

組 別：大專組；研究組

隊伍名稱：一紙亮燈

主 題：一紙亮燈

摘要：本發明為克服添加奈米碳管之高成本及會導致肺部有不良健康之影響問題因此使用膨脹石墨來替代，在文書作業或影印廢紙漿中添加接上羥基與羰基等活性官能基之膨脹石墨，以增加紙漿與膨脹石墨之親和性，並加入混合之界面活性劑增進分散性，使膨脹石墨能均勻分散於導電紙複合材料中。本研究採用文書作業或影印廢紙，較使用純紙漿的優點為可減少界面活性劑及導電材之添加量。在本研究中，只需添加 25phr 以上之膨脹石墨即可達導電效果，使 LED 燈發亮。加入 30phr 的膨脹石墨後，電阻可降低到 0.00014 Ω /sq。另外添加膨脹石墨也可補強影印廢紙的拉伸強度，在添加 25phr 的膨脹石墨後，拉伸強度可自 5.62 MPa 提高到 9.77 MPa。而實驗亦發現本研究開發之環保導電紙具有較佳之耐燃性，及使用聚乳酸代替傳統聚氯乙稀包覆材之可能性。因此本研究可製備兼具低成本、耐燃性、及導電性與機械性能皆優異之環保導電紙。因為具備環保、低成本及循環再利用之優點，可有效運用廢棄影印紙，創造廢紙之新價值，符合國際綠色材料之發展趨勢。

壹、動機

在校園中，時常看到辦公室裡一堆影印過後的廢紙被丟置一旁，甚至被當作垃圾，揉一揉就進了垃圾桶，毫無再利用的價值可言，因而發想到，廢紙除了回收做再生紙，如何才能夠賦予廢紙新的價值，使廢紙用途更加多元，於是激發出這個作品的產生，將廢紙結合了膨脹石墨之導電、耐燃的特性，從而開發出可導電又耐燃燒的導電紙，重新打造出廢紙的高附加價值，賦予廢紙一個新生命。由於導電紙在可撓曲顯示器和可穿戴設備之應用，已被視為將成為塑膠基板的替代品。而當紙張具有導電性時，在電子產品應用中變得更加有價值。

貳、目的

近年來，功能性紙張之發展已成為趨勢，由奈米碳管所製成之功能性紙張已然問世，但其高成本及對人體肺部健康之疑慮使之僅能小規模使用，但膨脹石墨因其高阻燃效率、極強的電導率和低成本而受到越來越多的關注。另外為了使膨脹石墨與紙漿有較佳之親和性，並經過化學改質使其接上羥基與羰基等活性官能基。而採用影印回收紙製備功能性紙張-導電紙的好處是，其已經含有界面活性劑及碳導電材在內，因此不需額外添加大量的界面活性劑，也可以減少導電材的添加量。本研究不僅為了探討傳統造紙技術用於生產具導電性之再生導電紙的可行性，且使用生物可分解之聚乳酸高分子材料作為包覆材，並基於環境保護的原則及回收再利用的考量，期望有效的減少生產成本，並且達到節約能源、友善環境等目標。

參、設備及器材

- 一、藥品：膨脹石墨(EG)、聚乙烯醇(PVA)、Tween 80、十二烷基硫酸鈉、A4 白紙、A4 影印回收紙張、硝酸(HNO_3)及蒸餾水
- 二、器材：冷凝管、1000mL 圓底燒瓶、油浴鍋、加熱板、250mesh 篩網、燒杯、烘箱、天平、量筒、滴管、藥勺及廣用試紙
- 三、儀器：熱重分析儀、電阻計及萬能材料試驗機

肆、過程與方法

- 一、酸化 EG \rightarrow HNO_3 :EG=80mL:1g，油浴冷凝 4hr、400rpm，冷卻後把酸洗掉並以廣用試紙測試確認接近中性後，最後放烘箱至乾燥。
- 二、將紙張置於水中(用燒杯裝)煮到成為紙漿，並加入 0.3 phr 之聚乙烯醇(PVA)使紙漿均勻

懸浮分散。

三、依表 2 之配方配製樣品。

樣品代號及名稱如表 1。

表 1 樣品代號及名稱

代號	樣品名稱
P	純白 A4 紙
RP	回收的 A4 影印紙
T	Tween 80
S	十二烷基硫酸鈉
EG	改質膨脹石墨

樣品配方表如表 2，包含下列系列樣品：

1. 純白 A4 紙 (P)
2. 純白 A4 紙中加入不同含量之改質膨脹石墨(P/EG 系列)
3. 純白 A4 紙中加入不同含量之改質膨脹石墨及 Tween 80 和十二烷基硫酸鈉之混合界面活性劑 (P/ TS /EG 系列)
4. 回收的 A4 影印紙(RP)
5. 回收的 A4 影印紙中加入不同含量之改質膨脹石墨(RP/EG 系列)
6. 回收的 A4 影印紙中加入不同含量之改質膨脹石墨及混合之界面活性劑(RP/ TS /EG 系列)

表 2 樣品配方表

樣品代號	改質膨脹石墨 (phr)	聚乙烯醇 (PVA) (phr)	Tween 80 (phr)	十二烷基硫酸鈉 (phr)
P	0	0.3	0	0
P/EG-10	10	0.3	0	0
P/EG-20	20	0.3	0	0
P/EG-30	30	0.3	0	0
P/ TS /EG-10	10	0.3	0.03	0.03
P/ TS /EG-20	20	0.3	0.06	0.06
P/TS /EG-30	30	0.3	0.09	0.09
RP	0	0.3	0	0
RP/EG-10	10	0.3	0	0
RP/EG-20	20	0.3	0	0
RP/EG-30	30	0.3	0	0
RP/ TS /EG-10	10	0.3	0.03	0.03

RP/ TS /EG-20	20	0.3	0.06	0.06
RP/ TS /EG-25	25	0.3	0.075	0.075
RP/ TS /EG-30	30	0.3	0.09	0.09

四、第三步驟樣品分別攪拌混合均勻後，倒入篩網，至均勻分散，並瀝乾水分。

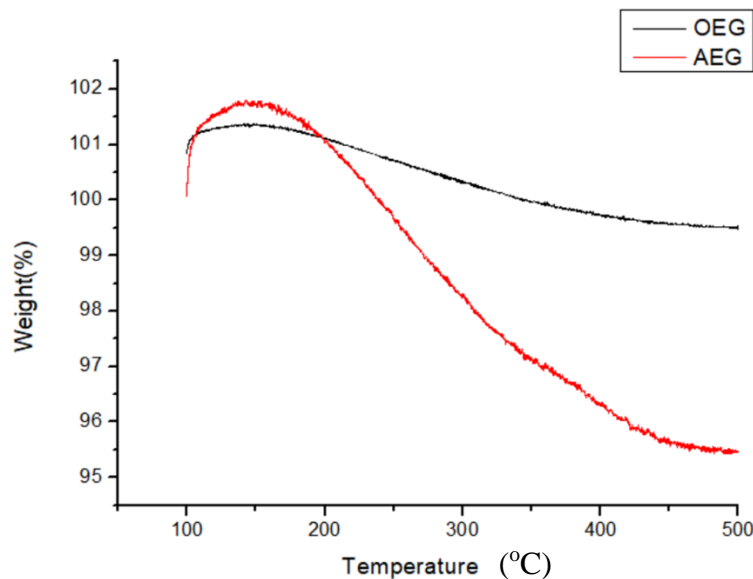
五、待紙張快乾時，取下，用熱壓機(不開加溫)，將紙張壓平。

六、將導電紙材切至長條狀，並置入聚乳酸吸管中，再用熱壓機(設定 60 度壓力設為 30kgf/cm²)，熱壓 3 分鐘後即可得到成品。

伍、結果

一、熱重分析測試

圖一為膨脹石墨之熱重分析結果，可知未改質膨脹石墨(OEG)於 500°C 時其殘炭量為 99.50%，由此可知 OEG 僅有 0.50% 為雜質，亦證明 OEG 其耐高溫之特性，而改質膨脹石墨(AEG)於 500°C 其殘炭量為 95.44%，證明已由 OEG 成功改質為 AEG，在膨脹石墨已接上羥基與羰基等活性官能基，因此使得重量損失增加，由殘炭量判斷其改質率為 99.50%-95.44%=4.06%。



圖一 膨脹石墨之熱重分析

二、導電紙複合材料之表面電阻測試

由表 3 可以觀察到採用回收的 A4 影印紙的樣品(RP、RP/EG 及 RP/ TS /EG 系列)，其電阻皆低於純白 A4 紙系列之樣品(P、P/EG 及 P/ TS /EG 系列)。另外加入混合之界面活性劑之樣品(P/ TS /EG 及 RP/ TS /EG 系列)，其電阻亦皆低於未添加者(P/EG 及 RP/EG 系列)。例如純白 A4 紙中加入 30phr 之改質膨脹石墨及混合之界面活性劑(P/ TS /EG-30)可使電阻降至 0.00035 (Ω/sq)，而未加入混合之界面活性劑之樣品(P/EG-30)之電阻則為 1312.90(Ω/sq)，由此可證明混合界面活性劑之添加可使石墨均勻分散，而使得材料之電阻能大幅下降。由 RP 與 P 系列比較發現，未加入混合之界面活性劑且加入 30phr 改質膨脹石墨之情況時，RP/EG-30 之

電阻 442.60(Ω /sq)較 P/EG-30 之電阻 1312.90(Ω /sq)，有明顯下降之趨勢，證明 RP 與 P 在未加入界面活性劑之情況下，RP 為較佳之選擇，這是因 RP 本身已含有界面活性劑及碳導電材在內，可使其電阻較低。在 RP 與 P 系列加入混合之界面活性劑且加入 30phr 改質膨脹石墨之情況時，其 RP/TS/EG-30 之電阻 0.00014 (Ω /sq)較 P/TS/EG-30 之電阻 0.00035 (Ω /sq)之電阻明顯下降至 1/2 以下，這如同前所述之原因，證明 RP 與 P 在加入界面活性劑之情況下，也是 RP 為較佳之選擇。

表 3 導電紙複合材料表面電阻

Sample	電阻(Ω /sq)
P	4181333.00
P/EG-10	1549.68
P/EG-20	1454.10
P/EG-30	1312.90
P/TS/EG-10	1439.49
P/TS/EG-20	1112.26
P/TS/EG-30	0.00035
RP	1163620.00
RP/EG-10	1495.54
RP/EG-20	1066.03
RP/EG-30	442.60
RP/TS/EG-10	1072.88
RP/TS/EG-20	884.58
RP/TS/EG-25	0.00072
RP/TS/EG-30	0.00014

三、導電紙複合材料之拉伸強度測試

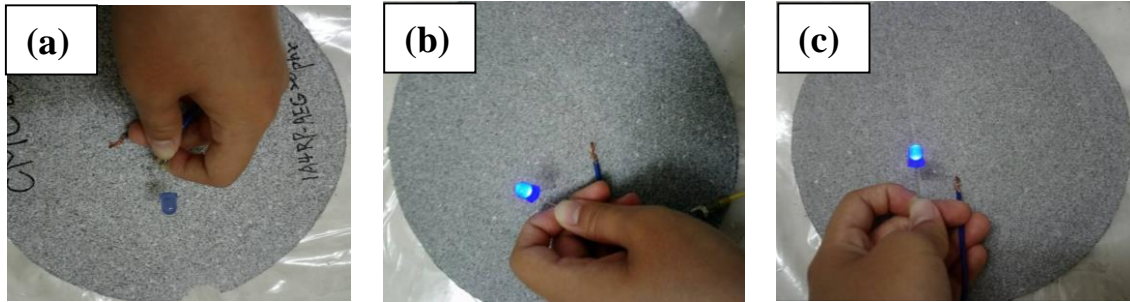
由表 4 知數據可得知回收之影印紙(RP)之拉伸強度為 5.62 MPa，但隨改質膨脹石墨之添加量上升其拉伸強度亦隨之上升，至改質膨脹石墨添加量為 25phr 之拉伸強度 9.77 MPa 為最高點，當改質膨脹石墨添加量為 30phr 其拉伸強度 7.16 MPa 有下降之趨勢，此現象證明當改質膨脹石墨添加至 30phr 時，由於改質膨脹石墨添加過多，因此開始有團聚之現象發生導致拉伸強度些微下降，但強度仍較回收之影印紙佳。

表 4 導電紙複合材料之拉伸強度

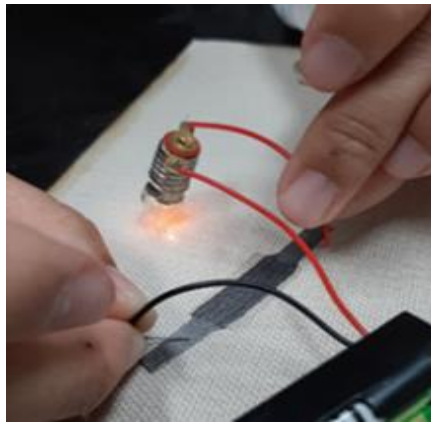
Sample	Tensile Strength(MPa)
RP	5.62
RP/TS/EG-20	6.34
RP/TS/EG-25	9.77

四、導電紙複合材料之實際應用

圖二之(a)、(b)及(c)為含混合之界面活性劑及改質膨脹石墨分別為 20、25 及 30 phr 之回收紙樣品之導電分析結果，由兩顆 4 號電池並聯且以 LED 燈實驗，實驗證明添加 20 phr 之改質膨脹石墨之電阻過大不足以讓 LED 燈發亮，而在添加 25 及 30 phr 之改質膨脹石墨之電阻則夠低足以讓 LED 燈發光，證明本研究開發的環保導電紙，其改質膨脹石墨之添加量僅需添加 25phr 即可達良好之導電效果。圖三則可證明導電紙經聚乳酸包覆後仍可使燈泡發亮，證實導電紙具有良好導電性，且能以生物可分解塑膠聚乳酸取代 PVC 做為包覆材。



圖二 導電分析 (a) RP/TS/EG-20 (b) RP/TS/EG-25 (c) RP/TS/EG-30



圖三 導電紙經聚乳酸包覆之導電分析

五、阻燃性測試

圖四為添加改質膨脹石墨之導電紙之阻燃性測試，由左圖可看見正在燃燒導電紙，而在右圖可看見燃燒完畢之導電紙，深色部分為燃燒過之部分，而淺色部分為未燃燒之部分，證明一旦移除火源便會停止燃燒，圖五之左圖為正在燃燒之 RP，右圖為燃燒完之 RP 可看見以全數成為灰燼，綜合以上論述可判斷本研究之導電紙較一般紙張具有阻燃效果。



圖四 導電紙之阻燃性測試



圖四 回收影印紙之阻燃性測試

陸、討論

一、界面相容劑之選擇

根據參考文獻中得知添加界面相容劑可改善導電材於紙漿中團聚之現象，由於團聚現象會影響導電紙之導電性能，以及機械性能如拉伸強度等，會導致拉伸強度有明顯下降之趨勢，並使其導電性具有明顯不平均之現象，故界面相容劑之選擇為一個重點。從文獻中得知界面相容劑可使導電材均勻分散，因此本研究選擇添加界面相容劑以達成使膨脹石墨均勻分散之目標，本研究是採用 Tween 80 和十二烷基硫酸鈉之混合界面活性劑，其中 Tween 80 為非離子型界面活性劑，而十二烷基硫酸鈉為陰離子型界面活性劑，兩者混合使用有加成之效果。由拉伸強度可知隨膨脹石墨之添加，本研究開發之導電紙，拉伸強度皆有增強，顯示添加混合之界面活性劑，確實能夠增進膨脹石墨於紙漿中之分散性。而由電阻可知配方 P/EG-30 電阻為 $1312.90(\Omega/\text{sq})$ ，而添加混合界面活性劑之 P/TS/EG-30 電阻為 $0.00035(\Omega/\text{sq})$ ，也證實因界面相容劑之添加使膨脹石墨分散均勻達到電阻下降之目標。

二、導電材料之選擇

由文獻可知奈米碳管及石墨烯具有高單價及對人體健康不良影響，故本研究使用膨脹石墨做為導電材料選擇，在本研究中配方 RP/TS/EG-30 之電阻為 $0.00014(\Omega/\text{sq})$ ，較文獻中使用奈米碳管之導電紙相比之電阻有明顯下降之事實，故本研究所使用之膨脹石墨與文獻中所使用之奈米碳管相比有相同之效果，且在成本上有顯著之優勢。

柒、結論

一、本研究有效運用回收文書廢紙，並提升其附加價值達到循環再利用之目標。

二、本研究採用膨脹石墨取代奈米碳管為導電材，成本較低且對於人體健康及自然環境之危害較低。

三、本研究證明採用十二烷基硫酸鈉與 Tween 80 之混合界面活性劑，可有效增進膨脹石墨於紙漿中之分散性，進而提升材料之強度及導電性。

四、本研究證明使用 RP/TS/EG 與 P/TS/EG 系列配方相比，RP/TS/EG 系列中其電阻均低於 P/TS/EG 系列，因此回收紙較純 A4 紙為更佳之基材選擇。

五、本研究中電阻最低之配方為 RP/TS/EG-30 之電阻為 $0.00014(\Omega/\text{sq})$ ，並於配方 RP/TS/EG-25 電阻為 $0.00072(\Omega/\text{sq})$ 時即可達到使 LED 燈之發光之目的。

六、本研究開發的環保導電紙具有阻燃之特性，這是因為膨脹石墨為碳層且有絕熱之效果，故火源移除時會停止燃燒達到阻燃之目的。

七、在本研究中，只需添加 25phr 以上之膨脹石墨即可達導電效果，使 LED 燈發亮。且拉伸強度可自 5.62 MPa 提高到 9.77 MPa。實驗證實本研究開發之環保導電紙具有較佳之耐燃性，及使用聚乳酸代替傳統聚氯乙炔包覆材之可能性。因此本研究可製備兼具低成本、耐燃性、及導電性與機械性能皆優異之環保導電紙。

八、環保導電紙可有效運用廢棄影印紙，未來可望應用於可撓曲顯示器和可穿戴設備之應用，創造廢紙之新價值。

捌、參考資料

1. 李洪才；衛曉林；陳麗卿，高導電性纖維素導電紙，國際造紙，32(1) 4-11 (2013).
2. Do-Hyun Kim, Yong-In Cho, Jun Hee Choi, Hag-Soo Kim, Hyun Chang Shin, Tong Sun Lee, Jin Won Jung, Hong-Dae Kim, Dong-Jin Lee, Gyu Tae Kim, Conductive carbon nanotube paper by recycling waste paper. RSC Advances, 5(41) 32118-32123 (2015).
3. Minghui He, Kaili Zhang, Guangxue Chen, Junfei Tian, and Bin Su, Ionic Gel Paper with Long-Term Bendable Electrical Robustness for Use in Flexible Electroluminescent Devices. ACS Appl. Mater. Interfaces, 9(19) 16466-16473 (2017).
4. 周立春編譯，用天然纖維素纖維製備包裝用的導電紙複合材料，國際造紙，33(1) 26-31 (2014).
5. 郭家明;肖厚洪;萬奔奔;胡孝濤;劉志雷;周建萍;劉光明，石墨/炭黑複合導電塗料的製備及其導電性能研究，江西化工，2，152-153 (2016).