



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104884512 B

(45)授权公告日 2018.11.06

(21)申请号 201380068627.4

(22)申请日 2013.12.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104884512 A

(43)申请公布日 2015.09.02

(30)优先权数据

61/746,216 2012.12.27 US

61/906,705 2013.11.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2013/003008 2013.12.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/102605 EN 2014.07.03

(73)专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 F·N·阮 吉冈健一

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 杨宏军 牛蔚然

(51)Int.Cl.

C08J 5/24(2006.01)

(56)对比文件

WO 2012116261 A1, 2012.08.30, 说明书第1页第1段, 第13页倒数第1段至第14页第1段、第4段, 第18页第2段, 第19页第2段, 第20页第1段, 第21页第2段, 表2.

JP 2012211310 A, 2012.11.01, 说明书第[0002]-[0007]段, 第[0150]-[0152]段.

JP 2009074075 A, 2009.04.09, 权利要求7, 说明书第[0002]-[0004]段, 第[0059]-[0089]段, 第[0103]段.

WO 2012124450 A1, 2012.09.20, 摘要, 说明书第[0079]-[0109]段, [0120]-[0128]段, 表1-6.

E BEKYAROVA ET AL. Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites.《LANGMUIR》.2007, 第23卷(第7期), 第3970 - 3974页.

审查员 王雪艳

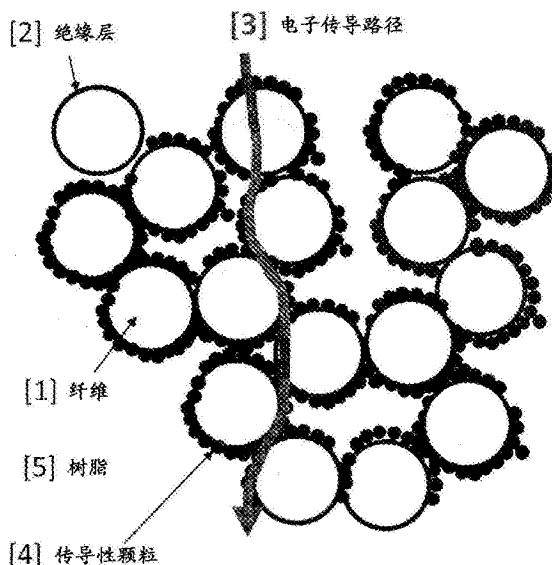
权利要求书1页 说明书22页 附图2页

(54)发明名称

传导性纤维增强聚合物复合体及多功能复合体

(57)摘要

本发明提供了纤维增强聚合物组合物,其包含纤维和粘合性组合物,其中,所述粘合性组合物至少包含热固性树脂、固化剂、含传导性材料的界面材料。纤维增强聚合物组合物经固化后具有至少1S/m的z-方向上的传导率,粘合性组合物与增强纤维形成良好键合。在增强纤维和粘合性组合物之间的界面区域中包含界面材料。其他实施方式包括传导性预浸料坯、具有耐负荷功能和非耐负荷功能二者的多功能预浸料坯、和使粘合性组合物与增强纤维固化来制造复合制品的方法。



1. 一种纤维增强聚合物组合物,其包含增强纤维和粘合性组合物,其中,所述粘合性组合物经固化后与所述增强纤维形成良好键合,并且,其中,所述纤维增强聚合物组合物具有至少1S/m的电导率,

其中,所述粘合性组合物至少包含热固性树脂、固化剂和界面材料,所述界面材料包含传导性材料,所述热固性树脂选自环氧树脂、苯并噁嗪树脂或它们的混合物,所述传导性材料为经环氧官能化的炭黑或经环氧官能化的碳纳米管,其中,所述增强纤维适于将所述界面材料集中于所述增强纤维和所述粘合性组合物之间的界面区域,

其中,所述界面区域包含粘合层和传导性层,其中,所述粘合层较所述传导性层更接近所述增强纤维,并且,所述粘合层具有与所述传导性层的组成不同的组成,并且,其中,所述传导性层至少包含所述界面材料。

2. 权利要求1所述的纤维增强聚合物组合物,其中,所述粘合性组合物还包含迁移剂。

3. 权利要求2所述的纤维增强聚合物组合物,其中,所述粘合性组合物还包含促进剂、热塑性树脂、增韧剂、层间增韧剂、传导性材料、或它们的组合中的至少一种。

4. 权利要求3所述的纤维增强聚合物组合物,其中,所述粘合性组合物包含层间增韧剂,所述层间增韧剂包含传导性材料、非传导性材料、或它们的组合。

5. 权利要求2所述的纤维增强聚合物组合物,其中,所述迁移剂是聚醚砜,所述界面材料是经环氧官能化的炭黑。

6. 权利要求1所述的纤维增强聚合物组合物,其中,通过进行ASTM D2344描述的层间剪切强度(ILSS)测定而得到的固化纤维增强聚合物组合物的ILSS的值为14ksi以上。

7. 一种预浸料坯,包含权利要求1所述的纤维增强聚合物组合物。

8. 一种预浸料坯,包含权利要求2所述的纤维增强聚合物组合物。

9. 一种预浸料坯,包含权利要求4所述的纤维增强聚合物组合物。

10. 一种制造复合制品的方法,所述方法包括固化权利要求1所述的纤维增强聚合物组合物。

11. 一种制造复合制品的方法,所述方法包括固化权利要求2所述的纤维增强聚合物组合物。

12. 一种制造复合制品的方法,所述方法包括固化权利要求4所述的纤维增强聚合物组合物。

传导性纤维增强聚合物复合体及多功能复合体

技术领域

[0001] 本发明提供创新性的纤维增强聚合物组合物,其包含增强纤维和粘合性组合物,所述粘合性组合物至少包含传导性界面材料,其中,固化后,增强纤维和粘合性组合物之间的界面区域(本文中称为“界面相”)包含传导性界面材料,粘合性组合物与增强纤维形成良好键合,这允许同时改善复合体的z-方向上的电传导性和机械性质。

背景技术

[0002] 当通过树脂基质将增强纤维键合到一起制造纤维增强聚合物复合体时,纤维表面上官能团的存在是非常关键的。此外,该键合必须能耐受于环境和/或不利条件。键合的强度,即,将(固化的)树脂与和固化的树脂接触的纤维分开所需要的每单位界面面积的力是粘合性的量度,当主要观察到树脂或纤维或二者的内聚破坏、而不是纤维和树脂之间的粘合破坏时,则获得了最大粘合。

[0003] 为实现强的键合,首先,向原始(pristine)纤维表面上有利地引入含氧官能团;其次,可对粘合促进剂加以选择,使得粘合促进剂的一个端部能够与纤维表面上的含氧官能团共价键合,并且粘合促进剂的另一端部能够促进或参与和树脂中官能团的化学相互作用。基本上,粘合促进剂作为在固化期间将纤维与主体树脂连接的桥梁发挥作用。表面处理(例如等离子体处理、UV处理、电晕放电处理、或湿式电化学处理)经常被用于将含氧官能团引入到纤维表面上。

[0004] 最终,为获得强的键合,在纤维和树脂之间的界面处当然不能存在有空洞,即,固化后它们之间具有充分的分子接触。通常,该界面被认为是体积区(volumetric region)或“界面相”。界面相可从纤维的表面延伸数纳米至若干微米,这取决于经上浆处理过的纤维表面的化学组成、纤维与主体树脂之间的化学相互作用、以及固化期间其它化学基元向界面的迁移。界面相因此具有非常特殊的组成,并且其性质与纤维表面及主体树脂的性质均大为不同。此外,由于纤维和树脂之间模量不匹配而导致在界面相中存在高应力集中,这通常使得复合体脆弱而易于发生龟裂。这种高应力集中,有时因树脂的化学脆化(由纤维诱发)、及热膨胀系数不同导致的局部残留应力而增大,结果导致一旦施加负荷就会发生复合体的灾难性破坏。

[0005] 一般而言,不充分的粘合力可能使龟裂能(crack energy)沿着纤维/基质间的界面消散,但这以从粘合剂经由界面相朝向纤维的应力传递能力方面的很大牺牲为代价。另一方面,强粘合力经常导致界面基质脆变的增加,导致在这些区域内发生龟裂并扩展至树脂富集区。此外,因为纤维破裂端的龟裂能无法沿着纤维/基质间的界面消减,所以通过将邻接纤维实质性地破断而转移到其间。由于这些原因,目前最新的纤维复合体体系需要被设计为能够实现最佳的粘合水平。

[0006] 在一些情况下,尤其是涉及碳纤维时,期望具有较弱至中等程度的粘合水平,当飞行器机翼等应用需要高水平的、z-方向上或厚度方向上的电传导性(下文中称为“电传导性”(“electrical conductivity”)或简称为“传导性”(“conductivity”))时尤为如此。对

于这些情况而言,厚度方向上的传导路径由纤维-纤维接触而形成,这使得碳纤维体积越大,则获得的传导性越高。然而,当粘合性提高时穿过纤维的传导路径则被显著封闭,即,基质材料的绝缘层阻止纤维-纤维接触,因此传导性依赖于聚合物基质的电传导性(其通常非常低(大约 10^{-13}S/m))。由此,强的粘合性导致复合体传导性显著降低。为重建电路径,可在不改变树脂基质与纤维的强粘合性的情况下,将传导性材料掺入树脂基质中。虽然树脂的传导性可被大幅增强,但仅一部分增强能转移到复合体上,这是因为纤维(其典型地占复合体体积的至少50%)仍将作为半绝缘体发挥作用。或者,有时还试图用传导性材料涂覆纤维,但复合体的高粘合和/或断裂韧性可能因此被破坏。例如,US20080213498A1 (Drzal et al, Michigan State University, 2008) 显示了用最多3wt%的石墨纳米薄片成功地对碳纤维进行了包覆。Bekyarova等人 (Langmuir 23, 3970, 2007) 引入了经碳纳米管涂覆的、编织得到的碳纤维织物。W02007130979A2 (Kruckenberg等人、Rohr, Inc. 和 Goodrich Corporation, 2007) 要求保护用此类碳质材料等涂覆的碳纤维。

[0007] 国际专利公报W02012/116261 A1 (Nguyen et al., Toray Industries Inc., 2012) 中,试图通过自装配过程来产生界面相,其中,界面材料被掺入进树脂,并且通过利用增强纤维的表面化学来使得界面材料集中于纤维附近。该过程已显示为有效,其形成增强的界面相,这进而能提高复合体的抗张强度。但是,该界面相成为绝缘层,因此极大地降低复合体的电传导性。因此,需要制造传导性的界面相,其既能提供良好的粘合(以及因此能提供与高粘合相关的性质),并且还至少保持碳纤维在固化的层合体厚度方向上的电传导性。

发明内容

[0008] 一种实施方式涉及下述纤维增强聚合物组合物,其包含增强纤维和粘合性组合物,其中,所述粘合性组合物经固化后与所述增强纤维形成良好键合,并且,其中,所述纤维增强聚合物组合物具有至少 1S/m 的传导率。所述粘合性组合物至少包含热固性树脂、固化剂和含传导性材料的界面材料,其中,所述增强纤维适于将所述界面材料集中(即,使所述界面材料能够集中)于所述增强纤维和所述粘合性组合物之间的界面区域。所述界面区域可包含粘合层和传导性层,其中所述粘合层较之所述传导性层更接近所述增强纤维,并且,所述粘合层具有与所述传导性层的组成不同的组成,并且,其中,所述传导性层至少包含所述界面材料。所述粘合性组合物还可包含迁移剂、促进剂、热塑性树脂、增韧剂、层间增韧剂、传导性材料或它们的组合中的至少一种。

[0009] 另一实施方式涉及一种多功能纤维增强聚合物组合物,其包含增强纤维和粘合性组合物,其中,所述多功能纤维增强聚合物组合物经固化后具有至少 1S/m 的电传导率、至少90MPa (13ksi) 的层间剪切强度(ILSS)、提供至少70%的转移的抗张强度、和至少1240MPa (180ksi) 的抗压强度。所述粘合性组合物至少包含热固性树脂和固化剂,并且还可包含迁移剂和一种或更多种界面材料,其中在纤维增强聚合物组合物固化后,所述一种或更多种界面材料较之远离增强纤维的位置而言更为集中于增强纤维附近,其中,所述一种或更多种界面材料中的至少一种为传导性材料。所述粘合性组合物还可包含促进剂、热塑性树脂、增韧剂、层间增韧剂、传导性材料或它们的组合中的至少一种。

[0010] 其它一些实施方式涉及包含上述纤维增强聚合物组合物之一的预浸料坯。

[0011] 其它一些实施方式涉及制造复合制品的方法,所述方法包括固化上述纤维增强聚合物组合物之一。

附图说明

[0012] 图1显示了根据本发明的一种实施方式的固化的纤维增强聚合物复合体结构的90°横截面示意图。传导性颗粒[4] (其可以是不可溶或部分可溶的) 在纤维[1]附近比在主体树脂组合物[5]中更为集中。示出了传导路径[3],以显示z-方向(厚度方向)中的电子输送。绝缘层[2]破坏经由纤维-纤维接触的路径。但是,通过使传导性颗粒处于纤维周围而重新建立了该路径。

[0013] 图2显示了根据本发明的一种实施方式的多层界面相的示意图,其包括碳纤维(1)。

[0014] 粘合层(2)至少包含上浆材料和来自纤维表面的官能团。传导性层(3)至少包含传导性界面材料。外层(4)包含与主体树脂组合物(5)高度相似的组合物。传导性界面相至少包含层(2)和层(3)。

[0015] 发明详述

[0016] 本发明的一种实施方式涉及下述纤维增强聚合物组合物,其包含增强纤维和粘合性组合物,其中,所述粘合性组合物经固化后与所述增强纤维形成良好键合,并且,其中,所述纤维增强聚合物组合物具有至少1S/m的z-方向上或厚度方向上的电传导性(下文中称为“电传导性”或简称为“传导性”)。

[0017] 纤维增强聚合物复合材料通常遭遇低传导性的问题,这是因为聚合物通常是非导电性的,即使增强纤维可能是非常高传导性的(例如碳纤维)。在这种情况下,传导性依赖于纤维-纤维接触,其随增强纤维所占的体积比例的增加而增加。当为了期望的机械性质而使得聚合物和增强纤维之间的粘合增加时,绝缘层将在增强纤维周围形成并由此显著降低复合体的传导性。结果,在粘合和电传导性之间存在权衡关系。类似地,在复合体的热传导性和粘合之间也存在权衡关系。因此,需要对增强纤维和粘合性组合物进行适当的选择,以使得得到的复合体具有至少1S/m的电传导率,并且还实现增强纤维和粘合性组合物之间的良好键合。

[0018] 增强纤维可以是具有至少30mJ/m²、至少40mJ/m²、甚至至少50mJ/m²的30℃时的非极性表面能,和/或至少2mJ/m²、至少5mJ/m²、甚至至少10mJ/m²的30℃时的极性表面能的任何增强纤维。需要高表面能来促进粘合性组合物在增强纤维上的润湿。该条件是促进与粘合性组合物良好键合所必需的。

[0019] 非极性和极性表面能可通过反相气相色谱(IGC)法、使用探针液体的蒸汽以及它们的饱和蒸气压来测量。IGC可根据Sun和Berg的公开文献(Advances in Colloid and Interface Science 105(2003)151-175and Journal of Chromatography A,969(2002)59-72)来进行。其概述于下文中。

[0020] 将已知的液体探针的蒸汽运送进装有表面能未知的固体材料的管中,使该蒸汽与表面相互作用。基于气体穿经管的时间和气体的保留体积,可确定吸附自由能。因此,可由一系列烷烃探针来测定非极性表面能,而极性表面能可使用两种酸/碱探针来大致估算。

[0021] 代替使用上文所述的表面能来选择适于与粘合性组合物键合的增强纤维,根据单

纤维断裂测试(SFFT) (Rich等人在Proceeding of the American Society for Composites:17th Technical conference中的Round Robin Assessment of the Single Fiber Fragmentation Test (2002), 第158页) 测定的界面剪切强度(IFSS) 的值为至少10MPa、至少20MPa、至少25MPa、或甚至至少30MPa可能是必需的。下文中对SFFT进行简单描述。

[0022] 将具有在犬用骨型固化树脂中央埋入的单纤维的单纤维复合片在不使其破裂的情况下拉紧,直到规定纤维长度不再产生碎片。通过纤维强度、纤维直径以及通过规定纤维长度除以碎片数确定的临界碎片长度来确定IFSS。

[0023] 粘合性组合物和增强纤维之间的良好粘合在本文中被称为“良好键合”,该情况下,粘合性组合物中的一种或更多种组分与存在于增强纤维表面上的官能团发生化学反应而形成交联。在一种实施方式中,良好的键合可通过使用扫描式电子显微镜(SEM)在固化的纤维增强聚合物组合物断裂后针对其破坏模式(failure modes)进行观察来记录。粘合破坏(adhesive failure)指增强纤维和固化的粘合性组合物之间的界面处的断裂破坏,导致纤维表面以表面上几乎不存在粘合剂的方式而暴露。内聚破坏(cohesive failure)指在固化的粘合性组合物中发生的断裂破坏,其中纤维表面的大部分被粘合性组合物覆盖。需要注意,还可能发生纤维内的内聚破坏,但本发明中并不指该情况。固化的粘合性组合物在纤维表面的覆盖率可为约50%或更高、或约70%或更高。混合型破坏指粘合破坏和内聚破坏的组合。粘合破坏是弱粘合,内聚破坏是强粘合,而混合型破坏导致粘合性处于弱粘合和强粘合之间,其典型地具有大约20%或更高的、固化的粘合性组合物对纤维表面的覆盖率。混合型破坏和内聚破坏在本文中被称为固化的粘合性组合物与纤维表面的良好键合,而粘合破坏则构成劣键合。

[0024] 对增强纤维的选择没有任何特别的限制或限定,只要本发明的效果不劣化即可。例子包括碳纤维、有机纤维(例如芳纶(aramid)纤维)、碳化硅纤维(silicon carbide fibers)、金属纤维(例如氧化铝纤维)、硼纤维、碳化钨纤维(tungsten carbide fibers)、玻璃纤维(例如来自AGY的S-玻璃、S-1玻璃、S-2玻璃、S-3玻璃、E-玻璃、L-玻璃)和天然/生物纤维。特别地,碳纤维被用于提供具有极其高的强度和刚度(stiffness)且轻质的固化纤维增强聚合物组合物。在所有碳纤维中,具有2000MPa或更高的强度、0.5%或更高的伸长率(elongation)和200GPa或更高的模量的碳纤维是优选使用的。碳纤维的例子是来自Toray Industries的、具有大约200-250GPa的标准模量的那些碳纤维(T300、T300J、T400H、T600S、T700S、T700G)、具有大约250-300GPa的中等程度模量的那些碳纤维(T800H、T800S、T1000G、M30S、M30G)或具有超过300GPa的高模量的那些碳纤维(M40、M35J、M40J、M46J、M50J、M55J、M60J)。

[0025] 对使用的多根增强纤维的形式和配置没有特别限制。本领域中已知的增强纤维的任何形式和空间配置(例如单向长纤维、随机取向的短切纤维(chopped fibers)、单丝束(single tow)、窄丝束(narrow tow)、织物(woven fabrics)、毡(mats)、针织物(knitted fabrics)和编织物(braids))均可使用。术语“长纤维”在本文中使用是指是在超过10mm或更长的尺度上基本上连续的单纤维或包含所述单纤维的纤维束。术语“短纤维”是指包含被切成长度比10mm更短的纤维的纤维束。特别地,在需要高的比强度和高的比弹性模量的终端应用中,增强纤维束单向配置的形式可能是最合适的。从易于操作的角度来看,布样(织

物)形式也适用于本发明。

[0026] 对于使用碳纤维的目标应用而言,为获得这样高的IFSS,典型地,通过本领域中可利用的方法(例如,等离子体处理、UV处理、等离子体辅助的微波处理、和/或湿式化学-电氧化)对碳纤维进行氧化处理或表面处理,以增大其氧对碳的浓度比(O/C)。可通过X射线光电子能谱法(XPS)来测量O/C浓度比。期望的O/C浓度比可以为至少0.05、至少0.1或者甚至至少0.15。将氧化的碳纤维用上浆材料(例如有机材料或有机/无机材料,例如硅烷偶联剂、或硅烷网络(silane network)、或与粘合性组合物相容和/或发生化学反应的聚合物组合物)涂覆,以改善键合强度。例如,如果粘合性树脂组合物包含环氧树脂,则上浆材料可具有环氧基、胺基、酰胺基、羧基、羰基、羟基和其他合适的含氧或含氮基团。对碳纤维表面的O/C浓度比和上浆材料一并选择,以促进粘合性组合物对碳纤维的粘合性。对于上浆材料和期望的O/C浓度的可能选择没有限制,只要能满足用于界面形成的碳纤维的表面能的需求,和/或上浆剂促进良好键合即可。

[0027] 为了在碳纤维和固化的粘合性组合物之间实现良好键合,可能需要至少15MPa的IFSS值。或者,对纤维-基质粘合性的测量可通过对固化的纤维增强聚合物组合物进行ASTM D2344描述的层间剪切强度(ILSS)测定来获得。良好键合可表示至少20MPa、至少25MPa、至少30MPa或甚至35MPa的IFSS,和/或至少13ksi、至少14ksi、至少15ksi、至少16ksi或甚至至少17ksi的ILSS的值。理想地,对破坏模式的观察和IFSS值二者是验证良好键合所需的。但是,通常,当对破坏模式的观察或IFSS值不可获得时,13-14ksi之间的ILSS值可指示混合型破坏,而高于16ksi的ILSS值可指示内聚破坏,14-15ksi之间的ILSS值可指示混合型破坏或内聚破坏,这取决于增强纤维和粘合性组合物。

[0028] 需要说明,碳纤维的IFSS和ILSS的上述范围可用于针对粘合性组合物导致的良好键合形成来筛选其他增强纤维。但是,这取决于它们的强度,可能有一些差异。

[0029] 对于粘合性组合物的选择没有特定的限制,只要本发明的效果不被劣化即可。即,需要粘合性组合物与选用的增强纤维形成良好键合,以及当与增强纤维组合时,能够满足对于纤维增强聚合物组合物的期望的传导性要求。粘合性组合物至少包含热塑性树脂或至少包含热固性树脂和固化剂。后者在需要高刚度和弯曲强度的应用中更为优选,而前者适用于需要高断裂韧性的应用。在两种情况下,粘合性组合物均可还包含传导性材料,这使得纤维增强聚合物组合物的传导性提高。

[0030] “传导性”在本文中使用时表示材料的电传导性。在一些情况下,其也指材料的热传导性,或表示材料的电传导性和热传导性的总称,或其热电性质,即,其从温度差异产生电势的能力、或从电势差异产生热的能力。电传导性材料在本文中表示电传导性为至少 10^{-13} S/m、至少 10^{-10} S/m、或至少 10^{-5} S/m的材料,而非传导性材料是电传导性低于 10^{-13} S/m的材料。合适的传导性材料的例子包括但不限于,金属和过渡金属(例如镍、铜、银、锌、金、铂、钴、锡、钛、铁、铬、铝)、金属合金(例如铝合金、镁合金、锂铝合金)、碳质材料(例如碳纳米管、炭黑、碳纳米纤维、石墨、石墨烯、氧化石墨烯、石墨烯纳米片)、传导性的经涂覆材料、和传导性氧化物(例如氧化铟锡)和它们的混合物。

[0031] 热固性树脂在本文中可被定义为:可通过固化剂或交联剂化合物通过外界供给的能量来源(例如,热、光、电磁波(例如微波)、UV、电子束或其它合适的方法)固化、形成具有所需要的树脂模量的三维交联网络的任何树脂。热固性树脂可选自(但不限于)环氧树脂、

环氧novolac酚醛树脂(epoxy novolac resins)、酯树脂、乙烯基酯树脂、氰酸酯树脂、马来酰亚胺树脂、双马来酰亚胺-三嗪树脂、酚醛树脂(phenolic resins)、novolac酚醛树脂(novolac resins)、间苯二酚树脂(resorcinolic resins)、不饱和聚酯树脂、邻苯二甲酸二烯丙基酯树脂(diallylphthalate resins)、脲醛树脂(urea resins)、三聚氰胺树脂(melamine resins)、苯并噁嗪树脂、聚氨酯树脂和它们的混合物,只要其能有助于界面相的形成、并且所需的树脂模量和良好键合满足上述条件即可。

[0032] 从强度、应变(strain)、模量和环境影响耐性的优异平衡的角度考虑,上述热固性树脂中,可使用环氧树脂,包括单官能、双官能和更高官能数(或多官能)的环氧树脂和它们的混合物。多官能环氧树脂是优选的,因为它们提供优异的玻璃化转变温度(T_g)、模量,甚至还提供对增强纤维的高粘合性。这些环氧树脂可从前体来制造,前体例如为,胺类(例如,使用二胺类和含有至少一个胺基和至少一个羟基的化合物制备的环氧树脂,例如四缩水甘油基二氨基二苯甲烷、三缩水甘油基对氨基酚、三缩水甘油基间氨基酚、三缩水甘油基氨基甲酚(triglycidyl aminocresol)和四缩水甘油基苯二甲胺(tetraglycidyl xylylenediamine)和它们的异构体)、酚类(例如双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚R型环氧树脂、苯酚novolac型环氧树脂、甲酚novolac型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂)、萘型环氧树脂、双环戊二烯环氧树脂(dicyclopentadiene epoxy resins)、具有联苯骨架的环氧树脂、异氰酸酯改性环氧树脂和具有碳碳双键的化合物(例如脂环族环氧树脂)。需要注意,环氧树脂不限于上述例子。通过将这些环氧树脂卤化而制造的卤化环氧树脂也可使用。此外,两种或更多种这些环氧树脂的混合物,以及具有一个环氧基的化合物或单环氧化合物,例如缩水甘油基苯胺、缩水甘油基甲苯胺或其它缩水甘油基胺类(特别是缩水甘油基芳香胺),可用于配制热固性树脂基质。

[0033] 双酚A型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括“jER(注册商标)”825、“jER(注册商标)”828、“jER(注册商标)”834、“jER(注册商标)”1001、“jER(注册商标)”1002、“jER(注册商标)”1003、“jER(注册商标)”1003F、“jER(注册商标)”1004、“jER(注册商标)”1004AF、“jER(注册商标)”1005F、“jER(注册商标)”1006FS、“jER(注册商标)”1007、“jER(注册商标)”1009和“jER(注册商标)”1010(它们由Mitsubishi Chemical Corporation生产)。溴化双酚A型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括“jER(注册商标)”505、“jER(注册商标)”5050、“jER(注册商标)”5051、“jER(注册商标)”5054和“jER(注册商标)”5057(它们由Mitsubishi Chemical Corporation生产)。氢化双酚A型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括ST5080、ST4000D、ST4100D和ST5100(它们由Nippon Steel Chemical Co.,Ltd.生产)。

[0034] 双酚F型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括“jER(注册商标)”806、“jER(注册商标)”807、“jER(注册商标)”4002P、“jER(注册商标)”4004P、“jER(注册商标)”4007P、“jER(注册商标)”4009P和“jER(注册商标)”4010P(它们由Mitsubishi Chemical Corporation)以及“Epotohto(注册商标)”YDF2001和“Epotohto(注册商标)”YDF2004(它们由Nippon Steel Chemical Co.,Ltd.生产)。四甲基双酚F型环氧树脂的可商业获得的产品的例子是YSLV-80XY(由Nippon Steel Chemical Co.,Ltd.生产)。

[0035] 双酚S型环氧树脂的例子是“Epiclon(注册商标)”EXA-154(由DIC Corporation生产)。

[0036] 四缩水甘油基二氨基二苯甲烷树脂的可商业获得的产品的例子包括“Sumiepoxy (注册商标)”ELM434(由Sumitomo Chemical Co.,Ltd.生产)、YH434L(由Nippon Steel Chemical Co.,Ltd.生产)、“jER(注册商标)”604(由Mitsubishi Chemical Corporation生产)和“Araldite(注册商标)”MY720和721(它们由Huntsman Advanced Materials生产)。三缩水甘油基氨基酚树脂或三缩水甘油基氨基甲酚树脂的可商业获得的产品的例子包括“Sumiepoxy(注册商标)”ELM100(由Sumitomo Chemical Co.,Ltd.生产)、“Araldite(注册商标)”MY0500、MY0510和MY0600(它们由Huntsman Advanced Materials生产)和“jER(注册商标)”630(由Mitsubishi Chemical Corporation生产)。四缩水甘油基苯二甲胺和其氢化产物的可商业获得的产品的例子包括TETRAD-X和TETRAD-C(它们由Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.生产)。

[0037] 苯酚novolac型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括“jER(注册商标)”152和“jER(注册商标)”154(它们由Mitsubishi Chemical Corporation生产)和“Epiclon(注册商标)”N-740、N770和N-775(它们由DIC Corporation生产)。

[0038] 甲酚novolac型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括“Epiclon(注册商标)”N-660、N-665、N-670、N-673和N-695(它们由DIC Corporation生产)和EOCN-1020、EOCN-102S和EOCN-104S(它们由Nippon Kayaku Co.,Ltd.)。

[0039] 间苯二酚型环氧树脂的可商业获得的产品的例子是“Denacol(注册商标)”EX201(由Nagase chemteX Corporation生产)。

[0040] 萘型环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括HP-4032、HP4032D、HP-4700、HP-4710、HP-4770、EXA-4701、EXA-4750、EXA-7240(它们由DIC Corporation生产)。

[0041] 双环戊二烯环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括“Epiclon(注册商标)”HP7200、HP7200L、HP7200H和HP7200HH(它们由DIC Corporation生产)，“Tactix(注册商标)”558(由Huntsman Advanced Material生产)和XD-1000-1L和XD-1000-2L(它们由Nippon Kayaku Co.,Ltd.生产)。

[0042] 具有联苯骨架的环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括“jER(注册商标)”YX4000H、YX4000和YL6616(它们由Mitsubishi Chemical Corporation生产)和NC-3000(由Nippon Kayaku Co.,Ltd.生产)。

[0043] 异氰酸酯改性环氧树脂的可商业获得的产品的例子包括AER4152(由Asahi Kasei Epoxy Co.,Ltd.生产)和ACR1348(由ADEKA Corporation生产),它们每种均具有噁唑烷酮环。

[0044] 从所需要的树脂模量的角度考虑,热固性树脂可包含四官能环氧树脂(特别是四缩水甘油基二氨基二苯甲烷环氧树脂)和二官能缩水甘油胺(特别是二官能缩水甘油基芳香族胺,例如缩水甘油基苯胺或缩水甘油基甲苯胺)两者。还可使用另外的二官能环氧树脂,例如二官能双酚A型或F型/表氯醇环氧树脂来增加固化的粘合性组合物的挠曲畸变;二官能环氧树脂的平均环氧当量(EEW)例如可以为177~1500。例如,热固性树脂可包含50~70重量%的四官能环氧树脂、10~30重量%的二官能双酚A型或F型/表氯醇环氧树脂以及10~30重量%的二官能缩水甘油基芳香族胺。

[0045] 固化剂也被称为交联剂化合物。对于作为固化剂的化合物的选择没有任何特定限制或限定,只要其具有至少一个与热固性树脂反应的活性基团、并且总体上能提供所需的

树脂模量和/或促进粘合即可。

[0046] 对于上述环氧树脂而言,合适的固化剂包括聚酰胺类、双氰胺[DICY]、酰胺基胺类(例如芳香族酰胺基胺类,例如氨基苯甲酰胺类、氨基苯甲酰苯胺类和氨基苯磺酰胺类)、芳香族二胺类(例如二氨基二苯甲烷、二氨基二苯砜[DDS])、氨基苯甲酸酯类(例如丙二醇二对氨基苯甲酸酯(trimethylene glycol di-p-aminobenzoate)和新戊二醇二对氨基苯甲酸酯(neopentyl glycol di-p-amino-benzoate))、脂肪族胺类(例如三亚乙基四胺、异佛尔酮二胺)、环状脂肪族胺类(例如异佛尔酮二胺(isophorone diamine))、咪唑衍生物类、胍类(例如四甲基胍)、羧酸酐类(例如甲基六氢邻苯二甲酸酐)、羧酸肼类(例如己二酸肼)、苯酚novolac型树脂(phenol-novolac resins)和甲酚novolac型树脂(cresol-novolac resins)、羧酸酰胺类、多酚类化合物、多硫化合物类和硫醇类以及路易斯酸和碱(例如,三氟化硼乙胺、三(二甲基氨基甲基)苯酚)。根据固化的纤维增强环氧组合物的期望性质,从上述列表选择合适的固化剂或合适的固化剂的组合。例如,如果使用双氰胺,其通常向产物提供良好的升温性质、良好的化学品耐性以及抗张强度和抗剥离强度的良好组合。另一方面,芳香族二胺类典型地将赋予高的耐热和耐化学品性以及高模量。氨基苯甲酸酯类通常将提供优异的拉伸伸长率(tensile elongation),虽然它们提供的耐热性较芳香族二胺类要差。酸酐类通常向树脂基质提供低粘性和优异的可操作性,以及随之提供固化后的高耐热性。苯酚novolac型树脂和甲酚novolac型树脂由于形成具有优异的耐水解性的醚键而提供耐湿性。需要注意,可使用两种或更多种上述固化剂的混合物。例如,通过将DDS与DICY一起用作为硬化剂,增强纤维和粘合性组合物可更为紧密地粘合,并且特别地,获得的纤维增强复合材料的耐热性、机械性质(例如抗压强度)和环境耐性可显著增强。在DDS与芳香族酰胺基胺(例如3-氨基苯甲酰胺)组合的另一例子中,可实现热及机械性质以及环境耐性的优异平衡。

[0047] 在粘合性组合物中掺入传导性材料在某些情况下可同时满足对粘合性和传导性的要求。在这些情况下,可建立起厚度方向上的传导路径,而不损伤粘合。但是,当为了实现更高的机械性能而需要更好的粘合时,通过更高含量的传导性材料来增加树脂的传导性可能不起作用,这是因为通过传导性纤维的传导路径被完全封闭。因此,由于纤维(其通常占复合体体积的至少50%)仍将作为半绝缘体发挥作用,所以仅一部分增强能转移到复合体上。为消除该缺陷,在一种实施方式中,粘合性组合物还包含含传导性材料的界面材料,其中,增强纤维适于将界面材料集中于增强纤维和粘合性组合物之间的界面区域。

[0048] 用于本发明中的界面材料包含传导性材料,传导性材料的混合物,或传导性材料和非传导性材料的混合物(本文中也称为“传导性界面材料”)。合适的传导性界面材料的例子包括但不限于,金属和过渡金属(例如镍、铜、银、锌、金、铂、钴、锡、钛、铁、铬、铝)、金属合金(例如铝合金、镁合金、锂铝合金)、碳质材料(例如碳纳米管、炭黑、碳纳米纤维、石墨、石墨烯、氧化石墨烯、石墨烯纳米片)、传导性的经涂覆材料、和传导性氧化物(例如氧化铟锡)和它们的混合物。

[0049] 传导性的经涂覆材料可包含核材料和含传导性材料的壳材料。核材料可以是选自聚合物(例如线性聚合物、支化聚合物、超支化聚合物、树枝状聚合物、共聚物和嵌段聚合物)、包含预成型的聚合性颗粒(例如核-壳颗粒、软核-硬壳颗粒、硬核-软壳颗粒)的聚合物或无机材料(例如金属、氧化物、碳质材料、基于硅的材料)中的传导性或非传导性材料。

[0050] 粘合性组合物固化后,界面材料在粘合性组合物中不可溶或部分可溶,并且界面材料的最长尺寸可小于纤维直径从而使得其可穿透多根增强纤维,或者甚至小于 $5\mu\text{m}$,小于 $1\mu\text{m}$,小于 500nm ,或甚至小于 250nm 。界面材料可以以例如至多50phr的量、或大约1至大约25phr之间的量存在于粘合性组合物中。虽然1-10phr的界面材料即足以形成包含单层界面材料的界面相,但根据其几何尺寸和密度,如果需要界面材料增加粘合性树脂组合物的某些性质(除了其电和/或热性质和/或电热性质之外,还有例如模量和/或应力),可能期望更高的量,由此对得到的纤维增强聚合物组合物带来好处。

[0051] 在一种实施方式中,界面材料可具有与增强纤维的表面化学匹配的官能团,从而纤维能够将界面材料集中于其附近。能与上文所述的粘合性组合物形成良好键合的增强纤维也能将界面材料集中于增强纤维和固化的粘合性组合物之间的界面区域(本文中称为“界面相”或“传导性界面相”)。界面材料的官能团可以是含氮基团(例如胺基)、含氧基团(例如羟基、甲基丙烯酸酯基、羧基)、含硫官能团(例如硫代基)、或酰胺基(例如有机酰胺、磺酰胺或磷酰胺)。例如,如果增强纤维具有环氧基或其表面被确定为与环氧树脂相容,则此时界面材料的表面可具有至少一个环氧基、羟基或羧基。在另一实施方式中,增强纤维的表面含有第一官能团,界面材料的表面含有第二官能团,其中所述第一和第二官能团能彼此反应。在另一实施方式中,界面材料可以是至少包含环氧基的炭黑、石墨烯、石墨烯纳米片、碳纳米管、碳纳米纤维或它们的组合。

[0052] 当在粘合性组合物中存在任选的迁移剂时,固化的纤维增强聚合物组合物的界面相可更强地形成。本文中的迁移剂是诱导粘合性组合物中的一种或更多种组分在粘合性组合物固化后更集中于纤维和粘合性组合物之间的界面区域的任何材料。该现象是界面材料迁移至纤维附近的迁移过程,其在下文中被称为颗粒迁移或界面材料迁移。在这样的情况下,认为界面材料与增强纤维的相容性比与迁移剂的相容性更高。在一些情况下,可以认为,界面材料通过静电力被吸引至增强纤维。

[0053] “相容/相容性”在本文中指化学上相似的分子、或化学上近似的分子、或化学构造上包含相似原子或结构的分子、或互相缔合并且可能相互之间发生化学反应的分子。在一部分上下文中,相容性暗示一种组分在另一组分中的可溶性和/或一种组分与另一组分的反应性,或还暗示一个表面具有与另外的表面上的电荷相反的电荷。“不相容/非相容”或“不适合”指下述现象,其中,迁移剂以一定量(浓度)存在于粘合性组合物中时,导致界面材料(在迁移剂不存在时原本将在粘合性组合物固化后均匀分布于其中)一定程度上不均匀分布。

[0054] 更集中于纤维附近而不是远离纤维、或存在于界面区域或界面相(位于纤维表面与距其一定距离的固化的粘合性组合物之间)中的任何材料,构成本发明的粘合性组合物中的界面材料。需要注意,如果一种界面材料能使得另一界面材料在粘合性组合物固化后在纤维附近的浓度高于远离纤维处的浓度,则前者具有对于第二界面材料而言的迁移剂的功能。

[0055] 迁移剂可包含聚合物、热塑性树脂、热固性树脂或它们的组合。在本发明的一种实施方式中,迁移剂是热塑性聚合物或热塑性聚合物的组合。典型地,对热塑性聚合物添加剂加以选择,以改变用于加工目的的热固性树脂的粘度、和/或提高其韧性,以及还能在一定程度上影响界面材料在粘合性组合物中的分布。热塑性聚合物添加剂存在时,可以以最多

50phr、或甚至最多35phr的任何量使用,以易于加工。合适的量基于相对于界面材料的移动性(受粘合性组合物的粘度所限)而言的其迁移驱动能力来确定。需要注意,粘合性组合物的粘度足够低时,粘合性组合物中界面材料的均匀分布可能并非是促进颗粒迁移到纤维表面上或纤维表面附近所必需的。随着粘合性组合物的粘度增加至一定程度,粘合性组合物中界面材料的均匀分布可协助改善颗粒向纤维表面上或纤维表面附近的迁移。

[0056] 对于迁移剂而言,可使用但不限于下述热塑性材料,例如,聚乙烯醇缩甲醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚缩醛、聚苯醚、聚苯硫醚、聚芳酯、聚酯、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、具有苯基三甲基茛满结构的聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚芳酰胺、聚醚腈、聚苯并咪唑、它们的衍生物、或它们的混合物。

[0057] 可使用不损害树脂的高耐热性和高弹性模量的芳香族热塑性聚合物添加剂作为迁移剂。选择的热塑性聚合物添加剂可以以较高的程度溶于树脂中,形成均质混合物。热塑性聚合物添加剂可以是选自聚砜、聚醚砜、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚酮和聚醚醚酮、它们的衍生物、近似或相似的聚合物、和它们的混合物中的具有芳香族骨架的化合物。聚醚砜和聚醚酰亚胺和它们的混合物由于其优异的迁移驱动能力而优选。合适的聚醚砜,例如,可具有大约10,000至大约75,000的数均分子量。

[0058] 当迁移剂和界面材料二者均存在于粘合性组合物中时,迁移剂和界面材料可以以迁移剂相对于界面材料的重量比为大约0.1至大约30、大约0.1至大约20的重量比存在。可针对颗粒迁移以及随后的界面相形成对该范围进行必要的优化。

[0059] 在本发明中,增强纤维和粘合性组合物之间的界面区域至少包含界面材料,以形成界面相,所述界面相是降低该区域的应力集中所必需的。为实现期望的性质,增强界面相的组成对于每种纤维增强聚合物组合物而言可能是非常独特的,虽然由于目前最新分析设备的局限性其有可能不能被定量记录,但仍推测包含纤维表面上的官能团或表面化学、上浆材料、界面材料和能迁移至增强纤维附近的主体树脂中的其它组分。对碳纤维而言,特别地,表面官能团可取决于碳纤维模量、它们的表面性质以及所使用的表面处理的类型。

[0060] 在一种实施方式中,界面相包含:与在纤维表面至少包含官能团的增强纤维更接近的粘合层、和与至少包含传导性界面材料的主体粘合性组合物更接近的传导性层。粘合层负责增强纤维和固化的粘合性组合物之间的良好粘合。为了产生增强的界面相,需要使增强纤维至少具有能与粘合性组合物的至少一种组分发生反应的官能团,并且使增强纤维的表面化学与界面材料的表面化学相容。粘合层的形成可无关于界面材料是否存在而发生,而传导性层的形成可被迁移剂进一步驱动。粘合层可具有不超过100nm的厚度。较之较厚的粘合层,较薄的粘合层能更有效地驱动在传导性层、或在传导性层和主体粘合性组合物之间、或甚至在主体粘合性组合物中发生破坏,这令纤维增强聚合物组合物得以支撑更高的负荷。在粘合性组合物的固化期间,界面材料原位集中于传导性层中,从而使得界面材料具有浓度梯度,即,界面材料在更接近粘合层的位置更为集中。

[0061] 粘合性组合物可任选包括促进剂。对于作为促进剂的化合物或化合物的组合的选择没有任何特定的限制或限定,只要其能促进树脂和固化剂之间的反应、并且不导致本发明的效果劣化即可。例子包括脲醛树脂、磺酸酯化合物、三氟化硼吡啶、对叔丁基邻苯二酚(p-t-butylcatechol)、磺酸酯化合物、叔胺或其盐、咪唑或其盐、含磷固化促进剂、金属羧酸盐和路易斯酸或Bronsted酸或它们的盐。

[0062] 合适的脲化合物包括N,N-二甲基-N'-(3,4-二氯苯基)脲、甲苯二(二甲基脲)、4,4'-亚甲基双(苯基二甲基脲)、和3-苯基-1,1-二甲基脲。此类脲化合物的商业例子包括DCMU99(由Hodogaya Chemical Co.,Ltd.生产)和Omicure(注册商标)24、52和94(均由CVC Specialty Chemicals,Inc.生产)。

[0063] 咪唑化合物或其衍生物的商业产品的例子包括2MZ、2PZ和2E4MZ(均由Shikoku Chemicals Corporation生产)。合适的路易斯酸催化剂的例子包括三卤化硼和碱的络合物,例如三氟化硼吡啶络合物、三氟化硼单甲基胺络合物、三氟化硼三乙醇胺络合物、和三氯化硼辛基胺络合物。磺酸酯类化合物的例子包括对甲苯磺酸甲酯、对甲苯磺酸乙酯和对甲苯磺酸异丙酯。

[0064] 粘性组合物任选可含有其它添加剂,例如增韧剂、层间增韧剂或它们的组合,以进一步改善固化的纤维增强聚合物组合物的机械性质(例如韧性或强度)或物理/热性质,只要本发明的效果不劣化即可。

[0065] 可使用一种或更多种聚合性和/或无机增韧剂。增韧剂可以以颗粒形式均匀分布于固化的纤维增强聚合物组合物中。颗粒可以直径小于5微米(μm),或者甚至直径小于1 μm 。颗粒的最短尺寸可低于300nm。当需要增韧剂来对纤维床中的热固性树脂增韧时,颗粒中的大多数的最长尺寸可以不超过1 μm 。如果最长尺寸超过1 μm ,可能导致过滤效果(即,颗粒可能集中于多根增强纤维之外)。此类增韧剂包括但不限于弹性体、支化聚合物、超支化聚合物、树枝状聚合物(dendrimers)、橡胶状聚合物、橡胶状共聚物、嵌段共聚物、核-壳颗粒、氧化物或无机材料,例如粘土、多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)、碳质材料(例如炭黑、碳纳米管、碳纳米纤维、富勒烯)、陶瓷和金刚砂,它们可具有或不具有表面改性或官能化。嵌段共聚物的例子包括其组成被描述于US 6894113(Court et al.,Atofina,2005)中的共聚物,并且包括“**Nanostrength[®]**”SBM(聚苯乙烯-聚丁二烯-聚甲基丙烯酸酯)和AMA(聚甲基丙烯酸酯-聚丙烯酸丁酯-聚甲基丙烯酸酯),二者均由Arkema生产。其它合适的嵌段共聚物包括**Fortegra[®]**和被转让给Dow Chemical的US 7820760B2中描述的两亲性嵌段共聚物。已知的核-壳颗粒包括:核-壳(树枝状聚合物)颗粒,其组成被描述于US20100280151 A1(Nguyen et al.,Toray Industries,Inc.,2010)中,其中胺支化聚合物作为壳,接枝至从含有不饱和和碳碳键的可聚合单体聚合得到的核聚合物;核-壳橡胶颗粒,其组成被描述于Kaneka Corporation的EP 1632533A1和EP 2123711A1中;以及此类颗粒/环氧树脂掺合物的“KaneAce MX”产品线,其颗粒具有从可聚合单体(例如丁二烯、苯乙烯、其它含不饱和和碳碳键的单体或它们的组合)聚合得到的聚合性核以及可与环氧树脂相容的聚合性壳(典型地为聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚丙烯腈或类似聚合物)。在本发明中还适用为嵌段共聚物的包括JSR Corporation生产的羧基化聚苯乙烯/聚二乙烯基苯的“JSR SX”系列;“Kureha Paraloid”EXL-2655(由Kureha Chemical Industry Co.,Ltd.生产),其是丁二烯、甲基丙烯酸烷基酯和苯乙烯的共聚物(butadiene alkyl methacrylate styrene copolymer);“Stafileid”AC-3355和TR-2122(二者均由Takeda Chemical Industries,Ltd.生产),每种均为丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的共聚物;以及“PARALOID”EXL-2611和EXL-3387(二者均由Rohm&Haas生产),每种均为丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物。合适的氧化物颗粒的例子包括nanoresins AG生产的**Nanopox[®]**。其是官能化

的纳米二氧化硅颗粒和环氧树脂的大量掺合物(master blend)。

[0066] 层间增韧剂可以是一种或多种热塑性物质、一种或多种弹性体、或一种或多种弹性体和一种或多种热塑性物质的组合、或弹性体和无机材料(例如玻璃)的组合、或多种纳米纤维或多种微纤维。层间增韧剂可具有颗粒的形式或具有期望厚度的片材(例如膜、垫层(mat)、编织或非编织织物/纱布(veil))的形式,其优选集中于纤维增强聚合物组合物中的两处多根增强纤维之间。在一些情况下,片材形式对于易于制造纤维增强聚合物组合物而言是优选的。如果层间增韧剂是颗粒形式的,层间增韧剂的平均粒径可不超过100 μm ,或为10~50 μm ,以在固化后将它们保持在层间,从而提供最大化的韧性增强。认为颗粒被局限于多根增强纤维之外。此类颗粒通常以按重量计最多大约30%、或最多大约15%的量使用(基于复合物组合物中全部树脂的重量)。合适的热塑性材料的例子包括聚酰胺类。已知的聚酰胺颗粒包括Toray Industries, Inc.生产的SP-500、Arkema生产的“Orgasol[®]”、EMS-Grivory生产的Grilamid[®] TR-55、尼龙-6、尼龙-12、尼龙6/12、尼龙6/6、和Evonik生产的Trogamid[®] CX。如果增韧剂为纤维状,则其可沉积于粘合性组合物含浸过的多根增强纤维的垫层的任一表面上。层间增韧剂还可包含上文定义的与粘合性组合物反应的可固化官能团。层间增韧剂可以是传导性材料或可被传导性材料或传导性材料和非传导性材料的组合涂覆,以使得固化的纤维增强聚合物组合物重新获得因引入富含树脂的层间而失去的z-方向上的导电性和/或导热性。

[0067] 本发明的另一实施方式涉及多功能纤维增强聚合物组合物,其包含增强纤维和粘合性组合物,所述多功能纤维增强聚合物组合物经固化后具有至少1S/m的电导率、至少90MPa (13ksi) 的层间剪切强度(ILSS)、提供至少70%的转移的抗张强度、和至少1240MPa (180ksi) 的抗压强度。“多功能/多功能性”在本文中表示复合体具有携带负荷的能力以及至少一种非负荷携带功能,例如电、热、电热、传感或健康监控功能。

[0068] 在该实施方式中,增强纤维和粘合性组合物是必需的。对于增强纤维和粘合性组合物的选择没有特别的限制或限定,只要本发明的效果不被劣化即可。合适的增强纤维和粘合性组合物的例子如前文所述。

[0069] 在一种实施方式中,粘合性组合物至少包含选自但不限于前述例子中的热固性树脂和固化剂,从而使得粘合性组合物在固化时可具有至少2.8GPa、至少3.5GPa、至少4.0GPa、至少4.5GPa或甚至至少5.0GPa的挠曲树脂模量(下文称为“树脂模量”,在室温下按照ASTMD-790中描述的三点弯曲方法干式测量)。需要注意,较高的树脂模量通常导致较低的挠曲畸变。较高的树脂模量向固化的纤维增强聚合物组合物提供优异的抗压强度、开孔抗压强度和0°挠曲强度,因为较高的树脂模量易于提供较高的强度,在一些情况下,抗张强度和/或90°挠曲强度可能被一定程度地牺牲。然而,当固化的粘合性组合物的挠曲畸变为2mm、至少3mm或甚至至少4mm时,固化的纤维增强聚合物组合物能够维持或提高上述各强度。

[0070] 在另一实施方式中,对于包含环氧树脂的粘合性树脂组合物而言,为了实现高树脂模量,每个单体中具有超过两个环氧基团的树脂是合适的。环氧树脂或固化剂或二者可含有至少一个酰胺基,以提供高树脂模量和优异的对增强纤维的粘合性二者。当在固化的环氧树脂网络中包括进酰胺基时,其可在无损于氢键形成导致的大的应变的情况下增加树

脂模量。包含酰胺基或具有前述特性的其它基团的热固化剂、固化剂或添加剂在本文中被称为环氧强化性试剂或环氧强化剂。在此类情况下,可观察到超过3.5GPa的树脂模量和至少大约3mm的挠曲畸变。此类体系对于提高纤维增强聚合物组合物的抗压性质以及断裂韧性二者来说是重要的。增加此类化合物具有的苯环的数量通常导致产生更高的树脂模量。此外,在另一实施方式中,可使用热固化剂或固化剂的异构体。在本文中使用术语异构体指具有相同原子数和基团数、但其中一个或多个基团的位置不同的化合物。例如,氨基苯甲酰胺的酰胺基和胺基可在苯环上彼此位于邻位(1,2)、间位(1,3)或对位(1,4),分别成为2-氨基苯甲酰胺、3-氨基苯甲酰胺和4-氨基苯甲酰胺。将基团放置于互为邻位或间位的情况下,易于获得比基团相互为对位的情况更高的树脂模量。

[0071] 在另一实施方式中,固化剂可至少包含酰胺基和芳香族基团,其中所述酰胺基选自有机酰胺基、磺酰胺基和磷酰胺基或它们的组合。酰胺基不仅提高粘合性组合物对增强纤维的粘合性,并且还在无损于氢键形成导致的应变的情况下促进高树脂模量。固化剂额外包含一种或多种可固化官能团,例如含氮基团(例如胺基)、羟基、羧酸基或酸酐基。特别地,胺基具有提供更高的交联密度以及由此提供提高的树脂模量的趋势。至少具有酰胺基和胺基的固化剂在本文中被称为“酰胺基胺”固化剂。具有至少包含芳香族基团、酰胺基和胺基的化学结构的固化剂在本文中被称为“芳香族酰胺基胺类”。通常而言,增加芳香族酰胺基胺所具有的苯环的数量具有导致更高的树脂模量的趋势。

[0072] 芳香环上可取代有额外的可固化官能团和/或酰胺基。芳香族酰胺基胺类,例如,适用于在本发明中用作为固化剂。上述固化剂的例子包括但不限于苯甲酰胺类,苯甲酰苯胺类和苯磺酰胺类(包括基础化合物,还包括经取代的衍生物,例如其中酰胺基上的氮原子和/或苯环被一个或多个取代基例如烷基、芳基、芳烷基、非烃基取代而成的化合物),氨基苯甲酰胺类及其衍生物或异构体,包括邻氨基苯甲酰胺(anthranilamide,也称o-aminobenzamide,或2-氨基苯甲酰胺)、3-氨基苯甲酰胺、4-氨基苯甲酰胺,氨基对苯二甲酰胺类及其衍生物或异构体,例如2-氨基对苯二甲酰胺、N,N'-双(4-氨基苯基)对苯二甲酰胺,二氨基苯甲酰苯胺类及其衍生物或异构体,例如2,3-二氨基苯甲酰苯胺、3,3-二氨基苯甲酰苯胺、3,4-二氨基苯甲酰苯胺、4,4-二氨基苯甲酰苯胺,氨基苯磺酰胺类及其衍生物或异构体,例如2-氨基苯磺酰胺、3-氨基苯磺酰胺、4-氨基苯磺酰胺(磺胺)、4-(2-氨基乙基)苯磺酰胺和N-(苯磺酰基)苯磺酰胺,和磺酰肼类,例如对甲苯磺酰肼。芳香族酰胺基胺固化剂中,氨基苯甲酰胺类、氨基对苯二甲酰胺类、二氨基苯甲酰苯胺类和氨基苯磺酰胺类适于提供优异的树脂模量和易于加工性。

[0073] 实现所需的树脂模量的另一方法可以是使用上述环氧树脂和苯并噁嗪树脂的组合作为必需的热固性树脂。在这种情况下,苯并噁嗪树脂作为固化剂发挥作用并且不需要额外的固化剂。但是,可使用如前文定义的促进剂来加速固化过程。合适的苯并噁嗪树脂的例子包括但不限于:多官能n-苯基苯并噁嗪树脂,例如,基于酚酞、基于硫代二苯(thiodiphenyl)、基于双酚A、基于双酚F和/或基于双环戊二烯的苯并噁嗪树脂。当环氧树脂或具有不同官能性的环氧树脂混合物与苯并噁嗪树脂或不同种类的苯并噁嗪树脂混合物一起使用时,环氧树脂与苯并噁嗪树脂的重量比可以在0.01至100之间。另一方法是将高模量添加剂掺入粘合性组合物中。高模量添加剂的例子包括但不限于氧化物(例如二氧化硅)、粘土、多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)、碳质材料(例如有或没有高度取向的碳纳米管、

碳纳米微片、碳纳米纤维)、纤维质材料(例如,镍纳米链(nickel nanostrand)、多水高岭石(halloysite))、陶瓷、金刚砂、钻石和它们的混合物。

[0074] 除了上述之外,在一种实施方式中,粘合性组合物还包含迁移剂和一种或更多种界面材料,其中增强纤维聚合物组合物固化后,所述一种或更多种界面材料较之远离增强纤维的位置而言更为集中于增强纤维附近,其中,所述一种或更多种界面材料中的至少一种是传导性材料。对于界面材料和迁移剂的选择没有限制或限定,只要本发明的性质不劣化即可。传导性材料和迁移剂的例子如前文所讨论的那样。非传导性界面材料可以是(但不限于)聚合物、核-壳橡胶颗粒、氧化物、基于硅的材料。针对迁移过程对这些材料的官能团要求已讨论过。

[0075] 增强纤维和粘合性组合物之间的界面区域至少包含一种或更多种界面材料,以形成界面相,所述界面相是降低该区域的应力集中、并且使得固化的增强聚合物组合物实现有实质改进的综合性能(没有此类增强界面相时无法实现)所必需的。为产生增强界面相,需要增强纤维提供与界面材料的表面化学相容的表面化学,以及任选地,需要迁移剂以进一步促进界面材料向增强纤维附近的迁移。界面材料在纤维增强聚合物组合物的固化期间原位集中于界面区域,使得界面材料在界面区域具有浓度梯度,即,在靠近增强纤维处较之在远离增强纤维处更为集中。为使复合体兼具期望的机械性质和电性质,可在粘合性组合物中应用传导性和非传导性界面材料的组合,其随后在迁移剂的存在下迁移至界面区域。例如,针对抗张相关的性质和传导性二者而言,可将核-壳橡胶颗粒与炭黑一起使用;而针对抗压相关的性质和传导性二者而言,可将二氧化硅颗粒与炭黑一起使用。

[0076] 界面材料可以是核-壳材料,其包含针对机械功能的至少一种核材料和针对传导性功能的至少一种壳材料。核材料可选自聚合物(例如线性聚合物、支化聚合物、超支化聚合物、树枝状聚合物、共聚物和嵌段聚合物)或无机材料(例如金属、氧化物、碳质材料、基于硅的材料);而壳是传导性材料,例如金属或碳质材料。此类界面材料在本文中被称作多功能界面材料,其中,核或壳或二者均可包含前文所述的材料以外的材料,并且可具有离散的层或具有梯度浓度的层。本文中的多功能界面相包含多功能界面材料或具有目标组合功能、并且以梯度浓度分布于离散的层中的界面材料的组合。

[0077] 粘合性组合物还可包含促进剂、热塑性树脂、传导性材料、增韧剂、层间增韧剂、或它们的组合中的至少一种。层间增韧剂还包含传导性材料、非传导性材料或它们的组合。对于这些组分没有限制或限定,只要本发明的效果不劣化即可。这些组分的例子如前文所讨论的。

[0078] 在一种实施方式中,得到的具有增强界面相的多功能纤维增强聚合物组合物,可基本具有如下性质:首先,至少90MPa (13ksi) 或甚至至少104MPa (15ksi) 的层间剪切强度和至少1S/m的传导性,以及此外还具有至少1240MPa (180ksi)、至少1380MPa (200ksi)、或甚至至少1520MPa (220ksi) 的抗压强度,和至少70%至可高达100%的转移率的抗张强度。

[0079] 在与上文所述的纤维增强聚合物组合物相关的所有实施方式中,固化剂以相对于总计100重量份的热固性树脂而言最多大约75重量份的量被使用(75phr)。固化剂还可以以比热固性树脂当量和固化剂当量之间的化学计量比更高或更低的量使用,以增加树脂模量或玻璃化转变温度或二者。在这些情况下,固化剂的当量随反应位点或活性氢原子的数量而改变,其可通过将其分子量除以活性氢原子的数量来计算。例如,2-氨基苯甲酰胺(分子

量136)的胺当量可以是:对于2官能度而言为68,对于3官能度而言为45.3,对于4官能度而言为34,对于5官能度而言为27.2。

[0080] 对于制造纤维增强聚合物组合物的方法的选择没有特别限制或限定,只要本发明的效果不被劣化即可。

[0081] 在一种实施方式中,例如提供了一种制造纤维增强聚合物组合物的方法,所述方法包括将增强纤维和粘合性组合物组合起来,其中所述粘合性组合物至少包含热固性树脂、固化剂和硬界面材料,所述增强纤维适于将所述硬界面材料在固化期间原位集中于所述增强纤维和所述粘合性组合物之间的界面区域,并且所述界面区域至少包含所述界面材料。

[0082] 在另一实施方式中,可通过下述方法来制备纤维增强聚合物组合物,所述方法包括用下述粘合性组合物含浸碳纤维,所述粘合性组合物至少包含环氧树脂、含有纳米二氧化硅(其在表面上具有至少一种与增强纤维的表面化学相容的官能团(例如环氧基))的界面材料、如前文定义的固化剂、和下述迁移剂,所述迁移剂选自聚醚砜、聚醚酰亚胺、和它们的混合物构成的组,其中,所述界面材料在环氧树脂固化期间被原位集中于界面区域,使得界面材料在界面区域中具有浓度梯度,并且所述界面材料在碳纤维附近的浓度比远离碳纤维处的浓度高。

[0083] 另一实施方式涉及在纤维增强聚合物组合物中产生增强界面相的方法,其中利用具有低树脂粘度的树脂注入法。在此种情况下,迁移剂集中于堆叠以制造期望的再成型品的纤维织物和/或纤维毡之外。至少包含热固性树脂、固化剂和界面材料的粘合性组合物被加压并渗入再成型品中,以令迁移剂在渗入过程期间与粘合性组合物部分混合并渗透再成型品。通过在粘合性组合物中具有迁移剂中的一些,可在纤维增强聚合物组合物的固化期间形成增强界面相。其余迁移剂被集中于两张织物片材或毡之间的层间,并可提高纤维增强聚合物组合物的耐冲击性和耐损伤性。具有小于50 μm 的平均尺寸的热塑性颗粒可用作迁移剂。此类热塑性材料的例子包括但不限于聚砜、聚醚砜、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、它们的衍生物、类似的聚合物、或它们的混合物。

[0084] 本发明的纤维增强聚合物组合物例如可以是可热固化的、或在室温下可固化的。在其它一些实施方式中,可通过一步固化至最终固化温度来固化前述纤维增强聚合物组合物;或者可通过多步固化来固化前述纤维增强聚合物组合物,其中,将所述纤维增强聚合物组合物在一定的静置温度静置(保持)一定的静置时间,以使得纤维增强聚合物组合物中的界面材料迁移到增强纤维的表面上,逐渐升温并在最终固化温度固化所希望的时间。静置温度可以是粘合性组合物具有低粘度的温度范围。静置时间可以为至少大约5分钟。粘合性树脂组合物的最终固化温度可在粘合性树脂组合物在升温期间达到至少20%的固化程度之后设定。升温速率可以为至少0.5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟、至少5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟、至少20 $^{\circ}\text{C}$ /分钟或甚至至少50 $^{\circ}\text{C}$ /分钟。最终固化温度可以为大约220 $^{\circ}\text{C}$ 或更低,或大约180 $^{\circ}\text{C}$ 或更低。纤维增强聚合物组合物可被保持于最终固化温度,直到达到80%的固化程度。在固化期间可向增强聚合物组合物应用真空和/或外压。这些方法的例子包括高压釜、真空袋、加压机(即,待固化的物体的一侧与加热的工具表面接触,另一侧处于具有或不具有热介质的加压空气下)或类似方法。需要注意,使用热以外的能量源(例如电子束)的其它固化方法、导电法、微波炉或等离子体辅助微波炉或此类方法的组合也可使用。此外,还可使用其它外压方法,例如,收缩包

装(shrink wrap)、bladder blowing、压板(platens)或台辊(table rolling)。

[0085] 对于纤维增强聚合物复合体而言,本发明的一种实施方式涉及下述制造方法:将纤维和树脂基质(粘合性组合物)组合以制造可固化的纤维增强聚合物组合物(有时称为“预浸料坯”),该组合物随后被固化以制造复合制品。可利用湿式方法,其中,将纤维浸于溶于溶剂(例如甲基乙基酮或甲醇)中的树脂基质浴中,然后从浴中取出并除去溶剂。

[0086] 另一合适的方法是热熔融法,其中将粘合性组合物加热以降低其粘度,将其直接应用至增强纤维以获得经树脂含浸的预浸料坯;或者,作为另一方法,将粘合性组合物涂布到脱模纸(release paper)上以获得薄膜。通过加热加压将该膜紧固到增强纤维片层的两个表面上。

[0087] 为了从预浸料坯制造复合制品,例如,可将一层或更多层应用到工具表面或芯轴上。该工序通常被称为卷缠(tape-wrapping)。需要加热加压以层合各层。工具是可折叠的,或在固化后移除。可使用下述固化方法,例如,高压釜,以及在装备有真空线的烘箱中使用真空袋。可使用一步固化循环或多步固化循环(其中每个步骤在一定的温度下进行一定的时间),以达到大约220℃或甚至180℃或更低的固化温度。但是,其它合适的方法,例如传导加热、微波加热、电子束加热和类似的方法也可使用。在高压釜方法中,提供压力以压合各层,而真空袋方法则依赖于引入袋中的真空压力(当该部分在烘箱中固化时引入)。高压釜方法可用于高品质的复合部件。在其它一些实施方式中,可使用提供至少0.5℃/分钟、至少1℃/分钟、至少5℃/分钟、或甚至至少10℃/分钟的合适的加热速率和真空和/或外界手段带来的压合压力的任何方法。

[0088] 可以不形成预浸料坯而将粘合性组合物直接应用于追随用于形成所期望的部件的形状的工具或芯轴的增强纤维,并在加热下固化。所述方法包括但不限于,纤维缠绕(filament-winding)、拉挤成型(pultrusion molding)、树脂注射成型和树脂传递成型/树脂注入、真空辅助树脂传递成型。

[0089] 树脂传递成型方法是下述方法,其中,用液体热固性树脂组合物直接含浸增强纤维基材并固化。鉴于该方法不涉及任何中间产物(例如预浸料坯),因此其具有成型成本降低的良好潜力,并且可有利地用于制造用于宇宙飞船、飞行器、火车、汽车、船舶等的结构材料。

[0090] 纤维缠绕方法是下述方法,其中,一根至数十根增强纤维粗纱被并纱为一个方向,并在以给定的角度的张力将它们在旋转金属芯(芯轴)上卷绕的同时、用热固性树脂组合物含浸。粗纱卷达到预定厚度后,对其进行固化并移除金属芯。

[0091] 拉挤方法是下述方法,其中,通过使用张力试验机对增强纤维连续拉拽,使增强纤维连续经过装有液体热固性树脂组合物的含浸槽以用热固性树脂组合物含浸它们,接着经过挤压模具和加热模具以进行成型和固化。因为该方法具有能对纤维增强复合材料进行连续成型的优点,其被用于制造用于钓竿、竿、管、片材、天线、建筑结构等的纤维增强塑料(FRPs)。

[0092] 根据本发明的复合制品有利地用于运动用品、一般性工业应用和航空航天应用。有利地使用这些材料的具体运动用品包括高尔夫球杆、钓竿、网球拍或羽毛球拍、球棍(hockey stick)和滑雪杖。有利地使用这些材料的具体一般性工业应用包括:用于交通工具(例如汽车、自行车、船舶和火车)的结构材料、传动轴、板簧、风车叶片、压力容器、飞轮、

造纸辊、屋面材料、缆线和修复/补强材料。

[0093] 本发明的管状复合制品可有利地用于高尔夫球杆、钓竿等。

[0094] 对增强界面相的检测

[0095] 就视觉观察而言,可使用高放大倍率的光学显微镜或扫描式电子显微镜(SEM)来记录界面材料的破坏模式和定位/分布。界面材料在键合结构被破坏后可与粘合性组合物一起被发现于纤维表面上。在这些情况下,粘合性组合物可能为混合型破坏或内聚破坏。良好的颗粒迁移是指大约50%或更高的纤维表面颗粒覆盖率(下文中称为“颗粒覆盖率”),无颗粒迁移指低于大约5%的覆盖率,一定的颗粒迁移指大约5-50%的覆盖率。需要至少50%的颗粒覆盖率来同时改善纤维增强聚合物组合物的宽范围的机械性质,但在一些情况下,至少10%或甚至至少20%的颗粒覆盖率适于改善某些期望的性质。

[0096] 本领域技术人员已知若干种方法通过厚度来检查和定位界面材料的存在。一个例子是在相对于纤维的方向为90°、45°的方向上切割复合体结构。对切出的截面进行机械抛光或通过离子束(例如氩)抛光,并在高分辨率光学显微镜或电子显微镜下观察。SEM是一种可能的方法。需要注意,当SEM不能观察到界面相时,可使用其它可利用的最新的设备,通过另外的电子扫描方法例如TEM,化学分析(例如,X-射线光电子能谱(XPS)、飞行时间二次离子质谱(ToF-SIMS)、红外(IR)光谱、拉曼光谱等等)或机械性质(例如纳米压痕技术、原子力显微镜(AFM))或类似的方法来记录界面相的存在及其厚度。

[0097] 集中有界面材料的界面区域或界面相可被观察并记录。典型地,从纤维表面到距纤维表面为一定距离的位置(此处,较之周围富含树脂的区域中界面材料的浓度而言,界面材料不再是被集中的)对界面相进行测量。取决于两根纤维之间发现的固化的粘合性组合物的量,界面相可伸展为最大100微米,其中包含一层或复数层的界面材料(一种或不同的复数种界面材料)。界面相的厚度最大可为1纤维直径,其中包含一层或复数层的界面材料(其可为一种或不同的复数种)。厚度最大可为纤维直径的1/2。

实施例

[0098] 下面,通过下述实施例,对本发明的某些实施方式进行更详细地阐述,其中使用了下述组分:

[0099]

成分	产品名	制造公司	说明
环氧 树脂	ELM434	Sumitomo Chemical Co. Ltd.	4 官能、平均 EEW=120 的四缩水甘油基二氨基二苯甲烷 (ELM434)
	Epon®828	Momentive Specialty Chemicals	平均 EEW=188、2 官能双酚 A/表氯醇 (EP828)
	Epon®825	Momentive	2 官能、平均 EEW=177、双酚 A 的二缩水甘油基醚 (EP825)
	Epilcon® 830	Dainippon Ink and Chemicals, Inc.	2 官能、平均 EEW=177、双酚 F 的二缩水甘油基醚 (EP830)
		Nippon Kayaku K.K.	2 官能、平均 EEW=166、二缩水甘油基苯胺 (GAN)
	F-a 型苯并噁嗪	Shikoku Chemicals Corporation	双酚-F 型苯并噁嗪 1 型、217 当量 (BOX-F)
	Epon®2005	Momentive	2 官能、平均 EEW=1300、双酚 A 的二缩水甘油基醚 (EP2005)
迁移 剂	Sumikaexcel® PES5003P	Sumitomo Chemical Co. Ltd.	聚醚砜、MW 38,200 (PES1)
	VW-10700RP	Solvay	聚醚砜、MW 21,000 (PES2)
	Ultem®1000P	Sabic	聚醚酰亚胺 (PEI)
热塑 性颗 粒	Grilamid TR55	EMS-Grivory	聚酰胺 (PA)
	Micropearl NI 型	Sekisui Chemical Co., Ltd.	二乙烯苯聚合物, 金属镀 (DVB-Ni)
固化 剂	Aradur®9664-1	Huntsman Advanced Materials	4,4'-二氨基二苯砜(4,4-DDS)
	Aradur® 9719-1		3,3'-二氨基二苯砜(3,3-DDS)
	邻氨基苯甲酰胺	Sigma Aldrich	2-氨基苯甲酰胺或邻氨基苯甲酰胺 (AAA)
界面 材料	Kane Acc MX416	Kaneka Texas Corporation	环氧树脂中的 25 wt%核-壳橡胶颗粒 (CSR)
	Silica-X	Toray Industries, Inc.	环氧树脂混合物中的环氧官能化二氧化硅粉末, 100 nm (Silica)
	C SI-25	Arkema	双酚 A 环氧树脂中的 25 wt%未官能化多壁碳纳米管 (CNT1), 固体
	CNT-X	Toray Industries, Inc.	环氧树脂中的经环氧官能团官能化的 3 wt% MWCNT (CNT2)
	CB-X	U.S. Research Nanomaterial	环氧树脂中的环氧官能化的炭黑粉末 (CB)
纤维	T700GC-12K-41E	Toray Industries, Inc.	12,000 根纤维, 抗张强度 4.9 GPa, 拉伸模量 240 GPa, 拉伸应力 2.0%、用于环氧树脂、酚醛树脂、BMI 树脂体系的 4 型上浆剂(T700G-41)
	T800SC-24K-10E	Toray Industries, Inc.	24,000 根纤维, 抗张强度 5.9 GPa, 拉伸模量 290 GPa、拉伸应力 2.0%、用于环氧树脂体系的 1 型上浆剂(T800S-10)
	T800GC-24K-31E	Toray Industries, Inc.	24,000 根纤维, 抗张强度 5.9 GPa, 拉伸模量 290 GPa、拉伸应力 2.0%、用于环氧树脂体系的 3 型上浆剂(T800G-31)
	MX-12K-30E	Toray Industries, Inc.	12,000 根纤维, 抗张强度 4.9 GPa, 拉伸模量 370 GPa、拉伸应力 1.2%、密度 1.77 g/cm ³ 、用于环氧树脂体系的 3 型上浆剂 (MX-30)

[0100] CNT-X材料是从1-5μm的长度较短的环氧官能化MWCNT(多壁碳纳米管)和环氧树脂混合物按照表1所示的配方制造的。氧化的MWCNT和缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷(Glycidoxypropyltrimethoxy silane,GPS)分别购自U.S.Research Nanomaterials和Gelest。将CNT置于3wt%GPS在甲醇/DI水(95/5wt%)中的溶液中,搅拌90分钟。固体通过离心移出,并再分散进新鲜的甲醇。该过程重复两次,获得环氧官能化CNT在甲醇中的最终分散液。将分散液与环氧树脂混合物混合,在加热和真空下除去甲醇。

[0101] 重复该流程制造炭黑/环氧树脂混合物(之前将炭黑在浓硝酸中于80℃氧化2小时)。

[0102] Silica-X材料(环氧官能化的纳米二氧化硅)是通过按照表1所示的配合、将购自Fiber Optic Center, Inc.的AngstromSphere二氧化硅粉末(100nm)掺入环氧树脂混合物中来制造的。缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷购自Gelest。将二氧化硅粉末置于3wt%GPS在甲醇/DI水(95/5wt%)中的溶液中,搅拌90分钟。固体通过离心移出,并再分散进新鲜的甲醇。该过程重复两次,获得官能化二氧化硅在甲醇中的最终分散液。将分散液与环氧树脂混合物混合,在加热和真空下除去甲醇。

[0103] 以与T800S纤维相似的纺丝工艺,使用类似的PAN前体,制造MX纤维。但是为了获得高模量,可应用最高3000℃的碳化温度。对于表面处理和上浆剂处理,利用类似的工艺。对于这些MX纤维,发现氧与碳之比为大约0.1。

[0104] 比较例1-7和实施例1-5

[0105] 比较例1-6和实施例1-5显示了界面相与粘合性对纤维复合体系的机械性质和传导性的影响。使用T800S-10和T800G-31纤维以分别模拟低至中等程度的粘合和高度粘合。

[0106] 将树脂组成中的每种成分取合适的量装入预热为100℃的混合器中。装样后,在对混合物进行搅拌的同时将温度加热至160℃,并保持一小时。之后,将混合物冷却至65℃,添加固化剂。再对最终树脂混合物搅拌1小时,然后取出,并将其中一部分贮藏于冰箱中。

[0107] 在行星式混合器(以1500rpm旋转)中对热混合物中的一些进行脱气,总共进行20分钟,然后倾倒进具有0.25厚的Teflon[®]涂层的金属模具中。以1.7℃/分钟的升温速率将树脂加热至180℃,静置2小时以完成固化,最后冷却至室温。按照针对挠曲测试的ASTM D-790制作树脂板。

[0108] 为制造预浸料坯,首先将高温树脂用刮刀式涂布机涂布在脱模纸上以铸成薄膜。利用热及压实压力使膜固结至两侧的纤维床上。得到碳纤维的单位面积重量约为190g/m²、树脂含量约为35wt%的UD预浸料坯。切割预浸料坯,按照ASTM流程和z-方向传导性测试,使用表2针对各种机械测试列出的顺序切割并手动摆放(hand laid up)预浸料坯。将板状物(panels)以1.7℃/分钟的升温速度和0.59MPa的压力在180℃的高压釜内固化2小时。

[0109] 如针对ILSS小于13ksi的低至中等程度的粘合体系所示出的那样,比较例1中的传导率为大约2S/m。然而,当向该体系中引入非传导性界面相时(即,粘合提高),如在比较例2中那样,传导率降低至低于1S/m,而在比较例3中,该情况中CNT1被掺入树脂,没有形成界面相(即,未观察到提高的粘合),传导率增加至大约4.5S/m。

[0110] 如针对ILSS超过13ksi的高粘合体系所示的,比较例4中的传导率为大约10⁻³S/m,其相对具有T800S-10纤维的相应体系而言非常之低。而当非传导性界面相被引入该体系时,如比较例5中那样,传导率降低至大约一半。以及,当CNT1被引入树脂时,如在比较例6-7中所观察到的那样,虽然观察到了传导率显著提高,但仍从未达到1S/m。这暗示,CNT1(非官能化的CNT)在界面区域中还没有集中到足以重新构建出因树脂的良好覆盖(良好粘合)而丧失的传导路径。令人吃惊地,当在实施例1中引入环氧官能化的CNT2时,CNT2中的一些可迁移进界面区域,这使得传导率超过1S/m。

[0111] 实施例2-3中,使用不同的树脂体系(针对复合体的机械性能改进),证实了实施例1中观察到的传导性。可预计,使用较小的宽高比(aspect ratio)时,界面相中CNT2的量较高可进一步增加传导性。并且,因为在这些情况中使用了模量较高的树脂,机械性质,例如抗张、ILSS和抗压都比具有较低模量树脂的体系显著提高。

[0112] 在实施例4-5 (炭黑vs.CNT) 中, 界面材料的宽高比降低, 更多的颗粒可迁移进界面相, 因此, 传导率增加至大约2S/m, 由此重新获得了由于粘合绝缘层而丧失的传导性, 并且提供了可与比较例1 (低至中等程度的粘合体系, 其中穿过复合体厚度方向的传导路径主要通过纤维-纤维接触而实现) 相当的传导率。

[0113] 实施例6-9

[0114] 树脂、预浸料坯的机械测试和传导性测试使用前述实施例中的流程来进行。这些体系是使用T700G-41纤维的高粘合体系。官能化炭黑被用作为传导性界面材料, 而官能化二氧化硅和CSR被用作为非传导性界面材料。

[0115] 如实施例6-7中示出的, 炭黑的量越高, 则传导率越高。不进入界面相、而是停留在主体树脂中的额外的量的炭黑提供额外的、穿过树脂的传导路径, 与比较例3 (低至中等程度的粘合体系) 中相似。

[0116] 有意思的是, 当在实施例8-9中引入传导性和非传导性界面材料这二者时, 在这些界面材料的两种类型之间发生了迁移竞争, 导致传导率一定程度上的降低, 但显著地改善了这些体系的机械性能。

[0117] 比较例8-11和实施例10

[0118] 树脂、预浸料坯的机械测试和传导性测试使用前述实施例中的流程来进行。这些体系是使用T800G-31的高粘合体系。这些体系展示了当使用层间增韧剂 (例如PA) 时增加传导率的困难。

[0119] 层间增韧剂在两个纤维床之间产生绝缘层, 并且显著破坏传导路径。如比较例8中所示出的, 传导率是没有层间增韧剂的相似体系中的大约1/4。但是, 该问题通过在传导性界面相的形成中包括进炭黑以及在层间包括进层间增韧剂 (DVB-Ni) 而被有效解决, 如实施例10所示。不使用该组合时, 如比较例9-11中所示, 传导率无法达到1S/m。

[0120] 比较例12和实施例11

[0121] 树脂、预浸料坯的机械测试和传导性测试使用前述实施例中的流程来进行。这些体系是使用高模量碳纤维MX-30的高粘合体系。

[0122] 如实施例11所示, 当对传导性界面相进行改造时, 该体系的传导率从对照 (比较例12) 中的0.0009S/m增加至大约1.5S/m, 而两个体系的机械性质保持近似。

[0123] 提供上述阐述以使得本领域技术人员能够实施和使用本发明, 上述阐述是以特定应用及其需求为背景提供的。本领域技术人员显然易于对优选实施方式进行多种改良, 并且, 在不偏离本发明的主旨和范围的情况下, 本文描述的一般性原则可应用于其它实施方式和应用。因此, 本发明不受所示出的实施方式的限制, 而是应当被赋予与本文公开的原则和特征一致的最广的保护范围。

[0124] 本申请公开了若干数值范围限定。因为在公开的整个数值范围内本发明均可实施, 因此即使本说明书中没有字面上记载更严密的范围限定, 但公开的这些数值范围也天然支持处于公开的数值范围内的任何范围。最后, 本申请中提到的专利文献和出版物的全部内容均通过引用并入本文。

[0125] 表1

[0126]

树脂基 物质(%)	固化剂	比较例										实施例										比较例			实施 例								
		1					2					3					4					5					8	9	10	11			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9					10	11	
环氧树脂	ELM434	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
	Epon825	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	EP-830	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	Epi28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	EPON2005	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
固化剂	GAN	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	BOX-F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	4,4'-DDS	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
	3,3'-DDS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	AAA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
界面材料	CSR	0	2.5	0	0	2.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	二硫化硅	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	CNT1	0	0	5	0	0	5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	CNT2	0	0	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	CB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
迁移剂	PBS1	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	PBS2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	PEI	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	DVB-Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	PA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
阻燃成分	1型上剂	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	3型上剂	0	0	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	MX-30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	T700G-4IE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
固化剂 树脂	拉伸强度(RD(GPa))	3.2	3.0	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	
	原料覆盖率	无	是	无	无	是	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	
		是:>50%																															
		一些>30%																															
	无:<30%																																
复合材料	电导率(S/m)	2.1	0.9	4.5	8E-04	4E-04	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	拉伸	最大强度(ksi)	441	417	435	324	404	330	350	350	350	424	360	440	352	360	398	408	408	408	408	408	408	408	408	408	408	408	408	408	408	408	408
		转移率(%)	85	85	85	66	82	67	70	71	90	85	80	90	82	83	90	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	
		层间剪切强度(ksi)	12.5	13.2	12.6	16.9	14.9	16.5	16.2	16.2	16.2	16.2	19.4	18.0	15.1	15.2	16.0	15.8	14.8	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2
	抗压	205	191	210	228	190	228	228	228	228	228	225	237	220	235	219	215	235	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208

* 归一化为Vf=60%

[0127]

表2

[0128]

测试板	测试方法	测试板大小 (mm × mm)	层叠配置	测试条件
0 度拉伸	ASTM D 3039	300 × 300	(0) ₆	RTD
抗压强度	ASTM D 695/ ASTM D 3410	300 × 300	(0) ₆	RTD
ILSS	ASTM D-2344	300 × 300	(0) ₁₂	RTD
传导率*	4 点探测	350 × 300	[+45°/0°/-45°/90°] _{2S}	RTD

[0129] *参照下文

[0130] 转移系数

[0131] 百分比转移率是用于表示纤维增强聚合物复合体中纤维强度被有效利用程度的量度。其通过下式算出,其中通过测量的纤维股强度(strand strength)与纤维增强聚合物复合体中的纤维体积破坏(V_f)将实测拉伸强度(TS)标准化。需要说明, V_f 可通过酸消化法求出。

$$[0132] \quad \text{转移率}(\%) = \frac{\text{TS}}{\text{股强度} \times V_f} \times 100$$

[0133] Z-方向上的电传导率测量

[0134] 从板状物制备25mm×25mm的试验片($W_1 \times W_2$)。试验片的顶表面和底表面被机械抛光,使得最上层被去除至多50 μm ,对试验片的厚度(t)进行了测定。向经抛光的表面上涂上银色涂料(DotiteD-550),接着应用25mm宽的铜带(3M 1181)。从下式测定体积电阻率(RV)

[0135] 电传导率为1/RV。

$$[0136] \quad RV = \frac{W_1 \times W_2}{t} \times R$$

[0137] 其中R是在试验片的顶表面和底表面之间使用数字式万用表(Advantest R6581)以四点探测法测量出的电阻。

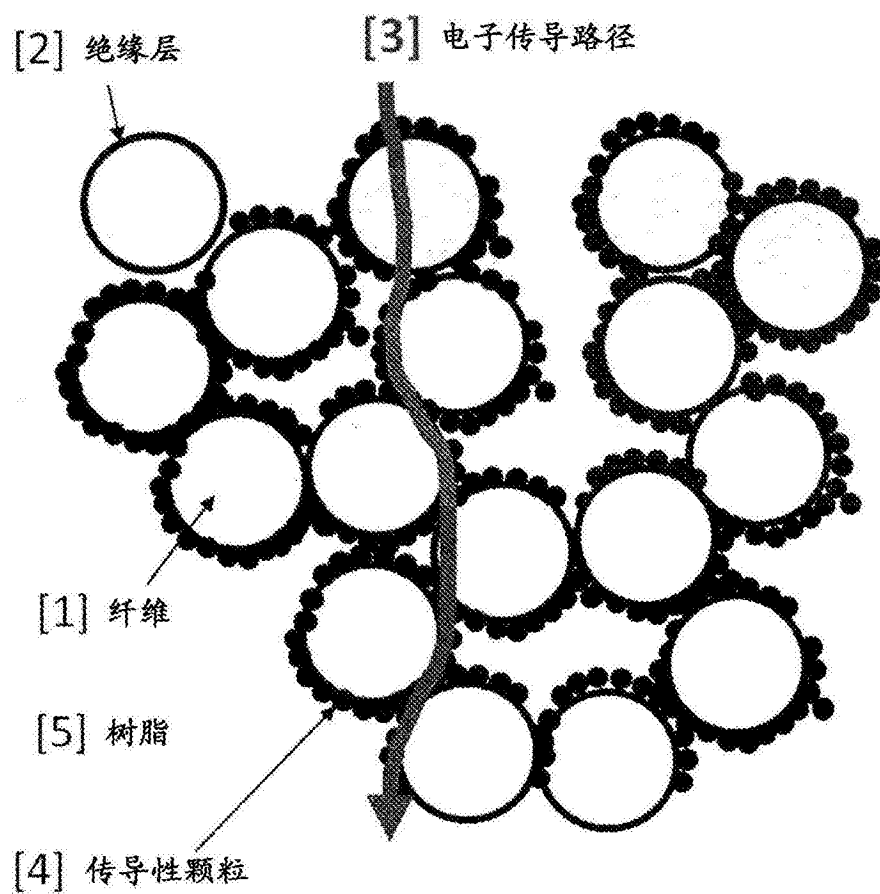


图1

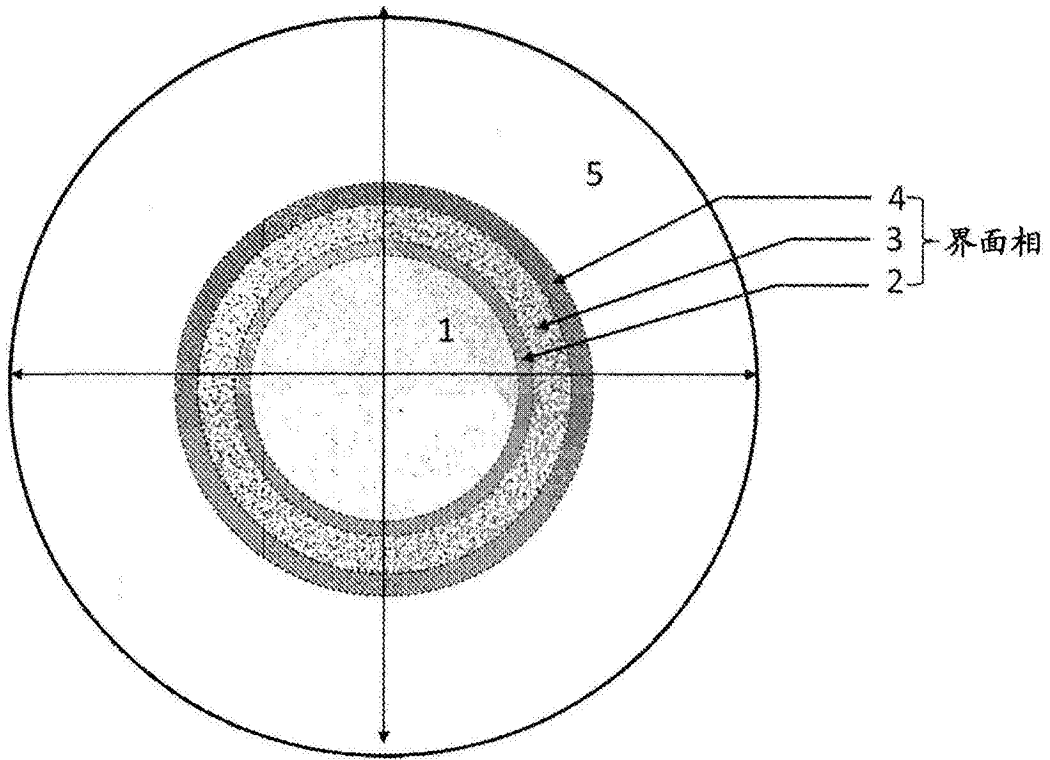


图2