

DT
460
0161
99
225147

國立勤益科技大學

化工與材料工程系碩士在職專班

碩士論文

高分子粒子改質環氧樹脂脆性及破壞行為研究
Study on the toughness and fracture behavior of
epoxy resin modified with Polymeric particles

研究生：顏昌平 Chang-Pin Yeng

指導教授：施文昌 博士 Wen-Chang Shih

中華民國九十九年十一月

國立勤益科技大學圖書館



225147

國立勤益科技大學

博碩士論文全文上網授權書

(提供授權人裝訂於紙本論文書名頁之次頁用)

本授權書所授權之論文為授權人在國立勤益科技大學
化工與材料工程系_____組 99 學年度第一學期取得碩士
學位之論文。

論文題目：高分子粒子改質環氧樹脂韌性及破壞行為研究
指導教授：施文昌

■ 同意

本人具有著作權之論文全文資料，非專屬、無償授予本人畢業學校圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或數位化等各種方式重製與利用，提供讀者基於著作權法合理使用範圍內之線上檢索、閱覽、下載及列印。

論文全文上載網路公開之範圍及時間：

校內區域網路	<input checked="" type="checkbox"/> 立即公開
校外網際網路	<input checked="" type="checkbox"/> 立即公開

授權人：顏昌平

簽名：顏 昌 平

中 華 民 國 99 年 12 月 6 日

國家圖書館 博碩士論文電子檔案上網授權書

本授權書所授權之論文為授權人在國立勤益科技大學化工與材料工程系 99 學年度第二學期取得碩士學位之論文。

論文題目：高分子粒子改質環氧樹脂韌性及破壞行為研究
指導教授：施文昌

茲同意將授權人擁有著作權之上列論文全文（含摘要），非專屬、無償授權國家圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或其他各種數位化方式將上列論文重製，並得將數位化之上列論文及論文電子檔以上載網路方式，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印。

上列論文為授權人向經濟部智慧財產局申請專利之附件或相關文件之一（專利申請案號：_____），請於_____年_____月_____日後再將上列論文公開或上載網路。

因上列論文尚未正式對外發表，請於_____年_____月_____日後再將上列論文公開或上載網路。

授權人：顏昌平

親筆簽名及蓋章：顏昌平

民國99年12月6日

電話：_____ 傳真：_____
聯絡地址：台中縣清水鎮南社里南社路99~21號
E-Mail：fupying@gmail.com

國立勤益科技大學
研究所碩士在職專班
論文口試委員會審定書

本校 化工與材料工程系 碩士在職專班 顏昌平 君

所提論文：高分子粒子改質環氧樹脂韌性及破壞行為研究

合於碩士資格水準，業經本委員會評審認可。

口試委員：

魏文昌

戴憲弘

陳乙樹

指導教授：

魏文昌

系主任：

蔡明瞭

中華民國 九十九 年 十一 月

中文摘要

本研究加入不同種類與不同比例之增韌劑於環氧樹脂中，以製備環氧樹脂與增韌劑之複合材料，探討增韌劑添加比例與大小對環氧樹脂韌性之影響，並討論其複合材料之熱性質、機械性質、破壞行為和表面型態。

實驗分為三個部分進行，首先利用有機無機複合微球及有機雙層核殼結構微球，探討雙層微球結構改質環氧樹脂韌性及破壞行為研究，其次利用 TPU 微球的膨潤現象探討對環氧樹脂增韌行為的影響及特性研究，最後利用填充大顆粒熱塑性高分子來驗證高分子增韌的原因。

所使用之增韌劑種類分別以中空玻璃球(IM-30K)、有機微球(H-50F)為核心，並分別包附 PC 及 PET 為殼層之核殼結構微球，TPU 微球、和大顆粒熱塑性高分子 TPU、PC 以及 PET。在雙層微球結構改質環氧樹脂韌性及破壞行為研究中發現核殼結構微球加入環氧樹脂後，降低複合材料之韌性，從 SEM 觀察其破壞行為，發現微球影響了環氧樹脂基材的剪切形變能力，因而導致環氧樹脂韌性降低，從添加中空玻璃微球之破壞

行為發現，裂紋誘發深度與微球直徑有關。

其次利用 TPU 微球的膨潤現象探討對環氧樹脂增韌行為的影響及破壞行為研究中證明，微球大小與增韌效果有直接關係，大微球增韌效果明顯優於較小微球，而利用 TPU 微球預膨潤方式會比直接添加更有增韌效果，在破壞行為上發現不同以往的增韌機構，裂紋發生在微球內部而非基材，有更直接證據證明了 TPU 微球具有應力乘載並吸收破壞能量的能力。

最後利用大顆粒熱塑性高分子增韌方式，證明了第一部份實驗失敗的原因之一在於 PC 及 PET 不具有快速產生塑性變形的能力，縱使增加微球直徑亦無法獲得增韌效果，而 TPU 則利用此能力吸收了大部分的衝擊能量，而當 TPU 微球直徑大於 200 μm 時，主要的增韌機構由微球的塑性變形能力與環氧樹脂基材的剪切變形能力共同決定。

Abstract

This research investigates the different types and the different proportion toughening agents in the epoxy resin and to prepare the composite materials. From these composites we further evaluate its thermal , mechanical properties and surface morphology after the impact test.

The experiments were divided into three parts: (A) we use organic-inorganic hybrid microspheres and organic double layer core-shell microspheres to investigate the toughness modification and fracture behavior of epoxy resin; (B) we looked into the toughening effect and its physical properties through the swelling phenomenon of TPU microspheres; (C) these thermoplastic polymer was evaluates to prove the effect on toughening.

Commercial available Hollow-glass bubbles (IM-30K) and organic microspheres (H-50F) were used as the cores of experimental toughening agent, covered with PC-PET microspheres for part (A), TPU microspheres for part (B), and the

thermoplastic polymer of TPU、PC and PET for part (C), respectively. The experimental results of part (A) indicate that the toughness of epoxy resin will be lowered due to the reduction of its shear deformation ability. It is also found that the size of microspheres is the decisive factor to the craze depth of hollow glass bubbles.

Second, experiment part (B) reveals that larger microspheres of TPU(200~400 μm) are more effective in toughening of epoxy resin, indicating that the swelling phenomenon helps improve the toughening performance. In addition, the craze occurs inside the TPU microspheres as a result, they have the ability to withstand the stress and absorb the destructive energy.

Finally from the last part, it was observed that the lack of rapid deformation ability of PC and PET fails to toughen the epoxy resin even though the size of microspheres is increased. While TPU particles exhibit such ability to absorb the impact fracture energy, it is found that the major energy absorbing

mechanisms depend on the plastic deformation and matrix shear deformation when TPU microspheres are larger than 200 μm .



致謝

感謝學業期間一路上幫助的人，由衷的感謝眾人對我的指導與建議，使論文可以順利完成，在此致上萬分的感激之意。

首先感謝施文昌教授於研究上與學術上的指導，除了學術上專業知識的學習之外，對於目前產業動向以及應用有更進一步的體認，對於產品在研究設計初期考慮到將來產品放大到工業生產時所可能發生的問題以及可行性評估是很重要的學習，其次在生活上各種事物的分享讓我對事物的看法有更加深刻的體認。

感謝口試期間戴憲弘教授及工程學院院長錢玉樹教授賜與寶貴的意見與指導，讓整篇論文可以更加的完整。

在研究期間感謝鐘正宏、陳勁弛、丁俊銘學長的指導以及實驗室成員林宗慶、黃文柔與智勝科技王佳汶給予長期的協助。最後感謝我親愛老婆的支持與鼓勵，幫忙照顧小孩，使碩士學位可以順利完成，再次感謝家人的付出。

目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
致謝	VI
目錄	VII
表目錄	XIII
圖目錄	XIV
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	3
第三章 研究動機	12
第四章 理論基礎	13
4.1 環氧樹脂的種類與特性	13
4.1.1 環氧樹脂的種類	13
4.1.2 環氧樹脂的特性	14
4.2 常用環氧樹脂的硬化劑與應用領域	15
4.3 環氧樹脂的增韌方式	17
4.3.1 添加可塑劑 (Plasticizer)	17

4.3.2 添加剛性粒子 (Rigid Particle Toughening)	17
4.3.3 添加熱塑性高分子 (Thermoplastic Toughening)	17
4.3.4 添加液態橡膠 (Liquid Rubber Toughening)	18
4.3.5 改變環氧樹脂結構 (Flexibilisation of Epoxy)	18
4.3.6 添加核殼結構粒子 (Core/Shell particle)	18
4.3.7 多元增韌劑	19
4.4 環氧樹脂的增韌理論	20
4.4.1 橡膠撕裂 (Rubber tear)	21
4.4.2 多重裂紋 (Multiple crazing)	22
4.4.3 剪切屈服 (Shear yielding)	23
4.4.4 銀紋 (Crazing)	24
4.4.5 空穴與剪切屈服 (Cavitation and Shear Yielding) ...	24
4.4.6 破裂橋接 (Crack Bridging)	27
4.4.7 破裂偏轉 (Crack deflection)	27
4.4.8 破裂牽制 (Crack pinning)	28
4.5 有機無機複合微球的製備方式	29
4.5.1 液滴內成核法	29

4.5.2 非液滴內成核法	29
4.5.3 其它特殊製備法	30
4.6 高分子複合微球的製備方式	31
4.6.1 高分子溶液混和法	31
4.6.2 種子聚合法	31
第五章 實驗內容	32
5.1 實驗設計	32
5.1.1 雙層微球結構實驗設計概念	32
5.1.2 TPU 微粒應用剪力帶增韌機構的實驗設計概念	34
5.1.3 大顆粒熱塑性高分子增韌方式的實驗設計概念	35
5.2 實驗材料	37
5.3 實驗儀器	39
5.4 測試方法	40
5.5 實驗流程	41
5.6 複合微球材料製備	42
5.6.1 單層有機/無機複合微球材料製備	42
5.6.2 雙層有機/無機複合微球材料製備	42

5.6.3 單層有機核殼結構複合微球材料製備	43
5.6.4 雙層有機核殼結構複合微球材料製備	43
5.6.5 PC 微粒材料製備	44
5.7 試片製備	45
5.7.1 中空核殼型粒子與環氧樹脂複合材料試片製備	45
5.7.2 TPU 粒子增韌試片製備	45
5.7.3 大顆粒熱塑性高分子增韌試片製備	46
第六章 結果與討論	48
6.1 雙層微球結構改質環氧樹脂韌性及破壞行為研究結果與 討論	48
6.1.1 製備單層有機無機複合微球材料表面型態觀察	48
6.1.2 製備雙層有機無機複合微球材料表面型態觀察	52
6.1.3 製備單層有機核殼結構複合微球材料表面型態觀察	54
6.1.4 製備雙層有機核殼結構複合微球材料表面型態觀察	54
6.1.5 製備PC微粒材料的表面型態觀察	54
6.1.6 攪拌速度對微球的影響	59
6.1.7 抗黏劑對中空玻璃球的影響	59

6.1.8 水分對複合微球的影響.....	60
6.1.9 溶劑種類對複合微球的影響.....	60
6.1.10 高分子種類對複合微球的影響.....	60
6.1.11 有機無機複合微球之 Izod 缺口耐衝擊測試結果...	61
6.1.12 有機雙層複合微球之 Izod 缺口耐衝擊測試結果...	62
6.1.13 破壞行為表面型態觀察.....	63
6.2 利用 TPU 微球的膨潤現象探討對環氧樹脂增韌行為的影響及特性研究.....	68
6.2.1 硬化條件對耐衝擊強度的影響.....	68
6.2.2 TPU 微球大小對耐衝擊強度的影響.....	69
6.2.3 不同硬化系統對耐衝擊強度的影響.....	72
6.2.4 抗拉強度的分析.....	74
6.2.5 表面型態分析.....	77
6.2.6 熱性質分析.....	85
6.2.7 TPU 微粒破壞行為分析.....	86
6.3 大顆粒熱塑性高分子探討對環氧樹脂增韌行為的影響及特性研究.....	87

6.3.1 不同熱塑性高分子在 H-3031 硬化系統中之耐衝擊強度 測試結果.....	87
6.3.2 不同熱塑性高分子在 D-400 硬化系統中之耐衝擊強度測 試結果.....	88
6.3.3 破壞行為表面型態觀察.....	90
第七章 結論.....	93
第八章 未來研究方向.....	94
參考文獻.....	95



表目錄

表 5.7-1 環氧樹脂複合材料硬化條件.....46



圖目錄

圖 2.1-1 破裂抑制機構	4
圖 2.1-2 微型剪切帶	4
圖 2.1-3 擴散剪切帶	5
圖 2.1-4 微型剪切帶與擴散剪切帶的形成步驟	5
圖 2.1-5 CSR 複合材料破壞韌性測試後之破壞面斷面	6
圖 2.1-6 DER 331+Nylon 8, 12 破壞斷面	7
圖 2.1-7 微米級材料的表面 SEM 圖	8
圖 2.1-8 1wt% 中空玻璃球的表面 SEM 圖	8
圖 2.1-9 SPES content 15 wt% 的表面 SEM 圖	9
圖 2.1-10 二氧化矽改質環氧樹脂的表面 SEM 圖	10
圖 2.1-11 添加 10% ESO 改質環氧樹脂的表面 SEM 圖	10
圖 2.1-12 添加奈米 TiO ₂ 改質環氧樹脂的表面 SEM 圖	11
圖 4.1-1 雙酚 A 二縮水甘油醚的化學結構特性圖	14
圖 4.4-1 橡膠撕裂	22
圖 4.4-2 多重裂紋機構	23
圖 4.4-3 空穴與剪切帶示意圖	25

圖 4.4-4 空穴與剪切屈服增韌機構示意圖	26
圖 4.4-5 破裂橋接機構示意圖	27
圖 4.5-1 液滴內成核法示意圖	29
圖 4.5-2 非液滴內成核法示意圖	30
圖 4.5-3 高分子溶液混合法示意圖	31
圖 4.5-4 種子聚合法示意圖	31
圖 5.1-1 雙層複合中空微球增韌機制示意圖	33
圖 5.1-2 單球多層次傳遞能量吸收的機制示意圖	33
圖 5.1-3 實驗設計概念圖，以 TPU 微球 0~100 μ m 之 SEM 圖為 例。(×150)	34
圖 5.1-4 實驗設計概念圖，以 TPU 微球 200~400 μ m 之 SEM 圖為 例。(×150)	35
圖 5.1-5 連續增韌型態實驗設計概念圖	36
圖 5.5-1 實驗流程圖	41
圖 6.1-1 中空玻璃球吸附 PC 之光學顯微鏡圖	49
圖 6.1-2 未改質中空玻璃球之 SEM 圖	50
圖 6.1-3 中空玻璃球吸附 PC 之 SEM 圖	51

圖 6.1-4 中空玻璃球吸附 PC 及 PET 之 SEM 圖.....	53
圖 6.1-5 未改質有機微球之 SEM 圖.....	55
圖 6.1-6 有機微球吸附 PC 之 SEM 圖.....	56
圖 6.1-7 有機微球吸附 PC 及 PET 之 SEM 圖.....	57
圖 6.1-8 PC 微粒之 SEM 圖.....	58
圖 6.1-9 有機無機複合微球之 Izod 缺口耐衝擊強度圖.....	62
圖 6.1-10 有機雙層複合微球之 Izod 缺口耐衝擊強度圖.....	63
圖 6.1-11 環氧樹脂加入未改質中空玻璃球之 SEM 圖 (×1000)	65
圖 6.1-12 環氧樹脂加入中空玻璃球吸附 PC 之 SEM 圖(×1000)	65
圖 6.1-13 環氧樹脂加入中空玻璃球吸附 PC 及 PET 之 SEM 圖 (×1000).....	66
圖 6.1-14 環氧樹脂加入中空玻璃球吸附 PC 及 PET 之 SEM 圖 (×1000).....	66
圖 6.1-15 環氧樹脂加入有機微球吸附 PC 之 SEM 圖 (×1000)	67

圖 6.1-16 環氧樹脂加入有機微球吸附 PC 及 PET 之 SEM 圖 ($\times 1000$)	67
圖 6.2-1 TPU 微球(200~400 μm)在不同硬化條件之耐衝擊測試結 果	69
圖 6.2-2 TPU 微球大小在硬化條件 A (表 1) 對耐衝擊強度的測 試結果	70
圖 6.2-3 TPU 微球大小在硬化條件 B (表 1) 對耐衝擊強度的測 試結果	71
圖 6.2-4 TPU 微球大小在硬化條件 C (表 1) 對耐衝擊強度的測 試結果	71
圖 6.2-5 0~100 μm TPU 微球在不同硬化劑及不同硬化條件下的 耐衝擊強度測試結果	73
圖 6.2-6 0~100 μm TPU 微球在使用 H-3031 為硬化劑的抗拉強度 測試結果	75
圖 6.2-7 200~400 μm TPU 微球使用 H-3031 為硬化劑的抗拉強度 測試結果	75

圖 6.2-8 0~100 μ m TPU 微球使用 D-400 為硬化劑的抗拉強度測 試結果.....	76
圖 6.2-9 純 Epoxy 在 H-3031 硬化系統中之光學顯微鏡圖。(×28)	79
圖 6.2-10 添加 5phr 200~400 μ m TPU 微球使用預膨潤法硬化條 件(編號 C)在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之光學 顯微鏡圖。(×28).....	80
圖 6.2-11 表示添加 5phr 之 200~400 μ m TPU 微球使用預膨潤法 硬化條件(編號 C)在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之光學顯微鏡圖。(×150).....	80
圖 6.2-12 純 Epoxy 在 H-3031 硬化系統中之 SEM 圖(放大 150 倍)。(×150).....	81
圖 6.2-13 純 Epoxy 在 H-3031 硬化系統中之 SEM 圖(放大 150 倍)。(×150).....	81
圖 6.2-14 添加 5phr 200~400 μ m TPU 微球使用預膨潤法硬化 條件(編號 C)在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之	

光學顯微鏡圖。(×150)	82
圖 6.2-15 添加 3phr 200~400 μ m TPU 微球使用預膨潤法硬化 條件(編號 A)在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之光 學顯微鏡圖。(×150)	82
圖 6.2-16 微裂紋擴展的各種可能方式	83
圖 6.2-17 添加 5phr 200~400 μ m TPU 微球在硬化條件(編號 B) 在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之光學顯微鏡圖。 (×150)	83
圖 6.2-18 添加 5phr 200~400 μ m TPU 微球在硬化條件(編號 B) 在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之光學顯微鏡圖。 (×150)	84
圖 6.2-19 添加 5phr 200~400 μ m TPU 微球在硬化條件(編號 B) 在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之光學顯微鏡圖。 (×150)	84
圖 6.2-20 添加不同含量 TPU 微球之 Ten Delta 與溫度關係圖	85
圖 6.3-1 在 H-3031 硬化系統中，添加 50phr 不同熱塑性高分子	

(AM-786、AA70N-18、PET、PC143R)之耐衝擊強度測試結果.....	88
圖 6.3-2 在 D-400 硬化系統中，添加 50phr 不同熱塑性高分子 (AM-786、AA70N-18、PET、PC143R)之耐衝擊強度測試結果.....	89
圖 6.3-3 在 H-3031 硬化系統中，分別添加 50phr PET 及 PC，以 200°C 硬化之耐衝擊強度測試結果.....	89
圖 6.3-4 TPU AM-786 在 H-3031 硬化系統中之光學顯微鏡圖， 觀察其破壞表面。(×28).....	90
圖 6.3-5 TPU AA70N-18 在 H-3031 硬化系統中之光學顯微鏡 圖，觀察其破壞表面。(×28).....	91
圖 6.3-6 PET 在 H-3031 硬化系統中之光學顯微鏡圖(左、右)， 觀察其破壞表面。(×28).....	91
圖 6.3-7 PC-143R 在 H-3031 硬化系統中之光學顯微鏡圖(左、 右)，觀察其破壞表面。(×28).....	92

第一章 緒論

由於環氧樹脂(Epoxy resin)具有優異的機械強度、耐化學性、對各種材質具有相當優異的接著特性，以及硬化後的產品具有收縮率低，熱穩定性良好等優點⁽¹⁾，因此被廣泛的應用在電子封裝、航太工業、土木工程、防蝕塗料、接著劑及複合材料等相關工業領域，甚至在一般家庭五金及手工藝都可看到環氧樹脂的應用。環氧樹脂一般被定義為在分子主鏈上含有環氧官能基團結構的低分子量到高分子量的聚合物。目前工業上用途最廣泛的環氧樹脂是以雙酚A (bisphenol A) 與環氧氯丙烷(epichlorohydrin)經過縮聚反應而製得的雙酚A型環氧樹脂，依據使用者所要的目的，選擇不同規格的環氧樹脂並依據所需物性與操作條件搭配使用不同種類的硬化劑，可以得到不同特性及用途的環氧樹脂材料。

然而因為環氧樹脂與硬化劑交聯硬化後所形成的網狀交聯結構造成環氧樹脂分子主鏈的運動困難⁽²⁾，雖然獲得了高機械性質與高耐熱特性的優點，但耐衝擊強度不足的缺點也限制了環氧樹脂的應用。為了擴大環氧樹脂的應用領域，增韌環氧

樹脂一直是被積極研究的課題，多年來透過不同的方式來增韌環氧樹脂已進行了多項調查⁽¹³⁾。了解環氧樹脂增韌體系的斷裂行為及機構（mechanism）是很重要的，不僅是因為這些系統已可成功提高韌性，而且還因為它可以提供基本理論來研究更複雜的複合材料體系。

因此，本論文主要研究乃藉由使用不同種類及含量之顆粒型增韌劑來增韌環氧樹脂，然後觀察其破壞行為與形態對於環氧樹脂複合材料機械性質與熱性質之影響。本研究特別著重於解釋微球在顆粒增強型態環氧樹脂破壞行為下的增韌機構。

第二章 文獻回顧

環氧樹脂的增韌方式非常多元化，如果想要透過文字對增韌機制作詳細的敘述，很難表達出令人有具體的認知，然而環氧樹脂基材受耐衝擊測試後，透過光學顯微鏡或掃描式電子顯微鏡對破壞斷面的行為的檢視是非常重要的工具，可以對破壞行為及增韌機理獲得清楚的瞭解，且透過不同增韌劑的添加，其破壞型態亦會有所差異，因此本論文在文獻回顧部分，將以前人辛苦留下的破壞斷面圖做為文獻參考資料，透過圖片與說明將可對環氧樹脂的增韌行為獲得較為具體的認知，並與本論文研究結果作為比較與參考解釋之用。

Takafumi Kawaguchi 等人利用玻璃珠增韌環氧樹脂探討其增韌機制⁽³⁾，提出裂紋抑制(圖 2.1-1)及微型剪切帶(圖 2.1-2)、擴散剪切帶(圖 2.1-3)並提出剪切帶形成機構(圖 2.1-4)。

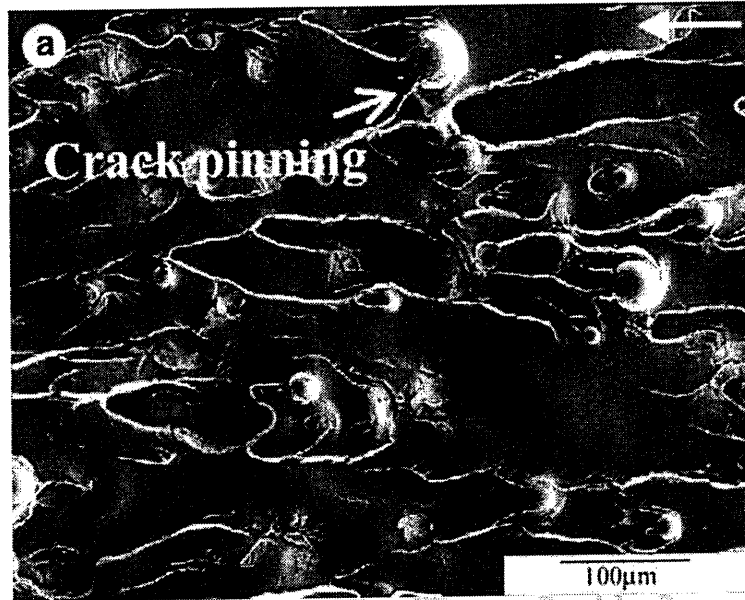


圖 2.1-1 破裂抑制機構⁽³⁾

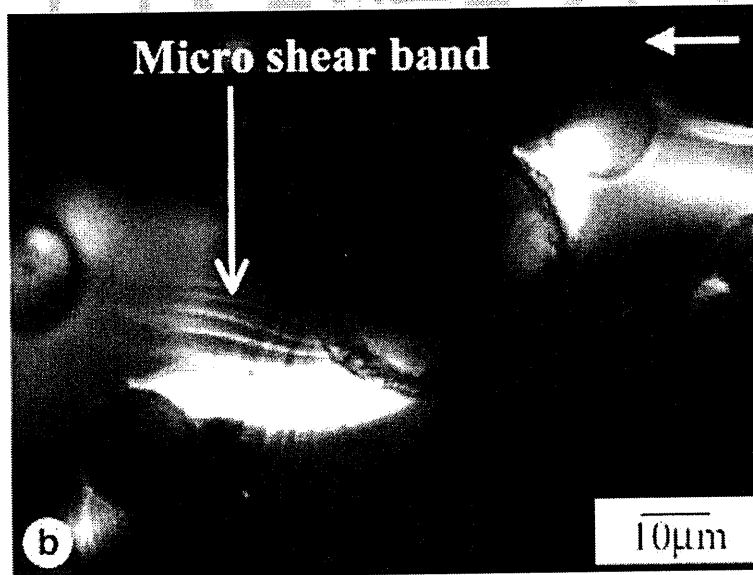


圖 2.1-2 微型剪切帶⁽³⁾

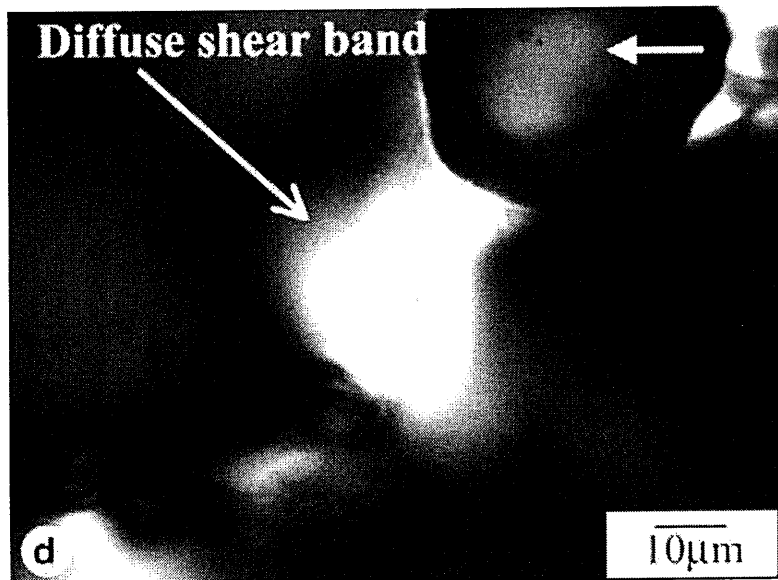


圖 2.1-3 擴散剪切帶⁽³⁾

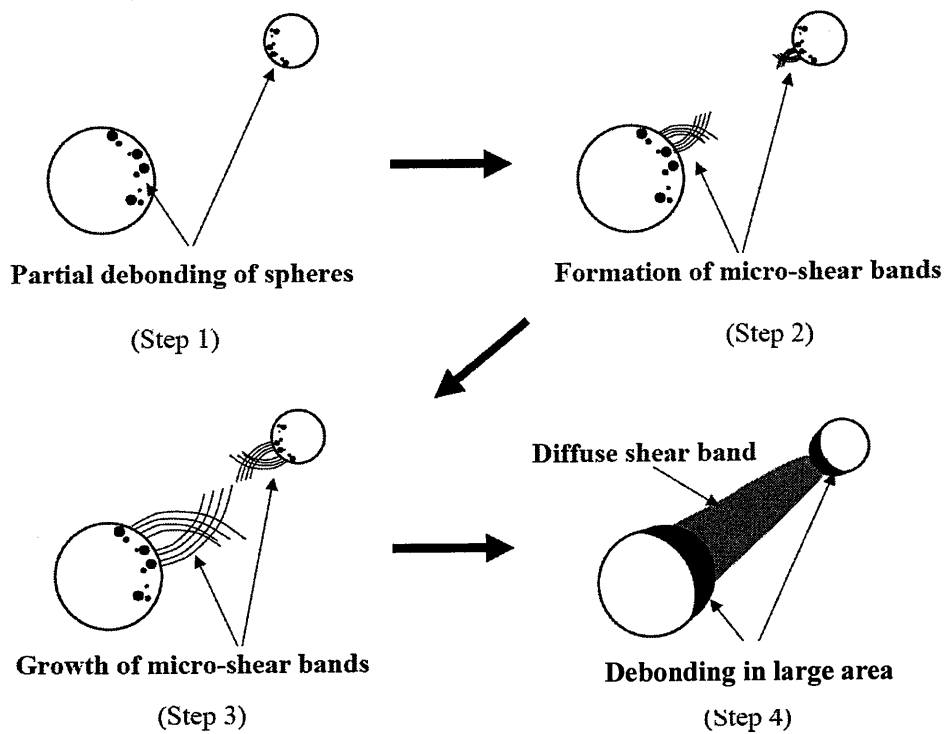


圖 2.1-4 微型剪切帶與擴散剪切帶的形成步驟⁽³⁾

黃寶鴻在奈米顆粒對複合材料機械行為的影響中⁽⁴⁾，可以看出核殼結構橡膠(Core Shell Rubber)顆粒之間產生的裂紋，CSR顆粒與樹脂基材界面間出現脫鍵現象(Debonding)和空穴(Cavities)現象，故能量的消散主要是藉由CSR顆粒和空穴受力塑變來達成。

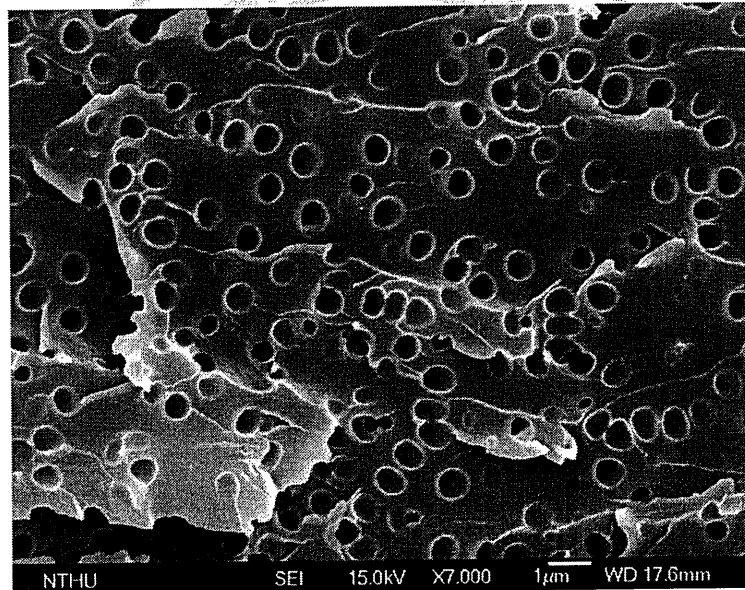


圖 2.1-5 CSR 複合材料破壞韌性測試後之破壞面斷面⁽⁴⁾

吳信玠在熱塑性高分子微粒製備與增韌性質研究中，利用界面乳化聚合與物理入化聚合方式製備聚醯胺微粒作為增韌改質環氧樹脂(圖 2.1-6)⁽⁵⁾。

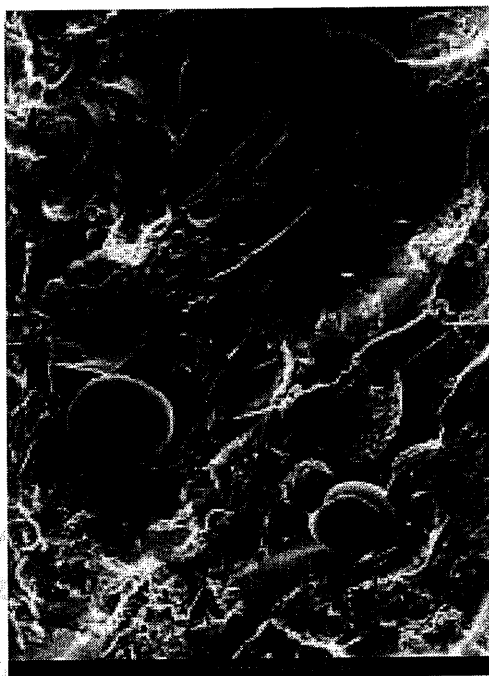


圖 2.1-6 DER 331+Nylon 8，12 破壞斷面⁽⁵⁾

王姿雅利用奈米級核心／殼層乳膠粒子製備來增韌環氧樹脂⁽⁶⁾，圖2.1-7為微米級材料的表面SEM圖，圖中明顯的觀察出孔洞效應及塑性變形的現象。

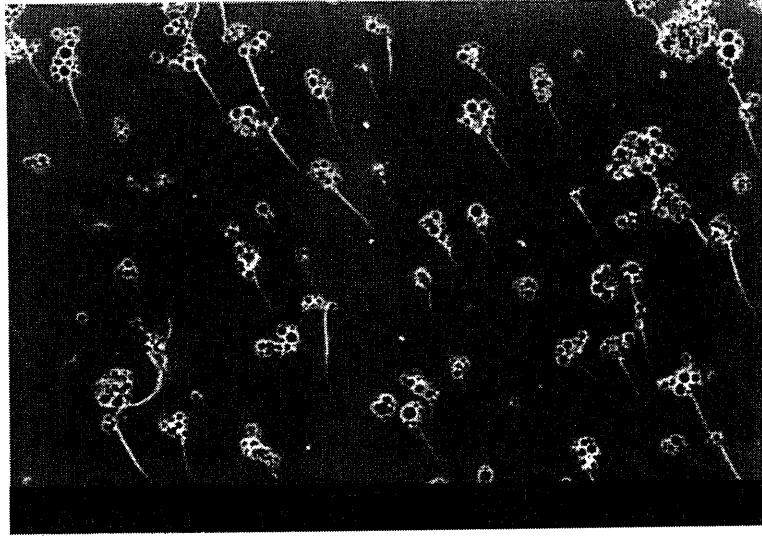


圖 2.1-7 微米級材料的表面 SEM 圖⁽⁶⁾

Soo-Jin Park 等人利用中空玻璃球增韌環氧樹脂⁽⁷⁾，顯示中空玻璃球表面與環氧樹脂基材有良好的鍵結(圖2.1-8)。

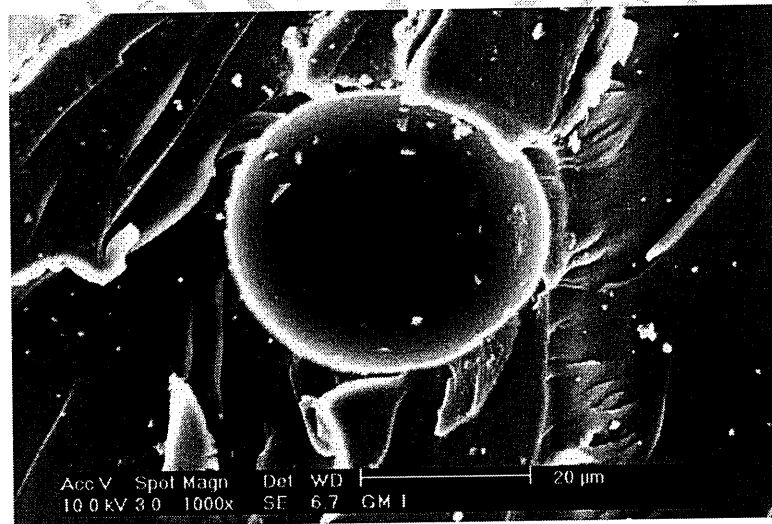


圖2.1-8 1wt%中空玻璃球的表面SEM圖⁽⁷⁾

Fan-Long Jin 等人利用 sulfonated poly(ether sulfone)(SPES) 增韌環氧樹脂⁽⁸⁾，指出斷裂韌性的增加，是因為分散 SPES 的粒子作為應力集中而吸收外部能量，粒子的熱塑性組成部分抑制了裂紋的發展，因而增加了環氧樹脂的韌性(圖 2.1-9)。

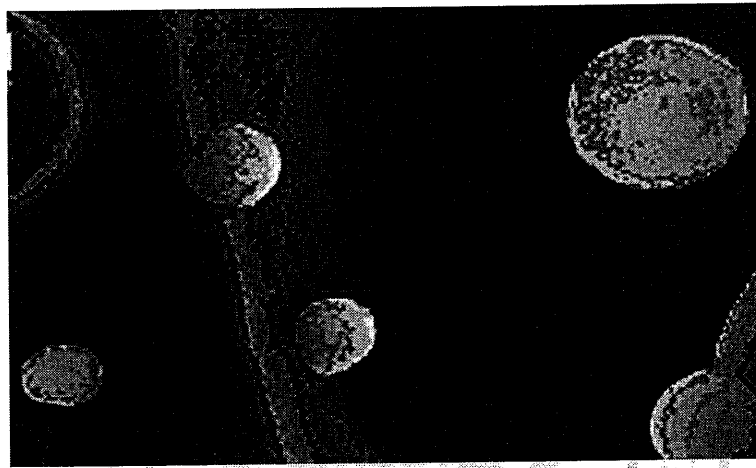


圖2.1-9 SPES content 15 wt%的表面SEM圖⁽⁸⁾

Xiaohua Zhang 等人利用 nanosize silicon dioxide 與偶合劑配合來增韌環氧樹脂⁽⁹⁾，結果發現增加表面粗糙度表示裂紋路徑因為添加奈米二氧化矽到環氧樹脂複合材料被干擾，使裂紋擴展更加困難(圖 2.1-10)。

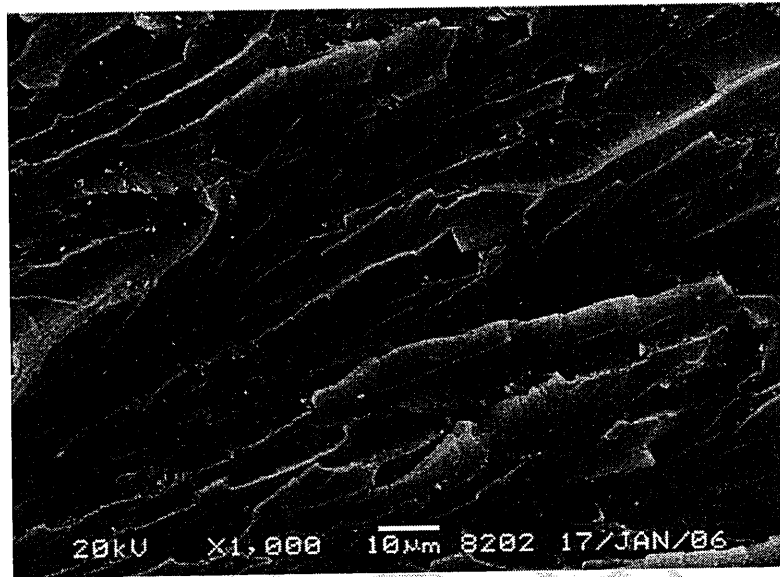


圖2.1-10 二氧化矽改質環氧樹脂的表面SEM圖⁽⁹⁾

Soo-Jin Park等人利用環氧化大豆油 (epoxidized soybean oil, ESO)來增韌環氧樹脂⁽¹⁰⁾，顯示空穴導致增加環氧樹脂韌性 (圖2.1-11)。

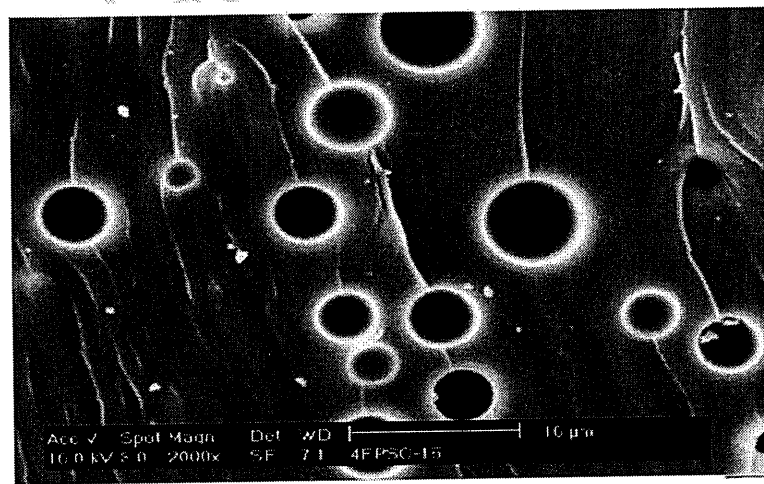


圖2.1-11添加10%ESO改質環氧樹脂的表面SEM圖⁽¹⁰⁾

Bernd Wetzel等人利用奈米TiO₂來增韌環氧樹脂⁽¹¹⁾，結果表明奈米粒子的存在，在環氧樹脂斷裂引發裂紋抑制(圖2.1-12)。

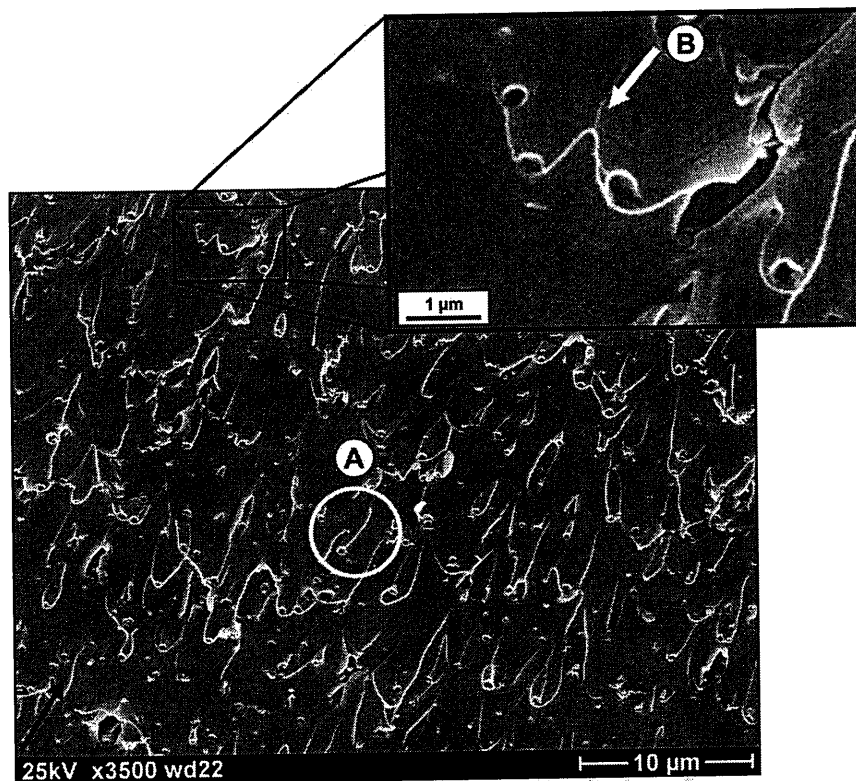


圖2.1-12添加奈米TiO₂改質環氧樹脂的表面SEM圖⁽¹¹⁾

第三章 研究動機

從文獻回顧以及環氧樹脂增韌理論，我們可以發現環氧樹脂的增韌機制與顆粒相的存在有顯著的依存關係，而顆粒相的增韌機制已被提出的有：裂紋抑制、裂紋偏轉，裂紋橋接，剪切帶的形成，空穴的形成，微裂紋的產生，脫鍵以及顆粒相本身產生塑性變形與撕裂等機制，藉以吸收破壞能量，進而使環氧樹脂基材獲得增韌。

鄭宇軒在奈米黏土補強液態橡膠/環氧樹脂之研究中⁽¹²⁾提到，Guild 等人推論且只要能形成空穴的結構（如 core/shell、hollow glass ball、氣泡），均有可能具有增韌的效果。另外在90年代後期懷疑只專注在橡膠微粒的剪切變形及裂紋引發造成的塑性變形，而忽略了環氧樹脂交鏈密度下降所造成的影響。因此，本論文希望在不改變環氧樹脂化學結構的情況下，(1)、研究顆粒相在環氧樹脂基材耐衝擊試驗下的角色為何？(2)、結合空穴結構與熱塑性高分子的韌性是否會有更好的增韌效果。(3)、顆粒大小與熱塑性高分子種類對增韌的影響為何？將是本論文研究的重點。

第四章 理論基礎

4.1 環氧樹脂的種類與特性

環氧樹脂(Epoxy Resin)為泛指含有兩個或兩個以上環氧基的高分子聚合物，因此環氧基為環氧樹脂的特性基團，主要鏈段分為芳香族、脂肪族或脂環族結構。硬化前的環氧樹脂是熱塑性的低分子量液體或高分子量固體，通常必須配合硬化劑形成網狀結構後才具有更寬廣的應用價值。

4.1.1 環氧樹脂的種類

環氧樹脂依據與環氧基相連的化合物結構分類，大至可分為：

- (1)、縮水甘油醚型樹脂 (Glycidyl ether resins)
- (2)、縮水甘油酯型樹脂 (Glycidyl ester resins)
- (3)、縮水甘油胺型樹脂 (Glycidyl amine resins)
- (4)、脂環族環氧化合物 (Alicyclic epoxides)
- (5)、線性脂肪族環氧化合物 (Aliphatic epoxides)

最具代表性且應用最廣的種類為雙酚 A 二縮水甘油醚型。

化學結構如圖所示：

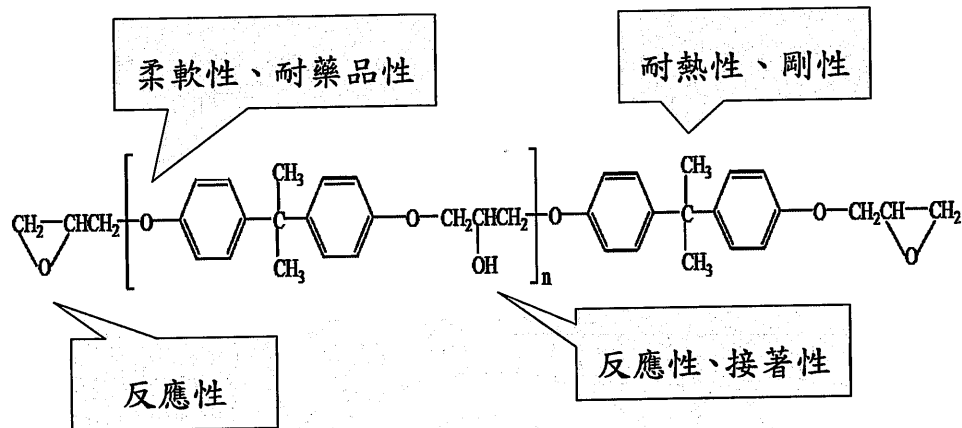


圖 4.1-1 雙酚 A 二縮水甘油醚的化學結構特性圖

4.1.2 環氧樹脂的特性

(1)接著性：環氧樹脂結構中的環氧基與氫氧基易與被接著物體形成氫鍵或化學鍵結除了低極性材質以外，與大多數金屬或有機高分子材料都具有良好的接著性，是結構接著劑的主要組成之一。

(2)耐藥品性與耐熱性：環氧樹脂主鏈上有醚鍵和苯環結構，且固化後形成網狀結構熱固系統，因此提高其耐酸鹼、耐溶劑等耐化特性與耐熱性。

(3)高機械強度：固化後的環氧樹脂具有很強的內聚力，且分子結構緊密，因此具有較高的機械性質，因此常應用於結構性材料與複合材料。

(4)良好的加工性：環氧樹脂低分子量時為液體，透過加熱可降低其黏度，因此易與其它添加劑或改性劑及硬化劑均勻分散，不需特殊設備即可使用，因此亦常應用於手工藝等非工業用途。

4.2 常用環氧樹脂的硬化劑與應用領域

(1)聚醯胺樹脂 (Polyamine Resin)：聚醯胺樹脂由單脂肪酸、重合脂肪酸及多胺合成反應而成，與環氧樹脂使用時配合比有較大空間，富韌性且對於材質的接著性良好，因此常應用於接著劑、塗料，及土木工程等用途。

(2)多胺聚醯胺樹脂 (Aminoamine Resin)：樹脂黏度較聚醯胺樹脂低，且可使用時間較長，滲透性及施工性佳，常應用於水泥接著及地床材料。

(3)脂肪族胺類：具有良好的耐化學性質，低黏度，硬化時發熱溫度較低，色澤淺，常應用於塗料與灌注等，用途廣泛。

(4)環狀脂肪族胺類：低揮發性且硬化後光澤佳，色度穩定性高

且耐熱性及耐藥品性佳，可應用於耐酸鹼塗料，透明物品接著與灌注等需要耐黃變要求的場合。

(5)變性芳香族胺類：耐化學性及耐熱性較優，因此可應用於化學槽內襯塗料，與積層材料等。

(6)酸酐類：酸酐具有可操作時間長，低刺激性，收縮率低且耐熱性高及電性能優異等特性，因此常應用於電子產業，如 LED 封裝。



4.3 環氧樹脂的增韌方式⁽¹³⁾

環氧樹脂的增韌方式非常多元化，以下列舉幾種常見的增韌方式：

4.3.1 添加可塑劑 (Plasticizer)

利用低分子量液態可塑劑的添加，使環氧樹脂分子鏈段易於活動，當受到外力衝擊時便容易產生基材本身形變而消耗能量來達到增韌效果，例如，DOP、DBP 等，缺點是會降低樹脂的強度與熱性質，但仍是目前商業上常見的使用方式之一。

4.3.2 添加剛性粒子 (Rigid Particle Toughening)⁽¹⁴⁻²⁷⁾

剛性粒子與基材之間需有良好的界面接著方能獲得增韌效果，一般使用偶合劑來做表面改質，且粒子需有良好的分散性，團聚效應將會引發應力集中破壞的結果，常見的增韌劑包括：玻璃珠，中空玻璃珠，奈米二氧化矽，黏土等無機粒子。

4.3.3 添加熱塑性高分子 (Thermoplastic Toughening)⁽²⁸⁻⁴¹⁾

利用溶劑溶解法或熱溶法將熱塑性高分子溶於環氧樹脂網狀結構中，可能因此獲得半互穿網型結構 (Semi-IPN) 或相分離出海島型結構使環氧樹脂獲得增韌，例如：PES、PEI、PU

等。

4.3.4 添加液態橡膠 (Liquid Rubber Toughening) ⁽⁴²⁻⁴⁹⁾

液態橡膠是環氧樹脂增韌方法中被最早發現，且最被經常研究與討論的方式，液態橡膠直接添加於環氧樹脂中會因比重關係而浮於表面，影響增韌效果，因此透過液態橡膠反應性基團與環氧樹脂形成共價鍵來改善此問題，當環氧樹脂硬化後液態橡膠會因相分離出海島兩相粒子來獲得增韌，例如：CTBN (Carboxyl Terminated Butadiene-Acrylonitrile) 與 ATBN (Amino Terminated Butadiene-Acrylonitrile)。

4.3.5 改變環氧樹脂結構 (Flexibilisation of Epoxy) ⁽⁵⁰⁻⁵⁵⁾

在環氧樹脂主鏈導入柔軟鏈段結構，或增加主鏈長度來降低交聯密度，另外透過多種硬化劑的選擇都可以有效獲得增韌效果，改變硬化劑是商業上最常見的方式，有非常多元化的選擇與商業化的產品。

4.3.6 添加核殼結構粒子 (Core/Shell particle) ⁽⁵⁶⁻⁵⁹⁾

利用乳化聚合反應獲得具有軟質及硬質結構的內外雙層結構粒子，核殼粒子可能透過拉伸成洞、撕裂及誘發基材產生剪

切變形機構來獲得增韌，核心/殼層的結構，粒子的大小，與環氧樹脂基材的接著力以及分散性都可能影響增韌效果。

4.3.7 多元增韌劑⁽⁶⁰⁻⁶²⁾

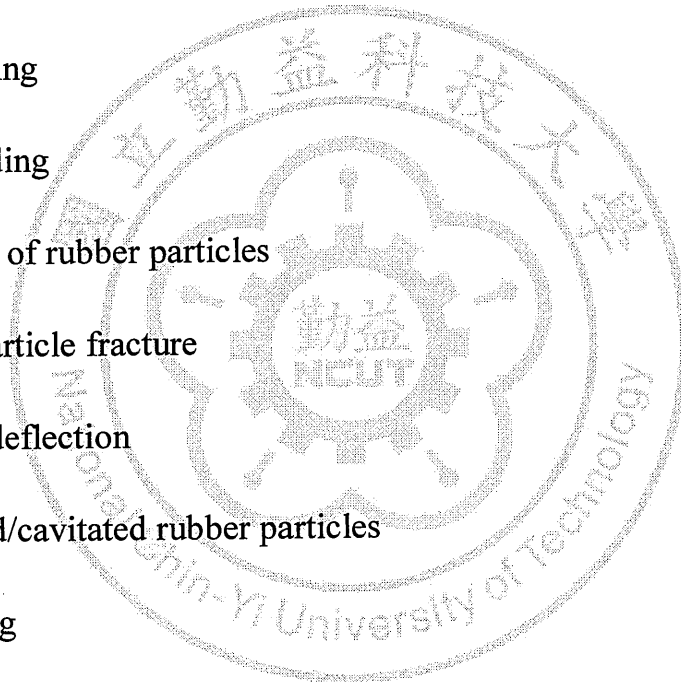
透過二種或二種以上的增韌劑或方法來提高增韌效果或增強另一增韌劑不足之處，藉以獲得符合應用需求之性質。



4.4 環氧樹脂的增韌理論

環氧樹脂的增韌機制眾多，將目前為止整理已經被提出的增韌機制^(65, 67, 70, 73)包括：

- (1) shear band formation near rubber particles
- (2) fracture of rubber particles after cavitation
- (3) stretching
- (3) debonding
- (5) tearing of rubber particles
- (6) transparticle fracture
- (7) crack deflection
- (8) voided/cavitated rubber particles
- (9) crazing
- (10) plastic zone at craze tip
- (11) diffused shear yielding
- (12) shear band/craze interaction
- (13) crack pinning
- (14) crack bifurcation



(15)micro crack

(16)croiding

(17)crack/particle bridging。

4.4.1 橡膠撕裂 (Rubber tear)

橡膠顆粒很簡單握住共同裂紋的相反兩面，而這樣韌性主要決定於粒子在基材所需破壞的能量。儘管這一個機制在熱塑性材料已經被視為不重要，例如耐衝擊聚苯乙烯及 ABS，因為裂紋及剪切屈服被視為熱塑性材料主要的增韌機制，然而利用顯微技術發現橡膠增韌環氧樹脂系統中有明確的證據顯示橡膠顆粒拉伸並跨越裂縫，這個機構認為韌性提升僅屬於彈性顆粒的性能，沒有採用任何彈性顆粒與基材之間的關係，因此這個機制在橡膠改性環氧樹脂中不被視為具有普遍的適用性，然而在某些情況下，例如其它能量吸收機制不起作用的情況下，例如剪切屈服，橡膠撕裂很可能扮演著增韌的主要部分（圖 4.4-1）。

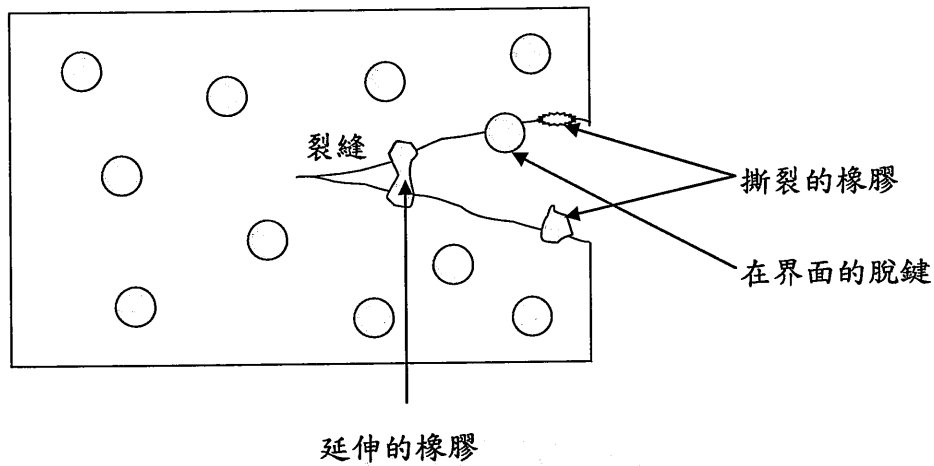


圖 4.4-1 橡膠撕裂⁽⁶⁸⁾

4.4.2 多重裂紋 (Multiple crazing)

此理論認為橡膠粒子是起始裂紋並控制裂紋 (Craze) 成長中心，裂紋的產生是從橡膠粒子的赤道軸附近以輻射狀向外傳遞，到達另外一個粒子再起始，如此重複，形成多重裂紋 (圖 4.4-2)，這穩定的裂紋，可防止發展成為一個更大的裂縫狀結構。因此，在最終破壞之前，更大量的能量可以被吸收，從而導致有效的改善了聚合物的韌性。而當粒子前端的應力小於臨界傳遞能量時，即停止裂紋成長。此外，最近的研究在熱固性聚合物中，交聯密度高會因為交聯之間的鏈長較短而使裂紋受到壓抑。雖然多重裂紋機制仍是一個有點爭議的問題，不過對

於橡膠改性環氧樹脂提供吸收能量和韌性增強認為有所貢獻。

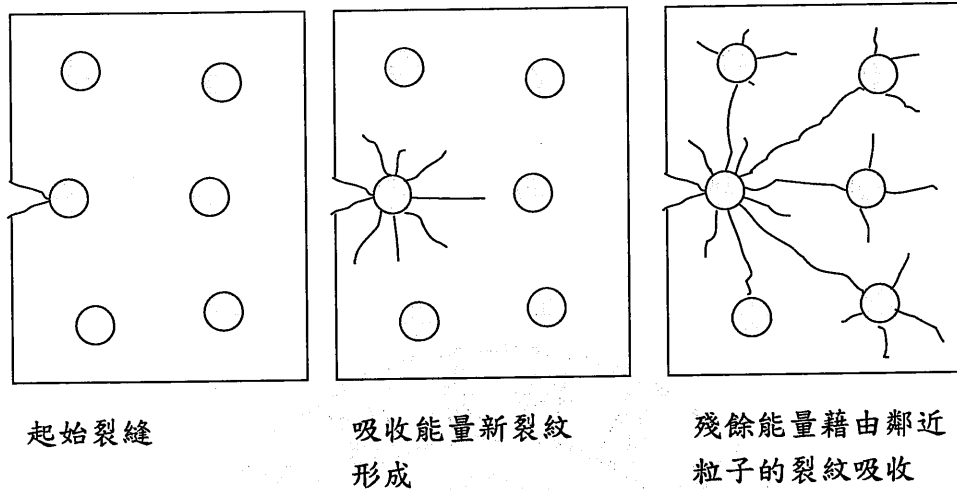


圖 4.4-2 多重裂紋機構⁽⁶⁸⁾

4.4.3 剪切屈服 (Shear yielding)

剪切屈服是一個體積不變的變形過程，膠粒與膠粒之間的應力場相互作用，所引起基材內部的定體積形變，可經由許多膠粒引發並一起成長，故它可發生在更廣闊的範圍，消散大量的破裂能量。雖然這個機制無法用來解釋應力變白現象，但是值得注意的是這個機制現在已經被許多人認為適用於橡膠增韌環氧樹脂。

4.4.4 銀紋 (Crazing)

這個理論的基礎是橡膠顆粒啟動了銀紋的形成和抑制增長，在應力作用下，橡膠顆粒赤道軸附近的主應變最大形成銀紋並向外傳播。小型橡膠顆粒滿足能量吸收障礙，並防止他們發展成為大裂痕。橡膠粒子與基材之間的高度黏附是必要的。弱黏附橡膠顆粒會被拉離基材，留下一個孔洞和誘發破裂。基材的交聯密度若是太高，唯一的增韌機制可能性是由橡膠顆粒內本身通過變形的機制吸收能量。

4.4.5 空穴與剪切屈伏 (Cavitation and Shear Yielding)

此理論要點為，膠粒裂紋前端的三軸應力場與膠粒受固化殘留應力的加疊作用，使得膠粒內部或膠粒與基材界面破裂而產生體積膨脹性形變，稱為空穴 (Cavitation)，空穴四周應力場相互干擾重疊，使得空穴附近的基材產生塑性變形 (圖 4.4-3)，而增韌機構的引發與整體空穴散佈的密度有關，雖然空穴產生是引發剪切降伏的重要步驟，但其主要吸收破壞能量來自於剪切降伏機構 (圖 4.4-4)，因粒子只吸收部分能量形成空穴並引發剪力降伏。

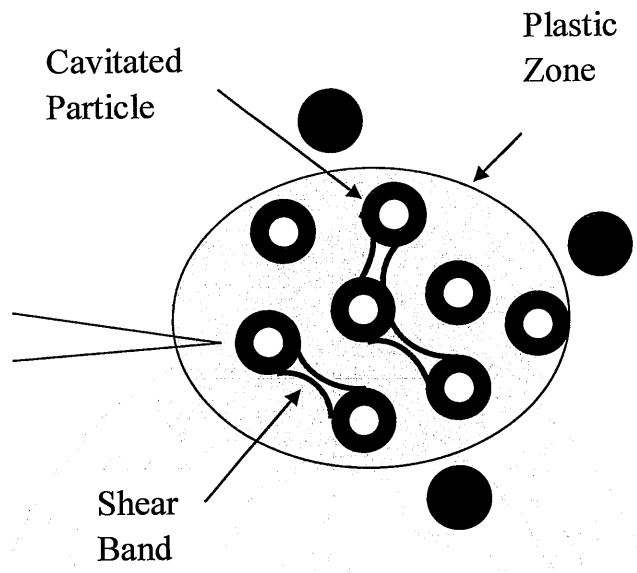


圖 4.4-3 空穴與剪切帶示意圖⁽¹²⁾

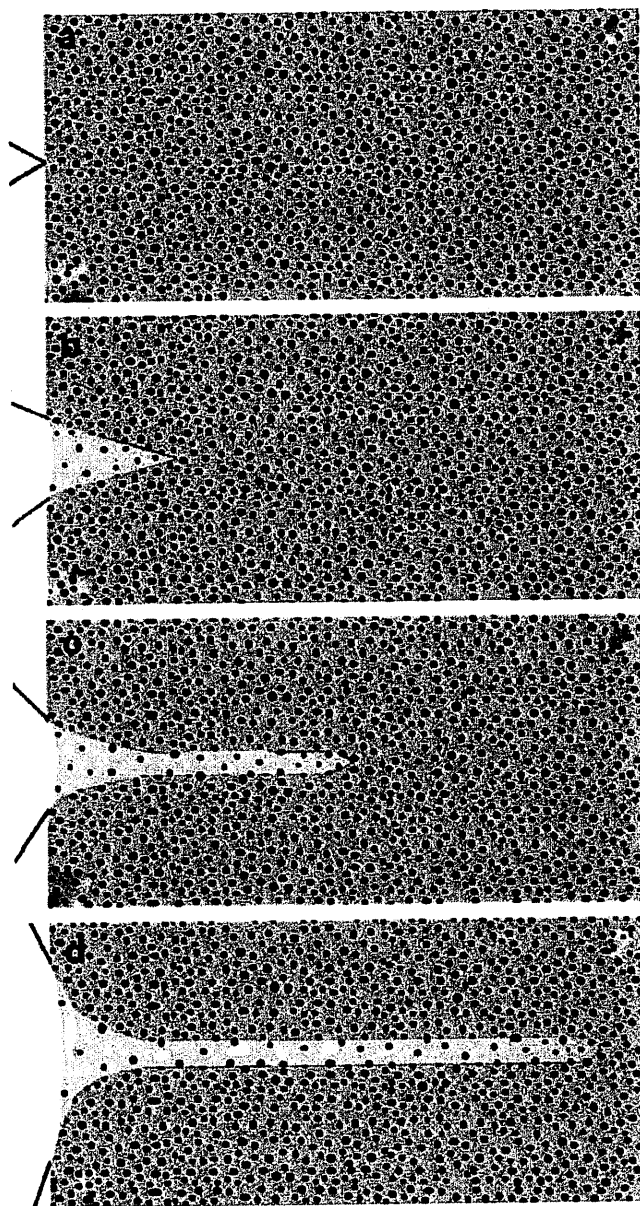


圖 4.4-4 空穴與剪切屈伏增韌機構示意圖⁽¹⁹⁾

(a) 啟動的初始裂紋。(b) 裂縫擴張受制於顆粒。(c) 裂縫擴張並形成孔洞。(d) 裂縫快速增長與空穴成長。

4.4.6 破裂橋接 (Crack bridging)

當膠粒在裂紋成長的路徑範圍時，裂紋通過膠粒會使得膠粒產生塑性變形來消耗裂紋成長的破壞能量，因此提升了環氧樹脂基材的韌性 (圖 4.4-5)。

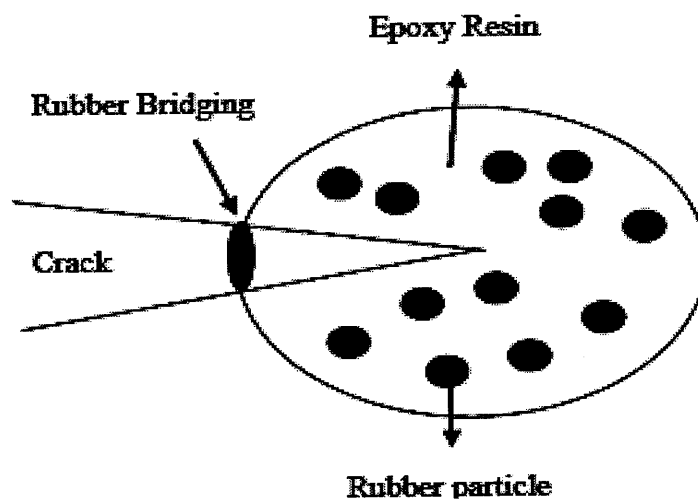


圖 4.4-5 破裂橋接機構示意圖⁽⁷²⁾

4.4.7 破裂偏轉 (Crack deflection)

破裂偏轉過程是粒子在基材中的障礙，發揮重要的增韌作用。該理論推測，一個裂縫可以轉移了一個障礙，產生裂縫傾斜和裂紋曲折，導致材料較高的斷裂韌性。如果裂紋進一步遵循一個三維途徑，導致傾斜和扭曲繼續成長。因此，複合材料破壞韌性的增加是可以預期的。

4.4.8 破裂牽制 (Crack pinning)

裂紋擴展通過填充粒子的基材會遇到的障礙。裂紋發展因為填充粒子障礙受到抑制 (圖 2.1-1)，提高抗裂性。此外可能會生成二次裂紋和新的斷裂面，導致材料獲得較高的斷裂韌性。



4.5 有機無機複合微球的製備方式⁽⁶⁴⁾

4.5.1 液滴內成核法

將無機顆粒分散在單體中，製備成 W/O 乳液後，使液滴內單體在聚合的同時將無機顆粒包埋在內的方法（圖 4.5-1）。

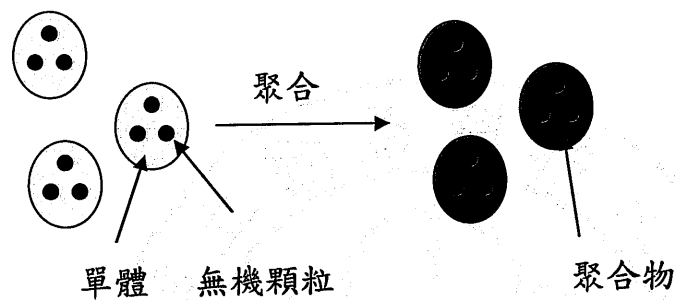


圖 4.5-1 液滴內成核法示意圖

4.5.2 非液滴內成核法

將無機物表面吸附起始劑(R1)或反應性乳化劑(R2)來提高無機顆粒與單體的親和性，並利用乳液聚合法及分散聚合法、沈澱聚合法等方式⁽⁶³⁾，使聚合反應在無機顆粒表面進行（圖 4.5-2）。

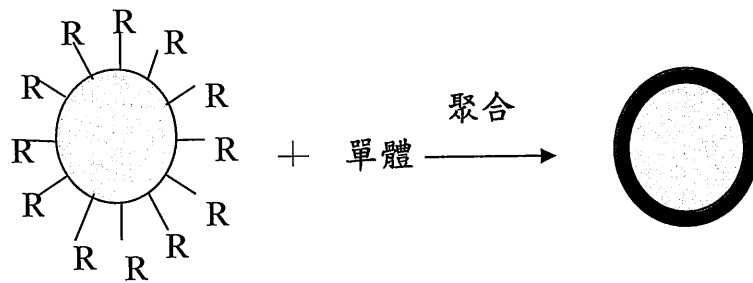


圖4.5-2 非液滴內成核法示意圖

4.5.3 其它特殊製備法

除了上述的基本製備方法外，其它有機/無機複合微球的製備方式包括聚合物微球內無機顆粒原位生成法，目的在使無機顆粒在微球內生成，但無機顆粒容易洩漏出來是其缺點，已商業化產品如磁性微球。另外聚合物微球表面無機顆粒生成法目的在使無機顆粒沈澱在微球表面，無機顆粒容易脫落是其缺點。其它還有無機顆粒表面接枝法、帶相反電荷微球之間的凝聚法及溶膠凝膠法等特殊製備方法。

4.6 高分子複合微球的製備方式⁽⁶⁴⁾

4.6.1 高分子溶液混合法

將兩種或兩種以上的高分子溶液混合後，除去溶劑使微球固化的方法（圖 4.5-3），可得到核殼型、反相核殼型、雙半球型。

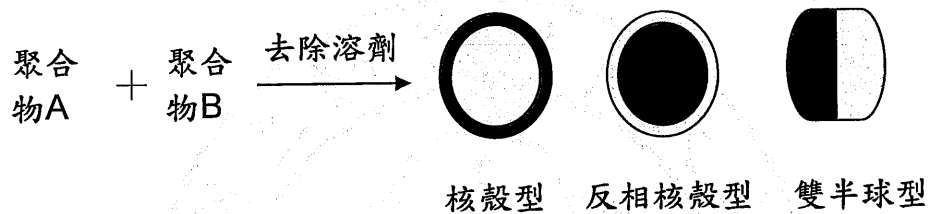


圖4.5-3 高分子溶液混合法示意圖

4.6.2 種子聚合法

以一種微球為種子，在該種子溶液中加入另一種單體，使種子吸收單體後再進行聚合反應的方式（圖 4.5-4），可得到核殼型、反相核殼型、雙半球型的結果。

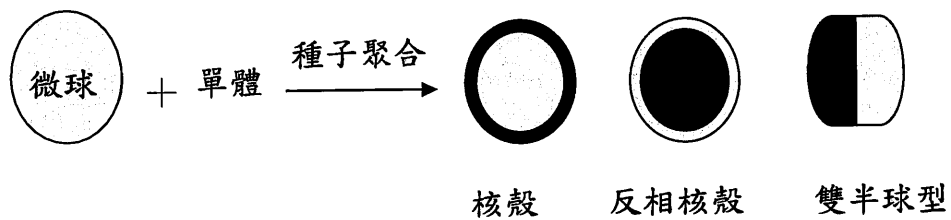


圖4.5-4 種子聚合法示意圖

第五章 實驗內容

5.1 實驗設計

5.1.1 雙層微球結構實驗設計概念

研究設計概念在於結合空穴與剪力帶理論以及熱塑性高分子對環氧樹脂基材內形成海島型結構的增韌理論為基礎，探討雙層之中空微球結構對於環氧樹脂增韌效果的影響，可能的增韌機制（圖 5.1-1 及圖 5.1-2）包括：

- 1、應力行進方向受微球抑制而形成應力偏轉。
- 2、第一層高分子承受應力後產生內部裂紋或崩裂以緩解應力，殘餘應力再向外傳遞自第二層高分子殘餘應力再繼續向外傳遞以緩解應力。
- 3、殘餘應力以裂紋方式繼續其它微球傳遞或形成應力終止。
- 4、微球間形成剪力帶作用產生塑性變形吸收能量。
- 5、微球本身發生形變吸收能量。

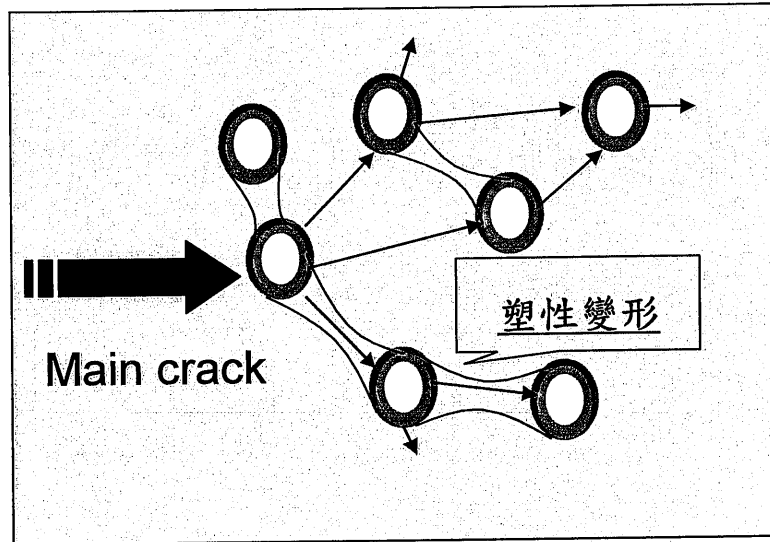


圖5.1-1 雙層複合中空微球增韌機制示意圖

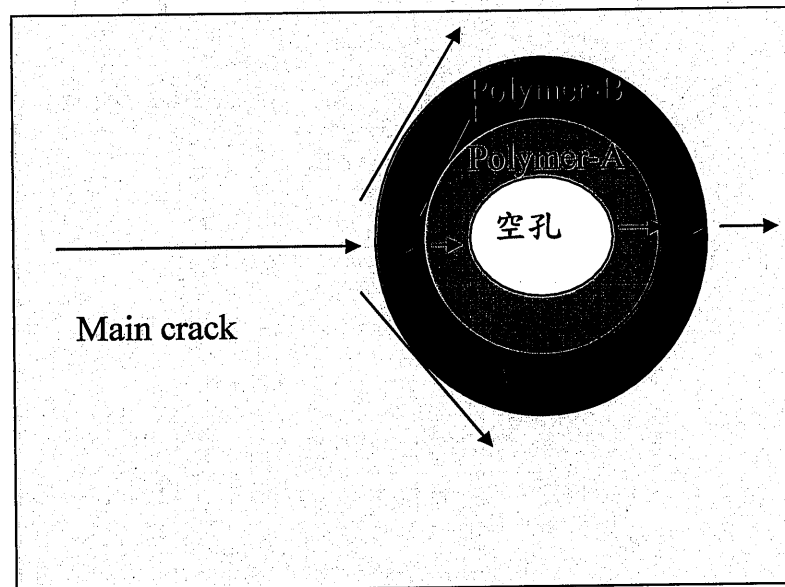


圖5.1-2 單球多層次傳遞能量吸收的機制示意圖

5.1.2 TPU 微球應用剪力帶增韌機構的實驗設計概念

研究設計概念在於雙層微球結構的增韌實驗中發現微球誘發裂紋深度剛好與微球直徑高度相同，因此預計增加微球直徑將可能導致誘發更深的裂紋，從而可能藉此增加破壞面積來吸收更多的衝擊能量。另外從剪切帶理論（圖 2.1-4）來看，大微球直徑似乎可以引發更大範圍的剪力帶，從而將應力傳遞到更大環氧樹脂基材範圍，利用更大的破裂面積來吸收更多的能量。其次，若依據裂紋偏轉的機制，則大微球將獲得更長的線能量吸收路徑，進而吸收更多的破壞能量，實驗設計概念如圖 5.1-3 及圖 5.1-4 所示。

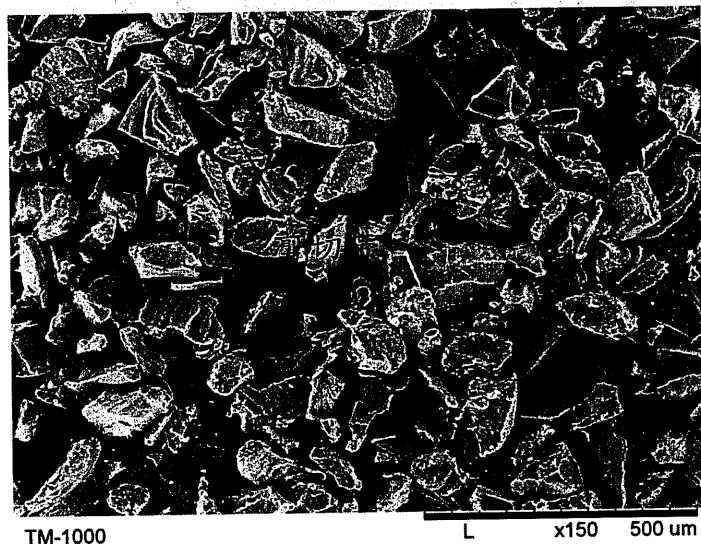


圖 5.1-3 實驗設計概念圖，以 TPU 微球 0~100 μm 之 SEM 圖為

例。(×150)

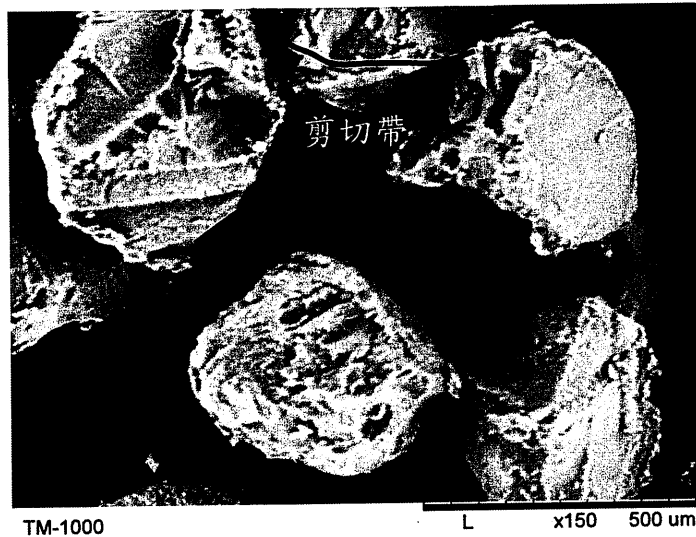


圖 5.1-4 實驗設計概念圖，以 TPU 微球 200~400 μm 之 SEM 圖為例。(×150)

5.1.3 大顆粒熱塑性高分子增韌方式的實驗設計概念

從 TPU 微球增韌環氧樹脂的研究結果可以說明微球大小對於增韌效果有明顯的影響，然而對於雙層微球結構的增韌實驗之結果仍然存在部分疑惑，若增加 PC 微球或 PET 微球直徑是否一樣具有增韌效果？其次，由於顆粒增韌屬於非連續型增韌方式，若選用大直徑熱塑性高分子顆粒，令其填充後相互接觸，再藉由高溫熱溶方式令其形成連續增韌型態，則應力破壞路徑必須通過熱塑性高分子顆粒內部，由熱塑性高分子來吸收

衝擊破壞能量並且可以藉由連續型態來提高應力乘載長度，則增韌效果是否會提升？基於這樣的思維。將實驗概念設計如圖 5.1-5 所示。

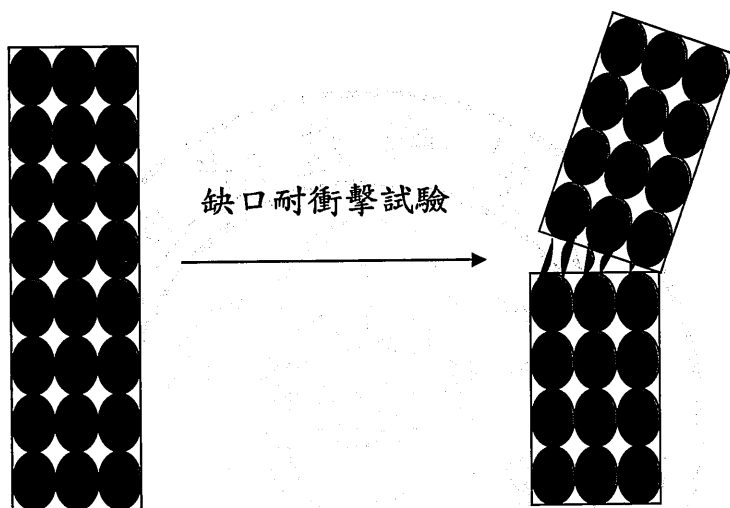


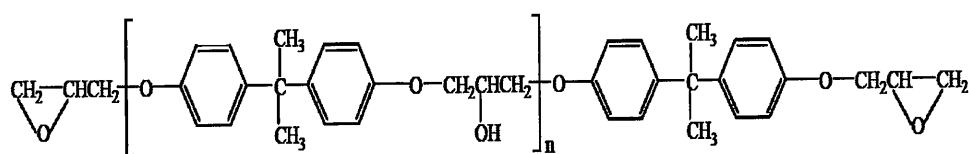
圖 5.1-5 連續增韌型態實驗設計概念圖

5.2 實驗材料

1、3M 空心玻璃微球，編號：iM 30K，平均微球直徑：17 μm 。

2、3M 空心玻璃微球，編號：D1，平均微球直徑：65 μm 。

3、BE-188(雙酚 A 型環氧樹脂)，長春人造樹脂。



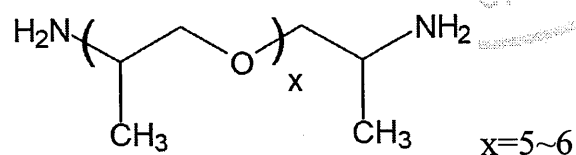
環氧當量：185~195

4、H-3031(以二氨基二苯基甲烷為基礎的變性芳香族二胺)，

元鴻應用材料股份有限公司。

活性氫當量：114

5、D-400(Polyoxypropylenediamine)，HUNTSMAN。



活性氫當量：115

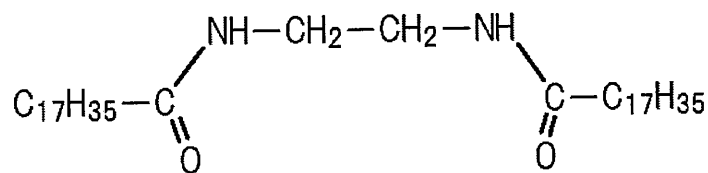
6、芳香族 TPU 微球(0~100 μm)、(200~400 μm)，神揚塑膠股

份有限公司。

7、脂肪族 TPU AA-70N-18，神揚塑膠股份有限公司。

8、芳香族 TPU AM-786，神揚塑膠股份有限公司。

9、H50F(脂肪酸胺)，日油。



融點：140~145°C

10、Polycarbonate resin：PC-143R GE

11、PET 270 (非晶型聚酯)，日油。

分子量：23×10³

12、二氯甲烷，工業級。

13、乙酸乙酯，工業級。

14、甲苯，工業級。

15、丁酮，工業級。

16、丙酮，工業級。

17、正己烷，工業級。

5.3 實驗儀器

- 1、拉力試驗機型號：7010-D2E，高鐵科技股份有限公司。
- 2、耐衝擊試驗機 型號：N0.43-1，TMI。
- 3、掃描式電子顯微鏡 型號：TM-1000，HITEACHI。
- 4、光學顯微鏡 型號：EM-2.5B，洺鈦實業有限公司。
- 5、微差式掃描熱分析儀 (Differential Scanning Calorimeter DSC)，Du-Pont，Q10。
- 6、熱風循環烘箱 型號：CDV-542，正興儀器。
- 7、25°C 恆溫箱，東達儀器有限公司。
- 8、低溫試驗箱，中大儀器有限公司。
- 9、微量電子天平 型號：B502-S。
- 10、動態機械測試儀 (Dynamic Mechanical Analyzer，DMA-2980)

5.4 測試方法

1、Izod 缺口耐衝擊測試。

以切口機將試片切削出 V 型缺口，並依據 ASTM D256 方法進行測試

2、破壞行為表面型態觀察

將衝擊試驗所撞斷之試片表面鍍金，以掃描式電子顯微鏡及光學顯微鏡觀察其斷面，探討增韌之效果及瞭解其增韌模式。

3、複合微球製備的表面型態觀察

將複合微球表面鍍金，以掃描式電子顯微鏡及光學顯微鏡觀察其表面，瞭解高分子在微球表面的附著情況與探討微球製備之結果。

4、抗拉測試(Tensile test)

根據 ASTM D638，以 5mm/min 的速率進行測試，測量試片斷裂前的最大應力。

5、熱性質測試

以 DMA 來測定環氧樹脂複合材料的玻璃轉移溫度 (T_g)，藉以瞭解 TPU 微球對環氧樹脂熱性質的影響。

5.5 實驗流程

實驗流程如圖 5.5-1 所示：

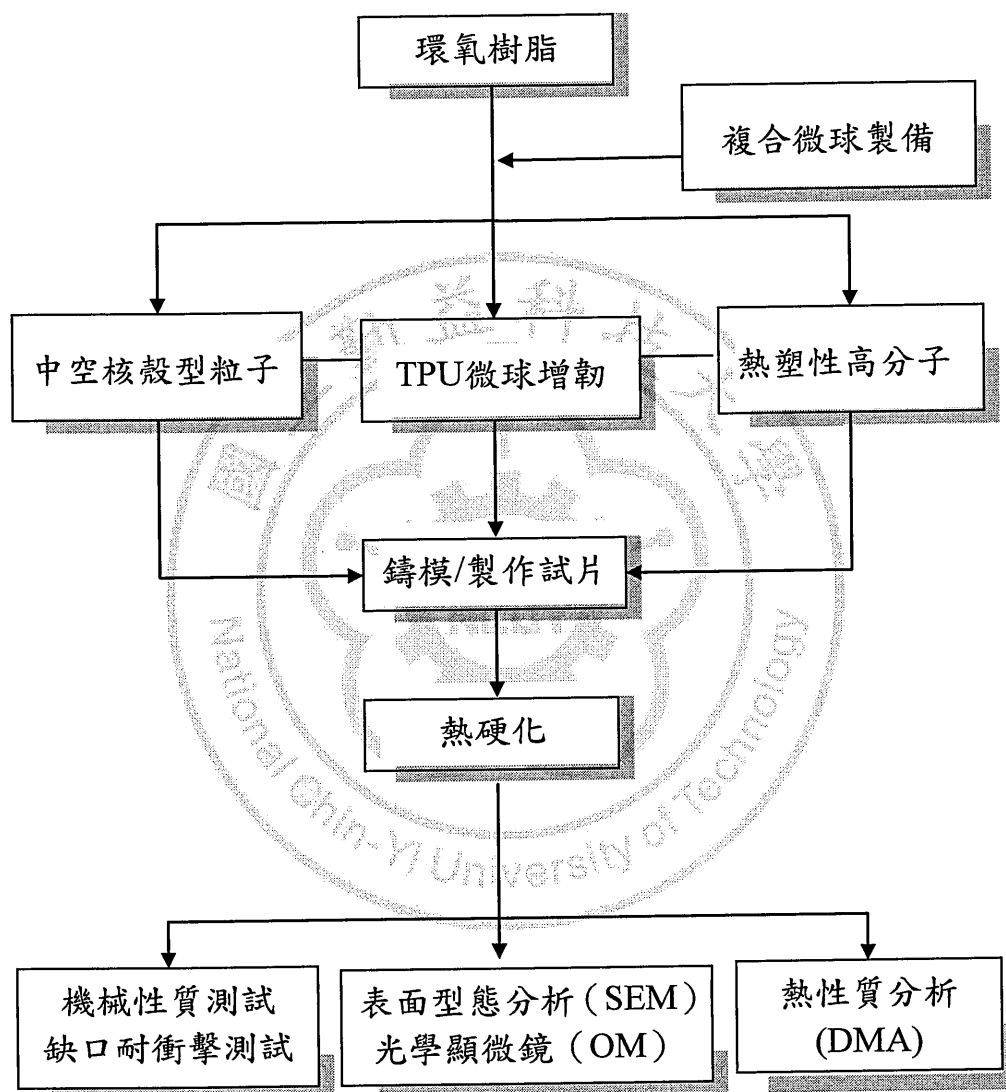


圖 5.5-1 實驗流程圖

5.6 複合微球材料製備

5.6.1 單層有機/無機複合微球材料製備

將中空玻璃球分別於甲苯及正己烷中清洗去除抗黏劑後，於 70°C 烘箱中乾燥 24 小時備用。PC 顆粒於 70°C 烘箱中乾燥 24 小時備用。稱量 3g 乾燥後之 PC 及 1g 乾燥後中空玻璃球與 96g 之二氯甲烷在 500 ml 之 PE 瓶中，放入恆溫震盪器中，於室溫混和溶解 6 小時後靜置備用。將溶解後之混合溶液以高速攪拌機定速 250rpm 攪拌 5 分鐘。然後稱量 100g 乙酸乙酯於分液漏斗中，以每秒 2 滴的速度與之混合，滴完後於分液漏斗中再加入 50g 丙酮，以相同速度混合，滴完後再繼續攪拌 10 分鐘後停止。靜置後可得有機/無機複合微球沈澱於混和溶液下層，將溶劑於 5°C 低溫烘箱中去除後，即可獲得單層有機/無機複合微球。

5.6.2 雙層有機/無機複合微球材料製備

PET 270 顆粒於 70°C 烘箱中乾燥 24 小時備用。以單層有機/無機複合微球為核心，稱量 1g 乾燥後之 PET 270 與 99g 之乙酸乙酯溶劑，以高速攪拌機定速 250rpm 攪拌溶解 5 分鐘，然

後稱量 100g 正己烷於分液漏斗中，以每秒 2 滴的速度與之混合，滴完後於分液漏斗中再加入 50g 正己烷，以相同速度混合，滴完後再繼續攪拌 10 分鐘後停止。靜置後可得有機/無機複合微球沈澱於混和溶液下層，將溶劑於 5°C 低溫烘箱中去除後，即可獲得雙層有機/無機複合微球。

5.6.3 單層有機核殼結構複合微球材料製備

將 H50F 及 PC 顆粒於 70°C 烘箱中乾燥 24 小時備用。秤量 1g 乾燥後之 H50F 及 5g 乾燥後 PC 顆粒與 94g 之二氯甲烷在 500ml 之 PE 瓶中，放入恆溫震盪器中，於室溫混和溶解 1 小時後靜置備用。將溶解後之混合溶液以磁石攪拌器均勻攪拌 5 分鐘。然後稱量 100g 乙酸乙酯於分液漏斗中，以每秒 2 滴的速度與之混合，滴完後於分液漏斗中再加入 50g 丙酮，以相同速度混合，滴完後再繼續攪拌 10 分鐘後停止。靜置後可得單層有機核殼結構複合微球沈澱於混和溶液下層，將溶劑於 5°C 低溫烘箱中去除後，即可獲得單層有機核殼結構複合微球。

5.6.4 雙層有機核殼結構複合微球材料製備

PET 270 顆粒於 70°C 烘箱中乾燥 24 小時備用。以單層有機

核殼結構複合微球(PC 含量 3wt%)為核心，稱量 2g 乾燥後之 PET 270 與 98g 之 EAC 溶劑，以磁石攪拌器均勻攪拌溶解 5 分鐘，然後稱量 150g 正己烷於分液漏斗中，以每秒 2 滴的速度與之混合，滴完後再繼續攪拌 10 分鐘後停止。靜置後可得雙層有機核殼結構複合微球沈澱於混和溶液下層，將溶劑於 5°C 低溫烘箱中去除後，即可獲得雙層有機核殼結構複合微球。

5.6.5 PC 微粒材料製備

PC 顆粒於 70°C 烘箱中乾燥 24 小時備用。秤量 3g 乾燥後之 PC 與 97g 之二氯甲烷溶劑在 500 ml 之 PE 瓶中，放入恆溫震盪器中，於室溫混和溶解 6 小時後靜置備用。將溶解後之混合溶液以高速攪拌機定速 250rpm 攪拌 5 分鐘。然後稱量 100g 乙酸乙酯於分液漏斗中，以每秒 2 滴的速度與之混合，滴完後於分液漏斗中再加入 50g 丙酮，以相同速度混合，滴完後再繼續攪拌 10 分鐘後停止。靜置後可得 PC 微粒沈澱於混和溶液下層，將溶劑於 5°C 低溫烘箱中去除後，即可獲得 PC 微粒。

5.7 試片製備

5.7.1 中空核殼型粒子與環氧樹脂複合材料試片製備

先將模具塗抹離型劑後，置入烘箱預熱到所需硬化溫度（120°C），量杯中分別加入依等當量計量之環氧樹脂硬化劑與不同含量（1~5phr）的複合微球材料，高速攪拌機以 250rpm 之速度均勻攪拌 30 分鐘後，將樣品置入 80°C 烘箱中真空脫泡 30 分鐘，然後迅速倒入模具中，在 120°C 硬化 3 小時，70°C 後硬化 24 小時的溫度條件進行溫度調控硬化，硬化完成之試片於 25°C 室溫恆溫箱中放置 7 天後進行測試。

5.7.2 TPU 粒子增韌試片製備

1、TPU 微球預膨潤材料製備

秤取計量（1~5phr）之 TPU 微球與環氧樹脂(BE-188)於 PP 量杯中，以高速攪拌機均勻攪拌後，將樣品置入 35°C 恆溫箱中，並在恆溫箱溫度到達所需溫度時開始計時 24 小時，製備所需之 TPU 微球預膨潤材料。

2、TPU 微球與環氧樹脂複合材料試片製備

先將模具塗抹離型劑後，置入烘箱預熱到所需第一階段硬

化溫度 70°C 與 120°C，量杯中分別加入依等當量計量之環氧樹脂硬化劑及不同直徑大小與含量(1~5phr)的 TPU 微球與 TPU 微球預膨潤材料，以高速攪拌機均勻攪拌 5 分鐘後，將樣品置入 80°C 烘箱中真空脫泡 30 分鐘，然後迅速倒入模具中依表 5.7-1 溫度條件進行溫度調控硬化，硬化完成之試片於 25°C 室溫恆溫箱中放置 7 天後進行測試。

表 5.7-1 環氧樹脂複合材料硬化條件

編號	硬化條件
A	70°C 硬化 24 小時，120°C 後硬化 3 小時。
B	120°C 硬化 3 小時，70°C 後硬化 24 小時。
C	TPU 微球在 35°C 預膨潤 24 小時，120°C 硬化 3 小時，70°C 後硬化 24 小時。

5.7.3 大顆粒熱塑性高分子增韌試片製備

先將模具塗抹離型劑後，置入烘箱預熱到所需第一階段硬化溫度 (120°C)，在量杯中分別加入依當量計量之環氧樹脂硬化劑，以高速攪拌機均勻攪拌 5 分鐘後，將樣品置入 80°C 烘箱中真空脫泡 30 分鐘，然後迅速倒入模具中，將熱塑性高分子顆粒充填於環氧樹脂模具中，分別依 120°C 及 200°C 硬化 3 小時後

在 70°C 後硬化 24 小時，完成之試片於 25°C 室溫恆溫箱中放置

7 天後進行測試。



第六章 結果與討論

6.1 雙層微球結構改質環氧樹脂韌性及破壞行為研究結果與討論

6.1.1 製備單層有機無機複合微球材料表面型態觀察

利用光學顯微鏡可以清楚觀察到未改質中空玻璃球之空心結構，從中空玻璃球未改質前透光型態在吸附 PC 後轉變為不透光型態（圖 6.1-1），可以初步做為確認 PC 成功吸附在中空玻璃球的證據之一，其次利用掃瞄式電子顯微鏡亦可以清楚觀察到未改質中空玻璃球表面型態（圖 6.1-2），從複合微球型態上之改變（圖 6.1-3），可以確認 PC 成功吸附在中空玻璃球的證據。

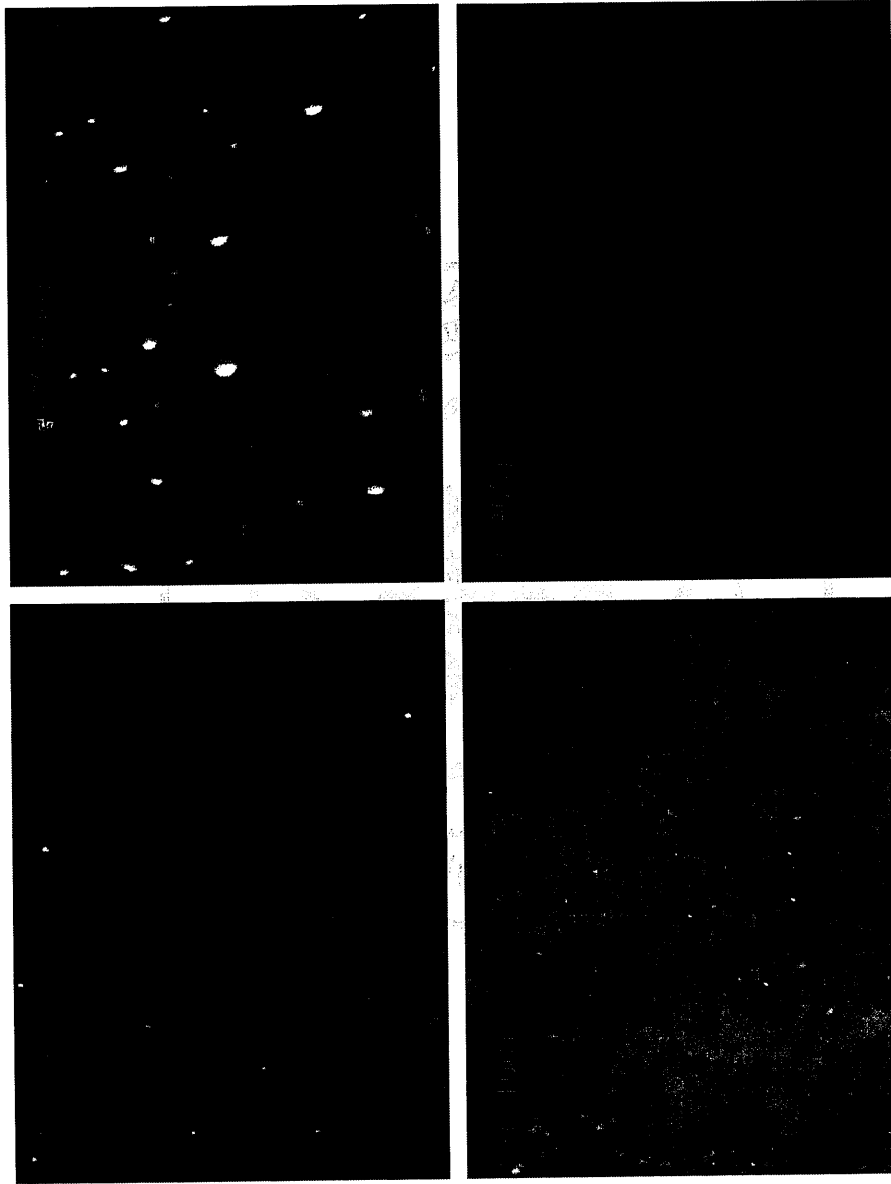


圖6.1-1-1 中空玻璃球吸附PC之光學顯微鏡圖

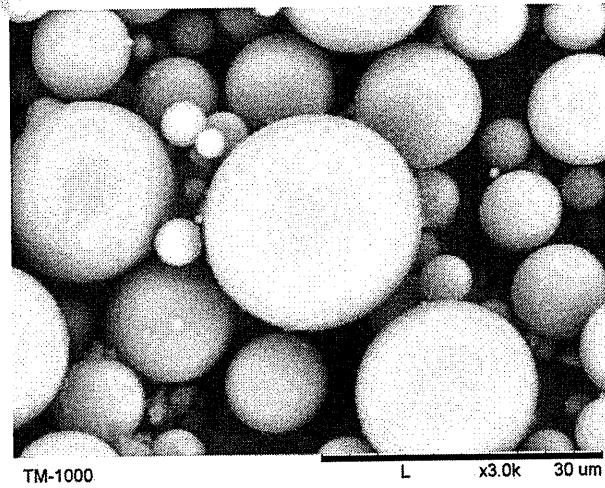
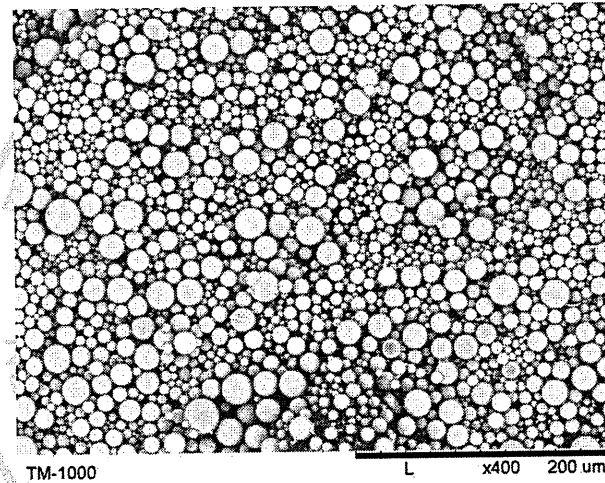
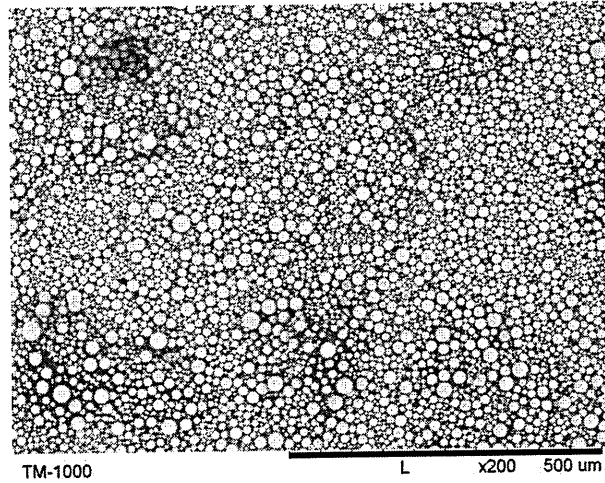
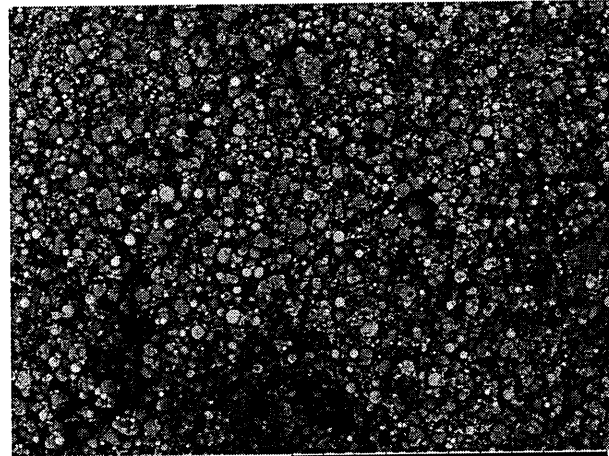
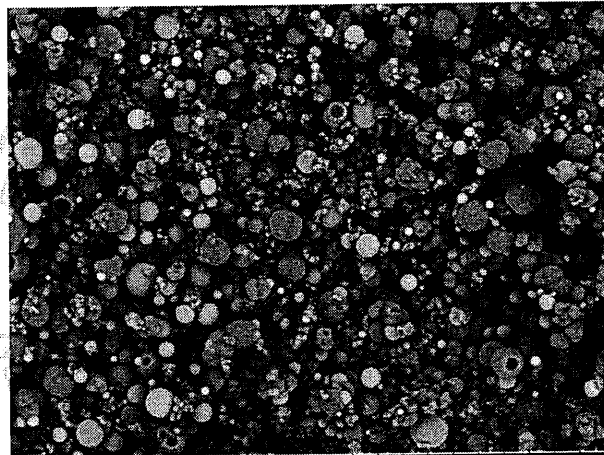


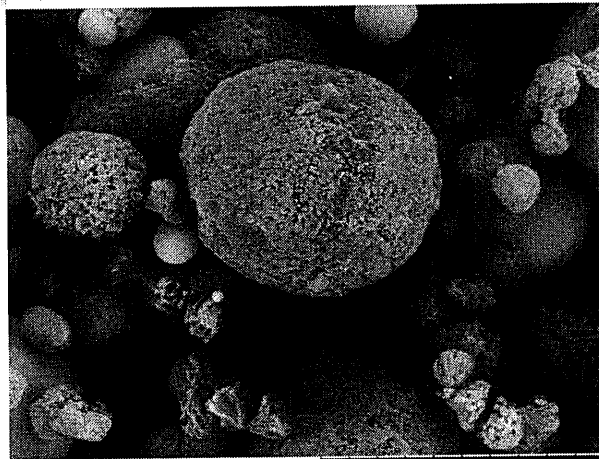
圖 6.1-2 未改質中空玻璃球之 SEM 圖



TM-1000 L x200 500 um



TM-1000 L x400 200 um

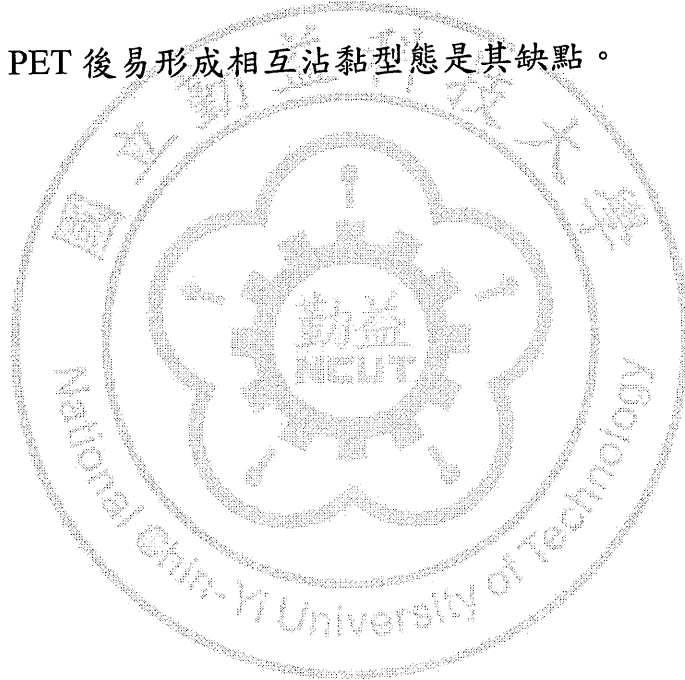


TM-1000 L x3.0k 30 um

圖 6.1-3 中空玻璃球吸附 PC 之 SEM 圖

6.1.2 製備雙層有機無機複合微球材料表面型態觀察

利用掃描式電子顯微鏡可以清楚觀察到中空玻璃球吸附第二層 PET 高分子後表面型態呈現多孔型態 (圖 6.1-4)，與吸附單層 PC 複合微球型態上有明顯之改變，可以確認 PET 成功吸附在中空玻璃球，形成雙層有機無機複合微球的證據，然而微球在吸附 PET 後易形成相互沾黏型態是其缺點。



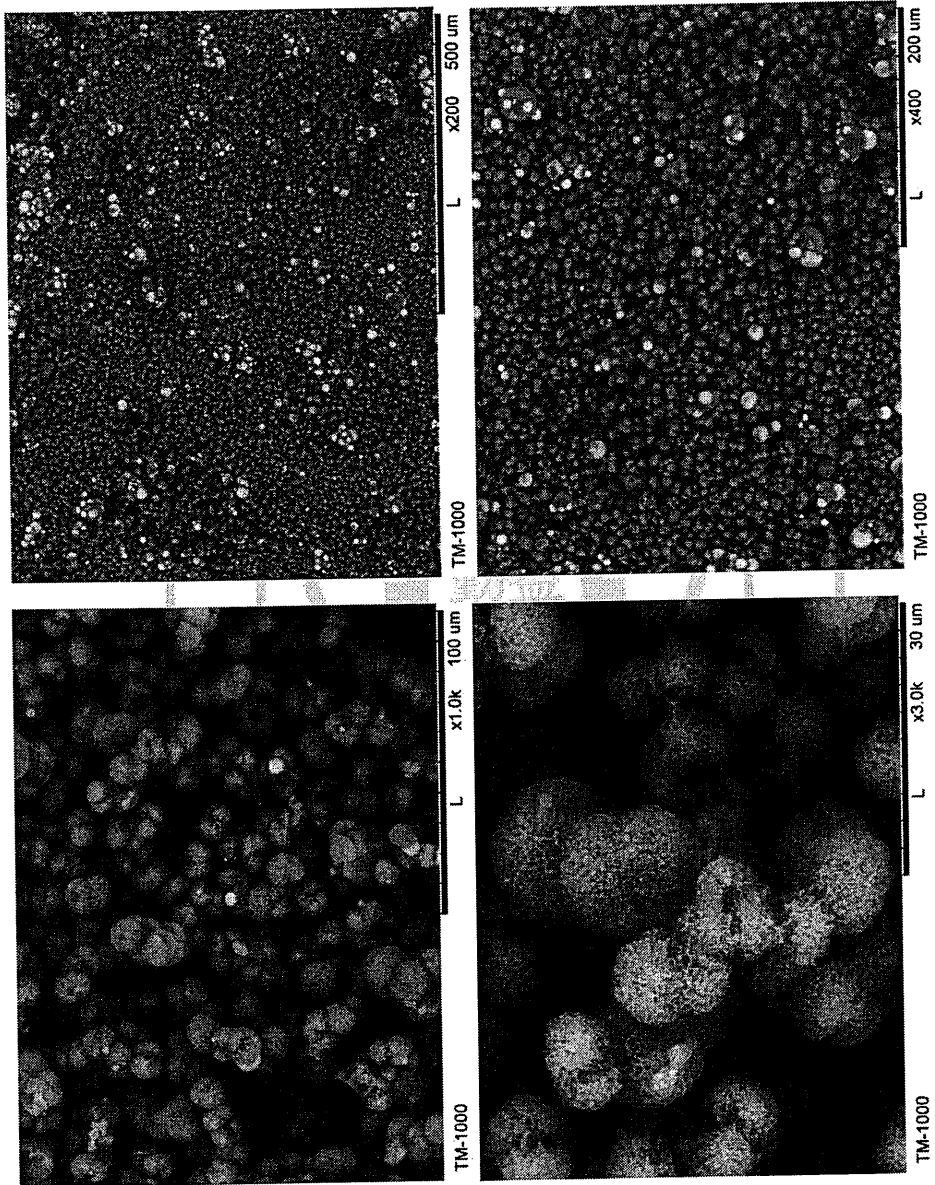


圖 6.1-4 中空玻璃球吸附 PC 及 PET 之 SEM 圖

6.1.3 製備單層有機核殼結構複合微球材料表面型態觀察

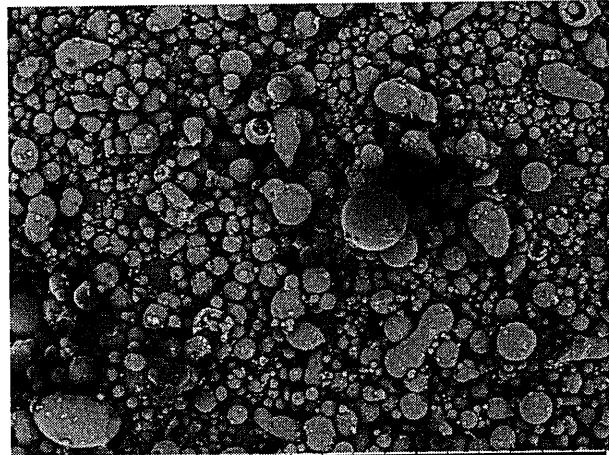
利用掃描式電子顯微鏡亦可以清楚觀察到未改質有機微球表面型態 (圖 6.1-5)，從複合微球型態上之改變 (圖 6.1-6)，可以確認 PC 成功吸附在有機微球的證據。

6.1.4 製備雙層有機核殼結構複合微球材料表面型態觀察

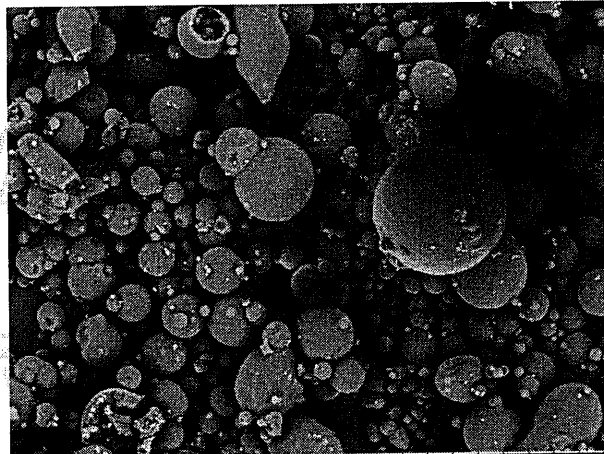
利用掃描式電子顯微鏡亦可以從 (圖 6.1-7)，可以確認 PET 成功吸附在有機微球上。然而微球在吸附 PC 及 PET 後易形成相互沾黏型態是其缺點。

6.1.5 製備 PC 微粒材料的表面型態觀察

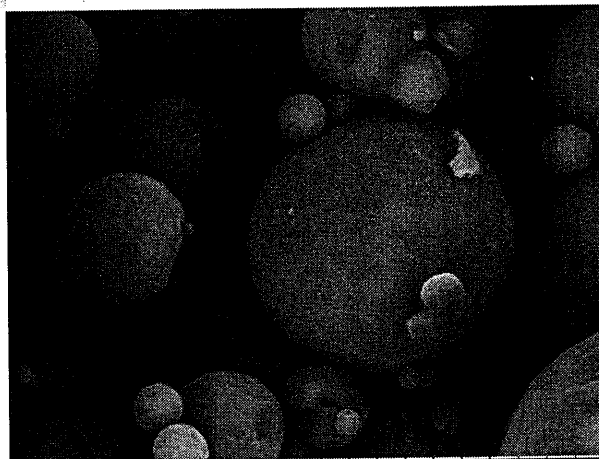
利用掃描式電子顯微鏡亦可以從 (圖 6.1-8)，可以看到 PC 微粒在不給予核心材料的情況下，形成不規則形的微粒型態，SEM 圖是微粒吸附在導電膠帶上，表面鍍金後之結果。



TM-1000 L x200 500 um

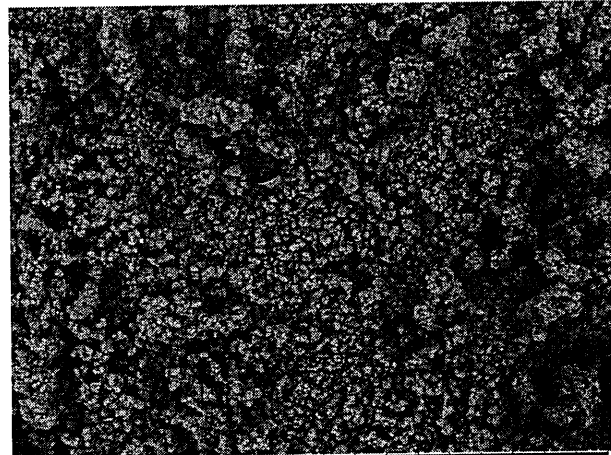


TM-1000 L x400 200 um

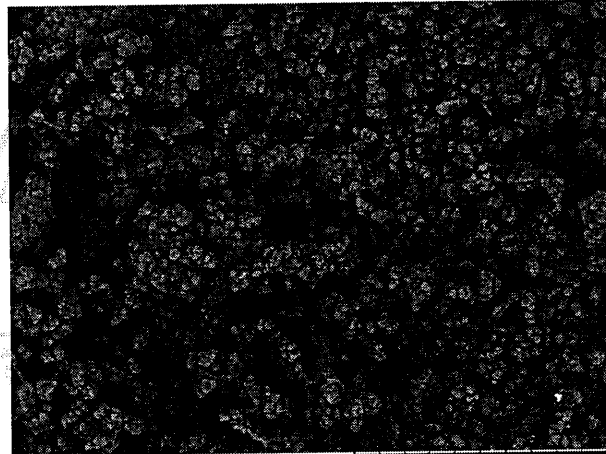


TM-1000 L x3.0k 30 um

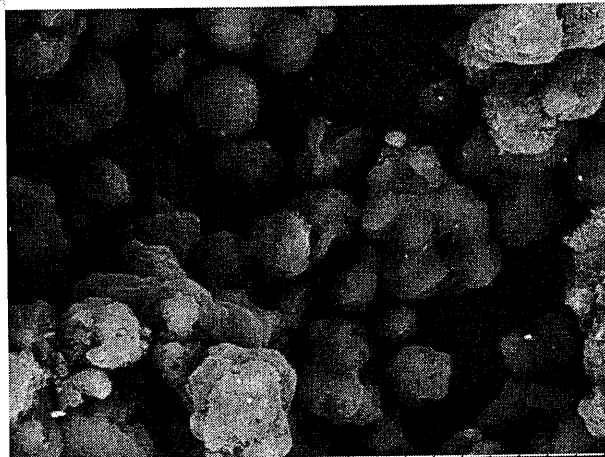
圖 6.1-5 未改質有機微球之 SEM 圖



TM-1000 L x200 500 um

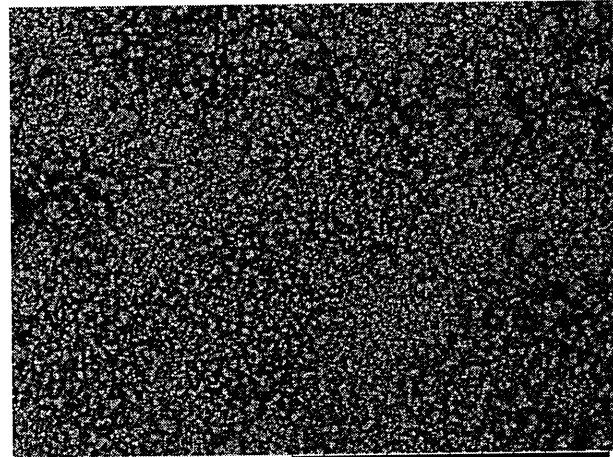


TM-1000 L x400 200 um

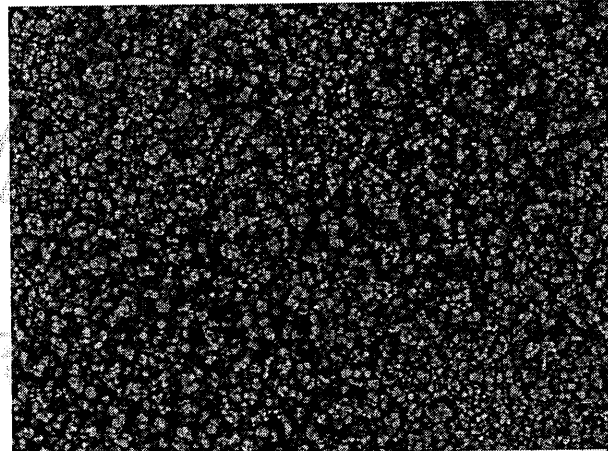


TM-1000 L x3.0k 30 um

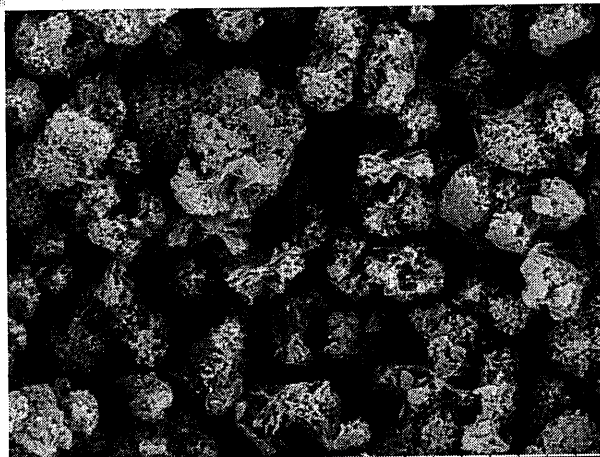
圖 6.1-6 有機微球吸附 PC 之 SEM 圖



TM-1000 L x200 500 um

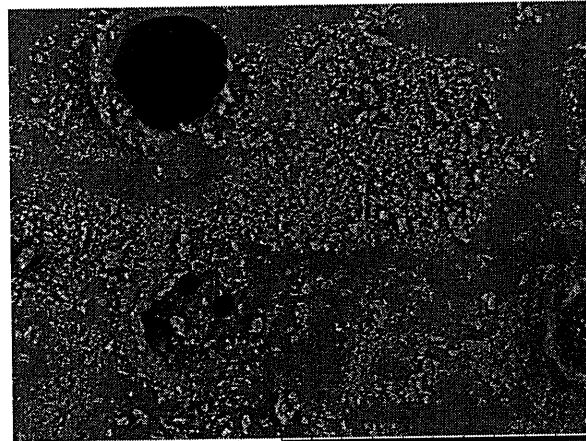


TM-1000 L x400 200 um



TM-1000 L x3.0k 30 um

圖 6.1-7 有機微球吸附 PC 及 PET 之 SEM 圖



TM-1000 L x200 500 um



TM-1000 L x400 200 um



TM-1000 L x3.0k 30 um

圖 6.1-8 PC 微粒之 SEM 圖

6.1.6 攪拌速度對微球的影響

中空玻璃球在 200rpm 以下攪拌速度將容易浮於溶液上層，造成吸附不均情形，當中空玻璃球在 350rpm 以上攪拌速度將造成中空玻璃球之破裂，因此攪拌速度宜控制在 250~300rpm 為宜，其次中空玻璃球之抗壓縮強度會影響玻璃球受速度影響抵抗破裂的能力，實驗中選擇抗壓縮強度較低之中空玻璃微球編號 D1，攪拌速度控制在 250~300rpm 的情況下亦會造成微球破裂，而形成微型玻璃碎片。另外有機微球則因沒有破裂疑慮，可以利用磁石攪拌機或高速攪拌機進行複合微球的製備。

6.1.7 抗黏劑對中空玻璃球的影響

中空玻璃球因為表面抗黏劑的存在，在不用甲苯清洗的條件下進行 PC 微球吸附，將會造成中空微球與 PC 微粒相互分離情況而造成無法形成複合微球的情形，因此必須以甲苯溶劑將過多之抗黏劑移除，並乾燥，乾燥後之中空玻璃球會形成相互吸附情形，但在溶劑中可再度均勻分散。

6.1.8 水分對複合微球的影響

當 PC 及 PET 與微球在沒有烘箱乾燥去除水分的情況下，形成複合微球的成功率不高，使用試藥級乙酸乙酯溶劑的成功率高於工業級乙酸乙酯，若將乙酸乙酯中混合 0.5wt% 之純水，將造成高分子完全脫附情形，因此必須將所有材料乾燥後，複合微球之合成才容易成功。

6.1.9 溶劑種類對複合微球的影響

實驗中以不同溶劑進行測試，丙酮及丁酮會形成完全脫附情形，其原因可能為溶劑極性較高，含水率亦較高所造成，而甲苯及正己烷之吸附成功率不高，可能來自於對 PC 溶解度下降程度過快所造成，乙酸乙酯的成功率較高的原因可能為與 PC 同為酯類，在溶解度的改變程度及含水率較小兩因素共同形成。

6.1.10 高分子種類對複合微球的影響

實驗中以不同高分子進行吸附測試，包括 ABS、AS、PMMA、SBS、PU、PC、PET，結果 PC 可形成單球吸附，而 PET 在吸附後容易形成沾黏情況，ABS、AS、PMMA、SBS、PU、則在乾燥後形成成片之膠膜型態，無法形成微球，可能因

分子間相互糾纏及分子間引力有關。

6.1.11 有機無機複合微球之 Izod 缺口耐衝擊測試結果

Izod 缺口耐衝擊測試結果 (圖 6.1-9) 發現，環氧樹脂加入中空玻璃球之 Izod 缺口耐衝擊強度隨添加量之增加而下降，吸附 PC 微球之耐衝擊強度較純中空玻璃球差，原因可以從 PC 微粒的耐衝擊強度最低獲得證明，而 PC 微粒耐衝擊強度最差的原因可能為環氧樹脂對 PC 微粒附著不佳所造成，此點可以從添加 PC 微粒的破壞斷面 SEM 圖 (圖 6.1-14) 獲得證明。其次中空玻璃球吸附 PET 後之耐衝擊強度大於吸附單層 PC 之複合微球，其原因為吸附 PET 後之微球改善了 PC 對環氧樹脂附著不佳的情況，此點可以從添加 PET 雙層複合微球的破壞斷面 SEM 圖 (圖 6.1-13) 獲得證明。

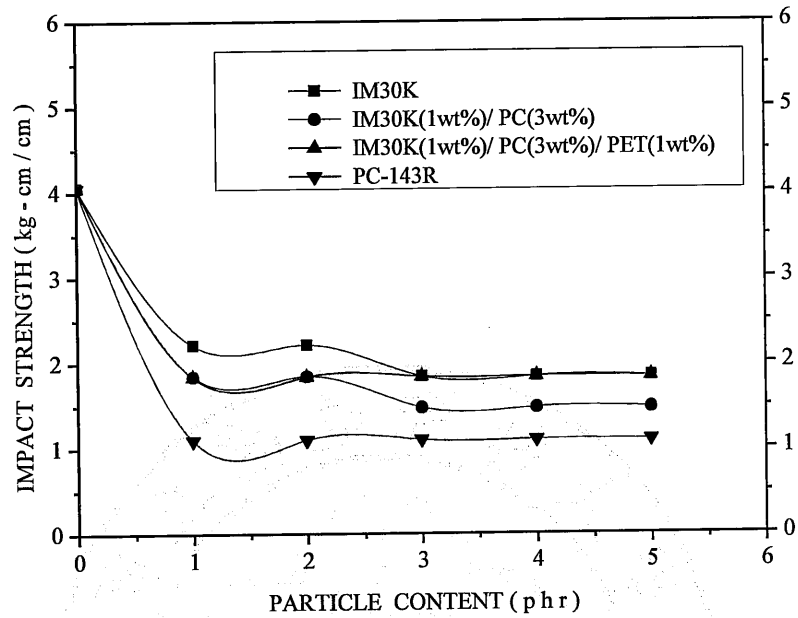


圖 6.1-9 有機無機複合微球之 Izod 缺口耐衝擊強度圖

6.1.12 有機雙層複合微球之 Izod 缺口耐衝擊測試結果

Izod 缺口耐衝擊測試結果 (圖 6.1-10) 發現，環氧樹脂加入有機雙層複合微球之 Izod 缺口耐衝擊強度隨添加量之增加而下降，而其耐衝擊強度與添加 PC 微粒的耐衝擊強度相同，其原因為環氧樹脂對 PC 微粒附著不佳所造成，其次微球吸附 PET 後之耐衝擊強度與吸附單層 PC 之複合微球相同，原因可能為形成核心結構之 H50F 微球結構強度太弱所造成，這可以

從其破壞斷面 SEM 圖 (圖 6.1-15) 來說明，雖然吸附 PET 後增加了微球對環氧樹脂基材的附著力，但從微球被整齊切斷而且沒造成環氧樹脂形成裂紋的情況下獲得證明。

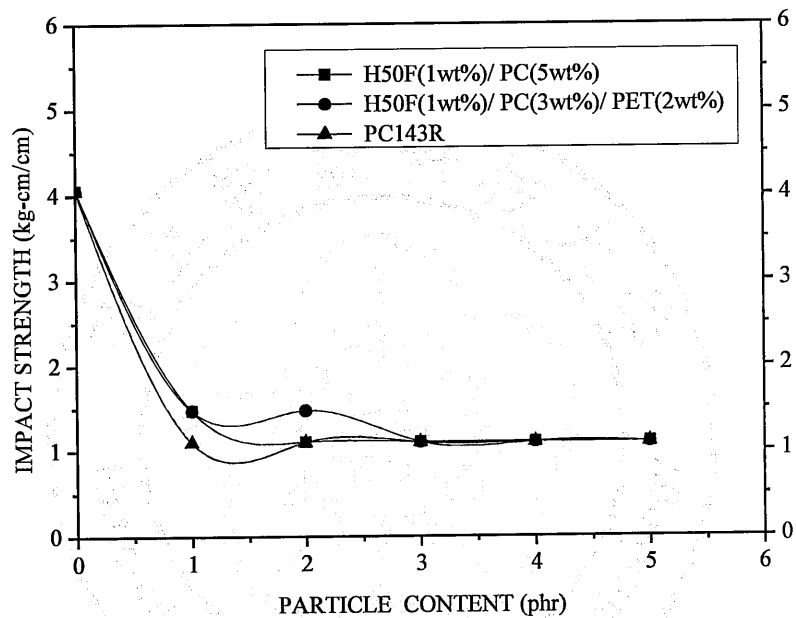


圖 6.1-10 有機雙層複合微球之 Izod 缺口耐衝擊強度圖

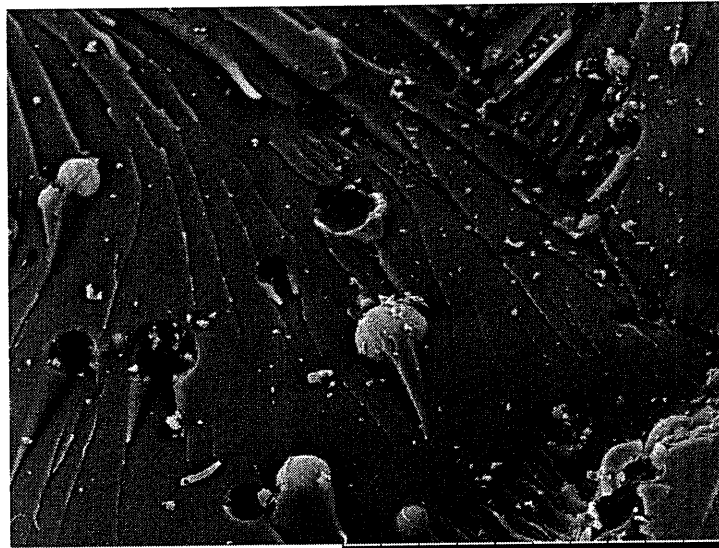
6.1.13 破壞行為表面型態觀察

從環氧樹脂加入未改質中空玻璃球經過 Izod 缺口耐衝擊試驗後觀察其破壞表面 (圖 6.1-11)，從中空玻璃球上附著環氧樹脂情況證明環氧樹脂與中空玻璃球的界面附著力佳，導致主要應力通過微球時，造成微球被拔出時，在環氧樹脂基材產生部

分形變與誘發裂紋，值得注意的是，從 SEM 圖中清楚可見，裂紋深度剛好與微球直徑高度相同，這顯示著增加微球直徑將導致誘發更深的裂紋，從而可能藉此吸收更多的衝擊能量，這是值得深入探討的方向。

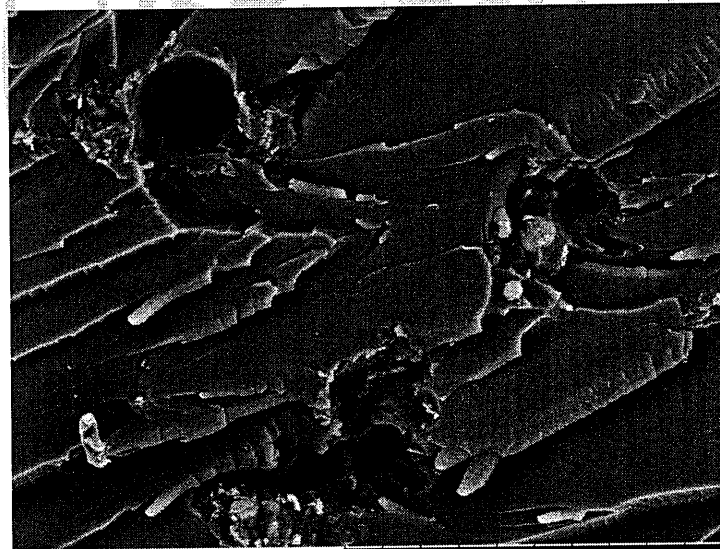
其次，當中空玻璃球與有機微球吸附 PC 後，對環氧樹脂基材產生脫黏的情形如圖 6.1-12 及圖 6.1-15 所示，這與純 PC 微粒與環氧樹脂基材脫黏的情況相同（圖 6.1-14），這也導致了耐衝擊能力下降的結果。而最後當中空玻璃球與有機微球吸附 PET 後，則改善了對環氧樹脂的界面附着力，如圖 6.1-13 及圖 6.1-16 所示。

值得討論的是，除了有機複合微球因為核心結構太脆弱，無法誘發新裂紋外，以中空玻璃球為核心的複合微球皆有使環氧樹脂基材產生變形與誘發裂紋及裂紋傳遞的機制，但是其耐衝擊測試結果卻是下降的，這種結果與目前提出的增韌機制結果是不相同的，這令人對微球存在環氧樹脂基材內對環氧樹脂增韌是否有幫助提出疑問，依此結果與疑問，設計了第二部分 TPU 微球的實驗來證明微球存在對環氧樹脂增韌的存在功能。



TM-1000 L x1.0k 100 um

圖 6.1-11 環氧樹脂加入未改質中空玻璃球之 SEM 圖 ($\times 1000$)，觀察其破壞表面。



TM-1000 L x1.0k 100 um

圖 6.1-12 環氧樹脂加入中空玻璃球吸附 PC 之 SEM 圖 ($\times 1000$)，觀察其破壞表面。

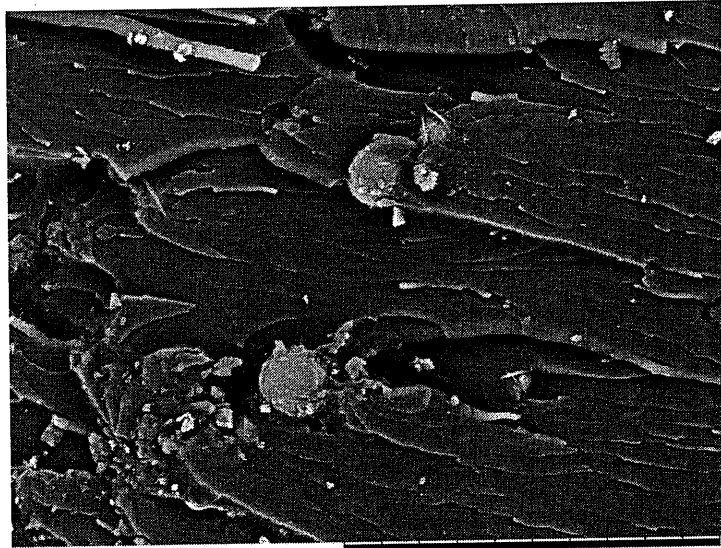


圖 6.1-13 環氧樹脂加入中空玻璃球吸附 PC 及 PET 之 SEM 圖
($\times 1000$)，觀察其破壞表面。

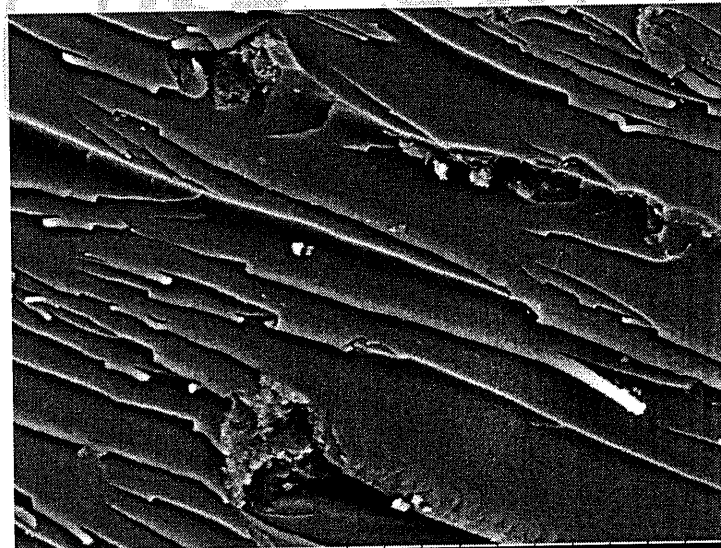
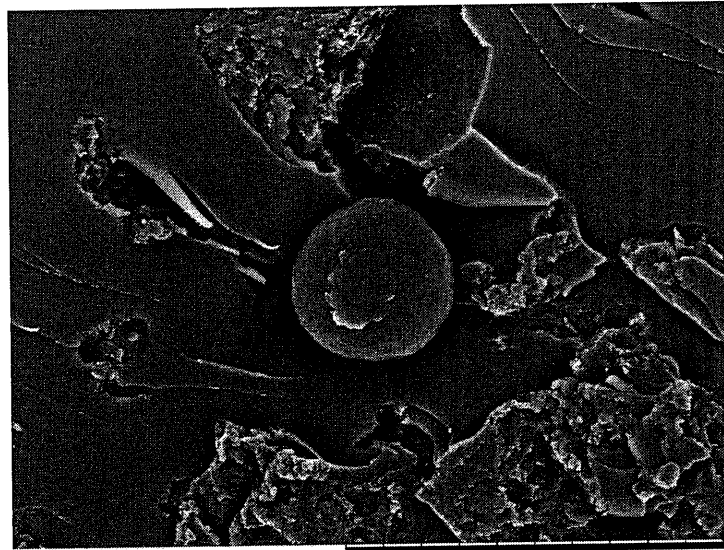
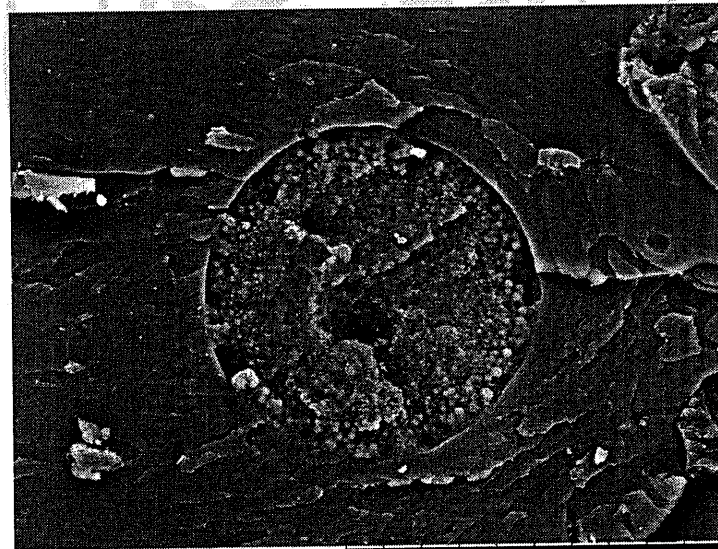


圖 6.1-14 環氧樹脂加入中空玻璃球吸附 PC 及 PET 之 SEM 圖
($\times 1000$)，觀察其破壞表面。



TM-1000 L x1.0k 100 um

圖 6.1-15 環氧樹脂加入有機微球吸附 PC 之 SEM 圖 ($\times 1000$)，觀察其破壞表面。



TM-1000 L x1.0k 100 um

圖 6.1-16 環氧樹脂加入有機微球吸附 PC 及 PET 之 SEM 圖 ($\times 1000$)，觀察其破壞表面。

6.2 利用 TPU 微球的膨潤現象探討對環氧樹脂增韌行為的影響 及特性研究結果與討論

6.2.1 硬化條件對耐衝擊強度的影響

由圖 6.2-1 的 TPU 微球(200~400 μm) 在不同硬化條件之耐衝擊測試結果顯示，硬化條件 C 的耐衝擊強度最佳，硬化條件 B 次之，硬化條件 A 最差。其原因為使用預膨潤法使環氧樹脂得以深入到 TPU 內部，提升 TPU 微球與環氧樹脂基材的界面接著力，因而當環氧樹脂受到外力衝擊時，TPU 微球得以擔負大量的應力傳遞與應力乘載角色，藉此提升了環氧樹脂的耐衝擊強度，並伴隨 TPU 微球含量增加而增加。硬化條件 B 因為未經過預膨潤方式，對於界面接著的改善相對較小，因此在承受應力與應力緩衝能力亦較小，故耐衝擊強度雖有提升，但改善程度亦較小，耐衝擊強度形成穩定維持的情況，當微球含量在 1phr 時即達到最大值，其後並未隨著 TPU 微球的含量增加而增加。硬化條件 A 因為第一段硬化溫度較低，故微球與環氧樹脂基材間的界面接著力小於前面兩者，因此對耐衝擊強度的改善亦為最小，在 TPU 微球含量 1phr 時出現最大值，當微球

含量大於 3 phr 時反而對耐衝擊強度出現負面效果，這可能是微球應力集中現象及界面接著強度轉弱二因素所共同形成的結果。

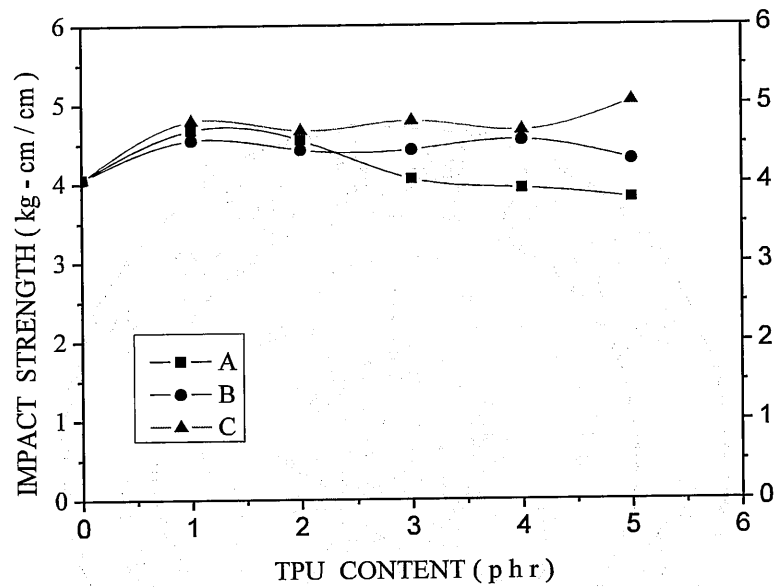


圖 6.2-1 TPU 微球(200~400 μm)在不同硬化條件之耐衝擊測試結果。

6.2.2 TPU 微球大小對耐衝擊強度的影響

圖 6.2-2、圖 6.2-3 及圖 6.2-4 分別為不同硬化條件 A、B、C 下，微球大小對耐衝擊強度的影響，結果顯示 TPU 微球直徑 200~400 μm 對耐衝擊強度的提升明顯大於微球直徑 0~100 μm ，這樣的結果與實驗設計理念相符合，大微球因為提供了較大的

剪力帶範圍，因而誘發更深的裂紋，從而因裂紋向下延伸導致增加破裂面積，藉此吸收了更多的破壞能量，其次因為大直徑微球在環氧樹脂基材內部的埋入深度較深，當環氧樹脂受到外力衝擊時，TPU 微球被拔出所需的力量較大，且較大微球相對較小直徑微球有機會承受環氧樹脂基材缺口耐衝擊時所經過的斷裂面，因此承受與消耗應力的機會亦增加，是故耐衝擊強度較佳。

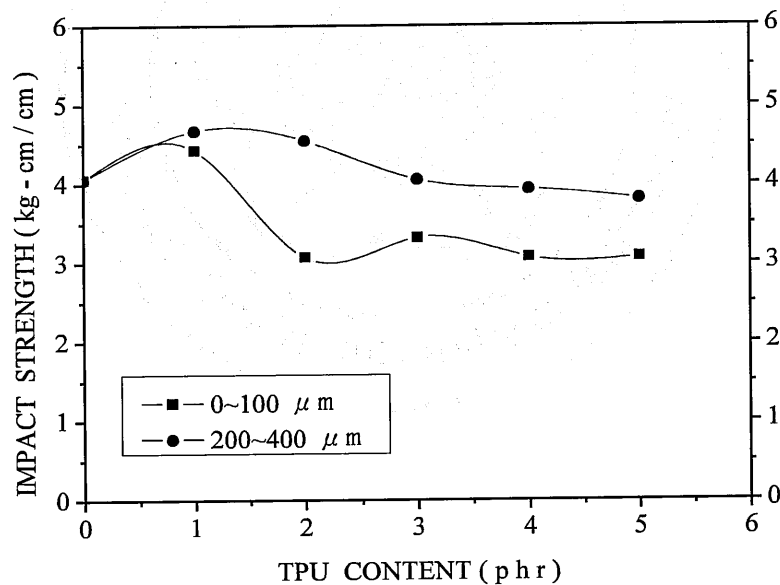


圖 6.2-2 TPU 微球大小在硬化條件 A (表 5.7-1) 對耐衝擊強度的測試結果。

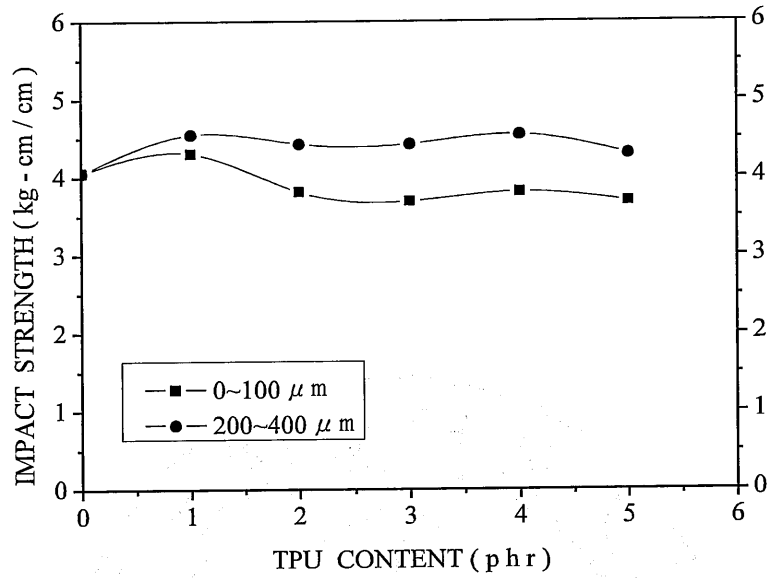


圖 6.2-3 TPU 微球大小在硬化條件 B (表 5.7-1) 對耐衝擊強度的測試結果。

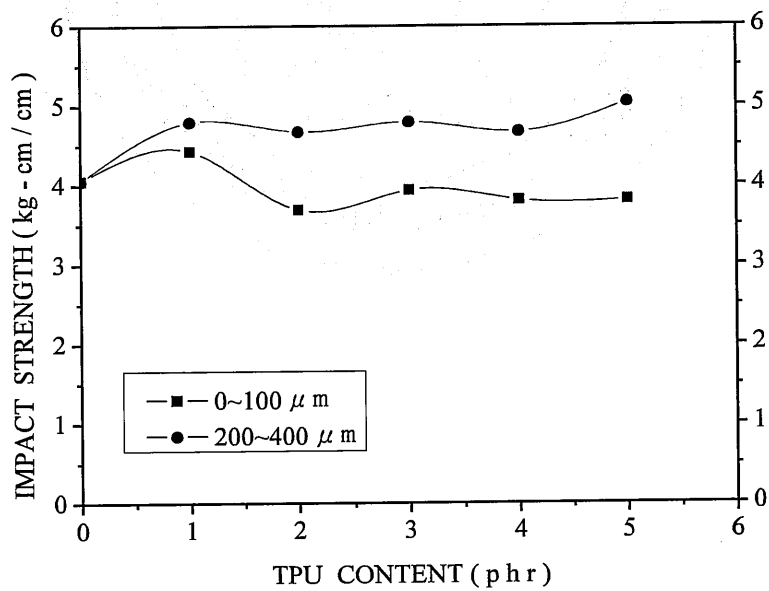


圖 6.2-4 TPU 微球大小在硬化條件 C (表 5.7-1) 對耐衝擊強度的測試結果。

6.2.3 不同硬化系統對耐衝擊強度的影響

圖 6.2-5 顯示 0 ~100 μ mTPU 微球在使用 H-3031 為硬化劑與使用 D-400 為硬化劑的耐衝擊強度之比較。結果顯示在芳香族 H-3031 硬化系統中，當微球含量在 1phr 時出現增韌效果，其後當微球含量持續增加反而對耐衝擊強度產生反效果。當在脂肪族 D-400 硬化系統中時，除了預膨潤微球含量在 1phr 時，因為提高了基材與微球的界面附着力使得耐衝擊強度略有增加以外，其後當微球含量持續增加反而對耐衝擊強度產生反效果，結果與芳香族 H-3031 硬化系統趨勢相同，其原因可能為當微球含量在 1phr 時，微球與基材之間產生協同效應且因微球含量較少導致微球間距離較長而應力集中現象不明顯的結果，出現略有增韌效果，然而隨著微球含量增加，應力集中點亦隨之增加，破裂面集中反而降低了環氧樹脂基材本身的剪切變形能力，因而造成耐衝擊下降的結果。

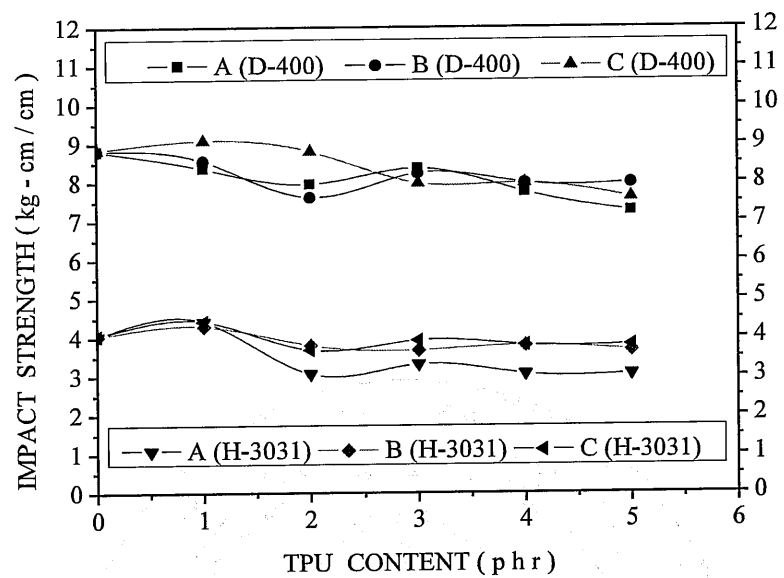


圖 6.2-5 0~100 μ m TPU 微球在不同硬化劑及不同硬化條件下的耐衝擊強度測試結果。

6.2.4 抗拉強度的分析

由圖 6.2-6 顯示 0 ~100 μ mTPU 微球在使用 H-3031 硬化系統中，當微球含量在 1phr 時出現增強效果，其後當微球含量增加反而對抗拉強度產生反效果；圖 6.2-7 為 200~400 μ mTPU 微球使用 H-3031 為硬化劑的抗拉強度測試結果，值得一提的是利用 TPU 微球預膨潤方式可使抗拉強度獲得與耐衝擊強度相同趨勢，在微球含量 5phr 內皆獲得提升。圖 6.2-8 顯示當 0 ~100 μ mTPU 微球在 D-400 硬化系統中時，抗拉強度隨微球含量增加而下降，其原因與耐衝擊測試結果趨勢相同，隨著微球含量增加，應力集中點亦隨之增加，破裂面集中反而降低了環氧樹脂基材本身的抗拉強度，因而造成耐衝擊下降的結果。

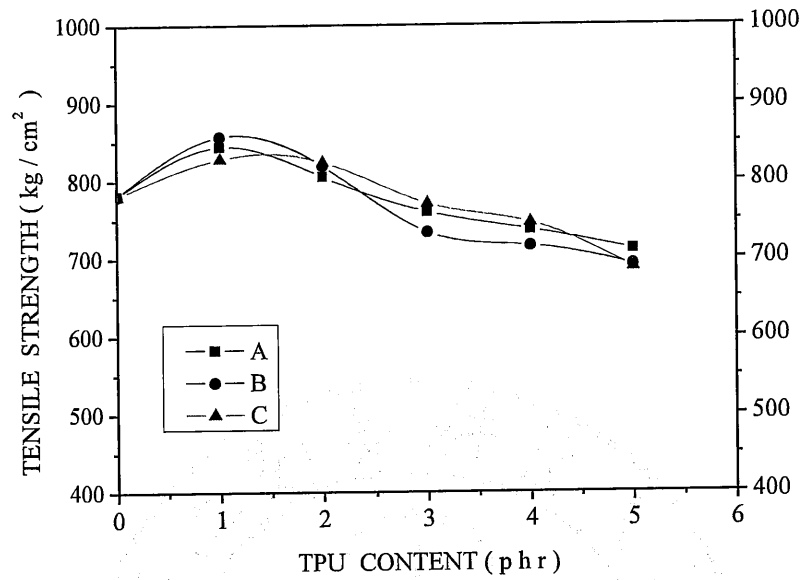


圖 6.2-6 0~100µm TPU 微球在使用 H-3031 為硬化劑的抗拉強度測試結果。

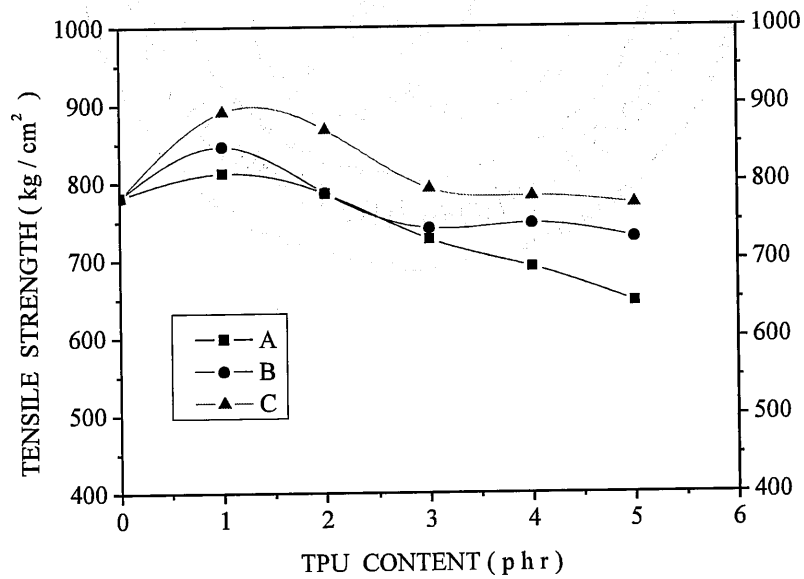


圖 6.2-7 200~400µm TPU 微球使用 H-3031 為硬化劑的抗拉強度測試結果。

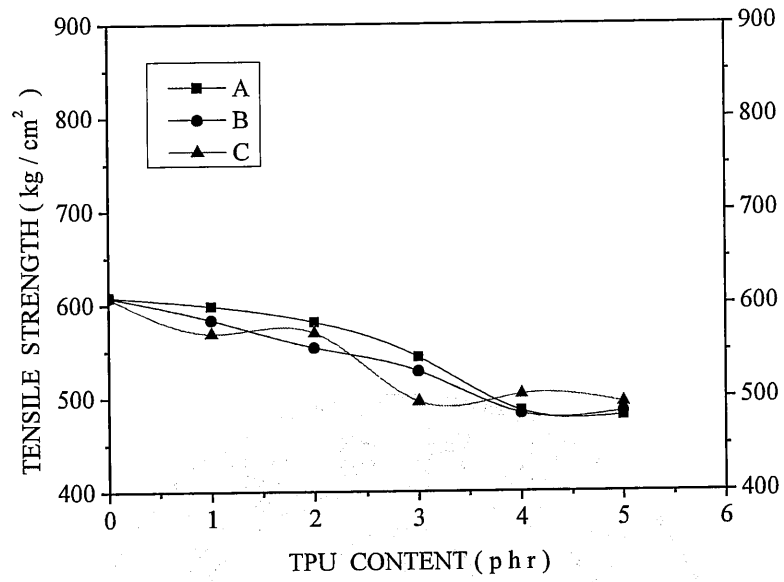


圖 6.2-8 0~100 μ mTPU 微球使用 D-400 為硬化劑的抗拉強度測試結果。

6.2.5 表面型態分析

藉由表面型態之分析可從衝擊裂紋得知增韌行為。圖 6.2-9 為純環氧樹脂的耐衝擊試片斷面圖，從圖中連續線形裂紋與斷面光潔程度可得知其衝擊裂紋屬於應力快速破壞行為的脆性破壞。而圖 6.2-10 為使用預膨潤法之光學顯微鏡耐衝擊試片斷面圖，其破壞斷面所造成的裂紋較深且遍及整個衝擊試片，因此消耗了大量的破壞能量，並且可以從圖 6.2-11 看出衝擊裂紋終止於 TPU 微球內部，證明 TPU 微球確有荷載應力行為，其次在微球內部誘發出很多微裂紋，而產生新的裂紋及微細裂紋所需的能量要比維持舊裂紋要來的高，這是獲得較大增韌效果的原因。

另外從 SEM 圖可以更加清楚得知衝擊裂紋的細部狀態，圖 6.2-12 表示添加 5phr 之 200~400 μm TPU 微球使用預膨潤法硬化條件（編號 C）在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之 SEM 圖，觀察其破壞表面，發現破壞裂紋方式由純環氧樹脂呈現線形簡單快速破壞模式（圖 6.2-13）轉變成為緩慢且多面向的複雜破壞模式，證明 TPU 微球使用預膨潤法確實具有增韌效果。

值得一提的是，利用 TPU 微球增韌環氧樹脂除了發現微球撕裂（圖 6.2-14、圖 6.2-15）的增韌機制以外，發現了新型態的增韌機構，此增韌機構不同於目前提出的增韌理論的地方在於裂紋以不同型態發生於微球內部而不是發生在基材，藉由微球內部裂紋抑制及微裂紋與裂紋偏轉的機制，證明了 PU 微粒具有承載及吸收衝擊能量的直接證據，這與目前提出的增韌理論及各項增韌系統研究中所討論增韌機制的 SEM 圖及光學顯微鏡圖有所不同，新型態的增韌機構包括：

1、微球內部的裂紋終止與微裂紋

裂紋開裂於環氧樹脂基材延伸進入微球內部，並終止於微球中心，這是微球將聚集於裂縫尖端的巨大應力轉移到自己身上的明顯證據，這使得破壞應力可以分散到更大的範圍，並由微球本身的撕裂變形來消散大量的破壞能量，與目前提出裂紋終止於微球外部明顯不同，從圖 6.2-11 中可以明顯表現出微球吸收能量的功能。其次在微球內部誘發出多道的微裂紋，這與目前提出微裂紋發生於微球外部基材不同⁽²⁸⁾（圖 6.2-16）。

2、微球內部的裂紋偏轉

裂紋微球內部發生，經過轉折後進入環氧樹脂基材，表示裂紋行進方向受到微球阻礙因而改變了破壞方向，從添加 5phr 200~400 μm TPU 微球在硬化條件（編號 B）在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之光學顯微鏡圖 6.2-17 及圖 6.2-18 與圖 6.2-19 中可以明顯表現出微球造成裂紋偏轉的功能，這與目前提出裂紋發生於微球外部環氧樹脂基材明顯不同。



圖 6.2-9 純 Epoxy 在 H-3031 硬化系統中之光學顯微鏡圖，觀察其破壞表面。(×28)

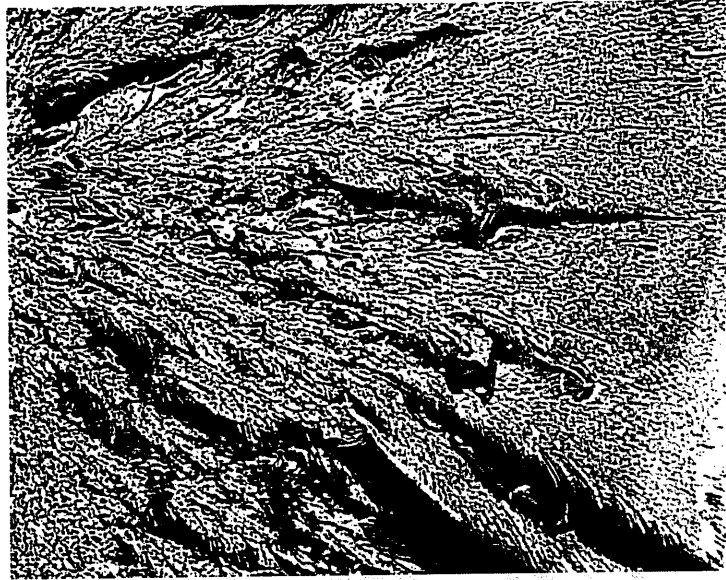


圖 6.2-10 添加 5phr 200~400 μ m TPU 微球使用預膨潤法硬化條件(編號 C)在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之光學顯微鏡圖，觀察其破壞表面。(×28)

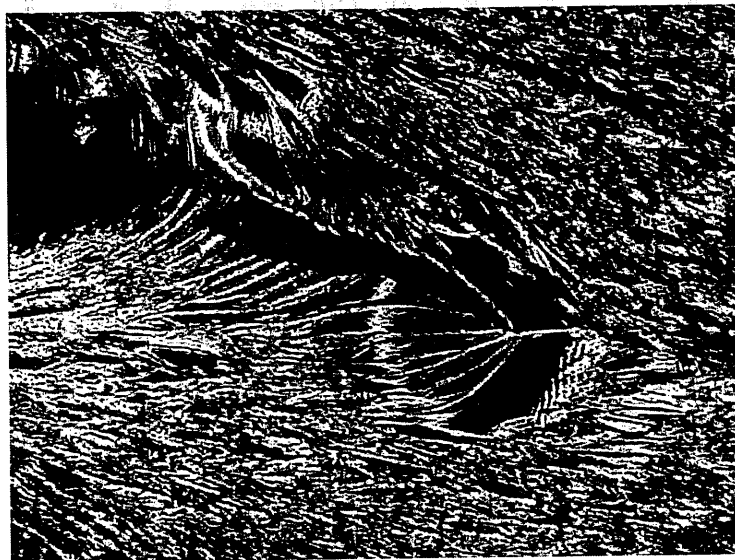


圖 6.2-11 表示添加 5phr 之 200~400 μ m TPU 微球使用預膨潤法硬化條件(編號 C)在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之光學顯微鏡圖，觀察其破壞表面。(×150)



TM-1000

x150 500 um

圖 6.2-12 純 Epoxy 在 H-3031 硬化系統中之 SEM 圖 (放大 150 倍), 觀察其破壞表面。(×150)



TM-1000

x150 500 um

圖 6.2-13 純 Epoxy 在 H-3031 硬化系統中之 SEM 圖 (放大 150 倍), 觀察其破壞表面。(×150)



圖 6.2-14 添加 5phr 200~400 μm TPU 微球使用預膨潤法硬化條件(編號 C)在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之光學顯微鏡圖，觀察其破壞表面。(x150)



圖 6.2-15 添加 3phr 200~400 μm TPU 微球使用預膨潤法硬化條件(編號 A)在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之光學顯微鏡圖，觀察其破壞表面。(x150)

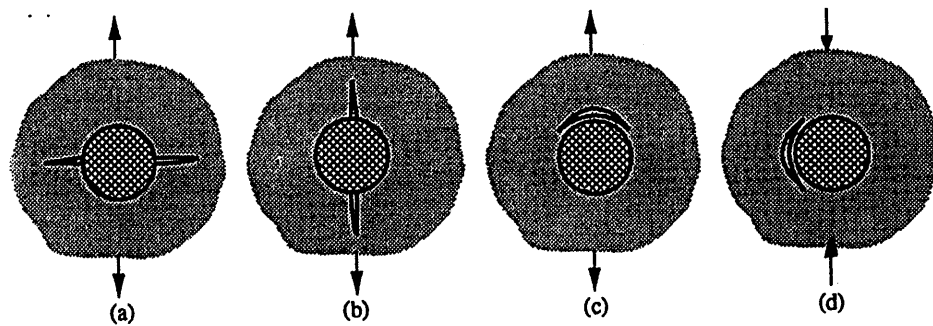


圖 6.2-16 微裂紋擴展的各種可能方式⁽²⁸⁾



圖 6.2-17 添加 5phr 200~400 μm TPU 微球在硬化條件(編號 B)在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之光學顯微鏡圖，觀察其破壞表面。(×150)



圖 6.2-18 添加 5phr 200~400 μ m TPU 微球在硬化條件(編號 B) 在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之光學顯微鏡圖，觀察其破壞表面。(×150)



圖 6.2-19 添加 5phr 200~400 μ m TPU 微球在硬化條件(編號 B) 在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之光學顯微鏡圖，觀察其破壞表面。(×150) 裂紋偏轉 (×150)

6.2.6 熱性質分析

圖 6.2-20 為 200~400 μm TPU 微球使用預膨潤法硬化條件 (編號 C) 在 H-3031 硬化系統中增韌 Epoxy 之 DMA 圖，顯示 TPU 微球添加量在 2phr 的情況下對於環氧樹脂的耐熱性質沒有明顯的影響，而當 TPU 微球添加量在大於 2phr 的情況下，對於環氧樹脂的耐熱性質出現明顯的下降，這是由於 TPU 微球部分溶於環氧樹脂基材所造成，其次也有論文⁽¹⁾提出，Tg 點的下降是由於兩交鏈點之間的平均分子量上升，摻入高分子鏈佔據了基材部分空間，導致交鏈密度降低，因而使 Tg 點下降。

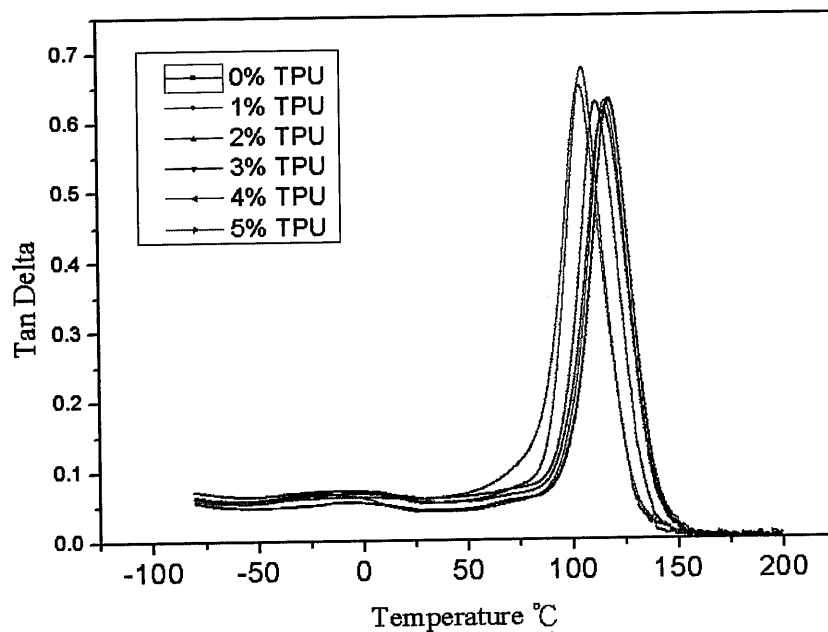


圖 6.2-20 添加不同含量 TPU 微球之 Tan Delta 與溫度關係圖

6.2.7 TPU 微粒破壞行為分析

TPU 微粒在耐衝擊後發生了裂紋終止於微球內部及內部裂紋發生與裂紋偏轉、微粒撕裂等行為，TPU 微粒在受力過程是如何發生？對於彈性體受力過程⁽⁷¹⁾，Smith 提出了高機械性質的彈性體能夠引發強度增強程序(strengthening process)的看法，欲引發此程序的彈性體必須包含幾項重要的機構：1、擁有橡膠彈性與塑膠性的軟硬兩相結構，可有效阻止裂紋成長；2、在裂痕出現的起始點，需能有效的分散能量；3、產生誘發結晶；4、擁有可被高度延伸的分子鏈。在拉伸過程中，強度增強程序伴隨裂紋生成而開始，軟相經由裂痕前端的黏彈性行為將能量分散。高度延伸的分子鏈會將負載力量轉移至產生誘發結晶的堅硬區域，有效的阻止裂紋於同一方向成長，可減緩斷裂速度。

6.3 大顆粒熱塑性高分子對環氧樹脂增韌行為的影響及特性研

究結果與討論

6.3.1 不同熱塑性高分子在 H-3031 硬化系統中之耐衝擊強度測試結果。

由圖 6.3-1 耐衝擊強度測試結果顯示，兩種 TPU 材料 (AM-786、AA70N-18) 之耐衝擊強度較未增韌之環氧樹脂大幅增韌了 3~4 倍以上，其增韌幅度遠大於 200~400 μ m TPU 微球，而 PET 及 PC 則相反的造成環氧樹脂的耐衝擊強度大幅下降，這顯示除了顆粒大小對環氧樹脂有明顯的影響以外，高分子種類的影響更為重要，由於 PET 及 PC 為第一部份複合微球實驗相同原料，因此這個實驗結果也證明了複合微球實驗設計增韌失敗的原因。

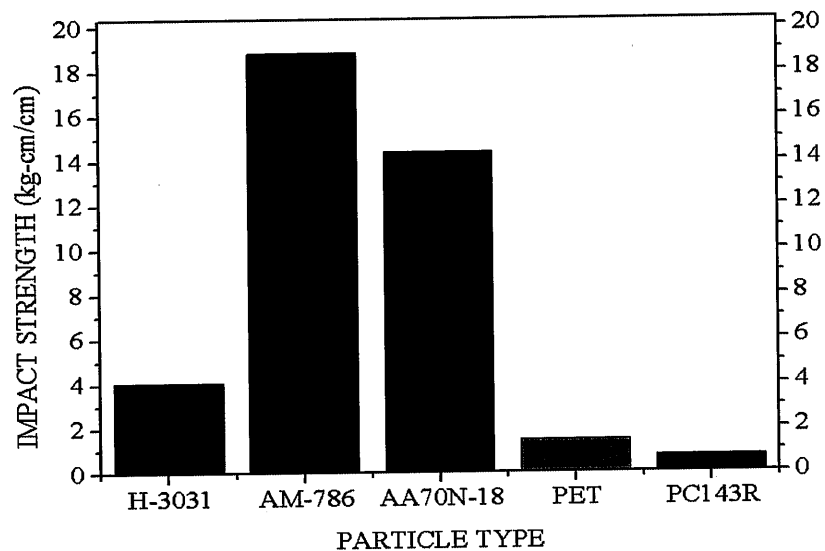


圖 6.3-1 在 H-3031 硬化系統中，添加 50phr 不同熱塑性高分子 (AM-786、AA70N-18、PET、PC143R) 之耐衝擊強度測試結果

6.3.2 不同熱塑性高分子在 D-400 硬化系統中之耐衝擊強度測試結果。

圖 6.3-2 耐衝擊強度測試結果與在 H-3031 硬化系統中之耐衝擊強度測試結果相同，兩種 TPU 材料之耐衝擊強度較未增韌之環氧樹脂大幅增韌了 3~4 倍以上，這樣的測試結果顯示，大顆粒的增韌劑在不同硬化系統中一樣具有增韌效果，而 PET 及 PC 一樣造成環氧樹脂的耐衝擊強度大幅下降，並沒有因為在不同硬化系統中而有所改變，即使提高硬化溫度其結果亦相同(圖 6.3-3)。

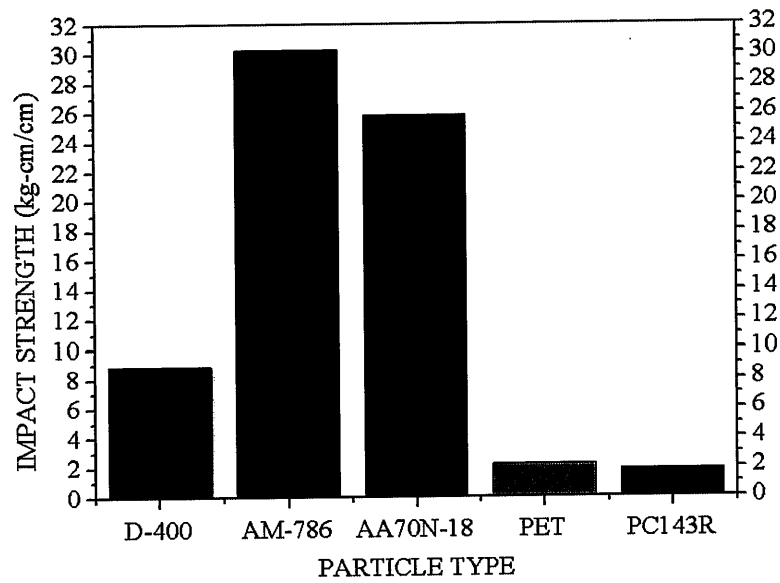


圖 6.3-2 在 D-400 硬化系統中，添加 50phr 不同熱塑性高分子 (AM-786、AA70N-18、PET、PC143R) 之耐衝擊強度測試結果

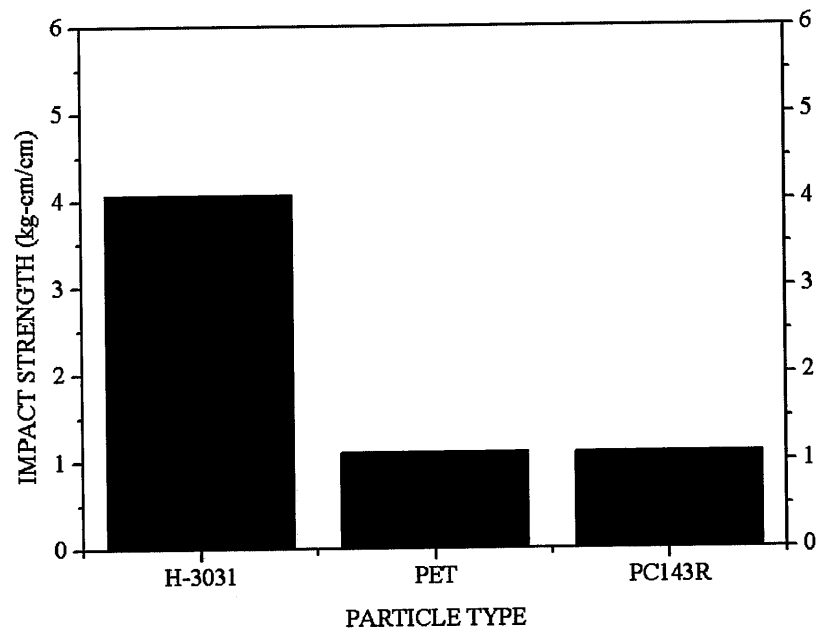


圖 6.3-3 在 H-3031 硬化系統中，分別添加 50phr PET 及 PC，以 200°C 硬化之耐衝擊強度測試結果

6.3.3 破壞行為表面型態觀察

由圖 6.3-4 及圖 6.3-5 耐衝擊強度測試結果顯示，兩種 TPU 材料之耐衝擊強度具有大幅增韌效果之原因在於 TPU 高分子具有產生快速塑性變形的能力，藉由此塑性變形大量的吸收了衝擊的能量，相較於去討論對於小微球與裂紋的增韌關係，材料本身是否具有塑性變形能力是似乎是更重要的，這可以從圖 6.3-6 及圖 6.3-7 PET 及 PC 材料被切開後乾淨的表面獲得對照。



圖 6.3-4 TPU AM-786 在 H-3031 硬化系統中之光學顯微鏡圖，觀察其破壞表面。(×28)

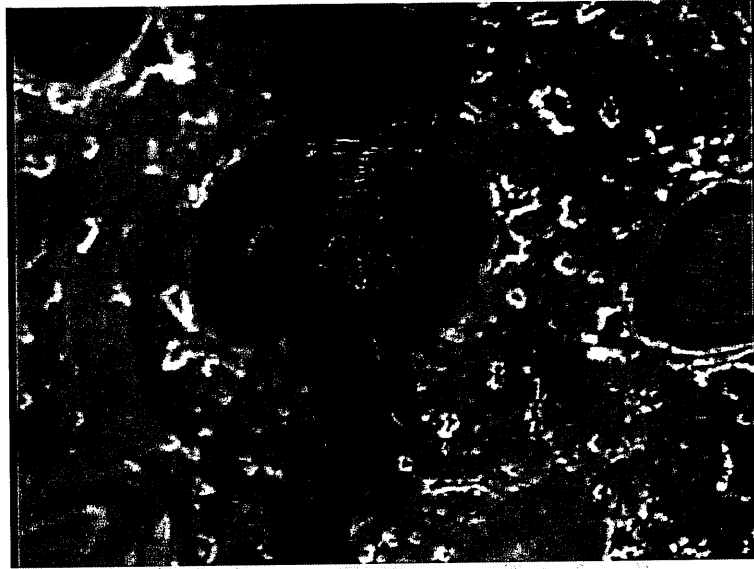


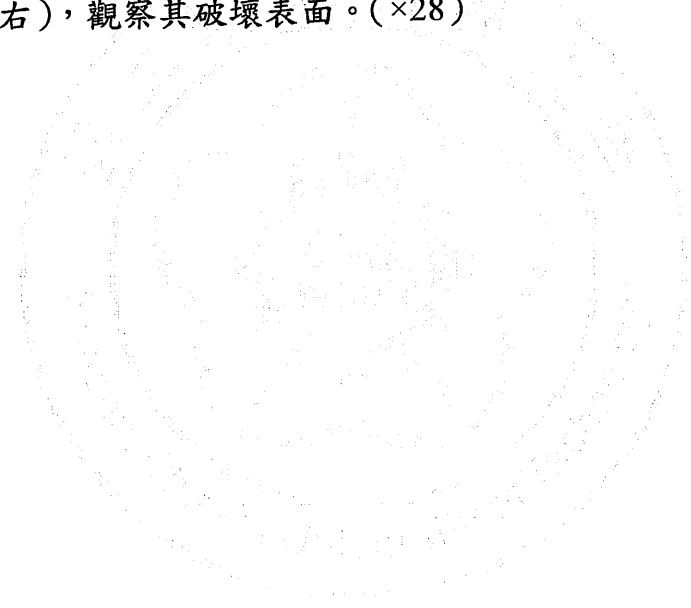
圖 6.3-5 TPU AA70N-18 在 H-3031 硬化系統中之光學顯微鏡圖，觀察其破壞表面。(×28)



圖 6.3-6 PET 在 H-3031 硬化系統中之光學顯微鏡圖(左、右)，觀察其破壞表面。(×28)



圖 6.3-7 PC-143R 在 H-3031 硬化系統中之光學顯微鏡圖 (左、右)，觀察其破壞表面。(×28)



第七章 結論

本研究利用溶劑法可成功獲得中空雙層核殼結構微球，提供一個新的製作複合微球的方式。實驗證明了雙層微球結構改質環氧樹脂韌性失敗的原因在於微球太小及吸附層材料塑性變形能力不足的因素，然而在添加中空玻璃微球增韌的破壞行為表面型態分析中發現，誘發裂紋深度與微球直徑大小有關。

微球存在同時具有降低環氧樹脂基材剪切變形的能力及誘發新裂紋的能力，因此微球存在不一定具有增韌效果，是否具有增韌效果需視微球種類與大小來決定。微球是否具有快速產生塑性變形的能力是首要因素，其次才是由微球粒徑的大小來決定，大微粒的增韌效果優於小微粒，因為大微粒能誘發更大裂紋來增加應力吸收面積，而 TPU 微球（200~400 μm ）使用預膨潤方式添加會較直接添加來的有增韌效果，在添加量 2phr 以內的條件下，不論其韌性、抗拉強度都獲得相當程度的改善，且對於環氧樹脂複合材料的玻璃轉移溫度沒有明顯的影響，而新型態的增韌機構發現於 TPU 微粒的增韌系統中，以更直接清楚的方式證明了微粒可以增韌環氧樹脂的原因。

第八章 未來研究方向

環氧樹脂增韌方式的探討非常多，然而對於分散型增韌劑的增韌效果還是不及纖維增韌的效果，但基於分散型增韌劑在加工上有較纖維型增韌劑便利之處，因此，如何使分散型增韌劑在分散於環氧樹脂基材內後仍能夠形成連續增強型態的增韌模式，並且不損失其它機械性質與熱性質，將對環氧樹脂的應用層面有更多的幫助。

研究中發現環氧樹脂在超過玻璃轉移溫度後之耐撕裂強度非常的差，雖然材料應該控制在其適用溫度範圍內使用，然而實務上卻是有在玻璃轉移溫度以上使用的機會，因此，如何提高環氧樹脂的高溫撕裂強度，是另外一個可供研究的地方。

參考文獻

1. 施文昌，改質環氧樹脂之合成方法及韌性、熱穩定性的特性研究，國立清華大學化學工程學系博士論文，(1999)。
2. 陳逢家，環氧樹脂的耐衝擊改質，高分子工業雜誌，vol. 129, P 68-73, (2007)。
3. Takafumi Kawaguchi, Raymond A. Pearson, “The moisture effect on the fatigue crack growth of glass particle and fiber reinforced epoxies with strong and weak bonding conditions Part 2. A microscopic study on toughening mechanism”, Composites Science and Technology, vol.64, P 1991~2007,(2004)。
4. 黃寶鴻，奈米顆粒對複合材料機械行為的影響，國立交通大學工學院精密與自動化工程研究所碩士論文，(2008)。
5. 吳信玠，熱塑性高分子微粒製備與增韌性質研究，國立臺灣大學材料科學與工程學研究所碩士論文，(2000)。
6. 王姿雅，奈米級核心/殼層乳膠粒子製備，輔仁大學化學系碩士論文，(2001)。
7. Soo-Jin Park, Fan-Long Jin, Changjin Lee, “Preparation and physical properties of hollow glass microspheres-reinforced

- epoxy matrix resins , ” Materials Science and Engineering A, vol. 402, P 335-340, (2005) 。
8. Fan-Long Jin , Soo-Jin Park, “Improvement in fracture behaviors of epoxy resins toughened with sulfonated poly(ether sulfone), ” Polymer Degradation and Stability, Vol. 92, P 509-514, (2007) 。
9. Xiaohua Zhang, Weijian Xu , Xinnian Xia, Zhenghua Zhang, Renqi Yu , “Toughening of cycloaliphatic epoxy resin by nanosize silicon dioxide”, Materials Letters, vol.60, P3319~3323, (2006) 。
10. Soo-Jin Park, Fan-Long Jin, Jae-Rock Lee, “Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil”, Materials Science and Engineering A, vol.374, P109~114, (2004) 。
11. Bernd Wetzel, Patrick Rosso, Frank Hauptert, Klaus Friedrich, “Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms “, Engineering Fracture Mechanics, vol.73, P2375~2398, (2006) 。
12. 鄭宇軒，奈米黏土補強液態橡膠/環氧樹脂之研究，逢甲大學紡織工程研究所碩士論文，(2004) 。

13. Debdatta Ratna, "Epoxy composites: Impact Resistance and Flame Retardancy", Epoxy composites, vol.16, (2005)。
14. 陳依湘，環氧樹脂/二氧化矽混成材料之製備及其在金屬防蝕上之應用研究，中原大學化學研究所碩士論文，(2005)。
15. 蕭宏，二氧化矽顆粒對奈米複合材料機械行為之影響，國立交通大學碩士論文，(2006)。
16. 詹英楠，改質黏土/環氧樹脂奈米複合材料製備與性質，國立中興大學化學工程學系碩士論文，(2004)。
17. 林汝潔，矽偶合劑存在下環氧樹脂/二氧化矽混成體之研究，國立中央大學化學工程與材料工程研究所碩士論文，(2006)。
18. Takafumi Kawaguchi, Raymond A. Pearson, "The effect of particle-matrix adhesion on the mechanical behavior of glass filled epoxies: Part 1. A study on yield behavior and cohesive strength", Polymer, vol.44, P4229~4238, (2003)。
19. Jun Ma, Mao-Song Mo, Xu-Sheng Du, Patrick Rosso, Klaus Friedrich, Hsu-Chiang Kuan, "Effect of inorganic nanoparticles on mechanical property, fracture toughness and

toughening mechanism of two epoxy systems” , Polymer r, vol. 49, P 3510–3523 , (2008) .

20.J. Lee¹, A.F. Yee , ” Role of inherent matrix toughness on fracture of glass bead filled epoxies” , Polymer, vol.41, P8375~8385, (2000) .

21.Soon-Chul Kwon, Tadaharu Adachi , Wakako Araki , ”Temperature dependence of fracture toughness of silica/epoxy composites: Related to microstructure of nano- and micro-particles packing” , Composites: Part B, vol. 39, P773–781 , (2008) .

22.J. Lee, A.F. Yee , ” Inorganic particle toughening I: micro-mechanical deformations in the fracture of glass bead filled epoxies” , Polymer, vol.42, P577~588, (2001) .

23.J. Lee, A.F. Yee , ”Inorganic particle toughening II: toughening mechanisms of glass bead filled epoxies” , Polymer, vol.42, P589~597, (2001) .

24.J. Lee¹, A.F. Yee , ”Fracture of glass bead/epoxy composites: on micro-mechanical Deformations” , Polymer, vol.41, P8363–8373,

(2000) °

25. Y.L. Liang, R.A. Pearson , ” Toughening mechanisms in epoxy–silica nanocomposites (ESNs)” , Polymer, vol.50, P4895–4905, (2009) °
26. B.B. Johnsen, A.J. Kinloch , R.D. Mohammeda, A.C. Taylor , S.Sprenger, “Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers” , Polymer, vol.48, P530~541, (2007) °
27. Takafumi Kawaguchi, Raymond A. Pearson, “The effect of particle–matrix adhesion on the mechanical behavior of glass filled epoxies. Part 2. A study on fracture toughness”, Polymer, vol.44, P4239–4247, (2003) °
28. J.Tirosh, W.Nachlis, D.Hunston, “Strength behavior of toughened polymers by fibrous (or particulate) elastomers, ” Mechanics of Materials, vol. 19, P 329-342, (1995) °
29. R. Bagheri, R.A. Pearson, “Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: II. Inter-particle Distance, ” Polymer, vol. 41, P 269–27, (2000) °
30. Lorena Ruiz-Perez, Gareth J. Royston, J. Patrick A. Fairclough, Anthony J. Ryan, “Toughening by nanostructure, ” Polymer, vol.

- 49, P4475-4488, (2008) ◦
31. Pawel G. Parzuchowski, Magdalena Kiz'lin'ska, Gabriel Rokicki, "New hyperbranched polyether containing cyclic carbonate groups as a toughening agent for epoxy resin, " Polymer, vol. 48, P 1857-1865, (2007) ◦
32. R.J. Varley, J.H. Hodgkin, G.P. Simon, "Toughening of a trifunctional epoxy system Part VI. Structure property relationships of the thermoplastic toughened system", Polymer, vol.42 , P3847~3858, (2001) ◦
33. Shanjin Li, Bin-Lin Hsu, Fuming Li, Christopher Y. Li, Frank W. Harris, Stephen Z.D. Cheng, "A study of polyimide thermoplastics used as tougheners in epoxy resins - structure, property and solubility relationships", Thermochemica Acta, vol.340~341, P 221~229 , (1999) ◦
34. K. Mimura, H. Ito, H. Fujioka, "Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins", Polymer, vol.41 , P4451~4459, (2000) ◦
35. Jia (Daniel) Liu , Hung-Jue Sue , Zachary J. Thompson , Frank S. Bates , Marv Dettloff , George Jacob, Nikhil Verghese, Ha Pham,

“Effect of crosslink density on fracture behavior of model epoxies containing block copolymer nanoparticles”, *Polymer*, vol.50 , P4683–4689, (2009) .

36. Wei Gong, Ke Zeng, Lei Wang, Sixun Zheng, “Poly(hydroxyether of bisphenol A)-block-polydimethylsiloxane alternating block copolymer and its nanostructured blends with epoxy resin, ” *Polymer*, vol. 49, P3318–3326, (2008) .

37. E.N. Brown, S.R. White, N.R. Sottos , ” Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite – Part I: Manual infiltration” , *Composites Science and Technology*, vol.65, P 2466~2473, (2005) .

38. Eric N. Gilbert, Brian S. Hayes, James C. Seféris , ”Interlayer toughened unidirectional carbon prepreg systems: effect of preformed particle morphology” , *Composites: Part A*, vol.34, P245–252, (2003) .

39. R.J. Spontaka, R.L. Robergea, M.S. Vratsanos, W.E. Starner , ”Model acrylate-terminated urethane blends in toughened epoxies:a morphology and stress relaxation study” , *Polymer*, vol.41, P6341–6349, (2000) .

40. B.B. Johnsen, A.J. Kinloch, A.C. Taylor, "Toughness of syndiotactic polystyrene/epoxy polymer blends: microstructure and toughening mechanisms", *Materials & Design*, vol.46, P 7352~7369, (2005) .
41. J. He, D. Raghavan, D. Hoffman, D. Hunston, "The influence of elastomer concentration on toughness in dispersions containing preformed acrylic elastomeric particles in an epoxy matrix", *Polymer*, vol.40, P1923~1933, (1999) .
42. Vale'ria D. Ramos, Helson M. da Costa, Vera L.P. Soares, Regina S.V. Nascimento, "Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer", *Polymer Testing*, vol.24, P387~394, (2005) .
43. Zeng Minfeng, Sun Xudong, Xiao Huiquan, Ji Genzhong, Jiang Xuewen, Wang Baoyi, Qi Chenze, "Investigation of free volume and the interfacial, and toughening behavior for epoxy resin/rubber composites by positron annihilation", *Radiation Physics and Chemistry*, vol.77, P245~251, (2008) .
44. J. DU, M. D. THOULESS and A. F. YEE, "EFFECTS OF RATE ON CRACK GROWTH IN A RUBBER-MODIFIED EPOXY", *Acta mater*, vol.48, P3581-3592, (2000) .
45. Mari'a L. Arias, Patricia M. Frontini, Roberto J.J. Williams,

“Analysis of the damage zone around the crack tip for two rubber-modified epoxy matrices exhibiting different toughenability”, *Polymer*, vol.44, P1537–1546, (2003)。

46. Bobby Russella, Richard Chartoff, “The influence of cure conditions on the morphology and phase distribution in a rubber-modified epoxy resin using scanning electron microscopy and atomic force microscopy”, *Polymer*, vol.46, P785–798, (2005)。

47. Raju Thomas, Ding Yumei, He Yuelong, Yang Le, Paula Moldenaers, Yang Weimin, Tibor Czigany, Sabu Thomas, “Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber”, *Polymer*, vol.49, P 278-294, (2008)。

48. B.J.P. Jansen, K.Y. Tamminga, H.E.H. Meijer, P.J. Lemstra, “Preparation of thermoset rubbery epoxy particles as novel toughening modifiers for glassy epoxy resins”, *Polymer*, vol.40, P5601–5607, (1999)。

49. Garima Tripathi, Deepak Srivastava, “Studies on the physico-mechanical and thermal characteristics of blends of DGEBA epoxy, 3,4 epoxy cyclohexylmethyl, 3,4-epoxycyclohexane carboxylate and carboxyl

- terminatedbutadiene co-acrylonitrile (CTBN)", *Materials Science and Engineering A*, vol.496, P483–493, (2008) .
- 50.K.H. Hsieh, J.L. Han, C.T. Yu, S.C. Fu, "Graft interpenetrating polymer networks of urethane-modified bismaleimide and epoxy (I): mechanical behavior and morphology, " *polymer*, vol. 42,P2491-2500, (2001) .
- 51.S. Premkumar, C. Karikal Chozhan, M. Alagar, "Studies on thermal, mechanical and morphological behaviour of caprolactam blocked methylenediphenyl diisocyanate toughened bismaleimide modified epoxy matrices, " *European Polymer Journal*, vol. 44,P2599–2607, (2008) .
- 52.M. Ochi, K. Takemiya, O. Kiyohara, T. Nakanishi , " Effect of the addition of aramid–silicone block copolymer on the phase structure and toughness of cured epoxy resins modified with RTV silicone" , *Polymer*, vol41, P195~201, (2000) .
- 53.A. Anand Prabu, M. Alagar, "Mechanical and thermal studies of intercross-linked networks based on siliconized polyurethane-epoxy/unsaturated polyester coatings", *Progress in Organic Coatings*, vol.49, P236~243, (2004) .
- 54.Takahiro Okamatsu, Mitsukazu Ochi, "Effect on the toughness

and adhesion properties of epoxy resin modified with silyl-crosslinked urethane microsphere, ” polymer, vol. 43, P 721-730, (2002)。

55.邱文欽，聚苯胺和聚胺酯改質環氧樹脂複合材料之合成暨特性的研究，輔仁大學化學系化學研究所博士論文，(2007)。

56.H.-J. Sue , K.T. Gam , N. Bestaoui, A. Clearfield , M. Miyamoto , N. Miyatake, “Fracture behavior of a-zirconium phosphate-based epoxy Nanocomposites, ” Acta Materialia, vol. 52, P2239–2250, (2004)。

57.R.J. Day, P.A. Lovell, A.A. Wazzan, “Toughened carbon/epoxy composites made by using core/shell particles, ” Composites Science and Technology, vol. 61, P41-56, (2001)。

58.A. Marieta, P.M. Remiro, G. Garmendia, I. Harismendy, I. Mondragon, “AFM approach toward understanding morphologies in toughened thermosetting matrices, ” European Polymer Journal, vol. 39, P 1965–1973, (2003)。

59.Joërg Frohlich, Holger Kautz, Ralf Thomann, Holger Frey, Rolf Mußhaup , ” Reactive core/shell type hyperbranched blockcopolyethers as new liquid rubbers for epoxy toughening” , Polymer, vol.45, P2155~2164, (2004)。

- 60.A. Mirmohseni, S. Zavareh, "Preparation and characterization of an epoxy nanocomposite toughened by a combination of thermoplastic, layered and particulate nano-fillers", *Materials and Design*, vol.31, P2699~2706, (2010)。
- 61.Kyoung-Yong Lee, Ki-Yup Kim, In-Ra Hwang, Yong-Sung Choi, Chang-Hee Hong, "Thermal, tensile and morphological properties of gamma-ray irradiated epoxy-clay nanocomposites toughened with a liquid rubber", *Polymer Testing*, vol.29, P139-146, (2010)。
- 62.S. Balakrishnana, P.R. Start, D. Raghavan, S.D. Hudson, "The influence of clay and elastomer concentration on the morphology and fracture energy of preformed acrylic rubber dispersed clay filled epoxy nanocomposites", *Polymer*, vol.46, P11255-11262, (2005)。
- 63.簡佩琪、王文獻、周文賢，高分子微粒在液晶顯示器的應用，*工業材料雜誌*，vol. 258, P192-194, (2008)。
- 64.馬光輝、蘇至國，"高分子微球材料"，*化學工業出版社*，(2005)。
- 65.詹益宏，橡膠增韌環氧樹脂各微結構之增韌機構，*國立中央大學化學工程研究所博士論文*，(1990)。

- 66.A. Kanchanomai, S. Rattananon, M. Soni, "Effects of loading rate on fracture behavior and mechanism of thermoset epoxy resin", *Polymer Testing*, vol.24, P886-892, (2005)。
- 67.廖萬達，反應性微膠顆粒型抗收縮劑、奈米級核殼型橡膠增韌劑及蒙特納石黏土對苯乙烯/不飽和聚酯/特用添加劑三成系之體積收縮、內部可染色性、及微觀型態結構之影響研究，國立台灣科技大學化學工程系碩士論文，(2005)。
- 68.李柱雄，核-殼型耐衝擊改質劑合成研究，國立交通大學應用化學系研究所博士論文，(2003)。
- 69.楊政翰，奈米黏土補強環氧樹脂探討：黏土改質劑結構效應，輔仁大學化學系碩士論文，(2004)。
- 70.鍾鎔聲，高分子之 IPN 及 semi-IPN 結構之形成及物性相關性之研究，國立台灣科技大學高分子工程研究所博士論文，(2006)。
- 71.葉智哲，硬質鏈段不規則性對 PU 奈米型態之影響，國立中央大學化學工程與材料工程研究所碩士論文，(2005)。
- 72.陳正健，雙酚 A 環氧樹脂與甲基六氫苯酐之硬化及改質研究，

南台科技大學化學工程與材料工程研究所碩士學位論文，
(2005)。

73.S.J.Shaw,“Rubber modified epoxy resins“,Rubber toughened
engineering plastics,P165-207 , (1994)。

