



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I685536 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 21 日

(21) 申請案號：104116547

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 22 日

(51) Int. Cl. :	<i>C08L63/00</i>	(2006.01)	<i>C08L81/06</i>	(2006.01)
	<i>C08L71/10</i>	(2006.01)	<i>C08G65/48</i>	(2006.01)
	<i>C08K7/06</i>	(2006.01)	<i>C08J5/04</i>	(2006.01)
	<i>C09J163/00</i>	(2006.01)	<i>C09J181/06</i>	(2006.01)
	<i>C09J11/08</i>	(2006.01)	<i>C09J11/04</i>	(2006.01)

(30) 優先權：2014/05/22 美國 62/001,829

(71) 申請人：美商塞特工業公司 (美國) CYTEC INDUSTRIES INC. (US)

美國

(72) 發明人：普拉特 詹姆斯 法蘭西斯 PRATTE, JAMES FRANCIS (US)；麥斯基爾 羅賓 K MASKELL, ROBIN K. (GB)；葛瑞芬 詹姆斯 馬汀 GRIFFIN, JAMES MARTIN (GB)；艾德 茱蒂絲 安 ELDER, JUDITH ANNE (GB)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

TW 201109377A JP 6-271689A

US 4959424

G. S. BENNETT, ET AL: "Amine-terminated poly(aryl ether ketone)-epoxy/amine resin systems as tough high performance materials", POLYMER, vol. 32, no. 9, 31 December 1991, pages 1633 - 1641.

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：7 共 45 頁

(54) 名稱

用作韌化劑之官能化聚合物粒子

(57) 摘要

本發明係關於含有官能化聚合物粒子作為韌化劑之複合材料及結構黏合劑。該等粒子係由官能化聚芳醚酮(PAEK)聚合物或其共聚物組成，其含有能與熱固性樹脂組份反應形成共價鍵之化學官能基。

Composite materials and structural adhesives containing particles of functionalized polymers as a toughening agent. The particles are composed of functionalized polyaryletherketone (PAEK) polymer or copolymer thereof that contain chemical functional groups capable of reacting with a thermoset resin component to form covalent bonds.

指定代表圖：

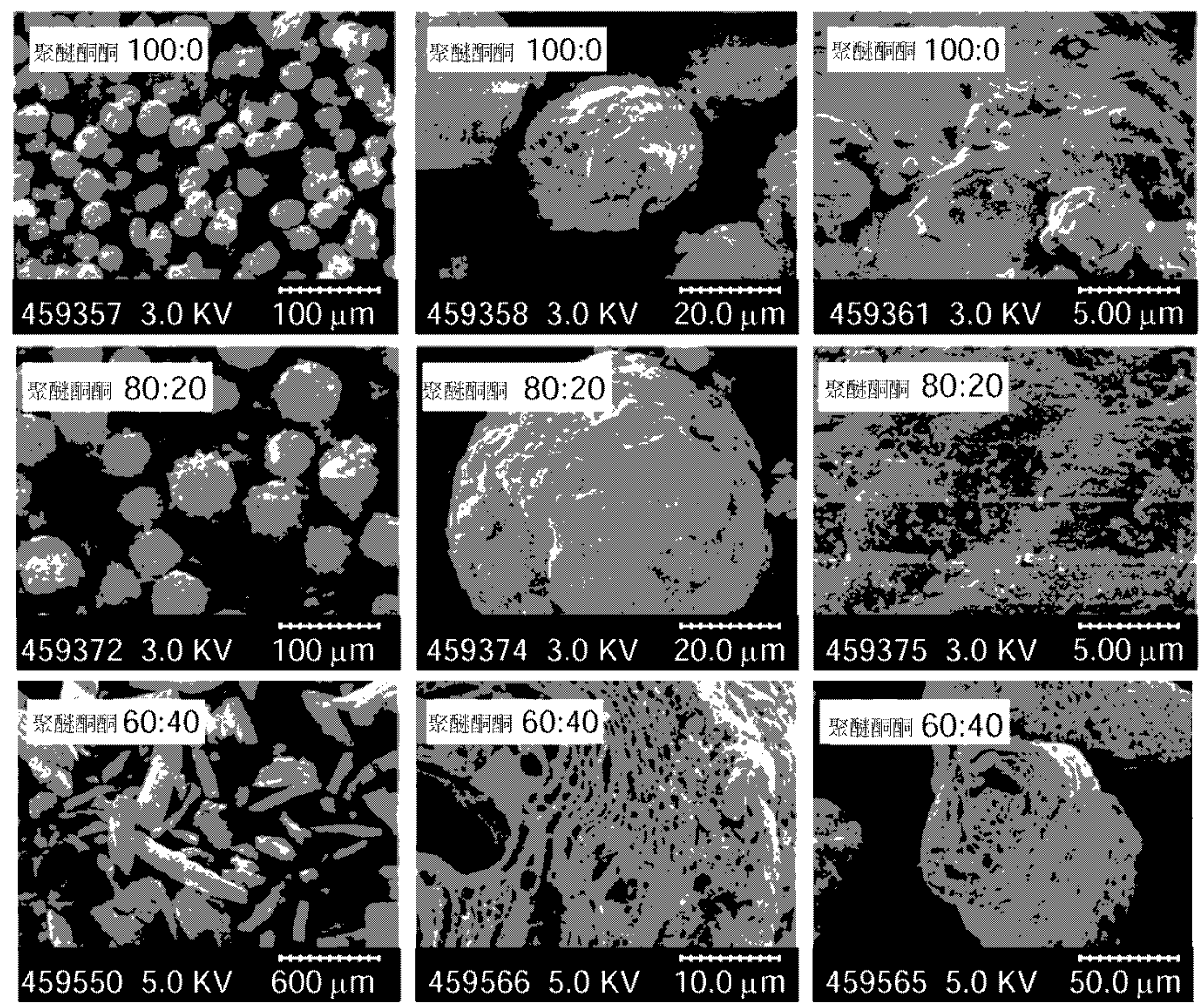


圖 2

I685536

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】

用作韌化劑之官能化聚合物粒子

FUNCTIONALIZED POLYMER PARTICLES FOR USE AS
TOUGHENING AGENT

【中文】

本發明係關於含有官能化聚合物粒子作為韌化劑之複合材料及結構黏合劑。該等粒子係由官能化聚芳醚酮(PAEK)聚合物或其共聚物組成，其含有能與熱固性樹脂組份反應形成共價鍵之化學官能基。

【英文】

Composite materials and structural adhesives containing particles of functionalized polymers as a toughening agent. The particles are composed of functionalized polyaryletherketone (PAEK) polymer or copolymer thereof that contain chemical functional groups capable of reacting with a thermoset resin component to form covalent bonds.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（2）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

用作韌化劑之官能化聚合物粒子

FUNCTIONALIZED POLYMER PARTICLES FOR USE AS
TOUGHENING AGENT

【先前技術】

已使用纖維加強之聚合物(FRP)複合物作為高強度、低重量工程化材料以替代航空太空結構(例如飛機之一級結構)中之金屬。該等複合材料之重要性質係高強度、剛性及減輕之重量。

一般使用多層預浸體層板來形成具有積層結構之結構複合部分。該等複合部分之脫層係重要失效模式。在兩個層彼此脫黏時發生脫層。重要設計限制因素包括起始脫層所需之能量及脫層傳播所需之能量二者。

具有改良脫層抗性之固化複合物(例如預浸體疊層)係具有改良衝擊後抗壓強度(CAI)及破裂韌性(G_{IC} 及 G_{IIC})者。

CAI量測複合材料耐受損壞之能力。在量測CAI之測試中，使複合材料經受給定能量之衝擊，然後在壓縮中加載。在衝擊後且在壓縮測試之前量測損壞面積及凹痕深度。在此測試期間，約束複合材料以確保不發生彈性不穩定且記錄複合材料之強度。

破裂韌性係闡述含有裂縫之材料抵抗破裂之能力之性質，且係航空太空應用材料之最重要性質之一。破裂韌性係定量表述在存在裂縫時材料對脆性破裂之抗性之方式。

破裂韌性可量化為應變能釋放率(G_c)，其係每單位新近產生之破裂表面積在破裂期間耗散之能量。 G_c 包括 G_{IC} (模式1 - 開口模式)或

G_{IIC} (模式II – 面內剪切)。下標「IC」表示模式I裂縫開口，其係在垂直於裂縫之法線拉伸應力下形成，且下標「IIC」表示模式II裂縫，其係由平行於裂縫平面且垂直於裂縫前緣作用之剪切應力產生。通常藉由檢查模式I及模式II破裂韌性來測定脫層之起始及生長。

纖維加強之聚合物複合物之CAI性能可經由兩種主要技術來改良。第一種技術涉及使用具有相對高失效應變(strain to failure)之高強度增強纖維。該等纖維表現為吸收大量能量而不破裂，由此在較大面積之複合積層板上重新分配能量。

纖維加強之聚合物複合物之CAI性能可藉由將某些韌化粒子納入多層複合積層板之層間區域中來改良。「層間區域」係指複合積層板中增強纖維之兩個毗鄰結構層之間之區域。

複合積層板中韌化粒子之存在產生富含樹脂之夾層，其有助於將裂縫傳播限制於此夾層區域中。假設該等粒子可在結構纖維層之間產生間隔以及與傳播中之裂縫相互作用以耗散自衝擊事件吸收之能量。習用韌化粒子包括交聯聚醯胺(耐綸(Nylon) 6, 6)粒子，其在將其納入碳纖維加強之預浸體中時可賦予良好韌性、足夠流體阻力，但因係由聚醯胺構成，故其吸收水，且因此導致熱/濕抗壓性質之顯著降低。諸如聚苯醚(PPO)等非晶形熱塑性粒子可提供良好韌性，但具有較差流體阻力，使得可導致溶劑應力使粒子裂開。聚鄰苯二甲醯胺(PPA)粒子係具有該抗熱性之半芳香族聚醯胺，其可賦予良好 G_{IIC} 性能，但亦吸收水。聚醯亞胺粒子(例如來自HP Polymer公司之P84™)已用於改良缺口性質，但其亦吸收水。

在一些情況下，對於航空太空應用，可能需要組合三種不同類型之粒子來達成期望的CAI及破裂韌性性質。已顯示與複合物中之樹脂基質以不同方式相互作用之多種粒子類型可減輕一種粒子類型之限制。然而，在樹脂調配物中使用若干種類型之粒子加重分散劑混合不

均勻之問題，並且增加製造成本。

亦已將韌化粒子納入用於黏結複合部分之結構黏合劑中。該等粒子通常係橡膠(CTBN、核-殼)、聚醯胺及聚醚磺，以指定一些與接近的裂縫相互作用以吸收破裂能量，由此韌化黏結線之粒子。

根據技術狀態，業內仍需要可克服上文所提及之習用韌化粒子之缺點之韌化粒子。具體而言，將有利的排除在高級複合物(例如彼等用於航空太空應用者)中使用不同類型粒子之摻合物來達成期望CAI性能及破裂韌性之需要。

【發明內容】

本發明係關於官能化聚合物粒子之用途，其用作韌化劑來增強纖維加強之聚合物複合物之損壞耐受性及破裂韌性。更特定而言，該等粒子係由聚芳醚酮(PAEK)聚合物或其共聚物組成，其含有可與熱固性樹脂(例如環氧化物、雙馬來醯亞胺、苯并噁嗪及其摻合物)反應以形成共價鍵之化學官能基。在較佳實施例中，該等粒子經胺基官能化。

本發明之另一態樣係關於將上文所提及之官能化粒子納入適於黏結複合部分之結構黏合劑中。

【圖式簡單說明】

圖1圖解說明對粒子韌化之碳纖維/環氧複合物之衝擊事件。

圖2提供具有不同T:I比率之反應性端帽PEKK聚合物粒子之掃描電子顯微鏡(SEM)影像。

圖3提供胺端帽共聚物主鏈PEKK醯亞胺及交聯形式在不同放大率下之SEM影像，顯示大小、形狀及表面特徵。

圖4係T:I比率為80/20之胺反應性端帽PEKK聚合物粒子在500×放大率下之SEM影像。

圖5係T:I比率為80/20之胺反應性端帽PEKK聚合物粒子在2000×

下之SEM影像，顯示該粒子之表面特徵。

圖6係顯示破裂韌性試樣及破裂表面之SEM掃描位置的圖。

圖7係碳纖維/使用T:I = 80/20之胺末端PEKK粒子經粒子韌化之環氧複合物之 G_{IIC} 試件破裂表面在1000×下之SEM影像。

【實施方式】

本文所揭示之官能化聚合物粒子尤其適合作為纖維加強之聚合物複合物中之層間粒子。納入該等粒子在維持高熱/濕抗壓及剪切性質的同時向固化複合物賦予高韌性及高損壞耐受性(即CAI)性質。圖1圖解說明對粒子韌化之碳纖維/環氧複合物之衝擊事件。如在力圖中可見，內部層板主要係在剪切中加載，與在 G_{IIC} 測試中非常相似。高 G_{IIC} 性能與減小之衝擊損壞面積相關聯，且繼而與改良之CAI性能相關聯。因此，期望在韌化粒子中具有高 G_{IIC} 性能以及低水份附著量，此將產生較高熱/濕缺口性質。

早期使用精細研磨之聚醚酮酮(PEKK)粒子之嘗試產生較高缺口性質，但未改良破裂韌性及CAI性能。缺口性質可量測為填充孔拉伸及填充孔壓縮(FHT、FHC)，以及開放孔拉伸及開放孔壓縮(OHT、OHC)，其係關於一旦在複合材料自身之負荷承載區上鑽孔，給定複合材料攜載負荷之能力。不期望受限於任何理論，人們相信，粒子之形狀及化學官能基有助於上文所論述之改良。此外，官能化熱塑性粒子亦適合作為用於黏結複合部分之結構黏合劑中之韌化粒子。

官能化粒子含有可與熱固性樹脂(例如環氧化物、雙馬來醯亞胺(BMI)、苯并噁嗪及其摻合物)反應形成共價鍵之化學官能基。如本文中所示之術語「官能化」意指粒子上之化學基團，其中至少一些具有與熱固性調配物(例如環氧樹脂、BMI、苯并噁嗪)中之一些或所有單體鍵結之潛力。

較佳地，官能化粒子係胺官能化聚芳醚酮聚合物或其共聚物之

粒子。在一個實施例中，胺官能化聚芳醚酮聚合物或其共聚物之重量平均分子量(Mw)為至少8,000，較佳大於10,000，固有黏度為至少0.28 dl/g，且如藉由差示掃描量熱法(DSC)所量測玻璃轉換溫度為至少140 °C。術語「胺官能化」意欲涵蓋具有一或多個胺官能基作為端基之聚合物。其亦涵蓋其中胺基係聚合物鏈上之取代基(即懸垂至主鏈)之聚合物。較佳地，聚合物/共聚物在端基處經官能化。

本發明之官能化聚芳醚酮係含有單元 $-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-$ 之聚合物，其中 Ar 係芳香族部分。其特徵為經由醚、羰基(酮)、砜或醯亞胺基團連接之芳基且包括(但不限於)以下：

聚(醚酮)，即 PEK，一種基本上由重複單元： $-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-$ 組成之聚合物；

聚(醚酮酮)，即 PEKK，一種基本上由重複單元： $-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-$ 組成之聚合物；

聚(醚醚酮)，即 PEEK，一種基本上由重複單元： $-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-$ 組成之聚合物；

聚(醚醚酮酮)，即 PEEKK，一種基本上由重複單元： $-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-$ 組成之聚合物；

聚(醚酮醚酮酮)，即 PEKEKK，一種基本上由重複單元： $-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-$ 組成之聚合物；

聚(醚酮酮)，即 PEKK；

及其組合；

其中上文重複單元中之每一 Ar 獨立地為芳香族部分。

聚合物重複單元中之每一芳香族部分(Ar)可獨立地選自經取代及未經取代之單核芳香族部分(例如伸苯基)以及經取代及未經取代之多核芳香族部分。術語「多核」被認為涵蓋稠合芳香族環，例如萘；及非稠合環，例如聯苯基等。在一些實施例中，Ar 係伸苯基(Ph)，例如

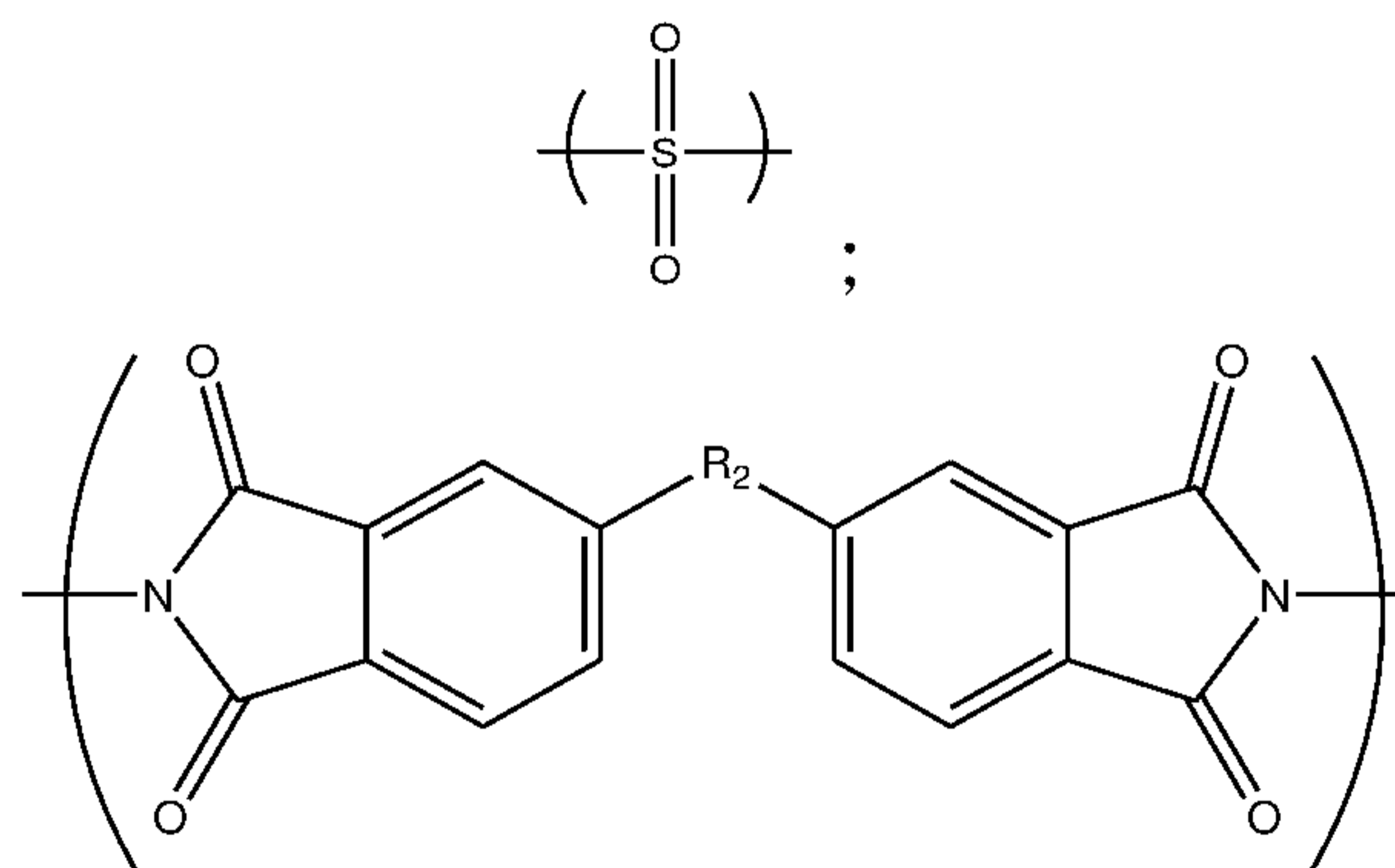
未經取代之伸苯基。

伸苯基及多核芳香族部分(即「Ar」)可在芳香族環上含有取代基。該等取代基可為熟習此項技術者易於理解且不應抑制或以其他方式干擾聚合反應至任一顯著程度。典型取代基可包括(例如)苯基、鹵素(例如F、Cl、Br、I)、酯、硝基、氰基及諸如此類。

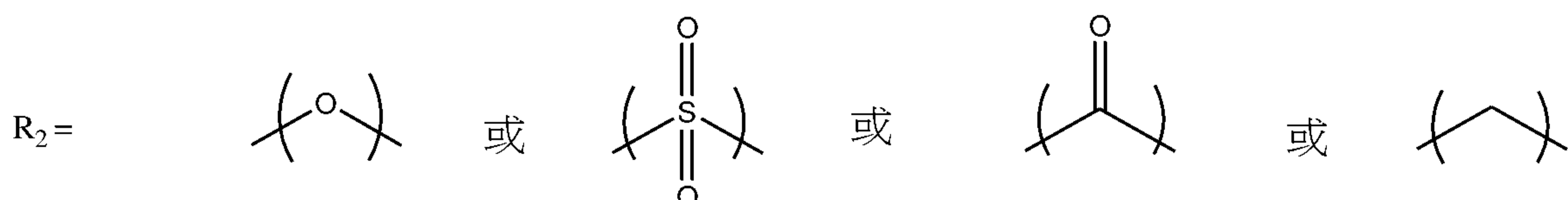
在Ar經取代之情形中，取代基較佳懸垂至鏈，而非在主鏈中，即未鍵結至酮鍵聯之羰基碳原子，亦未鍵結至醚鍵聯之氧原子。因此，在尤佳態樣中，酮鍵聯(即羰基碳原子)直接附接至碳原子，尤其附接至毗鄰芳香族之碳原子(即附接至芳香族碳)。類似地，醚鍵聯之氧原子較佳附接至碳原子，尤其附接至毗鄰芳香族基團之芳香族碳原子。

涵蓋上文重複單元之均聚物或上文重複單元與彼此之共聚物(例如PEKK-PEKEKK-PEKK)及與醯亞胺或砜單元之共聚物。共聚物包括交替、週期、統計、隨機及嵌段共聚物。

共聚物可具有芳基醚酮重複單元及以下重複單元中之一或多者：



其中



或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 。

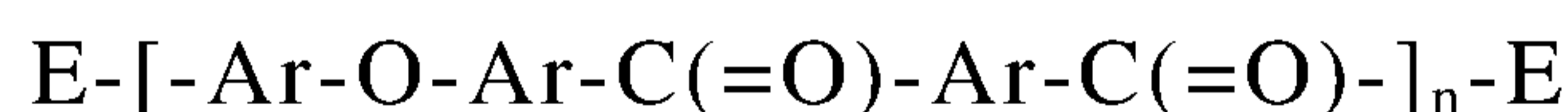
本文所揭示之粒狀聚合物經「官能化」意味著其含有一或多個胺基作為端基(即在聚合物鏈之一或多個末端)及/或作為懸垂基團(即在一或多個沿聚合物主鏈之位置)。

該等聚合物之官能基係表示為下式之胺： $-NR_2$ 、 NRH 或 $-NH_2$ ，較佳 $-NRH$ 或 $-NH_2$ ，更佳 $-NH_2$ 及其衍生物，其中「R」係脂肪族或芳香族基團。倘若R係芳香族基團，則其可為如本文所述之「Ar」(例如苯基)。倘若 $-NR_2$ 或 $-NRH$ 中之R係脂肪族基團，則其較佳選自烷基，例如C1-C6脂肪族基團，尤其甲基或乙基。

較佳地，粒狀聚合物經胺基封端，即在聚合物鏈之至少一個末端上發現胺基。通常至少50%、較佳至少70%、尤佳至少85%、例如至少95%之端基(即聚合物鏈之末端)經胺官能化。在某些實施例中，實質上所有鏈末端皆包含胺基。

在另一態樣中，作為鏈之胺封端之替代，或另外，胺基可懸垂至聚合物鏈，即其係聚合物之芳香族部分之取代基。舉例而言，25%至75%或約50%之Ar基團經胺基取代。

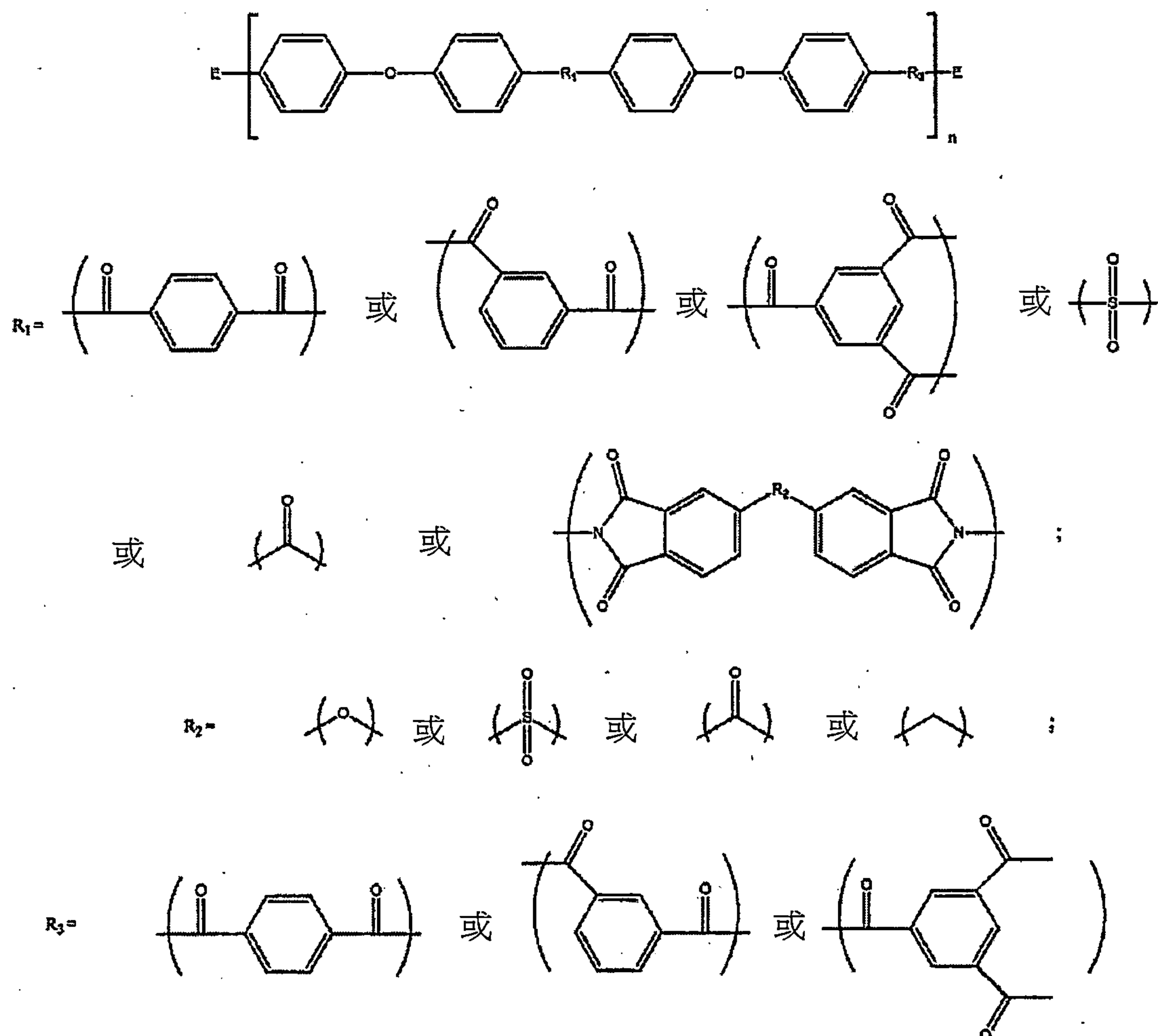
在一些實施例中，本發明粒狀聚合物係直鏈且經官能基封端。尤佳化合物係彼等符合下式者(以及其醯亞胺-或磺-共聚物)：



其中n係1至200之整數，例如15至200或20至200，或30至150，較佳30至60，例如約40或50，且E係如本文所述之胺官能基，例如 NH_2 。

在較佳實施例中，官能化粒子係表示為以下結構之聚合物或共

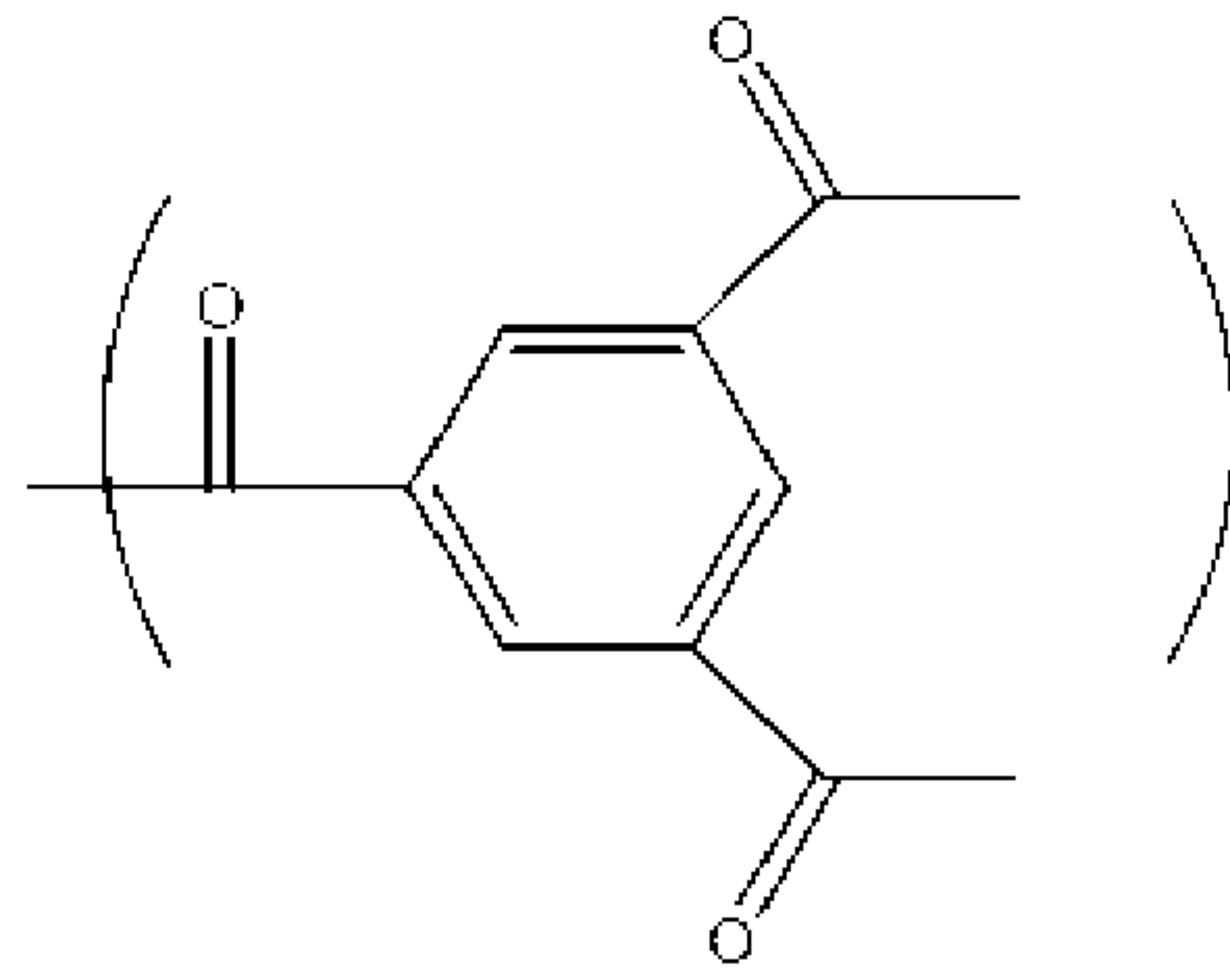
聚物之粒子：



其中E係胺官能基(例如NH₂)或受保護胺，且n係15至200之整數。

在上文結構中，聚合物鏈端基(E)可完全或部分包括芳香族胺，例如苯氧基苯胺。可與胺官能化端基一起存在之其他端基可對粒子將與其組合之熱固性樹脂基質為非反應性或反應性。

在一個實施例中，上文結構中R1及R3中之至少一者係具支鏈單元：



且該(等)具支鏈單元係以0.5%至25%之莫耳百分比存在。

PAEK聚合物可具有不同醚/酮比率，以調整所得材料之性質。在本文所揭示之任一實施例中， R_1 可為對苯二甲醯基(T)且 R_2 可為對苯二甲醯基(T)及間苯二甲醯基(I)二者且PAEK聚合物主鏈中之T:I比率可介於0:100至100:0範圍內。在本文所揭示之任一實施例中，R1可以佔聚合物重量之1 wt% - 10 wt%之含量含有分支劑1,3,5-三苯氧基苯及/或1,3,5-苯三甲醯氯，其中「wt%」係指重量百分比。

在一個實施例中，官能化粒子係聚醚酮酮(PEKK)、聚醚酮(PEK)、聚醚酮聚醚酮酮(PEKPEKK)、聚醚醚酮(PEEK)或其摻合物之粒子，且含有芳香族胺官能基，例如苯氧基苯胺。

在較佳實施例中，胺官能化聚芳醚酮聚合物或其共聚物之重量平均分子量(M_w)為至少8,000，較佳26,000 - 162,000。如本文所揭示之 M_w 可藉由凝膠滲透層析(GPC)來測定。

本發明之粒狀胺官能化PAEK聚合物或共聚物之固有黏度(IV)為至少0.28 dl/g，尤其在0.4 - 1.7 dl/g範圍內，且在一些實施例中，IV在0.6 - 1.5 dl/g範圍內。如本文所論述之IV可藉由使用習用黏度計來量測。

較佳地，本發明之粒狀胺官能化PAEK聚合物或共聚物之玻璃轉換溫度(T_g)如藉由差示掃描量熱法(DSC)所量測為至少140°C，更特定而言，在140 - 190°C範圍內，且在一些實施例中為158 - 178°C。

官能化粒子之官能基存於粒子之外部表面上及內部中，且能與

該等粒子位於其中之可固化熱固性樹脂系統之組份形成共價鍵。將官能化粒子添加至其中之可固化熱固性樹脂系統可包括能與官能化粒子形成共價鍵之環氧化物、雙馬來醯亞胺及苯并噁嗪中之一或多者。若官能基為羧酸類型，則可與官能化PAEK粒子形成共價鍵之可固化熱固性樹脂系統內之其他組份包括胺固化劑。

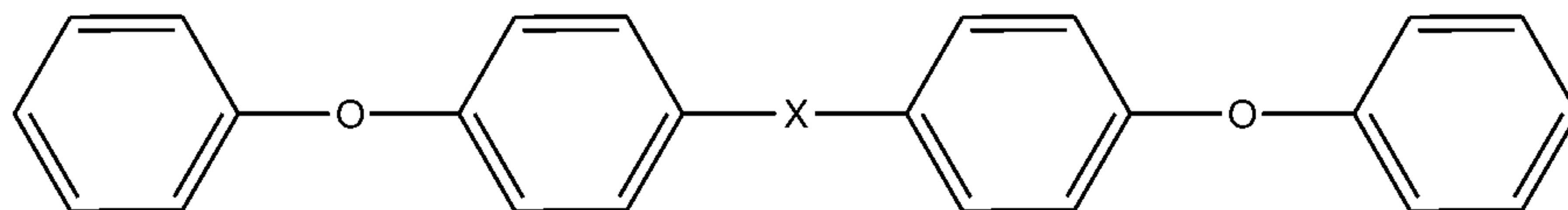
本文所揭示之PAEK聚合物/共聚物係半結晶熱塑性樹脂，其具有低水份附著量、高剪切模數、良好溶劑抗性、高玻璃轉換溫度、良好氧化穩定性及低介電常數。該等聚合物在升高溫度下亦實質上保留該等機械性質。

本發明之官能化聚合物粒子可使用隨後可轉化為反應性端基之端帽經由聚合產生。

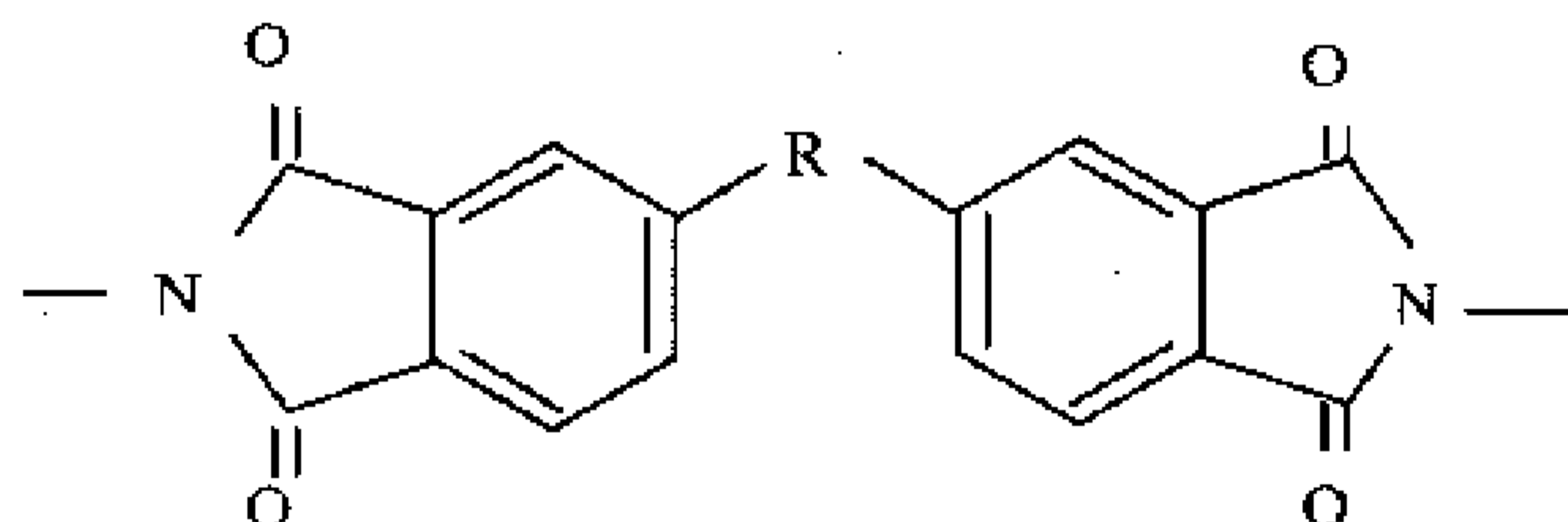
一般而言，官能化聚合物粒子可使用以下試劑藉由聚合來製備：(a) 至少一種單體；(b) 聚合劑；(c) 封端劑(capping agent)；及(d) 其他試劑。

單體

根據一個實施例，單體表示為以下結構：



其中X可為-C(O)-、-S(O₂)-、對苯二甲醯基、間苯二甲醯基或具有以下結構之醯亞胺基團



其中R可為-C(O)-、-S(O₂)-、-O-或簡單鍵結以製備與苯氧基苯胺基反應之聯苯基二酸酐基團。

亦涵蓋非對稱單體及自聚合單體。

聚合劑

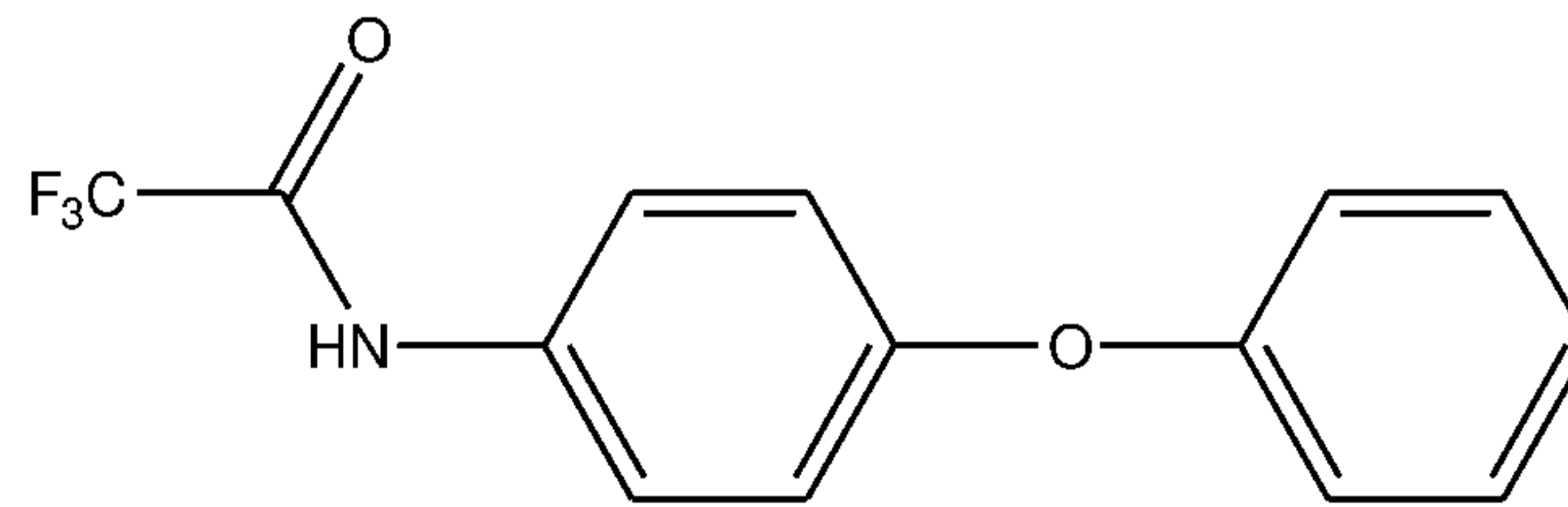
根據一個實施例，聚合劑係對苯二甲醯氯(TPC)及間苯二甲醯氯(IPC)中之至少一者。若使用自聚合單體，則此係可選的。另一實施例將包括TPC及IPC中之至少一者以及1 wt% -10 wt%之苯三甲醯氯，以製備具支鏈及/或輕度交聯之聚合物粒子。

封端劑

根據一個實施例，封端劑具有通式Z-Ar-O-Ph，其中Z係受保護親核基團，Ar係芳基，且Ph係苯基。

作為實例，Z可包括-YH_n-R，其中Y係氮、氧或硫，n係整數0或1且R係離去基團，例如乙醯基、鹵代乙醯基(例如三氟乙醯基)及碳酸酯(例如t-Boc)。

較佳封端劑係：



在聚合後在酸/鹼後處理條件期間移除三氟乙醯基，以產生可與熱固性基質之單體組份反應之胺端基。

其他試劑

其他試劑可包括一或多種溶劑(例如二氯甲烷)、路易斯(Lewis)酸(例如AlCl₃)及控制劑(例如苯甲酸)。

在實施例中，官能化粒子係藉由包括以下步驟之方法來獲得：

- (i) 使單體系統在含有以下之反應介質中聚合：
 - (a) 封端劑，其含有-NR₂、-NRH或受保護胺基，其中 R係脂肪族或芳香族基團，
 - (b) 路易斯酸，及
 - (c) 控制劑，其選自芳香族羧酸、芳香族磺酸及其衍生物；及

(ii) 調節控制劑對單體系統中之單體之比率，以控制粒度分佈。

欲用作熱固性基質樹脂中之聚合物韌化粒子之官能化聚合物粒子可具有一個為75微米或更小之尺寸(最小或最大尺寸)。該尺寸可自官能化粒子合成直接達成或經由後續研磨操作來達成。粒子尺寸可藉由雷射繞射，例如使用Malvern Mastersizer粒度分析儀來量測。

在一些實施例中，官能化聚合物粒子呈縱橫比(R)為約1至1.5之大體上球形形狀或呈縱橫比為1.5至10之桿形，其中 $R = a/b$ ，「a」係最大尺寸，且「b」係最小尺寸。

複合材料及製造方法

本文所揭示之複合材料係由經基質樹脂浸漬之增強纖維組成。

基質樹脂

用於浸漬/浸泡增強纖維之可固化基質樹脂(或樹脂組合物)較佳係含有一或多種未固化熱固性樹脂之可硬化或可熱固樹脂，該等未固化熱固性樹脂包括(但不限於)環氧樹脂、醯亞胺(例如聚醯亞胺或雙馬來醯亞胺)、乙烯酯樹脂、氰酸酯樹脂、異氰酸酯改質之環氧樹脂、酚樹脂、呋喃樹脂、苯并噁嗪、甲醛縮合物樹脂(例如與尿素、三聚氰胺或酚縮合)、聚酯、丙烯酸樹脂、其雜合物、摻合物及組合。

適宜環氧樹脂包括芳香族二胺之聚縮水甘油基衍生物、芳香族單一級胺、胺基酚、多元酚、多元醇、多羧酸。適宜環氧樹脂之實例包括雙酚(例如雙酚A、雙酚F、雙酚S及雙酚K)之聚縮水甘油醚；及基於甲酚及苯酚之酚醛清漆樹脂之聚縮水甘油醚。

特定實例係4,4'-二胺基二苯基甲烷之四縮水甘油基衍生物(TGDDM)、間苯二酚二縮水甘油醚、三縮水甘油基-對胺基苯酚、三縮水甘油基-間胺基苯酚、溴雙酚F二縮水甘油醚、二胺基二苯基甲烷之四縮水甘油基衍生物、三羥基苯基甲烷三縮水甘油醚、酚-甲醛酚醛清漆樹脂之聚縮水甘油醚、鄰甲酚酚醛清漆樹脂之聚縮水甘油醚或

四苯基乙烷之四縮水甘油醚。

適用於主體基質樹脂之市售環氧樹脂包括N,N,N',N'-四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷(例如MY 9663、MY 720及MY 721，來自Huntsman)；N,N,N',N'-四縮水甘油基-雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯(例如EPON 1071，來自Momentive)；N,N,N',N'-四縮水甘油基-雙(4-胺基-3,5-二甲基苯基)-1,4-二異丙基苯(例如EPON 1072，來自Momentive)；對胺基苯酚之三縮水甘油醚(例如MY 0510，來自Huntsman)；間胺基苯酚之三縮水甘油醚(例如MY 0610，來自Huntsman)；基於雙酚A之材料(例如2,2-雙(4,4'-二羥基苯基)丙烷)之二縮水甘油醚(例如DER 661，來自Dow；或EPON 828，來自Momentive)；及在25°C下黏度較佳為8-20 Pa·s之酚醛清漆樹脂；苯酚酚醛清漆樹脂之縮水甘油醚(例如DEN 431或DEN 438，來自Dow)；基於二-環戊二烯之酚醛清漆樹脂(例如Tactix 556，來自Huntsman)；1,2-鄰苯二甲酸二縮水甘油基酯(例如GLY CEL A-100)；二羥基二苯基甲烷(雙酚F)之二縮水甘油基衍生物(例如PY 306，來自Huntsman)。其他環氧樹脂包括環脂肪族，例如3',4'-環氧基環己基-3,4-環氧基環己烷甲酸酯(例如CY 179，來自Huntsman)。

一般而言，可固化基質樹脂含有一或多種熱固性樹脂與其他添加劑之組合，該等添加劑例如固化劑、固化觸媒、共單體、流變控制劑、增黏劑、無機或有機填充劑、作為韌化劑之熱塑性及/或彈性聚合物、穩定劑、抑制劑、顏料、顏料、阻燃劑、反應性稀釋劑及熟習此項技術者熟知之在固化之前或之後改變基質樹脂性質之其他添加劑。

除了官能化PAEK粒子以外，可將其他韌化劑添加至可固化樹脂組合物。其他韌化劑包括(但不限於)單獨或與以下組合之均聚物或共聚物：聚醯胺、共聚醯胺、聚醯亞胺、聚芳醯胺、聚酮、聚醚酮

(PEK)、聚醚醯亞胺(PEI)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮酮(PEKK)、聚醚砜(PES)、聚醚醚砜(PEES)、聚酯、聚胺基甲酸酯、聚砜、多硫化物、聚苯醚(PPO)及經修飾PPO、聚(氧化乙烯)(PEO)及聚氧化丙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚苯砜、高性能烴聚合物、液晶聚合物、彈性體及分段彈性體。

固化劑適宜地選自己知固化劑，例如芳香族或脂肪族胺或胍衍生物。芳香族胺固化劑較佳，較佳係每分子具有至少兩個胺基之芳香族胺，且尤佳係二胺基二苯砜，例如其中胺基相對於砜基位於間位或對位。具體實例係3,3'-及4-,4'-二胺基二苯基砜(DDS)；亞甲基二苯胺；雙(4-胺基-3,5-二甲基苯基)-1,4-二異丙基苯；雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯；4,4'亞甲基雙-(2,6-二乙基)-苯胺(MDEA，來自Lonza)；4,4'亞甲基雙-(3-氯,2,6-二乙基)-苯胺(MCDEA，來自Lonza)；4,4'亞甲基雙-(2,6-二異丙基)-苯胺(M-DIPA，來自Lonza)；3,5-二乙基甲苯-2,4/2,6-二胺(D-ETDA 80，來自Lonza)；4,4'亞甲基雙-(2-異丙基-6-甲基)-苯胺(M-MIPA，來自Lonza)；4-氯苯基-N,N-二甲基-尿素(例如Monuron)；3,4-二氯苯基-N,N-二甲基-尿素(例如DIURON TM)及二氰基二醯胺(例如AMICURE TM CG 1200，來自Pacific Anchor Chemical)。

適宜固化劑亦包括酸酐，尤其多元羧酸酐，例如降冰片烯二酸酐、甲基降冰片烯二酸酸酐、苯二甲酸酐、四氫苯二甲酸酐、六氫苯二甲酸酐、甲基四氫苯二甲酸酐、內亞甲基四氫苯二甲酸酐及偏苯三酸酐。在可固化基質樹脂中添加觸媒係可選的，但若期望，其使用可增加固化速率及/或降低固化溫度。

層間區域之可固化基質樹脂亦係含有一或多種上文所論述類型之未固化熱固性樹脂之可硬化或可熱固樹脂。在某些實施例中，層間區域之可固化基質樹脂與含有增強纖維之區域中之基質樹脂相同。在

其他實施例中，層間區域之樹脂不同於含有增強纖維之區域中之基質樹脂。

增強纖維

對於製造高性能複合材料及預浸體，適宜增強纖維係(但不限於)具有高抗拉強度、較佳大於500 ksi (或3447 MPa)之纖維。可用於此目的之纖維包括碳或石墨纖維、玻璃纖維及由碳化矽、氧化鋁、硼、石英及諸如此類形成之纖維，以及自有機聚合物(例如聚烯烴、聚(苯并噻唑)、聚(苯并咪唑)、聚芳化物、聚(苯并噁唑)、芳香族聚醯胺、聚芳基醚及諸如此類)形成之纖維，且可包括具有兩種或更多種該等纖維之混合物。較佳地，纖維選自玻璃纖維、碳纖維及芳香族聚醯胺纖維，例如由DuPont公司以商品名KEVLAR出售之纖維。增強纖維可以由多根長絲構成之不連續或連續絲束形式，以連續單向或多向帶形式，或以編織、非捲曲或非織物形式來使用。編織形式可選自平織、緞織或斜織式樣。非捲曲織物可具有多種層板及纖維取向。

纖維可經上漿或未上漿。纖維可以基於複合材料之總重量5重量%至35重量%、較佳至少20重量%之含量存在。對於結構應用，較佳尤其以30體積%至70體積%、更尤其50體積%至70體積%使用連續纖維(例如玻璃或碳)。

複合積層板及部分之製造

為形成複合部分，可將複數個可固化撓性預浸體層板在工具上以堆疊序列疊層，以形成預浸體疊層。疊層內之預浸體層板可相對於彼此以所選取向(例如0°、±45°、90°等)定位。預浸體疊層可藉由多種技術來製造，可包括(但不限於)手動疊層、自動帶疊層(ATL)、高級纖維鋪放(AFP)及長絲纏繞。

每一預浸體由增強纖維之薄片或層組成，該等增強纖維已在其至少一部分體積內經基質材料浸漬。在一個實施例中，預浸體之基於

預浸體之總體積之纖維體積分數介於約0.50至0.60之間。

用於製造航空太空結構之預浸體通常係經樹脂浸漬之單向增強纖維(通常係碳纖維)薄片，通常將其稱作「帶」或「單向帶」或「單帶」。預浸體可為完全浸漬預浸體或部分浸漬預浸體。浸漬增強纖維之基質樹脂可呈部分固化或未固化狀態。

通常，預浸體呈易曲折或撓性形式，其易於疊層並模製成三維構形，之後固化為最終複合部分。此類型之預浸體尤其適於製造負荷承載結構部分，例如飛機之翼、機身、艙壁及控制面。固化預浸體之重要性質係高強度及剛性以及減輕之重量。

根據一個實施例，在浸漬增強纖維之前(即在預浸體製造之前)將特定量之官能化PAEK韌化粒子與可固化樹脂組合物混合。在此實施例中，樹脂膜係藉由首先將含有粒子之樹脂組合物塗佈至離型紙上來製造。之後，將一個或兩個該樹脂膜在熱及壓力之幫助下積層至增強纖維層(例如單向纖維網片)之一側或兩側上以浸漬纖維，由此形成具有特定纖維面積重量及樹脂含量之纖維加強之聚合物層(或預浸體層板)。在積層製程期間，由於粒子大小大於纖維長絲之間之間隔的事實，韌化粒子被濾出並保留在纖維層外部。所得預浸體層板含有毗鄰一個或兩個其中嵌入韌化粒子之基質樹脂層之結構纖維加強層。隨後，在經由疊層製程對兩個或更多個其中含有韌化粒子之預浸體層板進行彼此相疊地積層時，韌化粒子定位於兩個毗鄰纖維層之間之層間區域中。在此實施例中，層間區域之基質樹脂(無聚合韌化粒子)與含於結構纖維加強層中且含有均勻分散之碳奈米材料之基質樹脂相同。

在第二實施例中，將含有韌化粒子之可固化基質樹脂塗佈至離型紙上以形成樹脂膜。然後使此樹脂膜與纖維層(例如單向纖維網片)之一側接觸。在施加壓力後，樹脂膜浸漬纖維並在纖維層之外表面上留下極少或無樹脂。隨後，將含有韌化粒子之可固化樹脂膜積層至經

樹脂浸漬之纖維層之暴露外表面上。攜載韌化粒子之可固化樹脂可與浸漬增強纖維之基質樹脂相同或不同。因此，含有粒子之樹脂層保留在經浸漬纖維層外部且不進一步浸漬該等纖維。將複數個該等結構積層在一起以形成具有定位於層間區域中之韌化粒子之複合結構。

在另一實施例中，將兩個不含韌化粒子之可固化基質樹脂膜積層至纖維層之兩個相對表面上。樹脂膜浸漬纖維並在纖維層之外表面上留下極少或無樹脂，產生經樹脂浸漬之纖維層。隨後，使兩個含有韌化粒子之可固化樹脂膜與經樹脂浸漬之纖維層之相對表面接觸以形成夾心式結構。該方法傾向於在固化積層板中產生界限分明且規則的層間區域。

本文所揭示之複合材料或預浸體疊層之固化通常係在最高200°C、較佳在170°C-190°C範圍內之升高溫度下進行，且使用升高壓力以限制逸出氣體之變形效應，或限制空隙形成，適宜地在最高10巴(1 MPa)、較佳在3巴(0.3 MPa)至7巴(0.7 MPa)之範圍內之壓力下進行。較佳地，藉由以最高5°C/min、例如2°C/min至3°C/min加熱來達到固化溫度，且維持最長9 h、較佳最長6 h、例如2 h至4 h之所需時段。在基質樹脂中使用觸媒可容許甚至更低之固化溫度。始終釋放壓力，且藉由以最多5°C/min、例如最多3°C/min冷卻來降低溫度。可在190°C至350°C範圍內之溫度及大氣壓下實施後固化，採用適宜加熱速率以改良基質樹脂之玻璃轉換溫度。

如本文所用術語「固化(cure)」及「固化(cureing)」可包括聚合及/或交聯過程。固化可藉由包括(但不限於)加熱、暴露於紫外光及暴露於輻射之製程來實施。

應用

本文所揭示之複合材料適用於製造用於航空太空應用(包括飛機)及汽車應用(包括汽車載具及鐵路)之結構組件。舉例而言，複合材料

可用於製造一級及二級飛機結構、空間及彈道學結構。該等結構組件包括複合翼結構。本文所揭示之複合材料亦可用於建築及建造應用，以及其他商業應用。值得注意的是，複合材料尤其適於製造負荷承載或抗衝擊結構。

結構黏合劑

結構黏合劑習用於需要嚴格機械要求之結構部分(例如汽車及飛機機身部分)之製造中之結構黏結。用於航空太空應用之結構黏合劑必須具有可耐受嚴苛環境條件之耐久性。一般而言，使用熱可固化環氧樹脂黏合劑作為結構黏合劑。

可將上文論述之官能化PAEK粒子納入基於熱固性樹脂(例如環氧樹脂)之可固化黏合劑組合物中，其可用於黏結各種複合物或金屬基板。此外，官能化粒子與黏合劑組合物中其他組份之組合可在熱/濕條件中提供改良之搭接剪切強度。

較佳黏合劑組合物係基於環氧樹脂，其可選自彼等上文針對複合物之基質樹脂所論述者。此外，環氧樹脂較佳每分子具有複數個環氧基，即多官能環氧樹脂。在一個實施例中，在黏合劑組合物中存在複數種不同的多官能環氧樹脂。環氧樹脂並非單獨使用，而係與適宜固化劑、觸媒、流變控制劑、增黏劑、粒狀填充劑(例如發煙二氧化矽)、彈性韌化劑、可溶熱塑性樹脂、反應性稀釋劑及熟習此項技術者熟知之其他添加劑組合。

實例

官能化PEKK聚合物粒子之合成

實例1：產生具有末端NH₂官能基之1,4-(100:0) PEKK之方法，5%失衡

反應容器係具有底部出口及4個擋板之玻璃、圓底、夾套5公升反應容器。將二氯甲烷(2500 ml)置於反應容器中，該反應容器裝配有

具有錨頭加兩個以 90° 設置之中間攪棒之頂置式攪拌器、固體入口、氮入口及熱電偶。容器溫度係藉由Julabo外部冷卻器/加熱器單元來控制且使用Julabo EasyTemp軟體來記錄。

用冷卻至 -20°C 之氮及二氯甲烷吹掃容器且以200 rpm攪拌，在所有反應物之添加期間始終使用此攪拌速率。在固體添加期間移除氮吹掃，但在較長冷卻期期間再連接。將氯化鋁(AlCl_3) (764.8 g ; 5.74 M) 添加至冷卻二氯甲烷中，導致溫度略有升高。在冷卻回至 -20°C 後，將苯甲酸(292.96 g ; 2.399 M)緩慢添加至 AlCl_3 漿液中，以例如將漿液溫度維持低於 -10°C 。二氯甲烷漿液由於氯化鋁而呈現黃色；其大部分保留在容器底部。然後使反應混合物冷卻回至 -20°C 。

維持反應混合物低於 -5°C ，謹慎地逐份添加1,4-雙(4-苯氧基苯甲醯基)苯(EKKE) (265.99 g ; 0.5653 M)。在此時，混合物變為不透明鮮橙色。藉由用約 4×50 ml (200 ml)部分之二氯甲烷洗滌來轉移剩餘單體。謹慎地以一定速率添加對苯二甲醯氯(TPC) (120.81 g ; 0.5951 M)，以不使混合物升溫至高於 -10°C 。藉由用約200 ml二氯甲烷分三份洗滌將對苯二甲醯氯殘留物轉移至容器中。

最後，將可自Chem Bridge Corporation, SanDiego, USA獲得且在使用前經純化之封端劑(「 $\text{CF}_3\text{-EC}$ 」) 2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基)乙醯胺(16.69 g ; 0.0596 M)與其洗滌液以及剩餘100 ml二氯甲烷一起添加。將攪拌器速度增加至500 rpm並在反應時間內維持。使反應混合物緩慢升溫至 5°C ，然後在10分鐘後升溫至 20°C ，在整個反應時間內使其在此溫度下保持恆定。在約30分鐘後，所有固體皆已溶解，形成橙紅色溶液。此後，開始形成分散聚合物粒子。將反應混合物快速攪拌5小時。有時需要再添加500 ml二氯甲烷以更換在反應期間蒸發之材料。若反應係在加壓容器中實施，則將不需要此額外二氯甲烷。在此階段期間，用捕集替代氮吹掃以收集並中和在反應期間散發之氯化

氫。

自反應容器移除反應混合物並藉由真空過濾經由燒結塊來分離。將橙色固體轉移至約3公升冰冷去離子水中並在其中在攪拌下去複合以產生白色粒狀產物。在去複合期間，混合物不應達到高於5°C。將濾液亦傾倒至冰水中以供去複合及處置。聚合物保留於去離子水中直至後處理為止。在後處理之前，聚合物粒子應完全為白色，無橙色殘留物。

後處理程序通常係使用攪拌器熱板來實施。用大型磁性攪拌棒達成恆定攪拌。在1公升反應器中實施之用於PEKK聚合之代表性後處理程序如下：

- 在去離子水中在室溫下靜置/攪拌過夜。
 - 過濾並緩慢添加至1.5公升經攪拌熱去離子水中以移除殘留二氯甲烷。
 - 添加100 ml濃鹽酸，煮沸1小時，過濾，用500 ml去離子水洗滌，過濾。
 - 2公升去離子水中之漿液，煮沸1小時，過濾，用500 ml去離子水洗滌，過濾。
- 重複上述步驟。
- 用氨溶液(約30 ml)使2公升去離子水中之漿液達到pH 13，煮沸1小時，過濾，用500 ml去離子水洗滌，過濾
 - 2公升去離子水中之漿液，煮沸1小時，過濾，用500 ml去離子水洗滌，過濾
 - 分離淡色膏狀PEKK粉末。

在此製程期間，自封端劑移除三氟乙醯基保護基團，留下游離末端胺官能基。

首先將粉末在空氣烘箱中在120°C下乾燥過夜，或直至乾燥為

止。然後將粉末在真空烘箱中在200°C下再乾燥過夜，其中持續排空該烘箱。

乾燥產率約270 g：80%產率。該製程產生適當量之極細粒子且大部分極細粒子在過濾步驟期間損失。

所得聚合物之固有黏度(IV)為0.85 dl/g。T_g為182°C；T_m (熔融溫度)為396°C。

實例2：用於產生具有末端NH₂官能基之1,4:1,3 - (80:20) PEKK之方法，5%失衡

此係以與實例1完全相同之方式來實施，但其中對苯二甲醯氯(TPC)及間苯二甲醯氯(IPC)之量分別為73.69 g, 0.3630 M及47.12 g, 0.2321 M。

所得聚合物之IV為0.81 dl/g；T_g為165°C；T_m為355°C。

實例3：用於產生具有末端NH₂官能基之1,4；1,3 - (60:40) PEKK之方法，5%失衡

此係以與實例1完全相同之方式來實施，但其中TPC及IPC氯化物之量分別為26.58 g, 0.1309 M及94.23 g, 0.4642 M。

所得聚合物之IV為0.83 dl/g。T_g為158°C。

實例4：用於產生5%交聯之具有末端NH₂官能基之1,4；1,3 - (80:20) PEKK之方法，5%失衡

此係使用實例1中闡述之相同程序但使用以下試劑來實施：

EKKE	267.88 g (0.5693 M)
TPC	68.39 g (0.3369 M)
IPC	45.67 g (0.2249 M)
1,3,5苯三甲醯氯	5.25 g (0.025 M)
苯甲酸	289.16 g (2.37 M)
三氯化鋁	750.43 g (5.63 M)

CF₃-EC 16.84 g (0.0599 M)

注意：此係基於端基濃度。總醯氯端基濃度為 $(0.3369 + 0.2249) \times 2 + 0.025 \times 3 = 1.1986$ 。5%失衡為 $0.95 \times 1.1986 = 1.1387$ 或 $0.5693 \text{ M EKKE} = 267.88 \text{ g}$ 。所需CF₃-EC為 $1.1986 - 1.1387 = 0.0599 \text{ M} = 16.85 \text{ g}$ 。

所得聚合物之IV為1.5 dl/g；T_g為166°C；T_m為352°C。

實例5 - 用於產生NH₂端帽(100:0) PEKK- EIEIE 10%隨機共聚物之方法

將二氯甲烷置於裝配有頂置式攪拌器之反應容器中。容器之溫度係藉由外部冷卻器/加熱器單元來控制。

用容許冷卻至-20°C之氮及二氯甲烷吹掃該容器且以200 rpm攪拌。在以下添加期間將反應容器中之混合物以約200 rpm之中等速率恆定攪拌。在添加期間移除氮吹掃，但在較長冷卻期期間再連接。添加氯化鋁(609.64 g)，之後添加苯甲酸(218.24 g)，不容許混合物因放熱而升溫至高於-10°C。二氯甲烷由於氯化鋁而呈現黃色，其大部分保留在容器底部。然後使反應混合物冷卻回至-20°C。

以一定速率謹慎添加對苯二甲醯氯(90.60 g)，以不使混合物升溫至高於-10°C。藉由用約100 ml二氯甲烷以三份洗滌來轉移剩餘醯氯。以一定速率謹慎添加5,5'-氧基雙(2-(4-苯氧基苯基)異吡啶啉-1,3-二酮) (EIEIE) (82.20 g)，以不使混合物升溫至高於-10°C，從而使混合物變為不透明鮮橙色。藉由用約50 ml二氯甲烷以三份洗滌來轉移剩餘單體。以一定速率謹慎添加EKKE (1,4-雙(4-苯氧基苯甲醯基苯)) (140.00 g)，以不使混合物升溫至高於-5°C。藉由用約50 ml二氯甲烷以三份洗滌來轉移剩餘單體。

最後，將2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基)乙醯胺(11.96 g)與其洗滌液以及剩餘二氯甲烷一起添加。將攪拌速度增加至500 rpm並在反應

時間期間維持。移除氮吹掃並用裝配有通氣孔之水幫浦來替代，以不將反應系統置於真空下。此將捕集並移除自聚合散發之氯化氫。反應混合物緩慢升溫至5°C，然後在10分鐘後升溫至20°C，在反應時間期間始終使其在此溫度下保持恆定。在約30分鐘後，所有固體皆已溶解，形成橙紅色溶液。此後，分散聚合物粒子開始形成。將反應混合物快速攪拌5小時。自容器經由底部出口移除反應混合物。

自反應容器移除反應混合物並藉由真空過濾經由燒結塊來分離。在約3公升冰冷去離子水中在攪拌下使橙色固體去複合以產生白色粒狀產物。

用於PEKK聚合之後處理程序係如下在公1升反應器中實施：

- 將去離子水靜置過夜
- 過濾並緩慢添加至1.5公升經攪拌熱去離子水中以移除殘留二氯甲烷
- 用熱去離子水補足至5 L，添加100 ml濃鹽酸，煮沸1小時，過濾，用1 L去離子水洗滌，過濾
- 用氫氧化鈉丸粒使5公升去離子水達到pH 13，煮沸1小時，過濾，用1 L去離子水洗滌，過濾
- 5公升去離子水，煮沸1小時，過濾，用1 L去離子水洗滌，過濾
- 5公升去離子水，煮沸1小時，過濾，用1 L去離子水洗滌，過濾
- 5公升去離子水，煮沸1小時，過濾，用1 L去離子水洗滌，過濾
- 分離灰白色PEKK粉末

所得聚合物之IV為0.75 dl/g。

圖2顯示根據實例1 (100:0)、2 (80:20)及3 (60:40)產生之具有不同

對:間(T: I)比率之所產生官能化PEKK粒子。圖3在不同放大率下顯示根據實例4及5產生之共聚物主鏈PEKK醯亞胺及交聯形式，其顯示大小、形狀及表面特徵。

圖4及5分別係500×及2000×放大率之根據實例2產生之T:I比率為80:20之胺反應性端帽PEKK聚合物粒子之掃描電子顯微照片(SEM)影像。該等影像顯示直徑為平均50-60 μm (如藉由雷射繞射所量測)之球形粒子，且該等粒子有一定凝聚，如圖4中所示。如圖5中所示之球形粒子之表面特徵具有類似於「葡萄乾」之特徵，即可能由於粒子在自溶液沈澱後收縮而形成裂縫及隆起。

粒子韌化之複合面板之製造

實例6

複合測試面板係藉由將13個其中不含任何粒子韌化劑之碳纖維/環氧樹脂預浸體層板(纖維面積重量(FAW) =190克/平方米)疊層來製備，以形成疊層之一半。碳纖維/環氧樹脂預浸體含有經含有溶解熱塑性韌化劑之環氧基樹脂浸漬之單向中間模數(IM)碳纖維，如表1中所述。Wt%係指重量百分比。

表1

組份	Wt. %
PY306環氧化物	23.59
MY 0510環氧化物	23.59
聚醚砜5003P	15.08
4,4-二胺基二苯基砜(4,4-DDS)	23.89
PEKK粒子	13.85

在最頂部層板之頂部插入起裂物，且在最頂部層板其餘部分上網版印刷根據實例2製備之官能化PEKK粒子。將另外13個預浸體層板疊放在現有疊層上。將最終疊層封裝於真空袋中，在壓力下加固，然

後使其固化。對於比較，以類似方式製備第二複合面板，但使用未官能化 PEKK 粒子。未官能化 PEKK 粒子係藉由將 PEKK 聚合物 (Cypek®FC，可自 Cytec Industries 公司購得) 噴射研磨至 D50 介於 15 與 20 微米之間之粒度來形成。

圖 6 係顯示測試 G_{IIC} 破裂韌性之破裂韌性試樣及破裂表面之 SEM 掃描位置之圖。 G_{IIC} 破裂韌性(末端缺口撓曲)係藉由 ASTM D7905 之經修改形式來量測，其中與起裂物相鄰之兩個內部層板取向為 ± 2 度以防止纖維集聚。

表 2 顯示使用上述 G_{IIC} 破裂韌性測試方法來測試含有未官能化及官能化 PEKK 粒子之固化複合測試面板之 G_{IIC} (破裂韌性) 結果。表 3 顯示，官能化 PEKK 粒子之 G_{IIC} 值(裂縫 1) 幾乎係未官能化 PEKK 粒子之兩倍。

表 2

面板	粒子類型	G_{IIC} (KJ/m ²)
1	未官能化 PEKK	1.331
2	官能化 PEKK	2.634

圖 7 係源自碳纖維/粒子韌化之環氧複合物之 G_{IIC} 測試件破裂表面在 1000× 下之 SEM 影像，該複合物含有 T:I = 80/20 之胺末端 PEKK 粒子(根據實例 2 製備)。突出顯示區域 (C 及 D) 顯示在裂縫傳播時之粒子「拉出 (pull out)」及粒子「裂開 (fracture through)」。粒子「裂開」係反應性端基已與環氧基質反應之證據。粒子「拉出」係指破裂表面上其中整個韌化粒子已被拉出，留下粒子坑之區域；且粒子「裂開」係指破裂表面上其中韌化粒子之周邊清晰可見，但破裂穿過粒子，在粒子坑中留下碎片之區域。

實例 7

T:I 比率為 80/20 及 100/0 且失衡 (OOB) 為 5% 之官能化 PEKK 聚合物

係用實例1及2中所述之分散聚合製程來製備，其在藉由後處理/去保護程序移除三氟乙酸基團後具有苯氧基苯胺作為端帽。PEKK T:I =80/20之粒度範圍係30至180微米，且PEKK T:I = 100/0之粒度範圍係15至800微米。經由75微米大小之網目篩選粒子，以移除大於75微米之粒子。PEKK T:I = 80/20及PEKK T:I = 100/0之平均粒度分別為60及45微米。將未官能化PEKK聚合物(Cypek® FC，可自Cytec Industries公司購得)精細研磨至5至50微米直徑之粒度範圍，且平均值介於15-20微米之間，以用作與官能化PEKK粒子比較之預浸體對照。粒度範圍(或分佈)係藉由Malvern Mastersizer粒度分析儀(雷射繞射)來測定。使用表3中之調配物將官能化及未官能化PEKK粒子單獨摻和為環氧樹脂混合物。Wt%係指重量百分比。

表3

組份	Wt. %
PY306環氧化物	23.59
MY 0510環氧化物	23.59
聚醚砜5003P	15.08
4,4-二胺基二苯基砜(4,4-DDS)	23.89
PEKK粒子	13.85

然後將樹脂混合物在離型紙上澆鑄成膜。然後在熱熔融單帶預浸體製程中將該等澆鑄膜配合至IM7 (12K長絲)中間模數碳纖維，其中樹脂含量為35%且纖維面積重量(FAW)為190克/平方米。然後將單帶預浸體切割至一定大小及取向以形成個別層板，隨後將其疊層並固化以製備機械測試面板。然後使所產生測試面板經受實例6中闡述之破裂韌性測試、衝擊後抗壓強度(CAI)測試(ASTM測試方法D7137)及開放孔壓縮(OHC)測試(ASTM測試方法D6484)。藉由將試樣於設定為71°C之水浴中浸沒2週來調濕OHC測試試樣，然後在82°C下測試。在

室溫下在環境條件下實施其他測試。表4概述IM7碳纖維加強之使用未官能化及官能化PEKK粒子進行粒子韌化之複合物的測試結果。官能化粒子顯示CAI之24% - 29%改良、 G_{IIC} 破裂韌性值(臨界應變能釋放率)之74%至250%改良以及 G_{IIP} 破裂韌性值(傳播應變能釋放率)之70%至236%改良，同時由於PEKK聚合物之低吸濕性而維持優良的熱/濕開放孔抗壓強度。

表4 - 碳纖維加強之粒子韌化之環氧樹脂預浸體的CAI、破裂韌性及OHC性能

測試	未官能化PEKK	官能化PEKK T:I = 80/20	官能化PEKK T:I = 100/0
CAI (MPa)	211.0	262.0	273.0
G_{IIC} (KJ/m ²)	1.03	1.79	2.56
G_{IIP} (KJ/m ²)	1.15	1.96	2.71
82 °C 濕 OHC (MPa)	375.8	359.2	365.4

實例8

T:I比率為60/40且失衡(OOB)為5%之官能化PEKK聚合物係用實例3中闡述之分散聚合製程來製備，其在藉由後處理/去保護程序移除三氟乙酸基團後具有苯氧基苯胺作為端帽。T:I比率為80/20且具有5%交聯及5% OOB之官能化PEKK聚合物係藉由實例4中之分散聚合程序來製備，而具有10%隨機共聚物之胺端帽T:I = 100/0 PEKK-EIEIE係根據實例5中概述之程序來製備。PEKK T:I =60/40之粒度範圍係3至1905微米；具有5%交聯之PEKK T:I =80/20之粒度範圍係2至240微米；且具有10%隨機共聚物T:I = 100/0 PEKK-EIEIE之粒度範圍係5至832微米。經由75微米大小之網目篩選粒子，以移除大於75微米之粒子。將未官能化PEKK聚合物(Cypek® FC)精細研磨至5至50微米直徑之粒度範圍且平均值介於15-20微米之間，將其用作未官能化PEKK粒

子。粒度範圍(或分佈)係藉由使用Malvern Mastersizer粒度分析儀(雷射繞射)來測定。使用表5中所示之調配物將官能化及未官能化PEKK粒子單獨摻和為環氧樹脂混合物。Wt%係指重量百分比。

表5

組份	Wt. %
PY306環氧化物	24.65
MY 0510環氧化物	24.65
聚醚砜5003P	15.08
4,4-二胺基二苯基砜(4,4-DDS)	24.96
PEKK粒子	10.00

然後將樹脂混合物在離型紙上澆鑄成膜。然後在熱熔融單帶預浸體製程中將該等澆鑄膜配合至IM7 (12K長絲)中間模數碳纖維，其中樹脂含量為35%且纖維面積重量(FAW)為190克/平方米。然後將單帶預浸體切割至一定大小及取向以形成個別層板，隨後將其疊層並固化以製備機械測試面板。然後使所產生測試面板經受實例7中闡述之相同破裂韌性、衝擊後抗壓強度(CAI)及開放孔壓縮(OHC)測試。表6概述使用未官能化及官能化PEKK粒子、交聯PEKK粒子及PEKK-EIEIE粒子進行粒子韌化之複合物之測試結果。具有官能化粒子之複合物相對於具有未官能化粒子對照之複合物顯示5至19%之CAI改良、4%至32%之 G_{IIC} 破裂韌性值(臨界應變能釋放率)改良及18至44%在 G_{IIP} (傳播應變能釋放率)改良，同時由於PEKK聚合物之低吸濕性而維持優良熱/濕開放孔抗壓強度。

表6 - 碳纖維加強之以PEKK、交聯PEKK及PEKK-EIEIE粒子進行粒子韌化之環氧樹脂預浸體的CAI、破裂韌性及OHC性能

測試	未官能化 PEKK	官能化PEKK T:I = 60/40	官能化PEKK T:I = 80/20， 具有5%交聯	官能化 T/I = 100/0 PEKK-EIEIE， 具有10%隨機共 聚物
CAI (MPa)	242	287	272	253
G _{IIC} (KJ/m ²)	1.38	1.82	1.44	1.69
G _{IIP} (KJ/m ²)	1.69	2.43	1.99	2.05
82°C 濕OHC (MPa)	393	395	394	---

【符號說明】

- 101 在壓縮中加載之正面衝擊區
- 102 在拉伸中加載之背面衝擊區
- 103 在剪切中加載之中心層板
- 104 32層板之複合積層板
- 105 衝擊區
- 106 碳纖維/環氧樹脂層板
- 107 層間粒子
- 108 碳纖維/環氧樹脂層板
- 601 觀察區域
- 602 破裂表面
- 603 複合測試件
- 604 複合積層板
- 605 起裂物
- 606 鐵氟龍區域
- 607 預裂

申請專利範圍

1. 一種複合材料，其包含：

包含至少一種熱固性樹脂之可固化熱固性基質樹脂；

經該可固化熱固性基質樹脂浸漬之增強纖維；

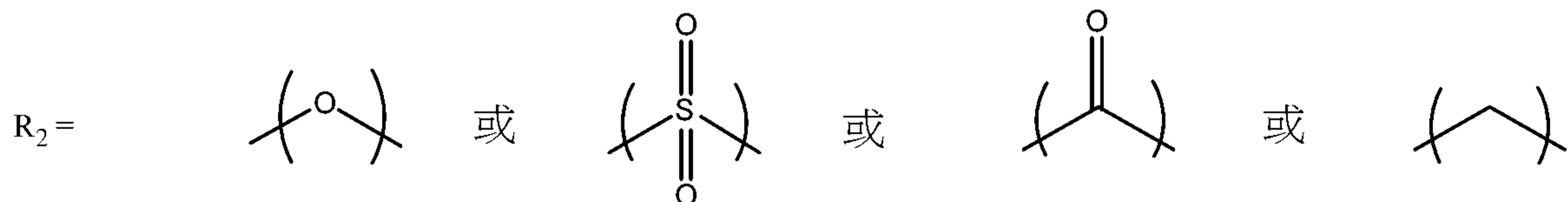
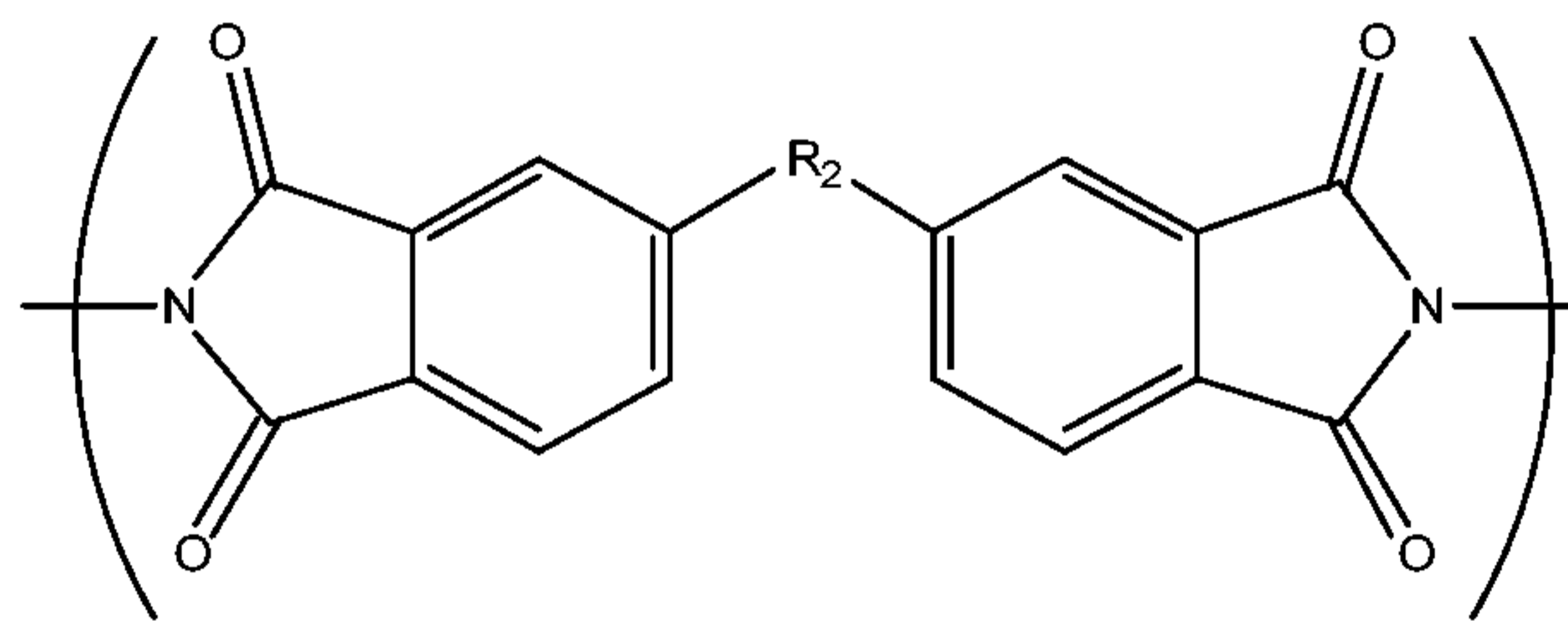
胺官能化聚芳醯酮(PAEK)聚合物或其共聚物之粒子，

其中該等胺官能化聚芳醯酮(PAEK)聚合物或其共聚物之粒子包含在該等粒子上能與該熱固性樹脂形成共價鍵之胺官能基，

其中該等粒子大體上呈球形形狀；及

該胺官能化聚芳醯酮(PAEK)共聚物包含芳基醯酮重複單元及

以下重複單元中之一或多者： $\left(\text{S}(\text{O})_2\right)$ ；



或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 。

2. 一種複合材料，其包含：

包含至少一種熱固性樹脂之可固化熱固性基質樹脂；

經該可固化熱固性基質樹脂浸漬之增強纖維；

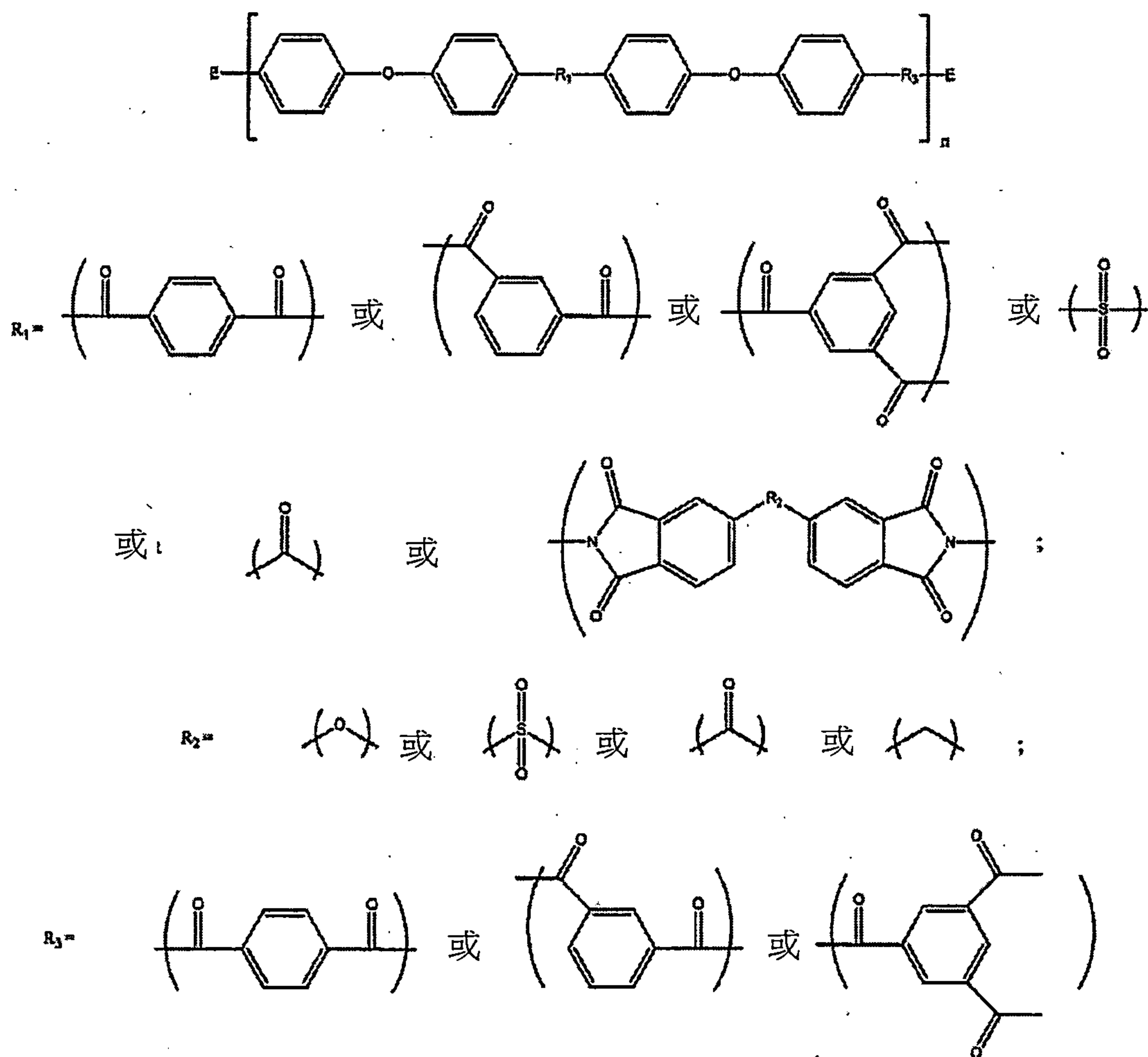
胺官能化聚芳醯酮(PAEK)聚合物或其共聚物之粒子，

其中該等胺官能化聚芳醯酮(PAEK)聚合物或其共聚物之粒子包含在該等粒子上能與該熱固性樹脂形成共價鍵之胺官能基，

其中該等粒子大體上呈球形形狀；及

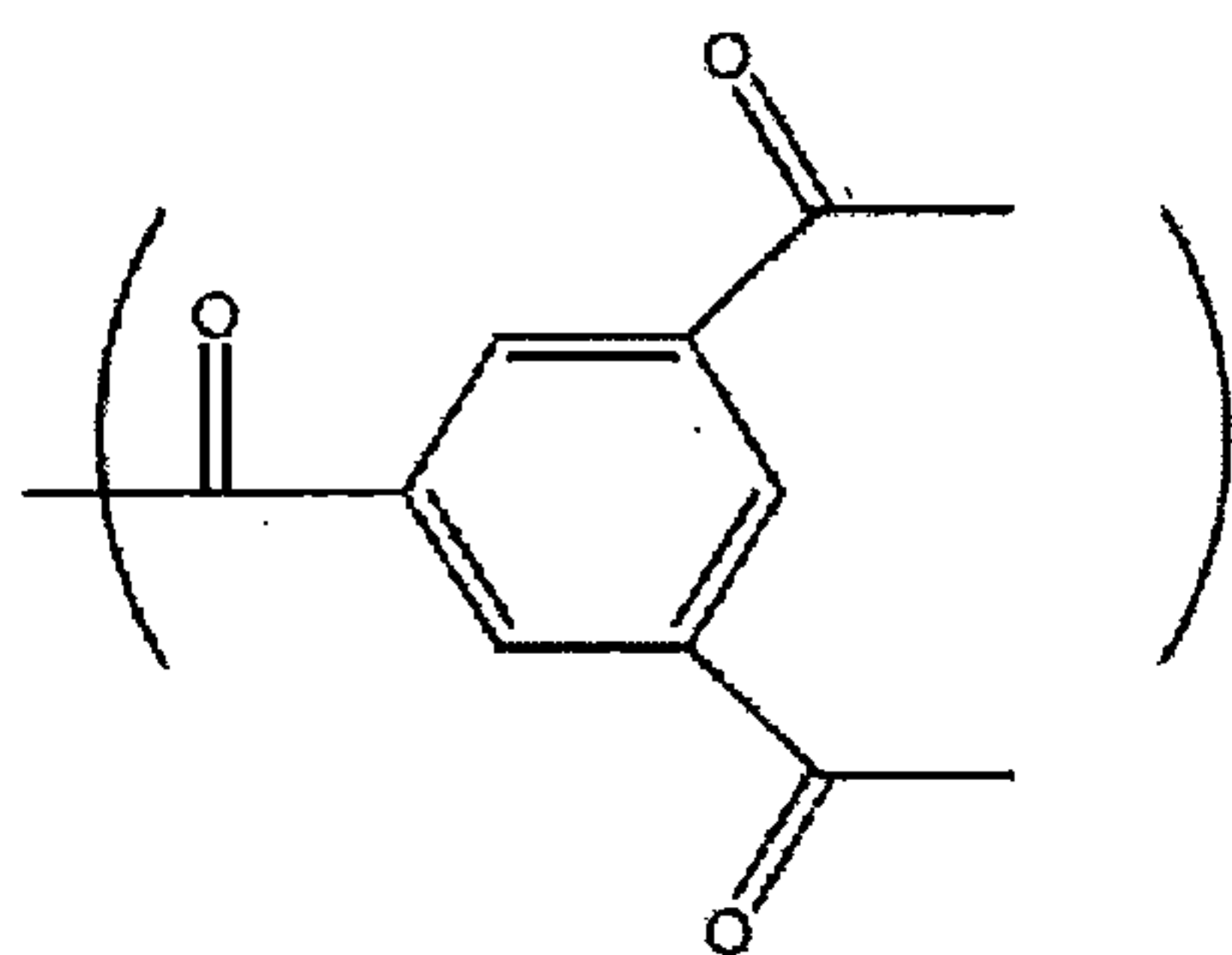
其中該胺官能化聚芳醯酮(PAEK)聚合物或其共聚物具有以下

結構：



其中E係胺官能基且n係15至200之整數。

3. 如請求項2之複合材料，其中E係苯氧基苯胺。
4. 如請求項2之複合材料，其中R1及R3中之至少一者係具支鏈單元：



，且

該(等)具支鏈單元係以0.5%至25%之莫耳百分比存在。

5. 如請求項1至4中任一項之複合材料，其中該等粒子具有縱橫比

(R)為1至1.5。

6. 如請求項1至4中任一項之複合材料，其中該等粒子係直徑小於75 μm 之大體上球形粒子。
7. 如請求項1至4中任一項之複合材料，其中該至少一種熱固性樹脂係選自由以下組成之群：環氧化物、雙馬來醯亞胺及苯并噁嗪。
8. 如請求項1至4中任一項之複合材料，

其中該等增強纖維係經配置為複數個纖維層，且在兩個毗鄰纖維層之間產生至少一個層間區域，且

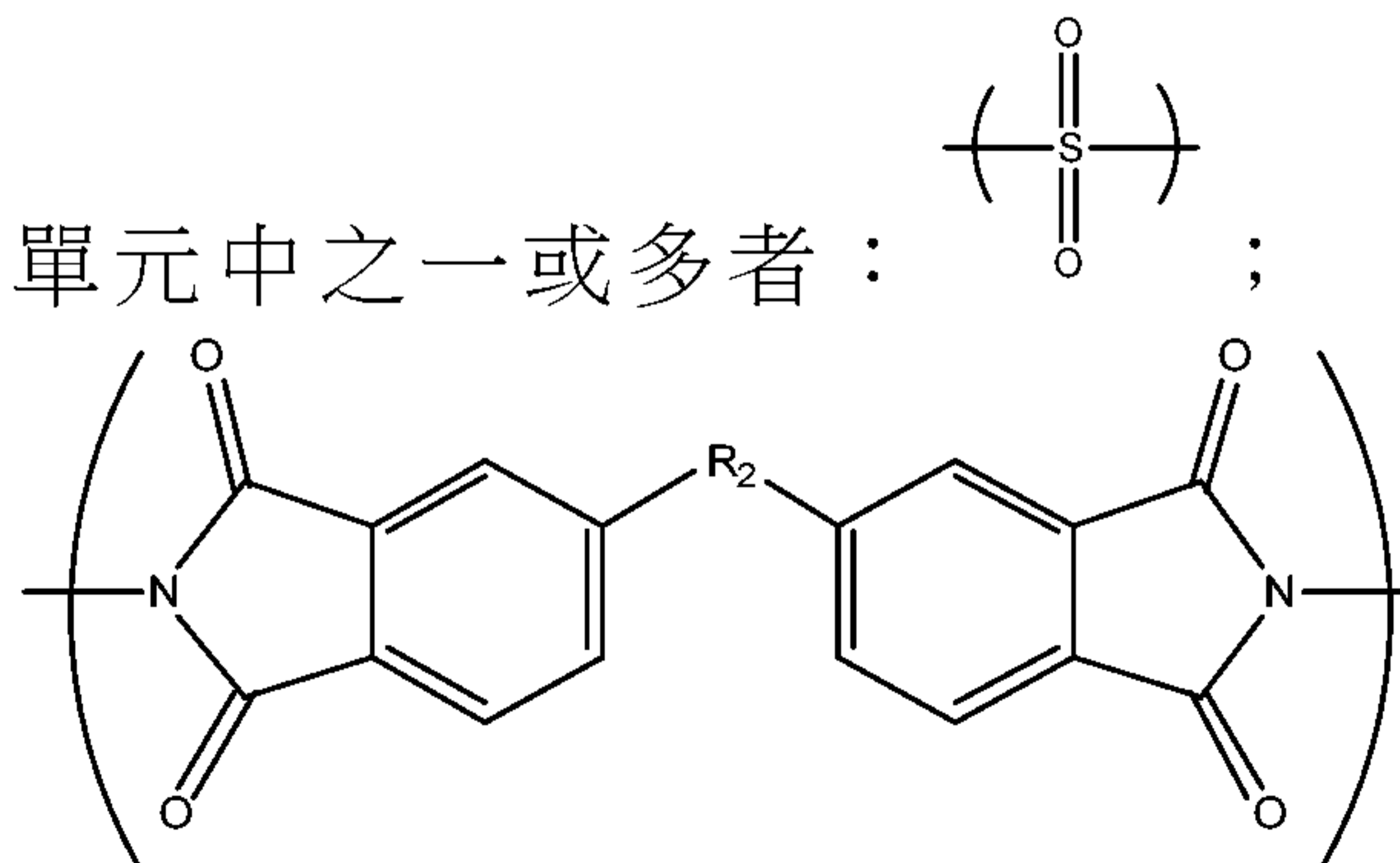
其中該等粒子係定位於該層間區域中。
9. 如請求項8之複合材料，其中每一纖維層中之該等增強纖維係單向纖維。
10. 如請求項8之複合材料，其中每一纖維層中之該等增強纖維係經編織。
11. 一種結構黏合劑組合物，其包含：至少一種可固化熱固性樹脂；用於該至少一種熱固性樹脂之固化劑；及胺官能化聚芳醯酮(PAEK)聚合物或其共聚物之粒子，

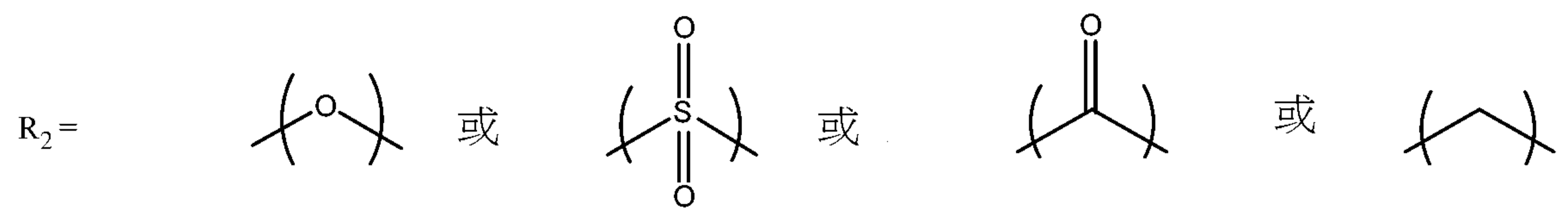
其中該胺官能化聚芳醯酮(PAEK)聚合物或其共聚物之粒子包含能與該至少一種熱固性樹脂形成共價鍵之胺官能基，

其中該等粒子呈大體上球形形狀，及

其中該胺官能化聚芳醯酮(PAEK)共聚物包含芳基醯酮重複單

元及以下重複單元中之一或多者：





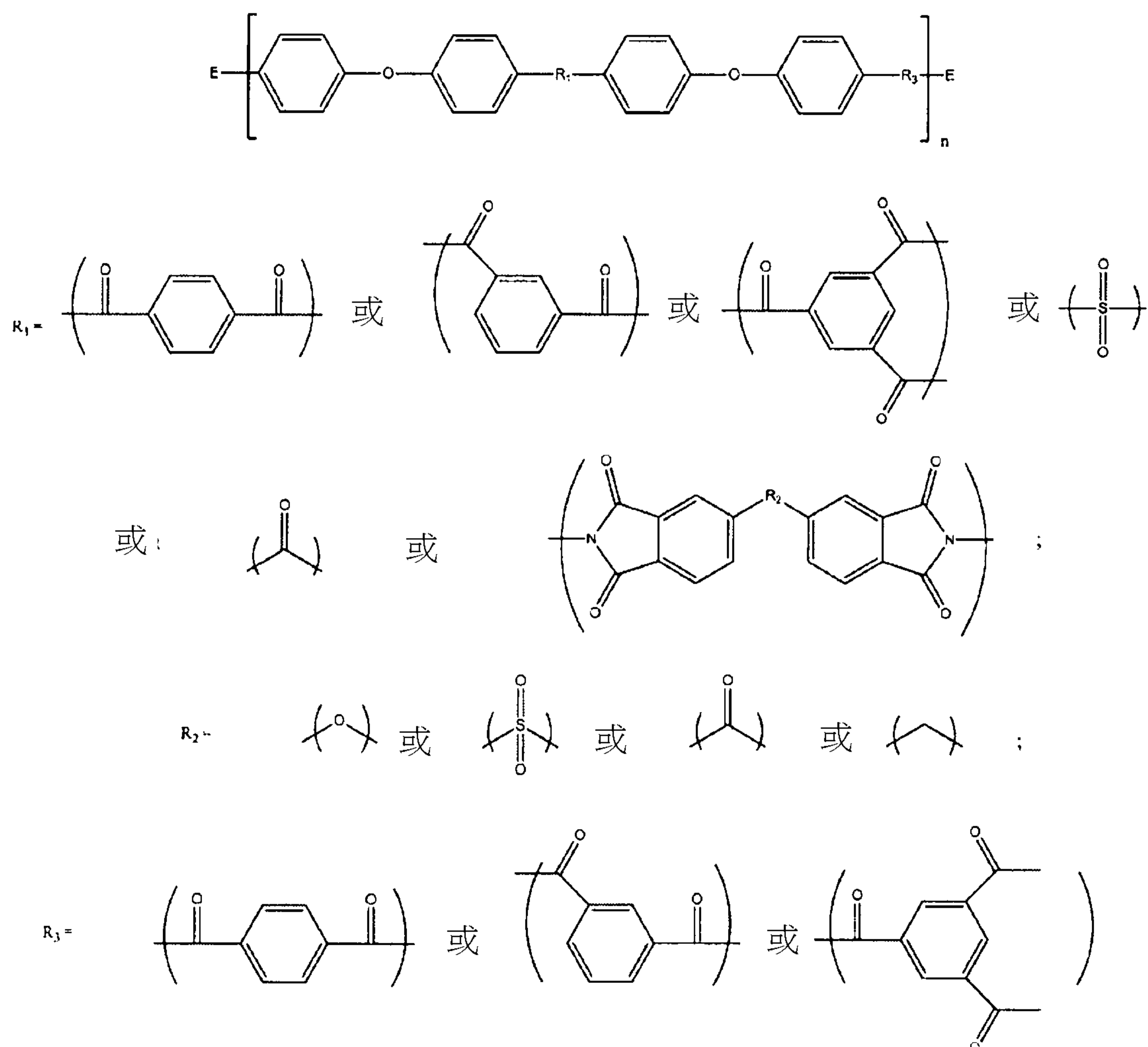
或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 。

12. 一種結構黏合劑組合物，其包含：至少一種可固化熱固性樹脂；用於該至少一種熱固性樹脂之固化劑；及胺官能化聚芳醯酮(PAEK)聚合物或其共聚物之粒子，

其中該胺官能化聚芳醯酮(PAEK)聚合物或其共聚物之粒子包含能與該至少一種熱固性樹脂形成共價鍵之胺官能基，

其中該等粒子呈大體上球形形狀，及

其中該胺官能化聚芳醯酮(PAEK)聚合物或其共聚物具有以下結構：



其中E係胺官能基且n係15至200之整數。

13. 如請求項12之結構黏合劑組合物，其中E係苯氧基苯胺。
14. 如請求項11至13中任一項之結構黏合劑組合物，其中該等粒子具有縱橫比(R)為1至1.5。
15. 如請求項11至13中任一項之結構黏合劑組合物，其中該至少一種可固化熱固性樹脂係選自由以下組成之群：環氧化物、雙馬來醯亞胺及苯并噁嗪。
16. 一種製造複合積層板之方法，該方法包含：

形成複數個預浸體，每一預浸體包含經可固化基質樹脂浸漬之增強纖維層及毗鄰該增強纖維層定位之胺官能化聚芳醯酮(PAEK)之官能化聚合物粒子；及

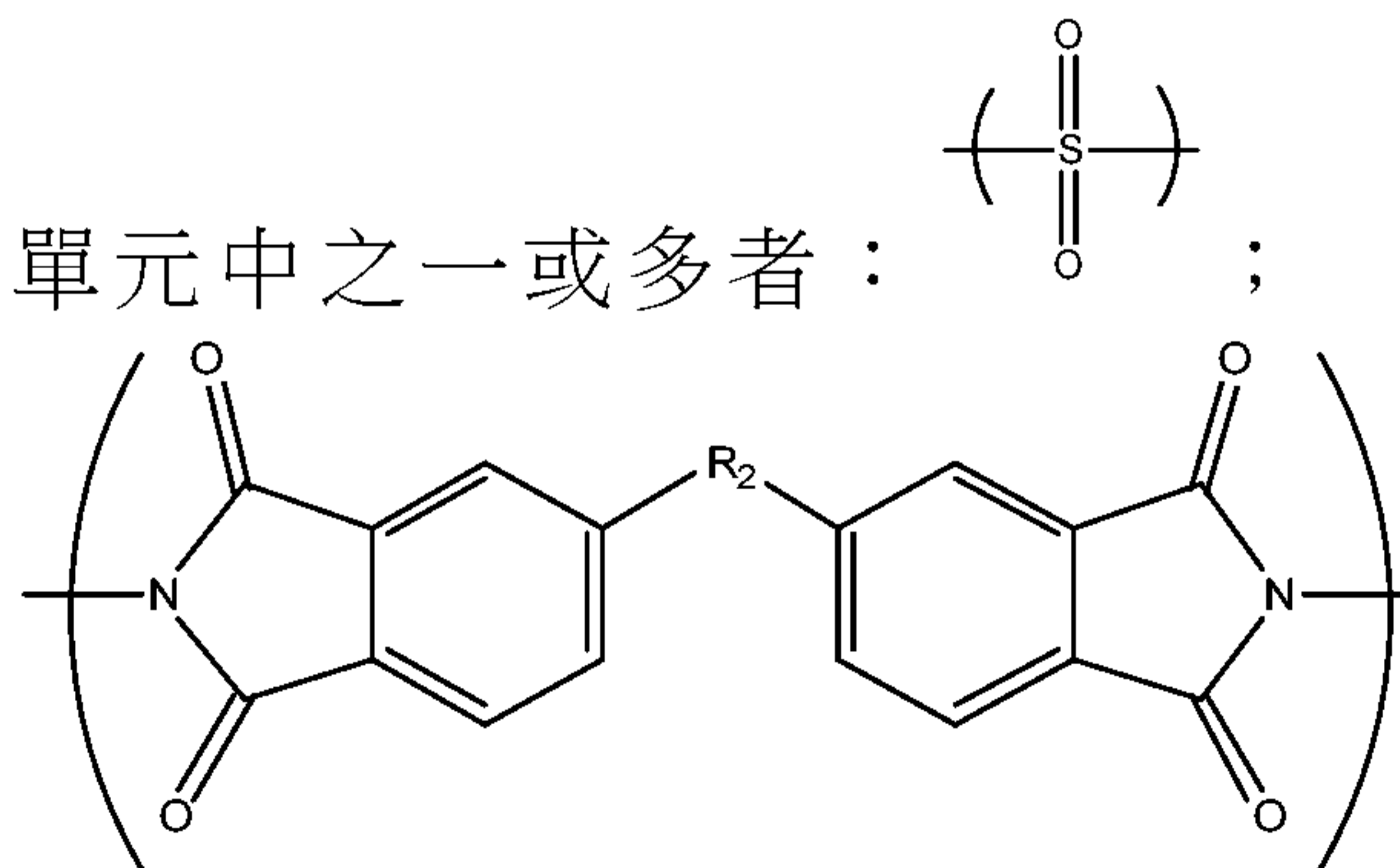
以堆疊配置對該等預浸體進行疊層，使得在毗鄰增強纖維層之間界定層間區域，且該等胺官能化聚芳醯酮(PAEK)之官能化聚合物粒子定位於該層間區域內，

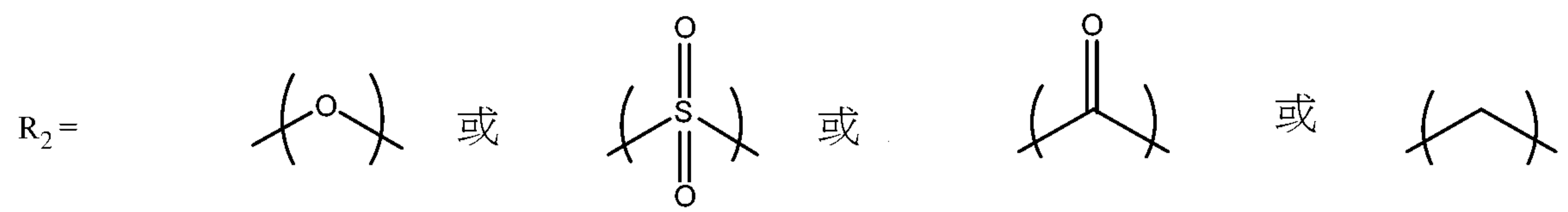
其中可固化基質樹脂包含至少一種熱固性樹脂，

其中該等官能化聚合物粒子大體上呈球形形狀且係胺官能化聚芳醯酮聚合物或其共聚物之粒子，其包含能與該至少一種熱固性樹脂形成共價鍵之胺官能基，且

其中該胺官能化聚芳醯酮(PAEK)共聚物包含芳基醯酮重複單

元及以下重複單元中之一或多者：





或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 。

17. 一種製造複合積層板之方法，該方法包含：

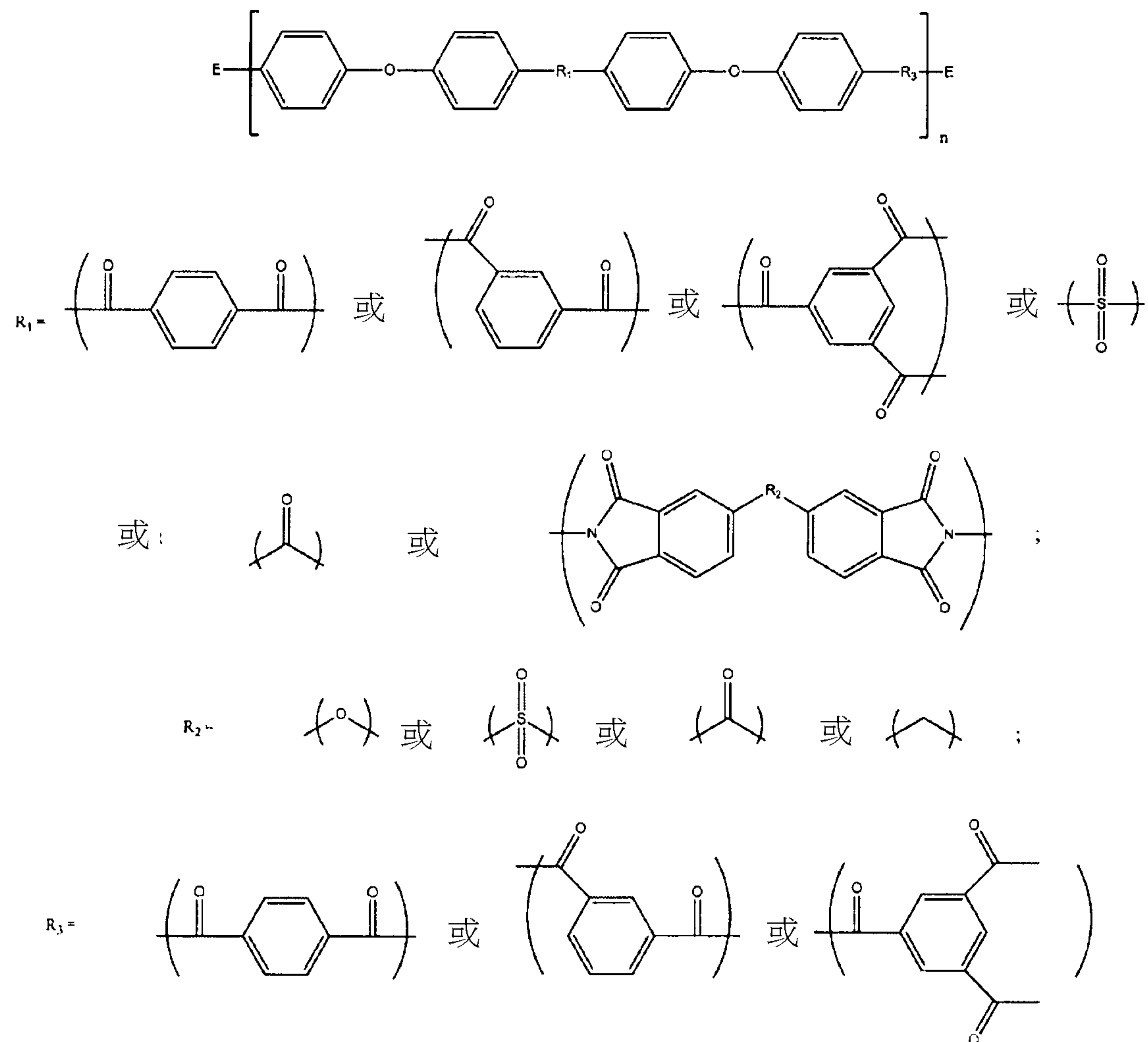
形成複數個預浸體，每一預浸體包含經可固化基質樹脂浸漬之增強纖維層及毗鄰該增強纖維層定位之胺官能化聚芳醚酮(PAEK)之官能化聚合物粒子；及

以堆疊配置對該等預浸體進行疊層，使得在毗鄰增強纖維層之間界定層間區域，且該等胺官能化聚芳醚酮(PAEK)之官能化聚合物粒子定位於該層間區域內，

其中可固化基質樹脂包含至少一種熱固性樹脂，

其中該等官能化聚合物粒子大體上呈球形形狀且係胺官能化聚芳醚酮聚合物或其共聚物之粒子，其包含能與該至少一種熱固性樹脂形成共價鍵之胺官能基，且

其中該胺官能化聚芳醚酮(PAEK)聚合物或其共聚物具有以下結構：



其中E係胺官能基且n係15至200之整數。

圖式

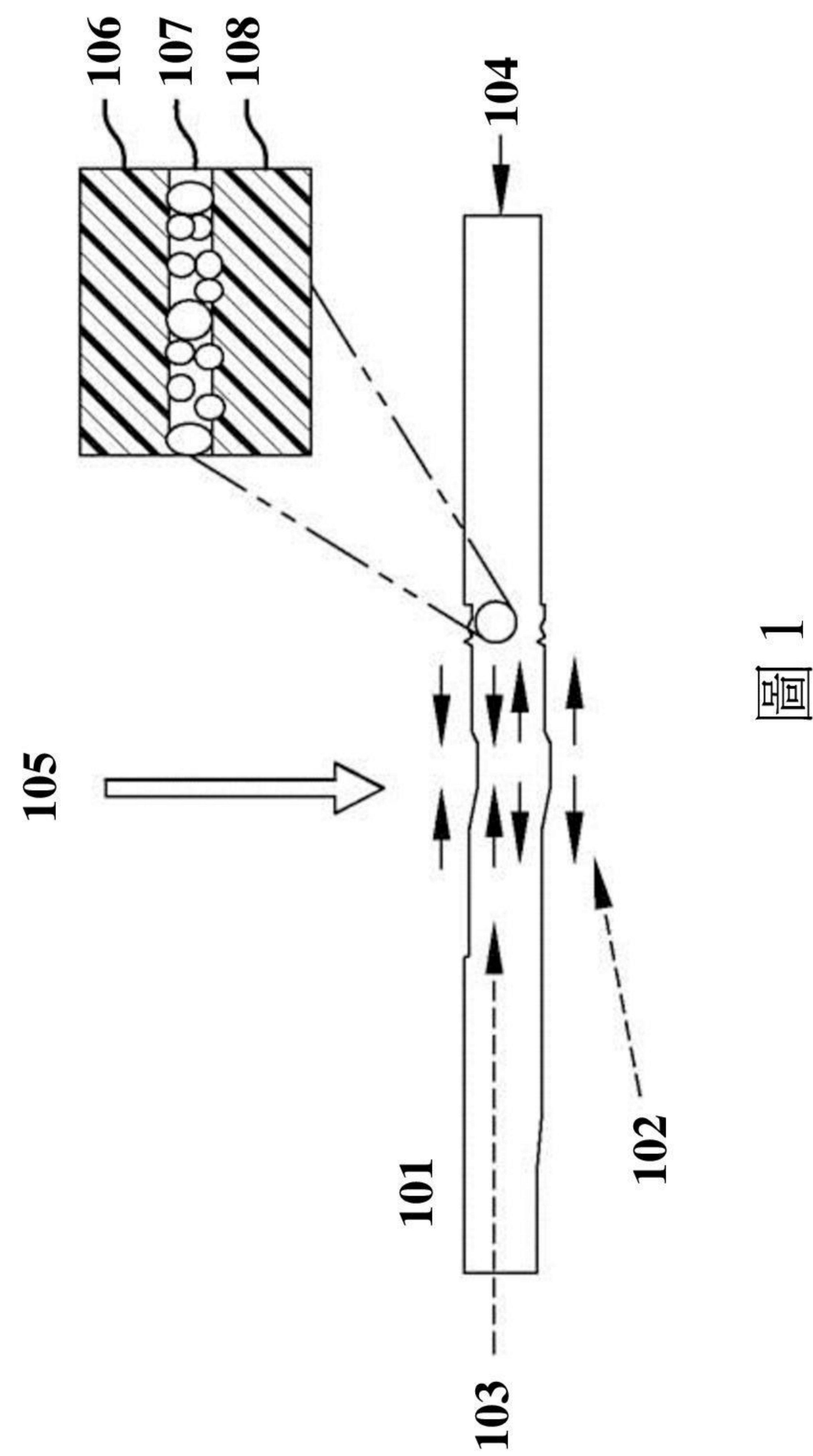


圖 1

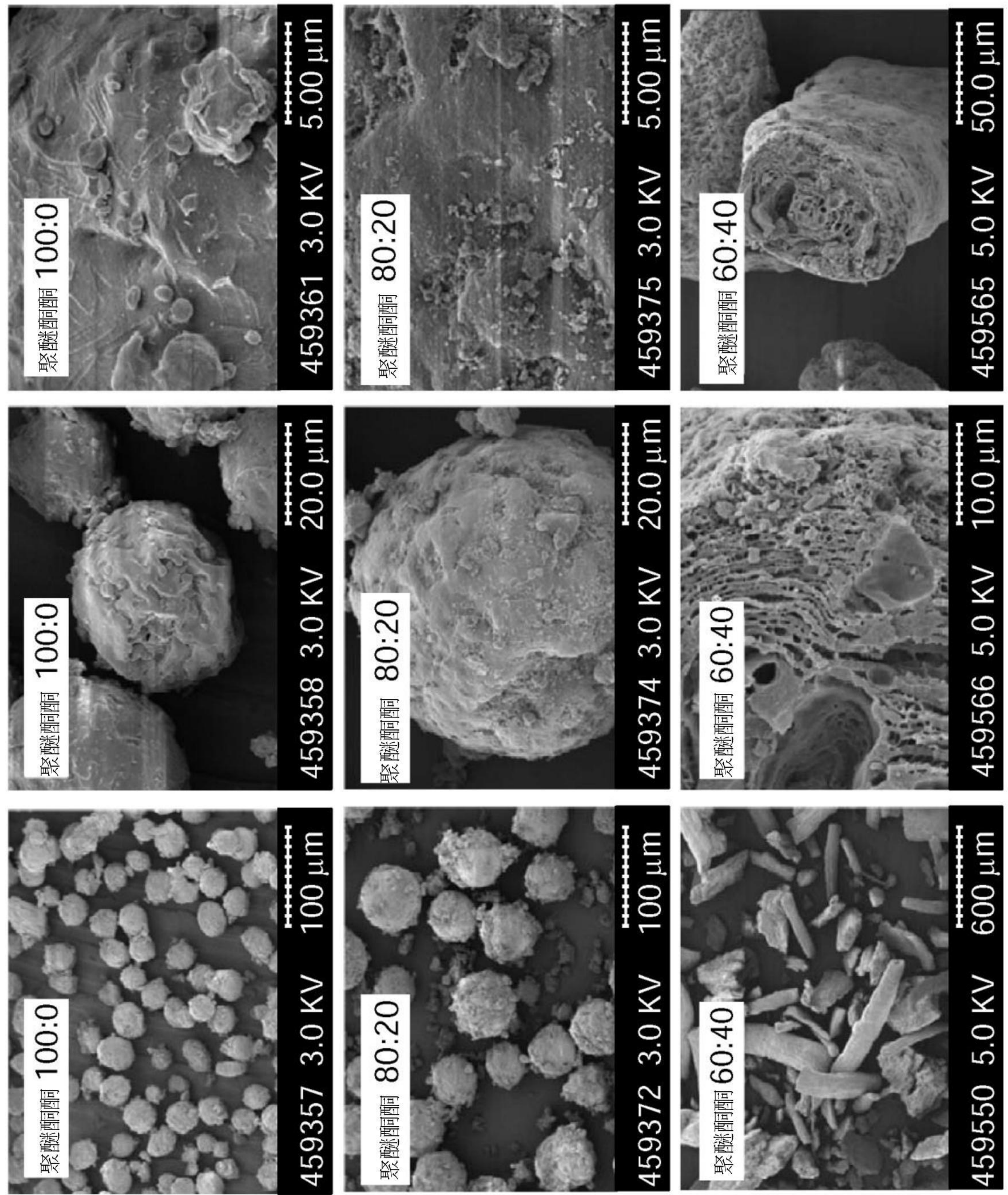


圖 2

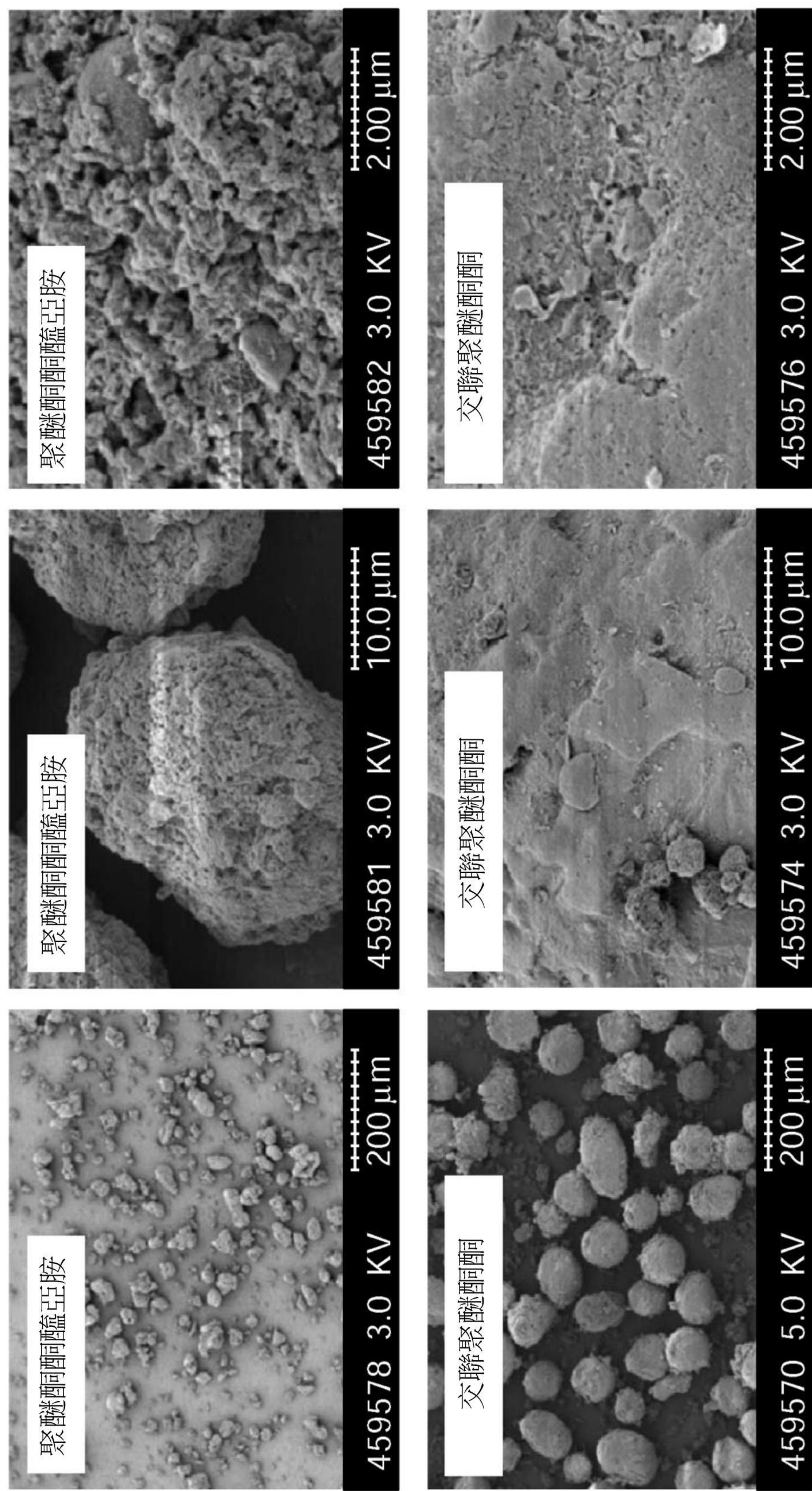


圖 3

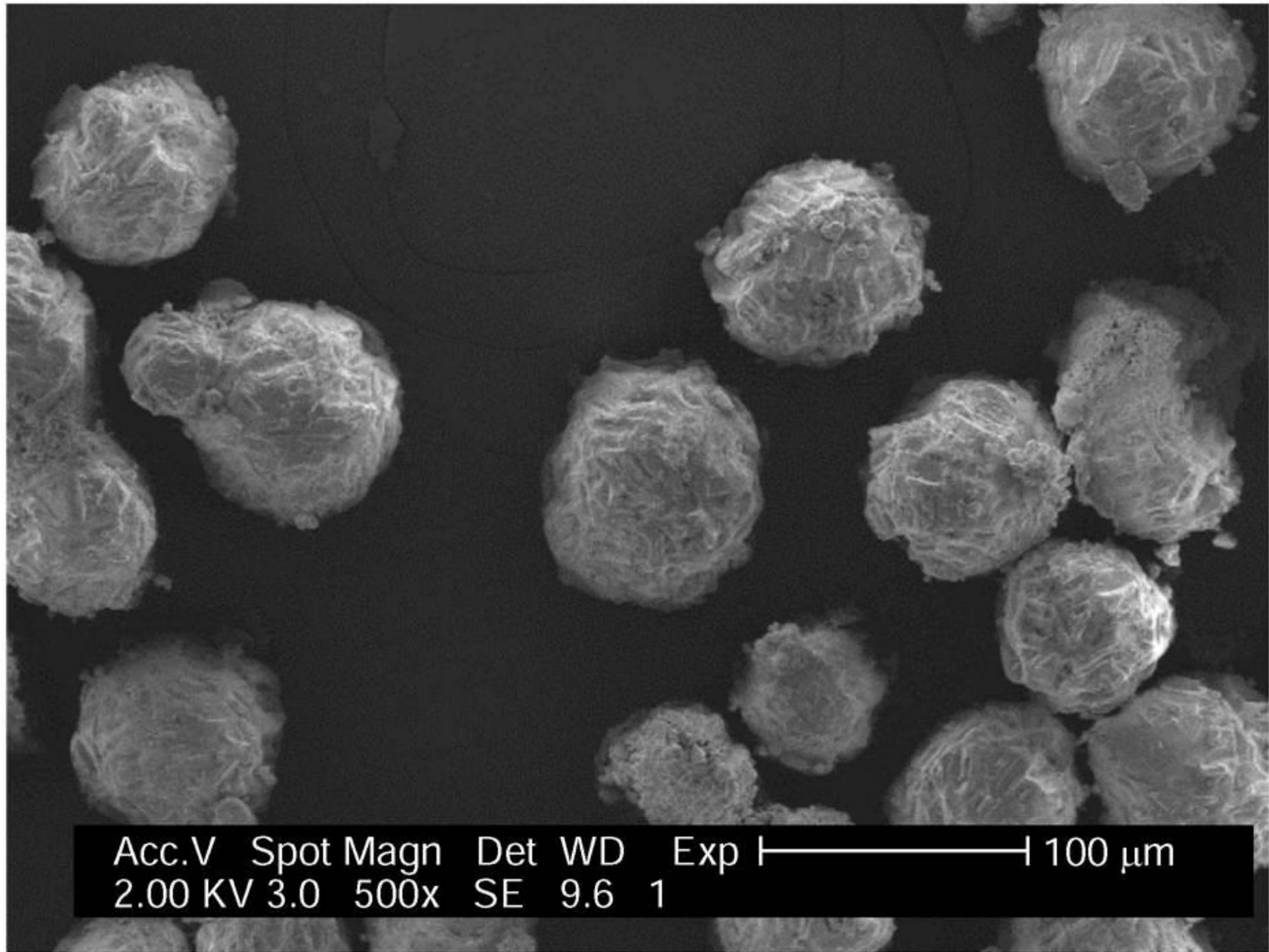


圖 4

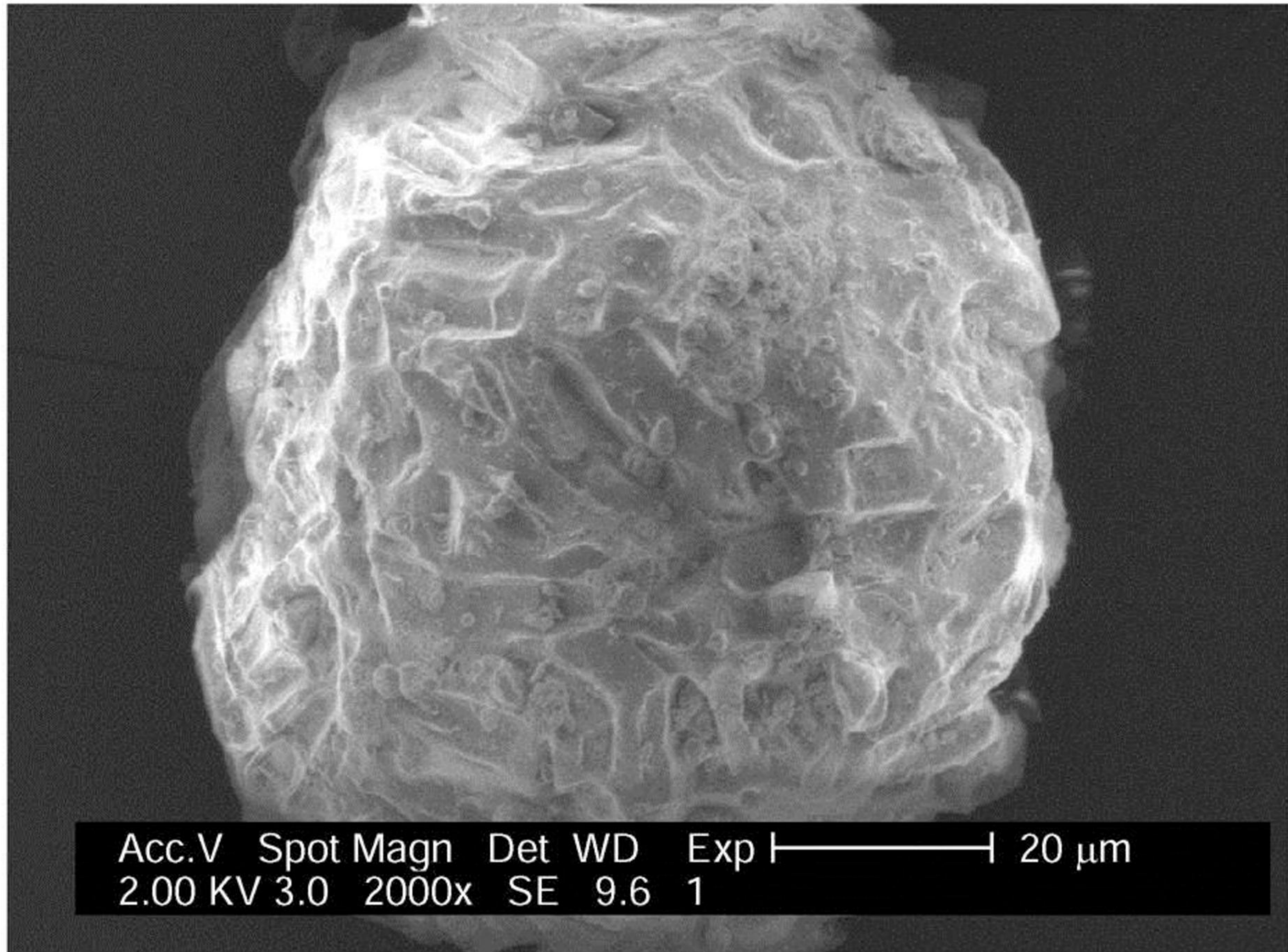


圖 5

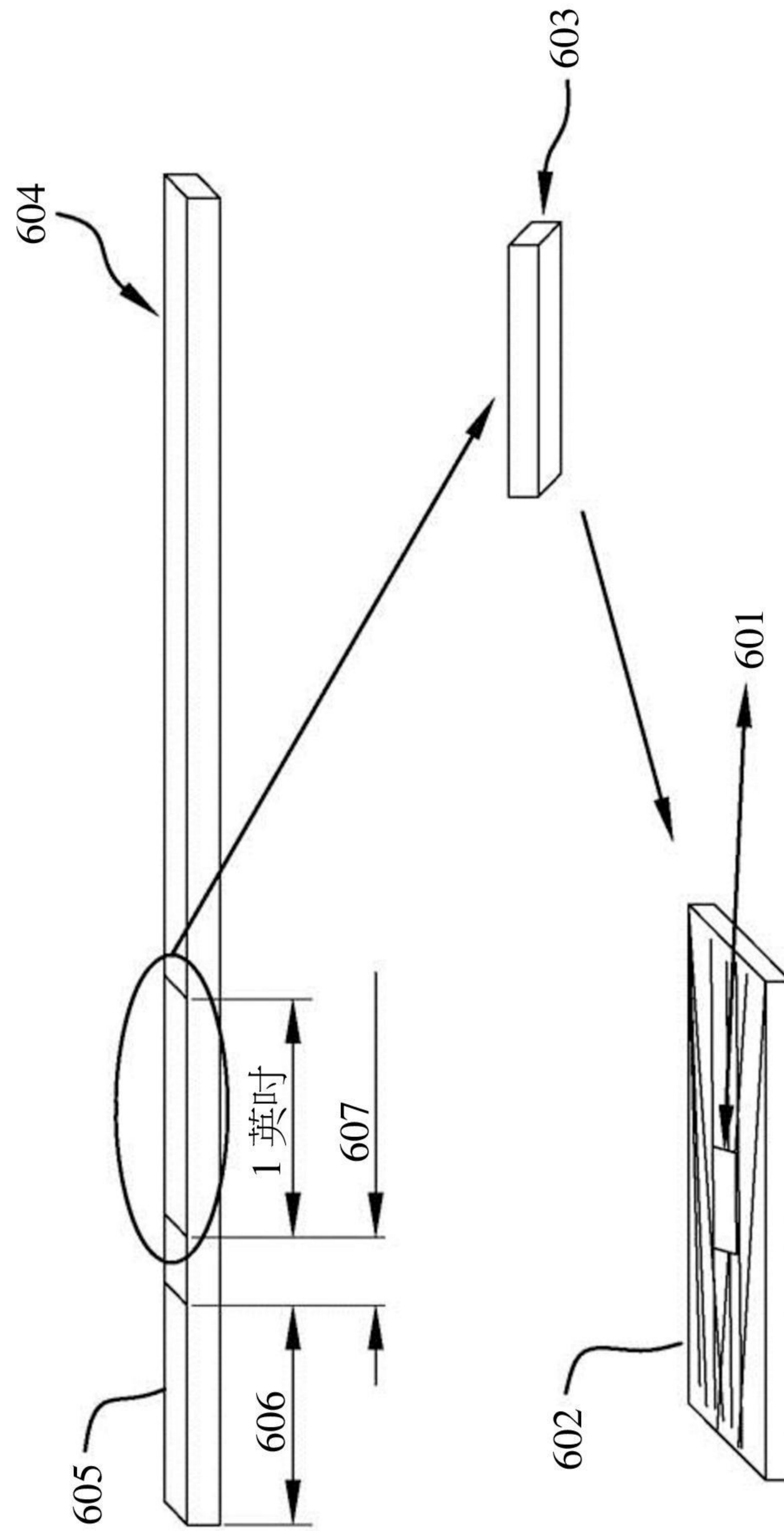


圖6

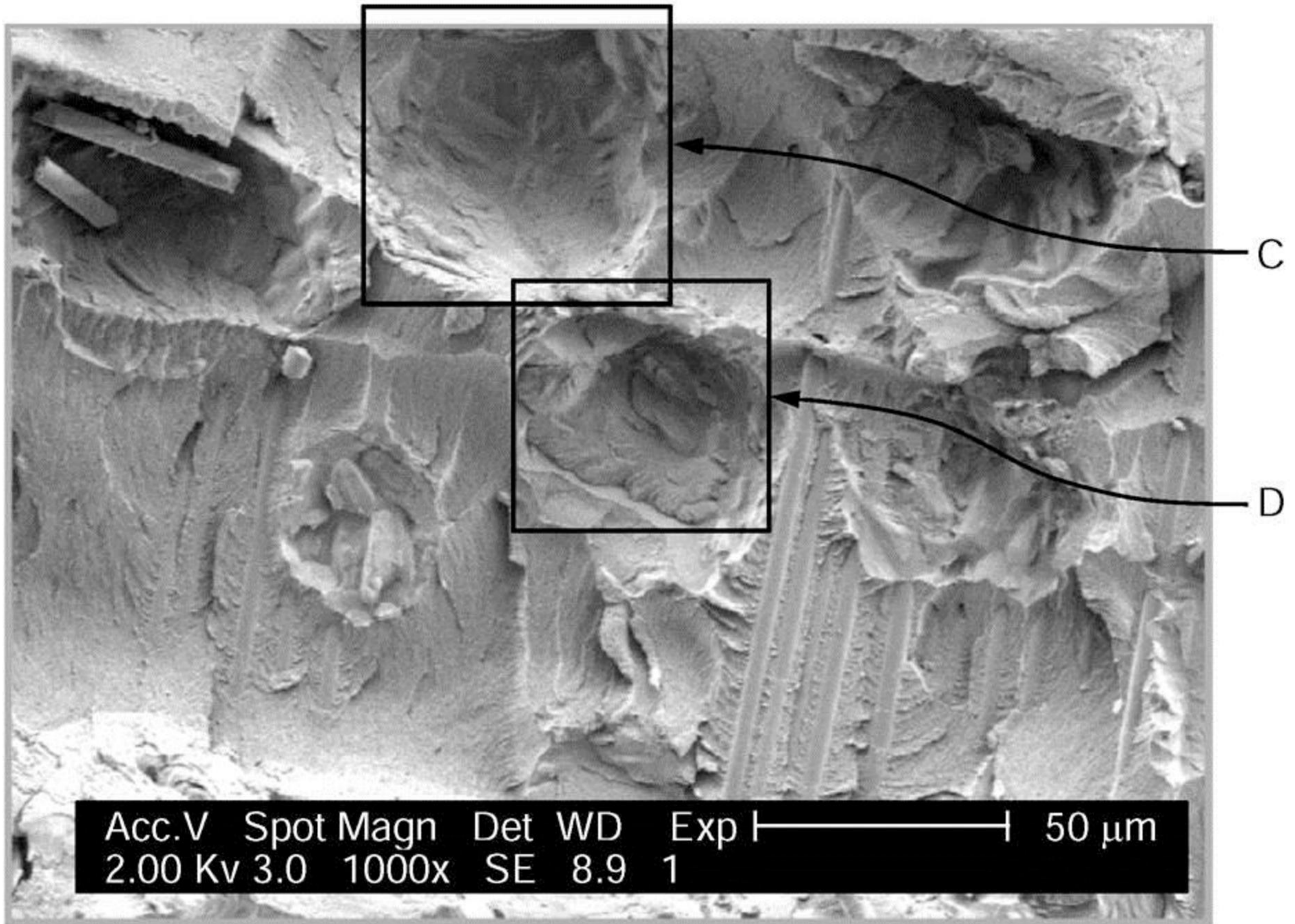


圖 7