

壹、緒論

1-1 研究背景與動機

石墨是近幾年熱門的材料之一，它是一種礦物，通常存在於變質岩中，是碳的同素異形體，以 sp^2 軌域鍵結，排列成蜂巢狀的六邊形，且每個碳原子都會放出一個電子，電子可以自由移動，讓石墨形成導體，它的化學性質安定，且具有耐腐蝕性。

在 2004 年，英國曼徹斯特大學物理學家安德烈·海姆和康斯坦丁·諾沃肖洛夫，成功地在實驗中從石墨中分離出石墨烯，石墨烯是目前世上最薄也最堅硬的奈米材料^[1]，他幾乎是完全透明的^[2]，且又有很高的導熱係數、導電度與低電阻，為目前電阻率最小的材料^[3]。

複合材料是將兩種或兩種以上物理或化學性質不同物質，取一方優點填補另一方缺點，結合其特性而形成，其主要在於提升材料的剛度、增韌...的物理性質或提升導電、導熱...等化學性質，但是通常補強材與基材都沒有相容性，所以需對其做改質，才能得到較好的改善效果。

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

1-2 研究方法與目的

本研究是想改善聚丙烯基材與補強物質石墨之間的相容性，在聚丙烯基材上，選擇三種不同馬來酸酐接枝量的聚丙烯；石墨則選用商用可膨脹石墨，先經過高溫膨脹處理，再經過 Hummers and Offeman 法氧化及界面活性劑處理，所獲得之

有機化改質石墨烯，再添加入基材中，探討由添加不同比例相容劑，及改質基材與石墨之間的相容性，藉由不同配方獲得最佳導電及導熱性質。

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

本研究將藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)、X光繞射儀(XRD)進行微結構觀察等分析，並利用熱重分析儀(TGA)及示差掃描量熱儀(DSC)觀察複合材料熱穩定性、結晶行為及熱傳導係數，利用動態機械分析(DMA)及介電分析儀(DEA)，討論複合材料熱傳導係數及介電性質，並觀察石墨在複合材料中分散性的關係。

貳、文獻回顧

2-1 奈米材料概論

奈米效應^[4]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，是因為壁虎腳指頭表面是由細小的棘毛(Seta)構成薄片結構(Lamella)，而每一支棘毛的末端均再分岔出奈米等級更細小的細柄(Stalk)，直徑約 0.2~0.5 μm ，而每一個細柄的末端有狀似原盤的結構，以便貼近接觸的牆面^[5]；還有植物中的蓮花，其表面能不沾水，是因為蓮葉表面佈滿約 5~10 μm 高，相距約 10~15 μm 的微小凸塊。這凹凸不平的表面本身又佈滿直徑約為 1 nm 的蠟質結晶，這兩個主要的特點蠟質物料和微小而凹凸不平的表面，是造成蓮花效應的主要原因^[6]，這些都是自然界中的奈米現象。

2-1-1 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 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 1~100 nm 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。

2-1-2 奈米材料特性^[7]

1. 聲音性質：在量子尺寸效應下，因為粒徑變小，孔隙度亦縮小，能量能迅速

傳遞不受干擾，信號與雜音比例會相對提高，使得我們的耳朵接收到的響度、音調、音色應會改變，接收聲音的速度也會改變。

2. **光學性質**：當尺寸變小後，光吸收與微波吸收增加，並產生吸收峰共振平移，會生成新的光學特性，如對紅外線的吸收以及發射作用，或是對紫外線有遮蔽作用。
3. **電學特性**：因為奈米微粒表面原子的特殊結構，表面電子的自旋結構及電子能譜產生變化，因此，奈米微粒具有新的電學特性，比如導電率降低。
4. **磁學特性**：磁從有序轉為無序，並產生新的磁學特性，如原本應有的「超導現象」也會轉變，或是在高溫時才會消磁的現象，在低溫的環境下即可成磁絕緣體。
5. **熱學性質**：如奈米微粒的熔點降低，不需要太高溫度即可燃燒，另外，奈米微粒在低溫時的導熱性也提高。
6. **化學性質**：表層原子數比例的增加，會加強化學反應的能力以及催化特性，因此二氧化鈦光觸媒的粒徑越小的話，光催化的活性越強。
7. **力學特性**：高比例原子配位不足與凡得瓦力增加，產生超強的力學特性，我們可生產出更強韌、耐磨、耐壓、緊密防水的奈米材料。

2-1-3 奈米材料分類^[8]

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 100 nm 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膜與緻密膜兩種；顆粒膜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；緻密膜則為間細更小，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。

2-1-4 奈米級複合材料之特性^[9]

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 1 nm~100 nm 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界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(C60)

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。

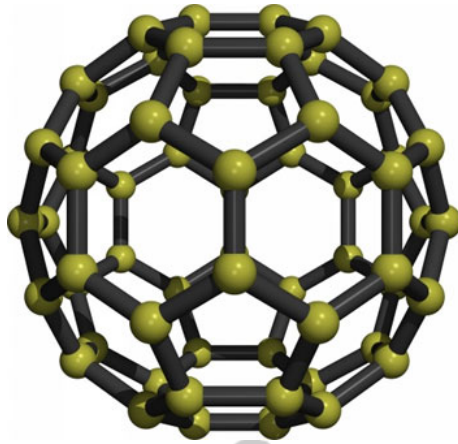


圖 2-1 富勒烯結構示意圖

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^[10] 堆疊。近年來熱門的石墨烯材料就是高石墨結晶性的層狀結構，它也是單壁奈米碳管、石墨及巴克球^[11]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。

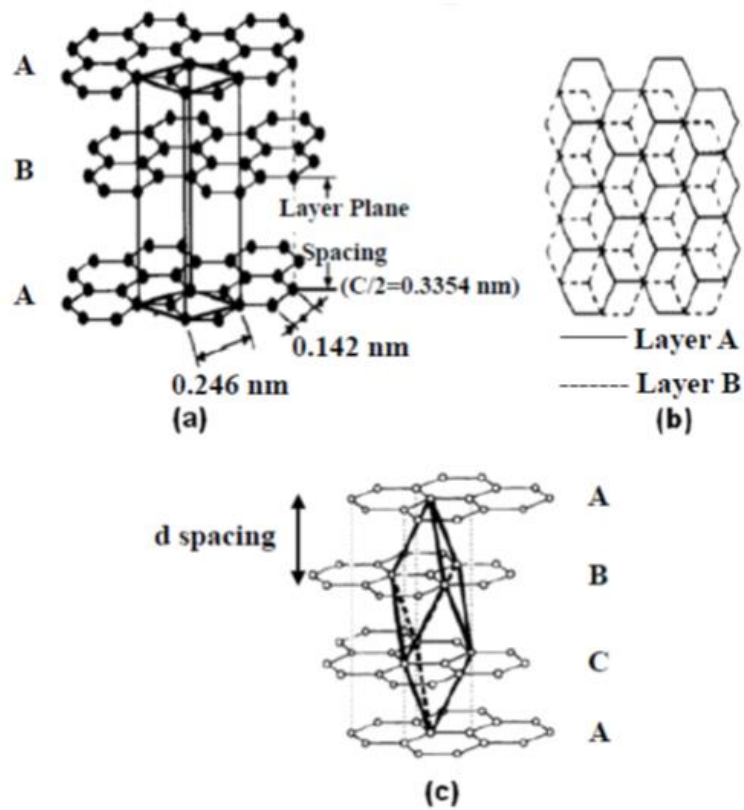


圖 2-2 石墨結構(a)六方晶系層狀圖 (b)六方晶系俯視圖 (c)菱面晶系層狀圖

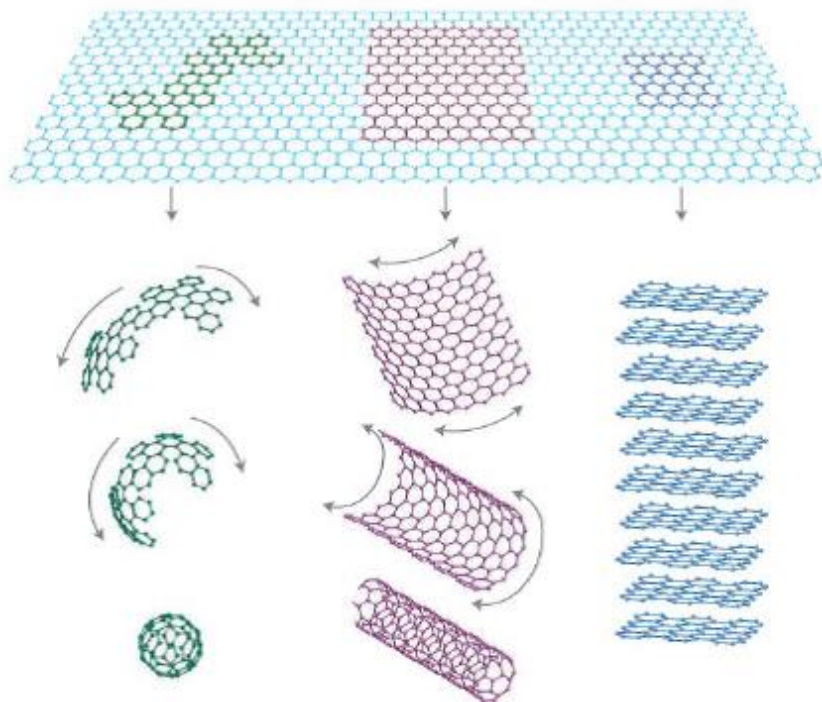


圖 2-3 石墨烯為 0D 巴克球、1D 單壁奈米碳管及 3D 石墨結構示意圖

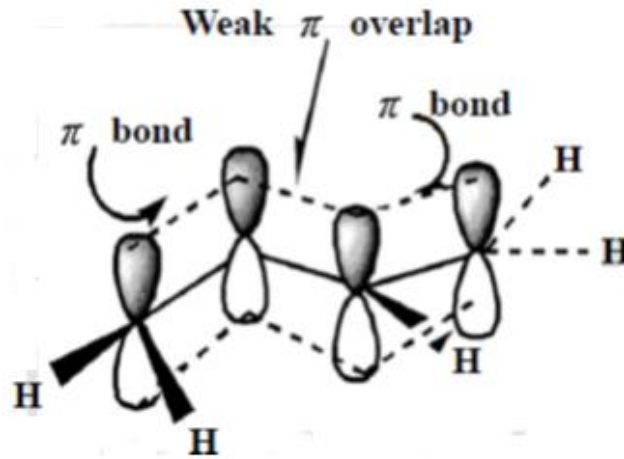


圖 2-4 1,3-Butene 之共軛結構

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^[12]。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^[13]上，這也是第一次由實驗中得到真正的石墨烯，其結構性也非常的穩定，而這一發現也徹徹底底推翻了之前的理論，並且獲得了 2010 年諾貝爾物理獎^[14]。由於石墨烯具有高電子遷移率、高比表面積和高熱傳導係數^[15, 16]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^[17]

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，將少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。

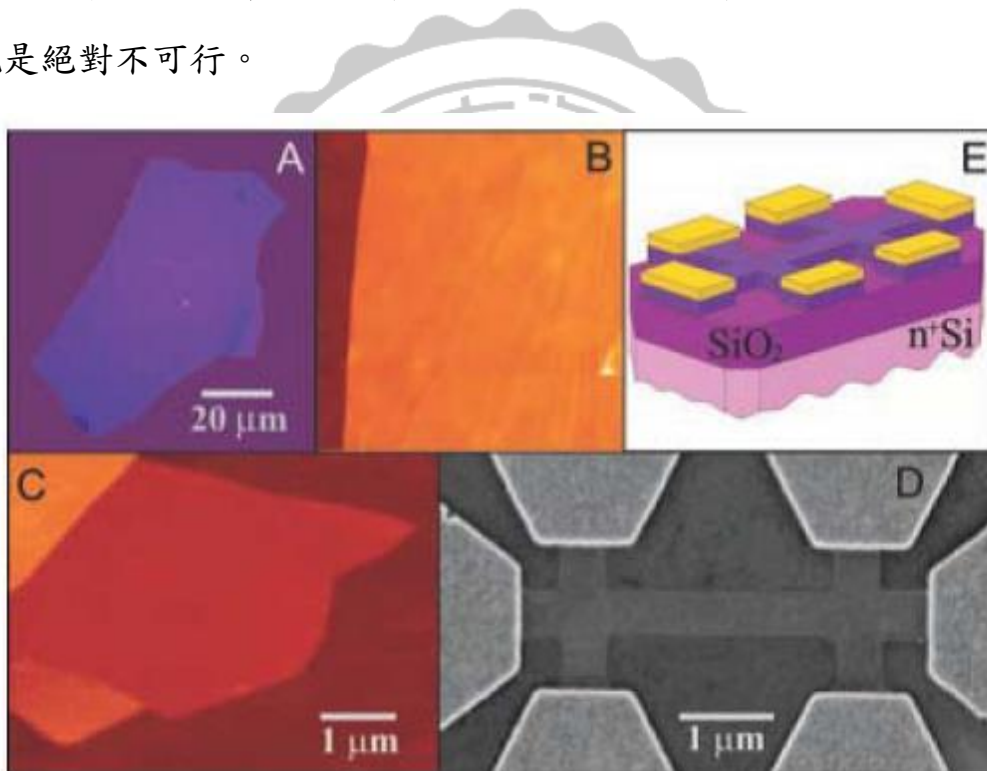


圖 2-5 (A)石墨烯光學影像，(B)(C)石墨烯 AFM 圖，(D)(E)氧化矽基座及 SEM 圖

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^[18-20]，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，製作成本高，且控制石墨層數也非常不容易。另外石墨與碳化矽之間有很強的共價鍵，使得磊晶石墨很難從碳化矽表面剝離轉移至其他基板。這些都是限制碳化矽成長石墨烯發展的不利因素。

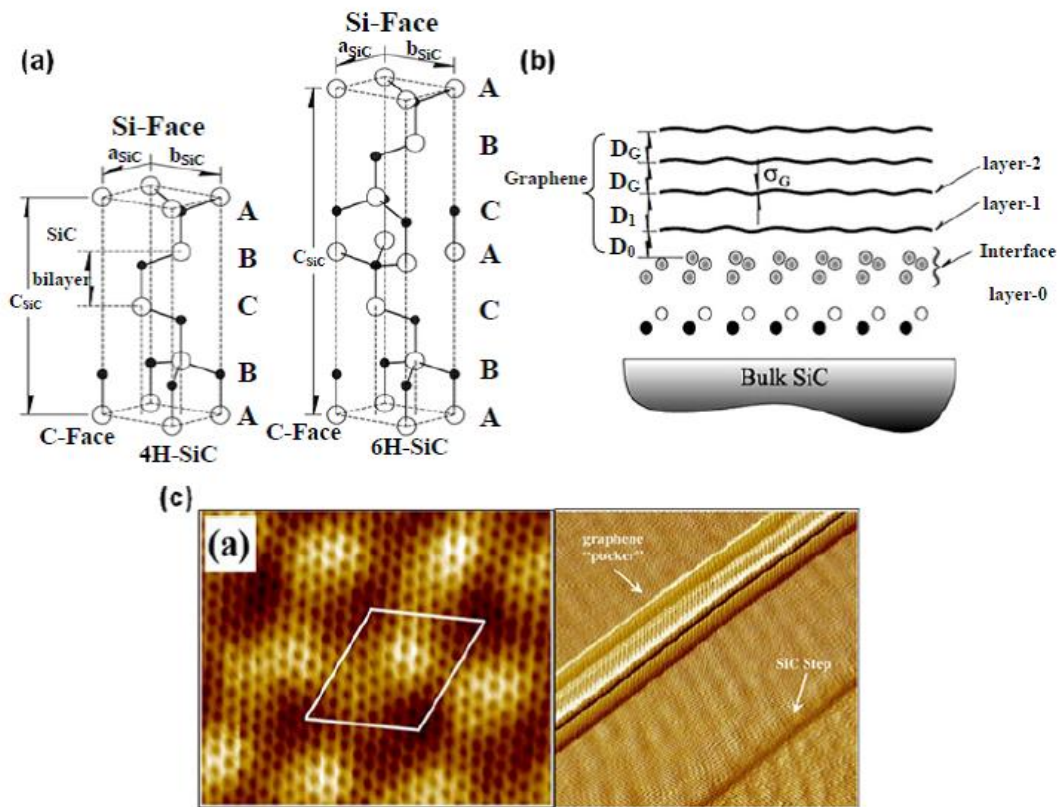


圖 2-6(a)兩種不同晶向的碳化矽，(b)以碳化矽成長石墨烯示意圖，(c)成長的石墨烯 AFM 及 STM 圖

3. 化學氧化還原法

石墨有自由電子，所以具有良好的導電性，近年來，常利用化學氧化還原法來將石墨製備成石墨烯，逐漸成為新趨勢，因此法可以大量製造，而且石墨(Graphite)表面官能化成為氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)之後，也成為易改質的材料，使應用範圍比單純石墨烯更加廣泛。氧化還原法就是將石墨跟強酸及強氧化劑反應剝離生成氧化石墨，再將剝離的氧化石墨經過化學還原或熱還原等方

法^[21-24]，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。

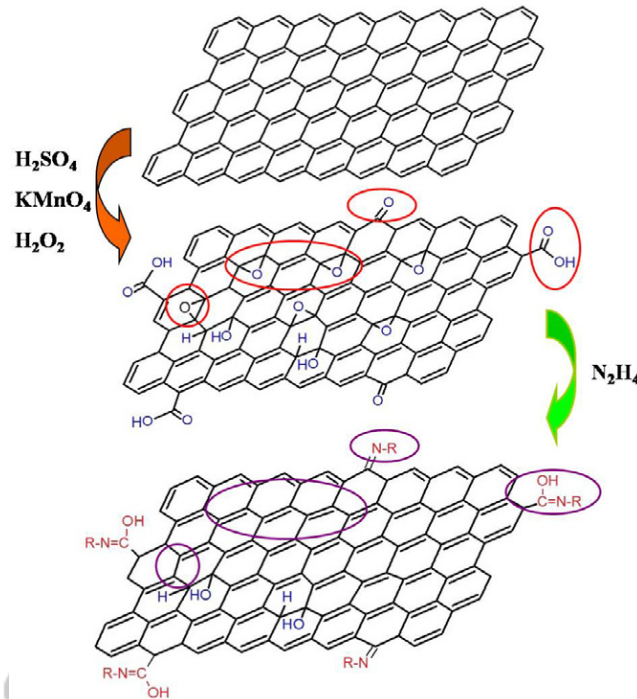


圖 2-7 石墨氧化還原機制

氧化石墨的製備最早可以回溯到 1859 年的 Brodie 法^[25]，之後又有兩種方法，分別為 1898 年 Staudenmaier 法^[26]以及 1958 年 Hummers 法^[27]，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撐開石墨層，使其層間距變大，但是這三種方法所開層出來的層間距大約只有 $5.95 \sim 6.6 \text{ \AA}$ ^[28]，所以 1999 年 N. I. Kovtyukhova^[29]，及 2004 年 M. Hirata^[30]，等學者將 Hummers 法做一些調整及改良得到 GO 的層間距也上升到 6.9 \AA 及 8.3 \AA 。

在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 sp^3 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^[31]。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。

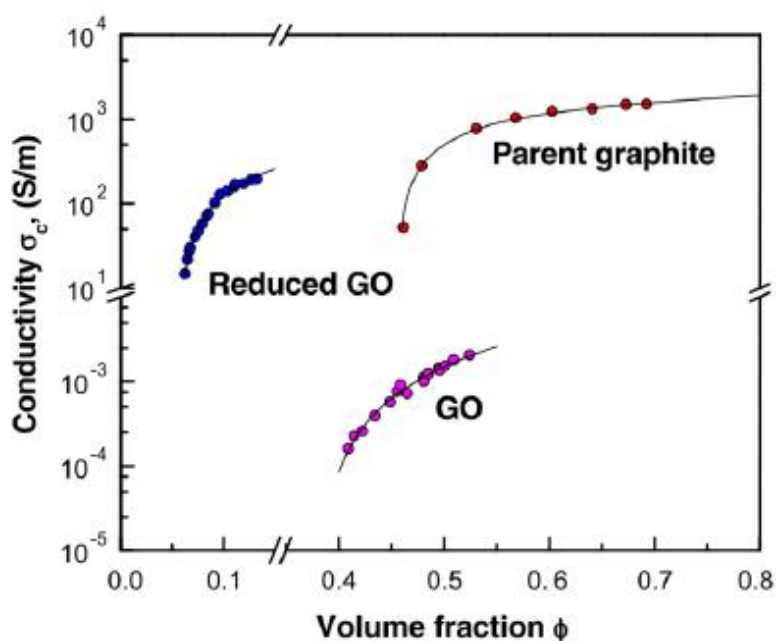


圖 2-8 石墨氧化還原前後導電性比較

可以有效還原氧化石墨的方法有兩種，瞬間加熱還原和化學還原；在許多文獻中^[32-34]，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 $\text{C}=\text{C}$ 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 Amin Pyridine，最後再加熱除去 Diimide 而形成 $\text{C}=\text{C}$ 雙鍵。

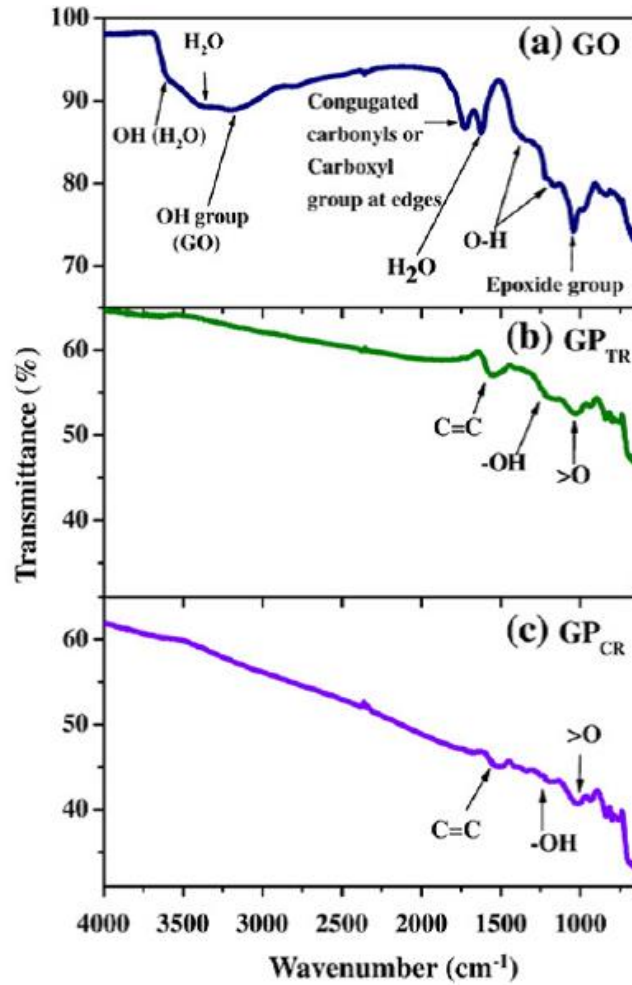


圖 2-9(a)氧化石墨 (b)熱還原氧化石墨 (c)化學還原氧化石墨之傅立葉轉換紅外線光譜圖

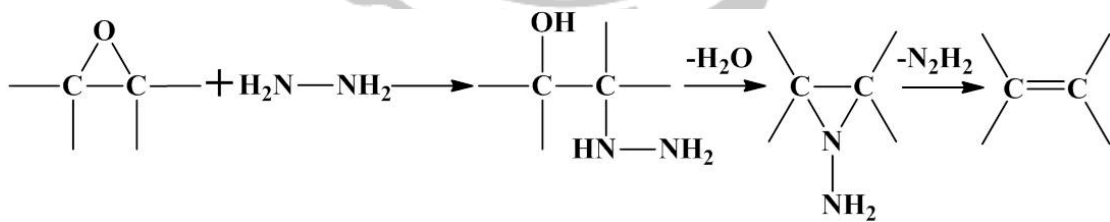


圖 2-10 聯胺還原羧基之反應機制

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。

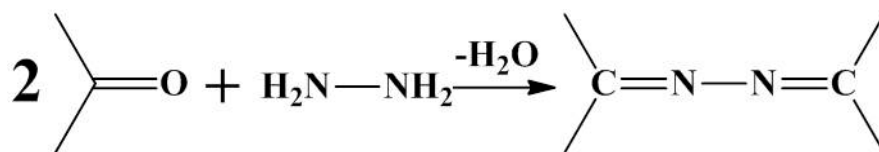


圖 2-11 聯胺還原羰基 C=O 之反應機制

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^[35, 36]提出了相關的研究，其中以界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，以界面活性劑改質氧化石墨，除了可以使氧化石墨容易分散在有機溶劑中，另外還可使氧化石墨層與層的距離增加，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；因大多數的界面活性劑，都具有親水端和疏水端，當界面活性劑與氧化石墨反應相連時，即會改變氧化石墨在溶劑中的分散性；而在界面活性劑的選擇方面，氧化石墨和界面活性劑反應有多種方法，例如：以物理方法產生能量，使不同碳數的烷基胺與氧化石墨在球磨機中產生反應^[37]，或是將氧化石墨加入水和酒精混和溶液中，加熱提供能量使界面活性劑與氧化石墨產生反應；而氧化石墨的改質，有可以因界面活性劑上的結構不同，產生不同的效果，例如使用帶有苯環的界面活性劑，會使氧化石墨剝離及分散性^[38]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。

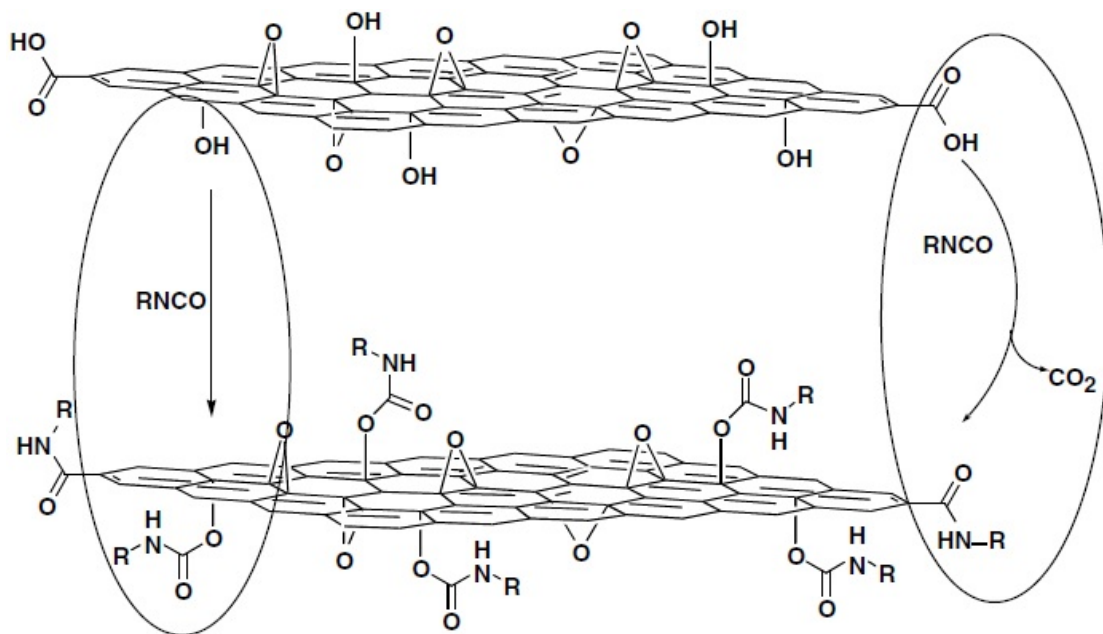


圖 2-12 界面活性劑層插示意图

而在氧化石墨有機化改質中，挑選適當的界面活性劑及有機溶劑是相當重要的，因為當界面活性劑進入氧化石墨層與層間時，要能夠顯著的增加各層的重複間距，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 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界面活性劑來提高氧化石墨在有機溶劑內的分散性；第二個是增加聚丙烯的極性，對聚丙烯進行化學改質，在分子鏈上引進強極性基團。

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界面活性劑和氧化石墨產生鍵結，提高石墨層的層間距，使之在有機溶劑內分散均勻，而使高分子基材能與有機化改質石墨產生相容作用進一步達到奈米級的分散。

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。

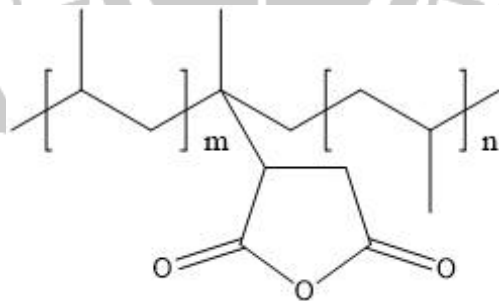


圖 2-13 馬來酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MA)結構圖

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。

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)

溶膠-凝膠(Sol-gels)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層插^[39](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），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）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裂解之類的影響。

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，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熔融混煉法較好，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。

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界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。界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^[40]，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 2-14 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界面活性劑反應，間接的還原氧化石墨使氧化石墨之導電性上升。

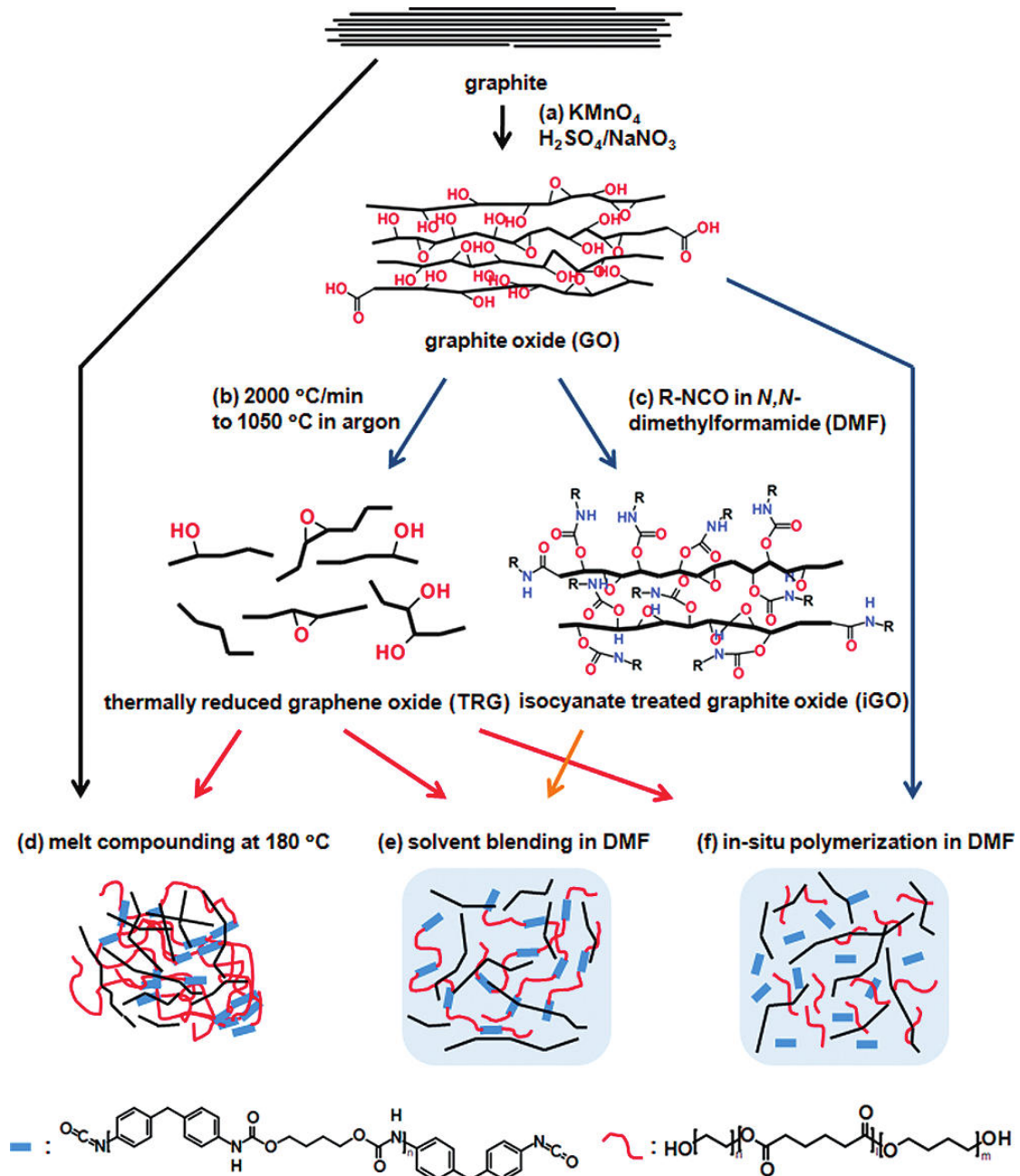


圖 2-14 溶液法複材製備示意圖結構圖

2-5 導熱高分子複合材料

氮化硼(Boron Nitride, BN)是一個高導熱係數(Thermal Conductivity, k)的材料，平面方向 k 大約在 29~400 W/mK，它的熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion)也很低，約 1~4 ppm/K，且高電阻、低介電常數、低密度、高耐熱、吸水性低…等優點，使得導熱絕緣的氮化硼是繼氧化鋁(Al_2O_3)、氮化鋁(AlN)、

碳化矽(SiC)…等無機粉體填充材料(Filler)後，熱門的被選擇添加於熱傳導性質較差的高分子材料中($k = 0.1 \sim 0.5 \text{ W/mK}$)，使複合材料的熱傳導性質提升^[41, 42]。

氮化硼有許多結晶結構，而以六方堆積的氮化硼(hexagonal BN, h-BN)在常溫下最穩定，它與石墨(Graphite)結構類似，晶體結構每一層由 B、N 原子相間排列成六角環網絡，層內原子之間以很強的共價鍵鍵結，所以結構緊密；層間則為分子鍵鍵結，結合力較弱，所以層間容易受側推剪力而互相滑動。因為氮化硼粉體顏色為白色，所以又有白石墨(White graphite)^[43, 44]之稱。氮化硼還有另一穩定的晶型為立方氮化硼(cubic-BN, c-BN)，其硬度(Hardness)僅次於鑽石。六方氮化硼的側邊(Edge plane)具有與 B 原子共價鍵結的穩定-OH 或-NH₂ 官能基，但是在主平面上(Basal plane)則是缺少表面官能基。

幾位學者^[45-49]提出，將氮化硼添加進高分子中製成導熱性複合材料，氮化硼比其他無機物更可以緻密的堆疊於高分子結構中，這會有助於熱傳導路徑的建立，因此有機會達到較低添加量卻有更高熱傳導率的複合材料，儘管氮化硼本身的熱傳導率不及氮化鋁($k = 140 \sim 200 \text{ W/mK}$)…等高導熱性無機物。高分子複合材料的導熱係數，可由以下因素決定：包括無機粉體填充物(Filler)的導熱係數、添加量、形狀、大小、均一性以及在高分子的分散程度(Dispersion)、介面熱阻(Thermal Interfacial Resistance)…等^[50-52]。

2-6 奈米石墨複合材料物性結構分析

2-6-1 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. 光學顯微鏡(Optical Microscopy, OM)

光學顯微鏡的儀器裝置簡便，成像原理是利用可見光照射在試片表面造成局部散射或反射來形成不同的對比，然而因為可見光的波長高達 4000-7000 Å，在解析度（或謂鑑別率、解像能，係指兩點能被分辨的最近距離）的考量上自然是最差的。在一般的操作下，由於肉眼的鑑別率僅有 0.2 mm，當光學顯微鏡的最佳解析度只有 0.2 μm 時，理論上的最高放大倍率只有 1000X，放大倍率有限，但視野卻反而是各種成像系統中最大的，這說明了光學顯微鏡的觀察事實上仍能提供許多初步的結構資料。

2. 場發射掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡主要是用來觀察物體的表面型態，試片製作較簡單，解析度高，可達奈米等級，且景深長，在觀察材料表面形貌上飛馳清楚而容易。而一般光學顯微鏡，受限於波長繞射的限制，因此解析度只能到 300nm 左右。

由 Abbe's equation :

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

d : 分辨率 (最小可分辨距離)

n : 介質之折射率

λ : 波長

θ : 光圈角度

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 1.2 nm(30kV)、3 nm(1kV)。

以界面活性劑將氧化石墨做層插處裡，使氧化石墨表面與界面活性劑產生連結，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 2-15(a)、(c)^[53]所示。

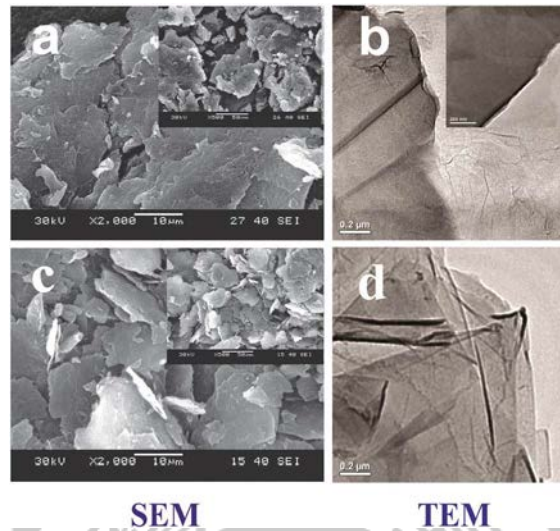


圖 2-15 (a)氧化石墨、(c)氧化石墨有機化改質之 SEM 圖(b)氧化石墨、(d)氧化石墨有機化改質 TEM 圖

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

原子力顯微鏡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 100~200 μm 的懸臂架(Cantilever)與其頂端下方半徑約 50~400 \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，。

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 2-16^[54]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。

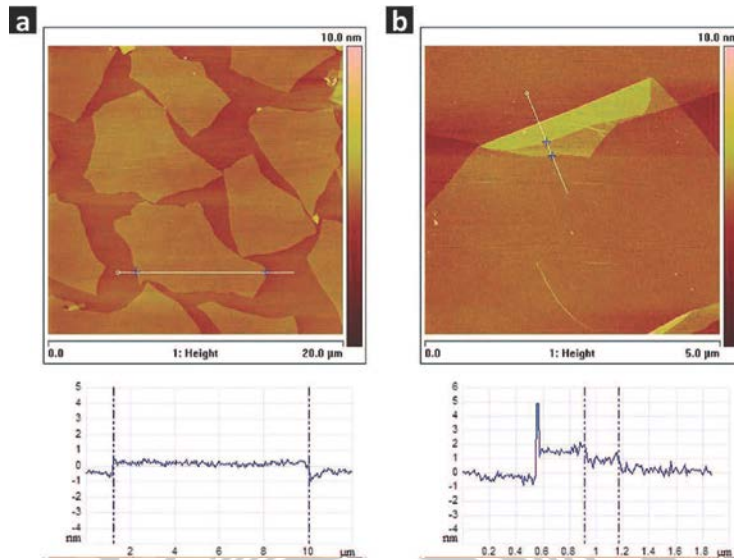


圖 2-16 氧化石墨之 AFM 圖及對應高度圖

4. 粒徑分析儀(Dynamic Light Scattering, DLS)

含有粒子的溶液中，當小顆粒碰撞小顆粒時，會造成粒子行布朗運動 (Brownian motion)。當一光束撞擊移動的粒子時，靜止的觀察者會發現相對於入射光束的頻率，散射光束的頻率產生變化。隨粒子是朝向或遠離觀察者，頻率會些微上升或下降，這現象稱為都卜勒變寬效應(Doppler broadening)。頻率的變化量正比於布朗擴散係數，所以我們可以從動態光散射實驗決定粒子擴散係數。透過 Stokes-Einstein 方程式我們可以進一步得到粒子的粒徑：

$$D = kT/3\pi\eta R_h \dots \dots \dots (2-5-2)$$

D=擴散係數(m²/sec)

k=波茲曼常數(J/K)

T=絕對溫度(K)

η=溶液黏度(cp)

R_h=顆粒直徑(m)

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

傅立葉轉換紅外光譜是一種用來獲得吸收，射出，光電導性或固體，液體或氣體的拉曼散射的紅外光光譜技術。傅立葉轉換紅外光譜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。傅立葉轉換紅外光譜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)，它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 來證實氧化石墨經界面活性劑改質其結構變化。圖 2-17^[53] 氧化石墨特徵峰出現在 1725 cm^{-1} (C=O carbonyl stretching vibration band)、 1581 cm^{-1} (C=C in aromatic ring) 及 $1047\sim 1227\text{ cm}^{-1}$ (COH/COC)。經 ODA 改質後，氧化石墨特徵峰 1725 cm^{-1} 消失，出現 $1541\sim 1603\text{ cm}^{-1}$ (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)。

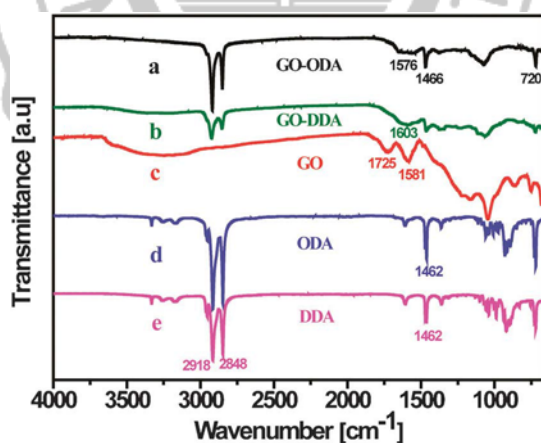


圖 2-17 (a)GO-ODA、(b)GO-DDA、(c)GO、(d)ODA、(e)DDA 之 FTIR 光譜圖

6. 拉曼光譜(Raman spectroscopy)

當光線照射到分子並且和分子中的電子雲及分子鍵結產生交互作用，就會發生拉曼效應。對於自發拉曼效應，光子將分子從基態激發到一個虛擬的能量狀態。當激發態的分子放出一個光子後並返回到一個不同於基態的旋轉或振動狀態。在

基態與新狀態間的能量差會使得釋放光子的頻率與激發光線的波長不同。

如果最終振動狀態的分子比初始狀態時能量高，所激發出來的光子頻率則較低，以確保系統的總能量守衡。這一個頻率的改變被名為 Stokes shift。如果最終振動狀態的分子比初始狀態時能量低，所激發出來的光子頻率則較高，這一個頻率的改變被名為 Anti-Stokes shift。

拉曼散射是由於能量透過光子和分子之間的相互作用而傳遞，就是一個非彈性散射的例子。關於振動的配位，分子極化電位的改變或稱電子雲的改變量，是分子拉曼效應必定的結果。極化率的變化量將決定拉曼散射強度。該模式頻率的改變是由樣品的旋轉和振動狀態決定。

對石墨碳材料在拉曼光譜中主要特徵是 G band、D band 以及 2D band。一階 G band 和 D band 是由於碳在 sp^2 軌域的震動引起，分別在 1580cm^{-1} 和 1350cm^{-1} 處。G band 為碳碳鍵的對稱伸縮震動，對應於碳原子 sp^2 軌域中 E_{2g} 聲子一階散射，在各種碳材料均可察見；D band 為缺陷峰，對應於碳原子 sp^2 軌域 A_{1g} k-point 的呼吸震動，一般而言，D band 是由於混亂度增加而引起，單晶石墨並不存在 D band，在變多晶及非晶才會出現在拉曼光譜中，當拉曼光譜的 I_D/I_G 比值逐漸變小，代表有缺陷的晶格漸減^[55]。

G band 是石墨單晶固有的峰；石墨經氧化反應後，D band 強度增加，G band 較寬，因 GO 含有共振頻率高於石墨的孤對鍵結。從圖 2-18 可看出，GO 與 ODA 反應後，GO-ODA 中仍存在 GO 的結構。

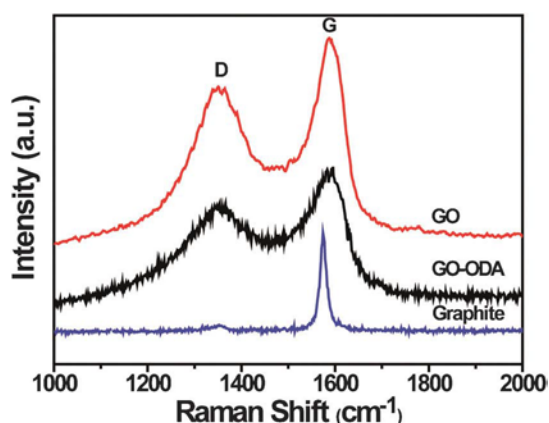


圖 2-18 GO、GO-ODA 及 Graphite 之拉曼光譜（波長 514 nm）

7. 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：

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

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^[56]，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 2-19 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；經過界面活性劑改質過後， 2θ 角度變得更小，證實界面活性有助於氧化石墨的層插，使得層間距增大。

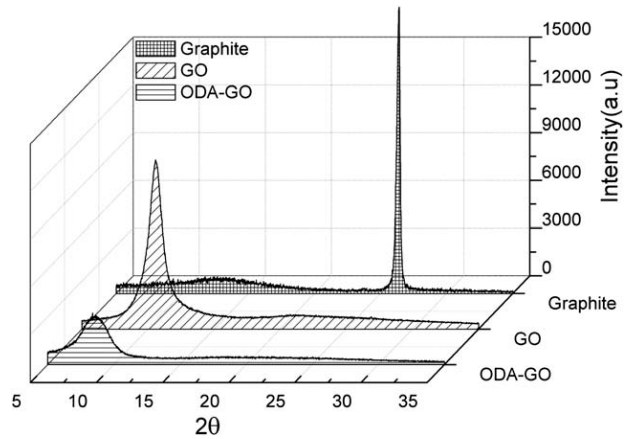


圖 2-19 石墨、氧化石墨、改質氧化石墨之 XRD 繞射峰

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鋒的改變；有文獻指出^[57]，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 2-20 所示，再加入還原氧化石墨的 XRD 繞射峰，變得較為明顯。

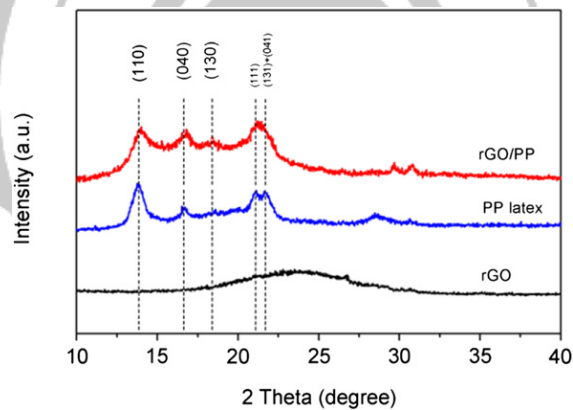


圖 2-20 聚丙烯石墨奈米複材之 XRD 繞射圖

2-6-2 熱性質分析

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

熱重分析儀是在程序溫度下測量樣品的重量與溫度或時間關係的一種方法。溫度程序包括升溫、降溫或某一溫度恆溫。影響試驗結果準確性的因素有：升溫速度、環境條件、樣品狀態...等。

TGA 的應用其中包括：

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

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

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

差示掃描量熱法在高分子聚合物的領域中，常被用於例行的測定，玻璃轉移溫度、熔點、結晶熔解熱或結晶熱。DSC 是在程序控溫下，測量輸入樣品和參比物的功率差與溫度的關係。DSC 對於奈米複合材料的 T_g 、 T_m 的測定有積極的意義。奈米微粒的存在，對聚合物高分子鏈段的熱運動有一定的限制作用，往往導致樣品 T_g 、 T_m 的升高。聚合物奈米複材微粒的作用下，結晶粒的碎化，結晶度的降低等，在 DSC 圖譜上表現在結晶溫度的吸收峰變化。

另一方面也可以利用 DSC 來測量熱傳導係數，將樣品製備成統一規格並在樣品上放置一鎳金屬，利用緩慢的升溫速率可得到一組斜率。再利用已知熱傳導係數的石英(Quartz)來當標準，即可求得樣品的熱傳導係數。

$$K_x = K_q \times \frac{q_x^2}{q_q^2} \times \frac{d_x}{d_q} \dots\dots\dots(2-5-4)$$

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

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

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

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

d_x : thickness of sample (mm)

d_q : thickness of quartz (mm)

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

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

高分子聚合物機械性質

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。

2-6-3 介電分析儀(Dielectric Analyzer , DEA)

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

以研究聚合物的化學性質、流變學及分子移動。介電分析有四種主要的參數：

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

介電性質與頻率的依賴關係

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

在低頻時，偶極運動可與電場變化保持同相(in-phase)，同步旋轉，當頻率增加時，偶極矩的順向極化可能不會迅速發生，不能在一定時間內完成，偶極矩變為異相(out-phase)。如電子和偶極矩所造成的極化現象，前者僅涉及電子的運動，而後者需要部份至整個分子之運動，而分子運動有一定的時間，直到偶極矩定向時間相近於頻率倒數時，偶極矩將受到限制，因而偶極矩極化效應和介電係數將減少；當頻率再增大時，極化現象將趨於僅依賴電子極化。

離子導電度

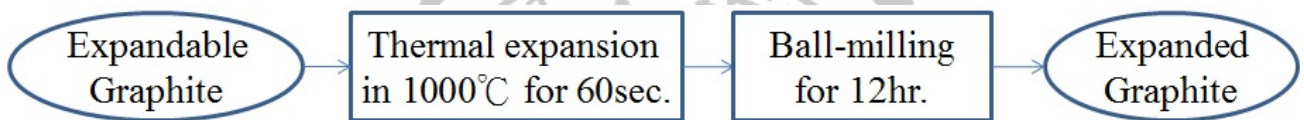
離子導電度(σ)可用來模擬發生在熱塑性高分子加工的流變情形，以及熱固性塑膠的硬化，離子導電度和黏度有關，因為流動性象徵了離子雜質可在樣品中移動的難易度。

參、實驗材料與實驗方法

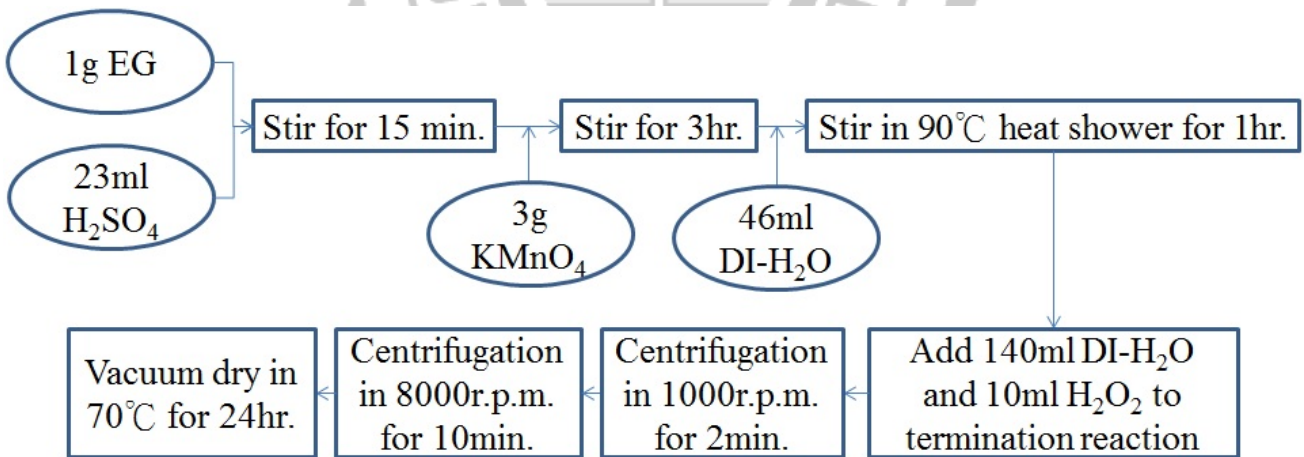
3-1 研究方法與流程

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，選用商用可膨脹石墨，先經過高溫膨脹，使石墨層先稍微撐開，再利用 Hummers and Offeman 氧化法在石墨表面形成含氧的官能基去增加石墨層間距。之後再利用界面活性劑進行有機化改質可以讓高分子更容易進入石墨層中，讓石墨烯與高分子混合時有較好的相容性。

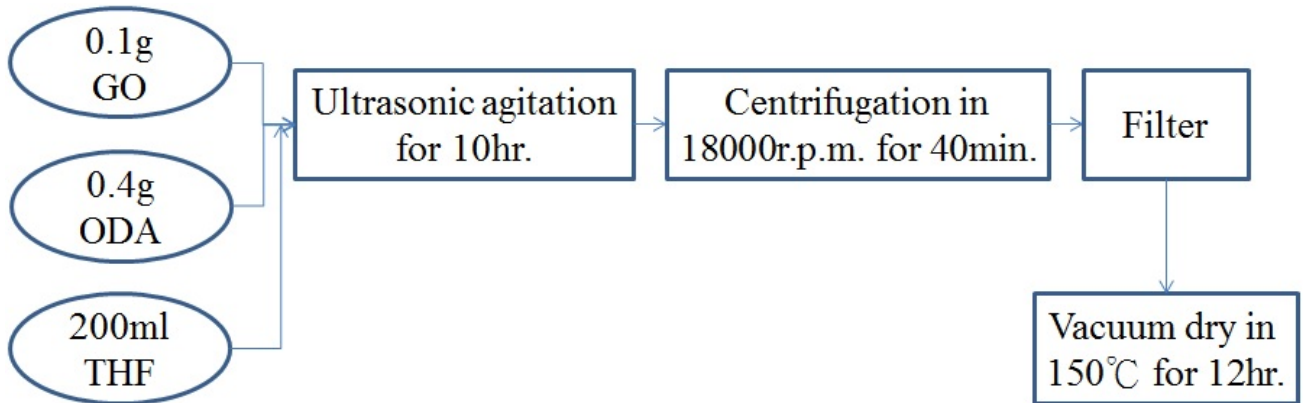
3-1-1 高溫膨脹



3-1-2 Hummers and Offeman 氧化法

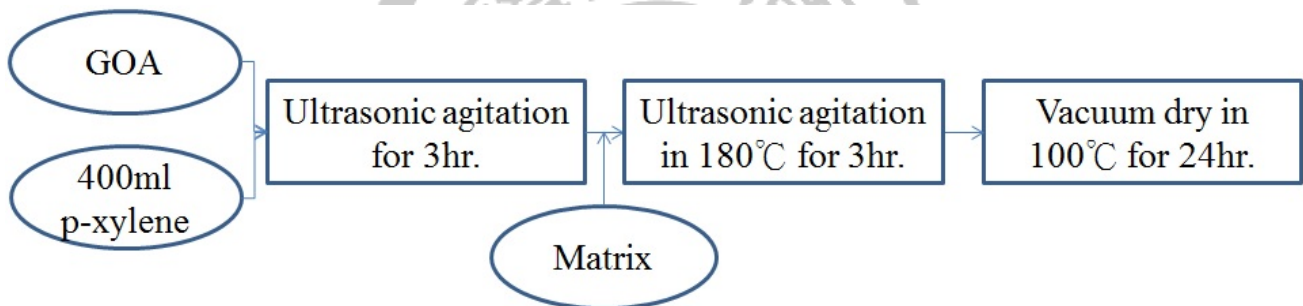


3-1-3 界面活性劑處理

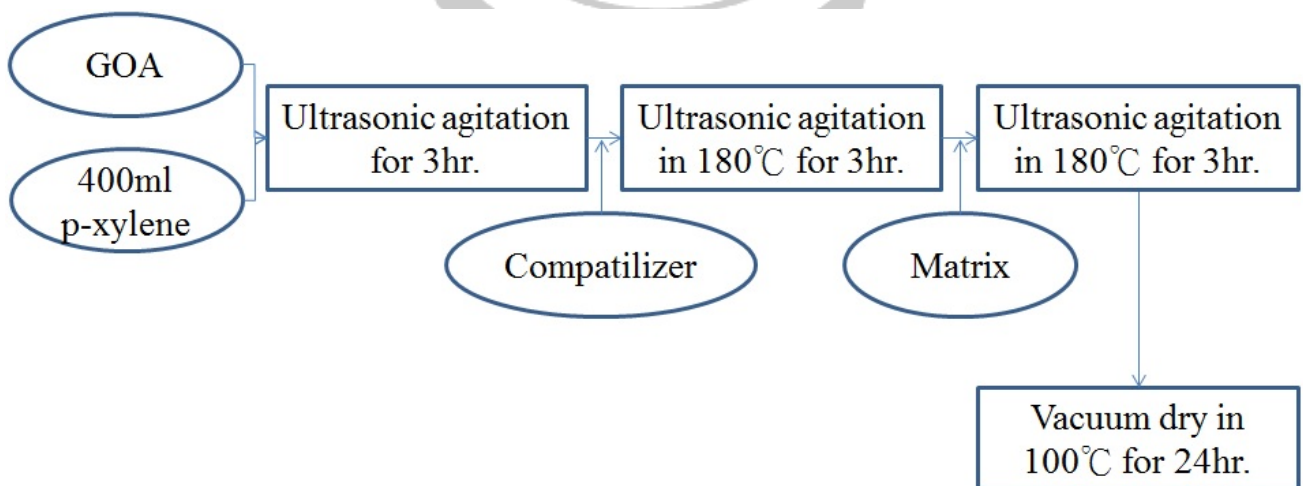


3-1-4 高分子奈米石墨烯複合材料溶液層插法

1. 聚丙烯奈米石墨烯複合材料



2. 以相容劑改質聚丙烯奈米石墨烯複合材料



3-2 實驗材料

3-2-1 基材：

1. 批號：PP1040，提供廠商：永嘉化學，熔點：165°C，Density：0.9 g/cm³。
2. 批號：PB3150，提供廠商：Uniroyal Chemical，MA Content：0.5 wt%，熔點：164°C，M.W.：330,000 g/mole。
3. 批號：PB3200，提供廠商：Uniroyal Chemical，MA Content：1.0 wt%，熔點：163°C，M.W.：120,000 g/mole。

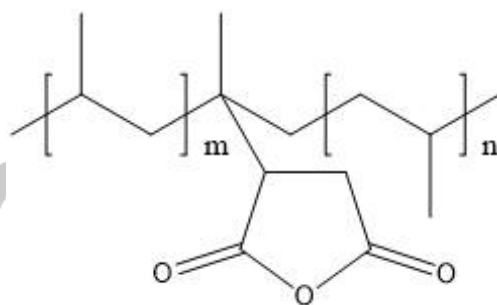


圖 3-1 聚丙烯接枝馬來酸酐化學式

3-2-2 相容劑

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

3-2-3 石墨

1. GRAFGUARD(220-80N)，提供廠商：GrafTech，Onset Temperature：220°C，Particle Sizing：80 Mesh(180 μm)，Surface Chemical：Neutral。



圖 3-2 Graphite 結構示意圖

3-2-4 界面活性劑

1. 十八烷胺 (Octadecylamine, 簡稱 ODA), 提供廠商: Acros, M.W.: 269.51, 分子式: $C_{18}H_{39}N$, 沸點: $232^{\circ}C$, 純度: 90%。

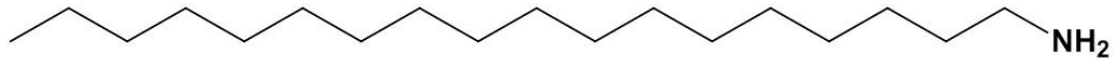


圖 3-3 十八烷胺化學式

3-2-5 溶劑

1. 對二甲苯 (p-xylene), 提供廠商: Tedia, 沸點: $138^{\circ}C$, Density: 0.87 g/cm^3 , 分子式: C_8H_{10} 。



圖 3-4 對二甲苯化學式

2. 四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, 簡稱 THF), 提供廠商: Tedia, 沸點: $66^{\circ}C$, Density: 0.889 g/cm^3 , 分子式: C_4H_8O 。

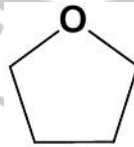


圖 3-5 四氫呋喃化學式

3-2-6 氮化硼

1. 產品編號: HBN-F06-P01, 提供廠商: 鑫陶應用材料, 氮化硼含量: $>99\%$, Specific Surface Area: $12.3\text{m}^2/\text{g}$ 。

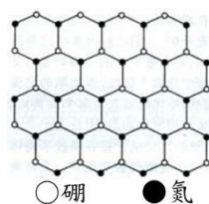


圖 3-6 氮化硼結構示意圖

3-3 實驗儀器

儀器名稱	廠牌	型號
烘箱	詠欣儀器	OV-602
真空烘箱	詠欣儀器	DOV-30
高溫爐	登盈儀器	DF20
行星式球磨機	正柏科技	Jenbo
搖篩機	新光精機	VIB-RO
超高速冷凍離心機	Hermle	Z36HK
超音波樣品處理機	Sonic	VCX750
真空幫浦	洛科儀器	Rocker 400
研磨機	尚偉	P20FR
熱壓成型機	駿諺精機	
FE-SEM	JEOL Co.	JSM-7000F
AFM	NT-MDT	SolveP47
粒徑分析儀	Malvern	Zetasizer 3000 HSA
FT-IR	SHIMADZU	IR Prestige-21
拉曼光譜	B&W Tek Inc.	BWS415-785H
XRD	SHIMADZU	XRD-6000
TGA	TA	Q50
DSC	PerkinElmer	Pyris 1 DSC
DMA	PerkinElmer	DMA 7e
DEA	TA	DEA 2970

3-4 石墨烯改質製備

3-4-1 高溫膨脹

1. 將 Expandable Graphite 放置於 50°C 烘箱，烘 24 小時，去除水分
2. 將 1000°C 的高溫爐通氮氣，並將坩鍋放入，預熱 10 分鐘。
3. 取 0.2 g Expandable Graphite 放置於預熱好的坩鍋膨脹 60 秒。
4. 將膨脹完的石墨放入球磨機磨 12 小時，使其通過 325 Mesh(45 μ m)，回收即可得到膨脹石墨。

3-4-2 氧化處理

1. 將膨脹後的 EG 放置於 50°C 烘箱中，烘乾 24 小時去除水分。
2. 取 1 g EG 和 23 ml 的 98 % H₂SO₄，於錐形瓶中混合攪拌 15 分鐘。
3. 再緩慢加入 3 g KMnO₄ 後（約 5 分鐘），攪拌 3 小時，溫度約為 35°C 。
4. 慢慢加入 46 ml 的去離子水，並升溫至 90°C 攪拌 1 小時。
5. 加入 140 ml 的去離子水和 10 ml 的 H₂O₂ 終止反應。
6. 先用低速 1000 r.p.m. 離心 2 分鐘取上層液，再用高速 8000 r.p.m. 離心 10 分鐘清洗數次。
7. 將其倒入培養皿並放置於 70°C 烘箱烘乾 24 小時。

3-4-3 十八烷胺 ODA 界面活性劑處理

1. 將 0.1 g GO(上層)與 0.4 g 十八烷胺(重量比 1:4)放入 250 ml 的燒杯中，並加入 200 ml 的 THF 超音波震盪 10 小時。
2. 18000 r.p.m. 離心 40 分鐘，收集上層液。
3. 將上層液抽氣過濾，去除多餘的十八烷胺。
4. 放入 150°C 的真空烘箱烘 12 小時，即可得到 Organic Graphene。

3-5 溶液層插法製備高分子奈米複合材料

3-5-1 聚丙烯奈米石墨烯複合材料

1. 將處理好的有機化石墨烯放入 500 ml 的燒杯中，加入 400 ml 的 p-xylene，以超音波震盪 3 小時，使其均勻分散在溶劑中。
2. 加入計算好的基材重量，升溫至 180°C，超音波震盪 3 小時。
3. 將複合材料溶液至於抽氣櫃中，去除大部分溶劑，再放入 100°C 真空烘箱 24 小時，即可得到奈米石墨烯複合材料。

3-5-2 以相容劑改質聚丙烯奈米複合材料

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

3-6 微結構分析

3-6-1 場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)

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

場發射掃描式電子顯微鏡除了跟傳統掃描式電子顯微鏡相同地可觀察物體之微結構外，它由於高電場所發射之電子束徑小，亮度高，具有傳統掃描式電子

顯微鏡所明顯不及之高解析度，其解析度可高達 1.2 nm(30 kV)、3 nm(1 kV)。

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

3-6-2 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

將有機化石墨烯先於溶劑中分散，再將溶液滴於蓋玻片上，置於常溫下陰乾後，原子力顯微鏡使用 Non-contact 探針(型號：NSG01, Force constant: 5.5 N/m, Resonant frequency: 150 kHz)，觀察石墨烯在有機溶劑中的分散狀況及其厚度量測。

3-6-3 粒徑分析儀(Dynamic Light Scattering, DLS)

粒徑分析在使用之前，樣品必須經過超音波震盪 15 分鐘，並放置石英管中，才可進行測試。

3-6-4 傅立葉轉換紅外光譜(Fourier Transform Infrared Spectrometry, FT-IR)

傅立葉轉換紅外線光譜儀波長範圍為 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ，掃描次數範圍：16~1024 次，解析度為 4 cm^{-1} 。粉體分析樣品配置：背景為 KBr，樣品與 KBr 混合比例可自行調整。分析前先以 KBr 作背景掃描後，將配置好之 sample 使用模具壓碇進行測試。

3-6-5 拉曼光譜(Raman spectroscopy)

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

3-6-6 X-ray 繞射分析(X-ray Diffraction, XRD)

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

3-7 熱性質分析

3-7-1 熱重分析儀(Thermogravimetric Analysis, TGA)

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

3-7-2 示差掃描量熱儀(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

將複合材料壓錠，樣品取 5mg，置入示差掃描量熱儀中。升溫速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，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。

將材料於熱壓成型機壓成直徑 6mm，厚度為的 1mm 的圓形試片，將試片置於 70°C 的烘箱中 12 小時後進行測試。於 DSC 爐中置入 Sample，並於 Sample 上放置重量 5mg 的鎳金屬。升溫速率設定為 $0.8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，升溫範圍為 $20\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。利用測得之熔融峰斜率和已知的 Quartz 的熱傳導係數來求出複合材料的熱傳導係數。

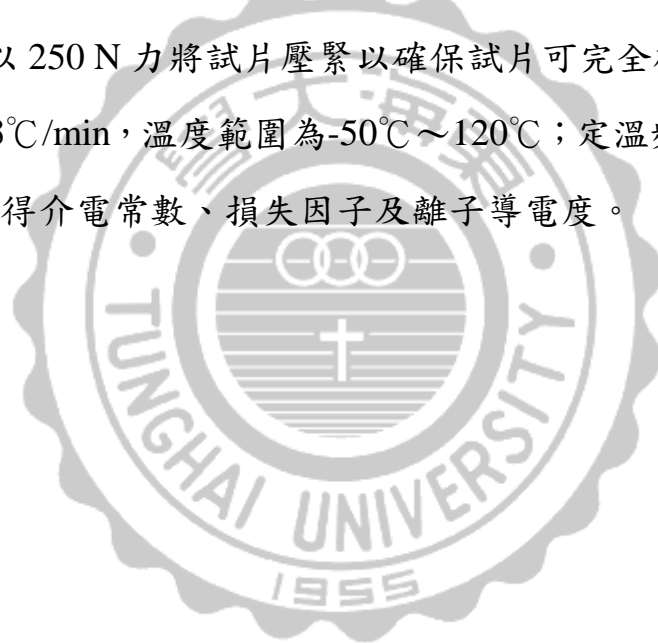
3-7-3 動態機械分析儀(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)

利用動態機械分析儀測量，經溶液法製備之複合材料以熱壓成型機製備試片。試片大小規格 $7\times 13\times 3\text{ mm}$ ，將製備好的試片置於 70°C 烘箱中 12 小時，進行測試前再放入 100°C 的烘箱回火 1 小時。並採用矩形試片之三點撓曲試驗，設定之測

試頻率為 1 Hz，靜態作用力控制為 Tension 110%，動態實驗控制振幅為 3 μm ，並設定升溫之範圍為 $-80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ ，以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速度加熱。當溫度降至 -80°C 左右，平衡 5 分鐘後開始進行損失正切、儲存模數及損失模數與溫度變化關係之量測，以作為進一步之分析。

3-8 介電分析儀(Dielectric Analyzer, DEA)

樣品於熱壓成型機壓成直徑 1.5 cm，厚度為 1 mm 的圓形試片，並將製備好之試片置於 70°C 烘箱中 12 小時，進行測試前放入 100°C 的烘箱回火 1 小時再進行測試。實驗所使用之介電分析儀需在通入氮氣的環境下，將試片放於二個平板感測器之間，平板以 250 N 力將試片壓緊以確保試片可完全碰觸平板。定頻溫度掃描，升溫速度為 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度範圍為 $-50^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ ；定溫頻率掃描範圍為 0.01 ~ 100000 Hz，可測得介電常數、損失因子及離子導電度。



肆、結果與討論

4-1 石墨粉體分析

本研究是以商用可膨脹石墨作為補強材，首先利用高溫膨脹讓石墨層分開，因石墨表面不具官能基，故先將其作氧化處理，接著添加界面活性劑震盪改質，之後再將其加入聚丙烯裡，探討聚丙烯與相容劑比例，並比較微結構、熱性質與介電性質。

4-1-1 膨脹石墨

本實驗選用 GrafTech 提供，型號為：220-80N 的膨脹石墨，先利用高溫爐 1000°C 高溫膨脹，將石墨層撐開，膨脹後重量損失約 25%，視體積約增加 100 倍。

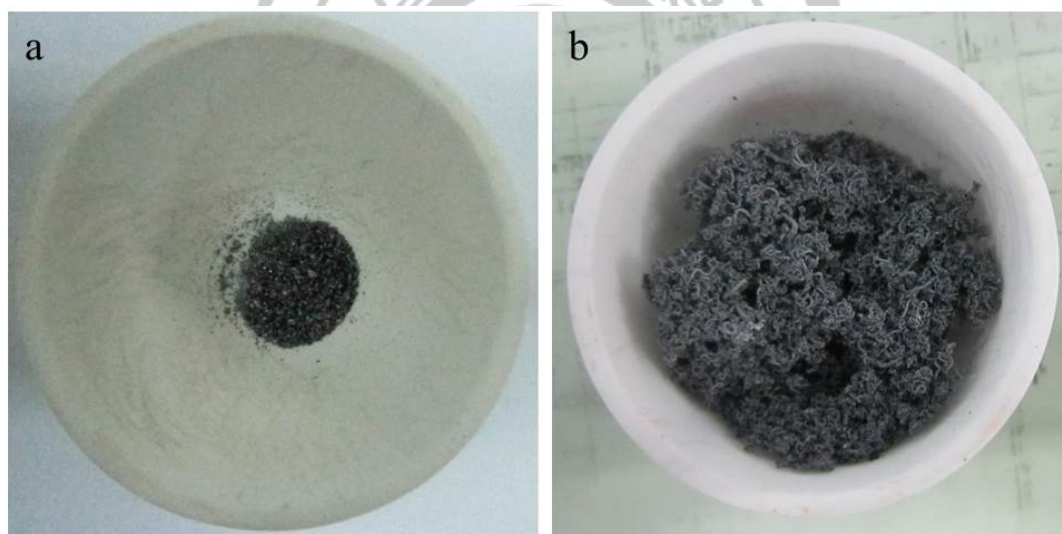


圖 4-1 (a)可膨脹石墨膨脹前、(b)可膨脹石墨膨脹後

表 4-1 石墨膨脹前後重量與視體積

	膨脹前 重量	膨脹後 重量	重量 損失率	膨脹前 視體積	膨脹後 視體積	視膨脹率
220-80N	0.2030g	0.1504g	25.911%	0.3ml	30ml	100 倍

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

可膨脹石墨顆粒大小為 180 μm ，可膨脹石墨在膨脹前為整片石墨片，其在 220 $^{\circ}\text{C}$ 就會開始膨脹，而我們此次研究主要是以 1000 $^{\circ}\text{C}$ 高溫膨脹，膨脹過後會有蜂巢狀的結構，在經過球磨使膨脹後的可膨脹石墨能經過 45 μm 的篩網。

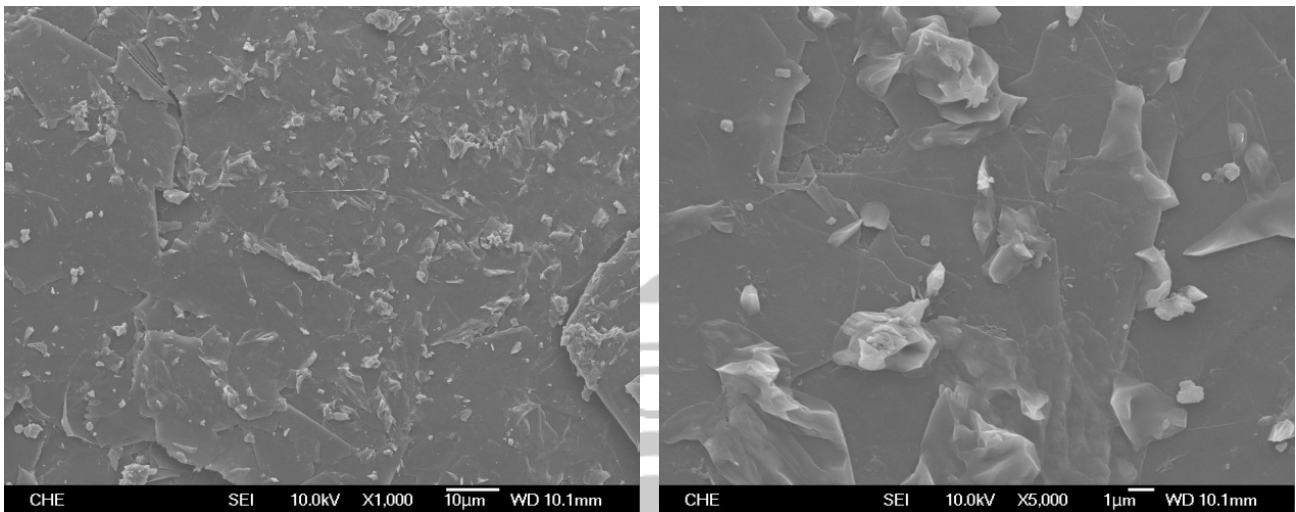


圖 4-2 可膨脹石墨 220-80N 之 SEM 圖

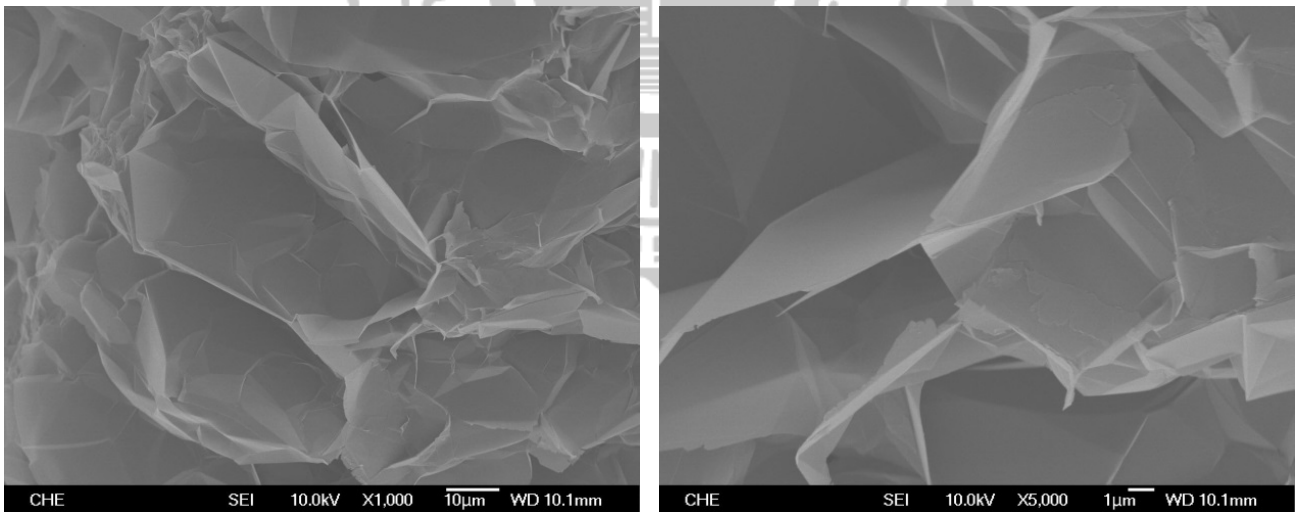


圖 4-3 可膨脹石墨膨脹後 x220-80N 之 SEM 圖

能量散射光譜儀(EDS)

由能量散射光譜儀(EDS)進行元素分析，因可膨脹石墨有經過處理，使石墨出現除了碳還有氧、硫、鈉、鈣的元素，在經過高溫膨脹過後，因高溫使之結構

被破壞，只剩下少量的氧與硫元素。

表 4-2 可膨脹石墨 220-80N 元素分析結果

	220-80N		x220-80N	
	Weight	Atomic	Weight	Atomic
C	73.51%	82.41%	94.02%	95.53%
O	16.11%	13.56%	5.74%	4.38%
S	2.64%	1.11%	0.25%	0.09%
Na	1.32%	0.77%	-	-
Ca	6.41%	2.15%	-	-

4-1-2 氧化石墨

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

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

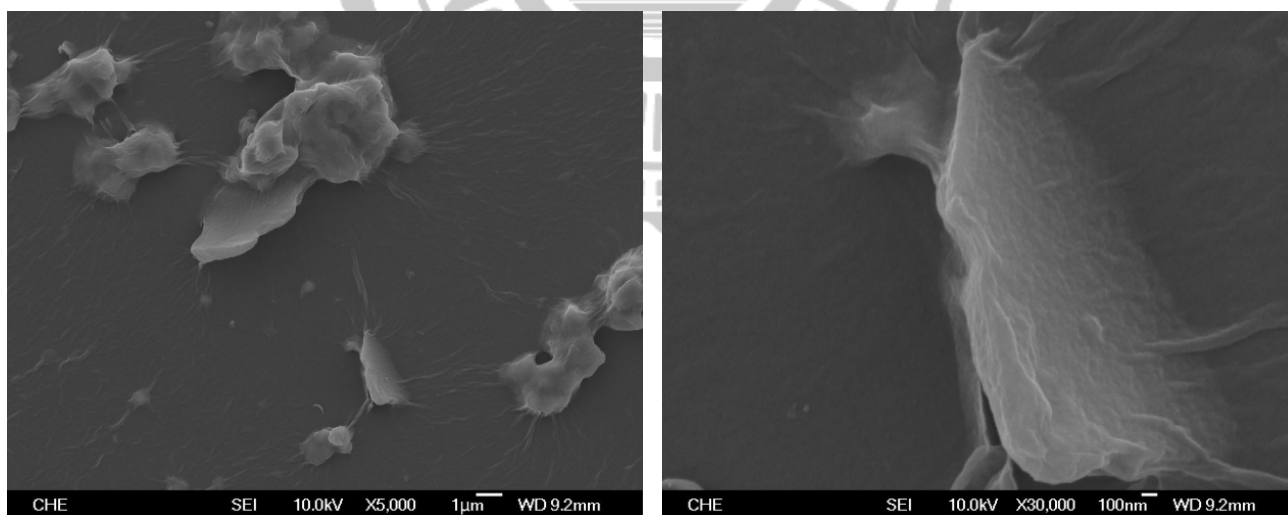


圖 4-4 氧化石墨 GO 之 SEM 圖

能量散射光譜儀(EDS)

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

表 4-3 氧化石墨 GO 元素分析結果

	GO	
	Weight	Atomic
C	44.73%	51.88%
O	55.27%	48.12%

熱重分析儀(TGA)

氧化石墨因含有羥基、羧基、羰基的官能基，會隨溫度上升而斷鍵，由圖^[58]可知氧化石墨在 200°C 之前約損失 30%，在 200~250°C 也損失 30%，是因為含氧官能基的斷鍵形成水蒸氣離開，經過震盪還原後 200°C 之前約損失 20%，在 200~250°C 約損失 15%，碳含量上升到 55.57%。



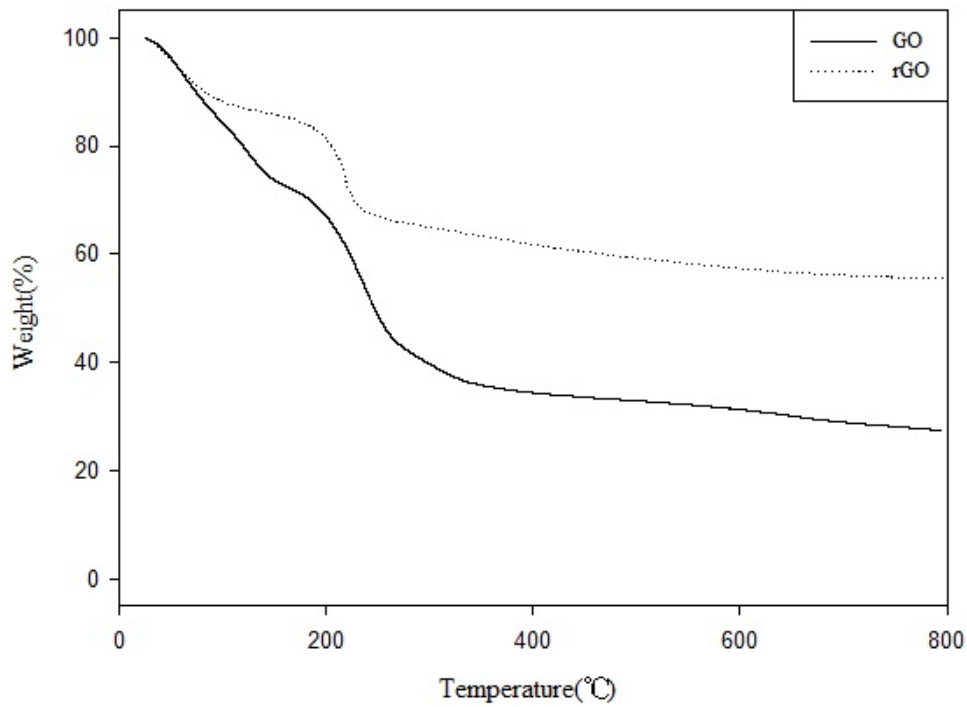


圖 4-5 氧化石墨 TGA 重量損失圖

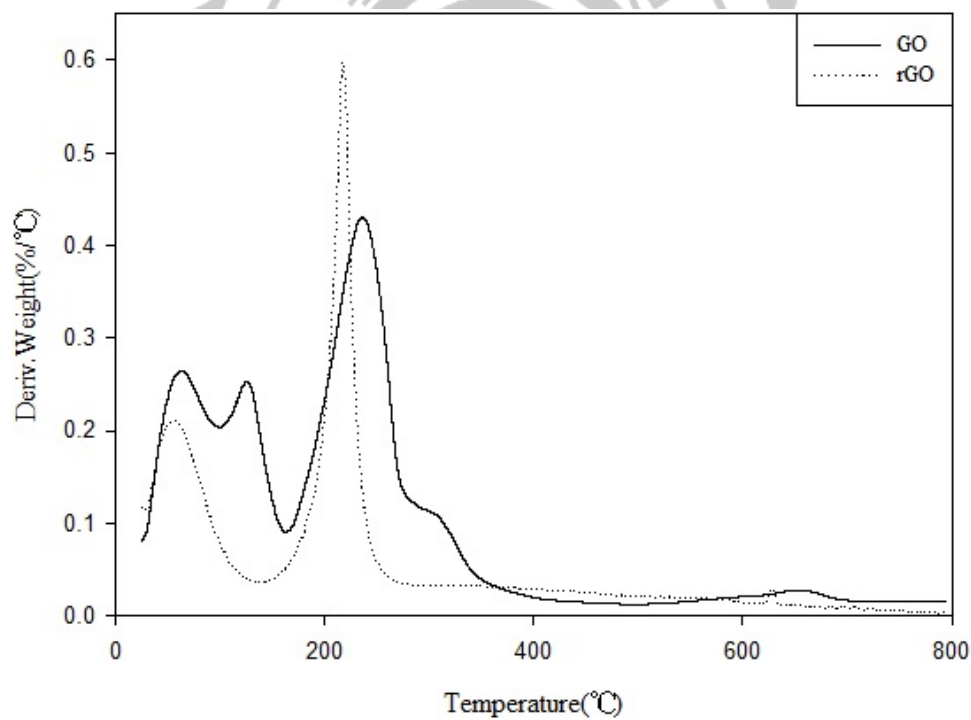


圖 4-6 氧化石墨 TGA 重量微分圖

表 4-4 氧化石墨組成分析表

	T_d	O	C
GO	62.72°C、125.78°C、235.95°C	72.61%	27.39%
rGO	54.92°C、217.56°C	44.43%	55.57%

4-1-3 有機化改質石墨烯結構組成分析

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

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

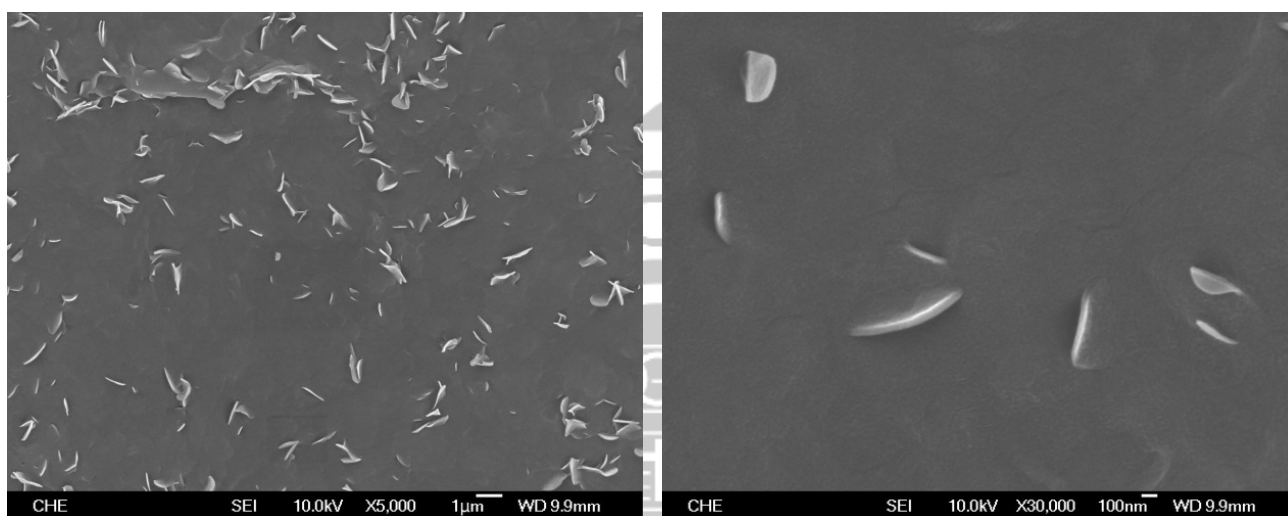


圖 4-7 有機化改質石墨烯上層 GOAs 之 SEM 圖

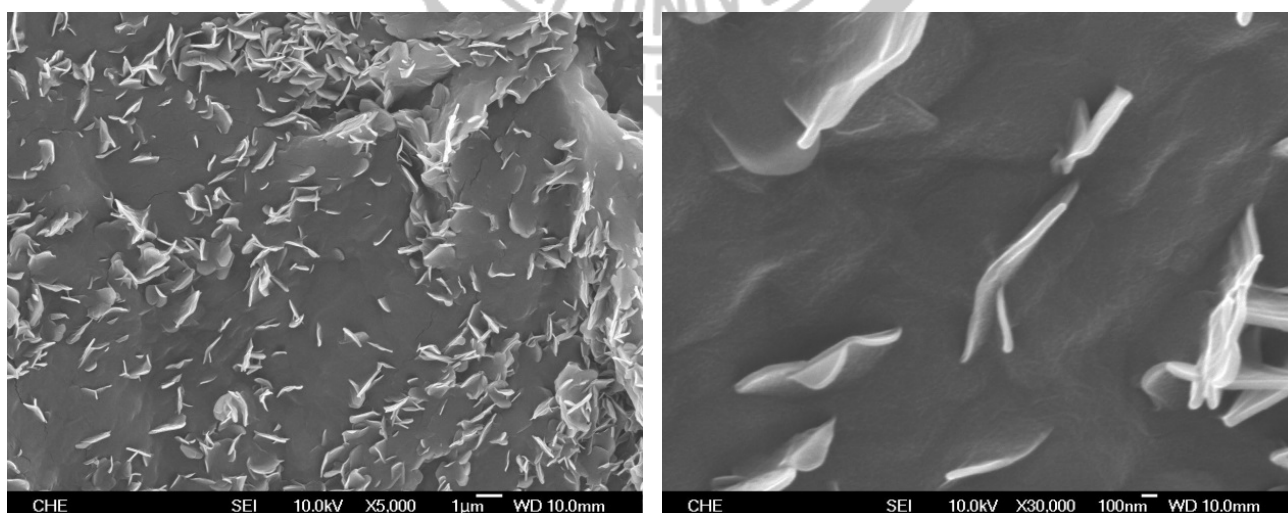


圖 4-8 有機化改質石墨烯下層 GOAp 之 SEM 圖

原子力顯微鏡(AFM)

原子力顯微鏡操作模式為 Tapping mode，以固定力方式觀測有機化改質石墨烯上下層厚度變化，掃描範圍為 $15 \times 15 \mu\text{m}$ ，實驗結果顯示，有機化改質上層懸浮液厚度約 $20 \sim 40 \text{ nm}$ ，下層石墨烯厚度約 $40 \sim 80 \text{ nm}$ ，與 SEM 影像符合。

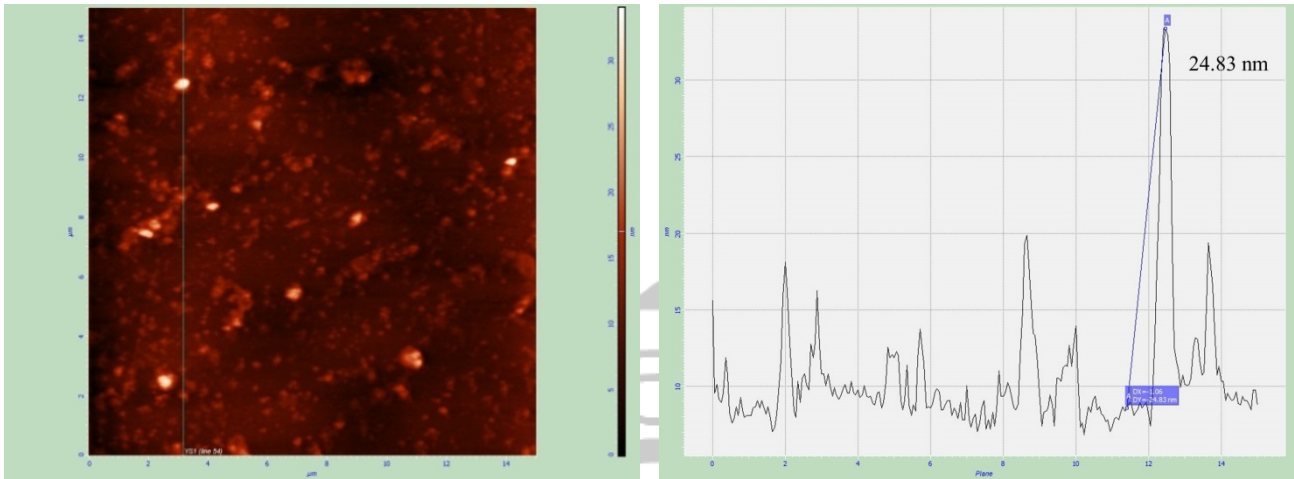


圖 4-9 有機化改質石墨烯上層 GOAs 之 AFM 圖

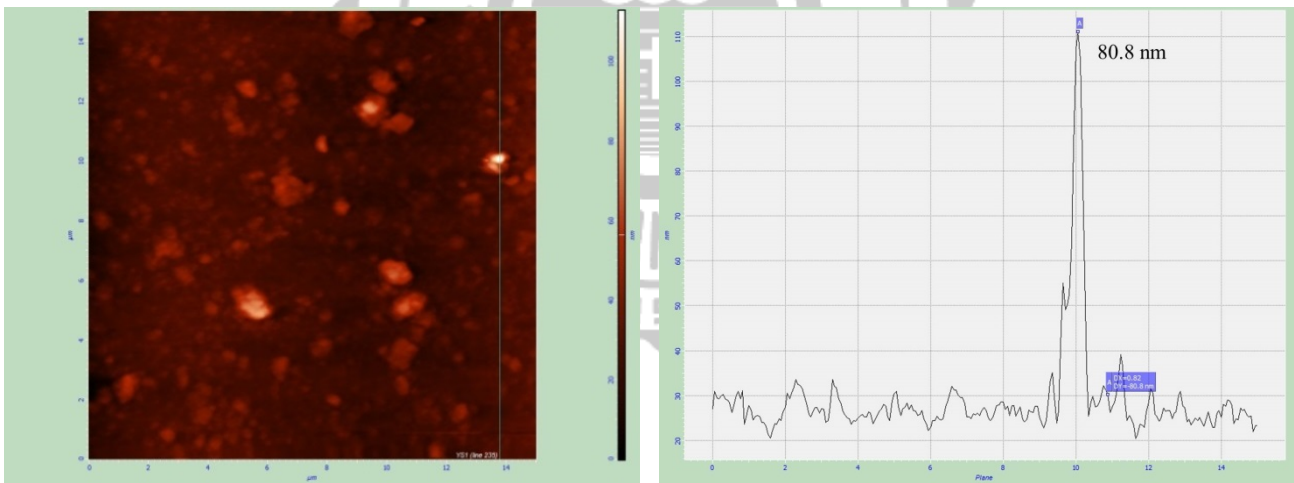


圖 4-10 有機化改質石墨烯下層 GOAp 之 AFM 圖

能量散射光譜儀(EDS)

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

表 4-5 有機化石墨烯元素分析結果

	GOAs		GOAp	
	Weight	Atomic	Weight	Atomic
C	94.31%	95.67%	89.32%	91.77%
O	5.69%	4.33%	10.68%	8.23%

熱重分析儀(TGA)

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

利用 TGA 分析結果推算 GOAs 及 GOAp 組成。因石墨在純氮環境燃點高於 850°C，因此可設 TGA 燃燒後殘餘量為碳，GO 進行改質前其碳氧比為 0.8 : 1，但經超音波震盪後會使含氧官能基有部分還原，因此藉由回收重量和 TGA、EDS 分析結果來推算有機化石墨烯中碳、氧與 ODA 的組成。

組成計算：

$$\text{GOAs} = \text{Cs} + \text{Os} + \text{ODAs} \text{ 約 } 0.05 \text{ g}$$

$$\text{GOAp} = \text{Cp} + \text{Op} + \text{ODAp} \text{ 約 } 0.1 \text{ g}$$

$$\text{Cs} + \text{Cp} = 0.044 \text{ g (GO 碳氧比約 4 : 5)}$$

$$\text{ODAs} + \text{ODAp} \text{ 約 } 0.1 \text{ g (ODA 回收 0.3 g)}$$

$$\text{GOAs} = (\text{ODAs} + \text{Os})/\text{Cs} = 78.01/21.99$$

$$\text{GOAp} = (\text{ODAp} + \text{Op})/\text{Cp} = 63.83/36.17$$

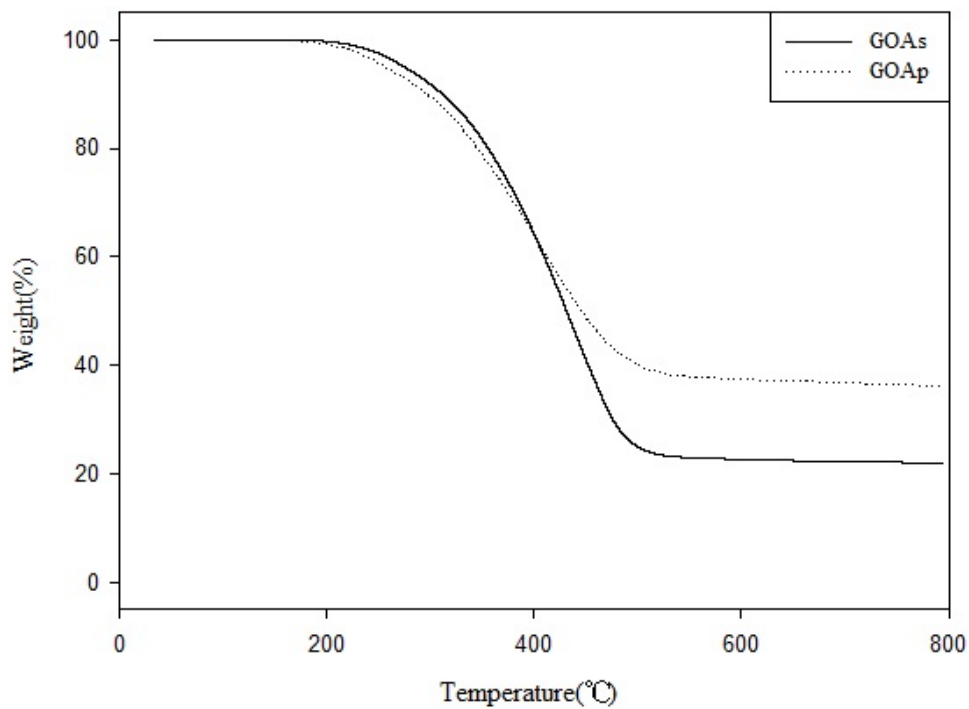


圖 4-11 有機化石墨烯 TGA 重量損失圖

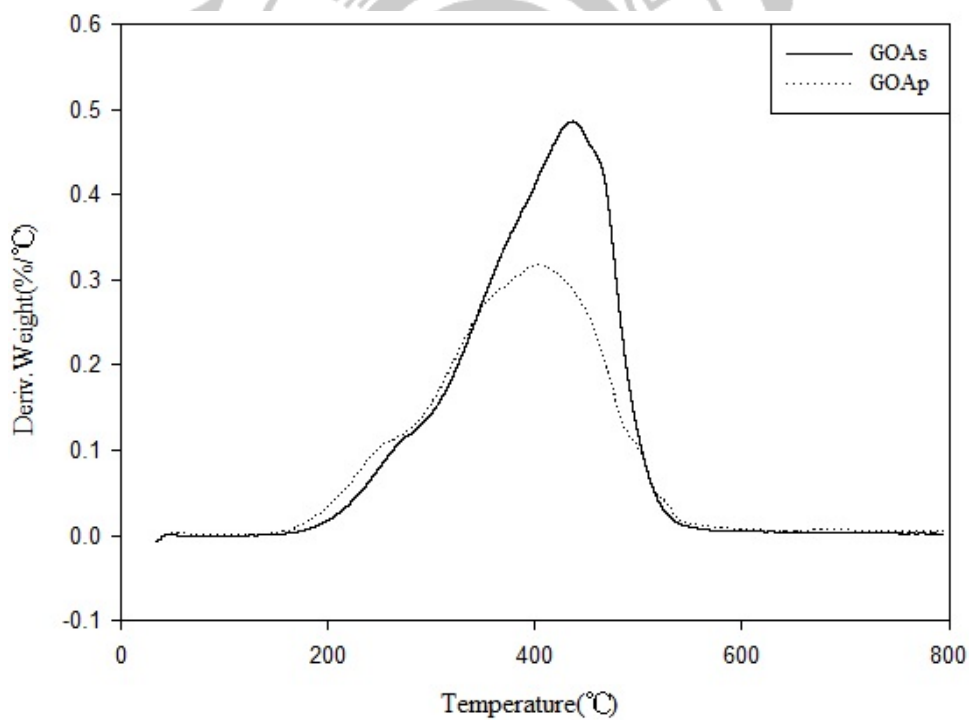


圖 4-12 有機化石墨烯 TGA 重量微分圖

表 4-6 有機化石墨烯組成分析表

	$T_d(1\%)$	Max. T_d	ODA	O	C
GOAs	223.33°C	436.56°C	69.15%	8.86%	21.99%
GOAp	202.51°C	402.34°C	51.27%	12.56%	36.17%

X-ray 繞射分析(XRD)

尚未進行任何處理前的可膨脹石墨，其繞射峰的位置為 26.5 度，且在 25.5 度也有一個小峰，因不知其如何處理，所以也不知道此峰為何，膨脹過後，因高溫官能基被破壞，但原本石墨結構還在，所以只剩下石墨的峰值，在經過 Hummers and Offeman 氧化法的氧化石墨，繞射峰位置由 26.5 度往前偏移至 11 度，其繞射峰強度也有明顯降低，最後利用 ODA 進行有機化改質，有機化上層石墨烯峰值向前移至 3 度，而下層石墨烯峰值為 3.8 度。利用布拉格繞射原理： $2d\sin\theta = n\lambda$ 可計算出可膨脹石墨膨脹前後層間距為 0.336 nm，氧化石墨因氧原子介入，層間距上升到 0.804 nm，有機化上層石墨烯因界面活性劑的關係，層間距又上升到 2.943 nm，但有機化下層石墨烯略低一些，層間距為 2.323 nm。

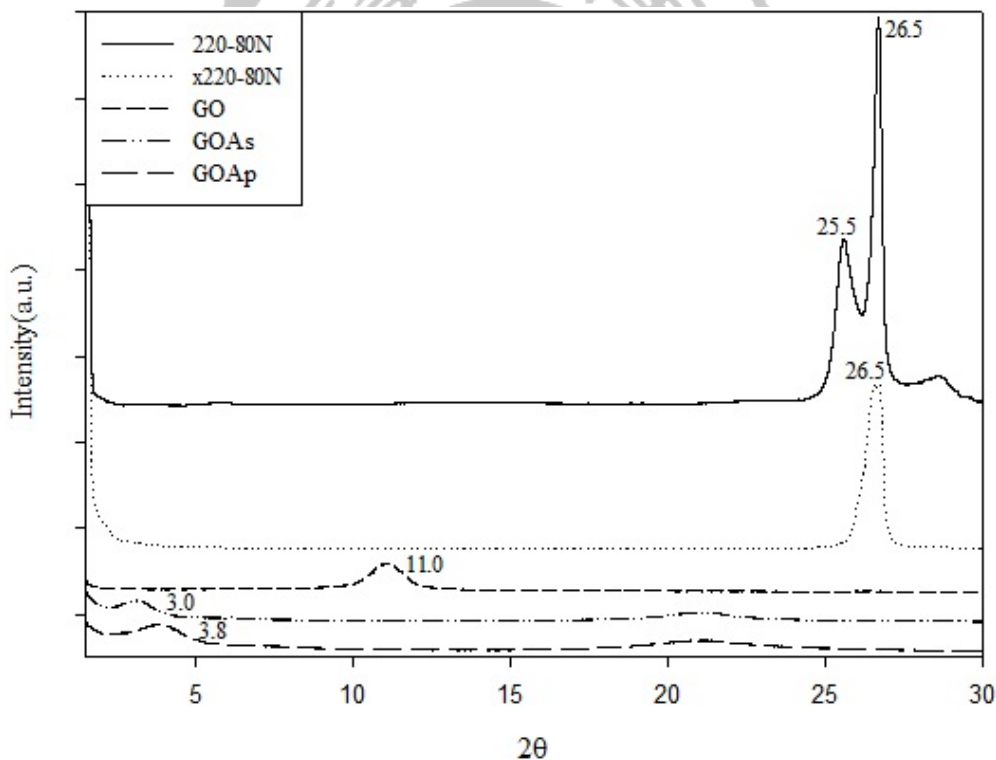


圖 4-13 可膨脹石墨改質前後 XRD 圖

傅立葉轉換紅外線分光光度計(FT-IR)

可膨脹石墨因有經過處理，在波長 3440 cm^{-1} 、 1120 cm^{-1} 、 1180 cm^{-1} 的位置上出現 O-H、C-O-C 的官能基，但在經過高溫膨脹過後因結構被破壞，使原本可

膨脹石墨的官能基都消失，再經由氧化處理後，會在波長 3400 cm^{-1} 、 1740 cm^{-1} 、 1075 cm^{-1} 出現 O-H、C=O、C-O-C 官能基，最後加入界面活性劑，因 ODA 末端 $-\text{NH}_2$ 官能基會與氧反應形成鍵結，氧化石墨的含氧官能基減弱或消失並且在波長 2935 cm^{-1} 、 2865 cm^{-1} 出現界面活性劑才有的 CH_3 、 CH_2 特徵峰，與在 3450 cm^{-1} 、 1480 cm^{-1} 出現界面活性劑末端的 N-H 官能基。

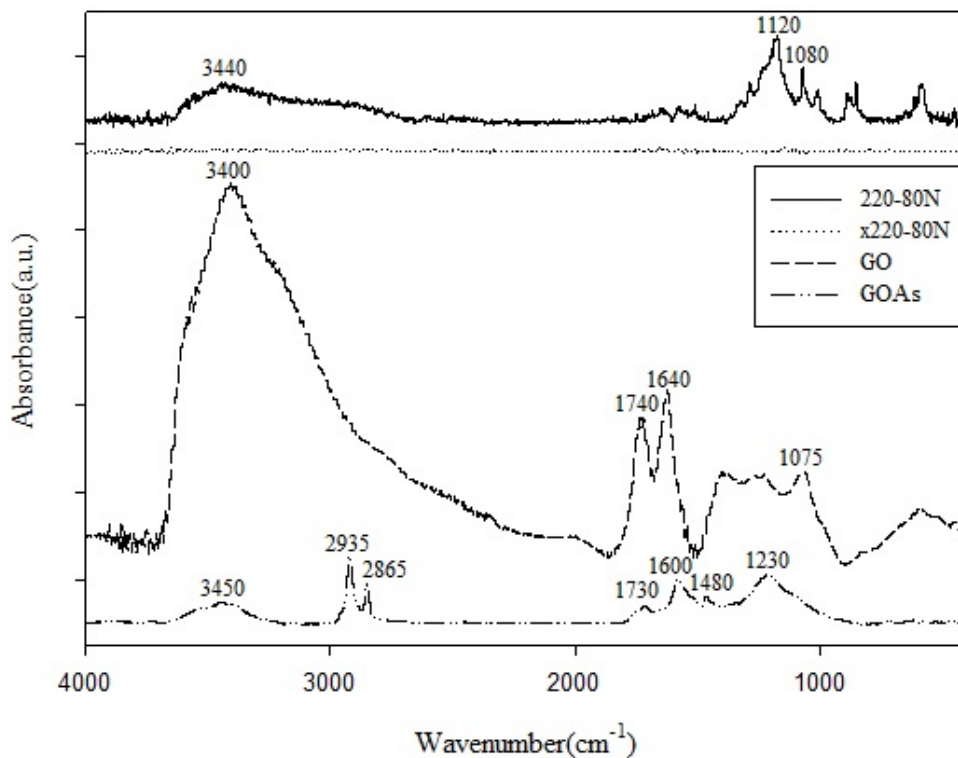


圖 4-14 可膨脹石墨改質前後紅外線光譜圖

表 4-7 可膨脹石墨改質前後官能基對照表

Wavenumber(cm^{-1})		
experiment	reference	
3450	3500~3300	N-H stretching vibration
3440、3400	3500~3200	O-H stretch, H-bonded
2935	2918	CH_3 asymmetric stretching
2865	2848	CH_2 symmetric stretching
1740、1730	1725	C=O stretching vibration
1640、1600	~1600	O-H bending vibration
1480	1466	C-N stretch of amide
1230、1120、1080、1075	1227~1047	C-O-C stretching

拉曼光譜(Raman spectroscopy)

對石墨碳材料在拉曼光譜中主要特徵是 G band、D band 以及 2D band。一階 G band 和 D band 是由於碳在 sp^2 軌域的震動引起，分別在 1580cm^{-1} 和 1350cm^{-1} 處。G band 為碳碳鍵的對稱伸縮震動，對應於碳原子 sp^2 軌域中的一階散射，在各種碳材料均可察見；D band 為缺陷峰，對應於碳原子 sp^2 軌域的呼吸震動，一般而言，D band 是由於混亂度增加而引起，單晶石墨並不存在 D band，在變多晶及非晶才會出現在拉曼光譜中，當拉曼光譜的 I_D/I_G 比值逐漸變小，代表缺陷的晶格漸減。

可膨脹石墨因經過處理，會有些許的缺陷峰， I_D/I_G 比值為 0.55，再經過高溫膨脹過後，因高溫使結構破壞，對稱峰減弱， I_D/I_G 比值些微上升到 0.62，之後經氧化處理，石墨結構因氧原子的關係，結構又被破壞得更嚴重，導致缺陷峰明顯增加， I_D/I_G 比值增加到 1.59；最後添加界面活性劑進行有機化改質，因利用長時間震盪進行反應，導致有些官能基被部分還原，因此 I_D/I_G 比值稍微下降到 1.45。

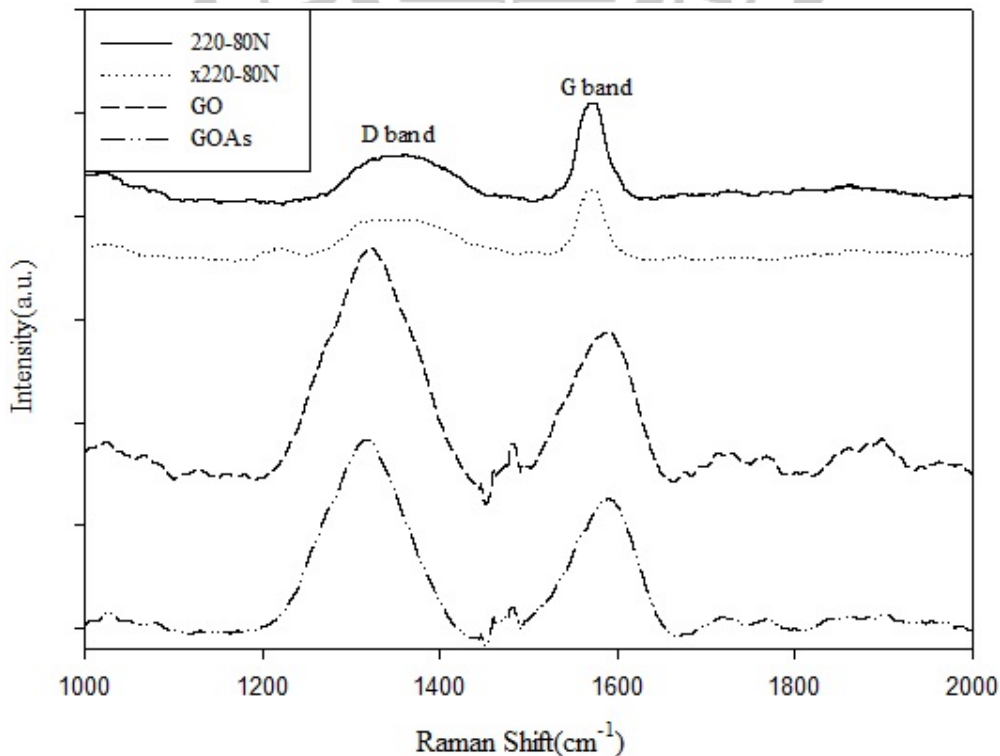


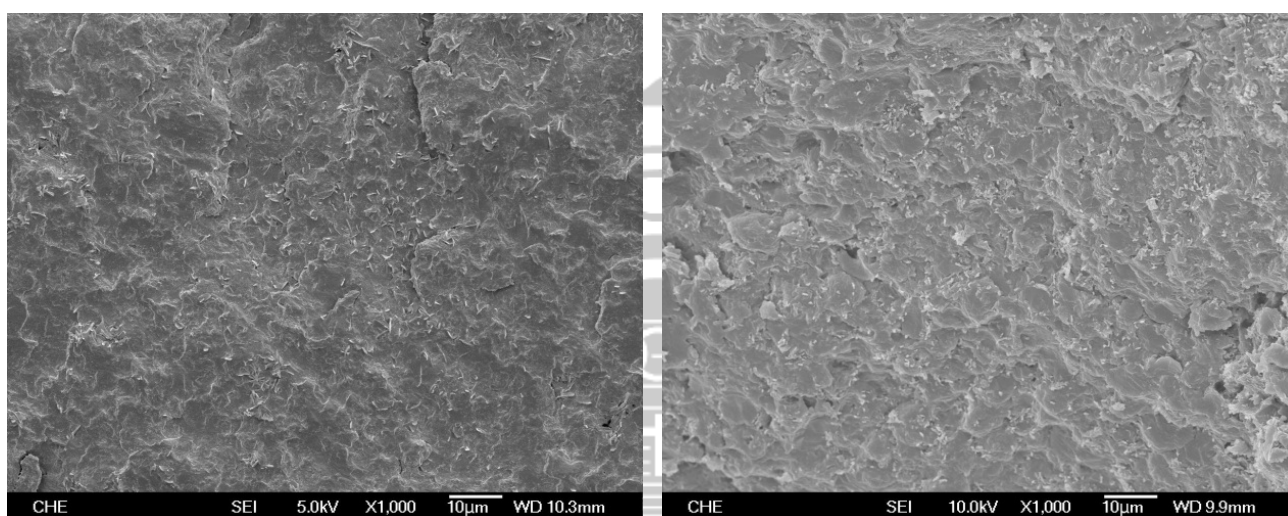
圖 4-15 可膨脹石墨改質前後拉曼光譜圖

4-2 聚丙烯接枝馬來酸酐奈米石墨烯複合材料性質檢測

4-2-1 PB3200 奈米石墨烯複合材料微結構分析

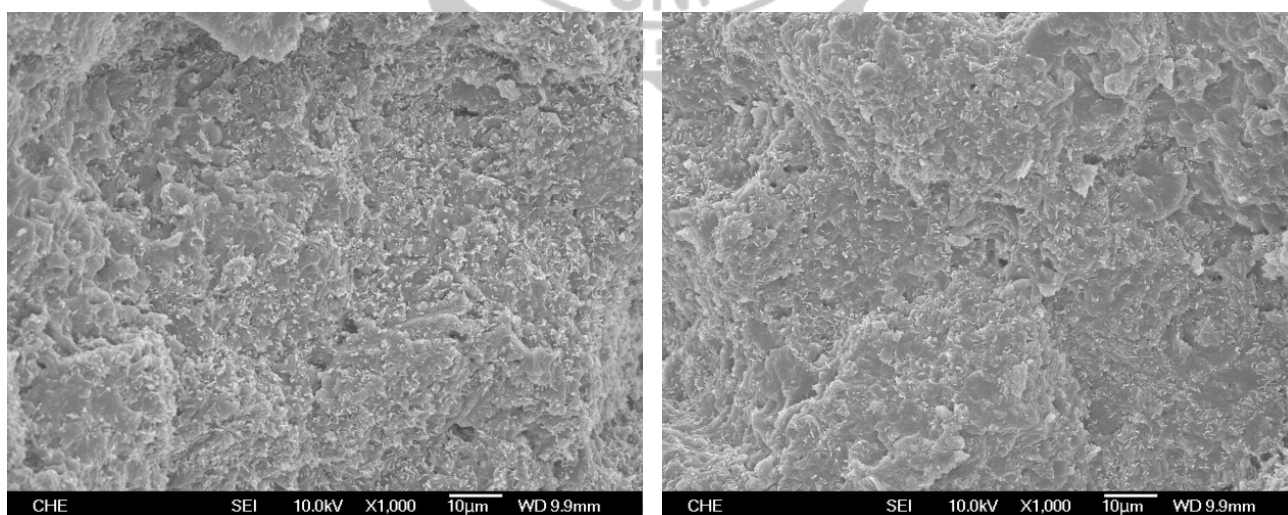
場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

由圖可以看出，有接枝馬來酸酐的 PB3200 與石墨烯的相容性較好，在添加相容劑之後，相容劑會先進入石墨烯層中形成層插，再讓較高分子量的 PB3200 與其結合，使石墨烯與基材能有良好的相容性，進而達到最佳的分散效果。



(A)PB3200+GOAs-5%

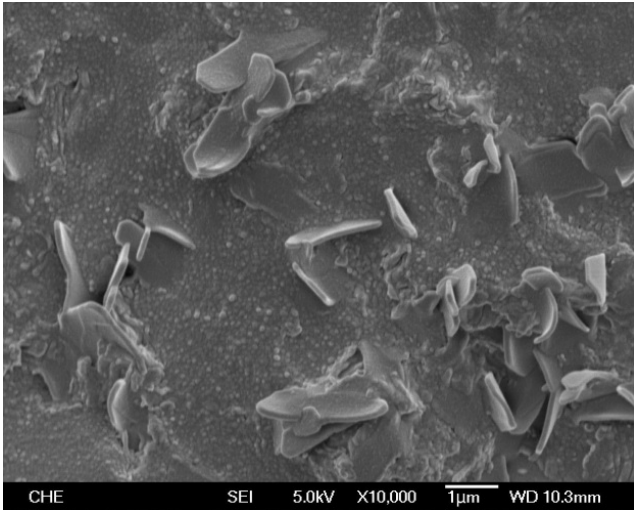
(B)PB3200+E43(75-25)+GOAs-5%



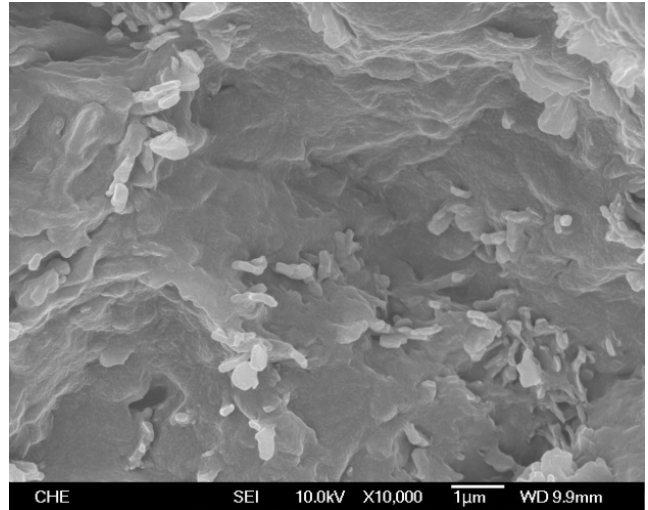
(C)PB3200+E43(50-50)+GOAs-5%

(D) PB3200+E43(25-75)+GOAs-5%

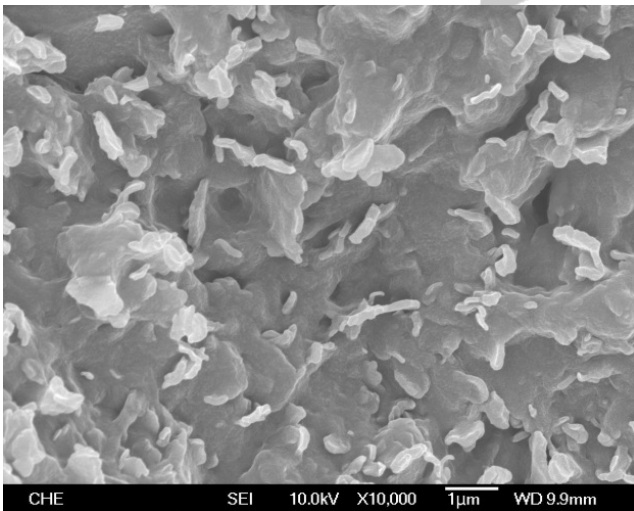
圖 4-16 PB3200 奈米石墨烯複合材料 SEM 圖(1kX)



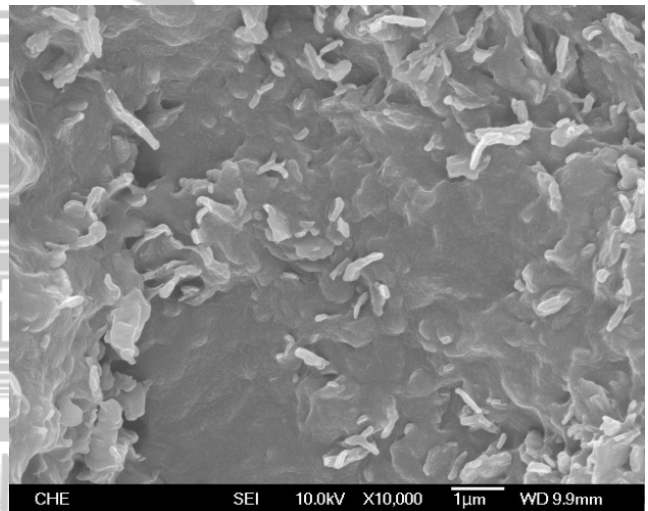
(A)PB3200+GOAs-5%



(B)PB3200+E43(75-25)+GOAs-5%



(C)PB3200+E43(50-50)+GOAs-5%



(D) PB3200+E43(25-75)+GOAs-5%

圖 4-17 PB3200 奈米石墨烯複合材料 SEM 圖(10kX)

X-ray 繞射分析(XRD)

將聚丙烯接枝馬來酸酐奈米石墨烯複合材料熱壓成圓形試片，利用 X-ray 熱射來觀察高分子的結晶狀態，由文獻可知^[59]，PK I(110)、PK II(040)、PK III(120)、PK IV(131)、PK V(041)分別會在 $2\theta = 14.08^\circ$ 、 16.95° 、 18.50° 、 21.20° 、 21.85° 形成單斜晶體的 α 結晶相，而複合材料測出來的峰值為 14.60° 、 17.18° 、 18.88° 、 21.44° 、 22.18° 。我們可以從圖中發現，E43 的 PK II 峰值強度較高，且在添加相容劑的複

合材料也有此現象，而相容劑添加 50% 以上時，峰值會往前偏移，這是 E43 的影響。

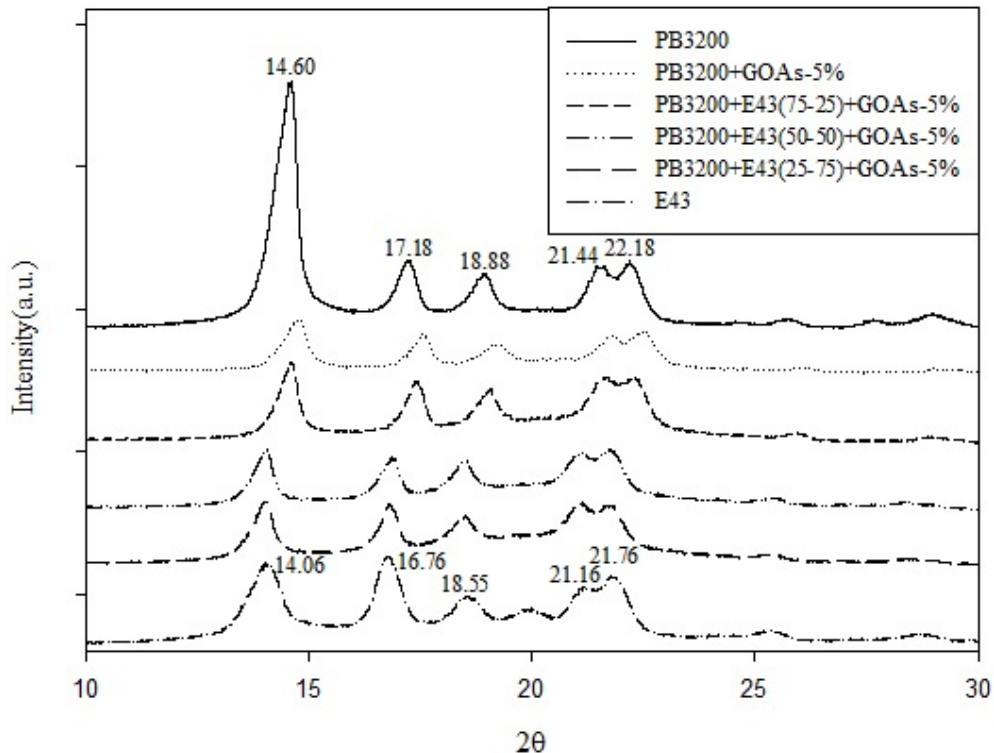


圖 4-18 PB3200 奈米石墨烯複合材料 XRD 圖

4-2-2 PB3200 奈米石墨烯複合材料熱性質分析

熱重分析儀(TGA)

利用熱重分析儀分析聚丙烯接枝馬來酸酐奈米石墨烯複合材料從室溫加熱至 800°C 的變化，並用其來確定複材濃度與熱安定性，由圖可以得知添加石墨烯都有助於提升最大裂解溫度，但起始裂解溫度卻下降，是因為界面活性劑 ODA 的關係，在添加相容劑 E43 之後，最大裂解溫度至少都提升 17°C 以上，但是隨著 E43 添加比例越多，起始裂解溫度和最大裂解溫度卻下降，因為 E43 是高馬來酸酐接枝的聚丙烯，其裂解溫度較低。

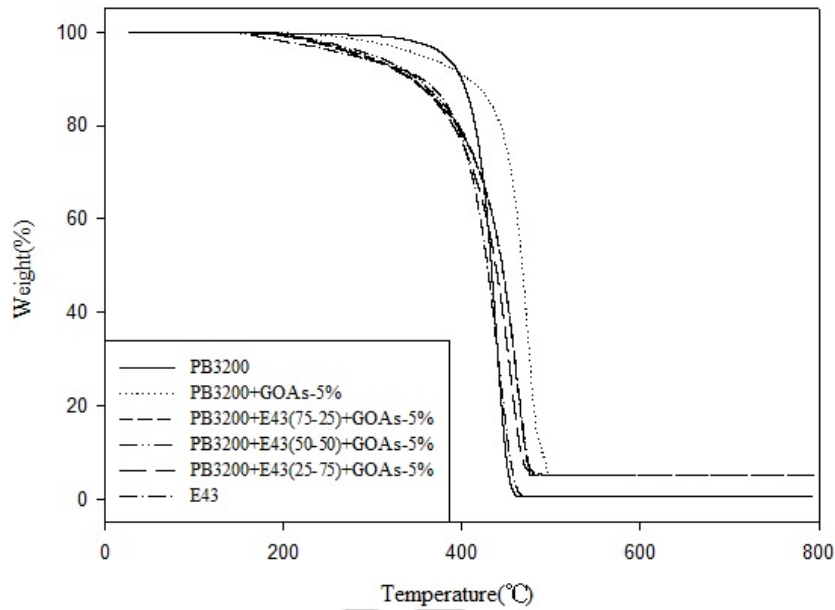


圖 4-19 PB3200 奈米石墨烯複合材料 TGA 重量損失圖

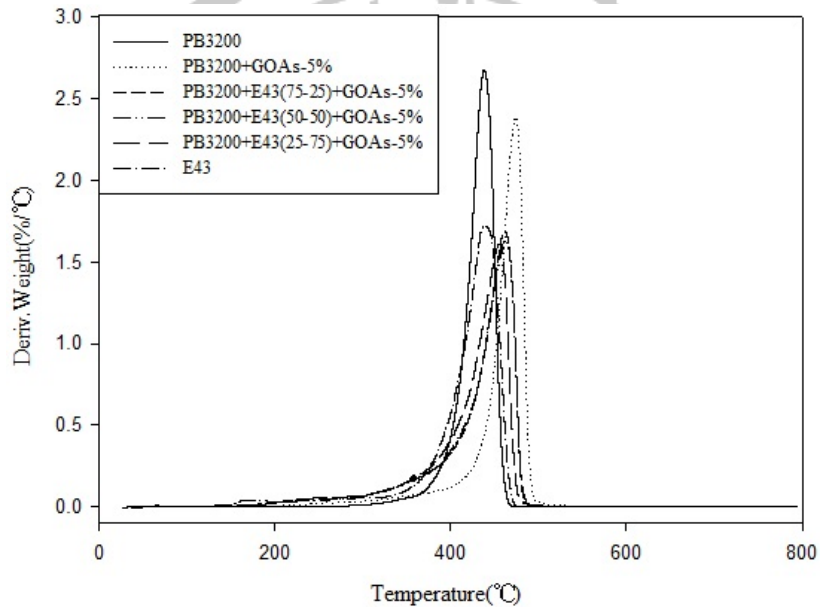


圖 4-20 PB3200 奈米石墨烯複合材料 TGA 重量微分圖

表 4-8 PB3200 奈米石墨烯複合材料 TGA 組成分析結果

	$T_d(1\%)$	Max. T_d	PB3200	E43	ODA	O	C
PB3200	313.36°C	438.36°C	100%	-	-	-	0.52%
PB3200+GOAs-5%	257.24°C	473.63°C	77.54%	-	15.76%	1.68%	5.02%
PB3200+E43(75-25)+GOAs-5%	213.90°C	462.79°C	58.20%	19.40%	15.73%	1.65%	5.02%
PB3200+E43(50-50)+GOAs-5%	213.22°C	461.72°C	38.75%	38.75%	15.84%	1.68%	4.98%
PB3200+E43(25-75)+GOAs-5%	203.58°C	455.55°C	19.38%	58.12%	15.76%	1.69%	5.05%
E43	172.18°C	437.93°C	-	100%	-	-	0.67%

示差掃描量熱儀(DSC)

由 DSC 可以觀察到單斜晶體的結晶相 α 特徵峰，在添加入石墨烯之後熔點、結晶溫度幾乎都有上升，因基材含有馬來酸酐與石墨烯相容性較好，但在添加相容劑之後，會有兩個熔融峰存在，因相容劑分子量較小，導致會出現小分子鏈段跟大分子鏈段的熔融峰，而且添加越多越明顯。

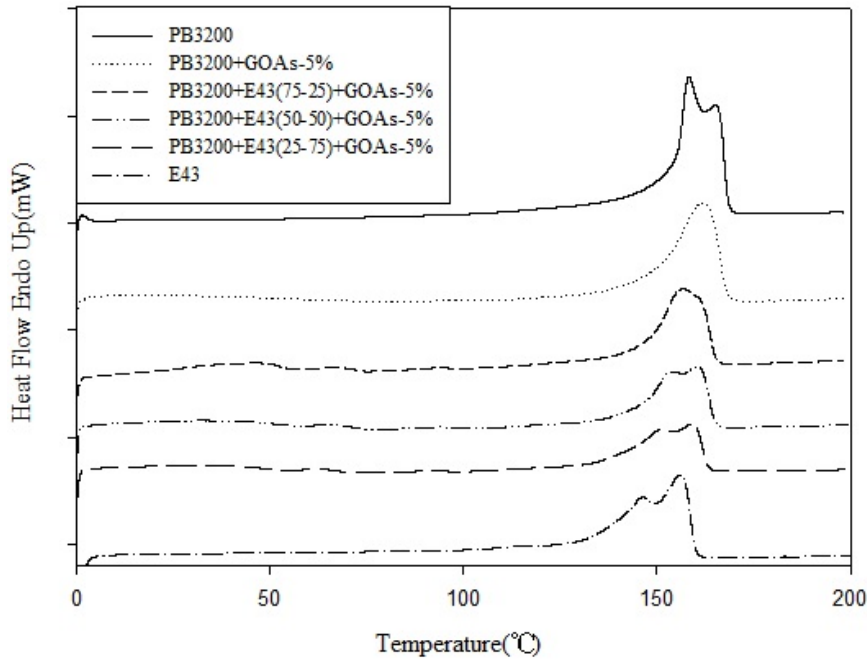


圖 4-21 PB3200 奈米石墨烯複合材料 DSC 升溫掃描圖

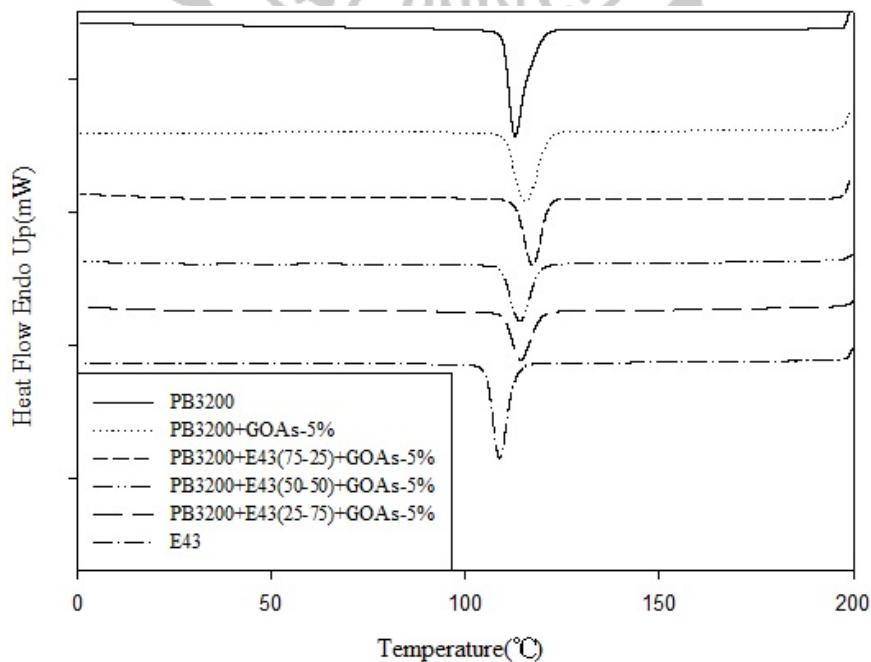


圖 4-22 PB3200 奈米石墨烯複合材料 DSC 降溫掃描圖

表 4-9 PB3200 奈米石墨烯複合材料 DSC 分析結果

Sample Code	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$		$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$	
		Uncor.	Cor.		Uncor.	Cor.
PB3200	158.37	84.3715	84.3715	112.86	99.8517	99.8517
PB3200+GOAs-5%	161.81	72.6338	93.6727	114.64	79.2455	102.1995
PB3200+E43(75-25)+GOAs-5%	156.86	54.7995	70.6179	116.33	60.6255	78.1256
PB3200+E43(50-50)+GOAs-5%	160.63	47.7358	61.5946	113.25	55.7881	71.9846
PB3200+E43(25-75)+GOAs-5%	159.02	40.1092	51.7538	113.07	48.9434	63.1528
E43	156.16	57.4586	57.4586	108.74	75.5112	75.5112

動態機械分析儀(DMA)

在動態機械分析上，利用固定頻率對聚丙烯接枝馬來酸酐奈米石墨烯複合材料進行升溫掃描，由圖可知，石墨烯與基材層差後，隨著溫度升高，儲存模數下降，且添加石墨烯都有助於提升機械性質與玻璃轉移溫度，但是複合材料機械強度隨 E43 的添加量上升而下降。

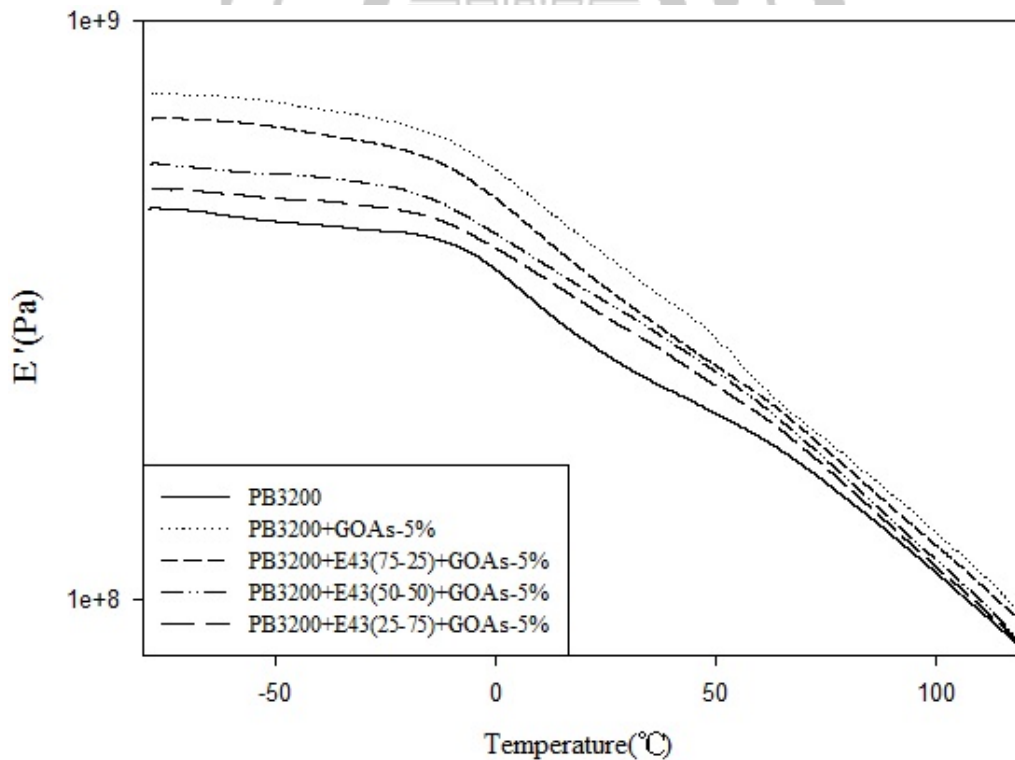


圖 4-23 PB3200 奈米石墨烯複合材料 DMA 儲存模數圖

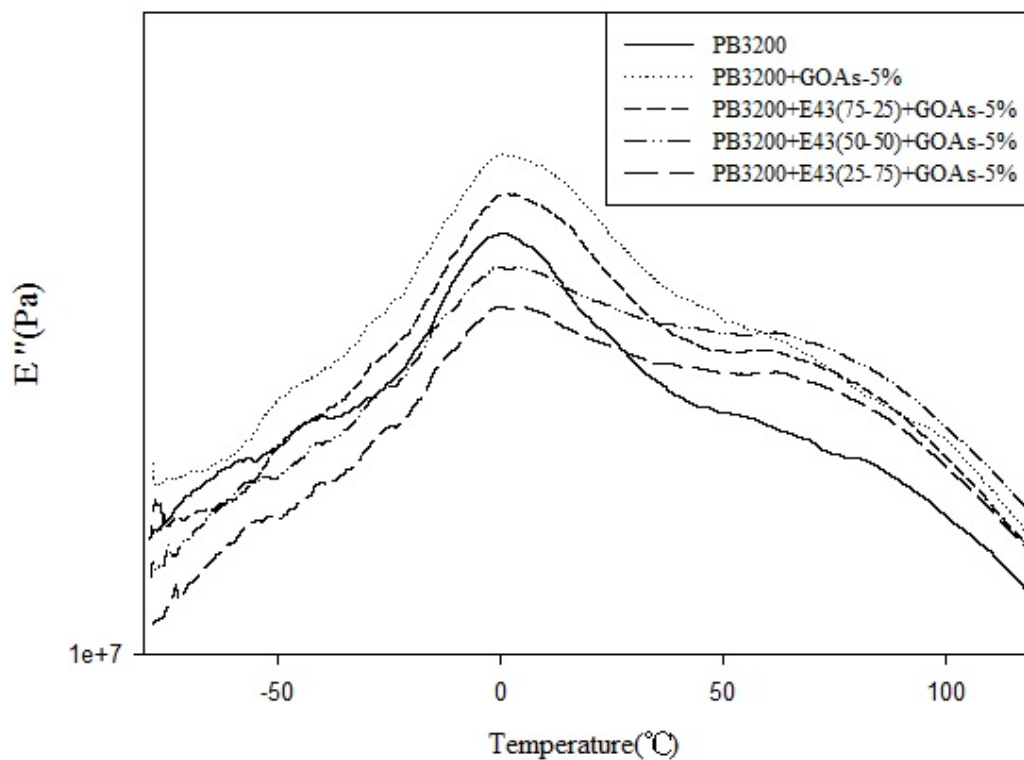


圖 4-24 PB3200 奈米石墨烯複合材料 DMA 損失模數圖

表 4-10 PB3200 奈米石墨烯複合材料 DMA 分析結果

	E'(MPa)				T _g (°C)
	-50°C	0°C	50°C	100°C	
PB3200	450.64	371.91	209.73	111.19	0.52
PB3200+GOAs-5%	724.42	552.89	282.29	130.57	0.93
PB3200+E43(75-25)+GOAs-5%	656.86	493.93	253.56	124.01	1.56
PB3200+E43(50-50)+GOAs-5%	544.32	428.78	247.56	117.12	3.33
PB3200+E43(25-75)+GOAs-5%	493.38	405.49	233.96	114.06	3.69

4-2-3 PB3200 奈米石墨烯複合材料熱、電傳導分析

熱傳導係數

DSC 也可用於複合材料之熱傳導係數量測，利用低升溫速率對聚丙烯奈米石墨烯複合材料做測試，並與熱傳導極佳的石英做比較，從斜率變化，利用石英與複合材料的比例，去推算複合材料的熱傳導係數值。

由表可知，基材的熱傳導係數為 $0.2663 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ，為熱的不良導體，在添加石墨烯之後，上升到 $0.4210 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ，有明顯提升，因基材含有馬來酸酐，較易與石墨烯進行層插，在添加 E43 之後，又些微上升到 $0.4514 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ，且不隨 E43 添加量改變，其主要原因為石墨烯是主要提升熱傳導的物質，在添加不同比例 E43 的複合材料裡面的石墨烯量都差不多，導致測出來的熱傳導係數都一樣。

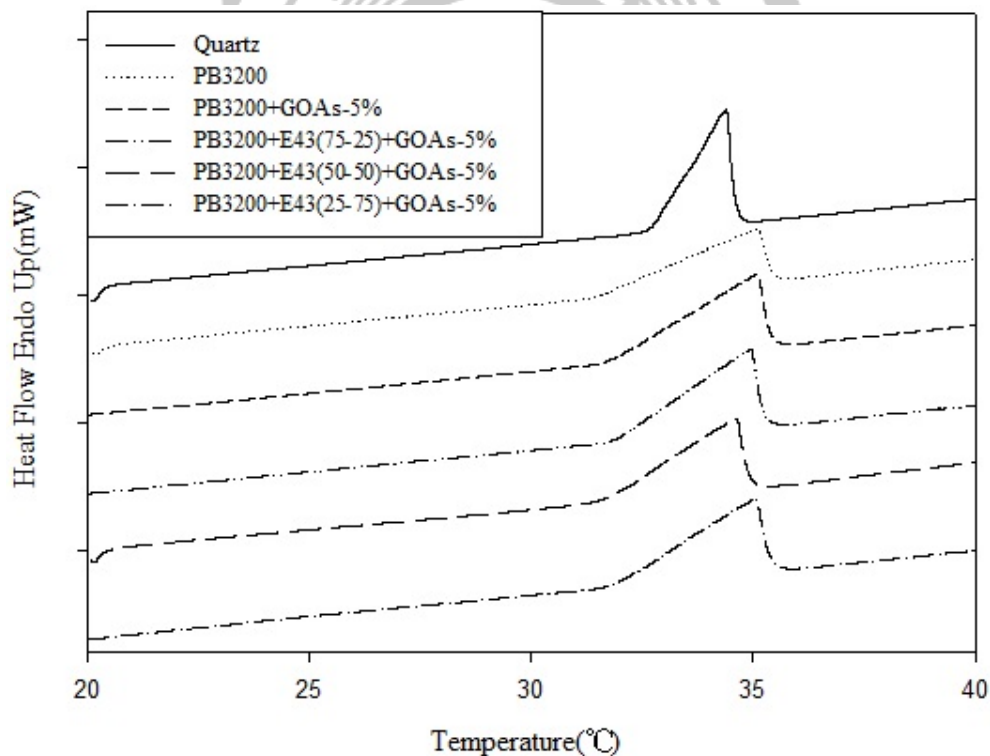


圖 4-25 PB3200 奈米石墨烯複合材料熱傳導係數圖

介電分析儀(DEA)

定溫頻率掃描可觀察到 ϵ' 、 ϵ'' 與 σ_{ac} 對頻率所做之圖。在低頻時，偶極變化可以跟上電場的變化，故 ϵ' 較高，但由於複合材料內填充物聚集的影響，可能使得

在低頻率時不穩定。而在高頻時，偶極跟不上電場變化速度故介電常數下降。而溫度效應也會影響到 ϵ' ，在低溫時，介質內的黏度過大，偶極轉變無法跟上電場變化，故 ϵ' 小。而隨著溫度升高介質黏度又逐漸降低， ϵ' 又逐漸變大。

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

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

由圖可以看出，添加相容劑有助於提升 ϵ' 、 ϵ'' 與 σ_{ac} ，且在相容劑與基材比例為 1:1 的提升效果最大，如果相容劑再增加的話只會微幅增加。

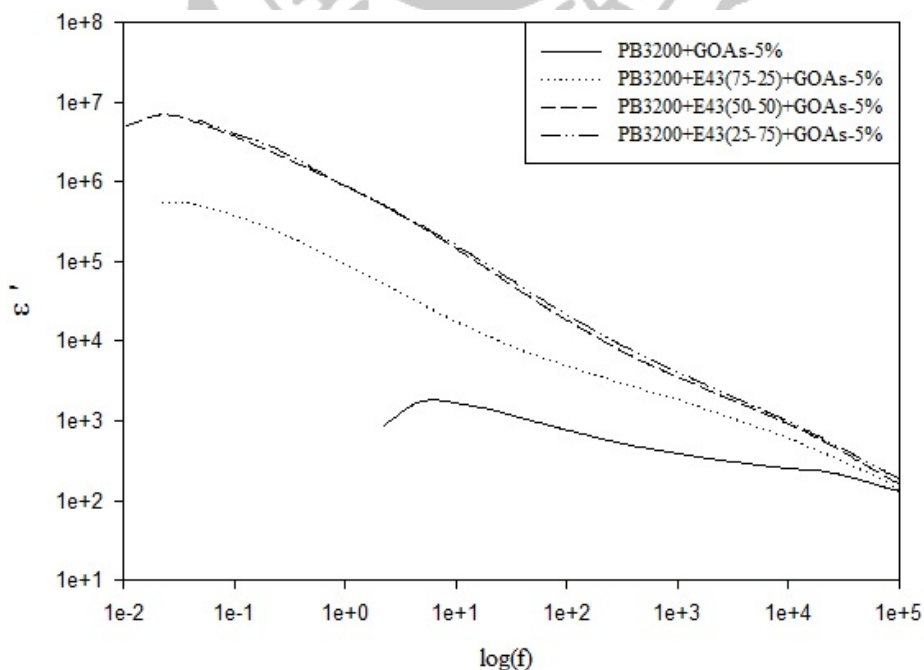


圖 4-26 PB3200 奈米石墨烯複合材料於 100°C 下之 ϵ' 對頻率分析圖

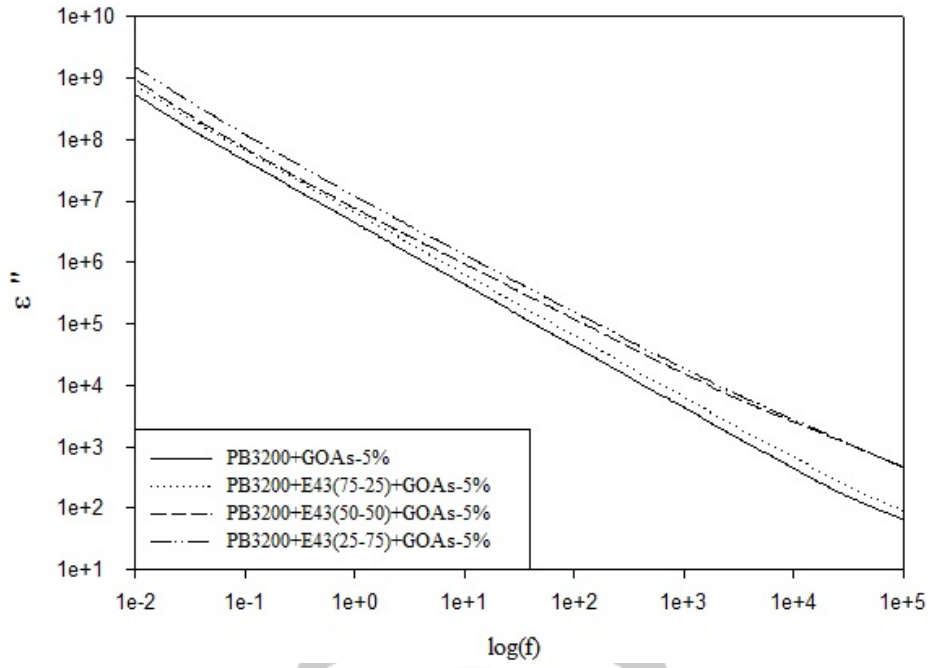


圖 4-27 PB3200 奈米石墨烯複合材料於 100°C 下之 ϵ'' 對頻率分析圖

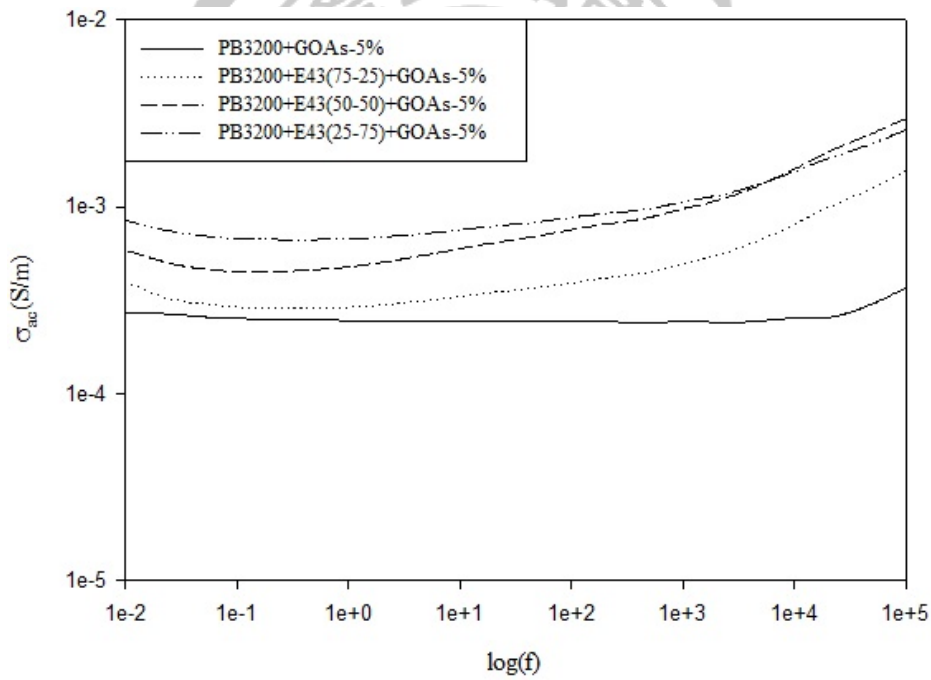


圖 4-28 PB3200 奈米石墨烯複合材料於 100°C 下之 σ 對頻率分析圖

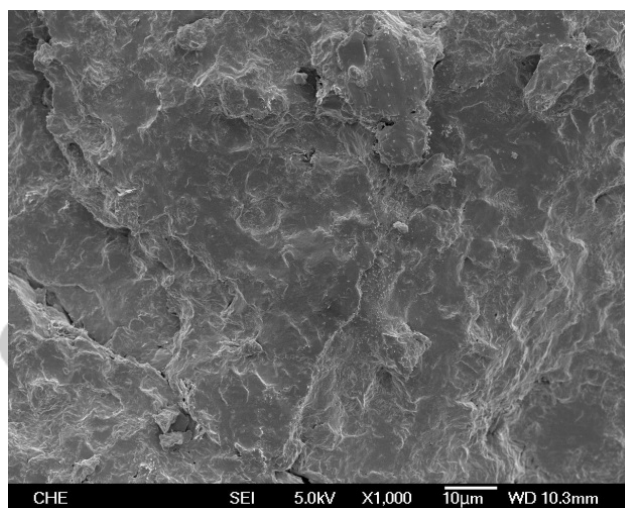
4-3 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料之影響

4-3-1 不同聚丙烯基材之奈米石墨烯複合材料性質檢測

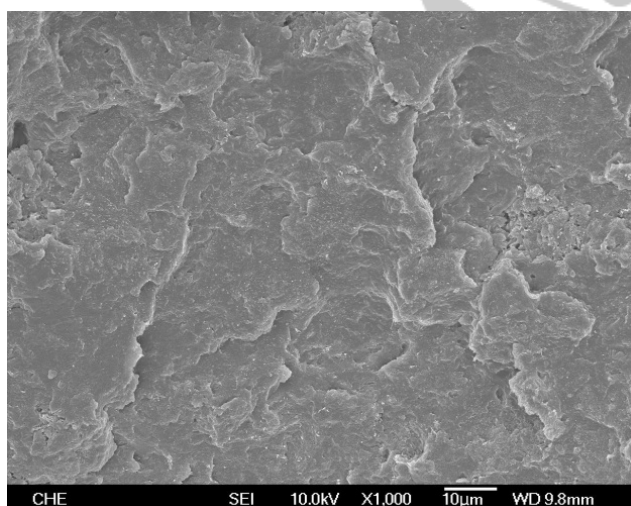
4-3-1-1 不同聚丙烯基材之奈米石墨烯複合材料微結構分析

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

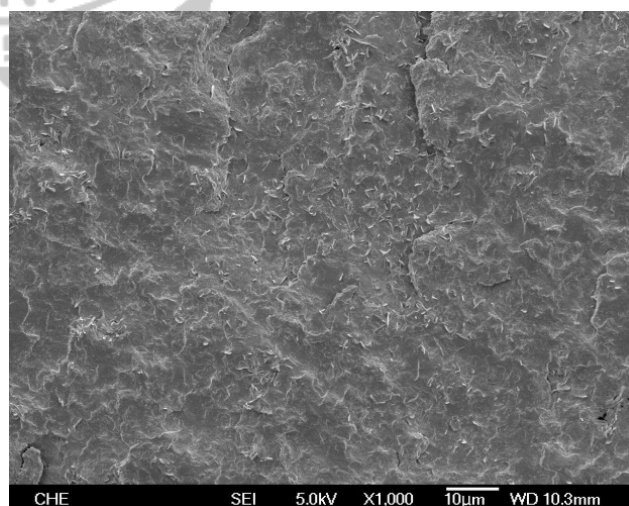
由圖可以看出，有接枝馬來酸酐的 PB3150 和 PB3200 與石墨烯的相容性較好，可以看到石墨烯較好的分散效果，而 PP 奈米石墨烯複合材料因基材沒有極性，導致石墨烯只是被包埋在基材裡而不是層插進去。



(A)PP+GOAs-5%

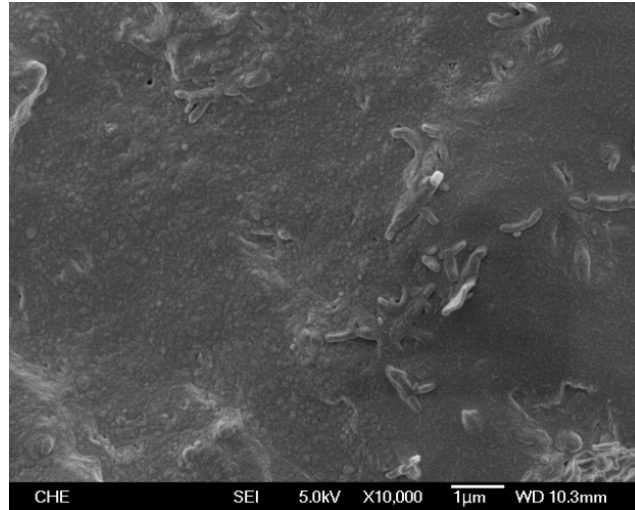


(B)PB3150+GOAs-5%

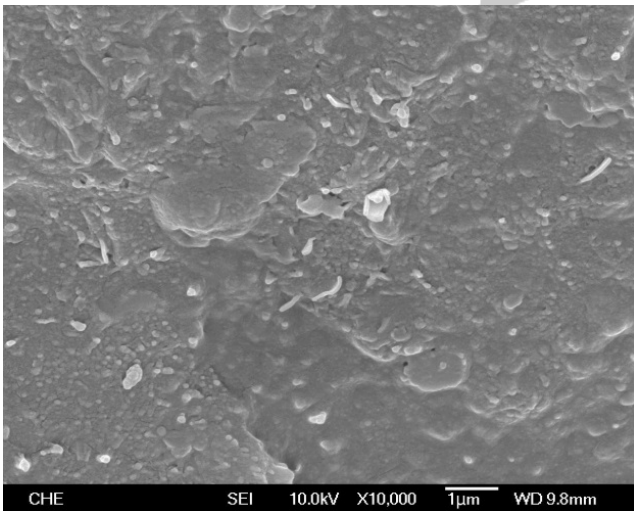


(C)PB3200+GOAs-5%

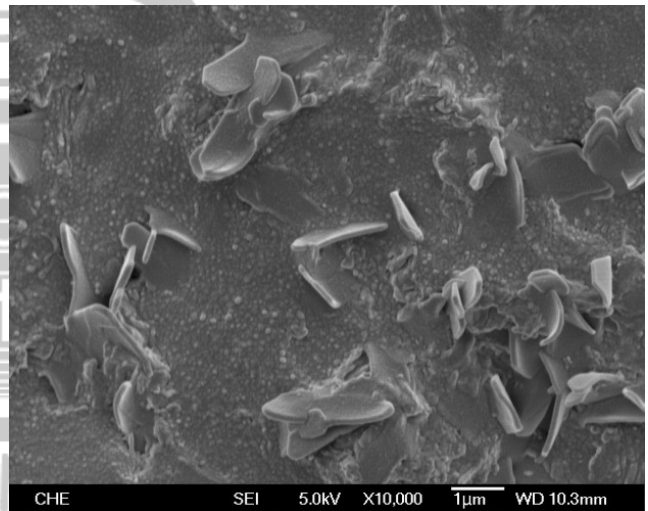
圖 4-29 不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 SEM 圖(1kX)



(A)PP+GOAs-5%



(B)PB3150+GOAs-5%



(C)PB3200+GOAs-5%

圖 4-30 不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 SEM 圖(10kX)

X-ray 繞射分析(XRD)

將不同聚丙烯基材製備的奈米石墨烯複合材料熱壓成圓形試片，利用 X-ray 熱射來觀察高分子的結晶狀態，由文獻可知^[59]，PK I(110)、PK II(040)、PK III(120)、PK IV(131)、PK V(041)分別會在 $2\theta = 14.08^\circ$ 、 16.95° 、 18.50° 、 21.20° 、 21.85° 形成單斜晶體的 α 結晶相，而複合材料測出來的峰值都往右偏移約 0.5° ，PP 複合材料峰值強度較低，因相容性較差，結晶度較低，而有馬來酸酐的 PB3150 和

PB3200 複合材料，峰值強度就較 PP 複合材料高，因相容性較好，結晶度較高。

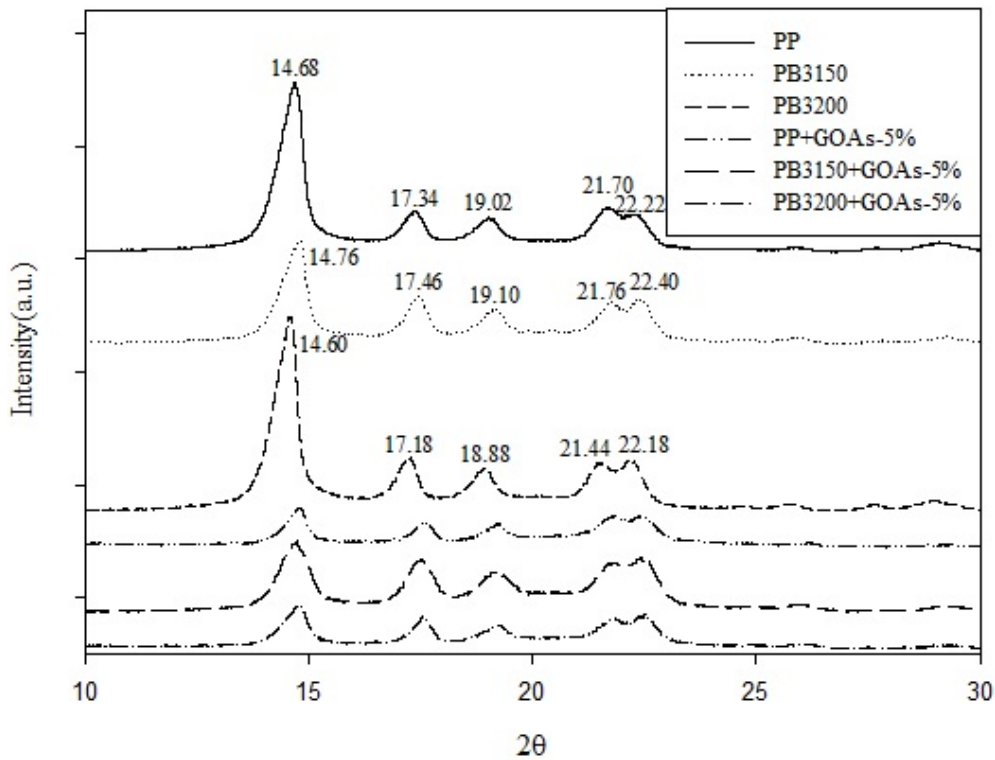


圖 4-31 不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 XRD 圖

4-3-1-2 不同聚丙烯基材之奈米石墨烯複合材料熱性質分析 熱重分析儀(TGA)

利用熱重分析儀分析不同聚丙烯基材製備奈米石墨烯複合材料從室溫加熱至 800°C 的變化，並用其來確定複材濃度與熱安定性，由圖可以得知添加石墨烯都有助於提升最大裂解溫度，而以 PB3150 的複合材料提升效果最大，因基材含有馬來酸酐能與石墨烯進行層差，但起始裂解溫度卻下降，是因為界面活性劑 ODA 的關係，PB3200 最大裂解溫度雖也有明顯提升，但提昇效果還是較 PB3150 差一點，PP 複合材料因沒有極性，所以提升效果就較差。

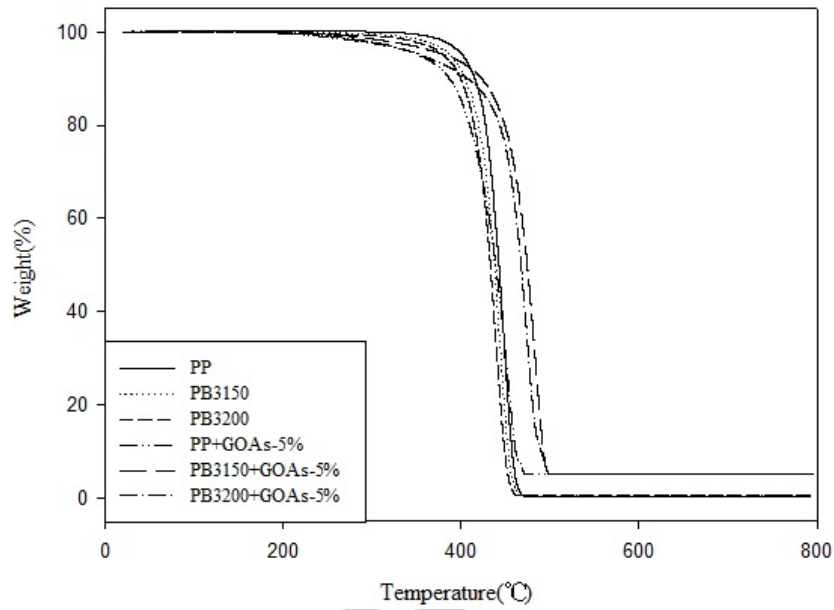


圖 4-32 不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 重量損失圖

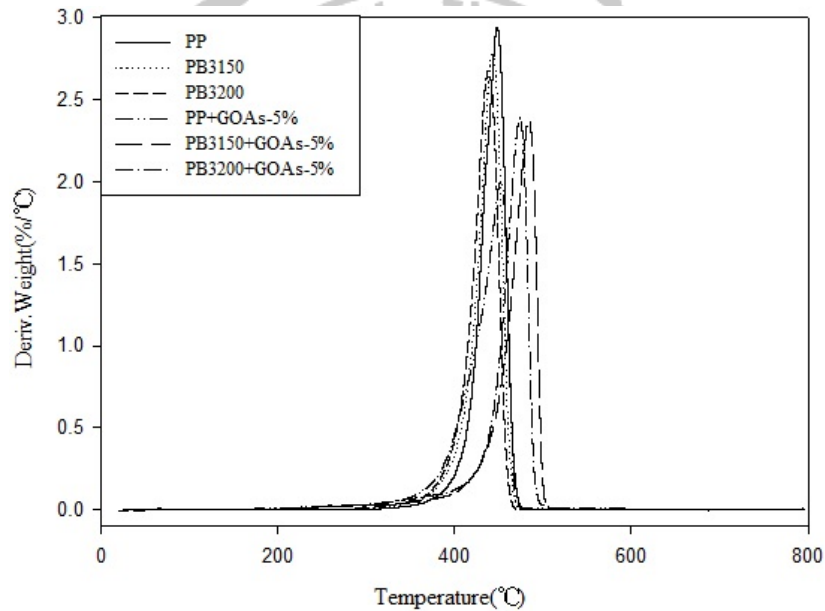


圖 4-33 不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 重量微分圖

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

	$T_d(1\%)$	Max. T_d	Matrix	ODA	O	C
PP	364.23°C	448.32°C	100%	-	-	0.37%
PB3150	334.68°C	443.10°C	100%	-	-	0.45%
PB3200	313.36°C	438.36°C	100%	-	-	0.52%
PP+GOAs-5%	243.72°C	452.20°C	77.62%	15.68%	1.73%	4.97%
PB3150+GOAs-5%	276.63°C	484.01°C	77.59%	15.74%	1.70%	4.97%
PB3200+GOAs-5%	257.24°C	473.63°C	77.54%	15.76%	1.68%	5.02%

示差掃描量熱儀(DSC)

由 DSC 可以觀察到單斜晶體的結晶相 α 特徵峰，基材在添加入石墨烯之後， T_m 、 T_c 、熔融熱、結晶熱都有上升，因石墨烯是良好的導熱性物質，但 PP 複合材料熔點下降，因基材與石墨烯相容性不佳，使熔點無法提升。

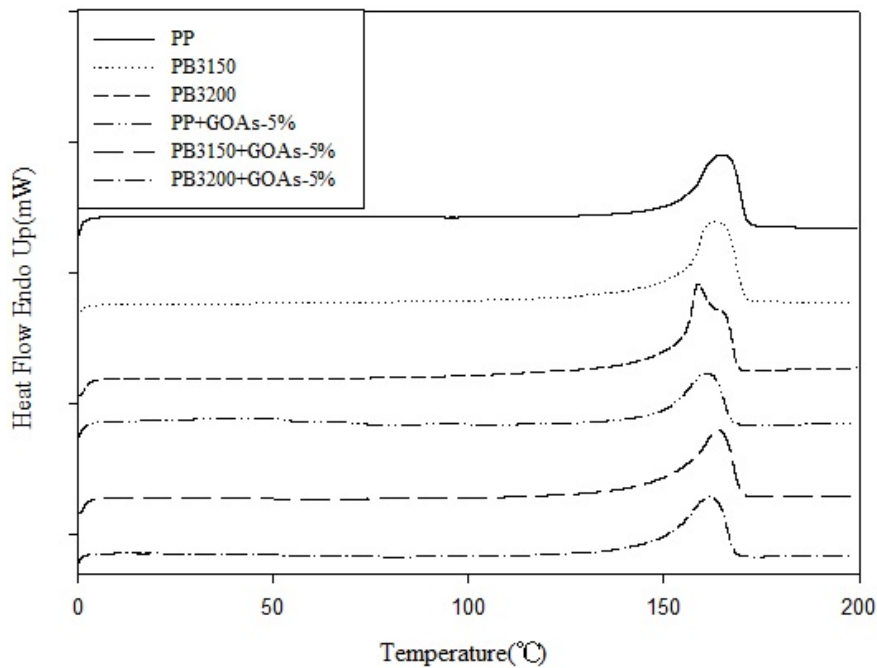


圖 4-34 不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 升溫掃描圖

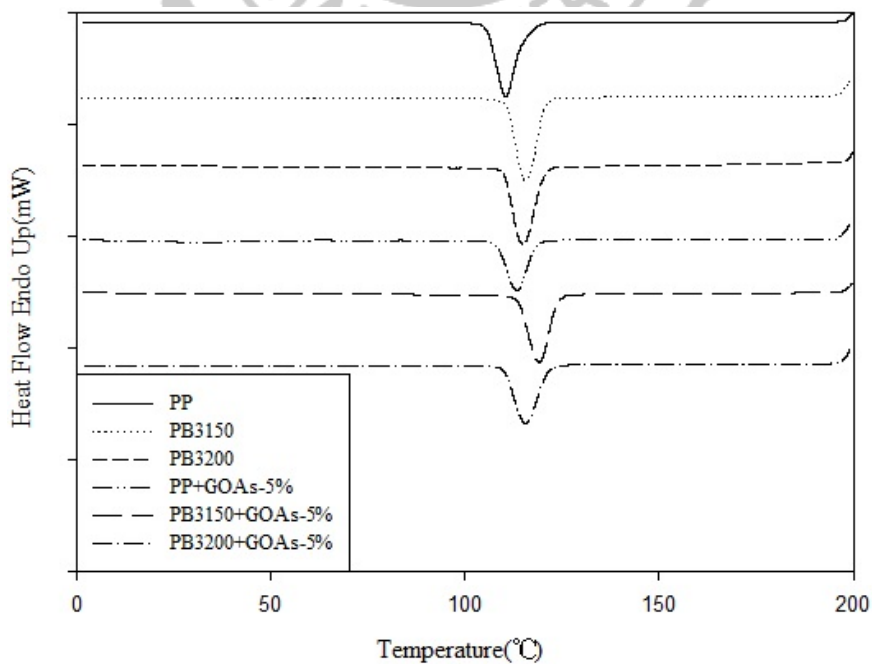


圖 4-35 不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 降溫掃描圖

表 4-12 不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 分析結果

Sample Code	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)		T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	
		Uncor.	Cor.		Uncor.	Cor.
PP	165.33	74.3221	74.3221	110.39	98.4618	98.4618
PB3150	163.66	78.6677	78.6677	115.66	100.8376	100.8376
PB3200	158.37	84.3715	84.3715	112.86	99.8517	99.8517
PP+GOAs-5%	161.15	58.3454	75.1680	113.31	63.6670	82.0240
PB3150+GOAs-5%	163.98	81.5848	105.1486	119.10	89.5661	115.4351
PB3200+GOAs-5%	161.81	72.6338	93.6727	115.64	79.2455	102.1995

4-3-1-3 不同聚丙烯基材之奈米石墨烯複合材料熱、電傳導分析

熱傳導係數

DSC 也可用於複合材料之熱傳導係數量測，利用低升溫速率對不同聚丙烯基材製備的奈米石墨烯複合材料做測試，並與熱傳導極佳的石英做比較，從斜率變化，利用石英與複合材料的比例，去推算複合材料的熱傳導係數值。

由表可知，不同基材的熱傳導係數都為 0.2663 W/m*k，是熱的不良導體，在 PP 在添加石墨烯之後，上升到 0.3413 W/m*k，只有些微提升，而 PB3150 因含有馬來酸酐，較易與石墨烯進行層插，所以又些微上升到 0.3661 W/m*k，而 PB3200 複合材料比前兩者還來的高，上升到 0.4210 W/m*k。

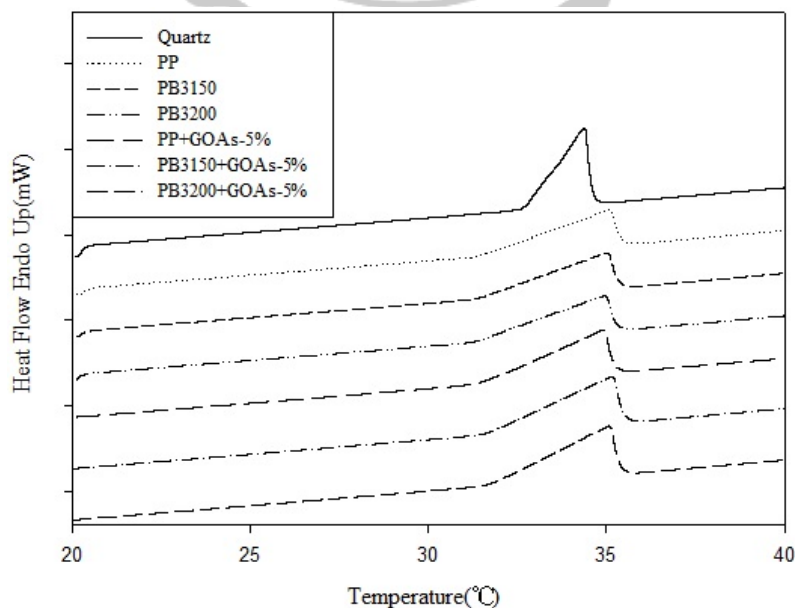


圖 4-36 不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之熱傳導係數圖

介電分析儀(DEA)

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

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

離子導電度可以用來了解高分子鏈的運動鬆弛情況。而離子導電度跟黏度有很大的關係，因為流動性象徵離子可在樣品內流動之難易度，故離子導電度與頻率成正比。當溫度為定值時，低頻率之離子導電度會出現平原區，可決定 σ_{ac} 。反之，在高頻率時，離子導電度同時反映了直流電與交流電效應所以在於高頻時，會稍微的增加。由圖可以看出，含有馬來酸酐的基材有助於提升 ϵ' 、 ϵ'' 與 σ_{ac} ，且有隨著基材的馬來酸酐接枝量而增加。

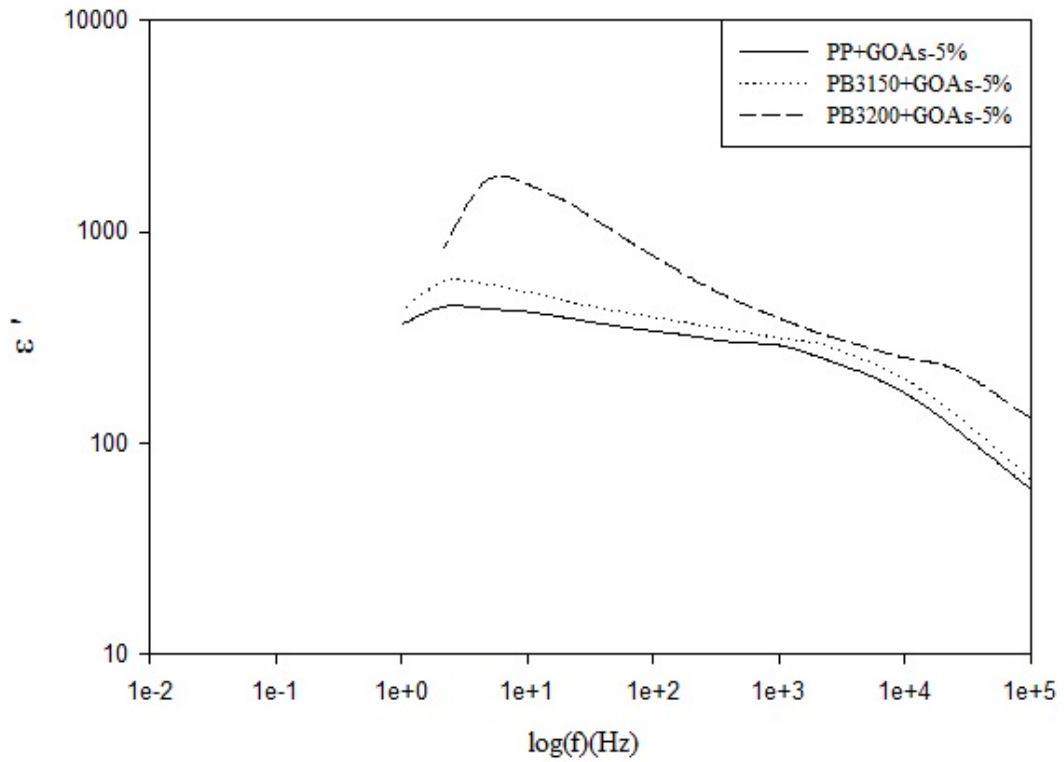


圖 4-37 不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響於 100°C 下之 ϵ' 對頻率分析

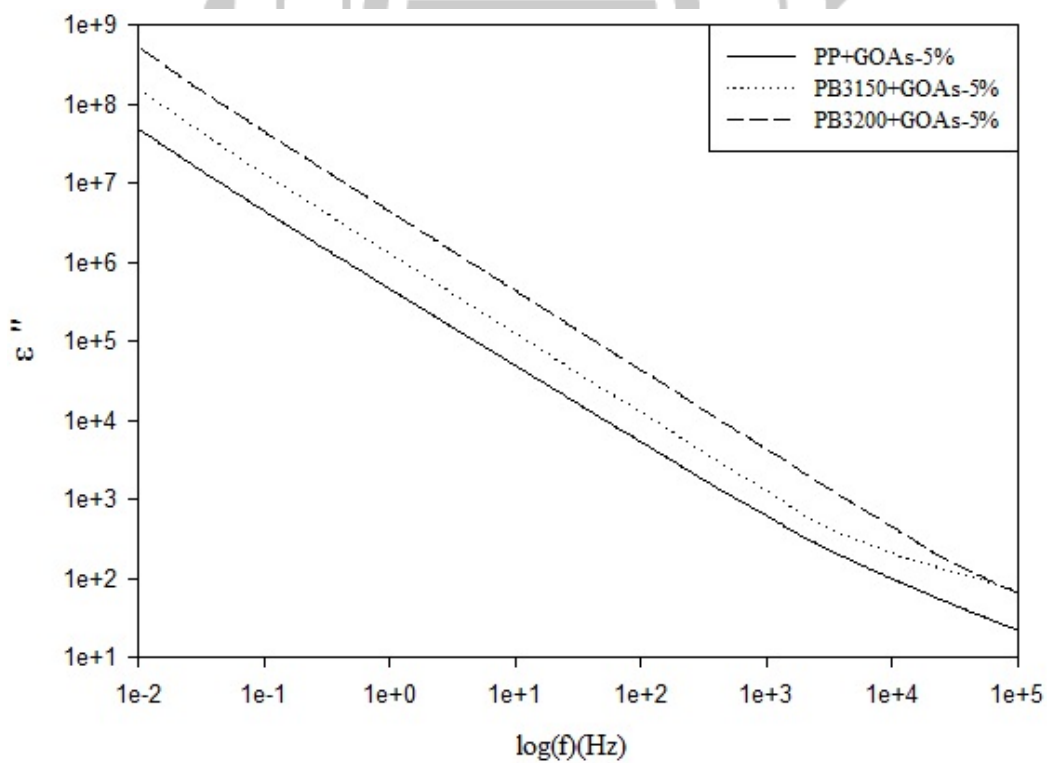


圖 4-38 不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響於 100°C 下之 ϵ'' 對頻率分析

圖

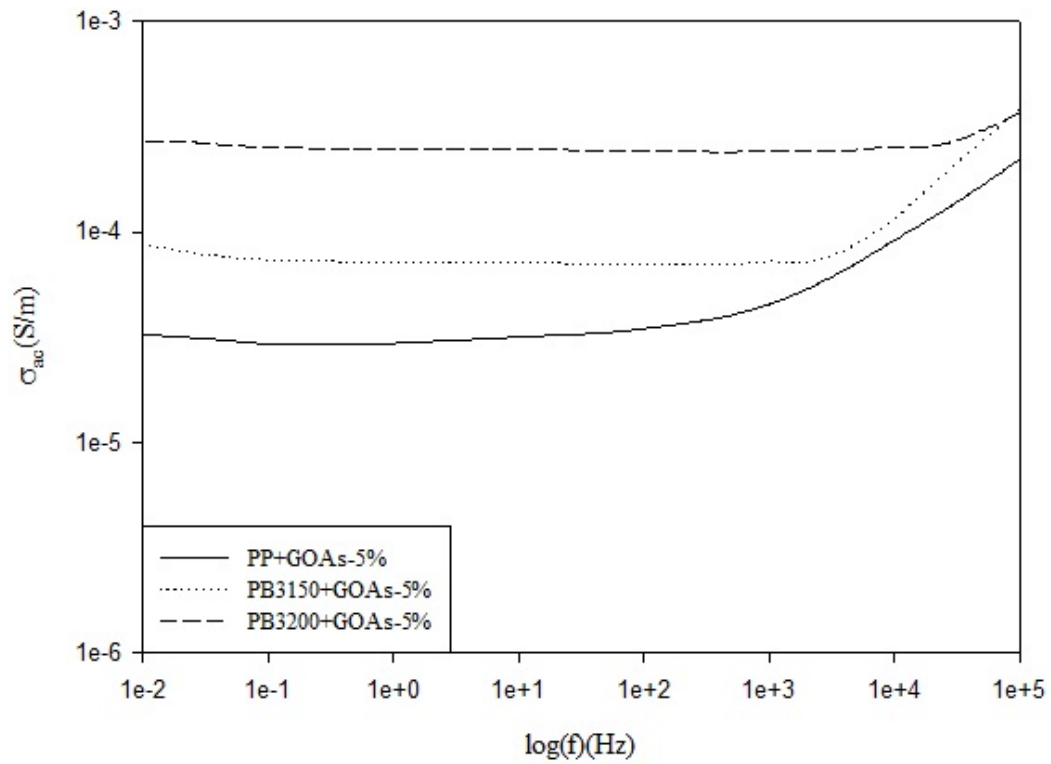


圖 4-39 不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響於 100°C 下之 σ 對頻率分析

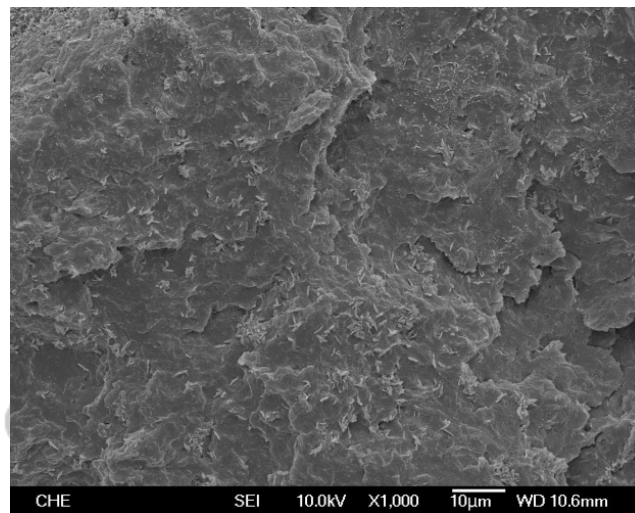


4-3-2 改質不同聚丙烯基材之奈米石墨烯複合材料性質檢測

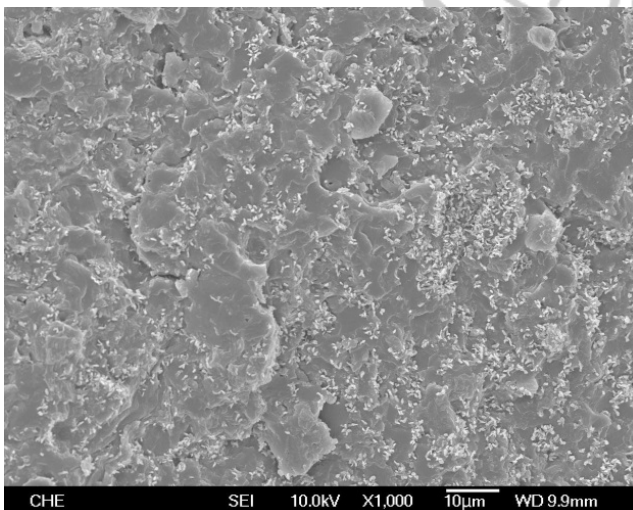
4-3-2-1 改質不同聚丙烯基材之奈米石墨烯複合材料微結構分析

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

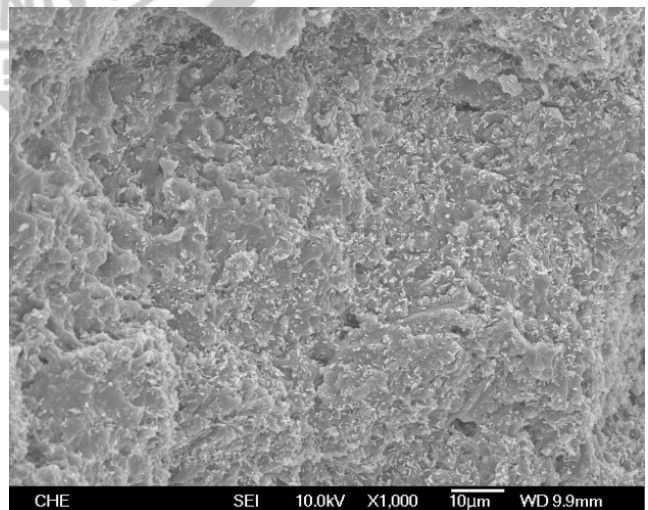
由圖可以看出，添加相容劑之後石墨烯與基材的相容性變好，可以看到石墨烯均勻的分散效果，而基材選用含有馬來酸酐的會使複合材料的分散相容效果最佳化。



(A)PP+E43(50-50)+GOAs-5%

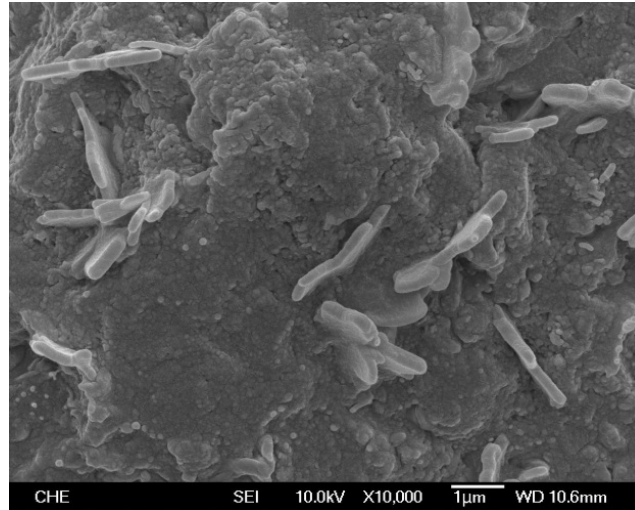


(B)PB3150+E43(50-50)+GOAs-5%

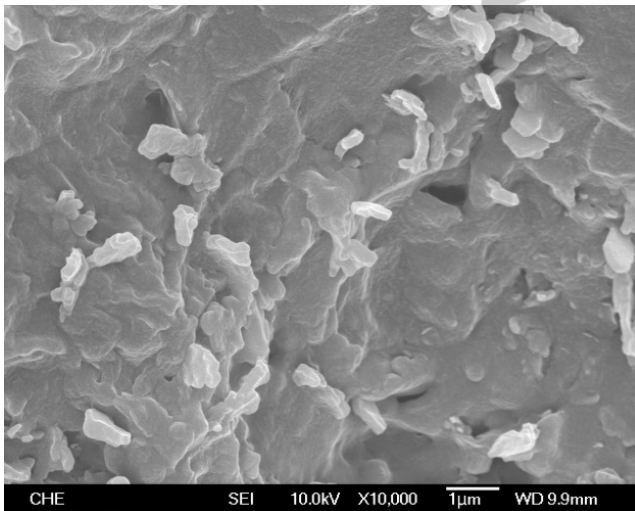


(C)PB3200+E43(50-50)+GOAs-5%

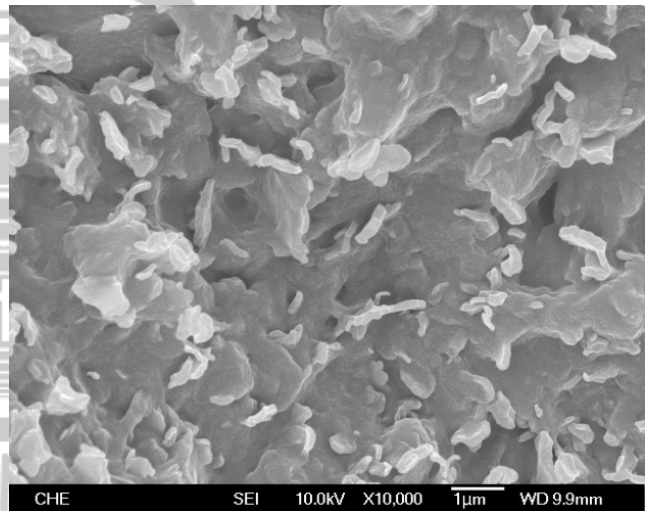
圖 4-40 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 SEM 圖(1kX)



(A)PP+E43(50-50)+GOAs-5%



(B)PB3150+E43(50-50)+GOAs-5%



(C)PB3200+E43(50-50)+GOAs-5%

圖 4-41 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 SEM 圖(10kX)

X-ray 繞射分析(XRD)

將不同聚丙烯基材做改質並製備成奈米石墨烯複合材料，利用 X-ray 熱射來觀察高分子的結晶狀態，由文獻可知^[59]，PK I(110)、PK II(040)、PK III(120)、PK IV(131)、PK V(041)分別會在 $2\theta = 14.08^\circ$ 、 16.95° 、 18.50° 、 21.20° 、 21.85° 形成單斜晶體的 α 結晶相，而複合材料測出來的峰值都往右偏移約 0.5° 。我們可以從圖得知，改質 PP 與 PB3150 複合材料峰值位置與基材位置相差不多，而改質 PB3200

複合材料，峰值位置就往前偏移，因基材與相容劑混合性較好。

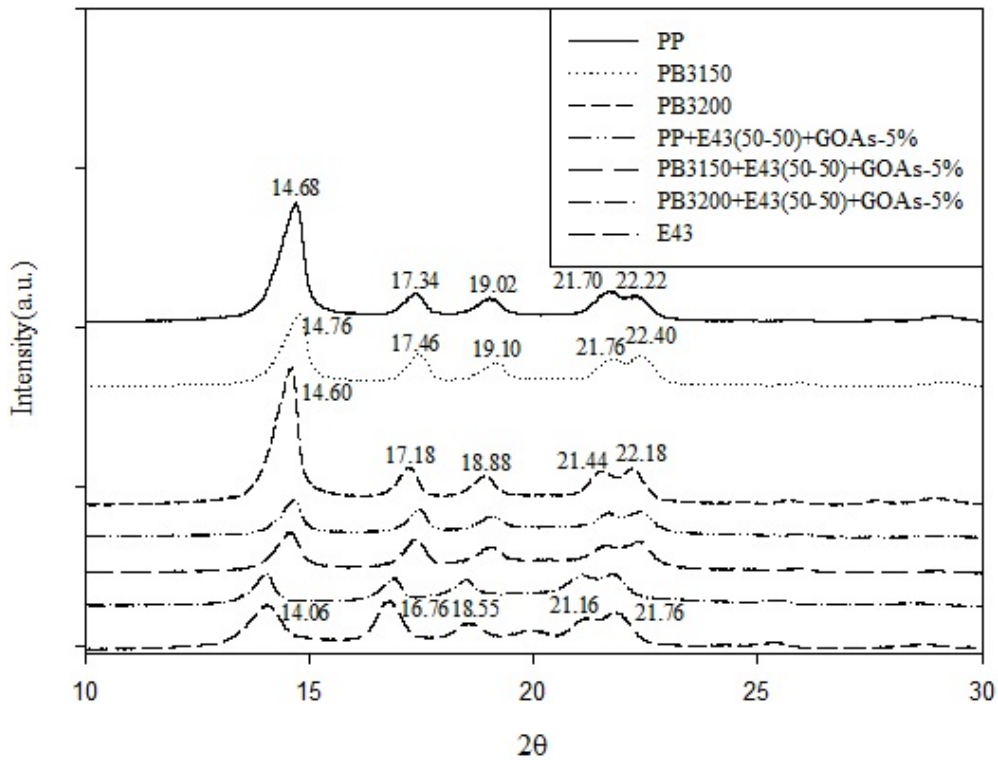


圖 4-42 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 XRD 圖

4-3-2-2 改質不同聚丙烯基材之奈米石墨烯複合材料熱性質分析

熱重分析儀(TGA)

利用熱重分析儀分析不同聚丙烯基材製備奈米石墨烯複合材料從室溫加熱至 800°C 的變化，並用其來確定複材濃度與熱安定性，由圖可以得知添加石墨烯都有助於提升最大裂解溫度，而以改質後的 PB3150 複合材料提升效果最大，因基材含有馬來酸酐能與石墨烯進行層差，但起始裂解溫度卻下降，是因為界面活性劑 ODA 的關係。

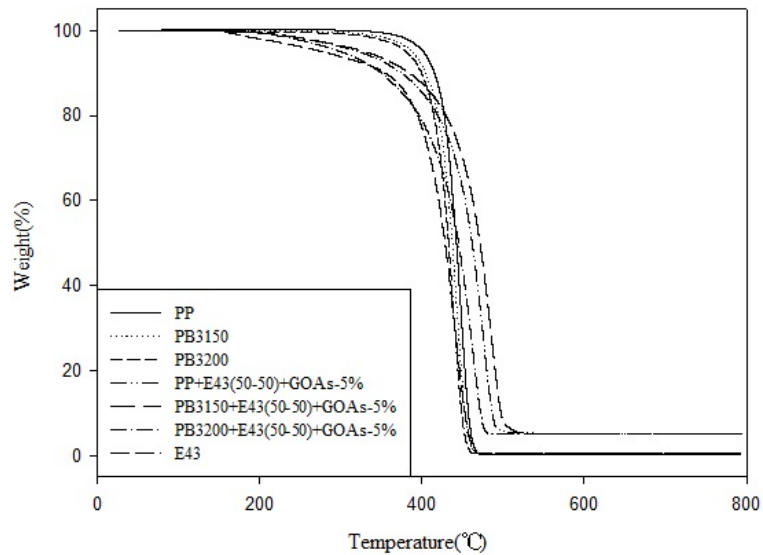


圖 4-43 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 重量損失圖

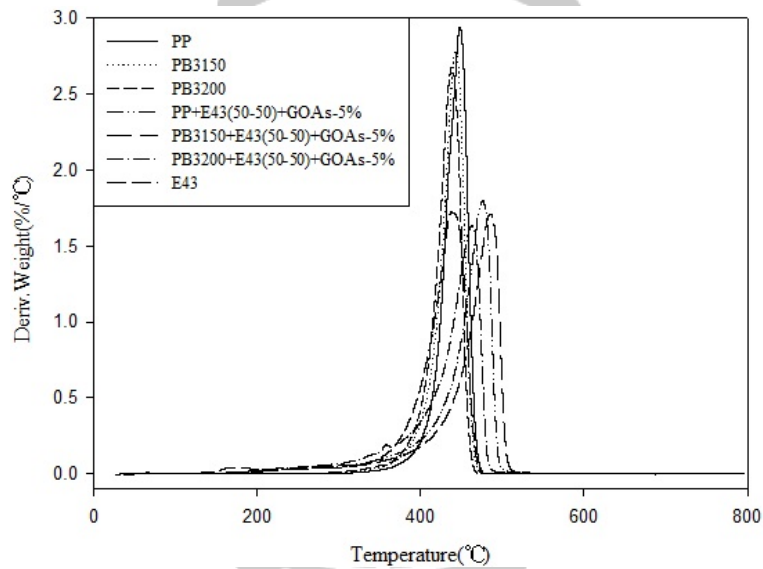


圖 4-44 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 重量微分圖

表 4-13 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 組成分析結果

	$T_d(1\%)$	Max. T_d	Matrix	E43	ODA	O	C
PP	364.23°C	448.32°C	100%	-	-	-	0.37%
PB3150	334.68°C	443.10°C	100%	-	-	-	0.45%
PB3200	313.36°C	438.36°C	100%	-	-	-	0.52%
PP+E43(50-50)+GOAs-5%	219.73°C	475.95°C	38.78%	38.78%	15.70%	1.69%	5.05%
PB3150+E43(50-50)+GOAs-5%	220.92°C	485.57°C	38.77%	38.77%	15.73%	1.72%	5.01%
PB3200+E43(50-50)+GOAs-5%	213.22°C	461.72°C	38.75%	38.75%	15.84%	1.68%	4.98%
E43	172.18°C	437.93°C	-	100%	-	-	0.67%

示差掃描量熱儀(DSC)

由 DSC 可以觀察到單斜晶體的結晶相 α 特徵峰，改質基材在添加入石墨烯之後，升溫會出現兩個小峰，為 E43 所造成的，因 E43 分子量較小，會造成短鏈段與長鏈段的熔融峰，而改質 PB3150 的複合材料熔融熱與結晶熱值為最大。

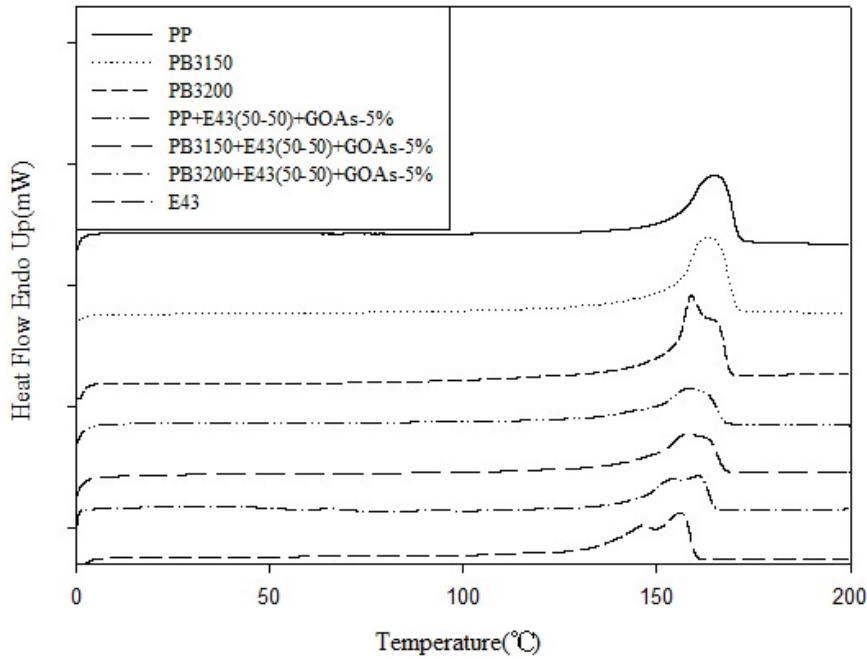


圖 4-45 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 升溫掃描圖

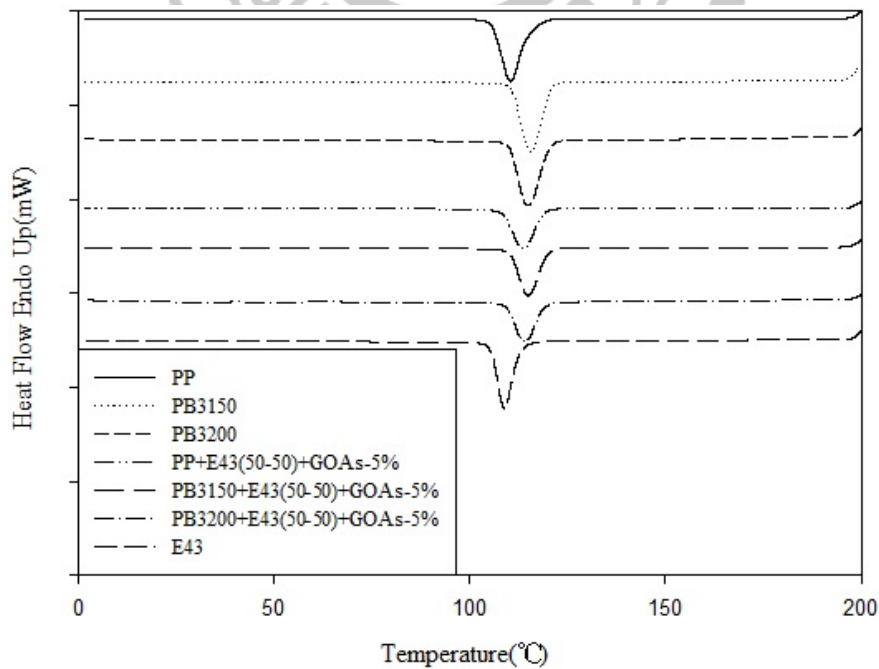


圖 4-46 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 降溫掃描圖

表 4-14 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 分析結果

Sample Code	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)		T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	
		Uncor.	Cor.		Uncor.	Cor.
PP	165.33	74.3221	74.3221	110.39	98.4618	98.4618
PB3150	163.66	78.6677	78.6677	115.66	100.8376	100.8376
PB3200	158.37	84.3715	84.3715	112.86	99.8517	99.8517
PP+E43(50-50)+GOAs-5%	158.67	51.5768	66.4992	113.76	60.1245	77.5200
PB3150+E43(50-50)+GOAs-5%	158.99	54.8959	70.7969	114.94	63.2147	81.5253
PB3200+E43(50-50)+GOAs-5%	160.63	47.7358	61.5946	113.25	55.7881	71.9846
E43	156.16	57.4586	57.4586	108.74	75.5112	75.5112

動態機械分析儀(DMA)

在動態機械分析上，利用固定頻率對改質不同聚丙烯基材奈米石墨烯複合材料進行升溫掃描，由圖可知，石墨烯與基材層差後，隨著溫度升高，儲存模數下降，且添加石墨烯都有助於提升機械性質，而改質 PB3150 複合材料是機械強度提升最明顯的，改質 PP 複合材料因原本機械性質就比較好，但因複合材料混合性略差，導致只有微幅增加機械性質，改質 PB3200 複合材料因基材本身機械強度不高，但與石墨烯混合性較好，所以機械強度也有明顯增加，而 T_g 也都有提升。

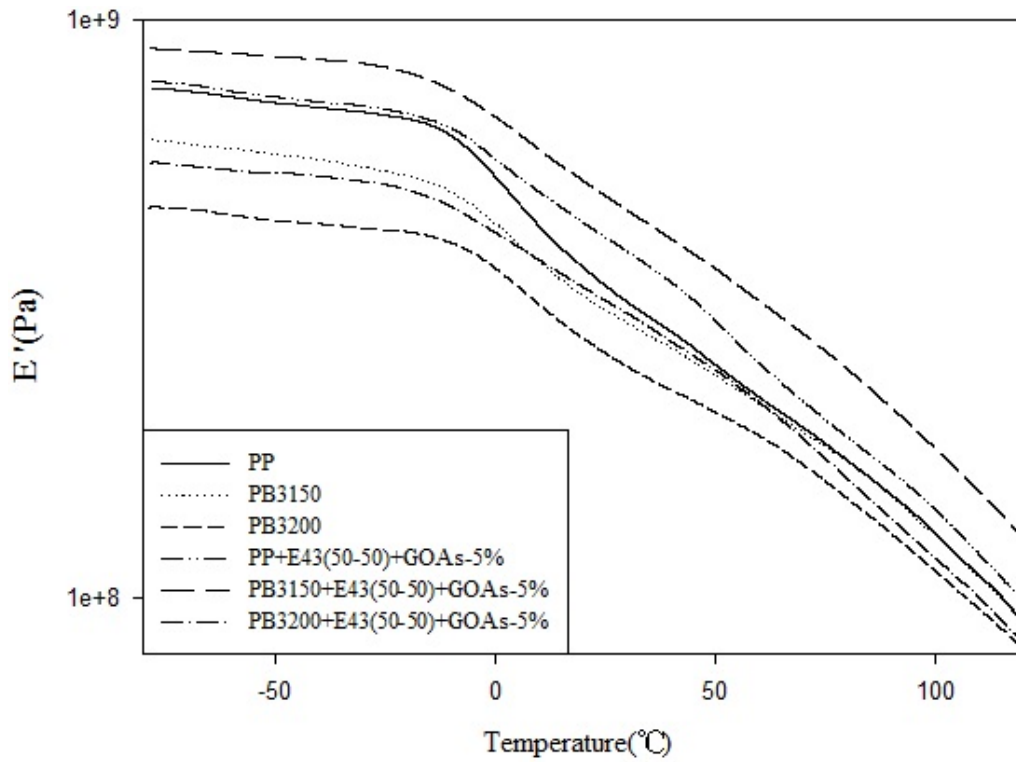


圖 4-47 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DMA 儲存模數圖

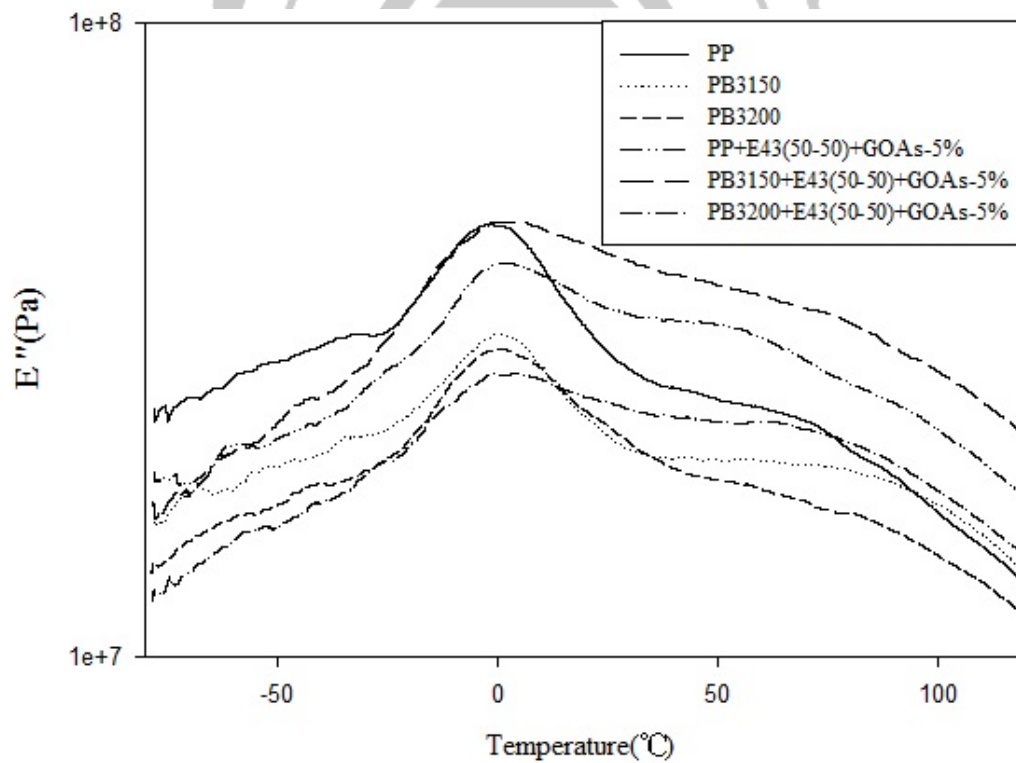


圖 4-48 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DMA 損失模數圖

表 4-15 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之 DMA 分析結果

	E'(MPa)				T _g (°C)
	-50°C	0°C	50°C	100°C	
PP	719.80	535.73	253.37	129.21	-1.72
PB3150	587.31	444.56	242.80	127.94	0.13
PB3200	450.64	371.91	209.73	111.19	0.52
PP+E43(50-50)+GOAs-5%	738.07	575.03	301.84	142.33	1.58
PB3150+E43(50-50)+GOAs-5%	865.75	679.49	371.40	181.23	2.74
PB3200+E43(50-50)+GOAs-5%	544.32	428.78	247.56	117.12	3.33

4-3-2-3 改質不同聚丙烯基材之奈米石墨烯複合材料熱、電傳導分析

熱傳導係數

DSC 也可用於複合材料之熱傳導係數量測，利用低升溫速率對改質不同聚丙烯基材製備的奈米石墨烯複合材料做測試，並與熱傳導極佳的石英做比較，從斜率變化，利用石英與複合材料的比例，去推算複合材料的熱傳導係數值。

由表可知，不同基材的熱傳導係數都為 0.2663 W/m*k，是熱的不良導體，在改質 PP 複合材料之後，上升到 0.3661 W/m*k，只有些微提升，而 PB3150 和 PB3200 因含有馬來酸酐，較易與石墨烯和 E43 進行層插，所以上升到 0.4514 W/m*k。

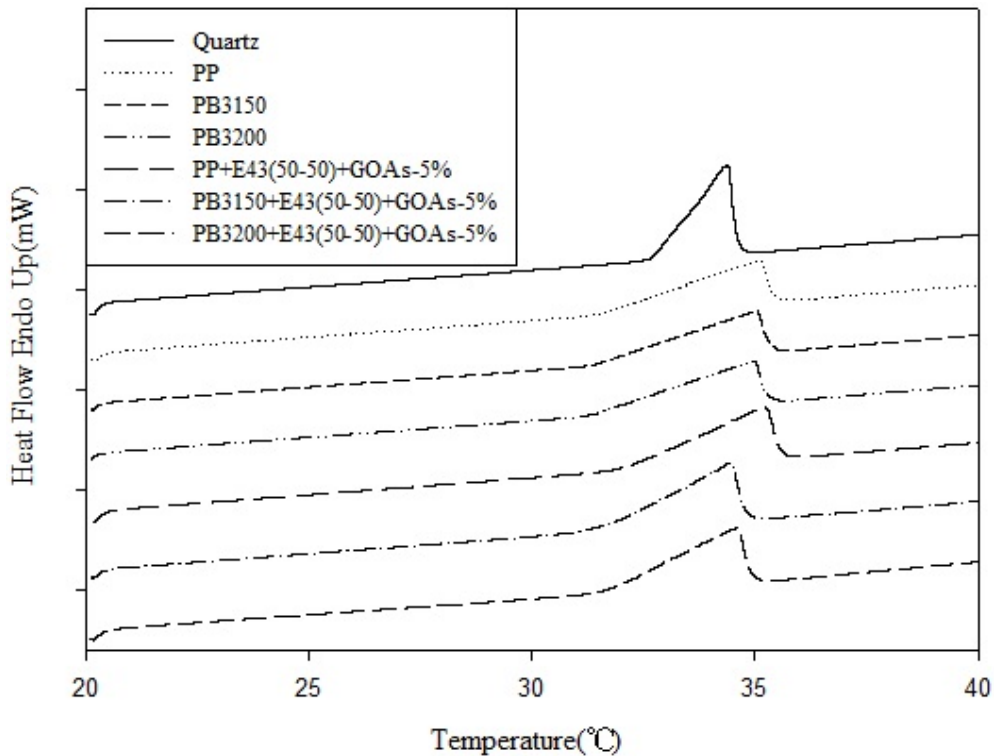


圖 4-49 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響之熱傳導係數圖

介電分析儀(DEA)

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

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

離子導電度可以用來了解高分子鏈的運動鬆弛情況。而離子導電度跟黏度有很大的關係，因為流動性象徵離子可在樣品內流動之難易度，故離子導電度與頻率成正比。當溫度為定值時，低頻率之離子導電度會出現平原區，可決定 σ_{ac} 。

反之，在高頻率時，離子導電度同時反映了直流電與交流電效應所以在於高頻時，會稍微的增加。

由圖可以看出，改質後的聚丙烯複合材料都有助於提升 ϵ' 、 ϵ'' 與 σ_{ac} ，且基材含有馬來酸酐會讓相容劑與石墨烯混合的更均勻。

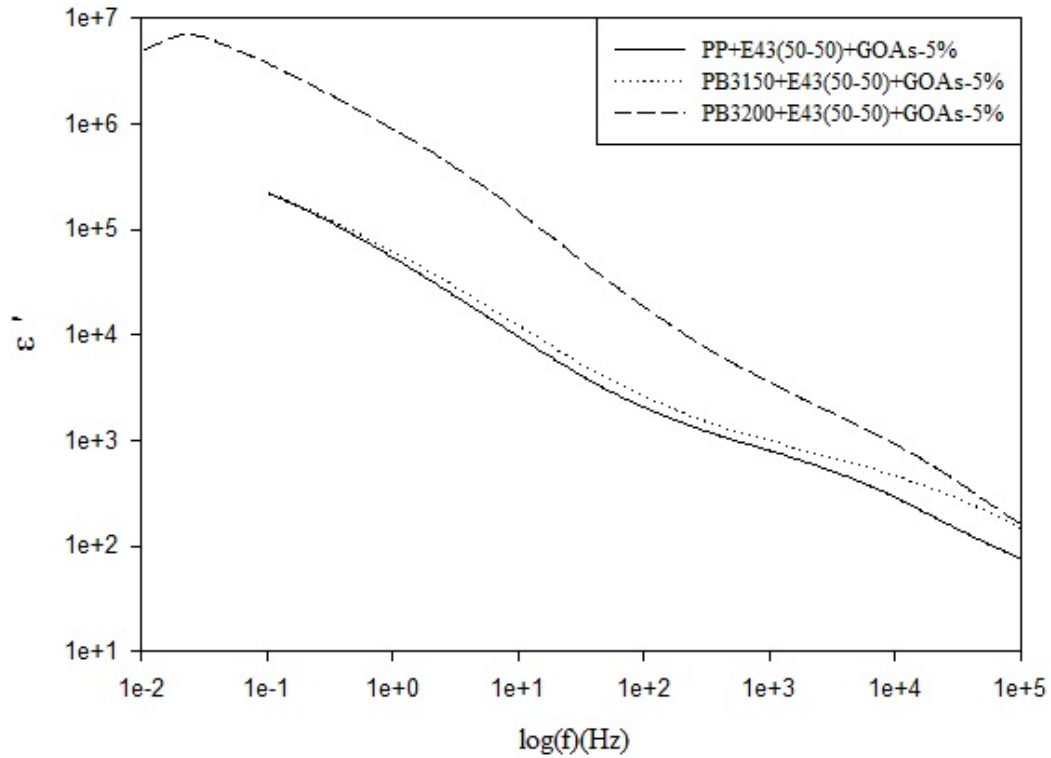


圖 4-50 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響於 100°C 下之 ϵ' 對頻率分析圖

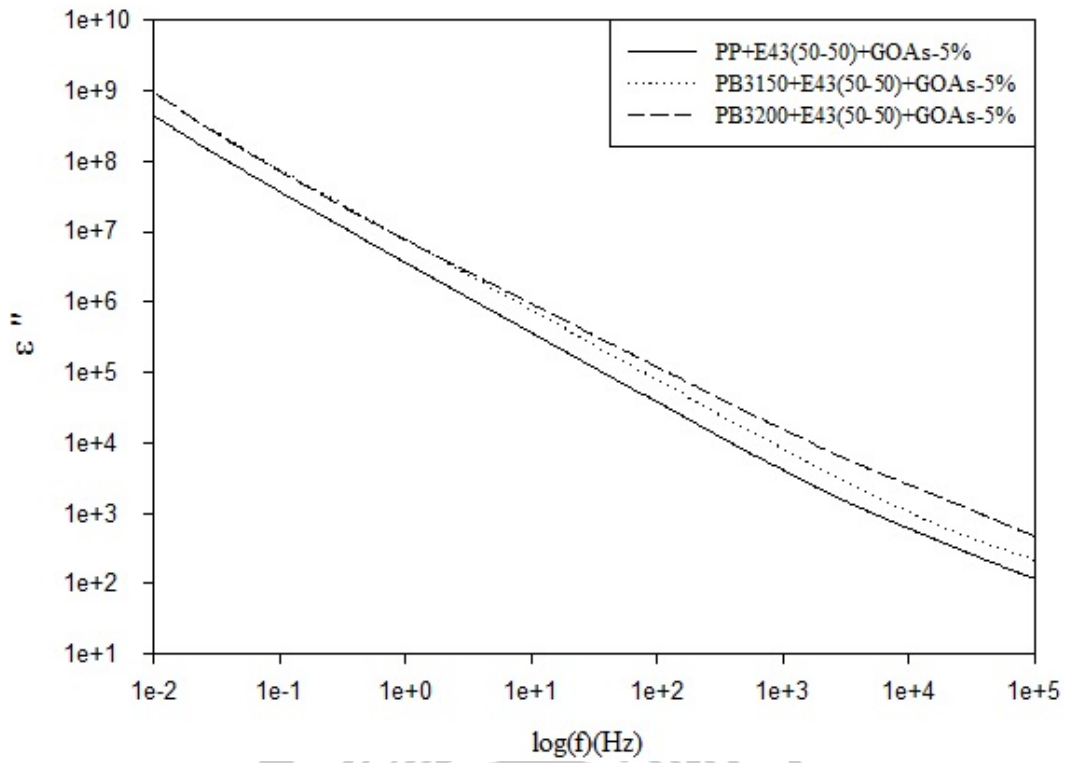


圖 4-51 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響於 100°C 下之 ϵ'' 對頻率

分析圖

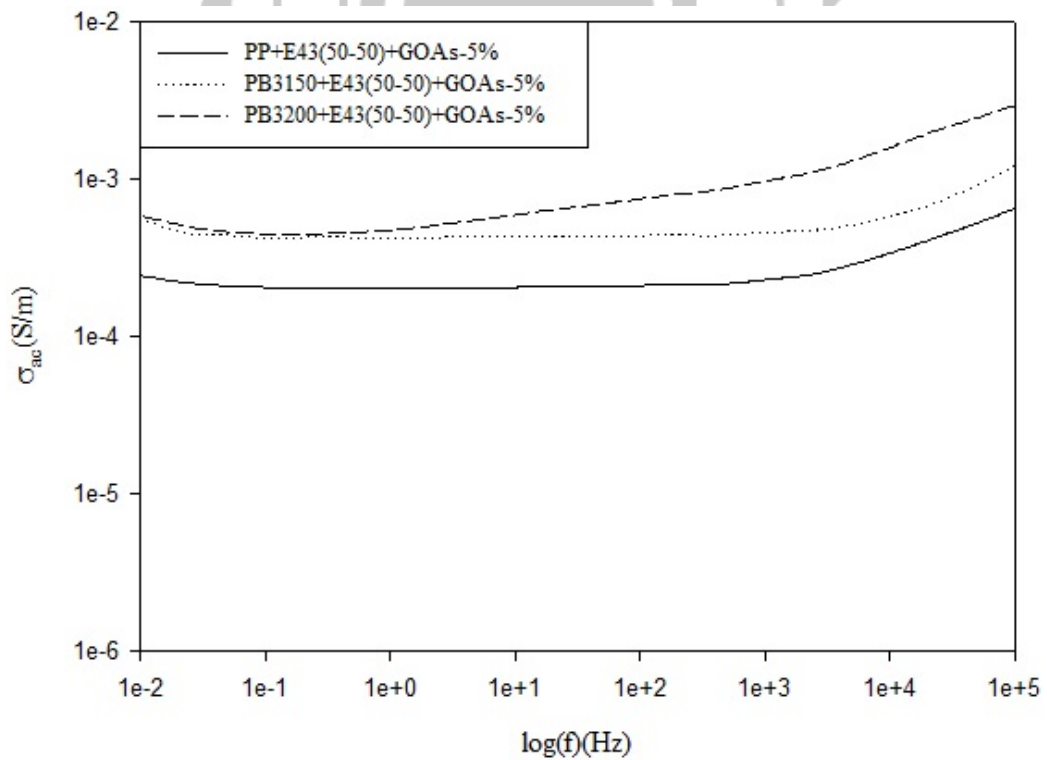


圖 4-52 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料的影響於 100°C 下之 σ 對頻率

分析圖

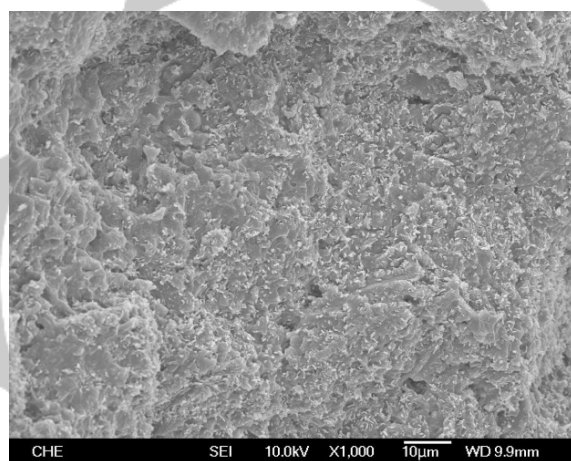
4-4 溶劑對奈米石墨烯複合材料之影響

4-4-1 溶劑對奈米石墨烯複合材料之性質檢測

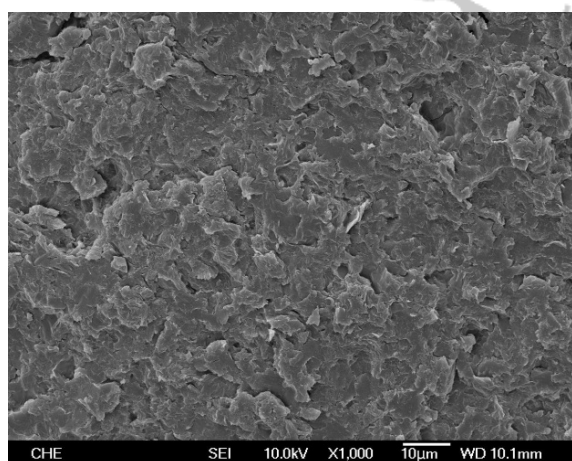
4-4-1-1 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響之微結構分析

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

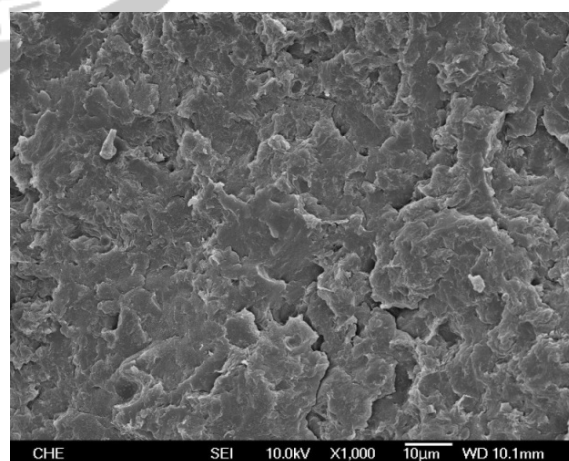
由圖可以看出，以四氫呋喃處理的上層懸浮液有機化石墨烯(GOAs)複合材料分散性最好，且石墨烯片較小，而下層有機化石墨烯(GOAp)複合材料和以對二甲苯處理的有機化石墨烯(GOAx)的分散效果差異不大，兩者的石墨烯片較 GOAs 大。



(A)PB3200+E43(50-50)+GOAs-5%

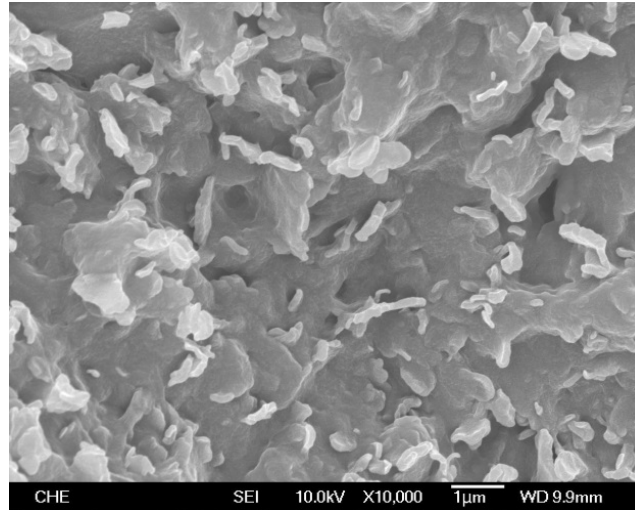


(B)PB3200+E43(50-50)+GOAp-5%

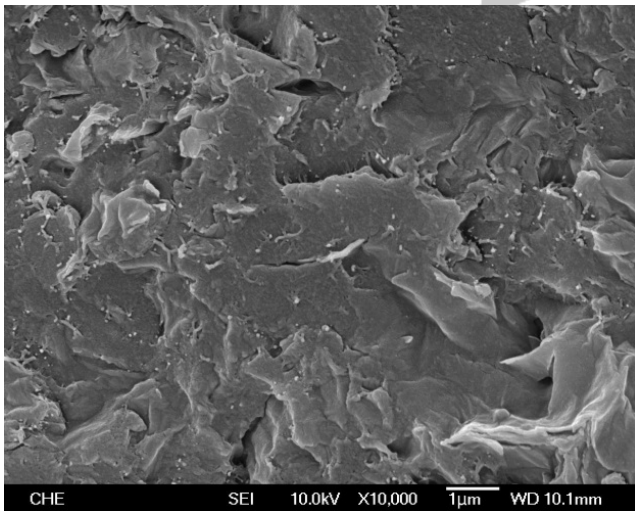


(C) PB3200+E43(50-50)+GOAx-5%

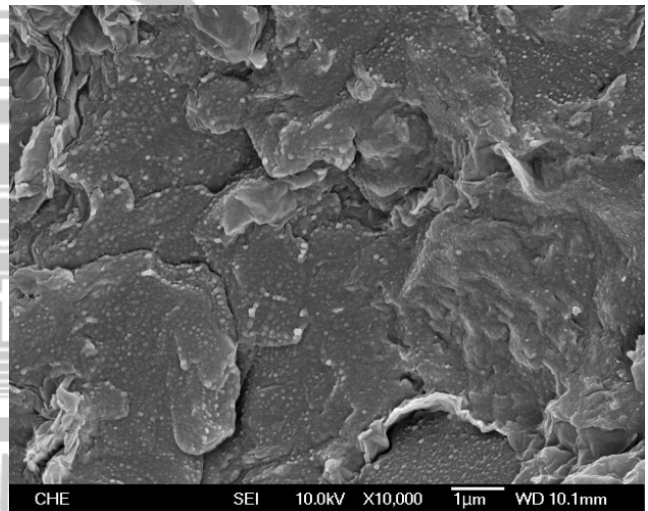
圖 4-53 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響之 SEM 圖(1kX)



(A)PB3200+E43(50-50)+GOAs-5%



(B)PB3200+E43(50-50)+GOAp-5%



(C) PB3200+E43(50-50)+GOAx-5%

圖 4-54 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響之 SEM 圖(10kX)

X-ray 繞射分析(XRD)

將不同溶劑製備的奈米石墨烯複合材料熱壓成圓形試片，利用 X-ray 熱射來觀察高分子的結晶狀態，由文獻可知^[59]，PK I(110)、PK II(040)、PK III(120)、PK IV(131)、PK V(041)分別會在 $2\theta = 14.08^\circ$ 、 16.95° 、 18.50° 、 21.20° 、 21.85° 形成單斜晶體的 α 結晶相，而 GOAs 的複合材料與文獻值和相容劑峰值最接近，GOAp 與 GOAx 的複合材料峰值都往右偏移，並和 PB3200 的峰值位置接近。我們可以

從圖中發現，E43 的 PK II 峰值強度較高，且在添加相容劑的複合材料也有此現象。

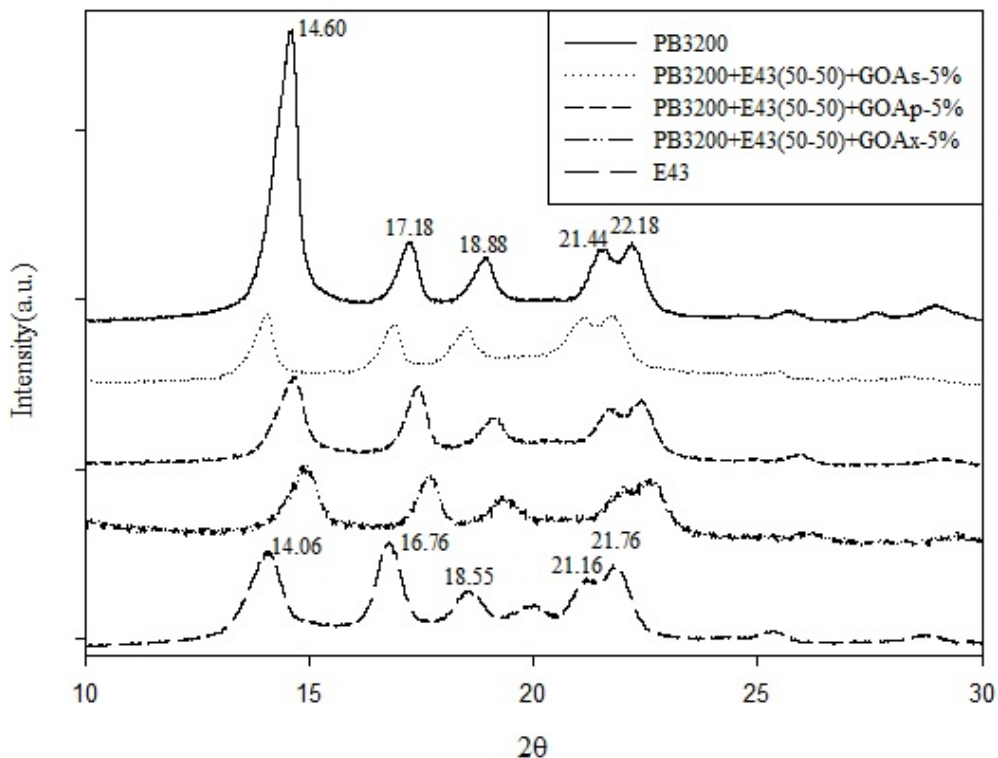


圖 4-55 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響之 XRD 圖

4-4-1-2 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響之熱性質分析

熱重分析儀(TGA)

利用熱重分析儀分析兩種溶劑製備的有機化石墨烯複合材料從室溫加熱至 800°C 的變化，並用其來確定複材濃度與熱安定性，由圖可以得知添加石墨烯都有助於提升最大裂解溫度，且至少都提升 12°C 以上，而用 THF 處理的 GOAs 最大裂解溫度甚至提升超過 23°C，由此可見利用 GOAs 製作的複合材料有較佳的混摻效果。

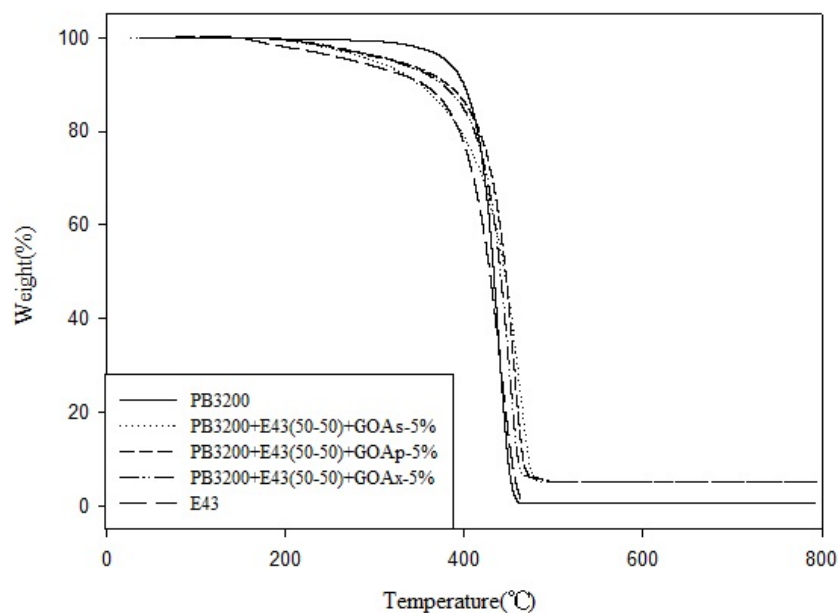


圖 4-56 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 重量損失圖

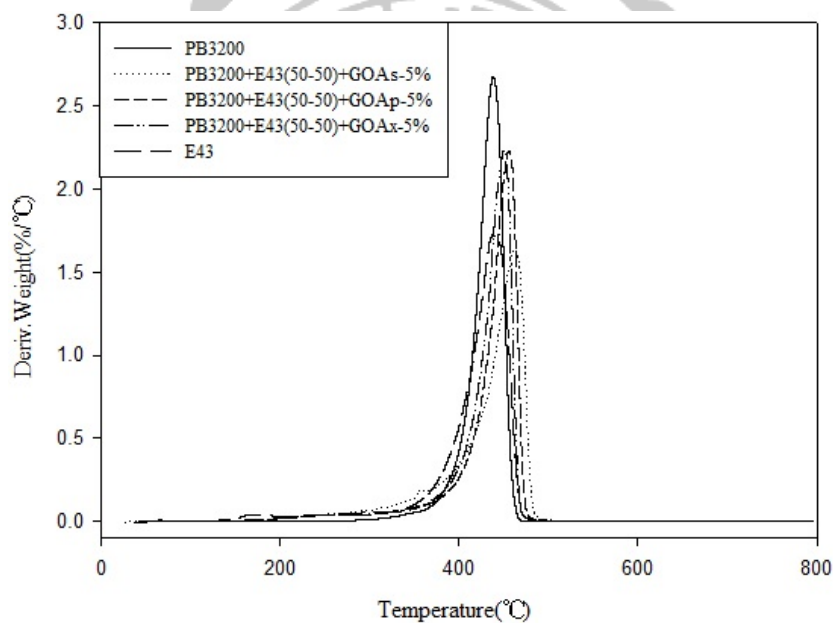


圖 4-57 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 重量微分圖

表 4-16 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 組成分析結果

	T _d (1%)	Max. T _d	PB3200	E43	ODA	O	C
PB3200	313.36°C	438.36°C	100%	-	-	-	0.52%
PB3200+E43(50-50)+GOAs-5%	213.22°C	461.72°C	38.75%	38.75%	15.84%	1.68%	4.98%
PB3200+E43(50-50)+GOAp-5%	220.72°C	452.20°C	43.09%	43.09%	7.09%	1.74%	4.99%
PB3200+E43(50-50)+GOAx-5%	218.11°C	450.51°C	43.52%	43.52%	6.27%	1.70%	4.99%
E43	172.18°C	437.93°C	-	100%	-	-	0.67%

示差掃描量熱儀(DSC)

由 DSC 可以觀察到單斜晶體的結晶相 α 特徵峰，在添加入石墨烯之後熔點、結晶溫度幾乎都有上升，因基材含有馬來酸酐與石墨烯相容性較好，但在 GOAs 複合材料會有兩個熔融峰存在，因 GOAs 含有較高比例的 ODA，石墨烯層間距較大，與相容劑混合效果較好，導致會有相容劑小分子鏈段的熔融峰出現，熔融熱與結晶熱 GOAp 與 GOAx 相差不多，但 GOAs 較低是因為 GOAs 含有較多 ODA，相對地支鏈就較 GOAp 與 GOAx 多，支鏈越多會阻礙結晶形成。

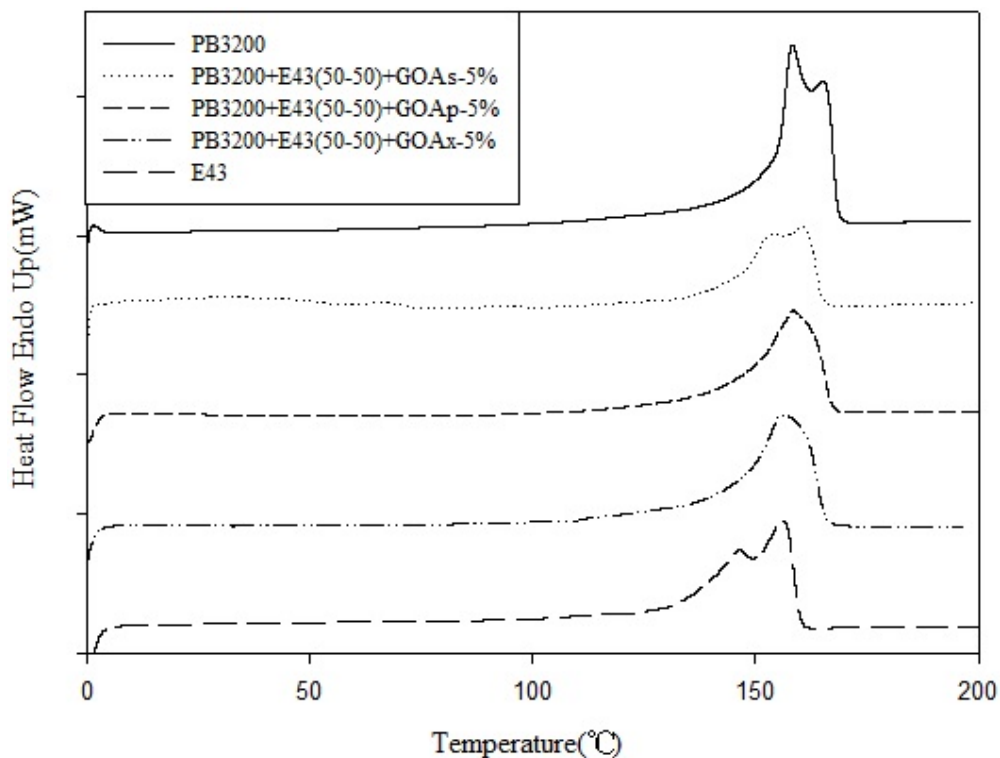


圖 4-58 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 升溫掃描圖

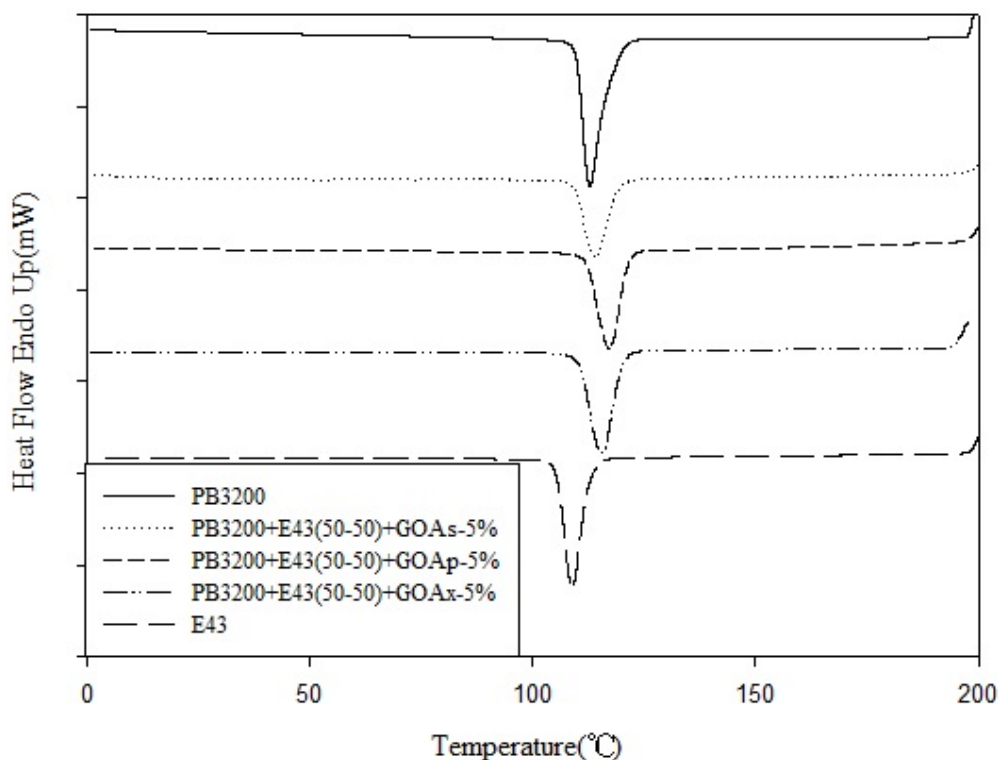


圖 4-59 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 降溫掃描圖

表 4-17 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 分析結果

Sample Code	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$		$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$	
		Uncor.	Cor.		Uncor.	Cor.
PB3200	158.37	84.3715	84.3715	112.86	99.8517	99.8517
PB3200+E43(50-50)+GOAs-5%	160.63	47.7358	61.5946	113.25	55.7881	71.9846
PB3200+E43(50-50)+GOAp-5%	158.49	63.3950	73.5612	117.08	73.2156	84.9566
PB3200+E43(50-50)+GOAx-5%	156.51	62.2966	71.5724	115.43	72.1177	82.8558
E43	156.16	57.4586	57.4586	108.74	75.5112	75.5112

4-4-1-3 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響之熱、電傳導分析

熱傳導係數

DSC 也可用於複合材料之熱傳導係數量測，利用低升溫速率對不同溶劑製備的奈米石墨烯複合材料做測試，並與熱傳導極佳的石英做比較，從斜率變化，利用石英與複合材料的比例，去推算複合材料的熱傳導係數值。

由表可知，基材的熱傳導係數為 $0.2663 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ，為熱的不良導體，在添加石墨烯之後，上升到 $0.3926 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ，而 GOAs 製作的複合材料更高達 $0.4514 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ，

因其分散與層插效果較其他兩者好。

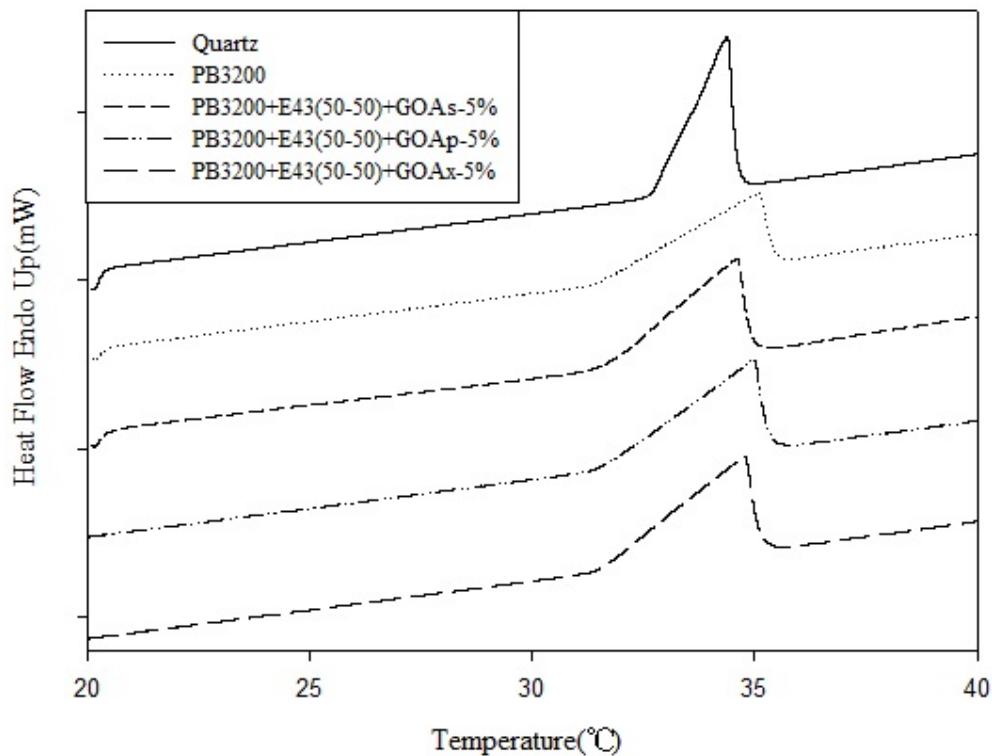


圖 4-60 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響之熱傳導係數圖

介電分析儀(DEA)

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

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

離子導電度可以用來了解高分子鏈的運動鬆弛情況。而離子導電度跟黏度有很大的關係，因為流動性象徵離子可在樣品內流動之難易度，故離子導電度與頻

率成正比。當溫度為定值時，低頻率之離子導電度會出現平原區，可決定 σ_{ac} 。反之，在高頻率時，離子導電度同時反映了直流電與交流電效應所以在於高頻時，會稍微的增加。

以對二甲苯進行有機化的 GOAx 其 ϵ' 、 ϵ'' 與 σ_{ac} 為最低，因其處理效果較四氫呋喃差，而四氫呋喃處理的上層 GOAs 因石墨烯片較小較薄， ϵ' 、 ϵ'' 與 σ_{ac} 都是最高的，GOAp 則介於兩者之間。

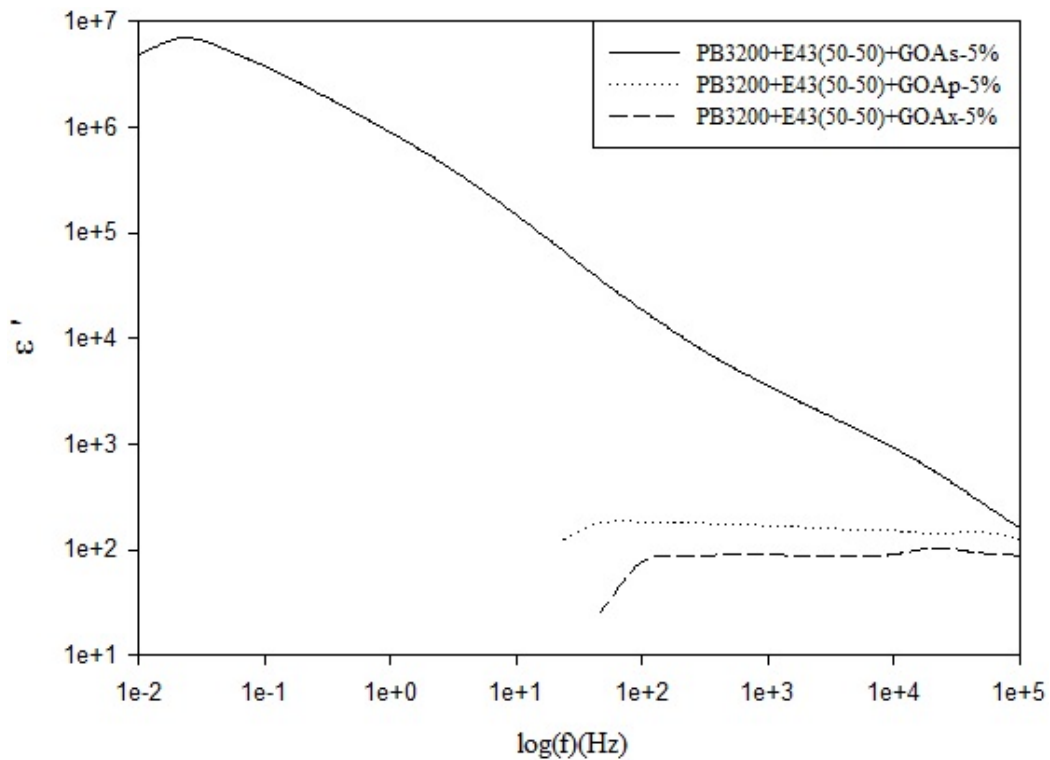


圖 4-61 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響於 100°C 下之 ϵ' 對頻率分析圖

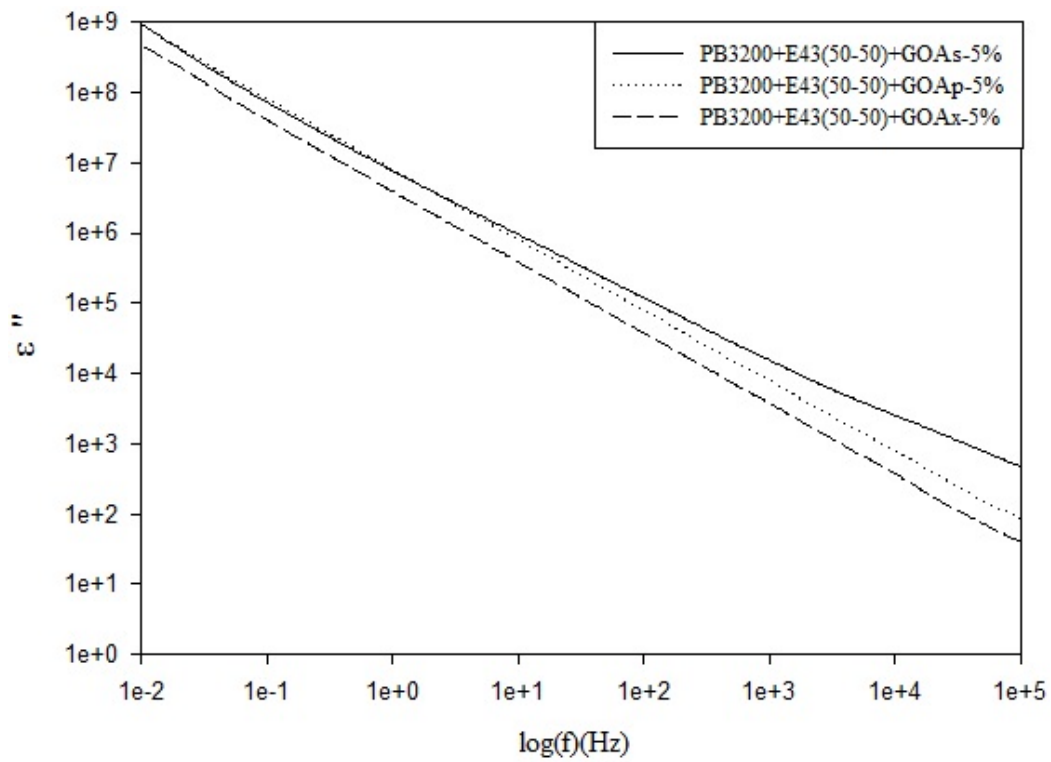


圖 4-62 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響於 100°C 下之 ϵ'' 對頻率分析圖

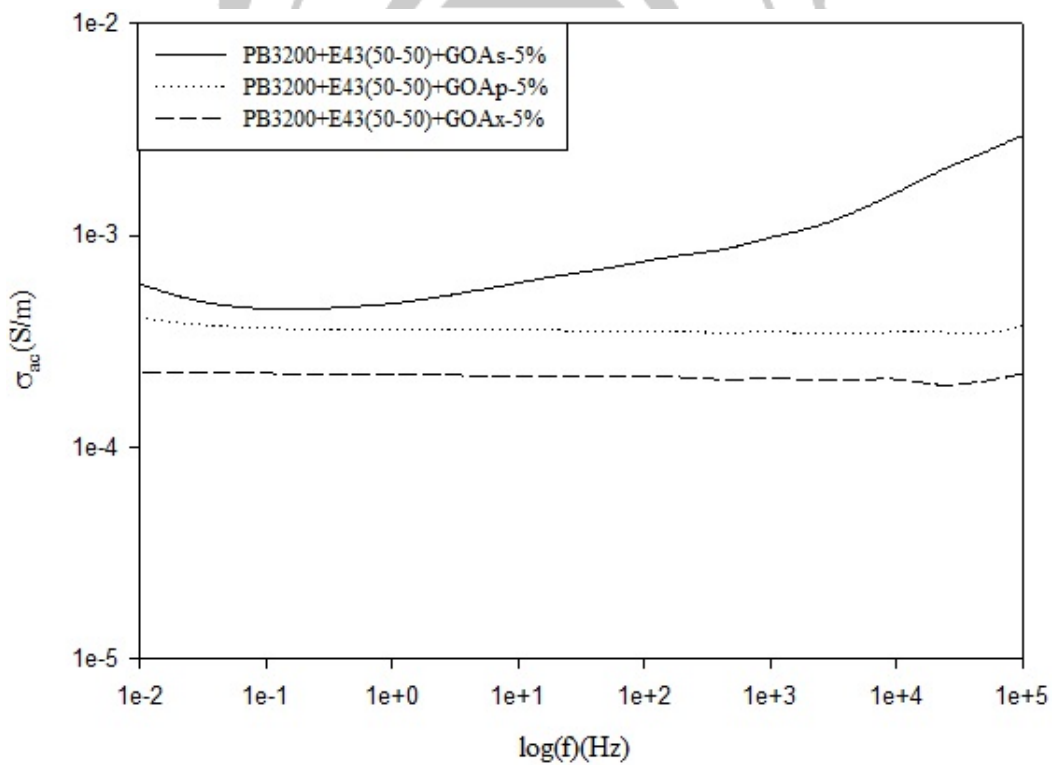


圖 4-63 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響於 100°C 下之 σ 對頻率分析圖

4-4-2 溶劑對高濃度奈米石墨烯複合材料之影響

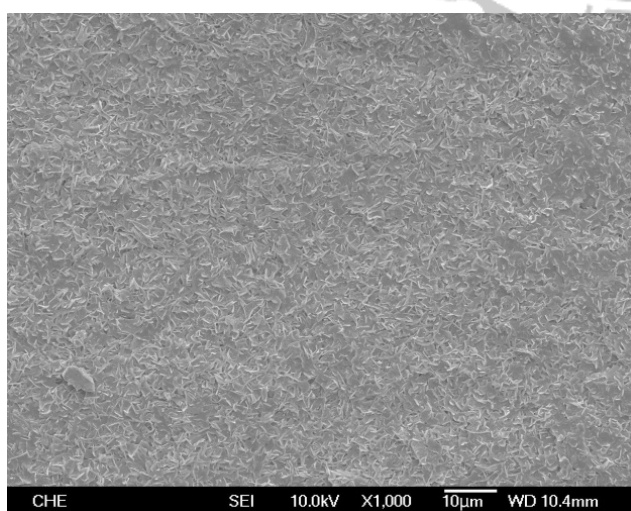
4-4-2-1 溶劑對高濃度奈米石墨烯複合材料的影響之微結構分析

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

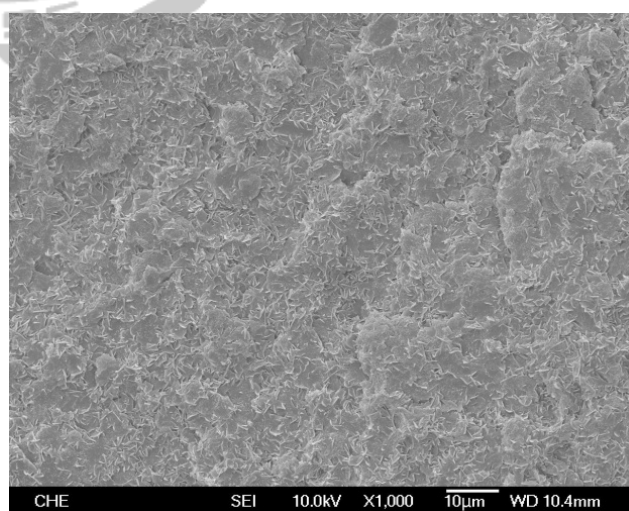
由圖可以看出，以四氫呋喃處理的上層懸浮液有機化石墨烯(GOAs)到高濃度時會產生空洞或缺陷，因其高分子所佔的比例較低，試片不易成型，而下層有機化石墨烯(GOAp)複合材料和以對二甲苯處理的有機化石墨烯(GOAx)的分散效果差異不大，兩者的石墨烯片較 GOAs 大。



(A)PB3200+E43(50-50)+GOAs-10%

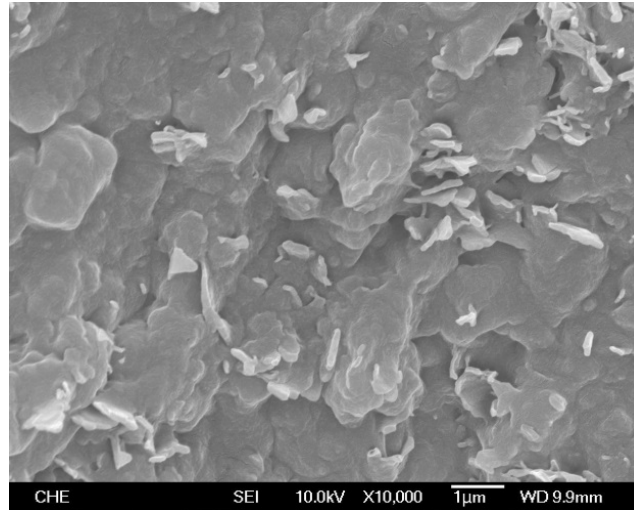


(B)PB3200+E43(50-50)+GOAp-10%

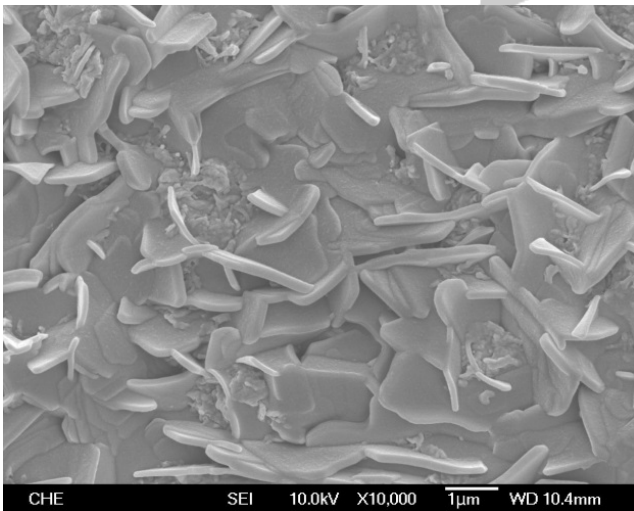


(C) PB3200+E43(50-50)+GOAx-10%

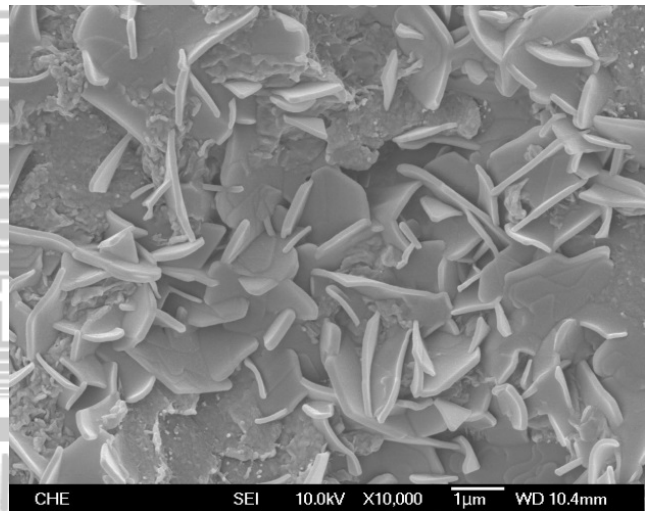
圖 4-64 溶劑對高濃度奈米石墨烯複合材料的影響之 SEM 圖(1kX)



(A)PB3200+E43(50-50)+GOAs-10%



(B)PB3200+E43(50-50)+GOAp-10%



(C) PB3200+E43(50-50)+GOAx-10%

圖 4-65 溶劑對高濃度奈米石墨烯複合材料的影響之 SEM 圖(10kX)

X-ray 繞射分析(XRD)

將不同溶劑製備的高濃度奈米石墨烯複合材料熱壓成圓形試片，利用 X-ray 熱射來觀察高分子的結晶狀態，由文獻可知^[59]，PK I(110)、PK II(040)、PK III(120)、PK IV(131)、PK V(041)分別會在 $2\theta = 14.08^\circ$ 、 16.95° 、 18.50° 、 21.20° 、 21.85° 形成單斜晶體的 α 結晶相，而 GOAs 的複合材料與文獻值和相容劑峰值最接近，GOAp 與 GOAx 的複合材料峰值都往右偏移，並和 PB3200 的峰值位置接近。我

們可以從圖中發現，E43 的 PK II 峰值強度較高，且在添加相容劑的複合材料也有此現象。

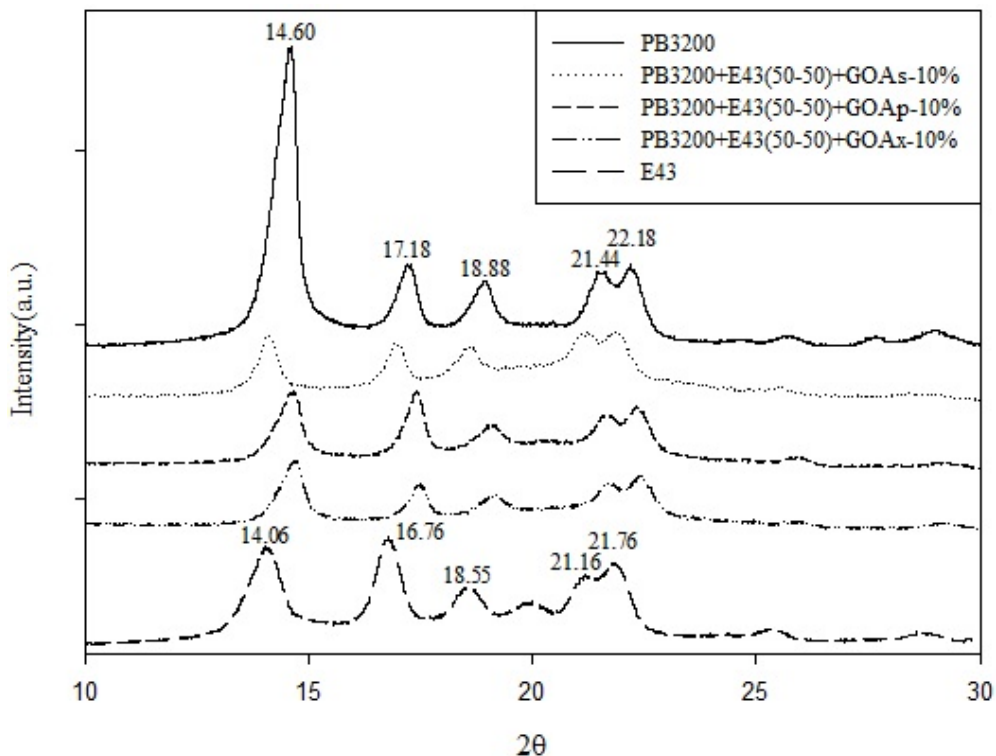


圖 4-66 溶劑對高濃度奈米石墨烯複合材料的影響之 XRD 圖

4-4-2-2 溶劑對高濃度奈米石墨烯複合材料的影響之熱性質分析

熱重分析儀(TGA)

利用熱重分析儀分析兩種溶劑製備的高濃度有機化石墨烯複合材料從室溫加熱至 800°C 的變化，並用其來確定複材濃度與熱安定性，由圖可以得知用 THF 處理的 GOAs 複合材料起始和最大裂解溫度都低於 PB3200，因高分子所占比例較低，製作試片不易，造成空洞、缺陷產生，以至於無法提升裂解溫度，而 GOAp 與 GOAx 製作的複合材料最大裂解溫度提升 14°C 以上，起始裂解溫度下降是因為 E43 的關係。

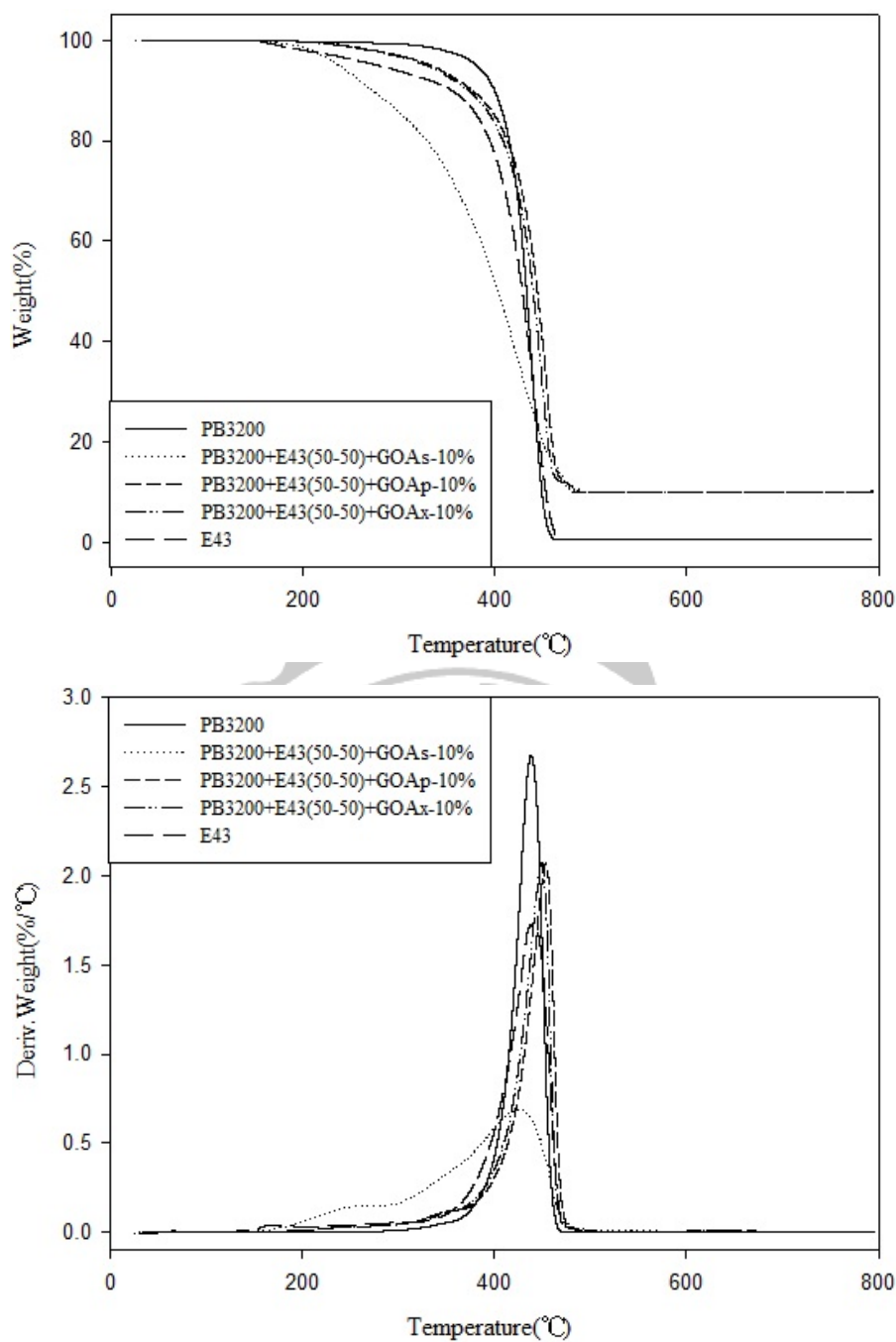


圖 4-67 溶劑對高濃度奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 圖

表 4-18 溶劑對高濃度奈米石墨烯複合材料的影響之 TGA 組成分析結果

	T _d (1%)	Max. T _d	PB3200	E43	ODA	O	C
PB3200	313.36°C	438.36°C	100%	-	-	-	0.52%
PB3200+E43(50-50)+GOAs-10%	189.20°C	425.56°C	27.57%	27.57%	31.46%	3.40%	10.00%
PB3200+E43(50-50)+GOAp-10%	239.10°C	453.44°C	36.17%	36.17%	14.17%	3.47%	10.02%
PB3200+E43(50-50)+GOAx-10%	238.47°C	452.45°C	36.98%	36.98%	12.53%	3.49%	10.02%
E43	172.18°C	437.93°C	-	100%	-	-	0.67%

示差掃描量熱儀(DSC)

由 DSC 可以觀察到單斜晶體的結晶相 α 特徵峰，在添加入石墨烯之後熔點、結晶溫度幾乎都有上升，因基材含有馬來酸酐與石墨烯相容性較好，但在 GOAs 複合材料會有兩個熔融峰存在，因 GOAs 含有較高比例的 ODA，石墨烯層間距較大，與相容劑混合效果較好，導致會有相容劑小分子鏈段的熔融峰出現而 GOAp 與 GOAx 複合材料也有此現象，只是較不明顯，熔融熱與結晶熱 GOAp 與 GOAx 相差不多，但 GOAs 較低是因為 GOAs 含有較多 ODA，相對地支鏈就較 GOAp 與 GOAx 多，支鏈越多會阻礙結晶形成。

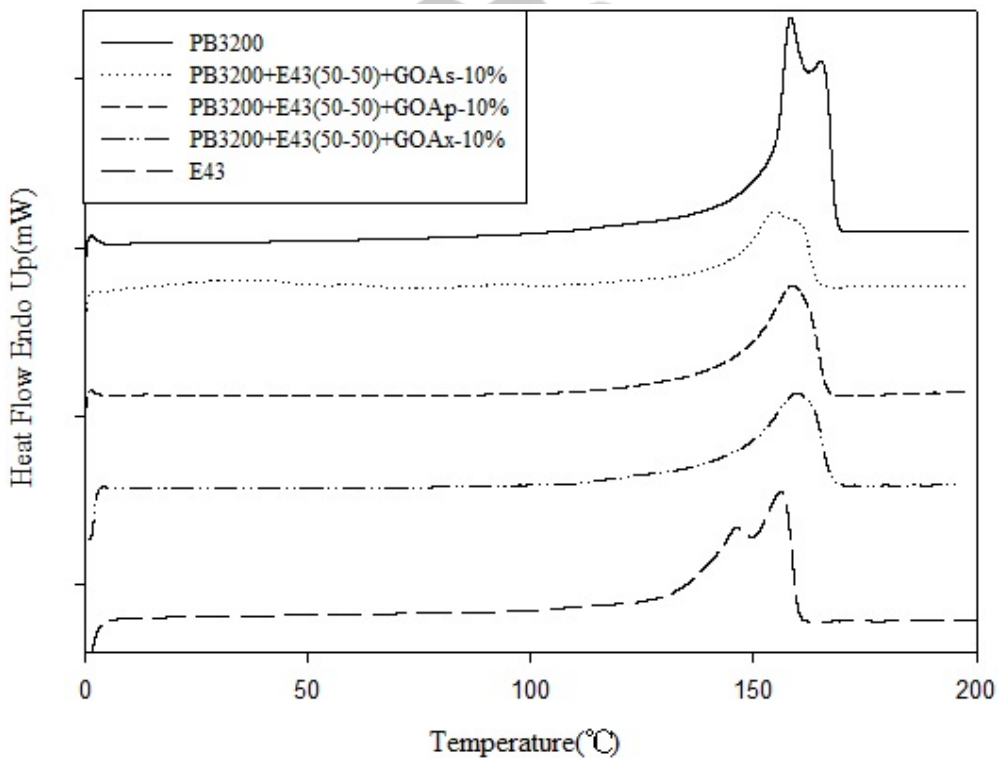


圖 4-68 溶劑對高濃度奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 升溫掃描圖

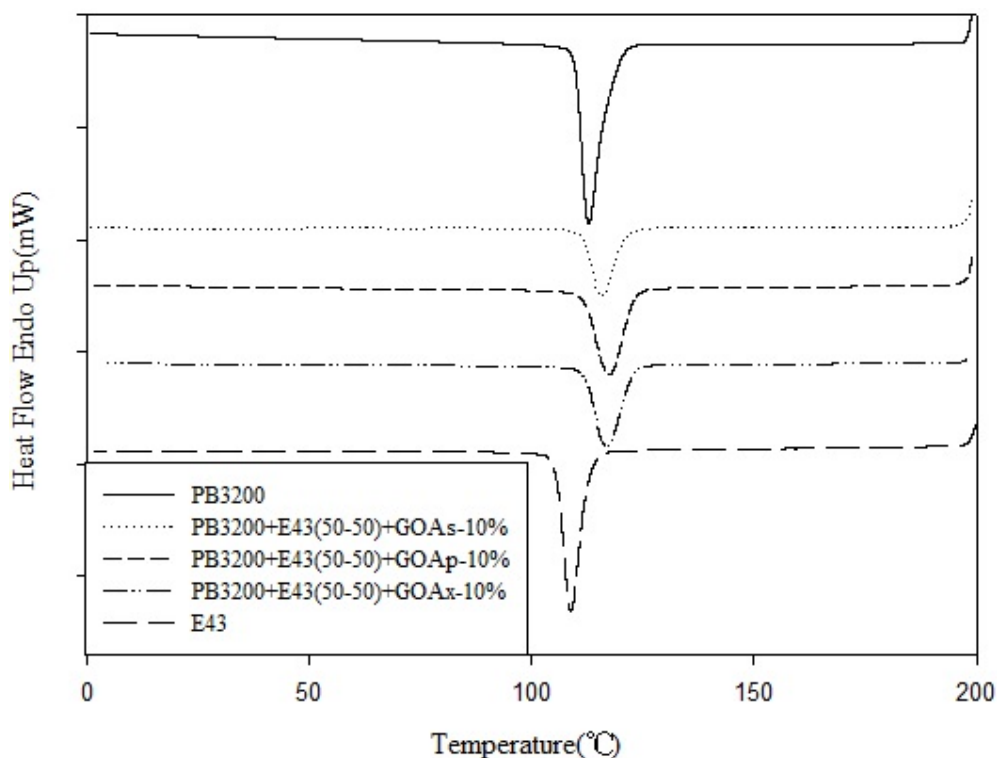


圖 4-69 溶劑對高濃度奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 降溫掃描圖

表 4-19 溶劑對高濃度奈米石墨烯複合材料的影響之 DSC 分析結果

Sample Code	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$		$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$	
		Uncor.	Cor.		Uncor.	Cor.
PB3200	158.37	84.3715	84.3715	112.86	99.8517	99.8517
PB3200+E43(50-50)+GOAs-10%	155.02	39.2289	71.1442	115.81	42.1948	76.5230
PB3200+E43(50-50)+GOAp-10%	159.06	54.6153	75.4981	117.38	59.4461	82.1760
PB3200+E43(50-50)+GOAx-10%	158.82	53.1515	73.2173	116.13	59.2342	80.0895
E43	156.16	57.4586	57.4586	108.74	75.5112	75.5112

4-4-2-3 溶劑對高濃度奈米石墨烯複合材料的影響之熱、電傳導分析

熱傳導係數

DSC 也可用於複合材料之熱傳導係數量測，利用低升溫速率對高濃度奈米石墨烯複合材料做測試，並與熱傳導極佳的石英做比較，從斜率變化，利用石英與複合材料的比例，去推算複合材料的熱傳導係數值。

由表可知，基材的熱傳導係數為 $0.2663 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ，為熱的不良導體，在添加石墨烯之後，上升到 $0.5013 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ，而 GOAs 製作的複合材料沒有比 GOAp 和 GOAx

高是因為 GOAs 複合材料有缺陷產生，沒有辦法讓熱傳導係數明顯提升。

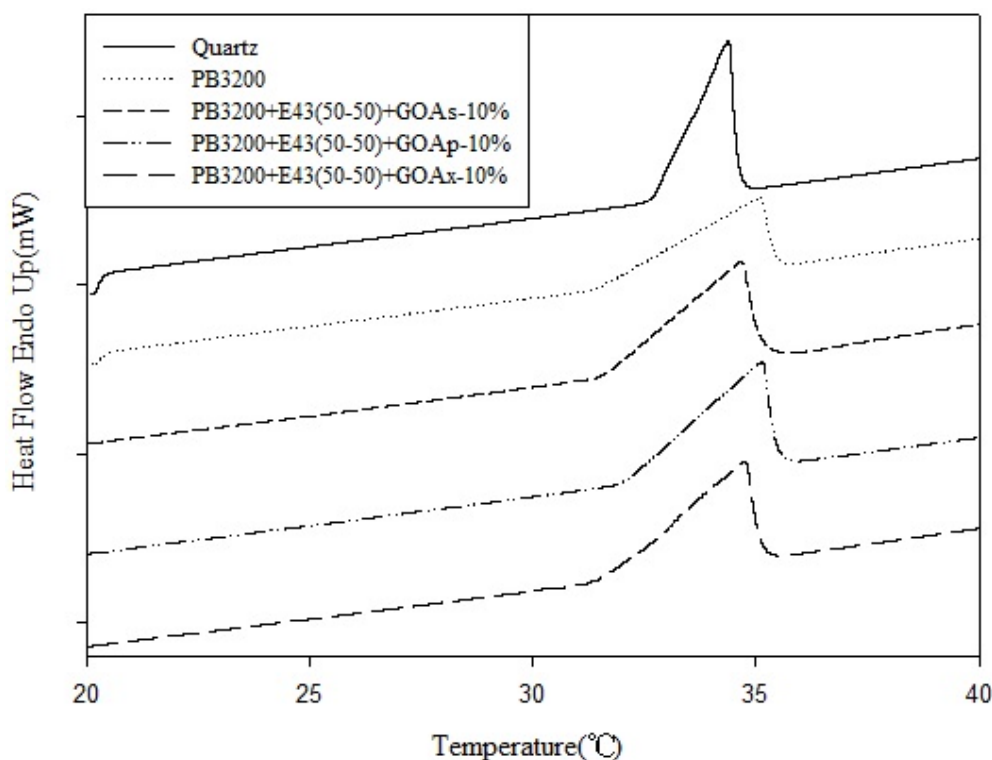


圖 4-70 溶劑對奈米石墨烯複合材料的影響之熱傳導係數圖

介電分析儀(DEA)

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

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

離子導電度可以用來了解高分子鏈的運動鬆弛情況。而離子導電度跟黏度有很大的關係，因為流動性象徵離子可在樣品內流動之難易度，故離子導電度與頻

率成正比。當溫度為定值時，低頻率之離子導電度會出現平原區，可決定 σ_{ac} 。反之，在高頻率時，離子導電度同時反映了直流電與交流電效應所以在於高頻時，會稍微的增加。

以四氫呋喃進行有機化的 GOAs 因有缺陷產生導致 ϵ'' 與 σ_{ac} 為最低，而以對二甲苯處理的 GOAx 較 GOAp 低，因其處理效果較四氫呋喃差。

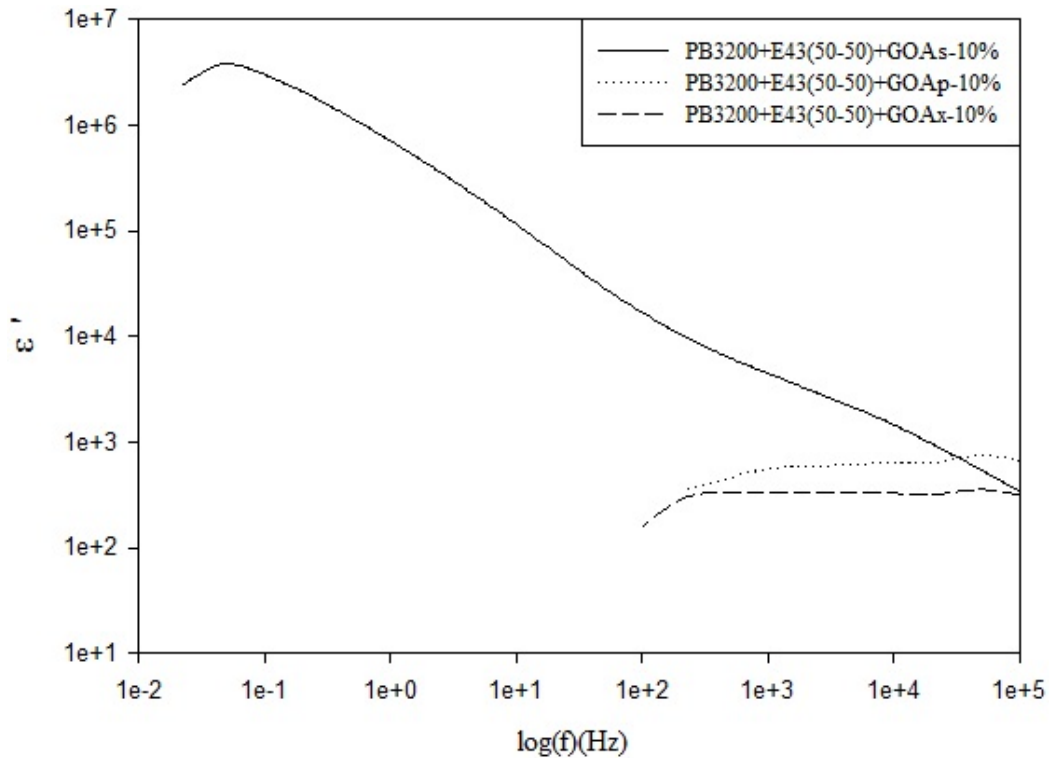


圖 4-71 溶劑對高濃度奈米石墨烯複合材料的影響於 100°C 下之 ϵ' 對頻率分析圖

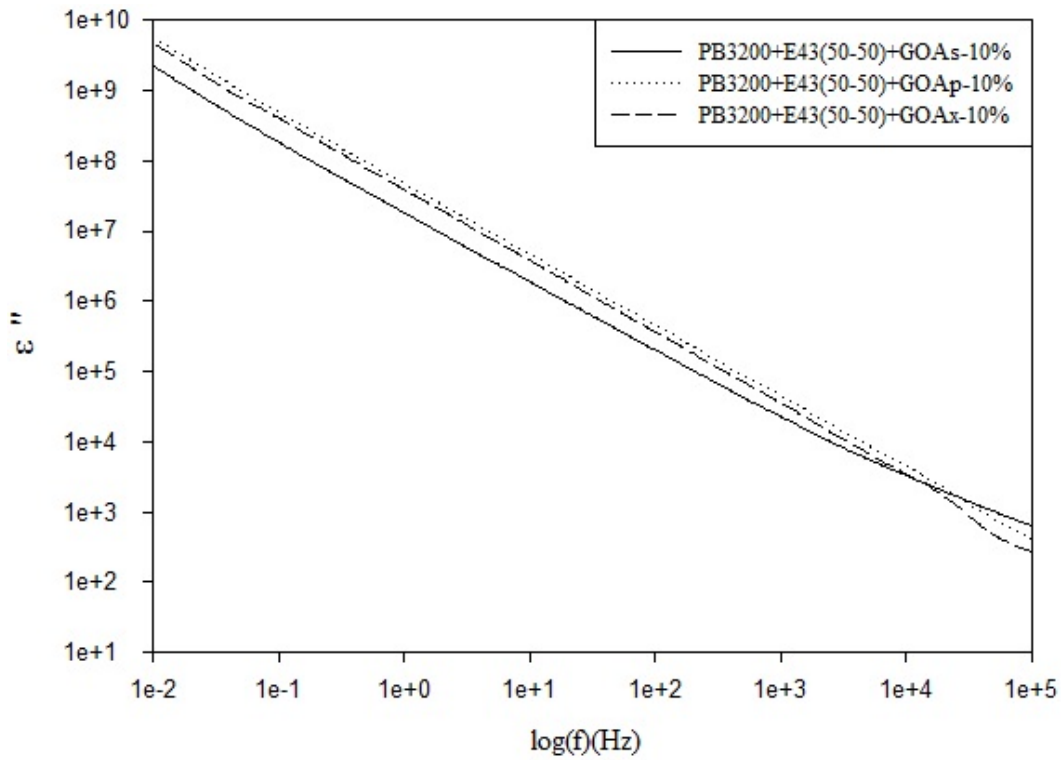


圖 4-72 溶劑對高濃度奈米石墨烯複合材料的影響於 100°C 下之 ϵ'' 對頻率分析圖

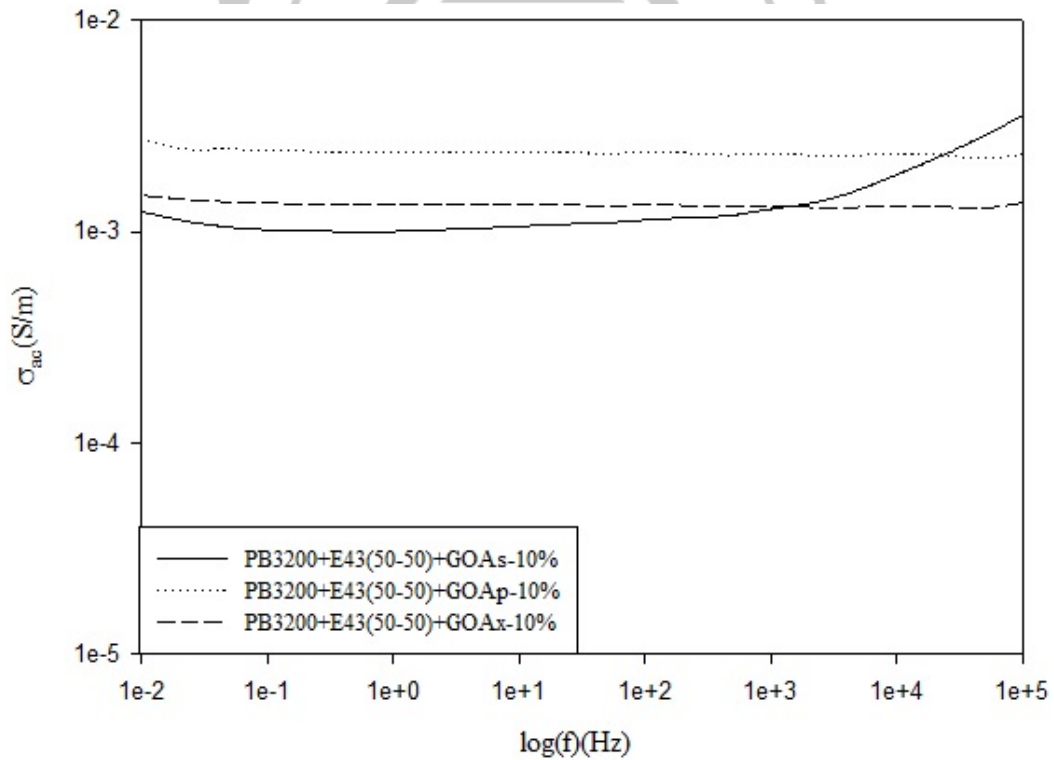


圖 4-73 溶劑對高濃度奈米石墨烯複合材料的影響於 100°C 下之 σ 對頻率分析圖

4-5 導熱高分子複合材料

4-5-1 氮化硼粉體分析

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

利用 SEM 可以看到氮化硼粉體狀態，先將氮化硼利用超音波震盪分散在溶劑中，再將其滴在玻片上，由圖可以看出，氮化硼粉體的厚度約 100 nm。

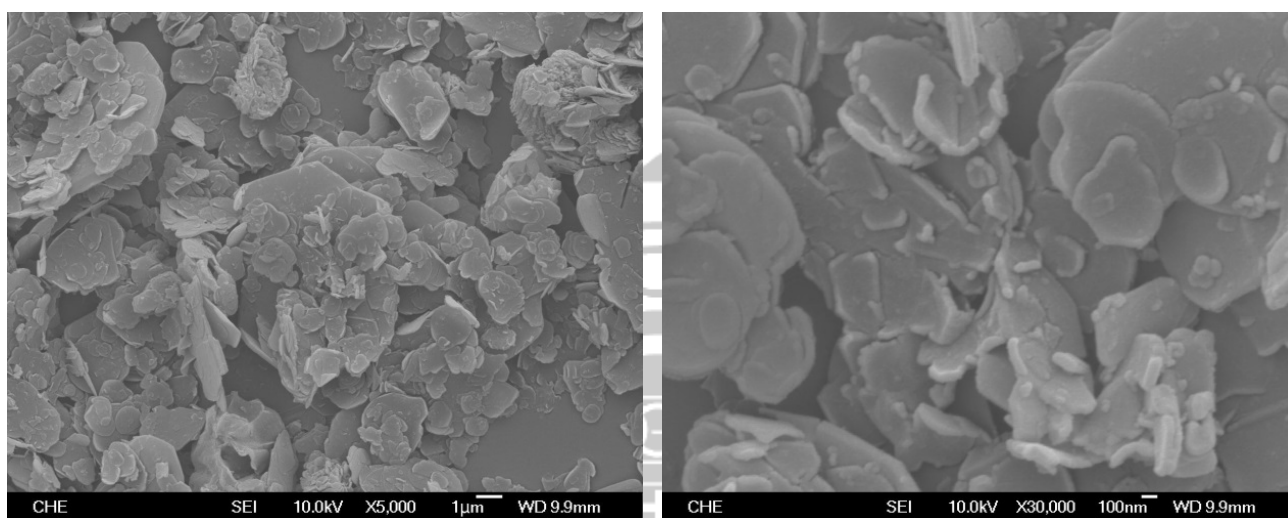


圖 4-74 氮化硼 SEM 圖

能量散射光譜儀(EDS)

將氮化硼拿去做能量散射光譜儀，分析結果顯示，氮化硼中的氮原子佔 51.77%，而硼原子佔 48.23%。

表 4-20 氮化硼元素分析結果

	BN	
	Weight	Atomic
B	41.82%	48.23%
N	58.18%	51.77%

粒徑分析儀(DLS)

利用粒徑分析儀分析氮化硼粉體的顆粒大小，由圖可以看出，氮化硼顆粒大小約為 2 μm 。

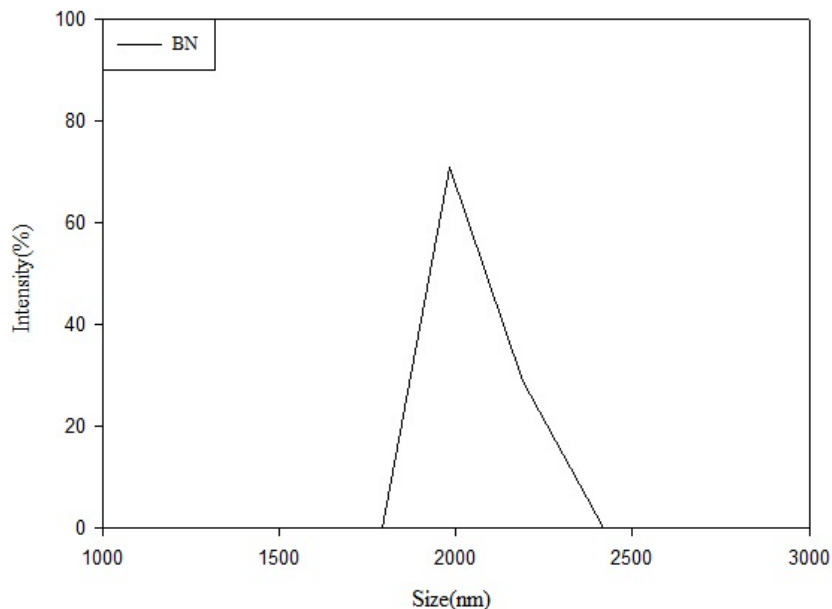


圖 4-75 氮化硼粒徑分析圖

熱重分析儀(TGA)

利用熱重分析儀分析氮化硼的熱安定性，由圖可以看出，氮化硼粉體燒到 800 $^{\circ}\text{C}$ 時重量都沒有明顯損失，因氮化硼有良好的熱安定性。

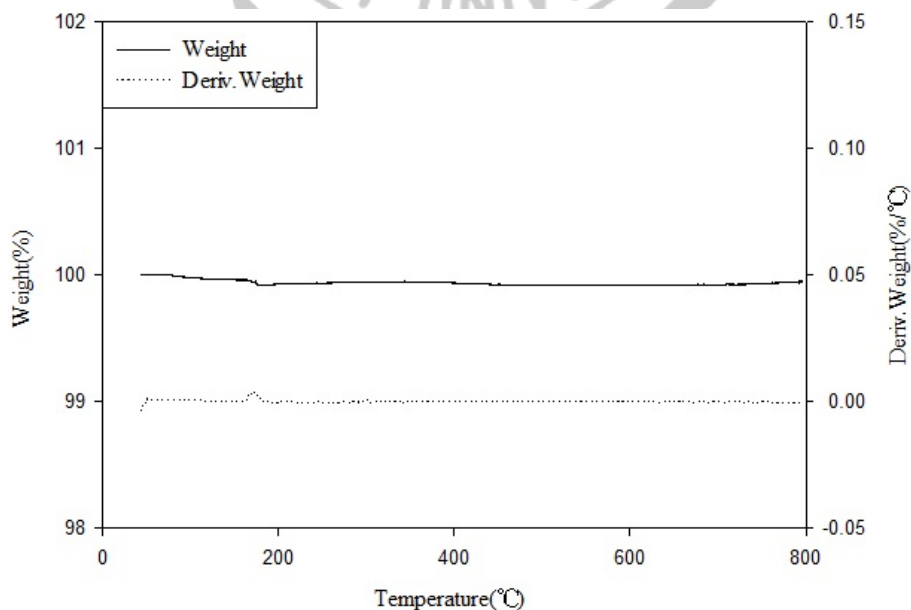


圖 4-76 氮化硼 TGA 圖

X-ray 繞射分析(XRD)

由文獻^[60]可知，六方氮化硼會在 $2\theta=26.70^\circ$ 、 41.63° 、 43.92° 、 50.16° 、 55.02° ，會出現(002)、(100)、(101)、(102)、(004)晶面結晶，利用布拉格繞射公式，可以算出氮化硼的層間距約 0.334 nm，與石墨烯相近。

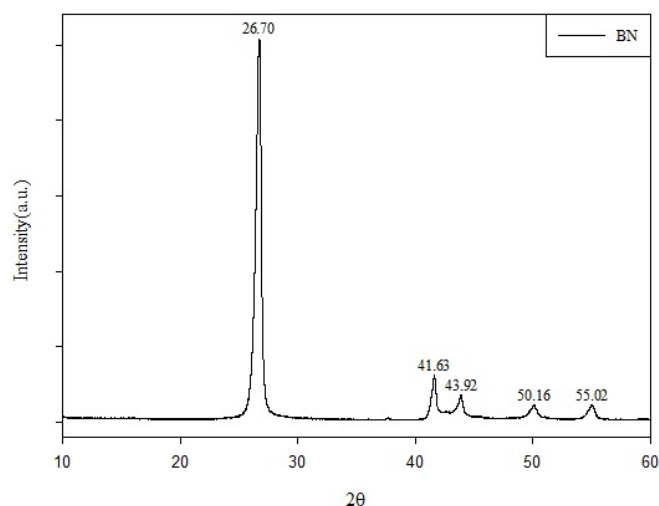


圖 4-77 氮化硼 XRD 圖

傅立葉轉換紅外線分光光度計(FT-IR)

利用傅立葉轉換紅外線光譜儀分析氮化硼的結構，由圖可以得知，氮化硼在波長 1365cm^{-1} 有一個吸收峰，是 B-N 的強伸縮震動峰，而 806cm^{-1} 有一個較小的吸收峰，這是 B-N-B 的弱彎曲震動峰^[61]。

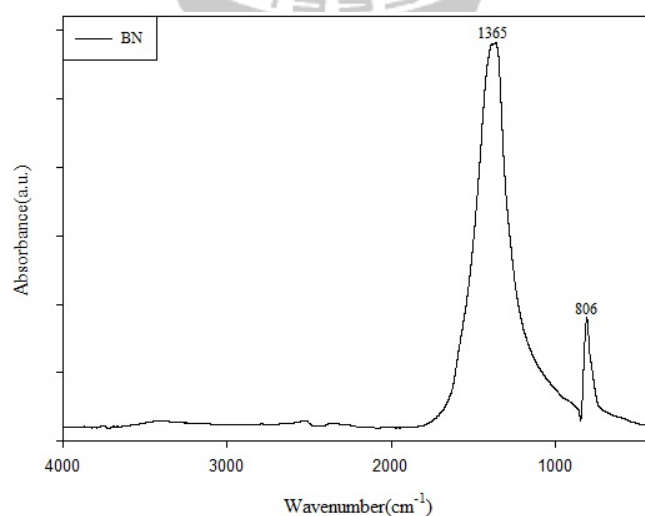


圖 4-78 氮化硼紅外線光譜圖

4-5-2 導熱高分子複合材料之物性與導熱性質檢測

4-5-2-1 導熱高分子複合材料微結構分析

場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

SEM 可以觀察到複合材料在基材中的分散情形，由圖可以看出，冷凍斷面的片狀數有隨著氮化硼的添加量上升而增加，氮化硼在基材的分散情形也很均勻。另外固定石墨烯添加量改變氮化硼添加量做為複合材料，從斷面中也可以發現斷面的片狀數也隨濃度增加而增加。

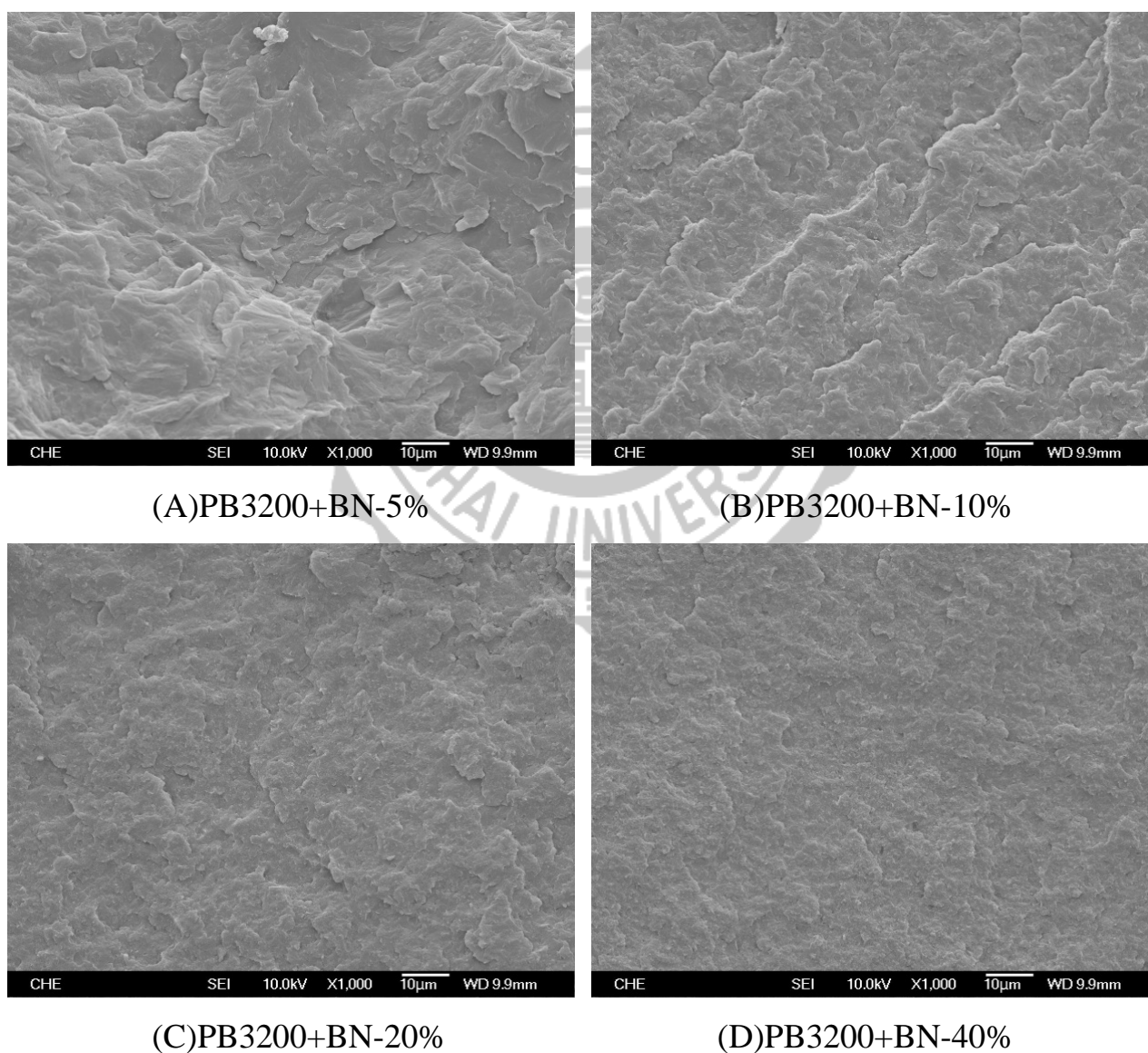
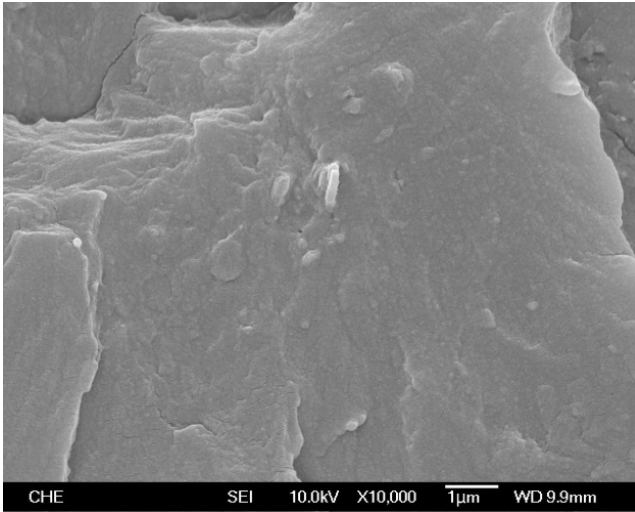
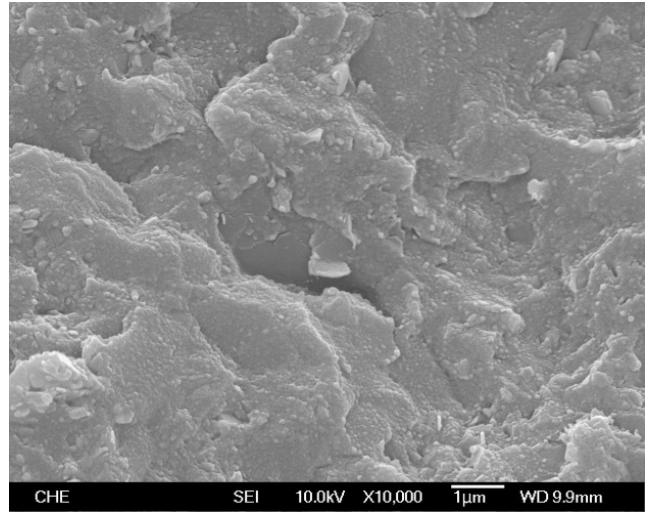


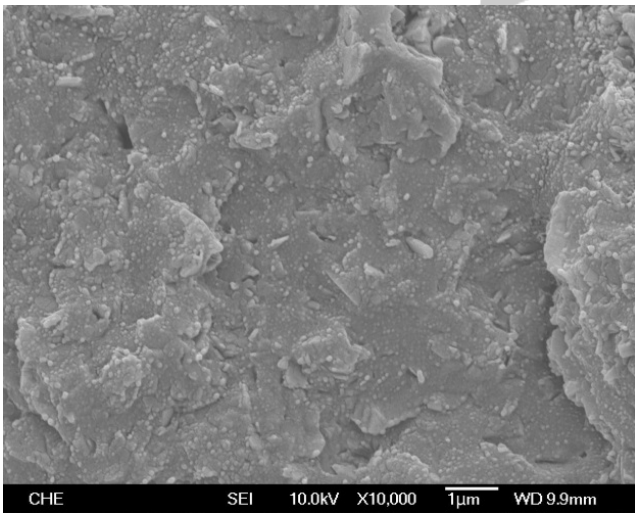
圖 4-79 導熱高分子複合材料 SEM 圖(1kX)



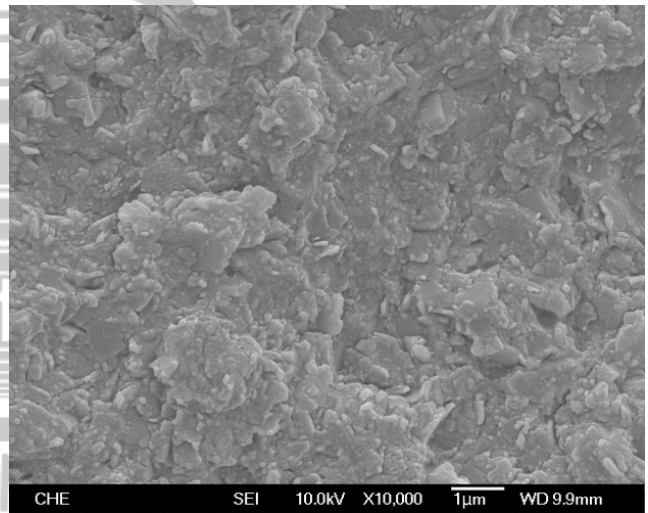
(A)PB3200+BN-5%



(B)PB3200+BN-10%

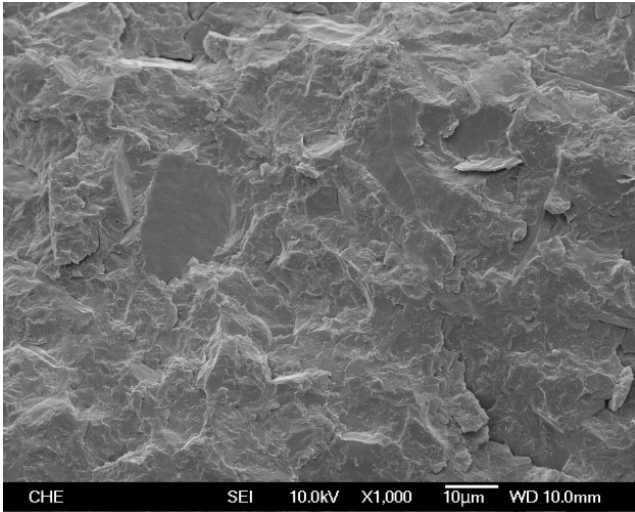


(C)PB3200+BN-20%

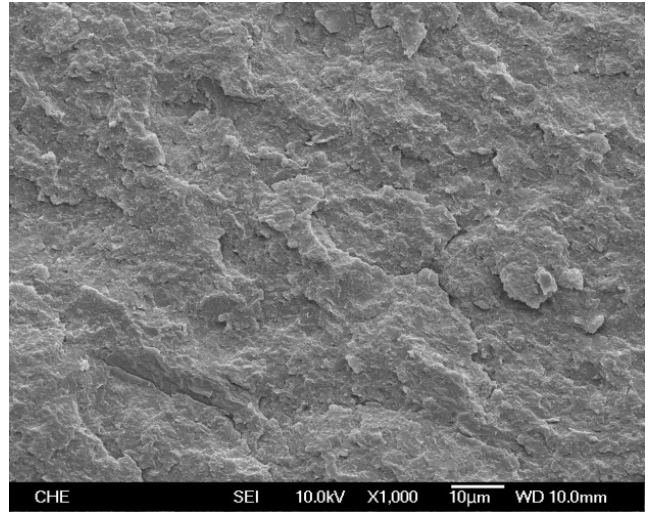


(D)PB3200+BN-40%

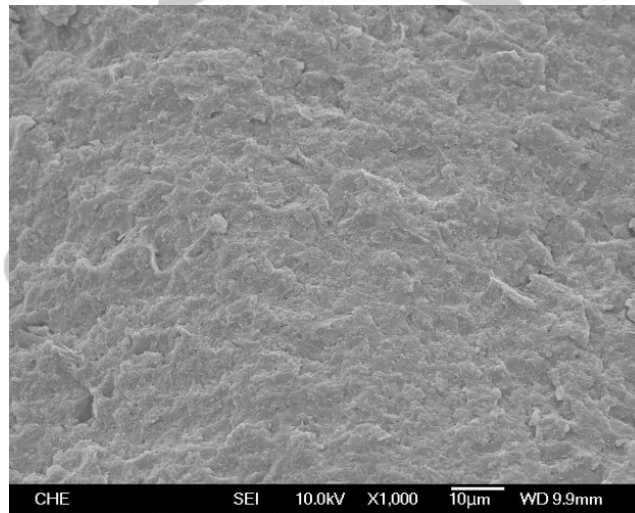
圖 4-80 導熱高分子複合材料 SEM 圖(10kX)



(A) PB3200+E43+GOAp(5%)+BN(5%)

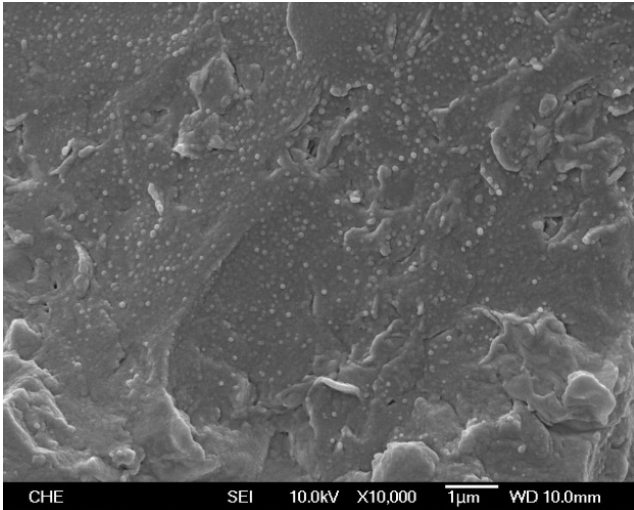


(B) PB3200+E43+GOAp(5%)+BN(15%)

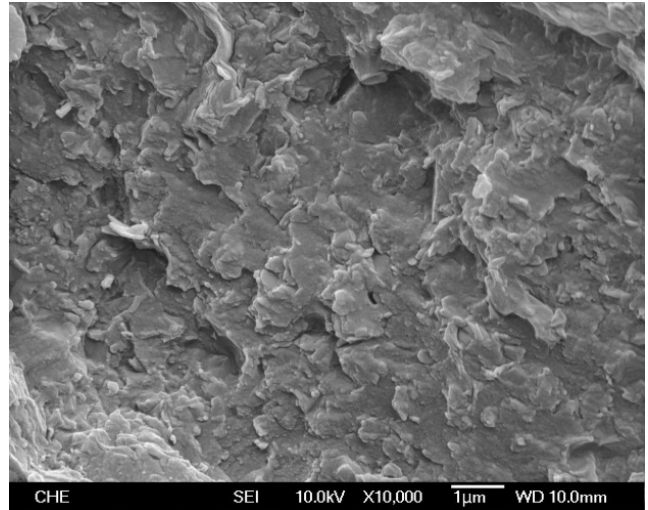


(C) PB3200+E43+GOAp(5%)+BN(35%)

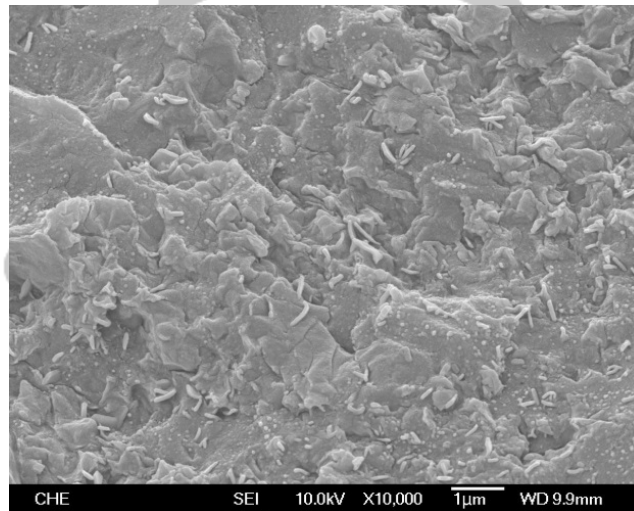
圖 4-81 石墨烯與導熱高分子複合材料 SEM 圖(1kX)



(A) PB3200+E43+GOAp(5%)+BN(5%)



(B) PB3200+E43+GOAp(5%)+BN(15%)



(C) PB3200+E43+GOAp(5%)+BN(35%)

圖 4-82 石墨烯與導熱高分子複合材料 SEM 圖(10kX)

X-ray 繞射分析(XRD)

將導熱高分子複合材料熱壓成圓形試片，利用 X-ray 熱射來觀察高分子的結晶狀態，由文獻可知^[59]，PK I(110)、PK II(040)、PK III(120)、PK IV(131)、PK V(041) 分別會在 $2\theta = 14.08^\circ$ 、 16.95° 、 18.50° 、 21.20° 、 21.85° 形成單斜晶體的 α 結晶相，而複合材料測出來的峰值都往右偏移約 0.5° 。導熱高分子複合材料峰值位置都與基材峰值位置差不多，但是在約 27° 會出現氮化硼的峰值，可見氮化硼沒有跟基

材層差，只是被包埋住。而固定石墨烯佔的比例，改變氮化硼添加量製備成導熱高分子複合材料也是一樣的情形，但是在高濃度時，晶格峰值較弱，因混合效果不好，阻礙基材形成結晶。

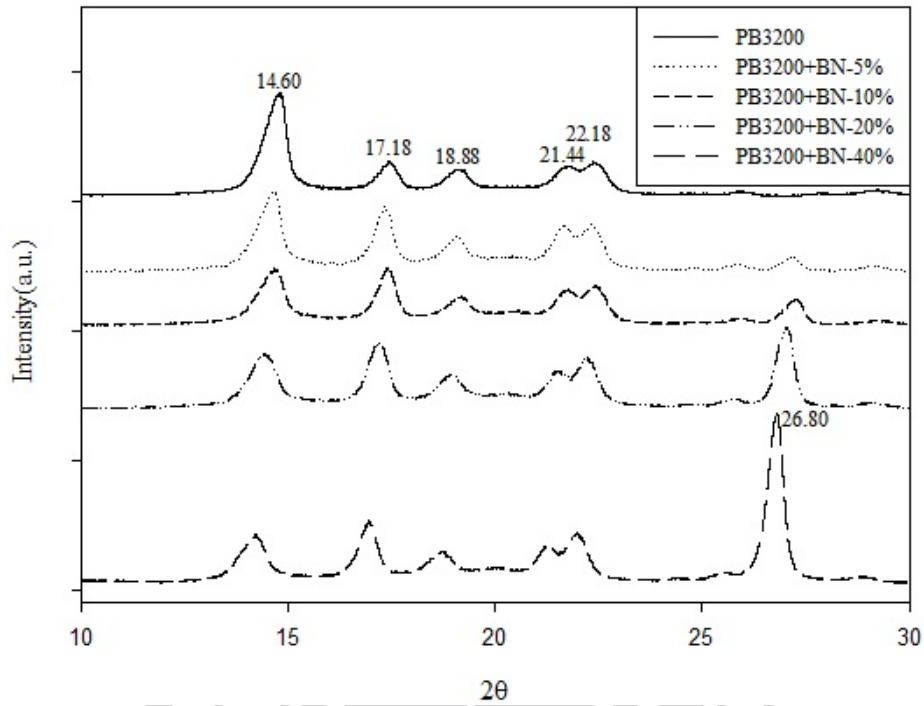


圖 4-83 導熱高分子複合材料 XRD 圖

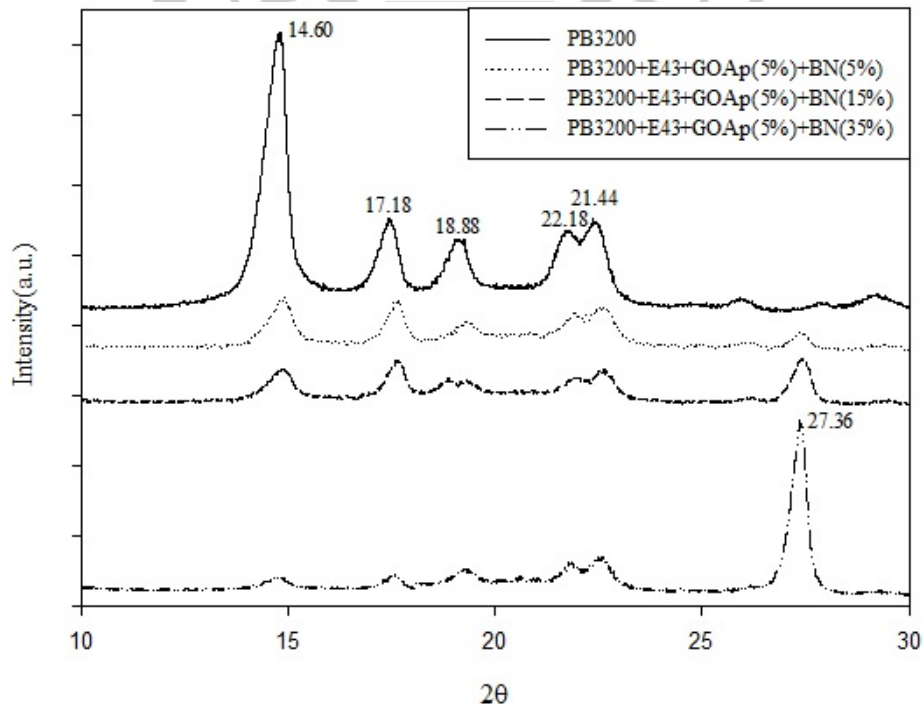


圖 4-84 石墨烯與導熱高分子複合材料 XRD 圖

4-5-2-2 導熱高分子複合材料熱性質分析

熱重分析儀(TGA)

利用熱重分析儀分析導熱高分子複合材料從室溫加熱至 800°C 的變化，並用其來確定複材濃度與熱安定性，由圖可以得知添加氮化硼有助於提升起始和最大裂解溫度，且隨著氮化硼添加量變多而上升。而固定石墨烯比例，改變氮化硼添加量製備成導熱高分子複合材料起始裂解溫度較基材低，是因有機化石墨烯的界面活性劑沸點較低所影響，而最大裂解溫度雖都有提升，但隨著氮化硼添加量上升，增加的幅度卻不高，因還須想辦法讓石墨烯與氮化硼在基材的混合性變好，才能隨濃度而提升最大裂解溫度。

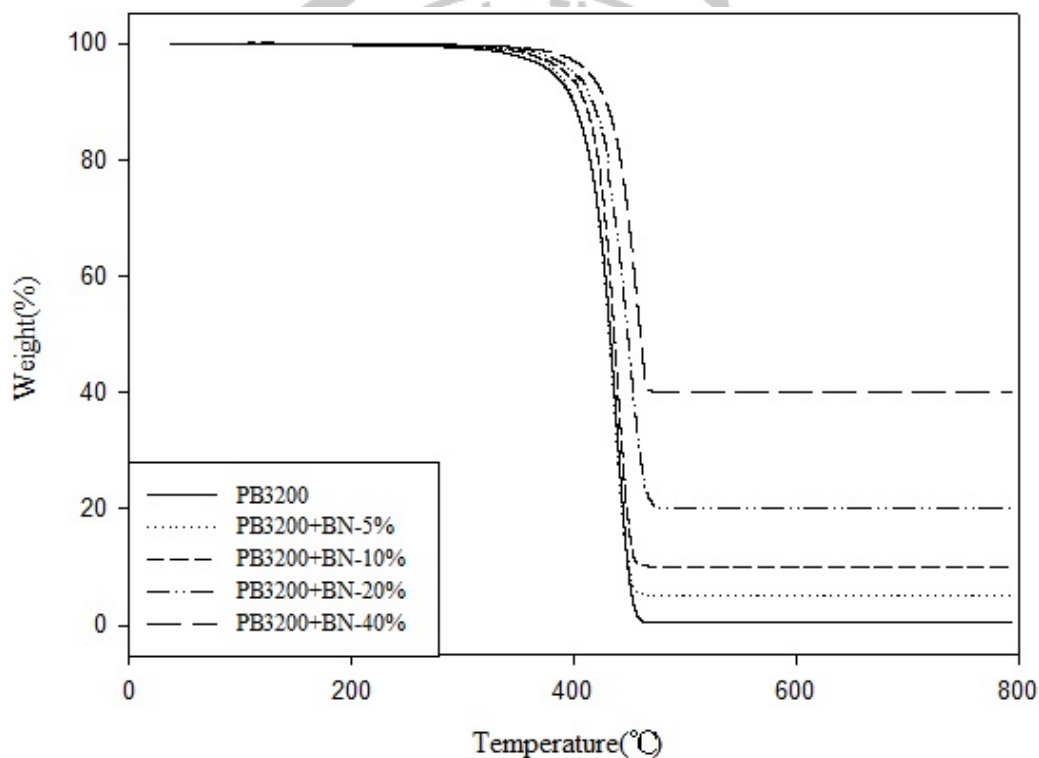


圖 4-85 導熱高分子複合材料 TGA 重量損失圖

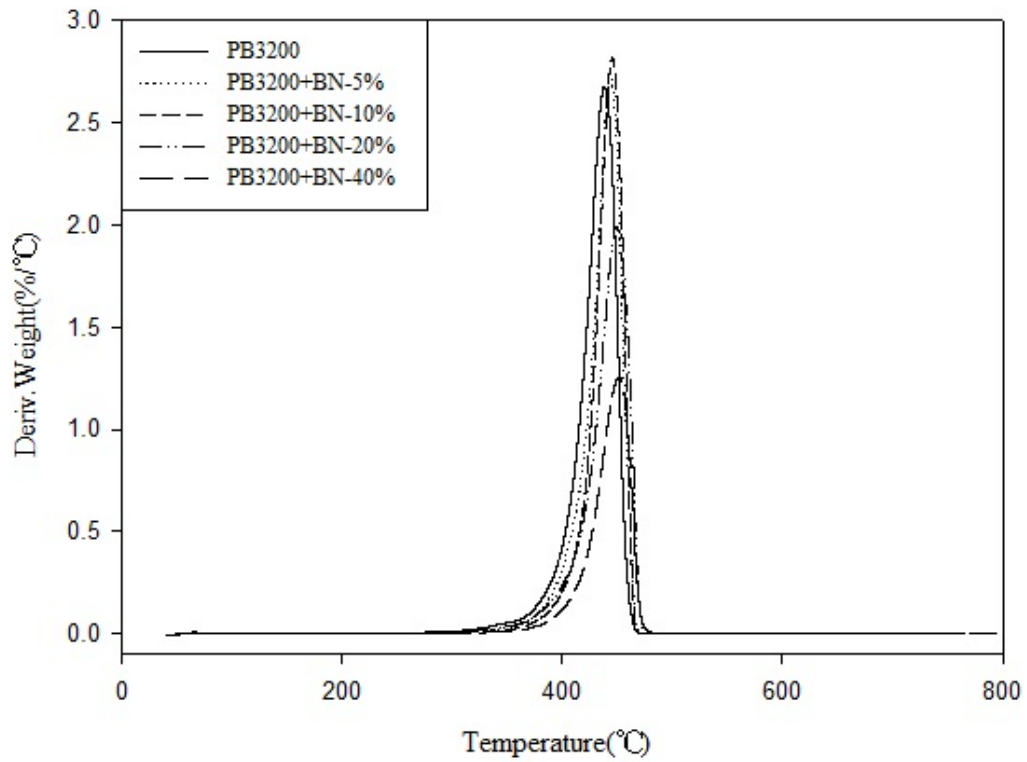


圖 4-86 導熱高分子複合材料 TGA 重量微分圖

表 4-21 導熱高分子複合材料 TGA 組成分析結果

	$T_d(1\%)$	Max. T_d	PB3200	殘餘量
PB3200	313.36°C	438.36°C	100%	0.52%
PB3200+BN-5%	332.12°C	439.68°C	94.95%	5.05%
PB3200+BN-10%	337.96°C	441.75°C	89.97%	10.03%
PB3200+BN-20%	352.58°C	449.59°C	79.99%	20.01%
PB3200+BN-40%	373.50°C	451.41°C	60.02%	39.98%

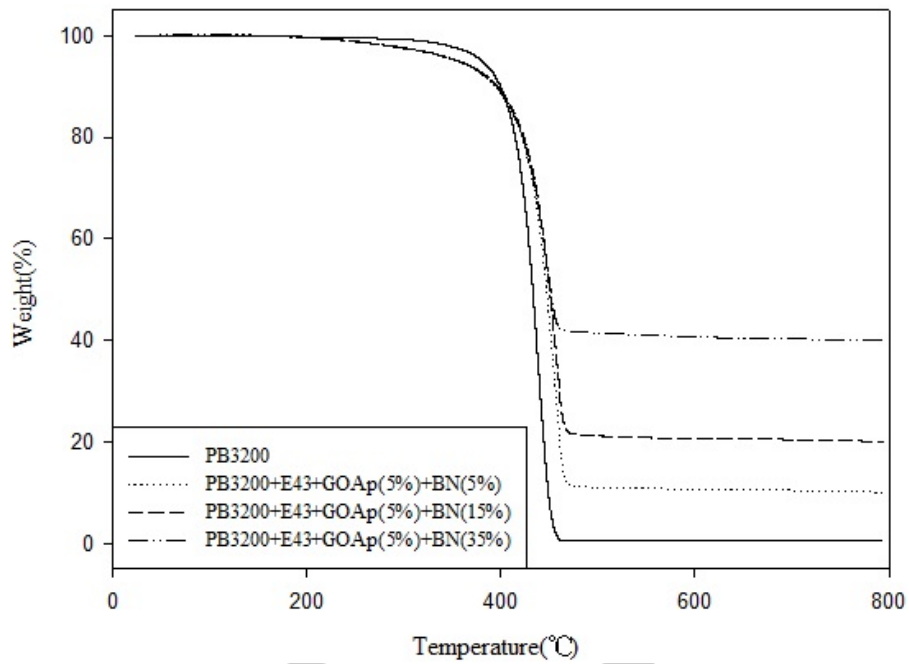


圖 4-87 石墨烯與導熱高分子複合材料 TGA 重量損失圖

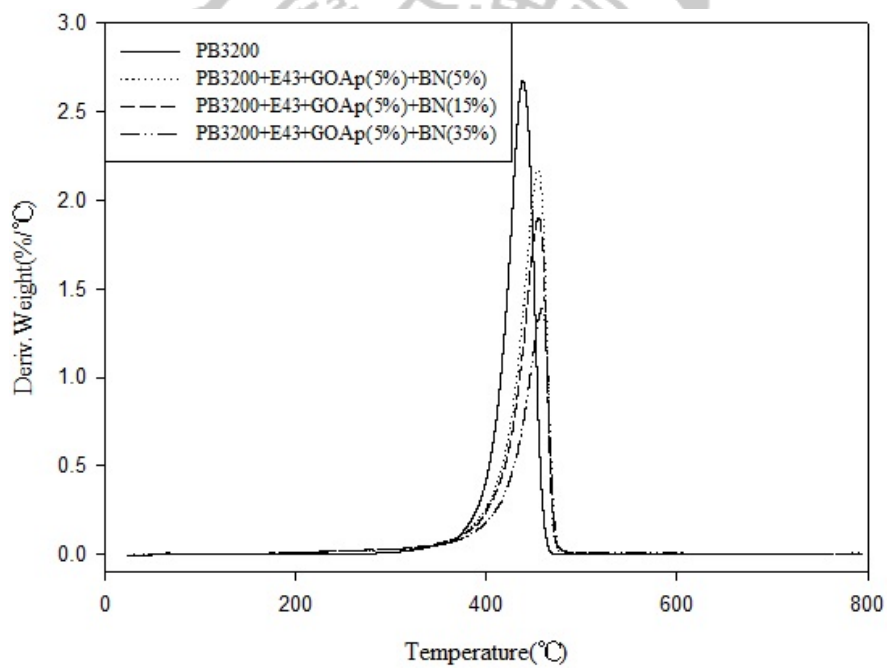


圖 4-88 石墨烯與導熱高分子複合材料 TGA 重量微分圖

表 4-22 石墨烯與導熱高分子複合材料 TGA 組成分析結果

	T _d (1%)	Max. T _d	PB3200	E43	ODA	O	C	BN
PB3200	313.36°C	438.36°C	100%	-	-	-	0.52%	-
PB3200+E43+GOAp(5%)+BN(5%)	238.29°C	454.19°C	40.59%	40.59%	7.11%	1.70%	4.98%	5.03%
PB3200+E43+GOAp(5%)+BN(15%)	238.76°C	454.94°C	35.62%	35.62%	7.08%	1.66%	5.01%	15.01%
PB3200+E43+GOAp(5%)+BN(35%)	239.27°C	455.50°C	25.59%	25.59%	7.10%	1.69%	4.99%	35.04%

示差掃描量熱儀(DSC)

由 DSC 可以觀察到單斜晶體的結晶相 α 特徵峰，在添加入氮化硼製備成導熱高分子複合材料之後熔點、熔融熱、結晶溫度與結晶熱都有上升，因氮化硼是導熱性良好的材料，但是在與石墨烯製備成複合材料之後熔融熱與結晶熱卻下降，因石墨烯和氮化硼與基材混合性不佳，使結構較混亂，導致此結果。

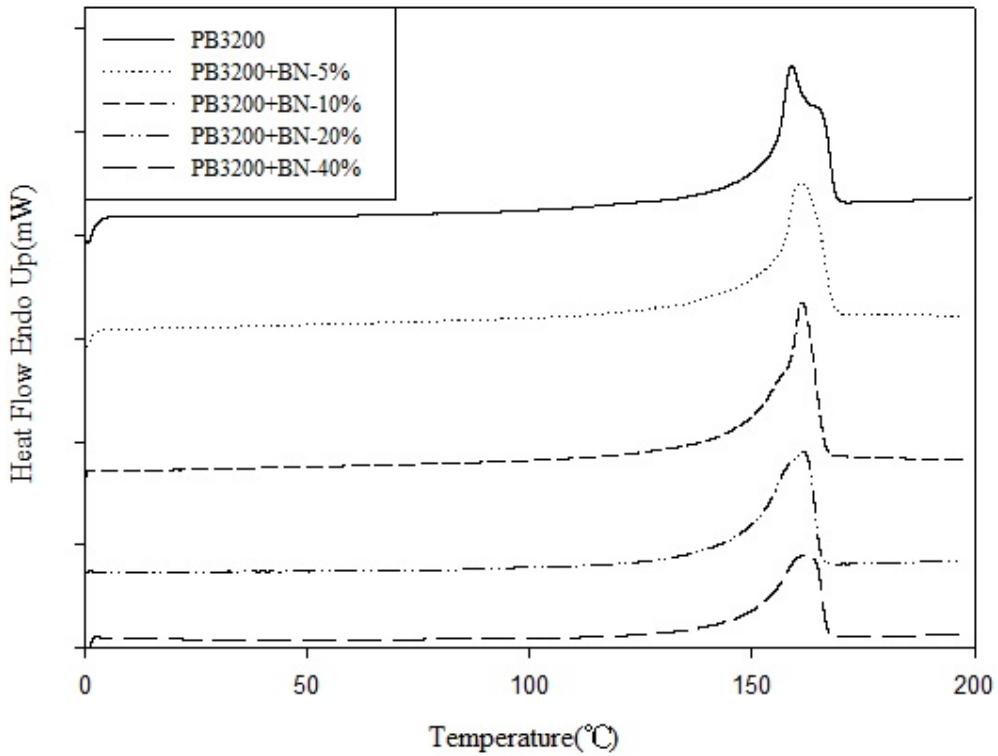


圖 4-89 導熱高分子複合材料 DSC 升溫掃描圖

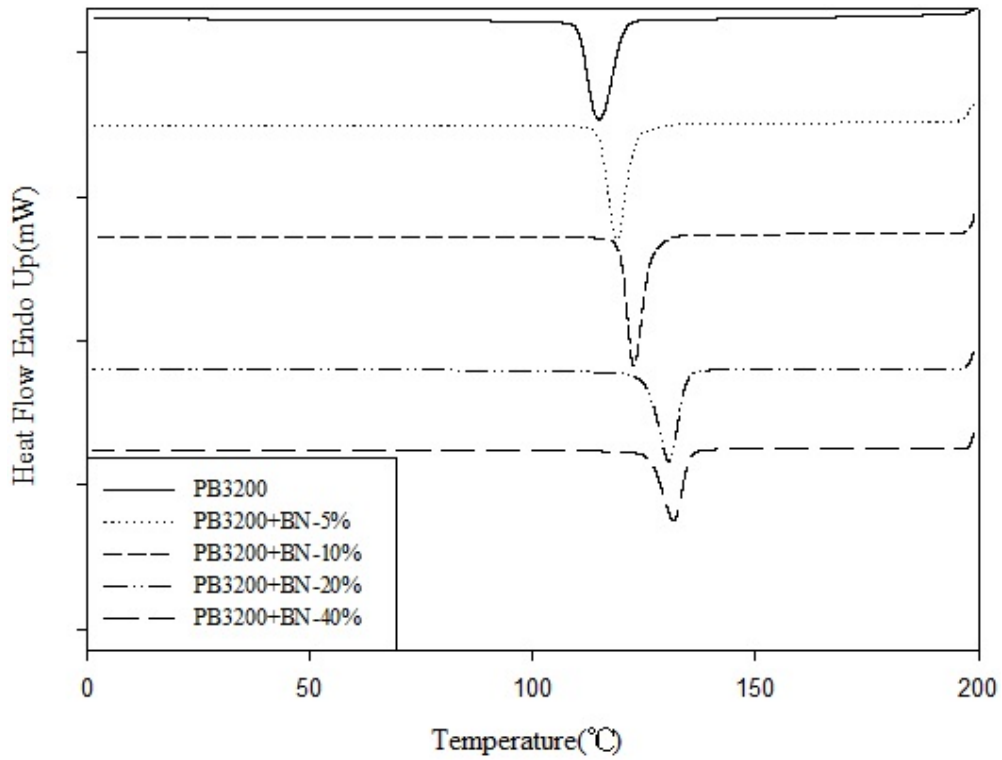


圖 4-90 導熱高分子複合材料 DSC 降溫掃描圖

表 4-23 導熱高分子複合材料 DSC 分析結果

Sample Code	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$		$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$	
		Uncor.	Cor.		Uncor.	Cor.
PB3200	158.37	84.3715	84.3715	112.86	99.8517	99.8517
PB3200+BN-5%	161.03	97.5982	102.7890	118.85	95.1081	100.1665
PB3200+BN-10%	161.18	93.3369	103.7422	122.67	91.2295	101.3999
PB3200+BN-20%	161.51	84.0720	105.1031	130.48	81.6948	102.1313
PB3200+BN-40%	161.83	63.9793	106.5966	131.63	61.4266	102.3435

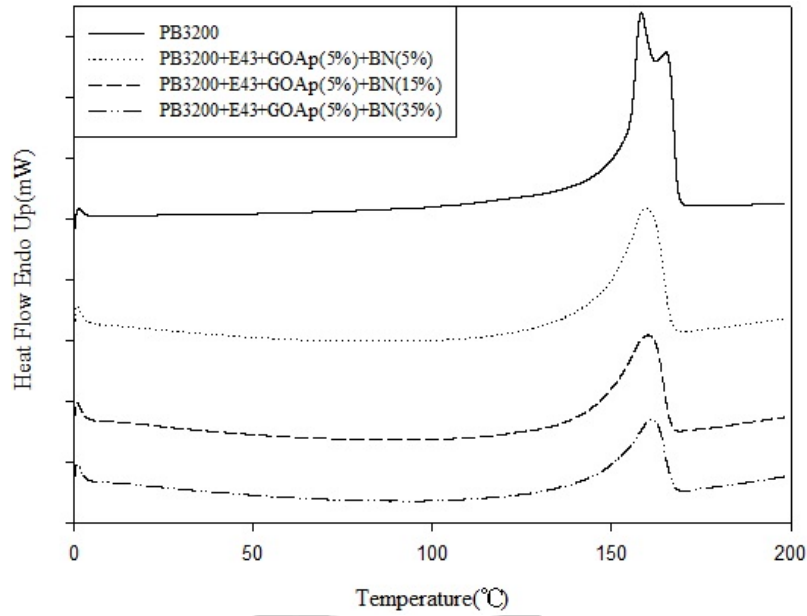


圖 4-91 石墨烯與導熱高分子複合材料 DSC 升溫掃描圖

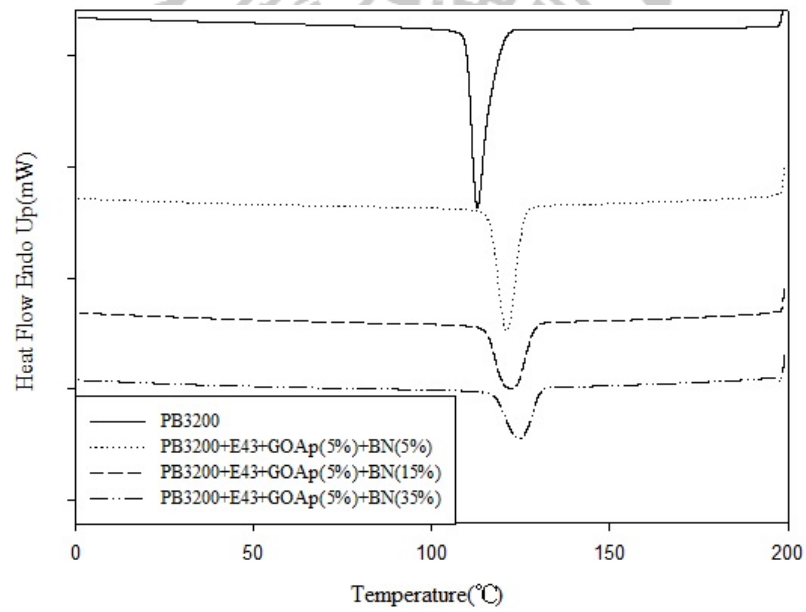


圖 4-92 石墨烯與導熱高分子複合材料 DSC 降溫掃描圖

表 4-24 石墨烯與導熱高分子複合材料 DSC 分析結果

Sample Code	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$		$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$	
		Uncor.	Cor.		Uncor.	Cor.
PB3200	158.37	84.3715	84.3715	112.86	99.8517	99.8517
PB3200+E43+GOAp(5%)+BN(5%)	159.89	60.7338	74.8137	121.19	65.2791	80.4128
PB3200+E43+GOAp(5%)+BN(15%)	160.06	53.6666	75.3321	122.52	57.5695	80.8106
PB3200+E43+GOAp(5%)+BN(35%)	160.23	38.7302	75.6745	124.83	41.5742	81.2313

4-5-2-3 導熱高分子複合材料熱傳導係數分析

DSC 也可用於複合材料之熱傳導係數量測，利用低升溫速率對導熱高分子複合材料做測試，並與熱傳導極佳的石英做比較，從斜率變化，利用石英與複合材料的比例，去推算複合材料的熱傳導係數值。

由表可知，氮化硼製備成導熱高分子複合材料的熱傳導係數有隨著濃度增加而增加，而在相同濃度下，石墨烯複合材料熱傳導係數大於氮化硼複合材料，然而過去導熱複合材料有部分是添加氮化硼，而本研究想將石墨烯取代部分氮化硼，進而製備添加石墨烯與氮化硼的導熱高分子複合材料，雖複合材料熱傳導係數有隨濃度上升，但增加幅度很小，因兩者混合性不佳，使複合材料無法提升最大的熱傳導係數。

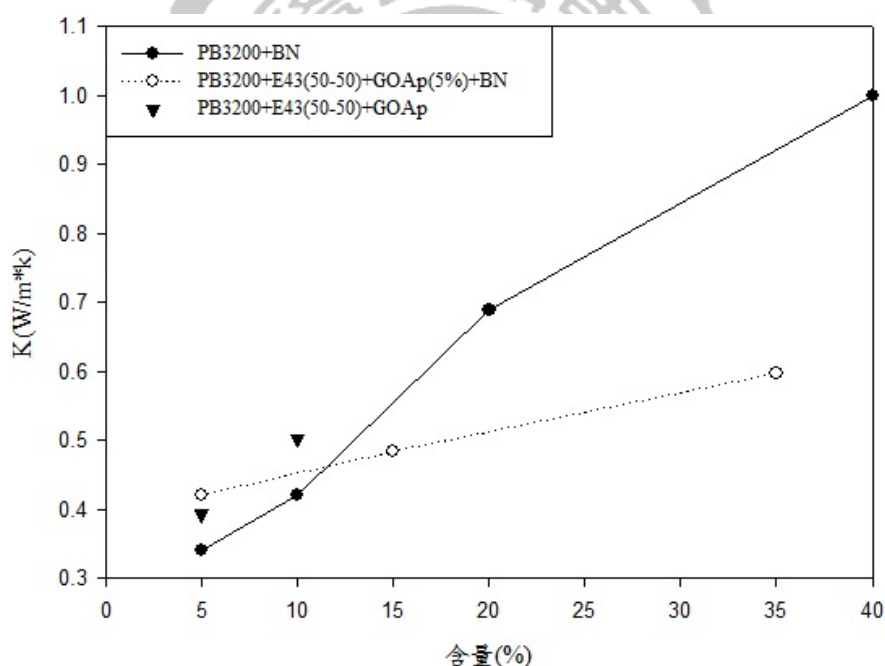


圖 4-93 石墨烯與導熱高分子複合材料熱傳導係數圖

表 4-25 石墨烯與導熱高分子複合材料熱傳導係數分析結果

	PB3200									
	無 E43					有 E43				
	BN					GOAp(5%)+BN			GOAp	
	5%	10%	20%	40%	5%	15%	35%	5%	10%	
K(W/m*k)	0.3413	0.4210	0.6896	0.9982	0.4210	0.4841	0.5973	0.3926	0.5013	

伍、結論與未來研究方向

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

5-1 石墨烯粉體分析

1. 由 SEM 圖可以觀察出可膨脹石墨經膨脹、氧化、有機化改質後，厚度有變越來越薄的趨勢，AFM 可以看出有機化上層石墨烯還比下層的薄，且厚度皆有達到奈米級尺寸。
2. 能量散射光譜儀可以知道元素組成，可膨脹石墨因有經過商業處理，出現許多元素，在經過膨脹處理後，就只剩下碳和少部分的氧和硫，氧化過後氧原子佔的比例上升，而有機化過後因長碳鏈的 ODA 加入，使碳含量又上升。
3. 可膨脹石墨在 XRD 繞射分析除了石墨烯原有的特徵鋒 26.5° 之外，還會出現小峰，因其經過商業改質，而膨脹過後，只剩下石墨烯的繞射峰，經過氧化處理後，峰值往前移到 11.0° ，在經過有機化處理後，繞射峰又往前移到 3.0° ，經過布拉格繞射公式計算後，可以發現石墨烯層間距有增加的趨勢。
4. 從 FT-IR 可以觀察到可膨脹石墨因有經過改質，出現許多官能基，而膨脹過後，因高溫使官能基斷裂，導致沒有出現任何官能基，而氧化過後，表面出現羥基、羧基、羰基、環氧的官能基，在經過界面活性劑處理後，含氧官能基強度明顯減弱，並出現界面活性劑的長碳鏈官能基和胺根官能基。
5. 可膨脹石墨因經過處理，使結構有些許缺陷， I_D/I_G 比值為 0.55，而膨脹過後，因高溫結構被破壞，使對稱峰減弱， I_D/I_G 比值上升到 0.62，之後經氧化處理，強氧化劑在讓石墨烯表面出現許多含氧的官能基，結構被破壞得更嚴重，導致缺陷峰明顯增加， I_D/I_G 比值增加到 1.59；最後利用界面活性劑進行有機化改質，因利用長時間震盪進行反應，使部分官能基被還原，因此 I_D/I_G 比值稍

微下降到 1.45。

5-2 聚丙烯接枝馬來酸酐奈米石墨烯複合材料

1. 從 SEM 圖看到添加相容劑的複合材料石墨烯分散會較均勻，且石墨烯片也會較小。而 XRD 測試結果顯示添加一定比例的相容劑之後，峰值會往前偏移到與相容劑相同的位置上。
2. 利用 TGA 來檢測聚丙烯接枝馬來酸酐奈米石墨烯複合材料，結果顯示添加石墨烯都有助於提升最大裂解溫度，但 E43 添加愈多反而會造成裂解溫度下降。複合材料 DSC 測試結果熔點幾乎都有上升，因石墨烯可以增加基材的熱性質，且複合材料的相容性較好，導致此結果，然而結晶溫度也都有明顯提升，可是結晶熱卻下降，是因界面活性劑與相容劑所影響。
3. 熱傳導係數分析，添加相容劑的複合材料熱傳導係數會略高於沒有添加相容劑的複合材料，添加相容劑所占比例不會影響熱傳導係數結果。介電性質分析，添加相容劑有助於提升介電性質，且隨著相容劑的增加，介電常數 ϵ' 、介電損失 ϵ'' 、離子導電度 σ_{ac} 都有提升，整體來說，相容劑添加量與基材比例 1:1 時介電常數 ϵ' 、介電損失 ϵ'' 、離子導電度 σ_{ac} 提升效果最好。

5-3 改質不同聚丙烯基材對奈米石墨烯複合材料之影響

1. 利用 SEM 觀察斷面，發現有接枝馬來酸酐的基材會與石墨烯相容性較好，改質過後的基材製作成複合材料的分散性會較沒改質來的好。XRD 峰值位置基本上都與基材峰值位置相同，但在改質 PB3200 複合材料峰值會往前移到與相容劑相同的位置上。
2. TGA 結果顯示，改質過後的基材製作複合材料最大裂解溫度都有提升，只有改質 PB3200 複合材料下降，而起始裂解溫度改質過後都下降是因為 E43 的影響。DSC 結果顯示，改質過後的複合材料熔點與結晶溫度都下降也是因為

E43 的影響。DMA 動態機械分析，利用固定頻率對複合材料進行掃描，添加石墨烯都有助於提升儲存模數，而改質 PB3150 複合材料提升效果最大。

3. 未改質的複合材料熱傳導係數有隨基材馬來酸酐的量增加而增加，改質過後的 PB3150 與 PB3200 複合材料熱傳導係數值為最高。介電性質分析，介電常數 ϵ' 、介電損失 ϵ'' 、離子導電度 σ_{ac} 的提升有隨基材馬來酸酐的量而增加，改質過後的複合材料也是一樣的結果。

5-4 溶劑對奈米石墨烯複合材料之影響

1. 以 SEM 圖來看，可以發現用 THF 處理的有機化石墨烯懸浮液(GOAs)在基材中的分散性最好，但在高濃度時會因試片製作不易，而產生缺陷，THF 處理的有機化下層石墨烯(GOAp)與用 p-xylene(GOAx)處理的石墨烯在基材中的分散情形差不多。XRD 結果顯示，利用 GOAs 製作的複合材料峰值會與相容劑峰值位置差不多，而 GOAp 與 GOAx 複合材料會與基材峰值位置接近。
2. 利用 TGA 分析複合材料，結果顯示 GOAs 複合材料最大裂解溫度提升效果最好，而 GOAp 複合材料會略高於 GOAx 複合材料，但在高濃度時 GOAs 複合材料會因缺陷而使裂解溫度下降。DSC 結果顯示，添加石墨烯都有助於提升熔點與結晶溫度，熔點以 GOAs 複合材料提升最大值，而 GOAp 複合材料結晶溫度提升最大，但高濃度 GOAs 複合材料因缺陷問題導致結果都下降。
3. 熱傳導係數分析，GOAs 複合材料熱傳導係數會略高於 GOAp 與 GOAx 的複合材料，但高濃度時，三種石墨烯測出來的熱傳導係數都一樣。介電性質分析，GOAs 複合材料的介電常數 ϵ' 、介電損失 ϵ'' 、離子導電度 σ_{ac} 提升效果最大，而 GOAp 複合材料會略高於 GOAx 複合材料，但在高濃度時 GOAs 複合材料會因缺陷問題而使結果下降。

5-5 導熱高分子複合材料

1. 氮化硼粉體厚度約為 100 nm，粒徑約為 2 μm ，原子數比約 1:1，是一個熱穩定性極佳的材料，XRD 分析結果經計算後與石墨層間距相差不多，FT-IR 也有顯示出氮化硼的吸收和震動峰。
2. SEM 圖可以看出片狀數有隨著濃度增加而增加。XRD 測試結果，顯示高濃度會出現氮化硼的峰值，且與石墨混合成複合材料也會有相同結果，但在高濃度因石墨和氮化硼與基材相容效果不佳，導致峰值強度明顯降低。
3. 利用 TGA 來檢測複合材料的熱安定性，結果顯示最大裂解溫度有隨濃度上升而提高，但是氮化硼與石墨製作成的複合材料最大裂解溫度雖有提升，不過隨濃度上升幅度不大。DSC 測試結果顯示，熔點與結晶溫度也都有隨著濃度增加而提升，與石墨的導熱複合材料也是此結果。
4. 利用 DSC 緩慢的升溫速率來測試熱傳導係數，氮化硼複合材料的熱傳導係數隨濃度增加而上升，但是氮化硼與石墨的複合材料的提升效果卻不明顯，因相容性不佳導致此結果。

5-6 未來研究方向

1. 氧化石墨在做有機化改質使用的溶劑為有機溶劑，未來可考慮用污染性較低的水或酒精取代有機溶劑。
2. 在高濃度的複合材料 GOAs 的性質下降，需調整界面活性劑與氧化石墨的比例，使複合材料性質能夠再往上提升。
3. 導熱高分子複合材料添加石墨進去性質無法明顯提升，需再將氮化硼做改質，使複合材料的相容性變好，得到更好的性質。

陸、參考文獻

- [1] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, vol. 321, pp. 385-388, 2008.
- [2] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, *et al.*, "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene," *Science*, vol. 320, p. 1308, 2008.
- [3] 洪偉修, 世界上最薄的材料-石墨烯. 康熹化學報報, 2009.
- [4] 蔡信行, 孫光中, 奈米科技導論: 基本原理及應用 (二版). 新文京, 2009.
- [5] K. Autumn, Y. A. Liang, S. T. Hsieh, W. Zesch, W. P. Chan, T. W. Kenny, *et al.*, "Adhesive force of a single gecko foot-hair," *Nature*, vol. 405, pp. 681-685, 2000.
- [6] W. Barthlott and C. Neinhuis, "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces," *Planta*, vol. 202, pp. 1-8, 1997.
- [7] 賴炤銘, 李錫隆, "奈米材料的特殊效應與應用," *CHEMISTRY*, vol. 61, 2003.
- [8] 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*第 10004 期, 2011.
- [9] D. R. Paul and L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites," *Polymer*, vol. 49, pp. 3187-3204, 2008.
- [10] K. Tatsumi, N. Iwashita, H. Sakaebe, H. Shioyama, S. Higuchi, A. Mabuchi, *et al.*, "The Influence of the Graphitic Structure on the Electrochemical Characteristics for the Anode of Secondary Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, pp. 716-720, 1995.
- [11] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183-191, 2007.
- [12] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, "Honeycomb carbon: a review of graphene," *Chem Rev*, vol. 110, pp. 132-45, Jan 2010.
- [13] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, *et al.*, "Making graphene visible," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 063124, 2007.
- [14] A. Geim and K. Novoselov, "The Nobel Prize in Physics 2010," *Nature Physics*, vol. 6, p. 836, 2010.
- [15] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, "Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 206-209, 2008.

- [16] B. Z. Jang and A. Zhamu, "Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 5092-5101, 2008.
- [17] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [18] J. Hass, W. A. de Heer, and E. H. Conrad, "The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 323202, 2008.
- [19] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, *et al.*, "Ultrathin epitaxial graphite 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics.," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 19912-19916, 2004.
- [20] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. c. Naud, *et al.*, "Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene," *Science*, vol. 312, pp. 1191-1196, 2006.
- [21] P. G. Ren, D. X. Yan, X. Ji, T. Chen, and Z. M. Li, "Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate," *Nanotechnology*, vol. 22, p. 055705, Feb 4 2011.
- [22] H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, "Graphene/Polymer Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 6515-6530, 2010.
- [23] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chem Soc Rev*, vol. 39, pp. 228-40, Jan 2010.
- [24] H.-M. Ju, S. H. Huh, S.-H. Choi, and H.-L. Lee, "Structures of thermally and chemically reduced graphene," *Materials Letters*, vol. 64, pp. 357-360, 2010.
- [25] B. C. Brodie, "On the Atomic Weight of Graphite," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 149, pp. 249-259, 1859.
- [26] L. Staudenmaier, "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure," *Philosophical Transactions B*, vol. 32, pp. 1394-1399, 2006.
- [27] W. S. H. Jr., and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, pp. 1339-1339, 1958.
- [28] O. C. Compton and S. T. Nguyen, "Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials," *Small*, vol. 6, pp. 711-723, 2010.
- [29] N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, Eugenia V. Buzaneva, *et al.*, "Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite

- Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations," *Chemistry of Materials*, vol. 11, pp. 771-778, 1999.
- [30] M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M. Fujiwara, and M. Ohba, "Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles," *Carbon*, vol. 42, pp. 2929-2937, 2004.
- [31] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, *et al.*, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon*, vol. 45, pp. 1558-1565, 2007.
- [32] H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, *et al.*, "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide," *J Phys Chem B*, vol. 110, pp. 8535-9, May 4 2006.
- [33] M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, *et al.*, "Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite," *Chemistry of Materials*, vol. 19, pp. 4396-4404, 2007.
- [34] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, and R. Mulhaupt, "Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide," *Macromol Rapid Commun*, vol. 30, pp. 316-27, Feb 18 2009.
- [35] A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. s. Szabo', A. Szeri, and I. De'ka'ny, "Graphite Oxide Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids," *Langmuir*, vol. 19, pp. 6050-6055, 2003.
- [36] S. Wang, P.-J. Chia, L.-L. Chua, L.-H. Zhao, R.-Q. Png, S. Sivaramakrishnan, *et al.*, "Band-like Transport in Surface-Functionalized Highly Solution-Processable Graphene Nanosheets," *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 3440-3446, 2008.
- [37] C. Nethravathi and M. Rajamathi, "Delamination, colloidal dispersion and reassembly of alkylamine intercalated graphite oxide in alcohols," *Carbon*, vol. 44, pp. 2635-2641, 2006.
- [38] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets," *Carbon*, vol. 44, pp. 3342-3347, 2006.
- [39] Y.-X. Pan, Z.-Z. Yu, Y.-C. Ou, and G.-H. Hu, "A new process of fabricating electrically conducting nylon 6 graphite nanocomposites via intercalation polymerization," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 38, pp. 1626-1633, 2000.
- [40] H. Kim, Y. Miura, and C. W. Macosko, "Graphene/Polyurethane

- Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 3441-3450, 2010.
- [41] X. Huang, P. Jiang, and T. Tanaka, "A Review of Dielectric Polymer Composites With High Thermal Conductivity," *Electrical Insulation Magazine, IEEE*, vol. 27, pp. 8 - 16, 2011.
- [42] K. Sato, H. Horibe, T. Shirai, Y. Hotta, H. Nakano, H. Nagai, *et al.*, "Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, p. 2749, 2010.
- [43] D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang, *et al.*, "Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 2979–2993, 2010.
- [44] H. Zeng, C. Zhi, Z. Zhang, X. Wei, X. Wang, W. Guo, *et al.*, "'White graphenes": boron nitride nanoribbons via boron nitride nanotube unwrapping," *Nano Lett*, vol. 10, pp. 5049-55, Dec 8 2010.
- [45] R. F. Hill and P. H. Supancic, "Thermal Conductivity of Platelet-Filled Polymer Composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, pp. 851–857, 2002.
- [46] G.-W. Lee, M. Park, J. Kim, J. I. Lee, and H. G. Yoon, "Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, pp. 727-734, 2006.
- [47] S. Kemaloglu, G. Ozkoc, and A. Aytac, "Properties of thermally conductive micro and nano size boron nitride reinforced silicon rubber composites," *Thermochimica Acta*, vol. 499, pp. 40-47, 2010.
- [48] S. Kemaloglu, G. Ozkoc, and A. Aytac, "Thermally conductive boron nitride/SEBS/EVA ternary composites: "Processing and characterization", " *Polymer Composites*, pp. NA-NA, 2009.
- [49] K. C. Yung and H. Liem, "Enhanced thermal conductivity of boron nitride epoxy-matrix composite through multi-modal particle size mixing," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, pp. 3587–3591, 2007.
- [50] S. Kume, I. Yamada, K. Watari, I. Harada, and K. Mitsuishi, "High-Thermal-Conductivity AlN Filler for Polymer/Ceramics Composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, pp. S153-S156, 2009.
- [51] Y. Xu, D. D. L. Chung, and C. Mroz, "Thermally conducting aluminum nitride polymer-matrix composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 32, pp. 1749–1757, 2001.
- [52] 曾怡享, 江仁吉, 林信全, 蔡美慧, "聚亞醯胺氮化硼奈米複合材料," *化學*,

vol. 70, pp. 31-38, 2012.

- [53] S.-P. Zhang and H.-O. Song, "Supramolecular graphene oxide-alkylamine hybrid materials: variation of dispersibility and improvement of thermal stability," *New Journal of Chemistry*, vol. 36, p. 1733, 2012.
- [54] L. J. Cote, F. Kim, and J. Huang, "Langmuir–Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 1043-1049, 2009.
- [55] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, and K. P. Loh, "Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties," *Chemistry of Materials*, vol. 21, pp. 2950-2956, 2009.
- [56] J.-Y. Wang, S.-Y. Yang, Y.-L. Huang, H.-W. Tien, W.-K. Chin, and C.-C. M. Ma, "Preparation and properties of graphene oxide/polyimide composite films with low dielectric constant and ultrahigh strength via in situ polymerization," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, p. 13569, 2011.
- [57] D. Wang, X. Zhang, J.-W. Zha, J. Zhao, Z.-M. Dang, and G.-H. Hu, "Dielectric properties of reduced graphene oxide/polypropylene composites with ultralow percolation threshold," *Polymer*, vol. 54, pp. 1916-1922, 2013.
- [58] C. Zhang, M. Chen, X. Xu, L. Zhang, L. Zhang, F. Xia, *et al.*, "Graphene oxide reduced and modified by environmentally friendly glycylglycine and its excellent catalytic performance," *Nanotechnology*, vol. 25, p. 135707, Apr 4 2014.
- [59] T. Forestaa, S. Piccaroloa, and G. Goldbeck-Woodb, "Competition between a and g phases in isotactic polypropylene effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates," *Polymer*, vol. 42, pp. 1167-1176, 2001.
- [60] N. Kostoglou, K. Polychronopoulou, and C. Rebholz, "Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets," *Vacuum*, vol. 112, pp. 42-45, 2015.
- [61] W. Jin, W. Zhang, Y. Gao, G. Liang, A. Gu, and L. Yuan, "Surface functionalization of hexagonal boron nitride and its effect on the structure and performance of composites," *Applied Surface Science*, vol. 270, pp. 561-571, 2013.