

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101557923 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 13

(21) 申请号 200780046101. 0

代理人 段晓玲 范赤

(22) 申请日 2007. 12. 12

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B29D 31/00 (2006. 01)

11/639, 550 2006. 12. 15 US

B29K 101/10 (2006. 01)

B29K 101/12 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 12

(56) 对比文件

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/025414 2007. 12. 12

WO 98/06577 A1, 1998. 02. 19, 1.

CN 1222604 A, 1999. 07. 14, 1.

EP 1048446 A, 2000. 11. 02, 1.

(87) PCT申请的公布数据

W02008/076284 EN 2008. 06. 26

CN 1436121 A, 2003. 08. 13, 1.

CN 1710196 A, 2005. 12. 21, 1.

CN 1710195 A, 2005. 12. 21, 1.

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

审查员 孔德明

(72) 发明人 S·汉 G·L·亨德伦

M·R·列维特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 9 页

(54) 发明名称

制造成型的蜂窝结构的方法及由此制造的蜂窝结构

(57) 摘要

本发明涉及制造蜂窝结构的方法,所述蜂窝结构包括具有形成所述蜂窝结构的面的边缘的单元,所述面由多个点来限定并且具有曲率区域,其中所述点中的至少两个位于不同的切面内,所述方法包括以下具体步骤:a)沿垂直于粘合剂的平行线的平面的方向按压固化或部分固化的蜂窝结构,以使至少一部分热固性树脂破裂;b)将受压的蜂窝结构沿垂直于粘合剂的平行线的平面的方向拉开,以形成具有破裂点的蜂窝结构;c)在模具中或模壳上弯曲、模制或成形具有破裂点的蜂窝结构;d)加热蜂窝结构以使热塑性材料流至破裂点;以及e)冷却蜂窝结构,以基本上保持模具或模壳的形状。本发明还涉及一种由该方法制造的成型的蜂窝结构,其中少于25%的蜂窝结构单元具有大于180度的凹角。

CN 101557923 B

1. 制造蜂窝结构的方法,所述蜂窝结构包括具有形成所述蜂窝结构的面的边缘的单元,所述面由多个点来限定,其中所述点中的至少两个位于不同的切面内,所述方法包括以下步骤:

a) 由多个片材形成具有展开的单元的蜂窝结构,所述片材在多个平行平面中具有多条粘合剂的平行线,所述片材包含具有 120°C 至 350°C 的熔点的热塑性材料以及具有 600 克 / 旦尼尔或更高模量的高模量纤维;

b) 用热固性树脂浸渍所述蜂窝结构;

c) 固化或部分地固化所述热固性树脂以形成固化或部分固化的蜂窝结构;

d) 沿垂直于粘合剂的平行线的平面的方向按压所述固化或部分固化的蜂窝结构,以使至少一部分所述热固性树脂破裂;

e) 将所述受压的蜂窝结构沿垂直于粘合剂的平行线的平面的方向拉开,以形成具有破裂点的蜂窝结构;

f) 在模具中或模壳上弯曲、模制或成形所述具有破裂点的蜂窝结构;

g) 加热所述蜂窝结构以使所述热塑性材料流至所述破裂点;以及

h) 冷却所述蜂窝结构,以基本上保持所述模具或模壳的形状。

2. 权利要求 1 的制造蜂窝结构的方法,其中所述热塑性材料以 20 至 40 重量份的量存在。

3. 权利要求 1 的制造蜂窝结构的方法,其中所述高模量纤维包括对位芳族聚酰胺聚合物。

4. 权利要求 3 的制造蜂窝结构的方法,其中所述对位芳族聚酰胺聚合物为聚对苯二甲酰对苯二胺。

5. 权利要求 1 的制造蜂窝结构的方法,其中所述热塑性材料为液晶聚酯。

6. 权利要求 1 的制造蜂窝结构的方法,其中在完成步骤 d) 的所述按压的同时也横向支撑或限制所述蜂窝结构的面。

7. 由权利要求 1 的方法制造的蜂窝结构,其中在所述冷却步骤之后,少于 25% 的蜂窝结构单元具有大于 180 度的凹角。

制造成型的蜂窝结构的方法及由此制造的蜂窝结构

[0001] 发明背景

1. 发明领域

[0002] 本发明涉及制造蜂窝结构的方法及由此制造的蜂窝结构,该蜂窝结构成型为其面上具有至少两个位于不同切面内的点。在一个优选的实施方案中,本发明涉及制造用于高温环境中的具有弯曲形状的蜂窝结构的方法及由此制造的蜂窝结构。

2. 背景技术

[0003] 美国专利 5,096,526 公开了由高熔融温度的热塑性层压体和蜂窝结构芯形成成型的结构的方法,尤其是使热塑性层压体与蜂窝结构芯粘合并随后在模制工具上对结构进行成型的方法。该方法涉及将层压体加热至高于 600° F(315°C)以便在无粘合剂的情况下使热塑性层压体覆盖片与蜂窝结构芯粘合,然后成型具有蜂窝结构芯的覆盖片。

[0004] 美国专利 5,137,768、6,544,622 和 5,789,059 公开了由高模量对位芳族聚酰胺材料制成的片材所制成的蜂窝结构。这些蜂窝结构由于其高刚度、高强度重量比和耐温性而具有很高的价值。高模量的对位芳族聚酰胺材料可形成极为坚硬的蜂窝结构,这在许多条件下是所期望的,但是当试图将这些蜂窝结构模制成弯曲形状时则会产生问题。当蜂窝结构在具有曲率区域的模壳上或模壳中成型时,蜂窝结构的一面被拉伸而另一面被压缩。被压缩的一面通常会经受更严重的损坏,并且这种损坏一般为单元壁向内弯曲;也就是说,单元壁向单元内塌陷或弯曲。如果大量单元具有向内弯曲的单元壁,则蜂窝结构具有严重的结构缺陷。

[0005] 因此,需要的是一种包含高模量材料而且还能经受模制而不损坏过量的蜂窝结构单元的蜂窝结构。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明涉及制造蜂窝结构的方法及由此制造的蜂窝结构,该蜂窝结构包括具有形成蜂窝结构的面的边缘的单元,该面由多个点来限定并且具有曲率区域,其中至少两个点位于不同的切面内,该方法包括以下步骤:

[0008] a) 由多个片材形成具有展开的单元的蜂窝结构,该片材在多个平行平面中具有多条平行节线,该片材包含具有 120°C 至 350°C 的熔点的热塑性材料以及具有 600 克/旦尼尔(550 克/分特)或更高模量的高模量纤维;

[0009] b) 用热固性树脂浸渍蜂窝结构;

[0010] c) 将热固性树脂固化或部分地固化以形成固化或部分固化的蜂窝结构;

[0011] d) 沿垂直于粘合剂的平行线平面的方向来按压固化或部分固化的蜂窝结构,以使至少一部分热固性树脂破裂;

[0012] e) 将受压的蜂窝结构沿垂直于粘合剂的平行线平面的方向拉开,以形成具有破裂点的蜂窝结构;

[0013] f) 在模具中或模壳上弯曲、模制或成形具有破裂点的蜂窝结构;

[0014] g) 加热该蜂窝结构以使热塑性材料流至破裂点 ;以及

[0015] h) 冷却蜂窝结构,以基本上保持模具或模壳的形状。

[0016] 附图简述

[0017] 图 1a 和 1b 为六边形形状的蜂窝结构的图示。

[0018] 图 2 为六边形单元形状的蜂窝结构的另一图示。

[0019] 图 3a、3b 和 3c 为形成弯曲的蜂窝结构的简单方法的图示。

[0020] 图 4a、4b、4c 和 4d 示出了未损坏的六边形单元和具有凹形单元壁的损坏的六边形单元。

[0021] 图 5a、5b、5c 和 5d 示出了未损坏的正方形单元和具有凹形单元壁的损坏的正方形单元。

[0022] 图 6 示出了一个成型的制品,该制品为由蜂窝结构和一个或多个面片材制成的面板的形式。

[0023] 图 7 为在蜂窝结构的制造过程中施加粘合剂的工序视图。

[0024] 图 8 为在蜂窝结构的制造过程中堆叠含纤维纸片的工序视图。

[0025] 图 9 为在蜂窝结构的制造过程中热压纸片堆叠件的工序视图。

[0026] 图 10 为在蜂窝结构的制造过程中展开纸片堆叠件的工序视图。

[0027] 图 11a 和 11b 为对蜂窝结构进行成型的实例工序视图。

[0028] 图 12 为压缩蜂窝结构使得热固性树脂至少部分破裂的工序视图。

[0029] 发明详述

[0030] 蜂窝结构包括具有形成蜂窝结构的面的边缘的单元,该面由多个点来限定并且具有曲率区域,其中至少两个点位于不同的切面内。图 1a 为蜂窝结构的一个例示。图 1b 为图 1a 所示蜂窝结构的正交视图,图 2 为该蜂窝结构的三维视图。所示为具有六边形单元 2 的蜂窝结构 1。每个单元由多个单元壁 3 形成,并且单元壁 4 的外边缘形成蜂窝结构的面 5。事实上,单元壁的外边缘形成位于蜂窝结构的面上的不同切面内的一系列点 6。虽然所示为六边形单元,然而其他几何排列也是可能的,其他最普遍的可能排列为矩形单元。

[0031] 蜂窝结构在蜂窝结构的面上具有位于不同切面内的多个点,这意味着蜂窝结构的面具有曲率或以某种方式弯曲。在一些优选的实施方案中,蜂窝结构的面以抛物线形式、双曲线形式或弯曲形式的某种组合进行弯曲。在其他优选的实施方案中,蜂窝结构的面以半球形或碗形方式弯曲。在一些实施方案中,蜂窝结构可具有无曲率区域和曲率区域的组合。在那些实施方案中,通过观察可将曲率区域与无曲率区域区别开来。曲率区域将具有在至少一个表面维度上有多个位于不同切面内的点的面;无曲率区域具有多个点均在一个平面中的面。在一些实施方案中,曲率区域具有 10 倍于蜂窝结构厚度或更小的曲率半径,其中曲率半径自蜂窝结构厚度的中心处测得。在一些实施方案中,曲率区域具有 7 至 2 倍于蜂窝结构厚度的曲率半径,其中曲率半径自蜂窝结构厚度的中心处测得。

[0032] 弯曲的蜂窝结构的形成通常需要在具有曲率区域的模壳上或模具中、或在具有曲率区域的模具的阳模与阴模部分之间弯曲、模制或成形。作为例示,图 3 示出了具有第一面 11 和第二面 12、在具有凸形表面的弯曲的模壳 14 上形成的蜂窝结构 10。作为另外一种选择,其示出了在具有凹形表面的弯曲的模具 15 中模制的蜂窝结构 10。第一面 11 接触模壳,当蜂窝结构在凸形模壳上由平坦平面变形为弯曲的结构时,该面被压缩。而相对面 12 则被

拉伸。作为另外一种选择,面 11 接触凹形模具,当蜂窝结构由平坦平面变形为弯曲的结构时,该面被拉伸,而面 12 则被压缩。

[0033] 将蜂窝结构的一个面进行压缩的动作可使蜂窝结构的面上的单元壁塌陷。图 4 示出了具有 6 个单元壁 21 的未损坏的六边形单元 20。由于压缩,六边形单元会塌陷;图中显示具有塌陷的或内弯的壁 23 的损坏的六边形单元 22。塌陷的壁与单元形成的角称为凹角。六边形单元 24 还通过使用实线 25 示出了单元壁的原始位置,并通过使用虚线 27 示出了 180 度凹角的表示。虚线 28 表示大于 180 度的凹角。单元壁的塌陷可能不像在图 4 中表示的那样明显。单元壁可能以形成向单元弯曲的方式内翻,如六边形单元 22 所示。在这种情况下,根据内弯的壁的切线计算凹角。图 4 示出了具有内弯的单元壁 31 的蜂窝结构单元 30,其中绘制出了切线 32 和 33 以显示凹角 34 是如何测得的。在所示的图中,凹角大于 180 度。根据例证可容易地理解,两个相邻单元壁向单元中心内的任何显著塌陷通常均将产生大于 180 度的凹角。

[0034] 图 5 示出了具有四个单元壁 41 的未损坏的正方形单元 40。由于压缩,正方形单元会塌陷;图中显示具有塌陷的或内弯的壁 43 的损坏的正方形单元 42。正方形单元 44 还通过使用实线 45 示出了单元壁的原始位置,并通过使用虚线 47 示出了 180 度凹角的表示。就正方形单元而言,可穿过单元壁 41 在任何点绘制虚线 47。虚线 48 表示大于 180 度的凹角。单元壁的塌陷可能不像在图 5 中表示的那样明显。单元壁可能以形成向单元内弯曲的方式内翻,如六边形单元 42 所示。在这种情况下,根据内弯的壁的切线计算凹角。图 5 示出了具有内弯的单元壁 51 的蜂窝结构单元 50,其中绘制出了切线 52 和 53 以显示凹角 54 是如何测得的。在所示的图中,凹角大于 180 度。根据例证可容易地理解,两个相邻单元壁向单元中心内的任何显著塌陷通常均将产生大于 180 度的凹角。具有大于 180 度凹角的单元的数量可通过观察来确定。在单元极小的情况下,可通过其他光学方法来确定。

[0035] 蜂窝结构可形成弯曲的或弯形形状,并且在曲率区域上被压缩的单元无显著塌陷。事实上,在形成之后,曲率区域中少于 25% 的蜂窝结构单元具有大于 180 度的凹角。在一个优选的实施方案中,曲率区域中少于 15% 的蜂窝结构单元具有大于 180 度的凹角。据认为,单元壁中高模量纤维和足够份数的热塑性材料的组合会形成可变形且无显著单元塌陷的更柔韧结构,同时形成具有高刚度和高温稳定性的最终蜂窝结构。

[0036] 蜂窝结构的单元壁优选由包含高模量纤维和热塑性材料的纸材来形成。本文所用术语“纸材”是采用其标准含义,可使用常规的造纸工艺和设备来制备该纸材。

[0037] 本发明中所用的纸材可由实验室用筛分仪至商业规模造纸机器的任何规模的设备来制成,例如长网造纸机或斜网造纸机。典型方法涉及:制备高模量纤维材料的分散体如絮状物和/或纸浆,并且制备含水液体中的粘合剂物质,从分散体中排出液体以获得湿组合物并干燥湿纸组合物。可通过如下方式来制备分散体:分散纤维,然后添加粘合剂物质;或者分散粘合剂物质,然后添加纤维。还可通过混合纤维分散体和粘合剂物质分散体来制备分散体。如果粘合剂物质为纤维,可通过首先制备与高模量纤维的混合物来将粘合剂纤维添加至分散体中,或者可单独将粘合剂纤维添加至分散体中。分散体中的纤维浓度按分散体总重量计可在 0.01 至 1.0 重量% 的范围内。分散体中的粘合剂物质浓度按固体总重量计可最多为 50 重量%。

[0038] 在典型方法中,分散体的含水液体通常为水,但是可包括各种其他物质,如 pH 值

调节剂、成形助剂、表面活性剂、消泡剂等。含水液体通常按如下方式从分散体排出：将分散体引导至筛网或其他有孔支撑件上，保留分散的固体，然后使液体流过，从而得到湿纸组合物。湿组合物在支撑件上形成之后，通常通过真空和 / 或其他压力进一步脱水，并且通过蒸发剩余液体进一步干燥。

[0039] 在一个优选实施方案中，可将高模量纤维材料和热塑性粘合剂如短纤维或短纤维和粘合剂颗粒的混合物一起制浆以形成混合物，该混合物在网筛或网带上转化成纸材。对于由各种类型的纤维材料和粘合剂形成纸材的例证性方法，参考以下美国专利和美国专利申请：授予 Gross 的 3,756,908；授予 Tokarsky 的 4,698,267 和 4,729,921；授予 Hesler 等人的 5,026,456；授予 Kirayoglu 等人的 5,223,094；授予 Kirayoglu 等人的 5,314,742；授予 Wang 等人的 6,458,244 和 6,551,456；以及授予 Samuels 等人的 6,929,848 和 2003-0082974。

[0040] 纸材形成之后，优选将其热压光，因为辊的高温和高压增加纸张的粘结强度。该步骤增加了纸材的密度和强度。通常，在金属与金属、金属与复合材料、或复合材料与复合材料辊之间的辊隙中压光一层或多层纸材。作为另外一种选择，可在对于具体组合物和最终应用来说最佳的压力、温度和时间下，在平压机中压缩一层或多层纸材。以此方式压光纸材还会减小纸材的透气度。用于本发明的纸材的厚度取决于蜂窝结构的最终用途或所需性质，在一些实施方案中，纸材厚度通常为 1 至 5 密耳。在一些实施方案中，纸材的基重为 0.5 至 6 盎司 / 平方米。此外，如果不进行压实或除压实之外还需要增加强度或一些其他特性的改性，则可在压光或压缩之前、之后作为单独步骤或者代替压光或压缩对纸材进行热处理，例如热辐射处理。

[0041] 蜂窝结构包含具有 600 克 / 旦尼尔 (550 克 / 分特) 或更高的拉伸模量或杨氏模量的高模量纤维。纤维的高模量为最终蜂窝结构和相应的面板提供必要的刚度。在优选的实施方案中，纤维的杨氏模量为 900 克 / 旦尼尔 (820 克 / 分特) 或更高。在优选的实施方案中，纤维的韧度为至少 21 克 / 旦尼尔 (19 克 / 分特) 并且其伸长率为至少 2%，以便更好地经受模制加工并且为最终结构提供更高水平的机械特性。

[0042] 在一个优选的实施方案中，高模量纤维为耐热纤维。所谓“耐热纤维”是指当在空气中以 20℃ / 分钟的速率加热至 500℃ 时，所述纤维优选地保留其纤维重量的 90%。此类纤维通常具有阻燃性，这意味着该纤维或由该纤维制成的织物具有的极限氧指数 (LOI) 使得纤维或织物不支持在空气中的燃烧，优选的 LOI 范围为约 26 及更高。

[0043] 高模量纤维可为絮状物或纸浆或它们的混合物的形式。所谓“絮状物”是指具有 2 至 25 毫米、优选地 3 至 7 毫米的长度以及 3 至 20 微米、优选地 5 至 14 微米的直径的纤维。如果絮状物的长度小于 3 毫米，则其对纸材强度的影响不够大；如果其长度大于 25 毫米，则几乎不可能通过湿法成网法来形成均匀的纤维网。如果絮状物的直径小于 5 微米，则其很难以足够的均匀性和可重复生产性来制备；如果其直径大于 20 微米，则实质上不可能形成轻至中等基重的均匀纸材。一般通过将连续的卷绕丝切割成比长度的段来制备絮状物。

[0044] 本文所用术语“纸浆”是指具有杆和通常自杆延伸的原丝的材料颗粒，其中杆通常为柱形并且直径为约 10 至 50 微米，原丝为通常连接到杆的细的毛发状构件，经测量其直径仅为微米之若干分之一或几微米，长度为约 10 至 100 微米。

[0045] 在一些实施方案中，可用于本发明的高模量纤维包括由对位芳族聚酰胺、聚苯并

唑或聚吡啶并唑聚合物或它们的混合物制成的纤维。在一些实施方案中,可用于本发明的高模量纤维包括碳纤维。在一个优选实施方案中,高模量纤维由芳族聚酰胺聚合物尤其是对位芳族聚酰胺聚合物来制成。在尤其优选的实施方案中,高模量纤维为聚对苯二甲酰对苯二胺。

[0046] 本文所用术语“芳族聚酰胺”是指聚酰胺,其中至少 85%的酰胺(-CONH-)连接基直接连接到两个芳族环。“对位芳族聚酰胺”是指两个环或基沿分子链相对于彼此对位取向。添加剂可与芳族聚酰胺一起使用。事实上,已发现,按重量计最多 10%的其他聚合材料可与芳族聚酰胺共混使用,或者可使用具有最多 10%的其他二胺(取代了芳族聚酰胺的二胺)或最多 10%的其他二甲酰氯(取代了芳族聚酰胺的二甲酰氯)的共聚物。在一些实施方案中,优选的对位芳族聚酰胺为聚对苯二甲酰对苯二胺。可用于本发明的制备对位芳族聚酰胺的方法一般公开于例如美国专利 3,869,430、3,869,429 和 3,767,756 中。此类芳香族聚酰胺有机纤维和这些纤维的各种形式可以商标 Kevlar[®] 纤维得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware), 以及以商标 Twaron[®] 得自 Teijin, Ltd.。

[0047] 可用于本发明的可商购获得的聚苯并唑纤维包括得自 Toyobo, Japan 的 Zylon[®] PBO-AS(聚(对亚苯基-2,6-苯并双噁唑))纤维、Zylon[®] PBO-HM(聚(对亚苯基-2,6-苯并双噁唑))纤维。可用于本发明的可商购获得的碳纤维包括得自 Toho Tenax America, Inc 的 Tenax[®] 纤维。

[0048] 蜂窝结构具有 5 至 50 重量份的熔点为 120°C 至 350°C 的热塑性材料。在一些优选的实施方案中,热塑性材料以 20 至 40 重量份的量存在。热塑性是指具有其传统的聚合物定义;也就是说,这些材料在受热时以粘滞液体的方式流动,并在被冷却时硬化,以及在随后的屡次加热和冷却时可逆地反复流动和硬化。

[0049] 在一些其他优选的实施方案中,热塑性材料的熔点为 180°C 至 300°C。在一些其他优选实施方案中,热塑性材料的熔点为 220°C 至 250°C。虽然可以使用具有低于 120°C 的熔点的热塑性材料来制备纸材,但该纸材在纸材制备之后容易受到有害的熔融流动、粘性和其他问题的影响。例如,在蜂窝结构制造期间,将节线粘合剂施加到纸材之后,一般会施加热量以从粘合剂中去除溶剂。在另一步骤中,纸片被压在一起以在节线处粘附片材。在这些步骤中任一个期间,如果纸材具有低熔点的热塑性材料,则该材料可流动并且不可取地将纸片粘附到制造设备和/或其他片材上。因此,优选地,用于纸材的热塑性材料在纸材形成和压光期间可为熔融或流动的,但在蜂窝结构制造期间不希望为熔融或流动的。具有 350°C 以上的熔点的热塑性材料是不可取的,因为它们需要如此高的温度来软化,从而使得纸材中的其他组分在纸材制造期间可能开始降解。在存在一种以上热塑性材料的那些实施方案中,至少 30%的热塑性材料应具有不高于 350°C 的熔点。

[0050] 在一些实施方案中,热塑性材料的玻璃化转变温度(T_g)为约 100°C 至 250°C。具有低于 100°C 的 T_g 的热塑性材料在某些情况下会对制造期间蜂窝结构单元的有效展开产生不利影响;具有高于 250°C 的 T_g 的热塑性材料在某些情况下会影响蜂窝结构的最终模制。

[0051] 可用于本发明的热塑性材料可为纤维、双组分纤维、聚合物薄片、聚合物颗粒、沉析纤维、纸浆或它们的混合物的形式。粘合剂纤维通常由热塑性材料制成,该热塑性材料可在低于纤维共混物中任何其他纤维的软化点(即具有更低的软化点)的温度下流动。优

选皮 / 芯型双组分纤维作为粘合剂纤维,尤其是作为粘合剂材料的具有聚酯均聚物芯和共聚酯外皮的双组分粘合剂纤维,例如通常得自 Unitika Co., Japan (例如以商标 MELTY[®] 销售) 的那些。可用的粘合剂纤维类型可包括由聚丙烯、聚酯聚合物或共聚物制成的纤维;或仅含有该聚合物或共聚物的纤维;或具有并列型或皮 / 芯型构型的双组分纤维。在一些实施方案中,优选的粘合剂粉末为热塑性粘合剂粉末,例如共聚酯 Griltex EMS 6E 粘合剂粉末。

[0052] 如本文所用,术语“沉析纤维”是指小的薄膜状的基本上为二维颗粒的细分聚合物产品,其具有约 100 至 1000 微米的宽度和仅约 0.1 至 1 微米的厚度。通常通过使聚合物溶液流动至与该溶液的溶剂不混容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固时受到剧烈剪切力和紊流的影响。

[0053] 在一些实施方案中,纸材中所用的优选热塑性材料为聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和 / 或聚萘二羧酸乙二酯 (PEN) 聚合物。这些聚合物可以包括多种共聚单体,包括二甘醇、环己烷二甲醇、聚(乙二醇)、戊二酸、壬二酸、癸二酸、间苯二甲酸等。除了这些共聚单体外,还可以使用支化剂,如均苯三甲酸、均苯四甲酸、三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷、以及季戊四醇。可以通过已知聚合技术由对苯二甲酸或其低级烷基酯(如,对苯二甲酸二甲酯)和乙二醇或它们的共混物或混合物来获得 PET。可以通过已知聚合技术由 2,6-萘二甲酸和乙二醇来获得 PEN。一种可用的 PEN 纤维由 Teijin, Ltd. 以商品名 Teonex[®] 销售。

[0054] 在其他实施方案中,使用的优选热塑性材料为液晶聚酯。本文所谓的“液晶聚酯”(LCP) 是指当使用 TOT 测试或其任何合理的变型进行测试时为各向异性的聚酯聚合物,如美国专利 4,118,372 所述,该专利以引用的方式并入本文。LCP 的一个优选形式为“全芳族”,即聚合物主链中的所有基团均为芳族基(连接基除外,如酯基),但可以存在不为芳族的侧基。优选地,LCP 的熔点为最高约 350°C。在其中外皮聚合物为粘合剂或低可熔组分的皮芯型双组分纤维的情况下,该外皮聚合物应具有低于或最高约 350°C 的熔点,而芯组分可为具有更高熔点的聚合物。熔点是通过 ASTM 法 D3418 测得的。熔点为熔融吸热的最大值,并且是在加热速率为 10°C /min 的第二次加热中测得的。如果存在不止一个熔点,则聚合物的熔点是这些熔点中的最高熔点。用于本发明的优选 LCP 包括得自 E. I. du Pont de Nemours and Company 的相应等级的 Zenite[®] 和得自 Ticona Co. 的相应等级的 Vectra[®] LCP。

[0055] 热塑性材料中可以存在其他材料,尤其是常见于热塑性组合物中或用于热塑性组合物的那些材料。这些材料在蜂窝结构的操作环境下应优选为化学惰性的和适度热稳定的。此类材料可以包括例如一种或多种填充剂、增强剂、颜料和成核剂。还可以存在其他聚合物,从而形成聚合物共混物。在一些实施方案中,存在其他聚合物,优选其他聚合物在组合物中小于 25 重量%。在另一个优选实施方案中,热塑性材料中不存在其他聚合物,占总量很少(小于 5 重量%)的聚合物除外,例如用作润滑剂和加工助剂的那些。

[0056] 蜂窝结构在许多制品中可用作结构组件,包括商用客机上的顶置储存箱和机翼机身整流装置。由于蜂窝结构的轻型结构性能,一种优选的用途是在空气动力学结构中,其中较轻的重量可节省推动物体穿过空气所需的燃料或力。

[0057] 可以将一个或多个面片材连接到蜂窝结构的面上以形成面板。在最终面板抵抗压缩、弯曲和其他应力方面,面片材为其提供了完整性。而且,面片材可密封蜂窝结构的单元

以防止材料从单元中出来,或者面片材可有助于将材料保持在单元内。图 6 示出了具有面片材 61 的蜂窝结构 60,该面片材 61 通过使用粘合剂连接到一个面上。第二面片材 62 连接到蜂窝结构的相对面,连接有两个相对面片材的蜂窝结构便形成面板。可根据需要将其材料层 63 连接到面板的任一面上。在一些优选实施方案中,应用于蜂窝结构的两个面的面片材包含两层材料。在一些优选的实施方案中,面片材包括织造织物或正交的单向织物。在一些实施方案中,正交的单向织物为 0/90 正交。如果需要,面片材可具有装饰表面,例如经压花或其他处理以形成悦目的外表面。包含玻璃纤维、碳纤维和 / 或其他高强度 / 高模量纤维的织物可用作面片材材料。

[0058] 本发明涉及制造蜂窝结构的方法,该蜂窝结构包括具有形成蜂窝结构的面的边缘的单元,该面由多个点来限定并且具有曲率区域,其中至少两个点位于不同的切面内,该方法包括以下步骤:

[0059] a) 由多个片材形成具有单元的蜂窝结构,该片材在多个平行平面中具有多条粘合剂的平行线,该片材包含具有 120°C 至 350°C 的熔点的热塑性材料、以及具有 600 克 / 旦尼尔 (550 克 / 分特) 或更高模量的高模量纤维;

[0060] b) 用热固性树脂浸渍蜂窝结构;

[0061] c) 将热固性树脂固化或部分地固化以形成固化或部分固化的蜂窝结构;

[0062] d) 沿垂直于粘合剂的平行线平面的方向按压固化或部分固化的蜂窝结构,以使至少一部分热固性树脂破裂;

[0063] e) 将受压的蜂窝结构沿垂直于粘合剂的平行线平面的方向拉开,以形成具有破裂点的蜂窝结构;

[0064] f) 在具有曲率区域的模具中或模壳上弯曲、模制或成形具有破裂点的蜂窝结构;

[0065] g) 加热蜂窝结构以使热塑性材料流至破裂点;以及

[0066] h) 冷却蜂窝结构,以基本上保持模具或模壳的曲率区域的形状。

[0067] 图 7 至 9 示出了沿间隔开的平行线粘合多个片材的步骤的一个实施方案。就典型六边形单元而言,在任何一个片材上一个所施加节线的后沿至下一个所施加节线的前沿的距离等于一个单元壁长度的三倍。在图 7 中,通过任何施加方法或印刷方法将粘合剂 112 沿多条线以一定宽度和节距施加到含有高模量纤维的纸材 101 的带上。粘合剂可以为选自环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸类树脂、聚酰亚胺树脂和其他树脂的树脂,然而优选使用热固性树脂。在图中,将来自卷轴 113 的包含高模量纤维的带状纸材 101 送入至少一组辊的辊隙,该组辊包括施加辊 114 和压缩辊 115。穿过布置在施加辊 114 上的凹槽,将包含在粘合剂槽 116 中的粘合剂 112 沿多条线施加或涂覆在纸材 101 的一个表面上,然后将其干燥。

[0068] 在图 8 中,将包含高模量纤维的带状纸材 101 以预定间隔切割成多个片材 111。将切出的片材相互堆叠,使得每个片材按所施加粘合剂 112 的一半节距或一半间隔转移到另一个片材上。就典型实例而言,可如箭头 117 所示将 400 个切出的片材竖直堆叠,以形成块,其位置关系是每个片材按所涂覆粘合剂线的间隔的一半进行转移。片材在多个平行平面中具有多条粘合剂的平行线。

[0069] 在图 9 中,每个包含高模量纤维的堆叠纸片 111 通过压力和热量彼此粘合。在一个优选的实施方案中,随后在粘合剂 112 的软化点下将多个包含高模量纤维的堆叠纸片 111 进行热压。然后使粘合剂硬化以将片材彼此粘合。

[0070] 图 10a 和 10b 示出了将粘合的片材沿垂直于片材平面的方向拉开以形成具有单元的蜂窝结构的步骤。这也可称为展开步骤。堆叠的和粘合的包含高模量纤维的纸片 111 通过施加在箭头 117 所示方向的拉力或张力沿与堆叠方向相反的方向被展开。每个片材 111 由此被展开或在彼此间被延伸,使得片材沿粘合部分的边缘被折叠,并且未粘合的部分在与堆叠方向相反的方向上被延伸,从而使片材彼此分离。因此形成了由中空柱形单元 119 的平面组合件构成的蜂窝结构单元,单元 119 被由片材 111 形成的单元壁 118 隔开,片材 111 沿多条粘合剂节线 115 彼此粘合并被展开。

[0071] 在单元展开之后,用热固性树脂浸渍蜂窝结构。通常,这可通过将展开的蜂窝结构浸渍在热固性树脂浴中来完成。然而,也可使用其他方法例如喷涂来涂覆和完全浸渍展开的蜂窝结构。在一些实施方案中,可用作浸渍剂的热固性树脂包括环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸类树脂、聚酰亚胺树脂、以及它们的混合物。

[0072] 用热固性树脂完全浸渍蜂窝结构之后,通过加热饱和的蜂窝结构以使热固性树脂交联来固化或部分固化(又称为“B 阶段化”)树脂。该温度通常在 150°C 至 180°C 的范围内。固化热固性树脂会为蜂窝结构提供刚度。

[0073] 如果需要,可将固化或部分固化(“B 阶段化”)的蜂窝结构切割成片,以便从大的蜂窝结构块得到多个蜂窝结构的薄层或片。沿垂直于单元边缘的平面切割蜂窝结构以便保留蜂窝结构的多孔性质。

[0074] 固化或部分地固化浸渍的蜂窝结构的热固性树脂之后,有意地沿垂直于粘合剂的平行线平面的方向对该蜂窝结构施压,以使至少一部分热固性树脂破裂,从而使得至少一部分单元塌陷。如图 12 所示,展开的蜂窝结构 170 在箭头 171 所示方向受压以压缩单元,通常对着表面 173 进行挤压,以使结构中至少一部分已被固化的热固性树脂部分地或完全地破裂。在许多实施方案中,实现这种挤压的同时还利用表面 174 横向地支撑或限制蜂窝结构的面,以防止蜂窝结构横向移动并在芯上实现均匀取向的应力。实现一定程度的破裂之后,在箭头 172 所示方向拉伸蜂窝结构;即,在垂直于粘合剂的平行线平面的方向,以便再次展开蜂窝结构并形成具有破裂点的蜂窝结构。

[0075] 然后在具有曲率区域的模具中或模壳上弯曲、成形或模制蜂窝结构,并对蜂窝结构加热以使热塑性材料流至破裂点。如图 11a 所示,将蜂窝结构 120 布置在具有所需制品形状的模制模壳 121 上。然后以任何可用方法将蜂窝结构压在模壳上,以使蜂窝结构呈现出模壳的弯曲或弯形的表面 125,然后进行加热。在一些实施方案中,如图 11b 所示,模壳为具有阳块 132 和阴块 133 的模具 131,阳块和阴块压在一起,以在其间模制和成形弯曲的蜂窝结构 125;使蜂窝结构适形于模具所表示的所需形状。可通过任何能提供热源的可用方法来加热,例如热辐射、强制通风加热炉和介电炉等。然而,在一些优选的实施方案中,热辐射是优选的。模具或模壳可进行温度控制,从而对蜂窝结构进行额外的加热或冷却。

[0076] 以足以软化单元壁中的热塑性材料的温度和时间进行加热,使得一部分可流动。通常,温度接近或高于热塑性材料的熔点,所需时间由存在的材料质量来确定。在一些实施方案中,优选的加热温度为热塑性材料的熔融温度 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 。如果需要,可以对热源和模具或模壳进行结合,以便在不干涉受热蜂窝结构的处理的情况下加热并形成蜂窝结构。如果需要,可在加热和模制或成形之前将片浸渍在水中。在一些树脂体系中,这将使一些树脂例如一些酚醛树脂塑化以更好地成型。

[0077] 然后将加热和成型的蜂窝结构冷却至热塑性材料的软化温度以下,以固定和保持模具或模壳的曲率区域的形状。这种冷却可通过如下方式来完成:被动冷却,例如自由对流;或主动冷却,例如通过一些诸如空气、水或其他流体之类的冷却剂来冷却模具。通常,在蜂窝结构保持在模具中或设置在模壳上时完成冷却。如果需要,可以从模具或模壳上移除蜂窝结构然后单独冷却。如果蜂窝结构未经冷却便从模具上移除,则需要采取措施来确保蜂窝结构保持曲率区域的所需形状。形成之后,如果需要蜂窝结构片并且蜂窝结构尚未切割成片,可按上述内容以类似方式在此点切割成片,以保留蜂窝结构的多孔性质。

[0078] 在蜂窝结构的单元壁中使用大量热塑性材料可形成这些弯曲的或弯形形状,而不会使成型期间受压缩的蜂窝结构的面上的蜂窝结构单元过度塌陷。在一个优选实施方案中,在冷却步骤之后,蜂窝结构曲率区域中少于约 25% 的蜂窝结构单元具有大于 180 度的凹角。

[0079] 测试方法

[0080] 使用 ASTM D1907 测量纤维纤度。使用 ASTM D885 测量纤维模量。使用由 ASTM D374 测得的纸材厚度和由 ASTM D646 测得的基重来计算纸材密度。使用 ASTM D3418 测量玻璃化转变温度 (T_g) 和熔点温度 (T_m)。

实施例

[0081] 在常规造纸设备上形成由 Teijin Twaron[®] 1080 碎长丝纤维、Teijin Twaron[®] 1094 纸浆和 Toray Tetoron[®] 热塑性聚酯纤维构成的芳族聚酰胺 / 热塑性纸材。该纸材的组成为 52 重量% 的 Twaron 1080 纤维、18 重量% 的 Twaron 1094 纸浆和 30 重量% 的 Tetoron[®] 纤维。Twaron 1080 纤维具有 1.5 旦尼尔 / 长丝 (1.7 分特 / 长丝) 的标称长丝线密度和 6mm 的切割长度。Tetoron[®] 热塑性纤维具有 2 旦尼尔 / 长丝 (2.2 分特 / 长丝) 的标称长丝线密度和 6mm 的切割长度。在 245°C 和 2Mpa 压力下对纸材预热和预压,然后在 260°C 下在 1200N/cm 的线性压力下压光。如此制备出具有约 0.75g/cm³ 密度的芳族聚酰胺 / 热塑性纸材。

[0082] 然后由压光纸形成蜂窝结构。以 2mm 的宽度和 5mm 的节距将粘合剂节线施加到纸材表面。粘合剂为 50% 固体溶液,包含 70 重量份的由 ShellChemical Co. 销售的标记为 Epon 826 的环氧树脂;30 重量份的由 Wilmington Chemical Corp (Wilmington, DE, USA) 销售的标记为 HeloxyWC 8006 的弹性体改性的环氧树脂;54 重量份的由 Union Carbide Corp. 销售的标记为 UCAR BRWE 5400 的双酚 A- 甲醛树脂固化剂;0.6 重量份的作为固化催化剂的二元醇醚溶剂中的 2- 甲基咪唑,其标记为 Dowanol PM,由 The Dow Chemical Company 销售;7 重量份的由 Miller-Stephenson Chemical Co. 销售的标记为 Eponol 55-B-40 的聚醚树脂;以及 1.5 重量份的由 Cabot Corp. 销售的标记为 Cab-O-Sil 的热解二氧化硅。于 130°C 下在烘箱中将粘合剂在纸材上部分地固化 6.5 分钟。

[0083] 将具有粘合剂节线的片材切割成 500mm 的长度。将 40 个片材相互堆叠,使得每个片材按所施加粘合剂节线的一半节距或一半间隔转移至另一个片材上。转移可交替地发生在一面或另一面上,以便最终堆叠件均匀地竖直。然后在粘合剂的软化点下在板之间热压这些堆叠的片材,使粘合剂节线熔融;移除热源之后,粘合剂随即硬化,从而使片材彼此粘合。就上述节线粘合剂而言,热压是以 3.5kg/cm² 的压力在 140°C 下操作 30 分钟,然后在

177°C下操作 40 分钟。

[0084] 然后将粘合的芳族聚酰胺片材沿与堆叠方向相反的方向展开,以形成具有等边横截面的单元。每个片材在彼此间被延伸,使得片材沿粘合的节线的边缘被折叠,并且未粘合的部分沿张力方向被延伸,从而使片材彼此分离。使用机架来展开蜂窝结构并将其保持在展开的形状。

[0085] 然后将展开的蜂窝结构放置在包含 PLYOPHEN 23900 溶剂基酚醛树脂的浴中,该酚醛树脂得自 Durez Corporation。以液体形式使用酚醛树脂,其中树脂溶解在乙醇中。树脂粘附至并覆盖单元壁的内表面,并且还可填充到并渗入纸材的孔内。用树脂浸渍之后,将蜂窝结构从浴中取出并在干燥炉中用热空气首先在 82°C 下干燥 15 分钟,然后在 121°C 下干燥 15 分钟,再在 182°C 下干燥 60 分钟,以便去除溶剂并固化酚醛树脂。随后移除保持蜂窝结构的机架。将在树脂浴中的浸渍步骤和在干燥炉中的干燥步骤重复 5 次,使得蜂窝结构的单元壁总共被 730 克强化树脂涂覆或浸渍。

[0086] 为形成弯曲半径为 10 倍芯厚度的弯曲的蜂窝结构,在与延伸方向相反的方向(w 方向)施力,以便挤压蜂窝结构。挤压时,蜂窝结构被夹持在两块金属板之间,以提供稳定性并防止塌陷。该操作会使单元壁上不属于节线的酚醛树脂破裂。挤压过的芯的刚度大大降低。将芯放置在低热质量的金属模具中,其中芯单元直接接触模具表面。将载有弹簧的丝网放在芯的顶部,以将芯保持在模具中的合适位置。将模具和芯放入预热至 270°C 的热空气对流烘箱中。模具达到 260°C 之后,使之在烘箱中保持 5 分钟。在此步骤期间,酚醛树脂的破裂处将通过酚醛树脂和热塑性树脂流来密封,以形成无缺陷的结构。移除模具并强制通风冷却 30 分钟以使芯恢复至环境温度。打开模具,取出成型的芯。观察芯中是否有凹角大于 180° 的塌陷的单元。在曲率区域中任一面上的塌陷单元的总计数小于曲率区域中单元总数的 25%。

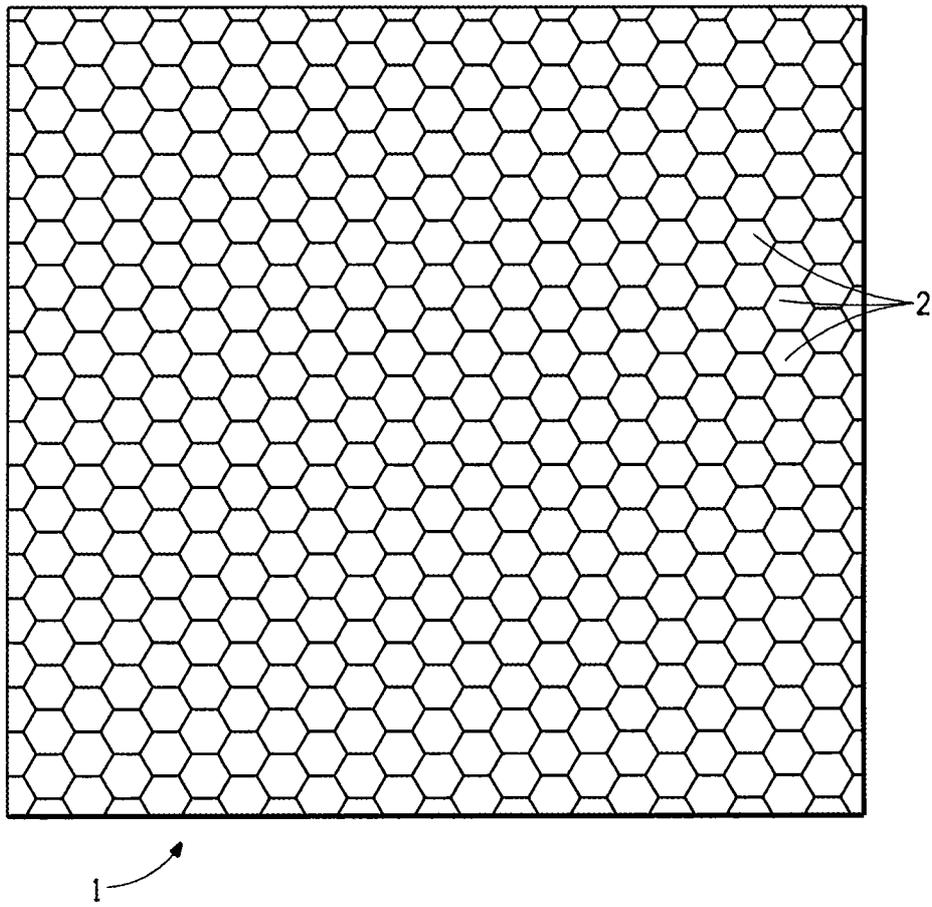


图 1A

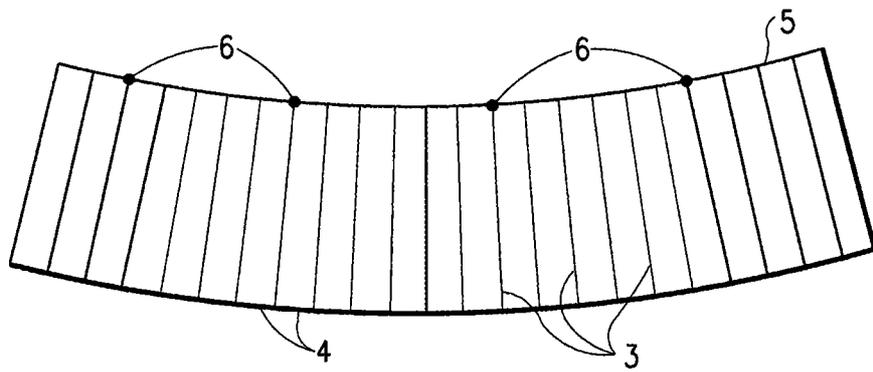


图 1B

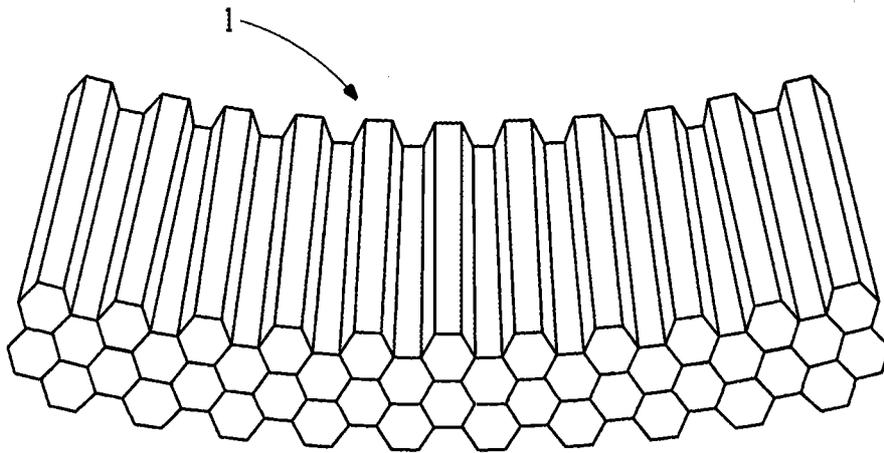


图 2

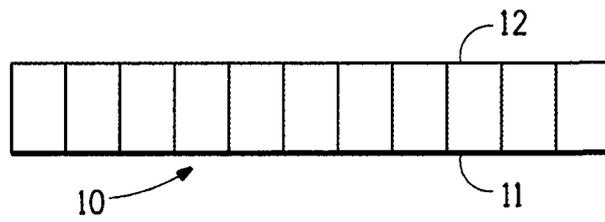


图 3A

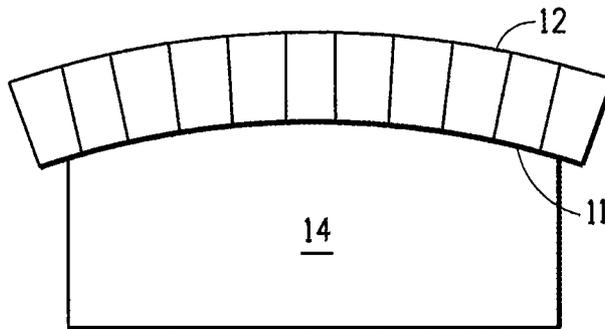


图 3B

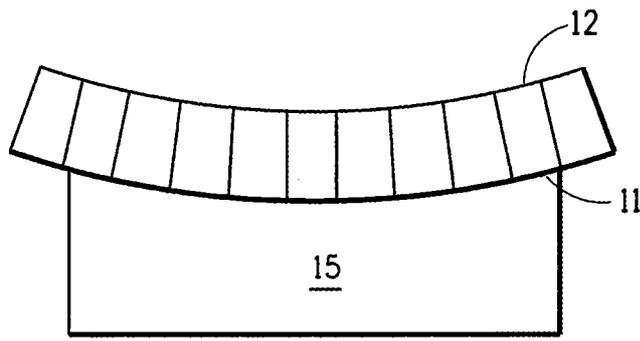


图 3C

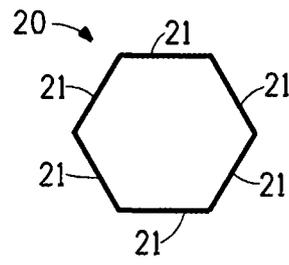


图 4A

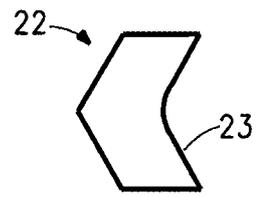


图 4B

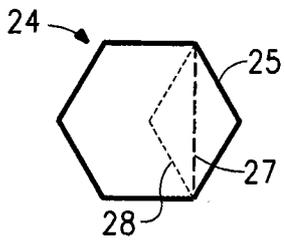


图 4C

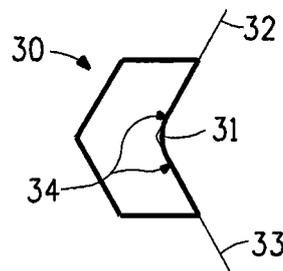


图 4D

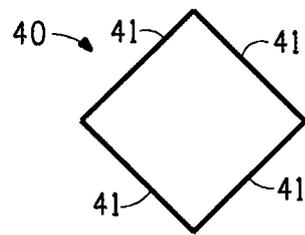


图 5A

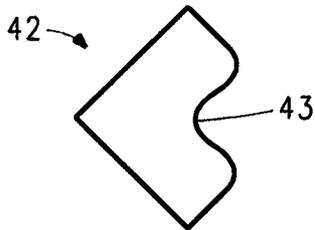


图 5B

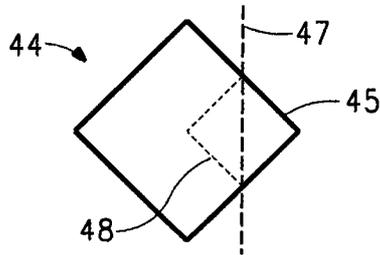


图 5C

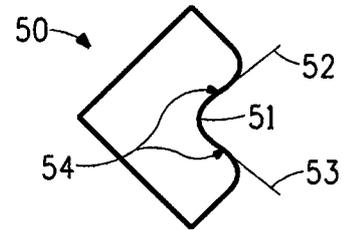


图 5D

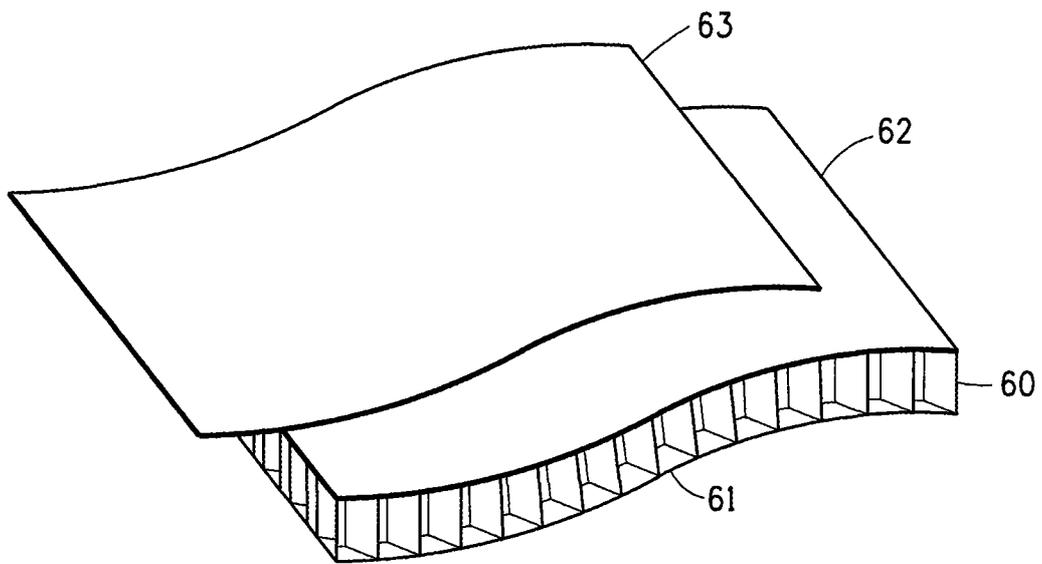


图 6

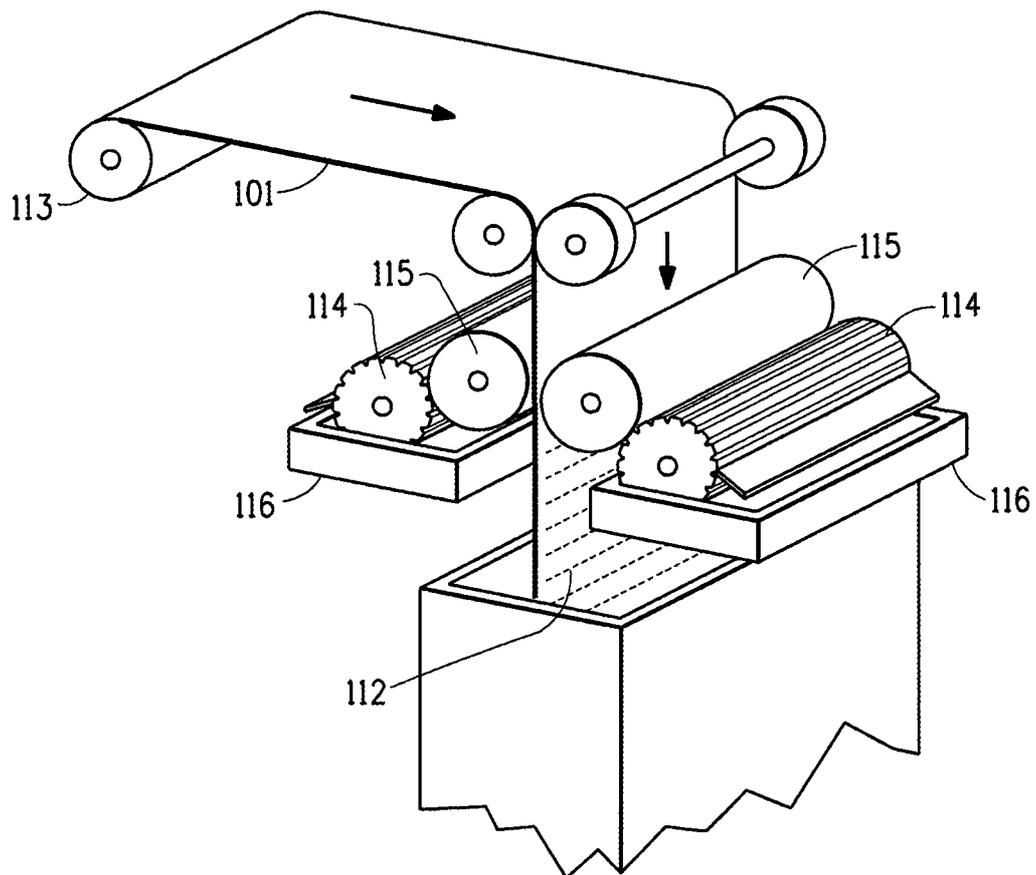


图 7

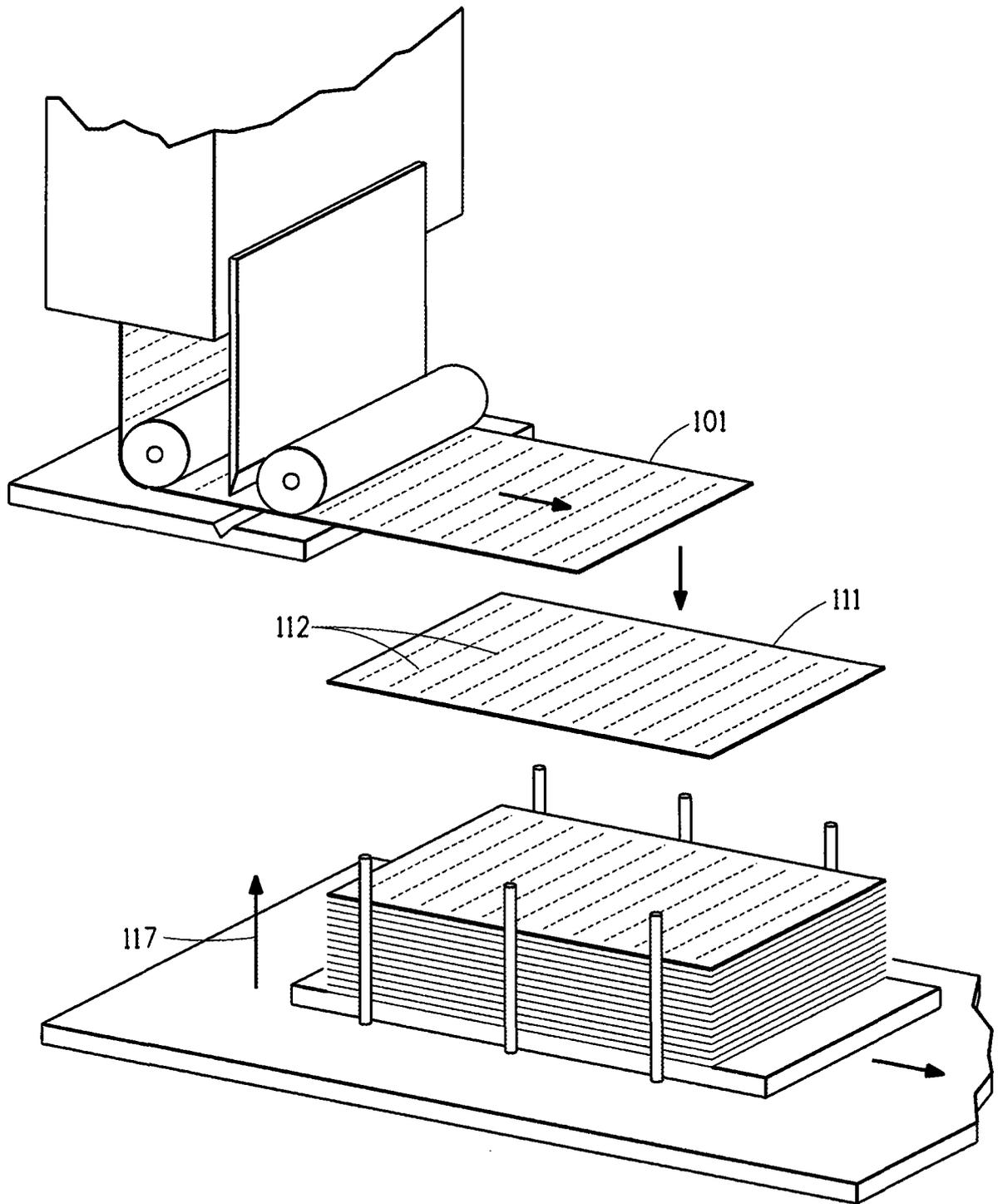


图 8

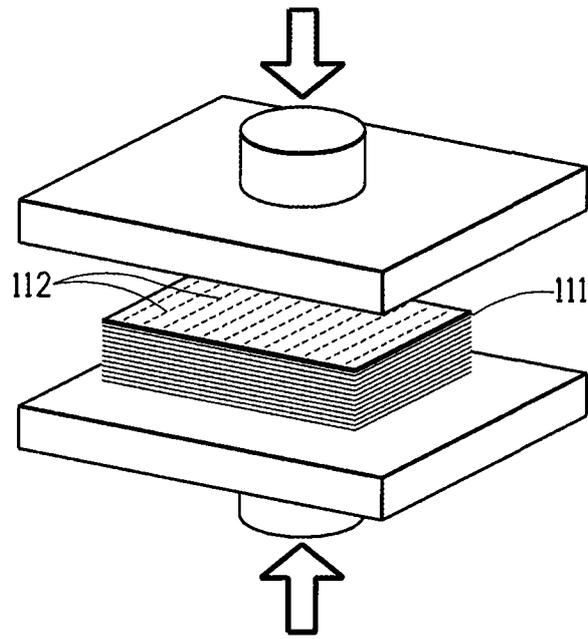


图 9

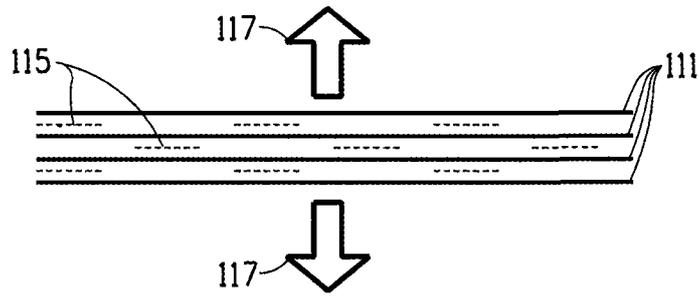


图 10A

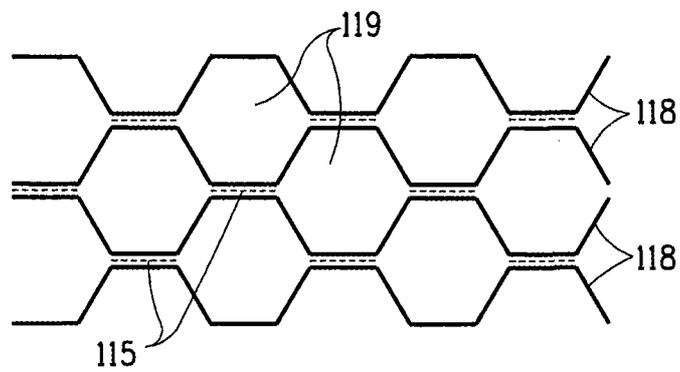


图 10B

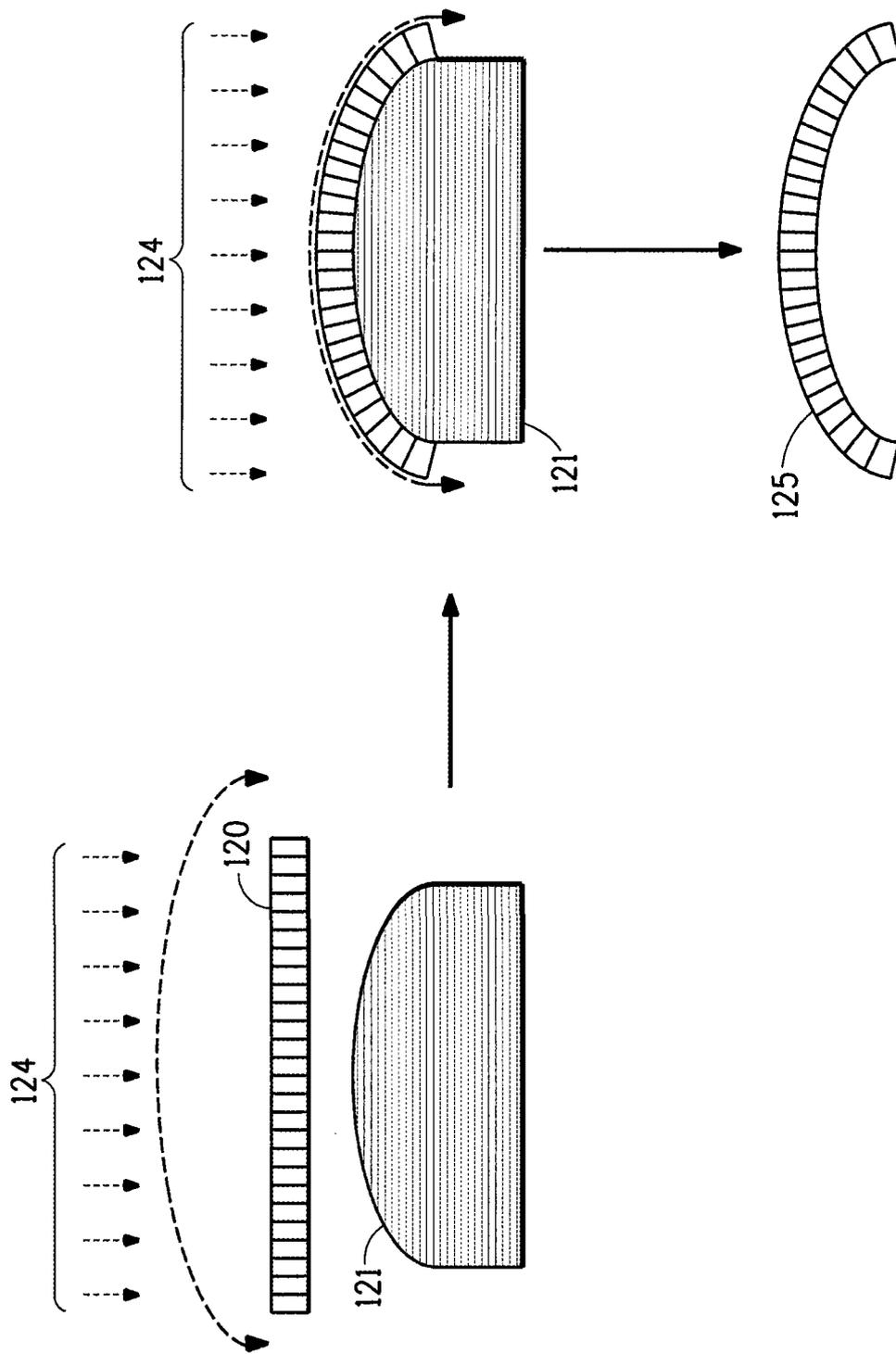


图 11A

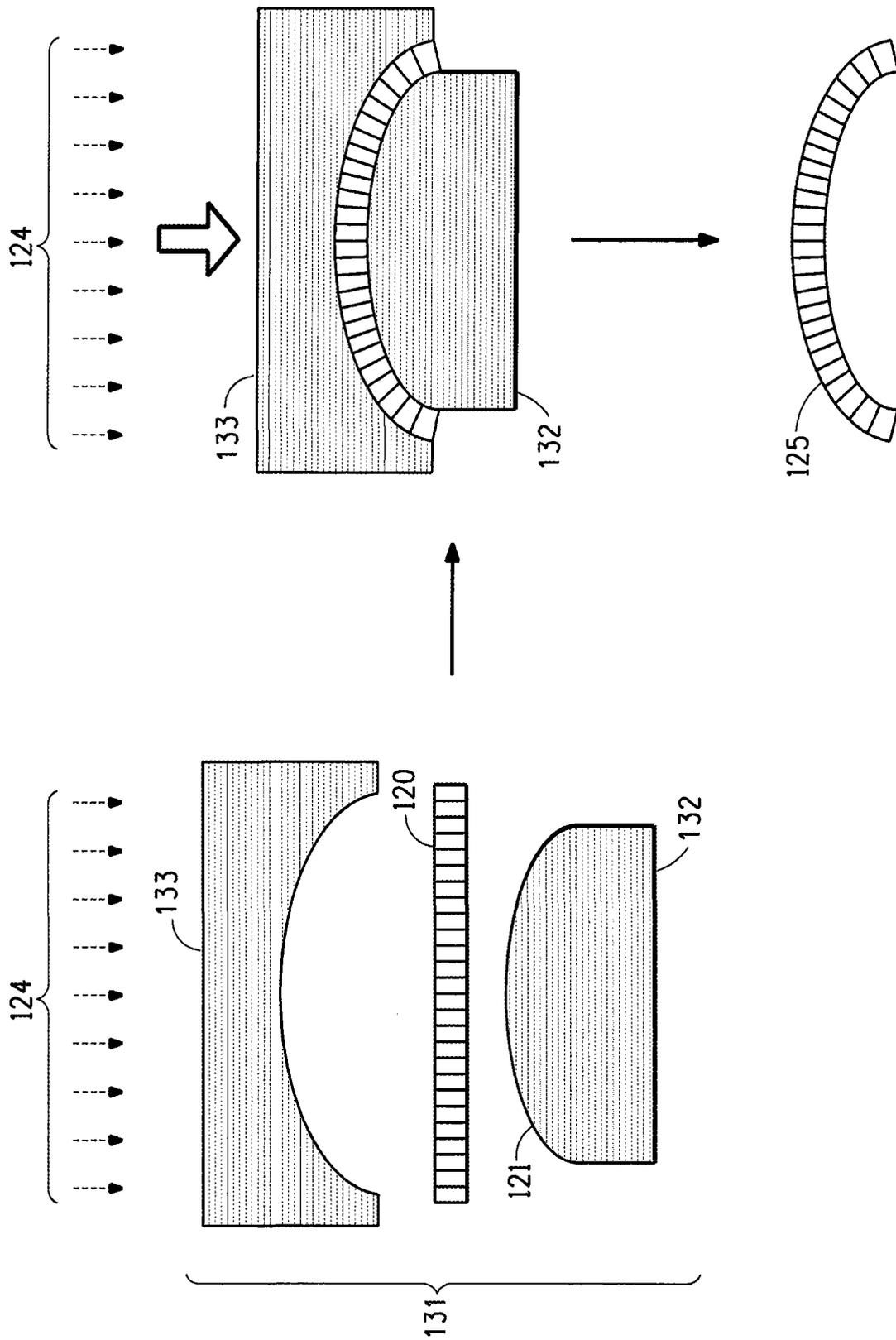


图 11B

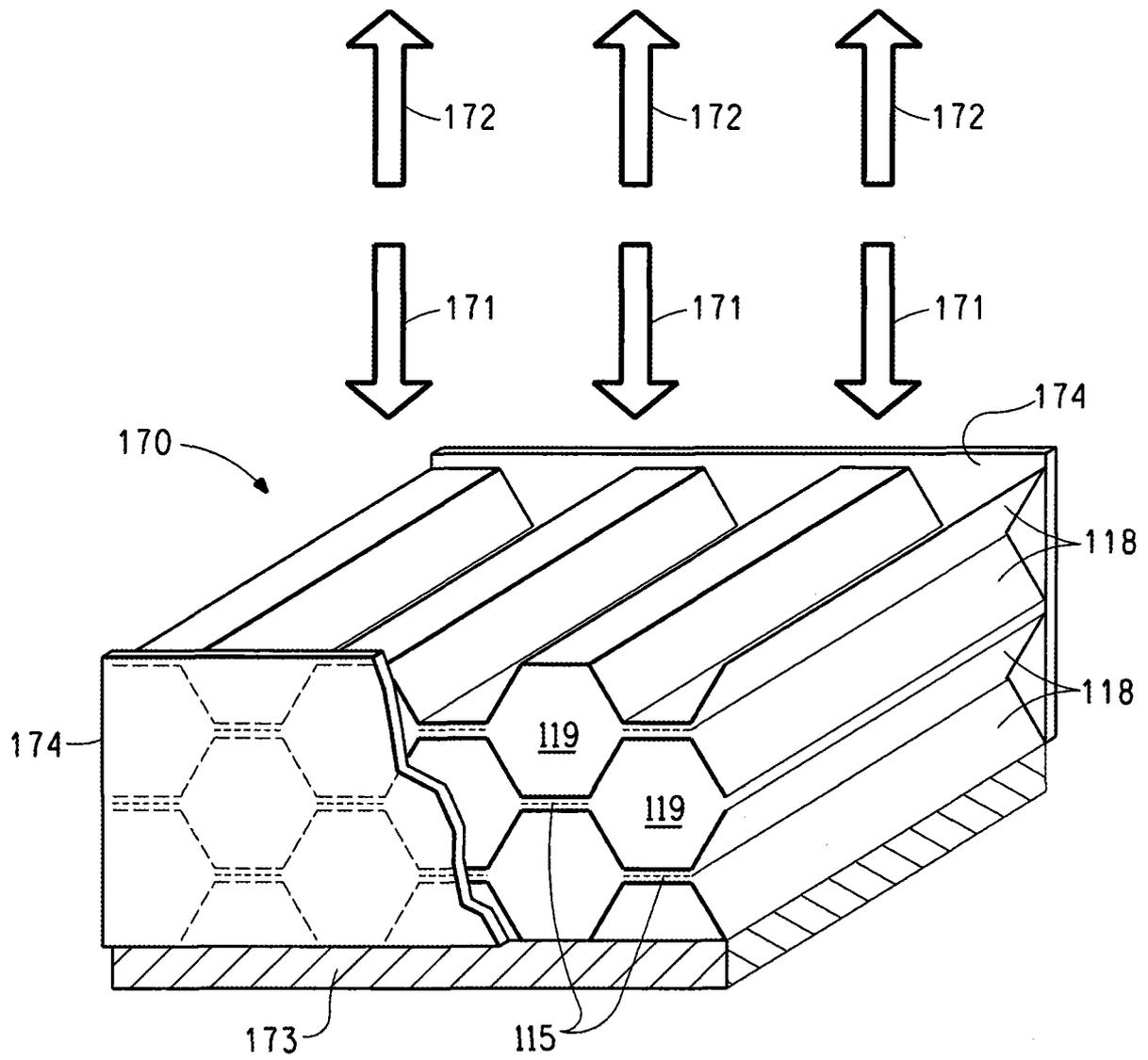


图 12