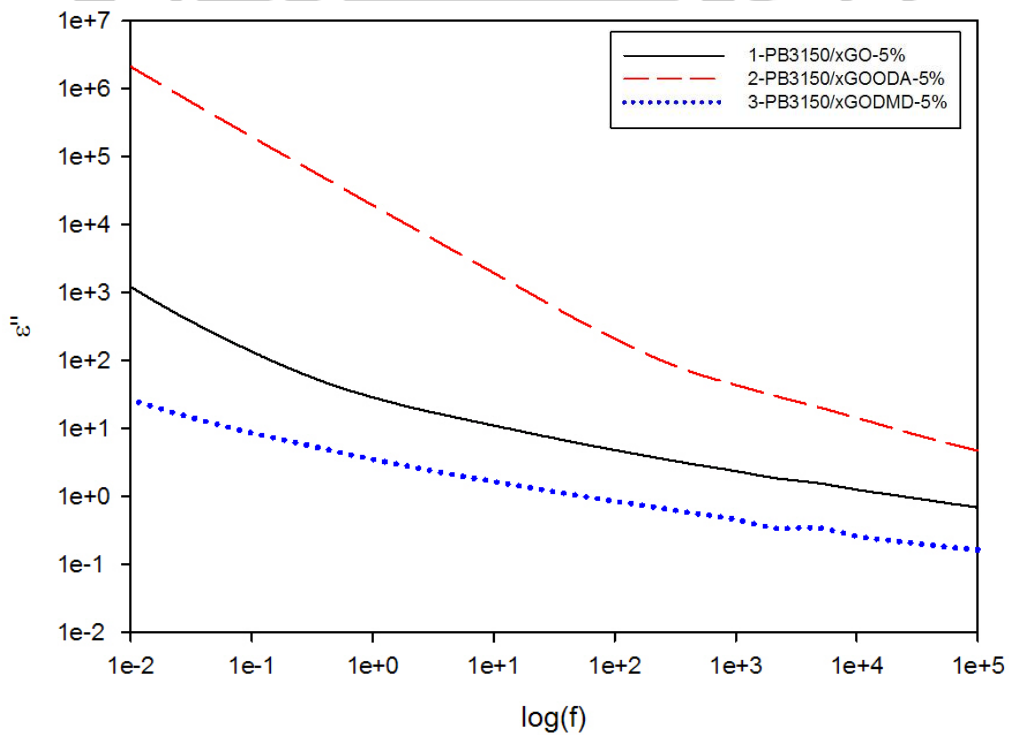


圖 4-101 PB3150/xGO、PB3150/xGOODA、PB3150/xGODMD
 ϵ'' 對頻率分析圖(60°C)

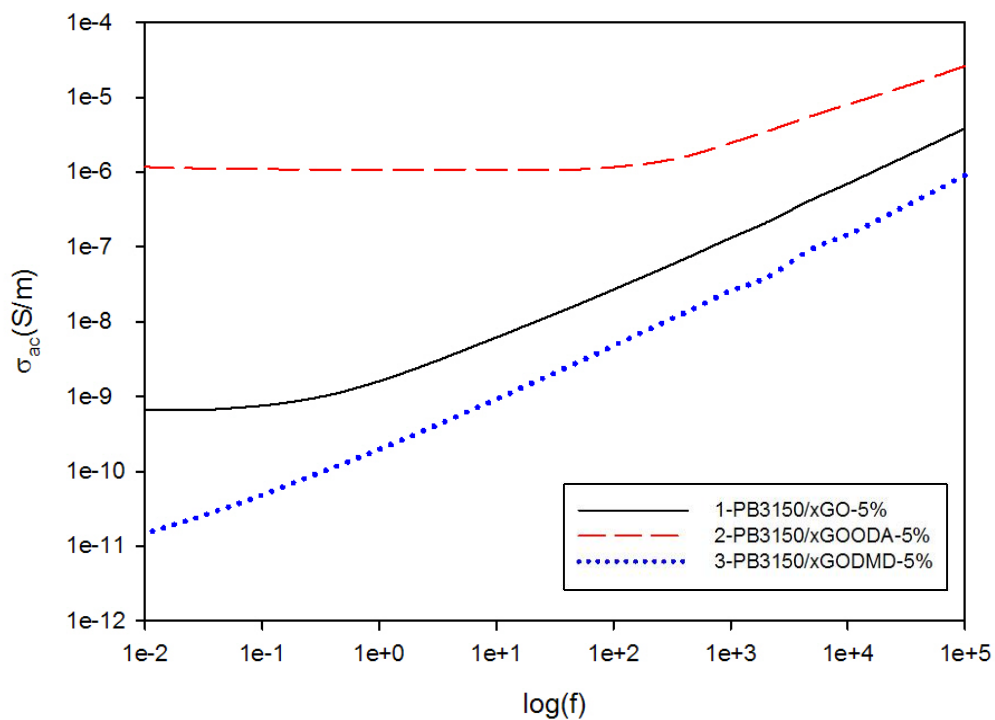


圖 4-102 PB3150/xGO、PB3150/xGOODA、PB3150/xGODMD

σ 對頻率分析圖(60°C)



伍、結論與未來研究方向

本研究以溶液法製備馬來酸酐接枝聚丙烯奈米複材，以不同介面活性劑改質氧化石墨；高馬來酸酐接枝率的聚丙烯作為相容劑改質聚丙烯基材，及改質膨脹氧化石墨製備為奈米複材，探討導熱、導電性質的改變。

5-1 改質氧化石墨

1. 純石墨在 XRD 繞射分析上，可以看出經過氧化處理後，其繞射鋒向左移動至 11 度左右，在經過不同的介面活性劑改質過後，以十八烷胺改質的石墨，繞射鋒移動到 3 度，而以聚丙烯醚胺處理的，甚至完全破壞結構，觀察不出層間距；由此結果可得知石墨經過改質過後，層間距增加。
2. 觀察 FTIR 紅外線光譜分析，純石墨經過氧化處理形成氧化石墨，表面出現羧基、羥基等含氧官能基，而經過介面活性劑的改質後，含氧官能基的強度明顯減弱，並且在石墨表面出現介面活性劑所擁有的長碳鏈官能基，及胺根官能基；以聚丙烯醚胺改質之氧化石墨，出現介面活性劑所擁有的醚基；而以兩種介面活性劑改質之氧化石墨，在石墨表面則出現分別屬於兩種介面活性劑的長碳鏈官能基，以及醚基和胺根；都證明石墨表面確實吸附著介面活性劑。

3. 觀察不同添加量的介面活性劑對於石墨碳含量的影響，在改質過程中，隨著介面活性劑添加量的增加，石墨碳含量隨著減少；在兩種不同的介面活性劑改質過程中，不同添加量的碳含量都增加了約 2%。
4. 膨脹氧化石墨的製作過程中，將氧化石墨經過瞬間高溫膨脹，層與層間因為瞬間的汽化力而被撐開，以 XRD 繞射分析觀察，因層與層的結構被破壞，因此無法測出繞射峰。
5. 將膨脹氧化石墨做有機化改質，以剩餘的含氧官能基與介面活性劑反應，觀察紅外線光譜分析，膨脹氧化石墨因瞬間的高溫膨脹，本身的含氧官能基幾乎都消失，而在介面活性劑處理過後，出現介面活性劑所擁有的長碳鏈及胺根，證明膨脹氧化石墨表面仍可吸附介面活性劑。
6. 從 SEM 及 AFM 等顯微鏡觀察，石墨經過不同的介面活性劑處理，皆能達到奈米級。

5-2 馬來酸酐接枝聚丙烯奈米石墨複合材料

1. 以 TGA 檢測奈米石墨複材，隨著聚丙烯醯胺著添加量增加，最大裂解溫度有上升的趨勢。以 DSC 檢測奈米石墨複材，隨著添加量的增加， T_m 、 T_c 及熱傳導係數則是降低的，雖然石墨可以增加基材的熱性質，但聚丙烯醯胺若在基材中所佔的量過高時，會阻礙基材的結晶及熱導，使得性質下降。為了使此現象獲得部分改善，加入十八烷胺共同改質，在 DSC 檢測上， T_m 、 T_c 及熱傳導係數都獲得提升，證明十八烷胺可幫助聚丙烯醯胺的改質。
2. 在 DMA 動態機械分析上，利用固定頻率對複材進行掃描，添加改質氧化石墨過後，能獲得比基材還要高的儲存模數，因為高分子鏈被侷限在石墨層間，高分子鏈不易運動，因此可得到較高的儲存模數，但隨著聚丙烯醯胺添加量的增加，因基材所占有的量逐漸減少，且聚丙烯醯胺會與基材產生分相，因此儲存模數隨著聚丙烯醯胺增加而下降；為改善聚丙烯醯胺與基材的分相，添加十八烷胺共同改質；不同聚丙烯醯胺添加量的氧化石墨複材，儲存模數皆獲得提升，且從損失模數可觀察出，在低添加量時，分相的情形獲得改善。

3. 介電性質分析，添加改質氧化石墨有助於提升介電性質；隨著聚丙烯酰胺的增加，介電常數 ϵ' 、介電損失 ϵ'' 、離子導電度 σ 都有大幅的提升；但介電常數 ϵ' 會因為石墨在基材中的聚集程度增加，導致不穩定；而加入十八烷胺共同改質的氧化石墨奈米複材，其介電常數 ϵ' 、介電損失 ϵ'' 、離子導電度 σ 獲得些許的提升，因十八烷胺的添加，使得聚丙烯酰胺更容易進入石墨層間，幫助高分子鏈的進入，改善石墨與基材的相容性。

5-3 其他相容劑對聚丙烯奈米石墨複材影響

1. TGA 分析顯示，再加入 E43 作為相容劑改質過後，最大裂解溫度獲得部分提升；以 DSC 檢測奈米石墨複材， T_m 、 T_c 略低於以 PB3150 作為基材的奈米石墨複材；因小分子量的 E43，本身基材測試 T_m 、 T_c 都較 PB3150 低，雖然添加改質氧化石墨會使得 T_m 、 T_c 提升，但含量太低，因此提升幅度不大。而熱傳導係數，則因馬來酸酐的增加，使得改質氧化石墨可以在高分子中分散更好，熱傳導係數獲得提升。
2. 在 DMA 動態機械分析上，利用固定頻率對複材進行掃描，以 E43 作為相容劑改質 PB3150 的奈米石墨複材，儲存模數獲得提升，因馬來酸酐量的增加，使得改質氧化石墨分散更好，因為高分子鏈被侷限在石墨層間，高分子鏈不易運動，因此可得到較高的儲存模數。

3. 介電性質分析，添加 E43 作為相容劑改質 PB3150，再加入改質氧化石墨後有助於提升介電性質；觀察介電常數 ϵ' 、介電損失 ϵ'' 、離子導電度 σ ，都有大幅的提升；但介電常數 ϵ' 會因為石墨在基材中的聚集程度增加，導致不穩定；而加入十八烷胺改質的氧化石墨奈米複材，其介電常數 ϵ' 、介電損失 ϵ'' 、離子導電度 σ 皆高於以聚丙烯醯胺改質的氧化石墨奈米複材。

5-4 改質膨脹石墨對聚丙烯奈米石墨複材影響

1. 以 TGA 檢測改質膨脹石墨奈米石墨複材，隨著不同介面活性劑的改質，最大裂解溫度皆有提升，其中以 1,12-二胺基十二烷胺改質的膨脹石墨，擁有最高的最大裂解溫度。
2. 介電性質分析，添加改質膨脹石墨的馬來酸酐接枝聚丙烯，在介電常數 ϵ' 、介電損失 ϵ'' 、離子導電度 σ ，都有大幅的提升；但介電常數 ϵ' 會因為石墨在基材中的聚集程度增加，導致不穩定；而添加十八烷胺改質的膨脹石墨奈米複材，其介電常數 ϵ' 、介電損失 ϵ'' 、離子導電度 σ 皆高於以未改質膨脹石墨及以 1,12-二胺基十二烷胺改質膨脹石墨的奈米複材。

5-5 未來研究方向

1. 將膨脹氧化石墨在氧化，並增加氧化石墨反應時間，以水取代有機溶劑，以降低在改質反應過程中的溶劑浪費。
2. 以不同的介面活性劑處理氧化石墨及膨脹氧化石墨，使得與基材間的相容性可以獲得改善，且性質提升。



陸、參考文獻

- [1] 蔡信行、孫光中，奈米科技導論:基本原理及應用(二版)，台北:新文京開發(2009)。
- [2] 黃淑娟、郭信良、劉易昌、葉裕洲，新碳材時代-從奈米碳管到石墨烯，工研院電子報，(10004)，1(2011)。
- [3] Paul D. R., Robeson L. M., " Polymer nanotechnology: Nanocomposites" , *Polymer*, 49, 3187-3204(2008)。
- [4] Tatsumi K., Iwashita N., Sakaebe H., Shioyama H., Higuchi S., " The influence of the graphitic structure on the electrochemical characteristics for the anode of secondary lithium batteries" , *J. Electrochem. Soc.*, 142, 716-720(1995)。
- [5] Geim A. K., Novoselov K. S., " The rise of graphene" , *Nat. Mater.*, 6, 183-191(2007)。
- [6] Allen M. J., Tung V. C., Kaner R. B., "Honeycomb carbon: a review of graphene" , *Chem. Rev.*, 110, 132-145(2010)。
- [7] Novoselov K. S., et al, " Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films" , *Science*, 306, 666-669 (2004)。
- [8] Blake P., et al, "Making graphene visible" , *App. Phys. Lett.*, 91, 063124(2007)。

- [9] Gerstner Ed, "Nobel Prize 2010: Geim and Novoselov" ,
Nat. Phys., 6, 836–836(2010) .
- [10] Chen J.H., et al, "Intrinsic and extrinsic performance limits of
graphene devices on SiO₂" , *Nat. Nanotechnol*, 3, 206–209 (2008) .
- [11] Jang B. Z., Zhamu A., "Processing of nanographene platelets (NGPs)
and NGP nanocomposites: a review" , *J. Mater. Sci.*, 43,
5092–5101(2008) .
- [12] Novoselov K. S., et al, "Electric Field Effect in Atomically Thin
Carbon Films" , *Science*, 306, 666–669 (2004) .
- [13] Hass J., DeHeer W. A., Conrad E. H., "The growth and morphology of
epitaxial multilayer grapheme" , *J. Phys. Condens. Matter.*, 20, 323202
(2008) .
- [14] DeHeer W. A., et al, "Epitaxial grapheme" , *Nat. Mater.*, 7, 406–411
(2008) .
- [15] Berger C., et al, "Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas
properties and a route toward graphene-based nanoelectronics" ,
J. Phys. Chem. B., 108, 19912–19916 (2004) .
- [16] Berger C., et al, "Electronic confinement and coherence in patterned
epitaxial graphene" , *Science*, 312, 1191–1196 (2006) .

- [17] Ren P. G., Yan D. X., et al, "Temperature dependence of grapheme oxide reduced by hydrazine hydrate" , *Nanotechnology*, 22, 055705 (2011) .
- [18] Kim H., et al, " Graphene/polymer nanocomposites" , *Macromolecules*, 43, 6515-6530(2010) .
- [19] Dreyer D. R., et al, " The chemistry of graphene oxide" , *Chem. Soc. Rev.*, 39, 228-240 (2010) .
- [20] Ju H. M., Huh S. H., et al, " Structures of thermally and chemically reduced graphene" , *Mater. Lett.*, 64, 357-360 (2010) .
- [21] Brodie B. C., "On the atomic weight of graphite" , *Philos. Trans. R. Soc. London.*, 149, 249-259 (1859) .
- [22] Staudenmaier L., " Verfahren zur darstellung der graphitsäure" , *Philos. Trans. R. Soc. London.*, 31, 1481-1487 (1898) .
- [23] Hummers W. S., Offeman R. E., " Preparation of graphitic oxide" , *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339-1339 (1958) .
- [24] Compton O. C., Nguyen S. T., " Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials" , *Small*, 6, 711-723 (2010) .

- [25] Kovtyukhova N. I., et al, " Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations" , *Chem. Mater.*, 11, 771-778 (1999) .
- [26] Hirata M., et al, " Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles" , *Carbon*, 42, 2929-2937 (2004) .
- [27] Tankovich S. S, et al, " Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide" , *Carbon*, 45, 1558-1565 (2007) .
- [28] Schniepp H. C., et al, " Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide" , *J. Phys. Chem. B.*, 110, 8535-8539 (2006) .
- [29] McAllister M. J., et al, " Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite" , *Chem. Mater.*, 19, 4396-4404 (2007) .
- [30] Steurer P., et al, " Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide" , *Macromol. Rapid Commun.* , 30, 316-327(2009) .

- [31] Bourlinos, A. B., et al, " Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids" , *Langmuir*, 19, 6050–6055(2003) .
- [32] Wang, S. ; et al, "Band-like Transport in Surface-Functionalized Highly Solution-Processable Graphene Nanosheets" , *Adv. Mater.*, 20, 3440–3446(2008) .
- [33] Nethravathi C., Rajamathi M., " Delamination, colloidal dispersion and reassembly of alkylamine intercalated graphite oxide in alcohols" , *Carbon* , 44 , 2635–2641(2006) .
- [34] Stankovich S., et al., " Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets" , *Carbon*, 44, 3342–3347(2006) .
- [35] Lili Cui, Paul D.R., " Evaluation of amine functionalized polypropylenes as compatibilizers for polypropylene nanocomposites" , *Polymer*, 48, 1632–1640(2007) .
- [36] Gabriel P., et al., " Polymer Composites Prepared by Compression Molding of a Mixture of Carbon Black and Nylon 6 Powder" , *Poly. Comp.* , 20, 804–808(1999) .

- [37] Zheng W., et al., "Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites", *Compos. Sci. Tech.*, 63, 225-235(2003)。
- [38] Pan Y. X., et al., "A New Process of Fabricating Electrically Conducting Nylon 6/Graphite Nanocomposites via Intercalation Polymerization", *J Poly. Sci., Part B: Polym Phys*, 38, 1626-1633(2000)。
- [39] Xiao P, et al., "Preparation of exfoliated graphite/polystyrene composite by polymerization-filling technique", *Polymer*, 42, 4813-4816(2001)。
- [40] Iijima S., Ichihashi T., "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, 363, 603-605(1993)。
- [41] Kim, H.; Macosko, C. W., "Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity", *Chem. Mater*, 22, 3441-3450(2010)。
- [42] Bethune D. S., Kiang C. H., de Vries M. S., et al., "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotube with single-atomic-layer walls", *Nature*, 363, 605-607(1993)。

- [43] Wang J.Y., et al., "Preparation and properties of graphene oxide/polyimide composite films with low dielectric constant and ultrahigh strength via in situ polymerization" ,
J. Mater. Chem., 21, 13569–13575(2011) .
- [44] Dongrui Wang, et al., "Dielectric properties of reduced graphene oxide/polypropylene composites with ultralow percolation threshold" ,
Polymer, 54, 1916–1922(2013) .
- [45] Zhang S. P., Song H. O., " Supramolecular graphene oxide–alkylamine hybrid materials: variation of dispersibility and improvement of thermal stability" , *New J. Chem.*, 36, 1733–1738(2012) .
- [46] Zois H., Apekis L., Omastova M., " Proceedings- International Symposium on Electrets" , *10th International Symposium on Electrets(ISE)*, 529–532(1999) .
- [47] Laura J. Cote, et al., " Langmuir–Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers" , *J. AM. CHEM. SOC*, 131, 1043–1049(2009) .
- [48] Varij Panwar, et al., "Electrical, Dielectric, and Electromagnetic Shielding Properties of Polypropylene–Graphite Composites" , *Journal of Applied Polymer Science* ., 115, 1306–1314(2010) .

- [49] Yeh Wang, Huai-B. Tsai., “Thermal, Dynamic-Mechanical, and Dielectric Properties of Surfactant Intercalated Graphite Oxide Filled Maleated Polypropylene Nanocomposites” , *Journal of Applied Polymer Science* ., 123, 3154-3163(2012) .
- [50] Bai Y., et al.,” High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites” , *Apply. Phys. Lett.* , 76, 3084-3086(2000) .
- [51] Hsieh C. J., et al.,” Dielectric Constants of Aqueous Diisopropanolamine, Diethanolamine, N-Methyldiethanolamine, Triethanolamine, and 2-Amino-2-methyl-1-propanol Solutions” , *Chem. Eng.* , 52, 619-623(2007) .
- [52] Kim F., et al.,” Self-Propagating Domino-like Reactions in Oxidized Graphite” , *Adv. Funct. Matt.* , 20, 2867-2873(2010) .
- [53] Tang T., et al.,” Catalyzing Carbonization of polypropylene itself by supported Nickel Catalyst during combustion of polypropylene/Clay Nanocomposite for improving fire retardancy” , *Chem Mater.* , 17, 2799-2802(2005) .

- [54] Shen J., et al., "Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets" , *Chem Mater*, 21, 3514-3520(2009) .
- [55] Vadivel Murugan A., et al., " Facile Microwave-solvothermal synthesis of graphene nanosheets and their polyaniline nanocomposites for energy storage" , *Chem Mater.*, 21, 5004-5006(2009) .
- [56] Morlat S., et al., " Photo-oxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Influence of nanoclay and compatibilizing agent" , *Chem Mater.*, 16, 377-383(2004) .
- [57] Manias E., et al., " Polypropylene/Montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and ,aterials properties" , *Chem Mater*, 12, 3516-3523(2001) .
- [58] Galgali G., et al., " A Rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites" , *Macromolecules*, 34, 852-858(2001) .
- [59] Treece M.A., " Soft glassy Dynamics in polypropylene-clay nanocomposites" , *Macromolecules*, 40, 571-582(2007) .

- [60] Nakajima H., et al., " Tailored Nanocomposites of polypropylene with layered silicates" , *Macromolecules*, 42, 3795-3803(2009)。
- [61] Wang Z.M., et al., " Exfoliated PP/Clay nanocomposites using ammonium-terminated PP as the organic modification for montmorillonite" , *Macromolecules*, 36, 8919-8922(2003)。
- [62] 邱柏鈞，含奈米石墨烯之第-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(2010)。

