



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109414900 A

(43)申请公布日 2019.03.01

(21)申请号 201780040580.9

鲁洛夫·梅里森

(22)申请日 2017.06.29

蒂莫西·詹姆士·基德

(30)优先权数据

16177536.6 2016.07.01 EP

16177774.3 2016.07.04 EP

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 肖善强

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.12.28

(51)Int.Cl.

B32B 5/02(2006.01)

B32B 5/06(2006.01)

B32B 5/08(2006.01)

B32B 5/12(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/066142 2017.06.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/002229 EN 2018.01.04

(71)申请人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司

地址 荷兰海尔伦

(72)发明人 约翰内斯·彼得吕斯·玛里修斯·

普拉格

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

多层混杂复合材料

(57)摘要

本发明涉及一种多层混杂复合材料,其包含:i)至少一层织物A,所述织物A包含:基于所述织物A的总体积,0-20体积%的高性能聚合物纤维,和基于所述织物A的总体积,100-80体积%的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维;ii)至少一层织物B,所述织物B包含:基于所述织物B的总体积,20-70体积%的高性能聚合物纤维,和基于所述织物B的总体积,80-20体积%的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维;和iii)基质材料,其中至少一层所述织物B与至少一层所述织物A相邻,且其中所述织物B中高性能聚合物纤维的浓度(体积%)高于所述织物A中高性能聚合物纤维的浓度(体积%),且其中所述高性能聚合物纤维的韧度为至少1.5N/tex。

1. 一种多层混杂复合材料,其包含:
 - i) 至少一层织物A,所述织物A包含
 - 基于所述织物A的总体积,0-20体积%的高性能聚合物纤维,和
 - 基于所述织物A的总体积,100-80体积%的纤维,所述纤维选自玻璃纤维和碳纤维;
 - ii) 至少一层织物B,所述织物B包含
 - 基于所述织物B的总体积,20-70体积%的高性能聚合物纤维,和
 - 基于所述织物B的总体积,80-30体积%的纤维,所述纤维选自玻璃纤维和碳纤维;和
 - iii) 基质材料,其中至少一层所述织物B与至少一层所述织物A相邻,且
所述织物B中所述高性能聚合物纤维的浓度(体积%)高于所述织物A中高性能聚合物纤维的浓度(体积%),且
所述高性能聚合物纤维的韧度为至少1.5N/tex。
2. 权利要求1所述的多层混杂复合材料,其中基于所述织物B的总体积,至少一层所述织物B含有20-50体积%的高性能聚合物纤维。
3. 前述权利要求中任一项所述的多层混杂复合材料,其中织物A和织物B是织造织物或非织造织物、优选织造织物。
4. 前述权利要求中任一项所述的多层混杂复合材料,其中所述高性能聚合物纤维是高强度聚乙烯纤维、优选超高分子量聚乙烯纤维。
5. 前述权利要求中任一项所述的多层混杂复合材料,其中织造织物B在纬线和经向上包含碳纤维或玻璃纤维和高强度聚乙烯纤维。
6. 前述权利要求中任一项所述的多层混杂复合材料,其中基于所述多层混杂复合材料的总体积,所述基质的浓度为70-30体积%、优选60-40体积%。
7. 前述权利要求中任一项所述的多层混杂复合材料,所述复合材料由一层或多层所述织物A、一层或多层所述织物B和所述基质材料组成。
8. 前述权利要求中任一项所述的多层混杂复合材料,其中所述复合材料包含至少一个层序ABA,其中一层织物A位于两层织物B之间;或至少一个层序AB,其中在层B形成所述复合材料的外表面的情况下,一层织物A与一层织物B相邻。
9. 前述权利要求中任一项所述的多层混杂复合材料,其中所述复合材料不具有(B)_n层序,其中n为织物B的层数且n为至少2的整数、优选至少2到至多20的整数。
10. 前述权利要求中任一项所述的多层混杂复合材料,其在构造中具有至少一个层序ABA、BAB、BABAB、ABABA、AABABAA、BAABABAAB和/或BAAAB,其中A代表一层所述织物A,B代表一层所述织物B。
11. 前述权利要求中任一项所述的多层混杂复合材料,其中所述基质材料的E-模量为2GPa-8 GPa、优选3GPa-5 GPa。
12. 前述权利要求中任一项所述的多层混杂复合材料,其中所述基质材料是热塑性树脂或热固性树脂,优选地选自环氧树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、乙烯基酯树脂、酚醛树脂和/或其混合物组成的组。
13. 一种制备前述权利要求中任一项所述的多层混杂复合材料的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 提供i) 至少一层织物A,所述织物A包含:基于所述织物A的总体积,0-20体积%的高性能聚合物纤维,和基于所述织物A的总体积,100-80体积%的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维;和ii) 至少一层织物B,所述织物B包含:基于所述织物B的总体积,20-70体积%的高性能聚合物纤维,和基于所述织物B的总体积,80-20体积%的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维;

b) 组装所述至少一层织物A和所述至少一层织物B以形成叠层,其中所述至少一层织物B与所述至少一层织物A相邻;

c) 将基质材料施加到步骤a) 中提供的所述至少一层织物A和所述至少一层织物B上,或者将基质材料施加到步骤b) 中获得的所述叠层上,以获得所述多层混杂复合材料,

其中所述织物B中所述高性能聚合物纤维的浓度(体积%) 高于所述织物A中所述高性能聚合物纤维的浓度(体积%),并且其中所述高性能聚合物纤维的韧度为至少1.5N/tex。

14. 一种制品,其包含根据权利要求1-12中任一项所述的多层混杂复合材料。

15. 权利要求1-12中任一项所述的多层混杂复合材料在机动车、航空航天、运动设备、船舶、军事、风能和可再生能源领域中的用途。

多层混杂复合材料

[0001] 本发明涉及多层混杂复合材料,其包含高性能聚合物纤维以及选自玻璃纤维和碳纤维的纤维。此外,本发明还涉及包含多层混杂复合材料的制品。本发明还涉及制备多层混杂复合材料的方法。本发明还涉及多层混杂复合材料在不同应用中的用途。

[0002] 这种包含高强度聚乙烯纤维和碳纤维的多层混杂复合材料在本领域中是已知的。例如,张用兵、史俊虎、王利的在期刊《玻璃钢/复合材料》2005年第2期第17-19页中的文献“混杂方式对CF/UHMWPEF混杂复合材料力学性能的影响”(Effect of hybrid mode on CF/UHMWPEF composite performance)公开了使用碳纤维(CF)和UHMWPE纤维(UHMWPEF)的交错、夹芯和多层(poly laminate)的纤维混杂结构。该文献中公开的交错混杂结构是通过在经向上编织CF并在纬向上编织UHMWPEF而制成的织物。夹芯混杂结构在结构的中间层中包含一层UHMWPEF,在结构的外层中包含CF。多层结构是通过下述方法制备的:使含有CF的层与含有UHMWPEF的层在包含共5层的复合材料结构中交替,其中复合材料的外层由CF制成。该文献中公开的复合材料中CF/UHMWPEF的体积比为75/25和50/50。该文献表明:交错结构在拉伸强度方面具有最佳性能,夹芯结构在弯曲强度方面具有最佳性能,多层结构在冲击强度方面具有最佳性能,其中夹芯混杂结构是理想的构造。

[0003] 另外,文献Dyneema fibers in composites,the addition of special mechanical functionalities,R.Marissen,L.Smit,C.Snijder,Advancing with composites 2005,Naples,Italy,2005年10月11-14日公开了不同的多层混杂复合材料并分析了这些复合材料的安全性、减振性或抗穿透性。该文献特别公开了用玻璃纤维织物增强并与含有57%体积Dyneema®的Dyneema®/玻璃混杂织物组合的环氧树脂。尽管如此,该文献中公开的多层混杂复合结构的缺点在于,由于存在许多相邻的玻璃纤维层,因此各层会分层,并且结构强度和冲击强度之间的平衡不是最佳的。此外,仅在外层使用Dyneema®纤维导致复合材料中Dyneema®纤维的总量低,在具有大量层的多层复合材料中(例如在厚复合材料中)尤为如此。外层中较高量的Dyneema®可导致难以将其他物体粘合到多层复合材料产品上。

[0004] 然而,工业上需要这样的多层复合材料,其具有结构强度和冲击强度之间经改善的平衡,并且显示出在复合材料的各层之间很少分层或没有分层。

[0005] 因此,本发明的目标是提供这样的复合材料,其显示出结构强度、刚度和冲击强度之间经改善的平衡,并且显示出在复合材料的各层之间很少分层或没有分层。

[0006] 该目标通过多层混杂复合材料实现,所述多层混杂复合材料包含:i)至少一层织物A,所述织物A包含:基于所述织物A的总体积,0-20体积%的高性能聚合物纤维,和基于所述织物A的总体积,100-80体积%的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维;ii)至少一层织物B,所述织物B包含:基于所述织物B的总体积,20-70体积%的高性能聚合物纤维,和基于所述织物B的总体积,80-30体积%的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维;和iii)基质材料,其中至少一层所述织物B与至少一层所述织物A相邻,且所述织物B中高性能聚合物纤维的浓度(体积%)高于所述织物A中高性能聚合物纤维的浓度(体积%),且所述高性能聚合物纤维的韧度为至少1.5N/tex。

[0007] 出乎意料地,根据本发明的多层混杂复合材料的组分在获得结构强度、刚度和冲击强度性能的经改善组合以及多层复合材料的这些性能之间的最佳平衡方面显示出协同效应,所述复合材料还显示出很少或没有层间分层。此外,根据本发明的多层混杂复合材料与其他物体的粘合较好。

[0008] 文献US4983433A确实公开了一种层状混杂复合材料,其包含a) 第一增强树脂层,该层包含织造的或针织的织物,所述织物包含两种长丝,即占所述织物的总表面积的60-90%的UHMWPE长丝和占所述织物的总后表面积的60-90%的无机纤维,以及基质树脂;和b) 用无机纤维和基质树脂增强的第二增强树脂层,所述无机纤维是碳纤维或玻璃纤维。然而,该文献教导了一种纤维类型应大量存在于织物的一侧,即占所述织物的总表面积的60-90%,而另一种纤维类型应大量存在于织物的另一侧,即占所述织物的总后表面积的60%-90%,从而形成可被称为不对称的织物类型。US4983433中的图1示出了这种不对称类型的织物。该文献中公开的这种特定的层状复合材料构造在聚合物纤维丰富的位置处导致分层平面。

[0009] 术语“多层”复合材料在本文中被理解为包含两层或更多层的复合材料。

[0010] 术语“混杂”复合材料在本文中被理解为包含至少两种不同种类纤维的复合材料,而纤维具有不同的化学结构和性质。

[0011] 术语“复合材料”在本文中被理解为包含纤维和基质材料。基质材料通常是树脂、优选聚合物树脂,其可以是流体形式并浸渍在纤维之间并任选地随后被硬化。硬化或固化可以通过本领域已知的任何方法(例如化学反应)或通过从熔融态凝固成固态来进行。

[0012] “纤维”在本文中被理解为具有长度、宽度和厚度的细长体,其中所述细长体的长度尺寸远远大于其横向尺寸(宽度和厚度)。纤维可以具有连续的长度(在本领域中被称作长丝)或者不连续的长度(在本领域中被称作短切纤维)。纤维可以具有各种横截面,例如圆形、豆形、椭圆形或矩形的规则或不规则横截面且它们可以是加捻的或未加捻的。纤维可以未经处理使用,也可以在用于制造织物之前进行处理;例如,高强度聚乙烯纤维、特别是UHMWPE纤维可以通过应用电晕处理或等离子体处理或通过化学改性来处理,所有这些技术都是本领域技术人员已知的。

[0013] “纱线”在本文中被理解为包含多根纤维或长丝(即至少两根单独的纤维或长丝)的细长体。“单独的纤维或长丝”在本文中被理解为纤维或长丝本身。术语“纱线”包括含有许多连续的长丝纤维的长丝纱线或连续长丝纱线和含短纤维(也被称为短切纤维)的纺丝纱线或短纤纱。这种纱线是本领域技术人员已知的。

[0014] “经纱”通常被理解为在织物的机器方向的长度上基本纵向延伸的纱线。通常,长度方向仅受经纱长度的限制,而织物的宽度主要受单根经纱的数量(在本文中也可被互换地称为节距数(number of pitches))和所用织机的宽度的限制。

[0015] “纬纱”通常被理解为在横向于织物的机器方向的横向方向上延伸的纱线。由产品的织造顺序限定,纬纱与所述经纱重复交织或互连。经纱和纬纱之间形成的角度可以具有任何值,优选为约90°或45°或30°。织造织物可包含具有相似或不同组成的单根纬纱或多根纬纱。纬纱可以是单根纬纱或多根纬纱。

[0016] 织物A和/或B可以是本领域已知的任何类型的织物,例如它们可以是织造织物、非织造织物、针织织物、网状织物、编织织物和/或技术织物。这些类型的织物及其制造方法对

于本领域技术人员来说是已知的。织造织物的合适实例包括平纹(波纹)编织织物、斜纹编织织物、方平编织织物、缎纹编织织物、破斜纹(crow feet)编织织物和三轴编织织物。非织造织物的合适实例包括单向(UD)纤维、缝合纤维、面纱(veil)和连续原丝毡。

[0017] 例如,非织造织物可以是单向非织造织物,在本领域中也称为非卷曲UD织物。在这种情况下,根据本发明的多层混杂复合材料中的织物层A和/或B可以由单层(又名层片)形成,所述单层可以替代性地包含一系列单向(UD)排列的聚合物纤维(即沿共同方向延伸的纤维)。优选地,纤维沿其长度部分地重叠。一个单层中纤维的共同方向可以与相邻单层中纤维的共同方向成一角度,例如,所述角度可以是约 0° 、 30° 、 90° 或 45° 。可以使纤维经受压力,优选在低于通过DSC测定的聚合物的熔融温度(T_m)的温度下进行,以形成UD织物A或B的层。由纤维制成的UD织物可以是非织造织物。其上施加的任何涂层可以与根据本发明的复合材料中的基质材料c)混合或熔合,并且可被视为最终多层混杂复合材料中基质材料c)的一部分。然后将最终形成的UD片材切成一定尺寸并以多个取向铺设在单向层中,以形成双向纤维增强片材(例如 $0^{\circ}/90^{\circ}$ 、 $+45^{\circ}/-45^{\circ}$ 、 $+30^{\circ}/-30^{\circ}$)或四向非织造纤维增强片材(例如 $0^{\circ}/90^{\circ}/45^{\circ}/-45^{\circ}$ 、 $0^{\circ}/90^{\circ}/30^{\circ}/-30^{\circ}$)或具有多种取向和层组合的其他定向非织造纤维增强片材。这种UD片材例如公开于文献W02014047227A1中,该文献通过引用并入本文。

[0018] 优选地,织物A和B是织造织物,甚至更优选地,织物A和B是具有平纹编织织物、斜纹编织织物、方平编织织物或缎纹编织织物的织造织物。优选地,织物A和/或B包含具有圆形横截面的纤维,所述横截面的纵横比长度(L):直径(D)为至多4:1、更优选至多2:1。

[0019] 根据本发明的复合材料中的织造织物A和B通常包含纬纱和经纱,优选由纬纱和经纱组成。织物可被视为三维物体,其中一个维度(厚度)比另外两个维度(长度方向或经向和宽度方向或纬向)小得多。经纱的位置根据它们在织物厚度方向上的位置被限定,其中厚度由外表面和内表面界定。“外”和“内”在本文中被理解为:织物包含两个可区别的表面。术语“外”和“内”不应被解释为限制特征而是两个不同表面之间造成的区别。也可以是:对于特定应用,表面朝向相反方向或者织物被折叠以形成双层织物,其中两个相同的表面暴露于任一侧而另外的表面转向彼此。

[0020] 由织造织物A和B中的经纱和纬纱形成的织造结构可以具有多种类型,如本领域中已知的那样,这取决于所使用的经纱和纬纱的直径和数目并取决于织造期间经纱和纬纱之间使用的织造顺序。这种不同的顺序是本领域技术人员众所周知的。通过织造工艺,纬纱交织经纱,从而使各自包含所述经纱的外层和内层部分相互连接。这种交织结构也可以被称为单层织物,虽然这种单层可以有上文所述的子层构成。优选地,所述单层的织造结构是平纹编织织物、斜纹编织织物或方平编织织物。优选地,织造织物A和/或B的单层中的纬向与相邻单层的纬向成任何角度。优选地,所述角度为约 30° 、 45° 或 90° 。

[0021] 织造结构通常以浮纱(float)、浮纱长度和浮纱比率为特征。浮纱是由两个连续的点界定的纬纱的一部分,其中纬纱穿过由经纱形成的虚拟平面。浮纱的长度表示浮纱在所述两个界定点之间通过的经纱的数目。浮纱的典型长度可以为1、2或者3,这表示纬纱在横跨通过经由临近的经纱之间由经纱形成的虚拟平面之前越过1、2或者3根经纱。浮纱比是由经纱形成的平面的任一侧上的纬纱的浮纱长度之间的比例。通常,外层的织造结构具有3/1、2/1或1/1的浮纱比率。内层的织造结构可以独立于外层来选择。例如,取决于经纱和纬纱的组成,内层的织造结构可具有3/1、2/1或1/1的浮纱比率。

[0022] 在本发明的上下文中,表述“基本上由……组成”的含义为:基于总体积组成,“可以包含微量的其它物质”或者换言之“包含多于98体积%的……”,并因此允许至多2体积%的其它物质(例如本文所述的添加剂)的存在。

[0023] 根据本发明的多层混杂复合材料中的织物A包含基于织物A的总体积计0-20体积%的高性能聚合物纤维。较高量的高性能聚合物纤维导致较低的挠曲强度。优选地,根据本发明的多层混杂复合材料中的织物A包含基于织物A的总体积计至多10体积%的高性能聚合物纤维,更优选基于织物A的总体积计0体积%的高性能聚合物纤维。

[0024] 根据本发明的多层混杂复合材料中的织物A包含基于织物A的总体积计100-80体积%的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维。优选地,根据本发明的多层混杂复合材料中的织物A包含基于织物A的总体积计至少90体积%的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维,更优选基于织物A的总体积计100体积%的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维。具有少于80体积%的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维的多层混杂复合材料导致机械性能(例如刚度和抗压强度)的值较低。具有100体积%的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维的多层混杂复合材料具有较好的机械性能,例如刚度。优选地,织物A包含100-80体积%的碳纤维,多层混杂复合材料显示出结构强度、刚度和冲击强度之间经改善的平衡,并且显示出在复合材料的各层之间没有分层或很少分层。

[0025] 根据本发明的多层混杂复合材料包含至少一层织物A和至少一层织物B,优选至少两层织物A和至少两层织物B、更优选至少三层织物A和至少三层织物B。对多层复合材料中的最多层数没有限制,这可取决于复合材料的应用和任何实际性。每种织物A的组成可以与复合材料中存在的其它织物A的组成相同或不同。每种织物B的组成可以与复合材料中存在的其它织物B的组成相同或不同。

[0026] 织物A的浓度可以为基于多层混杂复合材料的总体积计99-1体积%,优选基于多层混杂复合材料的总体积计90-10体积%,更优选40-60体积%。

[0027] 至少一层织物B包含基于织物B的总体积计20-70体积%的高性能聚合物纤维和基于织物B的总体积计80-30体积%的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维。优选地,至少一层织物B包含基于织物B的总体积计20-50体积%、优选35-50体积%的高性能聚合物纤维。较高量的高性能聚合物纤维导致机械性能的值较低和复合材料的各层之间的粘附性差,从而导致分层。较低量的高性能聚合物纤维导致较低的冲击强度性能和抗穿透性(即,面外抗冲击性)降低。

[0028] 优选地,根据本发明的多层混杂复合材料中的每一层织物A在一层中织物A的每一侧(即在一层的织物A的后表面区域和表面区域上,或者换言之在织物A的外表面区域和内表面区域中)包含基本相同的量的高性能聚合物纤维和基本相同的量的碳纤维或玻璃纤维。在这种情况下,“基本相同的量”是指基于织物A中纤维的总体积计45体积%至55体积%、优选48体积%至53体积%的每种纤维,即45体积%至55体积%、优选48体积%至53体积%的高性能聚合物纤维和45体积%至55体积%、优选48体积%至53体积%的玻璃纤维或碳纤维,使得在一层织物A的每一侧,纤维的总体积%加起来达100。这种织物构造在本文中也可被称为对称织物。这种构造导致根据本发明的多层混杂复合材料很少分层或没有分层。

[0029] 优选地,多层混杂复合材料由一层或多层织物A、一层或多层织物B和基质组成。更

优选地,根据本发明的多层混杂复合材料由i)一层或多层织物A、ii)一层或多层织物B和iii)基质组成,其中织物A基本上由或由玻璃纤维或碳纤维、最优选高性能聚合物纤维和碳纤维组成,织物B由或基本上由高性能聚合物纤维和玻璃纤维或碳纤维、优选高性能聚合物纤维和碳纤维组成。

[0030] 优选地,根据本发明的多层复合材料中的高性能聚合物纤维的总量为10-50体积%,更优选10-30体积%或10-25体积%。所述量是基于多层混杂复合材料的总体积。

[0031] 织物A和B可具有本领域已知的任何构造。优选地,织物A(在存在高性能聚合物纤维的情况下)和/或织物B包含在纬向和/或经向上的高性能聚合物纤维以及选自玻璃纤维和碳纤维的纤维,更优选地,两种类型的织物,即玻璃纤维或碳纤维和高性能聚合物纤维都在纬向和经向上。这种构造显示出较好的结构性能。织物A和/或B的其它构造可包括在经向上的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维以及在纬向上的高性能聚合物纤维或在经向上的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维和高性能聚合物纤维以及在纬向上的高性能聚合物纤维。

[0032] 优选地,根据本发明的复合材料中的织物A和/或B在纬向和经向上包含相同或相似量的高性能聚合物纤维和选自玻璃纤维和碳纤维的纤维。这种对称的织物构造在织物的两个方向上显示出较好的冲击和强度。

[0033] 优选地,本发明的多层混杂复合材料含有织物A或B的至少2种织物,更优选织物A或B的至少3种织物,或织物A或B的至少4种织物,所述织物优选堆叠成使得它们基本上在它们的整个表面区域上重叠。

[0034] 织物A和B的面密度(AD)优选为10-2000g/m²。织物的其他优选AD可以为100-1000g/m²或150-500g/m²。

[0035] 根据本发明的多层混杂复合材料中的至少一层织物B与至少一层织物A相邻,即叠加。换句话说,一层织物B与一层织物A相邻,即一层织物B叠加或堆叠在一层织物A上或直接接触一层织物A(从而在复合材料构造中形成AB或BA层序)。优选地,一层织物B与两层织物A相邻,即插入两层织物A之间,从而在根据本发明的多层复合材料中形成至少一个BAB层序,或者在一层织物B形成多层混杂复合材料的外表面的情况下,则所述一层织物B与一层织物A相邻。

[0036] 此外,混杂复合材料的层可以以不同的方式排列。在本文中应理解,当涉及根据本发明的多层混杂复合材料中的层排列或堆叠时,至少一层织物是指至少一层所述织物的表面,即上表面或下表面,因此可互换。

[0037] 优选地,多层混杂复合材料包括至少一层、优选一层织物A,其与两层织物B相邻,即插入或位于两层织物B之间(例如,复合材料包括至少一个层序BAB),例如多层混杂复合材料在其构造中包括下列层序中的至少一种:B(A)_nB,其中n是织物A的层数且n为至少1的整数、优选至少1到至多20的整数。这种构造防止本发明复合材料中各层的分层。在多层混杂复合构造中,至少一层织物B、优选一层织物B可以与两层织物A相邻,即插入或位于两层织物A之间(例如,复合材料包括至少一个层序ABA)。多层混杂复合材料还可包含至少一层织物B、优选一层织物B和至少一层织物A、优选一层织物A,它们可以交替方式排列(例如,复合材料包含至少一个层序ABABAB)。在根据本发明的多层混杂复合材料中,这种堆叠的层构造的更优选实例包括ABA、BAB、BABAB、ABABA、AABABAA、BAABABAAB和/或BAAAB,其中A代表一层织物A,B代表一层织物B。

[0038] 最优选地,根据本发明的多层混杂复合材料不含或者换言之不具有两层或更多层彼此相邻(即换言之,彼此叠加或堆叠在一起或彼此直接接触表面区域)的织物B,因此,多层混杂复合材料不具有(B)_n层序,其中n为织物B的层数且n为至少2的整数、优选至少2到至多20的整数。构造中具有至少一个(B)_n层序的多层混杂复合材料,其中n为织物B的层数且n为至少2的整数,易于分层。

[0039] 根据本发明的多层混杂复合材料的各层优选地形成堆叠(或叠层),所述堆叠具有上堆叠表面和与上堆叠表面相对的下堆叠表面。关于其朝向外面和/或朝向另一层的位置,多层混杂复合材料的每层通常具有上表面(在本文中也可被称为“上侧”)和与上表面相对的下表面(在本文中也可被称为“下侧”或“后表面”)。毋庸置疑,虽然被称为上表面和下表面,但这些名称不是限制性的,而是可以互换的。

[0040] 根据本发明的多层混杂复合材料的长度(L)和宽度(W)可以大幅变化,这取决于复合材料所应用的领域,例如,L和/或W可以在厘米范围内(对于小型产品,例如玩具、家用产品或机器部件),或米范围内(例如对于汽车和自行车),至甚至10或100米(对于飞行器、火箭、船或桥梁)。本发明的多层混杂复合材料的厚度可以在宽范围内变化,取决于例如所述织物的数量和/或加工条件,例如压力和时间。

[0041] 在本发明的上下文中,“高性能聚合物纤维”包括包含选自下组的聚合物的纤维,所述组包含以下物质或由以下物质组成:α-烯烃(例如乙烯和/或丙烯)的均聚物和/或共聚物;聚甲醛;聚(偏氟乙烯);聚(甲基戊烯);聚(乙烯-三氟氯乙烯);聚酰胺和聚芳酰胺,例如聚(对苯二甲酰对苯二胺)(又名Kevlar®);聚芳酯(polyarylate);聚(四氟乙烯)(PTFE);聚{2,6-二咪唑并-[4,5b-4',5'e]吡啶-1,4(2,5-二羟基)苯撑}(又名M5);聚(对亚苯基-2,6-苯并二恶唑)(PBO)(又名Zylon®);聚(己二酰己二胺)(又名尼龙6,6);聚丁烯;聚酯,例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)和聚(对苯二甲酸1,4亚环己基二亚甲基酯);聚丙烯腈;聚乙烯醇和热致液晶聚合物(LCP),如从例如US 4384016中所知,例如,Vectran®(对羟基苯甲酸和对羟基萘甲酸的共聚物)。此类聚合物的组合也可用于制造根据本发明的复合材料。优选地,高性能聚合物纤维包含聚烯烃、优选地α-聚烯烃,例如丙烯均聚物和/或乙烯均聚物和/或包含丙烯和/或乙烯的共聚物。所述聚合物材料的平均分子量(M_w)和/或特性粘度(IV)可由本领域技术人员容易地选择,以便获得具有所期望的机械性能(例如拉伸强度)的纤维。技术文件不仅提供了本领域技术人员应当使用哪些M_w或IV值以获得坚固纤维(即具有高拉伸强度的纤维)的进一步指导,而且还提供如何生产这种纤维的进一步指导。

[0042] 高性能聚合物纤维的韧度为至少1.5N/tex,更优选至少2.5N/tex,甚至更优选至少3.5N/tex,最优选至少4N/tex。出于实际原因,高性能聚合物纤维的韧度可以为至多10N/tex。可以通过下文“实施例”部分中描述的方法测量韧度。

[0043] 高性能纤维的拉伸模量可以为至少20GPa,更优选至少60GPa,最优选至少80GPa。纤维的纤度可以为至少5dtex,更优选至少10dtex。出于实际原因,纤维的纤度可以为至多10000dtex,优选至多5000dtex,更优选至多3000dtex。优选地,所述纤维的纤度在100-10000dtex的范围内,更优选在500-6000dtex的范围内,最优选在800-3000dtex的范围内。可以通过下文“实施例”部分中描述的方法测量拉伸模量和纤度。

[0044] 在本发明的上下文中,“高强度聚乙烯纤维”包括含有选自下组的聚合物的纤维,

所述组包含以下物质或基本上由以下物质或由以下物质组成：乙烯均聚物和/或乙烯共聚物，例如乙烯- α -烯烃共聚单体。优选地，所述高性能聚烯烃纤维包含高性能聚乙烯，最优选高分子量聚乙烯 (HMWPE) 或超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)。在本发明的上下文中，术语“高性能”纤维可与术语“高强度”纤维或“高模量”纤维互换。

[0045] “UHMWPE”在本文中被理解为特性粘度 (IV) 为至少 4dl/g、更优选至少 8dl/g、最优选至少 12dl/g 的聚乙烯。优选地，所述 IV 为至多 50dl/g、更优选至多 35dl/g、更优选至多 25dl/g。特性粘度是分子量 (也称为摩尔质量) 的一种量度，其可比实际分子量参数如 M_n 和 M_w 更容易测定。IV 可以根据 ASTM D1601 (2004) 在 135°C 下在十氢化萘中通过将不同浓度下测量的粘度外推至零浓度来测定，溶解时间为 16 小时，使用量为 2g/l 溶液的 BHT (丁基化羟基甲苯) 作为抗氧化剂。当特性粘度过低时，有时不能获得使用各种 UHMWPE 模塑品所需的强度；而当特性粘度过高时，模塑后的加工性等有时会变差。

[0046] 高强度聚乙烯纤维、优选 UHMWPE 纤维的韧度为至少 1.5N/tex、优选 2.0N/tex、更优选至少 2.5N/tex 或至少 3.0N/tex。如本文实验部分中所述测定纤维的拉伸强度 (也简称为强度) 或韧度。高强度聚乙烯纤维的韧度没有上限，但可获得的所述纤维通常具有至多约 5-6N/tex 的韧度。

[0047] 高强度聚乙烯纤维、优选 UHMWPE 纤维的纤度优选为至少 5dtex、更优选至少 10dtex。出于实际原因，纤维的纤度可以为至多 10000dtex、优选至多 5000dtex、更优选至多 3000dtex。优选地，所述纤维的纤度在 100-10000dtex 的范围内、更优选在 500-6000dtex 的范围内、最优选在 1000-3000dtex 的范围内。

[0048] 高性能聚乙烯纤维的拉伸模量可以为至少 20GPa、更优选至少 60GPa、最优选至少 80GPa 或至少 100GPa 或甚至至少 150GPa，拉伸模量如本文实验部分中所述测定。UHMWPE 纤维通常具有高拉伸模量，例如 20GPa 至 200GPa 的高拉伸模量，拉伸模量如本文“实施例”部分中所述测定。

[0049] 优选用于根据本发明的多层混杂复合材料中的高强度聚乙烯纤维可以根据本领域已知的任何方法制造，例如通过熔融纺丝工艺、凝胶纺丝工艺或固态粉末压实工艺。优选地，UHMWPE 纱线包括凝胶纺丝纤维，即利用凝胶纺丝工艺制造的纤维。许多出版物中描述了用于制造 UHMWPE 纤维的凝胶纺丝工艺的实例，包括 EP 0205960 A、EP 0213208 A1、US 4413110、GB 2042414 A、GB-A-2051667、EP 0200547 B1、EP 0472114 B1、WO 01/73173 A1 和 EP 1,699,954。凝胶纺丝工艺通常包括：制备高特性粘度聚合物 (UHMWPE) 的溶液；在高于溶解温度的温度下将所述溶液挤出成纤维；将纤维冷却至低于其胶凝温度，从而使纤维至少部分地凝胶化；和在至少部分除去溶剂之前、期间和/或之后拉伸纤维。所获得的凝胶纺丝纤维可以含有非常少量的残余溶剂，例如至多 500ppm。

[0050] 织物 A 和/或 B 可含有如文献 W02013087827 和 W02005066401 中所述的 UHMWPE 纤维，所述文献通过引用并入本文，或包含烯属分支 (OB) 的 UHMWPE 纤维。这种包含烯属分支的 UHMWPE 例如描述于文献 W02012139934 中，该文献通过引用并入本文。OB 的碳原子数可为 1 至 20。每 1000 个碳原子中烯属分支 (例如乙基或丁基) 的数量可以通过 FTIR 在 2mm 厚的压缩模塑膜上通过使用基于 NMR 测量的校准曲线量化在 1375cm^{-1} 处的吸收来确定，如在例如 EP 0 269 151 中 (特别是其第 4 页)。UHMWPE 的每 1000 个碳原子中烯属分支 (OB/1000C) 的量还可为 0.01-1.30。包含含有烯属分支的 UHMWPE 的纱线可以通过纺丝包含烯属分支并且具有伸长

应力 (ES) 的UHMWPE获得的,其中每1000个碳原子中烯属分支的数量 (OB/1000C) 与伸长应力 (ES) 之间的比值 (OB/1000C) /ES为至少0.2,更优选至少0.5。可以测量所述比值,其中所述UHMWPE纤维在70℃的温度下承受600MPa的负荷,蠕变寿命为至少90小时。UHMWPE的伸长应力 (ES,以N/mm²计) 可以根据ISO 11542-2A测量。

[0051] 高强度聚乙烯、更优选支化的UHMWPE可通过本领域已知的任何方法获得。本领域已知的这种方法的合适实例是在烯烃聚合催化剂的存在下、在聚合温度下的淤浆聚合方法。所述方法可包括,例如,以下步骤:a) 向反应器(例如不锈钢反应器)中加入a-i) 沸点高于聚合温度的非极性脂族溶剂。所述聚合温度可以优选在50℃至90℃之间。所述溶剂的沸点可以在60℃至100℃之间。所述溶剂可选自庚烷、己烷、五甲基庚烷和环己烷;a-ii) 作为助催化剂的烷基铝,如三乙基铝 (TEA) 或三异丁基铝 (TIBA);a-iii) 乙烯气体,至压力为0.1-5barg;a-iv) 任选的 α -烯烃共聚单体(当要获得支化的UHMWPE时);iv) 适用于在条件a)-i)至a)-iv)下制备聚乙烯、最优选UHMWPE的催化剂,所述催化剂优选为Ziegler-Natta催化剂。Ziegler-Natta催化剂是本领域已知的,例如描述于WO 2008/058749或EP 1 749 574中,所述文献通过引用并入本文;然后b) 逐渐增加反应器内的乙烯气体压力,例如,通过调节气流,使得在聚合法的过程中达到优选至多10barg的气体压力;并且c) 产生聚乙烯、最优选UHMWPE,其可以是粉末或颗粒的形式,粉末或颗粒可具有通过ISO13320-1测量的在80 μ m至300 μ m之间的平均粒度(D50)。可以在适当考虑所需支化类型的情况下选择 α -烯烃共聚单体。例如,为了制备聚烯烃、优选聚乙烯、最优选具有乙基分支的UHMWPE, α -烯烃共聚单体是丁烯、更优选1-丁烯。在使用聚乙烯、优选UHMWPE的情况下,气体:总乙烯(NL:NL)的比值可以为至多325:1、优选至多150:1、最优选至多80:1;其中,总乙烯被理解为步骤a)-iii)和b)中加入的乙烯。为了制备聚乙烯、最优选具有丁基例如正丁基或己基分支的UHMWPE,烯烃共聚单体分别是1-己烯或1-辛烯。

[0052] 根据本发明,可以使用本领域已知的任何玻璃纤维和碳纤维。本领域已知玻璃纤维和碳纤维是无机纤维。玻璃纤维的合适实例可包括E-玻璃、S-玻璃、玄武岩纤维或所谓的Hypertex®纤维以及组成具有Si、Al、O、Ca和/或Mg的所有纤维,使得这些元素的总和是玻璃样纤维质量的大部分。碳纤维或玻璃纤维的纤度可以为500-40000dtex、特别地650-32000dtex,长丝数可以为1000-48000dtex。

[0053] 除了织物A和B的层之外,根据本发明的多层混杂复合材料可包含其它类型的层,这主要取决于复合材料所用于的应用,例如,泡沫层。

[0054] 根据本发明的多层混杂复合材料包含基质材料(iii)。可以使用本领域技术人员已知的任何基质材料,例如基于热塑性或热固性聚合物的基质材料。基质材料的优选实例包括选自环氧树脂、聚氨酯树脂、乙烯基酯树脂、酚醛树脂、聚酯树脂和/或其混合物的树脂。基于多层混杂复合材料的总体积,基质材料的浓度优选为70-30体积%、更优选60-40体积%。较高量的基质材料不利地增加了多层混杂复合材料的总重量。多层混杂复合材料中可能存在一些空隙。优选地,根据本发明的多层混杂复合材料中不存在空隙。可以使用任何已知方法将本领域已知的任何固化剂(例如,环氧树脂基固化剂)添加到基质材料中。

[0055] 基质材料可进一步包含任何常规量的至少一种本领域已知的添加剂,例如各种填料、染料、颜料(例如白色颜料)、阻燃剂、稳定剂例如紫外线(UV)稳定剂、着色剂。如同本领域通常实践的那样,此类添加剂可用于克服织物的常见缺陷。添加剂可通过本领域已知的

任何方法施加。本领域技术人员能够容易地选择添加剂和添加剂量的任何合适组合,而无需过度实验。添加剂的量取决于它们的类型和功能。通常,它们的量为基于基质材料的总体积计0-30体积%。

[0056] 可以将粘合剂另外添加到根据本发明的混杂复合材料的各个织物层中。粘合剂是本领域技术人员已知的。优选地,根据本发明不使用粘合剂。

[0057] 也可以在根据本发明的多层混杂复合材料的上表面和/或下表面(因此,位于外表面上)上使用预形成的聚合物膜。优选地,所述预形成的聚合物膜由与用于制备所述复合材料中的织物的聚合物材料相比不同的聚合物材料(例如属于不同的聚合物类别)制成,因为这可以容易地移除预形成的聚合物膜。用于制备预形成的聚合物膜的优选的聚合物材料可包括基于聚乙烯的材料(例如聚氯乙烯)和基于硅酮的材料。“预形成的聚合物膜”在本文中被理解为由聚合物材料制成的膜,其中所述膜是独立式的,例如,例如50cm x 50cm的所述膜的样品在悬挂于其最高尺寸两倍的高度时,不会因其自身重量而断裂。由上述材料制成并具有上述性质的预形成的聚合物膜可商购。此外,本领域技术人员可以容易地利用本领域中公知的技术(例如,挤出、挤出模塑、固态压缩或膜吹塑)制造这种膜,并单向或双向伸展这些膜至获得所需机械性能的程度。

[0058] 根据本发明的多层混杂复合材料可以利用本领域已知的任何方法制备。已知的此类方法的合适实例包括预浸渍织物方法、手工铺叠、树脂传递模塑或真空灌注方法、高压釜方法、压制方法。

[0059] 优选地,利用包括以下步骤的方法制备根据本发明的多层混杂复合材料:

[0060] a) 提供i) 至少一层织物A,所述织物A包含:基于所述织物A的总体积,0-20体积%的高性能聚合物纤维,和基于所述织物A的总体积,100-80体积%的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维;和ii) 至少一层织物B,所述织物B包含:基于所述织物B的总体积,20-70体积%的高性能聚合物纤维,和基于织物B的总体积,80-20体积%的选自玻璃纤维和碳纤维的纤维;

[0061] b) 组装所述至少一层织物A和所述至少一层织物B以形成叠层,其中所述至少一层织物B与所述至少一层织物A相邻,优选其中一层织物B表面与一层织物A表面相邻,更优选所述多层混杂复合材料不具有(B)_n层序,其中n为织物B的层数且n为至少2的整数、优选至少2到至多20的整数;

[0062] c) 将基质材料施加到步骤a)中提供的所述至少一层织物A和所述至少一层织物B上,或者将基质材料施加到步骤b)中获得的叠层上,以获得所述多层混杂复合材料,

[0063] 其中所述织物B中高性能聚合物纤维的浓度(体积%)高于所述织物A中高性能聚合物纤维的浓度(体积%),并且其中所述高性能聚合物纤维的韧度为至少1.5N/tex。

[0064] 多层混杂复合材料优选具有上表面和与上表面相对的下表面。术语“相邻层”在本文中是指各层的表面区域是相邻的,即每层的表面叠加在或堆叠在另一层(或多层)的表面上或与另一层(或多层)的表面直接接触。优选地,进行层的堆叠,使得所述层在其大部分表面上(例如,超过80%的其表面上)重叠,优选使得这些层基本上在其整个表面上重叠。

[0065] 包含织物A和B的层的叠层可以通过在0-50bar、优选至少1bar且至多3bar的压力下压缩层组件来形成。通常,固化过程可以在该步骤时开始或在混合基质步骤时开始,例如,将树脂与固化剂混合。本发明的方法中可利用任何常规的压制方法,例如,高压釜、模具,例如对模工艺。

[0066] 步骤c)中的压缩和/或固化过程和/或后固化过程(在进行的情况下,取决于基质体系)和/或浸渍可以在室温(例如20℃)下开始直至低于高性能聚合物纤维的熔融温度,熔融温度是通过DSC测量的(步骤c)。例如,对于高强度聚乙烯纤维,所述温度在室温和比 T_m 低100℃之间作为起始温度,并且比 T_m 低2℃作为最终温度。施加的温度较高会使聚合物纤维降解。特别地,在UHMWPE纤维的情况下,可以选择室温或优选在50℃和150℃之间、更优选在80℃和145℃之间的温度。或者,可以将包含基质材料、优选树脂的织物a)和b)的叠层供应到预热的压机,压机被加热至低于聚合物纤维的熔融温度的温度。

[0067] 通常通过使用本领域已知的任何方法浸渍而将基质施加到步骤c)的各个层或叠层上,例如通过在树脂浴中浸渍各个层或各层的叠层进行。基质优选为流体形式的树脂。在树脂是热塑性树脂的情况下,浸渍在低于高性能聚合物的熔融温度的温度下进行。在施加树脂之后,树脂通常凝固。在浸渍之前,可以将各个层或叠层放入真空袋中以从叠层或各个层中释放空气。

[0068] 基质在硬化(凝固)状态下的模量优选为1.5-8GPa。该范围的上侧模量值只能通过特殊树脂如三聚氰胺-甲醛树脂作为基质获得。使用增韧树脂作为基质时会获得较低的模量值。这种增韧对于本发明的复合材料不是必需的,因为纤维混杂化提供了所需的所有增韧。优选地,基质(例如,凝固树脂)的模量为2-5GPa、最优选3-4GPa,模量是根据本文“实施例”部分中的方法测量的。

[0069] 形成多层混杂复合材料之后,可将其在室温下冷却,之后可以释放压力。

[0070] 本发明还涉及包含根据本发明的多层混杂复合材料的制品。所述制品显示出经改善的性能组合以及结构强度、刚度和冲击强度之间的平衡,并且显示出在复合材料的各层之间很少分层或没有分层。

[0071] 此外,本发明涉及根据本发明的多层混杂复合材料在各种应用领域中的用途,所述应用领域例如机动车(例如汽车和摩托车的轮辋,结构汽车底盘的零件,保险杠横梁,汽车内饰,冲击板),航空航天(例如飞行器,卫星),运动设备(例如自行车框架,驾驶舱,座椅,曲棍球棒,网球和壁球拍,冰雪运动产品,冲浪板,桨板,头盔,例如用于自行车运动,足球,登山,赛车运动),船舶(例如船体,桅杆,帆,艇),军事,风能和可再生能源(例如风力涡轮机,潮汐涡轮机)。此外,利用根据本发明的多层混杂复合材料可以制造各种设备,例如手提箱和容器。当根据本发明的多层混杂复合材料用于各种应用时,这些应用显示出经改善的性能组合以及结构强度、刚度和冲击强度之间的平衡,并且显示出这些应用中在包含的复合材料的各层之间很少分层或没有分层。

[0072] 应该指出,术语“包含”不排除其它元素的存在。尽管如此,还应该理解,对包含某些组分的产品的描述也公开了由这些组分组成的产品。类似地,还应该理解,对包含某些步骤的方法的描述也公开了由这些步骤组成的方法。

[0073] 下面将借助于一些实施例来阐释本发明,但本发明不限于此。

实施例

[0074] 测量方法

[0075] • dtex: 纱线或长丝的纤度分别通过称重100米的纱线或长丝来测量。通过将重量(以毫克计)除以10来计算纱线或长丝的dtex数。

[0076] • IV:特性粘度是根据ASTM-D1601/2004在135℃下在萘烷中通过在不同浓度下测量到的粘度外推至零浓度来测定的,其中溶解时间为16小时,使用以2g/l溶液的量的BHT(丁基化羟基甲苯)作为抗氧化剂。

[0077] • 纤维的拉伸性质:按照ASTM D885M的规定,使用名义标定长度为500mm的纤维、50%/min的十字头速度和“Fibre Grip D5618C”型Instron 2714夹具,在室温(即约25℃)下定义和测定拉伸强度(或强度)和拉伸模量(或模量)。基于测量的应力-应变曲线,模量被确定为0.3-1%应变之间的差异。为了计算模量和强度,将所测量的拉伸力除以纤度,该纤度如上所述来确定;假设UHMWPE的密度为0.97g/cm³来计算单位为GPa的值。

[0078] • 根据标准方法ISO-178在室温(即约25℃)下测量多层混杂复合材料样品和基质的E-模量、挠曲模量。测定模量的所有试验都是在1mm/min的试验速度下进行的。试样的宽度为25±0.5mm。所有试样的L/h(长度/厚度)比均为24。加载边缘的半径为5mm。支撑物的半径为2mm。通过取每个试验后获得的挠曲应力-挠曲应变曲线(y轴上的应力[MPa],x轴上的应变)的最陡斜率来确定模量。在样品的各个位置测量样品的厚度。

[0079] • 面密度(AD)是通过称量一定面积的样品并将获得的质量除以样品面积(kg/m²)而得到的。

[0080] • 分层是通过目视检查样品而确定的。

[0081] • 冲击强度是在室温(即约25℃)下在厚度为t的40x 40cm²矩形板上测量的,该板放置在具有维度为32x 32cm²的矩形孔的钢制金属框架上。沿着周界,每侧有三个8mm的螺栓(距离边缘2cm)被用于将板夹在框架的上部和下部之间。在板下方放置了气隙(airgap)。使用半径为5mm且质量m=4.93kg的半球形镖,通过改变初始高度h来测试抗穿透性。通过具有不同的初始高度h以产生穿透和停止的6次冲击来测试每块板。吸收能量(Eabs)被定义为能量E=m*g*h,h对应于板未被穿透的板表面上方垂直方向上的最大高度h,g=9.81m/s²表示重力加速度。冲击位置被选择为不涉及已经撞击的初级纱线并且彼此和与边缘等距地间隔最大距离。

[0082] 织物A

[0083] 普通单层织造织物A由基于总织物A组成计100体积%碳纤维的经纱和纬纱制成,碳纤维可从Toray以商品名Toray T3003K商购获得,具有2000dtex的纤度。织物A的AD为300g/m²。

[0084] 织物B

[0085] 普通单层织造织物B由经纱和纬纱以2/2斜纹排列和6.0根线/cm制成。该织物由基于总织物B组成计45%体积的可作为Dyneema®SK75商购获得的UHMWPE纤维(纤度为1760dtex,韧度为3.3N/tex)和55体积%的可作为Toray T3003K商购获得的碳纤维组成。在织物B中,纬纱和经纱包含纱线比为1:2的Dyneema®SK75纤维和碳纤维。织物B的AD为235g/m²。

[0086] 然后将如上文所示获得的包含织物A和/或B的层各自切割成一定尺寸并以不同的多层混杂构造堆叠,如下文的表1以及实施例和对比例中所示。将每个叠层放入具有入口和出口的真空塑料袋中,以除去叠层中的所有空气,然后将其置于灌注台上,以便随后用树脂浸渍。向真空袋中加入流动介质(可从Fibertex商购的Compoflex RF150,其是基于聚丙烯的织物,帮助树脂流过叠层),并放置用于真空袋的入口和出口的螺旋管以密封灌注台。然

后将灌注台在室温下放置30分钟以在真空下脱气并除去织物中的水分。

[0087] 使用以商品名EPIKOTE树脂04908/1已知的环氧树脂与可从Hexion商购的EPIKURE Curing Agent 04908的混合物作为树脂基质。在灌注之前,使树脂在真空室中脱气以除去所有空气。在40℃的温度和0.01bar的绝对压力(真空)下进行利用树脂浸渍包含织物A和/或B的叠层的工艺。在织物充分饱和(这意味着叠层的每一层都被树脂浸渍,使得叠层不含空隙)之后,封闭袋的入口并将灌注台加热至70℃的温度。然后,将聚氨酯板放在灌注台顶部以覆盖叠层。使如此形成的多层混杂复合材料在70℃的温度下固化16小时。

[0088] 实施例1

[0089] 通过下述方法形成多层混杂复合材料:堆叠包含织物A和B的6层,然后如上文所述浸渍所获得的叠层,随后形成多层混杂复合材料,其包含以下层序:ABABAB的以下织造织物层。所得到的多层混杂复合材料的组成为50体积%树脂、50体积%织物A和B的总体积、15体积%UHMWPE纤维和35体积%碳纤维,各自基于多层混杂复合材料的总体积。结果报告在表1中。

[0090] 对比例1

[0091] 通过下述方法形成多层混杂复合材料:堆叠包含织物B的6层,然后如上文所述浸渍所获得的叠层,随后形成多层混杂复合材料,其包含以下层序:BBBBBB的以下织造织物层。所得到的多层混杂复合材料的组成为22.5体积%的UHMWPE纤维和27.5体积%的碳纤维和50体积%的树脂,各自基于多层混杂复合材料的总体积。结果报告在表1中。

[0092] 对比例2

[0093] 通过下述方法形成多层混杂复合材料:堆叠包含织物A的6层,然后如上文所述浸渍所获得的叠层,随后形成多层混杂复合材料,其包含以下层序:AAAAAA的以下织造织物层。所得到的多层混杂复合材料的组成为50体积%的碳纤维和50体积%的树脂,各自基于多层混杂复合材料的总体积。结果报告在表1中。

[0094] 表1

[0095]

	对比例 1	对比例 2	实施例 1
样品长度, mm	600	600	600
样品宽度, mm	500	500	500
样品厚度, mm	2.1	2.55	1.87
AD, g/m ²	265	348	232
总复合材料组成中的 UHMWPE 纤维, 体积%	22.5	0	11.3
E _{mod} , GPa	32.94	40.59	33.60
F _{max} , GPa	0.32	0.64	0.48
冲击能量, J	19.36	12.1	14.52
E _{abs} , J	7.30	3.50	6.25
F _{max} /AD	0.123	0.185	0.206
E-模量/AD	12.42	11.67	14.45

[0096] 表1中所示的结果表明:根据本发明的多层混杂复合材料(实施例1)显示出良好结构强度和良好冲击强度的最佳平衡。另一方面,对比例显示出差的结构强度(对比例1)和低的冲击强度(对比例2)。而且,在根据实施例1的复合材料中未观察到各层的分层。然而,对于根据对比例1和对比例2获得的复合材料,观察到了各层的分层。