



國立中山大學材料科學研究所

碩士論文

以表面改質之二氧化矽奈米粉體強化聚二醚酮基材  
**On the PEEK Composites Reinforced by Surface-Modified  
Nano-Silica**

研究生：賴炎暉 撰

指導教授：黃志青 博士

中華民國 九十五年 六月

# 目錄

目錄 .....	I
表目錄 .....	IV
圖目錄 .....	V
摘要 .....	IX
英文摘要 .....	X
致謝 .....	XI
第一章 前言 .....	1
第二章 文獻回顧 .....	3
2-1 聚二醚酮(PEEK)之簡介 .....	3
2-2 複合材料 .....	4
2-2-1 複合材料之命名與分類 .....	4
2-2-2 複合材料之特性 .....	5
2-2-3 複合材料強化理論 .....	7
2-3 奈米材料 .....	8
2-3-1 奈米材料之物理效應 .....	9
2-3-2 奈米二氧化矽之簡介 .....	10
2-3-3 奈米二氧化矽之表面改質 .....	11
2-4 奈米高分子複合材料 .....	12
2-5 奈米高分子複合材料之相關文獻 .....	14
第三章 實驗方法與分析設備 .....	17
3-1 實驗材料 .....	17
3-2 實驗步驟 .....	17
3-2-1 SiO <sub>2</sub> 表面改質 .....	18
3-2-2 PEEK粉末製備 .....	18

3-2-3	SiO <sub>2</sub> 與PEEK之混粉.....	18
3-2-4	PEEK/SiO <sub>2</sub> 複合材料之製備.....	19
3-3	機械性質測試.....	19
3-3-1	微硬度測試.....	19
3-3-2	室溫拉伸測試.....	19
3-3-3	動態機械分析.....	20
3-4	微觀組織分析.....	20
3-4-1	掃瞄式電子顯微鏡.....	20
3-4-2	穿透式電子顯微鏡.....	21
3-4-3	廣角X-ray繞射儀.....	21
3-5	熱分析.....	21
3-5-1	熱差掃瞄卡計.....	21
3-5-2	熱重損失分析儀.....	21
3-5-3	熱機械分析儀.....	22
第四章	實驗結果.....	23
4-1	熱壓成型之板材外觀.....	23
4-2	微觀組織分析.....	23
4-2-1	掃瞄式電子顯微鏡之結果.....	23
4-2-2	穿透式電子顯微鏡之結果.....	24
4-2-3	X-ray 繞射之結果.....	25
4-3	熱性質分析.....	26
4-3-1	熱差掃瞄卡計之結果.....	26
4-3-2	熱重損失分析儀之結果.....	28
4-3-3	熱機械分析儀之結果.....	28
4-4	機械性質分析.....	30
4-4-1	硬度測試之結果.....	30

4-4-2 室溫拉伸測試之結果.....	31
4-4-3 動態機械分析之結果.....	33
第五章 討論.....	35
5-1 SiO <sub>2</sub> 表面改質之效應.....	35
5-2 機械性質結果分析.....	36
5-3 SiO <sub>2</sub> 奈米顆粒之強化效果.....	39
第六章 結論.....	40
第七章 參考文獻.....	42
表.....	45
圖.....	62

## 表目錄

表 2.1 高分子 PEEK 之基本性質.....	45
表 2.2 一般常見的熱塑性、熱固性高分子材料之機械性質.....	46
表 2.3 高分子 PEEK 之溶解度.....	47
表 2.4 Nylon 6/蒙脫土複合材料性質與一般 Nylon 6 性質之比較.....	48
表 4.1 添加不同含量之SiO <sub>2</sub> (經表面改質)其繞射峰偏移量比較表.....	49
表 4.2 PEEK/SiO <sub>2</sub> 複合材料之DSC分析數據表(SiO <sub>2</sub> 經表面改質).....	50
表 4.3 PEEK/SiO <sub>2</sub> 複合材料之DSC分析數據表(SiO <sub>2</sub> 未經表面改質).....	51
表 4.4 純高分子PEEK和添加表面改質SiO <sub>2</sub> 之TGA熱裂解溫度整理表.....	52
表 4.5 純高分子PEEK和添加未改質SiO <sub>2</sub> 之TGA熱裂解溫度整理表.....	53
表 4.6 添加不同含量之SiO <sub>2</sub> 其熱膨脹係數(CTE)及玻璃轉移溫度比較表(SiO <sub>2</sub> 經表面改質).....	54
表 4.7 添加不同含量之SiO <sub>2</sub> 其熱膨脹係數(CTE)及玻璃轉移溫度比較表(SiO <sub>2</sub> 未經表面改質).....	55
表 4.8 添加不同含量之SiO <sub>2</sub> 其平均H <sub>v</sub> 硬度值比較表.....	56
表 4.9 添加不同含量之SiO <sub>2</sub> 其機械性質比較表.....	57
表 4.10 添加不同含量之SiO <sub>2</sub> (經表面改質)在不同溫度下對材料儲存模數(E')比較表...58	
表 4.11 添加不同含量之SiO <sub>2</sub> (未經表面改質)在不同溫度下對材料儲存模數(E')比較表.....	59
表 5.1 SiO <sub>2</sub> 奈米顆粒添加量之重量分率與體積分率對照表.....	60
表 5.2 不同SiO <sub>2</sub> 奈米顆粒添加量其機械性質之實驗值與估計值比較表.....	61

## 圖目錄

圖 2.1 高分子 PEEK 化學結構示意圖.....	62
圖 2.2 複合材料的主要成分與性質.....	62
圖 2.3 複合材料依基材及強化材來區分.....	63
圖 2.4 複合材料的各種型態.....	64
圖 2.5 複合材料受應力的圖形.....	65
圖 2.6 (a)纖維與基材簡化後示意圖(b)應力施加於平行纖維排列方向.....	66
圖 3.1 實驗流程圖.....	67
圖 3.2 模具外觀的示意圖.....	68
圖 3.3 粉末置入模具的外觀圖.....	68
圖 3.4 真空熱壓機的內部構造.....	69
圖 3.5 試片形成步驟圖.....	70
圖 3.6 拉伸試片示意圖.....	71
圖 4.1 高分子 PEEK 熱壓成型之板材上表面外觀圖.....	72
圖 4.2 高分子 PEEK 熱壓成型之板材下表面外觀圖.....	72
圖 4.3 熱壓成型時溫度過高下之高分子 PEEK 板材.....	73
圖 4.4 熱壓成型時壓力過大下之高分子 PEEK 板材.....	73
圖 4.5 熱壓成型時真空度有問題下之高分子 PEEK 板材.....	74
圖 4.6 在最佳條件下熱壓成型之高分子 PEEK 板材上表面外觀圖.....	75
圖 4.7 在最佳條件下熱壓成型之高分子 PEEK 板材下表面外觀圖.....	75
圖 4.8 高分子 PEEK 粉末之 SEM 影像圖.....	76
圖 4.9 SiO <sub>2</sub> 奈米顆粒之 TEM 影像圖.....	76
圖 4.10 添加表面改質 SiO <sub>2</sub> 在 PEEK 基材中分散情形之影像圖(2.5 wt% SiO <sub>2</sub> 添加量) ...	77

圖 4.11 添加未改質SiO <sub>2</sub> 在PEEK基材中分散情形之影像圖(2.5 wt% SiO <sub>2</sub> 添加量) .....	77
圖 4.12 添加表面改質SiO <sub>2</sub> 在PEEK基材中分散情形之影像圖(5 wt% SiO <sub>2</sub> 添加量) .....	78
圖 4.13 添加未改質SiO <sub>2</sub> 在PEEK基材中分散情形之影像圖(5 wt% SiO <sub>2</sub> 添加量) .....	78
圖 4.14 添加表面改質SiO <sub>2</sub> 在PEEK基材中分散情形之影像圖(7.5 wt% SiO <sub>2</sub> 添加量) ...	79
圖 4.15 添加未改質SiO <sub>2</sub> 在PEEK基材中分散情形之影像圖(7.5 wt% SiO <sub>2</sub> 添加量) .....	79
圖 4.16 添加表面改質SiO <sub>2</sub> 在PEEK基材中分散情形之影像圖(10 wt% SiO <sub>2</sub> 添加量) ....	80
圖 4.17 添加未改質SiO <sub>2</sub> 在PEEK基材中分散情形之影像圖(10 wt% SiO <sub>2</sub> 添加量) .....	80
圖 4.18 高分子PEEK拉伸破斷裂面之SEM影像圖.....	81
圖 4.19 PEEK/SiO <sub>2</sub> 複合材料拉伸破斷裂面之SEM影像圖(添加 2.5 wt% 改質過SiO <sub>2</sub> )...	81
圖 4.20 PEEK/SiO <sub>2</sub> 複合材料拉伸破斷裂面之SEM影像圖(添加 5 wt% 改質過SiO <sub>2</sub> )....	82
圖 4.21 PEEK/SiO <sub>2</sub> 複合材料拉伸破斷裂面之SEM影像圖(添加 7.5 wt% 改質過SiO <sub>2</sub> )...	82
圖 4.22 PEEK/SiO <sub>2</sub> 複合材料拉伸破斷裂面之SEM影像圖(添加 10 wt% 改質過SiO <sub>2</sub> )....	83
圖 4.23 添加表面改質SiO <sub>2</sub> 在PEEK基材中分散情形之TEM圖(2.5 wt% SiO <sub>2</sub> 添加 量).....	84
圖 4.24 添加未表面改質SiO <sub>2</sub> 在PEEK基材中分散情形之TEM圖(2.5 wt% SiO <sub>2</sub> 添加 量).....	84
圖 4.25 純PEEK與不同SiO <sub>2</sub> 添加量之XRD圖(SiO <sub>2</sub> 經表面改質) .....	85
圖 4.26 純PEEK與不同SiO <sub>2</sub> 添加量之XRD圖(SiO <sub>2</sub> 未經表面改質).....	85
圖 4.27 文獻上純高分子PEEK之XRD圖.....	86
圖 4.28 純高分子PEEK和添加改質過後SiO <sub>2</sub> 之DSC圖譜(測試條件：30 °C升溫至 410 °C，升溫速率 10 °C/min).....	87
圖 4.29 純高分子PEEK和添加改質過後SiO <sub>2</sub> 之DSC圖譜(測試條件：410 °C降溫至 50°C， 降溫速率 10 °C/min).....	87
圖 4.30 純高分子PEEK和添加未經表面改質SiO <sub>2</sub> 之DSC圖譜(測試條件：30 °C升溫至 410 °C，升溫速率 10 °C/min).....	88
圖 4.31 純高分子PEEK和添加未經表面改質SiO <sub>2</sub> 之DSC圖譜(測試條件：410 °C降溫至	

50°C，降溫速率 10 °C/min).....	88
圖 4.32 純高分子PEEK和添加表面改質SiO <sub>2</sub> 之TGA圖譜.....	89
圖 4.33 純高分子PEEK和添加未改質SiO <sub>2</sub> 之TGA圖譜.....	89
圖 4.34 純PEEK 高分子之TMA 圖.....	90
圖 4.35 添加表面改質SiO <sub>2</sub> 2.5 wt%之TMA圖.....	90
圖 4.36 添加表面改質SiO <sub>2</sub> 5 wt%之TMA圖.....	91
圖 4.37 添加表面改質SiO <sub>2</sub> 7.5 wt%之TMA圖.....	91
圖 4.38 添加表面改質SiO <sub>2</sub> 10 wt%之TMA圖.....	92
圖 4.39 添加未改質SiO <sub>2</sub> 2.5 wt%之TMA圖.....	92
圖 4.40 添加未改質SiO <sub>2</sub> 5 wt%之TMA圖.....	93
圖 4.41 添加未改質SiO <sub>2</sub> 7.5 wt%之TMA圖.....	93
圖 4.42 添加未改質SiO <sub>2</sub> 10 wt%之TMA圖.....	94
圖 4.43 熱膨脹係數(溫度在T <sub>g</sub> 以上)與SiO <sub>2</sub> 奈米顆粒含量之關係圖.....	94
圖 4.44 添加不同含量之SiO <sub>2</sub> 其H <sub>v</sub> 硬度值比較圖.....	95
圖 4.45 純PEEK 高分子之應力應變圖.....	96
圖 4.46 純PEEK 高分子應力應變部分擷取圖.....	96
圖 4.47 添加表面改質之SiO <sub>2</sub> 2.5 wt%應力應變圖.....	97
圖 4.48 添加表面改質之SiO <sub>2</sub> 2.5 wt%應力應變部分擷取圖.....	97
圖 4.49 添加表面改質之SiO <sub>2</sub> 5 wt%應力應變圖.....	98
圖 4.50 添加表面改質之SiO <sub>2</sub> 5 wt%應力應變部分擷取圖.....	98
圖 4.51 添加表面改質之SiO <sub>2</sub> 7.5 wt%應力應變圖.....	99
圖 4.52 添加表面改質之SiO <sub>2</sub> 7.5 wt%應力應變部分擷取圖.....	99
圖 4.53 添加表面改質之SiO <sub>2</sub> 10 wt%應力應變圖.....	100
圖 4.54 添加表面改質之SiO <sub>2</sub> 10 wt%應力應變部分擷取圖.....	100
圖 4.55 添加未改質SiO <sub>2</sub> 2.5 wt%之應力應變圖.....	101
圖 4.56 添加未改質SiO <sub>2</sub> 2.5 wt%之應力應變部分擷取圖.....	101

圖 4.57 添加未改質SiO <sub>2</sub> 5 wt%之應力應變圖.....	102
圖 4.58 添加未改質SiO <sub>2</sub> 5 wt%之應力應變部分擷取圖.....	102
圖 4.59 添加未改質SiO <sub>2</sub> 7.5 wt%之應力應變圖.....	103
圖 4.60 添加未改質SiO <sub>2</sub> 7.5 wt%之應力應變部分擷取圖.....	103
圖 4.61 添加未改質SiO <sub>2</sub> 10 wt%之應力應變圖.....	104
圖 4.62 添加未改質SiO <sub>2</sub> 10 wt%之應力應變部分擷取圖.....	104
圖 4.63 楊氏係數與SiO <sub>2</sub> 奈米顆粒含量之關係圖.....	105
圖 4.64 極限抗拉強度與SiO <sub>2</sub> 奈米顆粒含量之關係圖.....	105
圖 4.65 破斷應變與SiO <sub>2</sub> 奈米顆粒含量之關係圖.....	106
圖 4.66 PEEK/SiO <sub>2</sub> 複合材料之storage modulus與temperature關係圖(強化材SiO <sub>2</sub> 經表面改質系列).....	107
圖 4.67 PEEK/SiO <sub>2</sub> 複合材料之tanδ與temperature關係圖(強化材SiO <sub>2</sub> 經表面改質系列).....	107
圖 4.68 PEEK/SiO <sub>2</sub> 複合材料之storage modulus與temperature關係圖.....	108
圖 4.69 PEEK/SiO <sub>2</sub> 複合材料之tanδ與temperature關係圖.....	108
圖 5.1 SiO <sub>2</sub> 奈米顆粒在聚合物PEEK基材中分散情形之簡單示意圖.....	109
圖 5.2 儲存模數與SiO <sub>2</sub> 奈米顆粒含量之關係圖(溫度為 30 °C下).....	110
圖 5.3 儲存模數與SiO <sub>2</sub> 奈米顆粒含量之關係圖(溫度為 100 °C下).....	110
圖 5.4 儲存模數與SiO <sub>2</sub> 奈米顆粒含量之關係圖(溫度為 150 °C下).....	111
圖 5.5 儲存模數與SiO <sub>2</sub> 奈米顆粒含量之關係圖(溫度為 200 °C下).....	111

## 摘要

本研究嘗試利用熱壓成型(compression molding)之方式製備出PEEK/SiO<sub>2</sub>奈米高分子複合材料，並利用萬能材料試驗機、微硬度機、動態機械分析儀、熱機械分析儀、熱重損失分析儀、熱差掃描卡計、掃描式電子顯微鏡、廣角X-ray繞射儀分析等儀器來分析複合材料的特性。探討SiO<sub>2</sub>奈米顆粒在聚合物PEEK中分散的情形和比較SiO<sub>2</sub>有無作表面改質對PEEK的機械性質、熱性質之差異，並且試圖建立不同SiO<sub>2</sub>添加量對PEEK的強化趨勢，期望製備出性能優良之PEEK/SiO<sub>2</sub>奈米高分子複合材料。實驗結果顯示：

(1)SiO<sub>2</sub>奈米顆粒分散性方面，從SEM及TEM中可以很明顯觀察出來，經過表面改質之SiO<sub>2</sub>奈米顆粒在聚合物PEEK基材中有較佳的分散效果，而且SiO<sub>2</sub>奈米顆粒團聚的尺寸也較小。(2)微觀組織方面，在XRD分析中可以發現到隨著添加經過表面改質之SiO<sub>2</sub>，PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料的繞射峰會往高角度的方向移動，這意味著聚合物PEEK結晶區域之晶面間距越緊密。(3)熱性質方面，在DSC所測得的結果顯示，不管在強化材SiO<sub>2</sub>有無經過表面改質，其熔融溫度、結晶溫度及結晶度皆差異不大，而結晶度有隨著SiO<sub>2</sub>添加量的上升而有下降之趨勢；經由TMA分析結果發現，隨著SiO<sub>2</sub>含量的增加，材料的熱膨脹係數會隨之降低。另外，在添加強化材SiO<sub>2</sub>經過表面改質之複材中，發現其熱膨脹係數皆比添加未改質SiO<sub>2</sub>來的高，此現象與材料之微結構有關。(4)機械性質方面，硬度測試分析中可以發現到隨著SiO<sub>2</sub>添加量的上升，PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料的H<sub>v</sub>硬度值有逐漸上升的趨勢；室溫拉伸測試分析中發現添加具有剛性的SiO<sub>2</sub>可以幫助提升材料的楊氏係數，但卻使材料變的較脆，以至於在拉伸時斷裂得非常快，所以在極限抗拉強度及破斷應變量的反應方面會較低；經由DMA分析中可以發現隨著SiO<sub>2</sub>添加量的上升，PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料的儲存模數(E')在T<sub>g</sub>溫度前後有一個很明顯的上升趨勢，這是由於添加了強化材SiO<sub>2</sub>增加了材料的剛性所導致，而tanδ並沒有因為添加SiO<sub>2</sub>奈米顆粒而使得tanδ之peak高度有所改變。

## Abstract

In this study, PEEK/SiO<sub>2</sub> nanocomposites were fabricated by means of simple compression molding technique. The performances and properties of the resulting PEEK nanocomposites were examined in terms of tensile loading, hardness, dynamic mechanical analysis (DMA), thermal mechanical analysis (TMA), thermogravimetry analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The results indicated that the modified nanosilica was seen to disperse more uniformly than the unmodified counterpart. The XRD patterns of the modified-silica filled PEEK composites reveal a systematic shift toward higher angles, suggesting the smaller d-spacing of the PEEK crystallites. As for the thermal properties of the resulting PEEK nanocomposites, there is no significant difference for the melting and crystallization temperatures, as well as the degree of crystallization between the modified and unmodified silica filled PEEK nanocomposites. The TMA results show that the coefficient of thermal expansion (CTE) becomes lowered when the content of the nanosilica increases. Furthermore, the CTE of the modified-silica filled PEEK nanocomposites shows the higher CTE values, as compared with those of the unmodified counterparts. In addition, the inclusion of the nanosilica could improve the microhardness and the stiffness of the resulting PEEK nanocomposites with the sacrifice of the elongation, as evident from the tension and DMA testing.

## 致謝

在兩年研究生生涯即將結束，回顧兩年研究生活，首先，要感謝我恩師 黃志青博士，在學期間承蒙老師對學業和研究上的殷勤指導、細心教誨與生活上的關愛，在此致上學生由衷的感謝。同時也感謝陳明博士、鄭憲清博士及郭木城博士在論文口試期間提供諸多寶貴之意見與指導，使本論文內容更加完整與充實。

此外，還要感謝實驗室的同學海明、小麻，還有學長英博、育誠、敬仁、志溢、子翔、友杰和學弟鴻昇、致榮，另外還有得凱學長、邦浩學長、阿強、俊宏、弘杰、賴肥、靖允等人的陪伴與協助，使得我在求學及實驗的過程中獲得許多寶貴的助力，且因為有你們的陪伴而更增添了我人生的色彩。

最後，僅以此論文獻給對我栽培與鼓勵的父母、家人以及所有關心、幫助我的長輩與朋友，感謝他們對我的關懷與鼓勵，在此深深地表達我的謝意。

## 一、前言

高分子複合材料主要是以高分子材料為基材、無機物為補強材料所組合而成，不僅具有個別材料的性質特徵，其相形態、界面性質及強化相尺寸大小，更是決定複合材料整體性質的關鍵因素。之前文獻已指出[1]，隨著複合材料中強化相尺寸的遞減及含量的上升，會使得強化相的表面積提高，而增加高分子基材與強化相的接觸面積，進而提升界面的作用力以達到材料補強的效果。

奈米高分子複合材料為分散相粒徑介於 1~100 nm 的無機物補強複合材料，由於無機物分散相達到奈米級尺寸所造成的高表面積效應，使得無機物能夠充分發揮分子層級之結構特性，如粒徑小、高長徑比(aspect ratio)、層狀補強結構、離子鍵結等性質。而之所以會添加無機填充物主要因為高分子材料本質具有可塑性與黏彈性，是屬於軟性材料，所以在機械強度及熱穩定性比不上陶瓷黏土或金屬等剛性材料，故在實用高分子產品中常會添加具有剛性之無機填充物，以提升高分子基材各種性質如高強度、高剛性、高耐磨耗性、高耐熱性、低吸水率、低透氣率、可多次回收使用，而不失其機械性質等[2~4]，因此奈米高分子複合材料的開發與應用極具市場潛力。

目前被應用在高分子基材中的無機物補強材料種類繁多，例如：玻璃纖維、黏土、碳酸鈣、碳黑、金屬、或金屬氧化物等[5~11]。而本研究中所選用的無機物補強材料為奈米二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )，它具有良好的機械性質、耐化學特性、化學純度高、分散性好等特性，因此已經被廣泛應用在高分子基材中。另外奈米二氧化矽為目前世界上大規模工業化生產中產量最高的一種奈米粉體材料，所以價格相當便宜且符合工業上大規模之應用。

本研究所探討的PEEK/ $\text{SiO}_2$ 複合材料，是一種以奈米二氧化矽來補強熱塑性高分子

PEEK基材。而高分子PEEK之所以能被廣泛應用，主要是其具有優異的耐高溫性、高韌性、高機械強度、高耐磨性、與長期承受負載等特性，是一種具有極為優異性能的工程塑膠。利用PEEK為基材，以玻璃纖維、碳纖維為補強材料，可製成高強度、高勁度及耐高溫之高性能複合材料，適用於航太工業之零件，近年來亦廣泛用於半導體及光電產業之產品承載零件用途[12~14]。而至今尚未有高分子PEEK添加奈米級補強材料之商品問世，因此本研究以高分子PEEK為基材，奈米二氧化矽為補強材料。但從文獻上可以發現一般奈米高分子複合材料常見到的問題為，填充物的分散不均勻及團聚現象，而造成材料的提早弱化，因此一般會導入適當的改質劑去對填充物作表面改質以解決此問題[15]。而本研究中計畫將導入改質劑硬脂酸(stearic acid)，對SiO<sub>2</sub>作表面改質，以減少SiO<sub>2</sub>團聚現象之發生，而期望SiO<sub>2</sub>在PEEK高分子基材中能達到更均勻的分散，試圖能有效地提高機械強度、熱穩定性。

研究中藉由萬能材料試驗機、微硬度機、動態機械分析儀、熱機械分析儀、熱重損失分析儀、熱差掃描卡計、掃描式電子顯微鏡、廣角X-ray繞射儀分析等儀器，來分析複合材料的特性。觀察SiO<sub>2</sub>在高分子PEEK中分散的情形，和比較SiO<sub>2</sub>有無作表面改質對PEEK的機械性質、熱性質之差異，並且試圖建立不同SiO<sub>2</sub>添加量對PEEK的強化趨勢，和瞭解高分子PEEK複合材料分子運動情形，如材料之玻璃轉移區域、結晶度、相容性等，以便後來發展應用之依據。

## 二、文獻回顧

### 2-1 聚二醚酮(PEEK)之簡介

早在 1962 年，Bonner就獲得了PEEK的合成專利[16]，而在 1980 年由英國ICI公司首先將PEEK高分子產品推出市場，並以Vicat PEEK™為產品名成為全球唯一的製造公司。它的合成是利用4,4'-二氟二苯酮(4,4'-difluorobenzophenone)及對苯二酚(hydroquinone)來進行縮合聚合反應，反應溫度約 150~400 °C，並需要在金屬鹽作為觸媒和苯基磺氨(dephenylsulfone)作為溶劑的條件下進行反應[17]。

PEEK屬於聚芳香族醚基酮(polyaryl-ether ketone)的衍生物，可將其歸類為直鏈狀聚芳香族醚基酮，其化學結構如圖 2.1。其化學分子式為 $(-C_6H_4-O-C_6H_4-O-C_6H_4-CO-)_n$ ，是一種高性能的熱塑性(thermoplastic)高分子材料，而結晶度大約 33%，熔點(melting temperature,  $T_m$ )大約 335 °C，玻璃轉移溫度(glass transition temperature,  $T_g$ ) 大約 144 °C，結晶溫度(crystallization temperature,  $T_c$ ) 大約 160 °C。相較於一般的高分子材料的熔點大約在 100 °C左右、工程塑膠大約在 200 °C左右，因此PEEK的 335 °C相較於一般高分子有比較好的熱穩定性。而表 2.1 為文獻上PEEK的基本性質整理表[18~19]。

在PEEK機械性質方面，和一般常見的熱塑性(thermoplastics)高分子材料、熱固性(thermosets)高分子材料作比較，如表 2.2 [18]，發現PEEK具有較佳的機械性質，拉伸強度(tensile strength)為 103 MPa、楊氏模數(Young's modulus)為 3.8 GPa、破裂應變量(failure elongation)為 11 %。加上PEEK的熔點高達 335 °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。

在PEEK耐化學藥品腐蝕方面，PEEK對一般的酸、鹼、油和有機溶劑都有不錯的抵

抗性。從表 2.3 [20]可以得知，只有在濃硫酸( $H_2SO_4$ )和甲基磺酸( $CH_3SO_3H$ )這兩種溶劑中，PEEK才可以完全將PEEK溶化。由於PEEK的耐化學溶劑破壞，這也造成一般製備PEEK複合材料時，難以利用溶凝膠方式(sol-gel method)製備。

因為PEEK具有上述許多優異的特性，所以可應用的範圍比一般的高分子廣泛很多。就以工業領域的應用上來說，因其良好機械性質、耐化學腐蝕和耐高溫性能，在工業、化學和加工業所使用的各種組件中，PEEK明顯優於金屬和其他材料，使該組件具有更長的使用壽命。而醫療領域上則是利用PEEK良好生物相容性、耐磨損、耐熱、抗靜電和耐化學腐蝕等特性，對於需要不斷重覆使用、高壓滅菌的手術和牙科設備，PEEK已成功的取代玻璃、不鏽鋼和其他金屬[21]。

但 80 年代以後，航空、汽車、電子等工業的蓬勃發展，各項產品都在追求高性能及輕、薄、短、小化，所以對其相關的零組件要求也相對提高，而原本的高分子 PEEK 以不敷使用，因此才會發展出各種複合材料，成為一類高功能性新材料，以試圖來提升材料之各項性質。

## 2-2 複合材料

### 2-2-1 複合材料之命名與分類

複合材料是由兩種或兩種以上不同原料合成的獨特物料，即強化材(reinforcement)與基材(matrix)所組成的新材料[22]。主要的用意為結合兩種或數種材料並截長補短，使其能製造出性能優越的材料，複合材料便基於這個概念而生。圖 2.2 所示即為複合材料主要成分與性質。而複合材料的品質比原來的兩種原料更優秀，例如：更堅韌、更牢固、更耐用等。現代的科技已能按需要製造出非磁性、抗腐蝕性、不同部位有不同強度，以

及不能被雷達探測到的複合材料[23]。

雖然有很多人工合成的物料(例如合金)都是由兩種或以上原料合成的，但由於它們是由原料的分子經混合及被重新排列形成的新結構(混合後兩種原料的分子無法再被分開)，因此不能被歸類為複合材料。複合材料中各原料的分子並無被混合或重新排列，通常原料之間形成不同的界面，我們能以肉眼分辨出複合材料的原料。

人工製成的複合材料其實是以天然物料為模仿對象，例如：木材。木材是由木質素與纖維素組合而成的。這種複合材料稱為天然複合物。而人工生產的複合材料種類繁多，如圖 2.3 所示。如果依其基材分類，可分為高分子基複合材料(polymer matrix composites)、金屬基複合材料(metal matrix composites)、及陶瓷基複合材料(ceramic matrix composites)。它們分別是以高分子，金屬和陶瓷為基體，再加入強化物而形成。若以強化材之形式分類，則又可以分為纖維狀複合材料(fibrous composites)、顆粒狀複合材料(particulate composites)、層狀複合材料(laminated composites)、片狀複合材料(flake composites)、填充狀複合材料(filled composites) [24~25]，如圖 2.4 所示。

### 2-2-2 複合材料之特性

複合材料發展至今已具有數十年的歷史，當初因美蘇在太空武器之競賽，急需一種質輕且機械强度高之材料，能使用於太空惡劣環境，複合材料便因應而生。目前複合材料之應用已不侷限於航太工業上，舉凡各行各業諸如運動器材、休閒用具、日常用品、運輸工業、汽車工業、船舶以至於建築工業等皆可見到。此外有著廣大市場需求的汽車及電腦工業，塑膠複合材料製成的零組件更佔有極重要的地位，今日複合材料強調的不僅是機械強度的提昇，而是多方面的力求完善，如可耐腐蝕性、耐衝擊性、加工性等等 [24]。大體而言，複合材料產品具有以下的幾點特質 [26]：

- 質輕、強度高、機械性能優異、可取代部分金屬製品。
- 能依需求而調配，進一步製備出具有許多強化的物性，如耐腐蝕性、耐衝擊性、耐候、抗溫等，且材料可使用年限增加。
- 能結合其他單一素材的優點而形成在功能上較為平衡的材料。

複合材料一般包括一個能承受應力的強化材及一個負責傳遞應力的基材組。關於複合材料的性能主要取決於三個因素[25]：

- 強化材的性能。
- 基材的性能。
- 強化材與基材的界面狀況。

強化材的功能是在承受主要的負荷(或負載)、限制微裂紋(microcrack)的延伸、提高材料的強度與剛性、改善材料抗疲勞或抗潛變性能、提高材料使用壽命及可靠性。強化材目前常用的種類有陶瓷、金屬氧化物、玻璃纖維及碳纖維等。

基材的功用則在於固定強化材的位置、承受應力並將其傳遞(load transfer)至強化材，由強化材承受負荷、決定材料的物化性質、調整複合材料的加工性質。基材通常是韌且有延性的材料，它能把荷重傳給強化材，並防止強化材斷裂處的裂縫延伸到整個複合材料。

界面接著情形亦是影響複合材料的機械強度與使用壽命的重要因素，所以改善界面效果，是提高複合材料性能之重要的關鍵。複合材料之性能依賴著強化材與基材界面結合之相互作用，其界面必需具有化學與物理穩定性，當外力強制加諸於複合材料時，低強度、低模數之基材首先變形，隨後再將此力傳遞到較高強度及高模數之強化材。因此強化材與基材間之相互作用力決定此複合材料承受力及機械性質。

### 2-2-3 複合材料強化的理論機構

依照破壞力學的理论，任何材料皆易具有缺陷，因而降低材料的理论强度；惟当材料愈小，且具有顺序的排列，其缺陷愈小，则愈能接近其理论强度。举「玻璃」这例子来说，依据其原子结合强度(bond strength)的计算，理论强度应约在 7000 MPa，若制成平板商用大片玻璃时，其强度变为 40~140 MPa，若将玻璃熔融再抽成玻璃纤维(glass fiber)，因其缺陷大幅减少，其强度增加为 700~5600 MPa。此现象除了印证上述破坏力学的理论外，亦可说明为何玻璃纤维能作为强化材的主要原因。

一般复合材料受到应力时，其基材先变形，此应力再经由基材传至强化材，故主要受力者乃为强化材，如图 2.5 [25]所示。此图是以纤维作为树脂的强化材，当此复合材料受到应力时，其纤维将承受主要的应力。

而影响复合材料机械性质的因素很多，包含强化材本身强度、界面问题、应力传递问题、强化材排列方向与强化材体积百分比等等，若仅考虑强化材体积百分比对复合材料机械性质的影响，则需考虑到混合法则(rule of mixture)。而以下将推导出混合法则。

假设纤维与基材经简化后，如图 2.6 [22]所示，是由两块薄板所组成，而此两薄板有相同的长度且平行于键结面，因此假设应力施加于平行纤维的排列方向，则基材与纤维应有相同的应变(iso-strain)，因此可以导出复合材料的杨氏系数如下：

$$\varepsilon_l = \varepsilon_{lf} = \sigma_{lf}/E_f = \varepsilon_{lm} = \sigma_{lm}/E_m, \quad (2-1)$$

其中 $\varepsilon_l$ 为整体轴向应变， $\sigma_{lf}$ 与 $\sigma_{lm}$ 分别为施加在纤维与基材之平行于纤维的轴向应力， $\varepsilon_{lf}$ 与 $\varepsilon_{lm}$ 分别为复合材料中纤维与基材之应变， $E_f$ 与 $E_m$ 分别为纤维与基材之杨氏系数。若

考慮負荷(load, P)與截面積(cross-sectional area, A)，則可表示如下式：

$$P = P_f + P_m = \sigma_f A_f + \sigma_m A_m = (E_f A_f + E_m A_m) \varepsilon_1. \quad (2-2)$$

因此

$$\begin{aligned} E_1 &= \sigma_1 / \varepsilon_1 = (P/A) / \varepsilon_1 \\ &= E_f A_f / A + E_m A_m / A \\ &= V_f E_f + V_m E_m. \end{aligned} \quad (2-3)$$

因

$$V_m = 1 - V_f, \quad (2-4)$$

故

$$E_1 = V_f E_f + (1 - V_f) E_m. \quad (2-5)$$

其中 $V_f$ 與 $V_m$ 分別為纖維與基材之體積比，此即為最基本之混合法則(rule of mixture)。

## 2-3 奈米材料

奈米材料是奈米科學技術的基礎，也是奈米高分子複合材料中的重要成分，正引起世界各國的廣泛關注，且不少學者認為奈米科技將是 21 世紀最為重要的科技之一。而所謂的奈米材料是指固體顆粒小到奈米( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ )尺度的奈米微粒子(也稱之為奈米粉)，和晶粒尺寸小到奈米級的固體和薄膜。其顯微結構尺寸均小於 100 nm，是處在原子簇(cluster)和巨觀(macrosopy)物體交界的過渡區域，從微觀(microscopy)和巨觀的觀點看，這樣的系統既非典型的微觀系統亦非典型的巨觀系統，是一種典型的介觀(mesoscopy)系統，它具有小尺寸效應、表面效應、量子尺寸效應和巨觀量子隧道效應。同時顯示出許多奇異的物理化學特性，即它的光學、熱學、電學、磁學、力學以及化學方面的性質，和大塊固體時相比將會有顯著的不同[27]。

### 2-3-1 奈米材料之物理效應

當材料的尺寸進入奈米級(1~100 nm)，其材料本身便會出現以下嶄新的物理效應：

#### (1)小尺寸效應

指當材料隨奈米化，大小趨向奈米尺寸，導致其對光、電磁、熱力學、聲等物性展現跟其塊材(bulk materials)時不同的效應。諸如大多數的金屬材料為之光吸收顯著增加、矯頑力(coercive force)增加、熔點下降。

#### (2)表面效應

奈米微粒尺寸小，表面能高，位於表面的原子佔相當大的比例。隨著粒徑減小，表面原子數迅速增加，這是由於粒徑小，表面積急劇變大所致。由於表面原子數增多，原子配位不足極高的表面能，使這些表面原子具有高的活性，極不穩定，很容易與其他原子結合。諸如一些金屬或金屬氧化物為之很容易跟其他原子結合，曝露在空氣中會吸附氣體，並進行反應，甚而自燃。

#### (3)量子尺寸效應

當粒子尺寸下降到某一值時，費米能階(Fermi level)附近的電子能階由準連續變為離散(discrete)能階的現象，以及奈米半導體微粒存在不連續的最高被佔據分子軌域，和最低未被佔據的分子軌域能階，而使能隙變寬現象，均稱為量子尺寸效應。

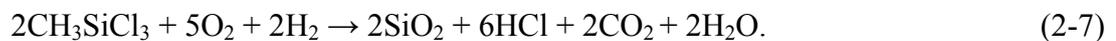
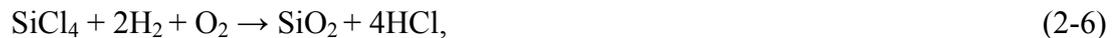
#### (4)巨觀量子隧道效應

微觀粒子具有貫穿電位障(potential barrier)的能力，稱為隧道效應(tunneling effect)。近年來，人們發現一些巨觀量子如微顆粒的磁化強度、量子干涉元件中的磁通量等也具有隧道效應，稱之為巨觀量子隧道效應。

### 2-3-2 奈米二氧化矽之簡介

奈米二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)是由是燃燒法或沉澱法所製得的，表面帶有氫氧基(carboxyl)的超微細粉末，粒徑小於 100 nm，化學純度高，分散性好，比表面積大[24]。是目前世界上大規模工業化生產中產量最高的一種奈米粉體材料，其主要應用領域為矽橡膠、有機矽化合物、聚酯、塗料、醫藥、黏合劑、油墨、化妝品、與電子材料等應用領域。

燃燒法生產奈米二氧化矽的基本原理，就是由矽或者有機矽的氯化物經由水解法(hydrolysis)生成，而製程中需將精製的氫氣、空氣和矽化物蒸氣按一定比例進入水解爐進行高溫(1000~1200 °C)水解，生成二氧化矽氣溶膠(aerosol)，再經聚集器收集二氧化矽奈米級粒子。其化學反應式如下：



沉澱法是由可溶性矽酸鹽以酸分解，再經過濾、乾燥、研磨及分級後製得。其化學反應式為：



燃燒法和沉澱法生產的奈米二氧化矽有一定差別：燃燒法之粒徑較小，沉澱法生產的奈米二氧化矽粒徑較大；燃燒法生產的奈米二氧化矽純度高，沉澱法者之結構空隙大，存在毛細管現象；燃燒法之表面氫氧基含量低，而沉澱法鹼性較強。

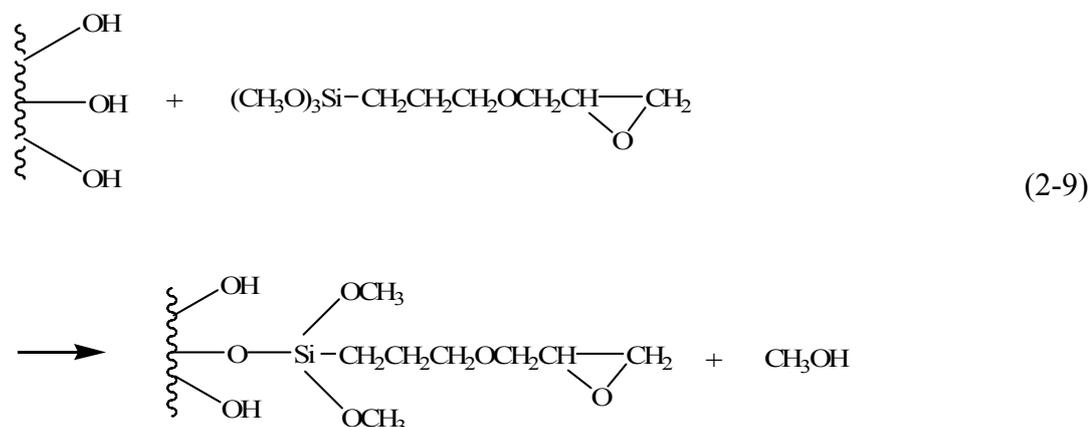
但當SiO<sub>2</sub>材料尺寸進入到奈米尺度，因表面效應的關係，使得SiO<sub>2</sub>顆粒間容易互相吸引而造成SiO<sub>2</sub>團聚現象之發生。所以為了改善此問題表面改質(surface modification)之技術便因應而生。

### 2-3-3 奈米二氧化矽之表面改質

為了減少SiO<sub>2</sub>之間的團聚現象(clustering)和增加SiO<sub>2</sub>與高分子的相容性，可以在粒子表面進行化學反應或物理性吸附的表面修飾，使粒子表面呈疏水性或帶電[15]。SiO<sub>2</sub>粒子表面會帶有氫氧基(-OH)，屬於親水性，在表面改質(surface modification)上，可以利用此氫氧基作為化學改質的反應基團，以得到不同的化學或物理特性。針對SiO<sub>2</sub>表面改質最常用的改質劑(modifier)大概可以分成三種：

#### (1) 矽烷偶合劑(Alkyl silane coupling agent) [28~31]

矽烷偶合劑是研究最早、應用最廣的偶合劑，其通式為RSiX<sub>3</sub>。式中R為有機基團，它與高分子有比較強的親和力或反應能力；而X為某些易水解的基團，如氯、甲氧基、乙氧基，這些基團應能與顆粒表面進行反應，使之形成共價鍵而牢固結合在顆粒表面上。即使SiO<sub>2</sub>親水性(hydrophilic)的氫氧基表面轉變為疏水性(hydrophobic)表面，而其反應方程式如下：



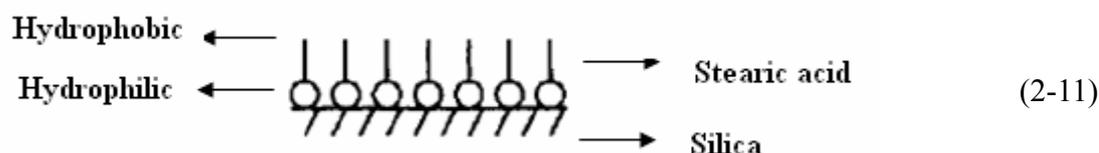
## (2) 醇類(Alcohol) [32~33]

利用醇類的氫氧基與SiO<sub>2</sub>表面進行酯化反應(esterification)，將SiO<sub>2</sub>原本親水性表面變成疏水性表面。由於醇類只有一個氫氧基可以和SiO<sub>2</sub>粒子表面反應，所以反應結果較易掌控，不像矽烷偶合劑因反應位置較多而容易發生副反應。不過酯化反應過程必須加熱且反應時間較矽烷偶合劑的反應來的長，隨著使用的醇類碳數增加，反應溫度亦越高。而其反應方程式如下：



## (3) 硬脂酸(Stearic acid) [34,15]

硬脂酸與上述兩種改質劑不同之處在於，它是利用物理性吸附而非化學反應方式。其示意圖如下所示，主要是利用硬脂酸一端親水性、一端疏水性的結構，使親水的一端與SiO<sub>2</sub>表面的氫氧基作吸附，而由於硬脂酸的另一端為疏水性，所以使整個SiO<sub>2</sub>顆粒表面由原本的親水性變成疏水性。而本研究中選用的改質劑即為此種。



## 2-4 奈米高分子複合材料

所謂「高分子奈米複合材料」是指奈米尺寸之無機填充物分散在高分子基材中所形成的奈米複合材料。主要利用奈米材料的小尺寸效應、高表面積，使得奈米材料與高分子之間形成強烈的作用力(如凡得瓦力、氫鍵及化學鍵)，使得此奈米高分子複合材料相較於傳統高分子複合材料而言有更多的優異特性。一般而言，奈米材料對高分子基材的複合效果主要表現如下：

### (1) 材料剛性、抗拉強度提昇

一般而言，添加無機填充物，通常會提高材料剛性、抗拉強度和耐熱性，但往往會破壞材料的韌性，使破斷應變和衝擊強度下降；而添加彈性體(elastomer)，可以提高材料韌性，但卻使剛度、強度和使用溫度大幅度降低；而添加奈米材料，可增強材料剛性及韌性，具有無機填充物和彈性體雙重作用效果。而表 2.4 為文獻上 Nylon 6/蒙脫土複合材料性質與一般 Nylon 6 性質的比較[35]。

### (2) 材料耐熱特性提昇

少量添加奈米材料可大幅提升材料耐熱變形溫度，但對於有結晶高分子而言，熔點不變，顯示材料成模溫度不變，但材料耐溫性上升。除此之外也提升材料熱裂解溫度。如Nylon 6/蒙脫土複合材料耐熱變形溫度由 75 °C上升至 140 °C [36]。

### (3) 材料阻絕特性提昇

由於奈米材料的高長徑比，使無機阻絕材分散在聚合物基材中可有效阻絕水份、氧氣、溶劑在基材之擴散穿透，有效防止水氣、氧氣、或耐溶劑性上昇。常見的 Nylon 6/蒙脫土複合材料吸濕性改善，可藉由少許黏土添加即可降低約一半水氣穿透性[36]。

### (4) 使材料具抗老化(Anti-aging)特性

奈米材料具有很強的吸收紫外光的作用，對高分子基材具有紫外光屏蔽作用，防止高分子基材因光輻射老化，提高高分子材料的使用壽命。

### (5) 賦予材料新功能

奈米材料具有的功能性將使高分子基材功能化，如抗菌殺菌奈米高分子複合材料、抗靜電奈米高分子複合材料。奈米高分子複合材料具有一般工程高分子所不具備的優異性能，因此有其商業開發和應用前景。

## 2-5 奈米高分子複合材料之相關文獻

近年來由於奈米科技的迅速發展，有關奈米高分子複合材料之相關文獻非常多，因此僅舉例與本研究相關部分如下：

在 2003 年Kim等人[37]以SiO<sub>2</sub>奈米顆粒來強化高分子PEN基材，以期望改善PEN/SiO<sub>2</sub>複合材料之機械性質及加工性。其實驗結果顯示，PEN/SiO<sub>2</sub>複合材料之加工性有因為加入SiO<sub>2</sub>奈米顆粒獲得明顯的改善，主要原因為SiO<sub>2</sub>與PEN熔融時，SiO<sub>2</sub>扮演了一個類似塑化劑的角色，使高分子PEN因為強化相SiO<sub>2</sub>存在於分子鏈之間而具有較大的可動性，進而使黏度下降以利加工時之成型。但機械性方面，添加SiO<sub>2</sub>奈米顆粒並沒有使材料楊氏係數及抗拉強度提高，在高的SiO<sub>2</sub>添加量下機械性質甚至比起純高分子PEN還差。而這種現象主要為分散相SiO<sub>2</sub>在聚合物基材中之分散性不佳，以及SiO<sub>2</sub>顆粒之間的團聚所造成的材料提早弱化現象。

因此在 2004 年，Ahu等人[15]藉由導入適當的改質劑去對分散相SiO<sub>2</sub>進行表面改質，以解決先前所遇到的SiO<sub>2</sub>分散性不佳及團聚之問題。在此篇論文中是利用硬脂酸(stearic acid)為改質劑，先對SiO<sub>2</sub>奈米顆粒進行表面改質，再以不同配方比例和高分子PEN進行熔融混煉方式製備樣品。樣品經由Instron 4465 型之萬能材料試驗機分析顯示，其楊氏係數、抗拉強度、破斷應變比起添加未經表面改質之SiO<sub>2</sub>來說有明顯上升。而造成機械性質改善的主要原因為SiO<sub>2</sub>顆粒表面吸附了一層硬脂酸，減少了SiO<sub>2</sub>團聚之發生及改善了SiO<sub>2</sub>在聚合物PEN之分散情形。且由場發射型掃描式電子顯微鏡(FE-SEM；JSM-6330F)之觀察，也證實了SiO<sub>2</sub>團聚現象比起添加未經表面改質之SiO<sub>2</sub>來說有顯著的改善。

2005 年Goyal等人[38]以高分子PEEK為基材添加不同比例(0~50 wt%)之AlN

(aluminum nitride)藉由熱壓成型(compression molding)方式製備樣品。而熱壓條件分別為壓力 15 MPa、溫度為 350 °C，實驗中所選用的材料PEEK及AlN粉末，平均大小分別為 25 μm、4.77 μm。所製備出的複合材料經由各種儀器分析其結果如下：

由微硬度測試(Microhardness testing)分析結果發現Vickers硬度值隨著AlN添加量的上升而上升，由純高分子PEEK的 24 增加到添加 50 wt%AlN時的 35，顯示AlN的確改善了高分子PEEK的剛性。由熱重損失分析儀(TGA)分析發現，純高分子PEEK的 10 %重量損失溫度為 570 °C，但隨著AlN添加量增加到 50 wt%，10 %重量損失溫度則增加為 580 °C。另外由熱差掃描卡計(DSC)分析發現，隨AlN添加量上升，複合材料的結晶度、結晶溫度也隨之上升，但是在AlN添加量 10 wt%時出現了一個最高值，然後開始下降。在XRD分析中發現到隨著AlN添加量上升繞射峰會往高角度的方向移動，由Bragg's Law可以知其意味著d-spacing隨之變小，而造成這種現象主要原因為添加AlN改善材料之結晶性。

在 2002 年 Sandler 等人[39]以奈米碳纖維(carbon nanofibers; CNF)強化高分子 PEEK 材料，樣品為利用雙螺桿押出機(twin screw extruder)以熔融混煉方式製備。在機械性質方面，發現楊氏係數隨著奈米碳纖維添加量呈線性增加，由純高分子 PEEK 的  $4\pm 0.1$  GPa 上升至添加 15 wt%奈米碳纖維時的  $5.6\pm 0.2$  GPa；抗拉強度則由純 PEEK 高分子的 80 MPa 上升至添加 15 wt%奈米碳纖維時的 120 MPa；破斷應變則由純 PEEK 高分子的  $22\pm 1.2$  %下降至添加 15 wt%奈米碳纖維時的  $4.5\pm 0.3$  %。

由動態機械分析儀(DMA)分析發現，儲存模數(storage modulus)隨著奈米碳纖維添加量上升而上升，顯示添加奈米碳纖維有明顯改善材料的剛性。而散逸因數(阻尼)(loss tangent;  $\tan\delta$ )之peak並不會因為添加奈米碳纖維而改變，所以各添加比例之玻璃轉移溫度( $T_g$ )皆為 164 °C。但發現到散逸因數之peak高度隨添加量上升而高度下降，而高度之所以會下降主要原因為材料中高分子PEEK所佔分率下降所導致。

由熱差掃描卡計(DSC)分析發現，在升溫的過程中可以在大約 220 °C發現到一個很小的熔融峰，在 340 °C可以發現另一個熔融峰，但由結果顯示添加奈米碳纖維並不會影響材料的熔融溫度( $T_m$ )；而在降溫的過程中發現結晶開始溫度大約在 300 °C、結晶峰溫度則是在 295 °C，從結果也發現到結晶溫度並不會隨添加奈米碳纖維而有所改變，顯示結晶過程似乎是均質成核(homogeneous nucleation)，奈米碳纖維並沒有扮演成核點之角色。

### 三、實驗方法與分析設備

#### 3-1 實驗材料

##### (1) 聚二醚酮 (Poly-ether ether ketone)

簡稱PEEK，其分子式為 $(-C_6H_4-O-C_6H_4-O-C_6H_4-CO-)_n$ ，由英國ICI公司製造的高性能高分子粉末，產品規格為Victrex 450P，而平均粒徑大小為2-3 mm。

##### (2) 燻矽 (Fumed silica)

由Plasmachem GmbH公司製造，顆粒形狀為不規則狀，且大小為30 nm，密度 $2.65 \text{ g/cm}^3$ 。

##### (3) 硬脂酸 (Stearic acid)

作為 $\text{SiO}_2$ 表面改質劑，其分子式為 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$ ，分子量 $284.48 \text{ g/mol}$ ，熔點 $68\sim 71^\circ\text{C}$ ，沸點 $361^\circ\text{C}$ ，由Acors公司製造。

##### (4) 異丙醇 (Isopropyl alcohol)

採用工業級之異丙醇，為液體狀態，沸點 $82.5^\circ\text{C}$ ，作為溶劑使用。

#### 3-2 實驗步驟

將SiO<sub>2</sub>與PEEK以超音波震盪及機械作用力充分攪拌混合，並以熱壓成型(compression molding)之方式製備出PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料。並比較SiO<sub>2</sub>有無經過表面改質對其PEEK複合材料機械性質、熱性質之差異，而圖 3.1 為本研究實驗流程圖，詳細描述如下。

### 3-2-1 SiO<sub>2</sub>表面改質

利用非化學反應的方式去改質SiO<sub>2</sub>表面，其目的是減少SiO<sub>2</sub>的團聚現象和改善SiO<sub>2</sub>在PEEK中的相容性，以避免因SiO<sub>2</sub>團聚或分散不均使得材料產生提前弱化現象。而改質方法是先將SiO<sub>2</sub>奈米顆粒倒入裝有異丙醇溶劑的燒杯中，並以超音波震盪約半小時，使其可以均勻分散在溶劑中，再將改質劑硬脂酸加入，加熱攪拌使之完全溶化。因硬脂酸能與SiO<sub>2</sub>奈米顆粒表面的氫氧根官能基作物理性的吸附，以達到表面改質之目的。

### 3-2-2 PEEK 粉末製備

在SiO<sub>2</sub>與PEEK混粉之前必須先要降低PEEK尺寸大小，因所購買的PEEK粉末大小約在 2-3 mm之間和SiO<sub>2</sub>奈米顆粒尺寸差距過大，因此為求PEEK與SiO<sub>2</sub>能充分混合，所以必須要將PEEK粉末以粉碎機先的搗碎，再利用 50 μm的篩網過篩，以得到PEEK顆粒尺寸在 50 μm以下。

### 3-2-3 PEEK與SiO<sub>2</sub>之混粉

在PEEK與SiO<sub>2</sub>的混粉上採用方式為粉粒分散法(powder dispersion)，此方法是利用易揮發的有機溶劑作為PEEK與SiO<sub>2</sub>之分散介質，再透過超音波震盪及機械作用力將其粉末充分混合。操作順序為先取好PEEK和SiO<sub>2</sub>粉末，總重量為 50 克，再將其粉末倒入

裝有異丙醇溶劑的燒杯中加熱攪拌，直到異丙醇完全蒸發為止，然後再倒入模具之中。而模具的示意圖，如圖 3.2、3.3 所示。

### 3-2-4 PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料之製備

PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料製備方式為在模具中以高溫高壓成型，使用的儀器為美國 Centorr Vacuum公司製造的 50 噸油壓式真空熱壓機，而真空熱壓機的內部構造如圖 3.4 所示。利用在真空的狀態下，可以消除大部分氣體，以避免PEEK在製成塊狀材料時有過多的孔洞在材料中形成。而整個操作流程真空度都維持在在  $6 \times 10^{-5}$ - $2 \times 10^{-5}$  torr，而真空熱壓機溫度壓力之設定如圖 3.5 所示。

## 3-3 機械性質測試

### 3-3-1 微硬度測試 (Microhardness testing)

使用Shimadzu HMV-2000 型之微硬度機進行Hv硬度的測試，試圖了解SiO<sub>2</sub>經表面改質後，是否有因SiO<sub>2</sub>分散性上升而對PEEK有比較好的硬化效果。在測量上，使用五十克的荷重，下壓時間為十五秒，每片試片打十個點，標出測得之範圍，並求其平均值。

### 3-3-2 室溫拉伸測試 (Room temperature tensile testing)

使用Instron 5582 型之萬能材料試驗機在室溫進行拉伸測試，而拉伸試片之製備符合ASTM E8M-89[40]之標準規範，gauge length為 40 mm，圖 3.6 為試片示意圖。拉伸速率為 0.96 mm/min，應變速率為  $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，且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，並在試片上架上伸長計(extensimeter)，以測量楊氏係數

(Young's modulus)值、破斷應變及極限抗拉強度(ultimate tensile strength)，比較有無作表面改質之SiO<sub>2</sub>對PEEK而言其機械性質的差異。

### 3-3-3 動態機械分析 (Dynamic mechanical analyzer ; DMA)

使用Perkin-Elmer Diamond TMA型之動態機械分析儀，將樣品裁成長 50 mm，寬 10 mm，厚 1.5 mm之長條形試片，利用彎曲模式(bending mode)測試，在頻率為 1Hz下，以 2°C/min之升溫速率，由 30°C升溫至 250°C。主要在觀察高分子PEEK複合材料分子運動的情形。從其中所得到的儲存模數(storage modulus ; E')為彈性特性及儲存能量的能力，即為動態機械強度的指標；損失模數(loss modulus ; E'')為黏性特性及消耗能量的能力。從散逸因數(阻尼)(loss tangent ; tanδ)的波峰溫度可以得知玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)。藉由動態機械分析所得到的動態參數(E'、E''、 $\tan\delta = \frac{E''}{E'}$ )可用於瞭解材料之玻璃轉移區域、結晶度、分子排列、相容性、加工過程中結構或型態之改變。

## 3-4 微觀組織分析

### 3-4-1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscopy ; SEM)

使用JEOL-JSM 6400 型之掃描式電子顯微鏡及LEOL-JSM 6330TF型之場發射型掃描式電子顯微鏡，觀察試片的橫剖面與拉伸試片的破斷面，看是否還有PEEK粉末型態出現，已確定熱壓成型時PEEK粉末已全部融化混合成塊材。並且觀察SiO<sub>2</sub>奈米顆粒在 高分子PEEK基材中分散的情形，和比較SiO<sub>2</sub>奈米顆粒有無進行表面改質其團聚現象發生之程度。

### 3-4-2 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscopy ; TEM)

使用PHILIPS CM-200型之穿透式電子顯微鏡，加速電壓為150~200 kV，觀察SiO<sub>2</sub>奈米顆粒在聚合物PEEK基材中實際分布情形。而試片之製備為利用超薄切割機(microtome)，切出厚度僅40~70 nm的試片再放置銅網中，即完成試片之製作。

### **3-4-3 廣角 X-ray 繞射儀 (X-Ray diffractometer ; XRD)**

使用德國Siemens D5000 型之X光繞射儀，並選擇Cu K $\alpha$ 當作入射光，再以石墨單頻濾波器吸收所得之訊號，繞射角的角度從 $2\theta=10^{\circ}\sim 70^{\circ}$ 為止，且每 $0.1^{\circ}$ 打4秒，為了找出是否有因SiO<sub>2</sub>分散性的上升，對PEEK複合材料其結晶狀態之變化。

## **3-5 熱分析**

### **3-5-1 熱差掃描卡計 (Differential scanning calorimeter ; DSC)**

使用Perkin-Elmer DSC-7 型之熱差掃描卡計，樣品取樣大約 6 mg，N<sub>2</sub>流量為 70 cm<sup>3</sup>/min，加熱速率為 10<sup>o</sup>C/min，加熱至 410<sup>o</sup>C，並在此溫度下恆溫 5 分鐘，以移除之前的熱歷史。再以不同之冷卻速度將樣品從 410<sup>o</sup>C冷卻至 50<sup>o</sup>C，以分析樣品相轉變溫度及相關吸、放熱量。

### **3-5-2 熱重損失分析儀 (Thermo gravimetric analyzer ; TGA)**

使用Perkin-Elmer TGA-7 型之熱重損失分析儀，在氮氣狀態下進行高分子PEEK複合材料之熱裂解溫度的測量。而操作溫度從 25<sup>o</sup>C加熱至 750<sup>o</sup>C，加熱掃描速率為 20<sup>o</sup>C/min，熱裂解溫度以樣品之 10 % 及 30 % 重量損失為標準。

### 3-5-3 熱機械分析儀 (Thermal mechanical analyzer ; TMA)

使用Perkin-Elmer Diamond TMA型之熱機械分析儀，將待測試片裁成厚度 1~2 mm 的長條狀，以石英夾具將試片固定住，並置入TMA爐體中，通入氮氣當作保護氣氛，流量為 80 ml/min，施加一固定荷重 0.05 N，於 30 °C進行溫度平衡後，以 2 °C /min之升溫速率量測從 30 °C到 250 °C之間試片的尺寸變化，藉此測得熱膨脹係數(coefficient of thermal expansion ; CTE)及玻璃轉移溫度( $T_g$ )。

## 四、實驗結果

### 4-1 熱壓成型之板材外觀

本研究剛開始，熱壓成型之板材外觀如圖 4.1~4.2 所示，有很明顯的孔洞存在於板材的下表面，此孔洞必定會影響之後的機械性質量測，因此需要改變熱壓成型之溫度壓力設定，期望能改善此問題。從實驗的嘗試過程中，發現到有許多因素影響著PEEK/SiO<sub>2</sub> 複合材料板材之均勻度與外觀，如熱壓成型時溫度、壓力、加熱時間、及真空度等。圖 4.3~4.5 為試驗中失敗之複合材料板材，分別為溫度過高、壓力過大、及真空度有問題之情況下所形成，從這些失敗的試驗中，得到最後最佳之溫度壓力設定，如圖 3.5 所示。以此條件下，熱壓成型之板材如圖 4.6~4.7 所示，可以清楚看到孔洞之問題已有明顯的改善。

### 4-2 微觀組織分析

#### 4-2-1 掃描式電子顯微鏡(SEM)之結果

掃描式電子顯微鏡(SEM)，由於接收物體表面所釋出的電子作為呈像的依據，加上有較長的景深，對於物體表面三度空間之細微結構的觀察，提供了非常真實而方便的研判。其樣本製備的方式為將已經熱壓成型好的高分子PEEK以及PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料裁切成小片，並將其固定於硬幣上，但是因為其材料為非導體，所以必須利用蒸鍍的方式將金蒸鍍在材料上，以增加其材料導電性。再利用掃描式電子顯微鏡觀察其材料SiO<sub>2</sub>奈米顆粒分散情形以及拉伸斷裂面之形態。

圖4.8~4.9分別為研究中所使用的高分子PEEK粉末及SiO<sub>2</sub>奈米顆粒之SEM及TEM影

像圖。在圖4.8中可以看到PEEK粉末為不規則的棒狀且大小為10~50  $\mu\text{m}$ ；而圖4.9為 $\text{SiO}_2$ 奈米顆粒之影像，可以看出奈米顆粒大小大約為30 nm，且形狀為不規則狀。

在 $\text{SiO}_2$ 奈米顆粒分散情形方面，將所製備之PEEK/ $\text{SiO}_2$ 複合材料經過濃硫酸腐蝕後，利用掃描式電子顯微鏡來觀察 $\text{SiO}_2$ 奈米顆粒在PEEK基材中的分散情形，圖4.10~4.17分別為 $\text{SiO}_2$ 經表面改質及未經表面改質所製備之複合材料的SEM分析，且基材中 $\text{SiO}_2$ 奈米顆粒之含量均為2.5 wt%。由圖中之結果發現，在相同的面積下，經表面改質之 $\text{SiO}_2$ 奈米顆粒在PEEK基材中的密度比未改質的 $\text{SiO}_2$ 奈米顆粒還大，而且 $\text{SiO}_2$ 團聚的尺寸也比較小，因此可推斷經表面改質之 $\text{SiO}_2$ 奈米顆粒分散效果較佳。

在材料拉伸斷裂面之形態方面，由於添加有無表面改質之 $\text{SiO}_2$ 奈米顆粒對材料拉伸斷裂面之形態差異並不明顯，所以此部分之照片只選添加改質過後之 $\text{SiO}_2$ 奈米顆粒所拍的斷裂面。實驗中觀察到純高分子PEEK其斷裂面之形態為羽毛狀，如圖4.18所示。而圖4.19則為添加2.5 wt%  $\text{SiO}_2$ 之複合材料的斷裂面，也是有類似羽毛狀之形態，但沒有純高分子PEEK來的明顯。圖4.20~4.22則分別為添加5 wt%、7.5 wt%、10 wt%  $\text{SiO}_2$ 之複合材料的斷裂面，可以很清楚看到幾乎沒有類似純高分子PEEK的羽毛狀之形態存在。這說明了純高分子PEEK比起添加 $\text{SiO}_2$ 奈米顆粒之複合材料來的具有韌性，因為添加了 $\text{SiO}_2$ 奈米顆粒會使材料變的較脆，以致於材料在拉伸測試時，斷裂的非常快，所以斷裂面之形態就沒有出現羽毛狀。這也與室溫拉伸測試的實驗結果一致，隨著 $\text{SiO}_2$ 奈米顆粒添加量上升破斷應變量也隨之減少，此部分將在之後討論。

#### 4-2-2 穿透式電子顯微鏡(TEM)之結果

將所製備之PEEK/ $\text{SiO}_2$ 複合材料進行穿透式電子顯微鏡分析，利用TEM來觀察 $\text{SiO}_2$ 奈米顆粒在聚合物PEEK基材中的分散情形，圖4.23~4.24分別為添加改質過後之 $\text{SiO}_2$ 奈

米顆粒及添加未改質之SiO<sub>2</sub>所製備之複合材料的TEM分析，圖中黑色部分即為SiO<sub>2</sub>奈米顆粒。

由圖中之結果發現，在相同的SiO<sub>2</sub>奈米顆粒添加量下，有經過表面改質之SiO<sub>2</sub>奈米顆粒在聚合物PEEK基材中SiO<sub>2</sub>團聚現象較不嚴重，因此可推斷導入改質劑硬脂酸確實有減少SiO<sub>2</sub>團聚現象之發生，這結果與SEM分析之結果一致。

### 4-2-3 X-ray 繞射之結果

X光繞射分析法在材料科學上之應用非常廣泛，包括晶相的定性與定量分析、晶粒度與內應變的測定、殘餘應力的分析、組織結構測定與結晶度分析等。利用X光繞射分析儀，分別量測本研究所製備之PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料，SiO<sub>2</sub>含量為 2.5、5、7.5、10 wt%，其結果如圖 4.25~4.26 所示，而圖 4.25 為強化材SiO<sub>2</sub>經表面改質系列、圖 4.26 為強化材SiO<sub>2</sub>未經表面改質系列。

由圖 4.25~4.26 的XRD結果圖中，我們可以觀察到純PEEK及PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料有四個主要的繞射峰，這與文獻上記述的高分子PEEK繞射圖形一致，而文獻上高分子PEEK 結構為orthorhombic有四個主要的結晶面[41]，如圖 4.27 所示，分別為(110)、(111)、(200)、(211)。在本研究中繞射峰並不會隨著SiO<sub>2</sub>添加量上升而消失或有新的繞射峰出現，所以可以推測PEEK和SiO<sub>2</sub>之間並沒有一些化合作用，使PEEK結晶結構明顯改變。但在添加改質過後的SiO<sub>2</sub>複合材料中發現到一個現象，那就是隨著SiO<sub>2</sub>添加量上升繞射峰會往高角度的方向移動，其偏移量如圖 4.25 所示。經由Braggs Law方程式(4-1)可算出各繞射峰所對應的結晶面之層間距離(d-spacing)。

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (4-1)$$

其中 $\lambda$ 為波長， $d$ 為晶面間距(d-spacing)， $\theta$ 為繞射角。而所得數據列於表 4.1 中，分析如下：

由表 4.1 中可以發現在強化材SiO<sub>2</sub>經表面改質系列中，隨著SiO<sub>2</sub>添加量的上升材料的晶面間距越小，這意味著複合材料中高分子PEEK結晶區域之晶面間距越緊密，發生此現象主要原因推測為經過表面改質之SiO<sub>2</sub>在高分子PEEK基材中分散較均勻，以至於SiO<sub>2</sub>可能或多或少扮演著異質成核(heterogeneous nucleation)的角色，導致高分子PEEK結晶成長(crystal growth)時因SiO<sub>2</sub>分散較均勻，所以每個部份的小結晶區域很快碰在一起，因此結晶區域不大但卻相當緊密。此部分還會在第五章中做詳細的討論。

### 4-3 熱性質分析

#### 4-3-1 熱差掃描卡計(DSC)之結果

熱差掃描卡計是用於量測樣品在特定溫度條件下的能量變化情形，藉由此能量隨溫度或時間的變化，可以判定材料的反應熱、熔點、玻璃轉移溫度、結晶溫度、比熱及熱穩定性等。

將所製備之PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料以DSC分析，觀察PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料之升溫及降溫曲線，由圖譜中可以分析得到材料的熔融溫度(T<sub>m</sub>)、結晶起始溫度(T<sub>ci</sub>)、結晶峰溫度(T<sub>cp</sub>)、結晶完成溫度(T<sub>cf</sub>)及結晶放熱量( $\Delta H_c$ )，並透過方程式(4-2)可求出PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料之結晶度(X<sub>c</sub>)：

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_c^{\circ} W_{polymer}} \times 100, \quad (4-2)$$

其中 $\Delta H_c^0=130$  J/g為理論上百分之百結晶高分子PEEK之結晶放熱量[39]， $W_{polymer}$ 為複合材料中高分子基材所佔之重量分率， $\Delta H_c$ 為複合材料結晶放熱量。

圖 4.28~4.31 分別為PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料之DSC圖譜，將所測得之數據整理於表 4.2~4.3，分別為強化材SiO<sub>2</sub>經表面改質系列及強化材SiO<sub>2</sub>未經改質系列。結果分析如下：

### (1) 熔融溫度( $T_m$ )

高分子PEEK添加SiO<sub>2</sub>後，不管在強化相SiO<sub>2</sub>有無經過表面改質系列中，熔融溫度( $T_m$ )皆有上升約 1~2 °C之現象，但差異並不明顯。

### (2) 結晶溫度( $T_c$ )

而結晶溫度方面，不管在強化相SiO<sub>2</sub>有無經過表面改質系列中，隨SiO<sub>2</sub>添加量的上升結晶溫度有些微上升後再下降，但差異也並不明顯。所以推測在PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料中SiO<sub>2</sub>扮演異質成核(heterogeneous nucleation)之效果有限，因此整個材料似乎仍是均質成核(homogeneous nucleation)，這結果和文獻中相同[39]。

### (3) 結晶度( $X_c$ )

一般對結晶高分子來說，材料的結晶狀況對材料的性能有著顯著的影響。例如密度、耐熱性、透明性及機械性質等，均會隨著結晶度的變化而變化。而高分子的結晶過程可分為成核(nucleation)與結晶成長(crystal growth)兩個過程，即晶核的形成和以晶核為中心的結晶成長過程。

藉由方程式(4-2)所算出的結晶度，在強化相SiO<sub>2</sub>有無經過表面改質系列中，皆發現到隨著SiO<sub>2</sub>添加量上升結晶度有往下降之趨勢。而影響結晶度主要有兩個效應，一個為SiO<sub>2</sub>奈米顆粒在高分子PEEK中所引起的異質成核(heterogeneous nucleation)之效應，此效應會加速結晶而造成結晶起始溫度上升。而另一個則為SiO<sub>2</sub>奈米顆粒在高分子PEEK中阻

礙了高分子PEEK結晶時分子鏈之移動，所以減緩了結晶而造成結晶起始溫度下降，因此這兩個效應對結晶度而言為互相抵抗之效應。

### 4-3-2 熱重損失分析儀(TGA)之結果

熱重損失分析法是觀察樣品的質量在連續以線性的溫度增加過程中之變化。可以得到一個以溫度為函數的質量熱圖譜(Thermogram)，它提供了定性與定量的資料，如不同的高分子的裂解機構等。

將所製備之PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料分別置於熱重損失分析儀中進行分析，其結果如圖 4.32~4.33 所示。其中圖 4.32 為強化材SiO<sub>2</sub>經表面改質系列，而圖 4.33 為強化材SiO<sub>2</sub>未經表面改質系列，SiO<sub>2</sub>含量分別為 2.5、5、7.5、10 wt%。圖中可以得知材料的熱裂解溫度，而T<sub>d10</sub>及T<sub>d30</sub>分別為樣品之 10 wt%及 30 wt%重量損失，將其材料之熱裂解溫度列於表 4.4~4.5 中。

由實驗結果發現，純高分子PEEK在 10 wt%及 30 wt%之損失溫度分別為 580 °C及 615 °C，且隨著SiO<sub>2</sub>奈米顆粒添加量的上升，材料的損失溫度皆會提高，最高可提升至 600 °C及 636 °C，這個現象在添加有無改質的SiO<sub>2</sub>奈米顆粒系統中皆有看到。因此實驗顯示SiO<sub>2</sub>奈米顆粒添加入高分子PEEK基材中確實能增加複合材料的耐熱性質。

### 4-3-3 熱機械分析儀(TMA)之結果

熱機械分析主要為樣品在一個固定荷重下，量測材料隨著溫度改變時，材料的尺寸變化。熱機械分析的應用範圍很廣，利用此分析方法可以量測材料的線性熱膨脹係數(linear coefficient of thermal expansion; CTE)以及材料的玻璃轉移溫度等。熱膨脹係數的

大小可以做為材料尺寸安定性的一個重要指標。

將所製備之PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料分別置於熱機械分析儀中進行分析，其結果如圖 4.34~4.42 所示。其中圖 4.35~4.38 為強化材SiO<sub>2</sub>經表面改質系列，而圖 4.39~4.42 為強化材SiO<sub>2</sub>未經表面改質系列，SiO<sub>2</sub>含量分別為 2.5、5、7.5、10 wt%。由圖中可以得知材料的玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)、未達到T<sub>g</sub>時的熱膨脹係數( $\alpha_i$ )以及在T<sub>g</sub>以上時的熱膨脹係數( $\alpha_f$ )，將其數據列於表 4.6~4.7 中，分析如下：

### (1) 熱膨脹係數

熱膨脹係數如表4.6~4.7所示，可以發現當含有SiO<sub>2</sub>奈米顆粒在PEEK高分子內時，其材料熱膨脹係數會降低，而且會隨著SiO<sub>2</sub>含量的增加，熱膨脹係數降低的幅度更大。這是由於SiO<sub>2</sub>本身即為一種熱傳導係數以及熱膨脹係數很低的一種陶瓷材料，所以當材料受熱時，由於含有SiO<sub>2</sub>奈米顆粒，因此熱能並不會大量的熱傳至整個材料，而使高分子基材較不易得到能量去產生扭動轉動的材料變形，致使熱膨脹係數會降低。而且由於顆粒為奈米級，因此在材料中可以提供很大的表面積吸收大量的熱能，大部份的能量都是由SiO<sub>2</sub>顆粒所吸收，因此對於降低整個材料的熱膨脹係數影響更大。從TMA的結果圖可以得知，PEEK高分子內填充奈米級SiO<sub>2</sub>顆粒，可以有效的改善高分子材料熱膨脹係數較高的缺點。

在圖 4.43 中可以發現到一個現象，那就是強化材SiO<sub>2</sub>有經過表面改質之複材中，各添加比例的PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料之熱膨脹係數(溫度在T<sub>g</sub>以上)皆比強化材未改質SiO<sub>2</sub>來的高，而發生此現象主要原因推測跟材料的非結晶區域之自由體積(free volume)有關係，因為由XRD分析中可知，隨著SiO<sub>2</sub>添加量的上升材料中的結晶區域越緊密，相對的在PEEK中非結晶區域越鬆散，加上材料的熱膨脹主要貢獻者也為非結晶區域，因此非結晶區域越鬆散所具有的自由體積較大，而造成有比較大之熱膨脹係數。此部分還會在第五章中做詳細的討論。

## (2) 玻璃轉移溫度( $T_g$ )

從TMA的實驗中也可以求得其材料的玻璃轉移溫度( $T_g$ )，並可以和DMA所得到的實驗數據做比較，並一同列於表4.6~4.7。其玻璃轉移溫度( $T_g$ )隨著SiO<sub>2</sub>含量改變的趨勢和DMA的實驗結果大致相同，隨著SiO<sub>2</sub>添加量的上升，材料的玻璃轉移溫度( $T_g$ )並沒有明顯改變。

## 4-4 機械性質分析

### 4-4-1 硬度測試之結果

硬度測試分析為一金剛石正方錐(diamond pyramid)之壓痕器(indenter)施加荷重於樣品，在樣品上造成永久變形之壓痕，利用顯微鏡量測壓痕之對角線長度，並透過方程式(4-3)求出其 Vickers 硬度值。

$$H_v=1.8544(F/d^2), \quad (4-3)$$

其中  $F$  為施加之荷重(kg)， $d$  為凹痕之平均對角線長度(mm)。而此方法之所以廣泛被使用在量測材料的機械性質上，是由於它的簡單及非破壞性的技術。

將所製備之PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料進行 $H_v$ 硬度的測試，所得之數據整理於表 4.8 中。由分析結果可以發現，隨著SiO<sub>2</sub>添加量的上升，PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料的 $H_v$ 硬度值有逐漸上升的趨勢，由圖 4.44 更可以明顯看出。在添加 10 wt%表面改質過之SiO<sub>2</sub>時， $H_v$ 硬度值大約可以提高 24 %;在添加 10 wt%未經改質之SiO<sub>2</sub>時， $H_v$ 硬度值大約可以提高 21 %。這上升主要因為硬度較高的SiO<sub>2</sub>存在於高分子PEEK中，所造成的硬化效果。

### 4-4-2 室溫拉伸測試之結果

拉伸測試分析為一施加應力於樣品，並量測材料因為應力增加所造成的應變大小，可以得到一條應力應變(stress-strain)關係曲線圖，從曲線中可以推斷材料的楊氏係數(Young's modulus)、破斷應變及極限抗拉強度(ultimate tensile strength)。

將所製備之PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料分別置於萬能材料試驗機中，進行機械性質測試，其結果如圖 4.45~4.52 所示。其中圖 4.47~4.54 為強化材SiO<sub>2</sub>經表面改質系列，而圖 4.55~4.62 為強化材SiO<sub>2</sub>未經表面改質系列，SiO<sub>2</sub>含量分別為 2.5、5、7.5、10 wt%。為了得到可靠的數據，本研究中每組添加比例之複合材料至少作三次室溫拉伸測試並取其平均值。由應力應變關係曲線圖分析所得數據列於表 4.9 及圖 4.63~4.65 中，分析如下：

#### (1) 楊氏係數

一般而言，隨著SiO<sub>2</sub>奈米顆粒添加量的上升，其PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料之楊氏係數也會提高。這是因為強化材SiO<sub>2</sub>具有較高的楊氏係數，在加入高分子PEEK基材中所造成的復合作用，其效應與硬度隨SiO<sub>2</sub>奈米顆粒添加量的上升而增加一致。

從表 4.9 中可以看出，高分子PEEK在室溫下其楊氏係數(Young's modulus)為 4 GPa、極限抗拉強度(ultimate tensile strength)為 101 MPa、破斷應變(elongation to break)為 17%，這與文獻上記述的高分子PEEK在室溫下的機械性質相當接近[42]。而隨著SiO<sub>2</sub>奈米顆粒添加量的上升，在強化材SiO<sub>2</sub>經表面改質系列中，楊氏係數由純高分子PEEK的 4 GPa增加到添加量 10 wt% SiO<sub>2</sub>的 4.7 GPa，這之間增加了 18%；而強化材SiO<sub>2</sub>未經表面改質系列中，楊氏係數由純高分子PEEK的 4 GPa增加到添加量 10 wt% SiO<sub>2</sub>的 4.5 GPa，這之間增加了 13%。由以上結果可知，具有剛性的SiO<sub>2</sub>可以幫助提升材料的楊氏係數，且隨著SiO<sub>2</sub>含量的增加楊氏係數增加的幅度會更大。而添加經表面改質過後之SiO<sub>2</sub>對楊氏係數的增幅效果比添加未表面改質之SiO<sub>2</sub>顯著，推測是經表面改質過後之SiO<sub>2</sub>在聚合物PEEK中的分散性較好及SiO<sub>2</sub>之間團聚情形減緩所致，因此有較好的補強

效果。

## (2) 極限抗拉強度(UTS)

由圖 4.64 可以發現，隨著SiO<sub>2</sub>奈米顆粒添加量的上升，PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料的強度很明顯有一個上升趨勢，但強度到一個最高值後會開始有往下降的趨勢產生，在添加量 10 wt% SiO<sub>2</sub>時，其PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料的強度會比純高分子PEEK還要低，此現象不管在SiO<sub>2</sub>有無表面改質的系統中都有看到。發生此現象主要原因推測是SiO<sub>2</sub>的添加量增加使材料變的較脆，以致材料拉伸時斷裂的非常快，所以在極限抗拉強度的反應方面會較低。

而另一個原因推測是隨著SiO<sub>2</sub>添加量的上升，SiO<sub>2</sub>之間的團聚現象變嚴重，以至於在高SiO<sub>2</sub>添加量下，在做室溫拉伸測試時，試片往往由SiO<sub>2</sub>團聚處斷裂。所以材料本身的極限抗拉強度都還沒達到，試片就已經因為SiO<sub>2</sub>團聚嚴重而造成提早斷裂。

也可以解釋為當SiO<sub>2</sub>奈米顆粒團聚時，SiO<sub>2</sub>顆粒周圍的PEEK高分子鏈之間的距離會變得較大，因此高分子鏈上的C=O基和SiO<sub>2</sub>顆粒表面的OH基產生氫鍵的機會較少，會造成SiO<sub>2</sub>顆粒補強高分子機械性質的效果變差。相對地，假如SiO<sub>2</sub>奈米顆粒分散均勻時，其高分子鏈上的C=O基和SiO<sub>2</sub>顆粒表面的OH基產生氫鍵的機會較多，所以其PEEK高分子與SiO<sub>2</sub>顆粒之間的作用力會變大，因此在PEEK高分子與SiO<sub>2</sub>顆粒之間，並不會有相分離的情形發生，所以對於SiO<sub>2</sub>奈米顆粒補強機械性質的能力才會顯現出來。

## (3) 破斷應變

由圖4.65可以發現，隨著SiO<sub>2</sub>奈米顆粒添加量的上升，PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料的破斷應變量也隨之減少，此現象在SiO<sub>2</sub>有無表面改質的系統中都有看到。而且從實驗結果還發現，在添加經表面改質SiO<sub>2</sub>之複材其破斷應變比起添加未改質SiO<sub>2</sub>來的高。由文獻[43]指出，若在高分子材料中添加無機材料以形成有機/無機高分子複合材料，藉以補強高

分子材料機械強度不佳的缺點，此時會由於添加無機材料而使得材料變得更硬，而且變得較脆，所以其材料的破斷伸長率會隨著無機材料的含量增加而降低。

### 4-4-3 動態機械分析儀(DMA)之結果

DMA法是量測材料受正弦或其它週期性應力時之變形。在這項測試中可以決定材料的儲存模數(storage modulus;  $E'$ )、損失模數(loss modulus;  $E''$ )及散逸因數(阻尼)(loss tangent;  $\tan\delta = \frac{E''}{E'}$ )。高分子是屬於黏彈性材料，即具有黏性液體及彈性固體之二種特性，彈性材料有儲存機械能而且不散失其能量的能力；而黏性流體只有散失能量之能力而無法儲存之。當高分子接近 $T_g$ 時，儲存模數由於相變化而逐漸損失，但由於分子結構及結晶度的不同，其值會大幅下降，故散逸因數(阻尼)會變大形成一個峰，故以 $\tan\delta$ 之peak溫度當作 $T_g$ 。但所測得之 $T_g$ 並非為一絕對值，其結果會和施加的頻率以及升溫速率有關。因此，對於每一個樣品的測試都必須要固定相同的頻率以及升溫速率，才能夠比較含有 $\text{SiO}_2$  奈米顆粒的複合材料和探討 $\text{SiO}_2$  奈米顆粒在聚合物內的含量多寡是否會影響 $T_g$ 。

由於DMA的 $T_g$ 點能精測到分子支鏈或側鏈基團有所擺動造成能量損失的溫度，故DMA的靈敏度要比DSC高 1000 倍左右。今將所製備之PEEK/ $\text{SiO}_2$ 複合材料以DMA量測，得圖 4.66~4.67：為強化材 $\text{SiO}_2$ 經表面改質系列、圖 4.68~4.69：為強化材 $\text{SiO}_2$ 未經改質系列。由DMA曲線圖分析所得數據列於表 4.10~4.11 中，分析如下：

#### (1) 儲存模數( $E'$ )與 $\tan\delta$ 曲線探討

一般來說，高分子主幹愈剛硬，則儲存模數就愈大；而 $\tan\delta$ 值可代表受測樣品，於加熱變形的過程中，能量消耗的能力，當高分子鏈愈柔軟時，愈易轉動，其 $\tan\delta$ 亦會愈大。由表4.10~4.11可以發現，隨著 $\text{SiO}_2$ 奈米顆粒添加量的上升，PEEK/ $\text{SiO}_2$ 複合材料的

儲存模數很明顯有一個上升趨勢，這是由於添加了強化材SiO<sub>2</sub>增加了材料的剛性所導致。在tanδ曲線方面，並沒有因為添加SiO<sub>2</sub>奈米顆粒而tanδ之peak高度有所改變，如圖4.67、4.69所示，這與文獻上tanδ之peak高度隨強化材添加量上升而高度下降不同，推測原因可能為添加SiO<sub>2</sub>奈米顆粒量少(體積百分率只為4.9 vol%)，並沒有明顯改變了材料中高分子PEEK所佔分率，所以tanδ之peak高度並沒有顯著的下降。

## (2) 玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)

由於材料的玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)並非一個絕對值，因此一般會以tanδ之peak溫度或是loss modulus之peak溫度當作T<sub>g</sub>，而研究中是用的tan δ之peak溫度當作T<sub>g</sub>。由圖4.67、4.69及表4.10~4.11中可以發現，材料的玻璃轉移溫度幾乎沒有改變，皆是在150 °C左右。這與TMA實驗中所測得的T<sub>g</sub>結果一致，隨SiO<sub>2</sub>奈米顆粒添加量上升材料的T<sub>g</sub>幾乎沒有改變，皆是在132~133 °C。從DMA及TMA所得T<sub>g</sub>溫度之所以不同，此乃因複材在兩儀器中之熱機變形情況仍有些不同。

## 五、討論

### 5-1 SiO<sub>2</sub>表面改質之效應

論文的主軸，主要是探討SiO<sub>2</sub>奈米顆粒有無經過表面改質對高分子PEEK而言，其機械性質、熱性質及微結構會產生什麼樣的影響。由第二章的文獻回顧可以知道，本研究利用添加硬脂酸來對SiO<sub>2</sub>奈米顆粒進行表面改質，此方法為物理性吸附而非化學反應方式，所以不會像化學性改質法一樣有副反應的發生而使奈米顆粒產生團聚，而且實驗上方法相當簡單，只需配合機械震盪(例如：超音波震盪)並加入適當量的改質劑，即可得到奈米顆粒均勻分布在有機溶劑中。因此針對表面改質所可能產生的效應在以下分別作討論。

由SEM及TEM的觀察可以知道經過表面改質的SiO<sub>2</sub>奈米顆粒確實有比較好的分散效果，而且SiO<sub>2</sub>奈米顆粒團聚的尺寸也較小，會產生這樣的結果主要因為SiO<sub>2</sub>奈米顆粒表面吸附了硬脂酸，減少發生團聚的機會並且使SiO<sub>2</sub>奈米顆粒更均勻地分散在高分子PEEK基材中。

此外，在XRD的觀察中也發現到，高分子PEEK中添加有經過表面改質的SiO<sub>2</sub>奈米顆粒，複合材料的層間距離(d-spacing)會隨添加量的上升而變小，此現象在Goyal等人[38]所發表的論文上也有看到，Goyal等人對此解釋為添加量的上升改善了材料的結晶性，造成結晶度有明顯的上升，所以才會在XRD分析中觀察到此現象。

但從本研究DSC的實驗結果顯示不管添加有無面改質的SiO<sub>2</sub>奈米顆粒對材料的結晶度差異並不大，所以與文獻上的結果不同，並不是因結晶性的改善而造成材料的d-spacing變小。因此，之中必定存在著另一個影響因素，推測主要可能為SiO<sub>2</sub>奈米顆粒

在分子PEEK基材中分散之情形所造成，如圖 5.1 所示，這分別為有經過表面改質與未經改質的SiO<sub>2</sub>奈米顆粒在分子PEEK中分散情形之簡單示意圖，圖中白球為SiO<sub>2</sub>奈米顆粒，方框內黑色區域為材料中之自由體積(free volume)，而方框外打叉部分為分子PEEK可能結晶之區域，並且假設在相同SiO<sub>2</sub>奈米顆粒添加量下。

由此簡圖中可以清楚看出，因表面改質過後的SiO<sub>2</sub>奈米顆粒有較佳分散性且SiO<sub>2</sub>奈米顆粒團聚的尺寸也較小，所以分子PEEK結晶成長(crystal growth)的區域相對於添加未改質SiO<sub>2</sub>奈米顆粒來的小且緊密，因此添加有改質SiO<sub>2</sub>奈米顆粒之複合材料具有較小的d-spacing。

而造成此現象主要原因推測為，SiO<sub>2</sub>奈米顆粒或多或少對成核有幫助，所以在高溫下其分子PEEK結晶成長(crystal growth)會較理想完整(perfect)且緻密(dense)，但SiO<sub>2</sub>奈米顆粒的存在卻會抑制分子PEEK之結晶成長，因此分散好的SiO<sub>2</sub>奈米顆粒(經表面改質)使分子PEEK更難以結晶成長，所以無法結晶成長的區域開始重疊，以至於分子PEEK非結晶區域的範圍比添加未改質SiO<sub>2</sub>來的大，但添加有無改質之SiO<sub>2</sub>奈米顆粒對其複合材料之結晶度差不多。

另外，由此簡圖中可以清楚地解釋，為何添加有經過表面改質的SiO<sub>2</sub>奈米顆粒，其複合材料之熱膨脹係數皆比添加未改質SiO<sub>2</sub>之複合材料來的高。因為材料的熱膨脹主要貢獻為分子的非結晶區域或材料中之自由體積(free volume)，所以非結晶區域越鬆散或具有較大的自由體積皆會造成有比較大之熱膨脹係數。由圖 5.1 中可以看到在相同SiO<sub>2</sub>添加量下，添加有經過表面改質的SiO<sub>2</sub>奈米顆粒之複合材料具有較大的自由體積，因此導致材料具有較高之熱膨脹係數。

## 5-2 機械性質結果分析

而在機械性質方面，SiO<sub>2</sub>奈米顆粒之分散性也扮演著重要的角色，因為SiO<sub>2</sub>奈米顆粒如果分散夠均勻其材料的補強效果會較顯著，反之如果SiO<sub>2</sub>分散不均勻或者是團聚現象嚴重則會造成材料補強效果有限或使材料弱化。由硬度測試、室溫拉伸測試及動態機械分析實驗結果顯示，添加改質過後之SiO<sub>2</sub>奈米顆粒比起未表面改質之SiO<sub>2</sub>來說有較佳的補強效果。而造成此現象之主要原因也是因為添加改質過後之SiO<sub>2</sub>奈米顆粒有較佳的分散性。

由硬度測試之結果可以發現，在H<sub>v</sub>硬度值方面也是隨著SiO<sub>2</sub>奈米顆粒添加量的上升而上升，但由於改質過後之SiO<sub>2</sub>奈米顆粒有較佳的分散性，所以造成有比較好的硬化效果，最高可提升H<sub>v</sub>硬度從母材之 23.4 到 10 wt%之 29.1，最大增幅可達 24%(表 4.8)；這現象在室溫拉伸測試分析中也有發現，如楊氏係數(Young's modulus)及極限抗拉強度(ultimate tensile strength)也是添加改質過後之SiO<sub>2</sub>奈米顆粒有較佳的補強效果，最高楊氏係數可提升自母材之 4.0 GPa到 10 wt%之 4.7 GPa，最大增幅可達 18%(表 4.9)。而且在破斷應變方面，添加改質過後之SiO<sub>2</sub>奈米顆粒其材料的破斷應變比起添加未改質之SiO<sub>2</sub>奈米顆粒來的高(如圖 4.65)，這也是由於改質過後的SiO<sub>2</sub>其分散性較好及團聚現象較不嚴重所導致。

由DMA分析之結果可以發現，在聚合物PEEK基材中添加了不同比例之SiO<sub>2</sub>奈米顆粒(表面改質或未改質)經熱壓成型後，複合材料之儲存模數(storage modulus; E')皆有上升趨勢，且以添加改質過後的SiO<sub>2</sub>奈米顆粒之儲存模數提升效果又好一些。這也是由於添加改質過後之SiO<sub>2</sub>奈米顆粒有較好的分散性，因此有較佳的補強效果。

而DMA之結果可以進一步分析在不同溫度及不同SiO<sub>2</sub>奈米顆粒添加量下之儲存模數(storage modulus; E')變化，如圖 5.2~5.5 所示，分別為在 30 °C、100 °C、150 °C、200 °C之溫度下。由圖 5.2~5.3 可以看到隨著SiO<sub>2</sub>奈米顆粒添加量的上升，材料的儲存模數有一個很明顯的上升趨勢，在 30 °C時最高可提升E'從母材之 2.66 GPa到 10 wt%之 3.72

GPa，最大增幅可達 40%；而在 100 °C 時，可從母材之 2.49 GPa 增到 10 wt% 之 3.49 GPa，最高增幅可達 40%，這結果類似室溫拉伸測試中所測得的楊氏係數(Young's modulus)，如圖 4.63 所示，也是有這種上升趨勢並且也看到添加改質過後的SiO<sub>2</sub>奈米顆粒有比較好的補強效果。但在較高溫度下則因數據跳動較大，而不易看出此種趨勢，如圖 5.4~5.5 所示。而造成此現象主要推測為溫度高於玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)時，SiO<sub>2</sub>奈米顆粒並不能造成有效的補強，因為在溫度高於T<sub>g</sub>時，材料中的自由體積(free volume)變大，以至於SiO<sub>2</sub>奈米顆在高分子鏈的糾結或網狀結構之中，並不能阻礙了高分子的鏈的移動，因此溫度高於T<sub>g</sub>時材料的儲存模數並沒有明顯的強化趨勢。不過可以看出在 150 °C 時，E'可從母材之 1.26 GPa 最大增加到 10 wt% 之 1.77 GPa，最大增幅可達 41%；而在 200 °C 時，E'可從母材之 0.5 GPa 最大增加到 5 wt% 之 0.66 GPa，最高增幅為 32%。

但研究中之H<sub>v</sub>硬度、楊氏係數(Young's modulus)、極限抗拉強度(ultimate tensile strength)及儲存模數(storage modulus；E')仍比不上文獻上所得的補強效果，例如Goyal 等人[38]研究中H<sub>v</sub>硬度值可由純高分子PEEK的 24，增加到添加 50 wt% AlN 時的 35，其硬度值提高了約 46%；Sandler 等人[39]利用雙螺桿押出機來製備複材，其楊氏係數可由純高分子PEEK的 4±0.1 GPa 上升至添加 15 wt% 奈米碳纖維時的 5.6±0.2 GPa，增幅為 40%，而抗拉強度則由純PEEK高分子的 80 MPa 上升至添加 15 wt% 奈米碳纖維時的 120 MPa，增幅為 50%。造成本研究與文獻上補強效果之差異，主要原因還是研究中的強化相SiO<sub>2</sub>奈米顆粒分散性還有待改善，因為高分子PEEK粉末與SiO<sub>2</sub>奈米顆粒之間尺寸差異還是過大，導致SiO<sub>2</sub>奈米顆粒會有分布不均勻的情形發生，雖然透過添加改質劑硬脂酸對SiO<sub>2</sub>奈米顆粒進行表面改質，確實有改善了SiO<sub>2</sub>奈米顆粒之分散性。但比起文獻上基材與強化材尺寸皆是微米(1 μm=10<sup>-6</sup> m)尺度，以及利用雙螺桿押出機(twin screw extruder)製備複合材料方式來說，本研究中使用單純熱壓法來製作複材，其SiO<sub>2</sub>奈米顆粒分散性相較下就明顯較差。

### 5-3 SiO<sub>2</sub>奈米顆粒之強化效果

而研究中的H<sub>v</sub>硬度、楊氏係數(Young's modulus)、極限抗拉強度(ultimate tensile strength)，可以透過混合法則(rule of mixture)作簡單的估算，而文獻上對其混合法則稍作修改如下所示[22,44]：

$$X_c = \eta X_p V_p + X_m V_m, \quad (5-1)$$

其中X可以為H<sub>v</sub>硬度、楊氏係數、極限抗拉強度等，V為體積分率，下標字c、p、m則分別代表為複合材料(composite)、強化相(particle)、基材(matrix)， $\eta$ 為強化效率係數(strengthening efficiency coefficient)，而 $\eta$ 與強化相之長徑比(aspect ratio)有直接關係，在長徑較低時(如 1~5)， $\eta$ 可以假設為 0.1 [22]。

**表 5.1** 為各SiO<sub>2</sub>奈米顆粒添加量重量分率與體積分率之對照表，也由文獻上查出SiO<sub>2</sub>之H<sub>v</sub>硬度、楊氏係數、極限抗拉強度分別為 1000、73 GPa、1500 MPa [45]，有了以上資料將可以利用方程式(5-1)作簡單的估算。而**表 5.2** 則為經由混合法則估算後之數據整理表，將其數據與實驗結果互相作比較，可以發現大部份實驗數據皆高於理論預估之數值，但在較高wt%(or vol%)之複材中，其UTS會低於理論預估，顯示因奈米顆粒不均勻情況已較嚴重，產生提前斷裂之情況。

## 六、結論

本研究利用導入改質劑硬脂酸的方法來對SiO<sub>2</sub>進行表面改質，將SiO<sub>2</sub>奈米顆粒與高分子PEEK經熱壓成型製備出PEEK/SiO<sub>2</sub>奈米高分子複合材料，並進行複合材料結構特性、機械性質與熱性質之探討，分析歸納可得下列結果：

1. 在製程方面，經過多次的嘗試最後得到最佳之溫度壓力條件，為在真空中溫度為340 °C並施加3.1 MPa之壓力，試片成型後在熱壓機中自然降溫至室溫才取出，此時將得到最佳的PEEK/SiO<sub>2</sub>複合材料板材。
2. 在SiO<sub>2</sub>奈米顆粒分散性方面，由SEM及TEM可以很明顯的發現，經過表面改質之SiO<sub>2</sub>奈米顆粒在高分子PEEK基材中有較佳的分散效果，主要是因為添加改質劑硬脂酸減少了SiO<sub>2</sub>奈米顆粒發生團聚之機會，並且使SiO<sub>2</sub>更均勻分散在高分子PEEK基材中。
3. 由於表面改質過後之SiO<sub>2</sub>奈米顆粒在高分子PEEK中有較佳的分散效果，因此造成了高分子PEEK結晶成長(crystal growth)時的區域相對於添加未改質SiO<sub>2</sub>奈米顆粒來的小且緊密。換句話說，在添加有經過表面改質的SiO<sub>2</sub>奈米顆粒之複合材料中，高分子PEEK非結晶區域或材料中之自由體積(free volume)會較鬆散或者較大，因此這也導致添加有經過表面改質的SiO<sub>2</sub>奈米顆粒之複合材料具有較高之熱膨脹係數。
4. 在結晶度方面，不管強化材SiO<sub>2</sub>有無經過表面改質，皆可以發現材料之結晶度會隨著SiO<sub>2</sub>奈米顆粒添加量的增加而下降；在熔融溫度(T<sub>m</sub>)及結晶溫度(T<sub>c</sub>)方面，發現添加SiO<sub>2</sub>奈米顆粒對材料之T<sub>m</sub>及 T<sub>c</sub>並無明顯之影響。
5. 在DMA分析方面，高分子PEEK基材中添加了不同比例之SiO<sub>2</sub>奈米顆粒經熱壓成型後，複合材料之儲存模數(storage modulus; E')皆有上升趨勢，且以添加改質過後的

SiO<sub>2</sub>奈米顆粒之儲存模數提升效果又好一些。

6. 在機械性質方面，例如H<sub>v</sub>硬度、楊氏係數(Young's modulus)、極限抗拉強度(ultimate tensile strength)及儲存模數(storage modulus; E')，皆有因為添加了SiO<sub>2</sub>奈米顆粒所造成的補強效果，其中又以添加改質過後的SiO<sub>2</sub>奈米顆粒有較佳的補強效果。這個結果也證實了本研究中所添加的改質劑硬脂酸確實有幫助SiO<sub>2</sub>在聚合物PEEK中之分散。

## 七、参考文献

- [1] M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka, K. Ishikawa, *Journal of Macromolecular Science: Physics*, B22 (1983), pp. 601-618.
- [2] P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33 (1995), pp. 1047-1057.
- [3] H. Ishida, S. Campbell, J. Blackwell, *Chemistry of Materials*, 12 (2000), pp. 1260-1267.
- [4] S. D. Burnside, E. P. Giannelis, *Chemistry of Materials*, 7 (1995), pp. 1597-1600.
- [5] S. Houshyar, R. A. Shanks, A. Hodzic, *Journal of Applied Polymer Science*, 96 (2005), pp. 2260–2272.
- [6] A. Gu, F. C. Chang, *Journal of Applied Polymer Science*, 79 (2001), pp.289-294.
- [7] T. Agag, T. Koga, T. Takeichi, *Polymer*, 42 (2001), pp. 3399-3408.
- [8] B. Zhou, X. Ji, Y. Sheng, L. Wang, Z. Jiang, *European Polymer Journal*, 40 (2004), pp. 2357-2363.
- [9] C. M. Chan, J. Wu, J. X. Li, Y. K. Cheung, *Polymer*, 43 (2002), pp. 2981-2992.
- [10] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, J. Varlet, *Polymer*, 42 (2001), pp. 8759-8768.
- [11] F. Bondioli, V. Cannillo, E. Fabbri, M. Messori, *Journal of Applied Polymer Science*, 97 (2005), pp. 2382-2386.
- [12] A. Tregub, H. M. Harel, *Composites Science and Technology*, 48 (1993), pp. 185-190.
- [13] S. M. Bishop, *Composite Structure*, 3 (1985), pp. 295-318.
- [14] K. Kocsis, K. Friedrich, *Polymer*, 27 (1986), pp. 1753-1760.
- [15] S. H. Ahu, S. H. Kim, S. G. Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, 94 (2004), pp. 812-818.
- [16] W. H. Bonner, U.S. Patent 3,065,205 (1962).
- [17] J. B. Rose, P. A. Staniland, U.S. Patent 4,320,224 (1982).

- [18] S. J. Bai, M. Dotrong, E. J. Soloski, R. C. Evers, *Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics*, 29 (1991), pp. 119-128.
- [19] P. C. Dawson, D. J. Blundell, *Polymer*, 21 (1980), pp. 577-578.
- [20] M. T. Bishop, F. E. Karasz, P. S. Russo, and K. H. Langley, *Macromolecules*, 18 (1985) pp. 86-93.
- [21] Cong Wang, J. Ma, Wen Cheng, *Surface and Coatings Technology*, 173 (2003), pp. 271-275.
- [22] D. Hull, T. W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, 2nd Edition, Cambridge, (1996), pp. 1-6.
- [23] 吳仁傑，*工業材料*，125 期，(1997)，pp. 115-123.
- [24] 徐國財、張立德，*奈米複合材料*，五南圖書出版股份有限公司，(2004)，pp. 2-16.
- [25] 馬振基，*高分子複合材料*，國立編譯館，(1995)，pp. 3-15.
- [26] 邱政文，*塑膠資訊*，2 期，pp. 47-48.
- [27] 張立德、張勁燕，*奈米材料*，五南圖書出版股份有限公司，(2002)，pp. 63-73.
- [28] T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, *Applied Surface Science*, 172 (2001), pp. 18-32.
- [29] J. Lin, J. A. Siddiqui, R. M. Ottenbrite, *Polymers for Advanced Technologies*, 12 (2001), pp. 285-292.
- [30] Q. Liu, J. Ding, D. E. Chambers, S. Debnath, S. L. Wunder, G. R. Baran, *Journal of Biomedical Material Research Part A*, 57 (2001), pp. 384-393.
- [31] J. H. Ohaver, J. H. Harwell, L. R. Evans, W. H. Waddell, *Journal of Applied Polymer Science*, 59 (1996), pp. 1427-1432.
- [32] M. Fuji, T. Takei, T. Watanabe, M. Chikazawa, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 154 (1999), pp. 13-24.
- [33] M. W. Lee, X. Hu, L. Li, K. C. Tam, *Composites Science and Technology*, 63 (2003), pp. 339-346.
- [34] C. M. Liauw, G. C. Lees, S. J. Hurst, R. N. Rotheron, S. Ali, *Composites Part A*, 29A

- (1998), pp. 1313-1321.
- [35] J. E. Mark, Y. C. Lee, P.A. Bianconi, Hybrid Organic-Inorganic Composites, Chapter 6.
- [36] 李世陽，化工資訊月刊，5 (2001) pp. 15-19.
- [37] S. H. Kim, S. H. Ahn, T. Hirai, Polymer, 44 (2003), pp. 5625-5634.
- [38] R. K. Goyal, Y. S. Negi, A. N. Tiwari, European polymer journal, 41 (2005), pp. 2034-2044.
- [39] J. Sandlera, P. Werner, M. S. P. Shaffera, V. Demchuk, V. Altstadt, A. H. Windlea, Composites Part A, 33 (2002), pp. 1033-1039.
- [40] Standard Test Methods for Tension Testing on Metallic Materials (metric) ASTM E8M-89.
- [41] J. N. Hay, J. I. Langford, J. R. Lloyd, Polymer, 30 (1989), pp. 489-493.
- [42] H. X. Nguyen, H. Ishida, Polymer Composites, 8 (1987), pp. 57-73.
- [43] A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, Y. Imai, Journal of Materials Chemistry, 2 (1992), pp. 679-689.
- [44] M. C. Kuo, C. M. Tsai, J. C. Huang, M. Chen, Material Chemistry and Physics, 90 (2005), pp. 185-195.
- [45] W. D. Callister, Jr, Materials Science and Engineering: An Introduction, 6th Edition, Wiley, NY, USA, (2003), pp 527-568.

表 2.1 高分子 PEEK 之基本性質[18~19]

Thermoplastic	PEEK
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.30
Melting temperature T <sub>m</sub> (°C)	335
Glass transition temperature T <sub>g</sub> [ DSC ] (°C)	144
Degradation temperature [ TGA ] (°C)	500
Processing temperature (°C)	380
Tensile modulus (GPa)	3.8
Tensile strength (MPa)	103
Crystallinity [ XRD ] (%)	33

表 2.2 一般常見的熱塑性、熱固性高分子材料之機械性質[18]

Polymer	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Modulus (GPa)	Strength (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
mPEK	1.29-1.32	4.1-4.2	56-77	1-2
PEEK	1.3	3.8	103	11
PEKK	1.3	4.5	102	4
Nylon 6,6	1.13-1.15	1.2	77	300
LDPE	0.91-0.93	0.10-0.26	4-16	90-800
HDPE	0.94-0.97	0.42-1.24	21-38	20-1000
Polyester	1.37-1.38	---	72	100-300
Polycarbonate	1.2	2.1-2.4	55-66	100-130
Polystyrene	1.04-1.09	2.8-4.1	34-82	1-3
PMMA	1.17-1.20	2.4-3.1	55-76	2-7
ABS resin	1.01-1.04	1.4-2.4	24-42	5-60
Epoxy/mPDA	1.20-1.22	3.0-4.4	66-91	1-6

表 2.3 高分子 PEEK 之溶解度[20]

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

表 2.4 Nylon 6/蒙脫土複合材料性質與一般 Nylon 6 性質之比較[35]

試 樣	黏土種類	抗拉強度 (120°C) (MPa)	抗拉彈性率 (120°C) (GPa)
NCH-5	montmorillonite	32.3	0.61
NCHM-5	合成雲母	30.2	0.52
NCHP-5	saponite	29.0	0.29
NCHH-5	hectorite	26.4	0.29
Nylon 6		26.6	0.19

表 4.1 添加不同含量之 SiO<sub>2</sub>(經表面改質)其繞射峰偏移量比較表

Sample	2 $\theta$ (°)				Inter-planer spacing $d_{hkl}$ (nm)			
	2 $\theta_{110}$	2 $\theta_{111}$	2 $\theta_{200}$	2 $\theta_{211}$	$d_{110}$	$d_{111}$	$d_{200}$	$d_{211}$
Pure PEEK	18.7	20.6	22.7	28.7	0.474	0.431	0.391	0.311
2.5 wt% SiO <sub>2</sub>	18.8	20.8	22.8	28.9	0.472	0.427	0.390	0.308
5 wt% SiO <sub>2</sub>	18.9	20.9	22.9	28.9	0.469	0.425	0.388	0.308
7.5 wt% SiO <sub>2</sub>	19.0	21.1	23.0	29.0	0.467	0.421	0.386	0.307
10 wt% SiO <sub>2</sub>	19.1	21.1	23.1	29.1	0.464	0.421	0.385	0.306

表 4.2 PEEK/SiO<sub>2</sub> 複合材料之 DSC 分析數據表(SiO<sub>2</sub> 經表面改質)

Sample	Cooling rate (°Cs <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>ci</sub> (°C)	T <sub>cp</sub> (°C)	T <sub>cf</sub> (°C)	H <sub>c</sub> (Jg <sup>-1</sup> )	X <sub>c</sub> (%)
Pure PEEK	10	342.9	296.8	289.5	277.9	45.81	35.2
2.5 wt% SiO <sub>2</sub>	10	342.7	296.3	289.3	280.5	39.63	31.2
5 wt% SiO <sub>2</sub>	10	345.0	299.9	291.2	281.4	39.69	32.1
7.5 wt% SiO <sub>2</sub>	10	345.4	296.2	288.0	278.3	39.39	32.7
10 wt% SiO <sub>2</sub>	10	344.5	298.3	287.6	278.6	35.75	30.5

表 4.3 PEEK/SiO<sub>2</sub> 複合材料之 DSC 分析數據表(SiO<sub>2</sub> 未經表面改質)

Sample	Cooling rate (°Cs <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>ci</sub> (°C)	T <sub>cp</sub> (°C)	T <sub>cf</sub> (°C)	H <sub>c</sub> (Jg <sup>-1</sup> )	X <sub>c</sub> (%)
Pure PEEK	10	342.9	296.8	289.5	277.9	45.81	35.2
2.5 wt% SiO <sub>2</sub>	10	343.1	296.4	288.9	280.0	39.26	30.9
5 wt% SiO <sub>2</sub>	10	343.1	298.9	289.9	281.0	37.24	30.1
7.5 wt% SiO <sub>2</sub>	10	344.8	296.6	286.5	278.4	37.15	30.8
10 wt% SiO <sub>2</sub>	10	344.2	296.2	286.4	278.5	35.13	30.0

表 4.4 純高分子 PEEK 和添加表面改質 SiO<sub>2</sub> 之 TGA 熱裂解溫度整理表

Sample	Degradation temperature (°C)	
	T <sub>d 10</sub>	T <sub>d 30</sub>
Pure PEEK	580	615
2.5 wt% SiO <sub>2</sub>	580	613
5 wt% SiO <sub>2</sub>	583	620
7.5 wt% SiO <sub>2</sub>	597	632
10 wt% SiO <sub>2</sub>	600	636

\* T<sub>d 10</sub> 及 T<sub>d 30</sub>(熱裂解溫度)分別為樣品之 10 % 及 30 % 重量損失為標準

表 4.5 純高分子 PEEK 和添加未改質 SiO<sub>2</sub> 之 TGA 熱裂解溫度整理表

Sample	Degradation temperature (°C)	
	T <sub>d10</sub>	T <sub>d30</sub>
Pure PEEK	580	615
2.5 wt% SiO <sub>2</sub>	591	630
5 wt% SiO <sub>2</sub>	594	628
7.5 wt% SiO <sub>2</sub>	599	633
10 wt% SiO <sub>2</sub>	599	635

\* T<sub>d10</sub> 及 T<sub>d30</sub>(熱裂解溫度)分別為樣品之 10 %及 30 %重量損失為標準

表 4.6 添加不同含量之 SiO<sub>2</sub> 其熱膨脹係數(CTE)及玻璃轉移溫度比較表  
(SiO<sub>2</sub> 經表面改質)

Sample	CTE <sup>a</sup>		T <sub>g</sub> <sup>b</sup>	
	$\alpha_i$ ( $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ )	$\alpha_f$ ( $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ )	TMA ( $^\circ\text{C}$ )	DMA <sup>c</sup> ( $^\circ\text{C}$ )
Pure PEEK	44.35	1579.97	132	150
2.5 wt% SiO <sub>2</sub>	24.64	1378.53	133	150
5 wt% SiO <sub>2</sub>	40.88	1193.61	133	150
7.5 wt% SiO <sub>2</sub>	46.37	677.79	132	150
10 wt% SiO <sub>2</sub>	44.94	309.32	133	150

<sup>a</sup> 未達到 T<sub>g</sub> 時的熱膨脹係數( $\alpha_i$ )以及達到 T<sub>g</sub> 時的熱膨脹係數( $\alpha_f$ )

<sup>b</sup> 分別由 TMA 及 DMA 所測得之玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)

<sup>c</sup> 以 tan  $\delta$  之 peak 溫度當作玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)

表 4.7 添加不同含量之 SiO<sub>2</sub> 其熱膨脹係數(CTE)及玻璃轉移溫度比較表  
(SiO<sub>2</sub> 未經表面改質)

Sample	CTE <sup>a</sup>		T <sub>g</sub> <sup>b</sup>	
	$\alpha_i$ ( $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ )	$\alpha_f$ ( $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ )	TMA ( $^\circ\text{C}$ )	DMA <sup>c</sup> ( $^\circ\text{C}$ )
Pure PEEK	44.35	1579.97	132	150
2.5 wt% SiO <sub>2</sub>	24.41	1207.17	132	150
5 wt% SiO <sub>2</sub>	31.27	1042.91	132	150
7.5 wt% SiO <sub>2</sub>	43.45	585.29	133	150
10 wt% SiO <sub>2</sub>	41.88	210.16	134	150

<sup>a</sup> 未達到 T<sub>g</sub> 時的熱膨脹係數( $\alpha_i$ )以及達到 T<sub>g</sub> 時的熱膨脹係數( $\alpha_f$ )

<sup>b</sup> 分別由 TMA 及 DMA 所測得之玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)

<sup>c</sup> 以 tan  $\delta$  之 peak 溫度當作玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)

表 4.8 添加不同含量之 SiO<sub>2</sub> 其平均 H<sub>v</sub> 硬度值比較表

	Pure PEEK	2.5 wt%	5 wt%	7.5 wt%	10 wt%
Modified silica	23.4	25.4 (8%)	26.1 (11%)	27.8 (19%)	29.1 (24%)
Unmodified silica	23.4	24.8 (6%)	25.6 (9%)	27.4 (17%)	28.4 (21%)

\*括弧內數值為硬度增加率

表 4.9 添加不同含量之 SiO<sub>2</sub> 其機械性質比較表

		0 wt%	2.5 wt%	5 wt%	7.5 wt%	10 wt%
E (GPa)	Modified silica	4.0	4.3	4.4	4.6	4.7
	Unmodified silica	4.0	4.1	4.2	4.4	4.5
UTS (MPa)	Modified silica	101	104	108	92	94
	Unmodified silica	101	106	107	96	95
Elongation (%)	Modified silica	17	9	8	5	5
	Unmodified silica	17	6	6	5	5

表 4.10 添加不同含量之 SiO<sub>2</sub>(經表面改質)在不同溫度下對材料儲存模數(E')比較表

Sample	不同溫度下之儲存模數(E') (GPa)						T <sub>g</sub> <sup>*</sup> (°C)
	30 °C	50 °C	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	
Pure PEEK	2.66	2.59	2.49	1.26	0.50	0.31	150
SiO <sub>2</sub> 2.5 wt%	3.26	3.19	3.08	1.34	0.49	0.28	150
SiO <sub>2</sub> 5 wt%	3.48	3.41	3.33	1.70	0.66	0.43	150
SiO <sub>2</sub> 7.5 wt%	3.50	3.42	3.31	1.57	0.57	0.34	150
SiO <sub>2</sub> 10 wt%	3.72	3.64	3.49	1.77	0.63	0.40	150

\*以 tan δ之 peak 溫度當作玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)

表 4.11 添加不同含量之 SiO<sub>2</sub>(未經表面改質)在不同溫度下對材料儲存模數(E')比較表

Sample	不同溫度下之儲存模數(E') (GPa)						T <sub>g</sub> <sup>*</sup> (°C)
	30 °C	50 °C	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	
Pure PEEK	2.66	2.59	2.49	1.26	0.50	0.31	150
SiO <sub>2</sub> 2.5 wt%	3.19	3.10	2.95	1.59	0.56	0.33	150
SiO <sub>2</sub> 5 wt%	3.43	3.35	3.21	1.65	0.59	0.37	150
SiO <sub>2</sub> 7.5 wt%	3.49	3.43	3.31	1.54	0.57	0.34	150
SiO <sub>2</sub> 10 wt%	3.62	3.54	3.41	1.35	0.54	0.33	150

\*以 tan δ之 peak 溫度當作玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)

表 5.1 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒添加量之重量分率與體積分率對照表

wt. %	2.5	5	7.5	10
vol. %	1.2	2.5	3.7	4.9

\*高分子 PEEK 與 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒密度分別為 1.30 g/cm<sup>3</sup> 及 2.65 g/cm<sup>3</sup>

表 5.2 不同 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒添加量其機械性質之實驗值與估計值比較表

Filler	Variable	0 wt.% 0 vol.%		2.5 wt.% 1.2 vol.%		5 wt.% 2.5 vol.%		7.5 wt.% 3.7 vol.%		10 wt.% 4.9 vol.%	
		Theo	Exp	Theo	Exp	Theo	Exp	Theo	Exp	Theo	Exp
Modified silica	H <sub>v</sub>	-	23.4	24.3	25.4	25.3	26.1	26.2	27.8	27.1	29.1
	E (GPa)	-	4.0	4.0	4.3	4.1	4.4	4.1	4.6	4.2	4.7
	UTS (MPa)	-	101	102	104	102	108	103	102	103	95
Unmodified silica	H <sub>v</sub>	-	23.4	24.3	24.8	25.3	25.6	26.2	27.4	27.1	28.4
	E (GPa)	-	4.0	4.0	4.1	4.1	4.2	4.1	4.4	4.2	4.5
	UTS (MPa)	-	101	102	106	102	107	103	94	103	94

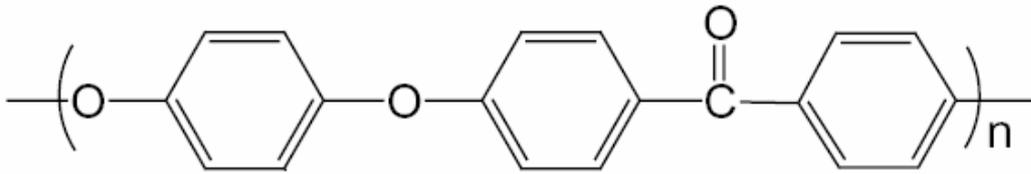


圖 2.1 高分子 PEEK 化學結構示意圖



圖 2.2 複合材料的主要成分與性質

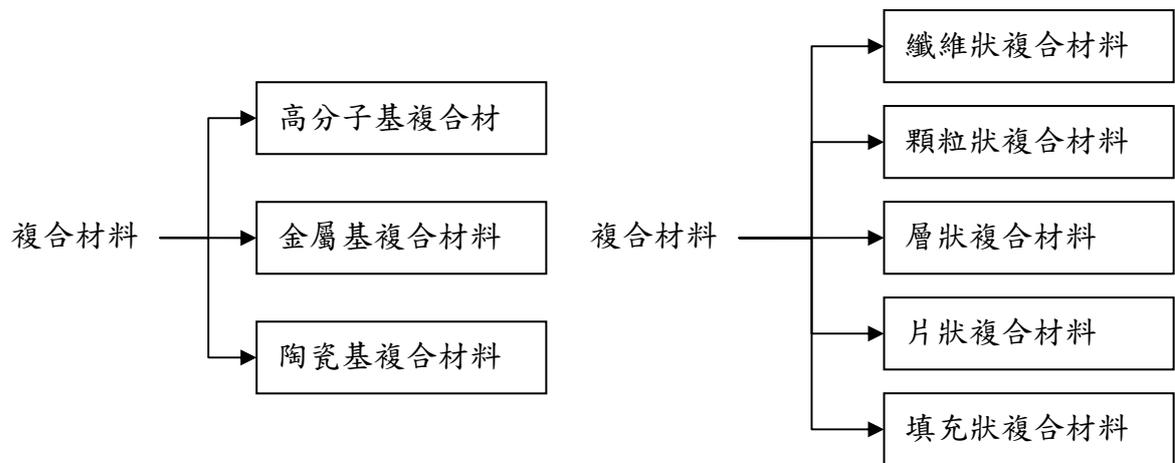


圖 2.3 複合材料依基材及強化材來區分

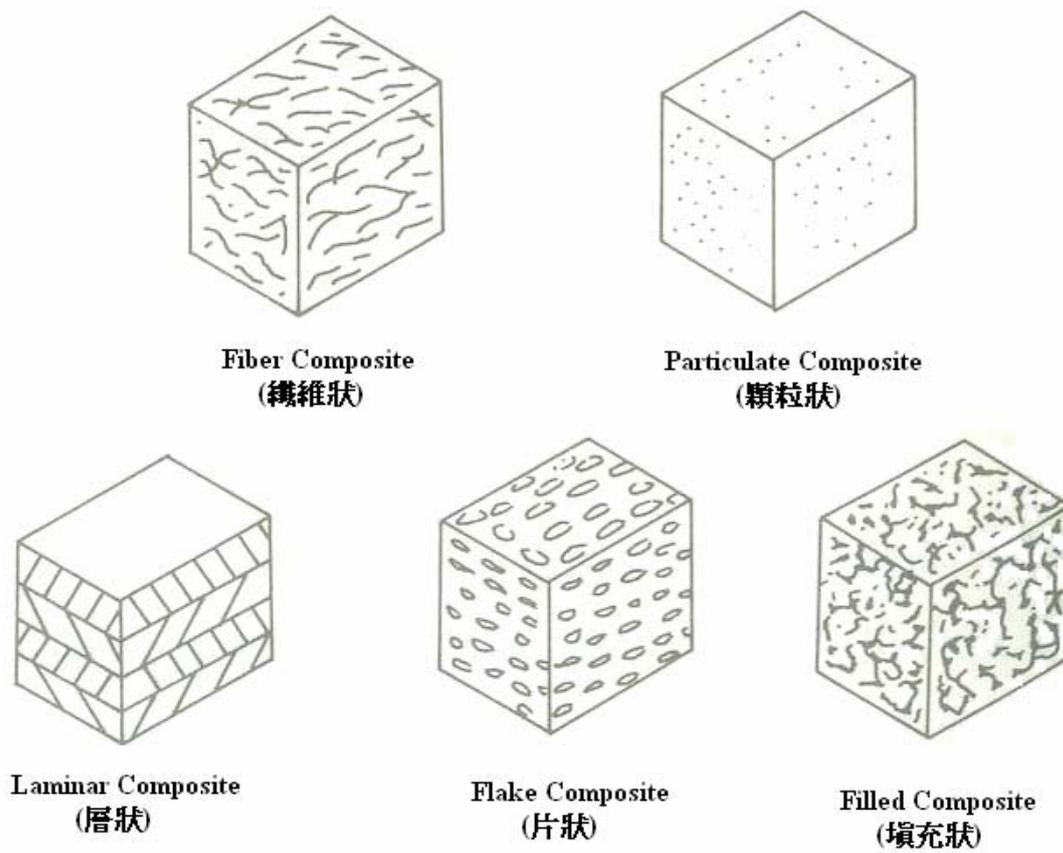


圖 2.4 複合材料的各種型態[25]

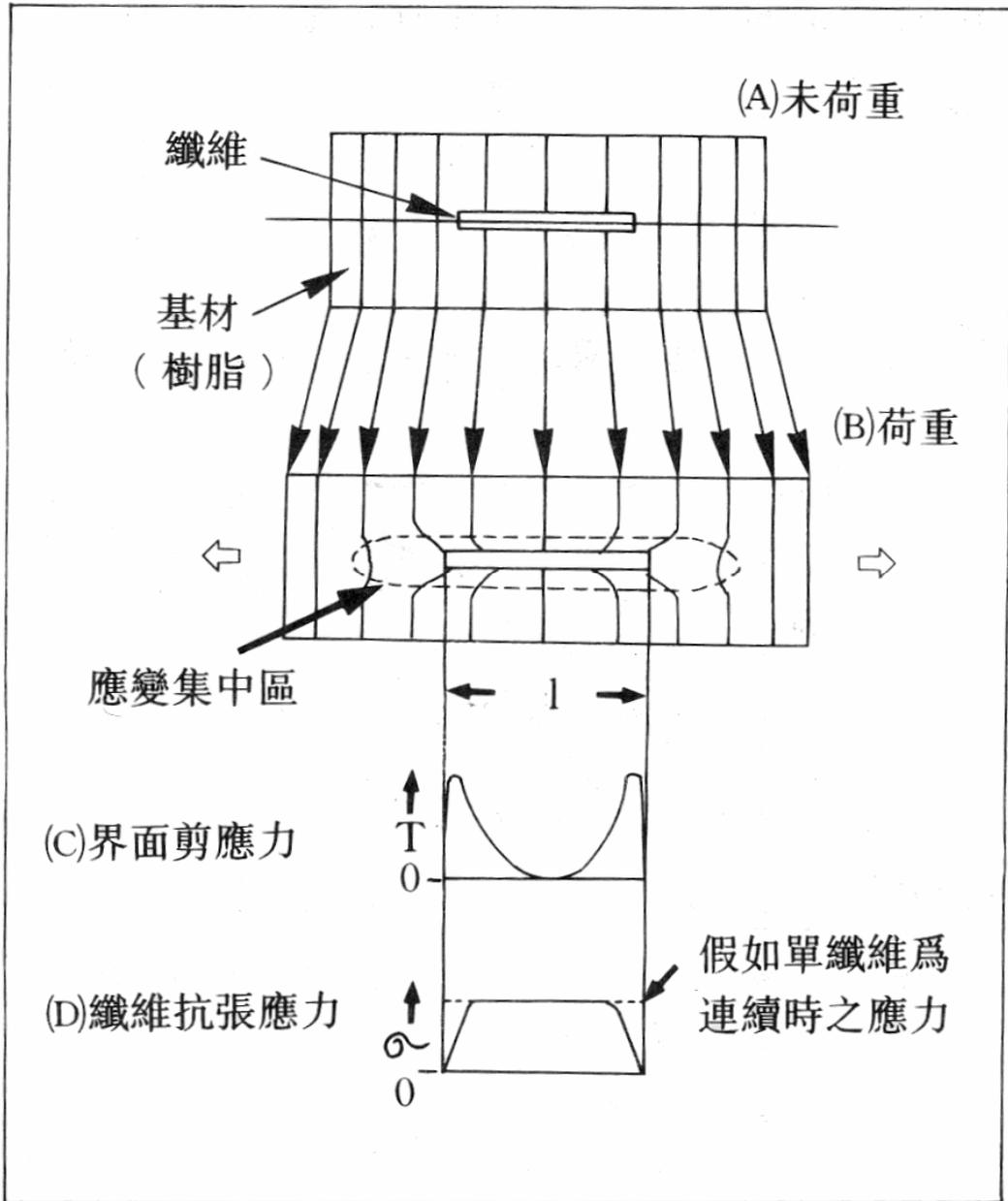


圖 2.5 複合材料受應力的圖形[25]

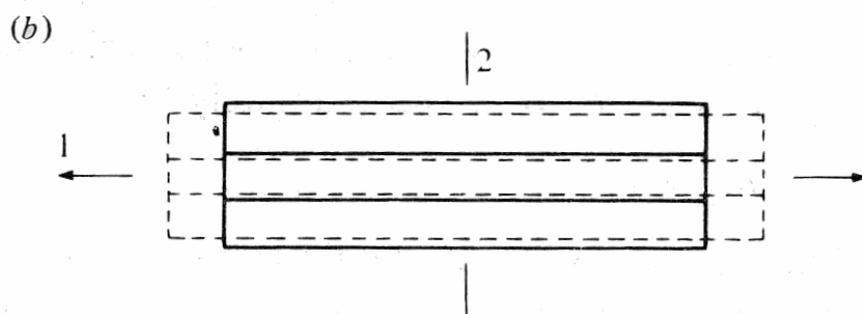
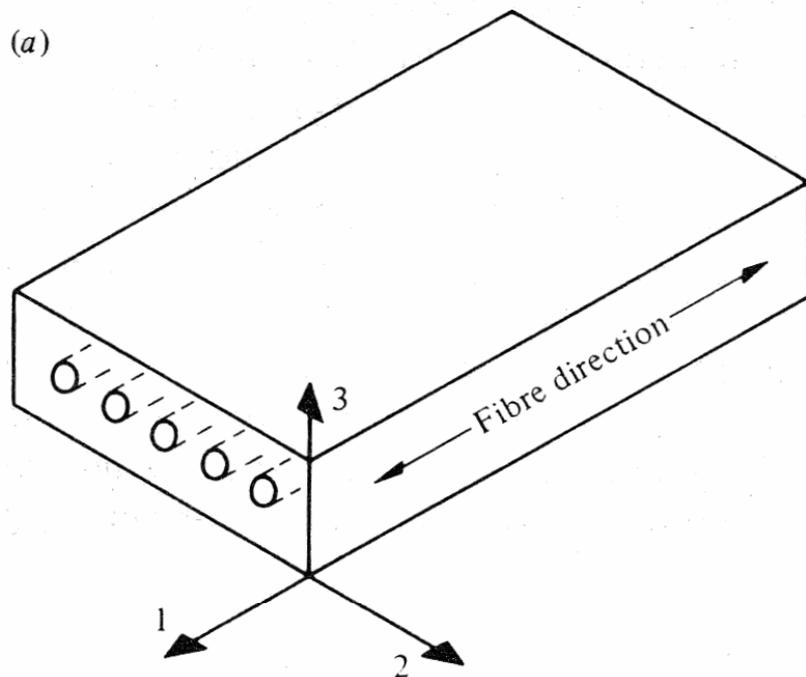


圖 2.6 (a)纖維與基材簡化後示意圖(b)應力施加於平行纖維排列方向[22]

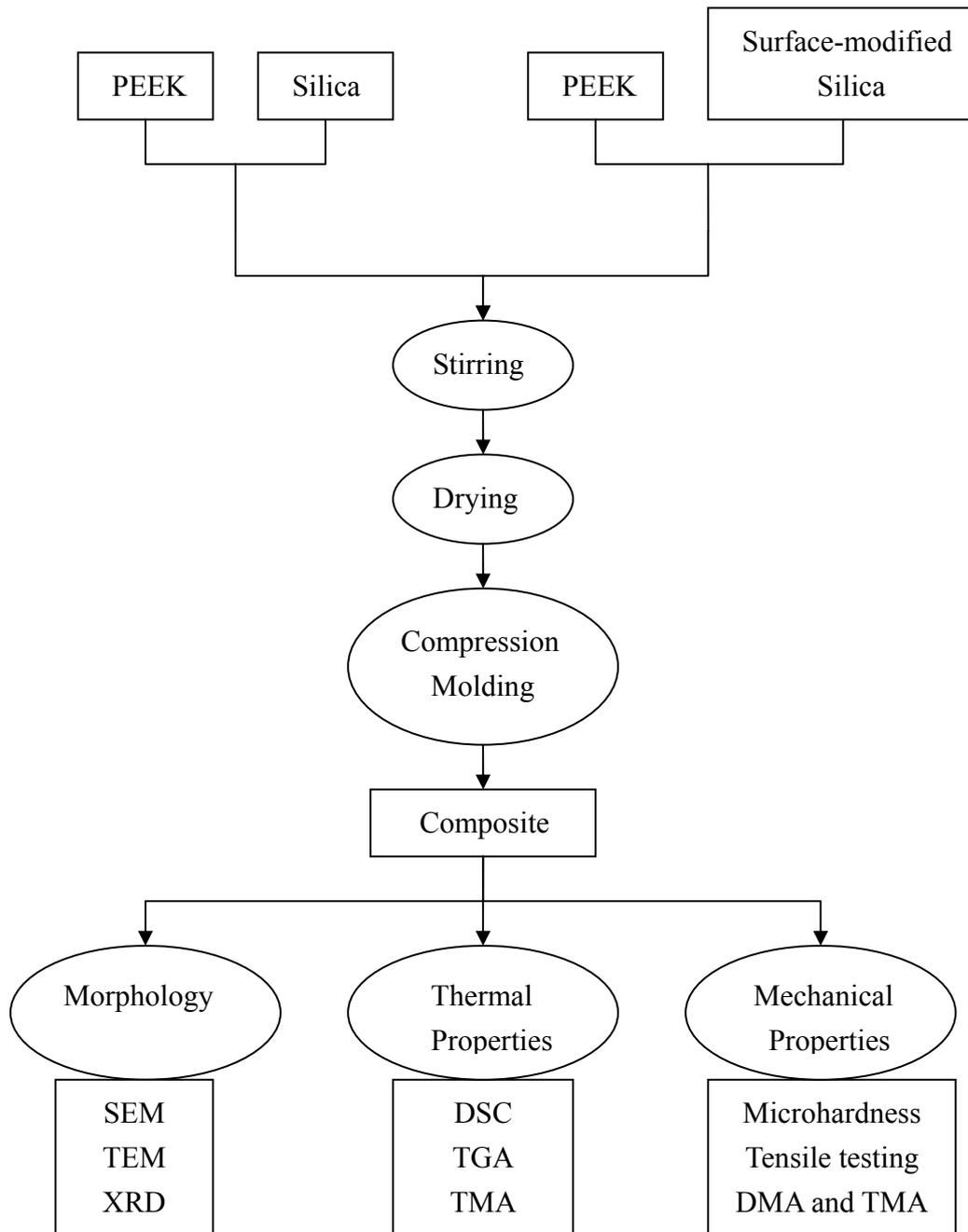


圖 3.1 實驗流程圖



圖 3.2 模具外觀的示意圖



圖 3.3 粉末置入模具的外觀圖

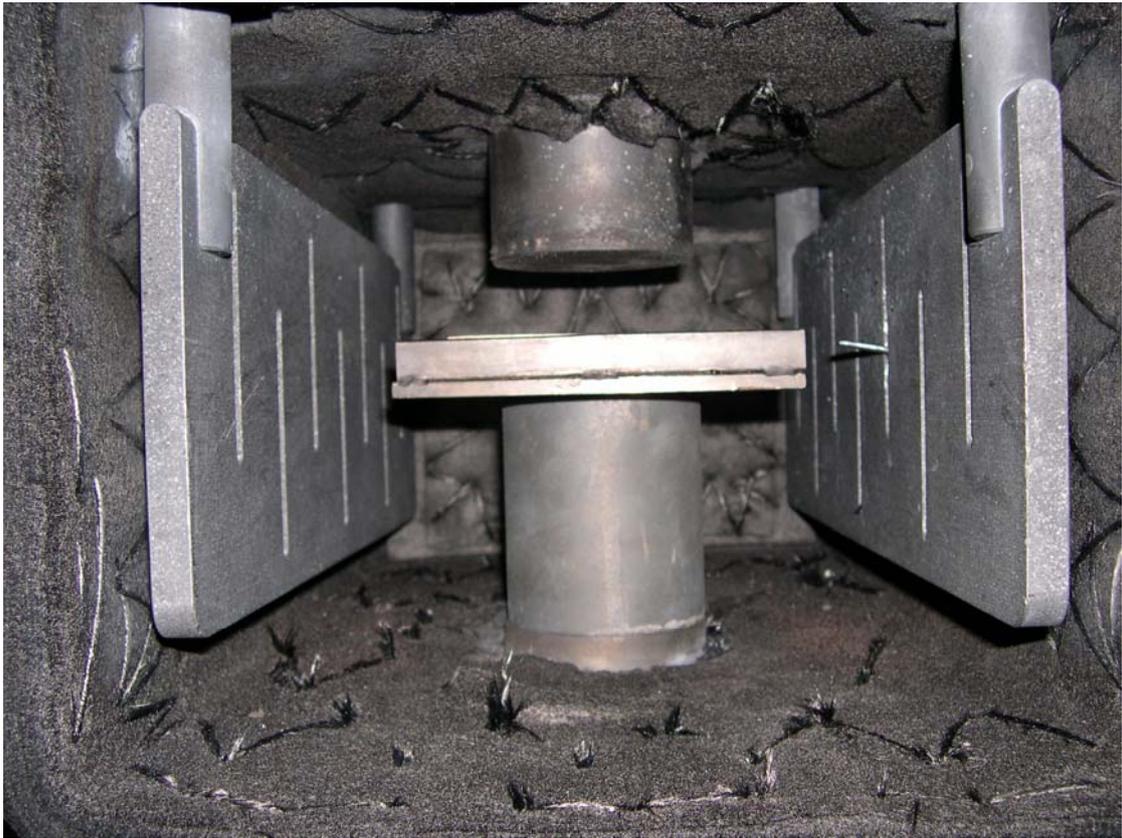


圖 3.4 真空熱壓機的內部構造

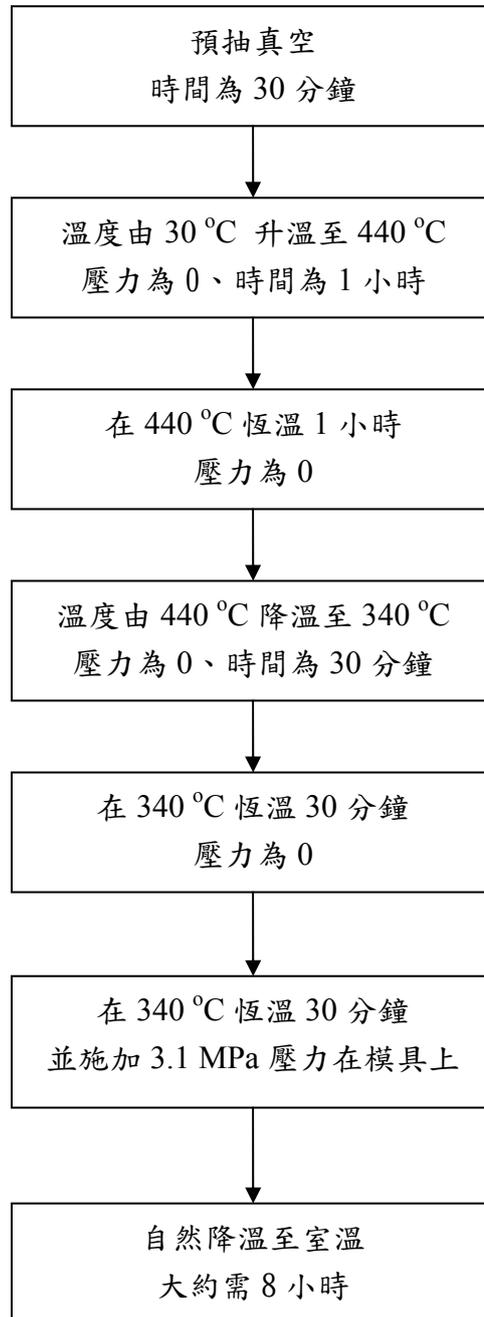


圖 3.5 試片形成步驟圖

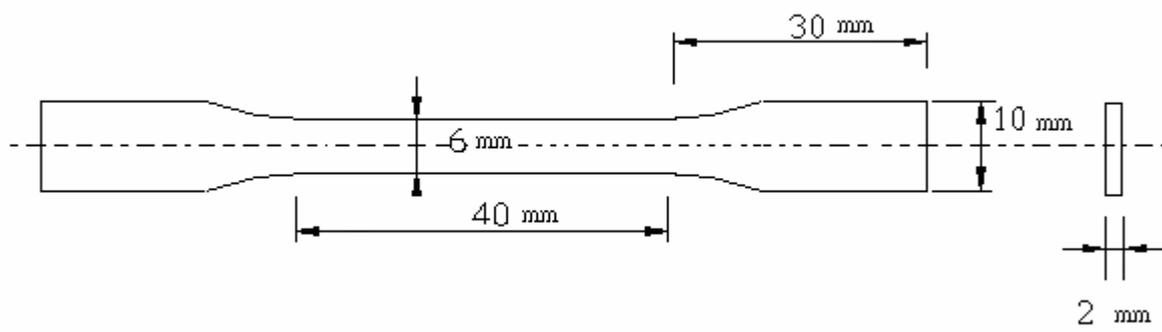


圖 3.6 拉伸試片示意圖



圖 4.1 高分子 PEEK 熱壓成型之板材上表面外觀圖

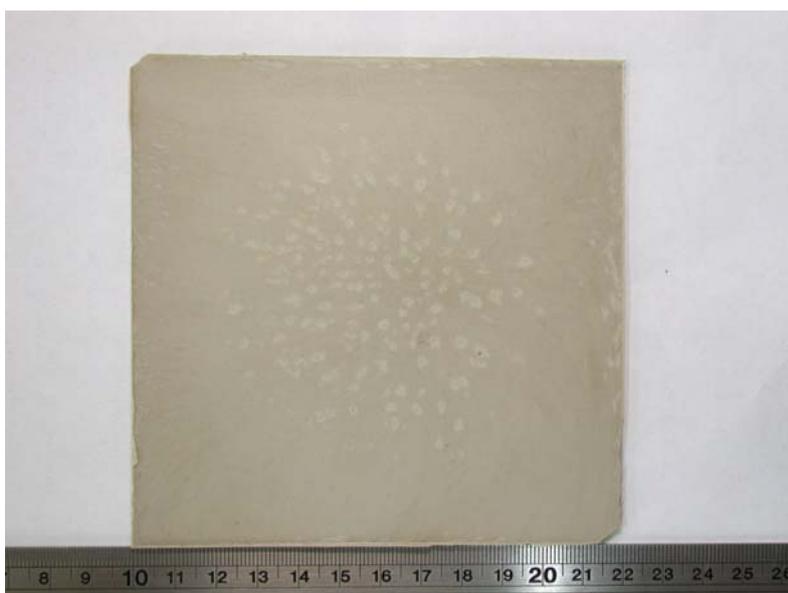


圖 4.2 高分子 PEEK 熱壓成型之板材下表面外觀圖



圖 4.3 熱壓成型時溫度過高下之高分子 PEEK 板材



圖 4.4 熱壓成型時壓力過大下之高分子 PEEK 板材



圖 4.5 熱壓成型時真空度有問題下之高分子 PEEK 板材



圖 4.6 在最佳條件下熱壓成型之高分子 PEEK 板材上表面外觀圖



圖 4.7 在最佳條件下熱壓成型之高分子 PEEK 板材下表面外觀圖

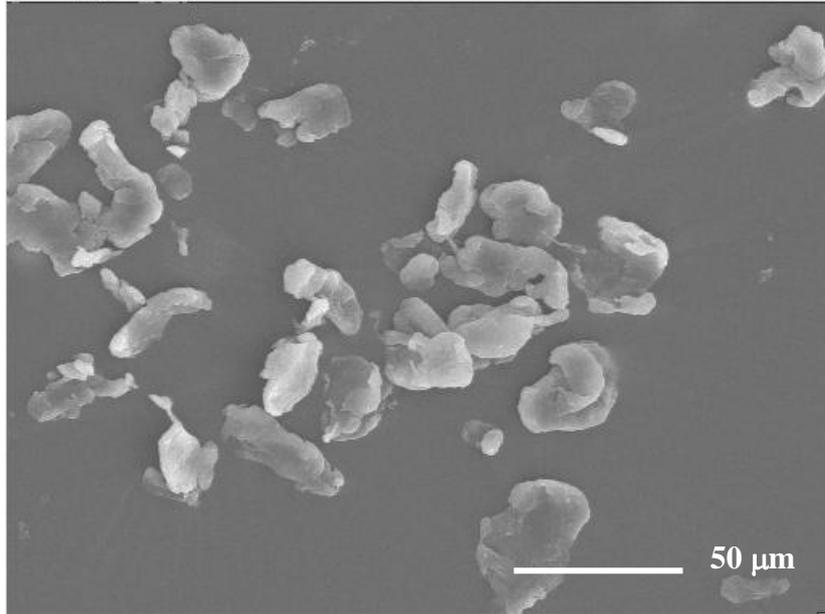


圖 4.8 高分子 PEEK 粉末之 SEM 影像圖

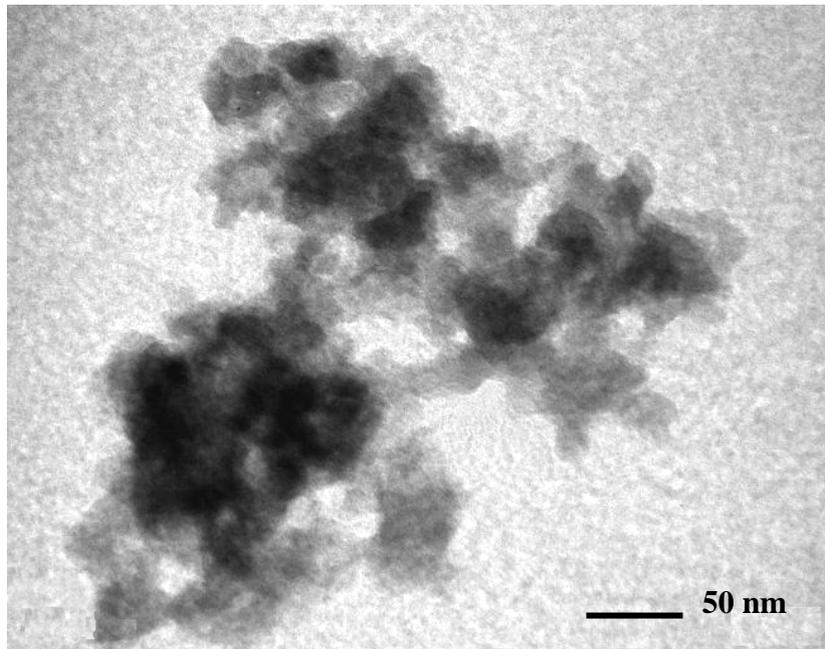


圖 4.9 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒之 TEM 影像圖

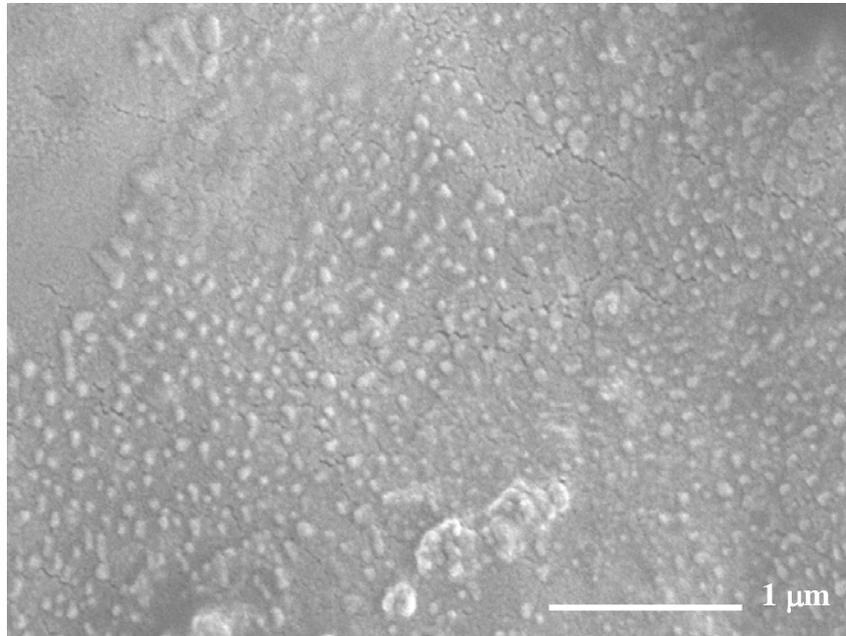


圖 4.10 添加表面改質 SiO<sub>2</sub> 在 PEEK 基材中分散情形之影像圖(2.5 wt% SiO<sub>2</sub> 添加量)

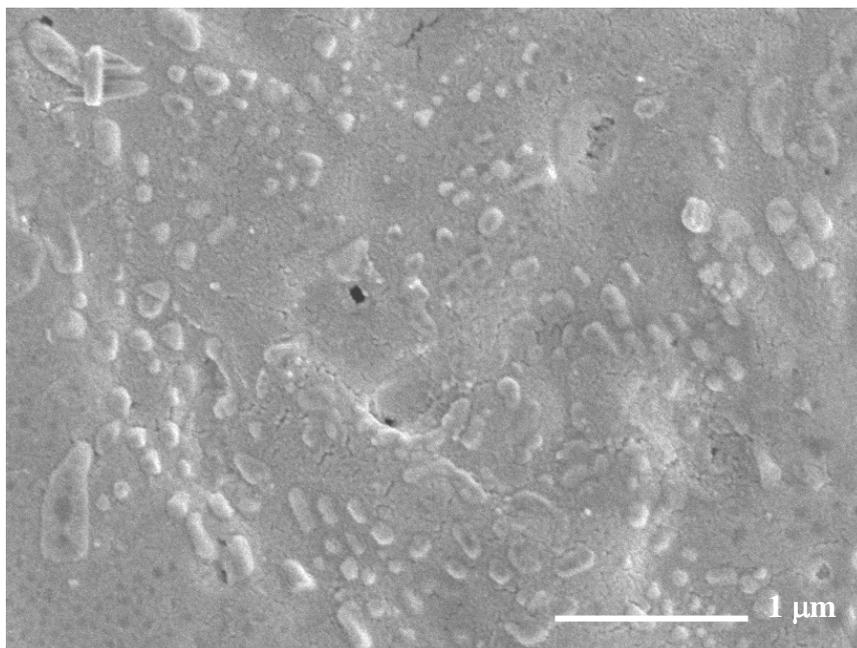


圖 4.11 添加未改質 SiO<sub>2</sub> 在 PEEK 基材中分散情形之影像圖(2.5 wt% SiO<sub>2</sub> 添加量)

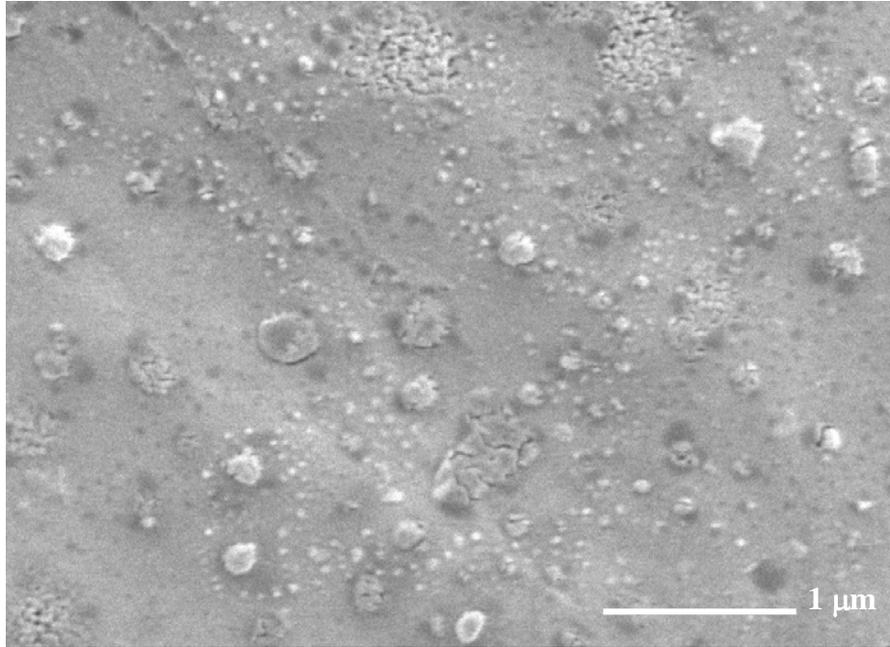


圖 4.12 添加表面改質 SiO<sub>2</sub> 在 PEEK 基材中分散情形之影像圖(5 wt% SiO<sub>2</sub> 添加量)

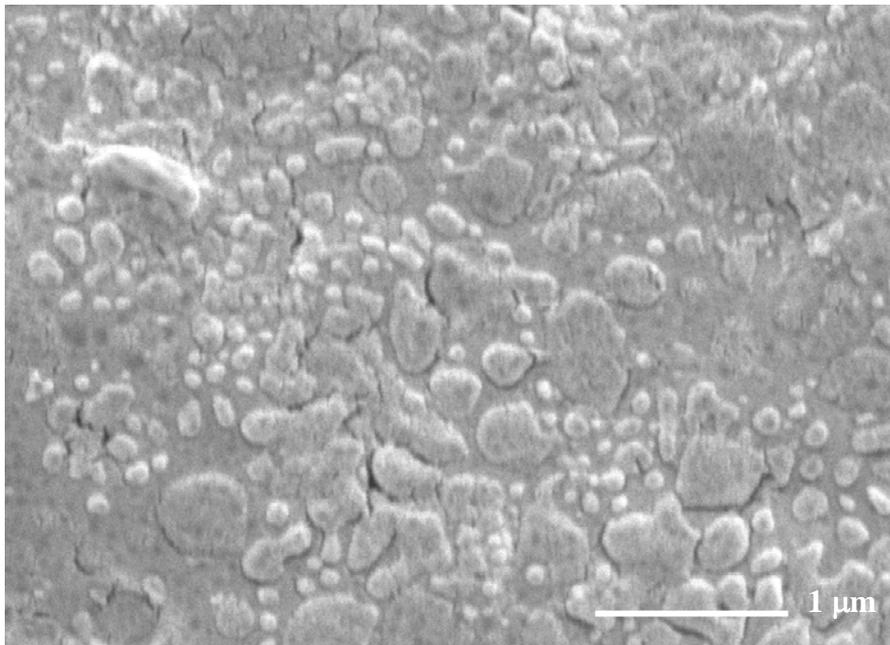


圖 4.13 添加未改質 SiO<sub>2</sub> 在 PEEK 基材中分散情形之影像圖(5 wt% SiO<sub>2</sub> 添加量)

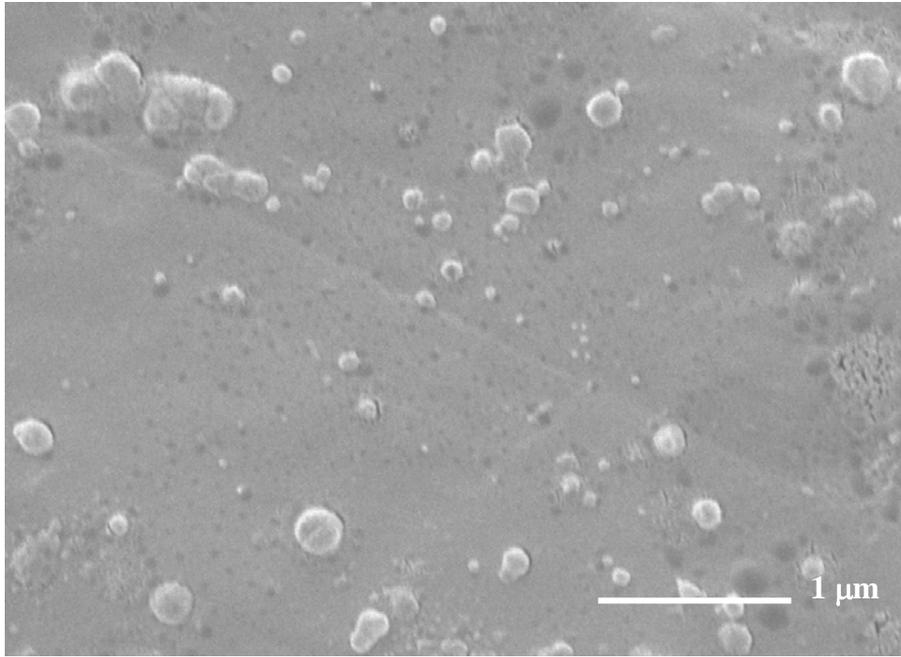


圖 4.14 添加表面改質 SiO<sub>2</sub> 在 PEEK 基材中分散情形之影像圖(7.5 wt% SiO<sub>2</sub> 添加量)

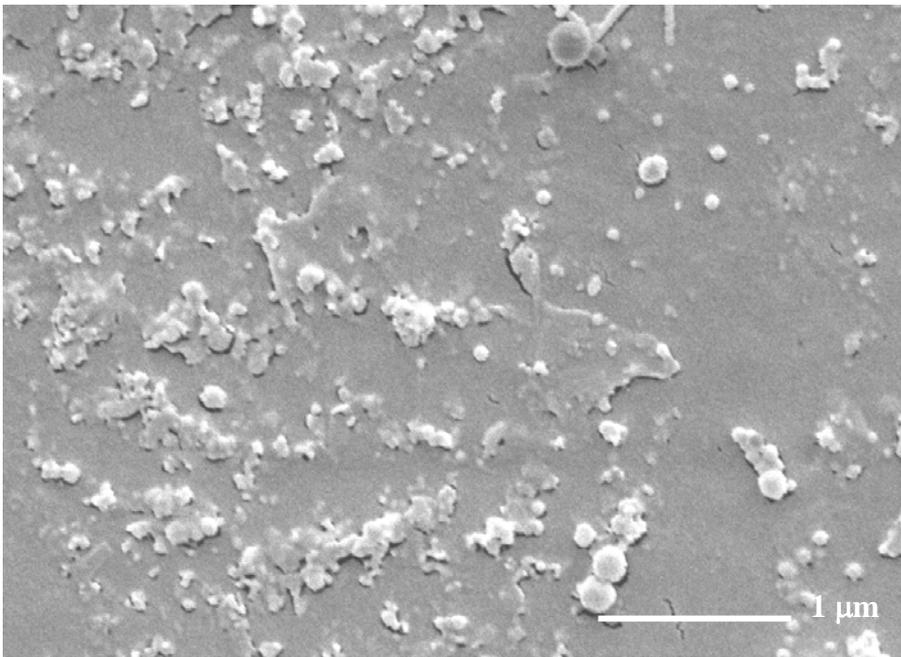


圖 4.15 添加未改質 SiO<sub>2</sub> 在 PEEK 基材中分散情形之影像圖(7.5 wt% SiO<sub>2</sub> 添加量)

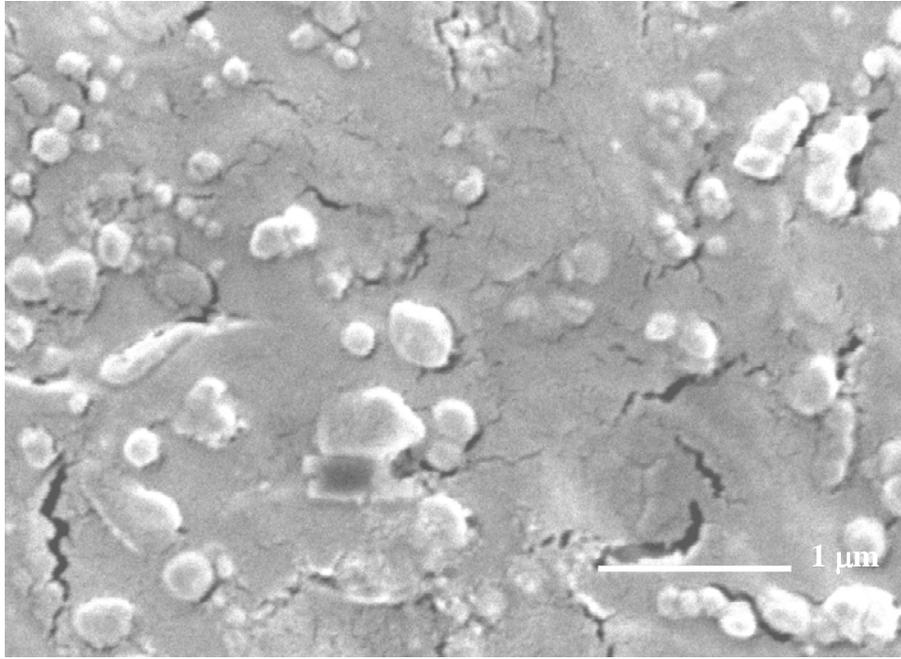


圖 4.16 添加表面改質  $\text{SiO}_2$  在 PEEK 基材中分散情形之影像圖(10 wt%  $\text{SiO}_2$  添加量)

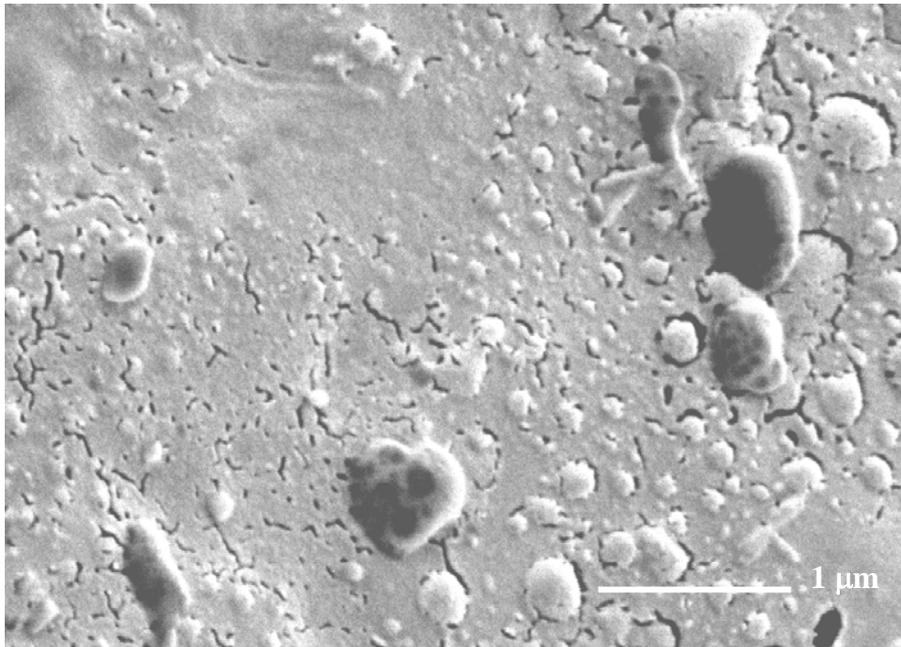


圖 4.17 添加未改質  $\text{SiO}_2$  在 PEEK 基材中分散情形之影像圖(10 wt%  $\text{SiO}_2$  添加量)

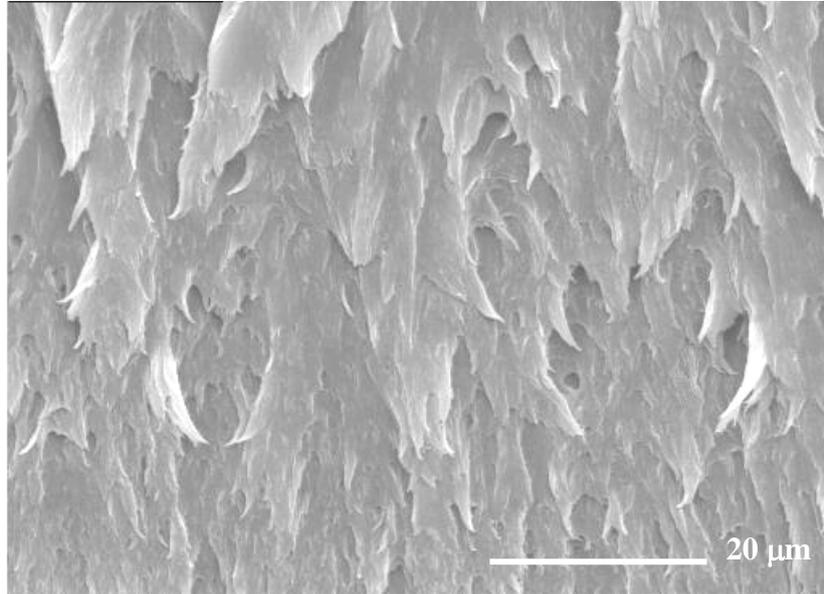


圖 4.18 高分子 PEEK 拉伸破斷裂面之 SEM 影像圖

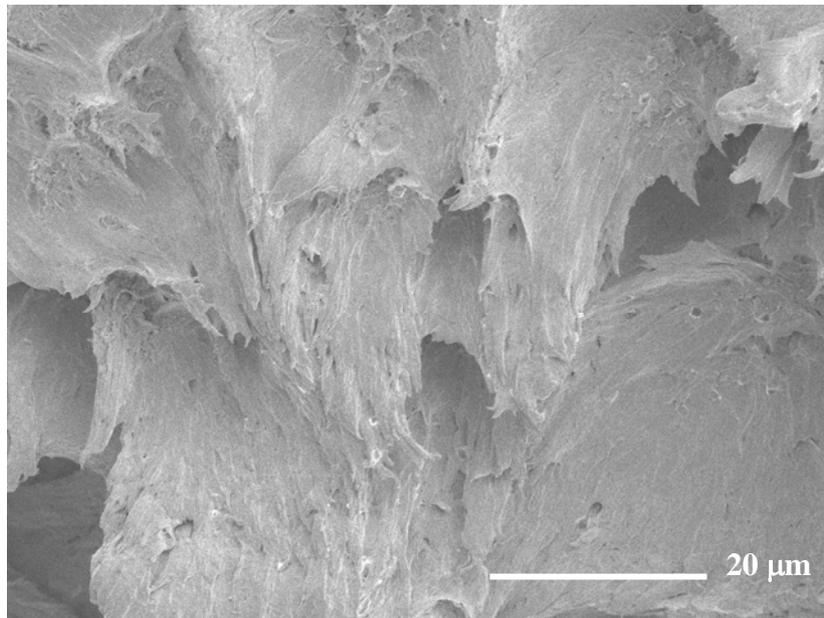


圖 4.19 PEEK/SiO<sub>2</sub> 複合材料拉伸破斷裂面之 SEM 影像圖(添加 2.5 wt% 改質過 SiO<sub>2</sub>)

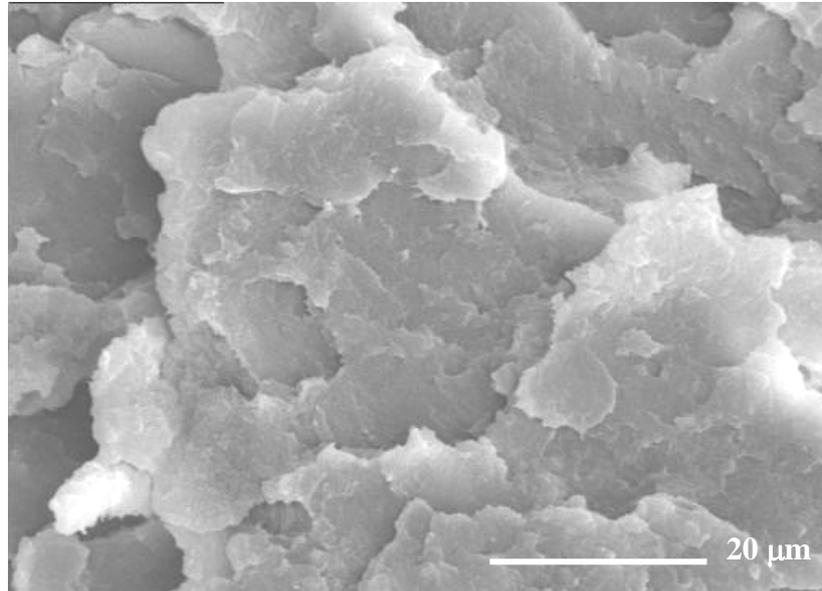


圖 4.20 PEEK/SiO<sub>2</sub> 複合材料拉伸破斷裂面之 SEM 影像圖(添加 5 wt% 改質過 SiO<sub>2</sub>)

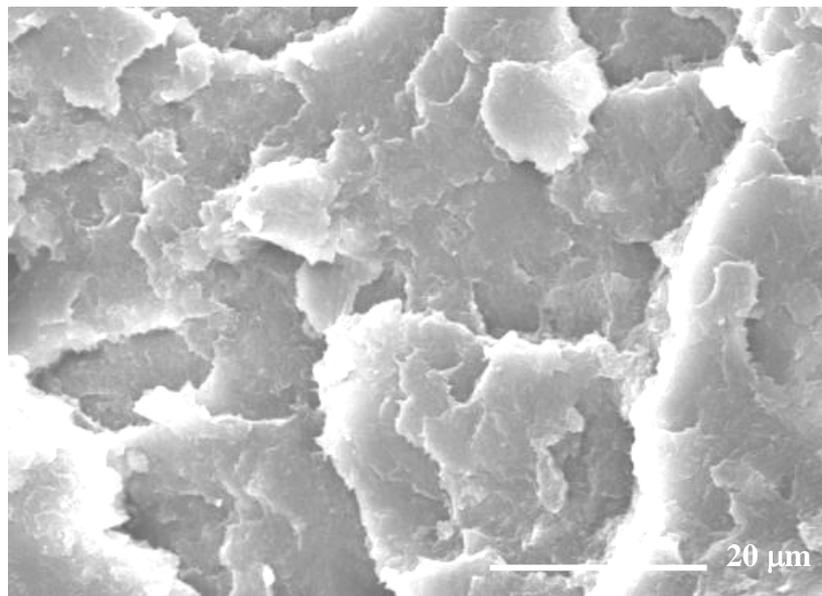


圖 4.21 PEEK/SiO<sub>2</sub> 複合材料拉伸破斷裂面之 SEM 影像圖(添加 7.5 wt% 改質過 SiO<sub>2</sub>)

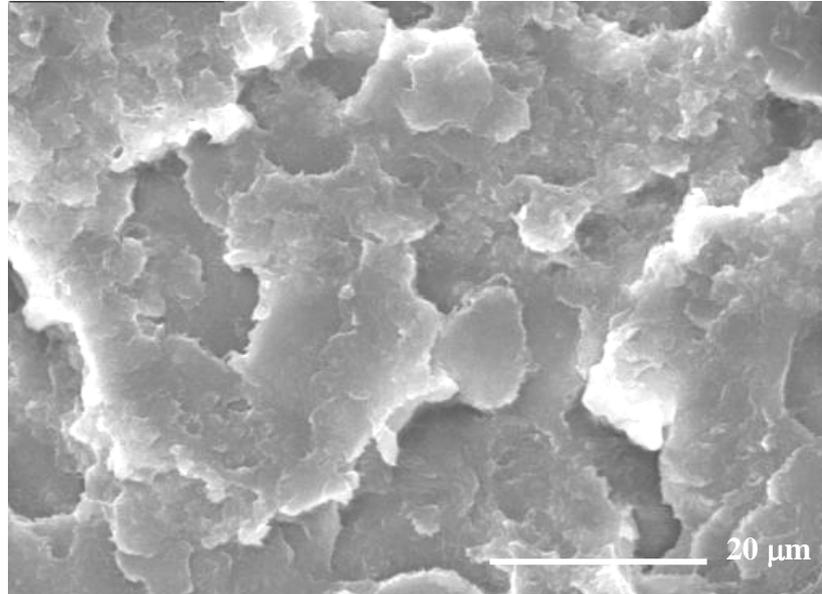


圖 4.22 PEEK/SiO<sub>2</sub> 複合材料拉伸破斷裂面之 SEM 影像圖(添加 10 wt% 改質過 SiO<sub>2</sub>)

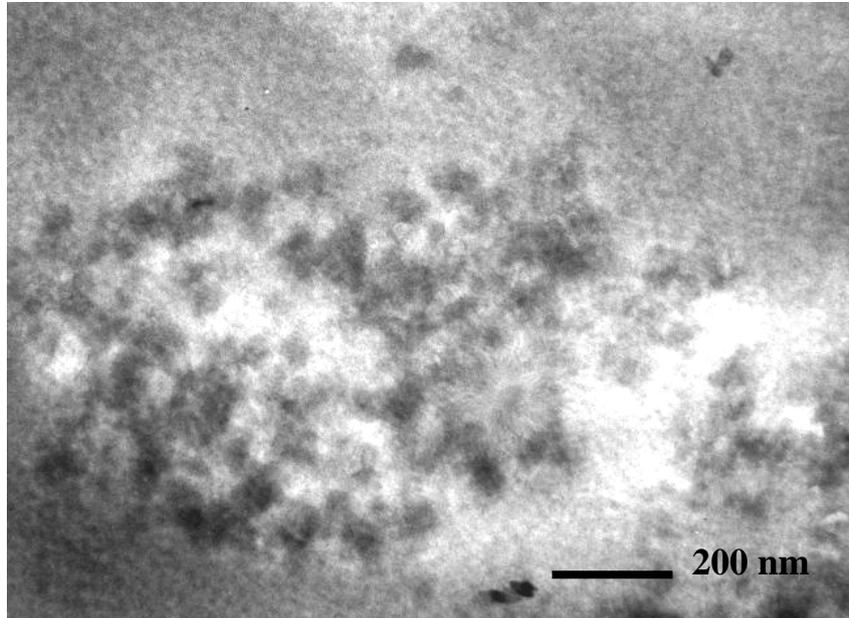


圖 4.23 添加表面改質 SiO<sub>2</sub> 在 PEEK 基材中分散情形之 TEM 圖(2.5 wt% SiO<sub>2</sub> 添加量)

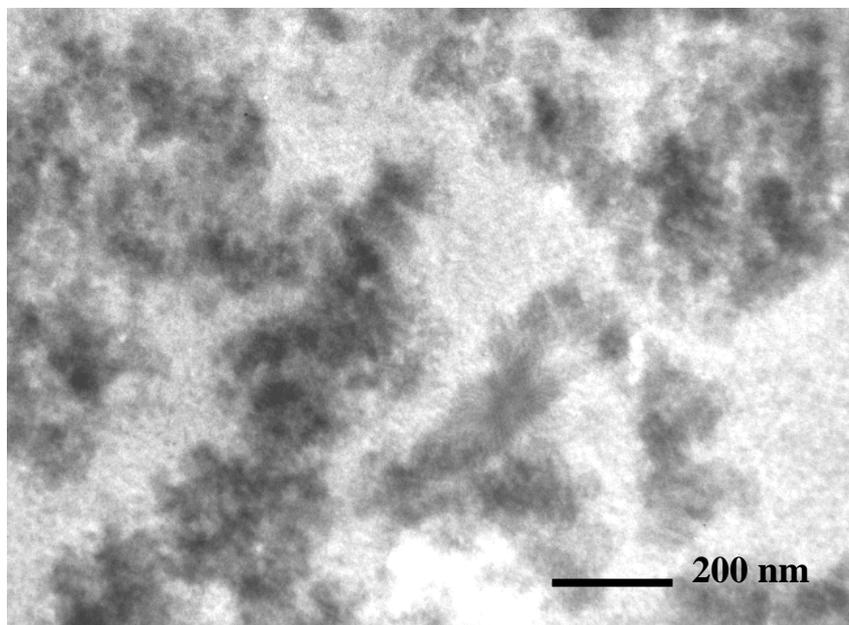


圖 4.24 添加未表面改質 SiO<sub>2</sub> 在 PEEK 基材中分散情形之 TEM 圖(2.5 wt% SiO<sub>2</sub> 添加量)

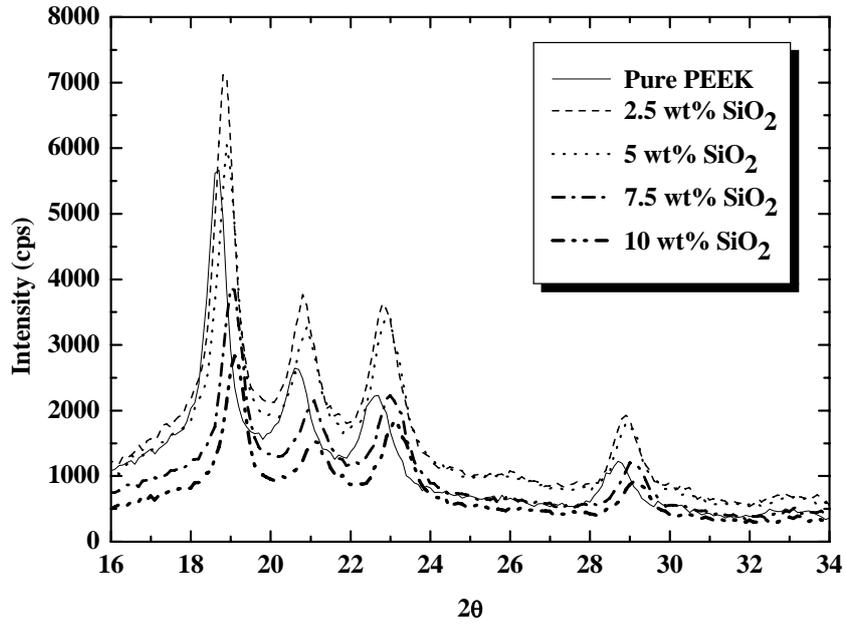


圖 4.25 純 PEEK 與不同 SiO<sub>2</sub> 添加量之 XRD 圖  
(SiO<sub>2</sub> 經表面改質)

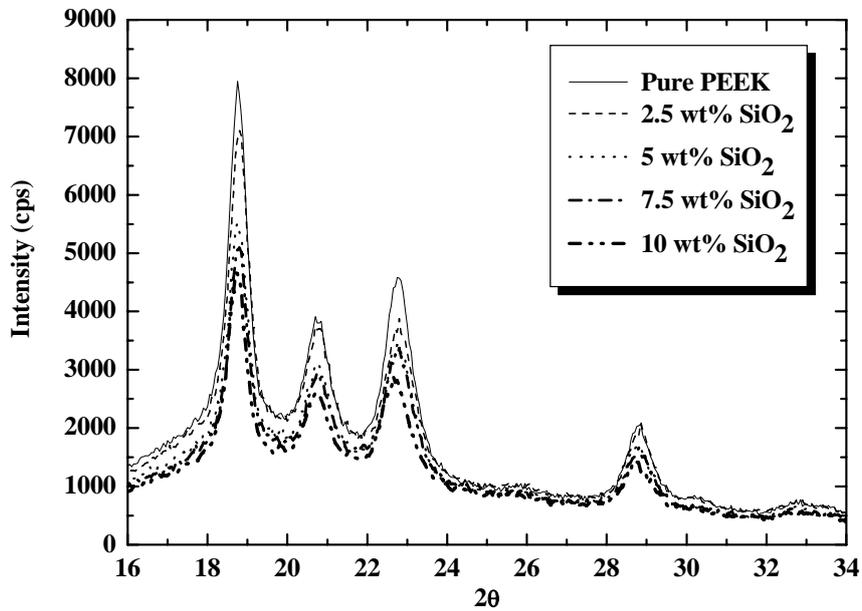


圖 4.26 純 PEEK 與不同 SiO<sub>2</sub> 添加量之 XRD 圖  
(SiO<sub>2</sub> 未經表面改質)

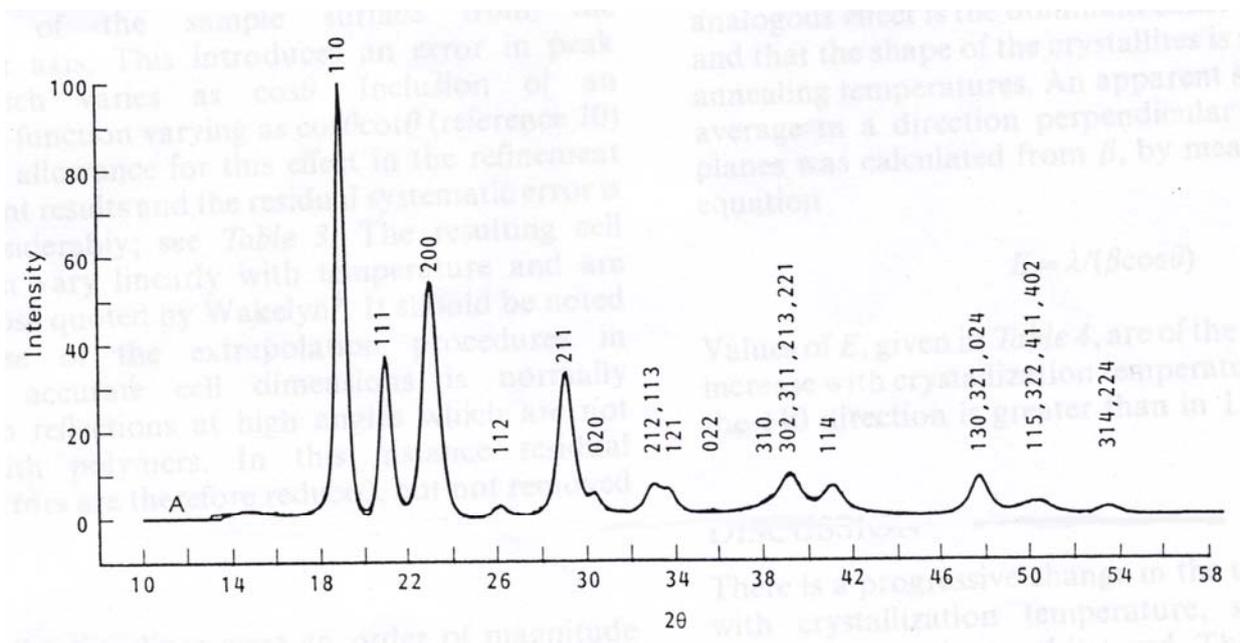


圖 4.27 文獻上純高分子 PEEK 之 XRD 圖[41]

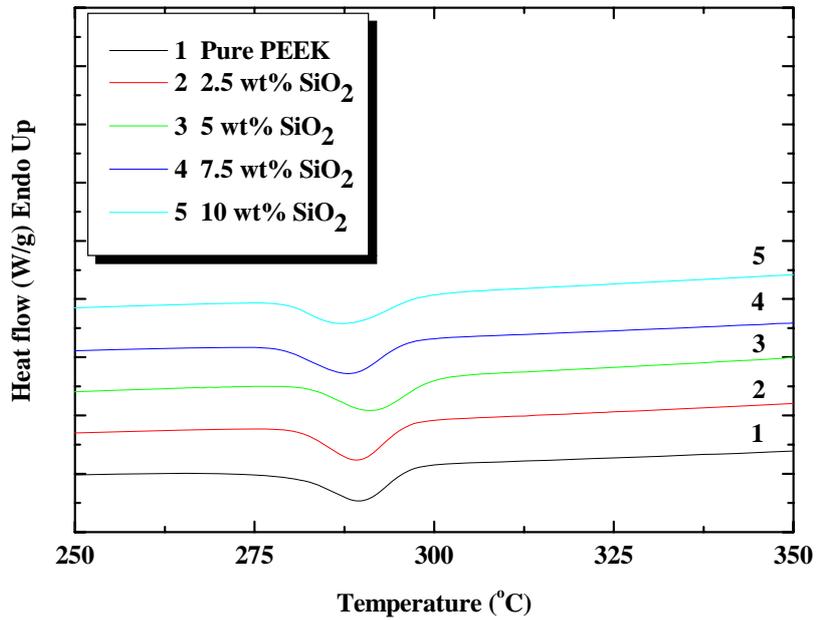


圖 4.28 純高分子 PEEK 和添加改質過後  $\text{SiO}_2$  之 DSC 圖譜  
(測試條件：30 °C 升溫至 410 °C，升溫速率 10 °C/min)

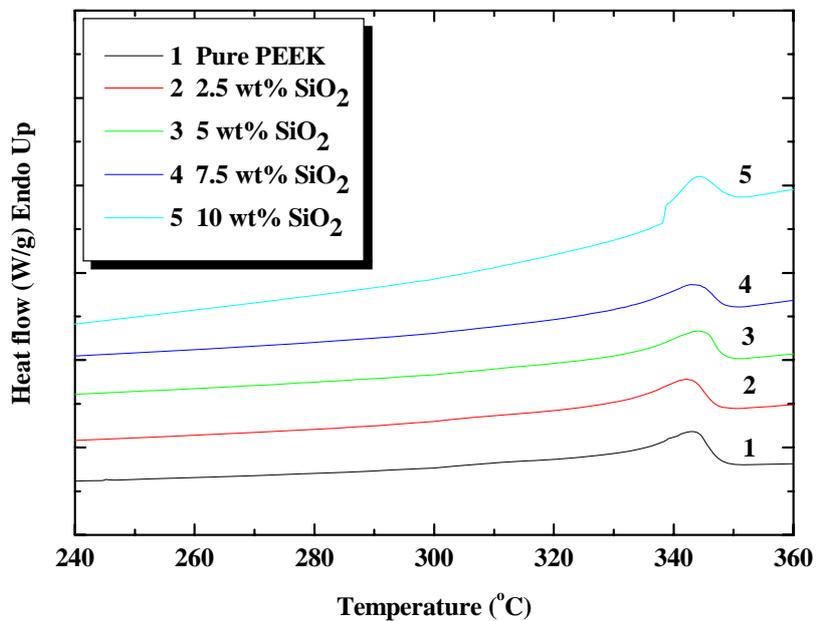


圖 4.29 純高分子 PEEK 和添加改質過後  $\text{SiO}_2$  之 DSC 圖譜  
(測試條件：410 °C 降溫至 50 °C，降溫速率 10 °C/min)

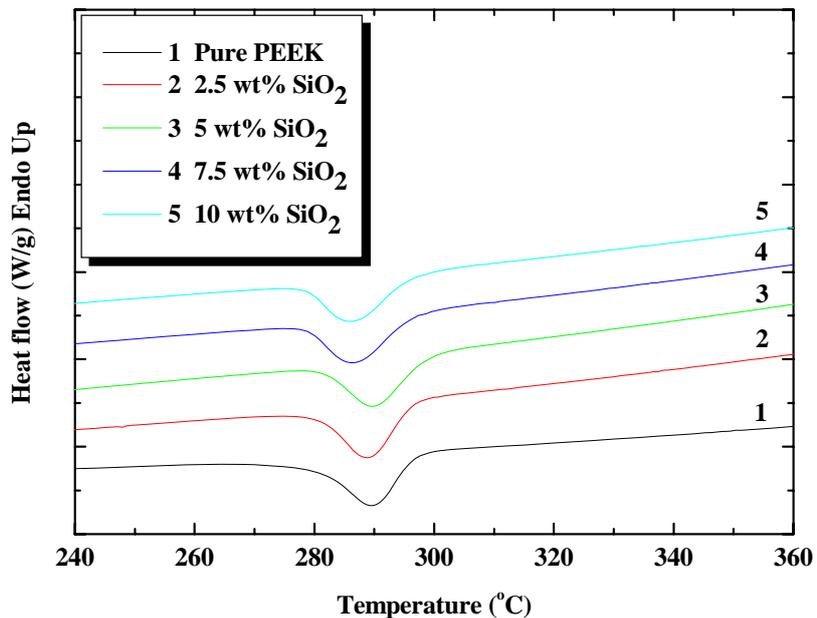


圖 4.30 純高分子 PEEK 和添加未經表面改質 SiO<sub>2</sub> 之 DSC 圖譜  
(測試條件：30 °C 升溫至 410 °C，升溫速率 10 °C/min)

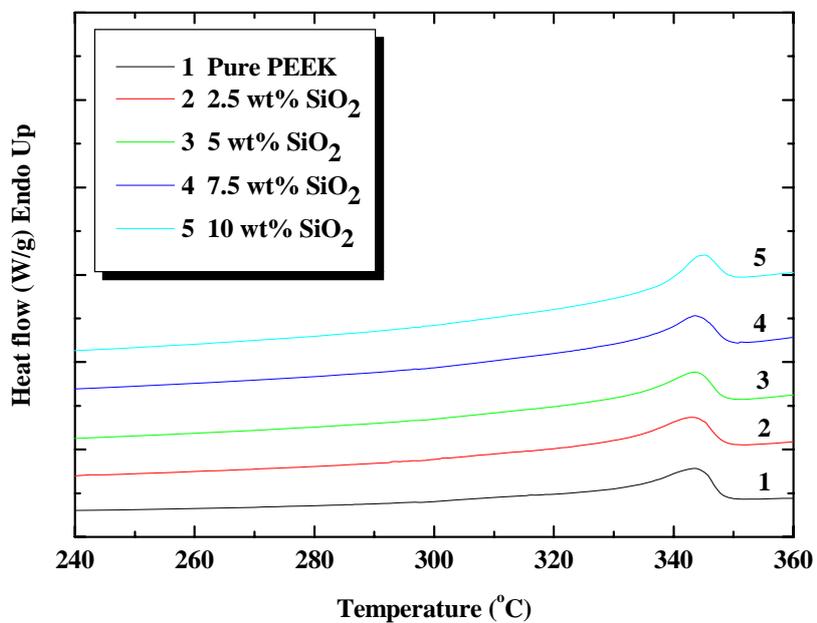


圖 4.31 純高分子 PEEK 和添加未經表面改質 SiO<sub>2</sub> 之 DSC 圖譜  
(測試條件：410 °C 降溫至 50 °C，降溫速率 10 °C/min)

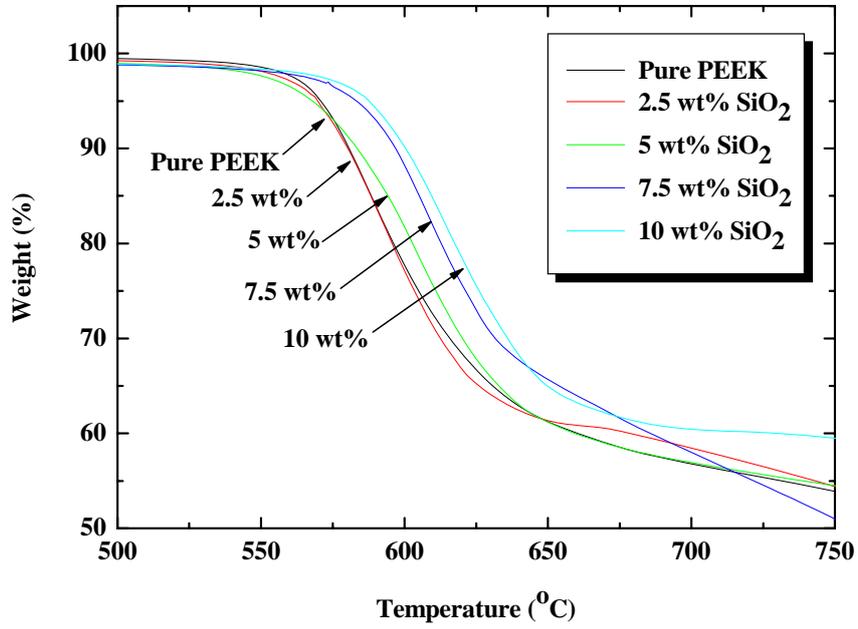


圖 4.32 純高分子 PEEK 和添加表面改質 SiO<sub>2</sub> 之 TGA 圖譜

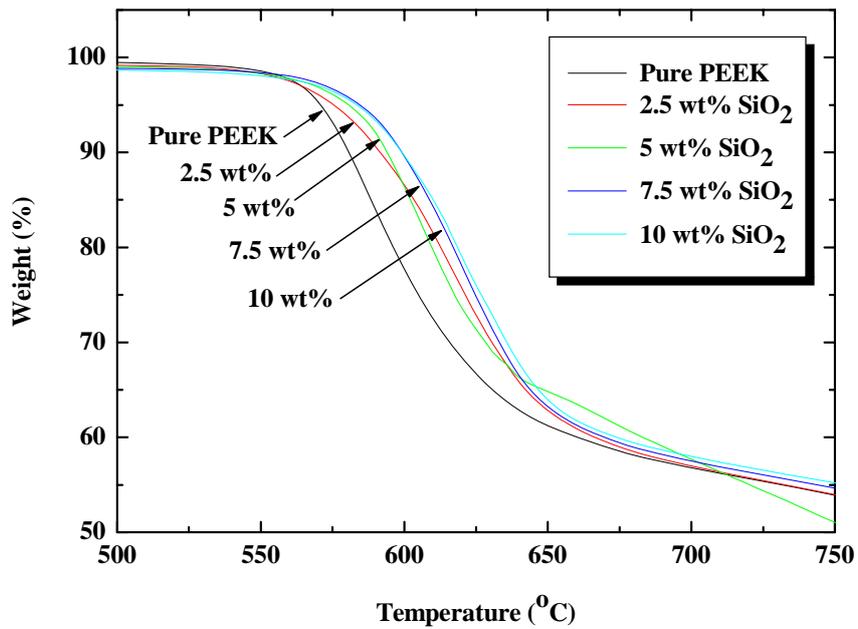


圖 4.33 純高分子 PEEK 和添加未改質 SiO<sub>2</sub> 之 TGA 圖譜

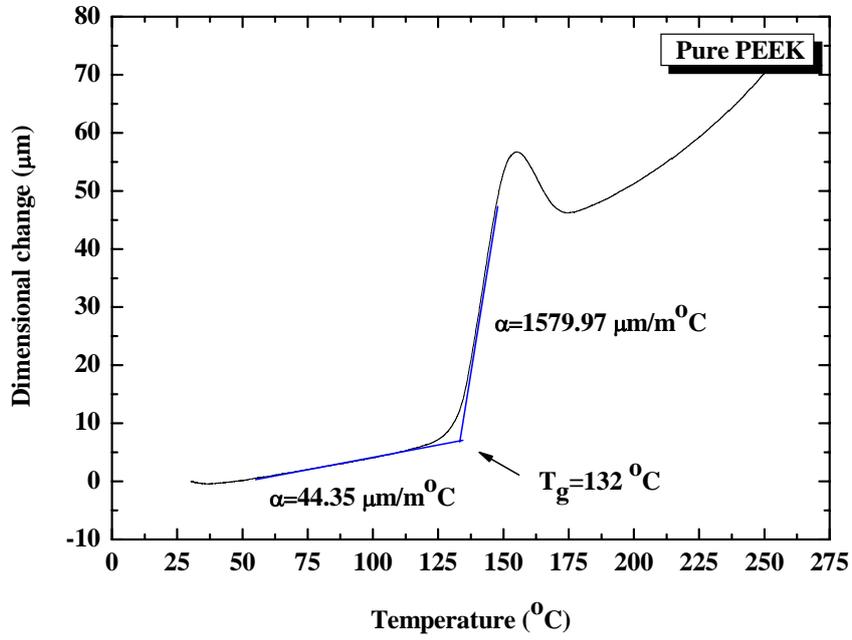


圖 4.34 純 PEEK 高分子之 TMA 圖

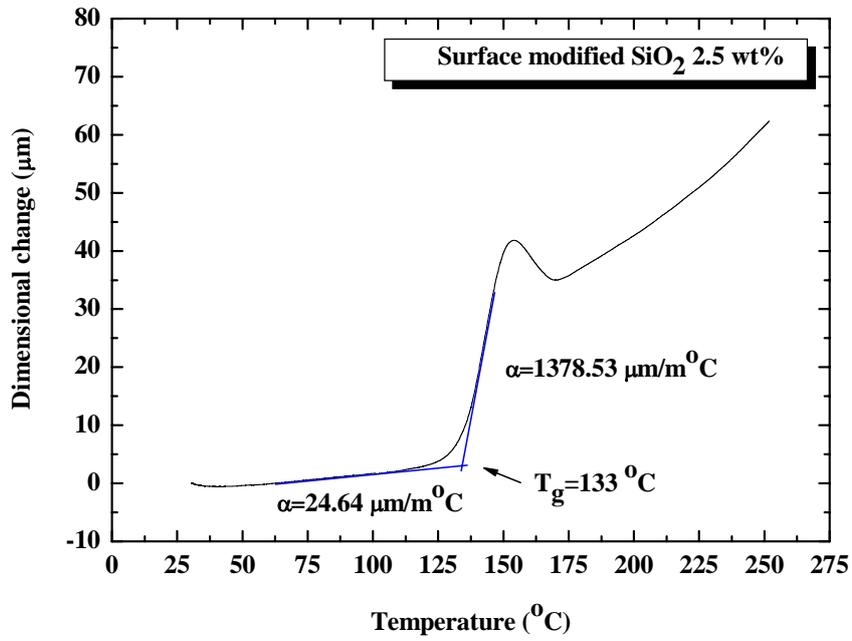


圖 4.35 添加表面改質 SiO<sub>2</sub> 2.5 wt%之 TMA 圖

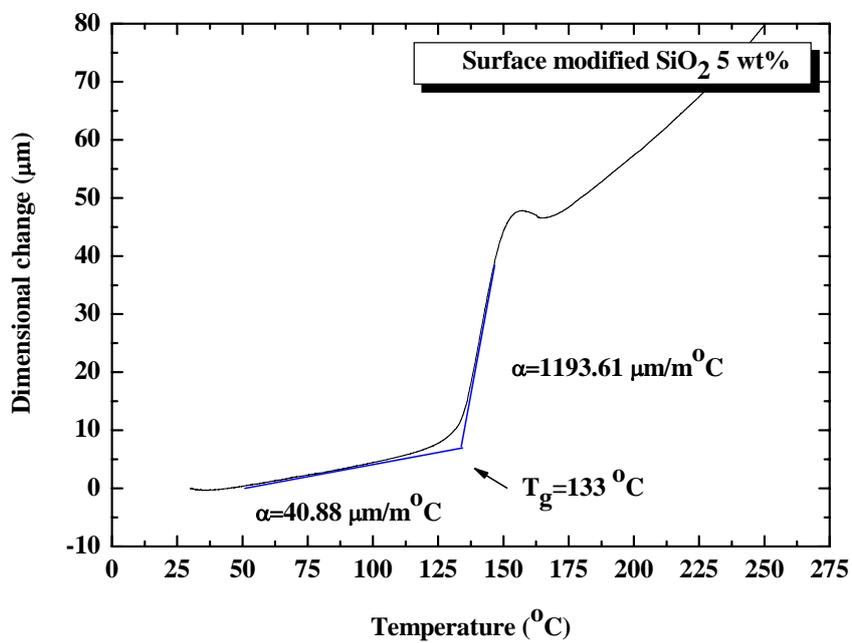


圖 4.36 添加表面改質 SiO<sub>2</sub> 5 wt%之 TMA 圖

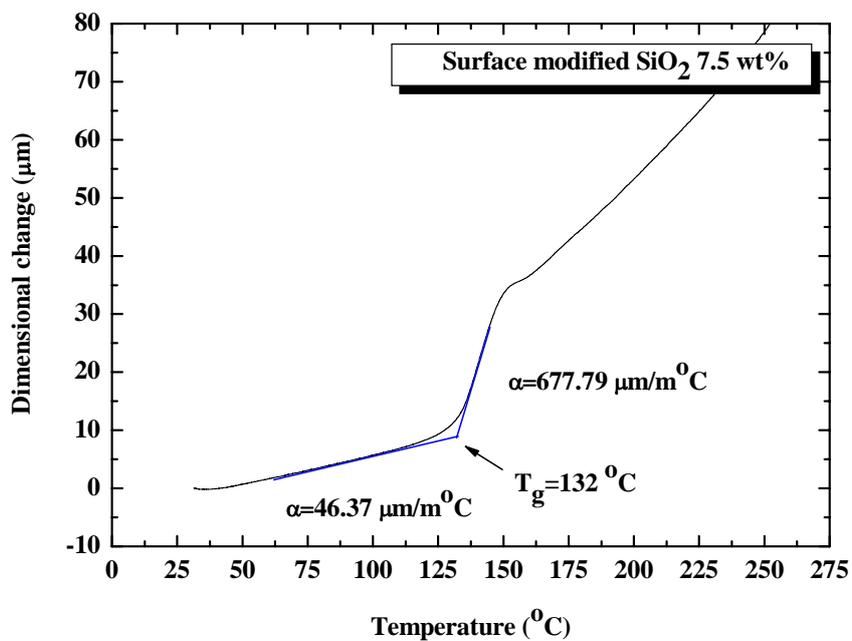


圖 4.37 添加表面改質 SiO<sub>2</sub> 7.5 wt%之 TMA 圖

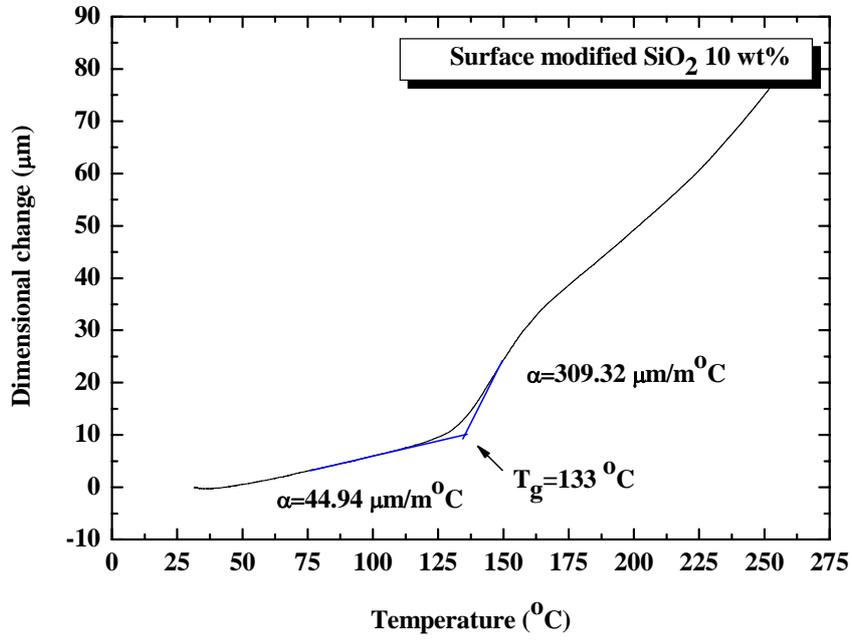


圖 4.38 添加表面改質 SiO<sub>2</sub> 10 wt%之 TMA 圖

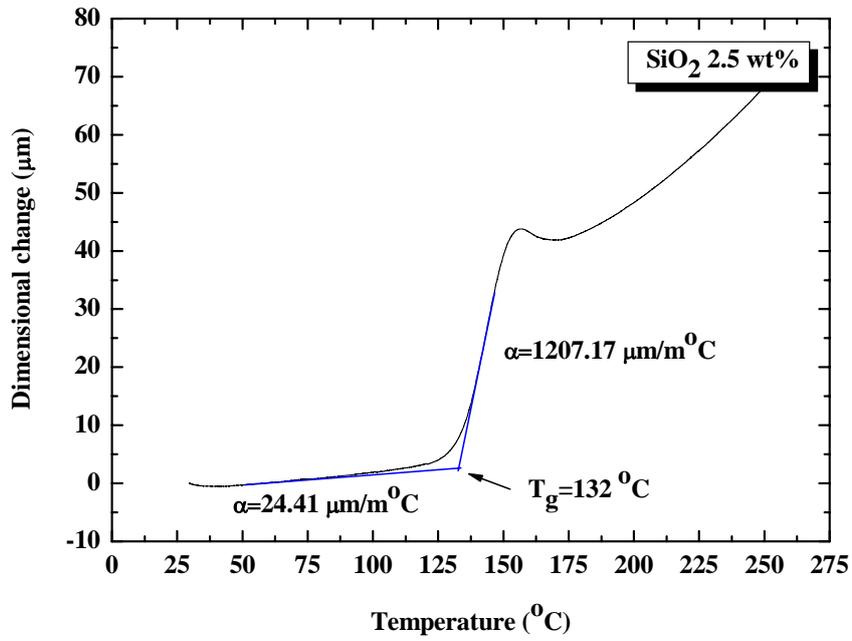


圖 4.39 添加未改質 SiO<sub>2</sub> 2.5 wt%之 TMA 圖

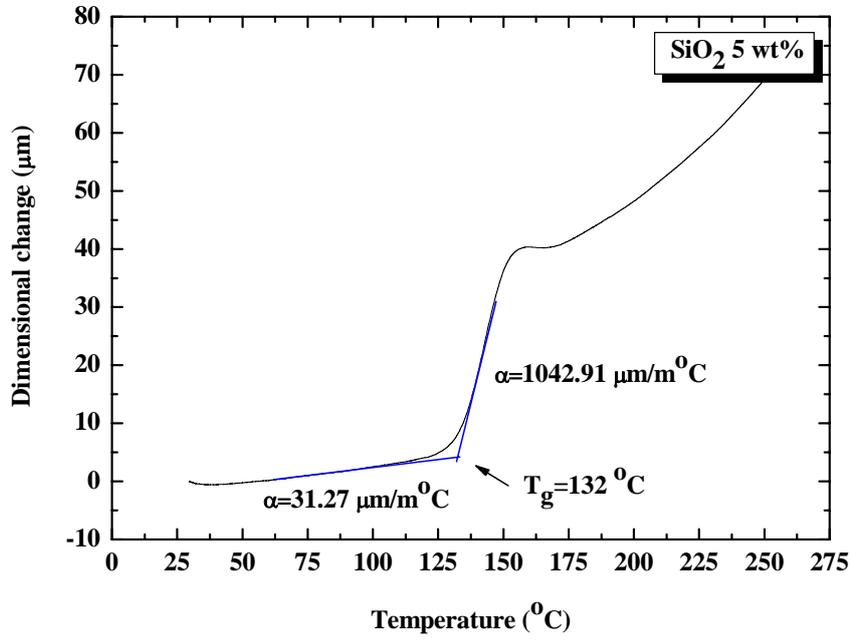


圖 4.40 添加未改質 SiO<sub>2</sub> 5 wt%之 TMA 圖

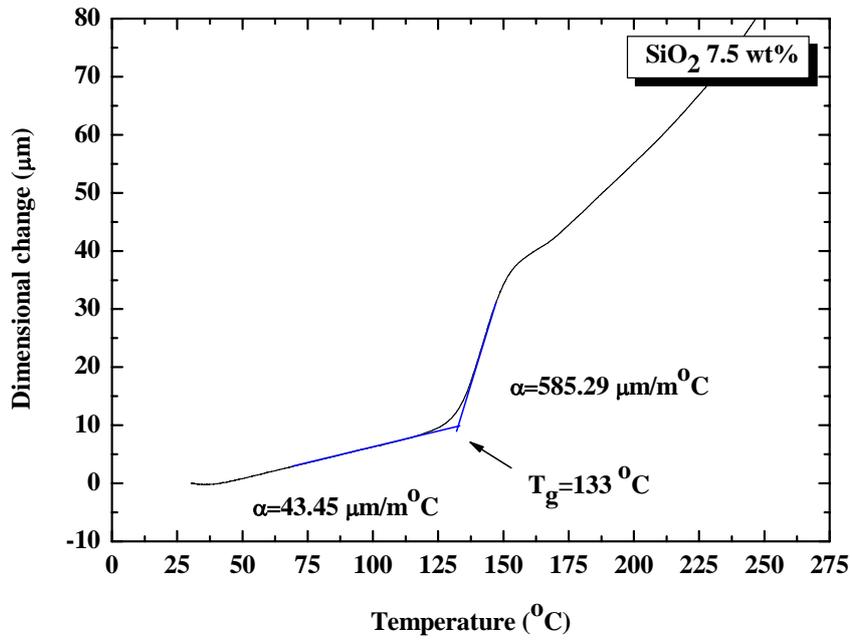


圖 4.41 添加未改質 SiO<sub>2</sub> 7.5 wt%之 TMA 圖

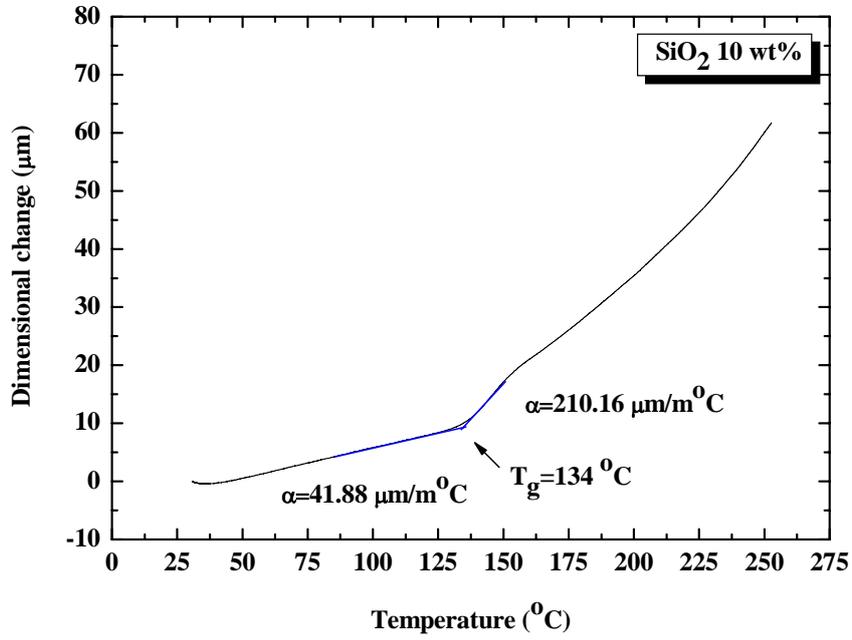


圖 4.42 添加未改質 SiO<sub>2</sub> 10 wt%之 TMA 圖

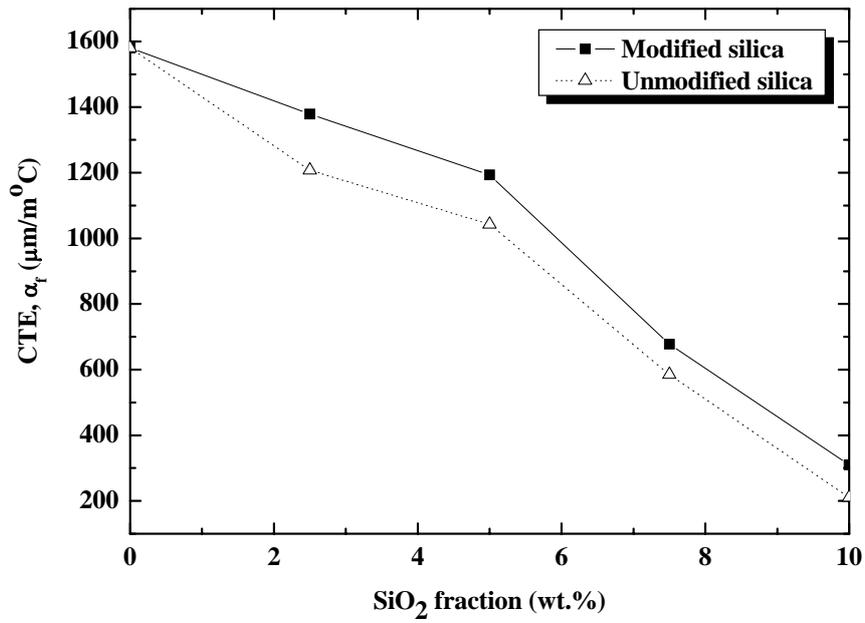


圖 4.43 熱膨脹係數(溫度在  $T_g$  以上)與 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒含量之關係圖

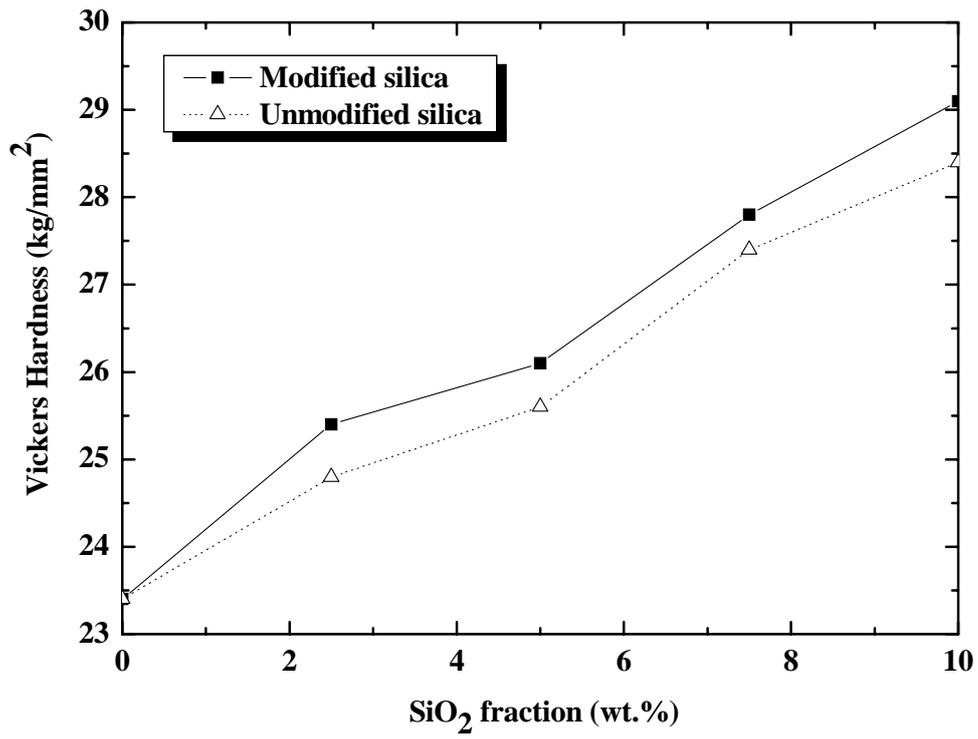


圖 4.44 添加不同含量之 SiO<sub>2</sub> 其 H<sub>v</sub> 硬度值比較圖

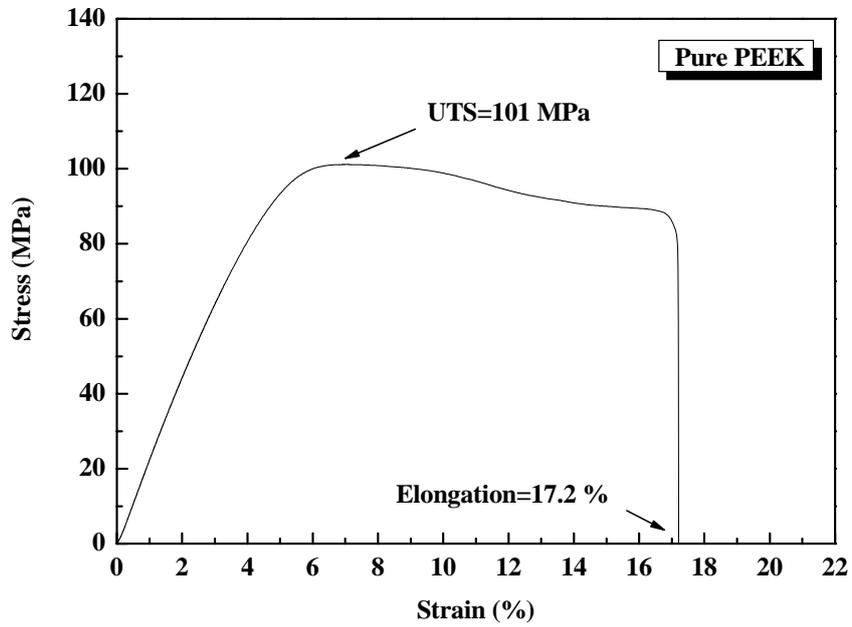


圖 4.45 純 PEEK 高分子之應力應變圖

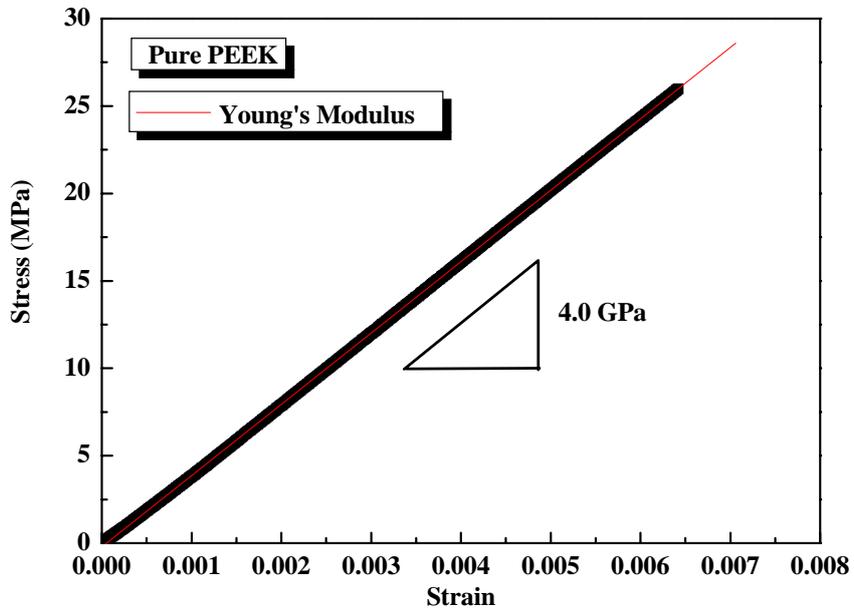


圖 4.46 純 PEEK 高分子應力應變部分擷取圖

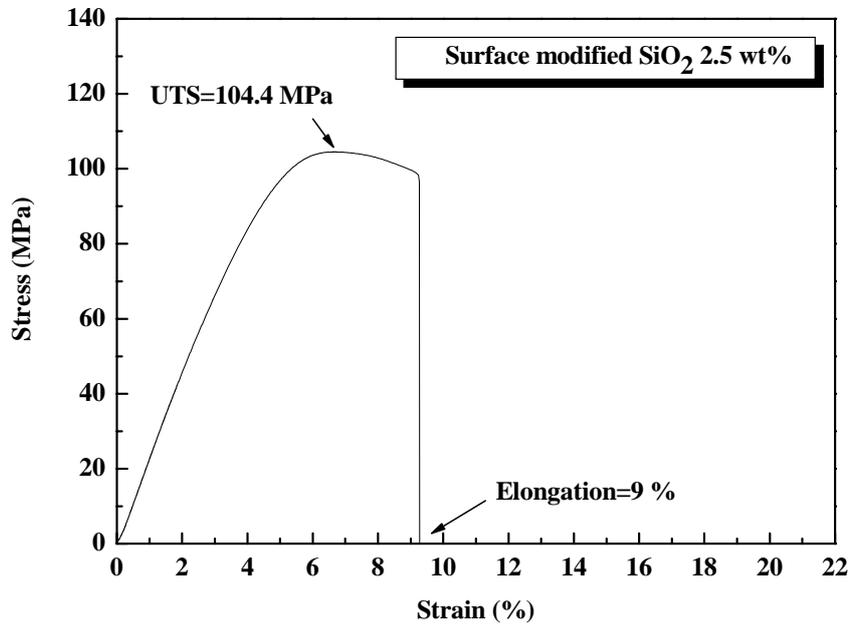


圖 4.47 添加表面改質之 SiO<sub>2</sub> 2.5 wt% 應力應變圖

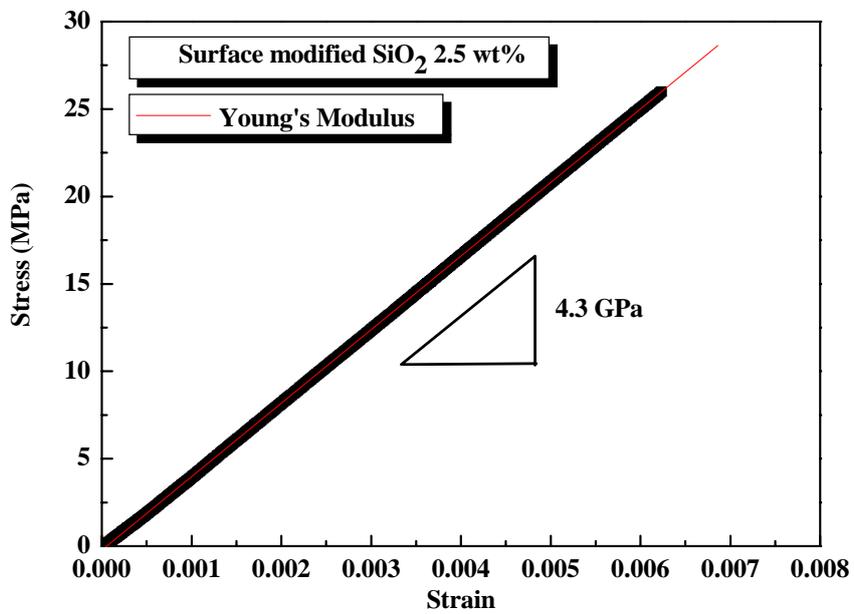


圖 4.48 添加表面改質之 SiO<sub>2</sub> 2.5 wt% 應力應變部分擷取圖

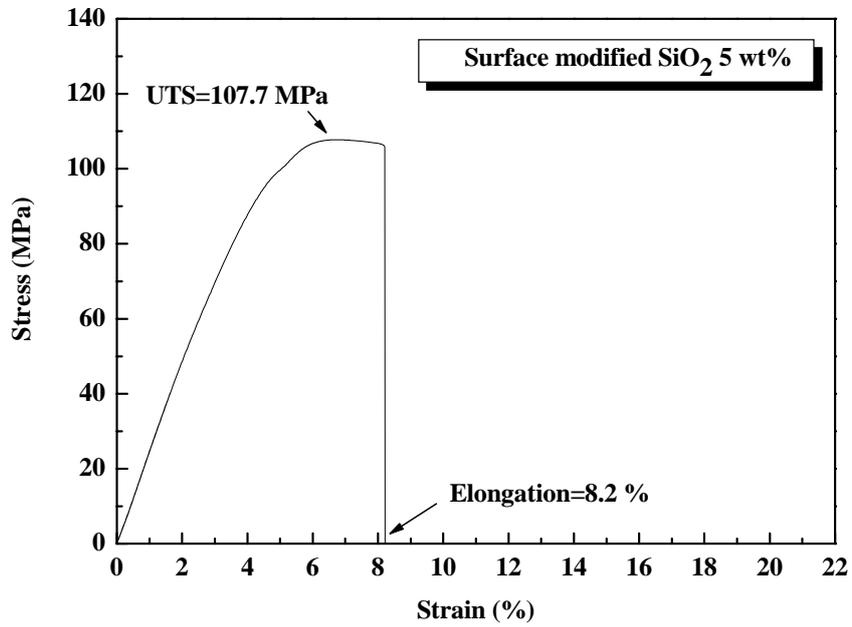


圖 4.49 添加表面改質之 SiO<sub>2</sub> 5 wt% 應力應變圖

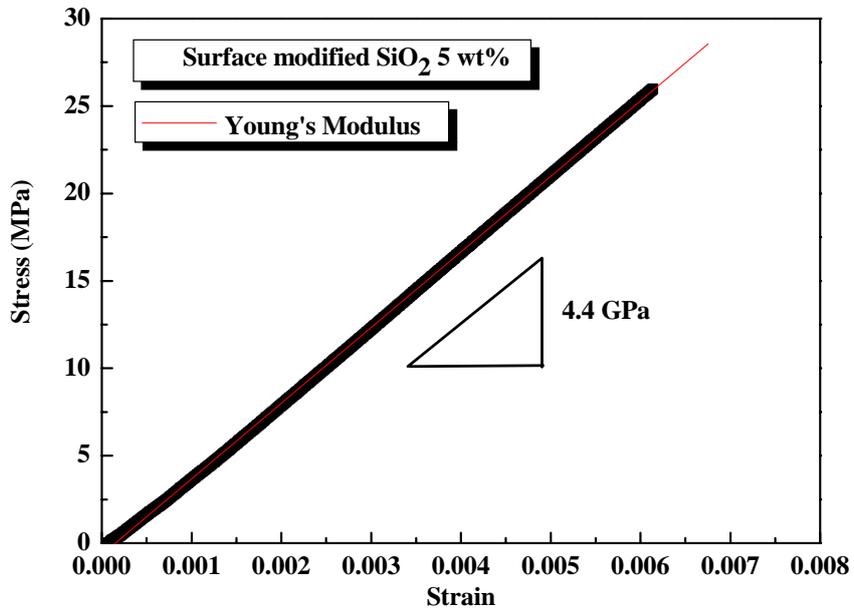


圖 4.50 添加表面改質之 SiO<sub>2</sub> 5 wt% 應力應變部分擷取圖

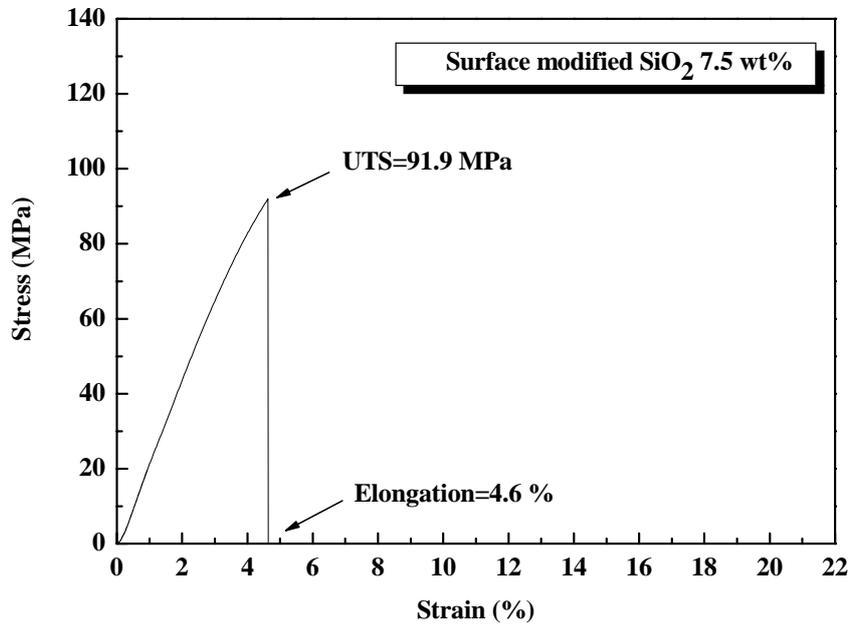


圖 4.51 添加表面改質之 SiO<sub>2</sub> 7.5 wt% 應力應變圖

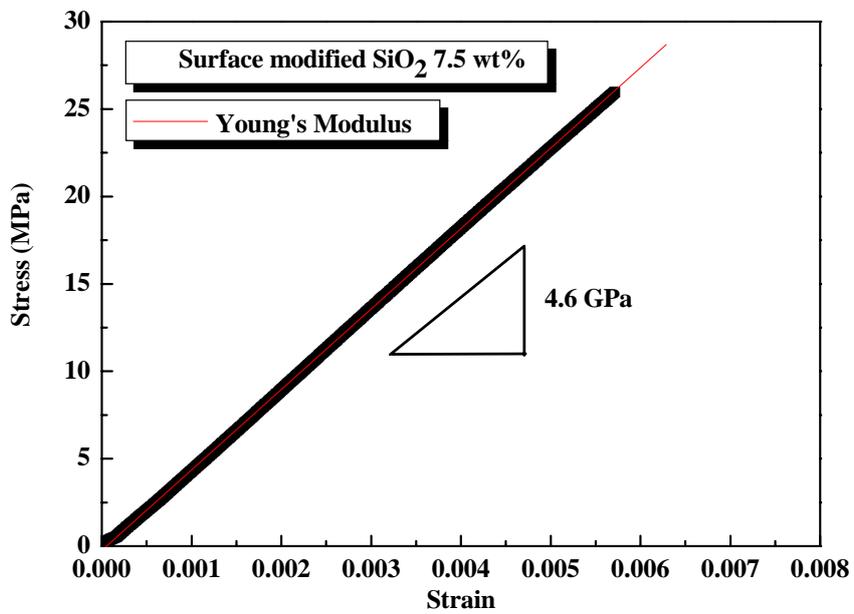


圖 4.52 添加表面改質之 SiO<sub>2</sub> 7.5 wt% 應力應變部分擷取圖

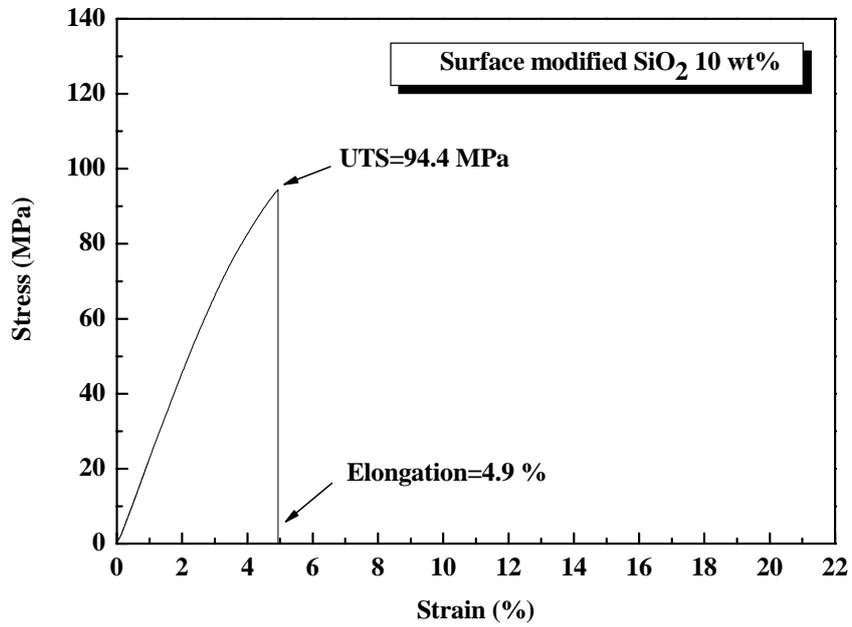


圖 4.53 添加表面改質之 SiO<sub>2</sub> 10 wt% 應力應變圖

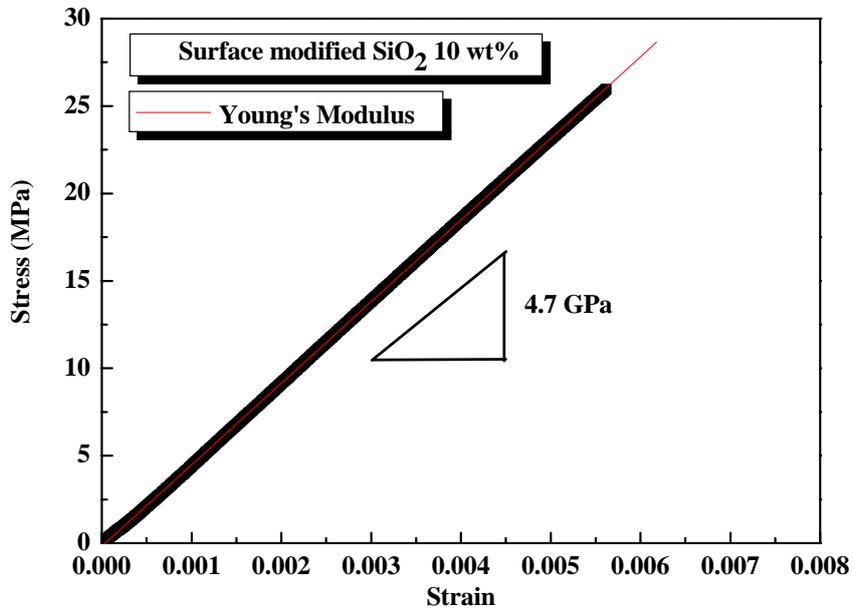


圖 4.54 添加表面改質之 SiO<sub>2</sub> 10 wt% 應力應變部分擷取圖

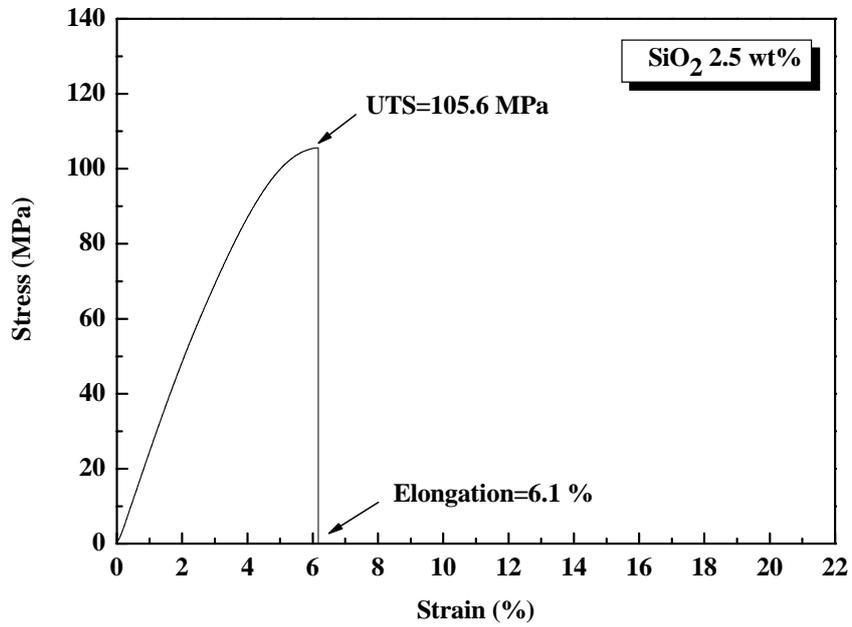


圖 4.55 添加未改質 SiO<sub>2</sub> 2.5 wt%之應力應變圖

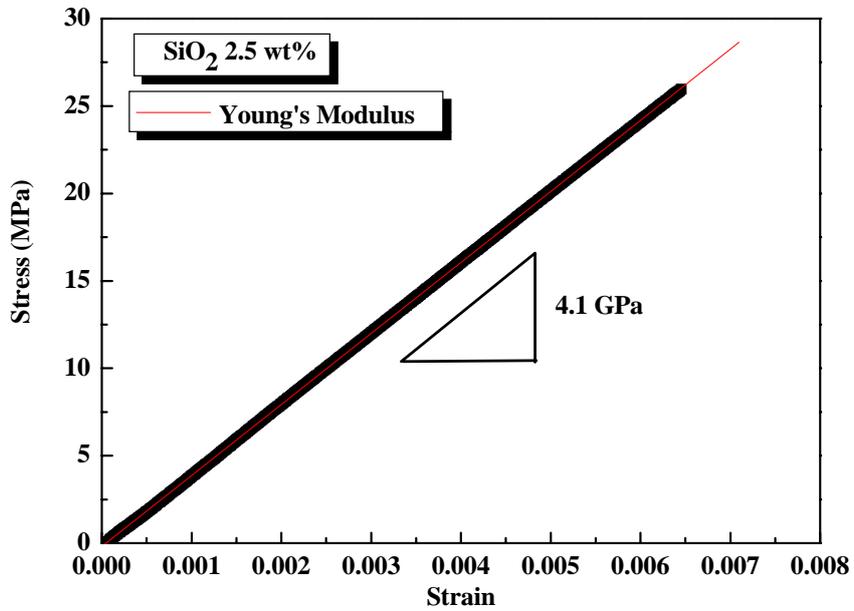


圖 4.56 添加未改質 SiO<sub>2</sub> 2.5 wt%之應力應變部分擷取圖

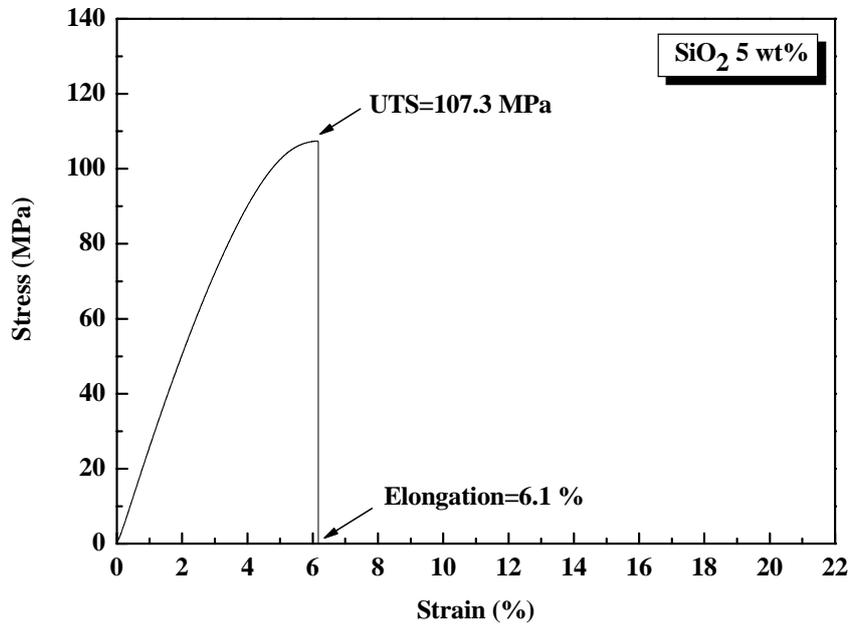


圖 4.57 添加未改質 SiO<sub>2</sub> 5 wt%之應力應變圖

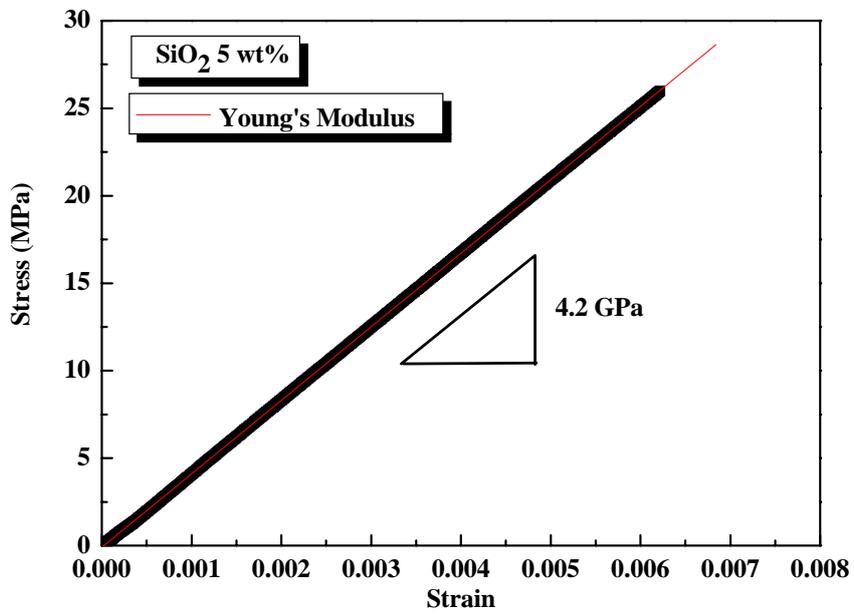


圖 4.58 添加未改質 SiO<sub>2</sub> 5 wt%之應力應變部分擷取圖

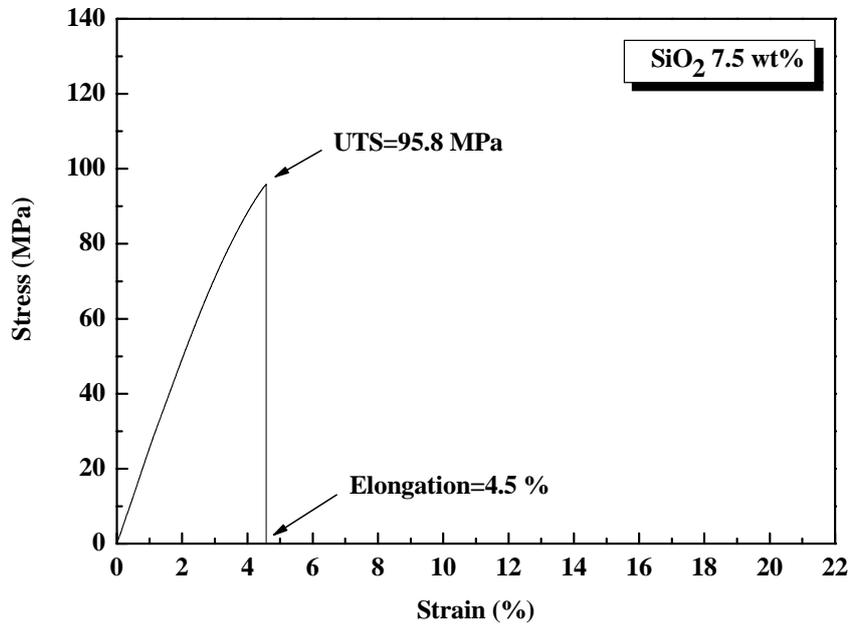


圖 4.59 添加未改質 SiO<sub>2</sub> 7.5 wt%之應力應變圖

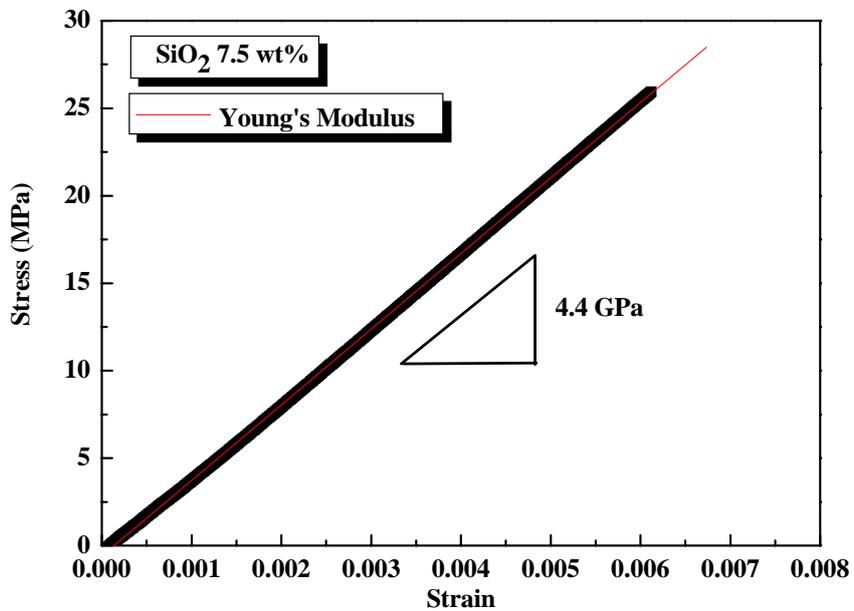


圖 4.60 添加未改質 SiO<sub>2</sub> 7.5 wt%之應力應變部分擷取圖

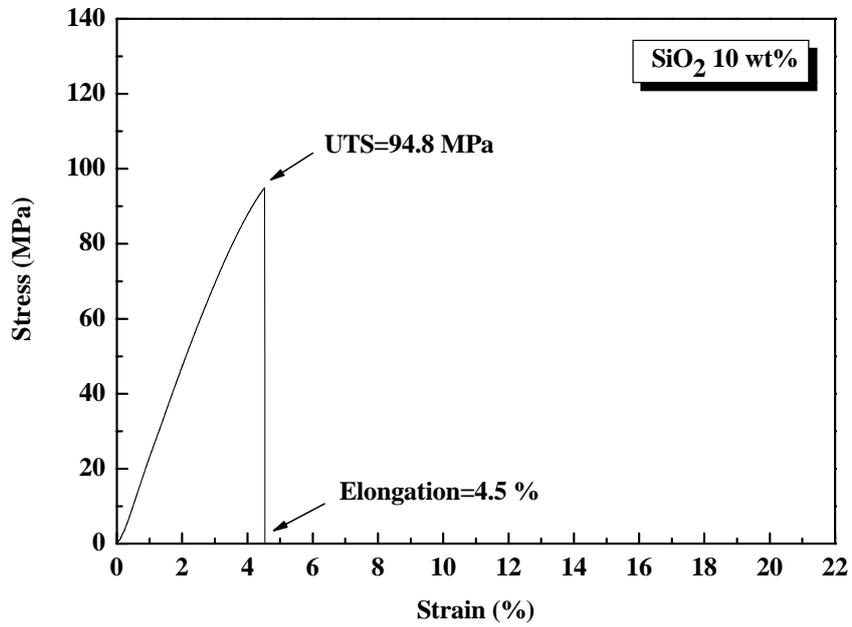


圖 4.61 添加未改質 SiO<sub>2</sub> 10 wt%之應力應變圖

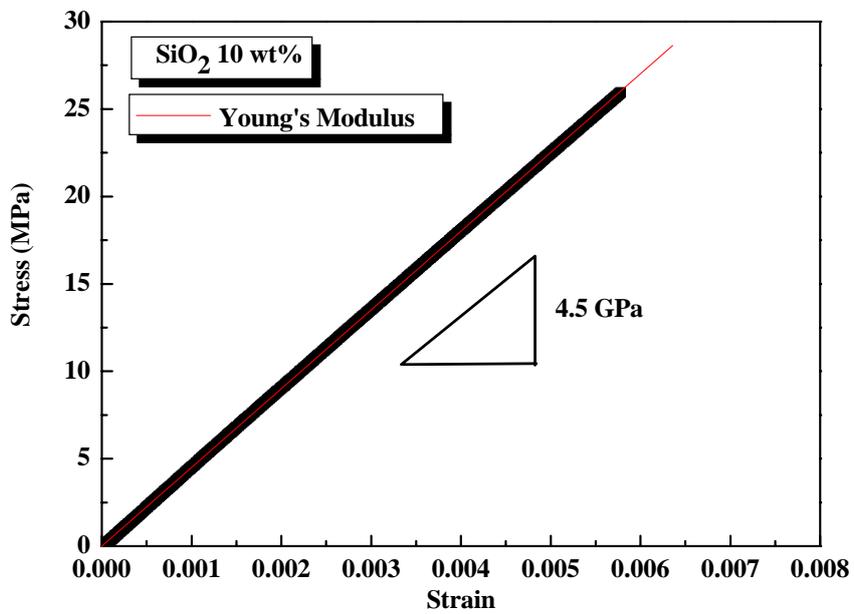


圖 4.62 添加未改質 SiO<sub>2</sub> 10 wt%之應力應變部分擷取圖

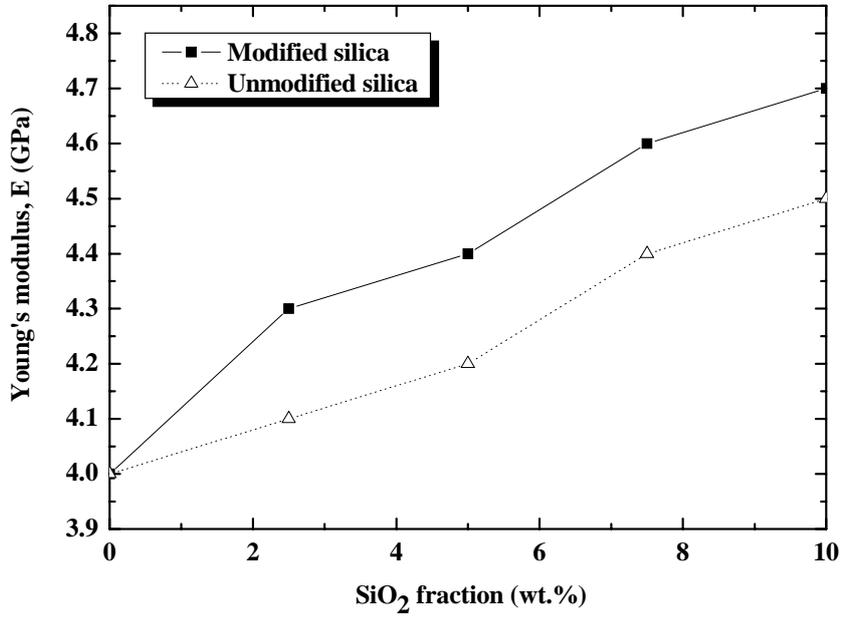


圖 4.63 楊氏係數與 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒含量之關係圖

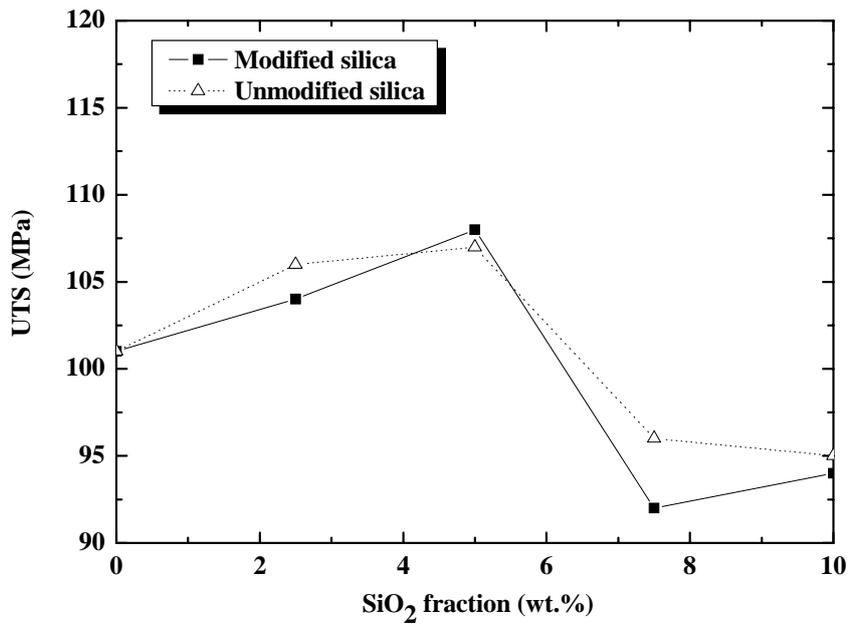


圖 4.64 極限抗拉強度與 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒含量之關係圖

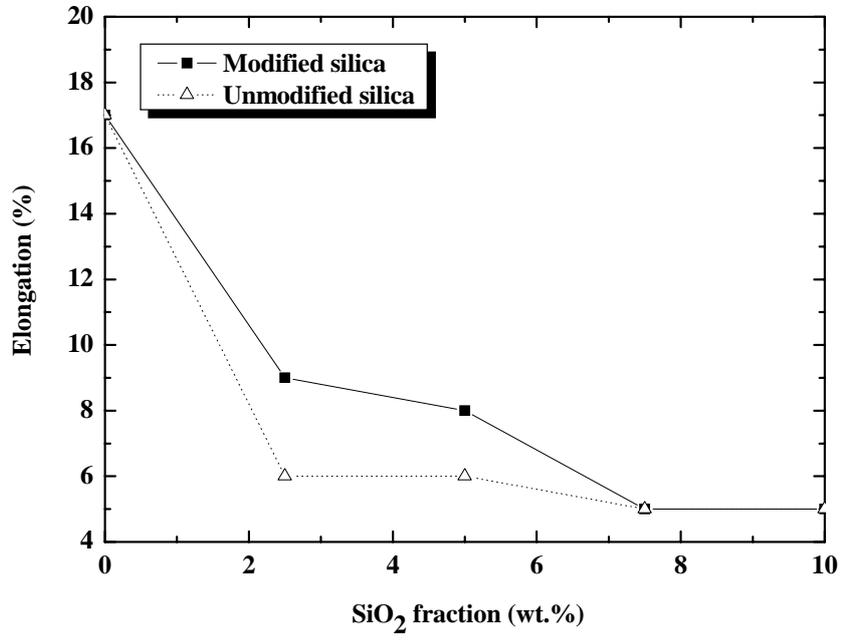


圖 4.65 破斷應變與 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒含量之關係圖

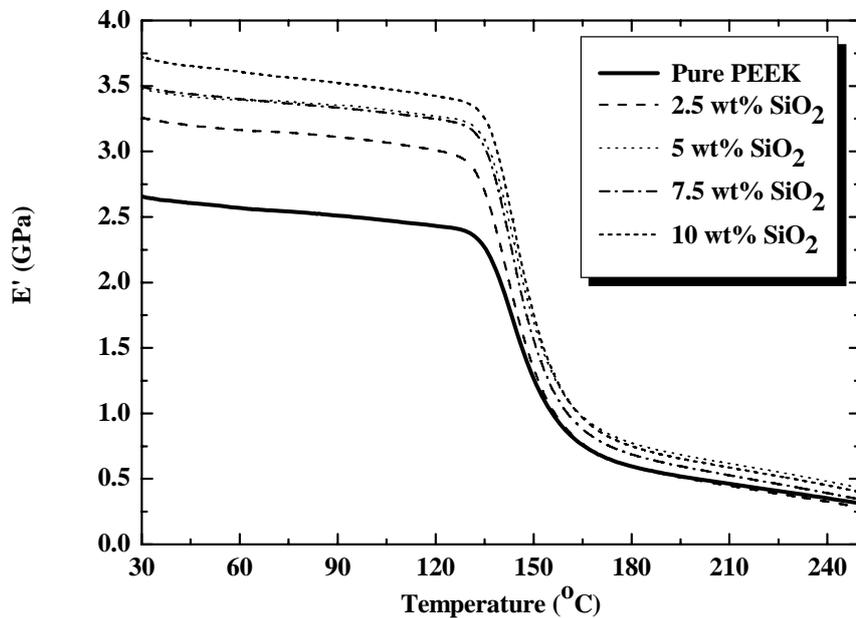


圖 4.66 PEEK/SiO<sub>2</sub> 複合材料之 storage modulus 與 temperature 關係圖  
(強化材 SiO<sub>2</sub> 經表面改質系列)

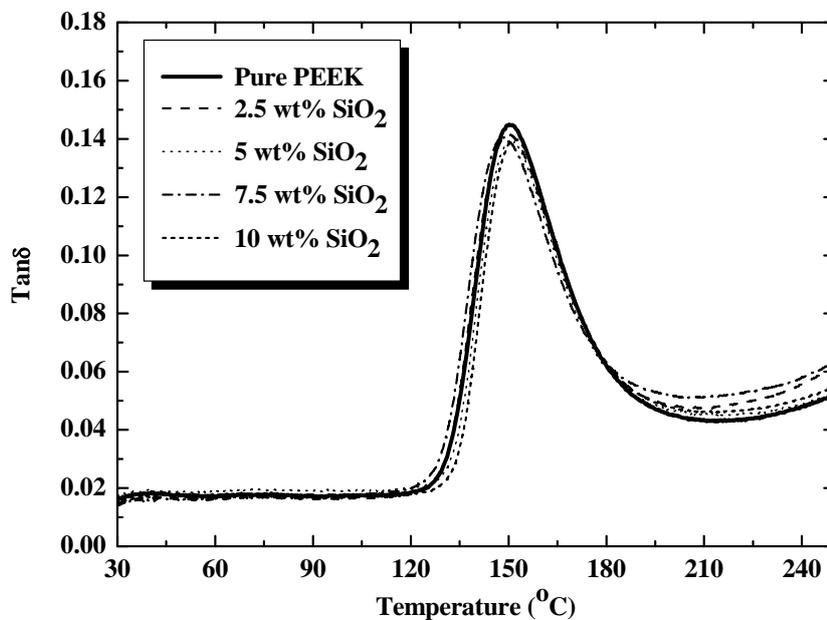


圖 4.67 PEEK/SiO<sub>2</sub> 複合材料之  $\tan\delta$  與 temperature 關係圖  
(強化材 SiO<sub>2</sub> 經表面改質系列)

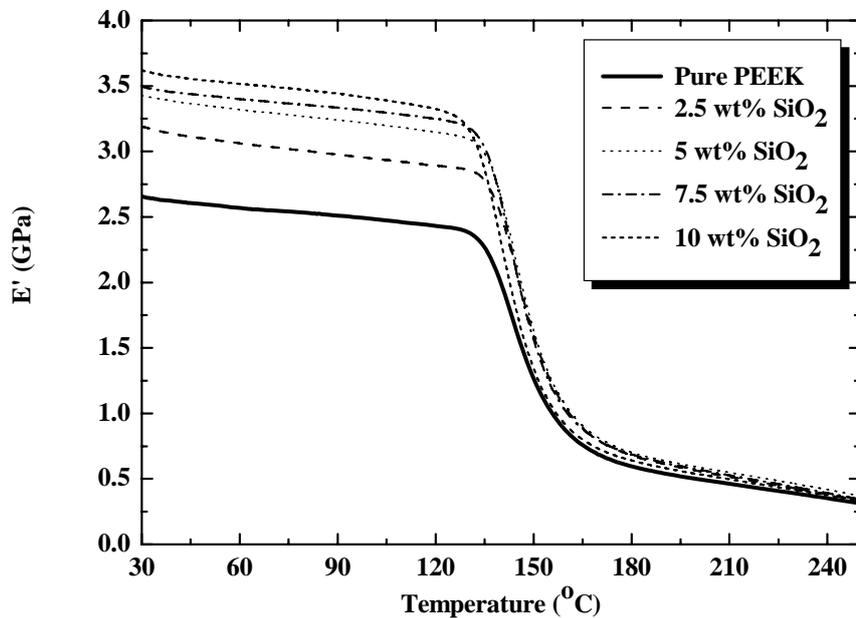


圖 4.68 PEEK/SiO<sub>2</sub> 複合材料之 storage modulus 與 temperature 關係圖

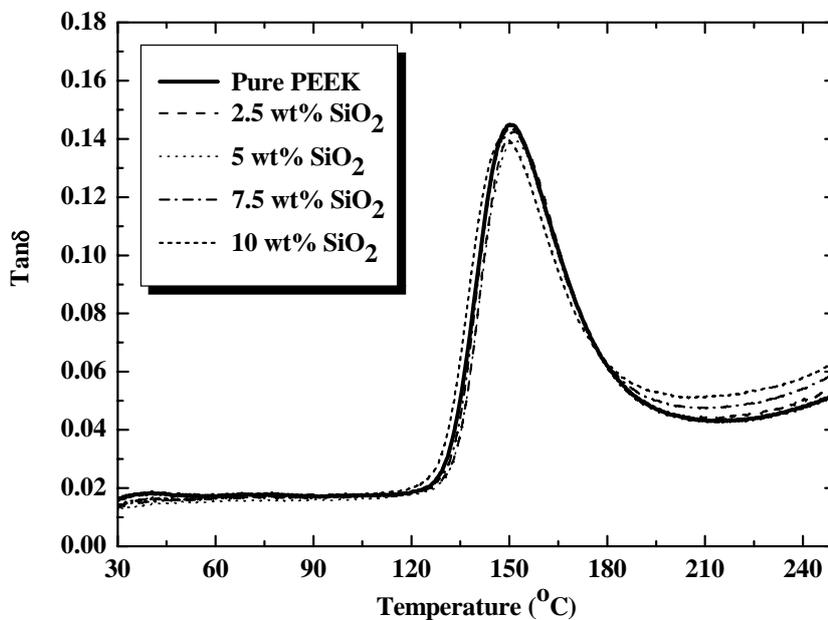
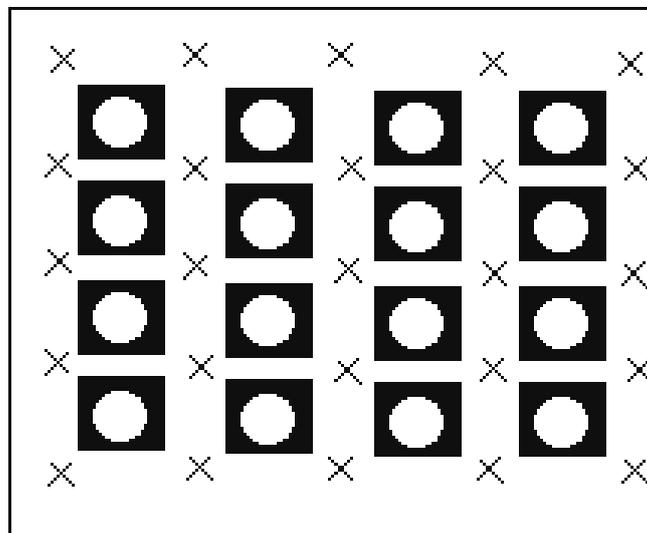


圖 4.69 PEEK/SiO<sub>2</sub> 複合材料之 tanδ 與 temperature 關係圖

(a)



(b)

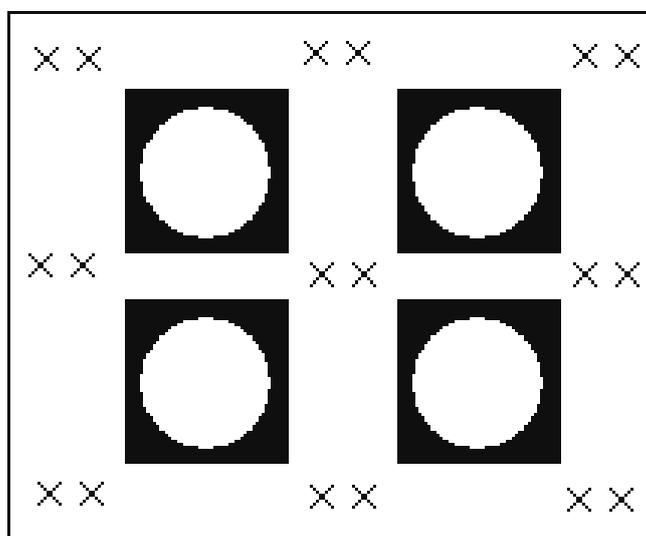


圖 5.1 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒在高分子 PEEK 基材中分散情形之簡單示意圖  
(a)SiO<sub>2</sub> 經表面改質系列 (b) SiO<sub>2</sub> 未經表面改質系列

(白球為 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒，黑色區域為材料中之自由體積，打叉部分為高分子 PEEK 可能結晶之區域)

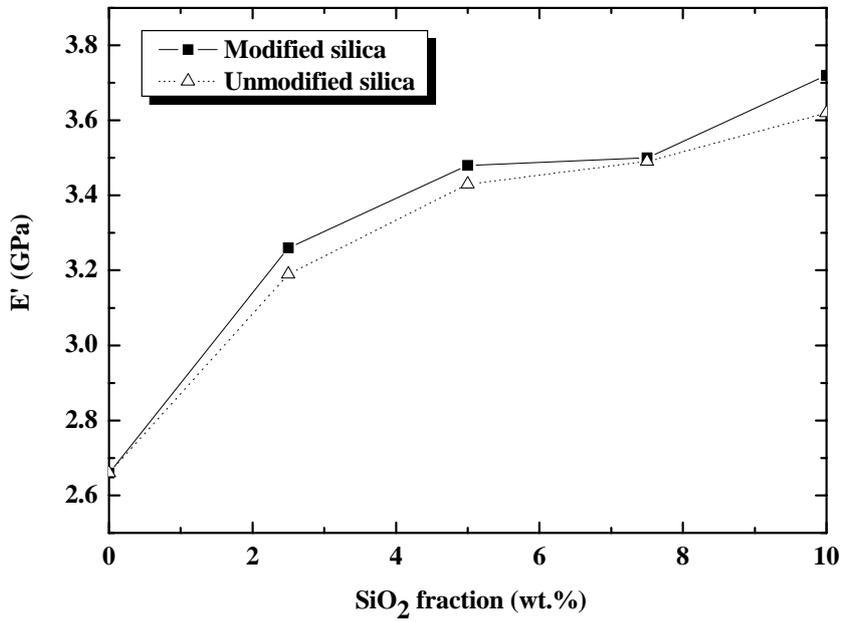


圖 5.2 儲存模數與 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒含量之關係圖(溫度為 30 °C 下)

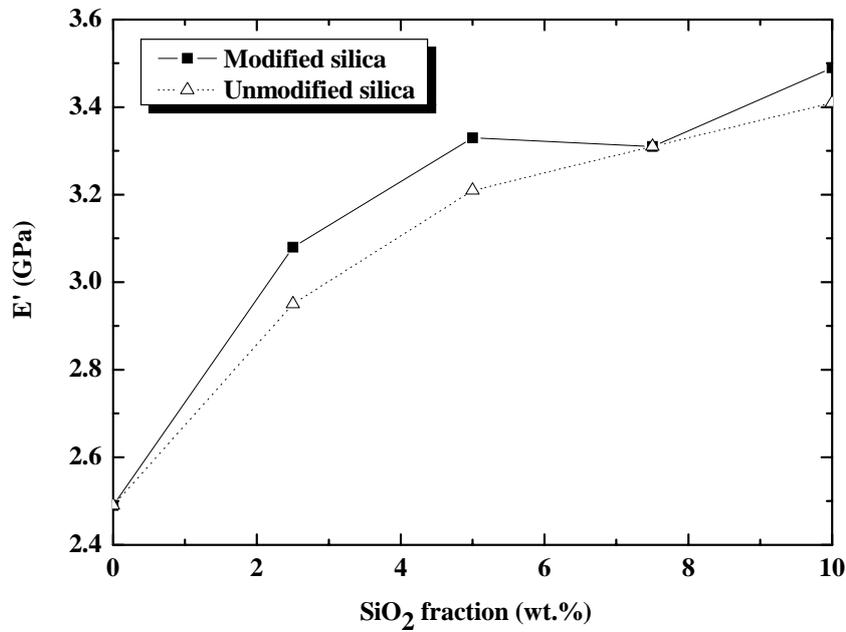


圖 5.3 儲存模數與 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒含量之關係圖(溫度為 100 °C 下)

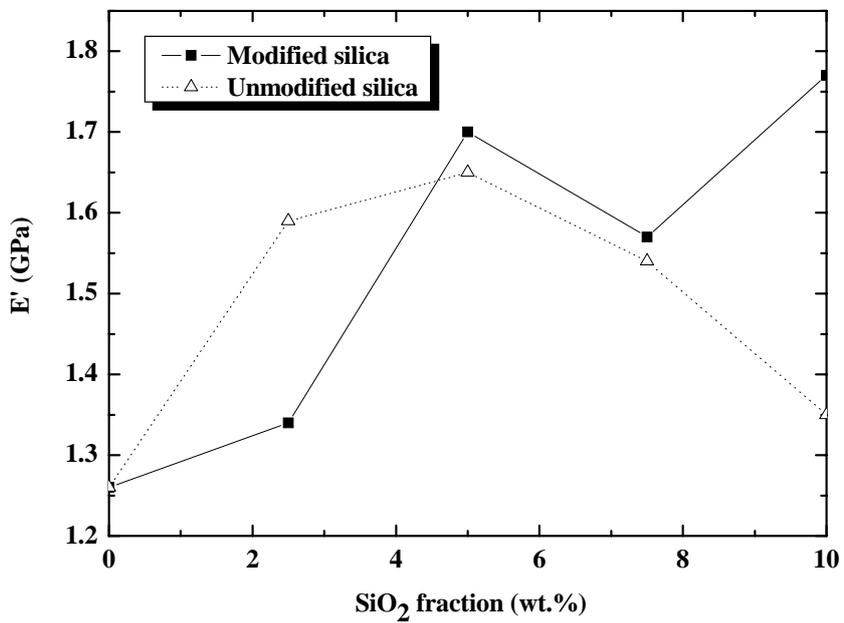


圖 5.4 儲存模數與  $\text{SiO}_2$  奈米顆粒含量之關係圖(溫度為  $150^\circ\text{C}$  下)

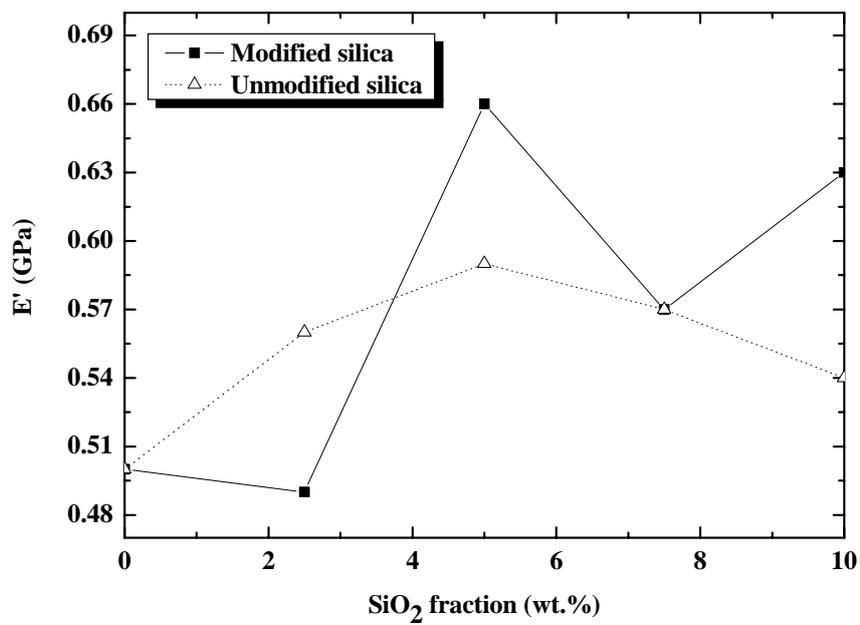


圖 5.5 儲存模數與  $\text{SiO}_2$  奈米顆粒含量之關係圖(溫度為  $200^\circ\text{C}$  下)