

114學年材料工程系大學部 實習成果觀摩競賽



專業
主題

不同潛伏促進劑的相形貌

內容
摘要

本研究透過原子力顯微鏡（AFM）觀察，成功揭示不同固化促進劑之反應活性對BPA型環氧樹脂／DICY固化系統中相分離結構的影響。即便在相同樹脂體系下，亦可藉由促進劑的選擇與調控，導引出具顯著差異的相形貌（morphology）。進一步透過樹脂之彎曲機械性質測試與動態機械分析（DMA），證實其彎曲強度與儲能模數（storage modulus）會區域尺寸（domain size）變化而呈現不同趨勢，顯示相形貌對樹脂宏觀力學性能具有關鍵影響。

1. 影響相分離（Phase Separation）行為：

不同促進劑因結構具有不同的催化速率，使反應前期的熱動力學相分離有更充足的時間發展。

2. 形成物理形貌的差異：

促進劑活化時間點改變分散相的粒徑與結構，可導致形成均勻細緻或粗大雙連續結構。

3. 交聯密度分佈：

促進劑的擴散與啟動方式會導致微觀交聯密度不均，影響形貌穩定性。

實驗目的：

熱固性樹脂(如環氧樹脂、不飽和聚脂、酚醛樹脂等)增韌的目的，是為了改善其脆性，提升再受力或衝擊時的韌性、抗裂與耐久性，同時盡可能維持原本的機械強度、熱性質與化學穩定性。固化促進劑的種類、啟動溫度與活性會顯著影響熱固性系統的相形貌，合理選擇潛伏促進劑可調控最終材料的機械性質、韌性、透明度與界面黏著性，在設計配方時，應同時考慮促進劑與相分離動力學的耦合關係。

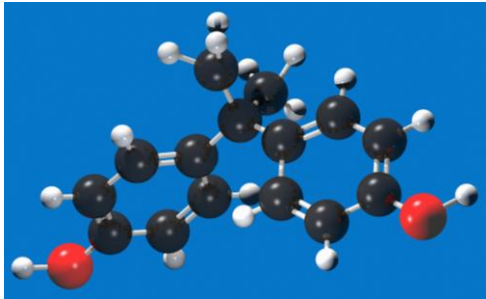
依文獻指出，常見的環氧樹脂主劑與增韌劑因彼此相容性、分子移動速度、環氧樹脂反應速度之差異，可形成四種相型貌：單一均相、海島型、共連續型、逆海島型。

相形貌	單一均相	海島型	共連續型	逆海島型
增韌劑量	無/極少	低	中	高
增韌效果	低	低/可	佳	最佳
缺點	增韌不足	增韌稍低	黏度稍高 成型條件需精確	黏度過高 樹脂模數驟降

實驗原料：

本實驗使用 BPA type Epoxy 作為主劑，改質增韌劑為羧基丁腈橡膠(CTBN)，固化劑為雙氰胺(Dicy)，促進劑使用 2E4MZ、Hunstmann 公司 OMICURE™ U-24(cas no. 17526-94-2)、Hunstmann 公司 OMICURE™ U-52/U-415 (cas no.10097-09-3)，四國化成公司 2-Ethyl-4-Methylimidazole (簡稱：2E4MZ)(CAS Number: 931-36-2)。

固化條件為 130 °C，30 min。



BPA環氧樹脂主劑：

雙酚A型環氧樹脂環氧樹脂的製成品具有良好的物理機械性能，耐化學藥品性，電氣絕緣性能，故廣泛套用於塗料、膠粘劑、玻璃鋼、層壓板、電子澆鑄、灌封、包封等領域。

Dicy固化劑：

很早就被應用的潛伏性固化劑，廣泛用於塗料、單包裝膠粘劑、薄膜膠等。將雙氰胺粉體與環氧樹脂混合，適用期可達半年以上。

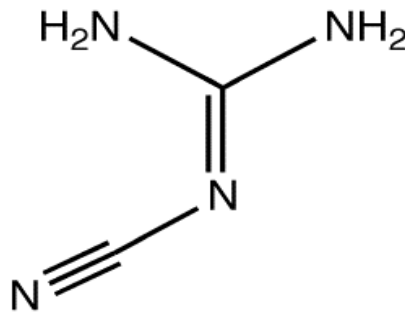
實驗方法：

(1) 樹脂配方與混合程序

雙酚A型環氧樹脂（BPA Epoxy）與市售液態羧基端基丁二烯-丙烯腈橡膠（Liquid CTBN）改質環氧樹脂（Resin B）依配方比例混合，於 90 °C 下進行機械攪拌，使其均質混合。隨後，將混合物降溫至 70 °C，並依序添加 DICY（dicyandiamide）固化劑與固化促進劑，持續攪拌直至充分分散均勻。

(2) 固化製程條件

調配完成之樹脂預聚物以自轉公轉真空除泡機除泡後，於室溫開始加熱，升溫速率為 2 °C/min，升溫至 100 °C 後保溫 30 分鐘，以進行預反應階段。接著再以相同升溫速率加熱至 130 °C，並於該溫度下持續固化 30 分鐘，以完成最終交聯反應。



促進劑名稱	結構式	類型	主要結構特徵	催化機制
OMICURE® U-24		高極性尿素衍生物	含有促進 DICY 反應的強極性官能基，有較高反應活性。	(間接催化) 強氫鍵作用、可與 DICY 形成穩定複合體
OMICURE® U-52		改質尿素型促進劑	結構更穩定，反應起始溫度較高提供較緩慢、可控的反應速率。	(間接催化) 高溫下產生強氫鍵作用、可與 DICY 形成穩定複合體
2E4MZ		咪唑型促進劑	強鹼性、含活性氮原子，直接參與環氧開環	(直接催化) 直接以氮上孤電子對 (N:) 進行親核攻擊，開環環氧基團並產生活化中心 (anionic active center)。也可與 DICY 發生鹼催化的縮合反應，提高 DICY 交聯速率

實驗儀器：

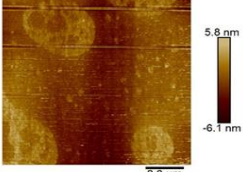
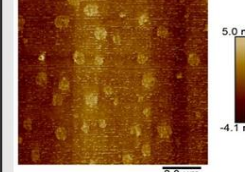
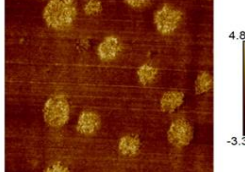
動態黏彈性分析儀(DMA)

動態黏彈性分析儀（DMA）透過對材料週期性變形的響應，測量其機械特性如彈性、剛性和阻尼。通過不同變形模式將樣品置於固定應力下，進行測試。它能分析力量、位移振幅和相位移，隨溫度、時間和頻率變化。操作前需要校正，然後夾上碳纖試片，即可進行升溫拉伸測試。簡言之，該儀器探究材料機械特性，對溫度、時間和頻率的影響。也能透過強度的變化得知**高分子玻璃轉移溫度** (Tg, Glass transition temperature)。

原子力顯微鏡（AFM）

AFM 全名為 Atomic Force Microscopy 原子力顯微鏡，利用 XY 壓電移動平台，使微細的探針在樣品表面來回掃描偵測，並利用回饋迴路控制探針在 Z 軸方向的位子。此分析法之優點：具原子級解析度、無成像環境限制、且為非破壞性量測，依據探針特性的差異，可對樣品進行不同物理性質之量測。

實驗結果：

組成比例	代號		Case1	Case2	Case3
	環氧樹脂主劑	BPA type Epoxy	57	57	57
	改質增韌劑	BPA Epoxy modified CTBN	8	8	8
	固化劑	DICY	34	34	34
	促進劑	2E4MZ	1		
		Omicure U-24		1	
Omicure U-52				1	
固化條件	130 ° C，30分鐘				
樹脂分析	彎曲模數(MPa)		3650	3850	3780
	DMA Tg(°C)		135	153	145
	Morphology by AFM				

結論：

促進劑活性高低比較

固化速率（活性）由高至低排序：**2E4MZ > U-24 > U-52**

2E4MZ 固化速率太快，導致 CTBN 在固化系統中形成較大區域尺寸（domain size），使其樹脂彎曲強度和模數皆下降，尿素體系固化促進劑中，U-24 因在 130 度可與 DICY 形成穩定複合體，其固化速率適中，使 CTBN 可形成較均一且區域尺寸（domain size）小約數百奈米 (nm) 等級的相形貌，使樹脂可維持強度和模數。而 U-52 則因固化溫度較高，導致固化時有分子間有較大的自由能，為非最佳固化與相形貌結構。

姓名：林甲祐 學號：U11187109

實習單位：台麗朗技術處複材組

實習期間：113/9/9~114/9/5

輔導老師：阮弼群

實習廠區：台塑仁武廠

指導主管：高堂峻、陳宣吟