



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201247533 A1

(43) 公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：101106344

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 24 日

(51) Int. Cl. : **C01B31/04 (2006.01)**

C08L75/04 (2006.01)

(30) 優先權：2011/02/25 美國

61/446,584

(71) 申請人：漢克公司 (美國) HENKEL CORPORATION (US)

美國

(72) 發明人：肖 越 XIAO, ALLISON YUE (US) ; 曹傑 CAO, JIE (CN) ; 呂亞原 LIU, YAYUN (US) ; 金真佑 KIM, JANG KYO (KR) ; 曾奇賓 ZHENG, QINGBIN (CN) ; 亞伯特雷必 賽葉德 亨姆德 ABOUTALEBI, SEYED HAMED (IR) ; 古達茲 默森 M GUDARZI, MOHSEN M. (IR)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：13 共 37 頁

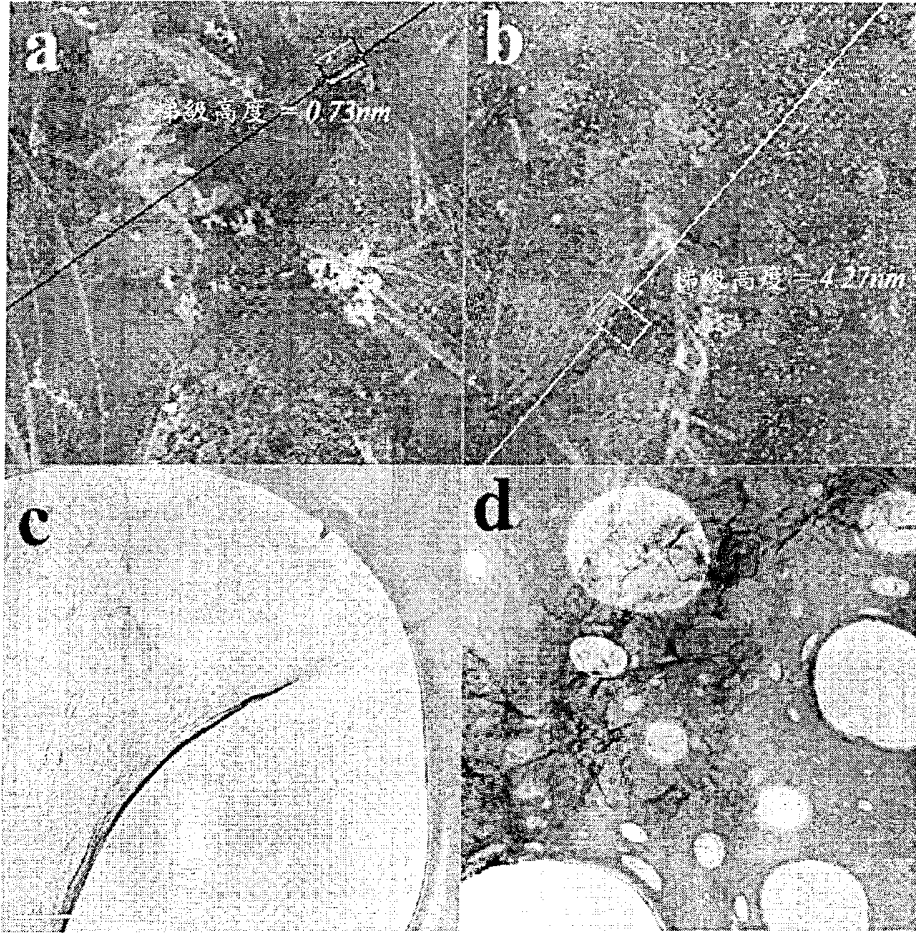
(54) 名稱

自行校準的石墨烯聚合物奈米複合物

SELF-ALIGNED GRAPHENE POLYMER NANOCOMPOSITES

(57) 摘要

本發明係關於一種高取向石墨烯聚合物奈米複合物，其係自石墨烯氧化物於聚胺基甲酸酯乳膠中之水性分散液製得，隨後經化學還原以形成石墨烯薄片。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201247533 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：101106344

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 24 日

(51)Int. Cl. : **C01B31/04 (2006.01)**

C08L75/04 (2006.01)

(30)優先權：2011/02/25 美國

61/446,584

(71)申請人：漢克公司(美國) HENKEL CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：肖 越 XIAO, ALLISON YUE (US)；曹傑 CAO, JIE (CN)；呂亞原 LIU, YAYUN (US)；金真佑 KIM, JANG KYO (KR)；曾奇賓 ZHENG, QINGBIN (CN)；亞伯特雷必 賽葉德 亨姆德 ABOUTALEBI, SEYED HAMED (IR)；古達茲 默森M GUDARZI, MOHSEN M. (IR)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：13 共 37 頁

(54)名稱

自行校準的石墨烯聚合物奈米複合物

SELF-ALIGNED GRAPHENE POLYMER NANOCOMPOSITES

(57)摘要

本發明係關於一種高取向石墨烯聚合物奈米複合物，其係自石墨烯氧化物於聚胺基甲酸酯乳膠中之水性分散液製得，隨後經化學還原以形成石墨烯薄片。

六、發明說明：

【先前技術】

石墨烯為已知之最薄且最堅固之材料之一，且具有異常高的電子遷移率及導熱率；因此，其已在各種行業中引起對找到利用該等特性以供實際應用之方法的興趣。一種潛在方法為將石墨烯薄片併入聚合物複合材料中。不幸的是，將石墨烯之精細分散液引入聚合物主體中很困難，主要因為石墨烯內結合牢固且需要用有機溶劑進行複雜處理。

為克服此困難，將石墨烯氧化物(GO)之水性分散液與聚合物乳膠混合，且將GO還原以使石墨烯併入聚合物基質中。在許多情況下，石墨烯在聚合物基質中不可逆地聚結而非形成均勻分散液。均勻分散液將為較佳的，因為咸信其可在所得複合物中產生較佳之效能特性。在GO還原期間石墨烯薄片之不可逆聚集為產生穩定還原GO分散液之強大動機。因此，能形成具有有利效能特性之穩定、未聚結之石墨烯與聚合物的奈米複合物將為一個優勢。

【發明內容】

本發明為自行校準之石墨烯與聚胺基甲酸酯之奈米複合物。在一個實施例中，本發明為包含大於2 wt%或更多之石墨烯之石墨烯-聚胺基甲酸酯奈米複合物，其中石墨烯及聚胺基甲酸酯自行校準至層中。在另一個實施例中，本發明為包含2 wt%至5 wt%石墨烯之石墨烯-聚胺基甲酸酯奈米複合物，其中石墨烯及聚胺基甲酸酯自行校準至層

中。在另一個實施例中，本發明為包含0.01 wt%至2 wt% 石墨烯之石墨烯-聚胺基甲酸酯奈米複合物，其中石墨烯與聚胺基甲酸酯形成分散奈米複合物。

在另一個實施例中，本發明為一種形成自行校準之石墨烯-聚胺基甲酸酯奈米複合物之方法，其包含(i)將石墨烯氧化物及聚胺基甲酸酯之水性分散液混合，及(ii)添加有效量之肼以將該石墨烯氧化物還原為石墨烯。在一個實施例中，所得石墨烯以2 wt%或更多之量存在；在另一個實施例中，所得石墨烯以2 wt%至5 wt%之量存在。在另一個實施例中，本發明為一種形成分散石墨烯-聚胺基甲酸酯奈米複合物之方法，其包含(i)將石墨烯氧化物及聚胺基甲酸酯之水性分散液混合，及(ii)添加有效量之肼以將該石墨烯氧化物還原為石墨烯。在一個實施例中，存在充足的石墨烯氧化物以在還原之後產生0.01 wt%至5 wt%之所得石墨烯含量。在一個實施例中，所得石墨烯以0.01 wt%至2 wt%之量存在。在另一個實施例中，所得石墨烯以2 wt%至5 wt%之量存在。在一些情況下，石墨烯以大於5 wt%之量存在。

聚胺基甲酸酯乳膠充當經還原之GO及新形成之聚合物-石墨烯基質二者之穩定劑。GO薄片與水性分散之聚胺基甲酸酯粒子之間的粒子間極性視為穩定化之關鍵潛在機制，且產生在形成期間自行取向或自行校準之石墨烯奈米層之均質分散液。石墨烯奈米層與聚胺基甲酸酯之強烈相互作用產生相較於相應純聚胺基甲酸酯基質或自石墨烯及

不同純聚合物製備之奈米複合物之特性有所改良的效能特性。

【實施方式】

在本說明書中，以下術語應具有以下含義：

AFM為原子力顯微鏡。

GO為石墨烯氧化物。

PU為聚胺基甲酸酯。

rGO為經還原石墨烯氧化物。

SEM為掃描電子顯微攝影。

TEM為透射電子顯微攝影。

UV-VIS為紫外及可見光。

本發明係有關自行校準之石墨烯/聚胺基甲酸酯複合物。該等複合物係藉由將聚胺基甲酸酯(PU)之水性分散液與石墨烯氧化物(GO)之水性分散液混合而製備。使用GO於水中之分散液來製造聚合物複合物主要受聚合物於水中之溶解度支配。因此，可形成水性分散液之聚合物適於與GO分散液組合以製造高度分散之複合物。為製造導電複合物，必須將GO還原為石墨烯。使石墨烯氧化物還原為石墨烯在聚胺基甲酸酯之水性分散液存在下發生，且藉由添加可還原石墨烯氧化物之胥來實現。使GO還原為石墨烯可使石墨烯以達到5 wt%之含量併入聚胺基甲酸酯基質中。在一些情況下，可併入更高量之石墨烯。

聚胺基甲酸酯乳膠之使用使經還原之GO及新形成之聚合物-石墨烯基質二者穩定化。穩定性源自於石墨烯氧化

物及聚胺基甲酸酯上氧基之離子化。GO分散液之 ζ 電位 $|\zeta|$ 研究證明GO奈米薄片帶負電荷。在室溫下在分析儀(Brookhaven ZetaPlus)上量測具有各種石墨烯濃度之分散液之 ζ 電位。圖1為該研究結果之圖。製備聚胺基甲酸酯、石墨烯氧化物之分散液及聚胺基甲酸酯分散液與石墨烯氧化物分散液之混合物，且量測其 ζ 電位。分散液中石墨烯氧化物之含量為以重量計0%、0.1%、0.2%及0.5%不等(在X軸上顯示)。聚胺基甲酸酯及石墨烯氧化物之粒子的濃度以具有mg/mL之單位值之數字表示。(例如，PU 10-GO 0.1指示聚胺基甲酸酯之濃度為10 mg/mL且石墨烯氧化物之濃度為0.1 mg/mL的聚胺基甲酸酯與石墨烯氧化物之混合分散液。)

適用於本發明之複合物中之水基聚胺基甲酸酯乳膠為含有胺基甲酸酯-脲聚合物分散液之乳液體系。胺基甲酸酯-脲分散液係藉由使多元醇、二異氰酸酯、催化劑、增鏈劑、水及視情況選用之中和劑反應而製備。

典型多元醇包括(但不限於)羥化聚丁二烯、含羥基或聚羥基之聚酯及聚醚多元醇。較佳多元醇單體可選自新戊二醇、乙二醇、二甘醇、己二醇、1,4-及1,3-丁二醇、1,3-及1,2-丙二醇，以及相應二丙二醇；三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、甘油及三乙醇胺；三羥甲基苯。

聚醚多元醇係由含有兩個至約四個碳原子之環氧烷製備，該等環氧烷包括例如環氧乙烷、1,2-環氧丙烷及1,2-

環氧丁烷以及其均聚物及共聚物。聚羥基、聚伸烷基醚亦可由諸如縮水甘油及環醚，諸如四亞甲基醚、及表鹵醇之試劑製備。聚伸芳烷基醚多元醇來源於諸如(例如)氧化苯乙烯之相應伸芳烷基氧化物單獨者或與環氧烷混合者。

其他有用之多元醇為基於各種飽和及不飽和烴者，諸如聚BD R-445HT及R65M(兩者均自Sartomer, Inc.獲得)；LIR-503(KL-5)(自Kuraray Co., Ltd.獲得)；及藉由接枝苯乙烯及丙烯腈而改質之多元醇，諸如Pluracol 637、Pluracol 1002或Pluracol 1028(所有均自BASF Corp.獲得)。

適合之有機聚異氰酸酯包括每個分子中含至少兩個異氰酸酯基者，包括芳族、脂族、環脂族及三聚異氰酸酯。例示性有機聚異氰酸酯包括例如二異氰酸正伸丁基酯、二異氰酸亞甲基酯、二異氰酸間伸二甲苯基酯、二異氰酸對伸二甲苯基酯、環己基-1,4-二異氰酸酯、二環己基甲烷4,4'-二異氰酸酯、二異氰酸間伸苯基酯、二異氰酸對伸苯基酯、異氰酸3-(α -異氰酸酯基乙基)-苯基酯、2,6-二乙基苯-1,4-二異氰酸酯、二苯基-二甲基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、二異氰酸亞乙酯、伸丙基-1,2-二異氰酸酯、伸環己基-1,2-二異氰酸酯、二異氰酸2,4-伸甲苯基酯、二異氰酸2,6-伸甲苯基酯、二異氰酸3,3'-二甲基-4,4'-伸聯苯基酯、二異氰酸3,3'-二甲氧基-4,4'-伸聯苯基酯、二異氰酸3,3'-二苯基-4,4'-伸聯苯基酯、二異氰酸4,4'-伸聯苯基酯、二異氰酸3,3'-二氯-4,4'-伸聯苯基酯、1,5-萘二異氰酸酯、二苯基甲

烷二異氰酸酯、二異氰酸1,6-伸己基酯及異氰爾酮二異氰酸酯。

芳族、脂族二異氰酸酯及環脂族二異氰酸酯為較佳；特定實例包括二環己基甲烷4,4'-二異氰酸酯(H12 MDI)、異氰爾酮二異氰酸酯(IPDI)、及包括甲苯二異氰酸酯(TDI)及二苯基甲烷二異氰酸酯之芳族異氰酸酯。

一般宜存在催化劑以增加反應速率，尤其為聚異氰酸酯與多元醇之間的反應速率。適用於該反應之催化劑為此項技術中所熟知，且包括例如金屬催化劑，諸如錫、鈹、鈷、鉛及鈳化合物。最佳為錫化合物，例如辛酸亞錫、乙酸亞錫、油酸亞錫、二乙酸錫、二辛酸錫、二乙酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫及氧化三丁基錫。

增鏈劑可包括酸官能性二醇、第三烷醇胺或含親水基之二醇。適合之中和劑為例如三乙胺。

反應一般藉由將聚合多元醇與酸官能性二醇或第三烷醇胺或與含親水基之二醇及聚異氰酸酯混合而開始。在一些實施例中，中和劑(例如三乙胺)在該反應實質性完成且冷卻至幾乎室溫後添加。在其他實施例中，未使用中和劑。

聚胺基甲酸酯-脲分散液亦可使用其他乳膠，例如，丙烯酸類、合成及天然橡膠、氯丁橡膠、腈橡膠、丁基橡膠、聚丁二烯、苯乙烯-丙烯酸、苯乙烯丁二烯、丙烯腈、苯乙烯-丁二烯或苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物及氯磺化聚乙炔。

圖1為顯示聚胺基甲酸酯及石墨烯氧化物分散液之 ζ 電位

之圖。 ζ 電位係在室溫下在分析儀(Brookhaven ZetaPlus)上量測，且為自所報導之給定條件下的25次操作獲得之結果的平均值。該圖顯示PU分散液具有-50 mV之 ζ 電位($\zeta=-50$ mV)，此表明PU由表面具有負電荷基團之奈米級粒子組成。在將PU分散液與不同濃度之GO分散液混合後，視水準低於個別GO或PU分散液之 ζ 電位的石墨烯氧化物含量而定， ζ 電位降低至約-60 mV至-70 mV之間，表明混合溶液穩定性較高。使GO還原為石墨烯(圖上以「rGO」表示)引起 ζ 電位值增加至約-45 mV，暗示最終經還原之GO結構中的一些氧基部分移除或中和。儘管如此，歸因於相對較高之 $|\zeta|$ ，仍可確保石墨烯-PU之穩定性。

作為溶劑之水的存在亦有助於經還原之GO及聚胺基甲酸酯-石墨烯基質之穩定性。製備石墨烯氧化物、經還原石墨烯氧化物及聚胺基甲酸酯與經還原石墨烯氧化物(rGO)之混合物的分散液且使其靜置數月。經還原石墨烯氧化物之分散液(無聚胺基甲酸酯)使得所得石墨烯奈米薄片有顯著程度的聚結。石墨烯氧化物之分散液及聚胺基甲酸酯與經還原石墨烯氧化物之混合物之分散液保持穩定，未出現任何石墨烯聚集。圖2為該等分散液之數位像片。

圖3a展示各種GO及PU-石墨烯分散液之UV-Vis光譜圖。GO光譜圖顯示在230 nm下之吸收峰，其中在300 nm下有一肩峰，分別歸因於 $\pi\rightarrow\pi^*$ 及 $n\rightarrow\pi$ 躍遷。藉由UV/VIS光譜術(使用Perkin Elmer Lambda 20)評估GO薄片之還原程度及PU-rGO複合物之均勻性。使GO還原為石墨烯引起峰自

230 nm至270 nm發生紅移且肩峰消失，暗示共軛構造之復原。圖3b顯示相同PU-石墨烯分散液之吸收強度與石墨烯之濃度線性地成比例，表明比爾定律(Beer's law)有效，且從而表明PU-rGO在水中溶解度高。

研究了石墨烯氧化物及PU-石墨烯複合物之AFM及TEM影像，且在圖4中展示。圖4中之AFM影像a)顯示GO之厚度為約0.7-1 nm，其為單層氧化石墨烯之典型值。圖4中之AFM影像b)顯示由混配GO及PU隨後還原GO而形成之厚度為4-5 nm的奈米薄片。石墨烯層厚度之此類增加指示在石墨烯表面上形成PU層。歸因於PU之低玻璃轉移溫度(glass transition temperature)(T_g)(約 -30°C)，聚合物粒子彼此融合且在石墨烯層之兩面形成均勻聚合物層。

圖4中c)中之影像為GO之TEM顯微圖，且顯示歸因於石墨烯之原子級薄之性質，在TEM影像中可觀察到GO薄片為透明層。圖4之d)中之影像顯示，與AFM研究中所示類似，PU之併入使得奈米薄層具有較低透明度且在石墨烯薄片之表面上形成聚合物層。聚合物粒子與石墨烯之組合不僅確保原子級薄之碳層在整個聚合物基質中之分子級分散，而且可視為製造基於石墨烯之複合物的構築嵌段。

使用透射電子顯微術(TEM, JEOL 100X)評估複合物之形態。藉由乾燥碳格柵上之一滴PU-石墨烯稀懸浮液來製備TEM樣本。在掃描電子顯微鏡(SEM, JEOL 6390F)下檢驗複合物之破裂面。藉由在液氮中破裂來製備SEM樣本。使用輕敲模式原子力顯微鏡(AFM, Digital Instruments)來

評估塗佈GO及PU之石墨烯薄片之形態。藉由在稀分散液中浸漬塗佈Si/SiO₂基板來製備樣本。

使用3-胺基丙基三乙氧基矽烷(APTES, Aldrich)對基板進行如下處理：將APTES與水混合(APTES、水體積比1:9)且接著添加一滴鹽酸(HCl, 37%, Sigma Aldrich)至溶液中。接著將Si/SiO₂基板引入矽烷水溶液中後維持30分鐘以使其矽烷化，且接著用去離子水澈底地洗滌。為製備PU-石墨烯分散液以供AFM研究，使PU-石墨烯分散液在10 krpm下離心20 min。將沈降物再分散於水中且用於製備樣本。

在本發明之石墨烯-聚胺基甲酸酯中，可見石墨烯層呈均勻嵌入聚合物基質中之微米長之奈米薄片的形式，而無石墨烯層聚集之跡象。此外，根據無石墨烯薄片直接暴露在破裂面上之事實來推斷，未能觀察到石墨烯層與基質之間脫離。該觀察結果表明複合物組份之間的界面結合很強，此可歸因於PU基質之極性區段與石墨烯薄片上存在之氧基的分子相互作用。石墨烯薄片之精細分散及強界面相互作用為決定堅硬奈米複合物之製造的兩個主要因素。

如圖5中所示，對具有0.5 wt%至1.0 wt%之石墨烯含量的複合物之破裂面的研究證明石墨烯層分散良好。可見石墨烯層呈均勻嵌入聚合物基質中之微米長之奈米薄片的形式，而無石墨烯層聚集之跡象。此外，根據無石墨烯薄片直接暴露在破裂面上之事實來推斷，未能觀察到石墨烯層與基質之間脫離。該觀察結果表明複合物組份之間的界面

結合很強，此可歸因於PU基質之極性區段與石墨烯薄片上存在之氧基的分子相互作用。石墨烯薄片之精細分散及強界面相互作用為決定堅硬奈米複合物之製造的兩個主要因素。在如此的石墨烯負載量(0.5 wt%至1.0 wt%)下，在複合物中觀察到有限之石墨烯取向，因為在如此的濃度範圍內，石墨烯基面相互作用相對較弱。

如圖6中所示，對具有較高石墨烯含量(>2 wt%)之複合物之破裂面的研究揭示石墨烯薄片之顯著取向。當石墨烯濃度達到2 wt%時，石墨烯層調整其基面垂直於膜厚，使得石墨烯層部分校準。在5 wt%之奈米薄片下，觀察到在PU基質中高度校準之石墨烯層。石墨烯薄片之自行校準發生在水分蒸發期間，而不使用任何外力。

與需要複雜官能化過程來調節分散液及界面相互作用之碳奈米管對比，此處藉由利用石墨烯及PU二者之化學結構中極性基團之存在來改良結合相互作用。

合成實例1

基於修改之赫默氏方法(Hummer's method)使用膨脹石墨(expanded graphite)(來自Asbury Graphite Mills, US)合成GO。使用去離子水稀釋所得GO粒子(約1 mg/mL)，且使用浴槽式音波處理(bath sonication)進行音波處理20分鐘，隨後進行探針音波處理(probe sonication)10分鐘。將GO分散液添加至聚胺基甲酸酯(PU, Neorez R967, 由DSM NeoResin提供)之水性乳液中，將其適度混合以得到均勻水性分散液。藉由按脘與GO 3:1之重量比將脘溶液添加至

分散液中來使GO薄片還原為石墨烯薄片(rGO)。接著在80°C下將分散液加熱24小時。為製造複合物膜，將含有經還原之GO及PU乳液之所得混合物倒入平模中且在50°C下在烘箱中乾燥6小時。將石墨烯薄片添加至PU基質中產生均勻黑色的聚合物膜。在無石墨烯的情況下，自相同PU製得之膜為透明的。

效能實例2. 電導率

使用四點探針法 (four-point probe method)(Scientific Equipment & Services)量測複合物膜之電導率。為降低探針與膜表面之間的接觸電阻，在接觸位置以銀漿料塗佈樣本。觀察到當導電填料之濃度達到閾值時聚合物基質之電導率迅速增加，該閾值稱為滲濾閾值 (percolation threshold)。滲濾閾值主要取決於填料之尺寸及幾何形狀以及分散液狀態。需要高縱橫比及精細分散以減小複合物之滲濾閾值。已實現當高縱橫比填料(諸如CNT、石墨奈米薄層、金屬奈米線)精細地分散時，滲濾閾值低至該等填料之重量百分比之幾十分之一。目前已發現石墨烯亦可充當高傳導性填料用於製造具有異常低之滲濾閾值之導電複合物。

圖7展示石墨烯-PU複合物之電導率與石墨烯含量的函數關係。在低石墨烯含量下，電導率按指數方式增加，隨後在超過2 wt%之高含量下增長相當緩慢。由於石墨烯在PU基質中精細分散，電導率迅速增加，使得在0.5 wt%之極低石墨烯含量下電導率增加七個數量級。石墨烯含量超過

2 wt%之進一步增加使得電導率飽和。對應於2 wt%至5 wt%之高石墨烯含量的0.09 S/m之電導率對於諸如用於靜電及電磁耗散之導電黏著劑及複合物的應用已足夠高。

效能實例3. 機械特性

在室溫下，使用具有伯克維奇金剛石壓頭(Berkovich diamond indenter)之深度感測奈米硬度測試儀(Nanoindenter XP, MTS Systems)量測複合物之硬度及彈性模數(elastic modulus)。所施加最大負載為100 mN，且壓痕之加載及卸載速率為1 mN/sec⁻¹，其中允許漂移速率(drift rate)為0.5 nm/sec。最大負載時保持時間為30秒。根據負載-位移曲線計算奈米硬度及彈性模數。用動態機械分析儀(DMA 7, Perkin Elmer)進行拉伸測試。將複合物膜切成15 mm×3 mm條狀。所有拉伸測試均以受控力模式進行，其中預負載為100 mN且力漸變速率為100 mN/min⁻¹。

進行奈米壓痕及拉伸測試以評估複合物之機械特性。根據卸載曲線測定之彈性模數及硬度值在圖8中顯示。複合物之模數及硬度隨著石墨烯含量增加而單調升高，暗示複合物中存在高度分散之奈米薄片。併入5 wt%之石墨烯使奈米複合物之模數及硬度分別增加約1200%及300%。石墨烯薄片之均勻分散及石墨烯與基質之間的強界面相互作用引起機械特性之顯著改良。

圖9顯示PU及含有不同量之石墨烯的奈米複合物之典型應力-應變曲線。少量石墨烯之添加顯著影響PU之拉伸特性。僅0.3 wt%併入PU基質中即使得模數及拉伸強度分別

增加110%及390%，同時仍保持基質之高可變形性。觀察到隨著石墨烯含量增加複合物之模數及強度單調增加。聚合物基質之拉伸模數藉由包含2 wt%石墨烯而增加11倍，且藉由包括3 wt%石墨烯而增加21倍。PU基質之機械特性如此的改良表明高縱橫比碳單層在整個聚合物介質中均勻分散且介於其之間的結合牢固。

圖10為PU複合物之楊氏模數(Young's modulus)針對石墨烯之體積分數繪製之圖。相應重量百分比沿圖線記錄。藉由隨機分佈(點線)之哈爾平-蔡方程(Halpin-Tsai equation)擬合含低於1 wt%之石墨烯之複合物的數據。基於自低石墨烯含量複合物計算之有效縱橫比計算的單向取向複合物之模數沿短劃線顯示。實線為理論模數。含有2 wt%及3 wt%石墨烯之複合物的模數比隨機取向複合物之預測值高得多，接近完全校準結構之預期數值，證實填料含量增加後石墨烯層自行組織。

基於上述準則針對石墨烯計算出有效縱橫比為13500。該值與實驗觀測結果一致，且證實石墨烯奈米薄片與PU之間有很好的分散及結合。含有2 wt%及3 wt%石墨烯之複合物的模數比隨機取向複合物之預測值高得多，接近完全校準結構之預期數值，證實填料含量增加後石墨烯層自行組織。

效能實例4. 防潮層特性

根據規範ASTM E96-66進行水蒸氣穿透(WVT)測試。在測試之前將所有樣本在真空烘箱中乾燥兩天。因為石墨

烯/PU奈米複合物樣本非常薄(約0.1 mm)且具可撓性，所以尤其當樣本完全被水分浸透時，其傾向於起皺且很容易鬆弛。因此，修改用於WVT測試之方法以適合該等薄膜。為避免薄膜鬆弛，將樣本夾在中間具有40平方毫米之小窗的兩個塑料薄片之間。接著使用密封劑將夾層組合附著在圓盤口上。將整個圓盤組合置於受控環境室中，且定期量測圓盤組合之重量以監測圓盤中水分含量之變化。圓盤組合之調濕環境及圓盤中之內含物確保樣本之一側相對濕度接近於零而另一側完全浸透。水蒸氣自具有較高濕度之側滲透穿過樣本膜至具有較低濕度之側，導致在測試期間圓盤組合之重量損失。

此係歸因於石墨烯薄片之極高縱橫比，當水分子擴散至奈米複合物中時，石墨烯薄片之極高縱橫比增加水分子路徑之彎曲度。奈米複合物之穿透效能一般視填料含量、縱橫比及分散度而定。在一個實施例中，證明在含達到3 wt%之石墨烯薄片的石墨烯/PU奈米複合物體系中石墨烯/PU奈米複合物具有防潮層特性。

測試在純PU及含0.5 wt%、1.0 wt%、2.0 wt%及3.0 wt%不等之石墨烯含量的石墨烯/PU奈米複合物暴露達到475小時之後的重量變化且所得結果呈現於圖11中。使樣本在真空烘箱中完全乾燥，其後觀察並記錄該等樣本之重量變化直至完全被水分浸透。在最初階段重量迅速變化直至被水分浸透。尤其在純PU及具有低石墨烯含量之複合物中，斜率之突然變化指示如此的浸透。繼續WVT測試直至約150

小時後所有樣本之重量損失達到恆定速率。在圖12中繪製重量損失與浸透期之後的時間之函數關係。

根據規範ASTM E 96使用以下方程式計算WVT速率：
 $WVT = G/tA = (G/t)/A$ (方程式1)，其中G為重量變化，t為測試時間，A為測試面積(杯口面積)，且G/t為直線之斜率。

基於穩定階段期間所得之重量損失，根據方程式1計算WVT，且結果在圖13中顯示。石墨烯薄片作為障壁填料併入使PU之WVT在僅3.0 wt%石墨烯含量下降低達到76%。證明石墨烯/PU奈米複合物作為有效防潮層為有效的。

對照實例5. 除了使用聚苯乙烯代替聚胺基甲酸酯以外，根據本說明書中所描述之方法製備石墨烯/聚苯乙烯奈米複合物。鑄造不同厚度及組成(存在及不存在石墨烯奈米薄片)之膜，但當用於石墨烯/聚苯乙烯分散液之水蒸發時所有該等膜均劇烈且大片地破裂。

採用兩種方法試圖修正膜破裂。第一，將用於先前實例中之10 wt%之聚胺基甲酸酯乳膠與聚苯乙烯摻合；儘管如此，樣本仍失敗。第二，使用相同量之增塑劑十二烷基硫酸鈉(SDS)代替聚胺基甲酸酯。儘管增塑劑顯示對膜形成問題有一些補救，但其未能完全解決問題。未嘗試進一步添加SDS，因為已知其會不利於膜之特性。

【圖式簡單說明】

圖1為PU、GO及PU-GO混雜物之分散液之 ζ 電位圖。數字指示粒子濃度(mg/mL)。

圖2為GO、PU-rGO及rGO分散液之數位像片。

圖 3a 為 GO 及 PU-rGO 在不同濃度下之 UV-Vis 光譜圖。圖 3b 為 PU-rGO 分散液在 550 nm 下之吸光度針對石墨烯濃度繪製之比爾定律圖。

圖 4 顯示塗佈於矽晶圓表面上之 a) GO 及 b) PU-rGO 奈米層之 AFM 影像，其中掃描尺寸為 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ；以及 c) GO 及 d) PU-rGO 之 TEM 顯微圖，其中比例尺為 $1\ \mu\text{m}$ 。

圖 5 顯示含有 a)、b) 0.5 wt% 及 c)、d) 1 wt% 石墨烯之 PU 奈米複合物之凍裂表面的 SEM 影像。

圖 6 顯示含有 a)、b) 2 wt% 及 c)、d) 5 wt% 石墨烯之 PU 奈米複合物之凍裂表面的 SEM 影像。

圖 7 為 PU 複合物電導率 (σ) 與石墨烯含量 (ρ) 之函數關係圖。插圖為 $\log \sigma$ 針對 $\log(\rho - \rho_c)$ 繪製之圖，其中 ρ_c 為滲濾閾值。值 ρ_c 係基於數據針對冪律方程 (power law equation) 之最佳線性擬合 (linear fitting) 計算得到。

圖 8 為 PU 複合物之彈性模數及硬度 (奈米壓痕結果) 與石墨烯含量之函數關係圖。

圖 9 為 PU-石墨烯複合物之典型應力-應變曲線。

圖 10 為 PU 複合物之楊氏模數針對石墨烯之體積分數繪製之圖。

圖 11 為純 PU 及石墨烯/PU 奈米複合物之重量損失隨時間變化之圖 (使用乾燥樣本測得)。

圖 12 為純 PU 及石墨烯/PU 奈米複合物之重量損失隨時間變化之曲線圖 (在經水浸透 150 h 之後測得)。

圖 13 為純 PU 及石墨烯/PU 奈米複合物之水蒸氣穿透 (WVT) 速率之圖。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101106344

※申請日：101.2.24

※IPC 分類：C01B 31/04 (2006.1)
C08L 75/04 (2006.1)

一、發明名稱：(中文/英文)

自行校準的石墨烯聚合物奈米複合物

SELF-ALIGNED GRAPHENE POLYMER NANOCOMPOSITES

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種高取向石墨烯聚合物奈米複合物，其係自石墨烯氧化物於聚胺基甲酸酯乳膠中之水性分散液製得，隨後經化學還原以形成石墨烯薄片。

三、英文發明摘要：

Highly-oriented graphene polymer nanocomposites are produced from an aqueous dispersion of graphene oxide in polyurethane latex followed by chemical reduction to form graphene sheets.

七、申請專利範圍：

1. 一種包含2 wt%或更多之石墨烯的石墨烯-聚胺基甲酸酯奈米複合物，其中該石墨烯及聚胺基甲酸酯自行校準至層中。
2. 如請求項1之石墨烯-聚胺基甲酸酯奈米複合物，其包含2 wt%至5 wt%石墨烯，其中該石墨烯及聚胺基甲酸酯自行校準至層中。
3. 一種包含0.01 wt%至2 wt%石墨烯之石墨烯-聚胺基甲酸酯奈米複合物，其中該石墨烯及聚胺基甲酸酯形成分散的奈米複合物。
4. 一種形成自行校準的石墨烯-聚胺基甲酸酯奈米複合物之方法，其包含：
 - (i)將石墨烯氧化物與聚胺基甲酸酯之水性分散液混合，
 - (ii)添加有效量之肼以將該石墨烯氧化物還原為石墨烯，及
 - (iii)加熱該等分散液，將該等分散液置於基板上，且乾燥該等分散液。
5. 如請求項4之方法，其中該石墨烯氧化物以足以在該奈米複合物中產生2 wt%至5 wt%石墨烯之量添加。
6. 一種形成分散的石墨烯-聚胺基甲酸酯奈米複合物之方法，其包含：
 - (i)將石墨烯氧化物與聚胺基甲酸酯之水性分散液混合，

(ii) 添加有效量之肼以將該石墨烯氧化物還原為石墨烯，及

(iii) 加熱該等分散液，將該等分散液置於基板上，且乾燥該等分散液。

7. 如請求項6之方法，其中該石墨烯氧化物以足以在該奈米複合物中產生0.01 wt%至2 wt%石墨烯之量添加。

八、圖式：

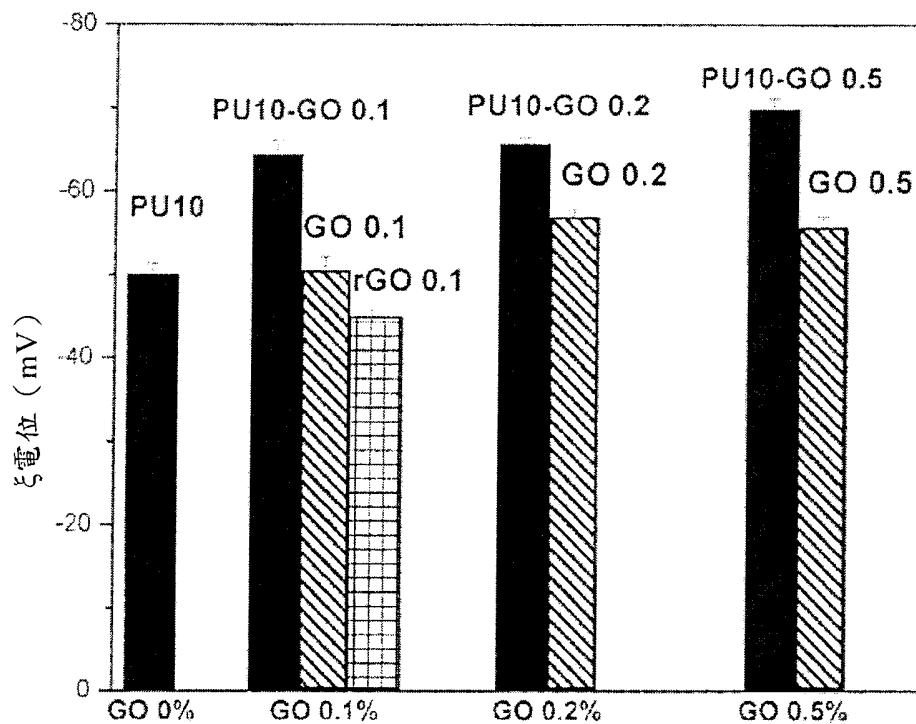


圖 1

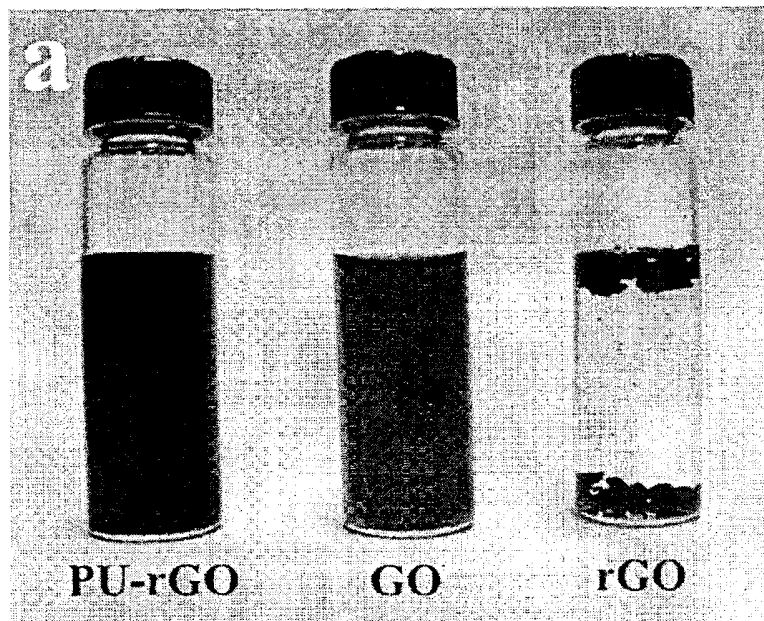


圖2

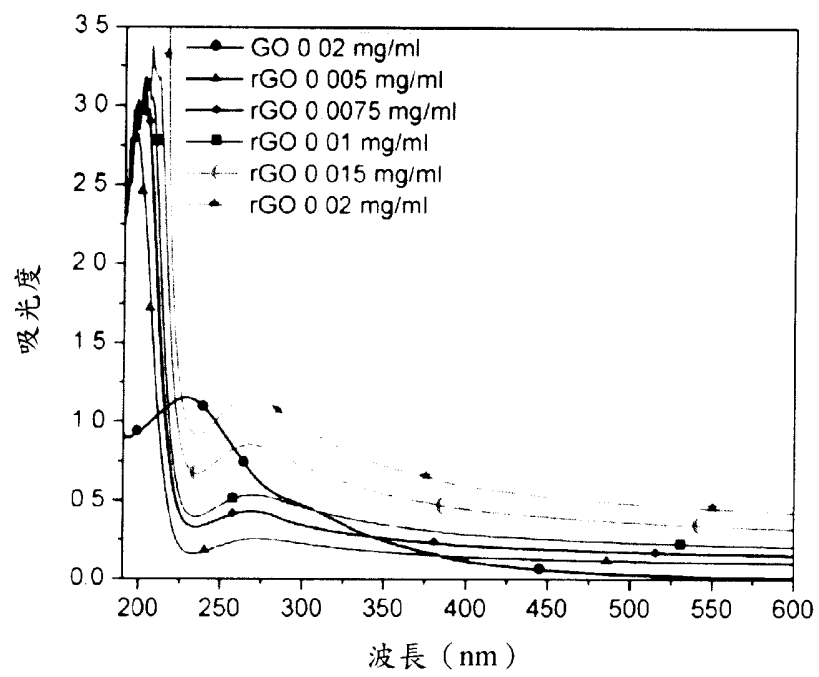


圖3a

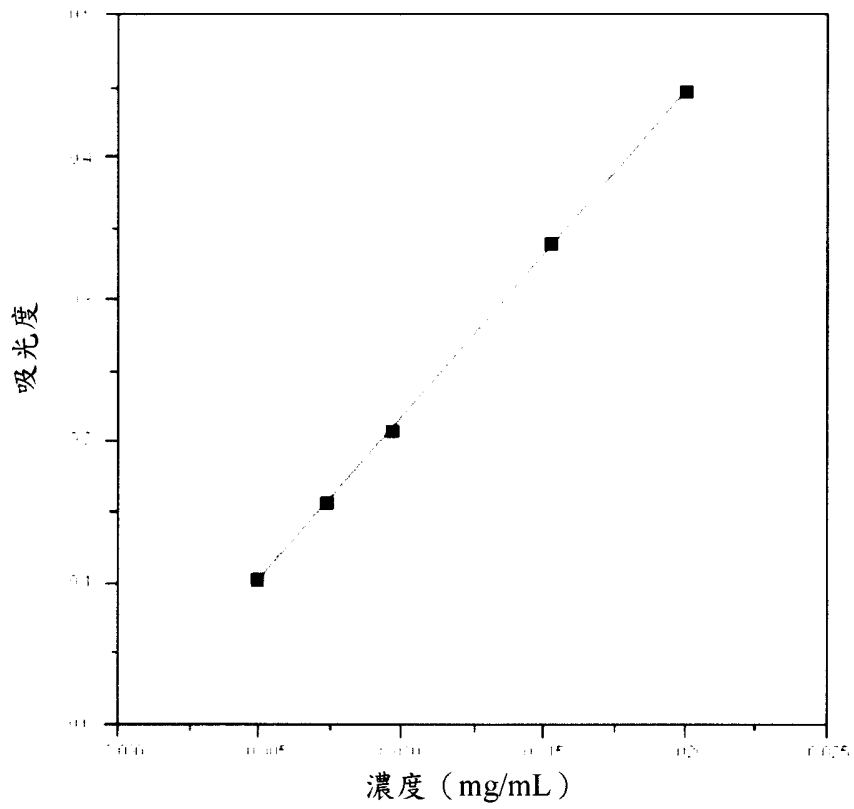


圖3b

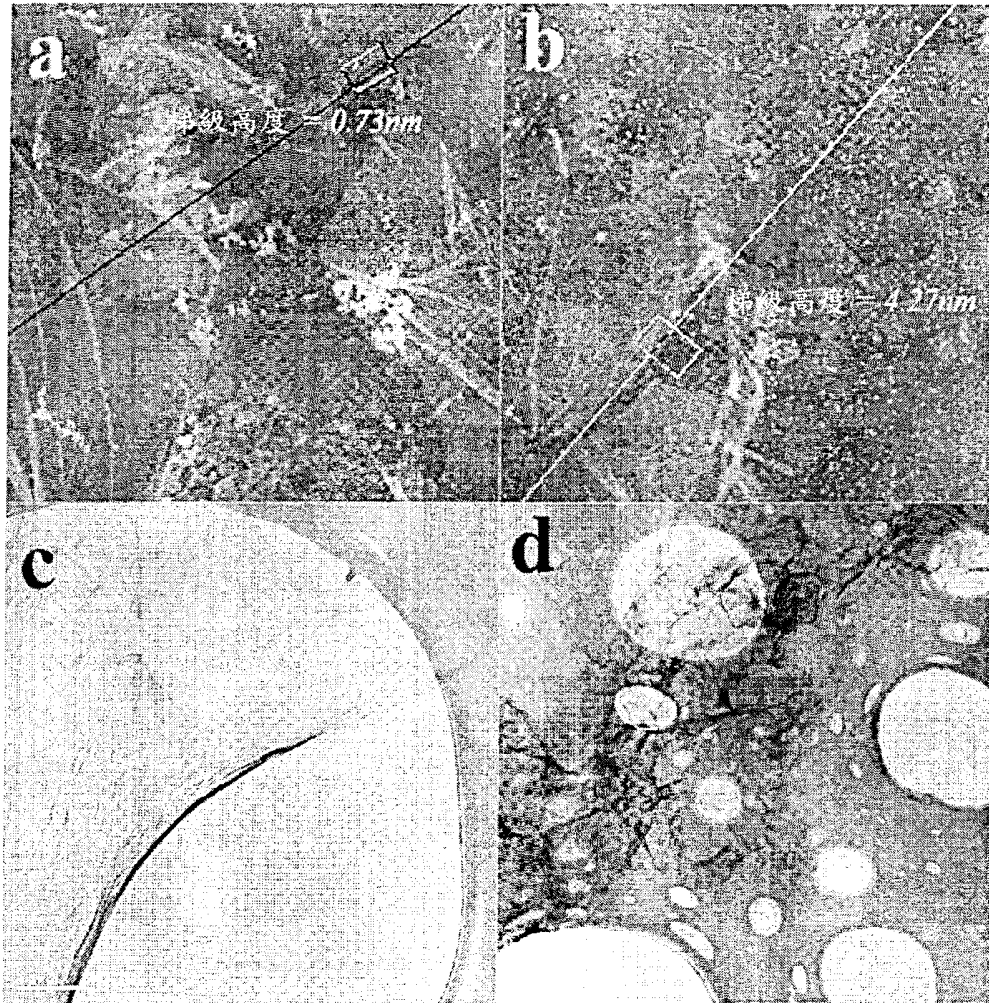


圖4

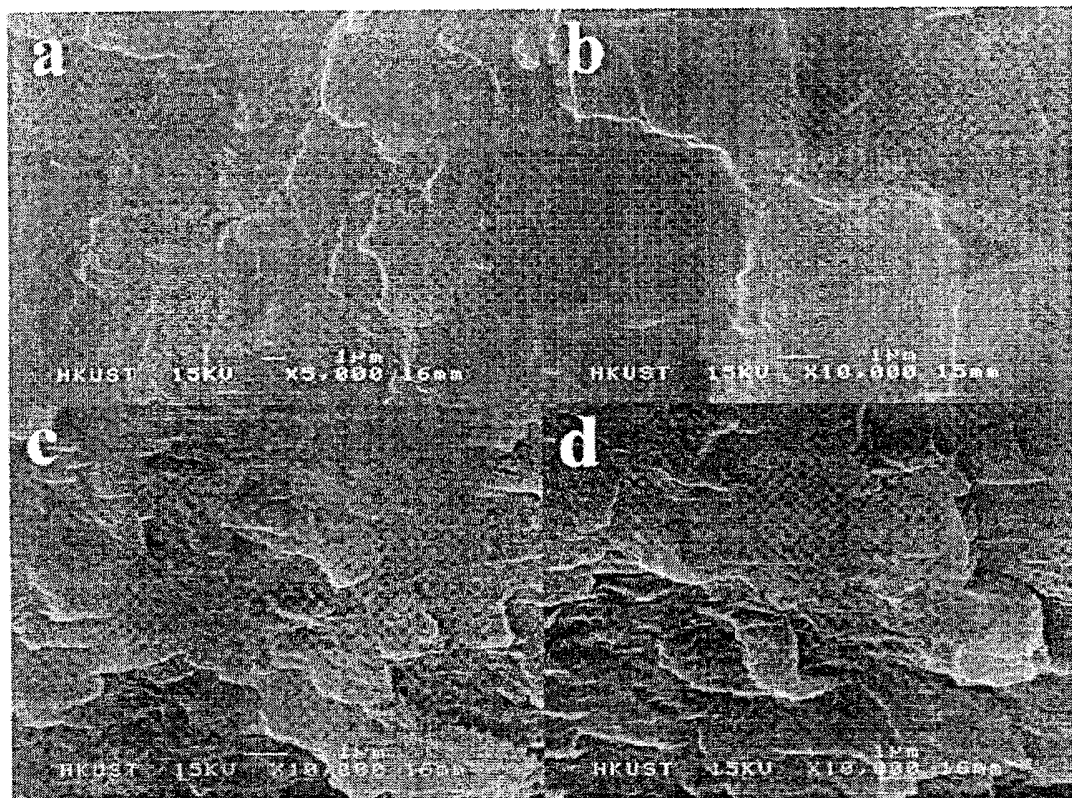


圖5

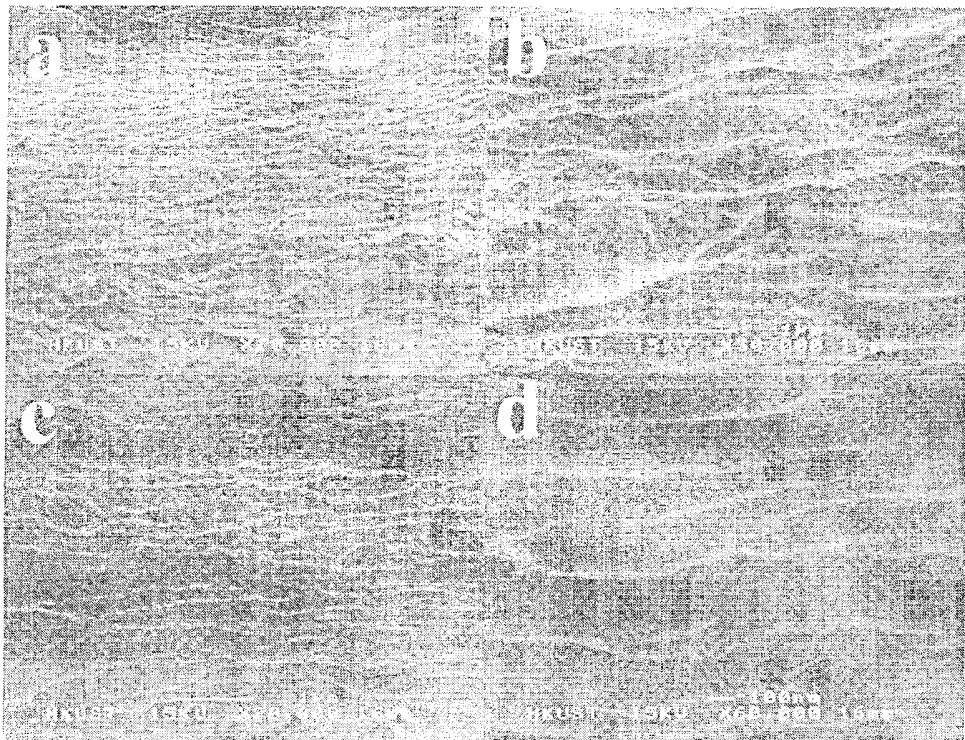


圖6

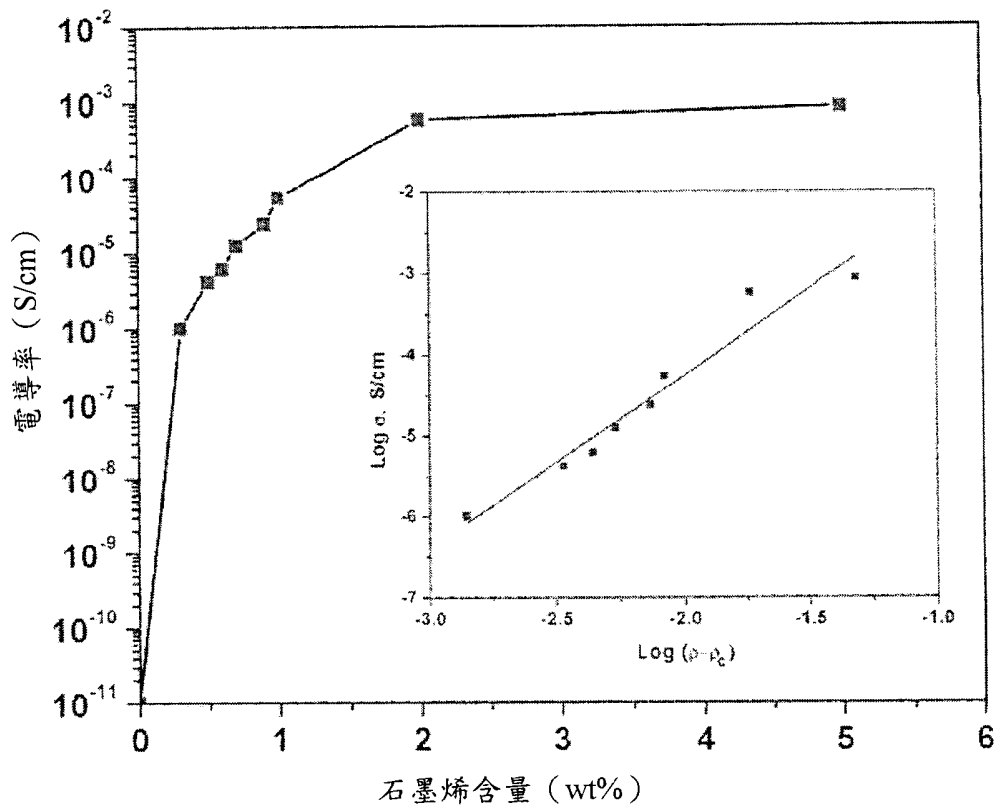


圖7

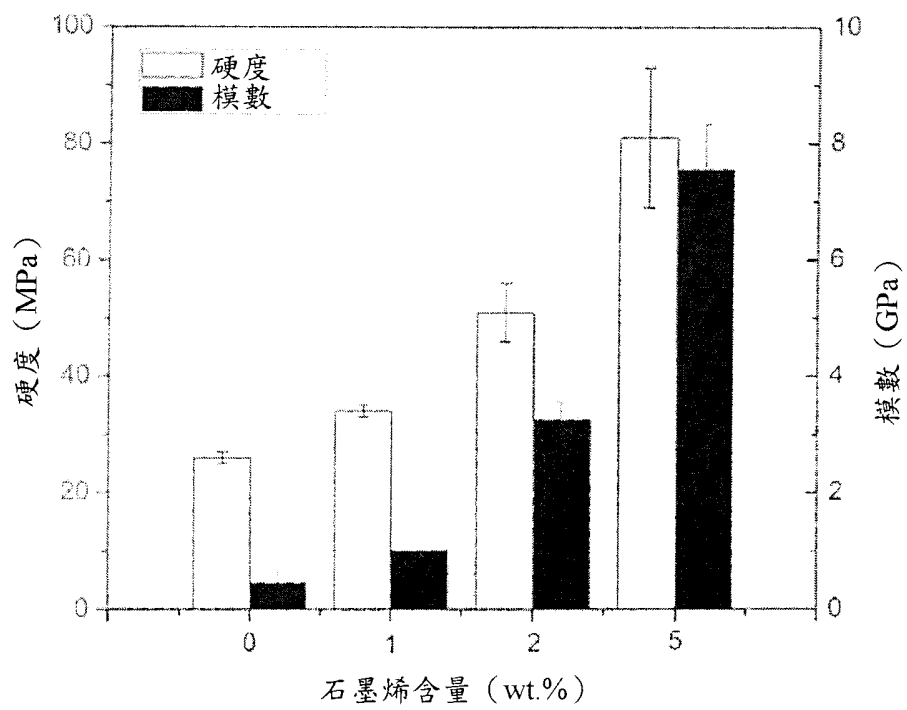


圖8

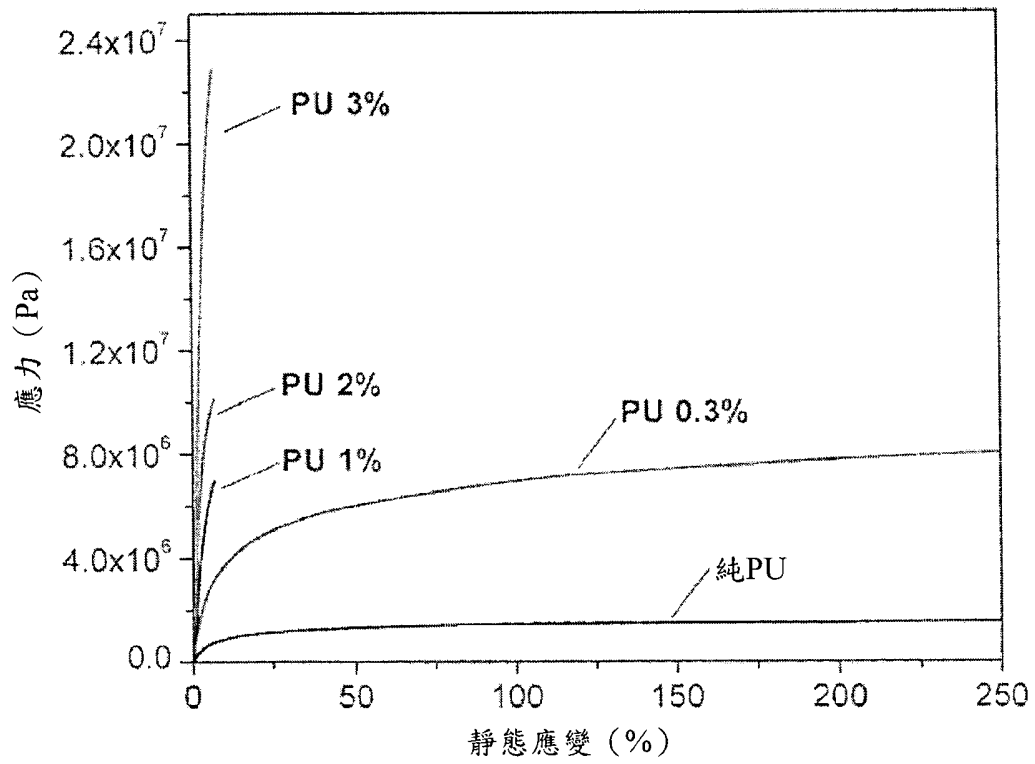


圖9

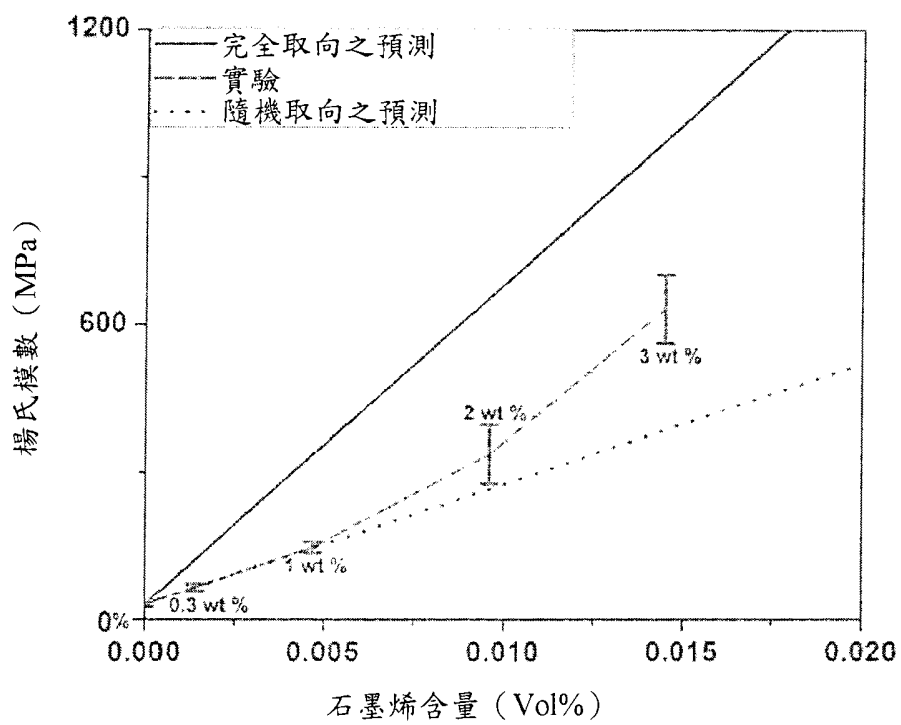


圖10

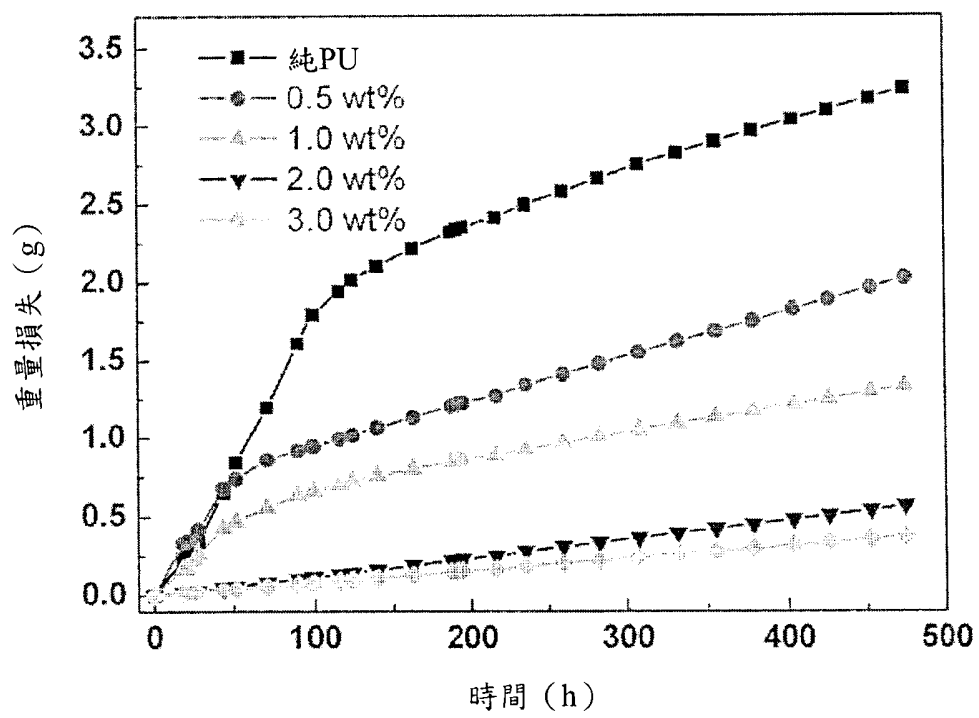


圖11

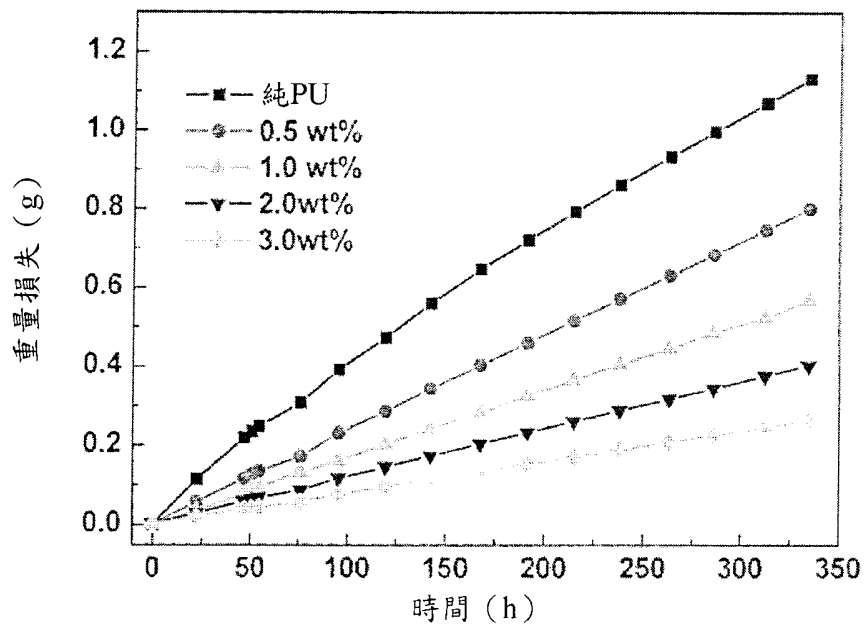


圖12

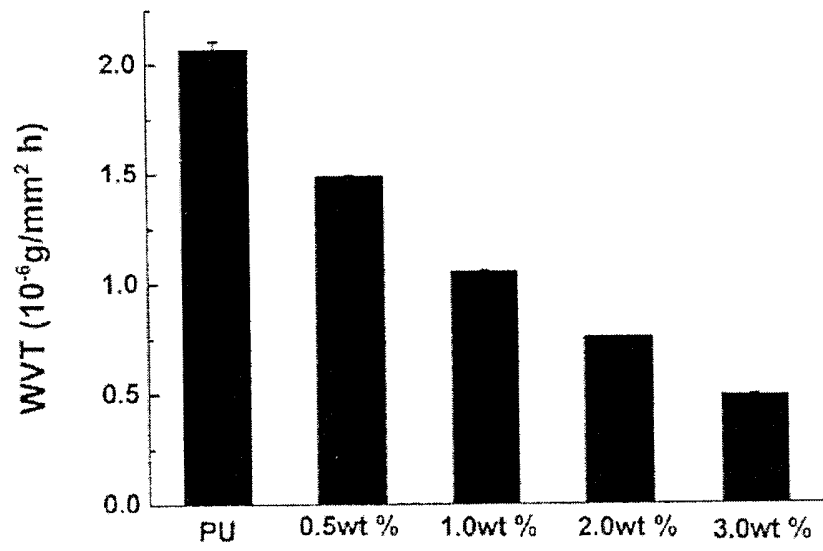


圖13

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(4)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)