



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105209528 B

(45)授权公告日 2019.04.02

(21)申请号 201480020904.9

(22)申请日 2014.02.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105209528 A

(43)申请公布日 2015.12.30

(30)优先权数据
1302545.7 2013.02.13 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.10.12

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/052853 2014.02.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/125044 EN 2014.08.21

(73)专利权人 赫克塞尔合成有限公司
地址 英国剑桥郡

(72)发明人 L·塞凯拉

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
代理人 封新琴

(51)Int.Cl.
C08J 5/24(2006.01)
C08G 59/40(2006.01)
C08K 3/00(2018.01)
C08K 5/00(2006.01)
C08L 63/00(2006.01)

(56)对比文件
US 4714648, 1987.12.22, 说明书第2-6栏.
US 2012164373 A1, 2012.06.28,
审查员 王正伟

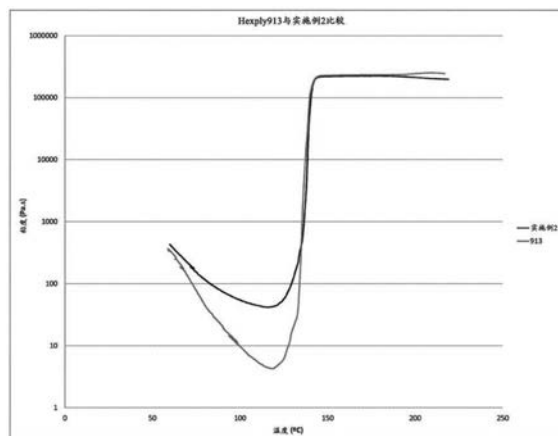
权利要求书2页 说明书22页 附图1页

(54)发明名称

阻燃性环氧树脂配制物及其用途

(57)摘要

提供包含多官能环氧树脂、阻燃剂、增韧剂和固化剂的环氧树脂配制物,以及它们在预浸料的用途,所述预浸料可用于制造航空器组件,特别是直升机发动机叶片的内部和外部板和套筒。



1. 一种配制物,其包含
 - a. 10-60 wt%的多官能环氧树脂
 - b. 3-20 wt%的苯氧基树脂
 - c. 5-50 wt%的核壳橡胶增韧剂或改性剂
 - d. 3- 20 wt%的阻燃剂
 - e. 1-15 wt%的固化剂体系,所述固化剂体系包含酰肼固化剂和基于脲的促进剂,且不含胺固化剂和不含咪唑固化剂;其中所述基于脲的促进剂包括双脲固化剂,其中所述双脲固化剂为2,4-甲苯双(二甲基脲)或2,6-甲苯双(二甲基脲), 4,4'-亚甲基双(苯基二甲基脲)和/或前述固化剂的组合。
2. 根据权利要求1的配制物,其不含溶剂。
3. 根据权利要求1的配制物,其在环境温度为液体。
4. 根据前述权利要求1-3中任一项的配制物,其中所述多官能环氧树脂包括官能度为4的树脂。
5. 根据前述权利要求1-3中任一项的配制物,其中所述多官能环氧树脂的EEW为100-1500。
6. 根据前述权利要求1-3中任一项的配制物,其中所述阻燃剂不含卤素。
7. 根据权利要求6的配制物,其中所述阻燃剂基于磷。
8. 根据前述权利要求1-3中任一项的配制物,其中在90至130 °C 的温度,所述配制物的最小粘度为5至150 Pa.s。
9. 根据前述权利要求1-3中任一项的配制物,其中在60至90 °C 的温度范围内,所述配制物的定义为 $\Delta \langle \eta \rangle / \Delta T$ 的粘度系数为-1至-25 Pa.s/°C ,其中 $\Delta \langle \eta \rangle$ 为在温度间隔 ΔT 范围内的平均粘度差。
10. 根据前述权利要求1-3中任一项的配制物,其中在90 °C 至 T_{min} 的温度范围内,所述配制物的粘度系数 $\Delta \langle \eta \rangle / \Delta T$ 为 -0.01至-3 Pa.s/°C ,其中 T_{min} 是树脂的粘度处于其最小值的温度。
11. 根据权利要求5的配制物,其中所述多官能环氧树脂的EEW为100至250。
12. 根据前述权利要求1-3中任一项的配制物,其中所述固化剂体系包含己二酸二酰肼。
13. 根据权利要求8的配制物,其中在90至130 °C 的温度,所述配制物的最小粘度为30至100 Pa.s。
14. 根据权利要求8的配制物,其中在90至130 °C 的温度,所述配制物的最小粘度为40至50 Pa.s。
15. 根据权利要求9的配制物,其中在60至90 °C 的温度范围内,所述配制物的定义为 $\Delta \langle \eta \rangle / \Delta T$ 的粘度系数为-10至-16 Pa.s/°C ,其中 $\Delta \langle \eta \rangle$ 为在温度间隔 ΔT 范围内的平均粘度差。
16. 根据权利要求9的配制物,其中在60至90 °C 的温度范围内,所述配制物的定义为 $\Delta \langle \eta \rangle / \Delta T$ 的粘度系数为-12 至-14 Pa.s/°C ,其中 $\Delta \langle \eta \rangle$ 为在温度间隔 ΔT 范围内的平均粘度差。
17. 根据权利要求10的配制物,其中在90 °C 至 T_{min} 的温度范围内,所述配制物的粘度

系数 $\Delta \langle \eta \rangle / \Delta T$ 为 -0.1 至 $-2 \text{ Pa} \cdot \text{s} / ^\circ\text{C}$, 其中 T_{\min} 是树脂的粘度处于其最小值的温度。

18. 根据权利要求10的配制物, 其中在 90°C 至 T_{\min} 的温度范围内, 所述配制物的粘度系数 $\Delta \langle \eta \rangle / \Delta T$ 为 -1 至 $-1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s} / ^\circ\text{C}$, 其中 T_{\min} 是树脂的粘度处于其最小值的温度。

19. 根据权利要求1-18中任一项的配制物作为预浸料的基质的用途。

20. 一种预浸料, 其包含纤维和根据权利要求1-18中任一项的配制物, 其中所述纤维选自玻璃纤维、碳纤维和/或芳族聚酰胺纤维。

21. 根据权利要求20的预浸料, 其中所述纤维是玻璃纤维和/或碳纤维。

22. 根据权利要求20或权利要求21的预浸料, 其中以重量计的树脂配制物含量为35至70%。

23. 一种层状结构体, 其包含一层或多层固化的根据权利要求20-22中任一项的预浸料以及其它材料层。

24. 根据权利要求23的层状结构体作为用作航空器组件的预浸料中的基质的用途。

25. 根据权利要求24的用途, 其中所述配制物不含溶剂。

26. 根据权利要求24或25的用途, 其中所述组件是机身部件。

27. 航空器组件, 其包含固化的预浸料, 所述预浸料的基质包含

a. 10-60 wt%的多官能环氧树脂

b. 3-20 wt%的苯氧基树脂

c. 5-50 wt%的核壳橡胶增韧剂或改性剂

d. 3- 20 wt%的阻燃剂和

e. 1-15 wt%的固化剂体系, 所述固化剂体系包含酰肼固化剂和基于脲的促进剂, 且不含胺固化剂和不含咪唑固化剂; 其中所述基于脲的促进剂包括双脲固化剂, 其中所述双脲固化剂为2,4-甲苯双(二甲基脲)或2,6-甲苯双(二甲基脲), 4,4'-亚甲基双(苯基二甲基脲)和/或前述固化剂的组合。

28. 根据权利要求27的航空器组件, 其中所述环氧树脂的官能度为3或4。

29. 根据权利要求27的航空器组件, 其中环氧树脂的EEW(环氧当量)为100至1500。

30. 根据权利要求27-29中任一项的航空器组件, 其中所述阻燃剂不含卤素。

31. 根据权利要求30的航空器组件, 其中所述阻燃剂基于磷。

32. 根据权利要求27-29中任一项的航空器组件, 其中所述预浸料含有玻璃纤维和/或碳纤维。

33. 根据权利要求32的航空器组件, 其包含20%至50%的所述纤维。

34. 根据权利要求29的航空器组件, 其中环氧树脂的EEW(环氧当量)为100至250。

阻燃性环氧树脂配制物及其用途

[0001] 本发明涉及改善的环氧树脂配制物,特别是能够用于制备预浸料和纤维增强环氧树脂的可固化基质的环氧树脂配制物。本发明还涉及含有所述树脂配制物的预浸料、固化预浸料和含有该固化预浸料的层合体。该预浸料特别可用于制造用于航空航天工业的组件特别是作为内部组件,作为航空器(包括直升机)的机身的部件,在直升机中,它们也可用于制造发动机叶片的套筒。

[0002] 浸渍有可固化树脂的纤维层本申请称之为预浸料,预浸料中的树脂可以是未固化的或者部分固化的。环氧树脂配制物常常用于制造预浸料。环氧树脂配制物通常含有环氧树脂,根据所采用的固化循环以及所制造的完成制品的性质,环氧树脂可以选自宽范围的含有环氧基团的物质。环氧树脂可以是固态、液态或半固态,通过其官能度和环氧当量来表征。环氧树脂的官能度是每分子中可用于反应和固化形成固化结构体的反应性环氧位点的数量。例如,双酚A环氧树脂的官能度为2,某些缩水甘油基胺可以具有大于4的官能度。环氧树脂的反应性由其环氧当量(EEW)指示,EEW越低,反应性越高。EEW是含有1克/mol的环氧基团的以克计的环氧树脂物质的重量。

[0003] 环氧树脂配制物也含有催化剂和/或固化剂,这些也根据环氧树脂的性质、待制备的产品和所要求的固化循环来选择。

[0004] 环氧树脂体系通常在模具中固化,在模具中使含有纤维增强材料如碳纤维、玻璃纤维、凯夫拉(kevlar)和/或芳族聚酰胺纤维的几个预浸料层叠加,也许插入有金属箔的层。然后通过加热在模具中使体系固化。

[0005] 固化的环氧树脂体系可能是脆的,众所周知在环氧树脂体系中包含抗冲改性剂以降低其脆性。已经提出的典型抗冲改性剂是热塑性材料例如聚酰胺包括尼龙6或尼龙66,或聚醚,聚乙烯醇缩甲醛和聚砒。

[0006] 根据预浸料将要处于的用途,当固化时预浸料所要求的性能具有所要求的T_g以及具有所要求的机械性能。在某些应用中,重要的是,在潮湿或湿润条件保持T_g。此外,当用于制造层状结构体时,其必须粘附至层合体中的邻近层,为此,优选的是预浸料摸起来是粘性的,该粘性由树脂配制物提供。

[0007] 航空器组件必须强度大,质量轻,具有特定的阻燃性,近来纤维增强复合材料(纤维填充的环氧树脂体系)已经用于制造航空器组件,包括用于制造航空器(包括直升机)的组件。但是,仍然需要提供预浸料,采用可固化环氧树脂配制物作为基质,该基质可以在相对低温度固化,提供具有用于航空器(特别是用于航空器的内部组件和机身)所需的性能范围的材料。该材料的重要性能是固化预浸料的耐火性,因此,用作预浸料中的基质的树脂配制物应该满足Federal Aviation Regulations (FAR)在规程FAR25853 am 32a和b中所列的关于可燃性的要求。

[0008] 主航空器结构体是载荷承载结构体,包括机身或者与机身连接,承载来自飞行的载荷。结果,用于这些结构体的复合材料必须满足严苛的机械性能要求。

[0009] 为了获得必需的机械性能,用于主航空器结构体的复合材料必需包括航空航天级别树脂。这些树脂包括显著量的多官能环氧树脂,优选四官能环氧树脂。当在120℃固化时,

合适的用于航空器结构体的航空航天基质将具有不小于500J/g的焓和不小于100℃的T_g。当在120℃固化时,含有航空航天基质的树脂预浸渍的纤维增强织物(预浸料)显示压缩强度为约500MPa。优选地,它们也在室温显示良好的粘性,高滚筒剥离强度,以及当不适用高压釜固化时,它们具有低的孔隙率。

[0010] 树脂配制物和固化预浸料的其它重要性质是冷储存性、保存期限和在湿润条件下物理和机械性质的保留性。基于固化预浸料的复合材料必须具有期望的滚筒剥离性(自粘性)以确保对芯材如蜂窝状芯的强结合。

[0011] 如果采用该树脂配制物作为基质的预浸料将与其它材料如与其它预浸料或者与蜂窝状芯结合,也要求粘性。通常使用标准IGC 04.26.220来评价粘性(预浸料与预浸料的邻近层粘结)。在该试验中,试验预浸料片材来看它们是否与其自身粘附,是否能够在铺叠之后在不损害预浸料的情况下移除预浸料,固定在垂直PTFE表面的预浸料是否能够在其位置保持一定长度的时间。在所有情形中,对于具有有利的粘合性和自粘合性的预浸料,该试验必须满意地通过。

[0012] 冷储存性由根据DIN EN2563在-18℃多达12个月的层间剪切应力的保留性以及如根据DIN EN6041测定的玻璃化转变温度的保留性所示。树脂配制物另外必须具有使用前确保储存的保持期限。通常,当在约20℃在65%的相对湿度储存时,树脂应该保持其性质达至少15天。当根据DIN EN 2563暴露于湿润条件,固化产物也应该保持其物理和机械特性,在DIN EN 2850详细描述湿和干条件下也具有可接受损害耐受性和压缩强度。

[0013] 除了对于树脂和含有树脂配制物的预浸料的这些物理性质要求之外,重要的是树脂配制物满足某些加工要求。例如,其应该在固化期间放热不太大,如根据DIN EN 6045通过DSC测量所示,通常放热应该不大于450焦耳/克树脂。树脂配制物优选在120℃-140℃(优选120℃-130℃)的温度在2小时内在高压釜、密闭模具或烘箱中固化。通过选择配制物的官能度和EEW以及选择固化剂体系可以实现这些性能。如果可能,航空器制造商倾向于在低温(例如在120℃或130℃)固化,因为这降低能量成本。

[0014] 阻燃性环氧树脂和预浸料(其中树脂基质是阻燃环氧树脂)例如由US2012/0164373,US2008/0315164和WO 2008/136096是已知的。许多文献关注用于电气应用(例如电路板和电绝缘)的预浸料。US2008/0315164披露这样的预浸料,其显示优异的阻燃性,对于在制品如车辆内饰、ceilings,partitions、壁等中的应用,也保持期望的机械性能。材料也显示满足UL94可燃性试验中的可燃性要求V0。但是,US 2008/0315164A不关注提供满足用于航空器应用的严苛要求的材料。

[0015] GB2472423披露阻燃复合材料。在其实施例中披露的是具有剂双氰胺固化剂和urone促进剂并组合有咪唑催化剂的预浸料。该文献没有披露树脂的任何机械性能或其固化性能。该文献也没有披露实际配制物,性能特性均不能为实际配制物数据所支持。

[0016] 本发明旨在解决任一前述问题和/或一般地提供改善。

[0017] 根据本发明,提供如所附权利要求任一项所限定的配制物、预浸料、结构体、用途以及组件。

[0018] 本发明提供环氧树脂体系,其可以用作预浸料中的基质,该预浸料可以固化,以满足对于航空器组件如机身、直升机中发动机叶片的套筒以及内部和外部板所要求的性能,同时也是阻燃性的和在低温可固化。本发明也适合用于航空器主结构体。本发明通过使用

包含二酰肼和urone的固化剂体系而实现这一点。在本发明的实施方式中,所述固化剂体系与EEW为100至250的树脂组合使用。

[0019] 在低温固化降低最终基质的T_g,因而对于低固化体系,满足对于用于航空器主结构体所需的机械性能是特别有挑战性的。向基质中添加阻燃剂和增韧剂众所周知对机械性能如压缩和抗张强度有不利影响。因此,当包含增韧剂和阻燃剂的基质在低温固化时,本来不会预期实现本发明的机械性能的平衡。

[0020] 意料不到的是,本发明显示优异的自粘合性、粘附性和非热压性能(out of autoclave performance)。

[0021] 本发明提供适合于这些应用的环氧树脂配制物、含有该配制物作为基质的预浸料、固化的预浸料和含有该固化的预浸料的层合体以及基于该固化的预浸料和/或层合体的航空器组件。

[0022] 在第一实施方式中,本发明因此提供配制物的用途,所述配制物包含:

[0023] a) 多官能环氧树脂,优选地包括至少一种四官能环氧树脂

[0024] b) 苯氧基树脂

[0025] c) 增韧剂或改性剂,优选为橡胶增韧剂或改性剂

[0026] d) 阻燃剂

[0027] e) 固化剂体系。

[0028] 固化剂体系可以包含酰肼固化剂。优选地,固化剂体系包含与基于脲的促进剂组合的酰肼固化剂。更优选地,所述固化剂体系不含胺固化剂,优选地多官能胺固化剂,特别是氰二胺固化剂(cyandiamide curing agent)如双氰胺。所述固化剂体系也可以不含咪唑固化剂。

[0029] 已经发现,包含酰肼固化剂和基于脲的促进剂且不存在胺固化剂和/或咪唑固化剂的固化剂体系得到基质配制物,所述基质配制物在60至140°C(优选70至140°C)的温度范围的固化期间具有有利的粘度性质。

[0030] 优选地,该组合物用作基质与纤维增强材料组合,由此该基质浸渍纤维增强材料形成预浸料,所述预浸料可以用于制造航空器组件特别是直升机组件。

[0031] 优选地,所述配制物不含溶剂。备选地,所述组合物可以含有溶剂例如甲乙酮(MEK)。

[0032] 另外,本发明提供配制物,基于配制物的重量,其包含:

[0033] a. 10至60wt%的多官能环氧树脂

[0034] b. 3至20wt%的苯氧基树脂

[0035] c. 5-50wt%的增韧剂或改性剂

[0036] d. 3-20wt%的阻燃剂

[0037] e. 1-15wt%的固化剂体系,

[0038] 其中,所述阻燃剂可以是阻燃性物质和树脂的混合物,增韧剂可以是增韧剂和树脂的混合物。

[0039] 优选地,所述混合物包含30至70wt%的阻燃剂。实例包括Exolit RP6500。优选地,混合物包含20至50wt%的增韧剂。实例包括Kaneka提供的MK153。

[0040] 优选地,本发明提供配制物,基于配制物的重量,其包含:

- [0041] a. 25至60wt%的多官能环氧树脂
- [0042] b. 4至18wt%的苯氧基树脂
- [0043] c. 10至40wt%的增韧剂或改性剂
- [0044] d. 3至15wt%的阻燃剂/
- [0045] e. 5至15wt%的固化剂体系
- [0046] 更优选地,本发明提供配制物,基于配制物的重量,其包含:
- [0047] a. 35至60wt%的多官能环氧树脂
- [0048] b. 5至15wt%的苯氧基树脂
- [0049] c. 15至30wt%的增韧剂或改性剂
- [0050] d. 3至10wt%的阻燃剂
- [0051] e. 7至15wt%的固化剂体系
- [0052] 更优选地,本发明提供配制物,基于配制物的重量,其包含:
- [0053] a. 45至55wt%的多官能环氧树脂
- [0054] b. 5至8wt%的苯氧基树脂
- [0055] c. 15至25wt%的增韧剂或改性剂
- [0056] d. 3至8wt%的阻燃剂
- [0057] e. 10至15wt%的固化剂体系
- [0058] 更优选地,本发明提供配制物,基于配制物的重量,其包含:
- [0059] a. 50至60wt%的多官能环氧树脂
- [0060] b. 7至12wt%的苯氧基树脂
- [0061] c. 20至30wt%的增韧剂或改性剂
- [0062] d. 4至10wt%的阻燃剂
- [0063] e. 12至15wt%的固化剂体系
- [0064] 更优选地,本发明提供配制物,基于配制物的重量,其包含:
- [0065] a. 50至55wt%的多官能环氧树脂
- [0066] b. 7至8wt%的苯氧基树脂
- [0067] c. 20至25wt%的增韧剂或改性剂
- [0068] d. 4至6wt%的阻燃剂
- [0069] e. 12至14wt%的固化剂体系
- [0070] 和/或在以上配制物中表述的范围的组合。
- [0071] 优选地,本申请披露的任何配制物不含溶剂。
- [0072] 本发明还提供该树脂配制物作为预浸料中基质的用途。
- [0073] 已经发现,在该配制物中存在阻燃剂和不存在溶剂的组合提供这样的树脂体系,其能够用于预浸料来制备满足FAR 25853阻燃规程的组件。
- [0074] 也已经发现,通过在本发明配制物中采用橡胶环氧加合物可以进一步增强性能的期望组合。橡胶环氧加合物与环氧树脂相容,因为配制物固化提供所需的强度和T_g,热塑性组分有助于提供所需的伸长性。
- [0075] 优选地,本发明的配制物在环境温度是液体。
- [0076] 本发明的配制物可用于形成预浸料。该预浸料也是本发明的实施方式。本发明的

预浸料可以含有玻璃纤维、碳纤维和/或芳族聚酰胺纤维,其可以是织造的、非织造的、单向的或多向的。在本发明的优选实施方式中,预浸料与其它材料层铺叠来制备预浸料叠层,所述其它材料可以是其它复合材料(例如其它预浸料或者根据本发明的其它预浸料),所述预浸料叠层可以固化来制备纤维增强的层合体。预浸料也可以与其它层状结构体例如蜂窝结构体和金属箔粘合。

[0077] 预浸料通常制备为预浸料的卷,考虑到这些材料的优选粘性特性,通常提供背衬片材以使得该卷在使用时能够展开。因此,优选地,根据本发明的预浸料在外表面包含背衬片材。

[0078] 环氧树脂

[0079] 本发明使用的环氧树脂是多官能的,其官能度为至少2,优选官能度为3或4。优选地,其具有以下EEW范围所示的高反应性:EEW为100至1500,优选100至350,更优选100至300,最优选EEW为100至250和/或前述范围的组合。

[0080] 合适的双官能环氧树脂例如包括基于以下物质的那些:双酚F的二缩水甘油基醚、(任选溴化的)双酚A的二缩水甘油基醚,苯酚-线形酚醛环氧和甲酚-线形酚醛环氧,酚-醛加合物的缩水甘油基醚,脂族二醇的缩水甘油基醚,二缩水甘油基醚,二甘醇二缩水甘油基醚,芳族环氧树脂,脂族多缩水甘油基醚,环氧化的烯烃,溴化树脂,芳族缩水甘油基胺,杂环的缩水甘油基酰亚胺(glycidyl imidine)和酰胺,缩水甘油基醚,氟化环氧树脂,缩水甘油基酯或者它们的任意组合。

[0081] 适宜的三官能的环氧树脂例如可以包括基于以下物质的那些:苯酚-线形酚醛环氧和甲酚-线形酚醛环氧,酚-醛加合物的缩水甘油基醚,芳族环氧树脂,脂族三缩水甘油基醚,二脂族三缩水甘油基醚,脂族多缩水甘油基醚,杂环的缩水甘油基酰亚胺和酰胺,缩水甘油基醚,氟化环氧树脂,或者它们的任意组合。合适的三官能环氧树脂从Huntsman Advanced Materials (Monthey,瑞士)以商品名MY0500和MY0510(三缩水甘油对氨基苯酚)和MY0600和MY0610(三缩水甘油间氨基苯酚)获得。三缩水甘油间氨基苯酚也可以从Sumitomo Chemical Co. (Osaka,日本)以商品名ELM-120获得。

[0082] 四官能树脂是用作本发明配制物的多官能树脂的优选树脂,适宜的四官能环氧树脂包括N,N,N',N'-四缩水甘油基-间-二甲苯二胺(以名称Tetrad-X商购自Mitsubishi Gas Chemical Company,和以名称Erisys GA-240购自CVC Chemicals),和N,N,N',N'-四缩水甘油基亚甲基二苯胺(例如MY0720和MY721,得自Huntsman Advanced Materials)。其他合适的多官能环氧树脂包括DEN438(来自Dow Chemicals, Midland, MI), DEN439(来自Dow Chemicals), Araldite ECN 1273(来自Huntsman Advanced Materials), MY722(来自Huntsman Advanced Materials), Araldite ECN 1299(来自Huntsman Advanced Materials)和Araldite MY9512(来自Huntsman Advanced Materials)。

[0083] 本发明的配制物也可以包括其它环氧树脂例如酚醛清漆树脂,酚类封端的双酚A树脂。适宜树脂例如包括基于以下的那些:双酚F的二缩水甘油基醚、(任选溴化的)双酚A的二缩水甘油基醚,苯酚-线形酚醛环氧和甲酚-线形酚醛环氧,酚-醛加合物的缩水甘油基醚,脂族二醇的缩水甘油基醚,二缩水甘油基醚,二甘醇二缩水甘油基醚,芳族环氧树脂,脂族多缩水甘油基醚,环氧化的烯烃,溴化树脂,芳族缩水甘油基胺,杂环的缩水甘油基酰亚胺(glycidyl imidine)和酰胺,缩水甘油基醚,氟化环氧树脂,缩水甘油基酯或者它们的任

意组合。适宜树脂的实例是Araldite EP820。

[0084] 阻燃剂

[0085] 任何适合阻燃剂可以用于本发明配制物。可用的阻燃剂包括卤化聚合物、其它卤化材料,包括磷、溴、氯、氧化物及其组合的材料(例如聚合物)。示例性阻燃剂包括但不限于氯烷基磷酸酯、二甲基甲基膦酸酯、溴-磷化合物、多聚磷酸铵、新戊基溴化物聚醚、溴化聚醚、氧化锑、二氢-氧杂-磷杂-菲氧化物(dihydro-oxa-phospha-penanthrene-oxide),偏硼酸钙、氯化石蜡、溴化甲苯、六溴苯、三氧化锑、石墨(例如可膨胀石墨)及其组合等。可以使用的其它阻燃剂包括三甲苯基磷酸酯和三水合铝。优选地,对于在制造航空器组件的用途,所述阻燃剂不含卤素。

[0086] 可以使用的含磷阻燃剂的实例包括红磷、有机磷化合物、磷酸铵(特别是多聚磷酸铵例如可得自Clariant的Exolit AP462),蜜胺磷酸盐或焦磷酸盐和次膦酸盐。金属氧化物、氢氧化物或水合物阻燃剂可以是任何已知的含金属阻燃剂。优选的材料包括三水合铝和氢氧化镁。

[0087] 也可以使用由例如美国专利3574644和5650448已知作为阻燃剂的热可膨胀石墨,美国专利3574644和5650448描述了热可膨胀石墨用在用于航空器座椅的聚合物泡沫。

[0088] 所用的石墨优选是热可膨胀石墨(HEG),可以是任何本领域公知的那些,例如Titelman,G.I.,Gelman,V.N.,Isaev,Yu.V和Novikov,Yu.N.于Material Science Forum, Vols.91-93,213-218,(1992)和美国专利6,017,987描述的那些。热可膨胀石墨在火焰下热分解成膨胀石墨的烧焦物,提供绝热屏障,这抵御进一步氧化。

[0089] 阻燃剂的存在量可以为配制物的5至20wt%。阻燃剂优选为阻燃剂颗粒在环氧树脂中的共混物。优选地,共混物包含的环氧树脂与阻燃剂的份数比为约1:5至5:1,优选环氧树脂与阻燃剂的份数比为约1:3至3:1。更具体地,阻燃剂共混物包含至少约30%(更具体约40%,更加具体约50%)阻燃剂,以及通常包括不大于约70%(更具体不大于约60%,更加具体不大于约55%)阻燃剂,不过更高或更低的百分比也是可以的。

[0090] 优选的,阻燃剂颗粒存在于本发明配制物中的wt%的量为1至15%,或者更优选为2至10%,或者更加优选为2至4%,和/或前述范围的组合。

[0091] 苯氧基树脂

[0092] 苯氧基树脂用于本发明配制物中作为改性剂、增韧剂或硬化剂。苯氧基树脂是多羟基醚,具有沿着聚合物主链的醚连接基和侧羟基。一种有用的苯氧基树脂是基于酚的双官能环氧树脂与双官能酚的反应产物(例如双酚A环氧树脂与双酚A的反应产物)。也可以直接由双酚(例如双酚A)和表氯醇合成类似材料。末端环氧基团可以开环产生末端 α -乙二醇基团。苯氧基树脂通常的重均分子量为至少约5,000,更具体地为至少约25,000,更加具体为至少约50,000,但是小于约100,000,更具体小于约75,000,更加具体小于约60,000。可用苯氧基树脂的实例包括得自Inchem Corp.的PAPHEN Phenoxy Resin PKHH和PKHJ,以及得自Kukdo的苯氧基树脂例如Phenoxy YP50。

[0093] 苯氧基树脂优选占本发明配制物的3wt%至20wt%,更优选为4%至10%,更加优选5%至10%。

[0094] 固化剂

[0095] 通过使配制物中的环氧树脂基团和其它成分交联,固化剂辅助本发明配制物的固

化。存在于配制物中的固化剂和/或固化剂促进剂的量为1wt%至约15wt%，更具体约2至约12wt%。固化剂材料可以选自脂族或芳族胺或者它们的相应加合物，酰胺胺(amidoamines)，聚酰胺，脂环族胺，酐，多羧酸聚酯，异氰酸酯，基于酚的树脂(例如，苯酚-线形酚醛树脂和甲酚-线形酚醛树脂，共聚物例如苯酚萘烯的那些，聚乙烯基苯酚或双酚A甲醛共聚物，双羟基苯基烷烃等)，二酰肼，磺酰胺，砒例如二氨基二苯基砒，酐，硫醇，咪唑，脒，叔胺，BF₃复合物或者它们的混合物。特别优选的固化剂包括酰肼，特别是多酰肼。酰肼可以包括单酰肼，二酰肼，三酰肼或四酰肼。优选二酰肼和三酰肼，特别优选二酰肼。

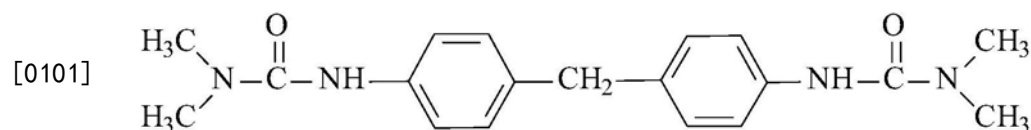
[0096] 适合酰肼包括但不限于2,4-二羟基苯甲酰肼，乙二酰肼，4-氨基苯甲酰肼，间苯二甲酸二酰肼，硬脂酸二酰肼，己二酸二酰肼，十八烷二羧酸二酰肼，丁二酸二酰肼，3-氟苯甲酰肼，缬氨酸二酰肼(valine dihydrazide)，甲苯磺酰肼和2-糠酰肼。

[0097] 优选地，羧酸酰肼选自下列：癸二酸二酰肼，己二酸二酰肼，十八烷二羧酸二酰肼，丁二酸二酰肼，3-氟苯甲酰肼，缬氨酸二酰肼，甲苯磺酰肼和2-糠酰肼。

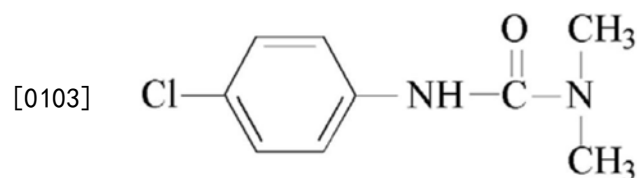
[0098] 也可以在固化剂或固化体系中提供用于固化剂的促进剂(例如，改性或未改性脒例如以urones市售的亚甲基二苯基双脒，咪唑，受阻胺或其组合)。通常，促进剂也称之为固化剂，虽然它们增强固化剂的性能。例如，基于脒的促进剂例如urones也称之为固化剂。

[0099] 特别地，基于脒的促进剂是优选的。该脒促进剂可以包括双脒固化剂例如2,4-甲苯双(二甲基脒)或2,6甲苯双(二甲基脒)，4,4'-亚甲基双(苯基二甲基脒)和/或前述固化剂的组合。基于脒的促进剂也可以称为“urones”。

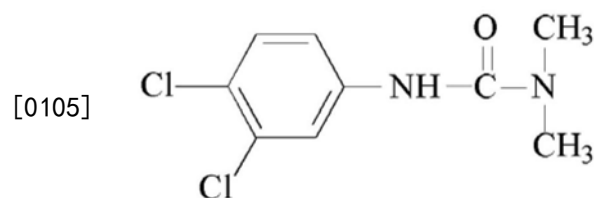
[0100] 其它合适的基于脒的促进剂可以包括：



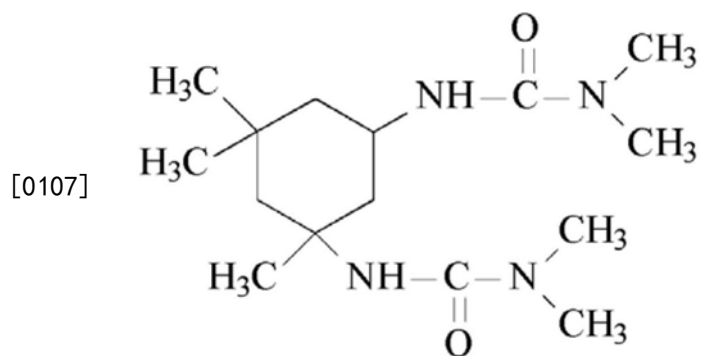
[0102] 4,4'-亚甲基二亚苯基双(N,N-二甲基脒)



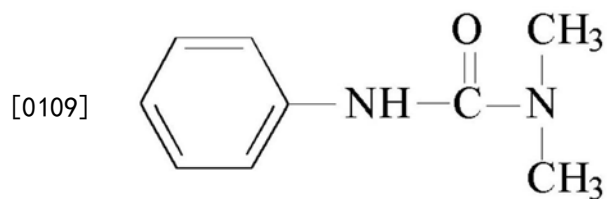
[0104] 1,1-二甲基,3-(4-氯苯基)脒



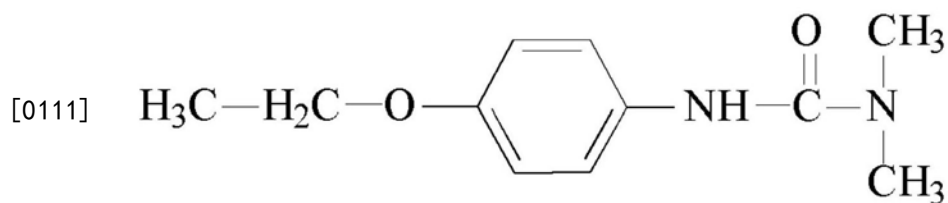
[0106] 1,1-二甲基,3-(3,4-二氯苯基)脒



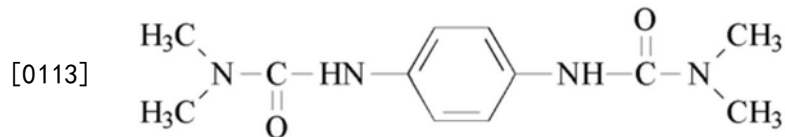
[0108] 异氟尔酮双(二甲基脲)



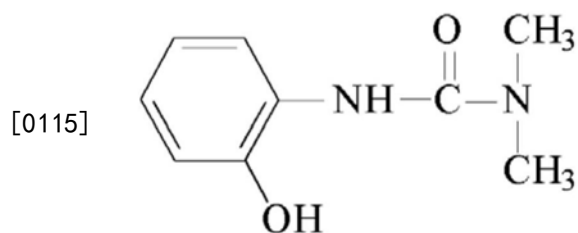
[0110] 1,1-二甲基,3-苯基脲



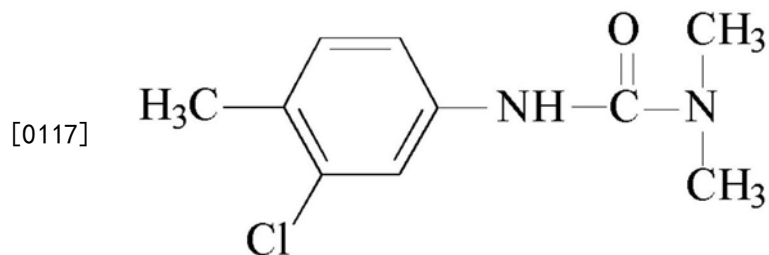
[0112] 1,1-二甲基,3-(4-乙氧基苯基)脲



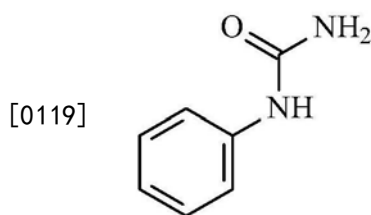
[0114] 1,1-(4-亚苯基)-双(3,3-二甲基)脲



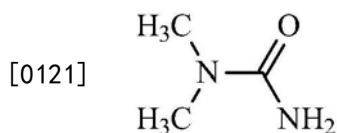
[0116] 1,1-二甲基,3-(2-羟基苯基)脲



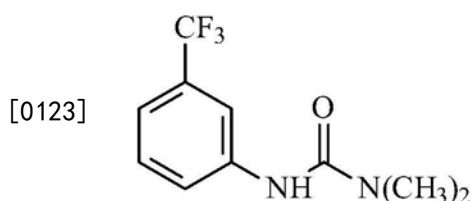
[0118] 1,1-二甲基,3-(3-氯-4-甲基苯基)脲



[0120] N-苯基脲



[0122] N,N-二甲基脲



[0124] 伏草隆

[0125] 优选的基于脲的物质可以商品名 **DYHARD®** (Alzchem的商标) 获得的物质范围,其是脲衍生物,包括双脲如UR505,UR500和Omnisure U52M。

[0126] 配制物可以含有其它添加剂例如增韧剂,抗冲改性剂、聚合物或共聚物填料和其它伸长促进添加剂。

[0127] 一旦制备,预浸料可以卷起,使得其能够储存一段时间。然后,其能够退卷,根据需要切割,任选地与其它预浸料铺叠,在模具或在真空袋中形成预浸料叠层,随后置于模具,进行固化。

[0128] 本发明环氧配制物的一种期望性质是一旦固化,它们具有高的断裂伸长率,使得当出现变形时断裂延迟。此外,使材料失效的高应变通常但并不总是较为耐冲击的。

[0129] 含有它的固化预浸料和层合体的伸长率表示其在应力下变形的能力,伸长率越大,变形而不断裂的能力越大。高伸长率的益处的实例是当采用该配制物的一种或多种基材经历塑性形变。随着所用材料的厚度增加,高水平的伸长率变得特别重要。

[0130] 在优选的实施方式中,固化剂体系包含二酞肼。特别优选的固化剂是己二酸二酞肼。在优选的实施方式中,二酞肼与基于脲的固化促进剂(例如,urone)组合地存在于在固化剂体系中。该固化剂体系已经发现得到具有改善的湿Tg的基质。该基质也表现出改善的自粘性和非热压性能。

[0131] 在一种实施方式中,所述固化剂体系或固化体系不含任何潜在的胺固化剂。在优选的实施方式中,固化体系不含任何多官能胺固化剂,特别优选地固化体系不含任何基于氰的胺,特别优选的,其不含任何氰二胺固化剂例如双氰胺(DICY)。

[0132] 增韧剂

[0133] 本发明组合物包含改性剂。该改性剂可以增韧树脂组合物,因此可以看做增韧剂。该增韧剂优选与环氧树脂预混。增韧剂可以加合至环氧树脂。

[0134] 增韧剂可以为核壳弹性体。用于本发明配制物中的核壳弹性体优选是核壳弹性体

粒子在环氧树脂中的共混物。这些材料通常包括约1:5至5:1份数比的环氧树脂比弹性体,更优选的约1:3至3:1份数比的环氧树脂比弹性体。更具体地,核壳弹性体包括至少约5%,更具体地至少约12%,甚至更加具体至少约18%弹性体,也具体地包括不超过约50%,甚至更加具体不超过约40%,更加具体不超过约35%弹性体,不过更高或更低的百分数也是可能的。优选地,存在的核壳粒子单独的wt%的量为5至40%,或者更优选为10至30%,或者更优选为15至20%,和/或前述范围的组合。

[0135] 弹性体可以在主链或者侧链官能化。合适的官能团包括但不限于-COOH, -NH₂, -NH-, -OH, -SH, -CONH₂, -CONH-, -NHCONH-, -NCO, -NCS, 以及环氧乙烷基团或缩水甘油基等。弹性体任选地可以是可硫化的或后交联的。示例性弹性体包括但不限于天然橡胶, 苯乙烯-丁二烯橡胶, 聚异戊二烯, 聚异丁烯, 聚丁二烯, 异戊二烯-丁二烯共聚物, 氯丁橡胶, 腈橡胶, 丁二烯-丙烯腈共聚物, 丁基橡胶, 聚硫化物弹性体, 丙烯酸类弹性体, 丙烯腈弹性体, 有机硅橡胶, 聚硅氧烷, 聚酯橡胶, 二异氰酸酯连接的缩合弹性体(disocyanate linked condensation elastomer), EPDM(乙烯-丙烯二烯橡胶), 氯磺化聚乙烯, 氟化烃, 热塑性弹性体例如(AB)和(ABA)型的苯乙烯和丁二烯或异戊二烯的嵌段共聚物, (AB)_n型的聚氨酯或聚酯的多链段嵌段共聚物等。在羧基封端的丁二烯-丙烯腈(CTBN)用作官能化弹性体的情形中, 优选的腈含量为5-35wt%, 基于树脂组合物, 更优选为20-33wt%, 基于树脂组合物。

[0136] 优选地, 核壳弹性体是核壳橡胶。

[0137] 核壳弹性体通常以与环氧树脂的混合物销售, 这些产品可用于本发明。合适的材料是得自Kaneka的MX范围产品例如MX153和MX416。

[0138] 在另一实施方式中, 核壳弹性体/环氧树脂组合物可以为弹性体/环氧加合物的形式。优选的环氧化物官能化的环氧/核壳弹性体(其以与环氧树脂的混合物销售)的实例是商品名为HyPox™ RK84的产品, 共混有CTBN弹性体的双酚A环氧树脂, 以及商品名为HyPox™ RA1340的产品, 以CTBN弹性体改性的环氧苯酚线性酚醛树脂, 两者均可购自于CVC Thermoset Specialities, Moorestown, NJ。除了双酚A环氧树脂之外, 其它环氧树脂可以用于制备环氧/弹性体加合物, 例如正丁基缩水甘油基醚, 苯乙烯氧化物和苯基缩水甘油基醚, 双官能环氧化合物例如双酚A二缩水甘油基醚, 双酚F二缩水甘油基醚, 双酚S二缩水甘油基醚和二缩水甘油基邻苯二甲酸酯; 三官能化合物如三缩水甘油基异氰尿酸值, 三缩水甘油基对氨基苯酚; 四官能化合物如四缩水甘油基间甲苯二胺和四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷; 具有多个官能团的化合物, 例如甲酚线性酚醛多缩水甘油基醚, 苯酚线性酚醛多缩水甘油基醚等。

[0139] 本发明配制物中各组分的优选浓度取决于配制物材料的意图应用, 但是下表给出环氧树脂配制物的各组分的优选比例范围(wt%, 相对于树脂组合物的总重量)

[0140] 表3

[0141]

	最小值 wt%	最大值 wt%
多官能环氧树脂	10	60
苯氧基树脂	3	20
增韧剂*	5	50
阻燃剂*	3	20
固化剂和/或促进剂	1	15

[0142] *作为与环氧树脂的混合物供应

[0143] 在优选的实施方式中,本发明包括固化剂和促进剂。如果固化剂和促进剂组合使用,固化剂的使用量为0.5至15wt%,更优选为5至10wt%,最优选为6至8wt%。

[0144] 对于包含核壳橡胶的增韧剂,表3示出最小和最大wt%。对于包含橡胶加合物的增韧剂,核壳橡胶的最小wt%为15wt%,最大wt%为50wt%。

[0145] 本发明配制物可以含有用于环氧树脂配制物的其它添加剂例如抗氧化剂、着色剂和加工助剂。

[0146] 本发明环氧树脂配制物特别适合用作预浸料的基质。本发明预浸料通过用本发明环氧树脂配制物浸渍纤维材料而制备。

[0147] 增强纤维

[0148] 在本发明预浸料中采用的增强纤维可以是合成纤维或天然纤维,或者其它形式的材料或者与本发明树脂组合物组合形成复合材料产品的材料组合。增强材料幅面可以经由展开的纤维线轴提供或者由织物卷提供。示例性纤维包括玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、硼纤维、陶瓷金属化纤维和芳族聚酰胺纤维。优选的纤维是碳纤维和玻璃纤维。也可以考虑混杂或混合纤维体系。使用断裂(即,拉断)或选择性不连续纤维可以有利地促进根据本发明产品的铺叠,以及改善其成形能力。虽然优选单向纤维排列,也可以使用其它形式。在纤维增强材料中的纤维表面质量通常为80-4000g/m²,优选为100-2500g/m²,尤其优选为150-2000g/m²。每个丝束的碳单丝的数量可以为3000至320,000,再优选为6,000至160,000,最优选为12,000至48,000。对于玻璃纤维增强材料,特别采用600-2400tex的纤维。

[0149] 示例性的单向纤维丝束层由可得自Hexcel Corporation的HexTow®碳纤维制成。用于制备单向纤维丝束的合适HexTow®碳纤维包括:IM7碳纤维,其可以以含有6,000或12,000根单丝和重量分别为0.223g/m和0.446g/m的丝束商购;IM8-IM10碳纤维,其可以以含有12,000根单丝,重量为0.446g/m至0.324g/m的丝束商购;和AS7碳纤维,其可以以含有12,000根单丝和重量为0.800g/m的丝束商购。可以使用含有至多80,000或50,000(50K)根单丝的丝束,例如得自Toray的含有约25,000根单丝的那些和得自Zoltek含有约50,000根单丝的那些。丝束通常具有3-7mm的宽度,在应用齿梳以保持丝束和将它们保持平行和单

向的装置上进料用于浸渍。

[0150] 根据预浸料的用途可以选择结构纤维。对于用于航空器包括直升机的组件优选玻璃纤维和碳纤维,更优选碳纤维。结构纤维可以是由多根单独纤维制成的单根丝束,它们可以是织造物或非织造物。根据最终层合体中需要的性质,纤维可以是单向、双向或多向的。通常,纤维具有圆形或近乎圆形横截面,直径为3至20 μm ,优选5至12 μm 。不同纤维可以在用于制造固化层合体的不同预浸料中使用。特别优选地,预浸料具有的纤维含量为20至50wt%,优选35至50wt%和40至50wt%。

[0151] 为了提高浸渍速率,工艺优选在升高的温度进行,使得树脂配制物的粘度降低。但是,其必须不能太热足够长的时间,使得发生树脂的过早固化。因此,浸渍工艺优选在40℃-80℃的温度进行。

[0152] 树脂配制物可以铺展在辊的外表面,涂布在纸上或其他背衬材料,以制备可固化树脂层。然后,树脂配制物可以与纤维层接触用于浸渍,也许穿过辊。树脂配制物可以存在于一个或两个背衬材料片材,使一个或两个背衬材料片材与纤维层接触,使它们穿过加热的加固辊,导致浸渍。备选地,树脂配制物可以在树脂浴中保持为液体形式,或者为在环境温度下为液体的树脂,或者如果树脂在环境温度为固态或半固态是熔融的,应该不使用溶剂。然后,将液体树脂配制物应用刮刀施用至背衬,制备在剥离层如纸或聚乙烯膜上的树脂配制物膜。然后,可以将结构纤维层置于树脂配制物中,任选地,可以在纤维层的顶部提供第二树脂配制物层。已经用于环氧树脂配制物中的溶剂是有机液体例如烃溶剂,优选避免使用这些因为它们是可燃性材料。因此,配制物优选不含溶剂。

[0153] 制备预浸料的优选方法是连续法,包括通常通过辊引导,使几千根纤维通过一系列阶段。纤维遇见本发明树脂配制物的点是浸渍阶段的开始。在纤维与树脂接触和达到浸渍区之前,它们通常以多个丝束的形式排列,各丝束包含几千根单丝,例如12,000根。这些丝束安装在线轴,最初供料至梳理单元,以确保纤维的平均分离。已经发现,刚好在线轴供料位置之后的非常低的纤维张力进一步改善在最终预浸料中纤维的破坏。因而,在该位置每根单丝的张力优选为0.007至0.025g,优选为0.01至0.015g。

[0154] 在该方法中,树脂配制物的第二层可以与纤维的其他面接触,通常与第一层同时,压缩第一和第二树脂层使得树脂进入纤维的间隙。该方法认为是一步法,因为虽然纤维的每一面与一个树脂层接触,最终预浸料中的所有树脂在一个步骤中浸渍。

[0155] 树脂浸渍通常包括使树脂配制物和纤维穿过辊,所述辊可以按多种方式排列。两个主要排列是简单的“压送(nip)”排列和“S-缠绕”排列。

[0156] S-缠绕步骤是下述步骤,其中都呈片形式的树脂配制物和纤维穿绕过形状为字母“S”的两个单独的旋转辊(称为S-缠绕辊)。可替换的辊排列包括广泛使用的“压送”,其中当纤维和树脂配制物通过两个邻近旋转辊之间的夹送点时,它们被夹送或压送在一起。可以控制在树脂配制物和纤维中引起的压力,以产生期望程度的纤维破坏。可以改变参数例如辊间间隔、速度、辊和树脂配制物和纤维之间的相对速度和辊的接触面积,以实现期望程度的破坏以及树脂浸渍。

[0157] 也可以使用压送步骤,条件是压力要保持低,例如通过控制邻近辊之间的间隙实现。

[0158] 已经发现,尽管理论上大的压力可提供优越的通过树脂配制物的树脂浸渍,但是

它们可能对一步法中的预浸料的产出有害。

[0159] 因此,优选的是,施加在纤维和树脂配制物上的压力优选为不超过35kg每厘米纤维层的宽度,更优选为不超过30kg/cm。

[0160] 例如,当为S-缠绕排列,优选使两个辊间隔开,以提供它们的中心之间的间隙为250至600mm,优选为280至360mm,最优选为300至340mm,例如320mm。

[0161] 优选使S-缠绕辊的两个相邻对在各自辊的中心之间间隔200至1200mm,优选300至900mm,最优选700至900mm,例如800mm。

[0162] 浸渍辊可以多种方式旋转。它们可以自由旋转或受驱动。如果是受驱动的,通常驱动它们以使旋转速度与树脂配制物和纤维在辊上穿过的速度之间无差异。有时,可以期望相对于树脂配制物和纤维的穿过,施加稍微增加的速度或降低的速度。这种差异在本领域称之为“微调(trim)”。

[0163] 在将树脂配制物浸渍进入纤维之后,常常有冷却阶段以及进一步的处理阶段如层压、切开和分离。

[0164] 本发明的预浸料可以通过以下来表征:树脂配制物的树脂含量和/或其纤维体积和树脂配制物体积和/或其通过水吸收测试测量的浸渍度。

[0165] 对于含有纤维材料且不含单向碳的模塑材料或结构体,未固化模塑材料或结构体的树脂配制物和纤维含量根据ISO 11667 (方法A) 确定。含有单向碳纤维材料的未固化模塑材料或结构体的树脂和纤维含量根据DIN EN2559A (编码A) 确定。含有碳纤维材料的固化模塑材料或结构体的树脂配制物和纤维含量根据DIN EN 2564A确定。

[0166] 预浸料模塑材料或结构体的纤维和树脂配制物体积%可以由以下来确定:纤维和树脂的重量%除以树脂配制物和碳纤维各自密度。

[0167] 以树脂配制物浸渍的丝束或纤维材料的浸渍%通过水吸收测试来测量。

[0168] 水吸收测试如下进行:将六条预浸料切割成尺寸100 (+/-2) mm x 100 (+/-2) mm。除去所有的衬背片材料。对样品称重,精确到0.001g (W1)。使各条位于PTFE背衬铝板之间,使15mm的预浸料条从PTFE背衬板的组合件的一端突出并由此预浸料的纤维定向沿着突出部位延伸。将夹具置于相反端,5mm的突出部位浸没在温度为23℃的水中,50% +/- 35%的相对空气湿度,环境温度为23℃。5分钟的浸润后,从水中移出样品,并通过吸水纸除去所有外部的水。然后再次称重样品W2。然后通过平均六个样品的测量重量如下计算水吸收的百分比WPU (%) :

[0169]
$$WPU(\%) = [(\langle W2 \rangle - \langle W1 \rangle) / \langle W1 \rangle] \times 100。$$

[0170] WPU (%) 表示树脂浸渍度(Degree of Resin Impregnation, DRI)。

[0171] 典型地,本发明未固化预浸料的树脂配制物重量含量的数值在以下范围:预浸料的15~70重量%、预浸料的18~68重量%、预浸料的20~65重量%、预浸料的25~60重量%、预浸料的25~55重量%、预浸料的25~50重量%、预浸料的25~45重量%、预浸料的25~40重量%、预浸料的25~35重量%、预浸料的25~30重量%、预浸料的30~55重量%、预浸料的35~50重量%和/或上述范围的组合。

[0172] 树脂配制物的性能

[0173] 在室温(23℃),树脂配制物优选具有较高的粘度,通常为1000至100,000Pa.s,更通常为5000Pa.s至500,000Pa.s。树脂配制物也可以是粘性的。粘性是预浸料对工件表面或

对组合件中其它预浸料层的粘合性的量度。根据“Experimental analysis of prepreg tack”, Dubois et al, (LaMI) UBP/IFMA, 5 March 2009中描述的方法, 可以相对于树脂本身或者相对于预浸料测定粘性。该公开出版物披露通过使用其间披露的装置可以客观地和重复地测量粘性, 通过测量对探针的最大脱粘力, 该探针以30N初始压力在30℃的恒定温度与树脂或预浸料接触, 随后以5mm/min的速率移开。对于这些探针接触参数, 对于树脂, 粘性 F/F_{ref} 为0.1至0.6, 其中 $F_{ref}=28.19N$, F 是最大脱粘力。对于预浸料, F/F_{ref} 为0.1至0.45的 F/F_{ref} , 其中 $F_{ref}=28.19N$, F 是最大脱粘力。但是, 纤维支持幅面、格栅或稀松布也可以位于纤维增强材料的至少一个外表面, 以进一步增强材料或结构体在处理、储存和加工过程中的整体性。

[0174] 在本发明一种实施方式中, 组合物具有适当的粘性或粘合性以使得树脂预浸渍增强材料(预浸料)与其它材料如蜂窝体、预先铺叠的预浸料材料层和/或模具表面粘附。树脂组合物的粘性允许预浸料铺叠和定位。预浸料具有合适的自粘性, 允许预浸料铺叠和在不损害预浸料的情况下与预浸料的相邻层分离。优选地, 预浸料满足标准IGC 04.26.220。

[0175] 用作预浸料中的基质树脂材料的本发明环氧树脂配制物优选在60℃的温度具有 $1 \times 10^3 Pa$ 至 $1 \times 10^4 Pa$ (优选 $2.5 \times 10^3 Pa$ 至 $3.8 \times 10^3 Pa$)的储能模量 G' , 和在60℃的室温具有 $1 \times 10^3 Pa$ 至 $1 \times 10^4 Pa$ (优选 $4.5 \times 10^3 Pa$ 至 $7 \times 10^3 Pa$)的损耗模量 G'' 。

[0176] 优选地, 树脂配制物在60℃的温度具有如下复数黏度: 200至600Pa.s, 更优选250至500Pa.s, 最优选430至480Pa.s, 和/或前述范围的组合。

[0177] 在90至130℃ (更优选100至125℃, 更加优选110至120℃) 的温度, 根据本发明的配制物的最小粘度可以为5至150Pa.s, 优选为30至100Pa.s, 更优选为40至50Pa.s, 和/或前述范围的组合 (对于粘度和温度两者)。

[0178] 已经发现, 通过选择合适的固化剂体系, 可以控制配制物的最小粘度。优选不含潜在胺固化剂的固化剂体系。

[0179] 在本发明的另一实施方式中, 在60至90℃的温度范围内, 所述配制物的定义为 $\Delta \langle \eta \rangle / \Delta T$ 的粘度系数为-1至-25Pa.s/℃, 优选为-10至-16Pa.s/℃, 更优选为-12至-14Pa.s/℃, 其中 $\Delta \langle \eta \rangle$ 为在温度间隔 ΔT 范围内的平均粘度差。

[0180] 在另一实施方式中, 在90℃至 T_{min} 的温度范围内, 所述配制物的粘度系数 $\Delta \langle \eta \rangle / \Delta T$ 为-0.01至-3Pa.s/℃, 优选为-0.1至-2Pa.s/℃, 更优选为-1至-1.5Pa.s/℃, 其中 T_{min} 是树脂的粘度处于其最小值的温度。

[0181] 使用具有一次性25mm直径铝板的Bohlin Gemini Oscillating Rheometer进行粘度测量, 在以2℃/mm速率从60℃至220℃的升高温度和0.5%应变, 500微米的间隙, 进行3Hz振荡试验。最小粘度对应于所测量粘度的最低值, 最小粘度所测量的温度是相应的 T_{min} 。图1示出粘度测量, 由该图很清楚, 最小粘度和相应温度两者可以在粘度曲线的波谷容易地确定。类似地, 在以上限定温度范围内计算 $\Delta \langle \eta \rangle / \Delta T$ 的粘度值也可以由粘度曲线和测定值来确定。

[0182] 热固性预浸料材料的特性是在典型的所用铺叠温度是高度粘弹性的。弹性固体部分存储形变能量为可恢复弹性势能, 而粘性液体在外力作用下不可逆流动。

[0183] 使用施加振荡实验的粘度计获得该复数黏度。由此, 得到复数模量 G^* , 因为施加至材料的复数振荡是已知的 (Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, New York,

1981)。

[0184] 在粘弹性材料中,应力和应变以角度差 δ 异相。构成复数粘度的单独贡献定义为 G' (储能模量) $=G^* \cos(\delta)$; G'' (损耗模量) $=G^* \sin(\delta)$ 。该关系示于W0 2009/118536的图8。

[0185] G^* 是复数模量。 G' 涉及材料弹性如何,限定其刚度。 G'' 涉及材料粘性如何,限定其阻尼性,以及材料的液体不可回复性流动响应。

[0186] 对于纯弹性的固体(玻璃状或橡胶状), $G''=0$, 相角 δ 为 0° , 对于纯粘性的液体, $G'=0$, 相角 δ 为 90° 。

[0187] 损耗模量 G'' 指示不可逆的流动特性,具有高损耗模量 G'' 的材料也期望防止早期蠕变状流动,保持开口空气路径较长时间。因此,在对应于典型铺叠温度如室温(21°C)的温度,本发明的树脂配制物具有高储能模量和高损耗模量,以及相应的高复数模量。

[0188] 在本说明书中,在应用温度(即, 60°C 的铺叠温度),通过使用具有一次性25mm直径铝板的Bohlin Gemini Oscillating Rheometer,测量用于本发明预浸料中的树脂配制物的粘弹性即储能模量、损耗模量和复数粘度。使用以下设定进行测量:以 $2^\circ\text{C}/\text{mm}$ 在 60°C 至 220°C 的升高温度进行振荡测试,其中受控频率为3Hz,间隙为500微米。

[0189] 为了制备具有基本上均一的机械性能的最终产品,重要的是,将结构纤维和环氧树脂配制物混合来提供基本上均一的预浸料。这要求在预浸料中均匀分配结构纤维,以提供围绕纤维的基本上连续的树脂配制物基质。因此,重要的是最小化在施用至纤维过程中树脂配制物中空气泡的包封。因此,优选使用高粘度树脂。为此,预浸料应该含有低程度的孔洞,因此优选的是各预浸料和预浸料叠层的水吸收值小于2%,更优选小于1%,最优选小于0.5%。水吸收测试确定预浸料的防水程度或浸渍度。为此,将预浸料材料的试样初始称重,在两个板中夹持,使得试样条15mm宽突出。将这种布置以纤维方向悬浮于水浴中达5分钟。移除板之后,再次称重试样。重量差用作浸渍度的测量值。水吸收量越小,防水度或浸渍度越高。

[0190] 一旦在模具中产生,预浸料、预浸料叠层或预浸料和其它层可以通过暴露于 120°C 至 130°C 的外加升高温度和任选的升高压力而固化,产生固化预浸料。

[0191] 预浸料的固化是放热反应,这可以使得叠层内的温度高于 120°C 。在优选的固化反应中,放热应该不产生大于350焦耳能量/克使用的树脂配制物。

[0192] 通过所谓的真空袋技术可以实现在接近大气压的压力进行固化。这包括将预浸料、预浸料叠层或者预浸料层和其它材料层的组合放置于气密性袋中,在袋的内部产生真空,在产生真空之前或之后将袋放置于模具中,然后通过外部施加热量使树脂固化,制备模制层合体。使用真空袋的效果是叠层经历至多大气压的加固压力,这取决于所施加的真空度。当不使用高压釜固化时,本发明预浸料也显示优异的孔隙率和自粘性,包括滚筒剥离强度。据信,这是部分由于本发明的有利粘度分布。

[0193] 一旦固化,预浸料、预浸料叠层或层状结构体变成复合材料层合体,适合用于结构应用,例如内部或外部板,直升机发动机叶片的套筒或者航空航天结构体。该复合材料层合体可以包括量为30至50wt%的结构纤维。

[0194] 配制物特别可用于制造基于玻璃纤维或碳纤维的预浸料,特别是可用于那些用作制造预浸料的基质,所述预浸料用于制造航空器组件特别是直升机的机身。本发明环氧树脂

脂配制物特别可用作在这些材料中的基质组合物,其中优选地,树脂配制物在60℃的粘度为290至450Pa.s,固化起点为110℃至140℃,优选为120℃至130℃,胶凝时间不超过2小时,制造T_g为120至180℃(优选140至170℃)的固化树脂。

[0195] 现在,通过并参照图1来进一步说明本发明,在图1中相对于HexPly™913,示出本发明配制物的粘度分布。

[0196] 通过以下实施例说明但并不限制本发明,其中采用以下成分制备以下配制物。

[0197] • Araldite MY9512-多官能环氧树脂,EEW 125,得自Huntsman.

[0198] • Phenoxyl YP50-苯氧基树脂增韧剂,得自Kukdo

[0199] • Kaneka MX153-与EEW 187的Bisphenol Resin混合的核壳橡胶.

[0200] • Kaneka MX416-与多官能环氧树脂MY721混合的核壳橡胶

[0201] • Exolit RP6500-在EEW为180-190的环氧树脂中的无卤素红磷阻燃剂,得自Clariant

[0202] • Exolit OP395-10%基于亚磷酸酯的阻燃剂,得自Clariant

[0203] • 己二酸二酰肼固化剂,得自Geniechem

[0204] • Omicure U52基于脲的促进剂,得自Alzchem

[0205] • ECN1299-环氧甲酚线性酚醛清漆树脂,EEW 200

[0206] • DER332-双酚A环氧树脂,EEW 174

[0207] • UR500-urone促进剂

[0208] • CHS Epoxy 130T-固体的3-型环氧树脂(solid 3-type epoxy resin),EEW 700-800,得自Spolchemie

[0209] • Epikote 181-双酚A环氧树脂,EEW 366,得自Momentive

[0210] 实施例1

[0211] 以下表1中列出的量首先混合组分MY9512,YP50和Exolit来制备以下配制物1-4。在配制物1、3和4中,将MX153以下表1中列出的量随后加入到混合物中。在配制物2中,将MX416和Epikote 181以下表1中列出的量随后加入到配制物2的混合物中。最后,将相关量的其它组分以下表1中列出的量添加到配制物中。

[0212] 表1配制物1-4

[0213]

产品	配制物 1 wt%	配制物 2 wt%	配制物 3 wt%	配制物 4 wt%
MY9512	46.27	14.98	38.76	44.04
YP50	7.5	7.5	7.5	7.5
MX153	30		10	23
MX416		40		
CHS130T				8
Exolit RP6500	7.5	5	0.9	5
Exolit OP395			4.3	
己二酸二酰肼	6.98	6.52	6.83	6.46
UR500	1.75		1.71	
Omicure U52M		6		6
ECN1299			10	
DER322			20	
Epikote 181		20		
ECN 1299			10	

[0214] 在纯树脂上观察配制物1-4的组合物的产品性质。发现,当如下固化时:以2℃/min的温升速率从室温升温至125℃,接着进行停留阶段,在该停留阶段期间将温度在125℃保持90分钟,所有的树脂组合物具有140至170℃的玻璃化转变温度(Tg)。

[0215] 实施例2

[0216] 通过混合以下组分(所有量是相对于组合物的wt%)制备以下树脂配制物(配制物5):

MY9512 44.04wt%

MX153 23.00wt%

CHS 130T 8.00wt%

[0217] YP50P 7.50wt%

Exolit RP6500 5.00 wt%

Omicure U52M 6.00 wt%

己二酸二酰肼 6.46 wt%

[0218] 使用该树脂完全浸渍Hexcel Corporation供应的增强织物AS4C-3K,形成预浸料。该织物的单位面积重量为220g/m²,含有碳纤维。该织物是使用缎纹组织的织造物,丝束为3K丝束(含有3000根碳单丝)。预浸料的树脂含量为预浸料的45wt%。

[0219] 将八层该预浸料铺叠,固化形成层合体。将铺叠体在高压釜内在7巴的压力固化以及在高压釜外(00A)固化。固化程序如下:首先,以2℃/min的速率将温度由室温(RT,21℃)增加至125℃的温度。接着,进行停留阶段,在该停留阶段将温度在125℃保持90分钟。在停留阶段之后,使层合体冷却至室温。

[0220] 预浸料的纤维体积含量为44.8%(纤维的体积占预浸料整个体积的百分数)。层合体的厚度为2.21mm。

[0221] 如下表2所列,测定各种性能参数。在固化之前,将预浸料试样暴露于表2所列的不同条件。参照室温干条件,将预浸料在55%的标准相对湿度在室温条件(21℃)保持达4周,然后铺叠和固化。参照室温湿条件,将预浸料在95%的相对湿度在室温保持达1周,接着在室温在85%的相对湿度保持达3周,然后铺叠和固化。参照90℃干条件,将预浸料在55%的标准相对湿度在90℃温度保持达4周,然后铺叠和固化。参照90℃湿条件,将预浸料在95%的相对湿度在90℃保持达1周,接着在90℃在85%的相对湿度保持达3周,然后铺叠和固化。

[0222] 表2.实施例2的层合体

[0223]

参数 (单位) - 测量标准	值
预浸料单位面积重量 (g/m ²) - EN 2557	405
纤维单位面积重量 (g/m ²) - EN 2559	220
树脂含量 (%) - EN 2559	46

[0224]

DSC - Tg 中点 (°C) - EN 6041	-2
DSC - T 起点 (°C) - EN 6041	147
DSC - T 最大值(°C) - EN 6041	156
DSC - DH (J/g resin) - EN 6041	384
DMA Tg 起点, 干条件 log (°C) - EN 6032	167
DMA Tg 起点, 湿条件 log (°C) 第一肩部 - EN 6032	112
DMA Tg 起点, 湿条件 log (°C) - 第二肩部 - EN 6032	129
纬纱抗张强度, 干条件, 室温(RT) - EN 2597B	771
纬纱抗张模量 - EN 2597B	55.2
经纱压缩强度, 室温干条件- EN 2850B	632
经纱压缩强度, 室温干条件- EN 2850B	697
经纱压缩强度, 室温干条件- EN 2850B	671
经纱压缩强度, 90°C 干条件- EN 2850B	520
经纱压缩强度, 90 °C 湿条件- EN 2850B	450
经纱压缩模量, 室温干条件- EN 2850B	45.6
纬纱压缩强度, 室温干条件- EN 2850B	533
纬纱压缩强度, 90 °C, 湿条件- EN 2850B	448
纬纱压缩模量, 室温干条件 - EN 2850B	47.5
纬纱压缩模量, 90°C湿条件 - EN 2850B	46.5
面内剪切强度, 室温干条件 - AITM 1.0002	102
面内剪切强度, 90 °C, 湿条件 - AITM 1.0002	57.5
面内剪切模量, 室温干条件- AITM 1.0002	3.02
面内剪切模量, 90°C湿条件- AITM 1.0002	2.1
经纱层间剪切强度, 室温干条件- EN 2563	55
经纱层间剪切强度, 90 °C 干条件- EN 2563	46
经纱层间剪切强度, 90°C湿条件- EN 2563	34
爬升滚筒剥离强度 - 袋侧(Bag side) (Nm/m) 室温干条件- EN 2243-3 Autoclave	46.9

[0225]

爬升滚筒剥离强度 - 袋侧(Nm/m), 室温干条	
件- EN 2243-3 - Out of Autoclave	27
层间断裂韧度模式 I - Gic, 室温干条件 -	
AITM 1.0005	814
层间断裂韧度模式 II - Giic, 室温干条件 -	
AITM 1.0006	2138
在 10J 的 CAI - 分层区 (cm ²) ISO 18352:2009	2.7
在 10J 的 CAI - 凹口 (mm) ISO 18352:2009	0.1
在 20J 的 CAI - 分层区 (cm ²) ISO 18352:2009	5.1
在 20J 的 CAI - 凹口 (mm) ISO 18352:2009	0.2
在 30J 的 CAI - 分层区 (cm ²) ISO 18352:2009	6.5
在 30J 的 CAI - 凹口 (mm) ISO 18352:2009	0.43

[0226] 根据标准化测试 IGC 04.26.220 试验实施例 2 的预浸料的粘合性。测试预浸料片材, 观察它们是否与自身粘结 (试验 I), 是否能够在铺叠之后不损害预浸料的情况下移除预浸料 (试验 II), 将预浸料固定在垂直 PTFE 表面, 以建立该预浸料是否能够保持粘合至该表面 (试验 III)。在所有情形中, 试验是满意的, 预浸料具有有利的自粘合性, 粘合性或粘性。

[0227] 参见图 1, 实施例 2 的纯树脂的粘度分布与含有固化剂体系的树脂比较, 所述固化剂体系含有 DICY 固化剂, 并组合 HexPly™ 913 形式的基于脲的固化剂。

[0228] 对于以 50wt% 树脂含量浸渍到 Primetex 193PW 织物的实施例 2 的树脂, 由显微镜分析测试, 通过检测所制备的层合体的横截面, 测量实施例 2 的配制物的非热压孔隙率。将八层浸渍织物铺叠, 形成叠层, 真空袋包装, 然后在烘箱中固化, 以 2°C/min 加热至 125°C, 在 125°C 保持 2 小时, 形成层合体。显微镜分析在层合体的固化试样的横截面上的 20 个间隔的测量为 30x40mm 的横截面 (间隔 5cm), 测量层合体。抛光该横截面, 在显微镜下以 4.5-3.5mm 的观测角度分析该横截面, 确定孔洞的表面积相对于试样各横截面的总表面积的比率, 对于横截面的数量, 对这些测量值取平均值。在本申请说明书的上下文中使用该确定孔洞分数的方法, 不过备选地, 可以使用标准化方法如 DIN EN 2564。不过, 这些方法预期提供相对于本申请给出的显微镜分析的相当结果。同样地, 在各观测角部分确定孔洞的最大尺寸, 对于 20 个试样对该值取平均。孔洞的平均表面积作为孔洞含量以体积计的值。

[0229] 表 4

	孔隙率	固化循环
[0230] 实施例 2, 具有 Primetex 193PW	1.47%	加热速率 1°C/min, 在 70°C 停留 2h, 在 125°C 固化 90 分钟

[0231] 实施例3

[0232] 制备配制物A和B的树脂:根据表4列出的配制物A和B的重量%制备树脂试样。首先将MY9152树脂与苯氧基树脂组合,使用曲拐式混合机(Winkworth Machinery Ltd, Reading, England)混合。阻燃剂、核壳橡胶和固化剂单独混合,加入到树脂中。

[0233] 制备预浸料:

[0234] 树脂作为膜流延至纸上,然后以45%树脂含量浸渍至G0939碳纤维织物(Hexcel Reinforcements, Les Avenieres, France)。将八层浸渍的织物组合为叠层,其中各层在0°取向,制备预浸料试样。然后,通过以2°C/min加热至125°C,在125°C保持2小时,使叠层按压固化。

[0235] 预浸料和树脂的试验

[0236] 根据EN 6041使用DSC测试实施例3的纯树脂的固化 ΔH ,使用具有一致性25mm直径铝板的Bohlin Gemini Oscillating Rheometer进行粘度测量,在以2°C/mm速率从60°C至220°C的升高温度和0.5%应变,500微米的间隙,进行3Hz振荡试验。

[0237] 对于湿和干试样,根据EN 6032使用DMA测试实施例3预浸料的T_g。湿试样已经在70°C水中浸没2周或在85°C水中浸没5天。也根据EN 2243-3进行爬升滚筒剥离强度测试,以检查预浸渍树脂的自粘合特性。

[0238] 表5. 实施例3, 改变MY 9512, 以保持环氧基团与固化剂活性基团的化学计量比

[0239]

	配制物A (wt%)	配制物B (wt%)
MY 9512	47.76	49
Phenoxy YP50P	7.5	7.5
MX153	30	30
Exolit RP6500	1.5	1.5
Exolit OP935	4.3	4.3
Dicy		5.41
UR500	1.79	2.29
己二酸二酰肼	7.15	

[0240]

纯树脂		
ΔH , 未固化的	351.35	381
粘度, 60°C	230	210
最小粘度 (Pas)	52	43.4

最小粘度的温度 (°C)	106.1	108
[0241]		
预浸料		
Tg按压固化 (2°C/min+在125°C保持2小时)	143.81	148.23
Tg湿预浸料 (在85°C H ₂ O浸没5天)	107.47	100.03
Tg湿预浸料 (在70°C H ₂ O浸没2周)	107.47	90.79
CDP (Nm/m)	35	30

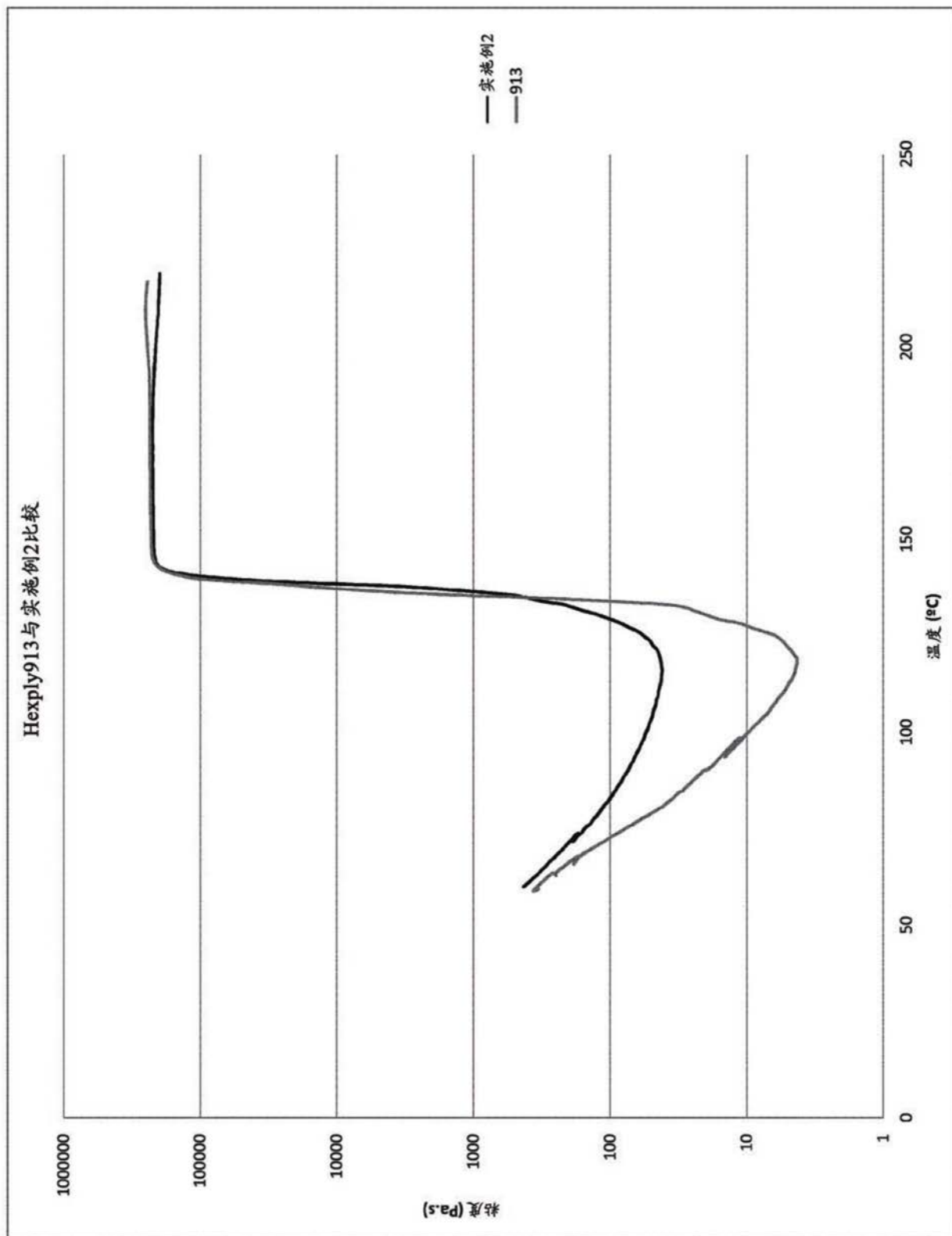


图1