



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119974719 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 13

(21) 申请号 202510164880.4

(22) 申请日 2017.09.20

(30) 优先权数据

16189917.4 2016.09.21 EP

(62) 分案原申请数据

201710850951.1 2017.09.20

(71) 申请人 赢创运营有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 J·伯格 K·库曼恩 M·雷辛格

J·海明克 O·发格斯

S·阿特肯珀

(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 刘维升 杨思捷

(51) Int.Cl.

B32B 27/34 (2006.01)

B32B 27/06 (2006.01)

B32B 27/20 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

B32B 33/00 (2006.01)

B32B 1/00 (2024.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

具有高抗浸出性的多层中空体

(57) 摘要

本发明涉及具有高抗浸出性的多层中空体,包括:I.由基于PA612、PA610、PA1010、PA1012和/或PA1212的模塑组合物构成的内层I;II.任选的由基于以下组分的模塑组合物构成的增粘剂层II:a)0至80重量份选自PA6、PA66、PA6/66的聚酰胺,b)0至100重量份多胺-聚酰胺共聚物,c)0至80重量份选自PA11、PA12、PA612、PA1010、PA1012、PA1212的聚酰胺,III.由乙烯-乙烯醇共聚物模塑组合物构成的层III,其中不超过0.2g/m²的不溶性提取物和不超过7.0g/m²的可溶性提取物从作为整个体系的多层中空体在首次暴露于燃料时洗出。

1. 多层中空体,其包括以下层:

I. 由基于PA11、PA12、PA612、PA1010、PA1012和/或PA1212及其共聚物和其混合物的模塑组合物构成的内层(层I),其旨在与传送或储存的介质直接接触;

II. 由基于以下组分的模塑组合物构成的增粘剂层(层II):

a) 10至60重量份的选自PA6、PA66、PA6/66及其混合物的聚酰胺,和c) 30至80重量份的选自PA11、PA12、PA612、PA1010、PA1012、PA1212及其混合物的聚酰胺,

其中组分a)和c)的重量份的总和为100,并且其中另外在组分a)中,至少16重量份由衍生自己内酰胺和/或来自六亚甲基二胺/己二酸的组合的单体单元组成,并且在组分c)中,至少20重量份由衍生自 ω -氨基十一烷酸、月桂内酰胺、来自六亚甲基二胺/十二烷-1,12-二酸的组合、来自癸烷-1,10-二胺/癸烷-1,10-二酸的组合、来自癸烷-1,10-二胺/十二烷-1,12-二酸的组合和/或来自十二烷-1,12-二胺/十二烷-1,12-二酸的组合的单体单元组成;

III. 由乙烯-乙烯醇共聚物模塑组合物构成的层(层III)

其中层I的模塑组合物不包含任何增塑剂,且层II的模塑组合物也不包含任何增塑剂,且其中此外不超过 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 的不溶性提取物和不超过 $7.0\text{g}/\text{m}^2$ 的可溶性提取物从作为整个体系的多层中空体在首次暴露于燃料时洗出,这通过在实验部分中所述的方法在具有相同的层结构、壁厚为1mm和内径为6mm的多层管上测定,

并且其中层II的组分a)和c)的聚酰胺共混物在两种聚酰胺通过端基或通过转酰胺反应而在高于 280°C 的温度下在一定程度上相互反应以得到嵌段共聚物的条件下制备,和其中层I、II和III直接连续地接连。

2. 根据权利要求1所述的多层中空体,其特征在于,所述层I的模塑组合物的聚酰胺为PA612。

3. 根据权利要求1或2所述的多层中空体,其特征在于,其在外部与至少一个另外的层邻接。

4. 根据权利要求3所述的多层中空体,其特征在于,该另外的层由聚酰胺模塑组合物组成。

5. 根据权利要求3所述的多层中空体,其特征在于,另外的层是包含与层II相同的聚酰胺组合的层IV。

6. 根据权利要求3所述的多层中空体,其特征在于,所述另外的层之一是接着层IV并且基于与层I相同的聚酰胺的层V。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的多层中空体,其特征在于,其是中空型材。

8. 根据权利要求7所述的多层中空体,其特征在于,该中空型材是管或容器。

9. 根据权利要求7所述的多层中空体,其特征在于,其包括一个或多个选自导电层和弹性体包覆物的另外的层。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的多层中空体,其特征在于,其是燃料系统的组件。

11. 根据权利要求10所述的多层中空体,其特征在于,其是燃料管线或燃料容器。

具有高抗浸出性的多层中空体

本申请是申请号为201710850951.1申请的分案申请,申请号为201710850951.1申请的申请日为2017年9月20日。

技术领域

[0001] 本发明通过选择在各层中使用的模塑组合物而提供具有非常高的抗浸出性的多层中空体。该多层中空体主要是用于传导或储存液体或气体介质的中空型材,例如管或容器。

背景技术

[0002] 用于机动车辆中液体或气体介质传送(routing)的柔性管是众所周知的。这个问题以前通过由聚酰胺或其它热塑性模塑组合物制成的单层管令人满意地解决。在这些单层管的情况下,发现即使在机动车辆的使用寿命内,安装后存在的机械性能,如高断裂伸长率和高耐冲击性也不会由于冷或热的影响或由于与介质接触而明显改变,以致于导致导管失效。

[0003] 更严格的环境法规已经导向不进一步研发和使用单层管用作燃料管线并抛弃单层燃料容器。在这两种情况下,汽车工业不仅需要足够的耐燃料性,而且要求对燃料组分有改进的阻隔作用,从而减少其在环境中的排放。这导致了研发多层中空体,其中例如使用乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)作为阻隔层材料。不仅包括EVOH层、还包括基于脂族聚酰胺的另外的层的这种多层复合材料是已知的,例如从EP 1216826A2中。

[0004] 由于其良好的机械性能、其低的吸水能力及其对环境影响的不敏感性,聚酰胺是用于内层和外层两者的有用材料。然而,EVOH与聚酰胺例如PA11、PA12、PA1012或PA1212不相容,与PA612具有仅低的相容性。然而,相邻层之间的粘附是不可缺少的,因此仅可以通过介入中间的增粘剂层来确保。在汽车工业中,另外有一段时间的趋势是在发动机室中的较高温度,因此需要在这些温度下使用的中空体的稳定性。因此,包括基于例如聚烯烃的增粘剂层的解决方案由于其耐热变形性低而不合适。EP 1216826 A2通过使用包含选自PA6、PA66和PA6/66的聚酰胺和选自PA11、PA12、PA612、PA1012和PA1212的聚酰胺的增粘层来解决这个问题。

[0005] 例如,“缩小尺寸”的进步趋势,即减小组件尺寸并同时保持相同的性能,以减少机动车辆发动机的能量消耗为目的,不仅导致发动机室内存在的温度升高而且还减小喷射阀的尺寸。这些阀是将燃料喷射到内燃机的进气道或燃烧室中的喷嘴。存在于燃料中的极性成分要求所用的多层管能够抵抗从所用材料中的成分提取(extraction)。US 6467508描述了这样的提取物在燃料中沉淀和喷射阀可能堵塞的问题。该问题通过在内层中使用“低沉淀聚酰胺”来解决。“低沉淀聚酰胺”是经洗涤的聚酰胺,其通过用甲醇的不方便且昂贵的在先提取而获得。以这种方式,除去引起麻烦的成分,例如低聚物。

[0006] 随着喷射喷嘴的尺寸逐渐减小,汽车工业也不仅需要减少在燃料中沉淀出来的提取物,而且还需要减少可溶于燃料中的提取物。由于引进混合动力车,增强了这一需求,因

为这些车辆的内燃机不长时间使用。因此,燃料中的可溶性提取物也可能经由干燥析出(drying-out)而导致喷射喷嘴的堵塞。这种成问题的提取物不仅源自多层管的内层,而且尤其源自不能通过阻隔层(例如EVOH层)与燃料分离的所有其它层。提取物不仅是US 6467508中描述的低聚物,而且还是添加剂,例如所使用的模塑组合物的增塑剂和稳定剂。

发明内容

[0007] 因此,本发明所要解决的问题在于提供由EVOH层和至少一个聚酰胺层构成的复合材料,其具有高耐热变形性和高耐冲击性,并且在这种情况下还得到良好的层粘附,整个多层复合材料具有高的抗浸出性,这意味着在与燃料接触之后不溶性和可溶性的提取物两者处于非常低的水平。

[0008] 该问题通过根据权利要求1所述的多层中空体来解决,其包括以下层:I.由基于PA612、PA1010、PA1012和/或PA1212及其共聚物和其混合物的模塑组合物构成的内层(层I);

II.任选的由基于以下组分的模塑组合物构成的增粘剂层(层II):

a) 0至80重量份的选自PA6、PA66、PA6/66及其混合物的聚酰胺,

c) 0至80重量份的选自PA11、PA12、PA612、PA1010、PA1012、PA1212及其混合物的聚酰胺,

其中组分a)、b)和c)的重量份的总和为100,并且其中另外在组分a)和b)的总和中,至少16重量份由衍生自己内酰胺和/或来自六亚甲基二胺/己二酸的组合的单体单元组成,并且在组分b)和c)的总和中,至少20重量份由衍生自 ω -氨基十一烷酸、月桂内酰胺、来自六亚甲基二胺/十二烷-1,12-二酸的组合、来自癸烷-1,10-二胺/癸烷-1,10-二酸的组合、来自癸烷-1,10-二胺/十二烷-1,12-二酸的组合和/或来自十二烷-1,12-二胺/十二烷-1,12-二酸的组合的单体单元组成;

III.由乙烯-乙烯醇共聚物模塑组合物构成的层(层III),

其中不超过 0.2g/m^2 ,优选不超过 0.18g/m^2 ,更优选不超过 0.16g/m^2 的不溶性提取物和不超过 7.0g/m^2 ,优选不超过 6.0g/m^2 ,更优选不超过 5.5g/m^2 的可溶性提取物从作为整个体系的多层中空体在首次暴露于燃料时洗出,这通过在实验部分中所述的方法在具有相同的层结构、壁厚为1mm和内径为6mm的多层管上测定。如果所述多层中空体具有不同的壁几何,为了提供可比性,因此需要将各层厚度转换为1mm的总壁厚。

[0009] 根据权利要求的低提取物含量通过选择聚酰胺并通过以下措施实现:层I的模塑组合物不包含任何增塑剂,且层II的模塑组合物优选也不包含任何增塑剂。此外,有利的是层I的模塑组合物仅包含必需量的稳定剂和加工助剂,且层II的模塑组合物优选也仅包含必需量的稳定剂和加工助剂。

[0010] 术语“基于”在此意味着各自的模塑组合物包含至少50重量%,优选至少60重量%,更优选至少65重量%和特别优选至少70重量%的这些聚酰胺,在每种情况下基于整个模塑组合物计。此外,通常存在下文详细描述的其他添加剂,以产生总计为100重量%的总和。进一步优选的是,所述模塑组合物不包含任何其他的聚酰胺。

[0011] “相同的层结构”意味着不仅所述多层的层顺序和组成相同,而且在不同壁厚情况下,各层厚度转换为总壁厚1mm。

[0012] 内层(层I)旨在与传送或储存的介质直接接触。

[0013] 多层中空体优选为燃料系统的组件,例如燃料管线或燃料容器,该燃料进一步优选为汽油。

[0014] 在一个优选的实施方案中,层I由基于PA612、PA1010、PA1012和/或PA1212及其共聚物和其混合物的模塑组合物组成。在该实施方案中,进一步优选的是层II的模塑组合物既不含有PA11也不含有PA12。

[0015] 层I的聚酰胺更优选为PA612。在这种情况下,进一步优选的是层II的模塑组合物含有PA612和PA6的混合物作为聚酰胺组分。

[0016] 存在于层II的模塑组合物中的组分a) 的量至少为10重量份,优选至少20重量份,最优选至少30重量份,而上限为60重量份。

[0017] 存在于层II的模塑组合物中的组分c) 的量至少为30重量份,而上限优选为70重量份,更优选60重量份。

[0018] 层I、II和III直接连续地接连。

[0019] 在另一个优选的实施方案中,层III在外侧接着优选由聚酰胺模塑组合物组成的另外的层。这里特别优选的是在外侧存在相邻的层IV,其含有与层II相同的聚酰胺组合。最优选的是接着由基于PA11、PA12或与层I相同的聚酰胺的聚酰胺模塑组合物构成的层V;以这种方式,确保对于应用所需的机械性能,并且同时有效地保护层III免受降低阻隔作用的空气湿度的侵入。

[0020] 在本发明的上下文中,如果对于本申请的目的而言是适当的,可以另外在层II和层III之间和/或在层III和层IV之间存在另外的层,其由基于具有对EVOH良好的粘附的聚酰胺的聚酰胺模塑组合物制成。该聚酰胺是例如PA6、PA66或PA6/66。

[0021] 在最简单的情况下,层II是组分a) 和c) 的共混物。由于这些聚合物大部分彼此不相容,在常规加工温度下的共混物生产中(这导致物理混合物),只有在相对窄范围的组成内才实现足够的增粘剂效果。当在两种聚酰胺通过端基或通过转酰胺反应而在一定程度上相互反应以得到嵌段共聚物的条件下制备聚酰胺共混物时,获得更好的结果。为此,通常需要高于280℃,更优选高于300℃的温度,以及如果合适的话,存在催化剂如次磷酸、二丁基氧化锡、三苯基磷或磷酸。也可以从首先在常规加工条件下制备的聚酰胺共混物出发,然后使其在通常用于聚酰胺的条件下进行固相后缩合(postcondensation)。这些通常是高于140℃至比结晶熔点 T_m 低约5K的温度,优选高于150℃至比 T_m 低约10K的温度,2至48小时,优选4至36小时,更优选6至24小时的反应时间。特别有利的是,一种聚酰胺含有过量的氨基端基,另一种聚酰胺含有过量的羧基端基。最后,组分a) 和c) 的结合也可以通过加入优选将聚酰胺端基彼此连接的反应性化合物,例如双噁唑啉、双碳二亚胺、双酸酐、二异氰酸酯或具有三个或更多个官能团的相应化合物而实现。

[0022] 以下详细说明各组分。

[0023] PA6通过己内酰胺的开环聚合制备。

[0024] PA66通过六亚甲基二胺和己二酸的缩聚制备。就像PA6一样,它以多种类型商购可得。

[0025] PA6/66是来自单体己内酰胺、六亚甲基二胺和己二酸的共缩聚物。

[0026] 用作形成聚酰胺的单体的内酰胺和 ω -氨基酸包含4至19个,特别是6至12个碳

原子。特别优选使用己内酰胺、 ϵ -氨基己酸、辛内酰胺、 ω -氨基辛酸、月桂内酰胺、 ω -氨基十二烷酸和/或 ω -氨基十一烷酸。

[0027] 来自二胺和二羧酸的组合的实例是六亚甲基二胺/己二酸、六亚甲基二胺/十二烷二酸、八亚甲基二胺/癸二酸、十亚甲基二胺/癸二酸、十亚甲基二胺/十二烷二酸、十二亚甲基二胺/十二烷二酸、和十二亚甲基二胺/2,6-萘二甲酸。然而,不仅可以使用这些,而且可以使用任何其它组合,例如十亚甲基二胺/十二烷二酸/对苯二甲酸、六亚甲基二胺/己二酸/对苯二甲酸、六亚甲基二胺/己二酸/己内酰胺、十亚甲基二胺/十二烷二酸/ ω -氨基十一烷酸、十亚甲基二胺/十二烷二酸/月桂内酰胺、十亚甲基二胺/对苯二甲酸/月桂内酰胺、或十二亚甲基二胺/2,6-萘二甲酸/月桂内酰胺。

[0028] PA11通过 ω -氨基十一烷酸的缩聚制备,而PA12通过月桂内酰胺的开环聚合获得。两种聚合物都以多种等级商购可得。

[0029] PA612以已知方式通过六亚甲基二胺和十二烷-1,12-二酸的等量混合物的缩聚制备,且PA1010以同样已知的方式通过癸烷-1,10-二胺和癸烷-1,10-二酸的等量混合物的缩聚制备。

[0030] PA1012通过癸烷-1,10-二胺和十二烷-1,12-二酸的等量混合物的缩聚制备,而PA1212以相同方式由十二烷-1,12-二胺和十二烷-1,12-二酸获得。

[0031] 有利地,在此也可以使用不同聚酰胺的混合物,例如PA12/PA1012或PA12/PA1212。这种混合物以特别高的耐低温冲击性为特征;它们描述在例如EP-A-0388583中。

[0032] 根据本发明使用的层I、II、IV和V的聚酰胺模塑组合物任选地含有另外的添加剂以及所述的聚合物组分。考虑到下文提及的限制,这些另外的添加剂是例如:

- a) 稳定剂,
- b) 其它聚合物,
- c) 冲击改性剂,
- d) 增塑剂,
- e) 颜料和/或染料,
- f) 增加导电性的添加剂,和
- g) 加工助剂。

[0033] 在一个优选的实施方案中,所述模塑组合物包含有效量的氧化稳定剂,更优选包含有效量的氧化稳定剂与有效量的含铜稳定剂的组合。合适的氧化稳定剂的实例包括芳族胺、空间位阻酚、亚磷酸酯、亚膦酸酯、含硫增效剂(thiosynergist)、羟胺、苯并呋喃酮衍生物、丙烯酰基改性酚等。这样的氧化稳定剂的大多数类型商购可得,例如以商品名Naugard445、Irganox 1010、Irganox 1098、Irgafos 168、P-EPQ或Lowinox DSTDP。通常,所述模塑组合物含有约0.01重量%至约2重量%,优选约0.1重量%至约1.5重量%的氧化稳定剂。

[0034] 此外,所述模塑组合物还可以包含UV稳定剂或HALS类型的光稳定剂。合适的UV稳定剂主要是有机UV吸收剂,例如二苯甲酮衍生物、苯并三唑衍生物、草酰苯胺或苯基三嗪。HALS型光稳定剂是四甲基哌啶衍生物;这些是充当自由基清除剂的抑制剂。UV稳定剂和光稳定剂可以有利地组合使用。两者的大多数类型商购可得;关于剂量可以遵循制造商的说明。

[0035] 所述模塑组合物可以另外包含水解稳定剂,例如单体的、低聚的或聚合的碳二亚胺、或双噁唑啉。

[0036] 可以作为添加剂存在于所述模塑组合物中的其它聚合物的实例包括聚醚酰胺或聚四氟乙烯(PTFE)。

[0037] 用于聚酰胺模塑组合物的冲击改性橡胶构成现有技术的一部分。它们包含源自不饱和和官能化合物的官能团,其包含在主链聚合物中或接枝到主链上。最常用的是用马来酸酐进行自由基接枝的EPM或EPDM橡胶。如EP-A-0683210中所述,这种橡胶也可以与未官能化的聚烯烃,例如全同立构的聚丙烯一起使用。

[0038] 增塑剂及其在聚酰胺中的用途是已知的。适用于聚氨酯的增塑剂的总体概述可以参见 Gächter/Müller, Kunststoffadditive [Plastics additives], C. Hanser Verlag, 第2版, 296页。

[0039] 适合用作增塑剂的常规化合物的实例包括在醇组分中具有2至20个碳原子的对羟基苯甲酸的酯或在胺组分中具有2至12个碳原子的芳基磺酸的酰胺,优选苯磺酸的酰胺。

[0040] 有用的增塑剂包括对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸辛酯、对羟基苯甲酸异十六烷基酯、N-正辛基甲苯磺酰胺、N-正丁基苯磺酰胺或N-2-乙基己基苯磺酰胺。

[0041] 合适的颜料和/或染料的实例包括炭黑、氧化铁、硫化锌、群青、苯胺黑、珠光颜料和金属薄片。

[0042] 增加导电性的添加剂的实例包括导电炭黑或碳纳米管。

[0043] 合适的加工助剂的实例包括链烷烃、脂肪醇、脂肪酸酰胺、硬脂酸盐如硬脂酸钙、石蜡、褐煤酸酯或聚硅氧烷。

[0044] 所述模制组合物通过熔融混合以本领域技术人员已知的方式由各成分制备。

[0045] 层III的EVOH是乙烯和乙烯醇的共聚物。共聚物中的乙烯含量通常为25至60摩尔%,特别是28至45摩尔%。许多等级商购可得。例如参见来自Kuraray EVAL Europe的公司手册“Introduction to Kuraray EVAL™ Resins”,版本1.2/9810。除了根据现有技术的EVOH之外,所述模塑组合物可以含有通常用于阻隔层应用的另外的添加剂。这种添加剂通常是EVOH供应商的技术诀窍的一部分。

[0046] 当根据本发明的多层复合材料用于可燃液体、气体或粉尘,例如燃料或燃料蒸气的传送或储存时,适当的是使形成所述复合材料一部分的所述层之一导电。这可以通过任何现有技术的方法与导电添加剂配混来实现。可使用的导电添加剂的实例包括导电炭黑、金属薄片、金属粉末、金属化玻璃珠、金属化玻璃纤维、金属纤维(例如不锈钢的)、金属化晶须、碳纤维(包括金属化碳纤维)、本征导电聚合物或石墨纤维。还可以使用不同导电添加剂的混合物。

[0047] 在所述优选的情况下,所述导电层与要传送或储存的介质直接接触,并且具有不超过 $10^9 \Omega/\text{方}$,优选不超过 $10^6 \Omega/\text{方}$ 的比表面电阻。在2004年11月的SAE J 2260中阐述了测定多层管的电阻的测量方法。在这种情况下,层I整体上被赋予导电性,或者层I由两个子层组成,其中一个已被赋予导电性且另一个没有导电性。

[0048] 当根据本发明的多层复合材料被制作成中空型材(例如管)或容器时,所述复合材料可以用附加的弹性体层包覆。交联橡胶组合物和热塑性弹性体都适用于包覆物(sheathing)。可以使用或不使用附加的增粘剂将包覆物施加到多层复合材料上,例如通过

共挤出、经十字头模(crosshead die)的挤出或通过已在已挤出的多层管上滑动预制的弹性体软管。包覆物的厚度通常为0.1至4mm,优选0.2至3mm。

[0049] 合适的弹性体的实例包括氯丁二烯橡胶、乙烯-丙烯橡胶(EPM)、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、表氯醇橡胶(ECO)、氯化聚乙烯、丙烯酸酯橡胶、氯磺化聚乙烯、硅酮橡胶、增塑的PVC、聚醚酯酰胺或聚醚酰胺。

[0050] 所述多层复合材料可以以一个或多个阶段制造,例如通过夹层模塑、共挤出、共挤出吹塑(例如包括3D吹塑、将型坯挤入开放半模、3D型坯操作、抽吸吹塑、3D抽吸吹塑、连续吹塑)的单阶段方法或通过例如US 5554425中所述的多阶段方法。

[0051] 本发明将通过以下实验部分中的实施例来阐明。

具体实施方式

[0052] 在实施例中,使用以下组分/模塑组合物:

VESTAMID LX9002:基于PA12的经增塑和冲击改性的挤出模塑组合物,来自EVONIK Resource Efficiency GmbH VESTAMID SX8002:基于PA612和PA6的经增塑和冲击改性的挤出模塑组合物,来自EVONIK Resource Efficiency GmbH VESTAMID SX8001:基于PA6的经增塑和冲击改性的挤出模塑组合物,来自EVONIK Resource Efficiency GmbH EVALF101:来自Kuraray的EVOH,具有32摩尔%的乙烯。

[0053] 实施例1:

通过共挤出制造外径为8mm和总壁厚为1mm的五层管,其具有以下层构造:

层V: VESTAMID LX9002

层IV: VESTAMID SX8002

层III: EVALF101

层II: 基于PA612和PA6的经冲击改性的挤出模塑组合物,其具有以下组成:

65.3重量%的PA612

17.5重量%的PA6

16重量%的聚烯烃冲击改性剂

1.2重量%的稳定剂,和

0.02重量%的硬脂酸钙作为加工助剂

层I: 基于PA612的经冲击改性的挤出模塑组合物,其具有以下组成:

89.5重量%的PA612

10重量%的聚烯烃冲击改性剂

0.5重量%的稳定剂,和

0.02重量%的硬脂酸钙。

[0054] 对比例1(根据EP 1216826A2;在汽车工业中用于燃料管线):

通过共挤出制造外径为8mm和总壁厚为1mm的四层管,其具有以下层构造:

层V: VESTAMID LX9002

层IV: VESTAMID SX8002

层III: EVALF101

层I: VESTAMID SX8001。

[0055] 测试:

a) 拉伸测试:多层管按照DIN EN ISO 527-1以100mm/min的引出(takeoff)速度进行测试。测试试样的长度为约200mm,夹持长度为100mm,应变传感器间距为50mm。

[0056] b) 冲击弯曲测试:多层管的耐冲击性依照DIN 73378在23℃和-40℃下测量。为此,在每种情况下使用十个长度为约100毫米的管段。

[0057] c) 落锤测试:按照SAE说明进行落锤测试。这包括允许特定重量从规定的坠落高度落在测试试样上。该测试用于确定在根据SAE J2260和SAE J844的冲击下的多层管的耐冲击性特性。在每种情况下,在-40℃下测量十个测试试样,并在一旦进行测试之后目视检查其损伤。

[0058] d) 分离测试:使用Zwick BZ 2.5/TN1S拉伸测试机进行分离测试,将拉伸装置和旋转金属轮连接到该拉伸测试机上以使得测试样品的各层能够彼此分离。根据DIN EN ISO 2411的分离测试用于通过测量将两层彼此分离所需的力来确定两层之间的粘附。为此,使用切割装置将长度为20cm的多层管的管段纵向分成三部分。

[0059] 在开始测量之前,使用卡尺在不同点重复测量样品宽度,并将平均值输入评估软件。然后将一层的初始分离的端部夹在夹具中,该夹具以90°的角度将所述层从第二层连续拉离。

[0060] 以50mm/min的测试速度将各层拉开,同时记录以牛顿为单位的所需力vs.以毫米为单位的位移的图表。该图表用于确定以牛顿每毫米为单位的抗分离性,其与粘附接触面的宽度有关。

[0061] e) 燃料渗透性:渗透测量用于确定在60℃静态储存的情况下每天和每米管/平方米内管面积有多少燃料渗透通过燃料管线。称取长度为300mm的管段,然后用300ml CE10(根据ASTM D471的组成:45体积%甲苯、45体积%异辛烷和10体积%乙醇)填充,并将两端封闭。将经填充的管再次称重,以便能够以特定的时间间隔确定燃料的质量损失,因此确定燃料的渗透质量。有效渗透长度为285mm。

[0062] f) 抗浸出性:通过测定浸出,确定在暴露于燃料后,从多层复合材料中提取出多少g的可溶性和不溶性成分形式/m²内管表面积。为此,将长度为2m的管段用FAM B测试燃料(根据DIN 51604-1/2)完全填充并封闭,并在60℃下储存96小时。冷却后,将管清空倒入烧杯中,用20ml FAM B漂洗。将得到的液体在23℃下保存24小时。此后,将测试液体在23℃下减压过滤,并用20ml FAM B充分漂洗。将过滤的介质在室温下在通风橱中蒸发。通过称重得到可溶性提取物。将过滤器在40℃下干燥24小时并称重。利用与过滤器的原始重量的差异来确定不溶性提取物。

[0063] 结果示于表1。

[0064] 表1:层构造和测试结果

	对比例1	实施例1
层V	VESTAMID LX9002; 0.3 mm	VESTAMID LX9002; 0.45 mm
层IV	VESTAMID SX8002; 0.1 mm	VESTAMID SX8002; 0.1 mm
层III	EVAL F101; 0.15 mm	EVAL F101; 0.15 mm
层II	--	0.1 mm
层I	VESTAMID SX8001; 0.45 mm	0.2 mm
粘附 [N/mm]	层V与层IV: 9.5 层IV与层III: 8.3 层III与层I: 不可分离	层V与层IV: 11.3 层IV与层III: 9.6 层III与层II: 8.7 层II与层I: 不可分离
耐冲击性	23℃ -40℃	没有断裂 没有断裂
落锤测试		
SAE J844, -40℃	没有断裂	没有断裂
SAE J2260, -40℃	没有断裂	没有断裂
燃料渗透性 [g/(m ² *d)]	1.5	1.9
抗浸出性, 不溶性提取物 [g/m ²]	0.32	0.16
抗浸出性, 可溶性提取物 [g/m ²]	41.1	5.4

因此,根据本发明的管满足对于燃料管线所作的要求,并且与目前使用的管相比具有优异的抗浸出性。