



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903429 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 15

(21) 申请号 200880102632. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 06. 19

C08F 283/12(2006. 01)

(30) 优先权数据

审查员 周芳宇

60/936, 472 2007. 06. 19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 02. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/007667 2008. 06. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/156821 EN 2008. 12. 24

(73) 专利权人 弗莱克斯伯陶器公司(加州公司)

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 威廉·A·克拉克

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 杨淑媛 郑霞

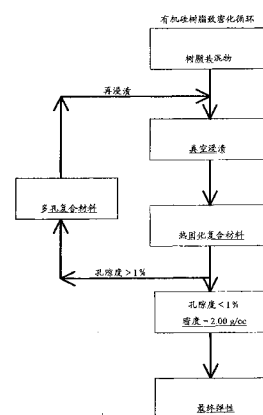
权利要求书2页 说明书17页 附图4页

(54) 发明名称

用于高温耐用弹性复合材料应用的有机硅树脂复合材料及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及用于高温弹性复合材料应用的复合材料。更具体地,本发明涉及弹性复合材料,该弹性复合材料由通过氮化硼、二氧化硅和氧化硼添加剂来热稳定的硅倍半氧烷有机硅树脂的硅烷醇-硅烷醇缩合反应混合物作为它们的基质形成。聚合物基质复合材料包括固化的高分子量的、中间分子量的和任选地低分子量的有机硅树脂的基质,其包括氮化硼和二氧化硅添加剂以及加强材料。



1. 一种用于形成高温弹性复合材料结构的树脂共混物,所述树脂共混物由以下组成:
有机硅树脂,所述有机硅树脂由 40-70 重量份的包含苯基硅倍半氧烷的二甲基硅氧烷聚合物、5-25 重量份的包含甲基硅倍半氧烷的二甲基硅氧烷聚合物和 5-25 重量份的硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷组成;
5 至 40 重量份的氮化硼和氧化硼;以及
3 至 15 重量份的二氧化硅,或 3 至 15 重量份的硅胶,或 15-25 重量份的碳化硅,或 15 至 25 重量份的氧化铝或二氧化硅纤维加强的聚硅氧烷棒;以及
其中所述氮化硼和氧化硼中的所述氧化硼以 0.1 至 1.2 重量份存在。
2. 如权利要求 1 所述的树脂共混物,其中所述氧化硼作为氮化硼的部分被添加。
3. 如权利要求 1 所述的树脂共混物,其中:
所述有机硅树脂以 100 重量份存在;
所述氮化硼和氧化硼以 20 重量份存在;
所述二氧化硅以 6 重量份存在;以及
所述氧化硼以 0.4 重量份存在。
4. 如权利要求 1 所述的树脂共混物,所述树脂共混物由高分子量的“片状树脂”、中间分子量液态有机硅树脂前体以及任选地较低分子量的有机硅树脂配制而成,且其中所述包含苯基硅倍半氧烷的二甲基硅氧烷聚合物以 65 重量份存在;所述包含甲基硅倍半氧烷的二甲基硅氧烷聚合物以 10 重量份存在;并且所述硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷以 25 重量份存在。
5. 如权利要求 4 所述的树脂共混物,其中:
所述氮化硼和氧化硼以 20 重量份存在;
所述二氧化硅以 6 重量份存在;并且
所述氧化硼以 0.4 重量份存在。
6. 如权利要求 1 所述的树脂共混物,其中所述树脂共混物由高分子量的“片状树脂”和中间分子量液态有机硅树脂前体配制而成。
7. 如权利要求 6 所述的树脂共混物,其中所述有机硅树脂选自具有下述官能度:硅烷醇(羟基)封端的聚二甲基硅氧烷、以及三甲基硅烷基封端的、或具有任选的甲氧基封端的包含甲基或苯基硅倍半氧烷的二甲基聚硅氧烷聚合物。
8. 如权利要求 1 所述的树脂共混物,其中所述树脂共混物由高分子量的“片状树脂”、和中间分子量液态有机硅树脂前体以及较低分子量的有机硅树脂配制而成。
9. 如权利要求 8 所述的树脂共混物,其中所述有机硅树脂选自具有下述官能度:硅烷醇(羟基)封端的聚二甲基硅氧烷、以及三甲基硅烷基封端的、或具有任选的甲氧基封端的包含甲基或苯基硅倍半氧烷的二甲基聚硅氧烷聚合物。
10. 一种用于形成权利要求 1 所述的树脂共混物的方法,其中
用氧化硼催化所述有机硅树脂以形成有机硅反应物料,
所述有机硅反应物料在环境温度下缓慢聚合,有利于具有高弹性直链增长的高分子量有机硅聚合物形成,以及
添加二氧化硅和氮化硼的混合物至反应物料中以产生具有高温弹性的柔性弹性聚合物。

11. 如权利要求 10 所述的方法,其中对于 100 份树脂共混物,所述氮化硼和二氧化硅的重量份比为 10/6 至 20/6。

12. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述氮化硼含有 2%的残余氧化硼,所述氮化硼以高达 20 重量份被添加至每 100 重量份的树脂中。

13. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述树脂共混物包含在混合期间通过丙酮被溶解的高分子量“片状树脂”。

14. 如权利要求 13 所述的方法,其中所述丙酮以 25 重量份存在,并且在混合期间被降低至 1%。

15. 一种用于由权利要求 1 所述的树脂共混物形成预浸料的方法,包括:

选择织物;

用所述树脂共混物浸渍所述织物的片层;

堆叠所述片层以形成层压制品;

加压模制所述层压制品;

真空浸渍所述层压制品;

对所述层压制品施加热以去除水;

加热所述层压制品;以及

固化所述层压制品以允许在所述层压制品内形成孔。

16. 多孔复合材料,其由权利要求 15 所述的方法形成。

17. 如权利要求 15 所述的方法,还包括用包含所述树脂共混物的组分的致密化树脂共混物填充所述孔的步骤。

18. 如权利要求 17 所述的方法,其中所述片层在形成所述层压制品时被热障尼龙织物隔开。

19. 如权利要求 17 所述的方法,其中所述致密化树脂共混物由 65 重量份 Dow Corning 233 片状树脂添加到 35 重量份 Dow Corning 3037 中间液态树脂以构成 100 份树脂而制成,其中向所述 100 份树脂中添加 20 重量份的氮化硼和 6 重量份的二氧化硅并与 25 重量份的丙酮混合。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其中用致密化树脂填充所述层压制品中的所述孔。

21. 如权利要求 20 所述的方法,其中通过真空浸渍用致密化树脂共混物填充所述层压制品中的所述孔。

22. 如权利要求 20 所述的方法,其中通过热骤冷用致密化树脂共混物填充所述层压制品中的所述孔。

23. 如权利要求 22 所述的方法,其中所述热骤冷包括在致密化树脂共混物的存在下将所述层压制品从 200℃骤冷至环境温度以降低所述层压制品的孔隙度。

24. 如权利要求 23 所述的方法,其中所述孔隙度被降低至 1%。

25. 如权利要求 18 所述的方法,其中将所述层压制品的边缘进行激光切割以产生陶瓷边缘并增加拉伸强度。

26. 弹性无孔复合材料,其由权利要求 19 所述的方法形成。

用于高温耐用弹性复合材料应用的有机硅树脂复合材料及其制造方法

[0001] 相关申请数据

[0002] 本发明要求 2007 年 6 月 19 日提交的共同拥有的同时待审的美国申请的临时专利申请第 60/936,472 号的权益。本申请涉及各自在同一天同时提交的共同拥有的同时待审的申请：“Red Heat” Exhaust System Silicone Composite O-Ring Gaskets and Method for Fabricating Same (“赤热”排气系统有机硅复合材料 O 形垫圈及其制造方法) 申请第 ____ 号和 Internal Combustion (IC) Engine Head Assembly Combustion Chamber Multiple Spark Ignition (MSI) Fuel Savings Device and Methods of Fabrication Thereof (内燃 (IC) 发动机汽缸盖组件燃烧室多火花点火 (MSI) 燃料节省设备及其制造方法) 申请第 ____ 号。

[0003] 发明背景

[0004] 1. 发明领域

[0005] 本发明涉及用于高温弹性复合材料应用的复合材料。更具体地，本发明涉及弹性复合材料，其由通过氮化硼、二氧化硅和氧化硼添加剂来热稳定的硅倍半氧烷有机硅树脂的硅烷醇-硅烷醇缩合反应混合物作为它们的基质形成。当复合材料在 200°C 到 1000°C 被热固化时，得自 15% 压缩疲劳循环测试的 10,000,000 次循环的 % 回复率随着固化温度升高而下降，如图 1 所示的。另外，当这些相同的多孔复合材料用树脂共混物真空浸渍时，它们承受相同的 10,000,000 次疲劳循环时具有大于 95% 的回复率，也如图 1 所示的。复合材料已承受 4 年内燃 (IC) 发动机加压的严格的排气歧管温度，而在接近 1000°C 的持续的和峰值温度下没有来自废气的密封泄漏或烧穿。复合材料已通过 FAA 火穿透、烧穿、放热 ($< 10\text{kW/m}^2$)、烟雾密度和根据 BSS 7239 的波音毒性测试。

[0006] 2. 先前公布的技术的描述

[0007] Beckley 的专利 US 5,552,466 旨在教导生产可处理的树脂共混物的方法，所述树脂共混物在赤热区生产高密度的二氧化硅陶瓷。优选的催化剂己酸锌通过 Beckley 处理方法产生了高交联密度的聚合物，相比于由使用氮化硼、二氧化硅和优选的氧化硼催化剂的 Clarke 方法生产的高温弹性有机硅聚合物，Beckley 处理方法有利于形成高收率的陶瓷复合材料。没有提及与 Clarke 相关的复合材料所共有的压缩-回复性质。

[0008] Boisvert 等人的专利 US 5,972,512 旨在教导硅烷醇-硅烷醇缩合固化的甲基硅倍半氧烷树脂，其能够制造具有比有机层压制品优良的性能的不燃的复合材料。没有提及生产包含氮化硼和二氧化硅的高温弹性有机硅，以便生产耐火弹性有机硅层压制品，该有机硅层压制品缓慢地转变为柔性陶瓷，然后转变为陶瓷，在 2000°F 下 15 分钟之后没有烧穿。并且，耐火性是甲基树脂的特性，甲基树脂甚至当节约地使用时也忽略了苯基树脂的高热优点。并且，弹性复合材料具有未在 Boisvert 专利中提及的异质材料结合优点。

[0009] Clarke 专利 US 6,093,763 旨在教导将己酸锌催化剂用于具有氮化硼作为填料的比率为 2:1 的两种具体的有机硅树脂。己酸锌催化剂产生不同于由氮化硼、二氧化硅和氧化硼的反应混合物以及受控的反应方法生产的优选的弹性复合材料的高交联密度聚合物。

相比于节约地使用以便有利于用于生产弹性复合材料的慢反应的氧化硼催化剂,使密封剂能够起作用所要求的铈催化剂的量也是过量的。

[0010] Clarke 的专利 US 6,161,520 旨在教导由 Clarke 的共同待审的美国专利申请系列第 08/962,782 号、第 08/962,783 号和第 09/185,282 号得到的垫圈材料,上述申请全部都教导需要使用氮化硼作为催化剂来使生产垫圈所需的树脂共混物缩聚。Clarke 已经证明氮化硼不是催化剂,如错误地所要求的。Clarke 通过使用优选的 CERAC, Inc. item#B-1084-99.5% 纯的氮化硼试图在 177°C 重复 873 专利的图 1 “凝胶”曲线,证明了氮化硼不是催化剂的确定性。其他研究同事也已经证实了氮化硼不是有机硅缩合催化剂的确定性。将需要调查大量可能的污染,以便找到实际的催化剂或催化剂的组合,所述污染包括湿度的可能性。没有提及使用氮化硼、二氧化硅和氧化硼作为在环境温度下在旋转缸中处理的反应混合物,以便有利于生产高温弹性复合材料。也没有提及氧化硼作为催化剂,当氧化硼作为来自氮化硼的化学处理(文献 1)的残余物使用时,解决了氮化硼成本优势。

[0011] Clarke 的专利 US 6,183,873B1 旨在教导在生产用于陶瓷加强物的热熔化或湿浸渍的聚硅氧烷树脂制剂中使用氮化硼作为催化剂。如上所述,氮化硼不是催化剂,如错误地所要求的。上面描述的“873 专利的最昂贵的和最有毒性的热熔化和湿处理方法用由发明人提出的优良的环境温度方法来消除。没有提及使用氧化硼作为催化剂的树脂制剂(表 6)。另外,没有提出生产“柔性陶瓷”高温弹性层压制品的方法。并且,没有提出使用激光处理(高达 16,500°C)来使拉伸强度增加 25%和形成陶瓷密封的边缘。没有提及使用氮化硼中包含的残余的氧化硼作为催化剂添加来源的经济优势。

[0012] Clarke 的 SAE 2002-01-0332 论文(文献 2)提到作为路易斯酸催化剂的高纯度的氧化硼和作为这些有机硅缩聚催化剂的不明显的抑制剂提及的二氧化硅。单独添加高成本的氮化硼和氧化硼。没有提及使用含有氧化硼残余物的氮化硼作为氧化硼催化剂来源来生产树脂制剂以及成本节约优势。另外,没有提出生产能够高温弹性回复(图 1)的“柔性陶瓷”层压制品的方法。并且,没有提出使用激光处理(高达 16,500°C)来使拉伸强度增加高达 25%和形成陶瓷密封的边缘。也没有提及当除热时弹性复合材料的“自熄”性质。在优良的燃料节约柔性陶瓷复合材料点火设备中防止燃烧提前点火是基本要求。

[0013] 引用的文献

[0014] 美国专利文献

[0015] 5,552,466 09/03/1996 Beckley 等人

[0016] 5,972,512 10/26/1999 Boisvert 等人

[0017] 6,093,763 07/25/2000 Clarke

[0018] 6,161,520 12/19/2000 Clarke

[0019] 6,183,873 02/06/2001 Clarke

[0020] 公布的文献

[0021] 1. Lenonis, D. A.; Tereshko, J. 和 CM. Andersen, Boron Nitride Powder-A High-Performance Alternative for Solid Lubrication(氮化硼粉末-一种用于固体润滑的高性能替代物), Advanced Ceramics Corporation, A Sterling Publication(1994)。

[0022] 2. Clarke, W. A.; Azzazy, M 和 West, R., Reinventing the Internal Combustion

Engine Head and Exhaust Gaskets(重新发明内燃机汽缸盖和排气垫圈), Clarke & Associates, SAE PAPER. 2002-01-0332. (2002 年 3 月 4 日) 第 2-3 页。

[0023] 3. Thompson, Raymond, The Chemistry of Metal Borides and Related Compounds(金属硼化物和相关化合物的化学性质), 从 PROGRESS IN BORON CHEMISTRY 转载, 第 2 卷, Pergamon Press, (1969) 第 200 页。

[0024] 4. Thompson, 同上, 第 212-213 页。

[0025] 5. Sorenson W. R. 和 W. T. Campbell, Preparative Methods of Polymer Chemistry(聚合物化学的制备方法), John Wiley & Sons, (1968) 第 387 页。

[0026] 6. Rochow, E. G., Chemistry of the Silicones(有机硅的化学性质), 第二版, Wiley, (1951)。

[0027] 7. Thompson, 同上, 第 217 页。

[0028] 发明概述

[0029] 发明目的

[0030] 本发明人已经评价了(文献 2)陶瓷氧化物催化剂(见表 1), 并发现氧化硼和氧化铝与意想不到的抑制能力的亚微米二氧化硅是环境温度活化有机硅反应的路易斯酸催化剂。并且, 氧化硼是氮化硼商业性生产中要求高成本的浸出阶段来去除的常见的污染物。由于该显著的成本节约的优势, 所以本发明的目的是利用较低成本的包含残余氧化硼的氮化硼来催化树脂反应混合物。

[0031] 表 1

[0032] 当由 B_2O_3 或 Al_2O_3 催化且由 SiO_2 抑制时, 有机硅树脂在 $177^\circ C$ 下所需的“凝胶”时间

[0033] 重量份

[0034]

有机硅树脂	B_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	177°C 下的凝胶时间, 分钟
100	0.25	--	--	2.5
100	0.10	--	--	4.5
100	0.25	0	5	4.5
100	0.25	0	10	9.5
100	0	0.10	0	2.0
100	0	0.05	0	4.5

100	0	0.50	5	7.0
100	0	1.00	10	7.0

[0035] B_2O_3 和 Al_2O_3 在促进所选择的有机硅树脂制剂的缩合反应中都起到路易斯酸的作用。按重量计, Al_2O_3 是两倍有效的。

[0036] 本发明的进一步的目的是利用氧化硼的多用途优点, 遍及树脂共混物从初始的缩聚到固化的、热解的和陶瓷化的复合材料制品的全部相变。其中氧化硼最初用于使硅烷醇-硅烷醇缩合反应脱水。当氮化硼在接近 $500 \pm 50^\circ C$ 下形成稳定的氧化保护性氧化硼膜时, 氮化硼还起到氧化硼来源(文献3)的作用, 所述膜在赤热($600^\circ C$ 到 $1000^\circ C$)下是稳定的, 直到氧化硼的蒸气压在 $1200^\circ C$ 以上变得明显(文献4)。速率控制步骤是在大多数温度下氧气通过氧化硼表面膜的扩散(文献4)。当除热时, 热表面是“自熄”的-在防止内燃机室提前点火方面显著的优点。氧化硼还用于与氧化铝和二氧化硅组合, 氧化铝按重量计是更有效的催化剂, 二氧化硅抑制两种催化剂, 使得它们以比其他方式可以使用的量更大的量来使用。

[0037] 本发明的进一步的目的是设计和制备柔性的和弹性的复合材料, 其将在 $500^\circ C$ 温度, 即高于过去所碰到的那些温度(文献5) $200^\circ C$ 的温度下进行, 同时仍保留了低温弹性密封优点。这些材料同时是“预陶瓷(pre-ceramic)”, 其在被热解至 $1000^\circ C$ 时能够生产高收率的陶瓷。

[0038] 本发明的进一步的目的是由上面的弹性复合材料结构设计和制备“柔性陶瓷”复合材料层压制品, 其中“柔性陶瓷”是在结构的局部区域处热处理以便形成部分陶瓷和部分柔性弹性“混合”复合材料结构的柔性弹性复合材料结构。

[0039] 该相同的方法还反过来通过用弹性树脂共混物真空填充较低弹性的高温多孔弹性复合材料(见图1), 然后将树脂热固化至 $150^\circ C$ 以便确保在较低弹性的基质内形成高弹性的树脂而实现, 从而产生了一组混合的弹性基质复合材料, 该混合的弹性基质复合材料能够(如图1所显示的)制备较高热固化的多孔复合材料的具有高度持久的%回复率的弹性复合材料。

[0040] 本发明的进一步的目的是由有机硅缩聚生产基本上无毒的、无溶剂树脂共混物, 有机硅缩聚是在环境温度下在被设计成允许聚合在过量丙酮(足以溶解片状树脂)中开始的同时连续地一起混合在聚合树脂反应物料中的固体添加剂(氮化硼、二氧化硅和氧化硼)的装置中进行的, 从而生产了用于生产高温固化的弹性复合材料的热稳定的弹性树脂共混物。

[0041] 本发明的进一步的目的是提供利用固化的聚合物孔隙度(见图3)的实用方法, 以便当复合的有机硅聚合物材料被压缩其厚度的高达15%, 在密封表面释放了所需的密封剂时, 提供二次密封剂应用。所发明的用于在一次操作中填充孔隙度的方法是在一次操作中热骤冷, 使孔隙度从高达12%降低至小于1%。

[0042] 本发明的进一步的目的是提供用于填充当有机材料聚硅氧烷树脂在高于 $300^\circ C$ 的温度下被热解时所产生的孔隙度的基质树脂致密化方法(见图4)。高温固化的复合材料当

从 300℃ 到 1000℃ 热解时通常将具有 10% 到 20% 的孔隙度,这提供了形成混合的弹性基质并生产具有高弹性能力的如图 1 所示的弹性复合材料的机会,取决于所期望的最终复合材料所需的性能温度。

[0043] 本发明的进一步的目的是提供具有不同的陶瓷密封边缘的弹性复合材料,这是通过选择不同的复合材料加强物来激光切割制造优选的陶瓷边缘而实现的。

[0044] 本发明的进一步的目的是使得复合材料聚硅氧烷柔性陶瓷垫圈的制造成为可能,该垫圈在出租汽车使用性 (cab fleets) 方面可以完成高达 325,000 英里耐力测试 (150,000 英里要求) (所有测试根据保密协议进行)。

[0045] 本发明的目的是能够制造不连续的短切纤维填充的高温 (高达 500℃) “液体”垫圈,该垫圈可以在 460 V8 筒形发动机 (truck engine) 测功试验上起作用高达 6,640 小时 (试验根据保密协议进行)。类似地,可以制造如图 5 所示的螺旋形重叠的“O”形圈。

[0046] 本发明的进一步的目的是使 IC 发动机点火设备能够被制备为嵌入有电路的柔性陶瓷结构,其允许具有高达 33% 的燃料节约的每室多火花点火燃烧 (测试根据保密协议进行)。

[0047] 本发明扩展了有机硅复合材料的弹性范围,从通常的 -40℃ 到 300℃ 至“赤热”范围内的温度,即高达 600℃ 到 1000℃ 范围的应用。聚合物基质复合材料包括固化的高分子量的、中间分子量的和任选地低分子量的有机硅树脂的基质,所述基质包括氮化硼和二氧化硅添加剂以及加强材料。当树脂共混物与加强物结合以便制备复合材料并在 200℃ 到 1000℃ 热固化时,得自 15% 压缩疲劳 (ASTM-F-36 Rev. 95) 循环测试的 10,000,000 次循环的 % 回复率随着固化温度升高到 500℃ 以上而下降。相反地,这些相同的多孔复合材料 (高达 750℃ 的热固化) 当用树脂共混物“致密化”处理时,出乎意料地以大于 95% 的回复率承受了相同的 10,000,000 次疲劳循环 (见图 1)。复合材料已承受 4 年内燃 (IC) 发动机加压的严格的排气歧管温度,而在接近 1000℃ 的持续的和峰值温度下没有来自废气的密封泄漏或烧穿。复合材料已通过 FAA 火穿透、烧穿、放热 ($< 10\text{kW/m}^2$)、烟雾密度和根据 BSS 7239 的波音毒性测试。

[0048] 氧化硼是多用途添加剂。氧化硼使硅烷醇-硅烷醇缩合反应脱水以生产具有高热性质的弹性聚合物,而同时地,与二氧化硅结合的添加剂反应混合物的氮化硼部分使得能够形成在加强的聚硅氧烷复合材料中的优良的柔性弹性基质,这在高达 1000℃ 下用单独的二氧化硅或单独的氮化硼是不可能实现的 (见图 2)。从 300℃ 到 1000℃,前体有机硅树脂的有机物质的烧尽提供了形成新的具有混合弹性基质的弹性复合材料的机会,该弹性复合材料通过用树脂共混物来致密化处理 10% 到 20% 孔隙度的高温固化的复合材料而制备,如图 4 所示的。

[0049] 当复合材料在其结构的局部区域被热处理时,加热的区域变成高收率 ($> 90\%$) 陶瓷,而非加热的区域保持柔性。热解的预陶瓷和陶瓷区域的孔隙度已在快速热骤冷中用高温弹性基质浸渍剂填充,并被固化至所期望的弹性的性能温度。可选择地,激光切割陶瓷或耐火纤维加强的弹性层压制品产生了具有陶瓷密封边缘的柔性复合材料,称为 Flexible Ceramics™。改变陶瓷纤维产生了不同的陶瓷密封边缘。

[0050] 广泛使用的多功能催化剂是氧化硼,氧化硼可以作为商业反应生产的氮化硼的残余成分来提供。该方法在消除除去氧化硼所需的高成本浸出操作方面提供了显著的成本节

约。

[0051] 树脂共混物的处理能力包括环境温度无溶剂预浸渍处理、能够使多层压机“书堆 (book stack)”层压部件在一个多部分的有成本优势的操作中以多堆叠被激光切割的隔热材料、热骤冷浸渍、陶瓷密封的层压边缘的激光切割形成以及大型结构的树脂注入模型处理、丝网印制带有凸纹涂层和识别标志的多个部件。

[0052] 另外,树脂共混物的产品包括 O 形圈,可以被“高温形成 (pyroformed)”为高温粘弹性工程垫圈的微棒填充的密封剂、粘合剂、表面和下表面磨损保护涂层、氧化保护涂层、孔隙度存贮弹性涂层、压力活化紧固件螺纹高温粘合剂、Pyrex™ 玻璃粘合剂、高温计算台和紧固件、电绝缘体和隔热材料以及可提供高达 33% 燃料节约的设备。

[0053] 已经制造了许多原型零件,这证明了(根据保密协议测试)在高达 1000°C 下操作的柴油发动机、内燃 (IC) 发动机和涡轮发动机的大部分发动机部件可以被制成纤维加强的优良的高温弹性复合材料,该复合材料由树脂共混物制成。实例包括发动机组、汽缸盖、发动机垫圈、推杆、阀、活塞、制动器、多火花点火燃料节约设备、涡轮发动机燃烧室衬套、压缩叶片、柴油发动机汽缸盖和排气垫圈以及火箭发动机、防火墙和高温粘弹性排气歧管、管道、催化转化器垫圈和密封剂。

[0054] 附图简述

[0055] 图 1 是层压制品厚度回复率随固化温度变化的图;

[0056] 图 2 是玻璃纤维填充的聚硅氧烷层压制品的热解重量扫描;

[0057] 图 3 是百分比孔隙度随后固化温度变化的图;

[0058] 图 4 是有机硅树脂致密化循环的工艺;以及

[0059] 图 5 是示出了柔性陶瓷和多层钢制密封垫的压力衰减曲线的图。

[0060] 优选实施方案的描述

[0061] “柔性陶瓷”内燃机排气歧管垫圈的耐久性测试(根据保密协议)已经显示,它们可以完成高达且超过 350,000 英里出租汽车使用性耐久测试(典型的汽车的要求是 150,000 英里),且“峰值”温度高达 500°C (932° F)。图 1 显示了百分比压缩回复率在 200°C 下接近 87%,且在 400°C 下接近 63%,400°C 是排气垫圈的夹紧表面性能温度。

[0062] 为了实现上述产品性能,树脂共混物添加剂材料被选择为具有高柔性和耐热性质。该独特的树脂共混物通常是混合三种有机硅树脂和两种或更多种陶瓷添加剂。为了实现由树脂共混物的“预浸料”制成的复合材料的弹性压缩回复率性能(见图 1),利用了几种不同的复合材料要素,最重要的是树脂共混物的组成和处理方法。树脂共混物由高分子量的“片状树脂”和中间分子量液态有机硅树脂前体以及任选地较低分子量的有机硅树脂配制而成。这些树脂被选择为具有如表 2 所列出的不同的官能度。

[0063] 表 2(文献 6)

[0064] 有机硅的优选官能度(其中 R = 甲基或苯基):

[0065] $(\text{RSiO}_{3/2})_n$: 硅倍半氧烷聚合物,如甲基苯基硅倍半氧烷;

[0066] $\text{R}_2\text{Si-OH}$: 硅烷醇(羟基)封端的聚二甲基硅氧烷,如 $\text{HOSiMe}_2\text{O}-(\text{SiMe}_2\text{O})_n-\text{SiMe}_2\text{OH}$; 以及

[0067] $\text{Me}_3\text{SiO-}$: 三甲基硅烷基封端的,如 $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{SiMe}_2\text{O})_n-\text{SiMe}_3$, 或

[0068] 具有任选的甲氧基封端的包含甲基或苯基硅倍半氧烷的二甲基聚硅氧烷聚合物,

如 $\text{CH}_3\text{O}-(\text{SiMe}_2\text{O})_n-$ 。

[0069] 表现了相似的官能度的各种聚硅氧烷低聚物在本领域内是众所周知的,然而,本发明的最优选的有机基是甲基或苯基,这是因为它们的高热稳定性。

[0070] 具有优选的添加剂系统的典型的树脂共混物在表 3 中给出。

[0071] 表 3

[0072] 典型的树脂共混物

[0073]

树脂共混物制剂	重量份	
	通常的	优选的
(1) 包含苯基硅倍半氧烷的二甲基硅氧烷聚合物	40-70	65
(2) 包含甲基硅倍半氧烷的二甲基硅氧烷聚合物	5-25	10
(3) 硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷	5-25	25
(4) 氮化硼和残余的氧化硼	5-40	20
(5) (4) 的氧化硼含量	0.1-1.2	0.40
(6) 二氧化硅	3-15	6
或其他填料, 如硅胶或	3-15	
碳化硅或	15-25	
氧化铝或二氧化硅纤维加强的聚硅氧烷棒	15-25	

[0074] 在表 4 中,提出了使用优选的商购树脂的制剂。

[0075] 表 4

[0076] 优选的商购树脂

[0077]

使用商业树脂的制剂	重量份			
	GE 有机硅		Dow Corning	
	通常的	优选的	通常的	优选的
(1) 二甲基聚合物 w/苯基硅倍半氧烷, 高 MW	40-70	65 (SR355)	40-70	65 (233) (或 249)
(2) 二甲基聚合物 w/甲基硅倍半氧烷, 甲氧基封端的	5-25	10 (TPR-179)	10-60	35 (3037) 覆盖项目 (2)和(3)
(3) 硅烷醇封端的聚甲基硅氧烷	5-25	25 (TPR-178)		

[0078] 添加剂

[0079] 优选的树脂共混物添加剂是二氧化硅和保留 $2 \pm 1.0\text{wt}\%$ 残余氧化硼的氮化硼。这些添加剂提供了高热性能。

[0080] 二氧化硅 / 氮化硼

[0081] 二氧化硅被 Clarke(文献 2)发现减慢了由氧化硼催化的有机硅树脂反应物料在 177℃达到“凝胶”所需的时间(表 1)。使用该性能,有机硅反应物料在环境温度下在过量丙酮中缓慢聚合,有利于形成高分子量的具有高弹性增加的直链(Si-O-Si)增长的有机硅聚合物。另外,添加到有机硅树脂反应物料中的二氧化硅和氮化硼的混合物产生了优良的具有高温弹性的柔性弹性聚合物,这不能使用单独的二氧化硅或氮化硼来产生。

[0082] 单独的二氧化硅将增加聚合物模量,使得其在 300℃以上变成非弹性的。所建议的 16wt%的单独的氮化硼将产生过度增塑的软的低模量的弱聚合物(weak polymer),其将缺乏作为垫圈的层间剪切载荷。但当氮化硼和二氧化硅以 10/6 到 20/6 重量份比与 100 份树脂共混物(表 5)一起时,由氧化硼处理产生的弹性聚合物在高达 500℃时将变成热稳定的高温柔性弹性聚合物,这是因为二氧化硅增加模量以抵消氮化硼的增塑效应,氮化硼作为润滑剂达到 850℃都是热稳定的(文献 4)。

[0083] 氮化硼和残余氧化硼

[0084] 保留有 $2.0 \pm 1.0\text{wt. \%}$ 氧化硼的氮化硼可从 Momentive Performance Materials(等级 SAM-140)和 ZYP Coating(等级 ZPG-18 和 ZPG-19) Companies 得到,他们可以从他们的商业合成和浸出生产操作中选择性地提供该优选的在氮化硼中的残余氧化硼。该保留有 2%残余氧化硼的氮化硼聚集体在处理效率和成本优势方面优于高纯度的氮化硼(要求单独的催化剂添加)。

[0085] 对于每 100 份树脂,包含残余氧化硼的残余氮化硼通常被添加高达 20 重量份,如表 3 所示的。那么,包含残余氧化硼的亚微米氮化硼是树脂共混物的约 16wt. %,且二氧化硅以 4.8wt. %来添加。

[0086] 氮化硼受到水解,水解在环境温度到小于 100℃下是可忽略的(文献 7),但当温度超过 100℃,尤其在高压釜处理时,发明人观察到氮化硼的水解容易产生有毒的氨。

[0087] 氮化硼的水解通过以下处理程序来控制:

[0088] (1) 购买不含水分或氨的包含残余氧化硼的氮化硼并将其密封在具有合适的干燥剂的容器内,干燥剂通常为 CaCl_2 。

[0089] (2) 聚合物反应在真空浸渍下进行,所以加压热(press heat)被限制到小于水的沸点,直到水的放出是可忽略的,然后使温度上升到 150℃,其中应用全压力。

[0090] 另外,二氧化硅和氮化硼当用于例如表 5 所示的制剂中时,已被观察到不明显地使树脂共混物的弹性相热稳定。

[0091] 表 5

[0092] 弹性树脂共混物制剂的热评价

[0093]

重量份树脂共混物组分	累积的 1 小时浸渍温度	重量份添加剂制剂		
		10BN/6SiO ₂ / 0.25B ₂ O ₃	20BN/6SiO ₂ / 0.4B ₂ O ₃	6SiO ₂ /0.5B ₂ O ₃
100 TPR 179	185℃ (365°F)	粘性液体	粘性液体	1/2 液体

[0094]

				$\frac{1}{2}$ 固体
	260°C (500°F)	粘性液体	凝胶状	非橡胶固体
	330°C (625°F)	弹性回复 (见图 1)	弹性回复 (见图 1)	排除
	400°C (750°F)	固体橡胶 w/ 压缩回复	固体橡胶 w/ 压缩回复	排除
100 TPR 178	185°C (365°F)	粘性液体	粘性液体	脆性泡沫弹性 回复
	260°C (500°F)	弹性回复橡胶	脆性泡沫弹性 回复	非橡胶固体
	330°C (625°F)	发泡固体橡胶	脆性泡沫	排除
100 份 2: 1 比 率的 178: 179	185°C (365°F)	弹性回复橡胶	橡胶附聚物	脆性泡沫橡胶
	260°C (500°F)	脆性泡沫橡胶	完全固体	排除 非橡胶

[0095] 独特的共混方法,与丙酮混合然后汽提丙酮

[0096] 已经发现了混合树脂制剂的独特方法。该方法加入了溶解片状树脂所需的最少量的无水丙酮,通常是添加到表 4 中所示的优选制剂中的 25 份。该方法使用组合在一起的添加剂共混合和丙酮汽提装置(能够回收丙酮),以便当树脂共混物在环境温度下被缓慢地生产时,确保树脂前体的初始聚合均匀地引入了固体亚微米添加剂。

[0097] 该专用装置确保了氮化硼颗粒中包含的氧化硼催化剂可以均匀地活化 Si-OH 基团的脱水,以便当丙酮被汽提除去时,形成长链硅氧烷键 Si-O-Si。在该工艺中,脱水可能发生在硅烷醇封端的聚硅氧烷上的 Si-OH 基团和硅倍半氧烷聚合物上的残余 Si-OH 基团之间,导致缩聚和形成互穿网络。以混合物的 16% 的丙酮在混合期间被除去,而下降至约 1%。

[0098] 在树脂共混物混合和汽提丙酮期间,检查“凝胶”反应时间,其在 177°C 下通常在 2 分钟到 10 分钟的范围内。如果需要,可以通过添加氧化硼或二氧化硅来进行调整,通常来说,这是不必要的。

[0099] 预浸料

[0100] 本领域通常的做法是在建立浸渍生产运转之前计算表 7a 和表 7b 中给出的值,以便确保所生产的预浸料将具有必要的组成,该组成是精确地将最终的部件模制至所需的压模表面处理的层压制品(molded finish laminate)厚度所需的。Excel 电子表格通常用于产生表 8 的计算结果,该计算结果显示了层压制品性质的范围。表 7a 和表 7b 提供了对于汽车工业和航空工业来说普通的两种不同的纤维玻璃和陶瓷织物的所计算的预浸料和模制

层压制品的性质的实例。

[0101] 表 7a 和表 7b 精确地预测了织物加强的聚硅氧烷复合材料固化层厚度 t_L ，其是对于树脂共混物的聚硅氧烷固化的层压制品的 S- 玻璃 6781 和 E- 玻璃 1583 加强物计算的。这些表还预测在不同水平的加强物组成下固化的层压制品的固化层厚度 t_L 以及产生每一层制品厚度所需的必需预浸料组成和重量 W_p 。

[0102] 在环境温度下成本有效地进行整个浸渍，不需要溶剂或热。标准计量叶片“翻转辊 (over-roll)”或高速“逆转辊”浸渍装置用于浸渍织物。织物可以是玻璃 (E- 玻璃、S- 玻璃、石英或这些物质的化学改变的变化形式)、由纺织工业提供的 Nextel® 或耐火材料 (如，氧化锆) 高温纤维或高级复合材料石墨或沥青纤维变织物或式样中的任一种。当使用石墨或沥青织物时，无电镀的金属 (如，镍或铝) 涂层纤维优选用于生产这些具有高性能的机械性质的高级复合材料聚硅氧烷基质复合材料。正如氧化铝确保增加的键强度，氧化镍活化了有机硅树脂共混物。

[0103] 表 7a

[0104] S- 玻璃 6781 8HS 织物加强的聚硅氧烷复合材料的层制品和预浸渍材料的组成
[0105]

织物和填料性质		树脂性质		
性质	数据	树脂共混物	重量份	密度 (g/cm^3)
织物面积重量 (g/cm^2)	300.07	SR355	65	1
纤维密度 (g/cm^3)	2.48	TPR 178	25	0.98

[0106]

固化树脂和填料密度 (g/cm^3)	1.33	TPR 179	10	0.95
织物厚度，英寸 (mm)	0.0090 (0.229)	BN	20	2.25
层压制品孔隙度	1 %	SiO_2	6	2.4

[0107] 命名法

[0108] t_L 固化层厚度 WF 纤维重量

[0109] V_F 纤维体积 W_{R+F} 树脂 + 填料重量

[0110] V_{F+T} 纤维 + 填料体积 W_p $4'' \times 4'' = 16$ 英寸²

[0111] V_{R+T} 树脂 + 填料体积 (103.23 cm^2) 试样的预浸渍

[0112] 织物重量

[0113]

层压制品性质				预浸料性质		
t_L	V_F	V_{R+F}	V_{F+T}	W_F	W_{R+T}	W_p
英寸 (mm)	%	%	%	%	%	gm
0.0080 (0.203)	59.55	39.45	64.64	74.11	25.89	4.18
0.0085 (0.216)	56.04	42.96	61.58	71.23	28.77	4.35
0.0090 (0.229)	52.93	46.07	58.87	68.58	31.42	4.52
0.0095 (0.241)	50.14	48.86	56.44	66.12	33.88	4.68
0.0100 (0.254)	47.64	51.36	54.27	63.85	36.15	4.85
0.0105 (0.267)	45.37	53.63	52.29	61.72	38.28	5.01
0.011 (0.279)	43.31	55.69	50.49	59.74	40.26	5.18
0.0115 (0.292)	41.42	57.58	48.85	57.87	42.13	5.35
0.0120 (0.305)	39.70	59.30	47.35	56.14	43.86	5.52

[0114] 表 7b

[0115] E- 玻璃 1583 8 HS 织物加强的聚硅氧烷复合材料的层压制品和预浸渍材料组成

[0116]

织物和填料性质		树脂性质		
性质	数据	树脂共混物	重量份	密度 (g/cm^3)
织物面积重量 (g/cm^2)	560.80	Dow Corning 249	35	1.07
纤维密度 (g/cm^3)	2.585	Dow Corning 233	30	1.32
固化树脂和填料密度 (g/cm^3)	1.27	Dow Corning 3037	25	1.07
织物厚度, 英寸 (mm)	0.0179	Dow Corning MR2404	10	1.11

[0117]

	(0.455)			
层压制品孔隙度	1 %	BN	20	2.25
		SiO ₂	6	2.4

[0118] 对于命名法, 请参见表 7a。

[0119]

层压制品性质				预浸料树脂和添加剂的密度		
t_L	V_F	V_{R+F}	V_{F+I}	W_F	W_{R+F}	W_p
英寸(mm)	%	%	%	%	%	gm
0.0140 (0.356)	61.00	38.0	66.36	76.86	23.14	7.53
0.0145 (0.368)	58.90	40.10	64.51	75.25	24.75	7.69
0.0150 (0.381)	56.93	42.07	62.76	73.7	26.3	7.85
0.0155 (0.394)	55.10	43.90	61.14	72.2	27.8	8.02
0.0160	55.38	45.62	59.62	70.8	29.2	8.18

(0.406)						
0.0165 (0.419)	51.76	47.24	58.19	69.4	30.6	8.34
0.0170 (0.432)	50.24	48.76	56.84	68.2	31.9	8.49
0.0175 (0.445)	48.80	50.20	55.56	66.9	33.1	8.65
0.0180 (0.457)	47.44	51.56	54.36	65.7	34.3	8.81
0.0185 (0.470)	46.16	52.84	53.23	64.5	35.5	8.98
0.0190 (0.483)	44.95	54.05	52.16	63.4	36.6	9.13

[0120] 表 8

[0121] 预测来自预浸料制剂的表 8 加压固化层压制品性质的体积和质量计算

[0122] 命名法

[0123]	t_F	织物的固化层厚度	W_R	树脂的重量
[0124]	t_L	层压制品的固化层厚度	W_f	填料的重量
[0125]	A_w	织物的面积重量	W_{BN}	氮化硼的重量
[0126]	A_F	织物的面积	W_{SiO2}	二氧化硅的重量
[0127]	A_L	层压制品的面积	W_L	层压制品的重量
[0128]	A_p	预浸料的面积	W_F	纤维的重量
[0129]	V_F	纤维的体积	W_p	预浸料的重量
[0130]	V_{R+f}	树脂 + 填料的体积	W_{F+f}	纤维 + 填料的重量
[0131]	V_f	填料的体积	ρ_{BN}	氮化硼的密度
[0132]	V_o	孔隙的体积	ρ_{SiO2}	氧化硼的密度
[0133]	V_L	层压制品的体积	ρ_{R+f}	树脂 + 填料的密度
[0134]	V_{F+f}	纤维 + 填料的体积	ρ_F	纤维的密度

[0135] 程序和计算

[0136] (1) $t_F = A_w / \rho_F$

[0137] (2) $V_F \% = (t_F / t_L) \cdot 100 \%$, 其中对于 $V_F = (t_F / t_L) \cdot V_L$, $V_L \% = 100 \%$, 来自 $A_F = A_L$ (前提)

[0138] (3) $V_{R+f} \% = (V_L - V_F - V_o) \cdot 100 \%$, 其中 $V_L \% = 100 \%$ 且 $V_o \% = 1 \%$

[0139] (4) $V_{F+f} \% = [(V_F + V_f) / V_L] \cdot 100 \%$, 其中 $V_{R+f} = (W_R + W_f) / \rho_{R+f}$, 那么

[0140] $V_L = V_{R+f} / (V_{R+f} \% / 100 \%)$, $V_F = V_L - V_{R+f}$ 且 $V_f = W_{BN} / \rho_{BN} + W_{SiO2} / \rho_{SiO2}$

[0141] (5) $W_F \% = (W_F / W_L) \cdot 100 \%$, 其中 $W_F = V_F \cdot \rho_F$ 且 $W_L = W_F + W_f + W_R$

[0142] (6) $W_{F+f} \% = [(W_F + W_f) / W_L] \cdot 100 \%$, 其中 $W_f = W_{BN} + W_{SiO2}$

[0143] (7) $W_p = W_F / (W_F \% / 100 \%)$, 其中 $W_F = A_w \cdot A_p$ 。

[0144] 用于多堆叠激光切割的尼龙织物热汽化热障

[0145] 预浸料被处理为由不明显的尼龙织物层 (如, 由 Cramer Fabrics, Inc. 制造的式样 P2220) 剥离层隔开的层压制品堆叠 (称为“书”), 发明人通过广泛的激光测试发现, 这将会提供用于多堆叠激光切割的热障。这允许多个部件以显著成本优势在一个激光切割操作中被切割, 而没有使每一堆叠层压制品的可燃顶部和边缘热汽化。

[0146] 堆叠纤维加强的聚硅氧烷预浸料的层压处理

[0147] 每个预浸料层的每一层通常被模制成平衡结构 (balanced architecture), 如用于 1mm 厚的垫圈的 4 层层压制品被模制成 (0° 、 $+60^\circ$ 、 -60° 、 90°) 平衡结构 (文献 2), 其中经纱被任意地选为 0° 原基准 (primary reference)。

[0148] 典型的多压板堆叠层压制品加压模制循环由以下组成: 在环境温度下应用预载荷, 然后应用 10 分钟真空浸渍, 然后应用达到 95°C 的 30 分钟热循环, 保持 95°C 直到来自缩合反应的水的损失是可忽略的, 然后继续热循环至 150°C , 其中应用 200psi 的全压力, 然后 190°C 固化 2 小时。层压制品在压力下被冷却至 37°C , 且然后使压板压力降低到预载荷, 然后到环境压力。在充分冷却后, 移除书堆用于多部件激光切割。

[0149] 发明人已经观察到, 复合材料层压制品的厚度在将这样的产品制造为汽车或航天垫圈方面是主要的成本和性能驱动因素。层压制品的均匀的厚度是最关键的质量控制性能

要求,用于确保在 927℃的“峰值”排气温度下操作的排气歧管垫圈的高耐用性密封。层压制品垫圈的压力衰减测试(表 9)显示,最大厚度标准偏差不应大于 $\pm 0.45 \times 10^{-3}$ 英寸,以便确保延长的耐用性。被制造成满足表 7a 组成要求且被模制成满足上述厚度标准偏差极限的层压制品在出租汽车使用性测试(根据保密协议)中已经良好地起作用超过 4 年,达到 325,000 英里(超过 150,000 英里测试要求)。

[0150] 表 9

[0151] 废气压力自 30psi 的衰减(按分钟计量)

[0152]

样品 #	压力衰减 (psi)	时间 (分钟)	平均厚度 (英寸) $\times 10^{-3}$	标准偏差 $\times 10^{-3}$
T-1	29.4	40	30.83	± 0.41
T-2	27.2	40	31.70	± 0.45
T-3	27.0	40	31.25	± 0.52
T-4	25.0	0.83	31.50	± 0.55
T-5	25.0	1.17	31.50	± 0.78

[0153] 固化的层压制品书堆的激光切割

[0154] 激光切割程序使用具有氮气吹扫的二氧化碳激光器,其产生了陶瓷密封的切割边缘,这取决于哪种陶瓷纤维用来做层压制品加强物,且激光切割部件相比于机械剪切部件,具有高达 25% 更高的拉伸强度。下面的优选的二氧化碳动力装置用高达 16,500℃ 聚焦点来切割多堆叠层压制品,以便使层压制品切割边缘汽化。用于激光切割多重层压制品的书堆的典型的动力配置为:

[0155] 二氧化碳生成激光切割配置:

[0156] 焦距 7 英寸 (17.78cm)

[0157] 光束直径 0.6 英寸 (1.52cm)

[0158] 激光波长 10.6 微米

[0159] 焦点直径 0.124 英寸 (0.0315cm)

[0160] 激光功率 3500 瓦

[0161] 激光功率 / 面积 4.5×10^9 瓦 / m^2

[0162] 焦点温度 16,785K (16,510℃)

[0163] 多重堆叠层压制品激光切割通过使用下述不明显的材料和工艺而实现显著的成本优势:

[0164] (1) 热障尼龙织物最初被放置在按“书堆”一起模制的层压制品之间,“书堆”能使多重层压制品能够受保护而免于界面热汽化。

[0165] (2) 以 1.5mm 的喷嘴间隙将氮气吹扫应用来覆盖切割焦点,从 2mm 喷口排出 142psi 的氮气,以及

[0166] (3) 优选的二氧化碳动力配置(上面示出)用高达 16,500℃ 焦点来切割多重堆叠

层压制品,当层压制品堆叠被切割时,16,500℃焦点使其汽化,但受到热保护的尼龙织物隔离物剥离层保护的层压制品界面不会被汽化。该动力配置能够使 10 至 20 个层压制品的书堆同时被激光切割,如果需要,具有更高的切割能力。

[0167] 压缩-回复疲劳测试

[0168] 当由树脂共混物制成的层压制品在标准垫圈螺栓扭矩要求下被压缩时,层压制品通常压缩其初始厚度的 10%。当添加表面涂层时,被压缩的厚度将增加至 12%到 15%,这取决于表面涂层的类型。表 7a 显示,对于 0.267mm 的未被压缩的固化层厚度 t_L ,0.241mm 的对 t_L 的 10%压缩将固化层压制品加强物体积 V_{F+T} 从 52%改变到 56%,实现了较高的复合材料纤维限制能力,以便机械协助弹性回复。体积的变化主要是由于来自所应用的螺栓扭矩压缩的基质和表面涂层孔隙度的坍塌,从而使得基质厚度发生变化。该被压缩的加强物是限制压缩载荷的原因,直到所应用的载荷被解除。

[0169] 下面的机械性质见于在 315℃下固化的表 7a 层压制品中:

[0170]

ASTM-F-36 ; 程序 A	脉冲压缩疲劳 40Hz 达 10,000,000 次循环,315℃后固化,5.9kN 到 14.5 kN 的载荷	厚度 1.05mm	回复率 73.4%	压缩 15.2%
-------------------------	--	--------------	--------------	-------------

[0171] 图 1 显示了在不同温度下在 15%压缩和 10,000,000 次压缩回复循环之后的层压制品厚度回复率,例如在 200℃时具有 87%回复率,且在 400℃时具有接近 63%的回复率。并且,钢螺栓拴住的铝夹紧的层压制品接头变得越热,由捕集了的聚硅氧烷基质施加的各向异性热膨胀密封压力越大。相反,在 -40℃的最低汽车发动机设计操作温度下,基质的弹性回复防止冷启动爆裂。在高于排气歧管压力的压力下的深部热冲击测试用于证实热循环能力。

[0172] 孔隙度优势

[0173] 由图 3 和表 7 显示的一个重要的考虑因素是孔隙度在柔性层压制品的性能方面所起到的重要的作用。当垫圈最初被模制时,对于 0.0095 英寸的固化层厚度 t_L ,1%孔隙度的公差提供了 50.2%的纤维体积% ($V_F\%$)。因为在 1mm 或 0.039 英寸厚的标准垫圈中存在 4 层,所以期望的压缩厚度是 $0.039/4 = 0.010$ 英寸。考虑到 10%的压缩,初始的模制厚度需要是 $0.039/0.90 = 0.043$,且 $t_L = 0.043/4 = 0.011$ 英寸。

[0174] 图 3 显示了当在不同温度下固化垫圈时所产生的孔隙度。当第一次模制时,固化温度为 177℃,具有接近 1%的孔隙度,但在 400℃后固化之后,孔隙度接近 11%。纤维+填料的体积是接近恒定的,这是因为 10%压缩被 11%孔隙度吸收,这使基质的横向位移减到最小。并且,在固化的聚合物基质和表面涂层中产生了孔隙度。表 7 显示纤维+填料的体积% ($V_{F+T}\%$) 在 t_L 为 0.011 英寸时为 54.9%。表 10 揭示了不明显的发现:使用孔隙度来储存密封表面密封剂直到层压制品被压缩 10%,使孔隙度从 11%降低到 1%。孔隙度还降低了横向位移的程度,如果孔隙度不是自由地吸收压缩,那么在基质中会出现横向位移(见表 10)。

[0175] 所述孔隙度填充有致密化树脂共混物,该致密化树脂共混物由添加到 35 份 Dow

Corning 3037 中间液态树脂以构成 100 份树脂的 65 份 DowCorning 233 片状树脂制成,其中向所述 100 份树脂中添加 20 份氮化硼和 6 份二氧化硅,并与 25 份丙酮混合。图 4 显示了该深渗透树脂共混物如何用于致密化。

[0176] 表 10

[0177] 孔隙度吸收的压缩

[0178]

注释	固化温度, °C	t_L (英寸)	$V_{F+f}\%$	$V_R\%$	孔隙度, $V_o\%$
模制时	150	0.011	54.9	44.1	1
后固化	400	0.011	54.9	34.1	11*
10%压缩	环境温度	0.010	$54/.90 = 61$	38	1

[0179] * 通过在一次操作中在树脂共混物的存在下使热的层压制品从 200°C 热骤冷至环境温度,使 11% 的孔隙度填充有树脂共混物,这使孔隙度降低至 1%。当层压制品被压缩时,树脂共混物被置换为夹紧表面密封剂。关于 t_L 、 V_{F+f} 、 V_R 和 V_o 命名法,见表 8。

[0180] 热骤冷处理

[0181] 另外,快速热骤冷热处理工艺用于浸渍热解的多孔聚合物或陶瓷产品,例如在一次操作中,可将 12% 孔隙度变成小于 1%。该相同的热骤冷工艺用于在一次操作中快速浸渍编织物和捻纱卷,以产生用于高温液态密封剂或“O”形圈密封的棒加强物。基本上所有的表 6 树脂制剂可以从最后的层压制品固化温度热骤冷。例外是当使用棒填充的树脂来制备“高温形成的”粘弹性垫圈型产品时。

[0182] 原型部件

[0183] 已经制造了许多原型部件(根据保密协议),这证明,在 500°C 到 1000°C 下操作的柴油发动机、内燃(IC)发动机和涡轮发动机的大部分发动机部件可以用纤维加强的复合材料制成,该复合材料由树脂共混物制成。实例包括发动机垫圈、推杆、阀、活塞、制动器、多火花点火燃料节约设备、涡轮发动机燃烧室衬套、压缩叶片、柴油发动机汽缸盖和排气垫圈以及火箭发动机、防火墙和液体排出垫圈以及高温密封剂。

[0184] 测试

[0185] 已经在 IC 发动机测功计上进行了广泛的测试(根据保密协议),包括出租汽车使用性测试和深热冲击、汽缸盖垫圈和多火花点火原型的蒸汽测试。已经测试了汽车、冷却剂、油和燃烧气体密封,并由包括使用性测试的主要的汽车公司(根据保密协议)评述。液体排出垫圈和多火花点火复合材料设备是近来的发展,其解决了当前的高成本的污染和燃料燃烧效率的汽车 IC 发动机 **CAFÉ** 标准性能要求。

[0186] 根据 FAA 典型测试的本发明防火测试已经证明了本发明的优良性能,通过了对于飞机内部、集装箱、灭火毯和防火墙要求的 FAA 主要测试要求。复合材料已通过 FAA 火穿透、烧穿、放热 ($< 10\text{kW/m}^2$)、烟雾密度和根据 BSS 7239 的波音毒性测试。

[0187] 使用从初始 30psi 施加压力计量的压力衰减来比较测试 Ford CrownVictoria 4.6 升 V8 发动机 FC 和 MLS 排气歧管垫圈(根据保密协议),且垫圈用标准双头螺栓和锁

紧螺母锁住在铝和铁密封表面之间并被放在 350℃ 的炉内。图 5 中示出的压力衰减曲线显示,相比于严重泄漏的 MLS 垫圈,FC 垫圈基本上无泄漏。FC 排气垫圈基质材料当用作排气歧管密封剂时还在由 Ford 460 V8 筒形发动机提供动力的 Jasper Engine Company 发电机上被评价了一年(根据保密协议)。所有的发动机都在没有问题的情况下运行了 6640 小时,这等价于 400,000 英里的筒形发动机耐用性。出租汽车使用性测试已经证实了在 Crown Victoria 4.6 升 V8 发动机排气歧管复合材料垫圈测试中运行了超过 350,000 英里的耐用性。

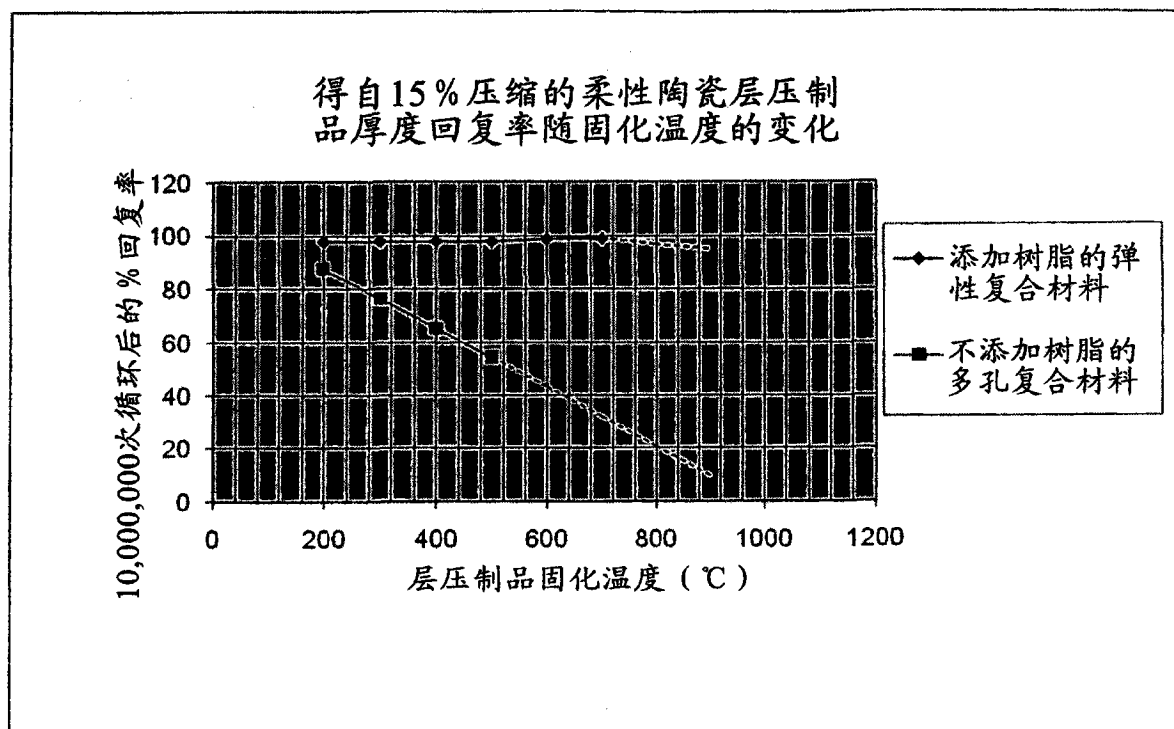


图 1

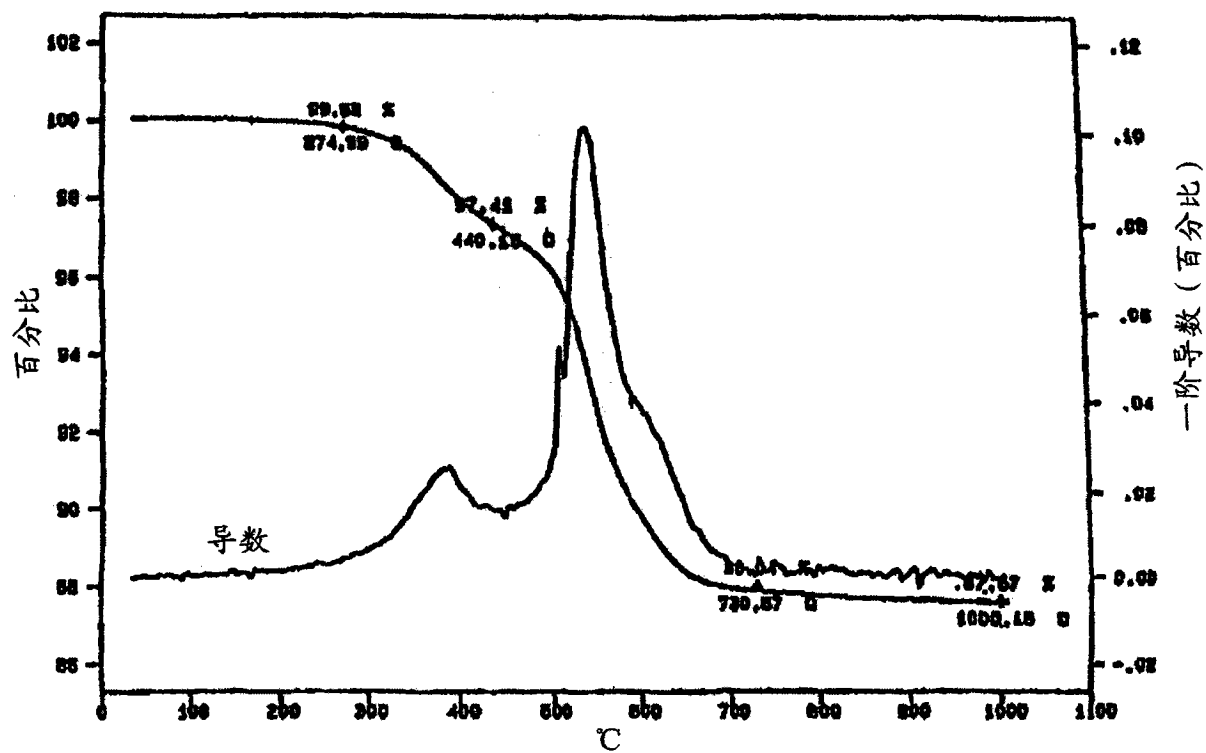


图 2

典型的玻璃纤维填充的聚硅氧烷层压制品的热解重量扫描显示 88wt. % 收率

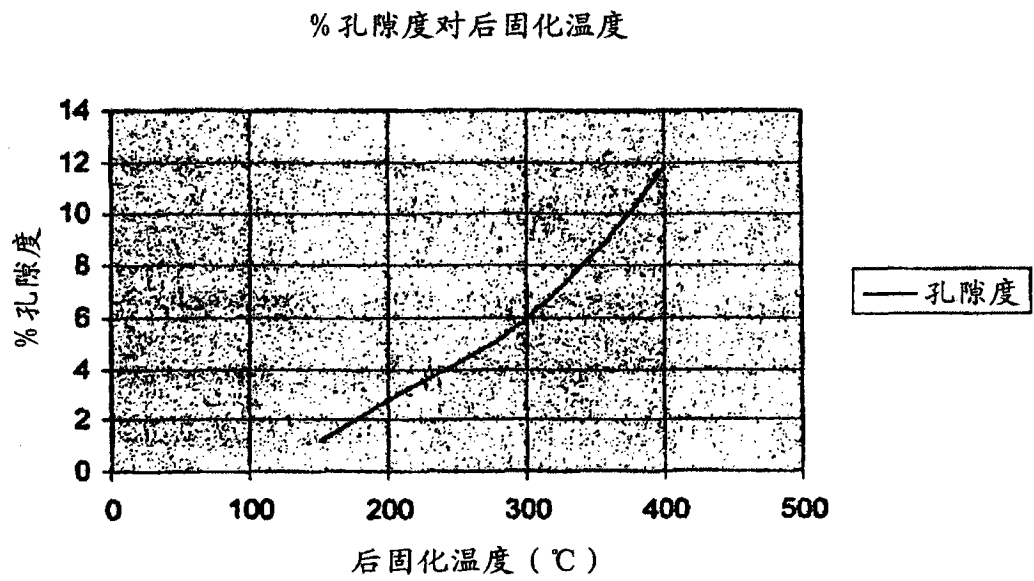


图 3

S- 玻璃织物加强的聚硅氧烷层压制品后固化孔隙度

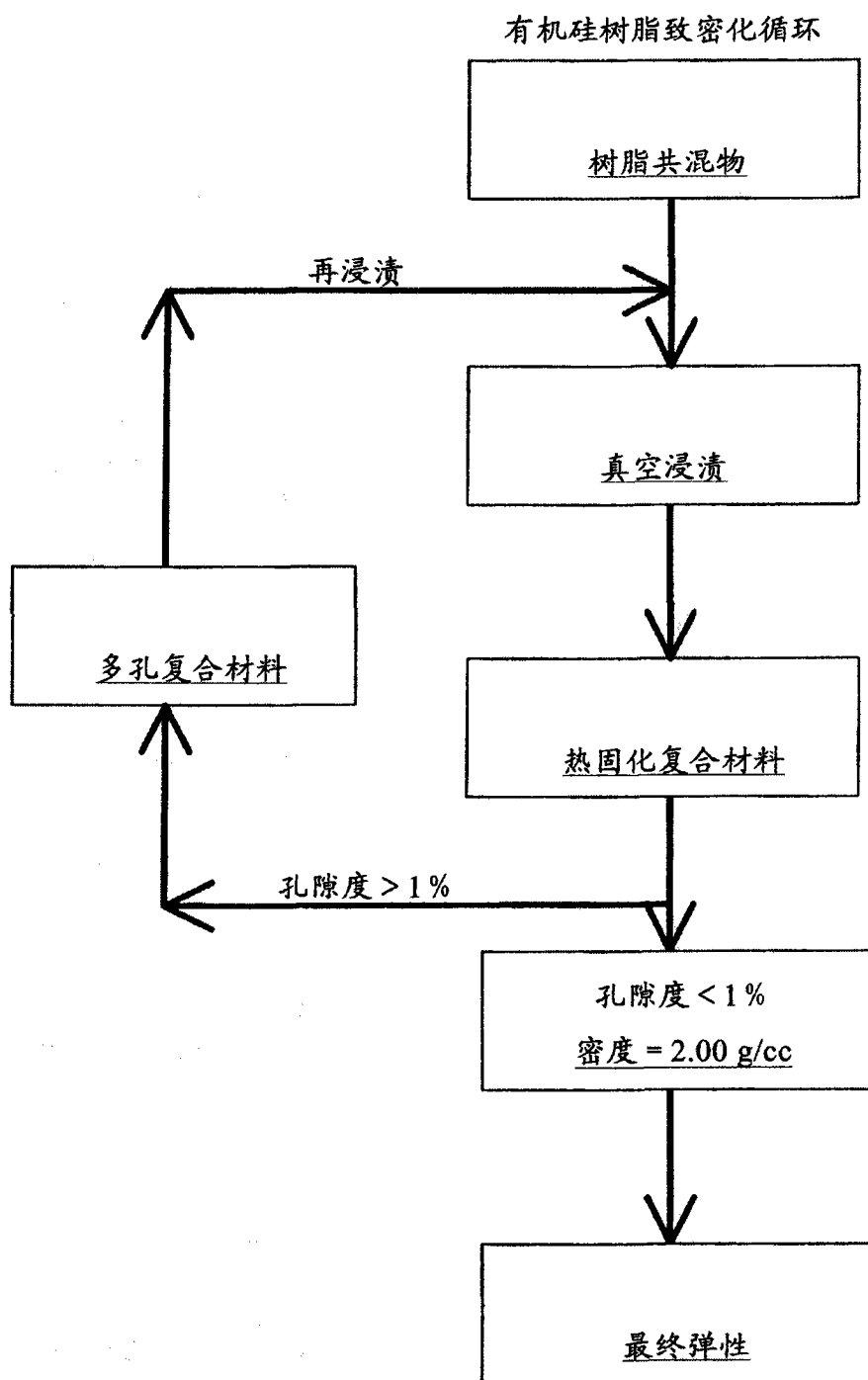


图 4

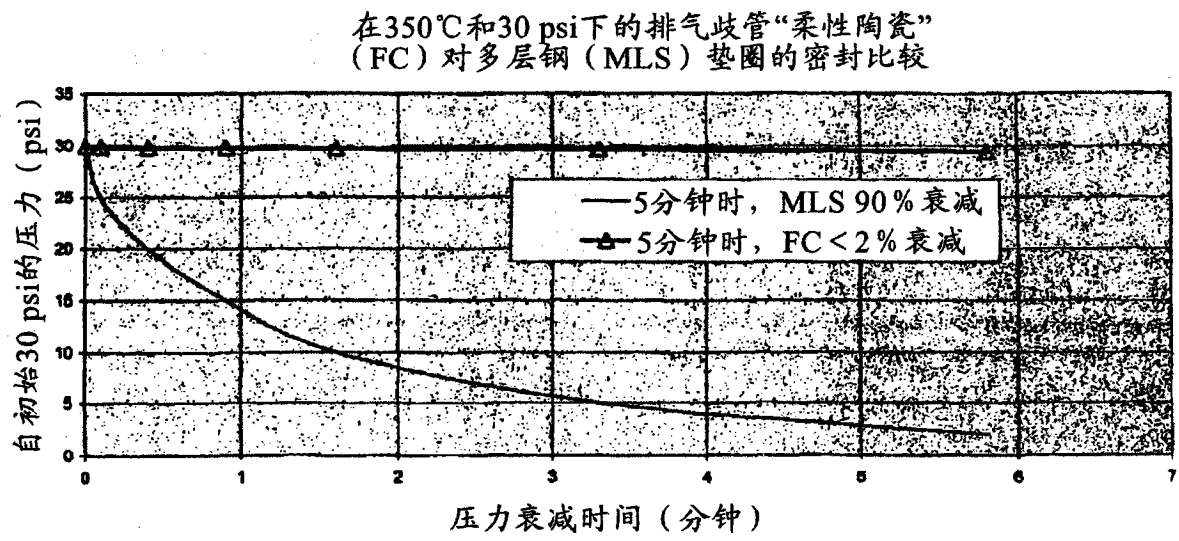


图 5