



(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 I600538 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：102140927 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 11 日

(51)Int. Cl. : B32B23/08 (2006.01) B32B27/12 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/19 英國 1222934.0

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

美國

(72)發明人：佛羅尼 艾米利亞諾 FRULLONI, EMILIANO (IT)；艾爾茲 文森 AERTS,

VINCENT (BE)；希爾 山繆 HILL, SAMUEL (GB)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW	201220977A1	TW	201221356A
TW	201229126A	US	4957801
US	2011/0048637A1	WO	2009/032809A1

審查人員：羅玉山

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：6 共 32 頁

(54)名稱

改良斷裂韌性之增韌顆粒

PARTICLE TOUGHENING FOR IMPROVING FRACTURE TOUGHNESS

(57)摘要

本發明係關於一種可固化預浸料層，其係藉由分別對樹脂浸漬增強纖維層之頂表面及底表面塗覆兩層外樹脂膜所形成。該等外樹脂膜包含不溶性增韌顆粒、及部分可溶或可膨脹增韌顆粒，但浸漬增強纖維用之樹脂基質不含該等相同增韌顆粒。該等不溶性增韌顆粒在該預浸料層固化時不溶於該等樹脂膜之樹脂基質中。該等部分可溶或可膨脹增韌顆粒在該預浸料層固化時可部分地溶於該等樹脂膜之樹脂基質中或於其中膨脹，然在固化後會呈離散顆粒存在。

A curable prepreg ply formed by applying two outer resin films to the top and bottom surfaces, respectively, of a layer of resin-impregnated reinforcement fibers. The outer resin films contains insoluble toughening particles, and partially soluble or swellable toughening particles, but the resin matrix which impregnates the reinforcement fibers does not contain the same toughening particles. The insoluble toughening particles are insoluble in the resin matrix of the resin films upon curing of the prepreg ply. The partially soluble or swellable toughening particles are partially soluble or swellable in the resin matrix of the resin films upon curing of the prepreg ply, but remain as discrete particles after curing.

指定代表圖：

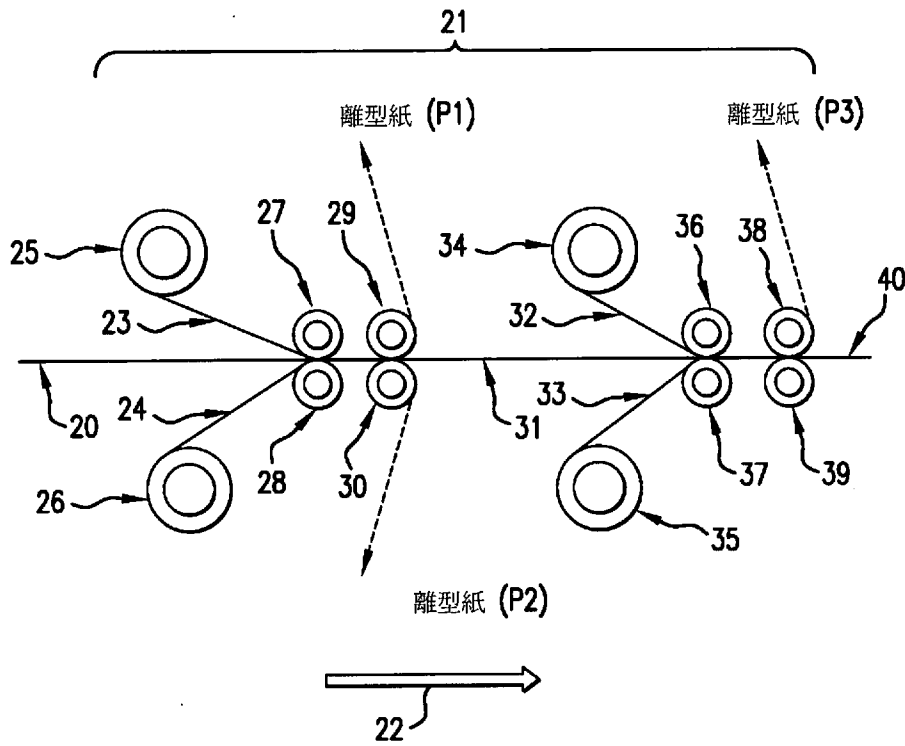


圖2

符號簡單說明：

- 20 . . . 增強纖維之連續層/纖維層
- 21 . . . 浸漬區段
- 22 . . . 縱向路徑
- 23 . . . 樹脂膜
- 24 . . . 樹脂膜
- 25 . . . 供給輥
- 26 . . . 供給輥
- 27 . . . 加壓/壓實輥
- 28 . . . 加壓/壓實輥
- 29 . . . 加壓/壓實輥
- 30 . . . 加壓/壓實輥
- 31 . . . 樹脂浸漬纖維層
- 32 . . . 樹脂膜
- 33 . . . 樹脂膜
- 34 . . . 供給輥
- 35 . . . 供給輥
- 36 . . . 加壓/壓實輥
- 37 . . . 加壓/壓實輥
- 38 . . . 加壓/壓實輥
- 39 . . . 加壓/壓實輥
- 40 . . . 預浸料
- P1 . . . 離型紙
- P2 . . . 離型紙
- P3 . . . 離型紙

發明摘要

※ 申請案號：102140927

※ 申請日：102/11/11

※IPC 分類：B32B 23/08 (2006.01)
B32B 27/12 (2006.01)

【發明名稱】

改良斷裂韌性之增韌顆粒

PARTICLE TOUGHENING FOR IMPROVING FRACTURE
TOUGHNESS

【中文】

本發明係關於一種可固化預浸料層，其係藉由分別對樹脂浸漬增強纖維層之頂表面及底表面塗覆兩層外樹脂膜所形成。該等外樹脂膜包含不溶性增韌顆粒、及部分可溶或可膨脹增韌顆粒，但浸漬增強纖維用之樹脂基質不含該等相同增韌顆粒。該等不溶性增韌顆粒在該預浸料層固化時不溶於該等樹脂膜之樹脂基質中。該等部分可溶或可膨脹增韌顆粒在該預浸料層固化時可部分地溶於該等樹脂膜之樹脂基質中或於其中膨脹，然在固化後會呈離散顆粒存在。

【英文】

A curable prepreg ply formed by applying two outer resin films to the top and bottom surfaces, respectively, of a layer of resin-impregnated reinforcement fibers. The outer resin films contains insoluble toughening particles, and partially soluble or swellable toughening particles, but the resin matrix which impregnates the reinforcement fibers does not contain the same toughening particles. The insoluble toughening particles are insoluble in the resin matrix of the resin films upon curing of the prepreg ply. The partially soluble or swellable toughening particles are partially soluble or swellable in the resin matrix of the resin films upon curing of the prepreg ply, but remain as discreet particles after curing.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

20	增強纖維之連續層/纖維層
21	浸漬區段
22	縱向路徑
23	樹脂膜
24	樹脂膜
25	供給輥
26	供給輥
27	加壓/壓實輥
28	加壓/壓實輥
29	加壓/壓實輥
30	加壓/壓實輥
31	樹脂浸漬纖維層
32	樹脂膜
33	樹脂膜
34	供給輥
35	供給輥
36	加壓/壓實輥
37	加壓/壓實輥
38	加壓/壓實輥
39	加壓/壓實輥
40	預浸料
P1	離型紙
P2	離型紙

P3 離型紙

【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】

改良斷裂韌性之增韌顆粒

PARTICLE TOUGHENING FOR IMPROVING FRACTURE
TOUGHNESS

【先前技術】

纖維強化聚合物(fiber-reinforced polymer ; FRP)複合體業已作為可替代航太結構(諸如航空器之主要結構)中之金屬的高強度低重量工程材料。該等複合材料之重要形狀係高強度、高剛性及經降低的重量。

通常係使用多層預浸料層以形成具有積層結構之結構複合材料部件。該等複合材料部件之層離(delamination)乃一主要失效模式。當在兩層彼此脫膠時就會發生層離。重要的設計限制因數包括會引發層離所需之能量及傳播該層離所需之能量。

具有經改良抗層離性之固化複合材料(例如，預浸料疊層(layup))即為具有經改良衝擊後壓縮強度(Compression Strength After Impact ; CAI)及斷裂韌性(G_{Ic} 及 G_{IIc})者。

CAI係測量複合材料耐抗損傷之能力之量度。在測量CAI之試驗中，將複合材料經受特定能量之衝擊且接著壓實加載。在衝擊之後及壓實試驗之前量測損傷的面積及凹痕深度。於該試驗期間，將複合材料加以束縛限制以確保不會發生彈性不穩定並記錄複合材料之強度。

斷裂韌性為描述含有裂紋材料抗斷裂能力之性質，且為用於航太應用之材料中最重要的性質之一。斷裂韌性係當存在裂紋時表示材料抗脆性斷裂的定量方式。

斷裂韌性可以應變能釋放率(G_c)定量表示，應變能釋放率(G_c)是每單位新產生斷裂表面積在斷裂期間所消散的能量。 G_c 包含 G_{Ic} (I型-開口模式)或 G_{IIc} (II型-平面內剪切)。下標「Ic」表示在垂直於該裂紋之法線拉伸應力下產生之I型裂紋開口，而下標「IIc」表示因平行於該裂紋之平面及垂直於裂紋前緣之剪切應力之作用而產生之II型裂紋。通常係藉由檢測I型及II型斷裂韌性來確定層離之引發及發展。

【發明內容】

本文揭示一種具有分別塗覆至樹脂浸漬增強纖維層之頂表面及底表面之兩層樹脂膜之可固化預浸料層，其中該等樹脂膜包含不溶性增韌顆粒、及部分可溶或可膨脹增韌顆粒，但浸漬該等增強纖維用之樹脂基質不含該等相同增韌顆粒。該等不溶性增韌顆粒在該預浸料層固化時不溶於該等樹脂膜之該樹脂基質中。該等部分可溶或可膨脹增韌顆粒在該預浸料層固化時可部分地溶於該等樹脂膜之該樹脂基質中或於其中膨脹，但在固化後會呈離散顆粒存在。藉由堆疊複數層該等預浸料層可形成複合結構。

本文亦揭示關於製造該預浸料層及該複合結構之方法。

【圖式簡單說明】

圖1A至1D繪示用於製造預浸料層之四-膜法。

圖2繪示根據一個實施例之用於實施該四-膜法之例示性系統。

圖3A繪示形成根據另一實施例之系統之例示性預浸料，其中樹脂珠粒係在第一加壓輥隙前方形成。

圖3B為圖3A中所顯示樹脂珠粒之分解圖。

圖4為光學顯微鏡拍攝，其顯示依照兩-膜法形成之固化積層之橫截面視圖。

圖5為光學顯微鏡拍攝，其顯示依照四-膜法形成之固化積層之橫截面視圖。

圖6A為圖4中所顯示固化積層之層間區域之放大視圖。

圖6B為圖5中所顯示固化積層之層間區域之放大視圖。

【實施方式】

已嘗試使用增韌顆粒來韌化相鄰預浸料層之間之層間區域。一直以來，將非交聯可溶性熱塑性顆粒用於韌化熱固性樹脂系統，但其會造成各種問題。與在固化期間溶解之熱塑性顆粒相關之問題之一是所得複合體未能保有足夠的熱固性熱機械性質。某些不溶性顆粒不能讓樹脂材料穿透該等顆粒而導致該等顆粒及該樹脂基質之間的脫膠，其因而未能賦予複合材料足夠的強度。因此，增韌顆粒之選擇具有重要性。

業已發現，藉由將增韌顆粒之特定摻合物併入至多層複合體之層間區域中可改良最終固化複合體之CAI及斷裂韌性。本文中該多層複合體係指由經配置呈堆疊配置(即，疊層或積層)之多層結構層所組成之積層。各結構層係由樹脂浸漬纖維(即，浸漬有樹脂基質之增強纖維)所構成。「層間區域」係指兩相鄰增強纖維結構層之間的區域。

此外，已發現除了利用四-膜法(four-film process)可將增韌顆粒施加至結構層之外，藉由將不溶性增韌顆粒與部分可溶(或可膨脹)增韌顆粒之特定摻合物併入至多層複合體之層間區域中可進一步改良多層複合體之 G_{IIc} 斷裂韌性。出人意料地，發現透過四-膜法來置放增韌顆粒可獲得實質上均整性之層間區域，此乃因在多層複合體(或預浸料疊層)固化時該等顆粒不會遷移離開該層間區域。

當與製造期間透過兩-膜法(two-film process)來施加增韌顆粒之摻合物之相同複合體加以比較時可觀察此改善情況。然而，當在利用四-膜法但僅將一種類型之增韌顆粒(不溶性或部分可溶/可膨脹中任一者)併入至層間區域中時並未顯示出 G_{IIc} 斷裂韌性之相同改善。

圖1A至1D繪示上述四-膜法。參照圖1A，兩層樹脂膜11、12係各

別地施加至增強纖維10層之頂表面及底表面。該增強纖維10可為單向排列纖維(即，在同一平面上及沿同一方向排列之連續纖維)。然而，應瞭解，該等增強纖維10可沿多方向排列或可呈編織物之形式。接著將熱及壓力施加至所得組合體以形成如圖1B中所顯示之樹脂浸漬纖維層13。參照圖1C及1D，於隨後，各別地將兩額外樹脂膜14、15壓至該樹脂浸漬纖維層13之頂表面及底表面以獲得複合體層16，亦稱為「預浸料」或「預浸料層」。為了形成複合體結構，將複數層複合體層16疊層呈堆疊配置以形成在相鄰複合體層之間之層間區域中具有增韌顆粒之複合體疊層。

於一實施例中，該等樹脂膜11、12、14、15係自實質上相同可固化熱固性樹脂基質形成，不同之處在於該等外樹脂膜14及15包含不溶性及部分可溶或可膨脹增韌顆粒之混合物，而該等頭兩層樹脂膜11及12則不含不溶性及部分可溶或可膨脹增韌顆粒之混合物。形成該等外樹脂膜14、15之樹脂基質中(i)不溶性增韌顆粒相對(ii)部分可溶或可膨脹增韌顆粒之比值範圍係在20:80至80:20之間。

圖2繪示用於實施四-膜法之例示性系統。沿著縱向路徑22將增強纖維之連續層20饋送至浸漬區段21中。各自藉由離型紙負載之兩層樹脂膜23、24(不含增韌顆粒)係經由供給輥25、26鬆開，繼而在該纖維層20通過由該等加壓/壓實輥27至30形成之加壓輥隙時借助於加壓/壓實輥27、28、29、30被各別地壓至該纖維層20之頂表面及底表面。來自該等加壓/壓實輥27至30之壓力會致使該等樹脂膜23、24浸漬該纖維層20，從而獲得樹脂浸漬纖維層31。分別負載樹脂膜23及24之該等離型紙P1及P2接著在該樹脂浸漬纖維層31會通過加壓/壓實輥29及30之間之第二加壓輥隙後，自該樹脂浸漬纖維層31之表面剝離。接著，含有增韌顆粒之兩額外樹脂膜32、33經由供給輥34、35鬆開，繼而借助於加壓/壓實輥36、37、38、39被各別地壓至該樹脂浸漬纖維層31

之頂表面及底表面上，從而獲得預浸料40。負載樹脂膜32之離型紙P3在該預浸料40通過加壓/壓實輥38及39之間之輥隙後，會自該預浸料40剝離。因此，所得預浸料40會載於離型紙上且會在下游位置(未顯示)處捲繞。可在相對的加壓/壓實輥27至30之間形成之該等加壓輥隙前方及下游預加熱該等頭兩層樹脂膜23、24以軟化該等樹脂膜，繼而有利於浸漬製程。然而，浸漬期間之加熱不足以固化樹脂基質。

上述四-膜法與兩-膜法不同，兩-膜法在用於形成預浸料工業中更為典型。於該兩-膜法中，利用加熱及加壓僅將兩層樹脂基質膜施加至增強纖維層之相對側，以藉此浸漬該等纖維。當在該樹脂基質包含比相鄰纖維之間之空隙或間隙大的增韌顆粒時，該等顆粒在浸漬期間會被該等纖維過濾出來，因此，會留在該纖維層之外側。

圖3A繪示另一預浸料形成系統，其類似於圖2中所顯示者，僅除了在加壓/壓實輥44、45之間形成之第一輥隙前方於兩離型紙P4、P5之間形成樹脂珠粒41以浸漬增強纖維之層42，且藉由改變加壓/壓實輥44、45之間之間隙來控制樹脂含量以形成樹脂浸漬纖維層48。該樹脂珠粒41為有意積聚在加壓/壓實輥44、45之間形成之第一輥隙前方之過量樹脂之積聚物。該樹脂珠粒41之放大視圖顯示於圖3B中。在該增強纖維層通過過量樹脂時，其變成塗覆有該樹脂本身。該方法之此步驟中使用不含顆粒之樹脂。於一實施例中，該樹脂珠粒41可藉由容許部分樹脂在其到達該第一輥隙處之前散佈於該等離型紙中之一者上產生。該等離型紙P4、P5接著在該樹脂浸漬纖維層48通過由加壓/壓實輥46及47形成之該第二加壓輥隙後自該樹脂浸漬纖維層48剝離。隨後，接著將含有增韌顆粒之兩層額外樹脂膜49、50壓至該樹脂浸漬纖維層48上以形成如上文相對圖2所述之預浸料。

溶解性

特定顆粒係不溶還是可溶之確定係關於在存有其等之特定樹脂

系統中之溶解性。該樹脂系統可包含一或多種熱固性樹脂、固化劑及/或觸媒、及用於調節未固化或固化樹脂基質之性質之少量視需要選用添加劑。

熱載臺顯微鏡(Hot stage microscopy)可用於確定顆粒在樹脂基質中為不溶、部分可溶、或可膨脹。首先，測量乾燥聚合顆粒(亦即，不與樹脂組合)之樣本來確定平均粒度及體積。其次，透過機械混合將顆粒之樣本分散於期望的樹脂基質。再次，將所得混合物之樣本置於顯微鏡載玻片上，接著將該載玻片置於顯微鏡下方之熱載臺設置中。然後，將該樣本加熱至所需固化溫度，繼而觀察並測定該等顆粒之任何尺寸、體積或形狀改變。所有熱載臺測試可在不含固化劑或觸媒之樹脂基質之10重量%(重量百分比)顆粒負載率下進行。

不溶性增韌顆粒

當在增韌顆粒經歷上述熱載臺顯微鏡分析及該顆粒相較初始「乾燥」顆粒之任何粒度或體積改變量為最小(例如，小於5%，較佳係小於1%)時，該等顆粒則被認為係不溶的。於一些實施例中，不溶性增韌顆粒包括在熱載臺顯微鏡分析期間會熔化但不會與樹脂基質相容且因此在冷卻時會再形成為離散顆粒之顆粒。僅就分析目的而言，該等顆粒可在熱載臺顯微鏡分析期間流動及結晶度亦可改變。

就環氧基樹脂基質而言，不溶性顆粒可包括由一或多種選自以下之聚合物製成之聚合顆粒：聚醯胺醯亞胺(PAI)、聚醯胺(PA)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮酮(PEKK)、聚酯、聚丙烯、聚苯硫醚(PPS)、液晶聚合物(LCP)。

於一個實施例中，該等不溶性顆粒為在固化製程期間不會溶解且留存在固化複合材料之層間區域中之不溶性熱塑性的顆粒。適宜不溶性熱塑性顆粒之實例包括聚醯胺醯亞胺(PAI)顆粒及聚醯胺(PA)顆粒(例如，尼龍或聚鄰苯二甲醯胺(PPA)顆粒)，其等在其固化週期期間

不溶於環氧樹脂系統中。

特定等級之聚醯亞胺顆粒可能適於作為不溶性增韌顆粒。例如，自二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、4,4'-亞甲基二苯胺(MDA)、及2,4-甲苯二胺(TDA)製得，且具有包含介於90及92%之間之芳族碳之非鄰苯二甲醯亞胺碳含量(例如，購自Lenzing AG之P84)之聚醯亞胺。

已發現不溶性熱塑性顆粒作為層間增韌劑可有效避免損失熱濕性能。因為該等熱塑性顆粒即使在固化之後仍不溶於樹脂基質中，故其可賦予固化樹脂經改良之韌性、損傷耐受性、熱濕性能、加工、抗微龜裂性、及經降低之溶劑敏感性。

除上述聚合顆粒外，亦可添加由導電材料(例如，金屬、石墨、碳)、陶瓷、二氧化矽形成之無機顆粒作為不溶性顆粒。

部分可溶及可膨脹增韌顆粒

若顆粒經歷部分溶解且在樹脂基質之熱固化時不完全溶解於樹脂基質中，則該顆粒被認為是部分可溶的。當在該等部分可溶顆粒經歷上述熱載臺顯微鏡分析時，該顆粒相較於初始「乾燥」顆粒之粒度或體積改變量大於5%，但可識別得該顆粒在固化及冷卻後仍舊呈離散顆粒。如本文所用，「溶解」於樹脂中意指形成與周圍樹脂形成均質相。

「可膨脹」顆粒包括在經歷上述熱載臺顯微鏡分析時粒度或體積增加量大於5%之顆粒。該膨脹係因周圍樹脂基質灌注至顆粒之外表面中而引起的。

已發現部分可溶或可膨脹熱塑性顆粒可賦予複合材料良好拉伸強度性質。某些工程化交聯熱塑性顆粒特別適於作為層間增韌顆粒。該等交聯熱塑性顆粒可被視為是部分可溶且同時可膨脹。

工程化交聯熱塑性顆粒

於一實施例中，工程化交聯熱塑性顆粒係由藉由利用與反應性基團化學性反應之交聯劑使具有一或多個反應性基團之可交聯熱塑性聚合物交聯所建立的交聯網狀結構(crosslinking network)所組成，其中該交聯劑係藉由該等反應性基團直接使該等聚合鏈彼此交聯。該等反應性基團可為聚合主鏈上之端基或側基。可描述該實施例之直接交聯反應為藉由利用一或多個反應性基團直接使聚合鏈交聯而「綁繫」該等聚合物分子。

交聯熱塑性顆粒可藉由包括將熱塑性聚合物、交聯劑、及觸媒溶解於不會與水混溶之常見溶劑中之乳液法製得。接著，在水中藉由使用非離子界面活性劑藉此形成乳化顆粒而建立乳液。該等乳化顆粒於隨後經乾燥及固化，以致聚合鏈呈化學性交聯。反應條件及交聯劑之類型及量將決定顆粒之最終形狀。反應條件諸如溫度會導致更大程度之交聯。具有較大官能度之交聯劑會影響熱塑性顆粒之交聯之程度。具有相對更低官能度之其他交聯劑將發揮交聯作用至更小之程度。交聯劑濃度亦可與交聯程度成正比例。

易於交聯之適宜熱塑性聚合物之實例包括(但不限於)彼等選自以下者：具有羥基端基之聚醚砜(PES)；具有羥基端基、胺基或酸酐端基之聚醚醯亞胺(PEI)；具有羥基端基之聚苯氧化物(PPO)或聚苯醚(PPE)；具有氟-或羥基端基之聚芳醚酮(PAEK)，包括聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮酮(PEKK)；或具有反應性端基或主鏈官能基之任何工程熱塑性聚合物。可交聯熱塑性聚合物之具體事例包括具有羥基端基之PES、具有胺端基之PES-PEES共聚物、具有胺端基之PEI、具有羥基端基之PPE。

取決於熱塑性聚合物端基/官能基之化學性質，可選擇具有多個反應性部位之適宜多官能交聯劑。該等交聯劑之實例為：烷基化三聚氰胺衍生物(例如Cymel 303)、酸氯化物(例如1,3,5-苯三醯三氯)、多

官能環氧樹脂(例如，Araldite MY0501、MY721)、羧酸(例如1,2,4,5-苯四甲酸)。亦可利用自由基加成採用熱、UV或其他輻射固化技術輕易地使多元不飽和熱塑性聚合物交聯。

於另一實施例中，本發明提供一種由互穿聚合物網狀結構(IPN)所組成之工程化顆粒，其係由與獨立交聯網狀結構纏結之熱塑性聚合物鏈構成。該IPN係藉由利用與反應性基團化學性反應之交聯劑在熱塑性聚合物的存在下使具有一或多個反應性基團之一或多種化合物(例如，交聯單體)起反應而建立的。該反應(其係在某些交聯或固化條件下發生)使得該等化合物經由該等反應性基團而交聯，因而形成獨立交聯的網狀結構。因此，該等熱塑性聚合物鏈在分子層級上可與獨立交聯網狀結構纏結以形成IPN。此方法可描述成係藉由形成個別及獨立交聯網狀結構藉此建立互穿網狀結構而「綁繫」該等熱塑性聚合物鏈。因此，於該實施例中，該熱塑性聚合物不需要在其上具有反應性基團。

作為一實例，IPN可藉由以下建立：(i)形成包含熱塑性聚合物、多官能環氧樹脂及能夠使該環氧樹脂交聯之胺固化劑之乳液；(ii)自該乳液移除溶劑並收集呈固體顆粒形式之濃縮物；(iii)乾燥該等顆粒接著再進行固化(例如，藉由加熱)，以致該環氧樹脂變成交聯。由於固化的結果，該交聯環氧樹脂會與該熱塑性聚合物形成IPN。

本文所述之交聯熱塑性顆粒熱力學上與熱固性樹脂基質(諸如環氧基基質)相容，及其係經化學性交聯以防止其在樹脂基質固化期間總體溶解於樹脂中。

本文所述之交聯熱塑性顆粒亦與存有其等之周圍樹脂基質形成「梯度介面」。本文所用術語「梯度介面」係指該等顆粒各者與該周圍樹脂基質之間之逐漸且強力之介面。藉由使用熱力學上與熱固性樹脂(例如環氧樹脂)相容之工程化交聯熱塑性顆粒可獲得梯度介面。交

聯熱塑性顆粒之核中熱塑性聚合物之濃度在中心處最大，並隨著樹脂基質自外表面進入顆粒且移向核，而朝向顆粒之外表面逐漸減小。這種熱塑性聚合物濃度自熱塑性顆粒之核至外表面之逐漸減小在該等熱塑性顆粒各者與該周圍樹脂基質之間會形成梯度介面。因此，熱固性樹脂及熱塑性顆粒之間沒有極明顯之輪廓或過渡。若呈現極明顯之輪廓或過渡，則相較於包含梯度介面之複合材料，複合材料中熱塑性顆粒及熱固性樹脂之間之該介面將遠遠較弱。因此，該等交聯熱塑性顆粒亦可被視為係「可膨脹」，此乃因當在將顆粒混合於樹脂基質中時樹脂基質可擴散至顆粒中，因而導致粒度之增加。然而，該等交聯顆粒在樹脂基質固化之後將呈離散且可識別之顆粒存在。

本文所用「離散顆粒」係指可在樹脂基質中識別且可藉由使用掃描電子顯微鏡(SEM)、光學顯微鏡、或示差干涉相差顯微鏡(DIC)偵測之顆粒。

交聯熱塑性顆粒之優點為其有能力獲致層間區域中熱塑性聚合物之局部高濃度而不會獲得相逆轉之風險。已知層間區域中之熱塑性內容物可提高材料之韌性。然而，當在將大量線性可相容熱塑性顆粒與熱固性樹脂摻合或溶解於熱固性樹脂中時，已知該熱塑性顆粒在熱固性樹脂固化期間會以反轉方式相分離(亦稱為由反應引起之相分離)，而獲得包含熱固性聚合物之熱塑性連續相。該相逆轉進而會嚴重損及複合體之性質(主要係耐熱性及耐溶劑性)。

適用於層間增韌之部分可溶及/或可膨脹熱塑性顆粒之其他實例包括特定等級之聚醯亞胺顆粒。可用於本文所述目的之熱塑性聚醯亞胺可至少在固化週期期間膨脹或部分溶解於樹脂系統中，但其亦必須可抗溶解至其在固化後呈離散顆粒存在之此種程度。就該應用而言，並非所有聚醯亞胺表現相同。溶解性大到以致其在製備樹脂基質期間或在預浸料製程期間完全溶解之聚醯亞胺係不適宜的。

基於二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)及5(6)-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基二氫茛(AATI)且僅含約81%芳族(40個)非鄰苯二甲醯亞胺碳之聚醯亞胺將有用於本文所述之目的。預期彼等基於AATI及MDA或TDA之混合物者同樣有用，只要芳族非鄰苯二甲醯亞胺碳含量小於90%即可。預期可用之其他聚醯亞胺為其中二胺完全或部分基於2,2,4-三甲基己烷-1,6-二胺之其等。基於BTDA及AATI之聚醯亞胺亦適宜。該等聚醯亞胺係以商標 MATRIMID® 5218 自 Ciba-Geigy Corporation購得。

可膨脹顆粒之額外實例包括官能基化橡膠顆粒。官能基化橡膠顆粒係由官能基化彈性體構成，其可包括具有或經改質而包含羧基、羧醯胺、酸酐、環氧、或胺官能度之二烯及烯烴橡膠。該等橡膠顆粒可進一步表徵為部分交聯，以致其將展現足以抗通常會在製造及固化併有其之複合體中達到的溫度下顯著溶解之完整性。

一般而言，該等不溶性及部分可溶/可膨脹顆粒可具有介於5至70 μm 範圍間之粒度或粒徑。該等顆粒可為規則或不規則形狀，及可呈球形顆粒、經研磨之顆粒、丸粒等等之形式。

複合體中增韌顆粒(不溶性及部分可溶/可膨脹顆粒)之總量可構成樹脂基質約2%至30%之重量。較佳地，增韌顆粒含量之範圍在5重量%至20重量%之間。最佳量將根據樹脂基質之固有韌性、顆粒之韌性、以及其他因數改變。

樹脂基質

增韌顆粒分散於其中之樹脂基質(或樹脂系統)係指可固化樹脂調配物且可包含一或多種熱固性樹脂，其包括(但不限於)環氧樹脂、雙馬來醯亞胺、乙烯基酯樹脂、氰酸酯樹脂、異氰酸酯改質之環氧樹脂、酚系樹脂、苯并噁嗪、甲醛縮合樹脂(諸如與脲、三聚氰胺或苯酚)、聚酯、丙烯酸樹脂、及其組合。於一實施例中，該樹脂基質為

包含一或多種多官能環氧樹脂作為主要聚合組分之環氧基熱固性調配物。

適宜之環氧樹脂包括芳族二胺、芳族單(第一)胺、胺基苯酚、多羥基酚、多羥基醇、多羧酸之聚縮水甘油基衍生物。適宜環氧樹脂之實例包括雙酚(諸如雙酚A、雙酚F、雙酚S及雙酚K)之聚縮水甘油醚；及甲酚之聚縮水甘油醚及基於苯酚之酚醛清漆。

具體實例為4,4'-二胺基二苯基甲烷(TGDDM)之四縮水甘油衍生物、甲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衍生物、三羥基苯基甲烷三縮水甘油醚、苯酚-甲醛酚醛清漆之聚縮水甘油醚、鄰甲酚酚醛清漆之聚縮水甘油醚或四苯基乙烷之四縮水甘油醚。

適用於樹脂基質中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(例如來自Huntsman之MY 9663、MY 720、及MY 721)；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，來自Momentive之EPON 1071)；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，來自Momentive之EPON 1072)；對胺基苯酚之三縮水甘油醚(例如，來自Huntsman之MY 0510)；間胺基苯酚之三縮水甘油醚(例如，來自Huntsman之MY 0610)；基於雙酚A之物質之二縮水甘油醚(例如，來自Huntsman之Tactix 123)；2,2-雙(4,4'-二羥基苯基)丙烷(例如，來自Dow之DER 661、來自Momentive之EPON 828)、苯酚酚醛清漆之縮水甘油醚(例如，來自Dow之DEN 431、DEN 438)；二-環戊二烯基環氧酚醛清漆樹脂(例如，來自Huntsman之Tactix 556)；1,2-鄰苯二甲酸二縮水甘油酯(例如GLY CEL A-100)；雙酚F之二縮水甘油衍生物(例如，來自Huntsman之PY 306)。其他環氧樹脂包括環脂族，諸如3',4'-環氧基環

己基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯(例如，來自Huntsman之CY 179)。

一般而言，該樹脂基質包含一或多種與諸如固化劑、觸媒、共聚單體、流變控制劑、增黏劑、流變改質劑、無機或有機填充劑、可溶性熱塑性或彈性增韌劑、穩定劑、抑制劑、顏料/染料、阻燃劑、反應性稀釋劑之添加劑、及為熟習此項技藝者熟知用於改良固化前或後樹脂基質性質之其他添加劑組合之熱固性樹脂。

固化劑及/或觸媒之添加可提高固化速率及/或減低樹脂基質之固化溫度。適宜地，用於熱固性樹脂之固化劑係選自己知之固化劑，例如，芳族或脂族胺、或胍衍生物。芳族胺固化劑為較佳，較佳係每分子具有至少兩個胺基之芳族胺，且尤佳係二胺基二苯基砒，例如，其中之胺基在相對砒基之間-或對-位置。特定實例為3,3'-及4-,4'-二胺基二苯基砒(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(來自Lonza之MDEA)；4,4'亞甲基雙-(3-氯-2,6-二乙基)-苯胺(來自Lonza之MCDEA)；4,4'亞甲基雙-(2,6-二異丙基)-苯胺(來自Lonza之M-DIPA)；3,5-二乙基甲苯-2,4/2,6-二胺(來自Lonza之D-ETDA 80)；4,4'亞甲基雙-(2-異丙基-6-甲基)-苯胺(來自Lonza之M-MIPA)；4-氯苯基-N,N-二甲基-脲(例如Monuron)；3,4-二氯苯基-N,N-二甲基-脲(例如DiuronTM)及二氰基二醯胺(例如，來自Pacific Anchor Chemical之Amicure TM CG 1200)。

適宜之固化劑亦包括酸酐，特別是多羧酸酐，諸如耐地酸酐(nadic anhydride)、甲基耐地酸酐(methylnadic anhydride)、鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、內伸甲基四氫鄰苯二甲酸酐、及偏苯三甲酸酐。

增強纖維

對於高性能複合材料及預浸料之製造，用於本文所述目的之強

化纖維可以一般術語表徵為具有高拉伸強度(TS)(例如，大於3500 MPa)及高拉伸模數(TM)(例如，大於230 GPa)。適用於該等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、二氧化鈦、硼及類似物形成之纖維、以及由有機聚合物諸如(例如)聚烯烴、聚(苯并噻唑)、聚(苯并咪唑)、聚芳酯、聚(苯并噁唑)、芳族聚醯胺、聚芳醚及類似物形成之纖維，及可包括具有兩種或更多種該等纖維之混合物。較佳地，該等纖維係選自玻璃纖維、碳纖維及芳族聚醯胺纖維，諸如由DuPont Company以商品名Kevlar所銷售之纖維。此外，欲由樹脂基質浸漬之該等增強纖維可呈連續、單向或多向纖維之薄片之形式、或呈編織或非編織織物形式。

複合體部件及預浸料疊層

可將預浸料層之多層疊層呈堆疊配置，以形成具有積層結構之結構複合材料部件，接著再進行固化。於某些實施例中，於該疊層中之該等預浸料層可相對彼此定位成所選擇定向。例如，預浸料疊層可包括具有纖維係相對疊層之最大維度(諸如長度)定位成各種不同角度 0° 、 45° 、 90° 等等之單向纖維架構之預浸料層。應進一步明瞭，於某些實施例中，具有纖維架構之任何組合(諸如單向及多維)之預浸料可經組合以形成預浸料疊層。該預浸料疊層可於成型工具上形成，以獲得所預期的三維構形。預浸料疊層之固化通常係在加熱及加壓下發生。

實例

以下實例用來說明本發明之產物及製程。

實例1-兩-膜法

基於表1中所顯示配方來製備樹脂基質。

表1

組分	含量[重量%]
Araldite PY306	23.6
Araldite MY0510	23.6
PES	18.9
4,4' DDS	23.9
芳族尼龍(乾燥)	5.0
交聯PES-PEES顆粒	5.0

接著使該樹脂基質成膜至負載紙上，以形成具有50 gsm膜航空用重量(film aerial weight；FAW)之樹脂膜。

將Toho Tenax IMS65碳纖維於預浸料機器中鋪展成194 gsm之航空用重量。接著將兩層樹脂膜壓在鋪展纖維之各相對側上，以獲得具有以下特徵之預浸料：

FAW=194 gsm

樹脂含量=34%

依照EN 2565疊層自上述預浸料所切薄片以形成積層。接著於利用2°C/min之固化溫度斜升率達到固化溫度在180°C下進行固化該等積層2小時。圖4顯示固化積層(橫截面視圖)之光學顯微鏡拍攝。

實例2-四-膜法

基於表2及3中所顯示配方形成兩種不同樹脂基質。

表2

組分[U-膜]	含量(重量%)
Araldite PY 306	26.2
Araldite MY 0510	26.2
PES	21.0
4,4' DDS	26.6

表3

組分[P-膜]	含量(重量%)
Araldite PY 306	21.0
Araldite MY 0510	21.0
PES	16.8
4'4' DDS	21.2
芳族尼龍	10.0
交聯PES-PEES顆粒	10.0

於上表中：

Araldite PY 306=基於雙酚F之雙官能基環氧樹脂

Araldite MY 0510=對胺基苯酚之三縮水甘油醚

接著在負載紙上使基於表2配方之樹脂基質成膜至25 gsm之航空用重量以獲得樹脂膜，將其標記為「U-膜」。接著在負載紙上使基於表3配方之樹脂基質成膜至25 gsm之航空用重量以獲得樹脂膜，將其標記為「P-膜」。將Toho Tenax IMS65碳纖維於預浸料機器中鋪展成194 gsm之航空用重量。利用上述四膜法，將兩層U-膜壓在鋪展纖維之相對側上，以獲得具有以下特徵之樹脂浸漬預浸料：

FAW=194 gsm

樹脂含量=20%

接著將兩層P-膜壓至在前一步驟中所獲得之預浸料的相對側，以獲得具有以下特徵之最終預浸料：

FAW=194 gsm

樹脂含量=34%

依照EN 2565疊層自上述預浸料所切薄片以形成積層。接著利用2°C/min之固化溫度斜升率達到固化溫度於180°C下固化該等積層2小時。

圖5顯示藉由四-膜法製得之固化積層(橫截面視圖)之光學纖維拍

攝(×10放大倍數)。

圖6A及6B為分別顯示於圖4及圖5中之固化積層之層間區域之×20放大視圖。

由圖4、5、6A、及6B可見，藉由四-膜法獲得之積層結構相較於藉由兩-膜法獲得之積層結構具有遠遠較均整性之層間區域。此外，對於藉由兩-膜法所製得積層，顯著數量的顆粒似乎已遷移離開層間區域並嵌入纖維束中(圖4及6A)，而對於藉由四-膜法(圖5及6B)所製得積層之情況，此情況並未出現，此乃因大多數顆粒被局限於層間區域。

機械測試結果

依照表4中所揭示測試方法測定依照實例1及2所製得固化積層之機械性質。該等測試結果亦顯示於表4中。

表4

			實例1		實例2		
性質	單位	測試方法	實際值	標準值	實際值	標準值	
G2c-裂紋1	J/m ²	經改質之 prEN6034(*)	971	NA	1776	NA	
3條裂紋之G2c平均值	J/m ²		753	NA	1097	NA	
CAI- 3S 26J	CAI	MPa	ASTM D7136/37	308	300	307	300
	CPT	mm		0.184	0.186	0.185	0.186
	凹痕深度 (30分鐘內)	mm		0.156		0.163	
CAI- 3S 30.5J	CSAI	MPa		288	280	289	286
	CPT	mm		0.184	0.186	0.187	0.186
	凹痕深度 (30分鐘內)	ksi		0.180		0.183	

(*)試樣塊寬度為12.7mm。如prEN6034中所指明，試樣塊係預先龜裂成 G_{IIc} 組態而非 G_{Ic} 組態。

概述於表4中之數據清楚地顯示，具有更均整性之層間區域之積層相關聯之II型層間韌性(G_{IIc})之增強。

【符號說明】

10	增強纖維
11	樹脂膜
12	樹脂膜
13	樹脂浸漬纖維層
14	樹脂膜
15	樹脂膜
16	複合體層
20	增強纖維之連續層/纖維層
21	浸漬區段
22	縱向路徑
23	樹脂膜
24	樹脂膜
25	供給輥
26	供給輥
27	加壓/壓實輥
28	加壓/壓實輥
29	加壓/壓實輥
30	加壓/壓實輥
31	樹脂浸漬纖維層
32	樹脂膜
33	樹脂膜

34	供給輥
35	供給輥
36	加壓/壓實輥
37	加壓/壓實輥
38	加壓/壓實輥
39	加壓/壓實輥
40	預浸料
41	樹脂珠粒
42	增強纖維之層
44	加壓/壓實輥
45	加壓/壓實輥
46	加壓/壓實輥
47	加壓/壓實輥
48	樹脂浸漬纖維層
49	樹脂膜
50	樹脂膜
P1	離型紙
P2	離型紙
P3	離型紙
P4	離型紙
P5	離型紙

申請專利範圍

1. 一種可固化預浸料層，其包括：
 - 具有頂表面及底表面之樹脂浸漬增強纖維層；
 - 分別塗覆至該層之該頂表面及該底表面之兩層樹脂膜，
 - 其中樹脂浸漬增強纖維之該層包含浸有第一可固化樹脂基質之增強纖維，及包含第二可固化樹脂基質之該等樹脂膜，
 - 該第二可固化樹脂基質包含至少一種熱固性樹脂、及以下兩種不同類型顆粒之混合物：(i)不溶性增韌顆粒、及(ii)部分可溶或可膨脹增韌顆粒，及
 - 該第一可固化樹脂基質包含至少一種熱固性樹脂，但不含該等不溶性增韌顆粒及該等部分可溶或可膨脹增韌顆粒，及
 - 其中該等不溶性增韌顆粒在該預浸料層固化時不溶於該第二可固化樹脂基質中，及該等部分可溶或可膨脹增韌顆粒在該預浸料層固化時部分地溶於該第二可固化樹脂基質中或於其中膨脹，然在固化後會呈離散顆粒存在。
2. 如請求項1之可固化預浸料層，其中該第二可固化樹脂基質中不溶性增韌顆粒(i)相對部分可溶或可膨脹增韌顆粒(ii)之比值範圍係自20:80至80:20。
3. 如請求項1之可固化預浸料層，其中該第二可固化樹脂基質包含至少一種環氧樹脂，及該等不溶性增韌顆粒為在環氧樹脂固化時不溶於環氧樹脂中之熱塑性顆粒。
4. 如請求項1之可固化預浸料層，其中該第二可固化樹脂基質包含部分可溶之增韌顆粒，其為在預浸料層固化時體積減少量會大於5%但在固化後會呈離散顆粒存在之熱塑性顆粒。
5. 如請求項1之可固化預浸料層，其中該第二可固化樹脂基質包含

可膨脹增韌顆粒，其為在預浸料層固化之前或期間體積增加量會大於5%之熱塑性顆粒。

6. 如請求項1之可固化預浸料層，其中該第二可固化樹脂基質包含不溶性熱塑性顆粒與可膨脹交聯熱塑性顆粒之組合，

該等交聯熱塑性顆粒包含以下中之一者：

(a)藉由利用與該反應性基團化學性反應之交聯劑使具有至少一個反應性基團之可交聯熱塑性聚合物交聯所建立之交聯網狀結構(crosslinking network)，及

(b)包含與個別交聯網狀結構纏結之熱塑性聚合鏈之互穿聚合物網狀結構(IPN)，該IPN係藉由利用與該等一或多個反應性基團化學性反應之交聯劑在熱塑性聚合物的存在下使具有一或多個反應性基團之至少一種化合物起反應建立。

7. 如請求項6之可固化預浸料層，其中該等交聯熱塑性顆粒會與第二可固化樹脂基質形成表面梯度。

8. 如請求項1之可固化預浸料層，其中該等不溶性及部分可溶或可膨脹增韌顆粒具有在5 μm 至70 μm 範圍內之粒度。

9. 如請求項1之可固化預浸料層，其中該等第一及第二可固化樹脂基質中之各者包含複數種相對於這兩種基質均屬常見的多官能基環氧樹脂。

10. 一種包括複數層預浸料層之複合結構，該等複數層預浸料層係以堆疊配置方式鋪放以形成層間區域中具有增韌顆粒之積層結構，該等層間區域係在相鄰增強纖維層之間形成，其中各預浸料層係如請求項1中所述。

11. 一種製造可固化預浸料層之方法，該方法包括：

自第一可固化樹脂基質形成兩層內樹脂膜；

將一層內樹脂膜壓至增強纖維層之頂表面上，而將另一內樹

脂膜壓至同一增強纖維層之底表面上，以形成具有頂表面及底表面之樹脂浸漬纖維層；

自第二可固化樹脂基質形成兩層外樹脂膜；

將一層外樹脂膜壓至該樹脂浸漬纖維層之頂表面上，而將另一層外樹脂膜壓至該樹脂浸漬纖維層之底表面上，

其中：

該第二可固化樹脂基質包含至少一種熱固性樹脂、及以下兩種不同類型增韌顆粒之混合物：(i)不溶性增韌顆粒、及(ii)部分可溶或可膨脹增韌顆粒，及

該第一可固化樹脂基質包含至少一種熱固性樹脂，但不含該等相同不溶性及部分可溶或可膨脹增韌顆粒，及

該等不溶性增韌顆粒在預浸料層固化時不溶於該第二可固化樹脂基質中，及該等部分可溶或可膨脹增韌顆粒在預浸料層固化時部分地溶於該第二可固化樹脂基質中或於其中膨脹，但在固化之後會呈離散顆粒存在。

12. 一種製造複合結構之方法，該方法包括：

形成複數層預浸料層，各預浸料層係由如請求項11之方法形成；

將該等預浸料層疊放呈堆疊配置，以形成積層結構；及

固化該積層結構，

其中該等不溶性增韌顆粒在固化時不溶於該第二可固化樹脂基質中，及該等部分可溶或可膨脹增韌顆粒在固化時部分地溶於該第二可固化樹脂基質中或於其中膨脹，但在固化後會呈離散顆粒存在。

13. 如請求項11之方法，其中該第二可固化樹脂基質包含至少一種環氧樹脂，及該等不溶性增韌顆粒為在環氧樹脂固化時不溶於環

氧樹脂中之熱塑性顆粒。

14. 如請求項11之方法，其中該第二可固化樹脂基質包含部分可溶增韌顆粒，其為在預浸料層固化時體積減少量會大於5%但在固化後會呈離散顆粒存在之熱塑性顆粒。
15. 如請求項11之方法，其中該第二可固化樹脂基質包含可膨脹增韌顆粒，其為在預浸料層固化之前或期間體積增加量會大於5%之熱塑性顆粒。
16. 如請求項11之方法，其中該第二可固化樹脂基質包含不溶性熱塑性顆粒與可膨脹交聯熱塑性顆粒之組合，

該等交聯熱塑性顆粒包括以下中之一者：

(a)藉由利用與該反應性基團化學性反應之交聯劑使具有至少一個反應性基團之可交聯熱塑性聚合物交聯所建立之交聯網狀結構，及

(b)包含與個別交聯網狀結構纏結之熱塑性聚合鏈之互穿聚合物網狀結構(IPN)，該IPN係藉由利用與該等一或多個反應性基團化學性反應之交聯劑在熱塑性聚合物的存在下使具有一或多個反應性基團之至少一種化合物起反應建立。

17. 一種製造可固化預浸料層之方法，該方法包括：

藉由在兩個壓實輥前方塗覆呈樹脂珠粒形式之第一可固化樹脂來浸漬增強纖維層，其中藉由改變該等壓實輥之間隙來控制樹脂含量，以形成樹脂浸漬纖維層；

自第二可固化樹脂形成兩層外樹脂膜；

將一層外樹脂膜壓至該樹脂浸漬纖維層之頂表面上，而將另一層外樹脂膜壓至該樹脂浸漬纖維層之底表面上，

其中：

該第二可固化樹脂包含至少一種熱固性樹脂、及以下兩種不

同類型增韌顆粒之混合物：(i)不溶性增韌顆粒、及(ii)部分可溶或可膨脹增韌顆粒，及

該第一可固化樹脂包含一或多種熱固性樹脂，但不含該等相同不溶性及部分可溶或可膨脹增韌顆粒，及

該等不溶性增韌顆粒在該預浸料層固化時不溶於該第二可固化樹脂中，及該等部分可溶或可膨脹增韌顆粒在該預浸料層固化時部分地溶於該第二可固化樹脂中或於其中膨脹，但在固化後會呈離散顆粒存在。

圖式

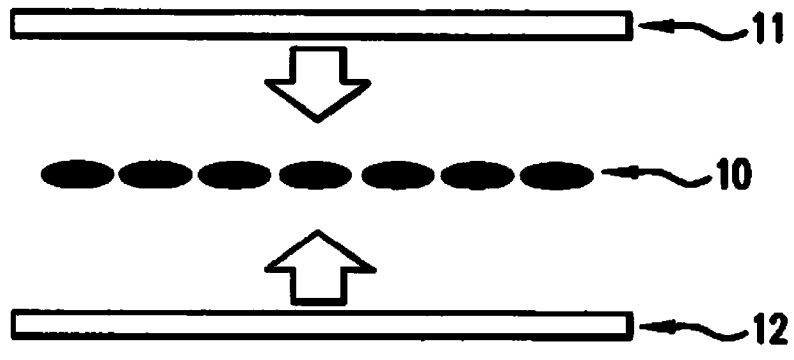


圖1A



圖1B

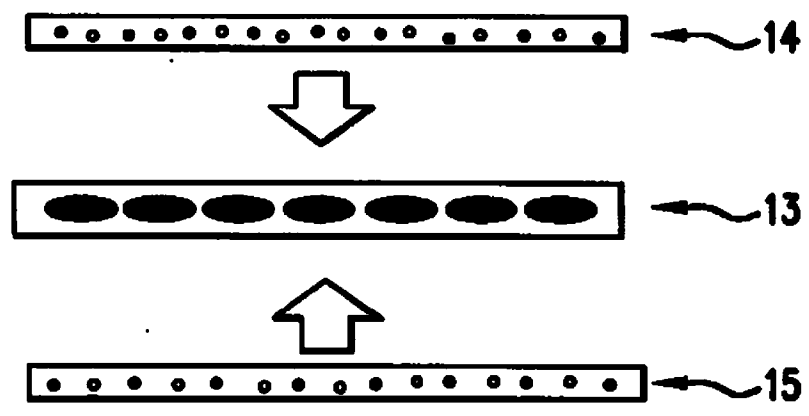


圖1C

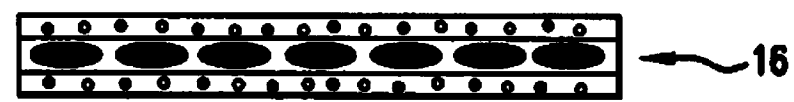


圖1D

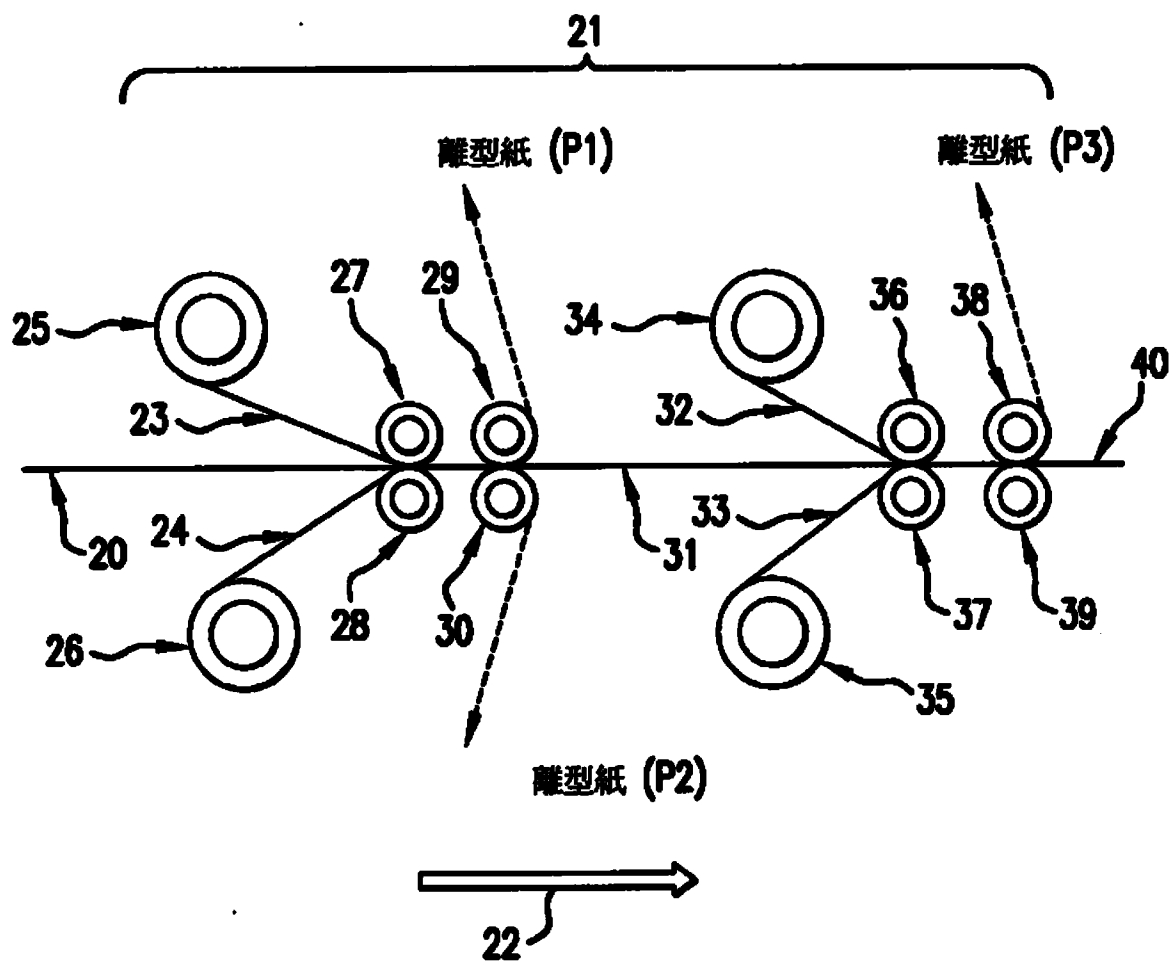


圖2

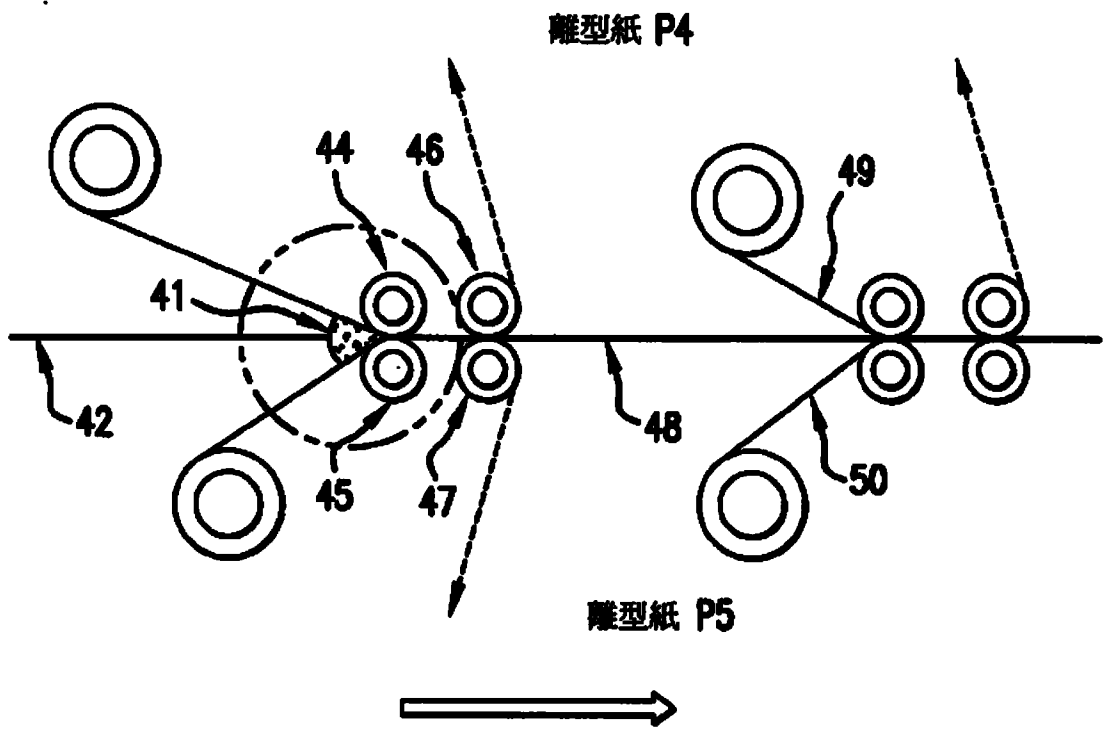


圖3A

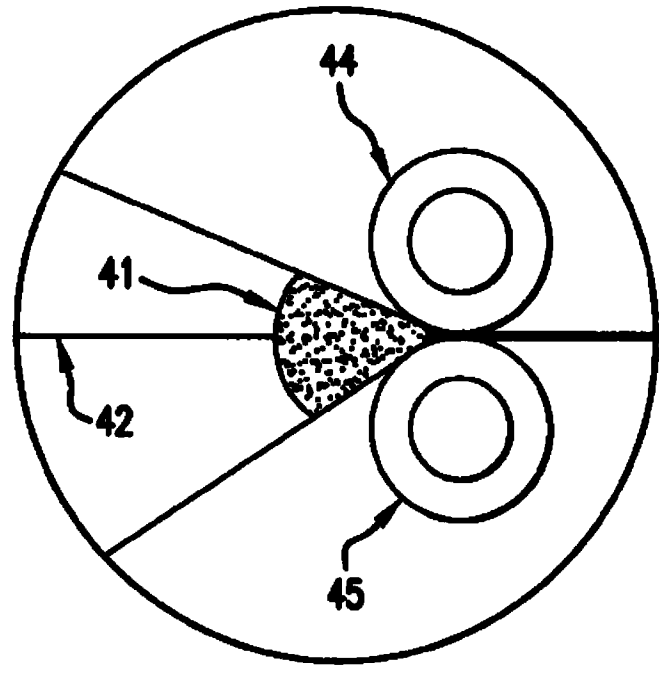


圖3B