

SR-494/GMA/VTMS/ZnO 有機/無機 奈米複合材料合成與性質之研究

陳榮輝* 趙芳鈺** 彭御鈞***

摘要

本研究是利用溶膠-凝膠法製備具耐熱性佳、高透光性、UV 遮蔽性及符合抗靜電範圍之 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 奈米複合材料。首先將 VTMS 經 pH 2~3 酸性水溶液水解得到矽醇中間物，再添加無機金屬微粒 ZnO 能經由有機化改質反應順利共價鍵結至有機基材上，接若將此 VTMS/ZnO 複合物中活性-OH 官能基與環氧樹脂 GMA 行開環反應，合成 GMA/VTMS/ZnO 複合物，最後加入有機壓克力單體 SR-494 與 GMA/VTMS/ZnO 複合物中的活性烯基進行多次紫外光自由基光聚合反應產生理想程度的網狀共價鍵結結構，以提升材料的耐熱性質、UV 光遮蔽性、抗靜電性及機械性質，合成理想光電高科技產業使用之奈米複合材料。合成時，使用 FT-IR 光譜儀來確定其最佳反應條件與最佳組成用量；並利用 TGA 之熱性質測試、抗靜電測試、UV-Vis 穿透度測試、硬度及附著力等測試對其耐熱性質、透明性、紫外光遮蔽性、導電性及機械物性等性質進行分析。實驗結果顯示這些複合材料其耐熱性 Td 值最高可達 421.42°C，較純環氧樹脂的 Td 值高約 76.71°C 且在可見光區光穿透度達 85% 以上並有良好 UV 光遮蔽之效果；材料之表面電阻值符合抗靜電範圍($10^6 \sim 10^{12} \Omega/\text{sq}$)；硬度可達 8H 與 4B 的附著力；最後奈米光學薄膜經掃描式電子顯微鏡(SEM)檢測結果在 ZnO 微粒占整體含量 3.85 微粒均勻分佈且平均粒徑小於 100nm 符合奈米材料的範圍。

關鍵詞：有機壓克力單體 SR-494、環氧樹脂 GMA、耐熱性、UV 遮蔽性

投稿日期：2020/04/23；接受日期：2020/06/11

* 高雄師範大學化學系教授

** 高雄師範大學化學系研究生

*** 高雄師範大學化學系專題生

Synthesis and Properties of SR-494/GMA/VTMS/ZnO Organic/Inorganic Nanocomposites

Jung-Hui Chen^{*} Fang-Yu Chao^{**} Yu-Chun Peng^{***}

Abstract

This research is to synthesis SR-494/GMA/VTMS/ZnO nanocomposite materials with good high heat resistance, good transparence in visible, UV-shielding and anti-static properties by sol-gel reaction. Firstly, the VTMS was performed the silanol intermediates by hydrolysis in pH2~3 acid solution. The inorganic fillers of powder ZnO could be successfully coupled and crosslinked to SR-494/GMA organic matrices with these silanols of VTMS coupling agents. The remained active-OH functional groups of the VTMS/ZnO complexes graft polymerized with active epoxide group of GMA to get GMA/VTMS/ZnO composites by ring-opening polycondensation Therefore, the GMA/VTMS/ZnO complexes would be successfully prepared. Finally, in order to improve the thermal resistant, UV-shielding, good anti-static and mechanical properties, the SR-494 acrylate monomers and the GMA/VTMS/ZnO composites were chain polymerized by free radical polymerization to form a perfectly cross-linking structure of orgaic/inorganic nanocomposites.

The chemical bonding formation and the best weight contents of reaction components were identified by FT-IR spectra. The thermal resistance, optical transmittance, surface resistane, and hardness of these nanocomposites were measured by TGA, UV-Vis, super megohmmer and hardness tester respectively. Experimental results showed that these nanocomposites had the best Td value was 421.42°C which was 76.71°C higher than that of pure GMA epoxy resin respectively and 85% transmittance in visible region and UV-shielding properties. The surface resistances (Rs) of SR-494/GMA/VTMS/ZnO hybrid thin films conformed to anti-electrostatic range ($10^6 \sim 10^{12} \Omega/\text{sq}$). The hardness and adhesion of the UV-curing hybrid coatings were as high as 8H and 4B by hardness and cross-cut test. The morphology structures of the hybrid thin films were estimated by SEM. These results showed that the optical thin films were evenly distributed with inorganic colloidal particles and the average particlesize of these nanocomposites less than 100nm that ZnO particles account for 3.85% of the total content.

Keywords: organic acrylate monomer SR-494, epoxy resin GMA, Thermal Resistance, UV-shielding

Submitted: 2020/04/23 ; Accepted: 2020/06/11

^{*} Professor, Department of chemistry, National kaohsing normal university

^{**} Graduate student, Department of chemistry, National kaohsing normal university

^{***} Under graduate student, Department of chemistry, National kaohsing normal university

壹、前言

現今在縝密的光電高科技產業中，需要使用具備多方面特殊功能的材料，因此複合材料 (composite material) 的研究與探討便開始蓬勃發展。複合材料包含基材 (matrix) 和補強材 (reinforcements)，目前高科技業上使用高分子材料，常以有機高分子材料為基材，以有機/無機分子為補強材。傳統高分子複合材料以「物理摻混」的方式，將有機高分子和補強材以庫倫靜電力、偶極力、倫敦力、氫鍵等微弱的分子間作用力進行結合，這樣的方式會因連續相與非連續相的接觸範圍不均，而有較差的相容性，使得材料的耐熱性與抗外力性不佳。現代的複合材料以聚合反應進行「化學鍵結」，用共價網狀鍵來連接有機主體和無機材料，增強複合材料的物理性質以及化學性質。更進一步地，若能讓複合材料的粒徑大小調整到奈米或微米尺度之間，複合材料的多方面性能便能有更豐富的可能與變化。在這科技日新月異的世代，光電產業所遇到的瓶頸逐年增加，為了能夠不斷地跨越現有的困難。如何設計複合材料，讓我們找出能夠兼具高耐熱[1]、高耐磨[2~3]、高強度、抗腐蝕、抗紫外線[4]…等性質的材料，已成為目前最重要的課題。也因此新型有機/無機複合材料的研究與發展，在光電產業中扮演著不可或缺的角色。

貳、實驗部分

一、藥品

1. 有機壓克力單體 (Tetrahydroxyethyl-pentaerythritol tetraacrylate) 來源：新力美科技股份有限公司
2. 環氧樹脂 (Glycidyl methacrylate) 來源：新力美科技股份有限公司
3. 矽氧烷偶合劑：(98% Vinyl trimethoxysilane) 來源：TEDIA
4. 無機金屬氧化物：(99.8% Zinc Oxide) 來源：Acros Organics
5. 溶劑 (Tetrahydrofuran) 來源：Aldrich
6. 37% 鹽酸 (Hydrogen chloride) 來源：日本試藥
7. 光起始劑 (2-Methyl-1-(4-methylthiophenyl)-2-morpholinopropanone) 來源：台灣恆橋實業股份有限公司
8. 有機硬化劑 (開環劑) Pyromellitic dianhydride 來源：景明化工股份有限公司
9. 鹽片 (Potassium bromide) 來源：SIGMA

二、實驗儀器

1. 轉換紅外線光譜儀
Fourier-transform infrared spectrometer (FT-IR)
(1) 廠商：Thermo Electron Corporation
(2) 型號：Nicolet 6700
2. 熱重量分析儀
thermogravimetric analyzer (TGA)
(1) 廠商：Perkin-Elmer
(2) 型號：Pyris 6 TGA

3.紫外線可見光光譜儀

UV-visible absorption spectrometer (UV-vis)

(1)廠商：Varian

(2)型號：Varian Cary 5000

4.紫外光硬化乾燥機

(1)廠商：UV Light (光源公司)

(2)型號：GY181M，燈管光波波長 365nm，強度 860mW/cm²

5.超絕緣儀

super megohmmeter

(1)廠商：HIOKI

(2)型號：SM-8200

6.旋轉塗佈機

(1)廠商：詠欣股份有限公司(YSC)

(2)型號：PM-490

7.硬度測試儀

(1)廠商：錦亮科技股份有限公司

(2)型號：B-3084 T3 鉛筆硬度計

8.厚度測試儀

(1)廠商：汝軒科技有限公司

(2)型號：QuaNix4500

9.掃描式電子顯微鏡

scanning electron microscopy (SEM)

(1)廠商：Phenom-World

(2)型號：Pro

三、製備 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 有機/無機奈米複合材料

選用 VTMS 作為矽氧烷偶合劑改質 ZnO 微粒表面，實驗操作是先將 VTMS 矽氧烷偶合劑烷基鏈端基一端含有 Si-(OCH₃)₃ 酸水解後的矽醇中間物(Si-OH 基)與 ZnO 無機金屬氧化物粉體進行表面親有機化改質，在此複合物溶液中再添加含有活性烯基 C=C 和活性環氧基的環氧樹脂 GMA 單體並加熱進行開環縮聚合反應後，最後再添加含有四個活性烯基 C=C 的有機壓克力單體 SR-494，使用紫外光硬化乾燥機將全部的活性烯基進行共聚物單體自由基光聚合反應，合成出具有網狀共價鍵結的 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 奈米複合材料。對不同用量所合成出的奈米複合材料再進行耐熱、表面電阻、光穿透度和硬度測試且進行應用物性分析。

(一)偶合劑 VTMS 酸水解產生矽醇中間物之反應

首先取 0.20g 矽氧烷偶合劑 VTMS 溶在 0.5g THF 溶劑後，加入約 60 μL pH 值為 2.0 的稀

鹽酸水溶液，再放入加熱板中，水浴溫度控制於 70°C 下進行酸水解反應 15~60 分鐘，以 FT-IR 觀察其酸水解反應時，VTMS 末端的 Si-O(CH₃)₃ 基轉換換成 Si-OH 基的最佳時間。

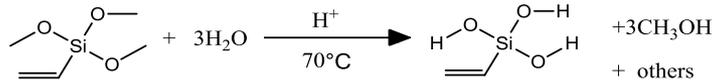


圖 1 偶合劑 VTMS 酸水解反應圖

(二)無機金屬 ZnO 粉體表面親有機化改質之反應

分別取 0.02~0.10g 無機金屬氧化物 ZnO 粉末溶於 0.5g 溶劑 THF 中，加入約 60 μL pH 值為 2.0 的稀鹽酸水溶液，放於超音波震盪 30 分鐘進行 ZnO 粉末分散之樣品前處理；隨後將經酸水解的 VTMS 矽醇中間物(silanol)倒入以超音波震盪的 ZnO 溶液中進行縮合反應，控制整個反應在 75°C 下水浴加熱 15~60 分鐘，使 VTMS 上的活性 Si-OH 官能基接枝到 ZnO 無機氧化物表面，形成 Si-O-Zn 共價鍵使 ZnO 表面親有機化改質，製備出 VTMS/ZnO 複合物。反應過程中，取少量的 VTMS/ZnO 複合物藉由 FT-IR 光譜儀鑑定分析，可以得知 ZnO 表面親有機化改質的最佳時間與 ZnO 的最佳配方用量。

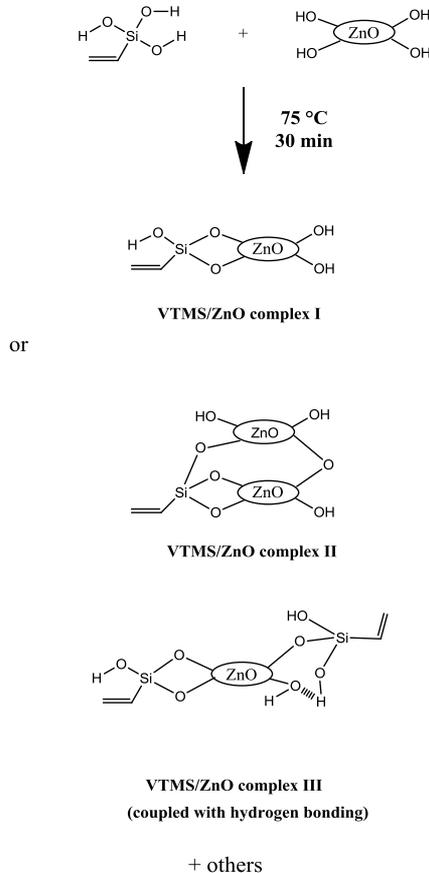


圖 2 VTMS/ZnO 複合物合成之反應示意圖

(三)GMA/VTMS/ZnO 複合物之開環反應

取 0.2~1.0g 環氧樹脂 GMA 單體加入 0.26g VTMS/ZnO 複合物(配方用量為 0.2/0.06)，控制反應在 83°C 下水浴加熱 60 分鐘進行開環反應，分別藉由 FT-IR 光譜儀鑑定與 TGA 熱重分析得知 GMA 開環反應的最佳時間與改變不同配方用量 0.2~1.0g GMA 單體的最佳配方用量。

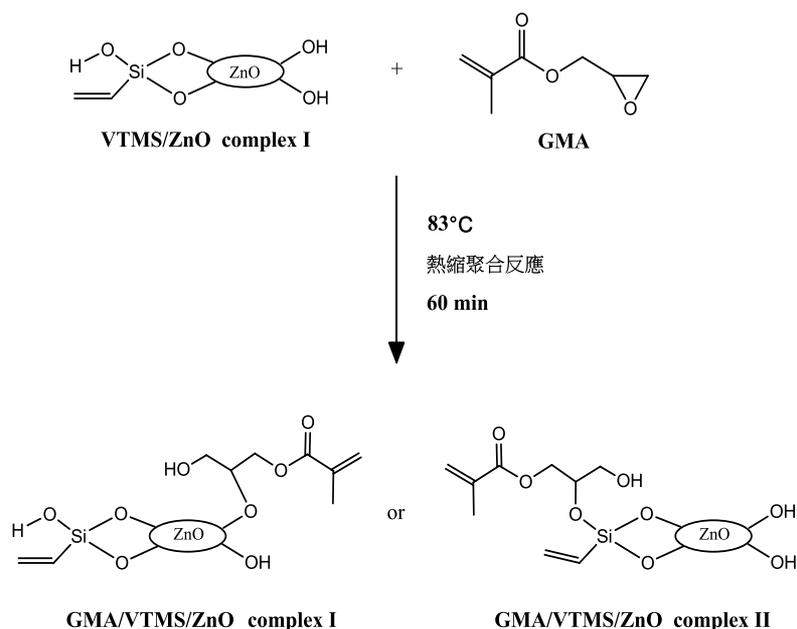


圖 3 GMA/VTMS/ZnO 複合物合成之反應示意圖

(四)SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物合成之自由基光聚合反應

取有機壓克力 SR-494 單體用量 0.6~1.8g、PMDA 酸酐型硬化劑用量 0.1g 與 chemcure-709 光起始劑用量 0.01g，在室溫中攪拌 2 到 3 分鐘倒進鋁盤中，也能塗佈在光學玻璃上使用旋轉塗佈機器後形成光學薄膜或直接實行紫外光照射 15 分鐘，讓 chemcure-709 斷鍵生成自由基，然後進行自由基光聚合之反應，實驗過程中，伴同著 120~130°C 的瞬間高溫讓複合物環氧基、C=C 活性烯基、Si-OH、Zn-OH 之官能基分別進行開環熱縮合，自由基光聚合及脫水縮合之反應，之後放置於 130°C 烘箱 20 分鐘，能得 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜及有機/無機複合材料，利用 FT-IR 進行光譜鑑定，可以得知 SR-494 光照反應之最佳時間，利用 TGA 進行熱重分析能得知 SR-494 最佳配方用量。

SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物合成之示意圖如圖 4 所示：

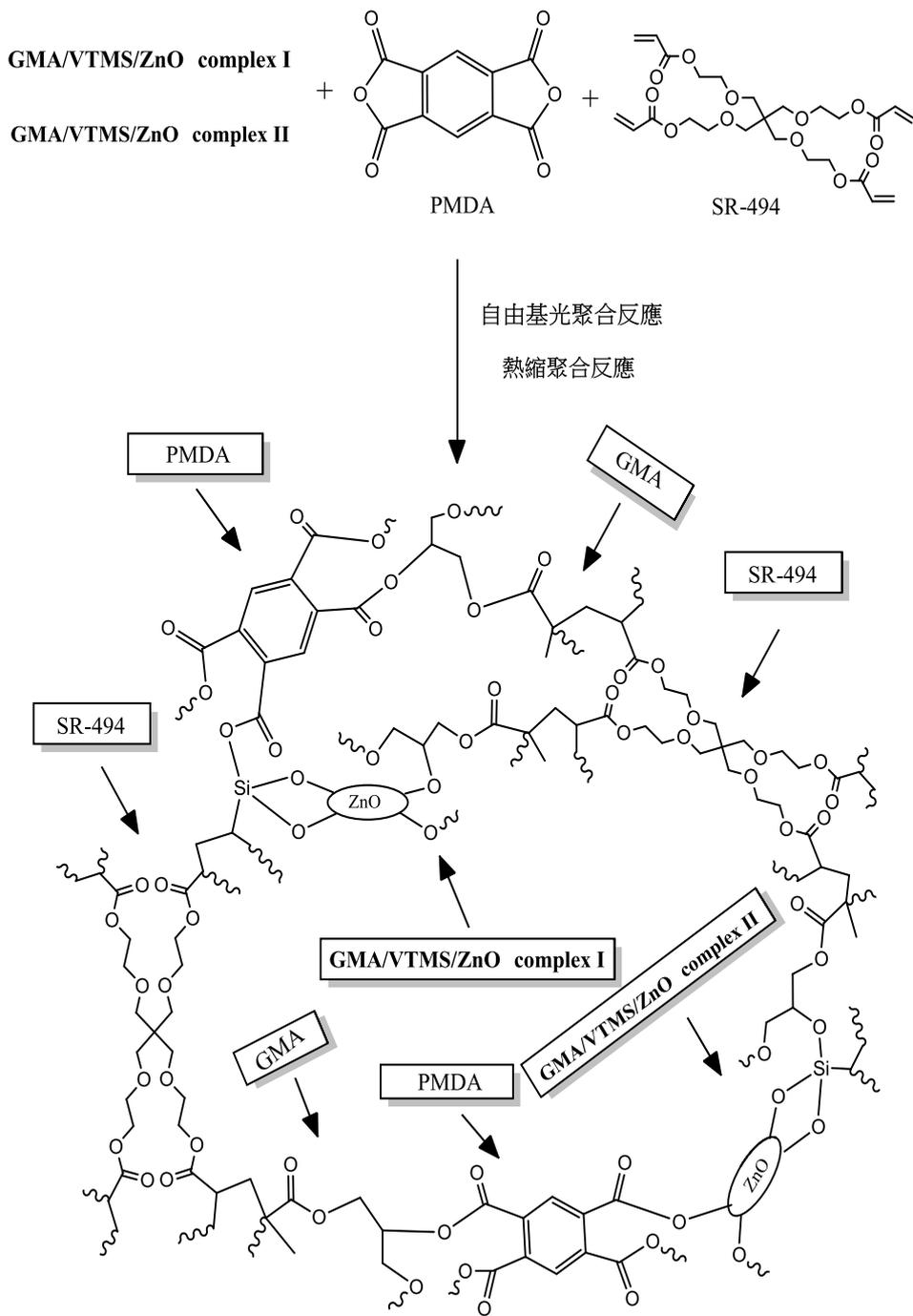


圖 4 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物合成之反應示意圖

(五) 複合材料之塊狀製成

取適量沒有照紫外光的溶膠狀(Sol)複合物倒進圓形鋁盤(高 1.5cm、直徑 5.0cm)中，進行紫外光聚合之反應利用紫外光硬化乾燥機，然後把樣品置入 130°C 烘箱 20 分鐘，把其水分及剩餘溶劑揮發，就能製成塊狀複合材料之不一樣配方組成比例。

(六) 複合材料之光學薄膜製成

取適量沒有照紫外光的溶膠狀(Sol)複合物塗佈(spin coating)在光學玻璃上面利用旋轉塗佈機，之後生成光學薄膜是使用紫外光硬化光照機器，再將其置入 130°C 烘箱 24 小時，把其水分及剩餘溶劑揮發，就能製成複合材料之光學薄膜不一樣配方組成比例。

(七) 傅立葉轉換紅外線光譜分析儀(FT-IR)實驗

取微量待測物磨成粉末，樣品：KBr = 1 : 100 ~ 150 互相混合用研鉢磨細，製成薄片並置於磁夾夾片中，之後放入 FT-IR 光譜分析儀分析，掃描範圍從 4000 ~ 400 cm⁻¹ (掃描次數：32 次/分鐘，解析度為 4 cm⁻¹)。從 FT-IR 圖之結果可鑑定特定官能基吸收峰(如：Si-O-Si、Si-OH、C=C)與複合材料的最佳組成配方用量。

(八) UV-Vis 透光度檢測

將複合材料塗佈於光學玻璃置於紫外線可見光光譜儀(UV-visible absorption spectrometer)之夾具中先調整為光穿透率(%T)，設定掃描波長從 800 至 300nm 範圍(掃描速度為 600nm/min，掃描間格為 1nm)並分析薄膜的透光與是否吸收紫外光的性質，可以得知薄膜是不是在可見光區域(400 ~ 800nm)有高的穿透度與在紫外線區域(400nm 以下)是否有吸收而造成穿透度減少的現象。

(九) 表面電阻值(抗靜電性)之測試(ASTM D-257)[5]

將塗佈完的光學玻璃薄膜成品放入超絕緣儀之電極上，依絕緣材料直流電阻或電導試驗標準方法(ASTM D-257)，先選擇表面電阻 R_s ，再設定直流電壓為 500V 開始充電六十秒後再進行放電六十秒，放電過程中能改變測量範圍(次方 order 100 ~ 8)，即可以得知表面電阻值 R_s ，並可比較純的有機壓克力單體或環氧樹脂，就能得知不同配方組成和表面電阻的關係，能否達到工業界抗靜電要求。

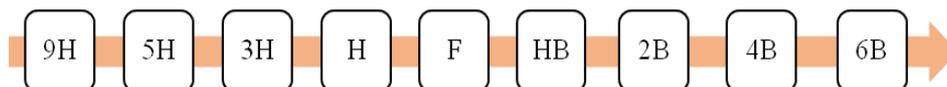
(十) 鉛筆硬度測試(CNS-10756)[6]

將塗佈完複合材料的光學玻璃薄膜，以鉛筆硬度計薄膜進行鉛筆硬度檢測觀察有無刮痕，可以得知材料對不同硬度的耐刮性，測試步驟如下：

- (a) 鉛筆硬度計下方放置墊片，將試驗片放在儀器前端，儀器須保持水平。
- (b) 檢查筆心凸出部分是否為 3 ~ 5mm，將鉛筆前端在砂紙上磨平，再放入儀器固定槽內使筆心與試片接觸，固定鎖緊然後移開墊片。

- (c).用拇指及中指分別抓住兩輪子的中心，往前推 1~2 公分(不需施加壓力)，移開儀器。
- (d).判斷硬度：用橡皮擦擦拭畫過的鉛筆，觀察試片是否有刮痕，表面無刮痕之鉛筆硬度記號，即是耐刮硬度值，建議多次測量不同位置取平均值。

硬軟



如：使用 5H 鉛筆測試，薄膜表面無刮痕；改用使用 6H 鉛筆測試，薄膜表面有刮痕 硬度為 5H。

備註：當鉛筆筆心小於 3mm 時，需要使用刀片削時，請勿削尖應當保持平的，每次使用時在砂紙上須將筆心磨平。

(十一)附著力測試(百格測試 Cross-Cut method)[7]

使用附著力試驗之刮刀，切割成品塗膜，透過所切割之割痕，了解對複合材料的附著性良好程度。試片處理方式是將塗佈完複合材料的光學玻璃薄膜，利用附著力試驗之刮刀在試片中間處，縱橫 90°交叉割出垂直之 11 條平行線，共 100 個 1 mm² 等大小之切痕。且用放大鏡來觀察塗膜傷痕情形，依表 1 附著力判斷標準表，判定塗膜附著力是否良好。

我採用美國材料試驗協會 ASTM 的 D3359 來評判材料的標準

表 1 附著力判斷標準表

	ASTM D3359	ISO/DIN 2409
切割邊緣平滑且完整，塗膜沒有剝落現象	5B	0
切割交叉點有少許剝落，剝落區域少於總面積 5%	4B	1
切割線邊緣及交叉點都有少許剝落，剝落區域佔總面積 5~15%	3B	2
切割線邊緣、正方形每一方格少許或全部剝落，佔總面積 15~35%	2B	3
切割線邊緣、正方形每一方格有少許或全部剝落，佔總面積 35~65%	1B	4
切割線邊緣、方形每一方格有少許或全部剝落，佔總面積 65%以上	0B	5

(十二)TGA 熱重損失分析

待測樣品放進 130°C 烘箱 1 天烘乾水分及剩餘溶劑揮發後，先通入 20mL/min 流量氮氣等氣流穩定時，進行坩鍋歸零校正，取略 5~7mg 樣品放入坩鍋中(樣品不能超過坩鍋一半)，溫度設置 50°C 加熱至 800°C 以 40°C/min 的升溫速率，在加熱過程中，材料可能因受熱進而分解成小分子逸失且造成重量損失形成 TGA 曲線。

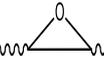
利用 DTG (derivative thermogravimetric analyzation) 微分熱重法可以得到單位時間最大熱

重量損失速率之熱裂解溫度再和起始熱重量損失之熱裂解溫度，使切線交點(onset)連線可以得知熱裂解起始溫度(Td)之後點選 Table 找到 600°C 時的整體灰分殘餘含量，若扣掉無機金屬佔整體含量(%)即是 600°C 有機灰分殘餘量(%)。

參，結果與討論

此次實驗使用溶膠－凝膠技術(sol-gel)合成出具有耐熱性、高透光性、抗靜電、高硬度及附著力等不同性質之有機/無機 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合材料及光學薄膜。

以化學結構具備四個活性烯基(C=C)的有機壓克力單體

SR-494 及具備一個活性環氧基 、一個活性烯基(C=C)的環氧樹脂單體 GMA 作為基材，無機添加劑為粉體 ZnO，由於有機基材與無機添加劑直接物理摻合，內部各組成分子間鍵結結果會不甚理想，需通過矽氧烷偶合劑 VTMS 進行親有機改質無機 ZnO 微粒，使添加的無機添加劑 ZnO 可以順利和 VTMS 先行脫水分枝縮合產生共價鍵結，之後幫忙環氧樹脂單體 GMA 開環，最後透過紫外光形自由基光聚合之反應，使無機 ZnO 微粒均勻分布在有機基材 SR-494/GMA 中，形成理想網狀之共價結構，有效提升材料之性質。

最後分別將 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合材料與其光學薄膜進行耐熱性質 TGA 分析、UV-Vis 可見光透光度測試、抗靜電測試、機械物理性質的複合材料薄膜之附著力及硬度檢測，最後利用 SEM 分析奈米複合材料表面形態及 ZnO 微粒分散性之探討。

(一)採用 FT-IR(傅立葉轉換紅外線光譜分析儀)之分析及鑑定

在合成 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 有機/無機奈米複合材料時，利用 FT-IR 光譜圖分析樣品合成時之特定官能基吸收峰的變化差異，可以鑑別出合成最佳反應時間、反應溫度、不同組成成份的最佳用量及比例，這些條件能順利合成出 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 有機/無機複合材料及光學薄膜。

(二)矽氧烷偶合劑 VTMS 酸水解及鑑定

為了此實驗中使用的有機壓克力單體 SR-494、環氧樹脂 GMA 及無機氧化物 ZnO 有良好的鍵結，先藉由加入矽氧烷偶合劑 VTMS (Vinyl trimethoxysilane，當作有機改質劑)進行親有機化改質 ZnO 無機金屬氧化物微粒表面產生化學共價鍵結，VTMS 烷基鏈端具有一個活性烯基 C=C 可以與有機壓克力單體 SR-494、環氧樹脂 GMA 分子之烯基來進行自由基光聚合反應形成穩定的網狀共價鍵結結構，對於材料的耐熱性、抗靜電性、硬度性質皆能有正面提升。

首先將矽氧烷偶合劑 VTMS 進行酸水解反應，才合成 VTMS/ZnO 複合物。其中偶合劑 VTMS 分子內的官能基 Si-OCH₃ 經過酸水解反應後形成含有活性官能基 Si-OH 之矽醇中間物(silanol)，而無機金屬氧化物 ZnO 粉體須在酸性環境下先超音波震盪前處理才可行脫水共價縮合反應，形成「Si-O-Zn」共價鍵結的結構。

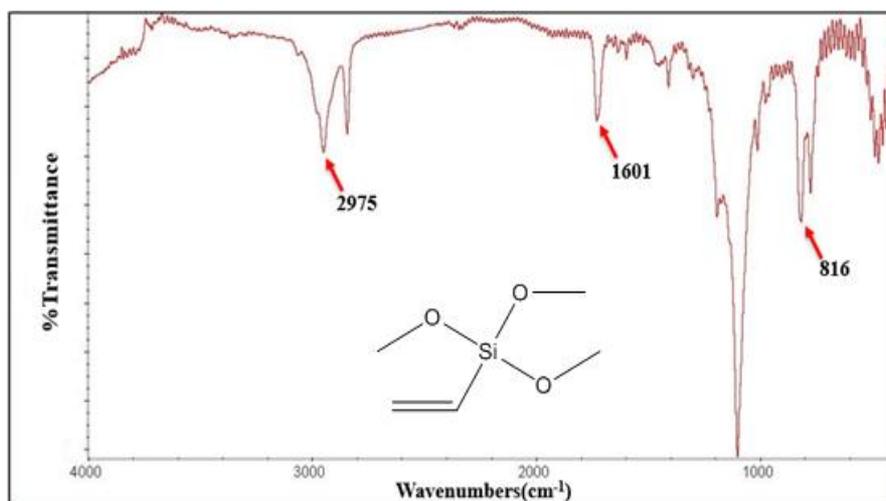


圖 5 矽氧烷偶合劑 VTMS 之 FT-IR 光譜圖

圖 5 矽氧烷偶合劑 VTMS 之 FT-IR 光譜圖，特殊重要特徵峰有 1601cm^{-1} 附近吸收峰為活性烯基 $\text{C}=\text{C}$ 、 2975cm^{-1} 附近有飽和態甲基- CH_3 或亞甲基- $\text{CH}_2\text{C}-\text{H}$ 伸展振動(stretching)的中等吸收峰，而 816cm^{-1} 附近吸收峰為 $\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$ 官能基，IR 圖觀察與 TuncerErciyes 等作者之文獻資料符合[8]。

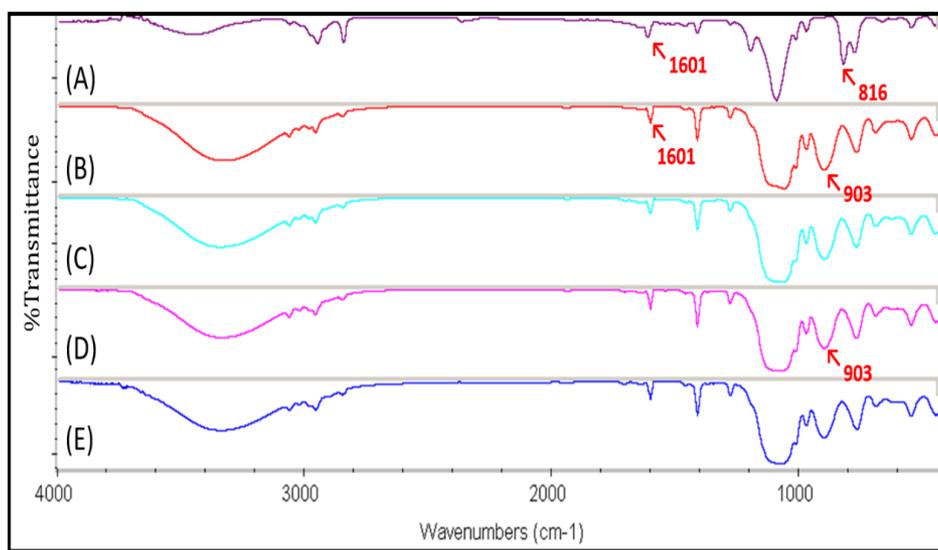


圖 6 矽氧烷偶合劑 VTMS 酸水解反應之 FT-IR 光譜圖

註：1. 0.20g VTMS；溶液 pH 值為 2~3；反應溫度 70°C 。

2. 反應時間：(A)純 VTMS；(B)15 分鐘；(C)30 分鐘；(D)45 分鐘；(E)60 分鐘。

首先，經由 FT-IR 光譜儀確認在 70°C、pH 值為 2~3 的環境中，矽氧烷偶合劑 VTMS 最佳酸水解反應之時間，由圖 6 實驗結果可觀察到：(A)在 816cm⁻¹ 的地方有純 VTMS 上的官能基 Si-(OCH₃)₃ 較強的特徵峰，(B)進行酸水解反應 15 分鐘之後，可以發現 816 cm⁻¹ 附近 Si-(OCH₃)₃ 特徵峰已經慢慢減弱，而 903cm⁻¹ 附近會逐漸長出特徵峰，此吸收峰為矽氧烷偶合劑 VTMS 經過酸水解反應後形成的活性官能基 Si-OH，反應到達 30 分鐘後，圖 6(C)可發現 903cm⁻¹ Si-OH 特徵峰特別明顯，而持續進行 60 分鐘後，圖 6(E)可看出 903cm⁻¹ 吸收峰微變小，能得知矽醇中間物(silanol)的活性官能基 Si-OH 在酸性環境中已自身脫水縮合形成 Si-O-Si 鍵結，此特徵吸收峰會出現於 1000~1100cm⁻¹ 之間，VTMS 的官能基 Si-OCH₃ 和此官能基 Si-O-Si 的主要吸收峰部分重疊，導致 1000~1100cm⁻¹ 此位置吸收峰變寬的趨向，故表示矽醇中間物分子間於酸性的環境下長時間受熱，會自行脫水縮合而形成官能基 Si-O-Si 的共價鍵結。

若酸化水解反應超過 45 分鐘之後，會造成溶液中 Si-OH 吸收峰減少與 ZnO 進行共價鍵結數量也會降低也會降低有機基材分子間偶和反應的鍵結數量，因此選擇 30 分鐘為 VTMS 酸水解最佳反應時間，且在酸水解後盡快加入無機金屬 ZnO，避免矽醇中間物已自身脫水縮合形成官能基 Si-O-Si 的機會。

(三)VTMS/ZnO 複合物合成及鑑定

要得知 VTMS 矽醇中間物與無機金屬微粒 ZnO 鍵結反應的最佳反應時間及配方組合用量，首先取已進行酸化水解反應後的 VTMS 矽醇中間物與在相同酸性環境下行超音波震盪後形成 Zn-OH 基立即混合，控制反應溫度在 75°C 下進行活性羥基縮合反應，並透過 FT-IR 光譜檢測 VTMS 矽醇中間物上之活性官能基 Si-OH，其吸收峰位於 903cm⁻¹ 是否有相對縮減變化，進而確認 VTMS/ZnO 複合物之最佳反應時間與組合用量，以免反應時間過長或加入金屬用量過多讓 Si-OH 聚合而形成 Si-O-Si 共價鍵結。

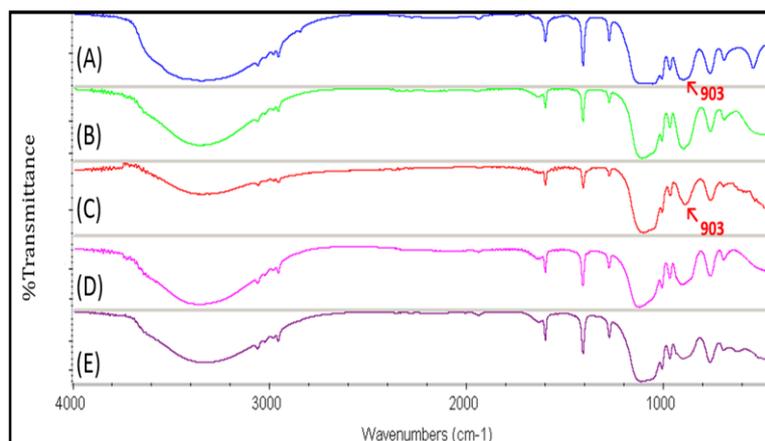


圖 7 VTMS/ZnO 複合物反應時間之 FT-IR 光譜圖

註：1. 0.20g VTMS；0.06g ZnO；反應溫度 75°C；溶液 pH 值為 2~3。

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

首先取 0.2g 已進行酸化水解反應的 VTMS 矽醇中間物及 0.06g 無機金屬氧化物 ZnO 在 75 °C 時脫水縮合反應，且間隔 15 分鐘測定 FT-IR 光譜圖一次，這是要確認 VTMS/ZnO 複合物之最佳反應時間。

圖 7 是 VTMS/ZnO 複合物之反應時間，903 cm^{-1} 吸收峰是活性官能基 Si-OH，通過和金屬氧化物 ZnO 縮合反應組成化學鍵結且有變小的趨向，圖 3(C) 進行 30 分鐘反應以後，903 cm^{-1} 特徵峰有顯著變小，顯示有形成共價鍵結 Si-O-Zn，圖 7(D) 進行 45 分鐘反應以後，可以觀測到 1000 ~ 1100 cm^{-1} 吸收峰的強度有顯著平緩而鈍化現象，顯示有產生 Si-O-Si 共價鍵結，導致降低矽醇中間物

Si-OH 去幫助 GMA 環氧基開環之數目，因此 VTMS/ZnO 複合物之反應時間決定為 30 分鐘，之後環氧樹脂 GMA 及存留些許矽醇中間物 Si-OH 行開環反應形成共價鍵結產生 GMA/VTMS/ZnO 之複合物。

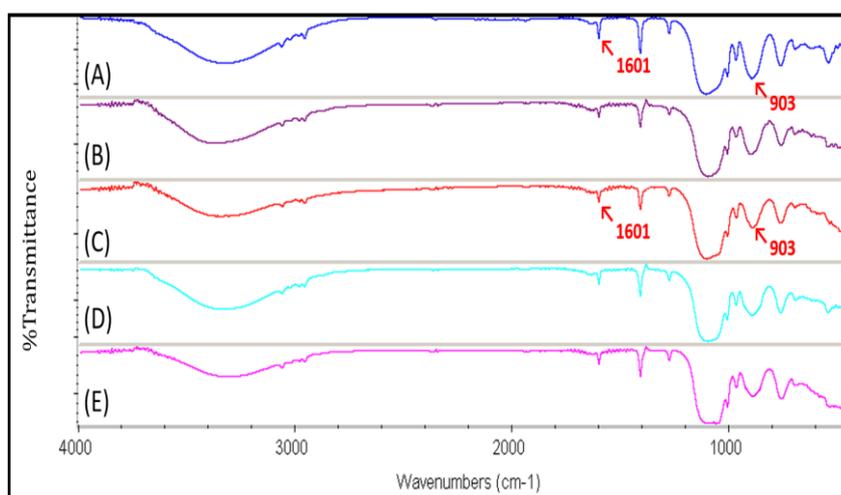


圖 8 VTMS/ZnO 複合物不同配方用量 FT-IR 光譜圖

註：1. 0.20g VTMS；反應溫度 75°C；溶液 pH 值為 2~3，反應時間 30 分鐘。

2. ZnO 用量：(A)0.02g；(B)0.04g；(C)0.06g；(D)0.08g；(E)0.10g。

反應時間決定為 30 分鐘之後，接下來要確認 VTMS/ZnO 複合物之組成配方用量，圖 8(A) ~ (E) 用量為 0.02~0.10g 經過超音波震盪的 ZnO 及 VTMS 矽醇中間物 Si-OH 基在反應溫度 75~78°C 中進行脫水縮合反應 30 分鐘，圖 8(C) 可以觀測增加 ZnO 用量到 0.06g 時，VTMS 矽醇中間物上之活性官能基 Si-OH 特徵峰 903 cm^{-1} 有明顯變小，表示有形成共價鍵結 Si-O-Zn，但圖 8 (E) 無機金屬粉體 ZnO 用量到 0.10g 後，可以觀測到 1000~1100 cm^{-1} 吸收峰的強度有顯著平緩而鈍化現象，顯示有產生 Si-O-Si 共價鍵結，那麼 Si-OH 活性官能基會變少去幫助 GMA 環氧基開環之數目。

因而無機金屬微粒 ZnO 選擇 0.06g 為最佳配方用量，能留存些許 Si-OH 活性官能基及繼續和環氧樹脂 GMA 進行開環縮合反應產生 GMA/VTMS/ZnO 之複合物。

(四)GMA/VTMS/ZnO 複合物合成及鑑定

接下來探討不同克數的環氧樹脂 GMA 在反應溫度 80~83°C 下環氧基開環形成共價鍵結產生 GMA/VTMS/ZnO 之複合物，經由 FT-IR 光譜圖觀測 843cm⁻¹與 909cm⁻¹環氧官能基的吸收峰改變程度，來判定最佳反應時間及最佳配方組成用量。

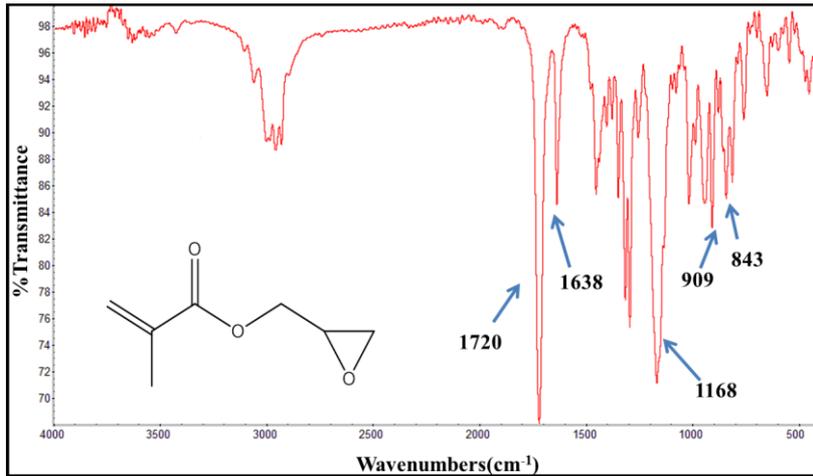


圖 9 環氧樹脂 GMA 單體的 FT-IR 光譜圖

圖 9 環氧樹脂 GMA 單體的 FT-IR 光譜圖，重要特徵峰有環氧官能基吸收峰  在 843cm⁻¹ 及 909cm⁻¹ 附近、C-O-C 基強吸收峰在 1168cm⁻¹ 附近、C=C 活性烯基在 1638cm⁻¹ 附近、C=O 羰基在 1720cm⁻¹ 附近，FT-IR 光譜圖觀察和 N. R. Cameron 等作者文獻相符[9]。

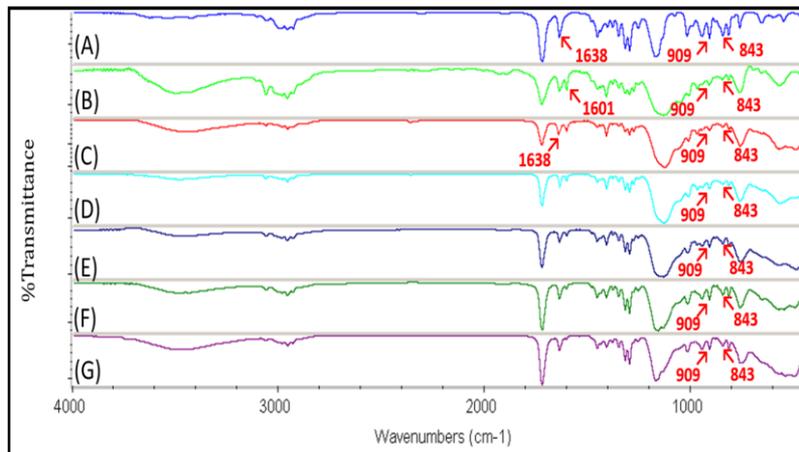
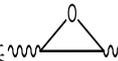
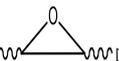


圖 10 GMA/VTMS/ZnO 複合物不同配方用量 FT-IR 光譜圖

註：1. 0.20g VTMS；0.06g ZnO；反應溫度 83°C；溶液 pH 值為 2~3，反應時間 60 分鐘。
2. GMA 用量：(A)純 GMA；(B)0.2g；(C)0.3g；(D)0.4g；(E)0.5g；(E)0.8g；(F)1.0g。

圖 10 GMA/VTMS/ZnO 複合物不同配方用量 FT-IR 光譜圖，取 0.2g~1.0g GMA 及 VTMS/ZnO 複合物在 83°C 下加熱 60 分鐘行環氧基開環之反應且檢測 FT-IR 光譜圖，通過減少 GMA 單體的克重，843cm⁻¹ 及 909cm⁻¹ 附近環氧官能基  吸收峰強度有減弱的趨向，圖 10(C) 為加入 0.3g GMA 單體，843cm⁻¹ 及 909cm⁻¹ 附近環氧官能基  吸收峰強度有明顯變小，表達出進行開環熱縮合之反應，所以選用 0.3g GMA 單體當作 GMA/VTMS/ZnO 複合物最佳配方用量。

(五)SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物光聚合反應之合成及鑑定

為了促使 VTMS 矽氧烷偶合劑之 Si-OH 基與 GMA 環氧樹脂單體中的環氧基開環有最佳的共價鍵結結構，添加適當有活性酸酐兩個 PMDA 開環硬化劑幫忙開環，且一同把 SR-494 有機壓克力單體添入 GMA/VTMS/ZnO 複合物內攪拌，之後添加 chemcure-709 光起始劑讓 VTMS 矽氧烷偶合劑、GMA 環氧樹脂單體及 SR-494 有機壓克力單體上的 C=C 活性烯基展開自由基光聚合之反應而形成化學網狀共價鍵結結構，憑藉 FT-IR 圖觀測 1638 cm⁻¹ 附近 C=C 活性烯基特徵峰強度變弱趨向，來評判自由基紫外光聚合之反應最佳時間。

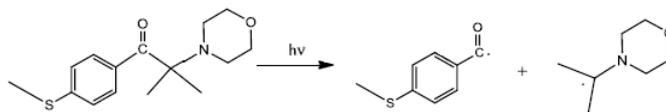


圖 11 chemcure-709 光起始劑形成自由基中間物之示意圖

把 SR-494 有機壓克力單體四個 C=C 活性烯基、GMA 環氧樹脂單體一個 C=C 活性烯基及 VTMS 矽氧烷偶合劑一個 C=C 活性烯基運用自由基紫外光光照聚合之反應行共聚合 (copolymerization) 形成網狀共價結構，且憑藉紫外光光照反應剎那間溫度提升到高溫 120~130 °C，能讓未反應完 Si-OH 基、環氧基及活性羥基進行脫水熱縮合之反應。

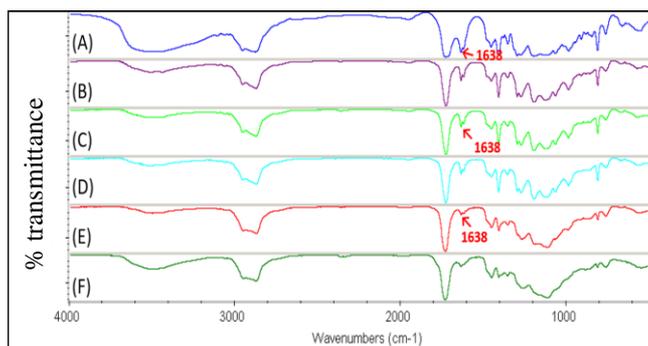


圖 12 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物紫外光聚合反應時間 FT-IR 光譜圖

註：1. 1.0 gSR-494；0.3g GMA；0.20g VTMS；0.06g ZnO；gPMDA；0.01g chemcure-709 反應溫度 120~130°C SR-494/GMA/VTMS/ZnO 配方用量 1.0/0.3/0.2/0.06
2. 紫外光照時間：(A)0 分鐘；(B)5 分鐘；(C)8 分鐘(D)10 分鐘；(E)15 分鐘；(F)置於 130°C 烘箱 20 分鐘

圖 12 是 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物紫外光聚合反應時間 FT-IR 光譜圖，取用量 1.0 gSR-494 及 GMA/VTMS/ZnO(配方用量 0.3/0.2/0.06)複合物自由基紫外光光聚合之反應，經實驗結果看出圖 12(A)複合物與 SR-494 單體摻雜後，仍然在 1638cm^{-1} 附近能觀測到 C=C 活性烯基特徵峰，圖 12(A)~(D)通過增加紫外光光照之反應時間， 1638cm^{-1} (C=C)活性烯基特徵峰強度有逐漸減弱的趨向，此外經過紫外光光照之反應時間 15 分鐘，SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物之 1638cm^{-1} (C=C)活性烯基特徵峰強度已變小，之後在置於烘箱(溫度： 130°C)中持續熱聚合反應 20 分鐘， 1638cm^{-1} C=C 活性烯基特徵峰已削減之最弱反應如圖 4-8(F)，所以選用紫外光光照之反應時間 15 分鐘且置於烘箱(溫度： 130°C)中熱聚合反應 20 分鐘，讓 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物產生完備化學網狀共價交聯鍵結。

(六)熱性質之分析

使用熱重損失分析儀(TGA)能檢驗複合材料熱裂解情形在不一樣溫度中及查看加入 ZnO 無機氧化物能否具備提高耐熱性質且提高熱裂解起始溫度(Td, Initial decomposition temperature)及擴散在有機基材裡，在溫度 600°C 時有機灰分殘餘量上升。

本實驗盼望能合成出具備耐熱性質的 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物，能應用在光電高科技產業之透明薄膜、耐高溫性質的塗層之薄膜。

(七)熱重量損失分析儀(TGA)的耐熱性分析之不同合成條件

熱重量分析法(Thermogravimetric analysis)常用於研究材料耐熱性的檢測方式，原理：溫度上升之後，複合材料樣品(粉末、塊材)之損失重量及溫度上升時間的關係所得知的圖且能更動上升溫度之變化量。

最近材料上應用於：

- 1.不同材料合成的挑選
- 2.研發新材料及最佳配方用量組成的探討
- 3.推測材料的最佳使用期限及材料耐熱穩定性質
- 4.有機/無機混合材料之熱裂解分析，從中檢視是否多重轉折狀態

使用 TGA 儀器進行實驗時，得隨著實驗方法之不同適時變動通入氣體及流量。一般選用惰性氣體(氬氣、氮氣)通入，阻止測試樣品在溫度上升中進行氧化反應而產生別的副產物進而影響研究成果。

本次研究設定升溫條件從 50°C 升溫到 800°C 而每分鐘上升 40°C 探討溫度高時，複合物之熱裂解情況，且實驗進行時，氮氣流入速度是 $20\text{ml}/\text{min}$ 。

熱裂解溫度有三種辨別方式如下：

- 1.熱裂解起始溫度(Td)
 - (1).單位時間內損失重量較多之起始溫度
 - (2).方法：TGA 儀器測試出的曲線先使用曲線微分 DTG (derivative thermogravimetric analyzation)得到單位時間損失熱重量最大速率的熱裂解溫度再和起始熱重量損失之

熱裂解溫度，運用切線交點(onset)連線得知熱裂解起始溫度(Td)。

2. Td_{5%}

待測複合物的損失重量到達原始待測物百分之五(5wt%)之溫度

3. Td_{10%}

待測複合物的損失重量達原始待測物百分之十(10wt%)之溫度

所以選擇 Td 為熱裂解溫度而不是以 Td_{5%}及 Td_{10%}，幾點原因如下：

1. TGA 儀器檢測前，待測樣品內含有揮發性高之水氣及有機溶劑，未全部待測樣品表面乾燥。
2. 儘管有置入烘箱加熱烘乾，待測樣品內還是含有揮發性高或尚未反應完全之成分。
3. 反應過程中有產生副產物及加熱期間有可能分解形成其他產物(如：CO₂)。
4. 若為多轉折曲線時，得檢測分析物裂解的不同轉折溫度。

憑藉熱重量分析法不只能了解複合物之熱裂解溫度(Td)之外，也能運用此方法得知複合物經由 600°C 高溫燃燒後所殘餘之有機灰分重量來研究不同之性質。當待測物加熱燃燒超過 600°C 後，有機基材在複合物中理論上理當全部熱裂解且汽化，惟有剩餘未裂解的無機金屬 ZnO 補強劑殘存在 TGA 儀器之坩鍋內，但實際狀況下大部分為無機金屬包埋於有機基材在溫度極高時熱裂解產生的焦炭灰份，當有機灰份量越多可說明複合材料內部立體網狀結構鍵結較緊密而無機金屬微粒分散較均勻之現象。在溫度 600°C 下，有機灰分剩餘量 $\text{organic residual mass}(\%) = \text{全部灰分剩餘量}(\%) - \text{無機金屬佔全部材料的量}(\%)$

(八)改變複合材料耐熱性質之因素[10]

表 2 改變複合材料耐熱性質之因素

複合物之鍵結方法	複合物中，以化學鍵結方法相較於物理摻合會使複合物耐熱性質格外增長。
加入無機金屬微粒	若無機金屬微粒可平均分散在有機高分子基材中可形成熱傳導阻隔效應，能防止急遽失重引起材料 Td 值下降。
添加硬化劑	添入硬化劑 (PMDA)能使環氧基  行開環熱縮聚合之反應產生化學網狀交聯結構，能改進複合物耐熱及機械性質。
有機高分子基材之化學官能基構造改變	有機高分子基材中具有特殊官能基： 醚基(-O-)、酯基(R-COO-R)、有脲酯基(-NHCOO-)及羰基(C=O)，這些特殊官能基能產生偶極吸引力或分子間氫鍵，所以能增加材料耐熱性質。
平均分子量變大	以化學鍵結方式讓有機高分子基材及無機金屬微粒行網狀共價鍵結，能提升聚合物之分子量，有效增加聚合物分子鏈之纏繞效應使複合物耐熱性質。

(九)合成 GMA/VTMS/ZnO 複合物之 TGA 分析

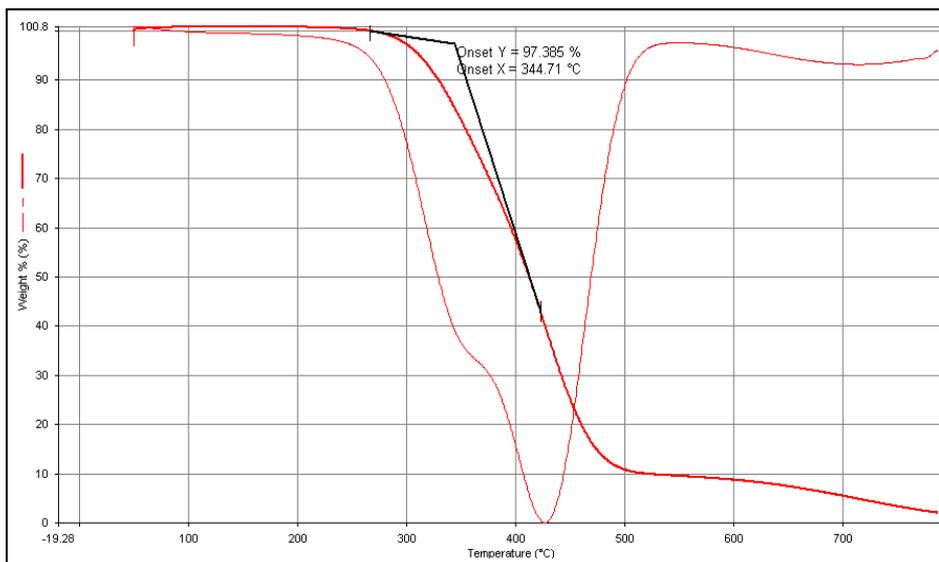


圖 13 合成純環氧樹脂 GMA 單體之 TGA 曲線圖

若把 1.0g 純環氧樹脂 GMA 單體滴於鋁盤內，沒有添加 PMDA 開環硬化劑逕自置於烘箱(溫度：130°C)聚合 24 小時後，則無法獲取純環氧樹脂 GMA 之固體，因為在高溫情況下，純環氧樹脂 GMA 單體會自行蒸發。

先取 1.0g 環氧樹脂 GMA 單體添加 0.01g chemcure-709 光起始劑，合成出 A0 純環氧樹脂 GMA 當作參考值。

開環硬化劑 PMDA 分子內擁有兩個活性酸酐基憑藉在酸性環境下水解產生羧酸官能基能讓環氧樹脂 GMA 單體中活性環氧基開環產生共價鍵結結構，且添加 0.01g chemcure-709 光起始劑，再經由紫外光光照硬化後，而使不同組成的活性烯基進行紫外光光照聚合之反應，讓環氧樹脂 GMA 單體本體形成優異的網狀鍵結結構，使有機高分子平均分子量提高，從圖 13 能得知 Td 點是 344.71°C，在溫度 600°C 有機灰分量為 9.893%。

為了了解環氧樹脂 GMA 單體及 VTMS/ZnO 合成組成最佳配方比例，編號 B1~B4 是固定 VTMS/ZnO(配方用量 0.2/0.06) 個別添加 0.3~1.0 g 環氧樹脂 GMA 單體進行開環熱縮合反應在溫度 83°C 下加熱一小時後，置於烘箱(溫度：130°C)聚合 24 小時，且將 GMA/VTMS/ZnO 複合物進行 TGA 分析，觀測 GMA/VTMS/ZnO 複合物之 Td 點及在溫度 600°C 時之有機灰分剩餘量。

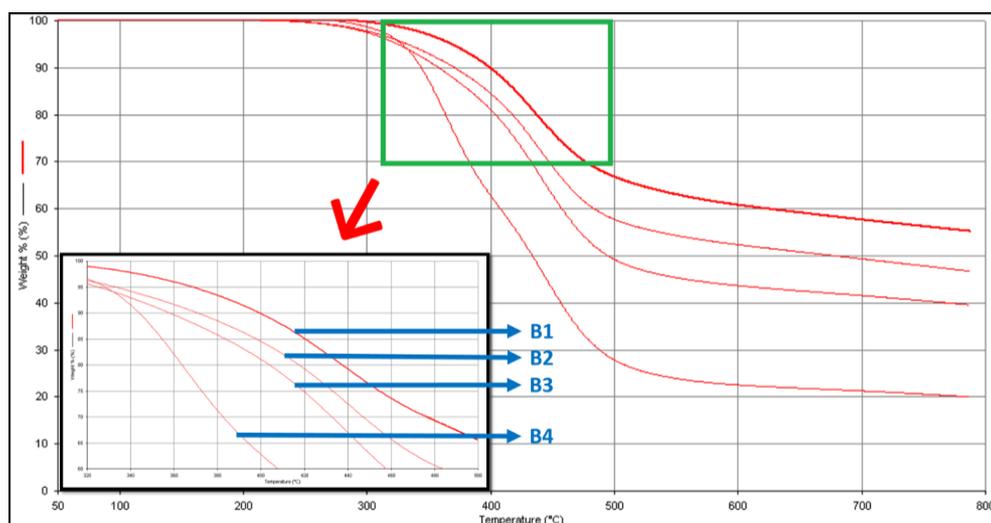


圖 14 環氧樹脂 GMA 單體不同用量合成 GMA/VTMS/ZnO 之 TGA 曲線圖

- 註：1.環氧樹脂 GMA 單體不同克數分別為(B1)0.3g；(B2)0.5g；(B3)0.8g；(B4)1.0g
 2.VTMS/ZnO 用量 0.2/0.06
 3.編號 B 先在 80~83°C 下加熱一小時且置於烘箱(溫度：130)24 小時

表 3 環氧樹脂 GMA 單體不同用量合成 GMA/VTMS/ZnO 及有機灰份殘餘量(%)

編號	GMA (g)	VTMS (g)	ZnO (g)	理論殘餘量 (wt%)	實際殘餘量 (wt%)	有機灰份殘餘量 (wt%)	Td (°C)
B1	0.30	0.20	0.06	25.19	60.46	35.27	388.27
B2	0.50	0.20	0.06	18.55	52.66	34.11	380.91
B3	0.80	0.20	0.06	13.30	43.33	30.03	371.42
B4	1.0	0.20	0.06	11.19	24.09	12.90	-

如表 2 編號 B1 為添入 0.30g GMA 單體，Td 點為 388.27°C、B2 為添入 0.50g GMA 單體，Td 點為 380.91°C、B3 為添入 0.80g GMA 單體，Td 點為 371.42°C，如表 3 觀測出增加環氧樹脂 GMA 單體克數用量材料之耐熱性 Td 點反而下降，也許因為加熱過程中，Si-OH、Zn-OH 官能基沒有全部讓環氧樹脂 GMA 單體之環氧基開環形成共價鍵結；而 VTMS/ZnO 配方比例固定 (Si-OH、Zn-OH 官能基的量固定)，所以增加 GMA 單體用量，而未被開環的數量也會增長，以至於整體複合物 Td 點下降。

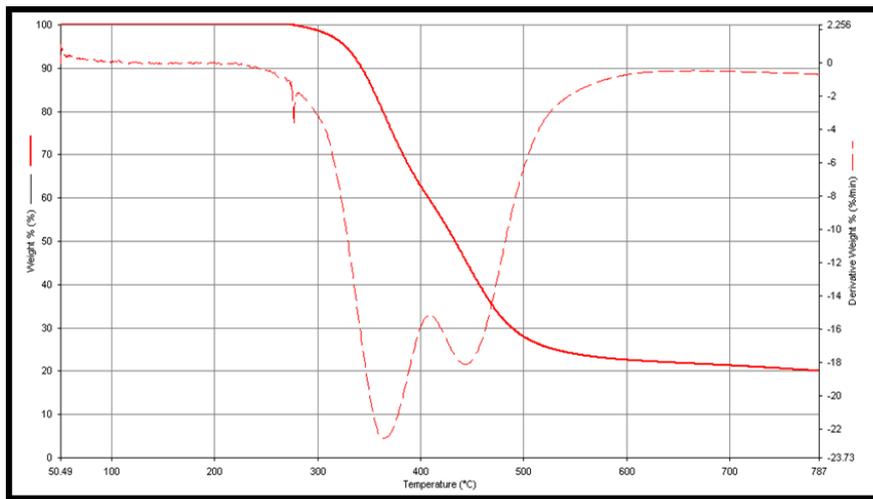


圖 15 GMA/VTMS/ZnO 之 TGA 曲線圖

註：1. GMA/VTMS/ZnO 用量 1.0/0.2/0.06

編號 B4 為添入 1.0g GMA 單體及 VTMS/ZnO 配方比例固定，進行開環熱縮合反應在溫度 83°C 下加熱一小時後，進行光聚合反應再置於烘箱(溫度：130)聚合 24 小時，且將進行 TGA 分析如圖 15 發現 DTG 微分圖呈現雙轉折之情形，也許因為 GMA 單體未被開環的數量太多，VTMS/ZnO 配方比例又固定，導致複合物沒有形成良好的化學網狀鍵結結構，之後複合物經高溫斷鍵產生揮發逸失之速率不同，而形成如上圖 15DTG 微分呈現雙轉折之異常情形。

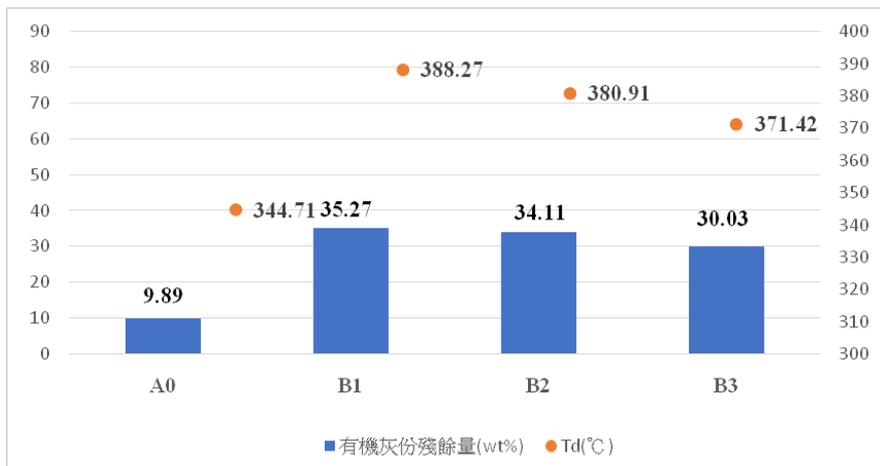


圖 16 GMA/VTMS/ZnO 複合物之 Td 及有機灰份殘餘量(%)

所以選擇適量環氧樹脂 GMA 單體及 VTMS/ZnO 複合材料進行開環熱聚合之反應，讓無機金屬 ZnO 微粒均勻分布於複合物基材中，也能因為微粒之包覆讓在溫度 600°C 時之有機灰分剩餘量提高，如上圖 16，B1 之 Td 點(388.27)比純 GMA 單體 Td 點(344.71)提高 43.56°C，又與圖 16FT-IR 光譜圖對照，也能得知 0.3g GMA 單體之環氧基開環較好相較於其它克數，其環氧基峰值強度有明顯減弱，因而選用 0.3g GMA (B1)為環氧樹脂之配方最佳用量。

(十)合成 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物之 TGA 分析

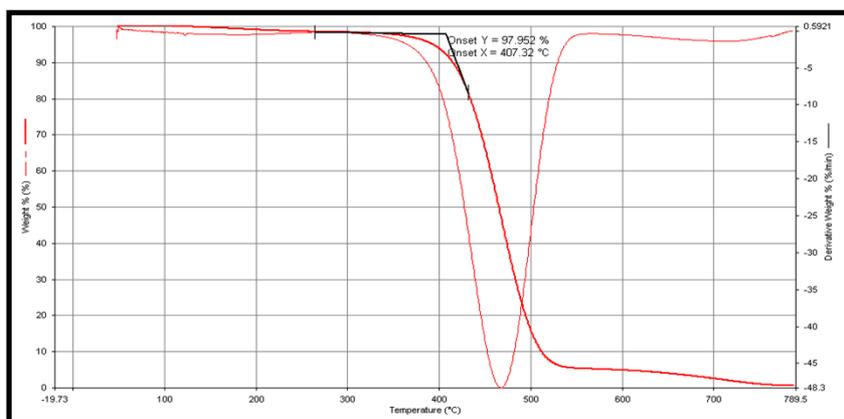


圖 17 純有機壓克力 SR-494 之 TGA 曲線圖

純有機壓克力 SR-494 單體添加 0.01g chemcure-709 光起始劑，再經由紫外光光照聚合後，其 Td 值如圖 17 得知為 407.32，在溫度 600°C 有機灰分量為 6.59%。

為了瞭解有機壓克力 SR-494 單體及 GMA/VTMS/ZnO 複合物合成之配方最佳用量，編號 C1~C5 為固定 GMA/VTMS/ZnO(配方用量：0.3/0.2/0.06)個別添加 0.6~1.8g 具有四個活性烯基 (C=C)之 SR-494 單體、0.01g 光起始劑 chemcure-709 下，經過強烈紫外光照射 15 分鐘之後，置於烘箱(溫度：130)聚合 20 分鐘，再將 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物進行 TGA 分析，觀察其 Td 點及在溫度 600°C 時之有機灰分剩餘量。

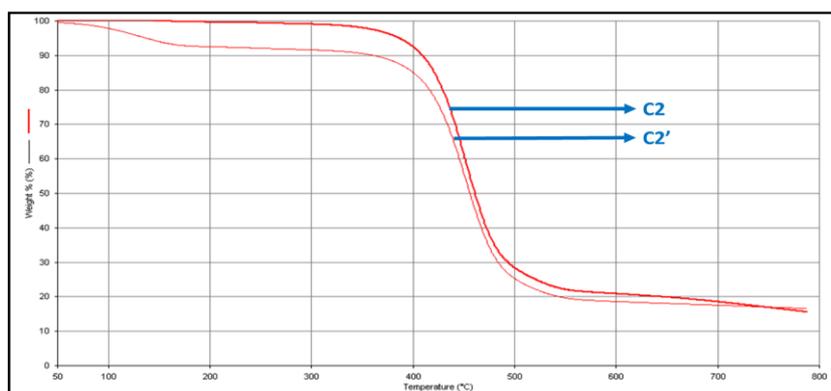


圖 18 有機壓克力 SR-494 單體合成 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 之 TGA 曲線圖

註：1. SR-494/GMA/VTMS/ZnO 配方用量 1.0/0.3/0.2/0.06

2. C2'是未置於烘箱(溫度：130)熱聚合 20 分鐘複合物之 TGA 曲線圖

如上圖 18TGA 曲線圖中能檢測紫外光光照聚合 15 分鐘後，編號 C2 為再放入烘箱(溫度：130)進行熱聚合 20 分鐘，能讓複合物內部產生更良好化學網狀共價鍵結構，同時也能讓複合物之耐熱性 Td 值較純 SR-494 有機樹脂者提高 6~12。

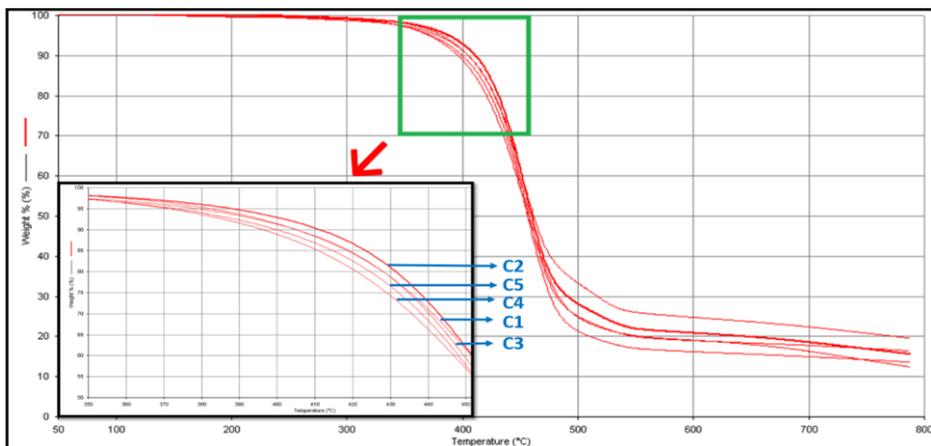


圖 19 有機壓克力 SR-494 單體不同克數合成 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 之 TGA 曲線圖

註：1. 有機壓克力 SR-494 單體不同克數分別為(C1)0.6g；(C2)1.0g；(C3)1.2g；(C4)1.5g；(C5)1.8g
0.01g 光起始劑 chemcure-709，0.1g 硬化劑 PMDA
2. GMA/VTMS/ZnO 用量 0.3/0.2/0.06

表 4 不同克數合成 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 之 Td 及有機灰份殘餘量(%)

編號	SR-494 (g)	GMA (g)	VTMS (g)	ZnO (g)	理論殘餘量 (wt%)	實際殘餘量 (wt%)	有機灰份殘餘量 (wt%)	Td (°C)
A1	1.0	-	-	-	-	6.59	6.59	407.32
C1	0.60	0.30	0.20	0.06	12.16	24.78	12.62	410.08
C2	1.00	0.30	0.20	0.06	9.04	21.15	12.11	421.42
C3	1.20	0.30	0.20	0.06	8.01	19.33	11.32	417.54
C4	1.50	0.30	0.20	0.06	6.84	17.67	10.83	414.06
C5	1.80	0.30	0.20	0.06	5.97	16.02	10.05	412.35

如表 4 編號 C1~C5 是固定 GMA/VTMS/ZnO (配方用量 0.3/0.2/0.06) 個別加入 0.6~1.8g 有機壓克力 SR-494 單體，Td 值分別是 410.08、421.42、417.54、414.06、412.35。從 C1 至 C2 的 Td 值上升 11.34 極有可能是添加了有機壓克力 SR-494 單體之劑量，隨著 SR-494 活性烯基數量變多及 GMA 環氧樹脂、VTMS 偶合劑上烯基藉由紫外光照射聚合之反應後，形成共價鍵結且具有物理纏繞之方式使網狀化學鏈相互交錯，使結構之化學鏈間彼此交聯更完全。

從 C2 至 C5 的 Td 值卻是減少 極有可能添加有機壓克力 SR-494 單體過量，(C=C) 烯基數目也變多，而 GMA/VTMS/ZnO 複合物之烯基藉由紫外光照射聚合之反應耗盡後，有機壓克力 SR-494 單體上多餘之(C=C) 烯基之間互相交聯，只是網狀交聯不夠，促使複合物之耐熱性質減弱。

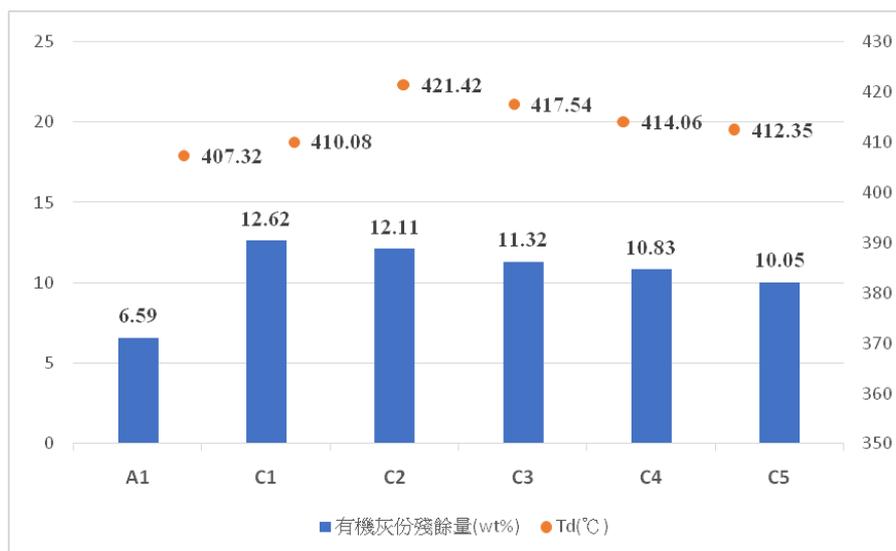


圖 20 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物 Td 及有機灰份殘餘量(%)

將表 4 改以圖 20 呈現，從上圖 20 得知編號 C2 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物(配方用量：1.0/0.3/0.2/0.06)，且有最好的耐熱性 Td 值是 421.42 及 600 時有機灰份殘餘量為 12.11%，比純有機壓克力 SR-494 單體(A1)之 Td 點(407.32)提高 14.1°C，因而選用 SR-494 最佳克數為 1.0 克之編號 C2 為 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合材料組成最佳配方用量。

(十一)SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜之表面電阻值測試

憑借利用超絕緣儀檢測 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜之表面電阻值，能得知複合物表面絕緣及抗靜電能力與組成用量不同會對複合物表面電阻值之影響。電阻率(Resistivity)經常被用來評估材料之導電性($\Omega \cdot \text{cm}$)，電阻率較高，代表絕緣性較好；電阻率較低，代表導電性較好。工業上電阻率要求：若為導電薄膜大約要 10^{-3} 以下；若為抗靜電材料需求範圍則為 $10^6 \sim 10^{12} \Omega/\text{sq}$ [11]。

如下表 4 中，能得知不同配方比例 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜之表面電阻值，依測試結果知道純環氧樹脂 GMA (編號 A0)及純有機壓克力單體 SR-494(編號 A1)為電絕緣材料之特性，未達到工業理想抗靜電材料，因此此次實驗加入無機金屬氧化物 ZnO 來提升材料之抗靜電效率，以應用在光電產業電子原件之封裝材料上。

從下表 5 中，編號 B1~B4 為改變環氧樹脂 GMA 的含量之 GMA/VTMS/ZnO 複合薄膜，能看出編號 B1 者，無機金屬氧化物 ZnO 含量是整體複合材料含量的 10.71%，其表面電阻值已下降至 $3.29 \times 10^{10} (\Omega/\text{sq})$ ，其已達到工業上抗靜電材料要求。而當環氧樹脂 GMA 的含量增加時，能看出編號 B3 者，無機金屬氧化物 ZnO 含量是整體複合材料含量的 5.66%，其表面電阻值已上升至 $3.99 \times 10^{11} (\Omega/\text{sq})$ ，與編號 B1 比較得知，無機金屬氧化物 ZnO 含量較多時，其表面電阻值相對較好，因此合成 GMA/VTMS/ZnO 複合材料之最佳用量是 0.3/0.2/0.06。繼續探討合成 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合薄膜之無機金屬氧化物 ZnO 含量對複合薄膜表面電阻值的影響，

編號 C1~C5 是改變壓克力單體 SR-494 用量，使 SR-494 用量由 0.6g 增加至 1.8g，而複合薄膜之表面電阻值由 $2.29 \times 10^{10} (\Omega/\text{sq})$ 降到 $4.75 \times 10^9 (\Omega/\text{sq})$ ，推測 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合薄膜之表面電阻值降低原因是無機金屬氧化物 ZnO 與 VTMS 矽氧烷偶合劑共價鍵結，而 ZnO 無機金屬微粒均勻分布在 SR-494/GMA 有機基材中。

而編號 D1 為 SR-494/GMA/ZnO 複合薄膜，從數據得知無機金屬氧化物 ZnO 未經過 VTMS 矽氧烷偶合劑改質，而 ZnO 無機金屬微粒沒有均勻分布在 SR-494/GMA 有機基材中及不易形成共價鍵結，雖然會降低其電阻值，但與添加 VTMS 矽氧烷偶合劑的 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合薄膜相比較仍有所差異。因此，由下表 5 中，編號 C1~C5 複合薄膜表面電阻檢測得知此實驗合成 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合薄膜之表面電阻值都有在 $10^6 \sim 10^{12} \Omega/\text{sq}$ 之間，都有符合工業上抗靜電材料要求。

表 5 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜之表面電阻值

編號	SR-494 (g)	GMA (g)	VTMS (g)	ZnO (g)	ZnO 含量 (%)	表面電阻值 (Ω/sq)	相對導電率
A0	-	1.00	-	-	-	4.67×10^{13}	1.00
A1	1.00	-	-	-	-	3.14×10^{13}	1.49
B1	-	0.30	0.20	0.06	10.71	3.29×10^{10}	1.42×10^3
B2	-	0.50	0.20	0.06	7.89	9.58×10^{10}	4.87×10^2
B3	-	0.80	0.20	0.06	5.66	3.99×10^{11}	1.17×10^2
B4	-	1.00	0.20	0.06	4.76	6.78×10^{11}	6.89×10^1
C1	0.60	0.30	0.20	0.06	5.17	2.29×10^{10}	2.04×10^3
C2	1.00	0.30	0.20	0.06	3.85	8.43×10^9	5.54×10^3
C3	1.20	0.30	0.20	0.06	3.41	7.59×10^9	6.15×10^3
C4	1.50	0.30	0.20	0.06	2.91	5.78×10^9	8.08×10^3
C5	1.80	0.30	0.20	0.06	2.54	4.75×10^9	9.83×10^3
D1	1.00	0.30	-	0.06	4.41	7.86×10^{12}	5.94

註：光學薄膜平均厚度為 10~20 μm

(十二)SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜之 UV-Vis 透光度分析

將製備好的 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物之光學玻璃置入紫外線可見光譜儀 (UV-visible absorption spectrometer)，進行透光度分析，設定參數：掃描波長範圍從 800~300nm，掃描速率為 600nm/min(掃描間隔為 1nm)。

盼望利用有機壓克力 SR-494 單體及環氧樹脂 GMA 高透光性質及使用矽氧烷偶合劑 VTMS 和無機金屬微粒 ZnO 產生共價鍵結讓 ZnO 微粒均勻分布於有機基材中且吸收紫外光以落實抗紫外光之特質，盼望能應用在薄膜材料或光電零組件上。

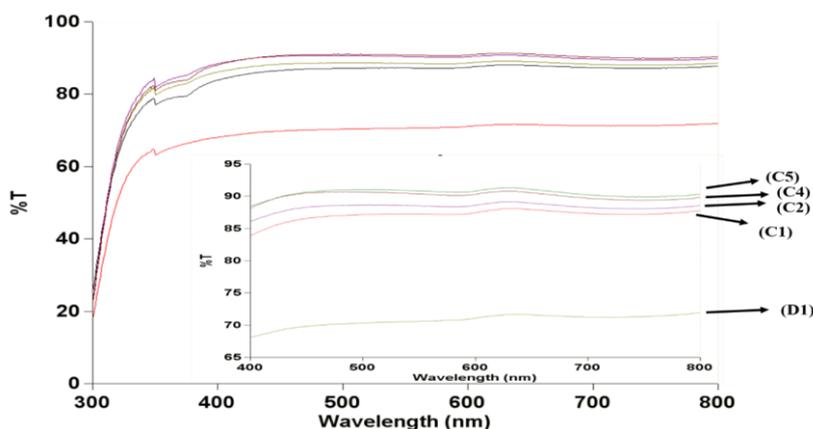


圖 21 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜之 UV-Vis 光譜圖

註：1. SR-494/GMA/VTMS/ZnO 組成用量(C5)1.80/0.30/0.20/0.06；(C4)1.50/0.30/0.20/0.06；(C2)1.00/0.30/0.20/0.06；(C1)0.60/0.30/0.20/0.06；(D1)未添加偶合劑的 SR-494/GMA/ZnO 組成用量 1.00/0.30/0.06
2. 薄膜平均厚度為 10~20 μ m 圖 21 編號 C1~C5 是不同含量壓克力單體 SR-494 之 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜，由圖 21 能看出 C1~C5 在壓克力單體 SR-494 用量增加，其在可見光範圍略為上升，均保持在高科技光電材料薄膜規格 85 以上，推論 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物材料結構具有良好的網狀化學鍵結和無機金屬粉體 ZnO 沒有明顯團聚現象。

圖 21 編號 D1 為未添加偶合劑的 SR-494/GMA/ZnO 光學薄膜，ZnO 粉體佔整體含量 4.41，能觀察到在可見光範圍從 87 降至 68，推測未添加偶合劑 VTMS 和金屬微粒 ZnO 形成共價鍵結，導致 ZnO 粉體無法有效地分散而產生團聚現象，讓入射光發生部分散射與折射之現象，且在可見光區域透光度降低。

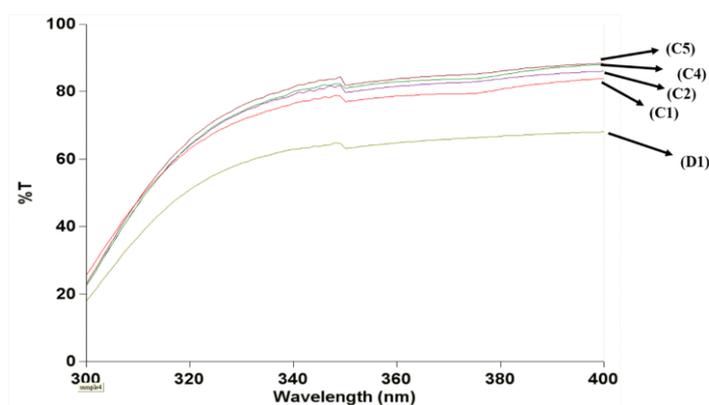


圖 22 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜之 300~400nm UV 光譜圖

註：1. SR-494/GMA/VTMS/ZnO 組成用量(C5)1.80/0.30/0.20/0.06；(C4)1.50/0.30/0.20/0.06；(C2)1.00/0.30/0.20/0.06；(C1)0.60/0.30/0.20/0.06；(D1)未添加偶合劑的 SR-494/GMA/ZnO 組成用量 1.00/0.30/0.06
2. 薄膜平均厚度為 10~20 μ m

圖 22 為 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜在紫外光區域(300~400nm)之 UV 光譜圖，能發現光學薄膜在紫外光區域的穿透度有明顯地下降現象，得知金屬微粒 ZnO 具有良好紫外光吸收特性，因此 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜具有良好的紫外光遮蔽之防護效果。

(十三)SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜之鉛筆硬度及附著力測試

將製備好的 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合物利用旋轉塗佈機塗佈出厚度約 10~20 μ m 之光學薄膜，再經紫外光照射行光聚合之反應，接著置於 130 烘箱 24 小時，使光學玻璃上殘留的溶劑揮發讓材料之結構鍵結更加完整，在各別用鉛筆硬度計檢測薄膜之硬度及附著力刮刀進行百格測試得知薄膜之附著力。

若作為薄膜材料硬度需求要比 H 大[12]，如下表 6 為不同配方比例 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜之硬度及附著力檢測表，純環氧樹脂 GMA (編號 A0)及純有機壓克力單體 SR-494(編號 A1)，經檢測後，其硬度各別為 2H、3H，而附著力各別為 2B、2B。

編號 C1~C5 發現添加無機金屬氧化物 ZnO，其硬度皆 8H 以上，即符合材料薄膜所需硬度之要求，提高有機/無機複合材料之硬度可能有幾種原因如下：

(1).複合材料之平均分子量較大：

經紫外光照射行光聚合，其環氧樹脂 GMA、有機壓克力單體 SR-494 及 VTMS/ZnO 複合物形成高分子網狀結構，能提高整體的分子量。

(2).添加無機金屬氧化物：

無機金屬氧化物 ZnO 經由矽烷偶合劑 VTMS 親有機化改質，官能基 Si-OH 及 Zn-OH 產生共價鍵結，均勻分布在有機基材 SR-494/GMA 中，能提升界面應力讓硬度增加。

(3).化學鍵上存在二次引力(secondary force)：

矽烷偶合劑 VTMS 上官能基 Si-OH、無機金屬氧化物 ZnO 官能基 Zn-OH 與環氧樹脂 GMA 及有機壓克力單體 SR-494 中的 C=O 產生分子間氫鍵，明顯提升硬度。

(4).複合材料具有網狀共價結構：

經紫外光照射行光聚合之反應，環氧樹脂 GMA、有機壓克力單體 SR-494 及矽烷偶合劑 VTMS 之活性烯基 C=C 進行多遍光聚合反應，形成穩定網狀共價結構，增強複合材料薄膜之硬度。依下表 6 得知編號 B1~B4 改變不同環氧樹脂 GMA 用量與 VTMS/ZnO 複合物形成 GMA/VTMS/ZnO 複合薄膜，其硬度可達 5H，因此推測金屬微粒 ZnO 均勻分散且複合物形成穩定網狀共價結構，而矽烷偶合劑 VTMS 上官能基 Si-OH、無機金屬氧化物 ZnO 官能基 Zn-OH 會和 PMDA 開環硬化劑或有機基材進行交聯硬化之反應而使結構較完整交聯，讓其化學鍵結對 GMA/VTMS/ZnO 複合薄膜硬度有明顯增加現象。最後加入 0.6~1.8g 有機壓克力單體 SR-494 合成 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜，由表 5 編號 C1~C5 得知 GMA/VTMS/ZnO 複合物加入不同比例壓克力單體 SR-494 進行光聚合反應之後，其硬度都增強至 8H，得知 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜擁有良好網狀共價結構，使整體材料硬度都增強。

而附著力部分，純環氧樹脂 GMA (編號 A0)及純有機壓克力單體 SR-494(編號 A1)各別為 2B、2B，而表 6 編號 C1~C5SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜都有到 4B，影響其附著力的原因為原先光學玻璃表面含有 Si-OH 官能基，經紫外光照射行光聚合反應，照光過程中溫度達 120~130°C，讓 VTMS 上官能基 Si-OH 及無機金屬 ZnO 官能基 Zn-OH 和光學玻璃表面 Si-OH 官能基進行縮聚合，產生-Si-O-Si-O-及-Si-O-Zn-O-化學鍵結，而 Si-OH、Zn-OH 和 GMA、SR-494 分子中 C=O 產生分子間氫鍵，讓光學薄膜附著力提高至 4B。下表 6 編號 D1 為沒添加 VTMS 偶合劑的 SR-494/GMA/ZnO 光學薄膜，因為沒添加 VTMS 偶合劑產生穩定化學共價結構，無機金屬 ZnO 不過是用物理吸附在有機基材表面而沒有在有機基材中均勻分布，而測試結果硬度是 6H 且附著力為 3B。

因而此實驗測試結果所製成的不同比例組成 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜，其厚度介於 10~20 μ m，能檢測硬度達 8H 及附著力也有 4B，達到光電產業及薄膜複合材料硬度之需求且光學薄膜有不錯的附著力。

表 6 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜之硬度及附著力檢測表

編號	SR-494 (g)	GMA (g)	VTMS (g)	ZnO (g)	ZnO 含量 (%)	附著力	鉛筆硬度
A0	-	1.00	-	-	-	2B	2H
A1	1.00	-	-	-	-	2B	3H
B1	-	0.30	0.20	0.06	10.71	3B	5H
B2	-	0.50	0.20	0.06	7.89	3B	5H
B3	-	0.80	0.20	0.06	5.66	3B	4H
B4	-	1.00	0.20	0.06	4.76	3B	4H
C1	0.60	0.30	0.20	0.06	5.17	4B	8H
C2	1.00	0.30	0.20	0.06	3.85	4B	8H
C3	1.20	0.30	0.20	0.06	3.41	4B	8H
C4	1.50	0.30	0.20	0.06	2.91	4B	8H
C5	1.80	0.30	0.20	0.06	2.54	4B	8H
D1	1.00	0.30	-	0.06	4.41	3B	6H

註：光學薄膜平均厚度為 10~20 μ m

(十四)SR-494/GMA/VTMS/ZnO 光學薄膜之 SEM 表面型態分析

利用掃描電子顯微鏡(SEM)來檢測複合材料表面型態及加入不同比例的無機金屬氧化物 ZnO 粉體在有機基材 SR-494/GMA 中之分散性與平均粒徑大小和粒徑分散之分析。

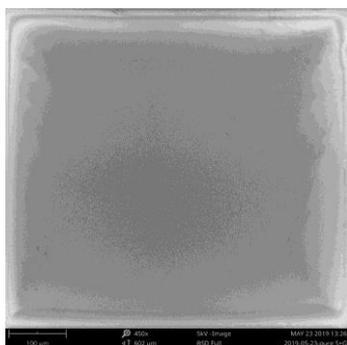


圖 23 有機基材 SR-494/GMA 之 SEM 圖

圖 23 為有機基材 SR-494/GMA (用量為 1.0/0.3)之 SEM 圖，放大倍率為 450 倍，未加入無機金屬微粒 ZnO 時，能看到其 SEM 圖結構表面呈現光滑而沒有金屬微粒的現象。

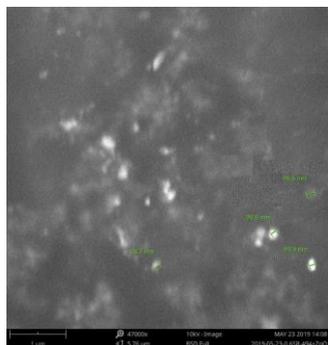


圖 24 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 之 SEM 圖(C2)

無機金屬 ZnO 微粒占整體含量 3.85%

圖 24 為 SR-494/GMA/VTMS/ZnO (用量為 1.0/0.3/0.2/0.06)，ZnO 微粒占整體含量 3.85%，從檢測出來的表面結構觀察到無機金屬 ZnO 微粒分散於有機基材中，其 ZnO 微粒平均粒徑為 98nm，推測 VTMS 與 ZnO 粉體有良好的化學鍵結，使無機金屬 ZnO 微粒均勻分布於有機基材中。

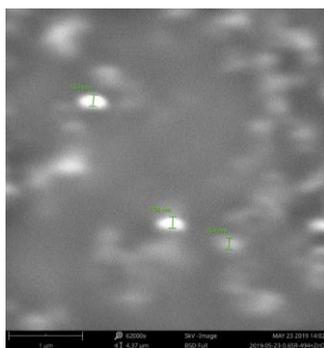


圖 25 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 之 SEM 圖(C1)

無機金屬 ZnO 微粒占整體含量 5.17%

圖 25 為 SR-494/GMA/VTMS/ZnO (用量為 0.6/0.3/0.2/0.06)，ZnO 微粒占整體含量 5.17%，從檢測出來的表面結構觀察到無機金屬 ZnO 微粒有部分團聚現象且分散於有機基材中較不均勻，其 ZnO 微粒平均粒徑為 154nm，推測材料中無機金屬 ZnO 微粒比例較高，其自身團聚而導致無法有效地化學鍵結，平均粒徑皆大於 100nm，也使得在可見光區域(400~700nm)透光度有所降低。

伍、結論

在本實驗中，經由 FT-IR 光譜圖可以得知 VTMS 偶合劑在 pH=2~3 的環境下，最佳酸水反應的時間為 30 分鐘，再添加在一樣的酸性環境下進行超音波震盪的無機金屬氧化物 ZnO 微粒，成功把 ZnO 微粒進行表面親有機化改質，最佳反應時間為 30 分鐘和最佳用量為 0.06g ZnO 微粒且留下一些未反應的活性 Si-OH 官能基，然後與環氧樹脂 GMA 進行開環縮合反應形成共價鍵結，產生 GMA/VTMS/ZnO 複合物(配方用量 0.3/0.2/0.06)，最後添入開環硬化劑 PMDA、有機壓克力單體 SR-494 幫助餘下環氧基開環及利用自由基紫外光光聚合反應 15 分鐘且置入烘箱(溫度 130°C)中繼續共聚合反應產生良好化學網狀交聯共價結構。

再利用 TGA 熱重損失分析儀檢測不同用量(0.60~1.80g)的有機壓克力單體 SR-494 之 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合材料 Td 點及 600°C 時的有機灰分殘餘量來判斷最佳配方用量，且使用表面電阻儀、紫外線可見光光譜儀(UV-Vis)、鉛筆硬度、百格測試、掃描式電子顯微鏡(SEM)有機/無機複合材料及光學薄膜分別以下結論：

1. 熱性質分析

編號 C2 的 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合材料(配方用量 1.0/0.3/0.2/0.06，ZnO 用量占整體含量的 3.85%)Td 值是 421.42°C 及 600°C 時有機灰份殘餘量為 12.11%，與純環氧樹脂 GMA 比較能提升 76.71°C，能說明其複合材料具有良好耐熱性質。

2. 表面電阻值檢測

有機壓克力單體 SR-494 表面電阻值為 $3.14 \times 10^{13} (\Omega/\text{sq})$ 屬於絕緣體，添加金屬微粒 ZnO，其表面電阻值可明顯下降至光電高科技之抗靜電材料需求範圍內($10^6 \sim 10^{12} \Omega/\text{sq}$)，能應用在光電高科技材料上。

3. 穿透度測試

SR-494/GMA/VTMS/ZnO 之薄膜材料(編號 C1~C5)在可見光波長範圍(400~700nm)的透光度皆有到達 85%以上，能證明其薄膜材料中 VTMS 偶合劑及金屬微粒 ZnO 有良好化學鍵結，而使 ZnO 微粒均勻分散於 SR-494/GMA 有機基材中，且其沒有無機金屬團聚之現象，造成入射光部分折射與散射現象；在紫外光波長範圍(300~400nm)有被吸收的趨向，其擁有紫外光遮蔽之效果，因此此薄膜具有高透光度及抗 UV 之性質。

4. 鉛筆硬度及附著力檢測

SR-494/GMA/VTMS/ZnO 之薄膜材料(編號 C2)能檢測到硬度有提升至 8H 及附著力也有到 4B，能合出更符合光電高產業及薄膜材料所需要之硬度及光學玻璃載體擁有良好的附

著力。

5.表面形態分析

使用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察其表面結構型態，能得知 ZnO 微粒占整體含量 3.85%，比較擁有良好的均勻分散且有較少的團聚現象，其 ZnO 微粒平均粒徑為 98nm，符合奈米材料之尺寸範圍；若 ZnO 微粒占整體含量到達 5.17%，有許多團聚之現象且出現不均勻分散於有機基材中。

從以上總結來看，編號 C2 的 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 之薄膜材料(配方用量 1.0/0.3/0.2/0.06，ZnO 用量占整體含量的 3.85%)，順利合成出具有優良的可見光穿透度、良好的耐熱性、表面電阻值 $8.43 \times 10^9 (\Omega/\text{sq})$ 在抗靜電材料範圍內、紫外光遮蔽、硬度能達到 8H 和 4B 的高附著力，說明本實驗能合出具有耐熱性質塗層與光電產業之 SR-494/GMA/VTMS/ZnO 複合材料及可見光透明薄膜。

參考文獻

- [1]A. Goswami, A. M. Umarji, G. Madras, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, *117*, 2444-2453.
- [2]A. Abdel Aal, *Mater. Sci. Eng., A*, **2008**, *474*, 181-187.
- [3] A. Barati, S. Mallakpour, *Prog. Org. Coat.*, **2011**, *71*, 391-398.
- [4]A. Anžlovar, Z. C. Orel, M. Žigon, *Eur. Polym. J.*, **2010**, *46*, 1216-1224.
- [5]ASTM D257: Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials, **2007**.
- [6]鄭清輝、周明發，*塗料油漆手冊*，台灣塗料油漆工業同業公司會，第三版，**1987**。
- [7]ASTM D3359: 17 Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test, **2014**.
- [8]A. Cumurcu, P. Yazgan, A. Tuncer Erciyes.,*Prog. Org. Coat.*, **2011**, *71*, 147-152.
- [9]G. Xie, X. Shang, R. Liu, J. Hu, S. Liao,*Carbo. Polym.*, **2011**, *84*, 430-438.
- [10]黃國鈞，國立高雄師範大學化學研究所碩士論文，**2014**。
- [11]J. Paasi, S. Nurmi, R. Vuorinen, S. Strengell, P. Maijala, *J. Electrostat.*, **2001**, *51-52*, 429-434.
- [12]Z. Chen, L. Y.L. Wu, E. Chwa, O. Tham, *Mater. Sci. Eng., A*, **2008**, *493*, 292-298.