

# 具耐熱性與透光性 DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有機/無機 奈米複合材料的合成及其性質研究

陳榮輝\* 游奇恩\*\* 戴子軒\*\*\* 趙芳鈺\*\*\*\* 陳俊宇\*\*\*\*\*  
陸宣伯\*\*\*\*\* 賴冠璋\*\*\*\*\* 周楷霖\*\*\*\*\* 郭澄軒\*\*\*\*\*

## 摘要

本研究主要目的是利用溶膠—凝膠法製備具有耐熱性、透光性與抗腐蝕等功能性之 DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有機/無機奈米複合材料。首先將 VTES 矽氧烷偶合劑透過 pH 值：2~3 酸性水溶液形成矽醇中間物，以利 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 無機金屬氧化物進行親有機化改質反應，以便無機金屬氧化物能順利的以化學共價鍵結至有機基材上，藉此提高有機基材之透光性、耐熱性、耐燃性及硬度等特性，接著將此 VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合物利用剩餘的活性 Si-OH 或 Bi-OH 官能基與 SR-444 有機壓克力單體上的活性羥基行縮合脫水反應，合成出 SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合物，最後添加 TAIC 架橋劑及 DPGDA 共聚體單體與 SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合物行自由基共聚合反應，使合成的複合物上聚合鏈存在理想網狀化學共價鍵結構，以提升複合材料的耐熱性及機械性質，合成理想高科技產業使用之奈米複合材料。

合成時，透過 FT-IR 光譜儀來確定複合材料的最佳的組成配方比與反應條件；並利用 TGA 耐熱性測試、UV-Vis 透光性測試、附著力及塊材硬度等，對其熱性質、透明性及機械物性等性質進行分析。

**關鍵詞：**壓克力單體、VTES 偶合劑、耐熱性、透光性

投稿日期：2018/10/18；接受日期：2019/01/14

---

\* 國立高雄師範大學化學系教授  
\*\* 國立高雄師範大學化學系研究生  
\*\*\* 國立高雄師範大學化學系研究生  
\*\*\*\* 國立高雄師範大學化學系研究生  
\*\*\*\*\* 國立高雄師範大學化學系研究生  
\*\*\*\*\* 國立高雄師範大學化學系研究生  
\*\*\*\*\* 國立高雄師範大學化學系大學部專題生  
\*\*\*\*\* 國立高雄師範大學化學系研究生  
\*\*\*\*\* 國立高雄師範大學化學系大學部專題生

# Synthesis and Properties of Transparent DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Organic/Inorganic Nanocomposites with Thermal Resistance

Jung-hui Chen<sup>\*</sup> Chi-n Yu<sup>\*\*</sup> Tzu-hsuan Tai<sup>\*\*\*</sup>  
Fang-yu Chao<sup>\*\*\*\*</sup> Jyun-yu Chen<sup>\*\*\*\*\*</sup>  
Shiuan-bo Lu<sup>\*\*\*\*\*</sup> Quan-wei Lai<sup>\*\*\*\*\*</sup>  
Kai-lin Chou<sup>\*\*\*\*\*</sup> Cheng-xuan Guo<sup>\*\*\*\*\*</sup>

## Abstract

The main of this research is to develop DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite materials with thermal resistance, transparency and corrosion resistance by sol-gel reaction processes. The VTES coupling agent was transformed the silanol intermediates by hydrolysis in pH: 2~3 acid solution. These silanol intermediates could be coupled with powder Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and cross linked to organic matrices. Afterwards, the active Si-OH or Bi-OH functional groups remained on the VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> complexes that could be covalently bonding with SR-444 acrylate monomer. In order to improve the thermal resistance and mechanical properties, TAIC curing agent, DPGDA monomer, and the SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> complexes were covalently bonded by free radical polymerization to achieve cross linked structure of organic/inorganic nanocomposite.

The bonded formation and the best weight formula of reactant were identified by FT-IR spectra. The thermal resistance properties, transparency and hardness of these nanocomposites were measured by TGA, UV-Vis, and hardness tester respectively.

**Keywords:** acrylate monomer, VTES coupling agent, thermal resistance, transparency

**Submitted: 2018/10/18 ; Accepted: 2019/01/14**

---

\* Professor, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University  
\*\* Graduate Student, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University  
\*\*\* Graduate Student, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University  
\*\*\*\* Graduate Student, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University  
\*\*\*\*\* Graduate Student, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University  
\*\*\*\*\* Graduate Student, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University  
\*\*\*\*\* Undergraduate Student, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University  
\*\*\*\*\* Graduate Student, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University  
\*\*\*\*\* Undergraduate Student, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University

## 壹、緒論

### 一、前言

自二十世紀中期以來，金屬、陶瓷、有機高分子樹脂以是人類合成工業界級生活必需品主要的組成材料。伴隨著光電高科技產業快速且蓬勃的發展，產業界對於材料的需求與限制更是日益擴增，現今傳統有機高分子材料所具備良好的柔韌機械性質及易改質等特性已經不敷需求，因此新穎功能性奈米複合材料的合成研究逐漸受到重視，學術界與產業界正積極地投入材料科技合成技術的研發與研究，以期開發出更具經濟競爭力與功能性更全面的材料。

### 二、研究動機

有機壓克力樹脂(acrylic resin)是一類質輕具有耐天候性、電絕緣性及加工性良好易於成型等優點的光學用有機材料，因為製程上簡單且成本低，可大量製造，而樹脂材料在工業上的應用的優勢為材料合成後溶劑容易揮發且具有耐化學藥品性質、熱塑性、高硬度及良好透明度等等，且折射率與光學玻璃相近，故稱為強韌性光學塑料，又被稱為玻璃樹脂。綜合上述優點，有機壓克力樹脂在光電高科技產業上的應用十分廣泛，且逐漸被應用於特殊功能性微電子元件製備中，常被用於電子絕緣材料、光學材料塗層與液晶顯示器材料。

溶膠—凝膠法合成技術主要應用於製備奈米複合材料的塊材，或將黏稠狀的複合材料預聚物藉由旋轉塗佈法、浸入塗佈法、滾壓塗佈法、噴霧法或電泳法等操作方式將複合材料預聚物均勻的附著在玻璃、陶瓷及塑膠表面上，以製成透光的光學鍍膜、保護用鍍膜或光學材料的元件。目前溶膠-凝膠法被廣泛的運用於光電高科技產業各項元件領域，如：光電材料、電子材料、結構材料、化學材料、生醫材料、工程材料及各類光學元件感應零件、雷射、增強光線強度對比鍍膜等材料的合成。

本實驗選用分子中含有一個活性羥基與三個活性烯基的壓克力 SR-444 單體做為奈米複合材料有機基材的合成原料，期望合成出具有透明度、高硬度、高耐磨性且耐熱性佳的有機/無機奈米複合材料(organic/inorganic composite materials)，SR-444 單體上的活性羥基能與其他矽醇中間物上活性羥基進行熱聚縮合反應，形成更完整的網狀共價結構，有助於提升複合材料之耐熱性質。

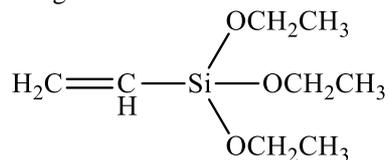
此外本實驗亦選用壓克力 DPGDA 單體，由於此單體含有二個活性烯基可進行自由基光聚合反應，且其端基上含有活性烯基的側鏈鏈長較長，合成後可以有效緩和網狀共價結構的空間緊密程度，使聚合物能表現出更加優異的耐磨性與硬度。

## 貳、實驗方法

### 一、實驗藥品

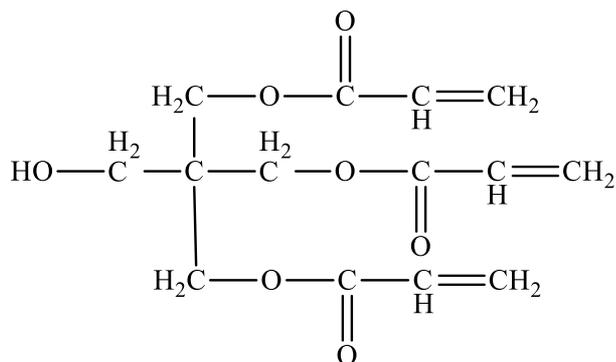
1. 矽氧烷偶合劑：Vinyl triethoxysilane(簡稱：VTES)，作為有機改質劑使用，分子量為

190.10g/mole。

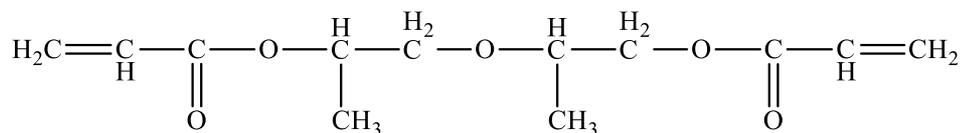


2.有機壓克力樹脂：作為材料基質使用

(1)Pentaerythritol triacrylate(商品型號：SR-444)，分子量為 298.28g/mole。



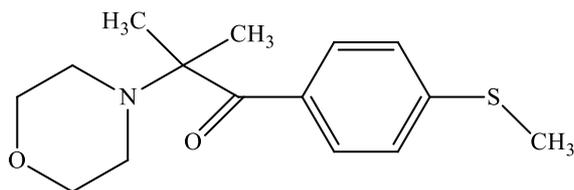
(2)Dipropylene Glycol Diacrylate(簡稱：DPGDA)，分子量為 242.27g/mole。



3.無機金屬氧化物：

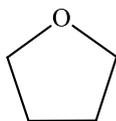
粉體級三氧化二鉍  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ，分子量為 465.96g/mole。

4.光起始劑：2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanone(簡稱：光起始劑 chemcure-709)，分子量為 279.15g/mole。



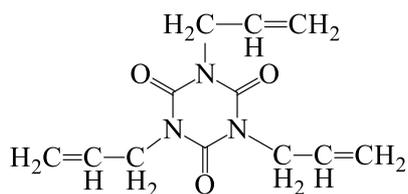
5.溶劑：

Tetrahydrofuran(簡稱：THF)，分子量為 72.11g/mole，Aldrich，購自景明化工股份有限公司。



6. 架橋劑：

Triallyl isocyanurate(簡稱：TAIC)，分子量為 249.27g/mole。



## 二、實驗儀器

1. 傅立葉轉換紅外線光譜儀

廠商：Thermo Electron Corporation 型號：Nicolet 6700

2. 熱重量分析儀

廠商：Perkin-Elme 型號：Pyris 6 TGA

3. 紫外線可見光光譜儀

廠商：Varian 型號：Varian Cary 5000

4. 旋轉塗佈機

廠商：詠欣股份有限公司(YSC) 型號：PM490

5. 硬度測試

廠商：錦亮科技股份有限公司 型號：B-3084 T3 鉛筆硬度計

6. 厚度測試計

廠商：汝軒科技有限公司 型號：QuaNix4500

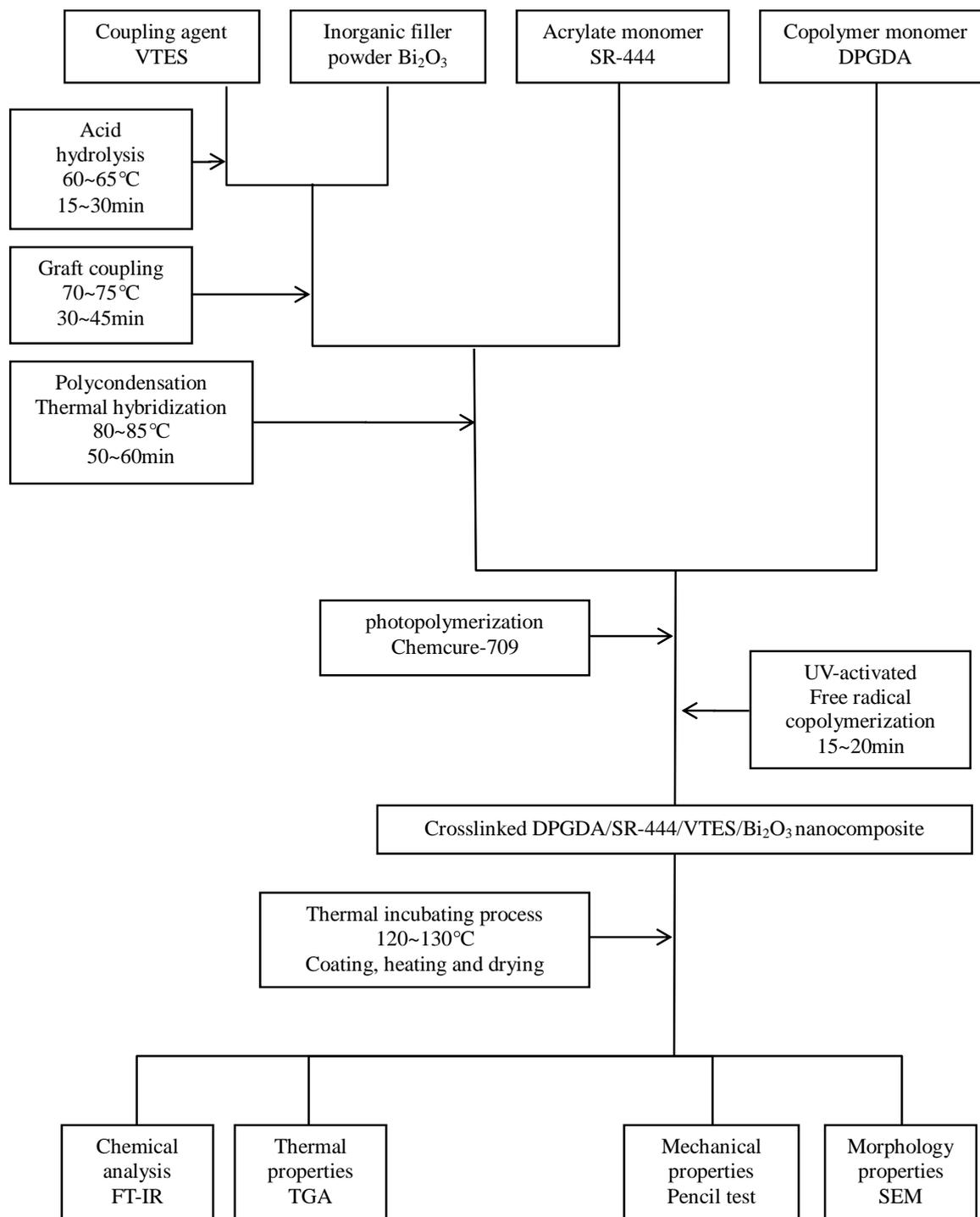
7. 場發射掃描式電子顯微鏡

型號：Hitachi-4700

8. UV 光硬化乾燥機

廠商：UV Light(光源公司) 型號：GY181M

### 參、實驗流程



## 肆、鑑定與分析

### 一、高分子官能基鑑定

#### 傅立葉轉換紅外線光譜分析儀(FT-IR)實驗

取少量複合物點在以 KBr 壓製成的薄片上，利用 FT-IR 光譜分析儀進行掃描分析，掃描範圍從 4000 至 400cm<sup>-1</sup>，掃描次數為 32 次/分鐘，解析度為 4cm<sup>-1</sup>。以此方法由特定官能基之吸收峰加以鑑定。

### 二、薄膜測試

#### (一) 鉛筆硬度測試

將樣品以塗佈棒均勻塗佈於已清潔處理過冷軋鋼片上(150×70×1mm)，置於 150~160°C烘箱中加熱，以鉛筆硬度計對分段加熱硬化後的塗膜進行刮痕試驗。其測試步驟如下所述：

1. 將儀器平放在試片上(假如試驗片比儀器小，請將試驗片放在儀器前端，並且把墊片放置於儀器前端下方，目的是使儀器保持水平)。
2. 用刀片削鉛筆，使筆心凸出部分為約 3~5mm，並在砂紙上磨平，再將鉛筆插入儀器固定槽內，使筆心與試片接觸後，固定鎖緊，移開墊片。
3. 用拇指與中指抓在兩個輪子中心，將儀器從後往前推約 1~2cm 即可，移開儀器，用橡皮擦將畫過的鉛筆擦掉(推儀器時，請勿施加任何壓力)。
4. 判別硬度，看試片有無刮痕，建議試片最少做三個位置以上，取平均值。

例如：使用 H 鉛筆，對塗膜進行刮痕試驗，表面無刮痕；使用 2H 鉛筆，對塗膜進行刮痕試驗表面也無刮痕；使用 3H 鉛筆，對塗膜進行刮痕試驗表面有刮痕，則試驗片塗膜之硬度為：2H。

5. 注意：削鉛筆時，筆尖請勿削尖，應保持平的，使用過後鉛筆心會鈍掉，下一次使用時，請在砂紙上將筆心磨平。判別硬度：鉛筆之硬度依序由硬至軟為：9H、8H、7H、6H、5H、4H、3H、2H、H、F、HB、B、2B、3B、4B、5B、6B，其中 9H 為最硬，6B 為最軟。用相鄰硬度二支鉛筆進行刮痕試驗後，表面無刮痕鉛筆之硬度記號，即為塗膜耐刮值。

#### (二) 附著力測試

利用附著力試驗刮刀，切割塗膜，由其切割傷痕，判定對基材附著性是否良好。將樣品以塗佈棒均勻塗佈於已清潔處理過冷軋鋼片上(150×70×1mm)，以測試刮刀於試片中央處，分別縱橫垂直割劃 11 條平行線，將試片割劃成 100 個 1mm<sup>2</sup> 大小的棋盤狀切痕。

判定方法：以放大鏡觀察塗膜傷痕狀態，依照表 1 所示之評價點數，判定樣品對基材的附著力。

表 1 附著力試驗之評定點數表

評定點數	損傷狀態
9~10	每一條割痕，兩邊平滑且細，割痕之交叉點以及正方形每一方格內，無任何剝落現象。
7~8	切割之交叉點稍微剝落，正方形每一方格無剝落現象，而缺損部分之面積在總正方形面積之 5% 以內。
5~6	切割之兩側與交叉點有剝落，缺損部分之面積為總正方形面積之 5~15%。
3~4	切割所引起之剝落寬度較廣，缺損部分之面積為總正方形面積之 15~35%。
1~2	由於切割所造成之剝落寬度較評定 4 點更廣。缺損部分之面積為總正方形面積之 35~65%。
0	剝落面積為總正方形面積之 65% 以上者。

## 二、材料耐熱性測試及表面型態

### (一) TGA 熱重損失分析

將材料於 150~160°C 真空乾燥後，取 5~8mg 置於樣品盤中，氮氣流量為 20mL/min，溫度計畫為升溫速率 15°C/min 由 50°C 加熱至 700°C，在加熱過程中，樣品會受熱斷鏈分解成小分子，小分子逸失後造成重量損失。在利用 DTG 微分熱重法，計算出樣品的熱裂解溫度 Td。

### (二) 表面型態 FE-SEM 測試

將已製備好的塊材於真空環境下，在樣品鍍上鉑金以增加導電性，水平放入真空室中進行觀察分析樣品的表面型態及奈米粒子的顆粒大小與分散情形。

## 伍、結果與討論

### 一、VTES 矽氧烷偶合劑酸水解之 FT-IR 鑑定分析

圖 1 為純 VTES 矽氧烷偶合劑 FT-IR 光譜圖，此步驟主要觀測 Si-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 鍵結位置的吸收峰則在 786cm<sup>-1</sup> 處可觀測其特定吸收峰，此吸收峰為 Si-(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 官能基對稱伸展振動吸收峰 (symmetrical stretching vibration)。

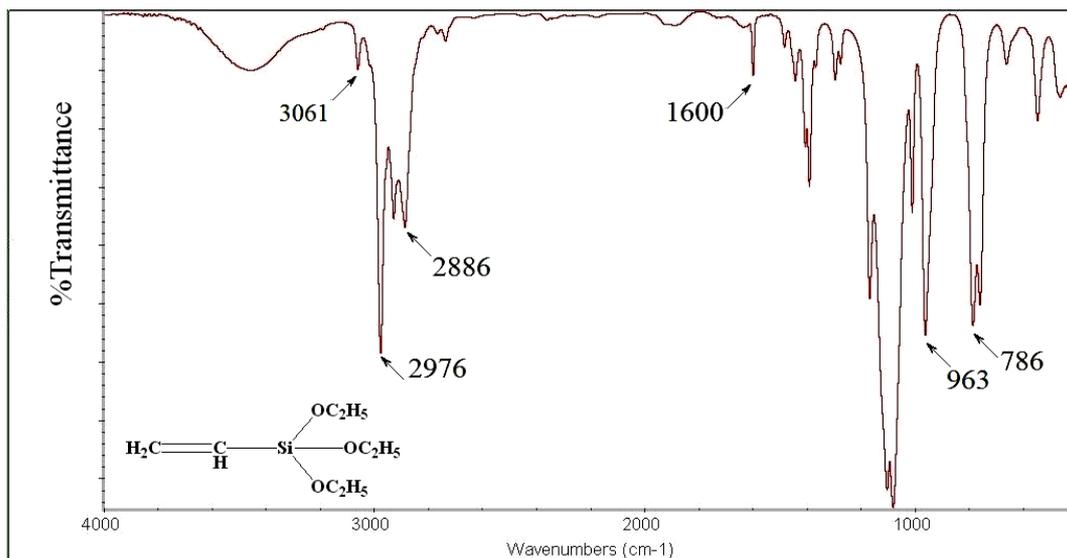


圖 1 純 VTES 矽氧烷偶合劑之 FT-IR 光譜圖

透過 FT-IR 光譜儀檢測分析 VTES 矽氧烷偶合劑的酸水解反應，當加入適量稀鹽酸水溶液使酸性環境達到 pH2~3 後，將溫度控制在 60~65°C，由圖 2 中可以發現純的 VTES 矽氧烷偶合劑上的 Si-(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 官能基在 786cm<sup>-1</sup> 有吸收峰，在經過 15 分鐘後，Si-(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 官能基吸收峰已經消失，同時在 900cm<sup>-1</sup> 附近即出現明顯的吸收峰，而此吸收峰可解讀為 VTES 經酸水解反應後所形成矽醇中間物所含有活性 Si-OH 官能基吸收峰，當酸水解反應繼續進行至 45 分鐘時，會發現 900cm<sup>-1</sup> 吸收峰的強度不再增加，其原因是因為隨著反應時間拉長活性 Si-OH 官能基間會產生自身的脫水縮合反應形成 Si-O-Si 鍵結，使活性 Si-OH 官能基吸收峰逐漸減弱，若繼續延長酸水解反應時間可能會減少活性 Si-OH 官能基能夠有效進行反應的鍵結數量，使複合物的網狀結構無法如預期的組成，為此 VTES 矽氧烷偶合劑酸水解的最佳反應時間選定為 30~45 分鐘，酸性反應環境約為 pH2~3。

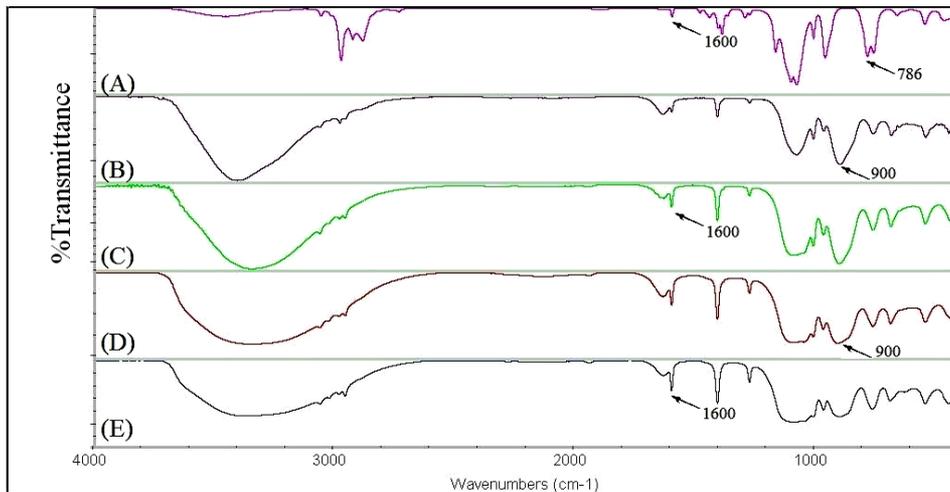


圖 2 VTES 酸水解 IR 光譜圖

註：1.VTES 0.2g；反應溫度為 60~65°C；溶液 pH 值為 2.5。

2.反應時間為(A)0 分鐘；(B)15 分鐘；(C)30 分鐘；(D)45 分鐘；(E)60 分鐘。

## 二、合成 VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之 FT-IR 鑑定分析

先找尋合成 VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合物的最佳反應時間，首先秤取 0.2g 的 VTES 矽氧烷偶合劑依據酸水解的最佳反應條件進行酸水解得到矽醇中間物，接著將矽醇中間物與 0.04g 經過前處理的無機金屬微粒 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 70~75°C 的溫度下進行表面親有機化改質反應。如圖 3 所示，活性 Si-OH 的特徵吸收峰 900cm<sup>-1</sup> 會因為與無機金屬進行縮合反應行程 Si-O-Bi 共價鍵結形態而有逐步的下降，當反應進行到 60 分鐘時，發現 900cm<sup>-1</sup> 對比反應時間 45 分鐘時並沒有更加明顯的下降，推估矽醇中間物與無機金屬的縮合反應以大致結束，且後續為了使 VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料能與接下來的有機壓克力單體 SR-444 上的活性羥基進行熱縮聚合反應選定 VTES 矽醇中間物與無機微粒的縮合反應最佳時間為 30~45 分鐘，此時間下能保存部分 Si-OH 官能基以及活性烯基在光譜上 1600cm<sup>-1</sup> 的吸收峰，以利於熱縮聚合以及自由基光聚合反應進行。

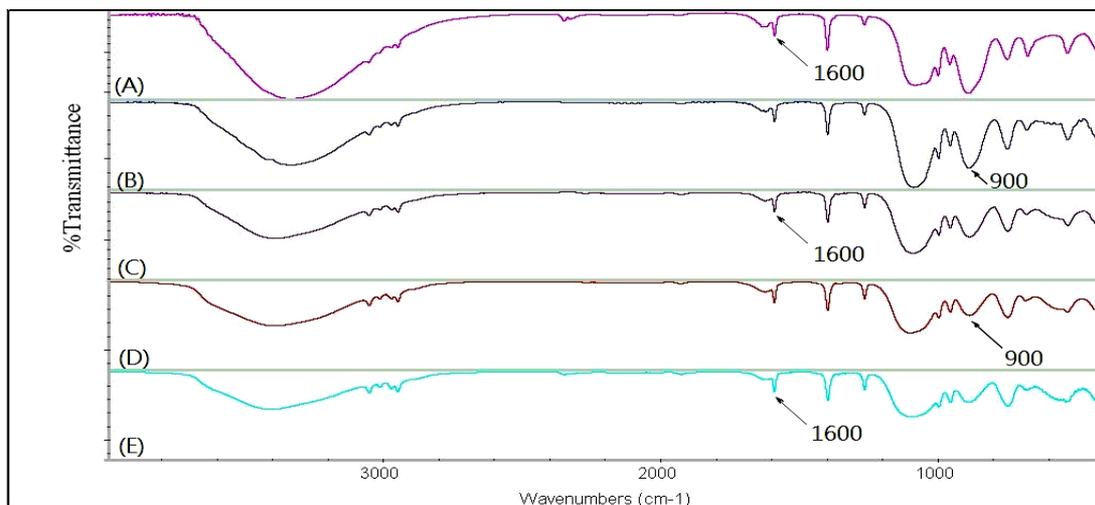


圖 3 VTES 矽醇中間物與 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 無機金屬微粒縮合反應之 IR 光譜圖

註：1.VTES 0.2g；Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 無機金屬微粒 0.04g；反應溫度為 70~75°C。

2.反應時間為(A)0 分鐘；(B)15 分鐘；(C)30 分鐘；(D)45 分鐘；(E)60 分鐘。

接著尋找 VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合物合成時的最佳配方用量比，將無機金屬微粒 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比例由 9.1wt% 逐步增加到 28.6%，透過圖 4 光譜圖上活性 Si-OH 吸收峰 900cm<sup>-1</sup> 的消長來推斷無機金屬微粒增加，金屬微粒有透過表面的活性羥基與 VTES 的矽醇中間物進行脫水反應形成出 Si-O-Bi 的共價鍵結形式。

由圖 4(B)可以發現當無機金屬微粒添加到 0.04g 時，光譜圖上矽醇中間物的 Si-OH 官能基吸收峰 900cm<sup>-1</sup> 有明顯下降，無機金屬微粒添加到 0.06g 時，900cm<sup>-1</sup> 的吸收峰下降趨緩，表示 VTES 趨近於完成反映，不需再加 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，故選用合成 VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合物最佳配方用量比為 0.2/0.04。

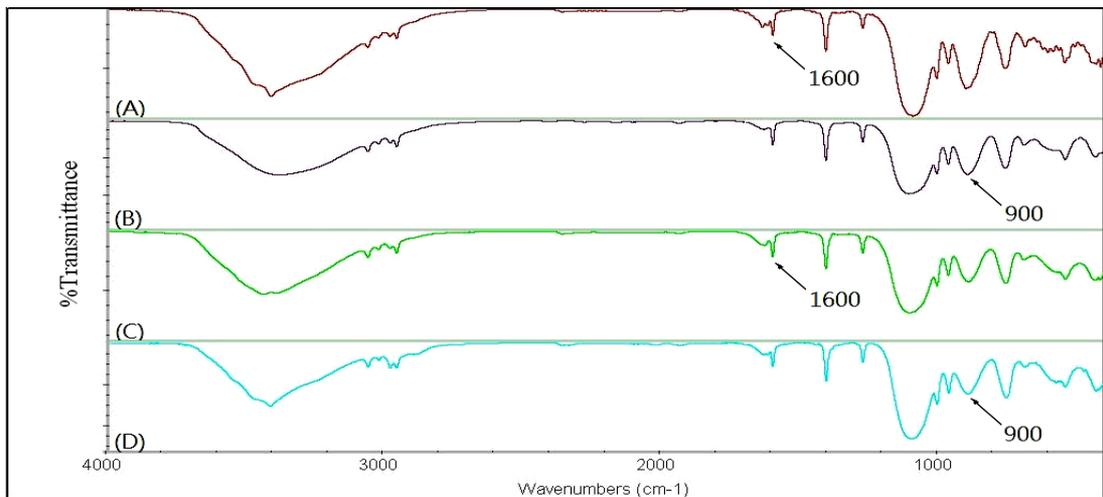


圖 4 VTES 矽醇中間物與不同配方用量  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  金屬縮合反應之 IR 光譜圖

註：1. VTES 0.2g；反應時間為 30 分鐘；反應溫度為 70~75°C。

2. VTES/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的比例為(A)9.1wt%；(B)16.7wt%；(C)23.1wt%；(D)28.6wt%。

### 三、合成 SR-444/VTES/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 複合物之 FT-IR 鑑定分析

從圖 5(D)可以觀察到 SR-444/VTES/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  複合物上的活性 Si-OH 官能基經反應消耗，其  $900\text{cm}^{-1}$  吸收峰強度有所減少而 Si-O-C 對應  $1100\sim 1200\text{cm}^{-1}$  吸收峰則有所增強，代表 SR-444/VTES/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  複合物中的活性 Si-OH 官能基已經與 SR-444 有機壓克力單體上的活性羥基或活性 Bi-OH 官能基進行脫水縮合反應。從圖 4-5(D)和圖 5(E)可以發現當 SR-444 用量從 0.8g 增加到 1.0g 時，SR-444/VTES/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  複合物上 Si-OH 官能基  $900\text{cm}^{-1}$  吸收峰對比 SR-444 用量為 0.8g 時並沒有更加縮小且未完全消失，但當反應物密封置於烘箱使反應溫度提升至  $120\sim 130^\circ\text{C}$  反應約 10 分鐘後，由圖 4-5(F)可以觀察到 SR-444/VTES/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  複合物上的活性 Si-OH 官能基已經反應消耗，其  $900\text{cm}^{-1}$  吸收峰強度完全消失而 Si-O-C 之對應  $1100\sim 1200\text{cm}^{-1}$  吸收峰增強變寬，代表 SR-444/VTES/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  複合物中剩餘未反應的活性 Si-OH 官能基已經與 SR-444 有機壓克力單體上的活性羥基或活性 Bi-OH 官能基完全反應。

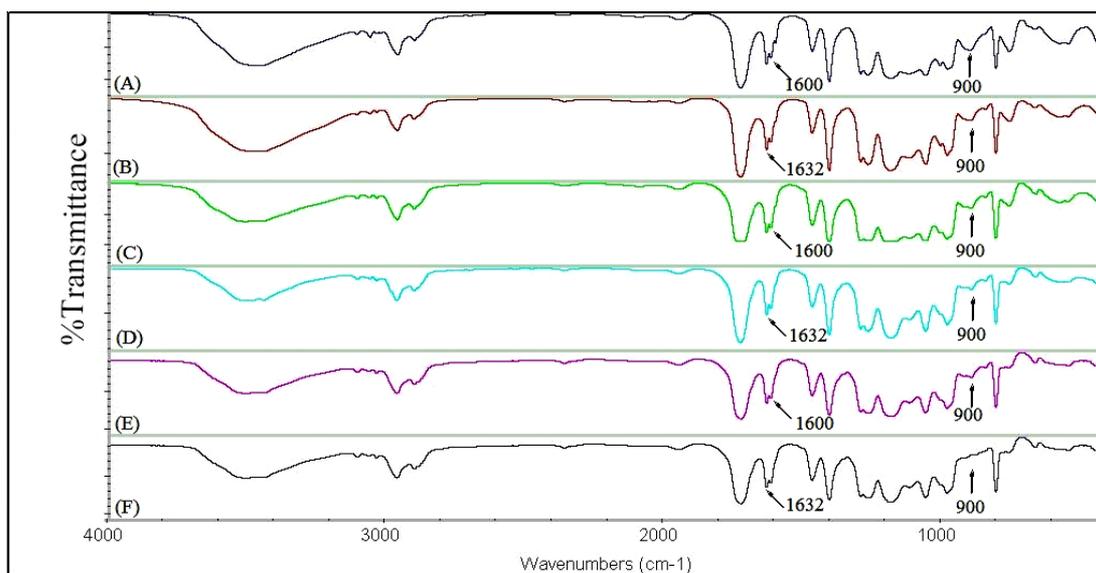


圖 5 SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合物合成利用不同配方用量反應之 IR 光譜圖

註：1. VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配方用量為 0.2/0.04；反應溫度為 75~80°C；反應時間為 60 分鐘。

2. SR-444 有機壓克力單體配方用量為(A)0.20g；(B)0.40g；(C)0.60g；(D)0.80g；(E)1.00g。

3. (F)為(E)加熱反應後置入 120~130°C烘箱 10 分鐘後結果圖。

#### 四、複合材料之熱性質分析

##### (一) SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合物的 TGA 檢測分析

由圖 6 熱重損失分析儀檢測結果得知調整 SR-444 單體用量合成複合材料編號 B1~B5 系列的 SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合物其總體耐熱性分別為 460.22~482.05°C比純的 SR-444 合成出的有機壓克力提升 46.69~68.52°C，此時材料耐熱性的提升可能因為提高有機複合物分子鏈間網狀共價鍵結的機會，進而增加聚合鏈間的平均分子量，使得聚合鏈分子間相互緊密纏繞形成穩定的分子結構。

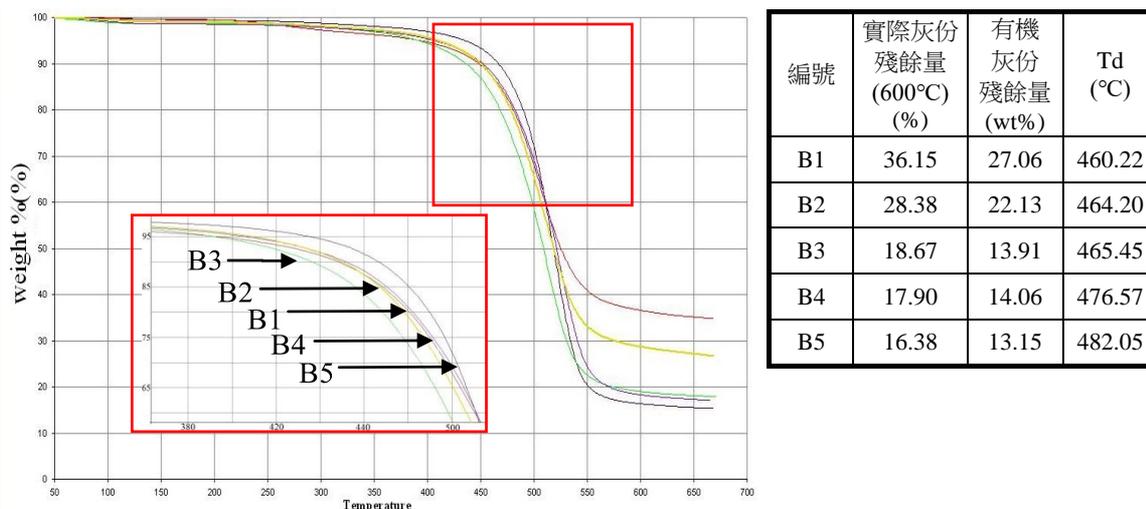


圖 6 不同配方用量之 SR-444 有機壓克力單體合成 SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合物之 TGA 曲線圖

註：1. VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反應配方用量為 0.24g 且組成比為 0.20/0.04。

2. SR-444 有機壓克力單體反應配方用量為 (B1)0.20g；(B2)0.40g；(B3)0.60g (B4)0.80 g；(B5)1.00 g。

由圖 6 附表可看出 SR-444 有機壓克力單體添加量為 0.20~1.00g 時，複合材料的耐熱性 Td 值會隨著 SR-444 的用量提高而從 460.22°C 升至 482.05°C，由實驗結果得知 SR-444 有機單體用量提高至 0.80g 以上時，經縮聚合與光聚合反應形成網狀結構複合材料之耐熱性 Td 值有明顯提升，當 SR-444 有機壓克力單體與 VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合物配方用量比為 1.00/0.20/0.04 時，因 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的高熱穩定性，使耐熱性 Td 值可以達到 482.05°C，比起純 SR-444 有機壓克力合成出的壓克力 Td 值高出 68.52°C。表示 VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合物中之無機組成對材料熱裂解時形成理想熱傳導屏障或因各組成分子間存在穩定的網狀共價結構而使材料具有更佳之耐熱性。

## (二) DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料的 TGA 檢測分析

由圖 7 熱重損失分析儀檢測材料耐熱性結果可以得知，藉由將 DPGDA 有機單體配方用量從 0.40g 逐步增量至 1.00g 合成 DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料分別標記編號為 C1~C4，其材料的 Td 值介於 456.43~443.22°C，隨著提高 DPGDA 有機單體用量使得合成複合材料時，可以減少 VTES 偶合劑中因為短鏈活性烯基接觸進行聚合反應產生的立體障礙排擠現象，促使複合材料中分子能順利形成巨大且緊密的網狀共價鍵結，當 DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料組成配方用量比為 0.40~1.00/0.80/0.20/0.04 時，複合材料的耐熱性 Td 值與編號 B4 不含 DPGDA 組成者的耐熱性 Td 值相比下降了 20.14~33.35°C，推論是因為 DPGDA 有機單體的長鏈狀分子結構進行共聚合反應後易形成直鏈式或分枝狀的共聚物，複合材料受到高熱時分子鏈容易因熱攪動而斷鏈，對其耐熱性 Td 值造成不良影響。

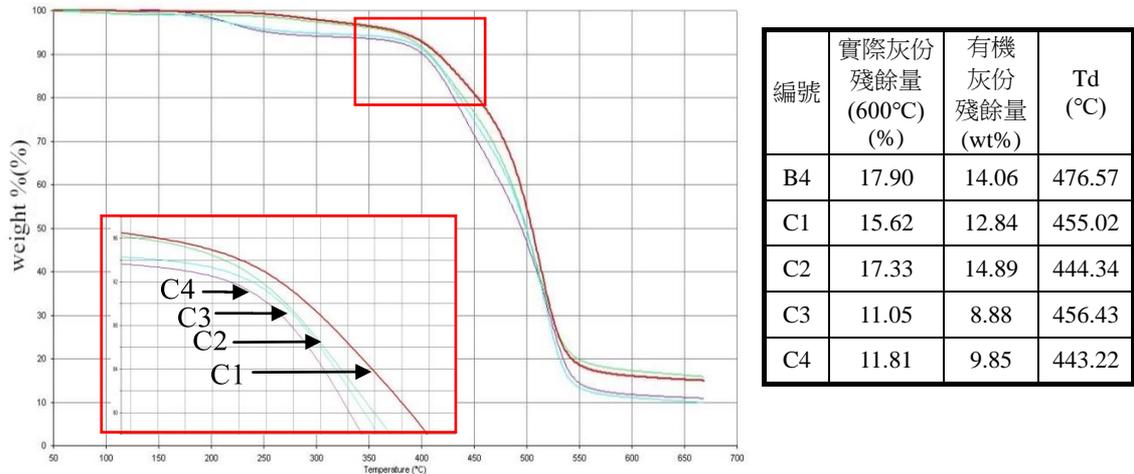


圖 7 不同配方用量 DPGDA 有機壓克力單體合成 DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合物之 TGA 曲線圖

註：1.SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反應配方用量為 1.04g 且組成比為 0.80/0.20/0.04。

2.DPGDA 有機壓克力單體反應配方用量為(C1)0.40g；(C2)0.60 g；(C3)0.80 g；(C4)1.00 g。

### (三) DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光學薄膜鉛筆硬度和附著力測試

當 SR-444 單體合成的壓克力加入經表面親有機化改質後的無機微粒 VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製備出編號為 B1~B5 之光學薄膜，透過鉛筆硬度測試，這些複合材料硬度高達 6~7H，此薄膜能硬度上升是因為添加經 VTES 矽氧烷偶合劑有機化改質後的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 無機金屬微粒能均勻分散在有機基材內並與有機基材形成穩定態網狀共價鍵結使複合材料的硬度提升，SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料中聚合鏈分子上含有的數個活性烯基可與 VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的活性烯基進行多層次自由基聚合反應，增強複合材料內部各組成成份鍵結，形成穩定態的化學網狀共價結構。而對於提升複合材料附著力方面，SR-444 有機壓克力單體與 VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合物進行縮聚合反應後，所產生柔軟脂肪族側鏈端基的極性-OH 官能基可增加塗佈光學玻璃表層鍵結相吸力，使光學薄膜的附著力可由 5 提升至 6~7。

表 2 DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料之附著力與鉛筆硬度

編號	DPGDA(g)	SR-444(g)	VTES(g)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	無機物總含量(%)	附著力	鉛筆硬度
A1	1.00	-	-	-	-	2	3H
A2	-	1.00	-	-	-	5	5H
B1	-	0.20	0.20	0.04	9.09	6	5H
B2	-	0.40	0.20	0.04	6.25	6	6H
B3	-	0.60	0.20	0.04	4.76	7	6H
B4	-	0.80	0.20	0.04	3.85	7	7H
B5	-	1.00	0.20	0.04	3.23	7	7H
D1'	0.40	0.80	0.20	0.04	2.30	8	9H
D2'	0.60	0.80	0.20	0.04	2.06	8	8H
D3'	0.80	0.80	0.20	0.04	1.87	8	8H
D4'	1.00	0.80	0.20	0.04	1.71	7	7H

註：1. 光學薄膜平均厚度為 1.5~2.5 $\mu$ m

2. D1'~D4' TAIC 用量為 0.30g；光起始劑 Chemcure-709 用量為 0.01g

#### (四) DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光學薄膜之表面形態學分析

圖 8 為 DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料放大倍率  $1.5 \times 10^4$  倍之 SEM 圖，其 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 無機微粒含量為 2.06 wt%，可觀察到並無明顯團聚現象發生且薄膜表面並無發現孔洞或裂痕等缺陷結構，表示所添加於有機基材中的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 無機微粒能均勻分散在有機基材中。

圖 9 為 DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料放大倍率  $1.5 \times 10^5$  倍之 SEM 圖，其中的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 無機微粒含量為 2.06wt%，由圖中可確定其複合材料內 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒平均大小為 80~90nm，符合奈米級複合材料尺寸大小的限制，印證本研究已順利合成出有機/無機奈米複合材料。

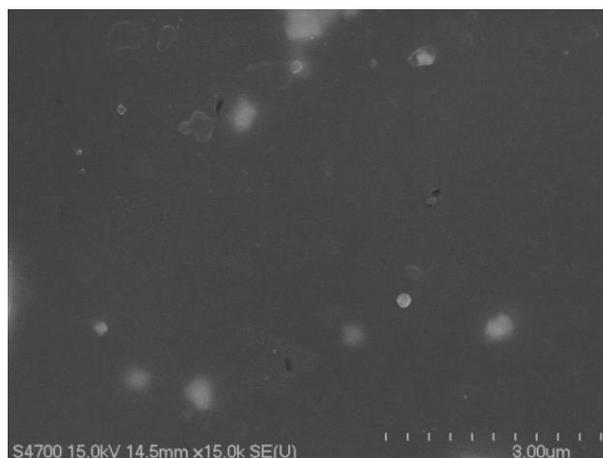


圖 8 DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料之 SEM 圖

註：Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 無機含量為 2.06wt%。放大倍率為  $1.5 \times 10^4$  倍

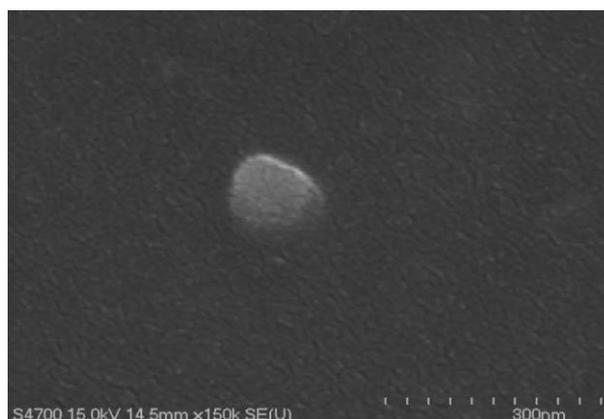


圖 9 DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料之 SEM 圖

註：1. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 無機含量為 2.06wt%。放大倍率為  $1.5 \times 10^5$  倍

#### (五) DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光學薄膜之 UV-Vis 透光率分析

本實驗利用紫外線可見光光譜儀對複合材料進行光學薄膜的光穿透性測性，將不同配方用量組成的 DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料藉由旋轉塗佈機塗佈於光學玻璃上，並放入 120~130°C 烘箱進行高溫乾燥硬化後形成光學薄膜，經紫外線可見光光譜儀檢測，掃描光區範圍為波長 800 至 300nm 之間，掃描速度為 600nm/min，掃描間隔為 1nm，測量時變動波長相對於光穿透度(%T)之變化結果。

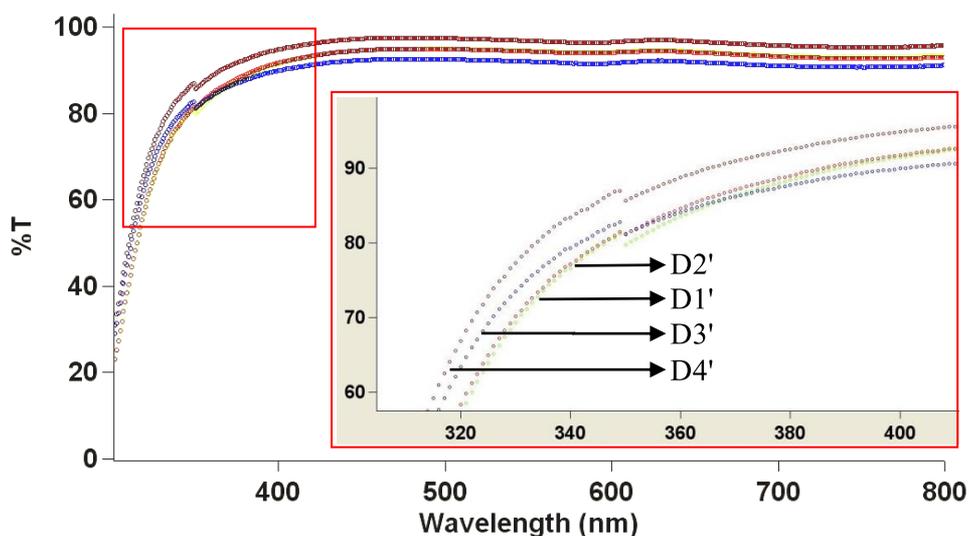


圖 10 DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料之 UV 光譜圖

註：1. DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配方用量為(D1')0.40/0.80/0.20/0.04；(D2')0.60/0.80/0.20/0.04；  
(D3')0.80/0.80/0.20/0.04；(D4')1.00/0.80/0.20/0.04

2. 架橋劑 TAIC 用量為 0.30g；光起始劑 Chemcure-709 用量為 0.01g。

由圖 10 實驗結果顯示 DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光學薄膜隨著 DPGDA 有機壓克力單體配方組成用量由 0.40g 增加至 1.00g，其可見光的穿透度可保持在 90% 以上，複合材料在可見光區具有高穿透度表示複合物中的有機基材與 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 無機填充物之間有很好的相容性，並沒有明顯的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 無機微粒團聚現象，且複合材料在紫外光區範圍(波長 300~380nm 以下)有強的紫外光吸收阻隔特性，可使有機/無機複合材料的紫外光區光穿透度快速降至 20~30% 以下，呈現部分紫外光吸收遮蔽效應，增加材料在特殊光電材料的應用價值。

## 陸、實驗結論

1. 由 TGA 檢測分析得知，有機壓克力單體 DPGDA、SR-444 與經矽氧烷偶合劑 VTES 親有機化改質後的無機氧化物 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合成 DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 奈米複合材料熱裂解溫度提升至 456.43°C，相較於純 DPGDA 與純 SR-444 合成的壓克力，其耐熱性 Td 值可分別提升 53.25°C 與 41.69°C，顯示製備之奈米複合材料具有良好的熱穩定性質。
2. 透過添加少量的架橋劑 TAIC，可以有效的改善有機單體 DPGDA 中柔軟的長鏈對於 DPGDA/SR-444/VTES/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料結構上帶來不利的影響，讓複合材料中的網狀共價結構更加穩定，使耐熱性 Td 值可以進一步的由 456.43°C 提高至 475.36°C。
3. 由場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)分析光學薄膜的微粒粒徑，當無機金屬氧化物 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量為 1.71~2.30w% 的奈米光學薄膜平均粒徑約為 80~90nm，符合奈米級複合材料的條件。

## 參考文獻

- [1] K. Ha, J. S. Park, K. S. Oh, Y. S. Zhou, Y. S. Chun, Y. J. Lee and K. B. Yoon, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, 72, 91.
- [2] S. Mallakpour and A. Barati, *Prog. Org. Coat.*, 2011, 71, 391.
- [3] Z. Ahmad, F. A. Sagheer, A. A. Arbash and A. A. M. Ali, *J. Non-cryst. Solids*, 2009, 355, 507.
- [4] H. Sugimoto, K. Daimatsu, E. Nakanishi, Y. Ogasawara, T. Yasumura and K. Inomata, *Polym.*, 2006, 47, 3754.
- [5] D. J. Siegwart, W. Wu, M. Mandalaywala, M. Tamir, T. Sarbu, M. S. Silverstein, T. Kowalewski, J. O. Hollinger and K. Matyjaszewski, *Polym.*, 2007, 48, 7279.
- [6] A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, J. M. L. Cuesta and D. Ruch, *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, 94, 1373.
- [7] A. Abdolmaleki, S. Mallakpour and S. Borandeh, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257, 6725.
- [8] R. R. Komarnenis and D. M. Roy, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1984, 32, 347.
- [9] S. W. Chuang, S. L. Chung Hsu and C. L. Hsu, *J. Power Sources*, 2007, 168, 172.
- [10] A. Olad and B. Naseri, *Prog. Org. Coat.*, 2010, 67, 233.
- [11] S. M. Krishnan, *Prog. Org. Coat.*, 2006, 57, 383.

- [12] L. Zhang and J. Ma, *Compos. Sci. Technol.*, 2010, 70, 1265.
- [13] I. D. Sideridou and M. M. Karabela, *Dent. Mater.*, 2009, 25, 1315.
- [14] Y. Xie, C.A.S. Hill, Z. Xiao, H. Militz and C. Mai, *Compos. Part A.*, 2010, 41, 806.
- [15] S. Madbouly and J. Otaigbe, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, 34, 1283.
- [16] F. Kurayama, S. Suzuki, T. Oyamada, T. Furusawa, M. Sato and N. Suzuki, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, 349, 70.
- [17] J. Calabria A, W. L. Vasconcelos, D. J. Daniel, R. Chater, D. McPhail and A. R. Boccaccini, *Constr. Build. Mater.*, 2010, 24, 384.
- [18] P. Frach and K. Goedicke, *Surf. Coat. Technol.*, 2003, 174, 774.
- [19] T. L. Li and S. C. Hsu, *Thin Solid Films*, 2010, 518, 6761.
- [20] 李世陽，工業材料，2002。
- [21] 馬振基、張文吉，塑膠資訊，2002。
- [22] 陳中屏，工業技術研究院化學工業研究所，奈米技術與應用，2002。
- [23] X. Z. Ding, Z. Z. Qi and Y. Z. He, *J. Mater. Sci.*, 1995, 14, 21.
- [24] W. Chen, L. Feng and B. Qu, *Solid State Commun.*, 2004, 130, 259.

