



(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 I601771 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：102148336

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 26 日

(51)Int. Cl. : C08K7/02 (2006.01)

C08J5/04 (2006.01)

C08J5/24 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/27 美國

61/746216

2013/11/20 美國

61/906705

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：谷岩 菲利克斯 N NGUYEN, FELIX N. (US)；吉岡健一 YOSHIOKA, KENICHI

(JP)

(74)代理人：丁國隆

(56)參考文獻：

JP 2012-211310A

WO 2012/116261A1

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：2 共 56 頁

(54)名稱

傳導性纖維強化聚合物複合物及多功能複合物

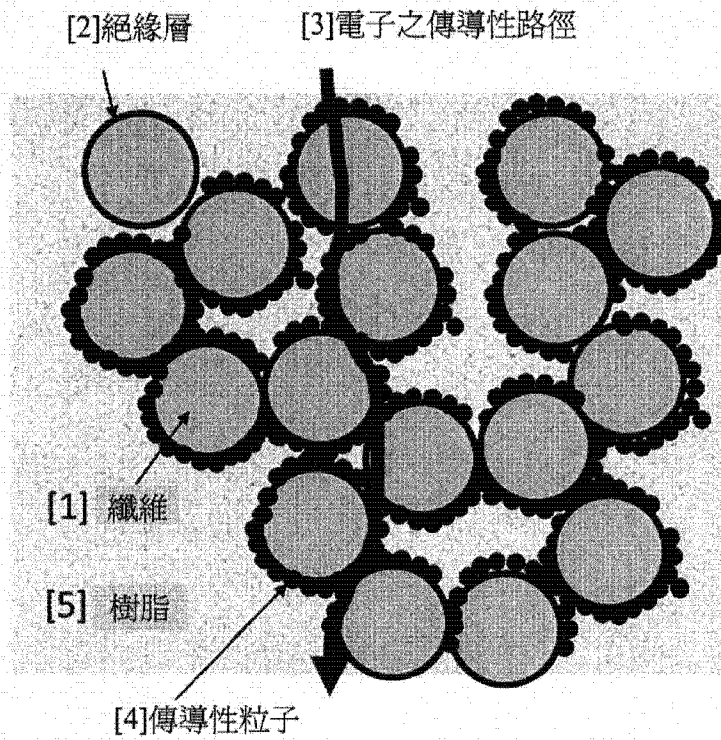
CONDUCTIVE FIBER REINFORCED POLYMER COMPOSITE AND MULTIFUNCTIONAL COMPOSITE

(57)摘要

本發明提供一種纖維強化聚合物組成物，其包含纖維及黏著性組成物，其中該黏著性組成物至少包含熱固性樹脂、固化劑、及包含傳導性材料之界面材料。纖維強化聚合物組成物在固化時具有至少 1S/m 之 z-方向導電度，且該黏著性組成物與該強化纖維形成良好黏結。強化纖維與黏著性組成物之間的界面區域包含界面材料。另外的具體實施例包括一種傳導性預浸體(prepreg)，一種具有承載及非承載功能之多功能預浸體，及一種藉由將該黏著性組成物與該強化纖維固化而製造複合物件之方法。

A fiber reinforced polymer composition is provided comprising a fiber and an adhesive composition, wherein the adhesive composition comprises at least a thermosetting resin, a curing agent, and an interfacial material comprising a conductive material. When cured the fiber reinforced polymer composition has a z-direction electrical conductivity of at least 1S/m and the adhesive composition forms good bonds to the reinforcing fiber. An interfacial region between the reinforcing fiber and the adhesive composition comprises the interfacial material. Additional embodiments include a conductive prepreg, a multifunctional prepreg having both load-carrying and non-load carrying functions and a method of manufacturing a composite article by curing the adhesive composition and the reinforcing fiber.

指定代表圖：



第 1 圖

符號簡單說明：

1 . . . 纖維

2 . . . 絕緣層

3 . . . 電子之傳導性
路徑

4 . . . 傳導性粒子

5 . . . 樹脂

發明摘要

※ 申請案號：102148336

※ 申請日：102.12.26

※IPC 分類：

C08K7/02(2006.01)
C08J5/04(2006.01)
C08J5/24(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

傳導性纖維強化聚合物複合物及多功能複合物

CONDUCTIVE FIBER REINFORCED POLYMER COMPOSITE
AND MULTIFUNCTIONAL COMPOSITE

【中文】

本發明提供一種纖維強化聚合物組成物，其包含纖維及黏著性組成物，其中該黏著性組成物至少包含熱固性樹脂、固化劑、及包含傳導性材料之界面材料。纖維強化聚合物組成物在固化時具有至少 1 S/m 之 z-方向導電度，且該黏著性組成物與該強化纖維形成良好黏結。強化纖維與黏著性組成物之間的界面區域包含界面材料。另外的具體實施例包括一種傳導性預浸體 (prepreg)，一種具有承載及非承載功能之多功能預浸體，及一種藉由將該黏著性組成物與該強化纖維固化而製造複合物件之方法。

【英文】

A fiber reinforced polymer composition is provided comprising a fiber and an adhesive composition, wherein the adhesive composition comprises at least a thermosetting resin, a curing agent, and an interfacial material comprising a conductive material. When cured the fiber reinforced polymer composition has a z-direction electrical conductivity of at least 1S/m and the adhesive composition forms good bonds to the reinforcing fiber. An interfacial region between the reinforcing fiber and the adhesive composition comprises the interfacial material. Additional embodiments include a conductive prepreg, a multifunctional prepreg having both load-carrying and non-load carrying functions and a method of manufacturing a composite article by curing the adhesive composition and the reinforcing fiber.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 1 圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|---|-----------------|
| 1 | 纖 維 |
| 2 | 絕 緣 層 |
| 3 | 電 子 之 傳 導 性 路 徑 |
| 4 | 傳 導 性 粒 子 |
| 5 | 樹 脂 |

【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】(中文/英文)

傳導性纖維強化聚合物複合物及多功能複合物

CONDUCTIVE FIBER REINFORCED POLYMER COMPOSITE
AND MULTIFUNCTIONAL COMPOSITE

【技術領域】

【0001】本發明提供一種創新的纖維強化聚合物組成物，其包含強化纖維及黏著性組成物，該黏著性組成物至少包含傳導性界面材料，其中強化纖維與黏著性組成物之間的界面區域(以下稱為「中間相(interphase)」)在固化時包含傳導性界面材料，且該黏著性組成物與該強化纖維形成良好黏結，如此同時改良複合物之機械性質及 z-方向導電度。

【先前技術】

【0002】當以樹脂基質將強化纖維黏結在一起而製造纖維強化聚合物複合物時，纖維表面上有官能基非常重要。另外，該黏結在接受環境及/或惡劣條件時必須耐用。黏結強度，即每單位界面面積將(固化的)樹脂從接觸固化的樹脂的纖維分離所需之力，為黏附性之測度。當主要觀察到樹脂或纖維或兩者之膠合失效時黏附性最大，纖維與樹脂之間的黏著失效則相反。

【0003】為了形成強力黏結，首先將氧官能基有利地引入純纖維表面上；其次可選擇黏附促進劑而使黏附促進劑之一端可共價鍵結纖維表面上的氧官能基，黏附促

進劑之另一端則可促進或參與樹脂中官能基之化學相互作用。本質上，該黏附促進劑在固化期間作用為連接纖維與全體樹脂之橋。經常使用表面處理，如電漿、UV、電暈放電、或濕式電-化學處理，而將氧官能基引入纖維表面上。

【0004】最後，為了達到強力黏結，當然在纖維與樹脂之間的界面處不可有空隙，即在固化時其之間有充分的分子接觸。此界面經常被視為體積區域或「中間相」。依上漿纖維表面上的化學組成物、纖維與全體樹脂之間的化學相互作用、及固化期間其他化學部分向界面之遷移而定，中間相可從纖維表面延伸數奈米至數微米。因此，中間相具有非常獨特的組成，且其性質與纖維表面及全體樹脂之性質相差極大。此外，中間相中由於纖維與樹脂之間的模數不匹配所造成的高應力濃度經常造成複合物易裂開。此高應力濃度會因纖維所誘發的樹脂化學脆化、及由於熱膨脹係數差所造成的局部殘餘應力而增強，而在施加負載時觀察到複合物之劇變失效。

【0005】習知上，不當的黏附性可使裂開能量沿纖維/基質界面耗散，但是大幅犧牲從黏著劑通過中間相至纖維的應力轉移力。另一方面，強黏附性經常造成界面基質脆化增加而在這些區域中造成裂痕，且傳播至富樹脂區域中。另外，纖維斷裂端之裂開能量無法沿纖維/基質界面釋放，因此藉由實質上將其斷裂而轉向鄰接纖維。因此，現有的最新技藝纖維複合物系統被設計成可得最適的黏附程度。

【0006】在一些情形，尤其是涉及碳纖維時，希望有弱至中等黏附程度，尤其是在如飛行器機翼需要高程度之 z-方向或通過厚度的導電度(以下稱為「導電度」或簡稱「傳導度」)之應用。在這些情形，從纖維-纖維接觸形成通過厚度的傳導性路徑而使得碳纖維體積越大，則獲得的傳導度越高。然而，當黏附性改良時通過厚度的傳導性路徑被明顯封阻，即基質材料之絕緣層阻止纖維-纖維接觸，而使傳導度僅憑藉聚合物之導電度(一般為非常低(約 10^{-13} S/m))。結果，強黏附性導致複合物之傳導度顯著降低。為了重獲電路徑，可將傳導性材料併入樹脂基質中而不改變其對纖維的強黏附性。雖然樹脂之傳導度可被實質上增強，但僅一部分增強可被轉移至複合物，因為纖維(其一般佔有複合物體積之 50%)仍為半絕緣體。或者，其他嘗試將纖維塗以傳導性材料，但是進而會破壞複合物之高黏附性及 / 或破裂韌性。例如 US20080213498A1 號專利(Drzal 等人，密西根州立大學，2008)顯示可將成功地對碳纖維塗覆高達 3 重量百分比之石墨奈米片(graphite nanoplatelet)。Bekyarova 等人(Langmuir 23, 3970, 2007)引介塗覆有紡織碳纖維織物之碳奈米管。WO2007130979A2 號專利(Kruckenberg 等人，Rohr, Inc.及 Goodrich Corporation, 2007)已請求保護塗有此碳質材料之碳纖維等。

【0007】WO2012116261A1 號專利(Nguyen 等人，Toray Industries Inc., 2012)試圖以其中將界面材料併入樹脂中之自我組合法，且利用強化纖維之表面化學將界

面材料集中在纖維附近，而製造中間相。此方法已顯示為穩固的，形成可進而改良複合物之拉伸強度之強化中間相。然而，此中間相變成絕緣層且戲劇性降低複合物之導電度。結果必須製造可提供良好黏附性(因此及高黏附性相關性質)，且至少保留碳纖維通過固化的積層體厚度之導電度的傳導性中間相。

【發明內容】

【0008】一具體實施例關於一種強化纖維聚合物複合物，其包含強化纖維及黏著性組成物，其中該黏著性組成物在固化時與該強化纖維形成良好黏結，及該纖維強化聚合物組成物在固化時具有至少 1 S/m 之導電度。該黏著性組成物至少包含熱固性樹脂、固化劑、及包含傳導性材料之界面材料，其中該強化纖維適合用以將界面材料集中(即其經修改適於集中)在強化纖維與黏著性組成物之間的界面區域。該界面區域可包含黏附層及傳導層，其中該黏附層比該傳導層更接近該強化纖維，且具有與傳導層組成不同的組成，及其中該傳導層至少包含界面材料。該黏著性組成物可進一步包含遷移劑、催速劑、熱塑性樹脂、增韌劑、中間層增韌劑、傳導性材料至少之一、或其組合。

【0009】本發明之另一具體實施例關於一種多功能纖維強化聚合物組成物，其包含強化纖維及黏著性組成物，其中該纖維強化聚合物組成物在固化時具有至少 1 S/m 之導電度，至少 90 MPa (13 ksi) 之層間剪切強度 (ILSS)，提供至少 70% 的平移之拉伸強度，及至少

1240MPa(180ksi)之壓縮強度。該黏著性組成物至少包含熱固性樹脂及固化劑，且可進一步包含遷移劑、及一種或以上的界面材料，其中在該纖維強化聚合物組成物固化後，該一種或以上的界面材料較集中在強化纖維附近而非遠離處，及該一種或以上的界面材料至少之一為傳導性材料。該黏著性組成物可進一步包含催速劑、熱塑性樹脂、增韌劑、中間層增韌劑、傳導性材料至少之一、或其組合。

● 【0010】其他的具體實施例關於一種包含以上纖維強化聚合物組成物之一的預浸體(prepreg)。

【0011】其他的具體實施例關於一種製造複合物件之方法，其包含將以上纖維強化聚合物組成物之一固化。

【圖式簡單說明】

【0012】

● 第 1 圖顯示依照本發明之一具體實施例的固化的纖維強化聚合物複合物結構之 90°橫切面示意圖。可為不溶性或部分溶解性之傳導性粒子[4]較集中在纖維[1]附近而非在全體樹脂組成物[5]中。繪出傳導性路徑[3]以描述 z-方向(通過厚度)之電子運輸。絕緣層[2]破壞通過纖維-纖維接觸之路徑。然而，使傳導性粒子包圍該纖維則重獲該路徑。

第 2 圖顯示依照本發明之一具體實施例的多層中間相之示意圖，其包括碳纖維(1)。黏附層(2)至少包含上漿材料、及來自纖維表面之官能基。傳導層(3)至少包含傳導性界面材料。外層(4)包含一種實質上類似全體樹脂組

成物(5)之組成物。該傳導性中間相至少包含層(2)及層(3)。

【實施方式】

【0013】本發明之一具體實施例關於一種纖維強化聚合物組成物，其包含強化纖維及黏著性組成物，其中該黏著性組成物在固化時與該強化纖維形成良好黏結，且該纖維強化聚合物組成物在 z-方向或厚度方向具有至少 1 S/m 之導電度(以下稱為「導電度」或簡稱「傳導度」)。

【0014】纖維強化聚合物複合材料經常有傳導度低之缺陷，因為聚合物一般不為導電性，雖然另一方面強化纖維可能有非常高的傳導性(例如碳纖維)。在此情形，傳導度僅憑藉纖維-纖維接觸，且隨強化纖維之體積比例提高而增加。為了所欲的機械性質而增加聚合物與強化纖維之間的黏附性時，在強化纖維周圍形成絕緣層，且因此顯著降低複合物之傳導度。結果黏附性與導電度之間有抵換關係。類似地，黏附性與複合物的導熱性之間有抵換關係。結果必需適當選擇強化纖維及黏著性組成物以獲得其間的良好黏結，及使生成複合物之導電度為至少 1 S/m。

【0015】該強化纖維可為任何非極性表面能量在 30℃ 為至少 30 毫焦/平方米、至少 40 毫焦/平方米、或甚至至少 50 毫焦/平方米，及/或極性表面能量在 30℃ 為至少 2 毫焦/平方米、至少 5 毫焦/平方米、或甚至至少 10 毫焦/平方米之強化纖維。為了促進黏著性組成物對強化纖維之濕潤而需要高表面能量。此條件對於促進黏著性組成物之良好黏結為必要的。

【0016】非極性及極性表面能量可藉逆向氣體層析(IGC)法測量，其使用探子液體之蒸氣及其飽和蒸汽壓。IGC 可依照 Sun 與 Berg 之刊物(進階膠體及界面科學(Advances in Colloid and Interface Science) 105 (2003) 151-175、及色譜分析期刊(Journal of Chromatography) A, 969 (2002) 59-72)而實行。簡單概要係揭述如下。將已知液體探子之蒸汽帶入已填充表面能量未知的固體材料之管中，且與表面相互作用。基於氣體通過該管之時間、及氣體之停留體積，可測定吸附之自由能量。因此，非極性表面能量可由一系列烷屬烴探子測定，而極性表面能量則可使用兩種酸/鹼探子概估。

【0017】不使用上述表面能量選擇適合用以黏結黏著性組成物之強化纖維，而是需要至少 10MP、至少 20MP、至少 25MPa、或甚至至少 30MPa 之界面剪切強度(IFSS)值，其係以依照 Rich 等人在美國複合物協會之會議論文集：第 17 次技術研討會(*Proceeding of the American Society for Composites: 17th Technical conference*) (2002)之第 158 篇論文中的「單一纖維碎裂測試的循環評估法(Round Robin Assessment of the Single Fiber Fragmentation Test)」的單一纖維碎裂測試(SFFT)測定。SFFT 之簡單說明係揭述如下。將具有單一碳纖維嵌入狗骨型固化的樹脂中央的單纖維複合片拉緊而不使該片斷裂，直到設定纖維長度不再產生碎裂。IFSS 係由纖維強度、纖維直徑、及臨界碎裂長度(將該設定纖維長度除以碎裂數)測定。

【0018】黏著性組成物與強化纖維之間的良好黏附在此稱為「良好黏結」，因為黏著性組成物之一種或以上的成分與在強化纖維表面上所發現的官能基進行化學反應而形成交聯。在一具體實施例中，良好黏結可透過在掃描電子顯微鏡(SEM)下檢視碎裂後的固化的纖維強化聚合物組成物之失效模式而記錄。黏著失效(adhesive failure)係指強化纖維與固化的黏著性組成物之間的界面處之碎裂失效，顯示纖維表面在表面上發現極小或無黏著性。膠合失效(cohesive failure)係指在固化的黏著性組成物中發生的碎裂失效，其中纖維表面主要被黏著性組成物覆蓋。應注意，纖維中可能發生膠合失效，但是並非本發明在此所指。纖維表面之固化的黏著性組成物覆蓋率為約 50%或以上、或約 70%或以上。混合模式失效(mixed mode failure)係指黏著失效與膠合失效之組合。黏著失效係指弱黏附性且膠合失效為強黏附性，而混合模式失效則造成黏附性介於弱黏附性與強黏附性之間，且一般具有約 20%或以上的纖維表面之固化的黏著性組成物覆蓋率。混合模式及膠合失效在此係指固化的黏著性組成物與纖維表面之間的良好黏結，而黏著失效則產生不良黏結。

【0019】對於強化纖維之選擇並無指定限定或限制，只要本發明之效果不退化。實例包括碳纖維、有機纖維(如醯胺纖維)、碳化矽纖維、金屬纖維(例如氧化鋁纖維)、硼纖維、碳化鎢纖維、玻璃纖維(例如得自 AGY 之 S 玻璃、S-1 玻璃、S-2 玻璃、S-3 玻璃、E-玻璃、L-玻

璃)、及天然/生物纖維。尤其是使用碳纖維提供強度及硬度極高且重量輕的固化的纖維強化聚合物組成物。所有的碳纖維中較佳為使用強度為 2000 MPa 或以上,伸長為 0.5%或以上,及模數為 200 GPa 或以上者。碳纖維之實例為得自 Toray Industries,具有約 200-250 GPa 之標準模數(T300, T300J, T400H, T600S, T700S, T700G)、約 250-300 GPa 之中間模數(T800H, T800S, T1000G, M30S, M30G)、或大於 300 GPa 之高模數(M40, M35J, M40J, M46J, M50J, M55J, M60J)者。

【0020】所使用的複數條強化纖維之形式及排列並未特別界定。所屬技術領域已知的強化纖維的任何形式及空間排列之均可使用,如方向性長纖維、無規定向的切碎纖維、單拖、窄拖、紡織物、蓆、針織物、與編織物。在此使用的術語「長纖維」係指實質上延續超過 10 毫米或更長的單纖維、或包含該單纖維之纖維束。在此使用的術語「短纖維」係指包含被切成長度短於 10 毫米之纖維的纖維束。尤其是在需要高比強度及高比彈性模數之應用中,最適合為其中將強化纖維束按同一方向排列之形式。由容易處理的觀點,布狀(織物)形式亦適合本發明。

【0021】為了獲得高 IFSS,對於有興趣使用碳纖維之應用,一般將碳纖維以所屬技術領域可用的方法(例如電漿處理、UV 處理、電漿輔助微波處理、及/或濕式化學-電氧化)而氧化或表面處理,而增加其氧對碳之濃度(O/C)。O/C 濃度可藉 X-射線光電子光譜法(XPS)測量。

所欲的 O/C 濃度可為至少 0.05、至少 0.1、或甚至至少 0.15。將氧化碳纖維塗以上漿材料，如有機材料或有機/無機材料，如矽烷偶合劑或網狀矽烷、或對黏著性組成物為相容及/或化學反應性之聚合物組成物，而改良黏結強度。例如如果黏著性樹脂組成物包含環氧基，則上漿材料可具有如環氧基、胺基、醯胺基、羧基、羰基、羥基、及其他合適的含氧或含氮基之官能基。一併選擇碳纖維表面上的 O/C 濃度及上漿材料而促進黏著性組成物對碳纖維之黏附性。對於可能的上漿材料及所欲的 O/C 濃度之選擇並無限制，只要符合為形成中間相之碳纖維表面能量之要求及/或該上漿促進良好黏結。

【0022】使碳纖維與固化的黏著性組成物之間具有良好黏結需要至少 15 MPa 之 IFSS 值。或者，纖維-基質黏附性之測量可藉 ASTM D-2344 所揭述的固化的纖維強化聚合物組成物之層間剪切強度(ILSS)達成。良好黏結可指至少 20 MPa、至少 25 MPa、至少 30 MPa、或甚至至少 35 MPa 之 IFSS，及/或至少 13 ksi、至少 14 ksi、至少 15 ksi、至少 16 ksi、或甚至至少 17 ksi 之 ILSS 值。理想上需要觀察失效模式及 IFSS 值以證實良好黏結。然而，通常當失效模式或 IFSS 值皆無法觀察時，依強化纖維及黏著性組成物而定，13-14 ksi 之間的 ILSS 值可表示混合模式失效，而大於 16 ksi 之 ILSS 值可表示膠合失效，及 14-15 ksi 之間的 ILSS 值可表示混合模式或膠合失效。

【0023】應注意，以上碳纖維之 IFSS 及 ILSS 範圍可用以篩選用以藉由黏著性組成物而形成良好黏結的其他強化纖維。然而，依其強度而可能有些偏差。

【0024】對於黏著性組成物之選擇並無指定限定或限制，只要本發明之效果不退化。即黏著性組成物必須與所選擇的強化纖維形成良好黏結，亦在組合強化纖維時符合纖維強化聚合物組成物所欲的傳導度要求。該黏著性組成物至少包含熱塑性或至少熱固性樹脂、及固化劑。後者對於需要高硬度及彎曲強度之應用更佳，而前者適合需要高破裂韌性之應用。在兩種情形，黏著性組成物均可進一步包含傳導性材料而導致纖維強化聚合物組成物之傳導度改良。

【0025】在此使用的「傳導性」係指材料之導電度。在一些情形，其亦可指導熱度，或一併指材料之導電度及導熱度，或其熱電性質，即其由溫度差產生電位、或由電位差產生熱之能力。導電性材料在此係指導電度為至少 10^{-13} S/m、至少 10^{-10} S/m、至少 10^{-5} S/m、或甚至至少 10^{-1} S/m 之材料，非傳導性材料則為導電度小於 10^{-13} S/m 之材料。合適的傳導性材料之實例包括但不限於金屬及過渡金屬(例如鎳、銅、銀、鋅、金、鉑、鈷、錫、鈦、鐵、鉻、鋁)、金屬合金(例如鋁合金、鎂合金、鋰鋁合金)、碳質材料(例如碳奈米管、碳黑、碳奈米纖維、石墨、石墨烯、石墨烯氧化物、石墨奈米片)、傳導性塗覆材料、及傳導性氧化物(例如氧化銻錫)、及其混合物。

【0026】熱固性樹脂可在此定義為任何可藉外部供應的能量來源(例如熱、光、電磁波(如微波、UV、電子束)、或其他合適的方法),以固化劑或交聯劑化合物固化而形成具有所需的樹脂模數之三維交聯網路的樹脂。該熱固性樹脂可選自但不限於環氧樹脂、環氧酚醛樹脂、酯樹脂、乙烯酯樹脂、氰酸酯樹脂、順丁烯二醯亞胺樹脂、雙順丁烯二醯亞胺-三吡樹脂、酚樹脂、酚醛樹脂、間苯二酚樹脂、不飽和聚酯樹脂、苯二甲酸二烯丙酯樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、苯并噁吡樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、及其混合物,只要其促成中間相之形成,且所需的樹脂模數與良好黏結滿足以上條件。

【0027】由強度、應變、模數、及環境效應抗性之極佳平衡的觀點,在以上熱固性樹脂中可使用環氧樹脂,包括單-、二-官能基、及更高官能基(或多官能基)環氧樹脂、及其混合物。較佳為選擇多官能基環氧樹脂,因為其提供優良的玻璃轉移溫度(T_g)、模數、甚至對強化纖維之高黏附性。這些環氧化物係由先質製備,如胺類(例如使用二胺類、及含至少兩個胺基與至少一個羥基之化合物所製備的環氧樹脂,如四環氧丙基二胺基二苯基甲烷、三環氧丙基-對胺基酚、三環氧丙基-間胺基酚、三環氧丙基胺基甲酚、與四環氧丙基二甲苯二胺、及其異構物)、酚類(例如雙酚 A 環氧樹脂、雙酚 F 環氧樹脂、雙酚 S 環氧樹脂、雙酚 R 環氧樹脂、酚-酚醛環氧樹脂、甲酚-酚醛環氧樹脂、與間苯二酚環氧樹脂)、萘環氧樹脂類、二環戊二烯環氧樹脂類、具有聯苯骨架之環氧樹

脂類、經異氰酸酯修改的環氧樹脂類、及具有碳-碳雙鍵之化合物(例如脂環族環氧樹脂類)。應注意，環氧樹脂不限於以上實例。亦可使用將這些環氧樹脂鹵化所製備的鹵化環氧樹脂類。此外，可將二或更多種這些環氧樹脂的混合物、及具有一個環氧基之化合物或單環氧基化合物(如環氧丙基苯胺、環氧丙基甲苯胺、或其他的環氧丙基胺(尤其是環氧丙基芳香族胺類))用於熱固性樹脂基質之調配物。

● **【0028】雙酚 A 環氧樹脂之市售產品的實例包括**「jER(註冊商標)」825、「jER(註冊商標)」828、「jER(註冊商標)」834、「jER(註冊商標)」1001、「jER(註冊商標)」1002、「jER(註冊商標)」1003、「jER(註冊商標)」1003F、「jER(註冊商標)」1004、「jER(註冊商標)」1004AF、「jER(註冊商標)」1005F、「jER(註冊商標)」1006FS、「jER(註冊商標)」1007、「jER(註冊商標)」1009、與「jER(註冊商標)」1010(其由 Mitsubishi Chemical Corporation 製造)。溴化雙酚 A 環氧樹脂之市售產品的實例包括「jER(註冊商標)」505、「jER(註冊商標)」5050、「jER(註冊商標)」5051、「jER(註冊商標)」5054、與「jER(註冊商標)」5057(其由 Mitsubishi Chemical Corporation 製造)。鹵化雙酚 A 環氧樹脂之市售產品的實例包括 ST5080、ST4000D、ST4100D、與 ST5100(其由 Nippon Steel Chemical Co., Ltd.製造)。

【0029】雙酚 F 環氧樹脂之市售產品的實例包括「jER(註冊商標)」806、「jER(註冊商標)」807、「jER(註

冊商標)」4002P、「jER(註冊商標)」4004P、「jER(註冊商標)」4007P、「jER(註冊商標)」4009P、與「jER(註冊商標)」4010P(其由 Mitsubishi Chemical Corporation 製造)，及「Epotohto(註冊商標)」YDF2001、與「Epotohto(註冊商標)」YDF2004(其由 Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 製造)。四甲基雙酚 F 環氧樹脂之市售產品的一實例為 YSLV-80XY(由 Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 製造)。

【0030】雙酚 S 環氧樹脂之市售產品的一實例為「Epiclon(註冊商標)」EXA-154(由 DIC Corporation 製造)。

【0031】四環氧丙基二胺基二苯基甲烷樹脂之市售產品的實例包括「Sumiepoxxy(註冊商標)」ELM434(由 Sumitomo Chemical Co., Ltd. 製造)、YH434L(由 Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 製造)、「jER(註冊商標)」604(由 Mitsubishi Chemical Corporation)，及「Araldite(註冊商標)」MY720 與 MY721(其由 Huntsman Advanced Materials 製造)。三環氧丙基胺基酚或三環氧丙基胺基甲酚樹脂之市售產品的實例包括「Sumiepoxxy(註冊商標)」ELM100(由 Sumitomo Chemical Co., Ltd. 製造)、「Araldite(註冊商標)」MY0500、MY0510、與 MY0600(其由 Huntsman Advanced Materials 製造)，及「jER(註冊商標)」630(由 Mitsubishi Chemical Corporation 製造)。四環氧丙基二甲苯二胺及其氫化產物之市售產品的實例包括 TETRAD-X 與 TETRAD-C(其由 Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. 製造)。

【0032】酚 - 酚 醛 環 氧 樹 脂 之 市 售 產 品 的 實 例 包 括「jER(註 冊 商 標)」152、與「jER(註 冊 商 標)」154(其 由 Mitsubishi Chemical Corporation 製 造)，及「Epiclon(註 冊 商 標)」N-740、N-770、與 N-775(其 由 DIC Corporation 製 造)。

【0033】甲 酚 - 酚 醛 環 氧 樹 脂 之 市 售 產 品 的 實 例 包 括「Epiclon(註 冊 商 標)」N-660、N-665、N-670、N-673、與 N-695(其 由 DIC Corporation 製 造)，及 EOCN-1020、EOCN-102S、與 EOCN-104S(其 由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 製 造)。

【0034】間 苯 二 酚 環 氧 樹 脂 之 市 售 產 品 的 一 實 例 為「Denacol(註 冊 商 標)」EX-201(由 Nagase chemteX Corporation 製 造)。

【0035】萘 環 氧 樹 脂 之 市 售 產 品 的 實 例 包 括 HP-4032、HP4032D、HP-4700、HP-4710、HP-4770、EXA-4701、EXA-4750、EXA-7240(其 由 DIC Corporation 製 造)。

【0036】二 環 戊 二 烯 環 氧 樹 脂 之 市 售 產 品 的 實 例 包 括「Epiclon(註 冊 商 標)」HP7200、HP7200L、HP7200H、與 HP7200HH(其 由 DIC Corporation 製 造)，「Tactix(註 冊 商 標)」558(由 Huntsman Advanced Material 製 造)，及 XD-1000-1L 與 XD-1000-2L(其 由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 製 造)。

【0037】具 有 聯 苯 骨 架 之 環 氧 樹 脂 之 市 售 產 品 的 實 例 包 括「jER(註 冊 商 標)」YX4000H、YX4000、與 YL6616(其

由 Mitsubishi Chemical Corporation 製造), 及 NC-3000(由 Nippon Kayaku Co., Ltd.製造)。

【0038】經異氰酸酯修改的環氧樹脂之市售產品的實例包括 AER4152(由 Asahi Kasei Epoxy Co., Ltd.製造)、與 ACR1348(由 ADEKA Corporation 製造), 其均具有噁唑啉酮環。

【0039】熱固性樹脂可包含四官能基環氧樹脂(尤其是四環氧丙基二胺基二苯基甲烷環氧樹脂)及二官能基環氧丙基胺, 由所需的樹脂模數之觀點, 尤其是二官能基環氧丙基芳香族胺, 如環氧丙基苯胺或環氧丙基甲苯胺。可使用其他的二官能基環氧樹脂, 如二官能基雙酚 A 或 F/表氯醇環氧樹脂, 而增加固化的黏著性組成物之撓曲偏折; 例如該二官能基環氧樹脂之平均環氧基重量當量(EEW)可為例如 177 至 1500。例如熱固性樹脂可包含 50 至 70 重量百分比之四官能基環氧樹脂、10 至 30 重量百分比之二官能基雙酚 A 或 F/表氯醇環氧樹脂、及 10 至 30 重量百分比之二官能基環氧丙基芳香族胺。

【0040】固化劑亦稱為交聯劑化合物。對於作為固化劑的化合物之選擇並無指定限定或限制, 只要其具有至少一個與熱固性樹脂反應之活性基, 且共同提供所需的樹脂模數及/或促進黏附性。對於以上的環氧樹脂, 合適的固化劑之實例包括聚醯胺類、二氰二胺[DICY]、醯胺基胺類(例如芳香族醯胺基胺類, 如胺基苯甲醯胺類、胺基苯甲醯苯胺類、與胺基苯磺醯胺類)、芳香族二胺類(例如二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砒[DDS])、胺基苯

甲酸酯(例如三亞甲二醇二對胺基苯甲酸酯、與新戊二醇二對胺基苯甲酸酯)、脂肪族胺類(例如三伸乙四胺、異佛酮二胺)、環脂肪族胺類(例如異佛酮二胺)、咪唑衍生物、胍類(如四甲基胍)、羧酸酐類(例如甲基六氫苯二甲酸酐)、羧酸鹽肼類(例如己二酸鹽肼)、酚-酚醛樹脂類與甲酚-酚醛樹脂類、羧酸鹽胺類、多酚化合物、多硫化物與硫醇類、及路易士酸與鹼(例如三氟化硼乙胺、參(二乙胺基甲基)酚)。依固化的纖維強化環氧基組成物之所欲性質而定，由上列選擇合適的固化劑或合適的固化劑組合。例如如果使用二氰二胺，則通常對產物提供良好的高溫性質、良好的抗化學性、及良好的拉伸與剝除強度組合。另一方面，芳香族二胺類一般產生高抗熱與抗化學性、及高模數。胺基苯甲酸酯通常提供優良的拉伸伸長，雖然其經常提供比芳香族二胺類較差的抗熱性。酸酐通常對樹脂基質提供低黏度及優良的加工性，而在固化後成為抗熱性。酚-酚醛樹脂類與甲酚-酚醛樹脂類由於形成醚鍵而提供防潮性，其具有優良的抗水解性。應注意，其可使用二種或以上的以上固化劑的混合物。例如一起使用 DDS 與 DICY 作為硬化劑，則強化纖維及黏著性組成物可更堅固地黏附，尤其是可明顯增強所獲得的纖維強化複合材料之抗熱性、機械性質(如壓縮強度)、及環境抗性。在另一實例中，當將 DDS 結合芳香族鹽胺基胺(例如 3-胺基苯甲鹽胺)時，可獲得優良的熱、機械性質與環境抗性之平衡。

【0041】在一些情形，將傳導性材料併入黏著性組成物中可符合黏附性及傳導度之要求。在此情形可獲得一些通過厚度之傳導性路徑而不損及黏附性。然而，由於改良的機械性質需要較佳的黏附性，故以更大量傳導性材料增加樹脂之傳導度會無效，因為通過傳導性纖維之傳導性路徑會被完全阻擋，因此僅一部分增強可被轉移至組成物，因為纖維(其一般佔有複合物體積之至少 50%)仍為半絕緣體。為了解決此缺點，在一具體實施例中，黏著性組成物進一步包含含有傳導性材料之界面材料，其中強化纖維適合用以將界面材料集中在強化纖維與黏附性組成物之間的界面區域。

【0042】用於本發明之界面材料包含傳導性材料、傳導性材料的混合物、或傳導性材料與非傳導性材料的混合物(在此亦稱為「傳導性界面材料」)。合適的傳導性界面材料之實例包括但不限於金屬及過渡金屬(例如鎳、銅、銀、鋅、金、鉑、鈷、錫、鈦、鐵、鉻、鋁)、金屬合金(例如鋁合金、鎂合金、鋁鎂合金)、碳質材料(例如碳奈米管、碳黑、碳奈米纖維、石墨、石墨烯、石墨烯氧化物、石墨奈米片)、傳導性塗覆材料、及傳導性氧化物(例如氧化銦錫)、及其混合物。傳導性塗覆材料可包含核材料、及包含傳導性材料之殼材料。核材料可為選自聚合物(例如線形聚合物、分支聚合物、超分支聚合物(hyperbranched polymer)、樹枝狀聚合物、共聚物、及嵌段共聚物)、包含預成形聚合粒子(例如核-殼粒子、軟核-硬殼粒子、硬核-軟殼粒子)之聚合物、或無機材料(例

如金屬、氧化物、碳質材料、基於矽之材料)的傳導性或非傳導性材料。

【0043】在將黏著性組成物固化後，界面材料不溶於或部分溶於黏著性組成物，且最長尺寸小於纖維直徑而可穿透複數條強化纖維，或甚至小於 5 微米、小於 1 微米、小於 500 奈米、或甚至小於 250 奈米。界面材料可以例如高達 50 phr、或約 1 至約 25 phr 之間之量存在於黏著性組成物中。雖然 1-10 phr 之界面材料足以形成包含至少單層界面材料之中間相，但依其幾何尺寸及密度而定，如果需要界面材料以增加黏著性組成物除了其電及/或熱及/或熱電性質以外的特定性質，如模數及/或應變，則希望為更大量，如此對生成的纖維強化聚合物組成物有利。

【0044】在一具體實施例中，界面材料可具有符合強化纖維之表面化學，使該纖維可將界面材料集中在其附近的官能基。如以上所討論可與黏著性組成物形成良好黏結之強化纖維亦可將界面材料集中在強化纖維與固化的黏著性組成物之間的界面區域(以下稱為「中間相」或「傳導性中間相」)。界面材料之官能基可為含氮基(例如胺基)、含氧基(例如羥基、甲基丙烯酸酯基、羧酸基)、含硫官能基(例如硫基)、或醯胺基(例如有機醯胺、磺醯胺、磷醯胺)之至少一種或以上。例如如果強化纖維具有環氧基，或者表面被特異化而與環氧樹脂相容，則界面材料表面可具有至少一個環氧基、羥基、或羧酸基。在另一具體實施例中，強化纖維表面含有第一官能基且界

面材料表面含有第二官能基，其中第一與第二官能基可與彼此反應。在又一具體實施例中，界面材料可為碳黑、石墨烯、石墨奈米片、碳奈米管、碳奈米纖維、或其包含至少一個環氧基之組合。

【0045】在黏著性組成物中有選用遷移劑時，可更堅固地形成固化的纖維強化聚合物組成物之中間相。遷移劑在此為任何在黏著性組成物固化時，誘使黏著性組成物中一種或以上的成分較集中在纖維與黏著性組成物之間的界面區域之材料。此現象為界面材料至纖維附近之遷移過程，其在以下稱為粒子遷移或界面材料遷移。在此情形，據稱界面材料比遷移劑更與強化纖維相容。在一些情形，可稱為界面材料經由靜電力而被吸引至強化纖維。「相容的/相容性(*compatible/compatibility*)」在此指化學上相同分子、或化學上相似分子、或其化學組成包含類似的原子或結構之分子、或彼此結合且可彼此化學地相互作用之分子。在一些情形，其隱含一成分在另一成分中的溶解性及/或一成分與另一成分之反應性，亦隱含一表面之電荷與另一表面之電荷相反。「不相容的/非相容(*not compatible/incompatible*)」或「不似(*does not like*)」可指當黏著性組成物中有特定量(濃度)之遷移劑時，造成界面材料(若無遷移劑則在黏著性組成物固化後會均勻分布於其中)以某種程度不均勻分布之現象。

【0046】在本發明之黏著性組成物中，任何較集中在纖維附近而非遠離處，或存在於纖維表面至固化黏著性組成物中有限距離之間的界面區域或中間相之材料，均

組成界面材料。應注意，如果一界面材料在黏著性組成物固化時會造成第二界面材料在纖維附近的濃度比遠離纖維處高，則其會對另一界面試劑扮演遷移劑的角色。

【0047】遷移劑可包含聚合物、熱塑性樹脂、熱固性樹脂、或其組合。在本發明之一具體實施例中，遷移劑為熱塑性聚合物、或熱塑性聚合物之組合。一般而言，為了加工目的而選擇熱塑性聚合物添加劑以修改熱固性樹脂之黏度及/或增強其韌性，然此會某種程度影響界面材料在黏著性組成物中的分布。若存在有熱塑性聚合物添加劑，則為了易於加工可以高達 50 phr、或甚至高達 35 phr 之任何量使用。適量遷移劑係基於其遷移驅動力相對受黏著性組成物黏度限制的界面材料移動力而決定。應注意，當黏著性組成物之黏度為適當低時，界面材料在黏著性組成物中不必均勻分布即可促進粒子遷移至纖維表面上或接近纖維表面。隨黏著性組成物之黏度增至某種程度，界面材料在黏著性組成物中均勻分布可助於改良粒子遷移至纖維表面上或接近纖維表面。

【0048】遷移劑可使用但不限於以下的熱塑性材料，如聚乙烯基甲醛類、聚醯胺類、聚碳酸酯類、聚縮醛類、聚苯醚類、聚苯硫醚類、聚芳化物類、聚酯類、聚醯胺醯亞胺類、聚醯亞胺類、聚醚醯亞胺類、具有苯基三甲基茛烷結構之聚醯亞胺類、聚砜類、聚醚砜類、聚醚酮類、聚醚醚酮類、聚芳醯胺類、聚醚腈類、聚苯并咪唑類、其衍生物及其混合物。

【0049】可使用不損害樹脂之高抗熱性及高彈性模數的芳香族熱塑性聚合物添加劑作為遷移劑。所選擇的熱塑性聚合物添加劑可大量溶於樹脂而形成均質混合物。該熱塑性聚合物添加劑可為具有芳香族骨架之化合物，其選自由聚砜類、聚醚砜類、聚醯胺類、聚醯胺醯亞胺類、聚醯亞胺類、聚醚醯亞胺類、聚醚酮類、與聚醚醯酮類、其衍生物、相似或類似聚合物、及其混合物所組成的群組。聚醚砜類與聚醚醯亞胺類及其混合物由於其極佳的遷移驅動力而有興趣。合適的聚醚砜類例如可具有約 10,000 至約 75,000 之數量平均分子量。

【0050】當遷移劑與界面材料均存在於黏著性組成物中時，遷移劑與界面材料可以約 0.1 至約 30、或約 0.1 至約 20 的遷移劑對界面材料之重量比存在。為了使粒子遷移而接著形成中間相，可必要地將此範圍最適化。

【0051】在本發明中，強化纖維與黏著性組成物之間的界面區域至少包含界面材料，而形成降低此區域中應力集中所需的強化中間相。強化中間相之組成對各纖維強化聚合物組成物可有所不同而獲得所欲性質，即使其由於最新技藝分析儀器之限制而可能無法定量記載，但假設包含在纖維表面或表面化學上的官能基、上漿材料、界面材料、及在全體樹脂中有可遷移至強化纖維附近之其他成分。尤其是碳纖維，表面官能基係依碳纖維的模數、其表面特徵、及所使用的表面處理型式而定。

【0052】在一具體實施例中，中間相包含較接近在纖維表面上至少包含官能基之強化纖維的黏附層、及較接

近全體黏著性組成物之至少具有傳導性界面材料的傳導層。黏附層負責強化纖維與固化的黏著性組成物之間的良好黏附。爲了製造強化中間相，強化纖維必須具有至少一個可與黏著性組成物之至少一個成分反應的官能基，且強化纖維之表面化學必須與界面材料之表面化學相容。黏附層形成可無關界面材料之存在而發生，但傳導層的形成可被遷移劑進一步驅動。黏附層可具有不超過 100 奈米之厚度。較薄的黏附層比較厚的黏附層更有效在傳導層中、或在傳導層與全體黏著性組成物之間、或甚至在全體黏著性組成物中造成失效發生，而可使纖維強化聚合物組成物維持較高的負載。在黏著性組成物固化期間，界面材料在傳導層中原處集中而使界面材料具有濃度梯度，即界面材料越接近黏附層越集中。

【0053】黏著性組成物可視情況包括催速劑。對於作爲催速劑之化合物或化合物組合的選擇並無指定限定或限制，只要其可加速樹脂與固化劑之間的反應，且本發明效果不退化。實例包括脲化合物、磺酸酯化合物、三氟化硼吡啶、對第三丁基兒茶酚、磺酸酯化合物、三級胺或其鹽、咪唑或其鹽、磷固化催速劑、金屬羧酸鹽、及路易士或布忍斯特酸或其鹽。合適的脲化合物之實例包括 N,N-二甲基-N'-(3,4-二氯苯基)脲、甲苯雙(二甲基脲)、4,4'-亞甲雙(苯基二甲基脲)、與 3-苯基-1,1-二甲基脲。此脲化合物之市售產品包括 DCMU99(由 Hodogaya Chemical Co., Ltd.製造)，及 Omicure(註冊商標)24、52、與 94(均由 CVC Specialty Chemicals, Inc.製造)。咪唑化

合物或其衍生物之市售產品包括 2MZ、2PZ、與 2E4MZ(均由 Shikoku Chemicals Corporation 製造)。合適的路易士酸觸媒之實例包括三鹵化硼與鹼之錯合物，如三氟化硼吡啶錯合物、三氟化硼單乙胺錯合物、三氟化硼三乙醇胺錯合物、及三氯化硼辛胺錯合物。磺酸酯化合物之實例包括對甲苯磺酸甲酯、對甲苯磺酸乙酯、與對甲苯磺酸異丙酯。

【0054】黏著性組成物視情況可含有額外添加劑，如增韌劑、中間層增韌劑、或其組合，以進一步改良機械性質，如固化的纖維強化聚合物組成物之韌性或強度或物理/熱性質，只要本發明之效果不退化。

【0055】可使用一種或以上的聚合及/或無機增韌劑/填料。增韌劑可以粒子形式均勻分布在固化的纖維強化聚合物組成物中。該粒子之直徑可小於 5 微米、或甚至直徑小於 1 微米。粒子之最短尺寸可小於 300 奈米。當需要增韌劑以將纖維床中的熱固性樹脂增韌時，大部分粒子之最長尺寸可不超過 1 微米。如果最長尺寸大於 1 微米則會造成過濾效應，因為粒子會集中在複數條強化纖維外部。此增韌劑包括但不限於彈性體、分支聚合物、超分支聚合物、樹枝狀聚合物、橡膠性聚合物、橡膠性共聚物、嵌段共聚物、核-殼粒子、氧化物或無機材料(如黏土)、多面體寡聚矽倍半氧烷(POSS)、碳質材料(例如碳黑、碳奈米管、碳奈米纖維、富勒烯)、陶瓷、及碳化矽，且經過或未經表面修改或官能化。嵌段共聚物之實例包括其組成揭述於 US 6894113 號專利(Court 等人，

Atofina, 2005)之共聚物，且包括「Nanostrength[®]」SBM(聚苯乙烯-聚丁二烯-聚甲基丙烯酸酯)、及 AMA(聚甲基丙烯酸酯-聚丙烯酸丁酯-聚甲基丙烯酸酯)，其均由 Arkema 製造。其他合適的嵌段共聚物包括 Fortegra[®]、及讓渡予 Dow Chemical 之 US 7820760B2 號專利所揭述的兩性嵌段共聚物。已知的核-殼粒子之實例包括其組成揭述於 US20100280151A1 號專利 (Nguyen 等人，Toray Industries, Inc.，2010)之核-殼(樹枝狀聚合物)粒子，其以胺分支聚合物作為殼而接枝至由含不飽和碳-碳鍵之可聚合單體所聚合的核聚合物，其組成揭述於 EP 1632533A1 與 EP 2123711A1 號專利之 Kaneka Corporation 的核-殼橡膠粒子，及此粒子/環氧基摻合物之「KaneAce MX」產品線，其粒子具有由如丁二烯、苯乙烯、其他的不飽和碳-碳鍵單體、或其組合之可聚合單體所聚合的聚合核，及與環氧基相容的聚合殼，一般為聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸環氧丙酯、聚丙烯腈、或類似聚合物。在本發明中亦適合作為嵌段共聚物為由 JSR Corporation 所製造的「JSR SX」系列之羧化聚苯乙烯/聚二乙烯基苯；「Kureha Paraloid」EXL-2655(由 Kureha Chemical Industry Co., Ltd.製造)，其為丁二烯甲基丙烯酸烷酯苯乙烯共聚物；「Stafiloid」AC-3355 與 TR-2122(均由 Takeda Chemical Industries, Ltd.製造)，其均為丙烯酸酯甲基丙烯酸酯共聚物；及「PARALOID」EXL-2611 與 EXL-3387(均由 Rohm & Haas 製造)，其均為丙烯酸丁酯甲基丙烯酸甲酯共聚物。合適的氧化物粒

子之實例包括由 nanoresins AG 所製造的 Nanopox[®]。其為官能化奈米氧化矽粒子與環氧基之主批摻合物。

【0056】中間層增韌劑可為一種或以上的熱塑物、一種或以上的彈性體、或一種或以上的彈性體與一種或以上的熱塑物之組合、或彈性體與無機材料(如玻璃)或複數條奈米纖維或微纖維之組合。中間層增韌劑可為微粒或具有所欲厚度的片之形式(例如膜、蓆、紡織物或不織物/紗)，且較佳為集中在纖維強化聚合物組成物中的兩種複數條強化纖維之間。在一些情形，片形式因易於製造纖維強化聚合物組成物而較佳。如果中間層增韌劑為微粒形式，則中間層增韌劑之平均粒度可不超過 100 微米、或 10-50 微米，而在固化後將其保持在中間層以提供最大的韌性增強。據稱粒子被侷限於複數條強化纖維外部。此粒子通常以高達約 30、或高達約 15 重量百分比之量使用(按複合物組成物中全部樹脂含量之重量計)。合適的熱塑性材料之實例包括聚醯胺。已知的聚醯胺粒子包括由 Toray Industries, Inc. 所製造的 SP-500，由 Arkema 所製造的「Orgasol[®]」，及由 EMS-Grivory 所製造的 Grilamid[®] TR-55，耐綸-6、耐綸-12、耐綸 6/12、耐綸 6/6、及 Evonik 之 Trogamid[®] CX。如果增韌劑具有纖維形式，則其可被沉積在經黏著性組成物浸漬之複數條強化纖維的蓆表面上。中間層增韌劑可進一步包含如以上所定義的與黏著性組成物反應之可固化官能基。中間層增韌劑可為傳導性材料，或被塗以傳導性材料，或傳導性材料與非傳導性材料之組合，而使固化的纖維強

化聚合物組成物重獲因引入富樹脂中間層而失去的 z-方向導電度及/或導熱度。

【0057】本發明之另一具體實施例關於一種纖維強化聚合物組成物，其包含強化纖維及黏著性組成物，其中該纖維強化聚合物組成物在固化時具有至少 1S/m 之導電度、至少 90MPa(13 ksi)之層間剪切強度(ILSS)、提供至少 70%的平移之拉伸強度、及至少 1240MPa(180 ksi)之壓縮強度。「多功能的/多功能性(multifunctional/multifunctionality)」在此係指複合物承載加上至少一種非承載功能(如電、熱、熱電、感應、或健康監測)的能力。

【0058】在此具體實施例中，需要強化纖維及黏著性組成物。對於強化纖維及黏著性組成物之選擇並無指定限定或限制，只要本發明之效果不退化。合適的強化纖維及黏著性組成物之實例如以上所討論。

【0059】在一具體實施例中，該黏著性組成物至少包含選自但不限於上述實例之熱固性樹脂、及固化劑，而在黏著性組成物固化時可具有至少 2.8GPa、至少 3.5GPa、至少 4.0 GPa、至少 4.5 GPa、或甚至至少 5.0 GPa 之撓曲樹脂模數(以下稱為「樹脂模數」，其依照 ASTM D-790 所揭述的三點彎曲法在室溫乾燥測量)。應注意，樹脂模數越高一般導致撓曲偏折越低。高樹脂模數對固化的纖維強化聚合物組成物提供優良的壓縮強度、開孔壓縮強度、及 0°撓曲強度，因為高樹脂模數趨於提供高強度，但在一些情形會犧牲某種程度的張力強度及/或

90°撓曲強度。但是當固化的黏著性組成物具有 2 毫米、至少 3 毫米、或甚至至少 4 毫米之撓曲偏折時，固化的纖維強化聚合物組成物仍可維持或改良這些強度。

【0060】在另一具體實施例中，爲了使包含環氧樹脂之黏著性樹脂組成物獲得高樹脂模數，每分子具有超過 2 個環氧基之環氧樹脂爲合適的。不論是環氧樹脂或固化劑或兩者均可含有至少一個醯胺基而提供高樹脂模數及強化纖維的極高黏附性。由於形成氫鍵，當醯胺基在被併入固化的環氧基網路中時，會增加樹脂模數而不損及重要應變。此種包含醯胺基或其他具有上述特徵之基的熱固性樹脂、固化劑、或添加劑在此稱爲環氧基強化試劑或環氧基強化劑。在此情形可觀察到大於 3.5 GPa 之樹脂模數、及至少約 3 毫米之撓曲偏折。此系統對於改良纖維強化聚合物組成物之壓縮性及破裂韌性性質爲重要的。增加化合物所具有的苯環數通常導致較高的樹脂模數。另外，在另一具體實施例可使用熱固性樹脂或固化劑之異構物。在此使用的術語「異構物」係指原子及基之數量完全相同，其中一個或以上之基的位置不同的化合物。例如胺基苯甲醯胺之醯胺基及胺基可彼此相對位於苯環之鄰(1,2)、間(1,3)、或對(1,4)位置，而分別形成 2-胺基苯甲醯胺、3-胺基苯甲醯胺、與 4-胺基苯甲醯胺。相較於基位於彼此爲對位置時所獲得的樹脂模數，該基位於彼此爲鄰或間的位置趨於造成更高的樹脂模數。在另一具體實施例中，固化劑可至少包含醯胺基與芳香族基，其中該醯胺基選自有機醯胺基、磺醯胺基、

或磷醯胺基、或其共同組合。由於形成氫鍵，醯胺基不僅改良黏著性組成物對強化纖維之黏附性，亦促進高樹脂模數而不損及應變。固化劑另外包含一種或以上的可固化官能基，如含氮基(例如胺基)、羥基、羧酸基、或酞基。尤其是胺基趨於提供更高的交聯密度，因此改良樹脂模數。至少具有醯胺基與胺基之固化劑在此稱為「醯胺基胺」固化劑。具有至少包含芳香族基、醯胺基、與胺基之化學結構的固化劑在此稱為「芳香族醯胺基胺類」。一般而言，增加芳香族醯胺基胺類所具有的苯環數則趨於造成更高的樹脂模數。

【0061】可將該額外的可固化官能基及/或醯胺基取代於芳香族環上。例如芳香族醯胺基胺類適合作為本發明之固化劑。上述固化劑之實例包括但不限於苯甲醯胺類、苯甲醯苯胺類、與苯磺醯胺類(不僅包括基本化合物，亦及經取代的衍生物，如其中醯胺基及/或苯環之氮原子經一個或以上的取代基(如烷基、芳基、芳烷基、非烴基等)取代之化合物)、胺基苯甲醯胺及其衍生物或異構物，包括如鄰胺基苯甲醯胺(鄰胺基苯甲醯胺、2-胺基苯甲醯胺)、3-胺基苯甲醯胺、4-胺基苯甲醯胺之化合物，胺基對苯二甲醯胺類及其衍生物或異構物，如2-胺基對苯二甲醯胺、N,N'-雙(4-胺基苯基)對苯二甲醯胺，二胺基苯甲醯苯胺類及其衍生物或異構物，如2,3-二胺基苯甲醯苯胺、3,3-二胺基苯甲醯苯胺、3,4-二胺基苯甲醯苯胺、4,4-二胺基苯甲醯苯胺，胺基苯磺醯胺類及其衍生物或異構物，如2-胺基苯磺醯胺、3-胺基苯磺醯胺、4-

胺基苯磺醯胺(對苯胺磺醯胺)、4-(2-胺基乙基)苯磺醯胺、與 N-(苯基磺醯基)苯磺醯胺，以及磺醯基醯肼類，如對甲苯磺醯基醯肼。該芳香族醯胺基胺固化劑中，胺基苯甲醯胺類、胺基對苯二甲醯胺類、二胺基苯甲醯苯胺類、與胺基苯磺醯胺類適合提供優良的樹脂模數且易於處理。

【0062】另一種獲得所需的樹脂模數之方法可對所需的熱固性樹脂使用以上環氧樹脂類與苯并呋喃樹脂類之組合。在此情形，苯并呋喃樹脂表現如同固化劑而不需要另外的固化劑。然而，可使用如以上所定義的催速劑以將固化過程加速。合適的苯并呋喃樹脂類之實例包括但不限於多官能基正苯基苯并呋喃樹脂類，如基於酚酞、基於硫代二苯基、基於雙酚 A、基於雙酚 F、及/或基於二環戊二烯之苯并呋喃類。當將環氧樹脂或官能基不同的環氧樹脂的混合物、與苯并呋喃樹脂或種類不同的苯并呋喃樹脂的混合物一起使用時，環氧樹脂對苯并呋喃樹脂之重量比可為 0.01 至 100 之間。又一種方法為將高模數添加劑併入黏著性組成物中。高模數添加劑之實例包括但不限於氧化物(例如氧化矽)、黏土、多面體寡聚矽倍半氧烷(POSS)、碳質材料(例如實質上有及未對齊之碳奈米管、碳奈米片、碳奈米纖維)、纖維質材料(例如鎳奈米束、敘永石)、陶瓷、碳化矽、鑽石、及其混合物。

【0063】除了以上，在一具體實施例中，黏著性組成物進一步包含遷移劑及一種或以上的界面材料，其中在

纖維強化聚合物組成物固化後，一種或以上的界面材料較集中在強化纖維附近而非遠離纖維處，其中一種或以上的界面材料至少之一為傳導性材料。對於界面材料及遷移劑之選擇並無限定或限制，只要本發明之效果不退化。傳導性界面材料及遷移劑之實例如以上所討論。非傳導性界面材料可為但不限於聚合物、核-殼橡膠粒子、氧化物、基於矽之材料。這些材料於遷移過程之官能基要求如以上所討論。

● **【0064】**強化纖維與黏著性組成物之間的界面區域至少包含一種或以上的形成降低此區域中應力集中所需的強化中間相，且容許實質改良固化的強化聚合物組成物的包絡性能之界面材料，無此強化中間相則無法達成。製造該強化中間相需要強化纖維提供與界面材料之表面化學相容的表面化學，且視情況需要遷移劑以進一步促進界面材料遷移至強化纖維附近。在纖維強化聚合物組成物固化期間，該界面材料在界面區域中原處集中而使界面材料在界面區域中有濃度梯度，即界面材料在較接近強化纖維比遠離處集中。在黏著劑組成物中可調整以複合物之所欲機械性質及電性質兩者作為目標的傳導性與非傳導性界面材料之組合，其繼而在遷移劑存在下遷移至界面區域。例如為了拉伸相關性質及傳導度兩者，可將核-殼橡膠粒子與碳黑一起使用，而為了壓縮相關性質及傳導度兩者，可將氧化矽粒子與碳黑一起使用。

● **【0065】**界面材料可為至少包含一種機械功能用之核材料、及至少包含傳導度功能用之殼材料的殼材料。該

核材料可選自聚合物(例如線形聚合物、分支聚合物、超分支聚合物、樹枝狀聚合物、共聚物、及嵌段共聚物)、或無機材料(例如金屬、氧化物、碳質材料、基於矽之材料),而殼為傳導性材料,如金屬或碳質材料。此界面材料在此稱為多功能界面材料,其中核、殼或兩者均可包含比上述材料更多,且可具有分離層或具有梯度濃度之層。多功能中間相在此包含該多功能界面材料、或具有有興趣的組合功能且以梯度濃度分布於分離層中的界面材料之組合。

【0066】該黏著性組成物可進一步包含催速劑、熱塑性樹脂、傳導性材料、增韌劑、中間層增韌劑至少之一、或其組合。中間層增韌劑進一步包含傳導性材料、非傳導性材料、或其組合。對於這些成分之選擇並無限定或限制,只要本發明之效果不退化。這些成分之實例如以上所討論。

【0067】在一具體實施例中,生成的具有該強化中間相之多功能纖維強化聚合物主要具有至少 90 MPa (13 ksi)、或甚至至少 104 MPa (15 ksi)之層間剪切強度、及至少 1 S/m 之傳導度,此外及至少 1240 MPa (180 ksi)、至少 1380 MPa (200 ksi)、或甚至至少 1520 MPa (220 ksi)之壓縮強度、及至少 70%且高達 100%的平移之拉伸強度。

【0068】在所有關於以上纖維強化聚合物組成物之具體實施例中,固化劑係以每 100 重量份之全部熱固性樹脂為高達約 75 重量份(75 phr)之量使用。固化劑亦可以

高於或低於熱固性樹脂重量當量與固化劑重量當量之間的化學計量比之量使用，以增加樹脂模數或玻璃轉移溫度或兩者。在此情形，固化劑重量當量因反應位置或活性氫原子之數量而不同，且係將其分子量除以活性氫原子之數量而計算。例如 2-胺基苯甲醯胺(分子量為 136)之胺重量當量在個官能度為 2 時可為 68，官能度為 3 時為 45.3，官能度為 4 時為 34，及官能度為 5 時為 27.2。

【0069】對於製造纖維強化聚合物組成物之方法之選擇並無指定限定或限制，只要本發明之效果不退化。

【0070】例如在一具體實施例中提供製造纖維強化聚合物組成物之方法，該方法包含組合強化纖維與黏著性組成物，其中該黏著性組成物至少包含熱固性樹脂、固化劑、及硬性界面材料，該強化纖維適合用以在固化期間將該硬性界面材料在強化纖維與黏著性組成物之間的界面區域中原處集中，且該界面區域包含界面材料。

【0071】在另一具體實施例中，纖維強化聚合物組成物可藉一種包含將碳纖維以黏著性組成物浸漬之方法製造，該黏著性組成物至少包含環氧樹脂、包含奈米氧化矽之界面材料(在其表面上具有至少一種類型與強化纖維之表面化學相容的官能基，例如環氧基)、如以上所定義的固化劑、與遷移劑，該遷移劑選自由聚醚砜、聚醚醯亞胺、及其組合所組成的群組，其中在環氧樹脂固化期間，該界面材料在界面區域中原處集中而使界面材料在界面區域中有濃度梯度，且該界面材料在碳纖維附近比遠離碳纖維之處具有更高的濃度。

【0072】另一具體實施例關於一種在纖維強化聚合物組成物中製造強化中間相之方法，其中利用低樹脂黏度之樹脂注入法。在此情形，將遷移劑集中在堆疊的纖維織物及/或纖維蓆外部而完成所欲的重組。將至少包含熱固性樹脂、固化劑、與界面材料之黏著性組成物加壓及滲入該重組中，且在滲入程序期間將一些遷移劑部分混合該黏著性組成物及穿透該重組。藉由在該黏著性組成物中有一些遷移劑而可在纖維強化聚合物組成物固化期間形成強化中間相。將其餘的遷移劑集中在二織物片或蓆之間的中間層，且可改良纖維強化聚合物組成物之衝擊與損壞抗性。其可使用平均尺寸小於 50 微米之熱塑性粒子作為遷移劑。此熱塑性材料之實例包括但不限於聚砒類、聚醚砒類、聚醯胺類、聚醯胺醯亞胺類、聚醯亞胺類、聚醚醯亞胺類、聚醚酮類、與聚醚醚酮類、及其衍生物、類似聚合物、與混合物。

【0073】本發明之纖維強化聚合物組成物可為例如可熱固化或可在室溫固化。在另一具體實施例中，上述纖維強化聚合物組成物可藉單步驟固化達到最終固化溫度而固化，或可藉多步驟固化而固化，其中將纖維強化聚合物組成物在特定靜置溫度靜置(維持)一段靜置時間，以使纖維強化聚合物組成物中的界面材料遷移至強化纖維表面上，及升溫至最終固化溫度且固化所欲時間之。靜置溫度可為黏著性組成物具有低黏度之溫度範圍。靜置時間可為至少約 5 分鐘。黏著性樹脂組成物之最終固化溫度可在黏著性樹脂組成物於升溫期間達到至少 20%

固化程度之後設定。升溫速率可為至少 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 、至少 $5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 、至少 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 、或甚至至少 $50^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 。最終固化溫度可為約 220°C 或以下、或約 180°C 或以下。纖維強化聚合物組成物可被保持在最終固化溫度直到固化程度達到至少 80%。在固化期間可對強化聚合物組成物施加真空及/或外部壓力。這些方法之實例包括熱壓器、真空袋、壓力機(即物品欲固化之側接觸受熱的工具表面，另一側則有或無熱介質而處於加壓空氣下)、或類似方法。應注意，可應用使用熱以外的能量來源之其他固化方法，如電子束、傳導法、微波爐、或電漿輔助微波爐、或此方法之組合。另外可使用其他的外部壓力法，如收縮包裝(shrink wrap)、囊爆(bladder bloaing)、壓板(platen)、或機台軋延。

【0074】至於纖維強化聚合物複合物，本發明的一具體實施例關於一種組合纖維與樹脂基質(黏著性組成物)而製造可固化纖維強化聚合物組成物(有時稱為「預浸體(prepreg)」)，繼而將其固化而製造複合物品之製造方法。此製造方法可使用濕式法，其中將纖維浸泡在樹脂基質溶於溶劑(如甲基乙基酮或甲醇)之浴中，且從該浴取出而移除溶劑。

【0075】另一種合適的方法為熱熔法，其中將黏著性組成物加熱以降低其黏度，直接塗佈於強化纖維而獲得經樹脂浸漬之預浸體；或者，另一種方法為將黏著性組成物塗覆在脫模紙上而獲得薄膜。將該膜在強化纖維片之兩個表面上藉熱及壓力固結。

【0076】爲了由預浸體製造複合物品，例如在工具表面或心軸上施加一或多個層(ply)。此程序經常稱爲捲帶(tape-wrapping)。其需要熱及壓力以層壓該層。該工具可在固化後瓦解或移除。固化方法可使用如熱壓器、及在裝有真空線路之烤箱中的真空袋。其可使用各步驟均在特定溫度實行一段時間之單步驟固化循環或多步驟固化循環，達到約 220℃ 或甚至 180℃ 或以下的固化溫度。然而，亦可使用其他合適的方法，如傳導加熱、微波加熱、電子束加熱、及類似方法。在熱壓器法中提供壓力緊壓該層，而真空袋法則依賴當零件在烤箱中硬化時引入袋中的真空壓力。熱壓器法可被用於高品質複合零件。其他具體實施例可使用任何藉外部手段提供至少 0.5℃/分鐘、至少 1℃/分鐘、至少 5℃/分鐘、或甚至至少 10℃/分鐘之合適加熱速率及真空及/或緊壓壓力之方法。

【0077】在不形成預浸體下，可將黏著性組成物直接塗佈於符合所欲零件形狀之工具或心軸的強化纖維，及在加熱下固化。該方法包括但不限於纖維捲繞、拉擠成型、樹脂噴射成型、及樹脂轉移成型/樹脂注入、真空輔助樹脂轉移成型。

【0078】樹脂轉移成型法爲其中將強化纖維基本材料直接以液態熱固性樹脂組成物浸漬及固化之方法。由於此方法不涉及中間產物，如預浸體，故對降低模塑成本具有極大潛力，且有利地用以製造用於太空飛行器、航空飛行器、軌道車輛、汽車、航海船隻等之結構材料。

【0079】纖維捲繞法為其中將一至數十條強化纖維粗紗一起按同一方向牽引，且在其在張力下按預定角度捲繞轉動金屬核(心軸)時以熱固性樹脂組成物浸漬之方法。在粗紗纏繞達到預定厚度時，將其固化然後移除金屬核。

【0080】拉擠成型法為其中強化纖維連續通過裝有液態熱固性樹脂組成物的浸漬槽而將其以熱固性樹脂組成物浸漬，接著使用拉力機將其連續牽引通過模塑及固化用之擠壓模及加熱模之方法。由於此方法提供連續模塑纖維強化複合材料之優點，其被用以製造用於釣桿、棍棒、管線、片體、天線、建築結構等之強化纖維之纖維強化塑膠(FRP)。

【0081】本發明之複合物品被有利地用於運動應用、一般工業應用、及航太與航空應用。其中有利地使用這些材料之具體運動應用包括高爾夫球桿、釣桿、網球或羽球拍、曲棍球桿、及滑雪桿。其中有利地使用這些材料之具體一般工業應用包括交通工具用之結構材料，如汽車、自行車、海洋船隻、及軌道車輛、傳動軸、彈簧板、風車葉片、壓力容器、飛輪、製紙輥、屋頂材料、纜線、及修復/強化材料。

【0082】本發明之管狀複合物品被有利地用於高爾夫球桿、釣桿等。

《強化中間相之檢驗》

【0083】目視檢視可使用高倍率光學顯微鏡或掃描電子顯微鏡(SEM)記錄界面材料之失效模式及位置/分布。

在黏結結構失效之後可在纖維表面上發現界面材料以及黏著性組成物。在此情形可能為黏著性組成物之混合模式失效或膠合失效。良好的粒子遷移係指在纖維表面上粒子之覆蓋率為約 50%或以上(在此稱為「粒子覆蓋率」)，無粒子遷移係指覆蓋率小於約 5%，及部分粒子遷移係指覆蓋率為約 5-50%。雖然同時改良纖維強化聚合物組成物之廣泛機械性質需要至少 50%之粒子覆蓋率，但在一些情形，至少 10%或甚至至少 20%之粒子覆蓋率即適合改良一些特定的所欲性質。

【0084】所屬技術領域者已知許多種檢驗及定位厚度中有無界面材料之方法。一實例為將複合結構以相對纖維方向為 90° 、 45° 而切割。將切割的橫切面機械性或以離子束(如氬)拋光，及在高倍率光學顯微鏡或電子顯微鏡下檢驗。SEM 為一種可行方法。應注意，在 SEM 無法觀察中間相之情形可使用其他可用的最新技藝儀器，且經由其他的電子掃描法記錄有無中間相及其厚度，如可使用 TEM、化學分析(例如 X-射線光電子光譜法(XPS)、飛行時間二級離子質譜術(ToF-SIMS)、紅外線(IR)光譜法、拉曼光譜法等)或機械性質(例如奈米壓痕、原子力顯微法(AFM))、或類似方法。

【0085】可觀察及記錄界面材料被集中的界面區域或中間相。相較於周圍富樹脂區域的界面材料濃度，中間相一般測量從纖維表面至界面材料不再被集中之界定距離。依在兩條纖維之間所發現的固化的黏著劑量而定，中間相可延伸高達 100 微米，包含一或多層之一種或以

上的不同界面材料。中間相厚度可為高達約 1 個纖維直徑，包含一或多層之一種或以上的不同界面材料。該厚度可為高達約為纖維直徑之 $\frac{1}{2}$ 。

〔實施例〕

【0086】其次使用以下成分，藉以下實施例詳述本發明之特定具體實施例：

成分	產品名稱	製造者	說明
環氧樹脂	ELM434	Sumitomo Chemical Co., Ltd.	平均 EEW 為 120 之官能度為 4 的四環氧丙基二胺基二苯基甲烷(ELM434)
	Epon® 828	Momentive Specialty Chemicals	平均 EEW 為 188 之二官能基雙酚 A/表氯醇(EP828)
	Epon® 825	Momentive	平均 EEW 為 177 之官能度為 2 的雙酚 A 之二環氧丙基醚(EP825)
	Epilcon® 830	Dainippon Ink and Chemicals, Inc.	平均 EEW 為 177 之官能度為 2 的雙酚 F 之二環氧丙基醚(EP830)
	GAN	Nippon Kayaku K.K.	平均 EEW 為 166 之官能度為 2 的環氧丙基苯胺(GAN)
	F-a 型苯并噁嗪	Shikoku Chemicals Corporation	雙酚-F 苯并噁嗪第 1 型，重量當量為 217 (BOX-F)
	Epon® 2005	Momentive	平均 EEW 為 1300 之官能度為 2 的雙酚 A 之二環氧丙基醚(EP2005)
遷移劑	Sumikaexcel® PES5003P	Sumitomo Chemical Co., Ltd.	聚醚醚，MW 38,200 (PES1)
	VW-10700RP	Solvay	聚醚醚，MW 21,000 (PES2)
	Ultem® 1000P	Sabic	聚醚醚鹽亞胺(PEI)
中間層增韌劑	Grilamid® TR55	EMS-Grivory	聚醯胺(PA)
	Micropearl NI 型	Sekisui Chemical Co., Ltd.	之二乙烯基苯聚合物金屬鍍覆(DVB-Ni)
固化劑	Aradur® 9664-1	Huntsman Advanced Materials	4,4'-二胺基二苯基醚(4,4-DDS)
	Aradur® 9719-1	Huntsman Advanced Materials	3,3'-二胺基二苯基醚(3,3-DDS)
	鄰胺苯甲醯胺	Sigma Aldrich	2-胺基苯甲醯胺或鄰胺苯甲醯胺(AAA)
界面材料	Kane Ace MX416	Kaneka Texas Corporation	於環氧基中的 25 重量百分比核-殼橡膠(CSR)粒子
	Silica-X	Toray Industries, Inc.	在環氧樹脂中的環氧基官能化氧化矽粉末 100 奈米(氧化矽)
	C S1-25	Arkema	在雙酚 A 環氧基中的 25 重量百分比未官能化多壁式碳奈米管(CNT1)，固體
	CNT-X	Toray Industries, Inc.	在環氧樹脂中以環氧基官能基官能化的 3 重量百分比 MWCNT (CNT2)
	CB-X	U.S. Research Nanomaterials	在環氧樹脂中的環氧基官能化碳黑粉末(CB)
纖維	T700GC-12K-41E	Toray Industries, Inc.	12,000 條纖維，拉伸強度為 4.9 GPa，拉伸模數為 240 GPa，拉伸應變為 2.0%，環氧、酚系、BMI 樹脂系統用之第 4 型上漿(T700G-41)
	T800SC-24K-10E	Toray Industries, Inc.	24,000 條纖維，拉伸強度為 5.9 GPa，拉伸模數為 290 GPa，拉伸應變為 2.0%，環氧樹脂系統用之第 1 型上漿(T800S-10)
	T800GC-24K-31E	Toray Industries, Inc.	24,000 條纖維，拉伸強度為 5.9 GPa，拉伸模數為 290 GPa，拉伸應變為 2.0%，環氧樹脂系統用之第 3 型上漿(T800G-31)
	MX-12K-30E	Toray Industries, Inc.	12,000 條纖維，拉伸強度為 4.9 GPa，拉伸模數為 370 GPa，拉伸應變為 1.2%，密度為 1.77 克/立方公分，環氧樹脂系統用之第 3 型上漿(MX-30)

【0087】由 1-5 微米之短長度的環氧基官能化 MWCNT(多壁式碳奈米管)、及依照以下表 1 之配方的環氧化物混合物製造 CNT-X 材料。氧化 MWCNT 及環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(GPS)分別購自 U.S. Research Nanomaterials 及 Gelest。將 CNT 置於 GPS 於甲醇/DI 水(95/5 重量百分比)中之 3 重量百分比溶液中且攪拌 90 分鐘。將固體藉離心移除且再分散於新鮮甲醇中。將該步驟重複 2 次而獲得環氧基官能化 CNT 於甲醇的最終分散液。將該分散液混合環氧基混合物，且將甲醇在熱及真空下移除。

【0088】重複該步驟，在 80℃ 將碳黑於濃硝酸中氧化 2 小時之後製造碳黑/環氧基混合物。

【0089】將購自 Fiber Optic Center, Inc. 之 AngstromSphere 氧化矽粉末(100 奈米)併入依照以下表 1 之配方的環氧化物混合物中而製造氧化矽-X 材料(環氧基官能化奈米氧化矽)。環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(GPS)係購自 Gelest。將氧化矽粉末置於 GPS 於甲醇/DI 水(95/5 重量百分比)中之 3 重量百分比溶液中且攪拌 90 分鐘。將固體藉離心移除且再分散於新鮮甲醇中。將該步驟重複 2 次而獲得官能化氧化矽於甲醇的最終分散液。將該分散液混合環氧基混合物，且將甲醇在熱及真空下移除。

【0090】使用類似的 PAN 先質，以類似 T800S 纖維之紡絲法製造 MX 纖維。然而，爲了獲得高模數而可施加高達 3000℃ 之最大碳化溫度。對於表面處理及上漿應用亦利用類似程序。這些 MX 纖維之氧對碳比實測爲約 0.1。

〔比較例 1-7 及實施例 1-5〕

【0091】比較例 1-6 及實施例 1-5 顯示中間相及黏附性對纖維複合物系統之機械性質及傳導度的影響。分別使用 T800S-10 及 T800G-31 纖維模擬低至中度及高度黏附性。

【0092】將適量的樹脂組成物之各成分裝入預熱至 100℃ 之混合器中。在裝載後將溫度提高至 160℃，同時攪拌混合物，且保持 1 小時。然後將混合物冷卻至 65℃ 且裝載固化劑。將最終樹脂混合物攪拌 1 小時，然後排放，且將一部分儲存在冰箱中。

【0093】將一些熱混合物在以 1500 rpm 轉動的行星式混合器中脫氣總共 20 分鐘，且倒入具有 0.25 吋厚的 Teflon[®] 嵌件之金屬模具中。將樹脂以 1.7℃/分鐘之升溫速率加熱至 180℃，停留 2 小時以完全固化，最終冷卻至室溫。依照 ASTM D-790 之撓曲測試製備測試用之樹脂板。

【0094】爲了製備預浸體，首先使用刀塗器將熱樹脂在脫模紙上流延成爲薄膜。將該膜藉熱及緊壓壓力在纖維床兩側上固結。其獲得碳纖維面積重量爲約 190 克/平方米、及樹脂含量爲約 35 重量百分比之 UD 預浸體。將該預浸體切割，且依照表 2 所列的順序以手疊層，依照 ASTM 步驟及 z-方向導電度測試而用於各型機械測試。將嵌板在 180℃ 熱壓器中以 1.7℃/分鐘之升溫速率及 0.59 MPa 之壓力固化 2 小時。

【0095】如 ILSS 小於 13 ksi 之低至中度黏附性系統所示，比較例 1 之傳導度為約 2 S/m。而在此情形，比較例 2 將非傳導性中間相引入此系統中(即改良黏附性)則將傳導度降至小於 1 S/m，及比較例 3 將 CNT1 併入樹脂中且不形成中間相(即未觀察到黏附性改良)時增至約 4.5 S/m。

【0096】如 ILSS 大於 13 ksi 之高度黏附性系統所示，比較例 4 之傳導度為約 10^{-3} S/m，其相對 T800S-10 纖維之對應系統為極低。當將非傳導性中間相引入此系統中時，如比較例 5，傳導度降至大約一半。而當將 CNT1 引入樹脂中，如在比較例 6-7 所觀察到，看見傳導度之顯著改良，但從未達到 1 S/m。其隱含 CNT1(未官能化 CNT)在界面區域不夠集中而無法重獲因良好的樹脂覆蓋(良好黏附性)而失去的傳導性路徑。意外地，實施例 1 將環氧基官能化 CNT2 引入而使部分 CNT2 可遷移至界面區域，其導致傳導度超過 1 S/m。

【0097】實施例 2-3 以不同的樹脂系統來改良複合物之機械性能而證實實施例 1 中所見的傳導度：預期在利用較小縱橫比的中間相中有更大量 CNT2 可進一步增加傳導度。然而，由於將模數更高的樹脂用於此情形，故如拉伸、ILSS、與壓縮之機械性質比具有較低模數樹脂的系統顯著增加。

【0098】實施例 4-5 將中間材料之縱橫比降低(碳黑相對 CNT)時，更多粒子會遷移至中間相，因此傳導度增至約 2 S/m，因而重獲因黏附性絕緣層而失去的傳導度，且

提供近似比較例 1(低至中度黏附性系統)之傳導度，其中通過複合物厚度之傳導性路徑主要由纖維-纖維接觸完成。

〔實施例 6-9〕

【0099】使用如先前實施例之步驟實行樹脂、預浸體、及機械與傳導度測試。這些系統為使用 T700G-41 纖維之高度黏附性系統。使用官能化碳黑作為傳導性/界面材料，且使用官能化氧化矽及 CSR 作為非傳導性界面材料。

【0100】如實施例 6-7 所示，碳黑量越大則傳導度越大。類似比較例 3(低至中度黏附性系統)，不進入中間相而是停留在全體樹脂中的額外量碳黑提供通過樹脂之額外傳導性路徑。

【0101】令人感興趣為，當於實施例 8-9 中將傳導性及非傳導性界面材料均引入中間相時，這些界面材料兩型之間有遷移競爭，而導致些微的傳導度降低，但顯著改良這些系統之機械性能。

〔比較例 8-11 及實施例 10〕

【0102】使用如先前實施例之步驟實行樹脂、預浸體、及機械與傳導度測試。這些系統為使用 T800G-31 之高黏附性系統。這些系統證實，在使用中間層增韌劑(如 PA)時難以增加傳導度。

【0103】中間層增韌劑在兩個纖維床之間製造絕緣層，且顯著瓦解傳導性路徑。如比較例 8 所示，傳導度為無中間層增韌劑的類似系統之約 $\frac{1}{4}$ 。然而，此問題可

藉由在傳導性中間相形成時包括碳黑，且在中間層包括傳導性中間層增韌劑(DVB-Ni)，而有效解決，如在實施例 10 所見到。無此組合則傳導度無法達到 1 S/m，如在比較例 9-11 所見到。

〔比較例 12 及實施例 11〕

【0104】使用如先前實施例之步驟實行樹脂、預浸體、及機械與傳導度測試。這些系統為使用高模數碳纖維 MX-30 之高黏附性系統。

【0105】如實施例 11 所示，在設計傳導性中間相時，此系統之傳導度從控制組(比較例 12)的 0.0009 S/m 增至約 1.5 S/m，而兩者系統之機械性質仍類似。

【0106】現已提供以上的說明使所屬技術領域者可製造及使用本發明，且在特定應用及其要求之內容中提供。各種對較佳具體實施例之修改對所屬技術領域者為顯而易知，且在此定義之一般原理可被應用於其他的具體實施例及應用而不背離本發明之精神及範圍。因此，本發明不意圖受限於上示具體實施例，而是符合與在此揭示的原理及特徵一致之最廣義範圍。

【0107】本申請案揭示許多數字範圍限制。雖然在說明書中未逐字敘述精確的範圍限制，但所揭示的數字範圍即支持所揭示的數字範圍內之任何範圍，因為本發明可完全以所揭示的數字範圍實行。最後，本申請案所參考的專利及刊物之全部揭示內容均納入此處作為參考。

【0108】表 1

		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例		比較例	
--	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--

*正規化至 V_f=60%

【0109】 表 2

測試嵌板	測試方法	嵌板尺寸 (毫米×毫米)	疊層組態	測試條件
0 度拉伸	ASTM D 3039	300 x 300	(0) ₆	RTD
壓縮強度	ASTM D 695/ASTM D 3410	300 x 300	(0) ₆	RTD
ILSS	ASTM D-2344	300 x 300	(0) ₁₂	RTD
傳導度*	4-點探針	350 x 300	[+45°/0°/-45°/90°] _{2s}	RTD

*參見以下說明

平移係數。平移百分比為在纖維強化聚合物複合物中如何有效利用纖維強度之測度。其由以下方程式計算，其中將所測量的拉伸強度(TS)以在纖維強化聚合物複合物中所測量的纖維束強度及纖維體積破裂(fiber volume fracture)(V_f)標準化。應注意，V_f可由酸消化法測定。

$$\text{平移}\% = \frac{TS}{\text{束強度} \times V_f} \times 100$$

z-方向導電度測量。由嵌板製備 25 毫米×25 毫米試片(W₁ x W₂)。將試片之上下表面機械拋光而移除高達 50 微米之上層，且測定試片厚度(t)。將銀漆(Dotite D-550)塗刷在拋光表面上，繼而施加 25 毫米寬銅膠帶(3M 1181)。由以下測定體積電阻率(RV)。導電度為 1/RV。

$$RV = \frac{W_1 \times W_2}{t} \times R$$

其中 R 為由數位多用電表(Advantest R6581)以 4 探針法在試片的上下表面之間測量的電阻。

【符號說明】

【0110】

[第 1 圖]

1 纖維

- 2 絕緣層
- 3 電子之傳導性路徑
- 4 傳導性粒子
- 5 樹脂

[第 2 圖]

- 2 中間相
- 3 中間相
- 4 中間相

申請專利範圍

1. 一種纖維強化聚合物組成物，其包含強化纖維及黏著性組成物，其中該黏著性組成物在固化時與該強化纖維形成良好黏結，及其中該纖維強化聚合物組成物具有至少 1 S/m 之導電度，此處所謂良好黏結是指黏著性組成物之一種或以上的成分與在強化纖維表面上所發現的官能基進行化學反應而形成交聯，其中該黏著性組成物至少包含熱固性樹脂、固化劑、及包含傳導性材料之界面材料，其中該強化纖維適合用以將界面材料集中在強化纖維與黏著性組成物之間的界面區域，其中該界面區域包含黏附層及傳導層，其中該黏附層比該傳導層更接近該強化纖維，且具有與該傳導層不同的組成，及其中該傳導層至少包含該界面材料。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之纖維強化聚合物組成物，其中該黏著性組成物進一步包含遷移劑。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之纖維強化聚合物組成物，其中該黏著性組成物進一步包含催速劑、熱塑性樹脂、增韌劑、中間層增韌劑、傳導性材料至少之一、或其組合。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之纖維強化聚合物組成物，其中該黏著性組成物包含中間層增韌劑，該中間層增韌劑包含傳導性材料、非傳導性材料、或其組合。
5. 如申請專利範圍第 2 項所述之纖維強化聚合物組成物，其中該界面材料包含至少一種傳導性材料，其係選自由金屬、過渡金屬、金屬合金、碳質材料、傳導

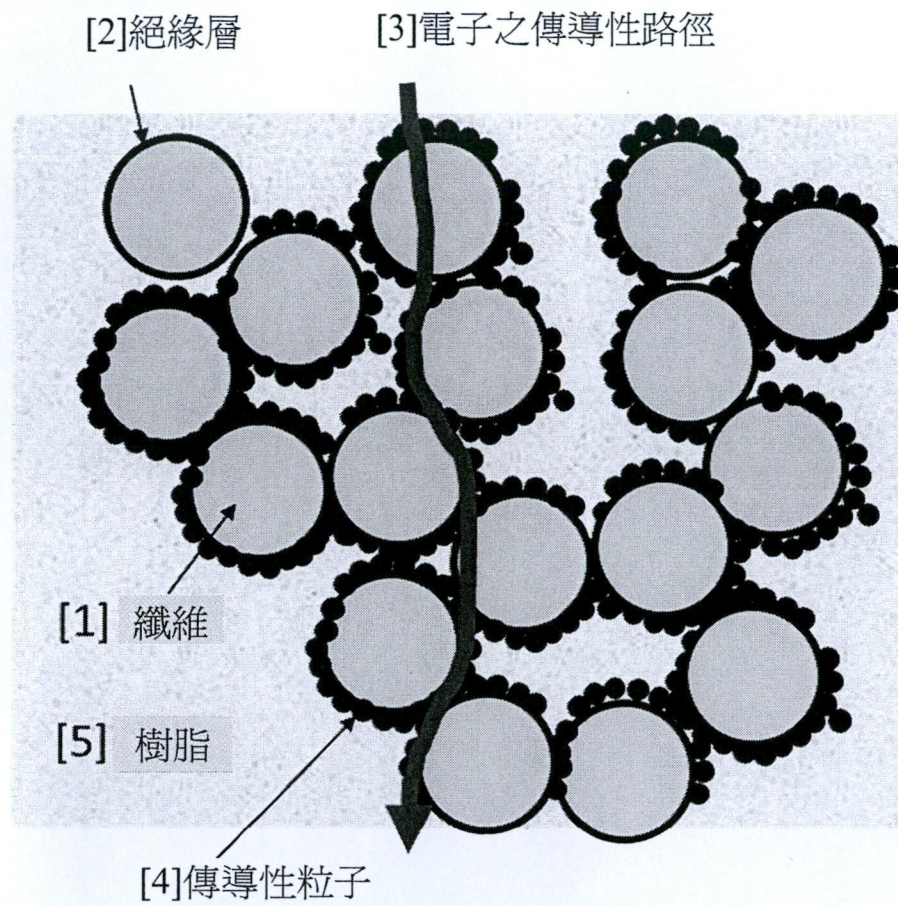
- 性氧化物、及傳導性塗覆材料所組成的群組。
- 6.如申請專利範圍第 5 項所述之纖維強化聚合物組成物，其中該界面材料包含傳導性塗覆材料，其包含核材料、與包含傳導性材料之殼材料。
 - 7.如申請專利範圍第 6 項所述之纖維強化聚合物組成物，其中該核材料選自由傳導性材料、非傳導性材料、強化材料、聚合物、氧化物、金屬、金屬合金、碳質材料、陶瓷材料、及基於矽之材料所組成的群組。
 - 8.如申請專利範圍第 2 項所述之纖維強化聚合物組成物，其中該遷移劑為聚醚砜，及該界面材料為環氧基官能化碳黑。
 - 9.一種多功能纖維強化聚合物組成物，其包含強化纖維及黏著性組成物，其中該多功能纖維強化聚合物組成物在固化時具有至少 1 S/m 之導電度，至少 90 MPa (13 ksi)之層間剪切強度(ILSS)，提供至少 70%的平移之拉伸強度，及至少 1240 MPa (180 ksi)之壓縮強度，其中該黏著性組成物包含熱固性樹脂及固化劑，其經選擇而使該黏著性組成物在固化時具有至少 2.8 GPa 之撓曲模數、及至少 2 毫米之撓曲偏折，其中該黏著性組成物進一步包含遷移劑、及一種或以上的界面材料，其中在固化時該一種或以上的界面材料較集中在強化纖維與黏著性組成物之間的界面區域，其中該一種或以上的界面材料至少之一為傳導性材料。
 - 10.如申請專利範圍第 9 項所述之多功能纖維強化聚合物組成物，其中該一種或以上的界面材料至少之一為多

功能界面材料。

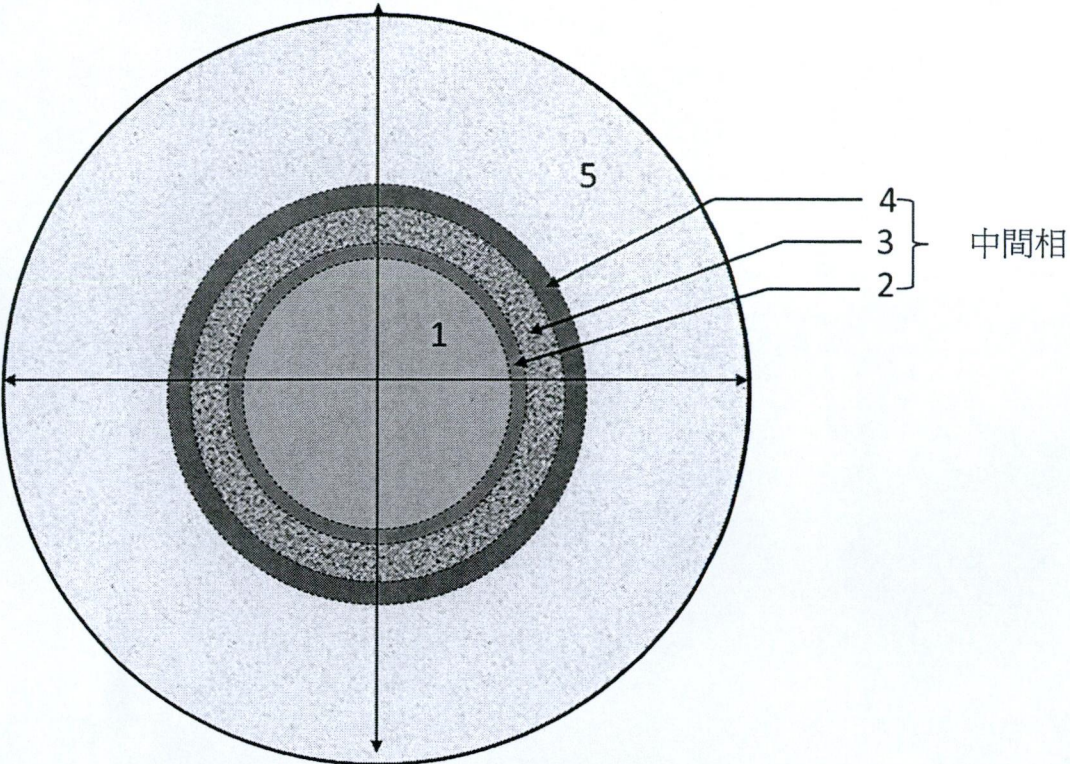
- 11.如申請專利範圍第 9 項所述之多功能纖維強化聚合物組成物，其中該界面區域為多功能中間相(interphase)。
- 12.如申請專利範圍第 9 項所述之多功能纖維強化聚合物組成物，其中該黏著性組成物進一步包含催速劑、熱塑性樹脂、增韌劑、中間層增韌劑、傳導性材料至少之一、或其組合。
- 13.如申請專利範圍第 12 項所述之多功能纖維強化聚合物組成物，其中該黏著性組成物包含中間層增韌劑，該中間層增韌劑包含傳導性材料、非傳導性材料、或其組合。
- 14.一種預浸體(prepreg)，其包含如申請專利範圍第 1 項所述之纖維強化聚合物組成物。
- 15.一種預浸體，其包含如申請專利範圍第 2 項所述之纖維強化聚合物組成物。
- 16.一種預浸體，其包含如申請專利範圍第 4 項所述之纖維強化聚合物組成物。
- 17.一種預浸體，其包含如申請專利範圍第 9 項所述之多功能纖維強化聚合物組成物。
- 18.一種預浸體，其包含如申請專利範圍第 13 項所述之多功能纖維強化聚合物組成物。
- 19.一種製造複合物品之方法，其包含將如申請專利範圍第 1 項所述之纖維強化聚合物組成物固化。
- 20.一種製造複合物品之方法，其包含將如申請專利範圍第 2 項所述之纖維強化聚合物組成物固化。

21. 一種製造複合物品之方法，其包含將如申請專利範圍第 4 項所述之纖維強化聚合物組成物固化。
22. 一種製造複合物品之方法，其包含將如申請專利範圍第 9 項所述之多功能纖維強化聚合物組成物固化。
23. 一種製造複合物品之方法，其包含將如申請專利範圍第 13 項所述之多功能纖維強化聚合物組成物固化。

圖式



第 1 圖



第 2 圖