

摘要

本研究目的欲以桐花籽油-植物油(Vegetable oils, VO)為基質，合成出環氧化桐油樹脂(Tung oil epoxy, TOE)，利用 FTIR、NMR 和滴定方法對植物油環氧樹脂進行結構鑑定；而後加入二乙醇胺(Diethanolamine, DEA)製備出水性桐油環氧樹脂(Waterborne Tung oil epoxy, WBTOE)；利用水性環氧樹脂加入氧化石墨烯(Graphene oxide, GO) 利用 GO 上的含氧官能基與 WBTOE 增加彼此之間相容性，並且形成良好的物理屏障並改善複合塗層，然後添加甲醚化三聚氰胺(methylated melamine)作為熱硬化劑，經過熱硬化後製備出水性環氧化桐油樹脂/氧化石墨烯複合材料薄膜，最後測試水性環氧樹脂塗料固化後的物理性質、機械性質、耐化學性、熱性質與抗腐蝕性質，期望製備出可安全使用之環保型水性抗腐蝕樹脂塗料。

本實驗分為三部分：第一部分為不飽和植物油之環氧化，藉由過氧酸(Peroxy acid) 作為環氧化劑，將長碳鏈上之不飽和雙鍵環氧化，以 FTIR、NMR、Raman 及環氧當量滴定進行結構鑑定可檢測出環氧官能基生成轉化率為 21%。第二部分以胺類官能基與環氧基反應形成水性環氧桐油樹脂，以 FTIR 探討反應性及利用 TGA 和 DSC 測試熱性質；最後轉塗佈方式在鋼片上塗佈一層薄膜，以 OM 做型態分析可發現其與鋼片基材形成光滑緻密薄膜，可作為物理屏障的保護塗層；並探討不同氧化石墨烯比例下接觸角、硬度以及附著力進行測試；測試結果在 2phrGO 出現最高接觸角 $93.35 \pm 0.5^\circ$ 為疏水性、硬度為 5H 以及附著力為 5B 等級。

Abstract

The utilization of renewable resources such as vegetable oils (VO) for the development of environment friendly waterborne (WB) materials is encouraged worldwide. Unsaturation in the oils were used to introduce epoxides by epoxidation with in situ to generate peroxyacetic acid. The structure of Tung oil epoxy (TOE) was measured by FTIR, NMR and titration. Afterword, the addition of Diethanolamine (DEA) would be used to prepare waterborne Tung oil epoxy (WBTOE), then graphene oxide (GO) would be added to waterborne epoxy to form a good physical barrier and to improve the composite coating. Finally, testing the physical properties, mechanical properties, chemical resistance, thermal properties and corrosion resistance of waterborne epoxy coatings after curing. Our goal is to prepare an environmentally friendly waterborne anticorrosive epoxy coating that can be safely used.

目錄

| | |
|-------------------------------------|----|
| 摘要..... | I |
| Abstract..... | II |
| 第一章 緒論..... | 1 |
| 1-1 前言 | 1 |
| 1-2 研究動機與研究問題 | 2 |
| 第二章 文獻回顧..... | 3 |
| 2-1 桐油基本性質 | 3 |
| 2-1-1 簡介..... | 3 |
| 2-2 環氧化植物油 | 4 |
| 2-2-1 簡介..... | 4 |
| 2-2-2 環氧化步驟..... | 4 |
| 2-2-4 環氧樹脂的特性及性能..... | 9 |
| 2-2-5 環氧樹脂的化學修飾..... | 10 |
| 2-2-6 環氧樹脂的反應機制..... | 12 |
| 2-3 植物油在水性塗料上的應用 | 16 |
| 2-4 氧化石墨烯/石墨烯 | 17 |
| 2-4-1 氧化石墨烯/石墨烯的簡介..... | 17 |
| 2-4-2 氧化石墨烯/石墨烯製備方法..... | 19 |
| 2-4-3 氧化石墨烯/石墨烯未來應用..... | 23 |
| 2-4-4 有機/無機複合材料..... | 24 |
| 2-5 金屬的腐蝕及防腐 | 25 |
| 2-5-1 腐蝕原理..... | 25 |
| 2-5-2 腐蝕型態..... | 27 |
| 2-5-3 防蝕機制..... | 31 |
| 第三章 實驗步驟..... | 33 |
| 3-1 實驗流程與架構 | 33 |
| 3-2 實驗藥品 | 34 |
| 3-3 實驗步驟 | 36 |
| 3-3-1 環氧化桐油(TOE)之合成 | 36 |
| 3-3-2 環氧化桐油配方計算..... | 37 |
| 3-3-3 利用 TOE 製備水性桐油環氧樹脂(WBTOE)..... | 38 |

| | |
|---|----|
| 3-3-4 水性環氧樹脂/氧化石墨烯複合材料塗膜製備..... | 39 |
| 3-3-5 不鏽鋼片前處理..... | 39 |
| 3-3-6 熱硬化防腐蝕水性環氧樹脂/氧化石墨烯複合材料塗膜製備..... | 40 |
| 3-4 結構分析與性質測試..... | 42 |
| 3-4-1 滴定 (Titration)..... | 42 |
| 3-3-2 材料結構鑑定 (FT-IR、NMR、Raman)..... | 43 |
| 3-3-4 熱性質 (TGA、DSC)..... | 45 |
| 3-3-5 親疏水性測試 (Contact angle)..... | 46 |
| 3-3-6 硬度測試 (Pencil Hardness)..... | 47 |
| 3-3-7 附著性測試 (Crosscut Adhesion Test)..... | 48 |
| 3-3-3 形態學分析 (OM)..... | 49 |
| 3-3-10 抗腐蝕性測試 (電化學分析)..... | 50 |
| 3-5 實驗儀器..... | 51 |
| 第四章 結果討論..... | 54 |
| 4-1 熱硬化型水性環氧樹脂結構鑑定..... | 54 |
| 4-1-1 合成之產物性質 (碘價、環氧當量、酸價、黏度)..... | 54 |
| 4-1-2 探討 TO、TOE、WTOE 在水中的溶解性質..... | 56 |
| 4-1-3 結構鑑定之傅氏紅外線吸收光譜儀(FT-IR)..... | 57 |
| 4-1-4 結構鑑定之核磁共振光譜儀(NMR)..... | 60 |
| 4-1-5 結構鑑定拉曼光譜圖(Raman spectra)..... | 65 |
| 4-2 熱硬化型水性環氧樹脂薄膜性質分析..... | 66 |
| 4-2-1 薄膜型態分析(OM)..... | 66 |
| 4-2-2 熱穩定性分析(TGA)..... | 68 |
| 4-2-3 玻璃轉移溫度測量(DSC)..... | 71 |
| 4-2-4 附著度測試 (Crosscut Adhesion Test)..... | 72 |
| 4-2-5 鉛筆硬度測試 (Pencil Hardness)..... | 75 |
| 4-2-6 親疏水性測試 (Contact angle)..... | 77 |
| 未來計畫..... | 81 |
| 參考文獻..... | 82 |

圖目錄

| | |
|---|----|
| 圖 2-1 桐油中的桐油酸(Eleosteric acid)..... | 3 |
| 圖 2-2 不飽和雙鍵環氧化反應結構式[17]..... | 5 |
| 圖 2-3 (左)溫度對環氧化、 α -乙二醇之轉換率影響、圖 2-4 (左)溫度對碘價轉換率之影響[14]..... | 6 |
| 圖 2-5 過酸造成環氧化反應之副反應[14]..... | 7 |
| 圖 2-6 以解脂酶進行油脂之環氧化[15]..... | 8 |
| 圖 2-7 環氧基與胺基硬化系統[17]..... | 12 |
| 圖 2-8 胺類硬化劑使環氧樹脂硬化交聯反應結構[17]..... | 13 |
| 圖 2-9 環氧基與酚基反應結構圖 | 14 |
| 圖 2-10 咪唑類化合物使環氧樹脂硬化交聯反應結構[23]..... | 15 |
| 圖 2-11 碳的同素異形體[29]..... | 17 |
| 圖 2-12 氧化石墨烯製備簡示圖：(1)將天然石墨粉末氧化。(2)將氧化石墨烯均勻分散於溶劑中[35]..... | 18 |
| 圖 2-13 氧化石墨烯還原法示意流程圖 | 21 |
| 圖 2-14 石墨烯脫層法示意流程圖 | 21 |
| 圖 2-15 金屬 CVD 製成法示意流程圖..... | 22 |
| 圖 2-16 石墨烯材料可能應用領域[38]..... | 23 |
| 圖 2-17 各式腐蝕型態示意圖[44]..... | 29 |
| 圖 3-1 實驗架構流程圖 | 33 |
| 圖 3-2 熱硬化型水性植物油環氧樹脂實驗流程 | 33 |
| 圖 3-3 環氧化桐油(TOE)之合成..... | 36 |
| 圖 3-4 利用 TOE 製備水性環氧樹脂 (WBTOE)..... | 38 |
| 圖 3-5 水性環氧樹脂/氧化石墨烯複合材料塗膜製備流程圖 | 41 |
| 圖 3-6 疏水性的表面示意圖 | 46 |
| 圖 3-7 三菱鉛筆式硬度計 | 47 |
| 圖 3-8 附著力 ISO 試驗等級判別..... | 48 |
| 圖 4-1 桐油環氧化之結構式 | 54 |
| 圖 4-2 環氧化桐油接枝二乙醇胺之結構式 | 55 |
| 圖 4-3 (a)TO (左)與 TOE (右)之樣品圖、(b)WBTOE 樣品圖 (DEA 添加比例比上環氧基比例 50%、75%) | 56 |
| 圖 4-5 桐油(TO)、環氧化桐油(TOE)與水性桐油環氧樹脂(WBTOE)之 FTIR ... | 58 |
| 圖 4-6 桐油之氫譜($^1\text{H-NMR}$)圖 | 61 |
| 圖 4-7 環氧化桐油之氫譜($^1\text{H-NMR}$)圖 | 62 |
| 圖 4-8 水性環氧化桐油之氫譜($^1\text{H-NMR}$)圖 | 63 |
| 圖 4-9 環氧化桐油樹脂之拉曼光譜圖 | 65 |

| | |
|---|----|
| 圖 4- 10(a)CRS 鋼片基材拋光處理後、(b)CRS 鋼片塗佈 WBTOE 不完全、(c)CRS 鋼片塗佈 WBTOE 均勻完整、(d)CRS 鋼片塗佈 WBTOE/GO(1phr)均勻完整之光學顯微鏡圖[目鏡 10 倍、物鏡 5 倍]..... | 67 |
| 圖 4- 11 經過熱硬化後之 WBTOE/GO(1phr)複合材料薄膜之光學顯微鏡圖[目鏡 10 倍、物鏡 20 倍]..... | 67 |
| 圖 4- 12 TOE/CYMEL327 TGA 作圖 | 69 |
| 圖 4- 13 WBTOE/CYMEL327 TGA 作圖 | 69 |
| 圖 4- 14 WBTOE-GO/CYMEL327 TGA 作圖 | 70 |
| 圖 4- 15 WBTOE/CYMEL327 之薄膜升溫曲線 | 71 |
| 圖 4- 16 TOE/CYMEL327 防腐蝕塗膜於不銹鋼基材上之附著力測試 | 74 |
| 圖 4- 17 WBTOE/CYMEL327 防腐蝕塗膜於不銹鋼基材上之附著力測試..... | 74 |
| 圖 4- 18 WBTOE/CYMEL 327(30%)之 4H 硬度測試 | 76 |
| 圖 4- 19 WBTOE-GO(3phr) /CYMEL 327(30%)之 6H 硬度測試 | 76 |
| 圖 4- 20 TOE/ CYMEL 327 接觸角測試圖..... | 78 |
| 圖 4- 21 WBTOE/ CYMEL 327(DEA/EEW=3/4)接觸角測試圖 | 78 |
| 圖 4- 22 WBTOE/ CYMEL 327(DEA/EEW=4/4)接觸角測試圖 | 78 |
| 圖 4- 23 WBTOE-GO(1phr)/ CYMEL 327(DEA/EEW=3/4)接觸角測試圖 | 79 |
| 圖 4- 24WBTOE-GO(2phr)/ CYMEL 327(DEA/EEW=3/4)接觸角測試圖 | 79 |
| 圖 4- 25WBTOE-GO(3phr)/ CYMEL 327(DEA/EEW=3/4)接觸角測試圖 | 79 |

表目錄

| | |
|---|----|
| 表 2-1 台灣產桐油脂物理和化學物質[6]..... | 4 |
| 表 2-2 乙酸與甲酸對於環氧化作用之比較..... | 7 |
| 表 2-3 石墨烯製備方法[31]..... | 19 |
| 表 2-4 不同單位制下之等當量腐蝕速率數值比較表[41]..... | 25 |
| 表 2-5 國內五項因腐蝕及破損所造成的經濟損失[45]..... | 30 |
| 表 2-6 塗層種類及其特色..... | 32 |
| 表 3-1 細胞破碎機功能與規格..... | 52 |
| 表 4-1 桐油、環氧化桐油與水性桐油環氧樹脂之基本..... | 56 |
| 表 4-2 桐油(TO)、環氧化桐油(TOE)、水性桐油環氧樹脂(WTOE)的傅氏紅外線 吸收光譜(FT-IR)之官能基吸收峰..... | 59 |
| 表 4-3 桐油(TO)、環氧化桐油(TOE)、水性桐油環氧樹脂(WBTOE)之 NMR 氫譜 中的官能基吸收峰..... | 64 |
| 表 4-4 TOE、WBTOE 與 WBTOE-GO 之附著度比較..... | 73 |
| 表 4-5 TOE、WBTOE 與 WBTOE-GO 之硬度測試..... | 75 |
| 表 4-6 TOE、WBTOE 與 WBTOE-GO 之薄膜水滴接觸角數據..... | 80 |

第一章 緒論

1-1 前言

開發環保型抗腐蝕塗料在臺灣發展經歷有很長一段時間，已屬於一個成熟的產業，而一個主要原料來源依賴石化工業產業，目前所面臨的問題是原料來源日漸短缺，環保意識高漲，以及富裕社會所要求客製化、個性化、差別化及高級化的訴求，使得以美觀、保護及賦予功能性為目的的塗料工業，現今不得不朝省資源、省能源、低污染、高品質及低成本的方向發展，而決定採用取之不盡用之不竭的再生資源，如天然油脂、木質纖維之生質物(Biomass)材料及各種天然樹脂等，開發合乎生態(Ecology)、安全(Safety)、健康(Healthy)、舒適(Amenity)的所謂 ESHA 自然塗料，勢必也是塗料工業今後發展的方向。

然而，市場也期待能夠漸漸地選用能夠支出更低成本而得到更高的品質的作業效能，同時，亦關注到能源消耗及環境污染的相關問題。這些期待與關注更促使傳統溶劑型塗料積極轉型發展成符合社會期待的合成塗料及塗裝技術，使得塗料工業可以穩定而成熟的發展。木材工業與塗料工業是與民眾生活息息相關的兩個重要產業，如何將基底材質的優點充分顯現，並且將缺點加以改善，正是塗料業得以發揮的空間；開發一種高性能與環保兼具的水性塗料，不但讓材料加工業者樂於採用，進而提升塗裝品質、降低成本、增加市場競爭能力，同時減少塗裝、製程中的汙染以及對環境的衝擊，為地球盡一份責任。

1-2 研究動機與研究問題

開發永續環保概念的綠色產品，植物油不僅在民生使用上、同時在工業應用上富有潛力，以天然再生資源之植物油為基質，並開發以水為溶劑之水性塗料，更是迎合時代潮流的塗料新選擇。水性塗料的優點是低黏度、極低的 VOCs 含量、難燃、低臭味、具有優良拉伸強度、硬度、耐水性及高光澤感，且以傳統施工設備即可塗裝，其乾燥過程塗膜收縮比小、塗裝設備易清洗及維護、可作薄膜塗裝使用。而水性塗料著重於整體塗裝效能的改善與研發，主要目的是提升水性塗料的耐久性及塗裝作業性。目前所面臨的是原料來源日漸短缺，環保意識高漲，不得不朝省能源、省資源、低污染、高品質及低成本的方向發展，故將其應用於環保塗料上，正符合新世代的需求，盡地球一份子的責任。以往工業用環氧化油均由大豆油或亞麻仁油等行環氧化而得[1]，而此種天然的環氧化油比合成之環氧植物油黏度低，可作為油漆的反應性稀釋劑(Reactive diluent)，不但可以取代揮發性有機溶劑，更可與塗料其他成分反應成為塗膜的一部分，除了無環境污染疑慮，更可提高塗膜物性，此種天然環氧化油在塗料工業的發展將無可限量。

防腐蝕塗料是最常見的金屬保護層，由於防腐蝕塗料擁有良好的防護性能，其能應用的領域十分廣泛，含蓋了基礎設施（鋼構）、工程機械、船舶與汽車領域，也可提高使用者的安全性能[2]。石墨烯或氧化石墨烯添加於油漆塗層以及應用於材料改質，可以提升材料表面抗腐蝕特性，石墨烯的導電性和可分散性決定了石墨烯在塗料中的應用，在抗腐蝕性能方面，石墨烯塗料的抗腐蝕效果明顯高於其他金屬鹽類材料塗料，亦具有突出的耐鹽霧腐蝕性能[3]，藉由添加些許少石墨烯即可滿足相關用途，故石墨烯塗料其塗層顏色相對較淺，更有利於塗料調色或塗層著色，目前唯一需要突破的障礙就是在工業規模上製造石墨烯的主要是工藝的複雜性和相關的高成本。

第二章 文獻回顧

2-1 桐油基本性質

2-1-1 簡介

桐油為油桐屬植物之果核壓榨所得之產物，原產於中國長江流域，引進台灣的歷史已有百年，主要利用桐籽榨取桐油，油含量約 18%，而桐油含有 80% 具三個雙鍵的桐酸(Eleosteric acid)其結構如圖 2-1 所示，3% 具三個雙鍵的 α -次亞麻仁油酸(α -Linolenic acid, ALA)，4% 具兩個雙鍵的亞麻仁油酸(Linoleic acid, AL)，8% 具一個雙鍵的油酸(Oleic acid)與 1% 硬脂酸(Stearic acid)，4% 棕櫚酸(Palmitic acid)，其中，桐酸為含有三個共軛雙鍵的結構，含共軛雙鍵越多的脂肪酸，能在空氣中乾燥愈快[4][5]。

桐油屬於乾性油，經過一段時間暴露在空氣中會硬化形成堅硬的固體薄膜的性質，碘價為 155~175，過去主要是應用於彩繪工藝上，因乾燥快速的特性，生成之塗膜亦較為剛硬，但容易出現凍霜狀(Frosted)之外觀。

如今，桐油已在許多南美洲國家均有生產，並且更擴大了工業範疇，除應用於塗料、清漆、人造皮革及樹脂等外，甚至應用於食品包裝之材料、唱片、雷達的金屬絕緣等[6][7]。

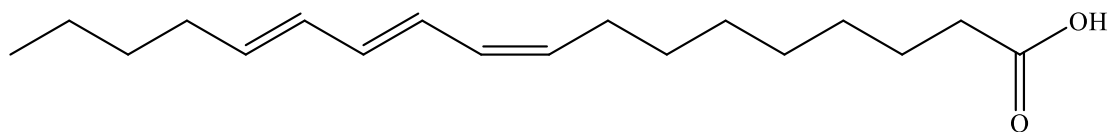


圖 2-1 桐油中的桐油酸(Eleosteric acid)

黃金城(1988)於桐油製造油變性合成樹脂塗料之研究中[6]，曾對台灣產桐油之物理與化學性質進行研究。比重方面，三年桐(*Aleurites fordii*)桐油略高於千年桐(*Aleurites Montana*)桐油，而一般桐油之比重介於 0.93~0.94 間；黏度則以三年桐桐油之黏度比千年桐者大；碘價(Iodine value, IV)介於 158~162，以三年桐桐油較高；不同產地的千年桐桐油其膠化時間相似，約在 11.9~12.0 min 間，但三

年桐者更短，約 10 min 左右；酸價(Acid value, AV)以中部惠蓀林場產者較低，而六龜與台東地區產者略高；皂化價(saponification value, S.V)以三年桐桐油較低；千年桐者色數為 9 以上，而三年桐者略淡色。

表 2-1 台灣產桐油脂物理和化學物質[6]

| | | 比重 (15.5°C) | 黏度 (25°C, Gardner) | 碘價 (Wijs標準液) | 膠化時間 (min) | 酸價 (mg KOH/g Sample) | 皂化價 (mg KOH/g Sample) | 色數 (Gardner) |
|------|----|----------------|-----------------------|-----------------|---------------|-------------------------|--------------------------|-----------------|
| 千年桐油 | 雙崎 | 0.9373 | F | 158 | 12.2 | 0.6403 | 192.79 | 9+ |
| | 惠蓀 | 0.9362 | E-F | 160 | 12.0 | 0.4917 | 190.70 | 9+ |
| | 六龜 | 0.9386 | F | 157 | 11.9 | 0.7538 | 193.10 | 9+ |
| | 台東 | 0.9317 | E | 160 | 12.2 | 0.7191 | 191.07 | 9+ |
| 三年桐油 | 台東 | 0.9400 | G | 162 | 10.0 | 0.6434 | 189.25 | 8 |

2-2 環氧化植物油

2-2-1 簡介

天然植物油(Vegetable oil)應用於塗料方面已有好幾個世紀，但由於石油資源的開發，各種用途的樹脂塗料用量大幅增加，使得以植物油為基質之塗料逐日式微。但因石化資源過度開發，目前也面臨逐漸乾竭及價格昂貴的困境，加上石化原料開發對地球環境的污染嚴重，因此尋找對環境友善的天然再生性替代資源成為研究努力的目標。塗料工業方面含有多樣性脂肪酸的天然油脂即為天然再生性資源之首選，以此為工業原料有降低生產成本之優勢[8]。

2-2-2 環氧化步驟

以植物油為基質之塗料正逐漸受到重視，而將油脂進一步的變性更有效地加以利用[9,10]，其中，將植物油經環氧化改質而成為環氧化油即為實例。一般而言，植物油所含有的環氧基有三個不同的來源(1)將不飽和植物油之雙鍵環氧化，如環氧化大豆油(Epoxidized soybean oil, ESO)；(2)含有環氧基之天然植物油，如斑鳩菊油(Vernonia oil)；(3)利用基因工程加以培養改良而成[11]。將油脂中不

飽和雙鍵環氧化的方式，可分為化學法及酵素法，前者以過氧化氫與甲酸或冰醋酸在強酸催化和油脂反應而成，後者則是藉酵素促進反應而產生一個過氧酸的中間產物，最後用過氧酸再環氧化形成環氧化油。

1. 化學法

Overeem 等人[12]利用過氧化氫與醋酸在硫酸的催化下，將亞麻仁油環氧化。其步驟如下：將油脂與醋酸及甲苯混合後，加入硫酸或強酸性陽離子交換樹脂 (Strongly acidic cation exchanger) 做為反應催化劑，通入氮氣，將混合物激烈攪拌並升溫至 40°C，恆溫反應 48 小時後，再以蒸餾水清洗有機層，最後經減壓濃縮除去溶劑後即得環氧化油。過氧化氫與冰醋酸在強酸催化下和油脂反應，並以同時產生的過氧醋酸 (Peroxyacetic acid) 作為環氧化劑，將不飽和雙鍵環氧化。再將所得之環氧化植物油添加於粉體塗料 (Powder-coating)，用以代替傳統的異氰酸三環氧丙脂 (Triglycidyl isocyanurate, TGIC) 架橋劑。雖然所調配之粉體塗料未獲滿意的效果，但對環境友善，值得更進一步改良[12]。

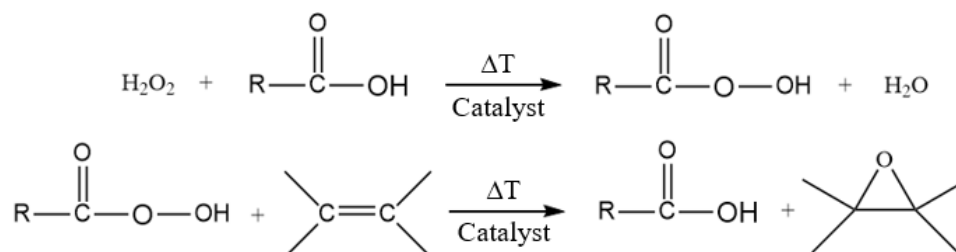


圖 2-2 不飽和雙鍵環氧化反應結構式[17]

Park 等人[1,13]亦將大豆油及蓖麻油以化學法環氧化後，得到環氧化大豆油與環氧蓖麻油，探討將環氧大豆油混合於環氧樹脂中對網狀聚合物之影響。發現其聚合物之 Tg 值，隨環氧化油含量的增加而降低，且因反應不完全而使架橋密度降低。又將環氧大豆油與環氧蓖麻油之熱穩定性做比較，結果發現，當兩者於陽離子型聚合反應時，若有熱催化劑 (N-Benzylpyrazinium hexafluoroantimonate, BPH) 促進反應，則分別於 80°C 及 50°C 時，開始產生聚合反應，且以含環氧蓖麻油者有較高的 Tg。

Dinda 等人[14]研究溫度對環氧化之轉換率影響，在 35°C到 75°C不同溫度下進行植物油的環氧化反應，如表 2-3 表示出環氧化與 α -乙二醇轉換率，發現環氧化轉換率隨著溫度上升而增加，在較低溫（35°C、45°C）情況下，環氧化轉換率呈現持續增加的趨勢，然而，在 60°C反應下，環氧化轉換率達到最大值隨後逐漸降低，在 75°C反應下，初始之環氧化轉換率急劇上升，但馬上就表現減弱的趨勢，這表示升高反應溫度雖然可以提高環氧化轉換率，但同時也提高了產物水解的速率。在較低溫反應會產生環氧化較小速率，但可以減緩水解開環的情況發生。以上結果表明，在約 60°C反應溫度下，可在較短的時間內獲得最佳的環氧化轉換率。由圖 2-4 碘價轉換率可得知 75°C碘價轉換率有很高的趨勢，但環氧化結果非最佳，故表示環氧化過程中產生許多不必要之副產物或環氧基遇水反應成羥基。

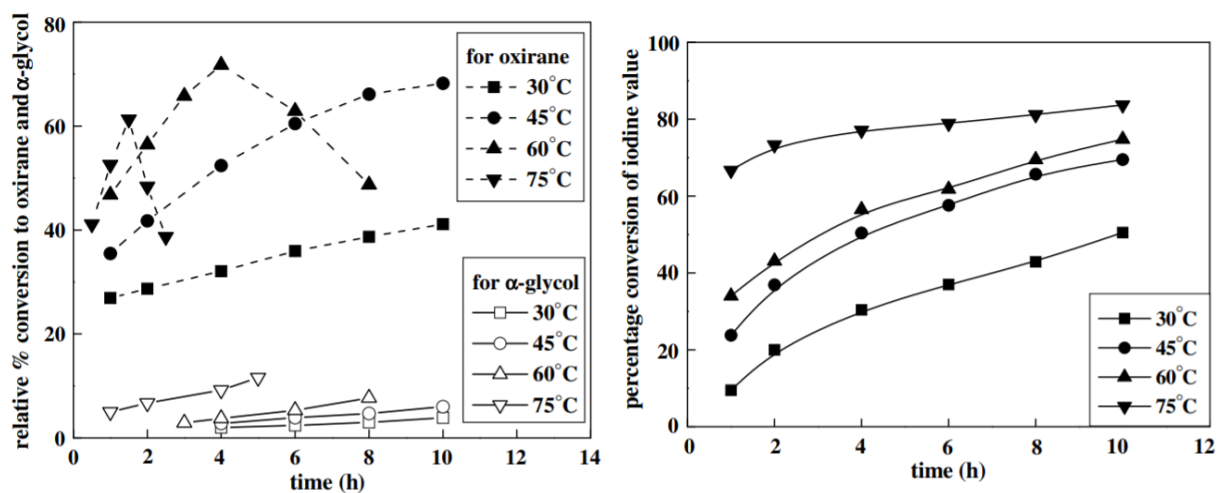


圖 2-3 (左)溫度對環氧化、 α -乙二醇之轉換率影響、圖 2-4 (左)溫度對碘價轉換率之影響[14]

Dinda 等人[14]於環氧化反應中同時比較乙酸與甲酸成為過氧酸載體後的作用情形，在其他反應條件固定的狀態而改變時間參數，測量並觀察碘價與環氧當量變化，結果顯示如表 2-2 所示。最初反應一小時之環氧化轉換率，甲酸(67.5%)相對較高於乙酸(55.7%)，然而，隨著時間推移，甲酸環氧化轉換率表現逐漸下滑，碘價轉換率提升，相較於乙酸環氧化轉化率首先升至最大值(77.0%)而後才趨下，此外，乙酸在反應四小時之碘價轉換率與最初反應相比增加了 21.0%，而乙酸與甲酸在四小時之環氧化轉換率也相差了 13.5%，由此解釋了使用甲酸做為過氧酸載體反應，產生了更多不必要的副產物，如圖 2-5 所示。雖然乙酸的環氧化反應較慢，但轉換率表現卻是最高的，因為如此而被選擇當作目前最佳條件之過氧酸載體。

表 2-2 乙酸與甲酸對於環氧化作用之比較

| Organic acid | | Time (h) | | | | | |
|----------------------|----------------------------------|----------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 |
| CH ₃ COOH | % Conversion of iodine value | 69.6 | 83.0 | 88.6 | 91.2 | 93.1 | 93.9 |
| | Relative % conversion to oxirane | 55.7 | 65.2 | 72.4 | 77.0 | 72.2 | 66.0 |
| HCOOH | % Conversion of iodine value | 88.5 | 99.0 | 91.0 | 92.2 | 94.0 | 94.6 |
| | Relative % conversion to oxirane | 67.5 | 66.7 | 65.9 | 63.5 | 59.9 | 53.1 |

Reaction conditions : mole H₂O₂ per mole unsaturation = 2; mole CH₃COOH per mole unsaturation = 0.5; H₂SO₄ = 2%; temperature 60°C; and stirring speed = 2400±25 rev/min.

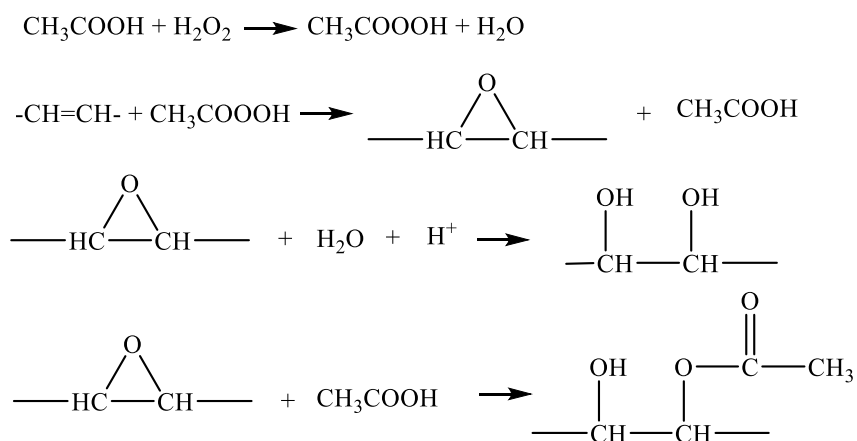


圖 2-5 過酸造成環氧化反應之副反應[14]

2. 酵素法

Hilker 等人[10]於植物油中添加酵素，例如解脂酶(Lipase)做為催化劑。反應是在二相環境中進行，分別為含有過氧化氫的水相及含甲苯之有機相，而三酸甘油脂、脂肪酸和解脂酶則為有機相。脂肪酸並不溶於水相中，但與過氧化氫作用時會產生過氧酸(Peracid)的結構，此時若加入水，則反而會使過酸回復成脂肪酸，且在此階段，解脂酶具有活性，可催化反應進行。而當反應進行至有機相時，與雙鍵成為一個環氧結構。解脂酶的活性和穩定性，取決於反應溫度與過氧化氫濃度兩者之間的關係，有適當的反應溫度與過氧化氫濃度時，解脂酶的活性才能發揮最佳的效果，溫度過高容易使解脂酶喪失活性，則影響生成物的最後產量。

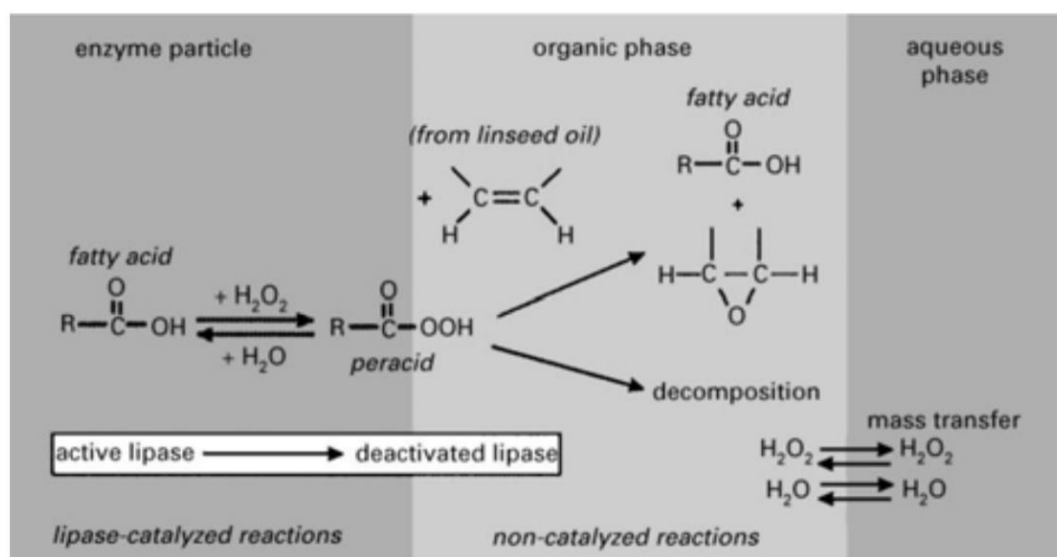


圖 2-6 以解脂酶進行油脂之環氧化[15]

Klaas 與 Warwel (1996)[15]即利用解脂酶(Novozym435^R)分別將油菜籽油、葵花油及亞麻仁油行環氧化，試驗結果發現，此法可以獲得良好的產率，分別為油菜籽油 91%、葵花油 88%及亞麻仁油 80%。而在 1999 年的研究中[11]，更可將葵花油、大豆油及亞麻仁油之環氧化植物油產率提高 90%，顯示可經由人造合成的方法來獲得環氧化植物油。此兩種將油脂環氧化的方法中，以化學法所需成本較低廉，更適於工業上的發展與應用[13,15]。

2-2-4 環氧樹脂的特性及性能

環氧樹脂於常溫下呈現低黏度型態，因此加工性佳，有利於產業及工業界的加工。因此廣泛於各個領域上，如建築材料、航空材料、塗料材料、電器絕緣體、封裝材料及接著劑等。除此之外，它可在常溫或加溫的環境下搭配不同類型硬化劑進行反應進而產生交聯，一般硬化後的樹脂的效果說明如下：

(1) 容易硬化：

一般環氧樹脂硬化溫度約在 5~150°C 之間，其硬化溫度隨不同需求，則所選擇之硬化劑會有所不同。

(2) 收縮率低：

因環氧樹脂固化主要以環氧基開環加成聚合，因此固化過程中不易產生小分子且分子間因氫鍵作用使得分子排列緊密，其收縮率為 1~3% 之間相對為熱固性材料中最低的一種。由此特性使得產品尺寸的安定性高，故常被使用於需較精密儀器設備上，如機械、電機等用途。

(3) 黏著性佳：

環氧樹脂的結構中具有羥基、醚鍵及活性極大的環氧基，因此使得環氧樹脂的分子和相鄰界面產生電性吸附或是化學鍵結，尤其是環氧基添加硬化劑(curing agent)後會進行架橋反應，而形成三維空間的網狀結構，使得分子間具有一定的內聚力，因此黏著性較強。能與絕大多數的金屬與非金屬材料皆具有良好的黏著性，因此廣泛運用於封裝材料及塗料等。

(4) 良好的機械性能：

經固化後的環氧樹脂的內聚力較強且分子結構排列緊密，使得機械強度相對於高於其他樹脂，如酚醛樹脂和聚脂樹脂。

(5) 良好的絕緣性質：

硬化後環氧樹脂的產物不再有游離的離子，因此形成良好的絕緣性。

(6) 良好的抗化學性及抗酸鹼性：

硬化後環氧樹脂因具有極性的氫氧基，再加上旁邊極性官能基團，使得氫氧基中的氧原子上的電子形成「共振」效應，因此含有抗酸及鹼的雙重性質。

從上述得知它具有均衡的各種性能，將此優點能廣泛運用於各個領域中，隨著科技的演進，伴隨著需求越來越嚴謹。因此仍然有改善的空間，如硬化時間過長、介電常數高、耐韌不足…等等，近年來研究著重於針對環氧樹脂改質及添加無機材料進行混成技術，進一步改善環氧樹脂的缺點。由於一般的樹脂皆為熱固性塑膠的硬化時間過長，因此本研究會添加丙烯酸脂共聚物胺基樹脂(amino resin)修飾環氧樹脂形成熱硬化型樹脂[16]。

2-2-5 環氧樹脂的化學修飾

從上述得知，環氧樹脂只有環氧官能基，因為活性大而具有反應性，可利用此點加以化學修飾，或是主鏈上的氫氧基也具有反應性，皆可達到化學修飾的目的。舉例，混合胺基樹脂（尿素、三聚氰胺）而改善環氧樹脂的黏著性、收縮率、電絕緣性及吸水率。

其目前主要缺點如下所示：

1. 容易吸濕：

常溫下，環氧樹脂經硬化後的吸水率約為 4~6%，而環氧樹脂複合材料則可以降至 1%左右，而在高濕高溫下會使環氧樹脂或是環氧樹脂複合材料的玻璃轉移溫度大幅下降，而造成性能劣化。

2. 耐衝擊性不足：

多官能基環氧樹脂具有較高的耐溫性，但其破壞韌性及衝擊性能均不佳。如在飛機安全性上須特殊需求同時具備高玻璃轉移溫度及破壞韌性兩種必需之性能。

3. 硬化時間過長：

環氧樹脂複合材料的硬化時間通常以小時為單位，硬化時間過長會導致工業化大量生產時的阻礙及提高成本，反之若縮短硬化時間，則會因為硬化不完全而造成物性及耐熱性的降低。

4. 耐熱性不足：

環氧樹脂的長期連續使用溫度之上限為 120~150°C，若作為高性能複合材料，則在某些特殊用途上（如航空材料等）其耐熱性仍不足。藉由改善環氧樹脂提升產品質量，取決於被改質聚合物本身的性質、分子量、構造及混合比例等，能進一步研發出新用途。現今，改質方法分為二種：

I. 物理方法

藉由添加填充劑、添加物及摻混聚合物…等。

II. 化學方法

經接枝聚合、總體聚合、共聚合以及架橋反應等化學反應而進一步修飾。

2-2-6 環氧樹脂的反應機制

環氧樹脂在常溫或是加熱的環境下可搭配不同類型的硬化劑進行硬化反應，如酸酐、一級胺、雙氰胺(Dicyandiamide)和咪唑類化合物等都可作為環氧樹脂的硬化劑，而環氧樹脂經硬化反應之後可以得到三次元立體交聯結構。環氧樹脂在硬化反應前呈現低黏度可流動特性，因此常被用來和其它熱固性樹脂材料或各種無機及金屬材料進行混合，再搭配硬化劑進行硬化架橋反應，獲得具各種特性的硬化組成物。

環氧基硬化反應主要包含以下幾種路徑：

1. 環氧基與胺基反應[17]

環氧基與胺基不論催化劑是否存在都可進行開環聚合反應，一般來說脂肪族二胺或多胺與環氧基在常溫下自然產生開環聚合反應，且所得硬化物具有良好柔軟性與耐化學藥性，因此常用於常溫硬化塗料或黏膠，但此種硬化系統在常溫儲存性不良，必須以兩液型（主劑及硬化劑）作為儲存系統。脂肪族二胺或多胺的耐熱性低，為了提高硬化物的耐熱性可以改用芳香族二胺作為硬化劑，芳香族二胺作為硬化劑所得的硬化物具有良好耐熱性與耐化學藥性，且在常溫下反應速度非常慢，可用於一液型加工系統。

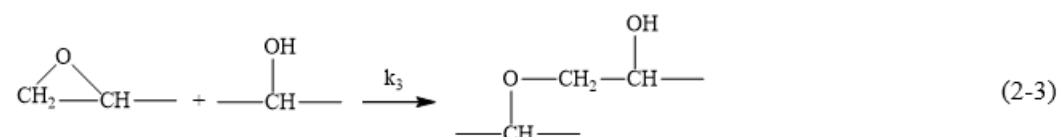
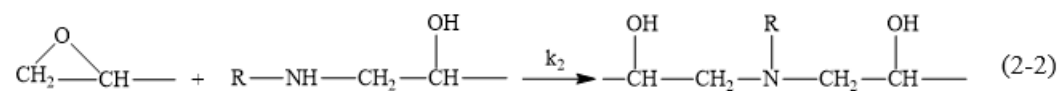
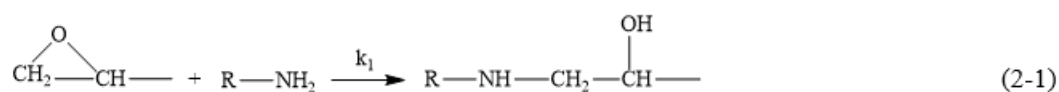


圖 2-7 環氧基與胺基硬化系統[17]

由結構反應式(2-1)至(2-3)可知，環氧基和一級胺(Primary amine)進行開環反應產生一個羥基(Hydroxyl group)，而一級胺則變成為二級胺(Secondary -amine)，如(2-1)式。接著二級胺也與環氧基進行開環反應，二級胺轉變成三級胺，如(2-2)式，而三級胺則具有催化劑的效用，可做為環氧基硬化時的促進劑。三級胺能催化羥基與環氧基進行開環反應，如(2-3)式，此為醚化反應(Etherification)，醚化反應是此三個反應中反應性最低的。經過上述三種反應後，產生三維空間的交聯結構(Crosslinking)的環氧樹脂硬化物。圖 2-8 是胺類硬化劑使環氧樹脂硬化交聯反應結構圖[17]。

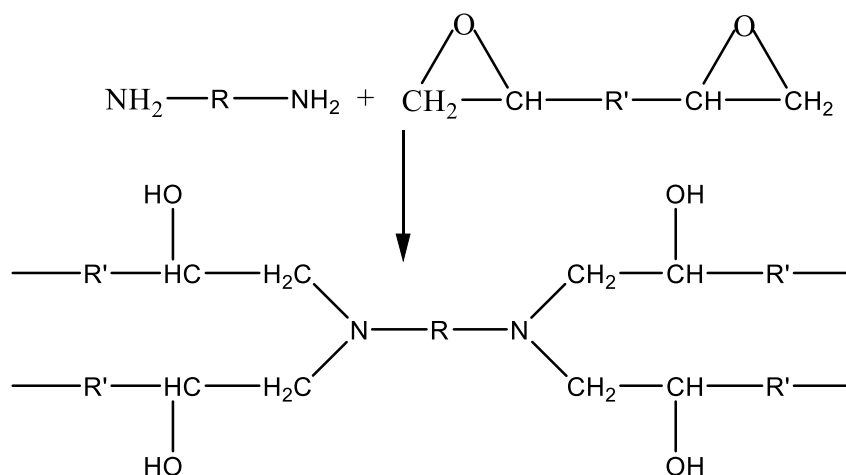


圖 2-8 胺類硬化劑使環氧樹脂硬化交聯反應結構[17]

2. 環氧基與酸基或酸酐反應

環氧基與酸基或酸酐的反應速率比環氧基與胺基的反應速率慢，必須加入催化劑來促進反應，酸酐具有使用壽命長、固化反應慢、放熱量小、收縮率低、硬化物耐熱性高及機械性質強等特性，因此環氧基與酸基或酸酐的硬化系統主要用於封裝材料，其硬化物比胺系系統的硬化物具有更高的絕緣性與耐熱性，因此經常被用於電子電機元件的封裝。Merfeld 等學者[18]將硬化劑分為四大類，第一類為 bases (mainly nitrogen based)，包括 tertiary amines and nitrogen heterocycles，這類硬化劑具有高反應性且相對價格便宜等優點，但是此類硬化劑同時具有揮發性、

氣味和易黃化等缺點，另外，2-Methylimidazole (2-MI)，這類硬化劑展現出高反應性和低氣味，且在常溫下是固態而易於保存。第二類為 Onium compounds 硬化劑，phosphonium 和 ammonium halides 是較為常用種類，在室溫具有高的反應性且比較不會有黃化現象。第三類為 Metal salts，此類硬化劑較不會有黃化現象且在高溫下很穩定，適用於需要高溫烘烤塗膜工業。第四類為 Cationic species，此類硬化劑常用 Lewis acids 化合物，因此易受水氣影響且具有腐蝕性，譬如 Kar 等學者利用 Triphenyl phosphine (TPP) 當作催化劑來催化環氧基與酸基反應[19]。

3. 環氧基與酚基的醚化反應

環氧基在三級胺或有機磷化物的催化下可與酚醛樹脂的酚基進行開環聚合反應，其結構如圖 2-9 所示，其硬化物具高硬度、高耐熱性及良好耐化學藥性等，常用於半導體元件的封裝材料。

Han 等學者[20]利用 triphenyl phosphine (TPP) 來催化 biphenyl epoxy 和 phenol novolac 樹脂，並研究其反應動力。Devi 等學者[21]則是研究利用 triphenyl phosphine (TPP) 來催化 dially bisphenol A 和 novolac 樹脂的反應動力學。Park 等學者[22]利用陽離子型起始劑(N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate, BH)來研究 epoxy 和 phenol novolac 樹脂的恆溫硬化動力學。

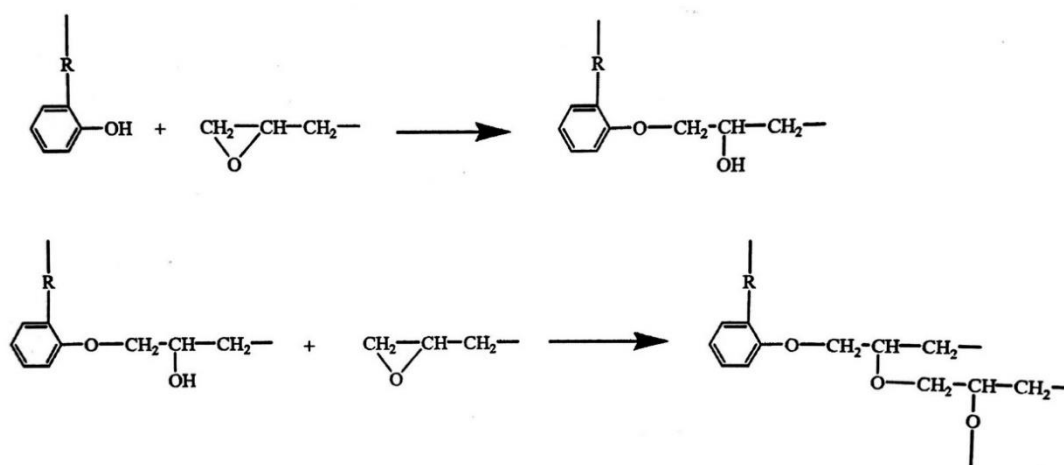


圖 2-9 環氧基與酚基反應結構圖

4. 環氧樹脂與咪唑反應

咪唑類化合物(Imidazole)為環氧樹脂固化劑，固化反應為陰離子型熱聚合反應，反應溫度不需太高，溫度範圍為 70°C~150°C，且硬化後的固化物具有高耐性、良好耐化學藥性等特性。咪唑些類化合物結構上具有一級、二級和三級胺，反應過程中環氧基與咪唑類化合物的一級、二級胺反應後形成三級胺，三級胺會催化環氧基開環產生醚化反應，但與脂肪族和芳香族三級胺相比，毒性要小很多，且咪唑類化合物在 250°C下幾乎不會分解。咪唑硬化雙酚 A-環氧樹脂系統的反應機構包含了兩種起始反應，第一種起始反應是由環氧基與咪唑的一級胺或二級胺進行加成反應，第二種反應是由咪唑上的三級胺與環氧樹脂上的羥基所形成的離子錯合物所誘發的起始反應。圖 2-10 是咪唑類化合物使環氧樹脂硬化交聯反應結構圖[23~25]。

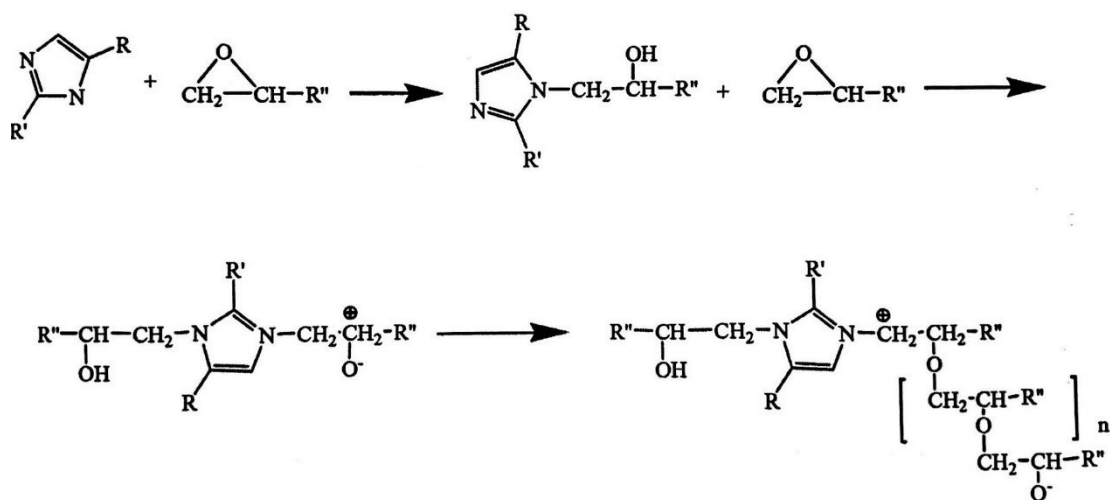


圖 2-10 咪唑類化合物使環氧樹脂硬化交聯反應結構[23]

2-3 植物油在水性塗料上的應用

藉由有機過氧酸(Peroxy acid)造成環氧化反應來製備桐油環氧樹脂(Tung oil epoxy, TOE)，反應發生在植物油(Vegetable oils, VO)的不飽和脂肪雙鍵位置上。環氧化植物油之應用主要是利用植物油三酸甘油酯之長碳鏈、不飽和烴、羥基、環氧基等官能基，而分別賦予塗膜的可撓性、可塑性、乾燥性、機械性質等各種物理及化學性能；而環氧基的開環是藉由水在酸性環境中發生副反應，使 TOE 的主鏈上同時存在環氧基與羥基，恰可利用其作為交聯點[26]。TOE 的環氧基與二乙醇胺(Diethanolamine, DEA)反應可形成水性環氧樹脂(Waterborne Tung oil epoxy, WBTOE)，而 WBTOE 中的胺基與羥基具有極性，有助於提高環氧樹脂在乙醇水溶液中的溶解度。透過簡單的步驟來製備水性植物油環氧樹脂，在合成配製塗料期間皆未使用複雜步驟或添加改性外加劑或有毒的揮發性有機溶劑，因此水性環氧樹脂可作為環保材料，用於製備聚合物塗料的可再生資源[27]。

植物油用途廣泛，可直接使用或水解分離出脂肪酸，作為塗料的主成分或副成分使用，傳統上如作為油漆(Paint)、清漆(Varnish)、環氧樹脂、油變性醇酸樹脂(Oil modified alkyd resins)、油變性聚胺基甲酸酯(Oil modified polyurethane)等的用途，都可利用其官能基來接枝改造成水溶性。植物油塗料具有低揮發性有機物、無溶劑、高固體含量、大分子量結構或水性塗層材料之特性，可改善性能並減少或消除由塗料中產生的揮發性有機溶劑。由於植物油鏈本身具有疏水的特性，因此想要保有水性塗料的無毒、不易燃、無異味等優點，使得開發水性材料是具有挑戰性的任務。植物油用於再生資源的應用，是實現永續發展必要經歷之路，此研究為塗料工業提供良好的轉機，目的是為了減少工業對溶劑和石油原料的依賴，並提供了永續的綠色方案。

2-4 氧化石墨烯/石墨烯

2-4-1 氧化石墨烯/石墨烯的簡介

自然界中碳屬於重要元素組成之一，以及構成生命有機體的主要元素。碳的家族，它們皆因不同排列組合而形成碳的同素異構物(Carbon Allotrope)，如單層二維蜂窩狀六角形排列結構的碳原子稱之為石墨烯(Graphene)，而在石墨烯表面及邊界接枝含氧官能基則稱之為氧化石墨烯(Graphene oxide)，而經由石墨烯以凡德瓦爾力吸附層層堆疊，形成三維結構稱之為石墨(Graphite)，也是一般最為常見的材料，例如鉛筆中的筆芯即是，接著單層或多層管狀一維結構的則稱之為奈米碳管(Carbon nanotube, CNT)以及球型零維結構的富勒烯碳球(Fullerene)等，如下圖 2-12 所示[29]。

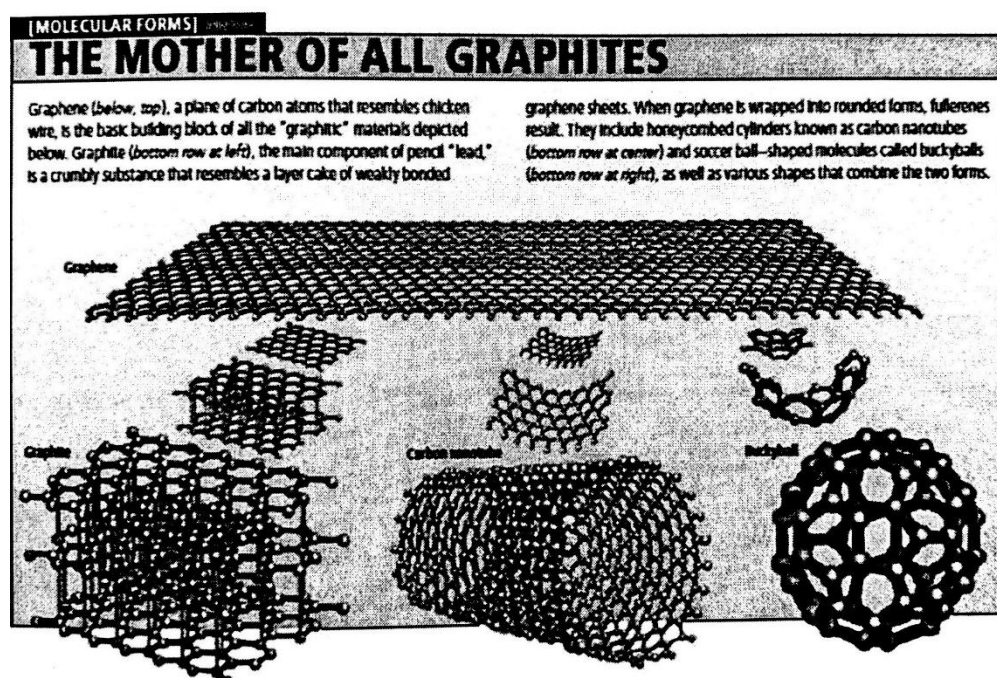


圖 2-11 碳的同素異形體[29]

其中石墨烯是於 2004 年由英國曼斯德斯大學 Novoselov 等人利用 3M 膠帶成功剝離出單層二維蜂窩狀結構的石墨烯[30,31]，換言之即是單層的石墨，並獲得 2010 年的諾貝爾物理獎，迅速引起研究風潮。進而發現它優異的拉伸強度、

高透明性、導電及導熱性($> 4,000 \text{ W/m}\cdot\text{k}$)，可應用於透明電極、半導體、儲能元件電極、導熱散熱材料[32]。

氧化石墨烯(graphene oxide)的製備是由石墨作為原料經過酸處理後，添加氧化劑利用化學法剝離後獲得，表面鍵結而接枝上環氧基團(epoxy)、羥基(hydroxyl, C-OH)及邊界處羧基(carboxyl, COOH)，羰基(carbonyl, C=O)等含氧基團的石墨烯氧化物材料如圖 2-13 所示，即是石墨烯的衍生物。由於它表面接枝許多官能基團而屬於親水性質，能均勻的分散於溶劑中[33]；因此相較於石墨與石墨烯皆為疏水性材料更易分散於基材中使得相容性較佳，且可進一步進行化學修飾，其製備方法多樣化、能低溫進行、低成本甚至具有大規模量產化等優勢，以因應各領域的需求，使得探討石墨烯氧化物的研究及未來應用不容小覷。雖然它具有低成本、高應用價值性，深具市場應用的潛力，但仍然有改善的空間，由於石墨經過氧化而製得氧化石墨烯，因過程中經過劇烈氧化而破壞原本完美的晶格結構使得物理及化學性質與石墨烯不盡相同，如何有效率得到低缺陷的石墨烯則是當前研究趨勢[34]。

綜合上述，得知無論是石墨烯或是氧化石墨烯皆會因為製備方法與處理程序不同，而產生不一樣的物理及化學性質，間接影響後端應用。

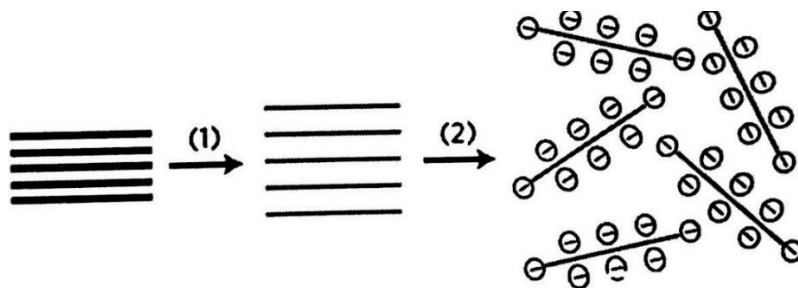


圖 2-12 氧化石墨烯製備簡示圖：(1)將天然石墨粉末氧化。(2)將氧化石墨烯均勻分散於溶劑中[35]

2-4-2 氧化石墨烯/石墨烯製備方法

從上述得知，不同製程方法的氧化石墨烯(Graphite oxide, GO)及石墨烯(Graphene)，會有所不同物理及化學性質可應用於不同領域上，石墨烯製備方法如表 2-3 所示並依序介紹目前較常使用的製備方法。

表 2-3 石墨烯製備方法[31]

| 製備方法 | 機械剝離 | 氧化石墨烯還原 | 金屬基板 CVD 成長 | 由 SiC 析出 | 石墨脫層 | CVD 或 PECVD 成長石墨烯粉末 |
|-------|-----------|---------|-------------|----------|-------|---------------------|
| 結構完整度 | ○ | × | ○ | ○ | △ | △~○ |
| 尺寸範圍 | 10~100 μm | nm~μm | 基板尺寸決定 | SiC 晶片大小 | nm~μm | 100~300 nm |
| 生產設備 | 以膠帶人工黏貼剝離 | 迴流攪拌反應槽 | 高溫氣氛爐 | 高溫氣氛爐 | 高能超音波 | 高溫氣氛爐或電漿輔助氣氛爐 |
| 量產性 | × | ○ | ○ | ○ | △ | △~○ |
| 成本 | - | 低 | 高 | 高 | 中等 | 中等 |

1. 機械剝離法

此法為 Novoselov 等研究團隊最早發現石墨烯的方法，利用外力也就是使用 3M 膠帶黏住石墨不斷反覆的剝離，破壞它們彼此凡德瓦爾力之間的吸引力而獲得石墨烯，優點是方法簡單易製備，由於人工製備，因此尺寸不均一旦不能大量生產，不適宜業界上的應用，因而相繼產生別的製備方法取代。

2. 氧化石墨烯還原法

如圖 2-14 所示，先將石墨進行氧化後，得到中間產物氧化石墨烯，再進行還原而得石墨烯。氧化方法歸類為三種：Hummers[32]、Brodie 法[33]和 Standenmaier 法[34]，目前最常被廣泛使用的為 Hummers' method。利用濃硫酸嵌入於石墨有助於脫層，隨後添加強氧化劑，以利於接枝上含氧官能基團，而影響氧化程度的變因包括氧化劑的量、反應時間及溫度，Krishnamoorthy 等人[35]以

添加氧化劑的劑量而探討不同的氧化程度對結晶形態及結構等影響。石墨粉末原本呈黑色，增加氧化劑的劑量可以提高氧化程度，導致顏色從黑到棕色、性質亦變得越容易親水以及能均勻懸浮於溶液中等特性。由 XPS 數據結果表示隨氧化增加，碳-碳雙鍵(SP^2)特徵峰與含氧官能基的強度比有逐漸下降的趨勢；在低氧化程度即接枝上羧基及羥基，當氧化程度提高則進一步形成環氧基，導致層與層之間凡德瓦爾力的吸引力下降而增加層間距離。XRD 判斷結晶形態，得知石墨的結晶特徵峰位於 26.3° 為有序的緊密堆疊而成、層間距離 0.34 nm，在低氧化程度時，特徵峰變得寬廣，這是由於晶格的堆疊順序已被破壞，隨著氧化程度提高，特徵峰則不斷往低角度遷移，層間距離也相對增加的趨勢。而拉曼分析結果得知由 G-band 強度判斷結晶程度，如呈現下降趨勢表示結晶已被破壞而證明氧化程度增加，由於氧化程度會改變石墨層片之間自由電子對，且破壞 π 鍵及結構使其導電性大幅下降直接影響電化學性質，相對於石墨烯而言較不適合運用於電子元件上，但由於有含氧官能基團增加親水性而有助於分散於溶劑或基材中，由此可知透過調整氧化程度對氧化石墨烯的應用發展性。

氧化石墨烯還原方法分為兩種：高溫還原法及還原劑法，目的是為了除去含氧基團並修復缺陷進而得到完美結構的石墨烯。其中高溫還原法，是利用高溫使得含氧官能基團產生不穩定狀態，迅速被惰性氣體移除；而還原劑法，則是添加還原劑如聯胺、氫氧化鈉、 $NaBH_4$ [36]、L-(t)-ascorbic acid[37]...等，期望得到數層甚至是單層完整結構的石墨烯片。從文獻可得知，還原氧化石墨烯的製備會直接影響樣品的還原程度、分散性以及破損的修復度，目前實驗結果得知高溫還原法還原效果佳、方法簡單且反應時間短，是目前較常使用方法。

由此可知無法得到較大面積且品質均一的石墨烯，對性能影響大，雖然如此但仍具有易改質、低成本及量產化等優勢，更能大量應用於複合材料領域上。

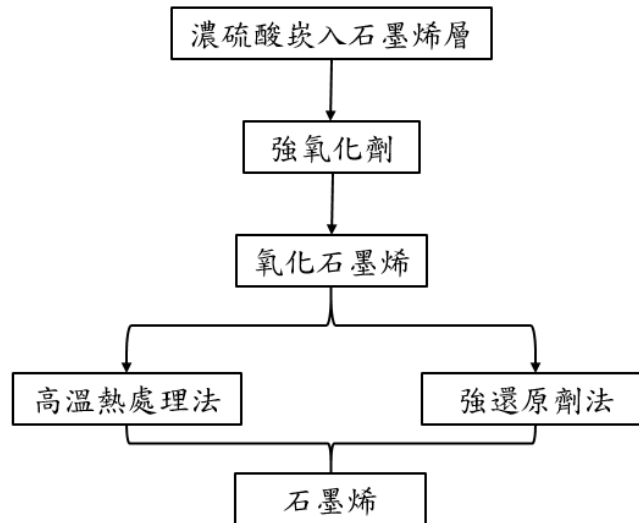


圖 2-13 氧化石墨烯還原法示意流程圖

3. 石墨烯脫層法

如圖 2-15 所示，此方法相較於氧化石墨烯還原法的操作步驟較為簡單易製成，將原料石墨分散於具有插層能力的界面活性劑如十二烷基磺酸鈉(Sodium dodecyl-benzenesulfonate, SDBS)或是膽酸鈉(Sodium cholate)以及溶劑等，經過超音波振盪，更利於石墨在液相中脫層，因此溶劑的選擇會直接影響石墨剝離的效果。由於在不破壞石墨表面結構下而逐漸脫層，而得到結晶度較高的石墨烯薄片，較能保持它本身優異的性質如導電、導熱、機械性質等，但缺點是石墨整體剝離效果不均一，於工業界上需量產化仍有改進的空間[31]。

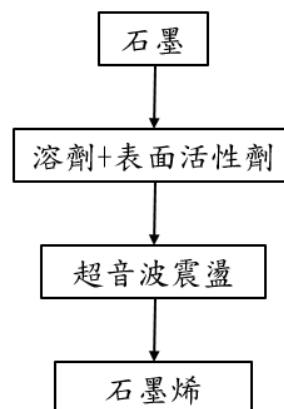


圖 2-14 石墨烯脫層法示意流程圖

4. 金屬基板 CVD 成長法

圖 2-16 所示，原為製備奈米碳管較為廣泛的方法之一，近期也成功運用過渡金屬做為基材而在表面製備出大面積的石墨烯，影響石墨烯生長機制的主要原因為金屬觸媒基材以及碳源的選擇，如有機氣相（甲烷、乙烯等）、液體（乙醇）…等。其中選擇中高碳溶解度的金屬基材（如鎳）上成長，較易形成多層的石墨烯薄膜，反之該金屬觸媒（如銅）若為碳溶解度低時，能有效控制生長出單層或是雙層的石墨烯薄膜。此方法能得有效的控制層數以及結構完整且缺陷較少的石墨烯材料。但由於製程設備成本過高且不易從晶圓上取下石墨烯，一般學術單位實驗室較少使用此方法，較適用於導電與光學等特性要求較高的高科技產業上，如光電元件、透明導電薄膜等用途之上。

上述幾種製備方法，各有優缺點且會影響後續應用的發展，因此陸續有層出不窮的新方法，希望能改善而求得高品質、高結晶度、高純度的石墨烯。

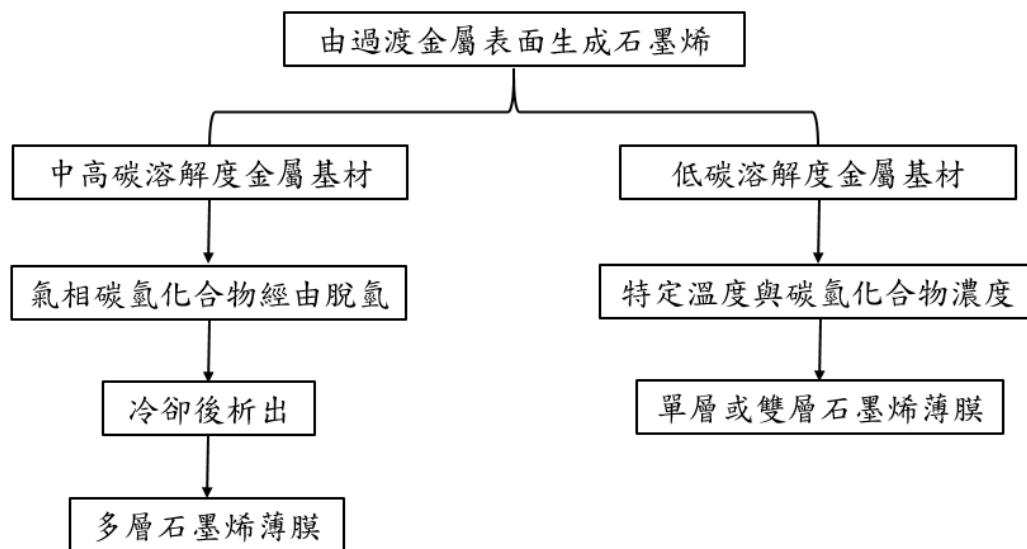


圖 2-15 金屬 CVD 製成法示意流程圖

2-4-3 氧化石墨烯/石墨烯未來應用

從發現石墨烯發展至今，由於它本身的優異性質，如高電子傳輸速率、高導熱性、高透光性等，更引起學界及業界相關的研究風潮。石墨烯相關的材料（包含單層石墨烯、多層石墨烯及氧化石墨烯等）商業化的關鍵在於如何穩定且大量生產，而奈米材料的加工及應用最主要的關鍵技術之一，即是將填料均勻分散於基材。BCC Research 述說石墨烯材料商業化產品將陸續推出，短期（5~10 年）內應用包括復合材料、儲能材料及顯示器以及感測器上；而長期（>10 年）則可能取代矽之半導體應用、自旋電子元件及單電子電晶體，根據推測在 2020 年之前，市場重心著重於電容器及功能性復合材料上[38]，敘述如下。

1. 透明導電電極：可撓式顯示器及觸控面板。
2. 半導體
3. 儲能元件電極：太陽電池、鋰電池、超高電容。
4. 複合材料：汽機車及航空。
5. 導熱/散熱材料：LED、背光元件、汽車電控元件、電腦。
6. 阻氣材料：顯示器/太陽能電池封裝。
7. 墨水與漿料：導電墨水、顯示器 EMI 塗料。

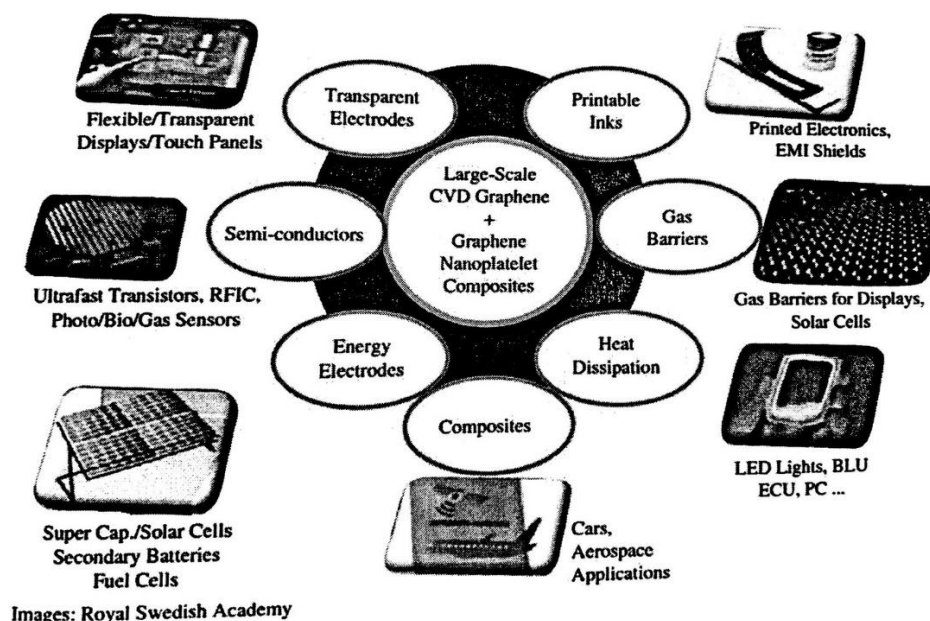


圖 2-16 石墨烯材料可能應用領域[38]

2-4-4 有機/無機複合材料

有機/無機複合材料概念源自於單一材料本身都有優缺點，必須克服、解決有機材料的缺點並研發新性能，可根據不同的應用方向進行設計[39]。因此本實驗希望保留有機材料的特性，添加無機材料如熱穩定性、阻水阻氣等應用進行研究。近期的報導皆指出奈米結構能限制腐蝕物質的侵略及防止擴散並運用於腐蝕塗層材料上，如 L.Romo 等人[40]研究提及利用石墨烯的優異性質，如熱、電及機械性質等；它以化學改質石墨烯作為添加劑於商業聚乙烯材料運用於防蝕材料，預期能改善塗層耐腐蝕性，保護並降低金屬基材被侵蝕所造成的傷害。

本實驗概念是利用氧化石墨烯接枝上的官能基增加與環氧化桐油樹脂彼此之間相容性，期望此塗層能緊密黏著於鋼片，阻絕水氣以及腐蝕環境的破壞所造成的腐蝕傷害，以作為防蝕塗層。

2-5 金屬的腐蝕及防腐

2-5-1 腐蝕原理

腐蝕現象從古至今無所不在的問題，隨著時代演變，人類逐漸重視。由於無法避免腐蝕，就必須熟知腐蝕原理及防腐的技術。目前定義腐蝕的原因分為四類：

1. 材料與環境反應所造成的損壞或是耗損。
2. 非機械方式所造成材料的結構崩壞。
3. 逆向冶金的反應。

從定義上發現，腐蝕的主要原因與材料和環境的因素息息相關；而環境因素則非常廣泛，舉其中一個為例，即使是大氣中的空氣，都可分為都市、工業區、鄉村、熱帶、寒帶以及沙漠，由上述的這些差異得知環境皆具有不同程度的腐蝕性，會直接或是間接影響到腐蝕速率，從文獻可以歸類出表 2-4 所示，可作為材料對於抗腐蝕性好壞依據的參考[41]。

表 2-4 不同單位制下之等當量腐蝕速率數值比較表[41]

| Relative Corrosion Resistance | mpy | mm/yr | $\mu\text{m}/\text{yr}$ | nm/h | pm/s |
|-------------------------------|--------|----------|-------------------------|---------|--------|
| Outstanding | <1 | <0.02 | <25 | <2 | <1 |
| Excellent | 1-5 | 0.02-0.1 | 25-100 | 2-10 | 1-5 |
| Good | 5-20 | 0.1-0.5 | 100-500 | 10-50 | 20-50 |
| Fair | 20-50 | 0.5-1 | 500-1000 | 50-150 | 20-50 |
| Poor | 50-200 | 1-5 | 1000-5000 | 150-500 | 50-200 |
| Unacceptable | 200+ | 5+ | 5000+ | 500+ | 200+ |

◇ mpy =mil per year

◇ mm/yr = millimeter per year

◇ $\mu\text{m}/\text{yr}$ = micrometre per year

◇ nm/h = nano per year

◇ pm/s = pico per year

金屬材料於大自然界中皆以化合物的形態存在著，換言之金屬接觸水或其他腐蝕介質而發生得、失電子的狀況，此屬於電化學反應現象，因此可藉由金屬得到與釋放電子來探討腐蝕機制[42]。

一般檢測且評估材料的耐腐蝕性與腐蝕速率，可分為兩大類方式：

1. 計劃性間歇測試法(Planned-interval tests)

也稱之為重量變化測定法，雖為最簡易方法但卻非常耗時。是根據浸漬測試樣品前後隨時間而產生重量損失，進而推算出腐蝕速率。此法僅適用於全面性腐蝕性，然而對於孔蝕及應力腐蝕皆屬於局部性腐蝕，無從瞬間得知其腐蝕平均數值，因而無法準確判斷腐蝕速率。

2. 電化學測試法(Electrochemical tests)

相較於上遠的計劃性間歇測試法而言，此法為腐蝕試驗中相當準確性判斷的指標性，可在短時間內，在不受於外在環境干擾下完成測試。

2-5-2 腐蝕型態

多數的材料經過電化學引起氧化還原的化學侵蝕或是離子化導致腐蝕的現象。由於金屬材料種類繁多，它會受外在環境的影響或是本身材料的均一性不佳造成極為複雜的腐蝕形態。可依據被腐蝕金屬的表面，簡單地將腐蝕形態分類，圖 2-12 為各類腐蝕形態示意圖[43]。

(1) 全面腐蝕(General corrosion)：

全面腐蝕又稱之為均勻腐蝕(Uniform corrosion)，是指金屬整個表面同時進行電化學反應，均勻地被腐蝕而呈現粗糙或是留下類似橘皮表皮的表面形態。一般可添加防腐蝕劑，控制腐蝕的速率及耐腐壽命。

(2) 異種金屬接觸腐蝕(Differential metals contact corrosion)：

兩種不同金屬相互接觸，由於腐蝕電位不同而產生腐蝕現象。異種金屬接觸腐蝕的因素不僅是電位差，還包括極化過電壓(Polarization overvoltage)溶液之導電度，面積比及距離等影響；防止此腐蝕可避免異種金屬接觸以及電氣絕緣(Electric insulation)等方法杜絕腐蝕。

(3) 孔蝕腐蝕(Pitting corrosion)：

金屬表面產生局部性孔洞侵蝕，是由於金屬表面摻雜雜質以及成份純度不佳，甚至是與其他材料結合處產生不均勻進而導致蝕孔的發生。此類型腐蝕對於工程結構是相當大的破壞，容易因孔蝕而貫穿設備，造成公安危害等。通常會選擇鉬金屬做為抗腐蝕鋼或是降低環境的氧含量，利用陰極防蝕(Cathodic protection)使其電位下降，達到抗腐蝕效果。

(4) 應力腐蝕(Stress corrosion)：

此腐蝕屬於合金系列的金屬拉伸應力產生破壞，造成應力腐蝕破裂效應(SCC, Stress Corrosion Cracking)通常產生於裂縫處，會沿著垂直於拉伸應力的方向成長，而破壞面會呈現貫粒破裂扇形狀，除非應力或是腐蝕其一者中斷，則破壞才會終止，可利用陰極防蝕等。

(5) 粒界腐蝕(Intergranular corrosion) :

一般指結晶的粒界因凝固以及熱處理過後，通常發生於合金晶界附近的局部腐蝕，由於粒界選擇性腐蝕，使晶界分裂導致合金強度下降，主要發生於不銹鋼、鋁合金、銅合金等合金材料，防蝕方法可添加 Ti、Nb 屬於安定型粒子，均勻分散於金屬中，阻止鉻碳化物的生成，或是高溫（1050°C）處理再急速冷卻防止它析出於粒界等。

(6) 沖蝕腐蝕(Erosion corrosion) :

定義為腐蝕性液體於金屬表面流動，加速腐蝕速率。腐蝕特徵為金屬表面呈現凹槽、蝕孔以及圓孔等現象。

(7) 渦穴腐蝕(Cavitation corrosion) :

通常較發生於具有高速流動液體及壓力改變的金屬表面，以接近金屬表面之液體中的氣泡或是充氣孔穴破壞的形式呈現。

(8) 間隙腐蝕(Crevice corrosion) :

發生於間隙內含有停滯的溶液，無論是靜止或流動性液體皆會產生局部性的電化學腐蝕，而破壞原本結構。

(9) 移擦腐蝕(Fretting corrosion) :

發生於材料承受振動及滑動負荷的界面處，它會形成具有腐蝕生成物的凹槽或蝕孔。當金屬發生移擦腐蝕時，磨擦表面間的金屬碎片會被氧化且某些氧化膜會因磨擦動作而剝落。

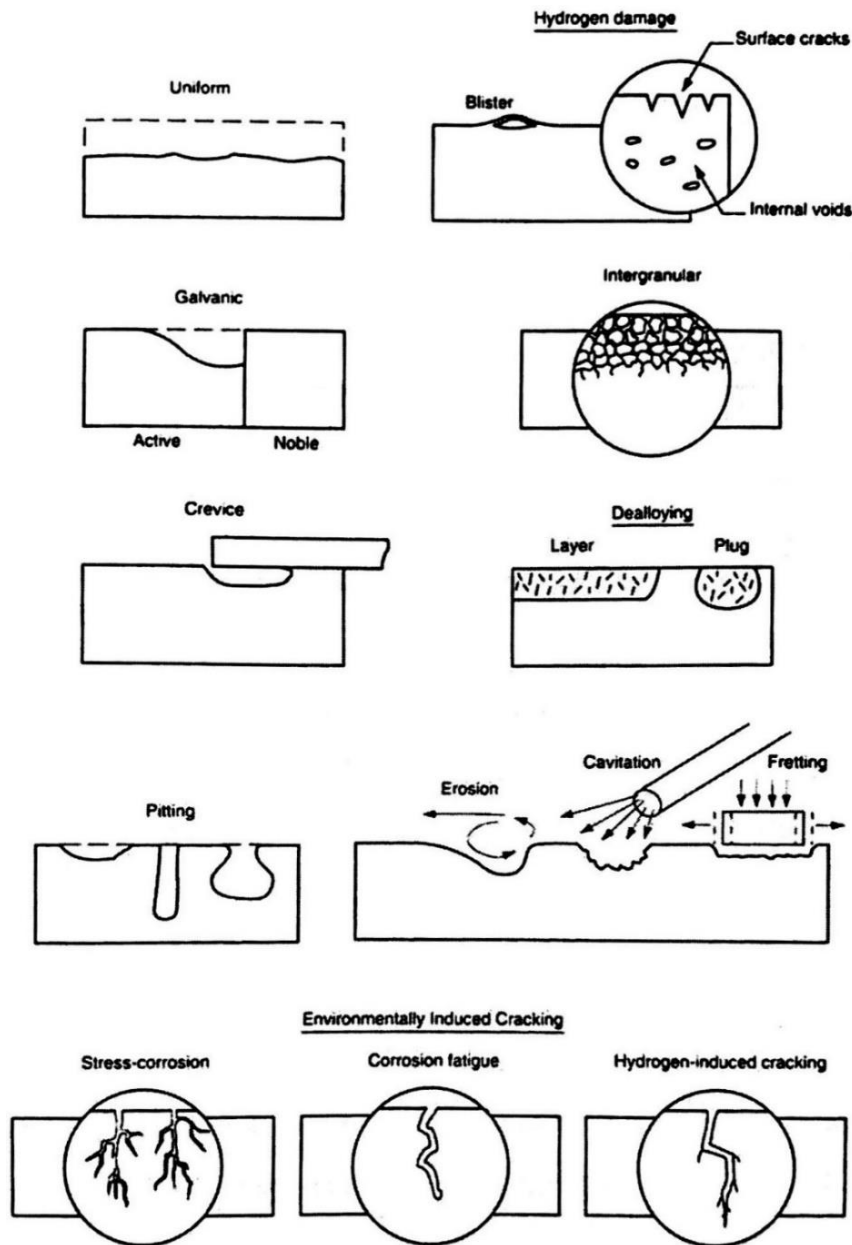


圖 2-17 各式腐蝕型態示意圖[44]

從上述的腐蝕形態，得知防腐蝕的重要性與必須性；因為台灣屬於亞熱帶氣候區且四面環海，更易加速金屬的腐蝕速率而導致材料本身結構產生破壞或崩壞等現象，使得機械強度下降造成公安危害。雖然國內未具體對腐蝕的損失做具體的調查與計算，但依據美國國家標準局估計，台灣每年因腐蝕所造成的經濟損失粗估已高達八十一億美元（1992年 G.N.P. \$2,100 億美元的 4%）在 1988 年對國內曾針對大型公共設備因腐蝕及破損所造成的經濟損失，如下所示表 2-5[45]。

表 2-5 國內五項因腐蝕及破損所造成的經濟損失[45]

| 經濟損失 | 設備更新 (億元/年) | 停工損失 (億元/年) | 法律賠償 (億元/年) |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|
| 地下管線、槽庫 ^a | 3 | 3 | 1 |
| 化學反應氣、塔槽 ^b | 20 | 50 | 50 |
| 交通設施 ^c | 5 | 45 | 3.5 |
| 飛航元件 ^d | 2 | 1 | 1 |
| 核電設施 ^e | 40 | 100 | --- |

a：參考中油公司及瓦斯公司陰極防腐工程案例等。

b：參考中化丙烯腈及中油桃廠案等。

c：參考中興橋案，跨海大橋重建案等。

d：參考遠航 737 事故案等。

e：參考核三廠葉片及冷凝器事例。

對於工業界防腐蝕所需的成本可歸納為三類，第一：防腐所需的設備費用(如塗料、設計費用…等)，第二：設備開始啟用後費用(如維修、零件淘汰更新…等)，第三：資金成本(如腐蝕造成儀器老舊而加速折舊、庫存零件…等)，由此可知防腐做工程未來將逐漸備受重視，而無論是學術界或是工業界針對金屬材料防腐方法不斷研究，因此種類相當繁多，如熔射(Thermal Spraying)、塗裝(Painting)、電鍍(Electroplating)、抑制劑(Inhibitor)、電氣防腐(Electrical protection)及金屬表面處理(Metal surface treatment)等，而其中表面處理為最常使用方法不僅普遍且方法簡易，主要原理為將基材表面覆蓋一層膜，以保護或避免基材被腐蝕已達到延長產品壽命，降低經濟損失。

2-5-3 防蝕機制

於金屬表面作適當處理，主要目的為阻絕與環境的接觸以達到抗腐蝕效果。在表面處理進而改變材料表面性能可增加應用性以提高材料價值性，如在外表方面增加外觀質感以及偽裝效果；在機械方面能提高耐磨性、硬度；以及電性方面，可使材料形成導電、絕緣甚至當電容等。通常可將被覆層材料分為三類：金屬鍍膜、無機塗料塗層、有機塗層等，以不同方式附著於材料表面上，或者也能添加抑制劑而降低腐蝕發生的現象。

1. 金屬鍍膜

可藉由隔絕環境與犧牲陽極使得金屬得到保護。較常見的技術為：電鍍、無極電鍍、熱浸、物理蒸鍍、化學蒸鍍以及噴覆等方式。而貴金屬型鍍層表示比金屬更具耐腐蝕性，如：錫、鎳、鎘之於鋼鐵材料或是金、銀與銅合金，是由於此元素能緻密堆積覆蓋於基材上，反之犧牲型金屬型鍍層表示更容易腐蝕氧化於基材上形成保護膜。

2. 無機塗料塗層

主要指矽酸鹽、水泥、陶瓷、珐瑯以及有色礦物等材料，依材料特性分四種技術形成塗層，其中經高溫悶燒形成良好緻密之玻璃質塗層，但其缺點為不耐機械衝擊，故在施工時須特別注意此點。再者將填料包括水泥、水玻璃、石灰等以濕式塗佈，在空氣中發生反應或本身發生化學反應形成塗層。另外，一般由有色礦物與某種膠黏劑混合後，經過塗裝並乾燥固化形成塗層，則稱之為黏著塗層。最後一種方法為溶膠—凝膠塗層，是一種非常緻密牢固的氣密性薄膜，具有較高的柔韌性、化學穩定性[46,47]。

3. 有機塗層

在早期皆使用紅丹(Pb_3O_4)、鉛酸鈣($Ca_2Pb_3O_4$)、鋅鉻黃(zinc chromate)等重金屬化合物做為無機塗層防蝕材料，但近幾年環保意識抬頭且研究證實這些化合物皆具有致癌危險因子，對人類造成危害，因此致力尋找能代替的材料而研究水性有機塗層，因它具有耐酸鹼性質，加上易加工、成形且質量輕等特色，可做為基

材與腐蝕性環境之間的物理屏障，同時也可添加填料或其抑制劑等予以加強抗腐蝕能力[48]。如表 2-5 所示，較常使用的樹脂分別為熱可塑性樹脂（聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯），熱固性樹脂（環氧樹脂、酚樹脂、矽氧樹脂）、天然橡膠以及合成橡膠等。

表 2-6 塗層種類及其特色

| 種類 | 特色 | 應用 |
|----------------------|----------|-------|
| 油性樹脂(Oil-based) | 易施工、價格低廉 | 木製品 |
| 苯酚樹脂(Phenol resin) | 價格低廉、快乾 | 木製品 |
| 氯化橡膠(Cl rubber) | 抗酸鹼噴霧 | 鋼鐵、船舶 |
| 環氧樹脂(Epoxy) | 多樣性、耐酸鹼 | 鋼鐵、船舶 |
| 聚氨基甲酸酯(Polyurethane) | 堅硬、耐溫 | 多用途 |
| 水溶性壓克力(Acrylics) | 易施工、快乾 | 水泥牆壁 |
| 瀝青(Cola-tar) | 價格低廉、抗水性 | 地下鋼管 |

其中，較常廣泛運用的熱固性塑膠為環氧樹脂，它本身能與金屬基材有效的黏著性、價格低廉且無論是光硬化或是熱硬化交聯都適合大面積塗佈形成緊密、平整的層膜，仔細說明也就是讓環氧樹脂利用旋轉塗佈形成保護塗層，藉此阻止水分子直接向內部基材滲透或是降低金屬基材對外界得失電子進而進行氧化還原反應等，導致種種可能被腐蝕的原因，盡量減緩或是延長產品的壽命，而達到抗腐蝕的效果。

以上討論之抗腐蝕方法，只是金屬防蝕技術的冰山一角，要採取的措施或是使用的方法都需依：環境條件、防蝕要求、本身基材材質或是其經濟成本效益等，做為各方面綜合的考量，方能選出最符合經濟效益以及具有抗腐蝕效果為首要條件，本實驗主要目的除了利用丙烯酸胺基來修飾環氧樹脂本身材料外，希望氧化石墨烯加入會使樹脂和鋼片基材有良好的黏著性，而降低吸濕性，形成良好的物理屏障，保護金屬基材預期達到防蝕效果。

第三章 實驗步驟

3-1 實驗流程與架構

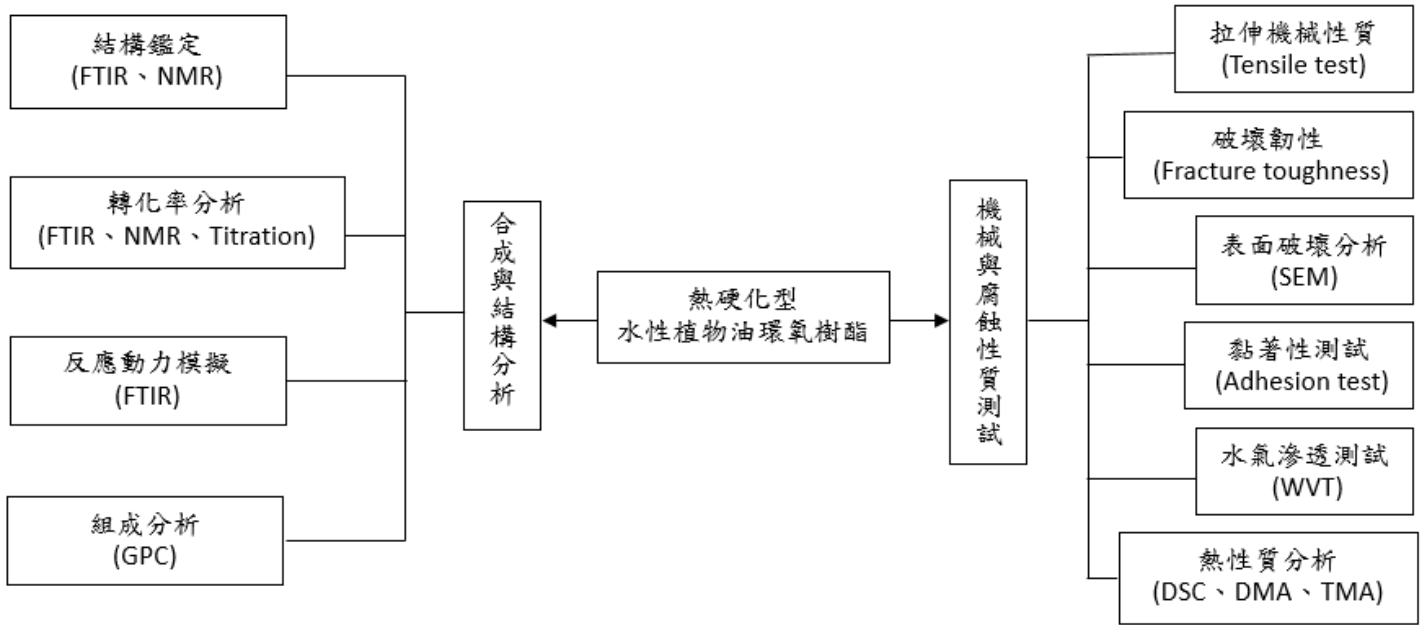


圖 3-1 實驗架構流程圖

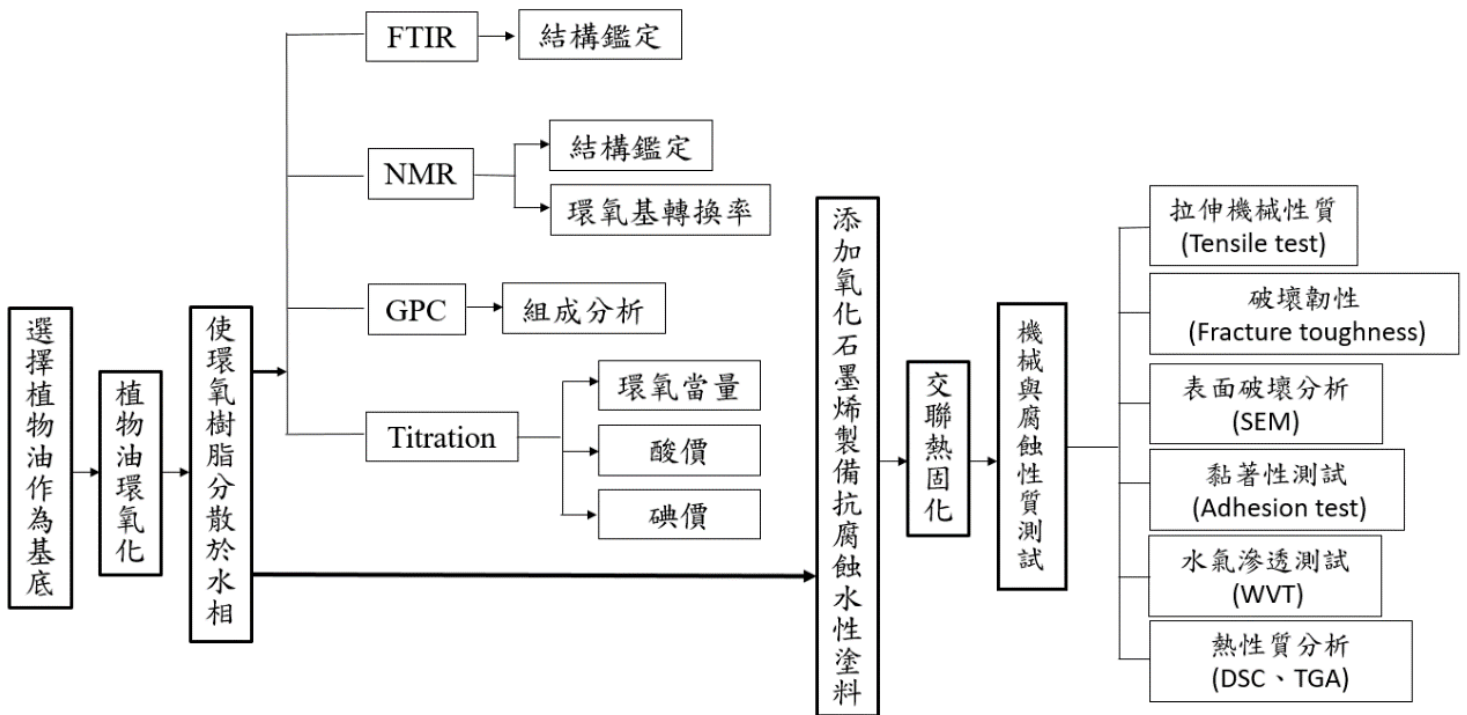


圖 3-2 熱硬化型水性植物油環氧樹脂實驗流程

3-2 實驗藥品

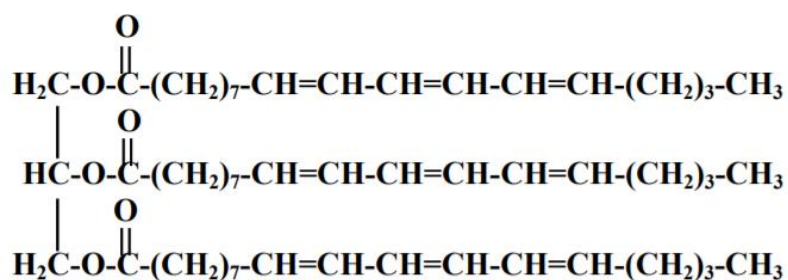
(1) 桐花籽油 (Tung oil, TO)

來源：中興化工

廠商提供資訊：碘價= 168.9, 皂化價(KOH)= 192.4

分子量：872 g/mol

結構式：



(2) 乙酸 (Acetic acid, CH_3COOH , 99.7%)

來源：昭和化學株式會社

物化性：m.p.= 16~17°C, b.p.= 118~119°C, d= 1.049 g/cm⁻³

分子量：60 g/mol

(3) 硫酸 (Sulfuric acid, H_2SO_4 , 98.08%)

來源：昭和化學株式會社

物化性：m.p.= 10°C, d= 1.84 g/cm⁻³

(4) 過氧化氫 (hydrogen peroxide, H_2O_2 , 34.5~36.5%)

來源：Sigma-Aldrich

物化性：m.p.= -0.43°C, b.p.= 150.2°C

分子量：34 g/mol

(5) 丙酮 (Propanone, CH₃COCH₃)

來源：Mallinckrodt Chemicals

物化性：m.p.= -94.9°C, b.p.= 56.53°C

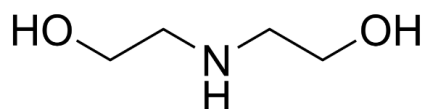
(6) 二乙醇胺 (Diethanolamine, DEA, C₄H₁₁NO₂)

來源：Alfa

物化性：m.p.= 28°C, b.p.= 271°C

分子量：105 g/mol

結構式：



(7) 磷酸 (Phosphoric acid, H₃PO₄)

來源：Sigma-Aldrich

物化性：m.p.= 42.35°C (無水化合物), b.p.= 158°C

(8) 硫酸鎂 (magnesium sulfate, MgSO₄)

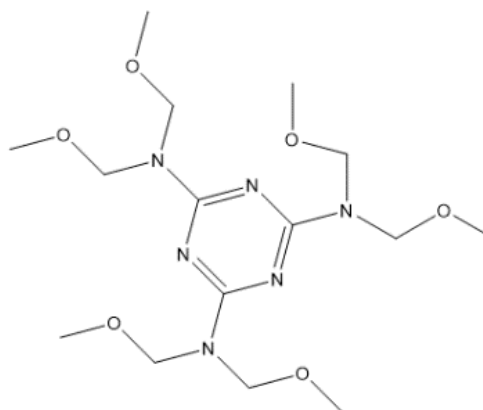
來源：昭和化學株式會社

物化性：d= 2.66 g/ cm⁻³, 吸水量= 1.05

(9) CYMEL 327 樹脂 (methylated melamine resin)

來源：成祈股份有限公司

結構式：



3-3 實驗步驟

3-3-1 環氧化桐油(TOE)之合成

將桐油 (100 g, 雙鍵=1.33 mol) 溶於丁酮 (100 mL), 置於架設有迴流裝置之四頸圓底燒瓶中, 加入冰醋酸 (49 g, 1.04 mol), 混合後再加入 2~3 滴硫酸, 通入氮氣, 將混合物攪拌均勻, 待約 30 min 混合後, 於恆溫下緩慢滴入過氧化氫 (30%, 301.46 g, 2.66 mol) 且避免滴加過程放熱而升溫, 而後並升溫至 60°C, 反應 3.5 h。之後, 將反應物冷卻至室溫, 再以蒸餾水清洗其中的副產物, 並以硫酸鎂(Magnesium sulfate, $MgSO_4$)進行脫水乾燥, 再經減壓濃縮除去溶劑, 最後所得的產物即為環氧化桐油(Tung oil epoxy, TOE)。

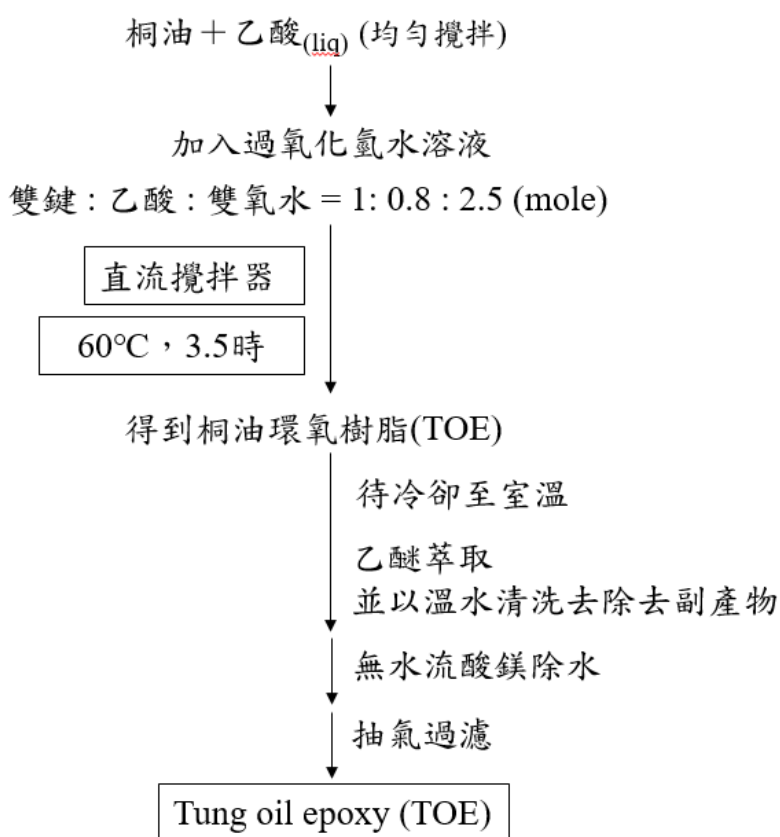


圖 3-3 環氧化桐油(TOE)之合成

3-3-2 環氧化桐油配方計算

第一步驟：

參考各種環氧化植物油文獻（大豆油、亞麻子油、棉籽油、桐油…等），並制定出環氧化桐油的配方比例，雙鍵：乙酸：過氧化氫=1：0.8：2.5 (mol)。

第二步驟：

使用碘價求出桐油的雙鍵含量，透過碘價滴定可以得知當批購買之桐油碘價。

桐油配料：桐油(100 g)碘價為 168.9÷碘原子原子量 $\frac{126.9(\text{g})}{\text{mol}}$ = 雙鍵 1.33 mol

雙鍵：乙酸：過氧化氫=1：0.8：2.5 (mol)

乙酸配料：雙鍵 1.33 mol×0.8×60 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ = 63.84 (g)

過氧化氫配料：雙鍵 1.33 mol×2.5×34 (g)/mol=113.05 (g)

過氧化氫重量濃度 30 wt.%，113.05(g)÷30wt.%=376.83 (g)

第三步驟：

環氧化桐油製備完成，進行環氧當量測定測試。

秤取 0.51 (g)樹脂樣品，空白滴定：0.01 mL，滴定樹脂用量：14.4 mL

$$\text{EEW} = \frac{1000 \times 0.51}{(14.40 - 0.01) \times 0.10} = 354.29 \text{ (g)/當量}$$

第四步驟：

確認胺當量，利用環氧當量求出需要胺類質量。

舉例：二乙醇胺

$$\text{AEW} = \frac{M}{n} = \frac{105.14 \text{ (g)/mol}}{1 \text{ 個氫原子}} = \frac{105.14 \text{ (g)}}{\text{eq}}$$

若取 10 g 環氧化桐油

$$\frac{10 \text{ (g)}}{354.29 \text{ (g)/當量}} = \frac{X}{105.14 \text{ (g)/當量}} \therefore X = 2.97 \text{ g}$$

所以需要 2.97 g 的二乙醇胺才足夠接枝所有的環氧基。

3-3-3 利用 TOE 製備水性桐油環氧樹脂(WBTOE)

將 TOE 溶於丙酮使其降低黏度並置於於四頸圓底燒瓶並架設直流攪拌器、冷凝器、入料管與溫度計，於 50°C 連續攪拌下滴入乙二醇胺(Diethanolamine, DEA)，待約 10~15 分鐘後再將溫度逐漸升到 70°C，反應時間約 1 小時。期間透過滴定以規律間隔時間來檢測反應進行的環氧當量，若達到所需之環氧當量時即可終止反應，待產物冷卻至室溫即可加入磷酸中和產物，使其處於穩定環境且更能夠增加水溶性質，然後加入蒸餾水置換溶劑、攪拌進行乳化作用，最後減壓濃縮去除溶劑即得到水性桐油環氧樹脂。

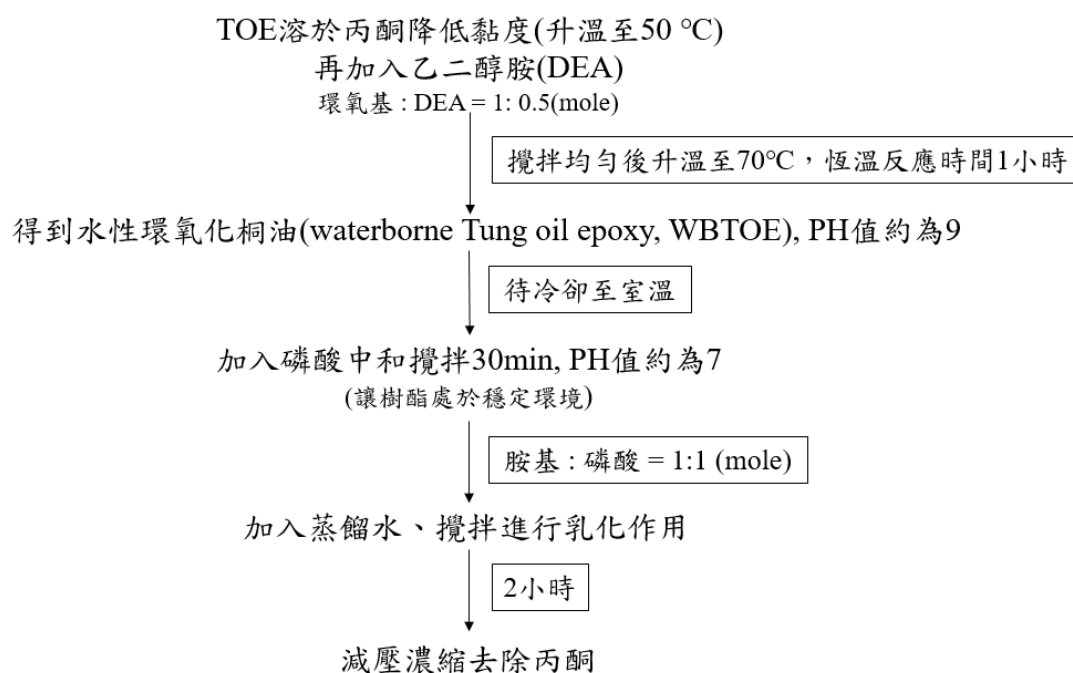


圖 3-4 利用 TOE 製備水性環氧樹脂 (WBTOE)

3-3-4 水性環氧樹脂/氧化石墨烯複合材料塗膜製備

分別將 10 (g)水性環氧樹脂(WBTOE)及不同含量 (0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0phr) 的氧化石墨烯分別以水溶液的形式。將氧化石墨烯水溶液以細胞破碎機 30 分鐘後，接著將其緩慢的滴入水性環氧樹脂(WBTOE)水溶液中，再利用磁石攪拌均勻。依照比例添加以製備好的熱硬化劑後，利用脫泡攪拌機混和均勻。將適量的混合物 (莫約 2 g) 倒於鐵氟龍板上 (厚度：3 mm)，再使用 150 μm 刮刀刮成膜狀後，塗佈完成後先放在室溫 2 小時，將其放置於已預熱的烘箱中進行熱硬化以 80°C、120°C 各烘烤一小時，即完成防腐蝕水性環氧樹脂/氧化石墨烯複合材料塗膜。

3-3-5 不鏽鋼片前處理

本實驗所需的不鏽鋼片須將表面氧化層去除，為了使塗料與金屬表面有較佳的附著性，之後再將製作的水性環氧樹脂以旋轉塗佈的方式塗布在鋼片上，形成一道新的保護膜，以便之後的抗腐蝕測定。

首先將不鏽鋼片清洗乾淨，之後泡在乙醇中超音波震盪 30 分鐘，除去附著在表面的雜質，放入烘箱 (80°C) 10 分鐘乾燥。藉由金相研磨拋光機，先用 400 號砂紙研磨，再使用 1200 號砂紙研磨，最後貼上絕緣膠帶和 PE 藍膜即完成。

3-3-6 熱硬化防腐蝕水性環氧樹脂/氧化石墨烯複合材料塗膜製備

分別將 10 (g)水性環氧樹脂(WBTOE)及不同含量 (0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0phr) 的氧化石墨烯分別以水溶液的形式。不同比例的氧化石墨烯 (0.5、1.0、1.5、2.0、3.0phr) 水溶液以細胞破碎機 30 分鐘後，接著將其緩慢的滴入水性環氧樹脂(WBTOE)水溶液中，再利用磁石攪拌均勻。

接著以 micropipete 吸取 300 μm 的混合溶液，滴於鋼片上，設定旋轉塗佈機：第一轉為 1500 rpm/10 s 及第二轉為 3000 rpm/30 s，塗佈完成後再進行熱硬化。塗佈完成後先放在室溫 2 小時，將鋼片放置於已預熱的烘箱中進行熱硬化以 80°C、120°C 各烘烤 1 小時，即完成防腐蝕水性環氧樹脂/氧化石墨烯複合材料塗膜。

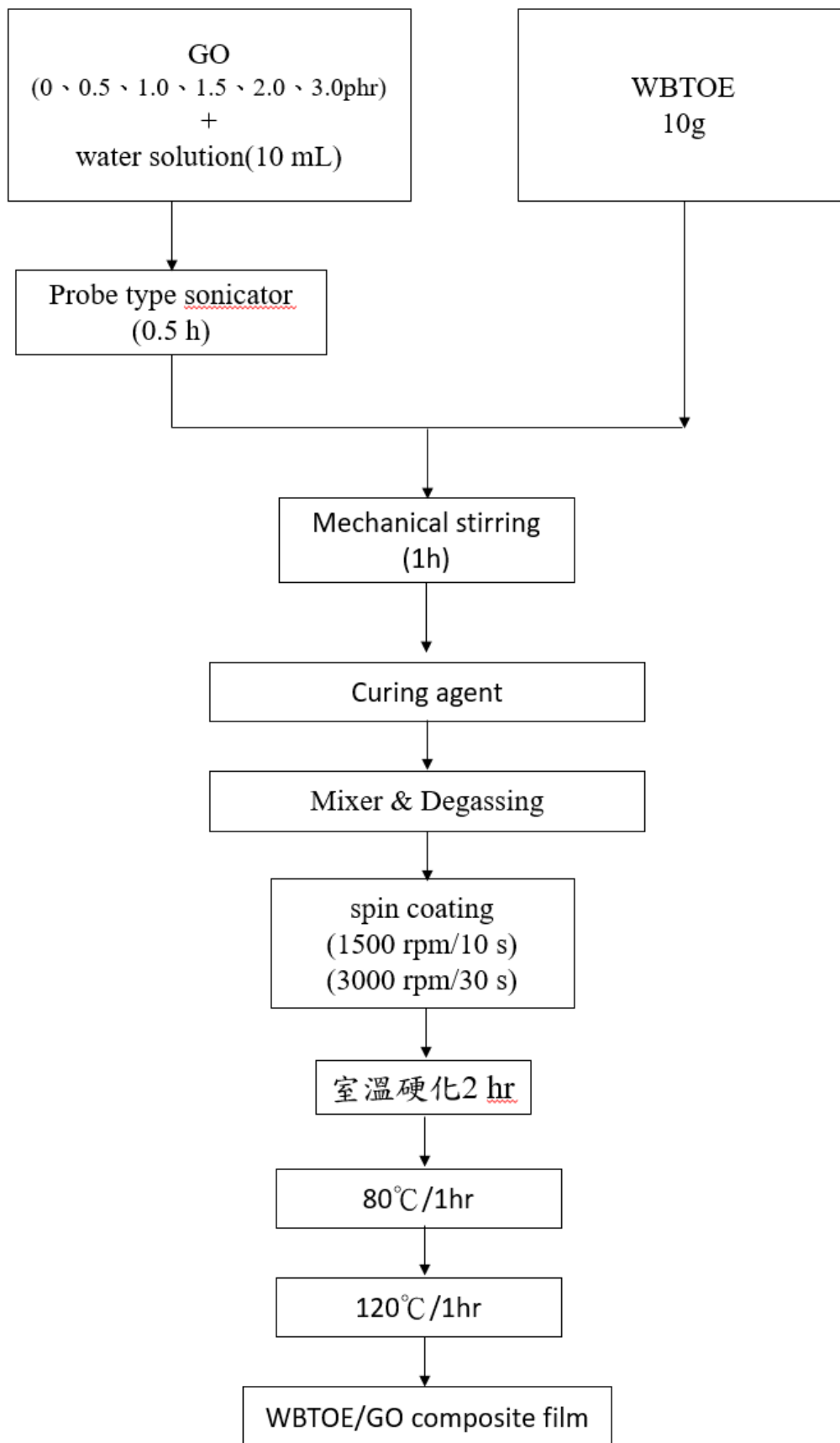


圖 3-5 水性環氧樹脂/氧化石墨烯複合材料塗膜製備流程圖

3-4 結構分析與性質測試

3-4-1 滴定 (Titration)

(1) 碘價 (Iodine value, IV)

秤取樣本 0.1~0.2 g 之樣品於 250 mL 三角燒瓶中，加入 10 mL 之氯仿並充分搖動將之溶解，取 ICl 液 (Wijs 液) 25mL 加入，充分搖動混合均勻，加塞密封並置於陰暗處放置 60 min 使其反應，每 10 min 搖動一次，之後加入 10% KI 溶液 20 mL 和蒸餾水 40 mL 搖動使混合均勻，以 0.10 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定之，當滴定至溶液變為微黃色時，加入澱粉指示劑數滴，繼續滴定，當澱粉指示劑的藍色消失時為滴定終點：以同樣方法不加樣本進行空白試驗。碘價之計算方式如下：

$$IV = \frac{12.69 \times (B-A) \times N \times f}{S}$$

N: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的當量濃度

F: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的力價

S: 試料秤取量 (g)

(2) 環氧當量 (Epoxy equivalent per weight, EEW)

依照 ASTM D1652，精秤 0.5 g 樹脂，溶解在 10 mL 的 MEK 中，加入 5 毫升溴化四乙基胺 (Tetraethyl ammonium bromide, TEAB) 醋酸溶液中 (10 g TEAB 溶於 50 mL 醋酸)，加入三滴的結晶紫指示劑 (0.05 g C.V. 溶於 50 mL 醋酸)，以 0.10 N 過氯酸 (HClO_4) 醋酸溶液滴定，直到滴定終點 (顏色由紫色轉變成藍綠色)。

計算方法如下：

$$EEW = \frac{1000 \times m}{(V_1 - V_2) \times T}$$

M: 樹脂重 (g), V_1 : 滴定樹脂時過氯酸醋酸溶液之用量 (mL), V_2 : 空白滴定时過氯酸醋酸溶液的用量 (mL), T: 過氯酸醋酸溶液的當量濃度 (0.10N)。

(3) 酸價 (Acid value, AV)

依照 ASTM D974，酸價定義：中和 1 g 酸所需要的氫氧化鉀(KOH)的毫克數，換句話說，酸價是指合成後環氧樹脂中植物油酸解的程度，配合環氧當量滴定來分析樹脂反應轉化率、結構、組成與分子量。

步驟如下：先配置 0.10 N KOH 乙醇溶液，並利用鄰苯二甲酸氫鉀(KHP)溶液標定 KOH 當量濃度。配製指示劑：配置 1 % 酚酞乙醇溶液，將 1.5~2 g 的樹脂溶於 20 mL 無水丙酮中，加入 2~3 滴酚酞指示劑後用標定過的 KOH 乙醇溶液滴定，到達滴定終點後記錄消耗的 KOH 溶液體積(V_1)，空白滴定所需的 KOH 溶液體積(V_2)，計算方式如下：

$$AV = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 56.1}{W}$$

V_1 ：樣品滴定时所需的 KOH 體積(mL)， V_2 ：空白滴定时所需的 KOH 體積(mL)，
N：標定後的 KOH 當量濃度(N)，W：樣品重量(g)。

3-3-2 材料結構鑑定 (FT-IR、NMR、Raman)

(1) 傅氏紅外線吸收光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FTIR)

型號：iS10

廠商：ThermoFisher, USA

放置地點：淡江大學化材系 E119 室

它以紅外光線照射樣品研究其分子與分子之間的振動、轉動模式，已被廣泛應用於鑑定官能基結構。測定方法分為：固體樣品須將樣品粉末及 KBr 粉末混合均勻後壓錠，而黏稠液體則可以塗抹至 KBr 鹽片上即可測量。

將環氧化桐油均勻塗抹至 KBr 鹽片上，接著放入樣品槽並設定掃描範圍 4000~400 cm^{-1} ，掃描次數 32 次，解析度設定為 4 cm^{-1} 進行穿透式掃描，鑑定合成前後官能基變化，並計算環氧基反應的轉化率。

將各 3 mg 氧化石墨烯和石墨烯粉末與 200 mg KBr 粉末以瑪瑙研鉢至均勻

粉末，約取上述一半量已研磨後的均勻粉末進行壓錠。壓錠成錠片後，接著放入樣品槽並設定掃瞄範圍 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ，掃描次數 32 次，解析度設定為 4 cm^{-1} 進行穿透式掃描，經傅立葉轉換後藉由特徵峰之位置判定其化學結構變化。

(2) 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR)

型號：DMX-600

廠商：Bruker, Rheinstetten, Germany

放置地點：淡江大學化學系精密儀器實驗室

核磁共振光譜儀以研究各類原子核以作為判定合成結構之重要資訊，此以 ^1H 核磁共振光譜的共振訊號因不同的化學位移而判定化學結構。

將 50 mg 的樹脂溶解在 1 mL 的 CDCl_3 中，接著放入 NMR 試管中，送至淡江大學化學系精密儀器實驗室檢測；設定掃瞄範圍 $\sim 10\text{ ppm}$ 、掃描次數 16 次，以觀察桐油、環氧化桐油之化學結構，並計算環氧基反應的轉化率。

(3) 拉曼光譜儀 (Raman spectroscopy)

型號：Ramaker

廠商：Protrustech corporation (佐信科技有限公司), Tainan, Taiwan

放置地點：淡江大學化材系舊工館金相實驗室

一樣與傅氏紅外線吸收光譜儀鑑定有機化合物官能基結構，而拉曼是利用散射頻率與強度來判定特徵峰的位置更可藉此判斷石墨烯結構完整性，其主要觀察 D-Band (Disorder band) 特徵峰位置於 1350 cm^{-1} 代表 SP^3 混成軌域主要為碳-碳單鍵的吸收；G-Band (Graphite band) 特徵峰位置於 1580 cm^{-1} 代表 SP^2 混成軌域主要為碳-碳雙鍵的吸收。

將樣品粉末以瑪瑙研鉢後，以真空烘箱乾燥去除水氣。測試條件：輸出能量 10 mW laser 積分時間 5 s、平均差 15 次，激發波長 532 nm，透過拉曼分析判定氧化石墨與石墨烯的氧化及還原變化程度。

3-3-4 熱性質 (TGA、DSC)

(1) 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

型號：Hi-Res TGA2950

廠商：TA Instruments, USA

放置地點：淡江大學化學系精密儀器實驗室

先利用酒精燈將白金盤上的殘餘物燒乾淨，在置於分析儀做校正，之後秤取樣品 5~10 mg 置於白金盤上，調整氮氣流量計，氮氣流量 60 ml/min (加熱器)、40 ml/min (天平) 下，以 10 °C/min 的升溫速率加熱至 100 °C，並維持 10 分鐘去除水氣，再以 10 °C/min 的升溫速率加熱至 600 °C，觀察樣品重量隨溫度上升的變化。

(2) 微差掃描熱分析儀 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

廠商：Perkin Elmer Diamond DSC, USA

放置地點：淡江大學化材系舊工館金相實驗室

取適量樣品約 8~12 mg 放置於鋁製樣品盤中，蓋上固態盤蓋子，並壓實，從 30°C 以每分鐘 10 °C 上升到 180 °C，恆溫 1 分鐘，之後再以每分鐘 10 °C 的降溫速率降回 30 °C，最後再以每分鐘 10 °C 的速率升回 180 °C，最後快速降溫。

3-3-5 親疏水性測試 (Contact angle)

接觸角測試儀

型號：FTA-125

廠商：FIRST TEN ANGSTROMS, England

放置地點：淡江大學化材系 E119 室

接觸角簡單定義為液、氣體於固體表面接觸後形成的夾角，可作為判定材料的親疏水性，由圖 3-4 的分類得知，接觸角越大表是材料越疏水;反之則為越親水的性質。

實驗測量前處理，將待測樣品放入烘箱至 80°C/2h，以去除待測樣品表面水氣以確保不干擾接觸角儀測量。接著以氮氣槍吹除待測樣品表面異物或塵埃後，放置於載物檯，取量測液(D.I. Water)裝於接觸角測量儀之針筒內，滴 1 滴量測液體於待測樣品上，自顯微鏡頭下觀測，量測液滴與樣品表面膜之接觸角。

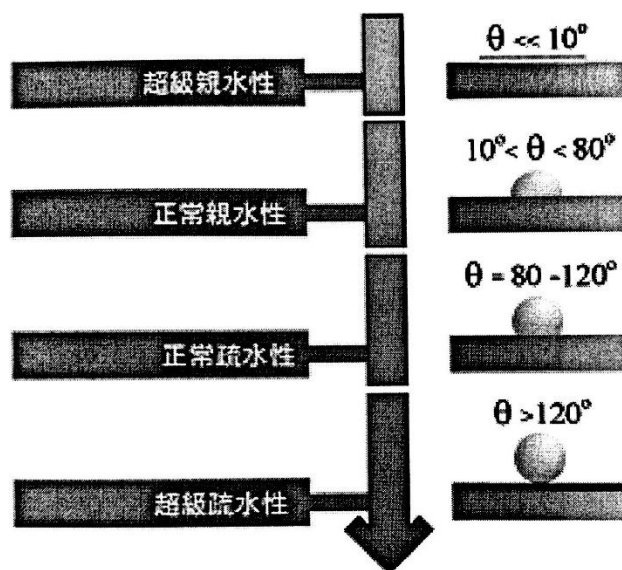


圖 3-6 疏水性的表面示意圖

3-3-6 硬度測試 (Pencil Hardness)

型號：3084T3

廠商：台灣錦亮

放置地點：淡江大學化材系 E119 室

試驗裝置如圖 3-5 所示，將鋼片表面以薄膜覆蓋並以鉛筆式硬度測試樣品的表面硬度。

將待測樣品平放於圖中所示位置，將儀器調整保持水平狀，三菱(JIS 規格)鉛筆在放入前先將其尖端以砂紙磨平後，將鉛筆固定於滾輪中，再與試片接觸後固定，以手指輕推動輪子，將儀器(施壓為 7.5 N 往前推 1~2 cm 後移開儀器(注意推儀器時勿施加任何壓力)，再使用橡皮擦將鉛筆痕跡擦掉，利用不同硬度級數的鉛筆(軟至硬：H、2H、3H、4H、5H、6H、7H、8H、9H)觀察試片刮痕，判定硬度。

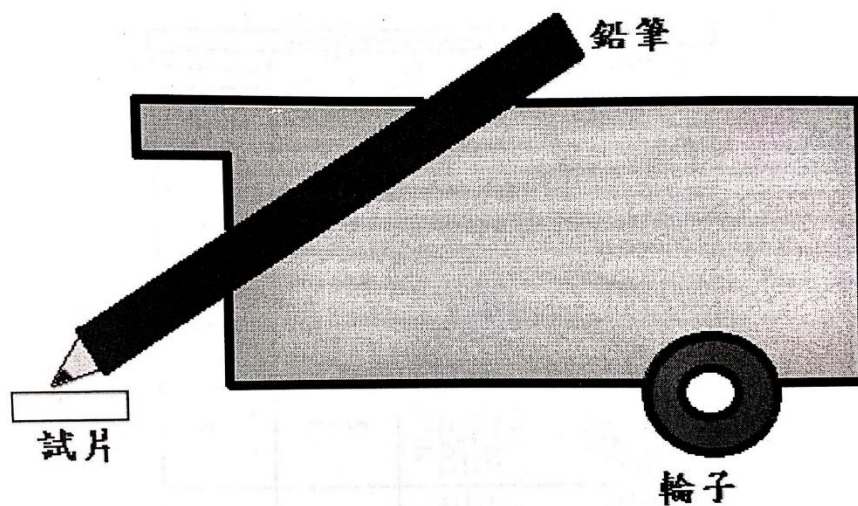


圖 3-7 三菱鉛筆式硬度計

3-3-7 附著性測試 (Crosscut Adhesion Test)

型號：AJ-JL 1540

廠商：台灣錦亮

放置地點：淡江大學化材系 E118 室

本實驗依據 ASTM 編號：D3359-02 (Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test) 作為附著力測試。

將檢測樣品(鋼片及玻璃)的表面以薄膜覆蓋進行方格附著試驗。在樣品表面垂直、水平畫成 100 小格，接著使用刷子將表面輕輕刷過即可，再使用標準膠帶貼於表面瞬間撕拉，並根據下圖 3-9 所示，來判斷檢測樣品表面的附著力。

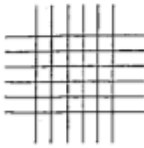
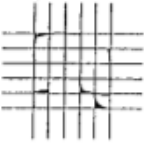
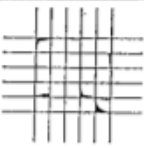
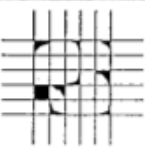
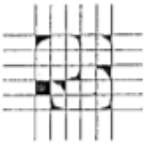
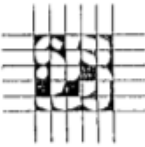

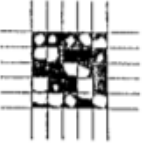
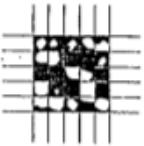
| CLASSIFICATION | PERCENT AREA REMOVED | SURFACE OF CROSS-CUT AREA FROM WHICH FLAKING HAS OCCURRED FOR SIX PARALLEL CUTS AND ADHESION RANGE BY PERCENT | |
|----------------|----------------------|---|--|
| 5B | 0% None |  | |
| 4B | Less than 5% |  | |
| 3B | 5 - 15% |  |  |
| 2B | 15 - 35% |  |  |
| 1B | 35 - 65% |  |  |
| 0B | Greater than 65% |  | |

圖 3-8 附著力 ISO 試驗等級判別

3-3-3 形態學分析 (OM)

光學顯微鏡 (Optical Microscope, OM)

型號：BX51

廠商：元利儀器股份有限公司 Yuanli I Instruments CO., LTD

放置地點：淡江大學化材系 E116A 室

利用光學顯微鏡觀察鋼片經過研磨拋光機處理前後、鍍膜於鋼片後以及檢測腐蝕後的表面變化，以決定腐蝕型態的表徵。

首先開啟光學顯微鏡電源，接著調整視野光圈調整環，並觀察電壓指示燈，一切檢查正常後再將樣品放至於載台上，選擇物鏡為 50X，再利用聚光鏡高度調節鈕及 X、Y 軸旋鈕相互調整直到看到樣品表面形態即可。

3-3-10 抗腐蝕性測試 (電化學分析)

定電流電位分析儀

型號：CHI-760D

廠商：CH Instruments, USA

代理商：恆茂有限公司

放置地點：淡江大學化材系 E114C 室

此研究使用恆電位儀及三電極法連結作為電化學測試，如：開路電位、極化曲線圖。三電極法分別為指示電極(Pt)、參考電極(Ag/AgCl)和工作電極(待測樣品)，再與恆電位儀的輔助電極(紅色)、參考電極(白色)、工作電極(綠色)作連結並使用鱷魚夾，將待測鐵片固定於壓克力圓板上，先在鐵弗龍板與待測樣品之間加入橡膠墊圈(O-Ring) 以防止電解液由鐵氣龍圓板及壓克力圓板夾具隙縫洩漏，導致儀器測量上的誤差。固定電極裝置後加入 3.5 wt% NaCl 電解液。先使用開路電位測量電位穩定後，再進行接下來的電化學測試。

(1) 開路電位 (Open Circuit Potential, OCP)

開啟定電流電位分析儀與電腦連線後，開啟操作軟體(CHI-760D)的 Setup 程式校正，偵測儀器正常後即可選取 OCP-Time 選項，即可開始 OCP 測試。此實驗測量單位時間(量測時間為 36,000 秒)內，待測樣品與電解液間的腐蝕電位值 (E_{ocp})。

(2) 極化曲線圖 (Tafel Plot)

開啟定電流電位分析儀與電腦連線後，開啟操作軟體(CHI-760D)的 Technique 程式，選取 Tafel Plot 選項，即可開始做 Tafel Plot 測試。鐵片測量條件為，量測電位範圍：-1 V 到 1 V，掃描速率：0.01 V/s

本實驗目的為測量出待測樣品的 Tafel Plot 圖，從圖中的陽極反應曲線和陰極反應曲線交於一點即為腐蝕電位 (corrosion potential, E_{corr})及腐蝕電流 (corrosion rate, I_{corr})，並利用腐蝕電位計算出腐蝕速率(R_{corr} , in milli-inches per year, MPY)及極化電阻 (polarization resistance, R_p)。

3-5 實驗儀器

(1) 精密天平

型號：XT-200A

廠商：Precisa, Dietikon, Switzerland

放置地點：淡江大學化材系 E119A 室

首先秤量前須注意精密天平的水平以確保水平儀的氣泡在圓圈內以降低秤量時的誤差，隨後天平歸零，放上待測物並注意誤超過天平最大秤重值，秤重完畢以乾的布及軟毛刷將稱重盤擦拭乾淨並定期校正。

(2) 抽氣控溫循環烘箱

型號：OV-80

廠商：EYELA, Japan

放置地點：淡江大學化材系 E119A 室

將樣品放入抽氣控溫循環烘箱前，須依照使用不同溶劑之沸點進而設定溫度，等溫度達平衡後放入樣品，確認樣品烘乾後，將樣品取出放置室溫等待冷卻即可。

(3) 真空烘箱

型號：DOV-30

廠商：DENG YNG, Taipei, Taiwan

放置地點：淡江大學化材系 E119A 室

首先將真空烘箱電源開啟，確認真空排氣及抽氣開閉，設定溫度並等待溫度達平衡後放置樣品，組裝液態氮裝置系統以防止樣品中溶劑揮發至真空幫浦而降低壽命，再開啟真空幫浦電源，接著緩慢開啟真空抽氣閥並同時觀測真空烘箱視窗內樣品的變化及指針真空表並調整真空度至 76 cmHg。

操作完畢後須先關閉抽氣閥再關真空幫浦，隨後緩慢開啟真空排氣閥等待壓力卸除後，方能將樣品取出並關真空烘箱電源，最後拆除液態氮裝置系統並放置於排煙櫃。

(4) 離心機 (High Speed Centrifuge)

型號：6900

廠商：KUBOTA

放置地點：淡江大學化材系 E117 室

離心機具有高速旋轉能力使離心管內的樣品沉降而達到固、液分離的效果。將樣品倒入離心管內約八分滿後瓶蓋鎖緊，開啟離心機電源並設定所需的轉速及操作溫度，即可將離心管對稱放入離心機中，使用完畢關閉電源即可。

(5) 細胞破碎機

型號：sonicator XL

廠商：Misonix, USA

放置地點：淡江大學化材系 E119 室

電源開啟，樣品放進去，接著按 CLEAR 鍵後再按 START/STOP 鍵，調整功率鈕至 30~40%即可。操作完成後按 START/STOP 鍵，再調整功率鈕至 0%後，即可關閉儀器電源。附表 3-1 細胞破碎機功能與規格，作為實驗參考的依據。

表 3-1 細胞破碎機功能與規格

| Function | Specification |
|------------------------|---------------|
| Operation frequency | 20kHz |
| <u>Output Power</u> | 600(Watts) |
| Output intensity Range | 1~100% |
| Voltage | 110V 60Hz |

(6) 脫泡攪拌機 (MAZERUSTAR)

型號：KK-50S

廠商：Kurabo, JP

放置地點：淡江大學化材系 E119 室

脫泡攪拌機是藉由離心管放入圓筒槽中並設定公轉/自轉旋轉運動，將黏稠狀的環氧樹脂及多種原料進行脫泡攪拌以達到均勻混合及脫除環氧樹脂內氣泡，此可避免造成後續熱硬化後樣品產生氣泡孔洞。

電源開啟，離心管放置圓筒槽中並於對稱的位置放上等重的砝碼後，設定參數隨即按下 Star 鍵啟動運轉，運轉終止取出離心管後關閉儀器電源。

(7) 金相式樣研磨拋光機

型號：P20F-1-HA

廠商：PATENT

放置地點：淡江大學化材系 E116A 室

利用研磨拋光機作為鋼片的前處理時，選用 400 及 1200 Cw 水砂紙，利用調整轉速為 50 rpm 去除鐵片表面的氧化物/層，再以絨布進行表面拋光，接著使用氮氣槍吹乾鐵片後，放置於乾燥箱中防止拋光面繼續氧化，要旋轉塗佈前再以蒸餾水以及乙醇擦拭乾淨去除表面污垢或油漬。

(8) 旋轉塗佈機

型號：SP-01

廠商：台灣尚偉

放置地點：淡江大學化材系 E119 室

利用轉盤高速旋轉離心力，將基材上的塗料進行後度均勻化的製程。薄膜最終的厚度和其他特性會取決於流體材料的本質（黏度、乾燥速度、固體含量百分比、表面張力等），以及旋轉製程所選擇的參數。最終轉速、加速度、氣體排放等因素，都會影響所塗佈薄膜的特性。

桐油、環氧化桐油與水性桐油環氧樹脂之各項基本性質比較如表 4-1 所示。桐油之碘價為 168.9，在環氧化的過程中，由於過氧化氫與醋酸產生過氧化醋酸，而將桐油中的雙鍵環氧化，使雙鍵數量減少，碘價因而下降，環氧化桐油之碘價為 122.77，而環氧當量也從原本的無變成 354.29 (g/eq)。在顏色方面，桐油原本為琥珀色透明狀，經過環氧化後，顏色改變為淡黃色透明濃稠狀，此外，桐油本身之黏度值為 553 cps，經環氧化後之黏度增加為 20,000 cps。

(2) 水性化環氧樹脂性質

由於酸性環境中驅使環氧基發生水解反應而在 TOE 主鏈上形成羥基或脂肪酸鏈而使酸價、羥值提高，鏈上的環氧基與羥基可與其他官能基發生交連作用，本實驗利用環氧基與羥基與二乙醇胺(Diethanolamine, DEA)之胺基反應形成醯胺或在碳鏈上接枝而成為水性桐油環氧樹脂(WBTOE)，反應結構如圖 4-2 所示。經環氧當量滴定測量後也發現從原本的 354.29 變成 1091.71，明顯有環氧基被消耗掉的現象，WBTOE 中有了醯胺與羥基的作用就產生足夠的極性幫助其在水溶液中的溶解度，在顏色方面，由環氧化桐油原本的淡黃色透明轉變成棕褐色。

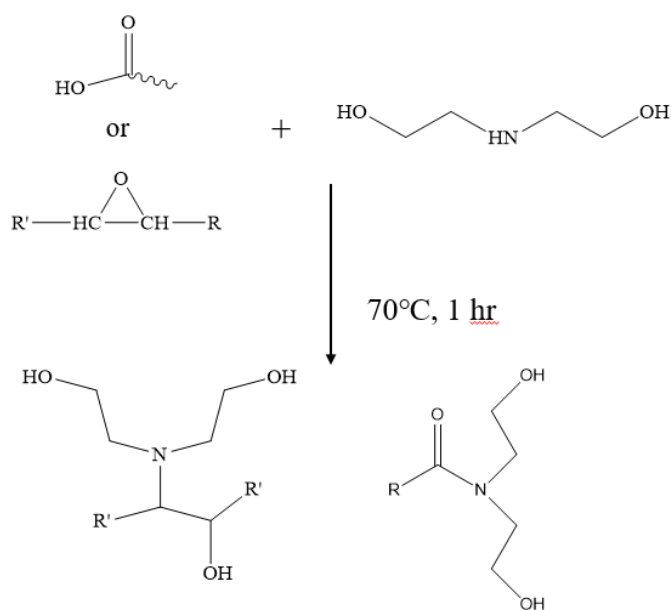


圖 4-2 環氧化桐油接枝二乙醇胺之結構式

表 4-1 桐油、環氧化桐油與水性桐油環氧樹脂之基本

| Sample | Iodine value (g I/100g Sample) | Acid value (mg KOH/g Sample) | Epoxy equivalent (g/eq) | Viscosity (cps, 25°C) |
|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Tung Oil | 168.90 | 9.8 | - | 553 |
| Tung Oil epoxy | 122.77 | 22.55 | 354.29 | 20000 |
| Waterborne Tung Oil epoxy | - | - | 1091.71 | - |

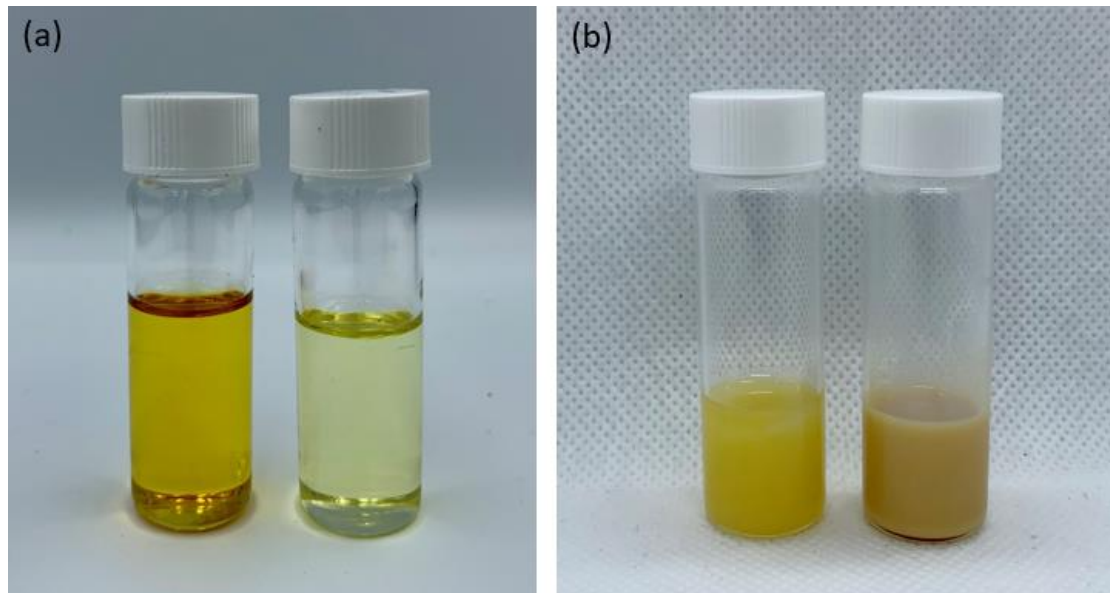


圖 4-3 (a)TO (左) 與 TOE (右) 之樣品圖、(b)WBTOE 樣品圖 (DEA 添加比例比上環氧基比例 50%、75%)

4-1-2 探討 TO、TOE、WTOE 在水中的溶解性質

比較 TO、TOE 和 WTOE 在水之溶解度，以植物油為基底逐步改善至植物油環氧樹脂，更進一步合成出水性環氧樹脂塗料，呈現溶解度由無到高的趨勢。TO 呈現不溶，而明顯表現油浮於水的狀態，TOE 也是呈現不溶於水的狀態，由於 TOE 相較於水的密度還是來的低，故 TOE 會浮於水。而 WBTOE 在室溫(25~30 °C)下可以順利地與水形成乳液，並且呈現棕褐色。

4-1-3 結構鑑定之傅氏紅外線吸收光譜儀(FT-IR)

(1) 環氧化桐油

桐油與環氧化桐油(TOE)以 FT-IR 分析之光譜如圖 4-3 所示。桐油之脂肪酸主要為含有三個共軛雙鍵的桐酸，其特性之吸收峰分別於 3010 cm^{-1} 、 990 cm^{-1} 及 965 cm^{-1} 處，而 1745 cm^{-1} 則為羰基(C=O)伸縮振動之吸收峰。經環氧化所得之環氧化桐油，於 3010 cm^{-1} 處及 990 cm^{-1} 處吸收峰強度下降，而 965 cm^{-1} 吸收峰幾乎消失，顯示桐油中的部分雙鍵受到過氧化醋酸之氧化作用而減少，而 870 cm^{-1} 處代表環氧基之吸收峰，即過氧化醋酸與桐油酸之不飽和雙鍵形成環氧基所致，又由表 4-1 可知，碘價由桐油的 168.90 下降至 TOE 的 122.77 而得到證實。而 TOE 於 1240 cm^{-1} 處強度亦有增強的趨勢，此為環氧基之吸收峰。另外，因過氧化氫亦會使脂類產生過水解(Perhydrolysis)而出現羥基，因此，TOE 於 3400 cm^{-1} 處有羥基(-OH)伸縮振動的吸收峰產生，又 1377 cm^{-1} 處則代表脂肪酸之亞甲基(-CH₂-)的吸收峰，在 TOE 中吸收峰強度亦增加。

(2) 水性桐油環氧化樹脂

由於環氧基與二乙醇胺(Diethanolamine, DEA)反應而消耗，如圖 4-4 所示，水性桐油環氧樹脂(WBTOE)之環氧基特徵峰(1240 cm^{-1} 、 870 cm^{-1})相較於環氧化桐油(TOE)稍許減弱，尚還保留了一部分環氧基未反應，而後可利用此優勢進一步與硬化劑反應交聯，又由表 4-1 可知環氧當量從 354.29 變成 1091.71 即可驗證； 3400 cm^{-1} 處的羥基(-OH)有明顯增長的趨勢，此為加入二乙醇胺後的影響。

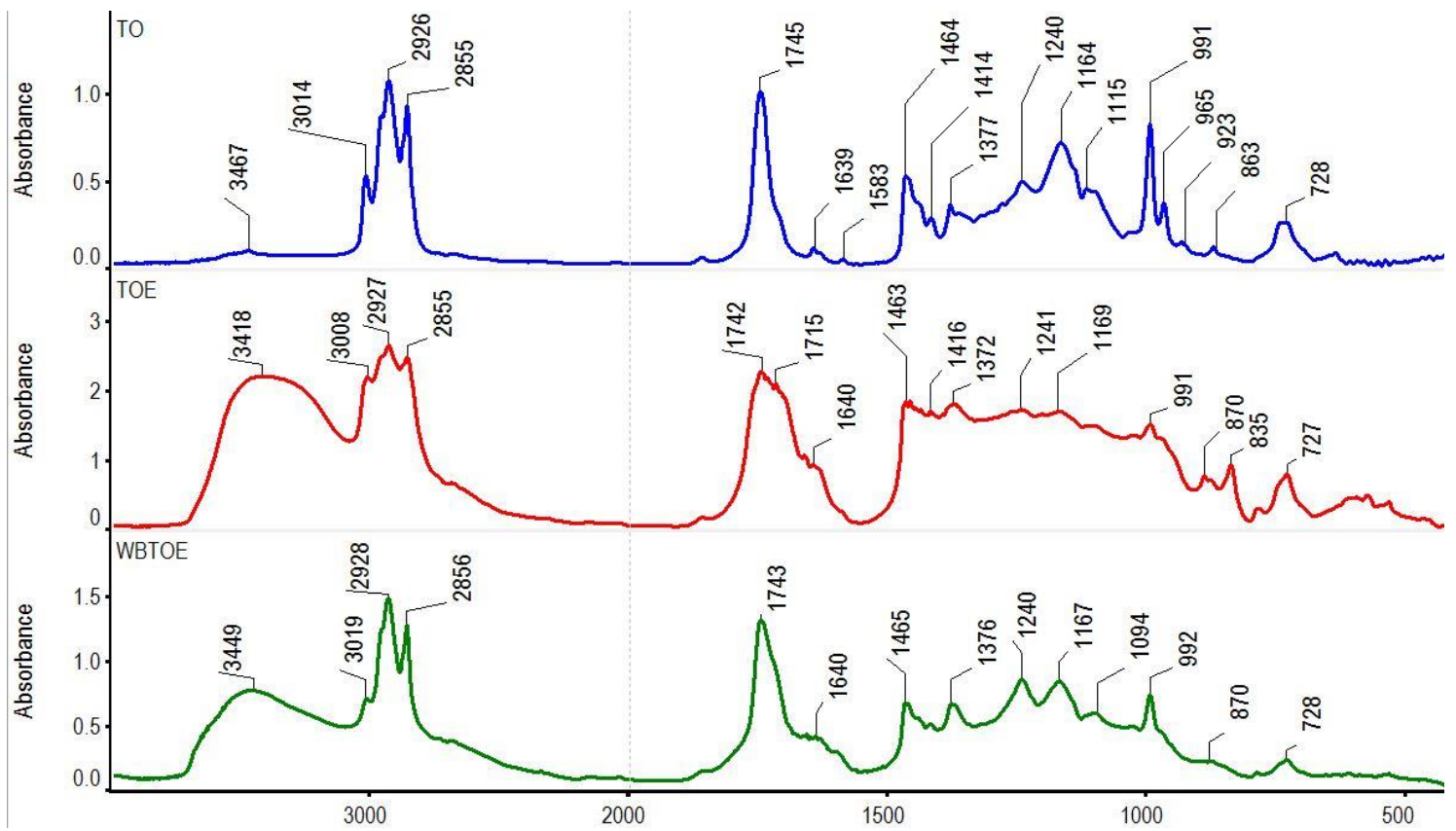
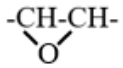


圖 4-4 桐油(TO)、環氧化桐油(TOE)與水性桐油環氧樹脂(WBTOE)之 FTIR

表 4-2 桐油(TO)、環氧化桐油(TOE)、水性桐油環氧樹脂(WTOE)的傅氏紅外線吸收光譜(FT-IR)之官能基吸收峰

| FTIR | | |
|---|---------------------------|-------------------------------------|
| Functional groups | Region(cm ⁻¹) | Comments ^a |
| -CH=CH- | 3010 990 970 | C=C bending C-H str. C-H str. |
| -COOH | 1640 | C=O str. |
| -CH ₂ - | 1378 | C-H str. |
|  | 1240、870 | Ring vibration |
| -COC- | 1100-1300 | C-O str. |
| -COO- | 1745 | C=O str. |
| -CH ₃ - | 2855 | C-H str. |
| -CH ₂ -O- | 2926 | C-H str. |
| -CH(OH)- | 3467 | O-H str. |
| R-NH ₂ | 1586 | N-H str. |

stretching (str.) vibration：拉伸振動

4-1-4 結構鑑定之核磁共振光譜儀(NMR)

圖 4-5、4-6 為桐油與環氧化桐油反應前及反應後產物之氫譜(H-NMR)圖，並參考表 4-3 得知其於 NMR 碳鏈上的氫吸收峰的位置。從圖 4-5 可看出，末端-CH₃-的峰值為 0.88 ppm，而三酸甘油酯碳鏈或經過水解之桐油酸碳鏈的-CH₂-化學位移在 1.24 ppm 到 1.43 ppm。長碳鏈上接近C=C雙鍵旁的CH₂峰值為 1.54 ppm，-CO-CH₂-的峰值出現在 2.30 附近，4.14 ppm、4.28 ppm 與 5.25 ppm 的峰值分別是-CH₂-O-與-CH-O-，2.10 ppm 和 2.2 ppm 處的峰為一級羥基與二級羥基。長碳鏈上的雙鍵基團出現在 5.25 ppm 到 6.36 ppm。從圖 4-6 可看出，3.2 ppm 到 3.8 的 ppm 區間的峰值是屬於環氧基[65]。從圖 4-7 可發現，與-CHOH-相關之區間為 2.33 與 3.75，而 2.88 ppm 是屬於 N-CH₂ 的峰值，3.10 ppm 峰值則是屬於 -CH-N-，從 HNMR 圖可以觀察到 DEA 接枝於 TOE 的所形成的水性桐油環氧樹脂。

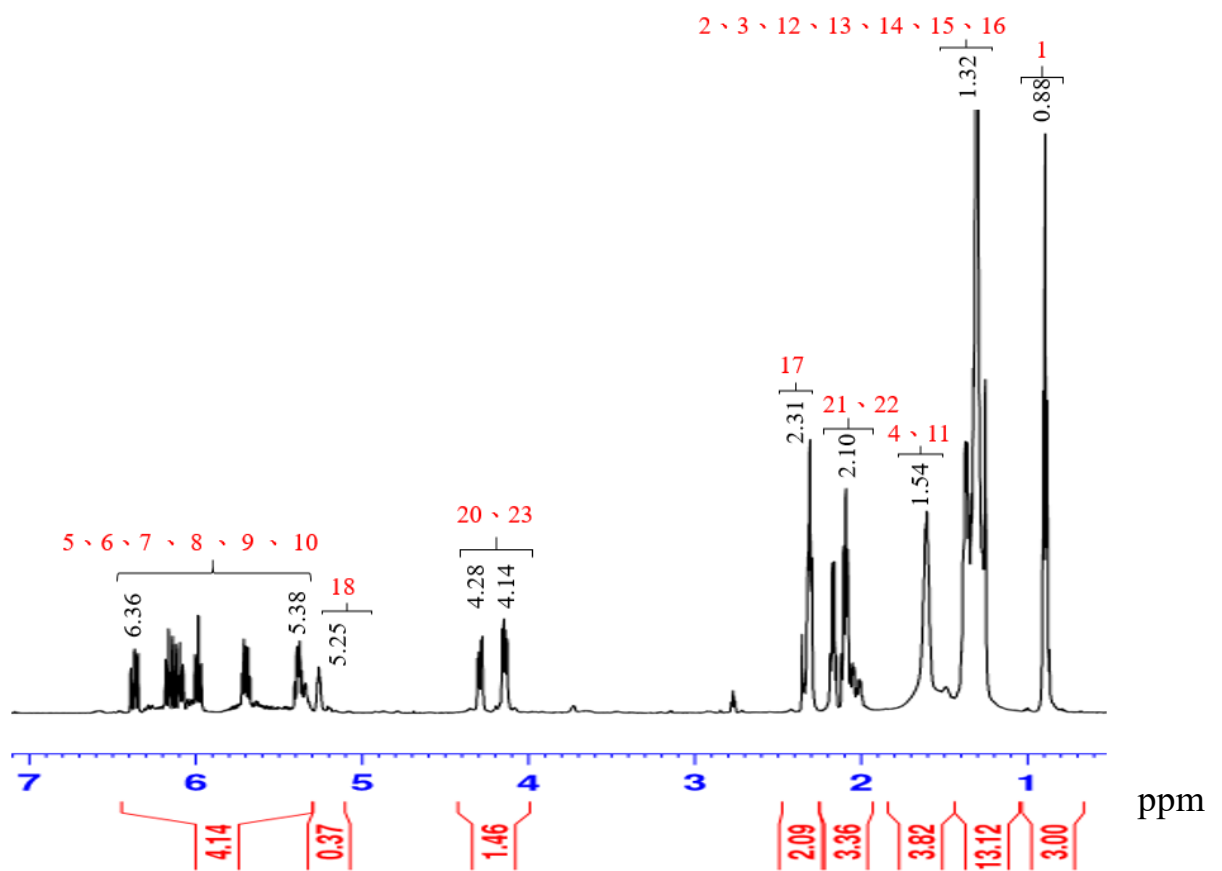
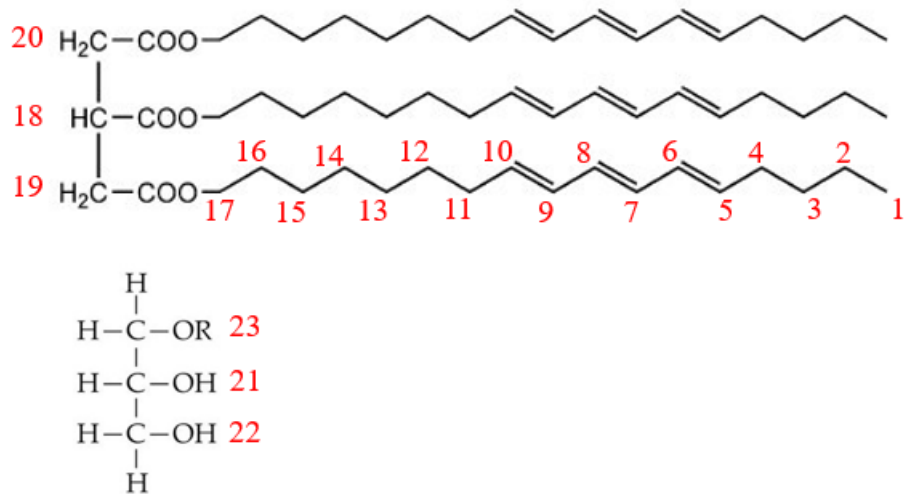


圖 4-5 桐油之氫譜($^1\text{H-NMR}$)圖

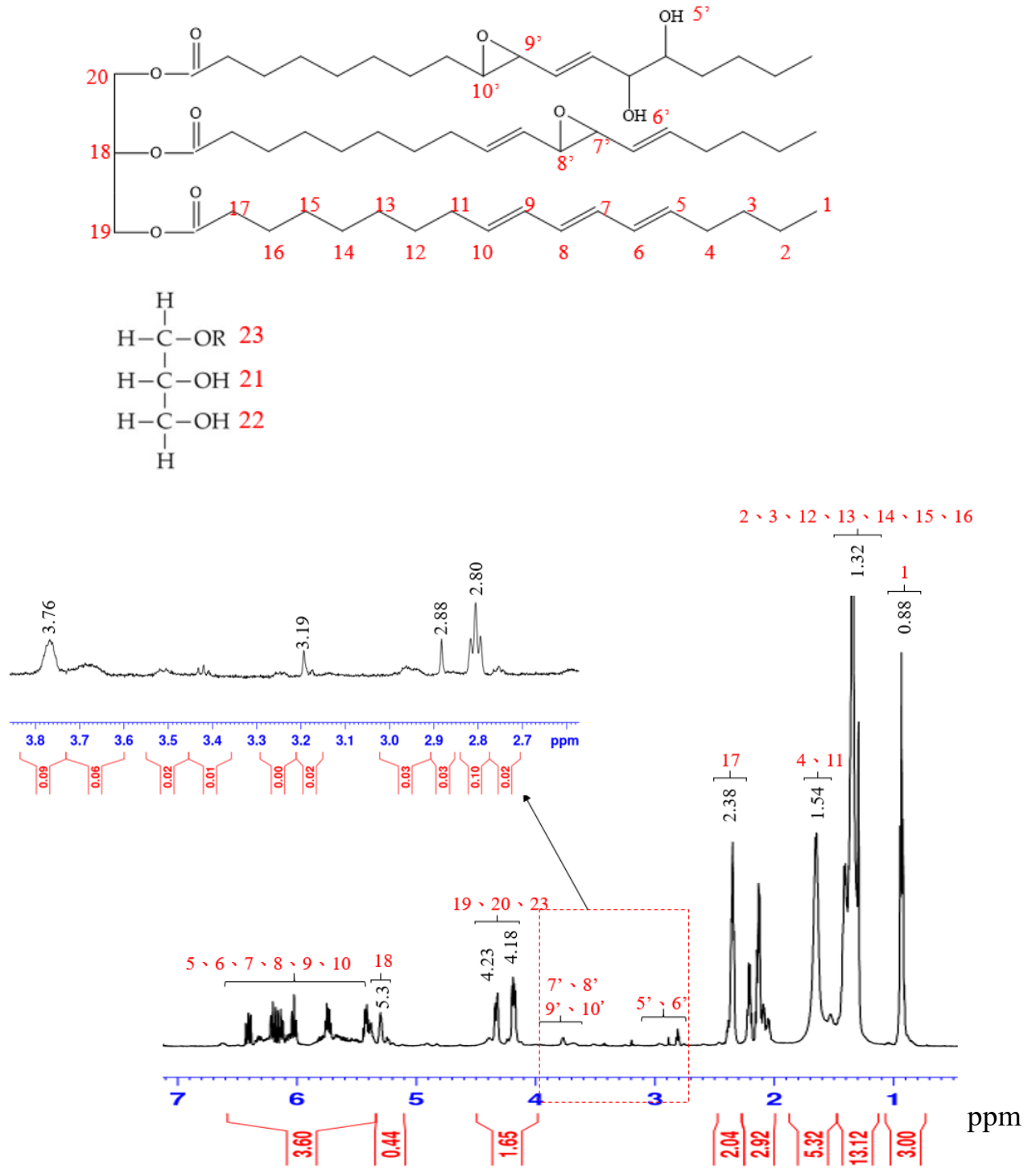


圖 4-6 環氧化桐油之氫譜(¹H-NMR)圖

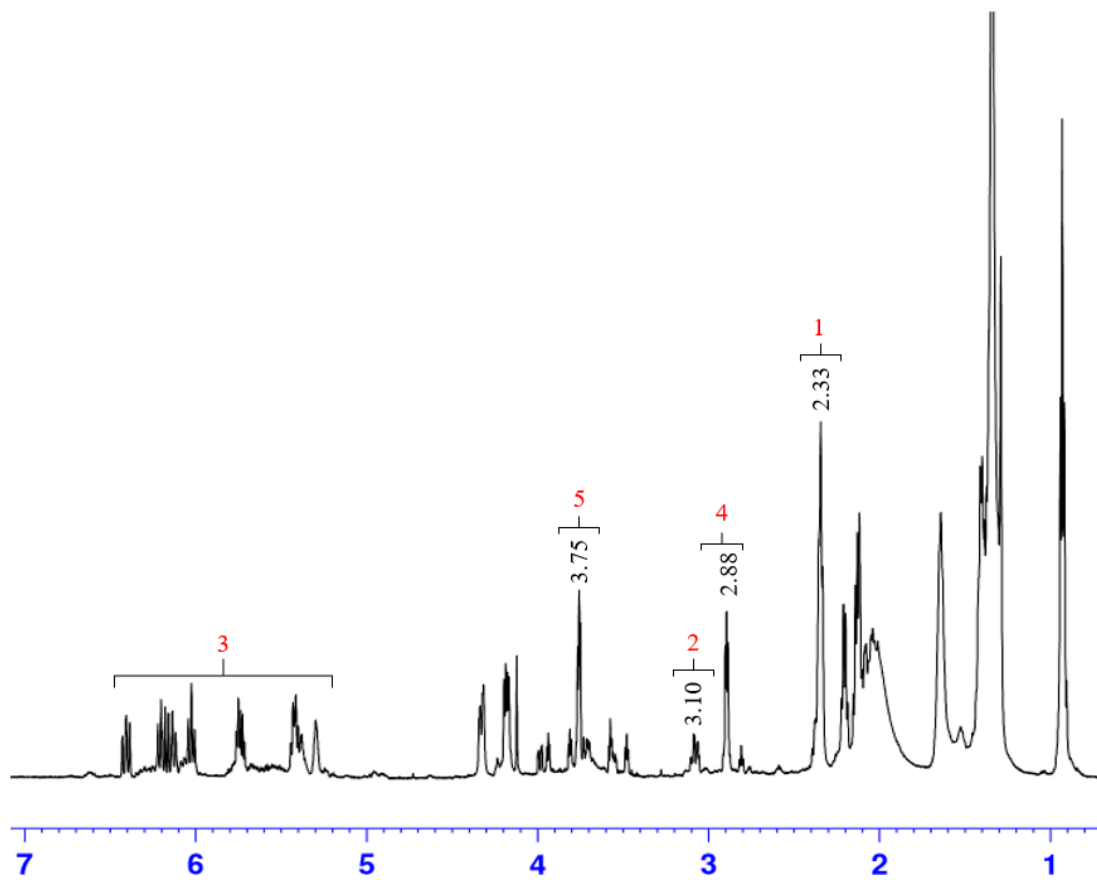
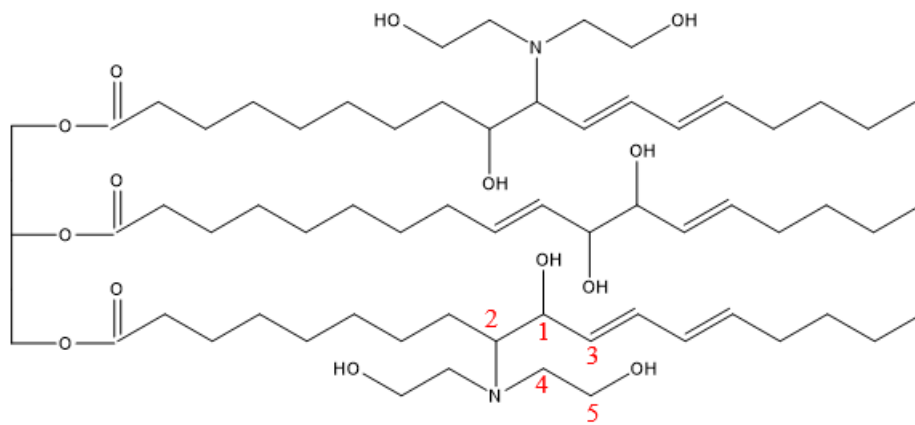


圖 4-7 水性環氧化桐油之氫譜(¹H-NMR)圖

表 4-3 桐油(TO)、環氧化桐油(TOE)、水性桐油環氧樹脂(WBTOE)之 NMR 氫譜中的官能基吸收峰

| NMR | | |
|-----------------------|------------------|------------------|
| Functional groups | Region (ppm) | Comments |
| -CH ₃ | 0.88 | -CH |
| -CH ₂ - | 1.29, 1.43, 1.54 | -CH ₂ |
| -CH=CH ₂ - | 5.25, 6.36 | -CH ₂ |
| -CH ₂ -O- | 2.10, 2.18 | -CH ₂ |
| -CH-O- | 2.31 | -CH |
| -CH-CH- \ / O | 3.2, 3.8 | -CH |
| -CH-(OH) | 2.33, 3.75 | -CH |
| -N-CH ₂ | 2.88 | -CH ₂ |
| -CH-N- | 3.10 | -CH |

4-1-5 結構鑑定拉曼光譜圖(Raman spectra)

拉曼光譜儀與傅氏紅外線吸收光譜儀皆是鑑定鑑定有機化合物官能基結構方法之一，而拉曼是利用散射頻率與強度與強度來判定特徵峰的位置，拉曼光譜帶對應於環氧化桐油樹脂振動的範圍是根據文獻[66,67]推估判定。環氧基的振動帶區間介於 1230 cm^{-1} 到 1280 cm^{-1} ，故推測圖 4-8 環氧化桐油樹脂之拉曼光譜圖中的 1240 cm^{-1} 與 1260 cm^{-1} 以及 1110 cm^{-1} 為環氧基的峰值，該峰的強度線性地取決於樹脂混合物中環氧基團的濃度，亦可觀察到峰值約在 925 cm^{-1} 和 735 cm^{-1} ，分配給環氧樹脂環氧基的變形振動要弱得許多，而 1110 cm^{-1} 、 1162 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 為樹脂之骨架振動。

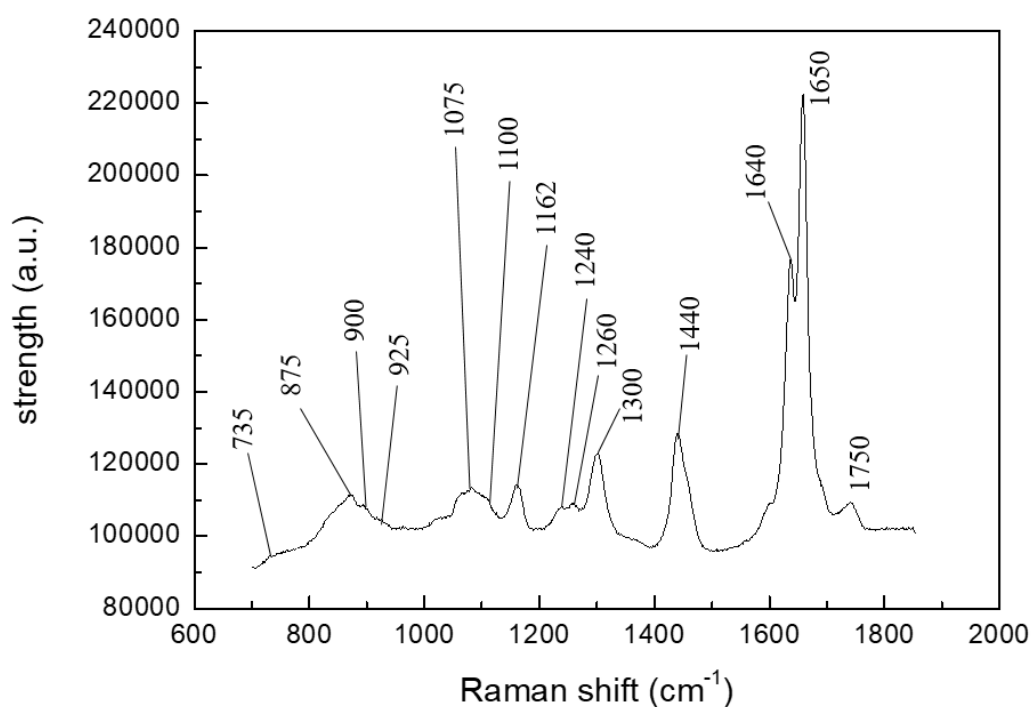


圖 4-8 環氧化桐油樹脂之拉曼光譜圖

4-2 熱硬化型水性環氧樹脂薄膜性質分析

4-2-1 薄膜型態分析(OM)

金屬防腐蝕最基本方法就是將金屬與外界隔絕，阻擋水氣與氧氣，避免腐蝕的發生，因此高分子塗料的防腐蝕機制就在於物理性的阻隔，防止水氣滲透到金屬裡面，降低腐蝕速率。環氧樹脂本身即具有抗腐蝕能力，而抗腐蝕能力與塗料的製備方法不同而有高低之分。

本實驗利用環氧化桐油樹脂(TOE)以及水性環氧化桐油樹脂(WBTOE)分別與 CYMEL237 熱硬化劑混合，經過脫泡攪拌後塗佈在鋼片，經過熱硬化形成薄膜。實驗的初期，是直接將旋轉塗佈完成的鋼片直接放入烘箱中進行硬化，但是發現薄膜有收縮的情況發生無法完整覆蓋住鋼片，之後便將塗佈好的鋼片放在室溫 2 小時，讓塗膜先定型，進行初步硬化，以防止鋼片放入高溫工作溫度的烘箱造成塗膜突然的萎縮。

由光學顯微鏡觀察鋼片經過研磨拋光機處理前後以及不同氧化石墨烯含量的 WBTOE/GO 複合材料薄膜經過腐蝕前後的表面變化。

圖 4-10(a)為鋼片基材拋光處理後的顯微放大圖，因為經過 400 及 1200 Cw 水砂紙呈現有序的拋光線條痕跡，主要是除去鋼片表面的氧化物等作用，以利於之後塗層與基材之附著性提升。圖 4-1(b)為知道當塗佈不完全時，清楚看到塗佈之間的界線，此種薄膜就不適用於電化學測試，因為這會影響腐蝕數據的準確性，塗，圖 4-10(c)則是塗佈均勻，因此表面呈現無孔洞的平整緻密膜。圖 4-10(d)為 WBTOE/GO(1phr)塗佈均勻，在圖 4-10(c)、(d)依然能清楚看到鋼片經研磨拋光機處理後呈現有序的拋光直線線條痕跡，而上面的圖層表面依然光滑平整，表示塗層與基材黏著性良好，同時透明性良好。觀察到氧化石墨烯顆粒於薄膜中，顆粒均勻分散分佈於薄膜中，雖然尺寸不能要求均一，推測可能微經氧化程度不一經細胞破碎機進一步剝離而導致的原因。另外，從 4-11 的光學顯微鏡放大圖可進一步觀察 GO 的顆粒型態，可清楚看到完整的顆粒相容於 WBTOE 中，表示確實增加氧化程度能提高 GO 與 WBTOE 之間介面的作用力。

從光學顯微鏡觀察，WBTOE 與不鏽鋼基材彼此之間具有良好的附著能力，當加入 GO 於 WBTOE 後經過熱硬化形成薄膜，依舊不影響與不鏽鋼基材的附著力，表示 GO 與 WBTOE 之間有良好的相容性能有效的黏著於不鏽鋼基材，作為物理屏障，期望有助於防腐蝕效果。

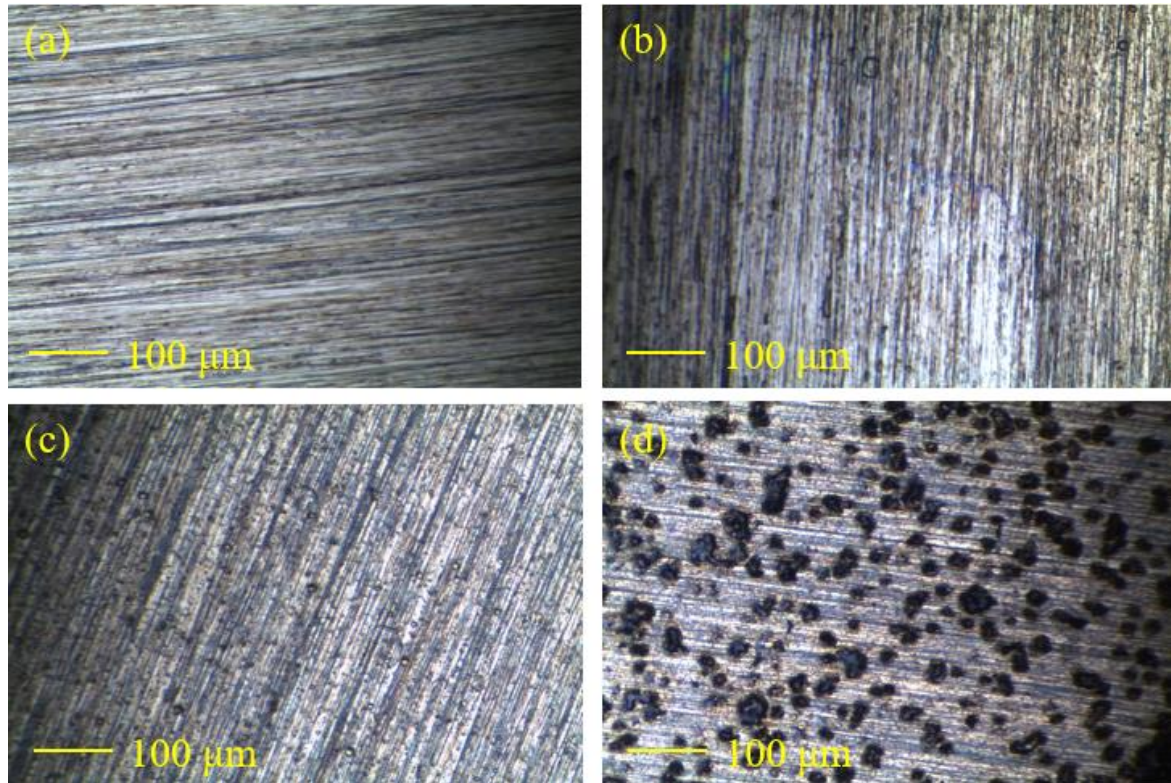


圖 4-9 (a)CRS 鋼片基材拋光處理後、(b)CRS 鋼片塗佈 WBTOE 不完全、(c)CRS 鋼片塗佈 WBTOE 均勻完整、(d)CRS 鋼片塗佈 WBTOE/GO(1phr)均勻完整之光學顯微鏡圖[目鏡 10 倍、物鏡 5 倍]

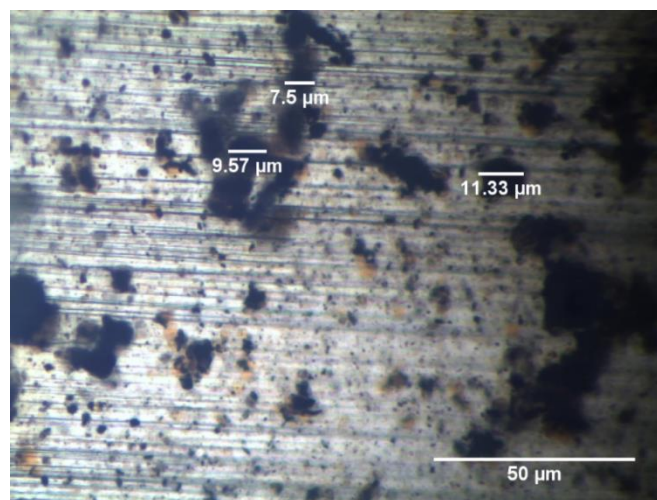


圖 4-10 經過熱硬化後之 WBTOE/GO(1phr)複合材料薄膜之光學顯微鏡圖 [目鏡 10 倍、物鏡 20 倍]

4-2-2 熱穩定性分析(TGA)

將製備好的 TOE/CYMEL327 和 WBTOE/CYMEL327 薄膜利用熱重分析儀觀察樣品隨溫度上升的重量損失變化，得到起始裂解溫度和最大裂解溫度。

重量損失約 5wt% 的時候可以得到 TOE/CYMEL327 和 WBTOE/CYMEL327 薄膜的起始裂解溫度分別為 257 °C 與 236 °C，圖 4-14 及圖 4-15 為 TOE/CYMEL327 和 WBTOE/CYMEL327 薄膜之 TGA 作圖，並觀察其圖可得到 TOE/CYMEL327 的最大裂解溫度在 434 °C 之間及殘餘量為 20.81wt %，而 WBTOE/CYMEL327 的最大裂解溫度在 417 °C 之間及殘餘量為 25.16wt %。

其中 WBTOE/CYMEL327 薄膜的起始裂解溫度在 236 °C 的原因可能是因為 WBTOE 水性化後的溶劑為水，所以才導致起始裂解溫度比較於 TOE 相對來的低，從圖 4-10 可以看到在 230 °C 附近有凸起的峰，推測為溶劑的原因。

此外，加入 GO 的 WBTOE/CYMEL327 薄膜之起始裂解溫度為 236°C，其最大裂解溫度為 416°C 之間及殘餘量為 27.69wt%，圖 4-16 為 WBTOE-GO/CYMEL327 薄膜之 TGA 作圖，以 3phr 之 GO 的始裂解溫度與最大裂解溫度皆無太大變動。

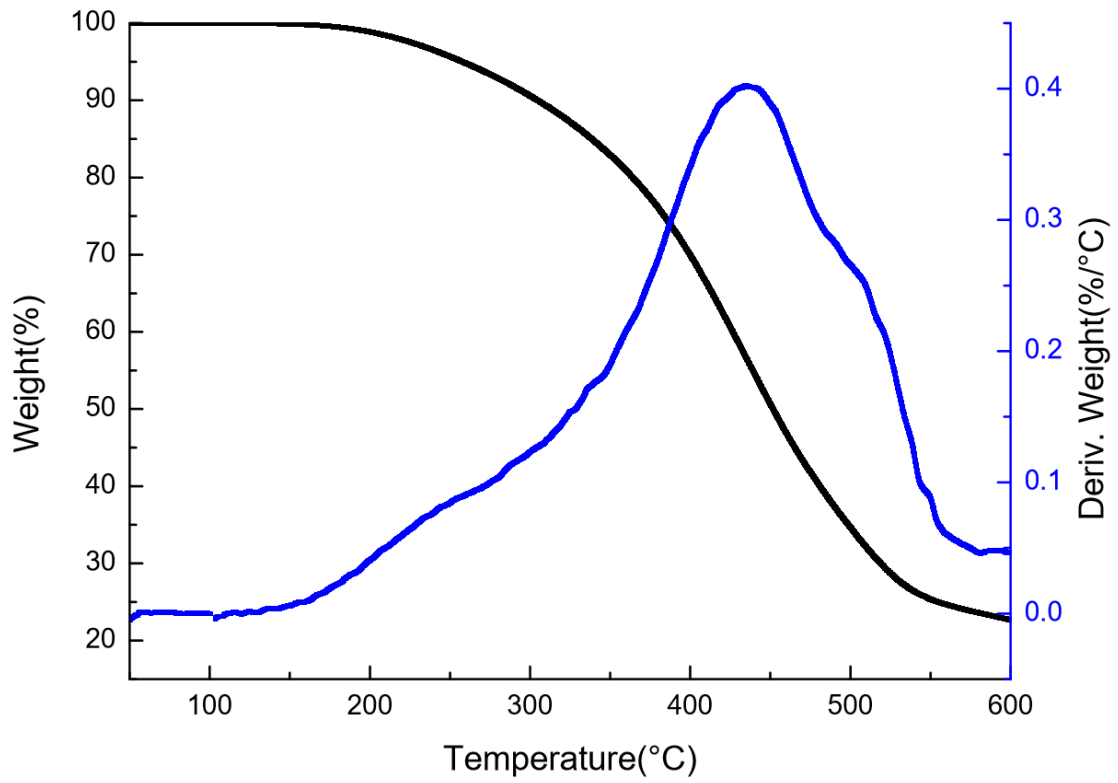


圖 4- 11 TOE/CYMEL327 TGA 作圖

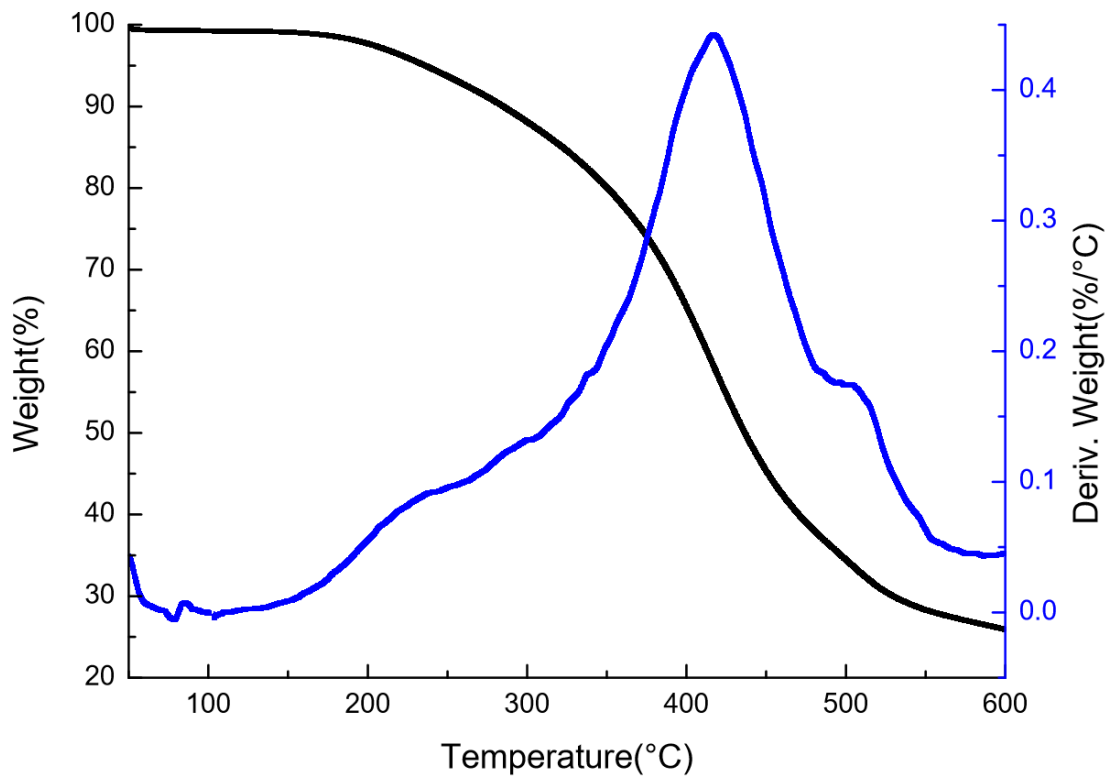


圖 4- 12 WBTOE/CYMEL327 TGA 作圖

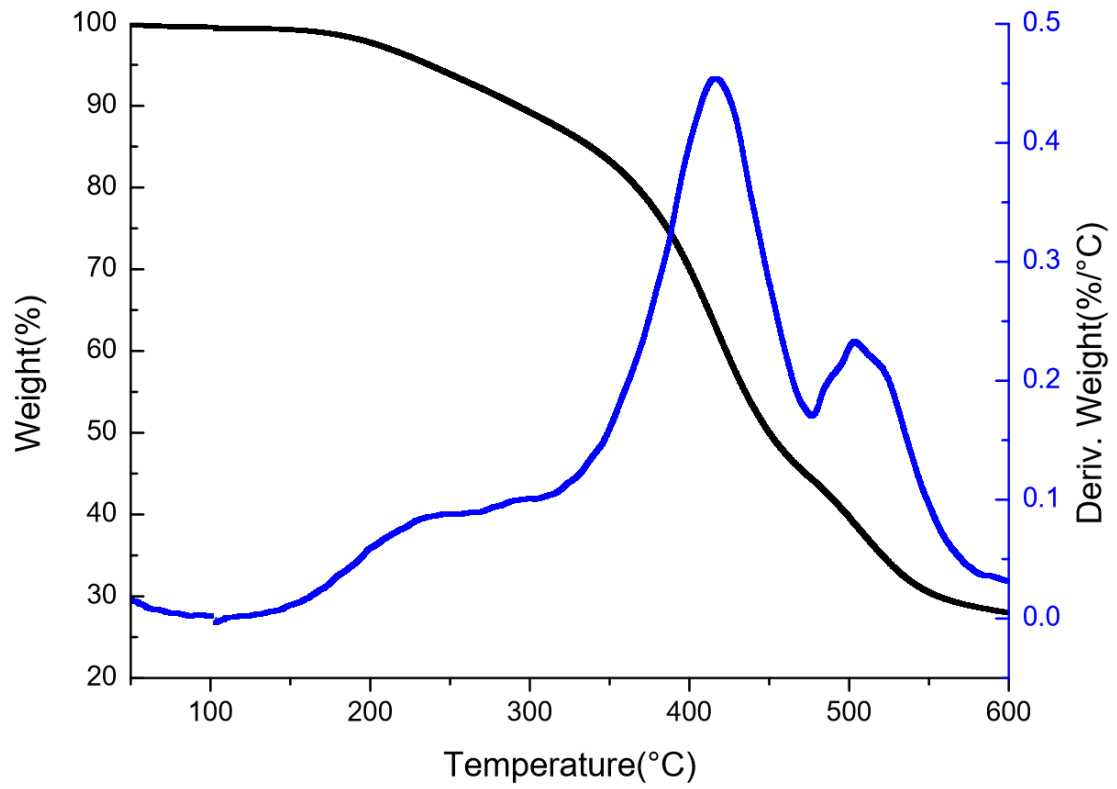


圖 4- 13 WBTOE-GO/CYMEL327 TGA 作圖

4-2-3 玻璃轉移溫度測量(DSC)

利用為插掃描熱分析儀觀察二次升溫 TOE/CYMEL237 和 WBTOE/CYMEL237 薄膜的玻璃轉移溫度，圖 4-15 為 WBTOE/CYMEL237 薄膜的升溫曲線圖，可以得到玻璃轉移溫度為 78°C。

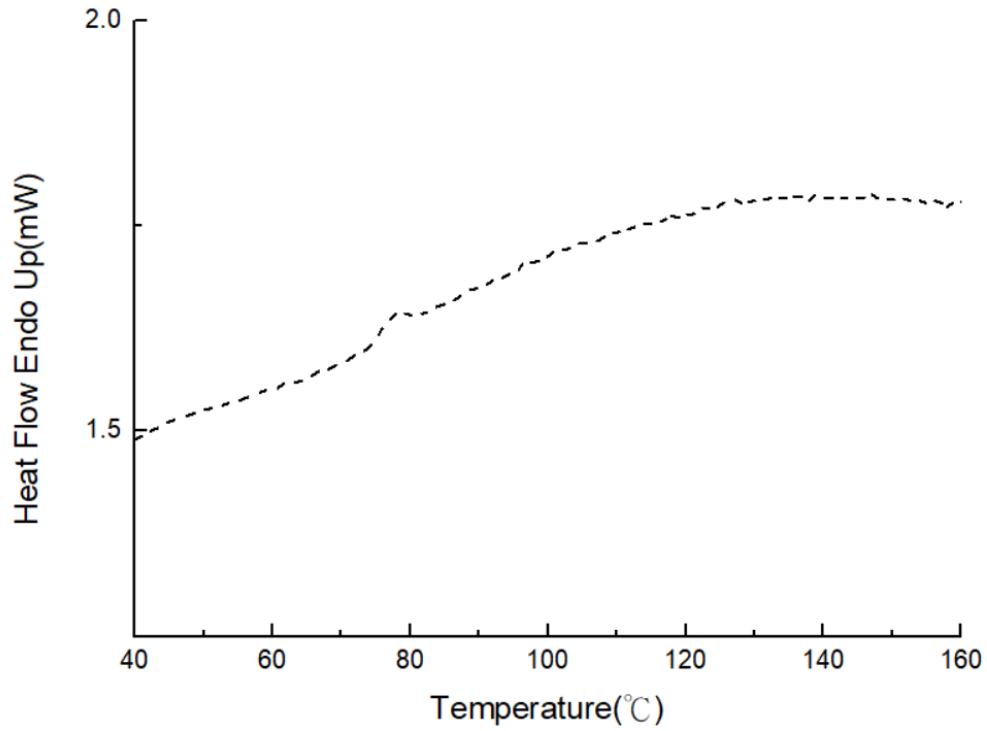


圖 4- 14 WBTOE/CYMEL327 之薄膜升溫曲線

4-2-4 附著度測試 (Crosscut Adhesion Test)

本實驗依據 ASTM 編號 D3359-02 (Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test)作為附著力測試，將檢測樣品如：鋼片基財以固定條件的旋轉塗佈方式製備薄膜覆蓋於表面，以型號 JL-1540 附著力刮刀在薄膜表面畫出 100 小格，接著使用刷子清理表面，隨後以標準膠帶黏貼在薄膜表面，以反方向瞬間撕起，根據圖 3-9 的附著度等級對照表來判斷樣品的附著力。

圖 4-16、4-17 分別為 TOE/CYMEL237、WBTOE/CYMEL237 的薄膜，由刮刀留下來的格子狀痕跡，由整體表面來觀察，格子內呈現近乎方型的樣貌，且大致無破損或是缺陷，表示薄膜依然保持他原本黏著性，能緊密貼附於基材上。當 GO 添加後，顯示經過刮刀及膠帶瞬間私下力量等於外力破壞，樣品表面上的方格依舊無剝離，或脫落現象，此說明 GO 與 WBTOE 具有相當良好的相容性。

將實驗結果整理成表 4-4，整體觀察來看可以得知，TOE 對於基材的附著度 5B 相對於 WBTOE 的 4B 較佳，但 WBTOE 尚有足夠附著強度，其薄膜經過刮刀畫成百格以及準膠帶撕下的力量，幾乎無造成任何方格損壞，如此能阻隔與環境的接觸而達到防蝕效果。

表 4- 4 TOE、WBTOE 與 WBTOE-GO 之附著度比較

| Sample | Adhesion on stainless steel (B) |
|---|---------------------------------|
| TOE/CYMEL 327(25%) | 4 |
| TOE/CYMEL 327(30%) | 5 |
| TOE/CYMEL 327(35%) | 4 |
| WBTOE/ CYMEL 327(30%) (DEA/EEW=3/4) | 4 |
| WBTOE/ CYMEL 327(30%) (DEA/EEW=4/4) | 4 |
| WBTOE-GO(1phr)/ CYMEL 327(30%) (DEA/EEW=3/4) | 5 |
| WBTOE-GO(2phr)/ CYMEL 327(30%) (DEA/EEW=3/4) | 5 |
| WBTOE-GO(3phr)/ CYMEL 327(30%) (DEA/EEW=3/4) | 5 |



圖 4- 15 TOE/CYMEL327 防腐蝕塗膜於不銹鋼基材上之附著力測試



圖 4- 16 WBTOE/CYMEL327 防腐蝕塗膜於不銹鋼基材上之附著力測試

4-2-5 鉛筆硬度測試 (Pencil Hardness)

將鋼片表面以薄膜覆蓋進行鉛筆硬度測試，不同硬度及數鉛筆（由軟至硬：H、2H、3H、4H、5H、6H、7H、8H、9H）劃出痕跡，再用橡皮擦擦拭掉，觀察薄膜表面是否有殘留痕跡，藉此來判定薄膜的硬度。

硬度實驗測試結果列在表 4-5 中，未加入任何填料之 TOE 硬度最高有 4H，而隨著硬化劑比例提升，發現薄膜的硬度有下降的現象，可藉此知道環氧化桐油樹脂比上硬化劑的優良比例約為 25~30%之間；WBTOE 的硬度最高也有 4H，如圖 4-19，但隨著水性化接枝比例上升，發現薄膜硬度有下降現象，也藉此得知環氧化桐油樹脂水性化接枝的優良比例約在 DEA/EEW=3/4 附近；而後在水性塗料中添加氧化石墨烯(3phr)硬度測試結果有 6H，如圖 4-20，藉此結果說明 GO 能有效提高 WBTOE 的硬度，提升耐磨性且可避免外力所造成的刮痕或剝落，導致內部基才受到受壞，以達到延緩產品壽命之功能。

表 4- 5 TOE、WBTOE 與 WBTOE-GO 之硬度測試

| Sample | Hardness (H) |
|---|--------------|
| TOE/CYMEL 327(25%) | 4 |
| TOE/CYMEL 327(30%) | 4 |
| TOE/CYMEL 327(35%) | 3 |
| WBTOE/ CYMEL 327(30%) (DEA/EEW=3/4) | 4 |
| WBTOE/ CYMEL 327(30%) (DEA/EEW=4/4) | 3 |
| WBTOE-GO(1phr)/ CYMEL 327(30%) (DEA/EEW=3/4) | 5 |
| WBTOE-GO(2phr)/ CYMEL 327(30%) (DEA/EEW=3/4) | 5 |
| WBTOE-GO(3phr)/ CYMEL 327(30%) (DEA/EEW=3/4) | 6 |

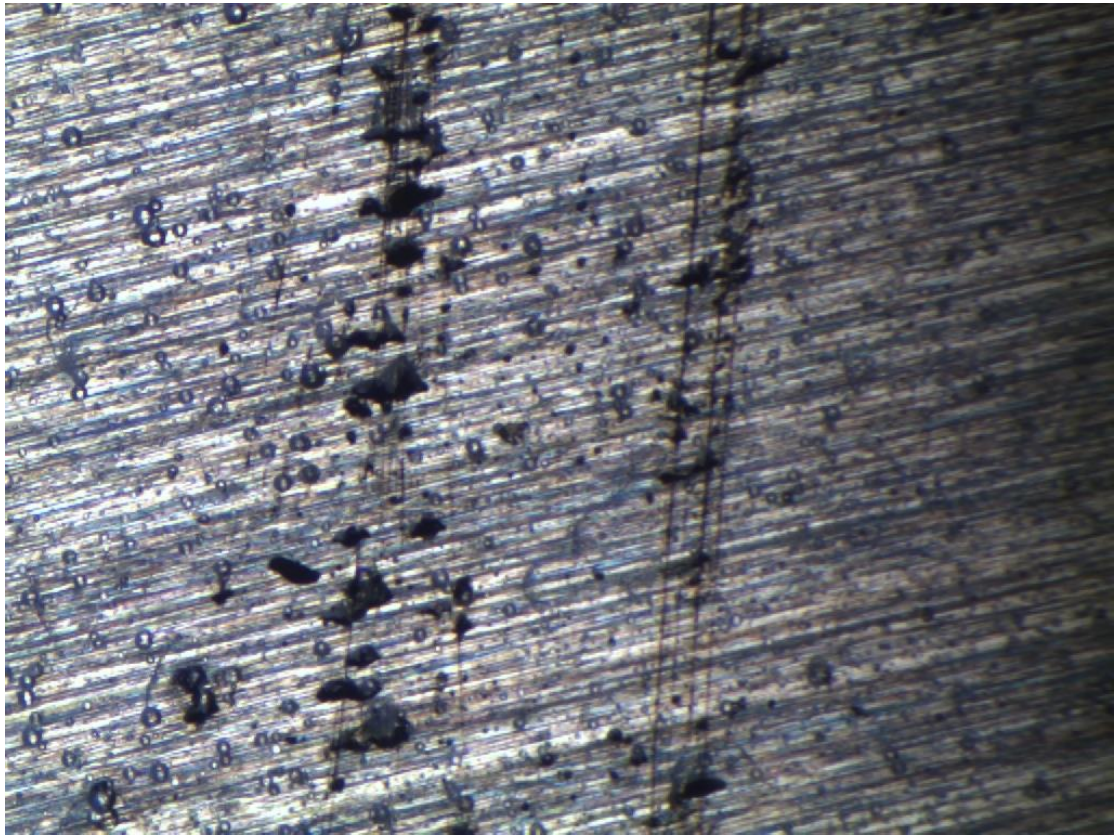


圖 4- 17 WBTOE/CYMEL 327(30%)之 4H 硬度測試

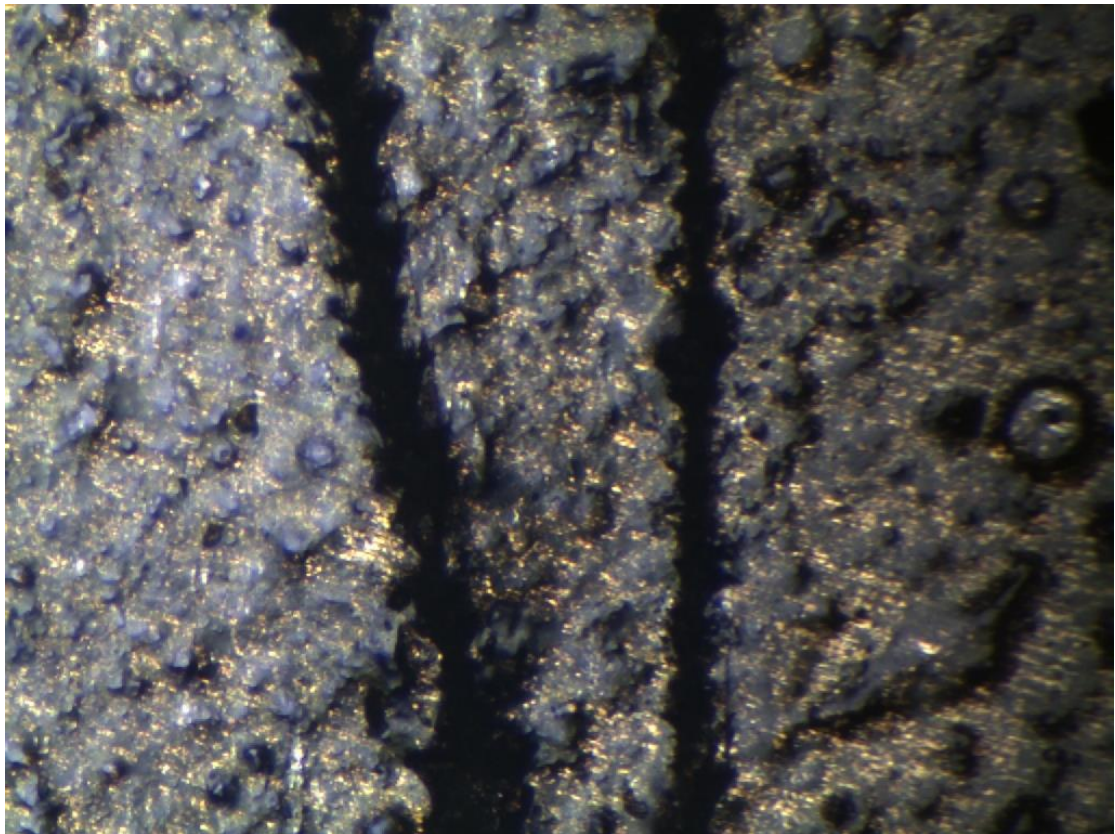


圖 4- 18 WBTOE-GO(3phr) /CYMEL 327(30%)之 6H 硬度測試

4-2-6 親疏水性測試 (Contact angle)

我們藉由接觸角測試來檢測膜的親水性質，接觸角在 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 為親水性， $80^{\circ}\sim 120^{\circ}$ 為疏水性，大於 120° 為超疏水性，疏水性愈好，若愈疏水表示愈易防止空氣中的水分子或其它抗腐蝕介質滲透入基材表面而達到抗腐蝕效果。

將樣品放置於載物檯，取量測液 (D.I. Water) 裝於接觸角測量儀之針筒內滴一滴測量液體於待測樣品上，自顯微鏡投下觀測，量測液滴與樣品表面塗膜之接觸角的照片示意圖，可藉由觀察出 TOE 之接觸角為 $77.62\pm 0.3^{\circ}$ 屬於正常親水性等級，以及可得知 WBTOE 水性化接枝比例愈高其接觸角之角度愈大，等同於愈疏水，且發現添加氧化石墨烯後的 WBTOE 滴有逐漸愈圓的趨勢，表示添加氧化石墨烯確實有提升疏水性質，如圖 4-25、4-26、4-27 為不同氧化石墨烯含量的 WBTOE-GO/CYMEL327 薄膜與接觸角之關係圖，結果顯示 GO 添加的比例愈多相對接觸角度愈大，更再次證明 WBTOE-GO/CYMEL327 塗膜逐漸有愈來愈疏水的性質特性，再從表 4-6 說明，經過拋光處理後的鋼片之接觸角為 $65.77\pm 1.5^{\circ}$ ，表示他接近於親水性質，表面容液吸附水氣或液體而增加腐蝕的可能性，然而單純 WBTOE/CYMEL327 塗膜之接觸角為 $86.98\pm 0.2^{\circ}$ ，當 GO 添加量為 1phr 時接觸角為 $84.10\pm 0.4^{\circ}$ ，而當 GO 添加到 2phr 時接觸角可高達 $93.35\pm 0.5^{\circ}$ ，GO 添加量為 3 phr 時塗膜的接觸角可以達到 $88.95\pm 1.8^{\circ}$ ，並由圖 3-7 佐證得知此複合材料為皆正常疏水性，可從而得知 2phr 之 GO 添加量為最佳狀態。

從上述實驗數據得知，添加 GO 能提高接觸角的角度，可從 4-10(d) 的 WBTOE/GO(1phr) 薄膜之光學顯微鏡示意圖觀察到，GO 能夠均勻分散於基材中，由於氧化石墨為石墨烯的衍生物，Chang 文獻[69]提及石墨烯有較高得比表面積，能提高與外界環境形成良好的阻隔性，有效防止水氣(O_2 、 H^+)滲透，以及修飾過後的水性環氧化桐油樹脂與基材有良好的黏著性，形成物理屏障當作保護，以達到抗腐蝕目的。

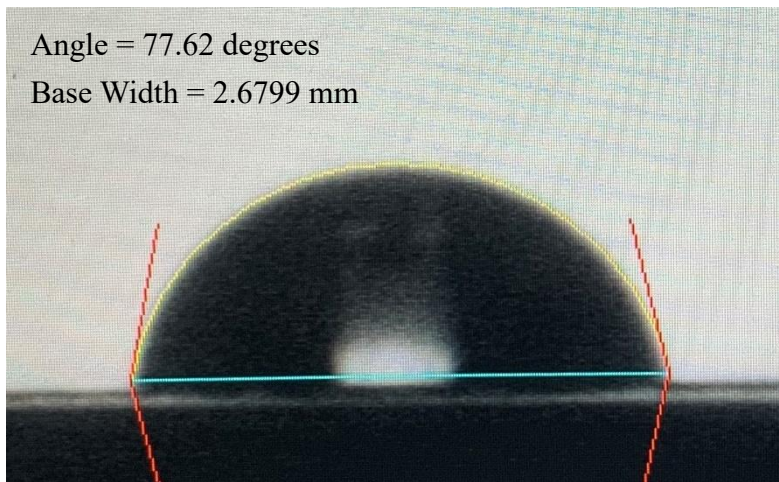


圖 4- 19 TOE/ CYMEL 327 接觸角測試圖

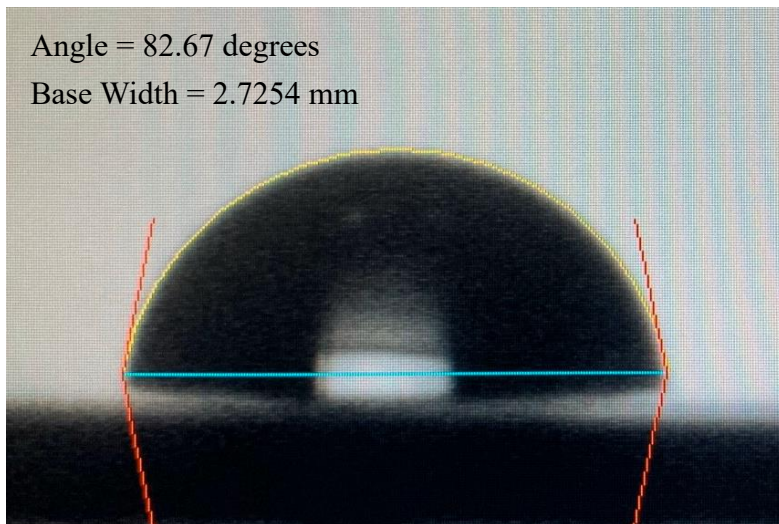


圖 4- 20 WBTOE/ CYMEL 327(DEA/EEW=3/4)接觸角測試圖

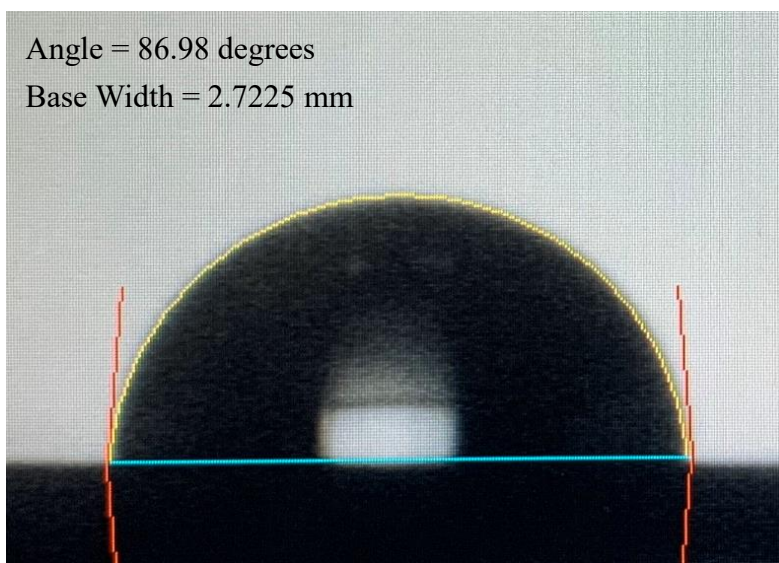


圖 4- 21 WBTOE/ CYMEL 327(DEA/EEW=4/4)接觸角測試圖

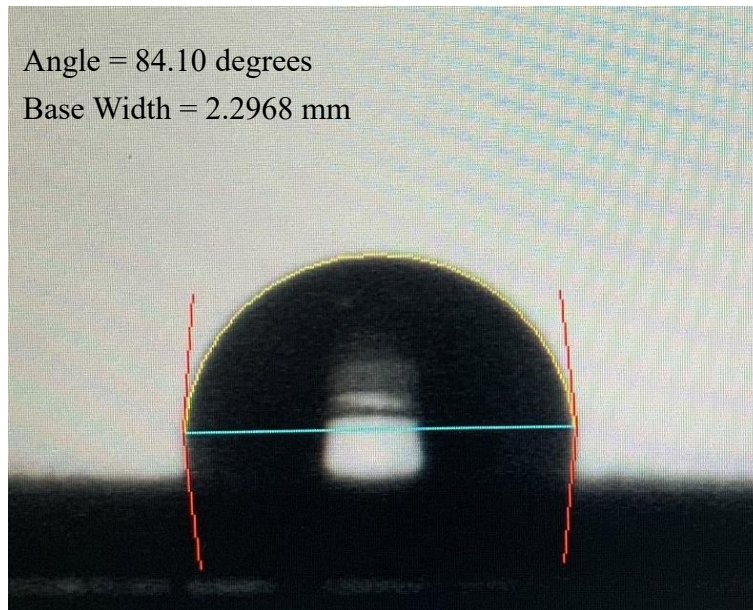


圖 4- 22 WBTOE-GO(1phr)/ CYMEL 327(DEA/EEW=3/4)接觸角測試圖

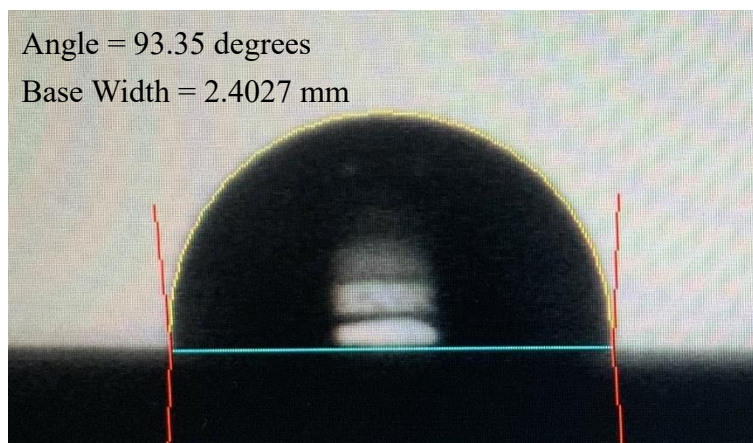


圖 4- 23WBTOE-GO(2phr)/ CYMEL 327(DEA/EEW=3/4)接觸角測試圖

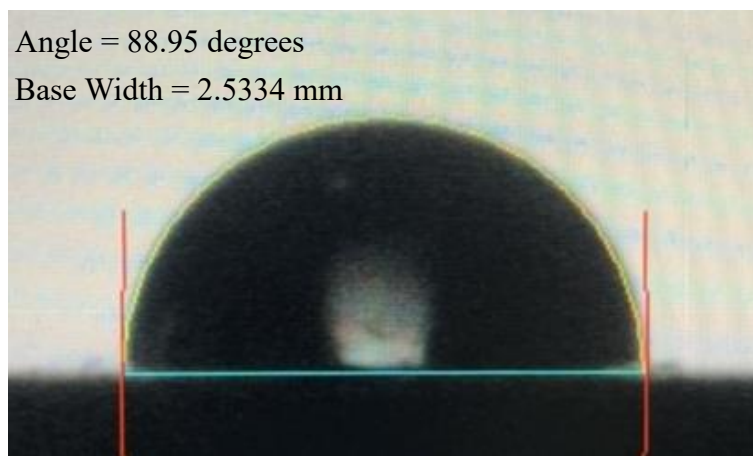


圖 4- 24WBTOE-GO(3phr)/ CYMEL 327(DEA/EEW=3/4)接觸角測試圖

表 4- 6 TOE、WBTOE 與 WBTOE-GO 之薄膜水滴接觸角數據

| Sample | Contact angle (Degree) |
|---|------------------------|
| Blank | 65.77±1.5 |
| TOE/CYMEL 327(30%) | 77.62±0.3 |
| WBTOE/ CYMEL 327(30%) (DEA/EEW=3/4) | 82.67±0.8 |
| WBTOE/ CYMEL 327(30%) (DEA/EEW=4/4) | 86.98±0.2 |
| WBTOE-GO(1phr)/ CYMEL 327(30%) (DEA/EEW=3/4) | 84.10±0.4 |
| WBTOE-GO(2phr)/ CYMEL 327(30%) (DEA/EEW=3/4) | 93.35±0.5 |
| WBTOE-GO(3phr)/ CYMEL 327(30%) (DEA/EEW=3/4) | 88.95±0.4 |

未來計畫

本計畫為「抗腐蝕水性環氧樹脂的合成與性質研究」，目前對於塗料的合成與改質已有相當的程度，相信在未來的科學研究中必能有更大的突破，舉例如植物油料之基底選擇、環氧化方式以及水性化的程度之穩定度方面，以上皆是本次實驗的重要關鍵，其流程為環環相關，如此實驗之改善與調整皆須齊頭並進才能擴大想像空間與縮短研究時間；此外，本實驗最終須將合成出之水性環氧樹脂進行抗腐蝕測試(鹽霧測試、電化學阻抗分析)，若能安然順利通過此實驗且與市售之抗腐蝕塗料相互比較優劣，如此才可馬到成功。

參考文獻

- [1] Park, S. J., F. L. Jin and J. R. Le, "Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil". *Materials Science and Engineering A*, 374, 109-114, 2004.
- [2] 劉富雄，防腐技術，台北市全華科技圖書股份有限公司，民國 88 年
- [3] J. Li, J. Cui, J. Yang, Y. Li, H. Qiu, J. Yang, "Reinforcement of graphene and its derivatives on the anticorrosive properties of waterborne polyurethane coatings". *Composites Science and Technology*, 129, 30-37, 2016.
- [4] Gunstone, F. D. and F. B. Padley, "Lipid technologies and applications". New York, 24, 1997.
- [5] Pencreac'h, G., J. Graill, M. Pina and R. Verger, "An ultraviolet spectrophotometric assay for measuring lipase activity using long-chain triglycerols from *Aleurites fordii* seeds". *Analytical Biochemistry*, 303, 17-24, 2002.
- [6] 黃金城，桐油製造油變性合成樹脂塗料之研究，中興大學森林學系，碩士論文，1988。
- [7] Derksen, J. T. P., F. P. Cuperus and P. Kolster, "Renewable resources in coating technology". *Progress in Organic Coatings*, 75, 248-252, 1996.
- [8] Li, F. and R. C. Larock, "Thermosetting polymers from cationic copolymerization of tung oil: Synthesis and Characterization". *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 1044-1056, 2000
- [9] Azam Ali, M., T. L. Ooi, A. Salmiah, U. S. Ishiaku and Z. A. M. Ishak, "New polyester acrylate resins from palm oil for wood coating application". *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 2156-2163, 2001.
- [10] Hilker, I., D. Bothe, J. Pruss and H. J. Warnecke, "Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated plant oils". *Chemical Engineering Science*, 56, 427-432, 2001.
- [11] Klaas, M. R. and S. Warwel, "Complete and partial epoxidation of plant oil by lipase-catalyzed perhydrolysis". *Industrial Crops and Products*, 9, 125-132, 1999.
- [12] Overeem, A., G. J. H. Buisman, J. T. P. Derksen, F. P. Cuperus, L. Molhoek, W. Grisnich and C. Goemans, "Seed oil rich in linolenic acid as renewable feedstock for environment - friendly crosslinkers in powder coatings". *Industrial Crops and Products*, 10, 157-165, 1999.
- [13] Park, S. J., F. L. Jin and J. R. Lee, "Synthesis and thermal properties of epoxidized vegetable oil". *Macromol. Rapid Commun*, 25, 724-725, 2004.
- [14] Srikanta Dinda, Anand V. Patwardhan, Vaibhav V. Goud, Narayan C. Pradhan, *Bioresource Technology*, 99, 3737-3744, 2007.
- [15] Klaas, M. R. and S. Warwel, "Chemoenzymatic epoxidation of unsaturated fatty acid esters and plant oils". *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73, 1453-

1457, 1996.

- [16] 蘇宇傑，光/熱雙硬化型環氧丙烯酸脂樹脂-二氧化矽複合材料製備及其性質研究，淡江大學化學工程與材料工程學系，博士論文，2012
- [17] C.C. Riccardi, H.E. Adabbo, R.JJ. Williams, 1984. *J Appl Polym Sci*, 29, 2481-2492.
- [18] G. Merfeld, C. Molaison, R. Koeniger, A.E. Acar, S. Mordhors, J. Suriano, P. Irwin, R. S. Warner, K. Gray, M. Smith, K. Kovaleski, G. Garrett, S. Finley, D. Meredith, M. Spicer, T. Naguy, *Progress in Organic Coatings*, 52, 98-109, 2005.
- [19] S. Kar, D. Gupta, A. Banthia, D. Ratna, 2003. *Polym. Int*, S2, 1332-1338.
- [20] S. Han, H. Gyu Yoon, K.S. Suh, W. Gun Kim, T. Jin Moon, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37, 713-72, 1999.
- [21] K.A. Devi, C.P.R. Nair, K.B. Catherine, K.N. Ninan, 2008. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 45, 85-92.
- [22] S. Park, M. Seo, J. Lee, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38, 2945-2956, 2000.
- [23] K. Dean, W.D. Cook, P. Burchill, M. Zipper, *Polymer*, 42, 3589-3601, 2001.
- [24] M. Ghaemy, S. Sadjady, *J Appl Polym Sci*, 100, 2634-2641, 2006.
- [25] S.K. Ooi, W.D. Cook, G.P. Simon, C.H. Such, *Polymer*, 41, 3639-364, 2000.
- [26] 吳幸芳，桐油為基質之紫外光硬化木材塗料，中興大學森林學系，碩士論文，2005。
- [26] Mohammad Yaseen Shah, Sharif Ahmad, "Waterborne vegetable oil epoxy coatings: Preparation and characterization". *Progress in Organic Coatings*, 75, 248-252, 2012.
- [27] Eram Sharmin, L. Imo, S.M. Ashraf, Sharif Ahmad, *Progress in Organic Coatings*, 50, 47-54, 2003.
- [28] A. K. Geim & P. Kim, "Carbon Wonderland", *Scientific American*, Vol. 298.90-97, 2008.
- [29] K. s. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang and S.V. Dubonos, *Science*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *J Sei*, Vol.306, No.5696, 666-669, 2004.
- [30] 黃淑娟，石墨烯材料的應用展望，*工業材料雜誌*，304期，第63-74頁，民國101年
- [31] P.C. Hsu, "Graphene, the Most Fascinating Material of This Century," *J. Taiwan Vac. Soc.*, Vol.26, No.2, 55-59, 2013.
- [32] K. Krishnamoorthy and S.J. Kim, "Graphene oxide as a photocatalytic material", *Phys. Lett.* Vol. 98, No. 244101, 1-3, 2011
- [33] 蘇清源，石墨層氧化物之特性與應用前景，*物理雙月刊*，33卷，2期，第163-167頁，民國100年

- [34] G.-G. Wallace, D. Li, R.-B. Kaner, M. Muller, and S. Gilje "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets", *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, 101-105, 2008.
- [35] W.-S. Hummers Jr, R.-E. Offeman, "Preparation of Graphitic oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 80, No. 6, 1339 - 1339, 1958.
- [36] Brodie, B. C., "On the Atomic Weight of Graphite," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Vol. 149, pp. 249-259, 1859.
- [37] Staudenmaier, L., "Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure," *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, Vol. 31, No. 2, pp. 1481-1487, 1898.
- [38] K. Krishnamoorthy and S.-J. Kim, "The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation" *Carbon*, Vol. 53, 38-49, 2013.
- [39] B.H. Hong, "Graphene 2020 Opportunities For Europe", March 2011.
- [40] 周森，複合材料—奈米·生物科技—新北市全威圖書有限公司，第 49-129 頁，民國 91 年
- [41] L. Romo, R. Cruz-Silva, S. Sepulveda-Guzman, C. Menchaca-Campos, and J. U. Chavarin, "The Effect of a Chemically Modified Graphene in Water Based Corrosion Coating", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.36, 111-118, 2011.
- [42] M.G. Fantana, "Corrosion Engineering", McGraw-Hill, 3rd ed., 1986.
- [43] 楊聰仁，材料基礎實驗(二)腐蝕電化學分析
- [44] D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Prentice Hall, 2th ed., 1996.
- [45] 柯賢文，腐蝕及其防制，台北市全華科技圖書股份有限公司，第 3-20 頁，民國 90 年
- [46] M. Conradi, A. Kocijan, D. Kek-Merl, M. Zorko, and I. Verpoest, "Mechanical and anticorrosion properties of nanosilica-filled epoxy-resin composite coatings", *Applied Surface Science*, Vol. 292, 432-437, 2014.
- [47] N. Elhalawany, M. M. Salecb, and M. K. Zahran, "Novel anticorrosive emulsion-type paints containing organic/inorganic nanohybrid particles", *Prog. Org. Coat*, Vol. 77, 548-556, 2014.
- [48] D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Prentice Hall, 2th ed., 1996.
- [49] 許永經，塗料概論，徐氏基金會，第 73-86 頁，台北，1996。
- [50] 盧崑宗，塗料用天然油脂，塗料與塗裝技術 90，36-53，2001。
- [51] 盧崑宗，以植物油為基質環保型木材塗料之開發，國立中興大學森林學系，專題論述，2015。
- [52] 徐千九，雙硬化型環氧丙烯脂/氧化石墨烯複合材料製備及其性質，淡江大學 化學工程與材料工程學系，碩士論文，2014
- [53] Li, F. and R. C. Larock. Synthesis, "Structure and properties of new tung oil-styrene-divinylbenzene copolymers prepared by thermal polymerization". *Biomacromolecules*, 4, 1018-1025, 2003.

- [54] C. C. Riccardi, H. E. Adabbo, R.J. J. Williams, "Curing Reaction of Epoxy Resins with Diamines". *Journal of Applied Polymer Science*, 29, 2481-2492, 1984.
- [55] G. Merfeld, C. Molaison, R. Koeniger, A. E. Acar, S. Mordhorst, I. Suriano, P. Inwin, R.S. Warner, K. Gray, M. Smith, K. Kovaleski, G. Garrett, S. Finley, D. Meredith, M.Spicer, T. Naguy, "Acid/epoxy reaction catalyst screening for low temperature (120 °C) powder coatings". *Progress in Organic Coatings*, 52, 98-109, 2005.
- [56] S. Kar, D. Gupta, A. Banthia, D. Ratna, "Toughening of epoxy resin by modification with 2-ethylhexyl acrylate-acrylic acid copolymers". *Polymer International*, 52, 1332-1338, 2003.
- [57] S. Han, H. Gyu Yoon, K. S. Suh, W. Gun Kim, T. Jin Moon. "Cure Kinetics of Biphenyl Epoxy-Phenol Novolac Resin System Using Triphenylphosphine as Catalyst". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37, 713-720.
- [58] K. A. Devi, C. P. R. Nair, K. B. Catherine, K. N. Ninan, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. 45, 85-92, 2008.
- [59] S. Park, M. Seo, J. Lee, "Isothermal Cure Kinetics of Epoxy/Phenol-Novolac Resin Blend System Initiated by Cationic Latent Thermal Catalyst". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38, 2945-2956, 2000.
- [60] K. Dean, W. D. Cook, P. Burchill, M. Zipper, "Curing behaviour of IPNs formed from model VERs and epoxy systems Part II. Imidazole-cured epoxy". *Polymer*, 42, 3589-3601, 2001.
- [61] S. K. Ooi, W. D. Cook, G. P. Simon, C. H. Such, "DSC studies of the curing mechanisms and kinetics of DGEBA using imidazole curing agents". *Polymer*, 41, 3639-3649, 2000.
- [62] Eram Sharmin, L. Imo, S.M. Ashraf, Sharif Ahmad, "Acrylic-melamine modified DGEBA-epoxy coatings and their anticorrosive behavior". *Progress in Organic Coatings*, 50, 47-54, 2003.
- [63] A. K. Geim & P. Kim, "Carbon Wonderland", *Scientific American*, Vol, 298, 90-97, 2008.
- [64] K. s. Novosclov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang and S. V. Dubonos," Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *J. Sci.*, 2004.
- [65] D. Luo, "Evaluation Criteria for Reduced Graphene Oxide", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, 11327-11335, 2011.
- [66] Sorates, G., "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies". England, 2001.
- [67] Colthup, N. B., Daly, L.H., Wiberley, S. E., "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy". Lightning Source UK, Ltd., 2010.
- [68] Hana Vašková, "Quasi real-time monitoring of epoxy resin crosslinking via Raman microscopy". *Int. J. Math. Methods. Methods. Appl. Sci.*, Issue 7, Volume 5, 2011.

[69]K.-C.Change, M.-H.- Hsu, H.-I Lu, M.-C. Lai, P.-J. Liu, C.-H.Hsu, W.-F. Ji, T.-Li, Chuang, Y. Wei, J.-M. Yeh, and W.-R. Liu, “Room –temperature cured hudrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel”, Carbon,Vol, 66, 144-153, 2014.