



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103042777 B

(45)授权公告日 2016.09.14

(21)申请号 201110317035.4

B32B 27/12(2006.01)

(22)申请日 2011.10.14

B32B 27/34(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B32B 27/38(2006.01)

申请公布号 CN 103042777 A

B32B 37/06(2006.01)

B32B 37/10(2006.01)

(43)申请公布日 2013.04.17

(73)专利权人 杜邦公司

地址 美国特拉华

(72)发明人 王勇 沈海华 马永超

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 于辉

(56)对比文件

US 6995099 B1, 2006.02.07,

US 4770929 A, 1988.09.13,

张野. 芳香族聚酰胺纤维的制备及应用.《化工科技市场》.2010,第33卷(第7期),第34-37页.

审查员 张蕾

(51)Int.Cl.

B32B 27/04(2006.01)

B32B 27/02(2006.01)

B32B 27/08(2006.01)

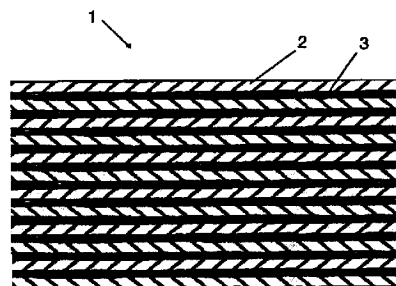
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54)发明名称

具有改进的抗冲击强度的复合层合物及其制备方法和用途

(57)摘要

本发明提供具有改进的抗冲击强度的复合层合物,其包含:(a)多层碳纤维织物层,所述碳纤维织物是机织双向布或单向布;(b)多层无纺薄毡,其中所述无纺薄毡是由对位芳香族聚酰胺组成;和(c)经固化的环氧树脂,其中所述经固化的环氧树脂由浸渍于所述碳纤维织物层(a)中的浸渍用环氧树脂体系固化而形成,并且至少一层的无纺薄毡(b)是夹在两层碳纤维织物层(a)之间,并且所述复合层合物的两外表面层均为所述碳纤维织物层(a)。本发明还提供制备具有改进的抗冲击强度的复合层合物的方法,以及所述复合层合物用于制备运动器材和运输工具的制品或部件的用途。



1. 具有改进的抗冲击强度的复合层合物,其包含:

- (a) 多层碳纤维织物层,所述碳纤维织物是机织双向布或单向布;
- (b) 多层无纺薄毡,其中所述无纺薄毡是由对位芳香族聚酰胺组成;和
- (c) 经固化的环氧树脂;

其中所述经固化的环氧树脂(c)由浸渍于所述碳纤维织物层(a)中的浸渍用环氧树脂体系固化而形成,并且至少一层的无纺薄毡(b)是夹在两层碳纤维织物层(a)之间,并且所述复合层合物的两外表面层均为所述碳纤维织物层(a),

其中所述碳纤维织物层(a)通过浸渍于浸渍用环氧树脂体系中而形成经浸渍的碳纤维织物层(A);并且基于所述经浸渍的碳纤维织物层(A)的总重量,所述浸渍用环氧树脂体系占10—80重量%,

其中所述无纺薄毡(b)与所述经浸渍的碳纤维织物层(A)的厚度比为0.2或更小。

2. 如权利要求1的复合层合物,其中所述复合层合物的总厚度为0.5mm—30mm。

3. 如权利要求1的复合层合物,其中所述复合层合物的总厚度为1.0mm—10mm。

4. 如权利要求1的复合层合物,其中所述复合层合物的总厚度为1.5mm—5mm。

5. 如权利要求1的复合层合物,其中以所述复合层合物的总重量计,所述多层碳纤维织物层(a)和经固化的环氧树脂(c)的总重量占85—95重量%;所述多层的无纺薄毡(b)的总重量占5—15重量%。

6. 如权利要求1的复合层合物,其中所述浸渍用环氧树脂体系中的环氧树脂选自:双酚型环氧树脂、脂环族环氧树脂、含有缩水甘油基—氨基的环氧树脂、苯酚—酚醛清漆型环氧树脂、苯甲酚—酚醛清漆型环氧树脂、以及氨基甲酸酯改性的环氧树脂。

7. 如权利要求1的复合层合物,其中所述经浸渍的碳纤维织物层(A)的每一层的单位面积重量各自独立地为50—660g/m²。

8. 如权利要求1的复合层合物,其中所述经浸渍的碳纤维织物层(A)的每一层的单位面积重量各自独立地为80—300g/m²。

9. 如权利要求1的复合层合物,其中所述经浸渍的碳纤维织物层(A)的每一层的单位面积重量各自独立地为90—200g/m²。

10. 如权利要求1的复合层合物,其中基于所述经浸渍的碳纤维织物层(A)的总重量,所述浸渍用环氧树脂体系占20—70重量%。

11. 如权利要求1的复合层合物,其中基于所述经浸渍的碳纤维织物层(A)的总重量,所述浸渍用环氧树脂体系占30—45重量%。

12. 如权利要求1的复合层合物,其中所述无纺薄毡(b)的每一层的单位面积重量各自独立地为5—40g/m²。

13. 如权利要求1的复合层合物,其中所述无纺薄毡(b)的每一层的单位面积重量各自独立地为8—20g/m²。

14. 制备权利要求1所述的具有改进的抗冲击强度的复合层合物的方法,包括:

(i) 提供多层碳纤维织物层(a)和多层无纺薄毡(b),其中所述碳纤维织物是机织双向布或单向布,并且所述无纺薄毡是由对位芳香族聚酰胺组成;

(ii) 用浸渍用环氧树脂体系浸渍所述的碳纤维织物层(a)以得到经浸渍的碳纤维织物层(A);

(iii)先放置至少一层经浸渍的碳纤维织物层(A)作为第一外表面层;

(iv)以交替的方式放置至少一层无纺薄毡(b)和至少一层经浸渍的碳纤维织物层(A)直到该复合层合物的总厚度为0.5-30mm,并且其第二外表面层亦为经浸渍的碳纤维织物层(A),以形成预制品;

(v)将步骤(iv)的预制品装入模具,合模;

(vi)任选地,向所述装有预制品的模具施加真空,以排除滞留于层间的气泡;

(vii)使步骤(v)或步骤(vi)的预制品于50-200℃,在0.2-5.0MPa下,经热压处理0.5-12小时,直到所述浸渍用环氧树脂体系固化;并且

(viii)当温度降至室温后,脱模而得复合层合物。

15. 体育器材的部件,其包含如权利要求1所述复合层合物,其中所述体育器材包括网球拍、羽毛球拍、壁球拍、自行车的复合部件、棒球的球棒、曲棍球的球棍、滑雪板、以及雪橇。

16. 运输工具中的制品或部件,其包含如权利要求1所述复合层合物,其中所述运输工具包括汽车、船舶、火车、磁悬浮列车、以及飞机。

17. 如权利要求1所述复合层合物在制备体育器材中的用途,所述体育器材包括网球拍、羽毛球拍、壁球拍、自行车的复合部件、棒球的球棒、曲棍球的球棍、滑雪板、以及雪橇。

18. 如权利要求1所述的复合层合物在制备运输工具中的制品或部件中的用途,所述运输工具包括汽车、船舶、火车、磁悬浮列车、以及飞机。

具有改进的抗冲击强度的复合层合物及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及碳纤维增强聚合物的复合材料,更具体地说涉及具有改进的抗冲击强度的碳纤维增强聚合物的复合层合物,及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 由高强度和高模量的碳纤维和环氧树脂基材组成的碳纤维增强聚合物(CFRP)具有非常高的比强度和比模量、良好的热稳定性、并且耐腐蚀,因此被广泛地应用于交通运输、运动器材、或其他要求轻质和高强度的领域作为结构部件材料。随着对降低能耗之需求的逐渐增加,特别是在交通运输领域,使用碳纤维增强聚合物材料来取代金属材料作为轻型汽车、高速列车、以及商用飞机的部件材料已越来越常见。在环保意识渐强的社会中,推广碳纤维增强聚合物材料之应用亦将越来越重要。

[0003] 对于碳纤维增强聚合物材料的主要应用领域来说,所必需的重要性能之一是在受到意外冲击或打击的情况下,可保持其结构的完整性。特别是当考虑在汽车中使用碳纤维增强聚合物材料作为结构部件以减轻重量时,非常关键的是用碳纤维增强聚合物制成的结构部件具有与传统上用钢或铝制成的部件所具有的相近或相同的保护力度。与由其他高性能纤维,例如对位芳香族聚酰胺纤维或玻璃纤维制备的复合材料相比,碳纤维增强聚合物材料具有高的比强度和比模量,但是具有较差的抗冲击强度,从而限制了碳纤维增强聚合物材料之应用推广。

[0004] 目前,在复合材料工业,人们为了提高碳纤维增强聚合物材料部件的抗冲击强度,通常采取两种方式:(1)增加碳纤维增强聚合物材料部件的厚度,然而这样同时也增加了该部件的最终重量和成本;(2)将碳纤维增强聚合物材料与具有较好的抗冲击性能的其他高性能纤维的材料组合使用,所述具有较好的抗冲击性能的其他高性能纤维包括对位芳香族聚酰胺纤维或玻璃纤维,但是这样的组合纤维材料仍然存在该产品的总重增加和厚度增加的问题。

[0005] 加拿大专利申请CA25454981公开了一种用于运动器材的复合层合物,所述复合层合物包含(a)作为外层的多个含纤维之树脂预浸的复合材料层,和(b)作为芯层的夹在所述多个树脂预浸的复合材料层之间的具刚性更高之纤维的预浸纤维层。其中所述的作为外层的树脂预浸的复合材料层的纤维选自包括玻璃纤维、Kevlar®纤维和Vectran®纤维等的高性能纤维,所述纤维可以是编织的也可以是无纺的;作为所述芯层的纤维可选自例如碳纤维、石墨纤维、或玻璃纤维与碳纤维混合的高性能纤维。所述复合层合物通常包括1-6层的所述芯层(优选是碳纤维层)和4-12层的所述外层的复合材料层(优选是玻璃纤维层),所述复合层合物的厚度通常为4-30mm。

[0006] 美国专利US6,995,099B1公开了一种纤维增强聚合物材料的复合材料,其包含(a)片状的纤维增强聚合物材料层,和(b)层合到所述纤维增强聚合物材料层的至少一侧表面的无纺层;所述纤维增强聚合物材料层中使用具有高强度和高弹性模量的纤维,例如玻璃纤维、对位芳香族聚酰胺纤维或碳纤维,优选为碳纤维,该层是单向编织物、双向编织物或

缝编布的形式；所述无纺层的纤维包括尼龙6、尼龙66、维尼纶、对位芳香族聚酰胺、聚酯、聚乙烯等等，优选具有高结晶度的尼龙6和尼龙66纤维。该专利公开了层(a)与层(b)一体化的三种方式，一种是在层(b)中采用短纤维，通过例如针刺方法使层(b)的短纤维穿过层(a)而使层(a)和层(b)一体化；再一种是使用压敏粘合剂将层(b)与层(a)一体化；另一种方法是通过在层(b)中加入5-50重量%的低熔点纤维，通过热熔融所述的低熔点纤维而将层(b)和层(a)融合在一起。

[0007] 日本专利申请JP2005-336407A公开了一种表面光滑性优异的复合层合物，所述复合层合物包括纤维增强层、层合到纤维增强层的一侧或两侧表面的无纺纤维层、以及浸渍到所形成的层合物中的基体树脂；其中所述的纤维增强层包括的纤维可以是任何纤维，优选碳纤维、玻璃纤维和对位芳香族聚酰胺纤维；无纺纤维层的纤维可以是碳纤维、玻璃纤维、芳香族对位聚酰胺纤维、硼纤维、金属纤维等，优选例如碳纤维和玻璃纤维。出于复合层合物的表面平滑性的考虑，无纺纤维层的厚度为0.05-0.5mm，纤维增强层的厚度为0.2mm或更小，并且无纺纤维层的厚度与纤维增强层的厚度比为0.5或更大。

[0008] 在目前的现有技术文献中，尽管人们采用了例如玻璃纤维、石墨纤维、对位芳香族聚酰胺纤维等与碳纤维增强聚合物材料混合使用，但是尚未找到一种复合材料能理想地提高其抗冲击强度，并且同时保持该材料的厚度和重量基本上不变。

发明内容

[0009] 本发明的目的是在基本上不增加材料的厚度和其单位面积重量的情况下，提供具有改进的抗冲击强度的碳纤维增强聚合物的复合层合物。

[0010] 根据本发明的一个方面，提供一种具有改进的抗冲击强度的复合层合物，所述复合层合物包含以下组分、或基本由以下组分组成或由以下的混合物制备：

[0011] (a)多层碳纤维织物层，所述碳纤维织物是机织双向布或单向布；

[0012] (b)多层无纺薄毡，其中所述无纺薄毡是由对位芳香族聚酰胺组成；和

[0013] (c)经固化的环氧树脂；

[0014] 其中所述经固化的环氧树脂(c)由浸渍于所述碳纤维织物层(a)中的浸渍用环氧树脂体系固化而形成，并且至少一层的无纺薄毡(b)是夹在两层碳纤维织物层(a)之间，并且所述复合层合物的两外表面层均为所述碳纤维织物层(a)。

[0015] 本发明通过将碳纤维增强聚合物层与由对位芳香族聚酰胺组成之无纺薄毡形成复合层合物，在保持最终产品的单位面积重量和厚度基本不变的情况下，显著提高了该产品的抗冲击强度、弯曲强度和弯曲模量。

[0016] 根据本发明的另一个方面，提供制备具有改进的抗冲击强度的复合层合物的方法，所述方法包括：

[0017] (i)提供多层碳纤维织物层(a)和多层无纺薄毡(b)，其中所述碳纤维织物是机织双向布或单向布，并且所述无纺薄毡是由对位芳香族聚酰胺组成；

[0018] (ii)用浸渍用环氧树脂体系浸渍所述的碳纤维织物层(a)以得到经浸渍的碳纤维织物层(A)；

[0019] (iii)先放置至少一层经浸渍的碳纤维织物层(A)作为第一外表面层；

[0020] (iv)以交替的方式放置至少一层无纺薄毡(b)和至少一层经浸渍的碳纤维织物层

(A)直到该复合层合物的总厚度为0.5-30mm,并且其第二外表面层亦为经浸渍的碳纤维织物层(A),以形成预制品;

[0021] (v)将步骤(iv)的预制品装入模具,合模;

[0022] (vi)任选地,向所述装有预制品的模具施加真空,以排除滞留于层间的气泡;

[0023] (vii)使步骤(v)或步骤(vi)的预制品于50-200℃,在0.2-5.0MPa下,经热压处理0.5-12小时,直到所述浸渍用环氧树脂固化;并且

[0024] (viii)当温度降至室温后,脱模而得复合层合物。

[0025] 根据本发明的另一个方面,提供体育器材的部件,其包含上述的本发明的复合层合物,所述体育器材包括网球拍、羽毛球拍、壁球拍、自行车的复合部件、棒球的球棒、曲棍球的球棍、滑雪板、以及雪橇。

[0026] 根据本发明的另一个方面,提供运输工具中的制品或部件,其包含上述的本发明的复合层合物,所述运输工具包括汽车、船舶、火车、磁悬浮列车、以及飞机。

[0027] 根据本发明的再一个方面,提供本发明的复合层合物在制备体育器材中的用途,所述体育器材包括网球拍、羽毛球拍、壁球拍、自行车的复合部件、棒球的球棒、曲棍球的球棍、滑雪板、以及雪橇。

[0028] 根据本发明的又一个方面,提供本发明的复合层合物在制备运输工具中的制品或部件中的用途,所述运输工具包括汽车、船舶、火车、磁悬浮列车、以及飞机。

附图说明

[0029] 图1是本发明的一个实施方式中复合层合物的侧剖面示意图。

[0030] 图2是本发明的一个实施方式中复合层合物的局部示意图。

[0031] 图3是本发明的另一个实施方式中复合层合物的局部示意图。

[0032] 图4是本发明的再一个实施方式中复合层合物的局部示意图。

[0033] 图5是本发明的又一个实施方式中复合层合物的局部示意图。

具体实施方式

[0034] 除非另外说明,本发明提到的所有的出版物、专利申请、专利和其它参考文献都以引用的方式全文结合入本文中,相当于全文呈现于本文。

[0035] 除非另外定义,本文中使用的所有技术和科学术语具有本发明所属领域普通技术人员通常所理解的同样含义。在抵触的情况下,以本说明书的定义为准。

[0036] 除非另外说明,所有的百分数、份数、比例等都以重量计。

[0037] 当以范围、优选范围、或者优选的数值上限以及优选的数值下限的形式表述某个量、浓度或其它值或参数的时候,应当理解相当于具体揭示了通过将任意一对范围上限或优选数值与任意范围下限或优选数值结合起来的任何范围,而不考虑该范围是否具体揭示。除非另外指出,本文所列出的数值范围旨在包括范围的端点,和该范围之内所有整数和分数。

[0038] 在本文中,术语“由……形成”或“由……构成”等同于“包含/包括”。本文中所用的术语“包括”、“包含”、“具有”、“有”“含有”或它们的任意其他变体,是意图包括非排它性的包含。例如,包含一系列要素的组合物、过程、方法、制件或设备并不一定只限于那些要素,

而是还可以包括没有明确列出的或者这些组合物、过程、方法、制件或设备所固有的其他要素。而且,除非明确表示相反含义,否则,“或”是指包含“或”而非排它性的“或”。例如,以下任何一条件都满足条件A或B:A为真(或存在)且B为假(或不存在),A为假(或不存在)且B为真(或存在),以及A和B都为真(或存在)。

[0039] 本发明提供一种具有改进的抗冲击强度的复合层合物,所述复合层合物包含以下组分、或基本由以下组分组成或由以下的混合物制备:

[0040] (a)多层碳纤维织物层,所述碳纤维织物是机织双向布或单向布;

[0041] (b)多层无纺薄毡,其中所述无纺薄毡是由对位芳香族聚酰胺组成;和

[0042] (c)经固化的环氧树脂,

[0043] 其中所述经固化的环氧树脂(c)由浸渍于所述碳纤维织物层(a)中的浸渍用环氧树脂体系固化而形成,并且至少一层的无纺薄毡(b)是夹在两层碳纤维织物层(a)之间,并且所述复合层合物的两外表面层均为所述碳纤维织物层(a)。

[0044] (a)碳纤维织物层

[0045] 在本文中,术语“碳纤维”是指含碳量高于90%的无机高分子纤维。其中含碳量高于99%的称石墨纤维。碳纤维的经向强度和模量高,无蠕变,耐疲劳性好,比热及导电性介于非金属和金属之间,热膨胀系数小,耐腐蚀性好,其纤维的密度低,X射线透过性好。但其耐冲击性较差,容易损伤,在强酸作用下会发生氧化。因此,碳纤维在使用前须进行表面处理。

[0046] 碳纤维可分别用以粘胶、沥青、酚醛、聚乙烯醇、聚氯乙烯等纤维,特别是以聚丙烯腈纤维(PAN)作为原丝,在空气中200-300℃以下预氧化,然后在惰性气体保护下于1000-2000℃左右经高温碳化,再于2500-3200℃左右经高温石墨化,最后经表面处理等工序制成的高强度、高模量、耐高温的无机高分子纤维。

[0047] 在本文中,术语“机织双向布”是指连续长纤维经过本领域技术人员公知的任意形式的机织而成,其经向和纬向均有相当数量的连续长纤维,此种纤维编织形式通常比单向布稳定。

[0048] 在本文中,术语“单向布”是指大于80%的连续长纤维都沿着长度方向(或经向)平行排列,在另一方向(或纬向)没有或只有少于20%并且通常是细纱经编造粘结而成。单向布的织造方法有多种,常见的包括机织单向布、无纬单向布和缝编单向布。

[0049] 图1是本发明的一个实施方式的复合层合物的侧剖面示意图,其中标号1表示复合层合物,标号2表示含有经固化的环氧树脂的碳纤维织物层,标号3表示对位芳香族聚酰胺的无纺薄毡,含有经固化的环氧树脂的碳纤维织物层和无纺薄毡交替排列,并且复合层合物的两外表面层均为含有经固化的环氧树脂的碳纤维织物层。

[0050] 在本发明的复合层合物中,对所述碳纤维织物层中的碳纤维织物的编造形式没有特别的限制。图2、图3和图4显示了本发明的一些实施方式中复合层合物的两种交替层的局部示意图,其中标号1表示复合层合物,标号2表示含有经固化的环氧树脂的碳纤维织物层,标号3表示对位芳香族聚酰胺的无纺薄毡,标号4表示碳纤维。其中图2显示了碳纤维织物是单向编织的无纬单向布、图3和图4显示了碳纤维织物是两种常见的无卷曲编织的单向布。

[0051] 在本发明的复合层合物的另一些实施方式中,碳纤维织物还可以是机织双向布。图5显示了本发明的一些实施方式中复合层合物的两种交替层的局部示意图,其中标号1表

示复合层合物,标号2表示含有经固化的环氧树脂的碳纤维织物层,标号3表示对位芳香族聚酰胺无纺薄毡,标号4表示碳纤维,其中碳纤维织物层是由经向和纬向均为碳纤维4编织而成的双向布。

[0052] 在本发明的一些实施方式中,用于本发明的碳纤维织物层的厚度为约0.01-1.0mm,或为约0.05-0.5mm。

[0053] 本发明中使用的碳纤维织物的拉伸强度范围为约1000-8000MPa,优选拉伸强度范围为约2000-5000MPa;其拉伸模量范围为约100-800GPa,优选拉伸模量范围为约200-400GPa。

[0054] 当碳纤维织物是机织双向布时,每一层碳纤维织物的编织方式可以相同或不同。当碳纤维织物是单向布时,每一层碳纤维织物层中的碳纤维的经向可以相同(0度)或不同(例如,90度、+45度、-45度等),优选各个碳纤维织物层之经向是相同的。

[0055] (b)无纺薄毡

[0056] 在本文中,术语“对位芳香族聚酰胺”是指由酰胺键或酰亚胺键连接对位芳香族基团所构成的线型高分子,其中至少85%的酰胺键或酰亚胺键直接与两个芳环相连接,且当存在酰亚胺键时,其数目不超过酰胺键。

[0057] 市售的对位芳香族聚酰胺例如但不限于由杜邦公司生产的Kevlar®系列产品。

[0058] 在本文中,术语“无纺薄毡”是一种无经纬线、不需经纺纱织布而形成的织物,具有质轻容易定型的优点。其制造工艺通常是将短纤维或者长丝进行定向或随机撑列,形成纤网结构,然后采用机械、热粘或化学等方法加固而成。根据生产工艺的不同无纺布制品可以分为水刺无纺布、热合无纺布、气流成网无纺布、湿法无纺布、纺粘无纺布、熔喷无纺布、针刺无纺布、缝编无纺布等。

[0059] 在本发明的一些实施方式中,用于本发明的复合层合物中的无纺薄毡是指由对位芳香族聚酰胺的短纤维以本领域技术人员公知的无纺工艺形成的薄层,其中无纺工艺例如但不限于通过施加热、缠结、针刺和/或压力等使对位芳香族聚酰胺的短纤维形成网状或絮状。

[0060] 在本发明的复合层合物中,由对位芳香族聚酰胺形成的无纺薄毡的数目没有特别的限制。在本发明的一些实施方式中,用于本发明的复合层合物中的对位芳香族聚酰胺无纺薄毡的数目为5-35层,或为10-25层。

[0061] 在本发明的一些实施方式中,用于本发明的无纺薄毡的厚度为0.005mm to 0.10mm,或0.01mm to 0.05mm。

[0062] 在本发明的复合层合物中,每一层无纺薄毡的单位面积重量可以相同或不同。在本发明的一些实施方式中,各个无纺薄毡的单位面积重量各自独立地为5-40g/m²,或8-20g/m²。

[0063] (c)浸渍用环氧树脂体系

[0064] 本发明的复合层合物中含有经固化的环氧树脂(c),所述经固化的环氧树脂是由浸渍于所述碳纤维织物层(a)中的浸渍用环氧树脂体系经固化而形成。所述浸渍用环氧树脂体系是指在环氧树脂中加入固化剂,促进剂,填料等辅助材料所组成的固化体系,并且室温或加热条件下为液态的环氧树脂。环氧树脂是含有环氧基团的树脂之总称,主要由环氧氯丙烷和多酚类(如双酚A)等缩聚而得。

[0065] 所用的环氧树脂例如可以包括双酚型环氧树脂、醇类环氧树脂、氢化苯二甲酸型环氧树脂、二聚体型环氧树脂、含有缩水甘油基-氨基的环氧树脂、脂环族环氧树脂、苯酚-酚醛清漆型环氧树脂、苯甲酚-酚醛清漆型环氧树脂、以及酚醛清漆型环氧树脂。此外,可以使用各种改性的环氧树脂,例如可以使用氨基甲酸酯改性的环氧树脂和橡胶改性的环氧树脂。

[0066] 本发明优选使用双酚型环氧树脂、脂环族环氧树脂、含有缩水甘油基-氨基的环氧树脂、苯酚-酚醛清漆型环氧树脂、苯甲酚-酚醛清漆型环氧树脂、以及氨基甲酸酯改性的环氧树脂。

[0067] 双酚型环氧树脂的实例包括双酚A型树脂、双酚F型树脂、双酚AD型树脂、和双酚S型树脂。更具体的实例包括可商购获得的环氧树脂,例如YukaShell Epoxy K.K.生产的Ep 815、Ep 828、Ep 834、Ep 1001、Ep 807,MITSUIPETROCHEMICAL生产的Epomik R-710,以及DIC生产的EXA 1514。

[0068] 脂环族环氧树脂的实例包括可商购获得的树脂,例如HUNTSMAN生产的Araldite CY-179、CY-178、CY-182、和CY-183。

[0069] 含有缩水甘油基-氨基的环氧树脂的实例包括可商购获得的树脂,例如Ciba-Geigy生产的MY-720、Tohto Kasei Co.,Ltd.生产的Epototo YH 434、Yuka Shell Epoxy K.K.生产的Ep 604、Sumitomo Chemical Co.,Ltd.生产的ELM-120和ELM-100以及Nippon Kayaku Co.,Ltd.生产的GAN。

[0070] 苯酚-酚醛清漆型环氧树脂的实例包括例如Yuka Shell Epoxy K.K.的产品Ep152和Ep 154、Dow Chemical的产品DEN 431、DEN 485和DEN 438、以及Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated的产品Epiclon N 740。

[0071] 苯甲酚-酚醛清漆型环氧树脂的实例包括例如HUNTSMAN生产的ECN1235、ECN 1273和ECN 1280,以及NIPPON KAYAKU Co.,Ltd.生产的EOCN102、EOCN 103和EOCN 104。

[0072] 此外,氨基甲酸酯改性的双酚A型环氧树脂的实例包括例如Asahi Denka Kogyo K.K.生产的Adeka树脂EPU-6和EPU-4。

[0073] 这些环氧树脂可以单独使用也可以适当地组合两种或更多种使用。在这些树脂中,对于双官能环氧树脂例如双酚型环氧树脂,取决于其分子量,可存在由液态到固态的不同等级的产品。通过适当地组合使用不同等级的双酚型环氧树脂,以调节浸渍用环氧树脂体系的最终粘度。

[0074] 在本发明的复合层合物中,所述碳纤维织物层(a)通过浸渍于浸渍用环氧树脂体系中而形成经浸渍的碳纤维织物层(A)。所述的“浸渍”是指浸渍用环氧树脂体系均匀地或局部地浸入到碳纤维织物层(a)中,所述浸渍用环氧树脂体系可以浸透碳纤维织物层的全部或部分厚度。

[0075] 基于所述经浸渍的碳纤维织物层(A)的总重量,所述浸渍用环氧树脂体系占10-80重量%、或20-70重量%、或30-45重量%。

[0076] 本发明的复合层合物中的经浸渍的碳纤维织物层(A)如前述可以通过将碳纤维织物层(a)浸渍于一种或多种的环氧树脂体系而得。此外,也可以直接商购获得,通称为预浸料,所述的预浸料可以免除调配浸渍用环氧树脂体系,及浸渍碳纤维织物层的两道工序,不失为一种省事省时的替代材料。

[0077] 在本发明的一些实施方式中,所述复合层合物包含以下组分、或基本由以下组分组成或由以下的混合物制备:

[0078] (A')多层预浸料层,其中所述预浸料层包含用环氧树脂浸渍的碳纤维织物,所述碳纤维织物是机织双向布或单向布;和

[0079] (b)多层无纺薄毡,其中所述无纺薄毡是由对位芳香族聚酰胺组成;其中至少一层的无纺薄毡(b)是夹在两层预浸料层(A')之间,并且所述复合层合物的两外表面层均为所述预浸料层(A')。

[0080] 在本发明中,所述浸渍用环氧树脂体系首先浸渍到碳纤维织物层,再将浸渍有环氧树脂体系的碳纤维织物层与无纺薄毡层合后,经固化而被包含在复合层合物中。

[0081] 在本发明的复合层合物中,每一层经浸渍的碳纤维织物层(A)或预浸料层(A')的厚度可以相同或不同。在本发明的一些实施方式中,各个经浸渍的碳纤维织物层(A)或预浸料层(A')的厚度各自独立地为约0.01-1.0mm,或为约0.05-0.5mm。

[0082] 在本发明的复合层合物中,每一层经浸渍的碳纤维织物层(A)或预浸料层(A')的单位面积重量可以相同或不同。在本发明的一些实施方式中,各个经浸渍的碳纤维织物层(A)或预浸料层(A')的单位面积重量各自独立地可以为约50-660g/m²,或约80-300g/m²,或约90-200g/m²。

[0083] 在本发明的复合层合物中,对经浸渍的碳纤维织物层(A)或预浸料层(A')的数目没有特别的限制。在本发明的一些实施方式中,用于本发明的复合层合物中的每一层经浸渍的碳纤维织物层(A)或预浸料层(A')的数目为10-40层,优选为15-30层。

[0084] 在本发明的复合层合物中,可以包括单层的碳纤维织物层与单层的无纺薄毡交替放置的排列,也可以包括多层的碳纤维织物层与单层的无纺薄毡交替放置的排列,或单层的碳纤维织物层与多层的无纺薄毡交替放置的排列,以及多层的碳纤维织物层与多层的无纺薄毡交替放置的排列,前提是至少一层的无纺薄毡是夹在两层碳纤维织物层之间,并且该复合层合物的两外表面层均为预浸料层。此处“碳纤维织物层”等同于“经浸渍的碳纤维织物层(A)或预浸料层(A')”。

[0085] 在本发明的一些实施方式中,以复合层合物的总重量计,碳纤维织物层与经固化的环氧树脂的总重量为85-95%,优选为90-95%;对位芳香族聚酰胺无纺薄毡的总重量为5-15%,优选为5-10%。

[0086] 在本发明的一些实施方式中,对位芳香族聚酰胺无纺薄毡的厚度与含有经固化的环氧树脂的碳纤维织物层的厚度比为0.2或更小。

[0087] 本发明还提供一种具有改进的抗冲击强度的复合层合物的制备方法,所述方法包括:

[0088] (i)提供多层碳纤维织物层(a)和多层无纺薄毡(b),其中所述碳纤维织物是机织双向布或单向布,并且所述无纺薄毡是由对位芳香族聚酰胺组成;

[0089] (ii)用浸渍用环氧树脂体系浸渍所述的碳纤维织物层(a)以得到经浸渍的碳纤维织物层(A);

[0090] (iii)先放置至少一层经浸渍的碳纤维织物层(A)作为第一外表面层;

[0091] (iv)以交替的方式放置至少一层无纺薄毡(b)和至少一层经浸渍的碳纤维织物层(A)直到该复合层合物的总厚度为0.5-30mm,并且其第二外表面层亦为经浸渍的碳纤维

物层(A),以形成预制品;

[0092] (v)将步骤(iv)的预制品装入模具,合模;

[0093] (vi)任选地,向所述装有预制品的模具施加真空,以排除滞留于层间的气泡;

[0094] (vii)使步骤(v)或步骤(vi)的预制品于50-200℃,在0.2-5.0MPa下,经热压处理0.5-12小时,直到所述浸渍用环氧树脂固化;并且

[0095] (viii)当温度降至室温后,脱模而得复合层合物。

[0096] 在本发明的具有改进的抗冲击强度的复合层合物的制备方法的步骤(Vii)中,所述热压处理的温度为50-200℃,或为80-150℃。

[0097] 在本发明的具有改进的抗冲击强度的复合层合物的制备方法的步骤(Vii)中,所述热压处理中的压力为0.2-5.0MPa,或为0.5-2.5MPa。

[0098] 本发明的复合层合物可以用于制备体育器材,例如用于制备网球拍、羽毛球拍、壁球拍、自行车的复合部件、棒球的球棒、曲棍球的球棍、滑雪板、以及雪撬等。

[0099] 本发明的复合层合物还可以用于制备运输工具中的制品或部件,例如用于制备汽车、船舶、火车、磁悬浮列车、以及飞机中的制品或部件。

[0100] 本发明通过将碳纤维增强之预浸料层与由对位芳香族聚酰胺组成之无纺薄毡形成复合层合物,实现了对最终产品的抗冲击强度的改进,而保持其最终产品的厚度和重量基本上不变。

[0101] 与不含本发明的由对位芳香族聚酰胺组成之无纺薄毡的碳纤维增强聚合物的层合物相比,在厚度和单位重量相同的条件下,本发明的复合层合物(即在经环氧树脂体系浸渍的碳纤维织物层之间夹有无纺薄毡并固化所述环氧树脂体系所得到的层合物)在抗冲击强度上有20-45%的显著提高,在弯曲强度上有3-11.7%的提高,在弯曲模量上有3-7.1%的提高。

[0102] 此外,本发明的复合层合物可以像普通碳纤维预浸料一样进行热模塑或其他处理。

[0103] 本文中描述的本发明的各种实施方式可以任意方式进行组合,并且实施方式中变量的描述不仅适合于所述复合层合物,还适合于所述复合层合物的制备方法和由其制造的部件。

[0104] 实施例

[0105] 下面以实施例的方式进一步描述本发明,但是本发明的材料、方法和实施例仅仅是示例性的,而非限制性的。

[0106] 材料:

[0107] a)单向碳纤维布预浸料

[0108] 由无锡天鸟复合材料公司购得,单位面积重量为185g/m²,含有120g/m²的碳纤维单向布,该碳纤维布的体积密度为1.80g/cm³,厚度为0.067mm,并且浸渍有环氧树脂体系。该预浸料的建议固化条件是:130℃、30分钟以上;

[0109] b)对位芳香族聚酰胺的无纺薄毡

[0110] 采用Kevlar[®]短纤维,通过化学法制备成无纺薄毡,单位面积重量为15g/m²,该无纺薄毡的体积密度为1.44g/cm³,厚度为0.01mm。

[0111] c)Nylon无纺薄毡

[0112] 采用Nylon短纤维(无锡贝尔特胶带有限公司),通过人工铺放法制备成无纺薄毡,单位面积重量为 $15\text{g}/\text{m}^2$,该无纺薄毡的体积密度为 $1.14\text{g}/\text{cm}^3$,厚度为 0.01mm 。

[0113] 测试方法:

[0114] 根据GB/T3356-99标准测试实施例和对比例的层合物样品的弯曲强度和弯曲模量;

[0115] 根据ISO179标准在Resil Impactor仪器上测试实施例和对比例的层合物样品的简支梁式无缺口抗冲击强度(un-notched Charpy impact strength)。

[0116] 对比例1:全部由经浸渍的碳纤维织物层形成之层合物的制备

[0117] 将单位面积重量为 $185\text{g}/\text{m}^2$ 的单向碳纤维布预浸料剪成 $300\text{mm}\times 300\text{mm}$ 的片材;将14层这样的预浸料片按着相同的纤维方向(经向)叠放在一起,制备层合物预制品,将该预制品放置在一个平面铝制模具上,然后将该模具移动到已预热到 130°C 的热压机中,封闭模具(即合模)并向模具施加 1.0MPa 的压力。将该层合物预制品于 130°C 下保持1小时,然后停止加热,使样品冷却到室温,然后将获得的碳纤维增强聚合物层合物从模具上移出,其最终的层合物之厚度经测量为 1.746mm 。

[0118] 实施例1:本发明的复合层合物的制备

[0119] 将单位面积重量为 $185\text{g}/\text{m}^2$ 的单向碳纤维布预浸料剪成 $300\text{mm}\times 300\text{mm}$ 的片材;同时将单位面积重量为 $15\text{g}/\text{m}^2$ 的Kevlar[®]无纺薄毡也剪成 $300\text{mm}\times 300\text{mm}$ 的片材;先放置一层预浸料片(即经浸渍的碳纤维织物层)作为第一外表面层,以交替的方式放置一层无纺薄毡和一层预浸料片,使得在每两层预浸料片之间夹有一层Kevlar[®]无纺薄毡,其中各预浸料片均是按着相同的纤维方向(经向)叠放,如此共用了12层预浸料片和11层Kevlar[®]无纺薄毡一起制备了由Kevlar[®]无纺薄毡与碳纤维增强聚合物组成之复合层合物预制品,将该预制品放置在一个平面铝制模具上,然后将该模具移动到已预热到 130°C 的热压机中,封闭模具(合模)并向模具施加 1.0MPa 的压力。将该预制品于 130°C 下保持1小时,然后停止加热,使样品冷却到室温,然后将获得的由Kevlar[®]无纺薄毡与碳纤维增强聚合物组成之复合层合物从模具上移出,其最终的复合层合物之厚度经测量为 1.742mm 。

[0120] 对比例2:全部由经浸渍的碳纤维织物层形成之层合物的制备

[0121] 通过与对比例1类似的方法,采用31层 $150\text{mm}\times 150\text{mm}$ 的碳纤维预浸料片制备最终厚度经测量为 3.674mm 的碳纤维增强聚合物之层合物。

[0122] 实施例2:本发明的复合层合物的制备

[0123] 通过与实施例1类似的方法,采用26层 $150\text{mm}\times 150\text{mm}$ 的碳纤维预浸料片和25层 $150\text{mm}\times 150\text{mm}$ 的Kevlar[®]无纺薄毡,先放置一层预浸料片作为第一外表面层,以交替的方式放置一层无纺薄毡和一层预浸料片,使得在每两层碳纤维预浸料之间夹有一层Kevlar[®]无纺薄毡,其中各预浸料片均是按着相同的纤维方向(经向)叠放,制备最终厚度经测量为 3.662mm 的Kevlar[®]无纺薄毡增强的碳纤维增强聚合物复合层合物。

[0124] 对比例3:由经浸渍的碳纤维织物层和Nylon无纺薄毡形成之层合物的制备

[0125] 通过与实施例2类似的方法,采用26层 $150\text{mm}\times 150\text{mm}$ 的碳纤维预浸料片和25层 $150\text{mm}\times 150\text{mm}$ 的Nylon无纺薄毡,先放置一层预浸料片作为第一外表面层,以交替的方式放置一层Nylon无纺薄毡和一层预浸料片,使得在每两层预浸料片之间有一层Nylon无纺薄

毡,其中各预浸料片均是按着相同的纤维方向(经向)叠放,制备最终厚度经测量为3.709mm的Nylon无纺薄毡增强的碳纤维复合层合物。

[0126] 样品的测试

[0127] a)将对比例1和实施例1获得的长300mm、宽300mm、厚度分别为1.746mm和1.742mm的层合物样品用于弯曲强度和弯曲模量的测试。

[0128] b)将对比例2、对比例3和实施例2获得的长150mm、宽150mm、厚度分别为3.674mm、3.709mm和3.662mm的层合物样品分布切割成长150mm宽10mm的抗冲击试验样品用于抗冲击强度的测试。

[0129] 测试结果见表1和表2。

[0130] 表1:碳纤维增强聚合物层合物的结构以及其弯曲强度和弯曲模量

[0131]

样品	结构	平均厚度 (mm)	层合板重量 (g)	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)
实施例 1	12 层碳纤维预浸料片+ 11 层对位芳香族聚酰胺 无纺薄毡	1.742	256.11	1542	111.41
对比例 1	14 层碳纤维预浸料	1.746	254.50	1380	103.99

[0132] 表2:碳纤维增强聚合物层合物的结构以及其抗冲击强度

[0133]

样品	结构	平均厚度 (mm)	层合板重量 (g)	抗冲击强度 (kJ/m ²)
实施例 2	26 层碳纤维预浸料+ 25 层对位芳香族聚酰胺无纺薄毡	3.662	139.81	164.1
对比例 2	31 层碳纤维预浸料	3.674	139.70	112.9
对比例 3	26 层碳纤维预浸料+ 25 层 Nylon 无纺薄毡	3.709	140.82	149.2

[0134] 通过上述测试可以看到,由于对位芳香族聚酰胺无纺薄毡的加入有效地改进了厚度相同的碳纤维增强聚合物之复合层合物的弯曲强度和弯曲模量。虽然实施例1的样品和对比例1的样品的厚度和定量非常相近,与对比例1的样品相比,实施例1的样品的弯曲强度有11.7%的改进,弯曲模量有7.1%的改进。

[0135] 从抗冲击强度测试可以看出,由于对位芳香族聚酰胺无纺薄毡的加入有效地改进了碳纤维增强聚合物复合层合物的抗冲击强度。实施例2的样品和对比例2的样品具有相近的重量和厚度,然而实施例2的样品之抗冲击强度比对比例2的样品之抗冲击强度增加了45.3%。另外,与对比例2的样品相比,实施例2的样品中仅使用了26层碳纤维预浸料,节省了16.1%的碳纤维预浸料,而其抗冲击强度却出乎意料地获得了很大的改进。

[0136] 另外,实施例2的样品和对比例3的样品虽然具有相近的重量和厚度,但是实施例2的样品之抗冲击强度比对比例3的样品之抗冲击强度也高出10%。可见使用对位芳香族聚酰胺无纺薄毡比使用具有相近的重量和厚度的Nylon无纺薄毡能更有效地改进了碳纤维增强聚合物复合层合物的抗冲击强度。

[0137] 本发明的碳纤维增强复合材料对于运动器材、轻型汽车和其他需要轻质、高强度

和高抗冲击强度的高性能材料工业提供了极好的解决方案。

[0138] 尽管以典型的实施方案和实施例描述了本发明,但其意图不是将本发明限于所显示的细节,在不背离本发明的主旨下可能存在多种改动和替代。由此,本领域技术人员仅通过常规试验就可能获得在此公开的本发明的改进和等同,确信所有这些改进和等同均在由所附的权利要求所限定的本发明的主旨和范围内。

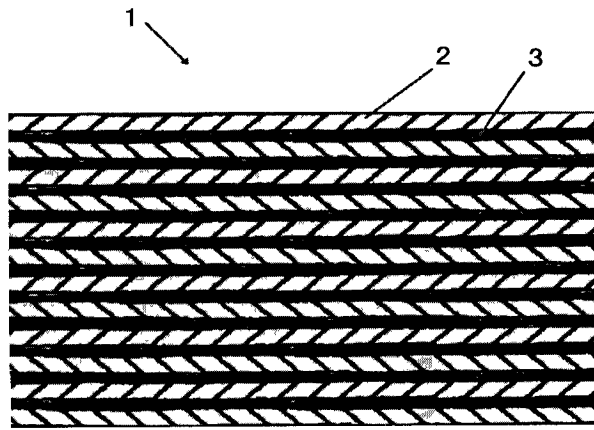


图1

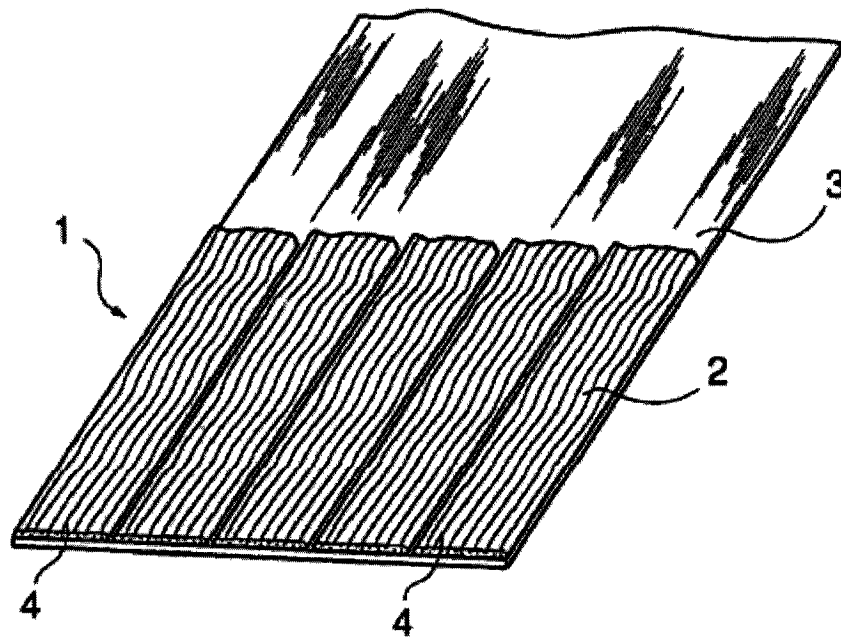


图2

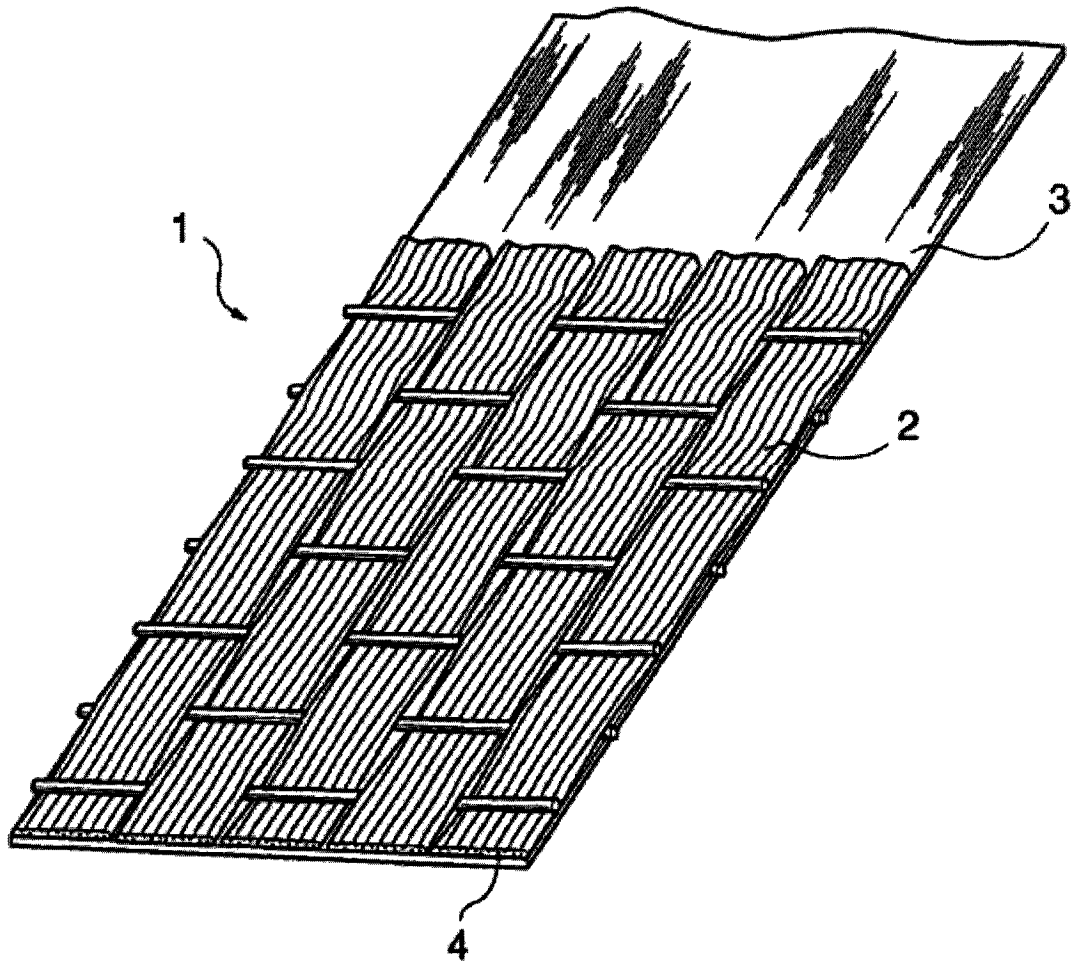


图3

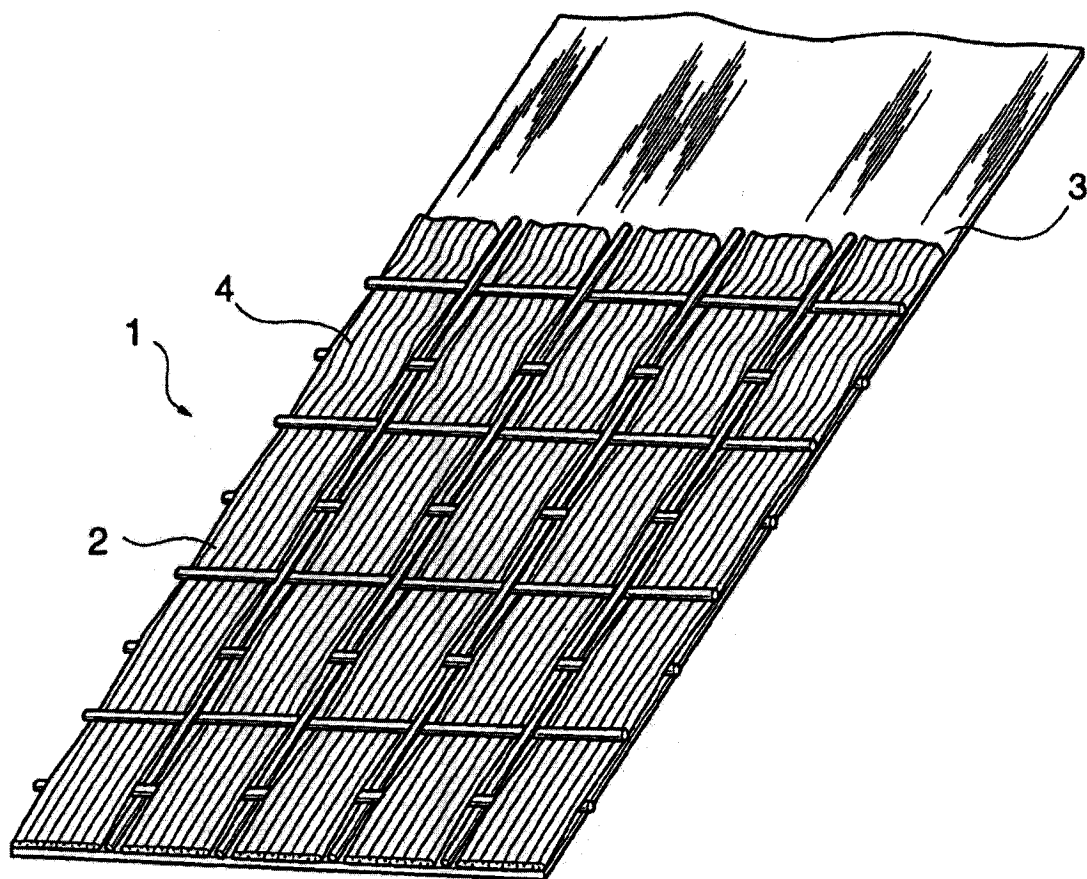


图4

