

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

以壓克力共聚物製作巴克紙複材

**Preparation buckypaper composites from  
acrylic copolymer**

研究生：林廷 撰

中華民國一百零四年七月

## 摘要

本研究目的是製備傑出機械性質的奈米碳管複合材料，因此研究中探討複合材料和純料的機械性質與熱性質差異。本研究選擇壓克力樹脂為基材來製作碳管複材，藉由探討藥品不同配比與加工程序，期待有效提升奈米碳管複材的機械性質。

研究中，我們使用浸泡與輾壓再以熱壓幫助樹脂進入巴克紙的孔隙中以達成紮實灌料。研究結果顯示：以此方式製備而成的巴克紙複材碳管含量約 23wt%，且以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察樹脂填充狀況發現樹脂滲入均勻；以熱示差掃描儀(DSC)與熱重分析儀(TGA)進行熱性質分析。DSC 方面:提供我們藥品反應所需溫度與時間的初步訊息，經由二次升溫也會發現本研究所選用的樹脂沒有明顯的玻璃轉移溫度(Tg)。TGA 方面:發現巴克紙複材的最大裂解溫度比純壓克力樹脂低，也發現不同溫度下製作出的試片裂解溫度與損失重量有些微差距。動態機械分析儀(DMA)進行三點式與拉伸式機械性質測試，發現在 130°C 硬化的巴克紙複材在常溫時的儲存模數明顯比純壓克力樹脂高，約增加了 2 倍左右；從拉伸係數的頻率掃描上知道，因為材料配比的的不同，對於良好吸收能量的頻率(Hz)也不相同，而所測得的楊氏係數表現上複材比純料大約提升了 25% 左右。

由此可知，藉由巴克紙製備巴克紙複材不僅能有效改善碳管分散不均問題，也能有效提升複材的機械性質。

關鍵詞:壓克力樹脂、寡聚物、單體、巴克紙

## Abstract

The goal of this work is to prepare high performance composites of acrylic copolymer and carbonnanotubes. Therefore the mechanical and thermal properties of matrices and composites were both investigated. Acrylic resins was chosen to be the matrix polymer for the nanotube composites. To improve the mechanical and thermal properties different processes and recipes has been tested for the better mechanical performance.

Buckypaper composites were prepared by soaking followed by hot rolling before the polymerization within pressed mold. The results showed that the carbon nanotube content of the composite was about 23wt%. The SEM image of fracture sections showed the acrylic resin homogeneously impregnated throughout the composites. DSC and TGA analysis. The results of DSC provided the reaction heats though the glass transition temperature were not observed in the second heating cycle. TGA showed that the maximum pyrolysis temperature of the composite was lower than that of the neat acrylic matrix resin and the first pyrolysis temperature of specimen doped with NVP was lower than those undoped with the same curing procedure. DMA analysis showed that the storage modulus of the composites was enhanced by about 200% comparing to that of neat acrylic resin at the room temperature if the composites were cured at 130°C. The Young's modulus increased by 25% from the frequency sweep tensile measurement. The research demonstrated that nanocomposites made from buckypaper not only

avoided the problem of poor mixing in the blending of the carbon nanotube and polymers but also exhibited superior mechanical properties.

**Keywords:** acrylic resin, oligomers, monomers, bucky paper

## 目錄

摘要.....	I
ABSTRACT.....	IV
第一章 緒論 .....	1
第二章 簡介與文獻回顧 .....	2
2-1 熱固性壓克力樹脂聚合 .....	2
2-1-1 壓克力系寡聚合體.....	4
2-1-1-1 壓克力單體 .....	4
2-1-1-1-1 單官能基單體.....	4
2-1-1-1-2 雙官能基單體.....	5
2-1-1-1-3 多官能基單體.....	5
2-1-2 起始劑.....	6
2-1-3 其他添加劑.....	6
2-1-4 壓克力優缺點比較.....	6
2-1-5 樹脂文獻回顧.....	7
2-2 加成聚合反應 .....	12
2-2-1 自由基聚合.....	12

2-3 奈米碳管 .....	15
2-3-1 奈米碳管結構與性能.....	17
2-3-2 奈米碳管的應用 .....	17
2-4 巴克紙.....	19
2-4-1 巴克紙製備.....	20
2-5 複合材料 .....	20
2-5-1 奈米複合材料.....	21
2-5-2 奈米碳管複合材料製作方法.....	22
2-5-3 奈米碳管複合材料參考文獻.....	22
2-5-4 奈米碳管複合材料發展現況.....	32
第三章 實驗 .....	34
3-1 實驗藥品 .....	34
3-1-1 巴克紙製備使用藥品.....	34
3-1-2 巴克紙複合材料製備使用藥品.....	34
3-2 實驗儀器 .....	37
3-2-1 實驗操作設備.....	37

3-2-2 性質檢測設備.....	39
3-3 實驗架構.....	43
3-4 實驗步驟.....	44
3-4-1 壓克力樹脂純料及其試片製備.....	44
3-4-2 巴克紙製備.....	47
3-4-2-1 震盪效果.....	50
3-4-3 巴克紙複合材料的製備.....	52
第四章 結果與討論.....	53
4-1 SEM 的觀察.....	54
4-1-1 複材製作方式的探討.....	54
4-1-2 複材製作方式的選擇.....	61
4-1-3 添加 NVP 對複材灌料 SEM 的影響.....	64
4-2 混合樹脂黏度與穩定性.....	68
4-3 樹脂靜置時間對 DSC 反應放熱的影響.....	74
4-4 密度測量與 TGA 資料分析.....	85
4-5 DMA 結果.....	96



第五章 總結與建議 .....	105
參考文獻 .....	106

## 表目錄

表 2-1 各種光固型塗料之特性比較.....	3
表 2-2 樹脂文獻回顧_ SHUHUI WU 等學者實驗藥品詳述.....	8
表 2-3 聚合材料高應變率的力學性能：拉伸負荷.....	11
表 2-4 丙烯酸之拉伸性能應變率.....	11
表 2-5 聚合方式的比較.....	14
表 2-6 竹子型與中空型的奈米碳管機械性質數值表格.....	26
表 2-7 控制組、去官能基、羧基官能化的多壁奈米碳管骨水泥機械性質比較表格.....	28
表 2-8 複材電性質與機械性質表格.....	32
表 2-9 熱壓與真空填料方式製作出碳管含量 TGA 與預測比較表格.....	33
表 3-1 藥品比例配製表格.....	47
表 3-2 巴克紙製作方式的選擇.....	52
表 4-1 模擬熱壓機升溫階段表.....	81
表 4-2-1 試片製作溫度 130°C 的密度推測與實際測量結果.....	87
表 4-2-2 試片製作溫度 160°C 的密度推測與實際測量結果.....	88

表 4-3-1 混合樹脂液比例 23，TGA 最大裂解溫度與損失重量 .....88

表 4-3-2 混合樹脂液比例 46，TGA 最大裂解溫度與損失重量 .....89

表 4-3-3 混合樹脂液比例 69，TGA 最大裂解溫度與損失重量 .....89

## 圖目錄

圖 2-1SR348 和 LN1 動態機械性質圖.....	8
圖 2-2SR348 和 LN1 的 TGA 曲線圖 .....	9
圖 2-3 固定助引發劑改變起始劑用量與轉化率時間影響圖.....	10
圖 2-4 加成聚合示意圖 .....	11
圖 2-5 單壁奈米碳管 .....	16
圖 2-6 多壁奈米碳管 .....	16
圖 2-7 複材中，不同碳管比例 TGA 圖.....	23
圖 2-8 不同碳管比例儲存模數與溫度關係圖.....	23
圖 2-9-A 酸純化前後多壁奈米碳管拉曼光譜比較圖	
2-9-B HRTEM 下觀察酸純化後的碳管缺陷圖	
2-9-C 複材(DEFECTIVE MWCNTS/CI/ACRYLIC RESIN)的 SEM 圖	
.....	24
圖 2-10 奈米碳管的 SEM 圖 A.竹子型奈米碳管 B.中空型奈米碳管.	25
圖 2-11 層與層複材應力與應變曲線.....	26
圖 2-12 SEM 圖.....	29
圖 2-13 文獻中使用之樹脂與壓克力樹脂結構式.....	30

圖 2-14 甲基丙烯酸類樹脂膜和複合材料的楊氏模數.....	31
圖 2-15 甲基丙烯酸類樹脂膜和複合材料的拉伸強度.....	31
圖 2-16(左)本文獻製作知巴克紙複材成品；(右)TGA 測得複材中巴克 紙含量.....	32
圖 2-17PC 巴克紙複材之 SEM 圖 .....	33
圖 2-18 巴克紙 SEM 圖取材.....	33
圖 2-19 巴克紙、純樹脂、不同加工方式製作之複材和預測楊氏模數 比較圖.....	33
圖 3-1 本研究使用之熱壓機實驗架構圖 .....	42
圖 3-2 實驗架構圖 .....	43
圖 3-3 前配製工作 .....	46
圖 3-4 純料試片製作流程示意圖 .....	46
圖 3-5 巴克紙製作示意圖 .....	49
圖 3-6 過濾裝置示意圖 .....	49
圖 3-7 過濾裝置圖 .....	50
圖 3-8 紫外／可見光示意圖 .....	51
圖 3-9 複材製作流程示意圖 .....	53

圖 3-10 實驗使用器材 .....	53
圖 4-1 原始奈米碳管粉末 SEM 圖 .....	56
圖 4-2(A)~(D)以奈米碳管直接攪拌樹脂 SEM 圖 .....	57
圖 4-2(E)~(H) 以奈米碳管直接攪拌樹脂 SEM 圖 .....	58
圖 4-3 懸浮液 UV 圖 .....	59
圖 4-4 抽氣過濾後的巴克紙 .....	59
圖 4-5 未經處理的巴克紙 .....	60
圖 4-6 經過浸泡三小時與輾壓 .....	62
圖 4-7 巴克紙間的樹脂層 .....	62
圖 4-8 良好複材的灌料情形 .....	63
圖 4-9 樹脂浸泡時間為半小時，輾壓後熱壓完成反應試片 .....	63
圖 4-10 樹脂浸泡時間 5 小時，輾壓後熱壓完成反應試片 .....	63
圖 4-11 樹脂浸泡時間為 7 小時，輾壓後熱壓完成反應試片 .....	64
圖 4-12SEM 圖:(上)複材 23；(下)複材 23+N .....	65
圖 4-13SEM 圖:(上)複材 46；(下)複材 46+N .....	66
圖 4-14SEM 圖:(上)複材 69；(下)複材 69+N .....	67

圖 4-15 不同比例樹脂的黏度與時間關係圖 .....	70
圖 4-16 藥品穩定性觀測示意圖 .....	70
圖 4-17 未加 NVP 藥品反應圖 .....	71
圖 4-18 添加 NVP 藥品反應圖 .....	72
圖 4-19 添加 NVP 置於常溫下，經過兩個月反應圖 .....	73
圖 4-20 將各之藥品分別添加 BPO 進行穩定性測試，經過兩天只有 3260 與 221+621 的樹脂開始反應成塊 .....	73
圖 4-21 將各之藥品分別添加 BPO 再次進行穩定性測試，經過四天， 221 的樹脂反應成塊沒有殘餘樹脂 .....	74
圖 4-22 不同比例樹脂配製完成兩天後 DSC 圖，複材製作恆溫 150°C .....	78
圖 4-23 不同比例樹脂配製完成六天後 DSC 圖，複材製作恆溫 150°C .....	78
圖 4-24 樹脂 23 常溫靜置 3 天與 6 天 DSC 製作複材恆溫 150°C 比較圖 .....	79
圖 4-25 樹脂 46 常溫靜置 3 天與 6 天 DSC 製作複材恆溫 150°C 比較圖 .....	79
圖 4-26 樹脂 69 常溫靜置 3 天與 6 天 DSC 製作複材恆溫 150°C 比較圖 .....	80
圖 4-27 以樹脂 46 恆溫條件下硬化之 DSC 圖 .....	80

圖 4-28 複材 46，升溫條件模擬熱壓機 DSC 圖 .....	81
圖 4-29 樹脂 46，升溫條件模擬熱壓機 DSC 圖 .....	82
圖 4-30 樹脂個別進行 DSC，峰值比較疊圖 .....	82
圖 4-31 221+BPO 與樹脂 46DSC 反應比較圖 .....	83
圖 4-32 621+BPO 與樹脂 46DSC 反應比較圖 .....	83
圖 4-33 221+621+BPO 與樹脂 46DSC 反應比較圖 .....	84
圖 4-34 3260+BPO 與樹脂 46DSC 反應比較圖 .....	84
圖 4-35 NVP+BPO 與樹脂 46DSC 反應比較圖 .....	85
圖 4-36 樹脂 23，熱壓溫度 130°C 最大裂解溫度圖 .....	90
圖 4-37 樹脂 23，熱壓溫度 130°C 重量損失比較圖 .....	90
圖 4-38 樹脂 23，熱壓溫度 160°C 最大裂解溫度圖 .....	91
圖 4-39 樹脂 23，熱壓溫度 160°C 重量損失比較圖 .....	91
圖 4-40 樹脂 46，熱壓溫度 130°C 最大裂解溫度圖 .....	92
圖 4-41 樹脂 46，熱壓溫度 130°C 重量損失比較圖 .....	92
圖 4-42 樹脂 46，熱壓溫度 160°C 最大裂解溫度圖 .....	93
圖 4-43 樹脂 46，熱壓溫度 160°C 重量損失比較圖 .....	93



圖 4-44 樹脂 69，熱壓溫度 130°C 最大裂解溫度圖 .....	94
圖 4-45 樹脂 69，熱壓溫度 130°C 重量損失比較圖 .....	94
圖 4-46 樹脂 69，熱壓溫度 160°C 最大裂解溫度圖 .....	95
圖 4-47 樹脂 69，熱壓溫度 160°C 重量損失比較圖 .....	95
圖 4-48 純料製作溫度 130°C 的儲存模數圖 .....	98
圖 4-49 純料+NVP 製作溫度 130°C 的儲存模數圖 .....	98
圖 4-50 複材製作溫度 130°C 的儲存模數圖 .....	99
圖 4-51 複材+NVP 製作溫度 130°C 的儲存模數圖 .....	99
圖 4-52 純料製作溫度 160°C 的儲存模數 .....	100
圖 4-53 純料+NVP 製作溫度 160°C 的儲存模數圖 .....	100
圖 4-54 複材製作溫度 160°C 的儲存模數圖 .....	101
圖 4-55 複材+NVP 製作溫度 160°C 的儲存模數圖 .....	101
圖 4-56 實驗試片 .....	102
圖 4-57 製作溫度 130°C 比例 3260 所佔重量 23% 的拉伸係數圖 ....	103
圖 4-58 製作溫度 130°C 比例 3260 所佔重量 46% 的拉伸係數圖 ....	103
圖 4-59 製作溫度 130°C 比例 3260 所佔重量 69% 的拉伸係數圖 ...	104

# 第一章 緒論

本研究使用光固化塗料的壓克力樹脂著手實驗；此類樹脂相較於其他類樹脂價位較親民些，樹脂本身可選擇多種單體與寡聚物，固化後也有一定的強度。本研究使用熱起始劑引發聚合，依不同寡聚物和單體比例調配，觀察藥品穩定性，再以不同聚合時間與溫度，探討機械性質的影響。

近年來，研究技術的提升與製程的改善使得奈米碳管逐漸量產，價格也大幅下降。奈米碳管具有的優良機械性質；在碳管複材的補強上的研究也累積不少成果。與現今的碳纖維相較下，奈米碳管具有的超高機械強度使其在複材應用上更具競爭力。在使用奈米碳管做複材方面，文獻上有學者提出巴克紙（Buckypaper）的想法[1]，即先製造出奈米碳管紙（或稱為巴克紙），再讓高分子滲入巴克紙的孔隙中成為複材，以此種方式製備的奈米碳管複材碳管含量較高，且機械性質也預期會較強。

本研究，主要先介紹幾個複材製備方式並探討結果經過改善，選出成果較佳的製作方式。再以不同比例的單體與寡聚物配製樹脂混合液製作純料與複材，以幾種不同儀器探討複材與純料之熱性質與機械性質。

## 第二章 簡介與文獻回顧

### 2-1 熱固性壓克力樹脂聚合[2]

通常熱固性壓克力樹脂由:1.寡聚合體(Oligomers)，2.反應性單體(Monomer)，3.起始劑(Thermal initiator)，4.其他添加劑(Additive)所組成。本研究所使用的熱固性壓克力樹脂以前三者為主要成分。

紫外光固化型壓克力樹脂是利用紫外線起始劑引發自由基而聚合。由於同樣具有不飽和鍵，絕大多數的紫外光固化型壓克力樹脂都可以用作熱固性壓克力樹脂。本研究也如此使用，而表 2-1 為各種具代表性的紫外光固化型樹脂的特性及用途。[3,4,5]

表 2-1 各種光固型塗料之特性比較

種類			塗料成膜之主要成份		光起始劑種類	優點	缺點
			低聚合樹脂	單體			
乙 烯 基 類	自由基聚合型	不飽合聚酯型	不飽合聚酯樹脂	苯乙烯	苯甲烯丙烯醯類	低價、厚膜、美觀	硬化性、脆性、附著性
		丙烯酸型	Epoxy acrylate	(甲基)丙烯酸系 monomer	Benzoinalkyl ether 類、Benzophenone 類、Acetophenone、Thioxanthone 類	附著性、硬化性、耐藥品性佳	耐侯性、高黏度
			Urethane acrylate			硬化性、強韌性、耐磨耗性、耐蝕性佳	高黏度、高價
			Polyester acrylate			低價、物性均衡、分子量範圍大	耐藥品性、可接性
非 乙 烯 基 類	加成聚合型	聚硫醇-多烯型	Polyene(丙烯酸系不飽和樹脂)+ Polythiol(含硫醇基樹脂)		Benzophenone 類	強韌性、氧硬化阻礙小	惡臭、高價
	陽離子聚合型	環氧開環聚合型	環氧樹脂	乙烯醯或(環氧系列稀釋劑)	路易斯酸重氮鹽類	金屬附著性、硬化範圍大、無氧氣硬化阻礙	不適合於厚膜、高價
	胺基烷基型酸硬化	Urea*melamine Resin + Alkyd resin				儲用壽命延長	

### 2-1-1 壓克力系寡聚合體

本研究使用 Epoxy Diacrylate(後文簡稱 621)為寡聚物，目的是增加試片的韌性。通常，使用寡聚合體是為了擷取所使用藥品的特長性質。寡聚合體結構，都是在原有樹脂如環氧樹脂、胺基甲酸酯等的末端嵌上壓克力的官能基，讓這些寡聚合物能進行自由基聚合反應。壓克力系的寡聚合體可以分成壓克力化的環氧樹脂(Epoxy Acrylates)、壓克力化的胺基甲酸酯(Urethane Acrylates)、壓克力化的聚酯(Polyester Acrylates)、壓克力的聚醚(Polyether Acrylates)等幾種。

#### 2-1-1-1 壓克力單體

因為寡聚物的黏度較高，所以需要加入稀釋劑以控制黏度。稀釋劑一般是可參與聚合反應，因此稱之為活性稀釋劑。從化學結構上來說，這些活性稀釋劑含有可聚合官能基的小分子，故稱之為反應性單體。壓克力系的單體大多由壓克力酸與醇類反應，脫水生成的酯類。隨著醇類取代基的結構不同，可以得到不同性質的壓克力單體。壓克力單體常按官能基數來分成:(1)單官能基、(2)雙官能基與(3)多官能基等三類。

##### 2-1-1-1-1 單官能基單體

由於每個分子只含有一個可參與聚合反應的官能基，單官能基單體具有高轉化率、體積收縮小、固化速度低、交聯密度低與黏度低等

特性。

#### **2-1-1-1-2 雙官能基單體**

本研究中所使用的 Ethoxylated(2) Bisphenol-A Dimethacrylate(後文以 3260 簡稱)與 1,6-Hexanediol Diacrylate(後文以 HDDA 簡稱)屬於此類。前者作為反應主體，後者黏度較低，可稀釋前者，使得樹脂加工性較佳，且因其具有之飽和烷基鏈，可避免試片太脆並能有效降低試片脫模的困難性。

雙官能基單體含有兩個可參與聚合反應(甲基)丙烯酸酯官能基，固化速度比單官能基快，交聯密度增加，分子量低者能保持良好稀釋性。隨著分子量增大，揮發性愈小，氣味較淡，所以雙官能基(甲基)丙烯酸酯類的單體廣泛應用於光固化塗料。

#### **2-1-1-1-3 多官能基單體**

本研究中 Trimethylolpropane triacrylate(TMPTA)屬於此類。多官能基單體是指含有三個或三個以上的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的官能基，具有以下特點:(1)固化速度快；(2)固化產物硬度高、脆性大，是因為多個官能基致於固化產物產生網狀結構，形成較高的交聯密度；(3)揮發性低，因為分子量較大；(4)黏度較高，稀釋效果較不佳；(5)賦予產物優良耐溶劑性和堅硬耐刮與脆性。

### 2-1-2 起始劑[6]

本研究以 B.P.O 擔任此角色。常用起始劑分為(1)有機過氧化物(Organic peroxide)，用途廣、種類多，不同的有機過氧化物分解溫度也不同。例如:B.P.O。(2)偶氮類(Azo)化合物，例如:AIBN。(3)無機過氧鹽，無機鹽溶於水，讓聚合反應在水中進行。例如:過硫酸鉀。

### 2-1-3 其他添加劑

本研究使用的 Vinylpyrrolidone(NVP)為添加劑，此化合物具有雙鍵，能與單體和寡聚物共聚合，並且有助於壓克力樹脂與碳管間的親和性。添加劑主要功能是改善試片性質的添加物，種類繁多，視實際應用要求而決定。例如:加入熱定劑、抗氧化劑可以增加安定性，加入滑劑、可塑劑是為了方便加工，加入著色劑與顏料則是為了著色，加入填充劑可以降低成本等。[7,8,9,10]

### 2-1-4 壓克力優缺點比較

壓克力塑膠的力學與光學性質佳，抗拉強度可達 60~70MPa，質輕且衝擊韌性比無機玻璃高，密度低，加工成型容易，擁有良好的透明性，可依所需色彩加入染料染色。壓克力塑膠表面平滑性佳，使用光滑表面之模具或經過拋光後，表面具有光澤。壓克力塑膠長期使用無裂化現象為耐候性佳的表象。它也可以抗多種藥品，對於無機的強酸鹼、脂肪族酯類及鹽類皆有很好的抗性。綜觀以上優點，壓克力樹

脂廣泛用於大型招牌、光學鏡片、工業零件及光纖等光學材料。

壓克力樹脂的缺點是耐熱性低，長時間於過 160°C 產生過氧化現象，熱膨脹係數大，溫度改變時，伸縮變化比金屬大。

### 2-1-5 壓克力樹脂文獻回顧

Shuhui Wu 等學者[11]以芳族酮光引發劑與丙烯酸酯系聚合，Urethane acrylate polymer 與 Ethoxylated (2) bisphenol A dimethacrylate polymer，表 2-2 詳述他們使用的樹脂類型及反應方式等。

由於熱機械性質對於樹脂是很重要的表現，圖 2-1 為一張動態機械性質圖，探討溫度對儲存模數及  $\tan \delta$  的影響與改變。圖上比較 SR348(ethoxylated (2) bisphenol A dimethacrylate)與 LN1(Urethane acrylate polymer)。在儲存模數對溫度方面，以 50°C 為區隔。50°C 以下，SR348 的曲線坡度沒有 LN1 來得陡峭，在 50°C 左右，兩個配方的試片韌性差不多，超過 50°C 之後 LN1 儲存模數不再高於 SR348。高儲存模數固化後的多組分 LN1 在低溫下比 SR348 料的質地更硬。 $\delta$  曲線在 95°C 的時候出現最大玻璃轉化溫度。SR348  $\tan \delta$  曲線沒有明顯的峰，有兩種可能性，一為測試溫度還沒達到 SR348 的 Tg，二為材料被均勻交聯，交聯密度高導致 Tg 不易被測出。

圖 2-2 的 TGA 圖顯示單一單體樹脂 SR348 和多成分 LN1 曲線極為相似。於 300°C 時，皆出現驟降損失重量百分比的現象。兩個試



片的起始裂解溫度都大概在 200°C，並且於 500°C 左右裂解終止。

表 2-2 實驗藥品詳述

Resin	Type of material	Polymerisation process	Preparation	Post-processing	Minimum structural element size (nm)	Bandgap ( $\mu\text{m}$ )/max. suppression of transmission (% per layer)
LN1	Urethane acrylate polymer	Free radical polymerisation	(1) Eight components (Sartomer) are mixed  (2) Photoinitiator is added	Washout by ethanol	<200 [11] (photonic crystal)	2.3/1.3
SR348	Ethoxylated	Free radical	Photoinitiator	Washout by	300	1.9/1.3

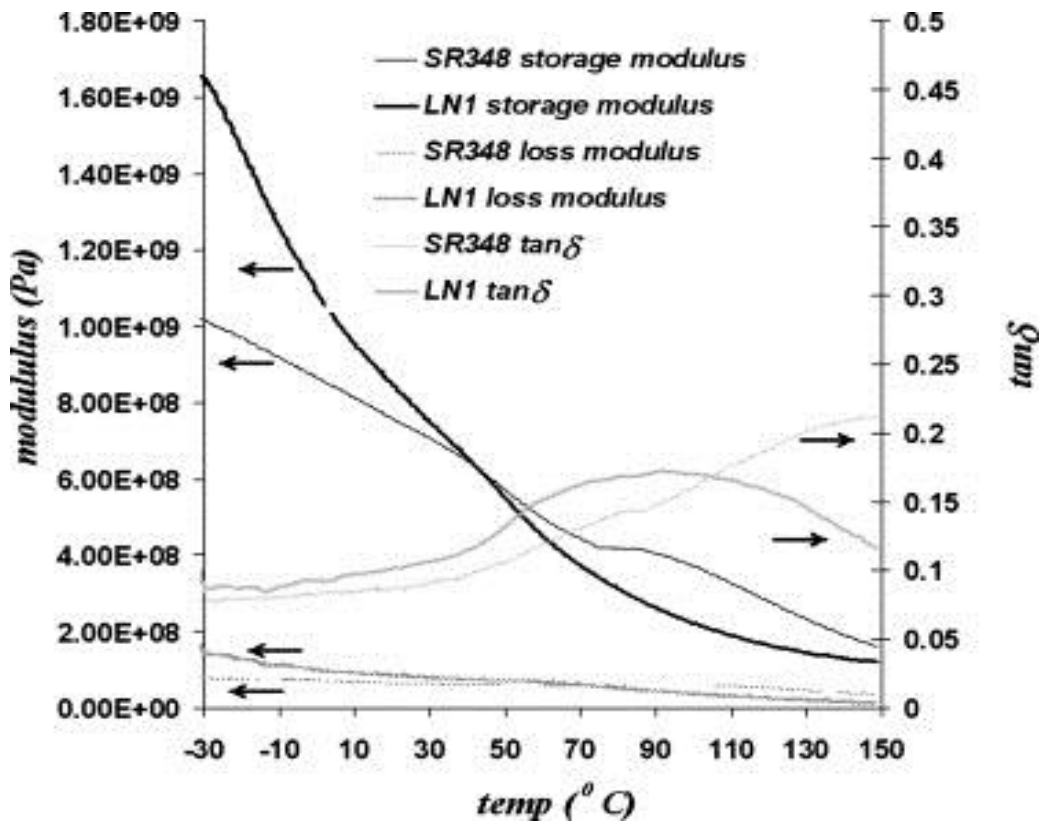


圖 2-1 SR348 和 LN1 動態機械性質圖。

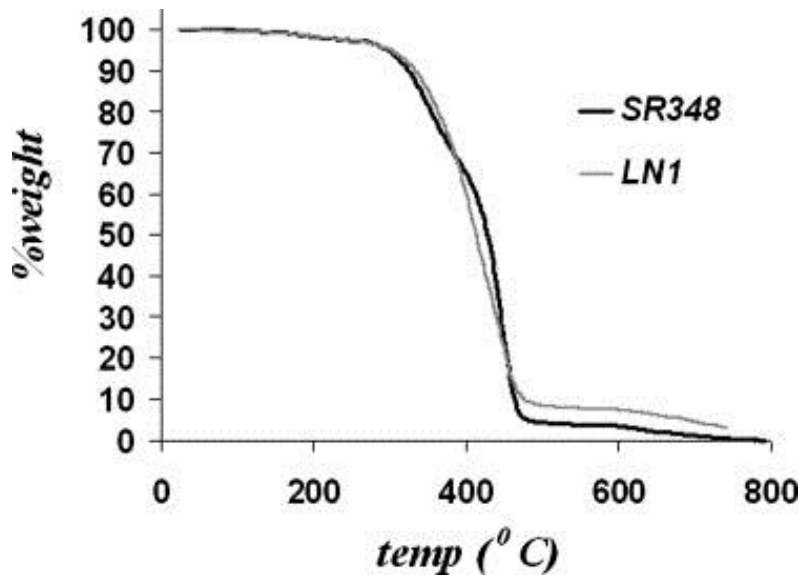


圖 2-2SR348 和 LN1 的 TGA 曲線圖

Duygu Sevinc Esen 等學者[12]則是發現單體的黏度對於聚合速率有著極大關鍵，降低黏度可以提升聚合百分比，即使是使用濃度高的起始劑也是一樣。文獻中，使用 RT-FTIR 和 Photo-DSC 可以計算出轉化百分比和觀察聚合速率。本篇文獻實驗方法是以光 DSC 監測固化過程，光聚合反應在恆溫下進行，由光引發放熱反應獲得熱流測量為時間的函數。

這群研究者觀察到，影響熱聚合速率和丙烯酸酯的轉化因素與照射強度與光引發劑濃度有關係。以兩支皆為多官能基丙烯酸酯藥品比較差異，分別是：一支為三丙烯酸酯和另外一支則是以 TPGDA 稀釋的環氧丙烯酸酯。圖 2-3 顯示重量比 0.05% 和 0.1% 起始劑加入 TMPTA 對轉化率有顯著的幫助，但是起始劑繼續增加至 0.3% 的時候，效果和 0.1% 不相上下。圖 2-3 上判斷出固化反應較快，是在低濃度

的 3H-5-Thia-1,2,3-triaza-cyclopenta[b]anthracene-10-one (以下簡稱:TX-BT)，短照射時間(5 秒，約可達 50% 轉化率)。以環氧二丙烯酸酯為單體時，轉化率百分比不受光引發劑濃度改變。

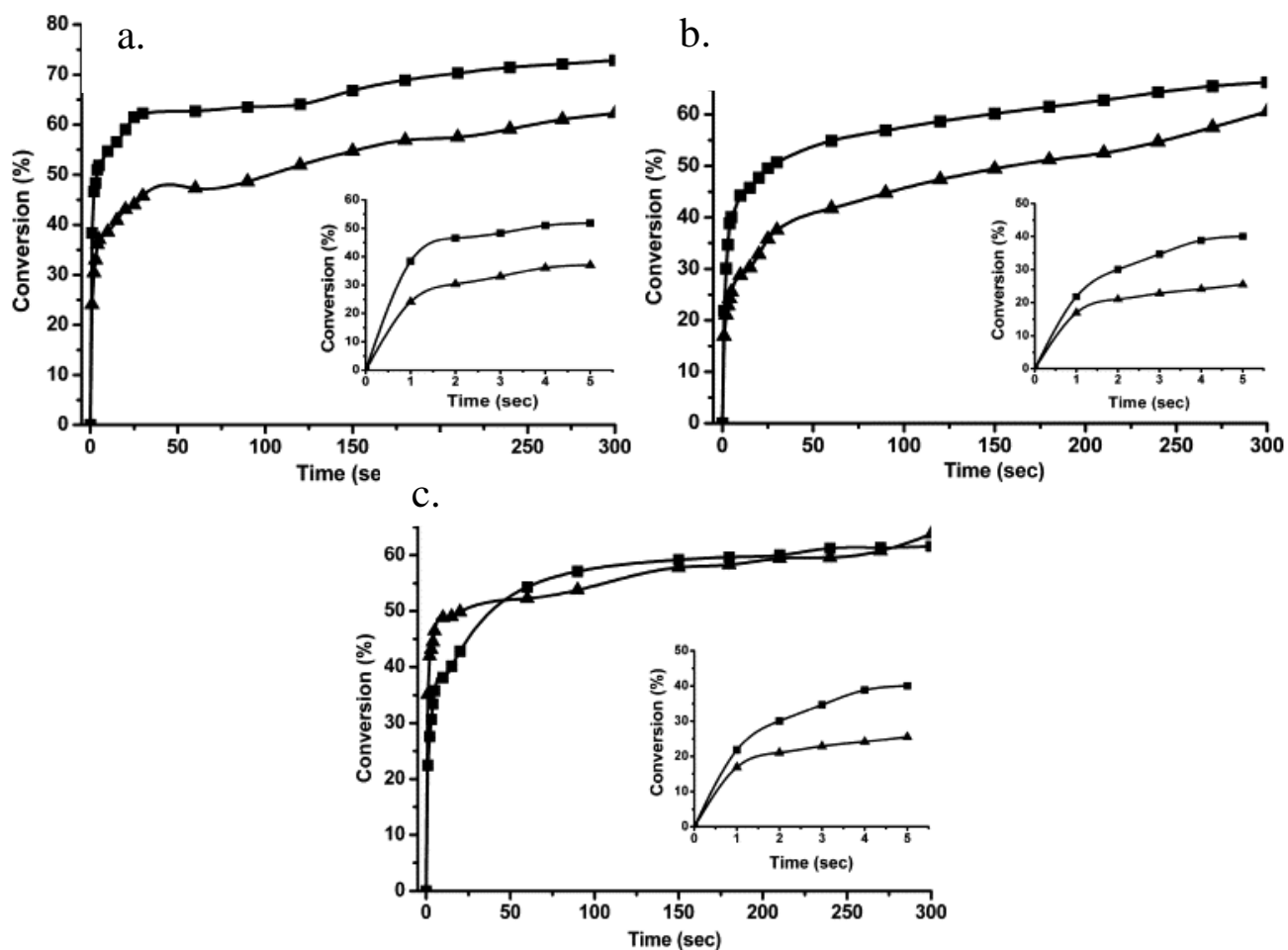


圖 2-3 固定助引發劑 MDEA1% ，

改變起始劑用量 TX-BT 與轉化率時間影響圖

(■) TX-BT (X%), MDEA (1%), TMPTA (99-X %);

(▲) TX-BT (X%), MDEA (1%), P-3038 (74.21%) + TPGDA (24.74%).

a. X:0.05 ; b.X:0.1 ; c.X:0.3

N.K. Naik[13]等學者進行對丙烯酸拉伸性能應變率的影響的研究，從此篇研究可以得到表 2-3 即可看到 PMMA 得拉伸強度大概是 72MPa。進而可以推測，本研究使用同樣性質的壓克力樹脂純料試片強度會與此數值相仿。表 2-4 提供我們丙烯酸的楊氏係數數值大概是 2.3GPa。

表 2-3 聚合物材料高應變率的力學性能：拉伸負荷

Material	Strain rate, $\dot{\epsilon}$ ( $s^{-1}$ )	High strain rate properties			Refereno
		$\sigma^{ult}$ (MPa)	$E$ (GPa)	$\epsilon^{ult}$ (%)	
PS-PPE blends	10	34	–	5	[12]
CARILON	2.1	75	–	20	[13]
828/T-403	800	70	–	5	[14]
	1200	94	–	7.6	
PMMA	560	72	–	2.5	
Epoxy E-862	460	110	–	3	[15]
Poly Propylene	124.8	22.5	–	2.6	[16]
	208	21.8	–	2.5	
PP/POE (90:10)	124.8	25	–	3.6	
	208	26.3	–	3.6	
PP/POE (70:30)	124.8	21.9	–	4.4	
	208	22.5	–	3.8	
PP/POE (65:35)	124.8	16.9	–	4.2	
	208	17.3	–	4.2	
TPO	400	32	–	–	[18]
HDPE	400	72	–	–	
PC/ABS	400	78	–	–	
PP/glass	400	240	–	–	

PS-PPE: Polystyrene-poly phenylene ether; PP/POE: polypropylene/Octene ethylene; HDPE: high density poly ethylene; TPO thermoplastic elastomer-olefinic; PC/ACB: polycarbonate/acrylonitrile-butadiene styrene terpolymer; PMMA: poly methyl methacrylate

表 2-4 丙烯酸的拉伸性能應變率

Strain rate, $\dot{\epsilon}$ ( $s^{-1}$ )	Strength, $\sigma^{ult}$ (MPa)	Young's modulus, $E$ (GPa)	Ultimate strain, $\epsilon^{ult}$ (%)
Quasi-static	34	2.2	4.0
200	39 (4,-5)	2.3	1.2
270	43 (6,-3)	2.3	1.4
330	59 (3,-2)	2.4	2.1



鹽；起始劑可利用熱、光和輻射線或電子束活化：(1)熱的部分，指的是高溫，起始劑可以形成自由基。熱聚合可應用的範圍，以能否控制支鏈的成長和能否有效控制聚合速率而定。(2)光的方式，是以光引發聚合反應。(3)輻射線和電子束，引發聚合反應的方法成本比較高。

自由基聚合反應在分子合成工業中是應用最廣泛的聚合反應。大多烯類單體的聚合或共聚都採用自由基聚合，所得聚合物都是線型高分子化合物。按反應體系的物理狀態自由基聚合實施方法有本體聚合(bulk polymerization)、溶液聚合(solution polymerization)、懸浮聚合(suspension polymerization)、乳液聚合(emulsion polymerization polymerization)等四種方法。四種方法的特點不同，所得產品的型態與用途也不相同。表 2-5 為四種聚合方式的比較[7]。

本研究選用熱固性壓克力樹脂，所以選用的是上述三種起始劑裡的熱起始劑，以熱量誘發反應，形成自由基，開始鏈成長，直到藥品乾燥反應結束，如圖 2-4。在反應體系因為本實驗有單體、起始劑，所以聚合實施方法是屬於本體聚合。

表 2-5 聚合方式的比較

	本體聚合	溶液聚合	懸浮聚合	乳化聚合
主要成分	單體 起始劑	單體 起始劑 溶劑	單體 起始劑 水 分散劑	單體 起始劑 水 乳化劑
聚合機制	僅藉可溶於單體之起始劑之作用，在無溶劑或稀釋劑的單體中進行聚合作用。	使單體溶於適當的溶劑中，藉可溶於單體或溶劑之起始劑之作用，進行聚合作用。	以水為媒介，添加分散劑，在攪拌下藉起始劑之作用，反應先在單體進行，聚合體逐漸長大時則懸浮於水中。	在乳化劑存在下，將單體分散於水中，藉水溶性起始劑之作用，進行聚合。
生產特點	散熱不易 操作簡單	散熱容易 易連續式生產	散熱容易 可得顆粒狀塑膠 粒子	散熱容易 可得尺寸很小的顆粒

## 2-3 奈米碳管 ( Carbon nanotubes, CNTs ) [14,15,16]

奈米碳管直徑小、長徑比 ( aspect ratio ) 大，可視為一微奈米材料。它們巨大的長徑比使其有望用作堅韌的碳材料 ( carbon fiber ) 。

奈米碳管理論預測強度約為鋼的 10 倍，密度卻只有鋼的 1/7~1/4，又稱之為「超級纖維」。奈米碳管又可分為單壁奈米碳管 ( single-walled carbon nanotube, MWCNT ) (圖 2-5) 和多壁奈米碳管 ( multi-walled carbon nanotube, SWCNT ) (圖 2-6)。奈米碳管的發現，始自日本電氣公司 ( Nippon Electric Company, NEC ) 飯島澄男博士 ( Dr. S. Iijima ) 在 1991 年自然雜誌 ( Nature ) 發表了一篇高解析度穿透式電子顯微鏡 ( HRTEM ) 下電弧放電後石墨陰極沉積物中一些針狀物的影像，影像顯示出這些針狀物是一種長形中空纖維，長約 1 微米，直徑為 4~30 奈米，由 2~50 個同心管構成，也具一些獨特性質，如高機械強度、高導熱性及電性質等。



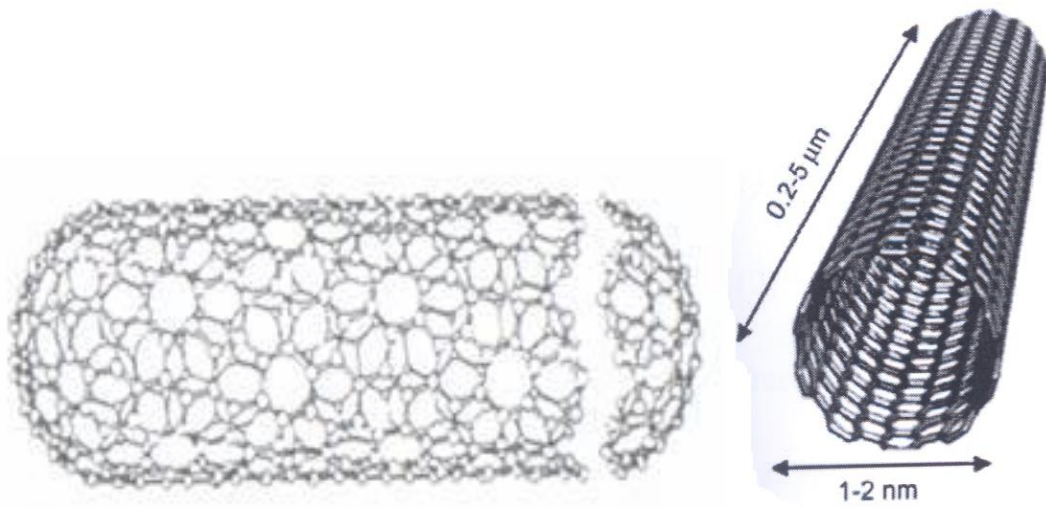


圖 2-5 單壁奈米碳管

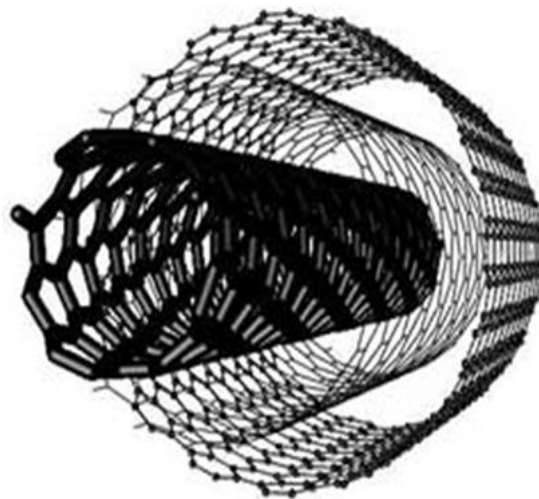
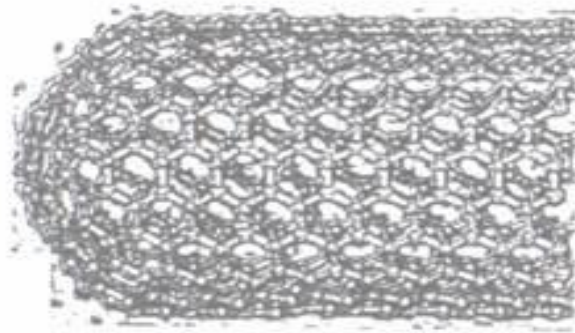


圖 2-6 多壁奈米碳管

### 2-3-1 奈米碳管結構與性能[16]

參照上圖 2-5.2-6，奈米碳管是由類似石墨結構的六邊形網格捲繞而成、中空的「微管」，也如上段所述分為單層管與多層管。

多層管由若干個層距間為 0.34nm 的同軸圓柱面套組成。也有根據螺旋角將奈米碳管分為螺旋與非螺旋兩種。單壁奈米碳管在生長時，有的奈米管環繞成蛇形管，形成了環形奈米管，管環典型直徑在 300~500nm，奈米管線的寬度與其他普通奈米管線類似為 5~15nm。

由於其獨特的結構，奈米碳管有望作為分子導線、奈米半導體材料、催化劑載體、分子吸收劑和進場發射(near field mission)材料等，並被預測為 21 世紀最有前途的一維奈米材料，奈米電子元件材料和新一代平板顯示(flat panel display)材料。

在性能方面，特別是電學性能和力學性能的研究，奈米碳管已有許多理論計算結果。就導電性而言，奈米碳管可以是金屬性的，也可以是半導體性的，甚至在同一根奈米碳管上的不同部位，由於結構的變化，也可以呈現出不同導電性。

### 2-3-2 奈米碳管的應用[15]

1. 奈米碳管可作為模板(template)用於一維奈米線(nano wire)的合成。在奈米碳管內腔可以填充一些表面張力低的材料，可以得

到單一物質的奈米線，也可以填充金屬化合物而得到複合的奈米線。[15]

2. 作為填充材料直接用於製造奈米複合材料(nano composite material)，如金屬基複材、陶瓷基複材和聚合物複材。
3. 奈米碳管在金屬基或有機聚合物基中形成複合材料，能穩定存在並具有強化作用。有些金屬基奈米碳管複材具有高強的硬度，有可能成為提高奈米硬質合金強度和韌性的新途徑。[15]
4. 也可作為某些氧化物陶瓷高溫超導(HTSC)的添加劑(additive)，使超導體(superconductor)的某些性能有較大的提高。[15]
5. 因為奈米碳管的表面的特殊結構，在有機聚合物中具有良好的相容性(compatibility)，很容易使用它製造聚合物基複材，目前已成功製造出機械強度較高的尼龍(nylon)複材和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)複材[15]。本研究想找出其他如 PMMA 類的壓克力樹脂來完成複材，製作並加以研究，而本研究選擇了氧化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯為主體來進行探討。
6. 可用作資訊科技材料:利用奈米碳管在矽片、石磨等薄膜材料上形成陣列是(array)結構，製造出超高清晰度平板顯示器[15]；

奈米碳管也可作為資料寫入和讀出的探針，其資料寫入和讀出點可達 1.3nm，從而實現資料的超高密度存儲[15]。而由單層奈米碳管製成的水溶膠(aqueous sol)具有三接光學非線性性質，使得單層奈米碳管在光資訊過程具有潛在應用價值。

7. 作為電池電極材料。奈米碳管能提高電極的導電性、負極材料嵌入鋰離子的容量和穩定性。奈米碳管可用作超級電容，因其表面積大、精度高、導電性好，而且其微孔大小可透過合成技術加以控制，故為一理想雙層電容器電極材料。在不同頻率下測定的電容容量為 102F/g(1Hz)和 49F/g(100Hz)，是目前已知最大容量的電容器。

## 2-4 巴克紙(Buckypaper)

巴克紙的名稱來自於巴克球 (Buckyball)，而巴克球是 1996 年由諾貝爾化學獎得主 Harold W. Kroto、Robert -F. Curl 與 Richard E. Smalley 發現 C<sub>60</sub> 的別名。

巴克紙是指將奈米碳管的懸浮液經過細篩孔過濾烘乾後，形成一層薄層，此薄層便稱為巴克紙。這方法由學者 Smalley 實驗室的研究人員發現。由於奈米碳管間極大的凡德瓦力相互吸引以致團聚糾纏，製作複材時，容易發生高分子混合不均的問題，為了有效改善，而有

了先製作巴克紙再導入樹脂的想法。

巴克紙複材具有優越的力學性質，在未來應用上深受期待，可能用於飛機、汽車的結構體、運動器材與各式建築材料等。

#### **2-4-1 巴克紙製備[17]**

巴克紙的製作流程:首先須將碳管懸浮於液體中。為了使奈米碳管能充分懸浮於溶劑中，先將奈米碳管加入適當溶劑攪拌混合，利用超音波震盪器進行震盪。碳管懸浮液經離心方式分離團聚或無法懸浮的碳管，取得上層懸浮液，最後藉由過濾裝置過濾碳管懸浮液，烘乾後完成巴克紙製作。

#### **2-5 複合材料(composite material)[18,19,20]**

根據國際標準化組織(International Organization for Standardization)定義複合材料為:由兩種或以上物理及化學性質不同的物質組合而成的一種多相固體材料。複合材料中通常有一相為連續相，稱之基體；另一相為分散相，稱之為增強材料。兩相間存在著相介面，以獨立相態分布在整個連續相中是為分散相。分散相可以為纖維狀、顆粒狀或是彌散的填料，纖維狀的補強效果最明顯，應用也最廣泛；分散相以材質分類大致可分為碳材、玻璃材、有機纖維及無機纖維，與其他相較之下，碳材力學性能較優異。在電子產業中，也常藉其可導電的特性來製造電子元件。

複合材料的性質是在保持各組分材料的某些特點基礎上，具有組成成分間協同作用所產生的綜合性能。因為各組分間「取長補短」，彌補了單一材料的缺點，產生了單一材料不具備的新性能，提升材料應用上的價值。因為質輕、強度較高及性能更優越的優勢，近年來受到許多行業，如汽車、醫療、航太等工業的重用。

以基體區分複合材料可分為高分子複材、碳/碳複材、金屬基複材及陶瓷複材；以高分子複材占最大比例，此類複材價格便宜、質輕、基體選擇多，且加工條件比其他種類複材簡單，遺憾的是耐高溫程度不如金屬基或陶瓷基複材。

### 2-5-1 奈米複合材料

奈米複合材料的定義為：由兩種或以上固相複合而成的複合材料，其中一種固相至少在一維以奈米級大小（1~100nm）分散。與一般補強材相較下，由於具有巨大表面積的優勢，所以可以與基材產生較強作用力以提升複材的性能。在力學方面，則是可以高出一般補強材10倍；與玻璃纖維複材比較，兩者力學能力雖然不相上下，但是奈米補強材通常密度較小，所以質量也較輕。在奈米高分子複材中，因為奈米補強材可以更有效控制分子鏈運動，所以提高了複材的耐熱性和尺寸的穩定性。

### 2-5-2 奈米碳管複合材料製作方法[21]

奈米碳管複合材料製作方法主要分成兩種:(1)直接將粉末狀的奈米碳管與高分子以各種方式混合,但是此種製造方式奈米碳管分散性不佳,且碳管含量小於 10%。(2)先製作出巴克紙,再將高分子滲入孔隙中。以巴克紙製備奈米碳管複材可是碳管含量較前者高,對複材機械性質有明顯提升。

### 2-5-3 奈米碳管複合材料參考文獻

Zhaoxia Jina 等學者[22]以固定重量的 PMMA 和不同重量比的多壁奈米碳管在 200°C、20 分鐘、120rpm 攪拌,再以 8-9MPa 及 210°C 液壓熱壓 5 分鐘進行熔融加工製作複材。從圖 2-7 得知純的 PMMA 在氮氣環境下,起始裂解溫度約莫是 320°C,完全降解則是在 430°C;加入碳管可以提供穩定效果,起始裂解溫度升高。提出碳管延緩 PMMA 熱劣化,並在降解過程中產生自由基間的相互作用的說法。圖中顯示最終重量穩定不再減少的溫度都落在 430°C 左右,推斷 PMMA 已完全裂解並只剩下奈米碳管。圖 2-8 的儲存模數圖,顯示當碳管比例增加,儲存模數上升,此現象當溫度越高的時候會越明顯。

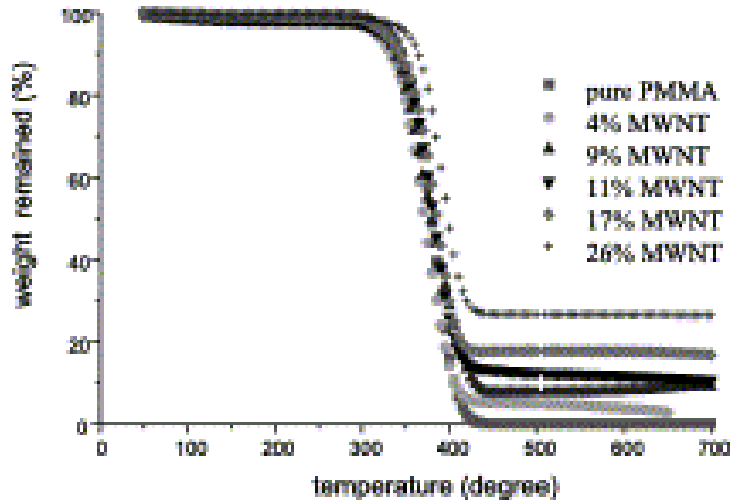


圖 2-7 複材中，不同碳管比例 TGA 圖

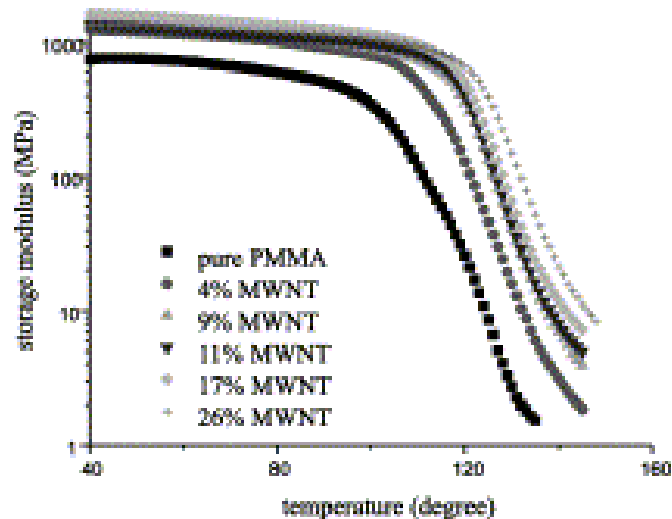


圖 2-8 不同碳管比例儲存模數與溫度關係圖

Yong Li 等學者[23]，主要研究多壁奈米碳管以酸純化產生的缺陷多壁奈米碳管經由簡易超聲波攪拌程序添加 carbonyl iron/acrylic resin。進行拉曼光譜比較純化前後多壁奈米碳管的差異(圖 2-9-A)，圖上可以看到 D-peak 大概在  $1300\text{cm}^{-1}$ ，對應到缺陷與障礙；在 G-peak 在  $1600\text{cm}^{-1}$ ，晶質石墨的訊號，從兩個峰值的強度比率(ID/IG)得到未經處理的碳管 0.116 和經過酸純化 0.644，認定缺陷是酸純化所造成。



由 HRTEM 得到的影像圖(圖 2-9-B)，可以看到酸純化的缺陷不僅僅是表面，對於碳管的內部也會造成影響。FESEM 下，觀察純化後碳管/CI(carbonyl iron)/ acrylic resin 的複材(圖 2-9-C)，圖上看到的顆粒球狀是 CI，缺陷奈米碳管充斥在 CI 粒子間與附著在球體表面上，也有部分缺陷奈米碳管被嵌入到基質，顯示出與基質之良好相容的關係(圖上箭頭指示處)。這歸功於羧基和多壁碳納米管經過酸處理中純化所形成的端帽。

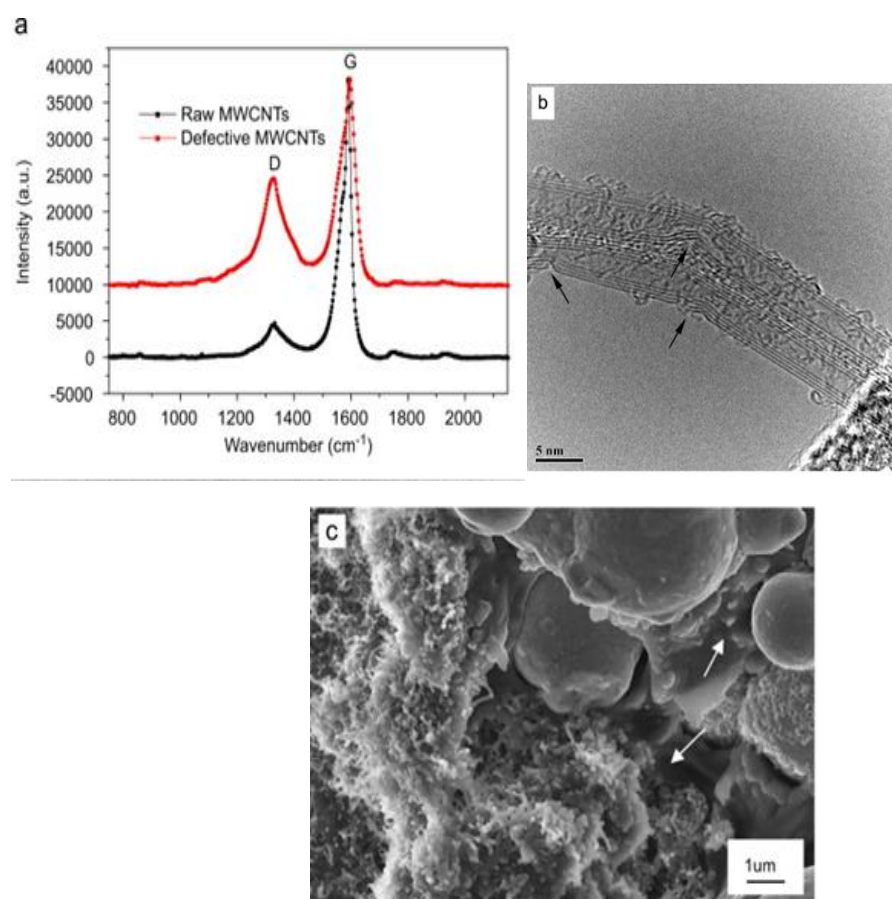


圖 2-9-A 酸純化前後多壁奈米碳管拉曼光譜比較圖

2-9-B HRTEM 下觀察酸純化後的碳管缺陷圖

2-9-C 複材(defective MWCNTs/CI/acrylic resin)的 SEM 圖

Maciej Olket 等學者[24]的文獻上，以基材為 PAA (poly acrylic acid) 和 PEI(polyethyleneimine)製作奈米碳管複材，提出層與層的製作複材方式在強度影響上，優於融液鑄造、熔融混合等。製作目標與本研究著重的要點相似，以高比例碳管含量、質輕與高強度為主，更進一步的在化學交聯及均勻分布相容性上為實驗要求條件。

本篇文獻提供兩種型態多壁奈米碳管分別為”中空型”與”竹子型”(如圖 2-10)。從 SEM 下可以看到竹子型(圖 2-10-a)，奈米碳管上出現一節一節如竹子般的莖幹。相對於中空型(圖 2-10-b)，內徑的孔道滑順如滑水道稱之。力學性能改善上，因為竹子型莖幹的構造較能緊實連結樹脂，減少樹脂自碳管拉出的機會，但是也因為莖幹的構造，減少了奈米碳管的伸縮彈性。圖 2-11 是複材應力對應變曲線圖，呼應學者們所選用的層與層的複材製作方式較佳的成果展現。圖 2-11-c 中空型的碳管被氧化後，在應力上少了兩倍之多的影響，所以可以得知，碳管氧化後會降低複材的強度。機械強度請見表 2-6。

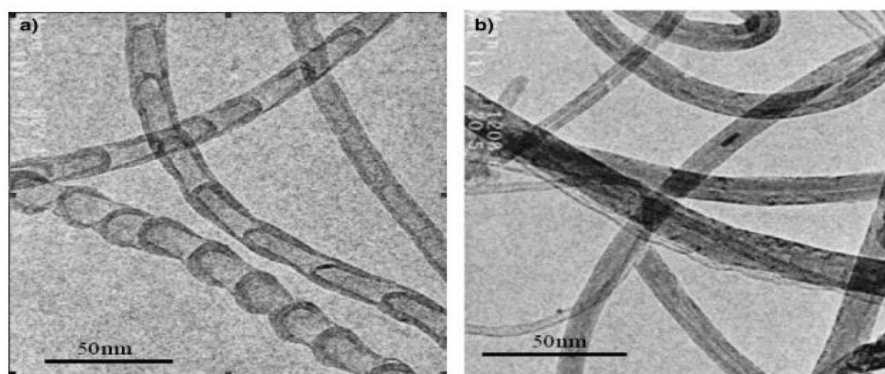


圖 2-10 奈米碳管的 SEM 圖 a.竹子型奈米碳管 b.中空型奈米碳管

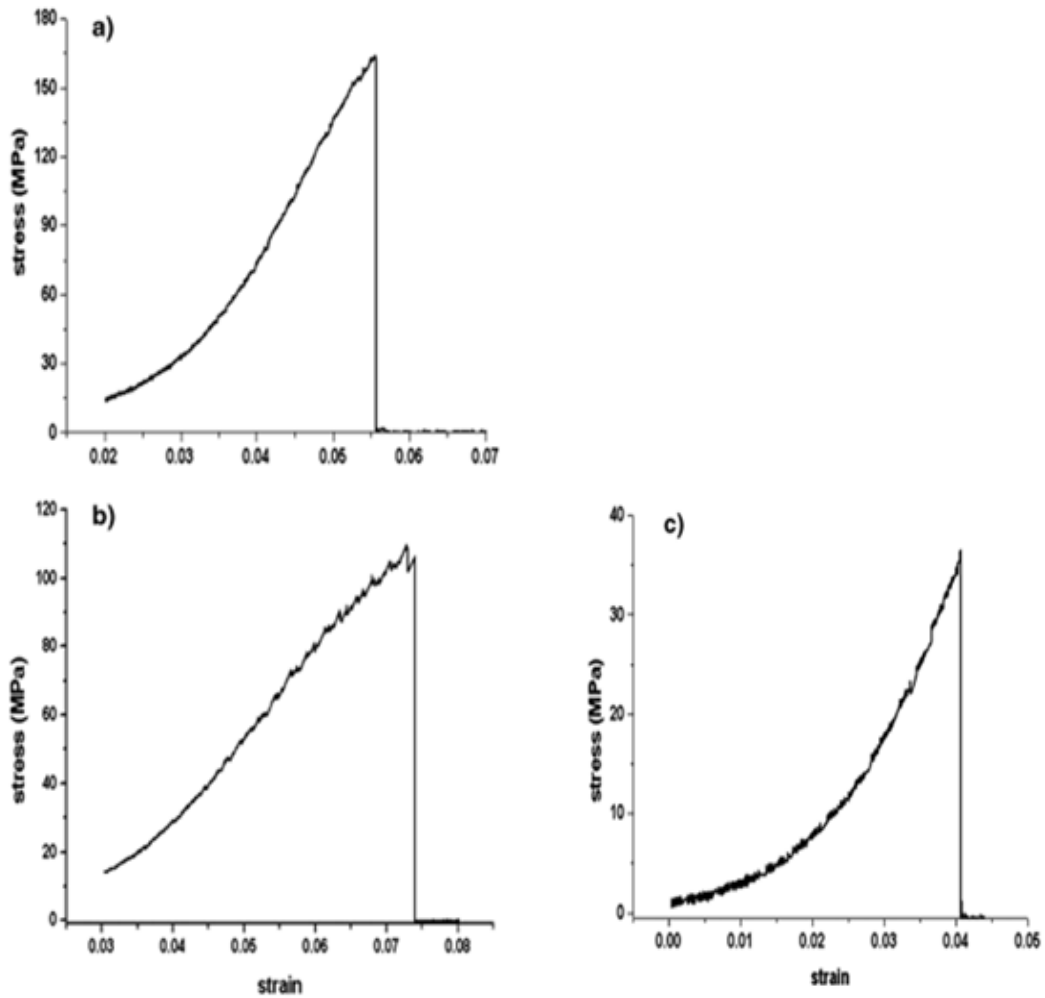


圖 2-11 層與層複材應力與應變曲線:

a) 竹子型 b)中空型 c)中空型，被氧化奈米碳管

表 2-6 竹子型與中空型的奈米碳管機械性質數值表格

nanotubes	tensile modulus (GPa)	strength (MPa)	elongation up to the breaking point
bamboo	$4.5 \pm 0.8$	$150 \pm 35$	0.025-0.05%
hollow	$2 \pm 0.5$	$110 \pm 25$	0.03-0.06%

Ross Ormsby 等學者[25]，為了提升機械與熱性質以 3 種不同的方式製作複材，材料以 PMMA(Polymethyl methacrylate)和骨水泥參多壁奈米碳管重量比 0.1%。

表 2-7 是將多壁奈米碳管加到聚合物粉末或液體單體，骨水泥與藥品混合前改善所得的機械性質研究。抗壓模數、彎曲強度、彎曲模數與斷裂韌性數值趨勢較相近，數值上的呈現都是已官能化高於未官能化的奈米碳管複材。其中抗壓模數與彎曲強度數值與碳管分散方式有關，強度依序是乾式渦輪混合、超聲波分散和磁力攪拌所製成之複材。彎曲模數與斷裂韌性走向相近，皆以超聲波分散方式模數值最高。抗壓強度顯示磁石攪拌能力較差，無論官能化與未官能化的數值都是較低的。

圖 2-12 是在 SEM 下觀察實驗結果。像典型的纖維增強複材，PMMA 骨水泥複材裂痕的產生的三階段:1)裂紋是由於材料的缺陷處造成初始裂痕。2)慢速增長裂紋。3)快速生長裂紋(圖 2-12-a)。文獻中也提到以磁力攪拌，但是這個方法對多壁奈米碳管在液態單體中分散性差，導致骨水泥機體中奈米碳管聚集，造成應力聚集(圖 2-12-b)。於是本篇文獻提出超聲波震盪的方法來解決奈米碳管分散不均的情況。良好的多壁奈米碳管分散性會帶來較高的拉伸特性，儘管當奈米碳管含量百分比提升的時候，會造成裂紋，卻還是可以有效的縮小初

始裂紋和防止裂紋擴展(圖 2-12-c.d)，增強骨水泥，改善機械性能。

研究最後結論，學者們提出不同複材製作過程對於同樣的藥品與比例會造成機械性質與熱性質的差異，其中影響因素的一大原因為分散性，又以超聲波分散式為分散奈米碳管效果最佳的方式。

表 2-7 控制組、去官能基、羧基官能化的多壁奈米碳管骨水泥機械性質比較表格

Bone cement type	MWCNT type	Mechanical property				
		Compressive strength (MPa)	Compressive modulus (MPa)	Bend strength (MPa)	Bend modulus (MPa)	Fracture toughness (MPa m <sup>1/2</sup> )
Control		59.84 ± 4.52	3006 ± 830	56.44 ± 7.50	3012 ± 325	1.139 ± 0.29
Magnetic stirring	Unfunctionalised	58.65 ± 4.85 <sup>c</sup>	2933 ± 497	46.46 ± 6.78 <sup>b</sup>	2770 ± 181	1.252 ± 0.14
Dry blending	Unfunctionalised	61.14 ± 4.37	3152 ± 348	63.63 ± 8.99 <sup>f</sup>	2916 ± 137	1.315 ± 0.08
Ultrasonic disintegration	Unfunctionalised	62.11 ± 3.83 <sup>c</sup>	3077 ± 368	57.23 ± 6.19 <sup>e</sup>	3109 ± 292	1.259 ± 0.18
Magnetic stirring	Functionalised	52.26 ± 4.85 <sup>f,h,k</sup>	3043 ± 497	54.94 ± 7.28 <sup>e,g</sup>	3221 ± 761 <sup>d</sup>	1.335 ± 0.02 <sup>c</sup>
Dry blending	Functionalised	62.24 ± 3.60 <sup>l</sup>	3218 ± 375 <sup>l</sup>	68.48 ± 9.39 <sup>b,f,j</sup>	3261 ± 118 <sup>d</sup>	1.490 ± 0.12 <sup>c,d,i</sup>
Ultrasonic disintegration	Functionalised	67.31 ± 3.83 <sup>l,m,i</sup>	3115 ± 253	59.61 ± 4.75 <sup>f,g</sup>	3480 ± 181 <sup>a,f,j</sup>	1.505 ± 0.16 <sup>c,e,i</sup>

<sup>a</sup>denotes p-values < 0.05, indicating a statistically significant difference between control cement and other cements tested.  
<sup>b</sup>denotes p-values < 0.01, indicating a statistically significant difference between control cement and other cements tested.  
<sup>c</sup>denotes p-values < 0.001, indicating a statistically significant difference between control cement and other cements tested.  
<sup>d</sup>denotes p-values < 0.05, indicating a statistically significant difference between magnetic stirring (Unfunc. CNTs) and other cements tested.  
<sup>e</sup>denotes p-values < 0.01, indicating a statistically significant difference between magnetic stirring (Unfunc. CNTs) and other cements tested.  
<sup>f</sup>denotes p-values < 0.001, indicating a statistically significant difference between magnetic stirring (Unfunc. CNTs) and other cements tested.  
<sup>g</sup>denotes p-value < 0.05, indicating a statistically significant difference between dry blending (unfunc. CNTs) and other cements tested.  
<sup>h</sup>denotes p-value < 0.001, indicating a statistically significant difference between dry blending (unfunc. CNTs) and other cements tested.  
<sup>i</sup>denotes p-value < 0.05, indicating a statistically significant difference between ultrasonic disintegration (unfunc. CNTs) and other cements tested.  
<sup>j</sup>denotes p-value < 0.01, indicating a statistically significant difference between ultrasonic disintegration (unfunc. CNTs) and other cements tested.  
<sup>k</sup>denotes p-value < 0.001, indicating a statistically significant difference between ultrasonic disintegration (unfunc. CNTs) and other cements tested.  
<sup>l</sup>denotes a p-value < 0.001, indicating a statistically significant difference between magnetic stirring (Func. CNTs) and other cements tested.  
<sup>m</sup>denotes a p-value < 0.01, indicating a statistically significant difference between dry blending (func. CNTs) and other cements tested.

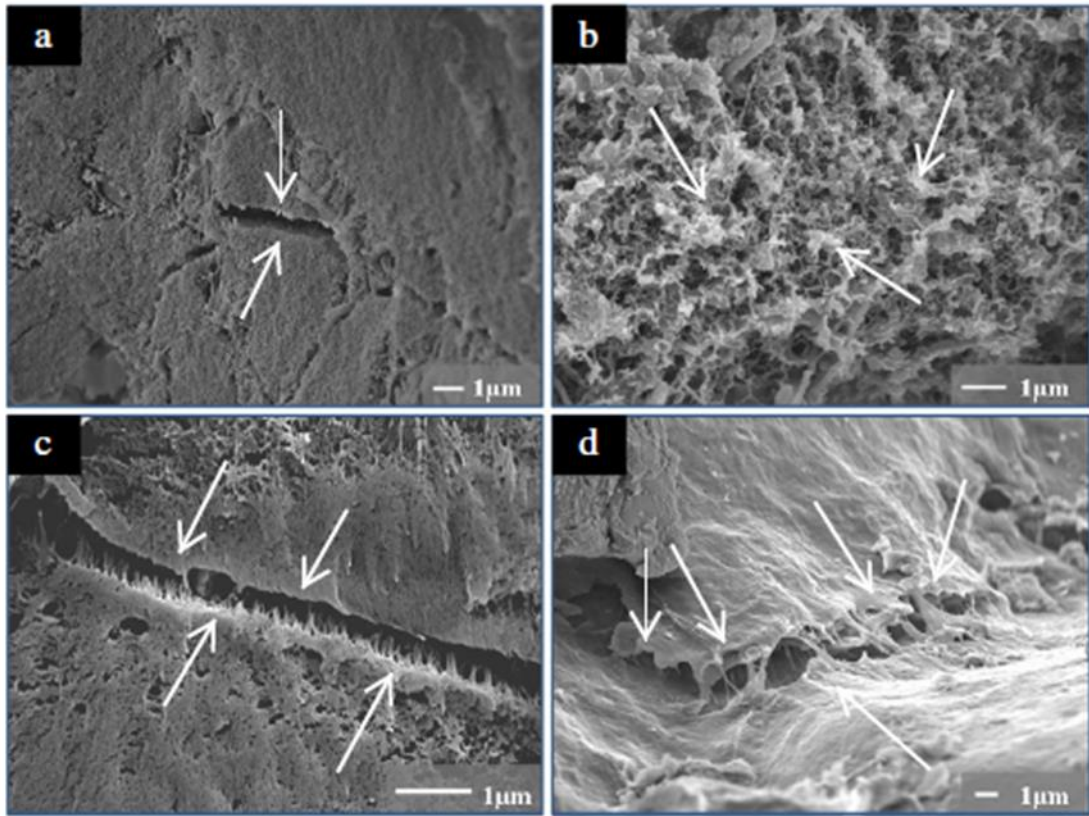


圖 2-12 SEM 圖

a.骨水泥快速生長裂紋。

b.未官能化的奈米碳管渦輪混合 PMMA 粉末，碳管分散不均造成團聚現象。

c.d.官能化奈米碳管超聲波分散 MMA 液態單體，表面上對骨水泥有連結的現象。

Shinsuke Ifuku[26]等學者，使用如圖 2-13 的 11 種不同壓克力樹脂與幾丁質製作複材。文獻中提到，因為幾丁質奈米纖維具有反平行延伸晶體結構(antiparallel extended crystalline structure)，能夠有效提升機械強度和楊氏模數，所以適合用來作為補強材，對於機械性能是有幫助的。壓克力樹脂又分為剛性樹脂和柔軟性樹脂。圖 2-14 可以看到因為幾丁質奈米纖維的強化，楊氏模數最高可增加 3.0GPa，原楊氏係數為 0.01GPa 柔軟性的壓克力樹脂加了幾丁質奈米纖維楊氏係數也可以達到 1.2GPa。圖 2-15 拉伸強度也有顯著的提升，具有低強度樹脂提高超過 20MPa 的強度。有效的說明幾丁質奈米纖維可以使脆弱的壓克力樹脂具有延展性。雖然 DCP 樹脂非常脆，但是由於交聯密度高如圖 2-13 右所示，也得到了接近 60MPa 的拉伸強度。

此文獻結論為壓克力樹脂本身較脆，但是因為幾丁質的柔性低，有助於楊氏模數和拉伸強度的提升。

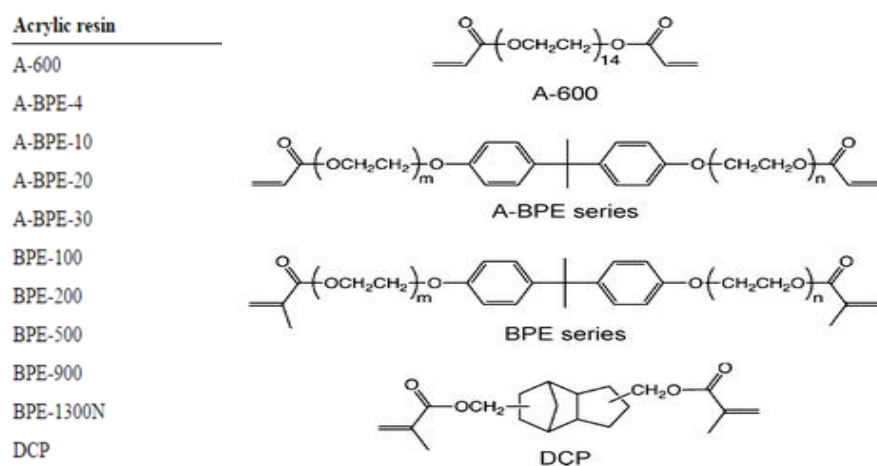


圖 2-13(左)本文獻中使用樹脂；(右)本文獻中使用之壓克力樹脂結構式

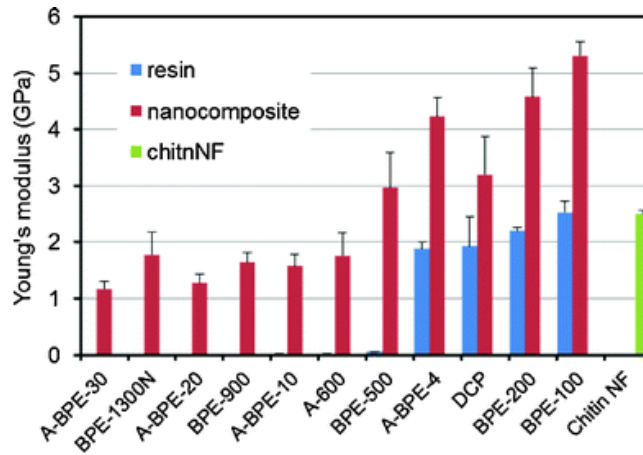


圖 2-14 甲基丙烯酸類樹脂膜和複合材料的楊氏模數及其標準偏差

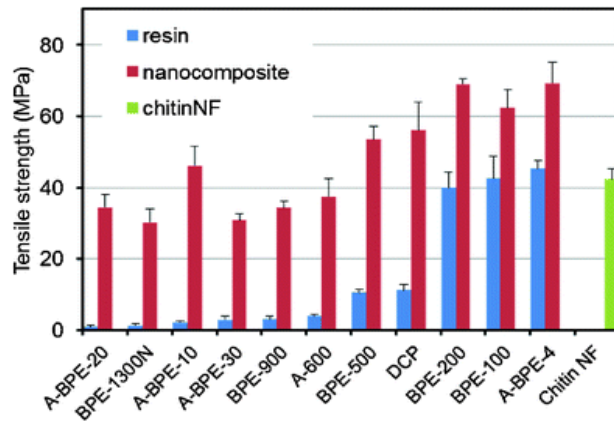


圖 2-15 甲基丙烯酸類樹脂膜和複合材料的拉伸強度及其標準偏差

#### 2-5-4 奈米碳管複合材料發展現況

G.T Pham[27]等學者，製作 buckypapers (BPs)與 polycarbonate (PC) 複材。圖 2-16 左圖為複材成品，此文獻圖表中#1、#2 與#3 為複材不同區塊取樣所得。右圖為 TGA 得到複材碳管含量大約為 47%。表格 2-8 為數據總整，樹脂沒有導電性，複材因為巴克紙碳管的組成出現了導電性。拉伸強度大概 18MPa 與楊氏模數為 5GPa，因為巴克紙的關係強度有明顯提升。圖 2-17SEM 可以看到巴克紙與樹脂間相容性良好、沒有缺陷。



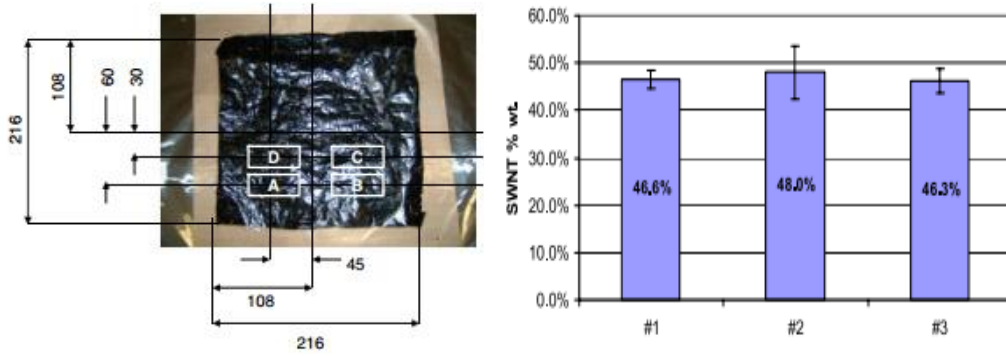


圖 2-16(左)之巴克紙複材成品

(右)TGA 測得複材中碳管含量取材自文獻 27

表 2-8 複材電性質與機械性質表格取材自文獻 27

Sample	Bulk resistivity ( $\Omega$ cm)	Tensile modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
BP	0.0049	2.29	6.49	0.311
#1	0.0145	3.15	15.61	0.853
#2	0.0081	5.08	18.88	0.819
#3	0.0107	4.22	19.65	0.700
PC film (as-received)	—	1.68	46.2	22
PC film (solution cast)	—	1.71	49.9	15

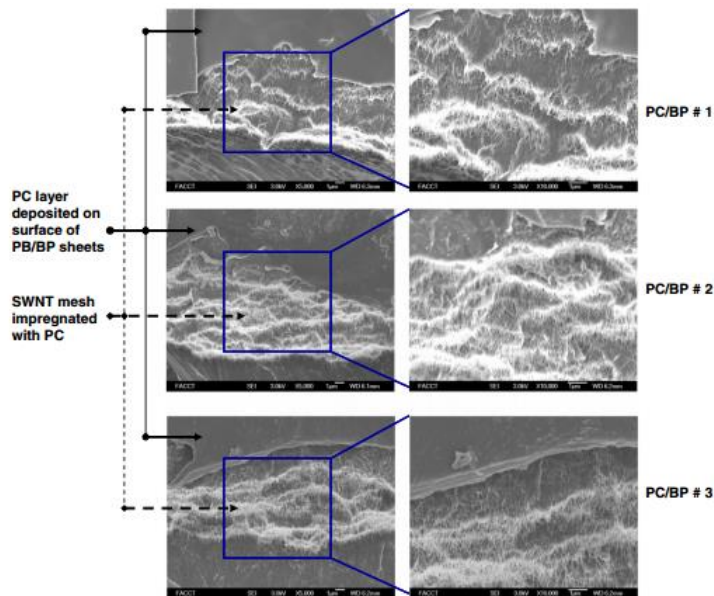


圖 2-17PC 巴克紙複材之 SEM 圖取自文獻 27

B. Shrafi [28]等學者,使用不同加工方式製作巴克紙複材,圖 2-18

為學者們巴克紙的 SEM 圖。圖 2-19 為以不同加工方式製作出巴克紙/純環氧樹脂複材的楊氏模數圖，可以看到複材的模數因為加入奈米碳管的關係而提升。表 2-9 可以看到，熱壓與真空填料方式製作之複材使用 TGA 及 Mori-Tanaka 方式得到巴克紙複材碳管含量，皆為熱壓的效果較佳。

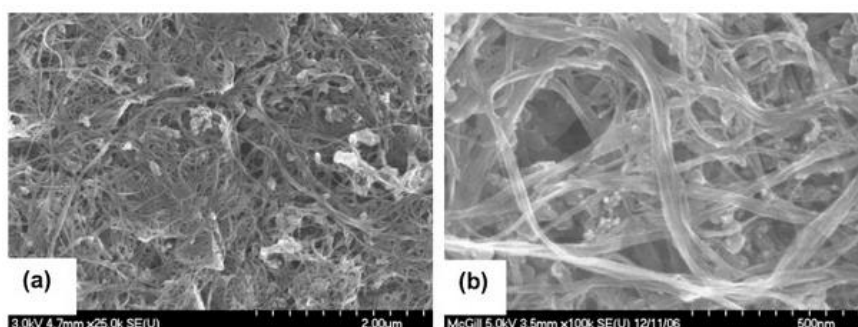


圖 2-18 巴克紙 SEM 圖取材自文獻 28

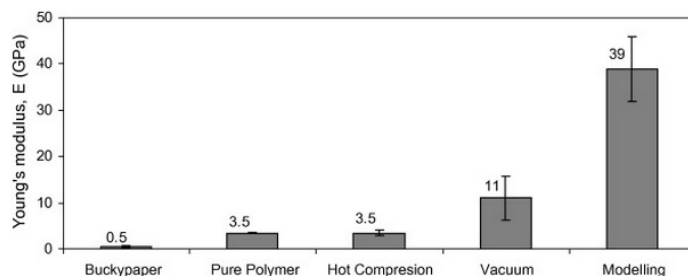


圖 2-19 巴克紙、純樹脂、不同加工方式製作之複材和預測楊氏模數

比較圖取材自文獻 28

表 2-9 熱壓與真空填料方式製作出碳管含量 TGA 與預測比較表格取

材自文獻 28

	Hot-compression technique (%)	Vacuum-infiltration technique (%)
TGA measurement	55-68	3-31
Modelling	52-68	23-58

## 第三章 實驗

### 3-1 實驗藥品

#### 3-1-1 巴克紙製備使用藥品

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

商品名稱：FloTube 9000

供應廠商：Cnano

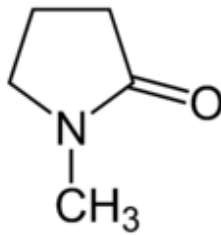
平均直徑：11nm

平均長度：10 $\mu$ m

純度：>95%

- (2) N-甲基吡咯烷酮 (Methylpyrrolidone, NMP)

供應廠商：李長榮化學工業股份有限公司



結構式：

#### 3-1-2 巴克紙複合材料製備使用藥品

- (1) 氧化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯

Ethoxylated(2) Bisphenol-A Dimethacrylate

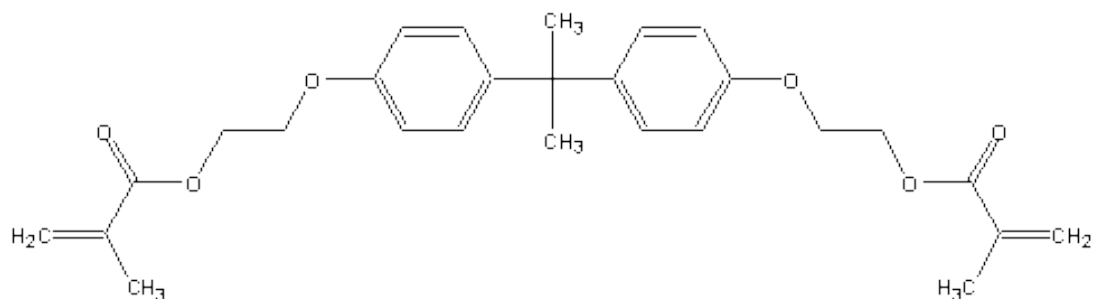
商品名稱：EM3260

供應廠商：長興化工

分子量：452g/mole

黏度：900~13,000 cP (at 25°C)

結構式：



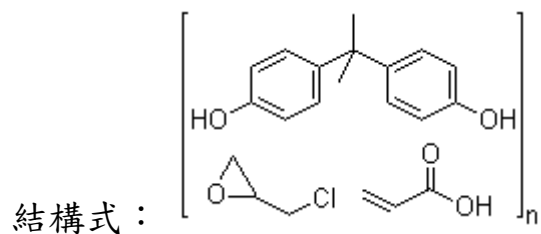
## (2) 環氧二丙烯酸酯

Epoxy Diacrylate

商品名稱：621-100

供應廠商：長興化工

黏度:4,000~7,000 Cp ( at 60°C )



## (3) 1,6-己二醇二丙烯酸酯

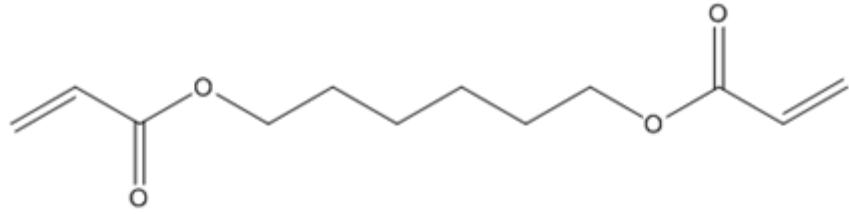
1,6-Hexanediol Diacrylate (HDDA)

商品名稱：EM221

供應廠商：長興化工

分子量：226 g/mole

黏度:5~10 Cp



結構式：

(4) 三羥甲基丙烷三丙烯酸酯

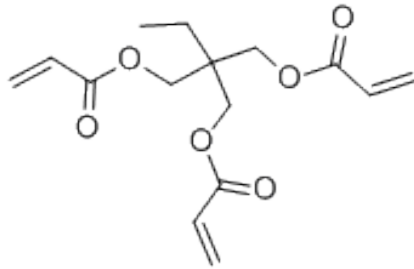
Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)

商品名稱：EM231

供應廠商：長興化工

分子量：296g/mol

黏度：70~110 cP (at 25°C)



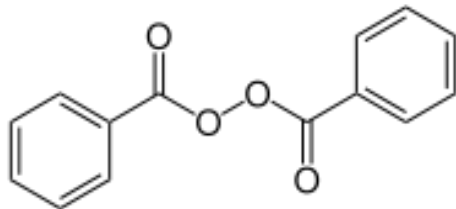
結構式：

(5) 過氧化苯甲醯

Benzoyl peroxide (BPO)

商品名稱：BPO

供應廠商：見欣實業



結構式：

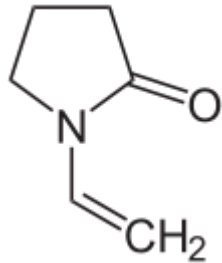
(6) 乙基吡咯烷酮

Vinylpyrrolidone

商品名稱：NVP

供應廠商：長興化工

分子量：111.14g/mole



結構式：

## 3-2 實驗儀器

### 3-2-1 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：25°C，8000rpm，10 分鐘

(4) 大型過濾裝置

製造廠商：集廣企業有限公司

施加壓力： $< 2\text{kg}$

(5) 厚度計

製造廠商：GOTECH

型號：GT-313-A

量測範圍：0.01~10 mm

(6) 磁石加熱攪拌器

製造廠商：CORNING

型號：PC-420

(7) 攪拌器

製造廠商：SHIN KWANG MACHINERY

型號：DC-2S

(8) 黏度計

製造廠商：BROOKFIELD

型號：RVDV-III

夾具：CP-40 (Cone Angle : 0.8)

操作條件：以恆溫水槽控制混合樹脂在  $25^{\circ}\text{C}$ ，以每 10 秒畫一點，

每一個剪切率畫 100 個點，也就是每隔 16 分鐘左右跳下一個剪

切率做測試。

溫控設置：恆溫水槽（製造廠商：FIRSTEK，型號：RCB411）

(9) 熱壓機(圖 3-1)

製造廠商：GOTECH

型號：GT-7014-30C

(10) 研磨拋光機

製造廠商：PATENT

型號：P20FR

磨砂紙型號：P400

(11) UV/Vis 分光光度儀

製造廠商：Shimadzu

型號：UVmini-1240

操作條件：波長 200~1100nm

(12) 電子比重計

型號：Mirage SD-120L

### 3-2-2 性質檢測設備

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

(a) 廠商名稱及型號

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-600°C，升溫速率為 10°C/min。使用此儀器之目的在確認複材中所含碳管的重量百分比是否準確，並且分析複材的熱裂解溫度變化狀況。

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

(a) 廠商名稱與型號

製造廠商：Perkin Elmer

型號：Pyris 1

(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單體聚合反應時之吸放熱情形。

- ✓ 進行單體反應放熱測量時，先將液態單體配成並壓錠後，模擬熱壓機分階段升降溫，得到最後曲線作為熱壓機實驗條件參考。
- ✓ 對於製成之複材或聚合物，取其固態試片片段後，進行壓錠，以特定之恆溫與升溫序列下觀察玻璃轉移溫度。

①定溫操作條件:分為三階段。

起始溫度為 50°C、恆溫一分鐘，再以每分鐘 40°C 升溫速率到指定溫度，最後於指定溫度恆溫 15 分鐘完成實驗。

②模擬熱壓機升溫條件:分為六階段。

起始溫度為 30°C、維持一分鐘後，以每分鐘 140°C 的升溫速率到達 100°C。然後以每分鐘 10°C 升至 110°C，再以每分鐘 1.5°C 升到 120°C，再最後階段為每分鐘 0.5°C 升至 130°C，恆溫 130°C、5 分鐘完成實驗。

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

#### (a) 廠商名稱與型號

製造廠商：Perkin Elmer

型號：DMA 7e

夾具：①3-point Bending (跨距 10mm)、

②Extension Film

#### (b) 操作方法與條件

①將樣品研磨成適當大小 (長寬約 12mm×11mm)，從 25°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。

②將樣品研磨成適當大小(長寬厚約 16mm×5mm×0.2mm) ,  
室溫下,以定振幅 5  $\mu$ m 的方式變換頻率測得力後得到樣  
品的拉伸係數。

(4) 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron  
Microscope, FESEM)

(a) 廠商名稱與型號

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 秒鍍上白金增加導電性,再以 SEM 觀察樣品  
的樣貌。



圖 3-1 本研究使用之熱壓機

### 3-3 實驗架構

本研究的實驗主軸主要為巴克紙複合材料的製備，實驗架構圖請見圖 3-2，從樹脂界較平價的壓克力樹脂著手。經過黏度測試性質判斷之後，再經由 DSC 與 DMA 找尋適當的硬化條件已達到最佳的聚合程度。利用浸泡滾壓方式將樹脂填充到巴克紙孔隙中，製備出我們所需的巴克紙複合材料。最後以一系列的性質檢測分析純壓克力樹脂與巴克紙複材的性能；利用密度測量及 SEM 觀察樹脂填充狀況，並藉由 TGA 分析複材的碳管含量，利用 DSC 觀測其 Tg 變化，並利用 DMA 與拉伸測試其機械性質。

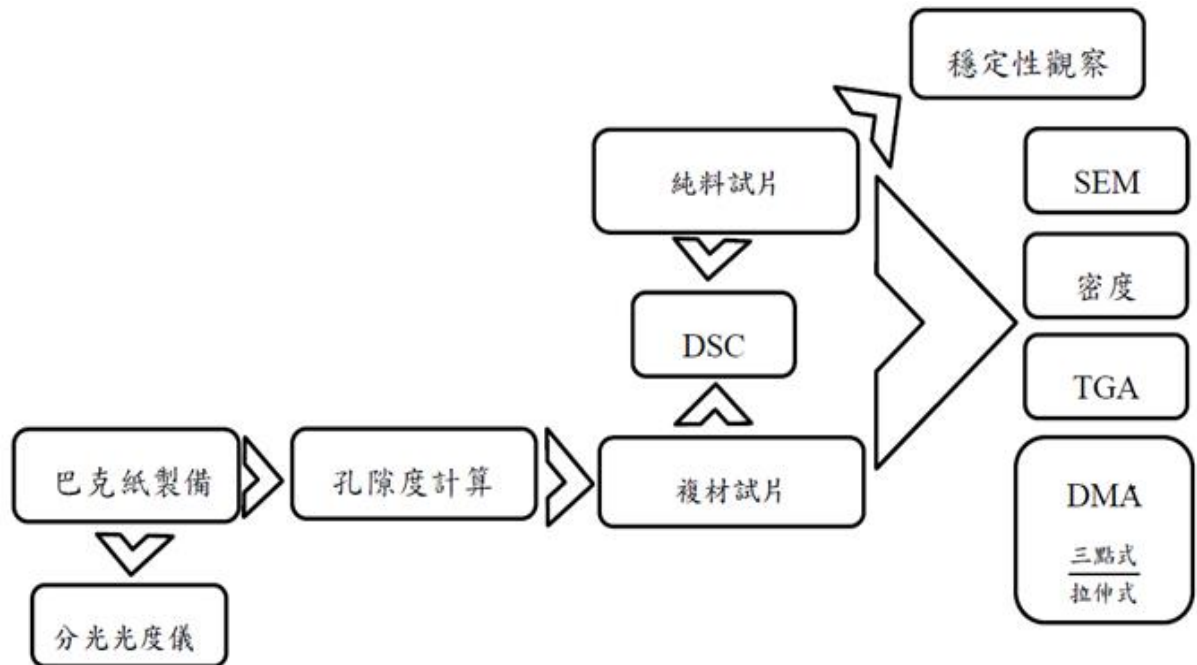


圖 3-2 實驗架構圖

### 3-4 實驗步驟

#### 3-4-1 壓克力樹脂純料及其試片製備

操作步驟示意圖 3-3、3-4:

1. 事前準備工作請見圖 3-3:

- 配製淨重為 100 克的 Epoxy Diacrylate : HDDA=1:1。

目的: Epoxy Diacrylate 於室溫下為不易流動液體，為了方便藥品調配比例。

配製方法:

- ✓ Epoxy Diacrylate 放置 60°C 烘箱 30 分鐘(直到藥品方便流動配料)。
- ✓ 以一容量 250 克廣口瓶盛裝 80 克 Epoxy Diacrylate，邊倒入雙層玻璃水浴槽邊秤 250 克廣口瓶內剩餘樹脂是否為 30 克；再加入 50 克 HDDA。
- ✓ 以 50°C，攪拌器最高轉速攪拌 5 小時，確認樹脂攪拌均勻。

2. 於樣品瓶內，依表 3-1 藥品比例由上至下依序加入，但每加入一樣藥品前須待前兩支藥品攪拌均勻後再加入。混合樹脂試片製作示意圖請見圖 3-4。

本研究中藥品命名方式純料代稱樹脂，複材即為複材。後面數字是以 Ethoxylated(2) Bisphenol-A Dimethacrylate (EM3260)所佔總藥

品重量比例代稱。

例如:樹脂 23，為表 3-1 上，3260 含量 23%的那一欄。

複材 23，為巴克紙浸泡數脂 23 熱壓後得到之複材。

- Tips:使用磁石攪拌器時轉速設定在最高，總配製時間約 30 分鐘。

每樣藥品配製時間間距:5 分鐘。為了幫助藥品攪拌，樣品瓶斜 30 度攪拌。最後放入真空烘箱抽真空去除氣泡。溫度條件為室溫；抽氣時間:1 小時。此時，開始預熱熱壓機，溫度為 130°C。

3.將模組置於鋪有鐵氟龍紙上之鐵板，混合樹脂滴入模組，蓋上矽膠墊片，然後放上蓋，再將模組放上熱壓台，熱壓機上板不碰觸模組。熱壓溫度:130°C。熱壓時間:30 分鐘。

- ✓ Tips:由於純料製作時後蓋上矽膠墊片，如果熱壓機壓到底會造成墊片擠入模組凹槽趕走樹脂，實驗會失敗。

4.將聚合後樣品進行熱性質與機械性質的檢測。

621/221  
(Epoxy Diacrylate/HDDA)

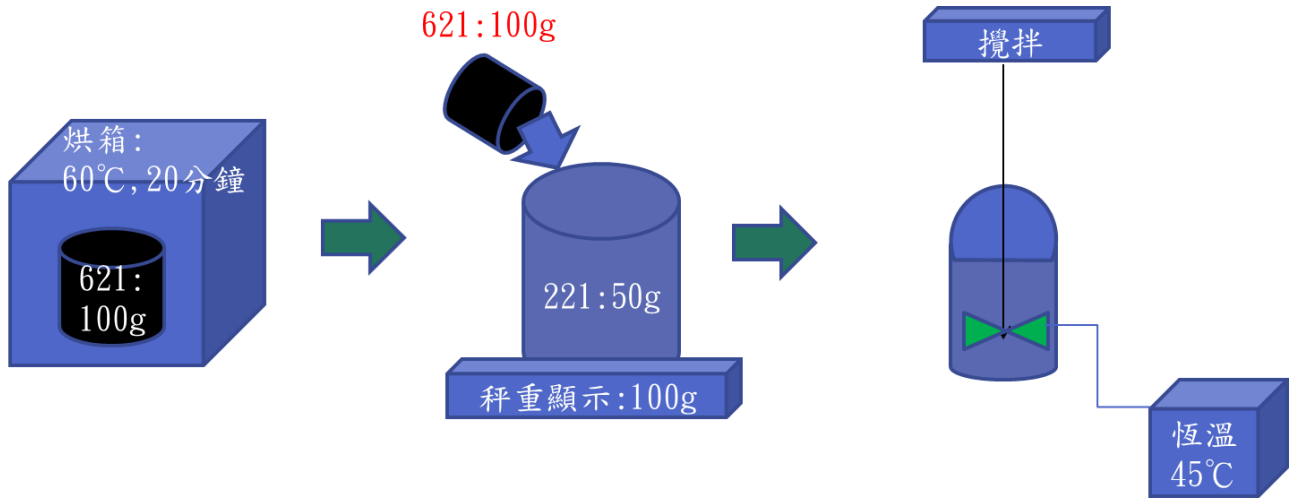


圖 3-3 前配製工作

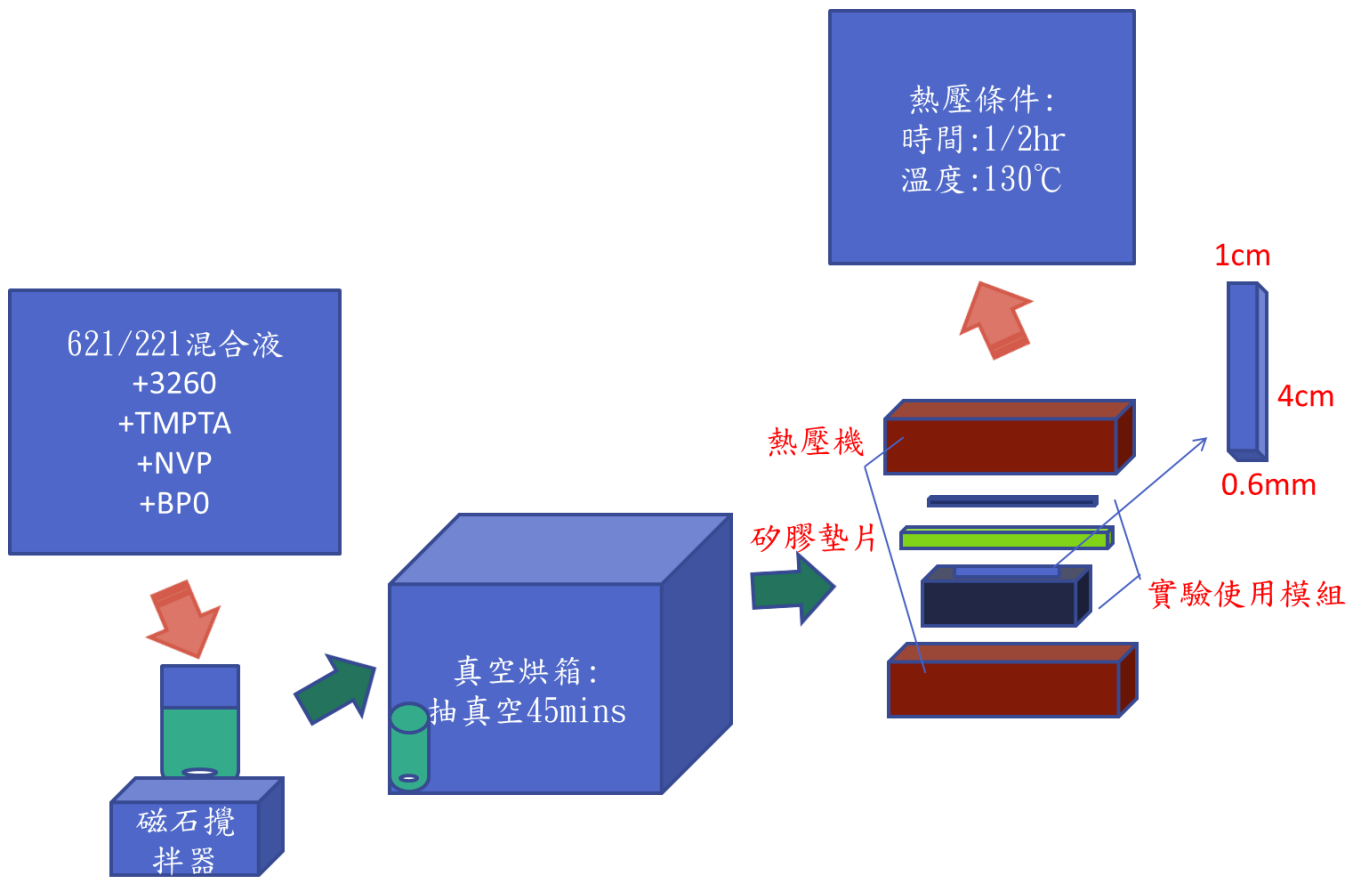


圖 3-4 純料試片製作流程示意圖

表 3-1 藥品比例配製表格；(上)未添加 NVP；(下)添加 NVP

	樹脂23	樹脂46	樹脂69
3260	23%	46%	69%
621/221混合液	64.55%	41.55%	18.55%
TMPTA	9.5%		
BPO	2.95%		

	樹脂23+N	樹脂46+N	樹脂69+N
3260	22%	44%	66%
621/221混合液	61%	39%	18%
TMPTA	9%		
NVP	5%		
BPO	3%		

### 3-4-2 巴克紙製備

這個部分的實驗是直接參照蘇郁雅學姊論文上提供的製作方式完成[16]。但是為了提升複材的機械強度，製作巴克紙上，每張巴克紙使用了雙倍的懸浮液，以增加巴克紙的厚度。

操作步驟如示意圖 3-5:

#### 1. 懸浮液製備方式：

取 NMP100g 與 MWCNTs0.02g 震盪 15 小時，於 25°C、轉速 8000rpm、10 分鐘下離心，取得上層懸浮液。



## 2. 過濾裝置操作：

- (1) 如圖 3-6 所示，依序將過濾設備組裝。
- (2) 由進料處倒入懸浮液後，打開空氣進入閥施加約 2kg 的壓力進行過濾。
- (3) 待濾液完全流淨，完全洩壓即能取下濾紙。

## 3. 巴克紙成型操作：

將濾紙於室溫下放置一天待溶劑揮發再將濾紙置於 70°C 烘箱烘乾，即能撕下巴克紙。

## 4. 秤重，計算巴克紙的孔隙度。孔隙度 (Porosity) 公式如下：

$$Porosity(\text{volume}\%) = \left[ 1 - \left( \frac{m/\rho}{Ah} \right) \right] \times 100\%$$

其中， $m$  為巴克紙重量；

$\rho$  為碳管密度 (約為 2g/cm<sup>3</sup>) [17]；

$A$  為巴克紙面積；

$h$  為巴克紙厚度。

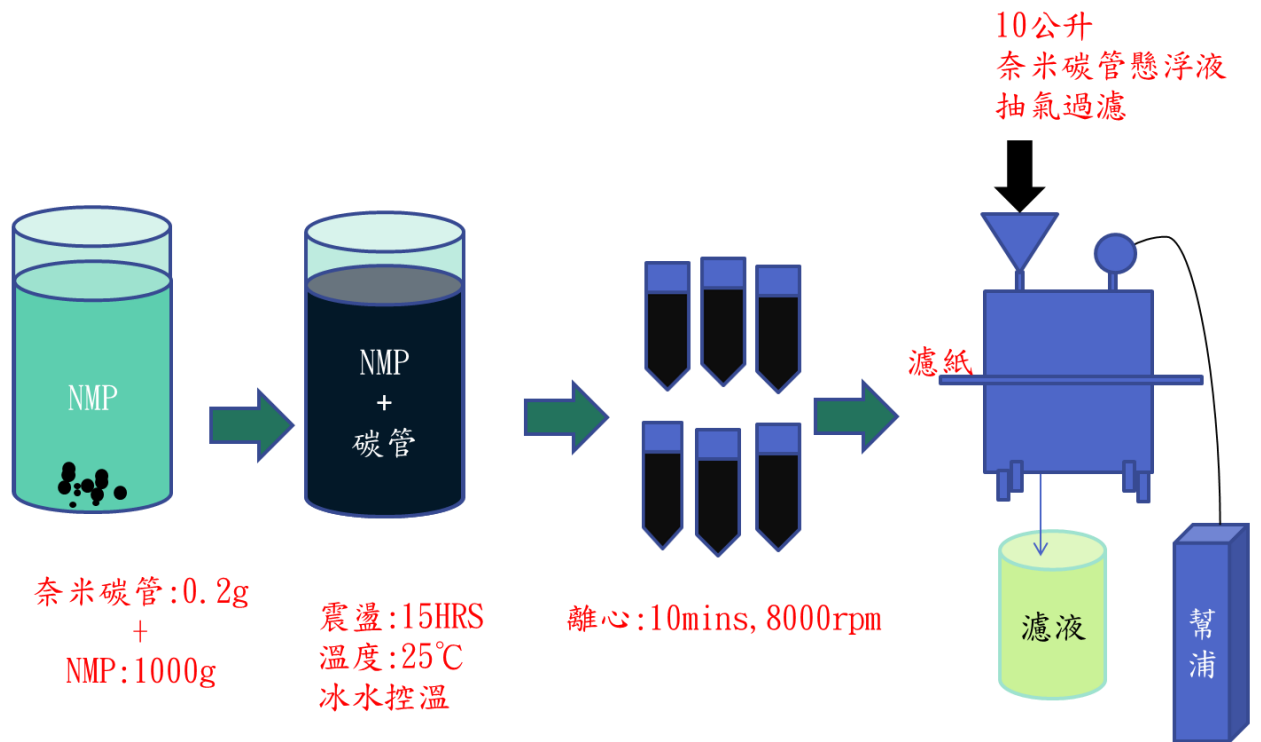


圖 3-5 巴克紙製作示意圖

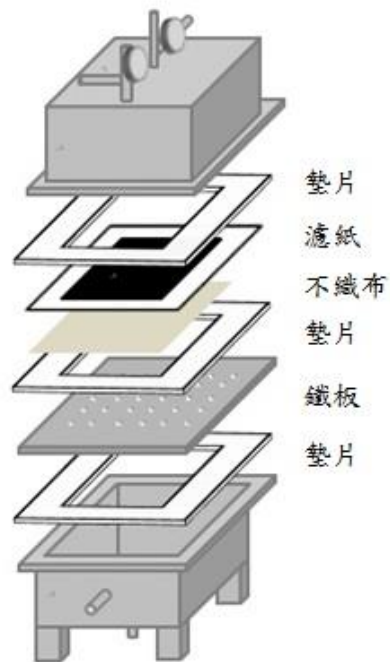


圖 3-6 過濾裝置示意圖

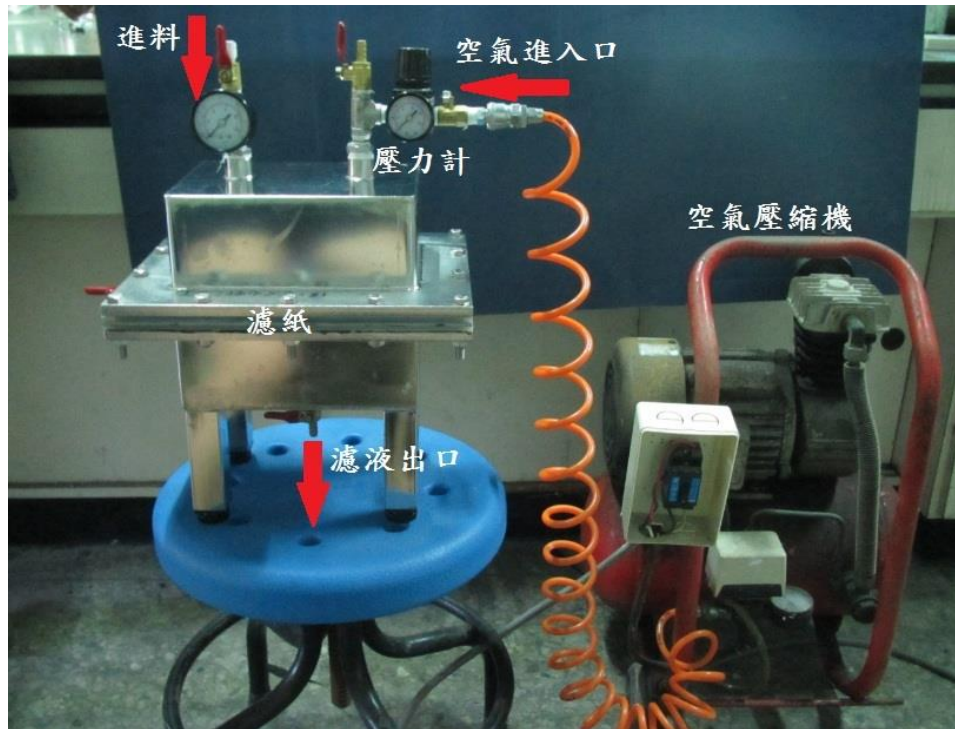


圖 3-7 過濾裝置圖

### 3-4-2-1 震盪效果

超音波震盪為製備巴克紙最重要的步驟之一，藉由震盪改善奈米碳管糾結狀況，以利在之後複材灌料有較好的效果。震盪效果除了受到使用不同溶劑、界面活性劑等影響之外，隨著震盪時間、溫度以及震盪槽內容物的不同，奈米碳管的懸浮量也會有所改變如表 3-2。因此，藉由紫外／可見光譜儀觀察其奈米碳管經震盪後懸浮的濃度隨條件的改變，以獲取較高濃度之碳管懸浮液，使得所使用的溶劑能發揮其最大效益。震盪時間的條件由文獻取得[27]。溫度過低，不利於懸浮。以鐵線圈控溫也會造成懸浮效果不佳，本研究最終選擇製作方式以冷水冰塊控溫 25°C，10 公升懸浮液製作出厚度為 100  $\mu\text{m}$  的巴克

紙。

1. 將配製好的奈米碳管混合液置於超音波震盪器中，以連續震盪的方式進行操作。
2. 以離心（25°C，8000rpm，10min），取得上層懸浮液。
3. 將懸浮液稀釋 20 倍後，測量其吸收值，即能得知奈米碳管的懸浮量。如圖 3-8 所示，根據 Beer-Lambert Law[ 18 ]吸收值(Absorbance)公式如下：

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

其中，

$I_0$  為 incident radiation intensity 入射光強度；

$I$  為 transmitted radiation intensity 透射光強度（energy/cm<sup>2</sup> s）；

$\epsilon$  為 the molar absorption coefficient 摩爾吸收係數（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）。

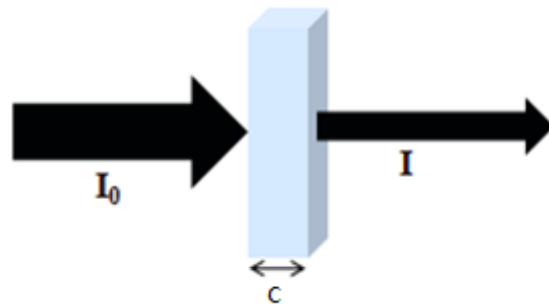


圖 3-8 紫外／可見光示意圖[18]

表 3-2 巴克紙製作方式的選擇

震盪溫度(°C)	10	10	10	20	25
變因	以套管控溫	重複使用NMP，沒有純化以冷水冰塊控溫	以冷水冰塊控溫		
懸浮液用量	5L				10L
吸收峰值(abs.)；稀釋倍數	0.45；20倍	0.75；20倍	1.15；10倍	0.8；20倍	0.8；20倍
巴克紙厚度(μm)	太薄，無法使用	55	50	60	100

### 3-4-3 巴克紙複合材料的製備

在本研究中使用 EM3260、HDDA、TMPTA、NVP、Epoxy Diacrylate 等單體與樹脂，因其具有成本低廉與黏度範圍廣並且好調整等優點。製造複材時先以浸泡滾壓方式熱壓將單體與樹脂混合液填充進入巴克紙孔隙中，再將填有單體及樹脂之巴克紙放入模組中製備複合材料，其操作步驟如下，示意圖請見圖 3-9：

#### 1. 事前準備工作：

- ✓ 裁切巴克紙成數個長條狀（1cm×4cm），以鋁箔紙摺出適中鋁箔盒作為樹脂浸泡巴克紙之器皿。
- ✓ 熱壓機預熱 130°C。

2. 取 6 張裁切好的巴克紙置於鋁盒中，以樹脂混合液浸泡 0.5 小時。

3. 浸泡後取出巴克紙以離型紙包覆，並以輾壓器輾壓(圖 3-10)。

4. 輾壓後，以鑷子取下，依序堆疊於模組上。
5. 把模組放於平鋪鐵氟龍紙的鐵板上，蓋上上蓋。上熱壓機加壓至機台自動跳停，機台無法下壓為止。

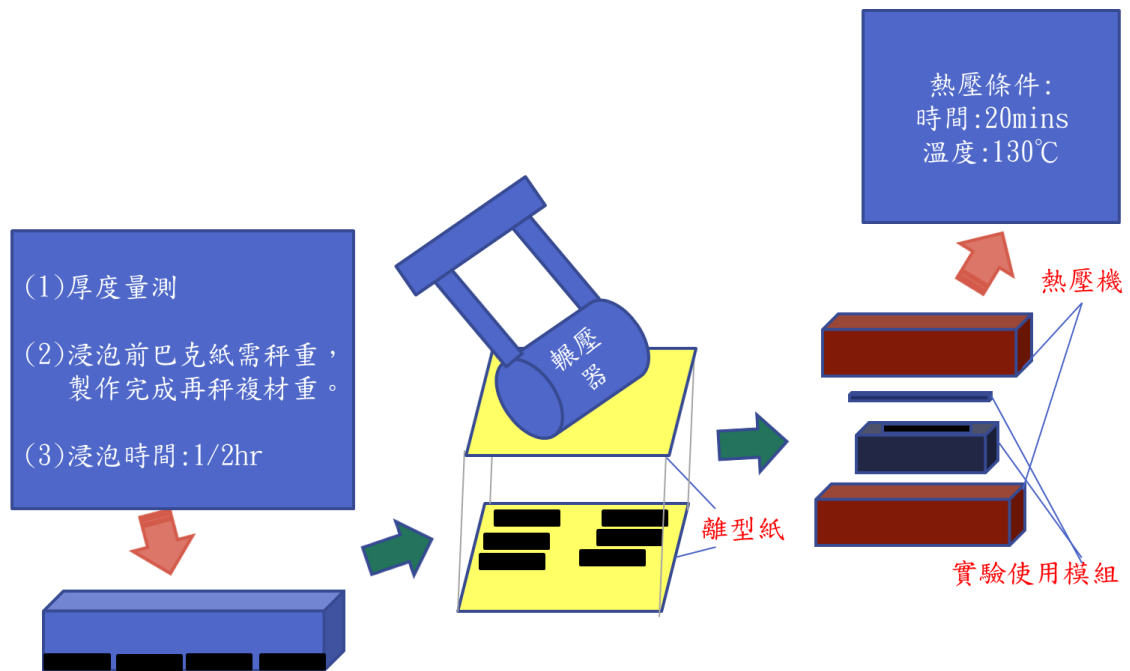


圖 3-9 複材製作流程示意圖

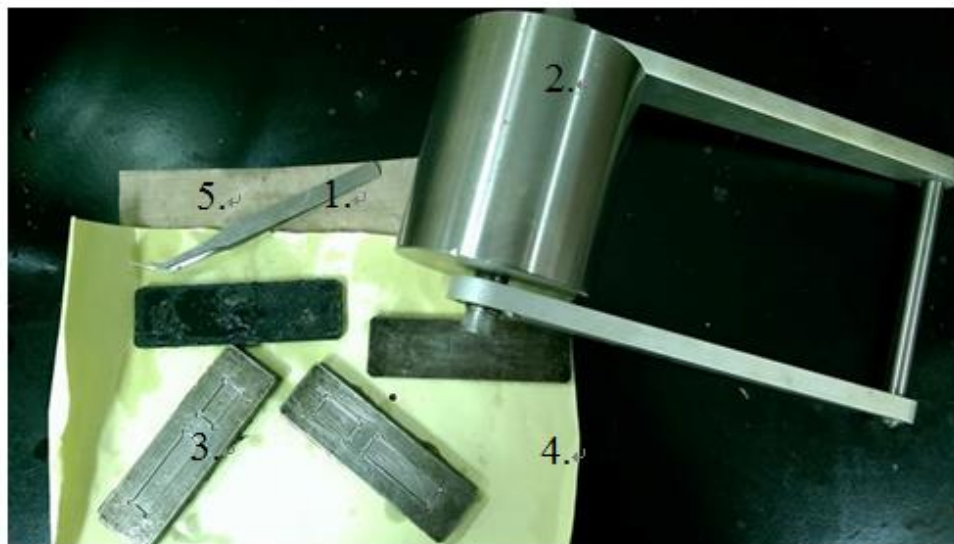


圖 3-10 實驗使用器材:1.鑷子 2.輾壓器 3.模組 4.黃色離型紙 5.鐵氟龍

## 第四章 結果與討論

本章大致分為 4 個部分如下:

- (1)以 SEM 觀察純的巴克紙與硬化後的樹脂，再觀察複材之灌料狀況，並確立複材製作方式與巴克紙浸泡樹脂的時間。
- (2) 黏度測量混合樹脂，並藉此結果了解藥品的使用壽命。
- (3)使用 DSC 觀測混合樹脂反應需要時間與溫度。
- (4)以密度儀量出實際純料與複材的比重，計算理論值再以 TGA 得到的數據佐證探討。
- (5)試片機械強度與拉伸係數以 DMA 測得。

### 4-1SEM 的觀察

#### 4-1-1 複材製作方式的探討

實驗前，為了對巴克紙奈米碳管結構有初步的了解，先觀察未經任何處理的奈米碳管如圖 4-1。在倍率較低的時候，可以看到碳管是一團一團聚集的，再拉高一些倍率的時候會看到一團一團內的碳管是呈現糾結與曲折的。

經由文獻[15]，提供給我們奈米複材製備方式製作複材。先以較簡單的方式，直接把奈米碳管粉末與樹脂以磁石攪拌後熱壓成形，在攪拌的過程會先發現愈攪愈黏稠。樹脂與碳管比例在 5:0.05 的時候攪

拌開始有困難，碳管粉末吸收樹脂的狀況蠻嚴重的。將此法混合好之材料加熱反應完成要卸料的時候就會發現分佈狀況不均請見圖 4-2，料的質地脆而易碎。應該是因為碳管本身分散不均，以磁石攪拌不足以對碳管奈米級分散不均造成的影響。圖 4-2(a)(b)以奈米碳管直接攪拌樹脂得到的正面表面圖，高倍率下，可以看到有少量一根一根的碳管頭；圖(c)(d)以樹脂直接攪拌奈米碳管後硬化所得之複材背面圖，在高倍率的時候會看到樹脂團，分佈不均勻的跡象；圖(e)為整個複材試片；圖(f)為試片斷裂面；圖(g)與圖(h)為同一片的試片，其奈米碳管分布嚴重不均，確定複材製作方式必須改變。

為了解決這樣的情況，於是參照蘇郁雅學姐的複材製作經驗[16]，先做巴克紙再把樹脂導入。將重量比為萬分之二之奈米碳管放入 NMP 震盪 15 小時，再以 5000r.p.m.、10 分鐘的條件離心後取懸浮液。此懸浮液以分光光度儀測量懸浮濃度請見圖 4-3，得到在波長 300nm 左右，吸收峰接近 0.8abs。使用此懸浮液 10 公升，抽氣過濾後可得到 20cm×15cm、厚度約為  $100\pm 5\mu\text{m}$  及孔隙度約為 85vol% 的巴克紙請見圖 4-4,4-5。



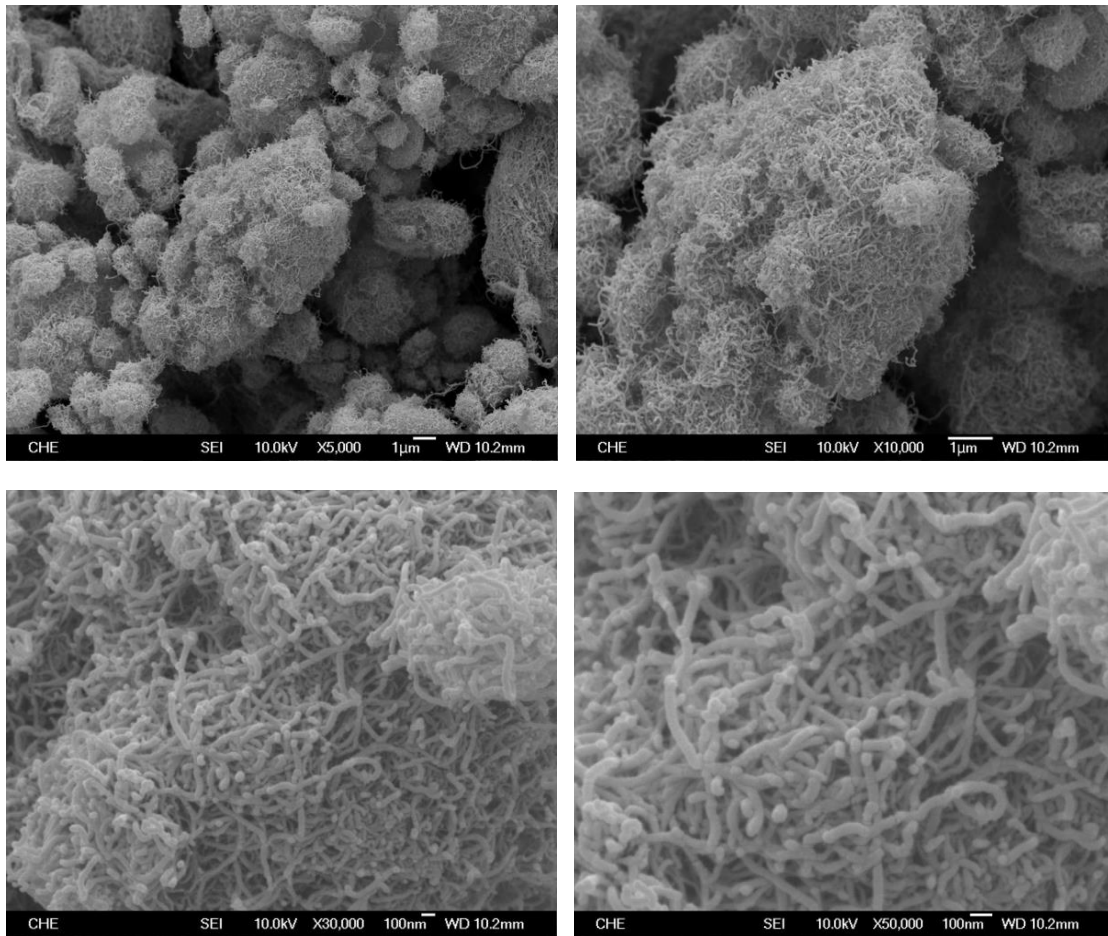


圖 4-1 原始奈米碳管粉末

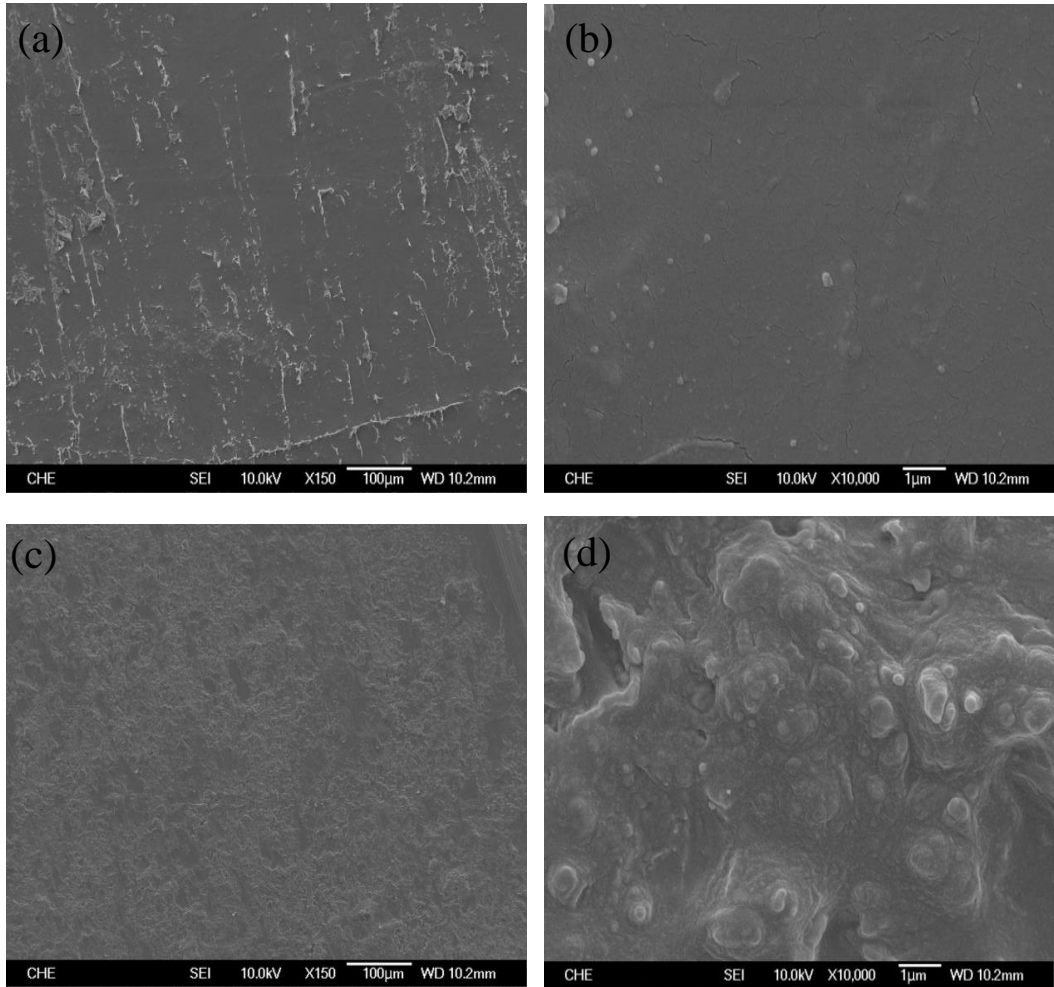


圖 4-2 以奈米碳管直接攪拌樹脂得到的

(a)(b)正面表面圖(c)(d)背面表面圖

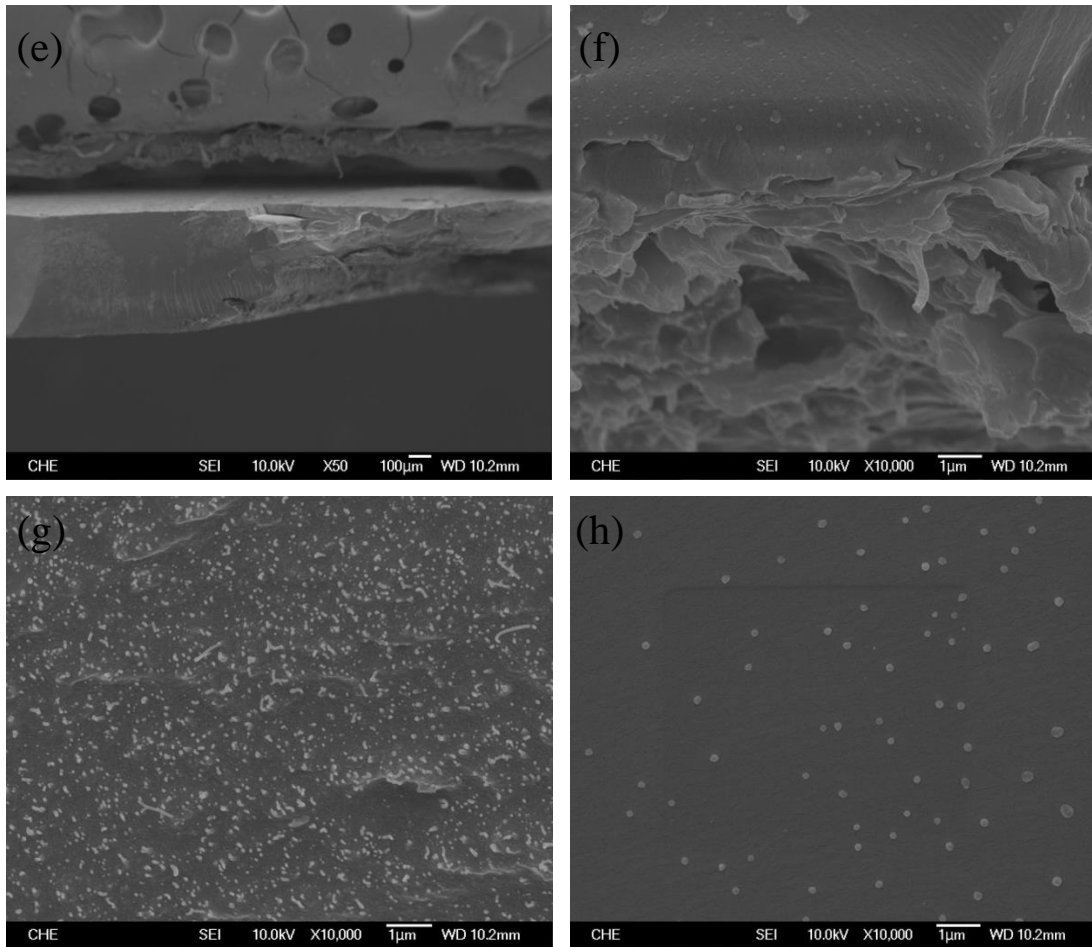


圖 4-2 (e)整個複材試片(f)易碎的試片斷裂面

(g)(h)試片的其他區塊。

連續震盪 15hrs 巴克紙懸浮液 uv

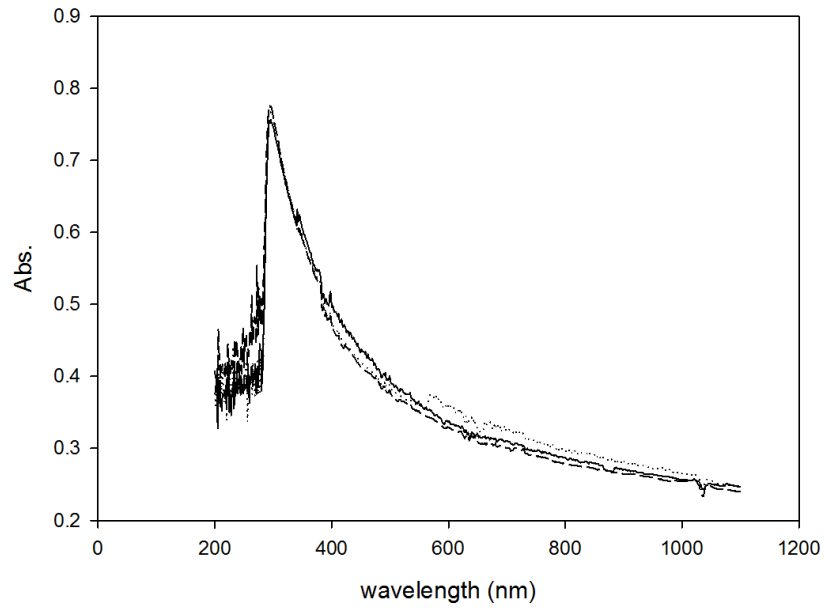


圖 4-3 懸浮液 UV 圖。波長 380nm 左右得到接近 0.8Abs. 的吸收峰



圖 4-4 抽氣過濾後，厚度為  $100\mu\text{m}$  的巴克紙

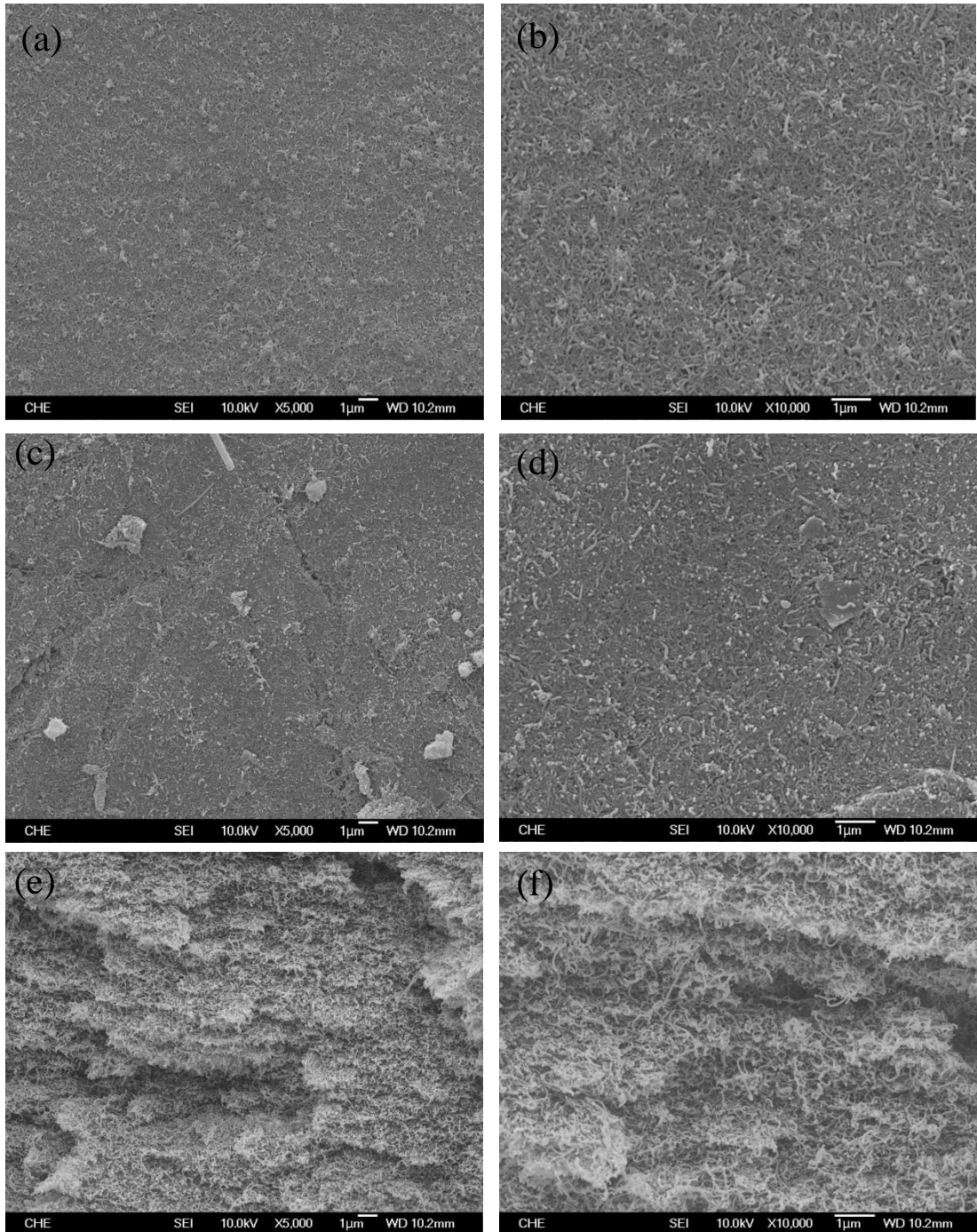


圖 4-5 未經處理的巴克紙

(a)(b)正面；(c)(d)背面；(e)(f)斷面

#### 4-1-2 複材製作方式的選擇

首先探討熱壓方式是否與巴克紙奈米碳管的結合。做法上是先將巴克紙浸泡樹脂 3 小時後加以輾壓。再以下列兩種熱壓方式進行加熱硬化，並觀察不同熱壓方式對成品的影響：

##### 方法 1:

反應前經過浸泡與輾壓，加熱反應過程中不再另外施壓，所得之複材請見圖 4-6，圖上顯而易見的是只經過浸泡三小時與輾壓，其實就已經足夠讓樹脂分布在巴克紙上的碳管之間，加熱過程熱壓不是必須。只是，反應過程中如果少了熱壓這個步驟，會造成巴克紙的頂層和底層有大量的樹脂，也會造成試片凹凸不平。

##### 方法 2:

反應前浸泡與輾壓，以熱壓機熱壓直到反應完成所得之複材請見圖 4-7。浸泡輾壓後，反應過程以熱壓完成。圖 4-7 呈現方法 2 所製作出的複材，形狀較為固定且在頂層與底層不會留有大量之樹脂；但是可以看到兩張巴克紙間有一層樹脂層，這會影響到複材的機械性質。雖然如此，本研究仍選擇方法 2 進行後續複材製作，為在製作時須減少巴克紙間之樹脂層的厚度。

改善後的方法是讓堆疊巴克紙厚度稍高於模深，也就是先讓巴克紙堆疊至  $620\ \mu\text{m}$  厚度，約莫需 6 張巴克紙，然後浸泡樹脂輾壓再熱

壓如圖 4-8。如此做出的複材可以從圖上看到樹脂層明顯縮小，樹脂滲入巴克紙內的狀況也是良好的。

為了瞭解浸泡時間對於樹脂滲透入巴克紙縫隙的程度影響。本試驗以固定溫度為 130°C，改變浸泡時間分別為:半小時、五小時及七小時。樹脂滲入巴克紙狀況，分別顯示在圖 4-8、4-9 與 4-10。這三張圖上相似度頗高，因此判定巴克紙浸泡樹脂半小時和 7 小時的浸泡效果沒有太大的差異，決定浸泡時間固定為半小時。

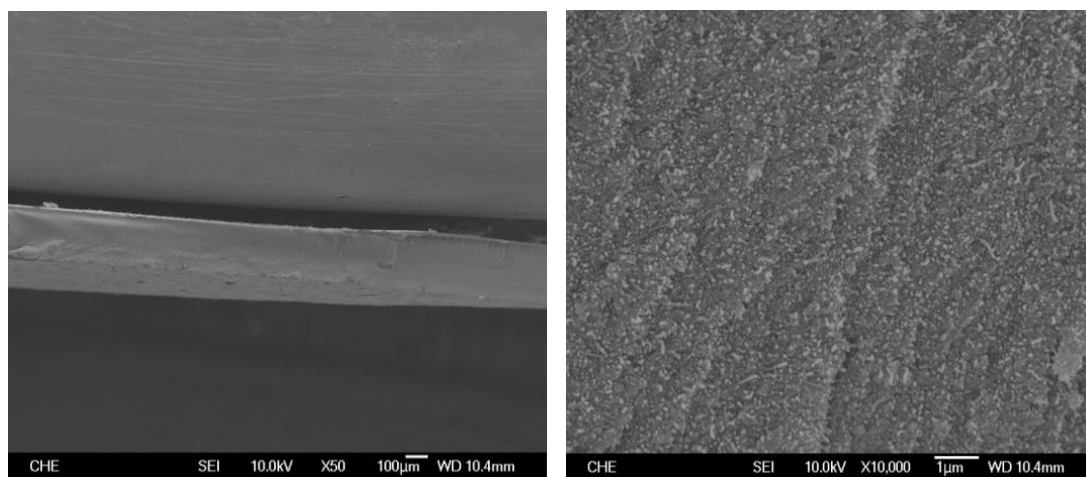


圖 4-6 經過浸泡三小時與輾壓

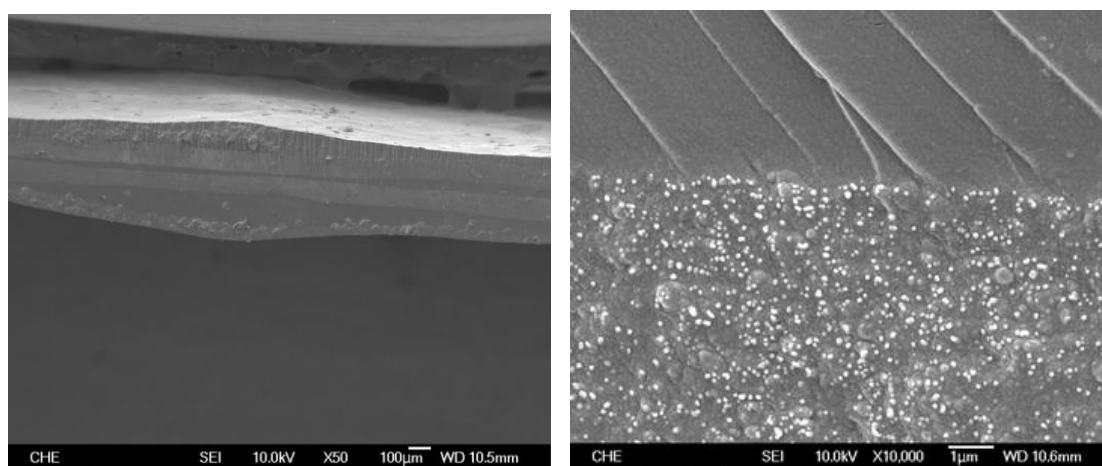


圖 4-7 巴克紙間的樹脂層

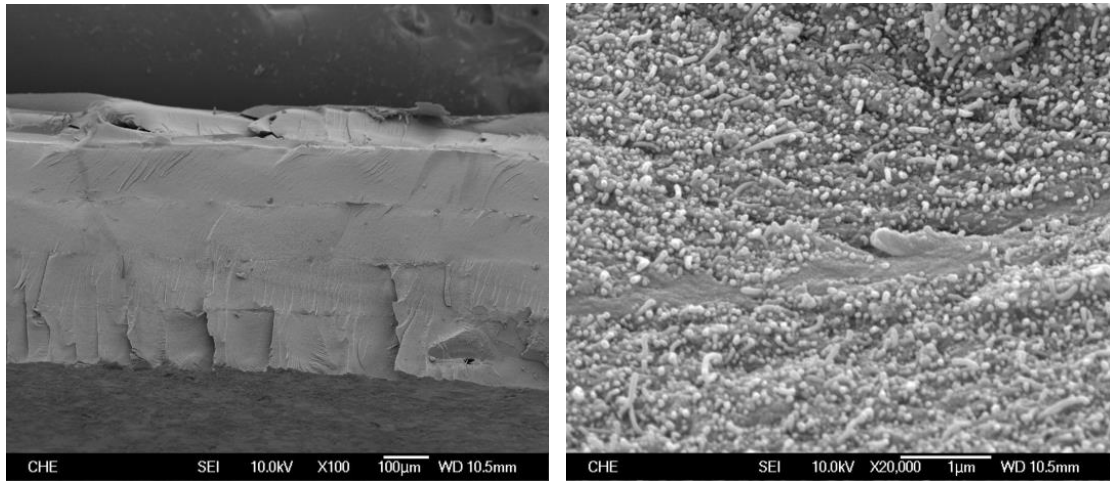


圖 4-8 良好複材的灌料情形

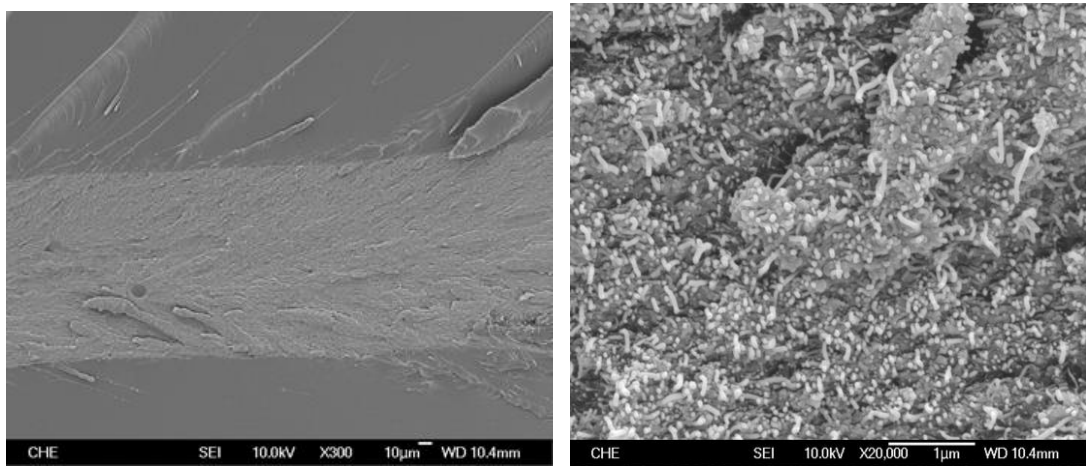


圖 4-9 樹脂浸泡時間為半小時，輾壓後熱壓完成反應試片

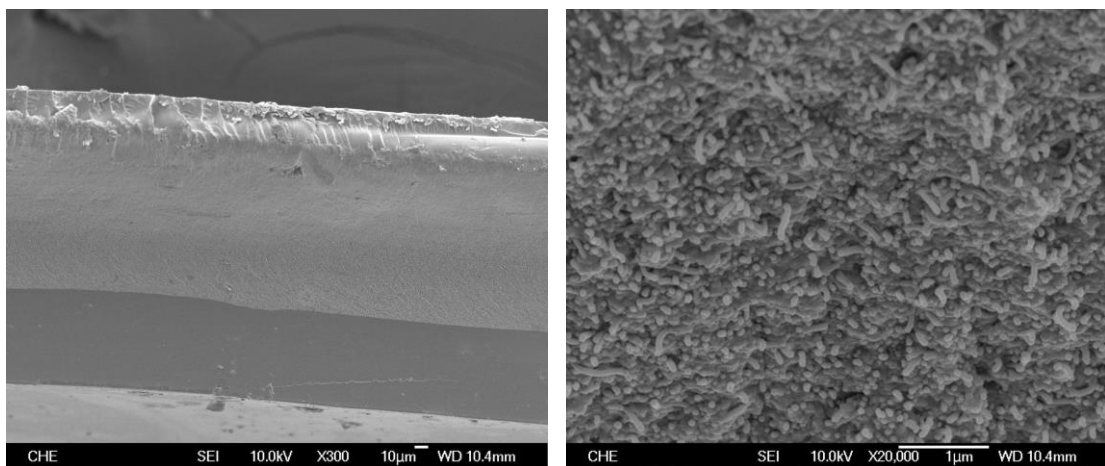


圖 4-10 樹脂浸泡時間 5 小時，輾壓後熱壓完成反應試片



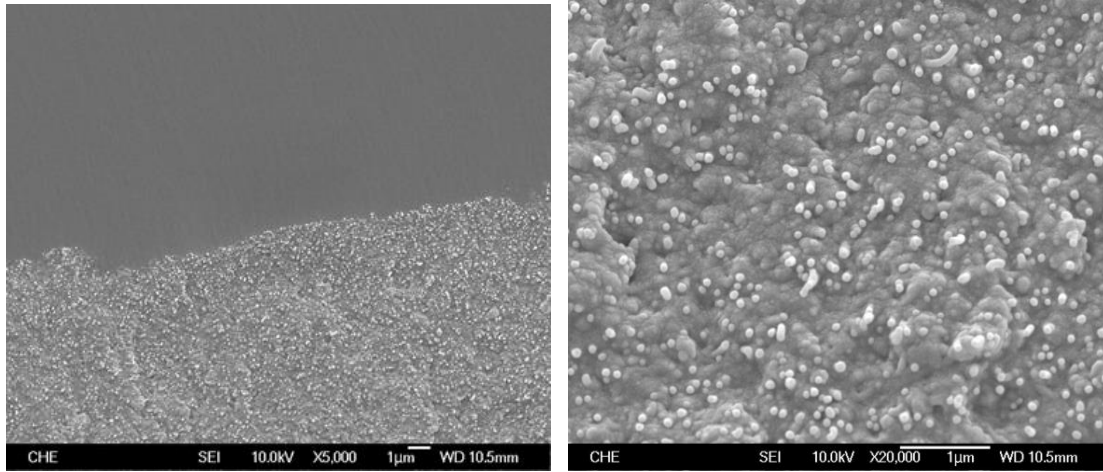


圖 4-11 樹脂浸泡時間為 7 小時，輾壓後熱壓完成反應試片

#### 4-1-3 添加 NVP 對複材灌料 SEM 的影響

這一節，主要比較添加 NVP 的有無對於灌料結果是否造成影響，因為本研究添加 NVP 來探討它是否有助於樹脂混合液與巴克紙的親和性。從圖 4-12~4-15，是將有無添加 NVP 製得的複材 SEM 圖並列，以觀察 NVP 的影響。從圖中可看出無論有無添加 NVP，巴克紙中的樹脂分布情形均良好。

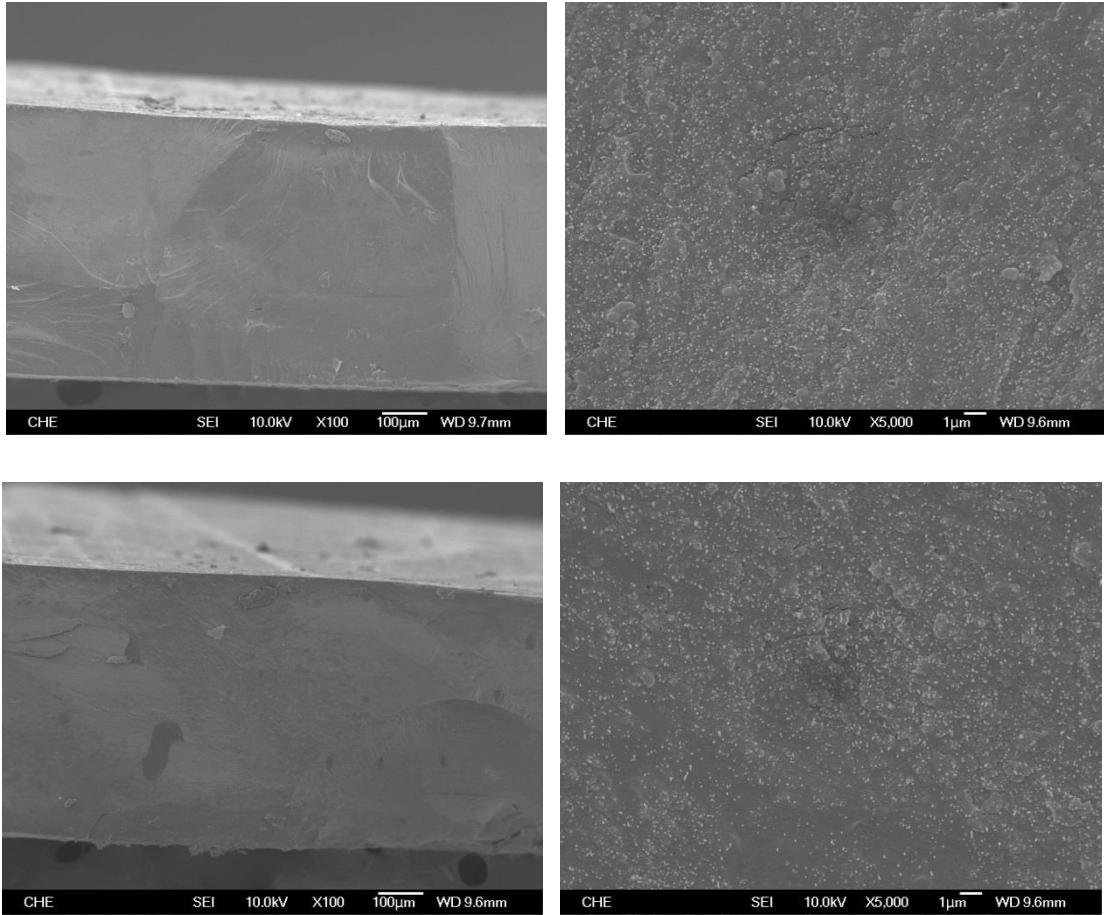


圖 4-12 SEM 圖:(上)複材 23；(下)複材 23+N

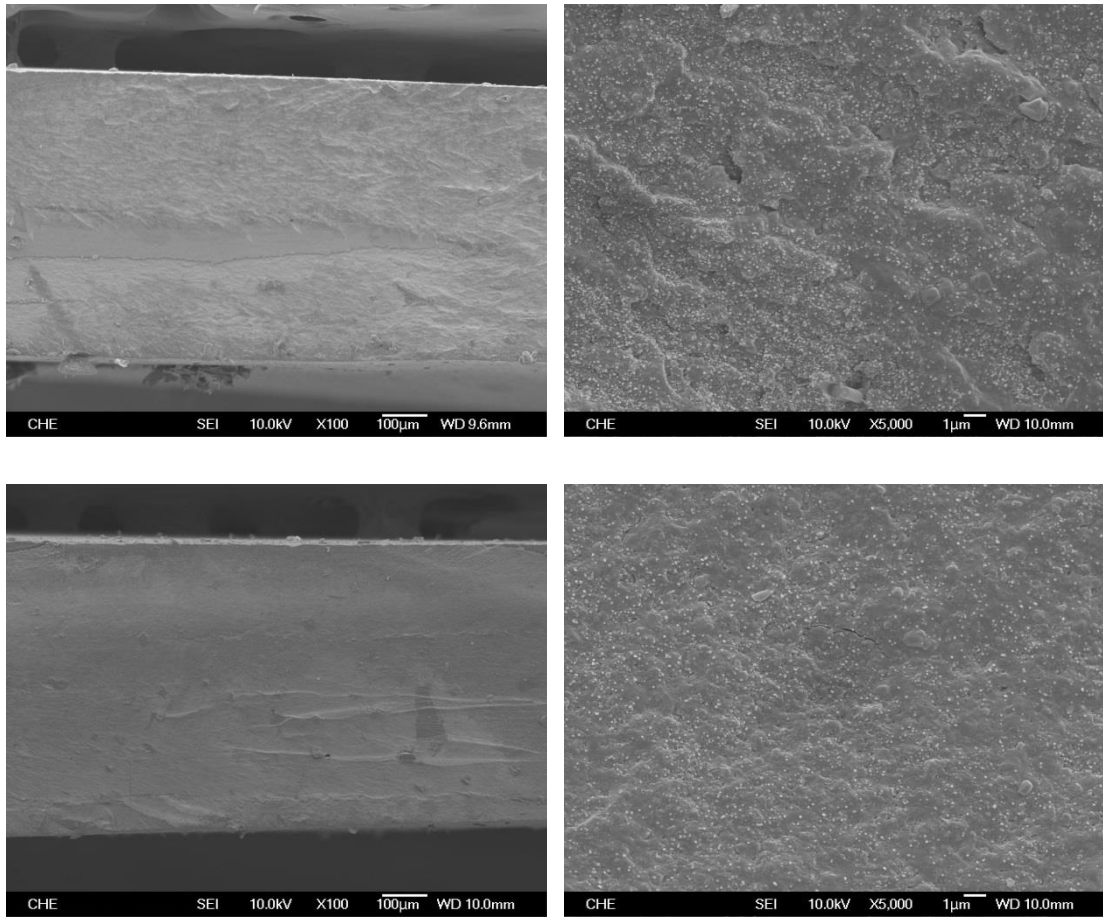


圖 4-13 SEM 圖:(上)複材 46；(下)複材 46+N

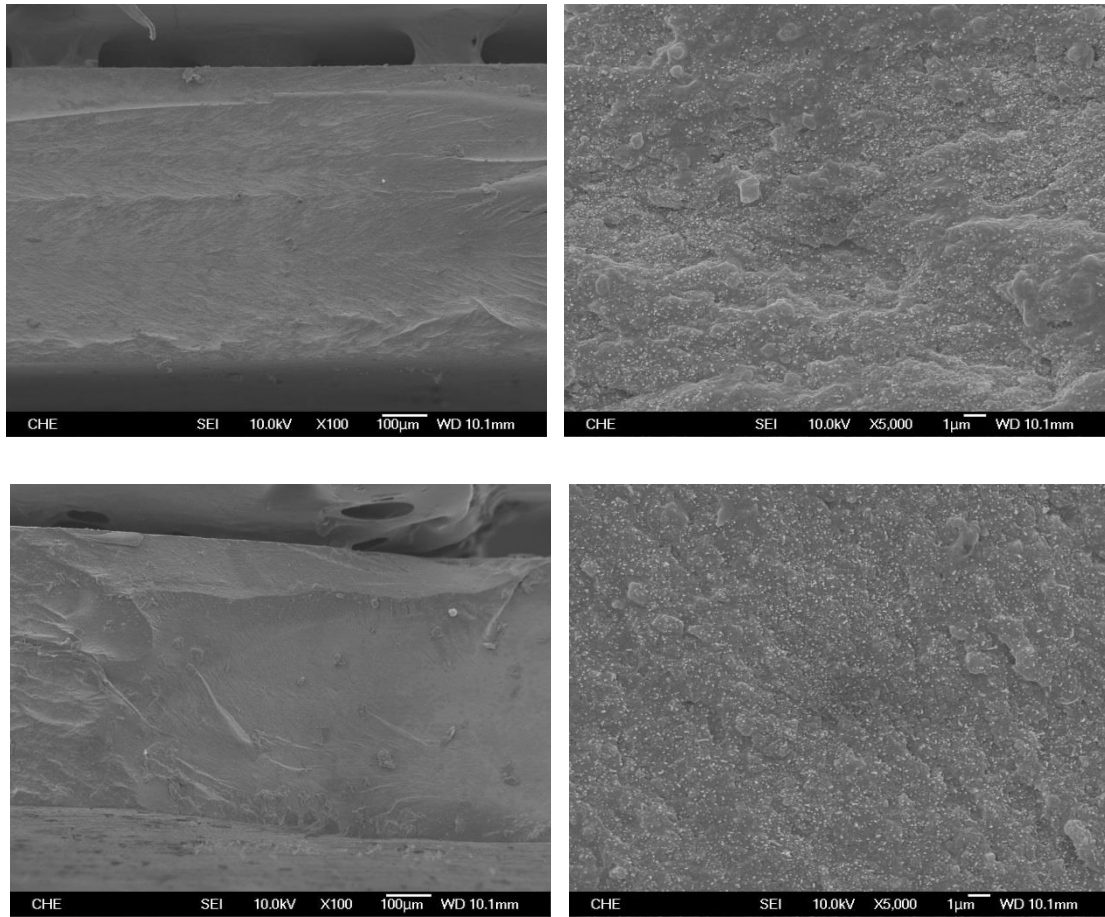


圖 4-14 SEM 圖:(上)複材 69；(下)複材 69+N

## 4-2 混合樹脂黏度與穩定性

巴克紙中的孔洞尺寸為 100-200nm [ 15 ]，因此高分子黏度若太高便很難將其填充至孔隙中。於是，藉由黏度測試來了解樹脂導入巴克紙的能力。本研究中，所使用樹脂 69 為黏度最高的樹脂，如果此樹脂滲入巴克紙沒有困難，則另外兩支黏度較低的混合樹脂也不會有阻礙。

圖 4-15 上，可以看到以混合樹脂中黏度最高的樹脂 69，最初配製完成的時候黏度是在 450cp，藥品配製好的第 7 天可以看到樹脂 69 的黏度提升到了 500cp。樹脂 46 在配製完成的當天黏度則是 280cp，藥品配製完成的第 7 天則是上升至 325cp。這證明在室溫靜置下，本研究中使用藥品對於光和溫度敏感性偏高，樹脂會進行聚合反應。為了方便操作與複材製作的可靠性，即使無論肉眼有沒有看出異狀，本研究使用之樹脂混合液皆在藥品配製完成的 5 小時之內使用完畢。

為了更清楚掌握藥品壽命，配成 20g 壓克力樹脂混合液放入瓶中並將瓶子以鋁箔紙包覆於室溫觀察，觀測方式示意圖請見圖 4-16。圖上可見為：①空氣層、②液體層及③固體層。②液體層表示混合樹脂層反應狀態不明顯，肉眼無法直接判定。③固體層表示混合樹脂已經開始交聯成型。圖 4-17 與 4-18，樹脂混合液由左而右為樹脂 23、樹脂 46 及樹脂 69。圖 4-17 是沒有加 NVP 的藥品觀測，8 小時的時候，

樹脂 69 已經聚合成肉眼可觀察到的塊狀。11 小時的時候樹脂 23 與樹脂 46 尚未出現塊狀，直到 23 小時才聚合成形。圖 4-18 加了 NVP 之後，7 小時之內沒有明顯的差異，但是到了 14 個小時的時候，會看到藥品已經產生反應。兩張圖的共通點是 3260 所佔總重量比例越多的時候，自行反應成塊狀的體積越大。圖 4-19 添加 NVP 置於常溫下，經過兩個月反應圖，圖上可以看到無論是哪一個配比的樹脂，只要靜置時間足夠，皆會自行反應成塊，幾乎沒有殘餘的未完全反應樹脂可以被滴管抽取。圖 4-20，將各支藥品添加 BPO 觀測穩定性，圖上可以看到：藥品配製完成後，靜置兩天，3260 以及 221+621 或許因為藥品黏度較高的關係，開始反應成塊。圖 4-21，靜置四天之後，221 也完成反應，沒有殘餘樹脂，添加 NVP 者則是沒有明顯變化。

此試驗所得的結論為：樹脂混合液藥品必須盡早使用，因此本研究中每次實驗都是控制在 5 小時之內完成試片的製作。

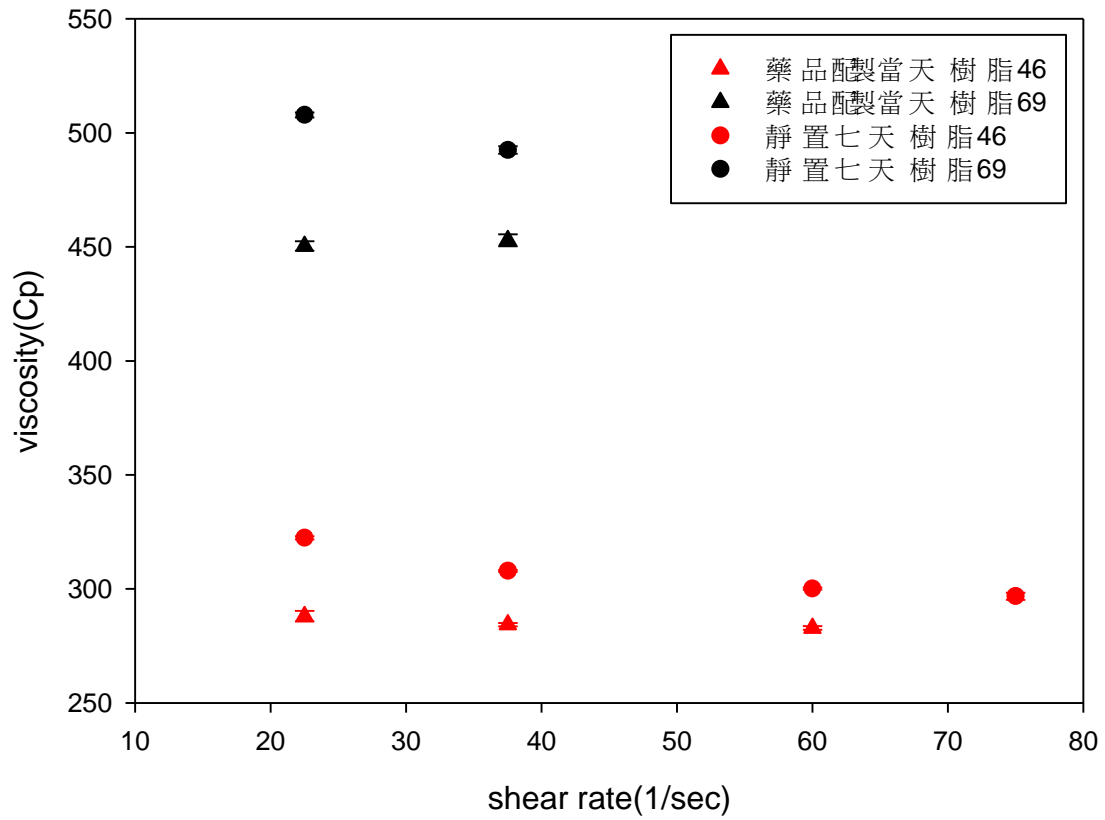


圖 4-15 不同比例樹脂的黏度與時間關係圖

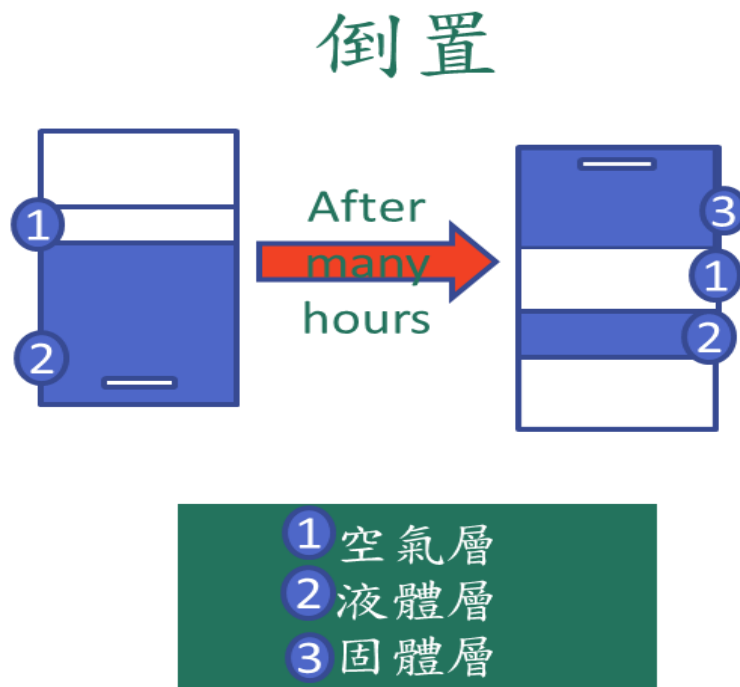


圖 4-16 藥品穩定性觀測示意圖

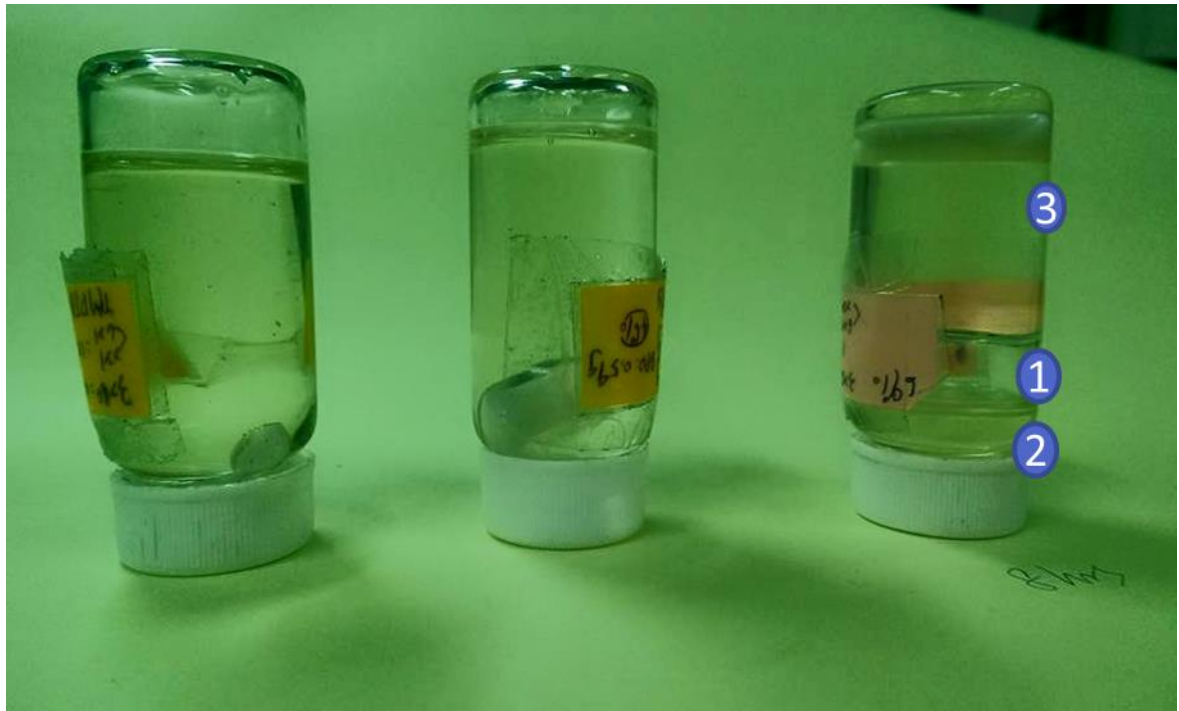
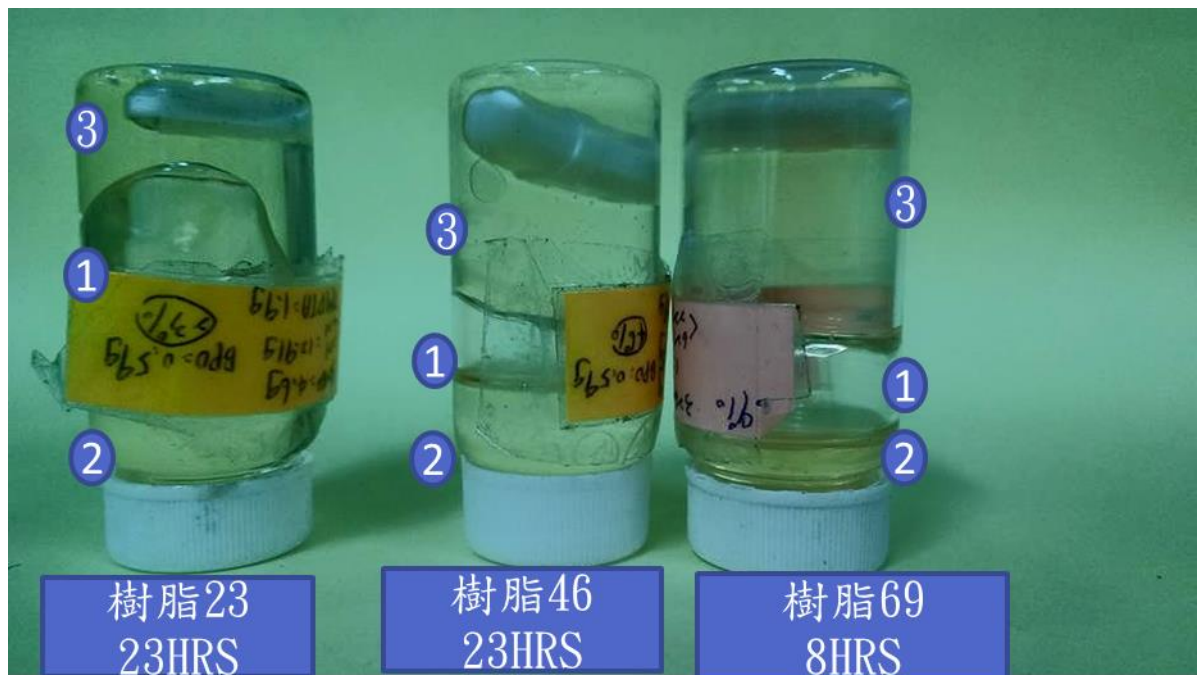


圖 4-17 未加 NVP 藥品反應圖，

8 小時靜置之後，樹脂 69 率先聚合成塊(上圖)；

11 小時樹脂 23 與樹脂 46 尚未出現明顯反應，

23 小時之後出現塊狀(下圖)





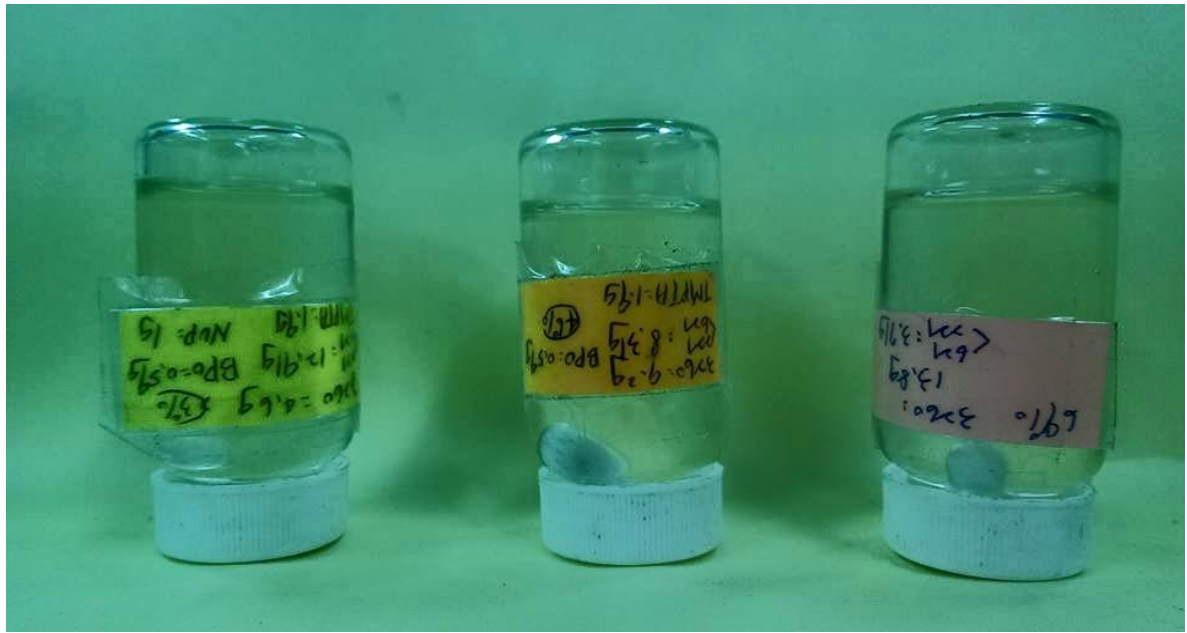
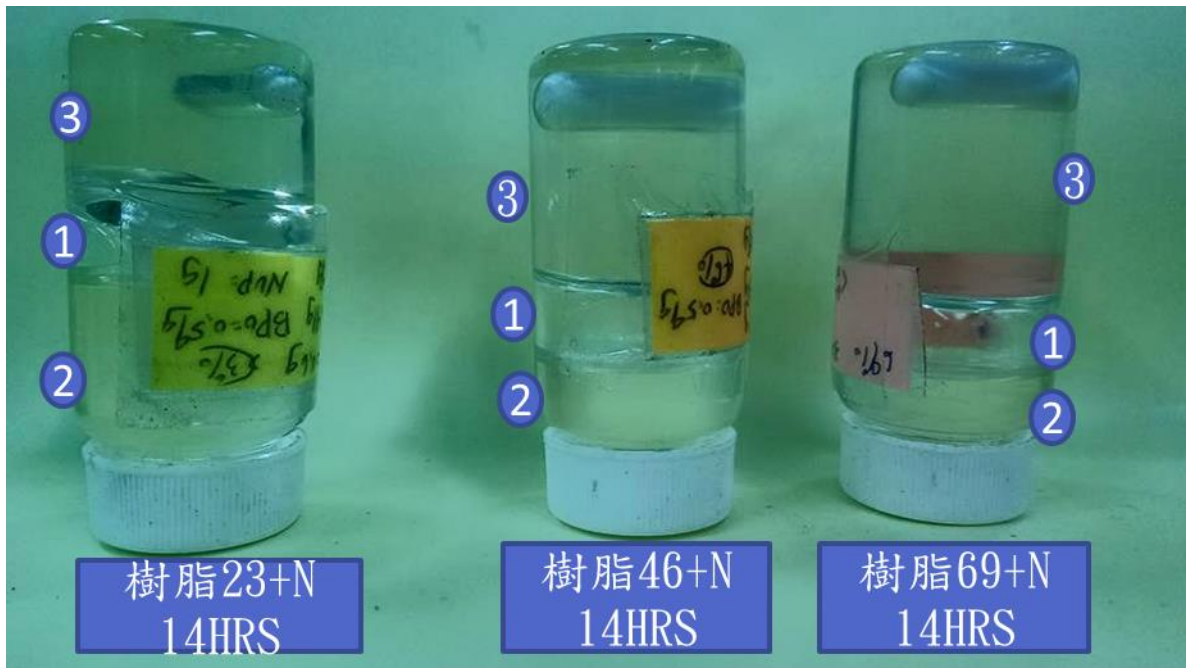


圖 4-18 添加 NVP，7 小時之內肉眼無法觀察到(上圖)，

14 小時有感反應圖(下圖)



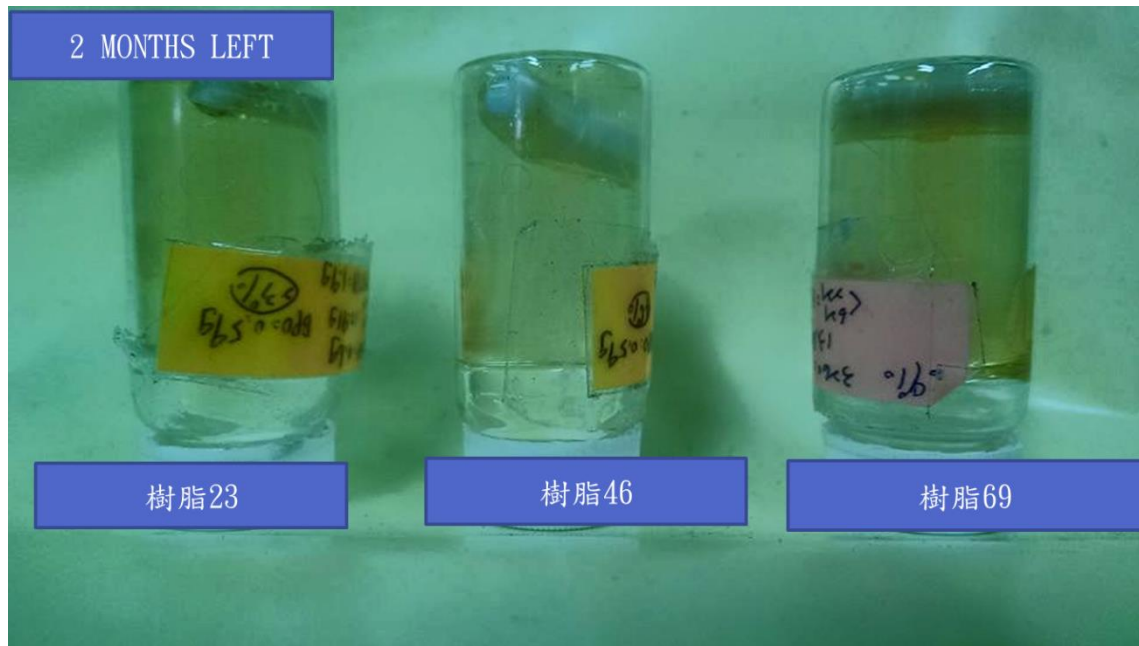


圖 4-19 添加 NVP 置於常溫下，經過兩個月反應圖

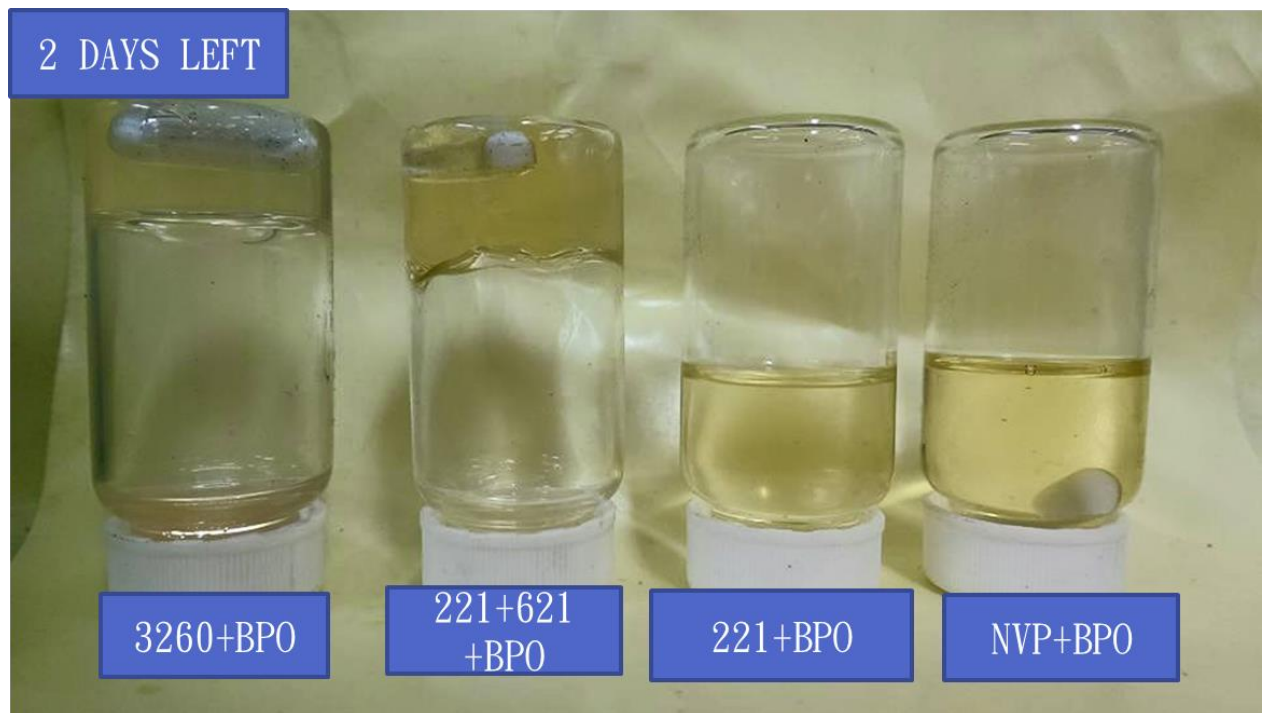


圖 4-20 將各之藥品分別添加 BPO 再次進行穩定性測試，經過兩天只有 3260 與 221+621 的樹脂開始反應成塊

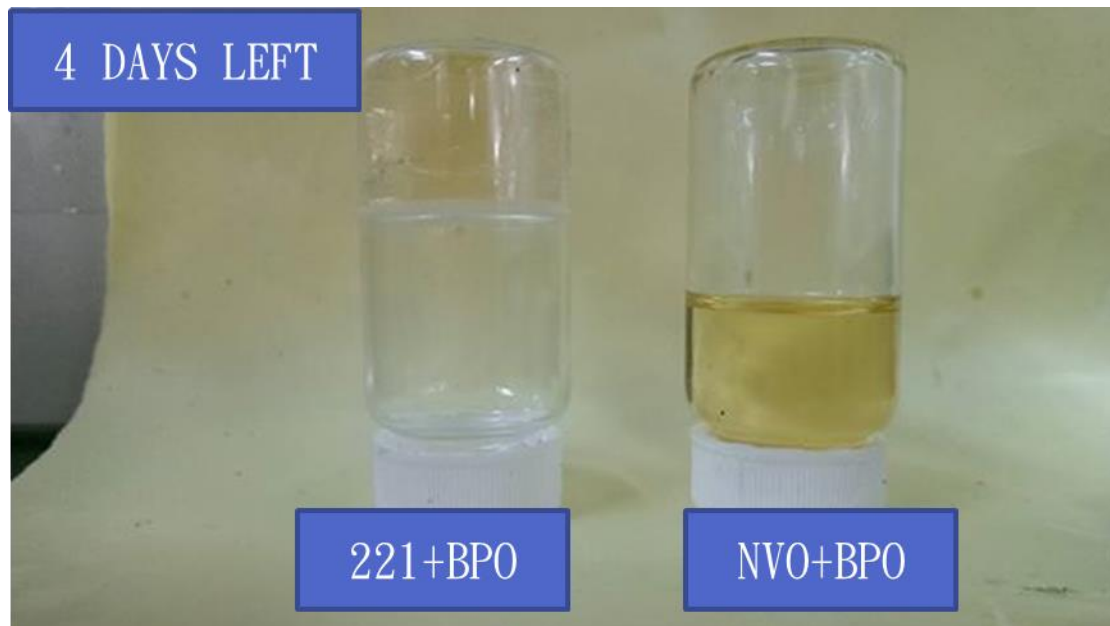


圖 4-21 將各之藥品分別添加 BPO 再次進行穩定性測試，經過四天，  
221 的樹脂反應成塊沒有殘餘樹脂

### 4-3 樹脂靜置時間對 DSC 反應放熱的影響

承接 4-2 穩定性的測試，以 DSC 測得配製完成後靜置兩天後和六天後混合樹脂液定溫反應之放熱情形。圖 4-22 與 4-23，比較不同比例樹脂配製完成後，經過同樣靜置天數後在 DSC 恆溫放熱情況。這 DSC 試驗的升溫程序是：第一分鐘溫度維持 50°C，再以每分鐘 40°C 升溫至 150°C，然後就此持溫。兩張圖上可以看出本研究使用的樹脂混合液反應的時候曲線會出現三個較大的放熱峰。經過靜置同樣時間之後，隨著 3260 含量的不同，三個峰之間的位置會改變。共通點是放熱峰皆出現往前移甚至連在一起的現象。是因為在三到六天之間部分藥品仍繼續反應，造成部分峰值提前的現象。換句話說，此現象

一方面可以解釋為隨著靜置時間與溫度藥品已自行交聯，於是，在第六天反應放熱峰明顯的不同；另一方面是因為部分開始反應，以致於藥品的分散均勻度不佳。另一個可以在這兩張圖上得到的參考訊息是：在 150°C 恆溫條件下，其實 6 分鐘就足以讓複材試片聚合反應完成，因為可以明顯看出 6 分鐘以後不再有任何放熱峰。從升溫程序推算可知：大概在試驗開始後 2 分鐘溫度約在 70°C，而這時間也是熱流曲線開始下滑的時候，也吻合 BPO 被迅速分解引發聚合的溫度。

圖 4-24~4-26 是使用和圖 4-22 與圖 4-23 同樣的數據以不同的方式呈現，所以升溫程序同樣是：第一分鐘溫度維持 50°C，再以每分鐘 40°C 升溫至 150°C，然後就此持溫。把相同樹脂經過不同靜置時間疊圖，圖上可以更清楚看出樹脂個別存在自己的趨勢，隨著藥品靜置時間越久峰值分得越清晰，反應峰出現的時間提早，也同 4-22 與 4-23 的解釋方式一樣，認為是部分藥品已經自行反應。

掌握藥品穩定性之後，本研究利用 DSC 尋找反應溫度與時間的最適條件，其結果請見圖 4-27。實驗升溫及持溫程序如下：第一分鐘溫度維持 50°C，再以每分鐘 40°C 升溫至最後要持溫的溫度。本研究以 3260 含量為 46% 的樹脂做試驗以找出適宜反應的溫度條件與時間。圖上反應熱曲線大致可以分成兩種：① 130°C 與 150°C 反應時間約莫 4.5 分鐘，然後曲線即拉平，可視為不再反應。② 在 170°C 以上的

反應曲線定性上非常類似，可能是持溫於較高的溫度，4.5 分鐘之後均出現一個新的峰值。從這張圖得到這些參考條件之後，進行實際操作製作試片，會發現本研究中使用藥品因為實驗反應溫度到 170°C 太高，導致試片過氧化。

如圖 4-28 與圖 4-29，分別是複材 46 與樹脂 46 讓 DSC 模擬熱壓機的升溫程序做測試。因為熱壓機實際操作僅有一個設定溫度的選項，本研究是利用紅外線測溫槍實際測到各要求持溫溫度的升溫曲線，而用 DSC 去盡力模擬。升溫程序分為六階段。對五種不同的持溫操作而言，起始溫度均為 30°C 以模擬試溫、維持一分鐘後，以每分鐘 140°C 的升溫速率到達 100°C。此後的升溫與持溫程序稍有不同，詳情請見表 4-1。從 DSC 提供的資訊顯示，無論持溫的溫度高低，也無論是複材或樹脂，升溫的前 3 分鐘藥品都將近反應完成了。這樣的結果是因為升溫速度的設定較圖 4-27 恆溫反應時候快，放峰值也就提早並集中在前 3 分鐘。但在熱壓機上進行實際操作，由於熱傳的阻力較 DSC 的鋁盤大，預計實際所需時間比較長。此外，過於高溫時需考量氧化的發生，溫度選擇就決定以 130°C 與 160°C 為硬化溫度進行探討。

圖 4-29 所顯現的純料的反應時間與硬化溫度關係中可以看出，不同硬化溫度下，起始的熱流曲線皆相近，也較規則，最大峰值一致

得落在相近的位置。與複材的模擬熱壓機硬化 DSC 圖，即圖 4-28 相比，可以看出複材的放熱規模較小與放熱峰尖的位置較晚出現，這說明巴克紙的碳管對於樹脂聚合有一定的影響。

為了釐清個樹脂間的波峰呈現位置。本部分實驗條件為模擬熱壓機升溫速率，以個別樹脂含量為 97.05% 及 BPO 用量 2.95% 混合均勻所得之液體做 DSC 測試的。圖 4-30 為樹脂 46 與所有樹脂的 DSC 測試結果，圖 4-30~4-35 則是樹脂 46 與個別單體的比較圖。

從這些圖上可以看出每個個別樹脂都出現 3 個明顯的峰，第一個峰是複合峰，出現時間約是 1.5 分鐘、第二個出現時間約在 1.8 分鐘與第三個出現時間約在 2.5 分鐘。第一個峰上其實有兩個小峰，對 3260 而言，後面的這一個比較尖，其他樹脂則較平緩。第二個峰是所有曲線都有的，且是最大的放熱峰，因此認為是每種樹脂的反應速率大致相同。第三個峰也是放熱峰 221 的放熱峰最明顯，NVP 與 3260 次之，而 621 並不明顯，而 221 與 621 均勻混合後的 3 個峰即消失。從這些分析可以得知若要從 DSC 的測試中得知個別樹脂的差異，只能從第 3 個峰來著手。

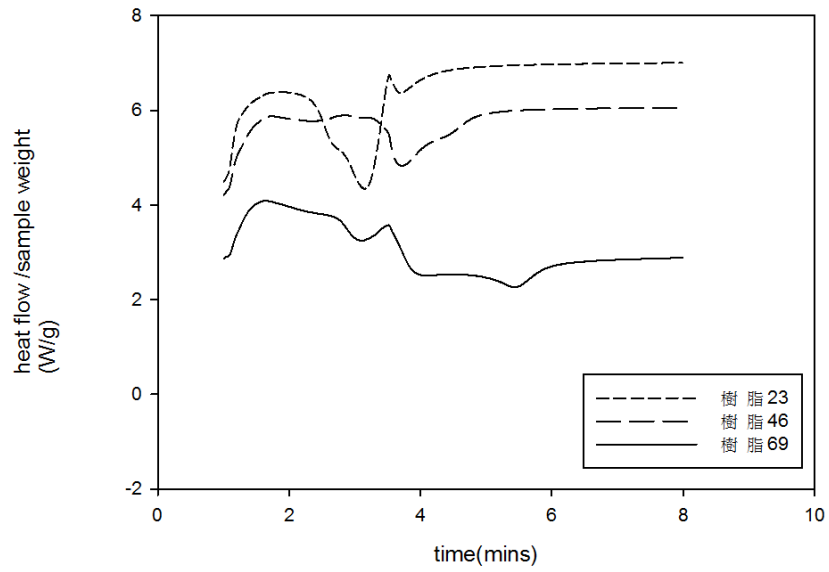


圖 4-22 不同比例樹脂配製完成兩天後 DSC 圖，複材製作恆溫 150°C

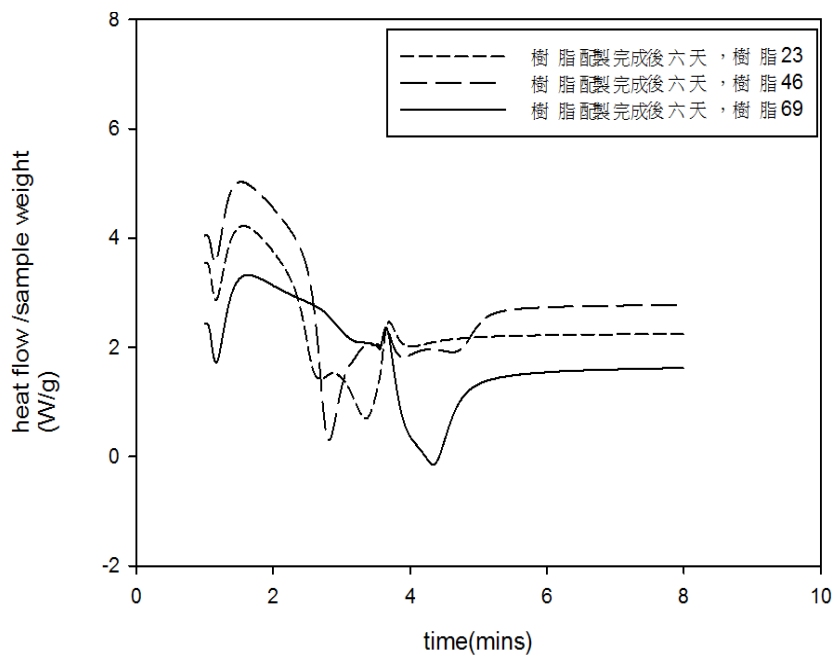


圖 4-23 不同比例樹脂配製完成六天後 DSC 圖，複材製作恆溫 150°C

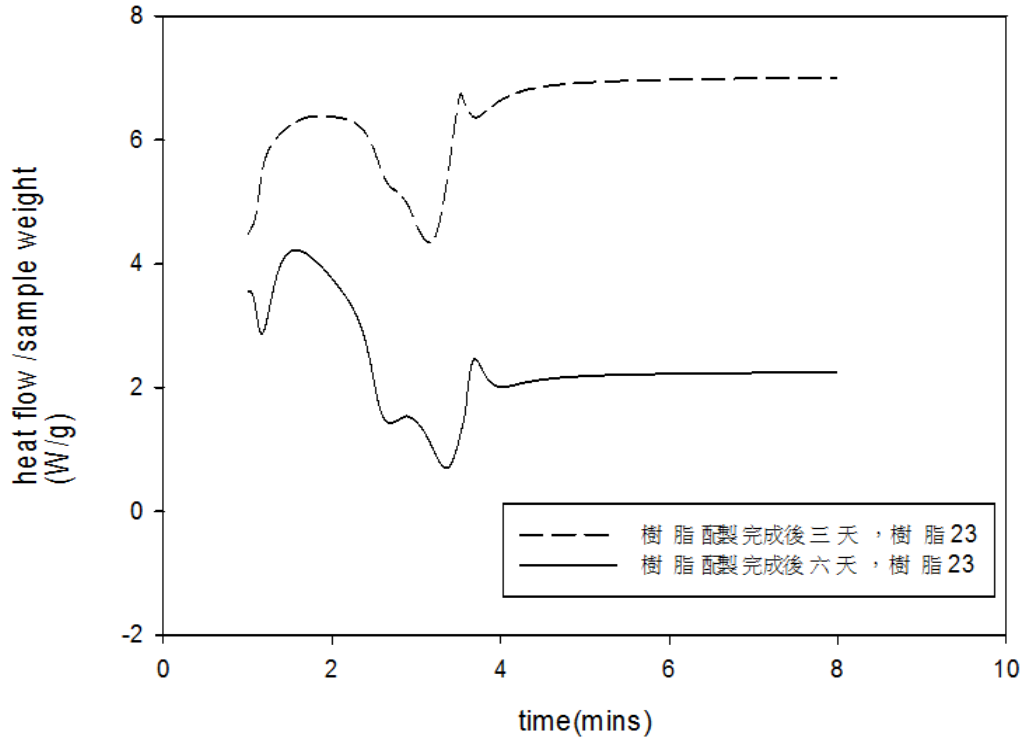


圖 4-24 樹脂 23 常溫靜置 3 天與 6 天 DSC 製作複材恆溫 150°C 比較圖

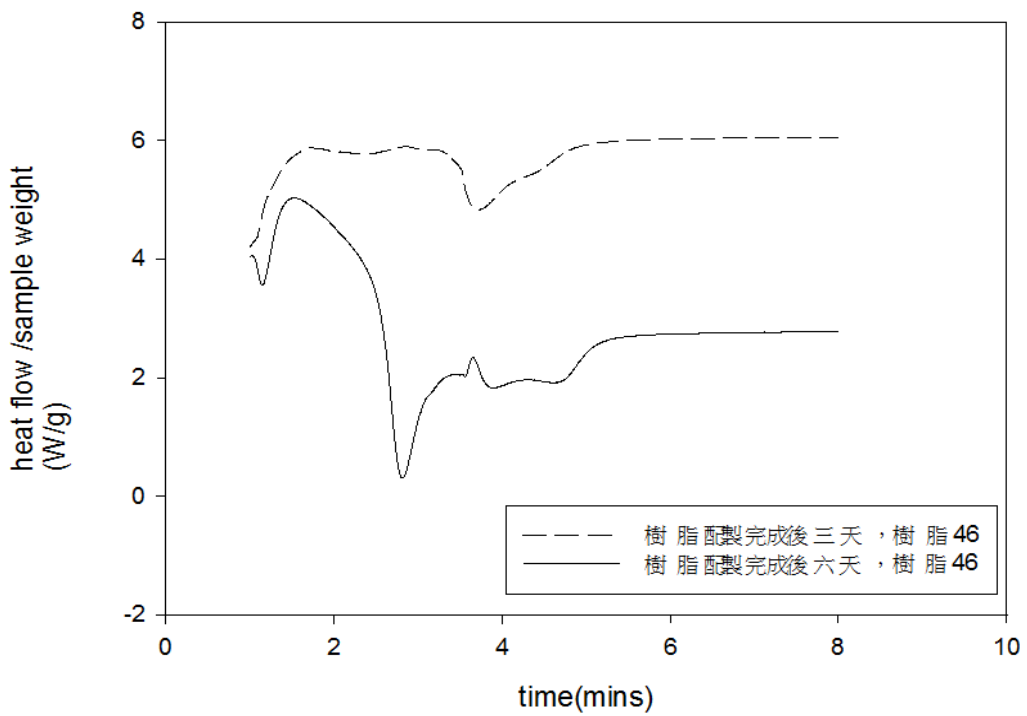


圖 4-25 樹脂 46 常溫靜置 3 天與 6 天 DSC 製作複材恆溫 150°C 比較圖



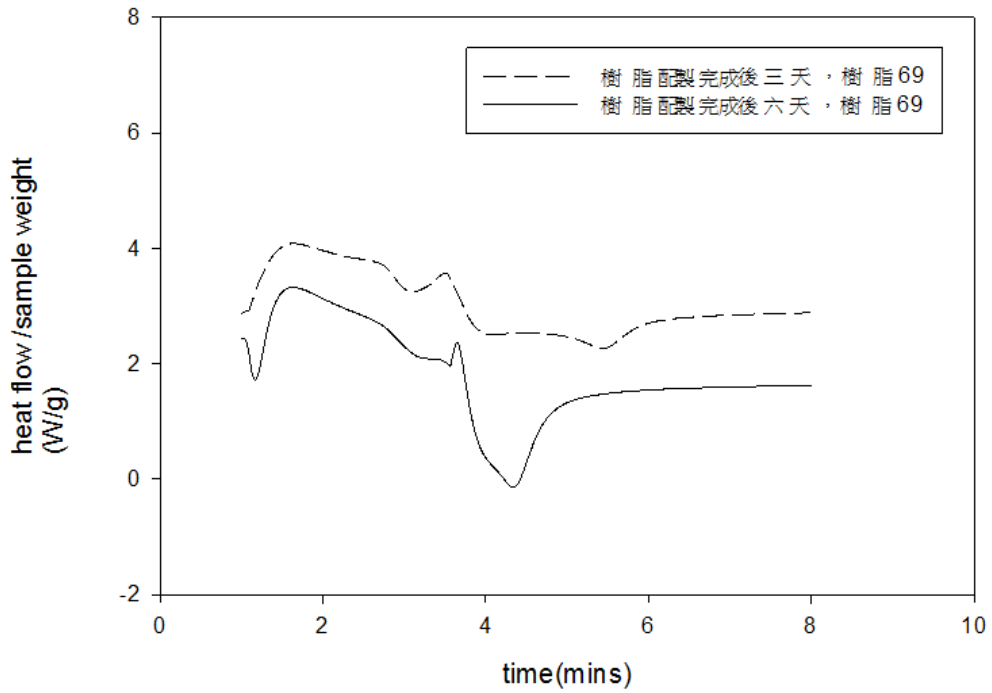


圖 4-26 樹脂 69 常溫靜置 3 天與 6 天 DSC 製作複材恆溫 150°C 比較圖

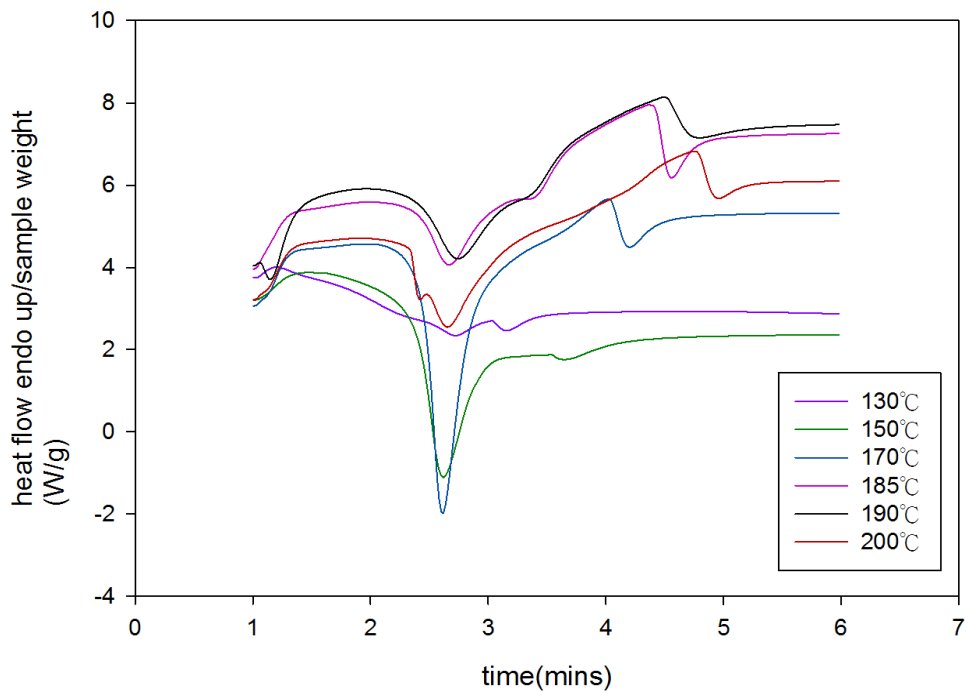


圖 4-27 以樹脂 46 恆溫條件下硬化之 DSC 圖

表 4-1 模擬熱壓機升溫階段表

溫度\階段	I	II	III	IV	V	VI
130°C	Hold for 1min, at 30°C	30→100°C 140°C/min	100→110°C 10°C/min	110→120°C 1.5°C/min	120→130°C 0.5°C/min	Hold for 5 min, at 130°C
140°C			100→120°C 20°C/min	120→130°C 2.3°C/min	130→140°C 0.6°C/min	Hold for 5 min, at 140°C
150°C			100→130°C 30°C/min	130→140°C 3.3°C/min	140→150°C 0.66°C/min	Hold for 5 min, at 150°C
160°C			100→130°C 30°C/min	130→140°C 3.3°C/min	140→160°C 1.33°C/min	Hold for 5 min, at 160°C
170°C			100→140°C 40°C/min	140→160°C 15°C/min	160→170°C 1°C/min	Hold for 5 min, at 170°C

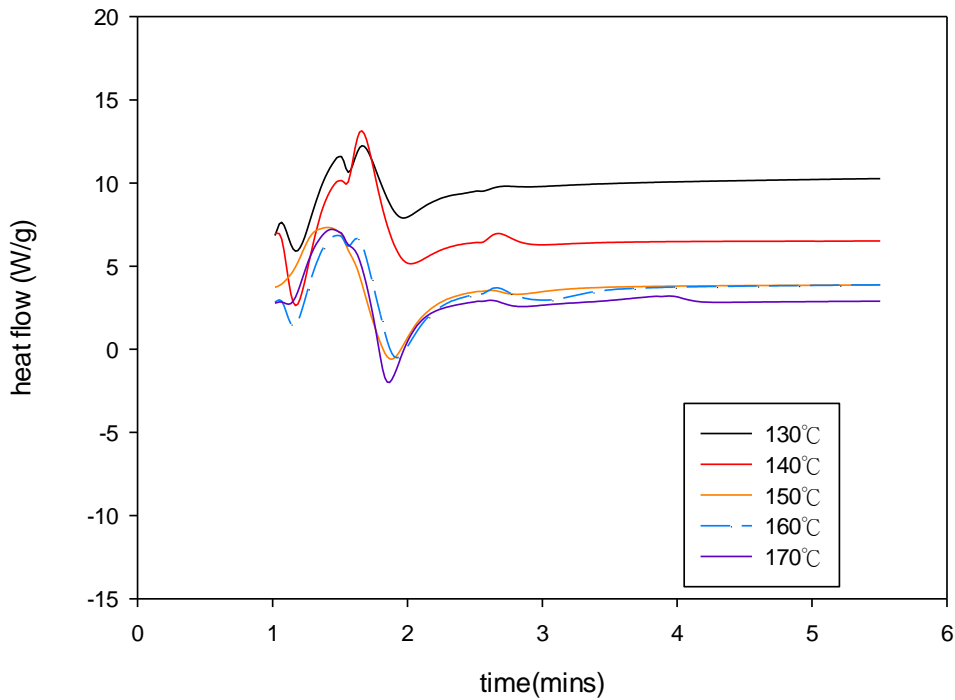


圖 4-28 複材 46，升溫條件模擬熱壓機 DSC 圖

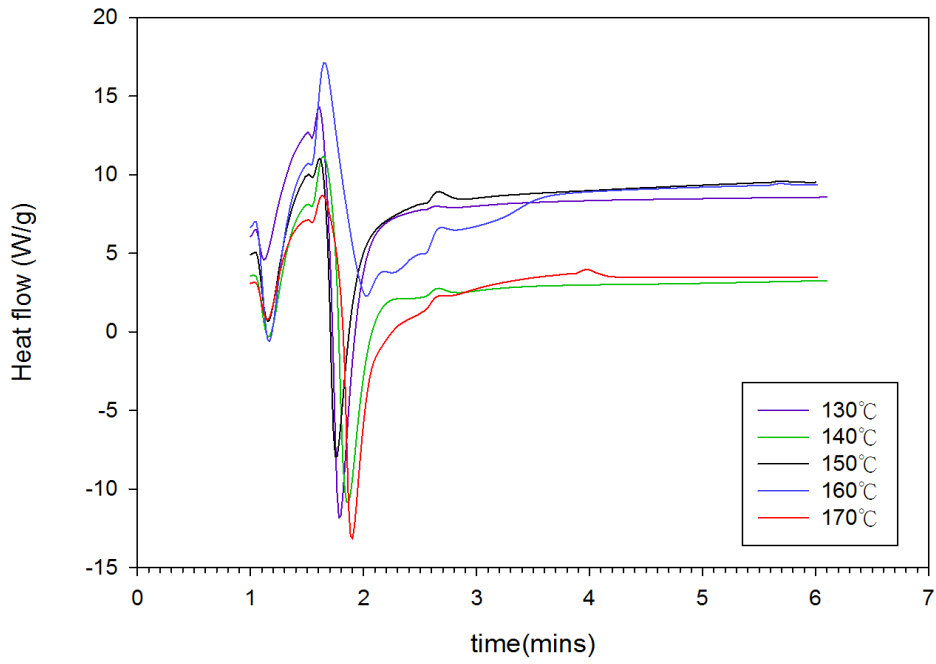


圖 4-29 樹脂 46，升溫條件模擬熱壓機 DSC 圖

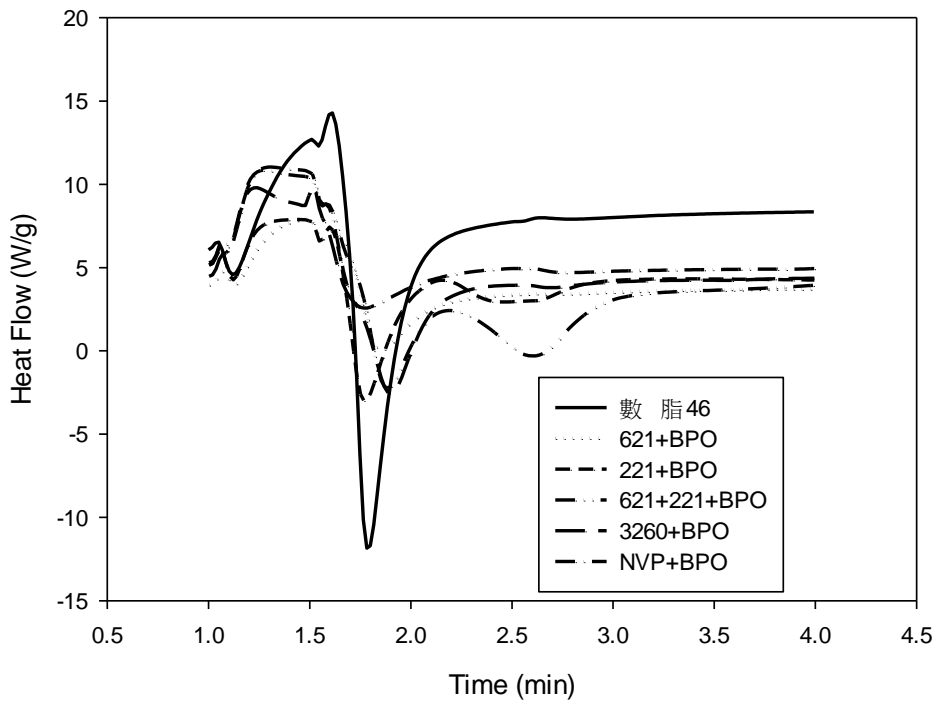


圖 4-30 樹脂個別進行 DSC，峰值比較疊圖

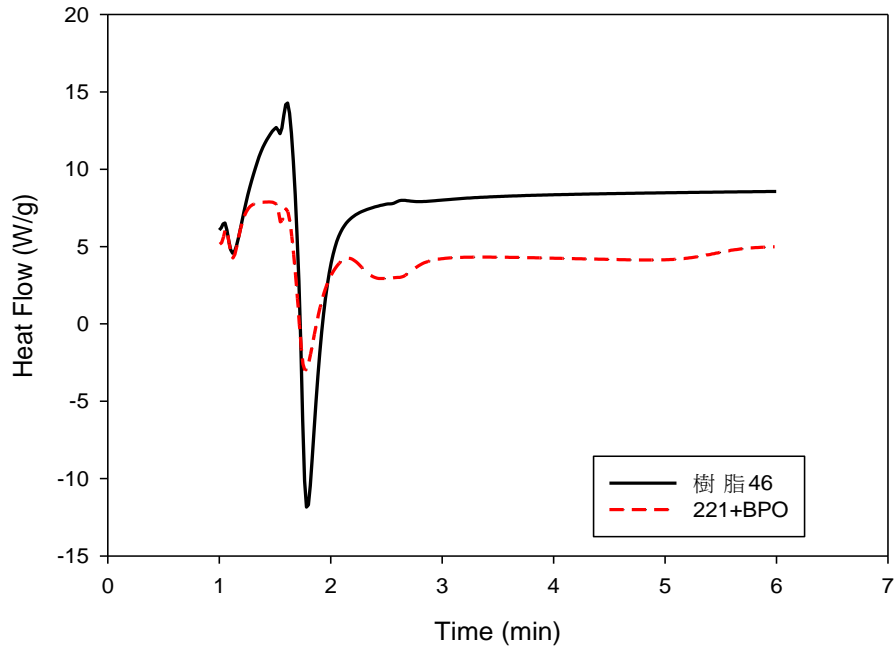


圖 4-31 221+BPO 與樹脂 46DSC 反應比較圖

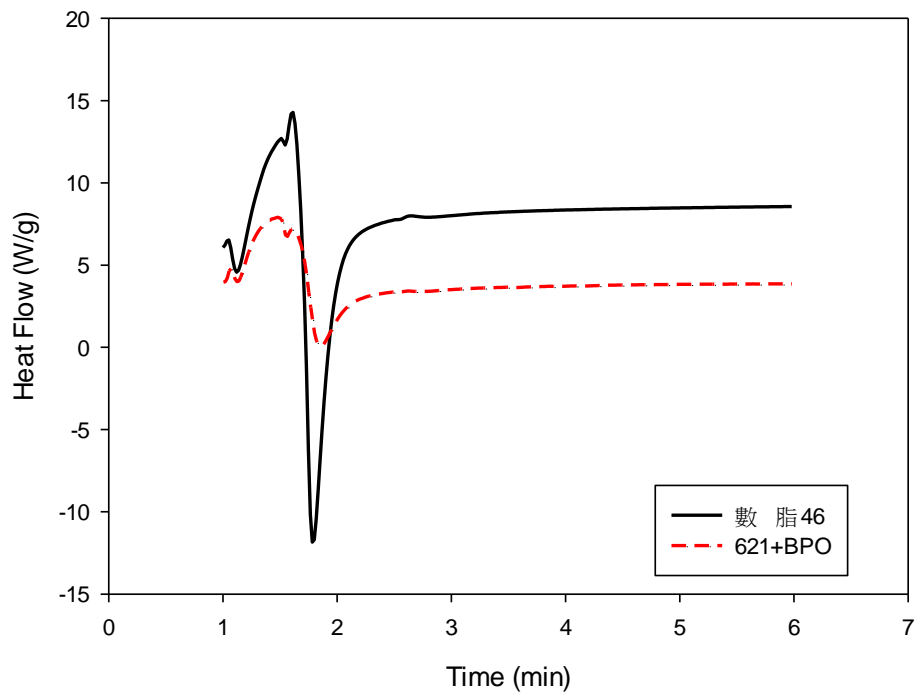


圖 4-32 621+BPO 與樹脂 46DSC 反應比較圖

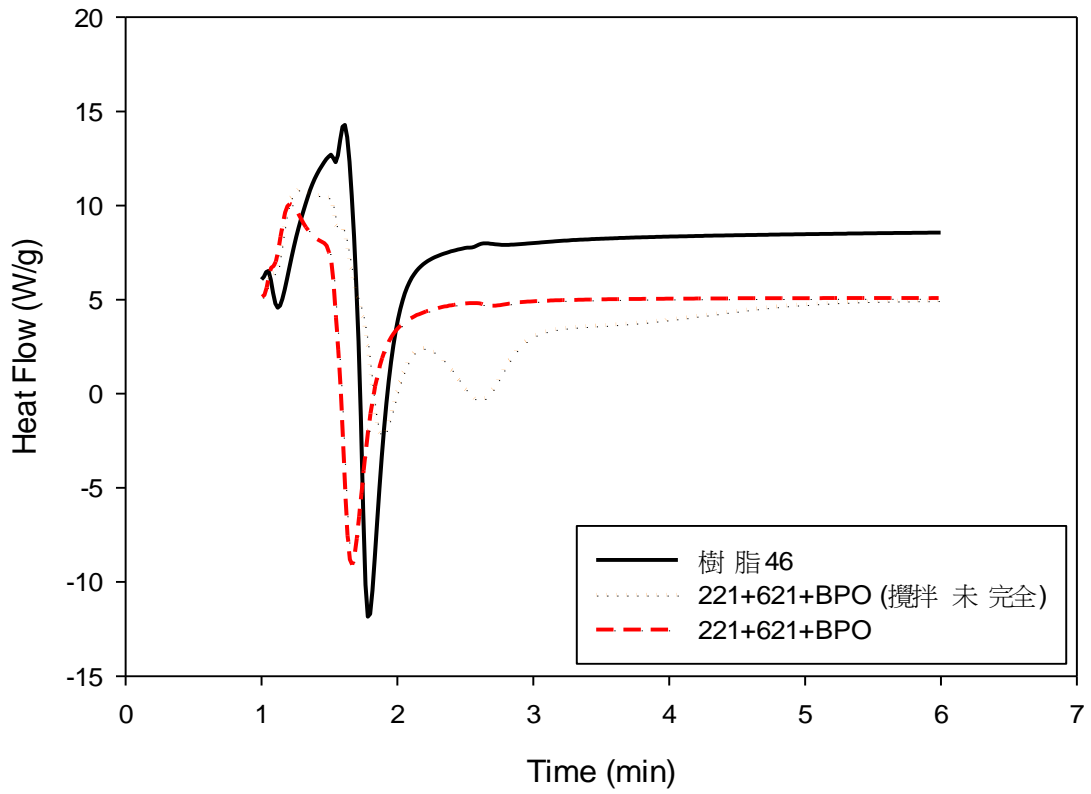


圖 4-33 221+621+BPO 與樹脂 46DSC 反應比較圖

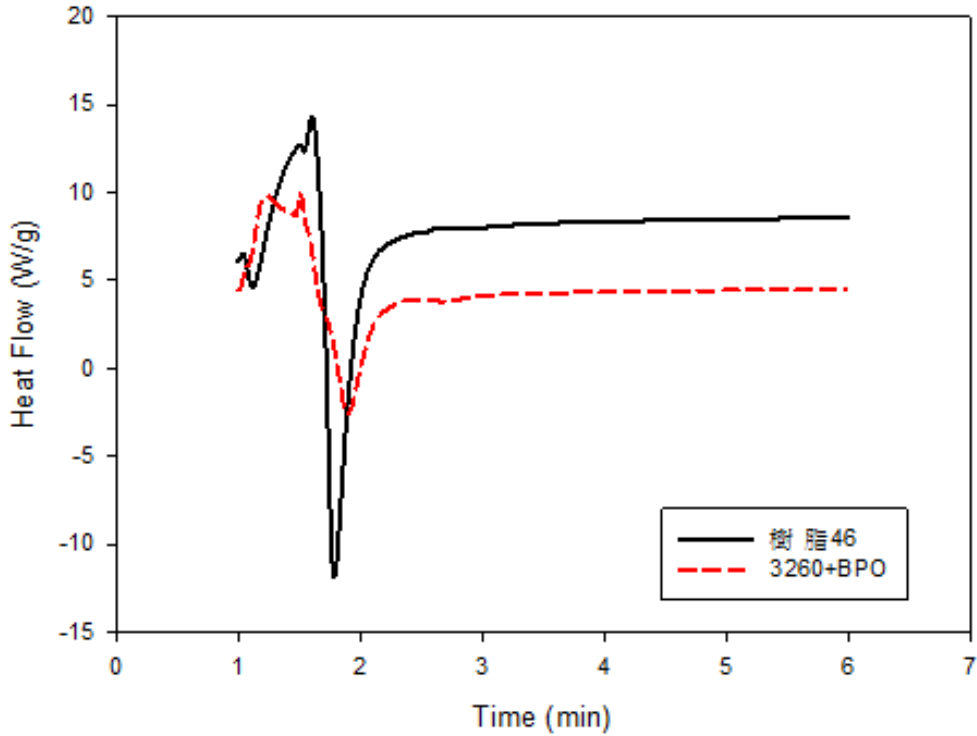


圖 4-34 3260+BPO 與樹脂 46DSC 反應比較圖

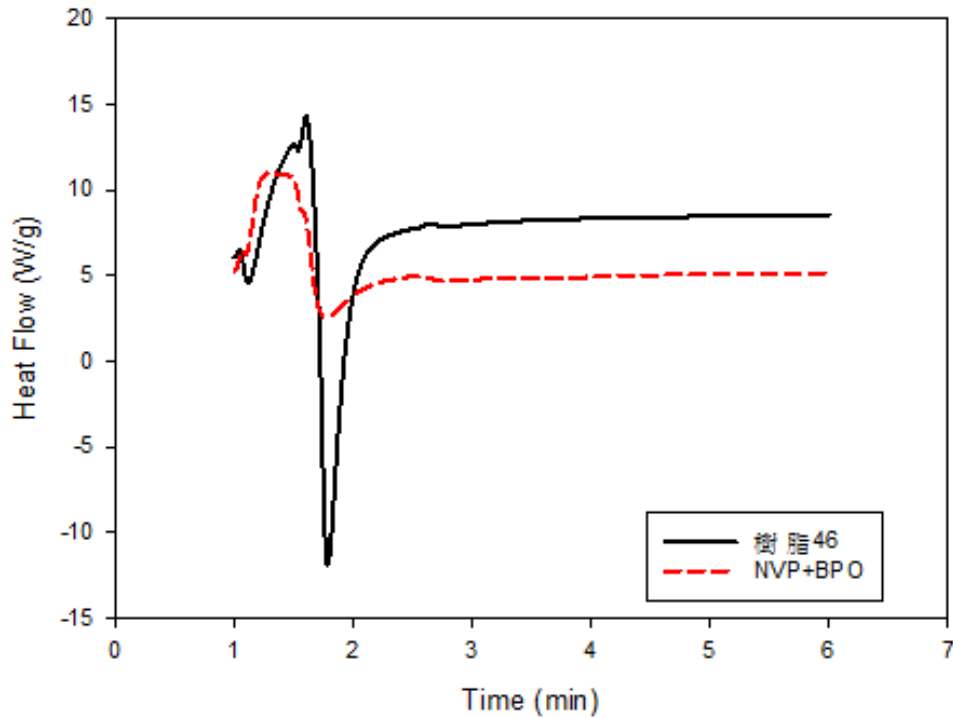


圖 4-35 NVP+BPO 與樹脂 46DSC 反應比較圖

#### 4-4 密度測量與 TGA 資料分析

本章節利用兩種方式來計算與驗證複材中碳管所佔比例。第一種方式是以電子比重計測量樹脂試片與複材試片得到實測密度。以巴克紙孔隙度與樹脂密度推算複材計算密度；第二種方式是以 TGA 觀察碳管、樹脂與複材個別的損失重量，測得碳管含量之實測值與計算理論值。所得的兩種不同測試方式碳管含量，互相參照是否吻合。

第一方式的結果請見表 4-2-1 至 4-2-3。表上的密度實測值是以電子比重計測量出來的不同配比的樹脂試片密度與複材密度。而實測碳管含量值則是在進行製作複材浸泡前，先秤巴克紙總重。待熱壓完成，成為複材試片卸料後，再秤一次試片重量而得。奈米碳管含量值也可

以利用樹脂試片的密度實測值 RD 與巴克紙孔隙度 V 計算而得。如下所示：

碳管的密度為  $2\text{g/cm}^3$ ，則碳管含量：

$$X\text{wt}\%/100 = \{ (1-V) \times 2 \} / \{ (1-V) \times 2 + V \times \text{RD} \}$$

由此式得在  $130^\circ\text{C}$  與  $160^\circ\text{C}$  所製成之複材的碳管含量都與秤重測得的碳管含量值差距不大。

第二方式則是藉由圖 4-35、4-37、4-41、4-43 中，巴克紙、壓克力樹脂與複合材料的損失重量反推其複合材料應有的碳管含量值，其計算方式如下所示：

若複材損失百分率為 C，巴克紙的損失百分率為 B，樹脂損失百分率為 R，則碳管含量為 Xwt%，可從如下等式解出：

$$BX + (1-X)R = C$$

如此得到在  $130^\circ\text{C}$  與  $160^\circ\text{C}$  製出的複材之碳管含量較前述的方式來的高，最高差距在 6wt%，這顯示用 TGA 損失量來計算碳管含量較不精確。

圖 4-36、4-38、4-40 及 4-42 以圖示呈現 TGA 數據資訊。可以發現聚合後所使用的壓克力樹脂  $130^\circ\text{C}$  製作的樹脂試片最大裂解溫度分佈在  $416\sim 420^\circ\text{C}$ ， $160^\circ\text{C}$  製作的樹脂試片最大裂解溫度分佈在  $418\sim 424^\circ\text{C}$ 。最大裂解溫度隨著樹脂試片製作溫度的提升，小幅度的擡高了一些。而  $130^\circ\text{C}$  製作的巴克紙奈米複材最大裂解溫度約為

400~409°C 相較 160°C 製作出來的複材試片約為 403~408°C 也是低了一些。不同溫度製作出的試片共通點是:複材的最大裂解溫度比起純樹脂低,推測可能是因為巴克紙複材的奈米碳管骨架阻礙壓克力樹脂之間的流動,使其降低聚合程度造成無法形成更大的分子,以致於最大裂解溫度比壓克力樹脂低。添加 NVP 對純料與複材的普遍影響是最大裂解溫度往上提升了一些,認為是 NVP 本身裂解溫度稍較高,加入混合樹脂後,同樣重量裡比例的影響,少了一些裂解溫度低的成分,這是多了 NVP 所造成的結果。

表 4-2-1 試片製作溫度 130°C 的密度推測與實際測量結果

純料 藥品配比 (130°C)	樹脂23	樹脂23+N	樹脂46	樹脂46+N	樹脂69	樹脂69+N
實測密度	1.16± 0.011	1.20± 0.005	1.16± 0.036	1.20± 0.022	1.19± 0.030	1.20± 0.011
複材 藥品配比 (130°C)	複材23	複材23+N	複材46	複材46+N	複材69	複材69+N
實測密度	1.30± 0.015	1.30± 0.006	1.32± 0.020	1.30± 0.004	1.33± 0.013	1.30± 0.007
理論密度	1.29	1.32	1.29	1.32	1.31	1.32
巴克紙 浸泡樹脂 前後實測 碳管含量 (wt%)	22	23	23.5	23.5	24	24
奈米碳管 含量 理論值	23.3	22.7	23.3	22.7	22.9	22.7



表 4-2-2 試片製作溫度 160°C 的密度推測與實際測量結果

純料 藥品配比 (160°C)	樹脂23	樹脂23+N	樹脂46	樹脂46+N	樹脂69	樹脂69+N
實測密度	1.20± 0.025	1.21± 0.013	1.21± 0.008	1.21± 0.008	1.22± 0.015	1.22± 0.013
複材 藥品配比 (160°C)	複材23	複材23+N	複材46	複材46+N	複材69	複材69+N
實測密度	1.30± 0.007	1.30± 0.005	1.33± 0.029	1.31± 0.016	1.34± 0.012	1.33±0.01
理論密度	1.32	1.33	1.33	1.33	1.34	1.34
巴克紙 浸泡樹脂 前後實測 碳管含量 (wt%)	22	23	23.5	24	24	24
奈米碳管 含量理論 值(%)	22.7	22.6	22.6	22.6	22.4	22.4

表 4-3-1 混合樹脂液比例 23，TGA 最大裂解溫度與損失重量

純料 (130°C)	樹脂23	樹脂23+N	複材23	複材23+N
最大裂解 溫度(°C)	416.92	418.45	403.43	407.26
損失重量 (wt%)	94.48	93.8	69.36	69.46
碳管含量 理論值(%)			28.7	28.1
巴克紙的損失重量(%) : 7.06±0.28				
純料 (160°C)	樹脂23	樹脂23+N	複材23	複材23+N
最大裂解 溫度(°C)	417.98	420.23	403.43	405.56
損失重量 (wt%)	94.42	93.74	73.86	75.83
碳管含量 理論值(%)			23.5	20.7

表 4-3-2 混合樹脂液比例 46，TGA 最大裂解溫度與損失重量

純料 (130°C)	樹脂46	樹脂46+N	複材46	複材46+N
最大裂解 溫度(°C)	418	417.69	406.78	407.94
損失重量	95.55	94.92	73.82	76.36
碳管含量 理論值			24.6	21.1

純料 (160°C)	樹脂46	樹脂46+N	複材46	複材46+N
最大裂解 溫度(°C)	422.26	420.85	403.86	406.89
損失重量 (wt%)	95.87	96.19	72.39	74.02
碳管含量 理論值			26.4	24.9

表 4-3-3 混合樹脂液比例 69，TGA 最大裂解溫度與損失重量

純料 (130°C)	樹脂69	樹脂69+N	複材69	複材69+N
最大裂解 溫度(°C)	417.28	420.23	408.94	409.68
損失重量 (wt%)	96.68	95.62	71.47	72.29
碳管含量 理論值(%)			28.1	26.3

純料 (160°C)	樹脂69	樹脂69+N	複材69	複材69+N
最大裂解 溫度(°C)	423.76	418.83	408.36	403.84
損失重量 (wt%)	96.18	95.62	70.31	69.35
碳管含量 理論值(%)			29.0	29.7

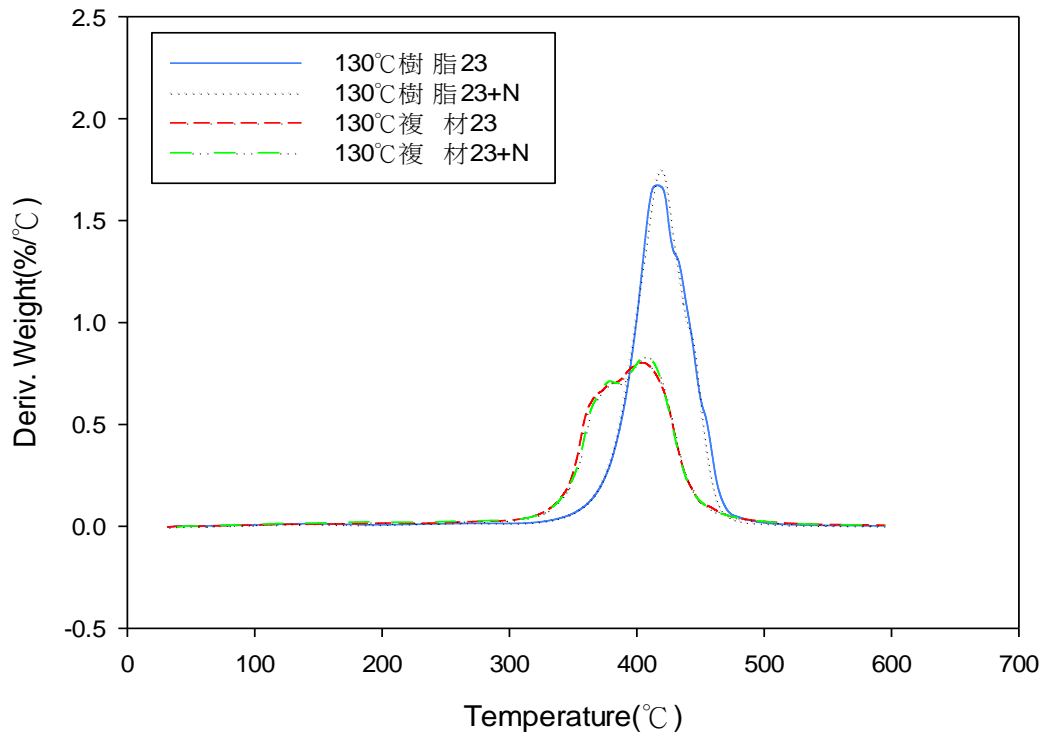


圖 4-36 樹脂 23，熱壓溫度 130°C 最大裂解溫度圖

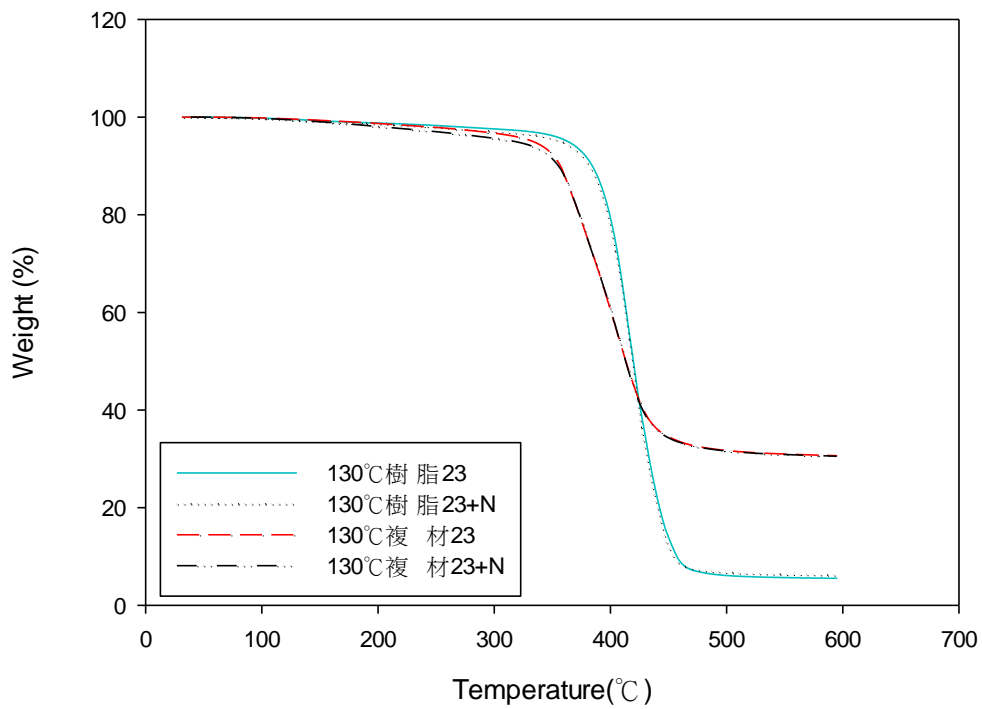


圖 4-37 樹脂 23，熱壓溫度 130°C 重量損失比較圖

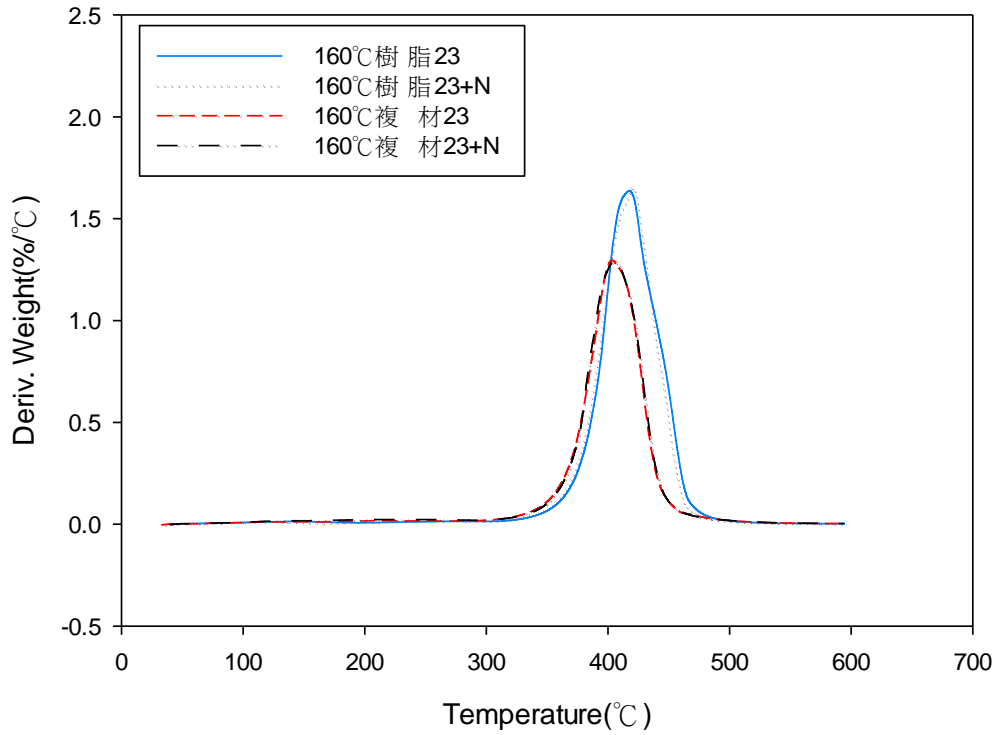


圖 4-38 樹脂 23，熱壓溫度 160°C 最大裂解溫度圖

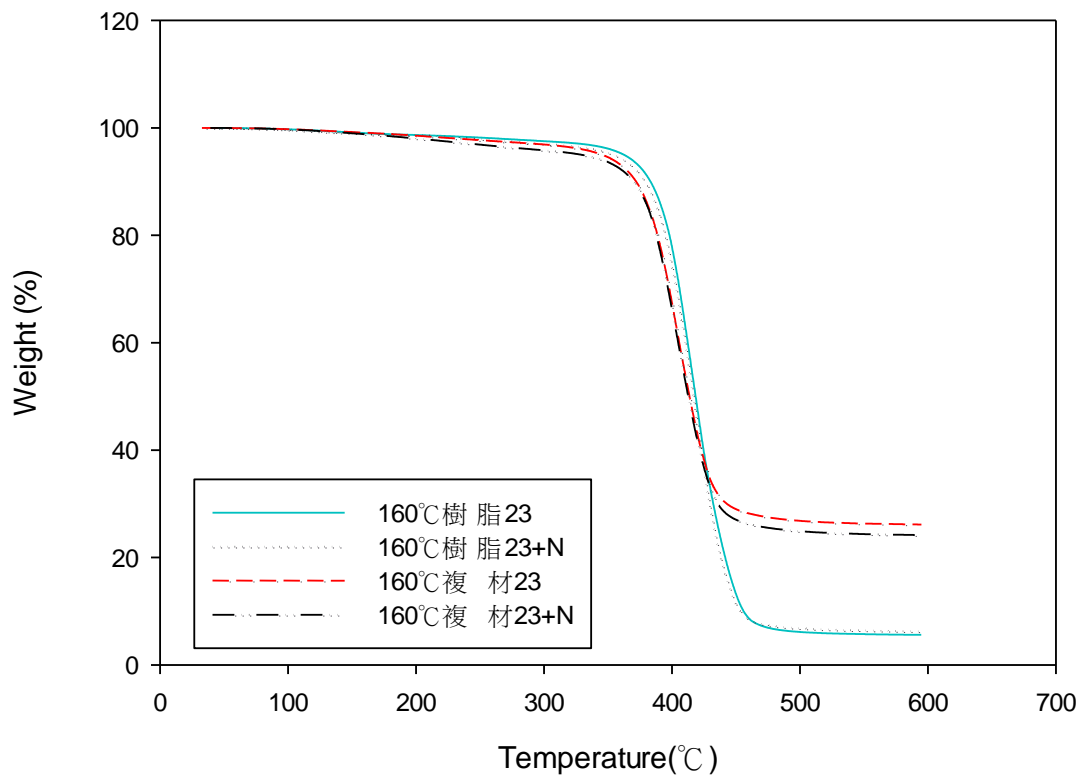


圖 4-39 樹脂 23，熱壓溫度 160°C 重量損失比較圖

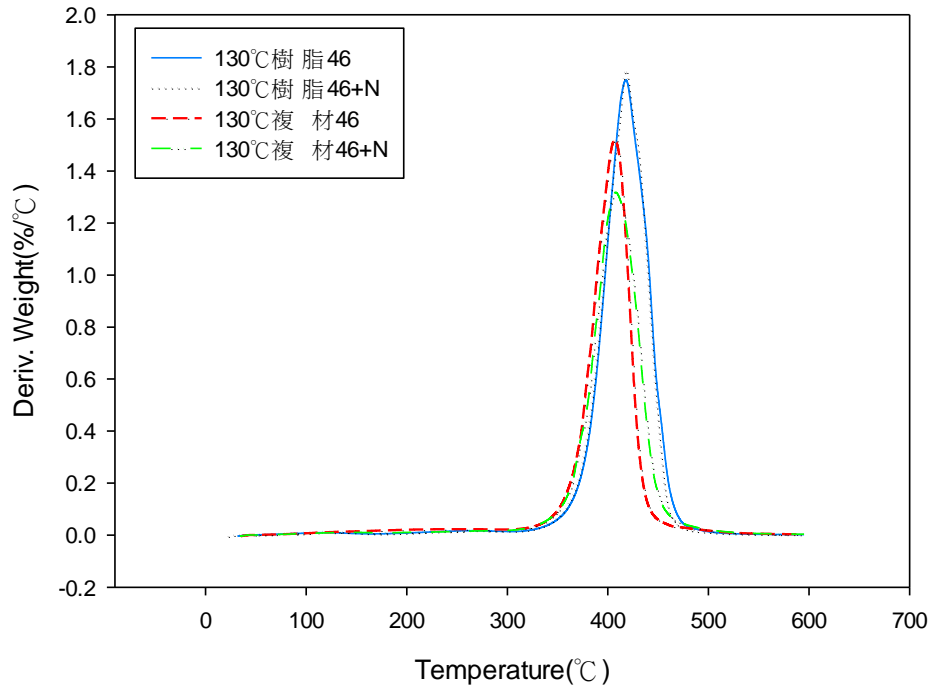


圖 4-40 樹脂 46，熱壓溫度 130°C 最大裂解溫度圖

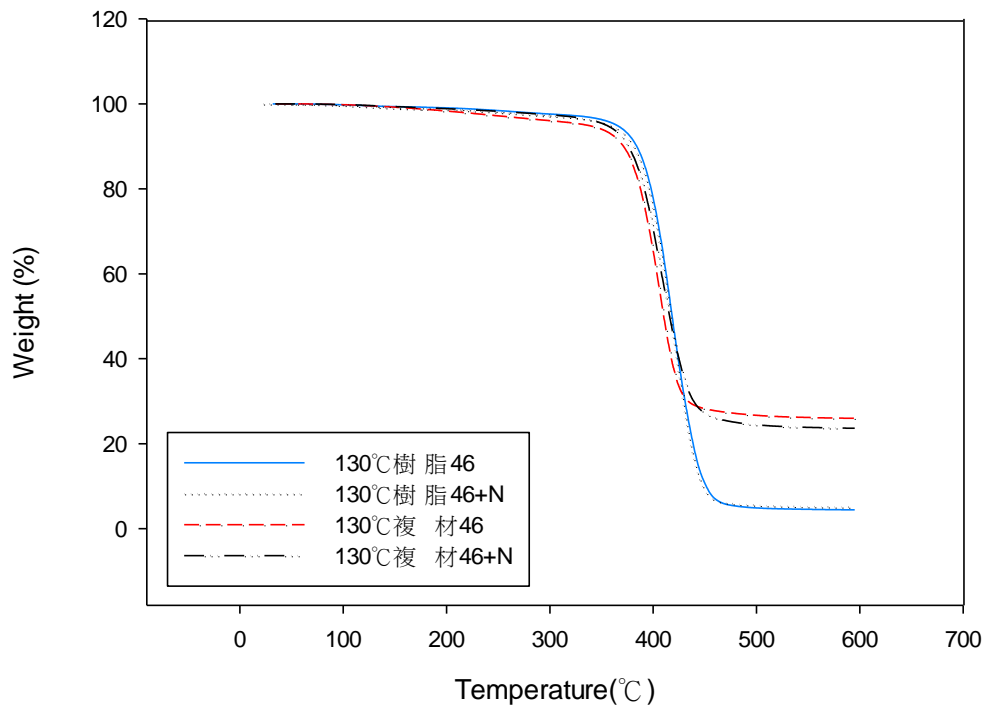


圖 4-41 樹脂 46，熱壓溫度 130°C 重量損失比較圖

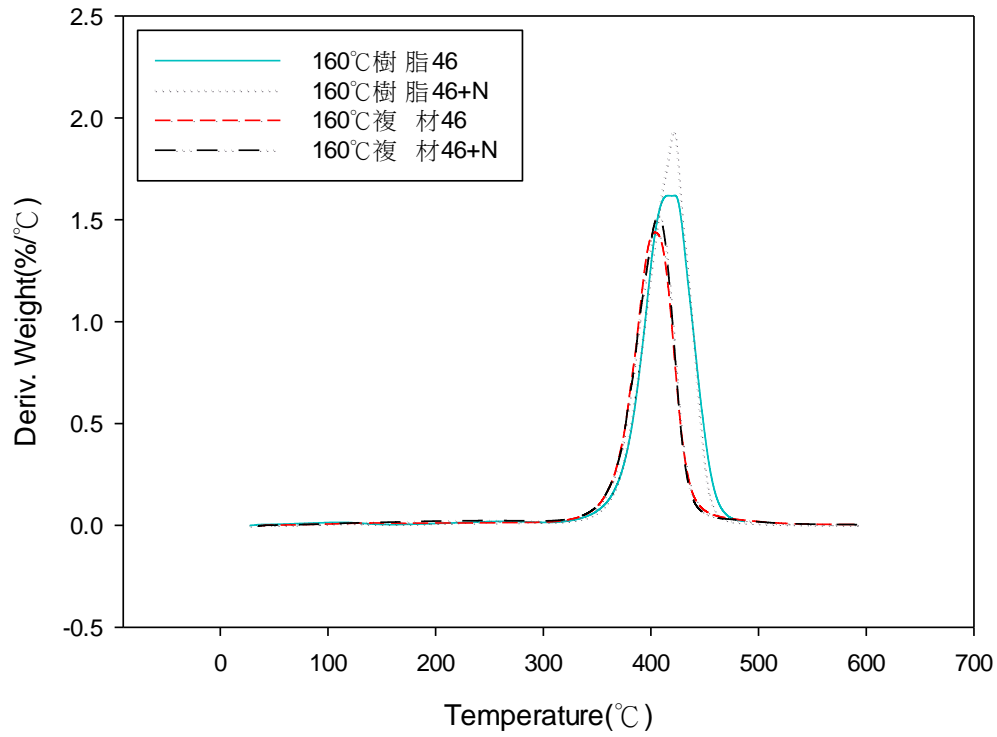


圖 4-42 樹脂 46，熱壓溫度 160°C 最大裂解溫度圖

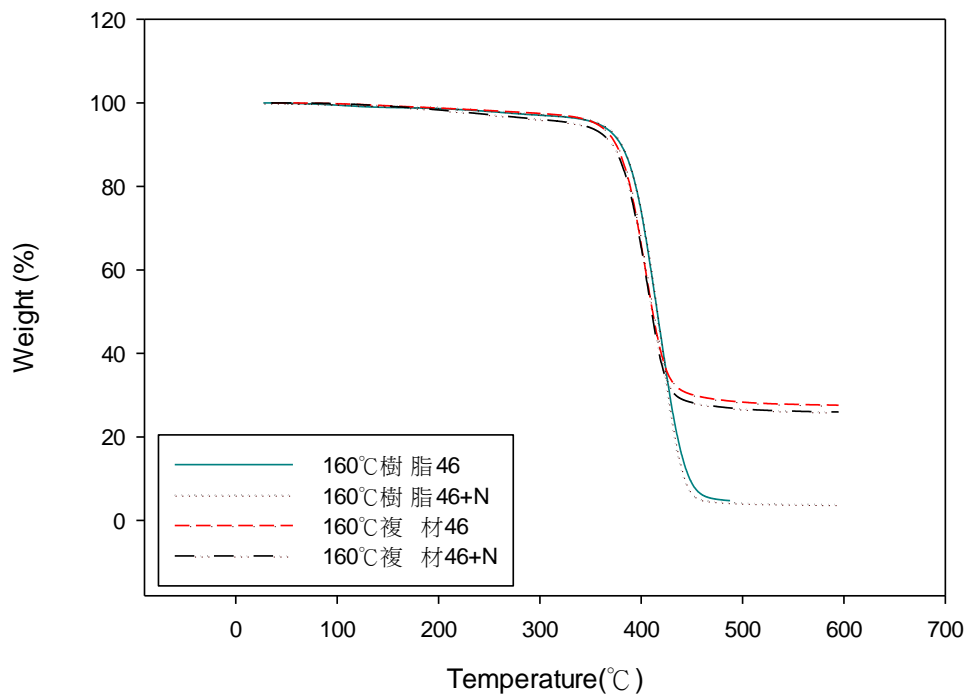


圖 4-43 樹脂 46，熱壓溫度 160°C 重量損失比較圖

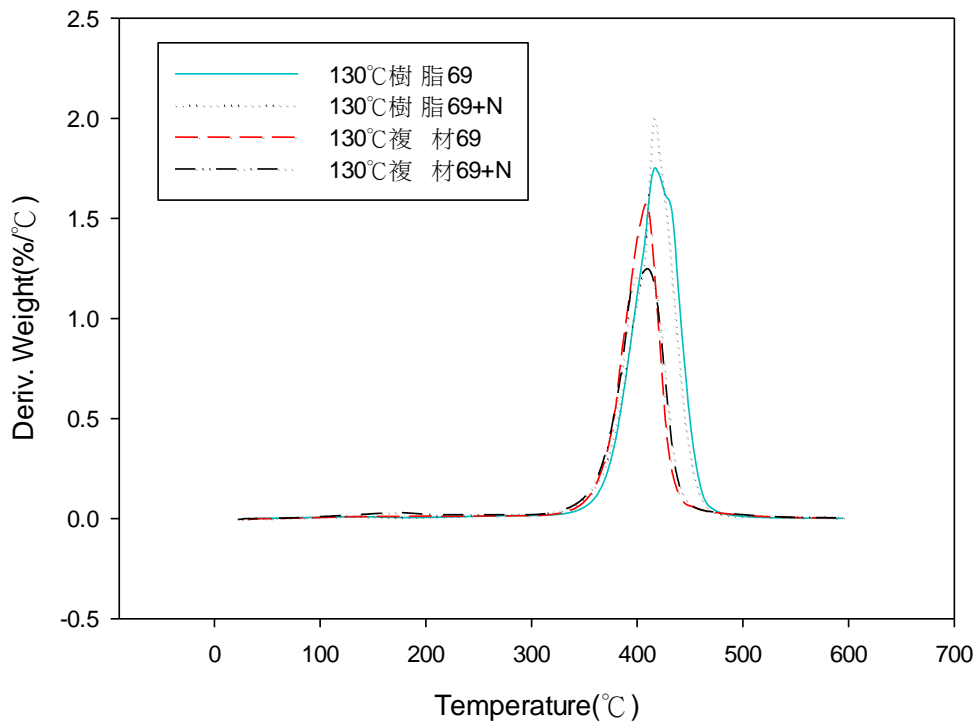


圖 4-44 樹脂 69，熱壓溫度 130°C 最大裂解溫度圖

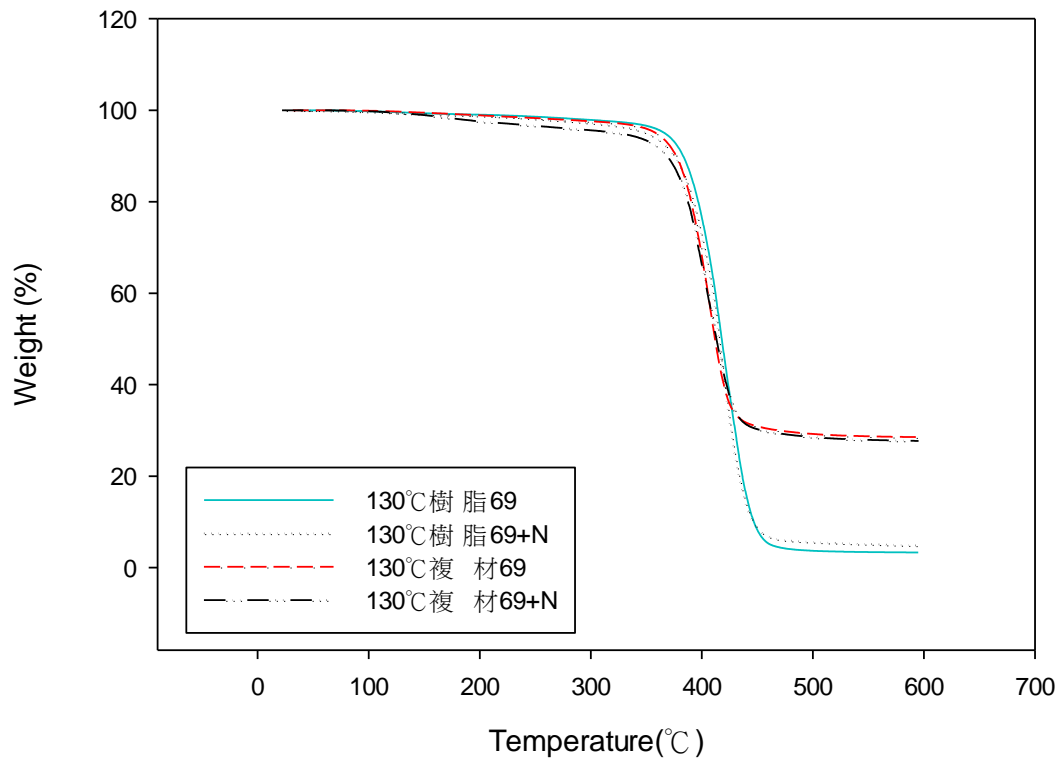


圖 4-45 樹脂 69，熱壓溫度 130°C 重量損失比較圖

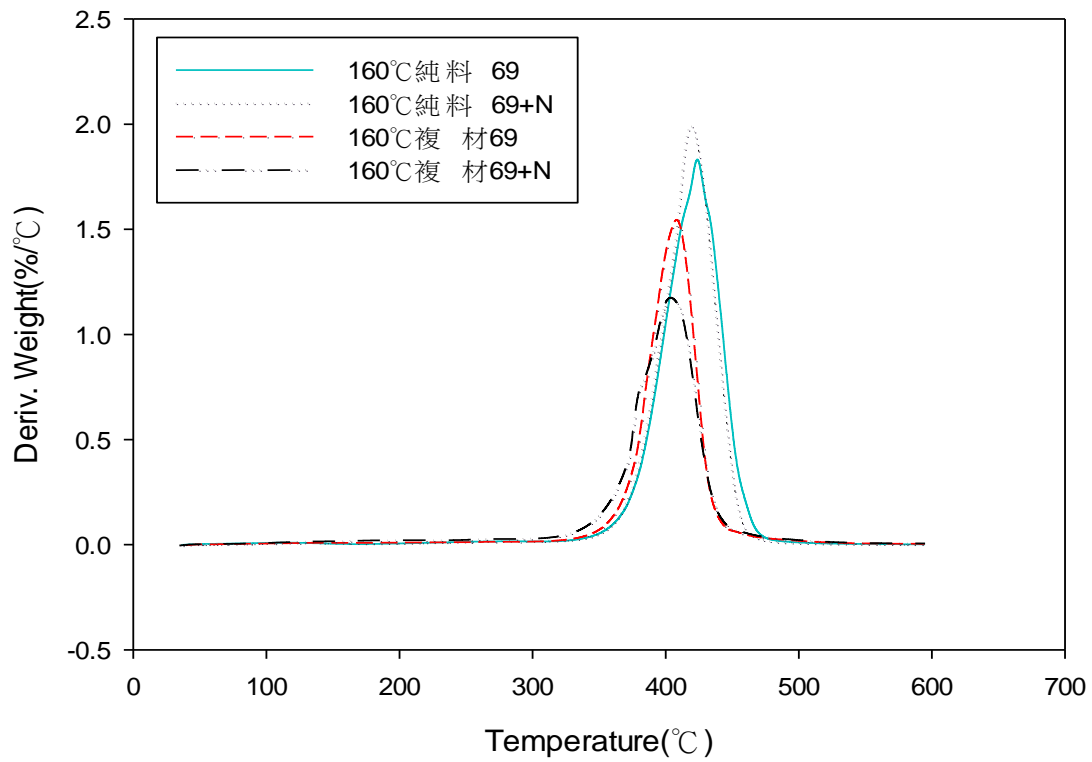


圖 4-46 樹脂 69，熱壓溫度 160°C 最大裂解溫度圖

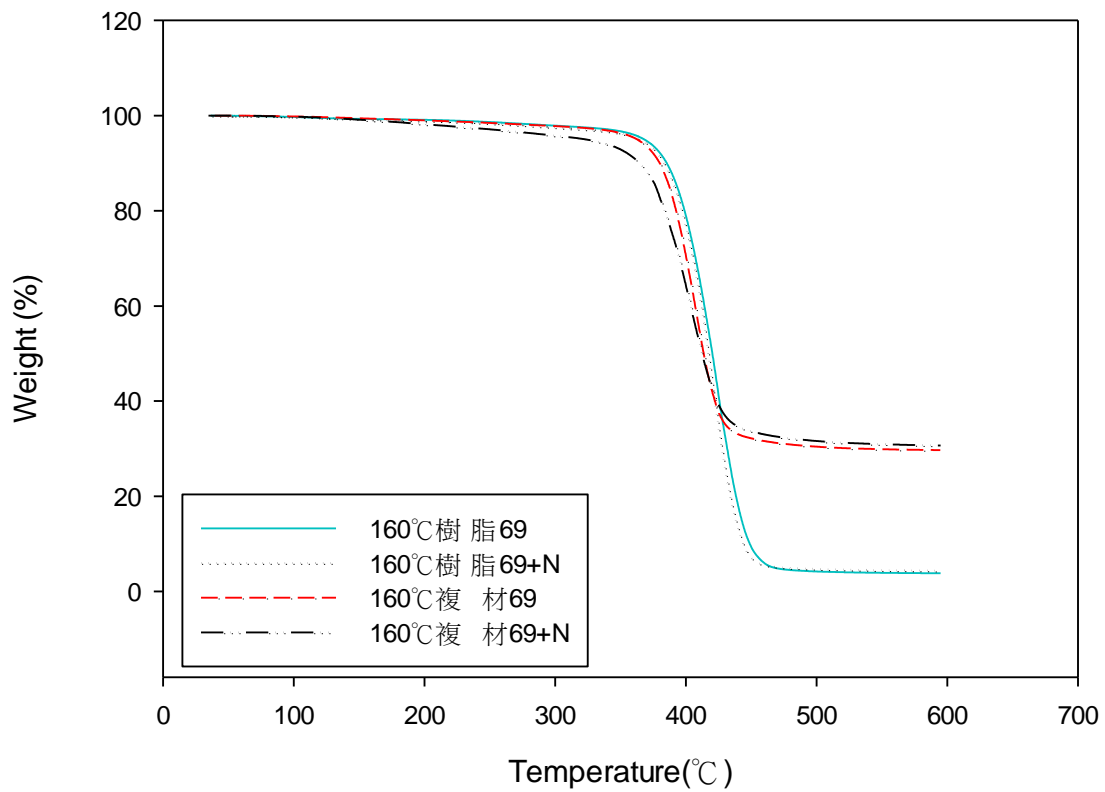


圖 4-47 樹脂 69，熱壓溫度 160°C 重量損失比較圖



## 4-5DMA 結果

較常見使用 DMA 的功用是測定試片的儲存與損失模數，本研究也使用此儀器測試取得儲存模數。圖 4-48，是製作熱壓成形溫度在 130°C 得到試片的儲存模數與溫度作圖，隨著 3260 這支藥品重量比例的增加，儲存模數隨著升高，3260 含量最高的 69% 這一個純料儲存模數大概是  $2 \times 10^{10}$  Pa，46% 大概是  $1.2 \times 10^{10}$  Pa，23% 的最低，不到  $1 \times 10^{10}$  Pa。本圖提供的資訊為：隨著混合樹脂液中 3260 佔總重量的比例越高，儲存模數有越高的趨勢。圖 4-49，也是純料，只是多添加了增加巴克紙與樹脂相容性的 NVP，與未添加的純料比起來，儲存模數沒有明顯改變，還是保有和第一張圖同樣的趨勢，儲存模數和 3260 含量成正比。

圖 4-50 是未添加 NVP 的樹脂所製出的複材 DMA 結果，不同 3260 含量的樹脂所製成的複材儲存模數都比純料多了近一倍。圖 4-51 則是加了 NVP 製成的複材的儲存模數，對 3260 含量 69% 的樹脂而言，加了 NVP 製出的複材反倒比未添加的儲存模數低，而另外 3260 含量較低的樹脂添加 NVP 卻讓儲存模數略有增加。

圖 4-50 與 4-51 分別是未添加 NVP 與添加 NVP 的樹脂在 160 °C 下固化後試片的 DMA 圖。從兩張圖的曲線可以看到只有 3260 含量 69% 的儲存模數在添加 NVP 後會顯著增加，另外兩支 3260 含量較

低的儲存模數和純料數值不相上下。圖 4-54 與 4-55 分別是添加與未添加 NVP 在同一個溫度下至出的複材的 DMA 圖。將複材的儲存模數與相對應的機材純料相比，複材之儲存模數反倒是低於純料模數，這可能是試片因固化溫度過高導致氧化造成。圖 4-56 為本研究製作之試片，可以看到試片製作溫度 160°C 與 130°C 相較之下有偏黃的傾向。如此可說明高溫硬化確實有可能帶來對機械性質不利的影響。

本研究再使用 DMA 的拉伸式夾具取得拉伸係數，測試的方式是以掃描頻率得到不同頻率下的儲存模數，請見圖 4-57、4-58 及 4-59。三張圖的模數可以看到在低頻率的時候，分散範圍是在  $3 \times 10^9 \sim 6 \times 10^9$  Pa。與前面的圖 4-48~4-51 三點式量測結果範圍  $1 \times 10^{10} \sim 4 \times 10^{10}$  Pa 相較下，降低不少。圖上峰值的產生，在 Y 軸單位為赫茲，會認為是吸收能量最好的部位，複材的峰值普遍比純料早出現。

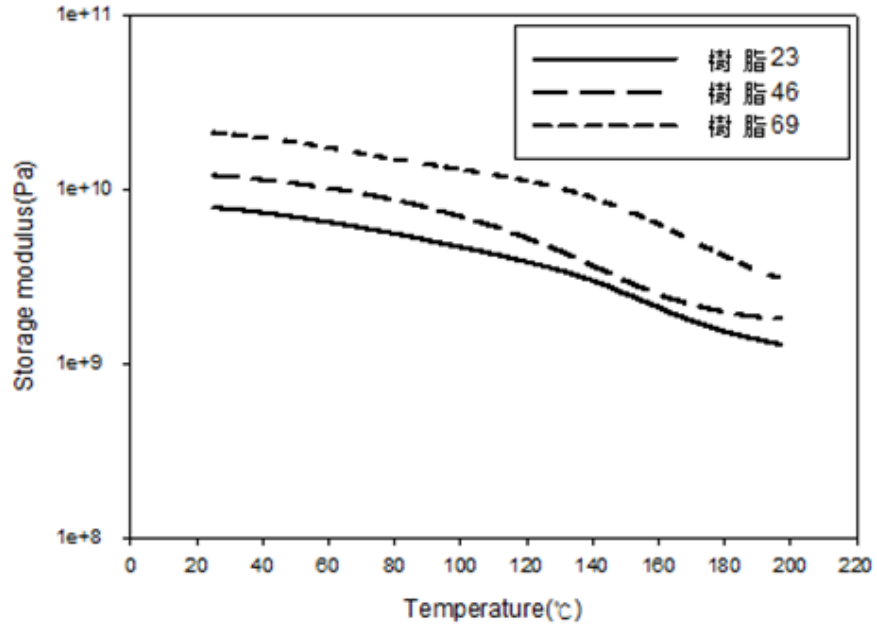


圖 4-48 純料製作溫度 130°C 的儲存模數圖

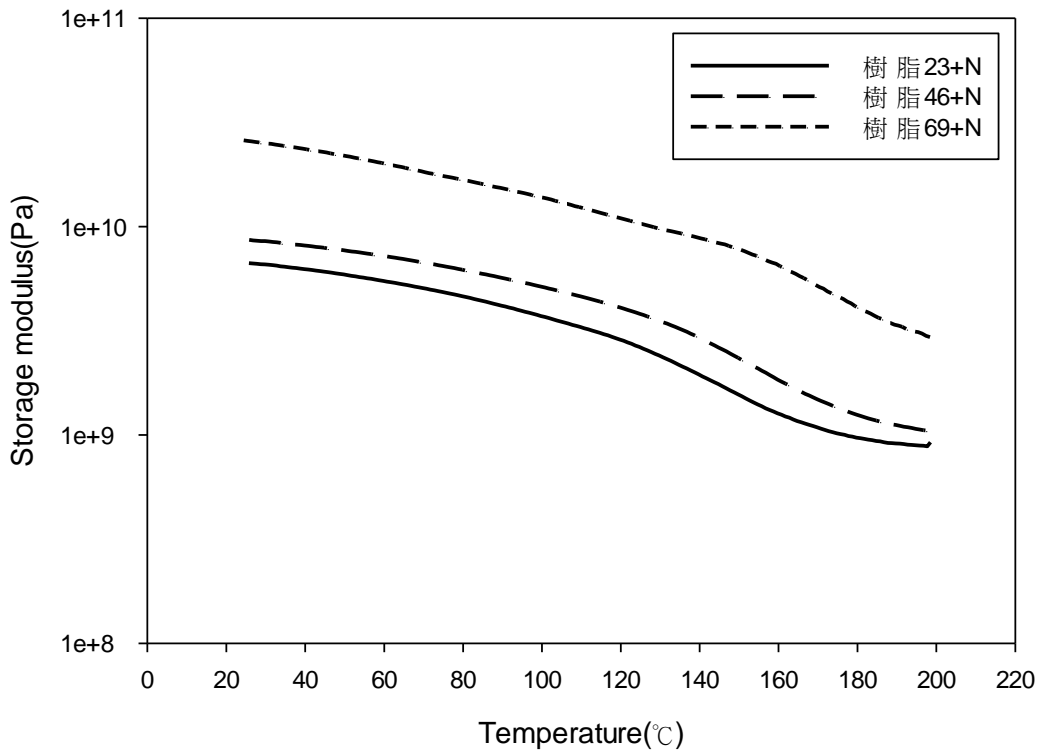


圖 4-49 純料+NVP 製作溫度 130°C 的儲存模數圖

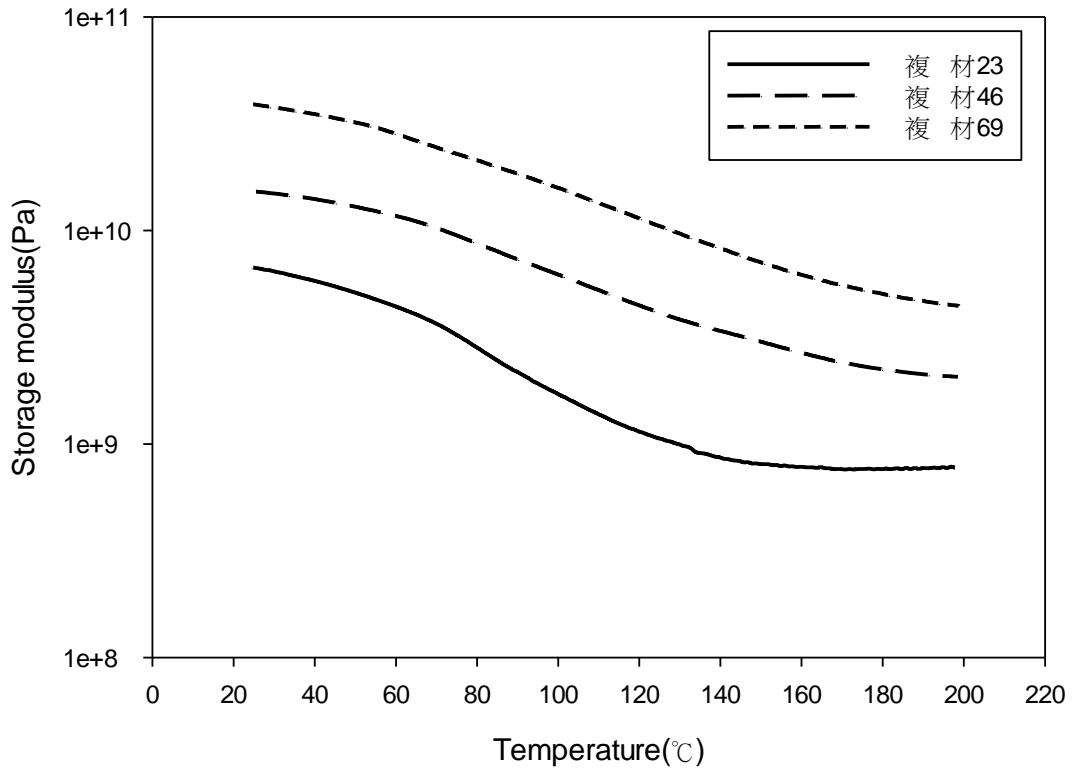


圖 4-50 複材製作溫度 130°C 的儲存模數圖

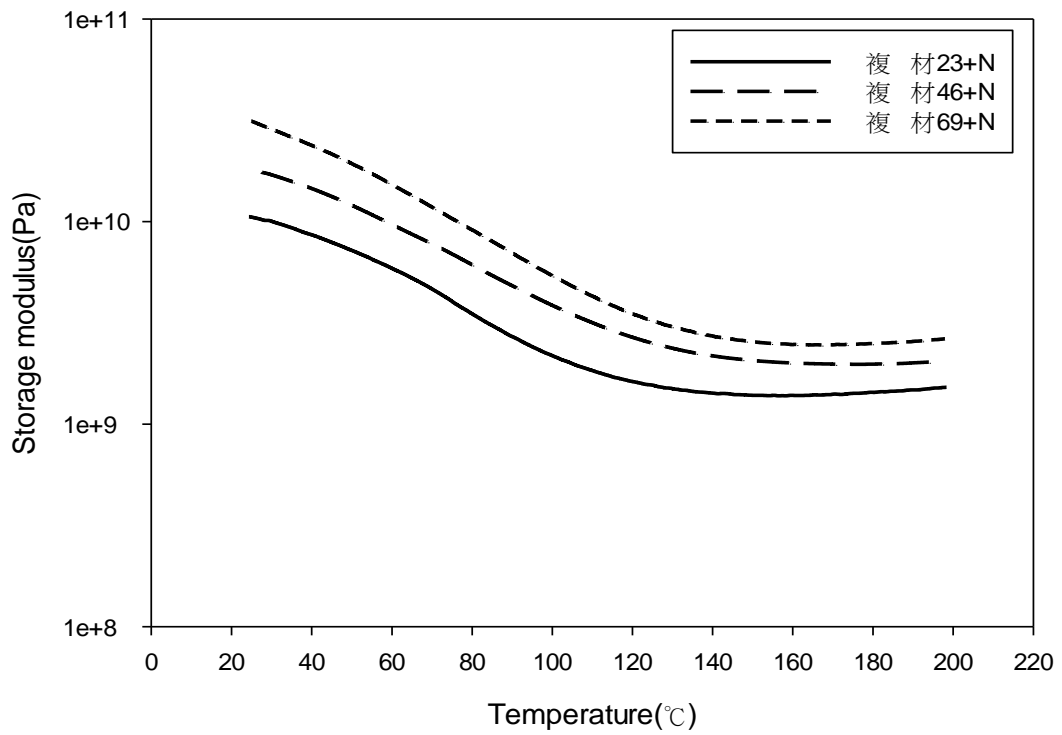


圖 4-51 複材+NVP 製作溫度 130°C 的儲存模數圖

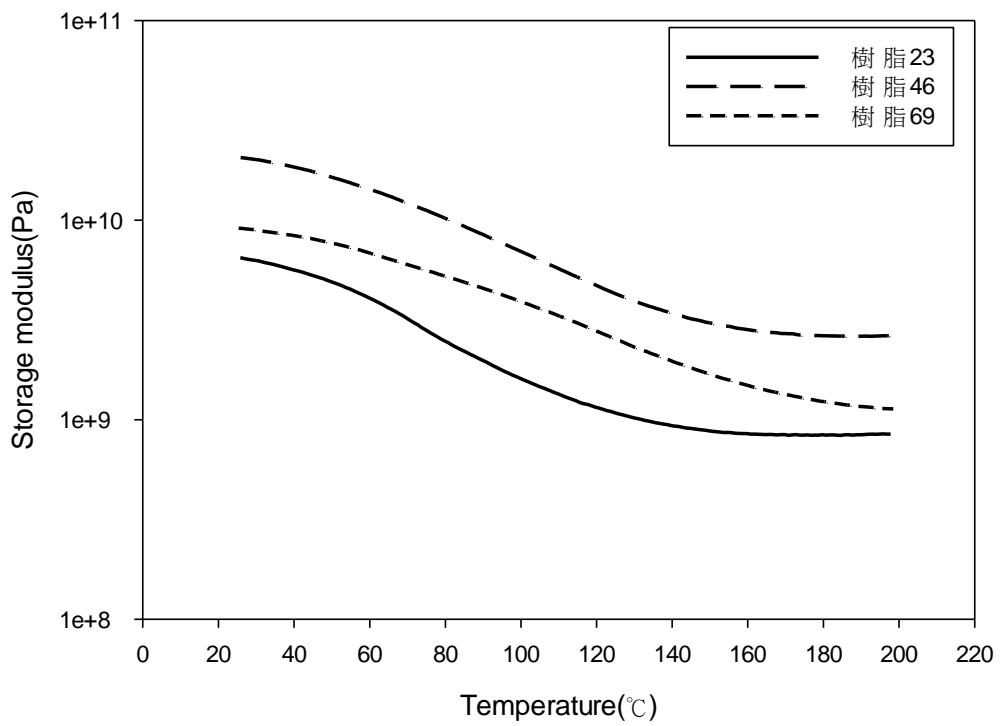


圖 4-52 純料製作溫度 160°C 的儲存模數

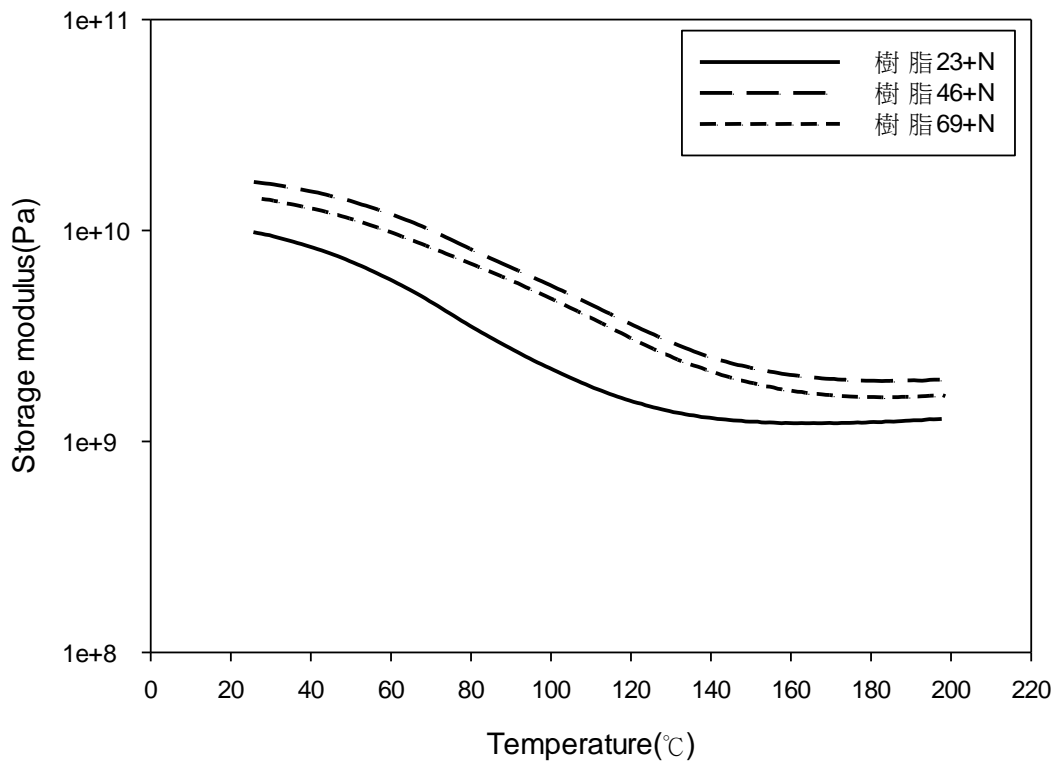


圖 4-53 純料+NVP 製作溫度 160°C 的儲存模數圖

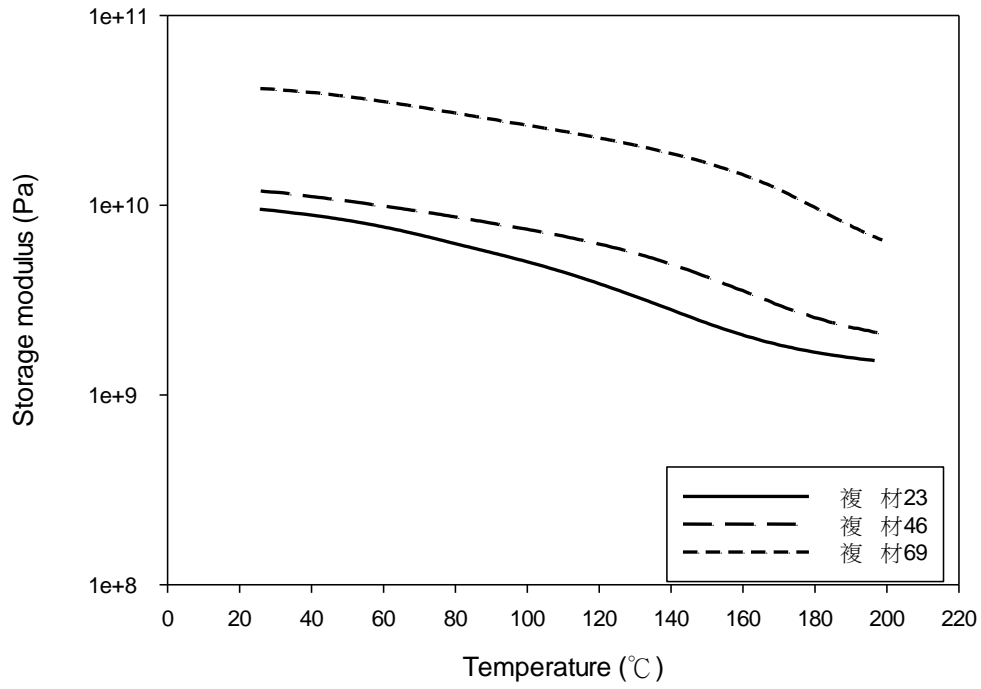


圖 4-54 複材製作溫度 160°C 的儲存模數圖

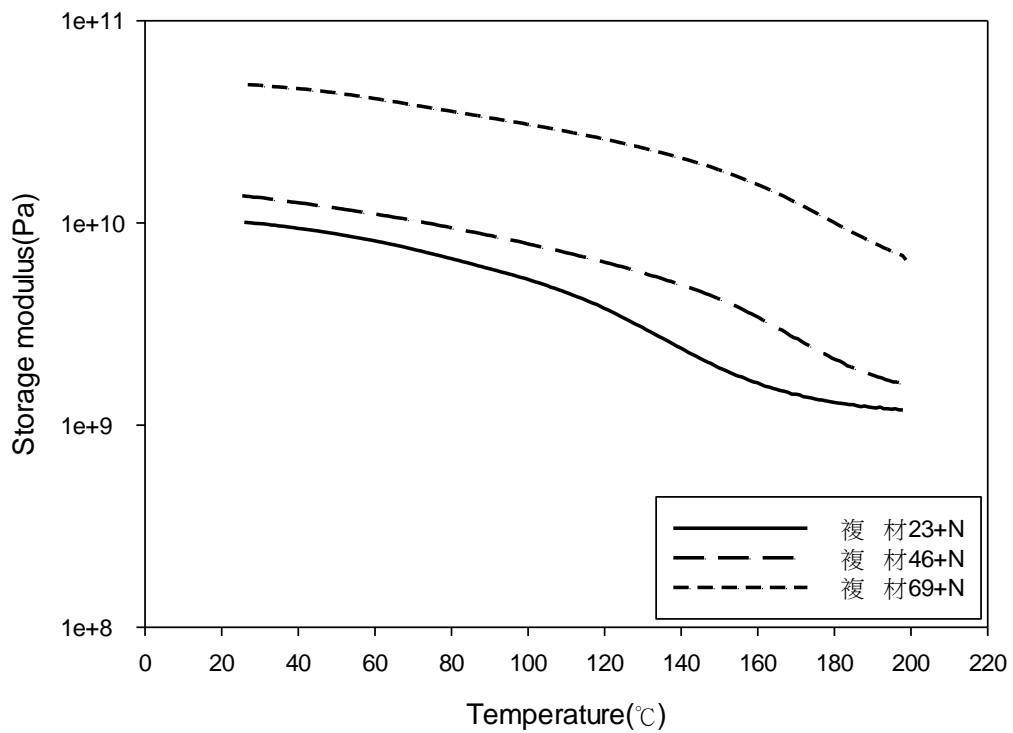


圖 4-55 複材+NVP 製作溫度 160°C 的儲存模數圖

後排  
前排

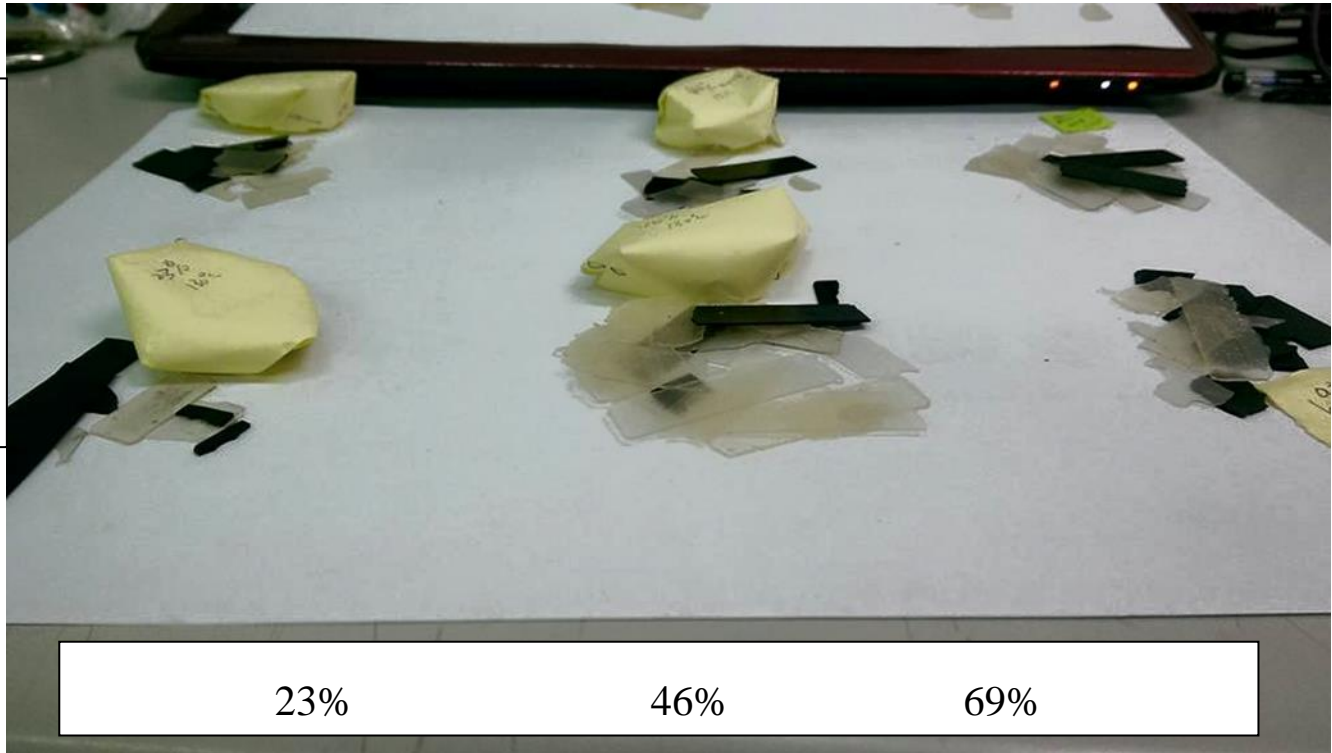
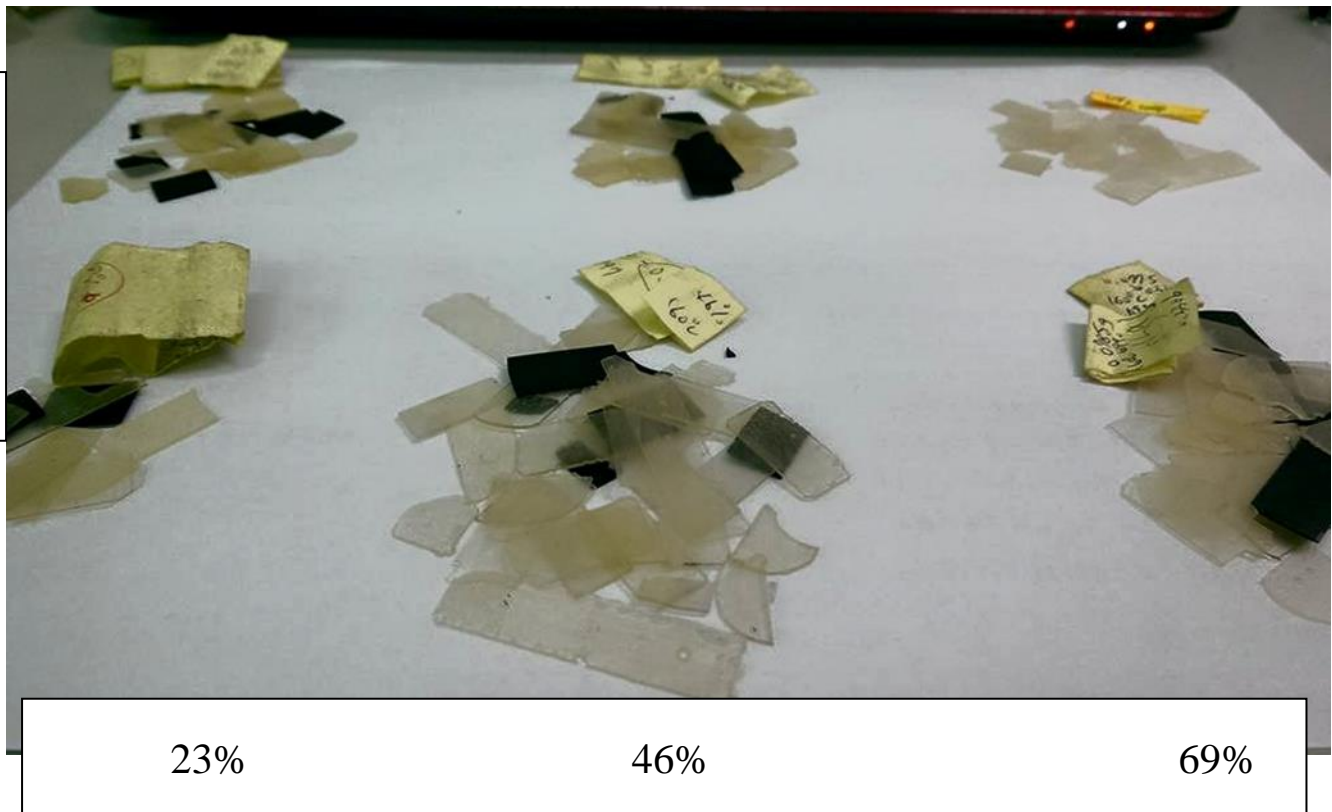


圖 4-56 實驗試片，前排為為添加 NVP、後排為添加 5%NVP

反應溫度:上圖:130°C；下圖:160°C

後排  
前排



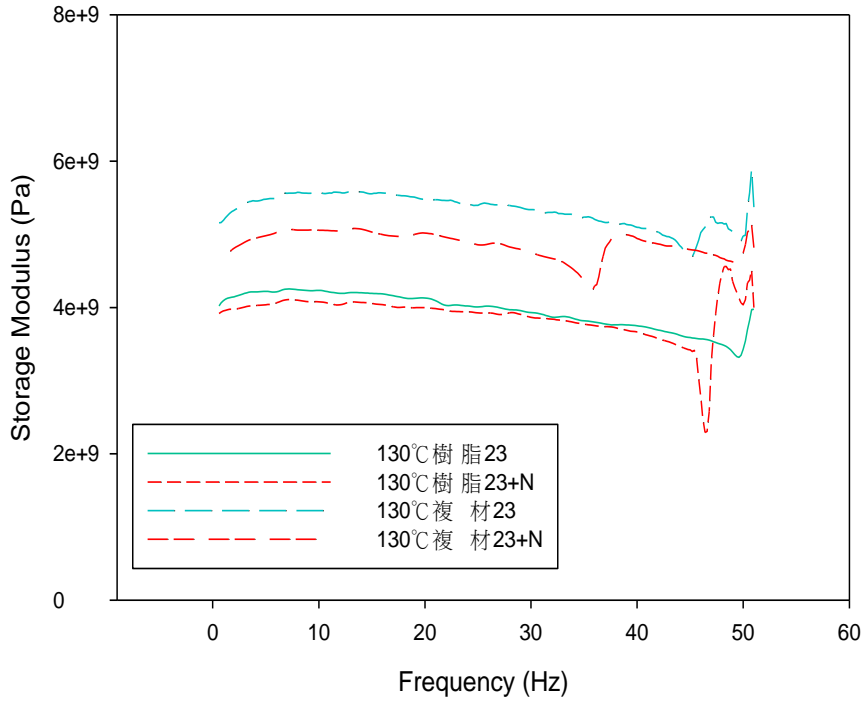


圖 4-57 製作溫度 130°C 比例 3260 所佔重量 23% 的拉伸係數圖

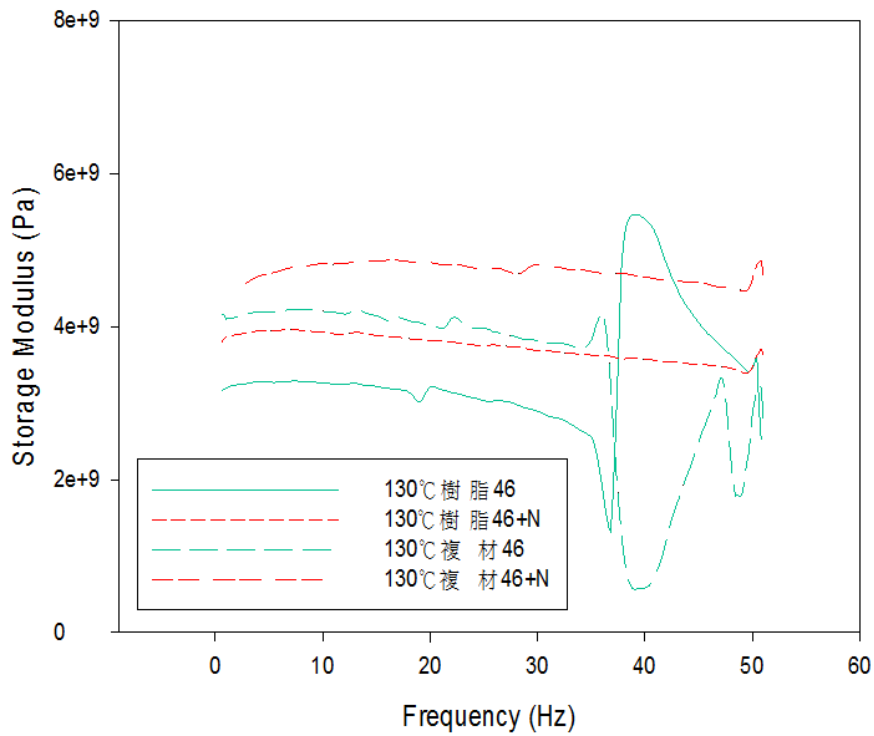


圖 4-58 製作溫度 130°C 比例 3260 所佔重量 46% 的拉伸係數圖



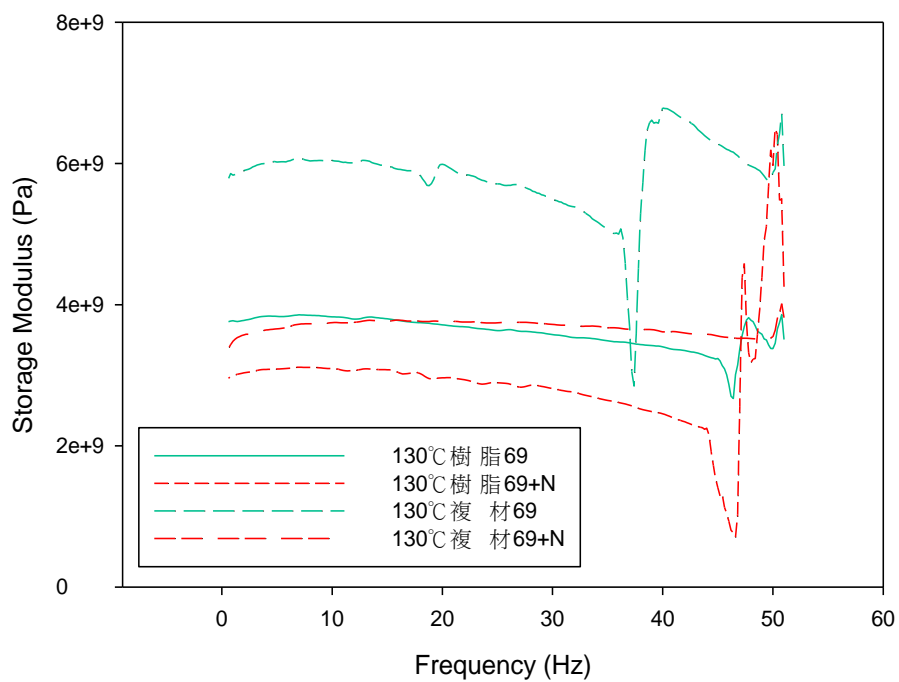


圖 4-59 製作溫度 130°C 比例 3260 所佔重量 69% 的拉伸係數圖

## 第五章 總結與建議

本研究的目的想要嘗試以盡可能低的成本與精簡易操作的方式製作高強度的巴克紙複材。對於研究提出以下結論與建議:

(1)本研究中的藥品，於常溫下會產生反應成塊，需掌控藥品壽命；

所以研究中藥品皆在配製完成後 5 小時內使用完畢。

(2)DSC 模擬熱壓機硬化試驗顯示反應溫度 130°C、時間約 3 分鐘即可完全反應。

(3)壓克力樹脂 130°C 製作的樹脂試片最大裂解溫度分佈在 416~420°C，160°C 製作的樹脂試片最大裂解溫度分佈在 418~424°C。

(4)巴克紙複材最大裂解溫度約比壓克力樹脂純料低了 10°C 左右。純料重量損失皆因為添加 NVP 下降了一些，複材重量損失與最大裂解溫度則普遍在添加 NVP 之後提升。

(5)130°C 製成的複材儲存模數比純料多了近兩倍左右。

(6)研究中所選用的壓克力樹脂純料的熱膨脹係數較大，在降溫過程易與金屬模組間的熱漲冷縮造成試片龜裂，建議引入較低膨脹係數的基材改善。

(7)使用能有效增加基材與巴克紙親和性的添加劑，以增強機械性質。

## 參考文獻

- [1] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. R. Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, *Applied Physics A*, v.67, 29-37, 1998
- [2] 張豐志，應用高分子手冊，五南圖書出版股份有限公司，2003
- [3] 余福熙，「如何選擇及使用紫外線/可是光硬化型接著劑」，*化工科技與商情*，第十七期，2001，9-12。
- [4] 楊建文、曾兆華、陳用列，”光固化塗料及應用”，北京:化學工業出版社，2006。
- [5] 宋維孝，*高分子工業*，第六十一期，1995， 87-89
- [6] 徐武軍，*高分子材料導論*，五南圖書出版股份有限公司，2004
- [7] 懸浮聚合，化學工業出版社，1997
- [8] 許永綏，*高機能塗料*，徐氏基金會出版，1990， 186-187
- [9] 陳琰編著，瞿寧若校正，*塑膠添加劑*，高立圖書有限公司出版，2006。
- [10] 陳劉旺、童欽文，*塗料製造化學*，高立圖書有限公司出版，2006
- [11] J. H. Moon, Y. G. Shul, S. Y. Hong, Y. S. Choi, and H. T. Kim, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 25, 534, 2005
- [12] S. Wu, M. Straub, M. Gu, *Polymer*, Vol.46, Issue 23, 10246 – 10255,

14 November 2005

- [13]N.K. Naik, Y. Perla, *Polymer Testing*, Volume 27, Issue 4, Pages 504–512 , June 2008
- [14]D. S. Esen, F. Karasu, N. Arsu, *Progress in Organic Coatings* ,Vol. 70, Issues 2–3, 102–107, February–March 2011
- [15]鐘裕隆，「CNTs-ZnO 奈米複合材料製備與特性分析」，國立台北科技大學製造科技研究所，民國 96 年。
- [16]周琬蓉，「電漿有機改質奈米碳管高分子複合材料之特性與探討」，博士論文，國立成功大學化學工程研究所，民國 90 年。
- [17]T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem.*, 104, 2794-2809, 2000.
- [18]蘇郁雅，從巴克紙製備奈米複材之研究，東海大學化學工程與材料工程學系，2013
- [19]徐國材、張立德，奈米複合材料，五南圖書出版股份有限公司，2004
- [20]蘇鵬仁，奈米碳管/聚碳酸酯奈米複合材料之製備及其熱和機械性質研究，東海大學化學工程與材料工程學系，2013
- [21]成會明，奈米碳管，五南圖書出版股份有限公司，2004
- [22]Z. Jina, K.P. Pramodab, G. Xua, S. H. Goha, *Chemical Physics Letters*, Vol. 337, Issues 1–3, 43–47, 30 March 2001
- [23]Y. Lia, C. Chen, X. Pan, Y. Ni, S. Zhang, J. Huang, D. Chen, Y. Zhang, *Physica B*, 1343-1346, 2009

- [24]M. Olek, J. Ostrander, S. Jurga, H. Molhwal, N. Kotov, K. Kempa, and M. Giersig, Nano Letters, Vol.4, No.10, 1889-1895, 2004
- [25]R. Ormsby, T. McNally, C. Mitchell, N. Dunne, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical materials, Vol.3, Issues 2, 136–145, February 2010
- [26]S. Ifuku, S. Morooka, A. N. Nakagaito, M. Morimoto and H. Saimoto, Royal Society of Chemistry, 13, 1708-1711, 2011
- [27]G. T Pham, Y.-B. Park, S. Wang, Z. Liang, B. Wang, C. Zhang, P. Funchess and L. Kramer, Nanotechnology 19, 325705-325712, 2008
- [28]B. Shrafi, J. Guanc, V. Mirjalili, P. Hubert , B. Simardc, A. Johnstona, Composites:Part A, Volume 41, Issue 9, Pages 1184–1191, September 2010