



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103144385 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201310069108. 1

(22) 申请日 2007. 11. 06

(30) 优先权数据

0622060. 2 2006. 11. 06 GB

(62) 分案原申请数据

200780041287. 0 2007. 11. 06

(73) 专利权人 赫克塞尔合成有限公司

地址 英国剑桥

(72) 发明人 马丁·西蒙斯 约翰·L. 考斯

乔治·格林

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

(51) Int. Cl.

B32B 27/04(2006. 01)

B32B 27/12(2006. 01)

B32B 27/18(2006. 01)

B32B 33/00(2006. 01)

B32B 37/00(2006. 01)

B64D 45/02(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4996109 A, 1991. 02. 26, 全文.

US 6043169 A, 2000. 03. 28, 全文.

CN 1355097 A, 2002. 06. 26, 全文.

US 2005/0070185 A1, 2005. 03. 31, 说明书第
[0009] 至 [0038] 段.

审查员 廖婷婷

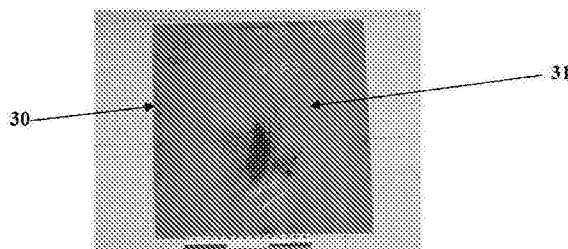
权利要求书3页 说明书21页 附图4页

(54) 发明名称

改进的复合材料

(57) 摘要

本发明涉及一种复合材料,所述复合材料包含至少一种预浸料和导电性粒子,所述预浸料包含至少一种聚合物树脂和至少一种纤维增强材料,且所述导电性粒子分散在所述聚合物树脂中。



1. 导电性粒子用于降低复合材料的聚合物树脂组分的初始体电阻率的用途,所述复合材料包含:

至少两个导电性纤维增强材料片层;

至少一种聚合物树脂的层,所述至少一种聚合物树脂的层位于所述两个片层之间;和

导电性粒子,所述导电性粒子分散在所述聚合物树脂中,且其存在范围为所述复合材料的 0.2 体积%至 20 体积%;

其中所述聚合物树脂层具有 1-100 μm 的厚度,且至少 50%的所述导电性粒子的尺寸与所述厚度相差 10 μm 以内。

2. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述导电性粒子包括金属包覆的导电性粒子或非金属导电性粒子。

3. 如权利要求 2 所述的用途,其中所述金属包覆的导电性粒子包含芯粒子,所述芯粒子基本上被合适的金属所覆盖,所述金属选自银、金、镍、铜、锡、铝、铂或钯。

4. 如权利要求 2 所述的用途,其中所述金属包覆的导电性粒子的长宽比小于 100。

5. 如权利要求 3 所述的用途,其中所述金属包覆的导电性粒子的长宽比小于 100。

6. 如权利要求 2 至 5 中任一项所述的用途,其中至少 90%的所述金属包覆的导电性粒子的尺寸在 0.3 μm 至 100 μm 的范围内。

7. 如权利要求 3 至 5 中任一项所述的用途,其中所述芯粒子选自聚合物、陶瓷、玻璃、矿物或粉煤灰。

8. 如权利要求 3 至 5 中任一项所述的用途,其中所述芯粒子为橡胶。

9. 如权利要求 3 至 5 中任一项所述的用途,其中所述芯粒子是多孔的、中空的、或者具有芯-壳结构。

10. 如权利要求 3 至 5 中任一项所述的用途,其中使用多层金属覆层来包覆所述芯粒子。

11. 如权利要求 2 至 5 中任一项所述的用途,其中所述金属覆层的电阻率小于 $3 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 。

12. 如权利要求 2 所述的用途,其中所述非金属导电性粒子选自石墨片、石墨粉、石墨粒、石墨烯片材、富勒烯、碳黑、固有导电性聚合物或它们的任何组合。

13. 如权利要求 12 所述的用途,其中所述固有导电性聚合物选自聚吡咯、聚噻吩和聚苯胺。

14. 如权利要求 12 或 13 所述的用途,其中至少 90%的所述非金属导电性粒子的尺寸在 0.3 μm 至 100 μm 的范围内。

15. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的用途,其中所述复合材料包含碳纳米材料。

16. 如权利要求 15 所述的用途,其中所述碳纳米材料选自碳纳米纤维、碳纳米管或它们的组合。

17. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的用途,其中所述导电性粒子的存在范围为所述复合材料的 0.4 体积%至 15 体积%。

18. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的用途,其中所述导电性纤维增强材料选自包含合成纤维或天然纤维或它们的组合的混杂纤维体系或混合纤维体系。

19. 如权利要求 18 所述的用途,其中所述导电性纤维增强材料选自金属化玻璃、碳、石

墨或金属化聚合物纤维。

20. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的用途, 其中所述聚合物树脂包含热固性树脂或热塑性树脂中的至少一种。

21. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的用途, 其中所述复合材料包含至少一种固化剂。

22. 如权利要求 21 所述的用途, 其中所述固化剂是 4, 4'-二氨基二苯砜 (4, 4'-DDS) 或 3, 3'-二氨基二苯砜 (3, 3'-DDS)。

23. 如权利要求 21 所述的用途, 其中所述固化剂的存在范围为所述复合材料的 45 重量%至 2 重量%。

24. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的用途, 其中所述复合材料包含选自下组的附加成分: 软化剂、增韧剂 / 增韧粒子、助促进剂、芯壳橡胶、阻燃剂、湿润剂、颜料 / 染料、阻燃剂、增塑剂、紫外线吸收剂、抗真菌化合物、填料、粘度改进剂 / 流动控制剂、稳定剂和抑制剂。

25. 如权利要求 24 所述的用途, 其中所述粘度改进剂 / 流动控制剂选自增粘剂。

26. 如权利要求 24 所述的用途, 其中所述增韧剂 / 增韧粒子包括单独或组合形式的任何下述物质: 聚酰胺、聚酰亚胺、聚酮、聚醚醚酮、聚亚芳基醚、聚酯、聚氨酯、聚砜、和 PTFE。

27. 如权利要求 26 所述的用途, 其中所述聚酰胺选自共聚酰胺。

28. 如权利要求 26 所述的用途, 其中所述聚酰胺选自芳族聚酰胺。

29. 如权利要求 26 所述的用途, 其中所述增韧剂 / 增韧粒子选自液晶聚合物和弹性体。

30. 如权利要求 29 所述的用途, 其中所述弹性体为链段弹性体。

31. 如权利要求 1 至 5 任一项所述的用途, 其中所述导电性粒子为碳粒子。

32. 如权利要求 4 所述的用途, 其中所述金属包覆的导电性粒子的长宽比小于 10。

33. 如权利要求 4 所述的用途, 其中所述金属包覆的导电性粒子的长宽比小于 2。

34. 如权利要求 6 的用途, 其中所述芯粒子包括由热塑性聚合物形成的粒子。

35. 一种制备复合材料的方法, 所述方法包括以下步骤:

i) 提供至少两个导电性纤维增强材料片层和位于所述两个片层之间的至少一种聚合物树脂的层; 和

ii) 将导电性粒子以所述复合材料的 0.2 体积%至 20 体积%的范围分散在所述聚合物树脂中;

其中所述聚合物树脂层具有 1-100 μm 的厚度, 且至少 50%的所述导电性粒子的尺寸与所述厚度相差 10 μm 以内。

36. 权利要求 35 的方法, 其中所述导电性粒子为碳粒子。

37. 一种制备固化复合材料的方法, 所述方法包括权利要求 35 所述的步骤并随后将所述复合材料固化。

38. 一种固化复合材料, 其包含具有夹层结构的复合材料, 所述复合材料包含:

i) 至少两个导电性纤维增强材料片层;

ii) 至少一种聚合物树脂的层, 所述至少一种聚合物树脂的层位于所述两个片层之间; 和

iii) 导电性粒子, 所述导电性粒子分散在所述聚合物树脂中, 且其存在范围为所述复合材料的 0.2 体积%至 20 体积%;

其中所述聚合物树脂层具有 1-100 μm 的厚度, 且至少 50%的所述导电性粒子的尺寸

与所述厚度相差 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以内,其中所述复合材料是固化的。

39. 一种航空航天制品,其包含如权利要求 38 所述的固化复合材料。

40. 一种制造由固化复合材料形成的航空航天制品的方法,所述方法包括以下步骤:

- 根据如权利要求 37 所述的方法制备固化复合材料;和
- 使用所述固化复合材料通过任何已知方法制造航空航天制品。

改进的复合材料

[0001] 本发明申请是基于申请日为 2007 年 11 月 06 日,申请号为 200780041287.0(国际申请号为 PCT/GB2007/004220),发明名称为“改进的复合材料”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及复合材料,具体地(但非排它地),涉及纤维增强的复合材料。

背景技术

[0003] 由于与金属相比复合材料具有有吸引力的机械性能和低重量,其越来越多地用于许多领域的结构用途中。在本领域中已知,复合材料由分层材料组成,从而提供在结构上有利的层压型材料。然而,导电性是金属最显著的属性之一,而基于纤维增强材料的复合材料(例如粘性膜、贴面膜和预浸渍的(预浸料)通常具有低得多的导电性。

[0004] 传统的复合材料一般由增强材料相和基质相组成,其中所述增强材料相通常包含连续或不连续的纤维,且所述基质相通常为热固性或热塑性聚合物。最早用于制备复合材料的第一代基质聚合物就其本性而言是脆性的,因此必须开发韧性更强的形式。在航空航天用途中用作主结构的复合材料往往是所谓的第二代或第三代增韧材料。

[0005] 特别需要对数种用途显示导电性的复合材料。这些用途包括防雷击用途、静电耗散(ESD)用途和电磁干扰(EMI)用途。先前的复合材料(例如基于碳纤维的那些复合材料)已知具有一定程度的导电性,这种导电性一般与碳丝的石墨性质有关。然而,其所提供的导电性水平对于保护复合材料免受例如雷击的损伤作用来说是不够的。

[0006] 由于在基质材料中加入了增韧相,第二代增韧复合材料相对于较早的第一代复合材料显示了改进。这包括通过延展金属箔、金属网或交织线材来将金属加入到组件中。用于该目的的典型金属包括铝、青铜(bronze)和红铜(copper)。这些复合材料能够提供较好的导电性。然而,它们通常很重,且其机械性能和航空航天性能显著下降。这些复合材料一般存在于材料的最初一个或两个片层处,因此经常导致总表面光洁度很差。

[0007] 如果在第二代复合材料上发生雷击,损伤在正常情况下局限于表面保护层。雷击能量通常足以将一些金属汽化并在网中烧出小洞。对下层复合材料的损伤可能极小,从而使损伤局限于顶部的一个或两个片层(plies)。不过,在这样的雷击之后,将必须切掉受损区域,并且用新的金属保护材料、而且如果需要的话还用新的复合材料来进行修复。

[0008] 如已经提到的,带有碳纤维的材料确实具有一些导电性。然而,导电通路仅在纤维的方向中,且其沿着与纤维增强材料的平面相垂直的方向(z向)耗散电流的能力是受限的。碳增强材料经常包含夹层结构(interleaf structure),由于夹层的电绝缘性,这种夹层结构导致在z向中具有固有的低导电性。当受闪电破坏时,这种设置的结果能够导致灾难性的影响,因为放电能够进入夹层,将夹层中的树脂汽化,以及导致主体层离(mass delamination)和穿过复合材料。

[0009] 所谓的第三代增韧复合材料基于下述夹层技术:其中树脂层与纤维增强片层(fibre reinforced plies)交替存在,从而提供对冲击的保护。然而,这些树脂层起电绝缘

体的作用,因此在材料的 z 向(即,垂直于纤维方向)中的导电性很差。在复合材料上的雷击能够导致组件的严重破坏,从而产生穿过多片层层压体(multiple ply laminate)的洞。

发明内容

[0010] 因此本发明试图提供下述复合材料——与如本文所述的先前尝试相比,该复合材料具有改进的导电性,且与标准复合材料相比,该复合材料几乎不具有或不具有附加重量。本发明还试图提供下述复合材料——该复合材料在不损害材料的机械性能的情况下具有改进的导电性。本发明进一步试图提供一种制备具有改进的导电性的复合材料的方法。

[0011] 本发明的另一目的是提供一种便于制备、使用和修理的耐雷击复合材料。

[0012] 根据本发明的第一方面,提供了一种复合材料,其包含:

[0013] i) 至少一种预浸料,所述预浸料包含至少一种聚合物树脂和至少一种纤维增强材料;以及

[0014] ii) 分散在所述聚合物树脂中的导电性粒子。

[0015] 根据本发明的第二方面,提供了一种制备复合材料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0016] i) 提供至少一种预浸料,所述预浸料包含至少一种聚合物树脂和至少一种纤维增强材料;以及

[0017] ii) 将导电性粒子分散在所述聚合物树脂中。

[0018] 根据本发明的第三方面,提供了导电性粒子用于降低复合材料的聚合物树脂组分的初始体电阻率(initial bulk resistivity)的用途,所述复合材料包含预浸料,所述预浸料包含所述聚合物树脂和至少一种纤维材料,其中所述导电性粒子分散在聚合物树脂中。

[0019] 令人惊奇地,已发现在预浸料的聚合物树脂中使用导电性粒子提供了降低的体电阻率,从而改进了穿过该复合材料的 z 向导电性。另外,已发现分散在树脂制剂中并随后进行预浸渍的导电性粒子产生下述预浸料——与等价的未改性预浸料相比,该预浸料具有基本类似的加工性能。

[0020] 应理解,当提及复合材料时,其应包括这样的含纤维增强材料的材料——在该含纤维增强材料的材料中,聚合物树脂与纤维接触但并未浸入纤维中。术语复合材料也包括在本领域中通常称为预浸料的另一种可选配置——其中树脂部分嵌入或部分浸入纤维中。预浸料也可以具有完全浸渍的纤维增强材料层。复合材料也可包括具有多个纤维-树脂-纤维层的多层材料。

[0021] 应理解,当提及“夹层结构”时,其是指具有纤维-树脂-纤维结构的多层材料。术语“夹层(interleaf)”是指在存在并插入于纤维层之间的聚合物树脂。当提及“夹层厚度”时,其是指从下纤维片层的最上表面到上纤维片层的最下表面来测量的横穿夹层的平均距离。因此夹层厚度等于插入的聚合物树脂层的厚度,且当提及夹层厚度和聚合物树脂厚度时它们是可互换的。

[0022] 本文中使用的术语中间层、树脂夹层、相互作用树脂层和无纤维层均是可互换的,且均指聚合物树脂层。

[0023] 本文中使用的术语聚合物树脂是指聚合物体系(polymeric system)。

[0024] 术语“聚合物树脂”和“聚合物体系”在本申请中可互换使用，并且应理解为指代具有各种链长的树脂的混合物。因此术语聚合物包括下述实施方式——其中存在的树脂呈树脂混合物的形式，所述树脂混合物包含单体、二聚体、三聚体或链长大于 3 的树脂中的任何物质。所得的聚合物树脂在固化时形成交联的树脂基质。

[0025] 体电阻率是指半导体性材料的“容积”或“体积”电阻率的量度。可见，当提及“初始体电阻率”时，其涉及加入导电性粒子之前聚合物树脂的体电阻率。该值（单位为 Ohms-m）是给定材料的固有电阻率。Ohms-m (Ωm) 用于度量三维材料的导电性。物质的体电阻率 ρ 通常由下式定义：

[0026]
$$\rho = \frac{RA}{l}$$

[0027] 其中，

[0028] ρ 是静态电阻率（以欧姆·米为单位测量），

[0029] R 是材料的均匀样品的电阻（以欧姆为单位测量），

[0030] l 是样品长度（以米为单位测量），

[0031] A 是样品的截面面积（以平方米为单位测量）。

[0032] 在本发明中，体电阻率仅在 z- 向（穿过复合材料厚度）中测量。在所有情况中，其被称为“体积”电阻率，因为在计算中总是要考虑厚度。

[0033] 本发明的目的通过以下方法实现：将低体积分数的导电性粒子以这样的水平加入预浸料的夹层区域——在所述水平时，导电性粒子本身完全不足以为聚合物树脂（预浸料由所述聚合物树脂制备）赋予导电性。

[0034] 而且，已经发现，向复合材料中添加导电性粒子（例如碳粒子或银包覆的玻璃球）会降低体电阻率，并因此提供超出可能已合理预期的导电性水平。

[0035] 本发明的又一项益处是改进的预浸料导热性，这种改进的预浸料导热性导致较快的加热时间并使固化放热期间产生的热较好地耗散。仍然又一项益处是复合材料的电阻基本上不会随温度变化而改变。

[0036] 体电阻率的降低和导电性的改进导致改进的雷击性能。因此，考虑到所使用的低导电性粒子水平和夹层树脂本身通常显示的高电阻率，本发明实现的这种改进是令人惊奇的。

[0037] 应意识到，本文中使用的术语“电阻率 (resistivity)”和“电导率 (conductivity)”分别指电抵抗性 (electrical resistivity) 和电传导性 (electrical conductivity)。

[0038] 本文中使用的术语“粒子”是指不连续的三维形状添加物，其是独特的，作为独立单位处理的，并且可与其它独立添加物分离，但是这并不妨碍添加物彼此接触。该术语包含本申请中描述和定义的导电性粒子的形状和尺寸。

[0039] 本文中使用的术语“长宽比 (aspect ratio)”应理解为指代三维物体的最长尺寸与最短尺寸的比率。该术语可适用于本文中使用的具有任何形状和尺寸的添加物。当对于球状或基本球状的物体使用该术语时，相应的比率将是球状物体的最大截面直径与最小截面直径的比率。因此应理解，完美球体具有 1:1 的长宽比。本申请对导电性粒子所指出的长宽比是基于已涂覆了任何金属覆层之后的粒子尺寸。

[0040] 当提及导电性粒子的尺寸时,其是指粒子的最大截面直径。

[0041] 通过举例的方式,合适的导电性粒子可包括球体、微球体、树枝状体、珠子、粉末、任何其它合适的三维添加物或它们的任何组合。

[0042] 本发明中使用的导电性粒子可包括任何合适的导电性粒子。应理解,这包括任何能够降低体电阻率从而促进复合材料导电性的合适的导电性粒子。

[0043] 导电性粒子可选自金属包覆的导电性粒子、非金属导电性粒子或它们的组合。

[0044] 导电性粒子分散在聚合物树脂中。应理解,术语“分散”可包括下述情况——导电性粒子基本上遍布在聚合物树脂中,且在聚合物树脂的任何部分中均不存在比别处高很多的浓度。另外,如果仅在复合材料的局部区域中需要降低的体电阻率,则术语“分散”也包括导电性粒子存在于聚合物树脂的特定区域中的情况。

[0045] 金属包覆的导电性粒子可包含基本上被合适的金属所覆盖的芯粒子 (core particle)。

[0046] 芯粒子可以是任何合适的粒子。通过举例的方式,合适的粒子可包括由聚合物、橡胶、陶瓷、玻璃、矿物或耐火产品 (如粉煤灰) 形成的粒子。

[0047] 聚合物可以是任何合适的热塑性聚合物或热固性聚合物。术语“热塑性聚合物”和“热固性聚合物”如本文所表征般。

[0048] 由玻璃形成的芯粒子可以是用于制造实心或中空玻璃球体的任何类型的粒子。

[0049] 合适的含二氧化硅的玻璃粒子的例子包括钠玻璃、硼硅酸盐和石英。可选择地,玻璃可基本上不含二氧化硅。通过举例的方式,合适的不含二氧化硅的玻璃包括硫化物玻璃 (chalcogenide glasses)。

[0050] 芯粒子可以是多孔的或中空的,或者可以本身为芯-壳结构,例如芯-壳聚合物粒子。在进行金属包覆之前,可以首先用活化层、粘合促进层、底涂料层 (primer layer)、半导体性层或其它层来包覆芯粒子。

[0051] 芯粒子优选为由玻璃形成的中空粒子。在重量降低特别重要的用途中,使用由玻璃形成的中空芯粒子可能是有利的。

[0052] 可使用芯粒子混合物以得到例如较低密度或其它有用性质,例如,可将一定比例的金属包覆的中空玻璃粒子与一定比例的金属包覆的橡胶粒子共同使用,以得到具有较低比重的增韧层。

[0053] 通过举例的方式,适于包覆芯粒子的金属包括银、金、镍、铜、锡、铝、铂、钯和任何其它已知具有高导电性的金属。

[0054] 可使用多层金属覆层来包覆芯粒子,例如金包覆的铜或银包覆的铜。也可将金属同时沉积,由此产生混合金属覆层。

[0055] 金属包覆可使用任何已知用于包覆粒子的方法来进行。合适的包覆方法的例子包括化学汽相沉积、溅射、电镀或无电沉积。

[0056] 金属可以作为块状金属、多孔金属、柱状、微晶、纤丝状、树枝状或任何在金属包覆中已知的形式存在。金属覆层可以是光滑的,或者可包含表面不规则性如纤丝或隆起,以增加比表面积和改进界面结合。

[0057] 随后可使用本领域已知用于改进与聚合物树脂的界面结合的任何试剂来处理金属覆层,例如用硅烷、钛酸酯 (盐) 和锆酸酯 (盐)。

[0058] 金属覆层的电阻率应优选小于 $3 \times 10^{-5} \Omega \text{m}$, 更优选小于 $1 \times 10^{-7} \Omega \text{m}$, 最优选小于 $3 \times 10^{-8} \Omega \text{m}$ 。

[0059] 金属包覆的导电性粒子可具有任何合适的形状, 例如球状、椭球状、扁球状、盘状、树枝状、棒状、圆片状、针状、立方体状或多面体状。也可使用切碎或研磨的纤维, 例如金属包覆的研磨玻璃纤维。粒子可具有明确的几何形状, 或者可具有不规则形状。

[0060] 金属包覆的导电性粒子的长宽比应小于 100, 优选小于 10, 最优选小于 2。

[0061] 金属包覆的导电性粒子的尺寸分布可以是单分散或多分散的。优选地, 至少 90% 的金属包覆粒子的尺寸在 $0.3 \mu\text{m}$ 至 $100 \mu\text{m}$ 的范围内, 更优选 $1 \mu\text{m}$ 至 $50 \mu\text{m}$, 最优选在 $5 \mu\text{m}$ 和 $40 \mu\text{m}$ 之间。

[0062] 导电性粒子可以是非金属导电性粒子。应理解, 这包括任何不具有金属覆层且能够将体电阻率降低从而促进复合材料导电性的合适非金属粒子。

[0063] 通过举例的方式, 合适的非金属导电性粒子包括石墨片、石墨粉、石墨粒、石墨烯片材、富勒烯、碳黑、固有导电性聚合物 (ICP——包括聚吡咯、聚噻吩和聚苯胺)、电荷传递配合物或它们的任何组合。

[0064] 非金属导电性粒子的合适组合的例子包括 ICP 与碳黑和石墨粒的组合。

[0065] 非金属导电性粒子尺寸分布可以是单分散或多分散的。优选地, 至少 90% 的非金属导电性粒子的尺寸在 $0.3 \mu\text{m}$ 至 $100 \mu\text{m}$ 范围内, 更优选 $1 \mu\text{m}$ 至 $50 \mu\text{m}$, 最优选在 $5 \mu\text{m}$ 和 $40 \mu\text{m}$ 之间。

[0066] 导电性粒子具有下述尺寸——至少 50% 的存在于聚合物树脂中的粒子的尺寸与聚合物树脂层的厚度相差 $10 \mu\text{m}$ 以内。换句话说, 树脂层厚度与导电性粒子尺寸之间的差值小于 $10 \mu\text{m}$ 。优选地, 导电性粒子具有这样的尺寸——至少 50% 的存在于聚合物树脂中的粒子的尺寸与聚合物树脂层的厚度相差 $5 \mu\text{m}$ 以内。

[0067] 因此, 至少 50% 的导电性粒子的尺寸是这样的——即, 使得所述导电性粒子横穿夹层厚度 (聚合物树脂层) 搭桥, 且粒子与设置在聚合物树脂层周围的上纤维增强材料片层 (fibrous reinforcement ply) 和下纤维增强材料片层相接触。

[0068] 导电性粒子的存在范围可以为复合材料的 0.2 体积 % 至 20 体积 %。更优选地, 导电性粒子的存在范围可以为 0.4 体积 % 至 15 体积 %。最优选地, 导电性粒子的存在范围可以为 0.8 体积 % 至 10 体积 %。

[0069] 在可选实施方式中, 导电性粒子可以以少于聚合物树脂层的 10 体积 % 的量存在。

[0070] 可见, 导电性粒子的优选范围是用体积 % 表示的, 因为密度变化可以使粒子重量显示很大变化。

[0071] 导电性粒子可单独使用, 或者可以以任何合适的组合使用。

[0072] 不希望被理论所过分限制, 已发现本发明的益处可能是由于下述原因而导致的: 起电导作用的导电性粒子 (金属包覆的或非金属的) 横穿夹层厚度 (即, 横穿聚合物树脂层并在纤维增强材料层之间) 搭桥, 从而连接纤维增强材料片层并改进 z 向电导。

[0073] 还已经发现, 使用尺寸基本上与夹层厚度相等的导电性粒子有利地以相对低的填充水平来提供横穿复合材料 (在 z 平面中) 的电导。导电性粒子的这些低填充水平低于使聚合物树脂本身导电通常所需的水平。

[0074] 因此导电性粒子通过降低复合材料的体电阻率而促进了导电性。

[0075] 复合材料也可包含碳纳米材料。碳纳米材料可选自碳纳米管和碳纳米纤维。碳纳米材料可以是任何合适的碳纳米管和碳纳米纤维。

[0076] 碳纳米材料可具有 10–500nm 范围内的直径。优选的碳纳米材料可具有 100 至 150nm 范围内的直径。

[0077] 优选地,碳纳米材料可具有 1–10 μm 范围内的长度。

[0078] 通过横穿夹层地进一步搭桥,碳纳米材料可提供横穿复合材料(在 z 平面中)的导电通路。纤维增强材料设置为包含许多纤维束的层(layer)或片层(ply)的形式。复合材料包含至少两个纤维增强材料片层,所述纤维增强材料片层设置在聚合物树脂层的任一侧。除了在材料的 x 和 y 平面中提供导电性之外,所述片层用作材料结构的支撑层,并且基本含有所述聚合物树脂。

[0079] 预浸料的纤维增强材料可选自包含合成纤维或天然纤维或它们的组合的混杂纤维体系或混合纤维体系。纤维增强材料是导电性的,因此由导电性纤维形成。

[0080] 优选地,纤维增强材料可选自任何合适的材料,例如金属化玻璃、碳、石墨、金属化聚合物纤维(具有连续或不连续的金属层),所述金属化聚合物纤维的聚合物可以是在聚合物树脂中可溶或不可溶的。可选择这些纤维的任何组合。也可使用这些纤维与不导电性纤维(例如玻璃纤维)的混合物。

[0081] 最优选地,纤维增强材料基本上由碳纤维形成。

[0082] 纤维增强材料可包含断裂(即,拉断的)或选择性地不连续的纤维,或者可包含连续的纤维。应意识到,使用断裂或选择性地不连续的纤维可促进本发明的固化复合材料在完全固化之前的铺砌(lay-up),并且可改进其成形能力。

[0083] 纤维增强材料可以具有机织的、非卷曲的、非织造的、单向的或多轴向的纺织品带材或丝束的形式。

[0084] 机织形式优选选自平纹、缎纹或斜纹类型。非卷曲形式和多轴向形式可具有许多片层和纤维取向。

[0085] 这种类型和形式的纤维增强材料在复合材料增强领域是众所周知的,并且可从许多公司(包括法国维勒班市的 Hexcel Reinforcements 公司)商购得到。

[0086] 预浸料的聚合物树脂优选地包含至少一种热固性或热塑性树脂。

[0087] 术语“热固性树脂”包括任何在固化前是塑性的且通常为液体、粉末或可延展物并且设计为经模制形成最终形式的任何合适的物质。所述热固性树脂可以是任何合适的热固性树脂。一旦固化,热固性树脂不适于熔化和再模制。可用于本发明的合适的热固性树脂材料包括但不限于苯酚-甲醛树脂、脲醛树脂、1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺(蜜胺)树脂、双马来酰亚胺树脂、环氧树脂、乙烯酯树脂、苯并噁嗪树脂、酚醛树脂、聚酯树脂、不饱和聚酯树脂、氰酸酯树脂或它们的任何组合。热固性树脂优选选自环氧树脂、氰酸酯树脂、双马来酰亚胺树脂、乙烯酯树脂、苯并噁嗪树脂和酚醛树脂。

[0088] 术语“热塑性树脂”包括具有下述性质的任何合适材料:该材料是塑性或可变形的,在加热时熔化成液体并在冻结后成为脆性物质,而且在充分冷却时形成玻璃态。一旦形成并固化,热塑性树脂适于熔化和再模制。可用于本发明的合适的热塑性聚合物包括单独或组合的下述聚合物中的任何物质:聚醚砜(PES)、聚醚醚砜(PEES)、聚苯砜、聚砜、聚酯、可聚合大环(例如,环状的对苯二甲酸丁二醇酯)、液晶聚合物、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、芳

族聚酰胺、聚酰胺、聚酯、聚酮、聚醚醚酮 (PEEK)、聚氨酯、聚脲、聚芳醚、聚芳基硫醚、聚碳酸酯、聚苯醚 (PPO) 和改性 PPO、或者它们的任何组合。

[0089] 聚合物环氧树脂优选地包含下述物质中的至少一种：双酚-A (BPA) 二缩水甘油醚和双酚-F (BPF) 二缩水甘油醚及它们的衍生物；4,4'-二氨基二苯基甲烷的四缩水甘油基衍生物 (TGDDM)；氨基酚的三缩水甘油醚衍生物；以及本领域公知的其它缩水甘油醚和缩水甘油胺。

[0090] 将所述聚合物树脂施用至纤维增强材料。纤维增强材料可用聚合物树脂来完全或部分浸渍。在另一种可选实施方式中，聚合物树脂可以是独立的层，该层邻近纤维增强材料并与其相接触，但基本上不浸渍所述纤维增强材料。

[0091] 复合材料可包含至少一种固化剂。固化剂可以大量地存在于聚合物树脂中。应理解，术语“大量地存在”表示至少 90 重量 % 的固化剂，优选为 95 重量 % 的固化剂。

[0092] 对于环氧树脂，本发明的固化剂是促进本发明的环氧官能性化合物的固化、具体来说促进这种环氧化合物的开环聚合的那些固化剂。在特别优选的实施方式中，这种固化剂包括在一种或多种环氧官能性化合物的开环聚合中与所述一种或多种环氧官能性化合物进行聚合的那些化合物。

[0093] 两种或多种这样的固化剂可组合使用。

[0094] 合适的固化剂包括酸酐，特别是多羧酸酐，例如纳迪克酸酐 (nadic anhydride) (NA)、甲基降冰片烯二酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐或偏苯三酸酐。

[0095] 其它合适的固化剂是胺，包括芳香胺，例如 1,3-二氨基苯、1,4-二氨基苯和 4,4'-二氨基二苯基甲烷；以及多氨基砜，例如 4,4'-二氨基二苯砜 (4,4'-DDS) 和 3,3'-二氨基二苯砜 (3,3'-DDS)。

[0096] 此外，合适的固化剂可包括苯酚-甲醛树脂，例如平均分子量为约 550-650 的苯酚-甲醛树脂、平均分子量为约 600-700 的对叔丁基苯酚-甲醛树脂和平均分子量为约 1200-1400 的对正辛基苯酚-甲醛树脂。

[0097] 也可使用其它合适的含有酚基团的树脂，例如基于间苯二酚的树脂；以及通过阳离子聚合形成的树脂，例如，双环戊二烯-苯酚共聚物。其它合适的树脂是蜜胺-甲醛树脂和脲-甲醛树脂。

[0098] 在本发明中可使用不同的市售组合物作为固化剂。一种这样的组合物是 AH-154，一种双氰胺型制剂，可得自 Ajinomoto USA Inc. 其它合适的组合物包括 Ancamide1284，其是 4,4'-二氨基二苯基甲烷 (4,4'-methylenedianiline) 和 1,3-苯二胺的混合物；这些制剂可得自 Pacific Anchor Chemical, Performance Chemical Division, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, USA。

[0099] 一种或多种固化剂这样选择：当所述固化剂在合适温度与复合材料的树脂组分混和时，其为所述复合材料的树脂组分提供固化。为树脂组分提供充分固化所需的固化剂的量将根据若干因素而改变，这些因素包括要被固化的树脂类型、预期固化温度、以及固化时间。固化剂通常包括氰基胍、芳香胺和脂肪胺、酸酐、路易斯酸、经取代的脲、咪唑和胍。每种具体情况所需的固化剂的具体量可通过已确立的例行实验来测定。

[0100] 示例性的优选固化剂包括 4,4'-二氨基二苯砜 (4,4'-DDS) 和 3,3'-二氨基二苯

砒 (3, 3'-DDS)。

[0101] 如果存在, 固化剂的存在范围可以为复合材料的 45 重量 % 至 2 重量 %。更优选地, 固化剂的存在范围可以为 30 重量 % 至 5 重量 %。最优选地, 固化剂的存在范围可以为 25 重量 % 至 5 重量 %。

[0102] 如果存在, 促进剂通常为尤戎 (uron)。合适的促进剂包括 N,N-二甲基-N'-3, 4-二氯苯基脲 (Diuron)、N,N-二甲基-N'-3-氯苯基脲 (Monuron) 和优选的 N,N-(4-甲基-间-亚苯基) 双[N', N'-二甲基脲] (TDI urone), 所述促进剂可单独使用或组合使用。

[0103] 复合材料还可包含其它成分, 例如性能增强剂或改性剂。通过举例的方式, 性能增强剂或改性剂可选自: 软化剂、增韧剂 / 增韧粒子、助促进剂、芯壳橡胶、阻燃剂、湿润剂、颜料 / 染料、阻燃剂、增塑剂、紫外线吸收剂、抗真菌化合物、填料、粘度改进剂 / 流动控制剂、增粘剂、稳定剂和抑制剂。

[0104] 通过举例的方式, 增韧剂 / 增韧粒子可包括单独或组合形式的任何下述物质: 聚酰胺、共聚酰胺、聚酰亚胺、芳族聚酰胺、聚酮、聚醚醚酮、聚亚芳基醚、聚酯、聚氨酯、聚砒、高性能碳氢聚合物、液晶聚合物、PTFE、弹性体 (elastomer) 和链段弹性体 (segmented elastomer)。

[0105] 如果存在, 增韧剂 / 增韧粒子的存在范围可以为复合材料的 45 重量 % 至 0 重量 %。更优选地, 它们的存在范围可以为 25 重量 % 至 5 重量 %。最优选地, 它们的存在范围可以为 15 重量 % 至 10 重量 %。

[0106] 通过举例的方式, 合适的增韧剂 / 增韧粒子是 Sumikaexcel5003P, 其可以从日本东京的 Sumitomo Chemicals 公司商购得到。可用于替换 5003P 的是 Solvay 聚砒 105P 和 Solvay104P, 它们可以从比利时布鲁塞尔的 Solvay 公司商购得到。

[0107] 通过举例的方式, 合适的填料可包括单独或组合形式的任何下述物质: 二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、玻璃、碳酸钙和氧化钙。

[0108] 复合材料可包含另外的聚合物树脂, 所述另外的聚合物树脂是如前所定义的至少一种热固性或热塑性树脂。

[0109] 尽管理想的是多数导电性粒子位于复合材料的聚合物树脂中, 但如果少数这种粒子分布在纤维增强材料中通常也是无害的。导电性粒子可通过常规的混合或掺合操作而合适地分散在预浸料的聚合物树脂中。

[0110] 含有所有必需添加物及导电性粒子的混合树脂可通过任何已知方法而加入预浸料中, 例如通过所谓的上漆法 (lacquer process)、树脂薄膜法、挤出法、喷涂法、印刷法或其它已知方法。

[0111] 在上漆法中, 将所有树脂组分溶解或分散在溶剂中, 并将纤维增强材料浸泡在溶剂中, 然后通过加热除去溶剂。在树脂薄膜法中, 将聚合物树脂由漆 (lacquer) 或热熔树脂浇铸到已用脱模剂处理过的基底上形成连续的薄膜, 然后使所涂覆的薄膜与纤维增强材料相接触, 并且在热和压力的帮助下使树脂薄膜熔化并流入纤维中。可使用多重膜, 并且可用这种方法来对纤维层的一侧或两侧进行浸渍。

[0112] 如果用树脂薄膜法或上漆法制备预浸料, 因为粒子尺寸大于增强纤维之间的距离, 多数导电性粒子将被增强纤维“过滤”并因此基本上被阻止进入纤维增强材料。其它方法如喷涂或印刷将能够在非常少的所述导电性粒子渗入到纤维之间的情况下将导电性粒

子直接置于纤维增强材料上。当使用金属包覆的中空粒子时,可能必须使用较低剪切的混合设备,以降低混合可能会对导电性粒子产生的变形作用。

[0113] 预浸料可具有连续的带材、丝束浸料 (towpreg)、织物、网的形式,或者具有在长度上进行了切割的带材、丝束浸料、织物或网的形式。预浸料可以是粘性膜或贴面膜,并且还可具有各种形式(机织、针织和非织造的)的嵌入载体。

[0114] 根据本发明配制的预浸料可使用任何已知方法来制成最终组件,例如通过手工铺砌、自动带材铺砌(ATL)、自动纤维设置、真空打包(vacuum bagging)、高压釜固化、高压釜外固化、流体辅助加工、压力辅助法、对模法、简单加压固化、压力釜固化或连续带式加压(continuous band pressing)。

[0115] 在一种实施方式中,复合材料可包含单个导电性纤维增强材料片层,所述单个导电性纤维增强材料片层被施加在包含导电性粒子的聚合物树脂层的一侧上。复合材料可通过单片层实施方式来制造,并随后通过铺砌来形成多层以提供夹层结构。因此夹层结构在产生纤维-树脂-纤维构型的铺砌过程中形成。

[0116] 因此复合材料可包含单一预浸料。可选择地,复合材料可包含多种预浸料。

[0117] 预浸料的聚合物树脂层的厚度优选为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $100\text{ }\mu\text{m}$,更优选 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $50\text{ }\mu\text{m}$,最优选 $5\text{ }\mu\text{m}$ 至 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0118] 可使用多个导电性复合材料层。因此,通过举例的方式,可使用 12 个标准复合材料片层和 4 个含本发明的导电性粒子的复合材料片层来制造组件,从而增强最终组件的导电性。作为另外的例子,可使用 12 个标准复合材料片层和含导电性粒子且不含碳纤维增强材料的复合材料来制造层压组件。任选地,当使用本发明的复合材料时,电绝缘层可位于碳纤维片层和树脂表面之间。例如,玻璃增强纤维层可用作绝缘层。当然,有许多能够使用的可能的组件,本申请所述的这些仅是通过举例的方式。

[0119] 又一益处是本发明的复合材料在完全固化之前是完全柔性的,并且适用于自动带材铺砌法,这种方法在航空航天工业中越来越多地用于大型复合材料结构的制备中。

[0120] 可使用本领域已知的任何合适的温度、压力和时间条件来完全或部分地固化本发明的复合材料。

[0121] 可使用选自紫外-可见光辐射、微波辐射、电子束、 γ 辐射或其它合适的热辐射或非热辐射的方法来固化复合材料。

[0122] 因此,根据本发明的第四方面,提供了一种制备固化复合材料的方法,所述方法包括第二方面所述的步骤,并随后将所述复合材料固化。

[0123] 第四方面的固化步骤可使用任何已知方法来进行。特别优选的是如本文所述的固化方法。

[0124] 因此,根据本发明第五方面,提供了一种固化复合材料(cured composite material),所述固化复合材料包含如本发明第一方面所述的复合材料,其中所述复合材料被固化。

[0125] 尽管以下讨论主要集中于雷击保护,但可容易地看出,对于显示降低的体电阻率和高导电性的复合材料来说,存在潜在的用途。因此,本发明所实现的导电性水平将使所得的复合材料适用于电磁屏蔽、静电保护、电流回路(current return)和其它用途,在这些用途中增强的导电性是必需的。

[0126] 而且, 尽管很多讨论集中于航空航天组件 (aerospace component), 但也可将本发明应用于风轮机、建筑物、海船 (marine craft)、火车、汽车和其它相关领域中的雷击和其它电控制问题。

[0127] 应理解, 当本发明应用于航空航天组件时, 其可用于主结构用途 (即, 对于维持飞行器的整体性来说非常重要的那些结构部分) 及次要结构用途。

[0128] 因此, 根据本发明的第六方面, 提供了一种制造由固化复合材料形成的航空航天制品的方法, 所述方法包括以下步骤:

[0129] - 根据第四方面所述的方法来制备固化复合材料;

[0130] - 使用所述固化复合材料通过已知方法制造航空航天制品。

[0131] 因此, 根据本发明第七方面, 提供了一种包含第五方面所述的固化复合材料的航空航天制品。

[0132] 本文所述的所有特征可与以任何方式组合的任何以上方面相结合。

[0133] 本发明包括:

[0134] 项 1. 一种具有夹层结构的复合材料, 所述复合材料包含:

[0135] i) 至少两个导电性纤维增强材料片层;

[0136] ii) 至少一种聚合物树脂的层, 所述至少一种聚合物树脂的层位于所述两个片层之间; 和

[0137] iii) 导电性粒子, 所述导电性粒子分散在所述聚合物树脂中, 且其存在范围为所述复合材料的 0.2 体积% 至 20 体积%;

[0138] 其中所述聚合物树脂层具有预定厚度, 且至少 50% 的所述导电性粒子的尺寸与所述厚度相差 10 μm 以内。

[0139] 项 2. 如项 1 所述的复合材料, 其中所述导电性粒子包括金属包覆的导电性粒子或非金属导电性粒子。

[0140] 项 3. 如项 2 所述的复合材料, 其中所述金属包覆的导电性粒子包含芯粒子, 所述芯粒子基本上被合适的金属所覆盖。

[0141] 项 4. 如项 2 或 3 中任一项所述的复合材料, 其中所述金属包覆的导电性粒子的长宽比小于 100。

[0142] 项 5. 如项 2 至 4 中任一项所述的复合材料, 其中至少 90% 的所述金属包覆的导电性粒子的尺寸在 0.3 μm 至 100 μm 的范围内。

[0143] 项 6. 如项 3 至 5 中任一项所述的复合材料, 其中所述芯粒子选自聚合物、橡胶、陶瓷、玻璃、矿物或耐火产品。

[0144] 项 7. 如项 3 至 6 所述的复合材料, 其中所述芯粒子是多孔的、中空的、或者具有芯-壳结构。

[0145] 项 8. 如项 3 至 7 中任一项所述的复合材料, 其中适用于包覆所述芯粒子的金属包括银、金、镍、铜、锡、铝、铂或钯。

[0146] 项 9. 如项 2 至 8 中任一项所述的复合材料, 其中使用多层金属覆层来包覆所述芯粒子。

[0147] 项 10. 如项 2 至 9 中任一项所述的复合材料, 其中所述金属覆层的电阻率小于 $3 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 。

[0148] 项 11. 如项 2 所述的复合材料,其中所述非金属导电性粒子选自石墨片、石墨粉、石墨粒、石墨烯片材、富勒烯、碳黑、固有导电性聚合物(ICP-包括聚吡咯、聚噻吩和聚苯胺)、电荷传递配合物或它们的任何组合。

[0149] 项 12. 如项 11 所述的复合材料,其中至少 90% 的所述非金属导电性粒子的尺寸在 $0.3\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 的范围内。

[0150] 项 13. 如前述项中任一项所述的复合材料,其中所述复合材料包含碳纳米材料。

[0151] 项 14. 如项 13 所述的复合材料,其中所述碳纳米材料选自碳纳米纤维、碳纳米管或它们的组合。

[0152] 项 15. 如前述项中任一项所述的复合材料,其中所述导电性粒子的存在范围为所述复合材料的 0.4 体积%至 15 体积%。

[0153] 项 16. 如前述项中任一项所述的复合材料,其中所述导电性纤维增强材料选自包含合成纤维或天然纤维或它们的组合的混杂纤维体系或混合纤维体系。

[0154] 项 17. 如项 16 所述的复合材料,其中所述导电性纤维增强材料选自金属化玻璃、碳、石墨或金属化聚合物纤维。

[0155] 项 18. 如前述项中任一项所述的复合材料,其中所述聚合物树脂包含热固性树脂或热塑性树脂中的至少一种。

[0156] 项 19. 如前述项中任一项所述的复合材料,其中所述复合材料包含至少一种固化剂。

[0157] 项 20. 如项 19 所述的复合材料,其中所述固化剂是 4,4'-二氨基二苯砜(4,4'-DDS)或 3,3'-二氨基二苯砜(3,3'-DDS)。

[0158] 项 21. 如项 19 或项 20 所述的复合材料,其中所述固化剂的存在范围为所述复合材料的 45 重量%至 2 重量%。

[0159] 项 22. 如前述项中任一项所述的复合材料,其中所述复合材料包含选自下组的附加成分:软化剂、增韧剂/增韧粒子、助促进剂、芯壳橡胶、阻燃剂、湿润剂、颜料/染料、阻燃剂、增塑剂、紫外线吸收剂、抗真菌化合物、填料、粘度改进剂/流动控制剂、增粘剂、稳定剂和抑制剂。

[0160] 项 23. 如项 22 所述的复合材料,其中所述增韧剂/增韧粒子包括单独或组合形式的任何下述物质:聚酰胺、共聚酰胺、聚酰亚胺、芳族聚酰胺、聚酮、聚醚醚酮、聚亚芳基醚、聚酯、聚氨酯、聚砜、高性能碳氢聚合物、液晶聚合物、PTFE、弹性体和链段弹性体。

[0161] 项 24. 导电性粒子用于降低复合材料的聚合物树脂组分的初始体电阻率的用途,所述复合材料包含:

[0162] 至少两个导电性纤维增强材料片层;

[0163] 至少一种聚合物树脂的层,所述至少一种聚合物树脂的层位于所述两个片层之间;和

[0164] 导电性粒子,所述导电性粒子分散在所述聚合物树脂中,且其存在范围为所述复合材料的 0.2 体积%至 20 体积%;

[0165] 其中所述聚合物树脂层具有预定厚度,且至少 50% 的所述导电性粒子的尺寸与所述厚度相差 $10\ \mu\text{m}$ 以内。

[0166] 项 25. 一种制备复合材料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0167] i) 提供至少两个导电性纤维增强材料片层和位于所述两个片层之间的至少一种聚合物树脂的层 ;和

[0168] ii) 将导电性粒子以所述复合材料的 0.2 体积 % 至 20 体积 % 的范围分散在所述聚合物树脂中 ;

[0169] 其中所述聚合物树脂层具有预定厚度,且至少 50% 的所述导电性粒子的尺寸与所述厚度相差 10 μm 以内。

[0170] 项 26. 一种制备固化复合材料的方法,所述方法包括项 25 所述的步骤并随后将所述复合材料固化。

[0171] 项 27. 一种固化复合材料,其包含如项 1 所述的复合材料,其中所述复合材料是固化的。

[0172] 项 28. 一种航空航天制品,其包含如项 27 所述的固化复合材料。

[0173] 项 29. 一种制造由固化复合材料形成的航空航天制品的方法,所述方法包括以下步骤 :

[0174] - 根据如项 26 所述的方法制备固化复合材料 ;和

[0175] - 使用所述固化复合材料通过任何已知方法制造航空航天制品。

[0176] 项 30. 一种复合材料,其包含 :

[0177] i) 至少一种聚合物树脂的层和至少一种导电性纤维增强材料 ;以及

[0178] ii) 导电性粒子,所述导电性粒子分散在所述聚合物树脂中,且其存在范围为所述复合材料的 0.2 体积 % 至 20 体积 %。

附图说明

[0179] 为能够更容易地理解本发明,现以举例的方式参考以下说明和附图,其中 :

[0180] 图 1 是在模拟雷击之后受损面板 (damaged panel) 的上表面的照片 ;

[0181] 图 2 是在模拟雷击之后图 1 的受损面板的下表面的照片 ;

[0182] 图 3 是图 1 和 2 的受损面板的超声 C- 扫描 ;

[0183] 图 4 是在模拟雷击之后本发明的受损面板的上表面的照片 ;

[0184] 图 5 是在模拟雷击之后本发明的图 4 的受损面板的下表面的照片 ;

[0185] 图 6 是图 4 和 5 的受损面板的超声 C- 扫描 ;

[0186] 图 7 是图 4 和 5 的面板的抛光截面的显微照片 ;

[0187] 图 8 是在模拟雷击之后本发明的受损面板的上表面的照片 ;

[0188] 图 9 是在模拟雷击之后本发明的图 8 的受损面板的下表面的照片 ;且

[0189] 图 10 是图 8 和 9 的受损面板的超声 C- 扫描。

具体实施方式

[0190] 在以下实施例中,“净树脂”是指用于制备预浸料的基础聚合物基质树脂 (不含增强纤维)。

[0191] HexPly[®] M21 是一种带夹层的环氧树脂预浸料材料,其可得自 Hexcel Composites, Duxford, Cambridge, United Kingdom。

[0192] LY1556 是一种环氧树脂,其可得自 Hunstman Advanced Materials, Duxford,

Cambridge, United Kingdom.

[0193] 应理解,除非在本文中另有说明,或者除非在所引用的测试方法和程序中另有说明,所列举的所有测试和物理性质均在大气压和室温(即,20℃)测定。

[0194] 对比例 1(净树脂)

[0195] M21 的净环氧树脂样品如下制备:将所有组分均匀掺合,并在恒温控制的烘箱中在 180℃固化 2 小时。因为实施例 1 的样品不包含任何导电性粒子,所以不属于本发明范围,其列出的目的是为了对比。然后,使用来自 Monroe Electronics 的 272 型电阻率计如下测量固化树脂基板的表面电阻率:将盘状电极置于净树脂样品表面上,并且读取经测量和显示在仪表盘上的值。重要的是在样品和探针之间接触良好,因此净树脂样品应平坦、光滑和均匀。结果如表 1 所示。

[0196] 实施例 2

[0197] 制备包含银包覆的实心玻璃球(尺寸 20 μm)的树脂(M21)样品,并将其在烘箱中在 180℃固化 2 小时,所述用银包覆的实心玻璃球的存在水平如下:

[0198] 2-1 1.0 体积%(等于 2.5 重量%)

[0199] 2-2 2.0 体积%(等于 5.0 重量%)

[0200] 2-3 3.0 体积%(等于 7.5 重量%)

[0201] 2-4 4.0 体积%(等于 10.0 重量%)。

[0202] 然后,使用如实施例 1 中所详述的相同电阻率计和程序来测量表面电阻率。结果如表 1 所示。

[0203] 实施例 3

[0204] 制备包含银包覆的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)粒子(尺寸 20 μm)的树脂(M21)样品,并将其在烘箱中在 180℃固化 2 小时,所述用银包覆的聚甲基丙烯酸甲酯粒子的存在水平如下:

[0205] 3-1 2.5 体积%(等于 2.5 重量%)

[0206] 3-2 5.0 体积%(等于 5.0 重量%)

[0207] 3-3 7.5 体积%(等于 7.5 重量%)

[0208] 3-4 10.0 体积%(等于 10.0 重量%)。

[0209] 然后,使用如实施例 1 中所详述的电阻率计和程序来测量表面电阻率。结果如表 1 所示。

[0210] 实施例 4

[0211] 制备包含银包覆的中空玻璃球(尺寸 20 μm)的树脂(M21)样品,并将其在烘箱中在 180℃固化 2 小时,所述用银包覆的中空玻璃球的存在水平如下:

[0212] 4-1 2.5 体积%(等于 2.5 重量%)

[0213] 4-2 5.0 体积%(等于 5.0 重量%)

[0214] 4-3 7.5 体积%(等于 7.5 重量%)

[0215] 4-4 10.0 体积%(等于 10.0 重量%)。

[0216] 然后,使用如实施例 1 中所详述的电阻率计和程序来测量表面电阻率。结果如表 1 所示。

[0217] 表面电阻率是具有均匀厚度的薄膜的电阻率的量度。表面电阻率以单位欧姆每方

($\Omega/\text{sq.}$) 来测量,对于二维体系而言,表面电阻率等于电阻率。因此该术语是对沿表面经过(而不是穿过材料)的电流的电阻率的量度(穿过材料的电流的电阻率表示为体电阻率)。表面电阻率也称为薄层电阻率。

[0218] 表 1:用导电性粒子改性的 M21 树脂的表面电阻率

[0219]

实施 例	导电性添加物	填充量 (体积%)	填充量 (重量%)	表面电阻率 ($\Omega/\text{sq.}$)
1	无添加物	0	0	2.0×10^{12}

[0220]

2-1	银包覆的实心玻璃球	1.0	2.5	3.4×10^{12}
2-2	银包覆的实心玻璃球	2.0	5.0	3.0×10^{12}
2-3	银包覆的实心玻璃球	3.0	7.5	2.5×10^{12}
2-4	银包覆的实心玻璃球	4.0	10.0	2.6×10^{12}
3-1	银包覆的 PMMA 粒子	2.5	2.5	2.4×10^{12}
3-2	银包覆的 PMMA 粒子	5.0	5.0	3.0×10^{12}
3-3	银包覆的 PMMA 粒子	7.5	7.5	1.8×10^{12}
3-4	银包覆的 PMMA 粒子	10.0	10.0	1.7×10^{12}
4-1	银包覆的中空玻璃球	2.5	2.5	2.7×10^{12}
4-2	银包覆的中空玻璃球	5.0	5.0	2.8×10^{12}
4-3	银包覆的中空玻璃球	7.5	7.5	1.8×10^{12}
4-4	银包覆的中空玻璃球	10.0	10.0	1.9×10^{12}

[0221] 这些结果说明,添加 10 体积%或较少的导电性银粒子对固化的净环氧树脂的表面电阻率有影响,并且通常改进复合材料的导电性。

[0222] 实施例 5(净树脂)

[0223] 制备净环氧树脂样品,向其中加入奥地利的 Electrovac 公司制备的碳纳米纤维(直径为 150nm),LY1556(50.0g)。使用 Flaktec 快速混合器以 2500rpm 将纤维在树脂中分散 15 分钟。将 2.0 体积%的银包覆的珠子(20 μm)、2.0 重量%的碳纳米纤维(110nm)和 4,4'-二氨基二苯砜添加至混合物,并通过搅拌掺合。将制剂在恒温控制的烘箱中在 180 $^{\circ}\text{C}$ 固化 2 小时。然后使用 Monroe Electronics 的 272 型电阻率计对固化基板的表面电阻率进行测量。结果总结在表 2 中。

[0224] 表 2:包含银包覆的玻璃球和碳纳米纤维(CNF)的复合材料的表面电阻率。

[0225]

实施例	110 nm CNF (重量%)	银实心玻璃 球(体积%)	银包覆的玻璃 球 (重量%)	表面电阻率 ($\Omega/\text{sq.}$)
1	-	-	-	2×10^{12}
2-2	-	2.0	5.0	3.0×10^{12}

[0226]

5	2	2.0	5.0	4.7×10^2
---	---	-----	-----	-------------------

[0227] 这些结果显示,当与仅包含银包覆的实心玻璃球的环氧树脂相比时,碳纳米纤维与银包覆的玻璃球的组合进一步降低环氧树脂的表面电阻率。

[0228] 在以下实施例中,“碳复合材料”是指用于制备预浸料的含增强碳纤维的基础基质树脂。

[0229] 实施例 6 (碳复合材料)

[0230] 通过将所述组分在曲拐式搅拌机 (Winkworth Machinery Ltd, Reading, England) 中掺合来制备 M21 树脂。将树脂作为薄膜涂覆在有机硅剥离纸上,然后使用热压机将其浸在中等模量的 IM7 碳纤维 (可得自 Hexcel Composites, Duxford, UK) 上以制备树脂重量为 35% 的单向预浸料。单向地铺砌五片层预浸料 (其约为 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$),并在 7bar 的压力和 177°C 的条件下在真空台上固化 2 小时。复合材料的 z- 向电阻值如下测定:首先在矩形样品的任一侧上用金溅射出正方形以确保低接触电阻,然后通过将探针施加至样品的金溅射区域并使用能够改变电压或电流的电源 (TTi EL302P 可编程 30V/2A 电源单元, Thurlby Thandar Instruments, Cambridge, UK) 来测量电阻率。

[0231] 实施例 7 (碳复合材料)

[0232] 用占树脂 0.8-2.4 体积 % 的银包覆的玻璃球 ($20\ \mu\text{m}$) 来对 M21 树脂进行改性,并将所述组分在 Winkworth 混合器中掺合。将树脂作为薄膜涂覆在有机硅剥离纸上,然后使用热压机将其浸在中等模量的 IM7 碳纤维上以制备树脂重量为 35% 的单向预浸料。单向地铺砌五片层预浸料 (约 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$),并在 7bar 的压力和 177°C 的条件下在真空台上固化 2 小时。根据实施例 5 的方法测定 z- 向电阻值。结果总结在表 3 中。

[0233] 表 3:用银包覆的玻璃球改性的碳复合材料的体积电阻率

[0234]	实施例	银包覆的玻璃球 (体积%)	银包覆的玻璃球 (重量%)	Z-向体积电阻率 (Ωm)
	6	-	-	3.66
[0235]	7-1	0.8	2	2.13
	7-2	1.6	4	1.89
	7-3	2.4	6	1.75

[0236] 当与实施例 6 的净树脂材料相比时,表 3 中的结果清楚地显示了 z- 向体积电阻率

的降低,并且还显示当材料中银包覆的玻璃球的量提高时,电阻率降低。

[0237] 实施例 8(碳复合材料)

[0238] 用占树脂 2.5-10.0 体积 % 的银包覆的中空玻璃球 (20 μm) 来对 M21 树脂进行改性,并将所述组分在 Winkworth 混合器中掺合。将树脂作为薄膜涂覆在有机硅剥离纸上,然后使用热压机将其浸在中等模量的 IM7 碳纤维上以制备树脂重量为 35% 的单向预浸料。单向地铺砌五片层预浸料 (约 10cm $\times$ 10cm),并在 7bar 的压力和 177 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下在真空台上固化 2 小时。根据实施例 6 的方法测定 z- 向电阻值。结果总结在表 4 中。

[0239] 表 4:实施例 8 的用银包覆的中空玻璃球改性的碳复合材料的体电阻率

[0240]

实施例	银包覆的中空玻璃球 (体积%)	银包覆的中空玻璃球 (重量%)	Z-向体积电阻率 (Ωm)
8-1	2.5	2.5	0.116
8-2	5.0	5.0	0.064
8-3	7.5	7.5	0.032
8-4	10.0	10.0	0.019

[0241] 表 4 中的结果清楚地显示,z- 向体积电阻率随材料中银包覆的玻璃球的量的提高而降低。

[0242] 实施例 9(碳复合材料)

[0243] 用占树脂 2.5-10.0 体积 % 的银包覆的聚甲基丙烯酸甲酯粒子 (20 μm) 对 M21 树脂进行改性。通过将所述组分在 Winkworth 混合器中掺合来制备树脂。将树脂作为薄膜涂覆在有机硅剥离纸上,然后使用热压机将其浸在中等模量的 IM7 碳纤维上以制备树脂重量为 35% 的单向预浸料。单向地铺砌五片层预浸料 (约 10cm $\times$ 10cm),并在 7bar 的压力和 177 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下在真空台上固化 2 小时。根据实施例 6 的方法测定 z- 向电阻值。结果总结在表 5 中。

[0244] 表 5:用银包覆的 PMMA 球改性的碳复合材料的体积电阻率

[0245]

实施例	银包覆的 PMMA 粒子 (体积%)	银包覆的 PMMA 粒子 (重量%)	Z-向体积电阻 率(Ωm)
9-1	2.5	2.5	0.567
9-2	5.0	5.0	0.103
9-3	7.5	7.5	0.110
9-4	10.0	10.0	0.052

[0246] 表 5 中的结果清楚地显示,z- 向体积电阻率随材料中银包覆的玻璃球的量的提高而降低。

[0247] 实施例 10(碳复合材料)

[0248] 用树枝状的银 / 铜 (40 μm) 以占树脂 0.30 体积 % 的填充量来对 M21 树脂进行改

性。通过将所述组分在 Winkworth 混合器中掺合来制备树脂。将树脂作为薄膜涂覆在有机硅剥离纸上,然后使用热压机将其浸在中等模量的 IM7 碳纤维上以制备树脂重量为 35% 的单向预浸料。单向地铺砌五片层预浸料(约 10cm×10cm),并在 7bar 的压力和 177℃ 的条件下在真空台上固化 2 小时。根据实施例 6 的方法测定 z- 向电阻值。结果总结在表 6 中。

[0249] 实施例 11(碳复合材料)

[0250] 用银包覆的玻璃珠子(100 μm)以占树脂 1.0 体积%的填充量对 M21 树脂进行改性。预浸料和复合材料根据实施例 9 来制备。按实施例 6 所述来测定 Z- 向电阻值。结果总结在表 6 中。

[0251] 实施例 12(碳复合材料)

[0252] 用银包覆的玻璃纤维(190 μm)以占树脂 1.25 重量%的填充量对 M21 树脂进行改性。预浸料和复合材料根据实施例 9 来制备。按实施例 6 所述来测定 Z- 向电阻值。结果总结在表 6 中。

[0253] 表 6 :用不同导电性粒子改性的碳复合材料的体积电阻率

[0254]

实施例	导电性粒子	粒子 (体积%)	粒子 (重量%)	Z-向体积电阻率 (Ωm)
10	树枝状的银/铜 (40μm)	0.30	2.5	12.26
11	银包覆的玻璃珠子 (100 μm)	1.0	2.5	1.10
12	银包覆的玻璃纤维 (190 μm)	1.25	2.5	2.89

[0255] 表 6 中的结果显示, z- 向体积电阻率通常随导电性粒子量的提高而降低。另外,结果显示,使用银包覆的玻璃球的实施例 11 中具有特别好的降低,其中所述银包覆的玻璃球的尺寸基本上等于聚合物树脂层的厚度。

[0256] 实施例 13(碳复合材料)

[0257] 根据实施例 12 来制备 M21 预浸料。制备 6 片层的准各向同性(QI)层压体(尺寸约为 10cm×10cm),并将其在 7bar 的压力和 177℃ 的条件下在真空台上固化 2 小时。通过动态热分析从储能模量曲线(storage modulus trace)E'测定复合材料的玻璃化转变温度 T_g 为 194.5° C。从固化面板切割正方形样品,并如下测量 z- 向电阻率。为确保良好的电接触,将复合材料的适当部分在与电源的接触处附近用金进行真空涂覆。然后,通过由电源施加 1 安培电流并测量所得电压来测量电阻率。

[0258] 表 7 :实施例 13 的复合材料的体电阻率

[0259]	方向	铺砌和尺寸	Z-向体积电阻率(Ωm)
	z	QI (3.9 cm×3.9 cm×0.16 cm)	19.70

[0260] 实施例 14(碳复合材料)

[0261] 用(2 体积%,5 重量%)的 20 μm 银包覆的玻璃珠子来对 M21 树脂进行改性,并根据实施例 13 所述的方法制备预浸料。制备 6 片层的准各向同性层压体(尺寸约为 10cm×10cm),并将其在 7bar 的压力和 177℃的条件下在真空台上固化 2 小时。如对比例 13 所述般,测得复合材料的玻璃化转变温度(T_g)为 196.0° C。因此银包覆的珠子的添加对 T_g 没有有害作用。从固化面板切割正方形样品,并如同实施例 13 所述般测量 z- 向电阻率。电阻率得到显著改进。

[0262] 表 8:实施例 14 的复合材料的体积电阻率

[0263]	方向	铺砌和尺寸	Z-向体积电阻率(Ωm)
	z	QI (3.8 cm×3.8 cm×0.16 cm)	0.024

[0264] 实施例 15(碳复合材料)

[0265] 用(2 体积%,5 重量%)的 20 μm 银包覆的玻璃珠子和占树脂 2 重量%的碳纳米纤维(直径为 150nm)来对 M21 树脂进行改性。根据对比例 13 所述般制备预浸料。制备 12 片层的准各向同性层压体(尺寸约为 10cm×10cm),并在 7bar 的压力和 177℃的条件下在真空台上固化 2 小时。如同对比例 13 所述般测得复合材料的玻璃化转变温度(T_g)为 196.5° C。因此银包覆的珠子的添加对 T_g 无有害作用。从固化面板切割正方形样品,并如同实施例 13 所述般测量 z- 向电阻率。电阻率得到显著改进。

[0266] 表 9:实施例 15 的复合材料的体电阻率

[0267]	方向	铺砌和尺寸	Z-向体积电阻率(Ωm)
	z	QI (3.8 cm×3.8 cm×0.16 cm)	0.023

[0268] 实施例 16(模拟雷击)

[0269] 使用 Winkworth 混合器来制备 M21 树脂,然后在有机硅剥离纸上成膜。然后使用中试规模的 UD 预浸渍机来将这种树脂膜浸渍到单向的中等模量的碳纤维上,从而制备面重为 268g/m²的含 35 重量%树脂的预浸料。制备两份六-片层的预浸料(约 60cm×60cm)(铺砌 0/90),并将这些预浸料在 7bar 的压力和 177℃的条件下在真空台上固化 2 小时。

[0270] 对面板进行 1A 区测试;1A 区是飞机上初始闪电附着(进或出)可能性高而闪电纠缠可能性低的部分(例如整流罩和机翼前缘)的表面。1A 区也包括扫掠引导附着区域。1A 区测试有三种波形分量,高电流分量 A(2×10⁶A,<500 μs)、中电流分量 B(平均 2kA,

<5ms) 和连续电流分量 C(200C,<1s)。将面板的两个表面围绕边缘进行磨削,以确保与外机座(outer frame)的良好连接。将电极通过细铜线连接至面板。铜线为电流提供通道,并且在测试中汽化。这是必需的,因为产生的电压不足以击穿空气。

[0271] 图 1 和 2 显示了在模拟雷击之后的实施例 16 的受损面板。不含金属包覆粒子的面板 10 在如图 1 所示的上表面 11 和如图 2 中所示的下表面 12 中均显示严重的损坏。

[0272] 还进行了超声 C- 扫描 20,如图 3 所示。在图 1 和 2 中显示的受损面板 10 的超声 C- 扫描 20 使用 Olympus 公司的 R/D Tech Omniscan MX 来进行。扫描 20 显示,未改性面板 10 的受损区域极大。

[0273] 表 10 :实施例 16 的雷击测试的测试参数

附图	A 分量电流, I (kA)	作用积分, AI ($10^6 A^2s$)	B 分量电流, I (kA)	C 分量电荷, Q
1	191.7	2.04	1.74	31.3
2	191.7	2.04	1.72	24.3

[0275] 表 11 :雷击测试之后受损区域的描述

图	损坏描述
1	- 上表面: 层离和干燥的纤维。表面上不寻常的焦痕。330 mm×250 mm - 下表面: 层离和干燥的纤维。420 mm×230 mm。穿过面板的孔洞。
2	- 上表面: 层离和干燥的纤维。280 mm×270 mm。 - 下表面: 层离和干燥的纤维。510 mm×180 mm

[0277] C- 扫描 20 的白色区域 21 是实施例 16 的在模拟雷击测试之后发生层离的区域。这显示出金属包覆粒子的实施例 16 的面板 10 的受损区域很大。

[0278] 实施例 17(模拟雷击)

[0279] 用银包覆的玻璃球(占树脂的 2 体积%,5 重量%)对 M21 树脂进行改性,使用 Winkworth 混合器掺合,然后在有机硅剥离纸上成膜。然后将这种树脂膜浸渍到单向的中等模量的碳纤维上,从而制备面重为 268g/m²的含 35 重量%树脂的预浸料。制备两份六-片层的预浸料(约 60cm×60cm)(铺砌 0/90),并将这些预浸料在 7bar 的压力和 177℃的条件下在真空台上固化 2 小时。然后根据对比例 16 的方法进行雷击测试。

[0280] 图 4 和 5 显示了模拟雷击之后的受损面板 30。图 4 显示面板 30 的上表面 31,且图 5 显示面板 30 的下表面 32。可以清楚地看出,模拟雷击没有穿透本发明的复合材料面板 30。

[0281] 使用 Olympus 公司的 R/D Tech Omniscan MX 在雷击过面板 30 上进行超声 C- 扫描 40。扫描 40 示于图 6。扫描 40 显示,与图 1 和 2 的未改性的实施例 16 的面板相比,改

性面板 30 的白色区域 41 减小了。

[0282] 因此,当与图 1 和 2 中所示的对比例的面板相比时,具有金属包覆粒子的面板 30 的损坏区域减小了很多。

[0283] 表 12 :实施例 17 的雷击测试的测试参数

图	A 分量电流, I (kA)	作用积分, AI (10^6 A ² s)	B 分量电 流, I (kA)	C 分量电 荷, Q
4	197.1	2.20	1.74	25.0
5	195.7	2.10	1.75	29.3

[0285] 表 13 :雷击测试之后受损区域的描述

图	损坏描述
4	对内层无可见损坏, 在外层上280 mm×240 mm的范围内开裂&起刺
5	对内层无可见损坏, 在外层上280 mm×220 mm的范围内开裂&起刺

[0287] 图 7 显示了如图 4 和 5 所示的面板 30 的抛光截面的显微照片 50。可以清楚地看出,银包覆的玻璃球 53 位于树脂夹层 52 中,并且与碳片层 51 相接触。

[0288] 实施例 18(模拟雷击)

[0289] 用银包覆的玻璃球(占树脂 2 体积%,5 重量%)和碳纳米纤维(直径为 150nm,占树脂 2 重量%)对 M21 树脂进行改性,使用 Winkworth 混合器掺合,然后在有机硅剥离纸上成膜。然后将这种树脂膜浸渍到单向的中等模量的碳纤维上,从而制备面重为 268g/m²的含 35 重量%树脂的预浸料。制备两份六-片层的预浸料(约 60cm×60cm)(铺砌 0/90),并将这些预浸料在 7bar 的压力和 177℃的条件下在真空台上固化 2 小时。然后根据实施例 16 的方法进行雷击测试。

[0290] 图 8 和 9 显示了在模拟雷击之后的受损面板 60。图 8 显示面板 60 的上表面 61,且图 9 显示面板 60 的下表面 62。可以清楚地看出,模拟雷击没有穿透本发明的复合材料面板 60。

[0291] 使用 Olympus 公司的 R/D Tech Omniscan MX 在雷击过的面板 60 上进行超声 C-扫描 70。扫描 70 示于图 10。扫描 70 显示,与图 1 和 2 的未改性面板 10 相比,改性面板 60 的白色区域 71 减小了。

[0292] 因此,当与图 1 和 2 中所示的实施例 16 面板相比时,具有金属包覆粒子和碳纳米纤维的面板 60 的损坏区域减小了很多。

[0293] 表 14 :实施例 18 的雷击测试的测试参数

[0294]

图	A 分量电流, I (kA)	作用积分, AI ($10^6 \text{ A}^2 \text{ s}$)	B 分量电 流, I (kA)	C 分量电 荷, Q
8	198.4	2.20	1.74	25.0
9	197.1	2.10	1.75	29.3

[0295] 表 15 :雷击测试之后受损区域的描述

[0296]

图	损坏描述
8	对内层无可见损坏, 300 mm 裂缝, 在外层上 300 mm × 200 mm 的范围内起刺。

[0297]

9	对内层无可见损坏, 300 mm 裂缝, 在外层上 200 mm × 200 mm 的范围内起刺。
---	---

[0298] 因此已经表明, 在复合材料聚合物树脂中使用导电性粒子提供了降低的电阻率。如实施例 16 至 18 中所示, 这种降低的电阻率在雷击中提供了改进的复合材料性能。

[0299] 应理解的是, 本发明不限于上面的实施方式的细节, 这些细节仅通过举例的方式描述。许多改变是可能的。

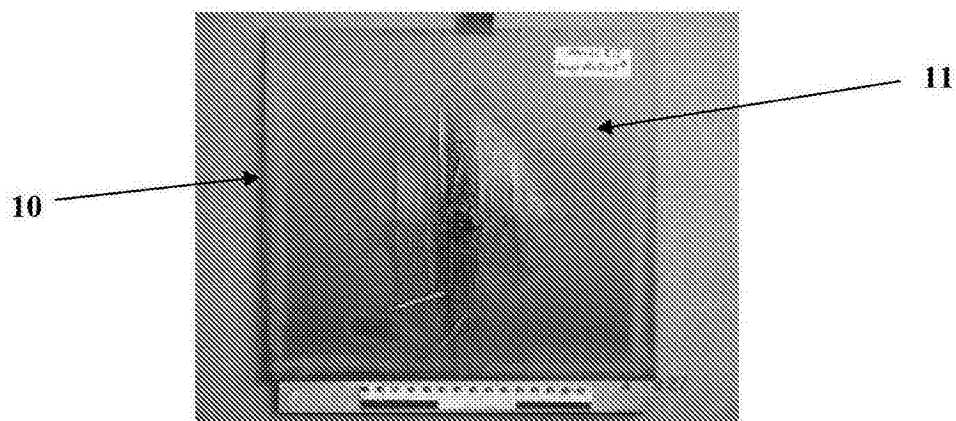


图 1

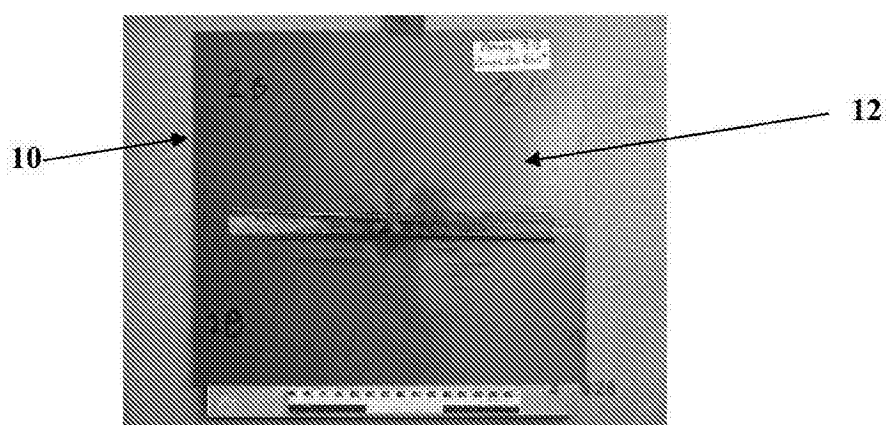


图 2

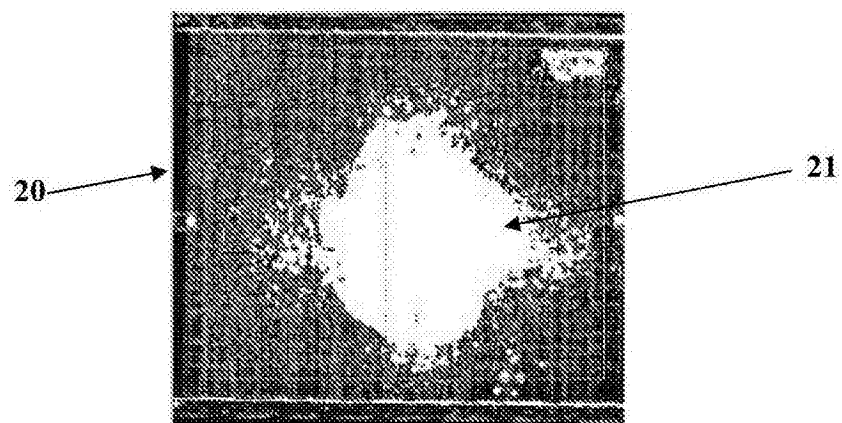


图 3

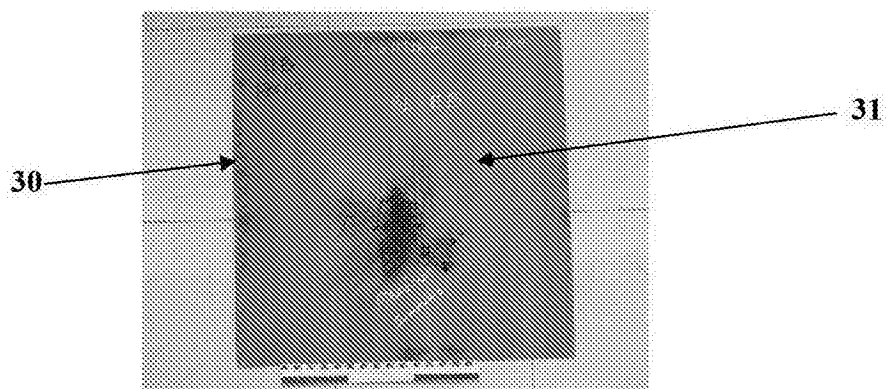


图 4

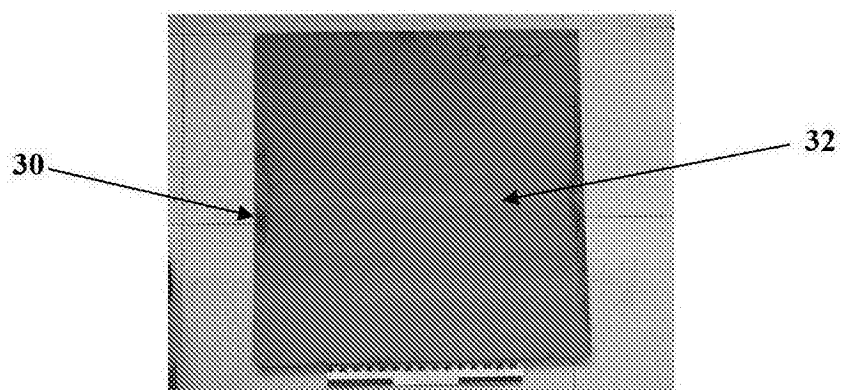


图 5

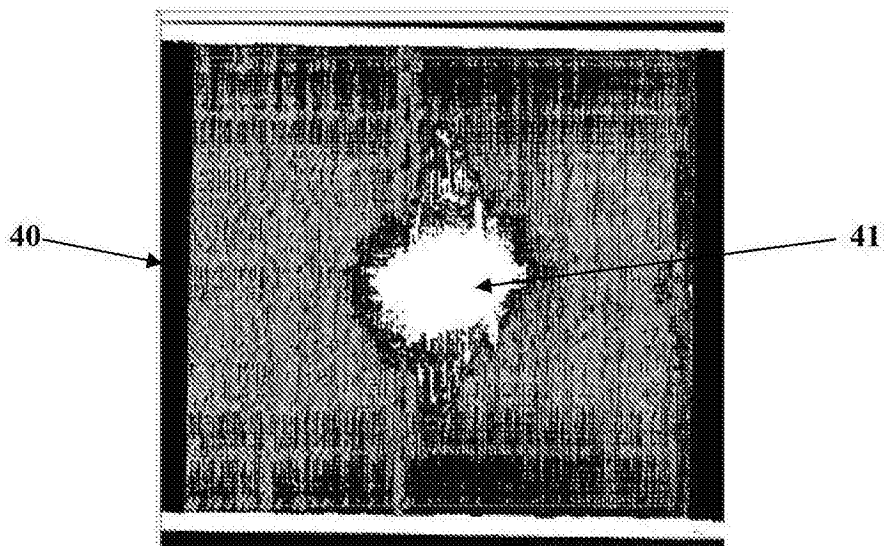


图 6

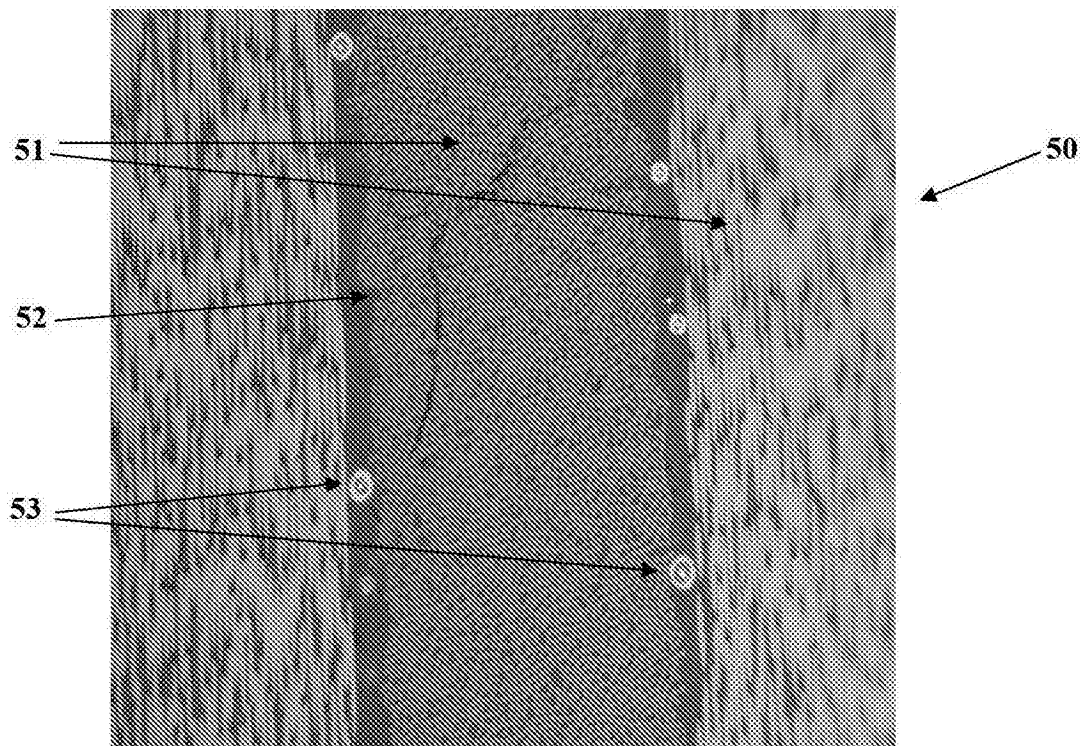


图 7

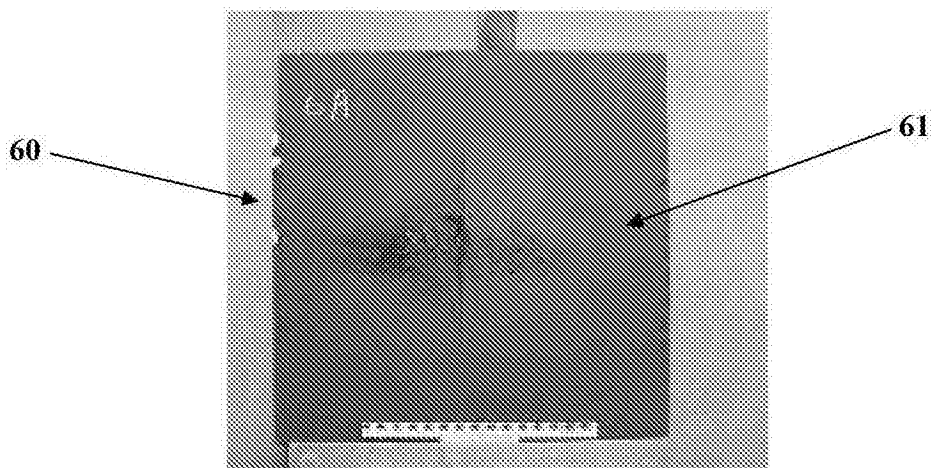


图 8

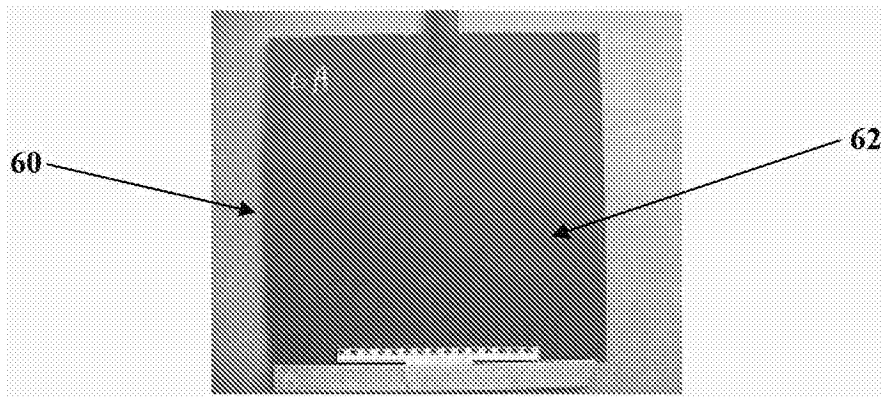


图 9

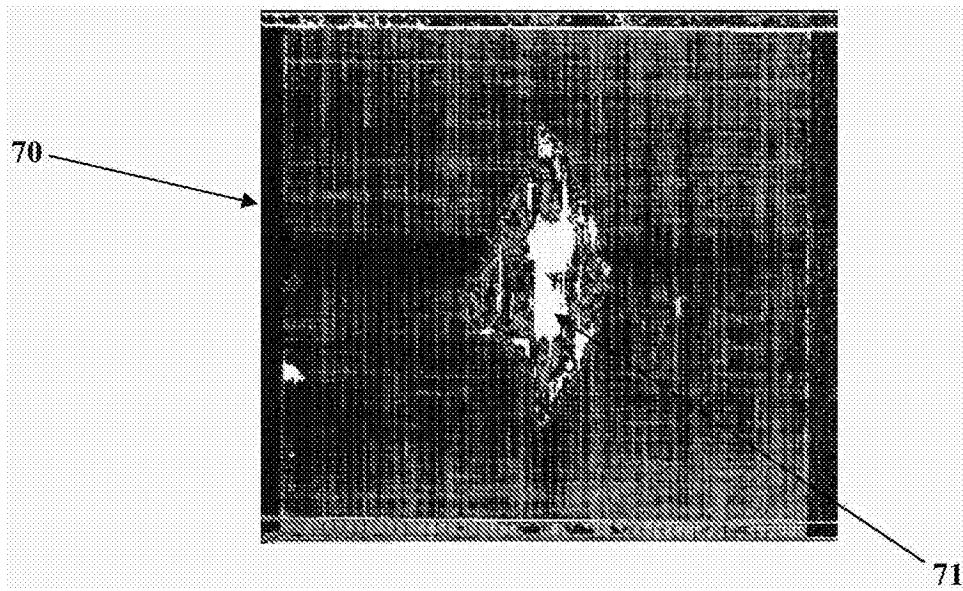


图 10