

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

碳奈米管/環氧樹脂複合材料疲勞性質之研究 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 97-2221-E-216-007-
執行期間：97年08月01日至98年07月31日
執行單位：中華大學機械工程學系

計畫主持人：任貽明

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：楊育翔
碩士班研究生-兼任助理人員：林鴻斌

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中華民國 98年09月21日

中文摘要

本計畫第一年為利用酸改純化碳奈米管強化環氧樹脂基材，製作三種不同含量之碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片，並對碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片進行電性質、熱性質及黏彈性質之分析，最後在四種溫度環境與兩種溫濕度混合環境中進行靜態拉伸及疲勞試驗，探討酸改前後、不同的碳奈米管含量與溫濕度環境效應對碳奈米管/環氧樹脂複合材料靜態及疲勞性質之影響。首先以硝酸對碳奈米管進行酸改純化，並以傅利葉轉換紅外線光譜儀(Fourier-transform Infrared Spectrometer；FT-IR)與高解析電子能譜儀(High Resolution X-ray Photoelectron Spectrometer；HR-XPS)檢測碳奈米管在經酸改純化後，其表面元素與官能基之差異，是否增加有助於與環氧樹脂鍵結之官能基。接著，對碳奈米管/環氧樹脂複合材料之表面電阻值進行量測，探討添加未改質與酸改純化碳奈米管及不同碳奈米管含量對碳奈米管/環氧樹脂複合材料之表面電阻值之影響；並以熱分析儀(Thermal Analyzers；TA)對碳奈米管/環氧樹脂複合材料進行成份分析；以動態機械分析儀(Dynamic Mechanical Analyzer；DMA)對碳奈米管/環氧樹脂複合材料進行黏彈性質之分析，探討其儲存模數(Storage Modulus, E')、損失模數(Loss Modulus, E'')、損失因子(Loss Factor, $\tan\delta$)及玻璃轉換溫度(Glass Transition Temperature, T_g)之差異。研究結果發現，碳奈米管經酸改純化後，可有效改善其在環氧樹脂基材中之分散性及改善動態機械性質、電性質等。

在四種溫度(-25°C、0°C、25°C、40°C)環境與兩種溫濕度(25°C/ 85%RH、40°C/ 85%RH)混合環境中進行靜態拉伸及疲勞試驗，探討溫度與溫濕度混合效應對碳奈米管/環氧樹脂複合材料靜態拉伸強度及疲勞性質之影響；並以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope；SEM)觀察其試片破斷面。研究結果發現，當環境溫度提高時，碳奈米管/環氧樹脂複合材料之靜態及疲勞性質皆會有下降之趨勢；溫度低於環境溫度時，其靜態及疲勞性質皆會有提昇之趨勢。探討含量對碳奈米管/環氧樹脂複合材料之影響可發現，添加 0.5wt%碳奈米管/環氧樹脂複合材料有助於提昇環氧樹脂基材之靜態拉伸強度及疲勞性質，但當含量過高(1wt%)時，其會因為分散不均及團聚現象，以致於其性質下降。

關鍵詞：溫度、濕度、碳奈米管、環氧樹脂、複合材料、疲勞、極限強度、化學改質、黏彈性質

ABSTRACT

The effects of temperature/humidity on the static and fatigue strengths of chemically modified carbon nanotube (CNT)/epoxy composites have been experimentally analyzed in this project. In the preparation, the as-received CNTs were chemically modified using acid-modified method to improve the in the epoxy matrix. In the experimental program, the contents of CNT, temperature, and humidity are selected as the considered experimental variables to examine the influences of these variables on the static and fatigue behaviors of studied nano-composites.

Before the mechanical testing, the Fourier-Transform Infrared Spectrometer (FT-IR), and high resolution X-ray photoelectron spectrometer (XPS) have been employed first to examine the surface elements and functional groups of the CNTs after the chemical modification. It shows that the chemical modification can produce the beneficial functional groups on the surface of CNTs and improve effectively the cross-link between the CNTs and epoxy matrix. Furthermore, the electrical resistance, thermal analyzer, and dynamic mechanical analyzer (DMA) have been also used to study the electrical properties, thermal properties, and viscoelastic properties of the nano-composites, respectively. The electrical resistance of studied nano-composites is found to decrease when the content of CNTs employed in the composites increases. Moreover, the experimental results of DMA indicate that the viscoelastic property of the studied nano-composites decreases when the content of CNTs increases.

The experimental results of temperature/humidity dependent static and fatigue tests show that the existence of CNT increases the static and fatigue strengths significantly, however, the high contents of CNT (1.0 wt %) will decrease apparently the strengths because of non-uniform dispersion and agglomeration of CNTs. The experimental results show that the higher temperature and humidity will be more detrimental to the static and fatigue strength of CNT/epoxy composites, and the effect of temperature is more significant than that of humidity on the mechanical properties of the studied nano-composites.

Keywords: Temperature, Humidity, Carbon Nanotube, Epoxy, Composite, Fatigue, Ultimate Strength, Chemical Modification, Viscoelastic

一、前言

奈米材料的發現與奈米技術的發展至今已有 20 多年的歷史，其應用範圍非常廣泛，包含材料、化工、資訊、通訊、微電子、環境及醫藥等。碳奈米管是由碳原子形成的石墨烯(Graphene)片層結構所捲成的無縫、中空管體，為 SP² 鍵結，由於碳奈米管之直徑很小且徑長比(Aспект Ratio)很大，可視為一維的奈米材料。實驗研究發現其抗張強度大約為鋼的 100 倍，而密度只有鋼的 1/6，楊氏模數高達 1TPa 左右。由於碳奈米管具有極佳的導電性、彎曲性、熱傳導性及力學性質，且其為特殊的一維管狀分子結構，使其在許多領域裡有極佳的應用價值。由於高分子材料具有許多優點，如重量輕、設計自由性、成本較低、耐腐蝕及提供電的絕緣性與電磁波的遮蔽性等。其中，環氧樹脂為應用最為廣泛之高分子材料。環氧樹脂具有許多優點，如：製程收縮率低、內部應變小、機械性質優異、具有多樣性、容易進行改質及接著性良好等。

過去，許多此類奈米複合材料的製程不斷被提出及改進。尤其是碳奈米管經過改質後將增加其在環氧樹脂的分散性，並提高其鍵結強度，使得碳奈米管/環氧樹脂複合材料的電性及機械性質得以大幅提昇。從很多實驗中發現碳奈米管/聚合物複合材料只比純的聚合物稍微強化其性質，這是因為碳奈米管的表面積十分的巨大，所以會因為凡得瓦力的關係而會使碳奈米管團聚，造成分散不均勻的現象，及碳奈米管跟聚合物之間的界面鍵結力不夠所造成的。

二、研究目的

綜觀目前的研究，碳奈米管/環氧樹脂複合材料之性質研究大多偏重於電性質及簡單的靜態機械性質研究，對於承受變動負荷下的機械性質研究相當罕見，依據以往的工程經驗，機械元件破壞的肇因多為疲勞破壞，其對機械元件之影響，亦是不容忽視的。另外，一般機械元件在使用時，其一定會暴露在不同的溫度與濕度環境之中。由於高分子材料之流變性質明顯，對溫度與濕度效應十分敏感，因此，針對熱門的碳奈米管/環氧樹脂複合材料其溫濕度相關的靜態拉伸及疲勞性質之研究十分重要。因此，若能進一步掌握複合材料在不同溫度與濕度環境下之疲勞性質，可使其應用的範圍及層面更為廣泛。本計畫主要考慮碳奈米管/環氧樹脂複合材料之碳奈米管含量及不同溫濕度條件等參數進行研究。本計劃

第一年內容包含：

- (一)利用硝酸對碳奈米管進行酸改純化，並使用不同分析儀器進行分析，如：傅利葉轉換紅外線光譜儀與高解析電子能譜儀等。比較碳奈米管經酸改純化後，其鍵結狀況及表面元素之改變。
- (二)本文使用三種不同碳奈米管含量 0wt%、0.5wt%、1.0wt% 製作酸改純化之碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片，並使用不同量測儀器進行實驗，如：半導體性質量測系統、熱分析儀、動態機械分析儀及掃描式電子顯微鏡等進行複合材料基本性質之量測及分散性之觀察。
- (三)本文將對於三種不同碳奈米管含量之酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片，在四種不同溫度及兩種溫濕度混合環境下進行靜態拉伸實驗，並以掃描式電子顯微鏡觀測其試片破斷面。
- (四)本文將對於三種不同碳奈米管含量之酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片，分別取其四種不同溫度及兩種溫濕度混合環境下之靜態強度的 5 個應力階進行疲勞測試，記錄破壞週次數，並繪出其應力-壽命曲線圖，並以掃描式電子顯微鏡觀測其試片破斷面。

三、文獻探討

在碳奈米管的改質方面，2000 年，Zhang 等人[1]利用不同的純化過程對碳奈米管進行改質並觀察其型態上的改變；研究結果顯示，酸改純化可以大幅修改碳奈米管的型態及去除不必要的雜質，以利與其他基材的鍵結。2003 年，Gojny 等人[2]將碳奈米管與硫酸/硝酸共熱純化後，再與 Triethylenetetramine 共熱，使其表面帶有胺基。將此改質後的碳奈米管分散於環氧樹脂基材中，結果發現碳奈米管具有良好之分散性，與環氧樹脂之界面也十分良好。2006 年，Yaping 等人[3]也對於官能基方面進行研究，結果顯示，其機械性質有所提升。Kim 等人[4]也在 2007 年時提出，在酸化和氧化的官能基改質下作性質的比較。證明酸化和氧化的處理都能有效的對碳奈米管產生有效鍵結的官能基

關於碳奈米管複合材料製程上的影響，2003 年，Lau 等人[5]在兩種 70°C 和 -180°C 的預處理溫度下，研究其對性質上的差異；在低溫下碳奈米管/環氧樹脂複合材料，呈現的強度雖然沒有純環氧樹脂高，但是性質轉變為脆性；而在高溫

下延性超過純環氧樹脂，可是強度卻下降。2006年，Villoria等人[6]考慮在兩種不同的Curing Cycles下，碳奈米管/環氧樹脂複合材料機械性質的改變。研究發現，在不同的Curing Cycles下複合材料的性質也是不相同的。

碳奈米管複合材料各項性質研究方面，Chen等人[7]在2005年研究不同含碳量下的改質碳奈米管/PVA複合材料薄膜的拉伸性質，證明改質後的分散及界面間鍵結對機械性質都是有助益。2006年，Yeh等人[8]將多壁碳奈米管作為環氧樹脂之強化材，製成多壁碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片，發現當碳管含量太高時，因其分散性不佳，而會導致其機械強度下降。2007年，Xiao等人[9]使用低黏度的PE(LDPE)並觀察複合材料的機械與流變性質；在此種基材條件下，隨碳奈米管含量增加，其強度、楊氏模數都有所提升。Marrs等人[10]在2007年以多壁碳奈米管來提高生理維護所使用之甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯(MMA-co-Sty)之疲勞性質，可發現碳奈米管可大幅提昇聚合物之疲勞性質。

綜觀以上的文獻結果可知，奈米複合材料以往的文獻大多是對於不同碳奈米管改質及不同製程的狀況下，從物理性質的分析與探討，且化學改質一直是學者們致力研究的重點。此類複合材料的機械性質研究一直都以簡單的拉伸實驗為主，很少考慮溫濕度環境對於此類複合材料機械性質的影響，且對此類複合材料在不同溫濕度環境下進行疲勞實驗之相關研究更為少見。有鑑於此，本計劃第一年將針對目前常使用之碳奈米管/環氧樹脂複合材料，探討在不同的溫濕度環境對其靜態強度與疲勞性質之影響。

四、研究方法

本計劃第一年將對酸改純化之碳奈米管/環氧樹脂複合材料進行一系列的實驗。首先，對碳奈米管以硝酸進行改質純化，比較酸改純化之碳奈米管與未改質之碳奈米管表面元素及官能基之差異，並以酸改純化之碳奈米管，分別製作三種不同碳奈米管含量 0wt%、0.5wt%、1.0wt%的試片，對酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片進行熱性質、電性質、黏彈性質分析及在六種不同溫濕度環境下進行酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之靜態拉伸及疲勞實驗。其實驗流程如圖 1 所示。

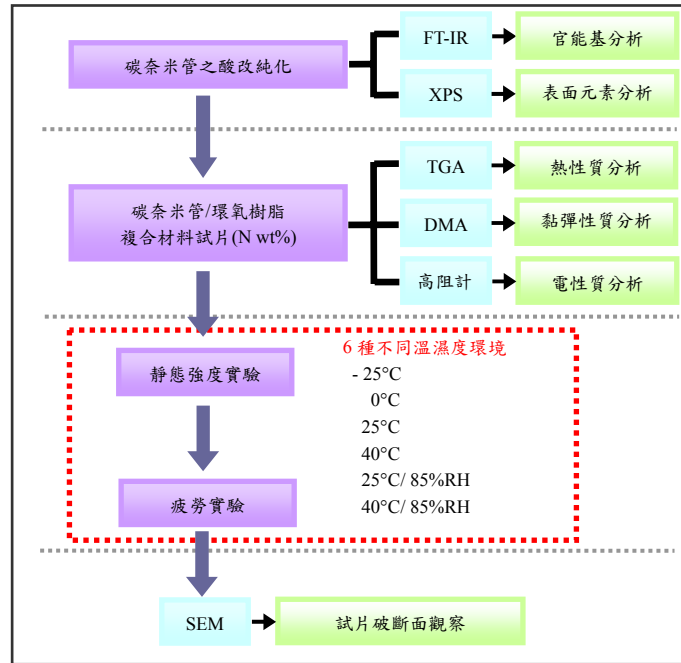


圖 1 實驗流程圖

4.1 實驗材料

(一) 環氧樹脂

本計畫第一年之實驗所使用之環氧樹脂為雙液型環氧樹脂，型號為 H190/E190，其為熱固性材料。

(二) 碳奈米管

本計畫第一年之實驗所使用之碳奈米管為韓國仁川生產之多壁碳奈米管，由東成昌股份有限公司代理。其材料尺寸如下：碳奈米管之直徑約在 30-50nm 之間，長度為 10-200 μ m 之間，其純度約為 93 %。

4.2 碳奈米管酸改純化

首先將 10g 的多壁碳奈米管與 500ml 的硝酸放入三口燒杯中進行混合，以止水帶封閉兩側杯口，中央杯口與冷凝管作連結，而冷凝管的另一端需將氣體通入水中，稀釋排出氣體中之硝酸含量。接著利用磁石加熱攪拌機隔矽油加熱 120°C 並以迴流(矽油及三口燒杯中的碳管與硝酸之混合溶液皆需進行磁石攪拌)方式持續 1 小時。矽油迴流的目的是欲使矽油均勻加熱；三口燒杯中的碳管與硝酸之混合溶液使用磁石攪拌有助於碳奈米管有效地酸改純化。

將碳管與硝酸之混合溶液以水循環真空系統與 PVDF 過濾片進行抽氣過濾，將過濾後的碳管加入 500ml 去離子水以磁石攪拌 10 分鐘，超音波震盪 30

分鐘，再磁石攪拌 10 分鐘進行清洗，最後進行抽氣過濾。重複此過濾步驟 4-5 次，使碳奈米管中所含之硝酸能徹底被清除。

4.3 酸改純化之碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片製作

在試片製作方面，製作添加 0wt%、0.5wt%、1.0wt%三種不同含量之酸改純化碳奈米管製成碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片，作為靜態及疲勞性質實驗所使用之試片。其熱壓成形條件：熱壓壓力為 100psi，成型溫度為 120°C，時間 30 分鐘。本實驗所使用之試片尺寸符合 ASTM D-638 之標準規範[11]，標距長度為 24mm，其尺寸及實體照片如圖 2 所示。

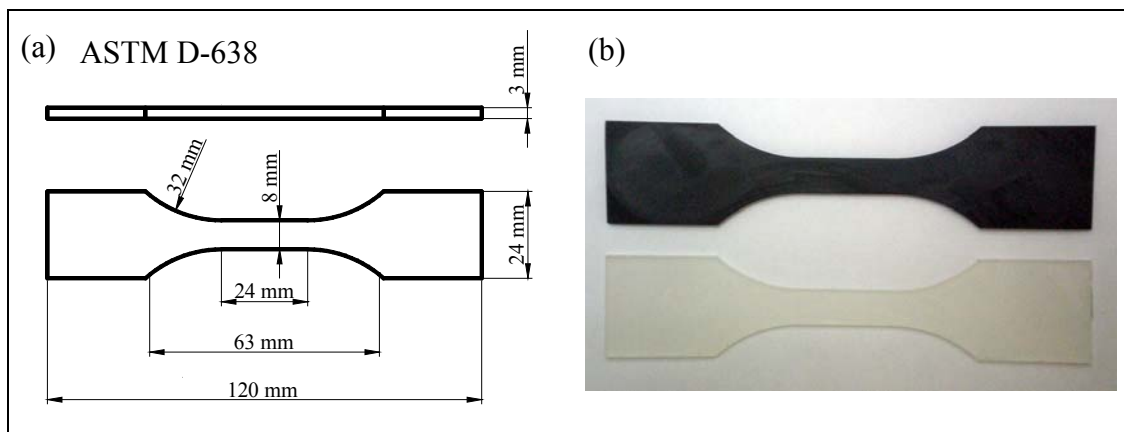


圖 2 (a)試片之尺寸圖 (b) 試片之實體圖

首先將適量的碳奈米管置入燒杯中，並在燒杯上方覆蓋透氣膜，防止碳奈米管因烘箱內氣流造成散失，將其測重後放入烘箱中，烘烤溫度為 150°C、時間為 24 小時，結束後再次測量其殘餘重量。重複三次實驗後，由實驗結果得知經過過濾之碳奈米管其含水量約為 95%。將測重完含水之酸改純化碳奈米管加入測重完之環氧樹脂中，將其以機械攪拌混合 10 分鐘。攪拌混合後把混合物置入烘箱中加熱，溫度為 120°C，加熱 8 個小時，將混合物中的水份排出。把加熱除水後的混合物加入與碳管相同重量之界面活性劑 Triton X-100，並進行機械攪拌混合 30 分鐘。

因環氧樹脂隨其溫度上升而黏度會下降，所以本實驗將環氧樹脂加熱，使環氧樹脂之流動性更佳。混合物以超音波震盪，溫度為 60°C，時間為 30 分鐘，使碳奈米管可更均勻分散於環氧樹脂之中，克服碳奈米管間因凡得瓦力所引起之團聚及分散不均的現象。而混合物之氣泡會造成試片中產生空孔及瑕疵，對試片的

機械強度會造成很大的影響，所以為了將因機械攪拌而產生的氣泡排出，將經超音波震盪之混合物放置真空乾燥器中進行抽真空，以利混合物中之氣泡排出，時間為 1 小時。因抽真空排氣會造成碳管的沈澱及團聚，因此將混合物進行第二次超音波震盪，溫度為 25°C，時間為 30 分鐘，再次分散團聚的碳管並使混合物降溫。

將硬化劑(主劑與硬化劑比例為 10：4)加入上述完成之混合物，並加入適量消泡劑，其功用為幫助混合物排除氣泡，以機械攪拌混合，時間為 10 分鐘，有利於混合物能均勻混合。將混合物進行超音波震盪，溫度為 25°C，時間為 10 分鐘，以幫助碳奈米管分散並有助於排出因機械攪拌而造成的氣泡。再將混合物放入真空乾燥器中，進行抽真空排氣，時間為 1 小時，其目的為排出混合物中因機械攪拌所產生之氣泡。因抽真空排氣會造成碳管的沈澱及團聚，因此再次進行超音波震盪，溫度為 25°C，時間為 10 分鐘，再次分散團聚的碳管。

將上述混合物倒入不鏽鋼模具中，再將其進行真空排氣，時間為 1 小時，其目的為排出因倒入模具時所產生之空孔及氣泡，使試片形狀完整。將其放置烘箱中加熱，溫度為 100°C，時間為 5 分鐘，使混合物的黏度降低，使其與模具接合更完整並且進行真空排氣，時間為 30 分鐘。再將其放置烘箱中加熱，溫度為 120°C，時間為 20 分鐘，使混合物形成黏稠狀流動性低，較易於熱壓成型。

將模具及內容物放置熱壓機中進行熱壓成型，熱壓成型參數：壓力為 300 psi、溫度為 120 °C，時間為 30 分鐘，熱壓後放置冷卻至室溫。在試片脫模後，加工至實驗所需尺寸並以砂紙對試片進行表面拋光，其可有效降低試片表面缺口或凹陷對試片機械強度所造成的影響。

4.4 實驗方法與流程

4-4-1 傅利葉轉換紅外線光譜儀(FT-IR)檢測

本實驗為將未改質與酸改純化之碳奈米管以紅外線光譜儀進行官能基之測定，檢測碳奈米管在經酸改純化後表面官能基之差異。測試條件為表面定性分析，分析波長介於 450-4000 cm^{-1} 之間，主要為鍵定O-H、C-O、C=O等碳奈米管經酸改純化後表面產生的官能基。

4-4-2 高解析電子能譜儀(XPS)檢測

本實驗為將未改質與酸改純化之碳奈米管以高解析電子能譜儀進行表面元素之測定，檢測碳奈米管在經酸改純化後表面元素成分之差異。主要為檢測碳奈米管經酸改純化後 C 與 O 兩元素的差異，並與 FT-IR 結果相互印證。

4-4-3 電性質量測

本實驗量測不同含量(0wt%、0.5wt%、1.0wt%)碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之表面電阻值，比較複合材料試片之碳奈米管含量對於其碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之表面電阻值所造成的影響。

4-4-4 熱性質之熱重分析儀(TGA)分析

本實驗對不同含量(0wt%、0.5wt%、1.0wt%)之碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片進行熱重分析。測試時，為防止樣品氧化，在氮氣環境下進行實驗，升溫條件為 25°C 升溫至 800°C，升溫速率為 10°C/min，測定未改質與酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料之熱穩定性和樣品純度，比較複合材料試片之碳奈米管含量對於材料本身 Td 值所造成的影響。

4-4-5 動態機械分析儀(DMA)黏彈性質分析

動態機械分析儀為在不同溫度過程中對樣品產生一個週期性之正弦波震盪激發樣品，並測得其響應，獲得應力、應變及相位角等參數，進而求得材料之儲存模數(Storage Modulus, E')、損失模數(Loss Modulus, E'')、相位角(Phase Angle, δ)等。我們可從動態機械分析所得到損失因子曲線之峰值了解材料之玻璃轉換溫度(Glass Transition Temperature, T_g)。本實驗之實驗條件：在頻率為 3Hz 下，由 25°C 升溫至 145°C，升溫條件為 3°C/min。

4-4-6 靜態拉伸實驗

靜態拉伸強度測試實驗，利用 Instron-8872 型單軸向動態材料試驗系統(如圖 3-7)進行試驗，所採取的控制模式為行程控制，夾頭拉伸速率為 0.1mm/s，分別量測 3 種不同含量 0wt%、0.5wt%、1.0wt%之酸改純化之碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片，在 6 種溫濕度條件-25°C、0°C、25°C、40°C、25°C/ 85% RH、40°C/

85% RH 的溫濕度環境下，研究觀察溫濕度環境對碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片機械性質之影響。

4-4-7 疲勞實驗

疲勞測試中，利用 Instron-8872 型單軸向動態材料試驗系統進行試驗，在 6 種溫濕度條件-25°C、0°C、25°C、40°C、25°C/85%RH、40°C/85%RH 的溫濕度環境下，分別對試片進行拉伸-拉伸疲勞試驗，所採取的控制模式為負荷控制，應力比 R 為 0.1(應力比之定義為最小負荷/最大負荷)。頻率為 5 Hz，測試波形為正弦波，分別取其靜態強度的 5 個應力階進行疲勞測試，記錄破壞週次數，以取得材料的應力-疲勞壽命曲線圖，並研究觀察溫濕度環境對碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之疲勞壽命所造成的影響。另外，若疲勞壽命到達一百萬週次時，即終止實驗，代表該材料具有無窮壽命。而疲勞壽命之溫濕度控制模式與靜態拉伸實驗之控制模式相同。

4-4-8 破斷面之觀察

將各種測試條件下之破壞試片擷取一小部分，經由 SEM 去觀察試片破斷面在微觀下的結構差異，瞭解在各種測試條件下材料本身結構所造成的改變，並觀察碳奈米管與環氧樹脂中之分散性與碳奈米管團聚狀況。

五、結果與討論

5-1 酸改純化碳奈米管之檢測與分析

碳奈米管經酸改純化後，以傅利葉轉換紅外線光譜儀分析其酸改前後官能基之差異；並以高解析電子能譜儀分析碳奈米管經酸改純化後，其表面元素成份之改變，觀察碳奈米管經酸改純化處理後是否增加有助於與環氧樹脂鍵結之官能基。

5-1-1 傅利葉轉換紅外線光譜儀之檢測與分析結果

傅利葉轉換紅外線光譜儀(FT-IR)主要功能為鑑定樣品內的官能基，本實驗利用傅利葉轉換紅外線光譜儀鑑定碳奈米管經酸改純化後其官能基之差異。圖 3 分別為未改質與酸改純化碳奈米管之 FT-IR 光譜圖，圖中顯示碳奈米管經酸改純

化後，在波數為 1168.6cm^{-1} 及 1733.1cm^{-1} 之峰值處出現 C-O 和 C=O 之官能基，而在波數為 3455.9cm^{-1} 之峰值處出現明顯的 O-H 官能基。與未改質碳奈米管之 FT-IR 光譜圖相比較，可發現碳奈米管經酸改純化後，表面形成羧基(-COOH)，在氫鍵的作用下部分 C=O 之官能基原本位於 1648.1cm^{-1} 之吸收峰向左偏移至 1733.1cm^{-1} ，由此可證明碳奈米管表面會因酸化而形成 MWCNTs-COOH。而碳奈米管表面豐富的官能基提高了碳奈米管的表面活性，有助於增加碳奈米管與環氧樹脂界面間之鍵結。

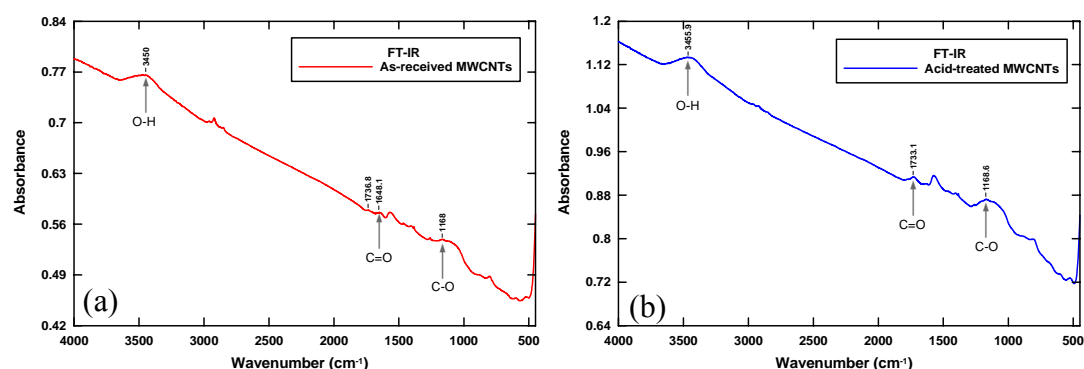


圖 3 FT-IR 光譜圖(a)未改質碳奈米管 (b)酸改純化碳奈米管

5-1-2 高解析電子能譜儀(XPS)之檢測與分析結果

圖 4 分別為未改質與酸改純化碳奈米管之 XPS 表面分析定性光譜圖。圖 4(a) 顯示未改質碳奈米管表面大部分為 C1s 之元素，而碳奈米管經酸改純化後，XPS 表面分析定性光譜圖(如圖 4(b)所示)之 Binding Energy 在 533eV 處會出現明顯的 O1s 元素之峰值，代表碳奈米管經酸改純化後，其表面鍵結含有氧元素成份之官能基；在 977eV 處出現明顯的 O KLL 峰值，此元素之產生代表材料表面經過氧化。此為未改質碳奈米管之 XPS 表面分析定性光譜圖中所未出現的，由此可見酸改純化在碳奈米管的改質上是有成效的。

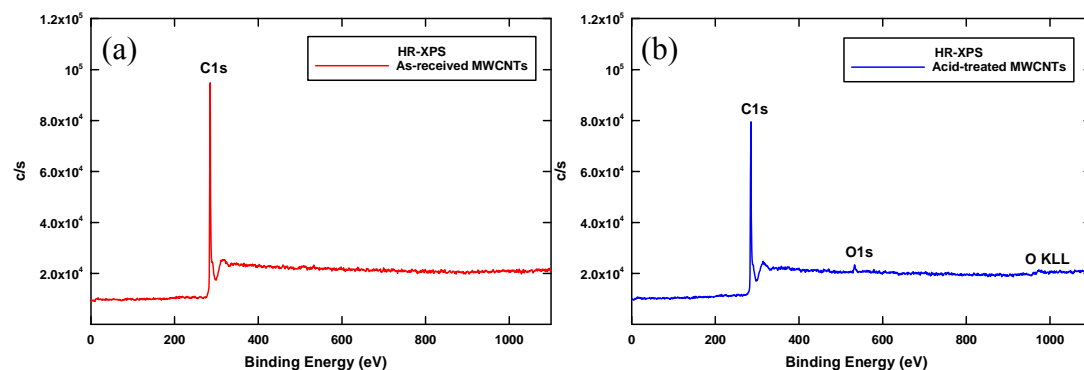


圖 4 XPS 光譜圖(a)未改質碳奈米管 (b)酸改純化碳奈米管

5-2 碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之黏彈性質分析

圖 5 為分別添加 0.5wt% 未改質、酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料的儲存模數比較圖，圖中可發現在添加 0.5wt% 酸改純化後之碳奈米管/環氧樹脂複合材料其儲存模數會略高於添加 0.5wt% 未改質碳奈米管/環氧樹脂複合材料，此因碳奈米管經酸改純化後，其表面產生較多利於與環氧樹脂鍵結之官能基及其分散性更佳，有效限制環氧樹脂分子鏈運動。圖 6 為添加 1.0wt% 未改質、酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料的儲存模數比較圖，可更明顯看出碳奈米管酸改前後之差異。

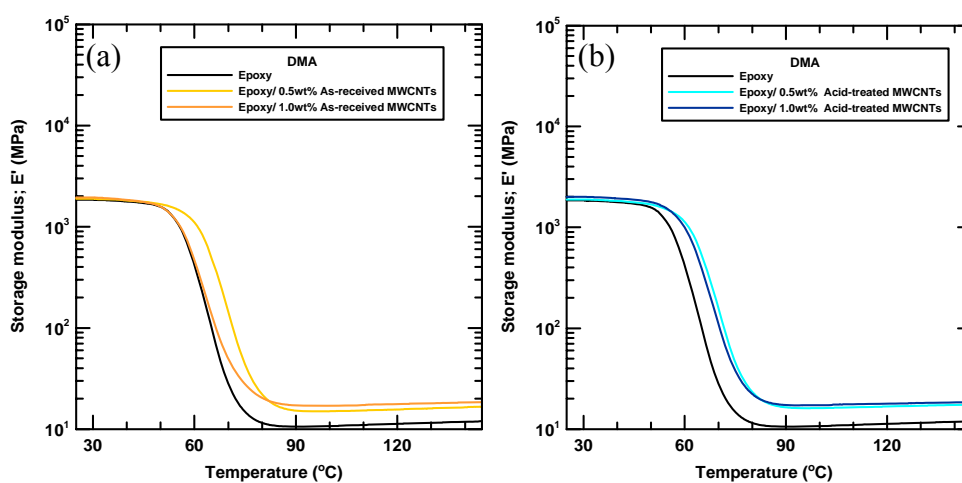


圖 5 不同碳奈米管含量下碳奈米管/環氧樹脂複合材料儲存模數比較圖(a)未改質碳奈米管 (b)酸改純化碳奈米管

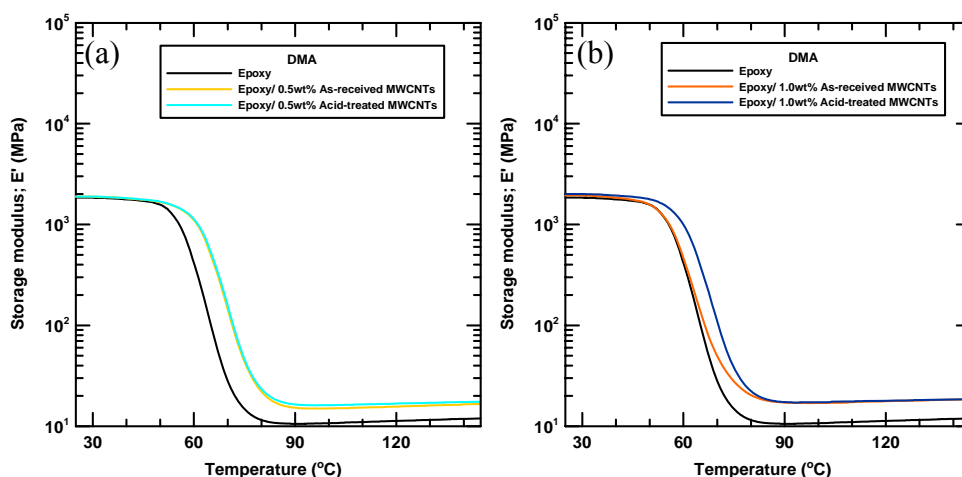


圖 6 不同改質條件下碳奈米管/環氧樹脂複合材料儲存模數比較圖(a)0.5wt% (b)1.0wt%

圖 7 中顯示於環氧樹脂基材中添加碳奈米管，其損失因子峰值之溫度會有上

升之趨勢，但添加 1.0wt% 碳奈米管時，會產生團聚及分散不均等現象，造成其損失因子峰值之溫度下降。圖 8(a) 為純環氧樹脂、添加 0.5wt% 未改質、酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料的損失因子比較圖。可發現無論添加未改質或酸改純化之碳奈米管，其複合材料之損失因子皆會高於純環氧樹脂，其分別高出約 5.3°C 及 6.1°C；而添加 0.5wt% 酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料其損失因子峰值之溫度略高於添加 0.5wt% 未改質碳奈米管/環氧樹脂複合材料，約 0.8°C。圖 8(b) 為純環氧樹脂、添加 1.0wt% 未改質、酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料的損失因子比較圖，亦有相同趨勢。

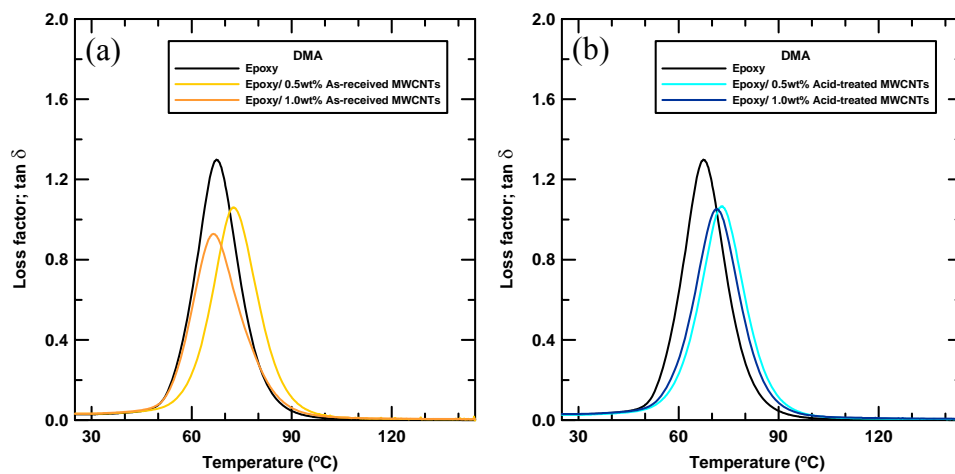


圖 7 不同碳奈米管含量下碳奈米管/環氧樹脂複合材料損失因子比較圖(a)未改質碳奈米管 (b)酸改純化碳奈米管

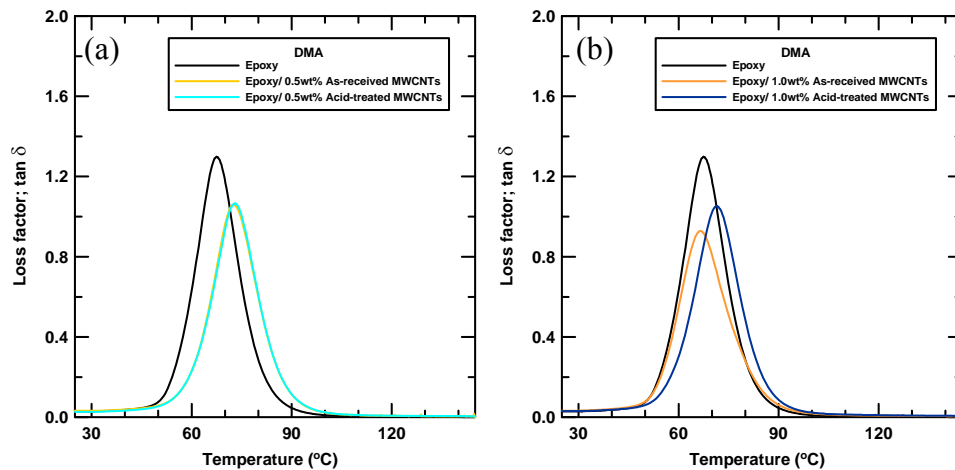


圖 8 不同改質條件下碳奈米管/環氧樹脂複合材料損失因子比較圖(a)0.5wt% (b)1.0wt%

損失因子峰值之溫度可視為為材料之玻璃轉換溫度(T_g)。比較其玻璃轉換溫度(T_g)，如圖 9 所示，添加碳奈米管後，碳奈米管/環氧樹脂複合材料之玻璃轉換

溫度會有提昇之趨勢，其中又以添加 0.5wt% 酸改純化碳奈米管時玻璃轉換溫度最高，與純樹脂相比，提升約 5.3°C。

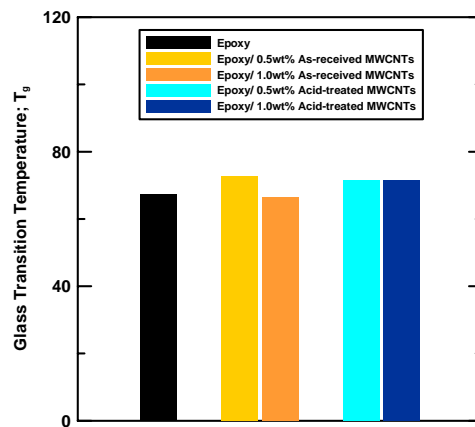


圖 9 不同碳奈米管含量不同改質條件下碳奈米管/環氧樹脂複合材料玻璃轉換溫度(T_g)比較圖

5-3 碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之熱重分析結果

圖 10(a)為純環氧樹脂及添加 0.5wt%、1.0wt%未改質及酸改純化碳奈米管之碳奈米管/環氧樹脂複合材料的熱重分析圖。由圖 10(b)中可發現碳奈米管/環氧樹脂複合材料之 TGA 曲線可分為三個區段，第一段之失重應為揮發性溶劑與複合材料所含之水份之散失；第二個區段為環氧樹脂之失重，其約佔複合材料 70%；第三區段為硬化劑之失重，其約佔複合材料 30%。

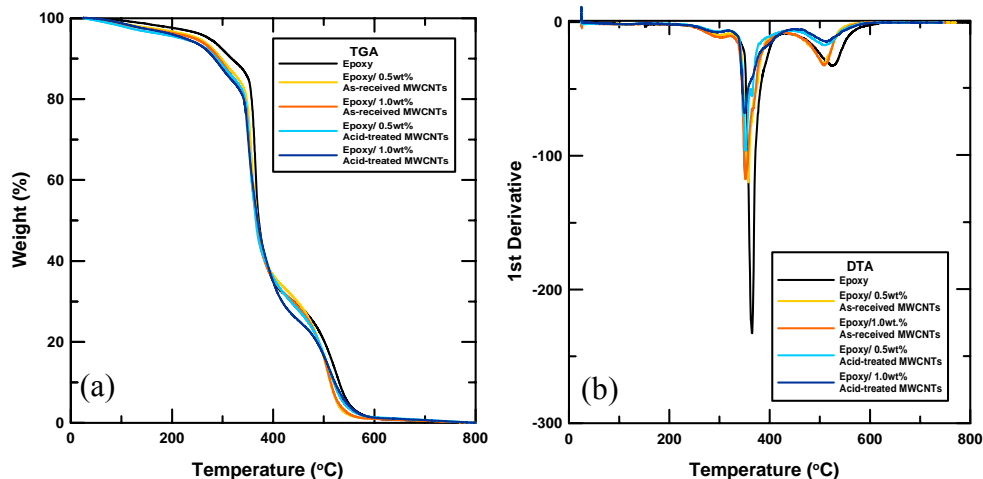


圖 10 (a) TGA 分析圖 (b) TGA 分析一次微分圖

我們可由TGA之一次微分圖看出碳奈米管/環氧樹脂複合材料之熱裂解溫度(T_d)，如圖 10(b)所示，圖中出現兩個較明顯之峰值，左側之峰值為環氧樹脂之T_d點，約為 370°C；而右側之峰值為硬化劑之T_d點，約為 520°C。圖中可發現環

氧樹脂添加碳奈米管後，其 T_d 點會有約略下降之趨勢，而添加不同改質與不同含量碳奈米管/環氧樹脂複合材料，其 T_d 點之變化不大。

5-4 碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之電性質分析

本實驗將碳奈米管/環氧樹脂複合材料進行表面電阻值之測試。圖 11 為不同碳奈米管含量與不同改質處理其碳奈米管/環氧樹脂複合材料表面電阻值的比較圖。圖中顯示，碳奈米管/環氧樹脂複合材料的表面電阻值會隨著碳奈米管的增加而有下降之趨勢。比較未改質與酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料表面電阻值，發現碳奈米管在經酸改純化後，其碳奈米管會有較好的分散性，使其有較低之表面電阻值。

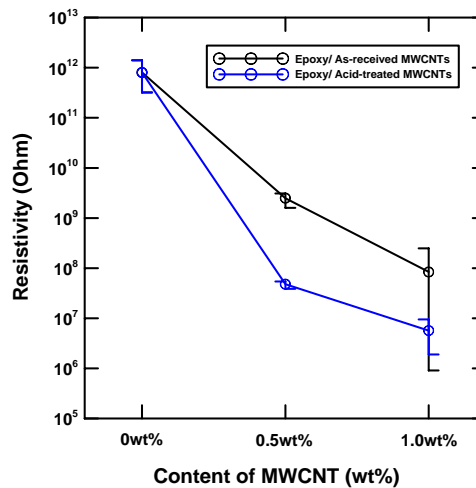


圖 11 不同含量碳奈米管/環氧樹脂複合材料表面電阻值比較圖

5-5 酸改前後碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之靜態拉伸實驗結果

本實驗將比較在環氧樹脂基材中添加未改質及酸改純化碳奈米管之差異，圖 12 為分別添加 0.5wt%或 1.0wt%未改質碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之靜態極限應力值。和添加酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之靜態極限應力值作比較，可發現無論添加 0.5wt%或 1.0wt%碳奈米管，添加酸改純化碳奈米管之碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片其靜態極限應力值會略高於添加未改質碳奈米管之碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片，且在添加 1.0wt%碳奈米管，其靜態極限應力值有較明顯之差異。此可證明酸改純化有助於提昇碳奈米管/環氧樹脂複合材料之靜態極限應力。

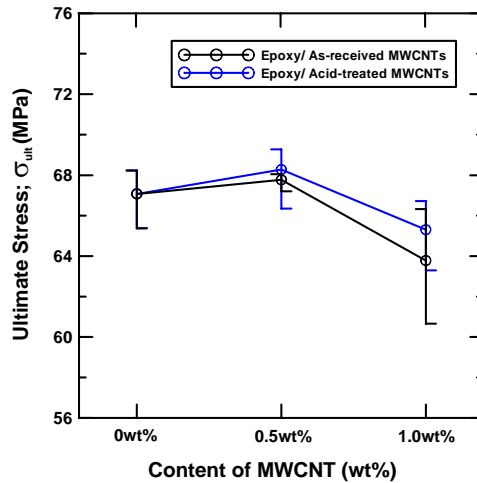


圖 12 25°C 環境下不同含量碳奈米管/環氧樹脂複合材料靜態極限應力比較圖

而觀察未改質碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片經靜態拉伸實驗後之破斷面 SEM 圖，圖 13 可看出碳奈米管與環氧樹脂之界面鍵結力較弱，會產生碳奈米管被抽出之情形及碳奈米管被抽出後環氧樹脂基材表面殘留之空孔，由此可見，增加碳奈米管與環氧樹脂鍵結之重要性。

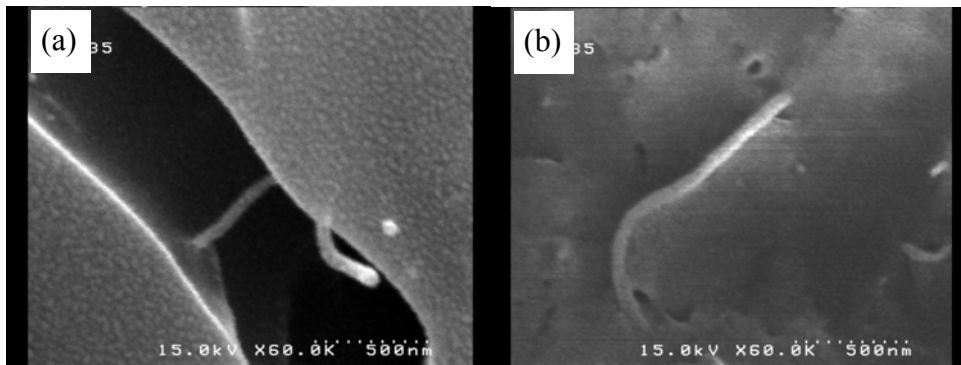


圖 13 碳奈米管與環氧樹脂基材(a)碳奈米管聯結於環氧樹脂基材裂縫兩端 (b)被抽出之碳奈米管及碳奈米管被抽出後基材所留下之空孔

5-6 酸改前後碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之疲勞實驗結果

圖 14 分別為添加 0.5wt% 及 1.0wt% 未改質碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之應力-壽命曲線圖。圖 14(a) 為添加 0.5wt% 改質前後碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片應力-壽命曲線比較圖，圖中顯示當添加 0.5wt% 未改質碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片其疲勞強度會與添加 0.5wt% 酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之疲勞強度差異不大，但皆會比純環氧樹脂試片之疲勞剪強度。而比較添加 1.0wt% 未改質碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片與添加 1.0wt% 酸改純化碳奈米管

/環氧樹脂複合材料試片之疲勞強度可發現，添加 1.0wt%酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之疲勞強度會高於添加 1.0wt%未改質碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之疲勞強度，由此可見，當碳奈米管經酸改純化後，其有助於改善碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之疲勞強度。

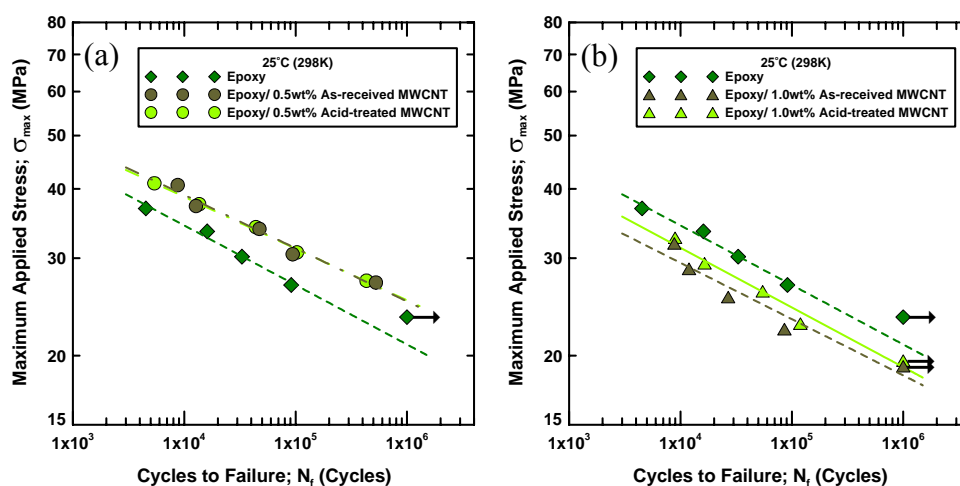


圖 14 25°C 環境下之不同改質條件碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片應力-壽命曲線比較圖(a)0.5wt% (b)1.0wt%

5-7 不同溫濕度環境下碳奈米管/環氧樹脂複合材料之靜態拉伸實驗結果

本實驗將碳奈米管/環氧樹脂複合材料在六種不同溫濕度環境下進行靜態拉伸實驗，實驗分成「溫度效應」與「溫濕度混合效應」對於碳奈米管/環氧樹脂複合材料靜態拉伸性質之影響兩部分。首先研究不同含量碳奈米管/環氧樹脂複合材料於四種不同的溫度(-25°C、0°C、25°C、40°C)條件下其靜態拉伸性質之影響，探討溫度對碳奈米管/環氧樹脂複合材料極限強度之影響；再者探討添加不同含量之碳奈米管/環氧樹脂複合材料其在不同溫度條件下機械性質之差異。接著，混合溫度及濕度的效應，在兩種溫濕度(25°C/85%RH、40°C/85%RH)混合條件下進行實驗，並與一般室溫(25°C/60%RH)環境下作比較。最後將靜態拉伸試驗後之碳奈米管/環氧樹脂複合材料實驗試片之破斷面進行觀察。以瞭解溫濕度環境效應對碳奈米管/環氧樹脂複合材料之影響。

5-7-1 不同溫度環境下碳奈米管/環氧樹脂複合材料之靜態拉伸實驗

圖 15 為四個不同溫度環境下，碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片靜態拉伸實驗之極限強度平均值。碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片極限強度與溫度關係圖

可明顯看出溫度對碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片靜態拉伸實驗極限強度之影響。圖中顯示將碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片置於低溫環境中，其極限強度會有提昇之趨勢。以 0.5wt%碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片為例，當在-25°C環境下，其極限強度平均值會比於室溫環境之中提昇約 40%；而當碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片置於高溫環境(40°C)時，其會因環境溫度的提升，造成極限強度平均值會比在室溫環境中(25°C)下降約 7%，其他含量之碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片一有相同之趨勢。

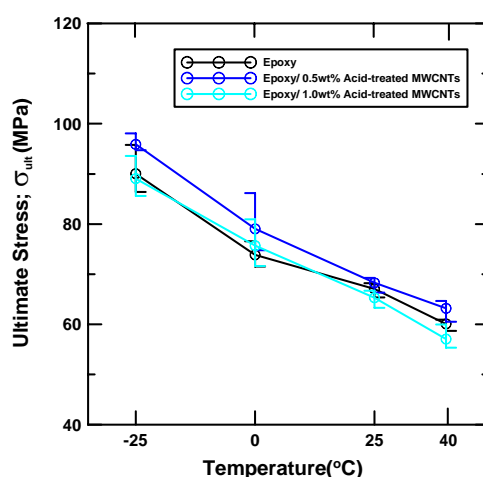


圖 15 四種溫度環境下不同含量酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料之靜態極限應力比較圖

本實驗以電子顯微鏡觀察四種不同溫度環境下碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片靜態拉伸實驗破斷面之差異。圖 16 可發現，在低溫(-25°C)環境下，碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片靜態拉伸實驗之破斷面有明顯平整的劈裂(Cleavage)面，代表其較脆性材料。而在 0°C 環境下，其破斷面會為脆性材料之劈裂面和延性材料的韌窩(Dimple)片狀結構交錯。而在常溫(25°C)環境下，其破斷面均為延性材料的韌窩片狀組織。而在高溫(40°C)時，碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之破斷面呈現明顯的韌窩片狀組織，且撕裂面較為平滑，代表碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片受高溫之影響有軟化之現象。圖 17，在較高倍率(x30K)時，可看出碳奈米管於環氧樹脂基材中之分散性，由照片中可發現，添加 0.5wt%碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片其分散性會比添加 1.0wt%碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片均勻，而圖中也可發現試片斷面撕裂處常有碳奈米管聚集之現象。

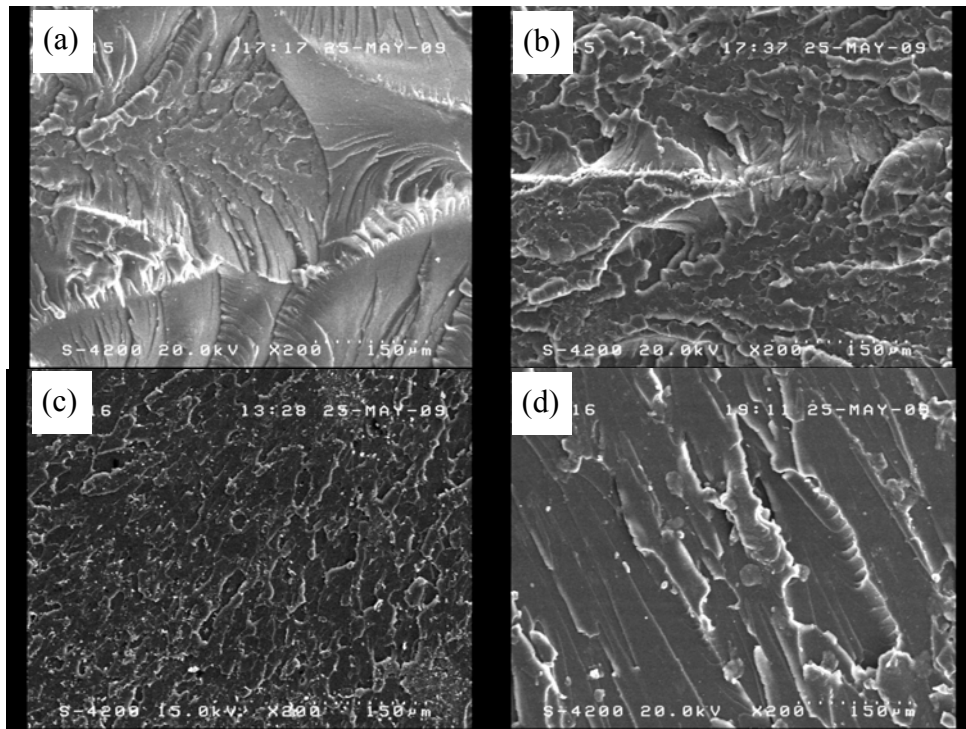


圖 16 0.5wt%酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片經靜態拉伸試驗後之破斷面 SEM 圖(a)-25°C (b)0°C (c)25°C (d)40°C

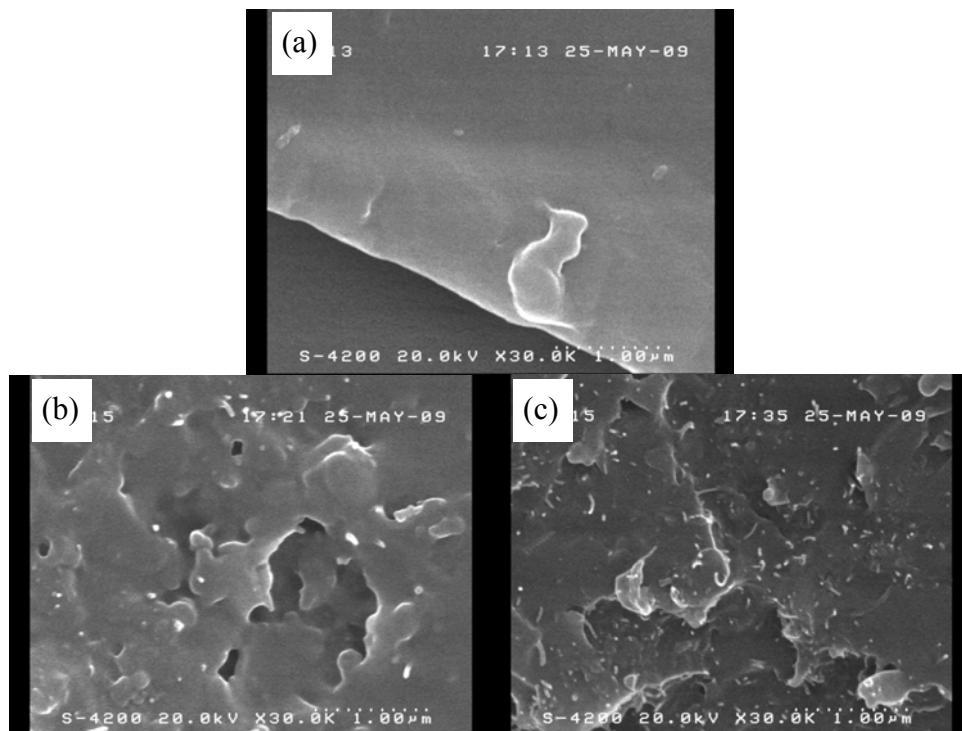


圖 17 酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試 SEM 圖(a)0.0wt% (b)0.5wt% (c)1.0wt%

5-7-2 不同溫濕度混合環境下碳奈米管/環氧樹脂複合材料之靜態拉伸實驗

圖 18 為三個不同溫濕度混合環境下，碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片靜態拉伸實驗之極限強度平均值比較圖，由圖中可發現，常溫高濕(25°C/85%RH)混合環境下，碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片靜態拉伸實驗之極限強度會比常溫常濕(25°C/60%RH)環境下略低，但影響較不明顯；而在高溫高濕(40°C/85%RH)混合效應下，其極限強度則會大幅度的下降。

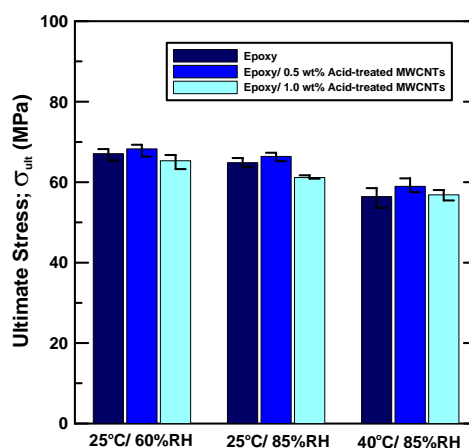


圖 18 三種溫濕度混合環境下不同含量酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料之靜態極限應力比較圖

5-8 不同溫濕度環境下碳奈米管/環氧樹脂複合材料之疲勞實驗結果

本實驗取不同溫濕度環境下碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片靜態拉伸實驗之極限強度平均值之五個應力等級進行軸向拉伸-拉伸疲勞測試。實驗分成「溫度效應」與「溫濕度混合效應」對於碳奈米管/環氧樹脂複合材料疲勞性質之影響兩部分。

5-8-1 不同溫度環境下碳奈米管/環氧樹脂複合材料之疲勞實驗

圖 19 為相同溫度環境下，不同含量之碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片應力-壽命曲線圖，由圖中可發現在四種溫度環境下，含量為 0.5wt%之碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片其會有最佳之疲勞強度，可證明在環氧樹脂基材中添加適量碳奈米管，在不同溫度環境下，皆可提昇其疲勞強度。但當碳管添加量至 1.0wt%時，其疲勞強度反而會下降，和純環氧樹脂相近。那是因為當碳奈米管添加量過高時，其會因碳奈米管分散不均與團聚之現象，造成其疲勞強度之下降。

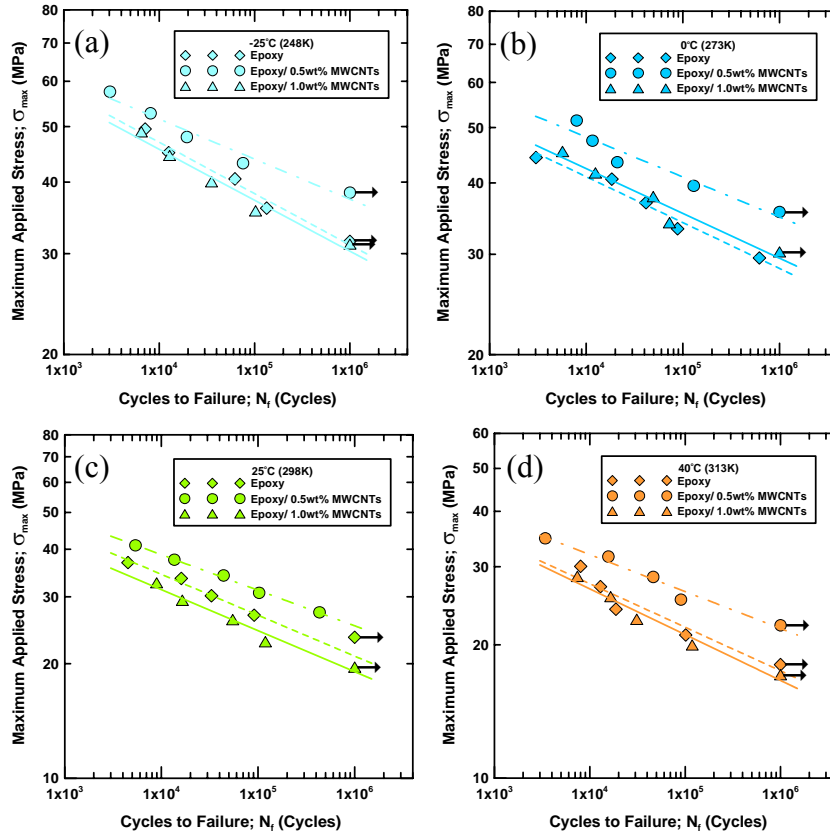


圖 19 不同含量酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片應力-壽命曲線比較圖

(a)-25°C (b)0°C (c)25°C (d)40°C

圖 20 為比較溫度對於不同含量之碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之影響，可發現不同含量之碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片在低溫環境(-25°C)下，皆有最佳之疲勞強度，環境溫度在 0°C 時次之，隨著溫度的提升，其疲勞強度有下降之趨勢。

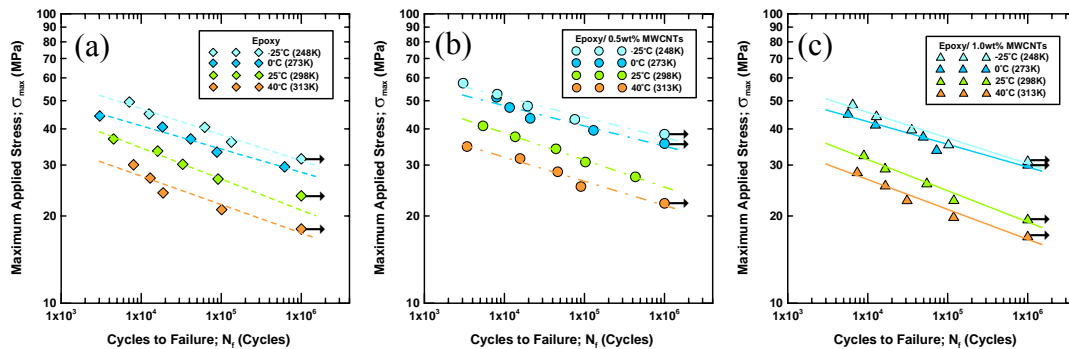


圖 20 不同溫度環境下碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之應力-壽命曲線比較圖

(a) 0.0wt% (b) 0.5wt% (c) 1.0wt%

圖 21 為在不同溫度下，碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片在經過疲勞測試

後之試片破斷面 SEM 圖。由圖中可發現在低溫(-25°C)環境下，碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片因較偏脆性材料，其破斷面有明顯的劈裂(Cleavage)面，如圖 21(a)中所見之 V 型山峰狀之破斷面。但其之劈裂面會略小於靜態拉伸實驗之破斷面。而在 0°C 環境下，可發現碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之破斷面，會呈現脆性材料之劈裂面和延性材料之韌窩片狀組織共存之結構。當在常溫(25°C)環境下，其試片破斷面大多呈現韌窩結構，代表材料在常溫下較偏向延性結構。而在高溫(40°C)環境下，試片之破斷面呈顯較為平坦之且韌窩結構明顯之斷面，且會出現如羽毛或絲狀之結構，代表材料開始出現些許軟化之現象。

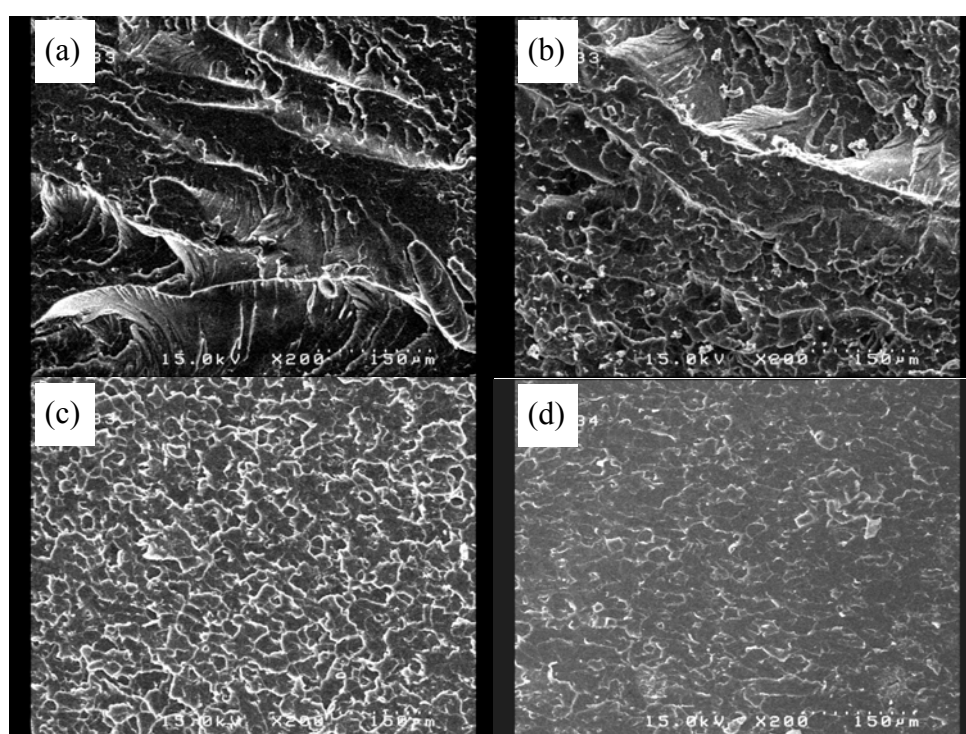


圖 21 0.5wt%酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片經靜態拉伸試驗後之破斷面 SEM 圖(a)-25°C (b)0°C (c)25°C (d)40°C

5-8-2 不同溫濕度混合環境下碳奈米管/環氧樹脂複合材料之疲勞實驗

圖 22 為不同溫度高濕混合環境對不同含量碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之應力-壽命曲線比較圖，圖中可發現不同溫度與高濕混合效應下，0.5wt%之碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片有最佳之疲勞強度。而 1.0wt%之碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之疲勞強度與純環氧樹脂差距不大。圖 23 為不同溫濕度混合環境下不同含量碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之應力-壽命曲線比較圖，可發現無論任何碳奈米管含量，相同高濕度(85%RH)環境下，高溫會使碳奈米管/環氧

樹脂複合材料試片之疲勞強度下降。

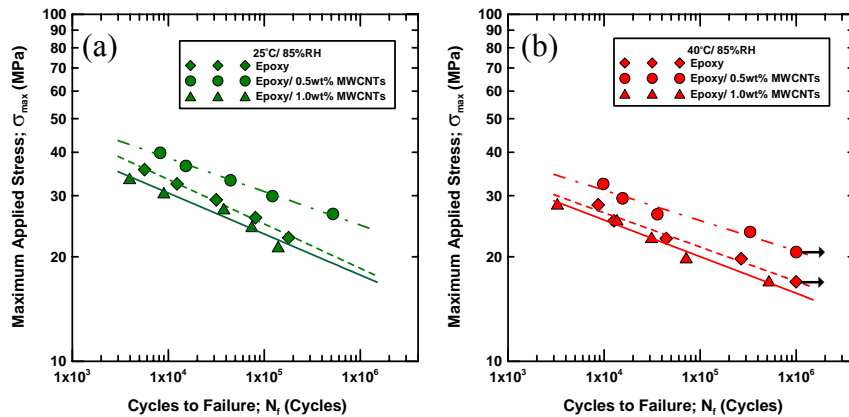


圖 22 不同含量酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片應力-壽命曲線比較圖

(a) 25°C/85%RH (d) 40°C/85%RH

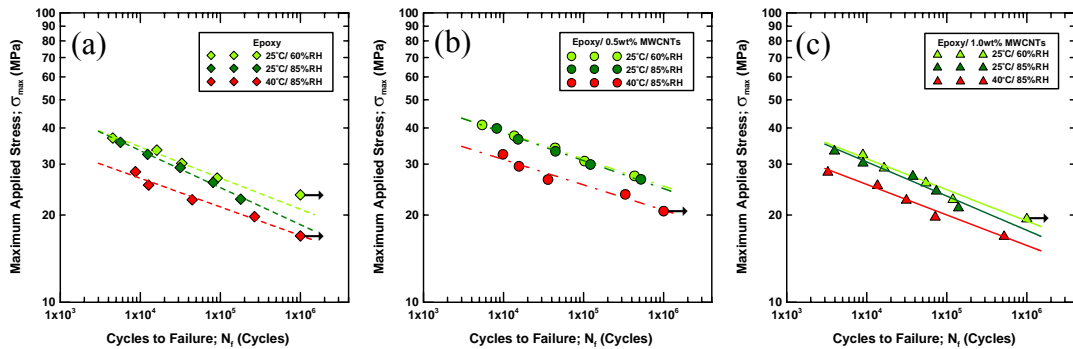


圖 23 不同溫濕度混合環境下碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之應力-壽命曲線比較圖(a) 0.0wt% (b) 0.5wt% (c) 1.0wt%

六、結論

本實驗利用硝酸對碳奈米管進行改質純化處理，並以傅利葉轉換紅外線光譜儀與高解析電子能譜儀對酸改純化前後之碳奈米管進行檢測，探討改質處理對碳奈米管表面元素及官能基所造成之差異。接著，對碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片進行電性質、熱性質之量測及動態機械性質之實驗；最後，研究在四種不同溫度及兩種溫濕度混合環境下酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之靜態及疲勞性質，探討溫濕度環境對酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之影響，並觀察試片破斷面結構之差異，分析與實驗結果可歸納為以下幾點：

(一) 碳奈米管經酸改純化後，經由傅利葉轉換紅外線光譜儀與高解析電子能譜儀檢測發現，其表面增加有利於與環氧樹脂鍵結之官能基，且結構上會造成改

變。

- (二)碳奈米管經酸改純化後，其可更有效分散於環氧樹脂基材之中，降低團聚之現象。
- (三)在環氧樹脂基材中添加碳奈米管，可有效增加環氧樹脂之導電性。當含量增高時，其表面電阻值會有下降之趨勢。但碳奈米含量增高(1wt%)時，其表面電阻值之範圍會增大，代表碳奈米管在環氧樹脂中分散不均勻及團聚現象之產生。
- (四)在環氧樹脂基材中添加碳奈米管，有助於其動態機械性質之提昇。環氧樹脂基材之儲存模數會因添加碳奈米管有提昇之趨勢，在 0.5wt%時最佳，當含量過高(1wt%)時，其會因為分散不均及團聚現象，造成動態機械性質之下降。碳奈米管經酸改純化後，有助於其且在環氧樹脂基材中之分散性，使添加酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料動態機械性質比添加未改質碳奈米管/環氧樹脂複合材料更好。且添加 0.5wt%碳奈米管，有助於玻璃轉換溫度之提昇。
- (五)酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之靜態拉伸強度，會隨著溫度的提升而下降。在低溫環境下，其靜態拉伸強度會比室溫環境中更佳。而其在高濕環境下會有略微下降之趨勢；在高溫高濕度混合環境下，靜態拉伸強度則會有明顯下降之趨勢。
- (六)酸改純化碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片之疲勞強度，會隨著溫度的提高而下降。在低溫環境下，其疲勞強度會比室溫環境中更佳。而在高溫高濕度混合環境下，疲勞強度會有明顯下降之趨勢。
- (七)在環氧樹脂基材中添加碳奈米管，有助於其動態機械性質、靜態及疲勞性質之改善；但當含量過高(1wt%)時，其會因為分散不均及團聚現象，以致於其性質下降。

七、計畫成果自評

本計劃第一年之內容均已於預定時間內完成相關工作，研究成果與原計畫所提出之構想相符。在碳奈米管的酸改純化及碳奈米管/環氧樹脂複合材料試片的製備方面，皆一套最佳化流程。並完成官能基及表面元素測定、導電性、熱性質

分析、黏彈機械性質測試、靜態拉伸及疲勞實驗、碳管分佈觀察等。及完成在各種溫濕度條件下碳奈米管/環氧樹脂複合材料的靜態及疲勞的實驗，研究疲勞性質與碳管改質條件、碳管含量及環境溫濕度等變數間的關係。建立不同溫濕度條件、不同碳管改質條件、不同碳管含量之碳奈米管/環氧樹脂複合材料疲勞壽命曲線方程式。最後，以電子顯微鏡觀察各個測試條件下的斷面，以微觀的觀點解釋其破壞機制。

本計畫第一年之部分成果已於第三十三屆全國力學會議中發表。詳細之成果將撰寫成論文在國際學術期刊中發表。本計畫第一年參與研究之人員能獲得碳奈米管改質的技術；並掌握碳管改質對其奈米複合材料性質的影響。且參與研究之人員能獲得奈米複合材料之製備及相關物理及機械性質的能力，未來可投入相關產業。研究中所有的實驗數據、物理及疲勞壽命預測模型皆可供業界或是研究人員從事相關產品研發及設計上的參考依據。

八、參考文獻

1. Y. Zhang, Z. Shi, Z. Gu and S. Iijim, "Structure Modification of Single-wall Carbon Nanotubes," *Carbon*, Vol. 38, pp. 2055-2059, 2000.
2. F. H. Gojny, J. Nastalczyk, Z. Roslaniec and K. Schulte, "Surface Modified Multi-walled Carbon Nanotubes in CNT/epoxy composites," *Chem Phys Lett*, Vol. 370, pp. 820-824, 2003.
3. Z. Yaping, Z. Aibo, C. Qinghua, Z. Jiaoxia and N. Rongchang, "Functionalized Effect on Carbon Nanotube/epoxy Nano-composites," *Mat Sci Eng A*, Vol. 435-436, pp. 145-149, 2006.
4. S. D. Kim, J. W. Kim, J. S. Im, Y. H. Kim and Y. S. Lee, "A Comparative Study on Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) Modified with Acids and Oxyfluorination," *J Fluorine Chem*, Vol. 128, pp. 60-64, 2007.
5. K. T. Lau, S. Q. Shia and H. M. Cheng, "Micro-mechanical Properties and Morphological Observation on Fracture Surfaces of Carbon Nanotube Composites Pre-treated at Different Temperatures," *Compos Sci Technol*, Vol. 63, pp.1161-1164, 2003.
6. R. G. D. Villoria, A. Miravete, J. Cuartero, A. Chiminelli and N. Tolosana, "Mechanical Properties of SWNT/epoxy Composites Using Two Different Curing Cycles," *Composites: Part B*, Vol. 37, pp. 273-277, 2006.

7. W. Chen, X. Tao, P. Xue and X. Cheng, "Enhanced Mechanical Properties and Morphological Characterizations of Poly(vinyl alcohol)–carbon nanotube Composite Films," *Applied Surface Science*, Vol. 252, pp. 1404-1409, 2005.
8. M. K. Yeh, T. H. Hsieh, N. H. Tai, "Fabrication and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/epoxy nanocomposites," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 483–484, pp. 289–292, 2008.
9. K. Q. Xiao, L. C. Zhang and I. Zarudi, "Mechanical and Rheological Properties of Carbon Nanotube-reinforced Polyethylene Composites," *Compos Sci Technol*, Vol. 67, pp. 177-182, 2007.
10. B. Marrs, R. Andrews, D. Pienkowski, "Multiwall carbon nanotubes enhance the fatigue performance of physiologically maintained methyl methacrylate–styrene copolymer," *Carbon*, Vol. 45, pp. 2098–2104, 2007.
11. ASTM, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics," D 638-03, *Annual Book of ASTM Standards*, 2003.