(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101454385 B
(45)授权公告日 2013.04.17

(21)申请号 200780016777.5
(22)申请日 2007.05.10
(30)优先权数据
0651700 2006.05.11 FR
(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.11.10
(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2007/054523 2007.05.10
(87)PCT申请的公布数据
WO2007/131935 FR 2007.11.22
(73)专利权人 阿斯特里姆有限公司
地址 法国巴黎
专利权人 里尔科技大学
(72)发明人 B·德富尔特 P·庞索德
X·科克奎雷特
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 段家荣 林森
(51)Int.Cl.
C08J 9/00(2006.01)
C09J 5/02(2006.01)
C08J 9/14(2006.01)
(56)对比文件
US 6037008 A1,2000.03.14, 说明书第1栏第66行-第2栏第7行,第2栏第59-61行,第3栏第23行,第5栏第25-29行.
WO 9749756 A,1997.12.31, 全文.
审查员 田野

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54)发明名称

用于改善用基于通过链型聚合可固化的树脂的粘结的机械强度的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于改善用基于通过链型聚合可固化的树脂的粘结的机械强度的方法,具体地当基材之间的粘接使用包含通过链型聚合可固化的树脂的粘合剂产生时,用于改善基材之间粘接的机械强度的方法,所述树脂特别地是在离子化或光辐射作用下可以被固化的树脂。这种方法特征在于它包括,在基材的表面与粘合剂接触之前,在所述树脂的聚合期间使能作为链转移剂的基团接枝到所述基材的表面。本发明可用于航空、航天、铁路、船舰和汽车工业中对于结构的、发动机的、机舱的或车体的零件的装配。

CN 101454385 B

1. 当基材之间的粘接使用包含通过链型聚合可固化的树脂的粘合剂产生时，用于改善基材之间粘接的机械强度的方法，特征在于它包含，在基材的表面与粘合剂接触之前，在所述基材的表面上接枝在该树脂聚合期间能用作为链转移剂的基团；

其中，在基材的表面上接枝能作为链转移剂的基团是通过使存在于这些基材的表面的官能团与有机化合物反应来进行，其中：

- 或者所述有机化合物包含能够与所述官能团反应的化学官能，和能作为链转移剂的基团，

- 或者所述有机化合物通过开环、与基材的官能团共价连接并同时产生能作为链转移剂的基团。

2. 根据权利要求 1 的方法，特征在于能作为链转移剂的基团选自碳 - 基基团，其包含 -I，-Br，-Cl，-F，-SH，-OH，-NH-，$-NH_2$，-PH-，$-PH_2$ 或＝ S 官能。

3. 根据权利要求 2 的方法，特征在于能作为链转移剂的基团是包含硫醇 (-SH) 官能的碳 - 基基团。

4. 根据权利要求 1 的方法，特征在于所述有机化合物具有包含硫醇官能的基团作为能作为链转移剂的基团。

5. 根据权利要求 4 的方法，特征在于，当在所述基材的表面存在的官能团是环氧基团时，所述有机化合物具有羧基官能或酚官能作为化学官能。

6. 根据权利要求 5 的方法，特征在于，存在于基材的表面的环氧基团与具有羧基或酚官能的有机化合物的反应在高温，真空下和在催化剂存在下进行。

7. 根据权利要求 5 或权利要求 6 的方法，特征在于有机化合物选自硫羟苹果酸、巯基乙酸、硫羟乳酸、3- 巯基丙酸、11- 巯基十一酸、16- 巯基十六酸、2- 巯基烟酸、6- 巯基烟酸和 2- 巯基 -4- 甲基 -5- 噻唑乙酸。

8. 根据权利要求 1 的方法，特征在于当存在于基材的表面的官能团是羧基时，有机化合物是产生包含硫醇官能的基团的环硫化物。

9. 根据权利要求 8 的方法，特征在于所述环硫化物选自：硫化丙烯、硫化乙烯、硫化环己烯、环硫癸烷、环硫十二烷和 7- 硫杂双环 [4.1.0] 庚烷。

10. 根据权利要求 8 或权利要求 9 的方法，特征在于存在于基材的表面的羧基与环硫化物的反应在高温和在催化剂存在下进行。

11. 根据权利要求 6 的方法，其中所述催化剂为叔胺。

12. 根据权利要求 10 的方法，其中所述催化剂为叔胺。

13. 使用包含通过链型聚合作用可固化的树脂的粘合剂来粘接基材的方法，特征在于它包括实施根据权利要求 1-12 任一项的方法。

14. 根据权利要求 13 的方法，特征在于存在于粘合剂中的树脂选自在电离或光辐射作用下可聚合的树脂。

15. 根据权利要求 14 的方法，特征在于存在于粘合剂中的树脂选自：环氧化物丙烯酸酯树脂类、酚醛丙烯酸酯类和丙烯酸聚氨酯类、双马来酰亚胺类和环氧化物类。

16. 根据权利要求 13-15 任一项的方法，特征在于基材由环氧树脂或具有环氧化物基质的复合材料制成，而存在于该粘合剂中的可固化树脂是环氧化物丙烯酸酯树脂。

用于改善用基于通过链型聚合可固化的树脂的粘结的机械强度的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种方法，该方法可以改善基材之间的粘结的机械强度（当用这些粘接通过粘合剂产生时），所述粘合剂包含可以通过链型聚合(polymérisation en chaîne)可固化的树脂，特别是在光辐射或电离的作用下可固化的树脂。

[0002] 这种方法可以获得在抗横向和纵向应力方面具有显著性能的部件的装配件(assemblages)，该方法特别地应用于航空、航天、铁路、船舰和汽车工业中，无论对于结构的、发动机的、机舱的或车体的零件的装配。

背景技术

[0003] 在工业中，近年来通过已发展粘接进行零件的装配以避免通过机械方法（例如，螺钉、螺母和螺栓或铆钉类型）装配的传统方法的损害。

[0004] 特别地，由于新的固化时间大大降低的粘合剂的商业化已经使得这种发展成为可能，并因此适合于所讨论领域的制造（如，在生产线上的使用）的限制条件。

[0005] 某些数量的上述粘合剂具有通过链型聚合进行固化的树脂作为主要组分。除了在它由电子束进行诱导的情况下，这类聚合要求在树脂中存在引发剂，该引发剂可以由多个单体分子产生活性中心，然后这些活性中心的活性将蔓延到其他单体分子，因此引起链型聚合反应。这些活性中心可以是自由基或离子。因此，分为两种类型的链型聚合：自由基型和离子型。

[0006] 在链型聚合过程中，特别地发生转移反应。与终止反应不同，其通过对活性中心的不可逆的破坏终止大分子链的增长，该转移反应可以使新链重新开始。这种现象可以被用来控制形成的聚合物的平均分子量以获得具有改善性能的三维网络。

[0007] 这种控制通常通过利用链转移剂来实现，链转移剂的作用是引起链增长的终止并同时地再开始新链。

[0008] 链转移剂的实例在G.Odian " La polyrnérisation，principes etapplications " 第3版，Polytechnica出版，1994，第277页。

[0009] 而且，树脂的聚合并由此它的固化可以通过加热或通过氧化还原反应或通过光辐射（可见光或紫外光）或电离辐射（β，γ 或x射线）进行诱导。

[0010] 在光辐射或电离作用下可固化的粘合剂的使用具有某些的优点（相对于可以通过加热可固化的粘合剂），这些优点特别地一方面与可能不用高压釜进行工作有关，这在粘接大尺寸部件的情况下尤其重要，另一方面与可以获得较高的聚合速率有关，这可以用较低成本获得较高的产量。

[0011] 相反地，经验表明用粘合剂产生的粘接（其固化通过使用光或电离(ionisant)辐射完成）的机械强度非常明显地低于通过粘合剂产生的粘接（其固化通过热方法完成）的机械强度。而且，它们的断口外观是无吸引力的，因为它是粘合性断裂而不是内聚断裂。

[0012] 因此，本发明人的目的是提供一种方法，当基材之间的粘接用粘合剂产生时，该方法可以改善这些粘接的机械强度，所述粘合剂包含通过辐射可固化树脂，更具体地为可以通过链型聚合可固化的树脂，实际上，这些在辐射作用下可固化的粘合剂是基于其聚合通过链机理（mécanisme en **chaîne**）而进行的树脂。

[0013] 此外，本发明人的目的是，这种方法特别地可应用于由环氧树脂或具有环氧化物基质（碳－环氧化物，Keviar－环氧化物石墨－环氧化物等等）的复合材料制成的基材的粘接，所述基材对应于在航空和航天工业中最常使用的基材类型。

[0014] 另外，发明人的目的是实施这种方法的条件和成本适合于它在工业规模上的使用。

发明内容

[0015] 这些目的及其他目的通过本发明来实现，本发明当基材之间的粘接通过包含树脂的粘合剂产生时提供了改善这些粘接的机械强度的方法，所述树脂是可以通过链型聚合进行固化的，所述方法特征在于，它包括，在基材的表面与粘合剂接触之前，使在所述树脂聚合期间能作为链转移剂的基团接枝在基材的表面上。

[0016] 在上下文中，术语“聚合”应该理解为不仅包括聚合物链的形成（通过将单体或它们的预聚合物的结合）还包括三维网络的形成（通过这些聚合物链之间的结合的形成），其通常被称为交联。

[0017] 因此，根据本发明，在基材之间的粘接强度通过提高这些基材与粘合剂的粘附力（在它们与粘合剂接触之前通过在这些基材的表面上接枝粘合剂）而被改善，（即，实际上，在粘合剂已被沉积在表面上或该表面进行粘接的那一部分上之前），所述粘合剂为那些在粘合剂中存在的可固化树脂的聚合期间能作为链转移剂有机基团的粘合剂。

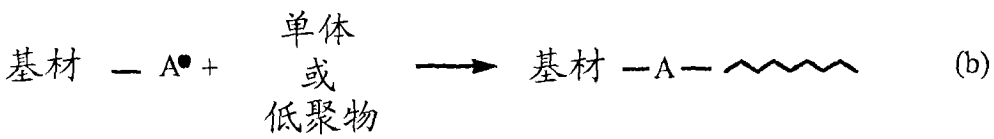
[0018] 在发明人的当前工作中，他们认为基材／粘合剂的粘附力的提高可能与以下事实有关：被接枝到这些基材的表面的基团，在所述树脂的聚合期间，可以通过与增长的聚合物链反应被转化为活性中心（即，为自由基或离子，取决于该链型聚合是否是自由基类型或离子类型），和这些活性中心可以从基材的表面开始引发新聚合物链的形成，那么一旦产生新聚合物链，它们将可以与产生它们的表面共价连接。

[0019] 该设想的机理以下面方式进行示意说明：

[0020]



[0021]



[0022] 其中：

[0023] AT 表示能作为链转移剂的基团，其被化学粘接到基材的表面，

[0024] ～～～～表示聚合物链，

[0025] 步骤 (a) 说明了这种基团转化为活性中心；和

[0026] 步骤 (b) 说明了从基材的表面开始形成新聚合物链。

[0027] 根据本发明，被接枝到基材的表面的基团可以选自很多种基团，所述基团已知在链型聚合中能作为链转移剂，应当理解的是，优选地使用能够获得最可能满意的基材 / 粘合剂粘附力的那些基团。为此，对于一种特定的粘合剂，评价各种类型的基团对基材与该特定粘合剂的粘附力的影响是完全可能的，例如通过用这种粘合剂使上述基材（在它们的表面上，将预先接枝上述类型之一的基团）的两个代表性样品粘接在一起而获得的装配件经受拉伸试验并比较每种类型的被接枝的基团获得的结果。用于这种效果的拉伸测试的实例在下面实施例 1 中进行描述。

[0028] 在链型聚合中能作为的链转移剂的基团特别地可以提到包含 -I，-Br，-Cl，-F，-SH，-OH，-NH-，$-NH_2$，-PH-，$-PH_2$ 或＝ S 官能的碳 - 基基团，以及没有杂原子的碳 - 基基团，但是它可以引起自由基转移，如，任选地被取代的烯丙基或苄基 -CH 基团。

[0029] 然而，出现了以下情况 ：在发明人的工作中，发明人已观察到接枝包含硫醇官能的碳 - 基基团可以获得特别显著的基材与包含树脂（该树脂可以通过链型聚合固化）的粘合剂的粘附力的改进，特别地当基材由环氧树脂或具有环氧化物基质的复合材料制成时，同时粘合剂基于多丙烯酸酯 (multiacrylate) 类型树脂，如环氧化物丙烯酸酯树脂 (résine époxy acrylate)。

[0030] 因此，具有硫醇官能的碳 - 基基团在根据本发明的方法中是优选进行接枝的基团。

[0031] 根据本发明，在基材的表面上接枝能作为链转移剂的基团可以通过使存在于这种表面上的官能团或这些基团中的一些（它们不是所有彼此相同的）与有机化合物反应而进行，所述有机化合物包含能作为链转移剂的基团或者在反应期间产生这种基团。

[0032] 这种有机化合物的选择受一种或多种存在于基材的表面的官能团的类型的影响，这种或这些基团可能是在构成基材的材料中天然带有的基团，或有意通过使基材经受适当处理产生的基团。

[0033] 因此，例如，由环氧树脂或具有环氧化物基质的复合材料制成的基材在它们表面上天然地具有可用的环氧基团，然而，在由碳制成的基材情况下，在这些基材的表面上产生含氧基团 (groupes oxygénés)（如羟基、酮、羧基或醚基）将是必要的，例如，通过化学或电解氧化。

[0034] 在根据本发明的方法的第一优选的实施方案中，在基材的表面上接枝能作为链转移剂的基团通过使存在于这些基材的表面的官能团与有机化合物反应来进行，所述有机化合物同时包含能够与所述官能团反应的化学官能和能作为链转移剂的基团。

[0035] 因此，例如，如果希望将具有硫醇官能的碳 - 基基团接枝到包含环氧基团的基材的表面，这种接枝通过使用有机化合物进行，所述有机化合物一方面包含能够与环氧化物基团反应的化学官能，和在另一方面包含硫醇官能的碳 - 基基团。

[0036] 能够与环氧基团反应的化学官能优选地是羧基或酚 (phénol) 官能，并且该反应有利地在高温（例如在 150℃温度下），真空下和在催化剂存在下进行，该催化剂优选地为叔胺，如 2- 二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯。

[0037] 同时具有羧基官能和具有硫醇官能的基团的有机化合物是，例如硫羟苹果酸、巯基乙酸、硫羟乳酸、3- 巯基丙酸、11- 巯基十一酸、16- 巯基十六酸、2- 巯基烟酸、6- 巯基烟酸和 2- 巯基 -4- 甲基 -5- 噻唑乙酸，以及通过具有酚官能和具有硫醇官能的基团的化合物

是，例如 2- 巯基苯酚、3- 巯基苯酚、4- 巯基苯酚或 4- 硫尿嘧啶。

[0038] 在根据本发明的方法的另一优选的实施方案中，在基材的表面上接枝能作为链转移剂的基团通过使存在于这些基材的表面的官能团与环状有机化合物反应而进行，该环状有机化合物通过开环与基材的官能基团共价连接，并同时产生能作为链转移剂的基团。

[0039] 因此，例如，如果希望在尤其包含羧基的基材的表面上接枝具有硫醇官能的碳 - 基基团，这种接枝通过使羧基与环硫化物 (épisulfure) 反应而进行，所述环硫化物通过开环与羧基官能共价连接并同时产生具有硫醇官能的基团。

[0040] 环硫化物是例如，硫化丙烯 (sulfure de propylène)、硫化乙烯 (sulfure d'éthylène)、硫化环己烯 (sulfure de cyclohexène)、环硫癸烷 (épithiodécane)、环硫十二烷 (épithiododécane) 和 7- 硫杂双环 [4.1.0] 庚烷 (7-thoabicyclo[4.1.0] heptane)，并且该反应有利地在高温下 (例如，在约 100℃温度下)，在催化剂存在下进行，所述催化剂优选地为叔胺，如三乙胺。

[0041] 在任何情况下，它属于偶合化学官能领域的技术人员的正常能力范围内，所述能力为根据在他打算粘接的基材的表面存在的官能团知道如何确定谁是能使他能将他所选择的基团接枝到这些基材的表面的化合物和如何设定为了必须有效进行接枝的条件，特别地关于应当使用的一种或多种活性物和一种或多种催化剂的比例以及这种接枝正常进行所需的温度与压力参数。

[0042] 本发明的另一目的是使用包含可通过链型聚合固化的树脂的粘合剂粘接基材的方法，其特征在于它包括实施方法以改善如上面所定义的粘接的机械强度。

[0043] 在这方面，应当注意到，在基材的表面接枝了能作为链转移剂的基团之后不需要立即进行基材的粘接，并且这些基材，一旦被接枝，在被粘接之前可以极好地被保存几天或几个星期。

[0044] 根据本发明，存在于粘合剂中的可固化的树脂可以选自所有能够通过链型聚合机理进行固化的树脂，无论在加热作用之下或在光或电离辐射作用下，这是因为发明人已经注意到根据本发明的方法在热固性树脂和光 - 或辐射 - 可固化树脂情况下都是有效的。

[0045] 然而，由于前面所解释的原因，树脂优选地选自在光或电离辐射作用可聚合的树脂，特别地选自多丙烯酸酯类型树脂如环氧化物丙烯酸酯树脂类、酚醛丙烯酸酯类和丙烯酸聚氨酯类、双马来酰亚胺树脂类和环氧树脂类。

[0046] 在一个根据本发明的方法的特别优选的实施方案中，基材由环氧树脂或具有环氧化物基质的复合材料制成，而存在于该粘合剂中的可固化树脂是环氧化物丙烯酸酯树脂。

[0047] 根据本发明的方法的其他特征和优点在阅读以下说明书的剩余部分 (其涉及实施这种方法的实施例并参考附图) 时将更清楚地显现。

[0048] 当然，所述实施例仅仅通过举例说明本发明的目的而被给出并且在任何情况下不构成该主题的限制。

[0049] 附图简要说明

[0050] 图 1 示意说明了可以使具有硫醇官能的基团接枝到在基材的表面上的反应的第一实施例，其中位于该基材的表面的环氧官能在叔胺存在下与硫羟苹果酸反应。

[0051] 图 2 示意表示在本发明的范围内使用的用于评价两个基材之间的粘接的机械强度的牵引试验的原理。

[0052] 图 3A 和 3B 对应的是两张显示通过使由两个彼此粘接（通过树脂层的中间层粘接）的基材形成的夹层结构经受牵引试验（其原理在图 2 中被举例说明）得到的断口外观的照片，根据是否这些基材通过根据本发明的方法已被预先处理（图 3B）或没有被预先处理（图 3A）。

[0053] 图 4 示意说明反应的第二实施例，该反应可以在基材的表面上接枝具有硫醇官能的基团，其中位于该基材的表面的羧基官能在叔胺存在下与硫化丙烯反应。该图显示了两种类型的具有硫醇官能的基团的化学结构，所述硫醇官能被认为在该反应期间可以被连接到基材的表面。

[0054] 本发明的优选实施方案的详细描述

[0055] 该实施例涉及将具有硫醇官能的基团接枝到由环氧树脂制成的基材的表面，和涉及这种嫁接对在这些基材之间使用在辐射下可固化的环氧化物丙烯酸酯树脂产生的粘接的机械强度的影响。

[0056] 根据在图 1 中示意说明的反应，具有硫醇官能的基团的接枝通过使在基材的表面上可得到的环氧官能与硫羟苹果酸在叔胺存在下反应而进行。

[0057] 实验条件如下。

[0058] 通过使用 10kGy 的辐射诱导双酚 A 的二环氧甘油醚类型的环氧树脂（来自 DowChemicalCompany 的具有三价碘盐的 DER330 树脂）的阳离子聚合制得厚度为 2mm 的环氧树脂板。如此得到的薄片具有 0.5-0.6 的估算转化率和约 60℃的玻璃化转变温度。因此它们在它们的表面上具有相当大量的可用的环氧化物官能。

[0059] 在这些薄片切中具有 50mm 边的正方形样品，其中一面用精细砂纸（grain600）进行砂磨。

[0060] 这些样品中的一些的经砂磨的面用在甲基乙基酮中的 10 重量％的硫羟苹果酸和 0.5 重量％的 2- 二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯的溶液进行刷涂，然后使如此涂布的样品在真空下在升温 45 分钟后在 150℃经受热处理 30 分钟。

[0061] 由两个用环氧化物丙烯酸酯树脂薄层（来自 UCB Chemicals 的 EB600）彼此粘接的样品形成的夹层结构通过使用彼此叠置的样品进行制备：在它们之间置入几滴在 90℃被预先加热的树脂，然后将整体放置在真空室中（1 巴）以便使树脂逐渐流成在两个样品之间的薄层，最后通过在环境温度和真空（1 巴）下通过使用四次每次 25kGy 的辐射诱导该树脂的聚合。

[0062] 为了对比，夹层结构还根据以下相同的工序但是通过使用没有经过接枝的环氧树脂样品进行制备。

[0063] 为了评价如此产生的粘接的机械强度，如图 2 所示，用基于环氧化胺树脂的粘合剂（来自 Structil 公司的 EA9321）将相同夹层结构的样品 11 中的每一个与牵引块 12 粘结，所述树脂在环境温度和真空下聚合 24 小时。然后，使所述牵引块在 Instron5500R 试验台上（由 BlueHill 软件支持）承受牵引外力，其在图 2 中用两个黑色箭头表示。外力速率为 1mm/min。载荷和断裂应力（containte à la rupture）如此进行评价。

[0064] 结果表明，如果环氧树脂的样品用具有硫醇官能的基团进行预先接枝，粘接的断裂应力是没有经过接枝的样品之间产生的粘接所获得的断裂应力的两倍以上（9.5MPa 对 4.5MPa），这表示在样品和用作粘合剂的环氧化物丙烯酸酯树脂之间的粘附力的非常明显

的改进。

[0065] 而且，如图 3B 所示，在图 3B 中，在底片上可以清楚地区别被剥离的碎片，如果环氧树脂样品用具有硫醇官能的基团进行预先接枝，该断口外观基本上是内聚的 (cohésif)，这表明在这些样品和用作粘合剂的环氧化物丙烯酸酯树脂之间的界面上的强度大于构成它们的环氧树脂的固有强度。

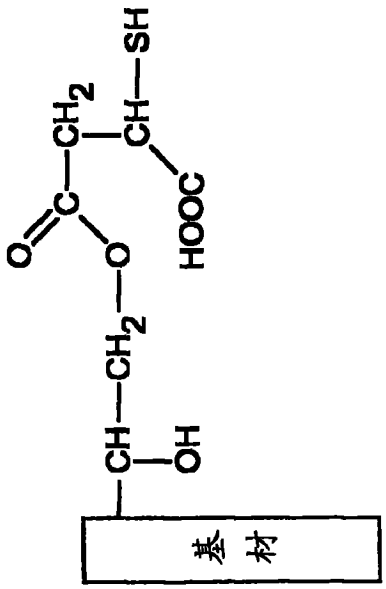
[0066] 相反地，如果样品没有经受接枝，断口外观是粘合性的，那么断裂发生在环氧树脂样品和用作粘合剂的环氧化物丙烯酸酯树脂之间的界面，如由可以在图 3A 中所示的光滑表面所证明的那样。

[0067] 本发明不限于刚才上面明确描述的实施方案。

[0068] 同样，例如，图 4 举例说明了另一个适合在包含羧基的基材的表面上接枝具有硫醇官能的基团的反应的实施例。这种基材是，例如由碳制成的基材，其预先经受化学或电解氧化处理以在它们的表面上产生含氧官能团。

[0069] 在这个反应中，羧基在叔胺（例如三乙胺）存在下与硫化丙烯反应。

[0070] 在这种情况下，如图 4 所示，两种类型具有硫醇官能的基团可以被连接到基材的表面。


SH
CH
CH2
HOOC
O
C
O
CH2
CH
OH
基材

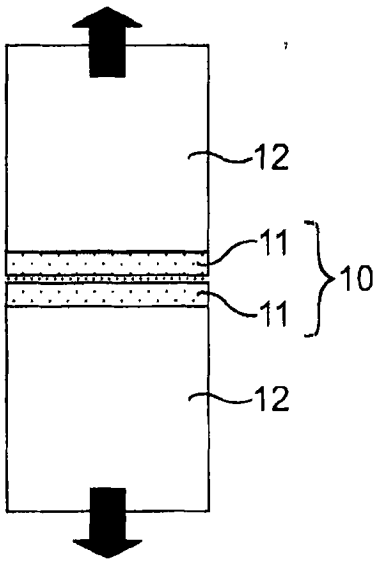

12
11
11
10
12

图 2

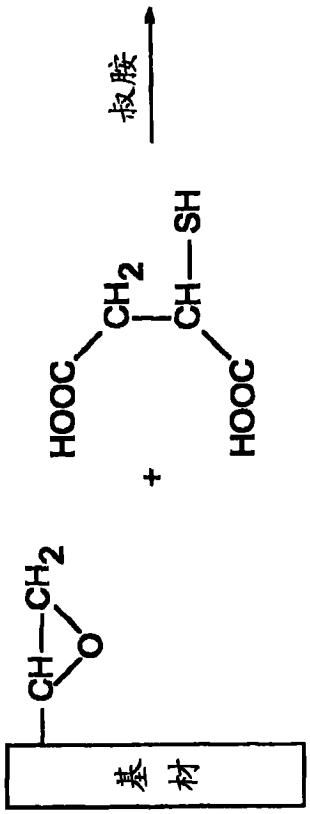

叔胺
SH
CH
CH2
HOOC
HOOC
+
CH
CH2
O
基材

图 1

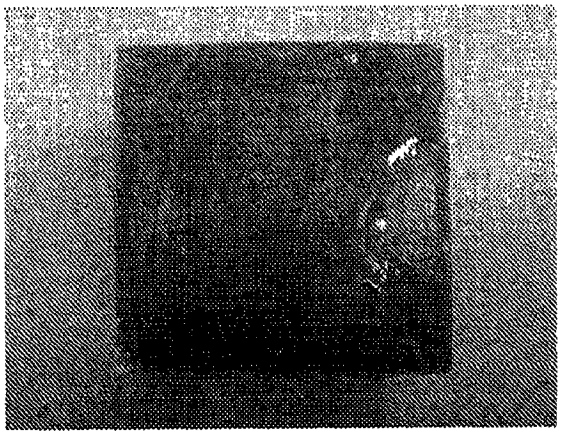


图 3A

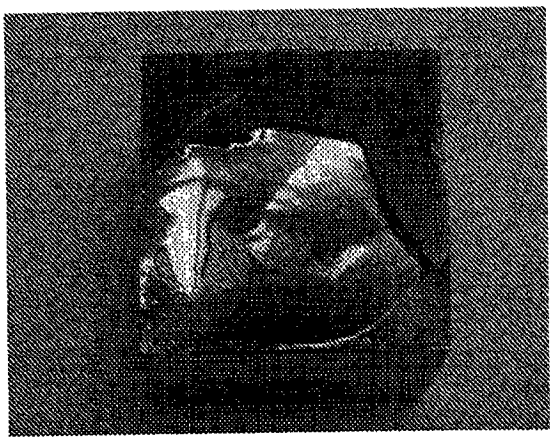


图 3B