

## 第五章 結果與討論

### 5-1 試片製作

本文所用的奈米碳管是透過東成昌公司代理向大陸深圳納米國際有限公司購買，屬於多壁奈米碳管，碳管組成成分如第四章所述，使用碳管時，並未做純化動作，而經由 SEM 觀察，如圖 5-1 所示，可看出許多奈米碳管糾纏團聚一起。

CNT/phenolic resin 熱壓的壓力、溫度及時間條件參考酚醛樹脂熱壓製程及學長經驗指導，由於酚醛樹脂本身含有甲醇溶劑，在熱壓過程中常常會有氣泡產生，如圖 5-2，經由實驗慢慢修改及嘗試不同熱壓條件，決定最後熱壓條件，即圖 4-7 所示，在此熱壓條件下，試片產生的氣泡量能降為最少，如圖 5-3，所得強度符合文獻中酚醛強度範圍[]；在 Gr/epoxy 疊層板的製作上，製程上較為穩定，其熱壓程序是依照廠商供應熱壓溫度和時間，如圖 4-9，在熱壓完成後，裁切所要的試片大小，即可作性質測試。

### 5-2 吸濕率測試

高分子材料之溼度實驗流程和相關數據量測及分析參照 ASTM D570-98 規範[47]進行。測試環境條件為：一大氣壓力下 25 / 85%RH 和 85 / 85%RH，測試時間為 168(+5/-0)小時，分段時間測量材料吸濕效應。

結果如圖 5-4、5-5 所示，兩種環境吸濕率比較如圖 5-6，本實驗測試時間大約七天~十天，由圖中可看出大約七天後吸濕率幾乎達穩定值，在 25 / 85%RH 圖中，可以發現材料受水氣影響會隨時間慢慢成長，到 168 小時後逐漸穩定，顯示測試試片水氣已達飽和；反

觀 85 / 85%RH，材料受水氣程度幾乎在一天內就已達到試片飽和度，VanLandingham 等人[50]中有說明在高溫溼度等級的實驗，試片可在較短的時間吸收更多水氣，從圖 5-6 中可以清楚看出高溫膨脹使的水氣更容易滲入材料內部，因此很快吸收水氣。

另外分別對不同碳管含量討論其吸濕率，在圖 5-4 中，得知在純酚醛的吸濕率皆較含有碳管來的高，當添加到 1wt%碳管，其對於水氣的抵抗性比純酚醛高出一倍；而在圖 5-5 中吸濕整體趨勢和 25 / 85%RH 情況相同，只是吸濕率皆比 25 / 85%RH 來的高，但是在 2wt%碳管地方，水氣抵抗性還是提高 25%。從本實驗中可以得知添加碳管對於材料有助於防潮溼，從圖 5-4 及 5-5 中可看出純酚醛吸濕率分別是 0.7%、0.8%，說明純酚醛因為沒有碳管填滿孔隙而使水氣侵入最後到達飽和，溫度造成純酚醛缺陷而使吸濕率提升了 0.1%，隨著碳管含量提高，抗水氣能力隨之也提高，推測碳管會把純酚醛之間的微小孔隙填滿而形成奈米結構，使得分子間的凡得瓦力提高，讓水氣無法滲入。

### 5-3 靜態拉伸測試

CNT/phenolic resin 複材熱壓上，添加含碳管 0wt%、0.5wt%、1wt% 及 2wt%，測試試片外型，如圖 5-7，之後分別以不同環境處理後(室溫、85 、175 、25 / 85%RH 及 85 / 85%RH，五種條件)，再做靜態拉伸測試，來判斷試片其機械性質是否有增強趨勢，並討論碳管含量增加時對 CNT/phenolic resin 複材的補強效應是否有上升趨勢，並比較經過不同環境影響材料對環境抵抗性差異且觀察其 SEM 破壞表面，藉由 SEM 來觀察破壞界面的拉伸應力是如何從基材傳遞到碳管，關於奈米碳管複合材料的應力傳遞機制在 Lau 等人[34]也有提

到，應力傳遞機制會跟幾種因素有關如：碳管表面化學處理、材料幾何性質、基材受到環境影響和負載情況。

### 性質說明解釋：

對於高分子材料的機械性質主要取決於材料本身黏性與彈性，然而這些性質又是鏈糾纏所引起。在一般高分子的應力-應變行為都會含有破裂現象，破裂是一相當複雜的現象(破裂的因素為次微觀孔洞之形成，裂痕，鏈斷裂及自由基之生成，及分子定向)，主要是以材料的缺陷(imperfection)，弱點(weak spots)，孔洞(voids)及裂縫而定。而易脆高分子材料的抗張性質主要決定於材料本身瑕疵(flaws)以及次微觀的裂縫(submicroscopic cracks)。當施加外力時，聚合體產生膨脹現象(dilation)，膨脹現象就可能伴隨微孔洞(micro voids)或裂痕裂縫(craze cracks)的產生[51,52]，因而降低抗張強度，雖然裂痕裂縫與真正的裂縫非常相似，但他們實際上包含 50%的定向聚合體。

在溫度影響的原因是溫度會改變晶體型態，其他因素是當外力存在時，結晶體會分成受到應變和沒有受應變，然而結晶也會旋轉來舒解所施加的應力及增加在不定型態的移動性[53]，結晶度會隨著溫度上升而大幅增加效應，產生更多不定型態的移動性，而造成結構破壞，因此降低靜態強度。本文所用材料屬熱固性聚合體，熱固性材料會藉著溫度低時停止內部化學反應，所以可能只有部分聚合體硬化而已。此種聚合體的硬化反應，可能緩慢長期進行，也可能因為聚合體加熱而加速進行[54,55]，當化學反應繼續進行時， $T_g$  會繼續升高。酚醛樹脂硬化機制，在常溫下是不起反應，但在高溫時(130~170 )會快速反應。熱固性聚合體，其硬化交聯的網狀結構非常不均勻，以致會出現晶體兩相的情況[56,57]，這是由於晶體型態微膠(microgel)結構的形成，並且和一般的基質發生交聯(cross-linking)的緣故，發生在材

料中的異體物(inclusions)或孔洞(holes)，及裂痕皆是為應力集中的地方。因此交聯會使靜態強度提升，但是微膠結構卻會造成應力集中現象反而降低強度。

奈米碳管在機械性質方面有很好的強度、重量輕、高徑度比(aspect ratio)、具有很好的彈性，及高表面積，所以當奈米碳管加入酚醛樹脂裡，隨著碳管含量越多，單位面積裡的碳管接觸到酚醛的表面積就增加越多，再加上碳管和酚醛間分子界面存在較強的凡得瓦力和黏著性質都不錯，碳管彼此間  $SP^2$  形成  $C=C$  共價鍵(covalent bond)結強度好，又奈米碳管中的破壞能藉由其中空部分的塌陷來完成，能吸收極大能量，增加韌性(toughness)，而使得抗拉強度提高。碳管在低濃度時，由於凝聚現象不容易產生，所以產生缺陷瑕疵的機率也較小；在高濃度時碳管較容易凝集，產生缺陷瑕疵的機率就較高，缺陷會導致應力集中現象，反而使得強度下降，由文獻中得知[4,58-60]，當 CNT 含量到一定量的時候，材料的強度和楊氏模數都會達到穩定趨勢，如在繼續增加 CNT 量而分散又不均勻的話，將會導致內部有缺陷，反而使得材料強度降低，因為碳管分散性是奈米複合材料機械性質的一個主要關鍵。因此比較文獻中碳管飽和度大約在 2wt%時能達到最佳強度，本文所定的碳管最大濃度在 2wt%。

決定複合材料性質的重要因素是兩界面間的鍵結強度，界面間的鍵結強度會影響到應力的傳遞，尤其是強度的影響，只含短纖維時，縱向抗拉強度才會受界面鍵結的影響。界面鍵結強度的概念並不十分清楚，如果黏性良好，基材或填充物會比界面鍵結先斷裂；如果沒有黏著性，則不需費力即可分開基材與填充物。但事實上即使完全不黏著，從基材中將纖維拉出仍需要作功，因為複合材料從製造溫度到冷卻造成纖維受到擠壓或拉伸。所以靜態強度隨著碳管含量增加而增

強。

奈米複合材料受外力拉伸時，纖維至少會產生兩個散逸能量的機制：1.纖維由基材中抽出，以機械摩擦方式散逸能量，在抽出纖維同時避免應力集中在纖維的某一個面積上[61]。2.如圖 5-8[62]所示，利用纖維脫離來散逸能量，將集中的應力分散於較大的面積上，同時阻止裂縫成長[63]。抗拉強度受到纖維的長度和纖維與基材之間的黏著粒大小影響，為了得到高強度，當黏著力強度降低時，纖維必須加長。

在各比例的 CNT/phenolic resin 複材每種含量測試 7 根以上，有效數據至少 5 組，所得實驗平均結果如表 5-1、5-2、5-3、5-4、5-5，靜態強度比較，如圖 5-9 至 5-13。

### 5-3.1 室溫試片

本實驗所用分散機制對碳管分散情形可由 SEM 圖來觀察破壞斷面，本文的奈米複合材料因導電性不佳，但較純酚醛還是提高很多，利用 SEM 來觀察時，因酚醛為非導體，而碳管屬導體，所以電子束打在材料表面上會使得電子無法消散，導致在碳管部分有電荷累積情況，在 SEM 圖片上會呈現反白。

純酚醛的 SEM 破壞斷面，如圖 5-14，破壞圖試片斷面相當平滑，可以發現沒有明顯的破壞點，邊界有脆裂現象；添加 1wt%碳管時，如圖 5-15，內部破壞可分為延性和脆性，右圖因為碳管本身會累積電荷，圖上可看到有一點白白的即是碳管的地方，可看到分散性還算均勻；在添加 2wt%碳管時，如圖 5-16，因碳管含量增加，但團聚現象會較明顯，但從圖上整體分布性還算不錯，團聚現象並沒有預期嚴重，因此本文所用的分散機制，對於 CNT/phenolic resin 這種材料是可行的。



從 SEM 圖可得知當碳管含量越多，材料會由原本平滑脆斷逐漸轉成具有類似網狀龜裂破壞，且凹凸不平現象，網狀破壞的產生推測是破壞發生在碳管和酚醛界面的地方，裂痕會沿著碳管周圍破壞延續和文獻[60]中的 SEM 圖類似網狀結構；綜觀 SEM 圖可以發現當碳管含量越高，網狀龜裂區域就越廣，且表面也越凹凸不平。

就室溫下靜態強度而言，碳管本身強度就很強，添加入酚醛內當補強材，能消散部分應力傳遞的能量，並利用界面活性劑改善兩者間的界面結構，使的材料強度更加提升。從原始靜態強度分布圖，如圖 5-9 所示，純酚醛樹脂試片的靜態拉伸強度  $51.92 \pm 2.84 \text{ MPa}$ ，參考文獻[64]的酚醛樹脂的拉伸強度 45~55MPa，本文所做純酚醛強度剛好在範圍內，證實用本文所述的熱壓條件能達到文獻符合強度，說明熱壓條件是可行的，靜態強度圖中可發現碳管含量越多，材料強度提升越高，在添加 2wt%碳管強度比純酚醛的強度增加 47%，其原因可由 SEM 破壞斷面圖中解釋，如圖 5-17 的現象，圖中可發現破壞斷面的碳管受到拉力影響而使得碳管一部份裸露在外，一部分嵌入酚醛內部，利用纖維脫離來散逸能量，將集中的應力分散於較大的面積上，同時阻止裂縫成長，且碳管上還殘留酚醛樹脂，這也證實酚醛跟碳管之間是有部分連結，才使得靜態強度增加並提高其破壞韌性，這樣的現象發生在 2wt%碳管時最為明顯，文獻[58]中也提到 CNT/epoxy 的材料添加少量碳管會對材料提高破壞韌性，理由為在破壞產生的地方，碳管會扮演橋接(linked)的腳色，把破壞斷面接著，使其韌性提高；另外的解釋為，當添加少量碳管時，由於碳管濃度不夠，使得碳管單位面積下表面積較少和酚醛間連結不好，也使得碳管和碳管之間凡得瓦力較差，因而強度只有些微上升，當添加 2wt%碳管，之間濃度達到一定程度後，碳管和碳管之間牽扯力(凡得瓦力)變強，且碳管

隨著含量增加比表面積也相對提高，因此酚醛界面間鍵結(bond)也更加穩固，強度就大大提升。因此在靜態強度上強度大小為純酚醛 < 0.5wt% 碳管/酚醛 < 1wt% 碳管/酚醛 < 2wt% 碳管/酚醛。

### 5-3.2 85 預處理之試片

由 DSC 圖來看，如圖 5-18 所示，在 85 時候剛好是酚醛樹脂第一段放熱點，此意思是指材料在這溫度下內部分子會開始產生化學反應，讓分子間的化學組成改變，所以經過預處理 85 七天的試片，材料內部會再做化學反應，由於溫度低於  $T_g$ ，所以分子運動僅為極小的片斷運動，而較大分子運動會被凍結住，反應不如 175 的交聯反應，但對於材料內部結構還是會有改變，再加上溫度增加了鏈折疊長度，使晶胞結構明顯地改變結晶型態[65]，增加許多不定型態的移動性，而造成材料瑕疵或缺陷。

觀察 SEM 破壞斷面圖上，如圖 5-19，在純酚醛試片結構內部比室溫情形較不平滑，整體上也是隨著碳管量增加，網狀龜裂結構就越多，在 2wt%碳管試片也可發現有些塊狀區域，推測是受溫度影響使固化區塊和微膠(microgel)結構的形成產生交聯，所導致的缺陷；在圖 5-20，可發現碳管受到拉力影響，能量消散情形而有碳管被拔出和壓印現象，部份碳管陷入酚醛中，材料破壞有韌性的性質，和文獻[66]，試片預處理在溫度 70 時試片破壞斷面也有類似破壞情況；在圖 5-21，破壞紋路隨著碳管的周圍延續，且會和微膠(microgel)結構連接形成裂縫，因而導致強度下降，比照原始室溫條件的 2wt%SEM 圖 5-16，龜裂情況似乎較為嚴重，缺陷也較多。

雖然有溫度效應，但補強材強度夠強，加上跟酚醛樹脂鍵結好，所以整體上這部份靜態強度還是跟碳管添加含量有關，強度分布如圖

5-12, 純酚醛<0.5wt% 碳管/酚醛<1wt% 碳管/酚醛<2wt% 碳管/酚醛

### 5-3.3 175 預處理之試片

當交聯程度增加時，系統的化學組成將會改變，此時共聚合體的  $T_g$  可能升高也可能降低，本文的酚醛樹脂屬於高度交聯的高分子，其  $T_g$  高於室溫大約 125℃，其  $T_g$  會隨交聯而劇烈增加[67,68]。

此實驗是把試片預先處理在 175℃ 情況下烘烤七天，一般高分子樹脂在高溫下，分子結構、結晶度會因為溫度而改變，從 DSC 圖 5-18[69]也可得知在 175℃ 溫度下材料經過 5 次放熱，每次放熱過程都會使的材料內部再做交聯， $T_g$  會隨交聯而劇烈增加，但交聯後會使得分子運動受到限制，而又回到玻璃態。

推測在碳管存在時交聯會把碳管和酚醛之間做更緊密接合，最後再固化，由於 175℃ 下交聯程度來的比 85℃ 情況激烈，因而使的原本缺陷得以重新被排列又或是被碳管補強，所以分子間的鍵結會比 85℃ 情況下好，其靜態強度分布如圖 5-13 所示，強度分布為純酚醛<0.5wt% 碳管/酚醛<1wt% 碳管/酚醛<2wt% 碳管/酚醛。由於測試溫度高於  $T_g$  時，交聯使的聚合體的黏性流動效果降低而彈性效果增加，從試片外觀來看的話，可發現試片經過高溫烘烤會變的較有彈性，從 SEM 破壞斷面圖，如圖 5-22 所示，可看到純酚醛樹脂在高溫情況下，部份酚醛樹脂受到拉力，當應變超過其容許的極限應變時，則會沿施力方向產生一系列基材裂痕，圖中可看出基材被層層剝落，隨著碳管含量增加，裂痕成長會被纖維所阻礙，可能會轉向沿著基材與纖維界面的方向生長，造成纖維與基材剝離，85℃ 圖似乎比 175℃ 圖龜裂更為明顯，且在 85℃ 時的微膠結構似乎較多，顯示受高溫影響材料得以交聯更完全，使的裂痕變少，表面仍會因碳管加入而產生凹凸不齊



的情況；在圖 5-23 可發現碳管受到高溫時較容易互相糾纏在一起，而形成束狀結構。

#### 5-3.4 25 / 85%RH 預處理之試片

試片受到 85%RH 溼度放七天後，溼度會從試片表面小空孔進入內部，逐漸把材料內部的孔隙填滿，水氣進入會使酚醛性質變軟，而使得碳管連結在酚醛的界面處的黏著力變差，讓碳管更容易受拉力被拔出，但 25 / 85%RH 水氣效果不如 85 / 85%RH，所以強度僅些微下降，比較室溫條件在純酚醛強度下降幅度約 13%，在 2wt%碳管強度下降幅度大約 6%，強度還是比純酚醛高，從 SEM 破壞斷面圖 5-24，可看出水氣進入讓純酚醛破壞面變的比室溫情況較延性，圖上可看到酚醛受外力被拉出而有凸出塊狀的部份，在純酚醛和 0.5wt%碳管試片破壞表面受外力而一層層剝離，但在 2wt%碳管的破壞斷面部分為脆性，部分仍有凹凸不齊和龜裂現象；在室溫、85 和 175 情況時，添加碳管後會使的材料內部變的具有龜裂破壞情況，但在濕度的情況材料受水氣影響，內部本質變的略為延性，顯示水氣進入材料後明顯變的較延性。那從吸濕率圖 5-4，可看出在純酚醛吸收水氣最多，形成內部缺陷較多，所以強度降級最大，靜態強度分布如圖 5-10，其餘有添加碳管的試片因為抗濕氣較好，所以強度降級較不大。整體強度分佈還是為純酚醛 < 0.5wt% 碳管/酚醛 < 1wt% 碳管/酚醛 < 2wt% 碳管/酚醛。

#### 5-3.5 85 / 85%RH 預處理之試片

試片受到 85 / 85%RH 溼度放七天後，除了有溼度效應存在外，包含溫度效應也對試片產生影響，溼度除了會侵入材料內造成內部吸水，而溫度會使的材料內部作交聯，酚醛會受熱膨脹導致在材料內部

產生有不連續缺陷，缺陷是指複材中機械性質中強度較弱的線或面，這些缺陷可能形成裂紋，也是較容易受到環境侵蝕影響的弱點，因而使水氣跑入，而使內部缺陷更加嚴重，所以在 85 / 85%RH 的條件下，使的試片會變的更容易吸濕，且更易破壞。在預處理 25 / 85%RH 試片中濕度影響讓材料變的更加延展性，而在 85 / 85%RH 條件下從 SEM，如圖 5-25，在材料內部可發現有大大小小孔洞，證明水氣有跑入試片內部，氣孔可導致應力集中，與氣孔緊鄰之纖維因缺乏側向支撐，而造成強度下降，另外在 2wt%碳管的 SEM 破壞斷面圖 5-26，網狀區域明顯減少，龜裂現象較少，變的較為延性。以吸濕率圖 5-5 來看，在 25 / 85%RH 下 2wt%碳管的試片其吸濕率約為 0.38%，在 85 / 85%RH 下 2wt%碳管的試片其吸濕率約為 0.66%，它的吸濕率提高 74%，因此靜態強度分布如圖 5-11，在 85 / 85%RH 條件下 2wt%碳管的靜態強度比較室溫條件降了 15%(在 25 / 85%RH 條件下強度比較室溫條件降了 12%)，顯示相同濕度下溫度會使材料內部缺陷更多而讓水氣更易進入內部；在圖 5-27，當中也可以發現碳管整根和酚醛脫離現象，受外力脫出的感覺，周圍酚醛部分似乎有孔洞而形黑色區塊，推測碳管和酚醛界面受到溫度和水氣影響，導致酚醛性質變軟且水氣潤滑兩者間黏著力，使的之間黏著力變差，致使靜態強度下降，因此本部分的整體強度為純酚醛 < 0.5wt% 碳管/酚醛 < 1wt% 碳管/酚醛 < 2wt% 碳管/酚醛。

### 5-3.6 實驗結果之整體分析

圖 5-28 為上述各種情況下的靜態強度比較圖，室溫和 85 情況比較下，純酚醛強度降級 18%，在 2wt%碳管強度降級 11%；室溫和 25 / 85%RH 情況比較下，純酚醛強度降級 13%，在 2wt%碳管強

度降級 6%，由此可證，在  $T_g$  點以下的溫度效應對本實驗材料的強度降級影響較大；當試片處在 85 / 85%RH 情況下，所得到靜態強度最低，顯示試片在高溫和高濕環境下，強度降級最為嚴重，也符合邏輯；在 25 / 85%RH 條件由於只有溼度效應，沒有溫度效應，所以不會有交聯反應產生，本身晶胞結構不會改變，所以整體強度略微下降；在 85 / 85%RH 條件有溫度和濕度影響，溫度造成結晶型態改變和交聯反應，產生微膠結構，在改變過程中有水氣侵入，讓原本得以交聯硬化的分子受到水氣影響，使的內部結構變的更加複雜產生更多氣孔，所以導致整體強度在本實驗中為最差；在 85 條件下由於交聯程度較弱，所以強度較 175 低，且當有碳管存時，其強度就比 175 的弱很多，這也顯示碳管跟交聯會有很大影響讓它們的強度提升；然而當試片處在 175 時，由於實驗溫度高於材料  $T_g$ ，推測材料在高溫時晶胞產生變異，而產生微膠結構，且純酚醛內部無補強材料，在交聯過程中無法補足微膠結構所產生的缺陷，導致缺陷無法填補滿，因此在純酚醛地方可發現強度為次差，但在有添加碳管時，可以發現強度突然躍昇，顯示碳管存在時，交聯能把碳管和酚醛能穩固缺陷，把微膠結構影響降低，所以強度在含有碳管的所有條件下僅次於室溫強度。

在不同環境下靜態測試的趨勢，強度皆是隨著碳管含量增加而增強，整體上，在 85 / 85%RH 情況下強度最差。

#### 5-4 熱循環靜態強度

本實驗所採取的熱循環溫度和時間關係如圖 4-13 所示。經過熱循環處理後，分段週次去測量正向拉伸強度，所得應力 - CNT(wt%)、應力 - 週次結果如圖 5-29、5-30 所示，數據如表 5-6、5-7、5-8、5-9。

熱循環測試是為考驗內部材料組成會不會受溫度影響造成分子之間的膨脹係數不匹配而產生差排或滑移現象，也藉由本實驗測試當材料受到週次下溫度變異，材料內部是否會變質，對強度會造成多大損壞，希望藉由此實驗可以得知結果。

受到熱循環溫度影響，複合材料之不同成分，其膨脹係數相差頗大，典型之樹脂的熱膨脹係數為  $40$  到  $60 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，而奈米碳管受其幾何型狀的限制，垂直於管軸的膨脹幾乎為零，層間的熱膨脹係數約為  $-1.61 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  [70,71]。熱循環之溫度變化在  $-40$  至  $125$ ，材料二者收縮量相差甚大，因此將會產生殘留應力，嚴重甚至會產生的變形，對於較為脆性的熱固性高分子基材，一旦變形後，則會產生一系列基材裂縫，這些裂縫開始時僅存在於纖維間之基材內，但繼續受循環溫度變化下，這些裂縫可能會成長並觸及纖維，此時，裂縫之成長為纖維所阻礙，可能會轉向沿著基材與纖維介面的方向生長，造成纖維與基材剝離，形成所謂脫鍵的現象[72]。

在 100 週次下觀察 SEM 圖可發現有裂痕產生如圖 5-31 所示，純酚醛裂痕較少，但當碳管含量越多裂痕紋路就越多，且紋路會延伸，並有裂縫產生，推測是受到溫度影響，在高溫和低溫轉化過程中，碳管和酚醛之間膨脹係數不同，在轉化過程中使的材料膨脹收縮無法匹配，使的基材產生滑移，造成裂縫產生，更在 2wt% 地方可發現有微膠結構，顯示溫度變化也造成晶胞型態改變，比較純酚醛和 2wt% 的圖，可以得知溫度對純酚醛產生的微膠結構範圍較少，在 2wt% 時產生的微膠結構會較多，在熱循環條件下由於溫度會隨時間改變，材料受到高溫和低溫反覆周期下，無法達到化學反應所需時間，所以交聯情況應該甚少；以 SEM 放大圖觀察如圖 5-32 所示，微膠結構其表面較粗糙且容易引起裂縫延伸，碳管附著在裂縫周圍，稍稍阻礙裂縫成



長，轉向沿著基材與纖維介面的方向生長，造成纖維與基材剝離。在 400 週次時如圖 5-33 所示，純酚醛裂痕延伸更長，2wt% 也有類似情況，裂縫也更為延長，整個斷面變更脆，依舊有微膠結構現象，以 SEM 放大圖觀察如圖 5-34 所示，微膠結構明顯被裂縫分開，更細部看更可發現在微膠區塊內部皆有裂縫產生，基材整個剝離，且相當脆。

結論是當材料經過熱循環後，主要是由於兩種材料彼此膨脹係數不同，而產生基材有差排或滑移現象，造成材料內部裂縫，使纖維和基材造成剝離，另一個影響為溫度造成材料晶胞改變，推測此效應影響較小，這兩個因素會影響強度下降。經由 SEM 圖比較，破壞斷面皆屬脆性破壞，但仍可發現在 400 週次情況材料的脆性較 100 週次明顯，顯示材料處在長時間週次溫度變化使材料變更脆。100 週次熱循環下，因為時間的效應，在 100 週次材料內部缺陷較少，僅有少許裂痕互相延伸交錯著，甚至裂痕是剛產生尚未連結起來。400 週次熱循環時，由於時間拉長，原本在內部的裂痕得以成長，彼此互相連結交錯而產生更大裂縫，導致缺陷變多，在拉伸強度圖中可以看到降幅比例以 2wt% 碳管含量最大，約 21%，這也說明了碳管含量增加會對強度有提升，但是當受到溫度變異太大時，兩種材料熱漲冷縮現象不一致，卻會造成含量越多的熱漲冷縮更嚴重而使強度下降更多。所以總觀靜態拉伸強度圖，整體趨勢隨時間增加，而強度逐漸減弱，可以發現在純酚醛、0.5wt% 和 1.0wt% 的試片強度在 200 週次時幾乎已達穩定，說明它們的熱漲冷縮所造成材料裂縫成長已達穩定，反而在 2.0wt% 強度在 400 週次時還是有下降趨勢，顯示在 2wt% 碳管對於酚醛樹脂的熱漲冷縮效應較嚴重，裂縫仍有成長趨勢。以碳管含量來說，強度隨碳管含量增加而增加，跟環境測試有相同趨勢。



## 5-5 電性質測試

在電性質是針對 CNT/phenolic resin 複材依比例 0wt%、0.5wt%、1wt%、2wt% 做量測，依據 ASTM D257 規範[46]，所利用的原理為施加電壓及電流於待測物品表面上，在另一端測量出其通過待測物的電壓值和電流值；所使用的機器為化工所馬振基老師實驗室的高阻器，用高阻器可量到材料的  $R_s$  (即測得表面阻抗  $\Omega$ ) 和  $R_v$  (即測得體積阻抗  $\Omega$ )，依照高阻計使用說明依下式換算可得：

$$\text{表面阻抗 } \delta = 18.8 \times R_s \quad \text{單位: } (\Omega) \quad (5-1)$$

$$\text{體積阻抗 } \rho = 19.6 \times R_v / t \quad \text{單位: } (\Omega \cdot \text{cm})、t = \text{厚度}(\text{cm}) \quad (5-2)$$

量測結果如表 5-10、5-11、5-12，表面電阻分布如圖 5-35，體積電阻分布如圖 5-36，圖中縱軸取對數的電阻值，橫軸為 CNT 含量；在圖中皆可以看出 CNT 含量和電阻影響，CNT 量越多其電阻值越低，不管在表面電阻或是體積電阻皆有相同趨勢，有別於文獻上[31]提到說當添加 CNT 到 Epoxy 含量在 0.5wt%~1wt% 時，其體積電阻值會降到  $10^4 \Omega \times \text{cm}$  左右，而在文獻[73]中是加 CNT 到 PA-6 中其所作電阻測試結果發現，當碳管添加到 4wt% 時在體積電阻上還是大於  $10^{10} \Omega \times \text{cm}$ ，添加到 8wt% 碳管才有到  $10^4 \Omega \times \text{cm}$  即有導電性效果，但本文所作電阻值明顯和文獻[31]偏高很多，即使當 CNT 添加到 5wt%，在電性方面還是未能有所提升，在  $10^5 \Omega$  左右，而比文獻[72]結果好，會造成此原因可歸納幾點：1、文獻上所用的高分子不同，對於碳管和高分子間的鍵結有所不同，因而導致碳管的導電性無法突顯出來；2、碳管本身純度可能不佳，因此導電性不好；3、為儀器設備和人為因素，以碳管和高分子所組成的複合材料，碳管對於材料內部的分散性和高分子之間的黏著性是一重要討論議題，那涉及到製作過程中攪拌、混成，因此可能造成碳管在高分子內分散不佳而導致電性不好。

經過溫濕 25 /85%RH 和 85 /85%RH 條件下的 CNT/phenolic resin，表面電阻和體積電阻在經過不同環境下的比較，分布圖中可以得知，溼度和溫度對電阻影響甚高。圖 5-35 及 5-36 中可看出在 85 /85%RH 情況下，其電阻值明顯升高到  $10^{10}\Omega$  以上，且隨碳管比例增加其電阻值並無明顯下降趨勢，成一穩定值，也可清楚看出室溫下量測電阻 $<25$  /85%RH $<85$  /85%RH 這種現象可以由吸濕率上做解釋，由吸濕圖可明白當試片處在有溼度情況下，會使的材料受潮，使的原本碳管和酚醛之間的空隙有水氣進入，在加上溫度效應，會使的之間空隙擴大而增加材料內部水氣更多，水氣進入材料內部會使的酚醛性質變得更軟並破壞碳管之間的導電性而使的電性變的更差。

## 5-6 疲勞測試

原本作疲勞測試的目的是想藉由疲勞的不同週次下去量測外部 CNT/phenolic resin 的電阻值變化，以觀察當材料在長期運作下，對於材料的電阻值會不會因為表面有裂縫或是材料老化而造成內部導電性喪失，以致缺乏電磁波遮蔽效果或是抗靜電效果，如能有效算出週次數，那就可以決定何時可以替換外部那層材料，已達到最符合材料使用效率，也可算出材料可靠度，降低更換次數。但本文對於材料測量的電阻都過高，測量儀器四點探針無法測量超過  $10^6\Omega$  以上的電阻，雖然碳管加到 5wt%但還是無法均勻的量測到電阻，所以在疲勞測試方面就無法照著原本預期計劃進行，因此就單純做靜態和疲勞測試僅作為將來有意朝這方面做的人參考，進而去改良試片。

Gr/epoxy 疊層板測試試片外型，如圖 5-37，做靜態拉伸測試，CNT/phenolic resin 和 Gr/epoxy 疊層板接合後試片的靜態拉伸測試及軸向疲勞試驗，測試試片外型如圖 5-38，並由實驗取得材料的疲勞

壽命。

在 Gr/epoxy 疊層板是堆疊成 $[0/+45/90/-45]_{2s}$ 共 16 層，熱壓三組疊層板，每組各測試 7 根以上，測量其靜態拉伸強度所得平均，如表 5-13，畫成長條圖，如圖 5-39。在 Gr/epoxy 疊層板的破壞斷面的觀察，如圖 5-40，破壞情況是外力先使的內部基材發生脫層後逐漸轉變由纖維承受外力最後纖維無法承受住而試片完全破壞，可得知 Gr/epoxy 疊層板試片為韌性。

而 CNT/phenolic resin 和 Gr/epoxy 疊層板接合後試片的靜態強度測量 5 根，所得平均強度，數據如表 5-14。整體比較，如圖 5-41 所示，在 Gr/epoxy 強度最大，CNT/phenolic resin 強度最差，以 Gr/epoxy 補強 CNT/phenolic resin 在中強度提升約 5 倍，因此還是有補強效果。軸向拉伸疲勞試驗的應力等級參考 CNT/phenolic resin 和 Gr/epoxy 疊層板試片的破壞應力，取 60%、55%、50%及 40%破壞應力作疲勞測試，結果如圖 5-42，數據如表 5-15，以最小平方法求得特徵曲線方程式：

$$S=74.06-8.06 \log N_f \quad (5-3)$$

其中 S：應力等級(MPa)， $N_f$ ：破壞週次數(Cycles)

由於測試靜態強度時試片破壞皆是外部先破壞，而疲勞測試也是相同結果，且在降低應力等級後，試片破壞情況還是一樣，且週次數並沒有提升很多。

在 CNT/phenolic resin 和 Gr/epoxy 疊層板接合的複材破壞試片觀察，如圖 5-43，從圖中可以發現靜態或疲勞破壞的型式皆是外面 CNT/phenolic resin 那層先破壞而 Gr/epoxy 疊層板那層皆沒有破壞，破壞面可以發現 CN 膠有脫膠的現象，證明以 CN 膠當黏劑無法承受

應力傳遞到內部 Gr/epoxy 疊層板，所以會先從 CN 膠的地方破壞因而造成 CNT/phenolic resin 發生脫層情況，最後外力幾乎為最外層 CNT/phenolic resin 那層承受，結果就整片破壞，此外也可證明 CNT/phenolic resin 複材明顯的比 Gr/epoxy 疊層板脆，屬於脆性材料。

假如考慮用比 CN 膠強的黏劑當作兩者間的接合劑，不造成 CNT/phenolic resin 產生脫層，這樣應力就能傳遞到 Gr/epoxy 疊層板，使的應力由 Gr/epoxy 疊層板承受較多，如此應該能提升靜態強度和疲勞強度。

