

製備矽烷化之氧化石墨烯與無色聚亞醯胺複合薄膜的性質與研究

Synthetic silylation of graphene oxide and colorless polyimide composite films

鐘琦瑋¹、卓家榮¹、曾怡享²、蔡美慧^{1*}

Chi-Wei Chung¹, Jia-Rong Jhuo¹, Mei-Hui Tsai^{1*}, and I-Hsiang Tseng²

¹國立勤益科技大學化工與材料工程學系

¹Department of Chemical and Materials Engineering,
National Chin-Yi University of Technology

E-mail: tsaimh@ncut.edu.tw

²逢甲大學化學工程學系

²Department of Chemical Engineering
Feng Chia University

E-mail: ihtseng@fcu.edu.tw

NSC: 101-2221-E-167-002

摘要

本研究選用脂環族二酸酐(BCDA)與芳香族二胺(3,4'-ODA) 單體，及混和溶劑 γ -hydroxybutyric acid lactone (GBL)及 N, N-dimethylacetamide (DMAc)，藉由一步法合成無色聚亞醯胺(PI)，並加入氧化石墨烯(GO)及矽烷化的氧化石墨烯(s-GO)，希望提升阻水性質並且保持良好的穿透度，由實驗顯示只需加入少量 GO(0.1%)，PI 複合薄膜之水氣穿透速率(WVTR)即可由 181g-mil/m²-day 大幅降低至 35g-mil/m²-day，當加入相同比例之 s-GO，WVTR 也明顯下降至 33g-mil/m²-day，且 PI 與經過矽烷化的氧化石墨烯之複合膜穿透度為 87%，結果顯示矽烷化的氧化石墨烯聚亞醯胺複合膜不僅具有良好阻水特性，並可增加其在 PI 之分散性，因此保持 PI 複合膜之良好的光學穿透度。

關鍵字詞：阻水、矽烷化、透明聚亞醯胺、氧化石墨烯

Abstract

Colorless polyimide (PI) films have been synthesized from an alicyclic dianhydride BCDA and aromatic diamine 3,4'-ODA in the cosolvent of DMAc and GBL via one-step process. The graphene oxide (GO) and Silylation of graphene oxide(s-GO) was mixed with the above PI in DMAc solution to fabricate the nanocomposite films. The experimental results just add 0.1wt% of GO in PI matrix the water-vapor-transmission-rate (WVTR) significantly reduced to 30 g-mil/m²-day for this nanocomposite compared to 181 g-mil/m²-day for pure PI. When the same proportion of s-GO WVTR also decreased to 33g-mil/m²-day. PI added after silylation graphene oxide composite film transparency has improved significantly to 87%. The results show silane graphene oxide polyimide composite film not only has a good water barrier properties, and may increase the PI composite film distributed, so maintaining good optical penetration.

Keywords: Water barrier、Silylation、Colorless polyimide、Graphene oxide

1. 前言

隨著科技日新月異，近年來材料在科技上的應用受到人們的矚目。在新的世代引領下，更輕巧、更薄、更容易攜帶之科技產品，掀起人類新的一波研究與開發的熱潮。近幾年環保意識抬頭，而使材料更輕、薄、短、小，也伴隨著減少材料的使用量，進而降低廢棄物的生成，並且創造更多的空間機能。

基於人們對電子產品之需求日增，軟性電子材料、封裝材料的興起日趨邁向輕薄短小、無所不在以及使用更符合人應工程所致，應用範疇擴及人性化與便利性產品。在電子 3C 產品的充斥下，從大尺寸轉變成小尺寸，且講求質輕高功能之方向進展，軟性印刷電路板與軟性平面顯示器的需求漸增，若使用塑膠做為軟性顯示器之基材時，具有輕、薄、短、小、可撓曲、低成本將是

軟性電子未來發展之先驅。【1】但電子元件受限於使用上的壽命問題，使發展技術無法大步邁進。其主要原因在於電子元件對於水氣之高敏感度，使得壽命與穩定性受到威脅，因此，在提升水氣阻隔的性質方面，正是目前大家正努力研究的方向之一。此外，一般塑膠薄膜具有高度的透光性質，更是可撓式顯示器、太陽能電池與照明元件中不可或缺的材料之一【2】。書籍也從紙本慢慢邁向電子紙、電子書趨勢，同時也推動聚亞醯胺的研究從有色膜面漸漸轉向無色膜面的聚亞醯胺之研究【3-4】

而近年來在淡色聚亞醯胺研究領域吸引許多學者廠商投入開發，是由於透明聚亞醯胺薄膜不僅具有比一般軟性顯示器所使用的塑膠基板更高的 Tg 及優良的尺寸安定性，同時具有高度的光學穿透度，然而在水氣阻隔性質仍有大幅改善的空間；其實水氣阻障層就是用來防止或減緩外界氣體入侵的一道屏障，通常阻障層會利用無機材料本身良好的氣體阻隔特性與有機高分子進行結合，此舉不僅可改善有機高分子在水氣阻隔效果不佳之缺陷，又可維持或提升其熱與機械之穩定性。

2. 實驗

2.1 藥品

3,4-ODA、BCDA、G4D6、Isoquinoline、石墨、KMnO₄、H₂SO₄、NaNO₃、APrTEOS。

2.2 無色聚亞醯胺之製備

首先是由等莫耳的二胺(3,4-ODA)及二酸酐(BCDA)於部分混和溶劑(G4D6)在室溫下攪拌 2hr 後，再將剩餘溶劑與適量催化劑(Isoquinoline)加入混和均勻後，升溫至 175°C 維持 16~18hr，即可得無色聚亞醯胺溶液。

2.3 氧化石墨烯之製備

氧化石墨烯的製備是利用 Hummer's 的法，將石墨表面以強酸及強氧化劑反應後產生氧的官能基，使氧官能基之間的氫鍵大於石墨層與層之間的凡德瓦爾力，進而脫層為氧化石墨烯。【5】

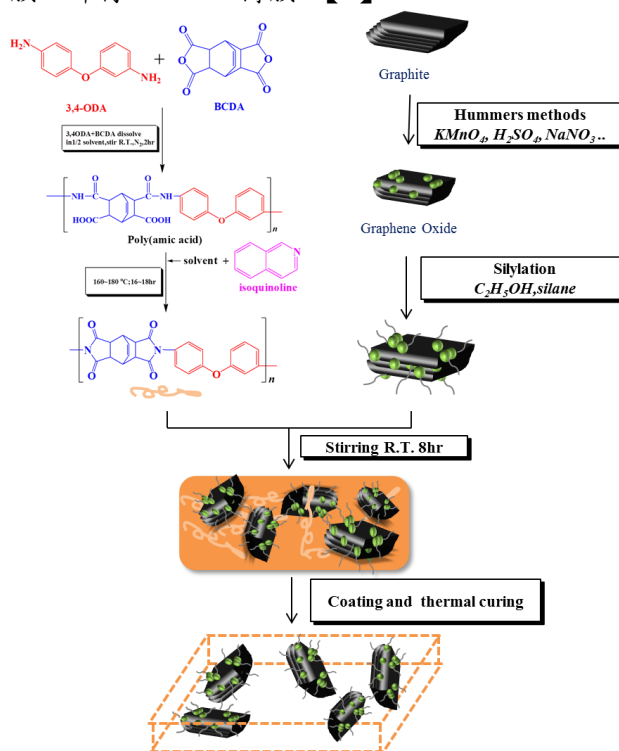
2.4 矽烷-氧化石墨烯之製備

矽烷-氧化石墨烯之製備是先將氧化石墨烯以及矽烷分別分散於乙醇中後，利用溶膠-凝膠法(sol-gel)將矽烷接枝在氧化石墨烯上，接著以甲醇沖洗未反應之矽烷分子，最後過濾烘乾即得矽烷-氧化石墨烯。【6】

2.5 矽烷-氧化石墨烯透明聚亞醯胺薄膜之製備

最後將無色聚亞醯胺溶液以甲醇沖洗為反應單體或小分子接著進入真空烘箱 120°C 24hr 後

將 PI 以 DMAc 溶解並控制固含量 18%，接著加入氧化石墨烯及矽烷化之氧化石墨烯約 0.1wt% 後攪拌均勻，以 250μm 刮刀塗佈升溫至 210°C 成膜，即得 PI/s-GO 薄膜。【7】



實驗流程圖

3. 結果與討論

圖一為氧化石墨烯(GO)以及經矽烷化後之氧化石墨烯(s-GO)之 XRD 比較圖，在圖中角度 7.8 度可看出兩者皆有的石墨烯訊號產生，而 23.8 度為 SiO₂ 訊號且只在 s-GO 上產生，這表示 s-GO 上具有 SiO₂ 的存在。

圖二為 GO 以及 s-GO 的 FTIR 分析圖，可由 GO 的曲線上看到，1070cm⁻¹ 有 C-O 的吸收峰、1230 cm⁻¹ 的 C-O-C 吸收峰，而 1570 cm⁻¹ 為 C=C 的吸收峰，以及 1630 cm⁻¹、3425 cm⁻¹ 分別為 O-H 及 C=O 的吸收峰產生；而在 s-GO 曲線上可看出幾個特定吸收峰分別為 1080~1200cm⁻¹ 的 Si-O-Si 和 694~712cm⁻¹ 的 Si-O-C 及 944cm⁻¹ 的 Si-OH，且在 3425 cm⁻¹ 的 O-H 吸收峰明顯的降低，這表示矽烷僅會於 GO 上之 OH 上產生鍵結。

圖三為 GO 與 s-GO 的 TEM 圖，從圖中可看出 GO 型態呈現片狀，且表面非常乾淨，而 s-GO 圖形也成片狀，但表面產生一些斑點，而經由 EDX 分析後可在圖四看出有 Si 元素訊號產生，這表示在 s-GO 表面上確實含有 Si 的元素。

圖五為 GO 及 s-GO 分別添加於無色 PI 的

SEM 圖，於圖(a)可看出 GO 與無色 PI 的相容性良好且表面非常乾淨只有些微皺褶，而圖(b)則是無色 PI 中添加 s-GO，可明顯看出片狀結構表面有一些 SiO₂ 顆粒產生。

圖六為無色 PI 及加入 GO 和 s-GO 之 WVTR 比較圖可看出加入 GO 後可以大幅降低水氣穿透速率由 181g-mil/m²-day 下降至 35g-mil/m²-day，這是由於添加 GO 後水氣通過 PI 時必須繞過所添加之 GO 才可完全通過 PI，以增加水氣通過的路徑，來達到阻水的效果；而添加 s-GO 後也可明顯降低水氣穿透速率至 33g-mil/m²-day，這是因為在 GO 表面產生之 SiO₂ 顆粒可減少 GO 與 GO 之間之自由體積，進而減少水氣通過量。

圖七為無色 PI 及加入 GO 和 s-GO 之光學穿透圖，在圖中可看出當加入 GO 及後依然保持良好穿透度(87%)，這是由於 GO 之型態為薄片狀結構且幾乎呈現無色，並不影響光穿透度，當加入 s-GO 後可增加其在 PI 之分散性，因此也可保持 PI 複合膜之良好的光學穿透度。

4. 結論

由 TEM 圖和 EDX 分析圖及 SEM 圖結果顯示，我們成功的將氧化石墨烯表面改質上 SiO₂，也使其穩定分散於無色 PI 中。

而我們將近一步比較，無色 PI 及分別添加 GO 與 s-GO 的無色 PI 之光學性質及水氣穿透速率等...。實驗結果表示添加 GO (0.1wt%)後，水氣穿透速率可大幅下降，由 181g-mil/m²-day 至 35g-mil/m²-day，並且保持良好的光穿透度在 87%。而添加 s-GO 後又可明顯降低水氣穿透速率至 33g-mil/m²-day，且光學穿透度依然保持在一定的水準之上。

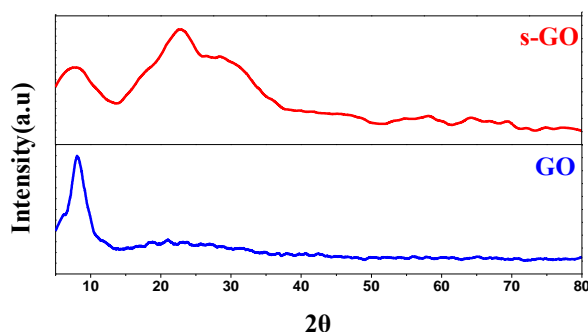
5. 誌謝

本研究單位編號為 NSC 101-2221-E-167-002 之計畫，由於國科會的支持，使本計畫得以順利進行，特此致上感謝之意。

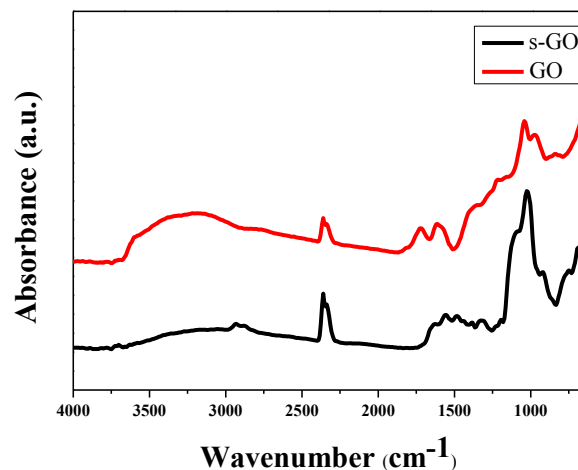
6. 參考文獻

- 【1】. 呂奇明, “可撓式顯示器基板材料與成型技術”, 工業材料雜誌, 273, 104, (2009)。
- 【2】. 呂奇明, “主動式軟性顯示器及塑膠基板材料開展與技術”, 工業材料雜誌第 241 期, P. 127, 2007。
- 【3】. 材料最前線, “容易多彩化或全彩化電子紙”, 2009。
- 【4】. 林家興等人, “電子紙技術之發展現況與趨勢”, 工業材料雜誌第 280 期, P. 130, 2010。

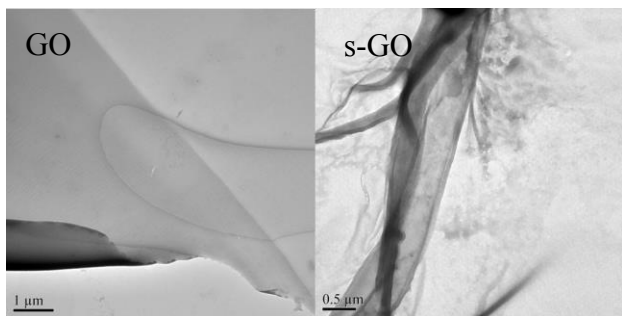
- 【5】. W.S.Hummers, R.E.Offeman “Preparation of Graphitic Oxide”, Contribution from the baroid division, National Lead Company.
- 【6】. S.F. Hou, S.J. Su, M.L. Kasner, P.T. Shah, K.T. Patel, C.J. Madarang, “Formation of highly stable dispersions of silane-functionalized reduced graphene oxide”, Chemical Physics Letters 501 (2010) 68-74
- 【7】. I.H. Tseng, Y.F. Liao, J.C. Chiang, M.H. Tsai*, “Transparent polyimide/graphene oxide nanocomposite with improved moisture barrier property”, Materials Chemistry and Physics 136 (2012) 247-253



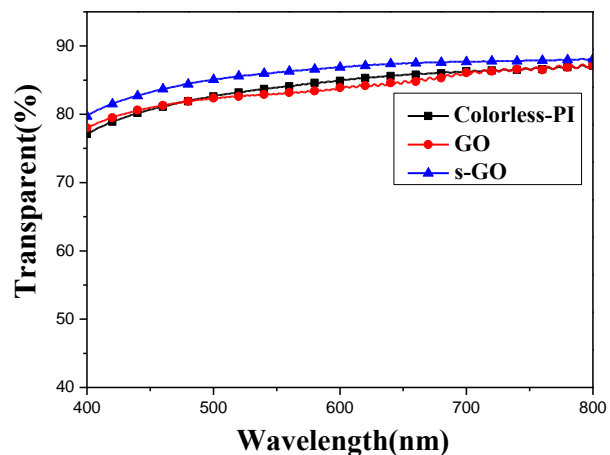
圖一、GO、s-GO 之 XRD 圖。



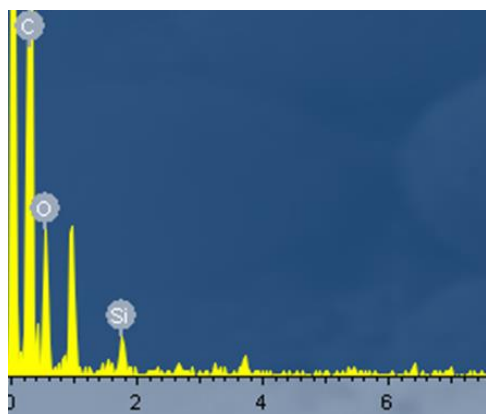
圖二、GO、s-GO 之 FTIR 分析圖。



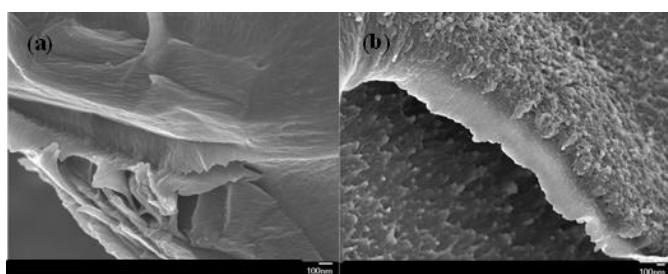
圖三、GO、s-GO 之 TEM 圖。



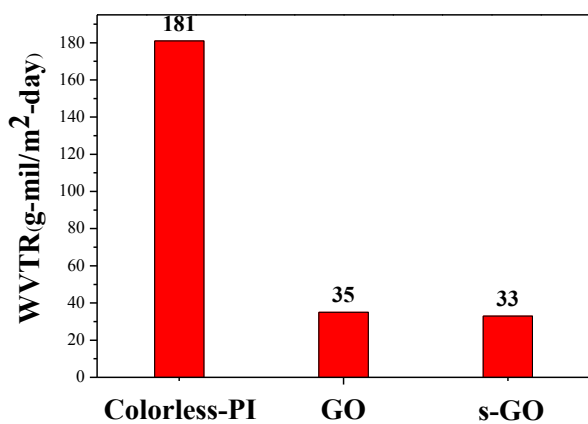
圖七、無色 PI 及加入 GO 和 s-GO 之 UV-Vis。



圖四、s-GO 之 EDX 分析圖。



圖五、(a)、(b)分別為 GO 及 s-GO 添加於無色 PI 的 SEM 圖。



圖六、無色 PI 及加入 GO 和 s-GO 之 WVTR 比較圖。