



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106459560 B

(45)授权公告日 2019.05.10

(21)申请号 201580026434.1  
 (22)申请日 2015.05.21  
 (65)同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 106459560 A  
 (43)申请公布日 2017.02.22  
 (30)优先权数据  
 62/001829 2014.05.22 US  
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日  
 2016.11.22  
 (86)PCT国际申请的申请数据  
 PCT/US2015/031937 2015.05.21  
 (87)PCT国际申请的公布数据  
 W02015/179618 EN 2015.11.26  
 (73)专利权人 塞特工业公司  
 地址 美国新泽西州  
 (72)发明人 J.F.普拉特 R.K.马斯克尔  
 J.M.格里芬 J.A.埃尔德  
 (74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
 司 72001  
 代理人 林毅斌 杨思捷  
 (51)Int.Cl.  
 C08L 63/00(2006.01)  
 C08L 81/06(2006.01)  
 C08L 71/10(2006.01)

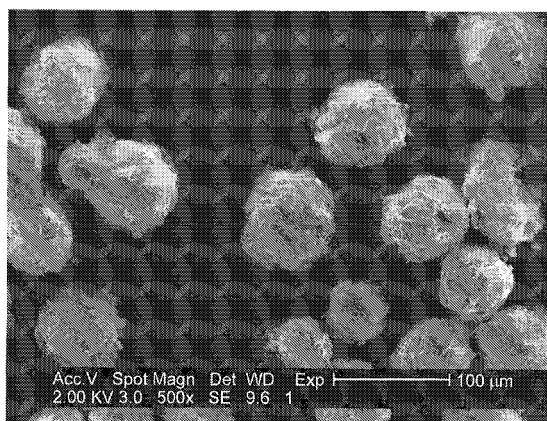
C08K 7/06(2006.01)  
 C08J 5/24(2006.01)  
 C08J 5/04(2006.01)  
 C08G 65/48(2006.01)  
 C08G 65/40(2006.01)  
 C09J 163/00(2006.01)  
 C09J 181/06(2006.01)  
 C09J 171/10(2006.01)  
 B32B 27/04(2006.01)  
 B32B 27/12(2006.01)  
 B32B 27/28(2006.01)  
 B32B 37/02(2006.01)  
 (56)对比文件  
 CN 102482398 A,2012.05.30,说明书0023,0026,0034-0041,0178,0197段.  
 Emel Yildiz,et al..“Toughening of Epoxy Resins by Amine Terminated Poly (arylene ether ketone)s having Pendant Tertiary Butyl Groups”.《Polymer Bulletin》.2006,503-511.  
 G. S. Bennett, et al..“Amine-terminated poly(aryl ether ketone)-epoxy/ amine resin systems as tough high performance materials”.《POLYMER》.1991,第32卷(第9期),1633-1641.

审查员 胡新亮

权利要求书4页 说明书17页 附图7页

(54)发明名称  
用作增韧剂的官能化聚合物颗粒

(57)摘要  
复合材料和含有作为增韧剂的官能化聚合物的颗粒的结构粘合剂。所述颗粒由含有能够与热固性树脂组分反应以形成共价键的化学官能团的官能化聚芳基醚酮(PAEK)聚合物或其共聚物构成。



CN 106459560 B

1. 一种复合材料,其包含:

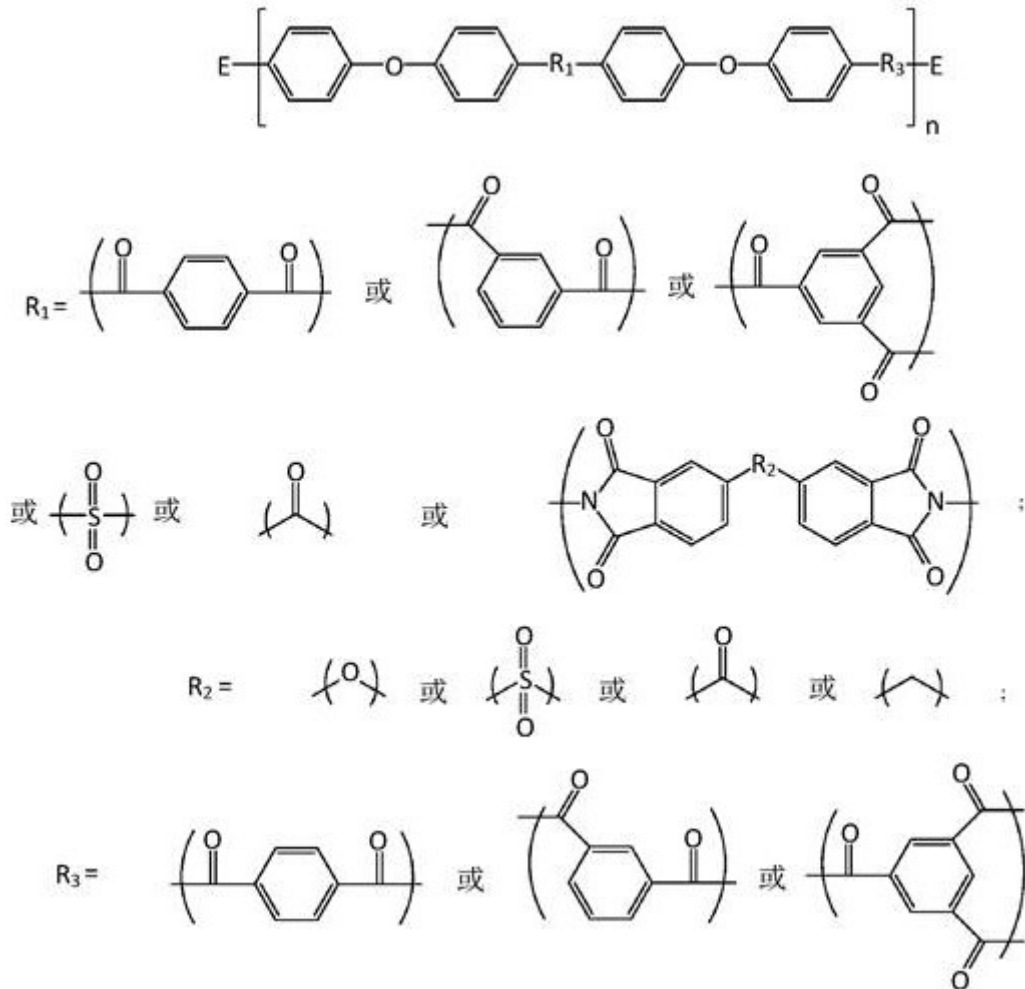
包含至少一种热固性树脂的可固化热固性基质树脂;

用所述基质树脂浸渍的增强纤维;和

胺-官能化聚芳基醚酮聚合物的颗粒,其中所述颗粒具有75微米或更小的最小尺寸并且为具有1-1.5的长宽比R的基本球形形状或具有1.5-10的长宽比R的棒形,其中 $R=a/b$ ,“a”为最大尺寸,且“b”为最小尺寸;

其中所述官能化PAEK颗粒包含能够与所述热固性树脂形成共价键的胺官能团,且

其中所述聚合物具有以下结构:

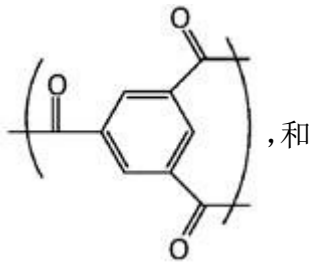


其中E为胺官能团且n为15-200的整数。

2. 权利要求1的复合材料,其中E为苯氧基苯胺。

3. 根据权利要求1-2中任一项的复合材料,其中所述颗粒为具有小于75 $\mu\text{m}$ 直径的基本球形颗粒。

4. 根据权利要求1的复合材料,其中 $R_1$ 和 $R_3$ 中的至少一个为支化单元:



所述支化单元以0.5%-25%的摩尔百分数存在。

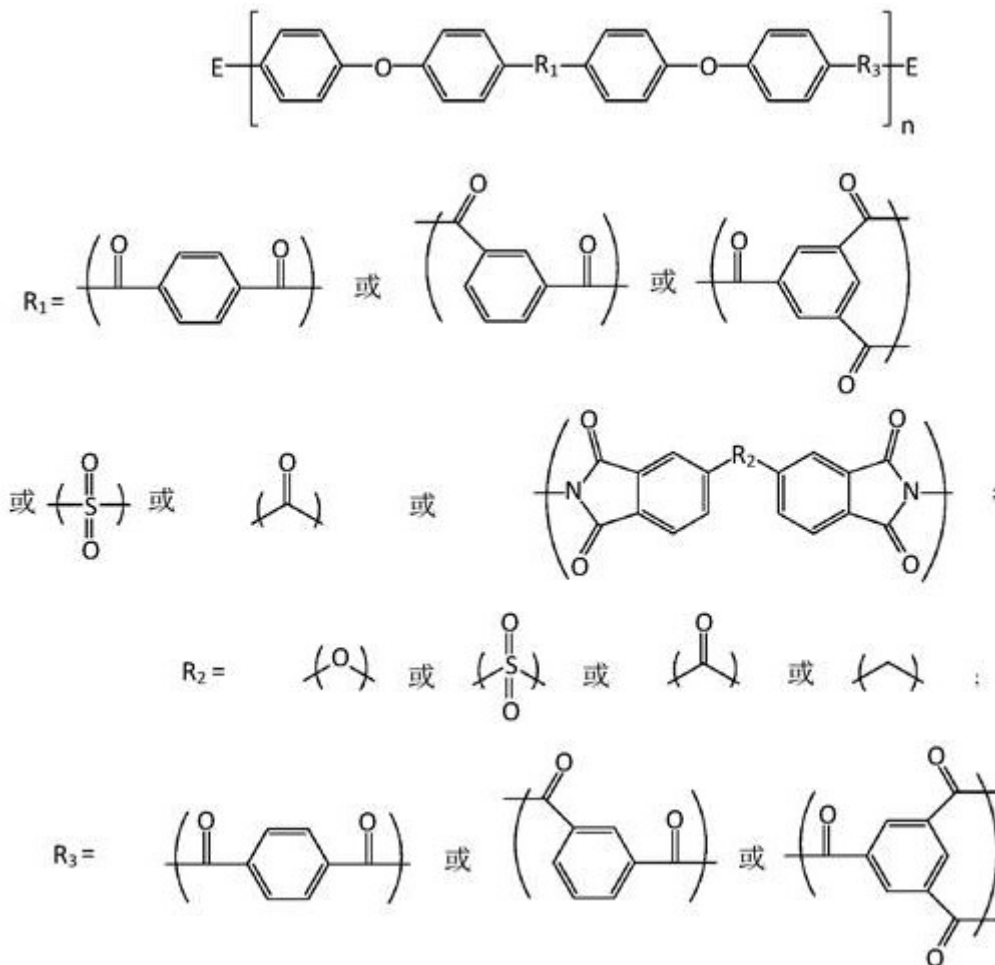
5. 根据前述权利要求1-2中任一项的复合材料,其中所述至少一种热固性树脂选自:环氧化物、双马来酰亚胺和苯并噁嗪。

6. 根据前述权利要求1-2中任一项的复合材料,其中所述增强纤维作为多个纤维层排布,且至少一个层间区域在两个相邻纤维层之间形成,且其中所述颗粒位于层间区域中。

7. 权利要求6的复合材料,其中各个纤维层中的增强纤维为单向纤维或为织造的。

8. 一种结构粘合剂组合物,其包含:至少一种可固化热固性树脂;用于所述至少一种热固性树脂的固化剂;和胺-官能化聚芳基醚酮(PAEK)聚合物的颗粒,其中所述颗粒具有75微米或更小的最小尺寸并且为具有1-1.5的长宽比R的基本球形形状或具有1.5-10的长宽比R的棒形,其中 $R=a/b$ ,"a"为最大尺寸,且"b"为最小尺寸;

其中所述聚合物具有以下结构:



其中E为胺官能团且n为15-200的整数,且

其中所述官能化PAEK聚合物包含能够与所述至少一种热固性树脂形成共价键的胺官能团。

9. 权利要求8的结构粘合剂,其中所述颗粒为基本球形形状。

10. 权利要求8或9的结构粘合剂,其中所述PAEK聚合物的胺官能团为芳族胺基团。

11. 权利要求10的结构粘合剂,其中所述芳族胺基团为苯氧基苯胺。

12. 根据权利要求8-9中任一项的结构粘合剂,其中所述至少一种热固性树脂选自:环氧化物、双马来酰亚胺和苯并噁嗪。

13. 用于制造复合层压材料的方法,所述方法包括:

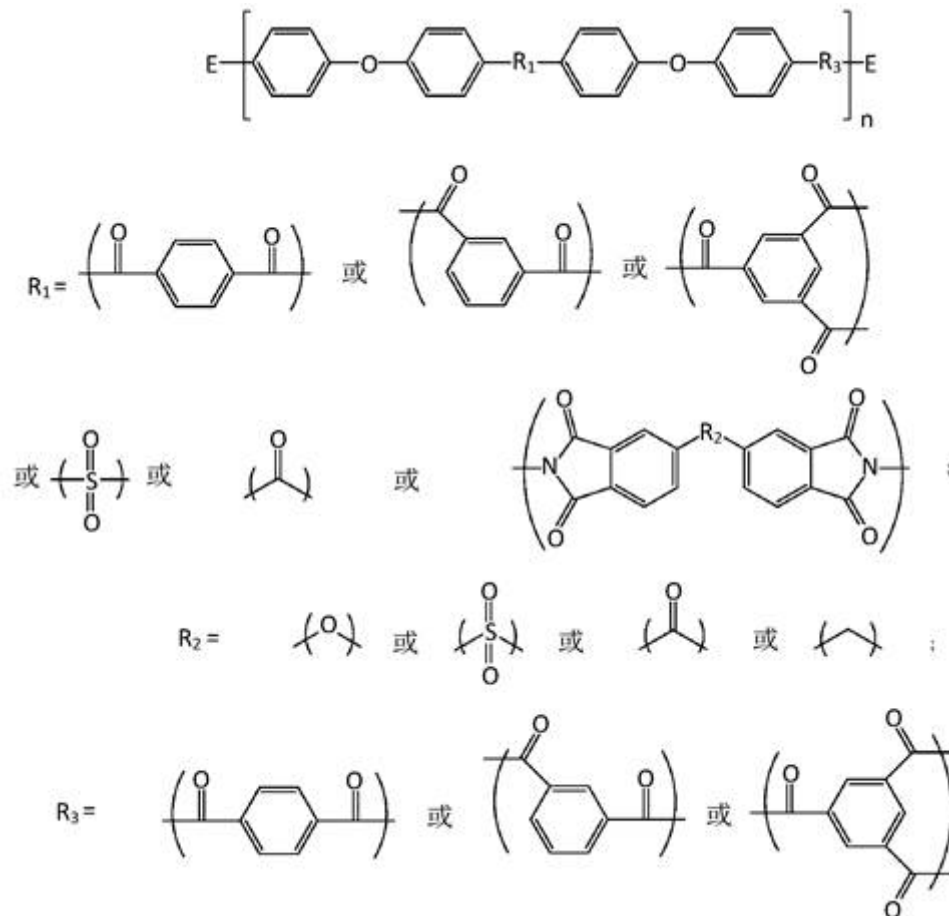
形成多个预浸料,各个预浸料包含用可固化基质树脂浸渍的增强纤维的层和胺-官能化聚芳基醚酮(PAEK)的官能化聚合物颗粒,所述颗粒定位与所述增强纤维的层相邻;其中所述颗粒具有75微米或更小的最小尺寸并且为具有1-1.5的长宽比R的基本球形形状或具有1.5-10的长宽比R的棒形,其中 $R=a/b$ ,"a"为最大尺寸,且"b"为最小尺寸;和

在堆垛排布中铺叠所述预浸料,使得层间区域被限定在相邻的增强纤维的层之间,且所述官能化PAEK颗粒位于所述层间区域内,

其中所述可固化基质树脂包含至少一种热固性树脂,且

其中所述官能化聚合物颗粒为胺-官能化聚芳基醚酮聚合物的颗粒,其包含能够与所述至少一种热固性树脂形成共价键的胺官能团,且

其中所述聚合物具有以下结构:



其中E为胺官能团且n为15-200的整数。

14. 权利要求13的方法,其中所述官能化聚合物颗粒为基本球形形状。

## 用作增韧剂的官能化聚合物颗粒

### [0001] 背景

[0002] 纤维增强聚合物 (FRP) 复合材料用作高强度、低重量工程材料以替换航天结构 (例如航行器的一级结构) 中的金属。这种复合材料的重要性质为高强度、刚度和降低的重量。

[0003] 多层的预浸料层通常用于形成具有层压结构的结构复合材料部件。这种复合材料部件的分层为重要的失效模式。当两个层彼此脱粘时, 出现分层。重要的设计限制因素包括引发分层所需要的能量和传播分层所需要的能量两者。

[0004] 具有改进抗分层性的固化复合材料 (例如预浸料层叠 (layup)) 具有改进的冲击后压缩强度 (CAI) 和断裂韧性 ( $G_{IC}$  和  $G_{IIC}$ )。

[0005] CAI 衡量复合材料耐损坏的能力。在测量 CAI 的试验中, 复合材料经受给定能量的冲击且随后以压缩方式负载。在冲击之后和在压缩试验之前, 测量损坏面积和凹痕深度。在该试验期间, 束缚复合材料以确保没有出现弹性不稳定性并记录复合材料的强度。

[0006] 断裂韧性为描述含有裂纹的材料抵抗断裂的能力的性质, 且为航天应用的材料的最重要性质之一。断裂韧性为表达材料在存在裂纹时对脆性断裂的抵抗性的定量方式。

[0007] 断裂韧性可以定量为应变能量释放率 ( $G_c$ ), 其为在断裂期间每单位新形成断裂表面面积消散的能量。 $G_c$  包括  $G_{IC}$  (模式 I-打开模式) 或  $G_{IIC}$  (模式 II-平面剪切)。下标 “IC” 表示模式 I 裂纹打开, 其在垂直于裂纹的法向拉伸应力下形成, 且下标 “IIC” 表示通过剪切应力产生的模式 II 裂纹, 所述剪切应力平行于裂纹的平面且垂直于裂纹前缘作用。分层的引发和发展常常通过检查模式 I 和模式 II 断裂韧性来确定。

[0008] 纤维增强聚合物复合材料的 CAI 性能可以通过两种主要技术来改进。第一种技术包括使用具有相对高的失效应变的高强度增强纤维。这些纤维似乎吸收高量的能量而不断裂, 由此使能量在复合层压材料的较大区域中重新分布。

[0009] 纤维增强聚合物复合材料的 CAI 性能可以通过引入某些增韧颗粒到多层复合层压材料的层间区域中来改进。所述 “层间区域” 是指复合层压材料中的增强纤维的两个相邻结构层之间的区域。

[0010] 在复合层压材料中存在增韧颗粒形成树脂富集夹层, 这有助于在该夹层区域中容纳裂纹传播。假定颗粒在结构纤维层之间形成间距, 以及与传播的裂纹相互作用以消散来自冲击事件的吸收能量。常规使用的增韧颗粒包括交联聚酰胺 (尼龙 6, 6) 颗粒, 当将它们引入到碳纤维增强预浸料中时其可以赋予良好韧性、足够流体阻力, 但因为由聚酰胺构成, 它们吸收水, 因此引起热/湿压缩性质的显著降低。无定形热塑性颗粒例如聚苯醚 (PPO) 可以提供良好韧性, 但具有差的流体阻力, 会导致颗粒的溶剂应力开裂。作为高耐热、半芳族聚酰胺的聚邻苯二甲酰胺 (PPA) 的颗粒可以赋予良好  $G_{IIC}$  性能, 而且还吸收水。聚酰亚胺颗粒 (例如 P84™, 来自 HP Polymer Inc.) 用于改进缺口性质, 但它们也吸收水。

[0011] 在一些情形中, 可能需要结合三种不同类型的颗粒以达到用于航天应用的期望的 CAI 和断裂韧性性质。与复合材料中的树脂基质不同地相互作用的多种颗粒类型显示缓解一种颗粒类型的局限。然而, 在树脂配方中使用多种类型的颗粒产生不均匀分散和混合的问题, 以及提高制造成本。

[0012] 增韧颗粒还引入到用于粘合复合材料部件的结构粘合剂中。仅举几例,这些颗粒通常为橡胶 (CTBN, 核壳)、聚酰胺和聚醚砜,其与正在出现的裂纹相互作用以吸收断裂能量,由此增韧粘合线 (bondline)。

[0013] 根据现有技术,需要可以克服常规增韧颗粒的上述缺点的增韧颗粒。具体而言,消除使用不同类型的颗粒共混物的需求以达到先进复合材料 (例如用于航天应用的那些) 中期望的CAI性能和断裂韧性将会是有利的。

[0014] 概述

[0015] 本公开关于官能化聚合物颗粒作为用于提高纤维增强聚合物复合材料的损坏容限和断裂韧性的增韧剂的用途。更具体而言,所述颗粒由聚芳基醚酮 (PAEK) 聚合物或其共聚物构成,所述聚合物或其共聚物含有可以与热固性树脂例如环氧化物、双马来酰亚胺、苯并噁嗪及其共混物反应以形成共价键的化学官能团。在一个优选实施方案中,所述颗粒用胺基团官能化。

[0016] 本公开的另一方面涉及在结构粘合剂中引入适用于粘合复合材料部件的上述官能化颗粒。

[0017] 附图简述

[0018] 图1说明了对颗粒增韧碳纤维/环氧复合材料的冲击事件。

[0019] 图2提供具有不同T:I比率反应性封端PEKK聚合物颗粒的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

[0020] 图3提供在不同放大倍数下胺封端共聚物主链PEKK酰亚胺和交联形式的SEM图,显示尺寸、形状和表面特征。

[0021] 图4为具有80/20的T:I比率的胺反应性封端PEKK聚合物颗粒的500X放大倍数的SEM图。

[0022] 图5为具有80/20的T:I比率的胺反应性封端PEKK聚合物颗粒的2000X的SEM图,显示颗粒的表面特征。

[0023] 图6为显示断裂韧性样本和断裂表面的SEM扫描位置的图。

[0024] 图7为使用具有T:I=80/20的胺封端的PEKK颗粒的碳纤维/颗粒-增韧环氧复合材料的 $G_{IIC}$ 试样断裂表面的1000X的SEM图。

[0025] 详述

[0026] 文中公开的官能化聚合物颗粒特别适合作为纤维增强聚合物复合材料中的层间颗粒。引入这种颗粒赋予高韧性和高损坏容限 (即CAI) 性质到固化复合材料,同时保持高的热/湿压缩和剪切性质。图1说明了对颗粒-增韧碳纤维/环氧复合材料的冲击事件。如可以从力图中看到,内层主要以剪切方式负载,很像在 $G_{IIC}$ 试验中那样。高 $G_{IIC}$ 性能与降低的冲击损坏面积相关,且继而与改进的CAI性能相关。因此,合乎需要的是具有高 $G_{IIC}$ 性能以及增韧颗粒中的低水分吸收,这会导致较高的热/湿缺口性质。

[0027] 使用细磨的聚醚砜酮 (PEKK) 颗粒的早先努力得到较高缺口性质,但没发现断裂韧性和CAI性能的改进。可以按填孔拉伸和填孔压缩 (FHT, FHC) 以及开孔拉伸和开孔压缩 (OHT, OHC) 测量的缺口性质涉及在复合材料本身的承受负荷区域上钻孔时给定复合材料承受负荷的能力。不期望受任何理论的束缚,应当认为颗粒的形状和颗粒上的化学官能团有助于上述改进。而且,官能化热塑性颗粒还适合作为用于粘合复合材料部件的结构粘合剂

中的增韧颗粒。

[0028] 官能化颗粒含有化学官能团,所述化学官能团可以与热固性树脂例如环氧化物、双马来酰亚胺(BMI)、苯并噁嗪及其共混物反应以形成共价键。在该上下文中使用的术语“官能化”表示颗粒上的化学基团,其至少一些具有与热固性制剂中的一些或所有单体(例如环氧化物、BMI、苯并噁嗪)结合潜力。

[0029] 优选地,所述官能化颗粒为胺-官能化聚芳基醚酮聚合物或其共聚物的颗粒。在一个实施方案中,所述胺-官能化聚芳基醚酮聚合物或其共聚物具有至少8000、优选地大于10000的重均分子量(Mw)、至少0.28d1/g的固有粘度和如通过差示扫描量热仪(DSC)测量的至少140°C的玻璃转化温度。术语“胺-官能化”旨在涵盖具有一个或多个胺官能团作为端基的聚合物。其还涵盖其中胺基团为聚合物链上的取代基(即侧悬于主链)的聚合物。优选地,所述聚合物/共聚物在端基官能化。

[0030] 本公开的官能化聚芳基醚酮为含有单元-Ar-O-Ar-C(=O)-的聚合物,其中Ar为芳族部分。它们的特征在于芳基经由醚、羰基(酮)、砜或酰亚胺基团连接且包括但不限于以下:

[0031] 聚(醚酮),即PEK,基本上由以下重复单元组成的聚合物:-Ar-O-Ar-C(=O)-;

[0032] 聚(醚酮酮),即PEKK,基本上由以下重复单元组成的聚合物:-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-;

[0033] 聚(醚醚酮),即PEEK,基本上由以下重复单元组成的聚合物:-Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-;

[0034] 聚(醚醚酮酮),即PEEKK,基本上由以下重复单元组成的聚合物:-Ar-O-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-;

[0035] 聚(醚酮醚酮酮),即PEKEKK,基本上由以下重复单元组成的聚合物:-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-O-Ar-C(=O)-Ar-C(=O)-;

[0036] 聚(醚酮酮),即PEKK;

[0037] 及其组合;

[0038] 其中上述重复单元中的各个Ar独立为芳族部分。

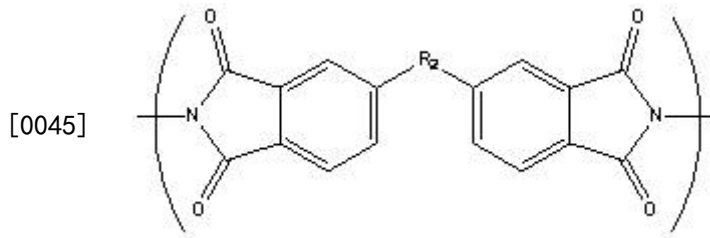
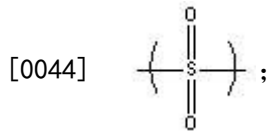
[0039] 聚合物重复单元中的各个芳族部分(Ar)可以独立选自被取代和未被取代单核芳族部分(例如亚苯基)以及被取代和未取代的多核芳族部分。认为术语“多核”涵盖稠合芳族环例如萘和非稠合环例如二联苯等。在一些实施方案中,Ar为亚苯基(Ph),例如未取代的亚苯基。

[0040] 亚苯基和多核芳族部分(即“Ar”)可以在芳族环上含有取代基。本领域技术人员将容易理解这种取代基且应当不在任何显著程度上抑制或干扰聚合反应。典型的取代基可以例如包括苯基、卤素(例如F、Cl、Br、I)、酯、硝基、氰基等。

[0041] 在其中Ar被取代的情况下,取代基优选侧悬于链,而不在主链中,即不结合到酮键的羰基碳原子和醚键的氧原子。因此,在特别优选方面中,酮键(即羰基的碳原子)直接连接到碳原子,尤其连接到相邻芳族的碳原子(即芳族碳)。类似地,醚键的氧原子优选连接到碳原子,尤其连接到相邻芳族基团的芳族碳原子。

[0042] 涵盖了上述重复单元的均聚物或上述重复单元与彼此(例如PEKK-PEKEKK-PEKK)和与酰亚胺或砜单元的共聚物。共聚物包括交替、周期、统计、无规和嵌段共聚物。

[0043] 所述共聚物可以具有芳基醚酮重复单元和以下重复单元中的一个或多个：



[0046] 其中



[0048] 或  $-C(CF_3)_2-$ 。

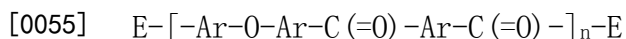
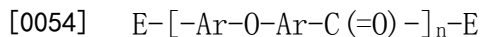
[0049] 将文中公开的粒状聚合物“官能化”，只要它们含有一个或多个胺基团作为端基（即在聚合物链的一个或多个端）和/或作为侧基（即在沿着聚合物主链的一个或多个位置）。

[0050] 聚合物的官能团为通过下式表示的胺： $-NR_2$ 、 $-NRH$ 或 $-NH_2$ ，优选地 $-NRH$ 或 $-NH_2$ ，更优选地 $-NH_2$ ，及其衍生物，其中“R”为脂族或芳族基团。其中R为芳族基团，其可以为如文中所述的“Ar”（例如苯基）。其中 $-NR_2$ 或 $-NRH$ 的R为脂族基团，其优选选自烷基，例如C1-C6脂族基团，尤其甲基或乙基。

[0051] 优选地，粒状聚合物末端具有胺基团，即胺基团在聚合物链的至少一端存在。通常将至少50%的端基（即聚合物链的端）胺-官能化，优选地至少70%，尤其优选地至少85%，例如至少95%。在某些实施方案中，基本上所有链端包含胺基团。

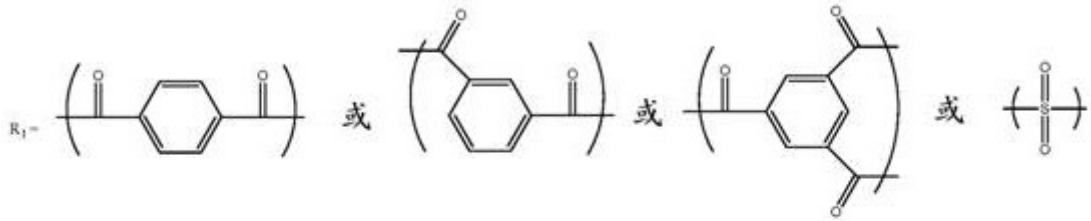
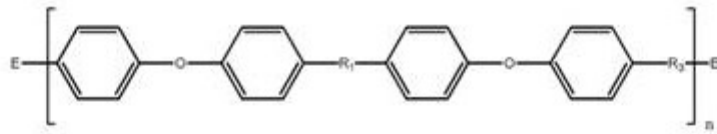
[0052] 在另一方面中，作为链的胺-末端的备选或除此之外，胺基团可以侧悬于聚合物链，即它们为聚合物的芳族部分的取代基。例如，25%-75%或约50%的Ar基团用胺基团取代。

[0053] 在一些实施方案中，本公开的粒状聚合物为线性且末端具有官能团。特别优选的化合物为根据下式的那些（以及其酰亚胺-共聚物或砜-共聚物）：

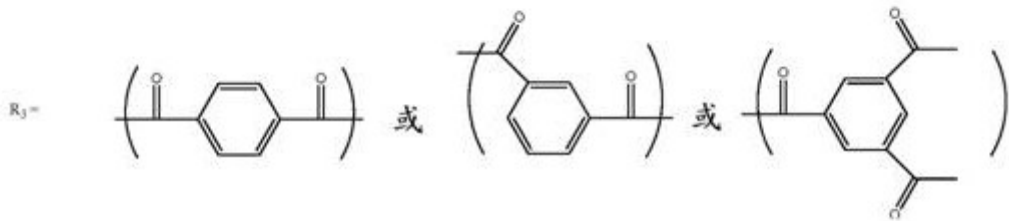
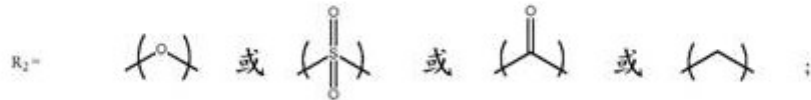
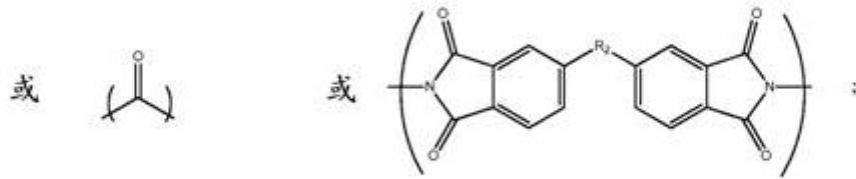


[0059] 其中n为1-200的整数，例如15-200或20-200或30-150，优选地30-60，例如约40或50，且E为如文中所述的胺官能团，例如 $NH_2$ 。

[0060] 在一个优选实施方案中，所述官能化颗粒为通过以下结构表示的聚合物或共聚物的颗粒：



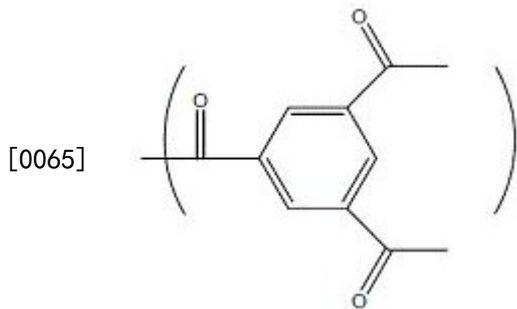
[0061]



[0062] 其中E为胺官能团(例如NH<sub>2</sub>)或受保护的胺,且n为15-200的整数。

[0063] 在以上结构中,聚合物链端基(E)可以完全或部分由芳族胺例如苯氧基苯胺构成。可以与胺官能化端基一起存在的其他端基可以对颗粒将与其结合的热固性树脂基质没有反应性或有反应性。

[0064] 在一个实施方案中,在以上结构中的R1和R3中的至少一个为支化单元:



[0066] 且支化单元以0.5%-25%的摩尔百分数存在。

[0067] PAEK聚合物可以具有不同的醚/酮比率,以便适应所得材料的性质。在文中公开的任何实施方案中,R<sub>1</sub>可以为对苯二甲酰基(T)且R<sub>2</sub>可以为对苯二甲酰基(T)和间苯二甲酰基(I)两者且PAEK聚合物主链中的T:I的比率可以为0:100-100:0范围。在文中公开的任何实施方案中,R1可以含有聚合物重量的1重量%-10重量%水平的支化剂1,3,5-三苯氧基苯和/或1,3,5-苯三甲酰氯,其中“重量%”是指重量百分数。

[0068] 在一个实施方案中,所述官能化颗粒为聚醚酮酮(PEKK)、聚醚酮(PEK)、聚醚酮聚醚酮-酮(PEKPEKK)、聚醚醚酮(PEEK)或其共混物的颗粒,且含有芳族胺官能团,例如苯氧基苯胺。

[0069] 在一个优选实施方案中,所述胺-官能化聚芳基醚酮聚合物或其共聚物具有至少8000、优选地26000-162000的重均分子量( $M_w$ )。文中所公开的 $M_w$ 可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)确定。

[0070] 本公开的粒状胺-官能化PAEK聚合物或共聚物具有至少0.28dl/g、特别是0.4-1.7dl/g范围的固有粘度(IV),且在一些实施方案中,IV在0.6-1.5dl/g范围中。如文中所述IV可以通过使用常规粘度计测量。

[0071] 优选地,本公开的粒状胺-官能化PAEK聚合物或共聚物具有如通过差示扫描量热仪(DSC)测量的至少140°C的玻璃转化温度( $T_g$ ),更具体而言,在140-190°C范围中,且在一些实施方案中,158-178°C。

[0072] 官能化颗粒的官能团存在于颗粒的外表面上和内部中,且能够与其中放置它们的可固化热固性树脂体系的组分形成共价键。其中加入官能化颗粒的可固化热固性树脂体系可以包括能够与官能化颗粒形成共价键的环氧化物、双马来酰亚胺和苯并噁嗪中的一种或多种。如果官能团具有羧酸类型,则可以与官能化PAEK颗粒形成共价键的可固化热固性树脂体系内的其他组分包括胺固化剂。

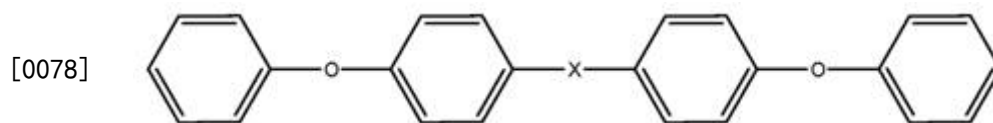
[0073] 文中所公开的PAEK聚合物/共聚物为半结晶热塑性材料,其具有低水分吸收、高剪切模量、良好耐溶剂性、高玻璃转化温度、对氧化的良好稳定性和低介电常数。这些聚合物在升高的温度下还基本上保持这些机械性质。

[0074] 本公开的官能化聚合物颗粒可以通过使用封端的聚合来产生,所述封端可以随后转化成反应性端基。

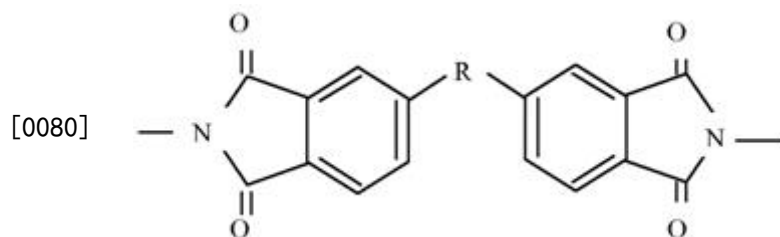
[0075] 通常,所述官能化聚合物颗粒可以通过使用以下试剂聚合来制备:(a) 至少一种单体;(b) 聚合剂;(c) 封端剂;和(d) 其他试剂。

[0076] 单体

[0077] 根据一个实施方案,所述单体通过以下结构表示:



[0079] 其中X可以为-C(O)-、-S(O<sub>2</sub>)-、对苯二甲酰基、间苯二甲酰基或具有以下结构的酰亚胺基团



[0081] 其中R可以为-C(O)-、-S(O<sub>2</sub>)-、-O-或仅仅为制备与苯氧基苯胺基团反应的二联苯基二酸酐基团的键。

[0082] 还考虑到不对称单体和自聚单体。

[0083] 聚合剂

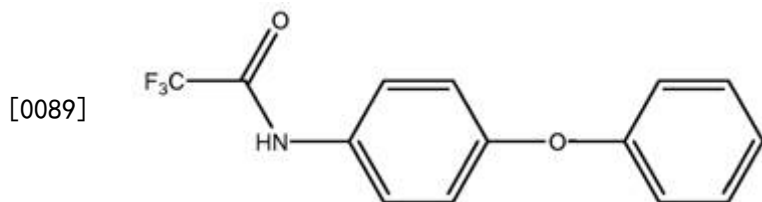
[0084] 根据一个实施方案,所述聚合剂为对苯二甲酰氯 (TPC) 和间苯二甲酰氯 (IPC) 中的至少一种。如果使用自聚单体,这将是任选的。另一个实施方案将包括TPC和IPC中的至少一种以及1重量%-10重量%的苯三甲酰氯以制备支化和/或轻度交联聚合物颗粒。

[0085] 封端剂

[0086] 根据一个实施方案,所述封端剂具有通式Z-Ar-O-Ph,其中Z为受保护的亲核基团,Ar为芳基,且Ph为苯基。

[0087] 作为一个实例,Z可以包括-YH<sub>n</sub>-R,其中Y为氮、氧或硫,n为0或1的整数且R为离去基团,例如乙酰基、卤代乙酰基(例如三氟乙酰基)和碳酸酯(例如t-Boc)。

[0088] 优选的封端剂为:



[0090] 所述三氟乙酰基在酸/碱后处理条件期间在聚合之后除去以产生可以与热固性基质的单体组分反应的胺端基。

[0091] 其他试剂

[0092] 其他试剂可以包括一种或多种溶剂(例如二氯甲烷)、路易斯酸(例如AlCl<sub>3</sub>),和控制剂(例如苯甲酸)。

[0093] 在一个实施方案中,所述官能化颗粒通过以下方法获得,所述方法包括以下步骤:

[0094] (i) 使反应介质中的单体体系聚合,所述反应介质包含:

[0095] (a) 含有-NR<sub>2</sub>、-NRH或受保护的胺基团的封端剂,其中

[0096] R为脂族或芳族基团,

[0097] (b) 路易斯酸,和

[0098] (c) 控制剂,选自芳族羧酸、芳族磺酸及其衍生物;和

[0099] (ii) 调节控制剂与单体体系中的单体的比率,从而控制粒度分布。

[0100] 用作热固性基质树脂中的聚合物增韧颗粒的官能化聚合物颗粒可以具有75微米或更小的一个尺寸(最小或最大尺寸)。这种尺寸可以直接由官能化颗粒合成或通过随后的研磨操作实现。颗粒的尺寸可以通过激光衍射测量,例如使用Malvern Mastersizer粒度分析仪。

[0101] 在一些实施方案中,官能化聚合物颗粒为具有约1-1.5的长宽比(R)的基本球形形状或具有1.5-10的长宽比的棒形,其中R=a/b,“a”为最大尺寸,且“b”为最小尺寸)。

[0102] 复合材料和制造方法

[0103] 文中所公开的复合材料由用基质树脂浸渍的增强纤维构成。

[0104] 基质树脂

[0105] 用于浸渍/浸泡增强纤维的可固化基质树脂(或树脂组合物)优选为含有一种或多种未固化热固性树脂的可硬化或可热固化树脂,其包括但不限于环氧树脂、酰亚胺(例如聚

酰亚胺或双马来酰亚胺)、乙烯基酯树脂、氰酸酯树脂、异氰酸酯改性的环氧树脂、酚醛树脂、呋喃类树脂、苯并噁嗪、甲醛缩合树脂(例如与脲、三聚氰胺或苯酚)、聚酯、丙烯酸类、杂化物、共混物及其组合。

[0106] 合适的环氧树脂包括芳族二胺、芳族单伯胺、氨基苯酚、多羟基苯酚、多羟基醇、多元羧酸的聚缩水甘油基衍生物。合适的环氧树脂的实例包括双酚例如双酚A、双酚F、双酚S和双酚K的聚缩水甘油基醚;和甲酚的聚缩水甘油基醚和基于苯酚的线型酚醛树脂(novolac)。

[0107] 具体实例为4,4'-二氨基二苯基甲烷的四缩水甘油基衍生物(TGDDM)、间苯二酚二缩水甘油基醚、三缩水甘油基-对氨基苯酚、三缩水甘油基-间氨基苯酚、溴代双酚F二缩水甘油基醚、二氨基二苯基甲烷的四缩水甘油基衍生物、三羟基苯基甲烷三缩水甘油基醚、苯酚-甲醛线型酚醛树脂的聚缩水甘油基醚、邻甲酚线型酚醛树脂的聚缩水甘油基醚或四苯基乙烷的四缩水甘油基醚。

[0108] 适用于主体基质树脂的市售环氧树脂包括N,N,N',N'-四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷(例如MY 9663、MY 720和MY 721,来自Huntsman);N,N,N',N'-四缩水甘油基-双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯(例如EPON 1071,来自Momentive);N,N,N',N'-四缩水甘油基-双(4-氨基-3,5-二甲基苯基)-1,4-二异丙基苯(例如EPON 1072,来自Momentive);对氨基苯酚的三缩水甘油基醚(例如MY 0510,来自Huntsman);间氨基苯酚的三缩水甘油基醚(例如MY 0610,来自Huntsman);基于双酚A的材料例如2,2-双(4,4'-二羟基苯基)丙烷的二缩水甘油基醚(例如DER 661,来自Dow,或EPON 828,来自Momentive,和优选25°C下的粘度为8-20Pa·s的线型酚醛树脂;苯酚线型酚醛树脂的缩水甘油基醚(例如DEN 431或DEN 438,来自Dow);基于二-环戊二烯的苯酚线型酚醛树脂(例如Tactix 556,来自Huntsman);1,2-邻苯二甲酸二缩水甘油酯(例如GLY CEL A-100);二羟基二苯基甲烷(双酚F)的二缩水甘油基衍生物(例如PY 306,来自Huntsman)。其他环氧树脂包括脂环族物质,例如3',4'-环氧基环己基-3,4-环氧基环己烷甲酸酯(例如CY 179,来自Huntsman)。

[0109] 通常,所述可固化基质树脂包含一种或多种热固性树脂与其他添加剂的组合,所述其他添加剂例如固化剂、固化催化剂、共聚单体、流变控制剂、增黏剂、无机或有机填料、作为增韧剂的热塑性和/或弹性聚合物、稳定剂、抑制剂、颜料、染料,阻燃剂、反应性稀释剂和用于在固化前后改性基质树脂的性质的本领域技术人员公知的其他添加剂。

[0110] 除了官能化PAEK颗粒之外,可以将其他增韧剂加到可固化树脂组合物中。其他增韧剂包括但不限于,单独的均聚物或共聚物或与以下物质的组合:聚酰胺、共聚酰胺、聚酰亚胺、芳族聚酰胺、聚酮、聚醚酮(PEK)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮酮(PEKK)、聚醚砜(PES)、聚醚醚砜(PEES)、聚酯、聚氨酯、聚砜、聚硫化物、聚苯醚(PPO)和改性PPO、聚(氧化乙烯)(PEO)和聚氧化丙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸类、聚苯基砜,高性能烃聚合物、液晶聚合物、弹性体和分段弹性体。

[0111] 所述固化剂合适地选自已知固化剂,例如,芳族或脂族胺,或胍衍生物。优选芳族胺固化剂,优选每分子具有至少两个氨基的芳族胺,且特别优选二氨基二苯基砜,例如其中氨基相对于砜基团在间-或对-位。具体实例为3,3'-和4,4'-二氨基二苯基砜(DDS);亚甲基二苯胺;双(4-氨基-3,5-二甲基苯基)-1,4-二异丙基苯;双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯;4,4'亚甲基双-(2,6-二乙基)-苯胺(MDEA,来自Lonza);4,4'亚甲基双-(3-氯,2,6-二乙

基)-苯胺(MCDEA,来自Lonza);4,4'亚甲基双-(2,6-二异丙基)-苯胺(M-DIPA,来自Lonza);3,5-二乙基甲苯-2,4/2,6-二胺(D-ETDA 80,来自Lonza);4,4'亚甲基双-(2-异丙基-6-甲基)-苯胺(M-MIPA,来自Lonza);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DIURON TM)和二氰基二酰胺(例如AMICURE TM CG 1200,来自Pacific Anchor Chemical)。

[0112] 合适的固化剂还包括酸酐,特别是多元酸酐(例如纳迪克(nadic)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甲酸酐。在可固化基质树脂中加入催化剂是任选的,但使用这些催化剂可以提高固化速率和/或降低固化温度,如果需要的话。

[0113] 在层间区域的可固化基质树脂还为含有上述类型的一种或多种未固化热固性树脂的可硬化或可热固化树脂。在某些实施方案中,在层间区域的可固化基质树脂与含有增强纤维的区域中的基质树脂相同。在其他实施方案中,在层间区域的树脂不同于含有增强纤维的区域中的基质树脂。

#### [0114] 增强纤维

[0115] 为了制造高性能复合材料和预浸料,合适的增强纤维但不限于具有高拉伸强度的纤维,优选大于500ksi(或3447MPa)。可用于该目的的纤维包括碳或石墨纤维、玻璃纤维和由碳化硅、氧化铝、硼、石英等形成的纤维,以及由有机聚合物例如聚烯烃、聚(苯并噻唑)、聚(苯并咪唑)、聚芳基化物、聚(苯并噁唑)、芳族聚酰胺、聚芳基醚等形成的纤维,且可以包括具有两种或更多种这些纤维的混合物。优选地,所述纤维选自玻璃纤维、碳纤维和芳族聚酰胺纤维,例如由DuPont Company以商标KEVLAR销售的纤维。所述增强纤维可以以由多个细丝制备的非连续或连续丝束形式使用,作为连续的单向或多向带使用,或作为织造、无褶皱或非织造织物使用。织造形式可以选自平纹、缎纹或斜纹编织类型。无褶皱织物可以具有多个层和纤维取向。

[0116] 纤维可以定尺寸或不定尺寸。纤维可以以5%-35%重量、优选至少20%的含量存在,基于复合材料的总重量。对于结构应用,优选使用连续纤维例如玻璃或碳,尤其30%-70体积%,更尤其50%-70体积%。

#### [0117] 复合层压材料和部件的制造

[0118] 为了形成复合材料部件,多个可固化、柔性预浸料层可以以堆叠顺序铺叠在工具上以形成预浸料层叠。层叠内的预浸料层可以相对于彼此按选择取向例如0°、±45°、90°等放置。预浸料层叠可以通过以下技术制造,可以包括但不限于手工层叠、自动带层叠(ATL)、先进纤维铺设(AFP)和细丝缠绕。

[0119] 各预浸料由增强纤维的片或层构成,所述增强纤维的片或层在其至少部分体积内用基质材料浸渍。在一个实施方案中,预浸料具有约0.50-0.60的纤维体积分数,基于预浸料的总体积。

[0120] 用于制造航天结构的预浸料常常为单向增强纤维的树脂-浸渍片,所述单向增强纤维通常为碳纤维,其常常称为“带”或“单向带”或“单带”。所述预浸料可以为完全浸渍预浸料或部分浸渍预浸料。浸渍所述增强纤维的基质树脂可以为部分固化或未固化状态。

[0121] 通常,预浸料为柔韧或柔性形式,其易于铺叠并成型为三维构造,接着固化成最终的复合材料部件。这种类型的预浸料特别适用于制造负荷承载结构部件,例如航行器的翼、

机身、隔板和控制表面。固化预浸料的重要性质为高强度和刚度以及降低的重量。

[0122] 根据一个实施方案,特定量的官能化PAEK增韧颗粒在浸渍增强纤维之前(即在预浸料制造之前)与可固化树脂组合物混合。在该实施方案中,首先通过将含有颗粒的树脂组合物涂布到脱模上来制造树脂膜。接下来,在热和压力的帮助下,将一个或两个这种树脂膜层压到增强纤维层(例如单向纤维网)的一侧或两侧上以浸渍纤维,由此形成具有特定纤维面重量和树脂含量的纤维增强聚合物层(或预浸料层)。在层压过程期间,将增韧颗粒过滤出并保持在纤维层外部,由于以下事实:颗粒的尺寸大于纤维细丝之间的间距。所得预浸料层包含与其中嵌入增韧颗粒的基质树脂的一个或两个层相邻的结构纤维增强层。接着,当将其中含有增韧颗粒的两个或更多个预浸料层经由铺叠方法层压在另一个的顶部时,所述增韧颗粒位于两个相邻纤维层之间的层间区域。在该实施方案中,在层间区域(不具有聚合增韧颗粒)的基质树脂与结构纤维增强层中包含的基质树脂相同且包含均匀分散的碳纳米材料。

[0123] 在第二实施方案中,将含有增韧颗粒的可固化基质树脂涂布到脱模纸上以形成树脂膜。随后使该树脂膜与纤维层(例如单向纤维网)的一侧接触。在施加压力之后,树脂膜浸渍纤维,并在纤维层的外表面上几乎不留下树脂或不留下树脂。随后,将含有增韧颗粒的可固化树脂的膜层压到树脂-浸渍纤维层的暴露外表面。携带增韧颗粒的可固化树脂可以与浸渍增强纤维的基质树脂相同或不同。因此,含有颗粒的树脂层保持在浸渍纤维层外部且不进一步浸渍纤维。将多个这种结构一起层压以形成具有位于层间区域中的增韧颗粒的复合材料结构。

[0124] 在另一个实施方案中,将不具有增韧颗粒的两个可固化基质树脂膜层压到纤维层的两个相对表面。树脂膜浸渍纤维且几乎不在纤维层的外表面上留下树脂或不留下树脂,产生树脂-浸渍纤维层。随后,使两个含有增韧颗粒的可固化树脂膜与树脂-浸渍纤维层的相对表面接触以形成夹层结构。这种方法倾向于在固化层压材料中产生良好限定和规则的层间区域。

[0125] 文中公开的复合材料或预浸料层叠的固化通常在至多200°C、优选170°C-190°C范围的升高温度下和使用升高压力进行,以抑制逸出气体的变形效应,或抑制空隙形成,压力合适地为至多10巴(1MPa),优选为3巴(0.3MPa)-7巴(0.7MPa)范围。优选地,固化温度通过在至多5°C/min、例如2°C/min-3°C/min下加热达到且保持至多9h、优选至多6h、例如2h-4h的需要的时段。在基质树脂中使用催化剂可以允许甚至更低的固化温度。压力全部释放,且温度通过在至多5°C/min、例如至多3°C/min下冷却降低。可以在190°C-350°C范围的温度和常压下进行后固化,采用合适的加热速率以改进基质树脂的玻璃转化温度。

[0126] 文中使用的术语“固化(cure)”和“固化(curing)”可以包括聚合和/或交联方法。固化可以通过以下方法进行:包括但不限于加热、暴露到紫外光和暴露到辐射。

[0127] 应用

[0128] 文中公开的复合材料适用于制造用于航天应用的结构部件,包括飞机和汽车应用,包括汽车车辆和铁路。例如,复合材料可以用于制造一级和二级航行器结构、太空和弹道结构。这种结构部件包括复合材料翼结构。还发现文中公开的复合材料在建造和建筑应用以及其他商业应用中的实用性。特别地,所述复合材料特别适用于制造负荷承载或抗冲击结构。

### [0129] 结构粘合剂

[0130] 结构粘合剂常规用于制造需要严格机械要求的结构部件(例如汽车和航行器主体部件)中的结构结合。用于航天应用的结构粘合剂必须具有经受苛刻环境条件的耐用性。通常,可热固化环氧粘合剂用作结构粘合剂。

[0131] 上述官能化PAEK颗粒可以引入到基于热固性树脂例如环氧化物的可固化粘合组合物中,所述可固化粘合组合物可用于粘合各种复合材料或金属基材。而且,所述官能化颗粒与粘合组合物中的其他组分的组合可以在热/湿条件中提供改进的搭接剪切强度。

[0132] 优选的粘合组合物基于环氧树脂,其可以选自用于复合材料的基质树脂的上述那些。而且,优选所述环氧树脂每个分子具有多个环氧基,即多官能环氧基。在一个实施方案中,多个不同多官能环氧基存在于粘合组合物中。所述环氧树脂并不单独使用,但与合适的固化剂、催化剂、流变控制剂、增黏剂、粒状填料(例如气相二氧化硅)、弹性增韧剂、可溶热塑性材料、反应性稀释剂和本领域技术人员公知的其他添加剂结合。

## 实施例

### [0133] 官能化PEKK聚合物颗粒的合成

[0134] 实施例1:用于产生具有末端NH<sub>2</sub>官能团的1,4-(100:0) PEKK (5%不足量(out of balance))的方法

[0135] 反应容器为具有底部出口和四个挡板的玻璃圆底夹套5升反应容器。将二氯甲烷(2500ml)放在反应容器中,该反应容器安装有具有锚头加上两个90°设置的中型桨、固体入口、氮气入口和热电偶的顶部搅拌器。容器的温度通过Julabo外部冷却器/加热器单元控制并使用Julabo Easy Temp软件记录。

[0136] 容器用氮气吹扫,且将二氯甲烷在200rpm的搅拌下冷却到-20°C,在加入所有反应剂期间使用该搅拌速率。氮气吹扫在固体加入期间除去,但在较长冷却时间段期间重新连接。将氯化铝(AlCl<sub>3</sub>) (764.8g;5.74M)加到冷却的二氯甲烷中,导致小的温度提高。在冷却回到-20°C时,将苯甲酸(292.96g;2.399M)缓慢加到AlCl<sub>3</sub>浆料中,例如保持浆料温度低于-10°C。二氯甲烷浆料由于氯化铝呈现出黄色;其大部分保持在容器底部。使反应混合物随后冷却回到-20°C。

[0137] 保持反应混合物低于-5°C,小心地分批加入1,4-双(4-苯氧基苯甲酰基)苯(EKKE) 265.99g;0.5653M)。在这时,该混合物变成不透明亮橙色。剩余的单体通过用约4x50ml (200ml)部分的二氯甲烷洗涤来转移。以一定速率小心加入对苯二甲酰氯(TPC) (120.81g;0.5951M),使得不让混合物升高到高于-10°C。通过以三部分使用约200ml二氯甲烷洗涤将对苯二甲酰氯残留物转移到容器中。

[0138] 最后,加入可由Chem Bridge Corporation,SanDiego,USA获得且在使用之前纯化的封端剂("CF<sub>3</sub>-EC"),2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基)乙酰胺(16.69g;0.0596M),连同其洗涤物以及剩余的100ml二氯甲烷。将搅拌器速度提高到500rpm并在反应时间中保持。将反应混合物缓慢温热到5°C,随后在10分钟之后温热到20°C,其中在整个反应时间中保持其恒定。在约30分钟之后,所有固体溶解,形成橙红色溶液。之后,分散的聚合物颗粒开始形成。快速搅拌反应混合物5小时。有时有必要加入另外的500ml二氯甲烷来替代在反应期间蒸发的材料。如果反应在加压容器中进行,这将是必要的。在该阶段期间,氮气吹扫用捕集器

替代以收集和中和在反应期间释放的氯化氢。

[0139] 反应混合物从反应容器取出并通过真空过滤经烧结物分离。将橙色固体转移到约3升冰冷的去离子水中并在搅拌下解复合以产生白色粒状产物。在解复合期间,该混合物不应当达到大于5°C。还将滤液倾注到冰冷水中以解复合和处理。聚合物保持在去离子水中直到后处理。在后处理之前,聚合物颗粒应当完全为白色,没有橙色残留物。

[0140] 后处理程序通常使用搅拌器热板进行。恒速搅拌用大的磁性搅棒实现。在1升反应器中进行的PEKK聚合的代表性后处理程序如下:

[0141] · 在室温下在去离子水中静置/搅拌过夜。

[0142] · 过滤且缓慢加到1.5升搅拌的热去离子水中以除去残留二氯甲烷。

[0143] · 加入100ml浓盐酸,沸腾1小时,过滤,用500ml去离子水洗涤,过滤。

[0144] · 使2升去离子水中的浆料沸腾1小时,过滤,用500ml去离子水洗涤,过滤。

[0145] 重复以上

[0146] · 用氨水溶液(~30ml)使2升去离子水中的浆料变为pH 13,沸腾1小时,过滤,用500ml去离子水洗涤,过滤

[0147] · 使2升去离子水中的浆料沸腾1小时,过滤,用500ml去离子水洗涤,过滤

[0148] · 分离灰白色膏状PEKK粉末。

[0149] 在该过程期间,将三氟乙酰基保护基团从封端剂除去,留下游离的末端胺官能团。

[0150] 粉末首先在空气烘箱中在120°C下干燥过夜,或直到干燥。随后在200°C下将粉末在真空烘箱中再干燥过夜,其中烘箱连续抽空。

[0151] 干燥产率~270g:80%产率。该方法产生合理量的很细颗粒,且其很多在过滤步骤期间损失。

[0152] 所得聚合物的固有粘度(IV)为0.85dl/g。 $T_g$ 为182°C; $T_m$ (熔融温度)为396°C。

[0153] 实施例2:用于产生具有末端NH<sub>2</sub>官能团的1,4:1,3-(80:20) PEKK (5%不足量)的方法

[0154] 这以正好与实施例1相同的方式进行,但其中对苯二甲酰氯(TPC)和间苯二甲酰氯(IPC)的量分别为73.69g,0.3630M和47.12g,0.2321M。

[0155] 所得聚合物的IV为0.81dl/g; $T_g$ 为165°C; $T_m$ 为355°C。

[0156] 实施例3:用于产生具有末端NH<sub>2</sub>官能团的1,4:1,3-(60:40) PEKK (5%不足量)的方法

[0157] 这以正好与实施例1相同的方式进行,但其中TPC和IPC氯化物的量分别为26.58g,0.1309M和94.23g,0.4642M。

[0158] 所得聚合物的IV为0.83dl/g; $T_g$ 为158°C。

[0159] 实施例4:用于产生具有末端NH<sub>2</sub>官能团的1,4:1,3-(80:20) PEKK (5%交联,5%不足量)的方法

[0160] 这使用实施例1中所述的相同程序进行,但使用以下试剂:

[0161] EKKE 267.88g (0.5693M)

[0162] TPC 68.39g (0.3369M)

[0163] IPC 45.67g (0.2249M)

[0164] 1,3,5苯三羰基氯 5.25g (0.025M)

- [0165] 苯甲酸 289.16g (2.37M)
- [0166] 三氯化铝 750.43g (5.63M)
- [0167] CF<sub>3</sub>-EC 16.84g (0.0599M)
- [0168] 注意到:这基于端基浓度。总酰氯端基浓度为  $(0.3369 + 0.2249) \times 2 + 0.025 \times 3 = 1.1986$ 。5%不足量为  $0.95 \times 1.1986 = 1.1387$  或 0.5693M 的 EKKE = 267.88g。需要的 CF<sub>3</sub>-EC 为  $1.1986 - 1.1387 = 0.0599\text{M} = 16.85\text{g}$ 。
- [0169] 所得聚合物的 IV 为 1.5dl/g; T<sub>g</sub> 为 166°C; T<sub>m</sub> 为 352°C。
- [0170] 实施例 5-用于产生 NH<sub>2</sub> 封端 (100:0) PEKK-EIEIE 10% 无规共聚物的方法
- [0171] 将二氯甲烷放在安装有顶部搅拌器的反应容器中。通过外部冷却器/加热器单元控制容器温度。
- [0172] 将容器用氮气吹扫并在 200rpm 的搅拌下让二氯甲烷冷却到 -20°C。在以下加入期间在约 200rpm 的中速下恒速搅拌反应容器中的混合物。氮气吹扫在加入期间除去,但在更长冷却时间段期间重新连接。加入氯化铝 (609.64g),接着苯甲酸 (218.24g),不允许混合物由于放热升高到高于 -10°C。二氯甲烷由于氯化铝呈现黄色,其大部分保持在容器的底部。随后让反应混合物冷却回到 -20°C。
- [0173] 以一定速率小心加入对苯二甲酰氯 (90.60g),使得不允许混合物升高到高于 -10°C。剩余的酰氯通过用约 100ml 二氯甲烷分三部分洗涤转移。以一定速率小心加入 5,5'-氧基双(2-(4-苯氧基苯基)异吡啶啉-1,3-二酮) (EIEIE) (82.20 g),使得不允许混合物升高到高于 -10°C,导致混合物变成不透明亮橙色。剩余的单体通过用约 50ml 二氯甲烷分三部分洗涤转移。以一定速率小心加入 EKKE (1,4-双(4-苯氧基苯甲酰基苯)) (140.00g),使得不允许混合物升高到高于 -5°C。剩余的单体通过用约 50ml 二氯甲烷分三部分洗涤转移。
- [0174] 最后,在洗涤时加入 2,2,2-三氟-N-(4-苯氧基苯基)乙酰胺 (11.96g),以及剩余的二氯甲烷。将搅拌器速度提高到 500rpm 并在反应时间期间保持。将氮气吹扫除去且用安装有空气通风孔的水泵替代,从而不用将反应体系放在真空下。这是要捕获和除去从聚合释放的氯化氢。将反应混合物缓慢温热到 5°C,随后在 10 分钟之后温热到 20°C,其中在整个反应时间中保持其恒定。在约 30 分钟之后,所有固体溶解,形成橙红溶液。之后,分散的聚合物颗粒开始形成。快速搅拌反应混合物 5 小时。反应混合物从容器经由底部出口取出。
- [0175] 反应混合物从反应容器除去且通过真空过滤通过烧结物分离。橙色固体在约 3 升冰冷的去离子水中在搅拌下解复合以产生白色粒状产物。
- [0176] PEKK 聚合的后处理程序在 1 升反应器中如下进行:
- [0177] 在去离子水中静置过夜
- [0178] 过滤且缓慢加到 1.5 升搅拌的热去离子水中以除去残留二氯甲烷
- [0179] 用热去离子水制备至 5L,加入 100ml 浓盐酸,沸腾 1 小时,过滤,用 1L 去离子水洗涤,过滤
- [0180] 用氢氧化钠丸粒使 5 升去离子水达到 pH 13,沸腾 1 小时,过滤,用 1L 去离子水洗涤,过滤
- [0181] 5 升去离子水,沸腾 1 小时,过滤,用 1L 去离子水洗涤,过滤
- [0182] 5 升去离子水,沸腾 1 小时,过滤,用 1L 去离子水洗涤,过滤
- [0183] 5 升去离子水,沸腾 1 小时,过滤,用 1L 去离子水洗涤,过滤

[0184] 灰白色PEKK粉末分离

[0185] 所得聚合物的IV为0.75dl/g。

[0186] 图2显示根据实施例1 (100:0)、2 (80:20)和3 (60:40)产生的具有不同对苯二甲酰基:邻苯二甲酰基(T:I)比率的产生的官能化PEKK颗粒。图3显示根据实施例4和5产生的共聚物主链PEKK酰亚胺和交联种类,在不同放大倍数下显示尺寸、形状和表面特征。

[0187] 图4和5为根据实施例2以80:20的T:I比率产生的胺反应性封端PEKK聚合物颗粒分别在500X和2000X放大倍数的扫描电子显微镜(SEM)图。这些图显示直径平均为50-60 $\mu\text{m}$ (如通过激光衍射测量)的球形颗粒与如图4中所示的一些颗粒团聚体。如图5中所示的球形颗粒的表面特征的特点类似于“葡萄干”,可能由于在从溶液沉淀之后颗粒收缩形成裂缝和起皱。

[0188] 颗粒-增韧复合材料面板的制造

[0189] 实施例6

[0190] 复合材料试验面板通过铺叠其中不具有任何颗粒增韧剂的碳纤维/环氧预浸料(纤维面重量(FAW)=190克/平方米)的13个层制备以形成一半层叠。碳纤维/环氧预浸料包含用含有表1中所述的溶解热塑性增韧剂的环氧化物-基树脂浸渍的单向、中模量(IM)碳纤维。重量%是指重量百分数。

[0191] 表1

组分	重量%
PY306环氧化物	23.59
MY 0510环氧化物	23.59
聚醚砜5003P	15.08
4,4-二氨基二苯基砜(4,4-DDS)	23.89
PEKK颗粒	13.85

[0192] 将裂纹引发器(crack starter)插入在最顶层之上,且将根据实施例2制备的官能化PEKK颗粒在最顶层的剩余部分上丝网印刷。将预浸料的另外的13个层铺叠在现有层叠上。将最终的层叠封装在真空袋中,在压力下压实,且随后固化。为了比较,第二复合材料面板以类似方式制备,不同之处在于使用未官能化PEKK颗粒。未官能化PEKK颗粒通过喷射研磨PEKK聚合物(Cypek® FC,得自Cyttec Industries Inc.)到具有15-20微米的D50的粒度来形成。

[0193] 图6为显示针对 $G_{IIC}$ 断裂韧性试验的断裂韧性样本和断裂表面的SEM扫描的位置的图表。 $G_{IIC}$ 断裂韧性(最终缺口弯曲)通过修改版的ASTM D7905测量,其中使紧靠着裂纹起动机器的内部两个层取向 $\pm 2$ 度以避免纤维嵌套(nesting)。

[0194] 表2显示使用上述 $G_{IIC}$ 断裂韧性的试验方法试验含有未官能化和官能化PEKK颗粒的固化复合材料试验面板的 $G_{IIC}$ (断裂韧性)结果。表3显示官能化PEKK颗粒的 $G_{IIC}$ 值(裂纹1)几乎为未官能化PEKK颗粒的 $G_{IIC}$ 值的两倍。

[0195] 表2

面板	颗粒类型	$G_{IIC}$ (KJ/m <sup>2</sup> )
1	未官能化PEKK	1.331
2	官能化PEKK	2.634

[0196] 图7为衍生自碳纤维/颗粒-增韧环氧复合材料的 $G_{IIC}$ 试验试片的断裂表面的1000X的SEM图,其包含具有T:I = 80/20的胺-封端PEKK颗粒(根据实施例2制备)。突出的区域(C和D)显示在裂纹传播时颗粒“脱出”和颗粒“裂开”。颗粒“裂开”为反应性端基与环氧基质反应的证据。颗粒“脱出”是指其中全部增韧颗粒脱出留下坑的断裂表面区域;且颗粒“裂开”是指断裂表面上的区域,其中增韧颗粒的周边可以明显看到但裂纹穿过颗粒在坑中留下碎片。

[0197] 实施例7

[0198] 具有80/20和100/0的T:I比率与5%不足量(OOB)的官能化PEKK聚合物用实施例1和2所述的具有作为封端剂的苯氧基苯胺的分散聚合方法在三氟乙酸基团通过后处理/脱保护程序除去之后制备。PEKK T:I = 80/20的粒度范围为30-180微米而PEKK T:I = 100/0的粒度范围为15-800微米。颗粒通过75微米尺寸筛孔筛分以除去大于75微米的颗粒。对于PEKK T:I = 80/20和PEKK T:I = 100/0,平均粒度分别为60和45微米。将未官能化PEKK聚合物(Cypek® FC,得自Cytec Industries Inc.)细磨到5-50微米直径的粒度范围,且15-20微米的平均值用作预浸料对照物以与官能化PEKK颗粒比较。粒度范围(或分布)通过Malvern Mastersizer粒度分析仪(激光衍射)确定。使用表3中的配方将官能化和未官能化PEKK颗粒分开共混到环氧树脂混合物中。重量%是指重量百分数。

[0199] 表3

组分	重量%
PY306环氧化物	23.59
MY 0510环氧化物	23.59
聚醚砜5003P	15.08
4,4-二氨基二苯基砜(4,4-DDS)	23.89
PEKK颗粒	13.85

[0200] 树脂混合物随后流延到脱模纸上成膜。这些流延膜随后在热熔融单带预浸料方法中配合到IM7(12K细丝)中模量碳纤维,其中树脂含量为35%且纤维面重量(FAW)为190克/平方米。随后将单带预浸料切割成一定尺寸和取向以形成单层,随后将其铺叠和固化以制备机械试验面板。所产生的试验板随后经受实施例6中所述的断裂韧性试验、冲击后压缩强度(CAI)试验(ASTM试验方法D7137),和开孔压缩(OHC)试验(ASTM试验方法D6484)。OHC试验样本通过将样本浸在设定为71°C的水浴中2周进行水分调节且随后在82°C下试验。其他试验在室温下在环境条件下进行。表4总结了使用未官能化和官能化PEKK颗粒的IM7碳纤维增强颗粒增韧复合材料的试验结果。官能化颗粒显示CAI的24%-29%改进、 $G_{IIC}$ 断裂韧性值(临界应变能量释放速率)的74%-250%改进和 $G_{IIP}$ 断裂韧性值(传播应变能量释放速率)的70%-236%改进,同时由于PEKK聚合物的低水分吸收而保持优异的热/湿开孔压缩强度。

[0201] 表4-碳纤维增强颗粒增韧环氧预浸料的CAI、断裂韧性和OHC性能

试验	未官能化 PEKK	官能化 PEKK T:I = 80/20	官能化 PEKK T:I = 100/0
[0202] CAI (MPa)	211.0	262.0	273.0
G <sub>IIC</sub> (KJ/m <sup>2</sup> )	1.03	1.79	2.56
G <sub>IIP</sub> (KJ/m <sup>2</sup> )	1.15	1.96	2.71
82°C 湿 OHC (MPa)	375.8	359.2	365.4

## [0203] 实施例8

[0204] 具有60/40的T:I比率与5%不足量(OOB)的官能化PEKK聚合物用实施例3中所述的具有作为封端剂的苯氧基苯胺的分散聚合方法在三氟乙酸基团通过后处理/脱保护程序除去之后制备。具有5%交联与5%的OOB的具有80/20的T:I比率的官能化PEKK聚合物通过实施例4中的分散聚合程序制备,而具有10%无规共聚物的胺封端T:I = 100/0 PEKK-EIEIE根据实施例5中概述的程序制备。PEKK T:I =60/40的粒度范围为3-1905微米;对于具有5%交联的PEKK T:I =80/20,为2-240微米;且对于具有10%无规共聚物的T:I = 100/0 PEKK-EIEIE为5-832微米。颗粒通过75微米尺寸筛孔筛分以除去大于75微米的颗粒。将未官能化PEKK聚合物(Cypek® FC)细磨到5-50微米直径的粒度范围,且15-20微米的平均值用作未官能化PEKK颗粒。粒度范围(或分布)通过使用Malvern Mastersizer粒度分析仪(激光衍射)确定。使用表5中所示的配方将官能化和未官能化PEKK颗粒分开共混成环氧树脂共混物。重量%是指重量百分数。

## [0205] 表5

组分	重量%
PY306环氧化物	24.65
MY 0510环氧化物	24.65
聚醚砜5003P	15.08
4,4-二氨基二苯基砜(4,4-DDS)	24.96
PEKK颗粒	10.00

[0206] 树脂混合物随后流延到脱模纸上成膜。这些流延膜随后在热熔融单带预浸料方法中配合到IM7(12K细丝)中模量碳纤维,其中树脂含量为35%且纤维面重量(FAW)为190克/平方米。随后将单带预浸料切割成一定尺寸和取向以形成单层,随后将其铺叠并固化以制备机械试验面板。所产生的试验面板随后经受实施例7中所述的相同断裂韧性、冲击后压缩强度(CAI),和开孔压缩(OHC)试验。表6总结使用未官能化和官能化PEKK颗粒、交联PEKK颗粒和PEKK-EIEIE颗粒的颗粒-增韧复合材料的试验结果。相对于具有未官能化颗粒对照物的复合材料,具有官能化颗粒的复合材料显示CAI的5-19%改进、G<sub>IIC</sub>断裂韧性值(临界应变能量释放速率)的4%-32%改进,和G<sub>IIP</sub>(传播应变能量释放速率)的18-44%改进,同时由于PEKK聚合物的低水分吸收保持优异的热/湿开孔压缩强度。

[0207] 表6-具有PEKK、交联PEKK和PEKK-EIEIE颗粒的碳纤维增强颗粒增韧环氧预浸料的CAI、断裂韧性和OHC性能

[0208]

试验	未官能化 PEKK	官能化 PEKK T:I = 60/40	具有 5% 交联的 官能化 PEKK T:I = 80/20	具有 10% 无规 共聚物的官能 化 T:I = 100/0 PEKK-EIEIE
CAI (MPa)	242	287	272	253
G <sub>IC</sub> (KJ/m <sup>2</sup> )	1.38	1.82	1.44	1.69
G <sub>IP</sub> (KJ/m <sup>2</sup> )	1.69	2.43	1.99	2.05
82°C 湿 OHC (MPa)	393	395	394	---

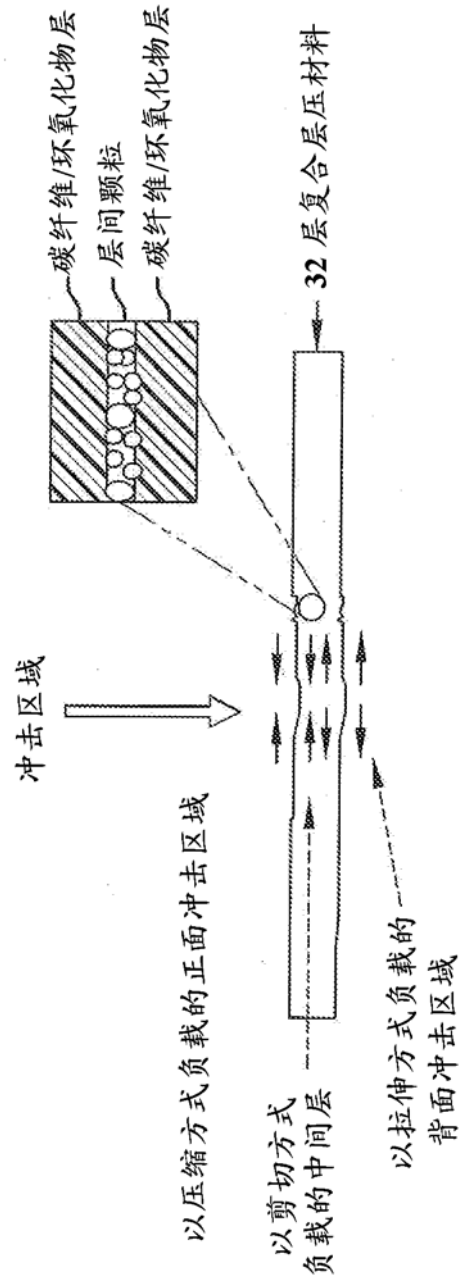


图 1

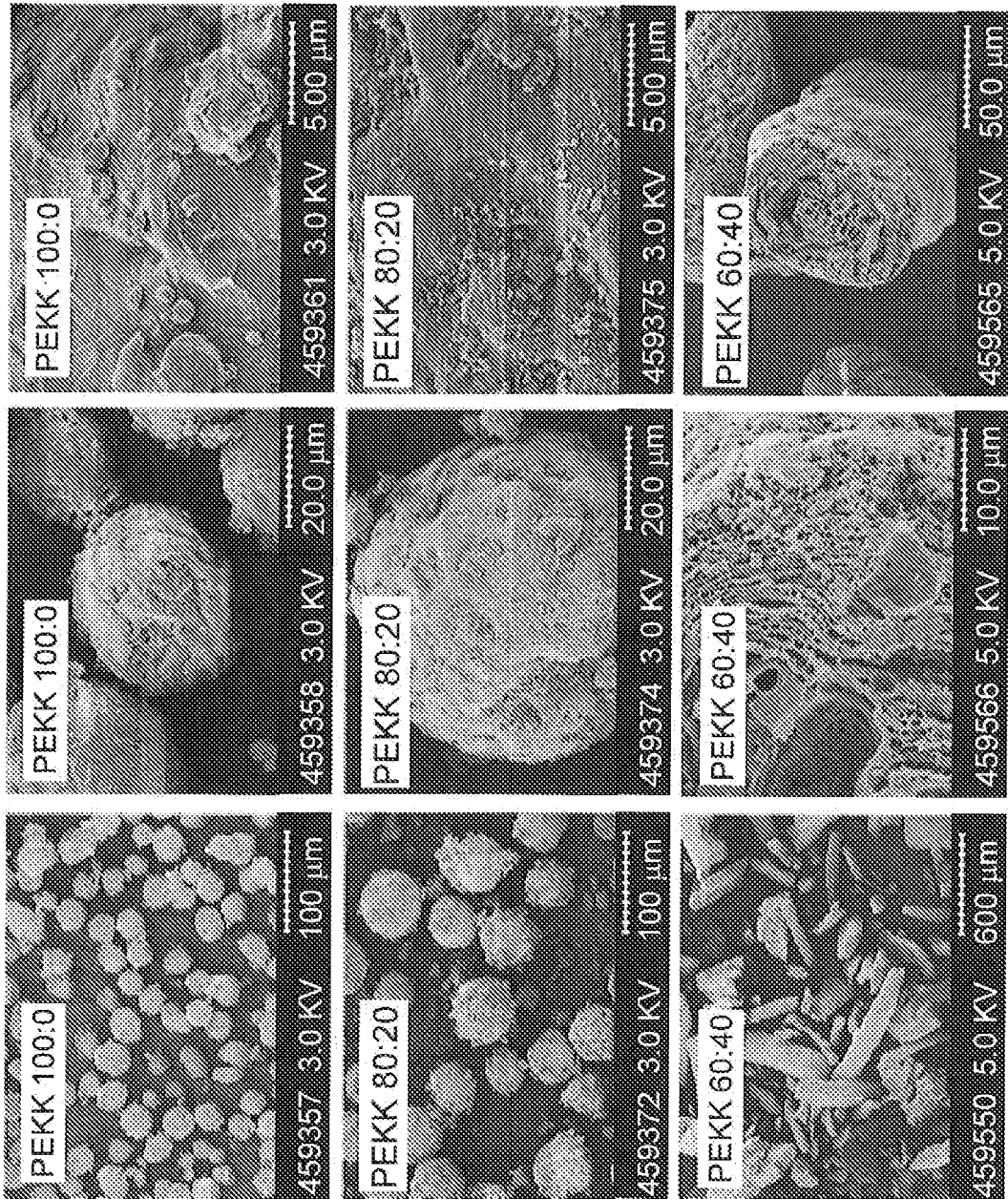


图 2

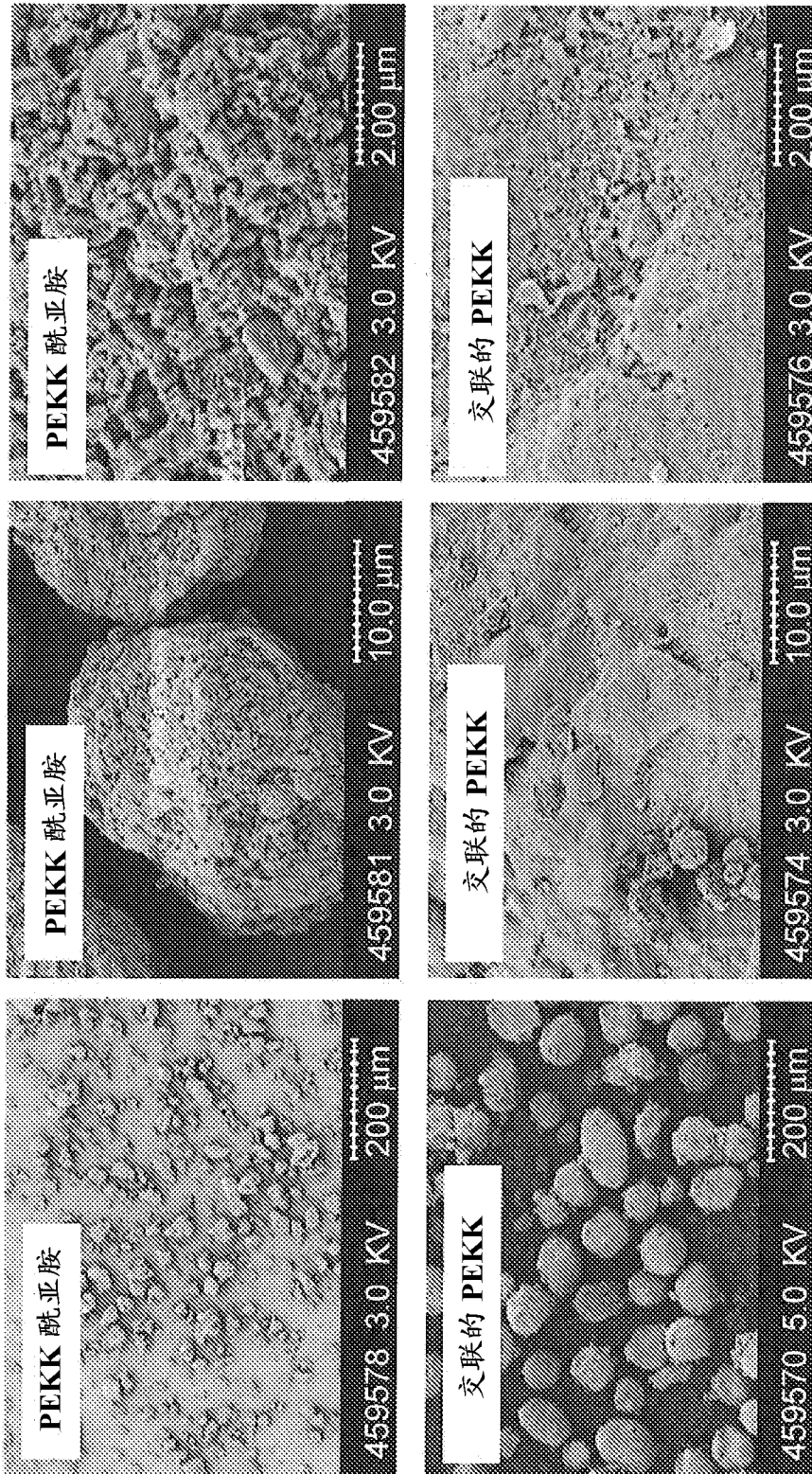


图 3

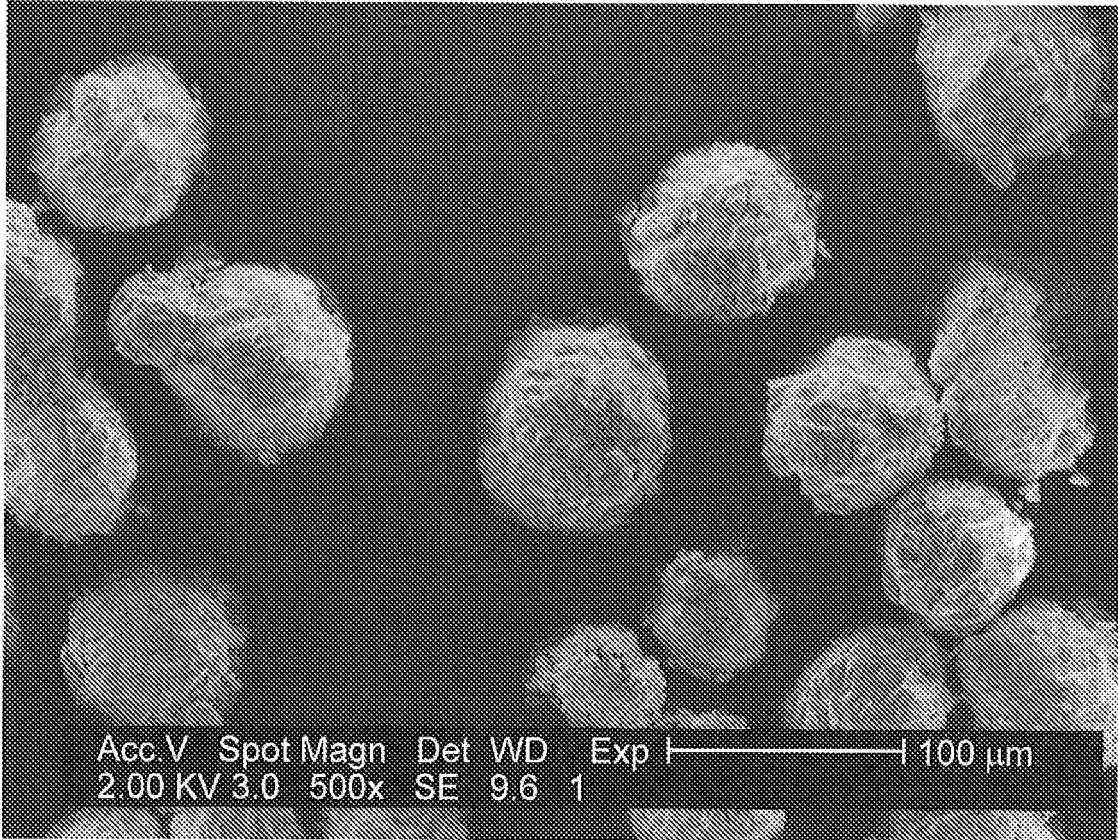


图 4

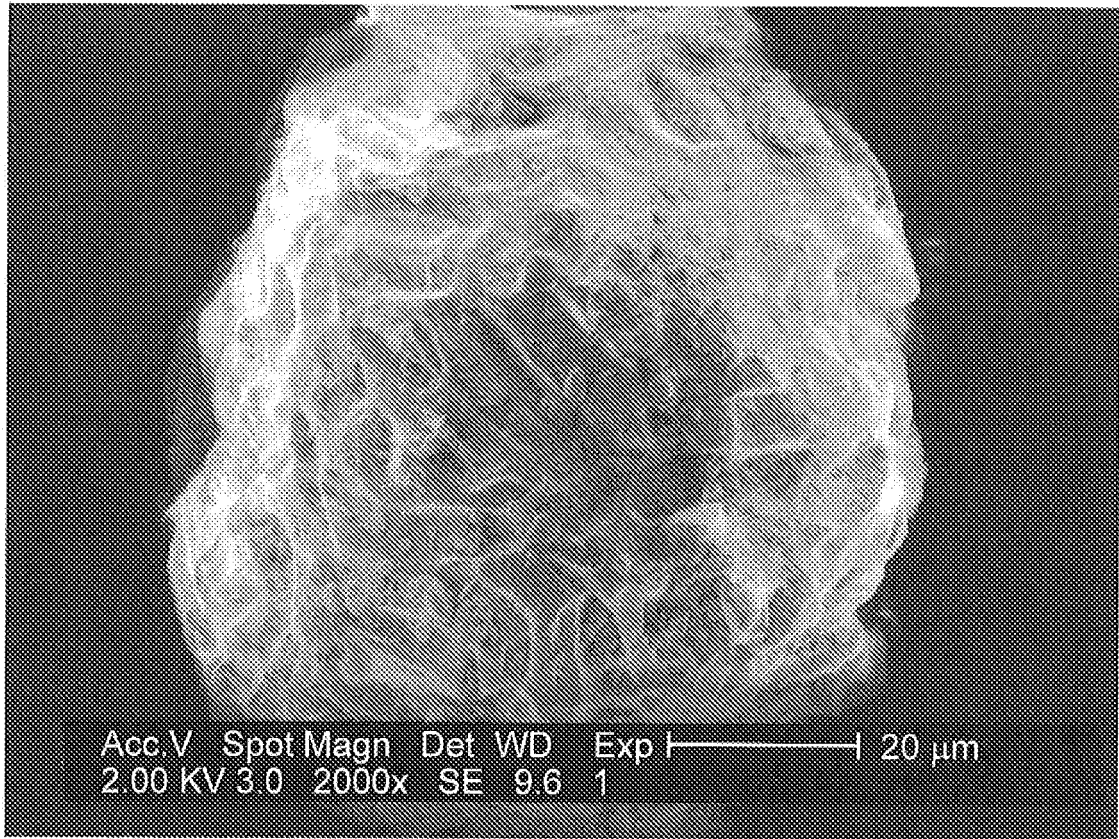


图 5

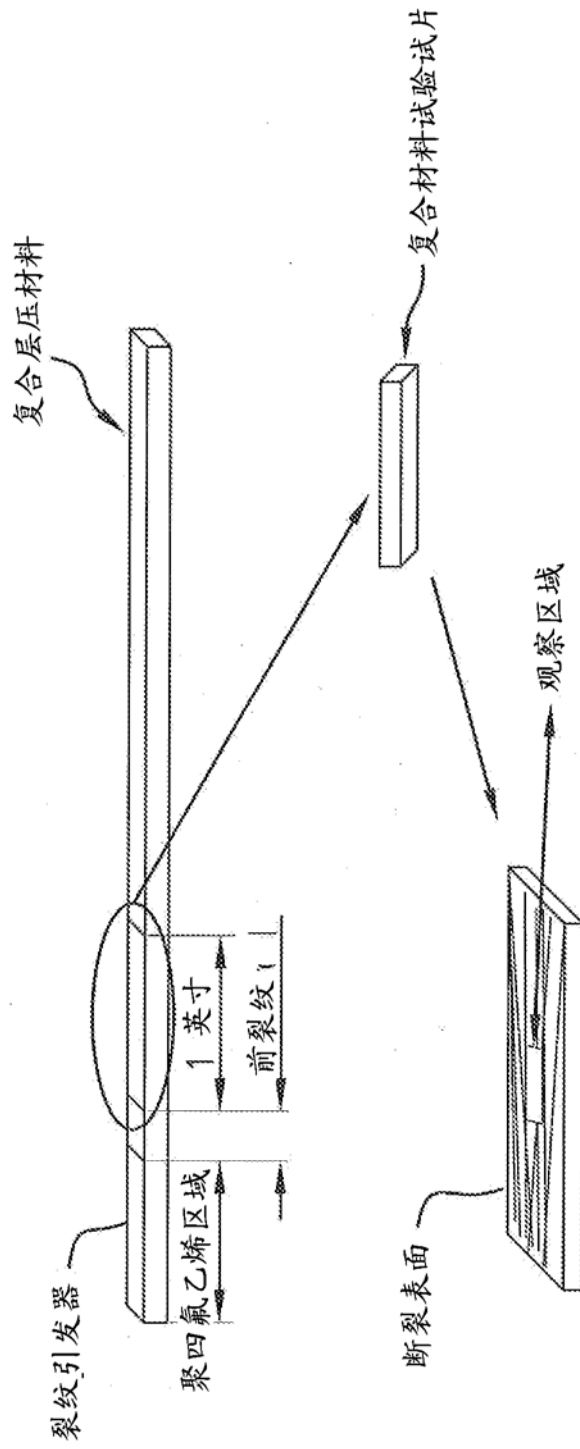


图 6

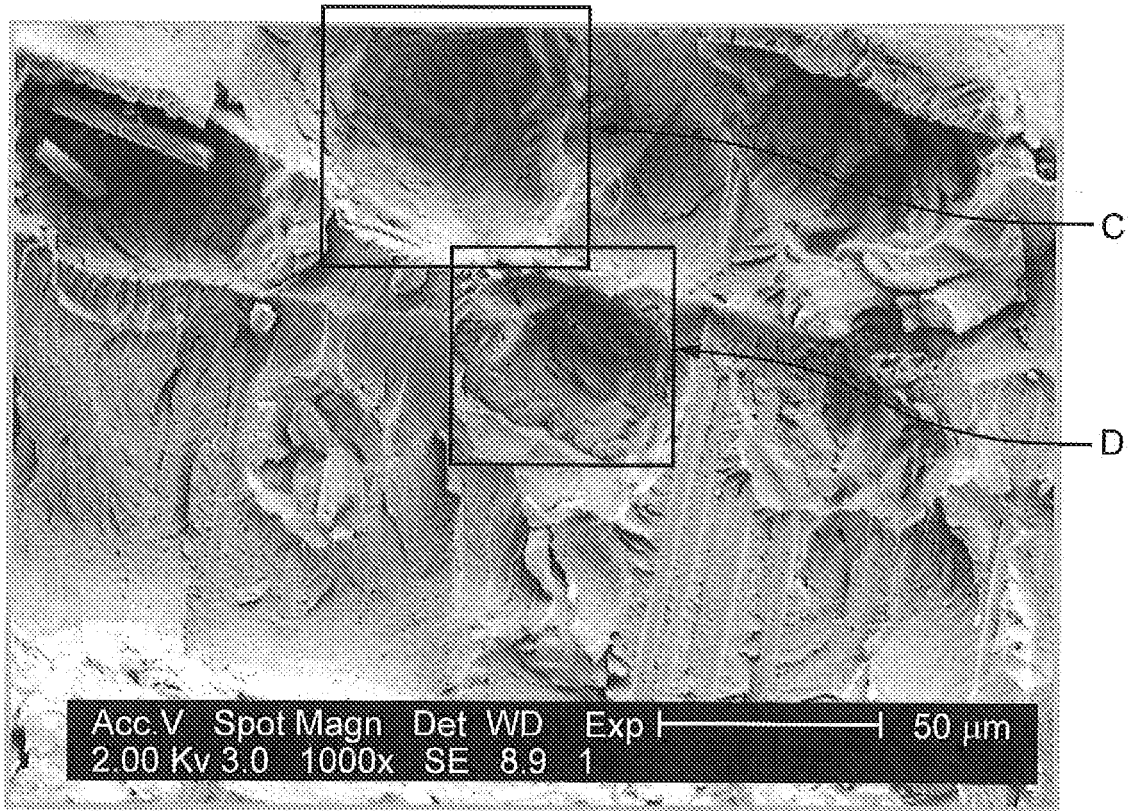


图 7