



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101120043 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200680005261. 6

(22) 申请日 2006. 02. 08

(30) 优先权数据

11/059, 834 2005. 02. 17 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 08. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/004396 2006. 02. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02006/088704 EN 2006. 08. 24

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 德米特里·萨利尼科夫

克莱顿·A·乔治

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08J 7/04 (2006. 01)

C09J 163/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1259967 A, 2000. 07. 12, 全文.

US 5686509 A, 1997. 11. 11, 全文.

US 5290857 A, 1994. 03. 01, 全文.

EP 0325058 A, 1989. 07. 26, 全文.

WO 9315124 A, 1993. 08. 05, 全文.

审查员 孙悦健

权利要求书 2 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

表面处理和 / 或连接方法

(57) 摘要

本发明提供了一种聚合物基复合材料制品的表面处理和 / 或将所述制品与被粘合物 (例如, 第二个聚合物基复合材料制品) 结合 (例如通过粘合或共固化) 的方法, 其包括: (a) 提供固化或可固化的聚合物基复合材料制品; (b) 提供可固化的组合物, 其包含: (1) 至少一种热固性树脂, 和 (2) 至少一种包含至少一种弹性体的预成型的、基本无官能的颗粒改性剂和 (c) 直接或间接将所述的组合物施加到所述制品的至少一个表面的至少一部分上。

1. 一种将聚合物基复合材料制品进行表面化或结合方法,该方法包括:

(a) 提供固化或可固化的聚合物基复合材料制品;

(b) 提供可固化的组合物,其包含:

(1) 至少一种热固性树脂,和

(2) 至少一种包含至少一种弹性体的预成型的、基本无官能的颗粒改性剂;

其中所述改性剂是核壳型聚合物改性剂,该核壳型聚合物改性剂具有被聚合的热塑性或玻璃态壳包围的聚合橡胶核;

其中所述改性剂包括在所述可固化组合物中的浓度为基于所述可固化组合物总重量计的 2 至 30wt%,

和

(c) 直接或间接将所述的组合物施加到所述的制品至少一个表面的至少一部分上。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述的制品是固化聚合物基复合材料制品。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述的热固性树脂选自环氧树脂、马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂及其混合物。

4. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中所述的热固性树脂是环氧树脂。

5. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中所述的方法还包括将至少一个被粘合物的至少一个表面的至少一部分按照以下方式与所述组合物接触,即,该方式使得所述组合物被夹在所述制品和所述被粘合物之间。

6. 一种将聚合物基复合材料制品和被粘合物结合的方法,该方法包括:

(a) 将可固化组合物的未固化物质施加到至少一个聚合物基复合材料制品和被粘合物上,所述的可固化组合物包含:

(1) 至少一种热固性树脂,和

(2) 至少一种包含至少一种弹性体的预成型的、基本无官能的颗粒改性剂;

其中所述改性剂是核壳型聚合物改性剂,该核壳型聚合物改性剂具有被聚合的热塑性或玻璃态壳包围的聚合橡胶核;

其中所述改性剂包括在所述可固化组合物中的浓度为基于所述可固化组合物总重量计的 2 至 30wt%,

(b) 将所述可固化组合物的所述未固化物质夹在所述制品和所述被粘合物之间;和

(c) 将所述的组合物固化以在所述的制品和所述的被粘合物之间形成结合。

7. 一种结构物,其为表面化的或结合的聚合物基复合材料制品,包含:

(a) 固化或可固化的聚合物基复合材料制品;和

(b) 固化或可固化的组合物,其包含:

(1) 至少一种热固性树脂,和

(2) 至少一种包含至少一种弹性体的预成型的、基本无官能的颗粒改性剂;

其中所述改性剂是核壳型聚合物改性剂,该核壳型聚合物改性剂具有被聚合的热塑性或玻璃态壳包围的聚合橡胶核;

其中所述改性剂包括在所述可固化组合物中的浓度为基于所述可固化组合物总重量计的 2 至 30wt%,

所述组合物与所述制品的至少一个表面的至少一部分接触。

8. 权利要求 7 的结构物,其中所述的热固性树脂选自环氧树脂、马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂及其混合物。

表面处理和 / 或连接方法

发明领域

[0001] 本发明涉及对聚合物基复合材料制品进行表面处理和将这样的制品与各种基材连接（例如，通过粘合或共固化）的方法。另一面，本发明还涉及由此制备的表面处理结构和连接结构。

[0002] 发明背景

[0003] 粘合剂已经用于包括用于运载工具构造、电脑机箱、建筑物、设备等的很多结构化应用中。例如，结构胶已经用于运载工具装配（例如汽车和飞机装配）以取代或补充传统的连接技术如焊接、螺母和螺钉以及铆钉。

[0004] 环氧树脂是与固化剂反应生成高性能固化树脂的单体或预聚物。所述的固化树脂表现出很多所需的化学和物理特性（例如，耐热或耐化学性、粘性保持力、低收缩率、抗磨性和高介电强度）并广泛用作（例如在建筑和电子工业中）电绝缘防护涂层、复合材料基体树脂和结构胶。

[0005] 通常，希望所述的固化环氧树脂具有相对高的玻璃化转变温度（ T_g ），以使得其在相对高的温度下是坚固的。提高玻璃化转变温度的常用方法是引入高度的交联。

[0006] 然而，具有高交联密度的固化树脂有缺点。例如这样的树脂通常很脆（即不太坚韧或不太容易延展）。因此，经常需要或希望引入各种树脂不溶解的改性剂以降低脆性和增加韧性（从而提高抗冲击性以及对抗震动和疲劳载荷引起的破坏的耐受性）。

[0007] 除表现出脆性问题以外，所述固化树脂有时还显示出不希望的吸湿特性（特别是在使用高浓度的极性基时），这导致结构胶性能的降低。

[0008] 发明概述

[0009] 因此我们认识到，为了满足不同的工业如例如运载工具装配工业的不断变化的需要，仍然存在对高性能的粘合剂的需求。特别是，对于在飞机工业中聚合物基复合材料的连接，我们认识到，需要即使存在显著的预粘合湿度（prebond humidity）时也能提供高性能结合的连接方法。

[0010] 简单地说，一方面，本发明提供了用于对聚合物基复合材料制品进行表面处理（例如，以减少或消除表面缺陷并提供更易于上漆的表面）和 / 或用于连接（例如，通过粘合或共固化）所述制品和被粘合物（例如，第二个聚合物基复合材料制品）的方法。

[0011] 该方法包括：

[0012] (a) 提供固化或可固化的聚合物基复合材料制品；

[0013] (b) 提供可固化的组合物，其包含：

[0014] (1) 至少一种热固性树脂，和

[0015] (2) 至少一种包含至少一种弹性体的预成型的、基本无官能的颗粒改性剂；

[0016] 和

[0017] (c) 直接或间接地将所述的组合物施加到所述制品至少一个表面（优选，复合材料表面）的至少一部分上。

[0018] 优选，所述制品是固化的聚合物基复合材料制品，所述热固性树脂是环氧树脂，和

/或所述改性剂是核壳型聚合物改性剂。所述方法优选还包括使至少一个被粘合物的至少一个表面的至少一部分以下方式与所述组合物接触,所述方式使得该组合物被夹在该制品和被粘合物之间,和/或至少部分地固化所述组合物。

[0019] 已经发现,包含某些类型的颗粒改性剂的热固性组合物可以用作表面处理材料和/或在聚合物基复合材料构件和不同的被粘合物(包括,例如其它固化或可固化的聚合物基复合材料构件)之间形成高性能的结合。意想不到的,这样的组合物表现出对预粘合湿度的不利影响(包括,例如在表面处理或连接时制品含水量的不利影响)的抵抗能力。

[0020] 这种不利影响可包括粘结强度的降低(例如,由于玻璃化转变温度(Tg)的降低)、固化速率的降低、和/或韧性的降低(例如由于形态学的改变)。相对于通常用于航空航天业中的结构胶,所述组合物可以在无需预粘合调节(例如,干燥)的情况下表现出显著提高的性能特征的保持力。

[0021] 因此,至少本发明所述方法的某些实施方案满足了上述现有技术中对于即使在存在显著的预粘合湿度的情况下,也可以提供高性能结合的连接方法的需求。所述提供这种结合的能力可以使可靠和一致的构件生产成为可能,并可降低在航空器装配中预成型构件(和构件装配区域)严格的温度和湿度控制所需的昂贵成本。

[0022] 另一方面,本发明还提供了表面处理的结构或连接结构,包括:

[0023] (a) 固化或可固化的聚合物基复合材料制品;和

[0024] (b) 固化或可固化的组合物,其包含:

[0025] (1) 至少一种热固性树脂,和

[0026] (2) 至少一种包含至少一种弹性体的预成型的、基本无官能的颗粒改性剂;

[0027] 所述组合物与所述制品至少一个表面(优选复合材料表面)的至少一部分接触。优选,所述结构是以下的连接结构,所述连接结构还包括至少一个通过至少一个包含所述固化组合物的结合连接到所述制品上的被粘合物。

[0028] 发明详述

[0029] 定义:

[0030] 如用于本申请中:

[0031] “固化”是指实现聚合作用和/或实现交联(例如,如通过密度、粘度、模量、颜色、pH、折射率或其它物理或化学特性的改变而证明);

[0032] “共固化”(关于通过利用可固化组合物的聚合物基复合材料制品和被粘合物的连接)是指同时实现所述可固化组合物的至少部分固化和所述制品和/或所述被粘合物的至少部分固化;

[0033] “粘合”(关于通过使用可固化组合物的聚合物基复合材料制品和被粘合物的连接)是指通过除共固化以外的技术连接;

[0034] “固化”是指已经通过化学反应消耗掉热固性树脂大量主要的可聚合或可交联的官能团(例如,环氧树脂的环氧基),以使所述树脂可用于预期目的的功能;

[0035] “预成型”(关于作为包含热固性树脂的可固化组合物成分的颗粒改性剂)是在固化期间和固化后基本保持它们的离散性的、作为分散微粒的所述热固性树脂的固化开始之前的成型。

[0036] “基本无官能的”(关于颗粒改性剂作为包含热固性树脂的可固化组合物的成分)

是指基本不带有能与所述热固性树脂 (1) 接触 (2) 产生化学反应的官能团。

[0037] 聚合物基复合材料制品

[0038] 聚合物基复合材料制品 (有时也称为复合材料构件) 是众所周知的, 并包括包含埋置于有机树脂基质内 (例如, 包括可固化形成玻璃态网状聚合物的热固性树脂) 的增强纤维 (例如, 碳或玻璃) 的制品。聚合物基复合材料制品可以简单至是一个或多个可固化 (即未固化或部分固化) 树脂浸渍的纤维或织物层 (这样的单层或多层结构称为“预浸料”), 或它们可以复杂至是包含金属或非金属蜂巢核和预浸料或固化的预浸料的夹层结构。通常用于结构化应用的制品包括可用于构成襟翼、副翼 (alirons)、雷达天线罩、水平或垂直稳定器、机翼和航天器其它部分的复合材料纵桁 (stringer)、复合材料表层等。

[0039] 用于制造复合材料制品的适合的热固性树脂包括, 例如, 环氧树脂、可固化的酰亚胺树脂 (特别是马来酰亚胺树脂, 还包括例如, 市售的 K-3 聚酰亚胺 (可购自 duPont) 和具有末端反应性基团如乙炔、二乙炔、苯乙炔、降冰片烯、nadimide 或苯并环丁烷的聚酰亚胺)、乙烯酯树脂和丙烯酸树脂 (例如, (甲基) 丙烯酸酯或聚醇酰胺、环氧化物和胺)、二苯并环丁烷树脂、氰酸酯树脂、酚醛树脂 (包括腈基酚醛树脂) 等及其混合物。所述树脂可以以单体或预聚物的形式使用。也可以使用热塑性树脂 (例如聚砜、聚 (醚-醚-酮) (PEEK)、聚苯硫醚、聚酰胺、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚碳酸酯等及其混合物)。

[0040] 优选的树脂包括热固性树脂 (更优选, 环氧树脂、马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂等及其混合物)。由于它们的加工特性、高温特性和环境耐受性, 环氧树脂是最优选的。

[0041] 用于制备复合材料制品的适合的增强纤维 (优选, 连续的增强纤维) 包括有机和无机纤维 (例如, 碳或石墨纤维、玻璃纤维、陶瓷纤维、硼纤维、碳化硅纤维、纤维素纤维、聚酰亚胺纤维、聚酰胺纤维、聚乙烯纤维等及其组合)。鉴于成本、物理特性和可加工性的考虑可以优选碳、玻璃或聚酰胺纤维。这样的纤维可以为以下形式: 例如个体连续纤维的单向排列、机织织物、针织物、纱线、粗纱、编织构造或无纺垫的形式。通常, 取决于结构化应用的要求, 所述组合物可以包含, 例如, 从约 30 到约 80 (优选, 从约 45 到约 70) 体积% 的纤维。

[0042] 有用的包含纤维的树脂组合物还可以包含添加剂如固化剂、固化促进剂、催化剂、交联剂、染料、阻燃剂、颜料、冲击改性剂 (例如橡胶或热塑性塑料)、流动调节剂等及其混合物。

[0043] 复合材料制品可以通过很多传统的工艺制备, 所述工艺包括: 例如, 树脂传递模塑、纤维缠绕、丝束排布、树脂渗渍工艺、和传统的预浸料工艺。可以通过使用树脂 (或使用树脂在挥发性有机液体中的共混物或溶液) 浸渍一系列的纤维 (或织物), 并然后使浸渍的带或织物分层而制备预浸料。然后可以通过施加热量, 伴随应用压力或真空 (或两者) 以除去任何截留的空气来固化得到的预浸料。

[0044] 也可以通过广泛用于制备航空航天和汽车工业用复合材料构件的树脂传递模塑来制造复合材料构件。在该工艺中, 可以首先将纤维赋形为预成型状, 随后所述预成型状可以在金属塑模中被压制成最终的构件形状。然后可以将树脂泵入塑模中, 并加热固化。低树脂粘度可以有助于该工艺, 原因在于这样的树脂可以在短时间内流过压制的预成型而不使预成型变形。

[0045] 纤维缠绕工艺通常用于制备圆筒或其它具有环形或椭圆形横截面形状的复合材料。在该工艺中, 可以通过使纤维束或束的排列迅速穿过树脂浴 (优选, 含有低粘度树脂)

并立即将所述浸渍的丝束缠绕到芯轴上,而用树脂浸渍所述纤维束或束的排列。然后,可以使得到的复合材料热固化。

[0046] 也可以使用挤拉成型工艺(用于制备固定横截面的构件的连续工艺)制备复合材料。在这种工艺中,可以首先将大量连续纤维在树脂浴(优选,含有低粘度树脂)中润湿。然后,可以将得到的湿(纤维)排列挤拉通过加热模具,在所述加热模具处可以挤出截留的空气并固化所述树脂。

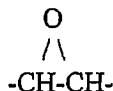
[0047] 可固化的组合物

[0048] (1) 热固性树脂

[0049] 适用于制备本发明方法的可固化组合物的树脂包括热固性树脂。这样的树脂可以通过暴露于热或辐射中以形成玻璃态网状聚合物而固化。适合的树脂包括,例如环氧树脂、可固化的酰亚胺树脂(特别是马来酰亚胺树脂,还包括例如,市售的 K-3 聚酰亚胺(可购自 duPont)和具有终端反应性基团如乙炔、二乙炔、苯乙炔、降冰片烯、nadimide 或苯并环丁烷的聚酰亚胺)、乙烯酯树脂和丙烯酸树脂(例如,(甲基)丙烯酸酯或聚醇酰胺、环氧化物和胺)、二苯并环丁烷树脂、氰酸酯树脂等及其混合物。所述树脂可以单体或预聚物的形式使用。优选的树脂包括环氧树脂、马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂等及其混合物。由于它们的加工特性、高温特性和环境耐受性,环氧树脂是特别优选的。

[0050] 环氧树脂在本领域中是众所周知的,并包括包含一个或多个以下结构的环氧基的化合物或化合物的混合物:

[0051]



[0052] 所述化合物可以是饱和或不饱和的脂肪族、脂环族、芳香族或杂环族,或可以包含其组合。优选包含多于一个环氧基的化合物(即,聚环氧化合物)。

[0053] 可以用于本发明方法的可固化组合物中的聚环氧化合物包括,例如脂肪族和芳香族聚环氧化合物,但是对于高温应用的情况优选芳香族聚环氧化合物。所述芳香族聚环氧化合物是包含至少一个芳香环结构(例如,苯环)和多于一个环氧基的化合物。优选的芳香族聚环氧化合物包括多元酚的多聚缩水甘油醚(例如,双酚 A 衍生物树脂、甲酚醛环氧树脂、双酚 F 衍生物树脂、酚醛环氧树脂)、芳香族羧酸的缩水甘油酯、芳香族胺的缩水甘油胺等,及其混合物。最优选的芳香族聚环氧化合物是多元酚的多聚缩水甘油醚。

[0054] 可以用于可固化组合物中的脂肪族聚环氧化合物的代表性例子包括:3',4'-环氧基环己基甲基-3,4-环氧基环己烷羧酸酯、2-(3',4'-环氧基环己基)-5,1"-螺-3",4"-环氧基环己烷-1,3-二噁烷、二(3,4-环氧基环己基甲基)己二酸酯、亚油酸二聚物的二缩水甘油酯、1,4-二(2,3-环氧基丙氧基)丁烷、4-(1,2-环氧基乙基)-1,2-环氧基环己烷、2,2-二(3,4-环氧基环己基)丙烷、脂肪族多元醇如甘油或氢化 4,4'-二羟基二苯基-二甲基甲烷的多聚缩水甘油醚等,及其混合物。

[0055] 可以用于可固化组合物中的芳香族聚环氧化合物的代表性例子包括芳香族羧酸的缩水甘油酯(例如邻苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二甲酸二缩水甘油酯、偏苯三酸三缩水甘油酯、苯均四酸四缩水甘油酯等,及其混合物);N-缩水甘油氨基苯(例如,N,N-二缩水甘油苯胺、二(N,N-二缩水甘油-4-氨基苯基)甲烷、1,3-二(N,N-二缩水甘油氨基)苯、

N,N'-二缩水甘油-4-缩水甘油氧基苯胺等,及其混合物);多元酚的多聚缩水甘油衍生物(例如,多元酚如2,2'-二-[4-羟基苯]丙烷、四(4-羟基苯)乙烷、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、4,4'-二羟基二苯基甲烷、4,4'-二羟基二苯基二甲基甲烷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二羟基二苯基甲基甲烷、4,4'-二羟基二苯基环己烷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基丙烷、4,4'-二羟基二苯基砷和三-(4-羟基苯基)甲烷的多聚缩水甘油醚);酚醛(在酸催化剂存在情况下,一元或多元酚与醛的反应产物)的多聚缩水甘油醚,和在美国专利Nos. 3,018,262(Schoeder)和3,298,998(Coover等人)中所述的衍生物,以及在Lee和Neville的Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Co., New York(1967)和在Epoxy Resins Chemistry and Technology, Second Edition, edited by C. May, Marcel Dekker, Inc., New York(1988)中所述的衍生物等,及其混合物。由于优选用于可固化组合物中的多元酚的多聚缩水甘油醚类型是具有碳环型侧基双酚的二缩水甘油醚(例如,在美国专利No. 3,298,998(Coover等人)所描述的那些)。这样的化合物的例子包括2,2-bis[4-(2,3-环氧基丙氧基)苯基]降萘烷和2,2'-二[4-(2,3-环氧基丙氧基)苯基]十氢-1,4,5,8-二桥亚甲基萘(dimethanonaphthalene)。优选的化合物包括包含二环戊二烯的聚环氧化合物(例如,TACTIX756和TACTIX556,可购自Huntsman Advanced Materials Americas, Inc., Brewster, New York)。

[0056] 适合的环氧树脂可以例如通过环氧氯丙烷与多元醇的反应而制备,如例如在美国专利No. 4,522,958(Das等)中所记载的那样,以及通过由Lee and Neville和由May,在supra中所述的其它方法来制备。很多环氧树脂也是可以市售得到。

[0057] 适合用于本发明方法的可固化组合物中的马来酰亚胺树脂包括二马来酰亚胺、聚马来酰亚胺和聚氨基二马来酰亚胺。可以通过将马来酸酐或取代的马来酸酐与二胺或多胺结合来方便地合成这样的马来酰亚胺。优选可以通过例如在美国专利Nos. 3,562,223(Bargain等人)、3,627,780(Bonnard等人)、3,839,358(Bargain)和4,468,497(Beckley等人)中所述的方法制备的N,N'-二马来酰亚胺,和很多可以市售购得的。

[0058] 适合的N,N'-二马来酰亚胺的代表性例子包括1,2-乙烷二胺、1,6-己烷二胺、三甲基-1,6-己烷二胺、1,4-苯二胺、4,4'-亚甲基二苯胺、2-甲基-1,4-苯二胺、3,3'-亚甲基二苯胺、3,3'-磺酰基二苯胺、4,4'-磺酰基二苯胺、3,3'-氧基二苯胺、4,4'-氧基二苯胺、4,4'-亚甲基二环己胺、1,3-苯二甲胺、1,4-苯二甲胺、4,4'-环己二苯胺等的N,N'-二马来酰亚胺,及其混合物。

[0059] 与二马来酰亚胺一起使用的共反应物可以包括任何多种不饱和有机化合物,特别是具有多元不饱和性的那些,或乙烯基、乙炔基或两者。例子包括丙烯酸和其酰胺和酯衍生物,例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸甲酯;二氰基乙烯;四氰基乙烯;烯丙醇;2,2'-二烯丙基双酚A;2,2'-联丙烯基双酚A;邻苯二甲酸二烯丙酯;异氰酸三烯丙酯;氰酸三烯丙酯;N-乙烯基-2-吡咯烷酮;N-乙烯基己内酰胺;二甲基丙烯酸乙二醇酯;二甲基丙烯酸二乙二醇酯;三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯;季戊四醇四甲基丙烯酸酯;4-烯丙基-2-甲氧基酚;偏苯三酸三烯丙酯;二乙烯基苯;丙烯酸二环戊二烯酯;丙烯酸二环戊二烯氧乙酯;1,4-丁二醇二乙烯基醚;1,4-二羟基-2-丁烯;苯乙烯; α -甲基苯乙烯;氯苯乙烯;对苯基苯乙烯;对甲基苯乙烯;叔

丁基苯乙烯；苯基乙烯基醚等及其混合物。特别感兴趣的是将二马来酰亚胺与双（烯基酚）结合使用的树脂系统。对该类型的典型树脂系统的描述可见美国专利 No. 4, 100, 140 (Zahir 等人)。特别优选的成分是 4,4' - 二马来酰亚胺二苯甲烷和 o,o' - 二烯丙基双酚 A。

[0060] 可以通过将氯化氰或溴化氰与醇或酚结合来制备适用于本发明方法的固化组合物中的氰酸酯树脂。在美国专利 No. 4, 157, 360 (Chung 等) 中记载了这样的树脂的制备和它们用于多环三聚反应以生产聚氰酸酯的应用。适合的氰酸酯树脂的代表性例子包括 1,2- 二氰氧基苯, 1,3- 二氰氧基苯, 1,4- 二氰氧基苯, 2,2' - 二氰氧基二苯基甲烷, 3,3' - 二氰氧基二苯基甲烷, 4,4' - 二氰氧基二苯基甲烷, 和制备自双酚 A, 双酚 F 和双酚 S 的二氰酸酯等, 及其混合物。三官能和更高官能度的氰酸酯树脂也是适用的。

[0061] (2) 颗粒改性剂

[0062] 适用于制备本发明方法的固化组合物中的颗粒改性剂包括包含至少一种弹性体的、预成型的、基本非官能化的颗粒改性剂。这样的改性剂优选既包含橡胶相（例如, 具有小于或等于约 0°C（优选, 小于或等于约 -20°C）的玻璃化转变温度 (T_g)), 又包括热塑性或玻璃相（例如, 具有超过约 25°C（优选, 超过约 50°C）的玻璃化转变温度）。所述橡胶相可以任选是交联的。尽管所述改性剂基本是非官能化的, 但是可以在不显著影响所述改性剂的吸湿性（如例如, 通过热解重量分析法 (TGA) 所证实的）的范围内容许少量的反应性官能度。

[0063] 有用的颗粒改性剂可以具有任何宽范围内的颗粒大小（如在添加到热固性树脂中之前测得的）。然而, 对于很多应用, 可以有效地使用微颗粒。优选的颗粒可以具有至少约 0.1 微米、0.2 微米或 2 微米到（并包括）高达约 10 微米、50 微米、100 微米、200 微米或 500 微米的平均直径（取决于特定应用所需的特性, 任何的下限尺寸均可与任何的上限尺寸配对）。（本文中, 术语“直径”不仅指基本是球形的颗粒的直径, 还指非球形颗粒的最长尺寸。）由于颗粒改性剂是预成型的, 它们的颗粒大小是预先确定的, 但是在添加到热固性树脂中时尺寸可以发生一些变化（例如, 由于溶胀）。

[0064] 适合的改性剂包括具有被聚合的热塑性或玻璃态壳包围的聚合橡胶核的核壳型聚合物改性剂等, 及其混合物。这些类型的有用的改性剂记载于 Polymer Toughening, 由 Charles B. Arends 编辑, 第 5 章, 第 131-174 页, Marcel Dekker, Inc., New York (1996) 中。有用的改性剂也可以包括无上述热塑性或玻璃态壳的弹性聚合物改性剂, 条件是所述改性剂在基本保持其离散性的同时在所选的热固性树脂中是至少略有溶胀。

[0065] 优选的改性剂包括核壳型聚合物改性剂等, 及其混合物。更优选的是具有聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯（下文中, 一并称为聚（甲基）丙烯酸酯）壳和合成橡胶核（最优选的是, 壳为聚（甲基）丙烯酸酯和核选自苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶及其组合, 包括共聚物）的核壳型聚合物改性剂。

[0066] 有用的玻璃态壳包括包含聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯的那些（优选, C1-C4 烷基取代的甲基丙烯酸酯；更优选聚甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸烷基酯与丙烯酸丁酯的共聚物）；聚单乙烯基芳烃；丙烯酸或甲基丙烯酸酯与单乙烯基芳烃的聚合混合物（例如, 甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯的共聚物）；和类似物质；及其组合。

[0067] 有用的橡胶态核包括包含聚丙烯酸酯（例如聚（丙烯酸丁酯）、聚（丙烯酸异辛基酯）或丙烯酸乙酯与丙烯酸丁酯的共聚物）；聚硅氧烷（例如, 聚二甲基硅氧烷）；聚合二

烯（例如，聚丁二烯）；二烯与单乙烯基芳香烃的聚合混合物（例如，丁二烯与苯乙烯的共聚物）；丙烯酸或甲基丙烯酸酯与单乙烯基芳香烃的聚合混合物（例如，丙烯酸丁酯与苯乙烯的共聚物）等的那些；及其组合（例如，甲基丙烯酸烷基酯、丁二烯和苯乙烯的共聚物）。

[0068] 有用的改性剂包括核/壳型聚合物，如其中核是交联的苯乙烯/丁二烯橡胶且壳是聚甲基丙烯酸酯（例如，ACRYLOID KM653 和 KM680，可购自 Rohm and Haas, Philadelphia, PA）的甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯（MBS）共聚物，具有包含聚丁二烯的核和包含聚（甲基丙烯酸甲酯）的壳的那些（例如，可购自 Kaneka Corporation, Houston, Texas 的 KANE ACE M511, M521, B11A, B22, B31 和 M901 和可购自 ATOFINA, Philadelphia, PA 的 CLEARSTRENGTH C223），具有聚硅氧烷核和聚丙烯酸酯壳的那些（例如，可购自 ATOFINA 的 CLEARSTRENGTH S-2001 和可购自 Wacker-Chemie GmbH, Wacker Silicones, Munich, Germany 的 GENIOPERL P22），具有聚丙烯酸酯核和聚（甲基丙烯酸甲酯）壳的那些（例如，可购自 Rohm and Haas 的 PARALOID EXL2330 和可购自 Takeda Chemical Company, Osaka, Japan 的 STAPHYLOIDAC3355 和 AC3395），具有 MBS 核和聚甲基丙烯酸甲酯壳的那些（例如，可购自 Rohm and Haas 的 PARALOID EXL2691A, EXL2691 和 EXL2655）等；及其混合物。优选的改性剂包括以上列举的 ACRYLOID 和 PARALOID 改性剂等；及其混合物。

[0069] (3) 其它成分

[0070] 所述可固化的组合物还可以包含一种或多种添加剂，所述添加剂包括，例如，可溶的热塑性添加剂（例如，以改进粘度或流变学性能以确保得到可处理的薄膜）；固化剂；固化促进剂；催化剂；交联剂；染料；阻燃剂；颜料；流动调节剂；增强填充剂、纤维或颗粒（包括硅石、碳酸钙、硫酸钡、玻璃珠等）；导电或导热颗粒；纱布或内置载体（例如织造或非织造玻璃、织造或非织造聚合物纤维如聚酰胺或聚酯的那些，和金属筛或箔如铝或铜的那些）等，及其混合物。所述添加剂可以例如部分或全部内置于所述组合物中或载于其表面上。所述组合物本身也可以载于载体上（例如，可脱除的衬垫）。

[0071] 环氧树脂可以通过多种固化剂固化，其中有些记载于 Lee 和 Neville 的 Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, pages 36-140, New York (1967) 中（与计算用量的方法一起）。有用的环氧树脂固化剂包括多胺如乙二胺、二乙烯三胺、氨乙基乙醇胺等，以及芳香胺如二氨基二苯砜、9,9-二（4-氨基苯基）芴、9,9-二（3-氯-4-（氨基苯基）芴、9,9-二（3-甲基-4-（氨基苯基）芴等；酰肼如间苯二甲酸二酰肼；酰胺如二氰二酰胺；多羧酸如己二酸；酸酐如邻苯二甲酸酐和氯茵酸酐；多酚如双酚 A；等，及其混合物。通常，所述环氧树脂和固化剂以化学计量量使用，但是所述固化剂的用量可以为环氧树脂化学计量量的约 0.1 到 1.7 倍的范围内。

[0072] 环氧树脂固化剂还包括催化剂（例如路易斯酸和碱；叔胺；包括布朗斯特（Bronsted）酸的热阳离子催化剂；包括咪唑如 4,5-二苯基咪唑的阴离子催化剂；络合的路易斯酸；和包括有机金属化合物和盐的光催化剂）。基于存在于可固化组合物中的环氧树脂的量，热活化催化剂的用量范围通常为约 0.05 到约 5 重量%。

[0073] N, N' - 二马来酰亚胺树脂可以使用二胺固化剂固化，所述的二胺固化剂例如在美国专利 No. 3,562,223 (Bargain 等人) 中所描述的那些。通常，每摩尔 N, N' - 二马来酰亚胺可以使用从约 0.2 到约 0.8 摩尔的二胺。也可以通过其它机理，例如，与芳香族烯烃（如二-烯丙基苯基醚，4,4' - 二（o-烯丙基苯氧基）二苯甲酮、o, o' - 二烯丙基双酚 A

等)共固化或通过自聚合机理热固化来固化 N, N' - 二马来酰亚胺。

[0074] 可以通过施加热和 / 或通过使用催化剂如辛酸锌、辛酸锡、硬脂酸锌、硬脂酸锡、乙酰丙酮化铜和铁、钴、锌、铜、锰和钛与二齿配位体如邻苯二酚的螯合物而使氰酸酯树脂进行多环三聚。这样的催化剂通常的用量可以为每 100 份氰酸酯树脂约 0.001 到约 10 重量份。

[0075] 可固化组合物的制备

[0076] 本发明方法的可固化组合物可以通过将至少一种颗粒状的改性剂、至少一种树脂和任何其它成分(任选,进行搅拌或搅动)结合来制备。所述树脂可以是液体、固体或其组合,且这样得到的组合物例如可以是例如糊状物或膜的形式。取决于具体配方和粘弹性特性,这样的膜可以借助或不借助支撑材料而进行处理(例如,内置纱布或可脱除衬垫)。

[0077] 优选,所述颗粒状改性剂能很好地分散在所述树脂中,从而基本不发生聚集。如果需要,可以使用溶剂来协助结合与分散,条件是所选的溶剂是一种不明显与所述组合物的成分反应,且不明显地溶解或溶胀所述颗粒状改性剂(特别是改性剂的弹性体成分)。适合的溶剂包括,例如,丙酮、庚烷、甲苯、异丙醇等,及其混合物。

[0078] 优选,使用少量溶剂或不使用溶剂。可以在使用或不使用温和加热的条件下,将所述成分简单地混合来制备无溶剂组合物。在形成所述可固化组合物的更优选的方法中,所述成分在无溶剂过程中混合,其中将得到的混合物加热并搅拌直至形成相对均匀的混合物。

[0079] 通常,所述颗粒状改性剂在组合物中的浓度基于组合物总重量可以为约 2 到约 30 重量%。优选,所述改性剂存在的浓度基于组合物总重量为约 5 到约 20 重量%。

[0080] 优选,为了促进低温操作,在可固化的组合物中至少包含一种热或光解—可活化的固化剂。优选在低于所述固化剂的活化温度下将这样的固化剂引入到所述组合物中。优选的固化剂包括咪唑、酰胺(例如双氰胺)、芳香胺、改性脲、酸酐固化剂、酰肼固化剂、热阳离子催化剂、阴离子催化剂、光催化剂及其混合物。最优选酰胺、酰肼、改性脲、芳香胺及其混合物。向所述可固化组合物中另外加入流动调节剂可以有助于实现所需膜的形成和其它的流变学特性。

[0081] 在优选的方法中,可以通过将(一种或多种)颗粒改性剂与(一种或多种)树脂在高温(例如,足够使树脂熔化的温度以便促进其与改性剂相对均匀地混合)下结合,并然后将得到的结合物冷却到低于(一种或多种)固化剂的活化或熔化温度,而形成所述的可固化组合物。然后将(一种或多种)所述固化剂混合到结合物中。

[0082] 可固化组合物的应用

[0083] 本发明方法中使用的可固化组合物可以通过任何不同的施用方法施加到所述复合材料制品上(和 / 或被粘合物,其是待在其的界面上被粘合到所述复合材料制品上的实体)。有用的施用方法包括,例如,涂布(使用辊涂、喷涂、刷涂或挤出技术)、层压、网格化(reticulation)、真空层压、抹涂等,及其组合。在施用前,也可以使用切割技术(例如,模切、利用加热切割部件的格伯切割,和激光切割)赋予特殊形状。至少一个施用所述组合物的表面是复合材料表面。无溶剂施用组合物是优选的且可以,例如,通过将薄膜形式的组合物转移层压到所需的表面上而实现。

[0084] 在复合材料制品的表面处理中,可以通过以下方法施加所述的可固化组合物:例

如,在转移层压之后进行真空压实(如果组合物是薄膜形式)或通过抹涂随后修平(如果组合物是糊状)。本发明的表面处理方法可以用于覆盖表面缺陷(例如,由蜂巢标记或纤维纺织图案隐印引起的那些)并提供相对光滑的、易于上漆的表面。

[0085] 在结合所述复合材料和被粘合物时,可以将可固化组合物直接施用到所述制品上,或可以将其间接施用到制品上,例如通过直接施加到被粘合物上以形成带有组合物的被粘合物,随后将所述制品和所述带有组合物的被粘合物以使得所述组合物被夹在该制品和该被粘合物之间的方式连接到一起。因而,本发明的结合方法可以包括:

[0086] (a) 将所述可固化组合物的未固化物质(例如以膜或糊状的形式)施加到至少一个聚合物基复合材料制品和被粘合物上;

[0087] (b) 将所述可固化组合物的未固化物质夹在所述制品和所述被粘合物之间;和

[0088] (c) 固化所述组合物,以在该制品和被粘合物之间形成连接。

[0089] 如果需要,可以当所述制品和被粘合物放到一起时,通过简单地将所述组合物(例如,薄膜形式)插入它们之间而进行这样的结合方法。

[0090] 取决于特定的结合应用,被粘合物可以选自多种聚合物基复合材料制品、薄膜、片材和其它表面。所述可固化组合物可以在聚合物基复合材料制品和金属成分(例如铁、铝、钛、镁、铜、不锈钢等及其合金)之间和在聚合物基复合材料制品和非金属基材(例如,增强或未增强的热塑性和热固性聚合物以及其它有机材料(或有机复合材料)和包括玻璃和陶瓷的无机材料)之间形成粘结连接。

[0091] 优选所述被粘合物包括聚合物基复合材料制品。更优选,所述被粘合物包括聚合物基复合材料制品和得到的连接结构形成运载工具的至少一部分(最优选,飞机的一部分)。

[0092] 优选的被粘合物还包括包含防护制品、油漆替代系统和/或防雷电保护系统的那些。这样的被粘合物可以包括,例如,一层或多层聚合物基复合材料层、一层或多层可固化组合物(固化或未固化的)、一层或多层金属(例如,可以任选在固化前内置于可固化组合物中的金属筛)和/或一种或多种防护制品、油漆替代补饰和/或防雷电保护补饰层。这样的防雷电保护补饰可以包含,例如,聚合物膜(优选含氟聚合物膜)、压敏粘合剂(优选,丙烯酸压敏粘合剂)和可以任选使用本领域技术记载的任何方法内置于压敏粘合剂中或直接粘合在聚合物膜上的金属层。选择性地,压敏粘合剂(防雷电保护补饰的或油漆替代补饰的)可以省去并任选使用热固性粘合剂组合物代替(例如,用于本发明方法中的可固化组合物)。有用的防护制品、油漆替代补饰和防雷电保护系统包括在 U.S 专利申请公开 No. US 2002/0179240 (Clemens 等)、美国专利 No. 6,475,616 (Dietz 等)、国际专利申请公开 No. WO 99/64235 (Minnesota Mining and Manufacturing Company)、美国专利 No. 6,177,189 (Rawlings 等)、美国专利 No. 6,790,526 (Vargo 等)、美国专利申请公开 No. US 2002/0081921 (Vargo 等)、美国专利 No. 4,912,594 (Bannink, Jr. 等)、美国专利 No. 6,432,507 (Brick 等) 和欧洲专利申请公开 No. EP 1 011 182 (Minnesota Mining and Manufacturing Company) 中所描述的那些。

[0093] 本发明的方法可以包括一个或多个表面处理步骤、一个或多个连接步骤、使用一个或多个聚合物基复合材料制品和/或一个或多个被粘合物。

[0094] 固化

[0095] 用于本发明方法中的可固化组合物是可热固化的。“可热固化”或“热固性”组合物是一种可以通过暴露于,例如,热辐射(或热量)、光化辐射、水分或通过其它方法(优选,热辐射)可固化(即交联)来生产基本不熔的(即热固性的)材料。也可以使用多种固化方法的组合(例如,加热和光化辐射组合)。

[0096] 实施例

[0097] 通过以下的实施例进一步举例说明本发明的目的和优点,但是在这些实施例中引用的特定材料及其量以及其它条件和细节不应解释为对本发明的不当限制。

[0098] 实验方法

[0099] 通过热解重量分析法(TGA)测量重量损失

[0100] 使用热解重量分析仪 TGA-2950(可购自 TA Instruments, NewCastle, Delaware)评估固化聚合物基复合材料制品的水分含量。将固化后的制品从调理室(使用的情况下)中取出,并使用镊子破碎成 2 到 3 层厚且重量在 4.968 和 19.209 毫克之间的小片以提供样品。将这些样品基本上立即放置到封闭的小瓶中直至 15 至 30 分钟后进行测试。将样品在流速从 40 到 60ml/分的氮气气氛中以 10°C/分的速率从约 25°C 加热到 200°C。使用该仪器提供的软件计算该温度范围内的重量损失。结果报告为%重量损失(水分)。

[0101] 重叠剪切强度(OLS)

[0102] 评估固化连接结构的重叠剪切强度。更具体地,然后将得到的测定为 7 英寸(17.8cm)长的固化连接结构纵向切成 1 英寸(2.54cm)宽(公称)的测试条。然后,穿过所述固化聚合物基复合材料制品厚度的横向,在固化连接结构测试条的每侧以偏置(offset)方式切一个切口,从而在测试条中心形成 0.5 英寸(12.7mm)长的重叠截面。这样形成与在 ASTM D3165-95 中所述的类似的测试条,然后将其这样置于拉力试验仪中(可购自 MTS Systems Corporation, Eden Prairie, Minnesota),即使得夹紧的钳口分开约 5 英寸(12.7cm)且每个钳口夹住约 1 英寸的(2.5mm)测试条。使用 30,000 磅力(Ib_f)(13.3kN)的荷重元件。施用 0.05 英寸/分(1.27mm/分)的夹钳分离速率直至发生断裂。测试在借助连接在测试条上的热电偶测定的两个不同的测试温度之一(93°C 和 136°C)下进行。样品在测试前进行温度平衡 10 到 20 分钟。对于每种固化连接结构评估三个测试条并用来获得平均值。结果记录为磅/平方英寸(psi)和 MPa。

[0103] 环境调节

[0104] 将固化聚合物基复合材料在测试前使用下面的方法调节。

[0105] 方法 1:干燥

[0106] 将固化聚合物基复合材料制品在 235 °F (113°C) 的烘箱中干燥 9 天,然后取出并允许冷却 1 小时至约 72 °F (22°C),然后基本上立即将其使用热解重量分析法(TGA)评估或用于制备固化连接结构。

[0107] 方法 2:周围环境

[0108] 将固化聚合物基复合材料制品在约 72 °F (22°C) 和 50% 的相对湿度(RH)的环境下贮存 21 天,然后基本上立即通过 TGA 评估。

[0109] 方法 3:润湿

[0110] 将固化聚合物基复合材料制品在 160 °F (71°C) 和 100% RH 的温度/湿度室中调节 9 天,然后允许其在试验台上冷却到室温约 30 分钟,然后基本上立即将其使用热解重量

分析法 (TGA) 评估或用于制备固化连接结构。

[0111] 材料

[0112] DER332 具有环氧当量从 171 到 175g/ 当量的液体双酚 A- 基聚环氧树脂, 可从 Dow Chemical Company, Midland, Michigan 以 DER™332 树脂得到。

[0113] EPON828 具有环氧当量从 185 到 192g/ 当量的液体双酚 A- 基聚环氧树脂, 可从 Resolution Performance Products, Houston, Texas 以 EPON™828 树脂得到。

[0114] EPON SU-2.5 具有约 2.5 的平均环氧官能度的液体双酚 A- 基酚醛聚环氧树脂, 可从 Resolution Performance Products, Houston, Texas 以 EPON™ SU-2.5 树脂得到。

[0115] EPON SU-8 具有约 8 的平均环氧官能度的固体双酚 A- 基酚醛聚环氧树脂, 可从 Resolution Performance Products, Houston, Texas 以 EPON™ SU-8 树脂得到。

[0116] EPON1004F 具有环氧当量从 800 到 950g/ 当量的中等分子量的双酚 A- 基聚环氧树脂, 可从 Resolution Performance Products, Houston, Texa 以 EPON™1004F 树脂得到。

[0117] EPON1009F 具有环氧当量从 2300 到 3800g/ 当量和熔点在 130 和 140°C 之间的极高分子量的固体双酚 A- 基聚环氧树脂, 可从 Resolution Performance Products, Houston, Texas 以 EPON™1009F 树脂得到。

[0118] TACTIX756 具有环氧当量从 245 到 265g/ 当量的二环戊二烯基环氧树脂, 可从 Huntsman Advanced Materials Americas, Incorporated, Brewster, New York 以 TACTIX™756 树脂得到。

[0119] CG1400 双氰胺 (1- 氰胍), 可从 Air Products and Chemicals, Incorporated, Allentown, Pennsylvania 以 Amicure™ CG-1400 得到。

[0120] OMICURE U52 芳基取代脲 (4,4' - 亚甲基 - 二 (苯二甲基脲), 可从 CVC Specialty Chemicals Incorporated, Moorestown, New Jersey 以 OMICURE™ U52 得到。

[0121] DEH85 具有活性氢当量从 250 到 280g/ 当量的未改性酚醛硬化剂, 可从 Dow Chemical Company, Midland, Michigan 以 DEH™85Epoxy Curing Agent 得到。

[0122] IPDH 具有 49.2g/ 当量的胺当量的间苯二甲酰二肼。

[0123] o-TBAF 具有理论胺类氢当量为 94.5g/ 当量的 9,9- 二 (3- 甲基 -4- 氨基苯) 芴。

[0124] EXL-2691A 具有聚 (丁二烯 / 苯乙烯) 核与接枝聚 (甲基丙烯酸甲酯) 壳交联的核 / 壳冲击改性剂, 可从 Rohm and Haas, Philadelphia, Pennsylvania 以粉末状的 PARALOID EXL™-2691A 得到。

[0125] DUOMOD5047 具有 50mm 目标平均颗粒大小和约 19°C 的目标玻璃化转变温度的羧基官能化的弹性体粉末 (从 Zeon Chemicals LP., Louisville, Kentucky 作为 DuoMod™5047 增韧剂获得)。

[0126] DUOMOD5097 以包含至少 99% 的尺寸小于 105mm 和目标单个颗粒尺寸为 0.3mm 的团聚颗粒的细集料形式提供的环氧官能化的弹性体粉末 (从 Zeon Chemicals L.P., Louisville, Kentucky 获得 DuoMod™5097 增韧剂)。

[0127] BOLTORN E1 具有高度支化的脂肪族聚酯主链、分子量约 10,500g/mol、环氧当量约 850 到 900g/ 当量和平均每个分子 11 个反应性环氧基的环氧官能化的树枝状粘性液体 (室温) 聚合物, 可从 Perstorp Specialty Chemicals AB, Sweden 以 BOLTORN™E1 聚合物

作为实验材料得到。

[0128] 橡胶增韧剂 具有数均分子量为约 7500 的二伯胺封端的聚(四亚甲基氧化物)。

[0129] CTBN#1 分子量为约 3800、玻璃化转变温度为 -66°C 、羧基含量为 28(酸值)的羧基封端的液态丁腈橡胶聚合物,可从 Noveon, Incorporated, Cleveland, Ohio 以 HYCAR™CTBN1300x31 得到。

[0130] CTBN#2 具有分子量为约 3150、玻璃化转变温度为 -30°C 、羧基含量为 32(酸值)的羧基封端的液态丁腈橡胶聚合物,可从 Noveon, Incorporated, Cleveland, Ohio 作为 HYCAR™CTBN1300x13 得到。

[0131] VTBN 具有在 27°C 时布氏粘度为 425,000mPas-sec 和玻璃化转变温度为 -45°C 的乙烯基封端的液态丁腈橡胶聚合物,从 Noveon, Incorporated, Cleveland, Ohio 以 HYCAR™VTBN1300x43 得到。

[0132] P1800 具有玻璃化转变温度为 185°C 的粉末级聚砜热塑性聚合物,可从 Solvay Advanced Polymers, LLC, Alpharetta, Georgia 以 UDEL™P1800 得到。

[0133] TWARON 芳族聚酰胺浆状物 具有链状分子骨架结构的 TWARON™2091 芳族聚酰胺微纤维(聚对苯二甲酰对苯二胺),可从 TEIJIN TWARON BV, The Netherlands 以浆状物得到。

[0134] AF-163-2M 具有无纺支撑载体、以设计为在 225°F (107°C) 到 300°F (149°C) 的温度固化的改性热固性环氧结构胶为基础的 3M™Scotch-Weld™ 结构胶膜,可得自 3M Company, St. Paul, Minnesota。

[0135] AF-3109-2K 具有针织纱布支撑体、以设计为在 225°F (107°C) 到 350°F (177°C) 的温度固化的不挥发性改性热固性环氧结构胶为基础、并具有单位面积重量为 0.80 到 0.90 磅/平方英尺 (390 到 $439\text{g}/\text{m}^2$) 的 3M™ Scotch-Weld™ 结构胶膜,可购自 3M Company, St. Paul, Minnesota。

[0136] AF-191 3M™Scotch-Weld™ 结构胶膜;设计为在 350°F (177°C) 的温度固化并具有单位面积重量为 0.05 磅/平方英尺 ($244\text{g}/\text{m}^2$) 的无支撑、热固性、不挥发的改性环氧结构胶膜,可得自 3M Company, St. Paul, Minnesota。

[0137] AF-325 3M™Scotch-Weld™ 低密度复合材料表面处理膜;设计为在 250°F (121°C) 到 350°F (177°C) 的温度固化并具有单位面积重量为 147 到 $195\text{g}/\text{m}^2$ 之间的无纺聚酯支撑、低挥发性、用于复合材料表面处理的热固性环氧膜,可得自 3M Company, St. Paul, Minnesota。

[0138] 可固化树脂组合物的制备

[0139] 提供两种不同的聚环氧树脂与流动改性剂的预混合物并用于制备可固化树脂组合物:

[0140] 预混合物 #1: 将 92.4g EPON1004F 置于 150ml 的反应器中并加热至约 230°F (110°C) 同时使用浆叶以约 200 转每分钟 (rpm) 的恒定速度搅拌至聚环氧树脂基本完全熔化。然后将 7.6g TWARON™2091 芳族聚酰胺纤维流动改性剂加入聚环氧树脂中并混合 15 分钟。将得到的分散体从反应器中取出并置于有机硅处理过的可脱除衬垫上并使其冷却至室温约 3 小时。然后使用具有 0.38 英寸 (9.5mm) 直径筛子的微粉碎型锤磨机将得到的固体材料磨细。按照直径,最大的颗粒大小为 0.38 英寸 (9.5mm) 直径。大多数颗粒具有显

著较小的直径。

[0141] 预混合物 #2:将 150g EPON828 置于 250ml 的反应器中并加热至约 200 °F (93°C) 同时使用浆叶以约 200 转每分 (rpm) 的恒定速度搅拌。然后将 30g P1800 聚砜树脂流动改性剂缓慢加入环氧树脂中。然后温度提高到约 350 °F (177°C) 且将搅拌速度降低到约 150rpm。将分散体加热并在这样的条件下搅拌直至其变成基本均相的混合物。使混合物冷却到室温以提供粘性的、黄色、透明液体。

[0142] 将聚环氧树脂和上述的预混合物以适当的比例装入 200g 容积的塑料容器中,以提供在下表 1 中所示的对于不同实施例的量。将容器在设置于 150°C 的鼓风烘箱中加热约 15 分钟,然后取出并在设置于 2750rpm 的行星式混合器中 (SPEED MIXER™, Model DA400FV, 可购自 Synergy Devices Limited, Buckinghamshire, 英国) 放置 1 分钟。然后将容器及其内容物放回烘箱中并使其在约 120°C 平衡 15 到 20 分钟。然后,将增韧改性剂加入共混合物中,并按照上述混合,然后将容器从行星混合器中取出并使其冷却至 100°C 以下。然后加入固化剂并再将共混合物按照上述混合。从混合器中取出后,将容器的内壁弄平,随后将容器放回到混合器中进行另一次循环。将得到的可固化树脂组合物基本上立即用于制备可固化的衬垫支撑的粘合剂膜。

[0143] 制备可固化的、衬垫支撑的粘合剂膜

[0144] 将从上述“制备可固化的树脂组合物”过程中加热的组合物(具有约 90°C (194 °F) 的温度)施涂到两张 0.005 英寸 (0.13mm) 厚的纸衬垫之间,其各自在一侧上具有有机硅涂层且相对侧上具有聚乙烯涂层,从而使可固化的树脂组合物与每个衬垫的有机硅涂布的面接触。这使用具有比整个可脱除衬垫厚度多 0.008 英寸 (0.20mm) 缝隙设置的刮刀床涂层站来实现,且床和刀的温度为 194 °F (90°C)。作为衬垫 / 可固化粘合剂膜 / 衬垫夹心结构获得衬垫支撑、可固化的粘合剂膜,其在室温 (约 72 °F (22°C)) 保存 24 小时,且然后在一 20 °F (—29°C) 保存至其用于制备可固化的、尼龙织物支撑的粘合剂膜。

[0145] 制备可固化的、尼龙织物支撑的粘合剂膜

[0146] 将衬垫 / 可固化的粘合剂膜 / 衬垫夹心结构的样品在使用之前在室温平衡。将测量长度约 11.5 英寸 (29.2cm) 和宽度约 6 英寸 (15.2cm) 的夹心结构一面的衬垫移去并将以下织物置于暴露的粘合剂表面,所述织物是具有单位面积重量为 0.4 盎司 / 平方米 (13.6g/m²) 的两侧经电晕处理过的支撑的、无纺尼龙织物 (从 Cerex Advanced Fabrics, LP., Cantonment, Florida 购得,具有环绕长丝几何体的 Cerex™23 织物)。该织物的的大小比夹心结构略大。将衬垫放回无纺尼龙织物上,且将得到的叠层穿过约 140 °F (60°C) 的温度的两个橡胶涂覆的加热轧辊之间。使用具有送风压力约 20psi (13.7kPa) 的气压活塞控制上辊的位置及其与下面驱动辊的接触压力。得到具有夹在其中的无纺尼龙织物和两侧具有可脱除衬垫的可固化粘合剂膜。随后将按这种方法制备的可固化的、尼龙织物支撑的粘合剂膜用于下述的实施例中。

[0147] 固化的聚合物基复合材料制品

[0148] 按照两种不同的方法提供固化的、单向碳纤维增强聚合物基复合材料制品。在第一种方法中 (下文,定义为“来源 1”),得到碳纤维预浸料并按下述将其固化为单向碳纤维增强聚合物基复合材料制品。更特别的是,将十层测量为 8 英寸 x6 英寸 (20.3cmx15.2cm) 的碳纤维预浸料 (从 Toray Carbon Fibers America, Incorporated, Decatur, Alabama 购

得具有 $190\text{g}/\text{m}^2$ 的单位面积重量和树脂含量 35% 的“Toray3900-2/T800S”单向铺叠，并将一层“聚酯可脱除剥离织物 (Polyester Release Peel-Ply Fabric)”防护材料（具有单位面积重量为 2.5 盎司 / 平方码 ($8.5\text{g}/\text{m}^2$) 和公称厚度 0.0055 英寸 (0.140mm)、可购自 Precision Fabrics Group, Incorporated, Greensboro, North Carolina 的 Style56009, Code60001) 置于得到的结构的外主表面上。在下文中“聚酯可脱除剥离织物”指“剥离层”。将叠层置于真空袋中，然后将其置于高压釜中。在室温（约 72°F (22°C)）施用 10 到 15 分钟约 1.9 英寸 (48.3mm) Hg 的部分真空，随后外部压力逐渐提高到 85psi (586kPa)。然后将真空袋通风来解除真空，且温度以 $5^\circ\text{F}/\text{分}$ ($2.8^\circ\text{C}/\text{分}$) 提高到 350°F (177°C) 并保持 2 小时。然后将一面具有“剥离层”的固化聚合物基复合材料制品以 $10^\circ\text{F}/\text{分}$ ($5.5^\circ\text{C}/\text{分}$) 冷却到室温，在该点解压，并将约 0.075 英寸 (1.9mm) 厚（不包括“剥离层”层）的固化制品从加压釜和真空袋中取出。

[0149] 在第二种方法中（下文，定义为“来源 2”），得到测定约为 12 英寸 \times 6 英寸 \times 0.075 英寸 ($30.5\text{cm} \times 15.2\text{cm} \times 1.9\text{mm}$) 的固化聚合物基复合材料制品。使用上述预浸料和基本相同的过程制备这些固化复合材料制品。所述的固化制品在其两个主外表面上具有一层“剥离层”防护材料。测量不包括“剥离层”制品的厚度。

[0150] 制备固化连接结构

[0151] 由上述可固化的尼龙织物支撑的粘合剂膜和两个上述固化聚合物基复合材料制品制得的固化连接结构，用于评估重叠剪切强度。更具体地，将两个测量为 6 英寸 \times 12 英寸 ($15.2\text{cm} \times 30.5\text{cm}$) 或 6 英寸 \times 8 英寸 ($15.2\text{cm} \times 20.3\text{cm}$) 的固化聚合物基复合材料制品按照上述一种方式在“环境调节”中调节。然后将“剥离层”防护材料从调节制品上取下。在将防护衬垫从可固化的尼龙织物支撑的粘合剂膜的一侧上取下之后，将膜施加到取下“剥离层”的调节制品的整个表面上，手动使用小胶辊以排出残留空气并确保暴露的粘合剂和制品之间的紧密接触。在将第二个衬垫从所述可固化的粘合剂膜（和将“剥离层”从第二个固化聚合物基复合材料制品）中取下之后，将第二个复合材料制品新暴露的表面置于与暴露的粘合剂表面接触，以提供在可固化粘合剂膜两侧具有固化聚合物基复合材料制品的夹心结构组件，所述制品和膜都具有相同的长度和宽度尺寸。然后使用压敏粘合剂带将得到的组件各末端固定在一起，且然后在真空台上全真空放置 15 分钟。然后在加压釜中按照以下的方法将所述的组件固化。在施用真空将压力降低到约 1.9 英寸 (48.3mm) Hg 之后，施用约 45psi (310kPa) 的外部压力，并取决于使用的特定粘合剂膜，将加压釜的温度以 $4.5^\circ\text{F}/\text{分}$ ($2.5^\circ\text{C}/\text{分}$) 的速度从约室温 (72°F (22°C)) 加热到 250°F (121°C) 或 350°F (177°C)。当压力达到 15psi (103.4kPa) 时，解除真空。将最终的温度和压力保持 120 分钟后将其以 $5^\circ\text{F}/\text{分}$ ($2.8^\circ\text{C}/\text{分}$) 的速度冷却到室温，在该点解压并得到固化连接结构。

[0152] 具有表面涂层的固化复合材料制品

[0153] 将铝板表面使用精制钢棉抛光，然后使用甲乙酮 (MEK) 清洁。将遮蔽胶带施加到板表面的外边缘上，然后使用 Loctite™ Frekote™700-NC Mold Release Agent（可购自 Loctite Corporation, Rocky Hill, Connecticut 的水基脱模剂）揩涂板的表面，使其在空气中干燥后将遮蔽胶带除去。然后将得到的脱模涂层在 250°F 固化 30 — 60 分钟。冷却到室温后，将板的表面使用不脱绒的布（可购自 Kimberly-Clark Corporation, Rosswell, Georgia 的 Kimwipes™EX-L）抛光。然后，在将纸衬垫从一侧除去后，将测得为约 8 英寸 \times 6

英寸 (20.3cm x15.2cm) 的可固化尼龙织物支撑的粘合剂膜放置在使其新暴露的表面与遮蔽边缘内的抛光板接触的位置。利用橡胶辊压合所述粘合剂膜。将纸衬垫从粘合剂膜的第二、上侧除去,并将测得约为 8 英寸 x6 英寸 (20.3cmx15.2cm) 的固化复合材料制品置于粘合剂膜暴露的顶面。然后将组件在真空台上全真空放置 15 分钟。然后在加压釜中按照以下的方法将所述的组合固化。在施用真空将压力降低到约 1.9 英寸 (48.3mm)Hg 之后,施用约 45psi (310kPa) 的外部压力,并取决于使用的特定粘合剂膜,将加压釜的温度以 4.5 °F / 分 (2.5°C / 分) 的速度从约室温 (72 °F (22°C)) 加热到 250 °F (121°C) 或 350 °F (177°C)。当压力达到约 15psi (103.4kPa) 时,解除真空。将最终的温度和压力保持 120 分钟后将其以 5 °F / 分 (2.8°C / 分) 的速度冷却到室温,在该点解压并在从铝板上取下后得到一侧具有表面处理层的固化复合材料制品。目测评估具有表面处理层的固化复合材料制品的外观 (例如,均匀度和表面光滑度) 和针孔 (例如,数量和大小)。指定 1 (最差) 到 10 (最好) 的值评估每个制品的每种特性。

[0154] 具有防雷保护系统的固化复合材料制品

[0155] 将铝板表面使用精制钢棉抛光,使用甲乙酮 (MEK) 清洁,然后使用不脱绒的布 (可购自 Kimberly-Clark Corporation, Rosswell, Georgia 的 Kimwipes™EX-L) 抛光。如在美国专利 No. 6, 475, 616 (Dietz 等) 的实施例 1 中所述,通过共挤出具有 97 重量%的清澈 DYNEON™THV500 (四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯三元共聚物,可购自 Dyneon (3M 公司的全控股子公司), Oakdale, Minnesota) 和 3 重量%的灰颜料 DYNEON™THV200 的均匀混合物粒,而提供双面蚀刻的灰色含氟聚合物膜。将溶剂基丙烯酸压敏粘合剂施加到含氟聚合物膜的一侧并干燥,以得到 0.0003 英寸厚 (约 0.008mm) 的粘合剂层。然后,将铝筛 (部件号 (Part No.) 1.5AL6-075F,其具有 0.0075 磅 / 平方英尺 (36.6g/m²) 的单位重量和 0.0015 英寸 (0.038mm) 的总厚度,可购自 Dexmet Corporation, Naugatuck, Connecticut) 室温下层压到所述丙烯酸粘合剂表面。将第二层溶剂基丙烯酸压敏粘合剂施加到铝筛的顶部并干燥,得到一侧上夹有铝筛的具有压敏丙烯酸粘合剂层的含氟聚合物膜。包括筛的整个粘合剂层厚度约为 0.003 英寸 (0.08mm)。将低密度的聚乙烯 (LDPE) 防护衬垫置于粘合剂层上。

[0156] 将得到的涂层含氟聚合物膜以防护衬垫层向外的方式置于铝板上。然后,将所述防护衬垫除去而暴露出所述丙烯酸粘合剂表面,且将第一个防护衬垫从 350 °F (177°C) 可固化的、尼龙织物支撑的粘合剂膜中除去而暴露出可固化粘合剂膜的一个表面。使两个暴露表面彼此接触,并手工擦拭组合结构以除去所有褶皱并确保丙烯酸粘合剂层与可固化粘合剂膜的紧密接触。将第二个防护衬垫从可固化的尼龙织物支撑的粘合剂膜中除去,并且将两层玻璃纤维预浸料 (Part No. PP500H,可购自 Critical Materials Incorporated, Poulsbo, Washington) 在除去它们各自的防护衬垫后置于暴露的可固化粘合剂表面。将第二层可固化的尼龙织物支撑的粘合剂膜在一侧除去防护衬垫后,将第二层的暴露表面手工施加到预浸料的第二个外部暴露表面并按照上述手工擦拭。然后,在将第二个防护衬垫从第二个可固化尼龙织物支撑的粘合剂膜中除去后,将粘合剂膜的暴露表面与使用酚醛树脂浸渍的玻璃纤维增强的蜂巢结构 (Hex Web™HRP-3/16-8.0,可购自 Hexcel Corporation, Stamford, Connecticut) 接触。在将适合的防护衬垫除去后,将另外一层可固化的尼龙支撑的粘合剂膜施加到蜂巢结构的反面,并将另外两层玻璃纤维预浸料置于可固化粘合剂膜的外表面。最后,将一层“剥离层”置于外部的、暴露的预浸料表面。

[0157] 然后,将整个组件在真空台上全真空放置 5—10 分钟压实。然后将压实的组件置于真空袋中并按照下述方法在加压釜中固化。在施用真空将压力降低到约 1.9 英寸 (48.3mm)Hg 之后,施用于约 45psi (310kPa) 的外部压力,并将加压釜的温度以 4.5 °F / 分 (2.5°C / 分) 的速度从约室温 (72 °F (22°C)) 加热到 350 °F (177°C)。当压力达到约 15psi (103.4kPa) 时,解除真空。将最终的温度和压力保持 120 分钟后将其以 5 °F / 分 (2.8°C / 分) 的速度冷却到室温,在该点解压并得到具有防雷保护系统的固化复合材料制品。

[0158] 实施例 1—3 和比较实施例 1—9

[0159] 下表 1,3 和 4 中的实施例 1—3 和比较实施例 (CE) 1—9 说明了各种增韧改性剂在将环境调节型固化聚合物基复合材料制品连接到一起而提供连接结构中的效果。所述的量以重量份提供 (pbw),其中所有成分的组合量在 99 到 102pbw 之间。

[0160] 实施例 1 和比较实施例 1 如上在“制备固化连接结构”中所述,使用 250 °F (121°C) 的固化周期制备,并然后在 200 °F (93°C) 评估重叠剪切强度 (OLS)。实施例 2 和 3 和比较实施例 2—9 如上在“制备固化连接结构”中所述,使用 350 °F (177°C) 的固化周期制备,并然后在 277 °F (136°C) 评估重叠剪切强度。

[0161]

表 1 : 配方

| 成分 | Ex.1 | Ex.2 | Ex.3 | CE1 | CE2 | CE3 | CE4 | CE5 | CE6 | CE7 | CE8 | CE9 | |
|-----------------|------|------|-------|----------|------|-------|------|------|------|------|------|-----------|------|
| EPON 828 | 35.0 | 15.0 | 15.7 | AF-163.2 | 11.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | AF-3109-2 | |
| DER332 | 10.3 | | 5.85 | | 2.0 | | | | | | | | |
| EPON 1004F | 13.7 | 10.0 | | | | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | | | | |
| EPON 1009F | | | | | | | | | | 10.0 | 10.0 | | 10.0 |
| EPON SU-2.5 | | 25.0 | | | | | | | | 25.0 | 25.0 | | 25.0 |
| EPON SU-8 | | | 5.12 | | | 13.2 | | | | | | | |
| TACTIX 756 | | 25.0 | 25.1 | | | 26.4 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | | 25.0 |
| CGI400 | 3.9 | 4.04 | 0.093 | | | 0.092 | 4.04 | 4.04 | 4.04 | 3.93 | 3.93 | | 3.93 |
| OMICURE U52 | 2.1 | | | | | | | | | | | | |
| DEH85 | 18.5 | | | | | | | | | | | | |
| IPDH | | 4.73 | | | | | | | | | | | |
| o-TBAF | | | 34.0 | | | 33.4 | | | | | | | |
| EXL2691A | 14.9 | 15.0 | 15.7 | | | 3.0 | | | | | | | |
| DUOMOD 5097 | | | | | | 15.0 | | | | | | | |
| DUOMOD 5047 | | | | | | | 15.0 | | | | | | |
| BOLTORN E1 | | | | | | | | 15.0 | | | | | |
| 橡胶增韧剂 | | | | | 8.6 | | | | | | | | |
| CTBN#1 | | | | | | | | | 15.0 | | | | |
| CTBN#2 | | | | | | | | | | 15.0 | | | |
| VTBN | | | | | | | | | | | 15.0 | | |
| P1800 | | 3.0 | 1.37 | | 1.38 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | | |
| TWARON 芳族聚酰胺浆状物 | 1.6 | | | | | | | | | | | | |

[0162] 固化聚合物基复合材料制品的水分含量

[0163] 固化聚合物基复合材料制品如前述以两种途径提供。在环境调节后,将它们如在

测试方法“重量损失”中所述进行评估。表中的词语“干燥”、“周围环境”和“润湿”是指固化后的聚合物基复合材料制品暴露的环境条件。结果列于下表 2。

[0164] 表 2

[0165]

| 固化聚合物基复合 材料制品 | %重量损失 | | |
|------------------|-------|-------|-------|
| | 干燥 | 周围环境 | 润湿 |
| 来源 1 | 0.377 | 未测定 | 1.334 |
| 来源 2 | 0.267 | 0.508 | 1.101 |
| 平均 | 0.322 | 0.508 | 1.218 |

[0166] 固化连接结构的重叠剪切强度 (OLS)

[0167] 使用实施例 1—3 和比较实施例 1—9 的粘合剂膜将环境条件固化的聚合物复合材料制品粘合到一起提供固化连接结构,然后评估其重叠剪切强度 (OLS)。表中的词语“干燥”、“周围环境”和“湿润”是指固化后的聚合物基复合材料制品在与粘合剂膜粘合前暴露的环境条件。%保留值计算为 $(OLS(\text{湿润})/OLS(\text{干燥})) \times 100$ 。

[0168] 表 3

[0169]

| 实施例号 | OLS (psi) [Mpa] | | |
|------|-----------------|-----------|-----|
| | 干燥 | 润湿 | %保留 |
| Ex.1 | 2100[14.5] | 1032[7.1] | 49 |
| CE1 | 3365[23.2] | 531[3.7] | 16 |

[0170] 表 4

[0171]

| 实施例号 | OLS (psi) [Mpa] | | |
|------|-----------------|------------|-----|
| | 干燥 | 润湿 | %保留 |
| 2 | 3448[23.8] | 2113[14.6] | 61 |
| 3 | 3603[24.8] | 2441[16.8] | 68 |
| CE 2 | 3791[26.1] | 956[6.6] | 25 |
| CE 3 | 3536[24.4] | 1668[11.5] | 47 |
| CE 4 | 3688[25.4] | 866[6.0] | 23 |
| CE 5 | 1829*[12.6] | 1009*[7.0] | 55* |
| CE 6 | 1560[10.8] | 350[2.4] | 22 |
| CE 7 | 2398[16.5] | 672[4.6] | 28 |
| CE 8 | 1790[12.3] | 200[1.4] | 11 |
| CE 9 | 1590[11.0] | 173[1.2] | 11 |

[0172] *对于CE5,树脂组合物、粘合剂膜和固化连接结构显示出增韧改性剂粗的相分离,该特征可以损害重叠剪切强度性能。结果,干燥 OLS 值可能低,导致人为的高保留值。

[0173] 实施例 4 和 5 以及比较实施例 10 和 11

[0174] 粘合剂膜用于制备表面上具有固化表面处理层的固化复合材料制品,然后都如上述在“具有表面处理层的固化复合材料制品”中所述评估其外观和针孔。结果列于下表 5 中。AF-325(CE11) 是具体作为复合材料表面处理膜出售的环氧粘合剂膜。AF-191(CE10) 是市售可得的经常用于相同目的的粘合剂膜。

[0175] 表 5

[0176]

| 实施例号 | 粘合剂系统 | 外观 | 针孔 |
|------|--------|----|----|
| CE10 | AF—191 | 9 | 10 |
| CE11 | AF-325 | 8 | 9 |
| 4 | 实施例 1 | 7 | 5 |
| 5 | 实施例 2 | 9 | 8 |

[0177] 实施例 6

[0178] 上述实施例 2 的粘合剂膜用于制备具有置于其中的铝筛的固化复合材料制品。这样的结构用作提供防雷击保护措施。该制品如上述在“防雷电保护的固化复合材料制品”中所述制备。得到的固化复合材料制品具有基本光滑和无可见缺陷如针孔的表面。

[0179] 对于本领域的普通技术人员很明显,在不背离本发明的范围和精神的情况下,可以对本发明进行多种改进和变化。应该理解为本发明不意图不当地受限于文中列举的说明性实施方案和实施例,并且这些实施例和实施方案仅以举例方式提供,本发明的范围意欲只由下文列举的权利要求来限制。