



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I408100B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：098146347

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 31 日

(51)Int. Cl. : C01B31/02 (2006.01) C08K3/04 (2006.01)
C08K9/04 (2006.01) C08L67/04 (2006.01)

(71)申請人：財團法人塑膠工業技術發展中心(中華民國) (TW)

臺中市西屯區工業區三十八路 193 號

(72)發明人：鄧至均(TW)；程柏達(TW)；陳忠吾(TW)；蕭耀貴(TW)；馬振基(TW)；林育鋒(TW)

(74)代理人：何崇民

(56)參考文獻：

TW 200840841A

Han-Lang Wu, Chung-Hao Wang, Chen-Chi M. Ma, Yie-Chan Chiu, Meng-Tan Chiang, Chin-Lung Chiang, "Preparations and Properties of maleic acid and Maleic anhydride functionalized multiwall carbon nanotube/poly(urea urethane) nanocomposites", Composites Science and Technology, 67, 2007.1.2, page:1854-1860。

Sungil Moon, Masatoshi Iji, "Fabrication and Characterization of poly(butylene succinate)-Grafted Carbon Fiber/Poly(L-lactide) Nanocomposites", Polymer science part A polymer Chemistry, 46, 2008.3.22, page:4433-4441。

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 0 頁

(54)名稱

表面經交酯改質的奈米碳材的製造方法及其應用

(57)摘要

一種表面經交酯改質的奈米碳材的製造方法係包含以下步驟：(a)提供一表面鍵結有醇基的奈米碳材；以及(b)將該步驟(a)之表面鍵結有醇基的奈米碳材與一交酯接觸，並進行開環聚合反應，以得到該表面經交酯改質的奈米碳材。本發明還提供一種應用上述表面經交酯改質的奈米碳材來製備聚乳酸/奈米碳材複合材料的製造方法。

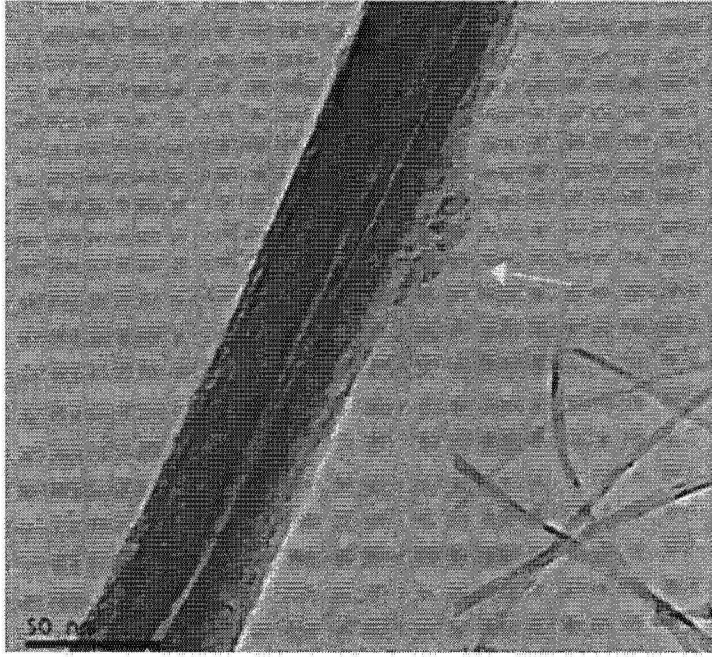


圖 2

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98146347 C01B 7/02 (2006.01)

※申請日：98.12.31 ※IPC 分類：C01K 7/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C01K 7/04 (2006.01)

表面經交酯改質的奈米碳材的製造方法及其應用

C01K 67/04 (2006.01)

二、中文發明摘要：

一種表面經交酯改質的奈米碳材的製造方法係包含以下步驟：(a)提供一表面鍵結有醇基的奈米碳材；以及(b)將該步驟(a)之表面鍵結有醇基的奈米碳材與一交酯接觸，並進行開環聚合反應，以得到該表面經交酯改質的奈米碳材。本發明還提供一種應用上述表面經交酯改質的奈米碳材來製備聚乳酸/奈米碳材複合材料的製造方法。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 (2)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種奈米碳材的製造方法，特別是指一種表面經交酯改質的奈米碳材的製造方法，及以一種應用該表面經交酯改質的奈米碳材製備聚乳酸/奈米碳材複合材料的製造方法。

【先前技術】

隨著現代科技的精進，半導體製程技術與微電子工業的蓬勃發展，3C 與電子元件也跟著朝輕、薄、短及小的方向發展，但是上述元件會有散熱上的問題，因為電子產品在運作過程中會產生熱，而當這些熱無法有效地被移除時，便會降低上述元件的效能或使電子訊號失真，甚至導致電子元件損壞，因此，散熱的好壞對電子元件的壽命及性質具有舉足輕重的影響。

現今市面上常見的導熱性複合材料中多半是藉由在分子材料中加入高含量具高熱傳之無機物來達成的，此等無機物通常是選用具有高熱傳導性的陶瓷粉體，例如氮化鋁(AlN)、氮化硼(BN)及氧化鋁(Al_2O_3)等都具有不錯的熱傳導係數，並擁有良好的電絕緣性、低熱膨脹性與抗侵蝕性，此外，亦有人使用奈米碳管來增強複合材料的性質，因為通常其添加量遠比一般金屬或陶瓷粉體來得少。然而，當上述無機物的添加比例過重或高添加量時，容易造成導熱性複合材料的機械強度下降，主要是因為高導熱無機物與高分子之界面相容性不良，因此便有人藉由修飾無

機物的表面使其與高分子有較高的相容性來改善製得的複合材料之機械性質。

例如：Wenhui Song 等人在 *Polymer* 48, p.4449-p.4458 (2007)所發表的論文即是揭示一種利用酸洗處理來改質碳管結構的方法，該方法確實能使碳管表面具有羧酸官能基，且其後續會再以氯化亞砷(SOCl_2)進行醃氯化反應，進而得到一經醃氯化改質的碳管，再將該經醃氯化改質的碳管與1,6-己二醇(1,6-hexanediol)進行取代反應，使碳管具有醇基，接著，經過濾清洗處理後，再將其與一經丙烯酸(acrylic acid)改質的聚乳酸以混鍊方式製備成一複合材料，然，以酸洗處理來使碳管具有羧酸官能基的方式會同時破壞了碳管原先的六元環結構，且此種改質步驟繁雜，無法大量生產。

另，TW 200848366 揭示一種含奈米碳管的高分子複合材料及其製備方法。該製備方法是先將一未經修飾之奈米碳管、一有機基團與一自由基起始劑混合於一溶劑中，以產生一經修飾之奈米碳管，再將該經修飾的奈米碳管與一熱塑性高分子塑膠混合，以形成一含奈米碳管的高分子複合材料。由於經修飾之奈米碳管具有較佳之材料分散性，故確實能以較低的用量來顯著改善製得的複合材料的機械性質及提升電氣性質，但是仍有可改進的空間。

與 TW 200848366 相似地，Chen-Feng Kuan 等人在 *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69, p.1395-p.1398 (2008)所發表的論文所揭示的製備複合材料的方法是先利用

馬來酸酐能與碳管表面發生自由基聚合反應來修飾該碳管知表面，再將表面經改質的碳管與聚乳酸進行反應型熔融混練，使聚乳酸接枝或藉由氫鍵作用力吸附於碳管之表面上。然，在熔融混練的過程中要使聚乳酸與碳管表面的官能基進行反應並不容易，且也很難掌控其接枝量，故製得的複合材料會有品質不一的問題，因而無法有效地控制其機械性質。

因此，仍有需要發展出一種能製備兼顧機械性質及熱傳導性質的表面經交酯改質的奈米碳材及複合材料的製造方法。

【發明內容】

有鑑於此，本案發明人使用有別於以往直接將奈米碳材與聚乳酸混練的方式，其係先將一表面鍵結有醇基的奈米碳材與聚乳酸的單體-交酯進行開環聚合反應，再進一步將製得的表面經交酯改質的奈米碳材與聚乳酸混練，因此奈米碳材與聚乳酸的結合可以說是分成二個步驟來完成，即先利用開環聚合反應使交酯開環並與奈米碳材鍵結，再利用物理性纏繞將聚乳酸與奈米碳材做結合，使奈米碳材能有效分散於聚乳酸中，藉此來增強製得的聚乳酸/奈米碳材複合材料的機械性質，並維持奈米碳材既有良好的熱傳導性質，這是有別於現有技術。

因此，本發明之第一目的，即在提供一種能製備出具有良好機械性質及熱傳導性之表面經交酯改質的奈米碳材的製造方法。

本發明表面經交酯改質的奈米碳材的製造方法係包含以下步驟：(a)提供一表面鍵結有醇基的奈米碳材；以及(b)將該步驟(a)之表面鍵結有醇基的奈米碳材與一交酯接觸，並進行開環聚合反應，以得到該表面經交酯改質的奈米碳材。

本發明之第二目的，即在提供一種能具有良好的機械性質及熱傳導性之聚乳酸/奈米碳材複合材料的製造方法。

本發明聚乳酸/奈米碳材複合材料的製造方法係包含以下步驟：(a)提供一表面鍵結有醇基的奈米碳材；(b)將該步驟(a)之表面鍵結有醇基的奈米碳材與一交酯接觸，並進行開環聚合反應，以得到一表面經交酯改質的奈米碳材；以及(c)將該步驟(b)之表面經交酯改質的奈米碳材與一聚乳酸混煉，進而製得該聚乳酸/奈米碳材複合材料。

本發明之功效在於：本發明製造方法藉由將一表面鍵結有醇基的奈米碳材先與交酯進行開環聚合反應，以得到一表面經交酯改質的奈米碳材，確實能更有效率地改質奈米碳材的表面，且經實驗測試，該表面經交酯改質的奈米碳材進一步與聚乳酸混煉所得的聚乳酸/奈米碳材複合材料，也被證實具有良好的機械性質及熱傳導性，故確實能達成本發明的目的。

【實施方式】

本發明表面經交酯改質的奈米碳材的製造方法係包含以下步驟：(a)提供一表面鍵結有醇基的奈米碳材；以及(b)將步驟(a)之表面鍵結有醇基的奈米碳材與一交酯接觸，並

進行開環聚合反應，以得到該表面經交酯改質的奈米碳材。

較佳地，該步驟(a)之表面鍵結有醇基的奈米碳材是藉由將一奈米碳材與一含有醇基及雙鍵的化合物接觸並進行自由基聚合反應而製得的。

上述自由基聚合反應及開環聚合反應與現有技術並無不同之處，故適用於本案之自由基聚合反應及開環聚合反應時所需添加的起始劑或觸媒等添加物的選擇亦皆與習知相同。

較佳地，該含有醇基及雙鍵的化合物與該奈米碳材的莫耳比是介於 1:1 至 1:10 之間。更佳地，該莫耳比是介於 1:4 至 1:8 之間。

較佳地，該含有醇基及雙鍵的化合物是選自於 2-甲基丙烯酸羥乙酯 (2-Hydroxyethyl methacrylate；簡稱為 HEMA)、2,4-己二烯酸 (2,4-Hexadienoic acid)、(R,S)-3-丁烯-1,2-二醇 ((R,S)-3-Butene-1,2-diol)、DL-1-(2,5-二甲氧基-2,5-二氫呋喃-2-基)乙醇 (DL-1-(2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran-2-yl)ethanol)、D(-)-異抗環血酸 (D(-)-isoascorbic acid)、異噁唑-5-羧酸 (Isoxazole-5-carboxylic acid)、2,5-二甲基-3-呋喃酸 (2,5-Dimethyl-3-furoic acid)、2,5-二甲基-4-羥基-3(2H)呋喃酮 (2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone)、5-甲基-2-呋喃甲醇 (5-Methyl-2-furanmethanol)、5-甲基糠醛 (5-Methylfurfural)、3-甲基-2-呋喃酸 (3-Methyl-2-furoic acid)、4,5-二甲基-3-羥基-2(5H)呋喃酸

喃酮(4,5-Dimethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanone)、5-乙基-2-糠醛(5-Ethyl-2-furaldehyde)、5-乙基-3-羥基-4-甲基-2(5H)呋喃酮(5-Ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanone)、2-糠醛(2-Furaldehyde)、糠醇(Furfuryl alcohol)、呋喃丙烯酸(Furylacrylic acid)、3-(2-呋喃基)丙酸(3-(2-Furyl) propanoic acid)、1-己烯-3-醇(1-Hexen-3-ol)、4-羥基-2(5H)呋喃酮(4-Hydroxy-2(5H)-furanone)、5-羥甲基呋喃醛(5-(Hydroxymethyl)furfural; 簡稱為 HMF), 或此等之一組合。

更佳地, 該含有醇基及雙鍵的化合物是 2-甲基丙烯酸羥乙酯。

較佳地, 該步驟(a)中的奈米碳材是一奈米碳纖維。

較佳地, 該奈米碳纖維的長徑比是介於 500 至 1000 之間。

較佳地, 該步驟(a)中的奈米碳材的熱傳導係數是介於 1000 W/mK 至 2000 W/mK 之間。

較佳地, 在該步驟(b)中, 該表面鍵結有醇基的奈米碳材與該交酯的重量比是介於 1:0.5 至 1:10 之間。更佳地, 該重量比是介於 1:1 至 1:6 之間。

附註說明, 該表面鍵結有醇基的奈米碳材與該交酯的重量比是與該表面鍵結有醇基的奈米碳材上的醇基含量有關, 也就是說, 與含有醇基及雙鍵的化合物與該奈米碳材的莫耳比有關, 因為該交酯會與醇基進行開環聚合反應。

本發明聚乳酸/奈米碳材複合材料的製造方法係包含以下步驟: (a)提供一表面鍵結有醇基的奈米碳材; (b)將該步

驟(a)之表面鍵結有醇基的奈米碳材與一交酯接觸，並進行開環聚合反應，以得到一表面經交酯改質的奈米碳材；以及(c)將該步驟(b)之表面經交酯改質的奈米碳材與一聚乳酸混煉，進而製得該聚乳酸/奈米碳材複合材料。

實施例

本發明將就以下實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，該等實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

<化學品>

1. 奈米碳纖維(以下簡稱為 VGCF-S)：由日本 Showa 製造，其純度為 90%；直徑為 20-100 nm；長度為 10-25 μm ；比表面積為 150-500 m^2g^{-1} 。
2. 偶氮二異丁腈 (2,2'-Azobis isobutyronitrile；簡稱為 AIBN)：購自於 Acros Organics 公司。
3. 2-甲基丙烯酸羥乙酯：購自於 Acros Organics 公司。通常市售商品中是含有抑制劑的，故以下實驗在使用此商品前會先做一除抑制劑的動作。
4. 交酯(Lactide)：購自於 Acros Organics 公司。
5. 辛基錫($\text{Sn}(\text{Oct})_2$)：購自於 Acros Organics 公司。
6. 異丙醇(isopropyl alcohol；簡稱為 IPA)：購自於 Acros Organics 公司。
7. 甲苯(toluene)：購自於 Acros Organics 公司。
8. 聚乳酸：購自於偉盟工業股份有限公司，重量平均分子量約 12 萬。

< 儀器 >

1. 紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectrometer : 以下簡稱 FT-IR) : 廠牌型號為 Nicolet Avatar 320 FT-IR spectrometer。
2. 穿透式電子顯微鏡(以下簡稱 TEM) : 購自於 JEOL ; 型號為 JEM-2100。

[製備表面經交酯改質的奈米碳材]

< 實施例 1 >

本實施例的操作步驟如下：將未改質且經過真空乾燥的 5 g 之奈米碳纖維(VGCF-S)、10.789 g 之 AIBN 加入至 500 ml 之三頸圓底燒瓶中，並加入 400 ml 之 IPA。隨即置入一迴流氮氣系統中，並在 60℃ 下，利用機械攪拌進行攪拌混合 20 分鐘，然後加入 9.346 g 之 HEMA 單體(此時 HEMA 單體與奈米碳纖維的用量莫耳比為 1 : 6.4)持續速機械攪拌，形成均一相反應系統，並保持在 70℃ 的溫度下進行反應，歷時 24 小時。

待反應完成後，先降溫至常溫，再以超音波震盪 10 分鐘，之後，將溶液抽氣過濾並以 IPA 清洗並烘乾以得到一暗灰色粉末，也就是一表面鍵結有 HEMA 鏈段之奈米碳纖維(以下簡稱為 HEMA-g-VGCF，即前述的表面鍵結有醇基的奈米碳材)。

將 1 克 HEMA-g-VGCF 以 300 ml 之無水之甲苯調配成一奈米碳纖維溶液，並將此奈米碳纖維溶液置於 500 ml 之三頸圓底燒瓶且同時通入氮氣，接著，將三頸圓底燒瓶進

行超音波震盪 3 小時後隨即架至迴流通氮氣系統下進行磁石攪拌，並將 1 ml 之 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 及交酯加入系統之中，並進行加溫攪拌，將溫度控制在 130°C 且持續反應 24 小時，其中，HEMA-g-VGCF 與交酯的重量比為 1:0.5。

反應完成後，充分清洗並溶解 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 及未反應完的交酯，接者進行抽氣過濾及真空烘乾，進而得到一灰色粉末產物(以下簡稱為 PLA-g-VGCF，即本發明表面經交酯改質的奈米碳材)。

< 實施例 2 至 5 >

實施例 2 至 5 是以與實施例 1 相同的製造步驟製備表面經交酯改質的奈米碳材，不同的地方僅在於：HEMA-g-VGCF 與交酯的用量比(重量比)，如下表 1 所示。

表 1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
HEMA-g-VGCF 與交酯的重量比	1 : 0.5	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4

< 比較例 1 >

將 10 g 的奈米碳纖維分散於一 1000 g 之濃硫酸與濃硝酸的混合液(濃硫酸與濃硝酸的重量比為 3:2)中，在 60°C 下迴流 72 小時，以使奈米碳纖維的表面進行酸化反應，並於反應完成後，將其倒入 2000 ml 之純水中，並在經過過濾及清洗乾淨後，放入烘箱中烘乾收集，以得到一表面經酸化的奈米碳纖維(以下簡稱 AO-VGCF)。

[結構鑑定]

發明人以 FT-IR 對實施例 2 之表面經交酯改質的奈米碳

材及表面未經處理的奈米碳材(即上述市售的 VGCF-S)進行結構鑑定，比對其 IR 圖譜上的曲線明顯可以看出實施例 2 之表面經交酯改質的奈米碳材上存在著 OH 基($3600\sim3200\text{ cm}^{-1}$)、C-H 鍵($2900\sim2800\text{ cm}^{-1}$)、C=O 鍵($1700\sim1630\text{ cm}^{-1}$)及 C-O-H 鍵($1450\sim1400\text{ cm}^{-1}$)，但上述市售的 VGCF-S 並沒有。

發明人還進一步以 X 光光電子光譜(X-ray photoelectron spectroscopy：簡稱 XPS)鑑定市售的 VGCF-S 及實施例 2 之表面經交酯改質的奈米碳材，從市售的 VGCF-S 的 C1s 軌域 XPS 圖譜上可以看出該表面未經處理的奈米碳材的表面存在 SP^2 之 C=C 鍵(284.21 eV)、 SP^3 之 C-C 鍵(285.2 eV)、C-O 鍵(286.2 eV)、C=O 鍵(287.4 eV)及 $\pi-\pi$ 作用力(290.9 eV)，而實施例 2 之表面經交酯改質的奈米碳材的 C1s 軌域 XPS 圖譜與市售的 VGCF-S 的 C1s 軌域 XPS 圖譜相比，則是多出了位於 286.53 eV 的波峰(代表 C-O-H 鍵，推測為交酯與奈米碳材經反應後所產生的小分子鏈段的尾端官能基，或是奈米碳材表面上部分因立體障礙而未與交酯反應的醇基)及位於 288.77 eV 的波峰(代表 C(=O)-O 鍵，可證實 2-甲基丙烯酸羥乙酯單體接枝於奈米碳材表面上)。而 C-O 及 C=O 官能基的訊號略為上升則表示交酯有開環並與奈米碳材鍵結，故由此可知交酯與含有醇基的奈米碳材確實有鍵結。

[表面型態的觀測]

發明人以 TEM 對表面未經處理的奈米碳材(即上述市售的 VGCF-S)及實施例 2 之表面經交酯改質的奈米碳材進行

表面型態的觀測，其 TEM 圖分別如圖 1 及圖 2 所示，藉由比較該等圖式可以發現圖 2 所示的奈米碳纖維上有突起物(箭頭指示處)，但是圖 1 所示的奈米碳纖維卻沒有，因此推測該突起物應是與奈米碳纖維鍵結的小分子鏈段。

[製備聚乳酸/奈米碳材複合材料]

< 實施例 6 >

首先，將 90 wt% 的聚乳酸置於一溫度為 100°C 的乾燥料斗乾燥 12 小時，以一溫度為 180°C 的塑譜儀進行熔融混煉(轉速為 60 rpm)。待聚乳酸混煉 1 分鐘後，再添加 10 wt 實施例 1 製得的 PLA-g-VGCF(即本發明表面經交酯改質的奈米碳材)，進行混煉 10 分鐘。之後，取出半成品，再將該半成品置於一熱壓成型機中進行熱壓成型，進而製得一本發明聚乳酸/奈米碳材複合材料，其操作條件如下：溫度為 180°C；預熱 20 分鐘；熱壓 5 分鐘；壓力為 200 psi；期間脫氣 3 次；冷壓時間 5 分鐘。

< 實施例 7 至 10 >

實施例 7 至 10 是以與實施例 6 相同的製造步驟製備聚乳酸/奈米碳材複合材料，不同的地方僅在於：其中的實施例 1 製得的 PLA-g-VGCF 分別依序是以實施例 2 至 5 製得的 PLA-g-VGCF 取代。

< 比較例 2 >

比較例 2 是以與實施例 6 相同的製造步驟製備聚乳酸/奈米碳材複合材料，不同的地方僅在於：其中的實施例 1 製得的 PLA-g-VGCF 是以比較例 1 製得的 AO-VGCF 取代。

< 比較例 3 >

直接取市售的奈米碳纖維與聚乳酸進行混煉，進而製得一聚乳酸/奈米碳材複合材料。

[聚乳酸/奈米碳材複合材料之各項性質的測試]

發明人分別依照不同的測試規範對實施例 6 至 10 及比較例 3 與 4 之聚乳酸/奈米碳材複合材料進行各項性質的量測，其中，彎曲測試是依據 ASTM D790，衝擊測試依據 ASTM D256，耐熱變形溫度測試依據 ASTM D648，而熱傳導係數測試則是採用利用瞬變平面熱源法(Transient Plane Source)的熱傳導係數儀(Hot Disk 2500)。

表 2

	奈米碳材之種類	彎曲性質		衝擊強度 (Kgf/cm ²)	耐熱變形溫度 (°C)	熱傳導係數 (W/mK)
		彎曲強度 (Kgf/cm ²)	彎曲模數 (Kgf/cm ²)			
實施例 6	實施例 1	652±33	40103±704	50±2.8	114±4.4	1.19±0.04
實施例 7	實施例 2	703±38	39448±481	61±2.4	123±6.4	1.25±0.07
實施例 8	實施例 3	731±41	42128±608	67±2.2	122±5.6	1.28±0.02
實施例 9	實施例 4	738±41	43005±682	66±1.9	126±6.8	1.27±0.05
實施例 10	實施例 5	740±48	43984±755	68±3.2	129±7.4	1.30±0.03
比較例 2	比較例 1	624±34	35829±545	41±1.4	83±3.8	0.78±0.02
比較例 3	市售奈米碳纖維	591±22	34221±422	48±0.8	96±1.2	0.85±0.03

由上表 2 的結果可知，在實施例 6 至 10 的聚乳酸/奈米

碳材複合材料中，實施例 10 的聚乳酸/奈米碳材複合材料具有最高的熱傳導係數及機械性質，不過，實施例 6 至 10 的聚乳酸/奈米碳材複合材料相較於比較例 3 都有較高的熱傳導係數及機械性質，主要是因為實施例 6 至 10 是使用表面經過處理而與聚乳酸具有相容性較高的奈米碳材所致，可使奈米碳纖維充分分散形成網狀結構於聚乳酸。此外，實施例 6 至 10 的聚乳酸/奈米碳材複合材料相較於比較例 2 也是具有較高的熱傳導係數及機械性質，由此可知，使用酸化製程來提高奈米碳材與聚乳酸之相容性的效果不如本案使用交酯進行表面改質的效果來得好，且酸化製程雖然可以使奈米碳材表面具有羧酸官能基，但是卻會破壞奈米碳材的部份結構，使其熱傳導係數未超過 1 W/mK。

實施例 7 至 10 的聚乳酸/奈米碳材複合材料都比實施例 6 的聚乳酸/奈米碳材複合材料的熱傳導係數高，且機械性質也較佳，這可能是因為實施例 7 至 10 的交酯添加量都比實施例 1 來得高，導致改質後的奈米碳材的表面上的分子鏈段相互纏繞所致。另外，實施例 8 至 10 的聚乳酸/奈米碳材複合材料的熱傳導係數的差異性較不明顯的原因可能是其所使用的表面鍵結有醇基的奈米碳材上所帶有的醇基數量已不足以將所有的交酯反應完，也就是說實施例 8 所使用的交酯已達到改質飽和值，因此，在實施例 9 及 10 中的交酯添加量已是過量，以本案之具體實施例來看，當 HEMA 單體與奈米碳纖維的用量莫耳比為 1：6.4 時，實施例 8 所使用的交酯添加量為較佳添加量。

綜上所述，本發明藉由先將一表面已鍵結有醇基的奈米碳材與聚乳酸的單體-交酯進行開環聚合反應，再進一步將製得的表面經交酯改質的奈米碳材與聚乳酸混煉，確實能更有效率地改質奈米碳材的表面並控制改質量，且藉由混煉使聚乳酸與表面經改質的奈米碳材之間所產生的物理性的纏繞，確實亦可增強製得的複合材料的機械性質，同時使該複合材料保有奈米碳材本身良好的熱傳導性質，故確實能達成本發明之目的。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 是一 TEM 圖，用以顯示表面未經處理過的奈米碳材的表面型態：及

圖 2 是一 TEM 圖，用以顯示實施例 2 之表面經交酯改質的奈米碳材的表面型態。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種表面經交酯改質的奈米碳材的製造方法，其係包含以下步驟：

(a) 提供一表面鍵結有醇基的奈米碳材，係藉由將一奈米碳材與一含有醇基及雙鍵的化合物接觸並進行自由基聚合反應而製得；以及

(b) 將該步驟(a)之表面鍵結有醇基的奈米碳材與一交酯接觸，並進行開環聚合反應，以得到該表面經交酯改質的奈米碳材。

2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之製造方法，其中，該含有醇基及雙鍵的化合物與該奈米碳材的莫耳比是介於 1：1 至 1：10 之間。
3. 依據申請專利範圍第 3 項所述之製造方法，其中，該含有醇基及雙鍵的化合物是選自於 2-甲基丙烯酸羥乙酯、2,4-己二烯酸、(R,S)-3-丁烯-1,2-二醇、DL-1-(2,5-二甲氧基-2,5-二氫呋喃-2-基)乙醇、D(-)-異抗環血酸、異噁唑-5-羧酸、2,5-二甲基-3-呋喃酸、2,5-二甲基-4-羥基-3(2H)呋喃酮、5-甲基-2-呋喃甲醇、5-甲基糠醛、3-甲基-2-呋喃酸、4, 5-二甲基-3-羥基-2(5H)呋喃酮、5-乙基-2-糠醛、5-乙基-3-羥基-4-甲基-2(5H)呋喃酮、2-糠醛、糠醇、呋喃丙烯酸、3-(2-呋喃基)丙酸、1-己烯-3 醇、4-羥基-2(5H)呋喃酮、5-羥甲基呋喃醛，或此等之一組合。
4. 依據申請專利範圍第 3 項所述之製造方法，其中，該含有醇基及雙鍵的化合物是 2-甲基丙烯酸羥乙酯。

5. 依據申請專利範圍第 1 項所述之製造方法，其中，該步驟(a)中的奈米碳材是一奈米碳纖維。
6. 依據申請專利範圍第 1 項所述之製造方法，其中，在該步驟(b)中，該表面鍵結有醇基的奈米碳材與該交酯的重量比是介於 1：0.5 至 1：10 之間。
7. 一種使用表面經交酯改質的奈米碳材之聚乳酸複合材料的製造方法，其係包含以下步驟：

(a)提供一表面鍵結有醇基的奈米碳材，係藉由將一奈米碳材與一含有醇基及雙鍵的化合物接觸並進行自由基聚合反應而製得；

(b)將該步驟(a)之表面鍵結有醇基的奈米碳材與一交酯接觸，並進行開環聚合反應，以得到一表面經交酯改質的奈米碳材；以及

(c)將該步驟(b)之表面經交酯改質的奈米碳材與一聚乳酸混煉，進而製得該聚乳酸/奈米碳材複合材料。

八、圖式

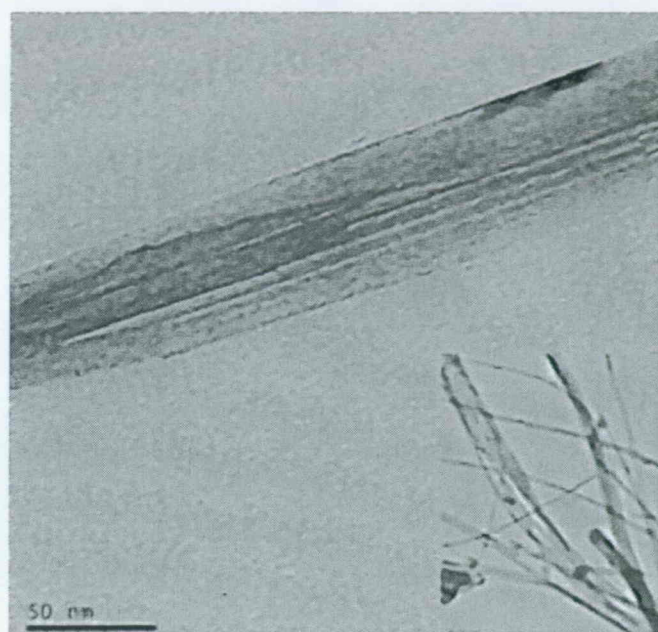


圖 1

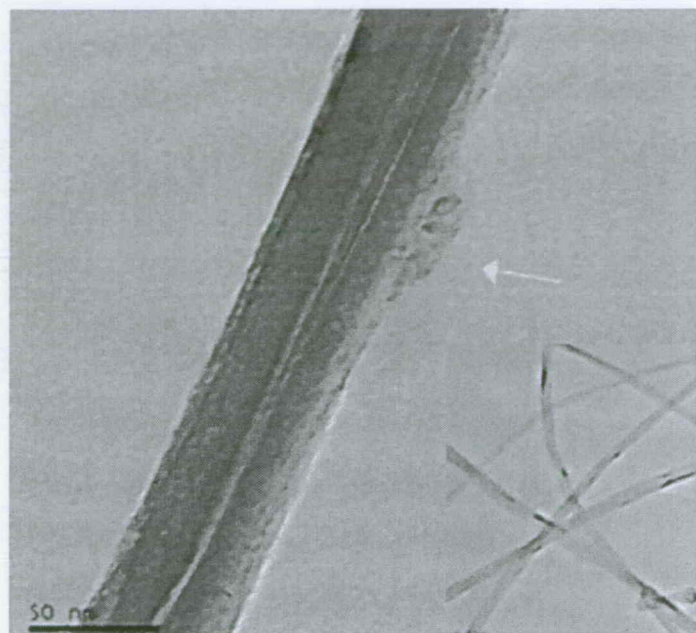


圖 2