氣體反壓對ABS高分子複合材料導電品質之研究

李平惠* 林明俊

南亞技術學院機械工程系

摘要

熱塑性複合材料大量應用於綠色能源、汽車輕量化與 3C 等產業，複合材料之導電性要求較過去更高，提升導電性可將碳纖維含量增加，但易造成熔膠黏度變高和成本增加，且導電性與碳纖維含量多寡與碳纖維配向分佈息息相關。本研究使用氣體反壓法(Gas Counter Pressure, GCP)應用於射出成型製程，在不同成型參數、持壓時間對纖維含量 15wt%CF 的 ABS 複合材料之成型實驗，探討料溫、射速、壓力與持壓時間對各個位置之穿透導電度(Through-Plane Electrical Conductivity , TPEC)之影響。

研究結果顯示，穿透導電度隨射出速度增加而降低，各個位置高低順序為遠澆大於中間大於近澆位置，較佳射速為 10 cm^3/s；氣體反壓下及料溫溫度提高，其穿透導電度隨料溫增加而改善，並在持壓時間下與料溫 250 ^oC，穿透導電度有所提升；氣體反壓下和較佳成型參數，各個位置之穿透導電度皆有所改善，於反壓壓力 100 bar 下，比較有/無持壓時間之穿透導電度分別為 3.31 S/cm 與 3.21 S/cm，其改善率分別為 7.6 %和 6 %。

關鍵字：氣體反壓、碳纖維、穿透導電度

*Email：phui@nanya.edu.tw　Tel：03-4361070#6403　Fax：03-4384670

STUDY ON THE CONDUCTIVITY QUALITIES FOR ABS POLYMER COMPOSITES USING GAS COUNTER PRESSURE

P. H. Lee*, M. J. Lin

Department of Mechanical Engineering

Nanya Institute of Technology

Taoyuan, Taiwan

Abstract

Polymers filled with conducting fibers to provide electrical conductivity performance have received great attention due to the requirements of many engineering applications. In the present article, injection molding of ABS/carbon-fiber composites using applied Gas Counter Pressure (GCP) was conducted and the overall fiber orientation and associated through-plane electrical conductivity (TPEC) and various locations (far gate, center, and near gate) were characterized. Results show that under fixed counter pressure and increasing flowing rate, TPC decreased in far, center and near position, and 10 cm^3/s was observed as the optimum flowing rate. Under fixed counter pressure and increasing meting temperature, TPEC improved with higher melting temperature and holding time. With optimum molding parameters and counter pressure, TPEC improved. For instance, at 100 bar TPEC was 3.31 S/cm with holding time, and 3.21 S/cm without holding time, respectively increased to 7.6 % and 6 % as compared to traditional injection molding out of counter pressure. The results obtained in this investigation reveal the potential application of GCP technology associated with mold temperature control in injection molding to manufacture products with enhanced electrical conductivity in the future.

Keyword: Gas Counter Pressure, Carbon Fiber, Through-Plane Electrical Conductivity

*Email：phui@nanya.edu.tw　Tel：03-4361070#6403　Fax：03-4384670

壹、前言

塑膠為日常生活中被大量使用的材料，其因具有輕量、易加工、精度高、低成本與技術成熟等優點，進而應用於 3C 產業、運動器材、汽車產業、生物醫療、能源領域以及航太應用，但愈往高機械性與高功能性之產品研發，塑膠不再是單純高分子組成，而是在塑膠添加填充材如玻璃纖維、碳纖維、碳黑、石墨、奈米碳管、金屬纖維、木質纖維…等，此種塑膠加入填充材稱為高分子複合材料(Polymer Composites)，其簡稱為複合材料。複合材料是由兩種以上的材質所組合而成，一般而言由塑膠基材(matrix)及填充材(filler)所構成，其基材是材料組成連續的材質，填充材則為其中不連續的材質，複合材料之性質並不同於其構成的任一材料，而是呈現另一種新的材料性質。複合材料於基礎研究上主要分為加工製程改變、塑膠基材種類變更、填充材種類(Types)、形狀結構(Structure)、配向(Orientation)及含量(Content)等。射出成型製程(Injection Molding Process)加工複合材料之需求功能性產品，不外乎針對產品的機械性質提升、導熱性、導電性、抗化性…等功能，而填充材配向與含量研究為改善上述功能之基礎，因此尋找出影響或控制纖維配向之射出成型相關製程，已成為現今複合材料成型工業發展首要目標之一。

在複合材料方面的文獻研究中，應用材料導電度多寡之主要關鍵於填充材，而填充材影響導電度因素，包括添加種類、體積/重量含量、表面/界面性質、展弦比(Aspect Ratio)與填充材本身導電值[1]，其中展弦比與含量關係特別密切，因為較低展弦比往往需添加較多含量，才能達到最低導電之滲透門檻(Percolation Threshold)。Saleem[2]說明充填物中碳纖維之機械性能、導電度與熱傳導皆優於碳粒；Kortscho[3]結果指出碳纖維之間之接觸橋梁愈多，則導電度滲透門檻較低，也因此較大展弦比而造成纖維之間容易形成搭接通路。Heinzel [4]等人指出成型品所混合之導電性材料，若能正交(Orthogonal)於平板之平面能有效提高導電性。而在Davenport [5]研究中亦指出導電度隨展弦比(Aspect ratio)增加而增加，較大的展弦比較易形成導電通路，此外展弦比增加亦可降低導電碳纖維量，並且改進塑膠製品機械性質，其展弦比定義為填充材料最大與最小尺寸比值，一般都為纖維長度與直徑之比值且範圍設定於 20~1000 之間。Motlagh 等人[6]提出使用超臨界微細發泡成型製程，使用微細發泡影響碳纖維配向，改善穿透導電度，其厚度方向與橫向方向之導電度相比下至少可改善 10 倍。綜合射出成型製程方面，成型參數與成型製程之所以可提升穿透導電度，乃是控制纖維垂直於橫截面之表面做配向排列[7~9]，成型參數、射出壓縮與超臨界微細發泡成型製程皆能影響纖維配向，而要能使纖維

流動過程中，直接控制纖維流動排列之製程，氣體反壓成型製程提供較佳之選擇，因此本研究中利用氣體反壓控制高分子或複合材料往厚度方向之流動行為，將充填時噴泉流(Fountain Flow)轉成柱塞流(Plug Flow)[10]，並改變反壓壓力以控制高分子鏈或纖維配向。此論文研究之結果，對於導電複合材料技術之發展將有一定之貢獻。

在解決控制纖維配向之射出成型方案中，氣體反壓法(Gas Counter Pressure Technology，GCP)於傳統射出成型中給予一個反壓壓力，熔膠受反向壓力推擠，進而降低熔膠之剪應力，促使熔膠往成品橫截面厚度方向流動，隨著反壓壓力提升將噴泉流轉成柱塞流，而改善表面品質與發泡尺寸，因此期望應用此法於纖維配向之控制，以達改善穿透導電度。氣體反壓於射出成型製程中之程序(圖 1)為：

(1)成型週期開始，合模上高壓將氣體注入模穴中，氣體種類為不易與熔膠反應之惰性氣體 N_2 與空氣混合氣體；

(2)熔膠射出至模穴中，同時對流動熔膠施予穩定之反向氣體壓力；

(3)氣體於模穴內之出口以壓力控制元件調整模穴內氣體壓力維持固定，直至射出動作結束；

(4)冷卻、開模頂出。

此製程在模具內設計通氣體管路，使之可從模具外連結至模穴內，管路所經之處必須有防止漏氣之機構設計與止洩元件；由於反壓壓力對熔膠之流動波前具有保壓效果，故逐漸被應用在產品表面品質與收縮翹曲的改善。

貳、實驗方法

一、複合材料與製備

使用的 ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene)樹脂型號為 PA-756+15wt.%碳纖維(CF)導電性碳纖維高分子複合材料，作為氣體反壓控制纖維配向分佈基礎實驗。為了進行模穴內維持高壓氣體反壓控制，於模具設計上主要考量為注入高壓氣體時，模具絕氣設計、模具鋼性與氣體注入位置，且避免因加熱整副模具之能源浪費，因此於模具上作絕熱設計，模穴所在的模仁外包覆 10mm 厚的石棉可做為阻隔熱量傳遞的屏障，讓加熱區域主要集中於公母模仁，試片尺寸如圖 2 所示。實驗參數選定模具溫度為 80℃，熔膠溫度分別為 210℃、230℃與 250℃，射速為 10 cm^3/s，反壓壓力分別為 0 bar、50 bar 與 100 bar，持壓時間為 0s、5s，實驗參數如表 1 所示。

二、穿透電阻值量測與計算

本研究中穿透電阻量測之示意圖(圖3)，將成品置於正負電極之中，並施與一固定力量夾持，此時成品與電極接觸面放置軟性導電石墨以減少其接觸阻抗。而後將兩端之金屬電極輸入一固定電流，並電源負載器連接電極兩端，讀取其電壓值並經由歐姆定律換算出電阻值。而穿透電阻均勻性量測位置分為近澆、中間與遠澆三個位置。其電源負載器由Gwinstek公司生產GPD-3303D，其機台上限為3 A、30 V，電源精準度達±0.01 %，且可讀取其電壓輸出值，搭配自製組件之穿透電阻量測置具進行量測(圖4)，而在量測過程當中，設定參數為固定電壓30 V和固定電流1 A。

量測時同一材料電阻值會依不同組裝力量有不同電阻，組裝力量愈大則電阻值呈現愈小之趨勢(圖5)[11]。量測電阻前先以扭力板手進行夾持力之測試，經測試後得適當施壓之扭力為85 kg-cm(圖6)，爾後則固定此扭力作量測比較。其換算公式如下：

$$\tau = (F \times x \times d)/N \tag{1}$$

其中τ為施加之扭矩，F為力量，x為常數（螺桿若有潤滑則為0.2，螺桿若無潤滑則為0.17），d為螺桿之直徑，N為螺桿之數量。而經由組裝後輸以定電流1 A進行量測，量測區域分為近澆、中間、遠澆三位置(圖7)，量測其電壓經由歐姆定律可換算得電阻值，此時須將所得之電阻扣除原始電阻(未放試片時之電阻)才可得試片真實之穿透電阻值，再經由換算可得穿透電阻率：

$$\rho = \frac{RA}{L} \tag{2}$$

其中ρ為電阻率(Ω-cm)，R為試片之電阻值(Ω)，A為電流流經試片之截面積(cm^2)，L為電流流經試片之長度(cm)。本研究中，樣品之截面積A為0.66 cm^2，長度L為3 cm。求得電阻後可經換算為導電(Conductivity)，導電為電阻之倒數常以西門(Siemen)表示，由(2)式所得之電阻率，將其值做倒數，便是導電度單位為S/cm。

$$G_{(Siemens)} = 1/\rho \tag{3}$$

叁、結果與討論

氣體反壓法最重要在於模穴內壓力之穩定，且要確認射出過程中反壓壓力均達到設定值，因此由圖8所示確認在持壓時間下壓力穩定性。接下來將依不同料溫、不同射速、持壓時間和較佳參數(表1)，於氣體反壓對碳纖維高分子複合材料射出成型下對穿透導電度進行探討:

一、氣體反壓於不同料溫之影響

不同料溫搭配持壓時間下，比較穿透導電度效果，氣體反壓持壓時間下，以料溫250 ºC穿透導電度稍微改善(圖9)，各個位置穿透導電度之比較如圖10~圖11所示，以料溫250 ºC遠澆位置穿透導電度最高，且在持壓時間下250 ºC遠澆位置之穿透導電度也有所提升，有足夠反壓壓力推擠纖維。由前述結果可知料溫增加，於氣體反壓下對纖維配向角度分佈、層度與穿透導電度皆有改善，料溫250 ºC影響較大。

二、氣體反壓於不同射速之影響

不同射速於持壓時間，對穿透導電度影響之結果(圖12)，曲線趨勢是射速愈快穿透導電度愈低，且持壓時間下，於射速20 cm^3/s之穿透導電度有明顯增加，而圖13~圖14顯示遠澆位置之穿透導電度值最高，其分佈順序為遠澆大於中間大於近澆。結果表現上，射速愈高其穿透導電度愈低，且於射速5 cm^3/s之穿透導電值最高，但在先期實驗射速5 cm^3/s於氣體反壓100 bar時，成型出成品皆為短射，表示氣體反壓需搭配適當射速，因此在射速參數上以10 cm^3/s為較佳。

為證明氣體反壓持壓時間能增進穿透導電度，料溫230 ºC、氣體反壓0、50、100 bar於持壓時間5 sec下，對穿透導電度影響結果如圖15~圖17所示，當氣體反壓壓力增加，穿透導電度隨之下降，而在持壓時間，反壓壓力100 bar下，其各個位置穿透導電度分佈，遠澆位置有稍微提升，其分佈順序為遠澆大於中間大於近澆，而於較佳參數之穿透導電度結果中如圖18顯示，持壓時間能改善穿透導電度，其原因是高料溫能提供反壓壓力有較多時間，來推擠纖維使亂度增加，更證明文獻Chen等人[12]文中提到纖維亂度愈亂其導電度愈佳，圖19~圖20曲線顯示各個位置之穿透導電度，以遠澆位置之穿透導電度較高，且在持壓時間下穿透導電度也有所提升。

由表2顯示穿透導電度於較佳參數，不同氣體反壓壓力，持壓時間下，其反壓壓力50和100 bar平均改善率各為1 %及3 %，而在100 bar各個位置改善率最好為遠澆位置13.1 %，無持壓時間與持壓時間之平均改善率分別為6 %與7.6 %，且於持壓時間下各個位置改善率分別為近澆5.9 %、中間7.7 %與遠澆13.1 %(表3)，其中表2~表3當中改善率為負值，其表示反壓壓力值不足以影響纖維流動之行為，因此氣體反壓搭配射出成型，於纖維配向分佈與穿透導電度之影響，反壓壓力愈高較能影

響各個位置之間纖維配向，且搭配高料溫、高模溫、適當射速及持壓時間下，能有效感提升纖維配向分佈與穿透導電度。

肆、結論

本研究由基礎實驗驗證，進行氣體反壓法於纖維配向控制效益評估，並搭配射出成型應用於高分子複合材料穿透導電度改善之可行性，由研究證明氣體反壓法於纖維配向控制是成功，其結果歸納結論如下:

1. 以料溫 250 ^{o}C 遠澆位置穿透導電度最高，且在持壓時間下遠澆位置之穿透導電度也有所提升，有足夠反壓壓力推擠纖維，可知料溫增加，於氣體反壓下對纖維配向角度分佈與穿透導電度皆有改善。
2. 射速增加，高分子和纖維會隨流動方向排列，而在氣體反壓下射速減慢，纖維配向受到剪應力降低之影響，較佳射速為 10 cm^3/s 時，導致纖維配向亂度增加，可獲得較佳的導電效果。
3. 持壓時間能改善穿透導電度，其原因是高料溫能提供反壓壓力有較多時間，來推擠纖維使亂度增加，纖維亂度愈亂其導電度愈佳，遠澆位置之穿透導電度值最高，其分佈順序為遠澆大於中間大於近澆。

伍、參考文獻

[1] V. S. Mironov, M. Park, C. Choe, J. Kim, S. Lim, and H. Ko, “Influence of Carbon Fiber Surface Treatments on the Structure and Properties of Conductive Carbon Fiber/Polyethylene Films”, Journal of Applied Polymer Science, 84 , No.11, (2002) 2040-2048.

[2] A. Saleem, L. Frormann and A. Iqbal, “Mechanical, Thermal and Electrical Resistivity Properties of Thermoplastic Composites Filled with Carbon Fibers and Carbon Particles”, Journal of Polymer Research 14, No. 2, (2007) 121-127.

[3] M. T. Kortschot and T. R. Woodhams, “Computer Simulation of the Electrical Conductivity of Polymer Composites Containing Metallic Fillers”, Polymer Composite, 9, Issue 1, (1988) 60–71.

[4] A. Heinzel, F. Mahlendorf, O. Niemzig and C. Kreuz, “Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells”, Journal of Power Sources, (2004).

[5] D. E. Davenport, “Metalloplastics : High Conductivity Materials”, Polymer News, (1982).

[6] G. H. Motlagh, A. N. Hrymak, and M. R. Thompson, “Properties of a Carbon Filled

Cyclic Olefin Copolymer", Journal of Polymer Chemical B: Polymer Physical, 45, (2007) 1808-1820.

[7] S. C. Chen, M. Y. Shih, P. H. Lee, J. S. Huang, S. H. Wang and Y. H. Lin, " Effects of Molding Parameters Control on Fiber Orientation and Distribution Leading to High Electrical Conductivities of Injection Molded Bipolar Plates ", SPE ANTEC Tech. Paper , (2009).

[8] S. C. Chen, M. Y. Shih, P. H. Lee and J. S. Huang , " Study on The Electrical Conductivity of Bipolar Plate with Different Molding Processes Used for Fuel Cell ", SPE ANTEC Tech. Paper , (2010).

[9] S. C. Chen, M. Y. Shih, H. S. Peng, P. H. Lee and S. W. Huang , "Effect Of Various Injection Molding Conditions On Fiber Orientation Control To Improve Electrical Conductivity Of Bipolar Plates", Asian Joint Conference on Advanced Polymer Processing, (2011).

[10] J. Y. Xu, "Microcellular Injection Molding", John Wiley & Sons, (2011).

[11] W. R. Runyan and T. J. Shaffner, "Semiconductor Measurements and Instrumentation", McGraw Hill, New York, (1998).

[12] S. C. Chen, P. H. Lee, J. S. Huang and R. D. Chien, "Effects of Molding Conditions on the Electromagnetic Interference Performance of Conductive ABS Composites", Journal of Applied Polymer Science, 98, Issue 3, (2005) 1072–1080..

陸、圖表彙整

表 1 實驗參數表

模溫(°C)	料溫(°C)	射速(cm^3/s)	反壓壓力(bar)	持壓時間(s)	
80	210	10	50	0	5
	230				
	250				
80	230	5	50	0	5
		10			
		20			
80	250	10	0	0	5
			50		
			100		

表 2 氣體反壓下較佳參數於穿透導電度之影響

無持壓時間_穿透導電度(S/cm)		
GCP (bar) / 位置	50	100
近澆	2.39	2.48
中間	2.53	2.76
遠澆	4.18	4.4
平均	3.03	3.21
持壓時間_穿透導電度(S/cm)		
GCP (bar) / 位置	50	100
近澆	2.28	2.51
中間	2.51	2.79
遠澆	4.33	4.65
平均	3.04	3.31
改善率		
近澆	-5%	1%
中間	-1%	1%
遠澆	4%	6%
平均	1%	3%

表 3 氣體反壓下較佳參數於各個位置之穿透導電度影響

無持壓時間_穿透導電度(S/cm)					
GCP (bar) / 位置	0	50	改善率	100	改善率
近澆	2.37	2.39	0.8%	2.48	4.6%
中間	2.59	2.53	-2.3%	2.76	6.6%
遠澆	4.11	4.18	1.7%	4.4	7.1%
平均	3.02	3.03	0.3%	3.21	6%
持壓時間_穿透導電度(S/cm)					
GCP (bar) / 位置	0	50	改善率	100	改善率
近澆	2.37	2.28	-3.8%	2.51	5.9%
中間	2.59	2.51	-3.1%	2.79	7.7%
遠澆	4.11	4.33	5.4%	4.65	13.1%
平均	3.02	3.04	0.6%	3.31	7.6%

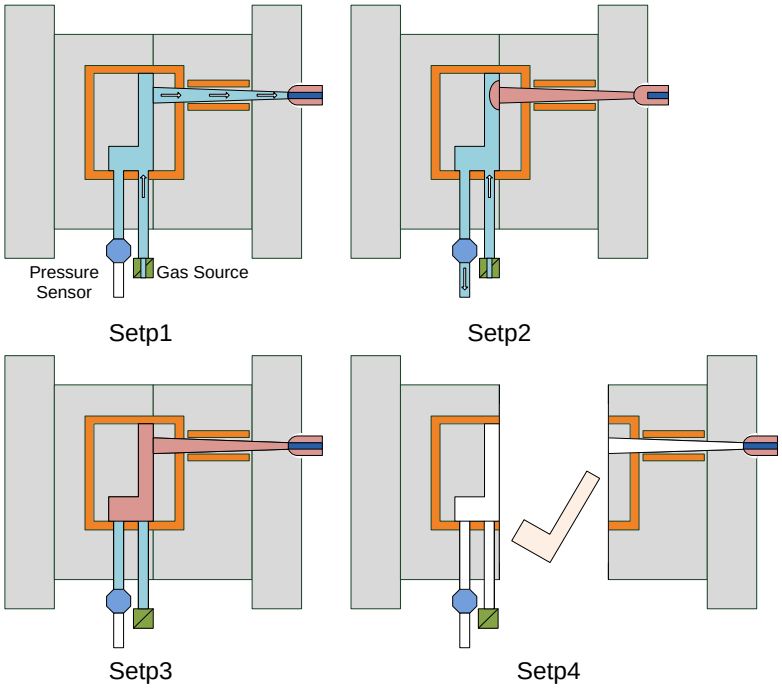

圖 1 氣體反壓法應用於射出成型之程序

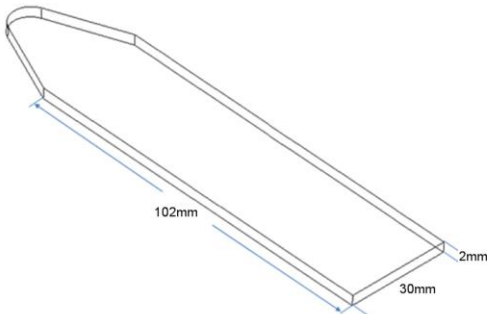

圖 2 試片尺寸示意圖

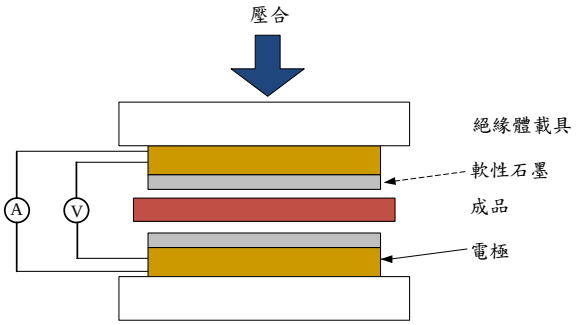

圖 3 穿透電阻量測示意圖

圖 4 穿透電阻量測儀器與置具

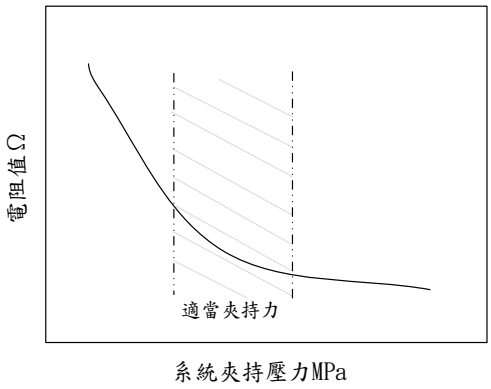

圖 5 夾持力量與電阻值之關係[11]

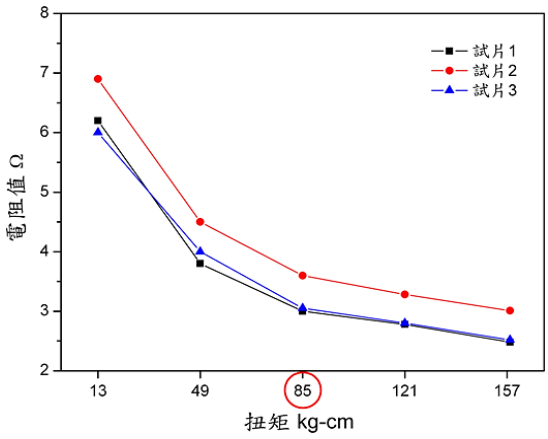

圖 6 扭矩與電阻值測試

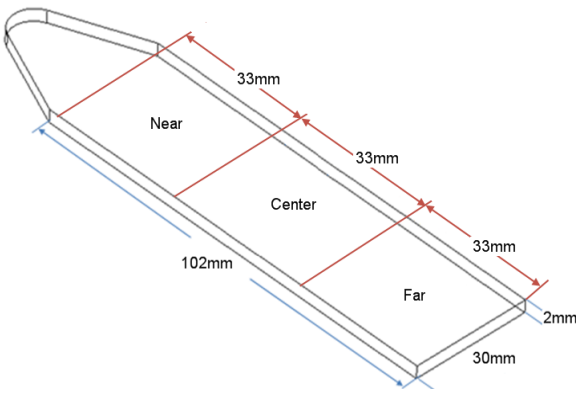

圖 7 穿透電阻量測區域

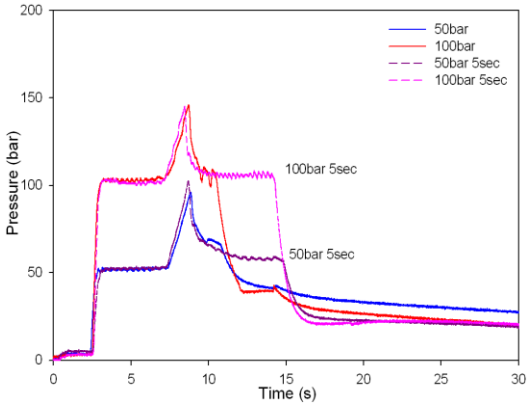

圖 8 氣體反壓於不同持壓時間模內壓力曲線

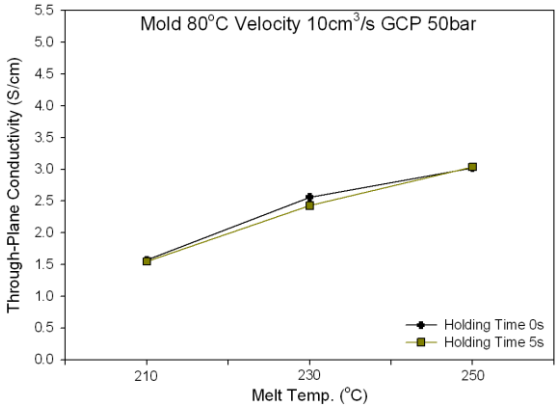

圖 9 不同料溫之穿透導電度比較

(Holding Time 0s,5s)

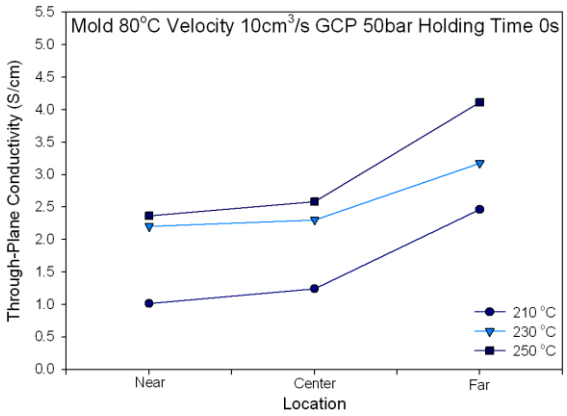

圖 10 不同料溫之各個位置穿透導電度

(Holding Time 0s)

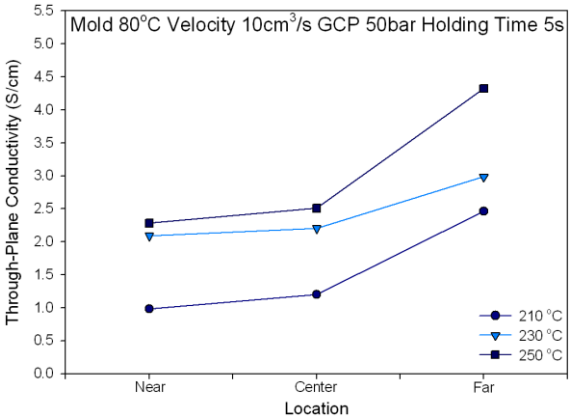

圖 11 不同料溫之各個位置穿透導電度

(Holding Time 5s)

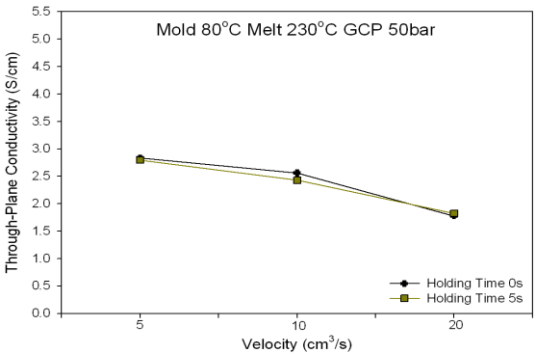

圖 12 不同射速之穿透導電度比較

(Holding Time 0s,5s)

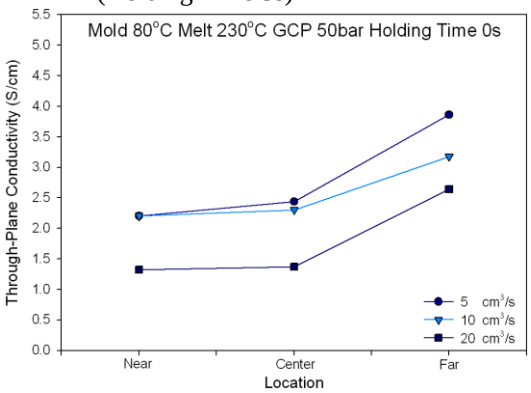

圖 13 不同射速之穿透導電度比較

(Holding Time 0s)

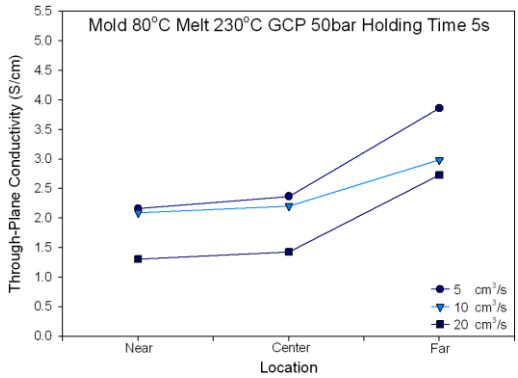

圖 14 不同射速之穿透導電度比較

(Holding Time,5s)

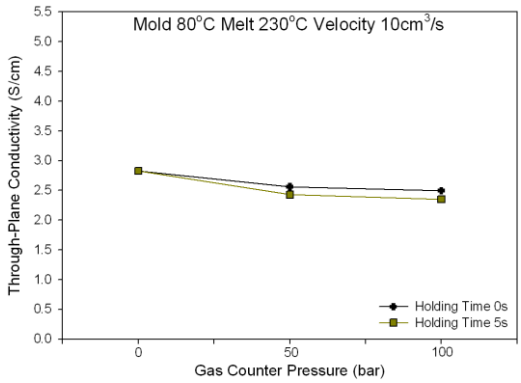

圖 15 不同壓力之穿透導電度比較

(Holding Time 0s,5s)

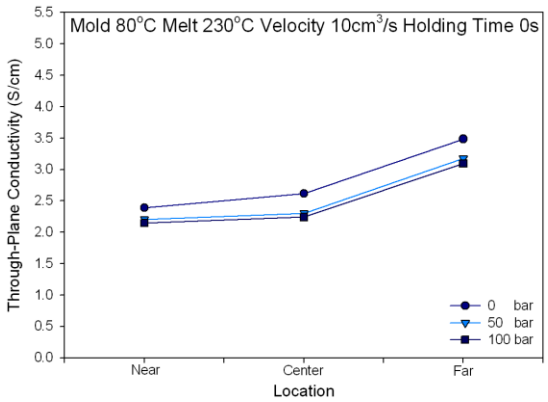

圖 16 不同壓力之穿透導電度比較

(Holding Time 0s)

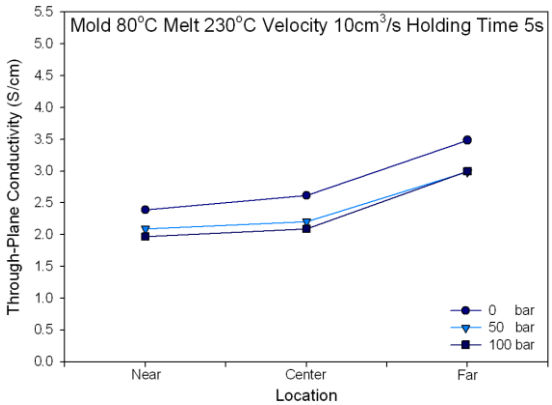

圖 17 不同壓力之穿透導電度比較

(Holding Time 5s)

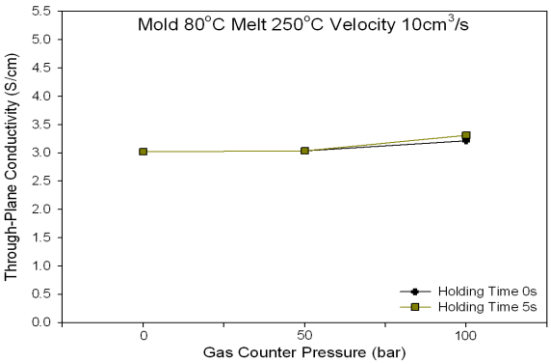

圖 18 較佳參數之穿透導電度比較

(Holding Time 0s,5s)

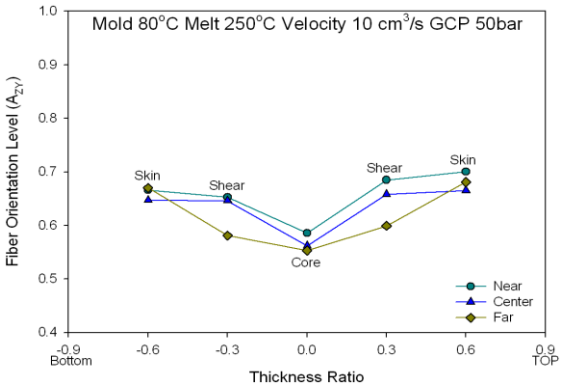

圖 19 較佳參數之各個位置穿透導電度比較

(Holding Time 0s)

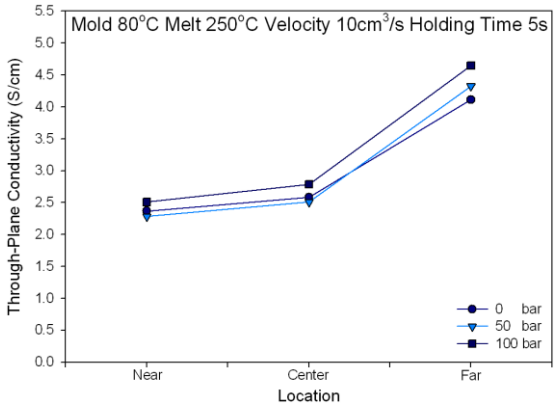

圖 20 較佳參數之各個位置穿透導電度比較

(Holding Time 5s)