



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101558200 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 06

(21) 申请号 200780046111. 4

(22) 申请日 2007. 12. 14

(30) 优先权数据

11/639, 467 2006. 12. 15 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/025719 2007. 12. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02008/076405 EN 2008. 06. 26

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 S · 汉 M · R · 列维特

G · L · 亨德伦

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段晓玲 范赤

(51) Int. Cl.

D21H 13/00(2006. 01)

B31D 3/02(2006. 01)

D21H 27/00(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1329567 A1, 2003. 07. 23, 摘要.

CN 1710196 A, 2005. 12. 21, 说明书实施例

1.

CN 1222604 A, 1999. 07. 14, 说明书实施例

1.

JP 特开平 5-278154 A, 1993. 10. 26, 实施例

1.

US 5137768 A, 1992. 08. 11, 摘要.

审查员 王镜

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

具有低热膨胀系数的蜂窝结构以及由该蜂窝结构制成的制品

(57) 摘要

本发明涉及蜂窝结构以及由所述蜂窝结构制成的制品,所述制品包含具有结构或基质树脂的单元壁,所述单元壁的平面平行于蜂窝结构的Z向,所述蜂窝结构单元壁包含按蜂窝结构单元壁中热塑性材料和高模量纤维的总量计5至35重量份的热塑性材料,该热塑性材料具有120℃至350℃的熔点和180ppm/℃或更小的热膨胀系数;以及65至95重量份的高模量纤维,所述纤维具有525克/旦尼尔(480克/分特)或更高的模量并且具有2ppm/℃或更小的轴向热膨胀系数;其中所述蜂窝结构具有根据ASTM E831测量的Z向上10ppm/℃的热膨胀系数。

1. 具有包含结构或基质树脂的单元壁的蜂窝结构,所述单元壁的平面平行于所述蜂窝结构的 Z 向,所述蜂窝结构单元壁包含按所述蜂窝结构壁中热塑性材料和高模量纤维的总量计:

a) 5 至 35 重量份的热塑性材料,所述热塑性材料具有 120℃ 至 350℃ 的熔点和小于 180ppm/℃ 的热膨胀系数;以及

b) 65 至 95 重量份的高模量纤维,所述高模量纤维具有 525 克 / 旦尼尔或更高的模量,并且具有 2ppm/℃ 或更小的轴向热膨胀系数;

其中所述蜂窝结构在 Z 向上具有 10ppm/℃ 或更小的热膨胀系数。

2. 权利要求 1 的蜂窝结构,其中所述热塑性材料以 5 至 20 重量份的量存在。

3. 权利要求 1 的蜂窝结构,其中所述高模量纤维以 80 至 95 重量份的量存在。

4. 权利要求 1 的蜂窝结构,其中所述热塑性材料具有 100ppm/℃ 或更小的热膨胀系数。

5. 权利要求 1 的蜂窝结构,其中所述高模量纤维具有 (-1)ppm/℃ 或更小的轴向热膨胀系数。

6. 权利要求 1 的蜂窝结构,其中所述蜂窝结构在 Z 向上具有 5ppm/℃ 或更小的热膨胀系数。

7. 权利要求 1 的蜂窝结构,其中所述热塑性材料选自聚酯、聚烯烃、聚酰胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚苯硫醚以及它们的混合物。

8. 权利要求 1 的蜂窝结构,其中所述热塑性材料选自液晶聚酯。

9. 权利要求 1 的蜂窝结构,其中所述热塑性材料包括无机添加剂。

10. 权利要求 1 的蜂窝结构,其中至少 50 重量%的所述高模量纤维为絮状物形式。

11. 权利要求 10 的蜂窝结构,其中所述絮状物具有 2mm 至 25mm 的切割长度。

12. 权利要求 1 的蜂窝结构,其中所述高模量纤维包括聚对苯二甲酰对苯二胺纤维。

13. 权利要求 1 的蜂窝结构,其中所述高模量纤维选自对位芳族聚酰胺、聚苯并吡咯、聚吡啶并唑聚合物、液晶聚酯、碳、或它们的混合物。

14. 权利要求 1 的蜂窝结构,其中所述结构或基质树脂为热固性树脂。

15. 权利要求 1 的蜂窝结构,所述蜂窝结构还包括无机颗粒。

16. 包括权利要求 1 的蜂窝结构的制品。

17. 包括权利要求 1 的蜂窝结构的空气动力学结构。

18. 包括权利要求 1 的蜂窝结构的面板。

19. 权利要求 18 的面板,所述面板还包含连结到所述蜂窝结构的面上的面片材。

具有低热膨胀系数的蜂窝结构以及由该蜂窝结构制成的制品

[0001] 发明背景

1. 发明领域

[0002] 本发明涉及其厚度对温度变化基本上不敏感的高性能蜂窝结构。

2. 背景技术

[0003] 高模量蜂窝结构用于各种应用中,在这些应用中对温度变化的尺寸稳定性很重要,例如在飞机应用中。传统上此类蜂窝结构由采用高模量对位芳族聚酰胺纤维和间位芳族聚酰胺沉析纤维粘合剂制成的纸材所制成。由于这些芳族聚酰胺材料的性质,由这些材料制成的蜂窝结构在尺寸上非常稳定。潜在地,用热塑性粘合剂制成的纸材在制成蜂窝结构时,在把蜂窝结构加工成所需构型的最终夹心面板的过程中,可使蜂窝结构的成型更加容易。然而,使用热塑性粘合剂制成的蜂窝结构会受到因温度变化而引起的过度尺寸变化的影响。因此,需要的是使用热塑性粘合剂的纸组合物,把该纸材制成蜂窝结构后得到在尺寸上对宽温度范围内的温度基本上不敏感的蜂窝结构。

[0004] 发明简述

[0005] 本发明涉及包含具有结构或基质树脂的单元壁的蜂窝结构,该单元壁的平面平行于蜂窝结构的 Z 向,所述蜂窝结构单元壁包含按蜂窝结构单元壁中热塑性材料和高模量纤维的总量计 5 至 35 重量份的热塑性材料,该热塑性材料具有 120℃ 至 350℃ 的熔点和小于 180ppm/℃ 的热膨胀系数;以及 65 至 95 重量份的高模量纤维,该高模量纤维具有 525 克/旦尼尔(480 克/分特)或更高的模量并且具有 2ppm/℃ 或更小的轴向热膨胀系数;其中蜂窝结构具有根据 ASTM E831 测量的 Z 向上 10ppm/℃ 的热膨胀系数。本发明还涉及由该蜂窝结构制成的制品,此类制品包括面板和空气动力学结构。

[0006] 附图简述

[0007] 图 1a 和 1b 为六边形形状的蜂窝结构的图示。

[0008] 图 2 为六边形单元形状的蜂窝结构的另一图示。

[0009] 图 3 为具有面片材的蜂窝结构的例示。

[0010] 发明详述

[0011] 本发明涉及由包含高模量纤维和热塑性材料的纸材制成的蜂窝结构,该蜂窝结构的厚度或“Z”向对温度变化基本上不敏感。

[0012] 图 1a 为本发明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。图 2 中示出了蜂窝结构的“Z”向或厚度。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正方形和挠曲芯单元。此类单元类型在本领域中是所熟知的,有关可能的几何单元类型的其他信息,参考“Honeycomb Technology”(T.Bitzer 著,Chapman & Hall 出版社,1997 年)。

[0013] 在许多实施方案中,蜂窝结构具有结构或基质树脂,通常为可完全浸渍、浸润或涂覆蜂窝结构单元壁的热固性树脂。随后使树脂进一步交联或固化,以获得蜂窝结构的最终特性(刚度和强度)。在一些实施方案中,这些结构树脂包括环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸类树脂、聚酰亚胺树脂、以及它们的混合物。

[0014] 根据 ASTM E831 进行测量,本发明的蜂窝结构在 Z 向上具有 10ppm/°C 或更小的热膨胀系数,优选为 5ppm/°C 或更小。这样的尺寸稳定性对太空等应用至关重要,在这些应用中,材料(如果旋转)将在两个极端温度之间循环,材料在膨胀和收缩时会造成结构的显著弱化。其他应用包括机翼结构的前缘,其中蜂窝结构暴露于起飞/着陆和飞行(约 8000 米以上)之间的极端温度变化中。期望此类材料不会随温度而产生尺寸变化,或者 CTE 尽可能接近零。因此如本文所用,正 CTE 限制(positive CTE limitation)是指材料尺寸的增大或膨胀不会超出该量;负 CTE 限制(negative CTE limitation)是指尺寸的减小或收缩不会超出该量。

[0015] 使用 TA Instruments 热机械分析仪可直接在蜂窝结构上测量蜂窝结构的 CTE。就单元尺寸为 3mm 的蜂窝结构而言,优选的样本尺寸为 6mm×6mm×25mm(测量方向)。也可在稳定的蜂窝结构(即具有一个或多个面片材的蜂窝结构)上进行这些测量,其中面片材的特性将从复合材料特性中减掉。

[0016] 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形成。在一些实施方案中,术语纸材是采用其标准含义,并且是指使用常规的湿法成网造纸工艺和设备制备的非织造片材。然而,在一些实施方案中,纸材的定义通常包括需要粘合剂材料并且具有足以提供适当蜂窝结构的特性的任何非织造片材。

[0017] 用于本发明的纸材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(25 至 130 微米)。在一些实施方案中,纸材的基重为 0.5 至 6 盎司/平方码(15 至 200 克/平方米)。

[0018] 本发明的蜂窝结构中所用的纸材按纸材中热塑性材料和高模量纤维的总量计包含 5 至 35 重量份的热塑性材料,该热塑性材料具有 120°C 至 350°C 的熔点和低于 180ppm/°C 的热膨胀系数,以及 65 至 95 重量份的高模量纤维,该高模量纤维具有 525 克/旦尼尔(480 克/分特)或更高的模量和 2ppm/°C 或更小的轴向 CTE。在一些优选的实施方案中,热塑性材料具有小于 100ppm/°C 的 CTE,在一些优选的实施方案中,高模量纤维具有 (-1)ppm/°C 或更小的轴向 CTE。在一些实施方案中,高模量纤维在纸材中以约 80 至 95 重量份的量存在。在一些实施方案中,热塑性材料在纸材中以 5 至 20 重量份的量存在。在一些实施方案中,纸组合物中至少 50 重量%的高模量纤维为絮状物形式。

[0019] 纸材还可包含无机颗粒,代表性颗粒包括云母、蛭石等;添加这些颗粒可赋予纸材和最终蜂窝结构一些特性,例如改善的耐火性、热导率、尺寸稳定性等。

[0020] 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,包括例如长网造纸机或斜网造纸机等常用机器。典型方法涉及:制造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最终分散体;分散体可任选地包含其他添加剂,例如无机材料。如果粘

合剂物质为纤维,可通过首先制备高模量纤维的混合物来将纤维添加到分散体,或者可单独将纤维添加至分散体中。分散体中的纤维浓度按分散体的总重量计可在 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的总重量计可最多为 35 重量%。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,例如 pH 值调节剂、成型助剂、表面活性剂、消泡剂等。含水液体通常以如下方式从分散体中排出: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。

[0021] 在一个优选的实施方案中,可将高模量纤维材料和热塑性粘合剂例如短纤维或短纤维与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。

[0022] 纸材形成之后,优选将其热压光。这可增加纸材的密度和强度。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讲最佳的压力、温度和时间下,在平压机中压缩一层或多层纸材。以该方式压光纸材还可降低所形成纸材的透气度,并且在一些优选的实施方案中,蜂窝结构中所用的纸材为压光纸。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,例如通过辐射加热器或无间隙辊来进行热处理。

[0023] 蜂窝结构包含高模量纤维;如本文所用,高模量纤维是具有 525 克/旦尼尔(480 克/分特)或更高拉伸模量或杨氏模量的纤维。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。在一个优选的实施方案中,纤维的杨氏模量为 900 克/旦尼尔(820 克/分特)或更高。在该优选的实施方案中,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%,以为最终蜂窝结构提供更高水平的机械特性。高模量纤维的轴向 CTE 为 2ppm/°C 或更小,在一个优选的实施方案中,为 (-1)ppm/°C 或更小。

[0024] 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°C/分钟的速率加热至 500°C 时,所述纤维优选保留纤维重量的 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空气中的燃烧,优选的 LOI 范围为约 26 及更高。

[0025] 高模量纤维的形式可为絮状物或纸浆或它们的混合物的形式,然而在许多实施方案中,絮状物为优选的纤维形式。所谓“絮状物”是指具有 2 至 25 毫米、优选 3 至 7 毫米的长度以及 3 至 20 微米、优选 5 至 14 微米的直径的纤维。一般通过将连续的卷绕丝切割成比长度 (specific-length) 的段来制备絮状物。如果絮状物的长度小于 2 毫米,则一般来讲太短,不能形成具有足够强度的纸材;如果絮状物的长度大于 25 毫米,则非常难以形成均匀的湿法纤网。难以制备具有足够横截面均匀度和可重复生产性的直径小于 5 微米的絮状物,尤其是直径小于 3 微米的絮状物;如果絮状物的直径大于 20 微米,则非常难以形成轻

至中等基重的均匀纸材。

[0026] 本文所用术语“纸浆”是指具有杆和通常自杆延伸的原丝的高模量材料颗粒，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，经测量其直径仅为为一微米的若干分之一或几微米，长度为约 10 至 100 微米。

[0027] 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、聚苯并吡咯、聚吡啶并唑聚合物、液晶聚酯、碳或它们的混合物制成的纤维。在一个优选的实施方案中，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。

[0028] 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上。“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.。

[0029] 可用于本发明的可商购获得的聚苯并吡咯纤维包括得自 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。可用于本发明的可商购获得的液晶聚酯纤维包括得自 Swicofil AG Textile Services 的 **Vectran®** HS 纤维。

[0030] 本发明的蜂窝结构具有 5 至 35 重量份的热塑性材料，该热塑性材料具有 120°C 至 350°C 的熔点和 180ppm/°C 或更小的 CTE，并且在一些优选的实施方案中，CTE 为 100ppm/°C 或更小。热塑性是指具有其传统的聚合物定义；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步骤中可逆地反复流动和硬化。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。在一些其他优选的实施方案中，热塑性材料的熔点为 220°C 至 250°C。使用具有低于 120°C 的熔点的热塑性材料来制备纸材时，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，在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。在这些步骤中的任一个期间，如果纸材具有低熔点的热塑性材料，则该材料可流动并且会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熔融或流动，但在蜂窝结构制造期间不希望熔融或流动。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，使得纸材中的其他组分在纸材制造期间可能开始降解。在存在一种以上的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。

[0031] 通过测试方法 ASTM E831 中指定的热机械分析仪来测量聚合物、纤维或蜂窝结构的 CTE。可直接测试聚合物样本。纤维样本通常作为单向复合材料进行测试。纤维以单向

排列,然后用热固性树脂浸渍纤维,例如用环氧树脂浸渍。然后在轴向上测量热膨胀系数。在 Z 方向上测试蜂窝结构样本。测试应该在多个单元壁上进行,或通过桥接单元或在单元拐角上测试来进行。

[0032] 热塑性材料会粘合蜂窝结构所用的纸材中的高模量纤维。热塑性材料可采用薄片、颗粒、纸浆、沉析纤维、絮状物或它们的混合物的形式。在一些实施方案中,这些材料可形成离散的薄膜状颗粒,所述颗粒具有约 0.1 至 5 微米的膜厚度以及垂直于该厚度至少 30 微米的最小维度。在一个优选的实施方案中,颗粒垂直于厚度方向的最大维度为最大 1.5mm。

[0033] 本发明可用的热塑性材料包括下列的热塑性材料:聚酯、聚烯烃、聚酰胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚苯硫醚、液晶聚酯、以及它们的混合物。在一些优选的实施方案中,热塑性材料包括聚丙烯或聚酯聚合物和 / 或共聚物。

[0034] 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,颗粒已知具有约 100 至 1000 微米的长度和宽度以及仅约 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。

[0035] 在一些实施方案中,本发明中纸材使用的优选热塑性聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 或聚萘二羧酸乙二醇酯 (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。可以通过已知的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。可以通过已知的聚合技术由 2,6-萘二甲酸和乙二醇来获得 PEN。

[0036] 在其他实施方案中,使用的优选热塑性聚酯为液晶聚酯。本文所谓“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。本发明中用作热塑性材料的 LCP 具有最高 350°C 的熔点。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。

[0037] 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的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,优选地它们在组合物中小于 25 重量%。在另一个优选的实施方案中,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。

[0038] 本发明的一个实施方案为一种制品,该制品具有由包含高模量纤维和热塑性材料的纸材制成的蜂窝结构,其中热塑性材料具有 120°C 至 350°C 的熔点和 180ppm/°C 的 CTE, CTE 优选为 100ppm/°C 或更小,并且根据 ASTM E831 测量,其中蜂窝结构在 Z 向上具有 10ppm/°C 或更小的热膨胀系数,优选为 5ppm/°C 或更小。当蜂窝结构用于制品中时,如果需

要,其可起到结构组件的作用。在一些优选的实施方案中,蜂窝结构至少部分地用于空气动力学结构。在一些实施方案中,蜂窝结构用作人造卫星上的结构组件。由于蜂窝结构的轻型结构性能,一种优选的用途是用于空气动力学结构中,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。

[0039] 本发明的另一个实施方案是一种面板,该面板具有由包含高模量纤维和热塑性材料的纸材制成的蜂窝结构,其中热塑性材料至少部分地以离散的薄膜状颗粒的形式存在于纸材中。可将一个或多个面片材连结到蜂窝结构的面上以形成面板。面片材为结构提供完整性,并且有助于实现蜂窝结构芯的机械特性。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 3 示出了具有面片材 6 的蜂窝结构 5,该面片材使用粘合剂连结到一个面上。第二面片材 7 连结到蜂窝结构的相对面,连结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 8 连结到面板的任一面上。在一些优选的实施方案中,应用到蜂窝结构的两个面上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,面片材可具有装饰性表面,例如经压花或其他处理以形成悦目的外表面。包含玻璃纤维和 / 或碳纤维的织物可用作面片材材料。

[0040] 在一些实施方案中,蜂窝结构可由例如在美国专利 5,137,768、5,789,059、6,544,622、3,519,510 和 5,514,444 中描述的那些方法来制成。制备蜂窝结构的这些方法通常需要以特定宽度和节距在高模量纸材的一个表面上施加或印刷多条粘合剂线(节线),然后再干燥粘合剂。通常粘合剂树脂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。

[0041] 施加节线之后,以预定间隔切割高模量纸材以形成多个片材。将切出的片材相互堆叠,使得每个片材按所施加粘合剂的一半节距或一半间隔转移到另一个片材上。然后通过施加压力和热量,使堆叠的含高模量纤维的各个纸片沿节线彼此粘合。将粘合的片材沿垂直于片材平面的方向拉伸或展开,以形成具有单元的蜂窝结构。因此,所形成的蜂窝结构单元由中空的柱形单元的平面组合件构成,这些柱形单元被由纸片制成的单元壁隔开,片材沿多条粘合剂节线彼此粘合并被展开。

[0042] 在一些实施方案中,通常在展开之后用结构树脂来浸渍蜂窝结构。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,可使用其他树脂或方法例如喷涂来涂覆和完全浸渍和 / 或浸润展开的蜂窝结构。用树脂完全浸渍蜂窝结构之后,通过加热饱和的蜂窝结构使树脂交联来固化该树脂。对于许多热固性树脂,通常该温度在 150℃ 至 180℃ 的范围内。

[0043] 可以在树脂浸渍和固化之前或之后将蜂窝结构切割成薄片。这样,可从大的蜂窝结构块得到蜂窝结构的多个薄层或片。通常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。

[0044] 蜂窝结构还可包含无机颗粒,并且根据颗粒形状、具体纸组合物和 / 或其他原因,在造纸过程中将这些颗粒(例如云母薄片、蛭石等)掺入纸材,或者将它们(例如二氧化硅粉末、金属氧化物等)掺入基质或结构树脂中。

[0045] 测试方法

[0046] 根据 ASTM E831 来测量聚合物和蜂窝结构的热膨胀系数。纤维的热膨胀系数可直

接测量,或按 ASTM E381 由复合结构进行测量。

[0047] 熔点是通过 ASTM D3418 测试法测得的。熔点被认为是熔融吸热的最大值,并且是在加热速率为 10℃ / 分钟的第二次加热中测得的。如果存在一个以上的熔点,则认为聚合物的熔点是这些熔点中的最高熔点。

[0048] 使用 ASTM D885 来测量纤维模量、强度和伸长率。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 D1907 来测量纤维的纤度。

实施例

[0049] 此为具有低热膨胀系数的蜂窝结构的实施例。在直径为 30.5cm 的 Sprout-Waldron C-2976-A 型单旋转盘磨机上通过一次,以磨细线状切割的 LCP 粒料,板间的间隙为约 25 微米,进料速度为约 60g/ 分钟。然后以每 1kg 粒料约 4kg 水的量连续添加水。LCP 具有美国专利 5,110,896 中实施例 5 所公开的组成,衍生自对苯二酚 /4,4'-双苯酚 / 对苯二甲酸 /2,6-萘二甲酸 /4-羟基苯甲酸,摩尔比分别为 50/50/70/30/350。就该 LCP 而言,未观察到玻璃化转变,并且其熔点为 342℃。压缩的 LCP 平面中的热膨胀系数为 35ppm/℃。所得 LCP 纸浆在 CF 型 Bantam[®] 微粉磨机中进一步细化,以通过 30 目筛网。在常规纸材形成设备上形成包含 70 重量份对位芳族聚酰胺絮状物和 30 重量份 LCP 纸浆的芳族聚酰胺 / 热塑性纸材。对位芳族聚酰胺絮状物是由 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE (Dupont) 以商标 KEVLAR[®] 49 销售的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维,其具有 1.5 旦尼尔 / 长丝 (1.7 分特 / 长丝) 的标称长丝线密度和 6.7mm 的标称切割长度。该纤维具有约 930 克 / 旦尼尔 (850 克 / 分特) 的拉伸模量、约 24 克 / 旦尼尔 (22 克 / 分特) 的拉伸强度、约 2.5% 的伸长率,以及 -4ppm/℃ 的轴向热膨胀系数。纸材于 335℃ 下在 1200N/cm 的线性压力下进行压光。如此制备出具有 0.75g/cm³ 密度的芳族聚酰胺 / 热塑性纸材。

[0050] 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上。粘合剂为 50% 固体溶液,包含 70 重量份的由 Shell Chemical 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。在 130℃ 下在炉中将粘合剂在纸材上部分地固化 6.5 分钟。

[0051] 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到至另一个片材上。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。

[0052] 然后在粘合剂的软化点下热压堆叠的片材,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℃ 下操作 30 分钟,然后在 177℃ 下操作 40 分钟。

[0053] 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为展开的形状。

[0054] 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,其中树脂溶解或分散在 2-丙醇、水和乙醇中。树脂粘附到单元壁的内表面上并覆盖单元壁的内表面,并且还可填充和渗入到纸材的孔内。

[0055] 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 140℃干燥 30 分钟,然后在 177℃干燥 40 分钟,以便去除溶剂并使酚醛树脂硬化。将在树脂浴中的浸渍步骤和在干燥炉中的干燥步骤重复 2 次,以达到蜂窝结构约 33 重量份的热固性树脂总含量。随后移除保持蜂窝结构的机架。在根据 ASTM E831 使用得自 TA Instruments(New Castle, Delaware(USA)) 的 Q-400 热机械分析仪测试尺寸为 6mm×6mm×25mm 的蜂窝结构样本时,将显示约 3ppm/℃的 CTE。