

# 國立交通大學

機械工程學系  
碩士論文

多壁奈米碳管/聚酯膠複合材料射出成形  
的結構控制

Structural control in the injection molding of  
MWCNTs/polyester composite

研究生：胡致偉

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國一百年七月

多壁奈米碳管/聚酯膠複合材料射出成形的結構控制  
Structural control in the injection molding of  
MWCNTs/polyester composite

研究生：胡致偉

Student : Chih-Wei Hu

指導教授：陳仁浩

Advisor : Ren-Haw Chen

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文



Submitted to Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Mechanical Engineering

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一〇一年七月

# 多壁奈米碳管/聚酯膠複合材料射出成形的結構控制

研究生：胡致偉

指導教授：陳仁浩

國立交通大學機械工程學系碩士班

## 摘要

近年來奈米複合材料技術發展迅速，而材料混摻奈米碳管能改善原材料物理性質之不足，本研究是利用電場及流場控制下，期望有效使奈米碳管產生配向，達到材料物性提升之目的。

研究中使用各種不同比例之 PET/MWCNTs 做為射出成形之材料，而在射出成形過程中，利用控制電場、模具溫度以及流場及電場作用時間等參數下進行實驗。研究結果發現：模具溫度越高以及電場強度越大，材料在充填過程中流動性越佳，故有較好之配向效果。而在射出成形過程中，同時使用流場及電場交互作用之下，亦有較佳之配向效果。在靠近澆口處，其導電性較為良好，但其硬度較低。本研究在射出成形過程中，有效利用電場作為外加能量場，誘發多壁奈米碳管配向，使得原材料之性質有效提升。

# Structural control in the injection molding of MWCNTs/polyester composite

Student : Chih-Wei Hu

Advisor : Ren-Haw Chen

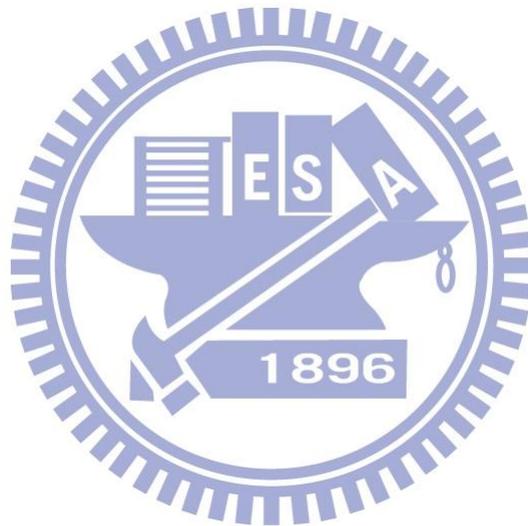
Department of Mechanical Engineering  
Nation Chiao Tung University

## **Abstract**

In recent years, the technology of nano-composite materials has been rapidly developed that blending carbon nanotubes into materials can compensate the physical property shortcomings of the original materials. In this study, under controlling electric and flow fields, making carbon nanotubes effectively generate alignment is expected to achieve the purpose of improving the physical property.

This study used a variety of PET/MWCNTs with different ratios as the injection molding material. In the injection molding process, controlling parameters were used to implement the experiment, such as the electric field, mold temperature, the flow field, reaction time in the electric field and so on. The study results showed that: the higher mold temperature and the greater the electric field strength is, the better the fluidity of the materials in the filling process will be, so that the alignment effect is better. In the injection molding process, the alignment effect is better under the interaction between both the flow field and the electric field used simultaneously. The conductivity in the site near the gate is better but its hardness is lower. In this study, during the injection

molding process, the electric field was effectively used as the external energy field to induce the alignment of the multi-walled carbon nanotubes, making the properties of the original materials promoted effectively.



## 誌謝

時光匆匆，研究所兩年的時光也即將接近尾聲，在這兩年期間，學習並接觸到許多未曾接觸過的領域與知識。培養了自己對於問題的獨立思考性以及解決問題的能力，由衷感謝指導老師 陳仁浩教授在研究所期間的耐心指導，並且教導了我許多研究相關領域的知識，以及在研究方向上的指引，使我能夠在這段期間內順利完成論文。

並且感謝口試委員，徐瑞坤教授、鍾添淦教授，在論文口試時提供我相當多寶貴的建議，並順利完成口試。在這邊感謝本研究室全體成員，首先感謝國銓學長、亮瑜學長在實驗儀器設備操作的教導，以及給予相當多研究上的建議和經驗，使我能夠順利進行實驗。同時感謝富明、嘉展、彥緯學長在碩一時的照顧。學政、孟暉、志鴻同學兩年來的互相扶持與陪伴，使這兩年的碩士生活多采多姿，同時在課業上能夠互相給予建議並順利完成。並感謝忠誠、王琥、家豐、尚偉、思齊學弟們幫忙處理研究室大小雜務，讓我可以專心在研究上，在此致上由衷的感謝。

最後要感謝我最親愛的父母、姊姊以及關心我的親朋好友們，由於他們一路上的陪伴及支持，讓我可以專注在課業及研究上，謝謝你們的支持與付出。

## 目錄

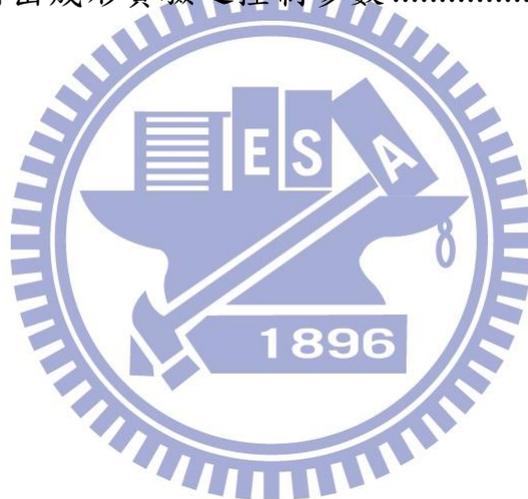
摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	IV
目錄.....	V
表目錄.....	VII
圖目錄.....	VIII
第一章 序論.....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.2 文獻探討 .....	3
1.3 研究動機與目的 .....	5
第二章 高分子材料與射出成形原理.....	7
2.1 射出成形原理.....	7
2.1.1 射出成形機的結構原理.....	7
2.1.2 射出成形機的過程原理.....	9
2.1.3 射出成形品的成形機制.....	10
2.2 高分子材料的性質.....	11
2.2.1 高分子材料的流變特性.....	11
2.2.2 高分子材料的熱學特性.....	12
2.3 奈米碳管簡介.....	14
2.3.1 奈米碳管的主要性能.....	14
2.3.2 奈米碳管的分散方法.....	16
2.3.3 奈米碳管與高分子材料攪拌方式.....	17
第三章 添加奈米碳管以創新射出成形品物性之實驗.....	18
3.1 實驗目的與實驗設計.....	18
3.1.1 實驗材料.....	18
3.1.2 實驗設備.....	21

3.1.3 外加電場設計 .....	28
3.2 觀察方法 .....	29
3.3 實驗方法 .....	31
第四章 電場誘發奈米碳管配向之模型實驗及其配向效果 .....	32
4.1 電場對奈米碳管配向之模型實驗 .....	32
4.1.1 模型實驗設計 .....	32
4.1.2 電場大小與其控制對碳管配向之觀察結果 .....	36
4.2 電場對奈米碳管配向之射出成形實驗 .....	41
4.2.1 電場對 PET/MWCNT 射出成形品配向之觀察 .....	41
4.2.2 電場對 PET/MWCNT 射出成形品電性影響之量測 ...	51
4.2.3 電場對 PET/MWCNT 射出成形品硬度影響之量測 ...	65
第五章 結論與建議 .....	71
5.1 結論 .....	71
5.2 建議 .....	72
參考文獻 .....	73



## 表目錄

表 3.1 聚酯膠材料性質表 .....	19
表 3.2 多壁奈米碳管性質表 .....	20
表 3.3 射出成形機之機器規格 .....	21
表 3.4 鑽石刀切割機規格 .....	24
表 3.5 高壓直流電源供應器規格 .....	25
表 4.1 電熱片之規格 .....	34
表 4.2 模型實驗之參數 .....	36
表 4.3 射出成形實驗之基本參數 .....	42
表 4.4 射出成形實驗之控制參數 .....	43



## 圖目錄

圖 2.1 射出成形完整流程示意圖 .....	10
圖 2.2 PVT 圖 .....	12
圖 3.1 多壁奈米碳管 C tube-015 .....	19
圖 3.2 射出成形機 .....	22
圖 3.3 模溫機 .....	22
圖 3.4 料桶乾燥機 .....	23
圖 3.5 鑽石刀切割機 .....	24
圖 3.6 高壓直流電源供應器 .....	25
圖 3.7 四點探針 .....	26
圖 3.8 硬度計 .....	27
圖 3.9 嵌入模具內之電極 .....	29
圖 3.10 光學顯微鏡 .....	30
圖 3.11 場發射掃描式電子顯微鏡 .....	30
圖 4.1 模具內部電極設計 .....	33
圖 4.2 模型實驗設計之模具 .....	34
圖 4.3 模型實驗之電極設計 .....	35
圖 4.4 試片切割方向示意圖 .....	37
圖 4.5 PET/MWCNT 在模溫 220°C，純流場影響下成形之顯 微鏡照片。 .....	38
圖 4.6 PET/MWCNT 在模溫 220°C，純流場影響下成形之顯 微鏡照片。 .....	38
圖 4.7 PET/MWCNT 在模溫 220°C，電場 5000V/mm 影響下 成形之顯微鏡照片。 .....	40
圖 4.8 PET/MWCNT 在模溫 220°C，電場 10000V/mm 影響 下成形之顯微鏡照片。 .....	40
圖 4.9 模具溫度 150°C，純流場影響下之電子掃描式顯微鏡	

照片。	44
圖 4.10 模具溫度 200°C，純流場影響下之電子掃描式顯微鏡照片。	44
圖 4.11 模具溫度 250°C，純流場影響下之電子掃描式顯微鏡照片。	45
圖 4.12 模具溫度 200°C，電場強度 5000V/mm 下，純電場影響下之電子掃描式顯微鏡照片。	45
圖 4.13 模具溫度 200°C，電場強度 5000V/mm，純電場影響下之電子掃描式顯微鏡照片。	46
圖 4.14 模具溫度 200°C，電場強度 5000V/mm，純電場影響下之電子顯微鏡照片。	46
圖 4.15 模具溫度 250°C，電場強度 5000V/mm，純電場影響下之電子顯微鏡照片。	47
圖 4.16 模具溫度 200°C，電場強度 5000V/mm，電場加流場影響下之電子顯微鏡照片。	47
圖 4.17 模具溫度 250°C，電場強度 5000V/mm，電場加流場影響下之電子顯微鏡照片。	48
圖 4.18 模具溫度 250°C，電場強度 10000V/mm，電場加流場影響下之電子顯微鏡照片。	48
圖 4.19 模具溫度 250°C，電場強度 10000V/mm，電場加流場影響下之電子顯微鏡照片。	49
圖 4.20 模具溫度 250°C，電場強度 10000V/mm，電場加流場影響下之電子顯微鏡照片。	49
圖 4.21 模具溫度 250°C，電場強度 10000V/mm，電場加流場影響下之電子顯微鏡照片。	50
圖 4.22 模具溫度 250°C，電場強度 10000V/mm，電場加流場影響下之電子顯微鏡照片。	50
圖 4.23 試片切割區域示意圖	51

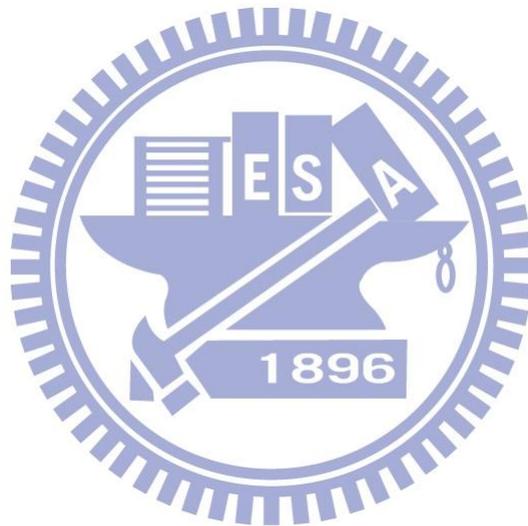
圖 4.24 濃度 0.1wt% 在電場 5000V/mm，模溫為 250°C 下之量測結果 .....	53
圖 4.25 濃度 0.1wt% 在電場 10000V/mm，模溫為 250°C 下之量測結果 .....	54
圖 4.26 濃度 0.2wt% 在電場 5000V/mm，模溫為 250°C 下之量測結果 .....	55
圖 4.27 濃度 0.2wt% 在電場 10000V/mm，模溫為 250°C 下之量測結果 .....	56
圖 4.28 濃度 0.3wt% 在電場 5000V/mm，模溫為 250°C 下之量測結果 .....	57
圖 4.29 濃度 0.3wt% 在電場 10000V/mm，模溫為 250°C 下之量測結果 .....	58
圖 4.30 濃度 0.4wt% 在電場 5000V/mm，模溫為 250°C 下之量測結果 .....	59
圖 4.31 濃度 0.4wt% 在電場 10000V/mm，模溫為 250°C 下之量測結果 .....	60
圖 4.32 濃度 0.5wt% 在電場 5000V/mm，模溫為 250°C 下之量測結果 .....	61
圖 4.33 濃度 0.5wt% 在電場 10000V/mm，模溫為 250°C 下之量測結果 .....	62
圖 4.34 濃度 0.6wt% 在電場 5000V/mm，模溫為 250°C 下之量測結果 .....	63
圖 4.35 濃度 0.6wt% 在電場 10000V/mm，模溫為 250°C 下之量測結果 .....	64
圖 4.36 濃度 0.1wt% 在電場 5000、10000V/mm，模溫為 250°C 下之量測結果 .....	65
圖 4.37 濃度 0.2wt% 在電場 5000、10000V/mm，模溫為 250°C 下之量測結果 .....	66

圖 4.38 濃度 0.3wt% 在電場 5000、10000V/mm，模溫為 250  
°C 下之量測結果 .....67

圖 4.39 濃度 0.4wt% 在電場 5000、10000V/mm，模溫為 250  
°C 下之量測結果 .....68

圖 4.40 濃度 0.5wt% 在電場 5000、10000V/mm，模溫為 250  
°C 下之量測結果 .....69

圖 4.41 濃度 0.6wt% 在電場 5000、10000V/mm，模溫為 250  
°C 下之量測結果 .....70



# 第一章 序論

## 1.1 研究背景

高分子是自然界物質常見的一種存在方式，組成是由大量的重覆單體(Unit)串接而成的長鏈狀物質，而經由人工合成的高分子材料具有跟陶瓷、木材、金屬等傳統材料不同的性質。高分子跟一般材料相較之下，其強度較差、熔點較低，然而有著加工容易、重量輕、以及具備其它特殊性質等優點，所以高分子材料具有其他材料沒有的廣泛應用性。

工程塑膠屬於高分子材料，具有工作溫度範圍廣、良好機械性質、抗化學性質、工作壽命長等優點。一般可將常見工程塑膠分為兩種：泛用工程塑膠以及高性能工程塑膠，常見的泛用工程塑膠有聚醯胺(Polyamide；PA)、聚碳酸酯(Polycarbonate；PC)、聚甲醛(Polyoxymethylene；POM)，高性能工程塑膠則有聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethene；PTFE)、聚醚醚酮(Polyetheretherketone；PEEK)、液晶高分子(Liquid Crystal Polymer；LCP)等[1]。除了既有的工程塑膠，高分子材料亦隨著科技的演進不斷地開發，像是奈米複合高分子材料便是高分子科技與奈米科技的產物，此外像是高性能纖維、合膠(Alloy)、智慧型高分子等其他功能性高分子也不斷地被開發出來，並且逐漸取代舊有材料，近年來不斷地朝向電子、光電、生醫、環境能源等方面發展，如今高分子材料的應用已經涵蓋了各種領域。

近年來複合材料發展十分快速，並且在各產業中皆有其應用價值，由其是奈米碳管在近幾年相當受到關注，人們紛紛投入相當金錢及精神投入奈米複合材料之研究。而奈米碳管(Carbon nanotubes,CNTS)是由單層或者多層石墨層片按照一定螺旋角捲曲而成，直徑為奈米等級的無縫管。只由一層石墨層片捲曲而成的，稱之為單壁奈米碳管(Single-walled carbon nanotube,SWNTS)；由多層不同直徑的單壁奈米碳管以同一軸線套裝起來的，稱為多壁奈米碳管

(Multi-walled carbon nanotube, MWCNTS)。

奈米碳管由於具有相當獨特的結構、優異的性能以及廣泛的潛在應用前景，而引起各界密切關注，奈米碳管的發現，為奈米材料學、奈米光電子學、奈米化學等學科開創了嶄新的研究領域[2]。

然而由於國內外產業升級壓力日增，要能夠生產大量形狀複雜、附加價值高的精密零件，儼然已成為企業生存的不二法門，而射出成形(injection molding)製程有此特性，而射出成形主要特色是可以製造複雜三維形狀的零件，突破了傳統成形在產品形狀上的限制，加上具有近淨原形(near net shape)的優勢且避免大量額外加工所需材料的浪費，以達到節省成本之目的。所以本研究使用之高分子材料為聚酯膠(Polyethylene terephthalate; PET)進行射出成形實驗，PET在產業界的用途相當廣泛，如：聚酯纖維、錄像、電影膠片、絕緣膜、產品包裝、可樂瓶、礦泉水瓶、電器零部件、軸承、齒輪等，具有優良的堅韌性，拉伸、抗衝擊強度、耐磨性，電絕緣性。因此本研究嘗試以多壁奈米碳管加入高分子基材之中，形成奈米複合材料，期望藉由多壁奈米碳管優異的物理性質去改善原本的高分子本身不足的地方。

## 1.2 文獻探討

高分子材料的獨特性質使其在材料科學佔有一席之地，隨著科技的演變，高分子材料性質反而限制其發展領域，如何改質高分子、增加其材料的功能性、擴大應用層面，是目前高分子領域中重要的課題之一。然而高分子的改質勢必為必行之道，目前，高分子材料改質的方法如在高分子材料之中加入添加劑(Additives)、填充物(Filler)、補強物質(Reinforcement)等方法。

然而近年來奈米碳管有著相當優異的性質，已經在工程材料領域扮演相當重要的角色，各界對於奈米碳管複合材料的未來發展以及其應用也有抱著很大的期望。要如何把奈米碳管未來發展邁向商業化是個重要的課題，然而如何將奈米碳管有效的均勻分散在基材裡面，以及控制其在基材之中的排列方向仍然有待著我們去解決。而有關於奈米碳管分散以及配向的文獻已經有很多學者討論過，當中不乏已經提出可以解決上述問題的方法，然而要如何解決問題以及提升產品整體之功能性，以及有效降低成本將會是未來的課題[3]。

Thostenson 等人在研究中發現奈米碳管管徑越小會有越大的潛力去加強基材的強度以及楊氏系數[4]。Gojny 等人在環氧樹脂基材中加入各式不同的奈米碳管(單壁奈米碳管、雙壁奈米碳管、多壁奈米碳管)，並且發現加入 0.1wt% 單壁奈米碳管可達到最大的拉伸強度，加入 0.1wt% 雙壁奈米碳管可以改善楊氏系數，然而在環氧樹脂與單壁奈米碳管複合材料之中，0.5wt% 奈米碳管濃度的機械性能卻比 0.1wt% 還差，研究中發現是因為 0.5wt% 之下奈米碳管分散均勻性不佳所導致[5]。

Cadek 等人在其文獻中對於六種不同奈米碳管加入乙烯醇薄膜做了相關研究，實驗使用的碳管濃度約 0.5%~1%，研究發現高分子基材所增加之強度會與碳管的管徑大小成反比，然而結晶程度會與碳管濃度成正比，與碳管的管徑大小成反比[6]。

B.W.Steinert 等人使用磁場誘發單壁奈米碳管，配向於聚酯膠中，並且對於使用磁場做配向控制的優點進一步說明，因為使用磁場作為外在能量場可以產生塞曼能量(Zeeman energy levels)將會和奈米碳管間的凡得瓦力相抗衡，可有效分離奈米碳管，減少團聚的現象產生[7]。

L.Shaw 等人提出了在聚合物混摻物中添加進奈米碳管，如果奈米碳管濃度夠高而形成一連續相，將會在結構中會產生一種三維連續結構，而在高分子複材之中形成一良好的導電路徑[8][9]。L.Shaw 等人使用聚酯膠/聚二氟乙烯(Polyvinylidene fluoride；PVDF)添加奈米碳管，並且先將碳管以 12wt% 比例與聚酯膠進行擠製成形，再與聚二氟乙烯進行混練加工，其中聚酯膠與聚二氟乙烯所佔的重量百分比相同，進行射出成形實驗發現在導電性方面增加了 2500% 的效能、並增加了 36% 的拉伸強度[10]。

C.A.Martin 等人使用直流電場與交流電場，誘發多壁奈米碳管在雙酚 A 環氧樹脂中進行配向，而結果發現在電場強度相同條件下，多壁奈米碳管有些微聚集在陽極側的現象，其原因是多壁奈米碳管結構表面帶有負電荷，所以會有此現象產生[11]。

在射出成形時必須考慮塑料流動行為，而流動行為往往決定了材料最終的性質，當纖維方向與電流方向垂直時，反而會造成電阻值的提高降低導電性。在 H.Wolf、M.Willert-porada 的文獻中，將碳纖維材料進行熱壓成形，因為流動性不佳，而導致碳纖維的連結性差，成形品導電效果隨之而不佳[12]。

由以上關於奈米碳管、複合材料之分散控制的相關文獻中，可歸納出利用外在能量場誘發多壁奈米碳管配向，必須考慮到分散性以及材料的流動性，因為這些因素往往影響到成形品的最終性質。

### 1.3 研究動機與目的

由於奈米碳管具有許多優點，如：質量輕、高強度、高韌性、高表面積、高熱傳導性、可撓曲性、良好的導電度，而且在材料特性、物性、化性都有相當顯著的表現，所以近年來世界各國都把奈米碳管當作是一個積極發展的材料，並且看好它在未來發展的潛力。因為不論在力學、導熱、導電等方面的應用，奈米碳管對於強化高分子基材扮演著相當重要的角色。

奈米複合材料擁有相當良好的奈米效應，近年來學術界、產業界都對於奈米複合材料皆有相當大的興趣，然而奈米碳管的發展也隨之越來越蓬勃。雖然奈米碳管在聚合物材料之中的分散問題以及配向控制已經有許多文獻指出，且一直都有持續發展，包括利用外加能量場去誘發奈米碳管在聚合物材料之中的狀態，已經有許多研究發展進行中，只是對於應用在實際成形品上尚未有相當顯著的成果。奈米碳管對於實際產品生產成形過程中，會受到很多因素影響如：溫度、壓力、剪切作用力之影響，導致奈米碳管有團聚現象產生或晶粒成長，如此一來對於成形品的性能反而沒有多大的增加，反而增加製造成本不必要的浪費。

奈米複合材料應用相當廣泛，在現今社會當中已有相當的發展以及具有龐大的商機。然而在摻有奈米碳管的複合材料中，奈米碳管所佔的體積百分比必須要有一定的含量，並且要能夠控制其均勻的分散才會有明顯效果，然而目前尚未看到文獻指出在射出成形過程當中如何有效利用奈米碳管配向以及分散以達到控制強化高分子性能。

因此本研究嘗試去在聚酯膠基材當中添加多壁奈米碳管，並且在射出成形過程中，利用電場之外加能量場去誘發碳管配向，希望可以將碳管有效地分散在欲強化的地方，使碳管本身可以有效的達到配向，如此一來可以有效改善成形品的導電性能以及機械強度，並且達到用少量的奈米碳管就可以有效提升成形品整體性能，以大幅降低製造之成本。

#### 1.4 研究方法

本研究將使用摻混有一定比例多壁奈米碳管的聚酯膠粒進行實際射出成形與量測實驗，於成形過程中將對模穴內的材料施予電場作用，以期控制奈米碳管的分佈與配向，進而達到積極控制材料高次構造之目的。射出成形所得的成品將使用光學顯微鏡、掃描電子式顯微鏡進行材料形態(morphology)與奈米碳管配向的觀察。另外將使用四點探針試驗、表面硬度試驗等分別量測多壁奈米碳管/聚酯膠複合材料射出成形品之特性。根據這些實驗數據，最後將分析整理出成形條件、電場強度對於多壁奈米碳管之分佈、配向以及成形品的前述特性之影響。

## 第二章 高分子材料與射出成形原理

### 2.1 射出成形原理

射出成形製程是一種注射成形的技術。比較常見的射出方式是將塑料倒進進料漏斗裡面，再藉由料管的加熱、壓縮、剪切、混合和運送作用後，使塑料進行融合和均勻化。然後再藉由螺桿或活塞柱向已經加熱過的熔融高分子材料給予極大的壓力，熔融高分子材料就會經由料管的噴嘴和模具的澆道系統射入低溫模具的模穴中，等待降低至所要求的溫度後，再經由頂出銷把成形品頂出，就可以得到我們所要的形狀以及尺寸精度的高分子成形品，然後繼續下一個射出循環。

#### 2.1.1 射出成形機的結構原理

由於射出成形技術已經發展相當純熟，所以射出成形機的設置方式也各有不同，可以依照成形材料、射出裝置、驅動方式以及鎖模裝置等都有不同的結構設計。射出成形機可以由以下七大系統組成，分別是：

- (1) 合模系統：合模系統主要是用來固定模具，又分為公、母模版兩大部分，分別是可動側與不可動側。透過公模版後的合模油缸提供鎖模壓力，再利用四根導銷做導引，鎖緊模具，以防止模具注入熔融高分子時，模具的模穴因受到太大壓力而膨脹脹開，產生浪費材料的情況。在公模版後側裝有機械頂出裝置，在公模版開啟模具時，可通過模具中的頂出機構，從模穴中頂出成形品。合模系統還與安全設施做一連結，只有當安全門關上時，才能產生閉模動作，開始進行射出。
- (2) 射出系統：射出系統主要是由塑化裝置、螺桿驅動裝置、計量裝置和注射動作裝置所組成。其原理是把高分子材料在裝置內加以高溫，使其成為熔融狀態，熔融高分子注入模具的模穴中的時候，必須透過螺桿裝置在高速及高壓的狀態下搭配計量裝置去定量所

需的塑料。然而螺桿頂部裝有止逆環以防止熔融高分子倒流現象產生。

- (3) 加熱冷卻系統：加熱系統是用來加熱料管以及注射噴嘴。一般射出機的料管是採用加熱電阻加熱圈，套在料筒外部並用熱電偶分段檢測。熱量通過管壁向內傳熱為高分子塑料提供熱能。冷卻系統則是用來冷卻液壓油、料口以及模具。冷卻系統是一套封閉的循環系統，將冷卻水的流量進行調節並且分配到幾個獨立的迴路。
- (4) 液壓系統：液壓系統是射出成形機各種動作機構提供壓力和速度的迴路。液壓迴路一般由控制系統壓力與流量的主迴路和去各執行機構的分迴路組成。
- (5) 潤滑系統：是為射出成形機的公模版、連桿鉸鍊等具有相對運動的部位，提供潤滑條件的迴路，以減少能源耗損和提高零件壽命。其中，潤滑系統的油源可以由液壓系統的低壓油路中或者由單獨的泵潤滑迴路引出。
- (6) 電控系統：主要控制射出機各種動作以及程序，對時間、壓力、位置、壓力、速度和轉速等進行控制和調整。主要由各種繼電器元件、檢測元件、電子元件及自動化儀表而組成。
- (7) 安全保護及監測系統：射出成形機的監測系統只要對射出成形機的油溫、料溫、系統超載以及機台設備故障進行監測，一有異常情形即進行指示或報警；射出成形機的安全裝置主要是用來保護人、機安全的裝置。是由安全門、限位開關、光電檢測元件等組成，進行電器-機械-液壓的連鎖保護。

藉由上面的七大系統所組成，射出成形機將可進行一完整且安全的射出成形製程。

### 2.1.2 射出成形機的過程原理

射出成形機的主要過程與機制，可以用下列普遍的螺桿式射出成形機來說明：

- (1) 鎖模：通常是母模靜止固定的狀態，然後公模移動靠近並關閉之。射出過程中是使用高射出壓力材料注入模具的模穴內，因此關閉模具的同時，需要非常高的鎖模力。
- (2) 射出流動：在加熱汽缸內，保持一定溫度壓力狀態下的熔融高分子材料，藉由螺桿前進的擠壓壓力而進行射出的動作。
- (3) 壓縮保壓：射出後螺桿或活塞不會馬上收回，而會維持模穴內壓力，等待澆口冷卻凝固後，才會回到原來位置。
- (4) 模具冷卻：以通過模具水路的冷卻水帶走注入於模穴內的熔融高分子材料之熱量，使其慢慢固化冷卻下來。
- (5) 開模頂出：待材料降低至適當溫度後，就可以打開模具，進行頂出動作，拿出成形品。



射出成形流程圖如圖 2.1 所示：

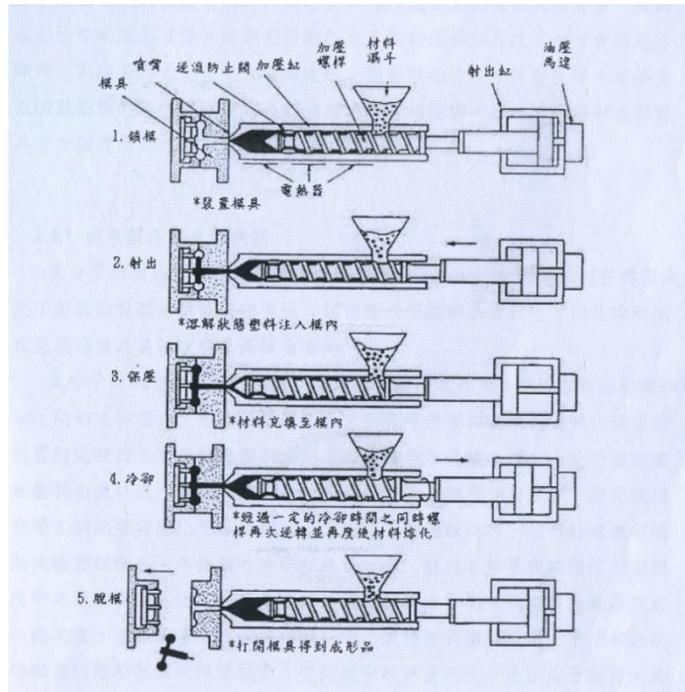


圖 2.1 射出成形完整流程示意圖

### 2.1.3 射出成形品的成形機制

熔融高分子因為經過螺桿的擠壓、加熱以及高速射出到溫度較低的模穴之中，接著馬上經過保壓、冷卻固化到脫模前的成形過程，材料經過了溫度、壓力與剪切力等相變化過程，其機械性質、光學性質與熱性質也隨之產生變化。高分子熔融材料的黏度變化對於成品的性能品質也有很大的影響，如果提高成形時候的溫度可以有效降低其黏度，成形也相對容易許多，但是卻會造成冷卻時，因為溫度差異甚大，產生大量的收縮，影響成品的尺寸精密度，這些情況是我們設定射出機參數所應該考慮到的；因此在做射出成形實驗之前這些都是我們所該考量到的因素。

## 2.2 高分子材料的性質

### 2.2.1 高分子材料的流變特性

高分子係由無數的分子單元以鏈狀絞纏形成，其形態可能為直鏈、或具有分枝，可能以單鍵、雙鍵或苯環鍵結。其特性可分為：柔軟性(flexible)、半剛性(semi-rigid)以及剛性(rigid)鍵，其流變特性為各不相同所以高分子及其溶液的流變行為，都非常複雜。

而研究高分子材料之流變行為有三種方法：經驗法、連續體力學與統計力學。

#### 1. 經驗法

係由對物質的流變行為，經觀察、實驗得其關係式，此法為最早且有效的方法，但缺乏物理上的完整性，由於不同的物質性質以及不同的實驗，我們所得的材料流變行為也不能用一定完整的數學式子描述，但由於其得自實驗中觀察，故其實用性最好。

#### 2. 連續體力學

其分析物質變形與流動的關係，由於兩者關係複雜，所得之數學式往往必須再簡化以便於求解，例如 Maxwell 方程式與 Voigt 方程式。

#### 3. 統計力學

其計算多質點鍵結系統中流動與變形的關係，由於系統簡化條件不一，所得到的數學式也不同，且其質點間鍵接方式亦有不同之假設，如桿-球珠(rod-bead)或者桿-彈簧(rod-spring)。其間之差異甚大，同時數學處理困難，最後之結果尚需與實驗值相比較。

高分子及其溶液的流變行為，從定性上分析，計有黏度(Viscosity)，其分為剪切黏度(Shear viscosity)及拉伸黏度(Elongational viscosity)，故一般統稱為黏彈性流體(Viscoelasticity fluid)[13]。

## 2.2.2 高分子材料的熱學特性

高分子的熱學性質包含：比容(Specific volume)、熱容量(Heat capacity)、熱傳導率(Thermal conductivity)、熱膨脹(Thermal expansion)、熔化熱(Heat of fusion)與結晶熱(Heat of crystallization)、玻璃轉換溫度(Glass transition temperature)、熔點(Melting point)、熱安定性與感應時間。

1. 比容：與密度成反比，跟密度一樣會受到壓力和溫度的影響，當溫度上升時，高分子鏈活動較為自由，所佔的自由體積也較大，比容也增加；而固態時因為分子鏈聚集較為緊密，所以比容較小。固液態間之比容差異為塑料加工後產生收縮的原因之一。而當壓力上升時，比容則會下降。高分子材料壓力、比容與溫度關係圖稱之為 PVT 圖[14]，如圖 2.2 所示：

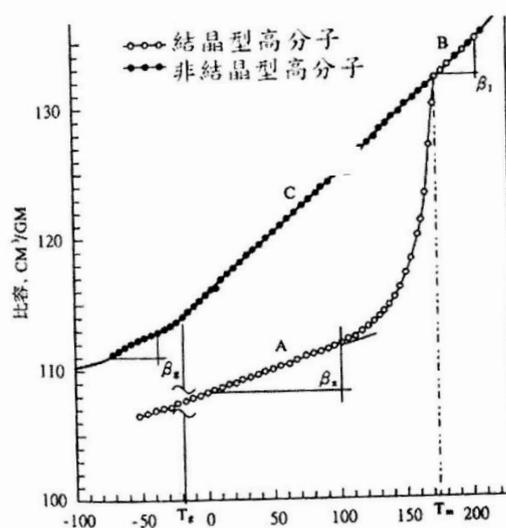


圖 2.2 PVT 圖

一般而言結晶性高分子在熔點附近時，比容會成跳躍式變化，而非結晶或不定形高分子其比容變化則為漸進式。PVT 圖可以提供成形過程中體積膨脹率以及冷卻收縮率的參考。

2. 熱容量：熱容為加熱單位材料上升一定溫度所需的熱量，如果上升一度所需熱量即為比熱容量(Specific heat capacity)，為材料溫度容易變化與否的指標。一般而言，比熱越大，材料溫度越不容易變化，而結晶形比不定形塑膠比熱高，單位為  $J/(g\cdot^{\circ}C)$ ，比熱可用於加工時候，計算出到達所加工溫度，需再加入多少熱量。
3. 熱傳導率：為材料傳導熱的能力，高分子熱傳導係數如果很低，則可視為熱的絕緣體，利用傳導來加熱或冷卻高分子將會很慢。結晶性高分子比不定形具較高的熱傳導率，結晶形高分子熱傳導隨密度與結晶性增加而上升，而不定形是隨著分子量而增加。另外，如果高分子具有高熱傳導率，即可使得加工過程中溫度能均勻分佈，較不易產生不均勻厚點[15]，也不易產生熱量累積的熱點(Hot spot)[16]。
4. 熱膨脹：高分子材料熱膨脹並不與溫度呈比例增加，熱膨脹並不是一定數，例如：聚苯乙烯(Polystyrene；PS)熱膨脹時會隨著溫度上升而呈現不規則變化。高分子熱膨脹會因為添加無機物或者金屬後而降低。
5. 熔化熱與結晶熱：均屬於相轉移熱(Heat of phase transition)。熔化熱代表將材料由固態熔化成液態所需之熱量；結晶熱是指結晶形材料在結晶過程中所釋放之熱量。量測時，結晶形材料因為分子結構較為緊緻，打斷晶體結構就需要更多能量，因此熔化熱較為明顯；而不定形材料則沒有明顯的熔化熱數據。
6. 熔點為結晶熔融之溫度，在不定形高分子並沒有結晶現象產生，所以不具熔點，只有玻璃轉移溫度，而超過玻璃轉移溫度，即呈熔融狀態；而結晶形高分子其玻璃轉移溫度較不明顯，所以主要是以熔點來判別其固液態區別；彈性模數、熱膨脹係數、熱容量在超過玻璃轉移溫度會產生劇烈變化，因此熔點及玻璃轉移溫度，都可以用來當作高分子材料加工時之參考溫度。

7. 熱安定性與感應時間：高分子材料在成形過程中會劣化，劣化的主因包括了溫度以及材料在高溫狀態下停留的時間，加工溫度越高，劣化速度則越快，會導致機械及光學性質損失；感應時間為高溫下，高分子材料存在無明顯劣化的時間，感應時間越長，高分子材料安定性則越佳。

## 2.3 奈米碳管簡介

### 2.3.1 奈米碳管的主要性能

奈米碳管是在近年來被各界所積極研究的材料，因為其擁有相當多優秀的性質與特性，主要可以分為電學性能、力學性能、熱學性能、光學性能與其他性能。

1. 電學性能：石墨層片上的碳原子之間是  $sp^2$  混成，每個碳原子都有一個未成對電子，位於和層片成垂直的  $\pi$  軌道上面，所以奈米碳管和石墨一樣具有很好的導電性能，並且取決於石墨層片捲曲形成管狀的直徑( $d$ )和螺旋角( $\theta$ )，導電性介於導體和半導體之間。隨著螺旋向量( $n,m$ )的不同，奈米碳管的能隙寬度可以從零變化到和矽相等。由於單壁奈米碳管的直徑僅為 1 nm 左右，所以電子在其中的運動具有量子行為。事實上，某些直徑較小的多壁奈米碳管(小於 25 nm)也表現出量子傳輸的特性[17]。奈米碳管的管壁上常常含有成對的五邊形和七邊形，而這些缺陷的存在又會產生新的導電行為，因此每一處缺線都可看作是一個由很少數目的碳原子(幾十個)組成的奈米裝置。奈米碳管之間的異質結或 T 形結都可以看作是金屬與金屬或者金屬與半導體之間的連接。奈米碳管可製成極為細小的導線，在設計、製造微電子設備的領域中具有廣泛的應用前景。
2. 力學性能：奈米碳管的碳原子之間以 C-C 共價鍵相結合，而 C-C 鍵是自然界中最強的化學鍵之一；從結構推測它具有很高的軸向

強度、韌性和彈性模量，甚至有可能是迄今人類發現的最高強度的纖維。由於奈米碳管的奈米尺度和易纏繞的特點，直接用傳統實驗方法測量其力學性能較困難，因此最早對奈米碳管力學性能的研究皆集中在理論預測上。

3. 熱學性能：奈米碳管的熱學性能不僅與組成成分的石墨片本質有關，而且與其獨特的結構尺寸有關。Yi 採自加熱技術，利用化學催化裂解法製得了直徑 20~30 nm 的多壁奈米碳管，進而測量其比熱容，發現從 10 K 到 300 K，比熱容與溫度呈直線關係，這種線性關係與低於 100 K 時計算得到的高度取向石墨的方法一致，但比 200~300 K 時計算值還要低[18]。奈米碳管的比熱容與高度取向石墨的比熱容相似，而不是普通石墨，說明了奈米碳管層間結合相對較弱。
4. 光學性能：物質發光的性質是由其電子結構決定的。物質吸收能量後引起電子在不同能級間躍遷的同時發射光子，產生光效應。從分子特性來說，電子波向量在奈米碳管的環向被量子化，存在著比較多的范霍夫奇點，因此光學吸收峰多也強烈；作為固態物質，奈米碳管的波向量在其軸向連續，電子和聲子散射容易發生。從理論上講，這兩種特性必定造成奈米碳管獨特的光學特性。
5. 其他性能：奈米碳管細小且狹長的管腔具有很強的毛細作用，能夠把外界的微小顆粒吸入管腔並且密集排列[19]。Ajayan 將金屬鉛沉積到奈米碳管表面，然後在 400°C 下處理，發現熔融鉛進入了管腔內[20]。Tsang 將奈米碳管與硝酸鎳混合後回流加熱，結果一氧化鎳(NiO)進入了管腔[21]。另外，稀土和金屬元素對奈米碳管的填充情況也有研究[22]。此外，對奈米碳管的超導、磁學等方面的性能也都有初步的研究。

### 2.3.2 奈米碳管的分散方法

奈米碳管具有優異的比表面積與特殊的奈米效應，因此近年來奈米複合材料蓬勃發展，人們亦對奈米複合材料之發展與應用的研究投入大量的人力與成本。由於奈米碳管其優異的比表面積，在奈米粒子表面之間的化學鍵與氫鍵作用，容易導致粒子之間的相互吸附而發生團聚現象。使得奈米分散技術成為近年來所發展的主要技術，也是奈米複合材料目前需要解決的問題。而奈米碳管分散方法可分為物理分散法及化學分散法[23]。

#### 物理分散法：

物理分散的方法又可分為機械分散法、超聲波分散法和高能處理法。

1. 機械分散法：主要是藉由外界剪切力和撞擊力等機械能，使奈米微粒在介質中分散均勻。在施加機械能的過程中，引起體系內物質的物理、化學性質之變化和一系列的化學反應來達到分散的目的。因為是藉由機械能的強制分散，團聚微粒僅管在強制剪切力下分散，但微粒間的吸附力依然存在，所以在分散後可能還會有迅速團聚的現象產生。
2. 超聲波分散法：超聲波分散是將要處理的微粒懸浮體直接置放在超聲場中，使用適當之頻率和功率的超聲波加以處理，其作用機制可能與空化作用有關。在處理的過程中，隨著處理時間的增加，微粒間的摩擦增加，溫度提升微粒間碰撞機率增加，反而或加劇團聚，因此處理時間將是一個重要的考量因素。
3. 高能處理法：高能處理法是透過高能粒子的作用之下，使得奈米微粒增加活性與其他物質發生化學反應或產生附著，對奈米微粒表面改質而輕易達到分散之目的。

## 化學分散法：

化學分散法是利用表面化學方法，加入表面處理劑或者分散劑去達到分散目的。利用奈米微粒表面與處理劑的化學反應或化學吸附，改變奈米碳管的表面結構、電荷分布與狀態，使其表面改質。透過產生雙電層靜電穩定作用和空間位阻穩定作用達到分散效果。

奈米碳管在介質中的分散與團聚是動態平衡過程。儘管物理方法可達到比較好的分散效果，但如果停止外界作用力，粒子之間由於分子間的作用力，彼此又會相互聚集。而化學分散，藉著改變碳管表面性質，使微粒與介質、碳管與碳管間相互作用發生改變，增強碳管之間的排斥力，將產生持久抑制團聚作用。因此，在實際的過程中，應該把物理分散和化學分散互相結合，先以物理分散法解決團聚問題，再用化學分散法保持分散穩定，以達到最佳的奈米碳管分散效果。

### 2.3.3 奈米碳管與高分子材料攪拌方式

本研究之初步實驗將先進行模型實驗，試著以擠製的方式，將材料擠壓到自製的模具，而在模具內部裝設電極，再以混摻好之高分子顆粒依照之後射出成形所相同之比例進行實驗，並且在外部通直流高壓電場作為外在能量場，待高分子複合材料冷卻固化之後，再切割小塊試片以電子式掃描電子顯微鏡觀察多壁奈米碳管在材料中之受電場影響的配向情形。

在進行正式射出成形實驗之前，本研究委託工研院材化所進行混練加工，將多壁奈米碳管表面改質，並且依照一定的重量百分比與聚酯膠顆粒混摻後，再重造高分子顆粒，接著進行射出成形實驗。

### 第三章 添加奈米碳管以創新射出成形品物性之實驗

#### 3.1 實驗目的與實驗設計

射出成形具有可以大量製造、縮短成形的時間、大幅降低成本等優點。因此在本研究中採用多壁奈米碳管添加高分子材料進行射出成形實驗，必須考量到熔融高分子流動性能以及成品完整填充行為，加上成形品可能因不均勻的收縮而導致翹曲等變形，因此在成形參數的控制上需要多加嘗試調整，然而多壁奈米碳管的比例將決定機械性能、導電性能，過與不及都將影響成形品的最終性能。本實驗目的在於尋求最佳比例配方，加上電場影響其奈米碳管之配向，以期達到控制複合材料高次構造的最終目的，並且展現材料特性，以期可以達到需求條件。

在實驗之初期，以定量的多壁奈米碳管與高分子混練，並且重新將碳管在高分子基體中打散，接著重新造已混好一定比例之高分子顆粒。在射出成形階段，以不同電場強度、模具的溫度、冷卻時間長短，以及控制流場與電場影響時間，進行探討成形品的性能影響，找出最佳成形參數設定。成形品的後續測試如：導電性量測、硬度實驗……等等，做為性能參考的依據。

##### 3.1.1 實驗材料

本實驗中採用具有高導電性以及高機械強度的多壁奈米碳管做為強化材料，並以具高硬度、耐磨擦、耐熱溫度高、切削性及衝擊性好的聚酯膠為基底材料。

##### 聚酯膠性質表

聚酯膠是採用台灣冠復股份有限公司所生產的塑料為基底材料，其物性表如表 3.1 所示。

表 3.1 聚酯膠材料性質表

吸水率	0.3 %	壓縮強度	914-1310
比重	1.38	彎曲強度	598-1620 Kgf/mm <sup>2</sup>
硬度	M93 kg/cm <sup>2</sup>	衝擊強度	70 Kgf.cm/cm
抗拉強度	1200-1760 kg/cm <sup>2</sup>	熱變形溫度	180 °C
延長率	70-130 kg/cm <sup>2</sup>	連續耐熱溫度	115°C
抗拉彈性率	3.2-4.2 kg/cm <sup>2</sup>	耐熱電弧性	125 sec
絕緣破壞強度	18.0	體積電阻率	10 <sup>19</sup> Ω.cm

### 多壁奈米碳管性質表

本研究所選用的多壁奈米碳管為高達光有限公司所生產的多壁奈米碳管 C Tube-015 系列，其詳細性質如表 3.2 所示，其外觀如圖 3.1 所示。

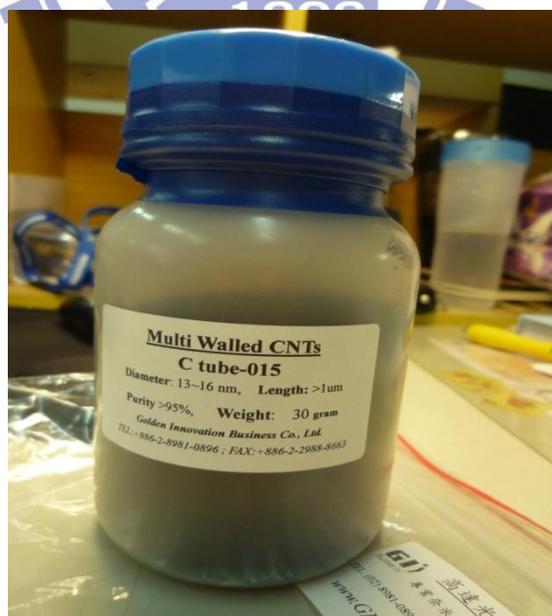


圖 3.1 多壁奈米碳管 C tube-015

表 3.2 多壁奈米碳管性質表

性質	數據	單位	測試方法
碳管純度	>95	wt%	化學分析法
碳管結構	兩端開口奈米管	-	-
其他碳黑雜質	無	-	-
碳管層數	3-15	-	高解析度電子顯微鏡 (SEM,TEM)
平均外徑	13-16	nm	高解析度電子顯微鏡 (TEM)
外徑分布範圍	5-20	nm	高解析度電子顯微鏡 (TEM)
平均內徑	4	nm	高解析度電子顯微鏡 (TEM)
內徑分布範圍	2-6	nm	高解析度電子顯微鏡 (TEM)
碳管長度	1-10	μm	高解析度電子顯微鏡 (SEM)
產品外觀	0.1~3 顆粒	mm	
比表面積	>250	m <sup>2</sup> /g	
密度	150-350	Kg/m <sup>3</sup>	

### 3.1.2 實驗設備

- (1) 射出成形機：本實驗室所使用的射出成形機為德國 ARBURG 公司所生產的，其型號為 ALLROUNDER 270S，外觀如圖 3.2 所示，此射出成形機具有油壓封閉迴路之控制系統，操作者藉由電視窗可直接編輯成形時所設定之程序與參數，包括射出壓力、出速率、保壓壓力、保壓時間、塑料溫度及冷卻時間…等等，詳規格如表 3.3 所示。

表 3.3 射出成形機之機器規格

	項目	單位	數值
射出單元	螺桿直徑	mm	22
	理論射出容量	cm <sup>3</sup>	30
	最大射出壓力	MPa	232
	最大射出速率	cm <sup>3</sup> /S	78
	最大射出力量	kN	30
	射出馬力	kW	13.7
鎖模單元	鎖模力	ton	50
	最大鎖模行程	mm	350
	最大容許模高	mm	525
	最大容許模板尺寸	mm	270x270



圖 3.2 射出成形機

- (2) 模溫機：暉吉實業有限公司所生產的冷水式溫度控制機，其具有兩組降溫水路提供模具進行冷卻，如圖 3.3 所示。



圖 3.3 模溫機

- (3) 數據擷取盒：由美國 GW INSTRUMENT 公司所生產的#Inet100 資料擷取盒，其可以直接量測熱電偶、熱敏電阻、電流、應變規、電壓及電阻訊號，並且具有通道(Channel)類比訊號輸出以及八條數位訊號 I/O 線。隨機所附之應用軟體，可提供長條圖及示波器之顯示，且每一頻道具有獨立的類比濾波、積分時間、取樣率及數位訊號濾波等功能設定。
- (4) 料桶乾燥機：晏邦電機工業製，型號 THD-25，如圖 3.4。



圖 3.4 料桶乾燥機

- (5) 鑽石刀切割機：South Bay Technology(U.S.A)製造，型號 TL-MS1，如圖 3.5，其規格如表 3.4。



圖 3.5 鑽石刀切割機

表 3.4 鑽石刀切割機規格

輸入電源	3-12 VDC/2 A
最大電源消耗	25 W
外型	250 mm x 150 mm x 80 mm
鑽石刀尺寸	直徑：2 英吋；厚度：0.006 英吋
鑽石粒子大小	50-70 $\mu\text{m}$
切割速度	150 rpm
最大切割樣品直徑	6 mm
樣品最薄切割厚度	100 $\mu\text{m}$
移動行程	X = 25 mm Y = 25 mm Z = 20 mm

- (6) 高壓直流電源供應器：採用日本廠商 Matsusada Precision, Inc. 所製造的高壓直流電源供應器，其電壓可從 0 kV 連續調升到最大 50 kV，電流可從 0 mA 連續調升到最大 1.2 mA，外觀如圖 3.6，規格如表 3.5 所示。

表 3.5 高壓直流電源供應器規格

型號	AU-50*1.2
最大電壓	50 kV
最大電流	1.2 mA
最大功率	60 w
操作溫度	0~50°C
精確度	<1%
尺寸 W*D*H	483 mm * 538 mm * 44 mm



圖 3.6 高壓直流電源供應器

(7) 四點探針:本實驗中使用交大奈米中心的四點探針進行測量平面導電性，如圖 3.7 所示。以下介紹其量測方法：

四點探針主要是測量成形品之面電阻，四個探針之中，有兩個探針施以固定電流，而另兩個探針則是測量電壓差，即可測量到面電阻。而面電阻可根據歐姆定律，由線電阻推導而來，線電阻之定義如下：

$$R = \rho l / A$$

其中  $R$ 、 $\rho$ 、 $l$ 、 $A$  分別為電阻、電阻率、長度、單位截面積，當導線寬  $W$ 、厚度為  $t$ 、長度為  $L$ ，則可改寫成：

$$R = \rho L / Wt$$

若試片為等長寬的矩形試片，則可改寫成：

$$R = \rho / t$$

測量出來的數值為電阻，即可求出電阻率，單位為  $\Omega \cdot \text{cm}$ ，電導率為  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，其中西門子  $\text{S}$  為  $\Omega^{-1}$ 。



圖 3.7 四點探針

- (8) 硬度計：日本 TECLOCK 公司生產的 GS-702G 硬度計，以 ASTM D 2240 為測試規範，如圖 3.8 所示。



圖 3.8 硬度計

### 3.1.3 外加電場設計

電場為本實驗之主要的成形外加條件，一般定義電場之強度可以由下列公式推導：

$$E=\Delta V/d \text{ (E: 電場; } \Delta V: \text{ 電位差; d: 距離)}$$

因本實驗所採用的模具體積龐大，經過上列公式得知，若是把電場裝置架設在模具外面，因為距離過大之因素，容易導致電場強度不夠足以達到影響奈米碳管之配向，故本實驗必須把電場裝置放進模穴內再進行射出成形實驗。

一般進行射出成形實驗時，熔融高分子材料在通過注道、流道、澆口後進入模穴內，為了有效減少電極之間的距離以有效增加電場強度，本實驗將電場裝置架設在模具之公、母模仁處。

電場裝置由模具之公、母模板、頂出銷以及外加之絕緣電極、電源供應器所組成。電極材料為紅銅，電極絕緣層材料為聚醚醚酮，為了避免電極與模具接觸而造成短路、電場強度下降等問題，模具部分包含公、母模板、頂出銷則為接地狀態，如圖 3.9 所示。而在設置電場裝置時，先將絕緣電極部分放置在母模仁上的凹槽，接著把電極、模具部分以耐高溫高壓之導體外接到電源供應器，構成電場裝置，線路部分則加設電阻或保險絲，避免意外短路而破壞設備。

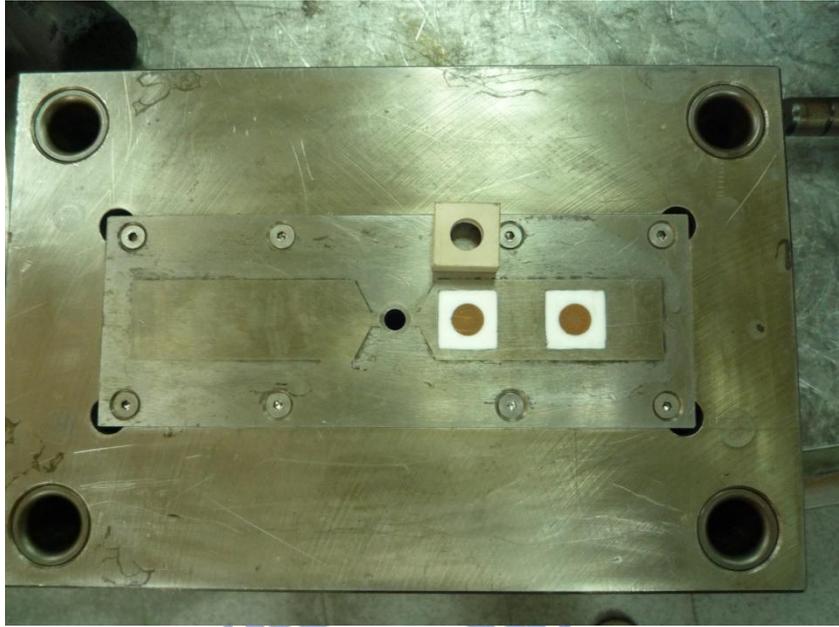


圖 3.9 嵌入模具內之電極

### 3.2 觀察方法

#### 1. 光學顯微鏡(Optical Microscope,OM)

光學顯微鏡利用光源經過光學玻璃聚焦後，而使待觀測物體成像，本研究室的 OM 目鏡倍率為 10X，物鏡有 5X、10X、20X、50X、100X，所以最大倍率可至一千倍，其外觀如圖 3.10 所示。

#### 2. 場發射掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope,SEM)

此觀測儀器是向國家奈米元件實驗室(NDL)所借用，機型為 HITACHI S-4000，解析度可到達 1.5 nm，其放大倍率為 30 倍最大至 300000 倍，如圖 3.11 所示。其觀測方式為：首先將試片破斷面鍍膜以增加導電性，再利用電子槍之電子束打在試片上面，接著檢測器再根據反射之二次電子來顯示出試片表面之形貌。



圖 3.10 光學顯微鏡

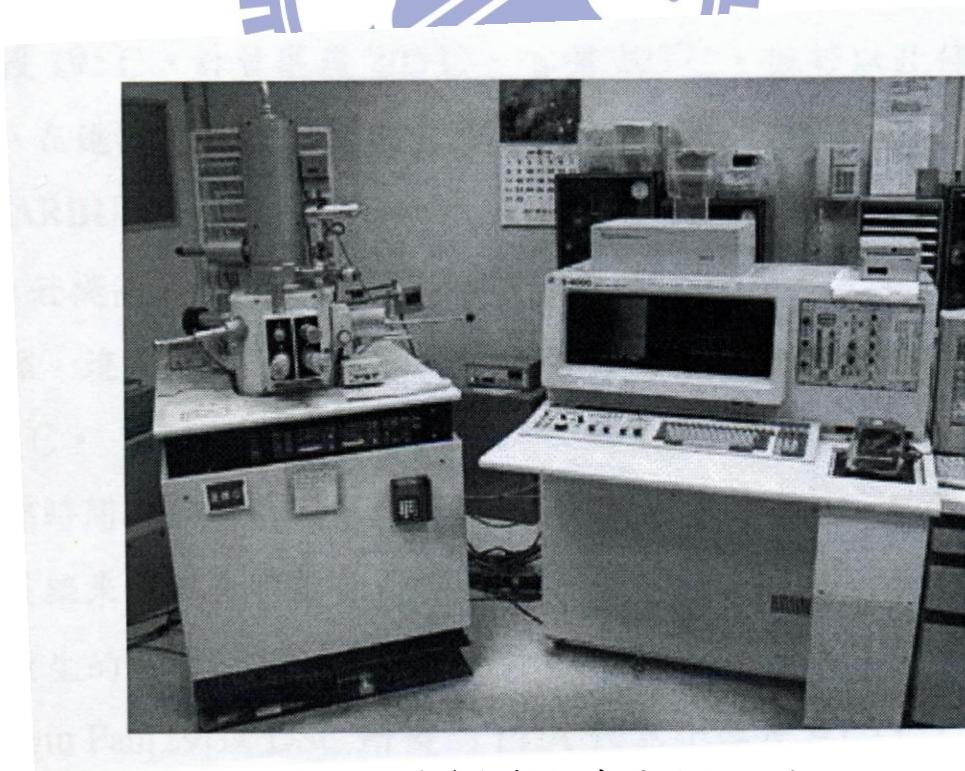


圖 3.11 場發射掃描式電子顯微鏡

### 3.3 實驗方法

本實驗的目的為聚酯膠及多壁奈米碳管複合材料在外加電場射出成形下之配向觀察，以及積極控制材料高次構造之目的，因此成形加工步驟以一般射出成形步驟為主軸，並且在射出成形步驟中插入施加外加電場的程序，藉以完成外加電場之奈米複合材料之射出成形。

實驗中之主要步驟有電場施加、鎖模、射出、冷卻及保壓、開模及頂出。由於射出成形之各步驟是由射出成形機自動化進行，加上模具內部情形不易觀察，所以本實驗之外加電場在射出成形開始前就架設完成並施加。由於射出成形機的自動化，再加上對電壓及模穴厚度的控制，因此每次進行實驗時電場與時間的關係可視為定值，這也是外加電場選擇在成形開始前施加的另一個原因。

而在完成射出成形實驗之後，為觀察多壁奈米碳管在成形品內部的配向狀況、表面形貌，將會先使用鑽石刀切割機切割射出成形品，並且切不同部位的試片，以國家奈米元件中心的冷場式發射掃描式電子顯微鏡觀察各組試片之形貌。

## 第四章 電場誘發奈米碳管配向之模型實驗及其配向效果

### 4.1 電場對奈米碳管配向之模型實驗

#### 4.1.1 模型實驗設計

本研究在電場誘發配向實驗，是使用直流電場以誘發多壁奈米碳管在聚酯膠基體中進行配向。然而在實際進行射出成形實驗之前，先自行設計一套模型實驗以利模擬高分子材料在射出過程中所受電場的影響，並將冷卻固化後的成形品切試片，再以 SEM 進行內部形貌觀察，以及進行試片之電性量測。

本實驗為瞭解施加電場對於多壁奈米碳管/聚酯膠複合材料射出成形品之影響，在實驗進行之前，委託工業技術研究院材化所幫忙混練材料並重新造粒，混練出各組不同重量百分比之高分子粒以便之後實驗進行。

模型實驗中選用多壁奈米碳管以重量百分比 0.3% 的比例均勻摻入聚酯膠顆粒中，並且以此組濃度之複合材料做為模型實驗用。模型實驗中的模具為自行設計並製作，在電場設計部分，模具中所使用的金屬材料為紅銅，並且在紅銅板塊中央處設計一凹槽以便置放電極，而電極所使用之金屬亦為紅銅，絕緣層部分使用聚醚醚酮，如圖 4.1 所示。

為了有效控制電場在模具中的影響力，並且根據電場公式：

$$E = \Delta V / d \quad (E: \text{電場}; \Delta V: \text{電位差}; d: \text{距離})$$

故在兩層紅銅塊之間夾兩片厚度為 2 mm 的紅銅板，以便控制模具內部間距，並藉由調整電源供應器電壓大小，故能精準控制出所要求之電場大小。



圖 4.1 模具內部電極設計

在模型實驗中，將自行製作之模具固定在擠製機前端，藉由擠製機螺桿旋轉擠壓，將混練好的塑料擠到模具內部，以達到模擬多壁奈米碳管在模具內部受電場影響之情況。實驗進行過程，依照電場及流場作用期間之分配，設計為三種情況：

1. 單純塑料流動充填模具，不開啟直流電場。
2. 塑料充填模具完成，再開啟直流電場。
3. 塑料流動過程中即開啟直流電場。

並且在模具上下表面鎖上加熱片以利將模具本身加到高溫，加熱片規格如表 4.1 所示。並且在模具側邊設計水路位置，以利模具冷卻，如圖 4.2 所示；而其電極設計位置如圖 4.3 所示。

表 4.1 電熱片之規格

電壓	110(V)
功率	200(W)
尺寸 W*D*H	150mm * 50mm * 4mm



圖 4.2 模型實驗設計之模具



圖 4.3 模型實驗之電極設計



#### 4.1.2 電場大小與其控制對碳管配向之觀察結果

在實驗參數方面，模穴內電極之間控制為 2mm，而其他成形參數條件主要有擠出速度、塑料溫度、冷卻時間等，而實驗中電場強度則是分別設定為 5000、10000V/mm，其他詳細之參數條件如下表 4.2 所示。

表 4.2 模型實驗之參數

擠出速度(cm/s)	3
模具溫度(°C)	220
塑料溫度(°C)	270
冷卻時間(s)	200

實驗得到的試片經過精密切割之後，取試片中夾在兩電極之間的部分進行觀測，並且切割成厚度約 150  $\mu\text{m}$  的薄片作內部結構觀察分析，而試片切割的方向是採平行塑料流動之方向，如圖 4.3 所示。

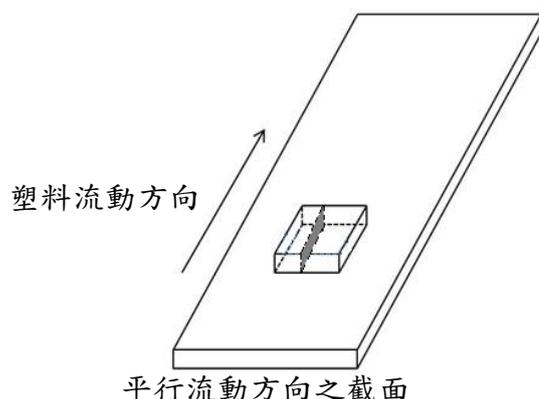


圖 4.4 試片切割方向示意圖

圖 4.5、圖 4.6 為 PET/MWCNT 以 0.3wt% 比例進行實驗，依照表 4.2 之參數，模溫為 220°C，在不施加外在電場，以純流場影響之下的掃描式電子顯微鏡照片，試片切片方向採取平行於高分子材料流動方向之截面。

本實驗中可看到多壁奈米碳管在聚合物基體中，受到彼此間的凡得瓦力吸引作用之下，使得在純流場的條件之下，在圖中可以明顯看見碳管團聚現象非常明顯，其中黑色部分為多壁奈米碳管，在成品中可以清楚看見有許多地方皆有小團聚體產生，甚至團聚物之間互相吸引產生更大之團聚體。

在圖 4.6 中甚至產生體積龐大之團聚體，以及在圖中可發現到內部已經產生結晶的狀況；並且團聚體內還有存在相當多的孔隙，這主要是因為在成形過程中團聚體沉降速度過快，使得高分子基體間之空隙產生清晰可見，其成因主要是體積較大的團聚體因為具有相對比較大的質量，所以受到流場運動的影響亦相對也比較小，所以容易產生此包覆團聚現象。

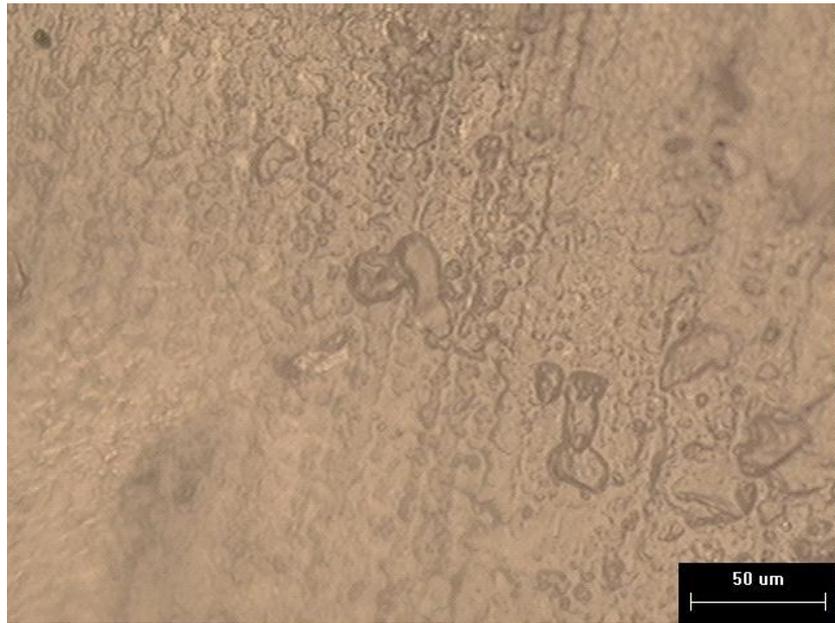


圖 4.5 PET/MWCNT 在模溫 220°C，純流場影響下成形之顯微鏡照片。

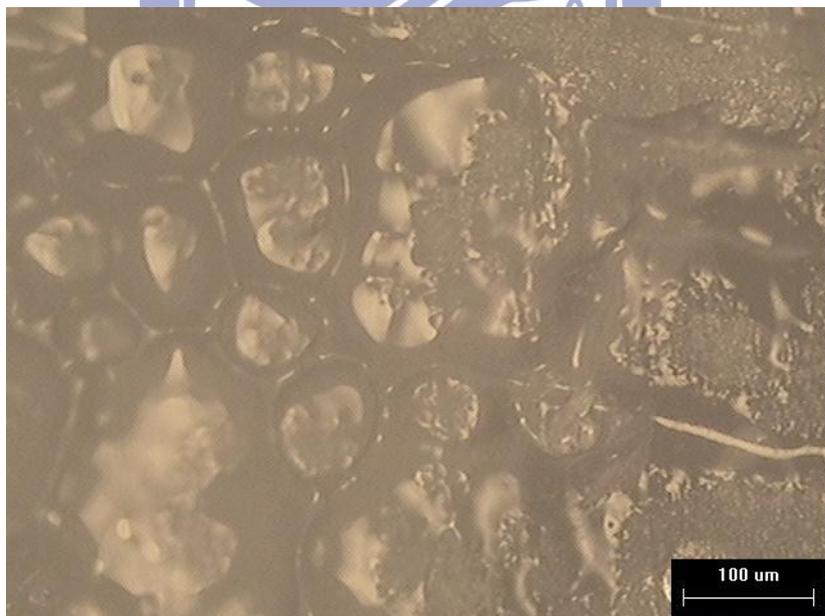


圖 4.6 PET/MWCNT 在模溫 220°C，純流場影響下成形之顯微鏡照片。

圖4.7為在同樣模溫條件之下，在電場強度為5000V/mm下之掃描式電子顯微鏡照片；根據相關文獻中得知多壁奈米碳管本身具有極大的表面能以及極大之比表面積，所以在塑料成形過程中會有互相吸引來降低表面能的趨勢，故造成團聚現象產生。

而在圖4.8中發現，因為施加電場的關係之下，多壁奈米碳管主要是由於沿著管軸之電位分佈不同，造成極化現象。使表面之電荷密度會重新分佈，導致其功函數產生變化。在電場之作用下，這些極化之電荷主要是來自多壁奈米碳管之中的電子。

在電場效應之下，外加電場造成之電位差與表面電荷堆積造成之電子與電子間之斥力，造成平衡狀態，雖然還是有些微團聚產生，主要是因為電場較小，產生之極化現象影響相對也較小；但是相較於圖4.5，產生較為明顯之分散形態。

實驗中將電場調大至10000V/mm，可以發現到相較於圖4.7而言，在圖4.8中觀察到多壁奈米碳管在成形品中已有較為明顯分佈之趨勢。

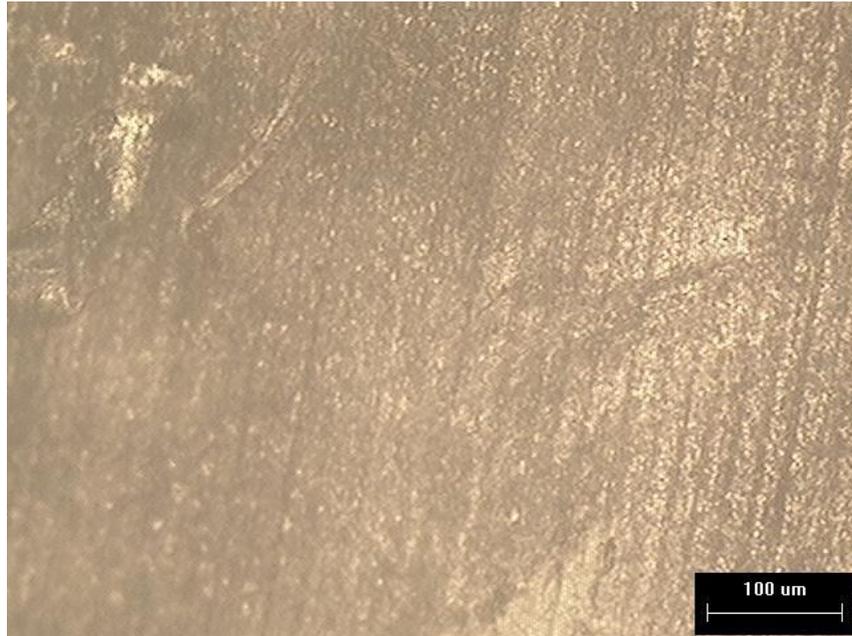


圖 4.7 PET/MWCNT 在模溫 220°C，電場 5000V/mm 影響下  
成形之顯微鏡照片。



圖 4.8 PET/MWCNT 在模溫 220°C，電場 10000V/mm 影響下  
成形之顯微鏡照片。

## 4.2 電場對奈米碳管配向之射出成形實驗

### 4.2.1 電場對 PET/MWCNT 射出成形品配向之觀察

在射出成形實驗中，為瞭解電場對 PET/MWCNT 奈米複合材料射出成形品之影響，因此委託了工業研究院材化所將 MWCNT 分別以重量百分比 0.1wt%~0.6wt% 混摻入 PET，並且重新造顆粒，以便進行射出成形實驗。而射出成形模具則是選用本研究室宋子敬學長設計的模具。在模穴中具有置放電極之設計，而實驗中所選用之絕緣層為聚醚醚酮，電極則是採用紅銅，電極之間的間距為 2mm。

在成形參數方面，射出成形機之控制參數主要分別為射出速度、射出壓力、保壓時間、保壓壓力、冷卻時間、塑料溫度等，根據材料特性所設定之適合參數外，主要變更之實驗參數為模具溫度、電場強度。參數條件分別如表 4.3、表 4.4 所示。

而在射出成形過程中，為了討論電場與流場之影響作用，本實驗將電場與流場作用時間分為下列三種情形加以分析：

1. 單純塑料流動充填模具。
2. 塑料充填模具完成，再開啟直流電場。
3. 塑料流動充填過程中即開啟直流電場。

而在這些不同參數之成形條件下所得到之射出成形品，將經過精密切割以 OM、SEM 進行內部構造觀察。

在圖 4.9、4.10、4.11 發現模具溫度較低狀態下，僅有純流場影響多壁奈米碳管流動，在試片內部可以發現到有嚴重的碳管團聚現象產生，主要是因為高溫熔融複合高分子在充填進溫度較低之模具，其塑料在模具內部流動性已經變差，剪切力自然沒有影響，而多壁奈米碳管間因此交纏錯繞。

而在圖 4.12 中發現，碳管在此參數下有聚集在電極之陽極側之現象產生，主要是因為多壁奈米碳管表面聚集陰離子所導致；而圖 4.13、4.14 可觀察到在電場為 5000V/mm 影響作用下，多壁奈米碳管在圖中有稍微分散均勻但效果不彰；而電場強度若為 5000V/mm

，模溫為 250°C 之狀態下，在圖 4.13 中可發現到多壁奈米碳管之間沒有吸附形成明顯大型團聚體，但因僅有電場影響下，少了流場之剪切作用力影響，其電場影響碳管之分散效果有限。

而圖 4.21、4.22 中因為具有流場及電場交互作用下，可觀察到方向呈現與電場平行方向。因為多壁奈米碳管主要是由於沿著軸向其之電位分佈不同，而在電場影響下會造成極化現象。使得碳管表面電荷密度會重新分佈，導致其功函數產生變化。外加電場影響下造成碳管之電位差，與其表面電荷堆積造成電子彼此之間的排斥力，造成平衡狀態。

由以上觀察結果發現，模具溫度越高，在高溫熔融狀態下的塑料在模具內流動性越好，其分散效果越好。而電場與流場作用時間之實驗結果符合預期，在塑料射到模具內部時就要開啟直流電場，使剪切力以及在電場下交互影響，其效果會最好；反之純流場影響下其分散效果差且易造成團聚現象。

表 4.3 射出成形實驗之基本參數

射出速度(ccm/sec)	50
射出壓力(bar)	600
塑料溫度(°C)	270
保壓時間(sec)	60
保壓壓力(bar)	500
冷卻時間(sec)	120

表 4.4 射出成形實驗之控制參數

模具溫度(°C)	150	200	250
電場強度(V/mm)	0	5000	10000

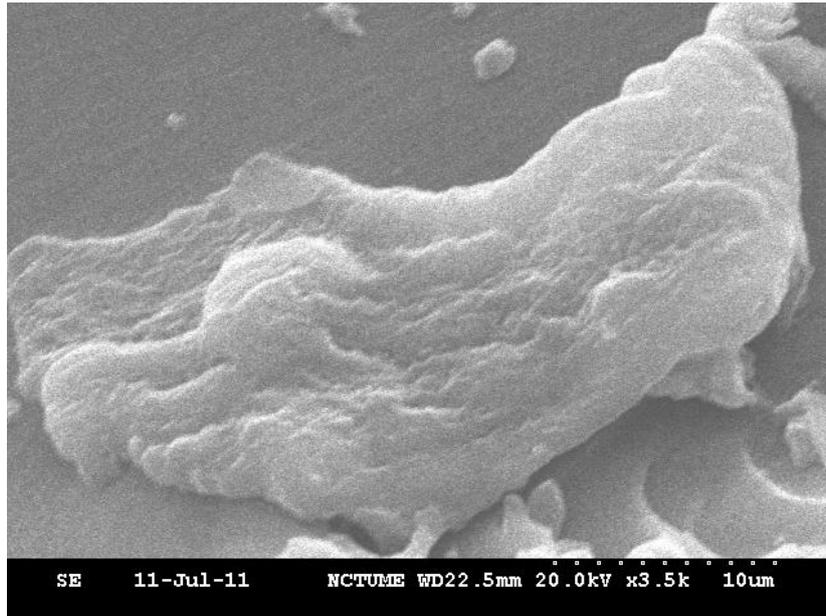


圖 4.9 模具溫度 150°C，純流場影響下  
之電子掃描式顯微鏡照片。

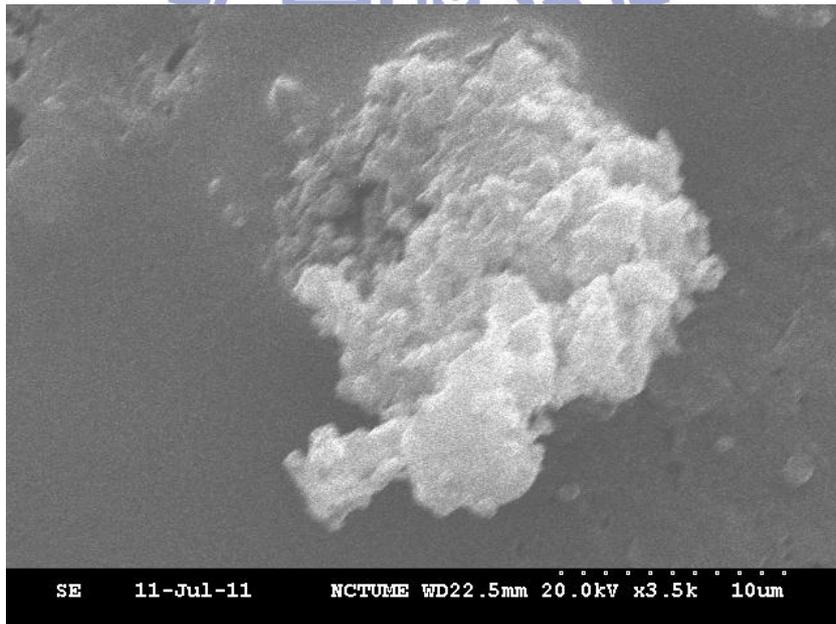


圖 4.10 模具溫度 200°C，純流場影響下  
之電子掃描式顯微鏡照片。

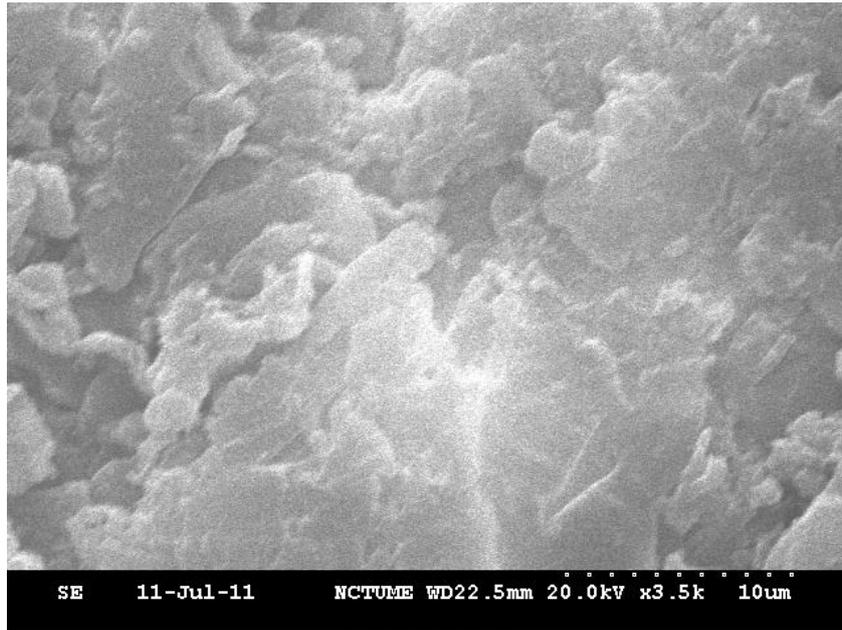


圖 4.11 模具溫度 250°C，純流場影響下之電子掃描式顯微鏡照片。

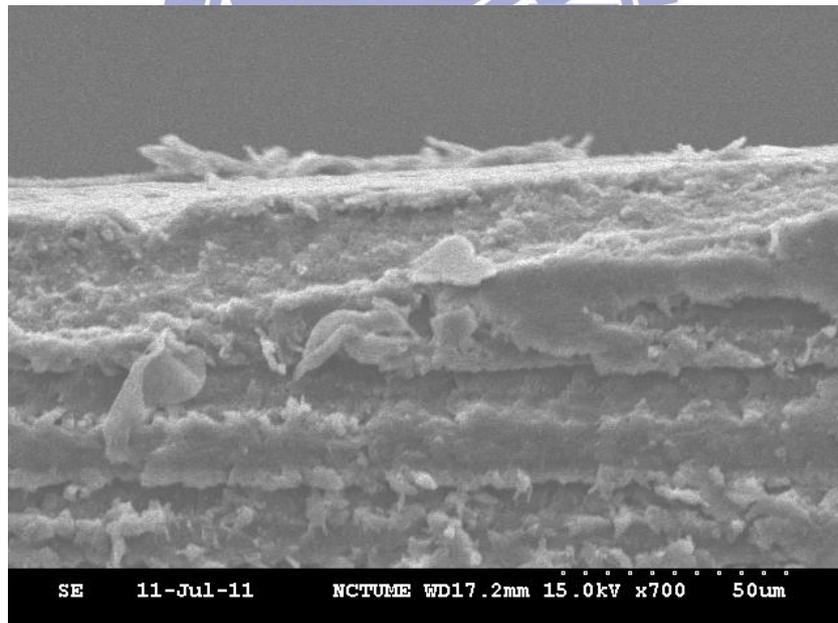


圖 4.12 模具溫度 200°C，電場強度 5000V/mm 下，純電場影響下之電子掃描式顯微鏡照片。

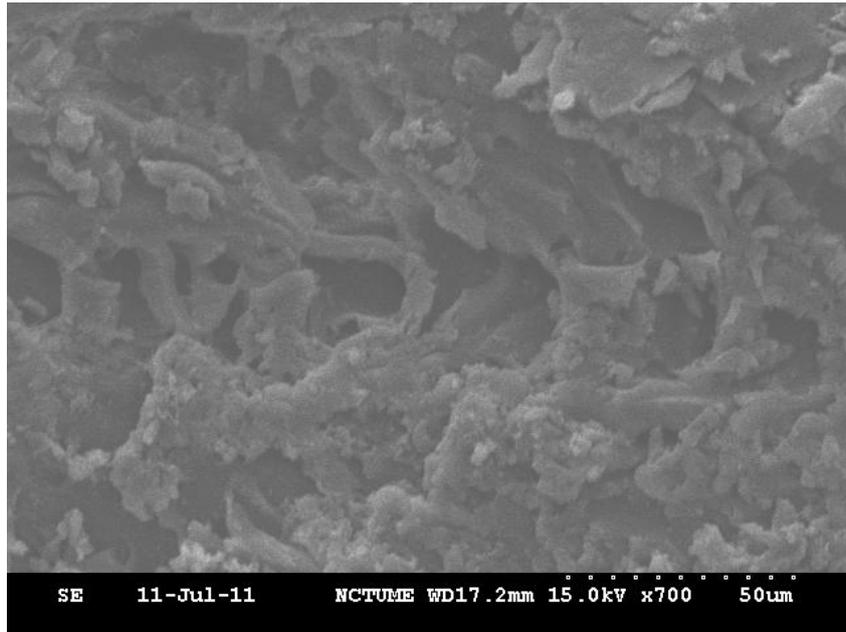


圖 4.13 模具溫度 200°C，電場強度 5000V/mm，  
純電場影響下之電子掃描式顯微鏡照片。

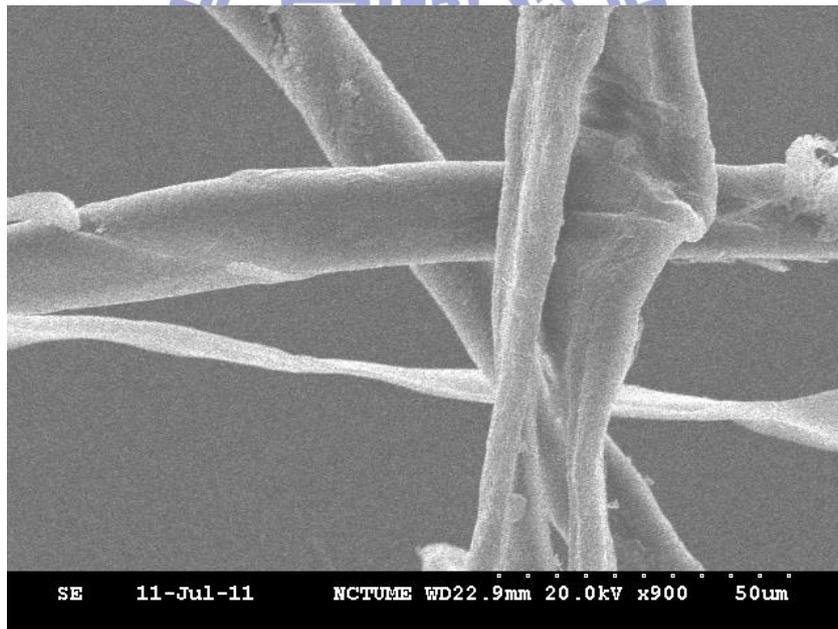


圖 4.14 模具溫度 200°C，電場強度 5000V/mm，  
純電場影響下之電子顯微鏡照片。

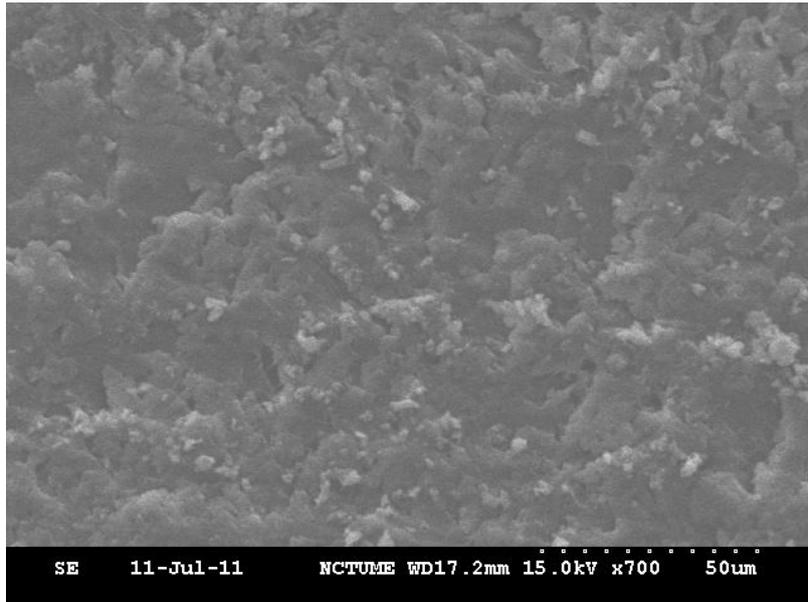


圖 4.15 模具溫度 250°C，電場強度 5000V/mm，  
純電場影響下之電子顯微鏡照片。



圖 4.16 模具溫度 200°C，電場強度 5000V/mm，  
電場加流場影響下之電子顯微鏡照片。

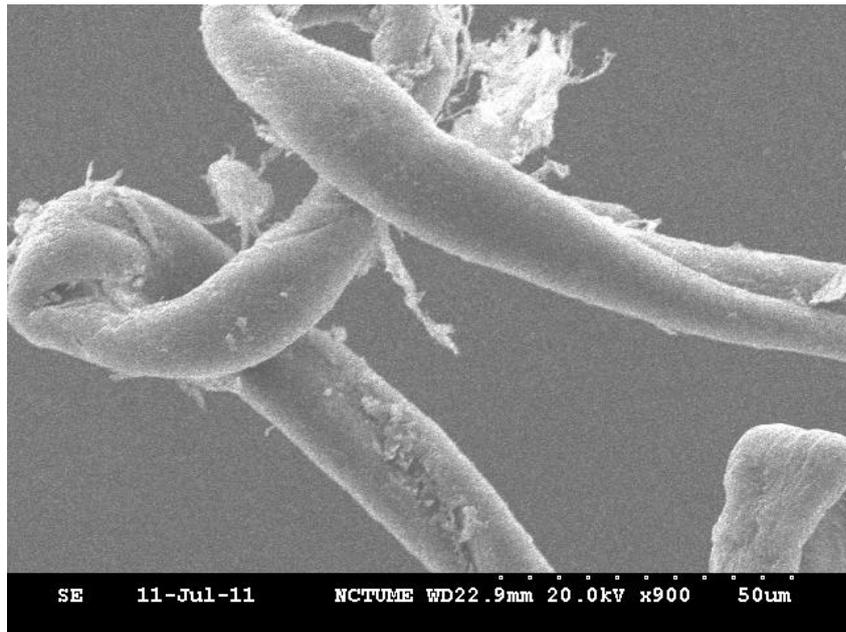


圖 4.17 模具溫度 250°C，電場強度 5000V/mm，  
電場加流場影響下之電子顯微鏡照片。

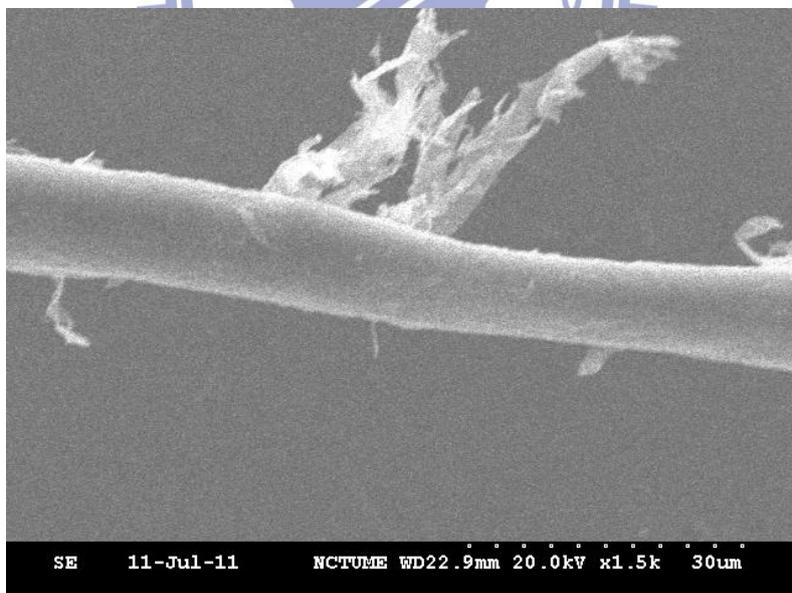


圖 4.18 模具溫度 250°C，電場強度 10000V/mm，  
電場加流場影響下之電子顯微鏡照片。



圖 4.19 模具溫度  $250^{\circ}\text{C}$ ，電場強度  $10000\text{V}/\text{mm}$ ，  
電場加流場影響下之電子顯微鏡照片。

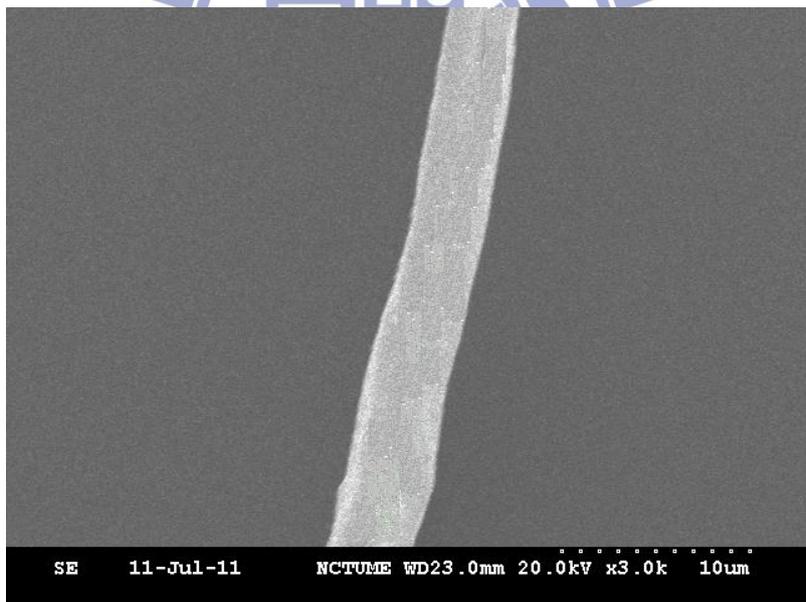


圖 4.20 模具溫度  $250^{\circ}\text{C}$ ，電場強度  $10000\text{V}/\text{mm}$ ，  
電場加流場影響下之電子顯微鏡照片。

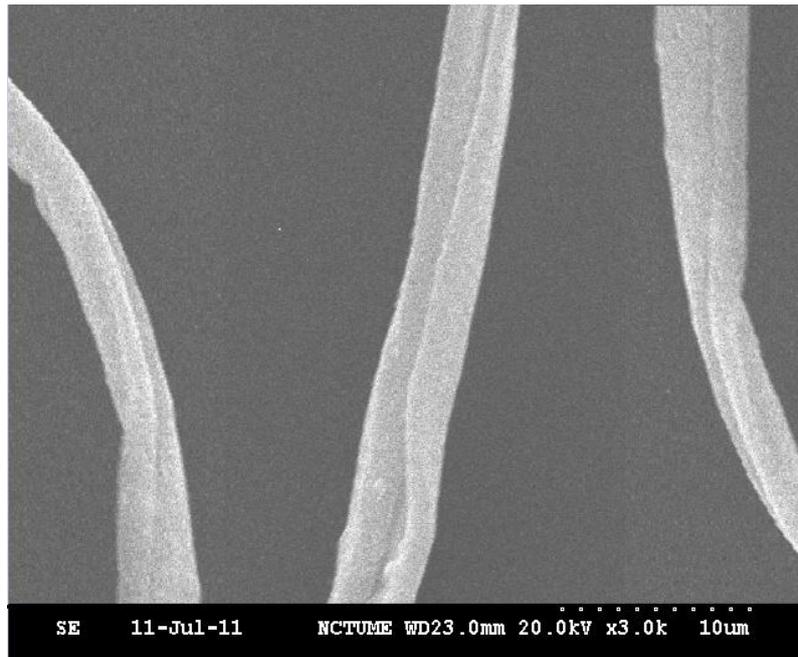


圖 4.21 模具溫度 250°C，電場強度 10000V/mm，  
電場加流場影響下之電子顯微鏡照片。

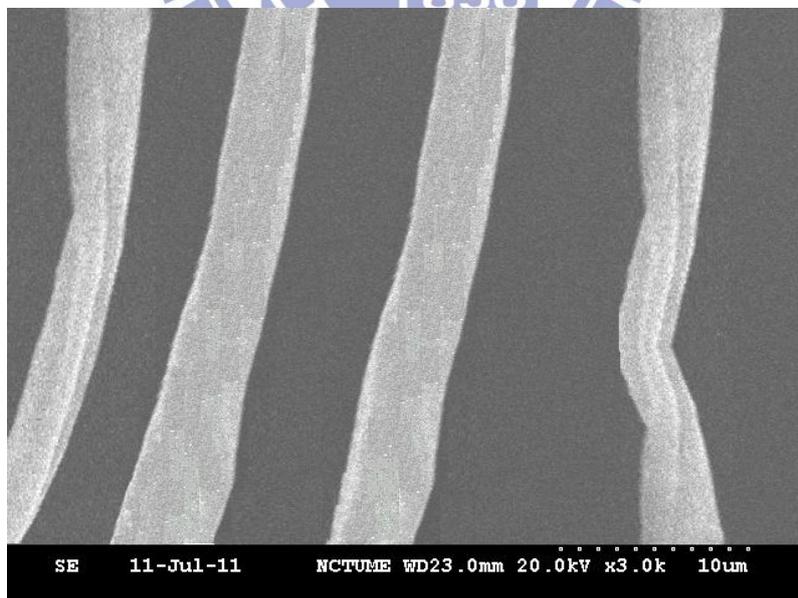


圖 4.22 模具溫度 250°C，電場強度 10000V/mm，  
電場加流場影響下之電子顯微鏡照片。

#### 4.2.2 電場對 PET/MWCNT 射出成形品電性影響之量測

在電性量測方面，本研究使用四點探針進行平面導電性量測。分別量測 0.1~0.6wt% 六種不同多壁奈米碳管含量其試片平面導電性，而下列表格，分別為在不同模具溫度、電場強度以及不同流場與電場作用時間下的測量結果。

而在導電性測試中，為了探討試片各區塊的導電性，故將試片區分為九個區塊，大致上分為陽極側、陰極側以及中間區域，其中區域 1~3 為靠近陽極側，區域 7~9 為陰極側，如圖 4.23 所示。

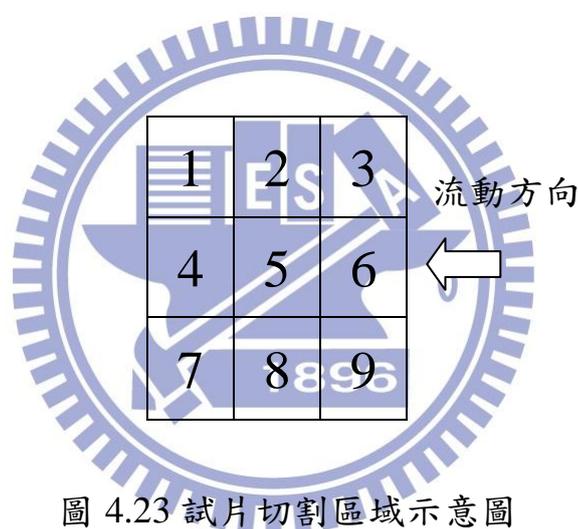


圖 4.23 試片切割區域示意圖

在電性量測部分，分別量測六種不同比例之碳管含量在各種成形參數條件之下的導電效果，當中又以三種不同流場電場作用而分為三條曲線來做比較分析。可以發現到若只是單純流場影響之下，因為多壁奈米碳管在塑料流動中僅受到流場剪切力的作用，故無法形成較完整有規則的排列，也因此其導電性明顯較為不良；而中間曲線為純電場影響，可看出其影響下試片之導電性略佳於純流場之影響，而在量測實驗中可以發現到，同時利用流場之剪切力以及電場作用同時交互影響，其試片導電效果會較佳，使得多壁奈米碳管，在成形品中形成較佳的導電網。

若以試片分割九大區域來探討，可以在下面導電性測試圖中，可看出區域3、6、9，也就是接近澆口處，具有相對較佳的導電性，其原因應該是越接近澆口處其多壁奈米碳管之配向因剪切力以及外在電場影響作用下，而有較為規則的排列。而在區域1、4、7，因為相對離澆口處較遠，剪切力以及電場作用較沒有明顯發揮作用，故在導電性略差於前段區域。而實驗中亦發現，在靠近電極陽極處，除了含量0.1wt%之導電性的現象較不明顯外，其他組數據會有較好的導電性，其原因是碳管表面具有部分陰離子，故有些碳管會有往陽極吸附趨勢，而在該區塊之導電性略高於其他處。

而隨著碳管比例上的調高，理論上可隨比例而增強其材料導電度，但測試中發現，碳管摻雜比例較高未必可以大幅提升材料的導電度，而是要看成形時參數以及剪切力、電場影響下，是否可以有效形成較為規則的分散排列，而使整體結構更加完整，平面的電流在流通上才會更為完整，使得導電性之提升。

區域	純流場	純電場	流場加電場
1	2.52	3.94	4.81
2	3.63	4.32	4.69
3	4.52	5.91	6.61
4	3.61	4.82	5.70
5	3.59	4.28	5.60
6	3.89	4.76	5.87
7	4.12	5.37	6.06
8	4.36	5.72	6.64
9	5.12	6.09	7.09

註：單位： $\times 10^{-3} \text{S/cm}$

圖 4.24 濃度 0.1wt% 在電場 5000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純電場	流場加電場
1	4.08	5.01
2	4.51	4.88
3	5.98	6.72
4	4.83	5.77
5	4.39	5.66
6	4.83	5.93
7	5.42	6.12
8	5.82	6.71
9	6.13	7.12

註：單位： $\times 10^{-3} \text{S/cm}$

圖 4.25 濃度 0.1wt% 在電場 10000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純流場	純電場	流場加電場
1	11.60	13.61	16.10
2	10.04	12.25	14.17
3	12.30	13.92	15.74
4	7.80	9.83	11.39
5	8.91	10.05	11.26
6	10.10	11.90	13.25
7	10.30	12.00	13.21
8	9.90	11.85	12.45
9	8.60	10.88	12.56

註：單位： $\times 10^{-3} \text{S/cm}$

圖 4.26 濃度 0.2wt% 在電場 5000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純電場	流場加電場
1	13.87	16.26
2	12.38	14.42
3	14.11	15.89
4	10.01	11.52
5	10.45	11.46
6	12.06	13.56
7	12.26	13.42
8	12.04	12.59
9	11.06	13.45

註：單位： $\times 10^{-3} \text{S/cm}$

圖 4.27 濃度 0.2wt% 在電場 10000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純流場	純電場	流場加電場
1	15.40	15.99	16.65
2	16.10	16.69	17.38
3	18.20	19.41	20.37
4	10.41	11.06	12.29
5	11.92	13.07	14.43
6	13.51	14.32	15.62
7	10.63	11.32	11.98
8	11.31	12.36	13.05
9	13.59	14.78	15.80

註：單位： $\times 10^{-3} \text{S/cm}$

圖 4.28 濃度 0.3wt% 在電場 5000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純電場	流場加電場
1	16.01	16.88
2	16.89	17.62
3	19.58	20.62
4	11.26	12.74
5	13.42	14.49
6	14.68	15.78
7	11.62	12.48
8	12.81	13.46
9	14.92	15.97

註：單位： $\times 10^{-3} \text{S/cm}$

圖 4.29 濃度 0.3wt% 在電場 10000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純流場	純電場	流場加電場
1	14.60	15.12	17.13
2	14.01	15.36	17.05
3	17.81	19.00	20.65
4	10.32	11.43	13.58
5	12.90	13.29	15.49
6	13.66	14.35	16.54
7	9.95	11.64	13.70
8	10.69	10.88	12.79
9	13.61	15.01	16.85

註：單位： $\times 10^{-3} \text{S/cm}$

圖 4.30 濃度 0.4wt% 在電場 5000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純電場	流場加電場
1	16.05	18.03
2	16.09	17.52
3	19.83	20.62
4	12.62	14.42
5	14.15	16.29
6	15.16	17.28
7	12.88	14.29
8	12.02	13.54
9	15.69	17.82

註：單位： $\times 10^{-3} \text{S/cm}$

圖 4.31 濃度 0.4wt% 在電場 10000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純流場	純電場	流場加電場
1	2.45	3.04	4.30
2	2.59	3.28	4.31
3	2.99	3.35	5.34
4	2.42	3.74	5.10
5	2.89	3.74	4.99
6	3.10	4.76	7.06
7	1.86	2.89	4.15
8	1.99	2.68	4.56
9	2.15	2.44	4.47

註：單位： $\times 10^{-2} \text{S/cm}$

圖 4.32 濃度 0.5wt% 在電場 5000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純電場	流場加電場
1	3.15	4.42
2	3.41	4.49
3	3.58	5.88
4	4.15	5.82
5	3.92	5.16
6	5.12	7.42
7	3.26	4.59
8	2.93	4.88
9	2.62	5.05

註：單位： $\times 10^{-2} \text{S/cm}$

圖 4.33 濃度 0.5wt% 在電場 10000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純流場	純電場	流場加電場
1	2.89	3.58	4.94
2	2.99	3.98	5.43
3	3.10	4.21	6.24
4	2.99	4.67	6.21
5	3.14	4.40	6.09
6	3.15	4.54	6.32
7	2.68	3.96	4.95
8	2.99	3.86	5.42
9	3.18	4.25	4.58

註：單位： $\times 10^{-2} \text{S/cm}$

圖 4.34 濃度 0.6wt% 在電場 5000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純電場	流場加電場
1	4.21	5.03
2	3.99	5.59
3	4.36	6.33
4	4.88	6.33
5	4.87	6.34
6	5.14	7.10
7	4.12	5.13
8	4.26	5.55
9	3.78	5.23

註：單位： $\times 10^{-2} \text{S/cm}$

圖 4.35 濃度 0.6wt% 在電場 10000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

### 4.2.3 電場對 PET/MWCNT 射出成形品硬度影響之量測

在材料硬度測試上，實驗所得試片經過破片後，取出試片位於兩電極之間的部份，在測試前將試片劃分為九個區域作探討，並依照前面測出的導電性質，比較試片在導電性以及硬度上的關聯性。

在未摻雜多壁奈米碳管下的成形品蕭氏硬度約為 64Hs，量測結果發現，電場強度對於硬度影響幾乎不大，而在下列材料硬度分析可以發現到，在相同多壁奈米碳管比例下，當試片該區域導電度越高時，其硬度卻會下降，主要是因為該區域的多壁奈米碳管密度較為集中，而高分子分佈則較少，才會導致有些區域的導電度與硬度間呈反比。

區域	純流場	純電場	流場加電場
1	68.3	68.8	70.0
2	67.4	67.8	69.1
3	66.4	67.1	68.1
4	68.5	70.4	71.0
5	68.2	68.4	69.4
6	67.1	67.6	68.1
7	69.5	70.2	71.0
8	70.2	71.3	72.5
9	68.3	69.1	69.7

註：單位：Hs

圖 4.36 濃度 0.1wt% 在電場 5000、10000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純流場	純電場	流場加電場
1	69.1	69.5	70.3
2	68.2	68.9	70.0
3	67.2	67.5	68.3
4	70.2	70.7	72.9
5	69.2	69.5	70.1
6	68.5	68.9	69.5
7	71.2	72.1	73.4
8	70.3	71.4	72.5
9	69.1	69.7	70.2

註：單位：Hs

圖 4.37 濃度 0.2wt% 在電場 5000、10000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純流場	純電場	流場加電場
1	70.2	70.7	72.0
2	69.5	70.4	71.8
3	68.3	68.7	69.3
4	72.6	73.1	74.0
5	69.9	70.5	71.7
6	68.9	69.2	70.7
7	73.4	74.5	75.4
8	72.5	73.0	74.3
9	71.3	71.6	72.4

註：單位：Hs

圖 4.38 濃度 0.3wt% 在電場 5000、10000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純流場	純電場	流場加電場
1	72.6	73.5	74.6
2	72.4	72.9	74.1
3	69.2	69.8	70.5
4	74.5	74.9	75.8
5	72.4	73.5	74.3
6	69.9	70.1	71.4
7	73.5	74.4	75.2
8	72.8	73.6	74.6
9	71.8	72.2	72.8

註：單位：Hs

圖 4.39 濃度 0.4wt% 在電場 5000、10000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純流場	純電場	流場加電場
1	73.6	74.2	75.3
2	72.8	73.9	75.4
3	71.8	73.1	74.0
4	76.5	77.1	78.1
5	74.2	75.0	75.8
6	70.6	71.8	72.1
7	74.8	75.6	76.5
8	75.9	76.8	77.8
9	73.5	74.2	74.9

註：單位：Hs

圖 4.40 濃度 0.5wt% 在電場 5000、10000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

區域	純流場	純電場	流場加電場
1	75.6	76.4	77.5
2	74.9	75.9	77.1
3	73.5	74.6	75.4
4	77.8	78.6	79.9
5	76.5	77.4	78.4
6	75.8	76.8	78.5
7	78.3	79.2	80.1
8	77.4	78.4	79.7
9	75.2	76.5	77.4

註：單位：Hs

圖 4.41 濃度 0.6wt% 在電場 5000、10000V/mm，  
模溫為 250°C 下之量測結果

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

本研究中嘗試以混摻一定比例之多壁奈米碳管與聚酯膠複合高分子奈米材料，進行前導實驗以及射出成形實驗。研究中主要利用控制模具溫度、電場強度以及控制流場與電場作用時間為主要變數。並且使用光學顯微鏡、掃描式電子顯微鏡觀察多壁奈米碳管在試片內部分佈之情形；並且取出兩電極間之成形品進行破片切割，製作成厚度約  $150\mu\text{m}$  之試片，而取各種不同參數之試片進行導電性及硬度測試。以下為本研究整合實驗結果分析整理之結論：

1. 將多壁奈米碳管與聚酯膠經過射出成形後形成奈米複合材料，並藉由外加電場使碳管在分子中有效分散，並且發現流場與電場同時作用下效果最佳。
2. 模具溫度提高以及電場強度增強皆有效促進多壁奈米碳管在塑料中流動分散。
3. 本研究中，發現四點探針量測到的導電性與試片內部組織有關，接近澆口處之區域，導電性能略優於後半段區域。
4. 在奈米複合材料中，添加多壁奈米碳管之比例越高未必可以使導電性大幅增加，必須考慮碳管在成形品中的結構，其平面電流在流通上才會更加完整。推估適當的添加比例為  $0.3\sim 0.4\text{wt}\%$
5. 在同一條件下試片若該區域導電度越高，其硬度卻有下降趨勢。

## 5.2 建議

在本研究實驗中，尚有些需要改進之處，整理列舉如下：

1. 因為在委託材料混練並且重新造粒前，雖然有先在碳管表面進行化學處理，使多壁奈米碳管在分子中依照固定比例分散；可以在混練過程中添加碳管專用之分散劑，並進行其實驗成形品之形貌觀察。
2. 受限於射出模具內部電極間距離無法縮小，因此若能設計使電極距離可縮小，使得電場強度增加，也許在實驗結果上會具有更明顯之變化。
3. 因射出成形之特點為成形週期短，適合大量製造各種零組件；而在本實驗中為探討電場與流場對 MWCNT/PET 複材成形品之影響，必須在黏度低的狀態下進行，也就會把成形週期拉長，如何使兩者間達到平衡，將是一門重要的課題。



## 參考文獻

- [1] 尾崎邦宏監修，松浦一雄編著，圖解高分子材料最前線，黃振球編譯，全華科技股份有限公司，台北，民國九十五年八月。
- [2] 章進全、張先鋒、王昆林著，楊明勳校訂，奈米碳管巨觀體物理化學特性與應用，五南圖書出版公司，台北，民國九十八年四月。
- [3] X.L.Xie,Y.W.Mai,X.P.Zhou,“Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix : A review” *Material Science and Engineering*,Vol.R44,pp.89-112,2005
- [4] Thostenson ET, Chou TW. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2003;36(5):573e82.
- [5] Gojny FH, Wichmann MHG, Fiedler B, Schulte K. *Composites Science and Technology* 2005;65(15e16):2300e13.
- [6] Cadek M, Coleman JN, Ryan KP, Nicolosi V, Bister G, Fonseca A, et al. *Nano Letters* 2004;4(2):353e6.
- [7] B.W.Steinert,R.Vance,M.A.Haik,H.Garmestani,R.Tannenbaum, “Magnetic field alignment and electrical properties of solution cast PET-carbonnanotube compositefilms”*Polymer*,Vol.50, pp.898-904,2009
- [8] L.Shaw,Polydisperse carbon-filled polymer blends for fuel cell Bipolar for applications, University of Connecticut Invention disclosure #04-010, 4 March 2004.
- [9] M. Wu,L. Shaw, A novel concept of carbon-filled polymer blends for Application of PEM fuel cell bipolar plates, *Int. J. Hydrogen Energy*, March 2004.
- [10] M.Wu,L. Shaw,On the improved properties of injection-molded,carbon nanotube-filled PET/PVDF blends,April

2004

- [11] C.A.Martin, J.K.W. Sandler, A.H. Windle, M.-K. Schwarz, W. Bauhofer K. Schulte, M.S.P. Shaffer, “Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites” ,polymer,Vol.46,pp. 877-886
- [12] H. Wolf, M.Willert-Porada “Electrically conductive LCP-carbon composite with low carbon content for bipolar plate application in polymer electrolyte membrane fuel cell” Journal of Power Sources, Vol. 153,pp. 41-46,2006
- [13] 劉大倭，高分子加工原理與應用，國立編譯館，揚智文化，中華民國八十六年。
- [14] 林建中，“高分子材料科學：高分子材料機械性質”，第二版，文京圖書，中華民國九十年四月。
- [15] “擠出成形技術入門”，塑膠世界雜誌社。
- [16] 科盛科技，“CAE 模流分析技術入門與應用”，初版，全華科技圖書，中華民國九十一年十一月。
- [17] Bockrath M, Cobden D H, McEuen P L, et al. Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes. Science, 1997, 275: 1922~1925
- [18] Yi W,Lu L,Zhang D L,et al.Linear specific heat of carbon nanotubes. Phys Rev B,1999,59:R9015~R9018
- [19] Pederson M R, Broughton J Q. Nanocapillarity in fullerene tubules. Phys Rev Lett,1992,69:2689~2692
- [20] Ajayan P M, Iijima S. Capillarity in fullerene tubules. Phys Rev Lett,1992,69:2689~2692
- [21] Tsang S C,Chen Y K,Harris P J F,et al. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. Nature,1994,372:159~162

- [22] Saito Y. Nanoparticles and filled nanocapsules. Carbon, 1995, 33(7):979~988
- [23] 劉國杰主編，『納米材料改性塗料』，第一版，化學工業出版社，北京，民國九十七年七月。

