

科技部補助專題研究計畫成果報告

期末報告

奈米碳材補強環氧樹脂/碳纖維複合材料製備及其界面行為之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：MOST 104-2221-E-157-009-

執行期間：104年08月01日至105年07月31日

執行單位：中華學校財團法人中華科技大學航空機械系

計畫主持人：沈銘原

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：林峻豪

報告附件：出席國際學術會議心得報告

中 華 民 國 105 年 10 月 21 日

中文摘要：傳統纖維複合材料積層板乃由單層碳纖維結合樹脂所疊合而成，在纖維與樹脂之層間由於兩者特性不同而有「界面」的存在，因此容易產生脫層現象（Delamination）。因此如何改善纖維與樹脂間的層間界面為一重要的研究方向。本計畫將藉由奈米石墨烯微片（Graphene nanoplatelets, GNPs）的補強，預期在纖維與樹脂的界面間形成一「架橋」作用，如此一來可減少層與層的界面間因材料差異所造成的脫層行為。故本計畫重點在探討奈米碳材補強高分子基材及碳纖維複材積層板的製程及基礎特性（熱電、機械）。本研究在經過機械性質以及熱性質的研究後發現：奈米石墨烯微片對環氧樹脂/碳纖維複材積層板的層間界面特性，如層間剪強度（Interlaminar shear strength, ILSS）以及破壞韌性（Fracture toughness, GIC）等有相當明顯的補強效果。對於其熱性質而言，添加石墨烯微片對碳纖維複材積層板的熱傳導性亦有相當優異的提升表現。

本研究成功開發後，將可應用於碳纖維複合材料產品，如自行車、航空零組件之輕量化而保持其優異的結構強度。

中文關鍵詞：奈米石墨烯微片、環氧樹脂/碳纖維複合材料、機械性質、熱傳導、界面行為

英文摘要：The conventional fiber composite laminate is formed by carbon fiber prepreg (resin impregnated fiber) laminating. There is an “interface “ between the layers of the fibers and the resin because of the difference in properties between the layers. Therefore, how to improve the interface between the fiber and the resin is an important research. In this study, a graphene nanoplatelets (GNPs) was used to reinforce epoxy composite and epoxy/carbon fiber composite laminates (CFRP) to expect forming a “bridge “ in the interface between the fibers and the resin, this way can reduce the delamination behavior of composite laminates due to stress concentration in the interface of layers. The experimental results showed that the mechanical and thermal properties of GNPs/epoxy nanocomposites and GNPs/epoxy/carbon fiber composite laminates have optimal characteristics with reinforcement through GNPs addition; furthermore, the fracture toughness (GIC), and interlaminar shear strength (ILSS) were all improved. Based on the experimental results, adding the GNPs to the epoxy resin and epoxy/carbon fiber composite laminates provides a considerable thermally conductivity improvement. The research results will be applied to lightweight carbon fiber composite products, such as bicycles, aviation components and to maintain its excellent structural strength.

英文關鍵詞：Graphene nanoplatelets (GNPs), Epoxy/carbon fiber composite laminates (CFRP), Mechanical and thermal properties.

中文摘要

傳統纖維複合材料積層板乃由單層碳纖維結合樹脂所疊合而成，在纖維與樹脂之層間由於兩者特性不同而有「界面」的存在，因此容易產生脫層現象（Delamination）。因此如何改善纖維與樹脂間的層間界面為一重要的研究方向。本計畫將藉由奈米石墨烯微片（Graphene nanoplatelets, GNPs）的補強，預期在纖維與樹脂的界面間形成一「架橋」作用，如此一來可減少層與層的界面間因材料差異所造成的脫層行為。故本計畫重點在探討奈米碳材補強高分子基材及碳纖維複材積層板的製程及基礎特性（熱電、機械）。本研究在經過機械性質以及熱性質的研究後發現：奈米石墨烯微片對環氧樹脂/碳纖維複材積層板的層間界面特性，如層間剪強度（Interlaminar shear strength, ILSS）以及破壞韌性（Fracture toughness, G_{IC} ）等有相當明顯的補強效果。對於其熱性質而言，添加石墨烯微片對碳纖維複材積層板的熱傳導性亦有相當優異的提升表現。

本研究成功開發後，將可應用於碳纖維複合材料產品，如自行車、航空零組件之輕量化而保持其優異的結構強度。

關鍵詞：奈米石墨烯微片、環氧樹脂/碳纖維複合材料、機械性質、熱傳導、界面行為

Abstract

The conventional fiber composite laminate is formed by carbon fiber prepreg (resin impregnated fiber) laminating. There is an "interface" between the layers of the fibers and the resin because of the difference in properties between the layers. Therefore, how to improve the interface between the fiber and the resin is an important research. In this study, a graphene nanoplatelets (GNPs) was used to reinforce epoxy composite and epoxy/carbon fiber composite laminates (CFRP) to expect forming a "bridge" in the interface between the fibers and the resin, this way can reduce the delamination behavior of composite laminates due to stress concentration in the interface of layers.

The experimental results showed that the mechanical and thermal properties of GNPs/epoxy nanocomposites and GNPs/epoxy/carbon fiber composite laminates have optimal characteristics with reinforcement through GNPs addition; furthermore, the fracture toughness (G_{1C}), and interlaminar shear strength (ILSS) were all improved. Based on the experimental results, adding the GNPs to the epoxy resin and epoxy/carbon fiber composite laminates provides a considerable thermally conductivity improvement.

The research results will be applied to lightweight carbon fiber composite products, such as bicycles, aviation components and to maintain its excellent structural strength.

Keywords: Graphene nanoplatelets (GNPs), Epoxy/carbon fiber composite laminates (CFRP), Mechanical and thermal properties.

一、前言

碳纖維/高分子(Carbon Fiber Reinforced Plastic, CFRP)複合材料因碳纖維具有優異的機械性質而被廣泛應用，然而此種複合材料積層板(Laminate)在反覆循環負載下，很容易發生脫層(Delamination)，因而降低複合材料整體的機械性質。對於提高複合材料積層板韌性的方法，目前常見的有兩種方法，一為對高分子基材進行改質，藉由降低高分子鏈交聯密度的方式來提高韌性，此種方法雖然可提高基材韌性，但由於基材與纖維間界面(Interface)的層間強度不足，基材承受力後所產生的應力無法有效地傳遞至纖維，使得積層板整體的機械性質無法提昇。

另一種方法是添加微米或奈米等級具優異機械性質的填充物至高分子基材，藉由阻擋裂紋成長或是增加裂紋成長路線達到吸收能量目的以增加韌性，此種方法被大量採用及探討。

一般常用之奈米碳管為一維結構；石墨烯則為二維結構，如圖2所示。而近年來以一維奈米碳管補強熱固複合材料的研究不勝枚舉。且大致上已將奈米碳管的各種型態補強行為均已探討完畢。而自2004年石墨烯(graphene)問世以來，一時之間碳材料的研究主題紛紛由碳管(CNTs)轉往graphene領域。由於石墨具有良好的導電、熱傳、機械、等優良性質，因此以graphene為主題之研究日益繁多。就力學領域而言，此乃相當值得探討的研究。因此，本計畫主要研究目的為：希望藉由不同比例的奈米石墨烯微片添加入環氧樹脂及其碳纖維積層板，希望以探討奈米碳材在最佳添加比例後，對纖維與高分子基材的界面間有一明顯的補強效果，進而抑制與改善碳纖維複材積層板的脫層現象(Delamination)。因此，本研究除探討不同比例奈米石墨烯微片在環氧樹脂及其碳纖維複材積層板的最佳化製程外，並探討其機械性質、熱傳導性質以及微觀結構。

從 Halpin-Tsai model 以及 Mori-Tanaka model 這兩個模型來看，石墨烯微片的長徑比(aspect ratio)是一項相當重要的因素。另外，Gao 等人從 Shear Lag Model 中提出從荷重傳遞率來探討奈米填充材對高分子複合材料的補強行為如下式。

$$\sigma_f = E_f \varepsilon \left[1 - \left(\frac{\cosh\left(\frac{2x\lambda\alpha}{1}\right)}{\cosh(\lambda\alpha)} \right) \right]$$

$$\tau_i = \left[\frac{\sinh\left(\frac{2x\lambda\alpha}{1}\right)}{\cosh(\lambda\alpha)} \right]$$

Where

$$\lambda = \left[\frac{4G_m}{E_f \ln \phi_f} \right]^{\frac{1}{2}}$$

σ_f 為荷重傳遞率； τ_i 是沿著奈米填充材長度方向的層間剪強度(interfacial shear stress)； E_f 是奈米填充材的模數； ε 是應變率； x 是複材中間到奈米填充材的距離； α 是奈米填充材的長徑比(aspect ratio)； G_m 是基材的剪模數(shear modulus)； ϕ_f 則是奈米填充材之體積含有率(volume fraction)。

由上述模型得知，奈米填充材的高模數以及高長徑比會使得受到外力時，應力較容易傳遞與分散。

二、本計畫研究背景

複合材料，根據國際標準化組織（International Organization for Standardization）給複合材料所下的定義為，兩種或兩種以上物理和化學性質不同的物質組合而成的一種多相固體材料。而複合材料中，通常有一連續相，稱為基材；另一相為分散相，稱補強材。而兩相之間存在著相界面。複合材料依補強材的不同，通常可分為纖維狀複合材料（fiber composite）、顆粒狀複合材料（particle composite）、積層狀複合材料（laminate composite）、薄片狀複合材料（flake composite）、填充狀複合材料（filled composite）。

而複合材料種類繁多，其中應用最廣者，當屬纖維補強之高分子複合材料，而其基本的組成為纖維及高分子基材。纖維是決定複合材料機械性質的主要因素，用以承受主要負載，限制微裂紋延伸，提高材料剛性與抗疲勞及潛變性能等，高分子基材一般則分為熱塑性樹脂(thermoplastic)及熱固性樹脂(thermoset)兩大類，而纖維則有不同的材料及形式，常用的有玻璃纖維、碳纖維、Kevlar 纖維、硼纖維、及碳化矽纖維幾種，形式上有短纖、連續長纖、編織纖維、及粉狀纖維等。在應用上，由於對材料強度與輕量化的要求較高，所以在強化纖維的選擇上，通常以連續長碳纖維為主。

碳纖維/高分子(Carbon Fiber Reinforced Plastic, CFRP)複合材料因碳纖維具有優異的機械性質而被廣泛應用，然而此種複合材料積層板(Laminate)在反覆循環負載下，很容易發生脫層(Delamination)，因而降低複合材料整體的機械性質。對於提高複合材料積層板韌性的方法，目前常見的有兩種方法，一為對高分子基材進行改質，藉由降低高分子鏈交聯密度的方式來提高韌性，此種方法雖然可提高基材韌性，但由於基材與纖維間界面（Interface）的層間強度不足，基材承受力後所產生的應力無法有效地傳遞至纖維，使得積層板整體的機械性質無法提昇。

另一種方法是添加微米或奈米等級具優異機械性質的填充物至高分子基材，藉由阻擋裂紋成長或是增加裂紋成長路線達到吸收能量目的以增加韌性，此種方法被大量採用及探討。其中以橡膠材料最為常見，橡膠材料的引入能提昇高分子基材的破壞韌性，但往往伴隨著模數和強度的下降，而其他傳統無機填充料因為於基材間分散性不佳的問題，引入後多半降低了基材之韌性。

填充料顆粒的大小為一相當重要之因素，如顆粒尺寸降至某一種程度時，複合材料之特性會突然改變，此時填充料之表面特性，則是決定填充料與高分子之親和性、混合性及分散性等條件之主要因素。而這些無機材料的補強效果除取決於與基材的界面接著程度外，無機材料在基材中的分散均勻程度亦為一重要關鍵。換言之，無機材料在高分子基材中的補強效果決定於其分散均勻程度和交互鍵結力的大小。倘若能分散到奈米級的大小，則會因有機與無機質的界面達到奈米級的鍵結，使其力學補強的效果愈佳，即複合材料所能達到的機械強度性質也更優異，進而發揮複合材料的最大機能，開拓了許多傳統複合材料所無法想像的新應用領域。

添加奈米等級的材料至高分子基材中雖有其優勢，但由於量子尺寸效應的影響，做為高分子

基材的補強材料，存在兩個困難的問題，一為奈米材料和高分子基材界面強度不足，雖然可以利用表面改質劑在奈米材料表面接上官能基的方式以使其與高分子基材產生更有效的鍵結來改善界面強度；但另一方面為奈米材料的比表面積，其在高分子基材間會因本身巨大的表面積，使得奈米材料彼此之間因為凡得瓦力的影響產生團聚而無法有效地分散於高分子基材內，進而影響整體複合材料的機械性質。目前在研究上常用來分散奈米材料的方法為利用機械力分散、超音波分散，或是加入分散劑來提昇分散效果。

因此，奈米材料於基材間的分散性以及補強材與基材的界面相容性乃複合材料製程中相當重要的影響因素，若能有效地改善這些缺點，便可提昇複合材料整體的特性。因此，選擇的適當奈米材料來補強纖維複合材料以及研究其加工製程方式乃目前在複合材料研究上相當重要的一環。

石墨烯 (Graphene)，又稱單層石墨，是一種由碳原子以 sp^2 雜化軌道組成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜，只有一個碳原子厚度的二維材料。石墨烯一直被認為是假設性的結構，無法單獨穩定存在，直至 2004 年，英國曼徹斯特大學物理學家 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov，成功地在實驗中從石墨中分離出石墨烯，而證實它可以單獨存在，兩人也因「在二維石墨烯材料的開創性實驗」為由，共同獲得 2010 年諾貝爾物理學獎。

石墨烯目前是最薄卻也是最堅硬的奈米材料；導熱係數高達 $5300 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，高於碳奈米管和金剛石，而電阻率只約 $10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ ，比銅或銀更低，為目前世上電阻率最小的材料。因為它的電阻率極低，電子跑的速度極快，因此被期待可用來發展出更薄、導電速度更快的新一代電子元件或電晶體。由於石墨烯實質上是一種透明、良好的導體，也適合用來製造透明觸控螢幕、光板、甚至是太陽能電池。圖 1 為石墨烯結構圖。

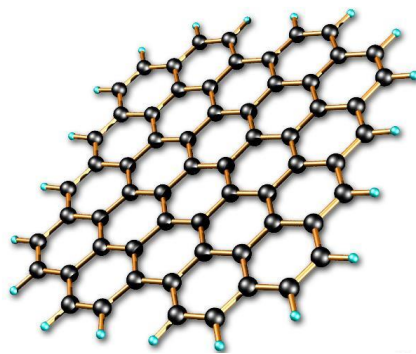


圖 1、石墨烯結構圖

文獻回顧

奈米複合材料介紹

人類對於客觀世界的認識是不斷深入的。從認識直接用肉眼能看到的事物開始，然後不斷深入，逐漸發展為兩個層次：一是宏觀領域，二乃微觀領域。這裡所指的宏觀領域是指以人的肉眼可見的物體為最小之下限，上至無限大的宇宙天體；而微觀領域則是以分子原子為最大起點，往下至無限的領域。然而，在宏觀領域與微觀領域之間，存在著一塊近年來引起人們極大興趣的“處女地”。在這個介於宏觀與微觀領域之間稱之為介觀領域。由於此領域之尺寸都很細小，而出現了許多奇異

與嶄新的物理性能。這個領域包含了微米、次微米、奈米到團簇尺寸（從幾個到幾百個原子以上尺寸）的範圍。以量子輸送現象為主的介觀介觀物理應運而生，成為當今凝態物理的新焦點。從廣義上來說，凡是出現量子相干現象的體系統稱為介觀體系，包括團簇、奈米體系和次微米體系。但是，目前通常把次微米級（0.1~1 μm ）有關現象的研究，特別是電輸送現象的研究稱為介觀領域。這樣，奈米體系和團簇就從這種“狹義”的介觀範圍中獨立出來。

奈米複合材料一詞，首見於1982-1983 年間Roy & Komarneni 及其同事的新造語，指稱採用溶膠/凝膠（sol-gel）方法製造的及微細相（nanoheterogeneous）材料，其中至少一組成相的尺寸大小在奈米（nano-meter）範圍。高分子材料可通過局部嵌入奈米材料如碳奈米管而形成結合較緊密介面不明顯的複合材料。若是直接以摻混（compounding）的方式將填充物(filler)加入高分子基材，因為奈米材料常會有自聚集(團聚)的現象，產生異相(heterogeneous phase)的結果，無法將填充物均勻分散在高分子材裡，所以常常會將高分子基材或填充物作表面改質，以形成鍵結力，幫助填充物在高分子裡的分散。

以碳奈米管為例，未純化的碳奈米管本身含有催化劑組分，這種催化劑多是一些奈米級的磁性無機微球，將這種材料和高分子製成複合材料時，可以形成氧化物/碳奈米管/高分子之間的奈米複合材料，這種材料在隱形武器、暗室塗料及導電膠及磁性塗料方面可能有特殊的用途。物質粒子於尺寸遞減時，粒子的比表面積與粒子粒徑成反比。例如式3.1 所示，隨著粒子粒徑的幕次降低，粒子比表面積的幕次增加，表面原子數目所佔的比例也隨之增加，使得表面能量與體積能量之比大為增加。這一奈米尺度之表面效應，使得奈米粒子表面層與介面層之表面原子作用力大為增加，影響所及，包括機械性質、電性質、觸媒性質、熱傳導性質、破壞韌性等性質都異於巨觀性質。

$$S_w = \frac{K}{PD}$$

其中

S_w ：比表面積（ m^2/g ）

P ：微粒理論密度(比重)

D ：微粒平均直徑

K ：形狀參數

高分子材料的特性為；易加工、成型性佳、韌性佳，但是其熱性質較差；陶瓷材料則是高強度、高剛性、熱性質佳、硬度高、但其韌性、成型性差、加工不易。在形成具微米以上之分散相之複合材料之後，其巨觀性質可能相加；但是當形成奈米尺寸之分散相之後，其巨觀/微觀性質則達到加乘效果（synergetic effect）。因此，若能夠順利的將奈米級的無機結構分散至高分子基材中，對於高分子的機械性質、熱性質等都會得到顯著的提升效果。

隨著各種奈米尺寸規模的材料製備、分析檢測技術、及奈米製程技術的開發，新形奈米複合材料技術的研究為傳統複合材料技術提供一新的發展契機，奈米複合材料與傳統複合材料在結構定義上有著明顯差異如圖2所示，奈米複合材料主要研究在奈米尺度之分子團塊(molecules cluster)

混成結合的組成與界面作用，以及此種奈米級複合結構，最終整體塊材(bulk material)的特性影響。而傳統複合材料主要將微米級材料混摻、調整相關組成份、比例而獲得所需特性，在結構組成與界面作用上有明顯差異與效能表現。奈米材料在奈米級範圍會展現與一般微米級以上材料完全不同的特性與作用力；例如奈米二氧化矽或奈米氧化鋁會呈現導電性，與原來微米級所表現的絕緣特性完全不同。奈米金粉體在奈米尺度，展現有別於原來導電功能的絕緣性。此外，奈米級粉體其直徑接近10nm 以下的粉體，幾乎都分佈在奈米粒子的最外層表面上，因此可以與週邊其它材料產生最強的吸引與結合力量，因此探討奈米級材料與高分子材料間的構成的各種奈米複合界面作用與混成結構已成為目前的研究焦點之一。

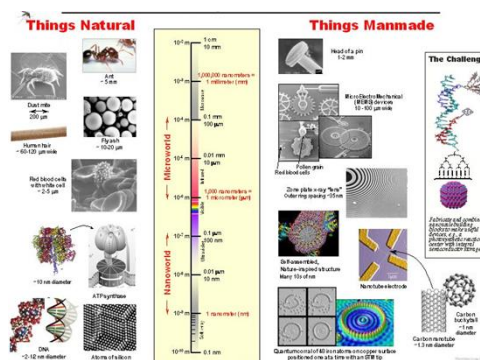


圖 2、Definition of nanotechnology and nanomaterials

奈米有機/無機複合材料(圖3)，在組成設計上主要是將有機高分子與各種奈米無機粉體、奈米金屬粉體、或各種奈米級材料混成結合而成，不同的奈米粉體提供奈米有機/無機複合材料多樣的特性展現，包括；熱性質、光電特性、及其它各種物理特性上都展現與傳統複合材料明顯差異。

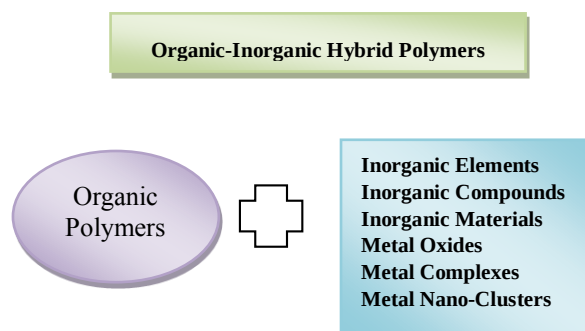


圖 3、Design of organic.inorganic hybrid nanocomposite

奈米複合材料在製備上主要是將奈米級尺度的各種構型補強粉體，導入高分子基材中，經分散、反應、成型而獲得具有機/無機奈米複合材料結構。目前有機/無機奈米複合材料的製備方式主要有兩種，其一為由上而下之奈米分散混成法，其二為由下而上的奈米混成合成法。如圖 4 所示，由上而下之奈米分散混成架構，主要是將二次聚集的奈米無機或金屬粉體，藉由物理原理進行研磨分散，形成物理分散或價鍵結合之有機/無機奈米結構；而由下而上的奈米分散混成架構主要是藉由分子合成製備奈米尺度結構之有機/無機奈米結構。

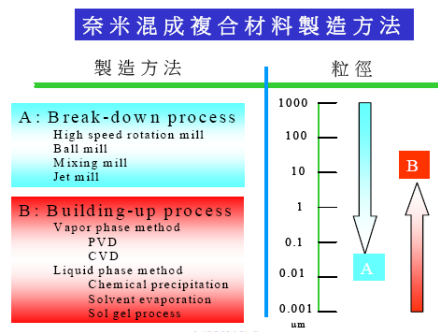


圖 4、Preparation route of hybrid nanocomposites

由上而下經物理與機械方式所進行的奈米分散混成製程，常因研磨過程中奈米粒子表面強作用力，在製程中再次聚集，無法形成有效奈米分散，同時因研磨過程中強大的剪切力，導至研磨葉片與奈米粉體產生強烈磨擦，造成高溫與磨擦損耗，特別是在具高硬度的無機粉體或對溫度敏感的有機顏料的分散上，常造成研磨設備的磨損及材料本質結構改變的困擾。目前由上而下的奈米複合材料製程中，如何利用粉體界面處理技術，在研磨過程中在分散的奈米粉體表面上，及時形成表面處理層，避免粉體再次聚集，已是現階段各領域研究的重要課題。此種由上而下的奈米複合材料製程，受限於研磨設備及粉體的取得，目前只有少數奈米材料系統；如奈米黏土複合材料，具有較佳結果，但經由製程所得到的奈米複合材料可發揮補強材既有的特性，亦展現有別於微米級複合材料物性的奈米級特性。

由下而上的奈米混成製程中，可在有機高分子內形成的無機或金屬奈米補強複合結構，因此在尺寸控制與分散、結合控制上，較由上而下的奈米複材製程簡易。利用溶膠-凝膠(sol gel)製程形成奈米複合材料的方式，具有製程簡易，不需高真空設備等優點，其製程主要在水相或有機溶劑相中，合成奈米尺度凝膠體後，再與高分子基材進行分散與混成結構製備。此種溶膠-凝膠製程，在尺寸控制與分散效果上可得最佳結構，但因溶膠-凝膠製程通常必需在水溶液環境中進行反應，且必須使用無機酸或鹼作為觸媒，進行水解與縮合反應，製程條件對反應環境與有機材料的選擇極為敏感與繁雜，對於有機/無機奈米材料結構的設計與製造上形成極大瓶頸與限制。

將奈米級粉體導入高分子基材中所形成的奈米複合結構型態依添加奈米粉體、外觀尺寸可區分為一維、二維、及三維等三種主要奈米複合形態，如圖5所示。一維奈米複合型態，主要是線形奈米補強材；如碳奈米管或奈米線與高分子基材配搭而成。而二維奈米複合型態，主要是利用外形尺寸為扁平層狀之奈米級片狀材料；如黏土、石墨等與高分子基材搭配而成。三維奈米複合型態則是將具三維立體結構之奈米粉體如金屬、無機氧化物等與高分子基材搭配而成。主要應用的奈米補強材料與型態如圖6所示，不同型態的奈米材料可以與高分子材料形成超越原來特性，或展現與原組成材料所不具備的新特性，包括；各種優異的機械強度、光電特性、耐熱與耐候特性及電性質與熱性質等等，滿足各種應用需求。因此奈米複合材料的技術研究，已成為現今複合材料領域中極為重要的研究主題。

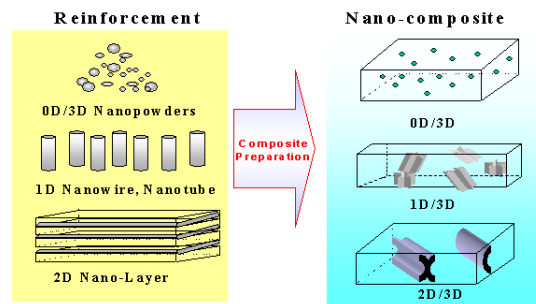


圖 5、Configuration of hybrid nanocomposite

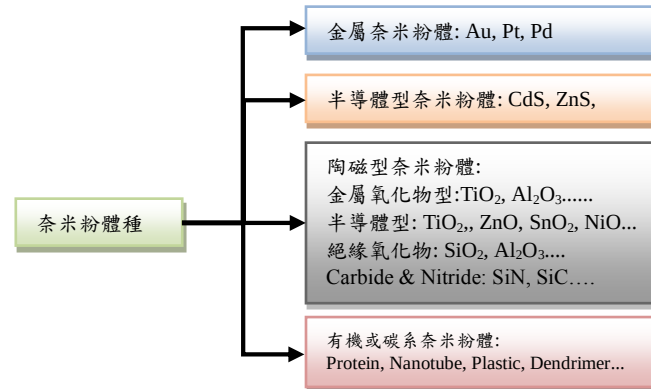


圖 6、Typical types of major nanomaterials for hybrid composites

Guth與Halpin分別提出說明團聚現象減低補強效果之成因，並預測纖維補強材對基材楊氏模數之影響。

$$E = E_0(1 + 0.67f\phi + 1.62f^2\phi^2)$$

$$E = E_0 \frac{(1+2f\phi)}{(1-\phi)}$$

E ：補強後材料之楊氏模數(N/m²)。

E_0 ：原材料之楊氏模數(N/m²)。

f ：纖維徑長比。

ϕ ：纖維體積百分比。

無機奈米材料的補強效果決定於分散程度，一般機械式的分散只能將無機物分散到微米級左右。因此，如何有效的將無機奈米材料均勻分散到高分子材料中是奈米複合材料相當重要的議題之一。因此若要達成奈米級的分散，則必須針對無機物的特性，採用其它更有效的分散方法。因此，有機/無機奈米複合材料，已經成為學術界及工業界重要的研究方向。

奈米碳材複合材料文獻回顧

奈米碳材複合材料機械性質相關文獻

Rafiee 等人探討藉由添加少量 graphene platelet (GPL)、SWCNTs 以及 MWCNTs 等補強材料於環氧樹脂(Epoxy)中，比較不同複合材料的楊氏模數(Young's modulus)、抗拉強度(tensile strength)、破裂、破壞能量與抗裂延伸的效果，其實驗結果如圖 7 所示。圖 7(a)為純環氧樹脂、GPL、SWCNT 與 MWCNT/Epoxy 複合材料之抗拉強度比較圖，顯示於添加 0.1 wt%的補強材料於環氧樹脂基地時，GPL/Epoxy 複合材料的抗拉強度值比添加 SWCNT、MWCNT 與純環氧樹脂都來的高，其值為

78 MPa，高於純環氧樹脂的 55 MPa，有 40%的提升效果。圖 7(b)所示為實驗結果與理論楊氏模數結果之比較圖，顯示除 GPL 外，其於複合材料的實驗結果都低於理論值，其值為 3.74 GPa，高於純環氧樹脂的 2.85 GPa，約提升 31%。

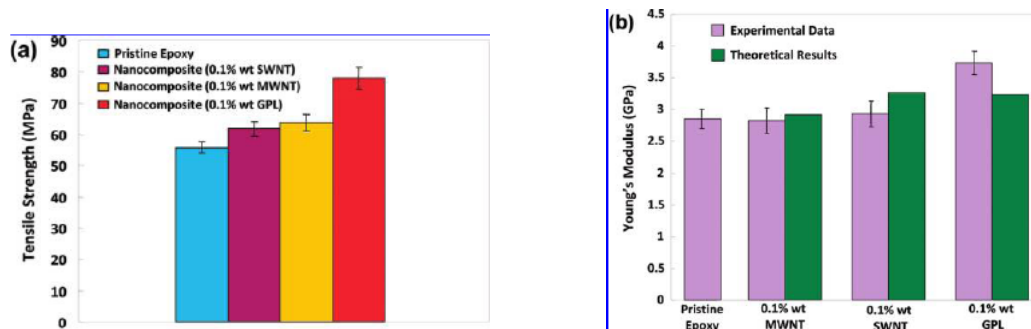


圖 7 (a)GPL, SWCNTs 與 MWCNTs/Epoxy 複合材料之抗拉強度比較圖；(b) 純樹脂與不同複合材料於 0.1 wt%添加量時楊氏係數結果比較圖。

Ramanathan 等人使用官能機化的石墨烯薄層(functionalized graphene sheets, FGS)進行聚合反應。該實驗利用 EG、FGS 以及 SWCNT 做為補強材料添加於 PMMA 基材中，比較不同碳補強材料添加於 PMMA 基材中熱性質與機械性質的效果。該文利用 SEM 觀察 EG、FGS 以及複合材料試片的破斷面形貌。黏彈性(viscoelastic)的 PMMA 複合材料的機械性質利用動態機械分析(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)來量測。由 SEM(圖 8)的結果可見，奈米尺度的表面粗糙度提升 graphene 與高分子 matrix 的鏈相連結，進而提升附著性，使機械性質提升。在該實驗中，薄膜的製備是利用壓鑄法進行的，並針對機械與熱性質的特性做一全面性的探討，由實驗結果得知，FGS/PMMA 複合材料不論在熱性質或機械性質的表現上都具有較高的效率。由圖 9 可現 FGS/PMMA 的抗拉強度值高於以 SWCNT 與 EG 為補強材料之複合材料。

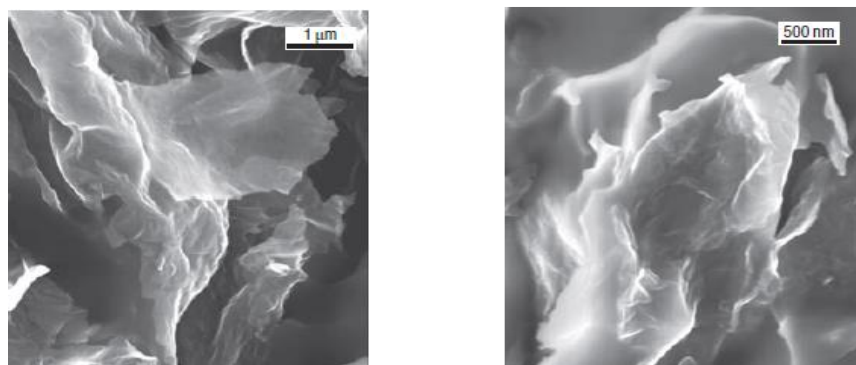


圖 8、FGS/PMMA 複合材料的 SEM 形貌圖

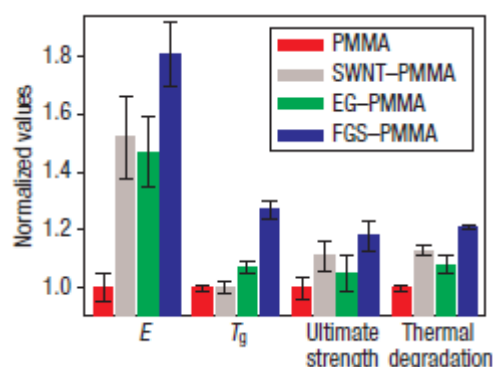


圖 9、FGS/PMMA 複合材料與 SWCNT、EG 和純 PMMA 之機械與熱性質結果比較圖

Zaman 與 Phan 等人，利用兩種不同的改質法來製備石墨烯/環氧樹脂複合材料，將改質與未改質的石墨烯分別添加到環氧樹脂之複合材料來比較其機械性質，結果顯示經過改質所製備之石墨烯/環氧樹脂複合材料所提升之程度較佳，並比較在 0~5.5wt%之間添加量的提升程度，結果顯示添加量在 4wt%時，楊氏模數提升了 21.6%，破壞韌性值提升了 88.7%，能量釋放率也提升至 200%。
圖 10。

Qiu 與 Wang，將石墨薄片以酸化處理製程得到石墨烯氧化物，添加至環氧樹脂複合材料中，並比較純環氧樹脂與添加體積百分比為 0.54 vol.%的純石墨薄片、石墨烯氧化物之機械性質，其中，添加石墨烯氧化物的提升程度較佳，楊氏模數提升 25%，拉伸強度提升 10%，破壞韌性也提升了 41%。如圖 11 與表 1 所示。

Biswas 等人，利用不同直徑的石墨烯微片 (1μm, 15μm) 作為補強材，來製備石墨烯/LCP(liquid crystalline polymer)奈米複合材料，其添加量在體積百分比為 1vol. %時，楊氏模數提升至 25%，而添加到 5vol. %時，楊氏模數提升至 55%。圖 12 為不同直徑石墨烯微片補強 LCP 在不同體積百分比下對機械模數的影響。

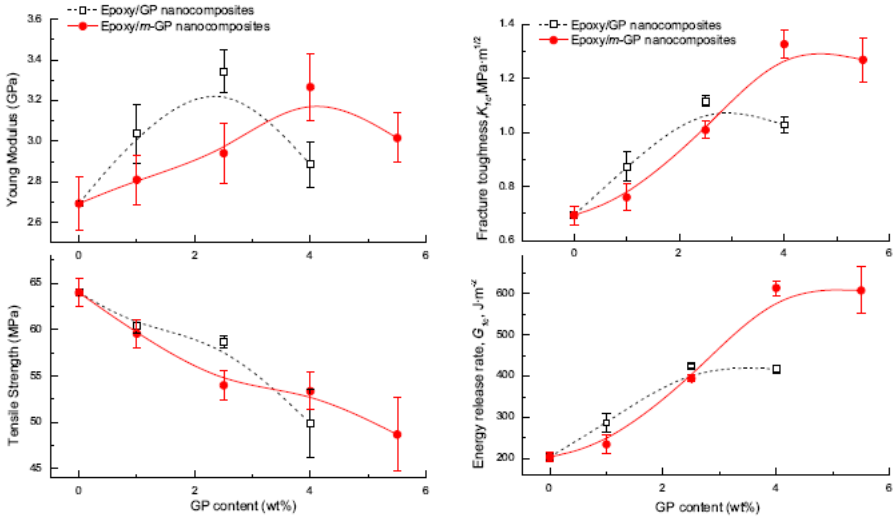


圖 10. 改質與未改質石墨烯/環氧樹脂複合材料物性比較圖

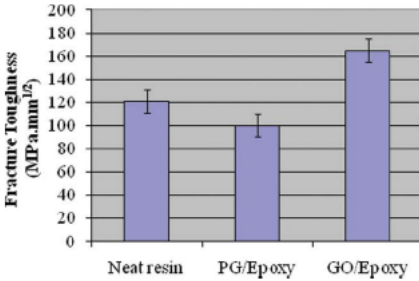


圖 11. 破壞韌性結果比較圖

表 1. 拉伸性質比較圖

Tensile Properties of Graphene Nanocomposites			
Sample	Neat resin	PG/epoxy	GO/epoxy
Elastic modulus (GPa)	2.0	2.35	2.49
Tensile strength (MPa)	72.6	45	79.0037

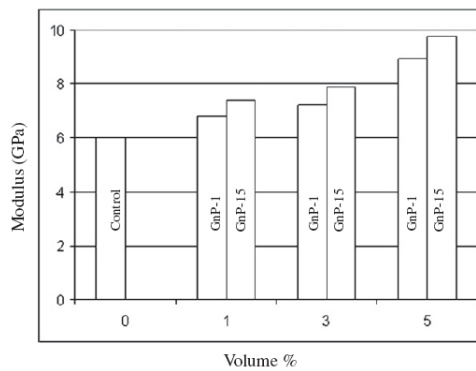


圖 12. 不同直徑石墨烯微片補強 LCP 在不同體積百分比下對機械模數的影響

2012 年 Bortz 等人利用化學氧化改質的石墨烯分別添加 0 wt%、0.1 wt%、0.25 wt%、0.5 wt% 及 1.0wt%混入環氧樹脂中。由此篇文獻結果中可以了解到彎曲強度在添加 1wt%的石墨烯相較於未添加的複合材料整體提升 23%，而在模式一的破裂韌性中更提升 111%（圖 13）。

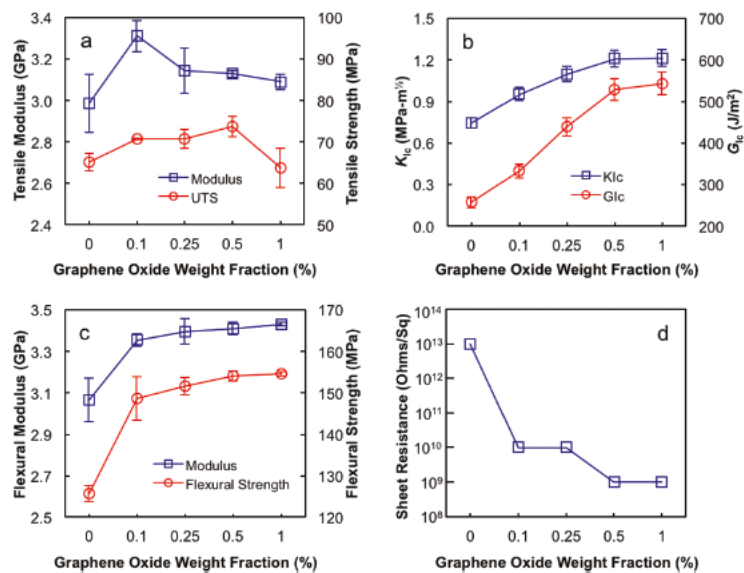


圖 13. 不同比例氧化石墨烯對機械性質的影響

奈米碳材複合材料之電磁波屏蔽效能與導電性能探討

Eswaraiah 等人探討利用網路向量儀與四點探針法量測電磁波遮蔽效應與導電度，並比較 graphene 薄膜與 MWCNTs 薄膜之效果。實驗中 EMI 的量測範圍定在 8.2-12.4 GHz (X-band)，實驗結果顯示 graphene 薄膜的 EMI SE 與導電度值分別為 35.8 dB 與 44.6 S/cm，其值略低於使用 MWCNTs 的薄膜。圖 14 與表 2 所示分別為 MWCNT 與 Graphene 薄膜之 EMI SE 與導電度結果。然而，藉由該文的實驗結果可證明，graphene 薄膜確實可有效應用做為一種低成本與高屏蔽效能的薄膜材料。

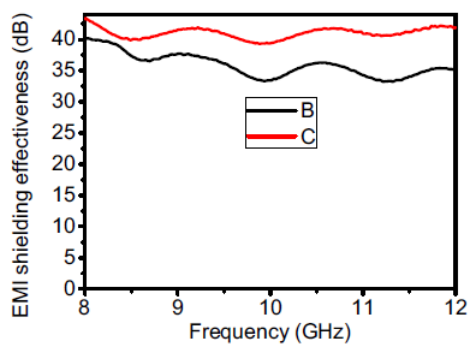


圖 14、MWCNT(C)與 Graphene(B)薄膜 EMI 效能結果圖

表 2、MWCNT 與 Graphene 薄膜 EMI SE 與導電度結果表

Film	EMI SE (db)	DC electrical conductivity (S/m)
Graphene film	35.8	44.6
MWNTs film	41.0	143

Liang 等人使用 graphene 做為補強材料添加於環氧樹脂中，並探討不同 graphene 的含量在導電度與電磁波屏蔽的效果。文中以四點探針法以及網路向量儀測量複合材料的導電度以及電磁波屏蔽效果，電磁波量測的範圍設定在 8.2~12.4 GHz(X-band)，並以 SEM 觀察 graphene/epoxy 複合材料破斷面的表面形貌。實驗結果顯示，graphene/epoxy 的導電度值會隨著 graphene 含量提升而逐漸增加，實驗中可知 graphene/epoxy 複合材料的導電閾值為 0.52 Vol.%。圖 15 為不同 graphene 添加於 epoxy 之導電度結果。由於高表面積的 graphene 在 epoxy 基地中分散的相當均勻，進而提升複合材料的導電度。圖 16 為 graphene/epoxy 複合材料之試片斷面圖(cross-section)。圖 17 所示為不同 graphene 添加於 epoxy 之 EMI SE 結果圖，由結果可見 graphene/epoxy 複合材料之 EMI SE 亦隨 graphene 之添加量而逐漸提升，與導電度呈相同之趨勢結果。其主因是由於 graphene 良好的分散於絕緣的 epoxy 基地材料中形成一導電網絡，隨著添加量的增加，形成的導電網絡更為完整，進而提升複合材料的 EMI SE。實驗中所得之最高值為添加 15 wt% graphene 的複合材料，其 EMI 值為 21 dB。

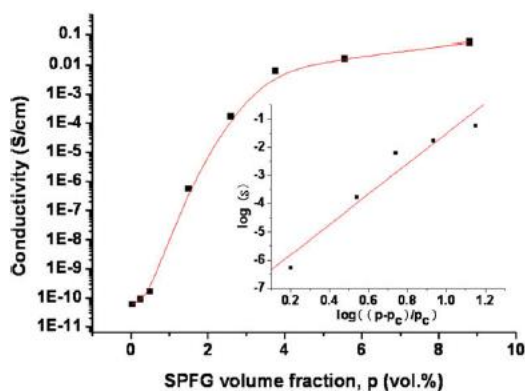


圖 15、不同 graphene 添加量之導電度結果

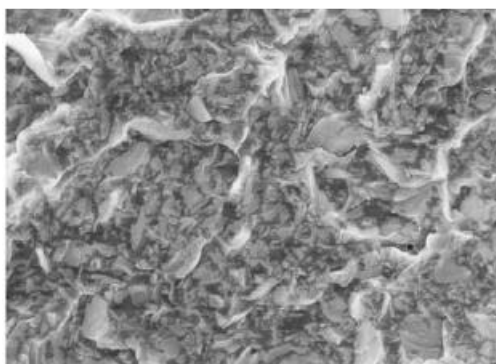


圖 16、Graphene/epoxy 複合材料斷面形貌圖

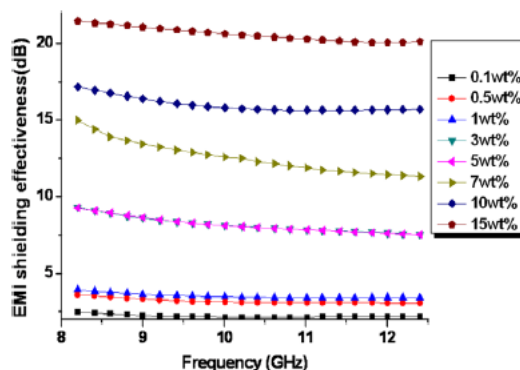


圖 17、不同 graphene 添加量於 graphene/epoxy 複合材料之 EMI SE 結果

Vadukumpully 等人亦探討 graphene/poly(vinyl chloride)複合材料薄膜之電性。圖 18 所示為不同 graphene 添加於 poly(vinyl chloride)基地之導電度結果。由圖中顯示，純 PVC 的導電度值低於 10^{-16} S/cm。當添加 0.12 Vol.%與 0.3 Vol.%的 graphene 進入時，其導電度分別提升至 3.19×10^{-9} 與 2.14×10^{-7} S/cm。隨著添加量增加至 0.6 與 1.3 Vol%，複合材料之導電度隨之提升至 4.92×10^{-7} 與 7.81×10^{-6} S/cm。而添加量在 0.6 Vol.%時則會急速增加。由圖中可見，當添加 0.6 Vol.%時導電度會急速提升，說明 0.6 Vol.%為此種複合材料的導電閾值。實驗中所得知最高導電度值為添加 6.47 Vol.%時，其值為 0.058 S/cm。

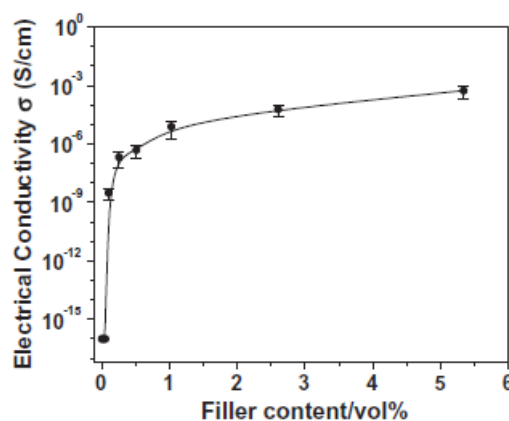


圖 18、不同 graphene 添加量於 graphene/ poly(vinyl chloride)複合材料之導電度結果

Zhang 等人利用原位即時法進行聚合反應製備了 graphene/polyaniline (PANI)複合材料，將此一複合材料應用做為電極使用並探討不同成分複合材料之導電度結果。由表 3 之結果可見，GO 之導電度值較低，為 0.2 S/m。PANI-F(fiber)之導電度值為 10.6 S/m，而 GR(graphene)具有最高之導電

度值，為 277.2 S/m，與純石墨之導電度值十分相近。聚合反應中，PANI 會插入層狀的石墨結構或吸附在石墨表面上，因此在 PANI 內補強材的分散情形對於複合材料的導電性有很大的影響關係。

表 3、不同成分組成之複合材料電性與電容量結果表

samples	conductivity (S/m)	cycle 1st			cycle 5th		
		0.1 A/g	0.5 A/g	1 A/g	0.1 A/g	0.5 A/g	1 A/g
PANI-F	10.6	420	145	140	280	140	130
PAGO10	231.3	320	256	199	225	219	170
PAGO50	15.5	207	147	130	195	147	130
PAGO80	0.4	158	148	143	165	148	143
GO	0.2	0.8	-	-	0.8	-	-
PAG10	168.7	214	284	168	212	213	179
PAG50	22.8	180	175	135	155	154	128
PAG80	143.0	480	260	210	410	260	200
GR	277.2	20	-	-	20	-	-

Wang 等人介紹利用化學溶劑熱還原法製備 graphene sheets (GS)，並探討不同還原處理溫度對表面 2D 電阻率之影響。實驗結果顯示再經過溶劑熱還原製程後，其最小值可達到 10 K Ω ，十分接近純 graphite sheets 的值。圖 19 為不同還原處理溫度下 2D 表面電阻率之結果圖。

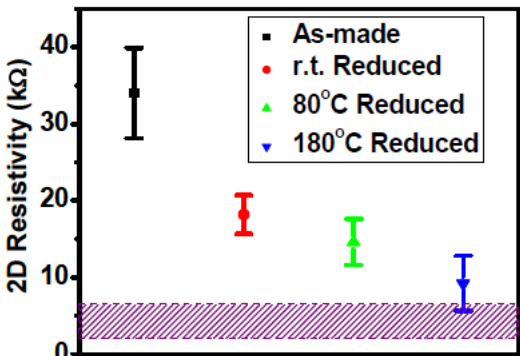


圖 19、還原處理溫度對 2D 電阻率影響結果圖

Kim 等人介紹 Graphene/Polyurethane (聚氨脂, PU)複合材料對於提升導電度與氣體阻隔效能之應用。複合材料的導電度是利用 11 點表面探針電阻儀(11-point surface resistance meter)所量測。實驗結果顯示表面電阻會隨著補強材料的增加而逐漸下降，因為 TRG 的徑厚比(ratio of diameter to thickness)遠大於石墨薄片。由圖 20 之結果可見，以原位即時法與溶液混合法製備的試片的導電性優於以熔融混合法製備的試片。

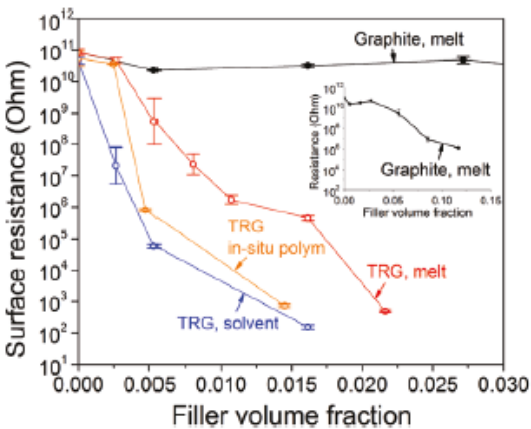


圖 20、以原位即時法、溶液混合法與熔融混合法製備之 Graphene/PU 複合材料之表面電阻值結果

Pandey 等人探討藉由溶劑鑄模的方式，製備官能基化 graphene-polyacrylamide (FGS-PAM)薄膜複合材料，同時亦探討 graphene 含量對導電性之影響。實驗中亦使用 XRD、SEM、TEM 以及 FTIR 等

儀器來分析複合材料。由 SEM 觀察可見(圖 21(a))，FGS 薄層完全分布在 PAM 之中，由 TEM 檢測可見，官能基化處理 graphene 的分層相當清楚，如圖 21(b)。電性方面，複合材料的導電度會隨 FGS 含量的增加而隨之提升。純 PAM 薄膜的導電度值為 5.55×10^{-7} S/cm，在添加 10 wt% 的 FGS 到 PAM 之後，薄膜複合材料的導電度提升至 10^{-2} S/cm。由 0 wt% 增加 FGS 含量至 25 wt%，其導電度提升至 1.42 S/cm，總共提升 7 個 order of magnitude。由於在導電的 FGS 填充物加入高分子基地後會形成一導電網絡，因此導電度上升的幅度會較大，實驗中可知該 FGS-PAM 薄膜複合材料的導電閾值為 10 wt% FGS 的添加量，較之 graphene/PVA 薄膜複合材料的導電閾值為高。圖 22 所示為不同 FGS 添加量於 PAM 複合材料之導電度結果圖。

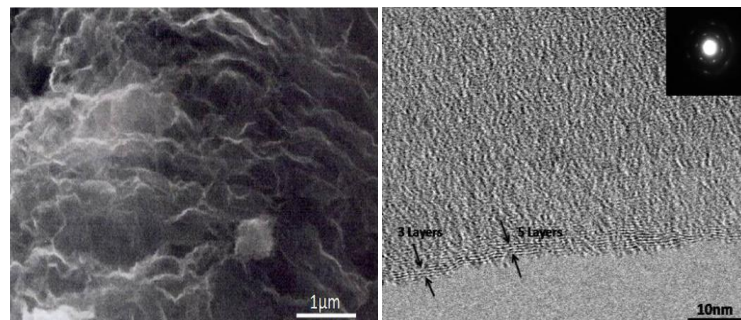


圖 21、(a)FGS-PAM 複合材料之 SE 與(b)TEM 形貌圖

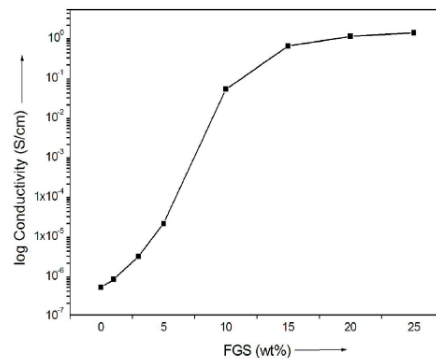


圖 22、FGS 添加量對導電度影響結果圖

奈米碳材複合材料熱性質文獻回顧

Liang 等人使用 graphene 做為補強材料添加於環氧樹脂(Epoxy)中配置成 Graphene/Epoxy 複合材料，以 TGA 比較 GO、部分還原 graphene sheets 與完全還原 graphene sheets 之重量損失。圖 23 為 GO、部分還原與完全還原之 graphene sheets 的 TGA 質量損失結果圖。由圖中可見，GO 主要的質量損失有 30%都發生在 200°C 的時候，這是因為不穩定的含氧族(oxygen-containing groups)所造成的熱裂解所造成的。此外，部分還原的 graphene sheets 在 200°C 時大約有 12% 的重量損失，顯示有部分含氧族在使用聯胺還原之後仍然殘留在 graphene sheets 上。而完全還原的 graphene sheets 在 800°C 呈現緩慢的重量損失，說明幾乎所有的官能基都被完全去除了。因此，在 250°C 進行退火處理時能夠恢復 graphene 的結構並且能有效提升複合材料的導電性。

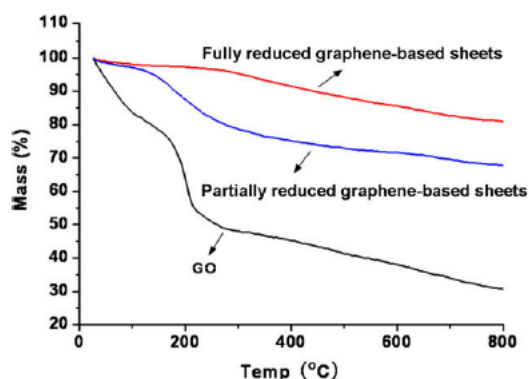


圖 23、GO、部分還原與完全還原之 graphene sheets 的 TGA 質量損失結果

Ramanathan 等人使用官能機化的石墨烯薄層(functionalized graphene sheets, FGS)進行聚合反應，並利用 DSC 量測 poly(acrylonitrile, PAA)與 poly(acrylic acid, PAN)的 T_g 。添加 FGS 的 PMMA 複合材料之 T_g 點與熱降解溫度(thermal degradation)高於其他複合材料與純 PMMA。

Zhang 等人利用原位即時法進行聚合反應製備了 graphene/polyaniline(PANI) 複合材料，並利用 TGA 探討不同成分複合材料之重量損失結果。結果顯示，所有試片在 100°C 左右都會因 H_2O 的嵌出(deintercalation)而有小的損失。GO(graphene oxide)顯示由 200°C 開始至 300°C 出現重量損失，其主要是因為含氧族(oxygen-containing groups)的分解所致。經聯胺還原後，獲得的 GR(graphene)試片在 100 到 600°C 只有 23%的損失，說明大部份的含氧族在化學還原的過程中幾乎都被移除了。PANI-F(PANI-fiber)試片在 100 到 600°C 有 40%的重量損失。而 PAG80 在 100 到 300°C 的重量損失為 30%，而 PAGO 在 100 到 600°C 的重量損失為 25%，結果與 GR 十分相近。TGA 之結果如圖 24 所示。

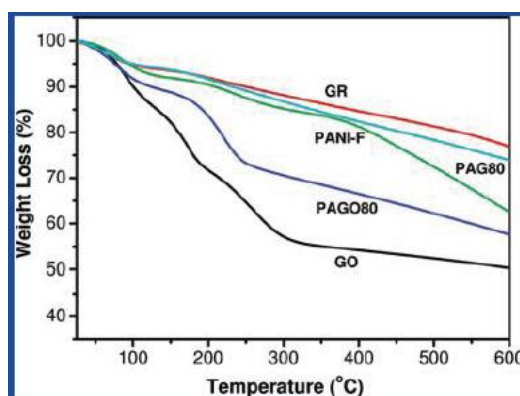


圖 24、不同成分之 TGA 質量損失比較圖

Vadukumpully 等人製備出可撓式的導電 graphene/poly(vinyl chloride)複合材料薄膜，並利用 TGA 與 DSC 比較純 PVC 與添加 2 wt% graphene 複合材料之熱性質。圖 25 為 Graphene/PVC 複合材料之(A)TGA 與(B)DSC 圖。由(A)可見，純 PVC 與加入 2 wt% graphene 之複合材料都有兩階段的下降曲線，圖中所示的 T_1 與 T_2 分別為第一次與第二次的熱分解溫度。純 PVC 第一個熱分解溫度範圍(T_1)大約在 250 至 360°C ，而 2 wt%之熱分解溫度則較低，大約在 230°C 。主要是因為 graphene 是一種微小尺寸的補強材料而吸引了 Cl，因此 C-Cl 鍵在室溫下於 PVC 基材中的鍵結並不強。從

360 到 420°C，重量損失並不明顯，說明複合材料薄膜在此溫度範圍實具有較高的熱穩定性。而在 420 到 500°C 則出現第二個熱分解溫度範圍(T2)。發生在這個溫度範圍的熱降主要是易揮發的化合物以及碳渣(carbonaceous residue)的生成所導致的。由圖 29(B)的 DSC 分析結果顯示，純 PVC 與 2 wt% graphene 添加量的 Tg 溫度分別為 80.8 與 84.3°C，因為較高的 graphene 添加量會降低鏈段活動性(chain segmental mobility)，因而造成 Tg 溫度隨 graphene 含量提升。

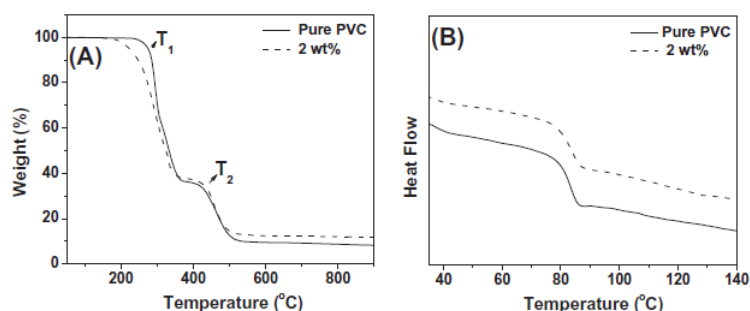


圖 25、Graphene/PVC 複合材料之(A)TGA 與(B)DSC 之結果

三、研究方法

本計畫主要探討二維奈米材料石墨烯微片（Graphene Nanoplatelets, GNPs）依不同比例混合後對環氧樹脂及其碳纖維複合材料界面之補強行為，因此在製備流程方面，可分為兩部分：

1. 奈米石墨烯微片/環氧樹脂奈米複合材料；
2. 奈米石墨烯微片/環氧樹脂/碳纖維複合材料積層板（Laminate）。

1. 實驗材料

- a. 環氧樹脂：EPO-622 solvent Type環氧樹脂，莘茂複合材料股份有限公司提供，其規格如下：
黏度：24 mPa·s
固含量：60%
放熱溫度：125°C ~ 150°C，熱固型材料。
- b. 石墨烯微片：型號為KNG-150，由中國廈門凱納公司提供。其為工業量化等級之多層石墨烯微片，其規格如下：
直徑：1~20 μm
厚度：5~15nm
純度：>99.5wt%
比表面積：40~60 m²/g
- c. 碳纖維：12K碳纖維，由台灣塑膠公司製造。型號TC36S
- d. 丁酮：主要作為環氧樹脂之稀釋劑與石墨烯微片之分散劑，景明化學工業有限公司製造。

2. 實驗儀器與設備

本研究之研究所使用的儀器包含萬能材料試驗機、熱壓機、超音波震盪機、電磁加熱攪拌機、直流攪拌機、真空烘箱、真空緩衝瓶、IZOD式衝擊機、鑽石切割機、低速型鑽石切割機、穿透式電子顯微鏡 (TEM)、高解析度場發射掃描電子顯微鏡 (SEM)、電子天秤、靜態拉伸試驗機等。

3. 實驗流程

本研究主要探討二維材料石墨烯微片 (Graphene Nanoplatelets, GNPs) 對環氧樹脂及其碳纖維複合材料機械性質之補強行為，因此在研究流程方面，可分為兩部分：1. 石墨烯微片/環氧樹脂奈米複合材料；2. 石墨烯微片/環氧樹脂/碳纖維複合材料積層板 (CFRP composite laminate)。

a. 石墨烯微片/環氧樹脂奈米複合材料製備

將石墨烯微片置入烘箱以 120°C /2小時，將材料中的水分完全去除。依照樹脂與硬化劑混合比例，量測所需的環氧樹脂、硬化劑和石墨烯 (0.25, 0.5, 1.0與1.5 wt%)。將硬化劑溶於丁酮後，首先，先將石墨烯微片加入丁酮之稀釋溶劑中，使用電磁加熱攪拌器進行攪拌混合10分鐘，再以超音波震盪機進行震盪90分鐘，接著將震散之石墨烯/丁酮溶液加入環氧樹脂中，使用直流攪拌機攪拌90分鐘，同時在加上超音波震盪90分鐘。完畢後置入真空烘箱，以 80°C 進行加溫 and 抽氣真空的動作，此目的是在於抽掉多餘丁酮溶劑和氣泡，避免因氣泡產生的缺陷造成應力集中的現象。抽氣時需要隨時觀察氣泡抽取狀況，由於加溫狀態之下環氧樹脂已開始產生熟化，故需要視狀況取出攪拌，以利丁酮和氣泡的抽取。取出攪拌時進行重量量測，以抽到丁酮佔固成份的0.1 wt%以下為最低要求。總抽真空時程約3個小時。

石墨烯微片/環氧樹脂溶液完成後，此時之石墨烯微片/環氧樹脂溶液已無溶劑殘留，將樹脂置於模具中，利用熱壓機在 120°C 下以遞增壓力的方式 (合模0 psi、200psi、400psi、800psi、1000psi) 進行4次的排氣，其熱壓流程圖如圖26，完成排氣後再升溫至樹脂硬化溫度 150°C ，且升壓至1500psi，進行30分鐘的熱壓成型，之後再將之連同模具取出置放到冷壓機中，以1500psi進行冷卻1個小時，或以自然冷卻不洩壓方式使之降至室溫，即完成熱壓成型階段。

為了消除消除複合材料內部產生之內應力且提升已固化的高分子複合材料內部交聯密度，必須針對熱壓完成之試片做後硬化 (Post-cure) 之處理。將其置入烘箱中，以 120°C 烘烤2 小時後取出後，完成石墨烯微片/環氧樹脂奈米複合材料之製備，完成之試片最後依照實驗需求 (拉伸、撓曲、衝擊測試)，裁切成所需要尺寸。製備流程如圖27所示。

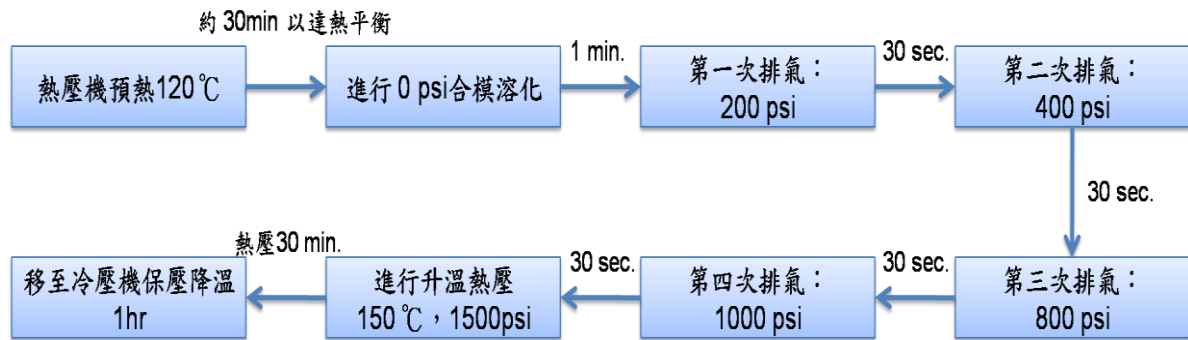


圖26、熱壓流程圖

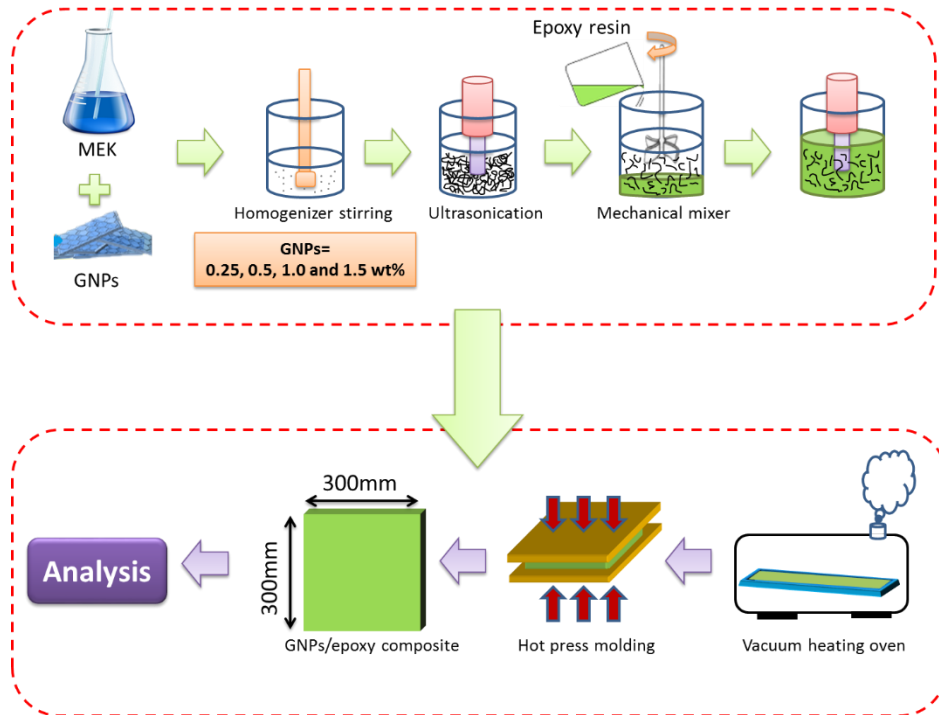


圖27、石墨烯微片/環氧樹脂複合材料製備流程圖

b. 石墨烯微片/環氧樹脂/碳纖維複合材料積層板製備

奈米碳管/石墨烯微片/環氧樹脂/碳纖維預浸材（Prepreg）製備

本計畫以校內自有之纖維纏繞機來製備。纖維預浸材的製作是利用溶劑型的滾筒式纖維纏繞機(如圖28所示)，纏繞桶尺寸為直徑58 cm，長度120 cm。為了讓纖維束能夠在與樹脂含浸前充分展開，於樹脂槽上方設計有展紗裝置，於纏繞製程中也可透過張力器監控纖維張力是否過大而造成纖維斷裂。而纖維預浸材的製作，是將整捲的12k 單方向碳纖維固定於紗架上，同時將混合好之奈米基材樹脂（石墨烯微片/環氧樹脂）倒入樹脂槽內，透過導輪與展紗裝置讓纖維能與樹脂充分含浸與潤濕，接著將含浸完樹脂之纖維束纏繞於桶槽上，透過轉速與位移控制，將已含浸之碳纖維纏繞於滾桶表面，最後將滾筒上之預浸材割下，並置於室溫下48小時，使預浸材內之溶劑完全揮發，而達到B-Stage。如此一來即可完成奈米碳纖維預浸材（Prepreg）之製備。

奈米碳管/石墨烯微片/環氧樹脂/碳纖維複合材料積層板製備

將13層碳纖維預浸材疊貼好並置入模具中，接著重複上圖之熱壓程序來製備碳纖維積層板。完成積層板後再針對實驗測試要求裁切適當之尺寸。熱壓機為本校自有設備，如圖29所示。石墨烯微片/環氧樹脂/碳纖維複合材料積層板製備流程如圖30所示。

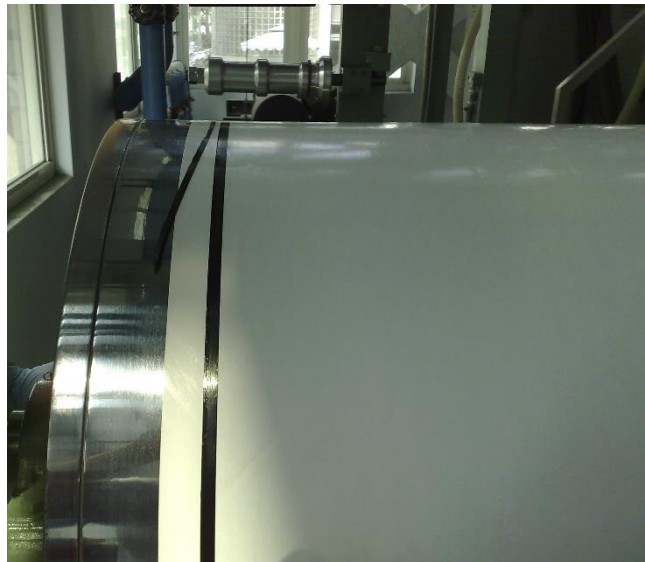


圖28、製備纖維預浸材之關鍵設備-滾筒式纖維纏繞機（設備來源：中華科技大學）



圖29、製備碳纖維複材積層板關鍵設備-熱壓成型機（設備來源：中華科技大學）

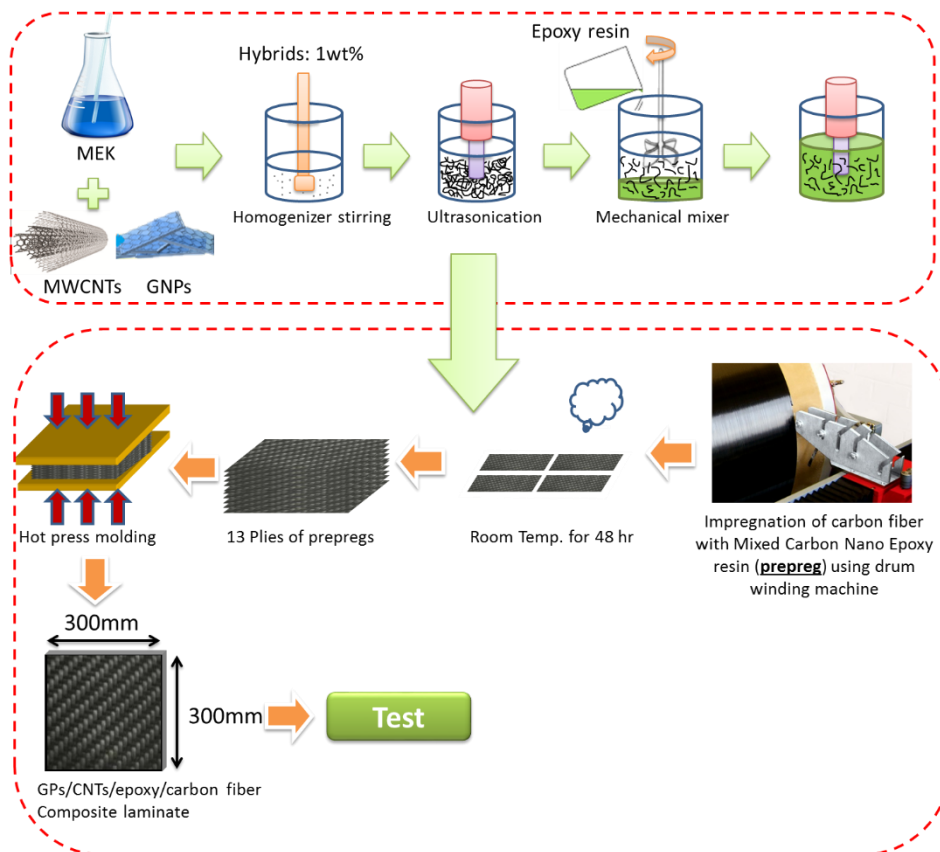


圖30、石墨烯微片/碳纖維複合材料積層板製備流程圖

四、結果與討論

1. 石墨烯微片型態分析

自2004年石墨烯問世以來，其獨特的結構與特性即備受人們青睞。石墨烯的出現顛覆了傳統理論，使碳的晶體結構形成了從零維的富勒烯、一維的碳納米管、二維的石墨烯到三維的金剛石和碳氣凝膠的完整體系。一般對石墨烯的定義為：10層以下的單層石墨即可稱之為石墨烯。而單層石墨的厚度約為0.34nm，因此10層以內的石墨烯厚度則小於3.4nm。此外，單層石墨的光穿透率約為97.7%，10層石墨的光穿透率也高於87%。而本研究所採用的石墨烯厚度約為5~15nm，其石墨層數約為15~40層左右，稱之為石墨烯未免牽強，但其層數卻又明顯低於一般石墨（數萬層）。故本研究將所使用之石墨烯材料定義為「石墨烯微片」（Graphene Nanoplatelets, GNPs）。

圖31為石墨烯微片粉體之TEM結構圖，圖32則為石墨烯微片之SEM圖。從圖中可看出，石墨烯微片的直徑約為1-10 μm ；而從圖33與圖34的SEM照片中，更可清楚看出石墨烯微片的奈米層狀結構。

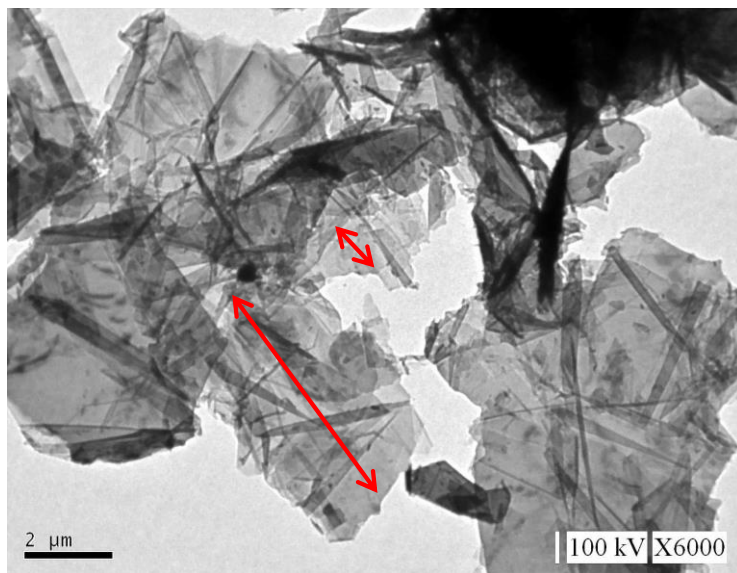


圖 31、石墨烯微片 TEM 照片

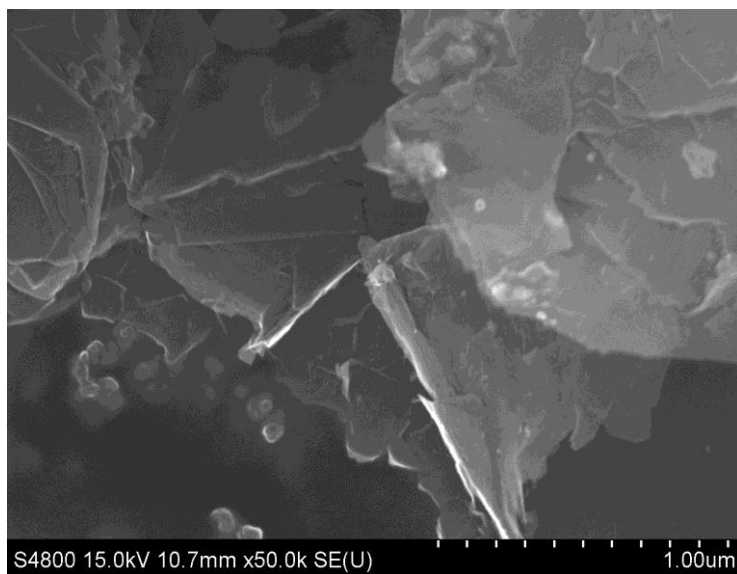


圖 32、石墨烯微片 SEM 照片 (×500)

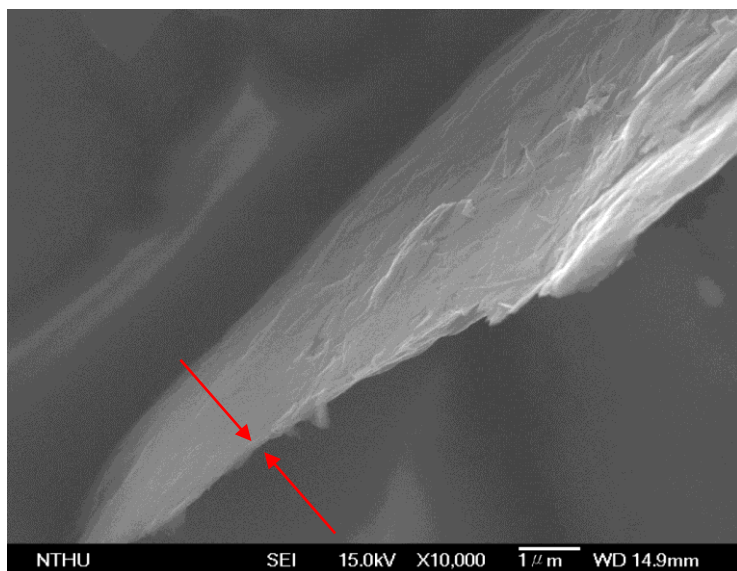


圖 33、石墨烯微片 SEM 照片 (×10,000)

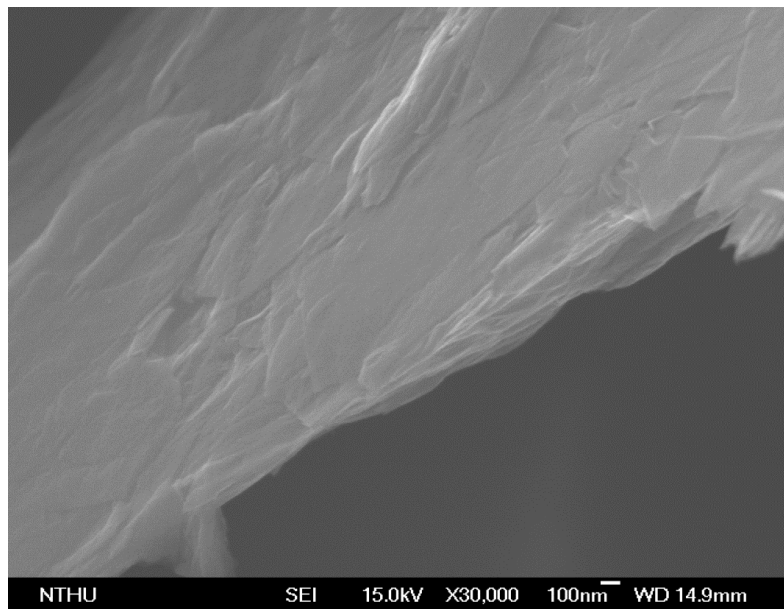


圖 34、石墨烯微片 SEM 照片 ($\times 30,000$)

2. 石墨烯微片/環氧樹脂奈米複合材料機械性質與熱傳導性質分析

石墨烯微片/環氧樹脂奈米複合材料撓曲性質

圖 35 與表 4 顯示石墨烯微片補強環氧樹脂奈米複合材料之撓曲強度。奈米複合材料的撓曲強度隨著石墨烯微片的添加而增加，當石墨烯添加量為 0.25 wt% 時達到最大值，其增加幅度約 9%；當石墨烯微片添加量繼續增加時，奈米複材的撓曲強度卻反而開始下降。我們推測造成這種現象可能有三個原因：

- 石墨烯微片的聚集行為。若不考慮石墨烯微片的厚度，則石墨烯可視為一微米材料 (micrometer-size fillers)，因此一旦石墨烯微片開始產生聚集時，則樹脂與石墨烯間接觸的比表面積也大幅降低，這會造成石墨烯補強的行為減弱，甚至在石墨烯微片的團聚區中造成應力集中點。
- 石墨烯微片的團聚現象會在奈米複材中造成一立體空間的障礙，這種現象會限制樹脂高分子鏈的流動，因而在石墨烯微片與樹脂基材間會形成空孔 (voids and holes) 或缺陷 (defects) 而造成物性下降。
- 石墨烯微片未予改質。未經過改質的石墨烯微片，其與樹脂間的界面強度不足，造成複材受力時，無法有效的分散應力。

圖 36 與表 4 為石墨烯補強環氧樹脂奈米複合材料之撓曲模數。隨著石墨烯微片的增加，石墨烯微片/環氧樹脂奈米複材的剛性也隨之而增。當石墨烯微片添加量增至 1.5 wt% 時，奈米複材的彎曲模數提升率高達 19%。

一般而言，添加無機材料至高分子材料中，會使得高分子基材的分子鏈轉動變慢，且隨著添加量增加，複材會逐漸轉變為脆性材料，因此高分子複材的剛性會隨著無機材料添加量的增加而使得模數隨之而升。

從 Halpin–Tsai model 以及 Mori–Tanaka model 這兩個模型來看，石墨烯微片的長徑比（aspect ratio）是一項相當重要的因素。另外，Gao 等人從 Shear Lag Model 中提出從荷重傳遞率來探討奈米填充材對高分子複合材料的補強行為如式(1)。

$$\sigma_f = E_f \varepsilon \left[1 - \left(\frac{\cosh\left(\frac{2x\lambda\alpha}{1}\right)}{\cosh(\lambda\alpha)} \right) \right] \quad 1(a)$$

$$\tau_i = \left[\frac{\sinh\left(\frac{2x\lambda\alpha}{1}\right)}{\cosh(\lambda\alpha)} \right] \quad 1(b)$$

Where

$$\lambda = \left[\frac{4G_m}{E_f \ln \phi_f} \right]^{\frac{1}{2}} \quad 1(c)$$

σ_f 為荷重傳遞率； τ_i 是沿著奈米填充材長度方向的層間剪強度（interfacial shear stress）； E_f 是奈米填充材的模數； ε 是應變率； x 是複材中間到奈米填充材的距離； α 是奈米填充材的長徑比（aspect ratio）； G_m 是基材的剪模數（shear modulus）； ϕ_f 則是奈米填充材之體積含有率（volume fraction）。由上述模型得知，奈米填充材的高模數以及高長徑比會使得受到外力時，應力較容易傳遞與分散。

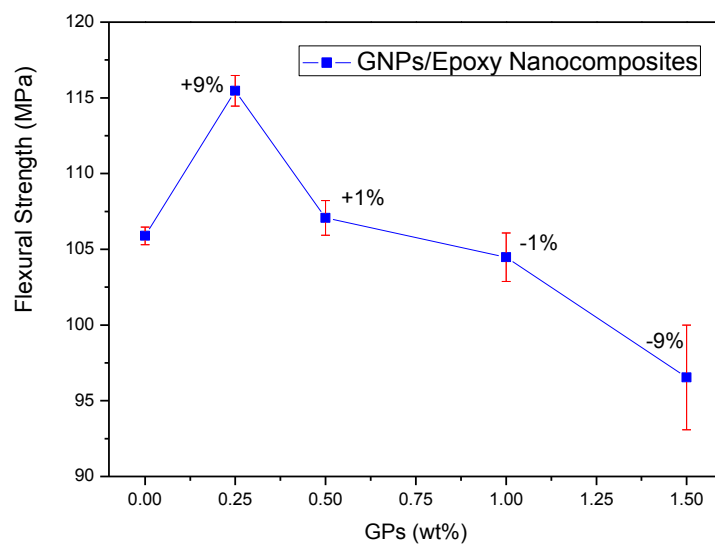


圖 35、石墨烯微片/環氧樹脂奈米複合材料撓曲強度

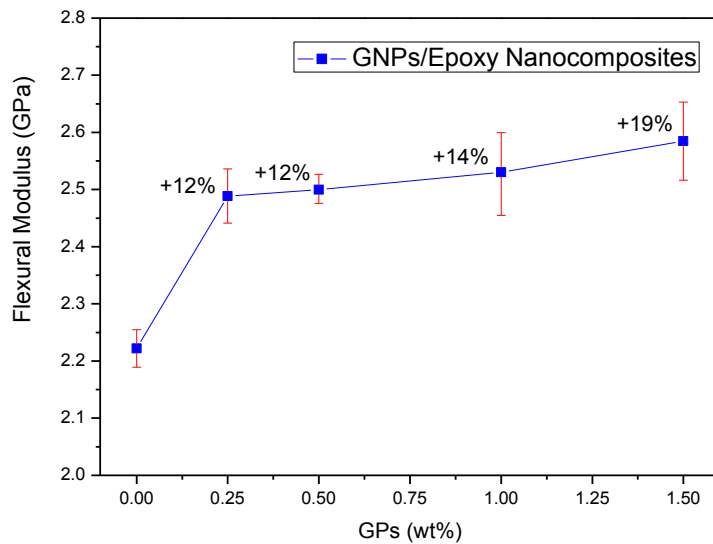


圖 36、石墨烯微片/環氧樹脂奈米複合材料撓曲模數

石墨烯微片/環氧樹脂奈米複合材料拉伸性質

圖 37 與表 4 顯示石墨烯微片補強環氧樹脂奈米複合材料之抗拉強度。奈米複合材料的抗拉強度隨著石墨烯微片的添加而增加，當石墨烯添加量為 0.25 wt% 時達到最大值，其增加幅度高達 20 %；當石墨烯微片添加量繼續增加時，奈米複材的抗拉強度有下降的趨勢，但比起純樹脂仍有補強現象，0.5 wt% 的石墨烯微片仍然有 11% 的補強效果；當石墨烯微片增加至 1 wt% 以上時，其抗拉強度才開始低於純樹脂。

從文獻上得知，低填充量的奈米材料會限制複合材料中高分子基材的分子鏈運動以及增加複材中奈米材料與基材樹脂的界面摩擦力。

由上述 Shear Lag Model (式 1) 得知，奈米填充材的高長徑比、高強度、高模數以及奈米材料與樹脂基材間的界面摩擦力都會有極佳的補強作用。然而，奈米複材的抗拉強度開始下降我們推測可能有兩個因素：

- 石墨烯微片的填充量達一定比例時造成分散的不均勻性。
- 樹脂基材間的界面強度不足。當石墨烯微片填充量增加時，由於碳材的比表面積增加，進而使得碳材與樹脂的界面亦增。然而本研究所使用的石墨烯微片並未進行改質(modify)，因此一旦奈米複材中碳材的比表面積增加，但石墨烯與基材樹脂分子鏈界面間的結合力並未增加，就會造成其補強行為不增反降的現象。

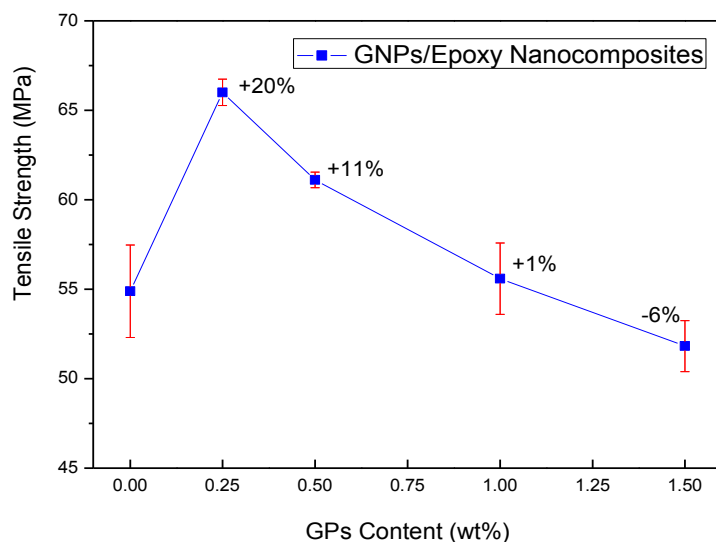


圖 37、石墨烯微片/環氧樹脂奈米複合材料抗拉強度

石墨烯微片/環氧樹脂奈米複合材料抗衝擊性質

由圖 38 來看，石墨烯微片對奈米複合材料的抗衝擊性質有極為優異的表現。當石墨烯微片的添加量在 0.5 wt% 時，對奈米複材的抗衝擊補強性最佳，其增加幅度高達 153%；而當石墨烯微片添加量在 0.25, 1 以及 1.5 wt% 時，奈米複材的抗衝擊性雖遜於 0.5 wt%，但比起純樹脂試片，其增加幅度仍高達 65%、121% 以及 71% 等。

有學者提出：若奈米粒子均勻分散於基材中，當基材受到衝擊時，粒子與基材之間會產生微裂紋。同時粒子之間的基材也產生塑性變形以吸收衝擊能。也就是說，隨著粒子的細度變細，則粒子的比表面積也隨之增大，即粒子與基材間的接觸面積大增。故材料受到衝擊時，會產生更多的微裂紋以及塑性變形來吸收如此龐大的衝擊能。但假如粒子添加量達到某一臨界值時，由於粒子之間過於接近，材料在受衝擊時所產生的微裂紋與塑性變形太大，反而造成應力集中，為宏觀之應力開裂，導致材料耐衝擊能力降低。

本研究針對奈米複合材料的抗衝擊性主要採 Izod-notch（缺口衝擊）的檢測方式來驗證之。因此，其抗衝擊性主要在探討奈米材料的添加是否可抑制複材的裂縫成長並吸收外在的衝擊能量。當添加奈米石墨烯微片進入環氧樹脂時，樹脂之高分子鏈纏繞住石墨烯微片，因此當奈米複材受到衝擊力時，石墨烯微片的奈米碳顆粒會限制裂縫成長，並藉由奈米碳材來將應力均勻分散於其他碳材，造成極佳之補強效果。

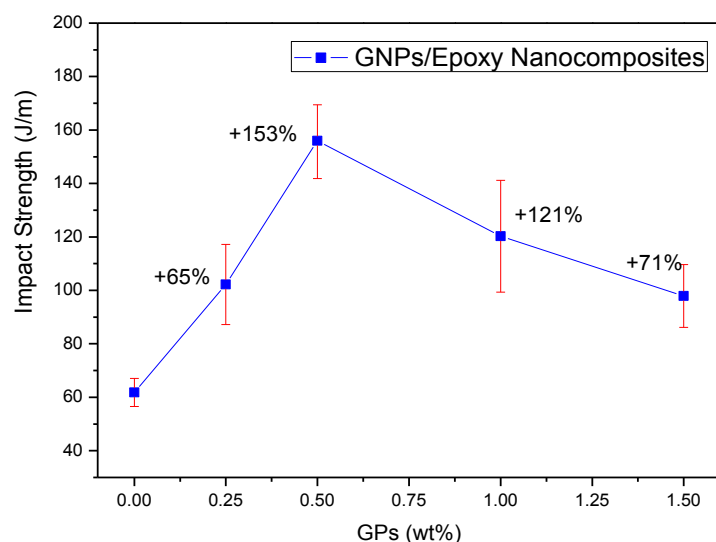


圖 38、石墨烯微片/環氧樹脂奈米複合材料抗衝擊強度

表 4、石墨烯微片/環氧樹脂奈米複合材料機械性質

Test item (unit)	GNPs content (wt%)				
	0	0.25	0.5	1	1.5
TS (MPa)	54.9	66.0 (20%)	61.1 (11%)	55.6 (1%)	51.8 (-6%)
FS (MPa)	105.9	115.5 (9%)	107.1 (1%)	104.5 (-1%)	96.5 (-9%)
FM (GPa)	2.2	2.5 (12%)	2.50 (12%)	2.53 (14%)	2.63 (19%)
IS (J/m)	61.8	102.1 (65%)	156.0 (153%)	136.6 (121%)	105.59 (71%)

※GNPs/epoxy composites, TS: Tensile Strength, FS: Flexural Strength, FM: Flexural Modulus, IS: Impact Strength.

石墨烯微片/環氧樹脂奈米複合材料熱傳導性質分析

圖 39 為本研究添加幾種不同比例未改質石墨烯微片之導熱曲線圖。雖然環氧樹脂板材的熱傳導率隨添加量增加而有明顯提升，但添加 1.5wt%時，其熱傳導係數僅為 0.275 W/mK，相較於未添加石墨烯微片之純環氧樹脂板材（0.245 W/mK）僅增加 0.03 W/mK，其導熱性提升相當有限。

導熱材加入高分子中時，其導熱度會有一臨界值，在此臨界值以下時，其高分子材料的導熱程度影響有限，但一旦過了此臨界值，則複材的熱傳導率會有爆炸性的提升，如下圖 40 所示。

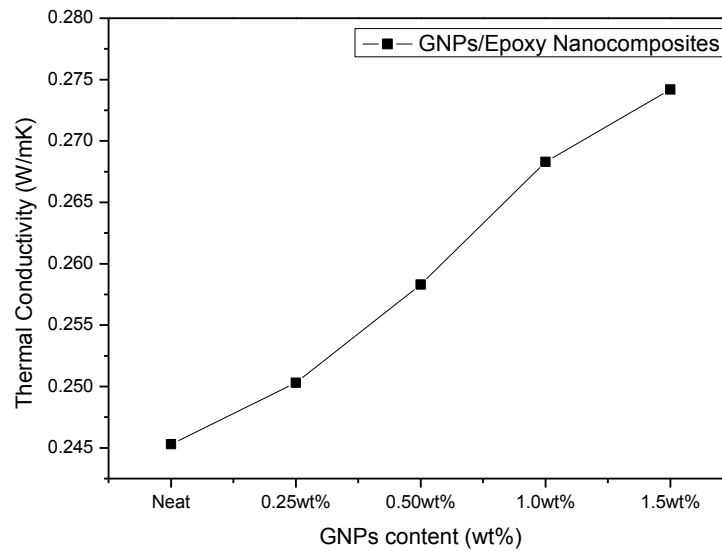


圖 39、添加 0.25~1.5wt% 石墨烯微片對環氧樹脂熱傳導率之提升情況

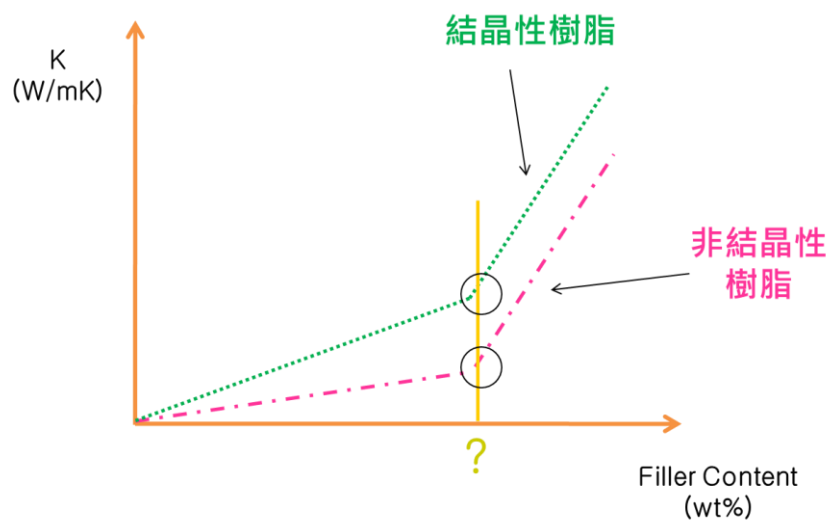


圖 40、導熱填充材填充量對複材熱傳導率之影響

3. 石墨烯微片/環氧樹脂/碳纖維複合材料積層板層間剪強度分析

由石墨烯微片補強環氧樹脂奈米複材的機械性質分析中發現，石墨烯微片的添加量在 0.25 wt% 較佳，而超過 1 wt% 即有降低的趨勢，因此在本節針對石墨烯補強環氧樹脂/碳纖維的研究中，我們選擇 0.25, 0.5 以及 0.75 wt% 三種比例來探討石墨烯微片對碳纖維複材積層板（CFRP composite laminates）的界面補強行為。

由圖 41 與表 5 結果得知，添加石墨烯微片至碳纖維複合材料內對複材的層間剪力呈現與其補強環氧樹脂相同的趨勢但物性提升比例並沒有單純補強環氧樹脂高。我們推測這可能是因為在環氧樹脂/碳纖維複合材料內，補強材角色主要為碳纖維所扮演，其佔整體複材百分比高達 60 wt% 以上，而石墨烯微片雖有極高比表面積，但相較於碳纖維的含量，石墨烯微片最高僅佔 0.75 wt%，因

此當受到外力時，主要承受應力的還是以碳纖維為主。

此外，我們認為積層板物性提升不弱於環氧樹脂複材的另一個關鍵因素應該是石墨烯微片與碳纖維積層板間的界面強度不足之故。本研究所使用的石墨烯微片並未進行改質（modify），因此石墨烯微片與環氧樹脂/碳纖維間的界面強度不足，造成受到層間作用力時，石墨烯微片對碳纖維複材積層板機械性質的補強情況並不明顯。

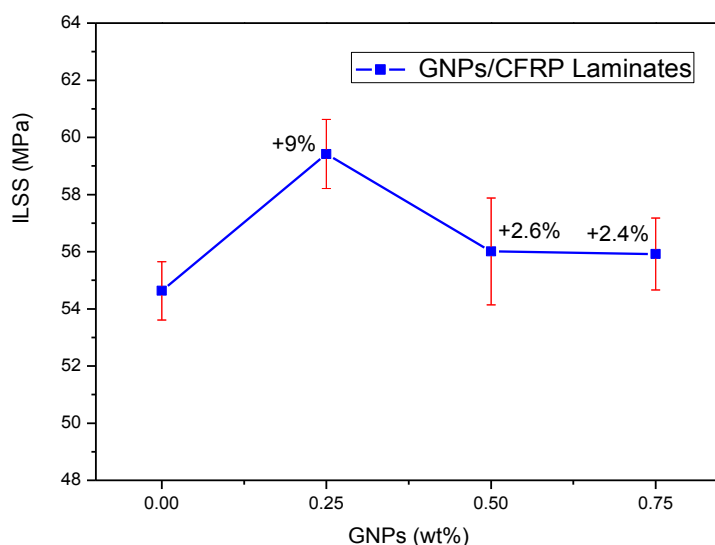


圖 41、石墨烯微片/環氧樹脂/碳纖維複材積層板層間剪強度

4. 石墨烯微片/環氧樹脂/碳纖維複合材料積層板破壞韌性分析

為方便比較含有不同比例石墨烯微片之積層板的 G_{IC} ，本研究將裂縫開始穩定成長之裂縫長度 50 mm 時的 G_{IC} 值定為 G_{IC} 的Initial value ($G_{IC-init}$)，以此數據來分析石墨烯微片對環氧樹脂/碳纖維複合材料積層板破壞韌性之影響。下圖42與表5為不同石墨烯微片含量對環氧樹脂/碳纖維複材積層板臨界應變能釋放速率 G_{IC} 之影響。隨著石墨烯微片的增加，積層板的 G_{IC} 也隨之增加。在石墨烯微片含量為0.75 wt%的時候達到最大值，其 G_{IC} 提升量相較於純樹脂碳纖維積層板高達81.1%。

從文獻得知，目前對於顆粒補強熱固性高分子的破壞能量消散的機制有以下幾種：裂縫抑制（Crack Pinning）、纖維拉出(Fiber Pullout)與空孔成核（Void Nucleation）以及裂縫轉折（Crack Deflection）等。在奈米複合材料中，裂縫抑制的機構主要取決於尺寸的相容性，也就是說奈米補強材的尺寸大小若能大於裂縫針尖的半徑，則可抑制裂縫的成長；纖維拉出取決於纖維與基材間的界面，當裂縫開始成長時，奈米材料所產生的裂縫架橋（Crack bridge）會減緩纖維的脫層的現象，而抑制裂縫成長。本研究中我們以石墨烯微片來補強碳纖維複材積層板並探討其對層間裂縫抑制的特性。經由上述文獻以及實驗結果，我們認為石墨烯微片在碳纖維複材積層板層間的阻擋裂縫成長

之行為主要是「裂縫轉折」現象，即當裂縫開始成長時，碳纖維複材積層板的層間會因為石墨烯微片的作用力而使得裂縫產生偏轉，進而有抑制裂縫成長的現象。因此碳纖維複材積層板的Mode I 層間破壞韌性隨著石墨烯微片的含量增加而補強效果越亦明顯。

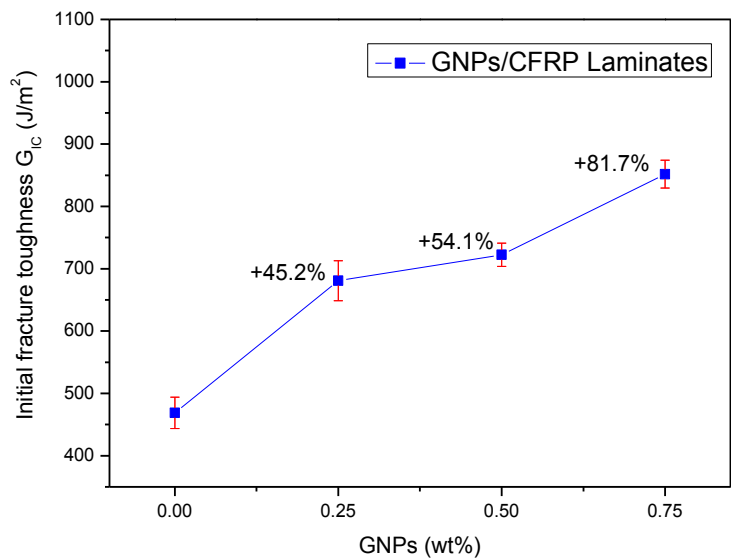


圖 42、石墨烯微片/環氧樹脂/碳纖維複材積層板破壞韌性

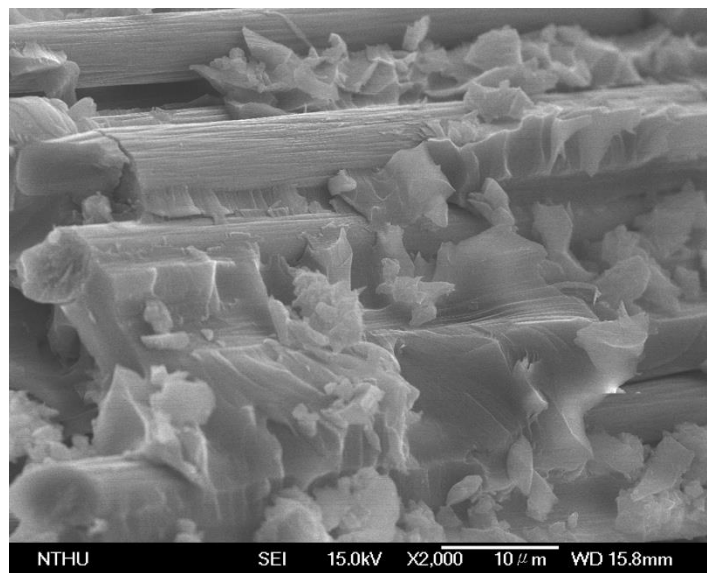
表 5、石墨烯微片/環氧樹脂/碳纖維複材積層板機械性質

Test item (unit)	GNPs content (wt%)			
	0	0.25	0.5	0.75
ILSS (MPa)	54.6	59.4 (9%)	56.0 (2.6%)	55.9 (2.4%)
G_{IC} (J/m ²)	468.9	680.8 (45.2%)	722.4 (54.1%)	851.8 (81.7%)

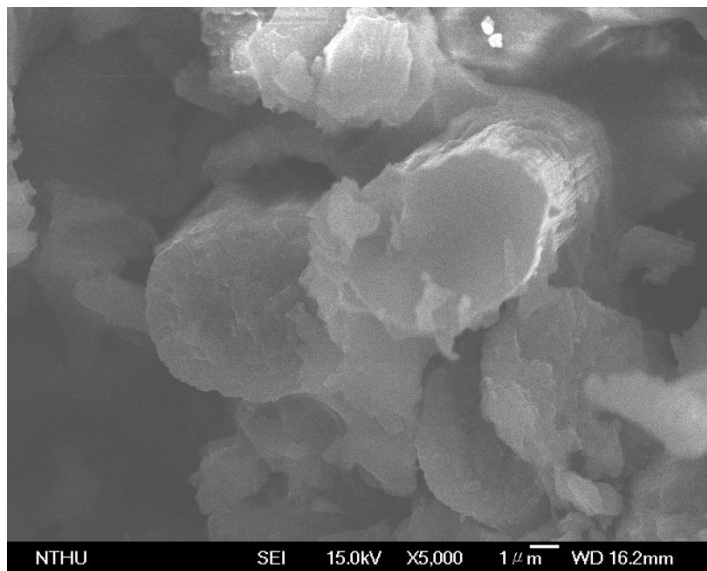
※GNPs/CFRP, ILSS: Interlaminar Shearing Strength. G_{IC} : Initial fracture toughness G_{IC} .

5. 石墨烯微片/環氧樹脂/碳纖維複合材料積層板型態學分析

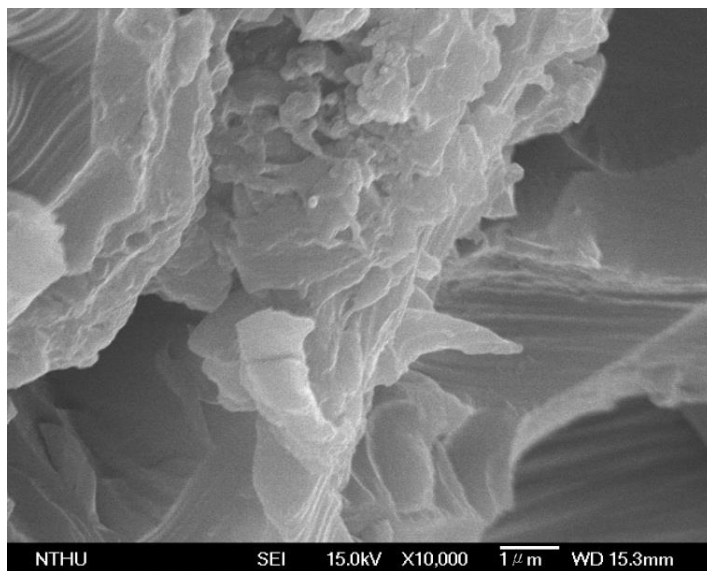
圖 43 (a) 為添加 0.75 wt% 石墨烯微片之碳纖維積層板破壞斷面分析圖。在 2000 倍的低倍率下，我們已經可以看出碳纖維與樹脂間有許多石墨烯微片充斥其中；圖 43 (b) 中可看出石墨烯微片附著於碳纖維之上。由於本章所使用之石墨烯微片本身並無經過任何改質，因此我們推測石墨烯微片可能是因為凡得瓦爾力的吸引而附著於碳纖維之上，也因此貢獻了少許對碳纖維複材積層板的補強性質。此外，添加石墨烯微片於碳纖維複合材料積層板中，會因石墨烯微片的二維幾何形狀和其表面綹摺等，由圖 43 (c) 可看到纖維與樹脂間有石墨烯微片明顯嵌入於其中，如此一來，石墨烯微片可增加纖維與樹脂間的界面摩擦力，也可將應力藉由石墨烯微片的二維形狀在層與層間傳遞於各個部位而分散掉負載作用之能量，降低其破壞，甚至可造成裂紋的偏轉，增強整體機械特性。



(a)



(b)



(c)

圖 43、石墨烯微片/環氧樹脂/碳纖維複材積層板破壞面觀察
(a)×2000; (b) ×5,000; (c) ×10,000.

6. 石墨烯微片量對環氧樹脂/碳纖維複材積層板熱傳導係數之影響

本計畫研究目標為探討添加石墨烯微片（GNPs）還氧數脂/碳纖維複合材料之熱傳導係數，藉此來探討其導熱特性。目前業界量產中的預浸材數脂含有率（Resin content, RC%），大致為 30% 上下，這也是目前輪圈產品所使用的 RC% 值。因此，本研究為了可將計畫成果成功技轉給業界，特別針對三種不同 RC%（28、30、33%）另外加入三種較高比例之石墨烯微片（5、10、15 wt%），來製備纖維預浸材後，再進一步製成碳纖維複材積層板來探討其熱傳導係數。

下表 6 與圖 44~45 為三個不同比例 RC% 分別添加 5、10、15 wt% 石墨烯微片之碳纖維複材積層板的熱傳導係數測試數據。在本實驗中，由於想精確測得預浸材 RC%，避免因 RC% 操作不精確而造成導熱測試誤差，因此我們先以手工塗佈法將填充石墨烯微片之環氧樹脂含浸在 3K 碳纖維布上。此外，我們也將測試一支以滾筒含浸機纏繞之 UD 預浸材（RC 38%），其熱傳導係數。

經測試後發現，熱傳導係數隨石墨烯微片含量增加而增加。而原本預估在相同石墨烯微片添加比例下，導熱係數應該隨 RC% 減少而提升。不過特別的是，測試結果卻呈現相反的情況，反而是 RC 33% 在相同石墨烯微片添加量下，其熱傳導係數最高，而 RC 38% 反而導熱係數最差。探究其因應該是若樹脂含量太少則石墨烯微片無法在纖維與樹脂間形成一較佳的導熱通道，但樹脂量太多，則石墨烯微片又無法均勻分散於樹脂間，也造成導熱通道受到阻礙。因此由本研究之測試發現，RC 33% 之纖維預浸材所製備之碳纖維積層版，其導熱度最佳。

表 6、不同樹脂含有率對石墨烯微片/碳纖維積層版熱傳導之影響

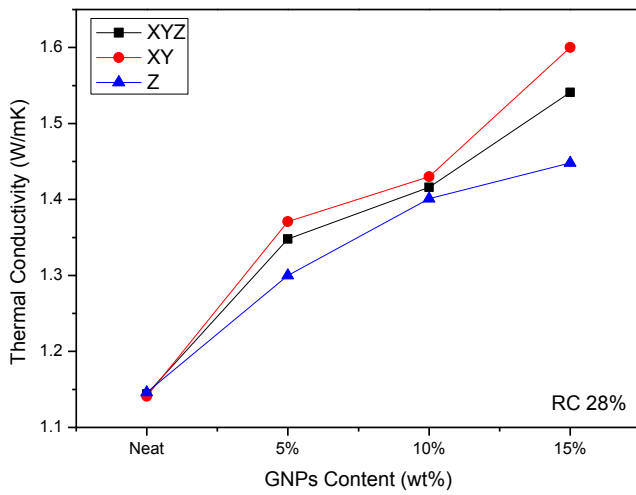
	RC	XY	Z	XYZ
Neat	28%	1.141	1.146	1.144
	30%	1.301	1.315	1.307
	33%	1.140	1.094	1.120
5%	28%	1.371	1.300	1.348
	30%	1.405	1.354	1.383
	33%	1.461	1.446	1.455
	38% (UD)	1.126	1.120	1.162
10%	28%	1.430	1.401	1.416
	30%	1.570	1.532	1.541
	33%	1.708	1.648	1.663
15%	28%	1.600	1.548	1.581
	30%	1.740	1.673	1.712

33%

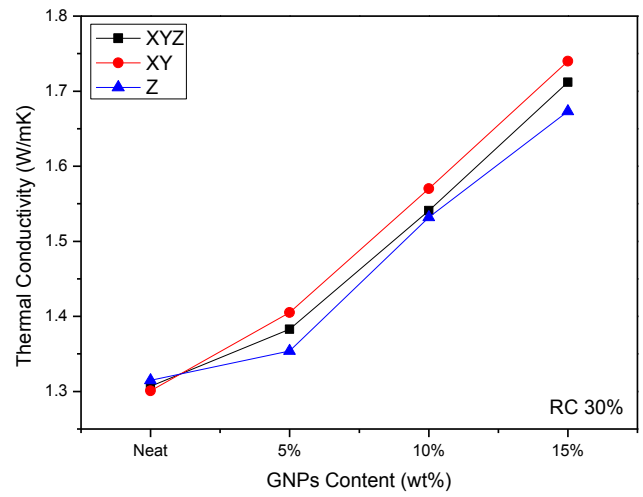
1.924

1.773

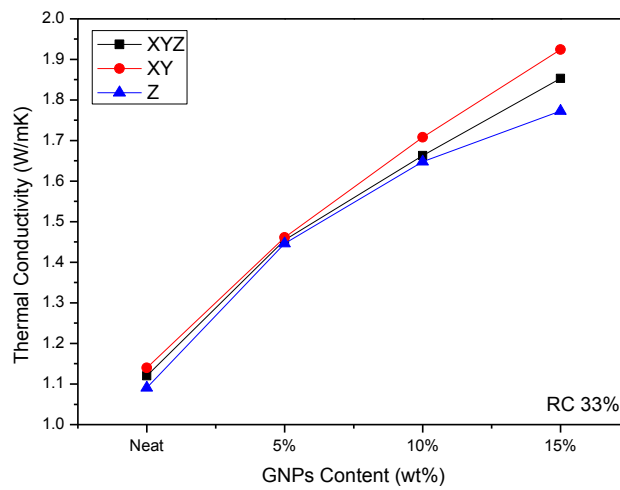
1.853



(a)



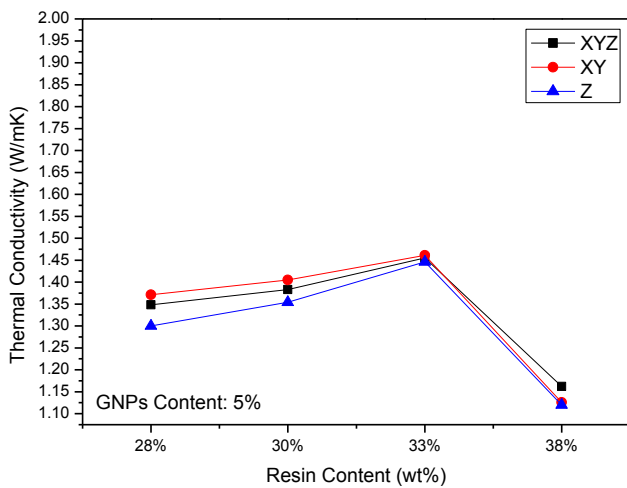
(b)



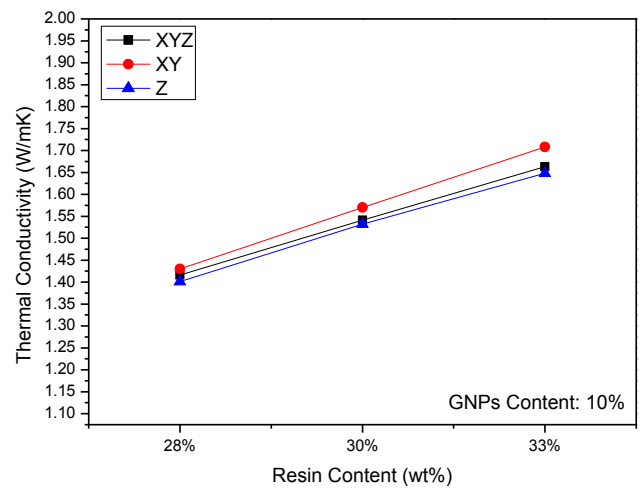
(c)

圖 44、不同石墨烯微片添加量對不同 RC%碳纖維積層版熱傳導之影響。

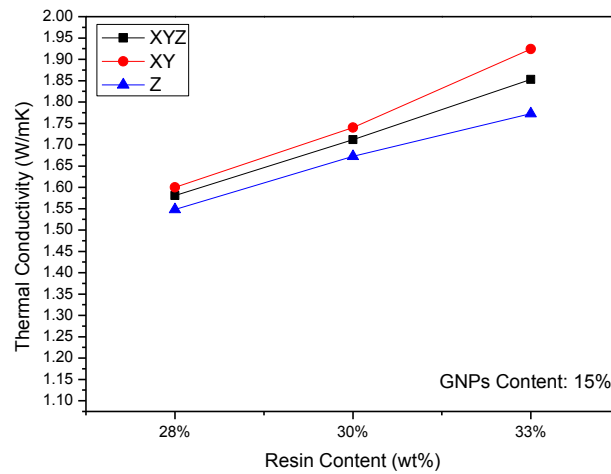
(a) RC 28% ; (b) RC 30% ; (c) RC 33%。



(a)



(b)



(c)

圖 45、不同樹脂含有率對石墨烯微片/碳纖維積層板熱傳導之影響。

(a) 5 wt% ; (b) 10 wt% ; (c) 15 wt%。

五、結論

自 2004 年石墨烯首度面世以來，其各種優異特性即不斷被研究。本研究所採用的石墨烯厚度約為 5~15nm，其石墨層數高達 15~40 層左右，因此稱之為「石墨烯微片」(Graphene Nanoplatelets, GNPs)。

本研究將石墨烯微片加入環氧樹脂中來製備石墨烯微片/環氧樹脂奈米複合材料，再進一步將其與碳纖維織物含浸成預浸材來製備石墨烯微片/環氧樹脂/碳纖維複合材料積層板後，並分別就樹脂複合材料以及碳纖維複材積層板來探討其各項特性，希望能藉由各種性質的探討來找出石墨烯微片對環氧樹脂及其碳纖維複材的補強行為。

經由實驗結果得知，石墨烯微片對環氧樹脂機械性質方面確有明顯的補強特性。不論在拉伸、撓曲以及衝擊性質方面，均有明顯提升。其中又以奈米複材的抗衝擊性之改善尤為優異，在石墨烯微片添加量為 0.25 wt%時，其抗衝擊性相較於純樹脂增加 153%。

而當石墨烯微片加入環氧樹脂/碳纖維複材中，對於複合材料積層板的層間剪強度 (ILSS) 亦有提升，其趨勢如同環氧樹脂奈米複材，以 0.25 wt%添加量之物性表現較佳。

在破壞韌性方面，石墨烯微片對碳纖維複材積層板亦有極為優異的補強表現，如同撓曲模數，碳纖維複材積層板的 G_{IC} 隨石墨烯微片增加而有明顯改善，其提升比例高達 81.7%，這是由於石墨烯微片在積層板中所造成的裂縫轉折 (Crack deflection) 作用所導致。

在本研究中，我們針對石墨烯微片補強環氧樹脂及其碳纖維複材積層板提出補強模型如下圖 46、圖 47 所示。當複材受到外力時，石墨烯微片/環氧樹脂奈米複材受到外力作用時，石墨烯分子

間的碳-碳共價鍵適時產生作用，因此可產生相當明顯之應力分散作用，故奈米複材之機械性質提升相當顯著。此外，當複材產生裂縫時，石墨烯微片亦會限制裂縫成長而避免複材產生進一步破壞，因此複材的抗衝擊性如此優越。

1987 年 Talreja 提出了複合材料機械性質相關探討，在文中並說明複合材料主要之五大破壞機制。分別為基材裂縫產生 (Matrix Cracking)、界面剝離 (Interfacial Debonding)、脫層 (Delamination)、纖維斷裂 (Fiber Breaking)、材料破壞 (Fracture)。在環氧樹脂/碳纖維複合材料積層板中常會因為樹脂與纖維間界面強度不足而導致界面剝離甚至是脫層之現象，因此在本研究中利用石墨烯微片做為材料之補強材，因為它的高長徑比與奈米級維度之優點，可將基材與纖維材之間的界面摩擦力大幅提升，並抑制裂縫增長及減少脫層現象。

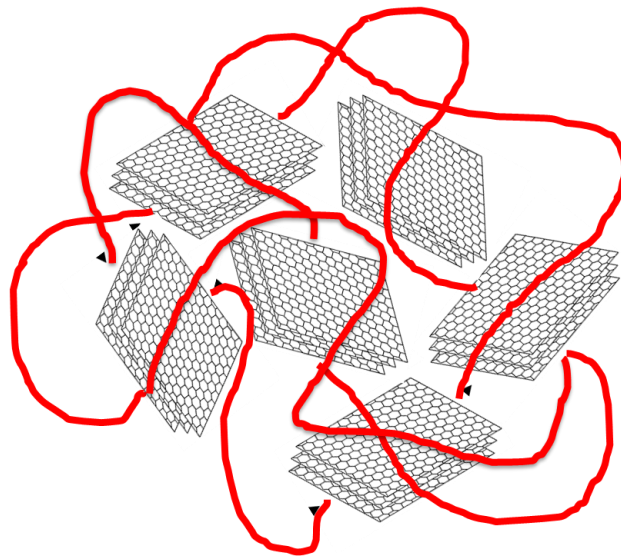


圖 46、 石墨烯微片補強環氧樹脂

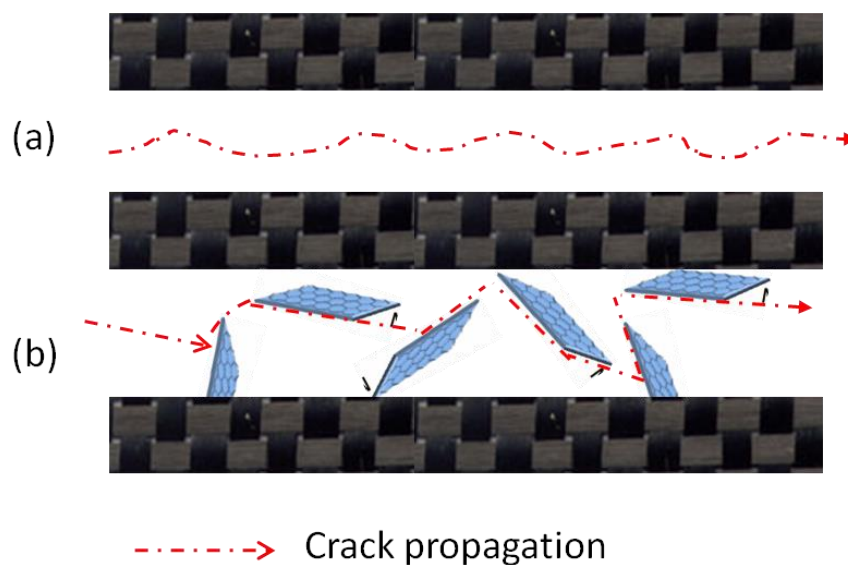


圖 47、碳纖維複材積層板之裂縫成長情形。

(a) 純樹脂/碳纖維複材積層板；(b) 石墨烯微片補強環氧樹脂/碳纖維複材積層板。

參考文獻

1. 徐國財、張立德，”納米複合材料”，化學工業出版社，1，206，2002。
2. 許明發、郭文雄，”複合材料”，高立圖書有限公司，3，2000。
3. 洪偉修，“世界上最薄的材料--石墨烯”，康熹化學報報. 康熹文化事業股份有限公司.11、2009。
4. Lee, C. et al, “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene”, *Science*, Vol. 321, no. 5887, pp. 385-388, 2008.
5. A. K. Geim, “Graphene: Status and Prospects”, *Science*, Vol. 324, no. 5934, pp. 1530-1534, 2009.
6. 張立德、牟季美，”納米材料和納米結構”，科學出版社，1，2001。
7. Y. Kojima. “Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid”, *Journal of Materials Research*, Vol. 8, no. 5, pp. 1185-1190, 1993.
8. 馬振基等，“奈米材料科技原理與應用”，全華科技圖書股份有限公司，2004。
9. H. S. Nalwa, “Handbook of Orgainc-inorganic Hybrid material and Nanocomposites”, *American Scientific Publishers*, 2002.
10. http://www.science.doe.gov/bes/scale_of_things.html. website,
11. 日本化學會，“無機有機Nano 複合物質”，學會出版Center, 1999。
12. 林進益，“溶膠-凝膠/有機-無機混成高分子材料發展趨勢” 化工資訊，6，1999。
13. 作花濟夫，“Sol-Gel 法之科學”，Agune 承風社，1988。
14. E. J. Guth, “Theory of Filler Reinforcement,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 16, no. 1, pp. 20-25, 1944.
15. J.C. Halpin, “Stiffness and expansion estimates for oriented short fiber composites”, *Journal of Composite Materials*, Vol.3, pp.732-734, 1969.
16. A.K. Geim & K.S. Novoselov, “The Rise of Graphene”, *Nature Materials*, Vol. 6, pp.183-191, 2007.
17. K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebinger, P. Kim, A.K. Geim, “Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene”, *Science*, Vol. 315 no. 5817, p. 1379, 2007.
18. Mohammad A. Rafiee, Javad Rafiee, Zhou Wang, Huaihe Song, Zhong-Zhen Yu, Nikhil Koratkar, “Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content”, *ACS NANO*, Vol. 3, no.12, pp. 3884-3890, 2009.
19. T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich, D.A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R.D. Piner, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, S.T. Nguyen, I.A. Aksay, R.K. Prud’homme, L.C. Brinson, “Functionalized Graphene Sheets for Polymer Nanocomposites”, *Nature nanotechnology*, Vol. 3, no. 6, pp. 327-331, 2008.
20. I. Zaman, T. T. Phan, H. C. Kuan, Q. Meng, L. T. Bao La, L. Luong, O. Youssf and J. Ma, “Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength”, *Polymer*, vol. 52, no. 7, pp. 1603-1611, 2011.
21. J. Qiu and S. Wang, “Enhancing polymer performance through graphene sheets”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 119, no. 6, pp. 3670-3674, 2011.
22. S. Biswas, H. Fukushima and L. T. Drzal, “Mechanical and electrical property enhancement in exfoliated graphene nanoplatelet/liquid crystalline polymer nanocomposites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, no. 4, pp. 371-375, 2011.

23. D. R. Bortz, E. G. Heras and I. M. Gullon, "Impressive Fatigue Life and Fracture Toughness Improvements in Graphene Oxide/Epoxy Composites", *Macromolecules*, Vol. 45, no. 1, pp. 238–245, 2012.
24. V. Eswaraiyah, V. Sankarnarayanan, Ashish Kumar Mishra, S. Ramaprabhu, "Electromagnetic interference (EMI) shielding of carbon nanostructured films", *International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (ICCCE 2010)*, pp. 150-152, 2010.
25. Jial jie Liang, Yan Wang, Yi Huang, Yan feng Ma, Zun feng Liu, Jin ming Cai, Chen dong Zhang, Hong jun Gao, Yong Sheng Chen, "Electromagnetic Interference Shielding of Graphene/Epoxy Composites", *Carbon*, Vol. 47, no. 3, pp. 922-925, 2009.
26. Sajini vadukumpully, Jinu Paul, Narahari Mahanta, Suresh Valiyaveetil, "Flexible Conductive Graphene/Poly(vinyl chloride) Composite Thin Films with High Mechanical Strength and Thermal Stability", *Carbon*, Vol. 49, no. 1, pp. 198-205, 2011.
27. Kai Zhang, Li Li Zhang, X. S. Zhao, Jishan Wu, "Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes", *Chemistry of Materials*, Vol. 22, no. 4, pp. 1392-1401, 2010.
28. Hailiang Wang, Joshua Tucker Robinson, Xiaolin Li, Hongjie Dai, "Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, no. 29, pp. 9910-9911, 2009.
29. Hyunwoo Kim, Yutaka Miura, Christopher W. Macosko, "Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity", *Chemistry of Materials*, Vol. 22, no. 11, pp. 3441-3450, 2010.
30. Ratnesh Pandey, Kalpana Awasthi, R.S. Tiwari, O.N. Srivastava, "Investigations on Synthesis and Characterization of Functionalized Graphene Sheets-Polyacrylamide Composites", *Mesoscale and Nanoscale Physics*, Vol. 04, 2010.
31. R. Talreja, "Fatigue of composite materials", Pennsylvania U.S.A. Technomic, 1987.
32. P. Paris and F. Erdogan, "A critical analysis of crack propagation laws", *Journal of Basic Engineering*, Vol. 85, pp. 528-533, 1963.
33. M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z. Z. Yu and N. Koratkar, "Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content", *ACS Nano*, Vol. 3, no. 12, pp. 3884-3890, 2009.
34. Yang S. Y., Lin W. N., Huang Y. L., Tien H. W., Wang J. Y., Ma C. C.M., Li S. M., Wang Y. S., "Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites", *Carbon*, Vol. 49, no.3, pp. 793–803, 2011.
35. Yavari F., Chen L., Zandiatashbar A., Yu Z., Koratkar N., "Synergy Derived by Combining Graphene and Carbon Nanotubes as Nanofillers in Composites", *Journal of nanoscience and nanotechnology*, Vol. 12, no.4, pp. 3165–3169, 2012.
36. Li W., Dichiara A., Bai J., "Carbon nanotube–graphene nanoplatelet hybrids as high-performance multifunctional reinforcements in epoxy composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 74, pp. 221-227, 2013.
37. Yu L., Park J. S., Lim Y.S., Lee C. S., "Carbon hybrid fillers composed of carbon nanotubes directly grown on graphene nanoplatelets for effective thermal conductivity in epoxy composites," *Nanotechnology*, Vol. 24, pp. 155604 -155610, 2013.
38. Rangari V. K., Hassan T. A., Mayo Q., Shaik J., "Size reduction of WO₃ nanoparticles by ultrasound irradiation and its applications in structural nanocomposites", *Composites Science and Technology*, Vol.

- 69, no.14, pp.2293-2300, 2009.
39. Rodgers R. M., Mahfuz H., Rangari V. K., Chisholm N., Shaik J., “Infusion of SiC Nanoparticles Into SC-15 Epoxy: An Investigation of Thermal and Mechanical Response”, *Macromolecular Materials and Engineering*. Vol. 290, no.5, pp.423-429, 2005.
 40. Ashton J., Halpin J.C. Petit P.H., Primer on composite materials: analysis. Connecticut: Techno Stamford, 1969.
 41. Mori T., Tanaka K., “Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions,” *Acta Metallurgica*, Vol. 21, no.5, pp.571–574, 1973.
 42. Gao X.L., Li K., “A shear-lag model for carbon nanotube reinforced polymer composites”, *International Journal of Solids and Structures*. Vol. 42, no.5-6, pp.1649–1667, 2005.
 43. Cox H., “The elasticity and strength of paper and other fibrous materials”, *British Journal of Applied Physics*, Vol. 3, pp. 72-76.
 44. Weon J.I., “Mechanical and thermal behavior of polyamide-6/clay nanocomposite using continuum-based micromechanical modeling”, *Macromolecular Research*, Vol. 17, no.10, pp.797–806, 2009.
 45. Chatterjee S., Nafezarefi F., Tai N.H., Schlagenhauf L., “Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites”, *Carbon*, Vol. 50, no.15, pp.5380-5386, 2012.
 46. Choi Y.K., Sugimoto K., Song S.M., Gotoh Y., Ohkoshi Y., Endo M., “Mechanical and physical properties of epoxy composites reinforced by vapor grown carbon nanofibers”, *Carbon*. Vol. 43, no.10, pp. 2199–2208, 2005.
 47. Yuanxin Z., Farhana P., Lance L., Shaik J., “Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy”, *Materials Science and Engineering: A* Vol. 452–453, pp.657–664, 2007.
 48. Yuanxin Z., Farhana P., Lance L., Shaik J., “Fabrication and characterization of carbon/epoxy composites mixed with multi-walled carbon nanotubes”, *Materials Science and Engineering: A*, Vol.475, pp.157-165, 2008.
 49. 呂彥梅，唐華傑，侯馨。1999。剛性增韌材料。塑膠科技。1:23。
 50. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., “High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite”, *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, no.9, pp. 563-568, 2008.
 51. LI X., ZHANG G., “Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films”, *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, no.9, pp.538-542, 2008.
 52. Wetzel B, Rosso P, Haupert F, Friedrich K., “Epoxy nanocomposites-fracture and toughening mechanisms”, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 73, no.16, pp. 2375–98, 2006.
 53. Kinloch A, Maxwell D, Young R., “The fracture of hybrid-particulate composites. *Journal of Materials Science*, Vol. 20, no.11, pp.4169–84, 1985.
 54. Evans A., “The strength of brittle materials containing second phase dispersions”, *Philosophical Magazine*, Vol. 26, no.6, pp.1327–44. 1972.
 55. Green D, Nicholson P, Embury J., “Fracture of a brittle particulate composite”, *Journal of Materials Science*, Vol. 14, no.6, pp.1413–20, 1979.
 56. Lange F., “The interaction of a crack front with a second-phase dispersion”, *Philosophical Magazine*, Vol. 26, pp.983–992, 1970.
 57. Kinloch A, Taylor A., “The toughening of cyanate–ester polymers: part I physical modification using

- particles, fibres and woven-mats”, *Journal of Materials Science*, Vol. 37, no.3, pp.433–60, 2002.
58. Kawaguchi T, Pearson R., “The effect of particle–matrix adhesion on the mechanical behavior of glass filled epoxies. Part 2. A study on fracture toughness”, *Polymer*. Vol. 44, no.15, pp.4239–4247. 2003.
59. Lee J, Yee A., “Fracture of glass bead/epoxy composites: on micro-mechanical deformations”, *Polymer*, Vol. 41, no.23, pp.8363–8373, 2000.
60. Faber K, Evans A., “Crack deflection processes—II. Experiment”, *Acta Metallurgica*, Vol. 31, no.4, pp.577–84, 1983.
61. Daniel R. Bortz, Cesar Merino, Ignacio Martin-Gullon., “Carbon nanofibers enhance the fracture toughness and fatigue performance of a structural epoxy system”, *Composites Science and Technology*, Vol.71, pp.31-38, 2011.

科技部補助專題研究計畫出席國際學術會議心得報告

日期：105 年 6 月 25 日

計畫編號	MOST 104-2221-E-157 -009 -		
計畫名稱	奈米碳材補強環氧樹脂/碳纖維複合材料製備及其界面行為之研究		
出國人員 姓名	沈銘原	服務機構 及職稱	中華科技大學航空機械系 助理教授
會議時間	106 年 6 月 26 日至 106 年 6 月 30 日	會議地點	德國慕尼黑
會議名稱	(中文) 第十七屆歐洲複合材料研討會 (英文) 17th European Conference on Composite Materials (ECCM 2016)		
發表題目	(中文) 改質石墨烯微片補強環氧樹脂奈米複合材料機械性質之研究 (英文) MECHANICAL PROPERTIES OF MODIFIED GRAPHENE NANOPLATELETS REINFORCED EPOXY NANOCOMPOSITES		

一、參加會議經過

非常感謝科技部專題研究計畫的經費補助，使得本次研討會之行圓滿順利。本次研討會舉辦時間為 105 年 6 月 26 日至 105 年 6 月 30 日，基於做好各項準備的自我要求以及時差控制，本人提前於 105 年 6 月 24 日搭乘德國漢莎航空赴德國班機，由桃園機場出發，到香港轉機至德國慕尼黑國際機場，並從慕尼黑機場搭乘大眾運輸工具至下榻旅館 (Ramada Hotel & Conference Center München Messe)，也是研討會的舉辦地點正對面，此地點有助於直接前往研討會地點報到。

經過短暫休息與調整時差後，於 6 月 25 日一早即提前至會議地點報到與註冊，

研討會的會場就是下榻飯店正對面，Internationales Congress Center München。

會議共舉辦五天，本人與交通大學蔡佳霖教授、清華大學馬振基教授以及弘光科大江金龍教授等知名學者一同前往參加（附件一照片）。在會議期間，本人論文接受為壁報發表，發表期間與多國學者進行討論，雙方均受益良多(論文發表照片二)。整個研討會的進行，雖然有來自多國複合材料學界發表論文研究，但是會議中所發表的研究成果以及與會期間熱烈討論讓我印象深刻，而且本人在壁報發表期間之餘，也前往各場次聆聽以及與各國學者交流（附件三）。

研討會結束後（6/30），本人於旅館休息後，並將研討會所研討之論文進行吸收與歸納整理後，於隔天7月1日搭乘大眾運輸工作前往機場，依計畫搭乘漢莎航空班機返抵國門。

二、與會心得

這次前往德國所參加之「17th European Conference on Composite Materials (ECCM 2016)」研討會，仍獲得許多可貴體驗，也幸運地有些額外的收穫。除了是首次到德國慕尼黑出席國際研討會，對德國人、地、物均留下極深刻印象；另一方面，因為地緣關係，此次研討會的與會者多半為歐美國家學者，亞洲國家的參與者反而成為少數者，因此參加本研討會對歐美國家的專家學者之研究領域與內涵，有極佳機會更進一步認知。

當然，本次研討會所發表之論文雖主要為複合材料領域，但相關領域包含機械、化工、生物等相當多元。另外，除了論文發表與學術交流，也趕到國外參加研討會的機會，順道體驗瞭解所在地的一些風土民情。德國人民相當和善，以英文交流大致上沒有太大問題，且街道相當乾淨整潔。德國有一特點，假日除了餐廳外，幾乎

所有的商店都沒有開門，因此假日在德國街上漫遊，倒是可以體驗一下當地的街景與建築特色。

三、發表論文全文或摘要

MECHANICAL PROPERTIES OF MODIFIED GRAPHENE NANOPATELETS REINFORCED EPOXY NANOCOMPOSITES

Chin-Lung Chiang¹, Wei Jen Chen², Yi Luen Li², Ming-Chuen Yip³, Ming-Yuan Shen^{2*}

¹*Department of Safety, Health and Environmental Engineering, Hung Kuang University, Taichung, Taiwan. R.O.C.*

Email: dragon@sunrise.hk.edu.tw, Web Page: <https://www.hk.edu.tw>

²*Department of Aviation Mechanical Engineering, China University of Science and Technology, Hsinchu, Taiwan. R.O.C.*

Email: myshen@cc.hc.cust.edu.tw, Web Page: <http://http://www.cust.edu.tw/>

³*Lui Che Woo College, University of Macau, Macao*

Email: MCYip@umac.mo, Web Page: <http://www.umac.mo/>

Keywords: graphene nanoplatelets (GNPs), maleic acid (MA), GNPs/epoxy nanocomposite, mechanical properties

Abstract

Graphene nanoplatelets (GNPs) are a novel nanofillers including single or multilayers of a graphite plane which possesses exceptional functionalities, high mechanical strength (1 TPa in Young's modulus and 130GPa in ultimate strength), and chemical stability, for the following reasons: their abundance in nature and thus their cost effectiveness and their extremely high specific surface area, which carries high levels of transferring stress across interface and provides higher reinforcement than other carbon materials. Because of their high absolute strength, large surface area and cost effectiveness, graphene nanoplatelets (GNPs) have high potential for improving the material properties of polymer based composites. In this study, the graphene nanoplatelets (GNPs) modified with maleic acid (MA) were used to reinforce epoxy resin to prepare the GNPs/epoxy nanocomposite and to investigate their mechanical properties. The mechanical properties of GNPs/epoxy nanocomposite, such as ultimate tensile properties and impact strength were investigated. Significant improvement in the mechanical properties of nanocomposites containing different proportions of GNPs were increased over that of neat epoxy resin. The fracture surfaces of the neat epoxy composites (without adding GNPs) and the GNPs/epoxy nanocomposites were comparatively examined using Scanning electron microscope (SEM). The images showed that nanofillers exhibited higher solubility and compatibility in epoxy matrix. Therefore, embedding GNPs can restrain crevice growth in the GNPs/epoxy nanocomposites and prevent the expansion of these cracks.

1. Introduction

Graphene nanoplatelets (GNPs) are platelet-like graphite nanocrystals with multi-graphene layers. In general, a high contact area between polymer and nanofiller maximizes stress transfer from polymer matrix to nanofillers. Therefore, GNPs can be expected to exhibit better reinforcement than CNTs in polymer composites, due to their ultrahigh aspect ratio (600–10,000) [1-5], and higher surface constant area. The GNPs planar structure provides a 2-D path for phonon transport, and the ultrahigh surface area allows a large surface contact area with polymer resulting in enhancement of the composite thermal conductivity [6-8]. However, the large surface area between GNPs what is NGP planar nano-sheets results in large Van der Waals forces and strong π - π interactions [9-11]. Thus, the performance of graphene-based polymer composites is limited by the aggregation and stacking of NGP sheets. Since the physicochemical properties of aggregated GNPs are similar to those of graphite with its relatively low specific surface area, the performances of GNPs will be suffer significantly reduced performance. This is an important issue if NGP potential as a polymer composite reinforcing materials is realized [12,13].

Epoxy is widely applied in advanced CFRP (carbon fiber reinforce plastic, CFRP) due to their good mechanical performance, process-ability, compatibility with most fibers, chemical resistance, wear resistance and low cost. However, these materials are relatively brittle, which is detrimental to the interlaminar properties between matrix and reinforcement. The addition of CNTs or GNPs to improve the interfacial strength of laminates has demonstrated. Besides, the great potential to increase the mechanical properties of thermoset resins and their fiber-reinforced composites as using CNTs and GNPs as fillers.

In this study, various amounts of Graphene nanoplatelets (GNPs) modified with maleic acid (MA) were uniformly dispersed in epoxy resin (i.e., 0, 0.25, 0.5, 1, and 1.5 wt%), and prepared the GNPs/epoxy nanocomposites. Mechanical properties of the nanocomposite, including ultimate tensile and impact strength were investigated.

Finally, The fracture surface of the specimen was investigated using scanning electron microscopy (SEM) to determine the dispersion of the GNPs in the nanocomposites.

2. Experimental

2.1. Preparation of GNPs/epoxy resin solution.

The unmodify graphene nanoplatelets, GNPs (Xiamen Knano Graphene Technology Co., Ltd, China) with a thickness of 5–25 nm were used for reinforcement in this study. The graphene nanoplatelets (GNPs) modified with maleic acid (MA) and the GNPs-MA/ Methyl ethyl ketone (MEK) solution was stirred for 10 minutes using a homogenizer. The solution was then vibrated by ultrasonication for 90 minutes to enable the GNPs to disperse uniformly throughout the Methyl ethyl ketone solution.

The GNPs/ MEK solution was mixed with epoxy resin (EPO-622TM Epoxy Resin, Epotech Composite Co., Ltd, Taiwan) for 90 minutes using a mechanical mixer and then vibrated by ultrasonication for 90 minutes to enable the GNPs to disperse uniformly throughout the epoxy solution. A schematic illustration of the fabrication of the GNPs/epoxy resin is shown in Fig.1(a).

2.2. Preparation of GNPs/epoxy nanocomposites.

The GNPs/epoxy resin solution was placed in a heating oven to expose at 83°C for three hours to evaporate all of the

solvent and then placed in a vacuum heating oven and vacuum pumping was performed for 5 minutes to eliminate air bubbles. The resin solution was poured into molds and then placed on a hot press machine to form the GNPs/epoxy nanocomposites (pressed at 1500 psi and 150°C for 30 minutes). The nanocomposites were then placed in a heating oven at 140°C for 3 hours to eliminate the internal stress (post-cure). The curing agent used in this research is dicyandiamide (DICY), mixing ratio of epoxy and curing agent was 18:2 (wt%). A schematic illustration of the fabrication of the GNPs/epoxy resin is shown in Fig. 1(b).

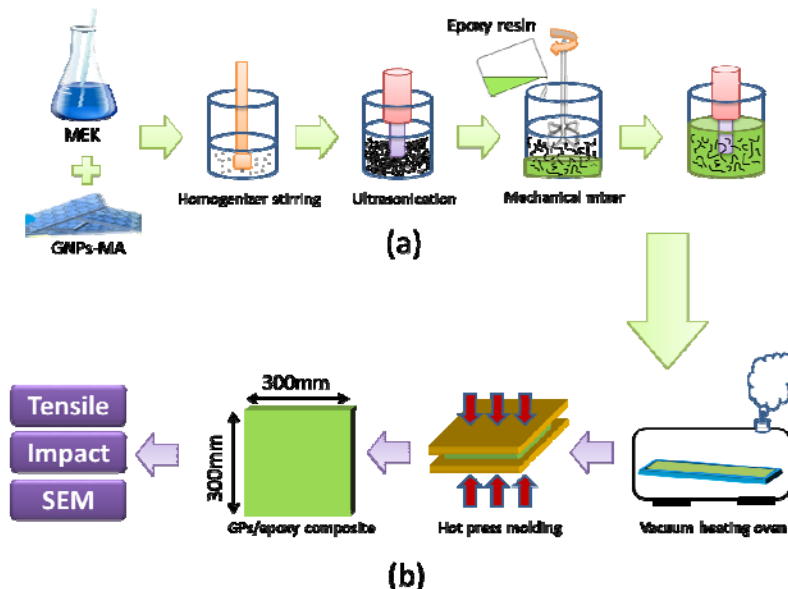


Figure 1. A schematic illustration of the fabrication of composites: (a) GNPs/epoxy resin solution; (b) GNPs/epoxy nanocomposites;

3. Results and discussion

3.1. Characterization of GNPs-MA

Figure 2 shows the reaction of maleic anhydride (MA) and the epoxide group. This confirmed that MA can react with epoxy resin and reinforcing the interfacial strength between carbon nanomaterials and the resin. The fourier transform infrared (FT-IR) spectra images were shown in Figures 3. FT-IR was utilized to characterize the modification of GNPs powders. The figures showed that the key absorption peak near 1,600–1,850 cm^{-1} was the $\text{C}=\text{O}$ functional group, a standard absorption peak of acid anhydrides; these results indicated the successful MA modification of GNPs.

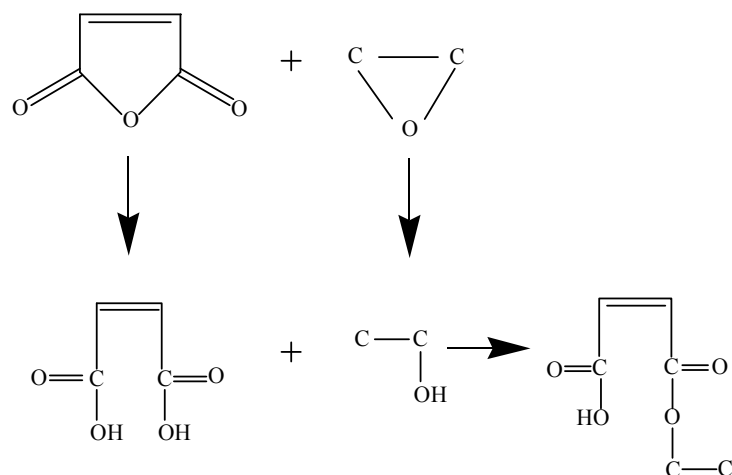


Figure 2. Reaction of maleic anhydride and epoxide group.

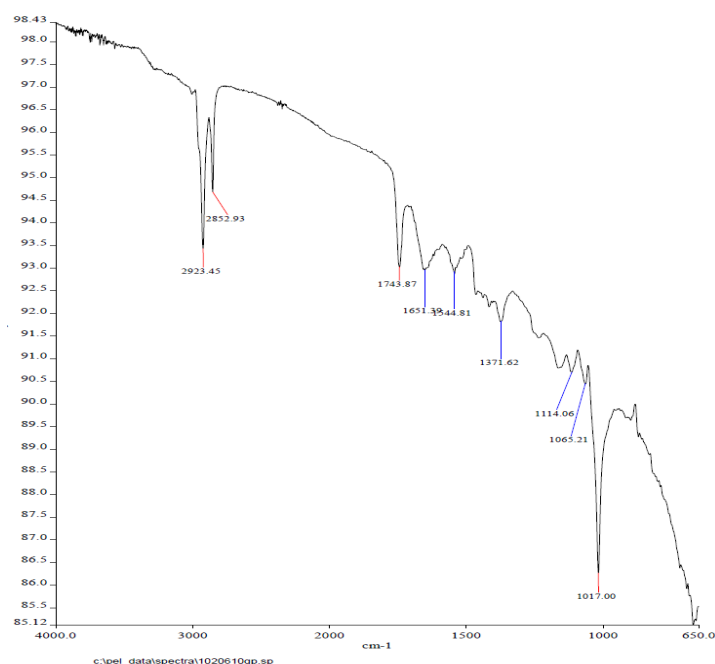


Figure 3. FT-IR spectra of GNPs-MA.

3.2. Tensile properties of GNPs/epoxy nanocomposites.

Figure 4 and Table 1 show the ultimate tensile strength and young's modulus of the nanocomposites without and with the four proportions of GNPs contents. The tensile strength and young's modulus of the nanocomposite with GNPs added at 0.25 wt% shows the best enhancement compared to the composite without any GNPs added. The strength begins to degrade at the 0.5 wt% GNPs loading.

The mobility of polymer chains was restricted because of the dispersion of nanofillers under low content. The high aspect ratio, high modulus, strength of nanofillers, and robust interfacial adhesion between the nanofillers and matrix also contributed to the reinforcement. However, the decrease in strength with high nanofiller content can be attributed to the following two effects: 1) non-uniform dispersion of the nanofillers in higher loading systems. Acoustic cavitation is one parameter for nanoparticle dispersion under low content. 2) Voids might also have decreased the strength. Choi et al. reported that few voids were produced during the fabrication process and that voids increased with higher nanoparticle content [14-16].

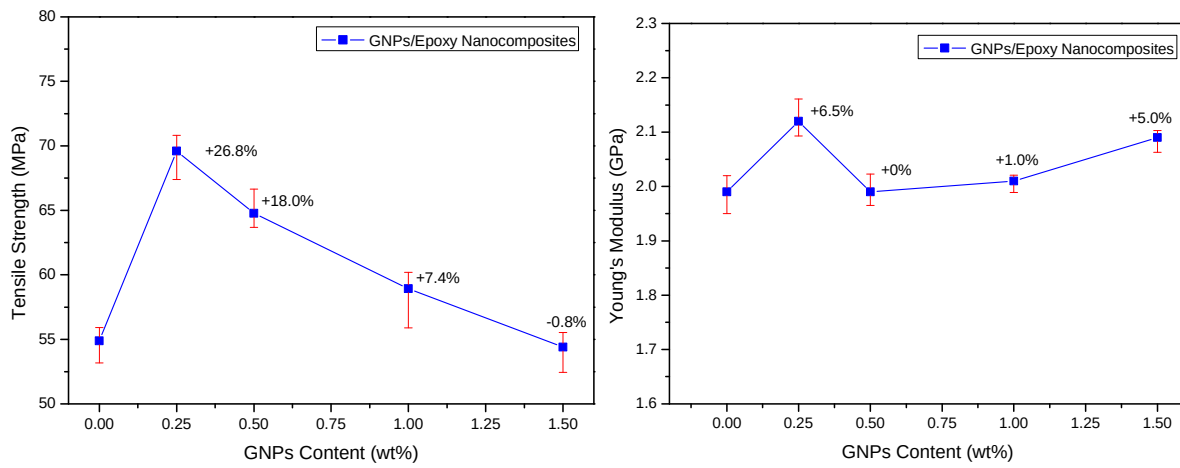


Figure 4. Tensile properties of GNPs/epoxy nanocomposites. (a) Tensile strength; (b) Young's modulus.

3.3. Impact Strength of GNPs/epoxy nanocomposites.

The results shown in Fig. 5 indicate that the impact test results for the GNPs/epoxy nanocomposites and indicate that the impact strength of neat epoxy resin cured without adding GNPs is approximately 61.8 J/m. When the GNPs added in an amount of 0.5 and 1.0 wt%, The impact strength of the GNPs/epoxy nanocomposites compared to neat epoxy resin were increased by 152.5 % and 121.1 %, respectively.

A comprehensive knowledge about the influence of nanoparticles on the micromechanics is required in order to explain the observed toughening effect of nanoparticles. The mechanisms of increasing the fracture toughness of polymers via the incorporation of particles have been extensively studied within the last three decades [17-20]. The application of microparticles (spherical or fibrous) exhibits the highest effect in brittle (e.g., thermosetting) matrix systems. Several theories have been developed to explain and understand the effects of particle-toughening and they are often in good agreement with experimental results. The most important micromechanical mechanisms leading to an increase in fracture toughness are (i) localized inelastic matrix deformation and void nucleation, (ii) particle/fibre debonding, (iii) crack deflection, (iv) crack pinning, (v) fibre pull-out, (vi) crack tip blunting (or crack tip deformation), and (vii) particle/fibre deformation or breaking at the crack tip.

In this study, GNPs reinforce epoxy resin and investigate their impact properties. Based on the aforementioned literature and experimental results, the crack growth suppression behavior in nanocomposite was primarily caused by the crack pinning and crack deflection of GNPs. When cracks begin to grow, the cracks in the nanocomposite deflect due to the interactions of GNPs, consequently suppressing crack growth effectively. This is the reason that the reinforcement effect of impact strength became increasingly noticeable as the carbon nanomaterial content increased.

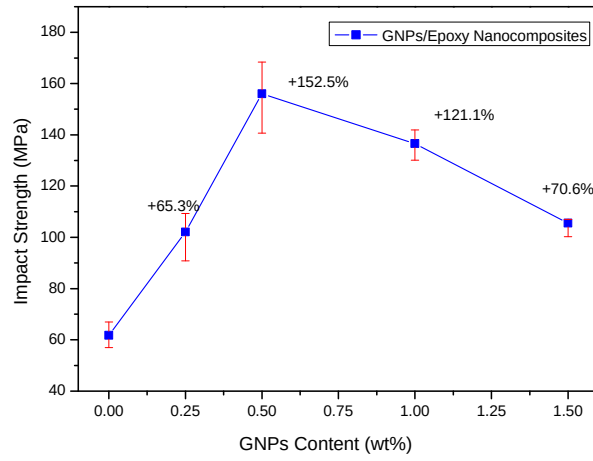
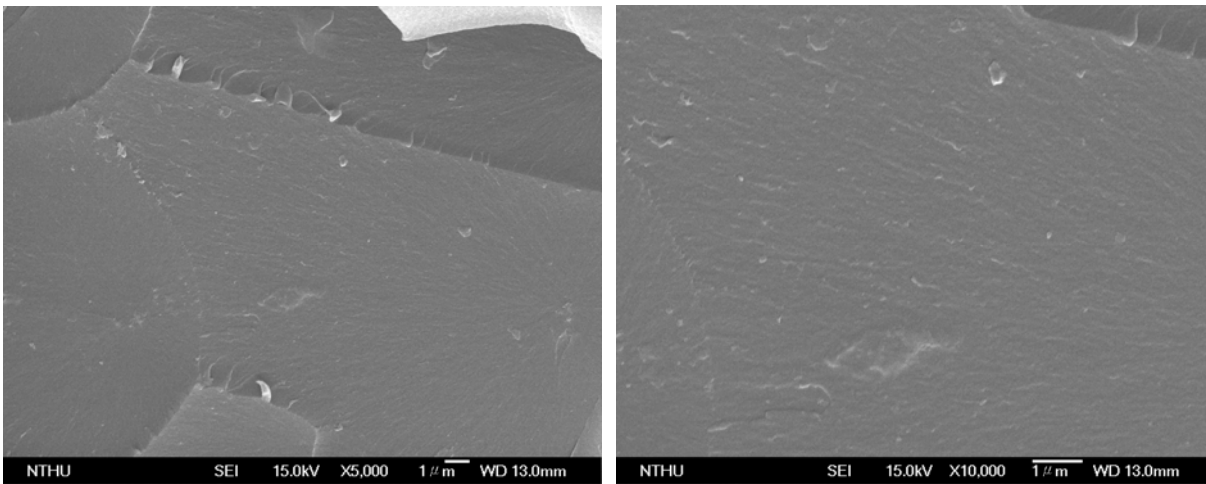


Figure 5. Impact strength of GNPs/epoxy nanocomposites.

3.4. Fracture surface of GNPs/epoxy nanocomposites.

The fracture surfaces of the neat epoxy composites (without adding GNPs) and the GNP/epoxy nanocomposites were comparatively examined using SEM. Neat epoxy resin composites exhibited a relatively smooth fracture surface, and the higher magnification SEM image in Figure 6 (a) and 6(b) indicates a smooth, mirror-like fracture surface representing the brittle failure of the unfilled epoxy.

As GNPs content increased to 0.25 wt%, considerable corrugation was found in the crevices among the matrix, as shown in Fig.7(a) and 7(b). GNPs cross-linked in the crevices in the corrugation area restrain creviced growth. The static mechanical properties can be enhanced because both the corrugation and GNPs increase the interfacial fraction between the GNPs and matrix.



(a)

(b)

Figure 6. Fracture surface of neat epoxy composites. (a) $\times 5,000$, (b) $\times 10,000$.



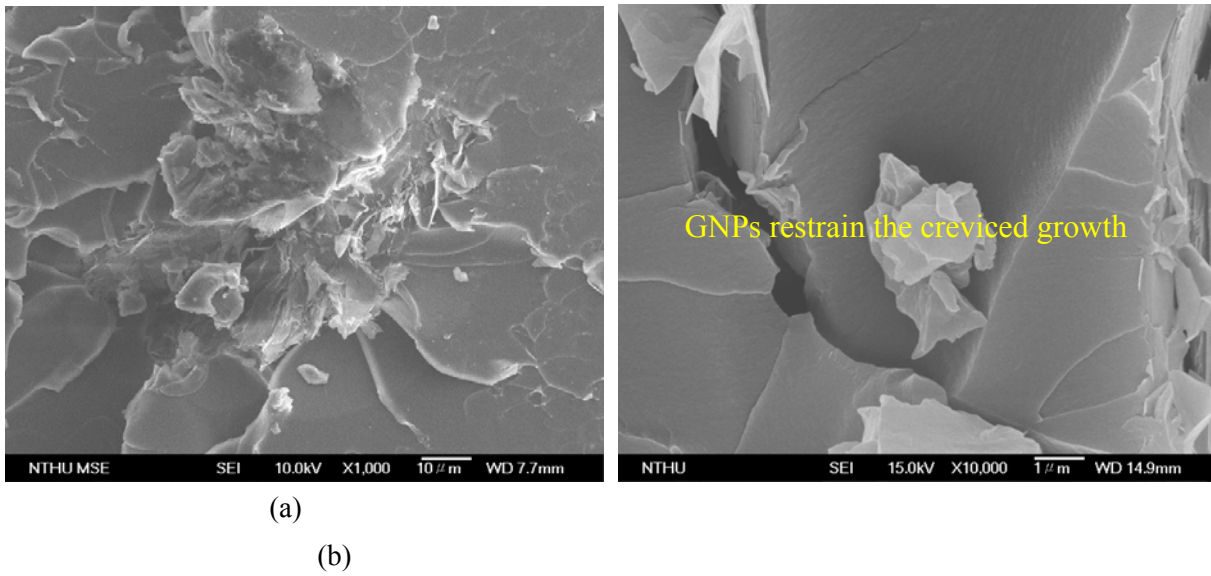


Figure 7. Fracture surface of the 0.25 wt% GNPs/epoxy nanocomposite. (a) $\times 1,000$, (b) $\times 10,000$.

Table 1. Mechanical properties of GNPs/epoxy nanocomposites

Test item (unit)	GNPs content (wt%)				
	0	0.25	0.5		
	1	1.5			
TS (MPa)	54.89	69.63	64.77	58.93	54.41
%Enhancement		(+26.8%)	(+18.0%)	(+7.4%)	(-0.8%)
YM (GPa)	1.99	2.12	1.99	2.01	2.09
%Enhancement		(+6.5%)	(+0%)	(+1%)	(+5%)
IS (J/m)	61.78	102.12	156.03	136.59	105.59
%Enhancement		(+65.3%)	(+152.5%)	(+121.1%)	(+70.6%)

※GNPs/epoxy nanocomposites, TS: Tensile Strength, YM: Young's Modulus, IS: Impact Strength.

3. Conclusions

The experimental results showed that the mechanical properties of GNPs/epoxy composites have optimal characteristics with reinforcement through GNPs addition; furthermore, the ultimate tensile strength, young's modulus and impact strength were all improved. Based on the experimental results, adding the present GNPs to the epoxy resin provides a considerable reinforcement effect.

When the concentration of GNPs was 0.25 wt%, the tensile properties provided the superior reinforcing effect compared with neat epoxy resin. A noticeable improvement was observed in the impact strength of the GNPs/epoxy nanocomposites. Based on the aforementioned literature and experimental results, the crack growth suppression behavior in nanocomposite was primarily caused by the crack pinning and crack deflection of GNPs.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Ministry of Science and Technology of Taiwan (National Science Council of Taiwan), for financially supporting this research under a Contract No. MOST-104-2221-E-157-009 and NSC 102-2221-E-241-003-MY3.

References

- [1] J. Li, J.K. Kim, Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets. *Composite Science and Technology*, 67:2114–2120, 2007.
- [2] W.G. Weng, G.H. Chen, D.J. Wu, W.L. Yan, HDPE/expanded graphite electrically conducting composite. *Composite Interfaces*, 11(2):131–143, 2004.
- [3] G.H. Chen, D.J. Wu, W.G. Weng, W.L. Yan, Preparation of polymer/graphite conducting nanocomposite by intercalation polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 82:2506–2513, 2001.
- [4] W. Zheng, S.C. Wong, Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites. *Composite Science and Technology*, 63:225–235, 2003.
- [5] X.M. Chen, J.W. Shen, W.Y. Huang, Novel electrically conductive polypropylene/graphite nanocomposites. *Journal of Materials Science Letters*, 21:213–214, 2002.
- [6] A. Yu, P. Ramesh, M.E. Itkis, E. Bekyarova, R.C. Haddon, Graphite nanoplatelet-epoxy composite thermal interface materials. *Journal of Physical Chemistry*, 111(21):7565–7569, 2007.
- [7] C. Lin, D.D.L. Chung, Graphite nanoplatelet pastes vs. carbon black pastes as thermal interface materials. *Carbon*, 47(1):295–305, 2009.
- [8] M.T. Hung, O. Choi, Y.S. Ju, H.T. Hahn, Heat conduction in graphite-nanoplatelet-reinforced polymer nanocomposites. *Applied Physics Letters*, 89:023117-1–023117-3, 2006.
- [9] Y. Si, E.T. Samulski, Exfoliated graphene separated by platinum nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 20(21):6792–6797, 2008.
- [10] Y. Si, E.T. Samulski, Synthesis of water soluble graphene. *Nano Letters*, 8(6):1679–1682, 2008.
- [11] D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3(2):101–105, 2008.
- [12] M.A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.Z. Yu, N. Koratkar, Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS Nano*, 3(12):3884–3990, 2009.
- [13] J. Li, M.L. Sham, J.K. Kim, G. Marom, Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites. *Composite Science and Technology*, 67(2):296–305, 2007.
- [14] Y.K. Choi, K. Sugimoto, S.M. Song, Y. Gotoh, Y. Ohkoshi, M. Endo, Mechanical and physical properties of epoxy composites reinforced by vapor grown carbon nanofibers. *Carbon*, 43(10) 2199–2208, 2005.
- [15] Z. Yuanxin, P. Farhana, L. Lance, J. Shaik, Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy. *Materials Science and Engineering A*, 452–453: 657–664, 2007.
- [16] Z. Yuanxin, P. Farhana, L. Lance, J. Shaik, Fabrication and characterization of carbon/epoxy composites mixed with multi-walled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering A*, 475:157–165, 2008.
- [17] A. C. Moloney, H.H. Kausch, T. Kaiser, and H. R. Beer, Parameters determining the strength and toughness of particulate filled epoxide resins. *Journal of Materials Science*, 22(2): 381–393, 1987.
- [18] S. Bandyopadhyay, Review of the microscopic and macroscopic aspects of fracture of unmodified and modified epoxy resins. *Materials Science and Engineering A*, 125(2): 157–184, 1990.
- [19] D. A. Norman and R. E. Robertson, Rigid-particle toughening of glassy polymers. *Polymer*, 44(8): 2351–2362, 2003.
- [20] B. Fiedler, F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, M. C. M. Nolte, and K. Schulte, Fundamental aspects of

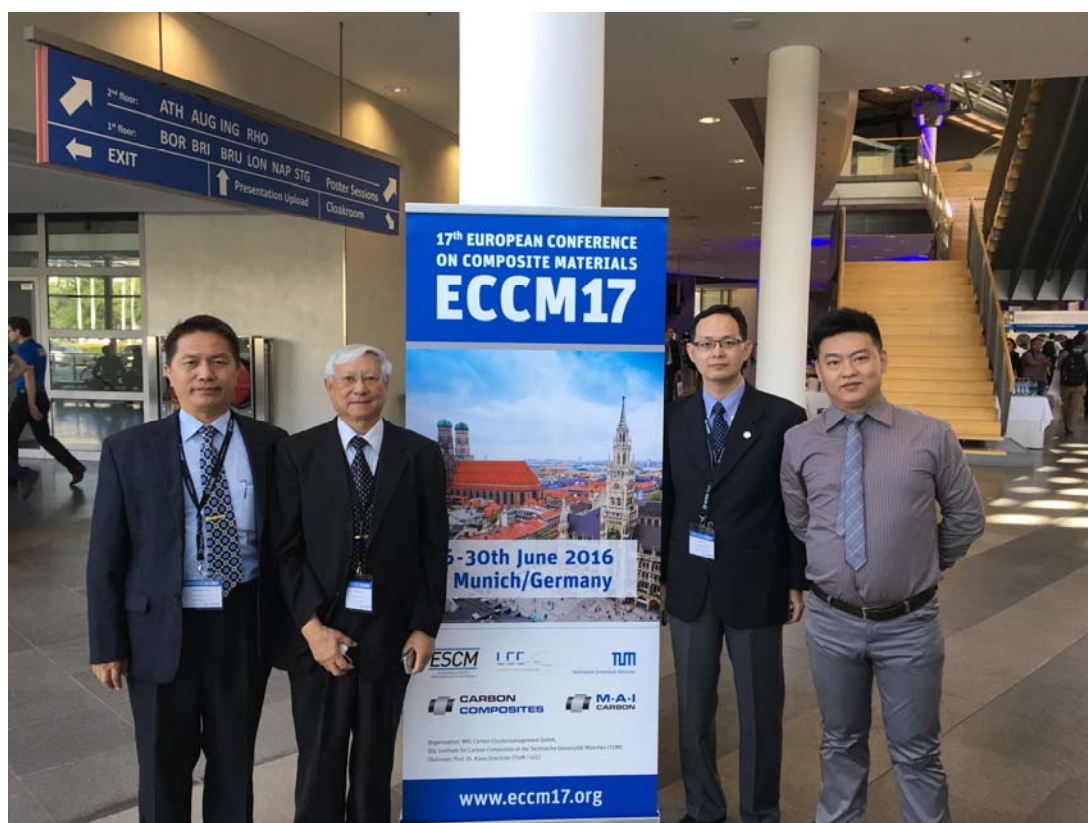
四、建議

出國看看總是讓人大開眼界，不走出去永遠不知道別人到底成長到甚麼地步，未來建議可以多參加歐美地區的國際研討會，深入瞭解歐美國家在學術上的水平以及研究方向，除了充實自己的研究內涵也可以與世界各國學者深入交流。

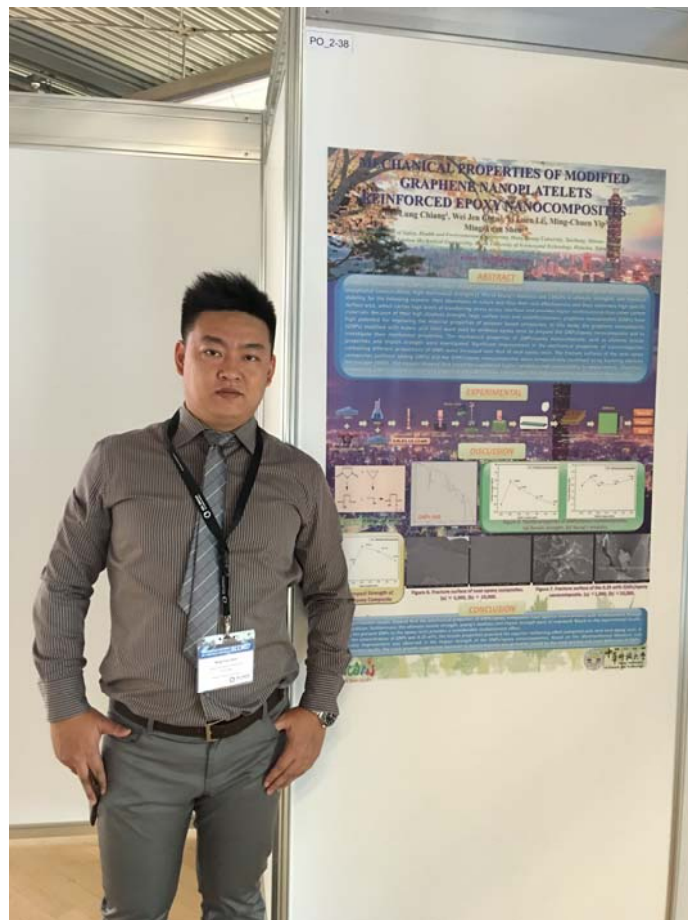
五、攜回資料名稱及內容

研討會議程手冊及相關論文資料。

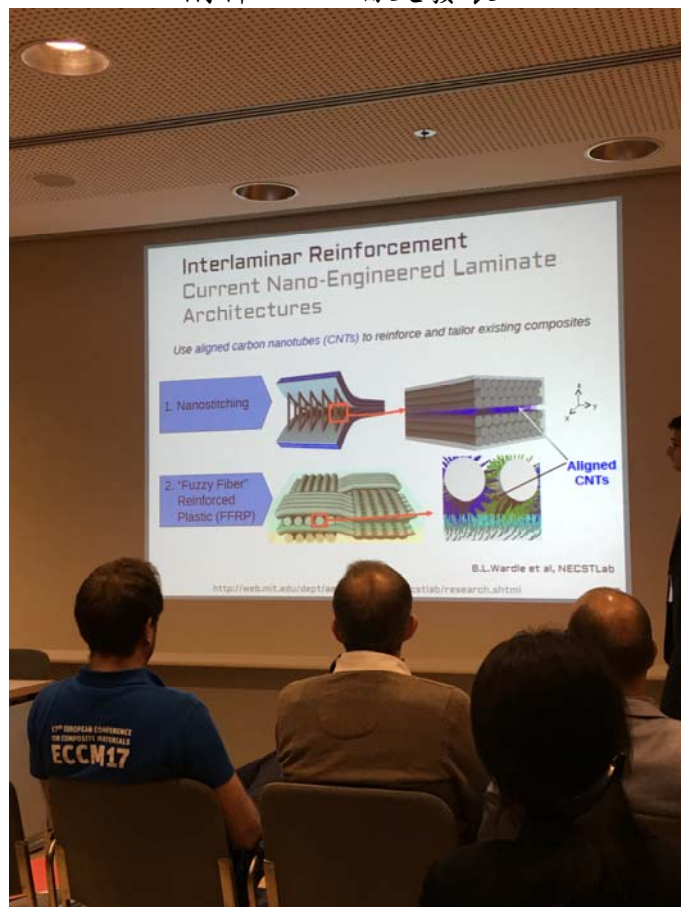
六、其他



附件一、與台灣學者一同參加研討會（左起：江金龍教授、馬振基教授、蔡佳霖教授、沈銘原助理教授）



附件二、論文發表



附件三、聆聽其他國家學者發表論文

科技部補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2016/10/20

科技部補助計畫	計畫名稱: 奈米碳材補強環氧樹脂/碳纖維複合材料製備及其界面行為之研究		
	計畫主持人: 沈銘原		
	計畫編號: 104-2221-E-157-009-		學門領域: 疲勞與損壞
研發成果名稱	(中文) 奈米碳材補強環氧樹脂/碳纖維複合材料製備及其界面行為之研究		
	(英文) A Study on Preparation and Interfacial Behavior of the Carbon Nanomaterials Reinforced Epoxy/Carbon Fiber Composites		
成果歸屬機構	中華學校財團法人中華科技大學	發明人 (創作人)	沈銘原
技術說明	(中文) 傳統纖維複合材料積層板乃由單層碳纖維結合樹脂所疊合而成，在纖維與樹脂之層間由於兩者特性不同而有「界面」的存在，因此容易產生脫層現象 (Delamination)。因此如何改善纖維與樹脂間的層間界面為一重要的研究方向。本計畫將藉由混合奈米材料的補強，預期在纖維與樹脂的界面間形成一「架橋」作用，如此一來可減少層與層的界面間因材料差異所造成的脫層行為。故本計畫重點在探討奈米碳材補強高分子基材及碳纖維積層板的製程及基礎特性 (熱電、機械)。 成功開發本技術後，將可應用於碳纖維複合材料產品，如自行車、航空零組件之輕量化而保持其優異的結構強度。		
	(英文) The conventional fiber composite laminate is formed by carbon fiber prepreg (resin impregnated fiber) laminating. There is an "interface" between the layers of the fibers and the resin because of the difference in properties between the layers. Therefore, how to improve the interface between the fiber and the resin is an important research. In this study, a graphene nanoplatelets (GNPs) was used to reinforce epoxy composite and epoxy/carbon fiber composite laminates to expect forming a "bridge" in the interface between the fibers and the resin, this way can reduce the delamination behavior of composite laminates due to stress concentration in the interface of layers. The research results will be applied to lightweight carbon fiber composite products, such as bicycles, aviation components and to maintain its excellent structural strength.		
產業別	紡織、成衣、服飾品及紡織製品製造業, 機械製造業, 運輸工具製造業, 醫療器材製造業, 育樂用品製造		
技術/產品應用範圍	碳纖維複合材料零組件、複材自行車零組件 (車架、輪圈等)、碳纖維複材航空零組件、汽機車複材零組件、風力發電葉片		
技術移轉可行性及預期效益	傳統碳纖維零件為了減少層間脫層破壞的情況，因此需增加纖維層的用量，這也造成零件重量增加。本計畫以奈米材料來補強纖維與樹脂的界面特性，可以在保有其優異的層間結構強度下減少碳纖維的用量，如此一來也可以減輕零組件的重量。台灣自行車產業冠於全球！預期本技術可首先應用於碳纖維自行車架的輕量化。目前業界複材車架技術約 950-1000 公克，應用本技術可減少車架重量設計 20-30%。		

註：本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。

104年度專題研究計畫成果彙整表

計畫主持人：沈銘原				計畫編號：104-2221-E-157-009-					
計畫名稱：奈米碳材補強環氧樹脂/碳纖維複合材料製備及其界面行為之研究									
成果項目				量化	單位	質化 (說明：各成果項目請附佐證資料或細項說明，如期刊名稱、年份、卷期、起訖頁數、證號...等)			
國內	學術性論文	期刊論文		0	篇				
		研討會論文		4		中華民國力學學會第三十九屆全國力學會議，A1251、A1254 中國機械工程學會第三十二屆全國學術研討會，2336、2353			
		專書		0		本			
		專書論文		0		章			
		技術報告		0		篇			
		其他		0		篇			
	智慧財產權及成果	專利權	發明專利	申請中	1	件	中華民國發明專利，「奈米碳纖維的製備方法」，申請案號：105116209		
				已獲得	0				
			新型/設計專利		0				
		商標權		0					
		營業秘密		0					
		積體電路電路布局權		0					
		著作權		0					
		品種權		0					
		其他		0					
		技術移轉	件數		1		件		
			收入		20		千元		
	國外	學術性論文	期刊論文		1	篇	Tsung-Han Hsieh, Wei-Jen Chen, Chin-Lung Chiang, Ming-Yuan Shen* (2016). The effect of Environmental Aging on Interlaminar properties of Graphene Nanoplatelet Reinforced Epoxy/Carbon Fiber Composite Laminates. Journal of Reinforced Plastics and Composite, 0731684416637219. (SCI)		
			研討會論文		1		Chin-Lung Chiang, Wei Jen Chen, Yi Luen Li, Ming-Chuen Yip, Ming-Yuan Shen*, “MECHANICAL PROPERTIES OF MODIFIED GRAPHENE NANOPATELETS REINFORCED EPOXY NANOCOMPOSITES.” ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials, 26-30th		

						June 2016, Munich, Germany.	
		專書		0	本		
		專書論文		0	章		
		技術報告		0	篇		
		其他		0	篇		
	智慧財產權 及成果	專利權	發明專利	申請中	0	件	
				已獲得	0		
			新型/設計專利		0		
		商標權		0			
		營業秘密		0			
		積體電路電路布局權		0			
		著作權		0			
		品種權		0			
		其他		0			
		技術移轉	件數		0		件
收入			0	千元			
參與計畫人力	本國籍	大專生		0	人次		
		碩士生		1			
		博士生		0			
		博士後研究員		0			
		專任助理		0			
	非本國籍	大專生		0			
		碩士生		0			
		博士生		0			
		博士後研究員		0			
		專任助理		0			
其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)				1. 本研究之成果以「奈米碳纖維製備方法」獲得2016年台北國際發明展「銀牌獎」。 2. 本研究之成果以「奈米碳纖維製備方法」獲得105年度北區技專校院專利實務競賽初賽「優勝」。 3. 本研究之成果以「奈米碳纖維製備方法」獲得105年度北區技專校院專利實務競賽複賽「銅質獎」。 4. 本研究相關成果技轉予台灣上市公司「台灣玻璃工業股份有限公司」，計畫名稱「改質玻璃纖維補強熱塑性塑膠複合材料技轉計畫」。技轉金額：209,840元。			

科技部補助專題研究計畫成果自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現（簡要敘述成果是否具有政策應用參考價值及具影響公共利益之重大發現）或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

☒ 達成目標

☐ 未達成目標（請說明，以100字為限）

☐ 實驗失敗

☐ 因故實驗中斷

☐ 其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形（請於其他欄註明專利及技轉之證號、合約、申請及洽談等詳細資訊）

論文：☒ 已發表 ☐ 未發表之文稿 ☐ 撰寫中 ☐ 無

專利：☐ 已獲得 ☒ 申請中 ☐ 無

技轉：☐ 已技轉 ☒ 洽談中 ☐ 無

其他：（以200字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，以500字為限）

傳統的奈米材料補強高分子，往往侷限於成本或者量產性，所以受限極大。本研究以市售商業化之石墨烯微片來補強碳纖維/環氧樹脂複合材料積層板有極大的成本優勢。

再者，由於纖維複合材料以纖維為主要的補強材，因此添加極少量的奈米碳材往往無法使其機械性質的補強有亮眼的表現。而本研究除了探討機械性質外，更探討纖維複材更重要的性：界面行為。以探討複材的層間剪切強度、破壞韌性以及扭轉疲勞為目標，也有極亮眼的成果。

本研究成果已獲得105年台北國際發明展銀牌殊榮。本技術將可應用於碳纖維複材產業，如自行車、航空等。

4. 主要發現

本研究具有政策應用參考價值：☐ 否 ☒ 是，建議提供機關經濟部工業局（勾選「是」者，請列舉建議可提供施政參考之業務主管機關）

本研究具影響公共利益之重大發現：☒ 否 ☐ 是

說明：（以150字為限）

本研究將可使碳纖維複材產業之技術能量與層次提升，有助於我國運動器材如自行車產業擴大其市場規模。