



國立中山大學材料科學研究所

碩士論文

以奈米粉體強化之高性能高分子 PEEK 製程與機械性質分析

研究生：蔡健民 撰

指導教授：黃志青 博士

中華民國 九十二年 七月



目 錄

目錄.....	
表索引.....	
圖索引.....	
謝誌.....	
論文提要.....	
第一章 研究的背景與方向.....	1
1.1 奈米材料簡介.....	1
1.2 奈米材料基本性質.....	1
1.2.1 體積效應.....	1
1.2.2 量子尺寸效應.....	2
1.2.3 表面效應.....	3
1.2.4 巨觀量子隧道效應.....	3
1.3 奈米粉末的製備方法.....	3
1.3.1 機械合金法.....	3
1.3.2 蒸發冷凝法.....	4
1.3.3 化學氣相法.....	4
1.3.4 化學沉澱法.....	4
1.3.5 溶膠凝膠法.....	5
1.3.6 水熱沉澱法.....	5
1.3.7 電解法.....	5
1.3.8 溶劑蒸發法.....	6
1.4 高分子 PEEK 材料的特性.....	6
1.5 奈米高分子複合材料特點和應用.....	7
1.5.1 增加材料的剛性和抗拉強度.....	8
1.5.2 增加耐磨耗性和降低摩擦係數.....	8

1.5.3 材料本身的熱穩定性和防燃性上升.....9

1.5.4 增加材料的阻絕特性.....9

1.6 本研究的規劃.....9

第二章 研究方法.....11

2.1 實驗材料.....11

2.2 材料製程.....11

2.2.1 PEEK 粉末製程.....11

2.2.2 混粉製程.....12

2.2.3 模具的設計與處理.....12

2.2.4 熱壓製程.....12

2.2.5 脫模過程.....13

2.3 機械性質測試.....13

2.3.1 硬度測試.....13

2.3.2 常溫拉伸測試.....13

2.4 微結構觀察與分析.....14

2.4.1 掃描式電子顯微鏡.....14

2.4.2 X-ray.....14

2.5 熱分析.....14

2.5.1 DSC.....14

2.5.2 TGA.....15

第三章 實驗成果.....16

3.1 材料熱壓製程及結果.....16

3.3 機械性質分析.....18

3.2.1 硬度測試實驗結果.....18

3.2.2 室溫拉伸測試實驗結果.....18

3.3 微結構觀察與分析.....19

3.3.2 SEM 的觀測結果.....20

3.3.3 X-ray 的觀測結果.....20

3.4 熱分析.....	21
3.4.1 DSC 觀測結果.....	21
3.4.2 TGA 測量結果.....	21
第四章 討論.....	23
4.1 影響 PEEK 製程因素分析.....	23
4.1.1 溫度因素.....	23
4.1.2 壓力因素.....	24
4.1.3 加熱的時間因素.....	24
4.1.4 冷卻速率因素.....	24
4.1.5 加熱環境因素.....	24
4.2 奈米粉粒強化機制.....	25
4.2.1 表面積效應.....	25
4.2.2 奈米粉粒進入高分子鏈間的強化效果.....	26
4.2.3 結晶度影響.....	26
4.3 機械性質分析.....	26
4.3.1 極限抗拉強度.....	27
4.3.2 破斷應變量.....	27
4.3.3 楊氏係數.....	28
5 結論.....	29
參考文獻.....	31
表.....	33
圖.....	49

表索引

表 1.1 銅微粒子粒徑和表面能量的尺度關係.....	33
表 1.2 高分子 PEEK 的基本性質.....	34
表 1.3 高分子 PEEK 的機械性質.....	35
表 1.4 高分子 PEEK 的化學性質.....	36
表 1.5 高分子和陶瓷的特性比較.....	37
表 1.6 奈米複材和傳統材料強化效果的比較.....	38
表 1.7 奈米複材寶特瓶和傳統材料透氣性比較.....	38
表 2.1 實驗流程.....	39
表 3.1 板狀試片成形步驟.....	40
表 3.2 純 PEEK 與添加奈米粉粒複材硬度測試 HV 值的比較.....	41
表 3.3 第一批添加不同 SiO ₂ 含量試片的拉伸性質比較表.....	42
表 3.4 第二批添加不同 SiO ₂ 含量試片的拉伸性質比較表.....	42
表 3.5 第三批添加不同 SiO ₂ 含量試片的拉伸性質比較表.....	43
表 3.6 三批添加不同 SiO ₂ 含量試片的平均拉伸性質比較表.....	43
表 3.7 第一批添加不同 Al ₂ O ₃ 含量試片的拉伸性質比較表.....	44
表 3.8 第二批添加不同 Al ₂ O ₃ 含量試片的拉伸性質比較表.....	44
表 3.9 第三批添加不同 Al ₂ O ₃ 含量試片的拉伸性質比較表.....	45
表 3.10 三批添加不同 Al ₂ O ₃ 含量試片的平均拉伸性質比較表.....	45
表 3.11 不同含量 SiO ₂ 奈米粉在 X-ray 繞射下所得到的 1 st Peak 強度比值.....	46
表 3.12 不同含量 Al ₂ O ₃ 奈米粉在 X-ray 繞射下所得到的 1 st Peak 強度比值.....	46
表 3.13 不同含量 SiO ₂ d spacing (Å) 的比較表.....	47
表 3.14 不同含量 Al ₂ O ₃ d spacing (Å) 的比較表.....	48

圖索引

圖 1.1 PEEK 的分子結構式.....	49
圖 1.2 Si ₃ N ₄ 奈米粉粒含量對機械性質的影響.....	49
圖 1.3 SiC 奈米粉粒含量對抗磨耗性和摩擦係數的影響.....	50
圖 1.4 ZrO ₂ 奈米粉粒含量對抗磨耗性和摩擦係數的影響.....	50
圖 1.5 Si ₃ N ₄ 奈米粉粒含量對抗磨耗性和摩擦係數的影響.....	51
圖 1.6 奈米顆粒大小對抗磨耗性和摩擦係數的影響.....	51
圖 1.7 奈米材料的阻燃機制.....	52
圖 1.8 奈米薄膜的氣體阻絕性質.....	52
圖 2.1 不鏽鋼底板的設計.....	53
圖 2.2 模具的設計.....	53
圖 2.3 拉伸條狀試片的規格.....	54
圖 3.1 440 °C 時加壓成形的 PEEK 板材.....	55
圖 3.2 壓力過低下成形的 PEEK 板材.....	56
圖 3.3 兩段式加工成形的 PEEK 板材.....	57
圖 3.4 SiO ₂ 添加含量與硬度增加率比較圖.....	58
圖 3.5 Al ₂ O ₃ 添加含量與硬度增加率比較圖.....	58
圖 3.6 純 PEEK 之應力應變圖.....	59
圖 3.7 添加 2.5 wt% 含量 SiO ₂ 奈米粉體之應力應變圖.....	60
圖 3.8 添加 5.0 wt% 含量 SiO ₂ 奈米粉體之應力應變圖.....	61
圖 3.9 添加 7.5 wt% 含量 SiO ₂ 奈米粉體之應力應變圖.....	62
圖 3.10 添加 10.0 wt% 含量 SiO ₂ 奈米粉體之應力應變圖.....	63
圖 3.11 SiO ₂ 奈米粉粒含量與極限抗拉強度關係圖.....	64
圖 3.12 SiO ₂ 奈米粉粒含量與應變關係圖.....	65
圖 3.13 SiO ₂ 奈米粉粒含量與揚氏係數關係圖.....	66
圖 3.14 添加 2.5 wt% 含量 Al ₂ O ₃ 奈米粉體之應力應變圖.....	67

圖 3.15 添加 5.0 wt% 含量 Al_2O_3 奈米粉體之應力應變圖.....	68
圖 3.16 添加 7.5 wt% 含量 Al_2O_3 奈米粉體之應力應變圖.....	69
圖 3.17 添加 10.0 wt% 含量 Al_2O_3 奈米粉體之應力應變圖.....	70
圖 3.18 Al_2O_3 奈米粉粒含量與極限抗拉強度關係圖.....	71
圖 3.19 Al_2O_3 奈米粉粒含量與破斷應變關係圖.....	72
圖 3.20 Al_2O_3 奈米粉粒含量與揚氏係數關係圖.....	73
圖 3.21 添加奈米粉粒的試片 SEI 圖形.....	74
圖 3.22 添加奈米粉粒的試片 BEI 圖形.....	74
圖 3.23 添加 2.5 wt% SiO_2 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖.....	75
圖 3.24 添加 5.0 wt% SiO_2 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖.....	75
圖 3.25 添加 7.5 wt% SiO_2 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖.....	76
圖 3.26 添加 10.0 wt% SiO_2 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖.....	76
圖 3.23 添加 2.5 wt% SiO_2 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖.....	77
圖 3.24 添加 5.0 wt% SiO_2 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖.....	77
圖 3.25 添加 7.5 wt% SiO_2 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖.....	78
圖 3.26 添加 10.0 wt% SiO_2 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖.....	78
圖 3.27 添加 2.5 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖.....	79
圖 3.28 添加 5.0 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖.....	79
圖 3.29 添加 7.5 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖.....	80
圖 3.30 添加 10.0 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖.....	80
圖 3.27 添加 2.5 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖.....	81
圖 3.28 添加 5.0 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖.....	81
圖 3.29 添加 7.5 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖.....	82
圖 3.30 添加 10.0 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖.....	82
圖 3.31 純 PEEK 的 X-ray 繞射圖.....	83
圖 3.32 純 PEEK 和添加不同含量 SiO_2 奈米粉粒的 X-ray 繞射圖.....	84
圖 3.33 純 PEEK 和添加不同含量 Al_2O_3 奈米粉粒的 X-ray 繞射圖.....	85
圖 3.34 純 PEEK 和添加不同含量 SiO_2 奈米粉粒的 DSC 分析圖.....	86

圖 3.35 純 PEEK 和添加不同含量 Al₂O₃ 奈米粉粒的 DSC 分析圖.....87

圖 3.36 純 PEEK 和添加含量 5wt % 奈米粉粒的 TGA 分析圖.....88

圖 4.1 純 PEEK 在 440 °C 製程下持溫四十分鐘之應力應變圖.....89

圖 4.2 純 PEEK 在 440 °C 製程下持溫一個小時之應力應變圖.....90

圖 4.3 純 PEEK 在 440 °C 製程下持溫五個小時之應力應變圖.....91

圖 4.4 純 PEEK 在 440 °C 製程下持溫一個小時經過淬火之應力應變圖.....92

謝 誌

經過一段辛苦的歲月絞盡腦汁和心力，本論文中得以順利完成，在碩士班的研究過程中，首先感謝吾師 黃志青博士的耐心指導和督促，使得慵懶而愛玩的我，開始對自己的課業感到重視，充實在此領域的專業知識，在待人接物方面也是我的典範，我不知道怎麼表達自己的感激，就只是由衷感謝，我想是不夠的，只能期許自己出了社會，在各方面都能有很棒的表現，不辱黃幫的優良傳統。此外也要感謝審查委員高伯威博士及任明華博士，在本論文口試時不吝給予指正，更點出了未來可努力的研究方針，使作者獲益良多，於此由衷感謝。

回想兩年前，剛踏入中山材料所之門時，對於未來兩年的生活和研究充滿了期待和不安，建超學長、凱琳、佩汝兩位學姊以及炫凱和英博學長，對課業和實驗的拼勁為我樹立了良好的典範，感謝敬仁、信輝和小毅三位同窗對我的照顧，尤其是敬仁這個混蛋，每次都考第一名，害我怎麼唸書都會被老師罵，你真是好樣的，此外，感謝志溢和阿猴兩個學弟，我是個很內向的人，感謝兩個學弟偶爾會逗我講話，我講話很冷吧！不好意思！此外，最要由衷感謝的是木城學長對我專業知識的灌輸，以及實驗上的幫助，我是個有點懶散的學弟，學長一定覺得很頭痛！我感覺很不好意思。學長，真的謝謝你。

在論文完成的過程之中，我曾經低潮，也曾經失落，感謝東明、恒忠、慶瑩、欣忠對我實驗上的幫忙，也要感謝英博、阿狗、阿新和欣忠，在我無聊的時候，始終陪伴著我，信龍、小毅、信輝以及多位同窗是不錯的球友，球都打的不錯喔！勉強可以讓我偶爾認真的玩，建超學長和小毅，謝謝你們在我失戀的時候，常陪我下課，雖然常常下課對身體不好，但是，那又何妨呢？我喜歡和你們下課，呵！更不能忘記感謝的是我的網友們，謝謝妳們，沒有妳們，我不會知道實驗室才是最溫暖的地方，下次別嚇人了！謝謝。

最後最最最要感謝的是我的爸媽，我知道我是個讓你們頭疼的孩子，但是你們始終默默的為我付出，我雖然嘻皮笑臉的和你們說話，但是你們知道我是很愛你們的，我知道你們很擔心我的未來，放心好了，我有我自己的想法和規劃，不用太擔心我，我不會再讓你們頭疼，這本論文就是最好的證明，獻給我最愛的爸媽，謝謝你們。

論 文 提 要

本實驗的目的,主要是在高性能高分子材料PEEK中,加入不同含量的 SiO_2 及 Al_2O_3 奈米粉粒,測試奈米粉粒對於高分子PEEK的強化作用。添加奈米粉之含量包括2.5%、5.0%、7.5%、10.0%和並以純PEEK當對照組作比較。

在製程方面,混粉製程採取濕式混粉的方法,將 SiO_2 及 Al_2O_3 奈米粉粒加入酒精之中,接著在超音波震盪下一個小時,減少其團聚現象之後,在加熱攪拌機中一面均勻混合,一面使酒精揮發,在經過混粉過程後,採取高壓融煉加壓成型的方法,在經過多次的試驗,發現材料在真空狀態之下,加熱到 440°C 維持溫度一個小時之後冷卻,將會得到機械性質較佳的試片加熱時間過短,會發生尚未均勻溶化的現象,而加熱時間過長,則會發生長時間高溫劣解的現象,而使得機械性質降低。

在機械性質測試方面,發現隨著 SiO_2 及 Al_2O_3 奈米粉含量的提高,材料的極限抗拉強度楊氏係數破裂應變方面皆有提升,在硬度方面也有明顯的提高,在熱分析方面發現熔點並沒有改變,而在X-ray繞射及SEM的Mapping觀測之下,猜測奈米粉已經進入了PEEK的分子鏈間以及奈米粉的表面積效應,造成了PEEK材料的強化,如果均勻度能再提升,相信對於材料的強化,會有更顯著的效果。

一、研究背景與方向

1.1 奈米材料簡介

所謂的奈米材料，一般而言，泛指尺寸奈米量級(1-100 nm)的超細材料，所謂的奈米是一種尺寸的度量單位($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$)，1 nm 大約是我們頭髮直徑的 1/5000，細菌的大小約為 2000 nm-3000 nm，病毒大約是數十 nm，而一個原子的尺寸大約在 0.2 nm-0.5 nm 之間，所以，所謂奈米材料，就是探討材料在數個至數十個原子尺寸大小下的微觀世界。奈米技術和奈米材料，隨著科技的進步，顯得更加的重要。舉個例子來說，現今的資料儲存密度，在目前的微米尺度已經不敷使用，在未來，勢必會走到所謂的奈米級的資料儲存技術，也就是指單位儲存元直徑在 300 nm 以下，密度在 5Gbits/in^2 的資料儲存技術[1]，根據美國半導體工業協會(SIA)預計，到 2010 年時，半導體的大小，會繼續減小至 100 nm 以下[3]，到時候，會呈現所謂的量子效應(quantum effect)，所有晶片要用新的原理和方法來設計製造。由此可見，以後的科技，將會進入到另一個更精密的世界，而在奈米尺寸下，會發生很多微米尺寸下所沒有的問題，所以，奈米材料科學的發展，對新材料的設計和結構的了解，具有十分重要的價值。

1.2 奈米材料基本性質

當材料的尺寸到達了奈米尺寸時，材料就會具有和原先材料不同的效應，一般而言，有以下數種效應[2,3,4]：

1.2.1 體積效應

體積效應，又被稱為小尺寸效應，當材料尺寸大小在奈米尺寸之下，和傳導電子的

得布羅意(de Broglie)波長[5]，以及超導狀態的相關波長等物理尺寸相當或更小的時候，材料的週期性邊界條件將會遭到破壞，此時材料的光學、力學、化學、活性、電學、熱學等等性質，和一般材料相比，全都發生了很大的變化，這就是所謂的體積效應。奈米尺寸下的體積效應，大大的改變了材料的物理和化學的特性，也使材料的使用範圍更為廣闊。例如：一般金的熔點為 1337 K，但是當金的顆粒尺寸減少到 2 nm 時，此時，金的熔點將會降到 600 K 左右。

1.2.2 量子尺寸效應

所謂的量子尺寸效應，是說當材料尺寸下降到某一最低值時，費米能階(Fermi level)附近的電子能階，由準連續變成離散能階的現象，此時，奈米微粒存在不連續的被佔據高能階分子軌道，同時，也存在未被佔據的最低分子軌道，此外，高低能階間的間距，隨著奈米微粒的粒徑變小而增大，研究發現導體的能階差距與金屬的顆粒大小的關係式，大致如下：

$$\delta = 4E_F / 3N \quad (1)$$

其中 δ 為能階的間距，而 E_F 為費米能階， N 代表了一個奈米微粒的總導電電子數，巨觀的物體裡面，包含了無限個原子，所以，包含的原子數 N ，可以視為趨近於無限大，於是 δ 可視為趨近於零。由此可知，巨觀的物體能階間距，幾乎為零，電子能譜為連續能階，而奈米尺寸下的原子數的 N 值很小，所以 δ 有一定值，所以能階分開，此時，連續的電子能譜變成不連續，導致奈米材料和巨觀材料，在性質上有顯著的不同。另外，在半導體的奈米顆粒時，它的填滿電子之最高被佔據分子軌域(Highest Occupied Molecular Orbital 簡稱 HOMO)，和最低未佔據分子軌域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital 簡稱 LUMO)亦是不連續的[6]。當 δ 較大時，奈米材料可能是絕緣體，而 δ 較小時，奈米材料可能是半導體，也就是在某一臨界粒徑下，材料可能因為量子尺寸效應，由導體變成絕緣體。

1.2.3 表面效應

奈米材料，因為尺寸小，所以相對的表面積就大，表面能也相對提高，如表 1.1[6]，位於表面的原子，佔了很大的比例，當材料進入到奈米級，越容易因為表面能太高，才發生顆粒間互相吸引的聚集現象，不容易均勻的分散，粒徑越小，因為界面能越高，活性極高，所以顆粒間越容易因為相鍵結，而發生一些巨觀下沒有的新效應。

1.2.4 巨觀量子隧道效應

因為，電子同時具有波動性以及粒子性，所以，發現奈米級粒子有穿越所謂電位障(potential barrier)的能力，這種能力被稱為隧道效應(tunneling effect)。根據近年來研究的發現，巨觀量子例如：微顆粒的磁化強度，量子干涉元件中的磁通量等，都具有隧道效應，此種效應，稱為巨觀量子隧道效應。此種效應，是未來微電子、光電子發展的基礎，因為，它確定了微電子元件進一步微型化時，必須要考慮到的問題，因為量子隧道效應，將會限定磁帶磁碟進行資訊儲存的時間極限。例如：在製造半導體電路時，當電路的尺寸接近電子波長時，電子就會因為隧道效應而溢出器件，使器件沒有辦法順利工作，所以，一般電路的極限尺寸大約是 250 nm。

1.3 奈米粉末的製備方法

奈米粉末的製備，一般而言，分為物理方法(蒸發-冷凝法、機械合金法等)和化學方法(化學氣相法、化學沉澱法、溶膠-凝膠法、水熱法、溶劑蒸發法、電解法等)[2,3]：

1.3.1 機械合金法(Mechanical Alloying, MA)

此種方法，是利用高能量球磨的方法，控制適當的球磨條件，利用材料和球狀顆粒互相撞擊磨耗的方法，來獲得奈米尺寸的粉末，是典型的物理方法。此種方法技術較為

簡單，製備效率也高，可以得到一般常規方法不容易得到的高熔點金屬合金、金屬間化合物、或金屬陶瓷等，缺點是顆粒分布不均勻，在製備過程之中，容易引入雜質，所以純度不高，而且因為高能量粒子撞擊累積能量，奈米顆粒容易發生團聚的現象。

1.3.2 蒸發-冷凝法(Physical Vapor Decomposition, PVD)

這種方法，又叫做物理氣相沉積法，讓金屬材料在惰性氣體中受到熱源而蒸發，蒸發以後在惰性氣體中因為急冷，而使其凝結，根據加熱源的不同，分為真空蒸發冷凝法、高壓氣體霧化法、激光加熱法、高頻感應加熱法、電子束照射法等等方法。這些方法條件和獲得的顆粒都有些許不同，但是都是以物理的方法，讓材料蒸發後冷凝而得到奈米顆粒，在物理方法中，此種方法的所獲得的奈米粉粒純度較高，結晶組織也好，晶粒大小也較為均勻，但是需要的技術和設備較高，可應用在一般在氣相較穩定的化合物上，例如： Cr_xN [8]或 TiN [9]等的鍍膜。

1.3.3 化學氣相法(Cheical Vapor Decomposition, CVD)

化學氣相法和蒸發-冷凝法有些相似之處，此法是利用揮發性金屬化合物的蒸氣，在氣相時發生化學反應而後形成為奈米微粒，一般 CVD 法獲得的粉末較粗，顆粒間有再團聚和燒結現象，而電漿增強的化學氣相沉積法，利用電漿產生的超高溫激發氣體產生反應，因為和週遭環境的溫度梯度大，在急冷後，可獲得極小的奈米微粒，此法產物純度高顆粒大小分布均勻且團聚小，但是設備技術高，所耗能量也高，不易工業化量產，類似的方法為氣相分解法，和 CVD 方法相反，是利用金屬有機物，在高溫氣相下分解製成奈米粉末，如： $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 為原料，經氣相分解成為 ZrO_2 粉末。

1.3.4 化學沉澱法(Cheical Precipitation)

此種方法，是液相化學合成高純度奈米粉末應用最廣的方法之一。在包含一種或多種陽離子鹽類中，加入沉澱物(OH^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})，在某一溫度下，將會發生水解，形

成不溶性的氫氧化物或無機鹽類，經過過濾、乾燥、煅燒而得到奈米級粉末，主要分為共沉澱法和均相沉澱法。共沉澱法，是將沉澱劑加入混合的金屬鹽之中，使各項金屬鹽均勻的沉澱，經過過濾、乾燥、煅燒得到奈米粉末而均相沉澱法，是為了克服先後沉澱的金屬鹽濃度不同的缺點，在溶液沉澱反應的進行中，慢慢增加沉澱劑的濃度，使沉澱反應保持在平衡的狀態中，就可以得到顆粒大小較均勻的奈米粉粒。

1.3.5 溶膠-凝膠法(Sol-Gel)

溶膠凝膠法(sol-gel)就是以水解、縮合的方式，進行奈米粉粒的製備，採用特定的奈米材料作為先驅物(precursor)，在一定的條件下水解後形成溶膠(sol)然後經過縮合的方式去除水分，形成凝膠(gel)，在經過適當的處理後，形成奈米材料的一種方法。如： $ZrCl_4$ 經過水解和縮合，將可以製成 ZrO_2 ，目前被利用在製造功能陶瓷，粉粒薄膜和表面塗層[10]，此外，此種方法並被使用在混成有機和無機複合材料的用途上[11]，甚至一些奈米強化玻璃的設計上也使用此種方法[12]。

1.3.6 水熱沉澱法(Hydrothermal Sedimentation)

水熱沉澱法是將反應物(金屬鹽、氧化物、氫氧化物或金屬粉末)和溶劑介質(水或是有機溶劑)，在高溫高壓的密閉空間內，直接化合生成奈米粉粒的方法，此方法反應條件苛刻，且製粉成本高，但是因為此反應避開了前驅物的煅燒過程，所以生成粉末不會團聚，粉末的燒結性極佳。例如：適量的純 Na_2S 和 $ZnAC_2$ 溶液混合後，在 $150^\circ C$ 下恆溫經過十個小時，冷卻後經過過濾、洗滌和真空乾燥後，可以得到平均粒徑為 6 nm 的球形立方晶系 ZnS。

1.3.7 電解法(Electrolysis)

電解法就是我們一般使用的氧化還原法，利用此方法，可以得到純度高的電負性大的金屬粉末，利用電解沉積的技術，來製備高純度金屬奈米粉末。

1.3.8 溶劑蒸發法(Solvent Vaporization)

先將溶質溶解在溶劑中，之後加熱將溶劑蒸發，隨著溶劑的蒸發，溶液的濃度上升，而使得溶質析出，但是，這種方法只適用於單組成成分的溶液乾燥，對多組成成分而言，就容易因為溶解度的不同，而使得各溶質的析出先後次序不同，造成成分的分離。所以，多組成成分一般都用噴霧乾燥法，先將溶液分散成霧狀液滴，透過迅速加熱的方法讓溶劑蒸發，減小成分分離的範圍，進而得到成分均勻的奈米粉末。

1.4 高分子 PEEK 材料的特性

PEEK 是一種高度環狀結晶性大約為 35 % 的熱塑性(thermoplastic)的高分子結晶度大約在 35 % 左右，如圖 1.1，有極佳的機械性質強度和高熔點以及耐強酸的優異特性，應用的範圍方面，比起一般的高分子更為廣泛。此高性質的高分子 poly(ether-ether-ketone)(PEEK)，最先在 1962 年的時候被 Bonner 配製得到[13]。他是以 poly(aryl-ether-ketone)用合成的方法，以苯基磺基(dephenylsulfone)為溶劑，在分子大約在熔點的溫度時，進行芳香族的取代反應製得[14]。

一般的高分子材料的熔點(melting point, T_m)大約在 100 °C 左右，工程塑膠大約在 200 °C 之間，而 PEEK 的熔點大約在 330 到 385 °C 之間，主要決定於 ether-ketone groups 和亞苯基環(phenylene rings)連結的比例關係，PEEK 有很高的結晶度(crystalline)。在 Dawson 和 Blundell 的報告中[15]比較過 PEEK、poly(phenylene oxide)和 poly(phenylene sulphide)三者的晶格常數(lattice constants)、 T_m 、 T_g 等等常數，如表 1.2。

PEEK 的機械性質和抗腐蝕能力，和一種型號為 'Victrex' 的 polyethersulphone 高分子材料作比較，如表 1.3[14]，發現結晶狀 PEEK，有較低的玻璃轉換溫度，大約只有 145 °C 左右，是兩種材料最大的不同點，而 PEEK 的熱變形溫度(heat distortion

temperature)亦不高，大約在 160 °C 左右，但是由於 PEEK 的熔點高達 340 °C，所以材料本身一直到 200 °C 之前，都還能維持不錯的機械性質。由動態機械測試儀(Dynamic Mechanical Analyzer, DMA)量測發現，polyethersulphone 這種高分子材料大約在 200 °C 左右，就會失去它在常溫時應有的機械性質，而 PEEK 一直要到 300 °C 接近熔點的時候，才會失去材料應有的剛性。

在抵抗溶劑的破壞方面，我們觀察表 1-3[14]，可以清楚的發現，PEEK 對於一般的有機酸，都有很好的抵抗性。在表 1-4[16]可以知道，PEEK 可以完整的溶化在硫酸(H₂SO₄)和甲基磺酸(CH₃SO₃H)之中，這種情況，被認為是因為當 PEEK 在此兩種溶劑中溶解時，得到了很大的排斥靜電力，此力克服了高結晶度 PEEK 內的強大吸引力，PEEK 會在這兩種酸中溶解的特性，提供了一個方法，用來製備欲得到 PEEK 的形狀，或是 PEEK 和其他材料合成的路徑[17]。

PEEK 在型態上，和一般的半結晶高分子一樣，當它由熔點冷卻的時候，會形成所謂的球石結構(spherulite structure)，而 PEEK 的結晶度(the degree of crystallinity)主要決定於熱的進行過程和冷卻速度，而結晶度對於材料的特性和機械性質有很重大的影響。Gao 和 Kim[18]發現，當冷卻速率增加的時候，由於 PEEK 的結晶度降低，PEEK 的抗拉強度和彈性模數都會降低，而相對的 PEEK 的韌性會增加，因為冷卻的速率會對 PEEK 的結晶度和球石結構大小發生影響，由此可知，當冷卻速率降低時，PEEK 的結晶度會上升，使 PEEK 脆性增加，但抗拉強度和彈性模數都會上升。

1.5 奈米高分子複合材料特點和應用

Nanocomposites 一詞，首見於 1982-1983 年間 Roy 和 Komarneni 的新造語[19]，用來指稱溶液 sol-gel 方法所製造出來的極微異相材料(nanoheterogeneous)。傳統一般的高分子複合材料的特點，是質量輕、耐腐蝕，也有一定的強度，結合了高分子非常優異的加工性質和韌性，同時，也有著一般陶瓷或金屬粉粒的高強度和耐熱性質[20]，如表 1.5。

在產業的應用方面，無機陶瓷和有機高分子，有著互相改質的特點[21]。但是近年來，由於奈米材料的發展，讓人們發現由於奈米粉粒的高表面積，奈米粉粒和高分子間有強大的引力，以及奈米粉粒的尺寸大小影響，使奈米高分子複合材料，相較於傳統高分子複材而言，有更多的優點，其中主要有以下特點：

1.5.1 增加材料的剛性和抗拉強度

一般傳統高分子複材，是利用補強物(reinforcement)的特性，使得材料的剛性和抗拉強度增強，由 Rule of mixture 可知，補強物主要會分布在高分子材料的鍵之間，因為補強物的剛性和抗拉強度較強，從而使材料因為混合性質而提升強度，強度主要是由補強物本身造成；而奈米高分子複合材料由於比表面積極大，因此，奈米粉粒和高分子之間，分子和分子的作用力(氫鍵、化學鍵、凡得瓦力等等)就特別明顯，此外，由於奈米粉粒的尺寸極小，很容易進入高分子鍵的空隙之中造成強化，相較於一般傳統的高分子複合材料，奈米高分子複材，在剛性、延展性、抗拉強度上都較為佳，如表 1.6[7]。由圖 1.2[23]可知，在一最佳化的奈米添加量上，奈米複材將可以得到最佳化的機械性質。

1.5.2 增加材料的耐磨耗性和降低摩擦係數

Wang 和 Chen[23-25]發現，高分子在加入奈米粉粒之後，會有很明顯的增加抗磨耗性(wear resistance)和降低摩擦係數(friction coefficient)的效果，如圖 1.3-1.5。在抗磨耗方面，由於奈米粉粒的高強度，所以奈米粉在最佳含量以下時，添加的奈米粉越多，耐磨耗性越高，但是，在超過最佳含量後，由於奈米粉含量過高，而無法有效的填入高分子鍵間，奈米顆粒和顆粒之間，沒有強力的鍵結，因此抗磨耗性下降，所以在一最佳含量下，高分子材料能得到最佳的抗磨耗性。另一方面，摩擦係數也因為小尺寸效應和高流動性而有效的下降，這種現象，隨著奈米粉尺寸的下降，有更明顯的現象[26]。也就是說，尺寸越小，這種使摩擦係數下降和抗磨耗性的效果就越明顯，如圖 1.6。而一般微米尺寸的高分子複合材料，只能增加抗磨耗性，卻不能有效的使摩擦係數下降，且增加的抗磨耗性也沒有奈米複材顯著。

1.5.3 材料本身的熱穩定性和防燃性上升

添加少量的奈米粉粒，可以大幅提升材料耐熱變形溫度，但是不會改變結晶高分子的熔點，也就是材料本身的成模溫度不變，但是產品耐熱性能上升，如圖 1.7。此外，材料的熱分解溫度也會有效提升，因為奈米粉的分子間引力作用，所以要使高分子材料分解或熱變形，就必須要有更高的溫度或能量，來克服奈米粉粒間的分子作用力，耐熱性和熱變形溫度因此得以提升。

1.5.4 增加材料的阻絕特性

一般的材料中，或多或少都會有缺陷，而奈米強化高分子複材裡面的奈米顆粒，充分的填補了裡面的缺陷，更有效的阻隔氧氣、水氣等等的入侵[27]，如表 1.7 和圖 1.8，此外，在分子中添加適量的 TiO_2 或 SiO_2 ，可以有效的吸收紫外線和紅外線，使分子不易因為裂解作用，而降低使用壽命，可被使用在阻氧薄膜或抗霧劑等需要高阻絕性的材料製造上。

奈米高分子複材的在工業上的應用十分廣泛，在工業用鏡片方面，它改善了傳統塑膠鏡片的缺點，提供了耐熱變形溫度高於 120°C 、飽和水的吸收率接近 0%、容易成形加工以及好的光學特性等優點；在光波導的應用方面，如：連接器、放大器開關甚至所謂的光 IC 積體電路，它改善了在紅外線區域時，光損失大、透明性差且耐熱性不足的缺點；奈米高分子材料，也因為它的透明性、阻絕性和耐磨、耐熱性，被使用在塗料、阻氧薄膜、抗霧劑等方面；在導電性高分子方面，也提高了傳統導電性高分子的機械性質、物理性質和耐熱性。

1.6 本研究的規劃

目前一般的傳統高分子複合材料，被廣泛的使用在各項用途，因為高分子複材不但有高分子的輕量化的優點，也有著陶瓷或金屬強化材的強度，但是，由於科技的進步，現在一般傳統的高分子複合材料已經不敷使用，需要一些新的材料來因應，一般傳統的高分子複合材料，只是一種巨觀下相分離的混合材料，只能表現出材料加成的混合特性，而奈米級的高分子複合材料，是將高分子和陶瓷或金屬顆粒在奈米尺寸以下混合，製成一種幾乎是分子級的複合材料，藉由分子間和分子間的作用力，像凡得瓦力、氫鍵甚至共價鍵、離子鍵一些更強的化學鍵，形成一高性能的新型材料。本實驗室目前有 ICI 公司所生產的 PEEK-450P，以及粒徑在 50 nm 以下的 SiO₂ 奈米粉，現今 PEEK 的強化材多以添加 carbon fiber 為主，在奈米強化 PEEK 高分子方面的相關資料並不多，在奈米強化 PEEK 的機械性質方面，目前只有大陸的 Qi-Hua Wang、Jian-Min Chen 等人，對於奈米含量對強化 PEEK 複材的耐磨耗和摩擦係數，有數篇相關文獻，所以對於未來研究的規劃想要嘗試：

1. 將奈米粉充分而均勻的混合在高分子 PEEK 之中，利用熱壓機在真空高壓中成形，試圖找尋能使奈米粉均勻的混合，而減少其團聚現象產生的有效方法。
2. 了解奈米粉 SiO₂ 含量，對於高性能高分子 PEEK 的機械性質的強化效果，以不同添加奈米粉比例的試片和純 PEEK 試片作比較，主要以測量拉伸(tension)性質為主，尋找奈米粉最佳機械性質的添加含量，並對試片進行一些微結構的觀察和熱分析，試圖找尋出其中的強化機制或是趨勢。
3. 利用其他相同尺寸奈米粉粒(50 nm 的 Al₂O₃)作測試，添加不同成份但相同尺寸的奈米粉粒，作相同的機性測試，和 SiO₂ 作比較看其異同性，以觀測了解不同成分奈米粉最佳含量是否相同，並對試片進行一些微結構的觀察和熱分析，試圖找尋出其中的強化機制或是趨勢。

二、實驗方法

2.1 實驗材料

本研究所使用的材料，基材為英國 ICI 公司製造的 PEEK 450P 的高性能高分子粉末，平均粒徑大約在 2-3 μm 之間，而強化物為成分 99.9 % 以上的 SiO_2 奈米顆粒，製造廠商為俄國的 Plasmachem GmbH 公司，由德、俄技術合作，顆粒尺寸大小分布，大約在 25-50 nm 之間，平均尺寸為 30 nm 左右，顆粒的形狀為不規則狀；作為對照組的強化物為成分 99.9 % 以上為 γ 相的 Al_2O_3 ，粒徑分布在 25-35 nm 之間，平均尺寸為 30 nm，顆粒的形狀為不規則狀。

2.2 材料製程

實驗主要是比較添加不同比例的 SiO_2 奈米粉粒，對於 PEEK 所造成的強化效果，所以，打算製造 2.5 wt%、5 wt%、7.5 wt% 和 10.0 wt% 比例的奈米複材，和純 PEEK 作機械性質的比較，本實驗是採取在模具中高溫高壓成形的的方法，相對於其他的化學合成方法，這個方法最大的好處在於可以使用於量產，將 PEEK 粉末和 SiO_2 奈米粉末充分而混合，再經過熱壓後並脫模得到塊狀試片，經過線切割完成試片的製作。以下為設備和處理過程的描述。

2.2.1 PEEK 粉末製程

用英國 ICI 公司製造的 PEEK 450P 的高性能高分子粉末，顆粒大小平均大約在 1-4 μm 之間，和奈米粉顆粒尺寸差距過大，所以必須要降低 PEEK 的尺寸大小，才能和奈米粉充分的混合。因此嘗試將 PEEK 粉粒放入在佑崎公司製造的 D3V-10 型粉碎機中充

分的搗碎，再利用 25 μm 的篩網過篩，則可得到細化後尺寸在 25 μm 以下的 PEEK 粉末。

2.2.2 混粉製程

為了得到均勻分布的強化相，必須要注意到粉末混合的均勻度，以避免因為分布不均，反而使材料產生弱化的現象。因此採取本實驗室王宗鼎學長[26]使用過的濕式混粉法 (wet-mixing)，總重量為 60 克，先取好 PEEK 和奈米粉的比例後，在適量的異丙醇或酒精中攪拌均勻，使用超音波震盪一小時後，用加熱攪拌器充分攪拌，直到異丙醇或酒精完全蒸發為止，然後再置入模具之中。

2.2.3 模具的設計與處理

由於 PEEK 高分子材料的黏滯度 (viscosity) 極高[27]，很容易產生黏模的現象取出不易，所以模子必須要經過特別的設計與處理，才能克服因為黏模而使試片破碎的情況產生。模具以不鏽鋼製成，設計如圖 2.1 和圖 2.2。模具本身 (12 cm \times 12 cm \times 2 cm) 和兩塊不鏽鋼板 (12 cm \times 12 cm \times 0.5 cm) 都先塗上一層脫模劑以減低和 PEEK 之間的黏著力，模子的底部鑽了九個螺絲孔，放上不鏽鋼板當底板後，倒入混好的粉末然後再放上不鏽鋼板，完成熱壓製程的前置作業，此處預留螺絲孔的用意在於，PEEK 高溫冷卻下來後，會有極高的黏滯性，此界面力會造成脫模不易，而且沒有著力點，此時可以依靠螺絲的機械力量，將試片連同兩塊不鏽鋼板完全推出，得到兩塊不鏽鋼板之間的塊狀試片。

2.2.4 熱壓製程

在高溫、高壓以及真空的狀態之下，能夠消除大部分的氣體，並使 PEEK 在 T_m 以上溶解並形成塊狀材料。先將處理過的不鏽鋼製模具和粉末放入熱壓機之中，在各項參數設定完成之後預抽真空，再由自行設定的程式控制整個燒結的過程，得到板狀的試

片。使用的儀器為真空熱壓機 (Vacuum hot pressing machine)。此機型為美國 Centorr Vacuum 公司製造的 50 噸油壓式真空熱壓機，真空度小於 10^{-4} torr，一般操作壓力約為 10^{-5} torr- 4×10^{-6} torr 之間。

2.2.5 脫模過程

為了將試片順利的取出，減少試片因黏模破裂的機會，在兩片不鏽鋼板和模具四周都塗上脫模劑，在預留的螺絲孔上螺絲，並均勻的施力將螺絲旋入，利用螺絲上旋推動底板的力量，將整塊試片連同兩塊不鏽鋼板一起推出，因為模具和不鏽鋼板表面都塗上了脫模劑，所以不需要極大的力量即可順利取出。

2.3 機械性質測試

2.3.1 硬度測試 (Hardness testing)

利用本所的硬度試驗機進行硬度的測試，了解奈米粉是否對於 PEEK 而言，是否有其硬化效果，在操作方面，使用 50 g 的荷重，下壓時間為十五秒，每片試片打十個點求其平均值。

2.3.2 常溫拉伸測試 (Room temperature tensile testing)

將試片經過線切割，製成 $120 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 如圖 2.2 的長條狀規格，gage length 大約為 40 mm，為了避免應力集中而使條狀試片斷在 gage length 之外，所以在試片兩端加上了銅片，利用本所的 Instron 5582 在室溫 25°C 左右進行拉伸測試，拉伸速率為 2 mm/min ，應變速率為 $8.25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，該儀器完全以電腦及 Series IX 軟體，控制實驗的進行和結果的輸出，比較奈米粉體強化 PEEK 和純 PEEK 試片，在相同的條件下的機械性質的異同。

2.4 微結構觀察與分析

2.4.1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)

使用的掃描式電子顯微鏡的機型為 JEOL-JSM 6400 SEM，觀測試片本身不經過研磨的表面和橫剖面，是否會因為鍵結的不好或奈米粉發生團聚的現象，而有孔洞的發生，以及用電子能譜儀(Energy dispersive spectrometry)觀測奈米粉在 PEEK 基材中分布是否均勻，之後在試片表面作研磨的工作，除去表面層，觀測材料的表面和內部奈米粉的分布密度是否一致，在作研磨的動作時，不可加水研磨，因為水會破壞奈米粉和 PEEK 的界面[28]，造成觀測時的誤差。

2.4.2 廣角 X-ray 繞射儀分析(X-Ray Diffractometer, XRD)

為了找出不同奈米添加含量複合材料的結晶狀態，我們使用了德國 Siemens D5000X 光繞射儀，並選擇 Cu K_{α} 當作入射光，再以石墨單頻濾波器吸收所得到之訊號，繞射角從 $2\theta=10^{\circ}$ 每分鐘增 0.75° ，一直打到 $2\theta=80^{\circ}$ 為止，藉著 X-ray 的繞射來判定添加奈米粉粒後，是否有化合作用或造成結晶度的變化。

2.6 熱分析 (Thermal Analysis)

2.6.1 熱分析儀(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

對於添加不同含量奈米粉粒的所有試片，預計將以 Setaram131 熱分析儀，配合鋁製坩堝之使用，來求得各組試片之玻璃轉化溫度(T_g)和熔點溫度(T_m)，以進一步了解其熱穩定性。

2.6.2 熱重分析儀(Thermo-Gravity Analyzer, TGA)

對於材料的熱安定性質，採取型號為 Perkin-Elmer TGA-7 的熱重分析儀，分析的方法是將樣品先在 100 °C 烘箱環境之下先預熱大約幾個小時，這個動作是為了除去水氣或濕氣，增加精準度，對量測的材料樣品的重量控制在 5-10 mg 之間，之後將樣品放置在熱重分析儀上的白金圓盤上測量，而所有的實驗都在氮氣流量 70 cc/min 條件之下進行，從室溫 25 °C 加熱到 700 °C，原理是利用升溫的過程中，因為重量的流失來測得熱劣解溫度(T_d)。

三、實驗成果

3.1 材料熱壓製程及結果

材料熱壓製程的參數，主要有壓力、加熱時間、持溫時間、冷卻速率和脫模程序等，任何一個參數的變化，都會嚴重影響到實驗的結果，經過多次的試驗，發現以下的熱壓步驟，能得到均勻的塊材，如表 3-1，而不會有因為熱導不均勻，而產生的熔解度不一的現象。

步驟一：抽真空後在熱壓機中壓力為 0，加熱到 440 °C，升溫時間約為一個小時，此時不一邊加熱一邊加壓的原因在於，加壓後模子中央和四周的傳熱速率和壓力不同，會造成四周先熔化，而中央部份尚未均勻熔化的現象。

步驟二：壓力為 0，在 440 °C 保持一個小時，使 PEEK 均勻熔化，此處的 440 °C 一個小時，是經過多次實驗和應力測試所得到的結果，時間過少將不能全部均勻的熔化，而時間過長則會造成因為長時間在高溫之下而產生大量熱劣解 (degradation or depolymerization) 的現象，而使強度大幅降低。

步驟三：壓力為 0，將溫度降至 340 °C，也就是 PEEK 的 T_m 左右，保持一個小時，以確定 PEEK 均勻的降至 340 °C，在此處降到 340 °C 的原因在於，如果在 440 °C 直接加壓，此時分子的振動速度過快，黏滯度不高，將會造成材料大量溢出的現象，不但造成材料的浪費，同時厚度和奈米粉體含量也不容易控制，而將溫度降到 340 °C 左右，讓此時高分子會處於彈性體和液態之間的狀態，黏滯性和可塑性皆高而利於加壓。

步驟四：在 340 °C 的狀態加壓 20000 磅保持一個小時，對於 12 cm×12 cm 大小的試片

而言，大約等同於 61.8 MPa 的壓力，在 340 °C 的狀態下加壓使液態狀的 PEEK 在模具中成型，維持一個小時可擠出液態狀 PEEK 內的殘留空氣。

步驟五：自然降溫至室溫使 PEEK 冷卻成形，大約歷經八個小時左右，試片在爐冷的狀態之下成形。

在成模的改進程序方面，超過 T_m 過高的 440 °C 之下，若直接對試片加壓，此時，因為 PEEK 的溫度超過熔點過高，分子熱振動過快，所以黏滯性不高，會整個溢出模具，成形的試片，同時也會因為大量降低試片的厚度，使試片薄而易碎，如圖 3.1，而若溫度只加到 340 °C，雖然 PEEK 仍然會熔化，但是需要極長的時間，而在不加壓的情況之下，PEEK 的內部和表面因為 PEEK 的高黏滯性的影響，會有許多的氣孔產生而造成材料的缺陷，如圖 3.2。所以，為了克服以上的困難，採取兩段式的加工製程，先將溫度升到 440 °C，在均勻熔化後降溫至 340 °C，在 PEEK 介於固態及液態之間加壓，PEEK 溢出的情形將會大量的降低，如圖 3.3 所示。此外在同樣的條件之下，將環境由真空換成了惰性氣體，結果發現，在惰性氣體的環境之下，由於材料在粉末狀態下之間殘存了很多空隙，所以在惰性氣體的製程之下成形的塊狀試片之中，殘存了很多的孔洞破壞了材料的性質，此外也造成強度量測的困難。

在脫模程序的改進方面，一開始純粹使用錫箔紙隔離 PEEK 和模具，但是實驗結果發現，在不加壓的情況之下，材料會因為內部殘留的氣體，而有許多的空孔產生，但是，另一方面，如果加壓，那麼錫箔紙在高壓之下，勢必會因為壓力而裂開，而模具和 PEEK 一接觸，在 PEEK 的高黏滯性之下將會造成黏模的現象。於是，採取了在模具上塗覆上一層脫模劑，以降低 PEEK 和模具之間的界面力，結果發現 PEEK 的黏滯力量雖然被降低，但是仍有一定的作用力，在沒有沒有施力點情況之下，模具依然難以拿下。於是最後採取了機械式施力的方法，利用螺絲的力量配合脫模劑的效果，將成形的試片順利取出。在取下試片的結果發現，純 PEEK 的試片不但不易取下，而且在取下時常因為局部的應力，有龜裂的條紋產生；而添加了奈米粉的 PEEK 試片不但取下容易，而且極少有因為施力不均而產生龜裂，推測應該是奈米粉粒降低了 PEEK 的膨脹係數，而使得試片

容易取下，而奈米粉的強化作用，也使 PEEK 在受到局部應力時，不易產生裂痕。

3.2 機械性質分析

3.2.1 硬度測試實驗結果

表 3.2 為純 PEEK 與添加了 SiO_2 及 Al_2O_3 奈米粉體的 PEEK 作 HV 硬度的比較，每塊試片隨機取十個點，去頭去尾取其平均 HV 硬度，由結果值可以發現，隨著奈米粉含量的增加，PEEK 材料的硬度，有逐漸上升的趨勢，從圖 3.4 中，很清楚的可以發現，硬度隨著 SiO_2 奈米粉的提高不斷的上升，在添加 10 wt % 奈米粉的情況之下，硬度大約會提高 1.4 倍，這是因為 SiO_2 的硬度較高，所造成的硬化效果， SiO_2 奈米粉粒在 PEEK 中分佈的不錯，所以 SiO_2 和 PEEK 的界面力量，提高了整個複合材料的硬度，而不會因為界面不好，外力容易使得奈米粉粒從表面脫落，反而造成硬度的降低，以 Al_2O_3 奈米粉體作相同含量的硬度比較，也可以得到類似的硬化效果，由圖 3.5 中可以發現， Al_2O_3 奈米粉體大約可以提高 PEEK 基材大約 1.3 倍的硬度兩者相較之下似乎 SiO_2 對於 PEEK 基材的硬度而言、有較佳的硬化效果。一般而言，硬度對於磨蝕(abrasion)和磨損(wear)有絕對的關係，而我們所使用的強化物 SiO_2 和 Al_2O_3 奈米粉粒，如果在 PEEK 基材中分布的均勻性夠，會提高材料的硬度，而如果 SiO_2 和 Al_2O_3 在 PEEK 中分佈的不好，而有大的團聚現象，在奈米粉團聚處反而會造成材料的區域的弱化現象，實驗結果和之前文獻中提及，加入奈米粉粒可以提高抗磨耗性及降低摩擦係數[23-26]，有著一樣的道理。

3.2.2 室溫拉伸測試實驗結果

圖 3.6-圖 3.9 分別是添加 2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%、10.0 wt% 比例的 SiO_2 奈米粉粒的應力應變圖，每個含量取三塊試片作室溫拉伸強度的測試，在表 3.3-3.5 比較不同含量 SiO_2 奈米粉粒的極限抗拉強度、楊氏係數及破斷應變，每種含量取三片試片取其

平均值作比較，圖 3.10 為純 PEEK 和添加了含量 2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%、10.0 wt% 比例 SiO₂ 奈米粉粒的極限抗拉強度和含量的關係圖，由圖 3.10 中可以發現 SiO₂ 含量在 2.5 到 5.0 wt% 左右，有一最佳的拉伸強度值，大約是純 PEEK 的 1.2 倍，將結果整理在表 3.6 中做結果比較可以發現，材料將會隨著奈米粉粒含量的上升而提高，但是隨著 SiO₂ 含量繼續的上升，強度提高後到一最高值後，會開始有下降的趨勢產生，到了 10.0 wt% 時，強度會比純 PEEK 還要低，而圖 3.11 為純 PEEK 和添加了含量 2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%、10.0 wt% 比例 SiO₂ 奈米粉粒的應變量和含量的關係圖，應變量在 SiO₂ 含量為 5.0-7.5 wt% 之間時有一最高值，隨著奈米粉含量的提高而上升，但是到了一最高值後開始下降，由此推測，奈米粉粒在一最佳添加量下，會有極佳的強度和延性，而楊氏係數方面，圖 3.12 為純 PEEK 和添加了含量 2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%、10.0 wt% 比例 SiO₂ 奈米粉粒的楊氏係數和 SiO₂ 含量的關係圖，隨著 SiO₂ 奈米粉粒含量的增加不斷的提高，這是可以預期的現象，因為強化物的楊氏係數較高，加入 PEEK 之中複合的效果，會讓 PEEK 的楊氏模數提高，由此可知，添加奈米 SiO₂ 其最佳 UTS 和斷裂應變量大約在 2.5-5.0 wt% 有一最佳值，而楊氏係數則與硬度一樣，隨著 SiO₂ 奈米粉粒的含量增加而持續增加。

圖 3.13-3.16 分別是添加 2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%、10.0 wt% 比例的 Al₂O₃ 奈米粉粒的應力應變圖，在表 3.7-3.9 比較不同含量 Al₂O₃ 奈米粉粒的極限抗拉強度、破斷應變及楊氏係數，圖 3.17-3.19 分別為純 PEEK 和添加了含量 2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%、10.0 wt% 比例 Al₂O₃ 奈米粉粒的極限抗拉強度、破斷應變、楊氏係數和含量的關係圖，將其結果整理於表 3.10 中觀察，可以看出當 Al₂O₃ 奈米粉粒含量為 5.0-7.5 wt% 時，有一極佳的極限抗拉強度值，強度大約可以提升至原來純 PEEK 的 1.3 倍，而奈米粉粒含量為 2.5-5.0 wt% 左右，有最高的應變量，而楊氏係數方面和 SiO₂ 相似，PEEK 的楊氏係數隨著奈米粉的含量提高而持續上升，由兩者比較可以發現，奈米 SiO₂ 相較於 Al₂O₃ 而言，可以提升較高的楊氏模數，這點和硬度方面 SiO₂ 有較高的硬化效果相似，如表 3.2 與圖 3.4-3.5。

3.3 微結構分析與觀察

3.3.1 SEM 觀測結果

圖 3.21-3.22 為倍率 10000 倍之下，添加了奈米粉體 PEEK 的 SEI 以及 BEI 照片，因為奈米粉粒實在太小，看不出一些端倪，為了了解奈米粉粒在 PEEK 中的分布情形，採取觀測 EDS 中 Si-K α 所做的區域 Mapping 圖，放大倍率為 1000 倍和 5000 倍，其中圖 3.23-3.26 分別為添加了含量 2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%、10.0 wt% 比例 SiO₂ 奈米粉粒的 EDS 中 Si-K α 所做的區域 Mapping 圖，放大倍率為 1000 倍，而圖 3.27-3.30 分別為添加了含量 2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%、10.0 wt% 比例 SiO₂ 奈米粉粒的 EDS 中 Si-K α 所做的區域 Mapping 圖，放大倍率為 5000 倍，以此兩種放大倍率作觀察，隨著奈米粉粒添加含量的增加，Mapping 所打出來的亮點也隨之上升，而圖 3.31-3.34 添加了含量 2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%、10.0 wt% 比例 Al₂O₃ 奈米粉粒的 EDS 中 Al-K α 所做的區域 Mapping 圖，放大倍率為 1000 倍，圖 3.35-3.38 添加了含量 2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%、10.0 wt% 比例 Al₂O₃ 奈米粉粒的 EDS 中 Al-K α 所做的區域 Mapping 圖，放大倍率為 5000 倍，同樣的可以發現，隨著奈米粉粒添加含量的增加，Mapping 所打出來的亮點隨之上升的情形，由圖中發現亮點分布的不是十分均勻，可能的原因是因為雖然高分子 PEEK 已經打到 25 μ m 以下，但是和奈米粉粒的尺寸相較之下仍然過大，導致有分布不均的情形，但是大致上可以看到奈米粉粒已經分布到每個位置上，所以可以推測奈米粉粒在經過酒精的分散後，已經減少了它的團聚現象，由 Mapping 的圖形可以證明奈米粉粒減少團聚的現象，雖然均勻度稍嫌不足，但是在團聚現象降低後的情形之下，材料因為添加奈米粉粒而產生弱化的現象會因而減少，所以材料機械性質的上升是可以了解的，但是由圖中亦可發現，隨著奈米粉粒含量的上升，團聚的現象有上升的趨勢，所以造成了強度到了一極佳值後會有下降的情形發生，那是因為奈米粉粒的團聚過大，反而造成了材料的弱化。

3.3.2 X-ray 繞射分析結果

圖 3.39 為純 PEEK 塊材的 X-ray 繞射圖，由圖中可以很明顯的發現，純 PEEK 有四

個很主要的繞射面，圖 3.40 為添加了含量 2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%、10.0 wt% 比例 SiO_2 奈米粉粒的 X-ray 繞射觀測結果，而圖 3.41 為添加了含量 2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%、10.0 wt% 比例 Al_2O_3 奈米粉粒的 X-ray 觀測結果，從這兩張比較圖發現了兩個很重要的訊息，第一個訊息是純 PEEK 和添加了奈米粉粒的 PEEK 比較發現，四個主要的面並沒有發生消失的現象，所以可以推測 PEEK 和奈米粉粒之間並沒有一些化合作用，而使得 PEEK 材料的結構式發生改變，第二個重要的訊息是隨著奈米粉粒含量的增加，四個主要繞射面的強度，也相對的變低，尤其以第三根 Peak 最為明顯，表 3.11 和表 3.12 為不同含量的 SiO_2 和 Al_2O_3 1st 強度的比較表，比較發現強度也有不斷下降的趨勢，可以猜測隨著奈米粉粒含量的增加，結晶度有下降的趨勢，另外，由表 3.13 和表 3.14 比較純 PEEK 和添加了奈米粉粒 PEEK 的 d spacing 比較發現，d spacing 幾乎沒有什麼改變，那些小差距應該只是一些實驗上的誤差，所以發現對於 PEEK 的分子間的距離而言，奈米粉體應該沒有對 PEEK 造成晶格大小的改變，所以，猜測奈米粉體應該沒有和 高分子鏈產生鍵結，應該是其它的現象所造成的強化。

3.4 熱分析

3.4.1 DSC 分析觀測結果

圖 3.42 為純 PEEK 和添加了含量 2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%、10.0 wt% 比例 SiO_2 奈米粉粒的 DSC 的觀測結果，橫軸為溫度，縱軸是熱流量，升溫速率為每分鐘 20°C 比較的結果發現，熔點 T_m 並沒有顯著的改變，隨著奈米粉粒含量比例的上升，材料的熔點 T_m 值一直都保持在 350°C 左右，而圖 3.43 為純 PEEK 和添加了含量 2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%、10.0 wt% 比例 Al_2O_3 奈米粉粒的 DSC 的觀測結果，比較結果發現，添加了 Al_2O_3 奈米粉粒的 PEEK，也是一樣的情形，並沒有引起熔點的改變，和文獻中相同[31]，所以猜測奈米粉粒並沒有和 PEEK 產生化學作用，而使 PEEK 改變結構式，因為如果結構式改變的話，理論上應該會引起熔點的變化，在此處卻無此情形發生。

3.4.2 TGA 分析結果

圖 3.44 為純 PEEK 和添加了含量 5 wt% 的 SiO_2 及含量 5 wt% Al_2O_3 奈米粉粒的 TGA 量測結果，橫軸為溫度，縱軸為試片質量散失百分比，也可以視為熱劣解離為氣體的百分比，以散失質量 5 wt% 處觀察發現，純 PEEK 的 5 wt% 熱劣解溫度 T_d 為 560°C ，而添加了 SiO_2 奈米粉粒的 PEEK，其 5 wt% 熱裂解溫度 T_d 為 570°C ，而添加了 Al_2O_3 奈米粉粒的 PEEK，其 5 wt% 熱劣解溫度 T_d 為 585°C ，由此可以猜測，添加奈米粉粒可以增加材料的熱穩定性，減少材料在高溫所發生的熱劣解現象。

四、討 論

本實驗的進行，有一大半時間，卡在試片的製程方面，因為 PEEK 的加工溫度壓力時間環境實在不好抓，加上 PEEK 的高黏滯性和高抗腐蝕性，所以只能採取高溫成形的方法，經過多次的試驗，大致抓出以下的條件。

4.1 影響 PEEK 製程因素分析

在 PEEK 的製程之中，有許多影響 PEEK 成形的因素，這些因素對於材料的微結構及機械性質強度都有很大的影響，經過多次的試驗，發現最重要的因素，主要有以下幾個。

4.1.1 溫度因素

在溫度因素方面，由於 PEEK 結構中的苯環影響，所以 PEEK 的 T_m 點極高，大約在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，有不錯的耐熱性，所以溫度勢必要提高到熔點以上，溶化的溫度過高，會因為分子振動過快，造成高溫劣解加速的現象，但是加熱的溫度太低，又不能有效而快速的使 PEEK 均勻溶化，所以經過多次的溫度測試，發現溫度在 $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時為最理想的加熱溫度，大約恆溫一個小時，就可以均勻的溶化，而在此溫度以上，劣解行為會越來越嚴重，徹底的降低整個材料的強度，而在此溫度之下，如 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 則需要五六個小時，甚至更多時間，在此高溫維持這麼久對材料本身的強度也會有所影響，經過多種溫度的試驗，所得到最佳化的加工溫度，即在 $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的範圍。

4.1.2 壓力因素

在壓力的因素方面，由於 PEEK 本身的黏滯性極高，並不是在 T_m 以上就可以使材

料內部的氣體排出，必須要經過一個加壓的動作使材料成型，並排出內部的氣體，壓力不夠，成形的 PEEK 塊材內部會有許多的氣孔，產生壓力過大，則會造成不鏽鋼模子的變形，在多次的試驗結果之下，採取了 20000 磅的加壓力量，大約等同於 61.8 MPa 的壓力，在 PEEK 充分熔化之後，將溫度降到在 T_m 上約 350 °C 左右時的溫度加壓成形，如果在 440°C 就直接加壓，會因為 PEEK 分子振動過快，黏滯度不高的情形，而使過多的 PEEK 溢出，所以採取將溫度降至熔點以上一點，使 PEEK 處於液態狀態且整個黏滯度上升，然後再去加壓。

4.1.3 加熱的時間因素

加熱的時間，會影響整個材料的強度問題，以純 PEEK 為例子，圖 4.1-圖 4.3 為在同樣的加熱溫度 440 °C 下，持溫 40 min、1 h 以及 5 h 所得到的應力應變圖，很明顯的可以發現，在高溫下的時間過久(5 h)，會因劣解造成整個強度下降的趨勢，而加熱的時間不足(40 min)，則試片尚未均勻熔化，而造成強度的下降。

4.1.4 冷卻速率因素

在冷卻速率方面，以純 PEEK 為例子，圖 4.2 和圖 4.4 為在同樣加工製程的環境下，不同冷卻方法，所得到的應力應變圖，圖 4.2 為爐冷下所得到的應力應變圖，而圖 4.4 為水冷下所得到的應力應變圖，比較之後可知，冷卻速率增加的時候，由於 PEEK 的結晶度降低，PEEK 的抗拉強度和彈性模數都會降低，而相對的 PEEK 的韌性會增加，因為冷卻的速率會對 PEEK 的結晶度和球石結構大小發生影響，由此可知，當冷卻速率降低時，PEEK 的結晶度會上升，使 PEEK 脆性增加，但抗拉強度和彈性模數都會上升，所以真空狀態下採取爐冷的方法，在加熱爐中慢慢冷卻約八個小時。

4.1.5 加熱環境因素

在加熱的環境中，主要有惰性氣體和真空狀態兩種，發現在惰性氣體中熔化時，因

為 PEEK 粉顆粒和顆粒之間有許多空隙，在惰性氣體的環境下空氣無法跑出，所以成形的試片會有許多的氣孔，而在真空的環境之中，因為系統不斷的抽氣，將 PEEK 中的氣體全部抽出，所以可以得到較完美的塊狀無氣孔試片。

4.2 奈米粉粒強化機制

論文的主軸，主要是探討奈米粉粒對於高分子 PEEK 而言，機械強度特性方面會產生什麼樣的影響，由第一章的文獻回顧可以發現，高分子 PEEK 是一抗化學力極強的材，很難找到適當的偶合劑去提供鍵結，改變材料本身的性質，所以本實驗只採取用酒精當分散劑，類似混摻的方式作為混粉製程，由前面的 DSC 分析中發現，PEEK 的 T_m 並沒有改變，而 X-ray 的分析中發現，添加了奈米粉粒的 PEEK，也並沒有發現其他的 Peak 出現或是 Peak 平移的現象，所以推測奈米粉粒並沒有和 PEEK 發生化合作用而形成新的結構，在此，針對可能的強化機制在以下作一個討論：

4.2.1 表面積效應

表面積效應在文獻回顧的時候已經提到過，奈米粉粒在表面積劇增的情況之下，產生了一些微觀下沒有的新效應，這種效應會使原本不起眼的作用力，如靜電力、分子間作用力等，因為表面積效應的影響，劇增數萬倍以上，這種效應，有可能使微觀下的複合材料所測得的強度再升高，此外，由於顆粒尺寸的變小，如果分佈的均勻度夠的話，可以降低材料因為缺陷而應力集中造成量測出來抗拉強度較低的現象，反之如果奈米粉粒的團聚現象很明顯，則會造成材料的弱化，因為團聚的太多的奈米粉粒，是沒有辦法提供強度給基材的，此時當作強化物的奈米粉粒，團聚處反而是一個缺陷，造成材料在此處的弱化而形成一裂孔，隨著拉伸作用力的上升，此處的裂孔會因為應力集中而斷裂，這也就是為什麼在拉伸測試的時候，極限抗拉強度會到達一個最高值後往下掉的原因。

4.2.2 奈米粉粒進入高分子鏈間的強化效果

由 X-ray 的分析中可以發現，隨著奈米粉粒添加含量的上升，d spacing 並沒有改變的趨勢，但是高分子材料是許多單體的鏈結糾結成一團的鏈狀結構或網狀結構的聚合物，所以猜測奈米粉粒進入了高分子鏈的糾結或網狀結構之中，而高分子在進行拉伸測試的時候，本來糾結一團的高分子鏈被慢慢拉直，但是由於奈米粉粒進入了高分子的鏈間，阻礙了高分子的鏈的移動，此時要將材料拉斷，就必須費更大的應力，所以，量測出來的強度值會因而上升，此外，由 d spacing 的變大，可以猜測奈米粉粒在分子中也提供了類似加工硬化的效果，讓材料的強度隨之提升。

4.2.3 結晶度影響

在 X-ray 的繞射分析中可以發現，結晶度隨著奈米粉粒添加的含量上升而降低，一般而言，在室溫的狀態下，結晶度的下降會造成材料的延性的上升，強度的略為下降，所以這種現象造成了材料破裂應變的些微上升，但是隨著奈米粉粒含量的提高，局部缺陷越來越多，奈米粉粒的團聚現象難以避免，材料在拉伸測試時，很容易因為材料的局部缺陷產生裂孔，進而引起在裂孔處應力集中而造成斷裂，而隨著拉伸強度的變低，材料的破裂應變也隨著降低。

4.3 機械性質結果分析

在傳統微觀的尺寸之下，添加了強化物的高分子複合材料，一般會有拉伸強度下降，楊氏模數上升，伸長量下降的現象[32][33]。此外，添加的強化物還會提高熱扭曲溫度(Heat distortion temperature)，以及降低熱膨脹係數的現象，對於高分子複合材料而言，在沒有偶合劑改變高分子結構的情況之下，也就是如果只是純粹的摻合的方式，而沒有其他的化合作用， T_g 和 T_m 其實是不會改變的，但是對於熱扭曲溫度而言，添加強化物的高分子複合材料大約會提高 10-20 °C 的溫度，這個溫度定義為有結晶型高分子材

料，可以使用的最高溫度臨界值，在這個溫度之上，材料的整個強度將會整個垮掉，而隨著強化物顆粒的變小，材料的楊氏係數上升的趨勢，會變的更明顯，和微觀尺寸不同的是，強化物在奈米的尺寸下，拉伸強度和破裂應變反而會有上升的趨勢，而且隨著顆粒尺寸的變小，這種強化效果將會越明顯，推測可能的原因有二：

一. 當強化物的尺寸變小時，表面積會增加，此時如果在界面處的基材有了如吸附或其他型式的改變，此時，則會因為表面積的改變，使得材料的性質隨著強化物尺寸的大小而改變，而在奈米的尺寸之下，因為表面積效應的影響，許多奈米尺寸下的效應，讓原本不起眼的靜電力、凡德瓦力等原本不起眼的力量變的更明顯，讓拉伸強度產生了不降反升的特殊情形。

二. 當進行拉伸測試的時候，應力集中通常發生在材料的缺陷，而而材料的破斷也會在此處發生，而拉伸測試到一定的力量時，會使強化物因為界面處的力量不夠而產生脫離的現象，此時在強化物所在的四周會形成所謂的裂孔，也就是缺陷，而隨著顆粒尺寸的變小，這個缺陷也會隨之變小，此外，大的裂孔相較於小的裂孔而言更有破壞力，所以當強化物脫離發生時，強化物越大，則產生的裂孔也越大，越容易造成應力的集中，而伸長量隨著會因為裂孔的變小，以及奈米表面積效應的影響，相較於同含量大尺寸的強化物而言，有較高的應變量。

以下，針對奈米粉粒含量對於極限抗拉強度、破裂應變率和楊氏係數所造成的影響和趨勢作一進一步的討論。

4.3.1 極限抗拉強度

在抗拉強度方面，材料的強度很明顯的有一個上升的趨勢，到達最高點以後往下掉，但是在微觀的尺寸方面，一般而言，顆粒狀的添加物會降低高分子的強度，然後提高高分子的楊氏係數[32][33]，此外，隨著結晶度的降低，材料的強度應該也要有下降的趨勢才對，但是在此處添加奈米粉粒強度反而上升，由前面提及的強化機制，猜測是奈米粉粒進入了高分子鏈之間，以及奈米粉粒的表面積效應造成的強化作用。

4.3.2 破斷應變量

在破斷應變率方面，在一般傳統的高分子複合材料方面，基材會隨著奈米粉粒含量的提升，伸長量通常會下降，而在此處奈米粉粒含量的提升，反而造成了材料應變量的上升，根據 X-ray 的結果比較合理的猜測，是因為奈米粉粒阻礙了高分子 PEEK 結晶部分的成長，所以成形的試片相較於純 PEEK 的結晶度有下降的趨勢而提高了延性，這也就是在製程中為何添加了奈米粉粒的 PEEK，在脫模的過程中比較不容易破裂的原因，那是因為延性變好了，所以脫模比較不容易因為螺絲的應力所造成的應變，而使得塊狀材料破裂。

4.3.3 楊氏係數

在楊氏係數方面，和一般傳統的高分子複合材料一樣，隨著奈米粉粒含量的上升，楊氏係數會隨之上升，原因是因為奈米粉粒的高楊氏係數和基材的複合作用，由[31][32]的結果顯示揚氏模數是會上升的，此外，楊氏係數的提升和強化物的材質、顆粒大小分佈、顆粒尺寸有著一定的關係，材質方面，一般而言，楊氏係數越高的強化物，越能提高機材的楊氏係數，而顆粒大小的尺寸分布方面，不同大小的粒子堆積混合，相較於單一分布的粒子，更能夠緊密堆積在一起，也就是更容易造成團聚現象，所以單一分布的強化物而言，可以得到較高的楊氏係數。

五、結 論

針對本論文進行到目前的程度，筆者在此先做了以下概略的結論

1. 在製程方面，發現最佳的加工環境，為在真空中溫度為 440 °C 加壓 61.8MPa，在恆溫加熱一個小時左右之後冷卻，此時所得到的塊狀試片，將會有最佳的機械性質，加入脫模劑後，將可輕易的將塊狀試片取出。

2. 發現酒精是不錯的分散劑，酒精降低了奈米粉粒的團聚現象，在經過濕式混粉法之後，奈米粉粒大致上已經均勻的分布在 PEEK 之上。

3. 在硬度方面，很明顯的發現，添加了奈米粉粒的 PEEK 的硬度，有逐漸提升的現象，猜測是因為奈米粉粒和 PEEK 複合後奈米粉摻進了 PEEK 的分子鍵之間，提高了 PEEK 的硬度所致。

4. 隨著 Al_2O_3 和 SiO_2 奈米粉體添加量的增加，到了 10 wt% 左右，其硬度持續的增加，而 SiO_2 相較於 Al_2O_3 而言可以提高更多的硬度。

5. 在拉伸強度方面，對於 PEEK 而言， SiO_2 奈米粉末最佳的添加含量為 5 wt% 左右，而 Al_2O_3 奈米粉末最佳的添加含量為 7.5 wt% 左右，隨著奈米粉含量的增加，材料到拉伸強度一最高點後，反而會產生弱化現象，對於添加同樣含量的奈米粉粒而言， Al_2O_3 比 SiO_2 可以提高更多的抗拉強度和伸長量。

6. 在楊氏係數方面，對於 PEEK 而言，隨著奈米粉粒含量的增加，不論是 Al_2O_3 和 SiO_2 都會不斷的提高 PEEK 的強度，而此曲線會隨著奈米粉粒含量的增加，而逐漸趨於平緩。

7. Al_2O_3 和 SiO_2 奈米粉粒在同樣的熱壓製程之下，隨著添加含量的上升，會降低 PEEK 的結晶度。

8. Al_2O_3 和 SiO_2 奈米粉粒在熱壓製程下，並沒有產生熔點的改變，所以機械性質強化的機制，有可能是奈米粉粒的表面積效應，或是奈米粉粒在高溫融鎔的狀態下，摻進了高分子的鍵之間造成強化。

9. 在熱穩定性方面，對於 PEEK 而言，添加奈米粉可以提高熱裂解的溫度，增加材料在高溫的穩定性。

參 考 文 獻

1. 林盈熙 第二屆奈米工程暨微系統技術研討會論文集, (1999) p.2-31.
2. 尹邦耀, 奈米時代, 五南圖書出版股份有限公司, (2002)
3. 徐國財, 張立德, 納米複合材料, 化學工業出版, (2002).
4. 張玉發, 李長德, 奈米技術與奈米塑料, 中國輕工業出版, (2002).
5. J. Fujita and F. Shimizu, *Materials Science and Engineering*, B96 (2002) p.159.
6. 王文竹, *科學月刊*, 33 (10) (2002) p.842.
7. 李世陽, *工業材料雜誌材料奈米技術專刊*, 185(2002)p.93.
8. E. Broszeit, C. Friedrich, and G. Berg, *Surface and Coatings Technology*, 115 (1999) p.9.
9. M. Sokovic and M. Bahor, *Journal of Materials Processing Technology*, 78 (1998) p.163.
10. 馬振基, 江金龍, 關旭強, 吳岱霖, 張文吉, *工業材料雜誌材料奈米技術專刊*, 185 (2002) p.142.
11. 陳文章, 劉韋志, *化工*, 46 (5) (1999) p.56.
12. D Li, L Kong, L Zhang, and X Yao, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271 (2000) p.45.
13. W.H. Bonner, U.S. Patent 3065205, (1962)
14. T. E. Attwood, P. C. Dawson, J. L. Freeman, L. R. J. Hoy, J. B. Rose, and P. A. Staniland, *Polymer*, 22 (1981) p.1096.
15. P. C. Dwason and D. J. Blundell, *Polymer*, 21 (1980) p.577.
16. M. T. Bishop, F. E. Karasz, P. S. Russo, and K. H. Langley, *Macromolecules*, 18 (1985) p.86.
17. C. Bailly, D. J. Williams, and F. E. Krantz, and W. T. Macknight, *Polymer*, 28 (1987) p.1009.
18. S.L. Gao and J.K. Kim, *Composites*, 31A (2000) p.517.
19. 廖建勛, *化工資訊*, 8 (1996) p.3.
20. A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Mater. Chem*, 2 (7) (1992) p.679.

21. B. M. Novak, *Adv. Mater*, 5 (6) (1993) p.422.
22. 郭文法, *化工資訊*, 2 (1998) p.50.
23. Q. H. Wang, J. F. Xu, W. C. Shen, and W. M. Liu, *Wear*, 196 (1996) p.82.
24. Q. H. Wang, J. F. Xu, W. C. Shen, and Q. J. Xue, *Wear*, 209 (1997) p.316.
25. Q. H. Wang, Q. J. Xue, W.M. Liu, and J. M. Chen, *Wear*, 243 (2000) p.140.
26. Q. H. Wang, Q. J. Xue, H. W. Liu, W. C. Shen, and J. F. Xu, *Wear*, 198 (1996) p.216.
27. 林進益, *化工資訊*, 12 (1999) p.7.
28. 王宗鼎, 博士論文, 中山大學材料研究所 (2000).
29. M.F. Talbott and G.S. Springer, *Journal of Composite Materials*, vol.21 (1987) p.1056.
30. Q.H. Wang, Q. J. Xue, W. M. Liu, and J. M. Chen, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.79 (2001) p.1394.
31. J. Sandler, P. Werner, Milo S.P. Shaffer, V. Demchuk, V Altstadt, and A.H. Windle, *Composites Part A*, 33 (2002) p.1033
32. A. Yasmin, J. L. Abot, and I. M. Daniel, *Scripta Materialia*, 49 (2003) p.81.
33. 胡德, *高分子物理與機械性質*, (1994)

表 1.1 銅微粒子粒徑和表面能量的尺度關係[6]

粒徑	1克原子中的 的粒子數	1粒子中的 的原子數	1個粒子 重量(g)	全表面積 (cm ²)	表面能量 (erg)	表面能量 與體積能 量之比(%)
50Å	5.69×10^{19}	1.06×10^4	1.12×10^{-18}	8.54×10^7	1.88×10^{11}	5.51
100Å	7.12×10^{18}	8.46×10^4	8.93×10^{-18}	4.27×10^7	9.40×10^{10}	2.75
1000Å	7.12×10^{15}	8.46×10^7	8.93×10^{-15}	4.27×10^6	9.40×10^9	0.275
1μm	7.12×10^{12}	8.46×10^{10}	8.93×10^{-12}	4.27×10^5	9.40×10^8	0.0275
10μm	7.12×10^9	8.46×10^{13}	8.93×10^{-9}	4.27×10^4	9.40×10^7	0.00275
100μm	7.12×10^6	8.46×10^{16}	8.93×10^{-6}	4.27×10^3	9.40×10^6	0.000275

表 1.2 高分子 PEEK 的基本性質[15]

Lattice Constants	PEEK	Poly(phenylene oxide)	Poly(phenylene sulphide)
$a(\text{Å})$	7.75	8.07	8.67
$b(\text{Å})$	5.86	5.54	5.61
$c(\text{Å})$	10.0	9.72	10.26
Crystal density (g/cm^3)	1.40	1.41	1.43
amorphous density (g/c m^3)	1.26	1.27	1.32
Main chain	125	124	110
Bond angle T_g ($^{\circ}\text{C}$)	144	85	92
Crystal melting point T_m ($^{\circ}\text{C}$)	335	285	295

表 1.3 高分子 PEEK 的機械性質[14]

Property	Test method	PEEK	Poly(ethersulphone)
T_m , °C		>330	-
T_g , °C		145	225
Heat distortion temp., °C at 1.81 MPa	ASTM D648	160	203
Continuous service temp., °C		200	180
Tensile yield strength, MPa	ASTM D638	91	84
Elongation at break, %	ASTM D638	150 max	40-80
Environmental stress cracking in:	ICI test ^a		
Acetone		Good	Poor
Trichloroethylene		Good	Fair/good
Ethyl acetate		Good	Poor
Isopropyl alcohol		Good	Good
n-hexane		Good	Good

表 1.4 高分子 PEEK 的化學性質[16]

Solvent	Solubility
94.9% H ₂ SO ₄	complete
89.9% H ₂ SO ₄	nearly complete
84.8% H ₂ SO ₄	partial
79.6% H ₂ SO ₄	negligible
CH ₃ SO ₃ H	complete
CF ₃ CO ₂ H	negligible
Poly(phosphoric acid) (100°C)	slight/partial

表 1.5 高分子和陶瓷的特性比較[11]

	有機高分子	無機陶瓷
機械強度	弱	強
彈性模數	低	高
伸長量	高	低
熱穩定性	低	高
熱膨脹性	高	低
折射率	1.4-1.8	1.4-4.0
介電常數	1.0-8.0	-40
色譜	寬	窄
硬度	軟	硬
吸濕性	可控制	不可控制

表 1.6 奈米複材和傳統材料強化效果的比較[6]

Type	Nanocomposite Unitika 奈米 Nylon 6	High Cycle N6	無機質填充 N6 (35%)	High Cycle 非強化尼龍 66
規格	M1030D	A1030JR	A3130	A125J
比重	1.15	1.14	1.42	1.14
引張強度(MPa)	93 (62)	81 (59)	86 (52)	81 (59)
引張伸度(%)	4 (5)	100 (>200)	4 (5)	55 (>100)
抗曲強度(MPa)	158 (80)	108 (62)	137 (87)	113 (43)
抗曲彈性率(GPa)	4.5 (2.2)	2.9 (1.3)	6.1 (3.4)	2.9 (1.1)
衝擊強度(J/m)	45 (128)	49 (294)	39 (147)	55 (216)
熱變形溫度				
1.8MPa (°C)	152	70	172	100
0.45MPa (°C)	193	175	208	235

() 吸水時，23°C/50%RH

表 1.7 奈米複材寶特瓶和傳統材料透氣性比較[6]

Bottle Type	氧穿透率指數
Monolayer PET	100
Multilayer (3-7 Layers) PET with Coinjected EVOH (Max 5%)	30-60
Multilayer (3-7 Layers) PET with Coinjected Nanocomposite PET (Max 5%)	30-60
Monolayer Nanocomposite PET	< 30

表 2.1 實驗流程

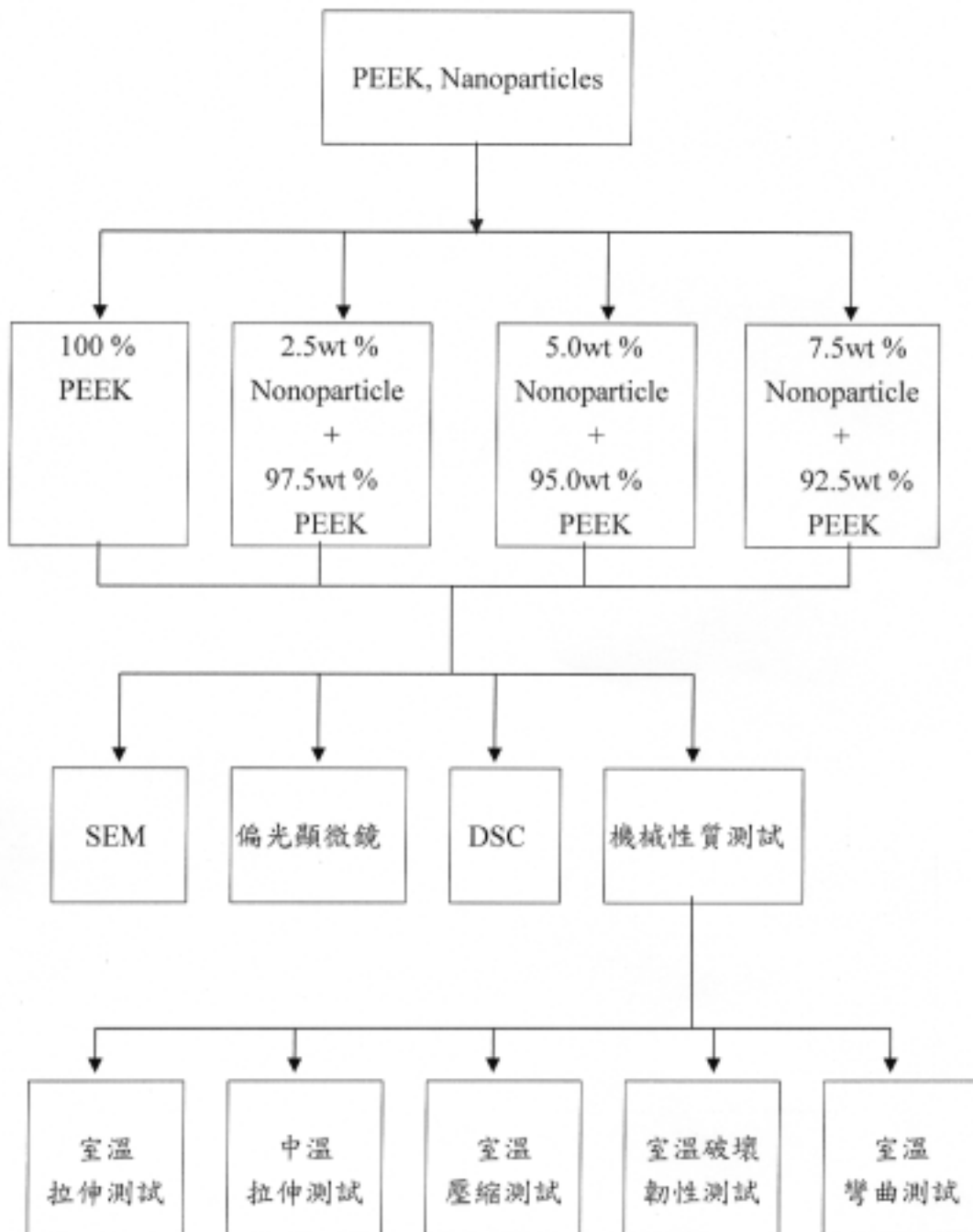


表 3.1 板狀試片成形步驟

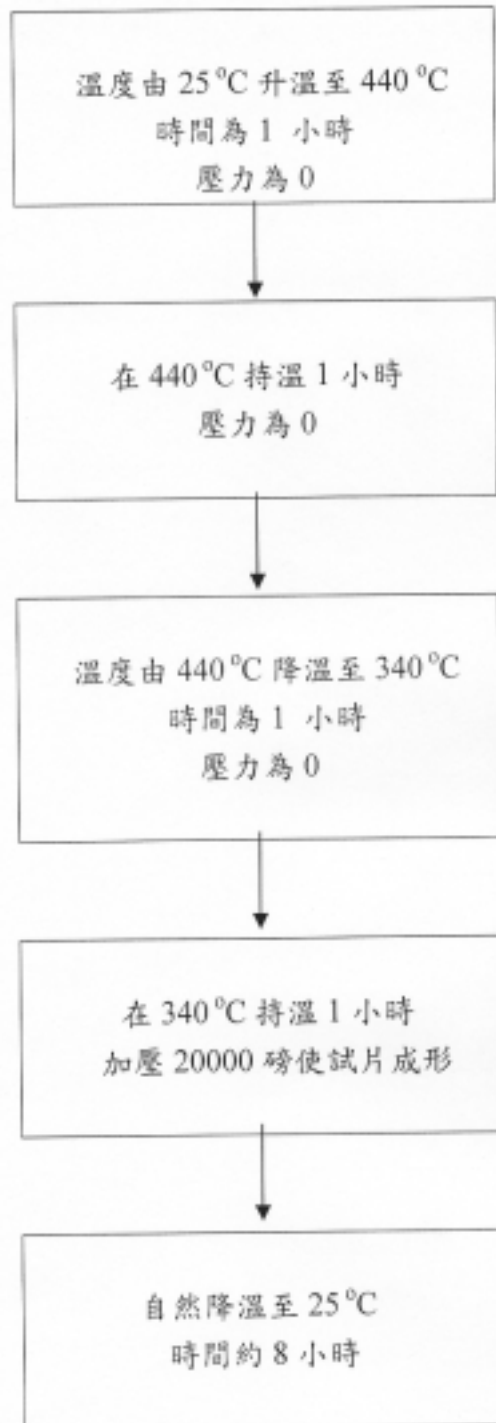


表 3.2 純 PEEK 與添加奈米粉粒複材硬度測試 HV 值的比較

	Pure PEEK	2.5 wt%	5.0 wt%	7.5 wt%	10.0 wt%
添加 SiO ₂ HV 值	65.23	78.26	84.23	87.17	90.11
硬度增加率 %	0	20	29	34	38
添加 Al ₂ O ₃ HV 值	65.23	69.53	75.1	81.71	84.63
硬度增加率 %	0	6	15	25	31

表 3.3 第一批添加不同 SiO₂ 含量試片的拉伸性質比較表

Sample A	Pure	2.5 wt%	5.0 wt%	7.5 wt%	10.0 wt%
E 值(GPa)	3.9	4.0	4.4	5.0	5.0
應變量(%)	3.1	3.3	4.0	3.8	3.3
UTS(MPa)	85	86	101	90	81

表 3.4 第二批添加不同 SiO₂ 含量試片的拉伸性質比較表

Sample B	Pure	2.5 wt%	5.0 wt%	7.5 wt%	10.0 wt%
E 值(GPa)	3.9	4/1	4.7	5.0	5.8
應變量(%)	3.1	3.5	4.8	4	3.4
UTS(MPa)	85	90	107	80	87

表 3.5 第三批添加不同 SiO₂ 含量試片的拉伸性質比較表

Sample C	Pure PEEK	2.5 wt%	5.0 wt%	7.5 wt%	10.0 wt%
E 值(GPa)	3.9	3.4	4.3	4.7	5.2
應變量(%)	3.1	3.5	3.5	3.4	2.6
UTS(MPa)	85	94	98	88	80

表 3.6 三批添加不同 SiO₂ 含量試片的拉伸性質平均比較表

平均值	Pure PEEK	2.5 wt%	5.0 wt%	7.5 wt%	10.0 wt%
E 值(GPa)	3.9	4.2	4.5	4.9	5.3
應變量(%)	3.1	3.5	4.1	3.7	3.1
UTS(MPa)	85	90	102	86	83

表 3.7 第一批添加不同 Al₂O₃ 含量試片的拉伸性質比較表

Sample A	Pure PEEK	2.5 wt%	5.0 wt%	7.5 wt%	10.0 wt%
E 值(GPa)	3.9	4.2	4.3	4.6	4.7
伸長量(%)	3.1	5.3	7.0	4.9	4.2
UTS(MPa)	85	98	106	109	88

表 3.8 第二批添加不同 Al₂O₃ 含量試片的拉伸性質比較表

Sample B	Pure PEEK	2.5 wt%	5.0 wt%	7.5 wt%	10.0 wt%
E 值(GPa)	3.9	4.2	4.4	4.5	4.3
伸長量(%)	3.1	4.5	6.0	5.1	4.5
UTS(MPa)	85	93	103	116	86

表 3.9 第三批添加不同 Al₂O₃ 含量試片的拉伸性質比較表

Sample C	Pure PEEK	2.5 wt%	5.0 wt%	7.5 wt%	10.0 wt%
E 值(GPa)	3.9	4.2	4.3	4.4	4.0
伸長量(%)	3.1	5.8	7.8	4.5	5
UTS(MPa)	85	97	101	110	107

表 3.10 三批添加不同 Al₂O₃ 含量試片的拉伸性質平均比較表

平均值	Pure PEEK	2.5 wt%	5.0 wt%	7.5 wt%	10.0 wt%
E 值(GPa)	3.9	4.2	4.3	4.6	4.3
伸長量(%)	3.1	5.2	6.9	4.8	4.6
UTS(MPa)	85	96	103	112	94

表 3.11 不同含量 SiO₂ 奈米粉在 X-ray 繞射下所得到的 1st Peak 強度比值

	Pure PEEK	2.5 wt%	5.0 wt%	7.5wt%	10.0 wt%
1 st Peak Intensity	1525	1048	1033	891	953
1 st Peak 強度減少率, %	0	31	32	42	37

表 3.12 不同含量 Al₂O₃ 奈米粉在 X-ray 繞射下所得到的 1st Peak 強度比值

	Pure PEEK	2.5 wt%	5.0 wt%	7.5wt%	10.0 wt%
1 st Peak Intensity	1525	1208	828	666	546
1 st Peak 強度減少率, %	0	21	45	56	64

表 3.13 不同含量 SiO₂ d spacing (Å) 的比較表

	純 PEEK	2.5 wt%	5.0 wt%	7.5 wt%	10.0 wt%
1 st Peak	4.7106	4.7144	4.7243	4.7269	4.7369
d spacing 變化	0	0.0038	0.0137	0.0163	0.0263
2 nd Peak	4.2652	4.2863	4.2844	4.3034	4.2834
d spacing 變化	0	0.0211	0.0192	0.0382	0.0182
3 rd Peak	3.8918	3.8895	3.9160	3.9252	3.9260
d spacing 變化	0	0.0023	0.0242	0.0334	0.0342
4 th Peak	3.0962	3.0946	3.0983	3.0971	3.0989
d spacing 變化	0	-0.0016	0.0021	0.0011	0.0027

表 3.14 不同含量 Al₂O₃ d spacing (Å) 的比較表

	純 PEEK	2.5 wt%	5.0 wt%	7.5 wt%	10.0 wt%
1 st Peak	4.7106	4.7031	4.7381	4.7579	4.7254
d spacing 變化	0	-0.0075	0.0275	0.0473	0.0148
2 nd Peak	4.2652	4.2602	4.3006	4.2996	4.2698
d spacing 變化	0	-0.005	0.0354	0.0344	0.0046
3 rd Peak	3.8918	3.8853	3.9057	3.9460	3.8889
d spacing 變化	0	-0.0065	0.0139	0.0607	-0.0029
4 th Peak	3.0962	3.0863	3.0928	3.1144	3.0948
d spacing 變化	0	-0.0099	-0.0034	0.0182	-0.0014

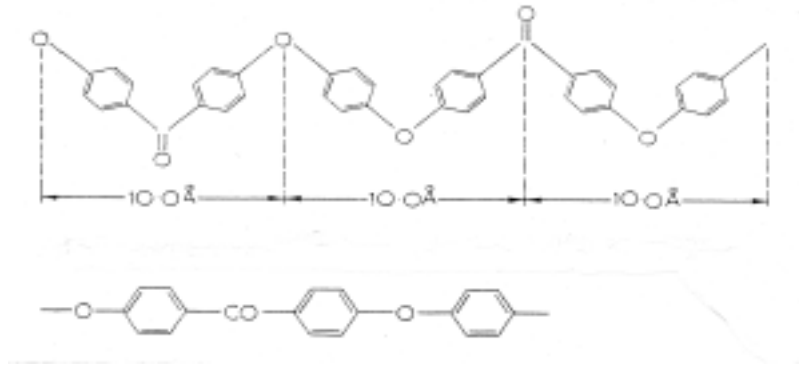


圖 1.1 PEEK 的分子結構式

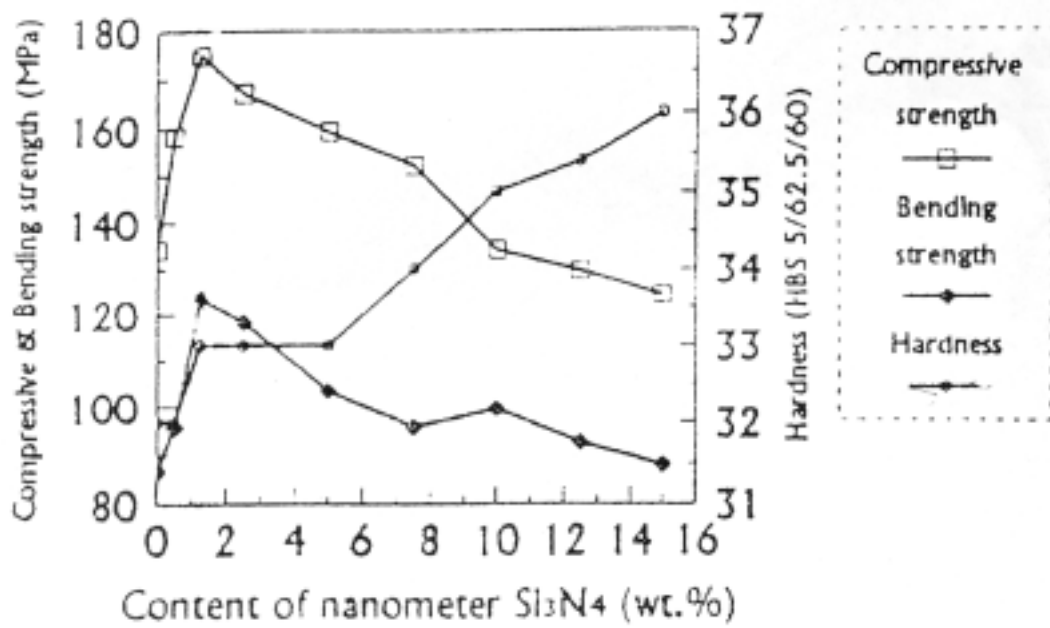


圖 1.2 Si_3N_4 奈米粉粒含量對機械性質的影響

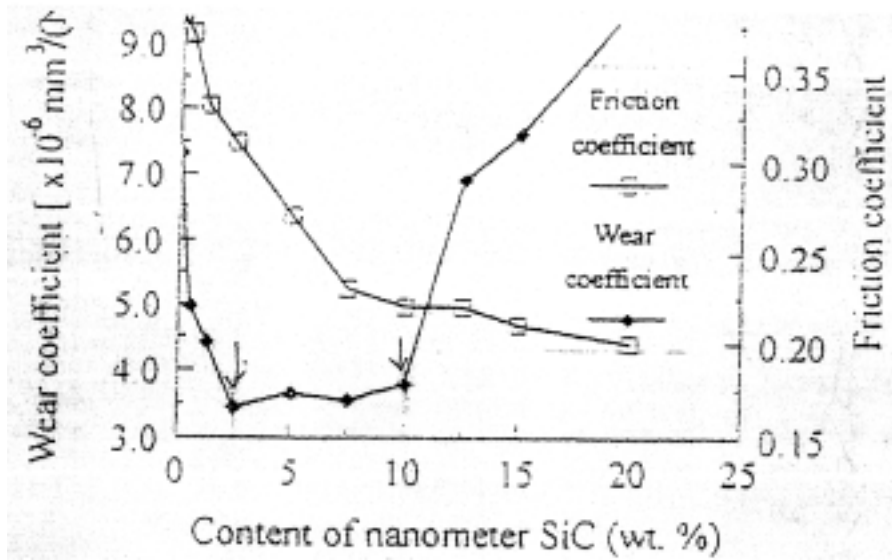


圖 1.3 SiC 奈米粉粒含量對抗磨耗性和摩擦係數的影響

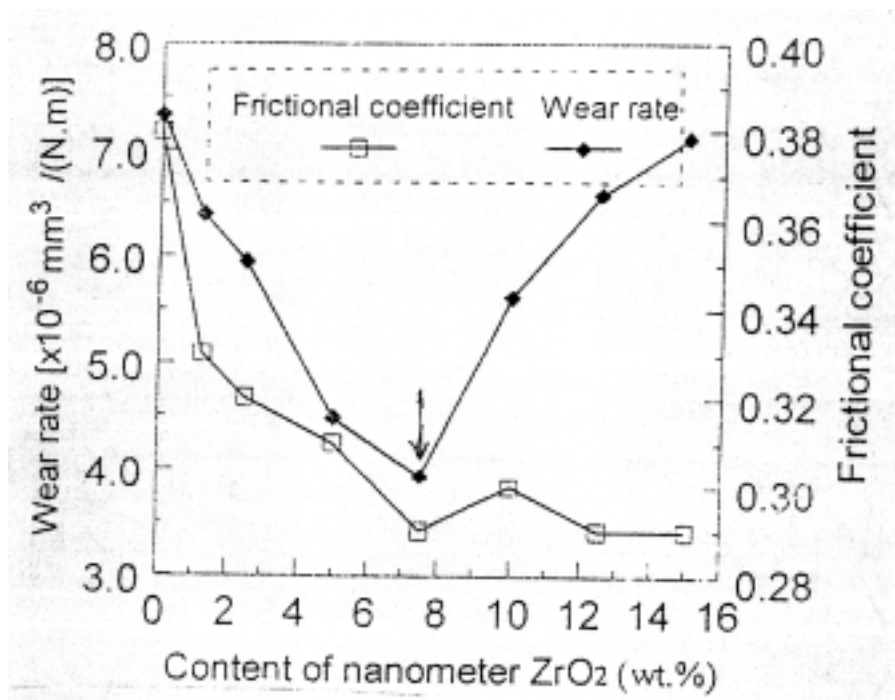


圖 1.4 ZrO₂ 奈米粉粒含量對抗磨耗性和摩擦係數的影響

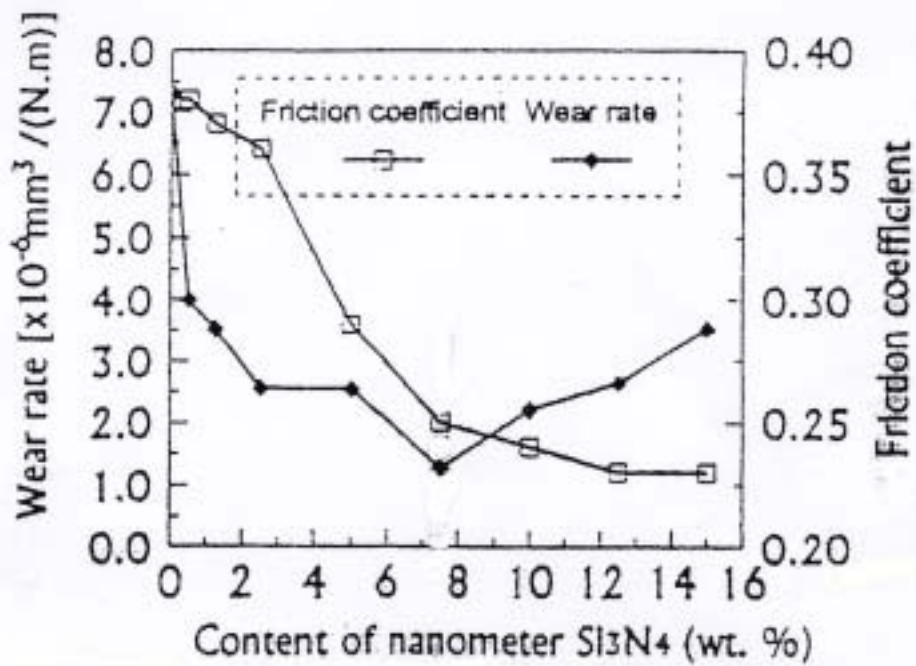


圖 1.5 Si₃N₄ 奈米粉粒含量對抗磨耗性和摩擦係數的影響

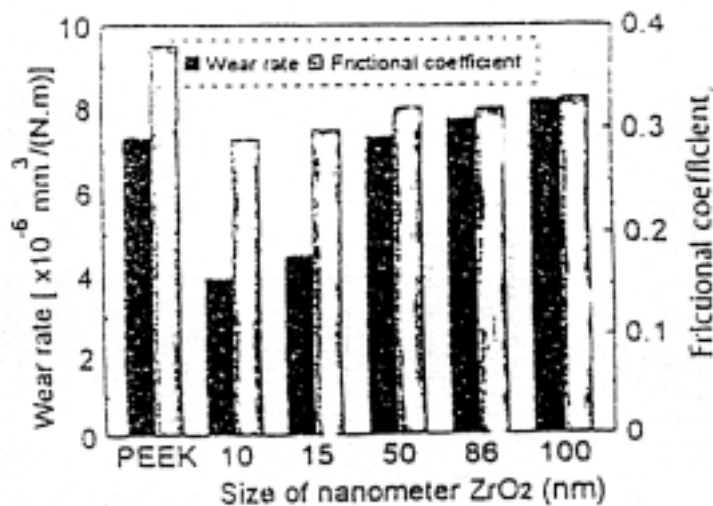


圖 1.6 奈米顆粒大小對抗磨耗性和摩擦係數的影響

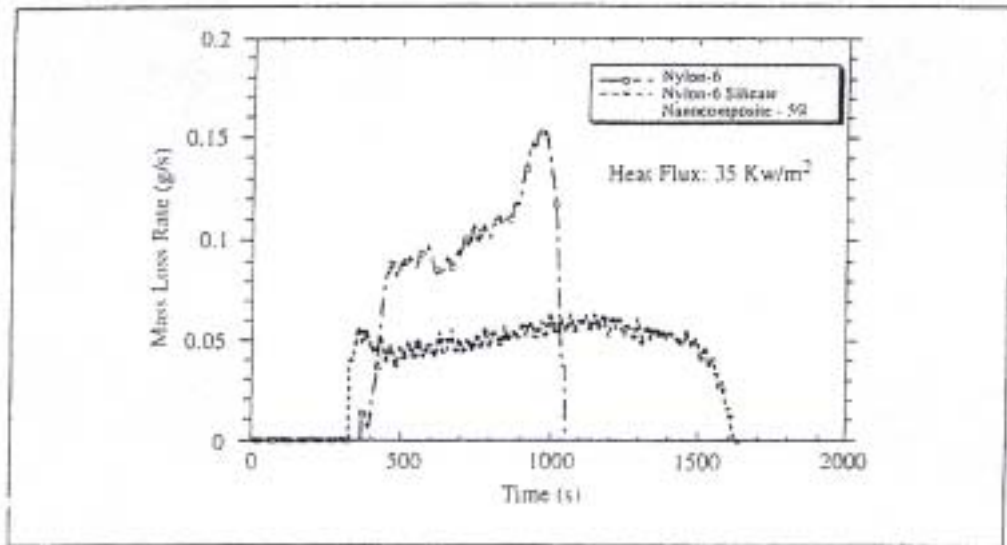


圖 1.7 奈米材料的阻燃機制

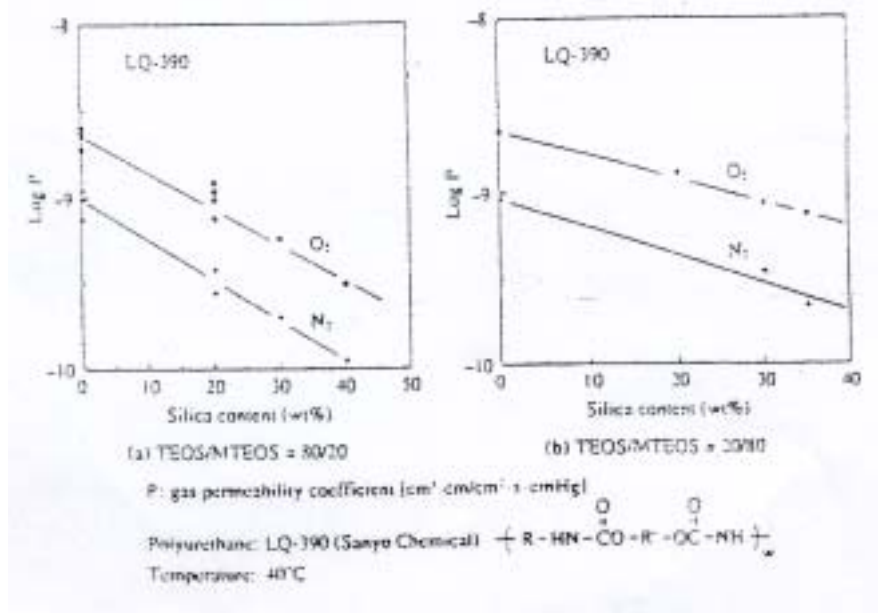


圖 1.8 奈米薄膜的氣體阻絕性質

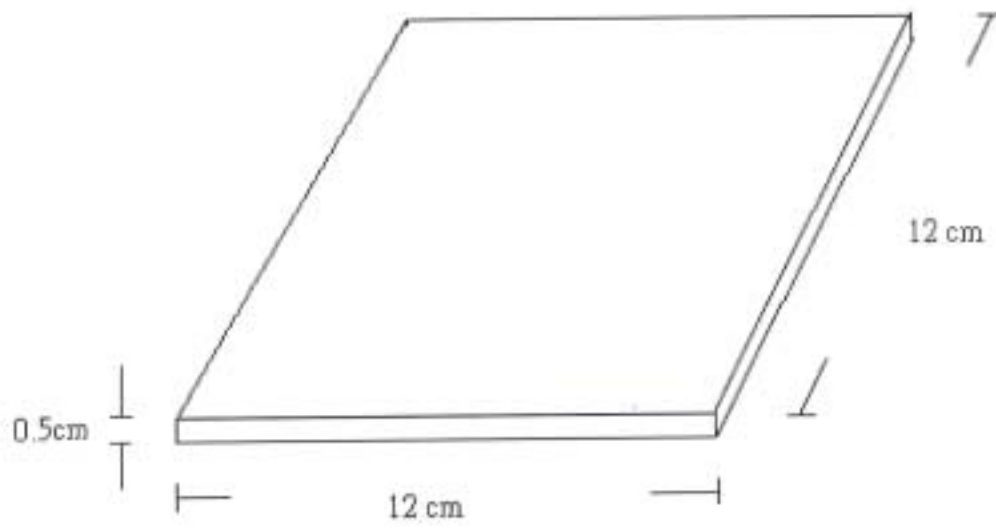


圖 2.1 不鏽鋼底板的設計

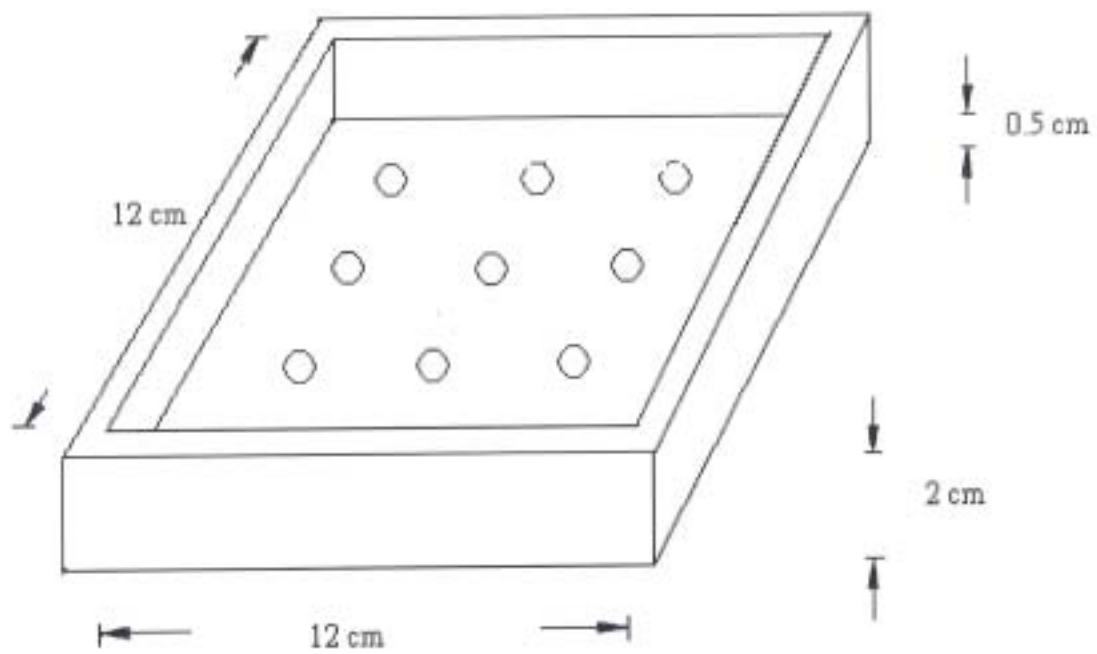


圖 2.2 模具的設計



圖 2.3 棒狀試片的規格



圖 3.1 在 440°C 時直接加壓成形的 PEEK 板材



圖 3.2 壓力過低下成形的 PEEK 板材



圖 3.3 兩段式加工成形的 PEEK 板材

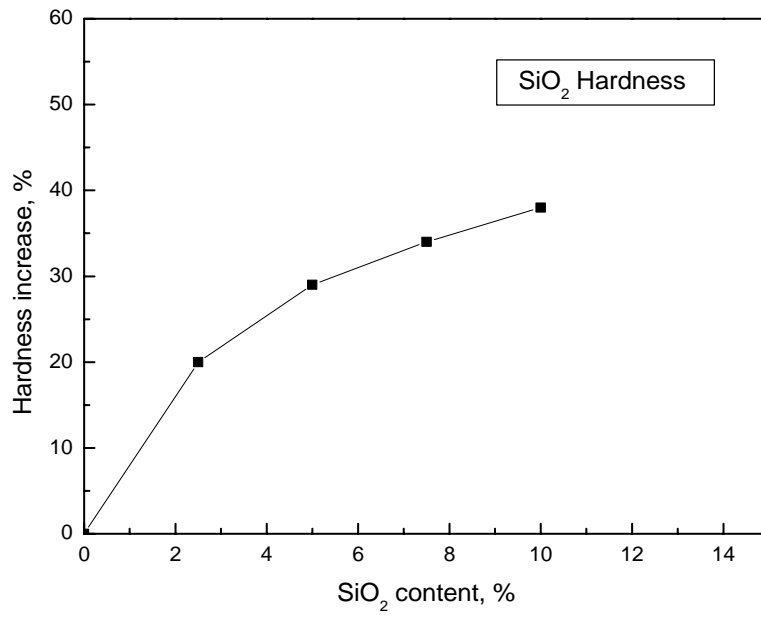


圖 3.4 SiO₂ 添加含量與硬度增加率比較圖

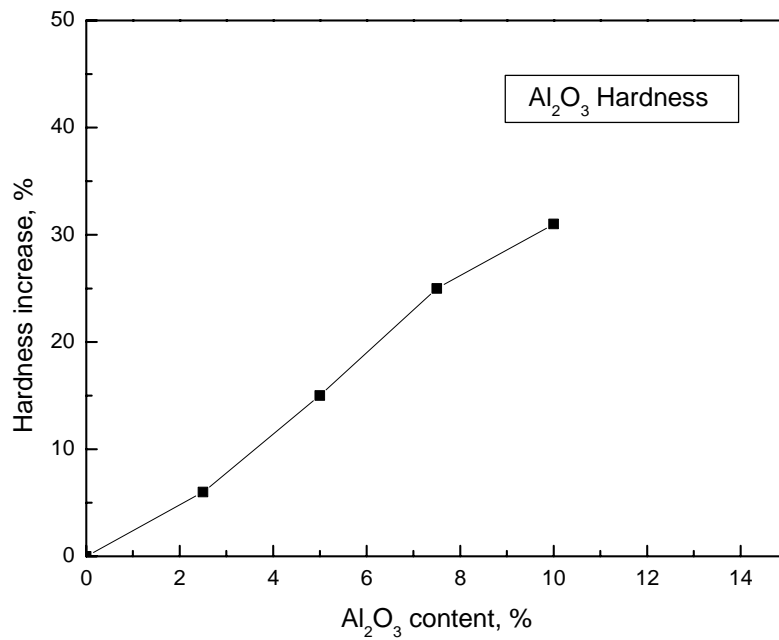


圖 3.5 Al₂O₃ 添加含量與硬度增加率比較圖

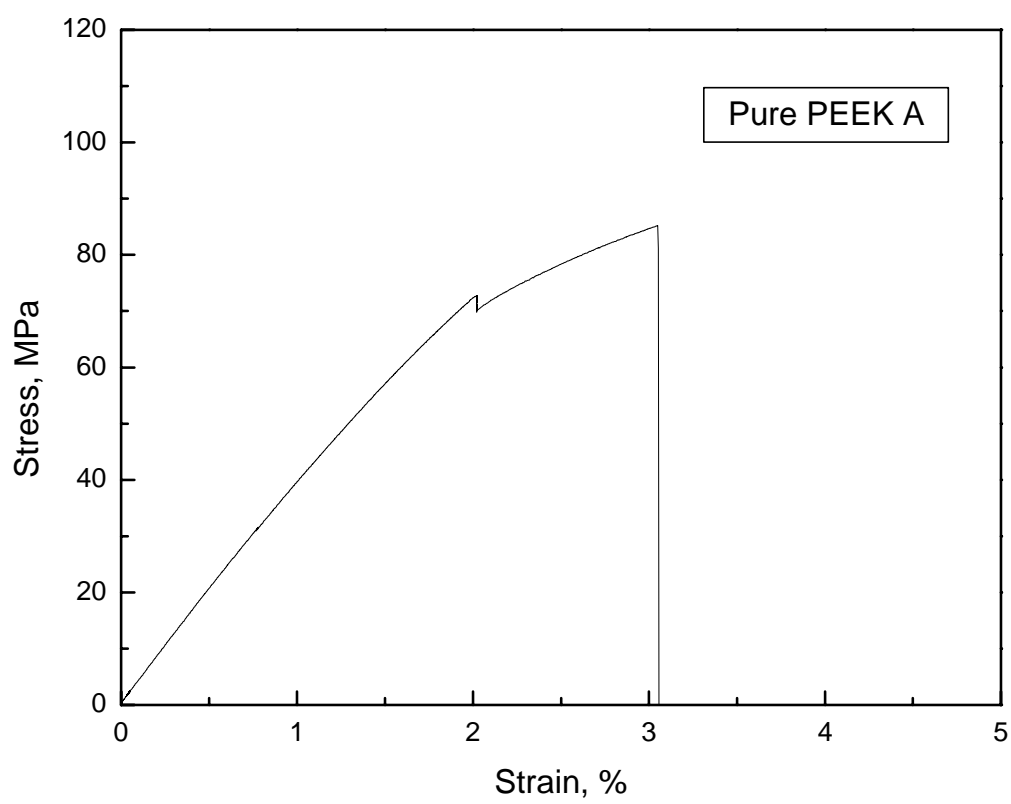


圖 3.6 純 PEEK 之應力應變圖

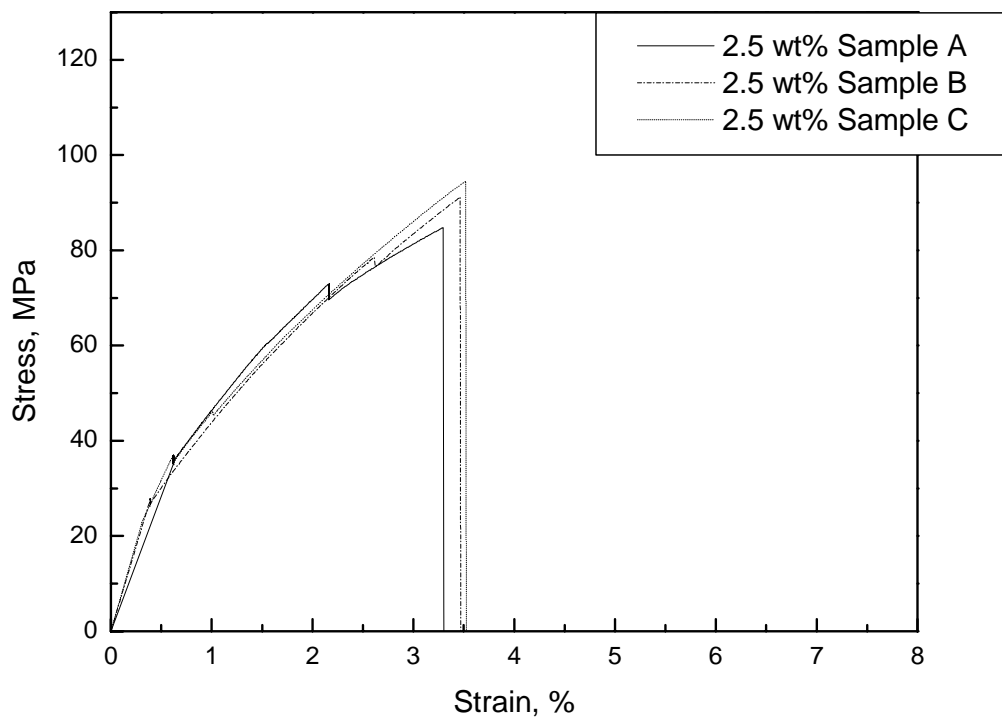


圖 3.7 添加 2.5 wt% 含量 SiO₂ 奈米粉體之應力應變圖

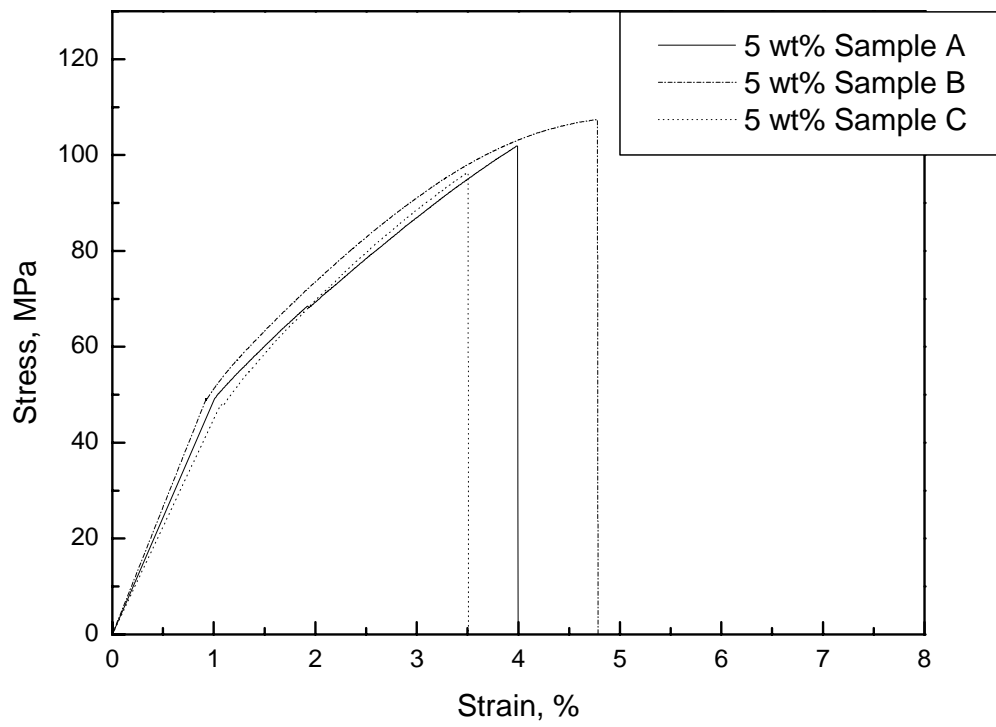


圖 3.8 添加 5.0wt% 含量 SiO₂ 奈米粉體之應力應變圖

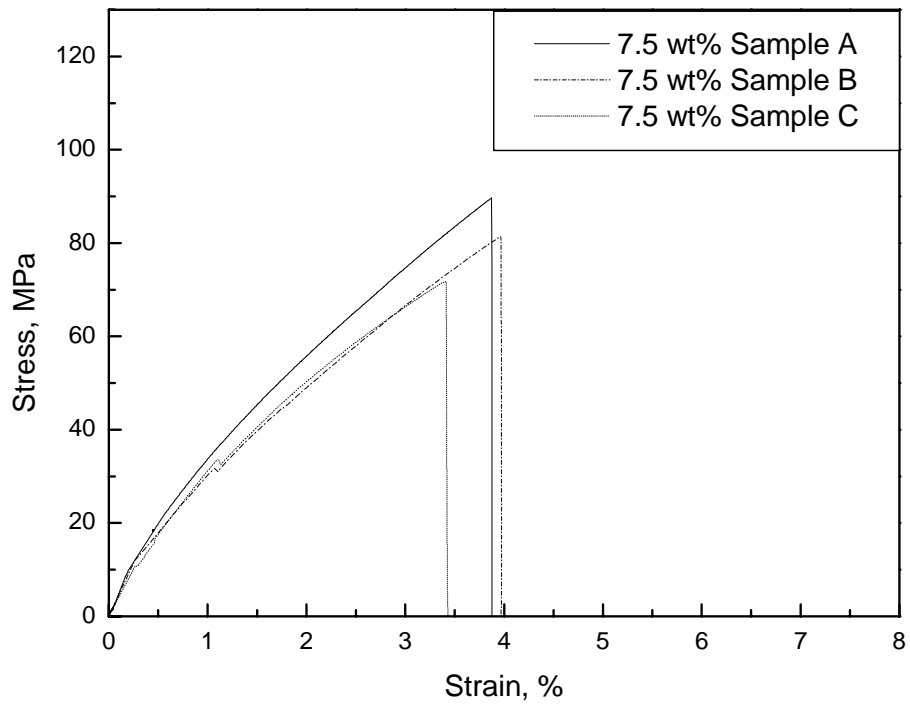


圖 3.9 添加 7.5 wt% 含量 SiO₂ 奈米粉體之應力應變圖

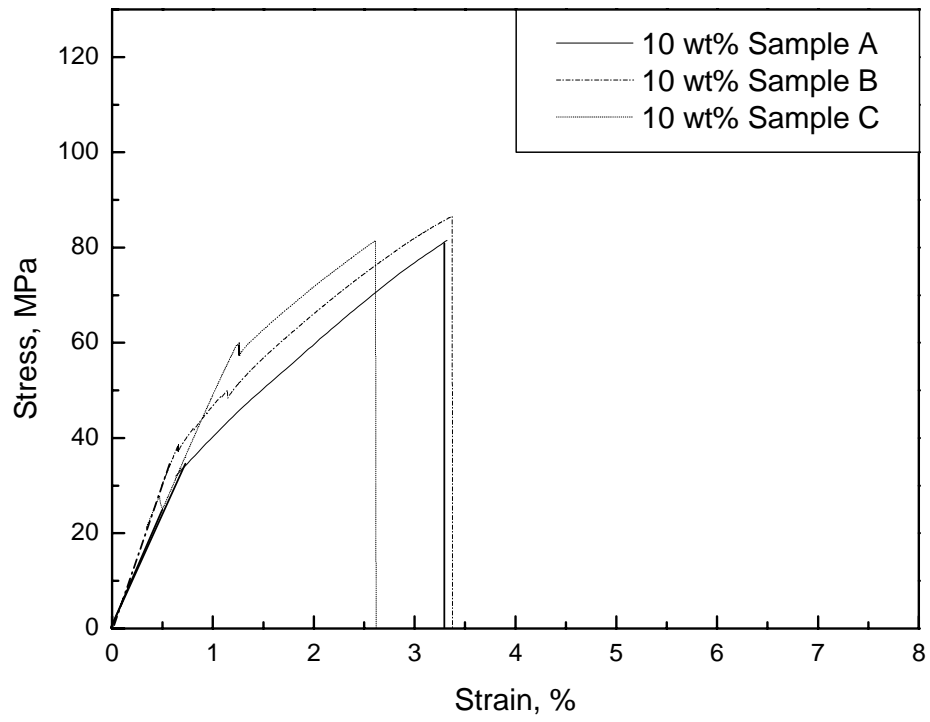


圖 3.10 添加 10.0 wt% 含量 SiO₂ 奈米粉體之應力應變圖

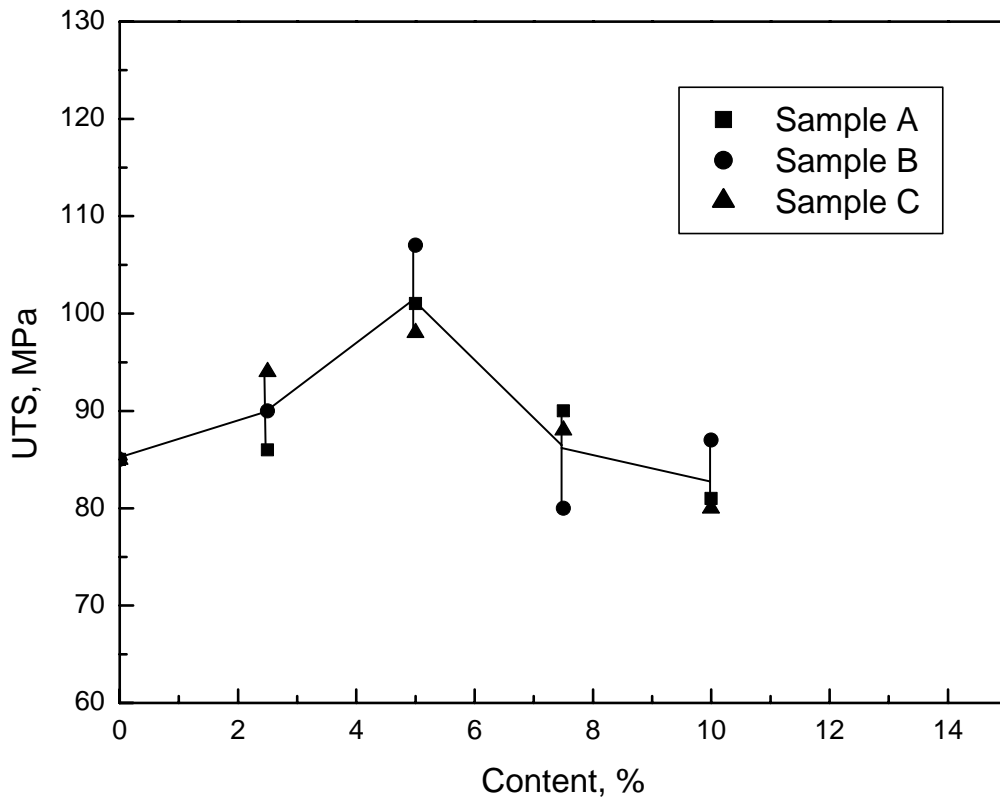


圖 3.11 SiO₂ 奈米粉粒含量與極限抗拉強度關係圖

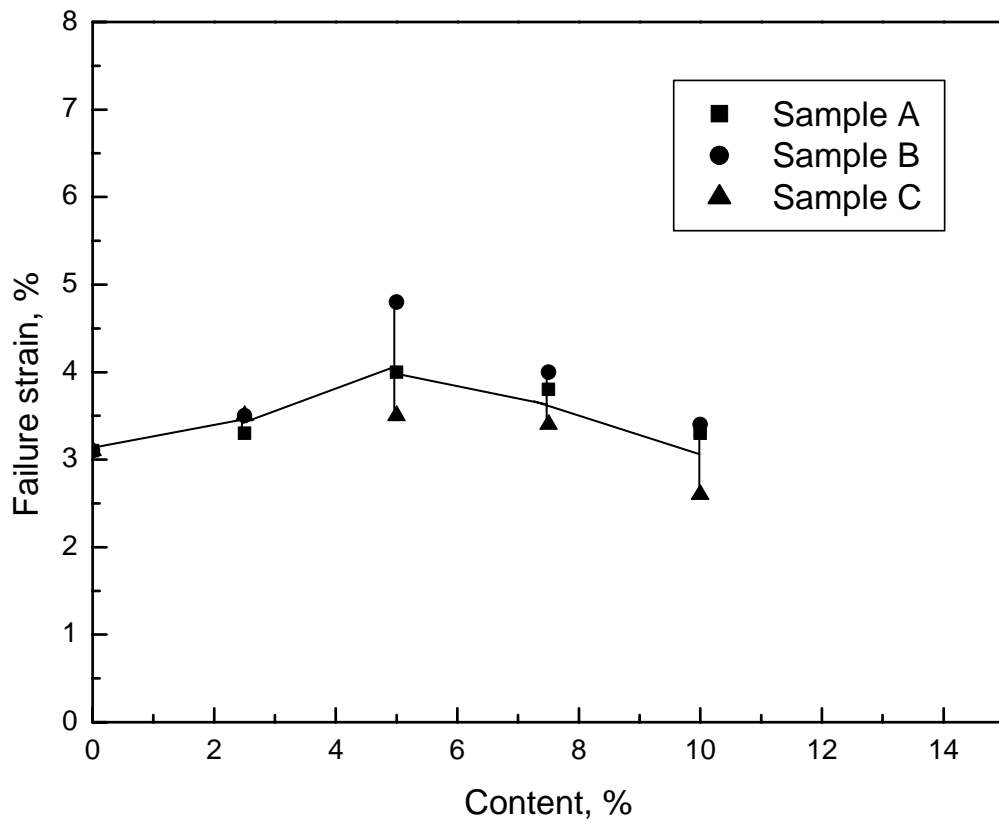


圖 3.12 SiO₂ 奈米粉粒含量與應變關係圖

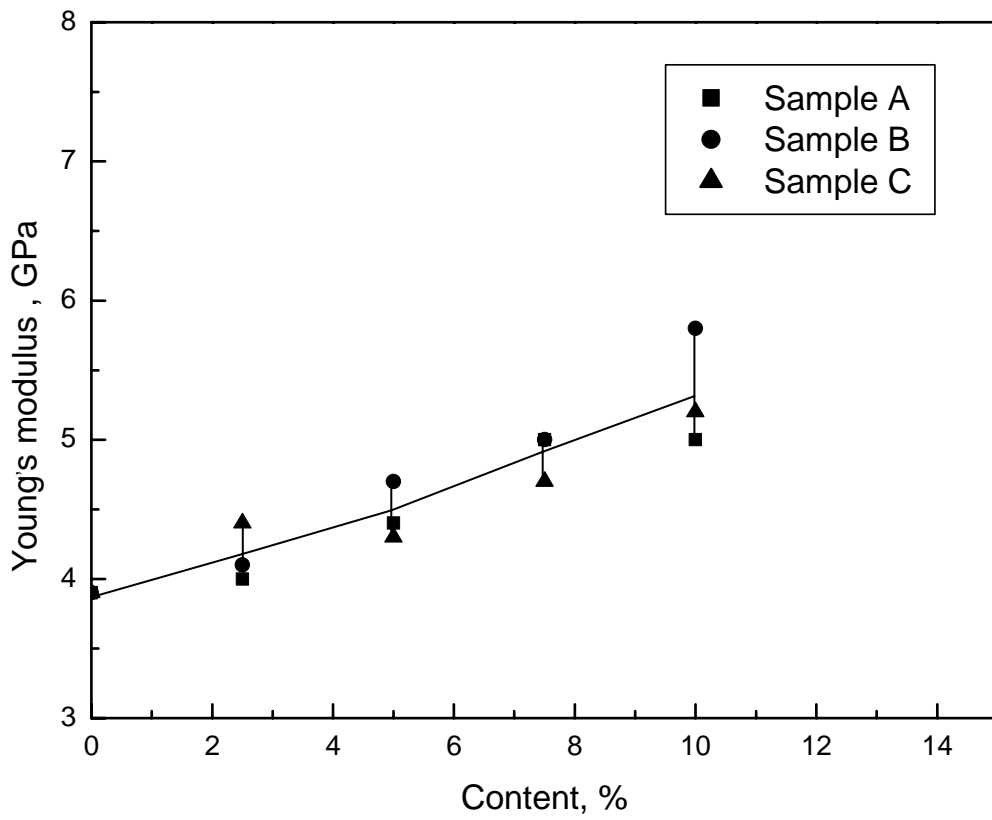


圖 3.13 SiO₂ 奈米粉粒含量與揚氏係數關係圖

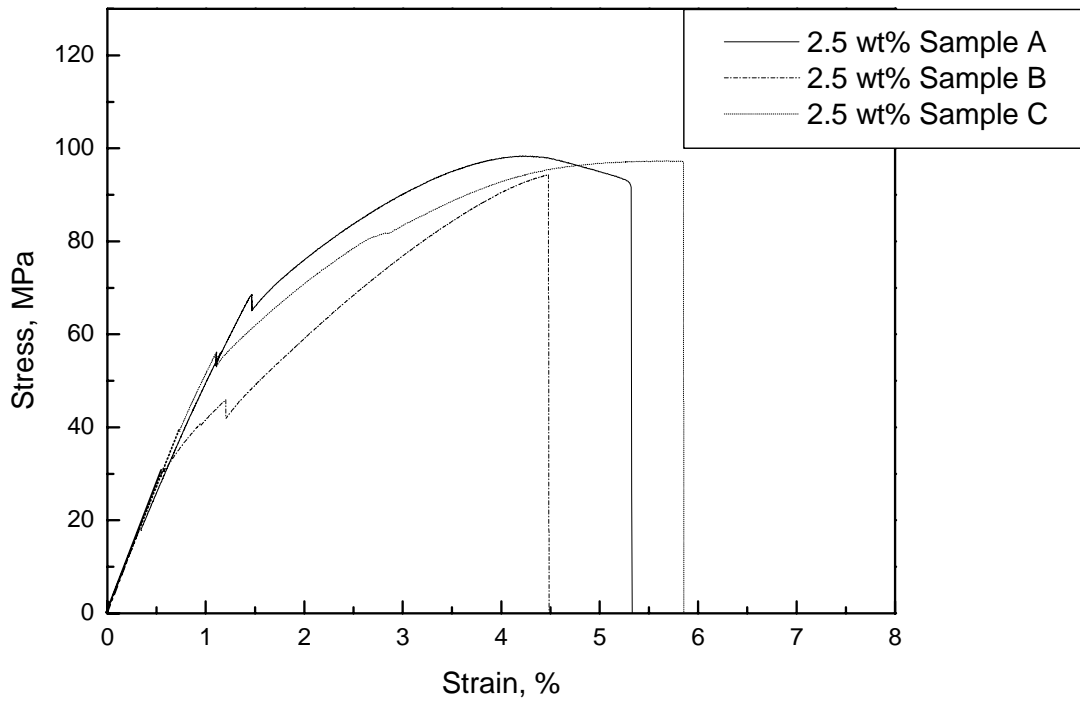


圖 3.14 添加 2.5 wt% 含量 Al₂O₃ 奈米粉體之應力應變圖

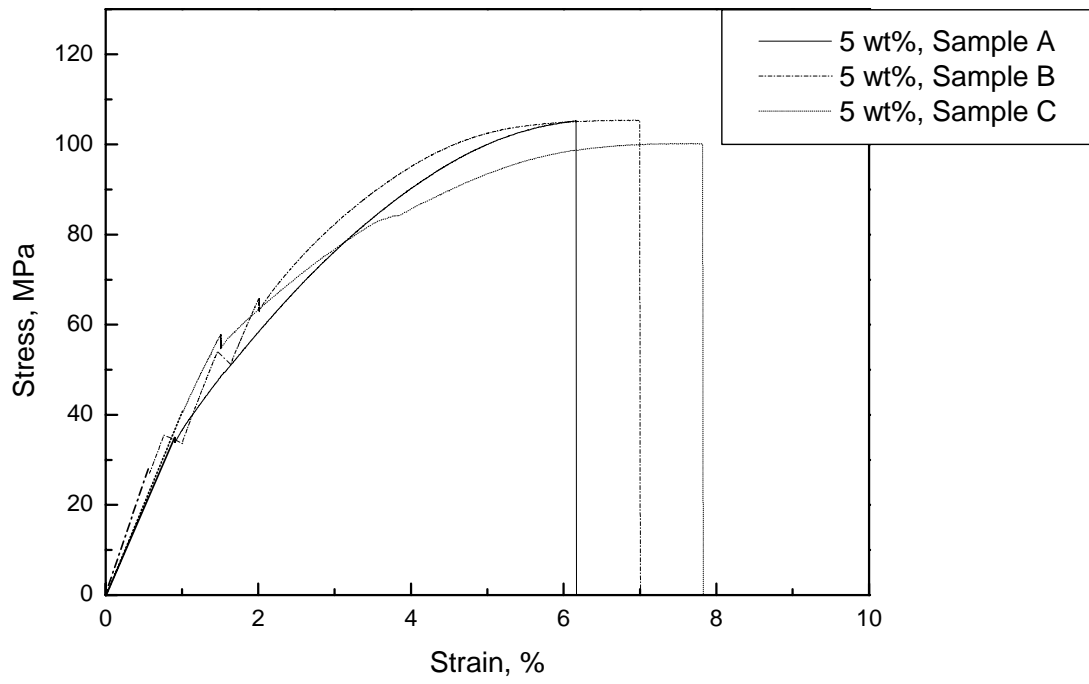


圖 3.15 添加 5.0 wt% 含量 Al₂O₃ 奈米粉體之應力應變圖

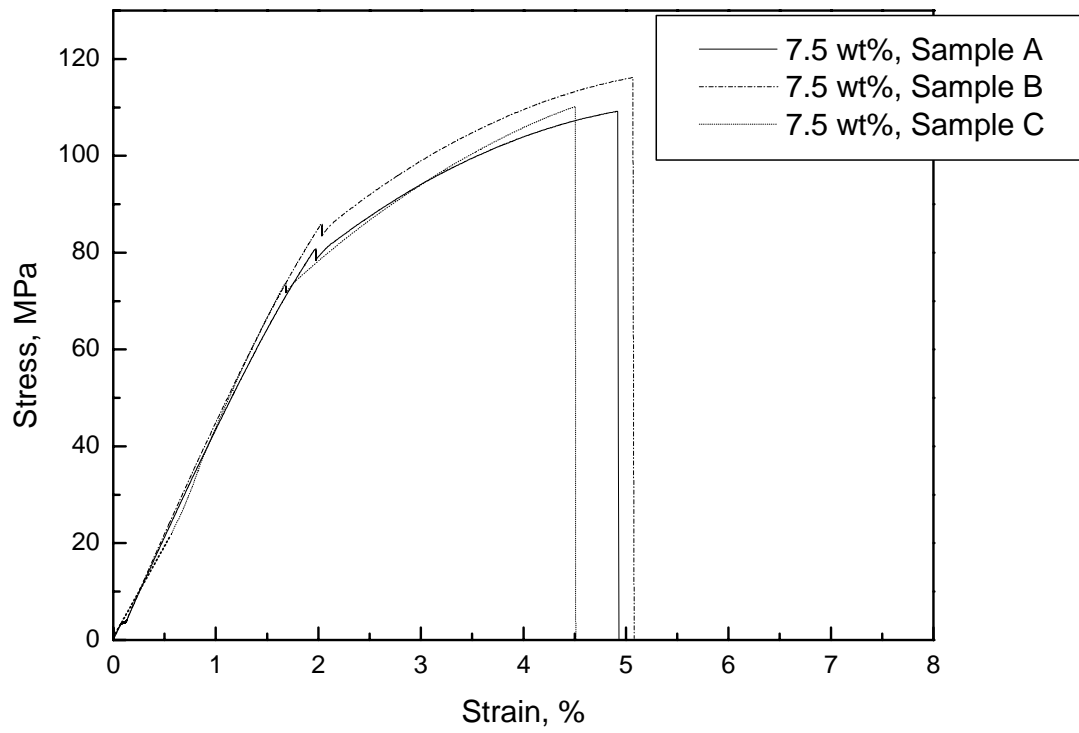


圖 3.16 添加 7.5 wt% 含量 Al₂O₃ 奈米粉體之應力應變圖

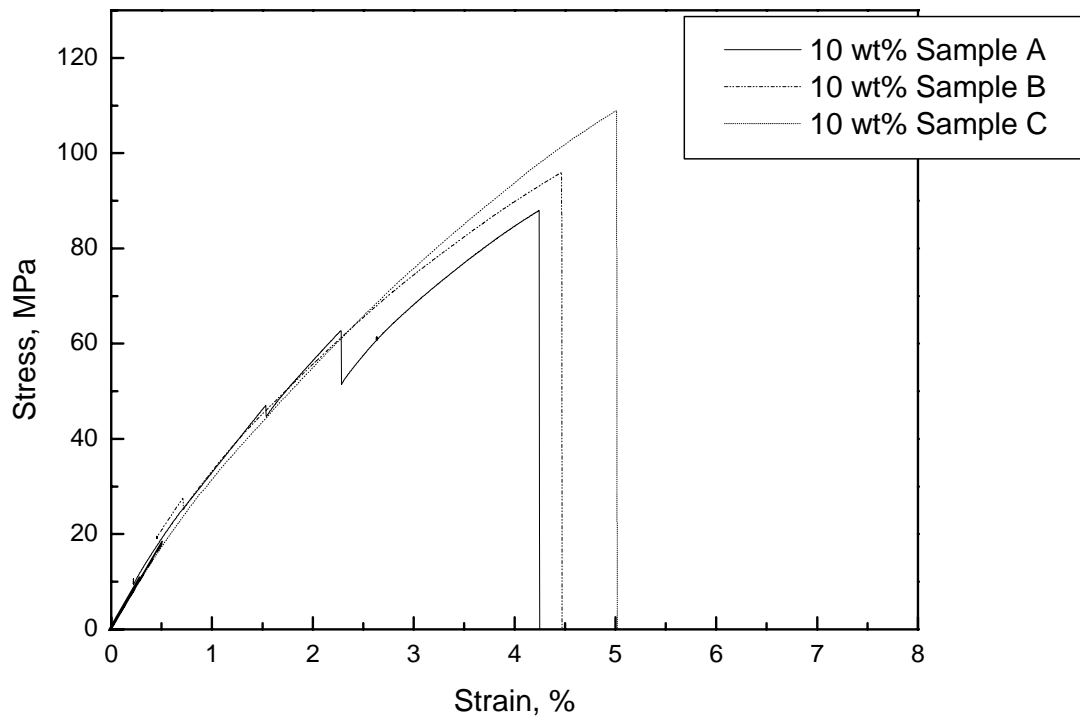


圖 3.17 添加 10.0 wt% 含量 Al_2O_3 奈米粉體之應力應變圖

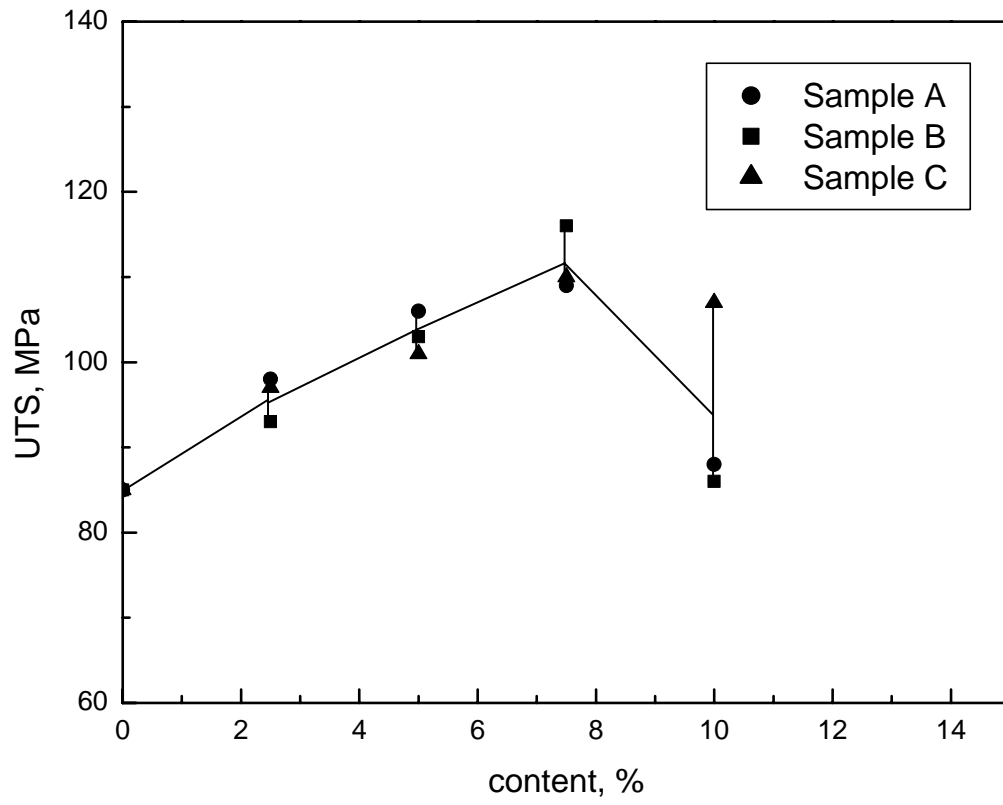


圖 3.18 Al₂O₃ 奈米粉粒含量與極限抗拉強度關係圖

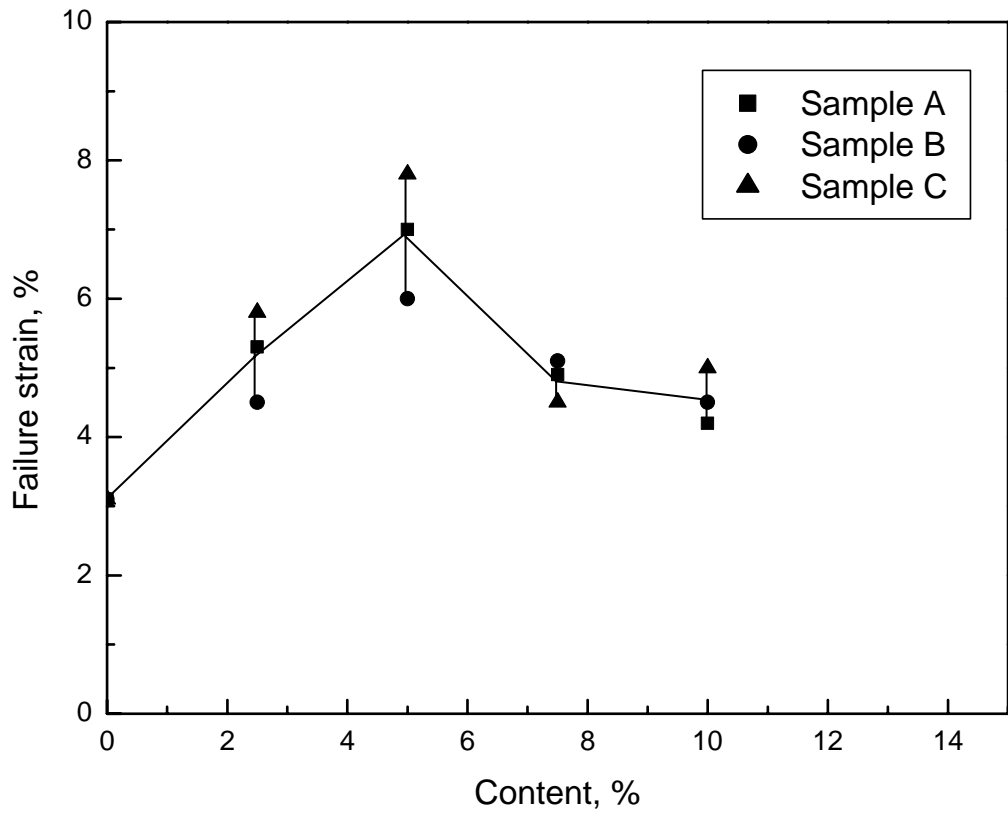


圖 3.19 Al₂O₃ 奈米粉粒含量與破斷應變關係圖

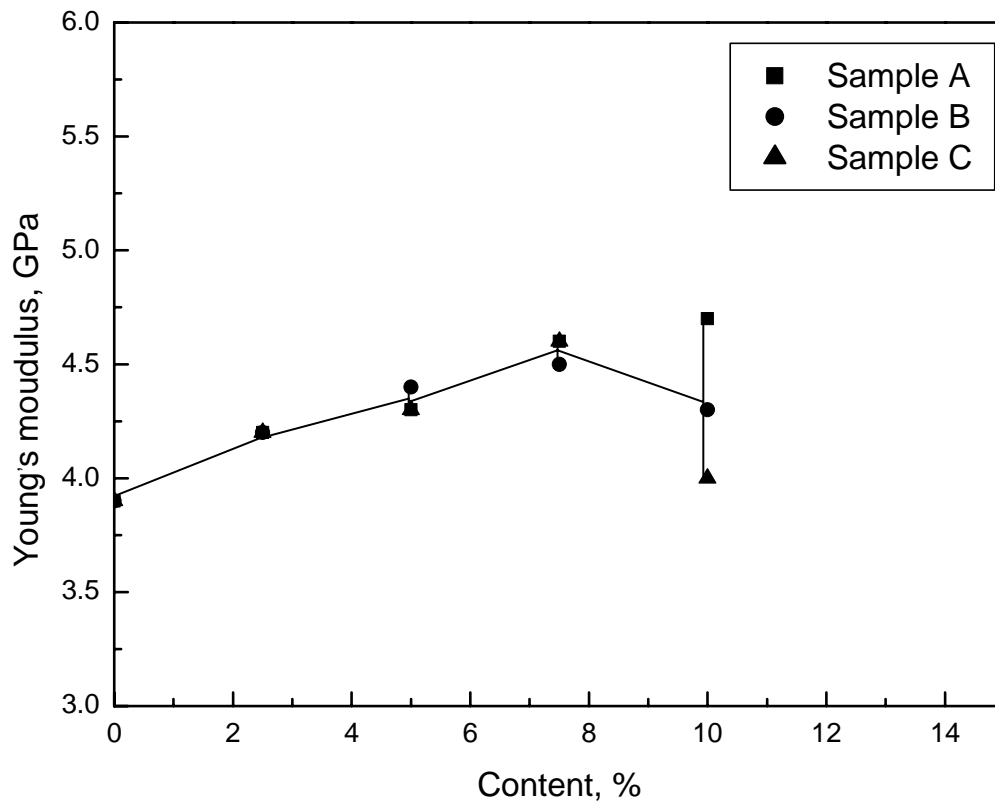


圖 3.20 Al₂O₃ 奈米粉粒含量與揚氏係數關係圖

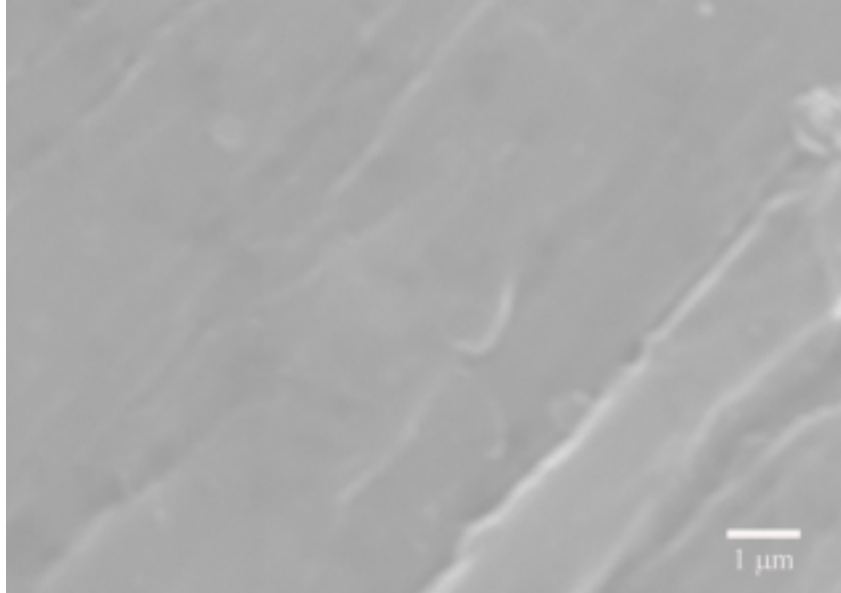


圖 3.21 添加奈米粉粒的試片 SEI 圖形

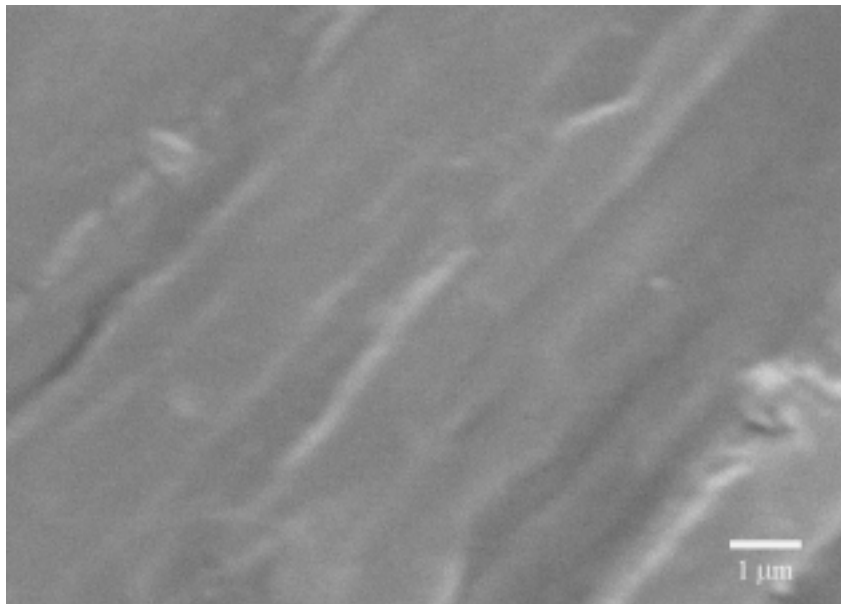


圖 3.22 添加奈米粉粒的試片 BEI 圖形

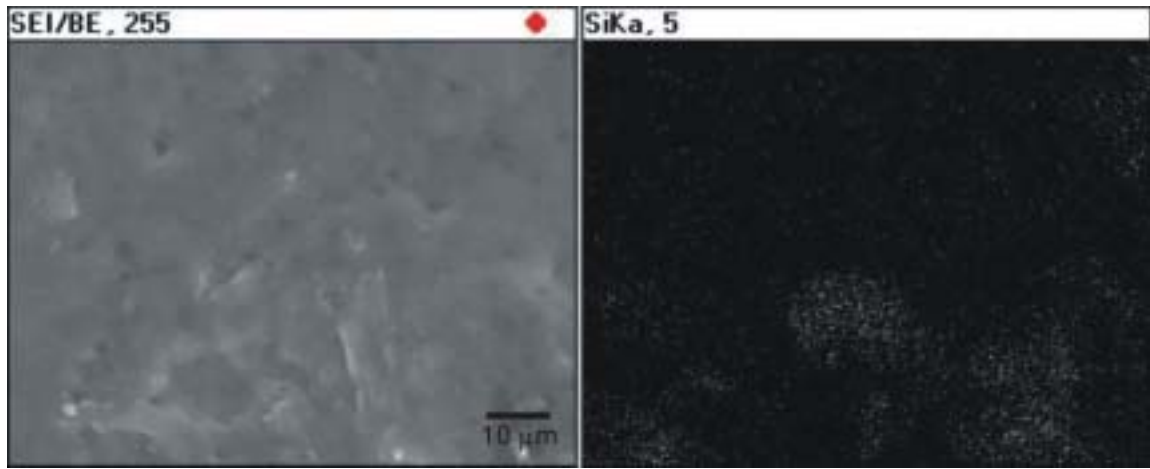


圖 3.23 添加 2.5 wt% SiO₂ 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖

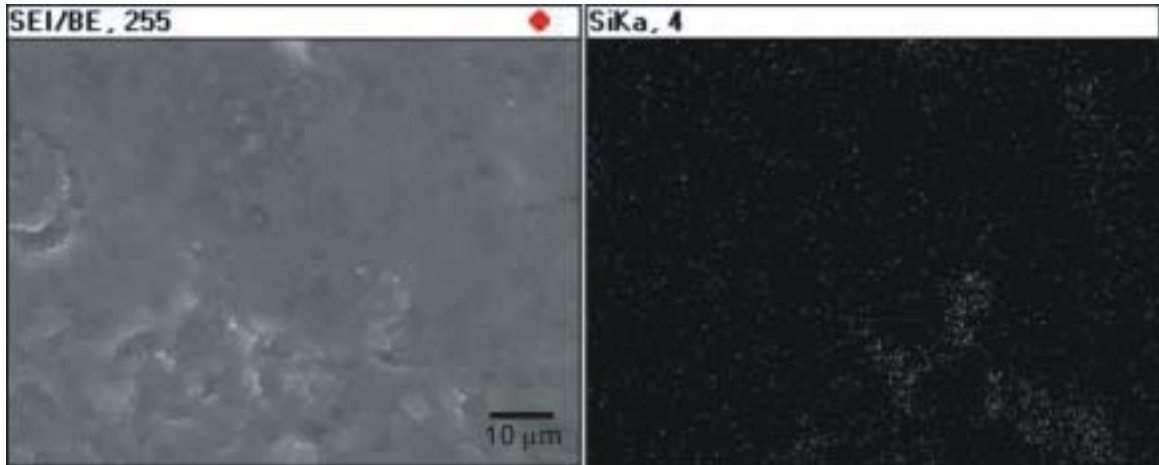


圖 3.24 添加 5.0 wt% SiO₂ 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖

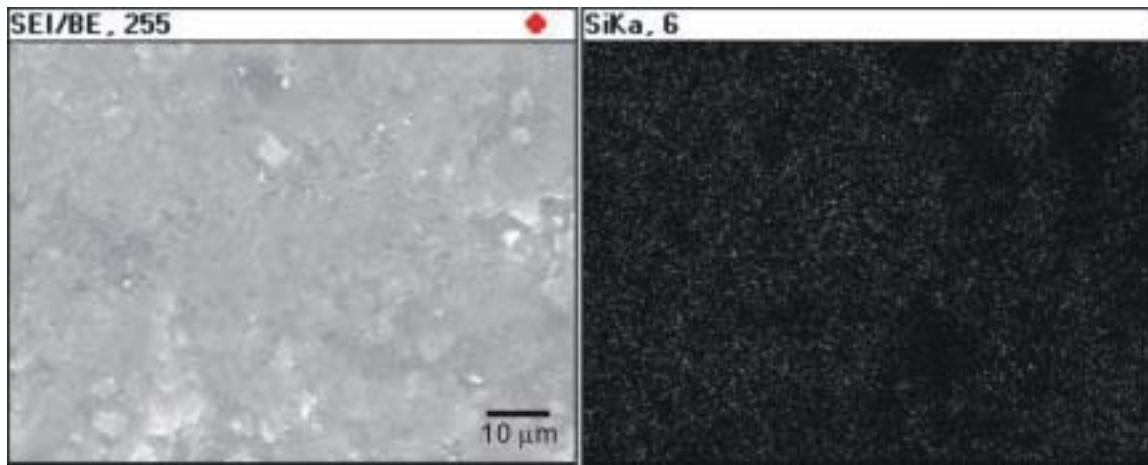


圖 3.25 添加 7.5 wt% SiO₂ 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖

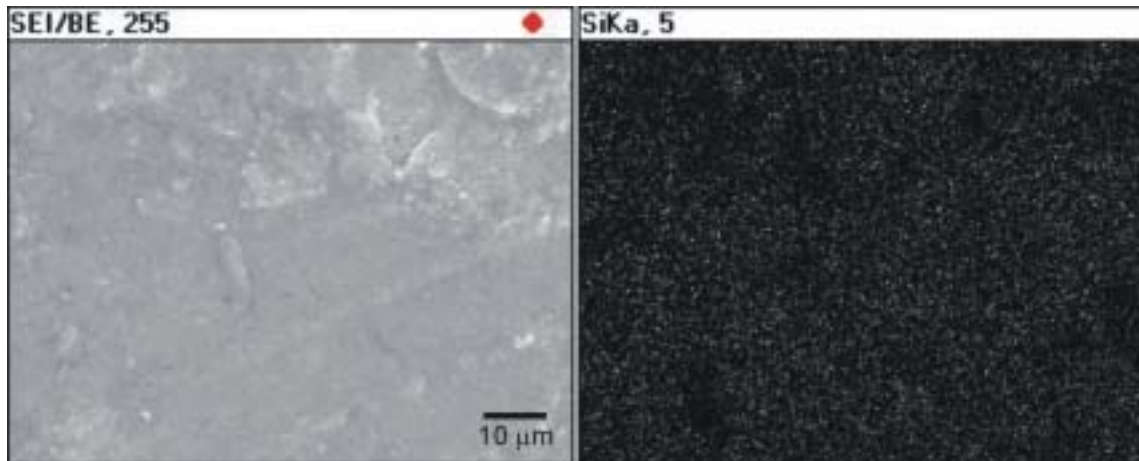


圖 3.26 添加 10.0 wt% SiO₂ 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖

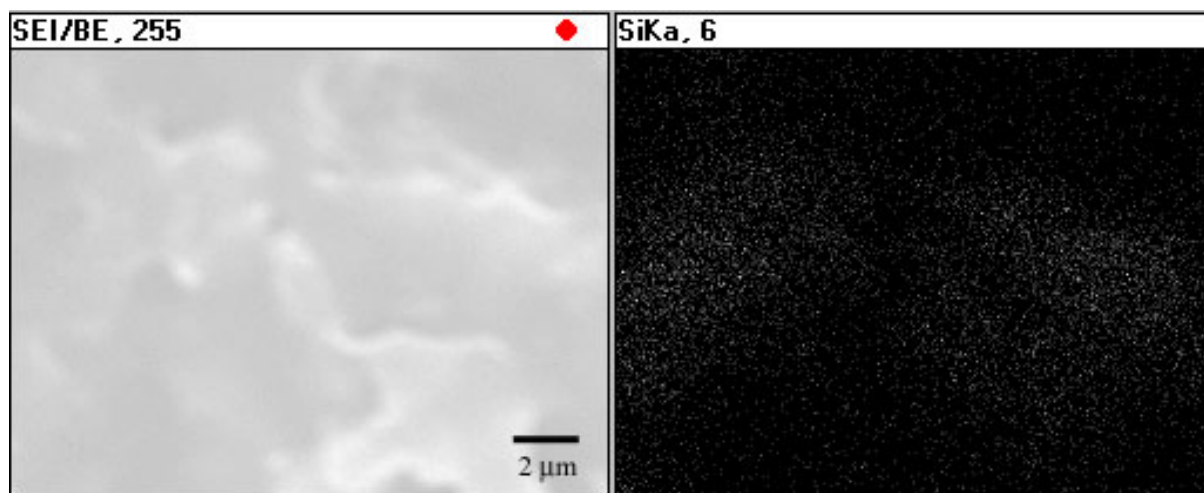


圖 3.27 添加 2.5 wt% SiO₂ 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖

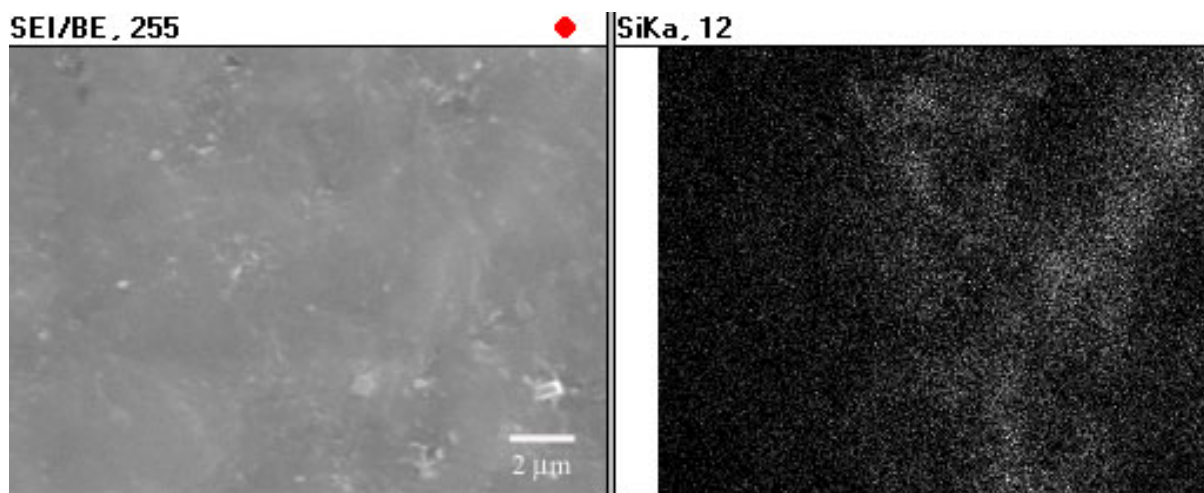


圖 3.28 添加 5.0 wt% SiO₂ 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖

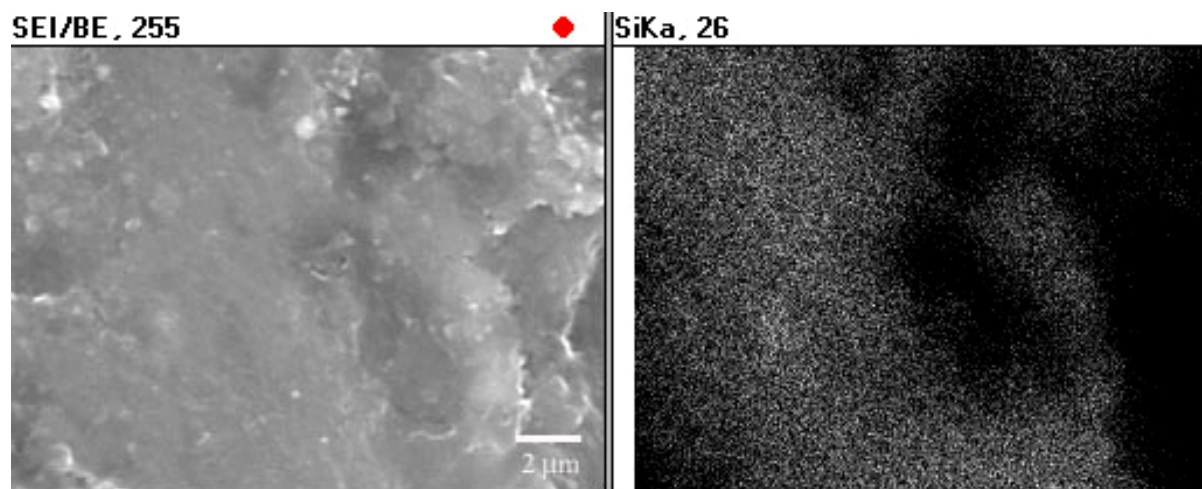


圖 3.29 添加 7.5 wt% SiO₂ 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖

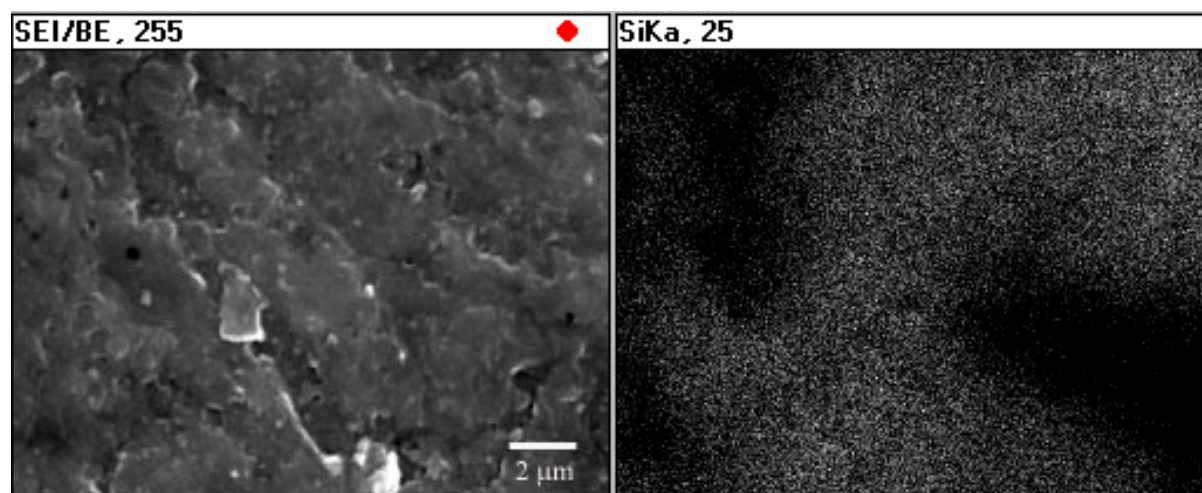


圖 3.30 添加 10.0 wt% SiO₂ 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖

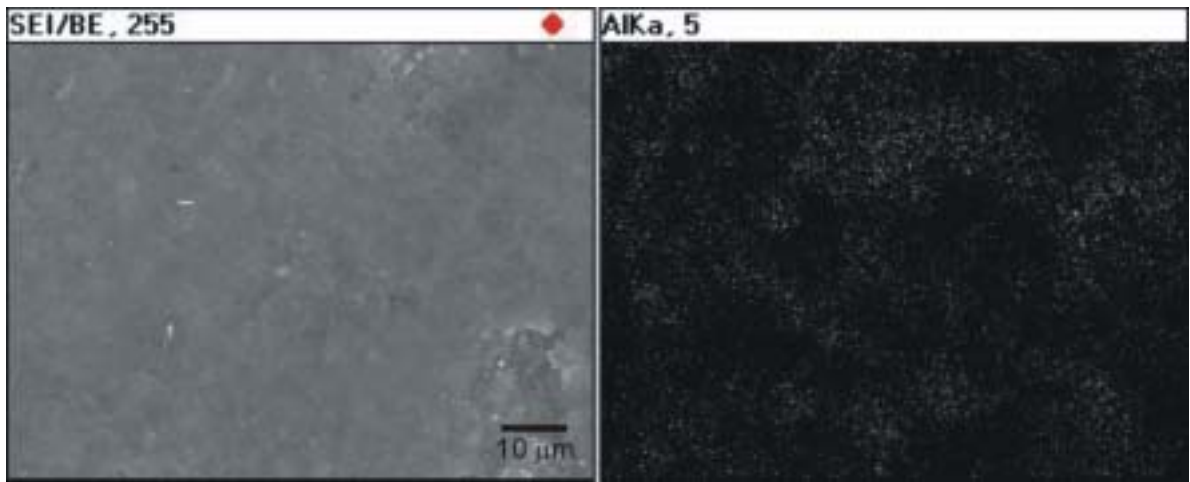


圖 3.31 添加 2.5 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖

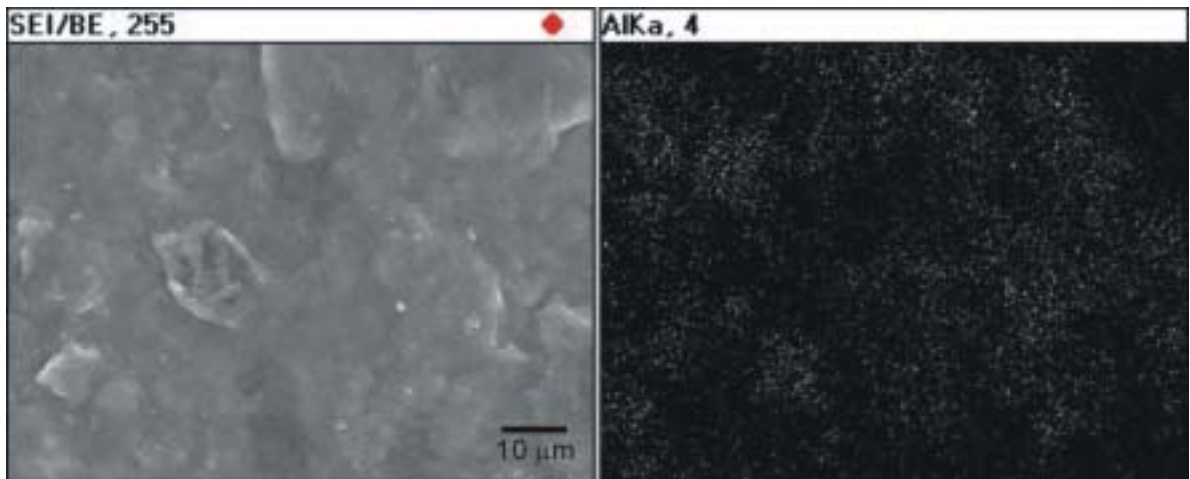


圖 3.32 添加 5.0 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖

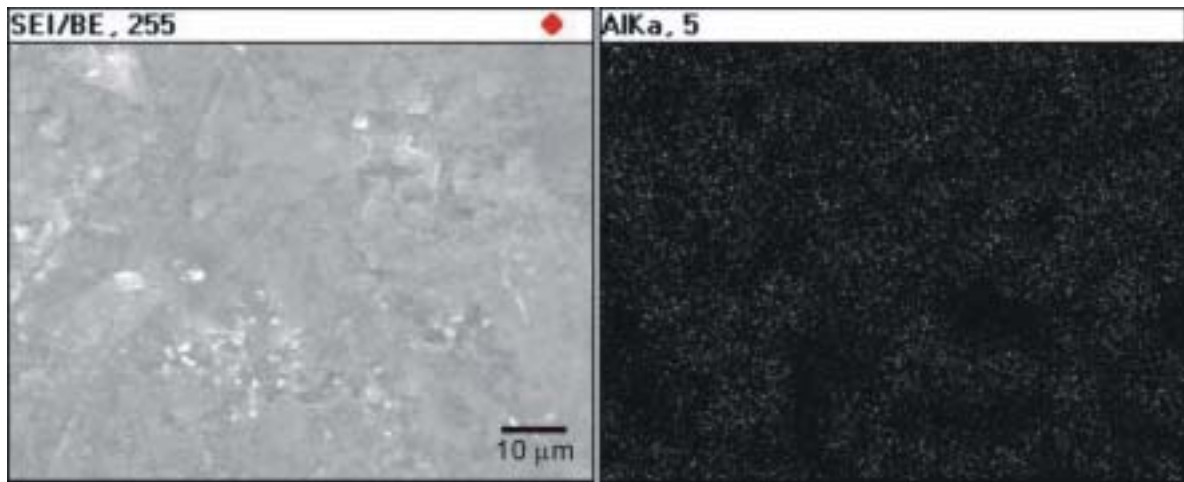


圖 3.33 添加 7.5 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖

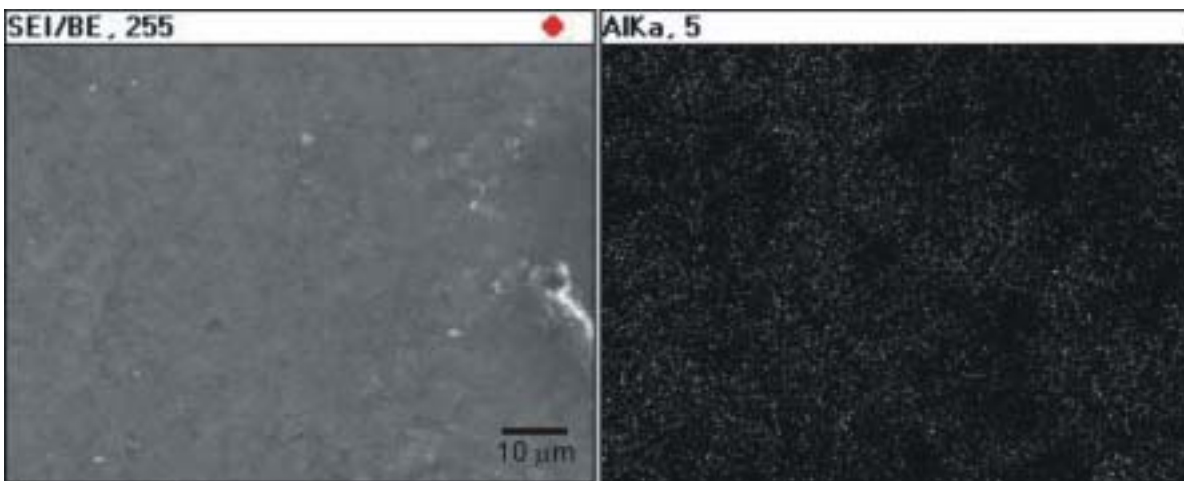


圖 3.34 添加 10.0 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 1000 倍的 Mapping 圖

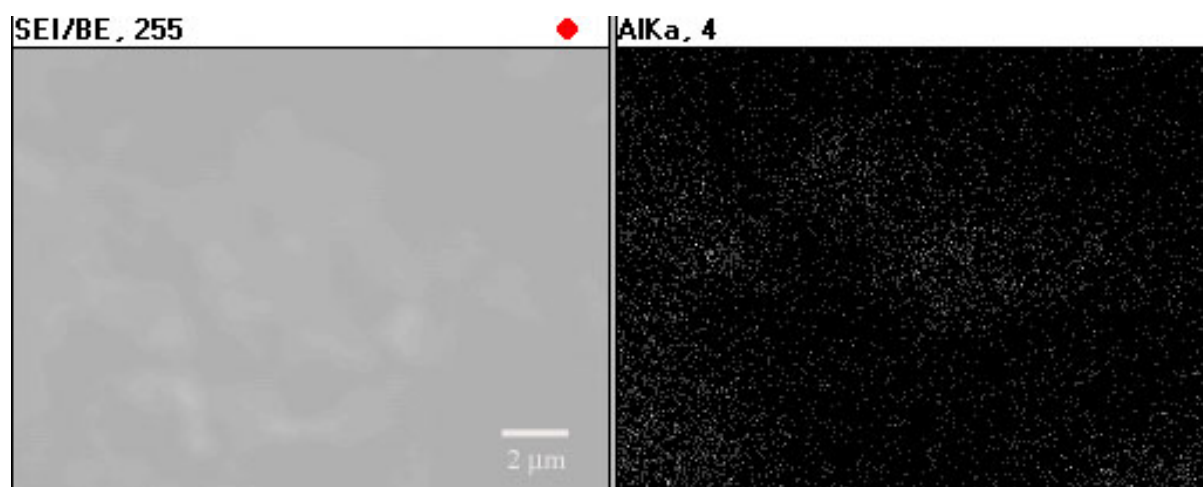


圖 3.35 添加 2.5 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖

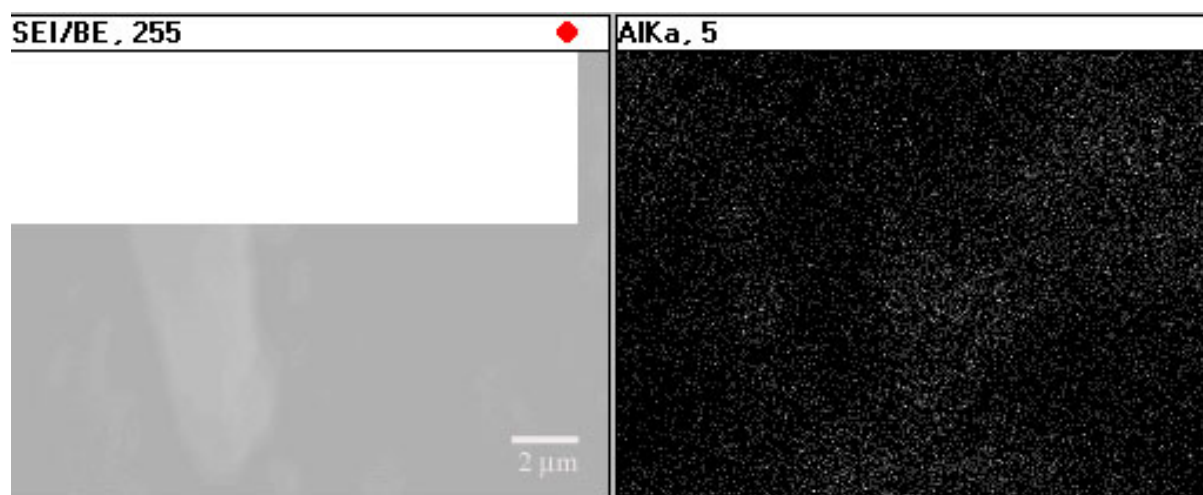


圖 3.36 添加 5.0 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖

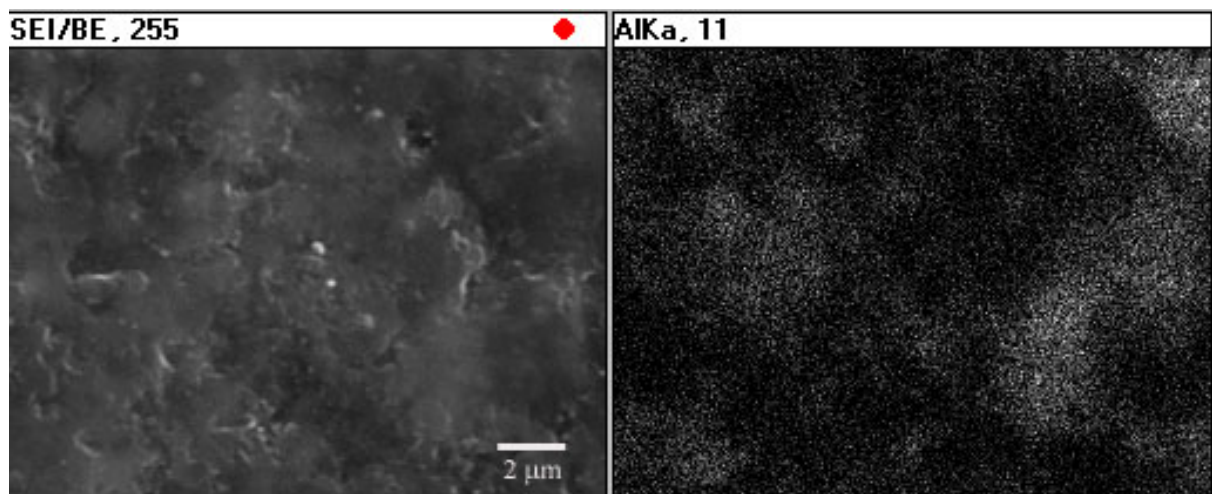


圖 3.37 添加 7.5 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖

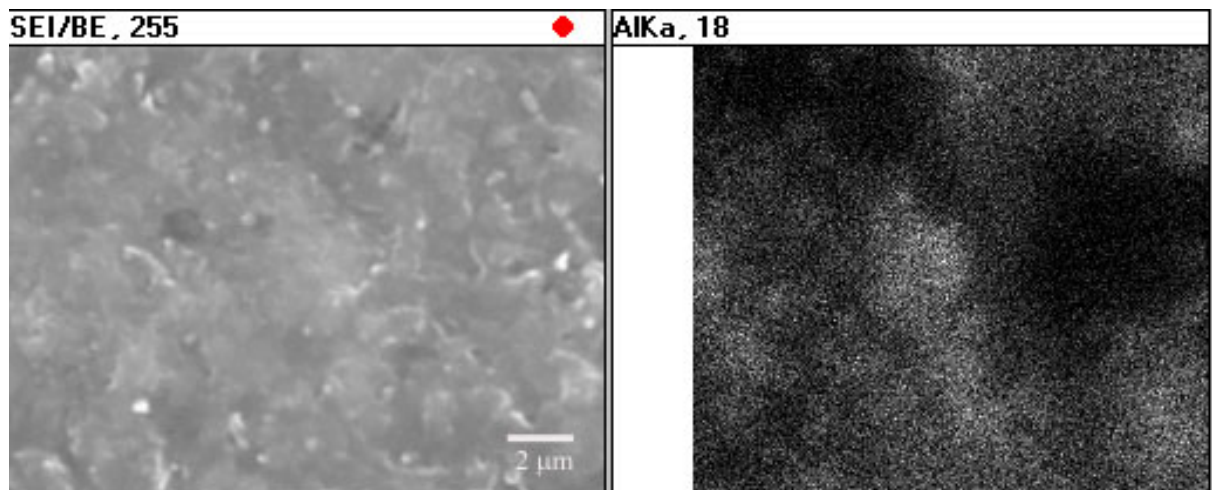


圖 3.38 添加 10.0 wt% Al_2O_3 奈米粉粒 5000 倍的 Mapping 圖

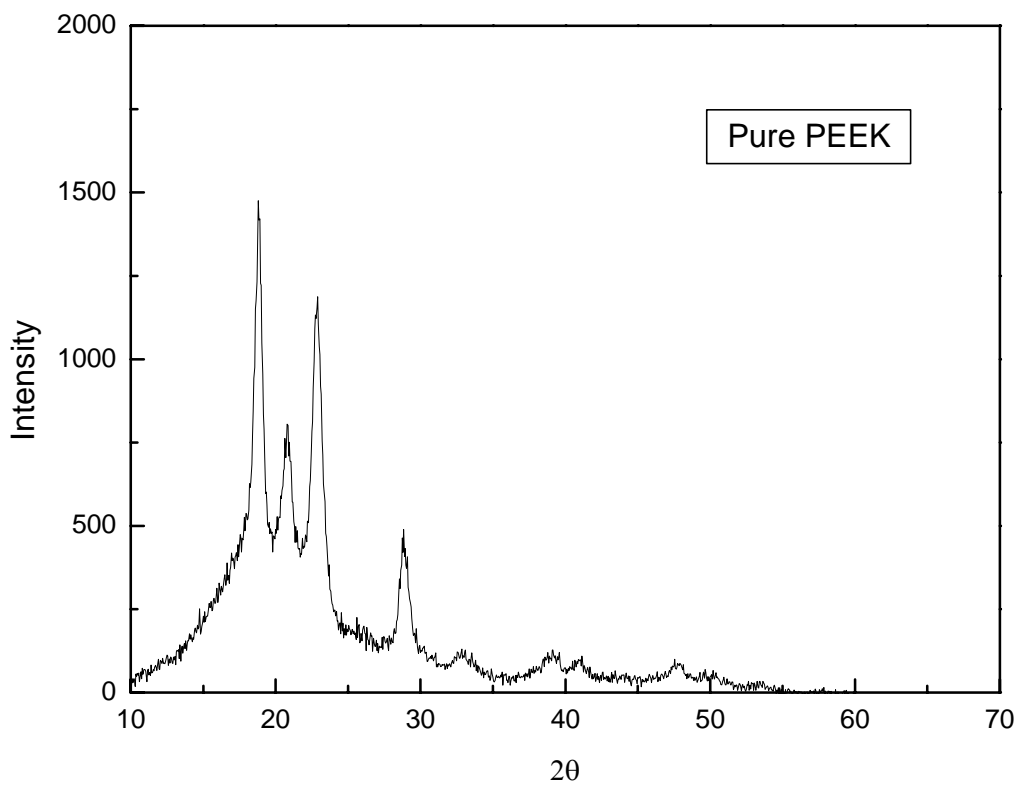


圖 3.39 純 PEEK 的 X-ray 繞射圖

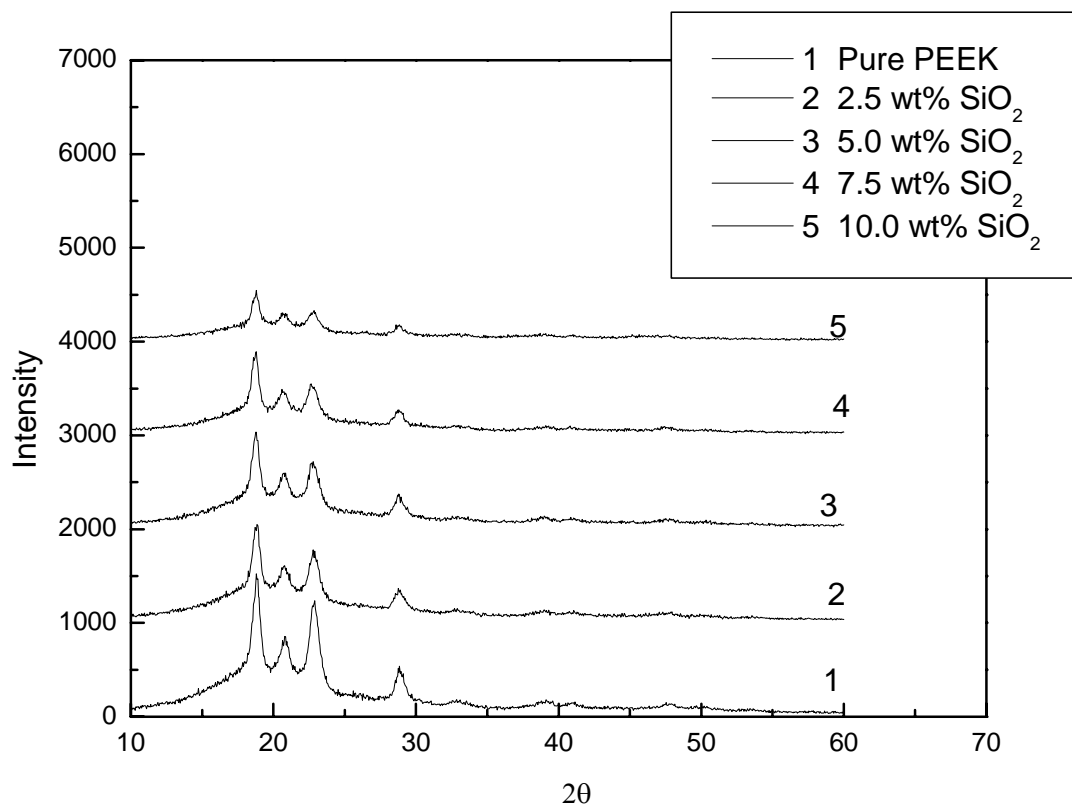


圖 3.40 純 PEEK 和添加不同含量 SiO₂ 奈米粉粒的 X-ray 繞射圖

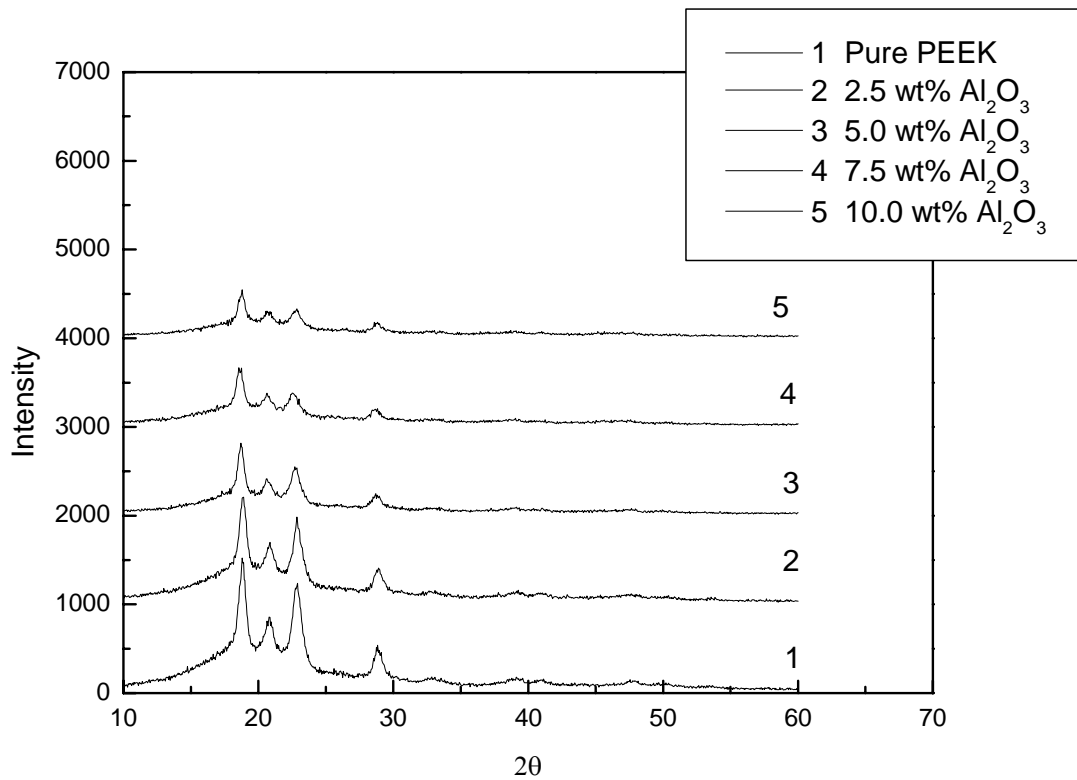


圖 3.41 純 PEEK 和添加不同含量 Al₂O₃ 奈米粉粒的 X-ray 繞射圖

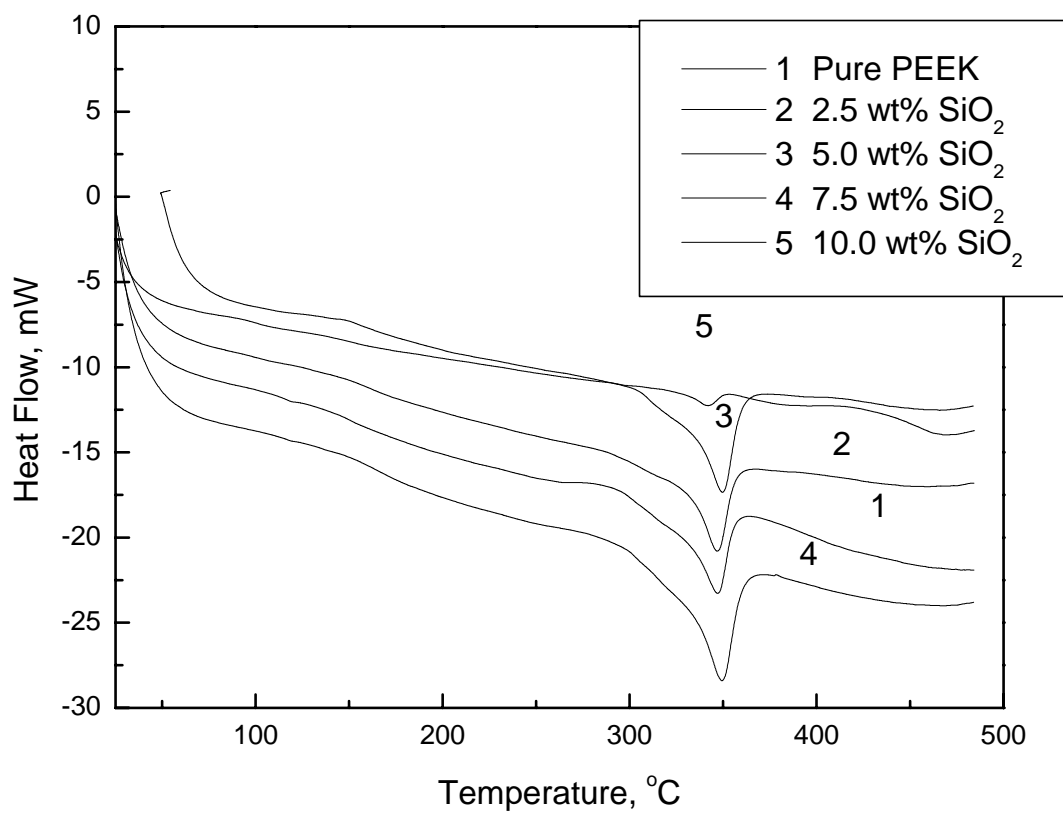


圖 3.42 純 PEEK 和添加不同含量 SiO₂ 奈米粉粒的 DSC 分析圖

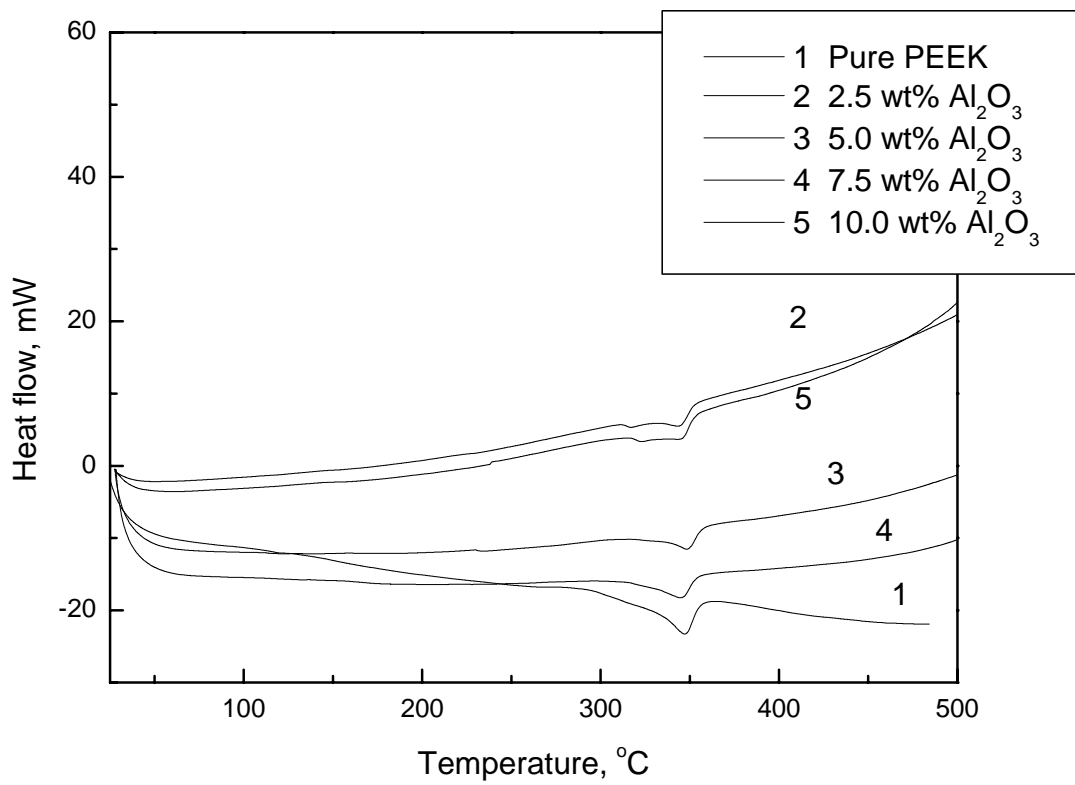


圖 3.43 純 PEEK 和添加不同含量 Al_2O_3 奈米粉粒的 DSC 分析圖

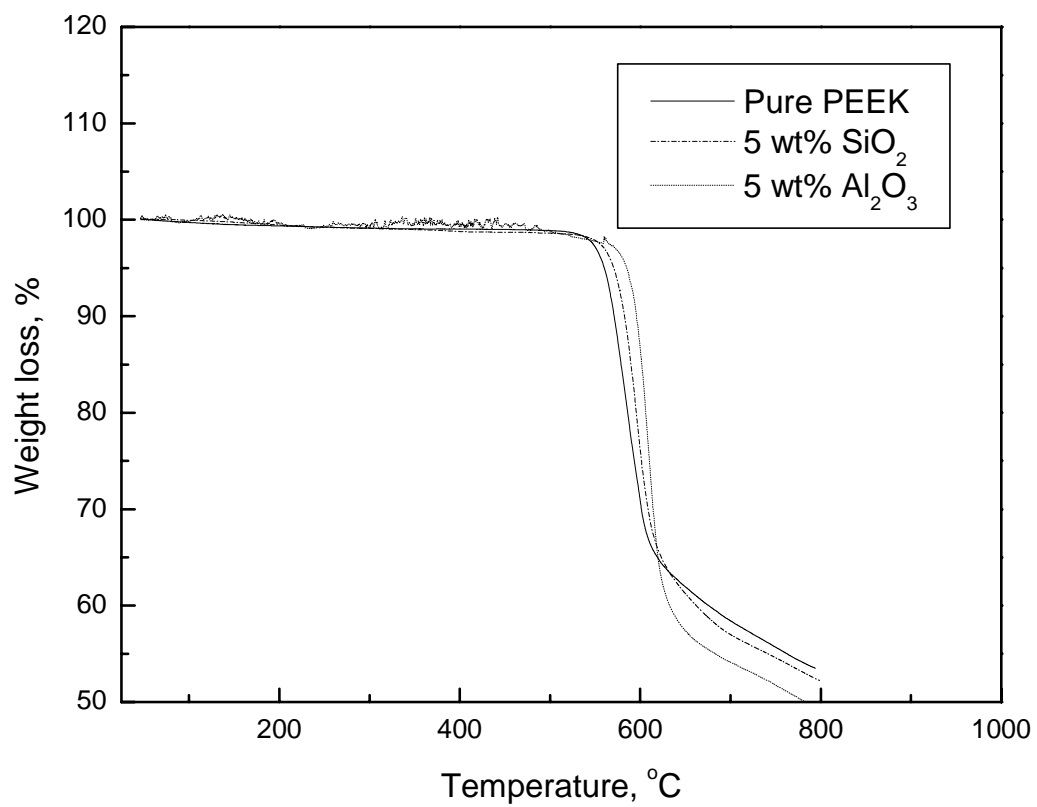


圖 3.44 純 PEEK 和添加含量 5wt % 奈米粉粒的 TGA 分析圖

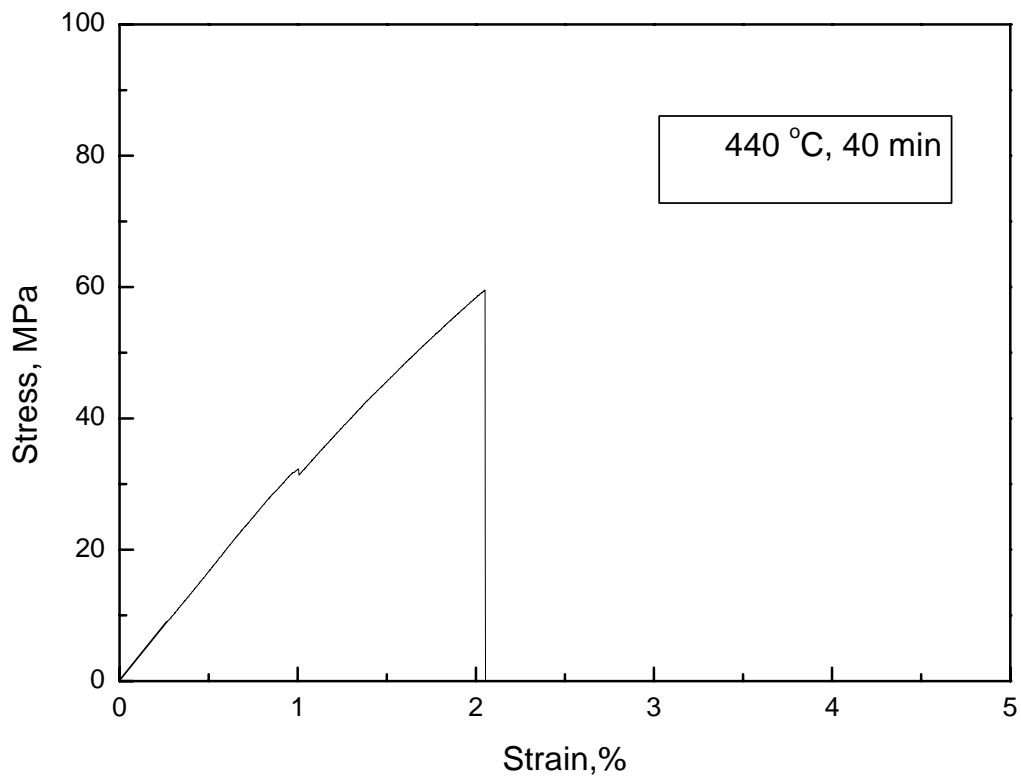


圖 4.1 純 PEEK 在 440 °C 製程下持溫四十分鐘之應力應變圖

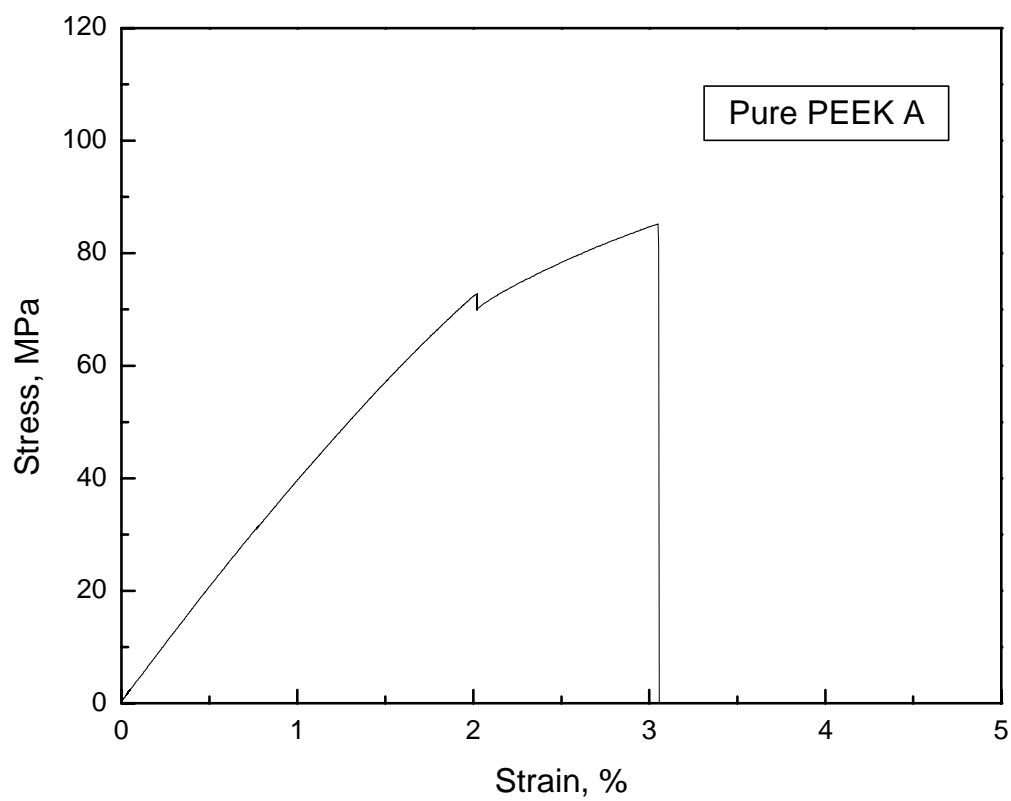


圖 4.2 純 PEEK 在 440 °C 製程下持溫一個小時之應力應變圖

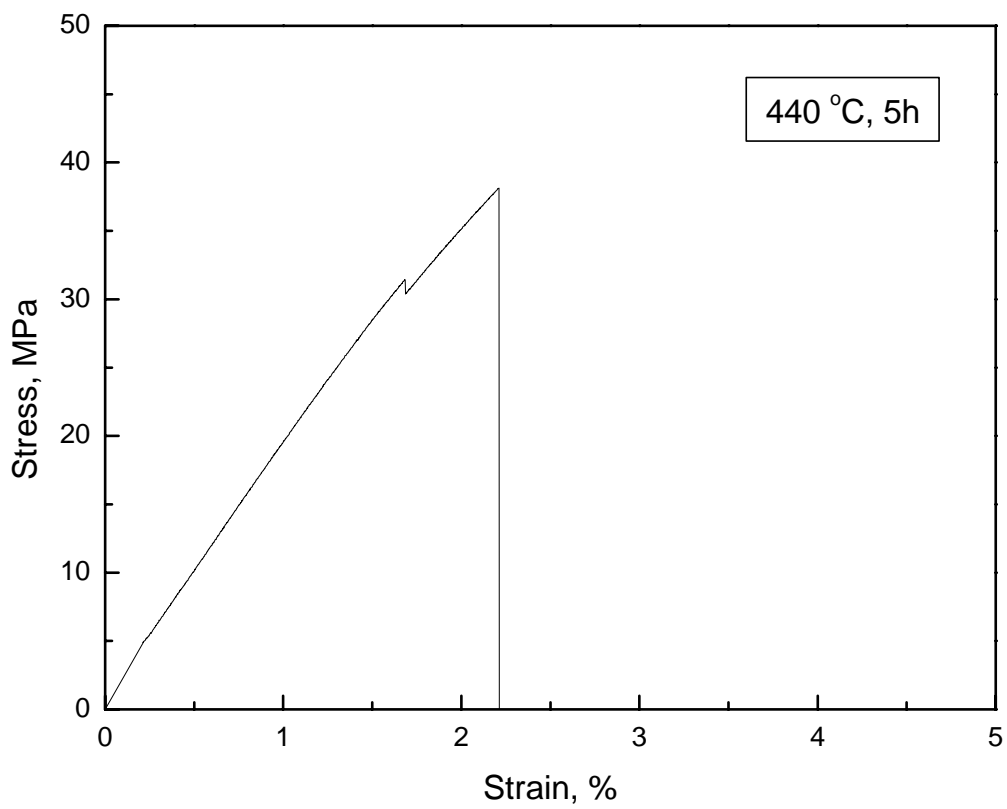


圖 4.3 純 PEEK 在 440 °C 製程下持溫五個小時的應力應變圖

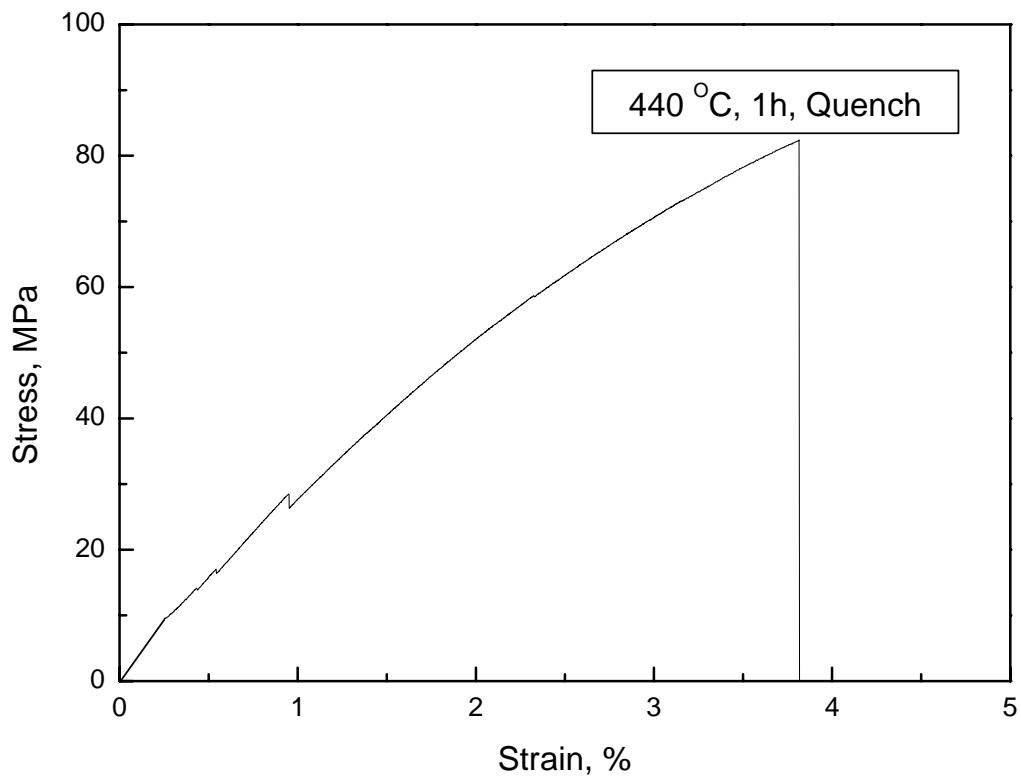


圖 4.4 純 PEEK 持溫一個小時經過淬火之應力應變圖