



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104114768 B

(45)授权公告日 2017.06.27

(21)申请号 201380009991.3

(22)申请日 2013.02.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104114768 A

(43)申请公布日 2014.10.22

(30)优先权数据
61/602199 2012.02.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.19

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/027375 2013.02.22

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/126739 EN 2013.08.29

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威尔明顿

(72)发明人 O.罗赞特 L.博格 O.马格宁

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

- (51)Int.Cl.
- D21H 27/00(2006.01)
 - D21H 13/24(2006.01)
 - D21H 13/26(2006.01)
 - D21H 13/36(2006.01)
 - D21H 13/40(2006.01)
 - D21H 13/50(2006.01)
 - D21H 17/35(2006.01)
 - D21H 19/20(2006.01)
 - D21H 19/22(2006.01)
 - B29C 70/04(2006.01)
 - B32B 3/12(2006.01)
 - D21H 15/02(2006.01)

审查员 耿秀娟

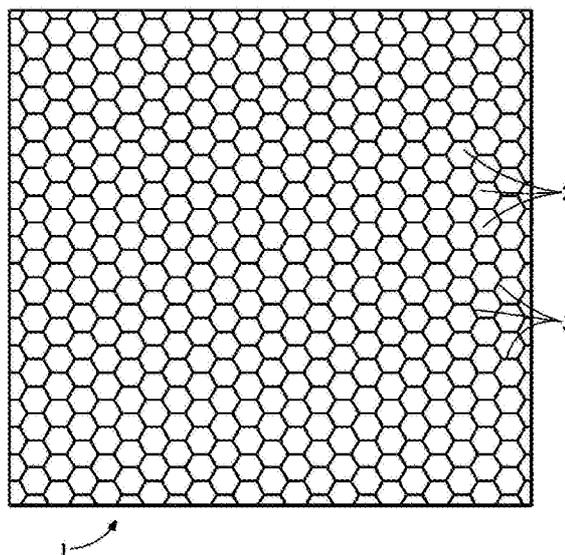
权利要求书1页 说明书14页 附图4页

(54)发明名称

纤维-树脂复合材料片材及包含其的制品

(57)摘要

本发明提供了一种纤维-树脂复合材料片材,所述纤维-树脂复合材料片材包含高韧度纤维的增强基底和被涂覆到所述基底上或所述基底中的树脂,所述树脂包含第一热塑性聚合物和第二热塑性聚合物,其中(i)所述第一聚合物和所述第二聚合物形成两相共混物,(ii)所述第一聚合物是热塑性的,具有75°C至400°C的熔点并且与所述第二聚合物形成连续相或共连续相,(iii)所述第二聚合物是具有0.01至15微米的有效直径的颗粒,具有25°C至350°C的熔点,并且分散于所述第一聚合物的连续相或共连续相中,并且(iv)所述第一聚合物占所述共混物中第一聚合物和第二聚合物的总重量的35重量百分比至99重量百分比。



1. 纤维-树脂复合材料片材, 包含增强纤维基底和被涂覆到所述基底上或所述基底中的树脂, 其中所述纤维基底是纸材或织物, 所述树脂包含第一热塑性聚合物和第二热塑性聚合物, 其中

(i) 所述第一聚合物和所述第二聚合物形成两相共混物, 其中所述第一聚合物和所述第二聚合物是聚丙烯、缩聚物或弹性体嵌段共聚物,

(ii) 所述第一聚合物是热塑性的, 具有75°C至400°C的熔点并且与所述第二聚合物形成连续相或共连续相,

(iii) 所述第二聚合物分散于所述第一聚合物的连续相或共连续相中, 具有0.01至15微米的有效直径并且具有25°C至350°C的熔点,

(iv) 所述第一聚合物占所述共混物中第一聚合物和第二聚合物的总重量的35重量百分比至99重量百分比,

(v) 所述第二聚合物具有比所述第一聚合物的熔点低至少5°C的熔点, 并且

(vi) 所述基底的增强纤维来自具有3至60克/分特的韧度和5至200微米的长丝直径的纤维。

2. 根据权利要求1所述的复合材料片材, 其中所述第一聚合物是聚酰胺。

3. 根据权利要求2所述的复合材料片材, 其中所述第二聚合物是被金属盐部分中和了的乙烯、 α , β -不饱和C3-C8羧酸和 α , β -不饱和C3-C8二羧酸的三元共聚物。

4. 根据权利要求1所述的复合材料片材, 其中所述纸材包含10重量百分比至100重量百分比的芳族聚酰胺纤维和0重量百分比至90重量百分比的芳族聚酰胺粘合剂。

5. 根据权利要求1所述的复合材料片材, 其中所述纸材包含对位芳族聚酰胺、间位芳族聚酰胺、纤维素、聚酯、玻璃纤维、陶瓷、碳、玄武岩或它们的混合物的纤维。

6. 根据权利要求1所述的复合材料片材, 其中所述织物是织造的、单向的、多轴的、3维的或非织造的并且包含具有8至60克/分特的韧度和7至32微米的长丝直径的长丝。

7. 根据权利要求6所述的复合材料片材, 所述织物包含芳族聚酰胺、芳族共聚酰胺、玻璃、陶瓷、碳、玄武岩或它们的混合物的长丝。

8. 根据权利要求6所述的复合材料片材, 其中所述非织造的织物是毡、射流喷网片材或纺粘片材。

9. 复合材料制品, 包含权利要求1所述的复合材料片材。

10. 根据权利要求9所述的制品, 其中所述制品是蜂窝结构、折叠芯材结构、耐冲击制品或复合材料层合件。

11. 根据权利要求10所述的制品, 其中所述制品是蜂窝结构或折叠芯材结构, 还包含第四树脂, 所述第四树脂是酚醛树脂、阻燃性环氧树脂、阻燃性聚酯、聚酰胺或聚酰亚胺树脂。

12. 结构夹心板, 包含权利要求10所述的制品, 其中所述制品是蜂窝结构或折叠芯材结构, 所述结构夹心板具有接合至所述芯材的两个外表面的至少一个面板。

纤维-树脂复合材料片材及包含其的制品

背景技术

[0001] 1. 技术领域

[0002] 本发明涉及一种由纤维基底制成的高强度芯材结构。所述芯材结构可以呈蜂窝或折叠芯材的形式。

[0003] 2. 相关领域的说明

[0004] 主要呈蜂窝形式的用于夹心板的由高强度纤维纸材或织物基底制成的芯材结构用于不同的应用中,但主要用于航空航天和大众交通运输行业中,在这些行业中,强度与重量或刚度与重量的比率具有高值。举例来说,授予Lin的美国专利5,137,768描述了一种蜂窝芯材,所述蜂窝芯材由高密度的湿铺非织造纤维基底制成,所述基底包含50重量%或更多的对位芳族聚酰胺纤维,组合物的其余部分是粘合剂和其它添加剂。这种蜂窝芯材的例子是Kevlar[®]芯材。也可以使用间位芳族聚酰胺纤维代替对位芳族聚酰胺纤维来制成类似的芯材。这种类型的蜂窝芯材的例子是Nomex[®]芯材。

[0005] 授予Darfler等人的美国专利5,527,584描述了巢室壁包含织造织物的蜂窝芯材。具体的编织图案、长丝尺寸以及丝束尺寸可以根据蜂窝结构所需的结构强度和重量而广泛变化。平织是一种合适的编织样式。

[0006] 授予Wang等人的美国专利6,245,407描述了被用作浸渍树脂以涂覆蜂窝结构的树脂,所述树脂是酚醛树脂和聚酰胺聚合物的组合。

[0007] 可以通过诸如热成形或超声成形之类的技术制成热塑性蜂窝。这些方法描述于美国专利号5,039,567、5,421,935、以及5,217,556中。这种类型的工艺比用于由纸材或织物基底制造蜂窝的伸展或波纹工艺更高效。

[0008] 持续需要提高由纸材或织物基底制成的芯材结构的制造效率而不对所述结构的机械特性产生不利的影响。这对于被用于飞机、火车以及轮船中的结构尤其如此。激光焊接芯材结构是一种提高制造效率的方法。

发明内容

[0009] 本发明涉及一种纤维-树脂复合材料片材,所述纤维-树脂复合材料片材包含增强纤维基底和被涂覆到所述基底上或所述基底中的树脂,所述树脂包含第一热塑性聚合物和第二热塑性聚合物,其中

[0010] (i) 所述第一聚合物和所述第二聚合物形成两相共混物,

[0011] (ii) 所述第一聚合物是热塑性的,具有75°C至400°C的熔点并且与所述第二聚合物形成连续相或共连续相,

[0012] (iii) 所述第二聚合物分散于所述第一聚合物的连续相或共连续相中,具有0.01至15微米的有效直径并且具有25°C至350°C的熔点,

[0013] (iv) 所述第一聚合物占所述共混物中第一聚合物和第二聚合物的总重量的35重量百分比至99重量百分比,

[0014] (v) 所述第二聚合物具有比所述第一聚合物的熔点低至少5°C的熔点,并且

[0015] (vi) 所述基底的增强纤维来自具有3至60克/分特的韧度和5至200微米的长丝直径的纤维。

[0016] 本发明还涉及包含纤维-树脂复合材料片材的复合材料制品。

附图说明

[0017] 图1A和1B是六边形形状的蜂窝的视图。

[0018] 图2是六边形巢室形状的蜂窝的另一个视图。

[0019] 图3是具有一个或多个面板的蜂窝的图解。

[0020] 图4是折叠芯材结构的图解。

[0021] 图5是包含多个基底和能量吸收层的制品的剖面图。

具体实施方式

[0022] 复合材料片材

[0023] 本发明涉及一种纤维-树脂复合材料片材,所述纤维-树脂复合材料片材包含增强纤维基底和被涂覆到所述基底上或所述基底中的树脂。所述基底可以呈纸材或织物的形式。

[0024] 基底

[0025] 优选地,所述基底的增强纤维具有3至60克/分特的长丝韧度和5至200微米的长丝直径。在一些实施例中,具有7至32微米的长丝直径的纤维是优选的。在其它实施例中,长丝韧度是8至60克/分特。在一些实施例中,所述基底是纸材。

[0026] 优选的纸材包含高强度纤维和粘合剂这两者。在一个实施例中,所述纸材包含10重量百分比至100重量百分比的纤维以及相应的0重量百分比至90重量百分比的粘合剂。在另一个实施例中,所述纸材包含10重量百分比至85重量百分比的纤维以及15重量百分比至90重量百分比的粘合剂。在另一个实施例中,所述纸材包含50重量百分比至100重量百分比的纤维以及0重量百分比至50重量百分比的粘合剂。

[0027] 所述纸材的高强度纤维具有至少180克/分特(200克/旦尼尔)的初始杨氏模量(Young's modulus)和11克/分特(10克/旦尼尔)至56克/分特(50克/旦尼尔)的韧度。在一个实施例中,所述纸材中纤维的长度是0.5至26mm。在另一个实施例中,纤维的长度是1至8mm,并且在另一个实施例中,纤维的长度是1.5至6mm。

[0028] 增强基底还可以包括与高模量纤维共混的具有较低强度和模量的纤维。共混物中较低强度纤维的量将基于具体情况根据芯材结构的期望强度而不同。低强度纤维的量越高,则芯材结构的强度将越低。在一个优选的实施例中,较低强度纤维的量不应当超过30%。这种较低强度纤维的例子是聚(对苯二甲酰乙二胺)纤维或纤维素。

[0029] 增强基底可以包含少量的无机颗粒,并且代表性颗粒包括云母、蛭石等;添加这些性能增强添加剂将赋予所述基底并且从而将赋予最终的芯材结构以诸如改进的耐火性、导热性、尺寸稳定性等的特性。

[0030] 在一些实施例中,纸材厚度是12至1270微米(0.5至50密耳),并且纸材基重是10至900克/平方米(0.29至230盎司/平方码)。纸材可以是单个片材或已经层合在一起的多个片材。

[0031] 构成纸材的纤维可以呈单独使用或组合使用的短纤维(絮凝物)或纸浆的形式。

[0032] 一般通过将连续的卷绕长丝切割成特定长度的段来制备絮凝物。如果絮凝物的长度小于0.5毫米,那么它一般过短而不能提供具有足够强度的纸材。如果絮凝物的长度大于26毫米,那么它很难形成均匀的湿铺基底。难以制备具有足够横截面均匀度和再现性的具有小于5微米,并且特别是小于3微米的直径的絮凝物。如果絮凝物直径大于20微米,那么它很难形成具有轻至中等基重的均匀纸材。

[0033] 如本文所用的术语“纸浆”意指具有秆和一般从其延伸的原纤的纤维材料的颗粒,其中所述秆一般是圆柱形的并且直径为约10至50微米,并且原纤是一般接合到秆的细的毛发样部分,测量所述原纤的直径仅为为一微米的若干分之几或几微米并且长度为约10至100微米。用于制备芳族聚酰胺纸浆的一种可能的例证性方法公开于美国专利号5,084,136中。

[0034] 优选的粘合剂是沉析纤维。如本文所用的术语“沉析纤维”意指小的薄膜状的基本上二维的颗粒的非常细碎的聚合物产物,其具有约100至1000微米的长度和宽度以及约0.1至1微米的厚度。通常通过使聚合物溶液流动到与该溶液的溶剂不混溶的液体的凝固浴中来制备沉析纤维。聚合物溶液流在聚合物凝聚时经受剧烈的剪切力和紊流。沉析纤维的制备教导于美国专利3,756,908中,其中对工艺的综述性讨论参见于美国专利2,999,788中。应当根据美国专利3,756,908的教导内容将沉析纤维细化到仅对允许最终纸材的持久性压实和饱和度有用的程度。

[0035] 优选的用于本发明中沉析纤维的聚合物包括芳族聚酰胺(聚(间苯二甲酰间苯二胺)和聚(对苯二甲酰对苯二胺))。其它粘合剂包括聚磺酰胺(PSA)、聚苯硫醚(PPS)以及聚酰亚胺。其它粘合剂材料呈树脂的一般形式,并且可以是环氧树脂、酚醛树脂、聚脲、聚氨酯、三聚氰胺甲醛树脂、聚酯、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯腈、醇酸树脂等。优选的树脂具有水分散性和热固性。最优选的树脂粘合剂包含水分散性环氧树脂。粘合剂也可以源自于生物来源。这种聚合物的例子是基于1,3-丙二醇的聚合物,这种二醇组分是经由发酵工艺从玉米葡萄糖制得的。大豆是生物粘合剂材料的另一个来源。

[0036] 纤维和沉析纤维这两者的组成可以是变化的。纤维的优选类型包括芳族聚酰胺、液晶聚酯、聚吡咯、聚吡啶并唑、聚磺酰胺、聚苯硫醚、聚烯烃、碳、玻璃、陶瓷、玄武岩以及其它无机纤维或它们的混合物。

[0037] 沉析纤维的优选类型包括芳族聚酰胺、脂族聚酰胺、聚磺酰胺(PSA)、聚苯硫醚(PPS)、聚酰亚胺以及它们的共混物。

[0038] 合适的芳族聚酰胺是间位芳族聚酰胺和对位芳族聚酰胺。合适的间位芳族聚酰胺聚合物是聚(间苯二甲酰间苯二胺)并且合适的对位芳族聚酰胺聚合物是聚(对苯二甲酰对苯二胺)。

[0039] 使用沉析纤维和短纤维制成的纸材已经描述于授予Gross的美国专利号3,756,908和授予Lin的美国专利号5,137,768中。

[0040] 用于生产芯材结构的可商购获得的对位芳族聚酰胺高模量高强度纤维增强纸材基底是由E.I.DuPont de Nemours and Company,Wilmington,DE出售的KEVLAR[®]N636纸材。芯材结构还可由也可以商品名NOMEX[®]购自DuPont的间位芳族聚酰胺纤维非织造基底制成。

[0041] 纸材基底还可以包含纤维素,所述纤维素的例子有牛皮纸。纤维素也可以存在于

包含对位芳族聚酰胺和/或间位芳族聚酰胺与纤维素纤维的共混物的纸材中。纸材还可以包含单独或与其它纤维组合的聚酯或玻璃纤维。

[0042] 一旦形成纸材,就根据目标的最终密度将它压延至所期望的密度或者不将它压延。

[0043] 在一些实施例中,纤维增强基底是包含连续长丝纱的织物材料。织物意指可以是织造的、单向的,可以是多轴的、3维的或非织造无规取向的短纤维垫的结构。这些织物样式中的每一种均是本领域熟知的。可以使用多种不同的织物编织图案,包括平纹、斜纹、缎纹、四经破缎纹、平纹衍生物、纱罗以及充纱罗。平织图案是优选的。碳、陶瓷、玄武岩或玻璃纤维是用于织物的优选纤维。在一些实施例中,织物长丝是由芳族聚酰胺或芳族共聚酰胺制成的。纱线可被缠结和/或加捻。出于本文的目的,术语“长丝”被定义为相对柔韧、宏观上均匀的主体,所述主体在其垂直于其长度的整个横截面上具有高长宽比。长丝横截面可以是任何形状,但是通常是圆形或豆形。在本文,术语“纤维”可与术语“长丝”互换使用。“纱线”是多根长丝。长丝可以具有任何长度。在包装中卷绕于线轴上的复丝包含多根连续长丝。复丝可以被切割成短纤维并且被制成适用于本发明中的短纤纱。短纤维可以具有约1.5至约5英寸(约3.8cm至约12.7cm)的长度。短纤维可以是直的(即不卷曲)或者卷曲以沿它的长度具有锯齿形褶皱,具有约3.5至约18个褶皱/英寸(约1.4至约7.1个褶皱/厘米)的褶皱(或重复弯曲)频率。

[0044] 其它用于一些织物的合适的纤维形式包括拉断或混合纱。

[0045] 在其它实施例中,织物是包含无规取向的不连续长丝的非织造垫,其中长丝是粘合的或联锁的。非织造织物垫的例子包括毡和射流喷网或纺粘片材。

[0046] 聚合物树脂涂层

[0047] 将聚合物树脂涂覆到增强基底上或增强基底中。在一些实施例中,树脂仅部分浸渍入基底中。涂料树脂包含第一热塑性聚合物和第二热塑性聚合物。第一聚合物和第二聚合物形成两相共混物。第一聚合物占第一聚合物和第二聚合物的共混物的35重量百分比至99重量百分比。在一些实施例中,第一聚合物占第一聚合物和第二聚合物的共混物的45重量百分比至85重量百分比或甚至45重量百分比至70重量百分比。复合材料片材可以任选地包含第三聚合物。

[0048] 此外,第一聚合物或第二聚合物可以任选地包含单独或组合的反应性或非反应性添加剂,诸如着色剂、稀释剂、处理剂、UV添加剂、阻燃剂、矿物填料、有机填料、粘结添加剂、表面活性剂、纸浆、抗氧化剂、抗静电剂、增滑剂以及增粘剂。合适的纸浆是芳族聚酰胺纸浆。用于将这些添加剂并入到聚合物中的方法是熟知的。

[0049] 合适的阻燃剂包括溴化阻燃剂、红磷、石棉、三氧化铋、硼酸盐、金属水合物、金属氢氧化物、四(羟甲基)磷酸盐、氟碳化合物或它们的组合。

[0050] 可以任选地将至少一种增塑剂添加至聚合物中,优选地添加至第二聚合物中。合适的例子包括基于邻苯二甲酸酯的增塑剂、基于偏苯三酸酯的增塑剂、基于己二酸酯的增塑剂、基于癸二酸酯的增塑剂、基于顺丁烯二酸酯的增塑剂、基于有机磷酸酯的增塑剂、基于磺酰胺的增塑剂、基于苯甲酸酯的增塑剂、环氧化植物油、聚(氧化乙烯)或它们的组合。在一些实施例中,至少一种增塑剂是具有反应性基团的增塑剂,诸如环氧化植物油。环氧化植物油的例子是环氧化大豆油(ESO)、环氧化亚麻籽油(ELO)、环氧化树脂酸酯或它们的组

合。

[0051] 如本文所述的聚合物树脂涂层提供了带涂层的基底,所述基底经得起通过激光焊接技术进行的加工。

[0052] 第一聚合物

[0053] 第一聚合物和第二聚合物均属于一组具有良好机械特性和良好耐化学品性的聚合物。这些树脂在行业内经常被称作高性能聚合物或工程热塑性塑料。一些橡胶和弹性体也符合这类材料。

[0054] 第一聚合物是具有75°C至400°C的熔点的热塑性聚合物。在一些实施例中,第一聚合物具有110°C至300°C或甚至140°C至230°C的熔点。第一聚合物与第二聚合物形成连续相或共连续相。连续相如由国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)所定义指的是其中第二相以颗粒形式分散的基质。共连续相如由IUPAC所述是成为半互穿聚合物网络(SIPN)或互穿聚合物网络(IPN)的基质。半互穿聚合物网络是包含一个或多个聚合物网络和一种或多种线性或支化聚合物的聚合物,其特征在分子尺度上所述网络中的至少一个由至少一些直链或支链穿透。互穿聚合物网络是包含两个或更多个网络的聚合物,所述两个或更多个网络在分子尺度上至少部分地交织,但并非彼此共价键合并且除非化学键断裂,否则不会分开。第二聚合物在第一聚合物内形成分散体或在第一聚合物内形成共连续网络。第一聚合物为复合材料的热性能和机械性能提供了主要贡献。优选地,第一聚合物应当具有高于包含所述复合材料片材的制品的峰值操作温度的熔点。该峰值操作温度被定义为制品在运行时所暴露的最高温度。峰值操作温度将根据使用聚合物的具体应用而不同。其它影响峰值操作温度的因素是气候状况、地理区域和/或所遇到的季节性波动以及与热源的接近度。在一些实施例中,第一聚合物应当具有比峰值操作温度高至少5°C的熔点。在其它实施例中,第一聚合物应当具有比峰值操作温度高至少10°C的熔点。

[0055] 优选地,第一聚合物是聚烯烃、缩聚物或弹性体嵌段共聚物。

[0056] 弹性体嵌段共聚物的例子是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚异丙烯-聚乙烯-丁烯-聚苯乙烯或聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物、聚醚-酯嵌段共聚物、或它们的组合。

[0057] 其它合适的聚合物包括聚酰胺、聚酰胺共聚物、聚酰亚胺、聚酯、聚氨酯、聚氨酯共聚物、聚丙烯酸类、聚丙烯腈、聚砜、硅氧烷共聚物。

[0058] 在一些实施例中,优选的是,第一聚合物是聚酰胺、聚酯、聚酯共聚物或它们的组合。优选的聚烯烃是聚丙烯。

[0059] 在一些其它实施例中,优选的是,第一聚合物是聚酰胺,诸如脂族聚酰胺或半芳族聚酰胺。优选的聚酰胺是具有至少30%,更优选地至少50%,最优选地至少70%的胺端含量的聚酰胺。优选地,合适的脂族聚酰胺是尼龙6、尼龙66、尼龙6/66、尼龙11、尼龙12、尼龙612、尼龙13、尼龙1010、或它们的组合。更优选地,合适的脂族聚酰胺是尼龙6、尼龙11、尼龙12、尼龙612、尼龙13、尼龙1010、或它们的组合。

[0060] 优选的半芳族聚酰胺是尼龙6T、尼龙6/6T、尼龙3T、尼龙6/3T、尼龙66/6T、尼龙10/6T、尼龙12/6T、尼龙10/3T、尼龙12/3T、和/或它们的组合。

[0061] 无定形聚酰胺可以优选地以最多至基于聚酰胺的总重量计10重量百分比的范围

使用。优选使用结晶、半结晶聚酰胺或它们的组合。

[0062] 第二聚合物

[0063] 第二聚合物分散于所述第一聚合物的连续相或共连续相中,并且具有0.01至15微米的有效直径。

[0064] 在分散的第二热塑性聚合物以球形颗粒形式存在的情况下,该有效直径是颗粒的直径。在分散的第二热塑性聚合物以诸如伸长的类球体形状、椭圆体或支化长丝样结构的网络之类的非球形颗粒形式存在的情况下,该有效直径是可以围绕颗粒的具有最小横截面积的平面划定的直径。

[0065] 第二聚合物具有25℃至350℃的熔点。在一些实施例中,第二聚合物的熔点是50℃至200℃。优选地,第二聚合物具有比第一聚合物的熔点低至少5℃的熔点。在一些实施例中,第二聚合物具有比第一聚合物的熔点低至少10℃、20℃或甚至30℃、50℃、75℃、100℃或120℃的熔点。在使复合材料片材成形为复合材料制品时,例如在对芯材结构进行激光焊接期间,第二聚合物有助于加工方便和快捷。第二聚合物还增强连续纤维基底之间的粘结强度。

[0066] 在一些实施例中,颗粒的主要尺寸与构成增强基底的长丝的最小尺寸为同一数量级。

[0067] 在其它实施例中,颗粒的主要尺寸小于构成增强基底的长丝的最小尺寸。第二聚合物颗粒的有效直径是0.01至15微米。在一些实施例中,该直径是0.01至5微米或甚至0.01至1微米。有效直径意指可以围绕颗粒的横截面划定的最小圆直径。

[0068] 优选地,第二聚合物是聚烯烃、缩聚物或弹性体嵌段共聚物。

[0069] 聚烯烃聚合物的例子是聚乙烯、聚乙烯共聚物、聚丙烯、聚丙烯共聚物、聚丁烯以及聚丁烯共聚物。

[0070] 合适的聚乙烯聚合物包括低密度聚乙烯、极低密度聚乙烯、茂金属聚乙烯以及聚乙烯共聚物,诸如乙烯/ α , β -不饱和C3-C8羧酸共聚物和被金属盐部分中和了的乙烯/ α , β -不饱和C3-C8羧酸共聚物。

[0071] 在第二聚合物是乙烯/ α , β -不饱和C3-C8羧酸共聚物的情况下, α , β -不饱和C3-C8羧酸可以选自丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0072] 乙烯/ α , β -不饱和C3-C8羧酸共聚物优选地是乙烯、 α , β -不饱和C3-C8羧酸和 α , β -不饱和C3-C8二羧酸的三元共聚物。

[0073] α , β -不饱和C3-C8二羧酸可以是顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸的C1-C4烷基半酯、反丁烯二酸、衣康酸以及衣康酸酐。优选地, α , β -不饱和C3-C8二羧酸是顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸单乙酯以及顺丁烯二酸单甲酯。更优选地, α , β -不饱和C3-C8二羧酸是顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸单甲酯或它们的组合。

[0074] 乙烯/ α , β -不饱和C3-C8羧酸/ α , β -不饱和C3-C8二羧酸聚合物还可以包含至多40重量百分比的丙烯酸C1-C8烷基酯软化共聚单体,所述共聚单体优选地选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯或(甲基)丙烯酸正丁酯,更优选地选自丙烯酸正丁酯或(甲基)丙烯酸乙酯。

[0075] 术语软化共聚单体是本领域技术人员熟知的并且指的是诸如丙烯酸C1-C8烷基酯之类的共聚单体。术语(甲基)丙烯酸酯涵盖丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯这两者。

[0076] 在乙烯/ α,β -不饱和C3-C8羧酸/ α,β -不饱和C3-C8二羧酸聚合物中,可以存在处于2重量百分比至25重量百分比范围内的 α,β -不饱和C3-C8羧酸并且可以存在处于0.1重量百分比至15重量百分比范围内的 α,β -不饱和C3-C8二羧酸,前提条件是存在4重量百分比至26重量百分比的 α,β -不饱和C3-C8羧酸和 α,β -不饱和C3-C8二羧酸,并且另外的前提条件是包括丙烯酸C1-C8烷基酯软化共聚单体在内的总共聚单体含量不超过50重量百分比。

[0077] 在其它实施例中,第二聚合物是被金属离子部分中和了的乙烯/ α,β -不饱和C3-C8羧酸共聚物,其通常被称为“离聚物”。总中和百分比是离聚物的5%至90%,优选地10%至70%,并且更优选地介于25%与60%之间。

[0078] 在第二热塑性聚合物是被金属离子部分中和了的乙烯/ α,β -不饱和C3-C8羧酸共聚物的情况下, α,β -不饱和C3-C8羧酸可以是丙烯酸或甲基丙烯酸。被金属离子部分中和了的乙烯/ α,β -不饱和C3-C8羧酸共聚物优选地是被金属离子部分中和了的乙烯、 α,β -不饱和C3-C8羧酸以及 α,β -不饱和C3-C8二羧酸的三元共聚物。 α,β -不饱和C3-C8二羧酸可以选自与上文所述相同的组分。

[0079] 被金属离子部分中和了的乙烯/ α,β -不饱和C3-C8羧酸/ α,β -不饱和C3-C8二羧酸聚合物还可以包含至多40重量百分比的丙烯酸C1-C8烷基酯软化共聚单体,所述软化共聚单体优选地选自与上文已经描述的组分相同的组分。

[0080] 在被金属离子部分中和了的乙烯/ α,β -不饱和C3-C8羧酸/ α,β -不饱和C3-C8二羧酸聚合物中,该聚合物中 α,β -不饱和C3-C8羧酸单元的总数的5%至90%被金属离子中和,并且可以存在与上文所述相同量的 α,β -不饱和C3-C8羧酸和 α,β -不饱和C3-C8二羧酸,有关 α,β -不饱和C3-C8羧酸和 α,β -不饱和C3-C8二羧酸的前提条件与上文所述相同,并且有关包括丙烯酸C1-C8烷基酯软化共聚单体在内的总共聚单体含量的另外的前提条件与上文所述相同。

[0081] 在被金属离子部分中和了的乙烯/ α,β -不饱和C3-C8羧酸共聚物中,所述金属离子可以是元素周期表第I族或第II族的任何金属离子。优选的金属离子是钠、锌、锂、镁、钙或任何这些金属离子的混合物。更优选地,所述离子是钠、锌、锂或镁。最优选地,所述离子是锌、锂或它们的组合。

[0082] 被部分中和的乙烯/ α,β -不饱和C3-C8羧酸共聚物可以通过标准中和技术(诸如美国专利3,264,272中所公开的)来制备。所得的离聚物具有0.01至100克/10分钟或更优选地0.1至30克/10分钟的熔体指数(MI),如使用ASTM D-1238条件E(190°C,2160克重量)所测量。

[0083] 上述离聚物可以通过自由基共聚方法,使用高压,以连续方式进行操作来制备,如美国专利4,351,931、5,028,674、5,057,593以及5,859,137中所述。离子键材料的示例性例子包括以商品名SURLYN购自DuPont、以商品名IOTEK购自Exxon以及以商品名AMPLFY IO购自Dow的产品。

[0084] 弹性体嵌段共聚物的例子是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚异丙烯-聚乙烯-丁烯-聚苯乙烯或聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物、聚醚-酯嵌段共聚物、或它们的组合。

[0085] 其它合适的聚合物是聚酰胺、聚酰胺共聚物、聚酰亚胺、聚酯、聚氨酯、聚氨酯共聚物、聚丙烯酸类、聚丙烯腈、聚砜、硅氧烷共聚物。

[0086] 在一些实施例中,优选的是,第二聚合物是热塑性弹性体嵌段共聚物,诸如聚异丙烯-聚乙烯-丁烯-聚苯乙烯或聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物。

[0087] 可以将第一聚合物和第二聚合物共混在一起并且制备成各种形式,诸如球粒、纤维、片材、膜、织物、热熔体、粉末、液体或它们的组合。举例来说,可以通过使用捏合机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机或者在80℃至420℃的温度下加热的熔体混合器进行共混。在添加第二聚合物后,第一聚合物与第二聚合物形成连续相或共连续相。

[0088] 第三聚合物

[0089] 在一些实施例中,第三聚合物可以基于第一聚合物、第二聚合物以及第三聚合物的总重量计0重量百分比至99.7重量百分比的量存在。第三聚合物也可以是第一聚合物和第二聚合物的双峰组分。第三聚合物可以是聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮(PEK)、聚醚酮酮(PEKK)、聚苯硫醚(PPS)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚砜(PSU)、聚酰亚胺(PI)以及聚苯醚(PPO)。第三聚合物可以作为单独层存在于基底上或它可以代替第一聚合物。在另一个实施例中,将第三聚合物与第一聚合物共混。这种共混物的例子是聚酰胺第一聚合物和聚酰亚胺第三聚合物。

[0090] 复合材料制品

[0091] 可以将上文所述的涂覆有树脂的基底并入到诸如结构芯材、耐冲击制品或层合件之类的复合材料制品中。

[0092] 已经发现使用如上文所述的第一树脂和第二树脂为复合材料制品提供许多优势。

[0093] 当进行剪切或邻接接头测试时,层合件显示出内聚破坏。对包含诸如尼龙6或尼龙12之类的脂族聚酰胺树脂的层合件进行的类似测试显示出粘合破坏。这一结果指示第一树脂和第二树脂的共混物导致(a)在包含芯并入的夹心结构中提供了改善的弯曲性能以及(b)在制造蜂窝芯材期间使得便于伸展。

[0094] 涂有第一树脂和第二树脂的基底在与涂有基于尼龙的树脂的类似基底相比较时显示出改进的形状保持性。这可以通过以下步骤来证实:将涂覆基底的样品放置在两个直角形状的铝板之间,将板组件在烘箱中在50℃至325℃范围内的温度下放置一分钟,从烘箱中取出板组件,冷却10分钟,然后将涂覆基底从板组件中取出。应当将板预先加热至所需的温度,之后将基底定位于板之间。在环境条件下储存24小时后,测量由基底的两侧形成的角度。这被称为保持的角度。保持的角度越接近90度,则形状保持特性越好。环境条件意指23℃ \pm 1℃的温度和50% \pm 10%的湿度。在与尼龙树脂的约185℃至275℃的操作温度范围相比较时,第一树脂和第二树脂使得操作温度范围更广,所述操作温度范围是约175℃至300℃。

[0095] 第一树脂和第二树脂经得起对基底进行激光焊接以形成层合件,以及在热压机、烘箱或高压釜中进行常规的粘结。这种灵活性并非在所有树脂系统的情况下都是可能的。

[0096] 芯材结构可以呈蜂窝或折叠芯材的形式。

[0097] 图1A是包含涂覆基底的一种蜂窝1的平面图并且示出了由巢室壁3形成的巢室2。图1B是图1A中所示的蜂窝的立视图并且示出了在巢室壁的两端形成的两个外表面或面4。芯材还具有边缘5。图2是蜂窝的三维视图。示出了蜂窝1具有六边形巢室2和巢室壁3。蜂窝的厚度在图2中以10示出。示出了六边形巢室;然而,其它几何布置也是可能的,其中正方形、过度展开以及挠曲芯型巢室是当中最常见的可能布置。这些巢室类型是本领域熟知的,

并且关于另外的有关可能的几何巢室类型的信息,可以参考Honeycomb Technology,第14至20页,T.Bitzer (Chapman&Hall出版社,1997)。

[0098] 图3示出了由具有面板7和8的蜂窝芯材6装配成的结构夹心板5,所述面板7和8接合到所述芯材的两个外表面。优选的面板材料是预浸料坯、浸渍有热固性或热塑性树脂的纤维片材,但是也可以利用其它材料的面板。其它类型面板的例子包括金属、木材、陶瓷以及纤维增强塑料。在一些情况下,还使用粘合剂膜9来增强面板与芯材的粘结。通常在芯材的任一侧面上存在至少两个预浸料坯表层。

[0099] 图4示出了折叠芯材结构,所述折叠芯材结构是由相对薄的平面片材料折叠而成的折叠几何图案的三维结构。这些折叠结构或棋盘格状片材结构论述于美国专利6,935,997 B2和6,800,351 B1中。山形是用于三维折叠的棋盘格状芯材结构的常见图案。这些结构不同于蜂窝结构。优选的棋盘格状折叠结构是美国专利号6,913,570 B2和美国专利公布号20100048078中所述的类型。波纹形片材是折叠芯材结构的另一种形式。

[0100] 芯材结构可以任选地涂有第四聚合物树脂。这种树脂可以向芯材提供另外的阻燃性和机械强度。合适的第四树脂包括酚醛树脂、阻燃性(FR)环氧树脂、FR聚酯、聚酰胺以及聚酰亚胺树脂。酚醛树脂一般遵照美国军用规格(United States Military Specification)MIL-R-9299C。优选地,所述树脂是苯酚甲醛树脂并且可以是甲阶酚醛树脂或酚醛环氧树脂。可以使用其它醛,例如糠醛,并且也可以使用其它酚,例如对苯二酚和对甲酚。对甲酚的制备和这些树脂的特性描述于“Phenolic Resins,”A.Knop和L.A.Pilato编著,Springer-Verlag,Berlin,1985中。通过施加热而简单地使甲阶酚醛树脂固化,然而酚醛环氧树脂为了其固化而需要另外存在甲醛产生物质,例如六亚甲基四胺(也称为乌洛托品(hexamine))。甲阶酚醛型树脂是优选的。合适的酚醛树脂购自诸如Hexion Specialty Chemicals,Columbus,OH或Durez Corporation,Detroit,MI之类的公司。当在芯材形成之前用第四树脂对基底进行涂覆时,优选的是,树脂部分固化。这种部分固化方法(被称为B-分段法)是复合材料行业熟知的。B-阶段意指在聚合反应中的中间阶段,其中树脂遇热软化并且具有塑性和易溶性,但是没有完全溶解或熔化。处于B-阶段的增强基底仍能够被进一步加工成所期望的芯材形状。

[0101] 当在芯材已经形成之后进行树脂浸渍时,通常按以下顺序进行以下重复步骤:浸渍,然后去除溶剂,并且使树脂固化。优选的最终芯材密度(非织造片材加上树脂)在5至500kg/m³的范围内。在一些实施例中,所述范围是10至300kg/m³,而在其它实施例中,它是15至200kg/m³。在树脂浸渍过程期间,树脂被吸收到增强基底中并且涂覆到增强基底上。根据已知的块浸渍或基底涂覆程序将涂料树脂施用到芯材上。

[0102] 树脂可以于溶剂或分散介质中的溶液或分散体的形式使用,所述溶剂或分散介质例如水、丙酮、丙-2-醇、丁酮、乙酸乙酯、乙醇和甲苯。可以使用这些溶剂的混合物以实现溶剂自芯材的可接受的蒸发速率。溶剂的用量将根据包括所用芯材的类型在内的多种因素而有很大差别。一般来说,应当以常规的量添加溶剂以提供树脂溶液,所述树脂溶液可以根据已知工艺容易地施用。

[0103] 所施用的树脂涂料的量将根据多种因素而变化。举例来说,相对多孔的非织造材料将需要更多的树脂以使得蜂窝壁被充分润湿。就相对无孔的芯材来说,优选的是,将足量的树脂施用于材料上以提供约0.0025至0.125mm(0.1至5密耳)的涂层厚度。

[0104] 在将增强基底制造成蜂窝芯材结构时,存在两种主要的制造方法,即伸展法或波纹法。伸展法被普遍地用于纸材基底并且波纹法被用于织物基底。这两种方法是本领域熟知的并且进一步详述于Engineered Materials Handbook,第1卷-Composites,ASM International,1988的第721页上。

[0105] 在一些实施例中,在蜂窝伸展或波纹工艺之前,可以使用第一量的第四涂料树脂对基底进行涂覆,在蜂窝形成之后以第二量施用残留的树脂。

[0106] 在将增强基底制造成折叠芯材结构时,需要不同的生产技术。用于将基底坯转换加工成折叠芯材结构的方法描述于美国专利6,913,570 B2和7,115,089 B2以及美国专利申请2007/0141376中。在一些实施例中,在形成折叠芯材之后,施用所有的第四涂料树脂,而在其它实施例中,在形成芯材之前使用第一量的第四涂料树脂对基底进行涂覆,在形成芯材之后以第二量施用残留的树脂。

[0107] 用于在芯材形成之前和之后涂覆基底的方法是本领域熟知的。

[0108] 增强基底的厚度取决于蜂窝芯材的最终用途或所期望的特性,并且在一些实施例中,厚度通常是75至500微米(3至20密耳)。在一些实施例中,基底的基重是15至200克/平方米(0.5至6盎司/平方码)。

[0109] 上述本发明的芯材结构可以用于制备复合板,所述复合板具有粘结到所述芯材结构的至少一个外表面上的面板。所述面板材料可以是塑料片材或板材、纤维增强塑料(预浸料坯)或金属。在压力下并且通常在加热的情况下通过粘合剂膜或由预浸料坯中的树脂将所述面板接合到芯材结构。在压机、烘箱或者高压釜中进行固化。这类技术是本领域技术人员熟知的。

[0110] 还可以将上文所述的涂有树脂的基底并入到耐冲击制品中以提供对低速和高速冲击的耐受性。合适的制品包括外罩、缓冲器以及其它耐碰撞结构。

[0111] 可以将上文所述的涂有树脂的基底并入到复合材料层合件中。一种此类层合件是纤维-金属层合件,该层合件包含与涂有树脂的基底层粘结的若干个薄金属层。纤维-金属层合件还可以包含其它增强纤维。其它复合材料层合件可以不使用金属层建构。

[0112] 在建构上述制品期间,可能有利的是,纳入至少一个能量吸收层作为该制品的部件。将该能量吸收层选择性定位以使得在经受诸如激光束之类的高能量源时使层内特定区域定向粘结。举例来说,可以使用这种工艺在蜂窝块中的涂覆基底的连续层之间形成节点线焊接处。合适的能量吸收层是包含炭黑的聚合物层。这种作用示出于图5中,在图5中,多层叠堆50包含由能量吸收层52分开的第一个涂有树脂的基底51和第二个涂有树脂的基底53。示出了诸如激光之类的高能束54朝向第一个涂有树脂的基底的外表面。该高能束使得基底的聚合物涂层在激光束路径下的区域中熔融,从而使相邻层55在激光束路径的区域中熔合。处于能量吸收层下方的基底53未熔合在一起。激光束可以移动并且勾勒出任何所期望的路径,诸如直线、不连续线、锯齿形、圆形、椭圆形、正方形、十字形、星形或螺旋形。相邻层之间的粘结区将以相应类似的图案粘结。

[0113] 测试方法

[0114] 蜂窝芯材的密度是根据ASTM C271-61来测定的。

[0115] 芯材的压缩强度是根据ASTM C365-57来测定的。

[0116] 芯材的比压缩强度是通过用压缩强度值除以芯材的密度而计算得到的。

[0117] 粘结的邻接接头的拉伸强度是根据ISO 6922:1987-EN 26922:1993来测定的。

[0118] 粘结的硬质塑料搭接剪切接头在张力负载下剪切时的强度是根据ASTM D3163-01来测量的(2008年重新批准)。

[0119] 表观重叠接合剪切强度特性是根据ASTMD7616-11来测定的。

[0120] 实例

[0121] 在以下实例中,织物F是包含对位芳族聚酰胺纱线的平织织物,可以商品名Kevlar[®]49从E.I.DuPont de Nemours and Company(Wilmington,DE)商购获得。所述纱线具有1580分特的线密度。所述织物具有6.7根经纱/厘米以及6.7根纬线(纬纱)/厘米。织物重量是220gsm。

[0122] 在以下实例中,树脂R1仅包含可以商品名Ultramid[®]B27E从BASF商购获得的尼龙6。所述树脂被挤成具有50微米厚度的片材。

[0123] 在以下实例中,树脂R2是按重量计60%的尼龙6(Ultramid[®]B27E)和按重量计40%的锌离子键树脂的共混物。离子键树脂包含按重量计83%的乙烯、按重量计11%的甲基丙烯酸以及按重量计6%的顺丁烯二酸酐。离子键树脂被中和至60%。所述树脂被挤成具有50微米厚度的片材。

[0124] 在以下实例中,织物S是包含1.7旦尼尔/长丝(dpf)的对位芳族聚酰胺纤维的射流喷网织物,可以商品名Kevlar 970 merge 1F894从E.I.DuPont de Nemours and Company(Wilmington,DE)商购获得。织物重量是64gsm。所述纤维具有38mm的标称切割长度。

[0125] 在以下实例中,纸材P是对位芳族聚酰胺片材,可以商品名Kevlar[®]芳族聚酰胺纸材从E.I.DuPont de Nemours and Company(Wilmington,DE)商购获得。所述纸材片材具有61gsm的基重和0.07mm(2.8密耳)的厚度。

[0126] 在以下实例中,树脂R3是按重量计70%的可以商品名Rilsan[®]AESNO从Arkema Inc.,King of Prussia,PA商购获得的尼龙12和按重量计30%的尼龙12Rilsan[®]AMNO的共混物。所述树脂被挤成具有50微米厚度的片材。

[0127] 在以下实例中,树脂R4是按重量计55%的树脂R1和按重量计45%的锌离子键树脂的共混物。离子键树脂包含按重量计83%的乙烯、按重量计11%的甲基丙烯酸以及按重量计6%的顺丁烯二酸酐。离子键树脂被中和至60%。树脂R4被挤成具有50微米厚度的片材。

[0128] 比较例A

[0129] 制备复合材料组件,所述复合材料组件包含一层织物F,在织物F的任一侧面上具有一层挤出的树脂片材R1。

[0130] 然后在平行板自动化压机中在20巴的压力下,同时以5℃/分钟的速率从100℃加热到250℃,将所得的复合材料组件进行压模。将压力和温度条件维持15分钟,然后在仍处于压力下同时以5℃/分钟的速率将组件冷却至50℃。

[0131] 由固化的复合材料制备重叠接合样品并且根据ASTM测试方法D3163-01-2008通过张力负载测试。根据ASTM D4896-01-2008中给出的建议比较测试结果。搭接剪切样品具有105mm的长度、25mm的宽度以及15mm的重叠部分。使用可以商品名FM 300U从Cytec Engineered Materials(Tempe,AZ)商购获得的环氧树脂薄膜粘合剂将样品在重叠的区域中粘结。粘合剂的重量是150gsm。在平行板自动化压机中,使用20巴的压力,同时以5℃/分

钟的速率从100℃加热到175℃而进行样品粘结。将温度和压力条件维持60分钟,然后在仍处于压力下同时以5℃/分钟的速率将压机冷却至50℃。

[0132] 实例1

[0133] 制备复合材料组件,所述复合材料组件包含一层织物F,在织物F的任一侧面上具有一层挤出的树脂片材R2。然后按照比较例A将所得的复合材料组件在平行板自动化压机中压模。然后在将所得层合件切割用于搭接剪切测试之前,使所述层合件在25℃下在50% RH下适应24小时。按照实例A制备重叠接合样品,不同的是不使用薄膜粘合剂来粘结重叠区域,而是通过在平行板自动化压机中使用20巴的压力,同时以5℃/分钟的速率从100℃加热到250℃并且将所述温度和压力条件维持15分钟来进行压焊而将搭接剪切样品熔合在一起。然后在释放压力之前以5℃/分钟的速率将模具和内容物冷却至50℃。

[0134] 在测试之后,对样品进行目视检查以观察破坏方式。样品在重叠粘结区域外部发生破坏。也就是说,粘结的重叠部分比复合材料层合件更强。

[0135] 比较例B

[0136] 以与实例1相同的方式制备并且测试该实例,不同的是使用挤出的树脂片材R1而非R2。对所测试的样品进行检查显示粘合破坏。也就是说,测试试样块在熔合(焊接)接头区域中发生破坏。这导出以下结论:实例1中所用的树脂片材R2与比较例B中所用的树脂片材R1相比提供了更强的复合材料。

[0137] 比较例C

[0138] 制备复合材料组件,所述复合材料组件包含一层纸材P,在所述纸材片材的任一侧面上具有一层挤出的树脂片材R3。然后在平行板自动化压机中在20巴的压力下,同时以5℃/分钟的速率从100℃加热到220℃,将所得的复合材料组件进行压模。将压力和温度条件维持15分钟,然后在仍处于压力下同时以5℃/分钟的速率将组件冷却至50℃。

[0139] 实例2

[0140] 制备复合材料组件,所述复合材料组件包含一层纸材P,在所述纸材片材的任一侧面上具有一层挤出的树脂片材R4。使用与制造比较例C的加工条件相同的加工条件。

[0141] 比较例D

[0142] 制备复合材料组件,所述复合材料组件包含一层织物S,在所述织物的任一侧面上具有一层挤出的树脂片材R3。使用与制造比较例C的加工条件相同的加工条件。

[0143] 实例3

[0144] 制备复合材料组件,所述复合材料组件包含一层织物S,在所述织物的任一侧面上具有一层挤出的树脂片材R4。使用与制造比较例C的加工条件相同的加工条件。

[0145] 比较例E

[0146] 制备复合材料组件,所述复合材料组件包含一层织物F,在织物F的任一侧面上具有一层挤出的树脂片材R1。使用与制造比较例C的加工条件相同的加工条件。

[0147] 实例4

[0148] 制备复合材料组件,所述复合材料组件包含一层织物F,在所述织物的任一侧面上具有一层挤出的树脂片材R4。使用与制造比较例C的加工条件相同的加工条件。

[0149] 实例5

[0150] 制备复合材料组件,所述复合材料组件包含一层织物F,在所述织物的任一侧面上

具有一层挤出的树脂片材R2。使用与制造比较例A的加工条件相同的加工条件。

[0151] 比较例F

[0152] 在该比较例中,借助于可以商品名FM 300U从Cyttec Engineered Materials (Tempe, AZ) 商购获得的重150gsm的结构粘结性环氧树脂薄膜粘合剂将比较例A的两个层合件粘结在一起。在平行板自动化压机中,使用10巴的压力,同时在以5°C/分钟的速率下从100°C加热到175°C而进行粘结。将温度和压力条件维持60分钟,然后在仍处于压力下同时以15°C/分钟的速率将压机冷却至50°C。

[0153] 热成形评价

[0154] 对由比较例A、D以及实例2和3中的每一个制成的单独的复合材料层合的增强层进行热成形测试。测试样品的尺寸是75mm×25mm。将样品放置在成形工具中。该成形工具包含两块铝板,每一块板是150mm×200mm,沿宽度方向折叠而形成L形,其中两侧之间成90度角。将该工具的两块板加热至成形温度。成形温度是50°C、100°C、150°C、175°C、185°C、200°C、225°C、250°C、275°C、300°C以及325°C。将已经维持在环境温度(室温)的测试试样块放置在两块受热板之间并且在烘箱内保持1分钟,之后从烘箱中取出并且冷却到室温。将容纳成型了的层合件的模塑工具在环境温度下保持24小时,之后将外板去除。对于每一种温度条件测试至少三种复合材料层合件。测量的目的在于观测在去除模塑工具的外部部件之后层合件对它的形状的保持性有多好。图6以61示出了模塑工具的内部L形部件。以62示出了层合件。第一角A1经测量距工具部件61的顶点5mm远。第二角A2经测量距工具部件61的顶点35mm远。如果在从模具中取出时模塑的层合件100%保持它“在模塑时”的形状,那么角A1和A2应当是相同的。成型的层合件回到它原始平坦的模塑前形状的任何趋势将使得角A2大于A1。在A2与A1之间具有最小差值的复合材料层合件构造将具有最好的模塑后形状保持性和热成形性。针对150°C的模塑温度的结果汇总于表1中,150°C接近于但是低于树脂R3和R4的熔点温度。

[0155] 表1

[0156]

	比较例A	实例2	比较例D	实例3
角A2与A1之间的差值的平均值(°)	7.0	3.3	23.0	2.3
每一对的相对热成形改进	0%	52%	0%	90%

[0157] 表1示出了比较例A和D以及实例2和3的热成形性能。可以看到的是,包含本发明的热塑性组合物的层合件在与比较例的组合物相比较时显示出更好的热成形性能和形状保持性。这些热成形改进被认为是显著的。在高于热塑性聚合物的熔点的更高温度下,加工窗口更宽,形状保持性更好并且工艺稳健性显著改进。

[0158] T型剥离测试

[0159] 通过根据ASTM D1876-08进行T型剥离测试来对根据比较例A、E以及实例4和5制造的单独的复合材料层压增强层进行测试。测试样品由每个实例的两个层合件组成,这两个层合件在不存在任何另外的粘合剂的情况下热熔合在一起。测试样品尺寸是150mm×25mm,并且粘结长度是100mm。在平行板自动化压机中,使用10巴的压力,在分别用于分别用树脂系统R3或R4制成的热塑性层合件的220°C或250°C下进行样品熔合。将温度在10巴下维持5分钟,然后在仍处于压力下同时以50°C/分钟的速率冷却至50°C。

[0160] 在粘结(熔合)过程之后七天进行剥离测试。将每个样品的末端夹在具有1kN负荷传感器和0.1N的分辨率的Zwick®张力测试机(型号1445)的测试夹具中。这种设备购自Zwick GmbH&Co.KG,Ulm,Germany。

[0161] 以50毫米/分钟的恒定头部速度施加负荷。每种粘结或熔合条件测试至少五个样品。所有测试试样块均在熔合(焊接)接头区域中发生内聚破坏。结果汇总于表2中。

[0162] 表2

[0163]

	比较例E	实例4	比较例A	实例5
剥离强度 [N]	51.0	66.1	54.4	57.5
标准偏差	4.4	2.2	7.9	5.1
相比于比较例E的相对粘结改进	0%	30%	7%	13%
相比于比较例F的相对粘结改进	2%	32%	9%	15%

[0164] 表2示出了比较例A、E和F以及实例4和5的熔合或粘结强度。热熔合的样品的剥离强度与粘结的层合件的剥离强度相比同样好或更好,所述粘结的层合件是工业中普遍使用的材料的实例。

[0165] 上述数据证实如本文所述的纤维-树脂复合材料具有足够的粘结强度和热成型能力以通过诸如伸展法、波纹法或其它折叠法之类的生产方法制成合适的材料蜂窝结构和其它芯材结构。还可以设想在纤维增强复合材料的其它领域中的应用。

[0166] 包含涂有树脂R2或R4的纸材或织物的蜂窝芯材结构在与仅包含尼龙涂层树脂的类似芯材结构相比较时将表现出增大的剪切强度。预期在使用树脂R2和R4时拉伸强度不会劣化。当与包含涂有热固性树脂的纸材或织物的芯材结构相比较时,包含树脂R2或R4的芯材将固有地具有增大的韧性特性、良好的耐疲劳性、增强的可成形性以及生产效率提高。

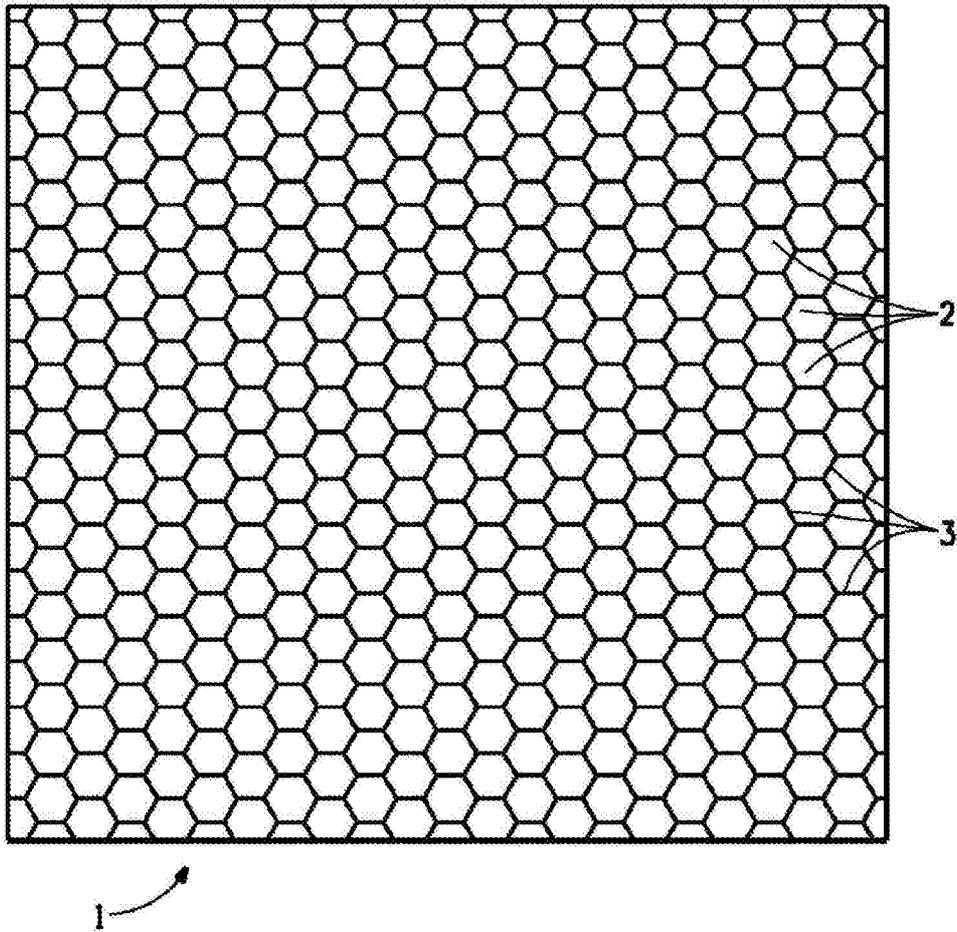


图1A

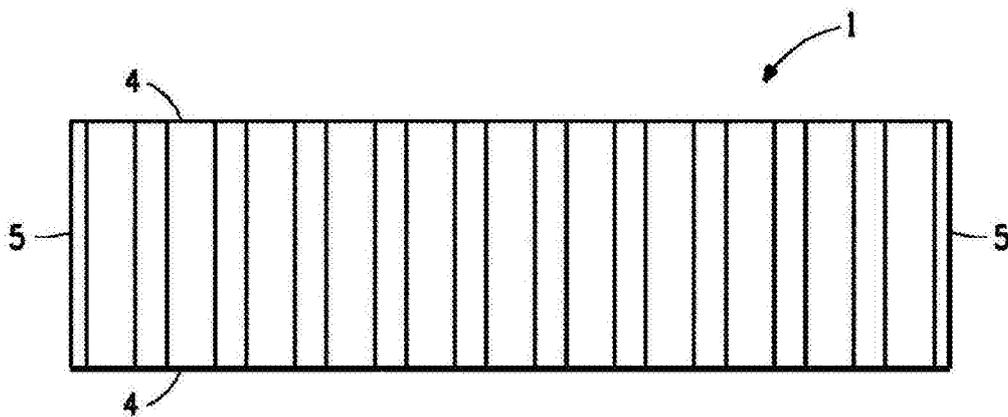


图1B

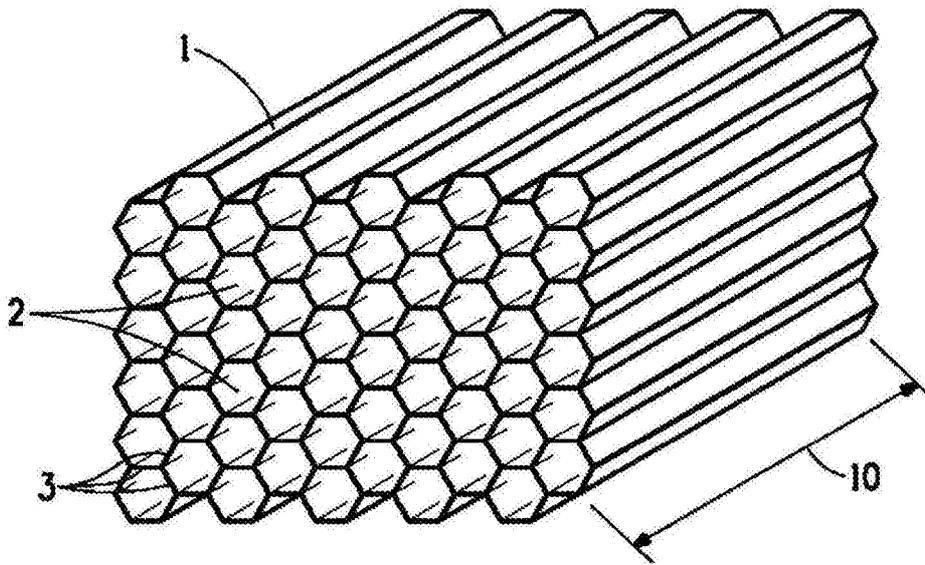


图2

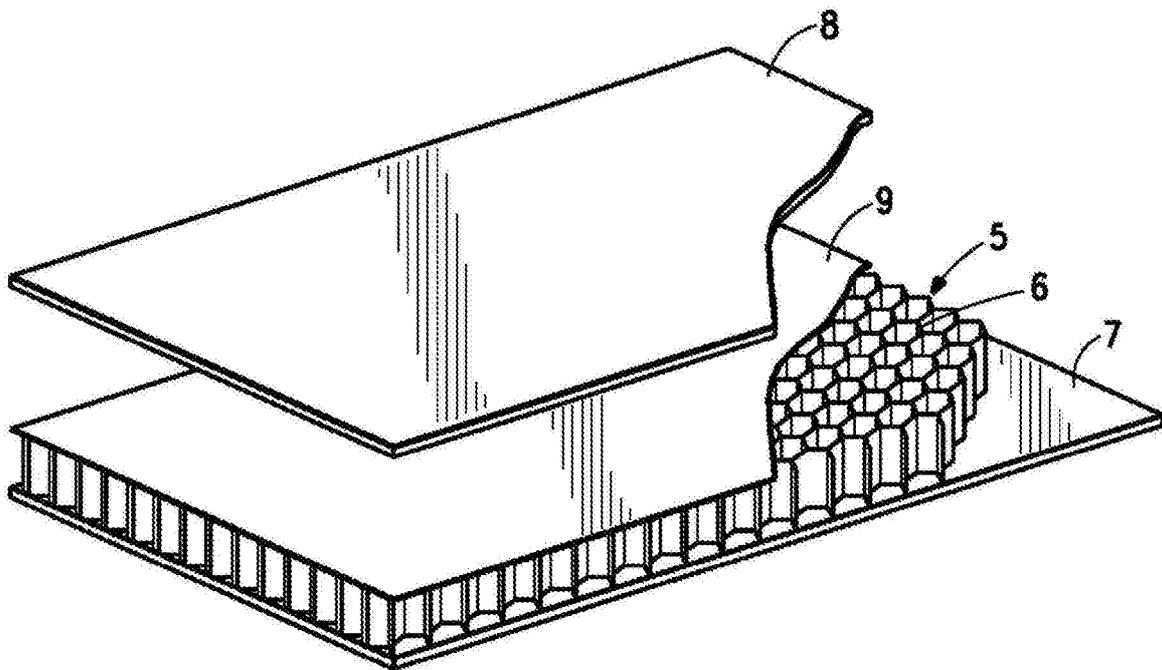


图3

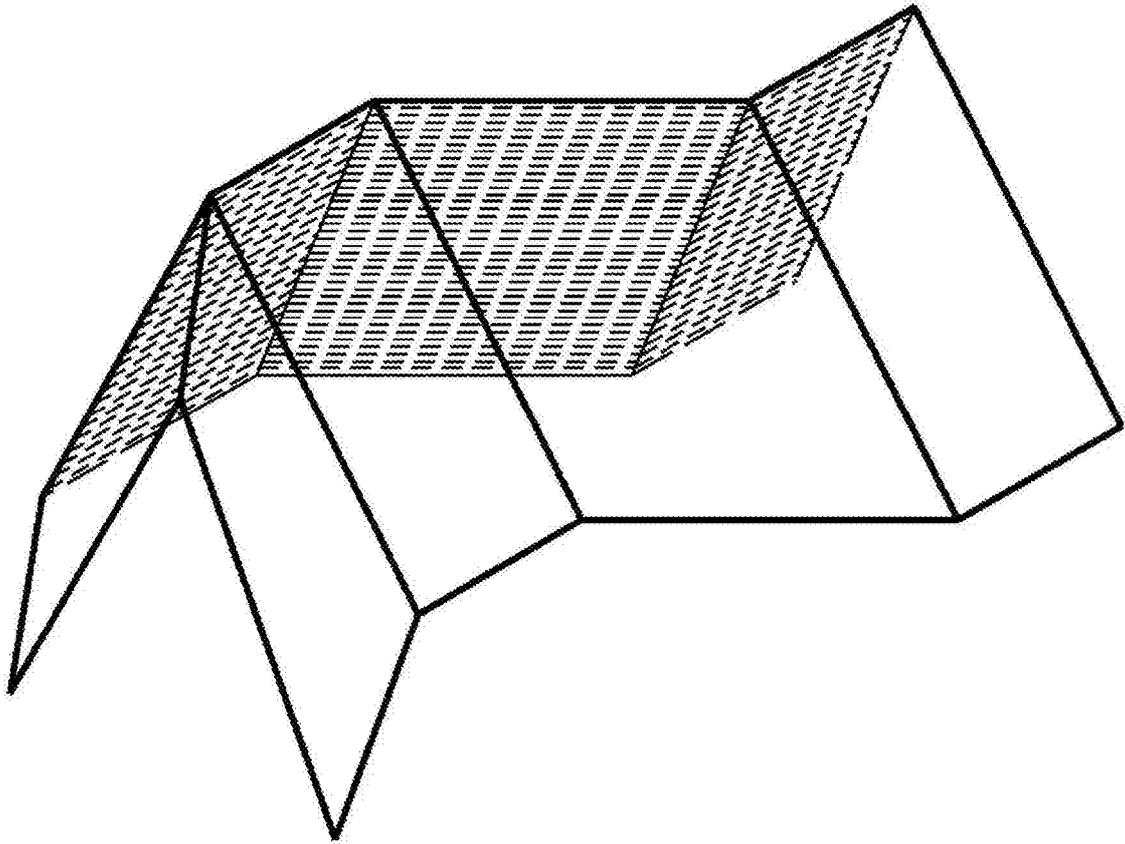


图4

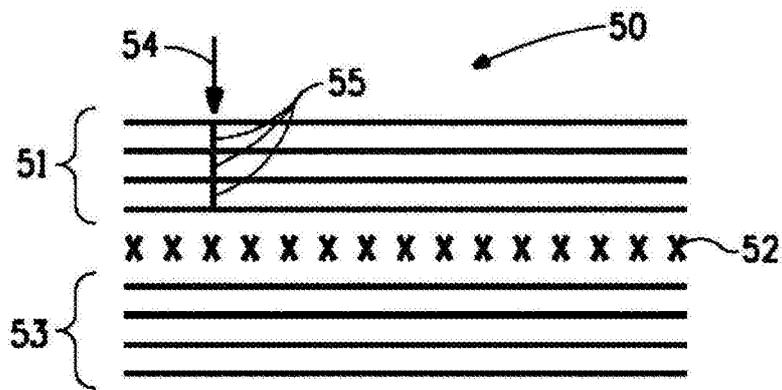


图5

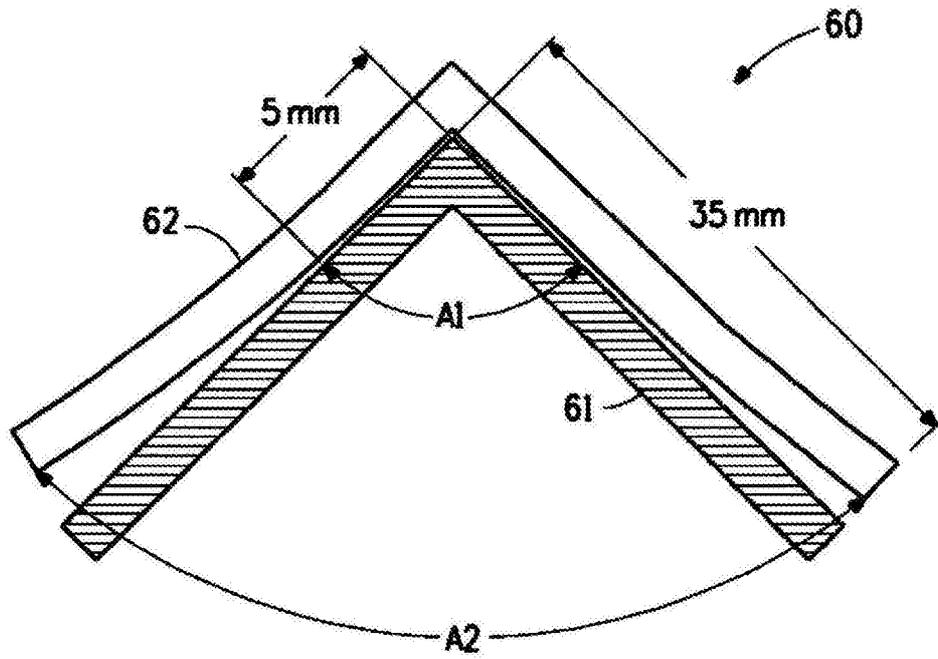


图6