



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105940044 B

(45)授权公告日 2019.07.12

(21)申请号 201480074179.3

(22)申请日 2014.12.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105940044 A

(43)申请公布日 2016.09.14

(30)优先权数据
61/934,303 2014.01.31 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.07.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2014/067428 2014.12.30

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/114427 EN 2015.08.06

(73)专利权人 沙特基础工业全球技术有限公司
地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市

(72)发明人 弗朗西斯库斯·玛丽亚·胡伊耶斯
埃莱娜·米洛斯科夫斯卡

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.
C08J 5/04(2006.01)
C08J 5/06(2006.01)

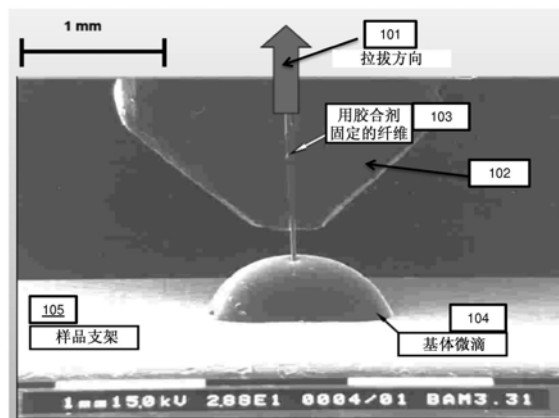
(56)对比文件
CN 103069063 A,2013.04.24,
CN 103103774 A,2013.05.15,
CA 2861235 A1,2013.07.04,
CN 102770479 A,2012.11.07,
审查员 刘央央

权利要求书1页 说明书17页 附图4页

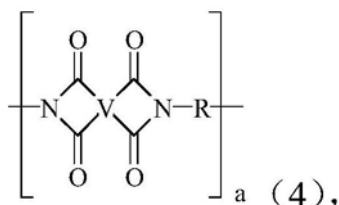
(54)发明名称
纤维复合材料

(57)摘要

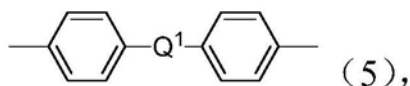
本文描述了包含以下各项的复合材料:包含聚合物材料的基体;和选自由聚醚酰亚胺上胶的纤维、环氧树脂上胶的纤维、和它们的组合组成的组中的至少一种上胶的纤维。



1. 一种包含以下各项的复合材料: 包含聚合物材料的基体; 和选自聚醚酰亚胺上胶的纤维、环氧树脂上胶的纤维、和它们的组合组成的组中的至少一种上胶的纤维, 其中, 所述纤维嵌入在所述基体中, 其中, 所述聚合物材料包含式 (4) 的聚醚酰亚胺:



其中, a 大于 1, 式 (4) 中的基团 V 是 (a) 含有 5 至 50 个碳原子的被醚基团取代的饱和的、不饱和的或芳香族的单环基团和多环基团; (b) 含有 1 至 30 个碳原子的被醚基团取代的直链或支链的、饱和或不饱和的烷基, 或 (a) 和 (b) 的组合, R 基团是 (a) 含有 6 至 20 个碳原子的芳香族烃基和它们的卤代衍生物; (b) 含有 2 至 20 个碳原子的直链或支链亚烷基; (c) 含有 3 至 20 个碳原子的亚环烷基; 或 (d) 式 (5) 的二价基团:



其中, Q^1 包括 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{C}_y\text{H}_{2y}-$, 其中 y 是 1 至 5 的整数,

以及其中, 所述聚醚酰亚胺是封端的并且具有大于或等于 100ppm 并小于或等于 600ppm 的羟基含量。

2. 根据权利要求 1 所述的复合材料, 其中, 所述聚合物材料包括芳香族聚酮、聚醚醚酮、聚苯砜、聚苯并咪唑、聚醚砜、聚砜、聚碳酸酯、聚亚苯基醚、聚亚苯基硫醚、聚醚酰亚胺或聚醚酰亚胺共聚物。

3. 根据权利要求 1 所述的复合材料, 其中, 所述聚醚酰亚胺由对-枯基苯酚、脂肪族胺、或芳香族胺封端。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的复合材料, 其中, 所述上胶的纤维包括碳纤维、玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维、聚对亚苯基对苯二甲酰胺纤维、和它们的组合。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的复合材料, 其中, 基于所述纤维的重量, 所述纤维具有大于 0 至 7 重量百分数的上胶百分数。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的复合材料, 其中, 所述纤维具有 1 至 20 微米的直径。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的复合材料, 其中, 所述纤维具有 0.5 至 7 克/立方厘米的密度。

8. 根据权利要求 1 所述的复合材料, 其中, 所述聚醚酰亚胺具有 200 至 600ppm 的羟基含量且所述上胶的纤维是环氧树脂上胶的碳纤维。

9. 根据权利要求 8 所述的复合材料, 其中, 基于所述纤维的重量, 所述纤维具有大于 0 至 7 重量百分数的上胶百分数。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的复合材料, 其中, 所述纤维具有 1 至 20 微米的直径。

11. 根据权利要求 8 或 9 所述的复合材料, 其中, 所述纤维具有 0.5 至 7 克/立方厘米的密度。

12. 根据权利要求 8 或 9 所述的复合材料, 其中, 所述聚醚酰亚胺是对-枯基苯酚封端的聚醚酰亚胺且复合材料具有 68 至 120MPa 的界面剪切强度。

纤维复合材料

背景技术

[0001] 在许多不同的应用中,需要结合了高强度和低重量的热塑性材料。为了满足这些需要,已经开发了纤维增强塑料。一个特殊类别是结合了有机材料的非常高的强度与低密度的碳纤维增强的塑料。虽然这些材料提供了非常高的强度,但是仍需要更高强度的材料。

发明内容

[0002] 本文描述了复合材料,该复合材料包含含有聚合物材料(polymeric material)的基体;和选自聚醚酰亚胺上胶的纤维(polyetherimide-sized fiber)、环氧树脂上胶的纤维(epoxy-sized fiber)、和它们的组合组成的组的至少一种上胶的纤维(sized fiber)。该至少一种上胶的纤维嵌入在包含聚合物材料的基体中。

[0003] 本文还描述了包含以下各项的复合材料:聚醚酰亚胺基体和选自聚醚酰亚胺上胶的碳纤维、环氧树脂上胶的碳纤维、和它们的组合组成的组的至少一种上胶的碳纤维。该至少一种上胶的碳纤维嵌入在聚醚酰亚胺基体中。

[0004] 通过以下附图和详细描述举例说明上述的及其他性质。

附图说明

[0005] 现在参考附图,它们是示例性的实施方式,并且其中相似的要素用同样的参考标号来表示。

[0006] 图1是嵌入在热塑性聚合物微滴(droplet)中的碳纤维的图片。

[0007] 图2是用于单纤维拉拔测试(single fiber pull-out test)的微拉伸测试仪的图片。

[0008] 图3是示出了微拉伸测试数据的图,该数据示出了从单纤维复合材料拉拔单根碳纤维所需的力,为纤维位移(fiber displacement)的函数。

[0009] 图4和5是示出了实施例的数据的图。

具体实施方式

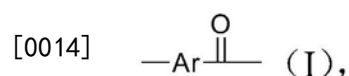
[0010] 纤维和基体之间的界面剪切强度(interfacial shear strength)是得到具有优异的机械性质的复合材料的关键因素。界面剪切强度用于评估每种纤维-基体系统中的界面粘附性,其很大程度上取决于纤维的上胶化学性(sizing chemistry)和基体的化学组成。因此,期望相容的化学性(compatible chemistry)以导致更强的界面粘附性和由此导致复合材料的优异的机械性质。

[0011] 本文描述了包含以下各项的复合材料:包含聚合物材料的基体;和选自聚醚酰亚胺上胶的纤维、环氧树脂上胶的纤维、和它们的组合组成的组中的至少一种上胶的纤维。该至少一种上胶的纤维嵌入在包含聚合物材料的基体中。

[0012] 聚合物材料可以包括芳香族聚酮、聚醚醚酮(PEEK)、聚苯砜(PPSU)、聚苯并咪唑(PBI)、聚醚砜(PESU)、聚砜(PSU)、聚碳酸酯(PC)、聚亚苯基醚(PPE)、聚亚苯基硫醚(PPS)、

和聚醚酰亚胺(PEI)聚合物和共聚物。可以使用以上定义的聚合物材料中的任一种的聚合物和共聚物。

[0013] 芳香族聚酮可以是任何芳香族聚酮,包括聚芳醚酮和聚醚醚酮。芳香族聚酮包含式(I)的重复单元:

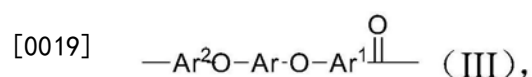


[0015] 其中,Ar在每次出现时独立地是具有6至30个碳的取代或未取代的、单环或多环的芳香族基团。示例性的Ar基团包括苯基、甲苯基、萘基、和联苯基。在W0 02/02158中公开了另外的芳香族基团。芳香族聚酮可以是聚芳醚酮,在这种情况下,它包含式(I)的重复单元和式(II)的重复单元,



[0017] 其中,Ar是如以上所限定的。式(I)和式(II)中的Ar可以相同或不同。

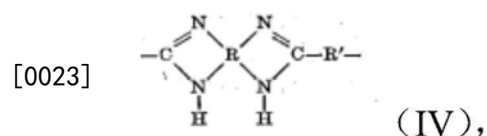
[0018] 在一些实施方式中,芳香族聚酮包含聚醚醚酮。聚醚醚酮包含式(III)的重复单元:



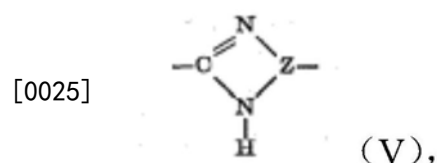
[0020] 其中,Ar如以上所描述的,并且Ar¹和Ar²在每次出现时独立地是含有6至30个碳的取代或未取代的、单环或多环的芳香族基团。Ar、Ar¹、和Ar²可以彼此相同或不同。此外,Ar、Ar¹、和Ar²中的两种可以是彼此相同的以及第3种可以是不同的。在一些实施方式中,Ar、Ar¹和Ar²是苯基。

[0021] 芳香族聚酮是熟知的并且是可商购的。可商购的芳香族聚酮的实例包括VICTREX的PEEKTM聚合物。

[0022] 聚苯并咪唑包含下式IV和V的重复单元。式IV是:



[0024] 其中,R是四价芳香族核,优选地被氮原子对称地取代,形成与芳香族核的邻近碳原子,即邻位碳原子配对的苯并咪唑环,且R是由以下各项组成的种类中的成员(1)芳香族环,(2')亚烷基(优选含有4至8个碳原子的那些),和(3')由以下各项组成的种类中的杂环(a)吡啶、(b)吡嗪、(c)呋喃、(d)喹啉、(e)噻吩、和(f)吡喃。式V是:

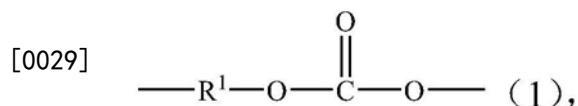


[0026] 其中,Z是含有氮原子的芳香族核,形成与芳香族核的邻近碳原子配对的苯并咪唑环。

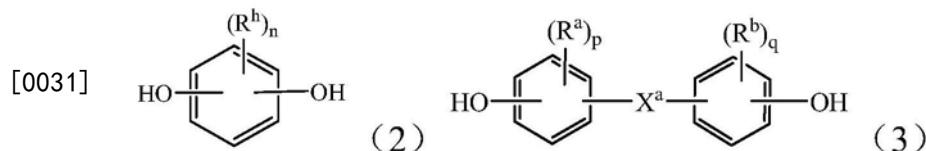
[0027] 优选地,芳香族聚苯并咪唑选自例如基本由式IV和V的重复单元组成的聚合物,其中,R是芳香族环或杂环。美国专利号3,699,038中进一步描述了聚苯并咪唑。

[0028] 本文中使用的“聚碳酸酯”是指含有式(1)的重复结构碳酸酯单元的聚合物或共聚

物:



[0030] 其中, R^1 基团总数的至少60%是芳香族, 或每个 R^1 包含至少一个 C_{6-30} 芳香族基团。具体地, 每个 R^1 可以源自二羟基化合物, 如式 (2) 的芳香族二羟基化合物或式 (3) 的双酚。

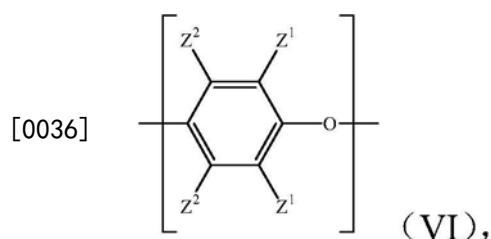


[0032] 在式 (2) 中, 每个 R^h 独立地是卤素原子, 例如溴、 C_{1-10} 烷基如 C_{1-10} 烷基、卤素取代的 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、或卤素取代的 C_{6-10} 芳基, 并且 n 是 0 至 4。

[0033] 在式 (3) 中, R^a 和 R^b 各自独立地是卤素、 C_{1-12} 烷氧基、或 C_{1-12} 烷基, 并且 p 和 q 各自独立地是 0 至 4 的整数, 使得当 p 或 q 小于 4 时, 环的每个碳的化合价被氢填充。在一个实施方式中, p 和 q 各自是 0, 或 p 和 q 各自是 1, 并且 R^a 和 R^b 各自是 C_{1-3} 烷基, 具体地是与在每个亚芳基上的羟基间位布置的甲基。 X^a 是连接两个羟基取代的芳香族基团的桥连基团, 其中, 每个 C_6 亚芳基的桥连基团和羟基取代基彼此布置在 C_6 亚芳基上的邻位、间位或对位 (特别是对位), 例如单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、或 C_{1-18} 有机基团, 其可以是环状或非环状的、芳香族或非芳香族的, 并且可以进一步包含杂原子如卤素、氧、氮、硫、硅、或磷。例如, X^a 可以是取代或未取代的 C_{3-18} 环烷叉基; 式 $-\text{C}(\text{R}^c)(\text{R}^d)-$ 的 C_{1-25} 烷叉基, 其中 R^c 和 R^d 各自独立地是氢、 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 环烷基、 C_{7-12} 芳基烷基、 C_{1-12} 杂烷基、或环状 C_{7-12} 杂芳基烷基; 或式 $-\text{C}(=\text{R}^e)-$ 的基团, 其中 R^e 是二价 C_{1-12} 烃基。

[0034] 具体的二羟基化合物包括间苯二酚、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷 (“双酚A”或“BPA”, 其中, A^1 和 A^2 中的每个是对-亚苯基且 Y^1 是式 (3) 中的异丙叉基)、3,3-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮、2-苯基-3,3'-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮 (也称为N-苯基酚酞双酚, “PPBP”, 或3,3-双(4-羟基苯基)-2-苯基异吲哚啉-1-酮)、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷 (DMBPC), 以及来自双酚A和1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷 (异佛尔酮双酚)。

[0035] 聚亚苯基醚包含式 (VI) 的重复结构单元:



[0037] 其中, 对于每种重复单元, 每个 Z^1 独立地是卤素、未取代或取代的 C_{1-12} 烷基, 条件是烷基不是叔烷基、 C_{1-12} 烷基硫基 (hydrocarbylthio)、 C_{1-12} 烷氧基、或其中至少两个碳原子将卤素和氧原子分隔的 $\text{C}_2\text{---C}_{12}$ 卤代烷氧基; 并且每个 Z^2 独立地是氢、卤素、未取代或取代的 C_{1-12} 烷基, 条件是烷基不是叔烷基、 C_{1-12} 烷基硫基、 C_{1-12} 烷氧基、或其中至少两个碳原子将卤素和氧原子分隔的 $\text{C}_2\text{---C}_{12}$ 卤代烷氧基。

[0038] 聚亚苯基醚可以包含具有含氨基烷基端基的分子, 其一般位于羟基的邻位。还经

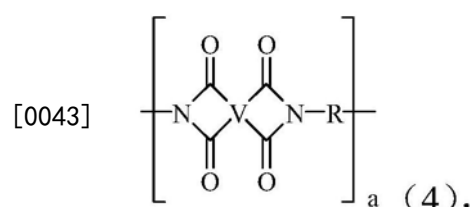
常存在的是四甲基联苯醌(TMDQ)端基,一般从其中存在四甲基联苯醌副产物的反应混合物中得到。

[0039] 聚亚苯基醚可以是均聚物;共聚物;接枝共聚物;离聚物;或嵌段共聚物;以及包含上述中的至少一种的组合的形式。聚亚苯基醚包括含有可选地与2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚单元结合的2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚单元的聚亚苯基醚。

[0040] 可以通过氧化偶联单羟基芳香族化合物如2,6-二甲基苯酚和/或2,3,6-三甲基苯酚制备聚亚苯基醚。通常采用催化剂体系用于这种偶联;它们可以包含通常与各种其他材料(如仲胺、叔胺、卤化物或上述中的两种或更多种的组合)结合的重金属化合物如铜、锰或钴化合物。

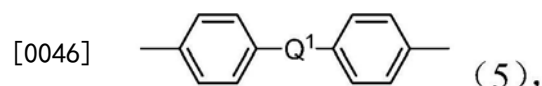
[0041] 聚醚酰亚胺可以选自聚醚酰亚胺均聚物例如聚醚酰亚胺、聚醚酰亚胺共聚物例如聚醚酰亚胺砜、和它们的组合。聚醚酰亚胺包括但不限于已知的聚合物,如SABIC Innovative Plastics在Ultem*、Extrem*、和Siltem*品牌(SABIC Innovative Plastics IP B.V.的商标)下出售的那些。

[0042] 在一个实施方式中,聚醚酰亚胺具有式(4):



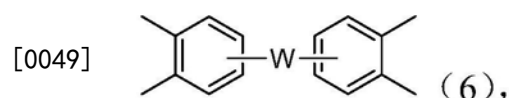
[0044] 其中,a大于1,例如10至1000或更大,或更确切地10至500。式(1)中的基团V是包含醚基团(本文中使用的“聚醚酰亚胺”)或醚基团和亚芳砜基团的组合(“聚醚酰亚胺砜”)的四价连接基。这种连接基包括但不限于:(a)含有5至50个碳原子的饱和的、不饱和的或芳香族单环和多环基团,被醚基团、亚芳砜基团、或醚基团和亚芳砜基团的组合取代;和(b)含有1至30个碳原子且被醚基团或醚基团、亚芳砜基团和亚芳砜基团的组合取代的直链或支链的、饱和或不饱和的烷基;或包含上述中至少一种的组合。合适的另外的取代包括但不限于酰胺、酯、和包含上述中的至少一种的组合。

[0045] 式(4)中的R基团包括但不限于取代或未取代的二价有机基团如:(a)含有6至20个碳原子的芳香族烃基及其卤代衍生物;(b)含有2至20个碳原子的直链或支链亚烷基;(c)含有3至20个碳原子的亚环烷基,或(d)式(5)的二价基团:

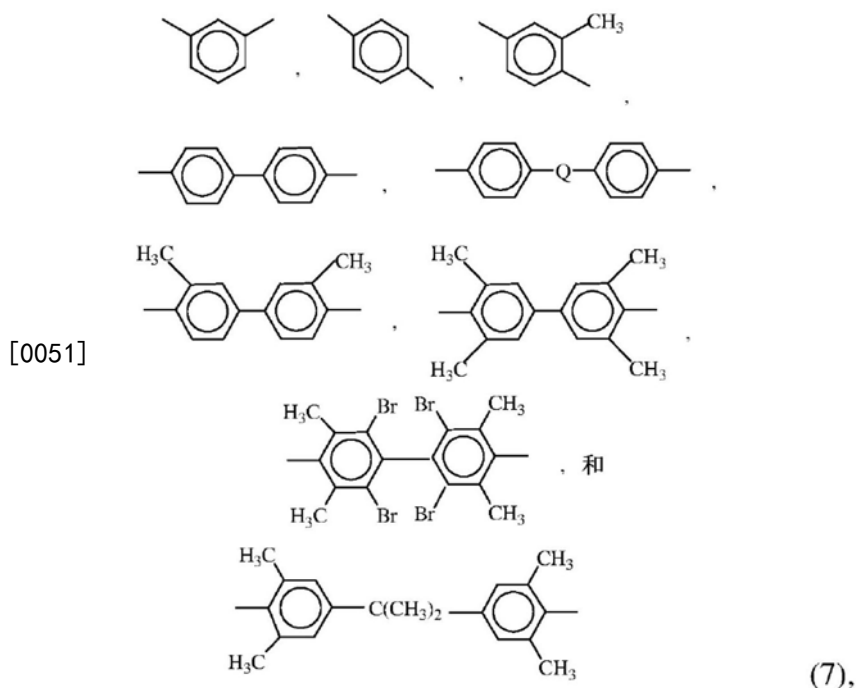


[0047] 其中,Q¹包括但不限于二价部分如-O-、-S-、-C(O)-、-SO₂-、-SO-、-C_yH_{2y}- (y是1至5的整数)、和它们的卤代衍生物(包括全氟亚烷基)。

[0048] 在一个实施方式中,连接基V包括但不限于式(6)的四价芳香族基团:

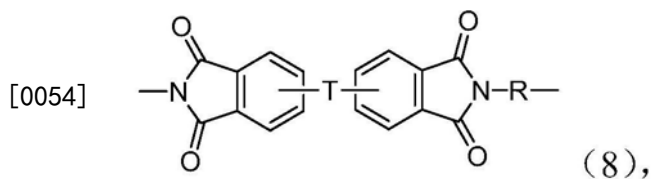


[0050] 其中,W是二价部分,包括-O-、-SO₂-或式-O-Z-O-的基团,其中,-O-或-O-Z-O-基团的二价键在3,3'、3,4'、4,3'、或4,4'位,并且其中,Z包括但不限于式(7)的二价基团:



[0052] 其中,Q包括但不限于二价部分,包括-O-、-S-、-C(0)-、-SO₂-、-SO-、-C_yH_{2y}- (y是1至5的整数)、和它们的卤代衍生物(包括全氟亚烷基)。

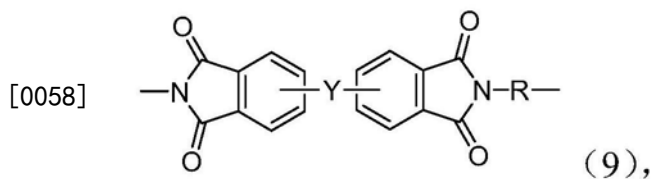
[0053] 在一个具体的实施方式中,聚醚酰亚胺包含大于1,确切地10至1000,或更确切地10至500个式(8)的结构单元:



[0055] 其中,T是-O-或-O-Z-O-的基团,其中,-O-或-O-Z-O-基团的二价键在3,3'、3,4'、4,3'、或4,4'位;Z是以上所限定的式(7)的二价基团;并且R是如以上式(4)中限定的二价基团。

[0056] 在另一个具体的实施方式中,聚醚酰亚胺砜是包含醚基团和砜基团的聚醚酰亚胺,其中,式(4)中至少50mol%的连接基V和基团R包含二价的亚芳基砜基团。例如,所有连接基V但没有基团R可以包含亚芳基砜基团;或所有基团R但没有连接基V可以包含亚芳基砜基团;或亚芳基砜可以以连接基V和R基团的某些分数(some fraction)存在,条件是包含芳基砜基团的V和R基团的总摩尔分数大于或等于50mol%。

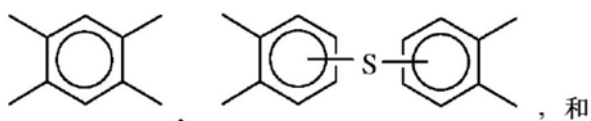
[0057] 甚至更确切地,聚醚酰亚胺砜可以包含大于1,确切地10至1000,或更确切地10至500个式(9)的结构单元:



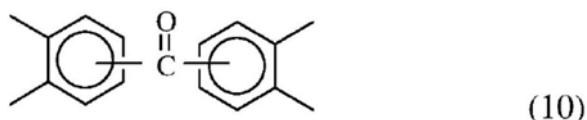
[0059] 其中,Y是-O-、-SO₂-、或-O-Z-O-的基团,其中,-O-、-SO₂-、或-O-Z-O-基团的二价键在3,3'、3,4'、4,3'、或4,4'位,其中,Z是以上所限定的式(7)的二价基团,且R是以上所限

定的式(4)的二价基团,条件是式(2)中Y的摩尔数+R的摩尔数的总和的大于50mol%包含-SO₂-基团。

[0060] 应当理解的是,聚醚酰亚胺和聚醚酰亚胺砒可以可选地包含不包含醚或醚和砒基团的连接基V,例如式(10)的连接基:



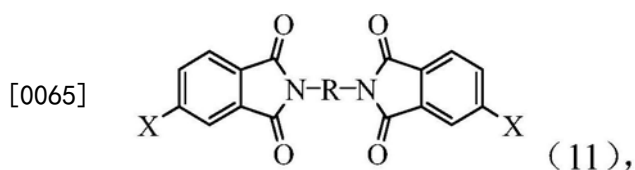
[0061]



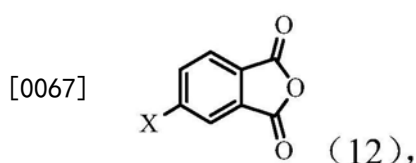
[0062] 包含这种连接基的酰亚胺单元通常以单元总数的0至10mol%,确切地0至5mol%范围内的量存在。在一个实施方式中,没有另外的连接基V存在于聚醚酰亚胺和聚醚酰亚胺砒中。

[0063] 在另一个具体的实施方式中,聚醚酰亚胺包含10至500个式(8)的结构单元,并且聚醚酰亚胺砒包含10至500个式(9)的结构单元。

[0064] 可以通过多种方法制备聚醚酰亚胺和聚醚酰亚胺砒,包括但不限于式(11)的双(邻苯二甲酰亚胺)的反应:



[0066] 其中,R如以上所描述,并且X是硝基或卤素。例如,通过式(12)的相应酸酐与式(13)的有机二胺缩合可以形成双-邻苯二甲酰亚胺(11):



[0068] 其中,X是硝基或卤素,

[0069] H₂N-R-NH₂ (13),

[0070] 其中,R如以上关于式(4)所描述的。

[0071] 式(13)的胺化合物的说明性实例包括:乙二胺、丙二胺、三亚甲基二胺、二乙三胺、三乙四胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、1,12-十二烷二胺、1,18-十八烷二胺、3-甲基七亚甲基二胺、4,4-二甲基七亚甲基二胺、4-甲基九亚甲基二胺、5-甲基九亚甲基二胺、2,5-二甲基六亚甲基二胺、2,5-二甲基七亚甲基二胺、2,2-二甲基丙二胺、N-甲基-双(3-氨基丙基)胺、3-甲氧基六亚甲基二胺、1,2-双(3-氨基丙氧基)乙烷、双(3-氨基丙基)硫醚、1,4-环己二胺、双-(4-氨基环己基)甲烷、间苯二胺、对苯二胺、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、2-甲基-4,6-二乙基-1,3-亚苯基二胺、5-甲基-4,6-二乙基-1,3-亚苯基二胺、联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、1,5-二氨基萘、双(4-氨基苯基)甲烷、双(2-氯-4-氨基3,5-二乙

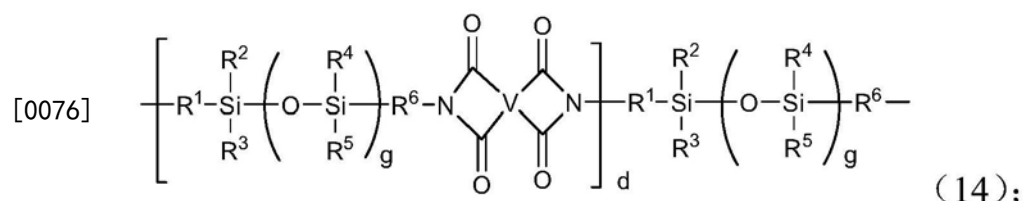
基苯基) 甲烷、双(4-氨基苯基) 丙烷、2,4-双(b-氨基-叔丁基) 甲苯、双(对-b-氨基-叔丁基苯基) 醚、双(对-b-甲基-邻-氨基苯基) 苯、双(对-b-甲基-邻-氨基苯基) 苯、1,3-二氨基-4-异丙基苯、双(4-氨基苯基) 醚、和1,3-双(3-氨基丙基) 四甲基二硅氧烷。可以使用这些胺的混合物。包含砜基团的式(10)的胺化合物的说明性实例包括但不限于二氨基二苯砜(DDS)和双(氨基苯氧基苯基)砜(BAPS)。可以使用包含上述胺中的任一种的组合。

[0072] 可以在存在或不存在相转移催化剂下,通过双(邻苯二甲酰亚胺)(11)与式H0-V-OH的二羟基取代的芳香族烃的碱金属盐的反应合成聚醚酰亚胺,其中,V如以上所描述的。美国专利号5,229,482中公开了合适的相转移催化剂。确切地,二羟基取代的芳香族烃是双酚如双酚A。可以使用双酚的碱金属盐和另一种二羟基取代的芳香族烃的碱金属盐的组合。

[0073] 在一个实施方式中,聚醚酰亚胺包含式(8)的结构单元,其中,每个R独立地是对亚苯基或间亚苯基或包含上述中的至少一种的混合物;并且T是式-O-Z-O-的基团,其中,-O-Z-O-基团的二价键在3,3'位,且Z是2,2-二亚苯基丙烷基团(双酚A基团)。在一个实施方式中,聚醚酰亚胺砜包含式(9)的结构单元,其中,R基团的至少50mol%具有式(7),其中,Q是-SO₂-并且剩余的R基团独立地是对亚苯基或间亚苯基或包含上述中的至少一种的组合;并且T是式-O-Z-O-的基团,其中,-O-Z-O-基团的二价键在3,3'位,且Z是2,2-二亚苯基丙烷基团。

[0074] 在制造本发明的聚合组分中,可以单独或与彼此和/或公开的其他聚合物材料组合使用聚醚酰亚胺和聚醚酰亚胺砜。在一个实施方式中,仅使用了聚醚酰亚胺。在一个实施方式中,聚醚酰亚胺:聚醚酰亚胺砜的重量比可以是99:1至50:50。

[0075] 基于嵌段共聚物的总重量,硅氧烷聚醚酰亚胺可以包含含有大于0且小于40重量百分数(wt%)的硅氧烷含量的聚硅氧烷/聚醚酰亚胺嵌段共聚物。该嵌段共聚物包含式(14)的硅氧烷嵌段:



[0077] 其中,R¹⁻⁶在每次出现时独立地选自由以下各项组成的组:含有5至30个碳原子的取代或未取代的、饱和的、不饱和的、或芳香族的单环基团,含有5至30个碳原子的取代或未取代的、饱和的、不饱和的、或芳香族的多环基团,含有1至30个碳原子的取代或未取代的烷基和含有2至30个碳原子的取代或未取代的烯基,V是选自由以下各项组成的组的四价连接基:含有5至50个碳原子的取代或未取代的、饱和的、不饱和的、或芳香族的单环和多环基团,含有1至30个碳原子的取代或未取代的烷基,含有2至30个碳原子的取代或未取代的烯基和包含上述连接基中的至少一种的组合,g等于1至30,并且d是2至20。市售的硅氧烷聚醚酰亚胺可以在商品名SILTEM*(SABIC Innovative Plastics IP B.V.的*商标)下由SABIC Innovative Plastics得到。

[0078] 聚醚酰亚胺树脂可以选自由以下各项组成的组:聚醚酰亚胺,例如在美国专利3,875,116;6,919,422和6,355,723中所描述的,硅酮聚醚酰亚胺,例如在美国专利4,690,997;4,808,686中所描述的,聚醚酰亚胺砜树脂,如在美国专利7,041,773中所描述的,和它

们的组合。这些专利中的每个将其全部结合于本文中。

[0079] 可以用封端剂如对-枯基苯酚、脂肪族胺、或芳香族胺封端(terminated)(封端, end-capped)聚醚酰亚胺。

[0080] 聚醚酰亚胺可以含有变化量的羟基。羟基的量可以大于或等于100ppm且小于或等于600ppm。更确切地,羟基的量可以是200至600ppm,或更确切地400至600ppm。

[0081] 如通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用聚苯乙烯标准测量的,聚醚酰亚胺的重均分子量(Mw)可以为5000至100000克/摩尔(g/mol)。在一些实施方式中,Mw可以是10000至80000。本文所使用的分子量是指绝对重均分子量(Mw)。

[0082] 如在25℃下在间甲苯酚中测量的,聚醚酰亚胺的特性粘度(intrinsic viscosity)可以大于或等于0.2分升/克(dl/g)。在这个范围内,如在25℃下在间甲苯酚中测量的,特性粘度可以是0.35至1.0dl/g。

[0083] 聚醚酰亚胺可以具有根据ASTM测试D3418,使用差式扫描量热法(DSC)测量的大于180℃,确切地200℃至500℃的玻璃化转变温度。在一些实施方式中,聚醚酰亚胺,以及具体地一种聚醚酰亚胺具有240至350℃的玻璃化转变温度。

[0084] 聚醚酰亚胺可以具有通过美国测试材料协会(American Society for Testing Materials)(ASTM)DI 238在340至370℃下使用6.7千克(kg)重量测量的0.1至10克/分钟(g/min)的熔融指数。

[0085] 聚醚酰亚胺树脂可以基本上不含苄型质子(benzylic proton)(小于100ppm)。聚醚酰亚胺树脂可以不含苄型质子。聚醚酰亚胺树脂可以含有低于100ppm的量的苄型质子。在一个实施方式中,苄型质子的量的范围为大于0至小于100ppm。在另一个实施方式中,苄型质子的量是检测不到的。

[0086] 聚醚酰亚胺树脂可以基本不含(小于100ppm)卤素原子。聚醚酰亚胺树脂可以不含卤素原子。聚醚酰亚胺树脂可以含有低于100ppm的量的卤素原子。在一个实施方式中,卤素原子的量的范围为大于0至小于100ppm。在另一个实施方式中,卤素原子的量是检测不到的。

[0087] 纤维包括碳纤维、玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维、聚对亚苯基对苯二甲酰胺纤维、和它们的组合。纤维可以具有圆形的或非圆形的截面。在一个实施方式中,可以使用扁平的玻璃纤维。纤维可以包括S-玻璃、E-玻璃、连续玻璃(Continuous Glass)、工业碳纤维、航空碳纤维、连续碳纤维、和它们的组合。纤维的量可以根据应用而改变,且基于纤维和聚合物材料的组合重量,可以在大于0至小于或等于60重量%的范围内。

[0088] 基于纤维的重量,聚醚酰亚胺上胶的纤维可以具有大于0至7重量百分数的上胶百分数,或更确切地大于0至5重量百分数的上胶百分数。

[0089] 聚醚酰亚胺上胶的纤维可以具有1至20微米(μm),或更确切地2至15 μm 的直径。

[0090] 聚醚酰亚胺上胶的纤维可以具有0.5至7克/立方厘米(g/cm^3),或更确切地1至小于4 g/cm^3 的密度。

[0091] 基于纤维的重量,环氧树脂上胶的纤维可以具有大于0至7重量百分数的上胶百分数,或更确切地大于0至5重量百分数的上胶百分数。

[0092] 环氧树脂上胶的纤维可以具有1至20微米(μm),或更确切地2至15 μm 的直径。

[0093] 环氧树脂上胶的纤维可以具有0.5至7克/立方厘米(g/cm^3),或更确切地1至小于

4g/cm³的密度。

[0094] 聚醚酰亚胺基体可以是氯置换的聚醚酰亚胺基体。碳纤维可以是聚醚酰亚胺上胶的碳纤维。包含氯置换的聚醚酰亚胺基体和聚醚酰亚胺上胶的碳纤维的复合材料可以具有65至500兆帕 (MPa), 或更确切地66至300MPa, 或更确切地68至120MPa的界面剪切强度。

[0095] 碳纤维可以是环氧树脂上胶的碳纤维。包含氯置换的聚醚酰亚胺基体和环氧树脂上胶的碳纤维的复合材料可以具有65至500MPa, 或更确切地70至300MPa, 或更加确切地73至120MPa的界面剪切强度。

[0096] 聚醚酰亚胺基体可以是对-枯基苯酚封端的聚醚酰亚胺。碳纤维可以是聚醚酰亚胺上胶的碳纤维。包含对-枯基苯酚封端的聚醚酰亚胺基体和聚醚酰亚胺上胶的碳纤维的复合材料可以具有57至500MPa, 或更确切地60至300MPa, 或更加确切地60至120MPa的界面剪切强度。

[0097] 包含对-枯基苯酚封端的聚醚酰亚胺基体和环氧树脂上胶的碳纤维的复合材料可以具有57至500MPa, 或更确切地65至300MPa, 或更加确切地68至120MPa的界面剪切强度。

[0098] 聚醚酰亚胺基体可以是脂肪族胺封端的聚醚酰亚胺。包含脂肪族胺封端的聚醚酰亚胺基体和聚醚酰亚胺上胶的碳纤维的复合材料可以具有57.7至500MPa, 或更确切地60至300MPa, 或更加确切地60至120MPa的界面剪切强度。

[0099] 包含脂肪族胺封端的聚醚酰亚胺基体和环氧树脂上胶的碳纤维的复合材料可以具有55至500MPa, 或更确切地65至300MPa, 或更加确切地70至120MPa的界面剪切强度。

[0100] 聚醚酰亚胺基体可以是芳香族胺封端的聚醚酰亚胺。包含芳香族胺封端的聚醚酰亚胺基体和环氧树脂上胶的碳纤维的复合材料可以具有52至500MPa, 或更确切地60至300MPa, 或更加确切地65至120MPa的界面剪切强度。

[0101] 包含芳香族胺封端的聚醚酰亚胺基体和聚醚酰亚胺上胶的碳纤维的复合材料可以具有52至500MPa, 或更确切地54.6至300MPa, 或更加确切地54.6至120MPa的界面剪切强度。

[0102] 有利地, 包括在本发明中的复合材料提供了有用的性质, 并且可以用于制造许多市场和行业中的多种制品。在汽车工业中, 可以用我们的复合材料制造例如轮子、车身面板、和引擎盖下面的制品 (under the hood article)。在运动商品中, 可以将复合材料用于制造自行车框架、网球拍、高尔夫球棍、小船和独木舟。对于航空航天, 可以将复合材料用于制造微型飞行器 (microair vehicle)、超轻航空设备、发动机零件、和内部面板。对于消费品: 可以将复合材料用于制造膝上型电脑 (laptop)、公文包、和便携式设备。因而, 本发明的范围包括包含聚醚酰亚胺基体和选自由聚醚酰亚胺上胶的碳纤维、环氧树脂上胶的碳纤维、和它们的组合组成的组的至少一种上胶的碳纤维的制品。在其他实施方式中, 本发明的范围包括其中制品选自由以下各项组成的组的实施方式: 轮子、车身面板、引擎盖下面的制品 (under the hood article)、自行车框架、网球拍、高尔夫球棍、小船、独木舟、微型飞行器、超轻航空设备、发动机零件、内部面板、膝上型电脑、公文包、和便携式的设备, 其中, 这些制品都包含聚醚酰亚胺基体和选自由聚醚酰亚胺上胶的碳纤维、环氧树脂上胶的碳纤维、和它们的组合组成的组的至少一种上胶的碳纤维。

[0103] 实施例

[0104] 在以下说明性的实施例中进一步描述了本发明, 其中, 除非另外示出, 否则所有的

份数和百分比是按重量计。

[0105] 实施例1-15

[0106] 材料：以下表1中示出了使用的纤维、和提到的纤维的物理性质。

[0107]

表 1			
碳纤维物理性质			
碳纤维的类型	非上胶的碳纤	聚醚酰亚胺上胶的碳	环氧树脂上胶

[0108]

	维 (CF-A)	纤维 (CF-B)	的碳纤维 (CF-C)
商品等级名称和/或供应商 细节	由 Toho Tenax Europe GmbH 得到的样品	由 Toho Tenax Europe GmbH 作为 PCS 082101 商业获得	由 Toho Tenax Europe GmbH 作为 Tenax® HTS45 商业获得
强度[MPa]	4250	4100	4500
模量[GPa]	225	220	240
纤维束尺寸(Tow size)[K]	24	24	24
上胶[%]	0	2-3	1.3
纤丝 D [μm]	7	7	7
密度[g/cm ³]	1.81	1.81	1.77
粗糙度 (通过 AFM*)	30.2	71.6/30.8	(进行中)
上胶的化学性(通过 TDS** 和 ATR/FTIR 成像)	没有上胶	PEI (苯氧基) 改性的聚氨酯	环氧树脂
* AFM-原子力显微镜			
** TDS-热解吸能谱			

[0109] 以下表2中示出了使用的树脂：

[0110]

表 2	
聚合物基体	化学描述
树脂 A	由双酚 A 二酐和间苯二胺制成的重均分子量为 55,000 的聚醚酰亚胺
树脂 B	重均分子量为 45,000 的对枯基苯酚封端的聚醚酰亚胺
树脂 C	重均分子量为 39,400 的脂肪族胺封端的聚醚酰亚胺
树脂 D	由双酚 A 二酐和间苯二胺制成的重均分子量为 45,000 的聚醚酰亚胺
树脂 E	重均分子量为 48,000 的苯胺封端的聚醚酰亚胺

[0111] 通过三种不同的碳纤维材料和五种热塑性树脂，按照下文中描述的温度方案制备单纤维复合材料。然后，通过单纤维拉拔方法(single fiber pull-out method)测验纤维-基体剪切强度。

[0112] 纤维表面分析:碳纤维的表面粗糙度是重要的,因为它有助于树脂和纤维之间的机械互锁(interlocking),导致更好的粘附性。原子力显微镜(AFM)高度和相位图像(phase image)示出长的碳纤维(LCF)的表面形态。非上胶的LCF示出具有脊(ridge)和谷(groove)的光滑表面。

[0113] PEI上胶的LCF和环氧树脂上胶的LCF示出表面形态上不均匀的上胶涂层。表面还示出纵向脊和谷。没有聚集涂层材料的区域的粗糙度大约是30nm,以及聚集了涂层材料的粗糙度高得多。

[0114] 上胶的化学分析:使用热解吸能谱(Thermal Desorption Spectroscopy,TDS)方法和ATR/FTIR成像方法进行化学分析。分析给出碳纤维上存在的上胶类型的指示。值得注意的,在碳纤维的表面上,将另外的化合物指定为脂肪族长链13-二十二烯酰胺,也称为Armoslip 18并常用作润滑剂。其没有均匀分散在碳纤维表面上,而更多的是位于小尺寸的区域中。可以将其用于在处理碳纤维方面提供额外的方便性,以及防止处理期间的损坏。

[0115] 复合材料试样的制备:为了防止在复合材料的制备期间形成气泡,将树脂颗粒剪切成较小的块,并在150℃下干燥5小时。干燥之后,用硅胶将树脂颗粒/块存储在小容器中。将设计为适合测试装置的金属基板加热到340℃。定位一小块树脂,并加热到360℃,直到形成没有气泡的完美的微滴。

[0116] 由一个纤维片段组成的单纤维复合材料试样垂直嵌入在固定在试样支架上的小聚合物微滴中。图1是嵌入在布置于样品支架105上的热塑性聚合物微滴104中的碳纤维103的示意图。通过胶合剂将纤维103固定到纤维支架102。可以在拉伸方向101上将纤维支架102拉伸远离微滴104。

[0117] 为了嵌入,将单根碳纤维在图1所示的纤维方向上浸入微滴中(在显微镜下操作)。嵌入之后,在大约5分钟内,在大约20左右至30度开尔文/分钟(K/min)的冷却速率下,将单纤维复合材料冷却到室温(不控制空气流速)。

[0118] 得到的试样的嵌入长度从大约18至180微米变化。较长的嵌入长度导致纤维断裂发生而不是纤维拉拔的力。

[0119] 制备之后,24小时后测试样品。以透射光模式在校准的光学显微镜下确定每个样品的纤维直径。

[0120] 在以下温度下制备单纤维复合材料:

[0121] 在340℃下纤维CF-A、CF-B、CF-C与树脂A,

[0122] 在340℃下纤维CF-A、CF-B、CF-C与树脂B,

[0123] 在310℃下纤维CF-A、CF-B、CF-C与树脂C,

[0124] 在340℃下纤维CF-A、CF-B、CF-C与树脂D,

[0125] 在340℃下纤维CF-A、CF-B、CF-C与树脂E。

[0126] 单纤维拉拔测试:复合材料的性质在很大程度上是界面上树脂和纤维之间的相互作用的函数。界面剪切强度是给出了这些相互作用的强度的指示的参数。最常采用的用于测量界面剪切强度的方法中的一种是拉拔测试。图2中示出了用于进行拉拔测试的装置,该图2示出了用于单纤维拉拔测试的微拉伸测试仪200。微拉伸测试仪200包括压电致动器(piezo actuator)201,和布置在刚性架202上的压电力传感器(piezo force transducer)203。力传感器203是‘Kistler 9207’型,具有1mN和最大值50N之间的负荷。致动器201能够

在闭环控制中移动180微米。两个组件都安装在刚性架上。在1微米/秒恒定速度和23℃的室温下进行测试。碳纤维嵌入到树脂滴中的长度在18至180微米之间。

[0127] 将样品传送到微拉伸测试仪,并用超级胶合剂将碳纤维的自由端粘合在连接到压电力传感器的另一插入物。测试期间,在显微镜下观察单碳纤维的拉拔(pull-out)。

[0128] 图3示出了示例性的微拉伸测试数据,其示出了作为从单纤维复合材料拉拔单碳纤维所需的纤维位移的函数的力。该图是每种纤维-树脂系统得到的数据的实例。系统与系统之间的特定值(specific value)显著不同。仅将一个点用于每个数据集。使用的点是最大力。对于每个纤维-树脂系统,进行10次测量。通过图3中的图形的多条线表示这10次测量。10次测量中的每个包括最大力。从这10次测量中,可以将平均最大值确定为界面剪切强度。通过使用树脂A、氯置换的聚醚酰亚胺、和纤维C(环氧树脂上胶的碳纤维)进行拉拔测试,生成图3的具体数据。在本公开的表3中,在实施例1中示出了该纤维-树脂系统。图3示出了从树脂的微滴中拉拔单根纤维所需的与以毫米计的位移相关的以牛顿(N)表示的力。将最大力用于计算特定纤维-树脂系统的界面剪切强度。如以下报告的,图3中示出的特定纤维-树脂系统C-A的界面剪切强度的值是76.4MPa。

[0129] 使用Kelly-Tyson模型将从单纤维复合材料拉拔单根碳纤维所需的力的最大值用于计算纤维和树脂之间的界面剪切强度。

[0130] 在23℃室温下进行所有测试。通过定制的微拉伸测试仪确定剪切强度(参见图1, 2)。通过压电致动器生成位移并通过压电力传感器记录力。传感器是‘Kistler 9207’,具有 $F_{\max}=50\text{N}$ 的最大负荷和1mN的力分辨率(force resolution)。该致动器能够在闭环控制中移动180 μm 。两个组件都安装在刚性架上。测试期间,试样支架安装在致动器上,且纤维粘合在力传感器上。以1 $\mu\text{m/s}$ 的恒定速度进行测试。

[0131] 实施例1

[0132] 该实施例的目的是确定复合材料中的碳纤维的界面剪切强度,该复合材料包含氯置换的聚醚酰亚胺(树脂A)的聚合物基体和环氧树脂上胶的碳纤维(CF-C)。根据以上所描述的复合材料试样制备方法,由环氧树脂上胶的碳纤维和氯置换的聚醚酰亚胺制成复合材料。根据以上所描述的进行单根纤维拉拔测试。结果指示环氧树脂上胶的碳纤维具有76.4MPa的界面剪切强度。

[0133] 实施例2

[0134] 该实施例的目的是确定复合材料中的碳纤维的界面剪切强度,该复合材料包含氯置换的聚醚酰亚胺(树脂A)的聚合物基体和聚醚酰亚胺上胶的碳纤维(CF-B)。根据以上所描述的试样制备方法,由聚醚酰亚胺上胶的碳纤维和氯置换的聚醚酰亚胺制成复合材料。根据以上所描述的进行单根纤维拉拔测试。结果指示聚醚酰亚胺上胶的碳纤维具有70.1MPa的界面剪切强度。

[0135] 实施例3(比较性的)

[0136] 该实施例的目的是确定复合材料中的碳纤维的界面剪切强度,该复合材料包含氯置换的聚醚酰亚胺(树脂A)的聚合物基体和非上胶的碳纤维(CF-A)。除了使用没有上胶的碳纤维,根据实施例1的步骤制造复合材料。根据以上所描述的进行单根纤维拉拔测试。结果指示非上胶的碳纤维具有65.8MPa的界面剪切强度。表3总结了实施例1-3的结果。

[0137]

表 3			
	实施例 1	实施例 2	实施例 3 (比较性的)
聚合物基体	氯置换的聚醚酰亚胺	氯置换的聚醚酰亚胺	氯置换的聚醚酰亚胺
纤维	CF-C	CF-B	CF-A
平均界面剪切强度 (MPa)	76.4	70.1	65.8

[0138] 实施例4

[0139] 该实施例的目的是确定复合材料中的碳纤维的界面剪切强度,该复合材料包含PCP封端的聚醚酰亚胺(树脂B)的聚合物基体和环氧树脂上胶的碳纤维(CF-C)。根据以上所描述的复合材料试样制备方法,由环氧树脂上胶的碳纤维和PCP封端的聚醚酰亚胺制成复合材料。根据以上所描述的进行单根纤维拉拔测试。结果指示环氧树脂上胶的碳纤维具有70.5MPa的界面剪切强度。

[0140] 实施例5

[0141] 该实施例的目的是确定复合材料中的碳纤维的界面剪切强度,该复合材料包含PCP封端的聚醚酰亚胺(树脂B)的聚合物基体和聚醚酰亚胺上胶的碳纤维(CF-B)。根据以上所描述的试样制备方法,由聚醚酰亚胺上胶的碳纤维和PCP封端的聚醚酰亚胺制成复合材料。根据以上所描述的进行单根纤维拉拔测试。结果指示聚醚酰亚胺上胶的碳纤维具有61.8MPa的界面剪切强度。

[0142] 实施例6(比较性的)

[0143] 该实施例的目的是确定复合材料中的碳纤维的界面剪切强度,该复合材料包含PCP封端的聚醚酰亚胺(树脂B)的聚合物基体和非上胶的碳纤维(CF-A)。除了使用没有上胶的碳纤维,根据实施例4的步骤制造复合材料。根据以上所描述的进行单根纤维拉拔测试。结果指示非上胶的碳纤维具有58.8MPa的界面剪切强度。表4总结了实施例4-6的结果。

[0144]

表 4			
	实施例 4	实施例 5	实施例 6 (比较性的)
聚合物基体	PCP 封端的聚醚酰亚胺	PCP 封端的聚醚酰亚胺	PCP 封端的聚醚酰亚胺
纤维	CF-C	CF-B	CF-A
平均界面剪切强度 (MPa)	70.5	61.8	58.8

[0145] 实施例7

[0146] 该实施例的目的是确定复合材料中的碳纤维的界面剪切强度,该复合材料包含脂肪族胺功能化的聚醚酰亚胺(树脂C)的聚合物基体和环氧树脂上胶的碳纤维(CF-C)。根据以上所描述的复合材料试样制备方法,由环氧树脂上胶的碳纤维和脂肪族胺功能化的聚醚

酰亚胺制成复合材料。根据以上所描述的进行单根纤维拉拔测试。结果指示环氧树脂上胶的碳纤维具有74.2MPa的界面剪切强度。

[0147] 实施例8

[0148] 该实施例的目的是确定复合材料中的碳纤维的界面剪切强度,该复合材料包含脂肪族胺功能化的聚醚酰亚胺(树脂C)的聚合物基体和聚醚酰亚胺上胶的碳纤维(CF-B)。根据以上所描述的试样制备方法,由聚醚酰亚胺上胶的碳纤维和脂肪族胺功能化的聚醚酰亚胺制成复合材料。根据以上所描述的进行单根纤维拉拔测试。结果指示聚醚酰亚胺上胶的碳纤维具有61.4MPa的界面剪切强度。

[0149] 实施例9(比较性的)

[0150] 该实施例的目的是确定复合材料中的碳纤维的界面剪切强度,该复合材料包含脂肪族胺功能化的聚醚酰亚胺(树脂C)的聚合物基体和非上胶的碳纤维(CF-A)。除了使用没有上胶的碳纤维,根据实施例7的步骤制造复合材料。根据以上所描述的进行单根纤维拉拔测试。结果指示非上胶的碳纤维具有57.7MPa的界面剪切强度。表5总结了实施例7-10的结果。

[0151]

表 5				
	实施例 7	实施例 8	实施例 9 (比较性的)	实施例 10
聚合物基体	脂肪族胺功能化的聚醚酰亚胺	脂肪族胺功能化的聚醚酰亚胺	脂肪族胺功能化的聚醚酰亚胺	低分子量的氯置换的聚醚酰亚胺
纤维	CF-C	CF-B	CF-A	CF-B
平均界面剪切强度 (MPa)	74.2	61.4	57.7	58.6

[0152] 实施例10

[0153] 该实施例的目的是确定复合材料中的碳纤维的界面剪切强度,该复合材料包含低分子量的氯置换的聚醚酰亚胺(树脂D)的聚合物基体和聚醚酰亚胺上胶的碳纤维(CF-B)。根据以上所描述的试样制备方法,由聚醚酰亚胺上胶的碳纤维和低分子量的氯置换的聚醚酰亚胺制成复合材料。根据以上所描述的进行单根纤维拉拔测试。结果指示聚醚酰亚胺上胶的碳纤维具有58.6MPa的界面剪切强度。

[0154] 实施例11

[0155] 该实施例的目的是确定复合材料中的碳纤维的界面剪切强度,该复合材料包含苯胺封端的聚醚酰亚胺(树脂E)的聚合物基体和环氧树脂上胶的碳纤维(CF-C)。根据以上所描述的复合材料试样制备方法,由环氧树脂上胶的碳纤维和苯胺封端的聚醚酰亚胺制成复合材料。根据以上所描述的进行单根纤维拉拔测试。结果指示环氧树脂上胶的碳纤维具有70.0MPa的界面剪切强度。

[0156] 实施例12

[0157] 该实施例的目的是确定复合材料中的碳纤维的界面剪切强度,该复合材料包含苯胺封端的聚醚酰亚胺(树脂E)的聚合物基体和聚醚酰亚胺上胶的碳纤维(CF-B)。根据以上

所描述的试样制备方法,由聚醚酰亚胺上胶的碳纤维和苯胺封端的聚醚酰亚胺制成复合材料。根据以上所描述的进行单根纤维拉拔测试。结果指示聚醚酰亚胺上胶的碳纤维具有68.1MPa的界面剪切强度。

[0158] 实施例13(比较性的)

[0159] 该实施例的目的是确定复合材料中的碳纤维的界面剪切强度,该复合材料包含苯胺封端的聚醚酰亚胺(树脂E)的聚合物基体和非上胶的碳纤维(CF-A)。除了使用没有上胶的碳纤维,根据实施例13的步骤制造复合材料。根据以上所描述的进行单根纤维拉拔测试。结果指示非上胶的碳纤维具有54.6MPa的界面剪切强度。表6总结了实施例11-13的结果。

[0160]

表 6			
	实施例 11	实施例 12	实施例 13 (比较性的)
聚合物基体	苯胺封端的聚醚酰亚胺	苯胺封端的聚醚酰亚胺	苯胺封端的聚醚酰亚胺
纤维	CF-C	CF-B	CF-A
平均界面剪切强度 (MPa)	70.0	68.1	54.6

[0161] 还测验了羟基的量的影响。使用CF-C如以上所描述的测试多个批次的具有变化水平的羟基的树脂B。结果示于图4中。如图4所示,当羟基含量从0变化到600重量份每百万份(ppm)时,增加聚醚酰亚胺中的羟基含量导致更大的拉拔强度。

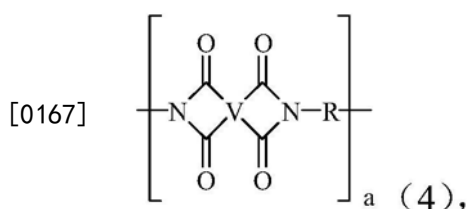
[0162] 用其他树脂如聚碳酸酯和聚亚苯基醚进行一些准备工作。该工作的结果示于图5中。发现增加聚合物中的羟基含量不总是导致更大的拉拔强度。值得注意的是,聚亚苯基醚没有表明羟基含量和拉拔强度之间的相同关系。当碳纤维具有环氧树脂胶料时,具有较低的羟基含量的聚亚苯基醚实际上示出比具有较高的羟基含量的聚亚苯基醚更高的拉拔强度。

[0163] 另外,研究发现环氧树脂胶料和聚合物之间没有发生反应。

[0164] 实施方式1:包含以下各项的复合材料:包含聚合物材料的基体;和选自聚醚酰亚胺上胶的纤维、环氧树脂上胶的纤维、和它们的组合组成的组中的至少一种上胶的纤维,其中,纤维嵌入在基体中。

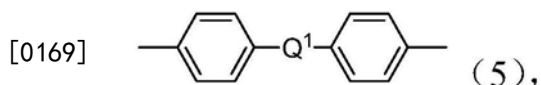
[0165] 实施方式2:根据实施方式1的复合材料,其中,聚合物材料包括芳香族聚酮、聚醚醚酮、聚苯砜、聚苯并咪唑、聚醚砜、聚砜、聚碳酸酯、聚亚苯基醚、聚亚苯基硫醚、聚醚酰亚胺或聚醚酰亚胺共聚物。

[0166] 实施方式3:根据实施方式1的复合材料,其中,聚合物材料包含式(4)的聚醚酰亚胺:



[0168] 其中,a大于1,式(4)中的基团V是(a)含有5至50个碳原子的由醚基团取代的饱和

的、不饱和的或芳香族的单环和多环基团；(b) 含有1至30个碳原子的由醚基团取代的直链或支链的、饱和或不饱和的烷基，或(a)和(b)的组合，R基团是含有6至20个碳原子的芳香族烃基和它们的卤代衍生物；(b) 含有2至20个碳原子的直链或支链亚烷基；(c) 含有3至20个碳原子的亚环烷基；或(d) 式(5)的二价基团：



[0170] 其中，Q¹包含-O-、-S-、-C(O)-、-SO₂-、-SO-、或-C_yH_{2y}-，其中，y是1至5的整数。

[0171] 实施方式4：根据实施方式3的复合材料，其中，聚醚酰亚胺是封端的。

[0172] 实施方式5：根据实施方式4的复合材料，其中，聚醚酰亚胺由对-枯基苯酚、脂肪族胺、或芳香族胺封端。

[0173] 实施方式6：根据实施方式3至5中任一项的复合材料，其中，聚醚酰亚胺具有大于或等于100ppm并小于或等于600ppm的羟基含量。

[0174] 实施方式7：根据实施方式中任一项的复合材料，其中，上胶的纤维包括碳纤维、玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维、聚对亚苯基对苯二甲酰胺纤维、和它们的组合。

[0175] 实施方式8：根据前述实施方式中任一项的复合材料，其中，基于纤维的重量，纤维具有大于0至7重量百分数的上胶百分数。

[0176] 实施方式9：根据前述实施方式中任一项的复合材料，其中，纤维具有1至20微米的直径。

[0177] 实施方式10：根据前述实施方式中任一项的复合材料，其中，纤维具有0.5至7克/立方厘米的密度。

[0178] 实施方式11：根据实施方式3的复合材料，其中，聚醚酰亚胺具有200至600ppm的羟基含量且上胶的纤维是环氧树脂上胶的碳纤维。

[0179] 实施方式12：根据实施方式11的复合材料，其中，基于纤维的重量，纤维具有大于0至7重量百分数的上胶百分数。

[0180] 实施方式13：根据实施方式11或12的复合材料，其中，纤维具有1至20微米的直径。

[0181] 实施方式14：根据实施方式11至13中任一项的复合材料，其中，纤维具有0.5至7克/立方厘米的密度。

[0182] 实施方式15：根据实施方式11至14中任一项的复合材料，其中，聚醚酰亚胺是对-枯基苯酚封端的聚醚酰亚胺且复合材料具有68至120MPa的界面剪切强度。

[0183] 尽管已经参照某些优选版本相当详细地描述了本发明，但是其他版本也是可能的。因此，所附权利要求的精神和范围不应局限于包含在本文中的优选版本的描述。

[0184] 读者的注意力被引导至所有论文和文献(其与本说明书同时提交并且其本说明书对公开查阅公开)，并且所有这些论文和文献的内容通过引用结合于本文。

[0185] 除非另有明确说明，否则在本说明书中公开的所有特征(包括任何所附的权利要求、摘要和附图)可以被用于相同、等同或类似目的的替代特征替换。因此，除非另有说明，否则所公开的每个特征仅是通用系列的等效或类似特征的一个实施例。

[0186] 权利要求中的任何要素(其并没有明确陈述用于执行特定功能的“方法”或者用于执行特定功能的“步骤”)，不应解释为35U.S.C§112第6段指明的“方法”或“步骤”条款(clause)。具体地，本文权利要求中使用“……的步骤”并不旨在引用35U.S.C§112第6段的

条款。

[0187] 通过参考本发明优选实施方式的详细描述以及其中所包括的实施例,可以更容易地理解本发明。无论是否明确指出,在本文中的所有数值被认为由术语“约”修饰。术语“约”通常是指本领域的技术人员认为等效于列举值(即,具有相同的功能或结果)的数量范围。在许多情况下,术语“约”可以包括四舍五入至最接近有效数字的数量。

[0188] 通常,本发明可以可替代地包括在本文中公开的任何适当的组分,由其组成,或基本上其组成。此外或者可替代地,本发明可以配制成缺乏或者基本上没有在现有技术的组合物中使用的或者不是实现本发明的功能和/或目的所必需的任何组分、材料、成分、辅剂、或者种类。

[0189] 在本文中公开的所有范围包括端点,并且端点是可彼此单独结合的(例如,“最高至25wt.%,或,更具体地,5wt.%至20wt.%”的范围包括范围“5wt.%至25wt.%”的端点和所有的中间值等)。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。此外,术语“第一”、“第二”等在本文中不表示任何顺序、数量、或重要性,而是用于表示将一个要素和另一个要素区分。在本文中术语“一个”、“一种”以及“该”并不表示对数量的限制,除非在本文中另有说明或与上下文明显矛盾,应解释为包括单数和复数两者。如在本文中使用的后缀“(s)”旨在包括其修饰的术语的单数和复数两者,因此包括该术语的一种或多种(例如,薄膜(film(s))包括一种或多种薄膜)。贯穿说明书提及的“一个实施方式”、“另一个实施方式”、“实施方式”等是指结合该实施方式所描述的特别的元件(例如,性质、结构、和/或特征)包含在本文中所描述的至少一个实施方式中,并且可以存在或不存在于其它实施方式中。此外,应理解所描述的要素可以以任何合适的方式合并至各种实施方式中。

[0190] 虽然已经描述了特定的实施方式,但是对于申请人或其他本领域技术人员而言,可以想到目前未预见的或可能未预见的替代、修改、变更、改善、和实质等价物。因此,提交的以及可以修改的所附权利要求旨在涵盖所有这样的替代、修改、变更、改善、和实质等价物。

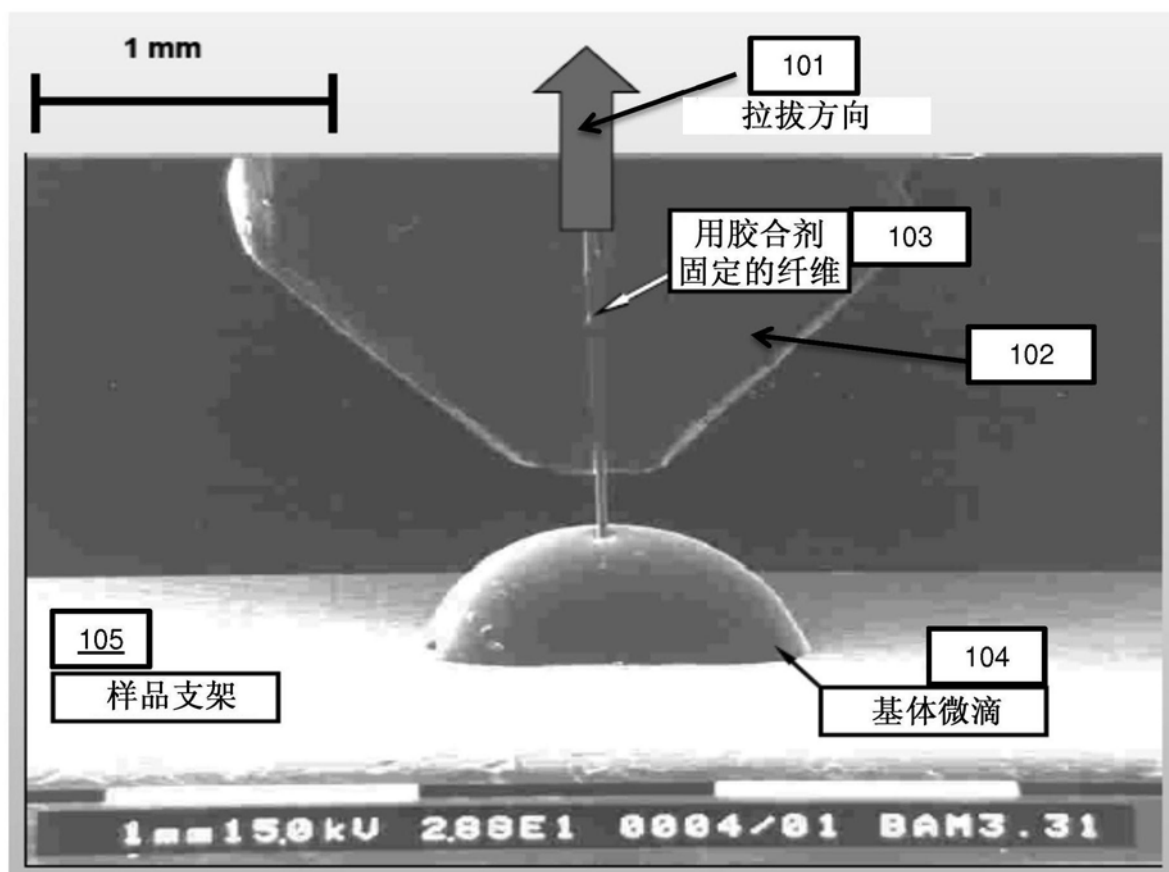
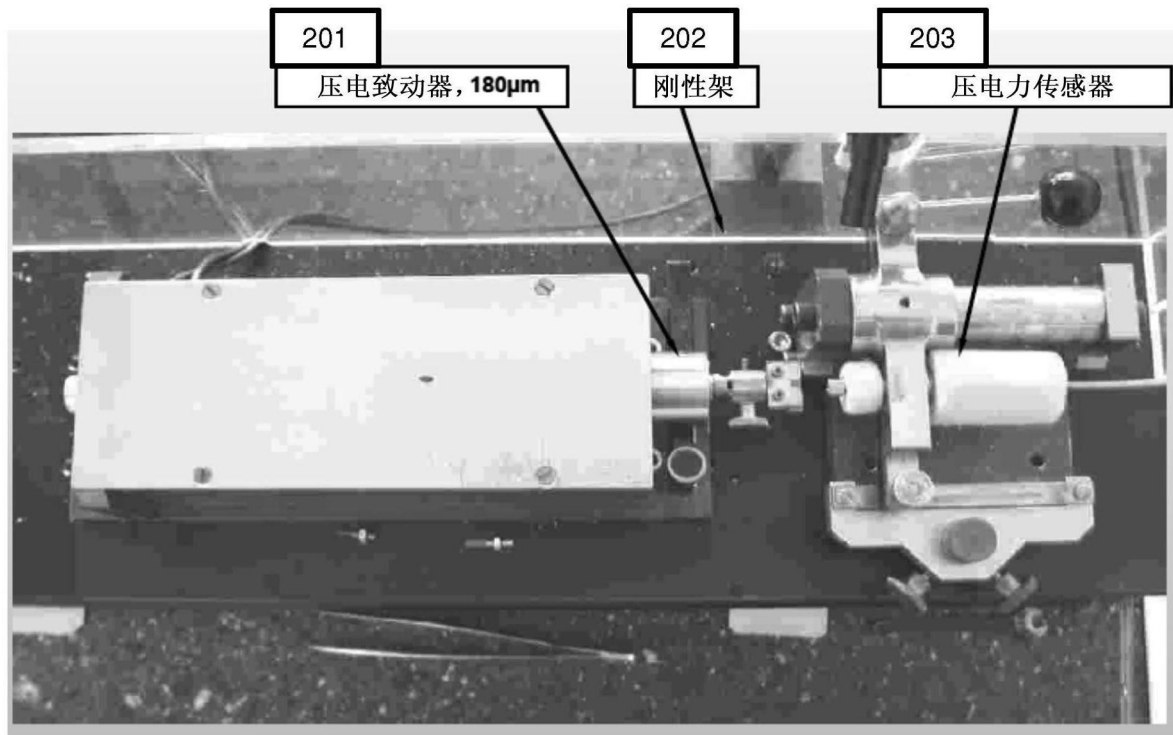


图1



200 ↗

图2

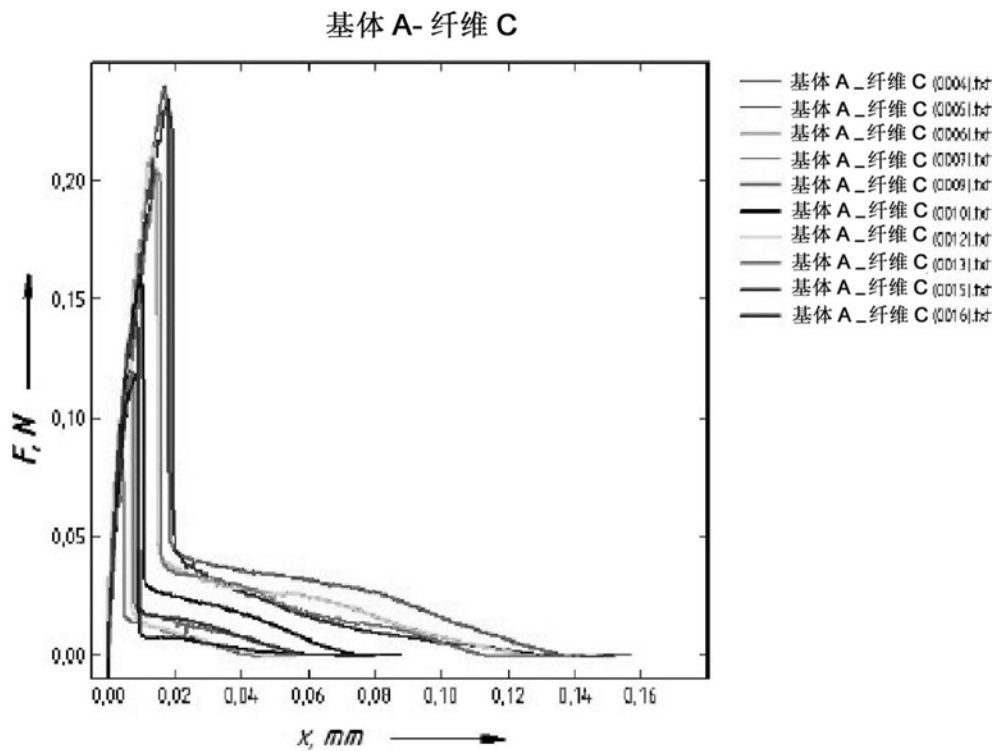


图3

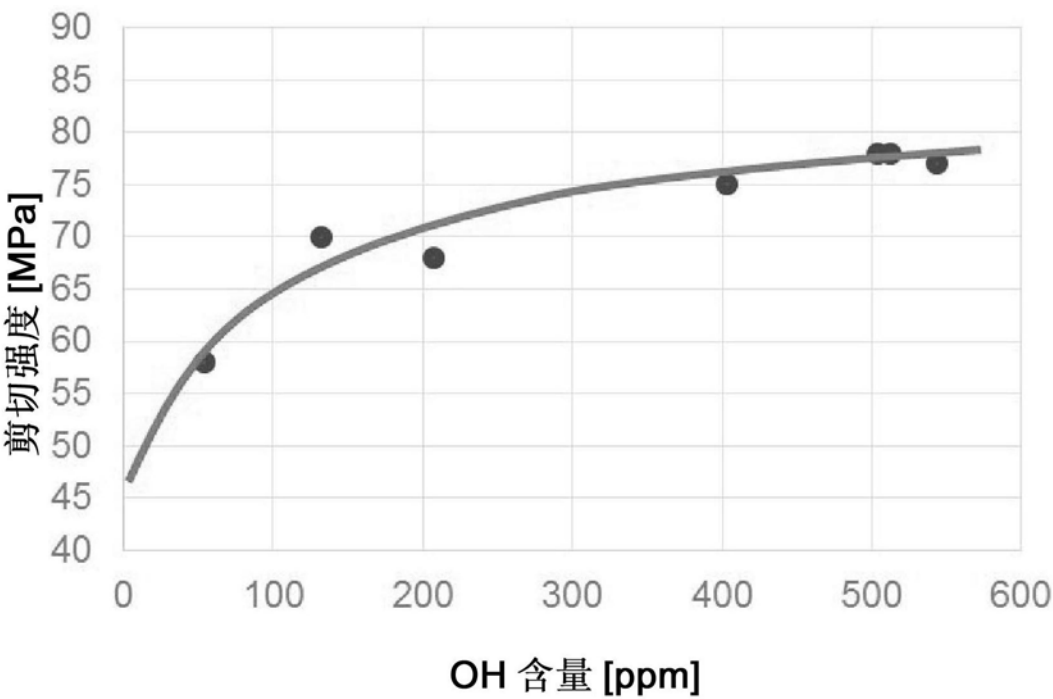


图4

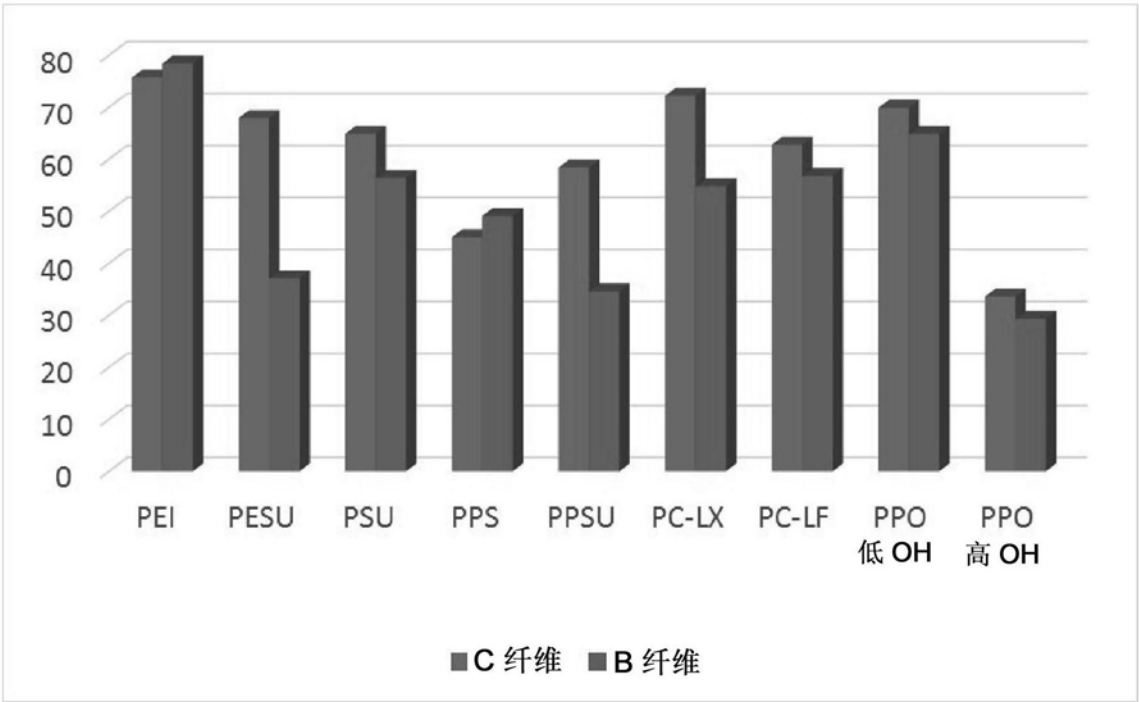


图5