

東海大學化學工程與材料工程研究所
碩士論文

指導教授:楊怡寬 博士

以靜電紡絲方法製備聚丙烯腈/奈米碳管複
合材料之研究

The study of polyacrylonitrile/ carbon
nanotube composites prepared by
electrospinning

研究生:呂鎮宇 撰

中華民國一百零三年一月

誌謝

時光匆匆，轉眼間在東海的碩士班生活即將進入尾聲，太多太多的回憶此時湧上心頭，實驗的大小事、朋友老師的點滴情，填滿了我在東海這兩年半的時光。

在學業上，最感謝的是我的指導老師 楊怡寬教授，一直以來您總是以最有耐心及最細心真誠的教導引領著我一步一步完成我的研究，每一次的實驗困境總能在老師的提點下逐一克服。我知道自己是一個做事不夠細心完善的學生，實在很謝謝老師願意犧牲寶貴的時間指導我的論文寫作和實驗數據處理，除此之外，老師您總樂於跟我們學生分享許多寶貴的生活經驗和人生歷練，更是讓身為學生的我們受用無窮。有人說，一條人生路、兩旁經驗樹，在您的指導下我不僅學到了學術上的知識，更體會到了很多處世待人的精隨，這兩年半的時光，是充實的、是無價的、是永生難忘的。謝謝擔任我口試委員的兩位老師 林其昌老師以及 粘譽薰老師，感謝 林其昌老師您不辭辛勞的在每一次的 meeting 中為學生指導解惑，更在口試時候幫學生糾正了許多論文撰寫上的錯誤；謝謝 粘譽薰老師在口試中給予學生非常多寶貴的意見，讓學生的論文內容得以更加完善。

在東海碩士班這兩年半的求學中，真的特別感謝家人的一路支持和陪伴，爸、媽，我真的很幸運能有你們作為我的後盾，曾經，在我

求學路上遇到挫折的時候、在我心意不堅想要放棄的時候，是你們給我無後顧之憂的鼓勵，這些鼓勵足以讓我有能力面對一個接一個的挑戰直到如今、直到最後；最善良、最挺我的漂亮妹妹，你是爸媽這輩子給我最棒的禮物，我知道你無時無刻都默默的支持我關心我，在我需要幫助需要鼓勵的時候，你的加油打氣絕對是第一個到達；謝謝女友茜芸，在我忙碌於實驗和論文的這段時間，你始終很有耐心的鼓勵我，並且支持我所有決定，既使自己上班忙碌，卻仍時常給我出奇不意的小貼心，因為有你這些體貼，讓我就算是在東海的寒冷冬天趕實驗，心中也充滿著溫暖。謝謝妳們，我的家人，你們是我這輩子最珍貴的資產。

幾乎所有參觀過我們實驗的朋友同學都曾問過我，「為何你們 105 實驗室可以相處得這麼融洽、這麼的沒有隔閡」，我總回答「因為我們是，一家人。」在這段求學過程中，其實遇到過不少低潮、也曾實驗毫無進展毫無頭緒，但因為有 105 各位的陪伴和鼓勵，使我就算曾經萌生過放棄的念頭，最後仍能堅持到畢業。謝謝蕭媽，雖然你總是口口聲聲說我爛爛的，但是我知道在妳心中，我根本就是最讓你驕傲的小學弟。曾經在我實驗低潮到谷底時，是你鼓勵我一起尋找人生中的「攪拌棒」讓我堅持到底沒有放棄；郁雅「學妹」，謝謝妳這兩年多來常常給我很多寶貴的實驗靈感，每次的討論，妳總是不厭其煩的提供我

很多想法和建議，我很欣賞你帶領我們學弟妹做實驗的態度，每個步驟每個過程妳都親自示範操作，好讓我能學得更仔細。妳和蕭媽、阿潘、與刺刺絕對是我看過最用心帶學弟妹、最沒有架子最好相處的學長姊。謝謝阿潘和刺刺，在我碩一剛進實驗室什麼都不懂什麼都不會的時候帶著我們一起融入這個大家庭。謝謝魔神和思思，我的兩位好戰友，我們一起走過實驗低潮、meeting 被釘、期中期末考地獄，魔神你的手工藝根本職業等級，也謝謝你在實驗儀器上對我的鼎力相助；思思你的細心和善良不愧是老師最信任的女弟子之一，也祝你接下來實驗一切順利、事事順心。

承逸、小哈、小新、阿誠、姿錦、林廷、柏崧，因為有你們的加入，105 充滿了更多的歡樂，承逸我突然間發現，已經認識你六年了，謝謝你這幾年來相挺很多事情，系羽、系露、系學會，絕對都是「義氣」無誤。小哈，說到做實驗你最義氣，在拚實驗寫論文的晚上有你在旁邊又唱又叫，讓我和魔神一整個就很有幹勁。小新，我無意中發現實驗室亂源根本就是你，謝謝你帶著我們大家一起歡樂，新承宇榮永不減，等你來辦第二屆。阿誠，你就快露出本性，一直憋著是很痛苦的!!你完全就是 105 新一代扛霸子，那時候將毒化物清單、藥品清單這種重擔交給你完全是最正確的選擇，而你也二話不說就相挺，學長我寫到這，眼淚完全不爭氣的滴落。姿錦，雖然展露優點是對的，

但是不穿褲子以現今社會的觀感，阿寬會跟你說「不妥不妥」。柔柔，阿不就很會唱，淋雨一直走嘛，謝謝有你的加入我們才養成了每個禮拜都吃水果的好習慣，讓我們不會做實驗做到敗血症，實在是太偉大了！柏崧，有你在實驗室一起聊天真的一點都不會無聊，看你和小新噲來噲去真的讓原本嚴肅的實驗室生活充滿樂趣。

真的很高興能跟你們一起走過這兩年多的時光，我很明確知道，就算讓我再選擇一次，你們依然是我最想要的碩士班生活，由衷感謝，曾認真對待我的你們，謝謝。

摘要

本研究主要目的在於探討靜電紡絲技術應用於製造聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile, PAN) 與低含量奈米碳管之複合材料薄膜的製備，及其機械性質與熱學性質分析，同時探究靜電紡絲是否可以讓奈米碳管在聚合物纖維中具有方向性的排列。沿著研究的前後順序可以將本研究分為兩個部分：第一部份的奈米碳管表面改質以及第二部份的靜電紡絲製成之薄膜型態複合材料。

第一部份在奈米碳管的表面修飾方面，希望能藉由 8M 硝酸溶液的酸性改質，在碳管的外層表面上接枝羧基(-COOH)、羥基(-OH)官能基提高奈米碳管在有機溶液二甲基甲醯胺(Dimethylformamide, DMF)中的懸浮能力進而提高奈米碳管在複材中的分散度；第二部分使用靜電紡絲技術製造含有碳管順向於聚丙烯腈(PAN)紡絲纖維中的複合材料，並且對其熱學、力學性質做測試；我們將原紡絲進行熱壓，製造出符合我們研究需求以及未來可能應用的材料模式。本研究以動態機械分析儀(DMA)測試不同奈米碳管含量對熱壓樣品之儲存模數影響；再由 Tangent Delta 觀察各樣品之玻璃轉移溫度變化，然後將 Tangent Delta 結果與熱示差掃描卡計(DSC)之結果進行比較，輔以熱重分析儀(TGA)測試不同奈米碳管含量對複材之熱性質影響，最

後搭配掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察各實驗樣品表面以及破斷面，同時亦使用穿隧式電子顯微鏡(TEM)深入觀察奈米碳管補強材在基材中的是否形成單條且順纖維方向性排列。

經過酸性改質後的奈米碳管在紅外線光譜儀(IR)分析發現有羧基(-COOH)的特徵峰，並在有機溶劑中有良好的懸浮分散性。將改質後的碳管加入聚丙烯腈後，隨著碳管含量的增加，複材的力學性質也有所增加，加入 0.5wt% 碳管後相較於純 PAN 儲存模數在可以提升約 0.3 GPa(在-20°C 時)，當碳管的含量增加到 1.5wt% 時，複材的儲存模數將可達到 3.5 GPa(在-20°C 時)，相較於純 PAN 高分子的 2.5 GPa(在-20°C 時)可提升約 40%的儲存模數大小；而 DSC 檢測結果發現複合材料之 Tg 隨著碳管含量的增加而有降低的趨勢，DMA 中 Tangent delta 分析的結果 Tg 也隨著碳管含量的增加有先降後升的趨勢，和 DSC 的分析結果是相符合的。由掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察的結果可以看到碳管的分散是均勻的，最後我們用穿隧式電子顯微鏡(TEM)可以看到原本纏繞捲曲一團的碳管以單條絲狀存在於 PAN 電紡絲之中形成一理想薄膜複合材料。雖然碳管的加入，並無有效改善複合材料的熱學性質，但碳管均勻分散在基材後，可以明顯提升整體複合材料的力學性質。

Abstract

The objectives of this work are of two folds. One is to investigate the electrospinning technique used in the manufacture of polyacrylonitrile nanofibers and their composites with carbon nanotubes, while the other is to characterize films made from compressed electrospun fibers. This research can be divided into two parts, the first part is about the modification of the CNT surface and the second part is about the production of films from electrospun fibers.

In the modification of the surfaces of carbon nanotubes, 8M nitric acid solution was used and carboxyl functional groups were found attached to the surfaces. The attachment of carboxyl functional groups improved the dispersion of carbon nanotubes in DMF and thus, improved the dispersion of carbon nanotubes in the composite materials.

The electrospun fibers were in the form of a highly porous film, with inherent inferior mechanical properties. To reduce porosity, the films were stacked and hot-pressed into sheets. The sheets were analyzed in dynamic mechanical analyzer (DMA) and differential scanning calorimeter(DSC) for the investigation of mechanical and thermal properties. Finally, a thermal gravimetric analyzer (TGA) was used to measure the temperature of pyrolysis and the amount of residual material as the temperature increased. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were used to observe cross sections of the compressed sheets.

From the characteristic peaks obtained from Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis this work confirmed that COOH groups were attached to the carbon nanotubes surface. With increasing concentrations of carbon nanotubes, the mechanical properties of the composite increased. For composites with 0.5wt% CNTs, the storage modulus of the material increased by 0.3GPa (at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$,) and when 1.5wt% CNT was added to the composites, the storage modulus of composites achieved a value of 3.5GPa (at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). The storage modulus of neat PAN polymer was determined to be 2.5GPa, thus, an increase in the storage modulus of up to 40% was achieved. The results of differential scanning calorimetry showed that with increasing concentrations of carbon nanotubes, the glass transition temperature of PAN decreased. Finally, TEM was applied to observe the interior of the composites and the distribution of the carbon nanotubes were found to be homogeneous and aligned in a direction parallel to the axis of the spun fibers of PAN.

目錄

摘要.....	I
ABSTRACT	III
目錄.....	V
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XIV
第一章 緒論	1
第二章 簡介	3
2-1 複合材料	3
2-2 奈米複合材料.....	4
2-3 奈米碳管.....	4
2-3-1 奈米碳管的構造.....	5
2-3-2 奈米碳管在複合材料中的應用.....	6
2-4 靜電紡絲.....	7
2-4-1 靜電紡絲原理.....	7
2-4-2 不同收集方式對靜電紡絲的影響.....	10

2-4-3 靜電紡絲主要參數.....	10
第三章 文獻回顧.....	12
3-1 聚丙烯腈與奈米碳管複合材料.....	12
3-1-1 碳纖維.....	13
3-1-2 聚丙烯腈纖維的碳化.....	13
3-1-3 奈米碳管的表面酸性改質.....	14
3-2 電紡聚丙烯腈.....	16
3-2-1 靜電紡絲奈米碳管/聚丙烯腈高分子的混合液.....	17
3-2-2 奈米碳管/PAN 複合材料力學性質文獻.....	19
3-2-3 奈米碳管/PAN 複合材料熱學性質文獻.....	22
3-3 電紡絲加熱延展.....	24
第四章 實驗.....	29
4-1 實驗藥品.....	29
4-1-1 奈米碳管酸性改質之藥品.....	29
4-2 實驗儀器.....	30
4-2-1 實驗操作設備.....	30

4-2-2 性質檢測設備.....	31
4-3 實驗架構.....	35
4-4 實驗步驟.....	36
4-4-1 奈米碳管酸性改質.....	36
4-4-1- 1 酸性改質奈米碳管的步驟.....	36
4-4-2 電紡絲混合液的製備.....	38
4-4-2-1 超音波震盪:.....	38
4-4-2-2 電紡絲混合液製備方式.....	41
4-4-3 奈米碳管/聚丙烯腈電紡絲複合材料的製備.....	43
4-4-3-1 電紡操作步驟如下:.....	44
4-4-3-2 熱壓成型步驟:.....	44
第五章 結果與討論.....	47
5-1 不同操作條件改質奈米碳管.....	47
5-2 酸性改質前後奈米碳管的性質比較.....	50
5-2- 1 在二甲基甲醯胺中懸浮均勻分散能力的比較.....	50
5-2- 2 FT-IR 的觀察.....	52

5-3 電紡絲薄膜的 SEM 觀察	53
5-3 -1 電紡絲正面拍攝	53
5-3 -2 電紡絲複合材料熱壓後的正面拍攝	58
5-3 -3 電紡絲側面拍攝	59
5-5-3-1 複合材料斷裂面觀察	59
5-5-3-2 不同斷裂面位置的內部結構 SEM 觀察.....	65
5-4 電紡絲薄膜的 TEM 觀察	74
5-5 動態機械性質測試	77
5-5-1 儲存模數.....	77
5-5-2 TAN DELTA	82
5-6 DSC 熱學性質的測試.....	84
5-7 TGA 熱學性質的測試	87
第六章 結論與建議	91
參考文獻	93

圖目錄

圖 2-1 奈米碳管的三種結構示意圖	5
圖 2-2 由石墨烯片層映射到奈米碳管的示意圖	6
圖 2-3 平板式收集示意圖	8
圖 2-4 由左而右依序是穩定到不穩定的現象	9
圖 2-5 不穩定型的現象	9
圖 2-6 滾輪裝置收集電紡絲示意圖	10
圖 3-1 多壁奈米碳管表面連接上羧基示意圖	12
圖 3-2 IR 檢測酸性改質後的多壁奈米碳管表面	15
圖 3-3 硝酸處理後的奈米碳管 TEM 觀察	15
圖 3-4 單壁奈米碳管 SEM 圖	16
圖 3-5 奈米碳管經硝酸處理後再製成的巴克紙具高彈性	16
圖 3-6 SEM 觀察各種不同多壁奈米碳管含量的複合材料纖維	18
圖 3-7 TEM 觀察各種不同多壁奈米碳管含量的複合材料纖維	18
圖 3-8 拉伸實驗結果	20
圖 3-9 含有不同種類奈米碳管的複合材料力學性質分析	21
圖 3-10 添加 0.75WT% 碳管複材的 DSC 分析圖	23
圖 3-11 添加 5WT% 碳管的複材 TGA 分析圖	23

圖 3-12 PAN TRIPOLYMER 添加奈米碳管前後的 TGA 分析圖.....	23
圖 3-13 加熱延展(加熱拉伸)示意圖.....	24
圖 3-14 加熱延展前後複材結構的 SEM 觀察.....	25
圖 3-15 拉伸結果.....	26
圖 3-16 電紡絲加熱延展前後的比較.....	27
圖 3-17 加熱延展後含不同碳管濃度的複材 STRESS-STRAIN CURVES	28
圖 4-1 本實驗使用之 DMA 夾具示意圖.....	33
圖 4-2 回流裝置示意圖.....	37
圖 4-3 抽氣過濾裝置圖.....	37
圖 4-4 紫外/可見光量測示意圖.....	40
圖 4-5 電紡絲液的製備示意圖.....	42
圖 4-6 電紡絲實驗裝置示意圖.....	43
圖 4-7 電紡絲薄膜取下的操作拍攝圖.....	44
圖 4-8 熱壓模具圖 (模具凹槽處長度:4CM; 模具寬度:1CM; 模具深 度:200MM).....	45
圖 4-9 不同熱壓溫度下複合材料的熱壓結果.....	46
圖 5-1 尚未經過硝酸溶液表面改質的多壁奈米碳管 SEM 圖.....	48
圖 5-2 奈米碳管經 8M 硝酸溶液改質 8 小時後狀況 SEM 圖.....	48
圖 5-3 奈米碳管經 8M 硝酸溶液改質 12 小時後狀況 SEM 圖.....	49

圖 5- 4 超音波震盪純碳管與改質後碳管在 DMF 中能被懸浮量的對照	51
圖 5- 5 FTIR 分析圖 (PCNT:未經過硝酸改質奈米碳管；TCNT:經過 硝酸改質奈米碳管).....	53
圖 5- 6 純 PAN 電紡絲 5000 倍 SEM 拍攝.....	54
圖 5- 7 純 PAN 電紡絲 10000 倍 SEM 拍攝.....	55
圖 5- 8 含 0.5wt% 奈米碳管電紡絲 5000 倍 SEM 拍攝.....	55
圖 5- 9 含 0.5wt% 奈米碳管電紡絲 10000 倍 SEM 拍攝.....	56
圖 5- 10 含 1.0wt% 奈米碳管電紡絲 5000 倍 SEM 拍攝.....	56
圖 5- 11 含 1.0wt% 奈米碳管電紡絲 10000 倍 SEM 拍攝.....	57
圖 5- 12 含 1.5wt% 奈米碳管電紡絲 5000 倍 SEM 拍攝.....	57
圖 5- 13 含 1.5wt% 奈米碳管電紡絲 10000 倍 SEM 拍攝.....	58
圖 5- 14 經過熱壓後複合材料表面 SEM 拍攝圖.....	59
圖 5- 15 純料 PAN 斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝圖.....	60
圖 5- 16 純料 PAN 斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝圖.....	61
圖 5- 17 含 0.5wt% 奈米碳管複材斷裂面 10000 倍 SEM 拍攝圖.....	61
圖 5- 18 含 0.5wt% 奈米碳管複材斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝圖.....	62
圖 5- 19 含 1wt% 奈米碳管複材斷裂面 10000 倍 SEM 拍攝圖.....	62
圖 5- 20 含 1wt% 奈米碳管複材斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝圖.....	63
圖 5- 21 含 1wt% 奈米碳管複材斷裂面 50000 倍 SEM 拍攝圖.....	63

圖 5- 22 含 1.5wt% 奈米碳管複材斷裂面 10000 倍 SEM 拍攝圖.....	64
圖 5- 23 含 1.5wt% 奈米碳管複材斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝圖.....	64
圖 5- 24 含 0.5wt% 複材斷裂面 10000 倍 SEM 拍攝.....	67
圖 5- 25 含 0.5wt% 奈米碳管複材斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝.....	67
圖 5- 26 含 1wt% 碳管複材斷裂面 10000 倍 SEM 拍攝.....	68
圖 5- 27 含 1wt% 碳管複材斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝.....	68
圖 5- 28 含 1.5wt% 碳管複材斷裂面 10000 倍 SEM 拍攝.....	69
圖 5- 29 含 1.5wt% 碳管複材斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝.....	69
圖 5- 30 複合材料斷裂面示意圖.....	70
圖 5- 31 縮短一半熱壓時間複材斷裂面 10000 倍 SEM 拍攝.....	70
圖 5- 32 縮短一半熱壓時間複材斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝.....	71
圖 5- 33 正常熱壓時間熱壓溫度 200°C 與熱壓模具較薄上板接觸...	71
圖 5- 34 正常熱壓時間熱壓溫度 200°C 複合材料中間層部分.....	72
圖 5- 35 正常熱壓時間熱壓溫度 200°C 與熱壓模具較厚下板接觸...	72
圖 5- 36 正常熱壓時間熱壓溫度 180°C 與熱壓模具較薄上板接觸...	73
圖 5- 37 正常熱壓時間熱壓溫度 180°C 複合材料中間層部分.....	73
圖 5- 38 正常熱壓時間熱壓溫度 180°C 複材與熱壓模具較厚下板接觸	74
圖 5- 39 含 0.5wt% 電紡絲 TEM 拍攝圖.....	75
圖 5- 40 含 1wt% 電紡絲 TEM 拍攝圖.....	75

圖 5- 41 含 0.5wt% 電紡絲 TEM 拍攝圖	76
圖 5- 42 含 0.5wt% 電紡絲 TEM 拍攝圖	76
圖 5- 43 含 1wt% 電紡絲 TEM 拍攝圖	77
圖 5- 44 純料 PAN 之 DMA 測試圖	78
圖 5- 45 PAN/0.5wt% CNT 複合材料之 DMA 測試圖	79
圖 5- 46 PAN/1.0wt% CNT 複合材料之 DMA 測試圖	79
圖 5- 47 PAN/1.5wt% CNT 複合材料之 DMA 測試圖	80
圖 5- 48 各比例複合材料儲存模數	81
圖 5- 49 純料 PAN 的 Tan delta 分析	82
圖 5- 50 含 0.5wt% CNT 複材的 Tan delta 分析	83
圖 5- 51 含 1.0wt% CNT 複材的 Tan delta 分析	83
圖 5- 52 含 1.5wt% CNT 複材的 Tan delta 分析	84
圖 5- 53 各比例複合材料 DSC 分析結果 (升溫速率 20°C/min)	86
圖 5- 54 各比例複合材料與純料的 DSC 分析比較(升溫速率 20°C/min)	86
圖 5- 55 純 PAN 材料 TGA 分析	88
圖 5- 56 含 0.5wt% CNT 複材 TGA 分析	89
圖 5- 57 含 1.0wt% CNT 複材 TGA 分析	89
圖 5- 58 含 1.5wt% CNT 複材 TGA 分析	90

表目錄

表 3-1 不同奈米碳管含量對複合材料機械性質的影響.....	19
表 3-2 加熱延展對複材力學性質的影響.....	27
表 4-1 不同電紡絲液組成	41
表 5-1 各比例複合材料儲存模數.....	80
表 5-2 純料 PAN 儲存模數	81
表 5-3 由 Tan delta 得到的 Tg 結果.....	84
表 5-4 DSC 分析各比例複合材料的 Tg 結果.....	85
表 5-5 複合材料 TGA 分析.....	90

第一章 緒論

自從 1991 年日本物理學家飯島澄男發現奈米碳管後，工業界與學界對奈米碳管的研究便開始展開[1]。但在發展奈米碳管研究的早期，由於製程的技術較不成熟，無法大量生產碳管。而近年來，在眾多學者和專家們的努力下，製程技術和研究技術都有了長足的進步使得奈米碳管可以開始量產，因此奈米碳管具有的優良機械性質讓其成為複合材料補強材的潛力逐漸浮出。

在應用上，奈米碳管本身的機械強度強過於許多被使用已久的碳材料；相較於其他補強材料，碳管具有巨大的長徑比以及各種優異機械性質性能，這些研究成果提供了複合材料開發與材料應用領域許多新的刺激與新的思維。但是奈米碳管彼此之間有非常強大的凡德瓦力，導致奈米碳管會緊密的纏繞一起，使得在製作複合材料加入基材時碳管會不易分散導致分布不均勻的狀況，提升其應用上的難度。而奈米碳管在長徑比上的優勢若能在基材中搭配以方向性的排列與良好的分散，應更能發揮出力學上的補強優點。針對改善奈米碳管在複材中均勻分散能力的問題，學者們提出以化學方式[2]或者是物理方式[3]進行碳管表面修飾的方法增加其在有機溶劑中的被懸浮能力。經過表面處理後的碳管能在有機溶劑中被懸浮分散後與高分子混合能確保在複材中的均勻分布。

靜電紡絲技術是非常被重視並提倡的纖維材料製造技術。奈米碳管可以藉由此電紡絲方法隨著高分子材料被紡入纖維中，並隨著紡絲纖維的軸向排列[4]，此方法可以更有效發揮碳管在複材中軸向的力學性質提升表現。雖然經過近年來不斷的改善製程與新製造技術的研發，奈米碳管的售價有大幅度的下降，但相較於其他複材中所使用的補強材，奈米碳管的價格仍非常的高[5]，且大量奈米碳管添加時會有在複材中分散不均勻的狀況，造成複材整體承受力時會有力學上的弱點，應用上變得十分困難，因此，本研究將著重於以低含量奈米碳管 0.5wt%、1.0wt%、1.5wt% 配合在 PAN 中良好的碳管排列狀況來研究對複合材料的熱學性質及機械性質影響，並依據實驗結果討論在複材中提升碳管含量的可能。

第二章 簡介

2-1 複合材料

複合材料，是由兩種或兩種以上不同性能、不同型態的材料通過複合手法組合而成的多相材料。在整體複合材料中我們可以就組成與結構分析來區分三個部分。它們分別是基材相、也稱為連續相；補強相、也稱為分散相；而在連續相與分散相之間的介面，由於複合時複雜的物理和化學原因，變得既不同於基材相、又不同於補強相而稱之為界面相[6]。

在複合材料中，連續相(也稱為基材相)的功用主要是提供整體複合材料受力時力的傳導，並同時可以將補強材黏接在一起形成一個整體；補強材是複合材料中的主角，主要承受載荷的作用，因此，必須要有高強度與高模量的特性；而界面相位於補強相和基材相之間，主要功用在於把施加在複合材料整體的力，由基材透過界面相傳遞分配到補強材(相)中。也因此，相與相之間的結合狀態將嚴重影響整體複合材料的性質優劣。

大部分單一材料都具有特定優點但也同時具備某些缺點，而在複合材料中，雖然各組成分保持相對的獨立性，但也同時保留有各組成原本的優點與特性，透過製成複合材料的方式將能產生有截長補短的

效果，進而補足單一材料的缺點產生新的一種材料。

2-2 奈米複合材料

「奈米複合材料」是近年來無論學術界或者是工業界都十分看好的材料，是由兩種或者兩種以上的固相組合而成，當其中的固相分散相尺寸有一維能達到奈米等級即稱之[6]。

2-3 奈米碳管

奈米碳管的研究與發現幾乎可以認定其源於 1991 年日本電氣公司飯島澄男博士的研究論文，之後飯島先生將其發表於自然雜誌 (Nature)[1]，隨即引發一系列研究奈米碳管的熱潮。飯島博士使用穿透式電子顯微鏡觀察電弧蒸發法製造出的碳黑產物，在某些石墨化區域中發現到一些特殊的不定型結構，而後又在電弧蒸發法實驗所用的石墨陰極中觀察到針狀結構的不定型物，進一步研究發現這些不定型物直徑約為 4~30nm、長約 1 μ m、由 2 到 50 個同心管構成。推測，這些針狀不固定型產物即為「最早期的」奈米碳管[1]。

2-3-1 奈米碳管的構造

奈米碳管可依碳管中碳六邊形沿軸向的不同取向分為鋸齒型(zigzag)、扶手椅型(armchair)、螺旋型(helix)3種構造，如圖 2-1 所示[7]。奈米碳管中石墨烯片層原子排列方向我們可用向量 $C=na_1+ma_2$ 表示(n 和 m 為整數) $a_1=(a\sqrt{3}/2, 1/2)$; $a_2=(\sqrt{3}/2, 1/2)$ 為石墨烯的單位向量， $a=\sqrt{3}a_{c-c}=0.246\text{nm}$ ，(a_{c-c} 為碳碳鍵長)。一般單壁奈米碳管(SWCNT)的直徑在 0.4~2nm，多壁奈米碳管(MWCNT)的直徑也不超過 50nm，但長度卻可以達到數微米至數毫米，有很大長徑比。2002 年 Lau 等學者[8]發表文獻指出奈米碳管具有非常好的力學性質，其拉伸強度可達 200GPa，楊式模數可達 1TPa。

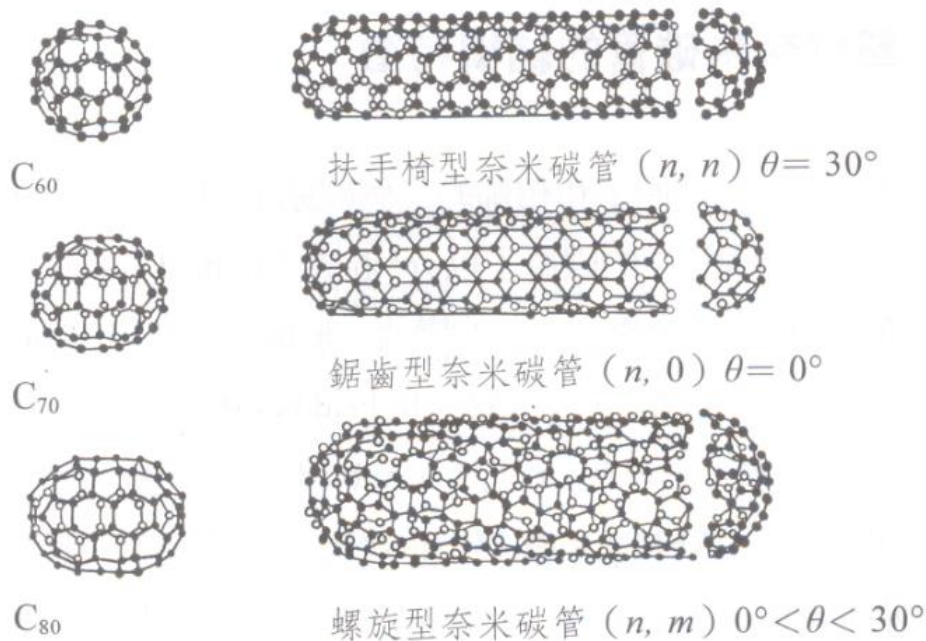


圖 2-1 奈米碳管的三種結構示意圖[7]

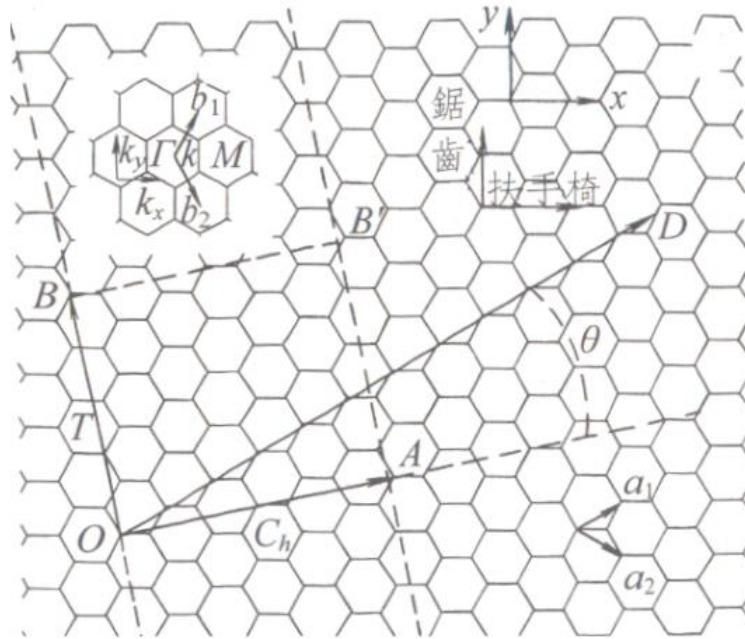


圖 2-2 由石墨烯片層映射到奈米碳管的示意圖[7]

2-3-2 奈米碳管在複合材料中的應用

如上一段所提到的，奈米碳管因為有很大的長徑比，故在提升複合材料力學性質上有很大的貢獻，是補強材料中十分熱門的研究對象。但是奈米碳管之間存在很強的凡德瓦力，使得碳管跟碳管之間容易互相的糾纏。在複合材料的製程中，補強材料和基材的混和均勻與否關係著整個材料在力學上力的傳導和受力的狀況，以拉伸測試狀況為例，若整體複合材料之中的碳管分散是不均勻的，則材料在受力時在補強材相對少的地方所能承受之外力也相對的低，這勢必將在材料上產生力學上的「弱點」，而材料的整體力學性質常常不是決定於複合材料力學性質上最強點，而是被複合材料上力學強度最弱的部分

所控制。因此，如何使奈米碳管在基材中分散均勻且能與基材有良好結合是奈米碳管應用於複合材料中第一個必須考慮的問題。

在複合材料中使用奈米碳管作為補強材料還有一點必須十分注意，奈米碳管本身的生產成本目前仍然很高，相對的會大幅提高複合材料的製造生產成本，若在奈米碳管複合材料上的性質不能有特別顯著的改善提升，在應用上的範圍也將備受限制。

2-4 靜電紡絲

2-4-1 靜電紡絲原理

靜電紡絲法目前是得到奈米纖維重要的基本方法之一，此技術主要原理為帶電高分子溶液或熔體中電荷的移動與表面自由能之間的交互作用所造成[9]。由於電場的關係促使液體或熔體表面帶有電荷分布，同時在接地端產生相對應的相異電荷聚集，電荷吸引會使其往接地端移動，此時若供應之靜電力大於高分子液體或高分子熔體分子本身的表面張力，將可以使其射流而出，並且在靜電力的作用下分裂成細流絲狀，而後再經過溶劑的揮發或冷卻之後將凝結固化成奈米等級細絲沉積在收集板，這些沉降下來的紡絲其單根纖維的直徑常為40~2000nm 不等，但也有可能達到微米、次微米等級。圖 2-3 為靜電

紡絲設備架設示意圖，在電紡的過程，針筒頂端黃色圈圈處在尚未有電場供給時僅會產生凸型半球狀的液滴結構，當供給電位達到臨界值，半球狀的液滴會成為錐形狀並且帶電，我們稱之為 Taylor 錐。隨著電壓再升高，電紡液流體將突破 Taylor 錐形成帶電射流，如圖 2-4(a) 所示，此時的射流為穩定性的射流，穩定的射流在經過一段距離的飛行後，可能出現不穩定性射流，如圖 2-4(b)和 2-4(c)，其中圖 2-4(b)倒錐體的頂點即是不穩定射流的起點，2-4(c)是單股射流的「鞭動」。圖 2-5 表示的是射流到達收集板前出現的不穩定性射流兩種型態，我們最後發現圖中白色倒錐體的結構即是由圖中黑色單條射流發生「鞭動」射流而形成的。

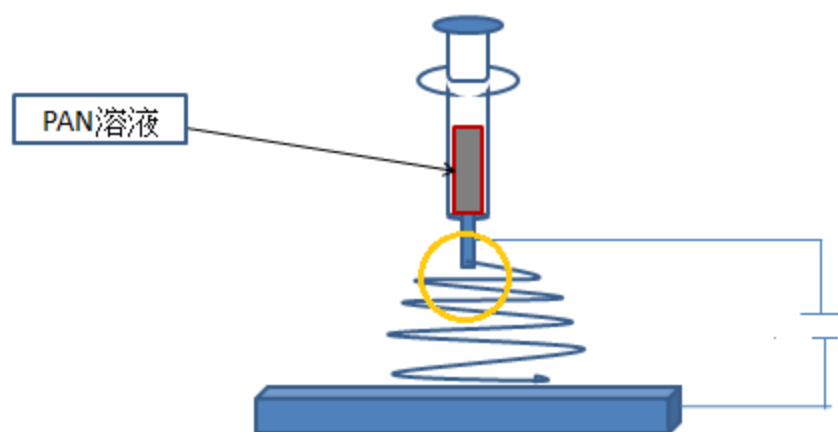


圖 2-3 平板式收集示意圖

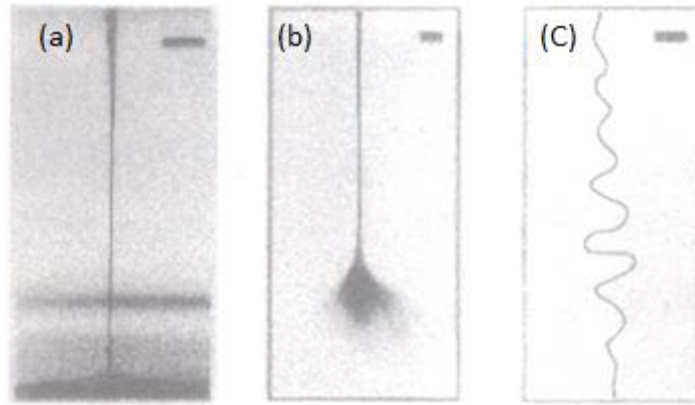


圖 2-4 由左而右依序是穩定到不穩定的現象[9]

(a) 穩定狀態；(b)不穩定狀態；(c)不穩定狀態

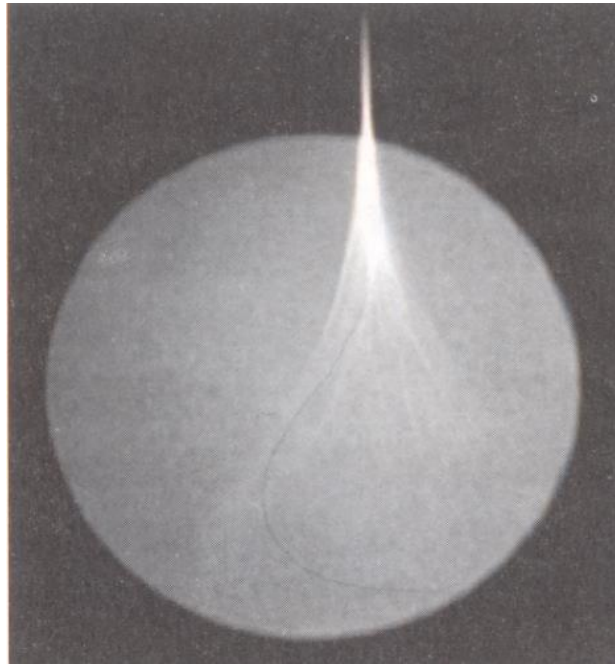


圖 2-5 不穩定型的現象[9]

2-4-2 不同收集方式對靜電紡絲的影響

收集電紡絲的方法不同會影響複合材料的結構:使用平板的收集板收集(如圖 2-3 所示)電紡絲會呈現雜亂的排列分散，若使用滾輪收集電紡絲(如圖 2-6 所示)，電紡絲可以具有方向性的排列。

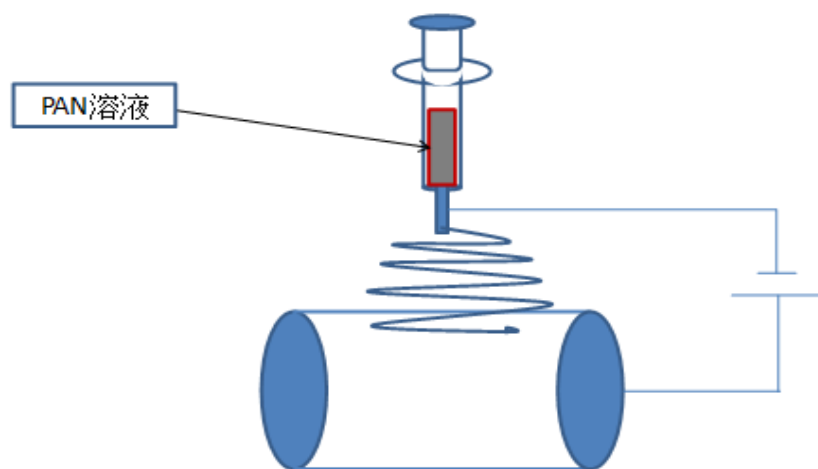


圖 2-6 滾輪裝置收集電紡絲示意圖

2-4-3 靜電紡絲主要參數

一個良好的靜電紡絲製程需要的是操作時對各種環境變因和操作變因的控制。由於製造出來的電紡絲纖維接近奈米尺寸，是以對溫度、濕度等等變因特別敏感。影響靜電紡絲纖維型態主要可以分為四大項:

- (1) 高分子溶液性質: 包含高分子的分子量、高分子的分子量分布、分子鏈結構、高分子溶於溶劑中後的濃度、導電率(Conductivity)、比熱(Specific heat)、相變熱(Heat of phase change)等[10]。
- (2) 操作參數: 電紡絲針頭的形式與大小、電場的強度、電紡絲針頭與收集板之間的距離、高分子溶液或熔體流出(注射出)的速率、收集板收集的方式(平板式與滾輪式)。
- (3) 環境變因: 電紡環境的溫度、電紡環境的濕度等。
- (4) 進行電紡的時間長短將直接決定整片纖維膜的厚度，膜的厚度會影響後續實驗操作的便利性與準確性。

第三章 文獻回顧

3-1 聚丙烯腈與奈米碳管複合材料

在 2004 年 Ge 等學[11]者利用電紡絲方法製造 PAN 與奈米碳管複合材料薄膜，其製造出的奈米碳管/PAN 複合纖維尺寸直徑約在 100-120nm 之間。他們選擇使用 PAN 與多壁奈米碳管製成複合材料的原因有以下兩點：第一、PAN 與 DMF 相溶，且經由酸性改質步驟可以使多壁奈米碳管表面連接-COOH 羧基，如圖 3-1。經過表面酸性改質後的奈米碳管可於 DMF 溶劑中均勻分散[4]。第二、PAN 為常用的碳纖維前驅物，而且聚丙烯腈(PAN)在碳化上已有十分長足的研究，是以挑選此一配方製作奈米複合材料。

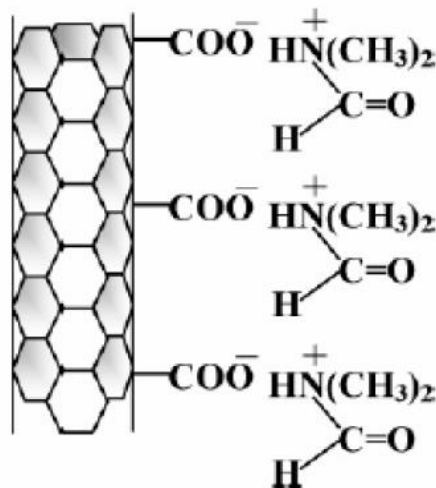


圖 3-1 多壁奈米碳管表面連接上羧基示意圖[4]

3-1-1 碳纖維

當一纖維材料中的含碳量達到 95% 左右，我們就可以將此一材料稱之為碳纖維[6]。碳纖維的研究已經有 100 多年的歷史，目前常見的碳纖維可依「性能」、「原絲類型」、「碳纖維使用功能」以及「纖維外觀」來進行分類。聚丙烯腈纖維的原絲類型不同於黏膠基碳類型和瀝青基碳類型，也與其他有機基碳纖維不同，因此獨立成不同的種類。

3-1-2 聚丙烯腈纖維的碳化

電紡聚丙烯腈後的紡絲薄膜，可用來當作碳纖維的前驅物，將這些前驅物經過預氧化、碳化、石墨化等依序三個步驟可以製成碳纖維[6]。碳化的第一階段是預氧化；由於 PAN 的玻璃轉化溫度 T_g 在 100°C 以下，所以在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 的環境下可以使 PAN 的結構轉化為穩定的梯形六元環結構，這個結構可使 PAN 不易融熔。當加熱足夠長的時間，將產生纖維吸氧作用，而形成 PAN 纖維分子間的化學鍵結，有利原絲的穩定。第二階段即是碳化步驟，在 $400\sim 1900^\circ\text{C}$ 的惰性氣體環境中是碳纖維主要生成的階段。在除去了大量的氮、氫、氧等非碳元素後碳纖維的含碳率將高達 95% 左右。第三階段石墨化是整個碳化

過程的最後步驟，在 2500~3000°C 溫度下於密封裝置中施加張力將可以提升碳纖維的彈性模量，經過這三步驟的製程，聚丙烯腈將可被穩定碳化成碳纖維。

3-1-3 奈米碳管的表面酸性改質

Hou 等學者於 2005 年的研究[4]將多壁奈米碳管置入 6M HNO₃ 水溶液中攪拌 12 小時，使得多壁奈米碳管表面連結上羧基，再使用蒸餾水沖洗，將用來進行酸性改質的硝酸水洗沖出，最後烘乾收集。酸洗改質後的多壁奈米碳管使 FT-IR 進行表面官能基的檢測，不同官能基會在特定的波長下具有不同的吸收質如圖 3-2 所示，在波長 3400 附近會有羧基(-COOH) 中的 OH 官能基的明顯訊號，這表示經過硝酸改質後的多壁奈米碳管表面已經有羧基(-COOH)官能基連接上，圖 3-3 則可以看到碳管經過改質後在 TEM 拍攝下的結果。Hou 等學者[4]指出，此時的多壁奈米碳管將可以在 DMF 中獲得非常好的分散，藉由此一方法 Hou 等人改善了奈米碳管本身因為凡德瓦力作用所造成的纏繞不易分散問題。

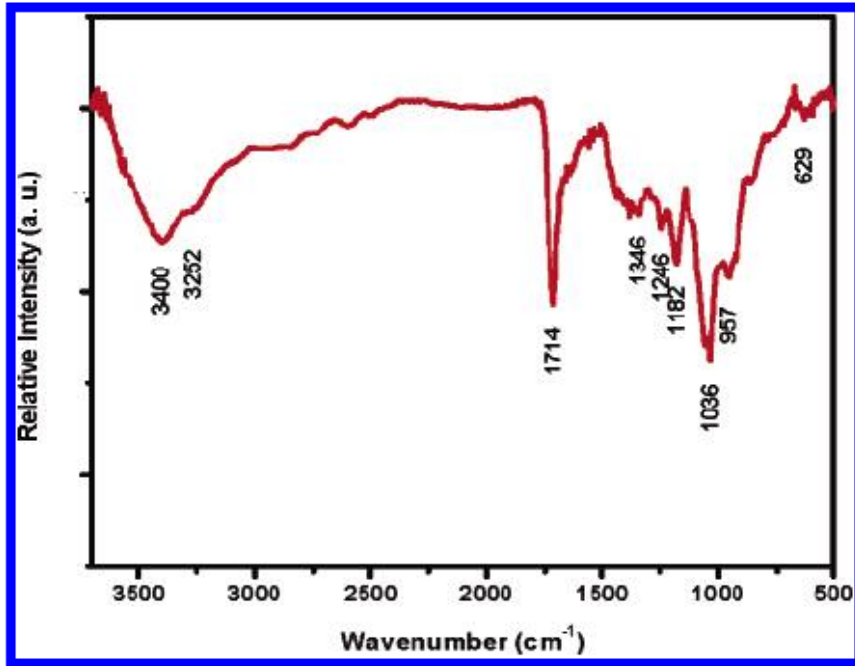


圖 3- 2 IR 檢測酸性改質後的多壁奈米碳管表面[4]

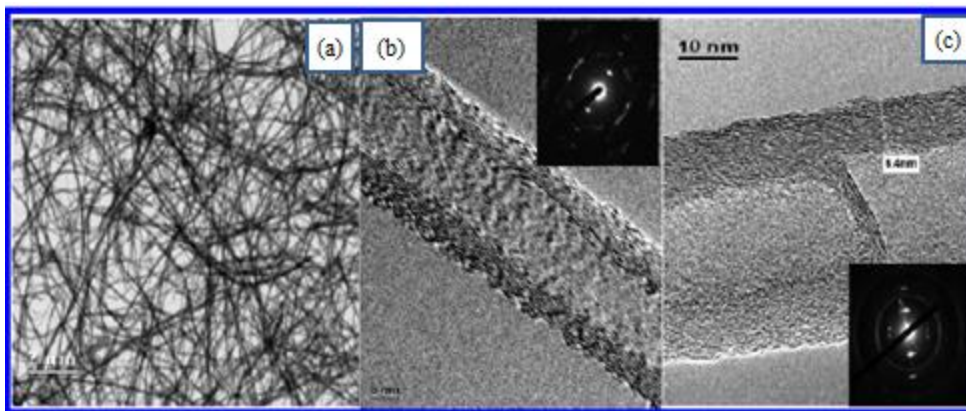


圖 3- 3 硝酸處理後的奈米碳管 TEM 觀察[4]

Deneuve 等學者[12]在製造巴克紙的前置作業中，也將單壁奈米碳管放入硝酸在 120°C 下進行 6 小時的處理以除去碳管裡面的碳不純物。圖 3-4 是 SEM 下觀察到奈米碳管經過硝酸改質前後的差別，白色箭頭處指出觸媒的移除。而圖 3-5 的三張圖片顯示出經過硝酸處理

過的碳管製成巴克紙具有高彈性，受力後能恢復成初始狀態不會斷裂，Deneuve 等學者推測其與碳管經過酸性改質有很大的關係。

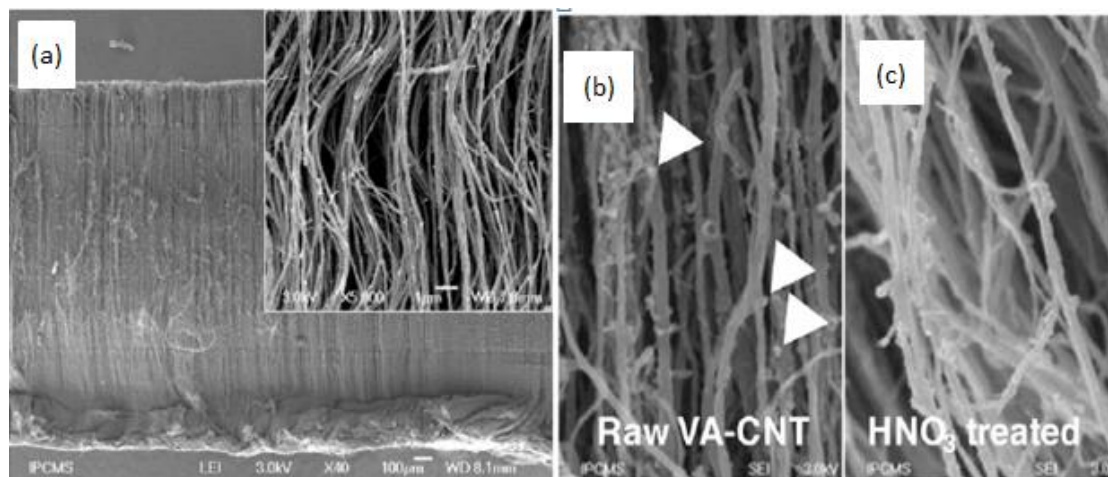


圖 3-4 單壁奈米碳管 SEM 圖[12]

(a)原始單壁奈米碳管；(b)硝酸處理前；(c)硝酸處理後



圖 3-5 奈米碳管經硝酸處理後再製成的巴克紙具高彈性[12]

3-2 電紡聚丙烯腈

將改質後的多壁奈米碳管藉由 DMF 分散後，加入 PAN 高分子，使其溶解於 DMF 中和奈米碳管混和的溶液中形成一稠狀呈現黑色穩

定混合液，我們稱其為電紡絲溶液，將電紡絲溶液置入電紡絲裝置中的針筒進行靜電紡絲。

3-2-1 靜電紡絲奈米碳管/聚丙烯腈高分子的混合液

Hou 等學者[4]固定了 PAN 在 DMF 溶液中的濃度為 7%，接著改變五種不同多壁奈米碳管含量來進行不同薄膜的製備，分別挑選了 2%、3%、4%、5%、10%、20%、35% 七種不同奈米碳管含量組成的電紡絲薄膜，也分別對這些薄膜進行力學性質測試與電子顯微鏡拍攝討論。圖 3-6 即為各種不同奈米碳管含量於 PAN 中的 SEM 電子顯微鏡影像比較。從這些影像中可發現到多壁奈米碳管濃度越高時，纖維直徑分布越不均勻，還會有奈米碳管露出於單根電紡絲纖維的現象，此現象在奈米碳管濃度最高 20% 和 35% 這兩個組成中尤其明顯。Hou 等人再進一步使用 TEM 穿隧式顯微鏡對複合材料纖維進行拍攝研究，拍攝結果如圖 3-7 所示，在 TEM 的觀察下，可以清楚觀察到多壁奈米碳管在 PAN 基材中有一順著纖維方向排列的現象，據此，我們可以得知奈米碳管在電紡的過程中的確能夠以補強材的角色被具有方向性的置入複合材料纖維中。

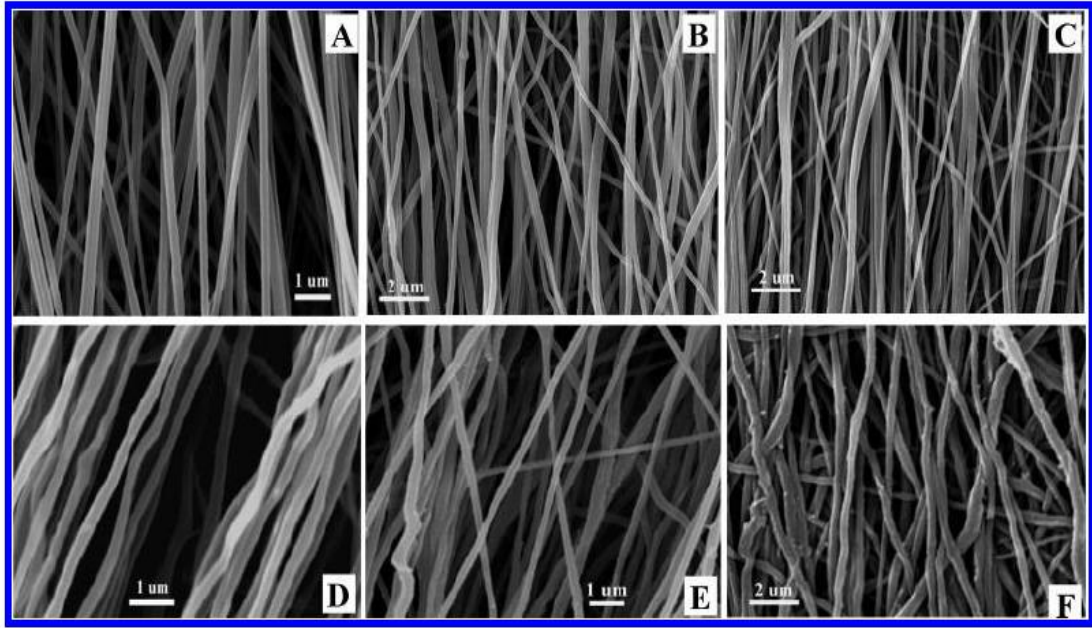


圖 3- 6 SEM 觀察各種不同多壁奈米碳管含量的複合材料纖維[4]
 A.PAN 電紡絲纖維 B.3%奈米碳管含量纖維 C.5%奈米碳管含量
 纖維 D.10%奈米碳管含量纖維 E.20%奈米碳管含量纖維 F.35%奈
 米碳管含量纖維

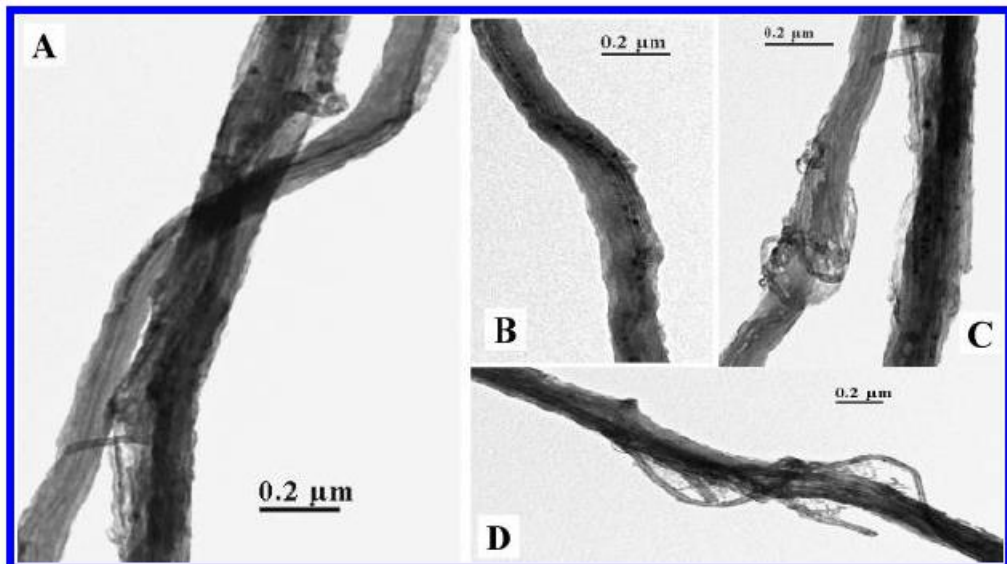


圖 3- 7 TEM 觀察各種不同多壁奈米碳管含量的複合材料纖維[4]
 A , B.奈米碳管含量 10% ; C , D.奈米碳管含量 20%

3-2-2 奈米碳管/PAN 複合材料力學性質文獻

Hou 等學者[4]對各種不同奈米碳管含量的複合材料做機械性質的分析，表 3-1 以及圖 3-8 為拉伸實驗後的結果，而表 3-1 也整理出複合材料隨著內部多壁奈米碳管的含量提高而有力學性質提升的結果：未加入奈米碳管的聚丙烯腈原絲拉伸模數是 1.8GPa，而隨著奈米碳管的摻入達到 2wt%時，整體複合材料的拉伸模數提升了 0.2GPa 達到 2GPa，當奈米碳管的含量達到 20wt%時，此複合材料的拉伸模數將可以提升到 4.4GPa。

表 3- 1 不同奈米碳管含量對複合材料機械性質的影響[4]

Table 1. Mechanical Properties of PAN-MWCNT Composite Nanofiber Sheets

no.	diameter (nm)	CNT content (%)	elongation at break (%)	tensile module (GPa)	impro. (%)	tensile strength (MPa)	impro. (%)
1	100-300	0	10.7	1.8		45.7	
2	100-300	2	9.8	2.0	11	62.9	38
3	100-300	3	8.6	2.6	44	65.7	44
4	100-300	5	2.5	3.1	72	80.0	75
5	100-300	10	1.3	3.7	106	48.6	6
6	100-300	20	0.9	4.4	144	37.1	-19

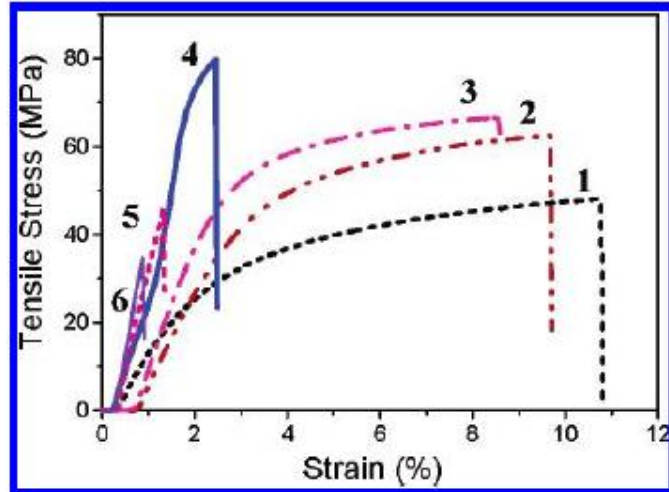


圖 3-8 拉伸實驗結果[4]

組別編號 1-6 分別為 0,2,3,5,10,20 wt% 奈米碳管添加量[4]

Guo 等人[13]則是以 DMA 對 PAN/CNT 複合材料進行分析，研究了許多不同奈米碳管種類所製造而成的 PAN/奈米碳管複合材料；從其結果發現，雖然用來製造複合材料的奈米碳管種類不同，但儲存模數始終會隨著奈米碳管含量的增加而增加，如圖 3-9 所示：

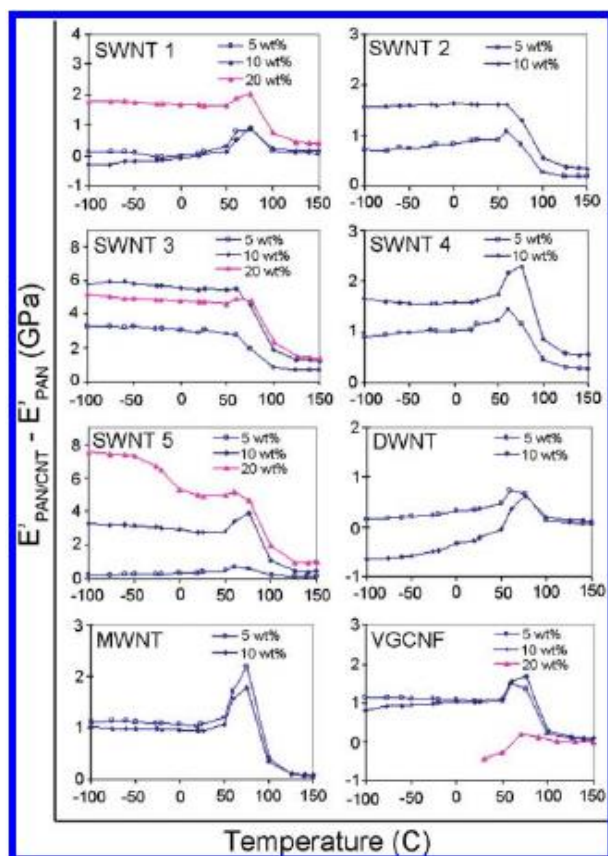


圖 3-9 含有不同種類奈米碳管的複合材料力學性質分析[13]

SWNT 1:型號 X-5054C(含有 3wt%金屬不純物)；SWNT2:型號 XO-0PPP(含有 1wt%金屬不純物)；SWNT3: XO-1PPP(含有 1wt%金屬不純物)； SWNT4:型號 P-0252 (含有 6wt%金屬不純物)；SWNT5:型號 R-0231 (含有 35wt%金屬不純物)；DWNT:型號 270c700056(含有 5wt%觸媒不純物)；MWNT:(含有 3wt%觸媒不純物)；VGCNF:型號 PR24-HHT-LD2850(含有 0.3wt%不純物)

3-2-3 奈米碳管/PAN 複合材料熱學性質文獻

Zhang 等科學家[14]使用 DSC 來分析 PAN 高分子的熱學性質；圖 3-10 顯示出 PAN 高分子在 102.3°C 可以看到玻璃轉移溫度 (T_g)，而在同樣的 20°C/min 升溫條件下，PAN 中添加了 0.75wt% 單壁奈米碳管的複合材料 T_g 提升到了 105.4°C，Zhang 等學者因此推測此 T_g 上升現象是來自於奈米碳管的加入所貢獻。

Ge 等學者[11]使用 TGA 熱重分析儀分析複合材料的熱學性質。他們以 10°C/min 的速率升溫發現純 PAN 的熱裂解溫度為 268°C，而加入 5wt% 奈米碳管的複合材料熱裂解溫度可以提升至 292°C 如圖 3-11 所示。Ji 等學者[15]也在研究中發現奈米碳管的加入對 PAN tripolymer/多壁奈米碳管複合材料在高溫時的重量損失程度相較於純高分子是有減少的，如圖 3-12 所示。

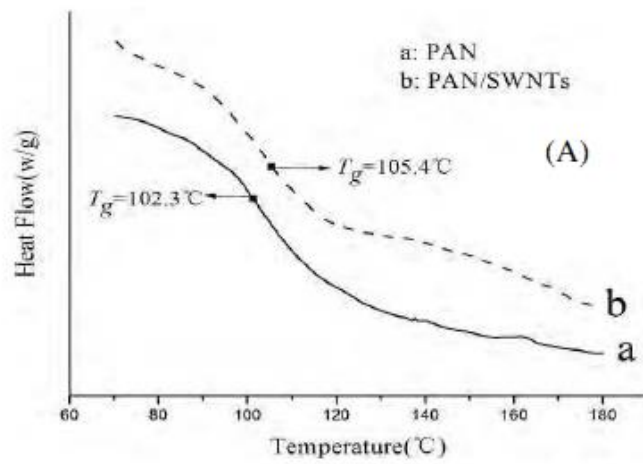


圖 3-10 添加 0.75wt% 碳管複材的 DSC 分析圖[14]

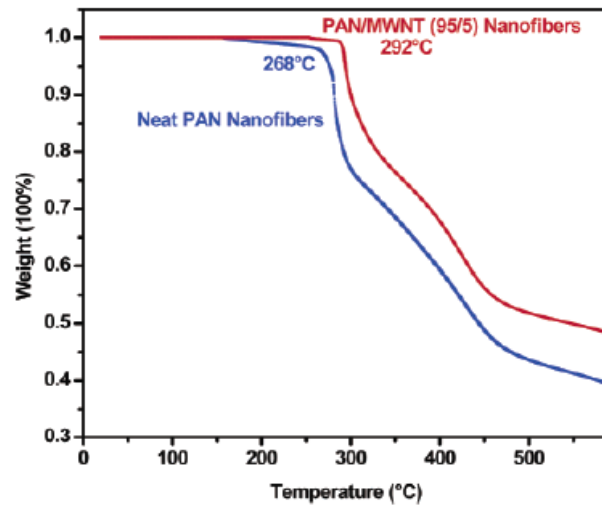


圖 3-11 添加 5wt% 碳管的複材 TGA 分析圖[11]

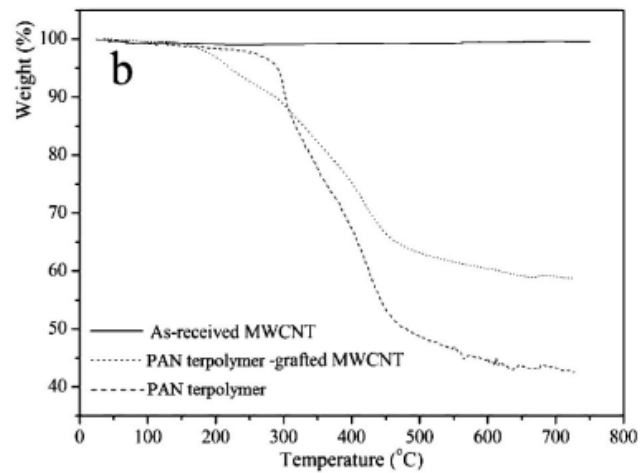


圖 3-12 PAN terpolymer 添加奈米碳管前後的 TGA 分析圖[15]

3-3 電紡絲加熱延展

Ji 等學者[15]於 2009 年發表了一份針對電紡後原絲進行加熱延展的研究報告。他們讓 PAN 與經過硝酸改質後的奈米碳管混合進行電紡之後，將電紡絲在 140°C 下以平行原電紡絲排列方向進行加熱延展，延展加熱儀器如圖 3-13 示意。以 $\lambda=L/L_0$ 來表示伸長的狀況，延展後的結果將使原電紡絲的排列更具有單一方向性也能使材料孔隙度降低如圖 3-14 所示，對於複合材料的應用無疑是一大助益。

$$\lambda=L/L_0$$

其中， λ : stretching ratio

L: 為伸長後薄膜的長度

L_0 : 為伸長前薄膜的長度

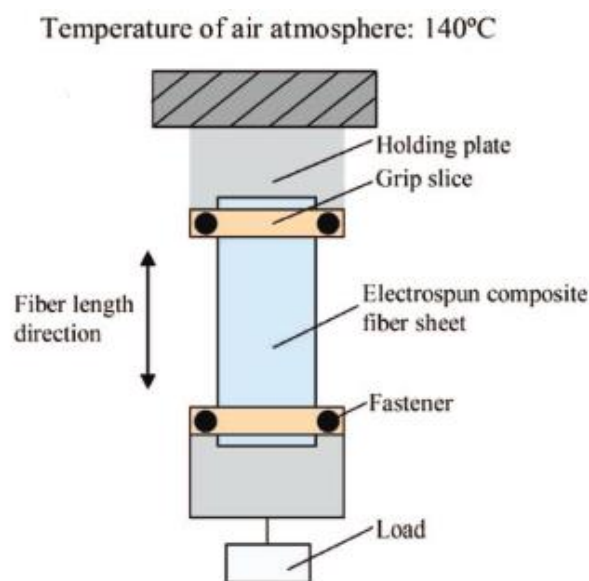


圖 3-13 加熱延展(加熱拉伸)示意圖[15]

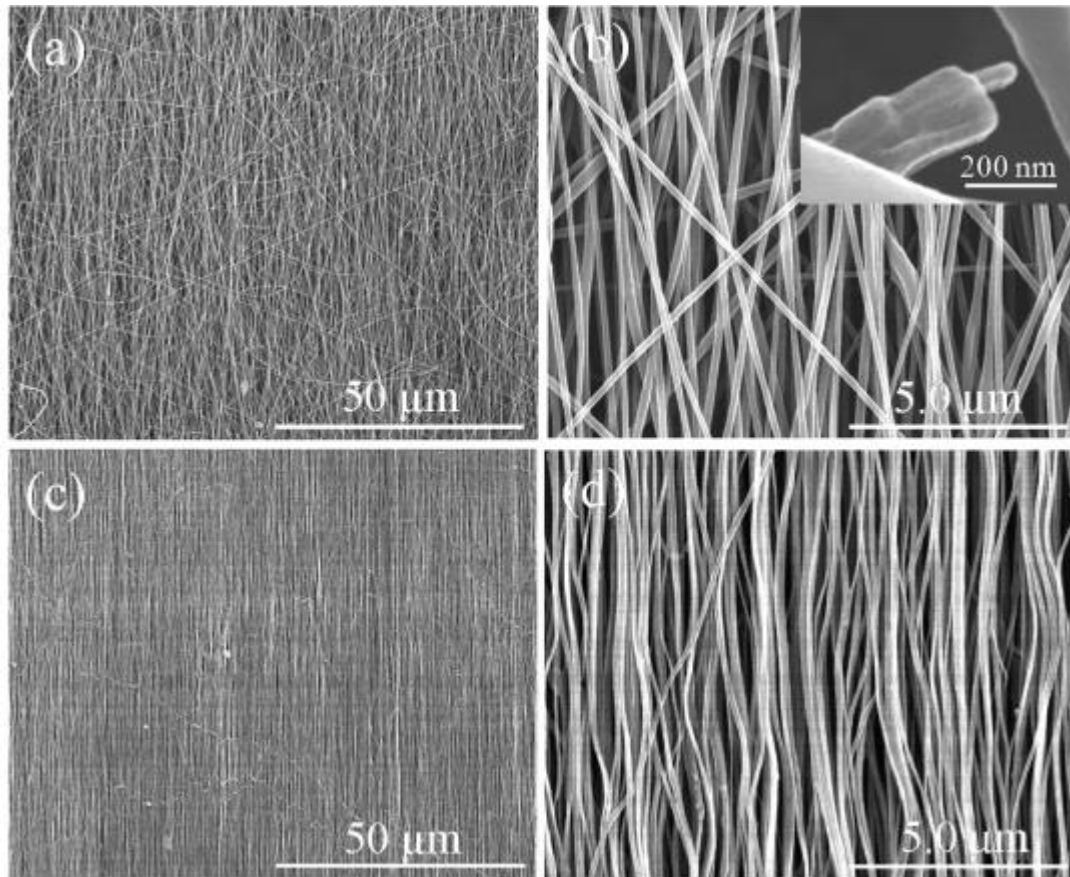


圖 3-14 加熱延展前後複材結構的 SEM 觀察[15]

Ji 等學者[15]也對加熱壓伸前後的材料做了的拉伸測試，測試對象分別是 PAN tripolymer 中加入不同比例多壁奈米碳管的複合材料薄膜，以及經過熱壓延展前後的薄膜，圖 3-14 可以清楚看到加熱延展前後電紡絲複合材料構造上的不同，在圖 3-15 有其拉伸數據比較圖，圖中顯示，複材的拉伸模數隨碳管的含量提高而上升。再接著看到 Zhang 等學者[14]研究的圖 3-16(A)圖中(a)線代表未加入奈米碳管純 PAN 的拉伸現象、(b)線表純 PAN 電紡絲經過加熱延展，對比圖 3-16(B)是加入 1wt% 奈米碳管經過加熱延展前後的圖。可以發現經過加熱延

展後的模數將會大於未經過加熱延展處理的複合材料。最後 Zhang 等學者[14]也提出了實驗結果於表 3-2 和圖 3-17，亦獲得加熱延展後模數大於加熱延展前的結果。Zhang 等學者推測是由於碳管的加入會增加對 PAN 分子鏈移動能力的束縛，使得複材的 Tg 高於純料的 Tg，由表 3-2 我們發現加熱延展過程後複合材料的模數相較於加熱延展之前是提升的 [14]。

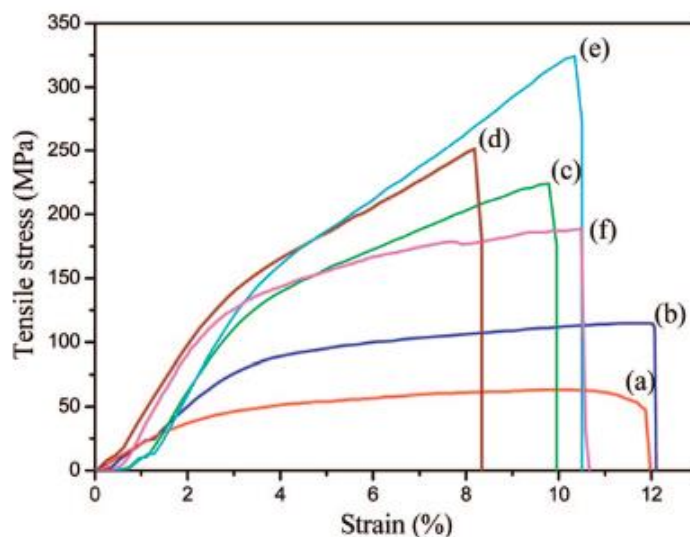


圖 3-15 拉伸結果[15]

(a)純 PAN 電紡絲；(b)加入 2wt% 奈米碳管電紡絲；(c)經過加熱拉伸的純 PAN 電紡絲；(d)-(f)依序為加入 1wt%、2wt%、3wt% 奈米碳管經過加熱延展後的電紡絲

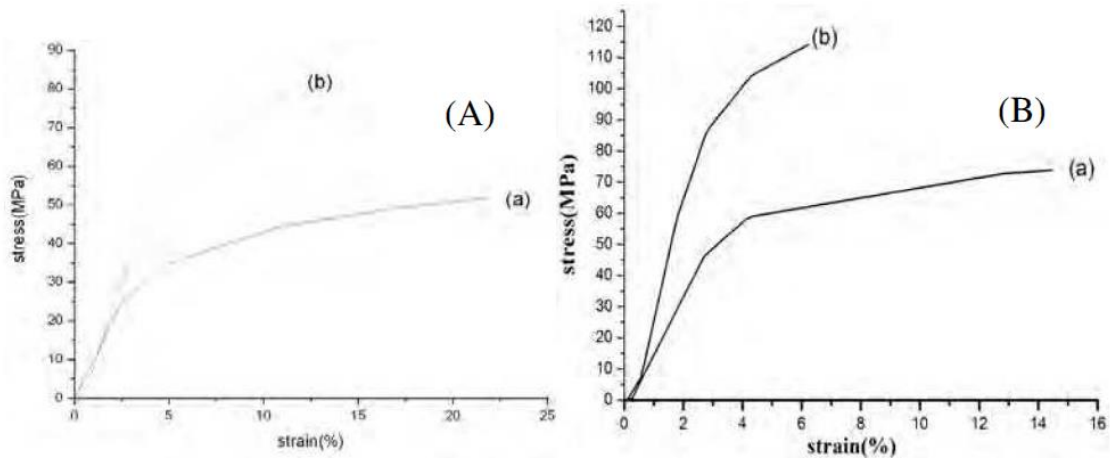


圖 3-16 電紡絲加熱延展前後的比較[14]

(A)加熱延展純 PAN 電紡絲(a)前(b)後的比較；(B)加熱延展含有 1wt%
單壁奈米碳管複材(a)前(b)後的比較

表 3-2 加熱延展對複材力學性質的影響[14]

Sample	Tensile strength(MPa)	Impro.(%)	Tensile modulus(GPa)	Impro.(%)	Elongation at break(%)
As-spun	51.84		1.08		22.05
hot-stretched	80.52	55.32	2.77	156.48	11.61

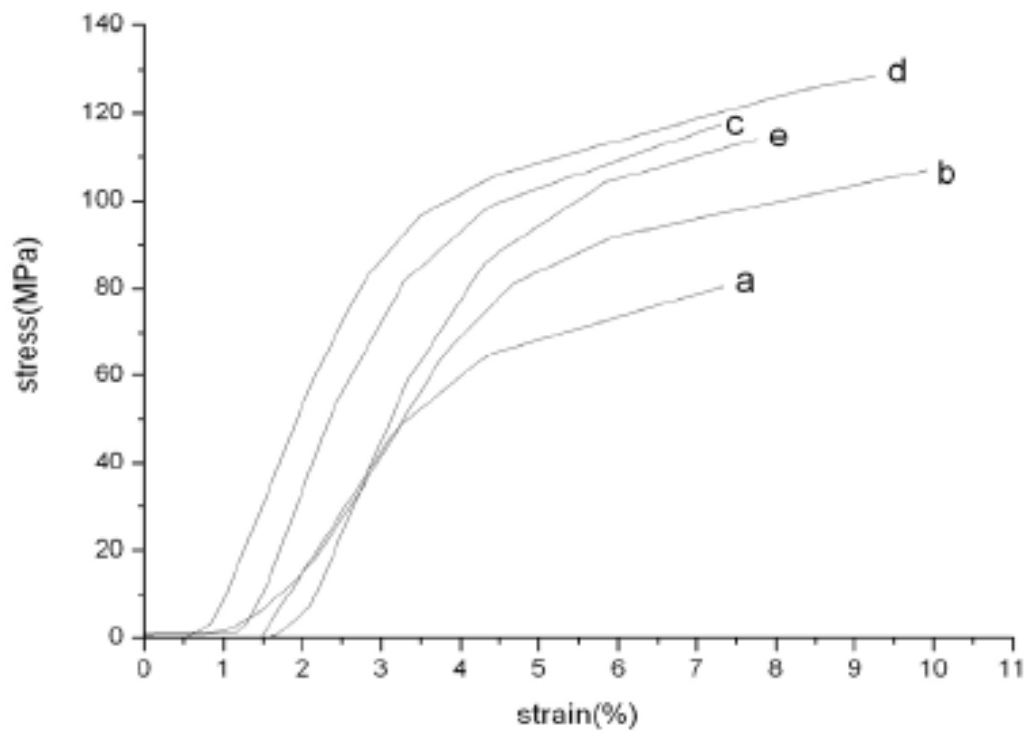


圖 3- 17 加熱延展後含不同碳管濃度的複材 Stress-strain curves[14]

a.純 PAN； b.0.25%； c.0.5wt%； d.0.75wt%； e.1wt%

第四章 實驗

4-1 實驗藥品

4-1-1 奈米碳管酸性改質之藥品

(1) 多壁奈米碳管(Multi-wall carbon nanotube, MWCNTs)

商品名稱:Flotube 7000

供應廠商:Cnano

平均直徑:11nm

平均長度:10 μ m

純度: > 95%

(2) 硝酸(Nitricacid)

供應廠商:Scharlau

純度:>95%

(3) 二甲基甲醯胺(Dimethylformamide, DMF)

供應廠商: Macron

純度:99.9%

(4) 聚丙烯腈(Polyacrylonitrile , PAN)

供應廠商:Scientific Polymer Products

分子量(Mw):150000

4-2 實驗儀器

4-2-1 實驗操作設備

(1) 熱風循環烘箱

製造廠商:Risen

型 號:Serial No.0261

(2) 超音波震盪器

製造廠商:DELTA

型 號:DC200H

(3) 高速離心機

製造廠商:Eppendorf

型 號:centrifuge 5804R

操作條件:6000rpm , 10 分鐘

(4) 紫外/可見光譜儀

製造廠商:SHIMADZU

型 號:UV mini-1240

操作條件:波長 200~1100nm

(5) 厚度計

製造廠商:GOTECH

型 號:GT-313-A

量測範圍:0.01~10mm

(6) 磁石加熱攪拌器

製造廠商:CORNING

型 號:PC-420

(7) 熱壓機

製造廠商:GOTECH

型 號:GT-7014-30C

(8) 研磨拋光機

製造廠商:PATENT

型 號:P20FR

磨砂紙型號:P400

4-2- 2 性質檢測設備

(1)場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron

Microscope , FESEM)

(a)儀器設備

製造廠商:JEOL

型 號:JSM-7000F

(b)操作方法與條件

將欲觀察之樣品固定於銅柱上，在真空狀態下以電流 10mA、
80 秒度上白金增加導電性，再以 SEM 觀察樣品的樣貌。

(2) 熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer , TGA)

(a) 儀器設備

製造廠商:TA Instruments

型 號:Q50

(b) 操作方法與條件

取樣品重量大約 15mg，加熱溫度為 30°C-800°C，升溫速率
為 10°C/min，確認複材中所含碳管的重量百分比，並且分
析複材的熱裂解溫度變化狀況。

(3) 示差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter , DSC)

(a)儀器設備

製造廠商: Perkin Elmer

型 號: Pyris1

(b)操作方法與條件

取樣品重量大約 4mg 放置於鋁盤中壓錠，從 25°C~200°C，升降溫速率為 10°C/min，全部分析皆於氮氣下進行。觀察樣品玻璃轉移溫度與吸放熱情形。

(4)動態機械分析儀(Dynamic Mechanical Analyzer，DMA)

(a)儀器設備

製造廠商: Perkin Elmer

型號: DMA 7e

夾具名稱: Extension Analysis Measuring Systems

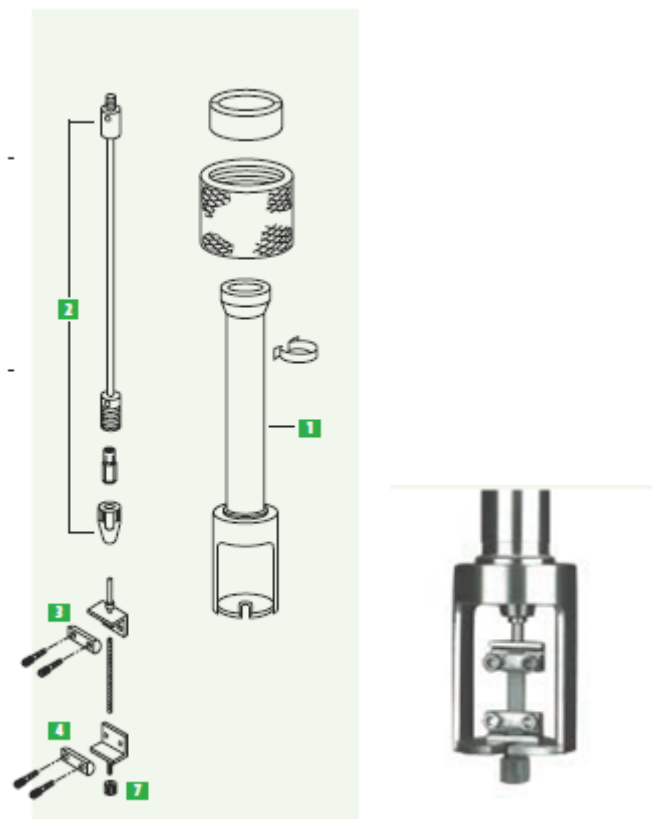


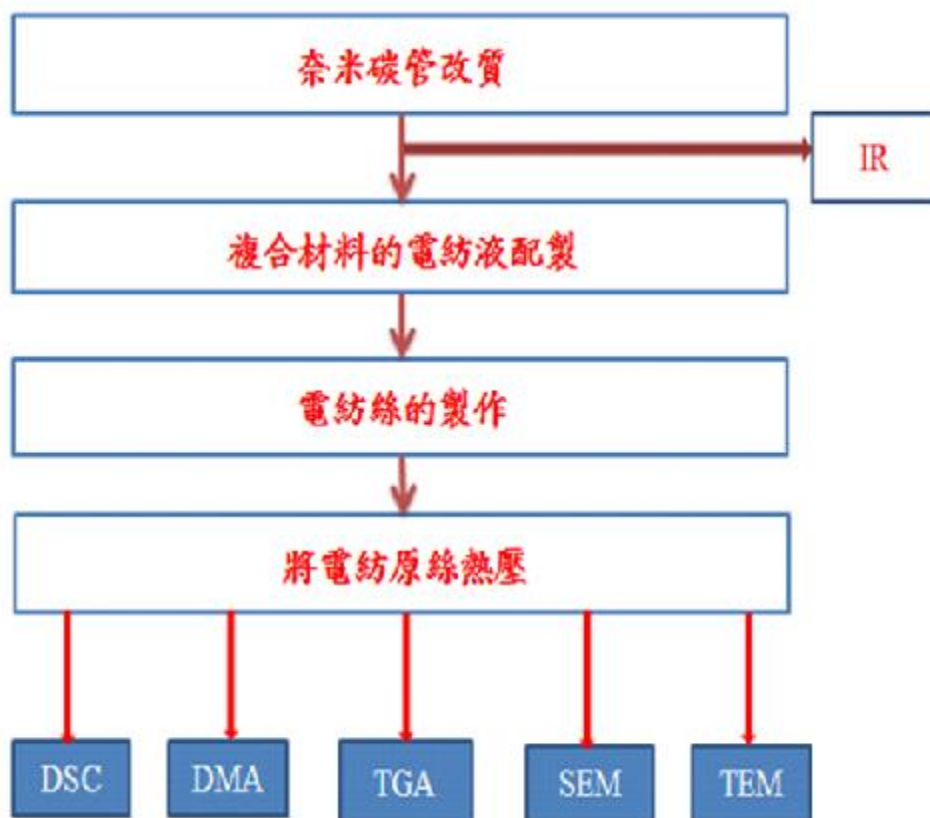
圖 4- 1 本實驗使用之 DMA 夾具示意圖

(b) 操作方法與條件

將樣品研磨成適當大小(長寬約 17mm*8mm)，從
-20°C~200°C，升溫速率為 10°C/min。測試樣品的儲存模數
與損失模數。

4-3 實驗架構

本研究的實驗主軸主要是探討利用 PAN 材料進行靜電紡絲後進一步製成薄膜，並於靜電紡絲液中均勻混入不同含量的酸性改質過奈米碳管做為補強材料且使混摻入的奈米碳管具有一定方向性的排列，藉以提升整體材料的熱學性質和力學性質。首先使用 IR 紅外線光譜分析儀檢測奈米碳管經過酸性改質後的表面官能基反應，緊接著可經由 DMA 測量其力學性質，由 DSC 觀測其 Tg 變化，由 TGA 分析複合材料的碳管含量和熱裂解溫度的變化，最後再由 SEM、TEM 觀察電紡絲中奈米碳管和的排列情形和分布狀況。



4-4 實驗步驟

4-4-1 奈米碳管酸性改質

根據文獻[16]指出將奈米碳管在硝酸水溶液中加熱回流後能夠有效地打開奈米碳管兩端之封閉端增加其表面積和微孔體積，並且具有除去碳管中碳不純物的能力，同時，硝酸溶液亦能在奈米碳管的表面斷裂處反應產生—OH官能基，而文獻[4]當中有討論到經過酸性改質之後的奈米碳管表面因為接有官能基而大幅提升其在極性溶液中的分散能力，而奈米碳管在溶液中的分散能力將會直接影響本實驗後半部分複合材料製備過程裡奈米碳管在整體材料的分部狀況，是以我們使用 8M 硝酸溶液對奈米碳管進行酸性表面改質，實驗步驟如下：

4-4-1- 1 酸性改質奈米碳管的步驟

1. 將奈米碳管加入 8M 硝酸水溶液中並置於超音波震盪器連續震盪 2 小時。
2. 取出震盪後的混合液放入圓底燒瓶在 100~110°C 下進行加熱回流攪拌 8 小時，裝置架設如圖 4-2 所示。
3. 將奈米碳管混合液取出，利用抽氣過濾裝置如圖 4-3，以 4L 的去離子水反覆加入抽氣過濾瓶進行清洗。

4. 在經過 4L 的去離子水清洗後，使用 pH 計測量過濾液中酸鹼值，若濾液達中性則表示已經將用來酸性改質奈米碳管的硝酸溶液清洗乾淨。
5. 將濾紙上的碳管置於 70°C 烘箱烘乾(玻璃纖維濾紙，型號 HVL P04700，孔徑為 $0.45\mu\text{m}$)，烘乾後取下濾紙上碳管，即為我們後續實驗中所使用的酸性改質後奈米碳管。

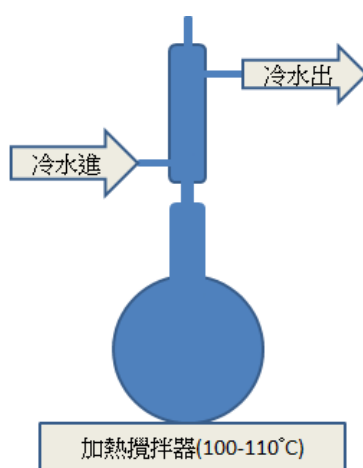


圖 4-2 回流裝置示意圖



圖 4-3 抽氣過濾裝置圖

4-4-2 電紡絲混合液的製備

PAN 是常用來製備電紡絲的高分子，我們選用奈米碳管混入高分子當補強材主要有兩個原因，第一、想藉由加入的奈米碳管作為補強材，增強整體 PAN 電紡絲的力學性質。第二、在電紡 PAN 高分子和奈米碳管混合液的過程中 PAN 高分子會因靜電拉力成絲，混合液中的奈米碳管也會因為 PAN 高分子受到靜電力拉扯成絲的作用力影響而具有和高分子紡絲相同的方向性排列。因此，我們藉由第二點來改善奈米碳管本身容易纏繞在一起不易在複合材料中排列的狀況。但是，單只藉由電紡 PAN 高分子成絲時的順向拉力只能使高分子中的奈米碳管進行同一方向的順向排列，還不足以有效改善奈米碳管本身十分嚴重纏繞在一起的特性，因此，在加入高分子 PAN 製成電紡絲混合液之前，先將奈米碳管置入 DMF 中進行超音波震盪懸浮，以分散纏繞在一起的碳管，而 DMF 具有可溶解 PAN 高分子同時又是一個適合用來懸浮分散奈米碳管的有機溶劑等特性，故選之。

4-4-2-1 超音波震盪：

超音波震盪是製備電紡絲混合液之前的重要步驟。在本研究中

我們使用 DMF 為介質，分別以 0.04wt%、0.08wt%、0.12wt% 等三種不同量奈米碳管含量配製成三種不同比例的懸浮液，再以超音波震盪器震盪 15 小時後，於轉速 6000rpm、離心 10 分鐘，取得上層液，此為挑選後所欲用來製備電紡絲混合液的奈米碳管懸浮液。而超音波震盪的時間會影響懸浮的濃度，因此，藉由 UV-vis 儀觀察震盪後的奈米碳管懸浮濃度，以獲得最適當的操作時間、發揮溶劑的最大效益。在 2005 年，Lee 等學者[17]使用 UV-vis 觀察單壁奈米碳管在 DMF 中的分散狀況，2010 年 Guo 等學者[14]也使用此一方法來分析奈米碳管於有機溶液中的懸浮能力。

詳細操作步驟如下：

1. 將奈米碳管與 DMF 有機溶劑依照 0.04wt%、0.08wt%、0.12wt% 的比例配製好，以連續震盪的方式進行操作。
2. 分別於 3、5、9、10、11、13、15 小時取樣，取樣後的溶液經過離心(6000rpm，10min)，取上層懸浮液。
3. 經懸浮液稀釋 40 倍後使用 UV-vis 可見光譜儀測量其吸收值，將可得知其懸浮量，根據 Beer-Lambert Law[18]吸收值

(Absorbance)公式如下：

$$\text{Absorbance} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc$$

對照圖 4-4 其中，

I_0 為 incident radiation intensity 入射光強度；

I 為 transmitted radiation intensity 透射光強度(energy/cm²s)

ϵ 為 the molar absorption coefficient 莫耳吸收係數(L/mole cm)

l 為 the path length of the absorbing medium 路徑長度(cm)

c 為 the concentration of the absorbing species 物質濃度(mole/L)。

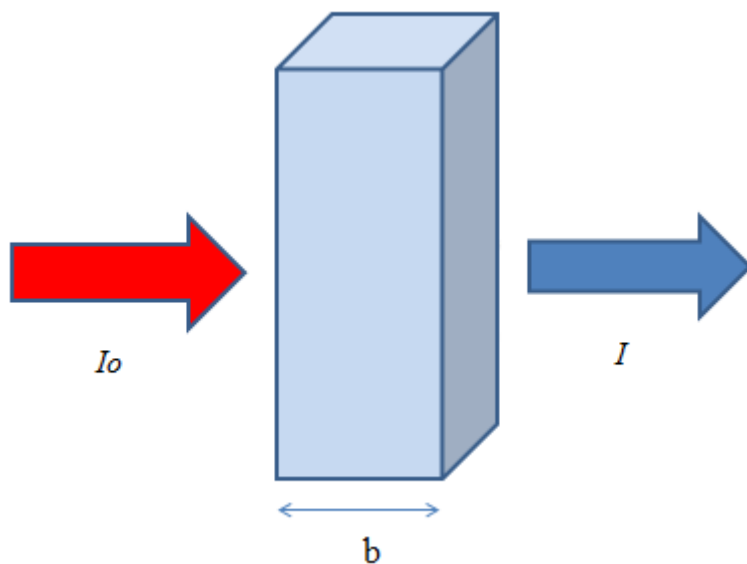


圖 4-4 紫外/可見光量測示意圖

4-4-2-2 電紡絲混合液製備方式

本研究中嘗試比較三種不同比例奈米碳管複合材料，如表 4-1

所示、其操作步驟如下，並以圖 4-5 總覽：

分別配製 DMF/MWCNT 比例 0.04/100、0.08/100、0.12/100 之混合液

1. 超音波震盪器中震盪 15 小時。
2. 將超音波震盪後的懸浮液在 6000rpm、10 分鐘下離心，收集上層液。
3. 再分別加入 PAN 於各瓶懸浮液中，加熱攪拌溶解至少 24 小時以上，即可獲得我們所要的電紡絲液。

表 4-1 不同電紡絲液組成

複合材料 製備方式	用量(g)			
	DMF	MWCNT	上層懸浮液中的 CNT(公 克)/ 懸浮液中 CNT 占全 部加入 CNT 的比例(%)	PAN 溶解於 DMF 中的濃度(%)
A: PAN(99.5wt%)+改 質後奈米碳管 (0.5wt%)	100	0.04	0.037±0.0012/92.6±3.2	6
B: PAN(99.0wt%)+改 質後奈米碳管 (1wt%)	100	0.08	0.069±0.0022/86.3±2.7	6
C: PAN(98.5wt%)+改 質後奈米碳管 (1.5wt%)	100	0.12	0.092±0.0012/77.0±1.2	6

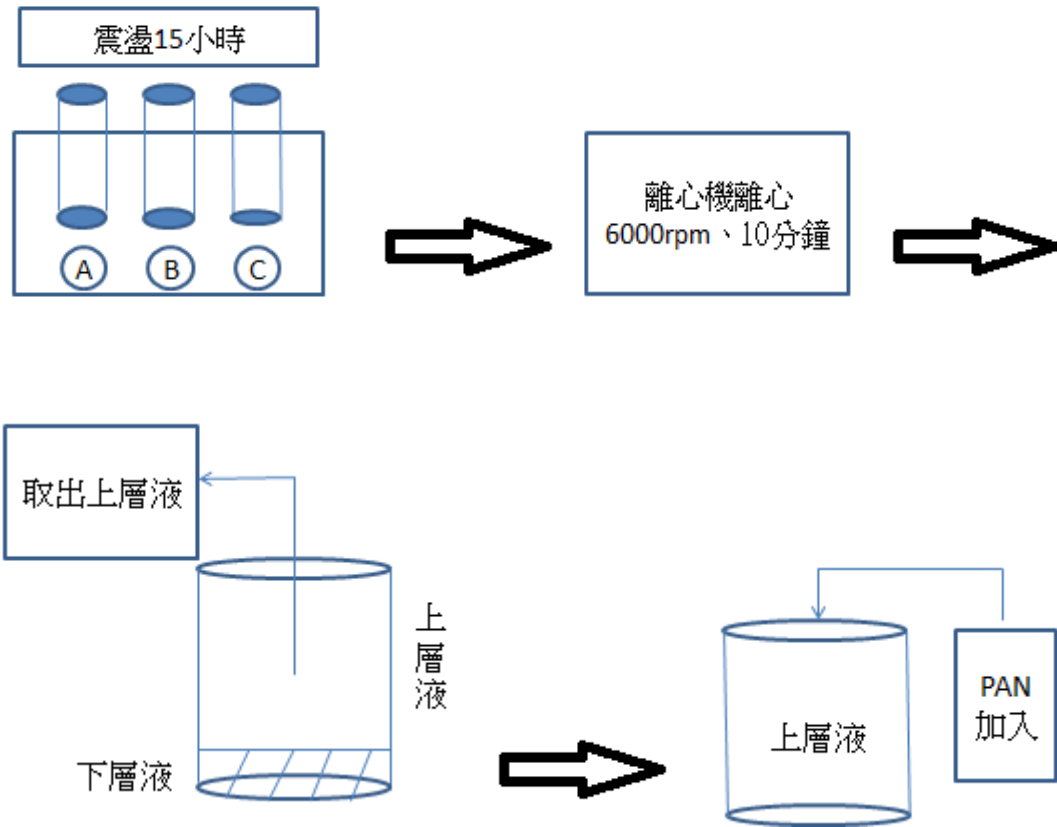


圖 4-5 電紡絲液的製備示意圖

4-4-3 奈米碳管/聚丙烯腈電紡絲複合材料的製備

根據文獻[4]中的電紡絲製備方法進而設計本實驗裝置架設如圖 4-6，實驗中噴出的電紡絲則以鋁箔紙收集。由於環境溫度和環境濕度會影響電紡絲成絲的狀況，所以需要在實驗前先加以控制。電紡絲在鋁箔上的成膜厚度也會影響後續複合材料的加工處理，此可透過調整電紡的時間來增加。電紡絲混合液注射的速度同時影響成絲的粗細程度和成絲的難易度。電紡絲製備完成之後為薄膜型態乘載黏附於鋁箔紙上，但是鋁箔紙上的電紡絲薄膜其孔隙度相當高，因此搭配特定的模具使用熱壓方式將可以大幅的降低電紡絲複合材料的孔隙度，使複合材料整體更為結實，也可將複合材料製成便於進行後續實驗的型態和形狀。

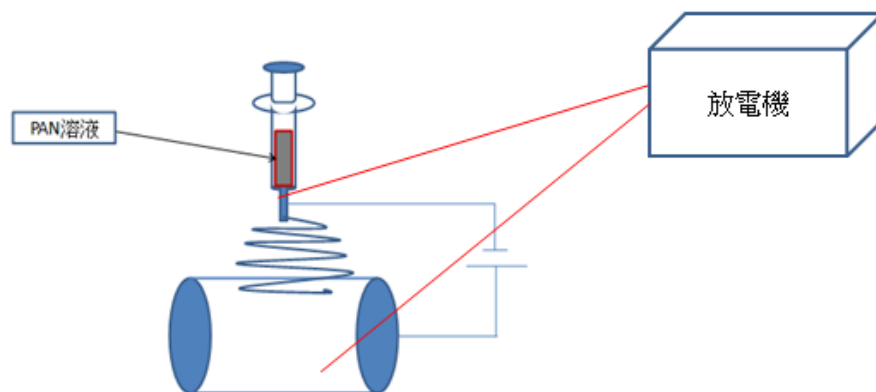


圖 4-6 電紡絲實驗裝置示意圖

4-4-3-1 電紡操作步驟如下:

1. 實驗前先控制電紡溫度至 40°C 以上、濕度 28% 相對溼度以下。
2. 將均勻混和後的電紡液置入針筒當中，針頭直徑，以流速 0.5ml/hr 注射。
3. 施加高電壓 15000V 對電紡絲混合液於針口進行紡絲，並以鋁箔紙收集實驗過程中製成的電紡絲。收集方式參考文獻[4]採取滾輪式收集法使製造出來的電紡絲具有固定的方向性。

4-4-3-2 熱壓成型步驟:

本研究將電紡所得之絲膜熱壓成片的步驟如下:

1. 將電紡絲薄膜從鋁箔紙上取下，步驟如圖 4-7 所示:



圖 4-7 電紡絲薄膜取下的操作拍攝圖

2.把取下的電紡絲置入模具之內，如圖 4-8 所示:

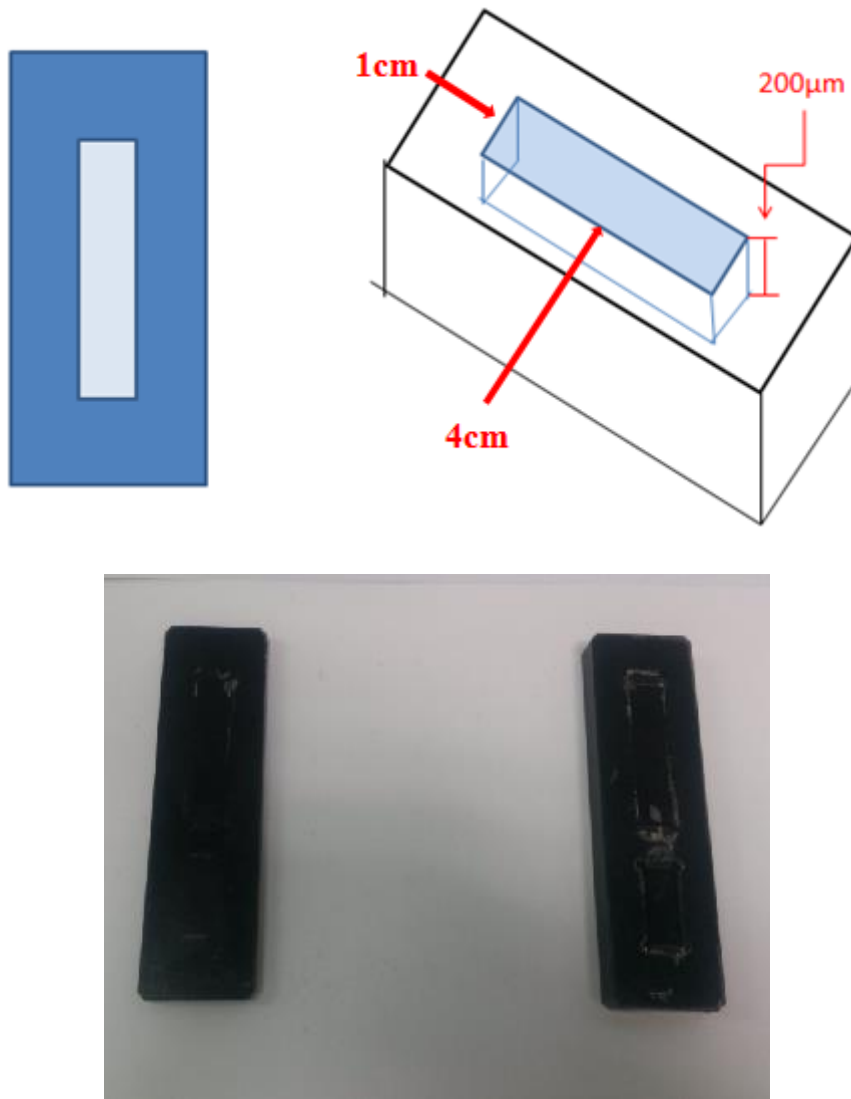


圖 4-8 熱壓模具圖

(模具凹槽處長度:4cm；模具寬度:1cm；模具深度:200µm)

3.熱壓:

(a) 將電紡絲在 150°C 下於模具中加熱 5 分鐘後，以壓力 $75\text{kg}/\text{cm}^2$ 熱壓 10 分鐘後停止加熱，使其自然降溫到 50°C 以下後取出。

(b) 聚丙烯腈高分子在高溫下熱壓會有氧化(黃化)的問題。在嘗試過 200°C 、 180°C 下的熱壓後都發現聚丙烯腈有嚴重的黃化現象如圖 4-9 所示，而根據文獻與廠商提供之資料聚丙烯腈的 T_g 為 125°C ，是以我們設定 150°C 為我們實驗熱壓之溫度。

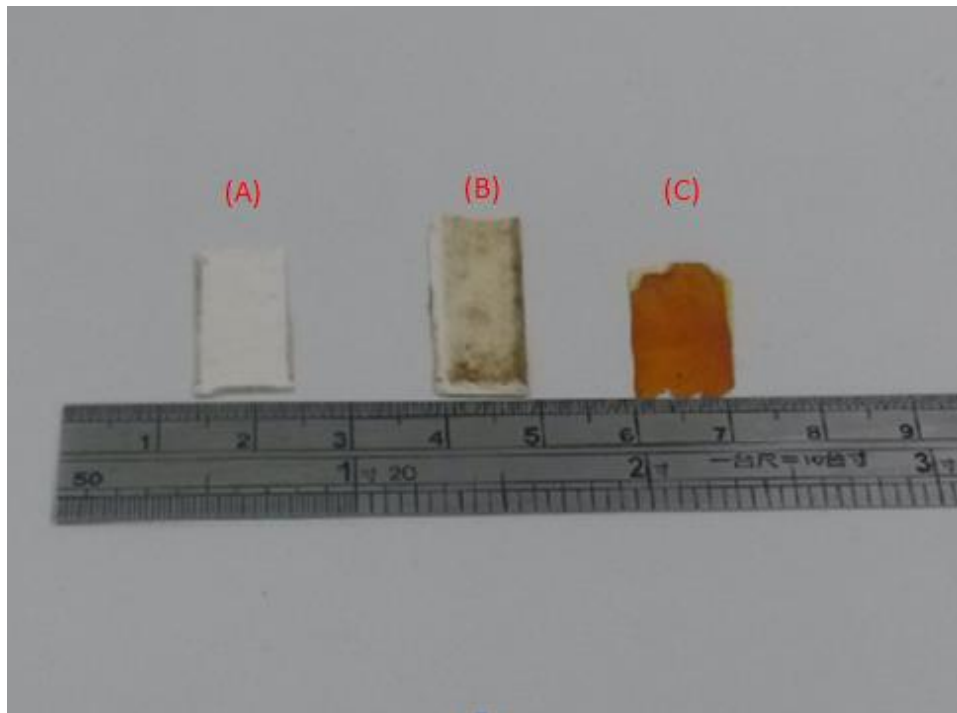


圖 4-9 不同熱壓溫度下複合材料的熱壓結果

(A) 150°C 熱壓下的複合材料狀況、(B) 180°C 熱壓下的複合材料狀況、
(C) 200°C 熱壓下的複合材料狀況

第五章 結果與討論

本研究結果大致上可以分為兩大部分來進行討論：第一部分是多壁奈米碳管在酸性環境改質後的結果以及奈米碳管經過酸性改質前後的特性與實際應用上的差異分析。第二部分是探討複合材料的熱學性質與機械性質，並比較複合材料中，加入不同量奈米碳管作為補強材時對整體複合材料性質的影響。

5-1 不同操作條件改質奈米碳管

由現今許多文獻的描述與佐證，使用硝酸對奈米碳管表面進行改質是可行的[4]，Hou等學者更指出經過酸性改質後的奈米碳管無論是對有機溶液的親和性或者是在DMF中的均勻分散能力都有顯著的提升[4]。但是，使用硝酸對奈米碳管進行表面改質將會對碳管造成結構破壞，其中最為明顯也最為嚴重的影響即是奈米碳管的長度會被截短，特別是經過高濃度硝酸長時間下的蒸餾。而奈米碳管本身之所以能夠在複合材料中提供強大的機械性能貢獻關鍵之一在於它具有很大的長徑比，因此，若不能控制適當且穩定的酸性改質條件，無疑是對奈米碳管本身做出最大的破壞，也將進而影響整體複合材料的機械性質。是以我們使用SEM觀察判斷不同條件下硝酸對奈米碳管的

破壞程度來決定後續實驗酸性改質的條件，如圖5-1、5-2所示：

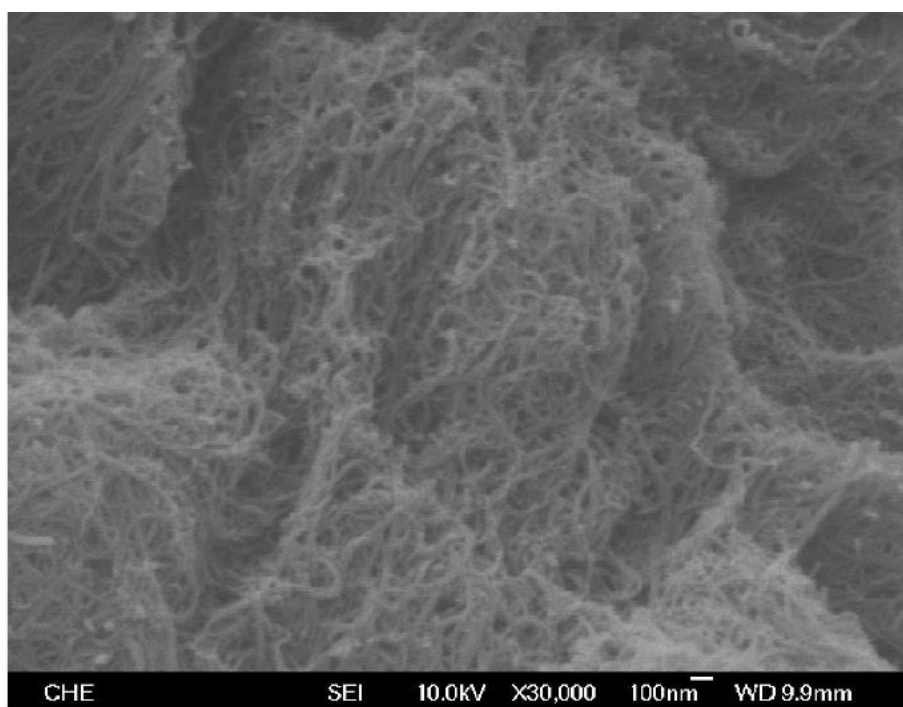


圖 5- 1 尚未經過硝酸溶液表面改質的多壁奈米碳管 SEM 圖

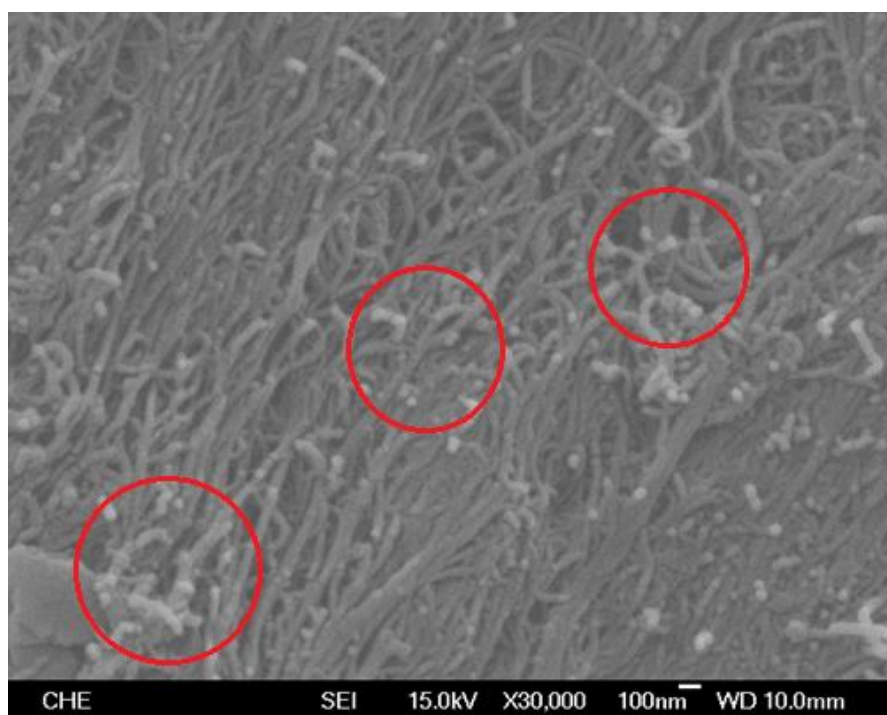


圖 5- 2 奈米碳管經 8M 硝酸溶液改質 8 小時後狀況 SEM 圖

由圖5-1、5-2我們可以觀察到經過硝酸改質前後的奈米碳管在SEM圖的拍攝結果，紅圈的範圍內可以看到奈米碳管的截斷面，由此可知其構造勢必已經遭到硝酸一定程度的破壞，再進一步觀察經過更長時間硝酸改質後的奈米碳管，如圖5-3所示：

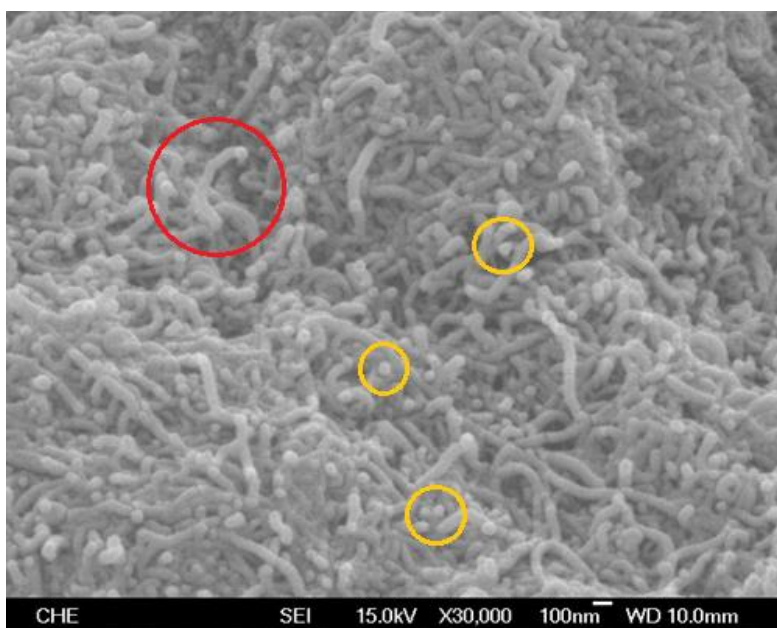


圖 5-3 奈米碳管經 8M 硝酸溶液改質 12 小時後狀況 SEM 圖
(紅色圈圈為斷裂後的奈米碳管單根狀結構；黃色圈圈為斷裂處結構)

經過8M硝酸溶液在長達12小時的改質之後，奈米碳管的長度以及斷裂程度已經十分嚴重，雖然碳管彼此間因凡德瓦力纏繞成團的現象更加改善，但硝酸溶液同時也破壞了碳管的結構。圖中紅色圈內的碳管甚至可以明顯看到斷裂處的缺口，而其他黃色圈內也可以看到因為碳管斷裂而造成的圓形點狀結構，因此我們推斷這樣的奈米碳管可能已不再是良好的補強材，故我們選擇後續實驗奈米碳管酸性改質時

間以8小時為恰當。

5-2 酸性改質前後奈米碳管的性質比較

5-2-1 在二甲基甲醯胺中懸浮均勻分散能力的比較

複合材料中補強材料的添加常是決定材料整體力學性質的關鍵，而補強材料在基材中的分散是否均勻也是其中一個很值得探討的研究方向；如圖5-1所示，可以觀察到尚未經過任何處理的奈米碳管因為碳管與碳管彼此間形成嚴重的纏繞捲曲，這些碳管纏繞的現象，是我們在實際應用製作複合材料時所不樂於見到的。是以，在將奈米碳管加入複合材料前，我們使用超音波震盪器對奈米碳管進行一長時間的震盪，目的是使其能均勻分散在DMF中，以利我們後續製作複合材料之應用。經由比較奈米碳管酸性改質之前與之後在DMF中均勻分散能力的不同，可以得到結果如下：

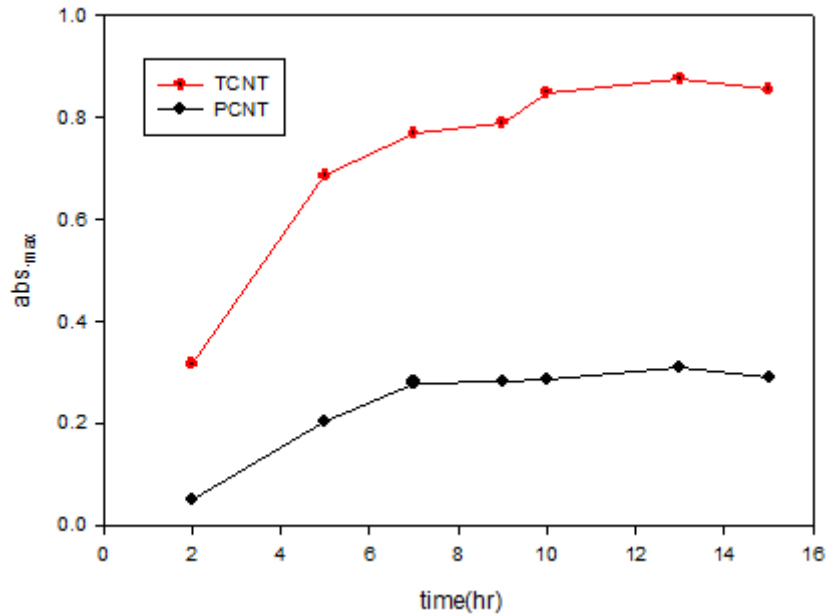


圖 5-4 超音波震盪純碳管與改質後碳管在 DMF 中能被懸浮量的對照
(TCNT:硝酸改質後奈米碳管；PCNT:硝酸改質前的奈米碳管)

稀釋後的碳管懸浮液測量其可見光及紫外光吸收值的結果可以由圖5-4觀察到：在波長304nm下經過酸性改質後的奈米碳管經過震盪在DMF中有吸收值逐漸增加的表現，這表示碳管懸浮量將隨著時間增加而增加。在震盪時間第5小時之後，經過酸性改質的奈米碳管的懸浮量已經大幅提升超越未經過酸性改質的奈米碳管，並且穩定上升中。這應證了我們的預期實驗結果，相較於沒有經過酸性改質的奈米碳管，經過酸性改質後的奈米碳管的確較易懸浮於DMF中。

5-2- 2 FT-IR 的觀察

酸性改質能使奈米碳管表面接上羧基-COOH 進而提升改質後的奈米碳管與 DMF 的親和能力。我們透過 FT-IR 紅外線光譜分析儀來觀察經過硝酸改質後的奈米碳管表面官能基狀況，如圖 5-5 所示，圖中畫出未改質過的奈米碳管(PCNT)、經過酸性表面改質過的奈米碳管(TCNT)的紅外線吸收光譜；可以從圖上發現在波長 $3300\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 這個區域有明顯代表-COOH 官能基中 O-H 鍵反應的寬闊吸收峰，相較於未經過硝酸改質的奈米碳管有很明顯的差別。在圖 5-5 的 FT-IR 圖顯示的分析結果也與文獻[4]中的報導互相吻合，因此，推測本實驗中的奈米碳管表面改質確實將 COOH 基團接在碳管上。但是在定量 FT-IR 的方面目前無法做到定量上的準確，可以歸納出兩個主要原因。第一個因素是壓錠前背景值溴化鉀 KBr 與奈米碳管的比例，若奈米碳管與溴化鉀的比例超過 1：50，會導致壓錠完的待測物無法讓紅外線光透光；第二個因素是，若是奈米碳管與溴化鉀的比例小於 1：50 則在取樣時容易產生大量的誤差。是以在定量吸收值這方面需要尋找其他方法來改善。

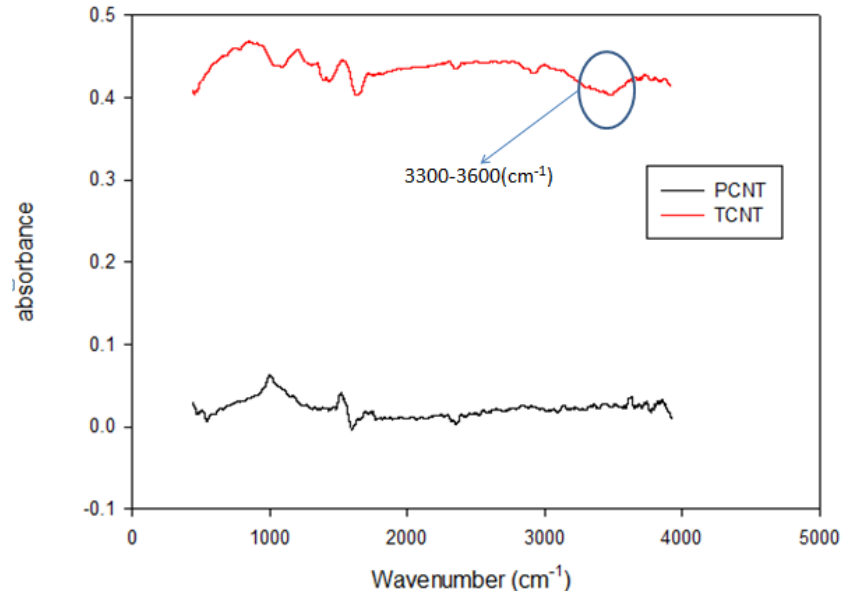


圖 5-5 FTIR 分析圖

(PCNT:未經過硝酸改質奈米碳管；TCNT:經過硝酸改質奈米碳管)

5-3 電紡絲薄膜的 SEM 觀察

5-3 -1 電紡絲正面拍攝

電子顯微鏡SEM的觀察可以幫助我們更具體更進一步的了解電紡絲薄膜的實際構造；圖5-6是純料PAN的電紡絲拍攝圖，圖5-7則是10000倍的純PAN紡絲拍攝圖。從圖中可以發現紡絲的直徑大約為400nm~500nm之間，而且紡絲纖維的表面相較於有加入奈米碳管的電紡絲表面光滑。本研究使用的奈米碳管管徑分佈落在4nm~50nm之間，推測以此管徑的尺寸狀況奈米碳管的確可以藉由電紡方式進入PAN

紡絲纖維中。首先觀察純料PAN的電紡絲，發現紡絲結構完整表面光滑，而隨著奈米碳管含量的提升，我們可以觀察到紡絲的表面開始產生不平整的突起物，紡絲纖維也逐漸變的粗糙如圖5-8至5-13所示，而圖5-11、5-13紅圈所標示的區域我們可以看到有一些奈米碳管以單一條的結構出現，這顯示碳管在PAN電紡絲中，多數順著紡絲方向存在且原本纏繞的情況也已經能有很大的改善，以上觀察也可以肯定一開始我們依照PAN電紡絲、奈米碳管兩者的管徑大小來推測奈米碳管在聚合物中的存在狀況是合理的。

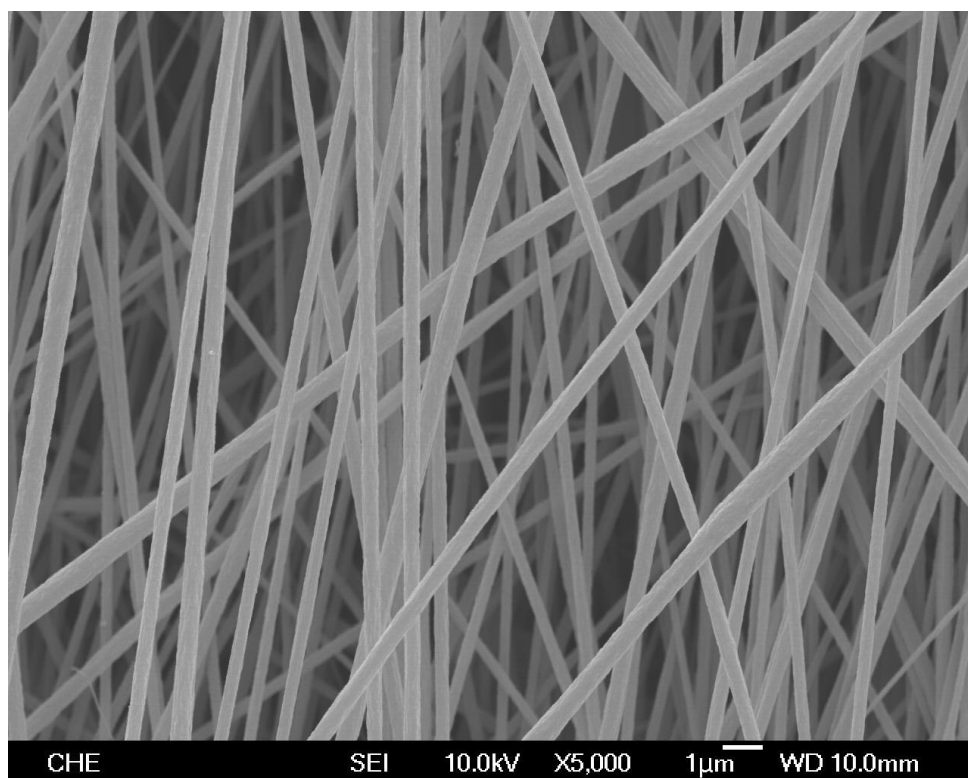


圖 5- 6 純 PAN 電紡絲 5000 倍 SEM 拍攝

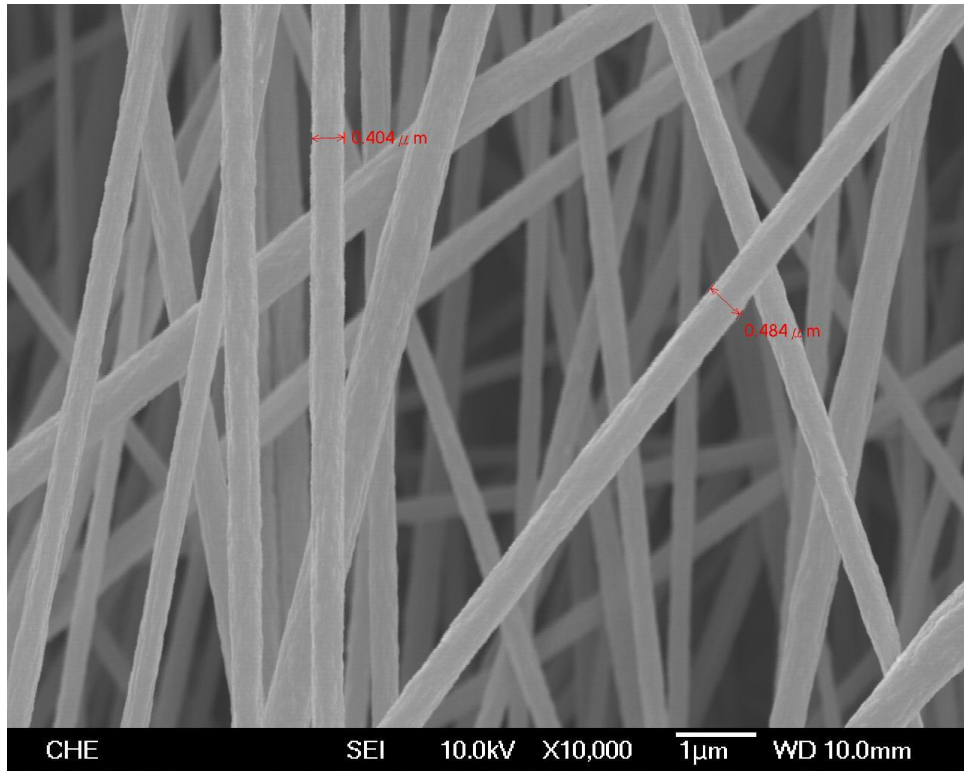


圖 5- 7 純 PAN 電紡絲 10000 倍 SEM 拍攝

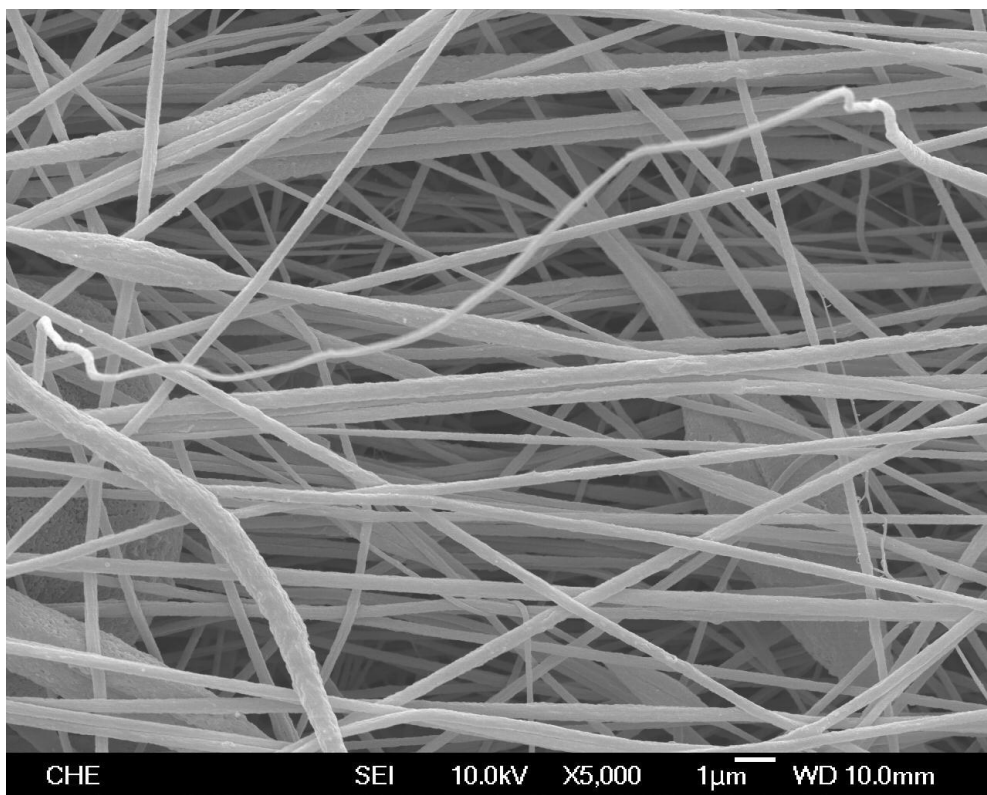


圖 5- 8 含 0.5wt% 奈米碳管電紡絲 5000 倍 SEM 拍攝

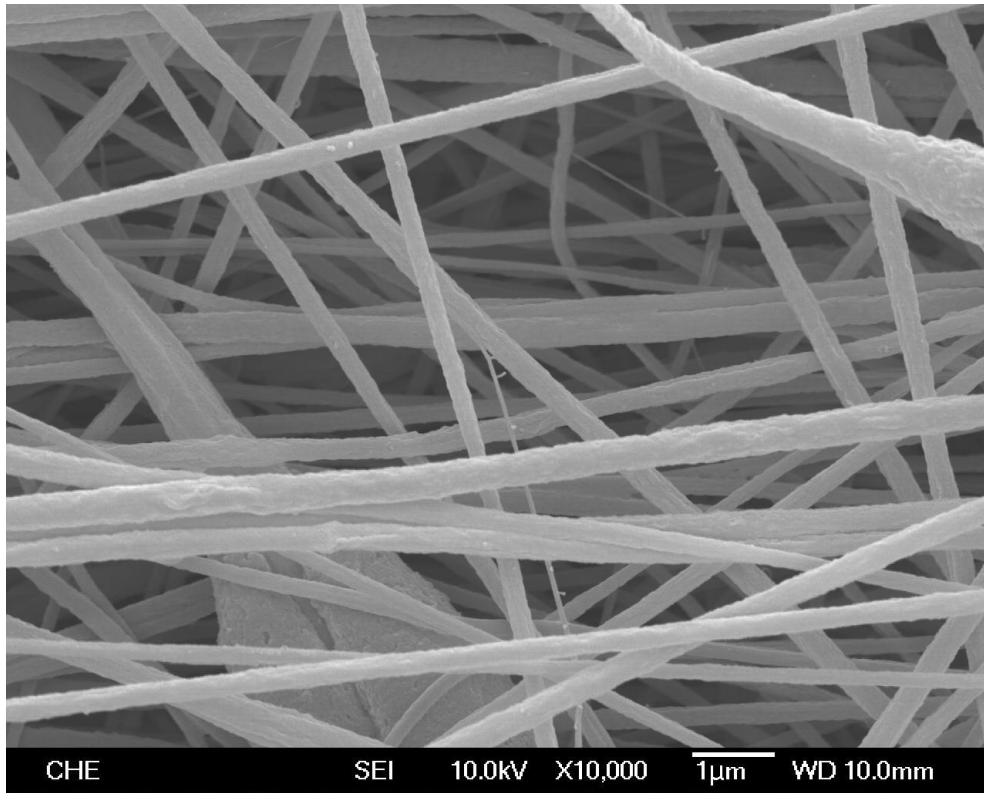


圖 5- 9 含 0.5wt% 奈米碳管電紡絲 10000 倍 SEM 拍攝

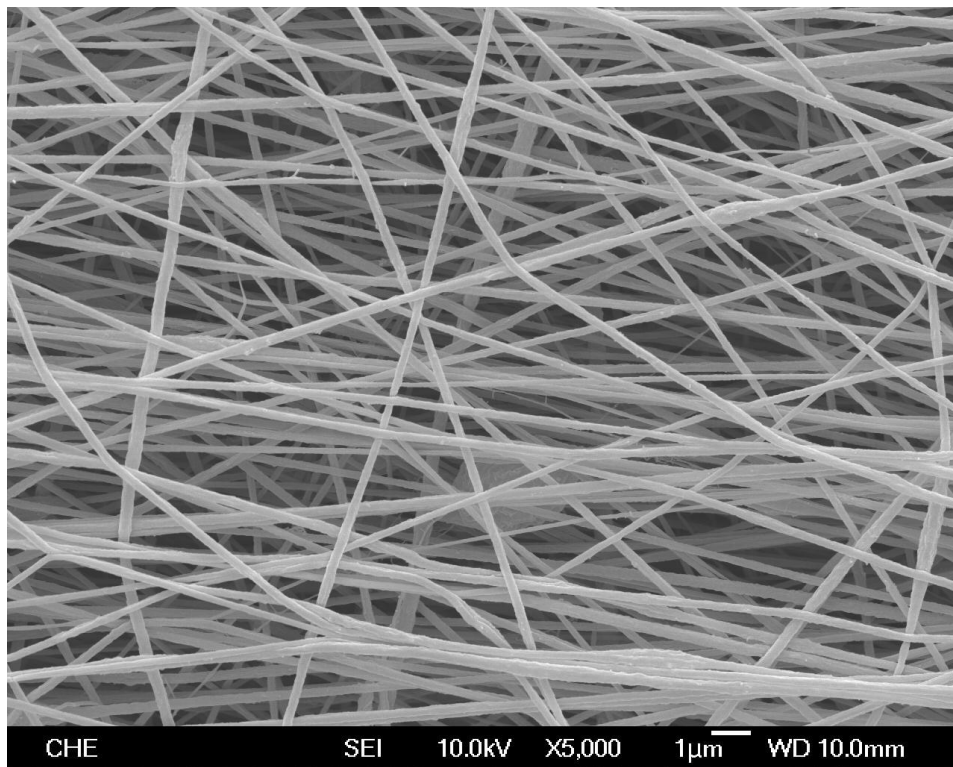


圖 5- 10 含 1.0wt% 奈米碳管電紡絲 5000 倍 SEM 拍攝

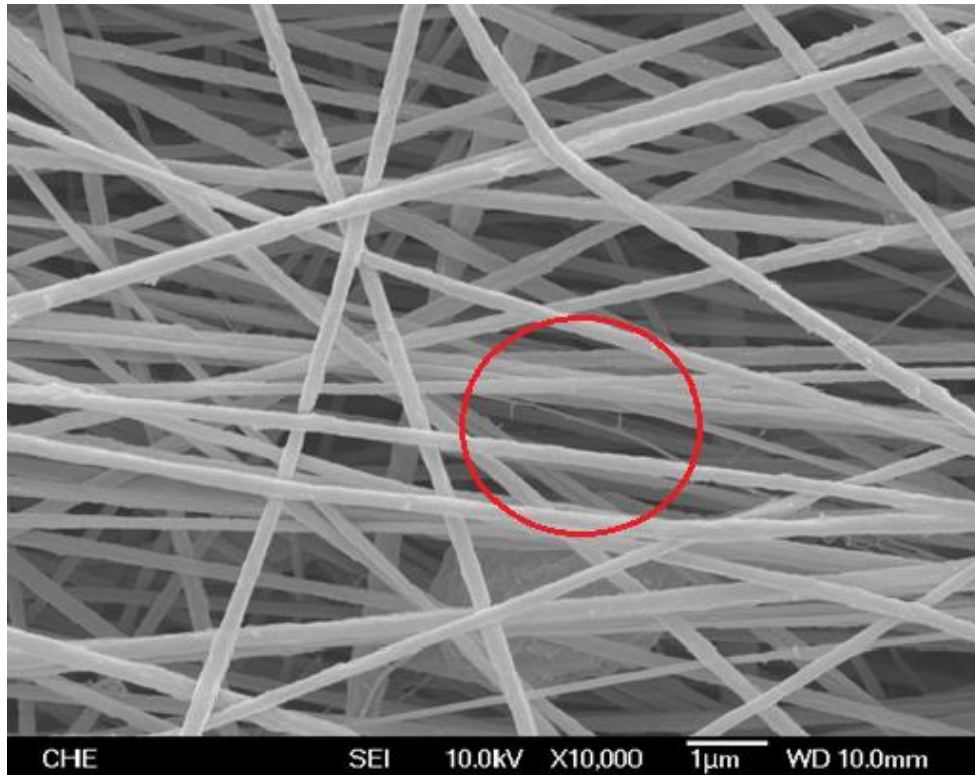


圖 5- 11 含 1.0wt% 奈米碳管電紡絲 10000 倍 SEM 拍攝

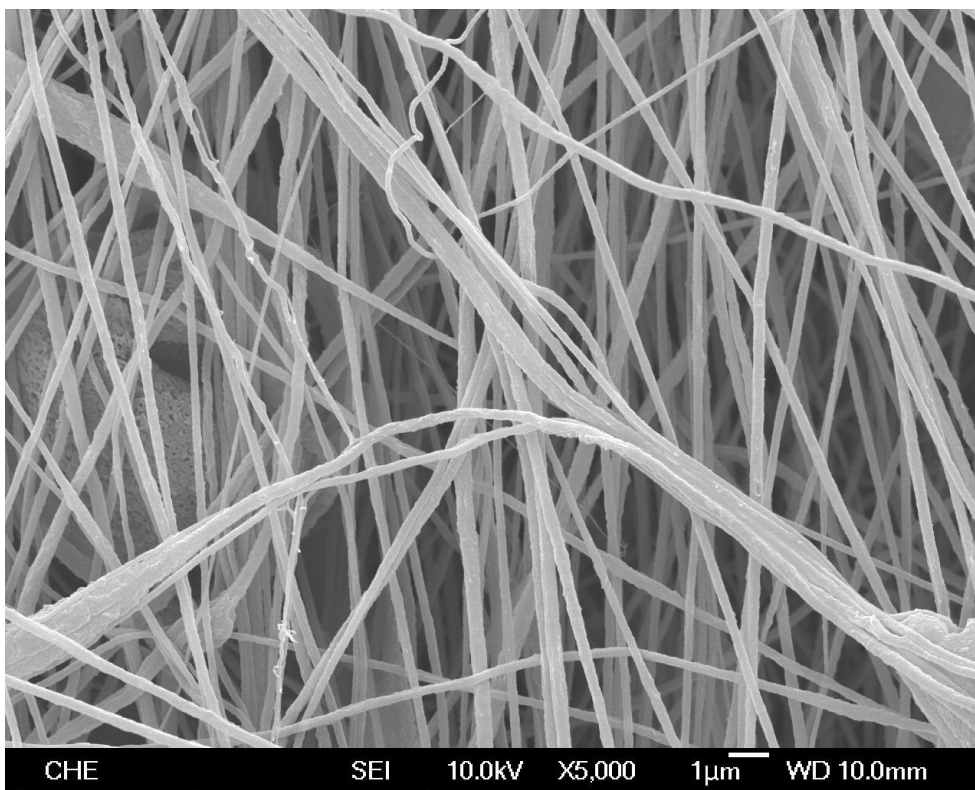


圖 5- 12 含 1.5wt% 奈米碳管電紡絲 5000 倍 SEM 拍攝

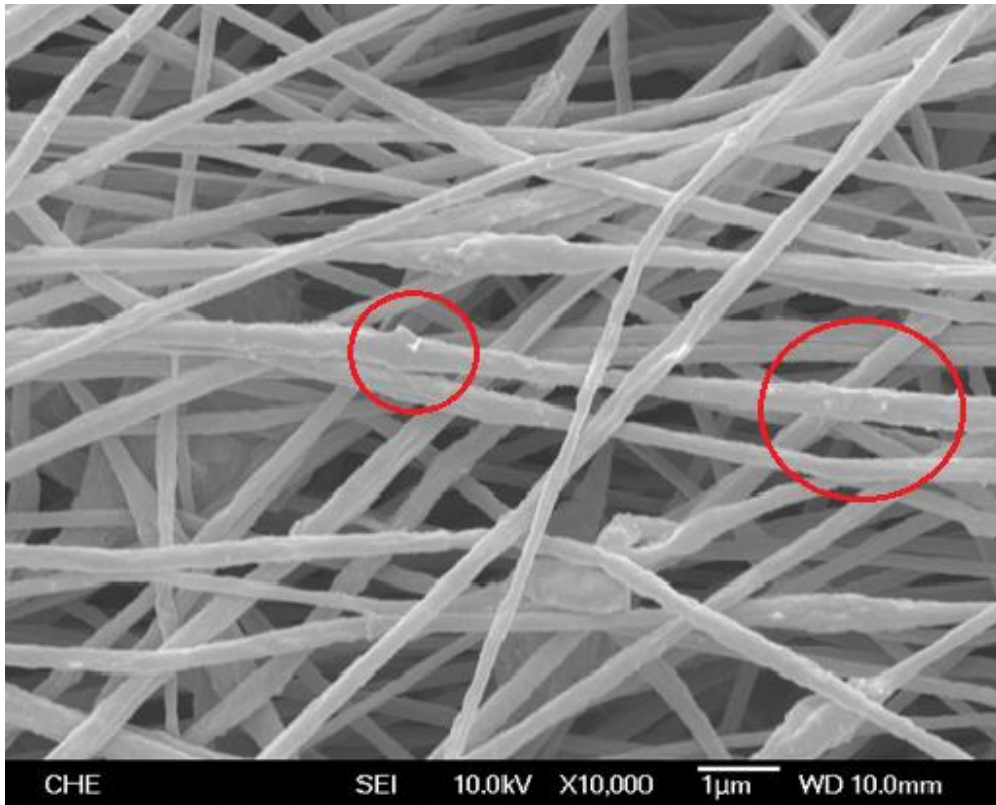


圖 5- 13 含 1.5wt% 奈米碳管電紡絲 10000 倍 SEM 拍攝

5-3 -2 電紡絲複合材料熱壓後的正面拍攝

我們使用熱壓方式在 150°C 下將電紡絲纖維置入模具中熱壓10分鐘，熱壓模具如圖4-8所示。經過熱壓的電紡絲複合材料為厚度約 $200\sim 250\mu\text{m}$ 片狀長條形塊材，表面呈現高分子完整熔融的光滑表面，如圖5-14所示，這表示使用此熱壓條件已可以將複材表面高分子完整熔融。

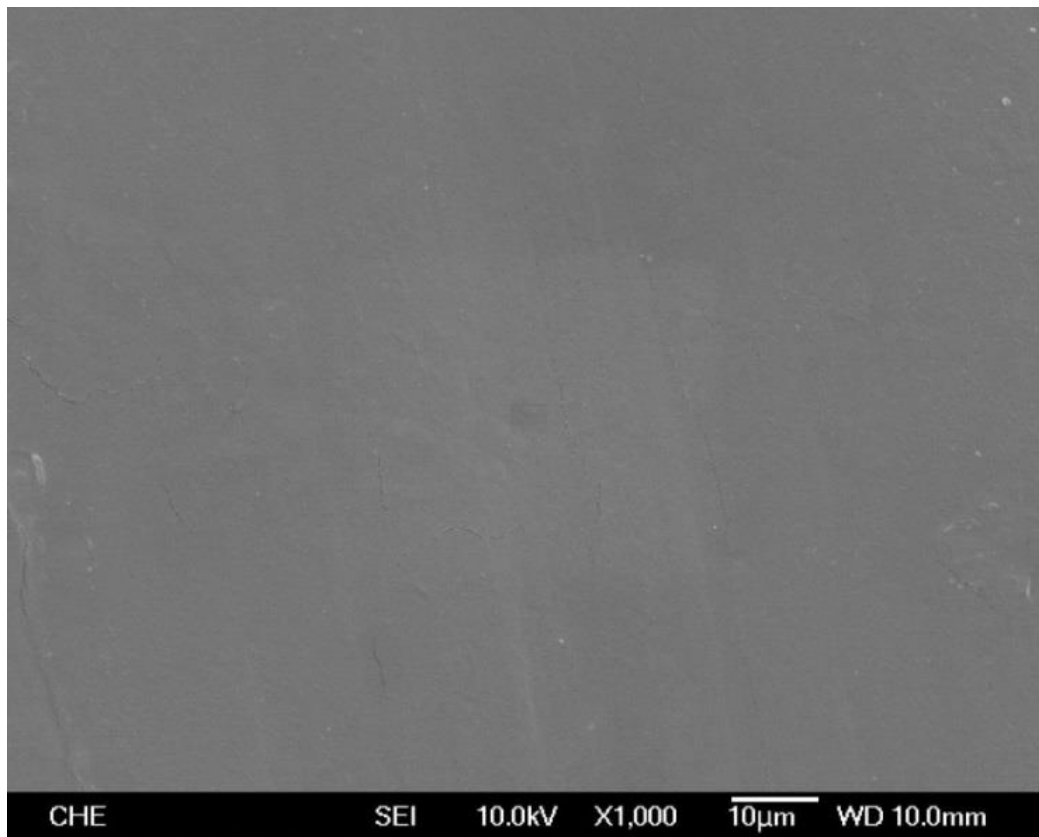


圖 5- 14 經過熱壓後複合材料表面 SEM 拍攝圖

5-3 -3 電紡絲側面拍攝

5-5-3-1 複合材料斷裂面觀察

將未經過DMA測試的複合材料及純料斷裂面進行SEM拍攝，所得的照片中有兩個觀察重點：一為電紡絲複材經過熱壓後材料的內層狀況，二為奈米碳管與基材在複合材料中的分布情形。圖5-15、5-16皆為純PAN斷裂面拍攝圖，而圖5-17至5-23分別為不同比例碳管含量的複材斷裂面拍攝圖，圖5-15可以看到純料的斷裂面上有短圓管形狀物

質的存在於圖中紅圈指出的位置，推測是電紡絲纖維在熱壓過程中 PAN 未完全熔融仍保有原纖維絲狀結構的結果。再比較圖 5-20 添加 1wt% 奈米碳管含量的複合材料斷裂面 SEM 拍攝，圖中紅色圓框位置上的圓形白點依照其尺寸分析，直徑約為 58~72nm 之間，由其分布情形第一眼可能會認為它們是在基材中的奈米碳管，但實驗所加入奈米碳管在複合材料中的含量僅只有 1wt%，與圖中圓形點狀結構出現的數量不相符合，是以我們推測這些圓形點狀結構有些部分應為紡絲纖維未完全熔融的原絲狀結構表現。

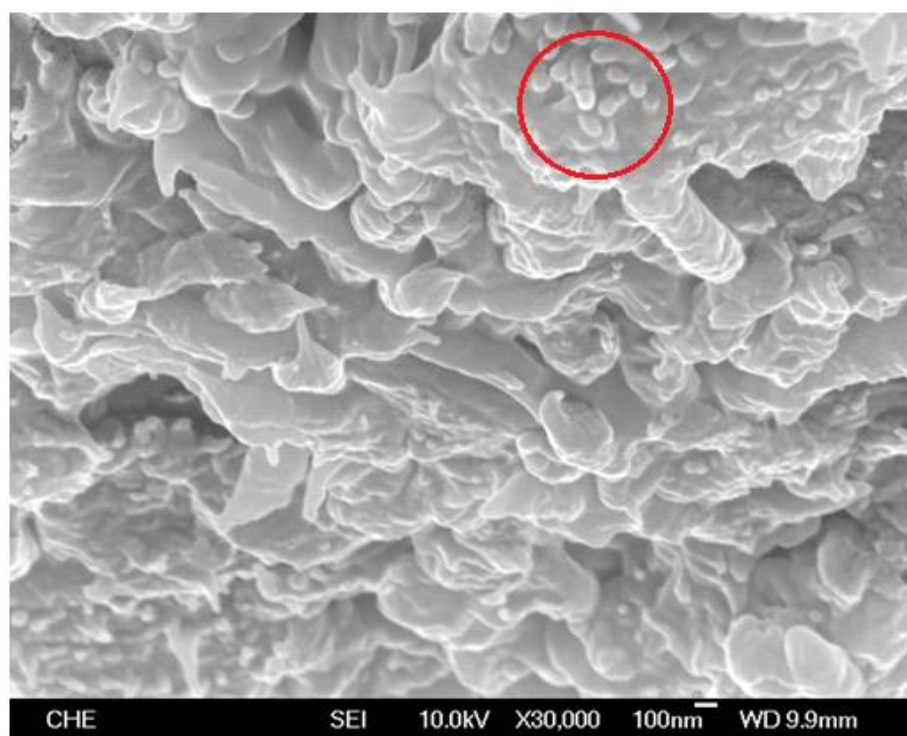


圖 5- 15 純料 PAN 斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝圖

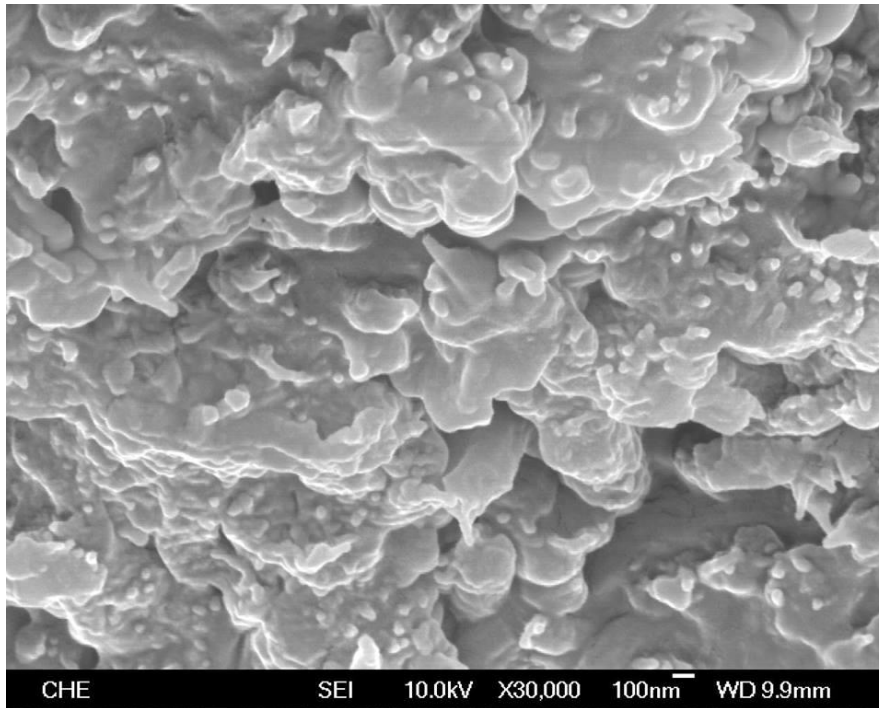


圖 5- 16 純料 PAN 斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝圖

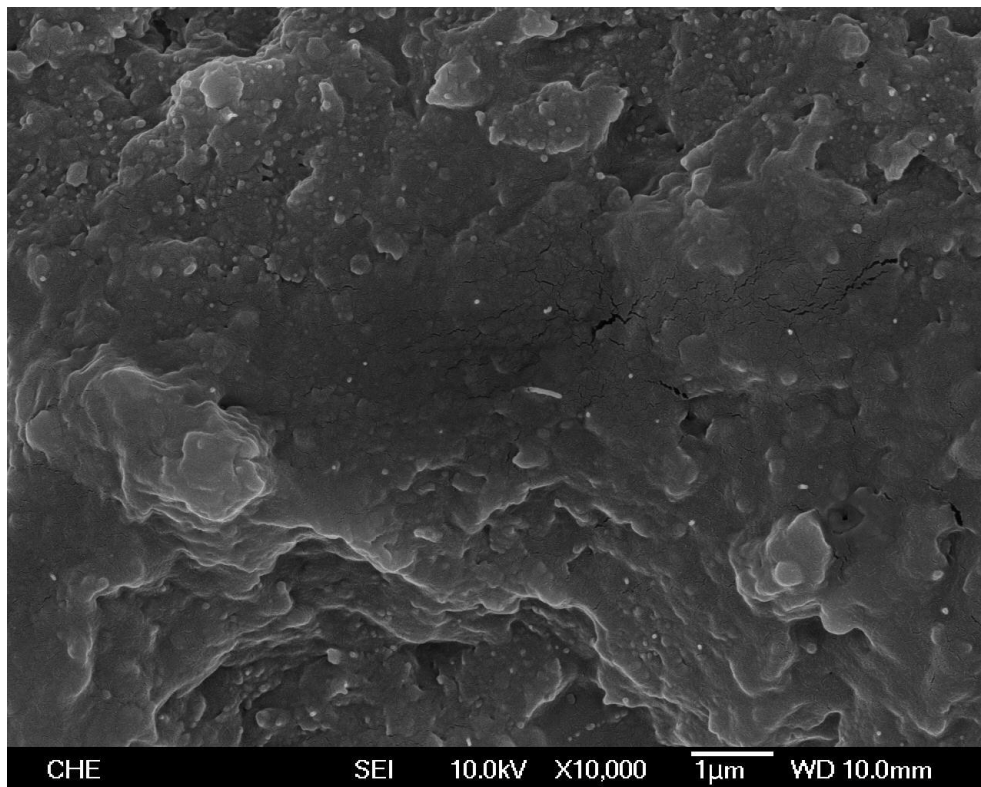


圖 5- 17 含 0.5wt% 奈米碳管複材斷裂面 10000 倍 SEM 拍攝圖

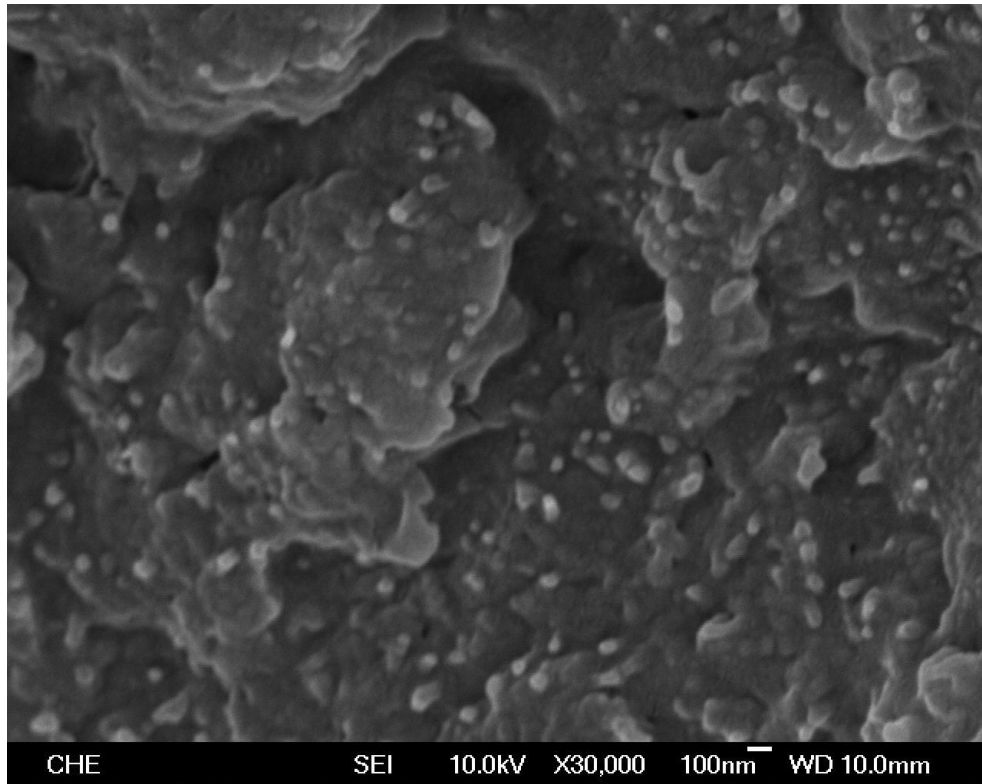


圖 5- 18 含 0.5wt% 奈米碳管複材斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝圖

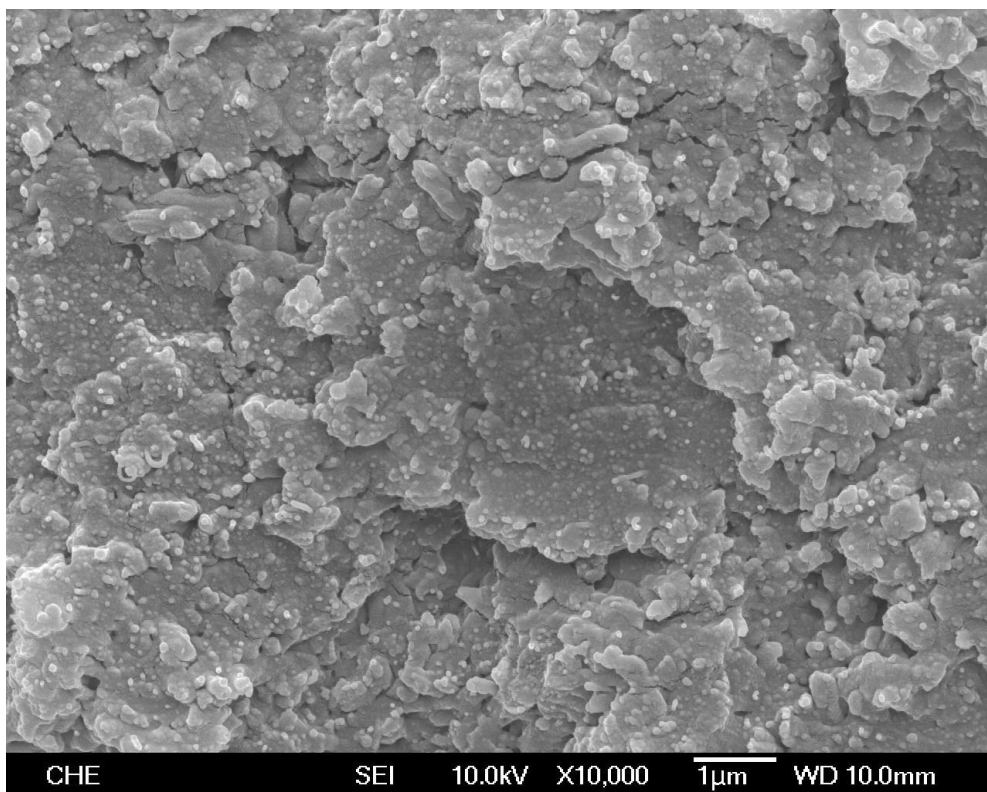


圖 5- 19 含 1wt% 奈米碳管複材斷裂面 10000 倍 SEM 拍攝圖

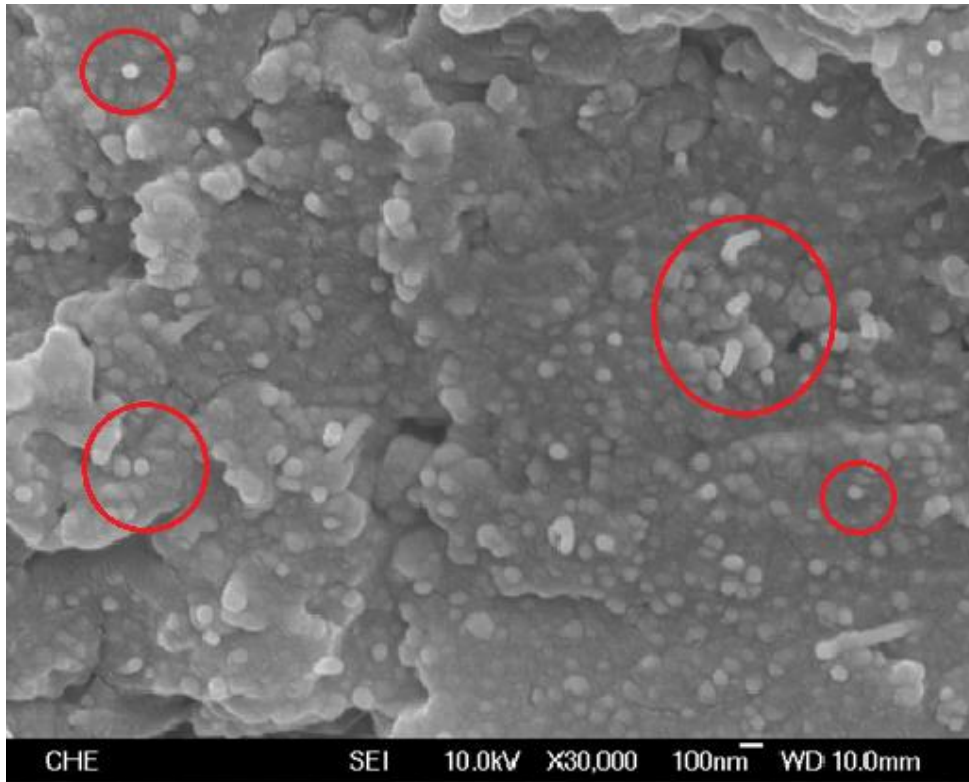


圖 5- 20 含 1wt% 奈米碳管複材斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝圖

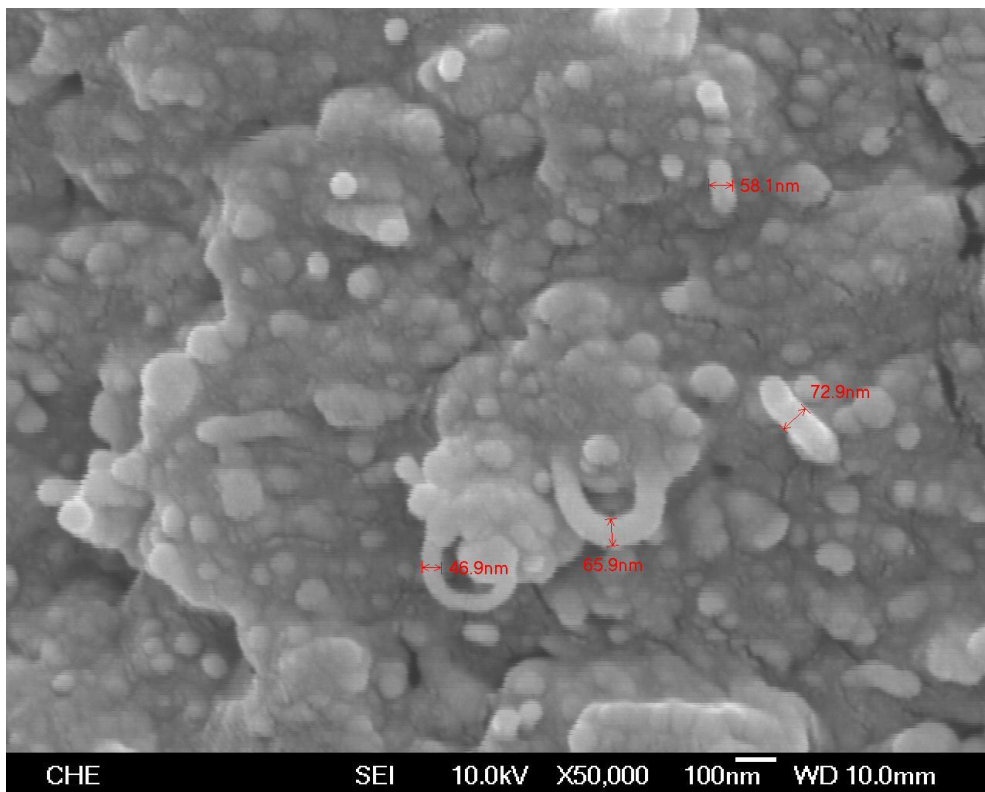


圖 5- 21 含 1wt% 奈米碳管複材斷裂面 50000 倍 SEM 拍攝圖

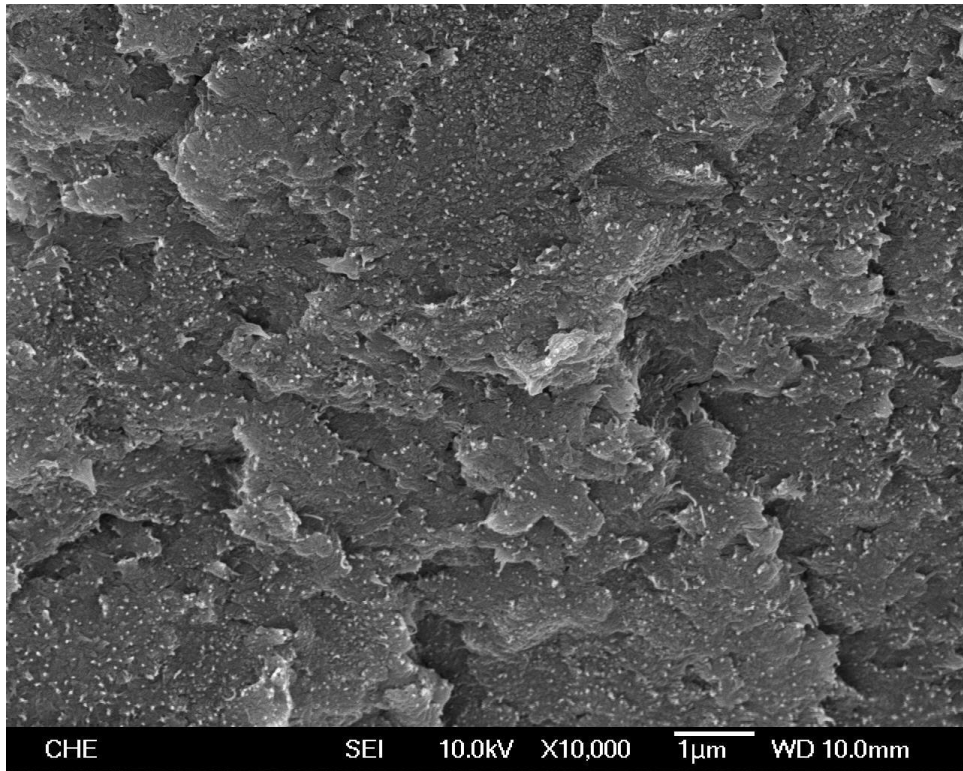


圖 5- 22 含 1.5wt% 奈米碳管複材斷裂面 10000 倍 SEM 拍攝圖

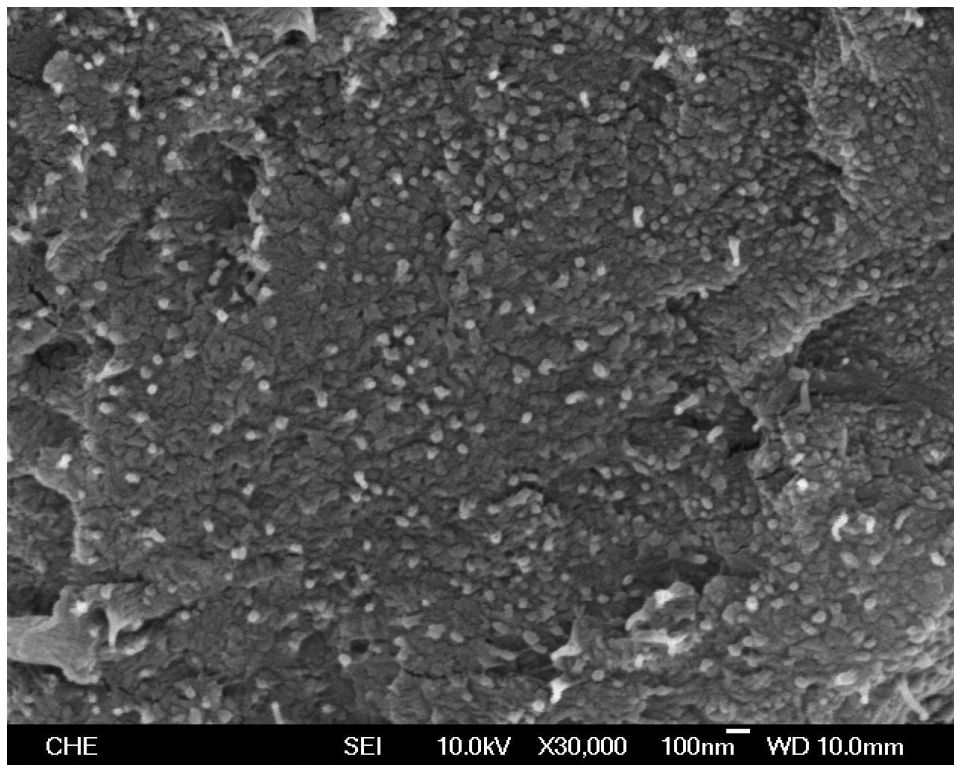


圖 5- 23 含 1.5wt% 奈米碳管複材斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝圖

5-5-3-2 不同斷裂面位置的內部結構 SEM 觀察

在觀察複合材料斷裂面的過程中，我們發現在特定的位置可以看到具有不同結構的區域。圖5-24至5-29的複合材料斷裂面拍攝圖中出現許多相似於電紡絲原絲的構造，我們進一步探討此一現象出現之原因，推測此為電紡原絲在熱壓處理時發生不完全熔融現象，此時的熱壓條件為 150°C 熱壓時間為10分鐘，形成此一不完全熔融構造之原因為原絲熱壓時受熱的溫度不夠高導致。如圖5-30示意圖所示，我們發現熱壓所使用之模具上下板之厚度分別為上板:4.95mm、下板:10.35mm，下板之厚度幾乎為上板之兩倍，此一狀況會造成複材熱傳導因距離不同進而導致模具在熱壓過程中同一時間上下兩板溫度不同，則熱壓電紡原絲的效果也因此有所不同，我們嘗試減少一半熱壓時間至五分鐘，但熱壓溫度仍固定在 150°C ，觀察此熱壓溫度時複材的狀況。於圖5-31、5-32我們可以發現圖中複合材料內部會因為熱壓的時間減短而有更多類原紡絲的結構出現，這樣的內部構造分散在複合材料上層、中間以及下層等各個位置。接著我們將熱壓溫度提高至 180°C 熱壓時間為10分鐘並且觀察複合材料斷裂面如圖5-30所示上、中、下三個位置，發現與熱壓模具中較薄的上板接觸位置其內部沒有類似原紡絲結構出現如圖5-36，而當SEM觀察位置逐漸往下，複

材下方會有類似原紡絲構造的出現如圖5-37、5-38，推測是由於複材下方是與熱壓模具下板接觸，下板厚度較厚，是以造成內部構造有上下層不同之情形。當我們再提升熱壓溫度達到200°C熱壓10分鐘後進行複材斷裂面上、中、下三個位置的SEM拍攝，可以發現在此高溫下複材內部的各個位置皆不會再出現具有類原絲結構的狀況發生，如圖5-33、5-34、5-35所示。但回顧本論文第四章圖4-9各溫度熱壓純料之結果，發現當熱壓溫度達到180°C時材料已經有明顯黃化的現象，達熱壓溫度200°C時，整片材料更呈現橘黃色的嚴重黃化現象，此為材料嚴重氧化之狀況。江宗穎學者[19]曾針對PAN電紡絲不織布在高溫之性質做過探討，其研究結果，PAN電紡絲的力學性質會隨著氧化程度上升而有明顯的降低。又因為PAN之T_g為100~130°C之間，是以本研究最終選擇以150°C作為熱壓之溫度條件以達成本實驗熱壓之如下的兩個目的：第一、避免熱壓製程讓PAN的纖維型態喪失太多，如此可能使因拉伸而生成的PAN分子鏈的順向排列也喪失。第二、經過熱壓後之電紡絲複合材料可以將孔隙度降低，以提高單位體積之機械強度。

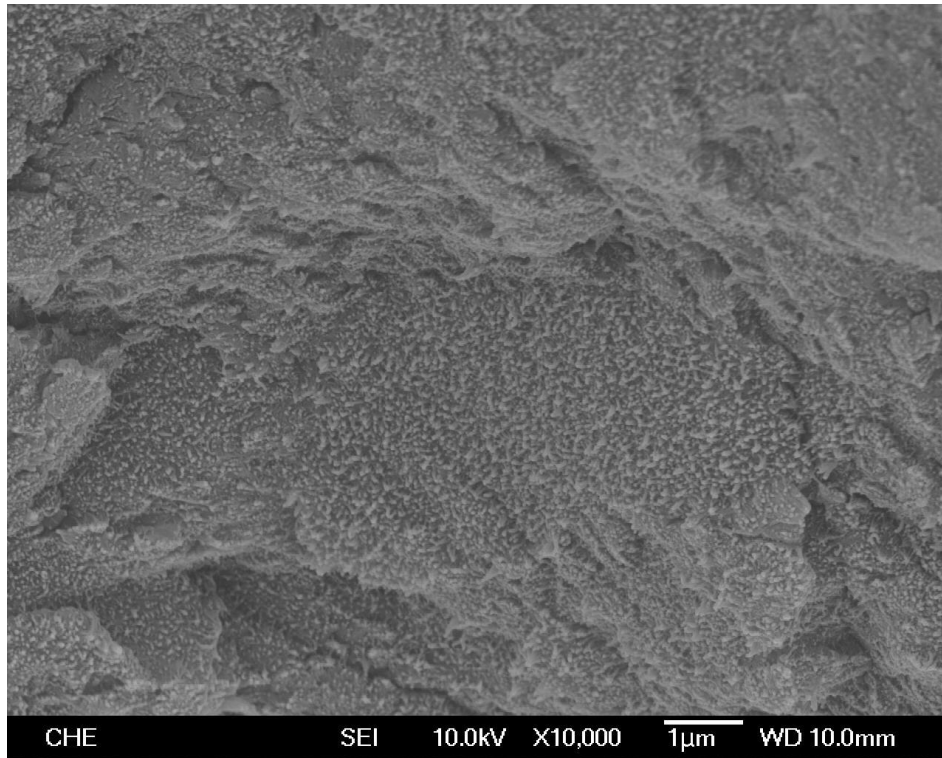


圖 5- 24 含 0.5wt% 複材斷裂面 10000 倍 SEM 拍攝

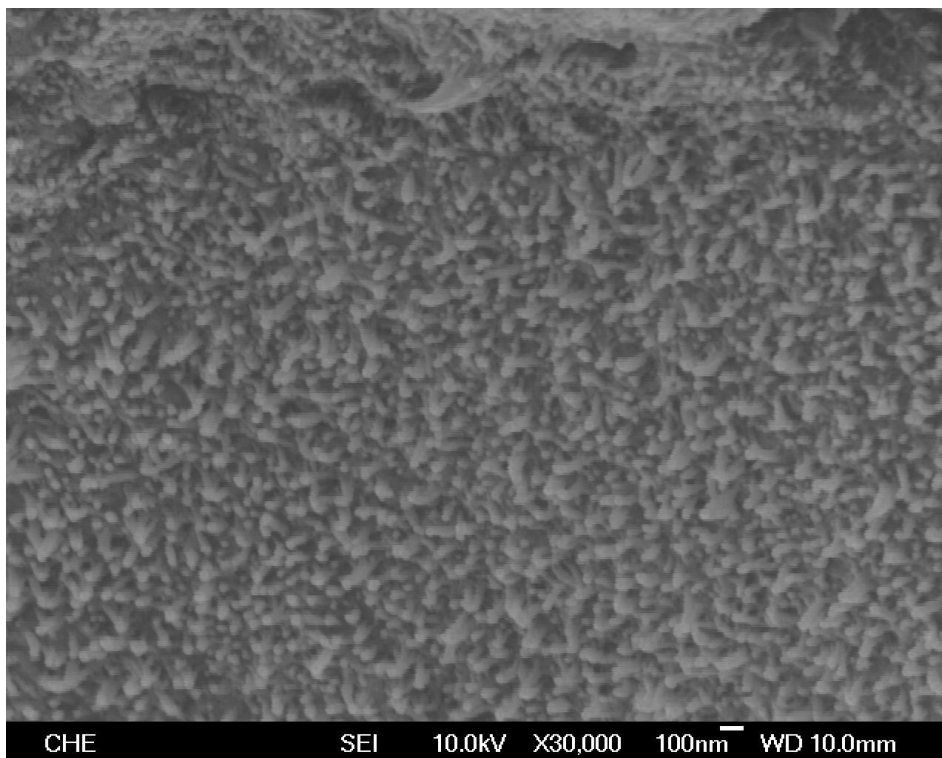


圖 5- 25 含 0.5wt% 奈米碳管複材斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝

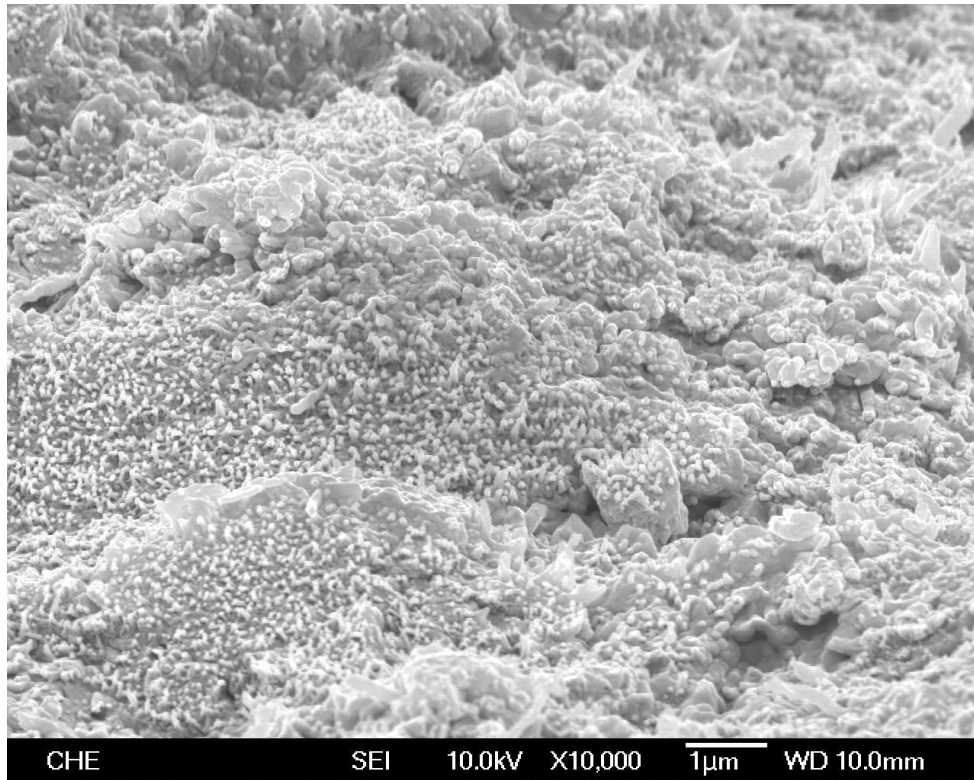


圖 5- 26 含 1wt% 碳管複材斷裂面 10000 倍 SEM 拍攝

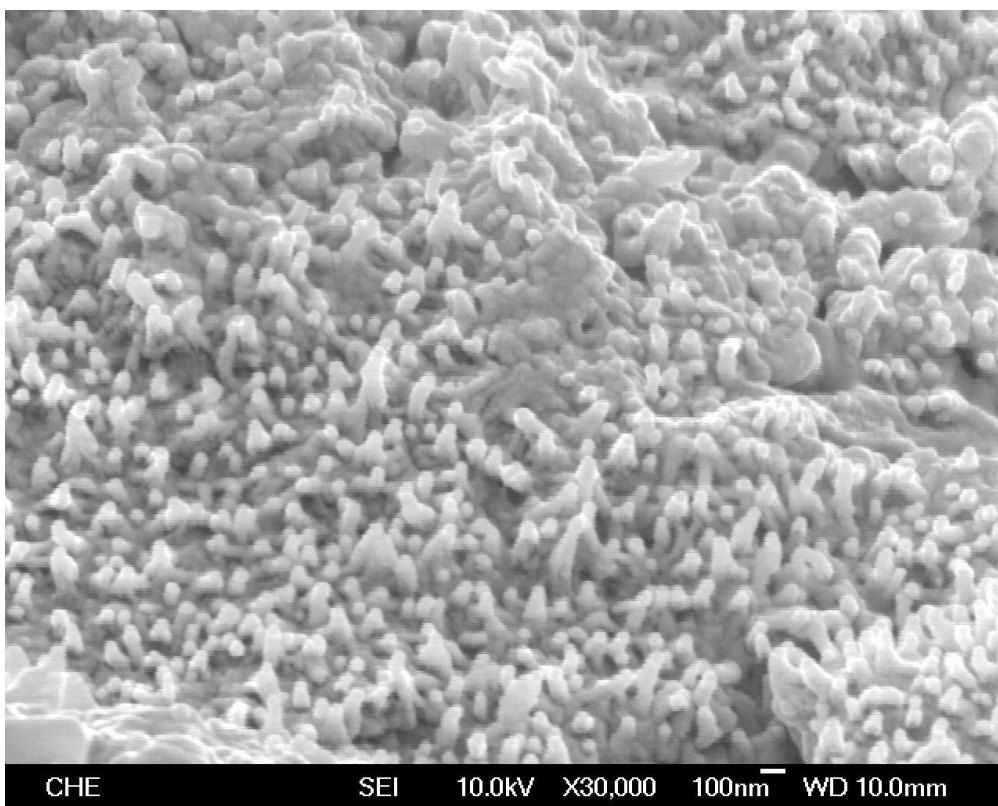


圖 5- 27 含 1wt% 碳管複材斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝

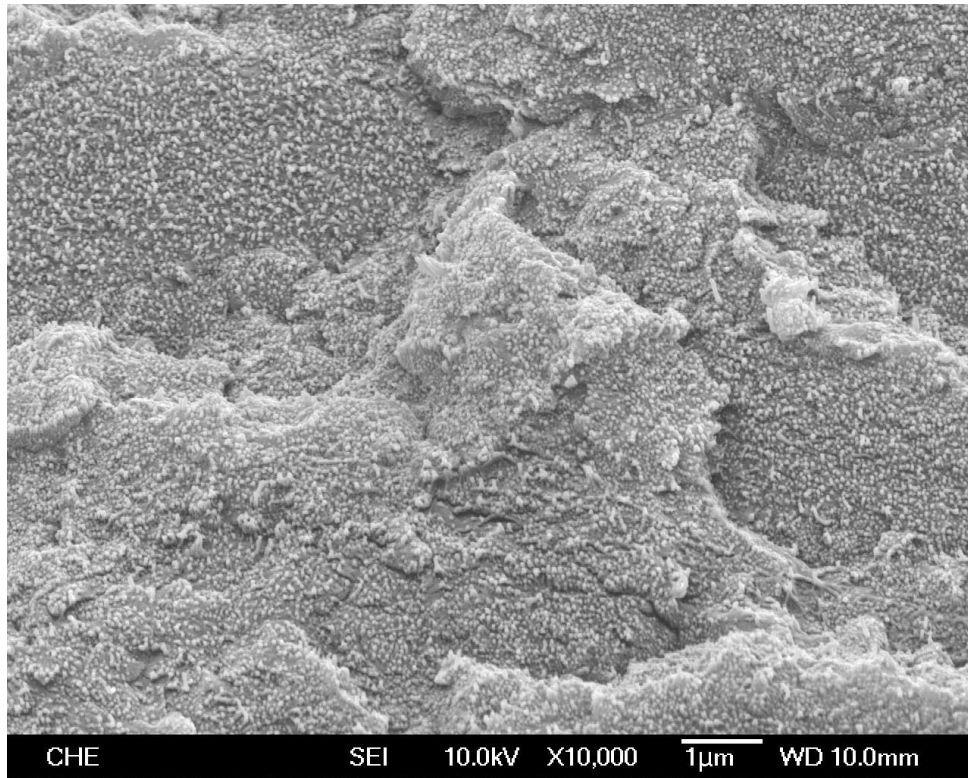


圖 5- 28 含 1.5wt% 碳管複材斷裂面 10000 倍 SEM 拍攝

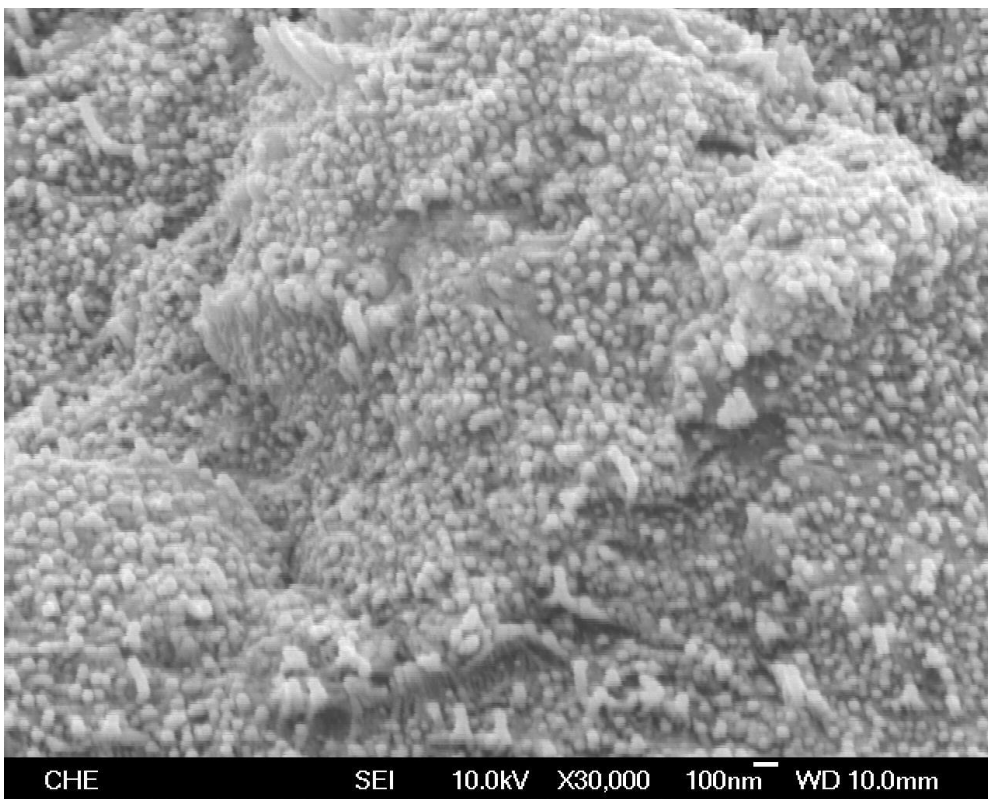


圖 5- 29 含 1.5wt% 碳管複材斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝

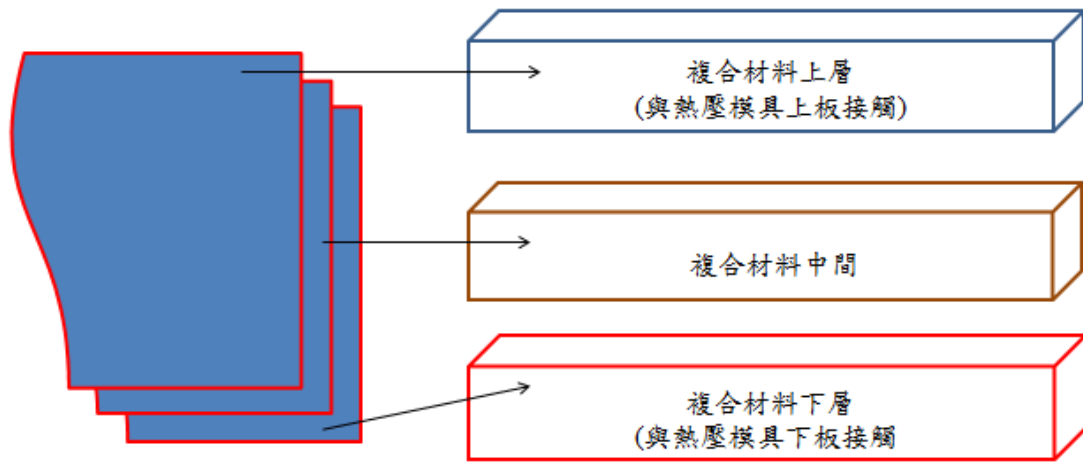


圖 5-30 複合材料斷裂面示意圖

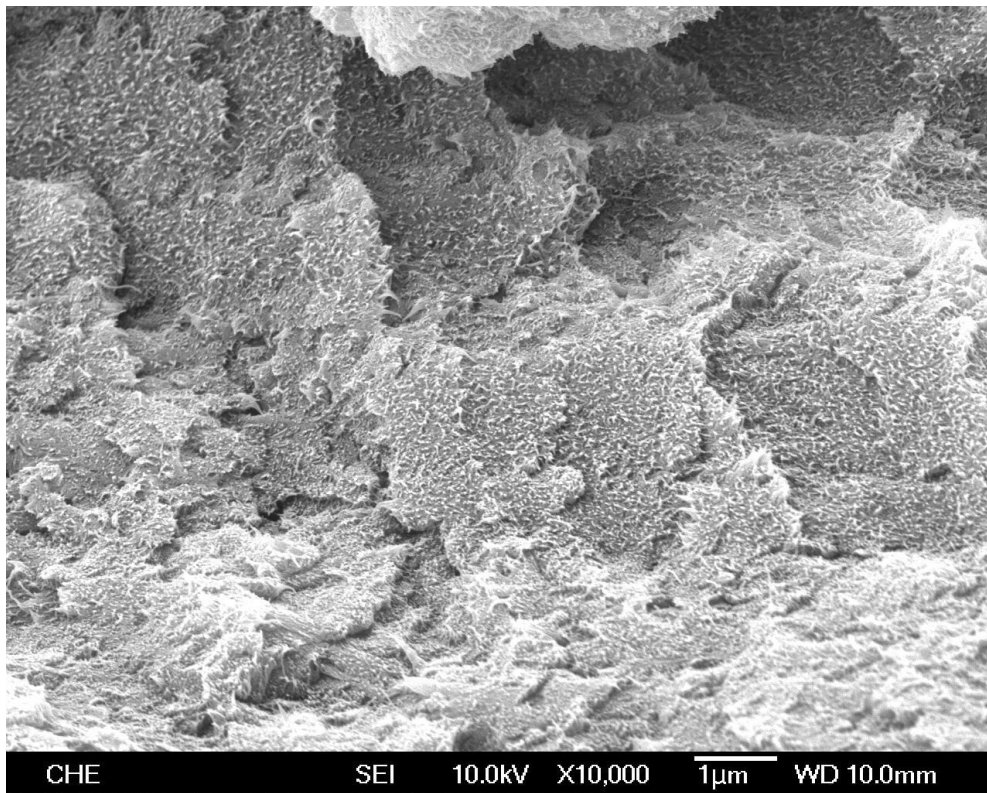


圖 5-31 縮短一半熱壓時間複材斷裂面 10000 倍 SEM 拍攝

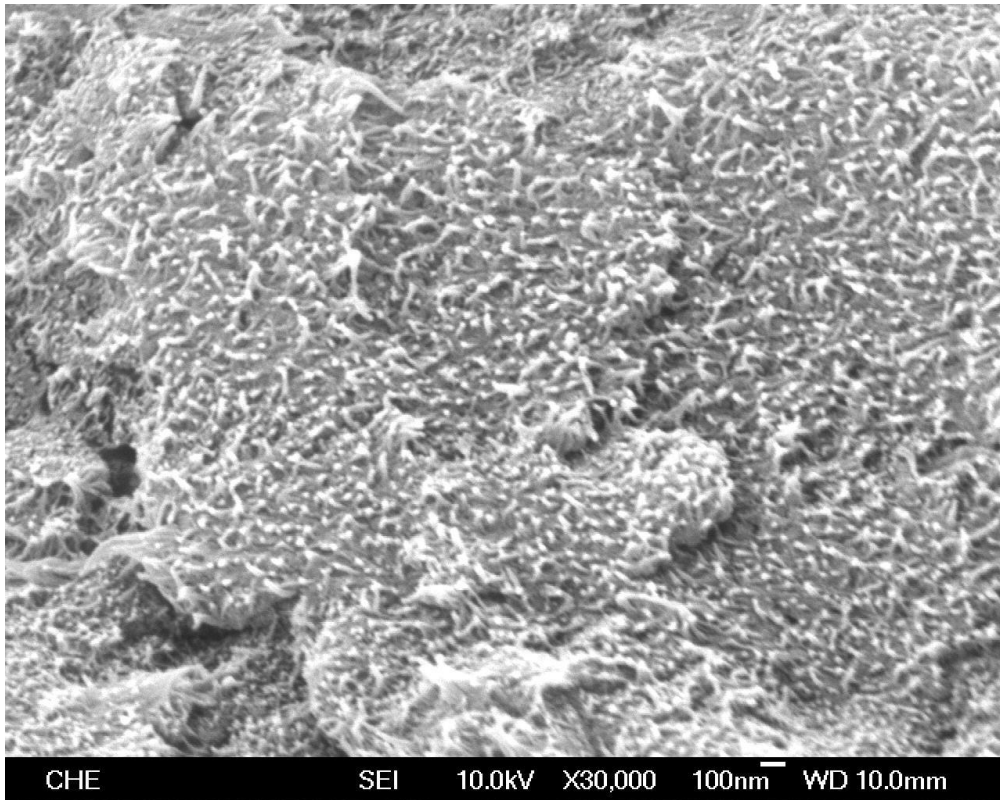


圖 5- 32 縮短一半熱壓時間複材斷裂面 30000 倍 SEM 拍攝

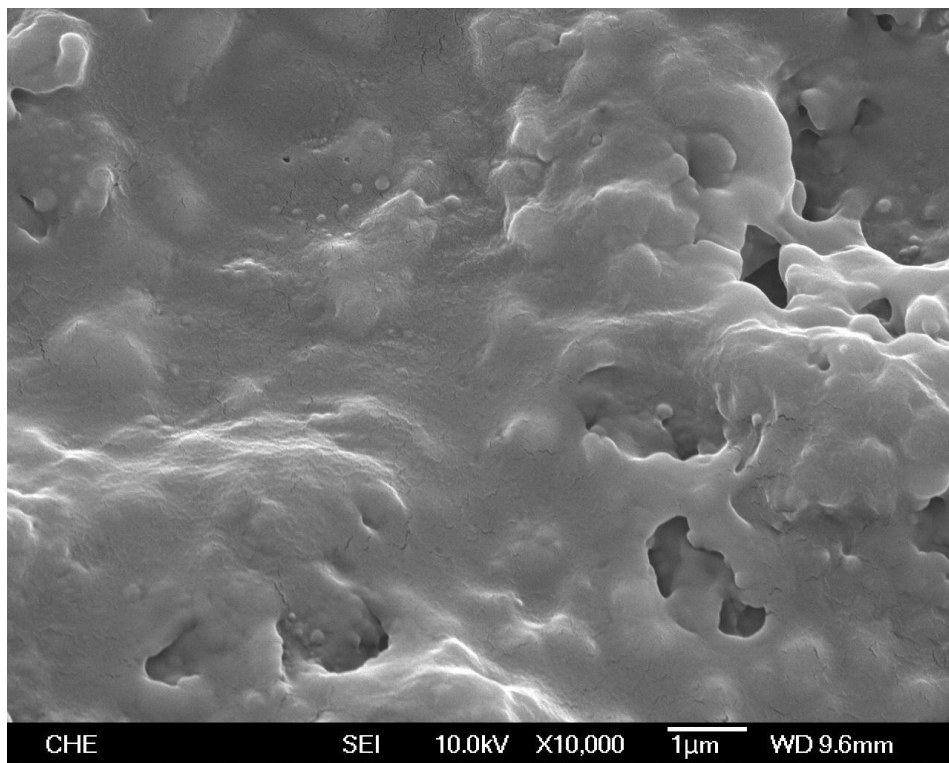


圖 5- 33 正常熱壓時間熱壓溫度 200°C 與熱壓模具較薄上板接觸

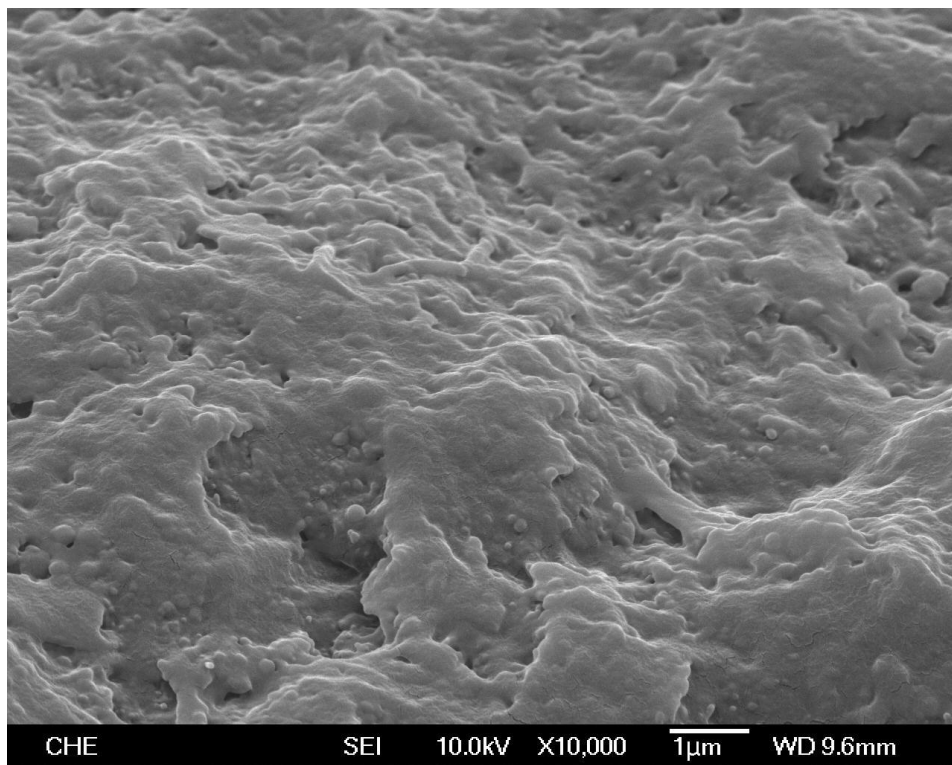


圖 5- 34 正常熱壓時間熱壓溫度 200°C 複合材料中間層部分

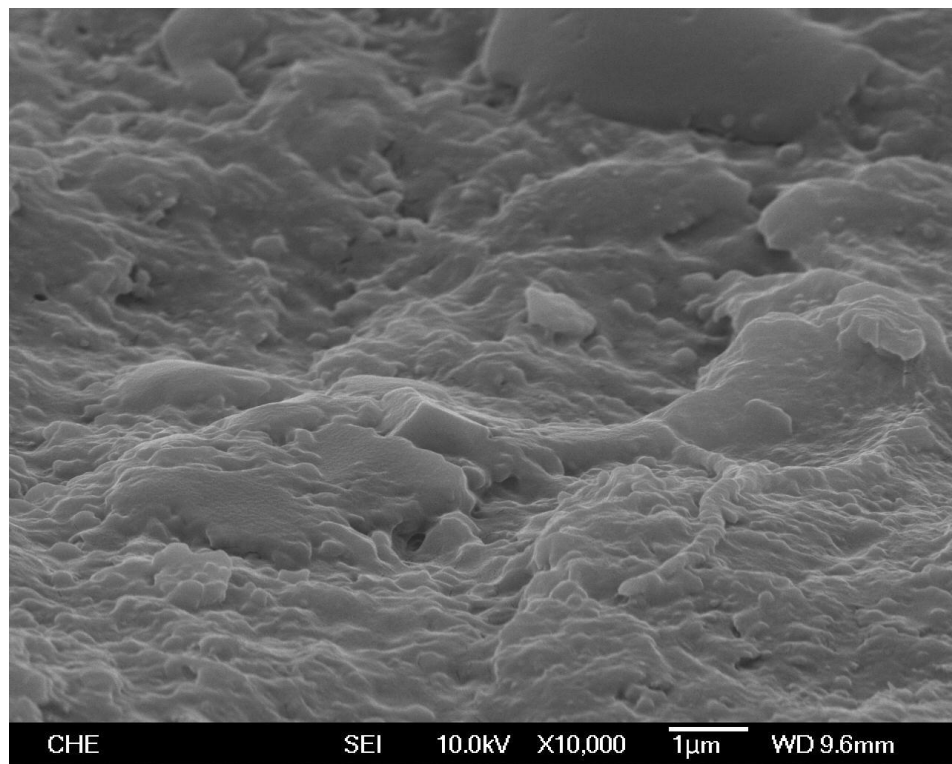


圖 5- 35 正常熱壓時間熱壓溫度 200°C 與熱壓模具較厚下板接觸

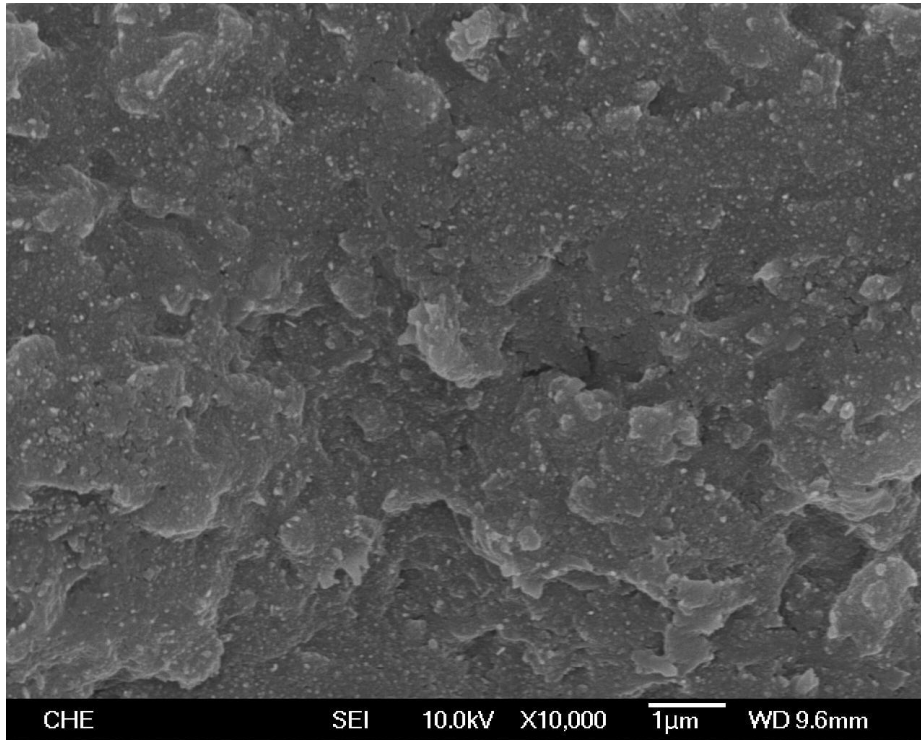


圖 5- 36 正常熱壓時間熱壓溫度 180°C 與熱壓模具較薄上板接觸

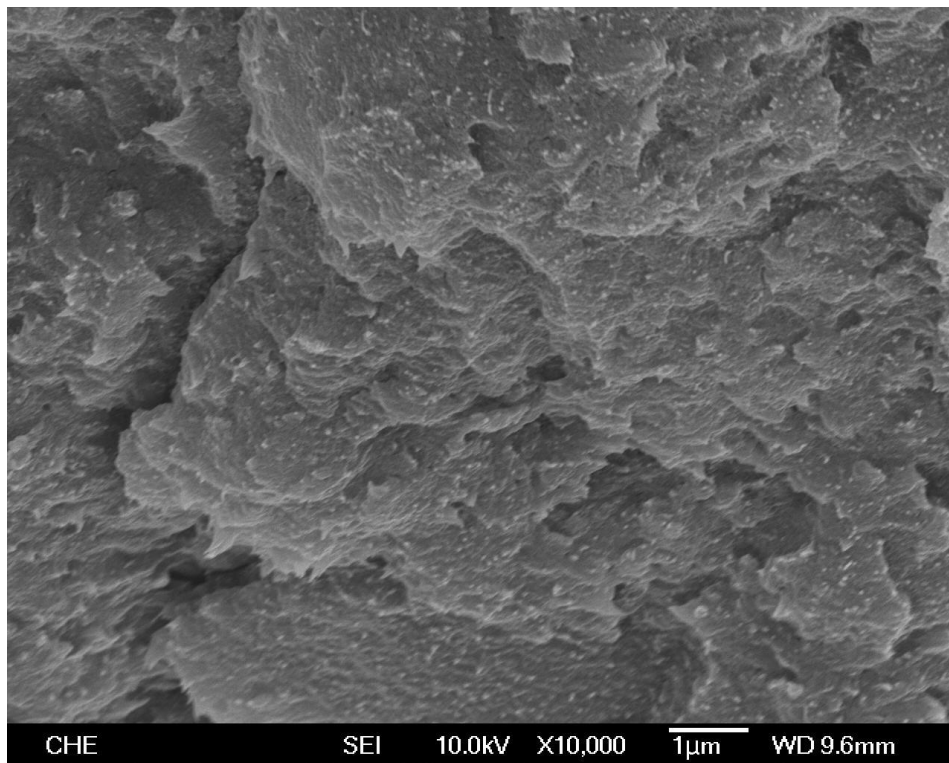


圖 5- 37 正常熱壓時間熱壓溫度 180°C 複合材料中間層部分

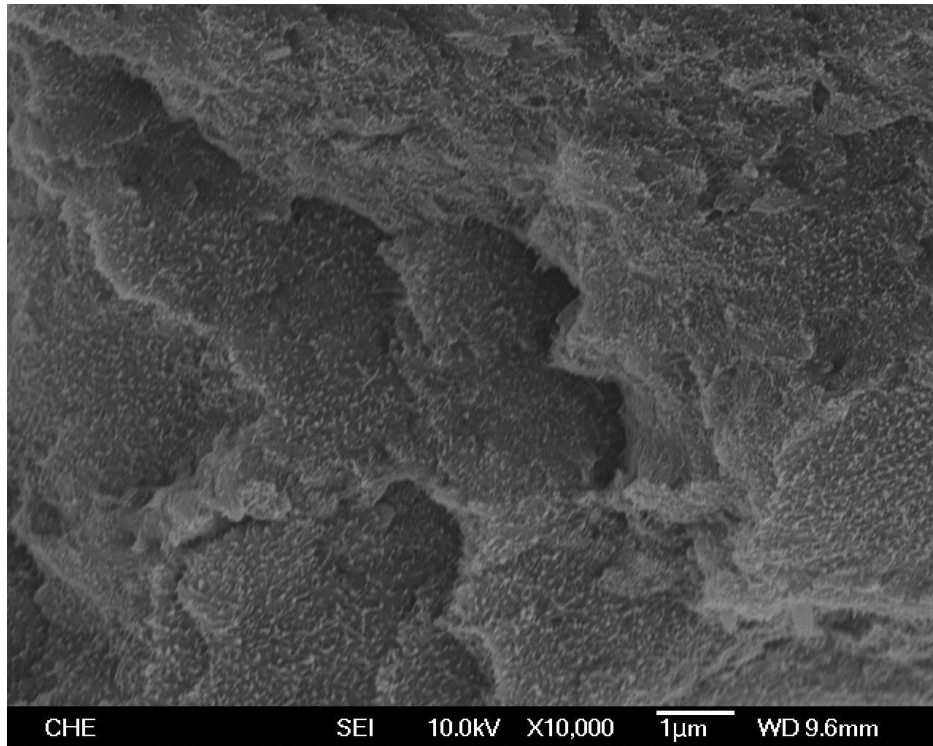


圖 5- 38 正常熱壓時間熱壓溫度 180°C 複材與熱壓模具較厚下板接觸

5-4 電紡絲薄膜的 TEM 觀察

在SEM的觀察下，雖然有機會可以藉由複合材料斷裂面來觀察奈米碳管在複合材料中的分布，但仍需配合TEM穿隧式電子顯微鏡進一步了解奈米碳管在PAN電紡絲纖維中的存在狀況。透過圖5-39與圖5-40TEM拍攝可以看到照片中箭頭所清楚標示出的長條狀具有左右管壁的碳管結構，再進一步研究PAN纖維中的碳管，我們可以在圖5-41、5-42與5-43發現其呈現具有方向性的排列，且與電紡絲之方向幾乎一致，同時奈米碳管原先互相纏繞的現象也有很大幅度的改善，甚至可以在圖5-40的照片中看到多處複合材料位置中的碳管是以獨

立單一根狀態存在，推測此良好的碳管在複材中分散狀況可以歸功於最一開始的酸性表面改質與後續的15小時超音波震盪分散所貢獻。

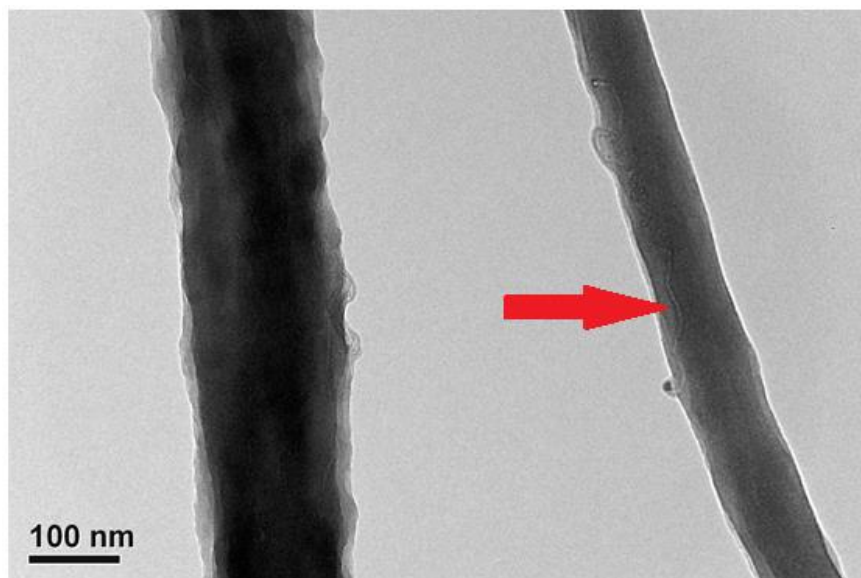


圖 5- 39 含 0.5wt% 電紡絲 TEM 拍攝圖

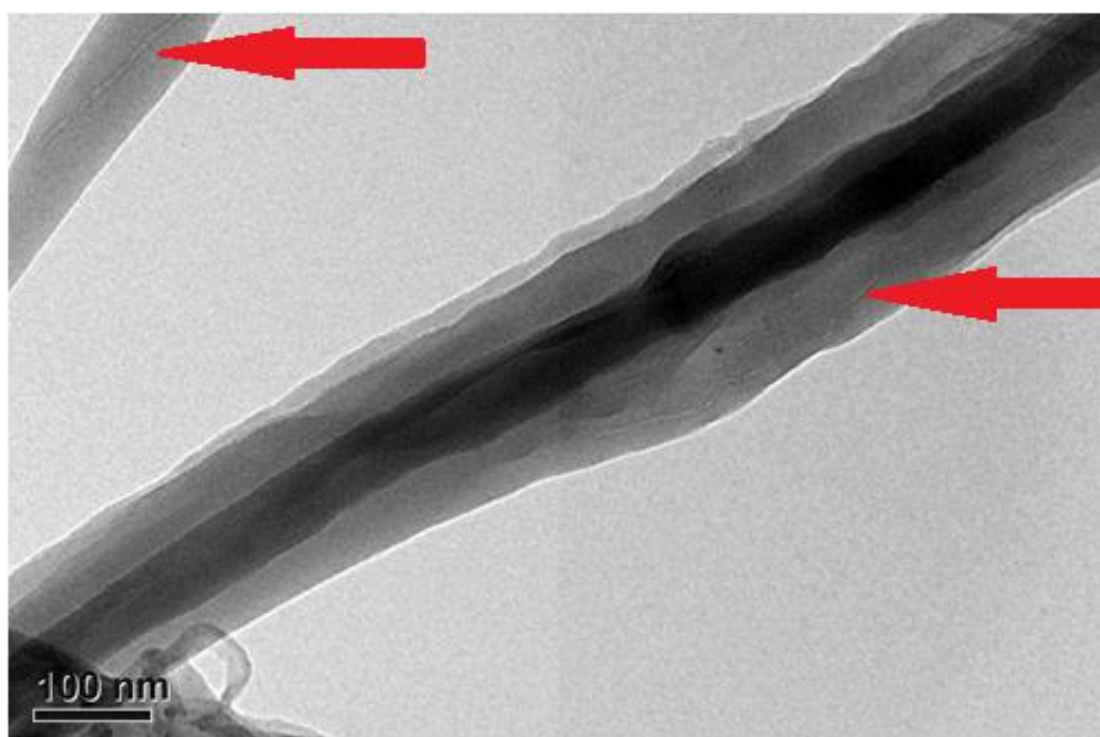


圖 5- 40 含 1wt% 電紡絲 TEM 拍攝圖

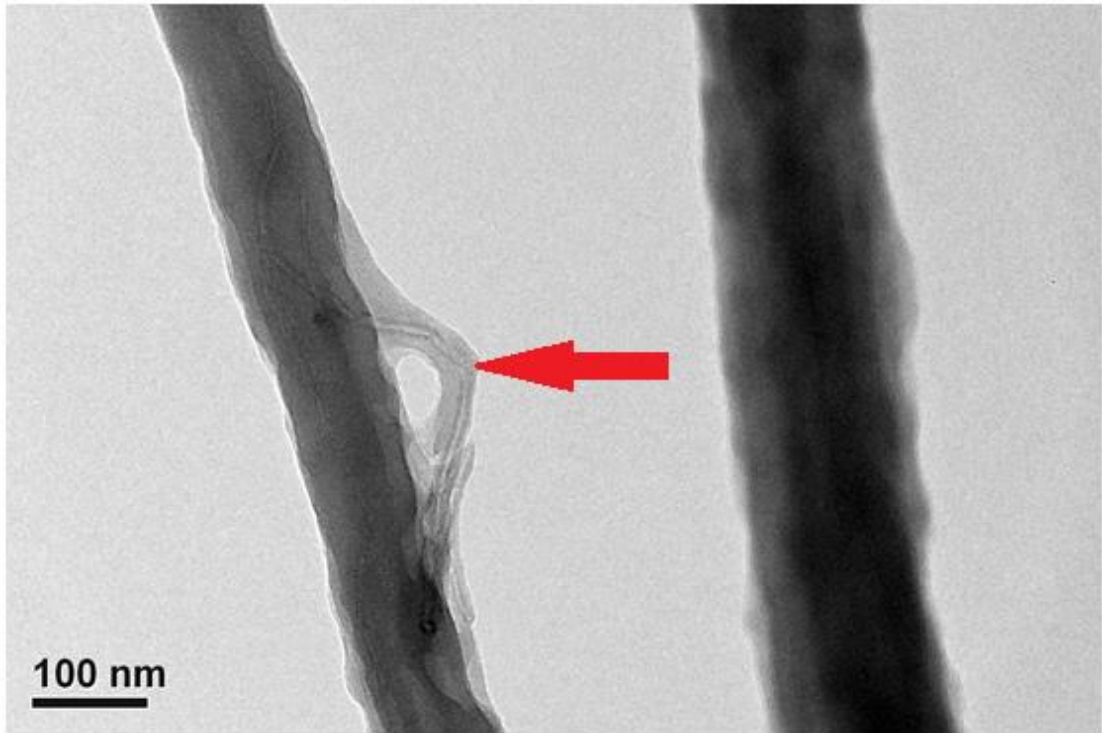


圖 5- 41 含 0.5wt% 電紡絲 TEM 拍攝圖

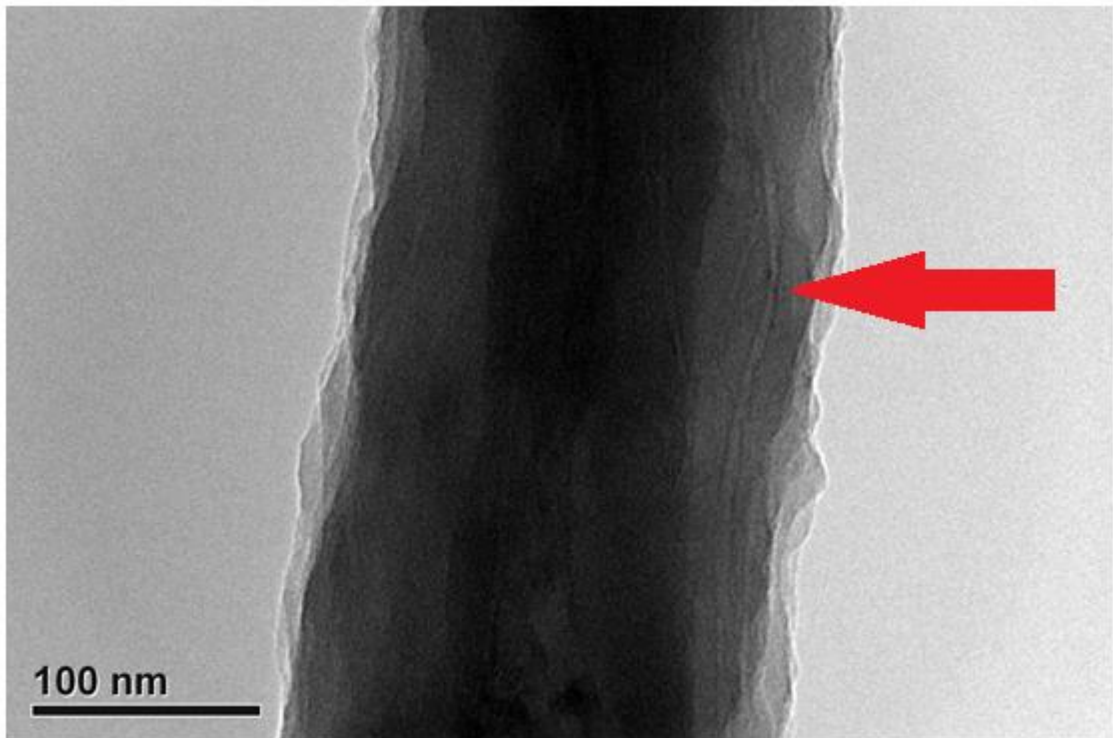


圖 5- 42 含 0.5wt% 電紡絲 TEM 拍攝圖

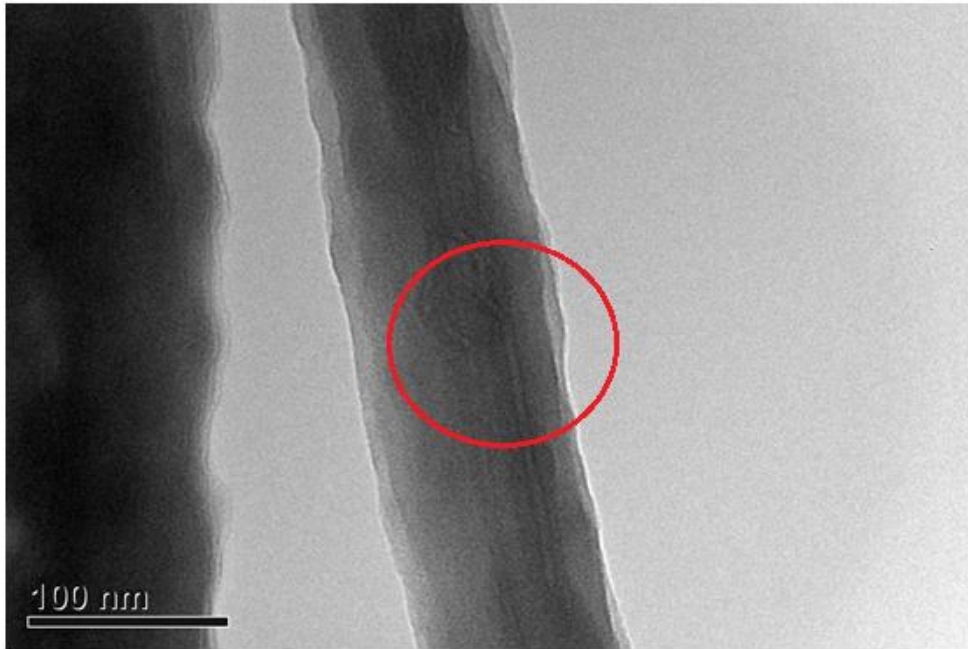


圖 5- 43 含 1wt% 電紡絲 TEM 拍攝圖

5-5 動態機械性質測試

5-5-1 儲存模數

由DMA測試圖5-44至圖5-47我們可以看到當碳管含量逐漸以每個0.5wt%提升，複合材料的儲存模數也逐漸提升。奈米碳管含量0.5wt%及1wt%(20°C下)時複合材料的儲存模數分別約為2.52及2.68GPa，與純料相比提升了約9%和16%，而當碳管的添加量增加到1.5wt%，複合材料在20°C時儲存模數可以到達約2.83GPa，相較於純料即提升了約22.5%的模數量，圖5-44至5-47則分別為純料、0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%各比例碳管含量的DMA三次測量數據，圖5-48是三

次測量所得之平均模數與誤差值範圍，表5-1、5-2整理出不同溫度下純料與複材的儲存模數值。而Hou等學者[4]使用拉伸方式測量PAN/奈米碳管複合材料的結果顯示，碳管的添加量為2wt%時複合材料的拉伸模數提升為11%。我們推測儲存模數的提升原因可能有兩個，第一個原因是奈米碳管在複合材料中均勻分散，使得整體複合材料的力學性質上升，延續第一個原因，在 Ji 等學者的研究結論中提到固定方向的加熱延展電紡絲薄膜，使其纖維具有一方向性排列時，可以有效提升複合材料的力學性質[15]。使用電紡的方式製備複材，奈米碳管在纖維中會具有方向性的排列，推測可以提升複合材料纖維軸向的機械性質。而本論文5-4章節中的TEM拍攝照片顯示出奈米碳管在電紡絲纖維中呈現具有方向性的排列，因此推測這是之所以能提升複合材料力學性質的第二個原因。

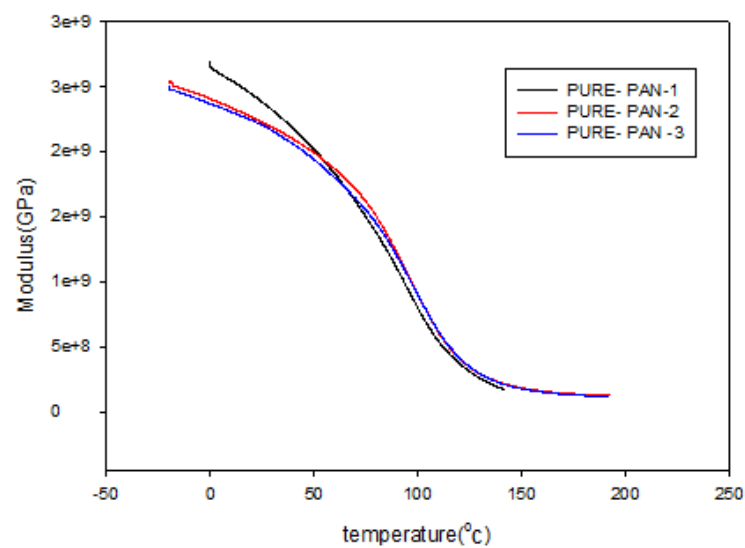


圖 5-44 純料 PAN 之 DMA 測試圖

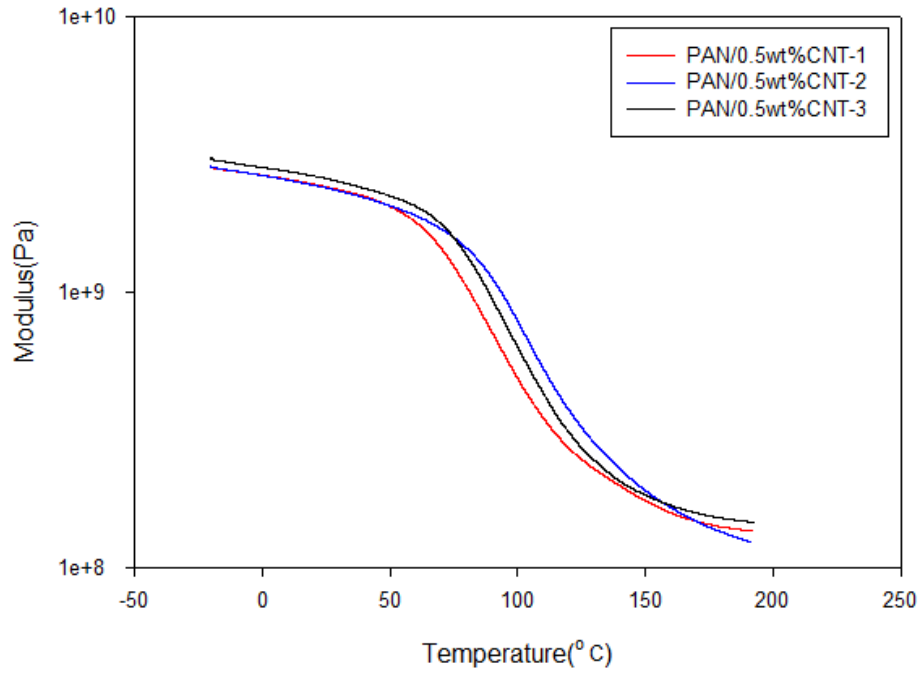


圖 5- 45 PAN/0.5wt% CNT 複合材料之 DMA 測試圖

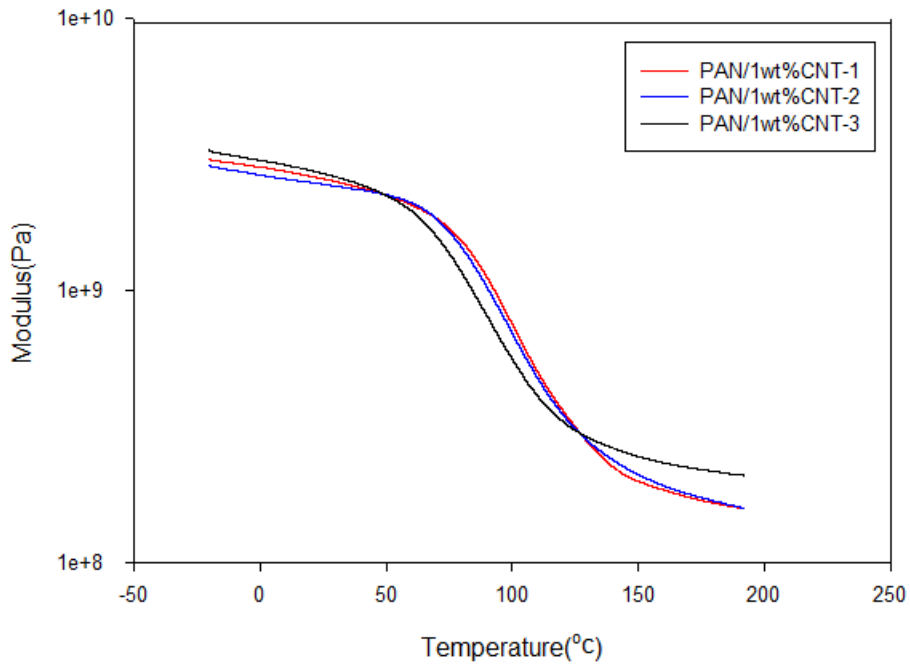


圖 5- 46 PAN/1.0wt% CNT 複合材料之 DMA 測試圖

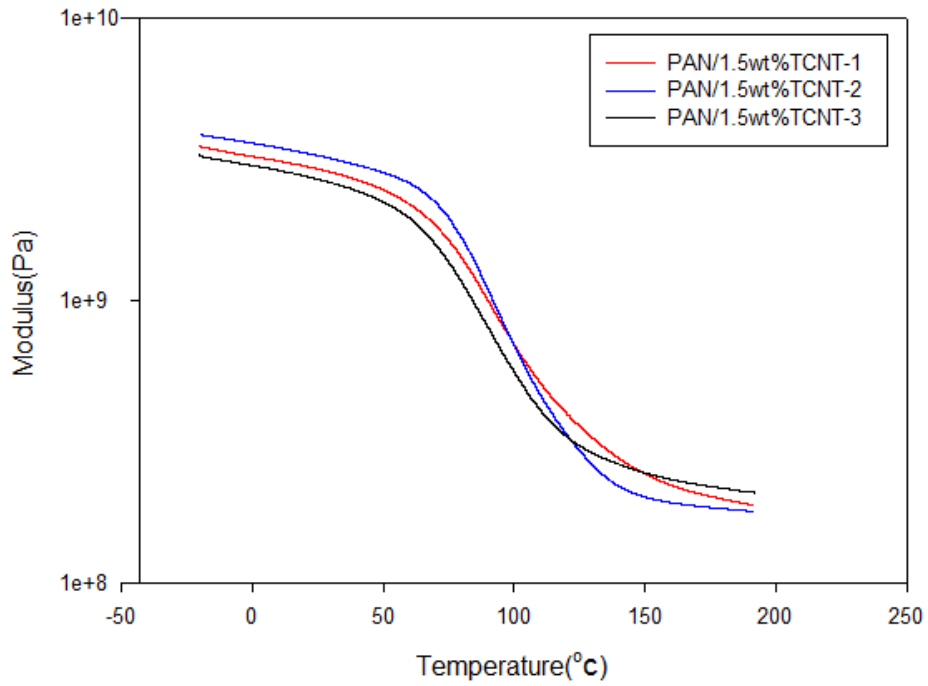


圖 5- 47 PAN/1.5wt%CNT 複合材料之 DMA 測試圖

表5- 1各比例複合材料儲存模數

溫度(°C)		-20	20	60	100	140	180
儲存模數 (GPa)	0.5wt%	2.911± 0.084	2.522± 0.080	1.924± 0.109	0.659± 0.130	0.216± 0.012	0.148± 0.013
	1.0wt%	3.106± 0.208	2.683± 0.175	2.152± 0.110	0.745± 0.023	0.244± 0.019	0.179± 0.016
	1.5wt%	3.314± 0.381	2.830± 0.304	2.160± 0.244	0.676± 0.093	0.258± 0.005	0.190± 0.018

表 5- 2 純料 PAN 儲存模數

溫度(°C)	20	60	100
儲存模數(GPa)	2.31±0.08	1.97±0.192	0.84±0.047

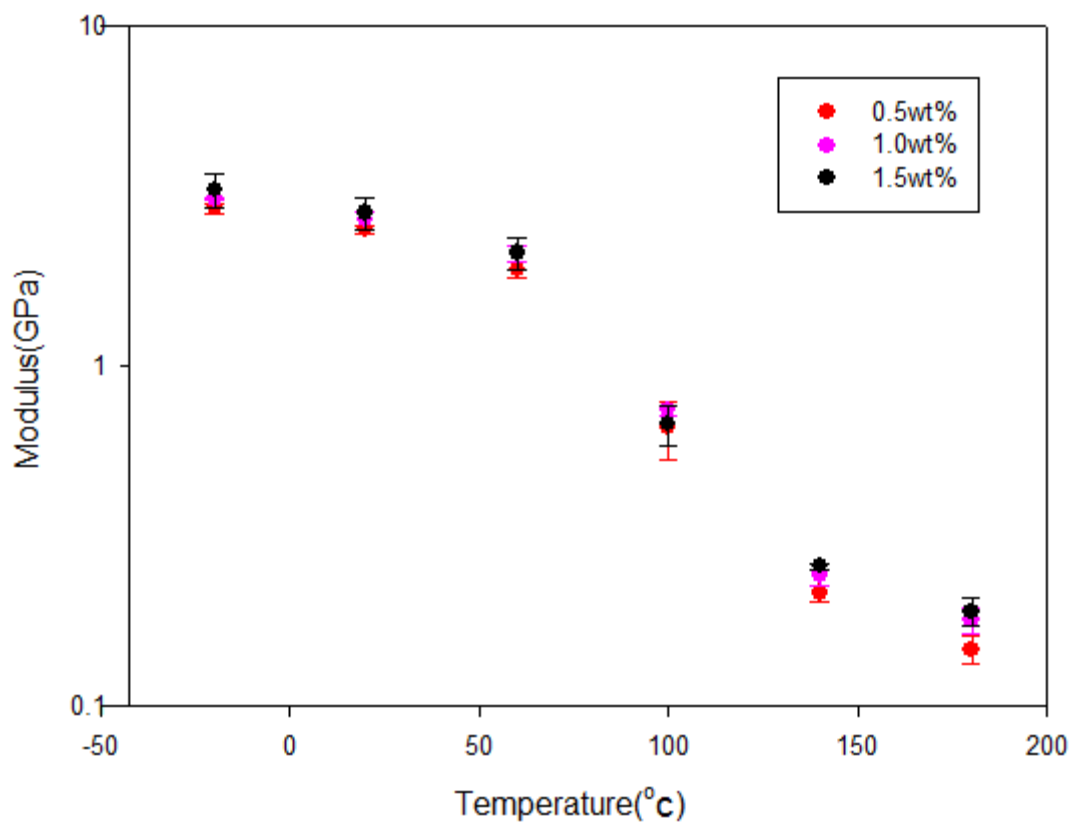


圖 5- 48 各比例複合材料儲存模數

5-5-2 Tan Delta

我們使用Tangent Delta(圖5-49至圖5-52)來觀察複材Tg點的改變；圖5-49中純料在溫度約130°C有一波峰，此即為純料的Tg溫度，緊接著分別觀察圖5-50、圖5-51及圖5-52當複材之碳管含量為0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%可得相對應之波峰位置分別約為115.47±8.96°C、116.98±5.27°C、111.52±4.42°C，這些波峰位置同時也為各比例複合材料的Tg溫度。表5-3整理出含不同比例碳管複材與純料的Tg溫度。

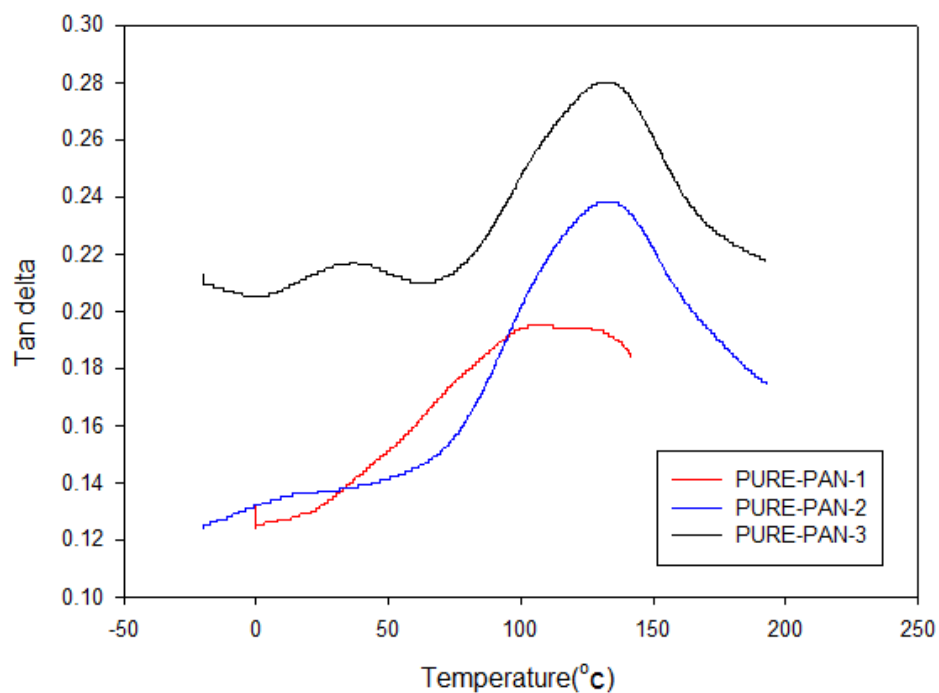


圖 5-49 純料 PAN 的 Tan delta 分析

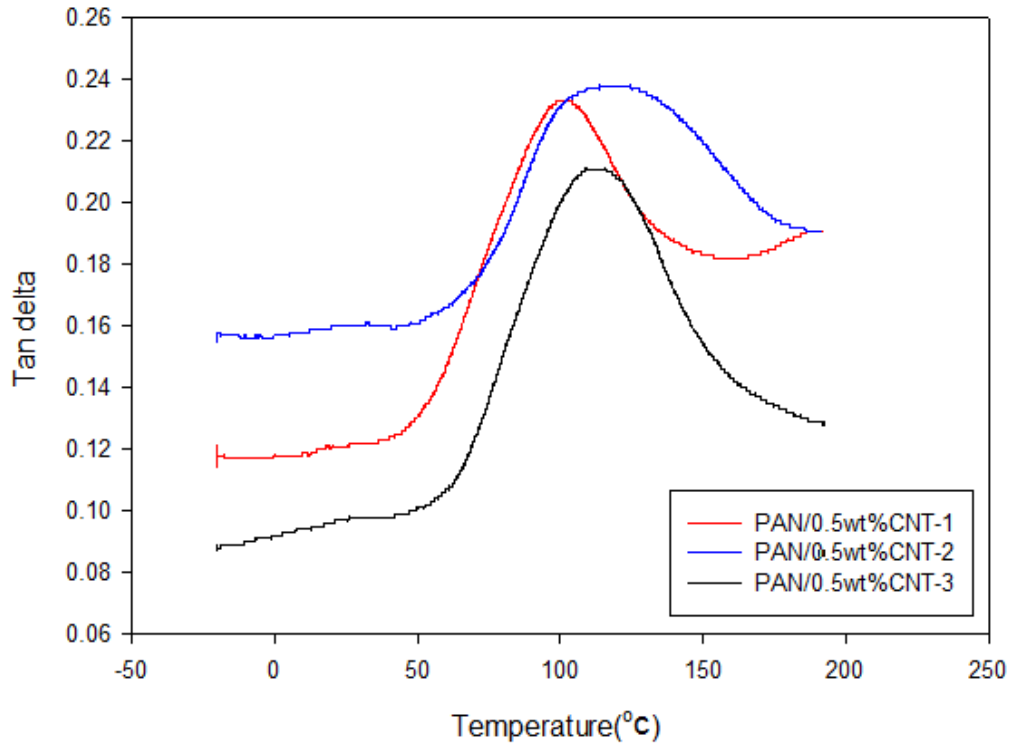


圖 5- 50 含 0.5wt%CNT 複材的 Tan delta 分析

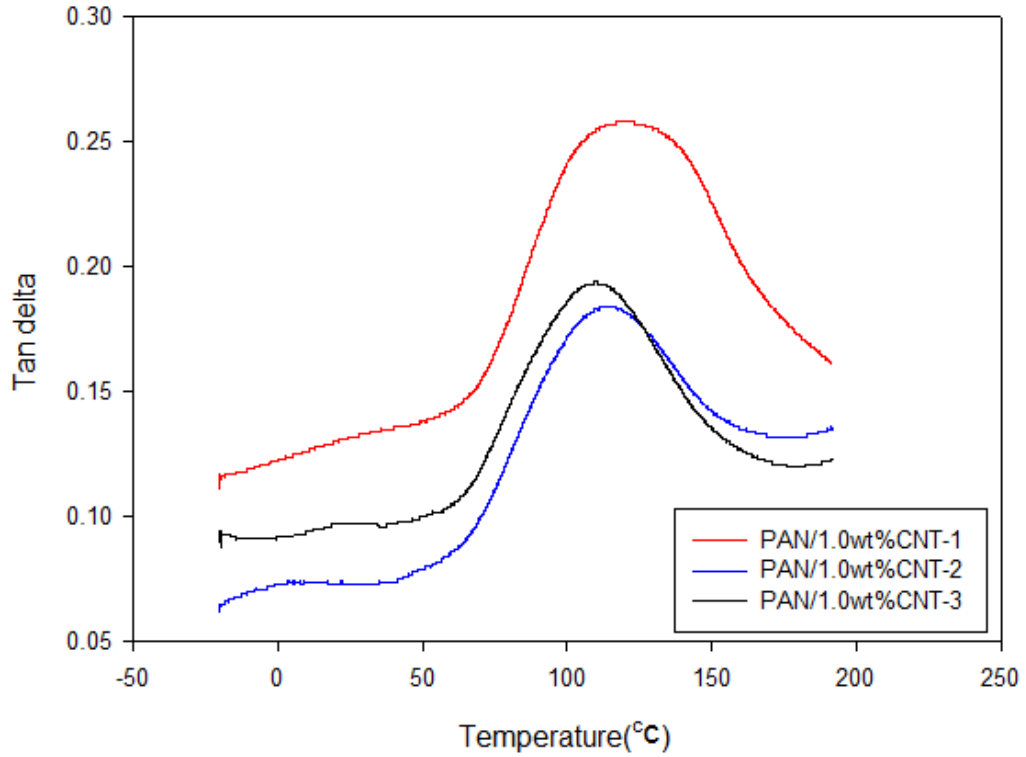


圖5- 51含1.0wt%CNT複材的Tan delta分析

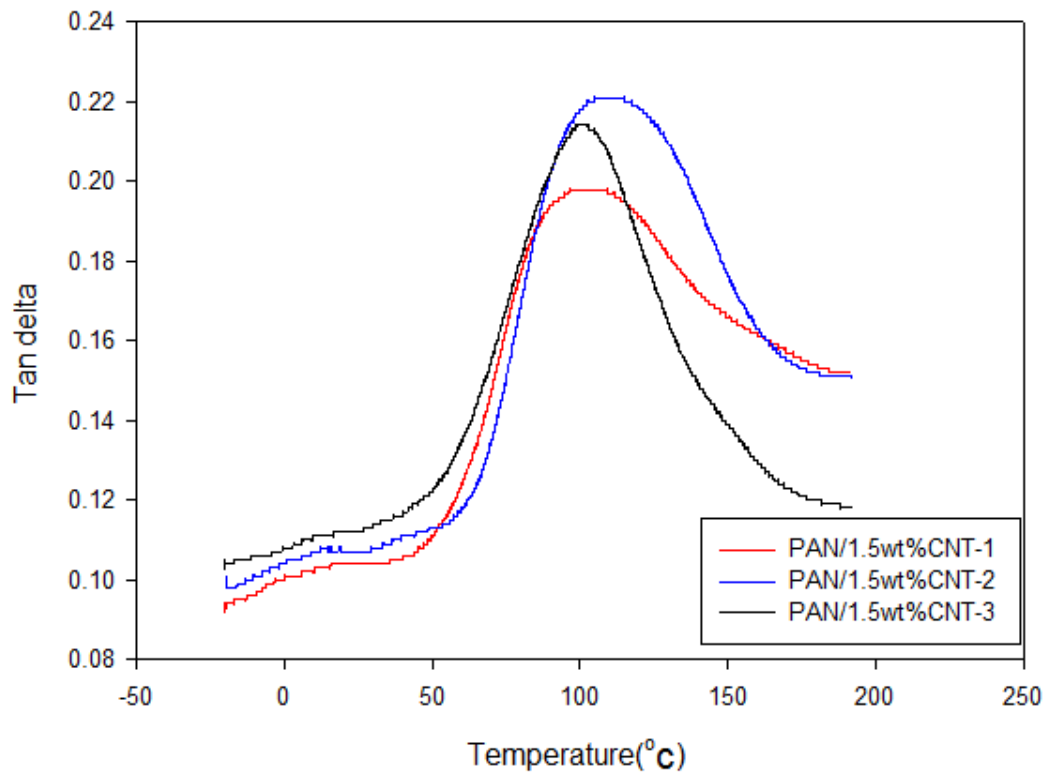


圖 5- 52 含 1.5wt%CNT 複材的 Tan delta 分析

表 5- 3 由複合材料與純料的 Tan delta 得到的 Tg 結果

碳管含量	PAN-PURE	0.5wt%	1wt%	1.5wt%
Tg(°C)	136.38± 2.53	115.47± 8.96	116.98± 5.27	111.52± 4.42

5-6 DSC 熱學性質的測試

我們將熱壓後的電紡絲複合材料進行DSC測量來檢測玻璃轉換溫度Tg的位置，發現測試結果都會有一個熱流變化於110~130°C之間

(見圖5-53)，而圖5-54所測得之PAN純料的Tg與PAN供應廠商提供的數字125°C相近。由圖5-53我們可以看到各比例複材的DSC圖形幾乎相同，都在約110°C附近具有一個熱流的變化，針對碳管含量0.5 wt%、1 wt%與1.5 wt%之複材測量3次的平均玻璃轉移溫度分別為113.46°C、110.76°C、107.14°C。表5-4總結不同碳管含量後的複合材料Tg狀況與純PAN比較，從此表可以發現到隨著奈米碳管的加入會使得複合材料的Tg逐漸下降，甚至複材Tg皆低於純料PAN者，這與DMA的Tangent Delta分析結果相符合，但與文獻中Zhang等學者的研究結果不相同[14]，目前並無法了解為何導致此一現象。

表5- 4 DSC分析各比例複合材料的Tg結果

碳管含量	Neat-PAN	0.5wt%	1wt%	1.5wt%
Tg(°C)	123.85± 9.29	113.46± 2.83	110.76± 3.19	107.14± 5.28

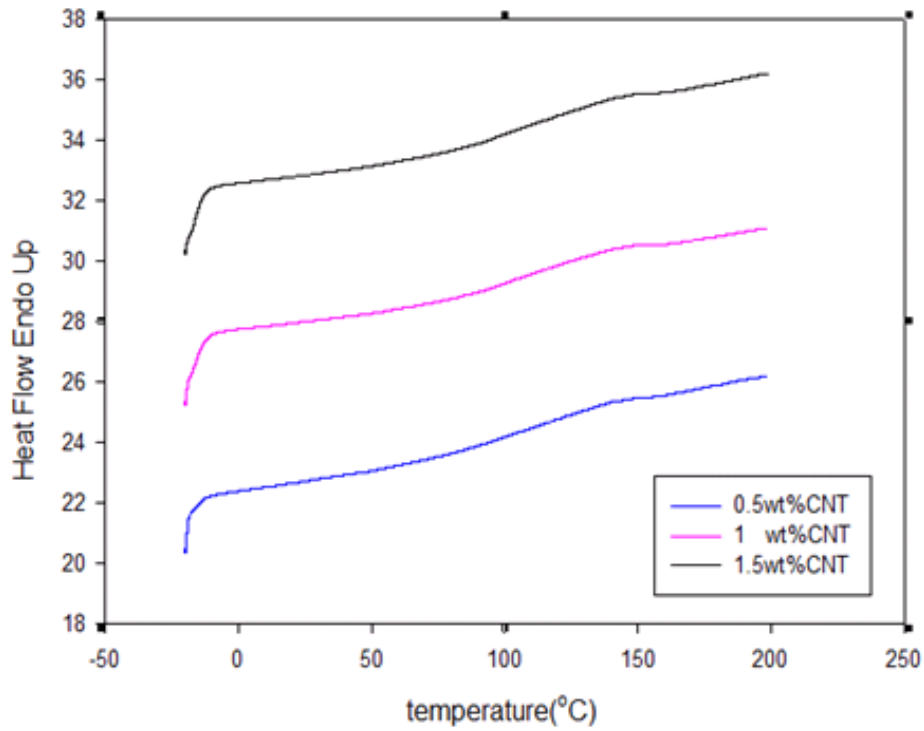


圖 5- 53 各比例複合材料 DSC 分析結果 (升溫速率 20°C/min)

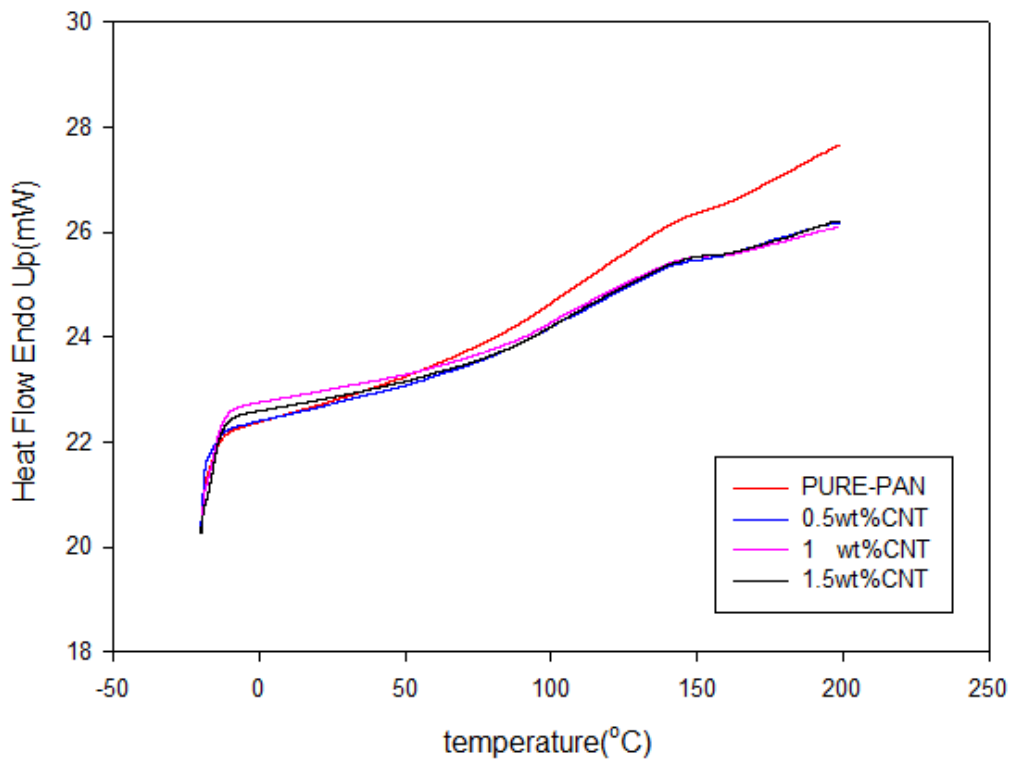


圖 5- 54 各比例複合材料與純料的 DSC 分析比較(升溫速率 20°C/min)

5-7 TGA 熱學性質的測試

在圖5-55至圖5-58中我們看到熱重量損失分析曲線出現兩個段落的下降，舉圖5-55為例，圖中黑色箭頭與藍色箭頭所標示，第一階段重量損失比例約為30%~40%之間，此一現象符合2013年洪崧貿等學者[20]針對PAN碳纖維的研究報告指出的：溫度達到225°C~325°C區間時，PAN纖維的分子結構將會進行脫氫以及環化反應，形成有序排列的環狀結構，此為第一階段之重量損失原因。將這幾個圖的第一階段最大熱裂解溫度整理在表5-5，從這表可以看出材料的此階段之最大熱裂解溫度在碳管加入後呈現先降低後提升的狀況。碳管添加量為0.5wt%與1.0wt%時的最大熱裂解溫度分別以 $286.3\pm 6.53^{\circ}\text{C}$ 、 $285.3\pm 3.93^{\circ}\text{C}$ 低於純料的 $291.6\pm 2.71^{\circ}\text{C}$ ，當添加量達到1.5wt%時熱裂解溫度提升到 294.1 ± 2.79 。

而洪崧貿等學者[20]的研究團隊也接著解釋第二階段的重量損失原因，第二階段重量損失發生在500°C左右，熱重損失的比例約為5~10%，大幅低於前一階段，他們推測此一現象可能是加熱爐中含有的少量殘存氧氣與碳纖維反應產生二氧化碳或一氧化碳所造成的重量損失。

在殘料重量觀察方面，聚丙烯腈在經過800°C的熱重分析之後，重

量損失約 $49.80 \pm 1.5\%$ ，而由於此熱重分析操作的條件是於氮氣無氧的環境中，在此操作環境與方法下碳管僅有極低的重量損失[15]。本實驗中加入的碳管含量分別為 0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%，但 TGA 分析純 PAN 與各比例複材的平均損失重量比例相減分別約為 5.19%、5.09%、6.11%，這比預期之複材中碳管含量高出許多，文獻中 Ge 等學者[11]也在報告中的 TGA 分析圖出現這樣的情況，但目前仍尚無法得知此狀況發生之原因。

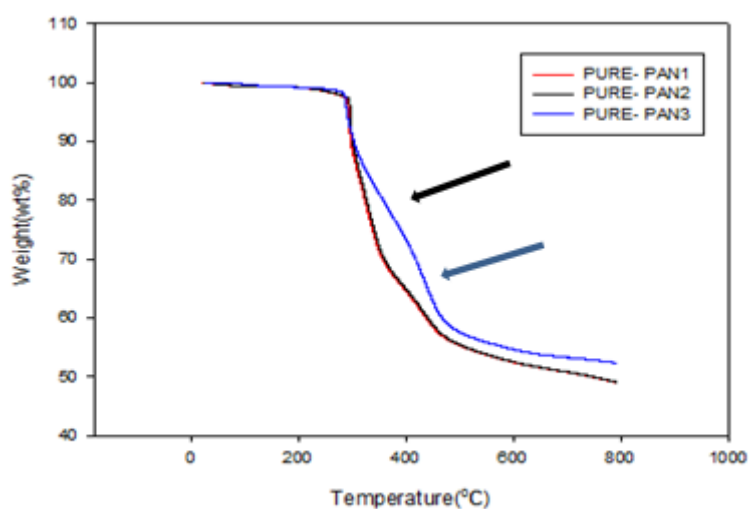


圖 5- 55 純 PAN 材料 TGA 分析

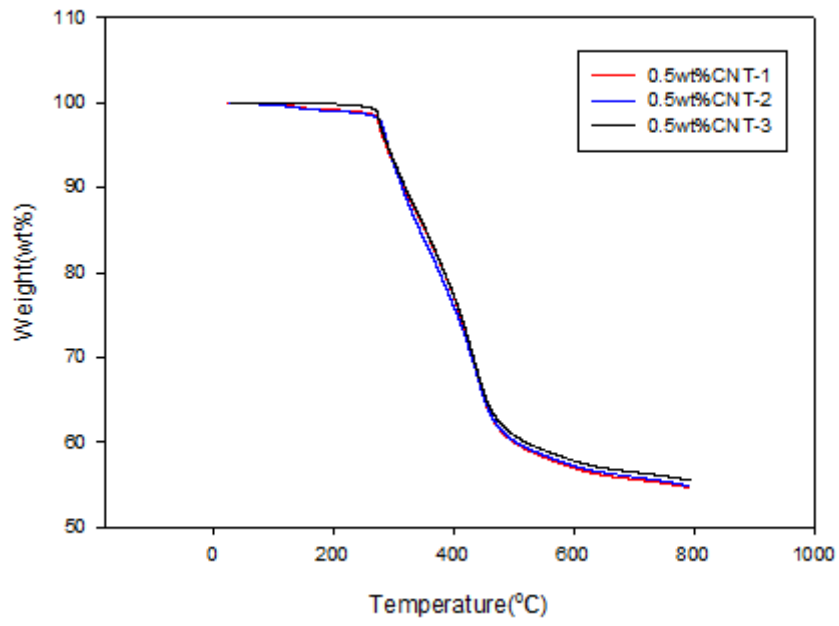


圖 5- 56 含 0.5wt%CNT 複材 TGA 分析

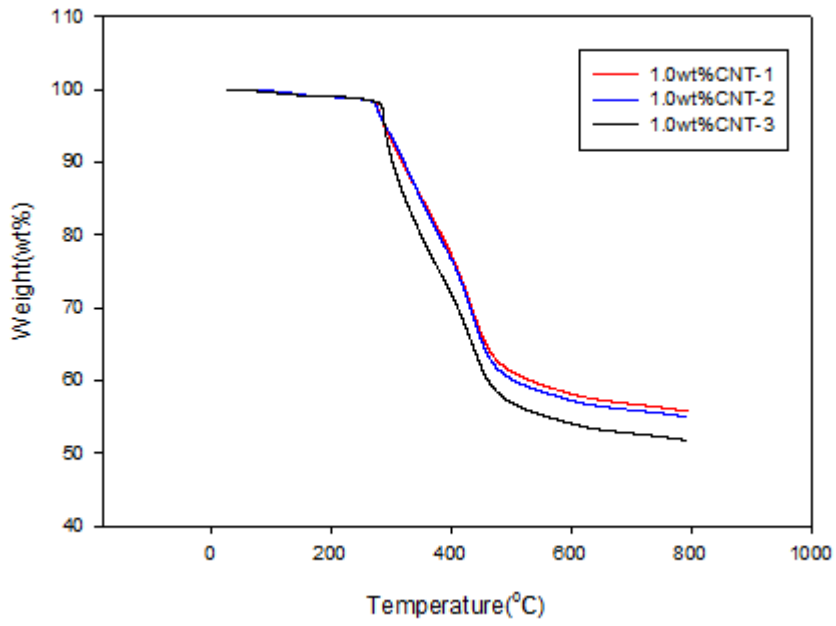


圖 5- 57 含 1.0wt%CNT 複材 TGA 分析

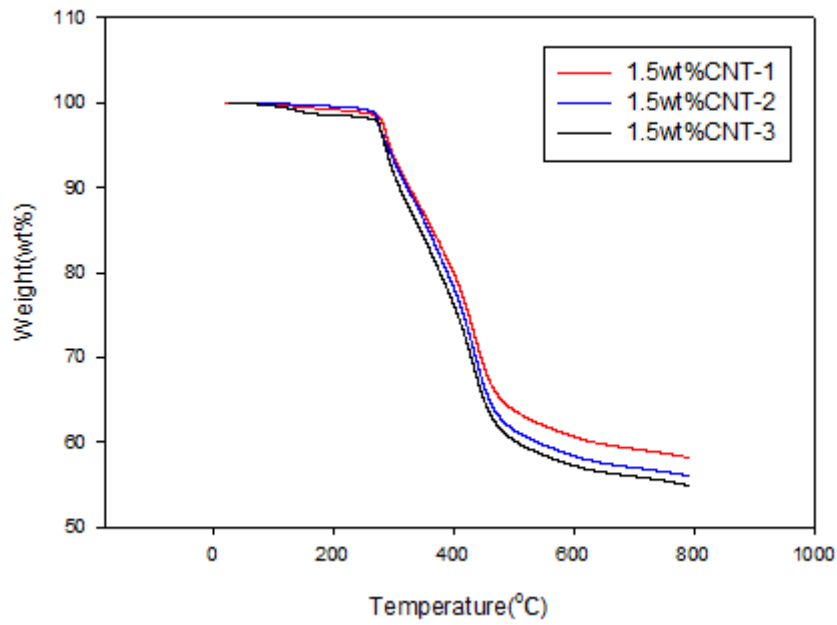


圖 5- 58 含 1.5wt%CNT 複材 TGA 分析

表 5- 5 複合材料 TGA 分析

	熱裂解溫度(°C)	損失重量(%)
neat-PAN	291.6±2.71	49.80±1.5
0.5%CNT+PAN	286.3±6.53	44.61±0.33
1.0%CNT+PAN	285.3±3.93	44.71±2.65
1.5%CNT+PAN	294.1±2.79	43.69±1.37

第六章 結論與建議

本研究的目的是主要是想藉由靜電紡絲的方式製備含有方向性排列奈米碳管作為補強材的聚丙烯腈複合材料，改善傳統奈米碳管在製作複合材料時碳管在基材中會有分散不均勻且纏彼此繞在一起的狀況。在製備電紡絲液之前，我們會先將奈米碳管做酸性表面改質提升碳管在二甲基甲醯胺(DMF)中的懸浮量也同時使碳管纏繞狀況得以改善。最後，以 SEM、TEM 觀察碳管在高分子中的分散狀況，然後對複合材料進行機械性質 與熱學性值得探討。以下為本次研究的結論：

1. 經過硝酸改質後的奈米碳管可以大幅提升與 DMF 的親和能力，進而可以在高分子中有良好的分散狀況。
2. 使用靜電紡絲方法可以製造出含有順向排列碳管作為補強材的複合材料。
3. 加入 1.5wt% 的奈米碳管在 -20°C 時可以提升複合材料約 32% 的儲存模數值，而在 -20°C 時加入 0.5wt%、1.0wt% 奈米碳管則分別可以提升約 16%、20%。
4. DSC 的分析結果顯示奈米碳管加入之後複合材料的 T_g 低於純 PAN 的 T_g 約 15°C ，且與 DMA 的 Tan delta 分析結果相符合。

5. 在 TGA 的熱重分析結果，純料的最大熱裂解溫度大於含有 0.5wt% 以及 1.0wt% 碳管的複合材料但略小於含有 1.5wt% 碳管的複材，但在分析範圍進入重量快速損失的區域中則可以發現分析曲線逐漸地往右移，這表示奈米碳管的加入對複合材料整體的熱穩定性是有提升的。
6. 從 TEM 中可以明顯看到奈米碳管在 PAN 靜電紡絲中是以單一根的形態存在並且包藏在 PAN 中隨著電紡絲的軸向作排列。

建議:

無論是 Deneuve [12] 學者使用硝酸溶液或者是 Zhang [21] 等學者硝酸/硫酸：3/1 溶液的改質雖可以成功使奈米碳管表面接枝上官能基，但是酸性溶液同時會對奈米碳管的結構造成破壞，是以若能找到更適合的改質方法則可以避免此一問題，例如文獻中有紀載到的鹼性改質[2]亦或是尋求其他物理性改質做法[3]。在 150°C 的熱壓溫度雖可避免 PAN 發生嚴重黃化的情形，但卻不能完全熔融複合材料的原絲構造，如何在不使複合材料氧化過於嚴重的情況下提升溫度完全熔融電紡絲的原絲構造，這是值得探究的後續問題。

參考文獻

- [1] Iijima S. Nature. 1991, 354, 56
- [2] H. Pan, L. Liu, Z. Guo, L. Dai, F. Zhang, D. Zhu, R. Czerw, D. L. Carroll, Nano Letters, V.3, No.1, 29-32, 2003
- [3] L. Chen, H. Xie , Y. Li, W. Yu, Materials Letters, V.63, 45-47, 2009
- [4] H. Hou, J. J. Ge, J. Zeng, Q. Li, D. H. Reneker, A. Greiner, S. Z. D. Cheng, Chem.Mater. V.17, 967-973, 2005
- [5] 黃淑娟，郭信良，劉易昌，葉裕洲，工研院電子報第10004期，2011
- [6] 顧宜，複合材料，新文京開發出版股份有限公司，2004
- [7] 成會明，奈米碳管，五南圖書出版股份有限公司，2004
- [8] K. T. Lau, D. Hui, Compos. Pt B-Eng, 33, 263-277, 2002
- [9] 吳大誠，杜仲良，高緒珊，奈米纖維，五南圖書出版有限公司，2004
- [10] W. E. Teo, R. Gopal, R. Ramaseshan, K. Fujihara, S. Ramakrishna, Polymer, 48(12),3400-3405，2007
- [11] J. J. Ge, H. Hou, Q. Li, M. J. Graham, A. Greiner, D. H. Reneker, F. W. Harris, S. Z. D. Cheng, J. Am. Chem. Soc, V.126, 15754-15761, 2004
- [12] A. Deneuve, K. Wang, I. Janowska, K. Chizari, D. Edouard, O. Ersen, M. Ledoux, C. P.-Huu, Applied

Catalyst A:General 400, 230-237, 2011

- [13] H. Guo, M. L. Minus, S. Jagannathan, S. Kumar, Applied Materials and Interfaces, V.02, NO.5, 1331-1342, 2010
- [14] C. Zhang, X. Ding, S. Wu, Naonfibers-Production, Properties and Functional Applications, Ch.9, INTECH, 177-196, 2011
- [15] J. Ji, G. Sui, Y. Yu, Y. Liu, Y. Lin, Z. Du, S. Ryu, X. Yang, J. Phys. Chem. C, V113, 4779-4785, 2009
- [16] 周貝倫，純化程序對奈米碳管表面特性影響之研究，中央大學環境工程研究所碩士論文，2006
- [17] G. W. Lee, S. Kumar, J. Phys. Chem., V. 109, 17128-17133, 2005
- [18] R. A. Alberty, R. J. Sibey, Physical Chemistry, Oxford University Press, 8th edition, 1991
- [19] 江宗穎，聚丙烯腈系電紡不織布高溫氧化處理物性與微細構造之研究，台灣科技大學高分子工程研究所碩士論文，2005
- [20] 洪崧賢，梁智翔，黃啟祥，熱處理條件對PAN碳纖維結構及其擬電容性之影響，中國礦冶工程學會，2012
- [21] J. Zhang, D. Jiang, Composites: Part A, V.43, 469-474, 2012