

TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 有機/無機奈米複合材料合成與性質之研究

陳榮輝* 戴子軒** 林敬諭***
蔡明玄**** 張宇翔***** 李冠璋*****

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 TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 奈米複合材料。首先將 VTES 經 pH 1.5~2.5 酸性水溶液水解能得到矽醇中間物，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，接著將此 VTES/ZnO 複合物利用剩餘的活性 Si-OH 或 Zn-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/ZnO 複合物，最後添加 TAIC 架橋劑及 TPGDA 單體與 SR-444/VTES/ZnO 複合物行自由基光共聚合反應產生理想程度的網狀共價鍵結結構。

關鍵詞：有機壓克力單體、VTES 矽氧烷偶合劑、耐熱性、UV 遮蔽性。

投稿日期:2020/10/12;接受日期:2021/02/22

* 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研究生
***** 國立高雄師範大學化學系研究生

Studies on Synthesis and Properties of TPGDA/SR-444/VTES/ZnO Organic/Inorganic Nanocomposites

Jung-Hui Chen^{*} Tzu-Hsuan Tai^{**} Jing-Yu Lin^{***}
Ming-Shiuan Tsai^{****} Yu-Hsiang Chang^{*****} Guan-Zhang Li^{*****}

Abstract

This research is to synthesis TPGDA/SR-444/VTES/ZnO nanocomposite materials with good high heat resistance, good transparence in visible, UV-shielding and anti-static properties by sol-gel reaction. Firstly, the VTES was performed the silanol intermediates by hydrolysis in pH1.5~2.5 acid solution. The inorganic fillers of powder ZnO could be successfully coupled and crosslinked to organic matrices. Afterwards, the active Si-OH or Zn-OH functional groups remained on the VTES/ZnO complexes that could be covalently bonding with SR-444 acrylate monomer. Finally, TPGDA,TAIC, and SR-444/VTES/ZnO complexes were covalently bonded by UV-activated free radical polymerization to achieve cross linked structure of organic/inorganic nanocomposite.

Keywords: acrylate monomer, VTES coupling agent, thermal resistance, UV-shielding.

Submitted: 2020/10/12 ; Accepted: 2021/02/22

^{*} Professor, 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

^{*****} Graduate Student, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University

^{*****} Graduate Student, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University

壹、緒論

近年來有機/無機複合材料(organic/inorganic composite materials)之合成研究已受到科學家的重視^[1]，現在合成有機/無機複合材料最常使用的方法為「化學鍵結」法，與傳統的「物理摻混」法不同，不再只依賴於較弱的分子間作用力，而是將無機材料與有機基材進行聚合反應，使材料的各成分之間形成網狀共價鍵結，不僅能增強材料整體上的機械性質^{[2][3]}，無機補強材在複合材料上的特殊性質顯現度也明顯優於傳統的複合材料^[4]。另外，在使用「化學鍵結」法進行複合時，若能將各個材料的粒徑調整到微米以下的等級，可能會產生出許多特異的性能。

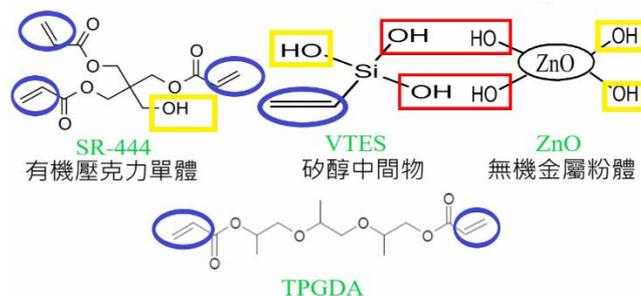
有機壓克力樹脂(acrylate resin)^{[5][6][7][8]}是一種具有柔軟特性、優良的光穿透性、折射率與光學玻璃相近、高韌性，以及化學穩定性高的熱塑性樹脂，在化學組成上有著可和多種材料進行合成的多選擇性，有助於增加複合材料的特性。本研究採用具有良好透光性與容易形成網狀共價結構之有機壓克力單體—SR-444，以及具有延展性的鏈狀形結構之有機壓克力單體—TPGDA 作奈米光學薄膜的有機基材，而為了要增強材料的硬度以及附著力，需要添加無機金屬氧化物來增強其特性，如：鐵(Fe)^[9]、鋅(Zn)^[10]、鈦(Ti)^{[11][12]}或者鋁(Al)^{[13][14]}

增強材料採用具有機械強度特性的氧化鋅 ZnO，ZnO 具有高熔點、感光性、紫外光遮蔽性、耐腐蝕性以及良好的耐受性質，因此想選用此特性來增加複合材料的硬度以及耐熱性。

為了能讓金屬氧化物和有機基材能順利的形成共價鍵結，需先將金屬氧化物進行親有機改質，本研究是採用偶合劑(coupling agents) 為 VTES，每分子含三個矽氧烷官能基和一個烯基，藉由將偶合劑水解產生矽醇中間物，將 ZnO 進行表面親有機化改質，來提高 ZnO 無機金屬氧化物粉體和有機壓克力化學共價鍵之相容性。

本實驗先將矽氧烷偶合劑 VTES 酸化水解形成矽醇中間物(Silanol)，而無機金屬 ZnO 於酸性環境中震盪產生 Zn-OH 官能基，可先和矽醇中間物產生鍵結，之後剩餘的 Si-OH 及 Zn-OH 官能基又與 SR-444 有機壓克力單體上的-OH 官能基進行熱縮聚合反應形成共價鍵結；SR-444 有機壓克力單體有三個雙鍵 C=C、TPGDA 有兩個雙鍵 C=C 與矽氧烷偶合劑 VTES 且有一個雙鍵 C=C，經由紫外線照射產生化學網狀共價結構，能穩定此材料之耐熱及硬度等性質，並擁有高透光性及良好的硬度及附著力，期望能廣泛被應用在光電高科技產業。

TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 設計概念圖



貳、實驗方法

一、實驗藥品

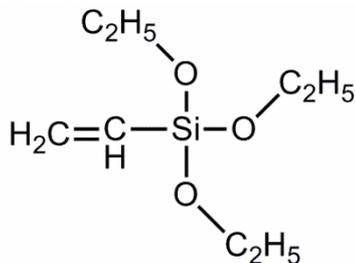
(一)矽氧烷偶合劑：

Vinyltriethoxysilane(VTES)，純度為 97%

分子式: $C_8H_{18}O_3Si$ 分子量: 190.31 g/mol

CAS 編號: 78-08-0

化學結構如下：



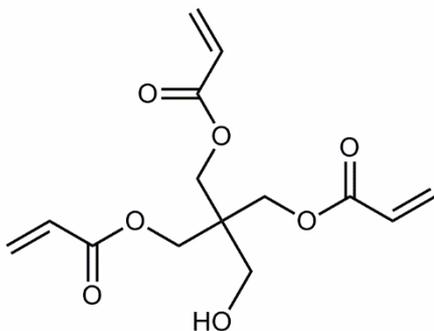
(二)有機壓克力單體:

Pentaerythritol triacrylate (SR-444)

分子式: $C_{14}H_{18}O_7$ 分子量: 298.28 g/mol

CAS 編號：98866-06-9

化學結構如下：

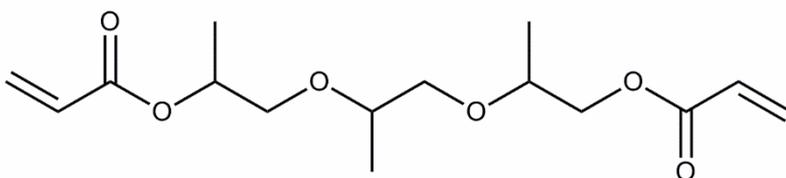


Tripropylene Glycol Diacrylate (TPGDA)

分子式: $C_{15}H_{24}O_6$ 分子量: 300.219 g/mol

CAS 編號：42978-66-5

化學結構如下：



(三)無機金屬氧化物:

氧化鋅(Zirconium dioxide, ZnO)

白色 powder 純度 98% 分子量: 81.37g/mol

CAS 編號:1314-13-4

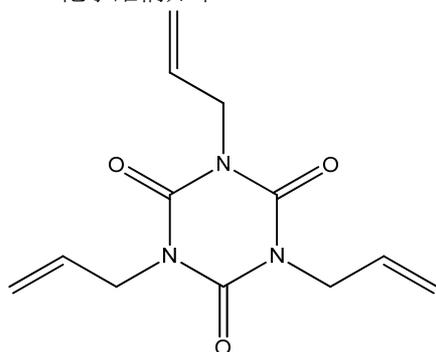
(四)架橋劑

Triallyl isocyanurate (TAIC)

分子式: $C_{15}H_{15}N_3O_3$ 分子量: 249.27 g/mol

CAS 編號: 1025-15-6

化學結構如下:



(五)光起始劑:

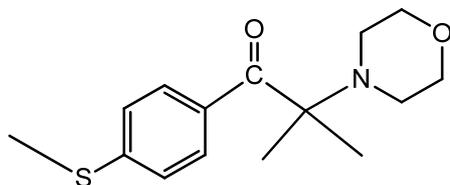
2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanone

(Chemcure-709)

分子式: $C_{15}H_{21}NOS$ 分子量: 279.15 g/mol

CAS 編號:71868-10-5

化學結構如下:



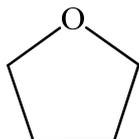
(六)溶劑:

四氫呋喃(Tetrahydrofuran, THF)

分子式: C_4H_8O 分子量: 72.11 g/mol

密度: 0.89 g/cm^3 CAS 編號:109-99-9

化學結構如下:



二、實驗儀器

(一)傅立葉轉換紅外線光譜儀

Fourier-transform infrared spectroscopy(FT-IR)

廠商：Thermo Electron Corporation

型號：Nicolet 6700

(二)紫外線可見光光譜儀

Ultraviolet-Visible Spectrophotometer(UV/Vis)

廠商：Varian

型號：Varian Cary 5000

(三)旋轉塗佈機

廠商：詠欣股份有限公司

型號：PM-490

(四)熱重量分析儀

Thermogravimetric analysis(TGA)

廠商：Perkin-Elmer

型號：Pyris 6 TGA

(五)超絕緣電阻儀器

廠商：科協儀器股份有限公司

型號：SM-8200

(六)硬度測試計

廠商：錦亮科技股份有限公司

型號：B-3084 T3 鉛筆硬度計

(七)厚度檢測儀

廠商：汝軒科技有限公司

型號：QuaNix4500

(八)掃描電子顯微鏡

Scanning Electron Microscope(SEM)

廠商：Phenom-World

型號：Pro

(九)紫外光硬化乾燥機

廠商：UV light(光源公司)

型號：GY181M，燈管光波長 365 nm，強度 860 mW/cm²

三、實驗步驟

(一)VTES 矽氧烷偶合劑經酸水解生成矽醇中間物反應

首先將 0.2 g VTES 矽氧烷偶合劑溶入 0.5 g THF 溶劑中，再加入 4 滴 pH 值 2.0~3.0 酸性溶液，控制系統溫度 65~70 °C 下及轉速 200 rpm 下攪拌約 60 分鐘，使 VTES 矽氧烷偶合劑 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 上的 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 官能基經酸水解取代成活性-OH 基之 $\text{Si}(\text{OH})_3$ 矽醇中間物。

(二) ZnO 無機金屬粉體親有機化改質反應

取 0.02~0.10g 不同用量的無機金屬氧化粉體 ZnO 溶入 0.5g 的 THF 溶劑中，並加入 pH 值約 2.0 的酸性溶液 4 滴，置於超音波震盪器震盪約 45 分鐘後，與前一步驟所生成之 VTES 矽醇中間物進行混合，於溫度 70~75°C 下以 200 rpm 轉速攪拌進行縮合反應 15~60 分鐘，使 VTES 矽醇中間物上的活性 Si-OH 官能基與 ZnO 表面活性的 Zn-OH 基進行脫水縮合反應。反應過程中，每 15 分鐘需先取出少量樣品液，藉由 FT-IR 紅外線光譜儀進行分析，並從 FT-IR 光譜圖來確認反應過程中，矽醇中間物上的活性 Si-OH 吸收峰是否縮小(約 902cm^{-1} 處)，藉此來出最佳用量與最佳反應時間。

(三) SR-444/ VTES/ ZnO 複合物之聚合反應

取有機壓克力 SR-444 單體 0.3/0.5/0.8/1.0g 與 VTES/ZnO 複合物(此時為液體)摻混均勻後，在 70~75 °C 環境下攪拌 1~1.5 小時進行縮合反應，使複合物 VTES/ZnO 上的活性羥基與 SR-444 有機壓克力樹脂單體上的活性羥基進行縮合反應，得到透明黏稠狀的預聚物，再加入 0.01g 光起始劑攪拌均勻後，將樣品倒入模型盤中，並加入少許 THF 溶劑，以 365 nm 波長、強度 800mW/cm^2 之紫外光以 8.0 cm/s 的速度照射 5~10 分鐘。使用高強度的紫外光照射後將複合物的 C=C 雙鍵打斷以進行自由基反應 (radical reaction)。最後將產物 TGA 進行耐熱性檢測分析判斷 SR-444/ VTES/ ZnO 之最佳配方比。

(四) TPGDA 有機壓克力單體與 SR-444/VTES/ZnO 複合物之縮合反應與自由基光聚合反應

取有機壓克力 TPGDA 單體 0.5/0.8/1.0 g 加入 SR-444/VTES/ZnO 複合物(透明黏稠狀物)並摻混均勻，接著在溶液中加入 0.01 g 光起始劑 chemcure-709，並將溶液塗佈於光學玻璃上或少許倒至鋁盤中，薄膜平均厚度為 5~15 μm ，置於 365 nm 波長紫外光下照射 5~10 分鐘，使溶液進行自由基光聚合反應，反應得到固態的 TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 複合材料，再將複合物置於 120~130 °C 烘箱中使溶劑 THF 揮發並使材料繼續進行共價縮合反應進而硬化，最終產物利用 TGA 進行耐熱性檢測分析判斷 TPGDA 與 SR-444/VTES/ZnO 複合物之間的最佳反應配方比。

參、鑑定與分析

一、傅立葉轉換紅外線光譜分析儀(FT-IR)實驗分析

取少量 KBr 粉末製作成透明鹽片，將樣品滴於鹽片上後，於 FT-IR 光譜儀器中掃描，範圍由 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ ，掃描次數為 32 times/min，解析度 4cm^{-1} ，若樣品為固體時則將樣品磨成粉末，和 KBr 以 1:100 之比例均勻混合後打成透明鹽片再掃描之。

二、薄膜測試

(一) 穿透度測試

以紫外線可見光吸收光譜儀來檢測光學薄膜的穿透度，先將複合物以旋轉塗佈機塗佈於光

學玻璃上，薄膜平均厚度為 5~15 μm ，並置於 UV 硬化乾燥器進行光聚合反應後置入 UV-Vis 吸收光譜儀之樣品槽內，掃描範圍設定為 300~800nm，掃描速率度為 600nm/min，掃描間格為 1nm，測量波長相對於穿透度(%T)的變化，取 400~700nm 間波長之穿透率來判斷樣品薄膜對於可見光區是否有高穿透度。

(二)鉛筆硬度測試^[15]

使用鉛筆硬度計對材料薄膜進行刮痕測試，來確認薄膜材料對刮痕的耐磨性。先將複合物以塗佈棒將樣品均勻塗抹於已經過清潔處理的試片上，薄膜平均厚度為 5~15 μm ，並進行光聚合反應形成光學薄膜後，以鉛筆硬度計對不同成分比例之光學薄膜進行刮痕測試。測試步驟如下所述：

- 1.將硬度計平放在試片上(如果試片比硬度計小，為了使硬度計保持水平，請將試片放在硬度計前面並且把墊片放置於硬度計前端下方。)
- 2.用刀片削開筆芯，使筆芯凸出約 3~5mm，並用砂紙磨平，再將鉛筆插入儀器固定槽內，使筆尖與試片接觸後固定鎖緊並移開墊片。
- 3.以拇指和中指抓住兩個輪子的中心，將硬度計由後往前推約 1~2 公分，推完後即可移開，並用橡皮擦將鉛筆痕跡擦掉。(推硬度計時請勿加任何壓力)
- 4 判斷硬度，看試片上有無刮痕，最少需重複此步驟三次，並取其平均值。
- 5 注意事項:
 - (1).請勿將筆尖削尖，讓表面保持平面狀。
 - (2).筆芯硬度等級依序由硬至軟為：9H~1H、F、HB、B~6B。
 - (3).以相鄰硬度等級之兩支鉛筆進行刮痕測試後，薄膜表面無刮痕之定度記號，即為薄膜硬度耐刮等級。

(三)附著力測試^[16]

將複合材料塗佈於學玻璃上，並以附著力試驗刮刀切割光學玻璃，切割方式為兩方向各割劃縱橫條垂直之 11 條平行線，使玻璃表面形成 100 個相等正方形大小的棋盤狀割痕，再利用硬毛刷去除材料上的碎渣或利用 3M 標準測試膠帶黏貼(適用硬質底材)，最後再以放大鏡觀察薄膜的刮痕狀況，依表 3-1 所示選用 ASTM 的 D3359 標準來評定判斷薄膜附著力的等級。

表 3-1

附著力試驗之評定點數表

級別	評估標準
5B	刻線的邊緣極為平滑且正方形格子的塗層沒有任何脫離
4 B	刻線交錯處有小片塗層脫離，但受到影響的面積小於 5%
3 B	刻線的邊緣及交錯處有小片塗層脫離，受到影響的面積為 5%至 15%
2 B	正方形格子的邊緣及內部有小片塗層脫離，受到影響的面積為 15%至 35%
1 B	沿刻線邊緣的塗層以帶狀成片脫離，並且整個正方形格子也有脫離的現象，受到影響的面積為 35%至 65%

(四)表面電阻值之測試

將已聚合完成的光學薄膜材料置於絕緣測試儀的電極上，依絕緣材料的直流電阻或導電測試試驗標準方法，薄膜平均厚度為 5~15 μm ，將電壓設在 500 伏特後充電 60 秒，接著進行放電測試，藉由調整測量範圍來測定表面電阻值，以分析複合材料是否達到抗靜電的要求。

(五)TGA 分析材料之耐熱性

將複合材料於烘箱乾燥後，取 6~7mg 置於樣品槽中，於流量大小 50mL/min 的氮氣下，以每分鐘 15°C 的升溫速率加熱至 700°C，在加熱過程中，材料會因受熱而裂解形成小分子逸出，造成樣品的重量減少。並利用 DTG 微分熱重法來計算出複合材料的熱裂解溫度 Td。

(六)表面型態分析(SEM 測試)

將已合成的複合材料黏貼雙面碳膠帶上以增加導電性，水平放入 SEM 真空室中進行觀察並分析材料的表面型態、ZnO 粒子的尺寸大小及其在材料中的分散情。

肆、結果與討論

一、FT-IR 傅立葉轉換紅外線光譜分析儀檢測

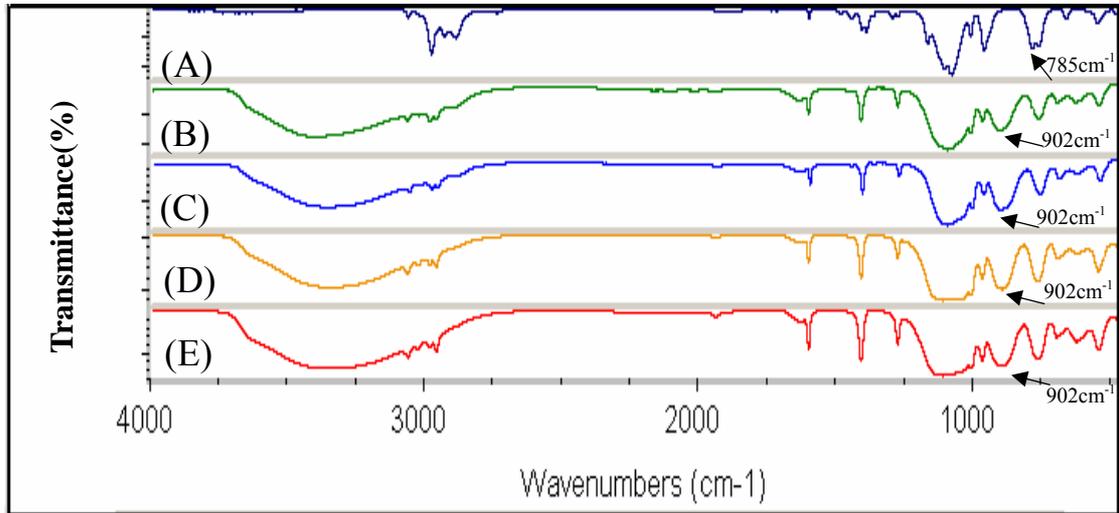
利用 FT-IR 光譜儀來確認樣品進行化學共價鍵結反應後活性官能基的變化結果，藉由製備 TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 有機/無機奈米複合材料時，觀察光譜圖上特定官能基的吸收峰的消長，來檢視各官能基之間進行共價鍵結反應組成分子結構的變化，並確認複合材料在合成的過程中酸水解、熱聚合以及自由基光聚合反應是否成功，藉此尋找出製備材料之最佳的反應溫度、反應時間以及反應物使用的最佳配方用量比例。由上述檢測出的各項數值最終會決定複合材料合成出來後的機械性、耐熱性、抗靜電性等性質。

(一)VTES 矽氧烷偶合劑酸水解反應之 FT-IR 分析

為了此實驗中使用的 SR-444 有機壓克力單體可以與無機金屬粉體 ZnO 形成良好的共價鍵結，須先加入適合的偶合劑讓無機金屬粉體 ZnO 的表面進行親有機化改質，本研究採用的偶合劑為矽氧烷偶合劑 vinyltriethoxysilane(簡稱 VTES)，具有一個 C=C 活性烯基，補強材料則選用無機金屬粉體 ZnO，用來增強材料之耐熱、耐受性。接著利用 VTES 以及 SR-444 有機壓克力單體上的 C=C 烯基來進行自由基光聚合反應。而 VTES 偶合劑經酸水解反應後所形成的矽醇中間物活性 Si-OH 官能基可以和 SR-444 有機壓克力單體結構上的活性-OH 基進行熱聚合反應，來增強並穩定複合材料的網狀共價鍵結構，提高材料的耐受性及耐熱性等機械性特質。

圖 1

VTES 矽氧烷偶合劑酸水解反應之 IR 光譜圖



註：

- (1) VTES 0.2g
- (2) 系統溫度 65°C ; 溶液 pH 值=2.0~3.0
- (3) 反應時間(A)純 VTES;(B)15 分鐘;(C)30 分鐘;(D)45 分鐘;(E)60 分鐘

圖 1 為 VTES 矽氧烷偶合劑酸水解過程之 FT-IR 光譜圖。在水解反應中加入 pH 值=2.0 的 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 使其反應環境在 pH 值=2.0~3.0，並將反應溫度控制在 65~70°C 並同時攪拌溶液進行酸水解反應。根據圖 1 各個不同的反應時間產生的圖譜結果，可分析出以下結果：

1. 反應進行 15 分鐘後，原先在 785 cm^{-1} 位置的 Si-(OC₂H₅)₃ 官能基吸收峰強度稍微降低，同時在 902 cm^{-1} 處的 Si-OH 官能基吸收峰出現，因此可以得知反應中 VTES 經由酸水解成功的水解出含活性 Si-OH 的矽醇中間物。
2. 反應進行 30 分鐘後，902 cm^{-1} 處的 Si-OH 官能基吸收峰略為升高，表示仍然在進行水解反應。
3. 反應進行至 45 至 60 分鐘時，902 cm^{-1} 處的 Si-OH 官能基吸收峰依舊有升高的現象，但位於 1000~1100 cm^{-1} 位置的吸收峰明顯變寬，此為 Si-O-Si 的鍵結吸收峰，表示反應中，部分活性 Si-OH 活性基開始進行自身脫水縮合反應，使 Si-OH 互相進行縮合形成 Si-O-Si 的鍵結，且反應時間在 45 和 60 分鐘，902 cm^{-1} 處的吸收峰並無多大差異。

本實驗在偶合時所需要之官能基為 Si-OH 官能基，但如果水解反應過久，會形成 Si-O-Si 的官能基，可能導致接下來進行無機金屬氧化物的改質較為困難。因此依據上述的分析，VTES 的酸水解反應的最佳時間選擇在 45 分鐘。

(二)VTES/ZnO 複合物之 FT-IR 合成及鑑定

在得知 VTES 酸水解反應之最佳時間後，接著找出金屬氧化物粉體 ZnO 與 VTES 矽醇中間

物進行共價鍵結的最佳反應時間及最佳配方用量，此耦合反應的過程需用酸催化水解後的 VTES 矽醇中間物進行兩種不同之實驗：

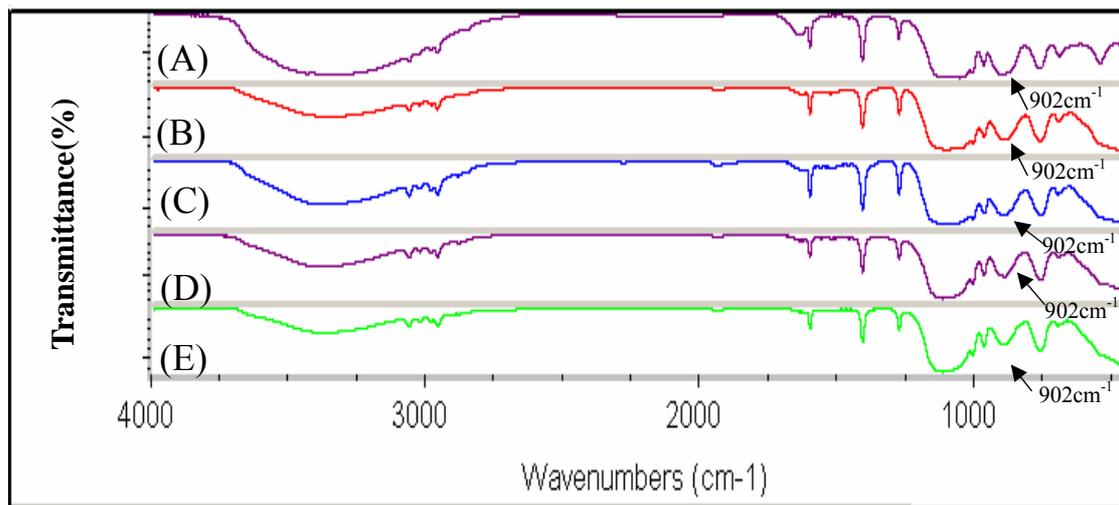
1. VTES 矽醇中間產物分別以相同克數之 ZnO，但每個樣品給予不同之反應時間。
2. VTES 矽醇中間產物在相同之反應時間下，以不同克數之 ZnO 進行反應。

由上述兩個反應條件即可找出最佳反應時間及 ZnO 最佳配方用量。

第一步驟先取得最佳反應時間，取 0.2 g 已水解完畢的 VTES 矽醇中間物，與 0.04g 的無機金屬氧化物粉體 ZnO 在溫度 75°C 的條件下進行脫水縮合反應，反應過程中每進行 15 分鐘需使用 IR 光譜儀確認反應，持續至反應進行 60 分鐘。

圖 2

VTES 與 ZnO 縮合反應於不同時間之 IR 光譜圖



註：

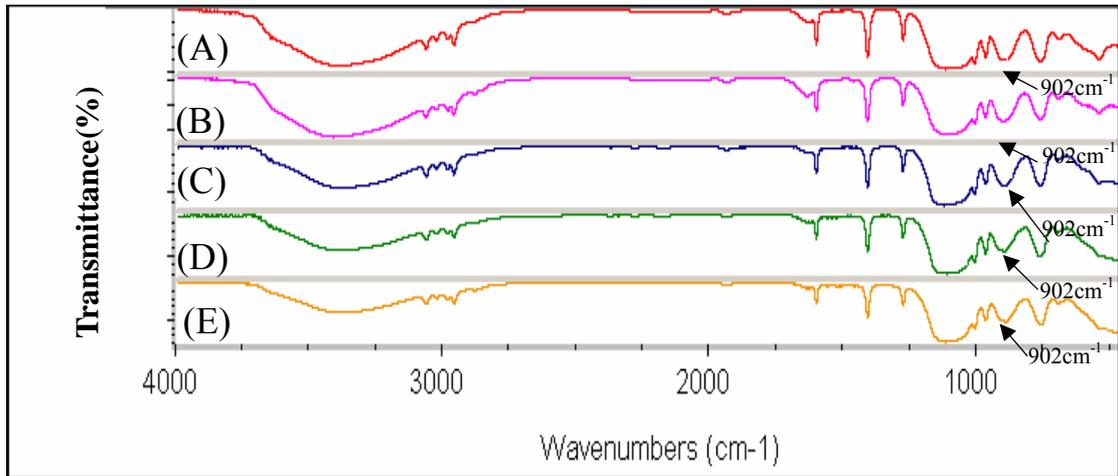
- (1) VTES 0.2g; ZnO 0.04g
- (2) 反應溫度 70~75°C
- (3) 反應時間: (A)已水解之 VTES (B)15 分鐘; (C)30 分鐘; (D)45 分鐘; (E)60 分鐘;

實驗結果如圖 2(D)所示，當反應時間進行至 45 分鐘時，902 cm^{-1} 吸收峰有產生縮減的情形，表示添加的無機金屬粉體 ZnO 與 VTES 矽醇中間物有產生化學共價鍵結，其中 902 cm^{-1} 吸收峰強度的縮減表示活性官能基 Si-OH 因縮合反應形成 Si-O-Zn 共價鍵結(也有部分為 Si-O-Si 官能基生成所造成的)，而當反應 60 分鐘時，902 cm^{-1} 吸收峰並沒有更進一步縮減的趨勢，表示無機金屬粉體 ZnO 沒有繼續反應的跡象，而且為了要讓有機壓克力單體 SR-444 的聚合反應能夠順利進行，需要保留活性官能基 Si-OH，否則反應時間過久，會進行自伸縮和形成不利於聚合之 Si-O-Si 官能基，因此反應的最佳時間選擇在 45 分鐘。

決定出金屬粉體耦合之最佳時間後，接著要測出無機金屬粉體的最佳配方用量。將 0.2g 的矽氧烷耦合劑 VTES 進行酸水解反應成矽醇中間物後，再加入 0.04~0.10g 不同重量的無機金屬粉體 ZnO，於溫度 70~75°C 的條件下進行脫水縮合反應。

圖 3

VTES 與不同配方用量 ZnO 縮合反應之 IR 光譜圖



註：

- (1) VTES 0.2g
- (2) 反應溫度 70~75°C 反應時間 45 分鐘
- (3) ZnO 配方用量: (A)0.02g; (B)0.04g; (C)0.06g; (D)0.08g; (E)0.10g

如圖 3 所示，隨著無機金屬粉體的用量上升，IR 光譜圖上 902cm^{-1} 吸收峰有逐漸減弱的現象，表示無機金屬氧化物粉體 ZnO 確實與 VTES 矽醇中間物之間具有化學共價鍵結或氫鍵。無機金屬粉體 ZnO 的用量由圖 4-4 的(D)和(E)比較得知，若用量達到 0.06g 以上時，活性 Si-OH 官能基吸收峰 902cm^{-1} 位置的強度已無明顯變化，故目前的最佳配方用量比為 0.20/0.06，且如果無機金屬粉體 ZnO 過量會形成無機組成的團聚現象，進而影響 VTES 矽醇中間物在鍵結上的立體障礙，而且為了要讓有機壓克力單體 SR-444 上的活性-OH 官能基能順利進行聚合反應產生網狀的共價鍵結構，因此需要保留部分 VTES 矽醇中間物上的活性 Si-OH 官能基。由圖 3 中在 1600cm^{-1} 附近(1638cm^{-1})的吸收峰可以得知 C=C 活性烯基仍在 VTES 矽氧烷偶合劑上，可和有機壓克力單體 SR-444 上的各個活性烯基進行自由基光聚合反應形成網狀共價結構，合成出較穩定的機/無機奈米複合材料結構。

(三)SR-444/VTES/ ZnO 複合物之 FT-IR 合成及鑑定

接著找尋 SR-444 有機壓克力單體與 VTES/ZnO 複合物的最佳組成配方用量。首先準備 VTES/ZnO 複合物，其最佳組成配方用量 0.20/0.06，接著取 0.30/0.50/0.80/1.00g 各不同重量之 SR-444 有機壓克力單體均勻混合，於 80°C 下進行共價縮合反應 0.5~1.5 小時，期望 SR-444 有機壓克力單體的活性羥基與 VTES/ZnO 複合物上的 Si-OH 或 Zn-OH 官能基能成功進行縮聚合反應，產生穩定的網狀共價結構。透過 FT-IR 光譜儀鑑定複合物組成內官能基的變化，其判定 902cm^{-1} 吸收峰的 Si-OH 活性官能基強度變化作為判斷縮合反應的最佳用量。

圖 4

VTES 矽氧烷偶合劑之 IR 光譜圖

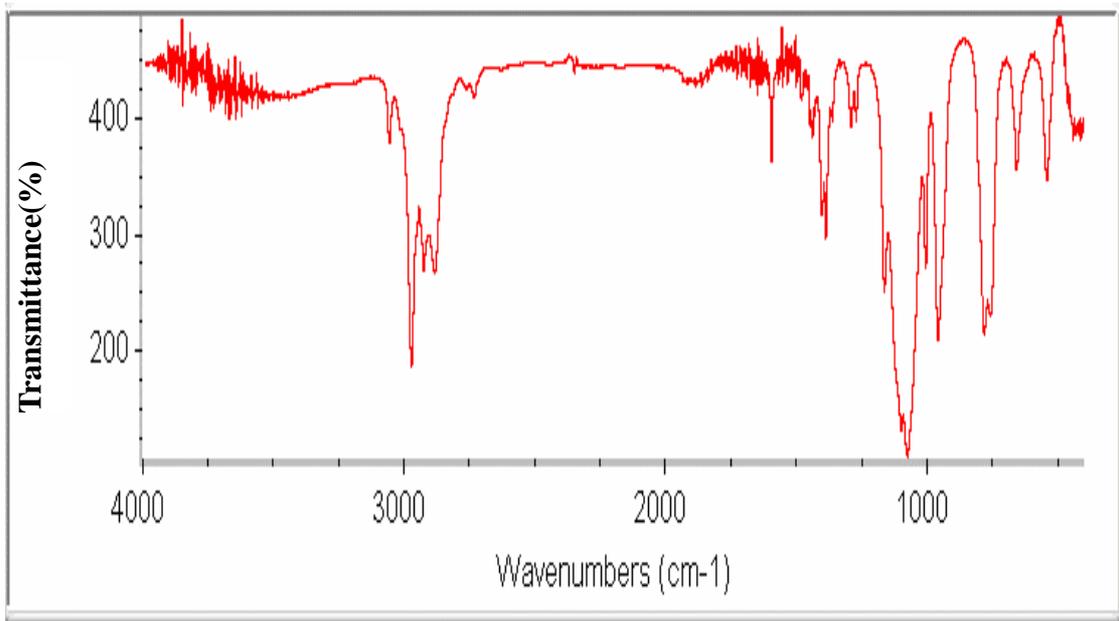
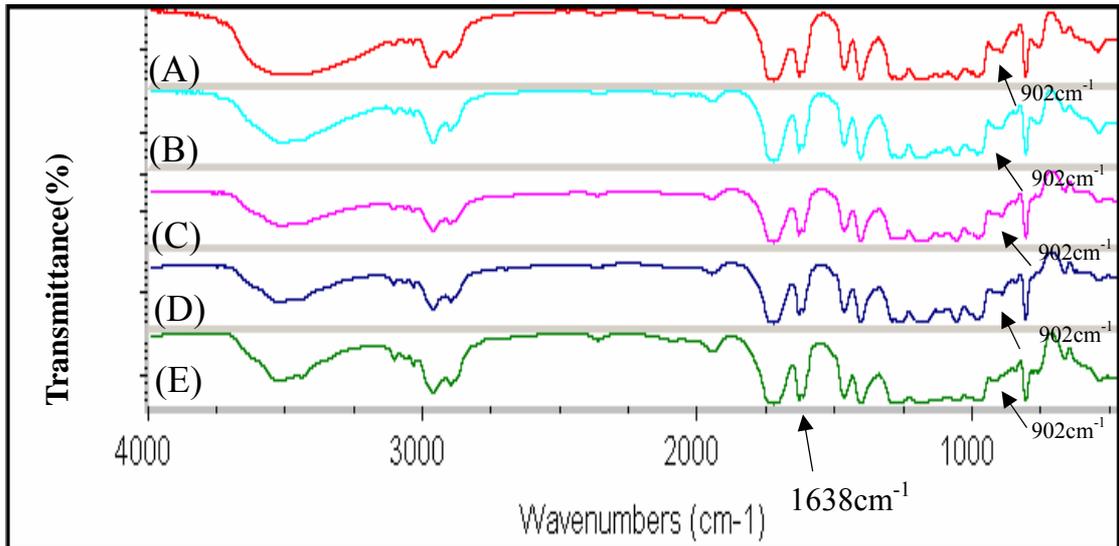


圖 4 為純 VTES 矽氧烷偶合劑之 FT-IR 光譜分析圖，作為 FT-IR 的參考錄

圖 5

VTES/ ZnO 複合物與不同配方用量 SR-444 縮合反應之 IR 光譜圖



註：

- (1) VTES 0.2g ; ZnO 0.06g
- (2) 反應溫度 75~80°C 反應時間 90 分鐘
- (3) SR-444 有機壓克力配方用量:(A)0.3g;(B)0.5g;(C)0.8g; (D)1.0g
- (4) (E)為(D)之產物放進 130°C 烘箱 15 分鐘後所測得知結果

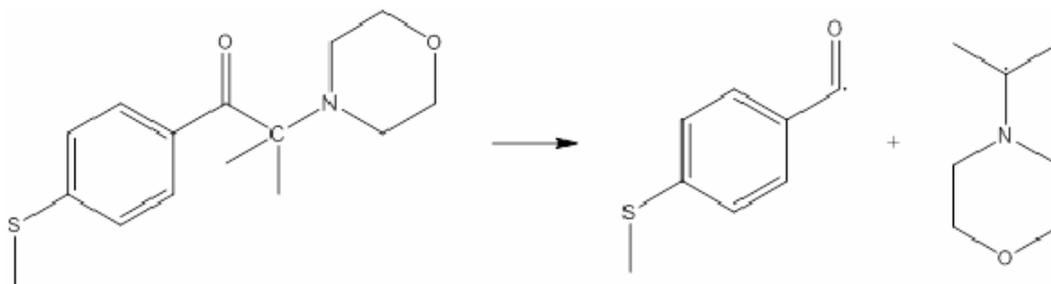
若是 902cm^{-1} 的位置吸收峰有縮小表示 SR-444 結構上的活性羥基有和 VTES/ZnO 複合物上的活性 Si-OH 或是 Zn-OH 進行縮合反應，當 902cm^{-1} 的位置吸收峰強度最小時為最佳 SR-444 添加用量。如圖 5 所示，可觀察到隨著 SR-444 的添加量越多， 902cm^{-1} 的位置吸收峰會逐漸縮小，代表 VTES/ZnO 複合物中的活性 Si-OH 官能基已經與 SR-444 有機壓克力單體上的活性羥基 Si-OH 或活性 Zn-OH 官能基進行脫水縮合反應，形成良好的網狀共價結構，亦有可能是活性羥基 Si-OH 間相互反應生成 Si-O-Si 所造成。但是當把反應溫度提高至 130°C 反應約 10 分鐘後，可由 5 圖的(E)可判斷出 VTES/ZnO 複合物中的活性 Si-OH 官能基已完全被反應，代表 SR-444/VTES/ZnO 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 Zn-OH 官能基完全反應，因此無法從此圖得出 SR-444 單體之最佳配方用量，需借助之後的 TGA 熱性質分析方能得出。另外，5 圖中有 1638cm^{-1} 的吸收峰出現，表示 SR-444/VTES/ZnO 複合物具有足夠的活性烯基，可進行接下來的自由基光聚合反應，其組成分子間可形成更為完整的化學網狀共價鍵結，進一步提升材料的耐熱性及機械性。

(四) TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 複合物自由基光聚合反應之 FT-IR 分析

將經過熱縮合反應後的 SR-444/VTES/ZnO 複合物和不同比例之 TPGDA 有機壓克力單體均勻混合反應 15~30 分鐘後，形成黏稠液體狀的 TPGDA/SR-444/VTES/ ZnO 預聚物，接著加入 0.01g 光起始劑(chemicure-709)後將溶液攪拌均勻，在波長 365nm 的紫外光下進行照射 chemicure-709 照射到紫外光後會發生斷鍵反應並生成活性很高的自由基中間物，其反應示意圖如圖 6 所示：

圖 6

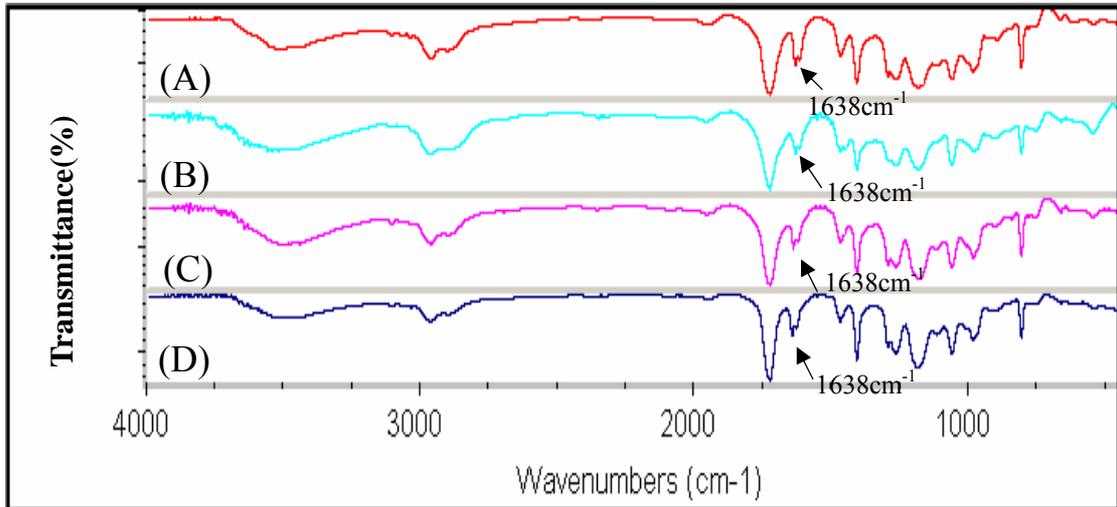
光起始劑(chemicure-709)照紫外光後產生自由基反應



光起始劑經自由基反應後所形成的自由基中間物會讓 TPGDA 與 SR-444 上的活性烯基開雙鍵進行光聚合反應，由於 SR-444 和 VTES 結構上具有的多個活性烯基，因此 TPGDA/SR-444/VTES/ ZnO 複合物溶液經自由基光聚合反應後有利於網狀共價鍵形成。

圖 7

TPGDA/SR-444/VTES/ ZnO 複合物光聚合反應之 IR 光譜圖



註：

- (1)VTES 0.2g ;ZnO 0.06g ;SR-444 0.8g TPGDA:0.5g
- (2)光起始劑用量 0.01 g
- (3)光照時間: (A)2.5 分鐘;(B)5 分鐘;(C)7.5 分鐘;(D)10 分鐘

圖 7 為 TPGDA/SR-444/VTES/ ZnO 複合物進行光聚合反應後的 FT-IR 光譜圖，照光時間以每 2.5 分鐘直至照光時間達 10 分鐘共四組條件量測 IR，用來判斷的 IR 吸收峰位置為 1638cm^{-1} 附近的活性烯基吸收峰，當此吸收峰的強度不再縮小變化時，此反應時間即為 TPGDA/SR-444/VTES/ ZnO 複合物最佳自由基光聚合照光時間，由結果可得知，在照光時間 7.5 分鐘的時候， 1638cm^{-1} 位置的官能基有明顯縮小的現象，表示有順利的進行自由基光聚合反應，當反應時間經過 10 分鐘時，IR 光譜圖比較吸收峰 1630cm^{-1} 位置發現已無明顯變化，由此結果可得出 TPGDA/SR-444/VTES/ ZnO 複合物行光聚合反應照光 7.5 分鐘為最佳光聚合的時間。

二、複合材料之熱性質分析

(一)SR-444/VTES/ZnO 複合物之 TGA 檢測分析

為了確認 SR-444 有機壓克力單體與 VTES/ZnO 複合物反應後的聚合物耐熱性質的最佳配方用量，以 SR-444 壓克力單體做為變數，分別以 0.3 g/0.5g/0.8g/1.0g 的用量，與 VTES/ZnO 複合物進行反應，使複合物 VTES/ZnO 上的活性羥基與 SR-444 有機壓克力樹脂單體上的活性羥基進行縮合反應，得到透明黏稠狀的預聚物，接著在加入光起始劑後以紫外光照射，使 SR-444 有機壓克力單體上的活性烯基在照光後將複合物的 C=C 雙鍵打斷以進行自由基反應 (radical reaction)。最後將產物 TGA 進行耐熱性檢測分析判斷 SR-444/ VTES/ ZnO 之最佳配方比。

圖 8

純 SR-444 單體合成的有機壓克力樹脂之 TGA 曲線圖

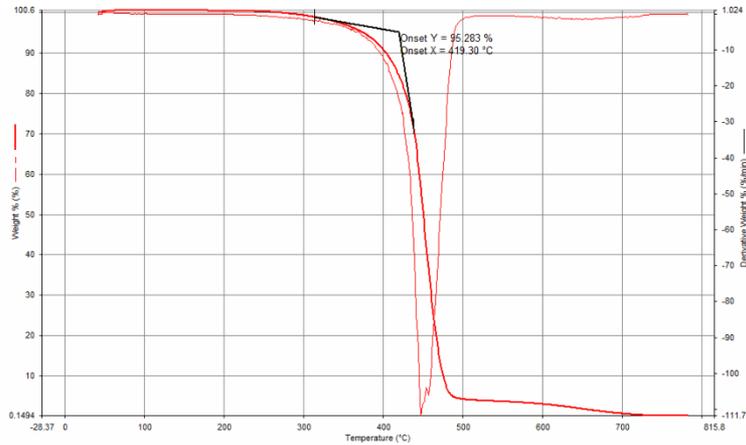
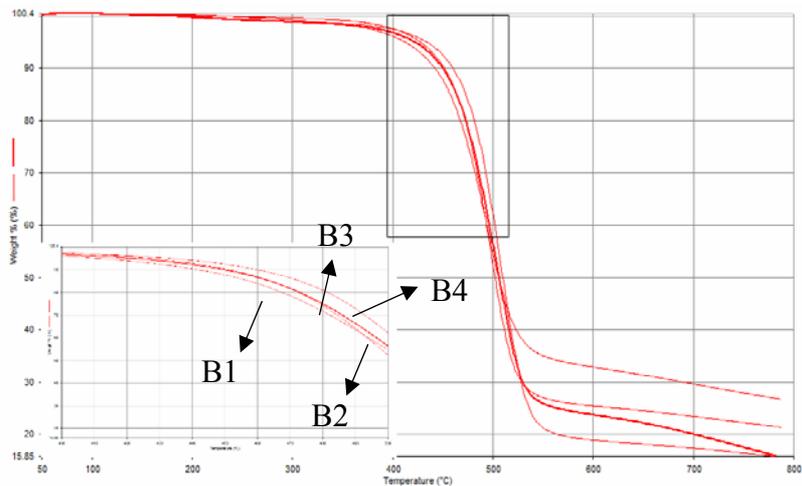


圖 8 為壓克力單體 SR-444 合成壓克力樹脂 TGA 曲線圖，經熱裂解實驗後得到的 Td 值為 419.30°C。圖 9 為將有機壓克力單體 SR-444 做不同配方用量合成 SR-444/VTES/ZnO 複合物之 TGA 曲線圖。可得知編號 B1~B4 之 SR-444/VTES/ZnO 複合物其 Td 值範圍為 445.53~455.33°C，與純的有機壓克力單體 SR-444 之 TGA 曲線圖相比，SR-444/VTES/ZnO 複合物的 Td 值比壓克力單體 SR-444 合成壓克力樹脂提高 15.31~38.86 °C。

Td 值隨著有機壓克力單體 SR-444 配方用量的增加而逐漸遞增，這表示提高了 SR-444 和 SR-444 複合物之間形成網狀共價結構的機會和聚合鏈平均分子量。

圖 9

不同配方用量 SR-444 壓克力單體合成 SR-444/VTES/ZnO 複合材料之 TGA 曲線圖



註：

- (1)VTES/ZnO 反應配方用量為 0.20/0.08；光起始劑用量 0.01g
- (2) SR-444 有機壓克力單體反應配方用量(B1)：0.3g (B2)：0.5g(B3)：0.8g(B4)：1.0g
- (3)光聚合反應完成後將複合物放置溫度 140°C 烘箱 10 分鐘

表 1

無機金屬與有機殘餘量及 SR-444 有機壓克力用量與 Td 點的關係

編號	SR-444 (g)	VTES (g)	ZnO (g)	理論殘餘量 (wt%)	實際殘餘量 600°C(wt%)	有機灰殘餘量 600°C(wt%)	T _d 值 (°C)
A1	0.3			0	3.56	3.56	419.30
B1	0.3	0.2	0.06	10.71	33.98	23.26	453.68
B2	0.5	0.2	0.06	7.89	26.14	18.04	456.47
B3	0.8	0.2	0.06	5.66	23.38	17.72	464.86
B4	1.0	0.2	0.06	4.76	18.24	13.48	467.33

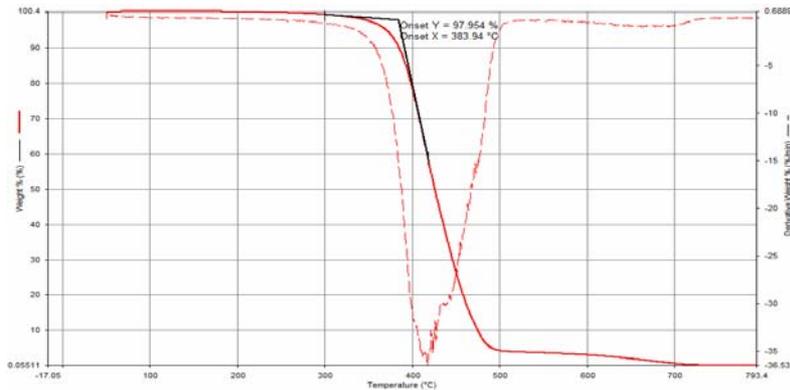
由表 1 可知 SR-444 有機壓克力單體用量越高，T_d 點越高，當 SR-444 用量在 0.8g 和 1.0g 時，T_d 點上升幅度有變小的趨勢，表示 VTES/ZnO 複合物中各組成分子間存在穩定的網狀共價結構而使材料具有更佳之耐熱性，因此選用 0.8g 為 SR-444 有機壓克力單體的最佳配方用量，並與 TPGDA 進行自由基光聚合反應，以不同配方用量做檢測，來決定 TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 有機/無機奈米複合材料之最佳配方比。

(三)TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 複合材料的 TGA 檢測分析

為了提升原有 SR-444/VTES/ZnO 複合材料的柔韌性與透光度，本實驗採用長鏈狀的 TPGDA 有機壓克力單體與 SR-444/VTES/ZnO 進行共聚合反應，為了探討添加有機壓克力單體 TPGDA 對於製備 TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 複合材料耐熱性的影響，本實驗先將純 TPGDA 有機壓克力單體經光聚合後，再經由 TGA 檢測出其 T_d 值做為參考，再將 0.5/0.8/1.0 g 的 TPGDA 有機壓克力單體與組成配方為 0.8/0.2/0.06 的 SR-444/VTES/ZnO 複合物經由自由基光聚合反應合成出 TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 複合材料。

圖 10

純 TPGDA 單體合成的有機壓克力樹脂之 TGA 曲線圖

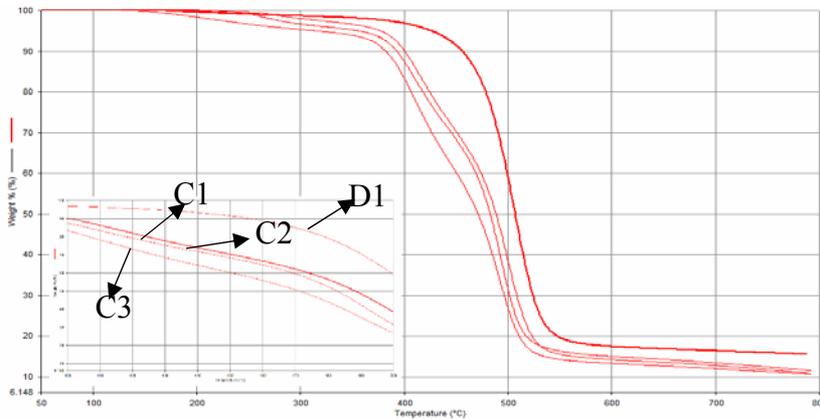


純 TPGDA 有機壓克力樹脂其 T_d 值為 383.94°C，因此可預測將 TPGDA 有機壓克力樹脂和 SR-444/VTES/ZnO 複合形成材料後，其 T_d 值會有些許下降，加上 TPGDA 有機壓克力單體屬

於透明長鏈狀柔軟鏈分子，進行聚合反應後易形成直鏈式的共聚物，使複合材料受到高熱時容易因熱攪動而斷鏈，進而影響其 T_d 值。為了避免上述情況發生，因此在決定好配方最佳比例之後，再以同樣比例合成複合材料並添加少許的 TAIC 架橋劑，來探討架橋劑對耐熱度的影響。

圖 11

不同配方用量 TPGDA 壓克力單體合成



註：

- (1) SR-444/VTES/ZnO 反應配方用量為/0.800.20/0.06；光起始劑用量 0.01g
- (2) TPGDA 有機壓克力單體反應配方用量(C1)：0.5g (C2)：0.8g(C3)：1.0g
- (3) D1 為 C2 添加 0.30g 之 TAIC 架橋劑
- (4) 光聚合反應完成後將複合物放置溫度 140°C 烘箱 10 分鐘

TPGDA/SR-444/VTES/ ZnO 複合材料之 TGA 曲線圖

表 2

TPGDA/SR-444/VTES/ ZnO 不同配方用量與有機殘餘量及 T_d 點的關係

編號	TPGDA(g)	SR-444(g)	VTES(g)	TAIC(g)	ZnO(g)	實際殘餘量(wt%)	有機殘餘量(wt%)	T_d 值(°C)
C1	0.50	0.80	0.20	-	0.06	15.05	11.52	446.46
C2	0.80	0.80	0.20	-	0.06	14.33	11.13	451.31
C3	1.00	0.80	0.20	-	0.06	13.25	10.51	442.58
D1	0.80	0.80	0.20	0.30	0.06	17.31	14.02	462.21

當 TPGDA 的添加量達到 0.80g 時，有機殘餘量有偏高的傾向，且 T_d 為最高的 451.31°C，表示 TPGDA 的添加量達到 0.80g 時，複合材料內部的網狀共價結構具有較佳的穩定度。

D1 為在 C2 的配方比例下加入 TAIC 架橋劑後之檢測結果，可發現材料的 T_d 值由 451.31°C 上升至 462.21°C，代表添加少量的 TAIC 架橋劑能利用其結構在複合材料內部形成更加穩定的網狀共價結構，以降低 TPGDA 單體中長鏈結構對耐熱性帶來的不良影響。

三、TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 光學薄膜之表面電阻值分析

編號 B1~B4 為 SR-444/VTES/ZnO 複合材料的電阻值，其中藉由加入不同用量的 SR-444 有機

壓克力單體，來改變材料中無機金屬粉體 ZnO 的比例。由實驗結果得知在加入無機金屬粉體 ZnO 後，材料的表面電阻值降至 $4.23 \times 10^9 \sim 4.56 \times 10^{11} \Omega/\text{sq}$ ；編號 C1~C4 為則為 TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 複合材料的電阻值，由實驗結果得知材料的表面電阻值為 $9.32 \times 10^{10} \sim 4.75 \times 10^{11} \Omega/\text{sq}$ ，都已達到工業上抗靜電材料要求^[17]。

表 3

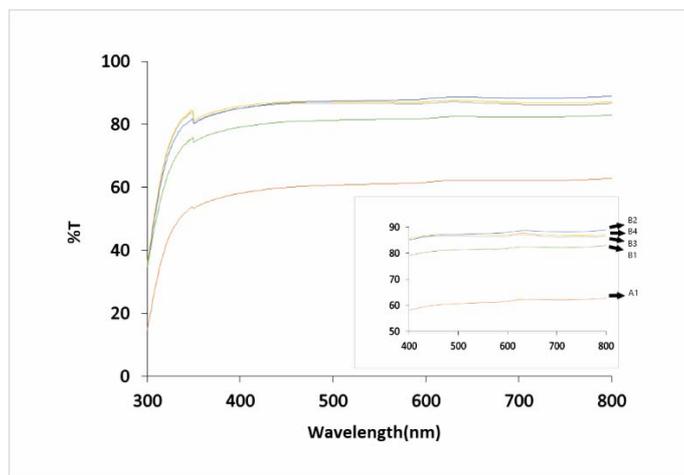
TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 複合物之表面電阻測試

編號	TPGDA (g)	SR-444 (g)	VTES (g)	ZnO (g)	ZnO 含量 (%)	表面電阻值 (Ω/sq)	相對導電率
A0	-	1.00	-	-	-	1.67×10^{13}	1.00
A1	1.00	-	-	-	-	2.11×10^{11}	23.4
B1	-	0.30	0.20	0.06	10.71	4.23×10^9	1.42×10^3
B2	-	0.50	0.20	0.06	7.89	2.51×10^{10}	4.87×10^2
B3	-	0.80	0.20	0.06	5.66	1.02×10^{11}	1.17×10^2
B4	-	1.00	0.20	0.06	4.76	4.56×10^{11}	6.89×10^1
C1	0.30	0.8	0.20	0.06	3.85	9.32×10^{10}	5.54×10^2
C2	0.50	0.8	0.20	0.06	3.41	1.02×10^{11}	1.15×10^2
C3	0.80	0.8	0.20	0.06	2.91	3.78×10^{11}	8.08×10^1
C4	1.00	0.8	0.20	0.06	2.54	4.75×10^{11}	9.83×10^1

四、TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 光學薄膜之 UV-Vis 透光度分析

圖 12

TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 光學薄膜之 UV-Vis 光譜圖



註：1. TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 複合物組成用量

(C4)1.00/0.80/0.20/0.06 (C3)0.80/0.80/0.20/0.06

(C2)0.50/0.80/0.20/0.06 (C1)0.30/0.80/0.20/0.06

(B3)SR-444/ VTES/ZnO 複合物組成用量 0.80/0.20/0.06

2. 薄膜平均厚度為 5~15 μm

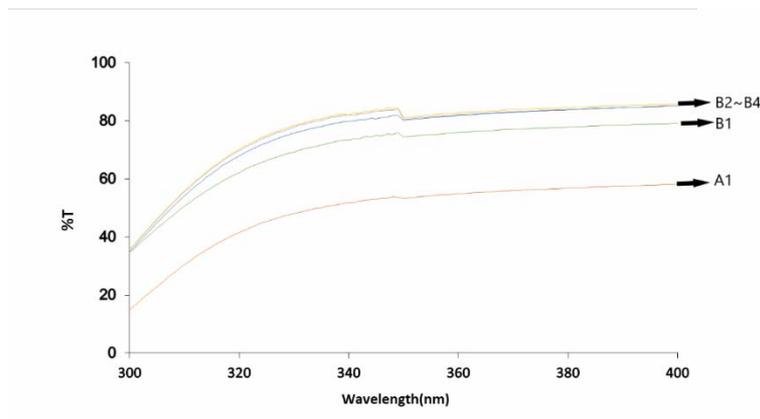
圖 12 編號 C1~C4 是不同含量之 TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 光學薄膜，在可見光區的部分

可以看出 C1~C4 的光學薄膜成分比例中，隨著有機壓克力單體 TPGDA 的用量增加，其穿透率也會略為上升，且在有機壓克力單體 TPGDA 用量達到 0.5g 以上時，光學薄膜在可見光區的穿透度達到 85 % 以上，符合現在高科技光電材料薄膜的所需規格，推論 TPGDA/SR-444/VTES/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 沒有明顯的團聚現象。

圖 12 編號 B3 為 SR-444/ VTES/ZnO 複合物光學薄膜，能觀察到在可見光範圍從 80 % 降至 62 %，其原因可能是 SR-444/ VTES/ZnO 複合物網狀共價結構過於密集，加上有機基材的用量可能過少，導致 ZnO 粉體無法有效地在有機基材上平均分散，進而產生了團聚現象，讓入射光發生部分散射與折射現象，且在可見光區域透光度降低。

圖 13

TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 光學薄膜之 300-400 nm UV 光譜圖



註：1. TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 組成用量

(C4)1.00/0.80/0.20/0.06 (C3)0.80/0.80/0.20/0.06

(C2)0.50/0.80/0.20/0.06 (C1)0.30/0.80/0.20/0.06

(B3) SR-444/ VTES/ZnO 複合物組成用量 0.80/0.20/0.06

2. 薄膜平均厚度為 5~15 μm

圖 13 為 TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 光學薄膜在紫外光區域(300~400 nm)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，因此可推測出金屬粉體 ZnO 具有良好紫外光吸收特性，而隨著有機壓克力單體 TPGDA 的用量增加，其光學薄膜在紫外光區域的穿透度有略微上升的現象，表示壓克力的結構會增加材料的透光度，當使用量達到 0.5g 以上時穿透度幾乎沒有差別，雖然增加有機壓克力單體 TPGDA 的用量會使複合材料在紫外光區的穿透度上升，但是依然能將 UV 光的穿透率下降至 45% 以下，因此可推測出 TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 光學薄膜具有良好的紫外光遮蔽之防護效果。

五、TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 光學薄膜之鉛筆硬度和附著力測試

為了要驗證 TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 是否能是有優良的硬度及附著度加的光學薄膜材料，需先利用旋轉塗佈機，將複合物塗佈成厚度約 5~15 μm 的光學薄膜，再經紫外光照射行自

由基光聚合反應，接著放置於約 140 °C 烘箱 24 小時，藉此蒸散複合物中殘餘的有機溶劑，使材料的結構更加完整，再分別以鉛筆硬度計與百格測試刮刀進行材料的耐受性測試，得出本次研究中所合成材料之附著力以及材料硬度，期望做出硬度大於 2H 的複合材料薄膜。

表 4

TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 複合物之鉛筆硬度和附著力測試

編號	TPGDA (g)	SR-444 (g)	VTES (g)	ZnO (g)	ZnO 含量 (%)	附著力	鉛筆硬度
A0	-	1.00	-	-	-	2B	4H
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	6H
B4	-	1.00	0.20	0.06	4.76	4B	7H
C1	0.30	0.80	0.20	0.06	3.85	4B	7H
C2	0.50	0.80	0.20	0.06	3.41	4B	8H
C3	0.80	0.80	0.20	0.06	2.91	4B	8H
C4	1.00	0.80	0.20	0.06	2.54	4B	7H

表 4 中，薄膜編號 A0 及 A1 分別為 SR-444 及 TPGDA 有機壓克力單體塗佈而成的有機壓克力薄膜，其硬度的測量結果分別為 4H 及 3H，硬度已達光電薄膜材料硬度標準，但隨著無機金屬粉體 ZnO 的添加以及各成分組成比的變更，其硬度及附著力有明顯的上升，藉此可推斷出提升有機/無機複合材料的硬度和附著力原因^[18]：

(一)加入無機微粒補強：

使用偶合劑 VTES 將 ZnO 進行親有機化改質，使官能基 Zn-OH 與 Si-OH 形成共價鍵結，均勻分布於有機基材 SR-444 中，能提升界面應力使硬度上升。

(二)各成分複合使平均分子量增加：

藉由紫外光照射進行自由基光聚合反應，使 SR-444 及 TPGDA 有機壓克力單體與 VTES/ZnO 複合物形成高分子網狀共價鍵結，使複合物整體的平均分子量上升。

(三)複合材料具有網狀共價結構：

經照光反應後，SR-444、TPGDA 以及偶合劑 VTES 上的多個活性烯基 C=C 皆能進行自由基光聚合反應，活性 C=C 之間彼此形成共價鍵，形成高分子網狀共價鍵結，因此提升複合材料的硬度。

(四)複合物結構中具有分子內引力

SR-444 及 TPGDA 結構中的 C=O 官能基能與 VTES/ZnO 複合物上的 Zn-OH 及 Si-OH 形成分子間氫鍵，因此能提升硬度及附著力。

本次所複合材料中，硬度及附著度最佳的為 C2 及 C3，推測是有機基材在此比例時，無機

金屬粉體 ZnO 的分布情形最為平均，若基材量過多可能造成金屬粉體過於分散，不足則可能有團聚現象發生，進一步產生脆弱的應力面。

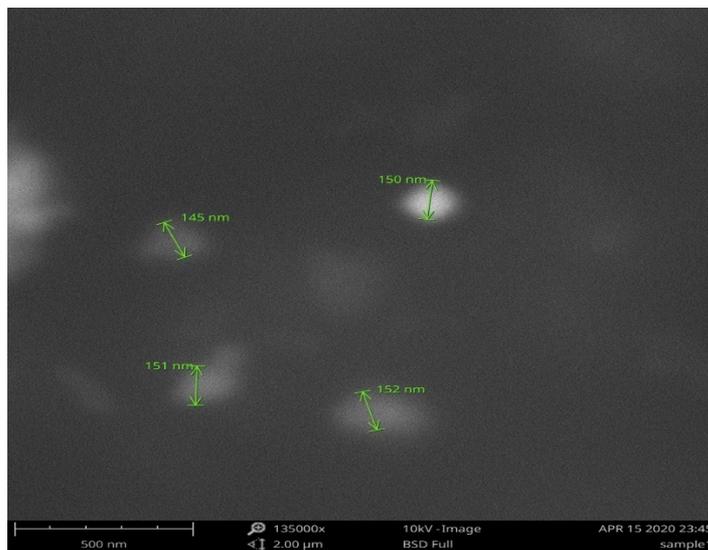
而在附著力方面，純有機壓克力單體與合成出來的複合物有著顯著的差異，其原因是因為光學玻璃本身就含有 Si-OH 官能基，經旋轉塗佈及自由基光聚合反應後，使偶合劑 VTES 上的 Zn-OH 及 Si-OH 等官能基和光學玻璃表面上的 Si-OH 進行聚合反應，形成 -Si-O-Si-O-或 -Si-O-Zn-O-化學鍵結，藉由此反應造成薄膜的附著力上升。

六、TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 光學薄膜之 SEM 分析

使用掃描電子顯微鏡(SEM)來觀察 TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 複合材料表面型態結構、添加無機金屬粉體 ZnO 分布於有機基材時，分析其分散性質、粉體的分布以及平均粒徑大小。

圖 14

SR-444/VTES/ZnO 之 SEM 圖

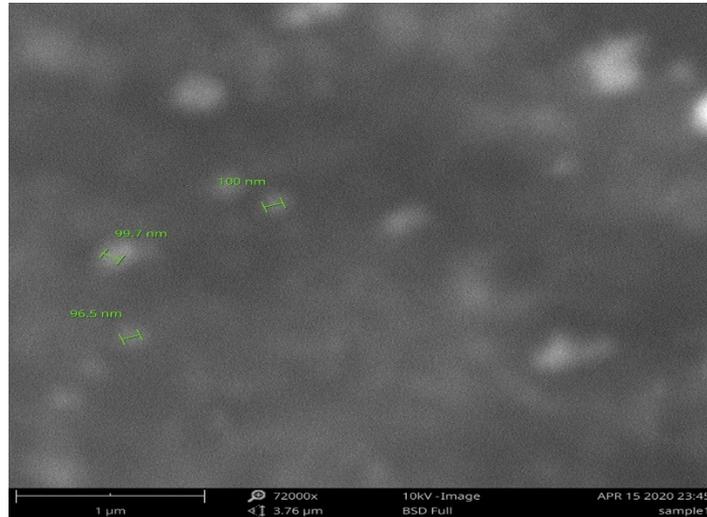


註:ZnO 佔整體含量的 5.66%

圖 14 為 SR-444/VTES/ZnO (配方用量 0.8/0.2/0.06)，ZnO 佔整體含量的 5.66%，我們可以從檢測出來的表面結構觀察到 ZnO 粉體分布於有機基材時，粒徑大小範圍在 145nm~152nm，推估是有機基材的不足造成 ZnO 粉體產生了自身團聚現象，導致無機金屬氧化物無法與有機基才順利形成化學鍵結，此結果會造成光線穿透此光學薄膜時，產生部分散射與折射現象，造成光的穿透度降低。

圖 15

TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 之 SEM 圖



註:ZnO 佔整體含量的 3.23%

圖 15 為 TPGDA/SR-444/VTES/ZnO (配方用量 0.8/0.8/0.2/0.06), ZnO 佔整體含量的 3.23%, 將材料塗佈在晶圓上以 SEM 測量, 放大倍率為七萬兩千倍, 我們可以從檢測出來的表面結構觀察到無機金屬分散於有機基材中, 微粒粒徑大小範圍在 96.5 ~ 100 nm 之間, 平均粒徑為 98.7 nm, 因此可推估 VTES 與 ZnO 粉體有良好的化學鍵結, 能使無機金屬氧化物均勻分佈, 粒徑大小也達到奈米材料定義之尺寸範圍內。

伍、結論

總結上述的分析結果, TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 之光學薄膜(配方用量 0.8/0.8/0.2/0.06), 無機金屬氧化物 ZnO 用量佔材料總含量的 3.23%時, 為最佳配方組成比例, 順利合成出具有耐熱性佳、優良的可見光穿透度、高紫外光遮蔽、表面電阻值在抗靜電範圍內、硬度和附著力分別達到 8H 和 4B 的高機械性質, 表示本實驗成功合成出可作為耐熱塗層和光電高科技產業之 TPGDA/SR-444/VTES/ZnO 複合材料與可見光透明光學薄膜。

參考文獻

- [1] P. Yin, Q. Xu, R. Qu, G. Zhao, Y. Sun, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *173*, 710.
- [2] A. Abdel Aal, *Materials Science and Engineering: A* **2008**, *474*, 181.
- [3] A. Barati, S. Mallakpour, *Prog. Org. Coat.* **2011**, *71*, 391.
- [4] M. Q. Al-Rifaiy, *Saudi Dent, J.*, **2010**, *22*, 13.
- [5] J. K. Emmanouil, P. Kavouras, T. Kehagias, *J. Dent.*, **2002**, *30*, 7.

- [6] A. Peracini, L. R. Davi, N. de Queiroz Ribeiro, R. F. de Souza, C. H. L. da Silva, H. de Freitas Oliveira Paranhos, *J. Prosthodont. Res.*, **2010**, *54*, 78.
- [7] M. Xiong, *Polym.*, **2004**, *45*, 8127
- [8] 徐國材、張立德、張勁燕，*奈米複合材料*，五南圖書出版股份有限公司，**2004**.454
- [9] Drix Y, Bastiaansen C, Caseri W, et al. *Journal of Materials Science*. **1999**, *34*, 3859
- [10] P.-S. Cheng, K.-M. Zeng, and J.-H. Chen, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **2014**. *61*, 320-328.
- [11] L. Reijnders, *Polym. Degrad. Stab.*, **2009**, *94*, 873-876.
- [13] C. Wang, X. Sheng, D. Xie, X. Zhang, H. Zhang, *Prog. Org. Coat.*, **2016**, *101*, 597.
- [13] M. H. Zohdy, M. B. El Hossamy, A. W. M. El-Naggar, A. I. Fathalla, N. M. Ali, *Eur. Polym. J.*, **2009**, *45*, 2926.
- [14] J.-H. Chen, S.-T. Liu, P.-S. Cheng, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **2012**. *59*, 975.
- [15] 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**
- [16] ASTM D3359: 17 Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test, **2014**
- [17] J. Paasi, S. Nurmi, R. Vuorinen, S. Strengell, *J. Electrostat.*, **2001**, 429
- [18] 林念德，*國立高雄師範大學化學研究所碩士論文*，**2018**。