



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119550705 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 04

(21) 申请号 202411723972.3

B32B 9/04 (2006.01)

(22) 申请日 2018.11.07

(30) 优先权数据

62/583212 2017.11.08 US

(62) 分案原申请数据

201880085826.9 2018.11.07

(71) 申请人 塞特工业公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 V·阿兹 W·雅各布斯

J·M·格里芬

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

专利代理师 林毅斌

(51) Int. Cl.

B32B 27/04 (2006.01)

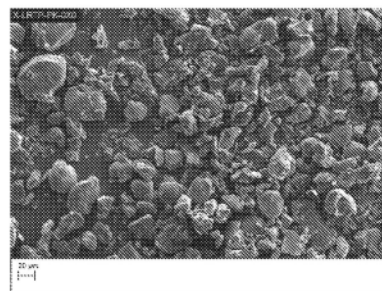
权利要求书5页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

具有层间增韧颗粒的复合材料及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及具有层间增韧颗粒的复合材料及其制造方法。具体地讲,披露了一种纤维增强的聚合物复合结构,其具有位于相邻的增强纤维层之间的层间区域中的化学活性热固性颗粒,以及一种其制造方法。



1. 一种纤维增强的聚合物复合结构,其包括:

两个或更多个用可固化的基质树脂浸渍或灌注的增强纤维层,该可固化的基质树脂包含一种或多种热固性树脂和至少一种固化剂;

位于相邻的增强纤维层之间的层间区域中的化学活性热固性颗粒,

其中,每个化学活性热固性颗粒由具有50%-86%的固化度的部分固化的热固性聚合物形成,并且每个颗粒包含在其表面上的能够形成共价键的化学活性官能团;

其中,这些化学活性热固性颗粒衍生自包含一种或多种环氧树脂和至少一种作为固化剂的胺化合物的可热固化树脂组合物;

其中,每个化学活性热固性颗粒包含交联的聚环氧化物、未交联的环氧官能团以及未反应的胺基;

其中,这些化学活性热固性颗粒的组成与该可固化的基质树脂的组成相同或基本上相同;

其中所述纤维增强的聚合物复合结构通过以下方法制备,该方法包括:

(a) 形成在颗粒的表面具有化学活性官能团的热固性颗粒;

(b) 由不包含所述热固性颗粒的第一可固化的树脂组合物形成树脂膜;

(c) 由包含一种或多种热固性树脂、至少一种固化剂以及所述热固性颗粒的第二可固化的树脂组合物形成树脂膜;

(d) 使用热和压力用由该第一可固化的树脂组合物形成的至少一种树脂膜浸渍增强纤维层,从而形成树脂浸渍的增强纤维层;

(e) 使由该第二可固化的树脂组合物形成的至少一种树脂膜与该树脂浸渍的增强纤维层的表面接触,从而形成含有颗粒的预浸料板层;

(f) 根据步骤 (d) 和 (e) 形成额外的含有颗粒的预浸料板层;

(g) 以堆叠布置的方式将这些预浸料板层铺放,从而形成预浸料叠层;

(h) 固结该预浸料叠层;以及

(i) 固化该预浸料叠层;

其中,在 (a) 中的这些热固性颗粒通过以下方法形成:将包含一种或多种热固性树脂和至少一种固化剂的可热固化树脂组合物部分固化,以形成具有50%-86%的固化度的部分固化的热固性树脂;并研磨该部分固化的热固性树脂;并且

其中,在 (i) 的固化期间,所述热固性颗粒上的这些化学活性官能团与这些颗粒周围的基质树脂形成共价键。

2. 一种纤维增强的聚合物复合结构,其包括:

两个或更多个用可固化的基质树脂浸渍或灌注的增强纤维层,该可固化的基质树脂包含一种或多种热固性树脂和至少一种固化剂;

位于相邻的增强纤维层之间的层间区域中的化学活性热固性颗粒,

其中,每个化学活性热固性颗粒由具有50%-86%的固化度的部分固化的热固性聚合物形成,并且每个颗粒包含在其表面上的能够形成共价键的化学活性官能团;

其中,这些化学活性热固性颗粒衍生自包含一种或多种环氧树脂和至少一种作为固化剂的胺化合物的可热固化树脂组合物;

其中,每个化学活性热固性颗粒包含交联的聚环氧化物、未交联的环氧官能团以及未

反应的胺基；

其中,这些化学活性热固性颗粒的组成与该可固化的基质树脂的组成相同或基本上相同；

其中所述纤维增强的聚合物复合结构通过以下方法制备,该方法包括：

(a) 形成在颗粒的表面具有化学活性官能团的热固性颗粒；

(b) 形成多个预浸料板层,每个预浸料板层包含用可固化的基质树脂浸渍或灌注的增强纤维；

(c) 将这些部分固化的热固性颗粒沉积在每个预浸料板层的至少一个表面上；

(d) 以堆叠布置的方式将其上具有颗粒的这些预浸料板层铺放,使得颗粒位于相邻的预浸料板层之间,从而形成预浸料叠层；

(e) 固结该预浸料叠层；以及

(f) 固化该预浸料叠层；

其中,在 (a) 中的这些热固性颗粒通过以下方法形成:将包含一种或多种热固性树脂和至少一种固化剂的可热固化树脂组合物部分固化,以形成具有50%-86%的固化度的部分固化的热固性树脂;并研磨该部分固化的热固性树脂;并且

其中,在 (f) 的固化期间,这些热固性颗粒上的化学活性官能团与这些颗粒周围的基质树脂形成共价键。

3.一种纤维增强的聚合物复合结构,其包括：

两个或更多个用可固化的基质树脂浸渍或灌注的增强纤维层,该可固化的基质树脂包含一种或多种热固性树脂和至少一种固化剂；

位于相邻的增强纤维层之间的层间区域中的化学活性热固性颗粒，

其中,每个化学活性热固性颗粒由具有50%-86%的固化度的部分固化的热固性聚合物形成,并且每个颗粒包含在其表面上的能够形成共价键的化学活性官能团；

其中,这些化学活性热固性颗粒衍生自包含一种或多种环氧树脂和至少一种作为固化剂的胺化合物的可热固化树脂组合物；

其中,每个化学活性热固性颗粒包含交联的聚环氧化物、未交联的环氧官能团以及未反应的胺基；

其中,这些化学活性热固性颗粒的组成与该可固化的基质树脂的组成相同或基本上相同；

其中所述纤维增强的聚合物复合结构通过以下方法制备,该方法包括：

(a) 形成在颗粒的表面具有化学活性官能团的热固性颗粒；

(b) 形成包含一种或多种热固性树脂、至少一种固化剂以及这些热固性颗粒的可固化的基质树脂组合物；

(c) 用该可固化的树脂组合物浸渍多个增强纤维层以形成预浸料板层,每个预浸料板层包含用该可固化的基质树脂组合物浸渍或灌注的增强纤维和保留在这些增强纤维的层的外表面的热固性颗粒；

(d) 以堆叠布置的方式将其中具有颗粒的这些预浸料板层铺放,从而形成预浸料叠层；

(e) 固结该预浸料叠层；以及

(f) 固化该预浸料叠层;

其中,在(a)中的这些热固性颗粒通过以下方法形成:将包含一种或多种热固性树脂和至少一种固化剂的可热固化树脂组合物部分固化,以形成具有50%-86%的固化度的部分固化的热固性树脂;并研磨该部分固化的热固性树脂;并且

在(f)的固化期间,热固性颗粒上的这些化学活性官能团与这些颗粒周围的基质树脂形成共价键。

4. 一种纤维增强的聚合物复合结构,其包括:

两个或更多个用可固化的基质树脂浸渍或灌注的增强纤维层,该可固化的基质树脂包含一种或多种热固性树脂和至少一种固化剂;

位于相邻的增强纤维层之间的层间区域中的化学活性热固性颗粒,

其中,每个化学活性热固性颗粒包含交联的热固性聚合物和能够形成共价键的化学活性官能团;

其中,每个化学活性热固性颗粒包含交联的聚环氧化物以及未交联的环氧官能团或未反应的胺基;

其中,这些化学活性热固性颗粒衍生自包含一种或多种环氧树脂和至少一种作为固化剂的胺化合物的可热固化树脂组合物,其中环氧基团与胺基的摩尔比是使得与100%的所有环氧基团反应所需的胺的量存在不足或过量

其中所述纤维增强的聚合物复合结构通过以下方法制备,该方法包括:

(a) 形成在颗粒的表面具有化学活性官能团的热固性颗粒;

(b) 由不包含所述热固性颗粒的第一可固化的树脂组合物形成树脂膜;

(c) 由包含一种或多种热固性树脂、至少一种固化剂以及所述热固性颗粒的第二可固化的树脂组合物形成树脂膜;

(d) 使用热和压力用由该第一可固化的树脂组合物形成的至少一种树脂膜浸渍增强纤维层,从而形成树脂浸渍的增强纤维层;

(e) 使由该第二可固化的树脂组合物形成的至少一种树脂膜与该树脂浸渍的增强纤维层的表面接触,从而形成含有颗粒的预浸料板层;

(f) 根据步骤(d)和(e)形成额外的含有颗粒的预浸料板层;

(g) 以堆叠布置的方式将这些预浸料板层铺放,从而形成预浸料叠层;

(h) 固结该预浸料叠层;以及

(i) 固化该预浸料叠层;

其中,在(a)中的这些热固性颗粒通过以下方法形成:形成包含一种或多种热固性树脂和至少一种固化剂的可热固化树脂组合物,其中一种或多种热固性树脂与固化剂的摩尔比是使得与100%的所有环氧树脂反应所需的胺的量存在不足或过量;固化该可热固化树脂组合物,以形成具有化学反应性官能团的固化的树脂;并研磨该固化的树脂;并且

其中,在(i)的固化期间,热固性颗粒上的这些化学活性官能团与这些颗粒周围的基质树脂形成共价键。

5. 一种纤维增强的聚合物复合结构,其包括:

两个或更多个用可固化的基质树脂浸渍或灌注的增强纤维层,该可固化的基质树脂包含一种或多种热固性树脂和至少一种固化剂;

位于相邻的增强纤维层之间的层间区域中的化学活性热固性颗粒，

其中，每个化学活性热固性颗粒包含交联的热固性聚合物和能够形成共价键的化学活性官能团；

其中，每个化学活性热固性颗粒包含交联的聚环氧化物以及未交联的环氧官能团或未反应的胺基；

其中，这些化学活性热固性颗粒衍生自包含一种或多种环氧树脂和至少一种作为固化剂的胺化合物的可热固化树脂组合物，其中环氧基团与胺基的摩尔比是使得与100%的所有环氧基团反应所需的胺的量存在不足或过量

其中所述纤维增强的聚合物复合结构通过以下方法制备，该方法包括：

(a) 形成在颗粒的表面具有化学活性官能团的热固性颗粒；

(b) 形成多个预浸料板层，每个预浸料板层包含用可固化的基质树脂浸渍或灌注的增强纤维；

(c) 将这些部分固化的热固性颗粒沉积在每个预浸料板层的至少一个表面上；

(d) 以堆叠布置的方式将其上具有颗粒的这些预浸料板层铺放，使得颗粒位于相邻的预浸料板层之间，从而形成预浸料叠层；

(e) 固结该预浸料叠层；以及

(f) 固化该预浸料叠层；

其中，在 (a) 中的这些热固性颗粒通过以下方法形成：形成包含一种或多种热固性树脂和至少一种固化剂的可热固化树脂组合物，其中一种或多种热固性树脂与固化剂的摩尔比是使得与100%的所有环氧树脂反应所需的胺的量存在不足或过量；固化该可热固化树脂组合物，以形成具有化学反应性官能团的固化的树脂；并研磨该固化的树脂；并且

其中，在 (f) 的固化期间，这些热固性颗粒上的化学活性官能团与这些颗粒周围的基质树脂形成共价键。

6. 一种纤维增强的聚合物复合结构，其包括：

两个或更多个用可固化的基质树脂浸渍或灌注的增强纤维层，该可固化的基质树脂包含一种或多种热固性树脂和至少一种固化剂；

位于相邻的增强纤维层之间的层间区域中的化学活性热固性颗粒，

其中，每个化学活性热固性颗粒包含交联的热固性聚合物和能够形成共价键的化学活性官能团；

其中，每个化学活性热固性颗粒包含交联的聚环氧化物以及未交联的环氧官能团或未反应的胺基；

其中，这些化学活性热固性颗粒衍生自包含一种或多种环氧树脂和至少一种作为固化剂的胺化合物的可热固化树脂组合物，其中环氧基团与胺基的摩尔比是使得与100%的所有环氧基团反应所需的胺的量存在不足或过量

其中所述纤维增强的聚合物复合结构通过以下方法制备，该方法包括：

(a) 形成在颗粒的表面具有化学活性官能团的热固性颗粒；

(b) 形成包含一种或多种热固性树脂、至少一种固化剂以及这些热固性颗粒的可固化的基质树脂组合物；

(c) 用该可固化的树脂组合物浸渍多个增强纤维层以形成预浸料板层，每个预浸料板

层包含用该可固化的基质树脂组合物浸渍或灌注的增强纤维和保留在这些增强纤维的层的外表面的热固性颗粒；

(d) 以堆叠布置的方式将其中具有颗粒的这些预浸料板层铺放,从而形成预浸料叠层；

(e) 固结该预浸料叠层；以及

(f) 固化该预浸料叠层

其中,在 (a) 中的这些热固性颗粒通过以下方法形成:形成包含一种或多种热固性树脂和至少一种固化剂的可热固化树脂组合物,其中一种或多种热固性树脂与固化剂的摩尔比是使得与100%的所有环氧树脂反应所需的胺的量存在不足或过量;固化该可热固化树脂组合物,以形成具有化学反应性官能团的固化的树脂;并研磨该固化的树脂;并且

其中,在 (f) 的固化期间,这些热固性颗粒上的化学活性官能团与这些颗粒周围的基质树脂形成共价键。

具有层间增韧颗粒的复合材料及其制造方法

本申请是以下申请的分案申请：申请日：2018年11月7日；申请号：2018800858269；发明名称：“具有层间增韧颗粒的复合材料及其制造方法”。

技术领域

[0001] 本披露总体上涉及其中具有增韧颗粒的纤维增强的聚合物 (FRP) 复合材料,以及一种制造此类复合材料的方法。

附图说明

[0002] 图1示出了根据一个实例制备的研磨的热固性颗粒的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。

[0003] 图2示出了固化的复合层压板的截面视图,其中可以看到明显的层间区域。

具体实施方式

[0004] 纤维增强的聚合物 (FRP) 复合材料已经被用作高强度、低重量的工程材料,以替代航空航天结构(如飞行器的主要结构)中的金属。此类复合材料的重要特性是高强度、高刚度和减少的重量。

[0005] 多层预浸料板层常用于形成具有层压结构的结构复合零件。此类复合零件的分层是重要的失效模式。当两个层彼此脱粘时发生分层。重要的设计限制因素包括引发分层所需的能量和传播分层所需的能量二者。

[0006] 具有改进的抗分层性的固化的复合材料(例如,预浸料叠层)是具有改进的冲击后压缩强度 (CAI) 和断裂韧性 (G_{IC} 和 G_{IIC}) 的复合材料。

[0007] CAI测量复合材料耐受损坏的能力。在测量CAI的测试中,复合物材料经受给定能量的冲击并且然后在压缩下加载。在冲击之后并且在压缩测试之前测量损伤面积和凹陷深度。在此测试期间,限制复合材料以确保不发生翘曲不稳定性并且记录复合材料的强度。

[0008] 断裂韧性是描述含有裂纹的材料抵抗断裂的能力的特性,并且是用于航空航天应用的材料的最重要的特性之一。断裂韧性是当存在裂纹时表示材料对脆性断裂的耐受性的定量方式。

[0009] 断裂韧性可以被量化为应变能释放率 (G_c),其为在断裂期间每单位新产生的断裂表面积所消散的能量。 G_c 包括 G_{IC} (模式I-张开模式) 或 G_{IIC} (模式II-平面内剪切)。下标“IC”表示在垂直于裂纹的法向拉伸应力下形成的模式I裂纹张开,并且下标“IIC”表示由平行于裂纹平面并垂直于裂纹前缘作用的剪切应力产生的模式II裂纹。分层的引发和生长通常通过检查模式I和模式II断裂韧性来确定。

[0010] 纤维增强的聚合物复合材料的CAI性能可以通过两种主要的技术改进。第一种技术涉及使用高强度的增强纤维,其具有相对高失效应变。这些纤维似乎吸收了大量的能量而没有断裂,从而在复合层压板的更大面积上重新分配能量。

[0011] 纤维增强的聚合物复合材料的CAI性能以及层间韧性 (G_{IC} 和 G_{IIC}) 可以通过在多层复合层压板的层间区域中结合某些增韧颗粒来改进。“层间区域”是指在复合层压板中两个

相邻的增强纤维结构层之间的区域。复合层压板中增韧颗粒的存在产生了富含树脂的中间层,这有助于抑制此中间层区域中的裂纹扩展。

[0012] 常规地,热塑性颗粒(如聚酰胺(PA))已经被结合到复合层压板的层间区域中以改进CAI。“层间区域”是指在多层复合层压板中的相邻的增强纤维层之间的区域。然而,基于聚酰胺的热塑性颗粒可能具有低熔点(T_m),尤其是那些具有长脂肪族链的聚酰胺,或者具有过高的吸湿性,如那些具有短脂肪族链的聚酰胺。无定形的热塑性颗粒(如无定形的PA或PI)可能具有差的耐溶剂性。另一个通常遇到的问题是,由于颗粒与周围树脂基质之间的热膨胀系数(CTE)不匹配,导致热塑性颗粒与其中嵌入这些颗粒的热固性基质之间产生不良界面。此CTE的不匹配会导致在热循环测试期间脱粘。这通常被称为微裂纹并且是航空航天工业中的主要问题。

[0013] 本披露涉及使用化学活性或“活性”热固性颗粒作为层间增韧颗粒用于提高纤维增强的聚合物复合材料的损伤容限和断裂韧性。更具体地,这些颗粒含有可以与可热固化树脂基质反应的化学官能团,这些化学官能团分散在该可热固化树脂基质中以在树脂基质的固化期间形成共价键。

[0014] 在一个实施例中,化学活性颗粒通过以下获得:将可热固化树脂组合物部分固化超过其凝胶点以获得“固体状”特性,随后进行研磨以获得所需的粒度。由于部分固化,颗粒表面存在未反应或未交联的官能团。这些颗粒被充分交联超过树脂组合物的凝胶点,以在固化其中嵌入颗粒的复合层压板时保持颗粒的完整性,并确保形成明显的层间区域。

[0015] 在另一个实施例中,配制可热固化树脂组合物使得调节可固化的树脂组合物中的一种或多种热固性树脂与一种或多种固化剂的比率,使得该组合物含有非化学计量比的一种或多种热固性树脂和一种或多种固化剂,即与100%的一种或多种热固性树脂反应所需的一种或多种固化剂的量不足或过量,并且因此,由于此不足或过量,在整个固化周期结束时,将存在来自热固性树脂或固化剂的未反应或未交联的官能团。完全固化后,然后研磨固化的树脂以获得在颗粒表面具有化学活性官能团的颗粒。在此实施例中,所得的化学活性热固性颗粒由交联的热固性树脂或热固性聚合物以及能够形成共价键的化学活性官能团组成。当由含有一种或多种环氧树脂的可热固化树脂组合物形成颗粒时,所得的化学活性热固性颗粒由交联的聚环氧化物和未交联的官能团组成。

[0016] 部分固化的颗粒可以由相同或基本上相同的可固化的树脂组合物形成,该可固化的树脂组合物用于形成纤维增强的复合材料(例如预浸料)的基质树脂。术语“基本上相同”意指大于50%的组成是相同的。在一个实施例中,一些用于形成复合材料的基质树脂可以被留出,用于部分固化并研磨以形成化学活性颗粒。然后将部分固化的颗粒在层间区域处结合到复合层压板中。以此方式,颗粒的CTE将与周围的树脂基质的CTE精确匹配,从而消除了固化的复合层压板中的应力和微裂纹。另外,由于颗粒是由与基质树脂相同或相似的材料制成的,所以固化后颗粒与周围基质树脂之间的界面结合很强。

[0017] 已经发现,在“活性”(化学活性)热固性颗粒与周围的树脂基质之间很少或没有出现CTE的不匹配,并且因此固化的复合层压板展示了改进的耐脱粘性和耐微裂纹性。如本文披露的,“活性”热固性颗粒的使用不同于航空航天工业中使用的常规方法,其中具有不同于周围基质树脂的化学性质的热塑性或交联热塑性增韧颗粒被用作层间增韧颗粒。

[0018] 本文披露的“活性”热固性颗粒在固化期间是不可溶胀的,如在美国专利号8,846,

818和美国专利号9,567,426中披露的交联热塑性颗粒的情况下。在这些专利中披露的可溶胀的交联热塑性颗粒是交联的,其衍生自主要由热塑性聚合物组成的组合物,并且典型地在颗粒表面上没有保留反应性官能团。同样地,可溶胀的颗粒与其中分散有颗粒的复合材料的周围环氧基基质的反应性不是很强。

化学活性热固性颗粒

[0019] 如本文使用的,术语“固化(cure)”和“固化(curing)”包括通过混合基础组分、在高温下加热、暴露于紫外线和辐射而产生的树脂前体或聚合物的交联。如本文使用的,“完全固化的”是指100%的固化度。如本文使用的,“部分固化的”是指小于100%的固化度。

[0020] 部分固化的颗粒是由可固化的树脂组合物形成的,该可固化的树脂组合物已经被固化至小于100%的固化度,例如在50%-99%范围内、包括55%-95%、50%-86%、50%-87%、50%-88%、50%-89%、55%-86%、60%-86%的完全固化。可固化的树脂组合物含有一种或多种热固性树脂、至少一种固化剂以及任选的添加剂,如热塑性聚合物、弹性体材料、导电微粒、有机填料等。在固化度为50%或更高时,材料的热机械特性显著改变并且材料具有“固体状”特性。

[0021] 为了形成部分固化的颗粒,进行热固化超过树脂组合物的凝胶点。此凝胶点可以被定义为衍生自固化周期期间的流变分析的 G' 与 G'' 曲线之间的交叉点。 G' 表示弹性模量,并且 G'' 表示黏性模量。

[0022] 热固性树脂体系的固化度可以通过差示扫描量热法(DSC)来确定。热固性树脂体系在固化期间经历不可逆的化学反应。当树脂体系中的组分固化时,树脂释放出热量,其由DSC仪器监测。可以使用固化热来确定树脂材料的固化百分比。例如,以下简单的计算可以提供此信息:

$$\% \text{ 固化} = [\Delta H_{\text{未固化的}} - \Delta H_{\text{固化的}}] / [\Delta H_{\text{未固化的}}] \times 100\%$$

[0023] 作为实例,当颗粒是由含有一种或多种环氧树脂和作为固化剂的胺化合物的可热固化树脂组合物形成时,所得的化学活性热固性颗粒由交联的聚环氧化物、未交联的环氧官能团和未反应的胺基组成。

[0024] 在可替代的实施例中,调节可固化的树脂组合物中的一种或多种热固性树脂与一种或多种固化剂的比率,使得该组合物含有与100%的一种或多种热固性树脂反应所需的一种或多种固化剂的量不足或过量,并且因此,由于此不足或过量,在预定的固化周期结束时,将存在来自热固性树脂材料的未反应或未交联的官能团。例如,如果需要X量的固化剂以在预定的固化循环中达到100%的固化度,则可以在树脂组合物中使用小于X量的固化剂来实现化学活性颗粒,例如最高达90% X、包括50%-80% X或60%-70%。可替代性,如果需要X量的固化剂以在预定的固化周期中达到100%的固化度,则可以在树脂组合物中使用大于X量的固化剂以获得化学活性颗粒,例如至少110% X、包括120%-150% X或130%-140%。

[0025] 为了在有用范围内确定固化剂(即硬化剂)的最低可能的量,可以采用在Robert J.Young,Peter A.Lovell的Introduction to Polymers[聚合物概论],Third Edition[第三版],第46-47页(CRC出版社,2011年6月27日)中描述的简化的卡罗瑟斯(Carothers)方程。对于给定的环氧树脂或其他具有官能度(例如2、3、4等)的热固性树脂,当与具有给定官能度(例如2、3、4等)的固化剂反应时,该简化的卡罗瑟斯方程是一种预测达到凝胶点所需

的转化量(反应程度)的方法。凝胶点与交联可用官能度的关系被定义为 $n=2/2-pf$,其中 n =数均聚合度, p =反应的十进制范围,其中1表示100%反应,并且 f =经历交联反应的官能团的总数。该方程典型地定义了当 n =无穷大时的凝胶点。对于三官能的环氧树脂和双官能的硬化剂,当 $p=0.4$ 或40%转化率时,总官能度为5,因此 n =无穷大。对于四官能环氧树脂和四官能硬化剂(例如,二伯胺), $f=8$ 并且预测在25%转化率下发生凝胶等。

[0026] 在树脂组合物完全固化时,固化的材料含有未反应/未交联的官能团,这些官能团是能够形成共价键的化学活性官能团的来源。例如,当使用环氧树脂和胺固化剂并且胺化合物存在不足时,所得的固化颗粒含有未反应/未交联的环氧官能团。相反地,当胺化合物存在过量时,所得的固化颗粒含有未反应的胺基。

[0027] 作为实例,当颗粒是由含有一种或多种环氧树脂和作为固化剂的胺化合物的可热固化树脂组合物形成,并且当胺化合物存在不足时,由于过量的一种或多种环氧树脂,所得的化学活性热固性颗粒由交联的聚环氧化物和未交联的环氧官能团组成。

[0028] 化学活性颗粒可以具有小于约100 μm 、例如10-70 μm 、15-50 μm 或15-30 μm 或20-25 μm 的平均粒度(d_{50})。如本文所披露的,平均粒度可以通过激光衍射技术测量,例如使用在0.002微米-2000微米范围内操作的Malvern Mastersizer 2000。“ d_{50} ”表示粒度分布的中值,或可替代地是使得50%的颗粒具有该值或更小的粒度的分布值。

[0029] 用于形成颗粒的合适的热固性树脂包括但不限于,环氧树脂、酚醛树脂、酚类、氰酸酯、双马来酰亚胺、苯并噁嗪、聚苯并噁嗪、其组合及其前体。

[0030] 特别合适的是每分子具有多个环氧化物官能团的多官能环氧树脂(或聚环氧化物)。聚环氧化物可以是饱和的、不饱和的、环状的、或非环状的、脂肪族的、芳香族的、或杂环的聚环氧化物化合物。合适的聚环氧化物的实例包括通过在碱存在下表氯醇或表溴醇与多酚的反应制备的聚缩水甘油醚。因此,合适的多酚是例如间苯二酚、邻苯二酚、氢醌、双酚A(双(4-羟苯基)-2,2-丙烷)、双酚F(双(4-羟苯基)-甲烷)、氟4,4'-二羟基二苯甲酮、双酚Z(4,4'-亚环己基-双酚)和1,5-羟基萘。作为聚缩水甘油醚的基础的其他合适的多酚是已知的酚醛清漆树脂类型的苯酚和甲醛或乙醛的缩合产物。

[0031] 合适的环氧树脂的实例包括双酚A或双酚F的二缩水甘油醚,例如由陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)可获得的EPON™ 828(液体环氧树脂),D.E.R.331、D.E.R.661(固体环氧树脂);氨基酚的三缩水甘油醚,例如来自亨斯迈公司(Huntsman Corp.)的ARALDITE®MY 0510、MY 0500、MY 0600、MY 0610。额外的实例包括苯酚基酚醛清漆环氧树脂,从陶氏化学公司作为DEN 428、DEN 431、DEN 438、DEN 439、和DEN 485可商购的;甲酚基酚醛清漆环氧树脂,从汽巴-嘉基公司(Ciba-Geigy Corp.)作为ECN 1235、ECN 1273、和ECN 1299可商购的;羟酚醛清漆环氧树脂,从亨斯迈公司作为TACTIX®71756、TACTIX®556、和TACTIX®756可商购的。

[0032] 用于可固化的树脂组合物的固化剂可以选自己知的固化剂,例如芳香族或脂肪族胺或胍衍生物。优选芳香族胺固化剂,优选每分子具有至少两个氨基的芳香族胺,并且特别优选二氨基二苯基砒,例如其中氨基相对于砒基在间位或对位。具体实例是3,3'-和4,4'-二氨基二苯基砒(DDS);亚甲基二苯胺;双(4-氨基-3,5-二甲基苯基)-1,4-二异丙苯;双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙苯;4,4'亚甲基双-(2,6-二乙基)-苯胺(来自龙沙集团(Lonza)的MDEA);4,4'亚甲基双-(3-氯,2,6-二乙基)-苯胺(来自龙沙集团的MCDEA);4,4'亚甲基双-

(2,6-二异丙基)-苯胺(来自龙沙集团的M-DIPA);3,5-二乙基甲苯-2,4/2,6-二胺(来自龙沙集团的D-ETDA80);4,4'亚甲基双-(2-异丙基-6-甲基)-苯胺(来自龙沙集团的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)和二氰二胺(例如来自太平洋锚定化学品公司(Pacific Anchor Chemical)的AmicureTM CG 1200)。

[0033] 合适的固化剂还包括酸酐,特别是多元羧酸酐,如纳迪克酸酐、甲基纳迪克酸酐、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、内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、和偏苯三酸酐。

[0034] 为了形成部分固化的颗粒,一种或多种固化剂可以以化学计量存在,使得存在足够量的来自固化剂的反应性基团与一种或多种热固性树脂的反应性基团反应,例如一(1)摩尔胺固化剂每摩尔环氧树脂。为了形成完全固化但是具有化学反应性的颗粒,化学计量是使得存在不足量的来自固化剂的反应性基团与一种或多种热固性树脂的反应性基团反应,例如0.5至0.9摩尔胺固化剂每摩尔环氧树脂。可替代性,为了形成完全固化但是具有化学反应性的颗粒,化学计量是使得存在过量的来自固化剂的反应性基团与一种或多种热固性树脂的反应性基团反应,例如1.1至1.5摩尔胺固化剂每摩尔环氧树脂。

[0035] 可以结合到可固化的树脂组合物中的任选的添加剂包括热塑性聚合物、弹性体及其组合。热塑性聚合物可以选自:聚酰胺;聚醚酰亚胺(PEI);聚砜,包括聚醚砜(PES)、聚醚醚砜(PEES);聚苯醚(PPO);聚(环氧乙烷)(PEO),苯氧基树脂(双酚A和表氯醇的热塑性共聚物),聚酰亚胺(PI),聚酰胺酰亚胺(PAI),聚砜(Psu)···共聚物及其组合。弹性体可以选自:橡胶,如胺封端的丁二烯丙烯腈(ATBN)、羧基封端的丁二烯丙烯腈(CTBN)、羧基封端的丁二烯(CTB);氟碳弹性体、苯乙烯-丁二烯聚合物。当存在时,热塑性聚合物和/或弹性体的量是基于树脂组合物的总重量按重量计小于40%,例如,5%-35%的热塑性聚合物,因此颗粒保留其热固性特征。

[0036] 也可以将呈微粒形式(例如颗粒或薄片)的导电材料加入到可固化的树脂组合物中,以赋予最终的复合层压板整个厚度的电导率,也称为Z-电导率。合适的导电材料的实例包括呈薄片或颗粒形式的金属,如银、金、镍、铜、铝、及其合金、碳粉、基于碳的纳米尺寸的材料,如碳纳米管(单壁碳纳米管或多壁碳纳米管)、碳纳米纤维。如本文使用的,术语“纳米尺寸的材料”是指具有至少一个小于约0.1微米(<100纳米)的尺寸的材料。碳纳米管(CNT)是具有在约0.4nm至约100nm范围内的外径(例如,该外径可以是小于约50nm或小于约25nm)以及从100:1最高达5000:1的长径比的管形、股状结构。纳米纤维可以具有在从70nm至200nm范围内的直径以及在50-200微米范围内的长度。当存在时,导电材料的量是基于树脂组合物的总重量按重量计小于10%,例如1%-4%。

[0037] 阻燃添加剂也可以添加到可固化的树脂组合物中,以赋予最终的复合层压板提高的阻燃性。例如,由希伦赛勒赫公司(Schill+Seilacher)商业化的Strujtol Polydis[®]产品系列。其他可商购的阻燃剂将对本领域技术人员来说是明显的。

[0038] 在一个实施例中,颗粒由含有以下的可固化的树脂组合物形成:(a)一种或多种多官能环氧树脂;(b)至少一种胺固化剂;以及(c)热塑性或弹性体增韧剂。组分(a)-(c)的量可以是如下:(a)100份;(b)5至70份;(c)5至50份。

[0039] 在另一个实施例中,树脂组合物进一步包括导电颗粒,如碳纳米管(CNT)、碳粉、金

属颗粒、及其组合。当存在时,导电颗粒的量是基于树脂组合物的总重量按重量计最高达10%,例如1%-10%、2%-5%。

[0040] 本领域技术人员应理解,本披露的化学活性热固性颗粒可以通过其他能够生产此类颗粒的方法形成,而不是部分固化接着研磨。

复合材料和层压板

[0041] 本披露的化学活性颗粒可以用作复合层压板的增强纤维层之间的层间颗粒,即这些颗粒位于复合层压板的层间区域。“层间区域”是指在多层复合层压板中的相邻的增强纤维层之间的区域。

[0042] 在一些实施例中,化学活性颗粒以基于包含在复合层压板中的基质树脂的总重量按重量计约2%至约20%、包括约5%至约15%以及约8%至约12%的含量分散在形成于相邻的增强纤维层之间的层间区域中。

[0043] 含有层间颗粒的复合层压板可以使用不同的方法制造。在一个实施例中,在将多个预浸料板层铺放在一起以形成堆叠体或“预浸料叠层”之前,将这些颗粒沉积在预浸料板层的表面上。叠层内的预浸料板层可以相对于彼此以选定的取向定位,例如,0°、±45°、90°等。当将预浸料板层叠放在一起以形成层压板时,颗粒保留在层压板的层间区域中。一旦就位,预浸料叠层在热和压力下被固结并固化,以达到所需的纤维体积分数和最小空隙。

[0044] 这些颗粒可以经由任何常规技术沉积到预浸料上,这些技术如喷洒、静电沉积、散射涂覆、喷雾分布以及本领域技术人员已知的任何其他技术。由于基质树脂的粘性,分布的复合颗粒粘附在该预浸料的表面。

[0045] 在另一个实施例中,在该预浸料制造之前,将特定量的颗粒与可固化的树脂混合物混合。在这样的实施例中,首先通过将含颗粒的树脂混合物涂覆到离型纸上来制造树脂膜。然后,在热和压力的帮助下将所得树脂膜层压到纤维(例如单向纤维)层上以浸渍纤维,从而形成具有特定纤维面积重量和树脂含量的预浸料板层。在浸渍过程期间,由于颗粒的尺寸大于纤维之间的间距,颗粒被过滤出来并保留在纤维层的外部。随后,当将两个含有颗粒的预浸料层彼此上下地铺放时,这些颗粒位于预浸料叠层的层间区域中。

[0046] 在可替代的实施例中,将没有颗粒的可固化树脂混合物涂覆到离型纸上以形成树脂膜,然后使该树脂膜与未浸渍的纤维层的一个或两个相反表面接触。树脂浸渍纤维并在纤维层的外表面上留下少许树脂或不留下树脂。随后,使含有颗粒的可固化树脂的第二膜与树脂浸渍的纤维层的外表面接触。可以使含有颗粒的可固化树脂的额外的膜与树脂浸渍的纤维层的相反外表面接触以形成夹层结构。其结果是,富含颗粒的树脂层保留在浸渍的纤维层的外部并且不进一步浸渍纤维。将多个这样的结构层压在一起以形成具有层间区域中的颗粒的复合结构。

[0047] 在另一个实施例中,使两个没有颗粒的可固化树脂组合物的膜与未浸渍的纤维层的两个相反表面接触。树脂浸渍纤维并在纤维层的外表面上留下少许树脂或不留下树脂。随后,使两个含有颗粒的可固化树脂的膜与预浸渍的纤维层的相反表面接触。将多个这样的结构层压在一起以形成具有层间区域中的颗粒的复合结构。此种途径是优选的,因为它倾向于提供由颗粒产生的良好有序(layer)的层压板,不破坏纤维的放置。

[0048] 在本文披露的实施例中,术语“预浸料”是指已经用可固化的基质树脂浸渍或灌注的纤维材料层(呈单向纤维、非织造垫、或织物层的形式)。如在此披露中使用的,术语“浸

渍”是指将可固化的树脂引入到增强纤维中,以便使用该基质树脂部分或完全包封纤维。

[0049] 预浸料的基质树脂可以具有与化学活性颗粒的组成相同或相似的组成。同样地,先前披露的关于颗粒的热固性树脂、固化剂和添加剂也适用于预浸料的基质树脂。

[0050] 纤维增强材料可以呈织造或非织造织物层、或由单向纤维组成的单向带的形式。“单向纤维”是指沿相同方向对齐的增强纤维层。叠层内的预浸料板层可以相对于彼此以选定的取向定位,例如,0°、±45°、90°等。

[0051] 复合层压板和预浸料中的增强纤维可以采取短切纤维、连续纤维、长丝、丝束、束、片、板层、及其组合的形式。连续纤维可以进一步采用单向(在一个方向上对齐)、多向(在不同方向上对齐)、非织造、织造、针织、缝合、缠绕、和编织构造,以及卷曲纤维垫、毡垫、和短切垫的结构任何一种。织造纤维结构可以包含多个织造丝束,每个丝束由多根长丝(例如数千根长丝)构成。在另外的实施例中,丝束可以通过交叉丝束针法、引纬针织针法、或少量的树脂粘合剂(如热塑性树脂)保持在适当的位置。

[0052] 纤维材料包括但不限于玻璃(包括电气-或E-玻璃)、碳、石墨、芳族聚酰胺、聚酰胺、高模量聚乙烯(PE)、聚酯、聚-对亚苯基-苯并噁唑(PBO)、硼、石英、玄武岩、陶瓷、及其组合。

[0053] 为了制造高强度复合材料,如用于航空航天和汽车应用的那些复合材料,优选的是增强纤维具有大于3500MPa的拉伸强度(根据ASTM D4018测试方法)。

实例

实例1

[0054] 基于表1中示出的配方制备没有增韧颗粒的树脂体系U(“树脂U”)。

表1

组分	单位	树脂U
Araldite MY0510	重量%	27.6
Araldite PY306	重量%	27.6
Aradur 9664-1	重量%	27.3
Sumikaexcel 5003P	重量%	17.5

[0055] 通过将环氧前体 **Araldite®** MY0510和**Araldite®** PY306在范围在60°C与90°C之间的温度下混合来制备树脂U。**Araldite®** MY0510是三缩水甘油基对氨基苯酚,并且**Araldite®** PY306是双酚-F的二缩水甘油醚,均来自亨斯迈先进材料公司(Huntsman Advanced Materials Inc.)。将Sumikaexcel 5003P(来自住友化学公司(Sumitomo Chemical)的聚醚砜)添加到环氧混合物中,并且然后在范围在110°C与130°C之间的温度下溶解。然后添加芳香族胺固化剂**Aradur®** 9664-1(来自亨斯迈先进材料公司的4,4'-二氨基二苯基砜(4,4'-DDS)),并在范围在60°C与90°C之间的温度下混合。

[0056] 然后将如此生产的树脂U在离型纸上成膜至23.4gsm(克/平方米)的标称面积重量。将中间模量碳纤维铺展在常规预浸料机中以形成具有190gsm的标称面积重量的单向纤维的纤维网。然后将形成的纤维网夹在树脂U的两个膜之间以获得具有190gsm的标称纤维面积重量(FAW)和按重量计19.8%的标称树脂含量的预浸料U。

[0057] 基于表2中示出的配方制备了四种树脂组合物P.1-P.4,一种没有颗粒并且三种含有不同的活性热固性增韧颗粒。所有量以重量%计。

表2

组分		树脂 P.1	树脂 P.2	树脂 P.3	树脂 P.4
Araldite MY0510		27.6	21.2	21.3	21.3
Araldite PY306		27.6	21.2	21.3	21.3
Aradur 9664-1		27.3	23.2	21.5	21.5
Sumikaexcel 5003P		17.5	13.4	13.5	13.5
	颗粒代码				
活性热固性树脂颗粒 (LRTP)	VP-0X0	0	21.0	0	0
	PK-0X0	0	0	21.0	0
	NT-0X0	0	0	0	21.0

[0058] 通过将环氧前体 **Araldite®** MY0510 和 **Araldite®** PY306 在范围在 60°C 与 90°C 之间的温度下混合来制备表 2 中的每种树脂组合物。添加 Sumikaexcel 5003P (聚醚砜), 并且然后在范围在 110°C 与 130°C 之间的温度下溶解。然后添加 **Aradur®** 9664-1 (4,4'-DDS) 和活性热固性树脂颗粒 (LRTP), 并且在范围在 60°C 与 90°C 之间的温度下混合。

[0059] 然后将如此生产的每种树脂组合物 P 成膜到离型纸上至 23.4gsm 的标称面积重量。使用常规预浸料机, 将如上所述形成的预浸料 U 夹在由含有颗粒的树脂组合物 P 形成的两个树脂膜之间, 以获得具有 190gsm 的标称纤维面积重量 (FAW) 和按重量计 33% 的总标称树脂含量的预浸料 P。

[0060] 所使用的不同增韧颗粒在表 2 中被标记为 VP-0X0、PK-0X0、NT-0X0。这三种增韧颗粒是使用表 3 中示出的树脂配方制备的。

表3

组分	树脂 VP-0X0	树脂 PK-0X0	树脂 NT-0X0
Tactix123	55	70	35.1
Araldite PY306	0	0	35.1
VP3619	21.15	0	0
PKHB100	0	5	0
碳纳米管	0	0	2.2
Aradur 9664-1	23.85	25	27.6

[0061] 通过将环氧前体 Tactix123 和 **Araldite®** PY306 在范围在 60°C 与 90°C 之间的温度下混合来制备树脂 VP-0X0、PK-0X0、NT-0X0。Tactix123 是来自亨斯迈先进材料公司的双酚 A 的二缩水甘油醚。

[0062] VP-0X0 树脂: 然后添加 VP3619 和 **Aradur®** 9664-1, 并且在范围在 70°C 与 90°C 之间的温度下混合。Struktol VP3619 是丁腈橡胶改性的环氧预聚物, 其基于来自希伦赛勒赫公司的双酚 A 的二缩水甘油醚。

[0063] PK-0X0 树脂: 将 PKHB100 (来自 InChem 公司的聚羟基醚 (即苯氧基树脂)) 添加到环

氧混合物中,并且然后在范围在110°C与130°C之间的温度下溶解。然后添加芳香族胺固化剂Aradur 9664-1(4,4'-DDS),并且在范围在60°C与90°C之间的温度下混合。

[0064] NT-0X0树脂:将多壁碳纳米管预分散在Tactix123/PY306共混物中。然后添加芳香族胺固化剂Aradur 9664-1(4,4'-DDS),并且在范围在60°C与90°C之间的温度下混合。

[0065] 三种不同的颗粒(VP-0X0、PK-0X0、NT-0X0)是通过以下制备的:通过将三种树脂VP-0X0、PK-0X0、NT-0X0以2°C/min加热至180°C并在达到180°C后立即将它们冷却来部分固化。在用来自细川公司(Hosokawa)的ACM分类研磨器研磨之前,将所得的部分固化的树脂造粒。在初始的三种树脂VP-0X0、PK-0X0、NT-0X0以及如上所述制造的三种颗粒VP-0X0、PK-0X0、NT-0X0上进行差示扫描量热法(DSC)测试,使用以下等式确定这三种颗粒中的每一种的百分比转化率:

$$\% \text{固化} = [\Delta H_{\text{未固化的}} - \Delta H_{\text{固化的}}] / [\Delta H_{\text{未固化的}}] \times 100\%。$$

[0066] 这三种颗粒的玻璃化转变温度(T_g)也是由这些DSC测试获得的。最后,通过使用来自马尔文公司(Malvern)的Mastersizer 3000通过激光衍射测量这些颗粒的粒度分布。结果总结在表4中。

表4

	单位	颗粒 VP-0X0	颗粒 PK-0X0	颗粒 NT-0X0
ΔH (未固化的)	[J/g]	304.6	345.9	424.3
ΔH (固化的)	[J/g]	41.6	94.0	83.5
%转化率	[%]	86	73	118.1
T_g 颗粒	[C]	61	134	80
d50	[微米]	32.5	21.2	24.2

[0067] 图1是表4中披露的研磨颗粒PK-0X0的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0068] 铺放多个预浸料P以形成复合层压板。将层压板封闭在常规的零渗出的密封真空袋中,并且在180°C下在85psi(586kPa或千帕)的压力下在高压釜中固化2小时,同时在整个固化周期中维持真空。

[0069] 然后对经固化的板进行抗损伤测试(CSAI)和微裂纹测试。结果在表5中报告。

表5

	树脂P.1	树脂P.2	树脂P.3	树脂P.4
CSAI [ksi]	26	38.7	39.1	34.8
CSAI [MPa]	179	267	269.6	240
颗粒微裂纹	不适用	0	0	0

[0070] 表5中呈现的结果表明引入这些活性热固性增韧颗粒的益处,使冲击性能提高高达50%而没有引起任何颗粒微裂纹问题。

[0071] 图2示出了固化的复合层压板的截面,其中可以看到明显的层间区域。

[0072] 在-55°C与70°C之间进行1,200次热循环之后,通过显微镜评估耐热微剥离性。在此测试之后没有发现微裂纹。

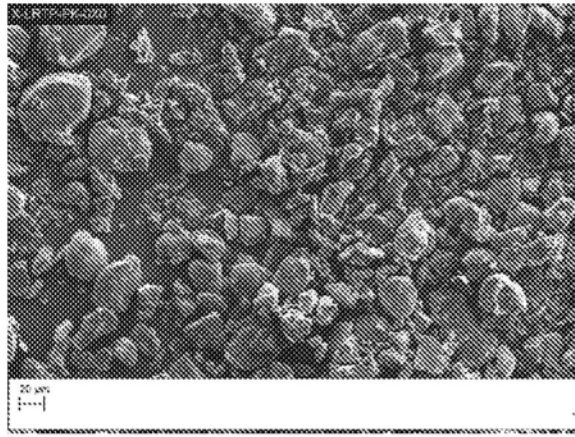


图1

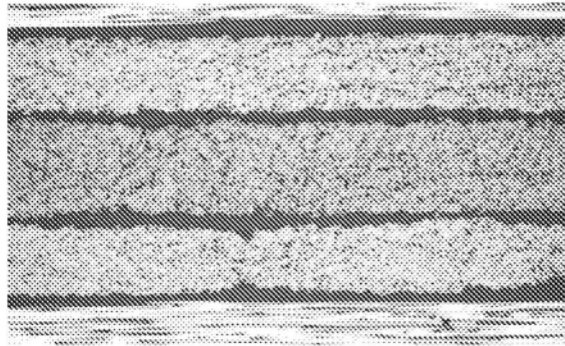


图2