



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201105718 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：099107183

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 12 日

(51)Int. Cl. : C08K3/04 (2006.01)

C08K9/02 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/13

歐洲專利局

09003652.6

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：梅爾 海穆特 MEYER, HELMUT (DE)；張忠 ZHANG, ZHONG (CN)；張暉
ZHANG, HUI (CN)；湯龍程 TANG, LONG-CHENG (CN)；彭珂 PENG, KE
(CN)；劉璐琪 LIU, LU-QI (CN)；李洪超 LI, HONGCHAO (CN)；巴恩米勒 史
帝芬 BAHNMUELLER, STEFAN (DE)；席茨布雷克 茱莉亞 HITZBLECK, JULIA
(DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：3 共 30 頁

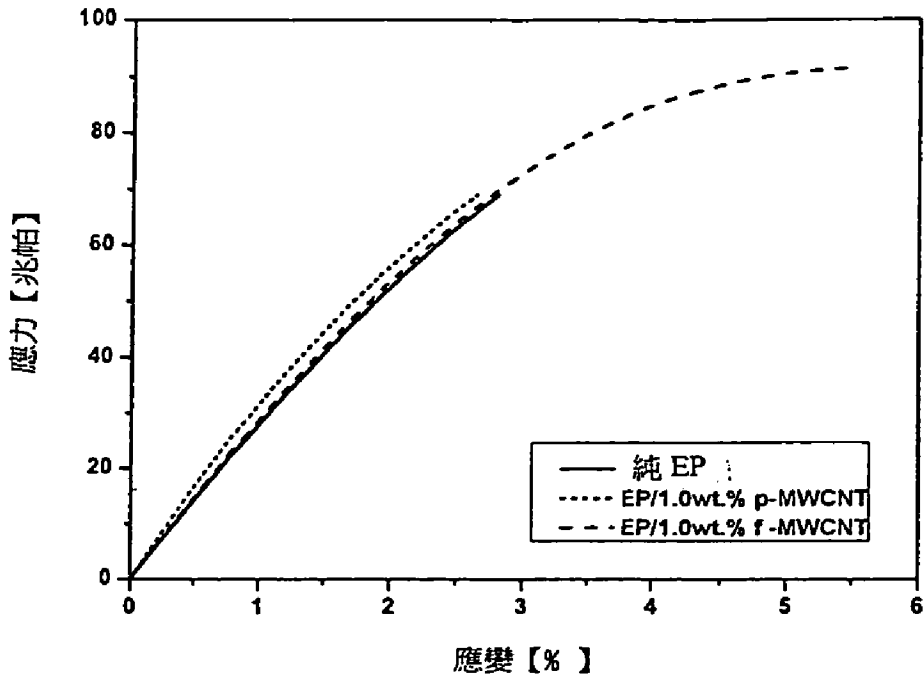
(54)名稱

改良充滿經官能化碳奈米管之環氧樹脂的機械特性

IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY FILLED WITH FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES

(57)摘要

本發明處理將碳奈米管 (CNTs) 結合到環氧樹脂基材內並且從而產生環氧基碳奈米管奈米複合材料的方法。原始與臭氧化碳奈米管兩者幾乎可藉由此方法被均勻地散布到該樹脂內。相較於原始碳奈米管 (p-多壁碳奈米管)，臭氧化者 (f-多壁碳奈米管) 會在環氧樹脂內的機械特性上提供相當的改良。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201105718 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：099107183

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 12 日

(51)Int. Cl. : C08K3/04 (2006.01)

C08K9/02 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/13

歐洲專利局

09003652.6

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：梅爾 海穆特 MEYER, HELMUT (DE)；張忠 ZHANG, ZHONG (CN)；張暉
ZHANG, HUI (CN)；湯龍程 TANG, LONG-CHENG (CN)；彭珂 PENG, KE
(CN)；劉璐琪 LIU, LU-QI (CN)；李洪超 LI, HONGCHAO (CN)；巴恩米勒 史
帝芬 BAHNMUELLER, STEFAN (DE)；席茨布雷克 茱莉亞 HITZBLECK, JULIA
(DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：3 共 30 頁

(54)名稱

改良充滿經官能化碳奈米管之環氧樹脂的機械特性

IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY FILLED WITH FUNCTIONALIZED CARBON
NANOTUBES

(57)摘要

本發明處理將碳奈米管 (CNTs) 結合到環氧樹脂基材內並且從而產生環氧基碳奈米管奈米複合材料的方法。原始與臭氧化碳奈米管兩者幾乎可藉由此方法被均勻地散布到該樹脂內。相較於原始碳奈米管 (p-多壁碳奈米管)，臭氧化者 (f-多壁碳奈米管) 會在環氧樹脂內的機械特性上提供相當的改良。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明處理將碳奈米管 (CNTs) 結合到環氧樹脂基材內並且從而產生環氧基碳奈米管奈米複合材料的方法。原始與臭氧化碳奈米管兩者幾乎可藉由此方法被均勻地散布到該樹脂內。相較於原始碳奈米管 (p-多壁碳奈米管)，臭氧化者 (f-多壁碳奈米管) 會在環氧樹脂內的機械特性上提供相當的改良。

【先前技術】

許多研究者已經注意到碳奈米管 (CNTs)，因為它們已經由 Iijima 在 1991 年發現【Nature 1991,354,56】。單壁碳奈米管 (SWCNTs) 由被捲成直徑範圍通常是 0.7 至 2nm 之完美圓柱體的單層石墨晶格所組成，然而多壁碳奈米管 (MWCNTs) 則由一般具有更大直徑的數個圓柱外殼組成。獨特的結構將特別的熱穩定性與顯著的機械、電子與結構特性提供給碳奈米管。在過去數十年，很多注意力都放在應用 CNTs 來改良聚合物材料的機械與電子特性上。

【WO2008057623；WO2006096203；WO2003040026；Adv Mater 2004,16,58】

根據先前技術所設計的碳奈米管被理解為主要是圓柱形的碳奈米管，其係具有從 3 至 100nm 的直徑與複數倍直徑的長度。這些管由一或更多層有序碳原子組成，其係並且具有依據型態彼此不同的核心。這些碳奈米管例如亦被視為“碳小纖維”或“中空碳纖維”。

碳奈米管以長期在專業論文中而聞名。雖然 Iijima (出版品：S.Iijima, Nature 354, 56-58, 1991) 一般被認為發現了碳奈米管，但是在具有複數石墨層之特定纖維狀石墨材料中的此些材料，其係自從 1970 年代或 1980 年代早期就已眾所皆知了。來自催化分解碳氫化合物之非常細微纖維碳的沈積，其係首次由 Tates 與 Baker 所描述 (GB 1469930A1, 1977 與 EP 56004 A2, 1982)。不過，依據短鏈碳氫化合物所產生的碳絲，其係在它們直徑方面並沒有更進一步詳細的描述。

此些管的習知結構係為圓柱形。在圓柱結構的情形中，可將單壁單碳奈米管與多壁圓柱碳奈米管之間進行區別。用於生產它們的習知製程例如是電弧放電、雷射削磨、化學氣相沈積 (CVD 製程) 以及催化化學氣相沈積 (CCVD 製程)。

此等圓柱形碳奈米管亦可藉由電弧放電製程來準備。Iijima Nature 354, 1991, 56-58 報導碳奈米管藉由電弧放電的形成，其係包含兩層或更多層的石墨烯層，其係被捲起以形成無縫密封的圓柱並且彼此套連於其內。依據捲動向量，沿著碳纖維之縱軸所產生之碳原子的對掌性 (chiral) 與非對掌性 (achiral) 排列是可能的。

碳奈米管的類似結構係首先由 Bacon 等人於 J.Appl.Phys.34, 1960, 283-90 所報導，其中黏著石墨烯層 (所謂的捲形) 或破裂石墨烯層 (所謂的洋蔥形) 係為奈米管結構的基礎。此種結構通常被指定為捲形。類似的結構亦可在稍後由 Zhou 等人於 Science,

263,1994,1744-1747 以及 Lavin 等人於 碳 40, 2002, 1123-1130 所發現。

由於其在固化上的低收縮率、優良的尺寸安定性、良好的防蝕性與傑出的黏著性，環氧樹脂係為在工業上其中一種經常使用的熱固性聚合物。不過，就其應用當做結構性材料而言，尤其是使用於電子、航空與太空航行工業上的高性能應用而言，環氧樹脂的易脆特性是主要的缺點。以碳奈米管來強化與韌化環氧樹脂，其係以較佳的方式出現，不過，目前為止的主要挑戰卻是如何將碳奈米管均勻地散布於聚合物基材內以及如何實施碳奈米管與聚合物基材之間的良好黏著。

具有大縱橫比的碳奈米管會被高度捲入並因而形成大凝聚物，其係會削弱結果所產生環氧碳奈米管合成物的機械與電性特性【Adv Mater 2000,12,750 與 Appl Phys Lett 1998,73,3842】。

在過去幾年已經試驗了許多方法以有效地使碳奈米管凝聚物破裂，以便將碳奈米管均勻地散布於能夠有助於改善結果所產生奈米合成物之機械、電性與熱動特性的聚合物基材內。它們的其中一者係為機械混合，亦即，藉由譬如高速混合的切變密集攪拌，將碳奈米管充填物添加入聚合物內【WO2008054034；WO2008034939；Polymer 2006,47,293；Comp Sci Tech 2004,64,2363】。在具有或不具有合併物理混合之下，超音波的使用有時會有助於得到改善的散布作用。

【Comp Sci Tech 2009,69,335；SAMPLE Conference

Proceedings 2008,53,329 ; Recent Adv Textile Comp Process Intern Conf Textile Comp,9th Newark US, Oct 13-15,2008 ; J Mater Sci 2008, 53,5 ; Mater Sci Eng A : Struct Mater Props Microstruct Proc 2008, A475,157】

在以上加工處理期間，需要適當的有機溶劑與界面活性劑【WO2006096203；SAMPE 2002 Symp & Exhi；Chem Mater 2000, 12, 1049；Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng 2008, 24, 134】以稀釋碳奈米管聚合物混合物並且增加該兩相的適合性。不過，其係報導，密集的物理混合與超音波不足以真正地使碳奈米管的纏繞破裂【Polymer 1999, 40, 5967；AIP Conf Proc 2000, N544, 521；Appl Phys Lett 2002, 80, 2767】。

除了將碳奈米管均勻散布入聚合物基材內以外，石墨碳奈米管與有機聚合物主體之間的交互作用同樣地扮演強化聚合物合成物的決定性角色。

【WO2004070349；US2006202168；WO2005014708；US2007259994】。可付出許多努力，以藉由使用芘片【Chem Comm 2003,23,2904；Chem Mater 2004,16,4005；J Am Chem Soc 2006,128,6556】或包含像“聚皂”之聚合物鏈之卟啉【Adv Mater 2005, 17,871】的 π - π 超分子交互作用來改善無機充填物與有機主體之間的非共價交互作用。具有化學群組或嫁接聚合物的共價功能性碳奈米管，其係為有效促進散布並且確保良好碳奈米管聚合物界面黏著的另一種方式。

【WO2007115162；US2008090951；WO2005028174；Nano Lett 2003,3,1107；Adv Funct Mter 2004,14,643；

Composites Part A : Appl Sci Manufc 2007,38A 1331 ; Nanotechnology 2006,17,155 ; SAMPE Conference Proceedings 2008,53,5&40 ; Comps Sci Tech 2008,68 3259 ; Comps Sci Tech 2008,67 3331 ; J Mater Sci 2008,43,2653 ; Chem Mater 2007,19,308 ; Eur Polym J 2006,42,2765 ; J Appl Polym Sci 2006,100,97 ; Polym Rev 2007,47,265】

雖然以上方法證實是有效的，但是對工業實施而言會有嚴格的限制。在不顧溶劑的額外成本下，藉助有機溶劑將碳奈米管散布入聚合物亦同樣地耗時與耗能，其係因為該等溶劑必須在固化以前從聚合物完全移除。更者，有機溶劑會對環境與健康產生有害的影響。當濃縮 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 或 H_2O_2 可使用來充當強液體氧化劑時，類似的問題亦會出現在功能化碳奈米管的情形下。因為界面活性劑仍留在結果產生的奈米複合材料並且可能會使性能降級，所以使用界面活性劑來改善碳奈米管散布同樣會有問題。具有共價嫁接聚合物之碳奈米管的多重步驟修改，其係由於複雜的化學程序與高成本而不適合工業應用。

在本發明中，臭氧化多壁碳奈米管 (MWCNTs) 被使用當做增強充填劑，以改善環氧樹脂的機械與電性特性。較佳地，可施加含有水蒸汽的臭氧分解，以有效地功能化 MWCNTs。相較於使用強液態氧化劑的習知氧化製程，臭氧分解會更方便加工處理、對環境友善以及更不貴。具有改質表面的 MWCNTs 可在最佳處理情況下機械性地摻配環氧樹脂，而且在整個程序

中沒有任何溶劑存在。藉由此方法，可得到 MWCNTs 到環氧樹脂內之令人滿足的均勻散布，其係尤其用於本發明的臭氧化 MWCNTs。相較於純環氧樹脂 (neat epoxy resin)，甚至在相當低的 MWCNT 含量上，MWCNTs/環氧奈米複合材料仍顯示明顯改善的機械特性。

【發明內容】

本發明提供一種藉由含水蒸汽的臭氣分解以及將此臭氧化碳奈米管 (CNTs) 崩解為環氧樹脂而來有效功能化 CNT 黏聚物的製程，其係因而導致強化的碳奈米管-環氧聚合物合成物。本發明的一種實施例提供將碳奈米管結合到環氧聚合物基材內的方法以及產生碳奈米管/環氧奈米複合材料。碳奈米管的至少一尺度大約為 100nm 或更小，其係並且實質均勻地散佈在聚合物基材中。

本發明的主要物質係為包含環氧聚合物、碳奈米管與選擇性固化劑的合成材料，其特徵為所包含的碳奈米管已經透過氣相之氧氣/臭氣的同時處理而被氧化，其係包含以下步驟：

- a) 將碳奈米管放置於反應區域
- b) 將臭氣、氧與水的混合物通過碳奈米管。

較佳材料的特徵係為在步驟 b) 中臭氣、氧與水的混合物連續地通過碳奈米管黏聚物。

在步驟 b) 中反應區域的溫度特別至多 200°C，較佳地至多 120°C，更特別地從 0°C 至 100°C，最佳地 10°C

至 60°C。

在步驟 b)中碳奈米管臭氧分解的反應時間特別多達 120 分鐘，較佳地多達 60 分鐘，最佳地多達 30 分鐘。

在步驟 b)中碳奈米管的暴露係以包括臭氧百分比從 1 vol.-% 至約 11 vol.-% 之臭氧/氧混合物來予以特別實施。

在步驟 b)中臭氧、氧與水混合物的流量，特別地從每 1 公克碳奈米管之大約 100 公升/小時到大約 1000 公升/小時，較佳地從大約 100 公升/小時到大約 200 公升/小時。

在步驟 b)中反應區域之水蒸氣的相對濕度特別多達 100% ，較佳地至少 10% 至 100% ，特別較佳地 10% 至 90% 。

進一步較佳材料的特徵係為，按重量計，碳奈米管量從 0.01% 至 5% ，較佳地從 0.05% 至 3% ，特別較佳地從 0.1% 至 1% 的合成物材料。

在本發明的進一步較佳實施例中，該材料包含環氧聚合物，其係從二環氧丙烷丙二酚醚 (DGEBA)、酚醛環氧樹脂、溴化環氧樹脂與其組合的群組所選出。

在進一步較佳實施例中，該材料的特徵係為固化劑是從包含二胺二苯砜 (DDS)、二氨基二苯甲烷 (DDM) 與其它者之芳香胺固化劑的群組所選出。

本發明的另一主要材料提供製造方法，其係包含以下步驟：1) 將臭氧化碳奈米管機械性混合成環氧樹脂，以形成摻配；2) 藉由高切變混合系統來散布該摻

配，以形成碳奈米管/環氧母料；3) 將特定數量的固化劑與環氧樹脂添加到該母料以形成散布；4) 進一步機械性地混合該散布；5) 將混合物除氣與固化，以形成碳奈米管/環氧合成物，其中碳奈米管會被散布並且集結成環氧樹脂基材。

本發明的進一步主要物料係為使用新合成物材料，以用來製造風車、車輛與橋樑施工部件與運動商品。

本發明的另一實施例提供以臭氧化碳奈米管來強化的奈米複合材料。例如，該合成物包含環氧樹脂與低重量百分比的碳奈米管，例如按重量計，大約從 0.1 至 1.0。

在本發明的其它實施例中，可使用造成極限強度增加大約 10% 或更多以及斷裂伸長率增加大約 10% 或更多的任何適當碳奈米管負載。可使用造成應變關鍵應力強度 (K_{IC}) 之大約 50% 或更多增強以及平面應變關鍵應變能量釋放率 (G_{IC}) 之大約 130% 或更多增強的任何適當碳奈米管負載。

在本發明的其它實施例中，可使用造成極限強度增加大約 20% 或更多以及斷裂伸長率增加大約 80% 或更多的任何適當臭氧化碳奈米管負載。可使用造成 K_{IC} 增強大約 30% 或更多以及 G_{IC} 增強大約兩倍或更多的任何適當臭氧化碳奈米管負載。

【實施方式】

本發明係關於將碳奈米管結合到環氧樹脂基材內

的有利方法，並且係關於由此製程產生碳奈米管/環氧奈米複合材料。該碳奈米管的至少一尺度大約是 100nm 或更小，其係並且實質均勻地散佈於該基材材料中。

根據本發明所設計的碳奈米管係為多壁碳奈米管 (MWCNTs)，此些碳奈米管具有不同長度、直徑、管壁數目等等。值得注意的是，單壁碳奈米管 (SWCNTs) 亦可適用於本發明。

較佳地，具有高純度的碳奈米管可使用於本發明。純度在此意指在碳奈米管與譬如金屬殘留物與非晶型雜質之任何污染材料之混合物中碳奈米管的百分比率。在本發明中碳奈米管的純度超過 95%，較佳地超過 98%。

本發明的碳奈米管係為單壁碳奈米管 (SWCNT) 或雙壁碳奈米管 (DWCNT) 或多壁碳奈米管 (MWCNT)。它亦為呈魚刺或血小板結構的碳奈米纖維或石墨烯或石墨片。所有這些碳結構均包括雜原子在它們的石墨層中，像氮、硼與其它。

根據本發明的碳奈米管包含依據圓柱形、捲形或洋蔥形結構的所有單壁或多壁碳奈米管結構。較佳地係為圓柱形或捲形或其混合的多壁碳奈米管。

較佳地，可使用具有長度對直徑比高於 5、最佳高於 100 的碳奈米管。

最佳地，使用呈黏聚物型式的碳奈米管，其中黏聚物平均直徑範圍為 0.05 至 5mm，較佳地 0.1 至 2mm，最佳地 0.2 至 1mm。

碳奈米管的平均直徑從 3 至 100nm，較佳地從 5 至 80nm，特別較佳地從 6 至 60nm。

相對於先前在該文獻中所描述之碳奈米管，其係具有呈新結構型式碳之擁有僅僅一連續或破裂石墨烯層的捲形結構，複數層石墨烯層可予以合併以形成一堆，其係呈捲起形式（多捲形）。此碳奈米管與碳奈米管黏聚物例如是具有正式申請號 102007044031.8 之尚未公開德國專利申請案的主題，其內容有關碳奈米管，且因此它們的生產將包括於本申請案的揭露內容中。依據像多壁圓柱單碳奈米管（圓柱 MWNT）至單壁圓柱碳奈米管（圓柱 SWNT）的結構，此碳奈米管結構當做已知簡單捲形的碳奈米管。

不像在先前技術中仍偶爾說明的洋蔥形結構，在新碳奈米管中的各別石墨烯或石墨層會明顯地進行，當以截面觀看時，其係從碳奈米管中央連續到外在邊緣而沒有中斷。這可例如允許其它材料之改良與更快速地插入管結構內，其係因為相較於具有簡單捲結構的碳奈米管（碳 34,1996,1301-1303）或具有洋蔥形捲結構的碳奈米管（科學 263,1994,1744-1747），有更多開放邊緣可有效當做該些插入的進入區域。

在今日已知用來生產碳奈米管的方法包括電弧放電、雷射削磨與催化製程。在許多這些製程中，碳黑、非晶形碳與具有大直徑的纖維係形成當做副產品。在催化製程的情形中，可在受載觸媒顆粒上的沈積與形成於原位並具有奈米範圍直徑之金屬中心上的沈積進行區分（所謂的流動製程）。在來自反應情況下為氣

相（CCVD；在下文中，催化碳蒸汽沈積）的碳氫化合物之碳催化沈積所產生的情形中，電石氣、甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、丁烯、丁二烯、苯與進一步含碳起始材料則可提及當做可能的碳施體。較佳地，可使用從催化製程得到的碳奈米管。

該催化劑一般包含金屬、金屬氧化物或可分解或可還原金屬元件。例如，鐵、鉬、鎳、鈮、錳、錫、鈷、銅與其它者在先前技術中被提及當作金屬。雖然大部分各別金屬具有形成奈米管的傾向，但是高產量與低非晶形碳含量，其係可根據具有包含上述金屬組合之金屬催化物的先前技術有利地得到。較佳地可應用藉由使用混合催化劑而得到的碳奈米管。

用於合成碳奈米管的特別有利系統，其係依據包含來自鐵、鈷、錳、鉬與鎳系列之兩或更多元件的金屬或金屬化合物。

碳奈米管的形成與所形成管的特性，其係以複雜方式依據使用當做催化劑的金屬元件、或複數個金屬元件的組合、所使用的載體材料以及該催化劑與該載體之間的交互作用、起始材料氣體與部分壓力、氫或進一步氣體的混合物、反應溫度與滯留時間或所使用的反應器。

本發明的較佳實施例係為根據 WO 2006/050903A2 之製程所準備之碳奈米管的使用。

在上述使用不同催化劑的所有不同製程中，不同結構的碳奈米管可予以製造，其係從通常呈碳奈米管黏聚物型式的製程得到。

就本發明而言，較佳適當的碳奈米管可藉由在以下文獻中所說明的製程得到：

具有直徑小於 100nm 之碳奈米管的生產，其係首次描述於 EP205556B1。在此情形中，該生產係使用輕型（亦即，短與中鏈脂肪或單核或雙核芳香族）碳氫化合物與鐵基催化劑來實施，在其上，碳載物化合物係以超過 800 至 900°C 的溫度來分解。

WO 86/03455A1 描述碳纖維的生產，其係具有從 3.5 至 70nm 之固定直徑、大於 100 之縱橫比（長度對直徑比）與核心區域的圓柱形結構。這些小纖維包含有序碳原子的非常多數互連層，其係繞著小纖維圓柱軸同心地排列。這些像圓柱的奈米管係藉由化學氣相沈積製程所產生，其係來自從溫度 850°C 至 1200°C 上之藉助含金屬顆粒的含碳化合物。

適合生產具有圓柱形結構之習知碳奈米管之催化劑的生產製程，其係同樣地從 WO 2007/093337A2 變成已知。當此催化劑使用於固定床的時候，可得到直徑範圍從 5 至 30nm 之相當高產量的圓柱形碳奈米管。

產生圓柱碳奈米管的完全不同方式係由 Oberlin、Endo 與 Koyam 所說明（碳 14, 1976, 133）。芳香族碳氫化合物，例如苯，其係因此在金屬催化物上反應。結果產生的碳奈米管顯現出妥當定義的石墨中空核心，其係大約具有催化劑顆粒的直徑，在其上有進一步較小的石墨化有序碳。作者猜想該石墨核心首先由快速的催化劑生長所形成，而且然後碳可進一步予以熱解沈積。整個管子可藉由高溫處理

(2500°C-3000°C) 來石墨化。

大部分上述製程 (電弧放電、噴霧裂解或化學氣相沈積) 在今日可使用來生產碳奈米管。就裝置而言, 單壁圓柱形碳奈米管的生產非常昂貴, 不過, 其係並且根據具有非常低形成速率以及同樣地經常具有許多次要反應的已知製程來進行, 其係會造成高比率的不希望雜質, 也就是說, 此等製程的產量相當低。為了此因素, 此碳奈米管的生產甚至在今日仍然非常昂貴, 而且為了高度專門化應用, 它們僅僅被小量地使用。不過, 為了本發明, 其用途亦可予以考慮, 但是比起圓柱或捲形的多壁碳奈米管使用, 其係較不佳。

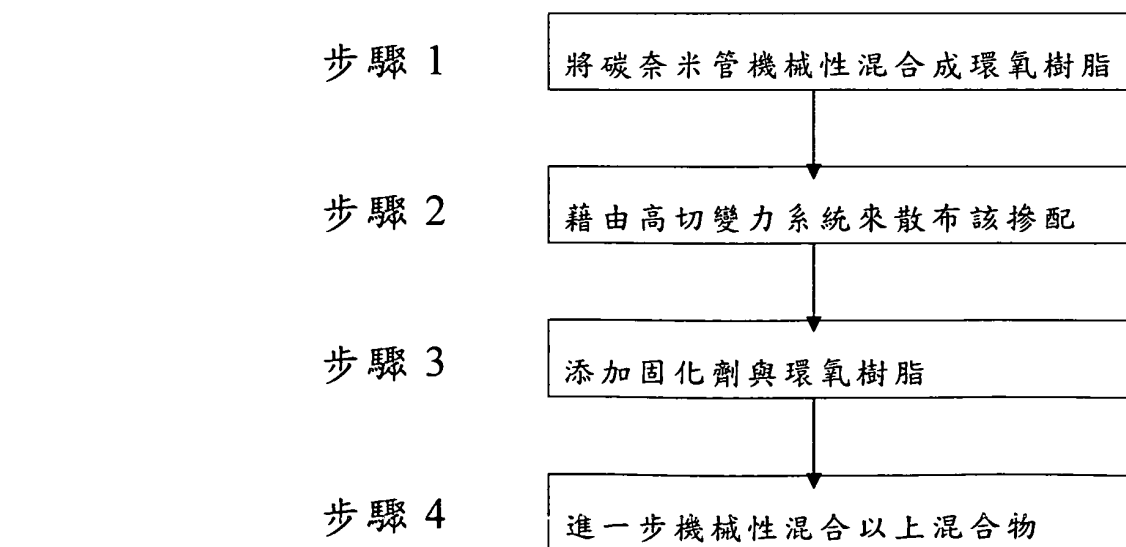
今日, 呈巢狀無縫圓柱管形式或呈捲形或洋蔥形結構型式之多壁碳奈米管的生產, 其係可藉由使用催化製程而大量商業化實施。比起電弧放電製程或其它已知製程, 這些製程通常造成更高的生產率, 其係並且在公斤的範圍內進行, 亦即, 以用來每天生產數公斤。由此製程得到的碳奈米管通常比單壁碳奈米管在成本上更有效, 其係因此並且使用當做用來在種種材料中加強產品特性的添加物。

在本發明中, 碳奈米管可藉由含水蒸氣的臭氣處理來予以表面修改, 以便增加碳奈米管環氧適合性以及碳奈米管的散布。碳奈米管會被臭氧化, 以產生附著到它們表面、末端套管與邊牆的化學基能。予以臭氣修改的碳奈米管包含附著到它們末端套管與邊牆的含氧團, 亦即, 羧基團、羰基團、羥基團等等。

在本發明中, 適合的環氧樹脂包括、但不限於二

環氧丙烷丙二酚醚 (DGEBA)、酚醛環氧樹脂、指環族環氧樹脂、溴化環氧樹脂與其組合。適當的固化劑包括、但不限於脂肪族胺、譬如二伸乙三胺 (DETA) 與四乙烯五胺 (TEPA) 的脂肪胺、譬如二胺二苯磺酮 (DDS) 與間苯二胺 (MPDA) 的芳香族胺、譬如偏苯三酸酐 (TMA)、甲基四氫苯酐 (MTHPA)、甲基六氫苯酐 (MHHPA) 與其組合的酐。此外，環氧與固化劑系統進一步包含一些添加物，譬如但不限於可塑劑、抗降解劑、沖淡劑、韌化劑與其組合。

參考以下圖式 (第 1 表)，本發明製程包含以下步驟：1) 將臭氧化碳奈米管機械性混合成環氧樹脂，以形成混合物；2) 藉由高切變混合系統來散布該混合物，以形成均勻碳奈米管/環氧母料；3) 選擇性地添加固化劑與額外的環氧樹脂到母料，以形成散布；4) 進一步將該散布機械性混合，以形成均勻混合；5) 將混合物除氣與固化，以形成碳奈米管/環氧合成物，其中碳奈米管會被散布並且集結成環氧樹脂基材。



步驟 5

固化該混合物，以形成碳奈米管/
環氧合成物

第 1 表

在第一步驟中，將相當高重量負載的碳奈米管（大約重量百分比 2% 或更多）添加到環氧樹脂基材，並且隨後機械性混合，以形成具有相當高黏性的碳奈米管/環氧摻配。

在第二步驟中，該摻配進一步使用三滾筒研磨系統來機械性混合，其係可準確地控制該等滾筒之間間隙與壓力。高切變力係藉由以彼此相對之相反方向與不同速度來轉動的三個水平放置滾筒來產生。滾筒的正確速度、滾筒之間間隙與壓力以及操作時間，其係可提供實質良好且均勻的碳奈米管分佈於該基材中。在製程之第二步驟以後的摻配，其係在以下段落中稱為母料。

在第三步驟中，將固化劑的理想數量添加到母料。該母料亦同樣地由純環氧樹脂所稀釋，以得到包含種種碳奈米管負載的散布。在一種實施例中，可使用按重量計大約 175/185 的固化劑對環氧樹脂比例。在替代性實施例中，固化劑對環氧樹脂的比例可必要性地增加或減少，以固化該奈米複合材料。

在第四步驟中，該散布可藉由高切變混合器予以進一步機械性混合，其係可控制攪拌速度、攪拌時間、溫度與真空情況。

在第五步驟中，該散布會被除氣，隨後並且澆注於鋼模內並且在爐子上固化。該除氣製程可藉由熱、真空、或惰性氣體流來增強，且該鋼模可大約在除氣溫度上予以預熱。在一種實施例中，固化時間表係由供應商所推薦，且該固化樣本可允許在爐子上緩慢地冷卻到室溫。在替代性實施例中，固化時間與溫度可增加或減少。

在本發明的一些實施例中，以臭氧修飾碳奈米管來強化的環氧基合成物，其係顯示與原生環氧有關的改良機械特性。相較於原始碳奈米管，臭氧化者可提供在機械特性上有相當改善的環氧樹脂。

以下實例係被包括來證明本發明的特定實施例，特別在此些實例建立在上述示範性研讀之處。那些熟諳該技藝者應該會理解，在該些實例中所揭露的方法代表本發明的示範性實施例。不過，那些熟諳該技藝者應該知道，有鑑於本揭露，許多改變可在所說明的特定實施例中進行，並且仍可在不背離本發明之精神與範圍下得到相同或類似的結果。

實例 1

此實例用來顯示碳奈米管/環氧奈米複合材料如何根據本發明一些實施例來進行。

使用於本發明的碳奈米管主要為在依據化學蒸汽沈積之高產量催化製程中產生的 MWCNTs (Baytubes®)。Baytubes®係為具有小外徑、窄直徑分佈與超高縱橫比之多壁碳奈米管的黏聚物。同樣地，

在集結為環氧樹脂以前，Baytubes®可藉由在含有水蒸氣之情況下的氣態臭氧分解來功能化。在以下部分中，不具有任何表面修改的 Baytubes® 稱為原始多壁碳奈米管（p-MWCNTs），且藉由臭氧分解來修改的 Baytubes®稱為臭氧化或功能化多壁碳奈米管（f-MWCNTs）。

充填 MWCNTs 的環氧奈米複合材料可使用如第 1 表所示的程序來準備。p-或 f-MWCNTs 可機械性混合入環氧樹脂，結果，其係並且可使用三滾筒研磨來散布，以得到具有重量百分比~2% 負載之 MWCNTs 的 MWCNTs/環氧母料。然後，該母料可以適當數量的純環氧以及在 60°C 之一化學計量比率的酸酐固化劑來稀釋。該混合物可進一步機械性地攪拌達 90 分鐘。在除氣以後，它可被澆入預熱的鋼模。該混合物可根據以下固化時間表而在爐子上固化：在 90°C 30 分鐘、然後在 120°C 60 分鐘、然後在 140°C 30 分鐘，而且最後在 160°C 120 分鐘。隨後允許該固化樹脂在爐子上慢慢地冷卻到室溫。

實例 2

根據本發明一些實施例，此實例用來顯示在環氧樹脂中 MWCNTs 的散布狀態以及 MWCNTs-環氧界面黏著，其係由掃描式電子顯微鏡與穿透式電子顯微鏡來描繪特性。

在固化環氧奈米複合材料中 MWCNTs 的散布狀態係藉由透射電子顯微鏡（FEI Tecnai G220）來觀

察。TEM 樣本可使用裝有鑽石刀片之超薄切片機(LKB Nova) 而從合成物方塊切開。厚度範圍從 60 至 90nm 的第一批少數超薄部分可被使用來調查。該薄部分可在 200 網目銅網上被收集，其係並且使用在 200 仟伏特操作的 TEM 來觀察。在充填以 p-或 f-MWCNTs 兩者之環氧合成物中並沒有發現任何大的黏聚物。而且後者(臭氧化的)明顯比前者(原始的)還更均勻地散布於環氧樹脂內。

從伸張測試取得之破裂表面的 SEM 影像，其係進一步顯示 MWCNTs 與環氧之間的界面接合(使用 SEM HITACHI S-4800 顯微鏡)。成批的 p-MWCNTs 係暴露在合成物樣本的破裂表面上，而且在碳奈米管脫膠以後的一些空隙則可被清楚看到，其係指出 p-MWCNT 與環氧之間的不良界面黏著。藉由比較，就充填 f-MWCNTs 的環氧合成物而言，只有小量的 f-MWCNTs 在破裂表面上被看到，且有少數的空隙被發現。此現象建議臭氧分解清楚地改善 f-MWCNT 與環氧之間的適合性與界面黏著。

實例 3

根據本發明實施例，此實例用來顯示在環氧樹脂之機械特性上 MWCNTs 的效果。

拉伸測試係緊接著使用在室溫十字頭速度為 1.0mm/分鐘之 Instron 5848 微測試器的 ASTM D638 程序來進行。可進行用於每一樣本的至少五個樣品，以便得到在所研讀樣品破裂時的楊氏模數、拉伸強度

與斷裂伸長度。等靜態斷裂韌度測試可接著 ASTM D5045 程序實施。預裂縫可藉由將尖銳的新剃刀片稍微輕敲入樣品中鋸縫的底部而形成 ($7 \times 36 \times 36 \text{mm}^3$)。經由此方法，該裂縫可突然出現在該材料內超過數毫米，以產生自然裂紋。緊縮張力樣本的拉伸負載，其係可以 1.0mm/分鐘的十字頭速度而在 Instron 5848 微測試器上完成。真正的裂紋長度可藉由裝置以微米規模的光學顯微鏡而在破裂測試以後予以測量。該平面應變關鍵應力強度 (K_{IC}) 以及平面應變關鍵應變能量釋放率 (G_{IC}) 可根據相關標準來計算。就每一樣本而言，可測試至少五種樣品。

第 1 圖顯示用於純環氧樹脂基材與奈米複合材料的典型拉伸應力-應變曲線。純環氧樹脂與充填 p-MWCNTs 環氧合成物兩者係以易碎的方式打破，沒有任何明顯的偏斜在該些曲線中被檢測出，然而，充填 f-MWCNTs 環氧合成物則顯示有些柔軟的斷裂行為。為了較佳理解 MWCNTs 的強化效果，楊氏模數、拉伸強度與斷裂伸長度的相對改善（標準化值）則顯示於第 2 圖中。一般而言，相較於 p-MWCNTs，f-MWCNTs 目前在強化環氧樹脂上更有效。大約 82% 斷裂伸長度的增加以重量百分比 1% 的 f-MWCNTs 負載得到。第 3 圖顯示所研讀樣本之 K_{IC} 與 G_{IC} 的相對改善（標準化值）。p-MWCNTs 與 f-MWCNTs 兩者會明顯地韌化環氧樹脂。相較於 p-MWCNTs，f-MWCNTs 目前在韌化環氧樹脂上更有效。大約 110% G_{IC} 的增加以重量百分比 1% 之 f-MWCNTs 的結合來得到。這可

歸因於環氧與 f-MWCNTs 之間良好的界面黏著。

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示根據本發明所設計之環氧基奈米複合材料的拉伸應力-應變曲線。

第 2 圖顯示充填 p-與 f-MWCNTs 之純環氧與環氧基奈米複合材料的拉伸特性。

第 3 圖顯示充填 p-與 f-MWCNTs 之純環氧與環氧基奈米複合材料的破裂韌性。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

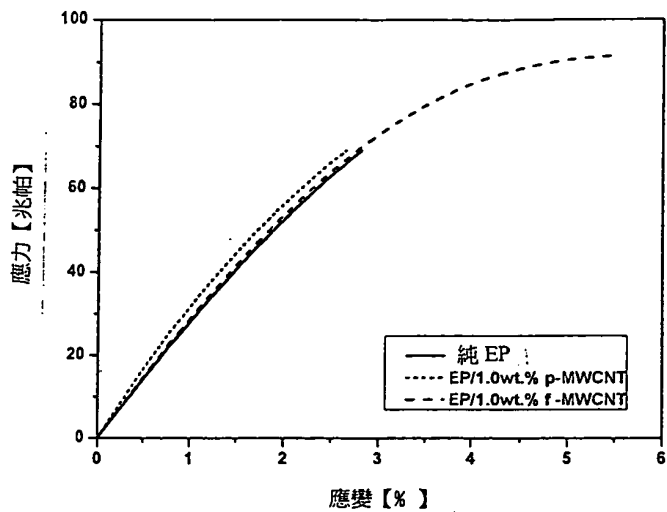
1. 一種合成材料，包括環氧聚合物、碳奈米管與選擇性固化劑，其特徵為該碳奈米管已經藉由氣相之氧氣/臭氧的同時處理而被氧化，其包含以下步驟：
 - a) 將碳奈米管放置於一反應區域內；
 - b) 將臭氧、氧與水的一混合物通過該碳奈米管。
2. 如申請專利範圍第 1 項之材料，其特徵為該臭氧、氧與水的混合物連續地通過碳奈米管黏聚物。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之材料，其特徵為該反應區域中的溫度至多 200°C，較佳為至多 120°C，更佳為 0°C 至 100°C，最佳為 10°C 至 60°C。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之材料，其特徵為將碳奈米管臭氧分解的反應時間多達 120 分鐘，較佳為多達 60 分鐘，最佳為多達 30 分鐘。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之材料，其特徵為碳奈米管的暴露係以包括臭氧百分比從 1 vol.-% 至大約 11 vol.-% 的臭氧/氧混合物來實施。
6. 根據申請專利範圍第 1 至 5 項任一項之材料，其特徵為臭氧、氧與水混合物的流量從每 1 公克碳奈米管之大約 100 公升/小時到大約 1000 公升/小

時，較佳地從大約 100 公升/小時到大約 200 公升/小時。

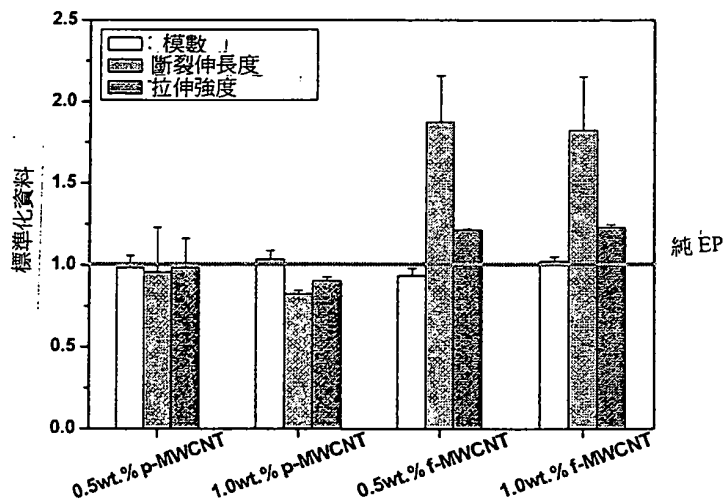
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之材料，其特徵為在該反應區域中水蒸氣的相對濕度多達 100%，較佳為至少 10% 至 100%，特別較佳為 10% 至 90%。
8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之材料，其特徵為按重量計碳奈米管數量係為從 0.01% 至 5%，較佳為從 0.05% 至 3%，特別較佳為從 0.1% 至 1% 的該合成材料。
9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之材料，其特徵為該環氧聚合物是從二環氧丙烷丙二酚醚 (DGEBA)、酚醛環氧樹脂、溴化環氧樹脂與其組合之族群所選出。
10. 如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之材料，其特徵為該固化劑係從包含二胺二苯砜、二氨基二苯甲烷與其它者之芳香胺固化劑之族群所選出。
11. 一種如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之材料的製造方法，其係包含以下步驟：
 - 1) 將臭氧化碳奈米管機械性混合成環氧樹脂，以形成一混合物；

- 2) 藉由一高切變混合系統來散布該混合物，以形成一均勻碳奈米管/環氧母料；
- 3) 將一固化劑與額外的環氧樹脂選擇性地添加到該母料以形成一散布；
- 4) 進一步機械性地混合該散布，以形成一均勻混合物；
- 5) 將該混合物除氣與固化，以形成一碳奈米管/環氧合成物，其中該等碳奈米管會被散布並且集成為環氧樹脂基材。

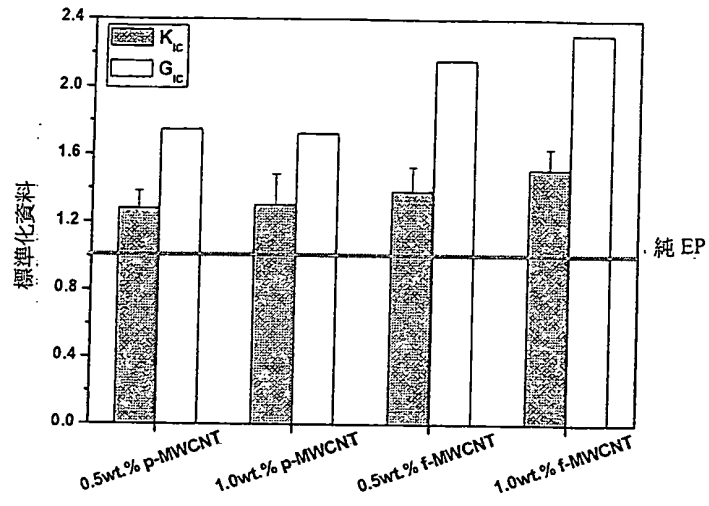
12. 一種如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之合成材料的應用，其係用來製造風車、車輛與橋樑施工部件與運動商品。



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無