

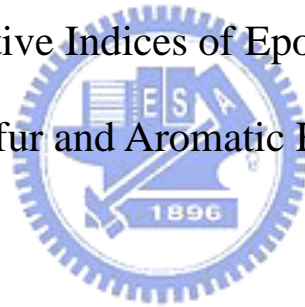
國立交通大學

應用化學所

碩士論文

含硫與芳香環之高折射率環氧樹脂之研究

Study on the Refractive Indices of Epoxy Resins Containing
Sulfur and Aromatic Rings



研究生：周毓棟

指導教授：林木獅博士

中華民國九十四年六月

含硫與芳香環之高折射率環氧樹脂之研究

Study on the Refractive Indices of Epoxy Resins

Containing Sulfur and Aromatic Rings

研究生：周毓棟

Student : Yu-Dong Chou

指導教授：林木獅 博士

Advisor : Dr. Mu-Shin Lin

國立交通大學

應用化學研究所



A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Applied Chemistry

June 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年六月

Study on the Refractive Indices of Epoxy Resins Containing Sulfur and Aromatic Rings

Student : Yu-Dong Chou

Advisor : Dr. Mu-Shin Lin

Instituted of Applied Chemistry
National Chiao Tung Univeris

Abstract

Epoxy resins with high refractive indices could be used as optical adhesives for optoelectronics and electro-optical equipment assemblies. This research deals with epoxy resins by way of molecular designs, with different associations of Epoxy I、II、III and commercially available epoxy 830LVP. Experimental results indicated that sulfur and aromatic ring contents both played positive roles to the reflective indices of materials.

The refractive indices of these epoxy resins were measured at 589 nm and the transmittance at visible region. The relationship of sulfur content and refractive index, was found to follow $R.I.=1.54619+0.00298S+6.95003E^{-5}S^2$. While that of aromatic rings and refractive index obeys $R.I.=1.49609+0.00207B+1.59918E^{-5}B^2$. Optical property ,as well as thermal properties studied by TGA, DSC and TMA indicate that these materials are permissible to be applied as optical adhesives for optoelectronic and electro-optical equipment assemblies.

含硫與芳香環之高折射率環氧樹脂之研究

研究生：周毓棟

導教授：林木獅 博士

國立交通大學應用化學所

摘要

鑑於高折射率環氧樹脂在光學元件組裝程序中可作為光學接著劑的發展潛力，本研究以分子結構設計方式，將 Epoxy I、II、III 與商品環氧樹脂 830LVP 作不同的組合，由這些配方探討硫含量與芳香環的比例對於折射率及其他物性的影響。

測試材料對波長為 589 nm 的折射率及在可見光區域的穿透性得到此材料的光學性質。硫含量對折射率的影響，可得 $R.I.=1.54619+0.00298S+6.95003E^{-5}S^2$ 。芳香環對折射率的影響，可得 $R.I.=1.49609+0.00207B+1.59918E^{-5}B^2$ 。熱性質以 TGA、DSC 及 TMA 研究，發現此等亦有良好的熱性質。

致謝

本論文得以完成，完全承蒙於恩師 林木獅博士兩年來的細心指導，在此致上最崇高的敬意。

感謝口試委員 李選能教授、 黃華宗教授以及 林金福教授能在百忙之中費心審查論文，並提供作學問的金玉良言。

感謝學長天哥在實驗上給予我諸多的指導與幫忙；感謝學長王 Sir 在實驗上提供的意見；感謝學長俊豪、阿澍、小蘇，在我一踏進這實驗室給我的教導；也感謝學長張董的照顧；還有三個學弟吳大、老人祥、小施，你們讓這實驗室熱鬧不少，也幫了我不少忙，謝啦！

也感謝在實驗過程中，幫忙我的田博，NMR 張小姐，MASS 李小姐，及一些同學們。

還有感謝這兩年來，陪我一起度過的好友們哈比人、月杏、大秉、俊竹、俊宏、立民…等等，還有學弟妹阿嚕咪、阿川…，你們讓我的研究生生活增色不少，也給了我不少生活上的意見，多謝你們啦！！

最後要感謝我的父母，謝謝您們在生活及精神上給我的支持，讓我可以順利的完成我的學業。

目錄

英文摘要.....	i
中文摘要.....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	ix
圖目錄.....	x
一 序論.....	1
1-1 環氧樹脂.....	1
1-1-1 環氧樹脂介紹.....	1
1-1-2 環氧樹脂特性.....	1
1-1-3 環氧樹脂硬化.....	2
1-1-4 環氧樹脂硬化之流變行為與動力學.....	3
1-1-5 環氧樹脂與酸酐類硬化劑.....	5
1-2 高折射率材料.....	7
1-2-1 高分子折射率.....	7
1-2-2 高折射率有機材料.....	7
1-3 高折射率環氧樹脂的應用.....	10
1-3-1 作為LED的封裝材料.....	10

1-3-2	光學接著劑.....	12
1-3-3	光學鏡片.....	15
1-4	文獻回顧.....	16
1-4-1	含硫環氧樹脂.....	16
1-4-1-1	含硫環氧樹脂.....	16
1-4-1-2	環硫型光學樹脂.....	16
1-4-2	其他商業上以硫原子提高高分子折射率.....	18
1-4-3	使用複合材料方式.....	18
1-4-4	由高分子著手.....	20
1-5	研究動機.....	23
二	實驗.....	24
2-1	實驗材料.....	24
2-1-1	環氧樹脂系統.....	24
2-1-2	其他實驗相關藥品.....	27
2-2	實驗儀器與設備.....	28
2-3	合成環氧樹脂.....	31
2-4	環氧當量滴定.....	35
2-5	合成化合物的鑑定.....	37
2-5-1	$^1\text{H-NMR}$ 核磁共振光譜.....	37



2-5-2 ^{13}C -NMR核磁共振光譜.....	37
2-5-3 紅外線光譜分析.....	37
2-6 交聯行為分析.....	38
2-6-1 硬化反應配方.....	38
2-6-2 動態 DSC 分析.....	39
2-6-3 交聯過程 FT-IR 分析.....	39
2-7 試片製作.....	40
2-7-1 UV/VIS Transmission 測量試片製作.....	40
2-7-1-1 石英玻璃基材的清洗.....	40
2-7-1-2 UV/VIS Transmission 試片製作.....	40
2-7-2 折射率測量試片製作.....	40
2-7-3 熱分析試片.....	41
2-8 交聯後材料性質測試.....	42
2-8-1 熱重分析儀(TGA)分析.....	42
2-8-2 熱膨脹係數的測試(TMA).....	42
2-8-3 微差熱掃描卡計(DSC).....	42
2-8-4 凝膠分率(Gel fraction)測試.....	42
2-8-5 折射率測試.....	43
2-8-6 透明度測試(UV/VIS Transmission).....	43

2-8-7 密度測試.....	43
三 結果與討論.....	44
3-1 環氧樹脂之合成與鑑定.....	44
3-1-1 Epoxy I	44
3-1-1-1 合成流程.....	44
3-1-1-2 結構鑑定分析.....	44
3-1-1-3 結果整理.....	45
3-1-2 Epoxy II	45
3-1-2-1 合成流程.....	45
3-1-2-2 結構鑑定分析.....	45
3-1-2-3 結果整理.....	46
3-1-3 Epoxy III	47
3-1-3-1 合成流程.....	47
3-1-3-2 結構鑑定分析.....	47
3-1-3-3 結果整理.....	48
3-2 環氧樹脂的交聯行為.....	49
3-2-1 硬化配方.....	49
3-2-2 硬化條件.....	51
3-2-3 紅外線光譜分析.....	53



3-2-4 凝膠分率分析.....	54
3-2-5 密度分析.....	55
3-3 交聯產物光學分析.....	57
3-3-1 光穿透度探討.....	57
3-3-2 折射率分析.....	61
3-3-3 濕度分析.....	64
3-4 交聯產物熱分析.....	64
3-4-1 玻璃轉移溫度.....	64
3-4-2 TMA 熱機械分析.....	66
3-4-3 TGA 熱重損失分析.....	67
四 結論.....	69
五 參考文獻.....	71



表目錄

Table. 1-1 Comparison of Optical Material.....	8
Table 1-2 Comparisons of Refractive Indices of Inorganic and Organic Materials.....	9
Table. 1-3 Merits of Adhesives for Optical Application.....	14
Table 1-4 The relationships between the refractive index of resins and the edge thickness and mass of spherical lenses.....	15
Table. 3-1 Components of Epoxy Systems.....	50
Table. 3-2 The Maxium Exothermic Temp. of Epoxy Systems.....	51
Table. 3-3 Curing Conditions of Epoxy Systems.....	52
Table. 3-4 Results of Gel Fraction of Epoxy Systems.....	54
Table. 3-5 Densities of Epoxy Systems.....	56
Table. 3-6 Results of UV/VIS Transparency of Epoxy Systems.....	59
Table. 3-7 Results of UV/VIS Transparency of Epoxy Systems.....	60
Table. 3-8 Refractive Indices of Epoxy Systems.....	62
Table.3-9 Refractive Indices of Epoxy Systems.....	64
Table. 3-10 Tg of Epoxy Systems.....	65
Table. 3-11 Thermal Expansion Coefficients.....	67
Table. 3-12 TGA Results of Epoxy Systems.....	68

圖目錄

Figure.1-1 Gillham's TTT(Time-Temperature-Transformation) Diagram.....	5
Figure.1-2 Reaction mechanism of anhydride cured epoxy resin.....	6
Figure.1-3 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 ₂	19
Figure.3-1 1H NMR Spectrum of Epoxy	74
Figure.3-2 13C NMR Spectrum of Epoxy	75
Figure.3-3 IR Spectrum of Epoxy	76
Figure.3-4 MASS Spectrum of Epoxy	77
Figure.3-5 1H NMR Spectrum of Epoxy	78
Figure.3-6 13C NMR Spectrum of Epoxy	79
Figure.3-7 IR Spectrum of Epoxy	80
Figure.3-8 MASS Spectrum of Epoxy	81
Figure.3-9 1H NMR Spectrum of Epoxy	82
Figure.3-10 13C NMR Spectrum of Epoxy	83
Figure.3-11 IR Spectrum of Epoxy	84
Figure.3-12 MASS Spectrum of Epoxy	85
Figure.3-13 Dynamic DSC Thermogram of System 1, 830LVP/Epoxy I /CA I = 1/0/1.....	86
Figure.3-14 Dynamic DSC Thermogram of System 1, 830LVP/Epoxy I /CA I = 0.75/0.25/1.....	87
Figure.3-15 Dynamic DSC Thermogram of System 1,	

830LVP/Epoxy I /CA I = 0.5/0.5/1.....	88
Figure.3-16 Dynamic DSC Thermogram of System 1,	
830LVP/Epoxy I /CA I = 0.25/0.75/1.....	89
Figure.3-17 Dynamic DSC Thermogram of System1,	
830LVP/Epoxy I /CA I = 0/1/1.....	90
Figure.3-18 Dynamic DSC Thermogram of System 2,	
830LVP/Epoxy II /CA I = 0.75/0.25/1.....	91
Figure.3-19 Dynamic DSC Thermogram of System 2,	
830LVP/Epoxy II /CA I = 0.5/0.5/1.....	92
Figure.3-20 Dynamic DSC Thermogram of System 2,	
830LVP/Epoxy II /CA I = 0.25/0.75/1.....	93
Figure.3-21 Dynamic DSC Thermogram of System 2,	
830LVP/Epoxy II /CA I = 0/1/1.....	94
Figure.3-22 Dynamic DSC Thermogram of System 3,	
Epoxy II /CA II /CA I = 1/0.1/0.9.....	95
Figure.3-23 Dynamic DSC Thermogram of System 3,	
Epoxy II /CA II /CA I = 1/0.25/0.75.....	96
Figure.3-24 Dynamic DSC Thermogram of System 3,	
Epoxy II /CA II /CA I = 1/0.5/0.5.....	97
Figure.3-25 Dynamic DSC Thermogram of System 4,	
830LVP/Epoxy III /CA I = 0.75/0.25/1.....	98
Figure.3-26 Dynamic DSC Thermogram of System 4,	

830LVP/Epoxy III/CA I = 0.5/0.5/1.....	99
Figure.3-27 Dynamic DSC Thermogram of System 4,	
830LVP/Epoxy III/CA I = 0.25/0.75/1.....	100
Figure.3-28 Dynamic DSC Thermogram of System 4,	
830LVP/Epoxy III/CA I = 0/1/1.....	101
Figure.3-29 Dynamic DSC Thermogram of System 5,	
Epoxy III/CA III/CA I = 1/0.1/0.9.....	102
Figure.3-30 Dynamic DSC Thermogram of System 5,	
Epoxy III/CA III/CA I = 1/0.2/0.8.....	103
Figure.3-31 Dynamic DSC Thermogram of System 5,	
Epoxy III/CA III/CA I = 1/0.25/0.75.....	104
Figure.3-32 IR Spectrum of 830LVP Curing.....	105
Figure.3-33 IR Spectrum of System 1 Curing.....	106
Figure.3-34 IR Spectrum of System 2 Curing.....	107
Figure.3-35 IR Spectrum of System 3 Curing.....	108
Figure.3-36 IR Spectrum of System 4 Curing.....	109
Figure.3-37 IR Spectrum of System 5 Curing.....	110
Figure.3-38 UV-VIS Spectrum of System 1, 830LVP/Epoxy I /CA I =	
(a)1/0/1, (b)0.75/0.25/1, (c)0.5/0.5/1, (d)0.25/0.75/1, (e)0/1/1...	111
Figure.3-39 UV-VIS Spectrum of System 2, 830LVP/Epoxy II /CA I =	
(a)0.75/0.25/1, (b)0.5/0.5/1, (c)0.25/0.75/1, (d)0/1/1.....	112
Figure.3-40 UV-VIS Spectrum of System 3, Epoxy II /CA II/CA I =	
(a)1/0.1/0.9, (b)1/0.25/0.75, (c)1/0.5/0.5.....	113

Figure.3-41 UV-VIS Spectrum of System 4, 830LVP/Epoxy III/CA I =
(a)1/0/1, (b)0.75/0.25/1, (c)0.5/0.5/1, (d)0.25/0.75/1, (e)0/1/1...114

Figure.3-42 UV-VIS Spectrum of System 5, Epoxy III/CA III/CA I
(a)1/0.1/0.9, (b)1/0.2/0.8, (c)1/0.25/0.75.....115

Figure.3-43 Refractive index versus sulfur content(S), which follows
 $R.I.=1.54619+0.00298S+6.95003E^{-5}S^2$ 63

Figure.3-44 Refractive index versus weight percentage of aromatic
ring(B), which follows
 $R.I.=1.49609+0.00207B+1.59918E^{-5}B^2$ 63

Figure.3-45 DSC Thermograms of System 1, 830LVP/Epoxy I /CA I =
(a)1/0/1, (b)0.75/0.25/1, (c)0.5/0.5/1, (d)0.25/0.75/1, (e)0/1/1...116

Figure.3-46 DSC Thermograms of System 2, 830LVP/Epoxy II/CA I =
(a)1/0/1, (b)0.75/0.25/1, (c)0.5/0.5/1, (d)0.25/0.75/1, (e)0/1/1...117

Figure.3-47 DSC Thermograms of System 3, Epoxy II/CA II/CA I =
(a)1/0.1/0.9, (b)1/0.25/0.75, (c)1/0.5/0.5..... 118

Figure.3-48 DSC Thermograms of System 4, 830LVP/Epoxy III/CA I =
(a)1/0/1, (b)0.75/0.25/1, (c)0.5/0.5/1, (d)0.25/0.75/1, (e)0/1/1...119

Figure.3-49 DSC Thermograms of System 5, Epoxy III/CA III/CA I =
(a)1/0.1/0.9, (b)1/0.2/0.8, (c)1/0.25/0.75.....120

Figure.3-50 TMA Thermogram of
830LVP/Epoxy I /CA I =1/0/1.....121

Figure.3-51 TMA Thermogram of
830LVP/Epoxy I /CA I =0.75/0.25/1.....122

Figure.3-52 TMA Thermogram of	
830LVP/Epoxy I /CA I =0.5/0.5/1.....	123
Figure.3-53 TMA Thermogram of	
830LVP/Epoxy I /CA I =0.25/0.75/1.....	124
Figure.3-54 TMA Thermogram of	
830LVP/Epoxy I /CA I =0/1/1.....	125
Figure.3-55 TMA Thermogram of	
830LVP/Epoxy II /CA I =0.75/0.25/1.....	126
Figure.3-56 TMA Thermogram of	
830LVP/Epoxy II /CA I =0.5/0.5/1.....	127
Figure.3-57 TMA Thermogram of	
830LVP/Epoxy II /CA I =0.25/0.75/1.....	128
Figure.3-58 TMA Thermogram of	
830LVP/Epoxy II /CA I =0/1/1.....	129
Figure.3-59 TMA Thermogram of	
Epoxy II /CA I /CA II =1/0.1/0.9.....	130
Figure.3-60 TMA Thermogram of	
Epoxy II /CA I /CA II =1/0.25/0.75.....	131
Figure.3-61 TMA Thermogram of	
Epoxy II /CA I /CA II =1/0.5/0.5.....	132
Figure.3-62 TMA Thermogram of	
830LVP/Epoxy III /CA I =0.75/0.25/1.....	133

Figure.3-63 TMA Thermogram of	
830LVP/Epoxy III/CA I =0.5/0.5/1.....	134
Figure.3-64 TMA Thermogram of	
830LVP/Epoxy III/CA I =0.25/0.75/1.....	135
Figure.3-65 TMA Thermogram of	
830LVP/Epoxy III/CA I =0/1/1.....	136
Figure.3-66 TMA Thermogram of	
Epoxy III/CA I /CA III =1/0.1/0.9.....	137
Figure.3-67 TMA Thermogram of	
Epoxy III/CA I /CA III =1/0.2/0.8.....	138
Figure.3-68 TMA Thermogram of	
Epoxy III/CA I /CA III =1/0.25/0.75.....	139
Figure.3-69 TGA Thermogram of	
830LVP/Epoxy I /CA I =1/0/1.....	140
Figure.3-70 TGA Thermogram of	
830LVP/Epoxy I /CA I =0.75/0.25/1.....	141
Figure.3-71 TGA Thermogram of	
830LVP/Epoxy I /CA I =0.5/0.5/1.....	142
Figure.3-72 TGA Thermogram of	
830LVP/Epoxy I /CA I =0.25/0.75/1.....	143
Figure.3-73 TGA Thermogram of	
830LVP/Epoxy I /CA I =0/1/1.....	144

Figure.3-74 TGA Thermogram of	
830LVP/Epoxy II /CA I =0.75/0.25/1.....	145
Figure.3-75 TGA Thermogram of	
830LVP/Epoxy II /CA I =0.5/0.5/1.....	146
Figure.3-76 TGA Thermogram of	
830LVP/Epoxy II /CA I =0.25/0.75/1.....	147
Figure.3-77 TGA Thermogram of	
830LVP/Epoxy II /CA I =0/1/1.....	148
Figure.3-78 TGA Thermogram of	
Epoxy II /CA I /CA II =1/0.1/0.9.....	149
Figure.3-79 TGA Thermogram of	
Epoxy II /CA I /CA II =1/0.25/0.75.....	150
Figure.3-80 TGA Thermogram of	
Epoxy II /CA I /CA II =1/0.5/0.5.....	151
Figure.3-81 TGA Thermogram of	
830LVP/Epoxy III /CA I =0.75/0.25/1.....	152
Figure.3-82 TGA Thermogram of	
830LVP/Epoxy III /CA I =0.5/0.5/1.....	153
Figure.3-83 TGA Thermogram of	
830LVP/Epoxy III /CA I =0.25/0.75/1.....	154
Figure.3-84 TGA Thermogram of	
830LVP/Epoxy III /CA I =0/1/1.....	155

Figure.3-85 TGA Thermogram of
Epoxy III/CA I /CA III=1/0.1/0.9.....156

Figure.3-86 TGA Thermogram of
Epoxy III/CA I /CA III=1/0.2/0.8.....157

Figure.3-87 TGA Thermogram of
Epoxy III/CA I /CA III=1/0.25/0.75.....158



第一章 序論

1-1 環氧樹脂

1-1-1 環氧樹脂介紹⁽¹⁾

早在 1930 年代開始便有許多針對環氧樹脂的合成以及化學反應的研究在許多國家進行。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，因第二次世界大戰而未能在美國等取到專利。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，直到現今雖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⁽²⁾。

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 or 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、黏著劑、鑄模品、積層板、複合材料、電子封裝材料，甚至航太材料，它都佔有重要的地位。

1-1-2 環氧樹脂特性

(1) 容易進行交聯 (Cure) 反應，其溫度從 5°C 到 200°C 都有，視其交聯劑的種類不同而有變化。

(2) 低收縮率 (Shrinkage)，環氧樹脂在交聯過程中具有低收縮率

的優點，在反應過程中分子重新排列的程度不大，並且沒有易揮發的副產物產生。

- (3) 高黏著強度 (Adhesion)，由於環氧樹脂化學結構中存在有許多極性的氫氧基以及醚基，因此其黏著性極佳。
- (4) 高機械強度，由於其低收縮率使得殘留的 Stress 以及其他可能減弱其機械性質之因素減到最低。
- (5) 電絕緣性質高，因為交聯反應後的密集結構，可承受高壓電及其產生的熱。
- (6) 抗化學性佳，硬化後對化學藥品的抵抗性隨著硬化劑而異，但因交聯反應後的密集結構，使化學藥品不易與其反應。
- (7) 功能性多，其基本特性可以藉由許多方式改變，例如和別種形式的樹脂混合，選擇不同的交聯劑，改變化學結構或加入填充物 (fillers)，因此其應用的範圍相當廣泛。

1-1-3 環氧樹脂之硬化

環氧樹脂所使用的硬化劑有許多種類，樹脂與硬化劑的混合物的硬化溫度、硬化時間、加工條件、硬化後樹脂成品的性質，依硬化劑的種類而有所不同，故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、三氟化硼-胺複合物。
- (2) 與環氧樹脂官能基反應者：如胺類、酸酐、氰酸酯。

2.依硬化溫度分類

- (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(dicyamdiamide)、氰酸脂(cyanate ether)、無水苯二甲酸等。

1-1-4 環氧樹脂硬化之流變行為與動力學

環氧樹脂是一種熱固型樹脂，其特性是在反應開始後，分子與分子間相互交錯連接起來，分子量迅速上升，最後分子量可達到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，有助於加工程序的選擇。反應過程中有二種現象，一為凝膠化(gelation)、二為玻璃化(vitrification)。凝膠化為熱固型樹脂的特徵，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，因而無法在加工或塑型，但凝膠化並不會阻止反應進行。

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，則反應又繼續進行，直到 T_g 升至硬化溫度或反應完全為止。

1993 年 Gillham⁽³⁾ 提出 Time-Temperature-Transformation (TTT) 樹脂硬化流變圖，如 Figure. 1-1，圖中 T_{g0} 是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，即所謂的非凝膠玻璃區 (ungelled glass region) 故硬化反應無法進行。但 T_{cure} 若在 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候，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。

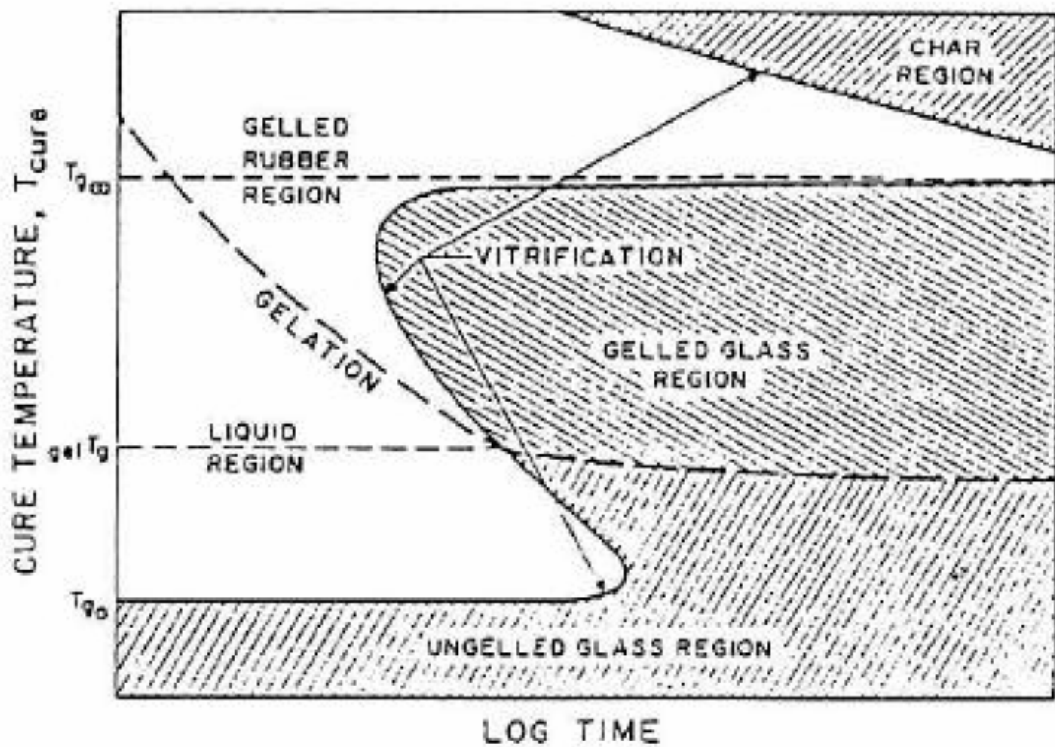


Figure. 1-1 Gillham's TTT(Time-Temperature-Transformation) diagram.

1-1-5 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，Figure. 1-2 為加入三級胺之硬化

反應機構。

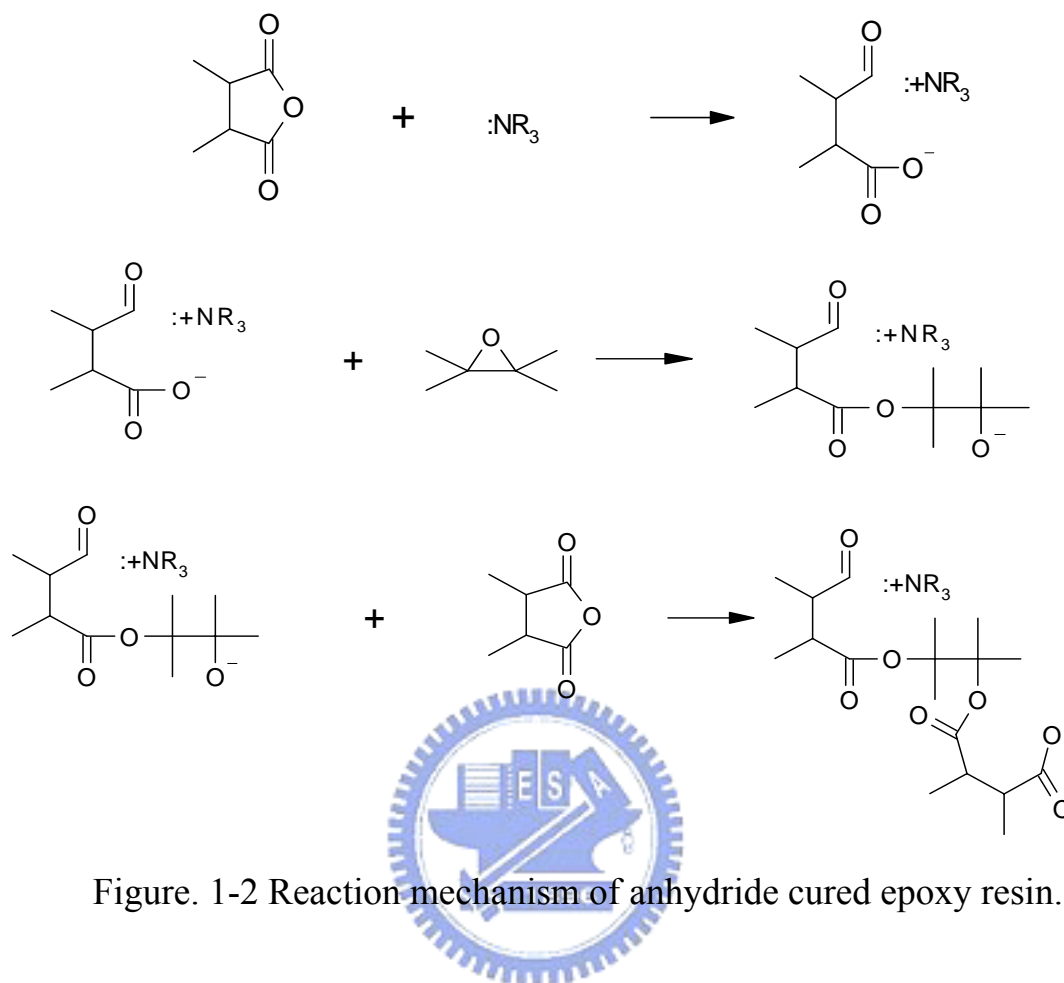


Figure. 1-2 Reaction mechanism of anhydride cured epoxy resin.

1-2 高折射率材料

1-2-1 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^(4,5,6) 可明顯看出：

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

n 為材料的折射率， M 為分子量， ρ 為密度， V 為 molar volume， R_m 為分子 molar refractivity。 (1) 式可化約為：


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

由式(2)可看出材料若有較大的 molar refractivity 及較小的 molar volume 可得較高的折射率。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此式加以判斷。

1-2-2 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亦重要。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)，而且具有高折射率的材料在光學的應用上更有其特殊價值。

Table 1-1 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以無機相為主的玻璃材料，不僅密度大、易脆，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的另一個選擇，有機高分子不僅質輕、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. 1-1 Comparison of Optical Material.

Materials	Advantages	Disadvantages
Inorganic	high RI high Abbe number good thermal property	high density(2.2-3) brittle expensive
Organic	low density tough easy to fabricate low cost	low RI low Abbe number relatively thermally unstable

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 ($n=1.3-1.7$)⁽⁷⁾，Table. 1-2 列出一些有機高分子及無機材料的折射率。

Table 1-2 Comparisons of Refractive Indices of Inorganic and Organic Materials.⁽⁸⁾

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 (α -naphthyl methacrylate)	1.641
	Poly (pentabromophenyl methacrylate)	1.710



1-3 高折射率環氧樹脂的應用

1-3-1 作為LED的封裝材料^(30,31,32)

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，LED 之市場生氣蓬勃、前景看好，唯 LED 應用於上述市勢場需要有高亮度之表現，因此亮度提升為目前最重要開發課題。LED 整體之發光功效主要受到二極體晶片、構裝形式與封裝材料所影響，而隨著磊晶技術進步，二極體晶片內發光效率已達 90%，不過礙於構裝形式與封裝材料的影響，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下降，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，一方面嚴重降低 LED 亮度，另一方面，將轉化為熱能來降低晶片發光功效、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的。

高折射封裝材料對 LED 所帶來的好處作以下的整理：

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

LED 最後所呈現之發光效率主要受到內部發光能力與外部取光效率的影響；晶片的量子轉換效率牽動 LED 內部之出光能力，而外

部取光效率則受到構裝形式與封裝材料的影響。早期 LED 業者皆傾力於提升晶片電光轉換之量子效率，至目前經改善的晶片出光效率已達 90% 以上，成效相當卓越，不過受到外部取光效率的牽制，LED 整體發光效率僅維持在 30% 無法大幅提昇。由此可知，增加外部取光效率是重要的研究課題，而一般外部取光效率不足，大部分歸咎於界面（晶片、封裝材料、空氣）折射率不同所導致的全反射損失效應，目前皆藉由變化構裝形式來提高外部出光效率，不過此法卻限制了 LED 構裝設計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之間折射率的差異，將可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，進而提升 LED 外部取光效率。

2. 降低 LED 內部產生熱能

LED 晶片內部出光效率目前已達 90%，但 LED 整體發光效率卻受到構裝材料牽制僅有 30%，損失的 60% 以全反射吸收等各種形式與 LED(晶片、構裝)內部產生熱能；隨著 LED 功率增加，熱量累積愈為明顯，導致晶片出光效率下降、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。然而，高折射率透明材料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、水氣及熱量，其中熱量之累積隨著未來高功率 LED 的發展不可輕忽，而此效應將造成 LED 內部材料性能下降、使用壽命簡短，所以目前業者皆藉由導熱性佳之構裝形式來促使熱量散逸，但此法實乃治標非治本。若以高折射率材料來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。

1-3-2 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)。

在光電元件中的配裝程序 (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^(9,10,11)。

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、電學性質佳及改質容易等優點，於發展之初就已被開發作為接著劑的使用，現今仍相當廣泛使用的接著劑。一般而言，環氧樹脂的折射率介於 1.50-1.56 左右，若欲作為光學接著劑使用，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，若由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。然而光訊號在通過各個光學元件時，無可避免的必須經過多個不同的界面，為盡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、化學鍵的生成或機械性互鎖 (mechanical interlock), 來緊密連接原本分開的兩物體, 而達黏著目的的材料⁽¹²⁾。

以黏著劑接合的優缺點列於下表。

Table. 1-3 Merits of Adhesives for Optical Application.

Advantages	Disadvantages
<ul style="list-style-type: none">➤ 成本低➤ 接合快, 適用於量產➤ 適用大面積接合	<ul style="list-style-type: none">➤ 黏著強度可能比不上機械式接合強➤ 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、與被接著物良好的黏著力及機械強度、良好熱性質、低膨脹係數、利於加工的黏度、低收縮及低應力等。傳統上用於光學系統的黏著劑有以下幾類：acrylate、epoxy、epoxy acrylate、cyanoacrylate 及 PU acrylate。這些黏著劑依其使用場合不同而對其性質有不同的要求, 對折射率的要求亦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維玻璃而言太高 (1.55)，所以必須藉由結構上的改質來調整其折射率範圍。例如含氟系列環氧樹脂的合成，即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的氟取代基，嘗試不同配方以達有效控制折射率的目標。

1-3-3 光學鏡片

應用在光學鏡片上的製作上，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，高折射率材料應用能減少空間，製作出體積更小更輕的光學組件。

Table. 1-4 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問題。

Table. 1-4 The relationships between the refractive index of resins and the edge thickness and mass of spherical lenses.⁽¹³⁾

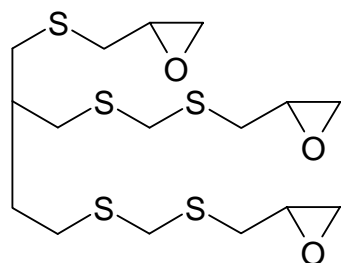
Refractive index	Edge thickness/nm	Lense mass/g
1.50	3.7	6.0
1.55	3.4	5.6
1.60	3.2	5.3
1.66	3.0	5.0

1-4 文獻回顧

1-4-1 含硫環氧樹脂

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，Haruichi⁽¹⁴⁾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 1.63，阿貝數為 39 的高折射率低色散的光學樹脂。



除了在環氧樹脂中引入硫元素來提高樹脂的折射率之外，採用多元硫醇化合物硬化環氧樹脂亦可得到高折射率的光學樹脂。金村方信⁽¹⁵⁾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 1.66，阿貝數為 33 的光學樹脂。

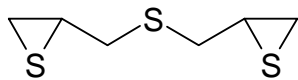
1-4-1-2 環硫型光學樹脂

環硫型光學樹脂是日本新近研發用於光學材料型的高折射率光學樹脂，亦是最近幾年研究較為熱門的一類光學樹脂。它是目前最具實用價值的光學樹脂中折射率最高的，其中 HOYA 公司研發的脂肪族環硫類光學樹脂即將工業化。日本專利 (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

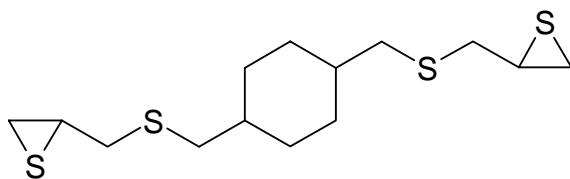
合物來製備高折射率樹脂鏡片材料，由於這類環硫單體含硫量都較高，甚至達 50% 以上，因而使折射率突破了 1.70。

雖然環硫化合物具有較高的折射率，但其本身卻不穩定。環硫化合物的三圓環結構張力較大，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、硫醇及胺等都能引發其聚合⁽¹⁶⁾。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，即為這類研究較少的原因之一。

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，而阿貝數為 35⁽¹⁷⁾。



Akikazu 等還合成了一系列含硫雜環的環硫化合物，可以預見這類樹脂的耐熱性優於直鏈型環硫化合物聚合所得的樹脂。在三級胺的催化下，硬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

MITSUI CHEM INC公司，1989年⁽¹⁸⁾，將epoxy與episulphide進行反應生成polysulfide樹脂，折射率達 1.66 以上，並具有光學穩定性。在 2000年⁽¹⁹⁾，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，以便應用於透鏡或光學元件中。2001年⁽²⁰⁾，將具有-S-CH₂-CH=CH₂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⁽²¹⁾，加入折射率為 1.621 的epoxy oligomer至原本的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。



1-4-3 使用複合材料方式

將有機相與具有高折射率的無機摻和，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，質輕且折射率最高達 1.8。下列舉些例子可供參考。

1991年B. WANG, G. L. WILKES⁽²²⁾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 ether poly(arylene ether

ketone) (PEK) or poly(arylene ether sulfone) (PSF), 測得之refractive index為 1.6-1.76, 下圖為 wt % of TiO_2 對 refractive index 做圖。

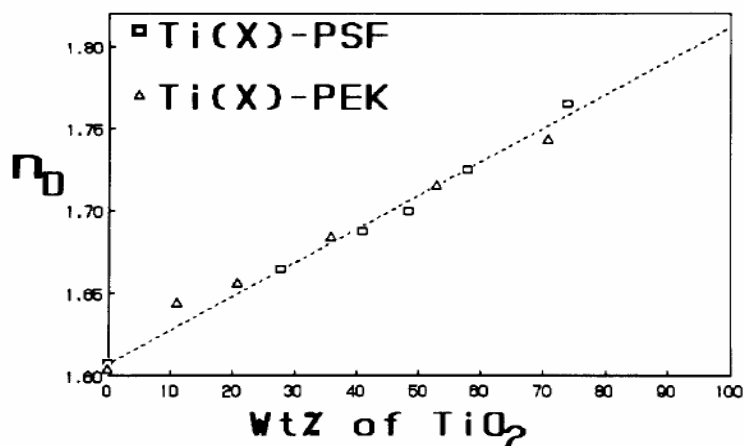


Figure. 1-3 Refractive index of Ti-PSF and Ti-PEK systems with different titanium oxide content where it has been assumed that the titanium tetraisopropoxide is converted to TiO_2 .

1995 年 Davis, R. M. ; Nagpal, V. J.⁽²³⁾ 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 1.483 提升至 1.665。

除此之外, 將無機鹽類、有機染料分子或膠體粒子導入有機的基材內, 這種方式亦可提高折射率。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^(24,25) 等人, 將 lead sulfide particles (PbS), iron sulfide particles (FeS) 導入有機的基材 poly(ethyl ene oxide) PEO, 其折射率範圍介於 1.7-3.9。

1-4-4 由高分子著手

合成主鏈或是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. Roger, R. A. Gaudiana⁽²⁶⁾ 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 Figure. 1-4，其材料折射率介於 1.57-2.07。

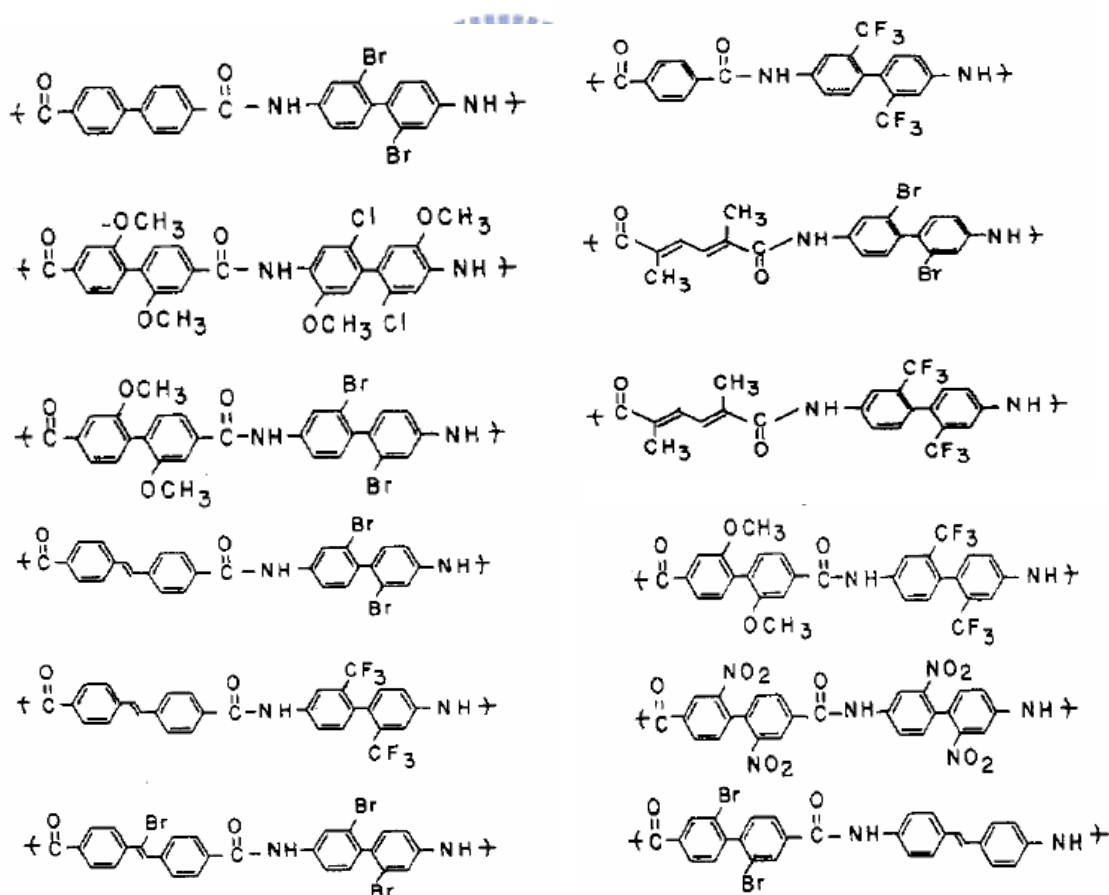


Figure. 1-4

1994 年 Chen-Jen Yang and Samson A. Jenekhe⁽²⁷⁾ 等人合成一系列

之高度共軛polyimides如Figure. 1-5，其材料之折射率介於 1.62-1.88。

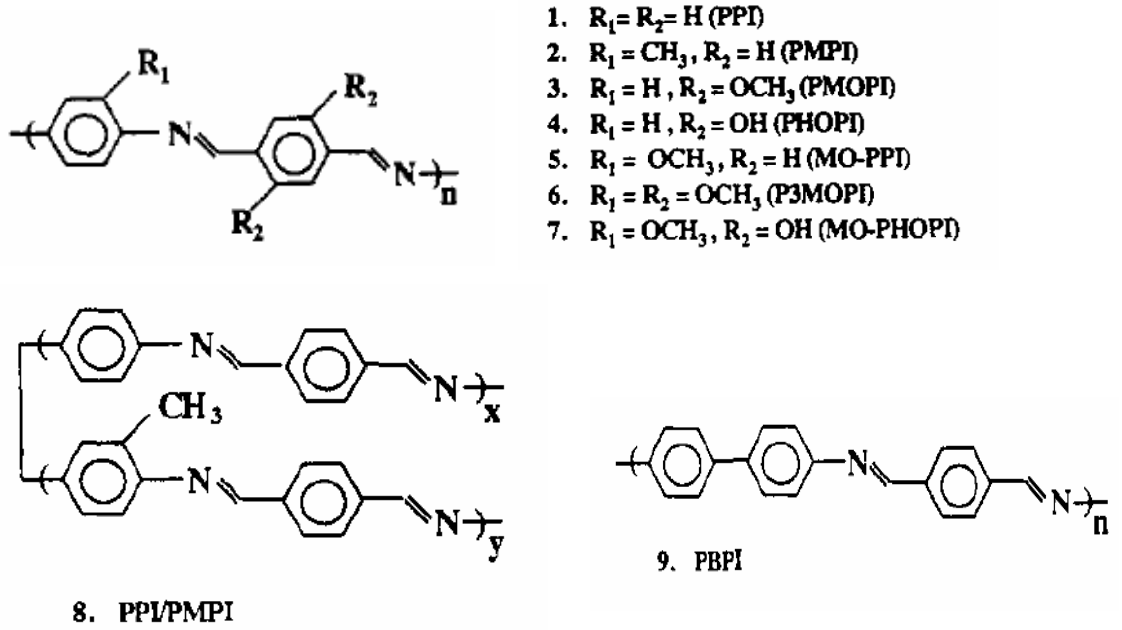


Figure. 1-5

1995 年Michael A. Olshavsky and Harry R. Allcock^(26,27)合成一系列之polyphosphazense如Figure. 1-6，折射率介於 1.618-1.755。

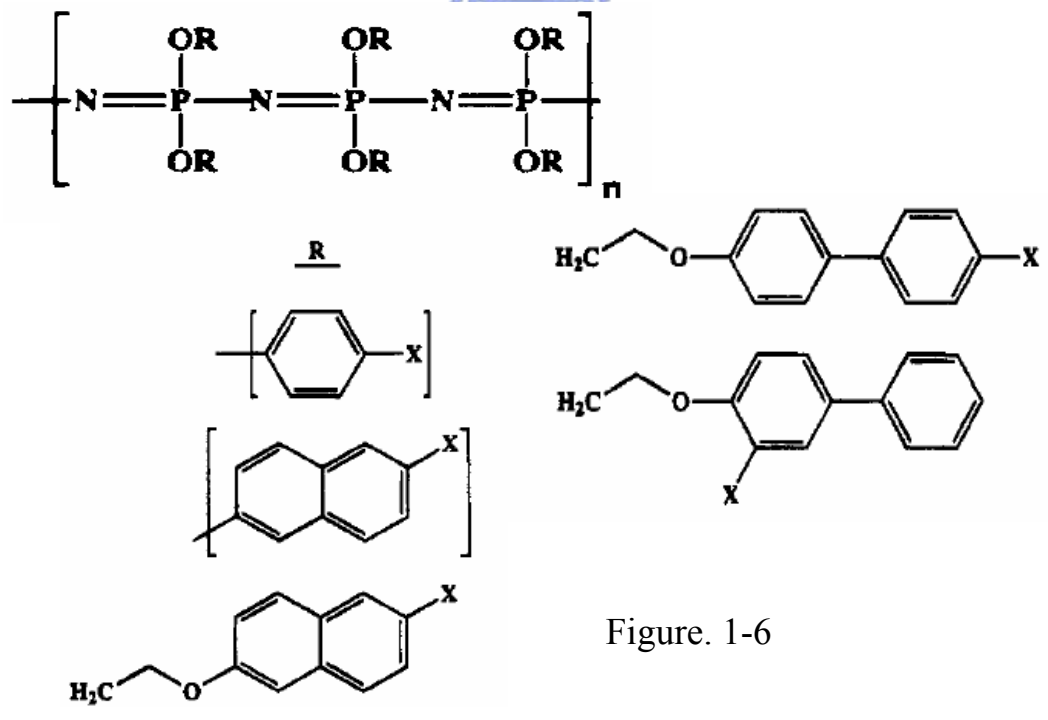


Figure. 1-6

2001 年台大材料所林唯芳實驗室⁽⁶⁾，將環氧樹脂主鏈上導入硬桿

狀 (rigid rod) 結構 biphenol group、naphthalene group 和 azomethine linkage，與酸酐硬化後材料之折射率介於 1.570-1.617。

2004 年本實驗室將環氧樹脂主鏈導入高芳香環的結構，折射率提高至 1.688⁽³⁰⁾；另一則是環氧樹脂主鏈導入硫原子並以高芳香環的硬化劑作為硬化，其折射率可達 1.7328⁽³¹⁾。



1-5 研究動機

近年來，由於顯示器背光源、車用光源、大型看板與一般照明光源全面換裝為 LED，在 LED 應用上需要有高亮度之表現，所以亮度的提升是目前重要的課題。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%，可以看出封裝材料對 LED 亮度的影響。

環氧樹脂由於本身接著強度大、硬化時收縮小、電學性質佳及改質容易等優點，於發展之初即被開發做接著劑及電子封裝材，但一般環氧樹脂其折射率介於 1.50-1.56 左右。

基於上述原因，提高環氧樹脂材料的折射率是重要的課題，在本實驗設計中，將環氧樹脂中導入硫原子跟芳香環，然將其與商品環氧樹脂 830LVP 以不同的比例互相摻混，試圖觀察硫原子與芳香環對折射率的影響，並找出其關係。

第二章 實驗

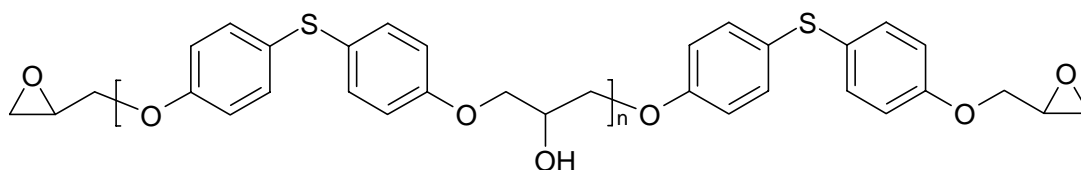
2-1 實驗材料

2-1-1 環氧樹脂系統

環氧樹脂

1. Epoxy I

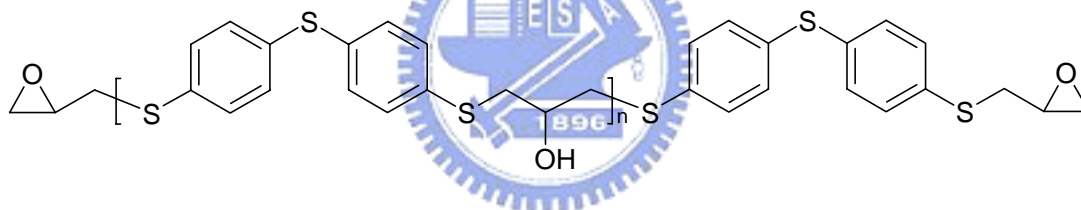
Diglycidyl ether of 4,4'-thiodiphenol



環氧當量：190

2. Epoxy II

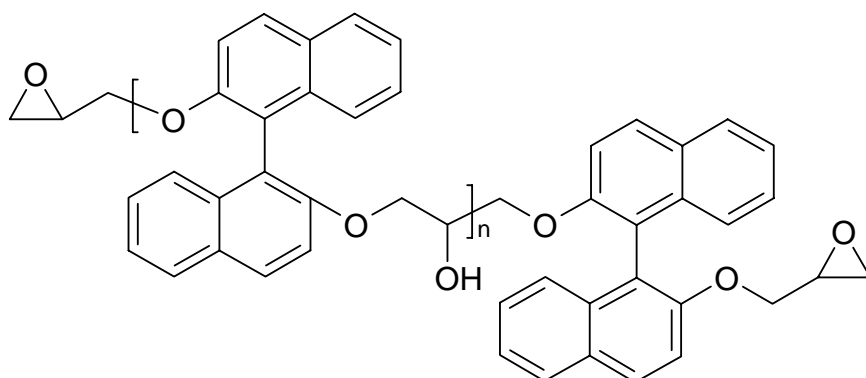
Diglycidyl thioether of 4,4-thiodibenzenethiol



環氧當量：220

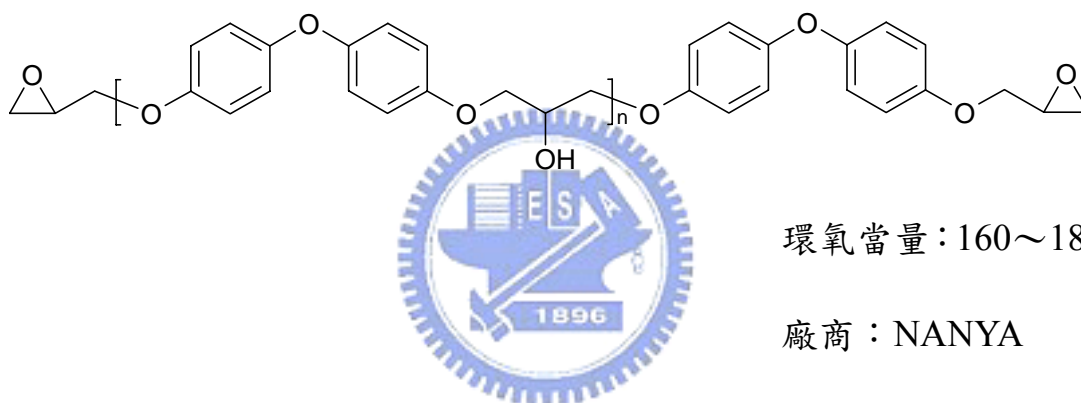
3. Epoxy III

Diglycidyl ether of 2,2'-dihydroxy-1,1'-dinaphthalene



環氧當量：205

4. 環氧樹脂商品：830LVP

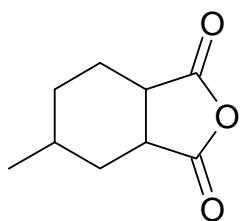


環氧當量：160~180

廠商：NANYA

硬化劑：

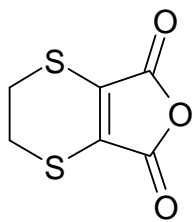
1. CA I : 4-Methyl-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride



分子量：168.19

廠商：Aldrich

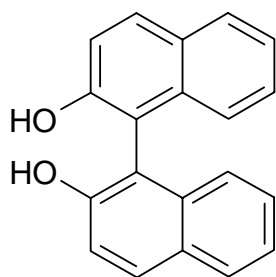
2. CA II : 5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarboxylic anhydride



分子量：188.22

廠商：Aldrich、TCI

3. CA III：1,1'-Bi-2-naphthol



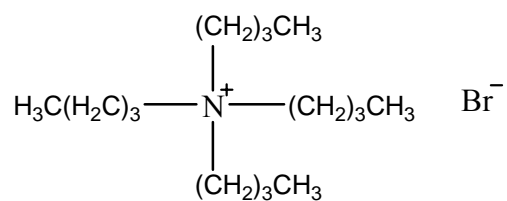
分子量：286.32

廠商：TCI



反應促進劑：

Tetra-n-butylammonium bromide



分子量：322.37

廠商：Lancaster

2-1-2 其他實驗相關藥品：

1.4,4'-Thiodiphenol ($C_{12}H_{10}O_2S$)

廠商：TCI

2.4,4'-Thiobisbenzenethiol ($C_{12}H_{10}S_3$)

廠商：Aldrich

3.Heptane (C_7H_{16})

廠商：TEDIA

4. Epichlorohydrin (C_3H_5ClO)

廠商：JANSSEN CHIMICA

5. Dichloromethane (CH_2Cl_2)

廠商：TEDIA

6. Benzyltriethylammonium chloride (BTEAC) ($C_{13}H_{22}ClN$)

廠商：Merck

7. Sodium hydroxide ($NaOH$)

廠商：SHOWA

8. Pyridine (C_4H_5N)

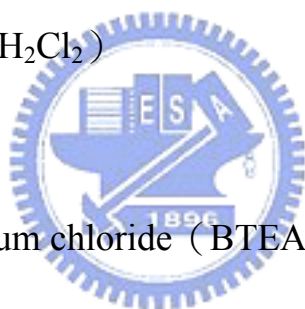
廠商：TEDIA

9. Hydrochloric acid (HCl)

廠商：聯工

10.Ethyl acetate

廠商：TEDIA



11.Hexane

廠商：TEDIA

12.Magnesium sulfate anhydrous (MgSO_4)

廠商：SHOWA

12.H₂O 去離子水

2-2 實驗儀器與設備

1.核磁共振光譜儀 (NMR)：

廠商：Varian

型號：Unity 300 MHz NMR

測試條件：CDCl₃為溶劑，化學位移單位為 δ ppm



2.傅力葉轉換紅外線光譜儀 (FR-IR)

廠商：Nicolet Co.

型號：Avatar 360 FT-IR.

測試條件：Resolution=4 cm⁻¹。圖譜掃描次數為 32 次，光譜的波數記

錄範圍為 400~4000 cm⁻¹。

2.熱重分析儀 (Thermogravimetric Analyze, TGA)

廠商：Du Pont

型號：TA2950

測試條件：於氮氣環境下 (100 mL / min)，以 10°C / min 的升溫速度，

從 30°C 至 800°C 測試之。

3.熱機械分析儀 (TMA)

廠商：Du Pont

型號：TA2940

測試條件：於氮氣環境下 (100 mL / min)，以 10°C / min 的升溫速度，

從 30°C 至 250°C 測試之。

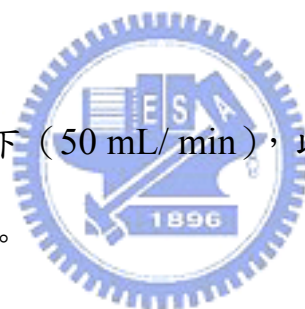
4.微差掃描熱卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

廠商：Seiko Instruments Inc.

型號：DSC200

測試條件：於氮氣環境下 (50 mL / min)，以 10°C / min 的升溫速度，

從 30°C 至 250°C 測試之。



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

型號：HP-8453

測試條件：紀錄範圍為 300 nm ~ 800 nm。

6.折射率儀 (Refractometer)

廠商：ATAGO

型號：DR-M4

測試條件：於 20 至 22°C，以 589 nm 測試之。

7.熔點測試機

廠商：mel-temp

8. 質譜儀 (Mass Spectroscopy)

廠商：MICROMASS

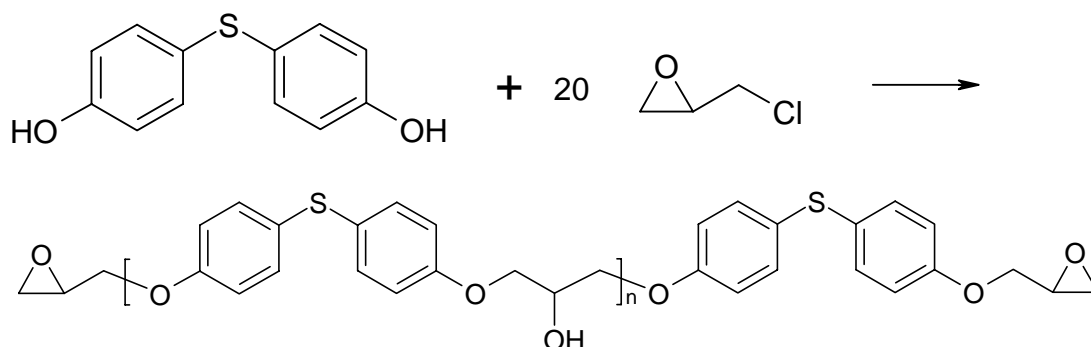
型號：TRIO-2000



2-3 合成環氧樹脂

Epoxy I :

Diglycidyl thioether of 4,4'-thiodibenzenethiol



取化合物 4,4'-Thiodiphenol (21.8 g, 0.10 mol), Epichlorohydrin (160 mL, 2.00 mol), 與相轉移觸媒 BTEAC (Benzyltriethylammonium chloride, 0.22 g, 1 wt%), 置於雙頸瓶中。加熱至 100 °C 迴流攪拌 1 小時, 降溫至 65°C, 將 30% NaOH 水溶液 (10.5 g / 24 mL) 以加料管慢慢滴入, 反應 6 小時。反應結束後, 把沉澱的 NaCl 過濾掉。將此濾液以減壓濃縮機去除過量的 Epichlorohydrin, 再以 Dichloromethane 200 mL 溶解殘留物, 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, 得乳白色結晶固體, 產率: 93%, 熔點: 35~37°C。

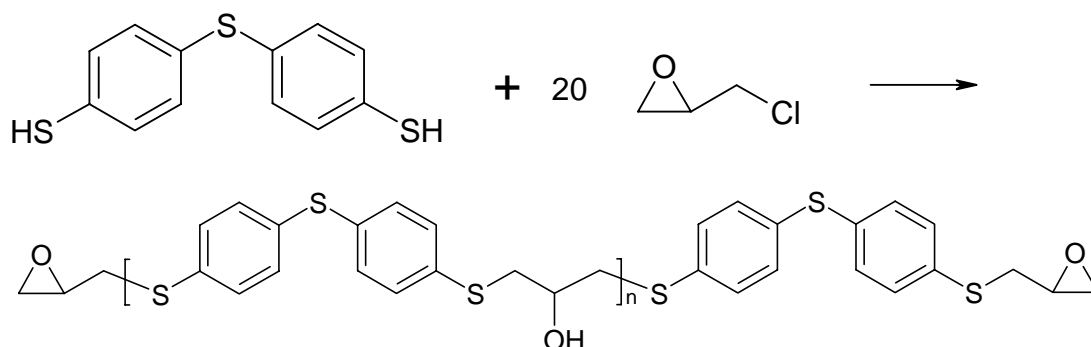
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : 2.74 (m, 2H), 2.89 (m, 2H), 3.33 (m, 2H), 3.90 (m, 2H), 4.21 (m, 2H), 6.85 (d, 4H), 7.26 (d, 4H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : 44.6, 50.0, 68.8, 115.3, 127.9, 132.7,

157.8。

Epoxy II :

Diglycidyl thioether of 4,4-thiodibenzenethiol



取化合物 4,4'-Thiobisbenzenethiol (25.0 g, 0.100 mol), Epichlorohydrin (160 mL, 2 mol), 與相轉移觸媒 BTEAC (Benzyltriethylammonium chloride, 0.250 g, 1 wt%), 置於雙頸瓶中。加熱至 100°C 迴流攪拌 1 小時, 降溫至 65°C, 將 30% NaOH 水溶液 (10.5 g / 24 mL) 以加料管慢慢滴入, 反應 6 小時。反應結束後, 把沉澱的 NaCl 過濾掉。將此濾液以減壓濃縮機去除過量的 Epichlorohydrin, 再以 Dichloromethane 200 mL 溶解殘留物, 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, 可得淡黃色液體, 產率: 91%。

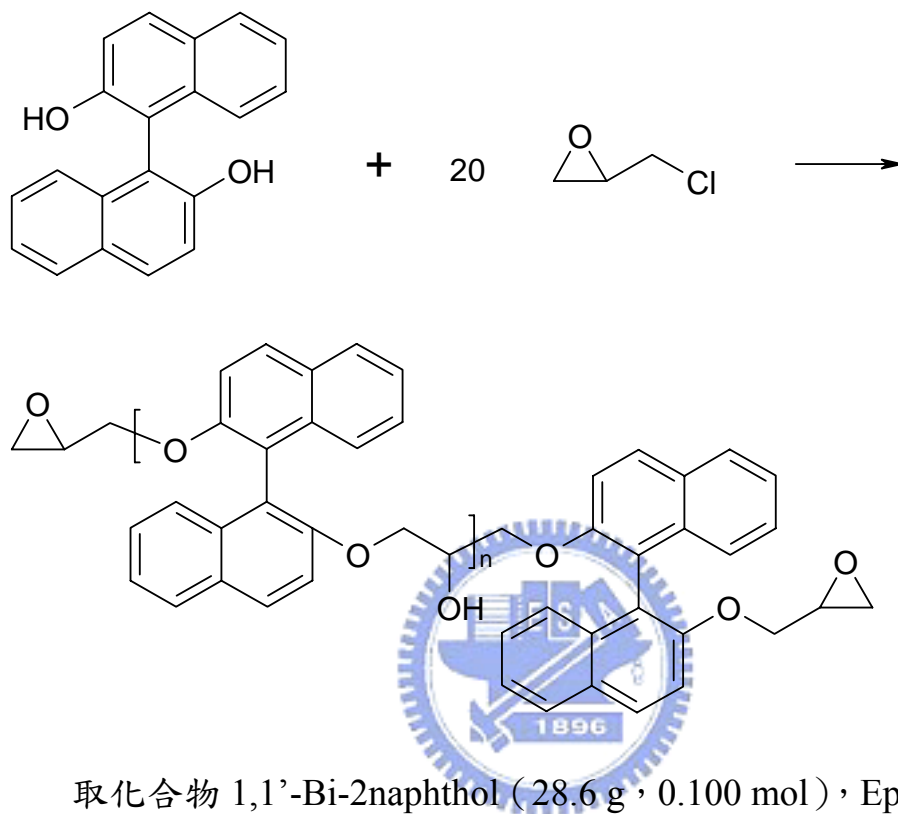
¹H-NMR (CDCl₃, ppm) δ : 2.52 (m, 2H), 2.78 (m, 2H), 2.97 (m, 2H), 3.13 (m, 4H), 7.21 (d, 4H), 7.30 (d, 4H)。

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm) δ : 36.3, 47.1, 50.8, 130.5, 131.3, 133.7,

134.6。

Epoxy III :

Diglycidyl ether of 2,2'-dihydroxy-1,1'-dinaphthalene



取化合物 1,1'-Bi-2naphthol (28.6 g, 0.100 mol), Epichlorohydrin (160 mL, 2.00 mol), 與相轉移觸媒 BTEAC (Benzyltriethylammonium chloride, 0.286 g, 1 wt %), 置於雙頸瓶中。在 100 °C 加熱迴流攪拌 1 小時, 降溫至 65 °C, 將 30% NaOH 水溶液 (10.5 g / 24 mL) 以加料管慢慢滴入, 反應六小時。反應結束後, 把沉澱的 NaCl 過濾掉。將此濾液以減壓濃縮機去除過量的 Epichlorohydrin, 再以 Dichloromethane 200 mL 溶解殘留物, 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, 可得黃綠黏稠液體, 以 EA 做再結晶, 即得白色粉末, 產率: 86%, 熔點: 95~98°C。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : 2.30 (m, 2H), 2.54 (m, 2H) , 2.95 (m, 2H), 4.02 (m, 2H), 4.15 (m, 2H), 7.13 (d, 2H) , 7.23 (t, 2H) , 7.35 (t, 2H) , 7.44 (d, 2H) , 7.85 (d, 2H) , 7.93 (d, 2H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : 44.2, 50.2, 70.4, 115.9, 116.1, 120.5, 123.8, 125.3, 126.3, 127.8, 129.5, 133.9, 153.8。



2-4 環氧當量滴定

本實驗採用常用的鹽酸-吡啶法滴定環氧當量。將 3.3 mL 的濃鹽

酸加入比啉溶劑中，配置成 0.2 N 200 mL 的鹽酸-比啉溶液，接著取氫氧化鈉加入甲醇溶劑中，配成 0.1 N 的標準溶液（以 KHP 標準液滴定而得），滴定液配好之後。

精秤 Epoxy I (diglycidyl ether of 4,4'-thiodiphenol), Epoxy II (diglycidyl thioether of 4,4-thiodibenzenethiol), Epoxy III (diglycidyl ether of 2,2'-dihydroxy-1,1'-dinaphthalene), 各 0.50 g 分別置於 3 個 100 mL 的圓底瓶，加入 25 mL 0.2 N 的鹽酸-比啉溶液，待試樣完全溶解後，置於 115-120 °C 的迴流裝置中，維持 30 分鐘，冷卻至室溫後加入 25 mL 甲醇後則可滴定。

滴定時，以 0.1 N 標準氫氧化鈉溶液滴定之，以 pH-meter 來判斷是否達到滴定終點，則可分別得到滴定試樣的消耗量 V_s 。另取 25 mL 的 0.2 N 的鹽酸-比啉溶液加入 25 mL 甲醇作一組空白實驗，可得到消耗量 V_b 。將實驗所得數據，利用下面的方程式，計算可得到環氧當量 (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)

V_b ：空白實驗消耗量 (mL)

V_s : 滴定試樣消耗量 (mL)

本研究使用的環氧樹脂，Epoxy I : $EEW=190$

Epoxy II : $EEW=220$

Epoxy III : $EEW=205$

商品 830LVP : $EEW=160$



2-5 合成化合物的鑑定

2-5-1 $^1\text{H-NMR}$ 核磁共振光譜

將所合成之化合物溶於含 0.5 wt % TMS 之 d-chloroform 中，以 TMS 在 $\delta = 0$ 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 代表單重峰 singlet，d 代表二重峰 doublet，t 代表三重峰 triplet，m 代表多重峰 multiplet。

2-5-2 ^{13}C -NMR核磁共振光譜

將所合成之化合物溶於含 0.5 wt % TMS之d-chloroform中，以 CDCl_3 在 $\delta = 77$ ppm的位置為內標準進行光譜分析。

2-5-3 紅外線光譜分析

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



2-6 交聯行為分析

2-6-1 硬化反應配方

System 1：將商品樹脂 830LVP 與環氧樹脂 Epoxy I 與硬化劑 I，分別以當量比 1 / 0 / 1、0.75 / 0.25 / 1、0.5 / 0.5 / 1、0 / 1 / 1，混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂 1.5 phr 之 Tetra-n-butylammonium bromide 當催化劑，進行交聯反應。

System 2：將商品樹脂 830LVP 與環氧樹脂 Epoxy II 與硬化劑 I，分別以當量比 1 / 0 / 1、0.75 / 0.25 / 1、0.5 / 0.5 / 1、0 / 1 / 1，混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂 1.5 phr 之 Tetra-n-butylammonium bromide 當催化劑，進行交聯反應。

System 3：將環氧樹脂 Epoxy II 與硬化劑 I 與硬化劑 II，分別以當量比 1 / 0.1 / 0.9、1 / 0.25 / 0.75、1 / 0.5 / 0.5，混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂 1.5 phr 之 Tetra-n-butylammonium bromide 當催化劑，進行交聯反應。

System 4：將商品樹脂 830LVP 與環氧樹脂 Epoxy III 與硬化劑 I，分別以當量比 1 / 0 / 1、0.75 / 0.25 / 1、0.5 / 0.5 / 1、0 / 1 / 1，混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂 1.5 phr 之 Tetra-n-butylammonium bromide 當催化劑，進行交聯反應。

System 5：將環氧樹脂 Epoxy II 與硬化劑 I 與硬化劑 II，分別以當量比 1 / 0.1 / 0.9、1 / 0.2 / 0.8、1 / 0.25 / 0.75，混合均勻後，並且加入相當於環氧樹脂 1.5 phr 之 Tetra-n-butylammonium

bromide 當催化劑，進行交聯反應。

2-6-2 動態 DSC 分析

將各組配方混合均勻後，取適量樣品（4-8 mg）密封於 DSC 液態鋁盤於氮氣下， $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 的升溫速率由 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加溫至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，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的溫度選取為初始硬化溫度。再提高溫度到最高放熱峰作為硬化溫度，並同時以 DSC 監控反應，觀察玻璃轉移溫度是否繼續提昇，用以決定硬化條件，使環氧樹脂硬化完全具有最高玻璃轉移溫度，最終並以此決定硬化條件來製作試片。



2-6-3 交聯過程 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，塗佈在 KBr 試片上，等待溶劑完全揮發後，利用 FT-IR resolution= 4 cm^{-1} ，掃瞄次數為 32 次。且個別在特定溫度、時間下進行分析，觀察其特殊官能基隨時間之變化。

2-7 試片製作

2-7-1 UV/VIS Transmission 測量試片製作

2-7-1-1 石英玻璃基材的清洗

1. 用 5 % 的清潔劑水溶液浸泡，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 分鐘後，重複步驟 2 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，以鋁箔包覆，置入烘箱烘乾。

2-7-1-2 UV/VIS Transmission 試片製作

將欲反應的環氧樹脂和交聯劑依配方比例混合均勻後，將其倒在二片 5 mm × 5 mm × 1 mm 玻璃中，玻璃間夾一 1 mm silica rubber，依各組的硬化條件進行硬化後，進行測試。



2-7-2 折射率測量試片製作

將欲反應的環氧樹脂和交聯劑依配方比例混合均勻後，倒入預熱的模具內後置入烘箱，依照各組的硬化條件進行硬化。試片的尺寸約為 5 mm × 5 mm × 1mm，將試片面進行拋光後，在波長 589nm 進行測試。

2-7-3 熱分析試片

將欲反應的環氧樹脂和交聯劑依配方比例混合均勻後，倒入預熱

的模具內後置入烘箱，依照各組的硬化條件進行硬化。TMA 試片的尺寸約為 5 mm × 5 mm × 2 mm；TGA 的樣品重約 5 至 25 mg；DSC 的樣品重約 3 至 8 mg。



2-8 交聯後材料性質測試

2-8-1 熱重分析儀 (TGA) 分析

樣品為不同配方以硬化完畢的樹脂，將交聯產物磨成粉狀，精秤 5-25 mg 至於白金樣品盤中，於氮氣環境下 (100 mL / min)，以 10 °C / min 的升溫速度，從 30 °C 至 800 °C 測試之。

測試目的：決定網狀結構之熱裂解溫度，高溫殘餘量。

2-8-2 熱膨脹係數的測試 (TMA)

樣品為不同配方以硬化完畢的樹脂，裁成約 5 mm × 5 mm × 2 mm 的大小，於熱機械分析儀 (TMA) 進行測試，以 10 °C / min 的升溫速度，從 30 °C 至 250 °C 測試之。

測試目的：決定網狀結構之熱膨脹係數 (CTE) 和玻璃轉化溫度 (T_g)。

2-8-3 微差熱掃描卡計 (DSC)

樣品為不同配方以硬化完畢的樹脂，將交聯產物磨成粉狀，精秤 5-10 mg 至於鋁盤中，於氮氣環境下 (50 mL / 1 min) 以 10 °C / min 的升溫速度，從 30 °C 至 250 °C 測試之。

2-8-4 凝膠分率 (Gel fraction) 測試

將石綿套筒 (thimber) 以丙酮浸泡一天，隨後在真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 至 3 克置於套筒中並秤重之，將其置於 SOXHLET 萃取器中，以丙酮連續萃取 3 天，然後取出套筒在真空烘箱烘乾並秤重之，詳細計算各組的凝膠量。

2-8-5 折射率測試

將試片面拋光，以 Refractometer 測量各組配方的試片在光波長在 589 nm 的折射率。

2-8-6 透明度測試 (UV/VIS Transmission)

將各組配方所做的石英試片，利用 Ultraviolet/Visible Spectrophotometer 觀察各組配方在 300 nm ~ 800 nm 的光穿透情形。

2-8-7 密度測試

將各組試片硬化之後，測量其置於 Heptane 前後的重量變化，利用浮力原理，來得其體重，即可求得其密度。



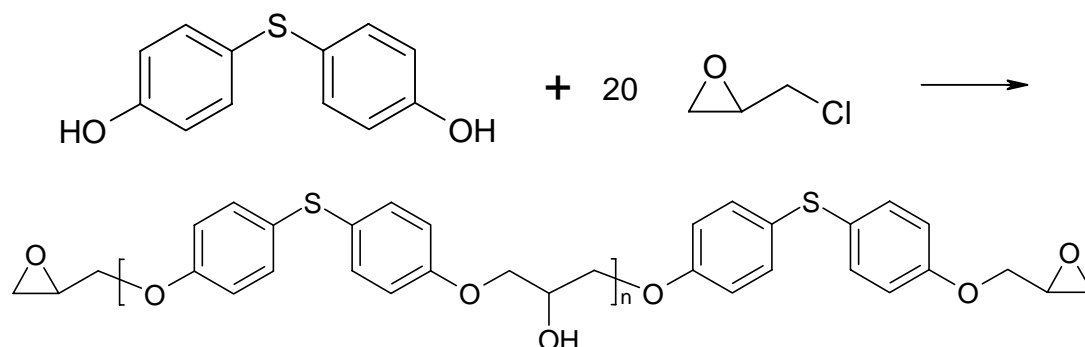
三、結果與討論

3-1 環氧樹脂之合成與鑑定

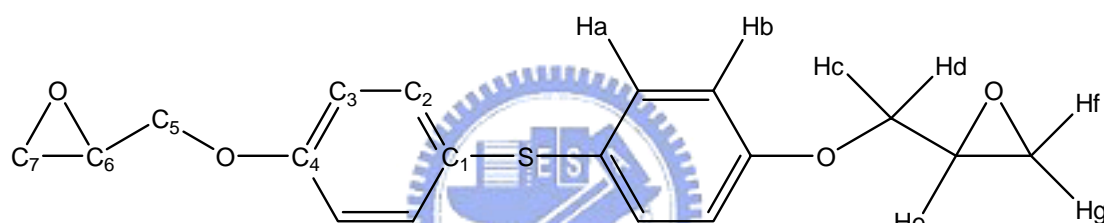
3-1-1 Epoxy I

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) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : Ha : 7.26, Hb : 6.85, Hc、Hd : 3.90、4.21, He : 3.33, Hf、Hg : 2.74、2.89。請參照Figure. 3-1。
- (2) $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : C1 : 127.9, C2 : 132.7, C3 : 115.3, C4 : 157.8, C5 : 68.8, C6 : 50.0, C7 : 44.6。請參照Figure. 3-2。
- (3) 紅外線光譜分析 : aromatic C-H stretching : 3059 cm^{-1} , CH_2 C-H stretching : $2875\text{-}2999\text{ cm}^{-1}$, aromatic C=C ring stretch : 1591 、 1489 cm^{-1} , C-O-C stretch : 1237 、 1030 cm^{-1} , epoxy : 912 cm^{-1} 。
請參照Figure. 3-3。
- (4) 質譜分析 : 330 為單體分子量。請參照 Figure. 3-4。

(5) EEW：由鹽酸-比啉滴定法測得其 EEW=190，n=0.182。

3-1-1-3 結果整理

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : 2.74(m, 2H), 2.89(m, 2H), 3.33(m, 2H), 3.90(m, 2H), 4.21(m, 2H), 6.85(d, 4H), 7.26(d, 4H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : 44.6, 50.0, 68.8, 115.3, 127.9, 132.7, 157.8。

FT-IR : 3059 cm^{-1} (aromatic C-H), $2875\text{-}2999\text{ cm}^{-1}$ (CH_2), 1591 、 1489 cm^{-1} (aromatic C=C), 1237 、 1030 cm^{-1} (C-O-C), 912 cm^{-1} (epoxy)。

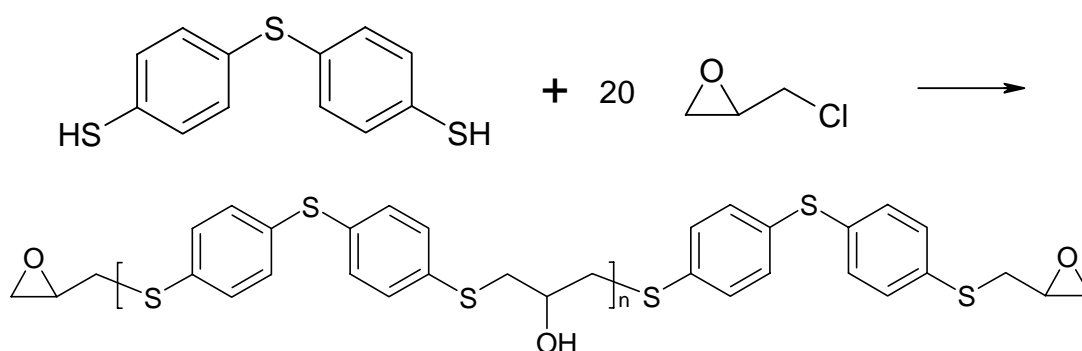
Mass : 330。



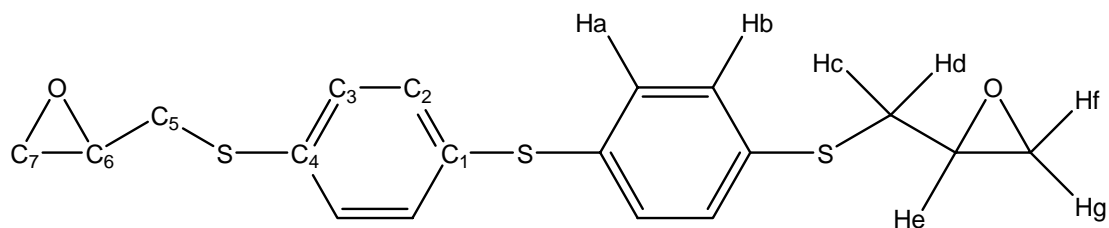
3-1-2 Epoxy II

Diglycidyl thioether of 4,4-thiodibenzenethiol

3-1-2-1 合成流程



3-1-2-2 結構鑑定分析



- (1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : Ha : 7.30, Hb : 7.21, Hc、Hd : 3.13、3.15, He : 2.78, Hf、Hg : 2.52、2.97。請參照Figure. 3-5。
- (2) $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : C1 : 133.7, C2 : 131.3, C3 : 130.5, C4 : 134.6, C5 : 36.3, C6 : 50.8, C7 : 47.1。請參照Figure. 3-6。
- (3) 紅外線光譜分析 : aromatic C-H stretching : 3051 cm^{-1} , CH_2 C-H stretching : $2918\text{-}2992\text{ cm}^{-1}$, aromatic C=C ring stretch : 1574 、 1474 cm^{-1} , epoxy : 921 cm^{-1} 。請參照Figure. 3-7。
- (4) 質譜分析 : 362 為單體分子量。請參照 Figure. 3-8。
- (5) EEW : 由鹽酸-吡啶滴定法測得其 EEW=220, $n=0.255$ 。

3-1-2-3 結果整理

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : 2.52(m, 2H), 2.78(m, 2H), 2.97(m, 2H), 3.13(m, 4H), 7.21(d, 4H), 7.30(d, 4H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : 36.3, 47.1, 50.8, 130.5, 131.3, 133.7, 134.6。

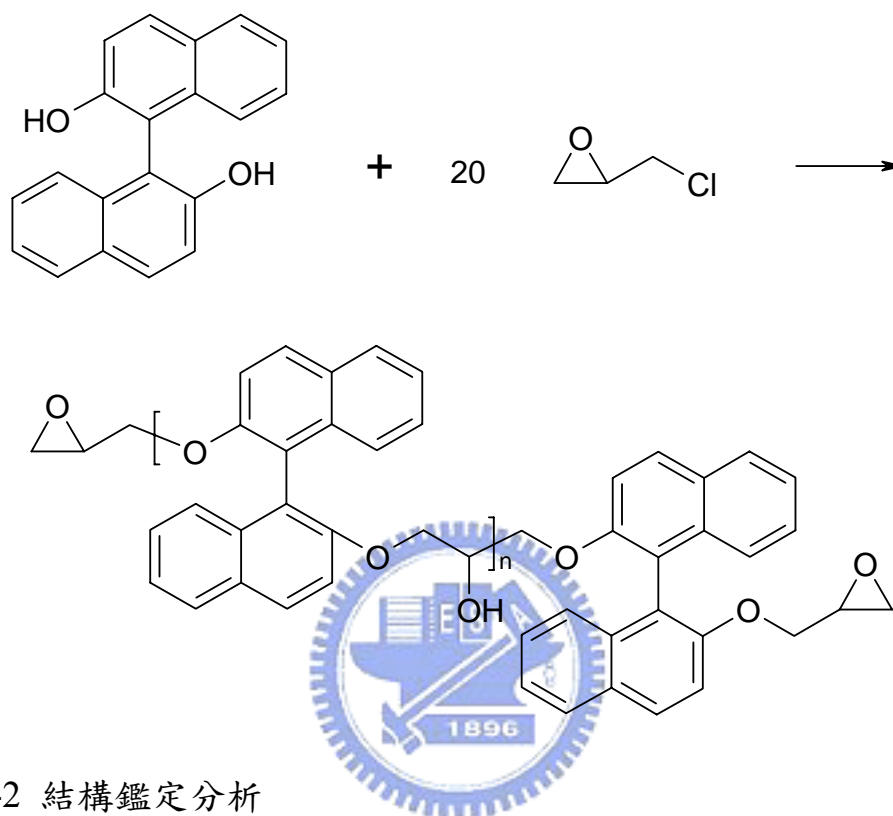
FT-IR : 3051 cm^{-1} (aromatic C-H), $2918\text{-}2992\text{ cm}^{-1}$ (CH_2), 1574 、 1474 cm^{-1} (aromatic C=C), 921 cm^{-1} (epoxy)。

Mass : 362。

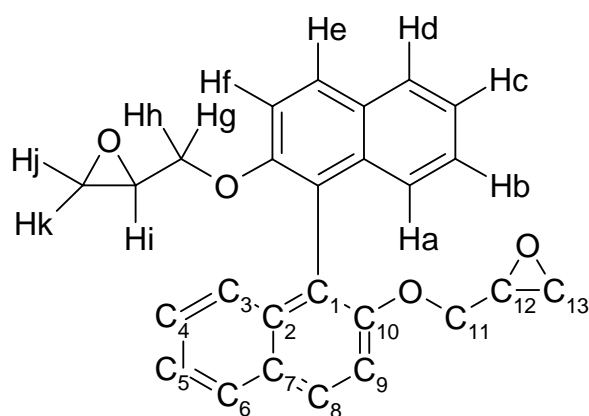
3-1-3 Epoxy III

Diglycidyl ether of 2,2'-dihydroxy-1,1'-dinaphthalene

3-1-3-1 合成流程



3-1-3-2 結構鑑定分析



- (1) ¹H-NMR (CDCl₃, ppm) δ : Ha : 7.85, Hb : 7.35, Hc : 7.23, Hd : 7.93, He : 7.44, Hf : 7.13, Hg、Hh : 4.02、4.15, Hi : 2.95, Hj、Hk : 2.30、2.54。請參照Figure. 3-9。

(2) $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : C1 : 116.1, C2 : 129.5, C3 : 125.3, C4 : 123.8, C5 : 120.5, C6 : 126.3, C7 : 133.9, C8 : 127.8, C9 : 115.9, C10 : 153.8, C11 : 70.4, C12 : 50.2, C13 : 44.2。
請參照Figure. 3-10。

(3) 紅外線光譜分析：aromatic C-H stretching : 3051 cm^{-1} , CH_2 C-H stretching : $2869\text{-}2997\text{ cm}^{-1}$, aromatic C=C ring stretch : 1619、 1588 cm^{-1} , C-O-C stretch : 1267 、 1060 cm^{-1} , epoxy : 900 cm^{-1} 。
請參照Figure. 3-11。

(4) 質譜分析：398 為單體分子量。請參照 Figure. 3-12。

(5) EEW：由鹽酸-比啉滴定法測得其 EEW=205, $n=0.035$ 。

3-1-3-3 結果整理

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : 2.30(m, 2H), 2.54(m, 2H), 2.95(m, 2H), 4.02(m, 2H), 4.15(m, 2H), 7.13(d, 2H), 7.23(t, 2H), 7.35(t, 2H), 7.44(d, 2H), 7.85(d, 2H), 7.93(d, 2H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : 44.2, 50.2, 70.4, 115.9, 116.1, 120.5, 123.8, 125.3, 126.3, 127.8, 129.5, 133.9, 153.8。

FT-IR : 3051 cm^{-1} (aromatic C-H), $2869\text{-}2997\text{ cm}^{-1}$ (CH_2), 1619、 1588 cm^{-1} (aromatic C=C), 1267 、 1060 cm^{-1} (C-O-C), 900 cm^{-1} (epoxy)。

Mass : 398。

3-2 環氧樹脂的交聯行為

3-2-1 硬化配方

System 1 :

環氧樹脂 : 1. 830LVP

2. Epoxy I : Diglycidyl ether of 4,4'-thiodiphenol

硬化劑 : CA I : 4-Methyl-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride

System 2 :

環氧樹脂 : 1. 830LVP

2. Epoxy II : Diglycidyl thioether of 4,4-thiodibenzenethiol

硬化劑 : CA I : 4-Methyl-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride

System 3 :

環氧樹脂 : 1. Epoxy II : Diglycidyl thioether of 4,4-thiodibenzenethiol

硬化劑 : 1. CA I : 4-Methyl-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride

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

System 4 :

環氧樹脂 : 1. 830LVP

2. Epoxy III : Diglycidyl ether of 2,2'-dihydroxy-
1,1'-dinaphthalene

硬化劑 : CA I : 4-Methyl-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride

System 5 :

環氧樹脂：1. Epoxy III：Diglycidyl ether of 2,2'-dihydroxy-
1,1'-dinaphthalene

硬化劑：1. CA I：4-Methyl-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride

2. CA III：1,1'-Bi-2-naphthol

將各組 System 中環氧樹脂與硬化劑之不同比例列於 Table. 3-1，

並列出各組配方硬化後之硫與芳香環所佔的比例。

Table. 3-1 Components of Epoxy Systems.

Epoxy System	Ratio	Sulfur wt(%)	Aromatic ring wt(%)
System 1 830LVP/Epoxy I /CA I	1/0/1	0	23.45
	0.75/0.25/1	1.36	23.66
	0.5/0.5/1	2.67	23.87
	0.25/0.75/1	3.91	24.07
	0/1/1	5.11	24.26
System 2 830LVP/Epoxy II /CA I	1/0/1	0	23.45
	0.75/0.25/1	4.22	23.49
	0.5/0.5/1	8.09	23.53
	0.25/0.75/1	11.64	23.57
	0/1/1	14.92	23.61
System 3 Epoxy II /CA II /CA I	1/0.1/0.9	16.46	23.48
	1/0.25/0.75	18.77	23.31
	1/0.5/0.5	22.53	23.01
System 4 830LVP/Epoxy III /CA I	1/0/1	0	23.45
	0.75/0.25/1	0	26.49
	0.5/0.5/1	0	29.34
	0.25/0.75/1	0	32.01
	0/1/1	0	34.52
System 5 Epoxy III /CA III /CA I	1/0.1/0.9	0	38.13
	1/0.2/0.8	0	41.78
	1/0.25/0.75	0	43.63

3-2-2 硬化條件

依照配方表將環氧樹脂與硬化劑依比例混合，取 4-8 mg 置於鋁樣品盤內，於氮氣環境下，以升溫速度 10°C/min，由 30°C 升溫至 250°C，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。並以放熱峰前段約三分之一的溫度選取為初始的硬化溫度。再提高溫度到最大放熱峰溫度作為硬化溫度。Figure. 3-13~3-31 顯示各組配方的 DSC 放熱峰圖，可發現其放熱峰皆相似，並將其整理於 Table. 3-2。

Table. 3-2 The Maxium Exothermic Temp. of Epoxy Systems.

Epoxy System	Ratio	Max. exothermic temp.(°C)
System 1 830LVP/Epoxy I /CA I	1/0/1	162.3
	0.75/0.25/1	153.1
	0.5/0.5/1	154.1
	0.25/0.75/1	150.2
	0/1/1	148.6
System 2 830LVP/Epoxy II /CA I	1/0/1	162.3
	0.75/0.25/1	149.2
	0.5/0.5/1	144.5
	0.25/0.75/1	140.8
	0/1/1	139.1
System 3 Epoxy II /CA II /CA I	1/0.1/0.9	133.0
	1/0.25/0.75	136.6
	1/0.5/0.5	132.7
System 4 830LVP/Epoxy III /CA I	1/0/1	162.3
	0.75/0.25/1	166.4
	0.5/0.5/1	167.2
	0.25/0.75/1	166.5
	0/1/1	164.6
System 5 Epoxy III /CA III /CA I	1/0.1/0.9	162.8
	1/0.2/0.8	166.5
	1/0.25/0.75	163.7

因此在 Systems 1、2、4 取 120°C 作為初始硬化溫度，160°C 作為硬化溫度。在 System 3 中，因為硬化劑 CA II 為固體，故須將前段溫度降低，來使 CA II 溶解，以避免硬化時劇烈放熱且易有氣泡產生。在 System 5 中，因為硬化劑 CA III 是固體，且熔點為 220°C，故將硬化溫度提高，來使硬化能完全。Table. 3-3 為各系統的硬化溫度跟時間。

Table. 3-3 Curing Conditions of Epoxy Systems.

Epoxy System	Ratio	Curing conditions(°C/hr)
System 1 830LVP/Epoxy I /CA I	1/0/1	120/1+160/6
	0.75/0.25/1	120/1+160/6
	0.5/0.5/1	120/1+160/6
	0.25/0.75/1	120/1+160/6
	0/1/1	120/1+160/6
System 2 830LVP/Epoxy II /CA I	1/0/1	120/1+160/6
	0.75/0.25/1	120/1+160/6
	0.5/0.5/1	120/1+160/6
	0.25/0.75/1	120/1+160/6
	0/1/1	120/1+160/6
System 3 Epoxy II /CA II /CA I	1/0.1/0.9	80/2+130/1+160/6
	1/0.25/0.75	80/2+130/1+160/6
	1/0.5/0.5	80/2+130/1+160/6
System 4 830LVP/Epoxy III /CA I	1/0/1	120/1+160/6
	0.75/0.25/1	120/1+160/6
	0.5/0.5/1	120/1+160/6
	0.25/0.75/1	120/1+160/6
	0/1/1	120/1+160/6
System 5 Epoxy III /CA III /CA I	1/0.1/0.9	130/2+170/4+190/2
	1/0.2/0.8	130/2+170/4+190/2
	1/0.25/0.75	130/2+170/4+190/2

3-2-3 紅外線光譜分析

Figure. 3-32~3-37 為各系統的 IR 追蹤圖，由於其反應機構皆相同，因此僅舉 System 1 中 Epoxy I / CA I =1/1 作為討論。

定苯環 ν C=C 1591 cm^{-1} 為吸收內標準，發現當 Epoxy I 與 CA I 進行交聯時， 903 cm^{-1} (epoxy ring) 及 1786 、 1857 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 cm^{-1} 的位置逐漸產生一因為酸酐開環所形成酯基強烈的吸收訊號。



3-2-4 凝膠分率分析

交聯前的環氧樹脂 Epoxy I、II、III 與硬化劑 CA I、II、III 皆可以溶於丙酮，交聯後產物則不溶於丙酮。在環氧樹脂 Epoxy I、II、III 與硬化劑 CA I、II、III 交聯後，其凝膠分率皆高於 97%，各組系統皆有不錯的凝膠分率，表示各組反應皆完全，交聯程度高，未有過多未反應的小分子被洗掉。分析其凝膠分率列表於 Table. 3-4。

Table. 3-4 Results of Gel Fraction of Epoxy Systems.

Epoxy System	Ratio	Gel fraction(%)
System 1 830LVP/Epoxy I /CA I	1/0/1	98.93
	0.75/0.25/1	99.05
	0.5/0.5/1	98.36
	0.25/0.75/1	97.17
	0/1/1	96.28
System 2 830LVP/Epoxy II /CA I	1/0/1	98.93
	0.75/0.25/1	98.50
	0.5/0.5/1	98.55
	0.25/0.75/1	98.80
	0/1/1	98.54
System 3 Epoxy II /CA II /CA I	1/0.1/0.9	98.26
	1/0.25/0.75	98.59
	1/0.5/0.5	98.66
System 4 830LVP/Epoxy III /CA I	1/0/1	98.93
	0.75/0.25/1	98.32
	0.5/0.5/1	98.46
	0.25/0.75/1	99.52
	0/1/1	98.93
System 5 Epoxy III /CA III /CA I	1/0.1/0.9	98.33
	1/0.2/0.8	98.57
	1/0.25/0.75	98.21

3-2-5 密度分析

在 Systems 1 及 2 中，隨著調高 Epoxy I、II 對商品 830LVP 的含量，其密度皆有上升的趨勢，因其 Epoxy 中含有硫原子故其比重比 830LVP 來的大，因此提高 Epoxy I、II 的比率密度會增加。在 System 3 中，藉由改變硬化劑 I、II 的比例，因二者結構相當類似，差在硬化劑 II 也是含有硫原子，故會增加其密度。

在 System 4 中，因 Epoxy III 為高芳香環的結構，故其比重較大，經由硬化後，其密度也隨著 Epoxy III 增加而增加。在 System 5 中，導入多苯環的硬化劑，故其密度也會增加。將其數據整理於 Table. 3-5。



Table. 3-5 Densities of Epoxy Systems.

Epoxy System	Ratio	Density(gw/cm ³)
System 1 830LVP/Epoxy I /CA I	1/0/1	1.2178
	0.75/0.25/1	1.2267
	0.5/0.5/1	1.2350
	0.25/0.75/1	1.2452
	0/1/1	1.2548
System 2 830LVP/Epoxy II /CA I	1/0/1	1.2178
	0.75/0.25/1	1.2339
	0.5/0.5/1	1.2464
	0.25/0.75/1	1.2657
	0/1/1	1.2776
System 3 Epoxy II /CA II /CA I	1/0.1/0.9	1.2853
	1/0.25/0.75	1.3287
	1/0.5/0.5	1.3567
System 4 830LVP/Epoxy III /CA I	1/0/1	1.2178
	0.75/0.25/1	1.2042
	0.5/0.5/1	1.2130
	0.25/0.75/1	1.2186
	0/1/1	1.2216
System 5 Epoxy III /CA III /CA I	1/0.1/0.9	1.2362
	1/0.2/0.8	1.2409
	1/0.25/0.75	1.2547

3-3 交聯產物光學分析

3-3-1 光穿透度探討

材料的透明性是在光學應用上需要考量的重要指標之一。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的樹脂而言，材料的透明性更為重要。

一般而言，材料若對光的穿透率在 90% 以上可稱做透明，所以由實驗結果取穿透率達 90% 時的光波長值比較各組間的差異。並比較可見光波長範圍 (400-700nm)，光對材料的穿透性。由 UV-VIS 光譜得到數據整理於 Table. 3-6。




Figure. 3-38~3-40 分別為 System 1-3 的光譜疊圖。由 Systems 1、2 可發現，在固定硬化劑 CA I 當量下，隨著我們提高 Epoxy I、II 對商品 830LVP 的含量，可發現在大於 90% 的穿透度，皆有往長波長位移的現象。顯示在結構中包含硫原子，會增加吸收的波長，但都有不錯的穿透度。另外在 System 3 中，我們導入含硫原子的硬化劑 CA II，藉此來提高樹脂中硫的含量，但發現其穿透度明顯下降，由 Table. 3-7 知在 400nm 穿透度幾乎為 0，只在紅光區可以穿透，其餘區域皆被吸收。

Figure. 3-41、42 分別為 Systems 4、5 的光譜疊圖。在 System 4 中，在固定硬化劑 CA I 當量下，隨著提高 Epoxy III 對商品 830LVP

的含量，因為芳香環含量的提高而增加了吸收波長，達到穿透率 90% 以上需要的波長 415nm，但在可見光區（400-700nm）其穿透率，都有在 86% 以上。在 System 5 中，導入高芳香環的硬化劑 CAIII，其穿透率 90% 以上需要的波長 Shift 至 441nm，但在可見光區（400-700nm）其穿透率，都有在 80% 以上。

在 Systems 4、5 中，樹脂中芳香環的含量從 23.45% 至 43.63%，其在可見光區的穿透度皆相當不錯，在短波長區域（400nm）都有 80% 以上，在長波長區域（700nm）都有 95% 以上。



Table. 3-6 Results of UV/VIS Transparency of Epoxy Systems.

Epoxy System	Ratio	Wavelength(nm) of 90% Transmittance
System 1 830LVP/Epoxy I /CA I	1/0/1	355
	0.75/0.25/1	372
	0.5/0.5/1	380
	0.25/0.75/1	386
	0/1/1	396
System 2 830LVP/Epoxy II /CA I	1/0/1	355
	0.75/0.25/1	413
	0.5/0.5/1	422
	0.25/0.75/1	441
	0/1/1	475
System 3 Epoxy II /CA II /CA I	1/0.1/0.9	516
	1/0.25/0.75	640
	1/0.5/0.5	645
System 4 830LVP/Epoxy III /CA I	1/0/1	355
	0.75/0.25/1	392
	0.5/0.5/1	400
	0.25/0.75/1	404
	0/1/1	415
System 5 Epoxy III /CA III /CA I	1/0.1/0.9	420
	1/0.2/0.8	435
	1/0.25/0.75	441

Table. 3-7 Results of UV/VIS Transparency of Epoxy Systems.

Epoxy System	Ratio	Transmittance(%) at	
		400nm	700nm
System 1 830LVP/Epoxy I /CA I	1/0/1	98.09	98.70
	0.75/0.25/1	95.70	99.92
	0.5/0.5/1	94.76	98.83
	0.25/0.75/1	93.33	98.06
	0/1/1	91.39	97.84
System 2 830LVP/Epoxy II /CA I	1/0/1	98.09	98.70
	0.75/0.25/1	82.55	97.64
	0.5/0.5/1	72.57	97.75
	0.25/0.75/1	56.71	97.37
	0/1/1	46.30	96.95
System 3 Epoxy II /CA II /CA I	1/0.1/0.9	0.03	97.61
	1/0.25/0.75	0.01	96.58
	1/0.5/0.5	0.03	95.58
System 4 830LVP/Epoxy III /CA I	1/0/1	98.09	98.70
	0.75/0.25/1	90.70	95.06
	0.5/0.5/1	90.09	96.48
	0.25/0.75/1	89.20	97.36
	0/1/1	86.00	97.35
System 5 Epoxy III /CA III /CA I	1/0.1/0.9	85.80	97.48
	1/0.2/0.8	82.86	97.88
	1/0.25/0.75	80.34	99.46

3-3-2 折射率分析

由前述可知影響高分子折射率的因素有 molar refractivity 與 molar volume，若要得較大的折射率，可由較大的 molar refractivity 及較小的 molar volume 來控制。在本實驗中影響折射率的因素，為含硫與芳香環所佔比例，將其數據整理於 Table. 3-8。

在Systems 1 及 2 中，我們藉著調整商品 830LVP與Epoxy I、II 的比例，來調整樹脂中的硫含量。在System 3 中，藉著導入含硫的硬化劑CA II 來提高樹脂中硫的含量，並將芳香環的含量控制在 23-24% 左右，藉此觀察硫含量對折射率的影響。可以發現到硫含量從 0%增加至 22.53%，其折射率由 1.5466 增加至 1.6483，將其回歸可得 $R.I.=1.54619+0.00298S+6.95003E^{-5}S^2$ 。

在System 4 中，我們調整商品 830LVP與Epoxy III 的比例，來調整樹脂中芳香環的含量，而System 5 中，藉由增加硬化劑CA III 的含量來增加芳香環的含量，此二系統將硫的含量固定在 0%，芳香環的含量從 23.45%增加至 43.63%，折射率由 1.5466 增加至 1.6164，將其回歸可得 $R.I.=1.49609+0.00207B+1.59918E^{-5}B^2$ 。

Table. 3-8 Refractive Indices of Epoxy Systems.

Epoxy System	Ratio	Sulfur wt(%)	Aromatic ring wt(%)	Refractive Index
System 1 830LVP/Epoxy I /CA I	1/0/1	0	23.45	1.5466
	0.75/0.25/1	1.36	23.66	1.5481
	0.5/0.5/1	2.67	23.87	1.5551
	0.25/0.75/1	3.91	24.07	1.5581
	0/1/1	5.11	24.26	1.5642
System 2 830LVP/Epoxy II /CA I	1/0/1	0	23.45	1.5466
	0.75/0.25/1	4.22	23.49	1.5620
	0.5/0.5/1	8.09	23.53	1.5759
	0.25/0.75/1	11.64	23.57	1.5891
	0/1/1	14.92	23.61	1.6037
System 3 Epoxy II /CA II /CA I	1/0.1/0.9	16.46	23.48	1.6151
	1/0.25/0.75	18.77	23.31	1.6280
	1/0.5/0.5	22.53	23.01	1.6483
System 4 830LVP/Epoxy III /CA I	1/0/1	0	23.45	1.5466
	0.75/0.25/1	0	26.49	1.5591
	0.5/0.5/1	0	29.34	1.5725
	0.25/0.75/1	0	32.01	1.5775
	0/1/1	0	34.52	1.5890
System 5 Epoxy III /CA III /CA I	1/0.1/0.9	0	38.13	1.5960
	1/0.2/0.8	0	41.78	1.6165
	1/0.25/0.75	0	43.63	1.6164

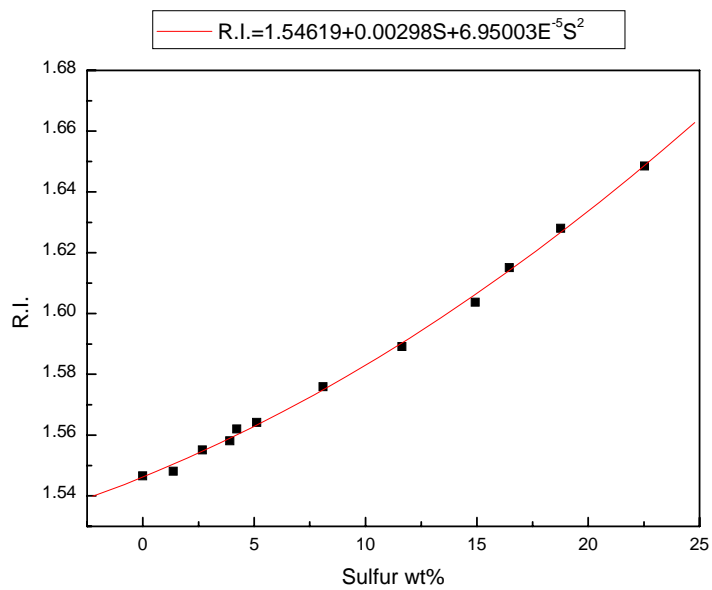


Figure. 3-43 Refractive index versus sulfur content(S), which follows $R.I. = 1.54619 + 0.00298S + 6.95003E^{-5}S^2$.

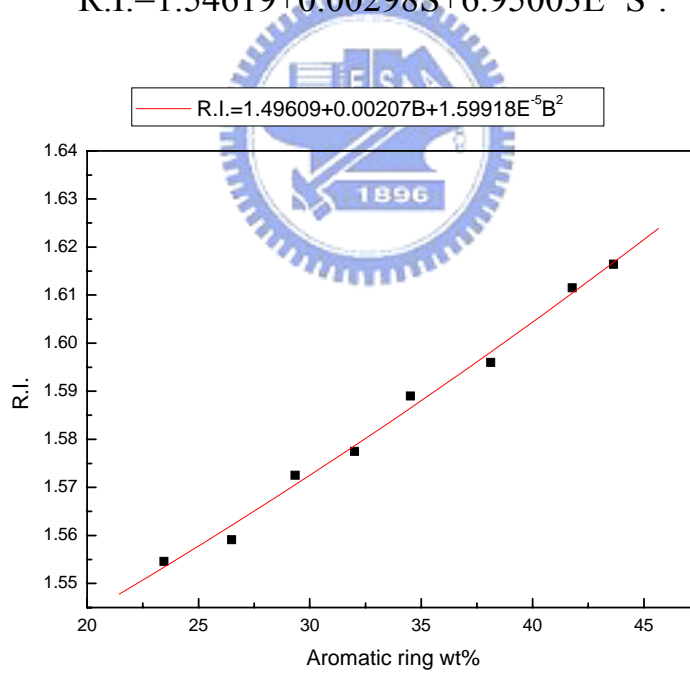


Figure. 3-44 Refractive index versus weight percentage of aromatic ring(B), which follows $R.I. = 1.49609 + 0.00207B + 1.59918E^{-5}B^2$.

3-3-3 濕度測試

分別選取折射率最高的二組試片與商品 830LVP，置於相對濕度 85%、溫度 85°C 下 500 小時，將數據整理於 Table. 3-9。

由 Table. 3-9 得知溫度跟濕度對於材料折射率影響相當低，在 85%、溫度 85°C 下 500 小時，其折射率並有太大的改變，將其運用於封裝材料，有良好的抗濕性。

Table.3-9 Refractive Indices of Epoxy Systems.

Epoxy System	Ratio	Refractive Index(before)	Refractive Index(after)
System 1 830LVP/Epoxy I /CA I	1/0/1	1.5466	1.5461
System 3 Epoxy II /CA II /CA I	1/0.1/0.9	1.6483	1.6466
System 5 Epoxy III /CA III /CA I	1/0.1/0.9	1.6164	1.6158

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. 3-10，後 Figure. 3-45 ~3-49 為各系統疊圖。

Table. 3-10 Tg of Epoxy Systems.

Epoxy System	Ratio	Sulfur wt(%)	Tg(°C)
System 1 830LVP/Epoxy I /CA I	1/0/1	0	137.3
	0.75/0.25/1	1.36	132.5
	0.5/0.5/1	2.67	132.4
	0.25/0.75/1	3.91	123.3
	0/1/1	5.11	119.1
System 2 830LVP/Epoxy II /CA I	1/0/1	0	137.3
	0.75/0.25/1	4.22	114.4
	0.5/0.5/1	8.09	105.5
	0.25/0.75/1	11.64	102.9
	0/1/1	14.92	97.1
System 3 Epoxy II /CA II /CA I	1/0.1/0.9	16.46	100.7
	1/0.25/0.75	18.77	99.6
	1/0.5/0.5	22.53	85.8
System 4 830LVP/Epoxy III/CA I	1/0/1	23.45	137.3
	0.75/0.25/1	26.49	131.9
	0.5/0.5/1	29.34	134.1
	0.25/0.75/1	32.01	149.7
	0/1/1	34.52	153.6
System 5 Epoxy III/CA III/CA I	1/0.1/0.9	38.13	157.8
	1/0.2/0.8	41.78	154.3
	1/0.25/0.75	43.63	156.9

分別觀察 Systems 1、2、3，可發現隨著硫含量的增加，其 Tg 有下降的趨勢，因為材料中導入硫原子，會有增韌的效果，但在 Systems 1、2，因為環氧樹脂中的主結構有雙苯環關係，所以 Tg 並沒有想像的低。但在 System 3 中，因為硬化劑 CA III 為含硫的硬化劑的關係，故較為柔軟，所以 Tg 大幅下降了。

在 System 4 中，隨著提高 Epoxy III 的含量，也提高苯環的含量，

因此結構上較為剛硬的立體環造成空間障礙，使得高分子不易運動，因此提高了 Tg；在 System 5 中其 Tg 大都維持在 155°C 左右，因其硬化劑 CAIII 跟 EpoxyIII 的結構相當類似，所以硬化後的樹脂其主結構並沒有造成太大的改變，故 Tg 都相當一致。

3-4-2 TMA 熱機械分析

硬化後樹脂熱膨脹係數是以熱機械分析法（TMA）來測定，大部分材料尺寸會隨著溫度之升高而增加，當溫度達到玻璃轉移溫度，其熱膨脹係數會有較大的變化。而尺寸安定性對熱固型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成中良率的提高。Table. 3-11 為各組熱膨脹係數。



Table. 3-11 Thermal Expansion Coefficients.

Epoxy System	Ratio	CTE α ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)
System 1 830LVP/Epoxy I /CA I	1/0/1	65.23
	0.75/0.25/1	82.45
	0.5/0.5/1	71.83
	0.25/0.75/1	71.35
	0/1/1	64.29
System 2 830LVP/Epoxy II /CA I	1/0/1	65.23
	0.75/0.25/1	60.65
	0.5/0.5/1	63.63
	0.25/0.75/1	69.52
System 3 Epoxy II /CA II /CA I	0/1/1	62.67
	1/0.1/0.9	72.51
	1/0.25/0.75	72.40
System 4 830LVP/Epoxy III /CA I	1/0.5/0.5	85.42
	1/0/1	65.23
	0.75/0.25/1	76.73
	0.5/0.5/1	85.77
	0.25/0.75/1	74.53
System 5 Epoxy III /CA III /CA I	0/1/1	71.60
	1/0.1/0.9	73.32
	1/0.2/0.8	69.89
	1/0.25/0.75	82.49

3-4-3 TGA 熱重損失分析

判斷一物質的耐熱性質一般藉由 Thermogravimetric analyzer (TGA) 來評估，由 TGA 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、裂解殘餘量等特性值，以瞭解材料的耐熱性。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的溫度，整理於 Table. 3-12。

Table. 3-12 TGA Results of Epoxy Systems.

Epoxy System	Ratio	5% weight loss temp.(°C)
System 1 830LVP/Epoxy I /CA I	1/0/1	361.23
	0.75/0.25/1	328.79
	0.5/0.5/1	326.09
	0.25/0.75/1	343.72
	0/1/1	305.71
System 2 830LVP/Epoxy II /CA I	1/0/1	361.23
	0.75/0.25/1	318.10
	0.5/0.5/1	314.17
	0.25/0.75/1	318.46
	0/1/1	310.68
System 3 Epoxy II /CA II /CA I	1/0.1/0.9	293.97
	1/0.25/0.75	297.99
	1/0.5/0.5	284.73
System 4 830LVP/Epoxy III /CA I	1/0/1	361.23
	0.75/0.25/1	340.37
	0.5/0.5/1	346.44
	0.25/0.75/1	345.35
	0/1/1	354.38
System 5 Epoxy III /CA III /CA I	1/0.1/0.9	356.99
	1/0.2/0.8	358.32
	1/0.25/0.75	342.25

從 Table. 3-12 中，可觀察在重量損失百分之五的溫度皆大於 300 °C，除了在 System 3 中因導入含硫的硬化劑，導致些許下降，但仍有 290°C 以上。在 Systems 4、5 中，因為環氧樹脂主體結構為多苯環的結構，故需較高的溫度（大於 340°C）才會使其裂解。整體來說，其裂解溫度都相當高，顯示其皆有良好的熱穩定性。

第四章 結論

本實驗合成出 Epoxy I (diglycidyl ether of 4,4'-thiodiphenol)、Epoxy II (Diglycidyl thioether of 4,4-thiodibenzenethiol) 及 Epoxy III (Diglycidyl ether of 2,2'-dihydroxy-1,1'-dinaphthalene)。與商品 830LVP 作對比，並與硬化劑 CA I 4-Methyl-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride、CA II 5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarboxylic anhydride、CA III 1,1'-Bi-2-naphthol，依照不同的比例摻混得到不同比例的硫含量與芳香環含量，硬化後做成樣品，以觀察硫原子跟芳香環對折射率和其他物性的影響。

在折射率方面：在 Systems 1、2、3 中，固定芳香環含量為 23-24%，改變硫的含量從 0 至 22.53%，其折射率從 1.5466 提升至 1.6483，可明顯得知硫原子的含量對折射率有一定的影響力。將折射率對樹脂中硫含量 (S) 作圖 (Figure.3-43)，可得一迴歸線 $R.I.=1.54619+0.00298S+6.95003E^{-5}S^2$ 。

在 Systems 4、5 中，僅導入不同含量的芳香環，來觀察折射率的變化。芳香環含量從 23.45 至 43.63%，其折射率從 1.5466 提升至 1.6164，亦可發現芳香環對折射率有正面影響。將折射率對樹脂中芳香環含量 (B) 作圖 (Figure. 3-44)，可得一迴歸線

$$R.I.=1.49609+0.00207B+1.59918E^{-5}B^2。$$

從上述系統中，可得知硫原子與芳香環對折射率有重要的影響。

在光穿透度方面：在本實驗中，除了 System 3 導入硬化劑 CA II：5,6-Dihydro-1,4-dithiine-2,3-dicarboxylic anhydride，而導致其在可見光區（400-700 nm）穿透度變差，因其化合物本身為黃色，故硬化之後，樹脂呈現褐色，而導致穿透度嚴重下降。

其他系統，在結構中導入硫原子及芳香環會使吸收波長往長波長位移，但其在可見光區的穿透度皆有 80% 以上。

在熱性質方面：在 Tg 方面，可以觀察到 Systems 1、2、3 導入硫原子，因為硫原子有增韌的效果會導致 Tg 點下降，除了在 System 3 中下降至 85°C，其他配方都還維持在 100°C 左右。在 Systems 4、5 中，因為苯環的含量，故結構上較為剛硬，其空間上的障礙導致 Tg 可以增加至 155°C 左右。

在 TGA 部分，本實驗的配方系統皆有好的抗熱性，主要由於實驗中的環氧樹脂，其主體結構都為雙苯環以上的結構，即使導入硫原子抗熱性亦比一般脂肪族 C-S 鍵高許多。

第五章 參考文獻

1. 恒內弘著，賴耿陽譯，環氧樹脂應用實務，復漢出版社。
2. 林金雀，”全球環氧樹脂市場概況”，化工資訊，2000，7。
3. J. B. Enns, J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1983**,28,2567.
4. D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 4th ed.;Elsevier:ch 10,p287-320,New York,1997.
5. G. T. Nikos, E. K. Antonis, *J. Chem. Eng. Data* **2000**,45,776-779
6. 傅雅卿，高折射率環氧樹脂之合成及其物性研究，台灣大學材料所碩士論文，2001。
7. J. C. Seferis, *Polymer Handbook*, 3rd ed.; J. Brandrup, E. H. Immergut, Eds ; Wiley-Interscience: New York, **1980**,451-461.
8. R. C. Weast, M. J. Astle, Eds. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st .; CRC Press : Boca Raton, FL, **2000**.
9. N. Murata, *Proceedings-Electronic Components and Technology Conference*, May 25-28 **1998**, IEEE,1178-1185.
10. N. Murata, *Journal of Adhesion*, **1991**, 35, 251-267.
11. N. Murata, S. Nishi, S. Hosons, *Journal of Adhesion*, 1996, 59, 39-50.
12. Skeist, *Hanbook of Adhesives*, 3rd edi.
- 13.Chinese Journal of Applied Chemistry, Vol.18 No.5 May

2001,342-346.

14. A. Harumichi, K. Yoshinobu *JP 10 130 250* **1998**.
15. Kinmura. *CN 1 046 741A*, **1990**.
16. Ling Long HuaGon Xinxing Cailiao (化工新型材料), **1994**, 12, 1.
17. A. Akikazu, T. Motoharu, T.Kenichi *EP 761 665*, **1997**.
18. MITSUI CHEM INC, *JP 15 049 42X*, **1989**.
19. MITSUI CHEM INC, *JP 2000 256 463*, **2000**.
20. MITSUI CHEM INC, *JP 2001 163 878*, **2001**.
21. NIPPON KAYAKUKK, *JP 51 633 29A*, **1993**.
22. B. Wang, G. L. Wilkes, New High Refractive Index Organic / Inorganic Hybrid Materials from Sol-Gel Processing. *Macromolecules*. **1991**, 24, 3449-3450.
23. R. M. Davis, V. J. Nagpal, S. B. Desu, *J. Mater. Res.*, **1995**, 10, 12, 3068.
24. U. W. Suter, T. Kyprianidou-Leodidou, W. Caseri, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 8992-8997.
25. U. W. Suter, T. Kyprianidou-Leodidou, W. Caseri, *J. Mater. Res.*, **1997**, 12, 8, 2198.
26. R. A. Gaudiana, H. G. Rogers, *Macromolecules*, **1985**, 18, 1058-1068.

27. S. A. Jenekhe, C. J. Yang, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 196-203.
28. H. R. Allcock, M. Olshavsky, *Macromolecules*, **1995**, 28, 6188-6197.
29. H. R. Allcock, M. Olshavsky, *Macromolecules*, 1997, 30, 4179-4183.
30. 林育澍，含芳香環之高折射環氧樹脂之特性研究，交通大學應用化學所碩士論文，2004。
31. 黃俊豪，含硫與芳香環之高折射率環氧樹脂的合成與硬化後物性研究，交通大學應用化學所碩士論文，2004。
32. 蔡宏營，鄭瑞庭，陳建洋，*機械工業雜誌* 245 期 117。

