

# 第一章 緒論

## 1-1 高折射環氧樹脂的應用

### 1-1-1 作為 LED 的封裝材料

近年來由於顯示器背光源、車用光源、大型顯示看板與一般照明光源全面換裝為 LED，因之 LED 之市場生氣蓬勃、前景看好，惟 LED 應用於上述標的市場時需有高亮度之表現，因此亮度提昇為目前最重要的開發課題。LED 整體之發光效能主要受到二極體晶片、構裝形式與封裝材料所左右，而隨著磊晶技術進步，二極體晶片內部發光效率已達 90% 以上，不過礙於構裝形式和封裝材料影響，LED 最終外部取光效率 (light extraction efficiency) 僅為 30%，足見構裝形式與封裝材料對 LED 亮度的重要性。該外部取光效率大幅之下滑，追根究底歸咎於半導體晶片與透明封裝材料折射率差異大，LED 晶片發出的光經過封裝材料時會產生全反射，進而將光線侷限在 LED 構裝內部，一方面嚴重減少 LED 亮度，另一方面將轉化成熱量，降低晶片發光效能、構裝安定性與 LED 使用壽命，由此可知因晶片與封裝材料折射率差異所引起的全反射是百害而無一利。

高折射封裝材料對 LED 所帶來的好處做以下的整理。

#### 1. 提昇 LED 外部取光效率 (light extraction efficiency)

LED 最後所呈現之發光效能主要受內部出光能力與外部取光效率影響；晶片的量子轉換效率牽動 LED 內部之出光能力，而外部取光效率則受構裝形式與封裝材料影響深遠。早期 LED 業皆傾力於提昇晶片電光轉換之量子效率，截至目前經改善後的晶片出光效率已達 90% 以上，成效相當優異，不過苦受外部取光效率牽制，LED 整體發光效能僅維持於 30% 無法大幅躍升。由此可知增加外部取光效率實為刻不容緩之研究課題，而一般來說外部取光效率之不足大部分歸咎於界面（晶片、封裝材、空氣）折射率不同所導致的全反射損失效應，目前皆藉著變化構裝形式來提高外部出光效率，不過此法卻大大限制了 LED 構裝設計的空間與產品之應用性。若從封裝材料著眼、高折射率特性著手，以高折射率透明封裝材來縮小晶片與封裝材料間之折射率差異，將可以減少因全反射所產生的損失，並增大光線穿透之臨界角與數量，進而提昇 LED 外部取光效率。

## 2. 降低 LED 內部產生熱量

LED 晶片出光效率目前已達 90%，但 LED 整體發光效能卻受構裝牽制僅有 30%，損失的 60% 以全反射、吸收等各種形式與 LED（晶片、構裝）內部作用產生熱量；隨著 LED 功率增加，熱量累積愈為明顯，導致晶片出光效率下滑、構裝性質劣化，影響 LED 整體表現。一般皆以調變構裝形式來增加整體封裝之導熱性，讓生成的熱量可有效逸出，

不過因導熱性構裝之限制，此類產品設計與應用空間卻大幅縮小。然而高折射率透明封裝材將可以增加光線穿透量、減少全反射效應的方式，降低內部熱量之產生與累積，進而維持 LED 應有性能。

### 3. 增加 LED 構裝穩定性與使用壽命

LED 構裝破壞主因來自於 UV 光、水氣與熱量，其中熱量之累積隨著未來高功率 LED 的發展不可輕忽，而此效應易造成 LED 內部材料性能下滑、使用壽命縮短，所以目前業界皆藉由導熱性之構裝形式促成此熱量逸散，然而如上所述此法實乃治標而非治本。相較以往，若以高折射率材料降低熱量產生來避免危及周遭材料，進而增加 LED 構裝穩定性與使用壽命。



#### 1-1-2 光學接著劑 (Optical Adhesive)

基於高分子材料相對於傳統無機或金屬材料所具有的質輕、透明、加工容易等經濟與應用上的優勢，近年來高分子材料在光學或是光電產業的應用也愈趨廣泛，而其中一種應用便是接著劑(adhesives)。

在光電元件的配裝程序(assembly)中往往牽涉多種光學零件(optical component)的銜接，以往基於信賴度的考量，多使用soldering或laser bonding 的方式來配裝這些零件，但由於缺乏精準接合

(precise positioning) 的能力以及不適用於光通過區域 (light-passing sections)，逐漸被接著劑的使用取代<sup>(1-3)</sup>。

接著劑在光電元件的配裝程序中的應用可分為兩方向：一種用於銜接涉及光通過區域 (light-passing area)，另一種則否。由於應用方向的不同，對接著劑特性的需求考量也各異。用於不涉及光通過區域的接著劑主要的要求為接著強度及精準性，而用於光通過區域的接著劑除了考量接著強度及耐久性外，尚須考慮到接著劑本身的光學性質，例如折射率。接著劑與接著基材間折射率的不相合 (mismatch) 可能造成光在接著界面的反射，若此現象發生在近光源區，可能造成光的干涉。故為盡量避免光學訊號在傳遞過程的失真 (optical distortion)，必須選擇與基材相近折射率的接著劑以減低光的反射。

環氧樹脂由於本身接著強度大、硬化時收縮小、電學性質佳、改質容易等優點，由發展之初就已被開發作為接著劑的使用，現今仍為相當廣泛使用的接著劑。但一般而言環氧樹脂的折射率介於1.50-1.56左右，若欲做為光學接著劑使用、進行光通過區域組件的接合時，在高折射率基材（如一些光學鏡片、光學玻璃等折射率大於1.6 以上的光學元件）上的應用便受到限制。

在光學系統中訊號主要以光的形式傳輸，若於傳輸過程中有過多的損耗或雜訊的產生，則無法有效利用於正確的傳輸。然而光訊號在

通過個各光學元件時無可避免的必須經過許多不同的界面，為儘量避免光訊號的反射而產生雜訊及過渡耗損，則需要有良好的界面接合。

元件間的接合一般有以下幾種形式：

1. 機械式（如光纖連接頭）。
2. 熔接式（如光纖與光纖間的熔接）。
3. 接著劑接合。

接著劑（adhesive）是指能藉由其本身與被黏著物表面間分子間引力、氫鍵、甚至是化學鍵的生成來緊密連接原本分開的兩物體，而達黏著目的的材料<sup>(4)</sup>。

以黏著劑接合的優缺點列於下表。

Table 1-1 Merits of Adhesives for Optical Applications

Advantages	Disadvantages
◎成本低 ◎接合快，適於量產 ◎適用大面積接合	◎黏著強度可能不比機械式接合強 ◎需考量熱膨脹係數與接合元件的匹配程度

一般用於光學系統中的接著劑需考量以下性質：高透明性、適當的折射率、與被接著物間良好的黏著力及機械強度、良好熱性質、低熱膨脹係數、利加工的適當黏度、低收縮、低應力等。傳統上用於光

學系統的黏著劑有以下幾類：acrylate、epoxy、epoxy acrylate、cyanoacrylate、PU acrylate。這些黏著劑依其使用場合不同而對其性質由不同的要求，對折射率的要求也依使用時的黏著界面而定。

如應用在光纖和光學元件間的接合時，因石英光纖玻璃的折射率約為1.46，若欲將光纖的兩端點接合，則此處所用的接著劑折射率需愈接近1.46 愈好。而一般用於玻璃接著的環氧樹脂雖然其對玻璃有良好的接著力，然而其折射率範圍相對石英光纖玻璃而言太高（1.55），所以必須藉由結構上的改質來調整其折射率至合適的範圍。例如含氟系列環氧樹脂的合成，便是試圖藉由氟原子的導入來降低材料的折射率（以氟原子取代氫原子，雖然氟原子具有比氫原子高的atomic refraction，但由於原子半徑較大，整體  $[R_m]/V$  值仍變小，折射率降低），而許多研究嘗試以不同含氟取代基，嘗試不同配方以達有效控制折射率的目標。

### 1-1-3 光學鏡片

應用在光學鏡片的製作上，在鏡片焦距需求相等時高折射率的鏡片能做得比低折射率鏡片來得薄，所以在光學元件配裝程序中高折射率材料的應用能減小空間，製作出體積更小、更輕的光學組件。

下表為用不同折射率的光學樹脂材料製造的球面透鏡，邊緣厚度及質量與材料折射率的關係。由此可見如何提高光學樹脂的折射率是十分

關鍵的問題。

**Table1-2.** The relationships between the refractive index of resins and the edge thickness and mass of spherical lenses.<sup>(5)</sup>

Refractive index	Edge thickness/nm	Lense mass/g
1.50	3.7	6.0
1.55	3.4	5.6
1.60	3.2	5.3
1.66	3.0	5.0

## 1-2 關於環氧樹脂的介紹與原理

### 1-2-1 環氧樹脂的簡介



"環氧基(Epoxy)"是指由一個氧原子鍵結在兩個碳原子上，並且此兩個碳原子經其他方式連結在一起所構成的化學基團，因此最簡單的Epoxy構造便是由一個氧原子與兩個碳原子所構成的三圓環，稱為 $\alpha$ -epoxy 或1,2-epoxy。此種三員環化合物，因為環的變形，氧原子的鹽基性，碳與氧的分極性等關係，成為極易反應的物質，可藉由陰離子或陽離子性觸媒進行開環聚合。作為高分子的前驅體的環氧樹脂是一個分子中含有兩個以上此種富有反應性環氧化合物的物質，在適當的硬化劑反應下，可形成三次元網狀構造的化合物總稱。最常見的環氧樹脂是雙酚A(BPA)與氯醇(Epichlorohydrin)反應而成的BPA 環氧樹脂，現以此樹脂為代表來做說明，其結構及機能如圖1-1。

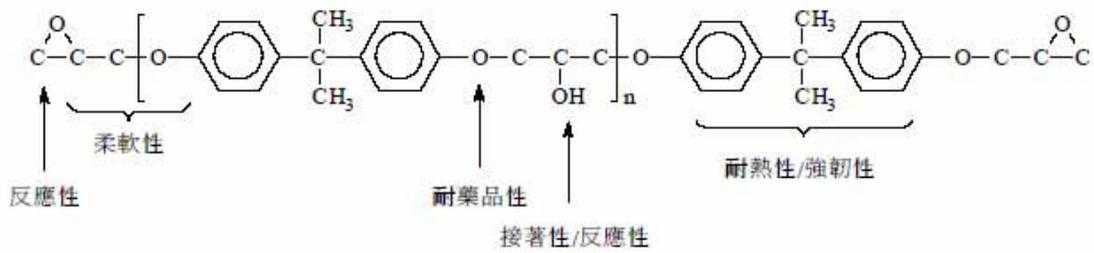


Figure 1-1 Bisphenol A 環氧樹脂的化學構造與構造單體機能

早在1930 年代開始便有相當多針對環氧樹脂的合成以及其化學反應的研究在許多國家進行著。環氧樹脂的最初專利是德國I.G.染料公司在1939年在德國取到德國專利，因為二次大戰的原因，沒取得美國專利。最早被商業化應用的環氧樹脂為雙酚A（bisphenol A, BPA）與環氧氯丙烷（epichlorohydrin）的反應產物，直到如今雖然已有許多其他種類的環氧樹脂上市，但此法仍為商業應用上的主流，約佔全球環氧樹脂消耗量七成以上<sup>(6)</sup>。

環氧樹脂的配方組成主要是由樹脂與硬化劑所構成，環氧樹脂的種類很多，最常用的是雙官能基的Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA) 環氧樹脂，1947 年工業生產以來，因其優良的性能而用於塗料、接著劑、鑄模品、積層品、複合材料、電子封裝材料，甚至航太材料，它都佔有十分重要的地位。

## 1-2-2 環氧樹脂硬化反應機構

### 1-2-2-1 常見的環氧樹脂硬化劑

環氧樹脂所使用的硬化劑有很多種類，硬化後樹脂成品的性質、樹脂與硬化劑的混合物可用的硬化溫度、硬化時間、加工條件等依硬化劑的種類而有所不同，所以硬化劑的選擇非常重要。環氧樹脂的硬化劑依反應機構、硬化溫度而分類如下：

#### 1. 依反應機構分類

(1) 觸媒作用者：如三級胺類、三氟化硼-胺複合物。

(2) 與環氧樹脂官能基反應者：如酸酐、硫醇、胺類、氰酸酯等。

#### 2. 依硬化反應溫度分類

(1) 常溫硬化：如聚醯胺樹脂、diethylene triamine 等。

(2) 中溫硬化：如diethyl amino propyl amine 等。

(3) 高溫硬化：如雙氰胺(dicyandiamide)、氰酸酯(cyanate ester)、

無水苯二甲酸等。

### 1-2-2-2 環氧樹脂與酸酐類硬化劑

在環氧樹脂的硬化中，酸酐類的硬化劑很早就開始被使用，目前在商業上仍有相當重要的應用。酸酐類硬化劑與環氧樹脂硬化反應，是有

較小的放熱量及需長時間或高溫硬化才能達成完全硬化程度。但因為其完全硬化後材料的收縮率 (shrinkage) 低、產生應力小、且具有良好的電絕緣性、熱穩定性，在電子產業上提供了重要應用。酸酐類硬化劑參與的硬化反應機構由於有許多種反應可能同時進行，所以比起胺類硬化劑來的複雜許多，尤其當加入反應促進劑 (accelerators) 來加速硬化時更為複雜。三級胺或Imidazole 等路易士鹼常與酸酐類硬化劑搭配作為反應促進劑的使用，本實驗室採用Imidazole當反應促進劑使用。圖1-2為三級胺催化下環氧樹脂與酸酐硬化劑的反應機構。如圖所示，它們通常會先打開酸酐的環，形成internal salts後開始引發聚合反應的進行：所產生的carboxylate ions 會與環氧基反應開環，而開環後形成的alkoxide esters 會再與另一酸酐分子作用再度形成carboxylate ions，如此繼續反應生成一聚酯。一般而言等當量混和的環氧樹脂與酸酐硬化劑在硬化後可得最佳性質。

本實驗中選擇了兩種酸酐硬化劑，分別為Nadic Methyl Anhydride與5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarboxylic anhydride。Nadic Methyl Anhydride為一般常用的酸酐硬化劑，而交聯後產物往往具有高透明度，而在其脂肪環上存在fused ring backbone，結構上較為堅硬。另一個酸酐硬化劑(5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarboxylic anhydride)為含硫的酸酐，藉此觀察其交聯後產物不同之光學特性。

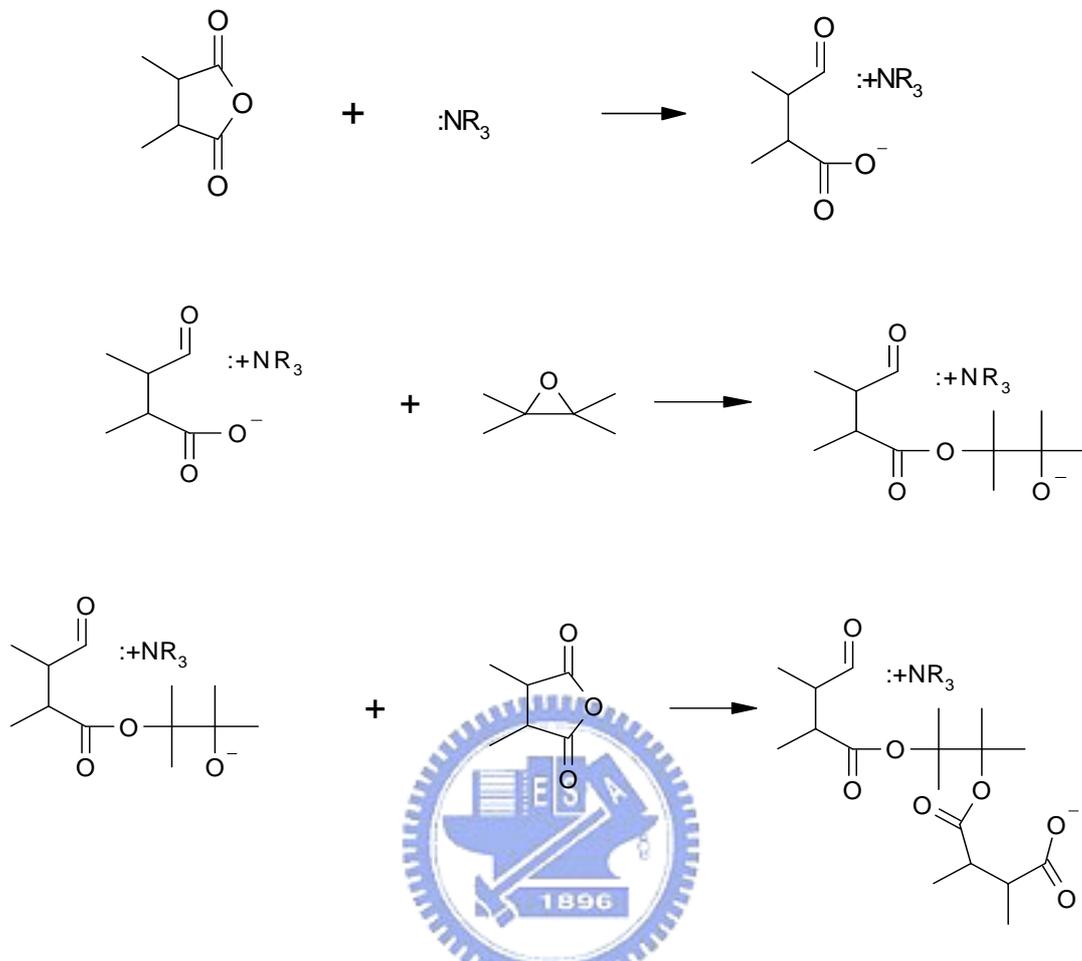
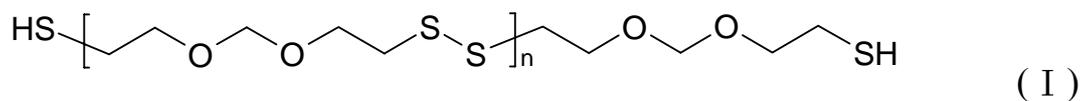


Figure 1-2 三級胺催化下環氧樹脂與酸酐硬化反應機構

### 1-2-2-3 環氧樹脂與硫醇類類硬化劑<sup>(7)</sup>

市售的液狀硫醇(mercaptan)，因反應性低，用為便性劑的場合多於硬化劑。例如：Poly sulphide mercaptan (I) 為提供可撓性的變性劑。



最近發現若用適當的觸媒，比環氧化合物的胺硬化劑更迅速。而且

可在低溫反應，若添加triethylene tetraamine，tris(dimethyl amino methyl) phenol，dimethyl amino propyl amine，n-phenylene diamine等胺類，會加速環氧化合物跟硫醇系的反應。一般三級胺催化下硫醇與環氧樹脂硬化反應機構如圖1-3

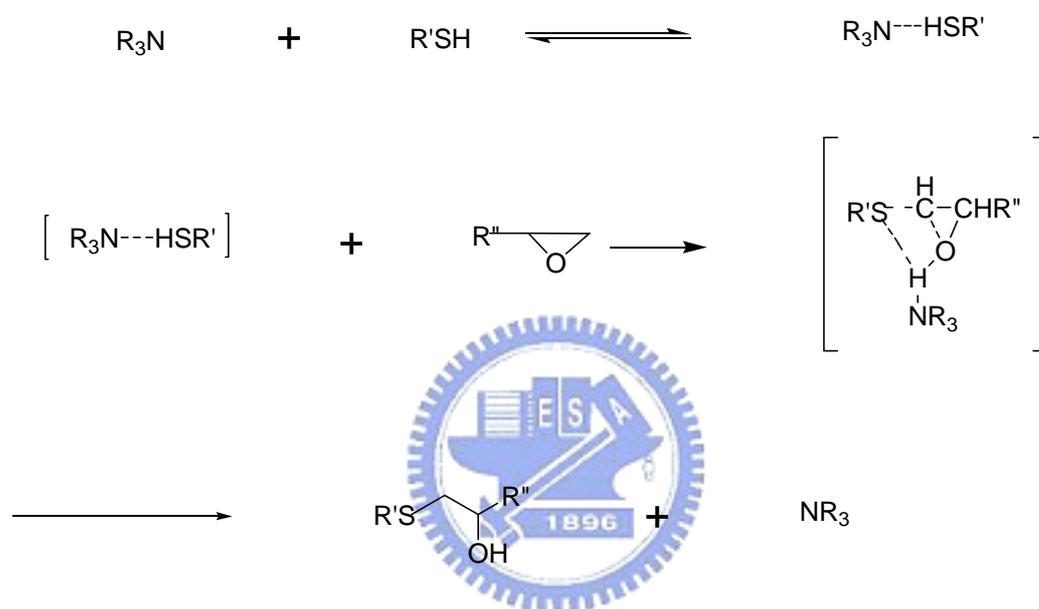


Figure1-3 三級胺催化下硫醇與環氧樹脂硬化反應機構

本實驗選用了兩種硫醇類硬化劑，分別為1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol與4,4'-thiodibenzenethiol，一為參官能基的硫醇，另一個為雙官能基的硫醇，分別以1：1的當量官能基比與環氧樹脂硬化，藉此討論硬化行為以及硬化後材料的熱性質與光學性質。

### 1-2-3 環氧樹脂硬化之流變行為與動力學<sup>(8)</sup>

環氧樹脂是一種熱固性樹脂，其特性是在反應開始後，分子與分子間會互相交錯連接起來，分子量迅速上升，最後可達到分子量可視為無限大之網狀結構體，而環氧樹脂預聚物會隨著硬化過程中改變，所以瞭解環氧樹脂硬化過程的流變學與動力學，則有助加工程序的選擇。在反應過程中有兩種現象值得注意，一為凝膠化（gelation）、二為玻璃化（vitrification）。

凝膠化為熱固性樹脂的特徵，在轉化率50~80%時，樹脂由液態轉變成橡膠態，黏度因此快速增加，在此之後高分子將無法流動，因而無法再加工或塑型，但凝膠化並不會阻止反應的進行。

玻璃化可能發生在硬化的任何階段，其特徵是高分子之玻璃轉移溫度與硬化溫度相同時，分子運動受限，此時硬化機構將由化學控制轉變為擴散控制，因此硬化反應將會很慢，最後將停止。當硬化溫度再提高時，則反應又將繼續進行，直到 $T_g$  升至硬化溫度或反應完全為止。

1983年Gillham<sup>(9)</sup>提出Time-Temperature-Transformation（TTT）樹脂硬化流變圖，如圖1-4。圖中 $T_{g0}$ 是還未硬化之玻璃轉移溫度， $_{gel}T_g$ 是指凝膠化時之玻璃轉移溫度，而 $T_{g\infty}$ 是指硬化完全後之玻璃轉移溫度。當 $T_{cure}$  低於 $T_{g0}$  時，因為在這個時候溫度所提供的動能不夠大，使得分子

鏈無法移動或滑動，也就是所謂非凝膠玻璃區（ungelled glass region），故硬化反應無法進行。但 $T_{cure}$ 如果在 $T_{g0}$ 與 $_{gel}T_g$ 之間，分子得到能量而開始運動，所以硬化反應可以順利進行，直到反應進入非凝膠的玻璃區時，硬化反應又因為分子鏈運動受到限制而再度停頓下來，若此時把 $T_{cure}$ 再提高，則硬化反應因為分子鏈又開始運動，而繼續進行到下一個非凝膠玻璃區。若 $T_{cure}$ 在 $_{gel}T_g$ 與 $T_{g\infty}$ 之間，因為硬化反應溫度所提供的動能夠大，所以當硬化反應進行到有凝膠現象發生的時後，則會使凝膠區成為橡膠，此稱為凝膠橡膠區（gelled rubber region），在此時分子鏈依然可以移動故硬化反應還是繼續進行，直到凝膠玻璃區（gelled glass region）時，因為分子無法動時而停止下來。

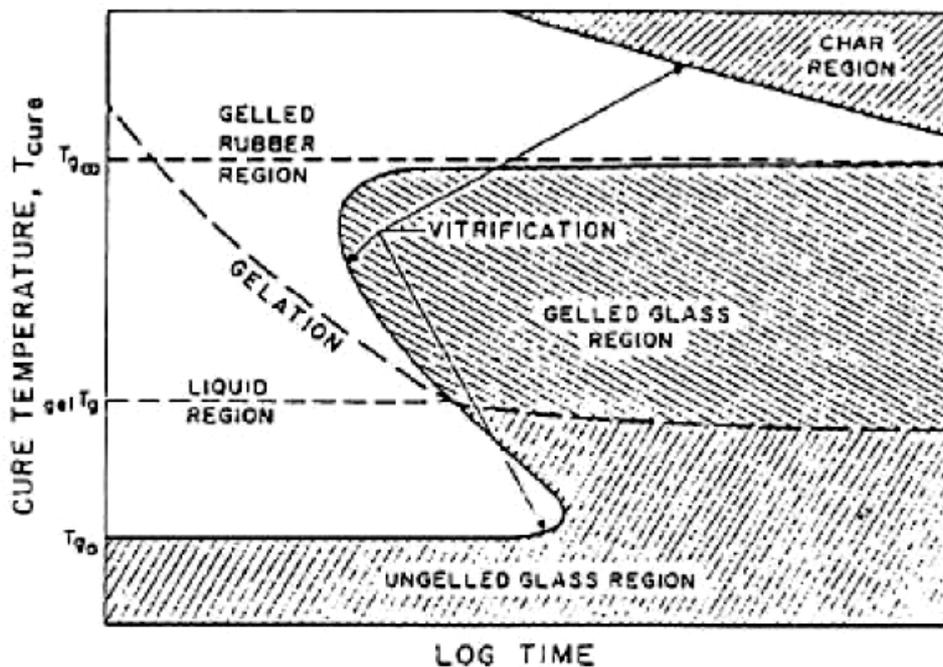


Figure 1-4 Time-Temperature-Transformation (TTT) 樹脂硬化流變圖

針對環氧樹脂硬化動力探討的方法相當多，如利用電學性質、機械性質、熱性質、光學性質，而分析的儀器如下列表示：

(1) 電學性質分析：導電度分析<sup>(10,11)</sup>可間接測量硬化程度。

(2) 機械性質分析：動態機械分析<sup>(12)</sup>可測得系統中流變行為的改變及玻璃化與凝膠化狀態之硬化行為。

(3) 光譜分析：傅立葉轉換紅外線光譜<sup>(12,14,15,16)</sup>，核磁共振光譜<sup>(17)</sup>用以追蹤分子內官能基之變化情形。

(4) 熱性質分析：示差掃描分析儀<sup>(10~12,14~15,18~24)</sup>可用來求得熱固性樹脂的硬化動力學參數。

利用DSC 求硬化動力學參數可分為2種方法：

(1) 動態法 (dynamic)：利用DSC以不同的昇溫速率來掃描環氧樹脂與硬化劑及催化劑之摻合物隨著溫度的增加其放熱量的變化，之後再將所得的數據帶入方程式中，來得到硬化反應之活化能。

(2) 恆溫法 (isothermal)：將環氧樹脂與硬化劑及催化劑之摻合物，以固定的溫度掃描，其圖形如圖1-5

在硬化反應放熱完全後，放熱曲線趨於水平，而由水平線可延伸一基準線，在基準線與放熱曲線間之面積即為等溫交聯反應放熱量 $\Delta H_{IO}$  (J/g)，再將試片昇溫掃描，可得殘餘反應熱 $\Delta H_R$  (J/g)，恆溫交聯反應熱與殘餘反應熱之和即為交聯反應總放熱量 $\Delta H_T$  (J/g)，若無法測出殘餘反

應熱則可將硬化溫度升高，並測其放熱量，若測出的放熱量無太大的變動，則此溫度下之放熱量亦可當成交聯反應之總放熱量，而由總放熱量即可得到恆溫交聯反應經某時間 $t$  後之轉化率  $\alpha_I(t)$ 。

$$\alpha_I(t) = \Delta H_I(t) / \Delta H_T \quad (1-1)$$

式1-1中之 $\Delta H_I(t)$ 為恆溫交聯放熱圖形上經某段時間 $t$  後其基準線與放熱曲線間的面積。

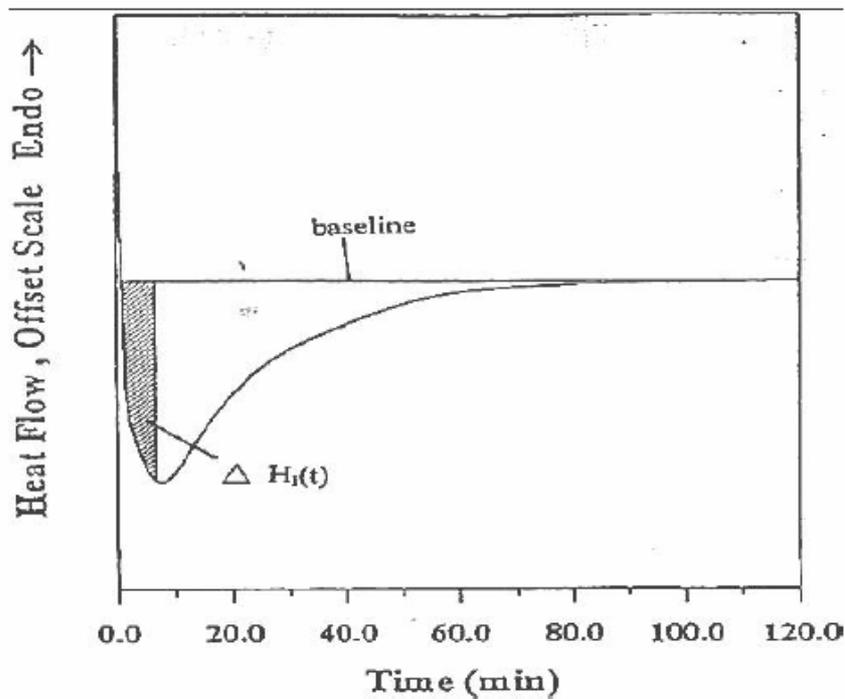


Figure 1-5 DSC 恆溫交聯反應之放熱曲線圖

## 1-3 高折射率高分子材料簡介<sup>(25)</sup>

### 1-3-1 高分子折射率

折射率為物質重要的光學性質之一，提供了可用於鑑定、應用分析的一些基本物性資訊。材料的折射率與分子量、密度、及本身結構的molar

refractivity 有很大的關係，由 Lorentz-Lorenz equation<sup>(26)(27)</sup>可明顯看出：

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{[R_m]}{M} \cdot \rho = \frac{[R_m]}{V} \quad (1-2)$$

$n$  表材料的折射率、 $M$  為分子量、 $\rho$  為密度、 $V$  為 molar volume、 $R_m$  為分子的 molar refractivity。 (1-2) 式可化約為：

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2[R_m]/V}{1 - [R_m]/V}} \quad (1-3)$$



由式(1-3)可看出材料若具有較大的 molar refractivity、及較小的 molar volume 可得較高的折射率值。例如在分子結構中導入芳香環、除氟之外鹵素原子、硫原子、重金屬原子等的方式皆有助於提高材料的折射率，所以在設計高折射率的高分子材料時常藉助此式加以判斷。

### 1-3-2 高折射率有機材料

隨著實用光學的發展，材料本身的光學性質顯得愈益重要。固體材料在光學方面最重要的三種性質為分散性 (optical dispersion)、穿透性 (transmission)、及折射率 (refractive index, RI)，而具有高折射率的材料在光學的應用上更有其特殊價值。**Table1-3**列出應用在光學方面有

機及無機材料優缺點的比較。多數應用於光學方面的高折射率材料多為以無機相為主的玻璃材料，不僅密度大、易脆、而且價格較為昂貴。所以相對無機材料而言，有機高分子在光學方面應用的潛力提供了無機材料之外另一個選擇：它們不僅質輕、韌性較佳、並且改質容易，可以藉由分子結構設計的方法合成出具有所需特定性質的材料。

**Table 1-3** Comparisons of Optical Materials.

Materials	Advantages	Disadvantages
Inorganic	<ul style="list-style-type: none"> <li>●high RI</li> <li>●high Abbe number</li> <li>●good thermal property</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●high density (2.2~3)</li> <li>●brittle</li> <li>●expensive</li> </ul>
Organic	<ul style="list-style-type: none"> <li>●low density (1.0~1.5)</li> <li>●tough</li> <li>●easy to fabricate</li> <li>●low cost</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●low RI</li> <li>●low Abbe number</li> <li>●relatively thermally unstable</li> </ul>

然而典型高分子在光學應用上最大的限制便是相對無機材料而言較低的折射率 ( $n=1.3-1.7$ )<sup>(28)</sup>，Table1-4列出一些有機高分子及無機材料的折射率。

**Table 1-4** Comparisons of Refractive Indices of Inorganic and Organic Materials<sup>(29)</sup>.

Type	Materials	Refractive index
Inorganic materials	quartz	1.55
	optical glass	1.6-1.7
	silicon	3.49
Organic polymers	poly (pentafluoropropyl acrylate)	1.358
	poly (methyl methacrylate)	1.489
	poly (2-hydroxyethyl methacrylate)	1.512
	poly ( $\alpha$ -naphthyl methacrylate)	1.641
	poly (pentabromophenyl methacrylate)	1.710

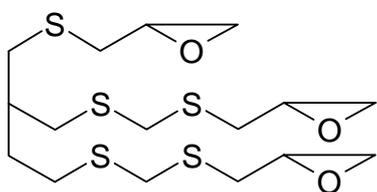
## 1-4 文獻回顧

### 1-4-1 含硫光學樹脂

#### 1-4-1-1 含硫環氧樹脂



雙官能基脂肪族環氧樹脂的耐熱性較差，Harumichi<sup>(30)</sup>等合成了三官能基含硫環氧樹脂(I)，用三乙胺固化後得到折射率為 1.63，阿貝數為 39 的高折射低色散的光學樹脂。



(I)

除了在環氧樹之中引入硫元素來提高樹枝的折射率外，採用多元硫醇化合物硬化環氧樹脂也可得到高折射率的光學樹脂。金村芳信<sup>(31)</sup>等以  $(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2)_4\text{C}$  和三乙胺混合硬化四溴雙酚-A 二縮水甘油醚得到折

射率為1.66，阿貝數為33的光學樹脂，這是目前已報導的折射率較高的一類環氧型光學樹脂。

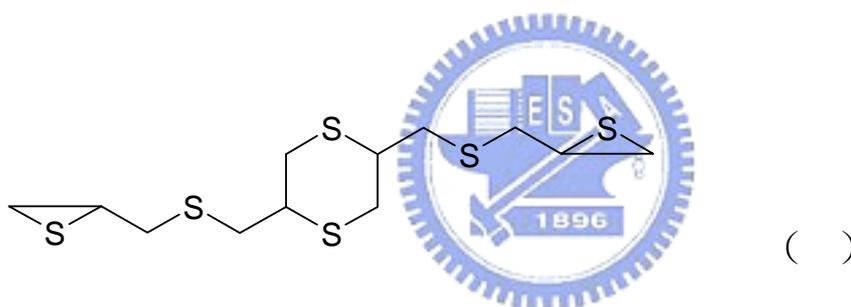
#### 1-4-1-2 高折射率環硫型光學樹脂

環硫型光學樹脂是日本新近研發用於光學材料的新型高折射率光學樹脂，也是最近幾年研究較為熱門的一類光學樹脂。它是目前最具有實用價值的光學樹脂中折射率最高的，其中 HOYA 公司研發的一種脂肪族環硫類光學樹脂即將工業化。日本發專利(81 360, 1991)提出了透過將脂肪族環氧、芳香族環氧和氨基環氧化合物轉化為帶環硫基因的化合物來製備高折射率樹脂鏡片材料，由於這類環硫單體的含硫量都較高，有的還到 50%以上，因而使折射率突破了 1.70。

雖然環硫化合物具有高折射率，但其本身卻不穩定。環硫化合物的三元環結構張力較大，聚合能力很強，可進行陽離子、陰離子和配位聚合，鹼金屬氫氧化物，硫醇、胺等都能引發其聚合<sup>(32)</sup>。因此，若所合成的環硫化合物中含有這些物質或者環硫化合物的PH值過高或過低，都將引發聚合，使環硫化合物不易儲存，這也是人們對環硫化合物研究較少的原因之一。最近 Hirouki<sup>(33)</sup> 等報導了單官能基的有機酸或酸酐 ( $pka \leq 3.5$ ) 可穩定環硫化合物，克服及自聚合。

最近即將工業化的環硫單體BES( )，因為該單體為脂肪族化合物，

含硫量高達 54%，所以在三正丁胺的催化下聚合，得到樹脂的折射率達 1.71，而色散較低阿貝數為 35<sup>(34)</sup>。最近 Akikazu 等還合成了一系列含硫雜環的環硫化合物，可以預見這類光學樹脂的耐熱性要好過直鏈型環硫化合物聚合所得到的樹脂。在三級胺的催化下，環硫化合物( ) 固化後的樹脂折射率為 1.70，阿貝數為 36，且具有較好的耐熱性。



#### 1-4-2 其他商業上以硫原子提高高分子折射率的文獻分析

MITSUI CHEM INC 公司，1989 年<sup>(46)</sup>，將 epoxy 與 episulphide 進行反應生成 polysulfide 樹脂，折射率可達 1.66 以上，並具有光學穩定性。在 2000 年<sup>(47)</sup>，將帶有 episulfide 加入原有的透明性 epoxy 中，具有 -NCO 和 -NCS 的結構，使得原有 epoxy 的折射率、Abbe 值與耐衝擊性增加，以便應用

於透鏡或是光學元件中。接著將具有分子間作用力的硫化物加入到透明性樹脂中，使得原本透明性樹脂的折射率可大幅增加，且Abbe number與透明度都不會下滑，而且此類硫化改質樹脂不會產生熱黃變。2001年<sup>(48)</sup>，將具有-S-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>的硫化epoxy（如allyl (2,3-epithiopropyl)）加入到原有透明性epoxy中，在透明度不下滑的情況下提高原有材料的折射率。

NIPPON KAYAKU公司，1993年<sup>(49)</sup>，加入折射率為1.621的epoxy oligomer至原本epoxy樹脂中，一方面增加樹脂系統折射率，另一方面可增加耐熱性、降低吸水性。

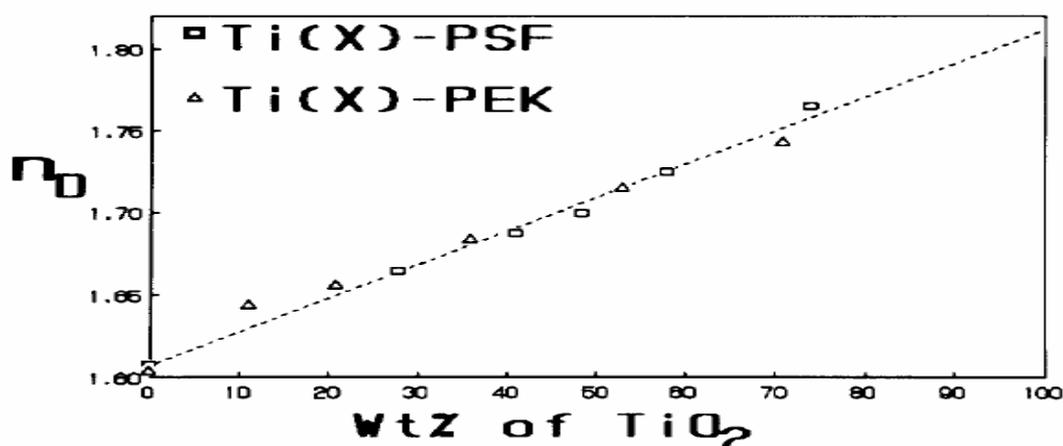


SEIKO EPSON CORP公司，1997年<sup>(50)</sup>，將Al，Ti，Zr，Sn，Sb，Ta，Ce，La，In，Si and tungsten trioxide等金屬氧化物加入Organosilicon compound of formula， $R_1R_2aSi(OR_3)_{3-a}$  ( $R_1$  = organic gp. having one of vinyl gp，methacryloxy gp，mercapto gp，amino gp or epoxy gp，or 1-6C hydrocarbon gp； $R_2$  = 1-4C hydrocarbon gp； $R_3$  = 1-5C hydrocarbon gp，alkoxyalkyl gp. or H； $a = 0$  or 1)等基材樹脂中，用於高折射率應用塗佈。2000年<sup>(51)</sup>，將帶有trithiocarbonate的硫化epoxy加入到透明之樹脂中，藉硫元素的引入，在維持透明性的情況下，增加其折射率。

### 1-4-3 使用複合材料的方式提高折射率的文獻分析

將有機相與具有高折射率的無機組成摻和，形成一能保有兩者特性的複合材料。一般使用溶凝膠製程（sol-gel process）將無機相混入有機的基材內，合成出的材料比起無機材料質輕且折射率最高能達1.8。下列舉些例子可供參考。

1991年B. WANG, G. L. WILKES<sup>(35)</sup>等人使用溶凝膠製程（sol-gel process），以不同比例將 titanium tetraisopropoxide 摻混 triethoxysilane-capped organic oligomers being either poly(arylene ether ketone)(PEK) or poly(arylene ether sulfone) (PSF)，測得之refractive index 為1.6-1.76，圖1-6為wt % of TiO<sub>2</sub>對refractive index做圖。



**Figure 1-6.**Refractive index of Ti-PSF and Ti-PEK systems with different titanium oxide content where it has been assumed that the titanium tetraisopropoxide is converted to TiO<sub>2</sub>

1995年Davis, R.M. ; Nagpal, V.J<sup>(36)</sup>等人，使用溶凝膠製程 (sol-gel process)，將titanium tetraethoxide(TEOT)與Hydroxypropylcellulose(HPC) 摻混後，利用titanium oxide particles可使純HPC之refractive index從1.483 提升至1.665。

HEWLETT-PACKARD公司，1998年<sup>(52)</sup>，將小於可見光波長且不吸光之奈米無機粉體加入原本的透明性樹脂中，在不喪失透明度的情形下，增加該材料的折射率，進而減少LED中的界面全反射或光損失。

除此之外，將無機鹽類、有機染劑分子或膠體粒子導入有機的基材內，這種方式也可以提高折射率。此種方式合成出的材料其折射率範圍介於1.7-3.9。



1994年Tasoula Kyprianidou-Leodidou, Ulrich W. Suter<sup>(37-38)</sup>等人，將lead sulfide particles (PbS)，iron sulfide particles (FeS) 導入有機的基材poly(ethylene oxide)PEO，其折射率範圍介於1.7-3.9。

#### 1-4-4 由高分子結構著手提高折射率的文獻分析

合成主鏈或側鏈中具有堅硬的硬桿狀結構的高分子。這些系統的分  
子結構中通常具有高度共軛 (highly conjugated)、芳香環 (aromatic-type)  
或溴、碘、硫等具有高atomic refraction的組成，折射率最高能達2.0。

1985年H.G.Rogers, R.A.Gaudiana<sup>(39)</sup>等人，合成一系列all-para-linked

substituted-biphenylene and/or -stilbene repeat units 具有高度共軛的 aromatic polyamides 如圖 1-7，其材料之折射率介於 1.57-2.07。

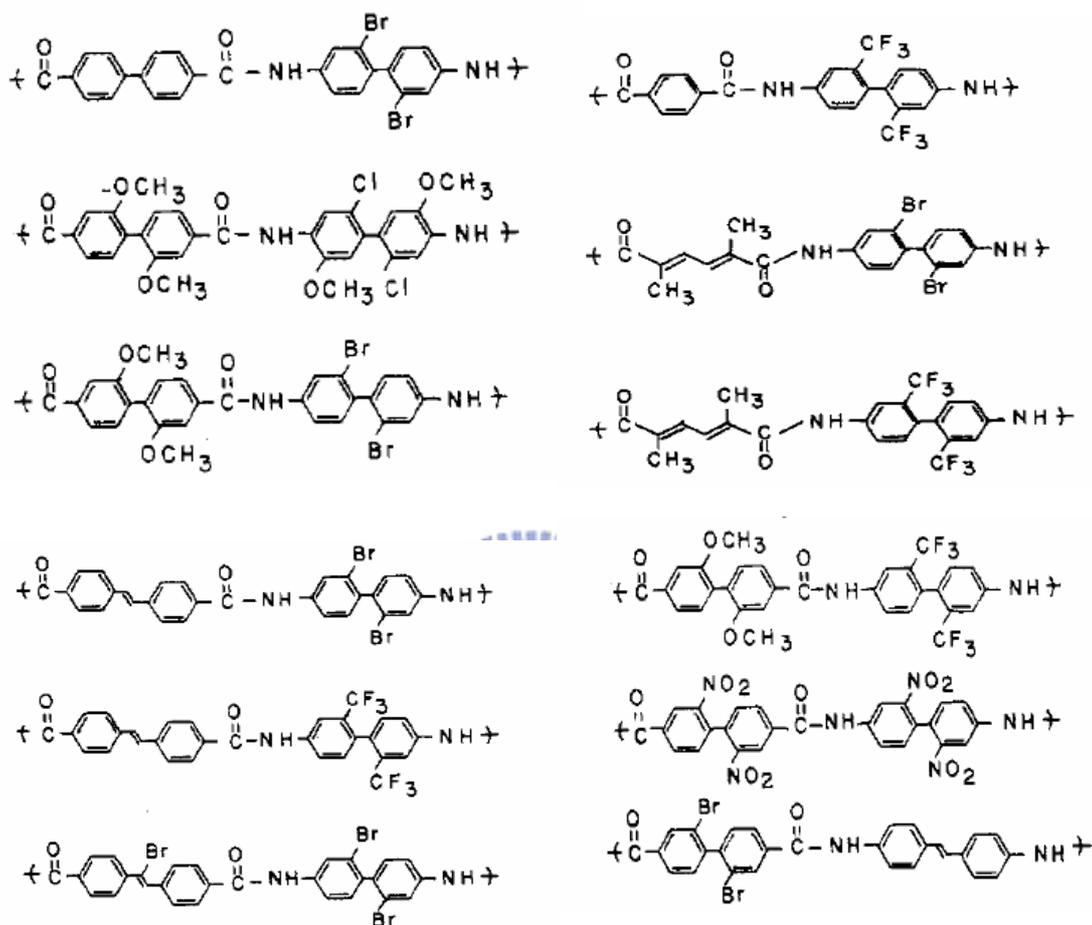


Figure.1-7

2001年台大材料所林唯芳實驗室<sup>(25)</sup>，將環氧樹脂主鏈上導入硬桿狀 (rigid rod) 結構 biphenol group、naphthalene group 及 azomethine linkage，與酸酐硬化後材料之折射率介於 1.570-1.617

1994年Chen-Jen Yang and Samson A. Jenekhe<sup>(40)</sup>等人合成一系列之高度共軛 polyimides 如圖 1-8，其材料之折射率介於 1.62-1.88。

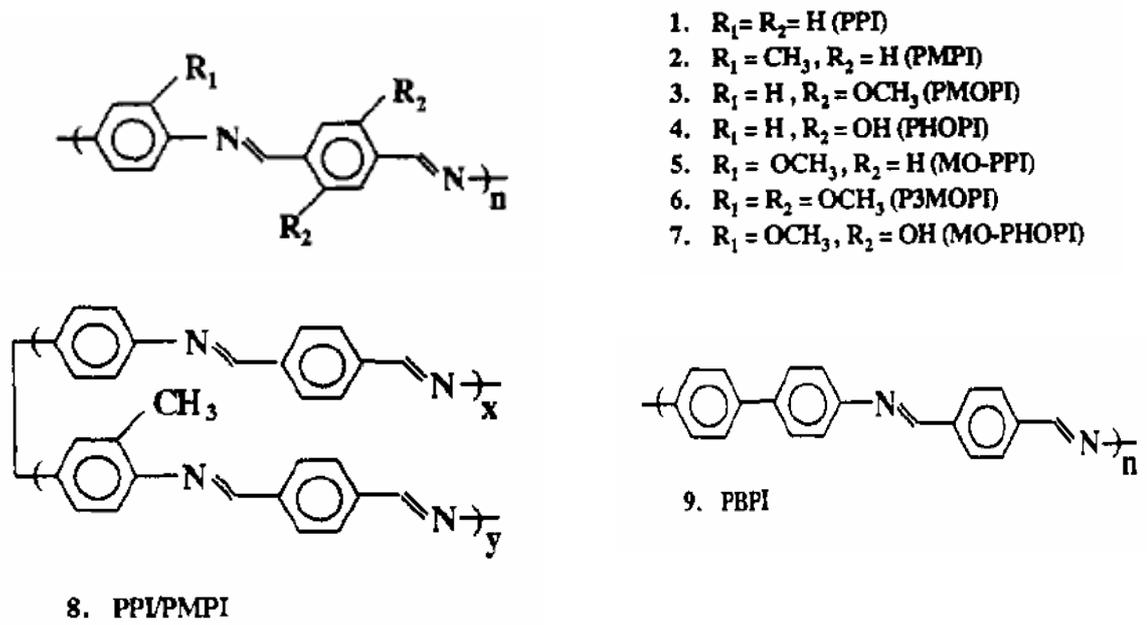


Figure.1-8

1995年Michael A. Olshavsky and Harry R. Allcock<sup>(41-42)</sup>合成一系列之 Polyphosphazenes如圖1-9，折射率介於1.618-1.755。

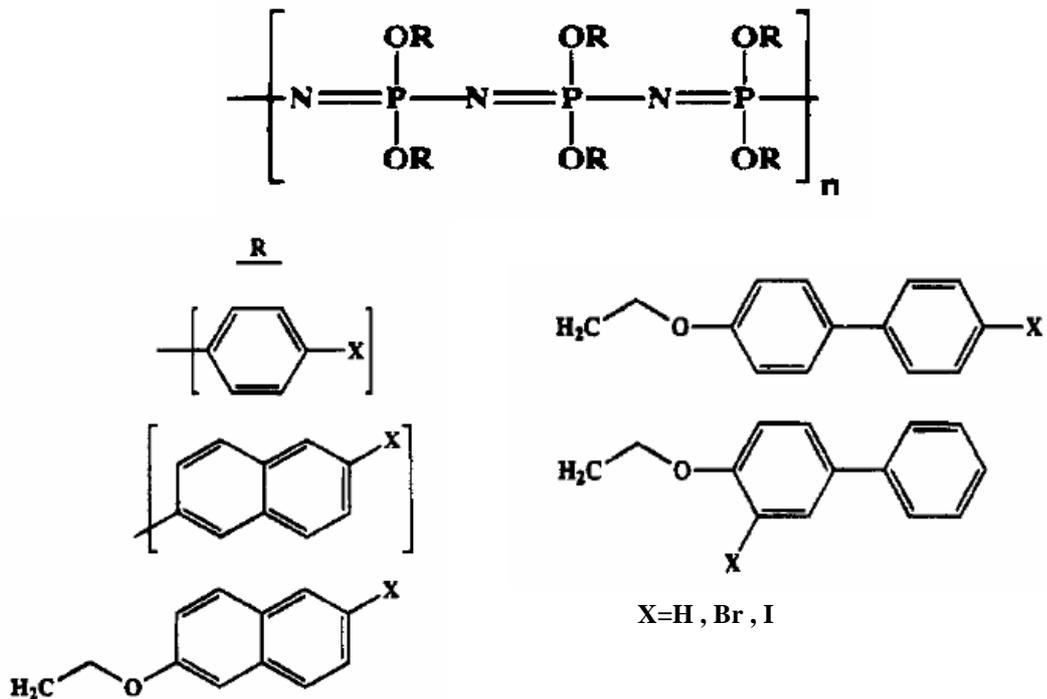


Figure.1-9

## 1-5 研究動機

環氧樹脂由於本身接著強度大、硬化時收縮小、電學性質佳、改質容易等優點，由發展之初就已被開發作為接著劑以及電子封裝材料的使用，現今仍為相當廣泛使用的接著劑與封裝材。但一般而言環氧樹脂的折射率介於 1.50-1.56 左右，若欲做為光學接著劑使用、進行光通過區域組件的接合時，在高折射率基材（如一些光學鏡片、光學玻璃等折射率大於 1.6 以上的光學元件）上的應用便受到限制。而若作為 LED 封裝材料使用，封裝材料的折射率更是出光效率的重要影響因素，隨著磊晶技術進步，二極體晶片內部發光效率已達 90% 以上，不過礙於構裝形式和封裝材料影響，LED 最終外部取光效率（light extraction efficiency）僅為 30%。該外部取光效率大幅之下滑，追根究底歸咎於半導體晶片與透明封裝材料折射率差異大，LED 晶片發出的光經過封裝材料時會產生全反射，進而將光線侷限在 LED 構裝內部，一方面嚴重減少 LED 亮度，另一方面將轉化成熱量，降低晶片發光效能、構裝安定性與 LED 使用壽命，由此可知封裝材料需為高折射率的重要性。

所以本研究最主要目的為嘗試藉由分子結構的設計，選擇雙苯環並含有硫原子的環氧樹脂前趨物，合成出高折射率的環氧樹脂，並選用含硫或含有芳香環的硬化劑，探討不同含硫重量百分率，以及不同含芳香環的重量百分率對折射率的影響。除了折射率之外，也探討了光學材料

的光穿透度性質。

由於一般認為含有硫原子的材料熱性質往往不是很好且T<sub>g</sub>也偏低，所以本實驗除了光學性質的研究外，同時也研究環氧樹脂在導入硫原子後對其硬化後的熱性質的影響，以及對玻璃轉化溫度的影響。



## 第二章 實驗

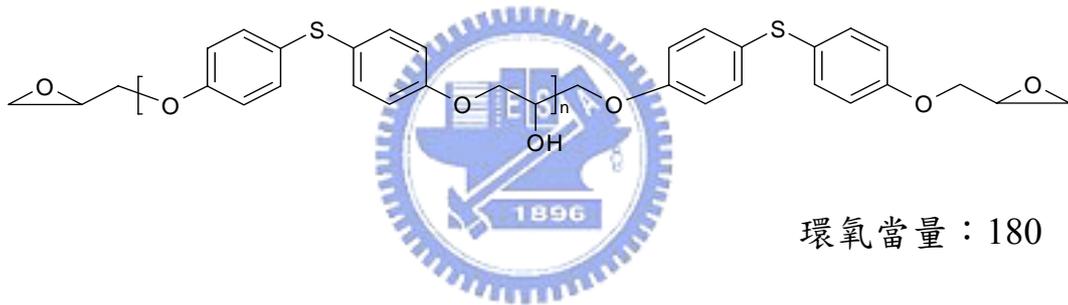
### 2-1 實驗材料

#### 2-1-1 環氧樹脂系統

環氧樹脂單體：

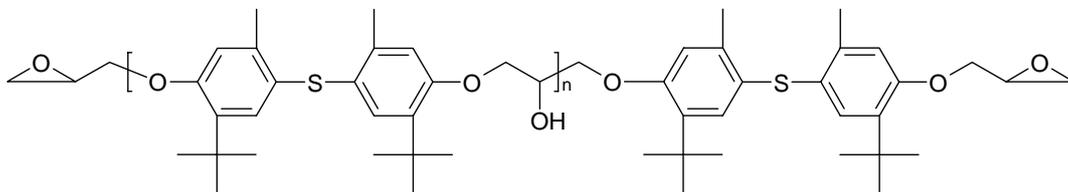
1. Epoxy I :

Diglycidyl ether of 4,4'-thiodiphenol



2. Epoxy II :

Diglycidyl ether of 4,4'-thiobis(2-tert-butyl-5-methylphenol)

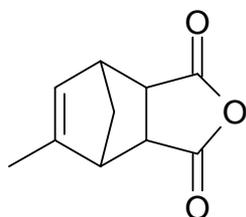


環氧當量：242



硬化劑：

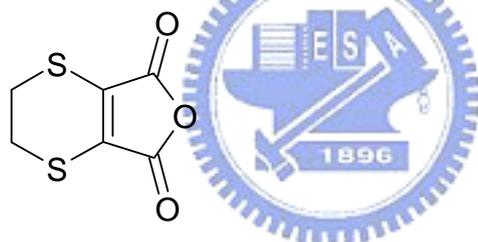
1. CA : Nadic methyl anhydride



分子量：178.18

廠商：東京化成(TCI)

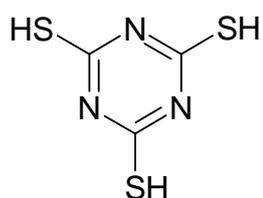
2. CA : 5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarboxylic anhydride



分子量：188.22

廠商：東京化成(TCI)，Aldrich，ACROS

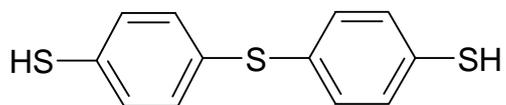
3. CA : 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol



分子量：177.3

廠商：東京化成(TCI)

4. CA : 4,4'-thiodibenzenethiol

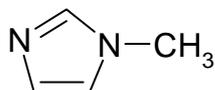


分子量：250.4

廠商：東京化成(TCI)

反應促進劑：

1-methyl Imidazole



分子量：82.11

廠商：Fluka

## 2-1-2 其他實驗相關藥品

1. 4,4'-thiodiphenol (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S)

廠商：東京化成(TCI)

2. 4,4'-thiobis(2-tert-butyl-5-methylphenol) (C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>S)

廠商：東京化成(TCI)

3. Epichlorohydrin ( $C_3H_5ClO$ ), 99%

廠商：JANSSEN CHIMICA

4. Dichloromethane ( $CH_2Cl_2$ )

廠商：TEDIA

5. Benzyltriethyl ammoniumchlorid (BTMA) ( $C_{13}H_{22}ClN$ )

廠商：Merck

6. Sodium hydroxide, (NaOH), >96%

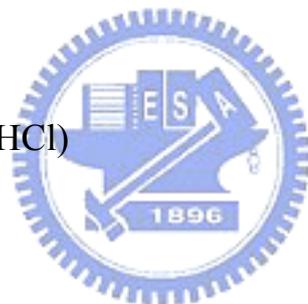
廠商：SHOWA Chemical

7. Pyridine, ( $C_4H_5N$ ), >99%

廠商：ACROS

8. Hydroxyl chloride, (HCl)

廠商：聯工



9. Ethyl acetate

廠商：TEDIA

10. Hexane

廠商：TEDIA

11. Tetrahydrofuran

廠商：ACROS

12.  $H_2O$  去離子水

13. Magnesium sulfate anhydrous ( $MgSO_4$ )

廠商：SHOWA

14. n-Methyl-2-Pyrrolidinone ( $CH_3NCH_2CH_2CH_2CO$ )

廠商：TEDIA

## 2-2 實驗儀器與設備

### 1. 核磁共振光譜儀 (NMR) :

測試條件：CDCl<sub>3</sub> 為溶劑，化學位移單位為δppm

廠商： Varian

型號：Unity 300MHz NMR

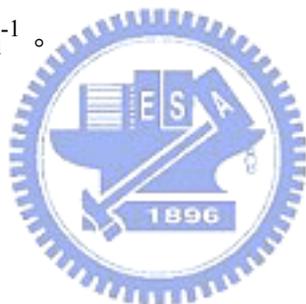
### 2. 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FT-IR) :

測試條件：Resolution=4 cm<sup>-1</sup>。圖譜掃描次數為 32 次，光譜的波數

紀錄範圍為 400~4000cm<sup>-1</sup>。

廠商： Nicolet Co.

型號： Avatar 360FT-IR.



### 3. 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analyze, TGA) :

測試條件：在 100ml/min N<sub>2</sub>(g) 下，加熱速率 10 /min。

廠商： Du Pont

型號： Du Pont TA 2950

### 4. 熱機械分析儀 (TMA) :

廠商： Du Pont

型號： TA2940

5. 微差掃描熱卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) :

測試條件:所有樣品的測試皆在氮氣下進行,  $N_{2(g)}$  流量為 100ml/min。

廠商: Seiko Instruments Inc.

型號: DSC200

6. 分光光度器(Ultraviolet/ Visible Spectrophotometer)

廠商: Hewlett Packard

型號: HP8453

測試目的: 測量環氧樹脂對 UV/VIS 區域內光線的穿透度。

7. 折射率儀(Refractometer)

廠牌: ATAGO

型號: DR-M4

測試波長: 589nm



8. 熔點測試機

廠商: mel-temp

9. 高速旋轉塗佈機 (spin coater)

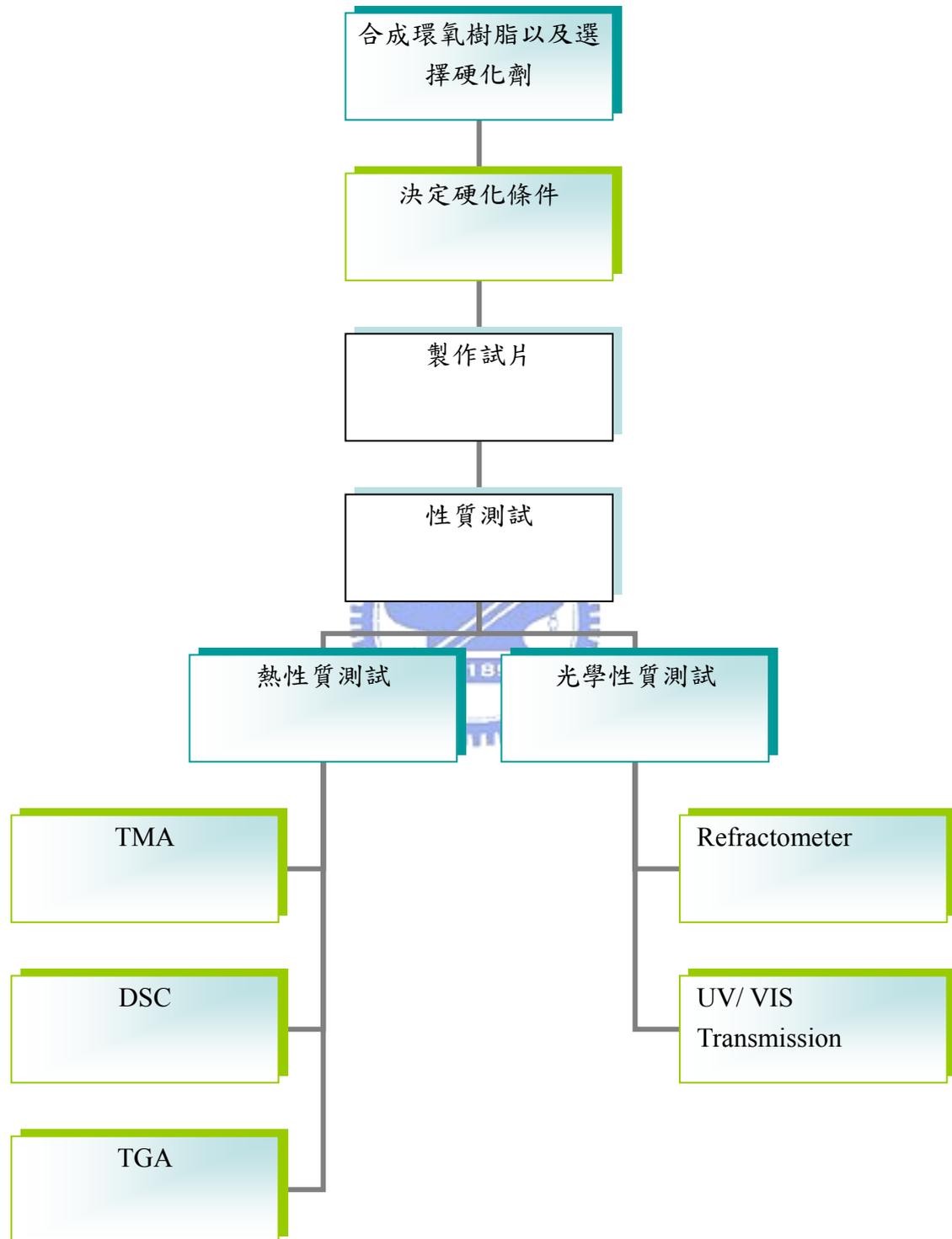
廠商: SYNREX SSP-01A

10. 質譜儀 (Mass Spectroscopy)

廠牌: MICROMASS

型號: TRIO-2000

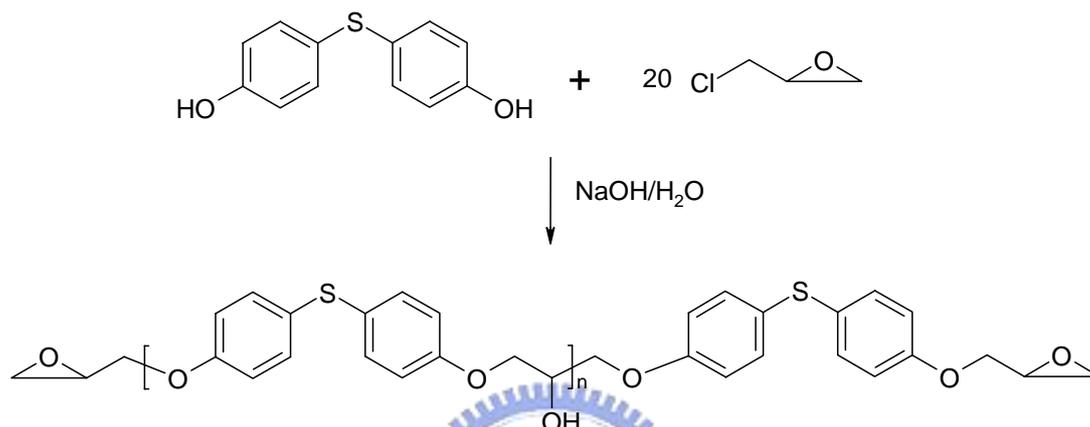
## 2-3 實驗流程



## 2-4 合成環氧樹脂單體

Epoxy :

Diglycidyl ether of 4,4'-thiodiphenol



取4,4'-thiodiphenol(21.827g, 0.1mole), Epichlorohydrin(160ml, 185g, 2mole), 相轉移觸媒BTMA(0.21g)置於三頸瓶中, 於105 氮氣環境下加熱迴流攪拌1小時, 降溫至65 將NaOH水溶液(約45%, NaOH 24g, 0.6mole/H<sub>2</sub>O 50ml)緩慢滴入, 反應6小時。反應完成後先取出有機層以減壓濃縮機將過量的Epichlorohydrin以及solvent移除, 再以150ml的Dichloromethane稀釋有機層, 水層先過濾鹽類(NaCl)再以30ml×2 的Dichloromethane萃取, 結合有機層並以水萃取數次, 有機層以無水硫酸鎂除水, 靜置後過濾, 濾液減壓濃縮靜置後可得乳白色結晶狀固體, 產率92.6 %, 熔點35~37°C。

在滴入氫氧化鈉時要注意控制速度不可太快或太慢, 太快則溶液

鹼性太強，容易導致環氧基的開環反應，使得環氧樹脂之EEW值增加，太慢則會使反應停止。<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、IR及Mass光譜附於圖3-1至圖3-4。

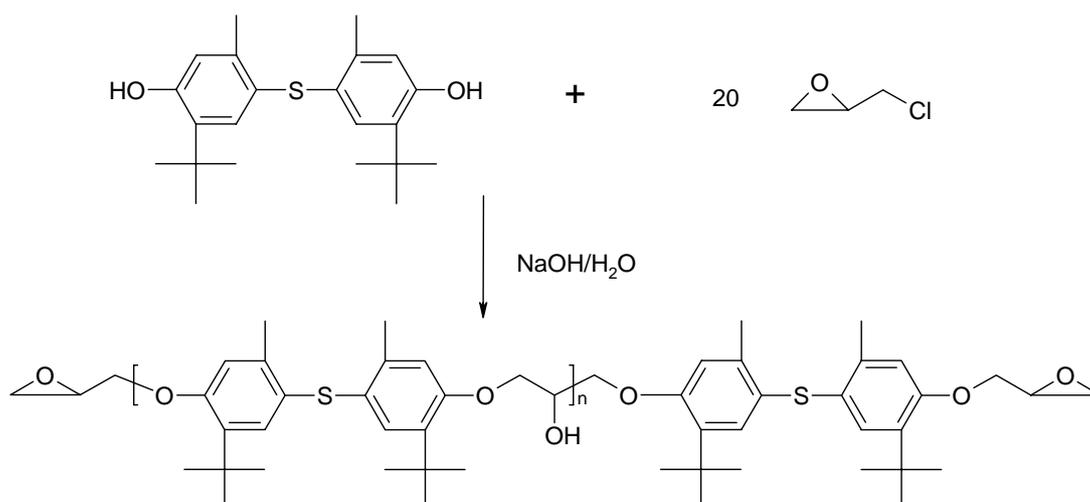
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ : 2.74 (m, 2H), 2.89 (m, 2H), 3.33 (m, 2H), 3.91 (m, 2H), 4.21 (m, 2H), 6.86 (d, 4H), 7.26 (d, 4H)。

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ : 44.5, 49.9, 68.7, 115.3, 127.8, 132.6, 157.7。



Epoxy :

Diglycidyl ether of 4,4'-thiobis(2-tert-butyl-5-methylphenol)



取 4,4'-thiobis(2-tert-butyl-5-methylphenol) (35.854g, 0.1mole) ,

Epichlorohydrin(160ml, 185g, 2mole), 相轉移觸媒BTMA(0.35g)置於三頸瓶中, 於105 °C 氮氣環境下加熱迴流攪拌1小時, 降溫至65 °C 將NaOH水溶液(約45%, NaOH 24g, 0.6mole/H<sub>2</sub>O 50ml)緩慢滴入, 反應6小時。反應完成後先取出有機層以減壓濃縮機將過量的Epichlorohydrin以及solvent移除, 再以150ml的Dichloromethane稀釋有機層, 水層先過濾鹽類(NaCl)再以30ml×2 的Dichloromethane萃取, 結合有機層並以水萃取數次, 有機層以無水硫酸鎂除水, 靜置後過濾, 濾液減壓濃縮烘乾後, 可得白色固體, 產率90.3 %, 熔點118 °C。

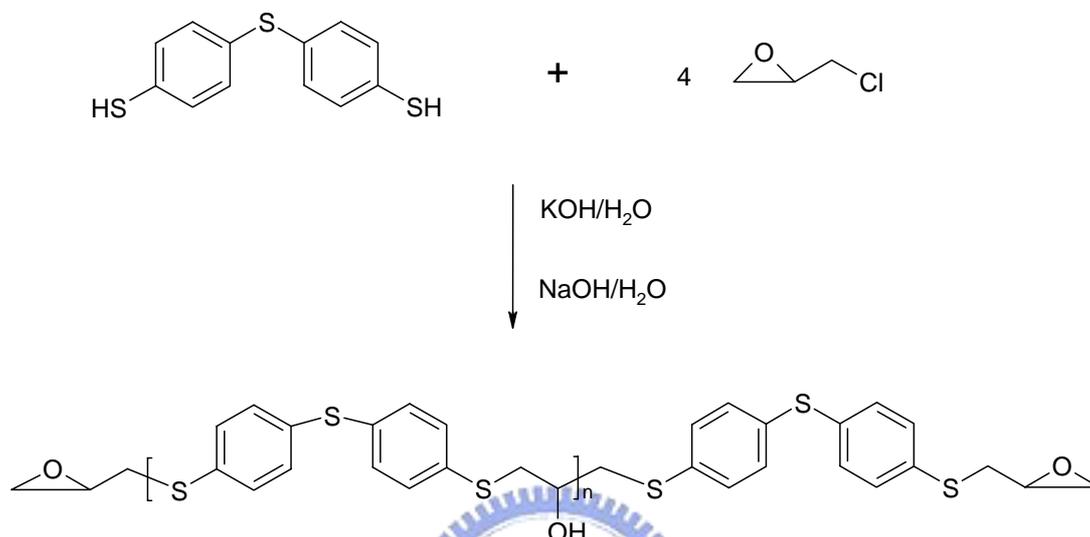
在滴入氫氧化鈉時要注意控制速度不可太快或太慢, 太快則溶液鹼性太強, 容易導致環氧基的開環反應, 使得環氧樹脂之EEW值增加, 太慢則會使反應停止。<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、IR及Mass光譜附於圖3-5至圖3-8。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 1.25 (s, 18H), 2.31 (s, 6H), 2.76 (m, 2H), 2.90 (m, 2H), 3.38 (m, 2H), 3.96 (m, 2H), 4.21 (m, 2H), 6.68(s, 2H), 6.98(s, 2H)。

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 20.1, 29.6, 34.5, 44.7, 50.2, 68.8, 114.5, 125.5, 130.1, 136.7, 137.5, 156.3。

Epoxy :

Diglycidyl thioether of 4,4'-thiodibenzenethiol



取 4,4'-thiodibenzenethiol(25.04g, 0.1mole) Epichlorohydrin(32ml, 37g, 0.4mole), 置於三頸瓶中, 於 10<sup>°C</sup> 氮氣環境下將 KOH 水溶液(約 10%, KOH 5g/ H<sub>2</sub>O 45ml) 緩慢滴入, 滴完後在 20<sup>°C</sup> 下反應 2 小時之後, 移除水溶液並升溫至 65<sup>°C</sup> 將 NaOH 水溶液(約 45%, NaOH 24g, 0.6mole/ H<sub>2</sub>O 50ml) 緩慢滴入, 滴完後持續攪拌 overnight。反應完成後先取出有機層以減壓濃縮機將過量的 Epichlorohydrin 以及 solvent 移除, 再以 150ml 的 Dichloromethane 稀釋有機層, 水層先過濾鹽類(NaCl) 再以 30ml×2 的 Dichloromethane 萃取, 結合有機層並以水萃取數次, 有機層以無水硫酸鎂除水, 靜置後過濾, 濾液減壓濃縮後以矽膠管柱層析後(flash column EA : Hexane 1 : 3) 可得無色液體, 產率 94.1%。

在滴入氫氧化鈉時要注意控制速度不可太快或太慢，太快則溶液鹼性太強，容易導致環氧基的開環反應，使得環氧樹脂之EEW值增加，太慢則會使反應停止。<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、IR及Mass光譜附於圖3-9至圖3-12。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 2.56 (m, 2H), 2.80 (m, 2H), 3.01 (m, 2H), 3.15 (m, 4H), 7.25 (d, 4H), 7.34 (d, 4H)。

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 36.3, 47.1, 50.7, 130.4, 131.3, 133.7, 134.6。



## 2-5 環氧當量滴定

本實驗採用常用的鹽酸-比啉法滴定環氧當量。將16ml 的濃鹽酸加入比啉溶劑中，配製成0.2N 的鹽酸-比啉溶液，接著將氫氧化鈉加入甲醇溶劑中，配成0.1N 的標準溶液(以KHP 標準酸滴定而得)，滴定液配好後。

精秤 Epoxy { Diglycidyl ether of 4,4'-thiodiphenol }, Epoxy { Diglycidyl ether of 4,4'-thiobis(2-tert-butyl-5-methylphenol) }, Epoxy { Diglycidyl thioether of 4,4'-thiodibenzenethiol }, 各 0.5g 分別置入3 個250ml的錐型瓶中，加入25ml，0.2N的鹽酸-比啉溶液，於40 下維

持40 分鐘，待試樣完全溶解後，置於115-120 有迴流裝置下維持30 分鐘，等試樣冷卻後則可進行滴定。

滴定時以0.1N 標準氫氧化鈉溶液滴定之，以PH-meter來判斷滴定是否到達終點結束，則分別可得到滴定試樣的消耗量Vs。再以相同方法作一組空白實驗，也可得到的消耗量Vb。將實驗所得到的數值，利用下面方程式，可得到環氧當量(EEW)。

$$EEW = \frac{W \times 1000}{N \times (V_b - V_s)}$$

w：試樣的克數(g)

N：標準氫氧化鈉之濃度(eq/L)

Vb：空白實驗消耗量(ml)

Vs：滴定試樣消耗量(ml)

本研究使用的環氧樹脂，Epoxy : EEW=180

Epoxy : EEW=242

Epoxy : EEW=185

830LVP : EEW=160~180

## 2-6 合成化合物鑑定

### 2-6-1 $^1\text{H}$ 核磁共振光譜：

將所合成之化合物溶於含0.5wt%TMS之d-chloroform中，以TMS在 $\delta=0\text{ppm}$ 的位置為內標準進行光譜分析，化學位移單位為ppm。光譜資料中：s代表單峰singlet，d代表二重峰doublet，t代表三重峰triplet，m代表多重峰multiplet。

### 2-6-2 $^{13}\text{C}$ 核磁共振光譜：

將所合成之化合物溶於含0.5wt% TMS之d-chloroform中，以 $\text{CDCl}_3$ 在 $\delta=77.0\text{ppm}$  之位置為內標準進行光譜分析。

### 2-6-3 紅外線光譜分析：

將所要測的樣品與KBr 粉末磨碎後壓片，以 $\text{resolution}=4\text{ cm}^{-1}$ 進行紅外線光譜分析。

## 2-7 交聯行為分析

### 2-7-1 交聯配方

#### 2-7-1-1 Epoxy/CA System：

由於CA 為液體酸酐，故只需將溫度提高到環氧樹脂的熔點即

可將Epoxy與CA I 均勻混合，再加入相當於環氧樹脂Iphr 之1-methyl Imidazole當催化劑，進行交聯反應。這一系列的化學計量列於 **Table.2-1**。

1. Epoxy /CA : 將所合成的環氧樹脂Epoxy < Diglycidyl ether of 4,4'-thiodiphenol >與硬化劑Nadic methyl anhydride(CA )，以環氧基與硬化劑之當量比為1:1，在45°C 融熔狀態下混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂Iphr 之1-methyl Imidazole當催化劑，進行交聯反應。

2. Epoxy /CA : 將所合成的環氧樹脂Epoxy < Diglycidyl ether of 4,4'-thiobis(2-tert-butyl-5-methylphenol)>與硬化劑Nadic methyl anhydride(CA )，以環氧基與硬化劑之當量比為1:1，在120°C 融熔狀態下混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂Iphr 之1-methyl Imidazole當催化劑，進行交聯反應。

3. Epoxy /CA : 將所合成的環氧樹脂Epoxy III < Diglycidyl thioether of 4,4'-thiodibenzenethiol >與硬化劑Nadic methyl anhydride(CA )，以環氧基與硬化劑之當量比為1:1，在25°C 融熔狀態下混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂Iphr 之1-methyl Imidazole當催化劑，進行交聯反應。

4. 830LVP/ CA : 將商品環氧樹脂<830LVP>與硬化劑Nadic methyl

anhydride(CA )，以環氧基與硬化劑之當量比為1:1，在25°C 融熔狀態下混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂1phr 之1-methylImidazole 當催化劑，進行交聯反應。

**Table.2-1** Melt mixing temperature and calculation of the amount of CA for equivalent ratio of epoxy to CA

Epoxy	Epoxy EEW	CA Molecular weight	Melt mixing temperature( )	Equivalent ratio of Epoxy to CA	Weight ratio of Epoxy to CA
Epoxy	180	178	45	1 : 1	1 : 0.989
Epoxy	242	178	120	1 : 1	1 : 0.735
Epoxy	185	178	25	1 : 1	1 : 0.962
830LVP	170	178	25	1 : 1	1 : 1.047

### 2-7-1-2 Epoxy/CA System :

將Epoxy與CA 在融熔下均勻混合，再加入相當於環氧樹脂1phr 之1-methyl Imidazole當催化劑，進行交聯反應。由於此系統反應太過劇烈，容易有氣泡產生，在硬化升溫時宜慢慢升溫至所需的溫度，拉長前段硬化的時間，控制催化劑的劑量以及抽真空皆可避免硬化時氣泡的產生。這一系列的化學計量列於**table.2-2**。

1. Epoxy /CA : 將所合成的環氧樹脂Epoxy I < Diglycidyl ether of 4,4'-thiodiphenol > 與硬化劑5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarbox-yllic anhydride(CA II) ，以環氧基與硬化劑之當量比為1:1，在90°C 融熔狀

態下混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂 1phr 之 1-methyl Imidazole 當催化劑，進行交聯反應。

2. Epoxy /CA : 將所合成的環氧樹脂 Epoxy < Diglycidyl ether of 4,4'-thiobis(2-tert-butyl-5-methylphenol)> 與硬化劑 5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarboxylic anhydride(CA )，以環氧基與硬化劑之當量比為 1:1，在 120°C 融熔狀態下混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂 1phr 之 1-methyl Imidazole 當催化劑，進行交聯反應。

3. Epoxy /CA : 將所合成的環氧樹脂 Epoxy III < Diglycidyl thioether of 4,4'-thiodibenzenethiol > 與硬化劑 5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarb-oxyclic anhydride(CA )，以環氧基與硬化劑之當量比為 1:1，在 90°C 融熔狀態下混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂 1phr 之 1-methyl Imidazole 當催化劑，進行交聯反應。

**Table.2-2** Melt mixing temperature and calculation of the amount of CA for equivalent ratio of epoxy to CA

Epoxy	Epoxy EEW	CA Molecular weight	Melt mixing temperature( )	Equivalent ratio of Epoxy to CA	Weight ratio of Epoxy to CA
Epoxy	180	188	90	1 : 1	1 : 1.044
Epoxy	242	188	120	1 : 1	1 : 0.777
Epoxy	185	188	90	1 : 1	1 : 1.016

### 2-7-1-3 Epoxy/CA System :

由於CA 熔點過高( 300°C )，故須將融熔狀態下的Epoxy與CA 不斷地攪拌均勻溶解混合後，再加入相當於環氧樹脂1phr 之1-methyl Imidazole當催化劑，進行交聯反應。這一系列的化學計量列於 **Table.2-3**。

1. Epoxy /CA : 將所合成的環氧樹脂Epoxy < Diglycidyl ether of 4,4'-thiodiphenol >與硬化劑1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol(CA )，以環氧基與硬化劑之反應基當量比為1:1，在90°C 融熔狀態下攪拌混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂1phr 之1-methyl Imidazole當催化劑，進行交聯反應。



2. Epoxy /CA : 將所合成的環氧樹脂Epoxy < Diglycidyl ether of 4,4'-thiobis(2-tert-butyl-5-methylphenol)>與硬化劑1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol(CA )，以環氧基與硬化劑之反應基當量比為1:1，在120°C 融熔狀態下攪拌混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂1phr 之1-methyl Imidazole當催化劑，進行交聯反應。

3. Epoxy /CA : 將所合成的環氧樹脂Epoxy III < Diglycidyl thioether of 4,4'-thiodibenzenethiol >與硬化劑 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol (CA III) ，以環氧基與硬化劑之反應基當量比為1:1，在90°C 融熔狀態下攪拌

混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂1phr 之1-methyl Imidazole當催化劑，進行交聯反應。

**Table2-3** Melt mixing temperature and calculation of the amount of CA for equivalent ratio of epoxy to CA

Epoxy	Epoxy EEW	CA Molecular weight	Melt mixing temperature( )	Equivalent ratio of Epoxy to CA	Weight ratio of Epoxy to CA
Epoxy	180	177	90	1 : 1	1 : 0.328
Epoxy	242	177	120	1 : 1	1 : 0.244
Epoxy	185	177	90	1 : 1	1 : 0.319

#### 2-7-1-4 Epoxy/CA System :

將Epoxy與CA 在融熔下不斷地攪拌均勻溶解混合後，再加入相當於環氧樹脂1phr 之1-methyl Imidazole當催化劑，進行交聯反應。

這一系列的化學計量列於**Table.2-4**。

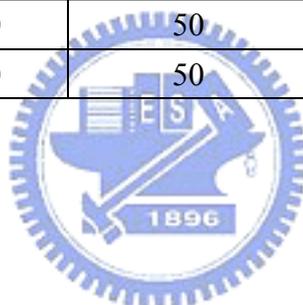
1. Epoxy /CA : 將所合成的環氧樹脂Epoxy < Diglycidyl ether of 4,4'-thiodiphenol >與硬化劑4,4'-thiodibenzenethiol(CA ), 以環氧基與硬化劑之反應基當量比為1:1，在50°C融熔狀態下攪拌混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂1phr 之1-methyl Imidazole當催化劑，進行硬化反應。

2. Epoxy /CA : 將所合成的環氧樹脂Epoxy < Diglycidyl thioether

of 4,4'-thiodibenzenethiol >與硬化劑4,4'-thiodibenzenethiol(CA ) , 以環氧基與硬化劑之反應基當量比為1:1 , 在50°C 融熔狀態下攪拌混合均勻後 , 並且加入相當於環氧樹脂1phr 之1-methyl Imidazole當催化劑 , 進行硬化反應。

**Table.2-4** Melt mixing temperature and calculation of the amount of CAIV for equivalent ratio of epoxy to CAIV

Epoxy	Epoxy EEW	CA Molecular weight	Melt mixing temperature( )	Equivalent ratio of Epoxy to CA	Weight ratio of Epoxy to CA
Epoxy	180	250	50	1 : 1	1 : 0.694
Epoxy	185	250	50	1 : 1	1 : 0.675



## 2-7-2 動態DSC分析

將各組配方在混合均勻後。接著取適量樣品(3-10mg)密封於DSC的液態鋁盤以動態升溫模式於氮氣下 , 5 /min,10°C/min and 15 /min 的升溫速率由40°C 加溫至250°C , 用以觀察環氧樹脂/硬化劑混合物在動態升溫下的反應放熱情形 , 用以選定交聯條件。一般以反應放熱峰的前段約三分之一處的溫度選取為初始硬化溫度。再提高溫度到最大放熱峰溫度作為硬化溫度 , 之後以反應放熱峰末段三分之二處的溫度作後段硬化 (post cure) , 並同時以DSC監控反應 , 觀察玻

璃轉移溫度是否繼續提昇，用以決定硬化的時間，使環氧樹脂硬化完全且具有最高玻璃轉移溫度，最終並以此決定的硬化條件來置備試片，並利用公式計算反應活化能。

### 2-7-3 交聯過程的FT-IR 分析

將欲反應的環氧樹脂與交聯劑依配方比例混合均勻溶解在Dichloromethane或THF中塗抹在KBr試片上，等待溶劑完全揮發後，利用FT-IR resolution=4 cm<sup>-1</sup>，掃描次數為32次。且個別在特定溫度、時間之下進行分析，觀察其特殊官能基隨時間的變化。



## 2-8 試片製作

### 2-8-1 熱分析試片

將欲反應的環氧樹脂與交聯劑依配方比例混合均勻後，倒入預熱的模具內再放入烘箱，依照所決定之各組不同硬化條件進行反應。TMA試片的尺寸則約為5mm×5mm×2mm；TGA的樣品重5-25mg，DSC的樣品重3-8mg。

## 2-8-2 UV/ VIS Transmission測量試片的製備

### 2-8-2-1 石英基材的清洗

1. 用5%的玻璃清潔劑水溶液浸泡，超音波震盪30分鐘後，用清水沖洗乾淨。
2. 用蒸餾水浸泡，超音波震盪10分鐘，重複步驟兩次。
3. 以5%NaOH水溶液浸泡，超音波震盪30分鐘後，用清水沖洗乾淨，直至水溶液呈中性，再泡入蒸餾水中，超音波震盪10分鐘。
4. 以丙酮浸泡，超音波震盪60分鐘，以鋁箔紙包覆，至入烘箱烘乾。



### 2-8-2-2 UV/ VIS Transmission試片製作

取清洗過石英片作為旋轉塗佈的基材。以Spin Coater旋轉塗佈。旋轉塗佈設為500rpm、20sec。之後將各組硬化配方置於各組的初始硬化溫度下反應8~10分鐘，目的為讓環氧樹脂在塗佈上基材之前先做初步的聚合、增加分子量後有利於旋轉塗佈完、硬化後成膜的完整。環氧樹脂在反應8~10分鐘後再與THF配成重量百分濃度約為30%溶液。塗佈完成後，在65°C軟烤30分鐘，再依照所決定之各組不同硬化條件進行反應。

### 2-8-3 折射率測量試片的製備(film)

#### 2-8-3-1 環氧樹脂與CA<sub>1</sub>、CA<sub>2</sub>、CA<sub>3</sub>

將欲反應的環氧樹脂與交聯劑依配方比例熔融狀混合均勻後，以刮刀均勻塗佈於銅箔上，放入烘箱，再依照所決定之各組不同硬化條件進行反應。硬化完成待試片於烘箱中冷卻後取出並以過硫酸銨水溶液(400g/1L)將銅箔蝕刻即可得到交聯薄膜樣品。

#### 2-8-3-2 環氧樹脂與CA<sub>4</sub>



將欲反應的環氧樹脂單體與交聯劑及催化劑依配方比例混合，以Solid content = 50%的條件溶於NMP中，再以刮刀均勻塗佈於銅箔上。放入烘箱，再依照所決定之各組不同硬化條件進行反應。硬化完成待試片於烘箱中冷卻後取出並以過硫酸銨水溶液(400g/1L)將銅箔蝕刻即可得到交聯薄膜樣品。

## 2-9 交聯後材料性質測試

### 2-9-1 熱重量分析儀(TGA)分析

樣品為不同配方已硬化完畢的樹脂，將交聯產物盡量磨成粉狀，精稱5-25mg 置於白金製樣品盤中，於氮氣環境下（70ml/min）以10 °C/min 的升溫速率，從30°C至800 測試之。

利用TGA測試材料可以提供下列數據，可由此來判斷材料的抗熱性。

(1) 5%重量損失溫度; (2) 高溫殘留量。

### 2-9-2 熱膨脹係數的測試(TMA)



將各組配方所製成的交聯試片，裁成約5mm×5mm×2mm的大小，於熱機械分析儀（TMA）進行測試，升溫速率每分鐘10°C，升溫範圍由25°C至250°C

### 2-9-3 微差熱掃描卡計(DSC)

樣品為不同配方已硬化完畢的樹脂，將交聯產物盡量磨成粉狀，精稱3-8mg置於鋁製樣品盤中，於氮氣環境下(100ml/min)以10 /min 的升溫速率，從30 至250 測試之。

測試目的：測得玻璃轉化溫度(Tg)。

#### 2-9-4 凝膠分率之測試 (Gel fraction)

將石綿套筒 (thimber) 以丙酮浸泡一天，隨後在中空烘箱中烘至恆重並秤重之，將交聯後的樣品磨成粉末取2-3 克置於套筒中並秤重，將其置於SOXHLET 萃取器中，以aceton連續萃取三天，然後取出套筒在真空烘箱中烘乾並秤重，詳細計算各組的凝膠量。

#### 2-9-5 折射率測試

將各組配方所製備出的薄膜試片，利用Refractometer觀測各組配方試片在光波長為589nm的折射率。



#### 2-9-6 透明度測試(UV/VIS Transmission)

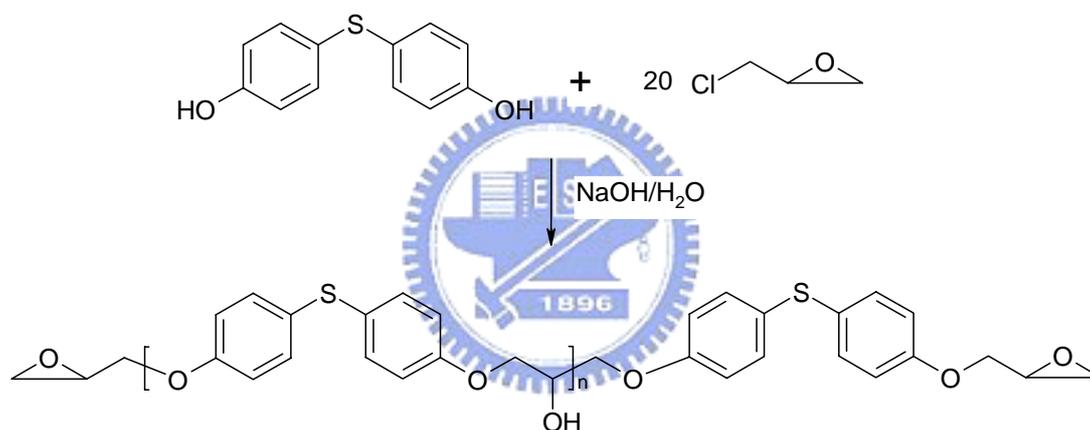
將各組配方所製作的石英試片，利用Ultraviolet/Visible Spectrophotometer，觀測各組配方試片在波長為300nm~800nm的光穿透情形。

### 第三章 結果與討論

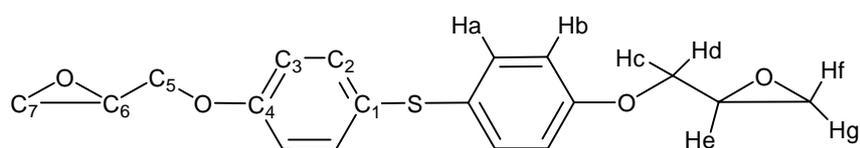
#### 3-1 合成環氧樹脂單體之鑑定與分析

##### 3-1-1 Epoxy : Diglycidyl ether of 4,4'-thiodiphenol

###### 3-1-1-1 合成流程



###### 3-1-1-2 結構鑑定分析



(1) <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: Ha : 7.26, Hb : 6.86, Hc, Hd : 4.21, 3.91,

He : 3.33, Hf, Hg : 2.74, 2.89。請參照後圖：Figure.3-1。

(2)  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  :  $\text{C}_1$  : 127.8,  $\text{C}_2$  : 132.6,  $\text{C}_3$  : 115.3,  $\text{C}_4$  : 157.7,  $\text{C}_5$  : 68.7,  $\text{C}_6$  : 49.9,  $\text{C}_7$  : 44.5。請參照後圖：**Figure.3-2**。

(3) 紅外線光譜分析：aromatic C-H stretching :  $3059\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$  C-H stretching :  $2874\sim 2998\text{ cm}^{-1}$ , aromatic C=C ring stretch : 1591, 1489  $\text{cm}^{-1}$ , aromatic C-O-C stretch : 1240, 1029  $\text{cm}^{-1}$ , epoxy :  $912\text{ cm}^{-1}$ 。請參照後圖：**Figure.3-3**。

(4) 質譜分析：330( $\text{M}^+$ ,base), 273, 216。330為單體分子量, 273(330-57)

為原結構被撞擊掉1個環氧基, 216(273-57)為原結構被撞擊掉2個環氧

基。請參照後圖：**Figure.3-4**。



(5) EEW：由鹽酸-比啉滴定法測得其EEW=180

3-1-1-3結果整理：

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  : 2.74 (m, 2H), 2.89 (m, 2H), 3.33 (m, 2H), 3.91 (m, 2H), 4.21 (m, 2H), 6.86 (d, 4H), 7.26 (d, 4H)。

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  : 44.5, 49.9, 68.7, 115.3, 127.8, 132.6, 157.7

**FT-IR** :  $3059\text{ cm}^{-1}$  (aromatic C-H),  $2874\sim 2998\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ), 1591, 1489  $\text{cm}^{-1}$  (aromatic C=C), 1240, 1029  $\text{cm}^{-1}$  (aromatic C-O-C), 912  $\text{cm}^{-1}$  (epoxy)。

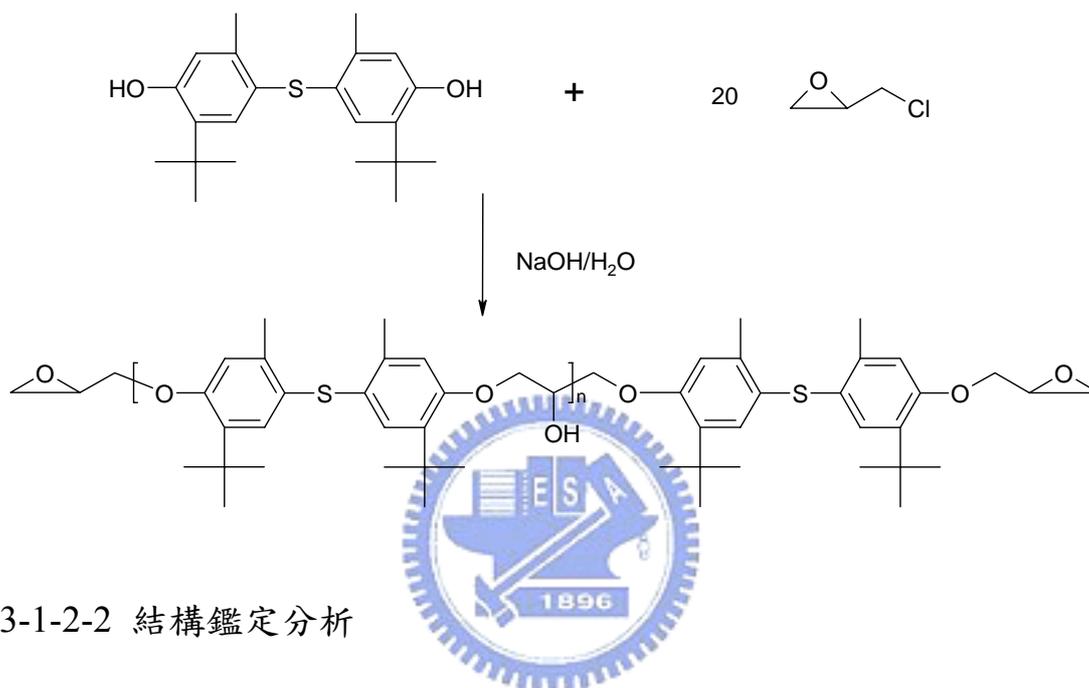
**Mass** : 330( $\text{M}^+$ ,base), 273, 216。

**EEW** = 180。 **Mp** =  $35\sim 37^\circ\text{C}$ 。

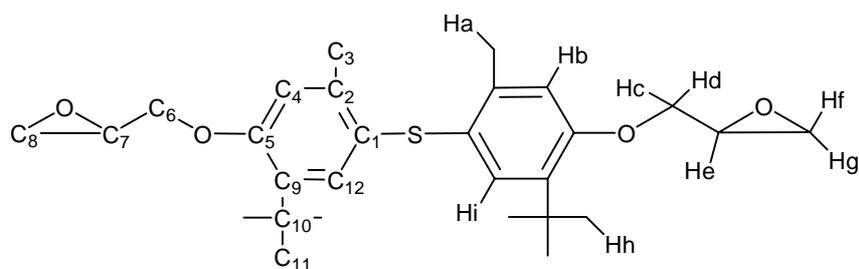
### 3-1-2 Epoxy :

Diglycidyl ether of 4,4'-thiobis(2-tert-butyl-5-methylphenol)

#### 3-1-2-1 合成流程



#### 3-1-2-2 結構鑑定分析



(1) <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: Ha: 2.31, Hb: 6.68, Hc, Hd: 4.21, 3.96,

He: 3.38, Hf, Hg: 2.76, 2.90, Hh: 1.25, Hi: 6.98。請參照後圖:

**Figure.3-5**。

(2) <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: C<sub>1</sub>: 130.1, C<sub>2</sub>: 137.5, C<sub>3</sub>: 20.1,

$C_4$  : 114.5 ,  $C_5$  : 156.3 ,  $C_6$  : 68.8 ,  $C_7$  : 50.2 ,  $C_8$  : 44.7 ,  $C_9$  : 136.7 ,  
 $C_{10}$  : 29.6 ,  $C_{11}$  : 34.5 ,  $C_{12}$  : 125.5 。請參照後圖 : **Figure.3-6** 。

(3) 紅外線光譜分析 : aromatic C-H stretching :  $3048\text{ cm}^{-1}$  , C-H stretching ( $\text{CH}_2$ ) :  $2853\sim 2924\text{ cm}^{-1}$  , C-H stretching ( $\text{CH}_3$ ) :  $2994, 2955, 2929, 2873\text{ cm}^{-1}$  , aromatic C=C ring stretch :  $1596, 1486\text{ cm}^{-1}$  , aromatic C-O-C stretch :  $1228, 1046\text{ cm}^{-1}$  , epoxy :  $908\text{ cm}^{-1}$  。請參照後圖 : **Figure.3-7** 。

(4) 質譜分析 :  $470(\text{M}^+, \text{base})$  。  $470$  為單體分子量 。請參照後圖 :

**Figure.3-8** 。



(5) EEW : 由鹽酸-吡啶滴定法測得其 EEW=242。

3-1-2-3 結果整理 :

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  , ppm)  $\delta$  : 1.25 (s , 18H) , 2.31 (s , 6H) , 2.76 (m , 2H) , 2.90 (m , 2H) , 3.38 (m , 2H) , 3.96 (m , 2H) , 4.21 (m , 2H) , 6.68(s , 2H) , 6.98(s , 2H)。

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  , ppm)  $\delta$  : 20.1 , 29.6 , 34.5 , 44.7 , 50.2 , 68.8 , 114.5 , 125.5 , 130.1 , 136.7 , 137.5 , 156.3。

**FT-IR** :  $3048\text{ cm}^{-1}$  (aromatic C-H) ,  $2853\sim 2924\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ) ,  $2994, 2955, 2929, 2873\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ) ,  $1596, 1486\text{ cm}^{-1}$  (aromatic C=C) ,  $1228, 1046\text{ cm}^{-1}$  (aromatic C-O-C) ,  $908\text{ cm}^{-1}$  (epoxy)。

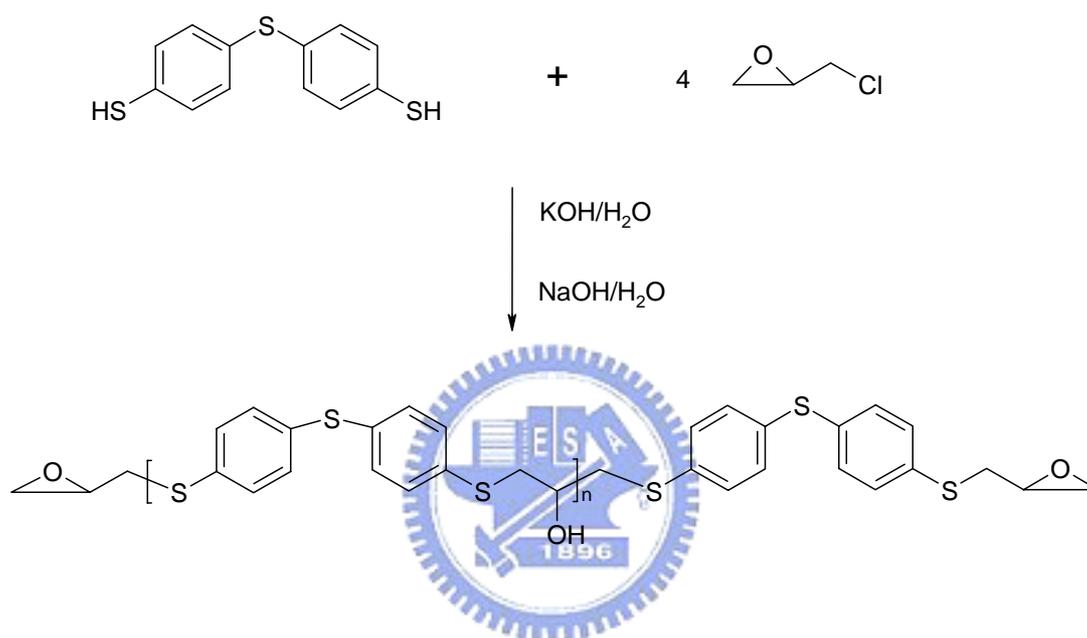
**Mass** :  $470(\text{M}^+, \text{base})$ 。

**EEW** = 242。 **Mp** =  $118^\circ\text{C}$ 。

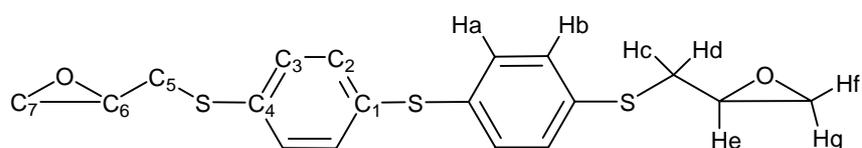
### 3-1-3 Epoxy III :

Diglycidyl thioether of 4,4'-thiodibenzenethiol

#### 3-1-3-1 合成流程



#### 3-1-3-2 結構鑑定分析



(1) <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ : Ha : 7.34, Hb : 7.25, Hc,Hd : 3.15, He : 2.80, Hf,Hg : 2.56,3.01。請參照後圖：Figure.3-9。

(2) <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ : C<sub>1</sub> : 133.7, C<sub>2</sub> : 131.3, C<sub>3</sub> : 130.4,

$C_4$  : 134.6 ,  $C_5$  : 36.3 ,  $C_6$  : 50.7 ,  $C_7$  : 47.1 。請參照後圖 : **Figure.3-10** 。

(3) 紅外線光譜分析 : aromatic C-H stretching :  $3048\text{ cm}^{-1}$  ,  $\text{CH}_2$  C-H stretching :  $2916\sim 2994\text{ cm}^{-1}$  , aromatic C=C ring stretch :  $1574, 1474\text{ cm}^{-1}$  , epoxy :  $922\text{ cm}^{-1}$  。請參照後圖 : **Figure.3-11** 。

(4) 質譜分析 :  $362(\text{M}^+, \text{base})$  , 305 , 248 。362為單體分子量 , 305(362-57)為原結構被撞擊掉1個環氧基 , 248(305-57)為原結構被撞擊掉2個環氧基 。請參照後圖 : **Figure.3-12** 。

(5) EEW : 由鹽酸-吡啶滴定法測得其EEW=185



3-1-3-3結果整理 :

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  , ppm)  $\delta$  : 2.56 (m , 2H) , 2.80 (m , 2H) , 3.01 (m , 2H) , 3.15 (m , 4H) , 7.25 (d , 4H) , 7.34 (d , 4H) 。

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  , ppm)  $\delta$  : 36.3 , 47.1 , 50.7 , 130.4 , 131.3 , 133.7 , 134.6 。

**FT-IR** :  $3048\text{ cm}^{-1}$  (aromatic C-H) ,  $2916\sim 2994\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ) ,  $1574, 1474\text{ cm}^{-1}$  (aromatic C=C) ,  $922\text{ cm}^{-1}$  (epoxy)。

**Mass** :  $362(\text{M}^+, \text{base})$  , 305 , 248。

**EEW** = 185。

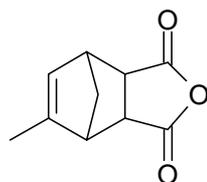
## 3-2 環氧樹脂的交聯行為探討

### 3-2-1 決定硬化條件(動態 DSC 分析)

#### 3-2-1-1 環氧樹脂與酸酐類硬化劑 (CA<sub>1</sub> , CA<sub>2</sub> )

依照配方表將硬化劑與環氧樹脂依比例混合，取3-8mg置於鋁樣品盤內，於氮氣環境下，以升溫速率10 /min，由40 升溫至250 ，觀察各交聯反應的放熱溫度曲線，用以選定試片的硬化條件。並以反應放熱峰的前段約三分之一處的溫度選取為初始硬化溫度。再提高溫度到最大放熱峰溫度作為硬化溫度，之後以反應放熱峰末段三分之二處或是更高的溫度作後段硬化 (post cure) 。Figure.3-13至3-19顯示各組配方的DSC放熱峰圖，最大放熱峰溫度整理如下表3-1至3-2。

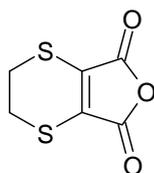
CA<sub>1</sub> :



環氧樹脂	最大放熱峰溫度
830LVP	167.3
Epoxy	150.3
Epoxy	155.5
Epoxy	148.5

Table.3-1 環氧樹脂與CA<sub>1</sub> 動態DSC分析結果

CA :



環氧樹脂	最大放熱峰溫度
Epoxy	149.0°C
Epoxy	162.9°C
Epoxy	162.6°C

Table.3-2 環氧樹脂與CA 動態DSC分析結果

環氧樹脂與 CA 的 DSC 放熱峰分析由 Table.3-1 可以發現到 Epoxy 與 Epoxy 有一樣的最高放熱峰溫度，而放熱範圍也十分相近，是因為 Epoxy 與 Epoxy 在結構上十分相似，而相異的原子也再同一族有相似的特性所照成的。而 Epoxy 因為本身有相當的立體阻礙造成分子運動的困難，因此相對的有較高的最高放熱峰溫度，但由於本身在反應的過程中伴隨著 Epoxy 溶化而吸熱，造成放熱峰形變，因次對於最高放熱峰會有誤判的情形而無法做深入的探討與比較。商品樹脂 830LVP 有相對於 Epoxy 與 Epoxy 有較高的最高放熱峰溫度，是由於 Epoxy 與 Epoxy 苯環間有 S 原子有軟化的效果使分子運動更加容易，因此所需的反應溫度相對來的低。

由於 CA 熔點在 90°C 左右，剛好在 Epoxy 、Epoxy 與 CA

硬化放熱的範圍內，使得反應的過程中伴隨著 CA 溶化而吸熱，造成放熱峰形變。因次對於最大放熱峰會有誤判的情形而無法做深入的探討與比較。需要注意的是由於無法確定最大放熱峰溫度，又因為環氧樹脂與 CA 硬化伴隨著劇烈的放熱並容易有氣泡產生，故前段聚合應該拉長可避免硬化時氣泡的產生。下表 3-3 為 EPOXY 與 CA 的硬化條件。

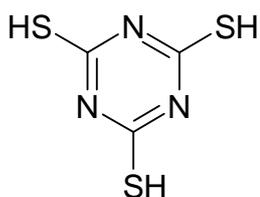
Table.3-3 Curing conditions of epoxy/ CA CA systems.

Epoxy systems	Curing conditions ( /hr)
830LVP/CA	145/3+165/6+200/2
Epoxy /CA	120/3+150/6+180/2
Epoxy /CA	120/3+160/6+200/4
Epoxy /CA	120/3+150/6+180/2
Epoxy /CA	120/3+150/3+170/6+190/4
Epoxy /CA	150/3+160/3+180/6+200/4
Epoxy /CA	120/3+150/3+170/6+190/4

### 3-2-1-2 環氧樹脂與硫醇類硬化劑 (CA ， CA )

Figure.3-20~3-24顯示各組配方的DSC放熱峰圖，最大放熱峰溫度整理如下表3-4至3-5。

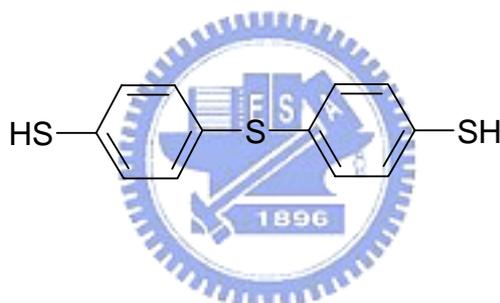
CA :



環氧樹脂	放熱峰溫度
Epoxy	124.8°C, 150.4°C
Epoxy	165.0°C, 196.3°C
Epoxy	124.9°C, 147.6°C

Table.3-4 環氧樹脂與CA 動態DSC分析結果

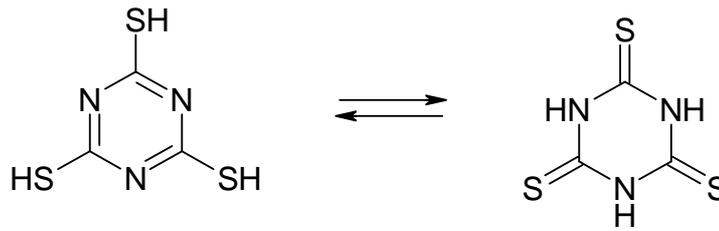
CA :



環氧樹脂	最大放熱峰溫度
Epoxy	96.2°C
Epoxy	97.4°C

Table.3-5 環氧樹脂與CA 動態DSC分析結果

針對環氧樹脂與 CA 的 DSC 放熱峰分析由 Figure.3-20 至 3-22 與 Table.3-4 可以發現其放熱峰是一個雙峰的型態，可能的原因有兩種。第一，可能是 CA 會有類似下圖一快速平衡關係而有雙官能基的反應，造成放熱峰為雙峰的情形。



第二，因為 CA 分子結構上具有三級胺結構與環氧樹脂反應具有自催化的效果，因而造成放熱峰為雙峰的情形。

由硬化 FT-IR 分析如後圖 3-36 至 3-38，在硬化過程中發現 C=N(1533  $\text{cm}^{-1}$  1351  $\text{cm}^{-1}$  1126  $\text{cm}^{-1}$ )官能基吸收訊號不斷的減弱，而 C=S(1700  $\text{cm}^{-1}$ )官能基的吸收訊號不斷增強，故推斷由此構型上的快速平衡，造成有兩種官能基的反應造成 DSC 放熱峰為雙峰的可能性較大。當然本身的三級胺結構還是有催化的效果。關於此類的動力學可以再深入的探討以更加確定造成其雙峰的原因。

下表 3-6 為 EPOXY 與 CA，CA 的硬化條件。

Table.3-6 Curing conditions of epoxy/ CA CA systems.

Epoxy systems	Curing conditions ( $^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ )
Epoxy /CA	120/3+145/4+190/4
Epoxy /CA	150/3+180/4+210/4
Epoxy /CA	120/3+145/4+190/4
Epoxy /CA	75/3+100/6+130/4
Epoxy /CA	75/3+100/6+130/4

### 3-2-2 由動態DSC試算反應活化能

利用動態DSC 我們可得到各交聯反應的活化能。分別用不同的升溫速率5 /min ; 10 /min ; 15 /min 測量樣品的最大放熱峰度，並依照Kissinger 由dynamic DSC 實驗數據推算活化能公式(1)<sup>43,44</sup> 計算其反應活化能：

$$2.303 \frac{d \log(F / T_m^2)}{d(1/T_m)} = -E_a/R \quad (1)$$



$T_m$  : 最高放熱峰溫度 (K)

$F$  : 升溫速率 ( /min)

$R$  : Gas constant ( $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

$E_a$  : 反應活化能 (KJ/mole)

以 $1/T_m$ 為X座標， $\ln(F / T_m^2)$ 為Y座標作圖，以線性回歸求出斜率 $-(E_a/R)$ ，計算出活化能 $E_a$ ，將各組系統的反應活化能歸納列於**Table.3-7**，**Figure.3-25至3-29**為各交聯反應系統的 $\ln(F/T_m^2)$ 對 $1/T_m$ 作圖。有些配方由於在放熱峰裡牽扯到單體溶化而吸熱或是放熱峰為雙峰，皆不適用此方法。

**Table.3-7** Kinetic data of Epoxy systems

Epoxy systems	Heating Rate ( /min)			Ea(KJ/mole)
	5	10	15	
Epoxy /CA	135.9	150.3	158.2	64.85
Epoxy /CA	135.3	148.5	157.2	66.47
Epoxy /CA	155	162.9	170.9	102.0
Epoxy /CA	81.1	96.2	107.6	40.58
Epoxy /CA	80.8	97.4	108.8	38.09

由 **Table.3-7** 可以得知，由於 Epoxy 與 Epoxy 結構上十分相似，故反應活化能亦幾乎相等，而 Epoxy /CA 活化能達到 102 KJ/mole 推測是由於 Epoxy 本身結構上立體阻礙造成分子運動困難所造成的。而硫醇與環氧樹脂的反應在加入三級胺催化後不僅僅降低了反應溫度，同時也降低了所需的反應活化能。

### 3-2-3 紅外線光譜分析

本實驗用兩種酸酐類(CA ;CA )與兩種硫醇類(CA ;CA )硬化劑分別和三種環氧樹脂進行開環反應的探討，後圖**3-30**至**3-40**紀錄著本實驗的11組配方系統隨硬化條件:( precure/15mins/30mins+cure/15mins/30mins + postcure/15mins/30mins)追蹤之FT-IR疊圖，由於

環氧樹脂反應機構皆相同，因此我們僅試舉Epoxy 與不同硬化劑的反應討論。分析過程並參照後圖3-72至3-82各硬化系統在硬化過程FT-IR光譜相減之疊圖。

### 3-2-3-1 Epoxy /CA 之反應FT-IR分析

定苯環  $\nu$  c=c  $1591\text{ cm}^{-1}$  的吸收為內標準，發現當Epoxy 與CA 進行交聯反應時， $912\text{ cm}^{-1}$ (epoxy ring)及 $1777, 1855\text{ cm}^{-1}$ (anhydride C=O)的位置有隨溫度上升時間增長而吸收強度下降的趨勢，並在 $1737\text{ cm}^{-1}$ (ester C=O)的位置逐漸長出1支因為酸酐開環所形成酯基強烈的吸收訊號。



### 3-2-3-2 Epoxy /CA 之反應FT-IR分析

定苯環  $\nu$  c=c  $1489\text{ cm}^{-1}$  的吸收為內標準，發現當Epoxy 與CA 進行交聯反應時， $912\text{ cm}^{-1}$ (epoxy ring)及 $1762, 1839\text{ cm}^{-1}$ (anhydride C=O)的位置有隨溫度上升時間增長而吸收強度下降的趨勢，並在 $1717\text{ cm}^{-1}$ (ester C=O)的位置逐漸長出1支因為酸酐開環所形成酯基強烈的吸收訊號。

### 3-2-3-3 Epoxy /CA 之反應FT-IR分析

定苯環  $\nu_{C=C}$   $1590\text{ cm}^{-1}$  的吸收為內標準，而硫醇類的反應官能基 (SH) 的FT-IR吸收訊號很弱，但仍然可以發現當Epoxy 與CA 進行交聯反應時， $912\text{ cm}^{-1}$  (epoxy ring)、 $3138\text{ cm}^{-1}$  (SH or NH) 以及  $1533\text{ cm}^{-1}$   $1351\text{ cm}^{-1}$   $1126\text{ cm}^{-1}$  (C=N) 的位置有隨溫度上升時間增長而吸收強度下降的趨勢，並發現在  $1700\text{ cm}^{-1}$  (C=S) 逐漸長出的吸收訊號。故可推斷CA 應該由兩種官能基與環氧基反應，以此現象可以解釋先前討論過的DSC反應放熱峰為雙峰的情形(3-2-1-2)，當然關於此反應機構動力學可以做更深入的分析研究，以更加確定其反應機構。

### 3-2-3-4 Epoxy /CA 之反應FT-IR分析

定苯環  $\nu_{C=C}$   $1489\text{ cm}^{-1}$  的吸收為內標準，而硫醇類的反應官能基 (SH) 的FT-IR吸收訊號很弱，但依稀可以發現當Epoxy 與CA 進行反應時， $912\text{ cm}^{-1}$  (epoxy ring) 及  $2557\text{ cm}^{-1}$  (苯環SH) 的位置有隨溫度上升時間增長而吸收強度下降的趨勢，且產生了  $3400\text{ cm}^{-1}$  broad OH官能基的吸收。推斷是由於CA 是雙官能基的硫醇，而與雙環氧基的環氧樹脂系統以當量比為1:1反應，並不能讓環氧樹脂完全交聯而容易形成一線性高分子。

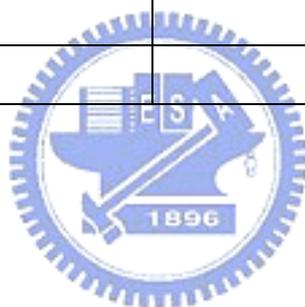
### 3-2-4 凝膠分率測試

針對Epoxy /CA 與Epoxy /CA 的凝膠分率測試，測試結果幾乎為零，配合前面提到的FT-IR分析結果可以更加確定CA 並不能讓環氧樹脂完全硬化交聯，主要是因為CA 為雙官能基的硫醇，與環氧樹脂當量比為1:1反應時會形成一線性高分子，故凝膠分率幾乎為零，由此可知仍需配上其他硬化劑(例如酸酐硬化劑)方能使環氧樹脂交聯完全。

**Table.3-8**為其他配方的凝膠分率測試結果。分析結果大致上交聯密度都不錯，未有過多未反應的小分子被洗掉，而硬化劑CA 的系統凝膠分率為最低，主要是因為CA 的結構中較為rigid的立體環造成的空間障礙，可能在分子聚合到crosslink部分時減低交聯的反應性，導致交聯密度比其他系統配方來的低的原故。同樣地Epoxy 因為立體阻礙的緣故，交聯產物的凝膠分率皆比相對的配方系統來的低。

**Table.3-8** 交聯產物之凝膠分率結果

Epoxy systems	Gel fraction (%)
830LVP/CA	89.3
Epoxy /CA	90.1
Epoxy /CA	87.2
Epoxy /CA	89.6
Epoxy /CA	91.7
Epoxy /CA	91.1
Epoxy /CA	93.2
Epoxy /CA	92.2
Epoxy /CA	91.3
Epoxy /CA	93.1



## 3-3 交聯產物光學性質分析

### 3-3-1 折射率分析

由前述1-3-1可知道影響高分子折射率的因素為molar refractivity 與molar volume，較大的molar refractivity、及較小的molar volume 可得較高的折射率值。在本論文的材料中，影響折射率的因素大致為含硫量的多寡、芳香環所佔的比例。

由於本實驗所選擇的環氧樹脂在結構上都極為相似，最大的差別在於含硫量的多寡，而在硬化劑方面，最大的差別在於含硫量的高低以及芳香環的比例，所以將以含硫量以及芳香環的比例討論折射率的變化。各組配方折射率的數據整理於下頁Table.3-9。

#### 3-3-1-1 相同硬化劑不同環氧樹脂的折射率分析比較

由Table.3-9可以發現到，相同的硬化劑不同環氧樹脂間折射率增加之趨勢為Epoxy < Epoxy < Epoxy，明顯的顯現出含硫量的效應，可以直接證明在分子構形中導入硫原子可以有效的提升折射率。Harumichi等合成了三官能基含硫環氧樹脂，用三乙胺固化後得到折射率為1.63<sup>(30)</sup>。金村芳信等以(HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C和三乙胺混合硬化四溴雙酚-A 二縮水甘油醚得到折射率為1.66<sup>(31)</sup>。特別比較Epoxy

/CA 與830LVP/CA ，此兩種環氧樹脂在分子結構上極為相似，差別在於中心原子的不同，由硫原子取代碳原子(4.5%的含硫量) 提升了約0.025的折射率。而在830LVP/CA 與Epoxy /CA 的比較中，發現到增加了3.8%的含硫量折射率卻沒有明顯的提升，只要是由於Epoxy 過多的支鏈不僅降低了含硫的重量百分率，同時也降低了芳香環的重量百分率，因此造成了折射率沒有明顯提升的現象，也間接證明芳香環(高電子雲密度)對於提升折射率的影響。1985年H.G. Rogers等人，合成一系列具有高度共軛的aromatic polyamides，在結構中包含多aromatic結構也可使材料之折射率提高至2.07<sup>(39)</sup>。Michael A.O.合成一系列Polyphosphazenes在側鏈上包含aromatic結構，也可提高折射率<sup>(41)</sup>。



**Table.3-9** Refractive Index of Epoxy Systems.

Epoxy Systems	Refractive Index of 589nm	Sulfur wt (%)	Aromatic ring carbons wt (%)
830LVP/CA	1.5611	0	20.6
Epoxy /CA	1.5872	4.5	20.1
Epoxy /CA	1.5603	3.8	17.1
Epoxy /CA	1.6196	13.2	19.8
Epoxy /CA	1.6498	21.7	19.6
Epoxy /CA	1.5926	18.6	16.7
Epoxy /CA	1.6706	30.0	19.3
Epoxy /CA	1.6643	20.1	41.0
Epoxy /CA	1.6182	15.9	32.6
Epoxy /CA	1.7289	32.8	40.2
Epoxy /CA	1.6915	21.0	47.2
Epoxy /CA	1.7328	31.0	46.5

### 3-3-1-2 相同環氧樹脂不同硬化劑的折射率分析比較

由**Table.3-9** 可以發現到，相同的環氧樹脂不同硬化劑間折射率增加之趨勢為  $CA_1 < CA_2 < CA_3 < CA_4$ ，首先比較兩個酸酐硬化劑  $CA_1$  與  $CA_2$ ，在相同環氧樹脂中皆發現  $CA_2$  所交聯後的材料折射率明顯比  $CA_1$  高出許多，再次證明在分子構形中導入硫原子可以有效提升折射率<sup>(30)(31)</sup>。

在本比較系統中發現，相同環氧樹脂與兩個硫醇硬化劑反應後的折射率皆比  $CA_1$  高，在此以Epoxy 系統來說明，在含硫量方面  $CA_3$ 、 $CA_4$ 、 $CA_5$  皆差不多，主要的差別為芳香環的重量百分率，因此也再次的驗證芳香環(高電子雲密度)<sup>(39)(41)</sup>對於提升折射率的影響。在其他的環氧樹脂系統也有同樣的結果。

最後為兩硫醇硬化劑間的比較，由 **Table.3-9** 可以發現到相同的環氧樹脂兩硫醇間折射率增加之趨勢為  $CA_6 < CA_7$ ，分析結果含硫量差距不大，推斷主要原因在於芳香環的重量百分率的差別，還有在環氧樹脂與  $CA_6$  交聯的過程有部分的芳香環被破壞(3-2-3-3)因此降低了芳香環的比例使得  $CA_6$  所硬化的環氧樹脂芳香環的重量百分率比理論值略低了一些。

### 3-3-2 光穿透度探討<sup>(45)</sup>

材料的透明性是在光學應用上需考量的一重要特性。而接著劑在使用於光電元件的組裝時因常涉及到光線的穿透，所以對作為光學接著劑或是LED封裝的樹脂而言材料的透明性更為重要。一般材料若對光的穿透率在90%以上可稱做透明，所以由實驗結果中取穿透率達90%以及起始穿透時的光波長值，比較各組間的差異。另比較可見光波長範圍(380-700nm)以及在短波長350nm光對材料的穿透性。後圖3-41至3-47為各配方系統間交互比較的UV/VIS transmission的疊圖，各環氧樹脂配方系統之UV/VIS transmission結果整理於下頁Table.3-10。從Table.3-10的整理可以發現，本論文的所有系統在一般可見光(400nm~700nm)的最低穿透度皆可以達到80%以上甚至90%，主要是由於在本論文系統中不論是環氧樹脂或是硬化劑，在結構上並沒有太長的共軛長度頂多是苯環的結構，所以在400nm以上的光波長穿透度皆相當的高。

#### 3-3-2-1 相同環氧樹脂不同硬化劑的比較

Figure.3-41至3-43分別為Epoxy、Epoxy、Epoxy與四種硬化劑硬化後的UV/VIS光譜疊圖。與Table.3-10相對照，對Epoxy系

統而言，在短波長(350nm)處的光穿透度大小依序排列為CA<sub>1</sub> > CA<sub>2</sub> > CA<sub>3</sub> > CA<sub>4</sub>，起始穿透之光波長大小依序為CA<sub>1</sub> > CA<sub>2</sub> > CA<sub>3</sub> ≒ CA<sub>4</sub>，可能由於CA<sub>1</sub>與CA<sub>2</sub>結構上有雙鍵而緊接著S原子，造成吸收光譜往長波長Shift，導致在350nm的穿透度不佳。而在長波長(700nm)處的光穿透度皆可以達到90%以上且差距不大，最後針對達90%穿透之光波長比較大小依序為CA<sub>1</sub> ≒ CA<sub>2</sub> > CA<sub>3</sub> > CA<sub>4</sub>。其它環氧樹脂系統對於不同硬化劑之UV/VIS光譜分析比較，大致上與Epoxy系統所討論的結果相若。

### 3-3-2-2 相同硬化劑不同環氧樹脂的比較



Figure.3-44至3-47分別為四種硬化劑與四種環氧樹脂硬化後的UV/VIS光譜疊圖，與Table.3-10相對照，首先討論CA<sub>1</sub>與四種環氧樹脂硬化後UV/VIS光譜穿透度的比較，在短波長(350nm)處的光穿透度大小都差不多，且都達80%以上，而在長波長(700nm)處的光穿透度皆可以達到95%以上且差距不大，達90%穿透之光波長也沒有太大的落差，是因為CA<sub>1</sub>本身就是個能使環氧樹脂硬化而保持高透明的硬化劑，故本實驗所選的環氧樹脂與CA<sub>1</sub>硬化後的材料各分面討論的透明度都差不多。就起始穿透之光波長，可以發現Epoxy<sub>1</sub> > Epoxy<sub>2</sub> ≒ Epoxy<sub>3</sub> > 830LVP，且其他硬化劑系統也有相同的結論，主要是

由於在UV吸收的共軛結構所導致，本實驗所探討的環氧樹脂UV吸收的共軛結構皆相當相似，皆是雙苯環的環氧樹脂，主要的差異在於串連雙苯環的三個原子，830LVP中心原子為C兩側為O，Epoxy 與 Epoxy 中心原子為S兩側為O，Epoxy 三原子皆為S，比較此三原子的影響由一般UV光譜分析可以得知苯環接硫會往長波長shift的程度為最大，O次之，C最小。相同的道理也可以解釋下列結果，在短波長處的穿透度大小，不管是CA 、CA 或是 CA 與不同環氧樹脂硬化，皆是Epoxy 的穿透度最低。

**Table.3-10** Results of UV/VIS Transparency of Epoxy Resins Systems

Epoxy systems	Transparency at 350nm (%)	Transparency at 400nm (%)	Transparency at 700nm (%)	Wavelength (nm) of initial transmittance	Wavelength (nm) of 90% transparency
830LVP/CA	82.1	94.3	98.1	287	389
Epoxy /CA	86.4	92.7	95.8	310	372
Epoxy /CA	88.9	91.7	98.5	308	355
Epoxy /CA	81.8	92.6	95.5	322	371
Epoxy /CA	7.4	81.3	94.6	348	442
Epoxy /CA	17	84.6	94.6	347	433
Epoxy /CA	0	80.0	90.8	354	453
Epoxy /CA	80.6	86.6	92.0	309	443
Epoxy /CA	82.4	88.2	92.5	306	429
Epoxy /CA	54.8	85.4	91.9	321	454
Epoxy /CA	66.4	94.6	96.0	325	376
Epoxy /CA	26.4	85.0	94.0	341	435

### 3-4 交聯產物熱性質分析

#### 3-4-1 玻璃轉移溫度

由DSC所決定的玻璃轉移溫度整理於Table.3-11，後圖3-48至3-54

為各比較系統間的DSC疊圖。

Table.3-11 由DSC所決定的各系統玻璃轉化溫度

Epoxy System	Tg ( )
830LVP/CA	147.5
Epoxy /CA	153.5
Epoxy /CA	174.8
Epoxy /CA	147.4
Epoxy /CA	119.2
Epoxy /CA	141.4
Epoxy /CA	124.6
Epoxy /CA	117.6
Epoxy /CA	156.5
Epoxy /CA	115.9
Epoxy /CA	59.3
Epoxy /CA	49.4

##### 3-4-1-1 不同硬化劑的比較

由 Table.3-11 分析發現環氧樹脂與 CA 硬化後的材料有比較高

的玻璃轉化溫度，主要是因為 CA 的結構中較為 rigid 的立體環造成的空間障礙，使得高分子不容易運動，所以相對有比較高的 Tg 點，而 Epoxy 本身也有相當的立體阻礙，所以在與 CA 硬化後，材料的 Tg 點是所有系統當中最高的。CA 由於無法完全硬化環氧樹脂，所形成的結構為一線性高分子，所以 Tg 相對其他系統低了相當多。

### 3-4-1-2 不同環氧樹脂的比較

本論文的環氧樹脂在結構上皆相當相似，除了 Epoxy 在結構上多了一些 tert butyl 的支鏈，造成空間上的障礙，使分子運動困難，所以 Tg 點相對於其他系統都明顯的高出許多。而其他的環氧樹脂因為在結構上的差異不大，所以在相同的硬化劑硬化後材料的 Tg 點皆差距不大。

### 3-4-1-3 結論

一般認為在材料中加入 S 原子有增韌的效果，Tg 點往往會比較低，但本實驗在分子設計上導入硫原子的同時選用了雙苯環的結構，使得 Tg 沒有想像中來的低，可提高其應用的價值，而 CA 以當量比為 1:1 與環氧樹脂反應的交聯密度相當低，可以加入其他硬化劑，使環氧樹脂完全硬化，提高 Tg 點。

### 3-4-2 TMA熱機械分析

尺寸的安定性對熱固性環氧樹脂在加工上非常重要，尺寸安定性佳能確保元件在組裝製程中良率的提高。硬化後樹脂的熱膨脹係數是以熱機械分析法(TMA)來測定，一般而言大部份材料之尺寸會隨著溫度之升高而增加，當溫度到達玻璃轉移溫度，其熱膨脹係數會有較大的變化。後圖3-55至3-64為各交聯產物的TMA曲線圖，熱膨脹係數列於Table.3-12。

Table.3-12 交聯產物之TMA分析結果

環氧樹脂硬化系統	CTE ( $\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$ )
830LVP/CA	77.94
Epoxy /CA	82.76
Epoxy /CA	80.58
Epoxy /CA	73.63
Epoxy /CA	67.44
Epoxy /CA	81.48
Epoxy /CA	58.55
Epoxy /CA	54.25
Epoxy /CA	53.76
Epoxy /CA	77.57

### 3-4-3 熱重分析儀(TGA)的分析結果

由TGA結果中材料重量隨溫度上升的損失情形可得到材料開始裂解時的溫度、裂解速率隨溫度的變化、裂解殘餘量等特性值，以瞭解材料的耐燃性。一般在應用上取重量損失在百分之五的溫度作為裂解溫度的比較，所以本實驗比較了重量損失百分之五時的溫度，並比較500°C時的殘餘重量，整理於Table.3-13。後圖3-65至3-71為各比較系統的T-G曲線圖。

Table.3-13 交聯產物之TGA分析結果

Epoxy System	5% weight loss temp. ( )	Residue Weight (%) at 500°C
830LVP/CA	343.6	30.6
Epoxy /CA	311.3	28.0
Epoxy /CA	330.3	21.9
Epoxy /CA	302.8	35.6
Epoxy /CA	295.6	31.1
Epoxy /CA	316.7	27.3
Epoxy /CA	293.6	34.3
Epoxy /CA	272.3	31.2
Epoxy /CA	288.4	23.9
Epoxy /CA	271.5	44.0
Epoxy /CA	318.5	52.4
Epoxy /CA	318.0	50.3

由於本論文的環氧樹脂皆為雙苯環的結構，即使導入硫原子抗熱性也比一般的脂肪族的C-S鍵高許多，整體而言都有不錯的抗熱性，在高溫殘留率的方面，Epoxy 有最佳的耐燃性，初步判斷是由於苯環C-S鍵與C-O鍵，在比較高的溫度下才會裂解，又因為硫原子的分子量為氧原子的兩倍，故Epoxy 系統有比較高的高溫殘留率。以下為不同硬化劑或不同種類的環氧樹脂之間裂解圖形的深入比較。

#### 3-4-3-1 相同環氧樹脂不同硬化劑的比較

分析比較5%的重量損失溫度，我們發現相同環氧樹脂系統不同的硬化劑皆有下列一致的結果，CA<sub>1</sub> > CA<sub>2</sub> > CA<sub>3</sub> > CA<sub>4</sub>。顯示CA<sub>1</sub>與CA<sub>2</sub>與環氧樹脂硬化完的材料有較好的抗熱性，而在500 的重量殘留率方面，我們發現CA<sub>1</sub>系統皆有50%以上的殘留量，具有最高的耐燃特性，推斷主要是由於雙苯環的C-S鍵與C-O鍵在比較高的溫度下才會裂解，因而使得500 的重量殘留率可達50%以上。

#### 3-4-3-2 相同硬化劑不同環氧樹脂的比較

分析比較5%的重量損失溫度，我們發現不同環氧樹脂相同硬化劑皆有下列一致的結果，830LVP > Epoxy<sub>1</sub> > Epoxy<sub>2</sub> > Epoxy<sub>3</sub>。顯示830LVP與Epoxy<sub>1</sub>有較好的抗熱性，而在500 的重量殘留率方

面，我們發現Epoxy 在各比較系統皆有最高的重量殘留率，初步判斷是由於苯環C-S鍵與C-O鍵，在比較高的溫度下才會裂解，又因為硫原子的分子量為氧原子的兩倍，故Epoxy 系統有比較高的高溫殘留率。

### 3-4-3-3 結論

本論文配方系統中皆有一定水準的抗熱性，不至於因為有硫原子的存在使得材料熱性質變差太多，至於對於裂解的動力學可再做進一步的探討，以更加確定裂解機制。



## 第四章 結論

在結構改質對物性影響的研究方面所得結論如下：

1. 在折射率方面，由於硫原子的導入成功的提升了材料的折射率，本研究並同時發現芳香環的含量也是影響折射率的重要因素，Epoxy /CA 這組配方在含硫量以及含芳香環的比例，皆為所有配方中較高的，也因此擁有最高的折射率(1.7328)，由於本實驗導入硫原子以及芳香環，故材料都有不錯的折射率。而在本實驗所合成的環氧樹脂中Epoxy 為含硫量最高者，所以含有Epoxy 的配方系統皆有較高的折射率。
2. 在光穿透方面，本論文的所有系統在一般可見光(400nm~700nm)的穿透度皆可以達到80%以上甚至90%。而CA 為所有硬化劑中在光穿透方面表現最好的。
3. 在TGA的結果顯示，本論文配方系統中皆有一定水準的抗熱性，主要是由於本論文的環氧樹脂皆為雙苯環的結構，即使導入硫原子抗熱性也比一般的脂肪族的C-S鍵高許多，整體而言都有不錯的抗熱性不至於因為有硫原子的存在使得材料熱性質變差太多，在5%的重量損失溫度都在270°C 以上。

CA 是雙官能基的硫醇，而與雙環氧基的環氧樹脂系統以當量比為1：1反應，並不能讓環氧樹脂完全交聯而容易形成一線性高分子。由此可知仍需配上其他硬化劑(例如酸酐硬化劑)方能使環氧樹脂交聯完全。

針對環氧樹脂與 CA 的 DSC 放熱峰分析由 **Figure.3-20 至 3-22** 可以發現其放熱峰是一個雙峰的型態，由 FT-IR 追蹤硬化分析結果推斷由此構型上的快速平衡，造成有兩種官能基的反應造成 DSC 放熱峰為雙峰的可能性較大。當然本身的三級胺結構還是有催化的效果。關於此類的動力學可以再深入的探討以更加確定造成其雙峰的原因。



## 第五章 參考文獻

1. N. Murata, Proceedings – *Electronic Components and Technology Conference*, May 25-28 1998, IEEE, 1178-1185.
2. N. Murata, *Journal of Adhesion*, 1991, 35, 251-267.
3. N. Murata ; S. Nishi ; S. Hosono, *Journal of Adhesion*, 1996, 59, 39-50.
4. Skeist, *Handbook of Adhesives*, 3rd edi.
5. *Chinese Journal of Applied Chemistry* Vol.18 No.5 May 2001, 342-346.
6. 林金雀，”全球環氧樹脂市場概況”，化工資訊，2000，7。
7. 桓內弘著，賴耿陽譯，環氧樹脂應用實務，復漢出版社。
8. 黃滄閔，新穎雙官能環氧樹脂之合成與特性探討，國立成功大學化學工程研究所碩士論文，2001。
9. J. B. Enns, J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 2567, 1983.
10. M. A. Acitelli, R. B. Prime, and E. Sacher, *Polymer*, 12, 335, 1971 ,
11. R. B. Prime, *Polymer*, 13, 455, 1972.

12. J. F. Harrod, *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, S63, 1962.
13. L. Schechter, J. Wynstra, and R. P. Kurkijy, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 94, 1956.
14. D. Thomas, R. David, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 821, 1982.
15. M. Antonio, M. Jovan, P. Elim, and C. F. Cheu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 3761, 1986.
16. M. A. Golub, N. R. Lerner, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 5215, 1986.
17. H. Batzer, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 19, 601, 1975.
18. N. S. Scheider, J. F. Sprouse, and G. L. Hagnauer, *Polym. Eng. Sci.*, 19, 304, 1979.
19. A. D. Nam, J. C. Seferis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1555, 1993.
20. T. H. Haiiah, A. C. Su, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 165, 1992.
21. C. C. Riccardi, H. E. Adabbo, and R. J. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 2481, 1984.
22. R. A. Fava, *Polymer*, 9, 137, 1968.
23. M. E. Ryan, A. Dutta, *Polymer*, 20, 203, 1979.
24. P. Peyser, W. D. Bascom, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 2359, 1977.

25. 傅雅卿，高折射率環氧樹脂之合成及其物性研究，台灣大學材料科學研究所碩士論文，2001。
26. J. C. Seferis , *Polymer Handbook*, 3rd ed.; J. Brandrup , E.H. Immergut , Eds ; Wiley-Interscience: New York, 1980, 451-461.
27. D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 4th ed.; Elsevier: Ch 10,59 p287-320, New York, 1997.
28. J. C. Seferis , *Polymer Handbook*, 3rd ed.; J. Brandrup , E.H. Immergut, Eds ; Wiley-Interscience: New York, 1980, 451-461.
29. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st.; Weast, R. C., Astle, M. J., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2000.
30. A .Harumichi, K. Yoshinobu *JP 10 130 250* 1998.
31. Kinmura(金村芳信).*CN 1 046 741A*,1990.
32. Ling Long(玲瓏) *HuaGong Xinxing Cailiao(化工新型材料)*, 1994,12,1。
33. M. Hiroyuki, O. Koki, I. Masao,et al.*JP 11 256 038*,1999.
34. A. Akikazu, T. Motoharu, T. Kenichi *EP 761 665*,1997.
35. B. WANG, G. L. WILKES, New High Refractive Index Organic/Inorganic Hybrid Materials from Sol-Gel Processing *Macromolecules* 1991,24, 3449-3450.

36. R. M. Davis ; V. J. Nagpal ; S.B. Desu , *J. Mater. Res.*,1995, 10, 12, 3068.
37. U. W. Suter ; Kyprianidou-Leodidou T. ; W. Caseri,*J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 8992-8997.
38. Suter, U. W.; Kyprianidou-Leodidou T.; W. Caseri, *J. of Mater. Res.*, 1997, 12, 8, 2198.
39. R. A. Gaudiana ; H. G. Rogers ,*Macromolecules*, 1985, 18,1058-1068.
40. S. A. Jenekhe ; C. J. Yang , *Chem. Mater.*, 1994, 6, 196-203.
41. H. R. Allcock ; M. Olshavsky, , *Macromolecules*, 1995, 28, 6188-6197.
42. H. R. Allcock ; M. Olshavsky ,*Macromolecules*, 1997, 30, 4179-4183.
- 43.C. P. Reghunadhan Nair , K. Krishnan , K. N. Ninan. *Thermochimica acta* 2000; 359:pp61-67.
- 44.T. Ozawa. *Journal of Thermal Analysis* 1976; 9: pp.369-373.
45. L. Donald Pavia, Gary M.Lampman,George S.Kriz,Jr. *Introduction To Spectroscopy : A Guide for Students of Organic Chemistry* : pp.183-220.
- 46.MITSUI CHEM INC, *JP 15 049 42X*, 1989.
47. MITSUI CHEM INC, *JP 2000 256 463*, 2000.

48. MITSUI CHEM INC, *JP 2001 163 878*, 2001.

49. NIPPON KAYAKUKU, *JP51 633 29A*, 1993.

50. SEIKO EPSON CORP, *JP92 728 41A*, 1997.

51. SEIKO EPSON CORP, *JP2000 053 761*, 2000.

52. HEWLETT-PACKARD CO, *US 5777433*, 1998.

