(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117561161 A
(43)申请公布日 2024.02.13

(21)申请号 202280044385.4
(22)申请日 2022.04.21
(30)优先权数据
21170321.0 2021.04.23 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.12.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/060618 2022.04.21
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/223731 EN 2022.10.27
(71)申请人 索尔维公司
地址 比利时布鲁塞尔
(72)发明人 R·基 A·L·戈芬
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 童春媛 林毅斌
(51)Int.Cl.
B29C 70/54(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

氟聚合物膜在使复合材料成形的方法中作为离型膜的用途

(57)摘要

本发明涉及一种选自乙烯四氟乙烯膜和聚四氟乙烯膜的单层氟聚合物膜在用于使复合材料成形的方法中作为离型膜的用途。

CN 117561161 A

1.一种选自乙烯四氟乙烯膜和聚四氟乙烯膜的单层氟聚合物膜在用于使复合材料成形的方法中作为离型膜的用途,其中该方法包括:

(a)通过在上氟聚合物膜与下氟聚合物之间形成容纳基本平坦的复合材料的凹穴,将该复合材料放置在这些膜之间,

(b)使该上氟聚合物膜和该下氟聚合物膜与该复合材料紧密接触,由此形成层状结构,其中将该复合材料在该上氟聚合物膜与该下氟聚合物膜之间保持固定直至将热或力施加到该层状结构上;

(c)任选地在加热装置中在足以降低该复合材料的粘度或软化这些膜的温度下预加热该层状结构;

(d)将该层状结构定位在包括通过间隙隔开的阳模和相应的阴模的冲压工具中,其中该阳模和该阴模各自独立地具有非平面的模制表面,

(e)通过闭合该阳模与该阴模之间的该间隙来压缩该阳模与阴模之间的该层状结构;以及

(f)将该阳模与该阴模保持在闭合位置直至该层状结构的粘度达到足以保持模制形状的水平。

2.如权利要求1所述的用途,其中,该氟聚合物膜具有

-不小于约240℃的熔融温度($T_{熔融}$),

-在约10微米至约200微米、特别地约20微米至约150微米、尤其是约30微米至约100微米范围内的厚度(t),

-在约300至约950MPa、优选约350至约900MPa范围内的弹性模量(E),

-在约30至约90MPa、优选约35至约80MPa范围内的拉伸强度(σ),以及

-在环境条件下,以约8mm/s的速率沿纵向或横向方向的在约400%至约700%、特别地约450%至约650%范围内的裂断伸长率(ε)。

3.如权利要求1或2所述的用途,其中,该上氟聚合物膜和该下氟聚合物膜是相同的膜。

4.如权利要求1至3中任一项所述的用途,其中,该氟聚合物膜是乙烯四氟乙烯膜。

5.如权利要求1至3中任一项所述的用途,其中,该氟聚合物膜是聚四氟乙烯膜。

6.如权利要求4所述的用途,其中,该乙烯四氟乙烯膜具有

-不小于约240℃的熔融温度($T_{熔融}$),

-在约30微米至约100微米、优选50微米至约80微米范围内的厚度(t),

-在约500至约900MPa、优选约550至约800MPa范围内的弹性模量(E),

-在约45至约90MPa、优选约50至约65MPa范围内的拉伸强度(σ),以及

-在环境条件下,以约8mm/s的速率沿纵向或横向方向的在约400%至约700%、特别地约450%至约600%范围内的裂断伸长率(ε)。

7.如权利要求5所述的用途,其中,该聚四氟乙烯膜具有

-不小于约300℃的熔融温度($T_{熔融}$),

-在约30微米至约100微米范围内的厚度(t),

-在约300至约500MPa、优选约350至约450MPa范围内的弹性模量(E),

-在约30至约55MPa、优选约35至约50MPa范围内的拉伸强度(σ),以及

-在环境条件下,以约8mm/s的速率沿纵向或横向方向的在约400%至约700%、特别地

约450％至约650％范围内的裂断伸长率(ε)。

8.如权利要求1至7中任一项所述的用途,其中,步骤(e)包括部分地闭合在该阳模与该阴模之间的该间隙使得在这些模之间形成较小的间隙,该较小的间隙随后在达到特定的时间或粘度之后闭合。

9.如权利要求1至8中任一项所述的用途,其中,将该阳模和该阴模保持在高于环境温度的温度下。

10.如权利要求9所述的用途,其中,将该阳模和该阴模保持在高于100℃的温度下。

11.如权利要求1至10中任一项所述的用途,其中,步骤(e)包括以约0.7mm/s与约400mm/s之间的速度闭合在该阳模与该阴模之间的该间隙,同时将该阳模和该阴模保持在高于该复合材料的软化点温度下。

12.如权利要求1至11中任一项所述的用途,其中,通过包括顶部框架、中心框架和底部框架的结构框架将上膜和下膜保持在一起,其中:

将该下膜保持在该底部框架与该中心框架之间;并且

将该上膜保持在该中心框架与该顶部框架之间。

13.如权利要求12所述的用途,其中,该中心框架为组件提供真空源。

14.如权利要求1至11中任一项所述的用途,其中,通过包括顶部框架和底部框架的结构框架将该上膜和该下膜保持在一起,其中该下膜和该上膜两者都保持在该底部框架与该顶部框架之间。

15.如权利要求1至14中任一项所述的用途,其中,通过自动化手段将该层状结构定位在该冲压工具中以及任选的加热装置中。

16.如权利要求1至15中任一项所述的用途,其中,该复合材料包含选自以下项的材料的结构纤维:芳族聚酰胺、高模量聚乙烯(PE)、聚酯、聚对亚苯基-苯并双噁唑(PBO)、碳、玻璃、石英、氧化铝、氧化锆、碳化硅、玄武岩、天然纤维及其组合。

17.如权利要求1至16中任一项所述的用途,其中,该复合材料包含选自热塑性聚合物、热固性树脂、及其组合的粘合剂或基质材料。

氟聚合物膜在使复合材料成形的方法中作为离型膜的用途

[0001] 纤维增强聚合物复合材料已广泛应用于许多行业(包括航空航天、汽车、船舶、工业、建筑和各种消费产品),它们通常是首选,因为它们的重量轻,同时仍然表现出高强度和耐腐蚀性,特别是在恶劣的环境中。纤维增强聚合物复合材料通常由经预浸渍的材料或由树脂灌注方法制成。

[0002] 经预浸渍的材料或“预浸料”通常是指浸渍有可固化基质树脂(如环氧树脂)的纤维(如碳纤维)。预浸料中的树脂含量相对高,通常是按体积计40%-65%。可以将预浸料的多个层片切割成用于铺设的尺寸,然后随后在模制工具中组装并且成形。在其中预浸料不能容易地适配成模制工具的形状的情况下,可以将加热施加于该预浸料,以便使其逐渐变形成模制表面的形状。纤维增强聚合物复合材料还可以由涉及树脂灌注技术的液体模制方法制成。在典型的树脂灌注方法中,将干粘合的纤维安排在模具中作为预成型件,随后将液体基质树脂直接原位注射或灌注。在注射或灌注之后,固化经树脂灌注的预成型件以提供成品复合制品。

[0003] 对于两种类型的材料,用于复合材料三维成形(或模制)的方法对于最终模制产品的外观、特性和性能是至关重要的。仍然习惯使用手工层叠方法将预成型件成形为精细的几何形状,该方法耗时并且通常导致显著的零件与零件间变化。虽然也存在其他较少的手动方法来使复合材料成形(如真空成型方法,这些方法也可以采用销、机器人和/或致动器来帮助零件成型),但此类方法具有其自身的缺点和不足。此外,此类方法通常是耗时的并且没有考虑复合材料的流变学行为和固化特征。另外,此类方法的产品仍然容易发生起皱和其他缺陷。

[0004] 鉴于复合材料加工的潜在缺点,包括加工时间、零件与零件间变化和产品污染,仍然存在开发更快的、改进的且更可靠的组件和方法的需要。还希望考虑到流变学行为和固化特征以及如果可能的话,提供可以充分利用现有设备(例如金属冲压机或压机)的方法。

[0005] 为了提供用于将复合材料与环境污染物隔离的组件以及不仅解决本领域中已知的其他方法的缺点和不足,而且还考虑到复合材料的流变学行为和固化特征并且还允许使用现有的基础设施和设备的可能性的模制方法的目的,已经成功开发了进行双隔膜机械热成型工艺使复合材料成形的方法。该方法提供了用于以自动化方式生产复杂的三维复合结构的有效并且高效的手段。因此,三维复合结构可以快速、重复和大规模生产。

[0006] 例如,该双隔膜成型技术就是这样迅速发展起来的,使得可以用于全规模汽车生产。

[0007] 由于对不同零件的轻量化的需求不断增长,在系列汽车市场中的复合材料销量持续增长。因此,原装设备制造商(OEM)越来越多地转向具有速率能力的制造技术(如压缩模制)以满足未来速率和重量目标。

[0008] 然而,目前的解决方案通常不能同时实现所需的固化温度范围和部件的表面品质。如此,复合材料部件,尤其是用于视觉或A级应用的复合材料部件,需要额外的返工以满足汽车工业所期望的标准。

[0009] 使用双隔膜机械工艺的方法实施隔膜。在此上下文中,术语“隔膜”是指划分或分

隔两个不同的物理区域的任何阻隔层。还使用了术语“隔膜结构”,该术语是指一个或多个隔膜的组件,其限定外部空间和隔离的内部空间,例如在密封凹穴内的区域和密封凹穴外部的区域。通常,用于制造隔膜的材料不受特别限制,并且可以是例如橡胶、硅酮、塑料、热塑性塑料或类似材料、或者可以包括选自塑料层或弹性层的膜。隔膜可以由单一材料组成或者可以包括多种材料,例如以层布置的。

[0010] 用作隔膜的膜存在并且包括一个或多个层。然而,这些膜可能具有显著的局限性以及较低的性能,这可能妨碍它们的使用。尤其是,这些包括限制固化温度范围(<150℃)和部件可实现的表面品质两者,并且因此特别是对于大批量制造(如系列汽车或航空航天应用)的固化速度,以及不能通过高温固化(<190℃)利用一些快速固化环氧体系的速率能力。例如,这可能导致在给定的包括在约150℃与约200℃之间的$T_{固化}$下在形成复合材料部件期间膜的熔融和/或失效。

[0011] 此外,某些离型层在高于其熔融温度下加工时会变软,从而增加了固化的零件表面上的透印和/或桔皮效应的可能性。膜的一些不平衡的多层组成也会在组装期间导致膜卷曲,从而限制了工艺的稳健性和易用性。

[0012] 此外,多层膜不太容易使用。特别地,具有不平衡的多层组成的某些现有的膜也会导致膜在组装期间卷曲,从而限制了工艺的稳健性和易用性。此外,多层膜的使用限制了使这些膜再循环的可能性,或者至少需要建立更复杂且昂贵的工艺。

[0013] 因此,仍然存在对一种展现出扩展的温度范围的膜的需要,以在高温双-隔膜机械工艺中用于形成结构复合材料部件,使既能够实现在较高的温度下零件固化(≤200℃)、显著地减少工艺耗时,而且同时直接从模具中改善零件视觉品质。结果是减少了整体零件制造周期时间以及与间歇性返工和维修相关的成本。

[0014] 除了这些要求之外,所希望的这些膜的特性之一是自脱离能力。然而,在高温下,膜可能具有粘到复合材料部件上的缺点,特别地这可能导致表面光洁度下降。

[0015] 本披露提供了一种特定的膜在使用双-隔膜机械热成型工艺的方法中、用于使复合材料单独地和共同地成形的用途,以解决这些缺点。

[0016] 本申请人发现选自乙烯四氟乙烯(ETFE)膜和聚四氟乙烯(PTFE)膜的单层氟聚合物膜作为用于高温双隔膜成型(DDF)的离型膜的用途,使得可以获得复杂结构的复合材料部件,并且可以在宽的温度范围内使用,并且因此用作隔膜。此外,该选自ETFE膜和PTFE膜的氟聚合物膜使既能够实现在较高的温度下零件固化、显著地减少工艺耗时,而且同时直接从模具中改善零件视觉品质。

[0017] 此外,该选自ETFE膜和PTFE膜的氟聚合物膜具有易自脱离的优点,这使得可以在固化后从复合材料到膜和/或膜到复合材料没有转移和/或污染。

[0018] 因此,本发明涉及一种选自ETFE膜和PTFE膜的单层氟聚合物膜在用于使复合材料成形的方法中作为离型膜的用途,所述方法包括:

[0019] (a)通过在上氟聚合物膜与下氟聚合物膜之间形成容纳基本平坦的复合材料的凹穴,将该复合材料放置在这些膜之间,

[0020] (b)使该上氟聚合物膜和该下氟聚合物膜与该复合材料紧密接触,由此形成层状结构,其中将该复合材料在该上氟聚合物膜与该下氟聚合物膜之间保持固定直至将热或力施加到层状结构上;

[0021] (c)任选地在加热装置中在足以降低该复合材料的粘度或软化这些膜的温度下预加热该层状结构;

[0022] (d)将该层状结构定位在包括通过间隙隔开的阳模和相应的阴模的冲压工具中,其中该阳模和该阴模各自独立地具有非平面的模制表面,

[0023] (e)通过闭合该阳模与该阴模之间的间隙来压缩该阳模与阴模之间的该层状结构;以及

[0024] (f)将该阳模与该阴模保持在闭合位置直至该层状结构的粘度达到足以保持模制形状的水平。

[0025] 该上氟聚合物膜和该下氟聚合物膜可以独立地选自ETFE膜和PTFE膜。例如,在一些实施例中,下膜可以是ETFE膜,并且上膜可以是PTFE膜。同样地,例如,在一些实施例中,下膜可以是PTFE膜,并且上膜可以是ETFE膜。然而,在优选的实施例中,用于上膜和下膜的氟聚合物是相同的,即ETFE膜或PTFE膜。在一些实施例中,ETFE膜用作上膜和下膜。在其他实施例中,PTFE膜用作上膜和下膜。

[0026] 根据本发明,选自ETFE膜和PTFE膜的氟聚合物膜是自脱离的。即,膜可以容易地从最终模制的复合材料零件中脱离和/或模制的组件可以容易地从模具中脱离。这为保护模具提供了不可否认的优点,包括减少工具磨损,以及不需要在模制品之间施加模具密封剂或脱模剂,从而减少了接触劳动力和最终零件成本,并且因此促进了全规模复合结构的生产。

[0027] 典型地,用于本发明的ETFE膜包含至少约99wt%、特别地至少约99.5wt%的乙烯四氟乙烯,该ETFE膜还可以包含聚合物添加剂作为热稳定剂或加工稳定剂、抗静电剂、润滑剂等。

[0028] 典型地,用于本发明的PTFE膜包含至少约99wt%、特别地至少约99.5wt%的聚四氟乙烯。该PTFE膜还可以包含聚合物添加剂作为热稳定剂或加工稳定剂、抗静电剂、润滑剂等。

[0029] 根据本发明,选自ETFE膜和PTFE膜的氟聚合物膜用于使用压力机的复杂复合结构的高温双隔膜成型(DDF)。该膜具有能够在宽的固化温度范围内使用的优点,即对应于汽车市场的规格,固化温度$T_{固化}$的范围为在约120℃与约200℃之间、并且尤其在约120℃至约170℃之间、特别地120℃至约150℃,并且对应于航空航天和UAM市场的规格,其范围为约150℃至约190℃、特别地约160℃至约190℃。

[0030] 因此,在本发明中用作离型膜的选自ETFE膜和PTFE膜的氟聚合物膜展现出特定的特性。

[0031] 在给定的包括在约120℃与约200℃之间的固化温度$T_{固化}$下,在形成复合材料部件期间,该膜能够确保不熔融和/或失效、以及足够的脱离性能。因此,在一些实施例中,选自ETFE膜和PTFE膜的氟聚合物膜具有不小于约240℃的熔融温度。在一些实施例中,特别地,ETFE膜具有不小于约240℃的熔融温度。在一些实施例中,特别地PFTE膜具有不小于约300℃的熔融温度。

[0032] 在一些实施例中,选自ETFE膜和PTFE膜的氟聚合物膜的厚度(t)取决于复合材料部件几何形状,范围为在约10微米与约200微米之间、特别地在约20微米与约150微米之间。优选地,该膜具有在约30微米与约100微米之间的厚度。在一些实施例中,特别地,ETFE膜的

厚度(t)范围为在约30微米与约100微米之间、优选在约50微米与约80微米之间。在一些实施例中,特别地,PTFE膜的厚度(t)范围为在约30微米与约100微米之间。该厚度使得可以获得所希望的膜的机械性能,防止膜在预加热期间起皱以及在形成复合材料部件期间失效。

[0033] 在一些实施例中,选自ETFE膜和PTFE膜的氟聚合物膜具有在约300至约950MPa、优选约350至约900MPa范围内的弹性模量(E),并且具有在约30至约90MPa、优选约35至约80MPa范围内的拉伸强度(σ)。在一些实施例中,特别地,ETFE膜具有在约500至900MPa、优选约550至约800MPa范围内的弹性模量(E),并且具有在约45至约90MPa、优选约50至约65MPa范围内的拉伸强度(σ)。在一些实施例中,特别地,PTFE膜具有在约300至500MPa、优选约350至约450MPa范围内的弹性模量(E),并且具有在约30至约55MPa、优选约35至约50MPa范围内的拉伸强度(σ)。这可以有助于防止在形成复合材料部件期间膜的断裂。

[0034] 为了确保在给定的包括在约120℃与约200℃之间的$T_{固化}$下在成型期间可以实现所希望的部件几何形状而不会使膜失效,本发明中采用的膜具有特定的裂断伸长率(ε)。在一些实施例中,选自ETFE膜和PTFE膜的氟聚合物膜在环境条件下,以约8mm/s的速率沿纵向或横向方向展现出在约400%至约700%、特别地约450%至约650%范围内的裂断伸长率(ε),其中典型地环境温度$T_{环境}$在约20℃与约25℃之间。在一些实施例中,特别地,ETFE膜在环境条件下,以约8mm/s的速率沿纵向或横向方向展现出在约400%至约700%、特别地约450%至约600%范围内的裂断伸长率(ε)。在一些实施例中,特别地,PTFE膜在环境条件下,以约8mm/s的速率沿纵向或横向方向展现出在约400%至约700%、特别地约450%至约650%范围内的裂断伸长率(ε)。

[0035] 为了不限制复合材料部件的尺寸,此膜具有足够大的宽度。在一些实施例中,选自ETFE膜和PTFE膜的氟聚合物膜的产品宽度不小于约1.2m。优选地,该产品宽度不小于约1.5m。

[0036] 因此,在优选的实施例中,根据本发明使用的选自ETFE膜和PTFE膜的氟聚合物膜具有:

[0037] -不小于约240℃的熔融温度($T_{熔融}$)

[0038] -在约10微米至约200微米、特别地约20微米至约150微米、尤其是约30微米至约100微米范围内的厚度(t),

[0039] -在约300至约950MPa、优选约350至约900MPa范围内的弹性模量(E),

[0040] -在约30至约90MPa、优选约35至约80MPa范围内的拉伸强度(σ),以及

[0041] -在环境条件下,以约8mm/s的速率沿纵向或横向方向的在约400%至约700%、特别地约450%至约650%范围内的裂断伸长率(ε)。

[0042] 在另一个优选的实施例中,根据本发明使用的ETFE膜具有:

[0043] -不小于约240℃的熔融温度($T_{熔融}$),

[0044] -在约30微米至约100微米、优选50微米至约80微米范围内的厚度(t),

[0045] -在约500至约900MPa、优选约550至约800MPa范围内的弹性模量(E),

[0046] -在约45至约90MPa、优选约50至约65MPa范围内的拉伸强度(σ),以及

[0047] -在环境条件下,以约8mm/s的速率沿纵向或横向方向的在约400%至约700%、特别地约450%至约600%范围内的裂断伸长率(ε)。

[0048] 在另一个优选的实施例中,根据本发明使用的PTFE膜具有:

[0049] -不小于约300℃的熔融温度($T_{熔融}$),

[0050] -在约30微米至约100微米范围内的厚度(t),

[0051] -在约300至约500MPa、优选约350至约450MPa范围内的弹性模量(E),

[0052] -在约30至约55MPa、优选约35至约50MPa范围内的拉伸强度(σ),以及

[0053] -在环境条件下,以约8mm/s的速率沿纵向或横向方向的在约400%至约700%、特别地约450%至约650%范围内的裂断伸长率(ε)。

[0054] 膜热特性(包括熔融温度)可以根据ASTM D3418使用差示扫描量热法(DSC)通过使用例如差示扫描量热计如TA仪器公司(TA instruments)的Q2000来确定。

[0055] 膜机械特性(包括拉伸强度、拉伸模量和裂断伸长率)可以根据ASTM D882-09使用薄膜拉伸强度和伸长率试验法(ZM45)通过使用例如Zwick Z250试验机来确定。

[0056] 典型地,ETFE和PTFE是可以通过本领域已知的方法获得的热塑性氟聚合物。例如,ETFE可以使用标准热塑性加工方法如注射模制、压缩模制、吹塑模制、旋转模制、挤出和线材涂覆进行加工。此外,例如,ETFE膜可以通过吹塑模制或挤出叠层技术获得。此外,例如,PTFE膜可以通过流延、模口挤出或刮削获得。此类方法是本领域技术人员已知的。

[0057] 根据本发明的实施例,ETFE膜可以在如本发明要求保护的使复合材料成形的方法中再循环和再利用。例如,一旦所使用的ETFE膜从最终的复合材料上脱离,可以将该膜造粒并且然后挤出,典型地用本领域已知的挤出机,以获得可以在使复合材料成形的方法中、尤其是如以上所述的方法中使用的新的膜。

[0058] 如本文所使用的,术语"基本上平面的"是指具有一个可测量地大于其他两个平面(例如,至少2、3、4或5倍,或更多)的平面的材料。在一些实施例中,基本上平面的材料沿着最大的平面具有厚度变化。例如,复合材料可以包含增强材料,如垫起(即层片的量局部增加)或层片下落(即层片的量局部减少)、材料改变,和/或其中复合材料过渡例如到织物的区域。在其他实施例中,基本上平面的材料沿着复合材料的区域展现出最小的厚度变化。例如,术语基本上平面的可以意指复合材料在90%的区域上具有不大于+/-15%的整体厚度变化。在一些实施例中,在90%的区域上厚度变化不大于+/-10%。基本上平面的不仅旨在表示完全平坦的材料,而且还包括在凹度和/或凸度上具有略微变化的材料。

[0059] 在本发明的上下文中,用于使复合材料成形的方法可以使用带框架组件或无框架组件。在一些实施例中,该方法包括使用带框架组件。通过包括顶部框架、中心框架和底部框架的结构框架将上膜和下膜保持在一起,其中:

[0060] 将该下膜保持在该底部框架与该中心框架之间;并且

[0061] 将该上膜保持在该中心框架与该顶部框架之间。

[0062] 在优选的实施例中,该方法包括使用带框架组件。

[0063] 在某些实施例中,容纳复合材料的凹穴由结构框架限定,该结构框架容纳保持在膜之间的复合材料。在某些实施例中,将基本上平面的复合材料放置在上膜与下膜之间。这在膜之间形成容纳复合材料的凹穴。例如,可以放置具有顶表面和底表面的下膜使得其底表面接触底部框架周边的顶部。随后可以将复合材料铺设在下膜的顶部;然后可以将中心框架放置在该下膜的顶表面上,随后是上膜,并且最后是抵靠该上膜的顶部框架。这种布置在下膜与上膜之间形成容纳复合材料的凹穴。在一些实施例中,可以排除中心框架。顶部框架、中心框架(如果存在的话)和底部框架限定了保持根据本发明的氟聚合物膜形状的周

边,例如通过围绕周边以预定间隔定位夹具或其他紧固装置。此类顶部、中间和底部框架可以基于待模制的复合材料的尺寸和形状制造。任选地,预制造的结构支撑框架在本领域内用于与常规的金属或复合冲压工具(例如来自制造商如Langzauner或Schubert)一起使用是已知的。

[0064] 在一些实施例中,中心框架可以包括用于去除空气的装置,例如真空入口或其他阀。真空入口(如果存在)连接到真空源(例如真空泵)。在一些实施例中,容纳复合材料的凹穴可以是密封凹穴,例如气密密封凹穴,其中结构框架围绕复合材料的整个周边设置并且阻止空气或污染物进入凹穴。

[0065] 使上膜和下膜与复合材料紧密接触以形成层状结构。这可以例如通过在上膜与下膜之间施加真空压力完成。在其他实施例中,这可以通过在上和/或下膜上物理地施加压力(例如通过手动或通过机械手段)以去除空气来完成。在某些情况下真空压力可能是希望的,例如用于抽出大部分可能阻碍模制性能的残留空气,从而使复合材料(或其组分)或膜的变形或起皱最小化。真空还防止膜起皱并且增加整个组件的稳定性。真空压力的使用还可有助于保持纤维对齐,在加工和成形期间为材料提供支撑,和/或在高温下保持所希望的厚度。如本文所使用的,术语“真空压力”是指小于1个大气压(或小于1013毫巴)的真空压力。在一些实施例中,在膜之间的真空压力设定为小于约1个大气压、小于约800毫巴、小于约700毫巴、或者小于约600毫巴。在一些实施例中,在膜之间的真空压力设定为约670毫巴。此时,无论通过真空还是通过其他手段例如像机械手段,将复合材料牢固地保持在膜之间,使得其固定直至施加热和/或力。此种固定的层状结构可以是有利的,例如,因为保持在层状结构内的复合材料不仅在其X和Y轴上的足够张力下在其位置被保持固定,而且其还被定位。也就是说,可以将复合材料放置(例如通过自动化手段)在固定的层状结构内的膜之间的特定位置。然后可以将该定位的固定层状结构(例如通过自动化手段)放置在冲压工具中的特定位置(如在下文中更详细描述的),使得冲压工具始终接合复合材料的预定区域。因此,固定的层状结构可以可靠地用于生产模制产品的多个副本,无需单独地定位每种复合材料坯料。

[0066] 在一些实施例中,根据在步骤(a)之前的图案可以加工复合材料。

[0067] 在一些情况下,层状结构可以在加热装置中预加热。可以手动或通过自动化手段,例如使用自动化梭将层状结构放置在加热装置中。该加热装置可以是可以用于金属或复合材料产品成型或者模制的任何加热器,例如,接触加热器或非接触加热器(即陶瓷或红外线(IR)加热器)。在一些情况下,该预加热使上膜和下膜软化,例如使得它们在形成最终模制产品期间更柔韧。在一些情况下,此预加热使得保持在层状结构中的复合材料达到所希望的粘度或温度,以允许由平坦的初始叠层形成复杂形状。预加热可以在加热至高于约75℃、100℃、125℃、150℃、175℃、190℃的温度的加热装置中进行。该温度可以例如根据复合材料中的组分的性质而调节。此种预加热是有利的,例如,如果希望最小化冲压工具的加热和/或最小化层状结构驻留在冲压工具中的时间量。

[0068] 为了形成最终模制产品,将层状结构定位于冲压工具中。在一些实施例中,没有真空压力被施加到冲压工具的任何部分。在其他实施例中,局部真空被施加到工具表面,例如以去除在层状结构与工具之间的截留空气。然而,在此类实施例中,真空通常不用作形成最终模制产品的形状的力。可以手动或通过自动化手段,例如使用自动化梭将层状结构放置

在冲压工具中。此冲压工具通常包括阳模和阴模,这些被间隙隔开。每个模具具有非平面的模制表面。在一些实施例中,可以将脱模剂添加到阳模、阴模或两者中。这种脱模剂可能有帮助,例如,当仍处于高于环境温度的温度时,用于从模具中移出成形零件。在一些实施例中,脱模剂是不需要的。模制表面是固定的,即不可重构的。模制表面通常还是匹配的,即阳模大致对应于对面的阴模;并且在一些实施例中,可以完美匹配。然而,在一些实施例中,阳模和阴模是使得(当闭合时)在它们之间的厚度变化。在某些实施例中,层状结构定位在阳模与阴模之间特定的、预定的距离处的间隙中。

[0069] 然后通过闭合模具之间的间隙在阳模与阴模之间压缩层状结构(步骤(e))。在一些实施例中,这通过部分地闭合在阳模与阴模之间的间隙以在模具之间形成较小的间隙完成。随后在达到特定时间或粘度后闭合此较小的间隙。应理解,"闭合间隙"是指将模具压缩使得在它们之间获得沿着Z轴的预定的最终腔厚度。可以例如通过控制其中模具相对于彼此停止来调节最终腔厚度,并且厚度的选择可以由模具的操作者进行并且将取决于最终模制产品的性质。在一些实施例中,最终腔厚度基本上是均匀的,即该过程产生双面模制的具有变化小于5%的厚度的最终产品。在一些实施例中,该方法产生具有变化小于约4%、例如小于约3%、小于约2%或甚至小于约1%的厚度的最终模制产品。在其他实施例中,可以配置阳模和阴模工具以提供在X和Y轴上有意地变化的腔厚度。

[0070] 在某些实施例中,将阳模和阴模保持在高于环境温度的温度下。例如,它们可以保持在高于约75℃、100℃、125℃、150℃、175℃、200℃或甚至更高的温度下,特别地例如在约120℃与约200℃之间的温度下。该温度可以根据复合材料中的组分的性质(以及粘度和反应性)而调节。例如,可以在高于用于复合材料的粘合剂或基质材料的软化点的温度下保持模具。在一些实施例中,复合材料包括热固性材料并且模具被保持在约100℃与200℃之间的温度下。在复合材料中的粘合剂或基质材料在环境温度(20℃-25℃)下呈固相,但在加热时将软化。该软化允许复合材料在冲压工具中模制并且使平坦预成型件与最终部件形状一致。

[0071] 在一些实施例中,将阳模和阴模保持在闭合位置处持续预定时间以形成成形结构。例如,在一些实施例中,加热模具并且保持在闭合位置处直至达到所希望的粘度或温度。在一些实施例中,将模具保持在闭合位置处直至复合材料的粘度小于约$1.0x\ 10^{8}$m Pa。在一些实施例中,加热模具并且保持在闭合位置处直至粘合剂或基质材料开始交联。在其他实施例中,不加热模具,但保持在闭合位置处持续足以对材料保持模制形状的一段时间。可以将模具保持在闭合位置处持续1分钟和约60分钟,例如持续在约5与约20分钟之间、或例如持续在约1与约10分钟之间。模具保持在闭合位置处的时间长度将取决于很多因素,包括复合材料的性质和模具的温度。

[0072] 在某些实施例中,阳模被驱动通过层状结构,同时阴模保持静止。在其他某些实施例中,阴模被驱动通过层状结构,同时阳模保持静止。在其他实施例中,阴模不保持静止,而是以慢于阳模的速率移动(使得阳模仍主要作为形成用表面)。在仍其他实施例中,两个模具以大致相同的速度移动以闭合在这些模具之间的间隙。模具以足以使复合材料变形/模制成所希望的形状的速率和最终压力被驱动。例如,可以以在约0.4mm/s与约500mm/s之间、例如在约0.7mm/s与约400mm/s之间、尤其在约1mm/s与约350mm/s之间、例如在约5mm/s与350mm/s之间、或在50mm/s与300mm/s之间的速率驱动模具。此外,可以以在约30psi与约

1000psi之间、特别在约100psi与约800psi之间、或在约250psi与约750psi之间的最终压力下驱动模具。在一些实施例中,在已经选择来控制最终模制产品的厚度同时避免褶皱的形成和结构纤维的变形的速率和最终压力下驱动模具。此外,可以在已经选择允许最终模制零件快速形成的速率和最终压力下驱动模具。

[0073] 然后打开在阳模与阴模之间的间隙。成形结构可被冷却至低于粘合剂或基质材料的玻璃化转变温度,同时成形结构保持在冲压工具上。然而,在一些实施例中,成形结构在其冷却至低于粘合剂或基质材料的玻璃化转变温度之前从冲压工具中移出。由于使用了本发明的氟聚合物离型膜,成形结构更容易从冲压工具中移出。当粘合剂或基质材料冷却至低于其玻璃化转变温度时,粘合剂或基质材料返回至固相并且复合材料保持其新成型的几何形状。如果复合材料是预成型件,则此预成型件将保持其所希望的形状用于随后的树脂灌注。

[0074] 一旦获得了成形结构,就松开夹子和/或紧固件,并且将不同的框架从膜上移出。然后,将膜和固化复合材料零件移出,并且将膜从固化的复合材料部件上脱离。

[0075] 根据本发明,选自ETFE膜和PTFE膜的氟聚合物膜是自脱离的。因此,则膜可以容易地从最终模制零件上脱离,以便在固化后获得固化复合材料零件的优异的视觉表面光洁度,而没有表面多孔性或编织变形的迹象,而且同时尽可能合理可行地限制织物的透印和桔皮效应。

[0076] 此外,如有需要,膜可以暂时保持在最终的模制产品上。例如,可能需要暂时的膜例如来保护部件在进一步加工(即精加工/涂漆等)之前免受包括污染物的环境影响…

[0077] 如本文所使用的,术语“复合材料”是指结构纤维和粘合剂或基质材料的组合。结构纤维可以是有机纤维、无机纤维或其混合物,包括例如可商购的结构纤维,如碳纤维、玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维(例如Kevlar)、高模量聚乙烯(PE)纤维、聚酯纤维、聚对亚苯基-苯并双噁唑(PBO)纤维、石英纤维、氧化铝纤维、氧化锆纤维、碳化硅纤维、其他陶瓷纤维、玄武岩、天然纤维及其混合物。注意到,需要高强度的复合结构的最终应用将典型地采用具有高拉伸强度(例如≥3500MPa或≥500ksi)的纤维。此类结构纤维可以包括任何常规构型的一个或多个纤维材料的层,包括例如单向带(单带)网、非织造垫或面纱、机织织物、针织织物、非卷曲织物、纤维丝束及其组合。应理解,可以包括作为遍及全部或部分的复合材料的一个或多个层片,或者以垫起或层片下落的形式(其中厚度局部增加/降低)的结构纤维。

[0078] 通过粘合剂或基质材料将纤维材料保持在适当的位置并保持稳定,使得保持纤维材料的对齐并且可以储存、运输和处理稳定的材料(例如成形的或以其他方式变形的)而没有磨损、散开、拉开、翘曲、起皱或以其他方式降低纤维材料的完整性。由少量的粘合剂(例如典型地按重量计小于约10%)保持的纤维材料典型地被称为纤维预成型件。此类预成型件将适用于树脂灌注应用,如RTM。纤维材料还可以由较大量的基质材料保持(当提及浸渍有基质的纤维时通常称为“预浸料”),并且因此将在没有进一步添加树脂的情况下适用于最终产品形成。在某些实施例中,粘合剂或基质材料以至少约30%、至少约45%、至少约40%、或至少约45%的量存在于复合材料中。

[0079] 粘合剂或基质材料通常选自热塑性聚合物、热固性树脂、及其组合。当用于形成预成型件时,此类热塑性聚合物和热固性树脂可以以各种形式,如粉末、喷雾、液体、糊剂、膜、纤维、和非织造面纱被引入。用于利用这些各种形式的手段在本领域内通常是已知的。

[0080] 热塑性材料包括例如,聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚芳香族烃、聚酯酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚芳酰胺、聚芳酯、聚芳醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚丙烯酸酯、聚(酯)碳酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯)、聚砜、聚芳砜、其共聚物及其组合。在一些实施例中,热塑性材料还可以包括一个或多个反应性端基,如胺基或羟基,这些对于环氧化物或固化试剂是反应性的。

[0081] 热固性材料包括例如,环氧树脂、双马来酰亚胺树脂、甲醛-缩合物树脂(包括甲醛-酚树脂)、氰酸酯树脂、异氰酸酯树脂、酚醛树脂及其混合物。环氧树脂可以是一种或多种选自下组的化合物的单或聚缩水甘油衍生物,该组由以下各项组成:芳香族二胺、芳族单伯胺、氨基酚、多元酚、多元醇和多元羧酸。环氧树脂还可以是多官能的(例如双官能的、三官能的、和四官能的环氧树脂)。

[0082] 在一些实施例中,将一种或多种热塑性聚合物和一种或多种热固性树脂的组合用于复合材料。例如,某些组合在流量控制和柔性方面可能起协同效应。在这类组合中,热塑性聚合物将为共混物提供流量控制和柔性,主导典型地低粘度、脆性的热固性树脂。

[0083] 使用以上所述的特定的氟聚合物膜不仅有助于复合材料的模制,例如通过在其X和Y轴上的足够张力下将复合材料保持在固定位置中,而且还提供了显著附加的功能的优点。例如,该装置保护复合材料坯料免受环境污染物,例如空气中或工具机械上的杂质。该保护使能够(否则难处理)使用将二维预成型件加工成三维复杂形状的常规冲压工具,并且因此这些冲压工具比真空成型或可重构工具技术能够形成显著地更复杂的三维几何形状。此外,双隔膜装置的使用可以允许脱模过程从整个过程中消除。

[0084] 因此,本文所述的双隔膜机械热成型工艺提供了用于以自动化方式由二维平坦的预成型件生产复杂的三维复合结构的有效且高效的手段,并且这适用于汽车、UAM和航空航天市场。三维复合结构可以快速、重复和大规模生产。例如,三维复合结构可以由基本上平面的复合材料坯料以1-10分钟周期、或以5-20分钟或10-30分钟周期、或20-60分钟周期形成,这取决于所希望的零件和复合材料的性质。此类快速、可重复的方法适用于制造自动化零件和镶板,如发动机罩、行李箱、门板、挡泥板和轮舱。

[0085] 实例

[0086] 以下实例仅出于说明目的并且不应该被解释为限制所附权利要求书的范围。

[0087] 实例1:双隔膜机械热成型,带框架,使用高温ETFE膜和快速固化的汽车环氧树脂预浸料

[0088] 将由52微米ETFE膜制成的下柔性隔膜定位在支撑底部框架的床上。该膜展现出表1中报告的特征。

[0089]

耐温性（°C）	240-250
熔点（°C）	267
弹性模量（E）（MPa）	765（MD） 783（TD）
拉伸强度（σ）（MPa）	59.8（MD） 56.5（TD）
裂断伸长率（ε）（%）	466（MD） 526（TD）
厚度（t）（μm）	52

[0090] 表1-机械方向(MD)和横向方向(TD)上的机械特性的测量

[0091] 将包含碳纤维增强环氧树脂(索尔维公司(Solvay),以前为氰特工业公司(Cytec Industries),MTM58B)和表面膜(索尔维公司,以前为氰特工业公司,VTF266)的复合材料坯料铺设在下柔性隔膜的顶部,随后是铺设具有真空入口的中心框架。然后放置由与下柔性隔膜相同的膜制成的上柔性隔膜,使得其覆盖中心框架和复合材料坯料。将顶部、中心和底部框架夹在一起,从而产生真空紧密密封和由下柔性隔膜、上柔性隔膜和中心框架限定的密封凹穴。然后施加真空以去除上柔性隔膜与下柔性隔膜之间的空气,直至真空压力达到670毫巴的最小值。此时,复合材料坯料由两个隔膜牢固地支撑,产生固定的层状结构。

[0092] 然后将层状结构穿梭进陶瓷非接触加热装置中,在那里它被加热至140℃。一旦外部膜温度达到120℃的最小值,将其穿梭进包括以结构汽车A级示范部件的形状构造的匹配的阳模和阴模的冲压工具中。然后将阴模以大约4mm/s(250mm/s)的速率向阳模驱动。阳模保持固定,并且两个模保持在150℃下直至交联开始。在还热的时候将成形结构从冲压工具中移出并且使在移出之后冷却。用于使复合材料胚料成形的方法从开始到结束是15分钟(即,下柔性隔膜的第一放置至最终形状的建立)。

[0093] 脱模和冷却后,对使用52微米ETFE顶膜制造的零件进行目视检查并使用短波和长波扫描技术(Visuol)进行扫描,以分别识别桔皮(细)和织物透印(粗)的水平。从结果中明显的是,ETFE顶膜的热性能和膜刚度的增加使得测量的透印和桔皮能够显著减少。

[0094] 膜的热特性是根据ASTM 3418使用差示扫描量热法(DSC)使用TA Q2000 DSC机器来确定的。以10℃/min的冷却和加热速率筛选范围为-30℃至300℃的温度实施加热/冷却/加热程序。

[0095] 膜的机械特性是根据ASTM D882-09使用Zwick Z250试验机确定的。该膜是在机械和横向方向两者上、以约8mm/s(500mm/min)的测试速度、在23℃和50％相对湿度的环境条件下测试的。