

聚丙烯高分子膨脹改質石墨奈米複材

研究生:蔡懷斌
指導教授:王擘

一、摘要

本研究比較熔融混煉法與溶液法製備馬來酸酐接枝聚丙烯(PPgMA)-石墨奈米複合材料。聚丙烯基材為非極性和具極性之奈米黏土間並無相容性，所以必須接枝馬來酸酐來改質基材以增加介面之親和性。另一方面由於石墨層表面並未具任何離子或活性官能基，因此必須以氧化的方法使石墨表面發生羥基及羧基等反應性官能基，藉此讓基材跟石墨可以有更好的相容性。在比較不同處理方法的石墨製備的複合材料的物性、熱機械性質和介電性質的差異。

將進行熔融混煉法與溶液法製備不同組成之奈米石墨複材，以探討石墨濃度對物性之影響。並以 XRD、TEM、OM 等方法進行分散性分析，DSC 分析結晶行為跟熱傳導係數，再由 DMA 分析複材之機械性質，最後由 DEA 中之介面極化效應判別石墨於複材中之分散狀態和離子導電度跟濃度的關係。而實驗結果顯示，奈米複材性能隨石墨濃度增加而提升，同時溶液震盪法製備之複材在熱傳導性質和離子導電度上呈現較佳之補強效應。

二、簡介

聚丙烯是應用性相當廣的一種材料，也是日常生活中常見的塑膠材料之一。聚丙烯具有很多優點，像是質輕、耐化學性、耐熱、機械特性和容易加工成形。但是也是有其他缺點，例如：衝擊度隨溫度下降而下降、剛性不高、透明性不佳、易受紫外線或氧化降解...等。在基材的選擇上挑選了 PPgMA(PB3150)。添加入石墨主要是為了開發多功能性的複合材料以提高基材的導熱性質和補強機械性質。

填充劑為石墨利用硫酸過錳酸鉀法將之氧化形成氧化石墨(GO)。再利用超音波震盪器和行星式球磨機，將界面活性劑加入和石墨一起處理，形成界面活性劑層插氧化石墨(GOS)。

因為石墨氧化後表面會具有羥基、羧基和環氧基等官能基，但因為聚丙烯是極性很小的高分子，所以在基材的選擇上挑選了在主鏈上接上了馬來酸酐的聚丙烯 PPgMA(PB3150)，藉此改善彼此的相容性。

三、實驗

一、實驗材料

(a) 基材：PPgMA(馬來酸酐接枝聚丙烯)

Polybond polymer modifiers，提供公司為 Uniroyal Chemical，批號 PB3150，MA content 0.5(wt%)(公司提供)，融點 162.93°C(實測)

(b) 可膨脹石墨(expandable graphite)：

GRAFTECH 廠商題供，EG-220-80N

(c) 石墨：Aldrich 廠商題供，Particle size<20um, Mw:12.01g/mol, mp:3652~3697°C, d=1.9g/cm³

(d) 介面活性劑:(Octadecylamine), Mw:269.51，分子式:C18H39N。由 ACROS 提供。純度 90%

(e) 過錳酸鉀(KMNO₄):由昭和化學提供，型號 1643-3150，純度 99.3%。

(f) 雙氧水(H₂O₂):由昭和化學提供，濃度 30%，沸點 106°C，比重 1.12g/ml，沸點為 274°C，分解溫度為 340°C。

二、實驗方法

(A) 粉體處理

(a) 膨脹處理

1. 將商用石墨置於高溫爐中 600°C，25min。
2. 超音波震盪 1hr(振盪 3 秒，停 1 秒，強度為內設值之 40%)。
3. 置於 70°C 烘箱烘乾 24hr。

(b) 氧化處理

1. 先將石墨置於 80°C 烘箱中，烘乾 24 小時，以去除材料中的水份。
2. 將 23ml 的濃硫酸加入 1g 石墨中，置於冰浴中保持 0°C 慢慢攪拌。
3. 在冰浴和攪拌下慢慢的加入 3g 過錳酸鉀，溫度保持在 20°C 以下。
4. 將混合溶液維持在 35°C，攪拌半小時。
5. 慢慢加入 46ml 的去離子水，讓溫度升高至 98°C 後再攪拌 15min。
6. 攪拌 15min 後先加入 140ml 的去離子水，再加入 10ml 的 H₂O₂ 來終止反應。
7. 利用大量的去離子水持續洗滌直到用 BaCl₂ 檢測不出硫酸的存在。
8. 置入 70°C 烘箱中烘乾 24hr。
9. 將氧化後的 Graftech 石墨置於高溫爐中 600°C，25min，進行二次膨脹。

(c) 介面活性劑處理

1. 加入 10ml 的 n-hexane 和二次膨脹的 Graftech 氧化石墨和十八烷氣(比例為 1:4)。
2. 放入行星式球磨機研磨 12hr，rpm 為 400。
3. 研磨後的氧化石墨以抽氣過濾將多餘介面活性劑給去除，在以丙酮清洗 2~3 次，置於抽氣櫃除去大部份溶劑。
4. 置入 70°C 烘箱中烘乾 24hr。在做粉體微結構測試。

(d) 純化石墨處理

1. 先將純化石墨進行氧化步驟。
2. 將氧化石墨置於 80°C 烘箱中，烘乾 24 小時，以去除材料中的水份。
3. 將氧化石墨和十八烷氣(比例 1:4)加入 P-xylene 中，石墨濃度為 5mg/1ml。

- 將配製好之氧化石墨溶液以超音波震盪處理2hr(振盪6秒, 停2秒, 強度為內設值之90%)。
- 震盪處理後的氧化石墨溶液置於抽氣櫃冷卻至約70°C, 以抽氣過濾將多餘介面活性劑給去除, 在以丙酮清洗2~3次, 置於抽氣櫃除去大部份溶劑。
- 置入70°C烘箱中烘乾24hr。在做粉體微結構測試。

(B)奈米複材製備方法

(a)熔融混煉製備高分子奈米複材

- 複材總重設定為40g, 並加入0.2wt%的熱安定劑, 料溫設定為180°C, 轉速為100RPM。
- 將石墨以不同比例分別進行塑譜儀混料實驗, 混料時間設定為15min, 待到達混料時間後, 取出混料進行測試。

(b)溶液法製備高分子奈米複材

- 首先將基材與氧化石墨置於80°C烘箱中, 烘乾24小時, 以去除材料中的水份。
- 預先將基材溶於105°C的p-xylene中, 濃度為3g/60ml。
- 配置氧化石墨溶液, 石墨和介面活性劑的比例為1比4。
- 將配製好之氧化石墨溶液以超音波震盪處理2hr(振盪6秒, 停2秒, 強度為內設值之90%)。
- 再將氧化石墨溶液倒入105°C之基材溶液中, 混合均勻後攪拌5小時。
- 經過5小時後, 將溶液倒於玻璃盤上, 冷卻約70°C左右, 利用抽氣過濾裝置, 除去過多的介面活性劑和溶劑。再利用丙酮多次洗滌。最後置於抽風櫃中除去大部分之溶劑後, 再放入100°C的烘箱中48小時以去除剩餘溶劑, 再進行分析。

(c)不同處理條件製備複材

- 利用100ml的sample瓶超音波震盪處理2hr(振盪6秒, 停2秒, 強度為內設值之90%)。再進行分析。
- 利用250ml的燒杯超音波震盪處理10hr(振盪6秒, 停2秒, 強度為內設值之90%)。再進行分析。

(C)複材結構及物性檢測:

- X光繞射儀(廠牌: SHIMADZU, 型號: XRD-6000), 操作電壓為40kV和電流30mA, 繞射範圍為5°~30°, 速度為2deg/min。
- 將複材置於載玻片上, 再以光學顯微鏡(Nikon E400)放大倍率為800倍, 觀察複材之分散行為。
- 以熱場發射掃描式電子顯微鏡(機型: JSM-7000F)觀察複材之表面結構。並以EDS元素分析來探討石墨氧化處理。
- 以穿透式電子顯微鏡觀察複材之分散行為。
- DMA: 觀察複材Tg和模數的變化
- DSC: 觀察填充劑加入基材後熱傳導的變化

四、結果與討論

膨脹改質石墨

- Graftech 商用石墨在XRD繞射分析上可以看出商用石墨經過氧化處理再次膨脹以後, 繞射峰的角度偏移較少, 不過繞射峰的強度減小。而石墨的結構整個被打散而且膨脹成蜂巢狀的結構表面也變得比較粗糙和產生了一些微的曲面。在測試上都有顯現出羥基跟羧基的特徵峰和氧元素存在。而在經過介面活性劑處理以後可以發現繞射峰有微微的偏移。主要的繞射峰有往前至25°左右也有發現了碳和氮、氮跟氫的鍵結。不過主要因為經過了兩次的熱處理對石墨層的表面結構破壞比較多。
- Aldrich 純化石墨經過了氧化以後在XRD的繞射分析上就可以看到繞射峰明顯的往左偏移, 而且在IR圖譜上也可以看到有羥基跟羧基的特徵峰, 利用元素分析也可以發現有氧的元素存在。最後在利用介面活性劑的處理以後可以看到XRD繞射峰的位置已經偏移到了5°之前也可以在FTIR在圖譜上發現碳和氮、氮跟氫的鍵結。而將Aldrich石墨利用熱膨脹處理以後也有類似Graftech石墨的結構破壞, 形狀扭曲。

熔融混煉法製備 Graftech 膨脹氧化石墨複材

- 利用熔融混煉製備石墨複材時, 因為只有利用了塑譜儀的剪切力而且混煉的時間較短下, 無法讓高分子鏈段可以有足夠的時間進入石墨層間, 也因為高分子處於熔融態時還是有些許的黏性因此在混煉上不容易可以很均勻的分散於高分子基材中, 也比較容易產生了聚集的現象。
- 加入了石墨顆粒以後, 導致結晶溫度上升, 因為石墨顆粒在分子中可以當成晶種存在。在熱傳導性質上來說加入了石墨都有提升複材的熱傳導係數, 而且有隨著濃度的提高, 熱傳導係數也有逐漸的增加。不過在低濃度的時候因為分散性不好容易產生聚集, 因此在熱傳導性質上提高的幅度並不多, 直到濃度持續增加熱傳導性質才有更明顯的上升。
- 機械性質方面, 在E' 可以發現在0°C附近有出非晶型區之高分子鏈轉動產生的特徵峰; 而在50~100°C左右有一個晶體層狀結構滑動產生的特性峰。而加入了石墨以後可以發現E'' 的特徵峰都有往右偏移一點, 特徵峰的寬度也有拉長一點, 這是因為高分子受到石墨的影響導致高分子鏈段運動不易產生的現象。
- 在介電性質上因為商用石墨經過了兩次的熱膨脹處理, 所以在表面結構上破壞的比較嚴重, 石墨層狀結構也比較扭曲。因此在低濃度的複材介電性質並沒有多大的提升, 只有濃度提高到5%時E' 和E'' 值才有明顯的比基材來的高。

溶液法製備 Aldrich 氧化石墨複材

- 石墨在溶液中進行超音波震盪後可以發現顆粒明顯的變小了, 在XRD繞射分析中可以看出溶液法複材繞射峰的強度降低, 而半峰寬

較寬，在 TEM 圖也可以發現溶液法製備的複材中石墨的尺寸比較小，單位面積中的石墨量也比較多。

2. 純化石墨顆粒以後，因石墨在聚合物中當晶種的關係讓結晶溫度上升，但是濃度越高在基材中的聚集程度就越來越明顯。而熱傳導性質因為使用溶液法的關係，在基材中分散度比熔融法的好，因此低濃度的石墨複材就有比較大幅度的提升複材的熱傳導係數，而且隨著濃度的提高，熱傳導係數也有逐漸的增加。跟熔融混煉法比較的話，因為 Aldrich 顆粒比較小的原因所以在跟基材接觸的面積比較多，所以每個濃度的熱傳導係數都有比熔融法來的高，但是有經過熱膨脹處理的結構有破損所以熱傳導係數有降低了一點。
3. 加入了純化石墨後可以發現 E'' 的特徵峰都有往右偏移一點，特徵峰的寬度也有比較長一點，這是因為高分子層插到石墨層間的影響，導致高分子鏈段運動不容易產生的現象。不過因為溶液法溶劑的處理有一定的難度，所以 E' 值比熔融法低了一點。
4. 在介電性質方面，純化石墨沒有經過熱膨脹處理的結構比較完整，比較沒有扭曲的樣子。因此介電常數 (ϵ')、介電損失 (ϵ'') 和離子導電度的值都有大幅度的提高，但是介電常數因為石墨的濃度提高聚集的程度增加導致 ϵ' 的值不穩定。而離子導電度對濃度的作圖可以發現離子導電度的臨界濃度大概位於 1%-2% 之間。2% 以後離子導電度就比較沒有大幅度的變化。而經過膨脹處理以後的石墨結構變的扭曲，所以介電性質沒有像只有氧化的石墨那麼高。

六、參考文獻

1. C.Nethravathi, Michael Rajamathi. CARBON. 2006. 44. 2635-2641.
2. Y. Matsuo, S. Higashika, K. Kimura, Y. Miyamoto, T. Fukutsuka and Y. Sugie. Journal of Materials Chemistry. 2002. 12. 1592-1596.
3. Asma Yasmin, Jyi-Jiin Luo, Isaac M. Daniel. Composites Science and Technology. 2006. 66. 1179-1186.
4. Katsuyuki Wakabayashi, Cynthia Pierre, Dmitriy A. Dikin, Rodney S. Ruoff, Thillaiyan Ramanathan, L. Catherine Brinson, and John M. Torkelson. Macromolecules. 2008. 41. 1905-1908.
5. Guo-Hua Chen, *Da-Jun Wu, Wen-Gui Weng, Bin He and Wen-Li Yan. Polym Int. 2001. 50. 980-985
6. Hari S. N. Magnetic nanostructures. American Scientific Publishers, c2002
7. Anton Lerf, Heyong He, Michael Forster, and Jacek Klinowski, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 4477-4482
8. Weihua Kai, Yuuki Hirota, Lei Hua, Yoshio Inoue, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 107, 1395-1400 (2008)

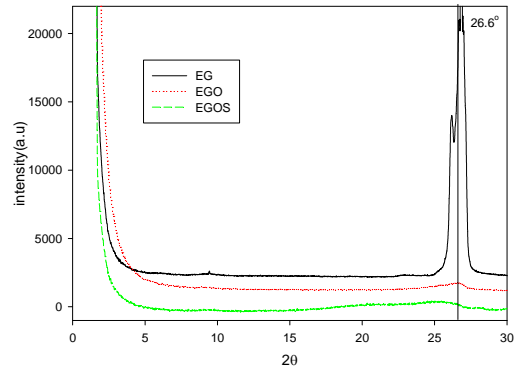


圖 1、商用石墨之 X-ray 分析圖

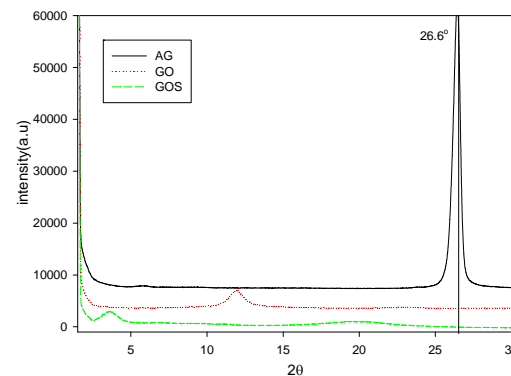


圖 2、SG、GO 和 GOS 之 XRD 繞射掃描分析圖

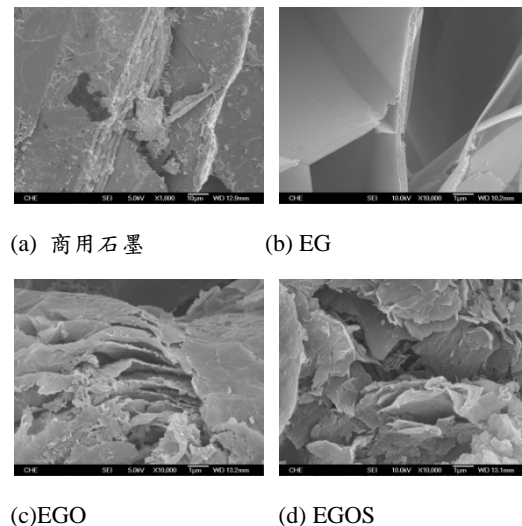


圖 3、EG、EGO 和 EGOS 之 SEM 顯微圖

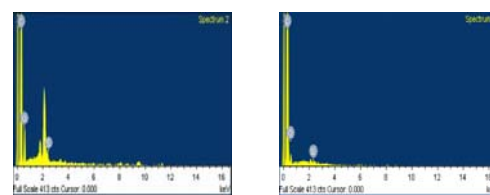
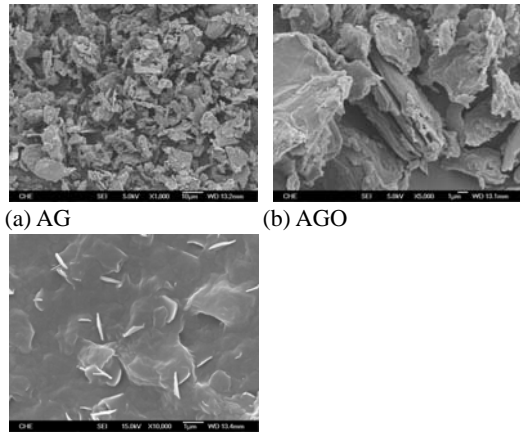
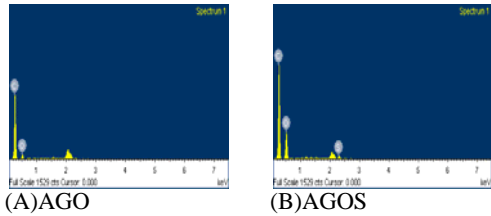


圖 4、EGO 和 EGOS 之元素分析



(a) AG (b) AGO (c) AGOS

圖 5、AG、AGO 和 AGOS 之 SEM 顯微圖



(A) AGO (B) AGOS

圖 6、AGO 和 AGOS 之元素分析

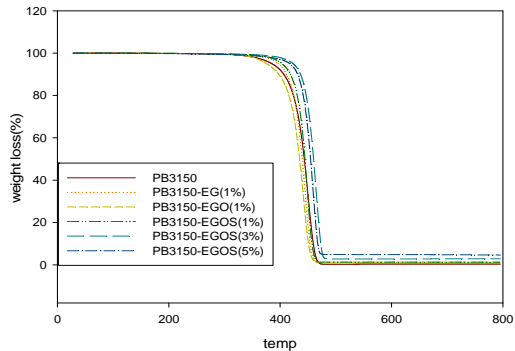


圖 7、PB3150/GOS 複合材料 DSC 之降溫及升溫掃

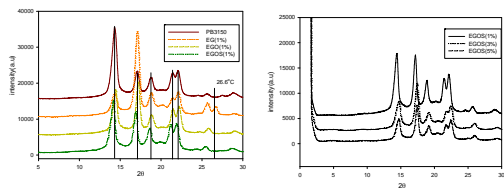


圖 8、商用石墨複合材料 XRD 繞射掃描分析圖

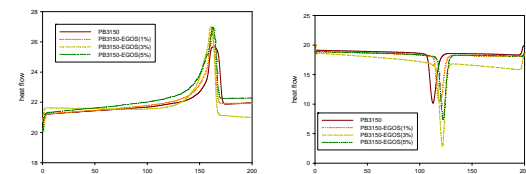


圖 9、商用石墨複合材料 DSC 之降溫及升溫掃

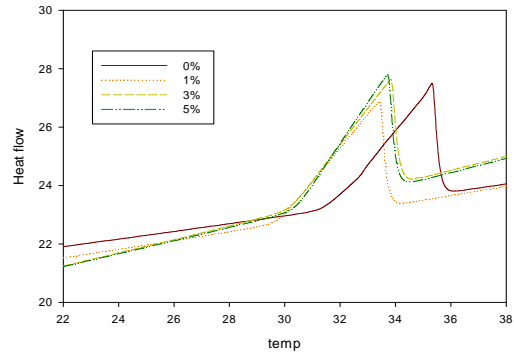
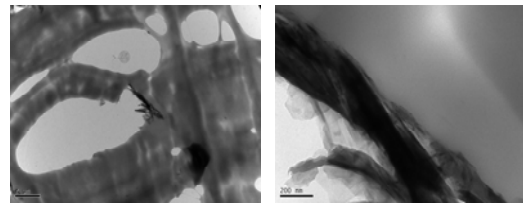
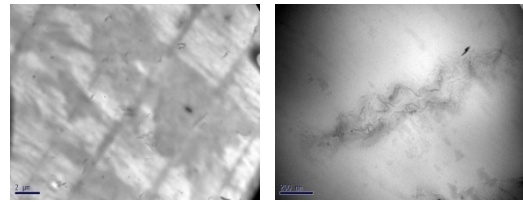


圖 10、商用石墨複材在低升溫速率下之 DSC 分析

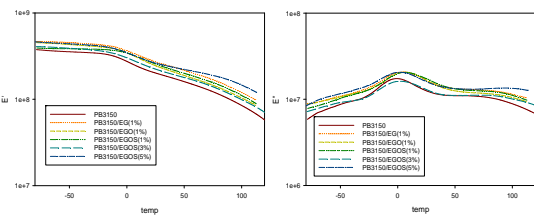


(a) PB3150/EG (b) PB3150/EG



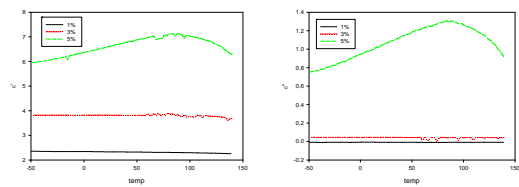
(c) PB3150/EGOS (d) PB3150/EGOS

圖 11、商用石墨複材 TEM 微結構分析



(a) 儲存模數 (b) 損失模數

圖 12、商用石墨複材之 DMA 分析圖



(a) permittivity (b) loss factor

圖 13、商用石墨複材 DEA 溫度掃描分析圖

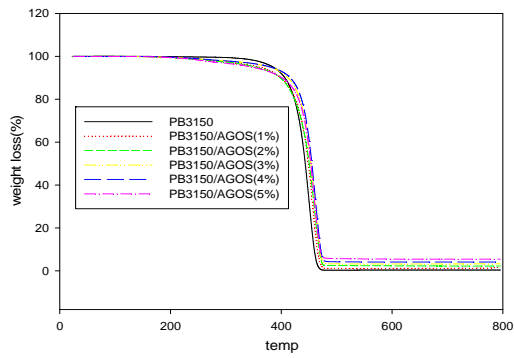


圖 14、純化石墨複材 TGA 分析圖

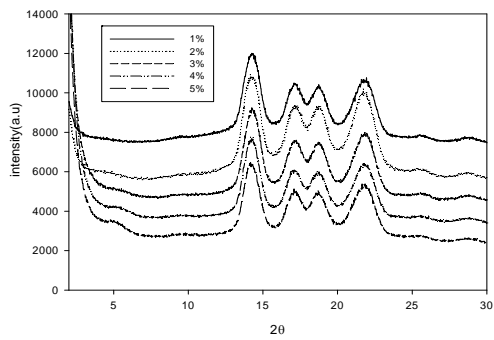
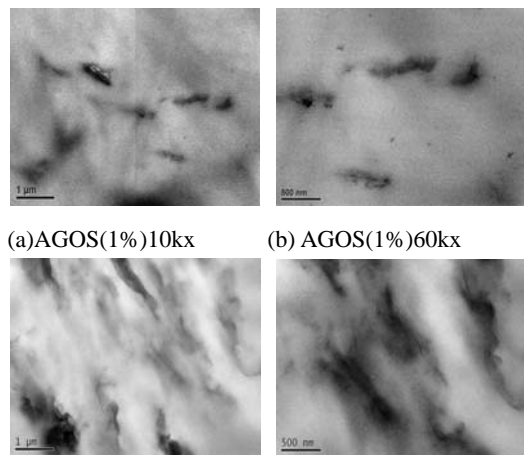
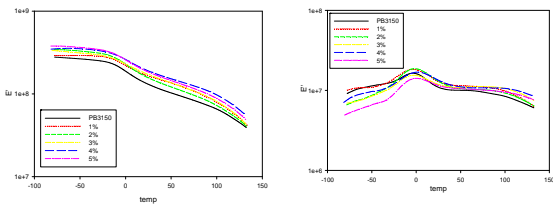


圖 15、純化石墨複材料 XRD 繞射掃描分析圖



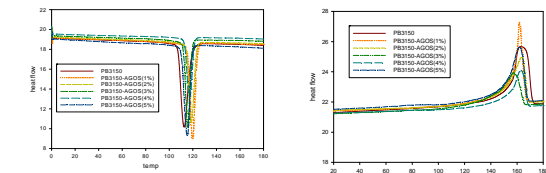
(a) AGOS(1%)10kx (b) AGOS(1%)60kx
(c) AGOS(5%)10kx (d) AGOS(5%)60kx

圖 18、純化石墨複材之 TEM 微結構分析

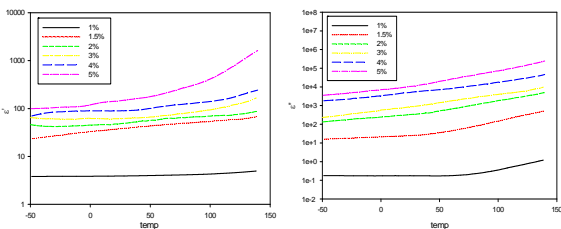


(A) 儲存模數 (B) 損失模數

圖 19、純化石墨複材之 DMA 分析圖



(A) 降溫掃描 (B) 升溫掃描
圖 16、純化石墨複材料 DSC 之降溫及升溫掃



(a) permittivity (b) loss factor

圖 20、純化石墨複材 DEA 溫度掃描分析圖

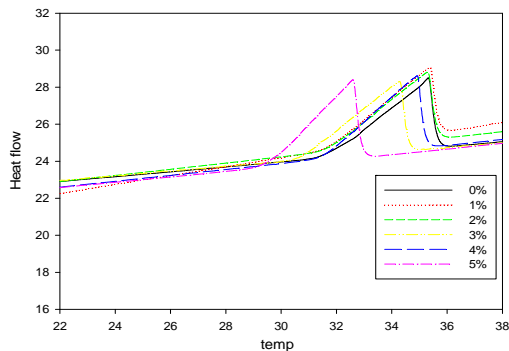
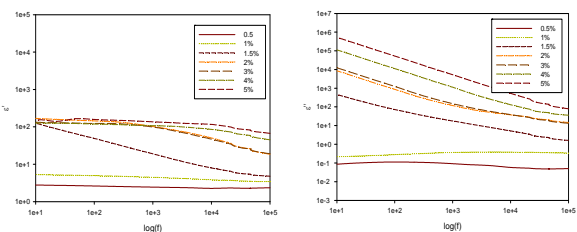
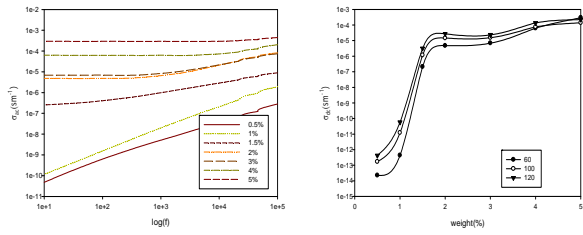


圖 17、純化石墨複材在低升溫速率下之 DSC 分析



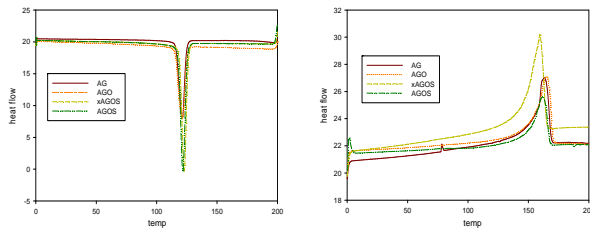
(a) permittivity (b) loss factor

圖 21、純化石墨複材 DEA 頻率掃描分析圖



(a)不同濃度 (b)濃度作圖

圖 22、純化石墨 DEA 之離子導電度圖



(a)降溫掃描 (b)升溫掃描

圖 23、複合材料 DSC 之降溫及升溫掃

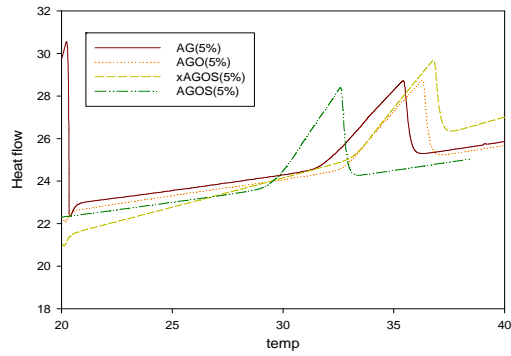
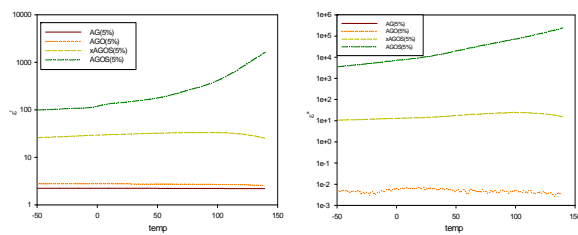


圖 24、複合材料在低升溫速率下之 DSC 分析



(a)permittivity (b)loss factor

圖 25、複合材料 DEA 溫度掃描分析圖