(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111386191 B
(45)授权公告日 2022.11.04

(21)申请号 201880075179.3
(22)申请日 2018.11.20
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111386191 A
(43)申请公布日 2020.07.07
(30)优先权数据
1761056 2017.11.22 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.05.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2018/052925 2018.11.20
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/102136 FR 2019.05.31
(73)专利权人 赫克赛尔加固材料公司
地址 法国达尼厄
(72)发明人 A·维亚德 T·贝恩图里耶尔
(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
专利代理师 封新琴
(51)Int.Cl.
*B32B 5/02*(2006.01)
*B32B 5/06*(2006.01)
*B32B 5/12*(2006.01)
*B32B 5/26*(2006.01)
*B32B 7/09*(2019.01)
*B32B 27/12*(2006.01)
*B32B 27/34*(2006.01)
*B32B 1/00*(2006.01)
(56)对比文件
EP 1175998 A1,2002.01.30
WO 2011048340 A2,2011.04.28
审查员 何之贤

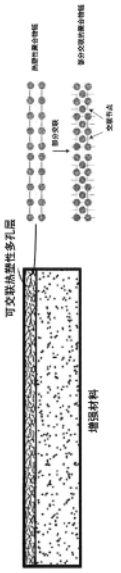
权利要求书4页 说明书21页 附图12页

(54)发明名称

# 包括由部分交联的热塑性聚合物制成的多孔层的增强材料以及相关方法

(57)摘要

本发明涉及增强材料，其包括至少一种纤维增强物，所述至少一种纤维增强物在其至少一个面上与多孔层相连，所述一个或多个多孔层占增强材料总重量的至多10%、优选占增强材料总重量的0.5至10%、最优选占增强材料总重量的2至6%，其特征在于多孔层包含部分交联的热塑性聚合物。本发明也涉及此类增强材料的前体材料、以及其制备方法和从此类材料制造预制件或复合部件的方法。




CN 111386191 B

1.增强材料，其包括至少一种纤维增强物，所述纤维增强物在其至少一个面上与聚合物多孔层相连，其中存在的所述聚合物多孔层占所述增强材料总重量的不大于10％，

其特征在于存在的所述聚合物多孔层包含部分交联的热塑性聚合物，构成所述多孔层的所述部分交联的热塑性聚合物包括热塑性部分和交联部分，所述热塑性部分的熔点低于150℃，且所述热塑性部分占所述部分交联的热塑性聚合物重量的30至90重量％，所述部分交联的热塑性聚合物通过使具有不饱和末端的支化共聚酰胺交联获得。

2.根据权利要求1所述的增强材料，其特征在于所述热塑性部分占所述部分交联的热塑性聚合物重量的30至70重量％。

3.根据权利要求1所述的增强材料，其特征在于所述热塑性部分的熔点低于140℃。

4.根据权利要求2所述的增强材料，其特征在于所述热塑性部分的熔点低于140℃。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的增强材料，其特征在于所述部分交联的热塑性聚合物通过在热或辐射的作用下使可交联的官能团交联来获得，其中所述交联不需要化学催化剂。

6.根据权利要求1所述的增强材料，其特征在于存在的所述聚合物多孔层占所述增强材料总重量的0.5至10％。

7.根据权利要求1所述的增强材料，其特征在于存在的所述聚合物多孔层占所述增强材料总重量的2至6％。

8.根据权利要求1所述的增强材料，其特征在于所述具有不饱和末端的支化共聚酰胺由以下构成：

-源自多官能单体(A)的至少一个单元，所述多官能单体(A)选自二亚乙基三胺，季戊四醇，苯六甲酸，和2,2-二羟甲基丙酸，

-至少具有链形成物，所述链形成物源自在用作链限制剂的至少一种不饱和单酸存在下的缩合，和以下选项之一

-至少两种不具有相同碳原子数的α,ω-氨基羧酸，

-至少两种不具有相同碳原子数的内酰胺，

-至少一种内酰胺、至少一种二羧酸、和至少一种二胺，

-一种内酰胺和/或一种不具有相同碳原子顺序的α,ω-氨基羧酸，

-一种二胺和一种羧酸，

-至少一种二胺、至少一种二羧酸、和至少一种α,ω-氨基羧酸，

(A)的比例低于(A)和其它前述单体总和的9重量％。

9.根据权利要求8所述的增强材料，其特征在于所述具有不饱和末端的支化共聚酰胺的链形成物至少包括己内酰胺和月桂内酰胺。

10.根据权利要求8所述的增强材料，其特征在于所述具有不饱和末端的支化共聚酰胺的链形成物至少包括己内酰胺，六亚甲基二胺，和己二酸。

11.根据权利要求8至10中任一项所述的增强材料，其特征在于所述具有不饱和末端的支化共聚酰胺的所述不饱和单酸是巴豆酸或十一烯酸。

12.根据权利要求1至4中任一项所述的增强材料，其特征在于所述部分交联的热塑性聚合物通过使包括异氰酸酯官能团和环氧官能团的共聚酰胺交联获得。

13.根据权利要求1至4和6至10中任一项所述的增强材料，其特征在于所述纤维增强物

是增强纤维的单向棉卷、增强纤维的织物、或通过缝合连接在一起的单向棉卷的叠层。

14.根据权利要求1至4和6至10中任一项所述的增强材料，其特征在于所述纤维增强物由碳纤维构成。

15.根据权利要求1至4和6至10中任一项所述的增强材料，其特征在于所述增强材料由对应于所述纤维增强物的增强纤维的单向棉卷构成，所述纤维增强物在其至少一个面上与多孔层相连。

16.根据权利要求15所述的增强材料，其特征在于所述增强材料由对应于所述纤维增强物的增强纤维的单向棉卷构成，所述纤维增强物在其每个面上与多孔层相连，且存在于所述增强纤维的单向棉卷的每个面上的所述多孔层是相同的。

17.根据权利要求1至4和6至10中任一项所述的增强材料，其特征在于所述至少一个聚合物多孔层具有热熔特性，所述纤维增强物与所述至少一个多孔层的连接经由所述多孔层的所述热熔特性完成。

18.根据权利要求1至4和6至10中任一项所述的增强材料，其特征在于所述增强材料由在不同方向取向的单向增强纤维的棉卷的叠层构成，其中至少一个聚合物多孔层包含置于两个增强纤维的单向棉卷之间和/或所述叠层的表面之上的部分交联的热塑性聚合物。

19.根据权利要求18所述的增强材料，其特征在于所述增强材料由对应于链形成物的叠层$(CM/R)^n$构成，其中CM表示包括部分交联的热塑性聚合物或由部分交联的热塑性聚合物构成的聚合物多孔层，R是纤维增强物，n表示整数。

20.根据权利要求18所述的增强材料，其特征在于所述增强材料由对应于链形成物的叠层$(CM/R)^n/CM$构成，其中CM表示包括部分交联的热塑性聚合物或由部分交联的热塑性聚合物构成的聚合物多孔层，R是纤维增强物，n表示整数。

21.根据权利要求19所述的增强材料，其特征在于所述纤维增强物R是多个增强纤维的单向棉卷。

22.根据权利要求20所述的增强材料，其特征在于所述纤维增强物R是多个增强纤维的单向棉卷。

23.根据权利要求18所述的增强材料，其特征在于增强纤维的单向棉卷之间的连接以及增强纤维的单向棉卷与至少一个多孔层的连接通过缝合、编织、或针刺完成。

24.根据权利要求1至4和6至10中任一项所述的增强材料，其特征在于存在的所述一个或多个多孔层是多孔膜、栅格、粉末沉积物、织物。

25.根据权利要求1所述的增强材料，其特征在于所述热塑性部分的熔点落入80至130℃的范围内。

26.根据权利要求1所述的增强材料，其特征在于所述热塑性部分的熔点落入80至120℃的范围内。

27.根据权利要求18所述的增强材料，其特征在于所述增强材料由对应于链形成物的叠层$(CM/R)^n$构成，其中所有CM层均具有相同的克重。

28.根据权利要求18所述的增强材料，其特征在于所述增强材料由对应于链形成物的叠层$(CM/R)^n/CM$构成，其中所有包括部分交联的热塑性聚合物或由部分交联的热塑性聚合物构成的外部聚合物多孔层具有的克重等于包括部分交联的热塑性聚合物或由部分交联的热塑性聚合物构成的内部聚合物多孔层的每一个的一半克重。

29.根据权利要求19或20所述的增强材料，其特征在于所述纤维增强物R是具有相同的克重的多个增强纤维的单向棉卷。

30.根据权利要求1至4和6至10中任一项所述的增强材料，其特征在于存在的所述一个或多个多孔层是无纺布或网。

31.根据权利要求1至30中任一项所述的增强材料的前体材料，其特征在于其包括纤维增强物，所述纤维增强物在其至少一个面上与聚合物多孔层相连，所述聚合物多孔层包括具有可交联官能团的热塑性聚合物或由具有可交联官能团的热塑性聚合物构成。

32.制备根据权利要求1至30中任一项所述的增强材料的方法，其特征在于所述方法包括以下的接连步骤：

a1)提供纤维增强物，

a2)提供至少一个聚合物多孔层，所述聚合物多孔层包括部分交联的热塑性聚合物或由部分交联的热塑性聚合物构成，

a3)将所述纤维增强物与所述至少一个聚合物多孔层连接，所述聚合物多孔层包括部分交联的热塑性聚合物或由部分交联的热塑性聚合物构成。

33.根据权利要求32所述的制备方法，其特征在于步骤a3)的所述连接通过将至少一个多孔层施用于所述纤维增强物上获得，在所述施用的同时或之后是加热所述部分交联的热塑性聚合物，导致其软化或熔融，然后是冷却。

34.制备根据权利要求1至30中任一项所述的增强材料的方法，其特征在于所述方法包括以下的接连步骤：

b1)提供根据权利要求31所述的前体材料，其包括纤维增强物，所述纤维增强物在其至少一个面上与聚合物多孔层相连，所述聚合物多孔层包括具有可交联官能团的热塑性聚合物或由具有可交联官能团的热塑性聚合物构成，

b2)使存在于所述热塑性聚合物上的所述可交联官能团的至少一部分交联。

35.根据权利要求34所述的制备方法，其特征在于步骤b2)的所述交联在热的作用下进行。

36.根据权利要求34所述的制备方法，其特征在于其包括在步骤b1)之前的以下的接连步骤：

c1)提供纤维增强物，

c2)提供至少一个聚合物多孔层，所述聚合物多孔层包括具有可交联官能团的热塑性聚合物或由具有可交联官能团的热塑性聚合物构成，

c3)将所述纤维增强物与所述至少一个聚合物多孔层连接，所述至少一个聚合物多孔层包括具有可交联官能团的热塑性聚合物或由具有可交联官能团的热塑性聚合物构成。

37.根据权利要求36所述的制备方法，其特征在于步骤c3)的所述连接通过将所述至少一个多孔层施用于所述纤维增强物上获得，在所述施用的同时或之后是加热所述具有可交联官能团的热塑性聚合物，导致其软化或熔融，但是不导致所述可交联官能团的交联，然后是冷却。

38.根据权利要求34所述的制备方法，其特征在于步骤b2)的所述交联在UV、γ辐射、或β辐射的作用下进行。

39.由根据权利要求1至30任一项所述的至少一种增强材料制造预制件或复合部件的

方法，其特征在于将热固性树脂、热塑性树脂、或热固性树脂和热塑性树脂的混合物注射或灌注到根据权利要求1至30任一项所述的增强材料或几种增强材料的叠层中。

40.根据权利要求39所述的制造预制件或复合部件的方法，其特征在于所述方法包括在灌注或注射所述树脂之前的以下步骤：利用存在于所述增强材料内的所述至少一个多孔层的热熔特性进行铺置或叠放。

41.根据权利要求1至30任一项所述的增强材料用于与热固性树脂、热塑性树脂、或热固性树脂和热塑性树脂的混合物一起制造预制件或复合部件的用途。

42.根据权利要求39或40所述的制造方法或根据权利要求41所述的用途，其特征在于将热固性树脂注射或灌注。

43.根据权利要求39或40所述的制造方法或根据权利要求41所述的用途，其特征在于将环氧树脂注射或灌注。

# 包括由部分交联的热塑性聚合物制成的多孔层的增强材料以及相关方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及用于构成复合部件的增强材料的技术领域。更特别地，本发明的目的是提供用于与注射或灌注的树脂一起产生复合部件的增强物，其包括由部分交联的热塑性聚合物制成的多孔层，以及相关的方法和用途。

[0002] 背景技术和发明内容

[0003] 可以例如使用所谓的"直接"或"LCM"(复合材料液体模塑)方法制备复合部件或物品，即，包括一个或多个纤维增强物的那些，尤其是单向纤维棉卷和基体(其往往是热固性类型并且可以包括一种或多种热塑性材料)。直接方法由以下事实定义：在"干燥"时(即，无最终基体)实施一种或多种纤维增强物，树脂或基体则单独实施，例如，通过将树脂或基体注射到包含纤维增强物的模具中("RTM"或"树脂传递模塑"方法)进行，通过将树脂或基体灌注穿过纤维增强物的厚度("LRI"或"液体树脂灌注"方法，或"RFI"或"树脂膜灌注"方法)进行，或通过涂布/使用辊或刷子在每个纤维增强单元层上手动实施，依序施用到成型体上。

[0004] 对于RTM、LRI、或RFI方法，通常必须首先制造出具有所需成品形状的纤维预制件或叠层，然后用构成基体的树脂浸渍该预制件或叠层。通过温度压力差注射或灌注树脂，然后一旦所需的全部量的树脂包含在预制件内，则将组合件加热到较高温度，以进行聚合/固化循环，从而使其硬化。

[0005] 用于汽车、航空或海军行业的复合部件经受极其严格的要求，特别是在机械性能方面。为了节省燃料并简化部件维护，航空行业已经用较轻的复合材料替换众多金属材料。

[0006] 特别是当制备部件时通过注射或灌注后续与纤维增强物连接的树脂可以是热固性树脂，例如，环氧类型树脂。为了使树脂能够适当地流动通过由各种纤维增强物层的叠层构成的预制件，该树脂最常是具有非常大的流动性的，例如，在灌注/注射温度的粘度为约50至200mPa.s.、或更低。该类型的树脂的主要缺点是其聚合/固化后的脆性，这导致制成的复合部件具有较差的抗冲击性。

[0007] 为了解决该问题，现有技术已经提出将纤维增强物层与热塑性聚合物多孔层相连，特别是与热塑性纤维的无纺布(也称为网)相连。该类型的解决方案公开于以下专利申请或专利：1125728，US 6,828,016，WO 00/58083，WO 2007/015706，WO 2006/121961，US 6,503,856，US 2008/7435693，WO 2010/046609，WO 2010/061114和2 547 816，US 2008/0289743，US 2007/8361262，US 2011/9371604，和WO 2011/048340。添加该热塑性层、特别是无纺类型的热塑性层，可以改善生产的复合部件在冲击后压缩(CAI)试验方面的机械性能，该试验广泛用于表征结构的抗冲击性。

[0008] 但是，这些解决方案具有某些缺点。首先，使用的热塑性聚合物多孔层通常具有高熔点，特别是高于150℃，这使得用于制造这些增强材料的方法变得昂贵。

[0009] 此外，构成多孔层的热塑性聚合物材料可以与随后将被注射或灌注的热固性树脂相互作用。随着热塑性材料熔点的降低，这种可能性越来越大。结果是，热塑性聚合物材料

可能会改变热固性树脂的局部化学计量，并且当用热固性树脂浸渍纤维增强物时，热塑性聚合物材料可能会扩散进入纤维增强物，因此应避免使用。

[0010] 为解决该问题，申请人在现有技术中提出使用环氧粉末(例如用于在参考文献Hexcel Primetex 43098 S 1020 S E01 1F下开发的织物的环氧粉末)代替热塑性聚合物多孔层。通过使软化温度为约100℃的环氧粉末沉积获得的该类型的热固性层使得可以较迅速和较便宜地制备复合部件，特别是在较低温度进行制备时，因为可以进行低温预成型。然而，该类型的技术由于使用粉末而引起实际问题，并且不能产生令人满意的机械抵抗性能。

[0011] 因此，本发明的目的是提供用于与注射或灌注的树脂一起制备复合部件的新型增强材料，其保留了当使用包括热塑性多孔层的增强材料时观察到的机械性能方面的有益效果。

[0012] 另外，已经注意到用中间材料制成的现有技术的部件在湿热循环下会产生微裂纹，这可能会改变结构的耐久性。在其整个使用寿命中，航空结构都会经历热循环和加湿期(停在炎热的沙漠中，在非常寒冷的条件下在高空飞行，在地面的静态阶段例如维护、飞行中干燥等返回潮湿状态)。这样的现象可能使得现有技术的纤维材料不适合用于该类型的应用。

[0013] 因此，本发明的目的还包括提出了下述增强材料，当这些材料经历热湿应力时，其限制了随后由这样的材料制成的复合部件中的微裂纹的产生。

[0014] 在本文中，本发明涉及包括至少一种纤维增强物的增强材料，所述纤维增强物在其至少一个面上与聚合物多孔层相连，其中一个或多个聚合物多孔层占纤维材料总重量的不多于10％，优选占纤维材料总重量的0.5％至10％，优选占纤维材料总重量的2％至6％。在本发明的框架中，所述至少一个聚合物层包括部分交联的热塑性聚合物、或由部分交联的热塑性聚合物构成。其中聚合物部分的重量占纤维材料总重量的不多于10％的此类增强物在传统上称为干燥增强材料，其与预浸渍的材料相反，其包括较大部分的聚合物且在制备复合部件时不需要添加外部树脂，因此要面对一套完全不同的问题。在本发明的框架中，鉴于纤维材料内存在的多孔层的部分交联的特性，纤维材料将仅部分可溶于、或甚至完全不溶于有待热注射或热灌注到纤维材料中的热固性树脂、热塑性树脂、或热固性树脂和热塑性树脂的混合物。

[0015] 特别是，可以认识到构成多孔层的部分交联的热塑性聚合物的热塑性部分将使得能够在纤维材料的制造和实施过程中使用较低温度，因此当制备复合部件时将节省金钱和时间，而热固性部分将阻止多孔层完全溶解在随后将被注射或灌注的热固性树脂、热塑性树脂、或热固性树脂和热塑性树脂的混合物中。鉴于部分交联的热塑性聚合物的热塑性部分仅构成多孔层的一部分，即使该部分熔融、特别是在80至130℃的范围内熔融，这也将不会使得多孔层完全溶解在有待注射或灌注的热固性树脂、热塑性树脂、或热固性树脂和热塑性树脂的混合物中，因为交联的部分将不会熔融。该热塑性部分的存在也提供了以下优点：使得能够制造在适用于自动化制造方法的温度将多孔层和纤维增强物相连的纤维材料，特别是热纤维放置和平坦预制件的形成。

[0016] 另一个优点是，多孔层的熔点(其对应于其热塑性部分的熔点)可以低于150℃，由此使得可以在低于150℃、或甚至更低的温度在制造部件(从干燥材料的制剂制造，以铺放，

和预成型)结束时所需的树脂注射之前进行所有的制造方法步骤。

[0017] 因此,本发明的目的是将使用热塑性多孔层对于抗冲击性能的有益效果组合,同时可以选择在低于150℃、甚至低于140℃(且在某些情况中甚至落入80至130℃的范围内)的温度在树脂灌注或注射之前进行所有的制造方法步骤。

[0018] 本发明的另一个目的是制备根据本发明的增强材料的方法。特别是,这样的方法将包括以下的接连步骤:

[0019] a1)提供纤维增强物,

[0020] a2)提供至少一个聚合物多孔层,所述聚合物多孔层包括部分交联的热塑性聚合物或由部分交联的热塑性聚合物构成,

[0021] a3)将纤维增强物与至少一个聚合物多孔层连接,所述聚合物多孔层包括部分交联的热塑性聚合物或由部分交联的热塑性聚合物构成。

[0022] 这样的方法还可以从包括纤维增强物的前体材料开始,该前体材料在其至少一个面上与聚合物多孔层相连,该聚合物多孔层包括具有可交联官能团的热塑性聚合物或由具有可交联官能团的热塑性聚合物构成,且该纤维增强物使得可以在存在于热塑性聚合物上的至少一部分可交联的官能团交联之后得到根据本发明的增强材料。这样的前体材料也是本发明的构成部分。

[0023] 最后,本发明涉及根据本发明的增强材料用于与热固性树脂、热塑性树脂、或热固性树脂和热塑性树脂的混合物一起制备预制件或复合部件的用途,以及从至少一种根据本发明的材料开始制造预制件或复合部件的方法,其中将热固性树脂、热塑性树脂、或热固性树脂和热塑性树脂的混合物注射或灌注到所述增强材料中或到根据本发明的几种增强材料的叠层中,以及通过这样的方法制备的部件和预制件。

## 附图说明

[0024] 参照附图的以下实施例解释本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0025] 图1非常示意性地显示,存在于横截面中且包括仅在其一个面上与可交联的热塑性多孔层相连的纤维增强物的前体增强材料的多孔层的部分交联,得到根据本发明的增强材料,然后包括与部分交联的热塑性多孔层相连的纤维增强物。

[0026] 图2以示意图形式显示用于制造增强材料的实施例中使用的方法,称为“网状UD”。

[0027] 图3显示基于施加的β辐射剂量,HX2632网和用这样的网制成的网状UD材料所获得的交联水平。

[0028] 图4至6显示当将各种网和树脂置于两个载玻片之间并使其经历(或不经历)加热时在光学显微镜下获得的图像。

[0029] 图7和8显示根据EN标准6032(1Hz,1℃/min,幅度15μm)在各种树脂/网样品上获得的DMA曲线。

[0030] 图9显示HX2632网在100kGy的β辐射下经历辐射之后通过DSC根据ISO标准11357-3得到的熔融行为曲线。

[0031] 图10以示意图形式阐释用于铺放增强材料的方法。

[0032] 图11以示意图形式阐释用于实施例的剥离试验。

[0033] 图12以示意图形式阐释用于制备非平坦预制件的预成型方法。

[0034] 图13显示表5中提及的直径测量在何处进行。

[0035] 图14显示实施例中报告的用于研究微开裂行为的湿热循环。

[0036] 图15显示在实施例中当制备样品时为了研究可能存在的任何微裂纹而使用的切割平面。

[0037] 图16显示用根据本发明或现有技术的材料制备的层合体中获得的微裂纹的密度。

[0038] 图17是用现有技术的材料获得的层合体在光学显微镜下获得的图像。

[0039] 图18显示放置在两个载玻片之间的在加热至180℃之后的Hylink粉末的以及RTM6树脂的在电子显微镜下获得的图像。

[0040] 图19显示根据EN标准6032(1Hz,1℃/min,幅度15μm)在各种树脂/网或树脂/粉末样品上获得的DMA曲线。

## 具体实施方式

[0041] 定义

[0042] 本申请的“多孔层”表示液体可以穿过其中的渗透层,所述液体例如为当制备预制件或复合部件时注射或灌注通过材料的树脂。特别是,这样的层使用专利申请WO 2011/086266中描述的方法确定的开孔系数落入30至99%的范围内,优选落入40至70%的范围内。作为多孔层的一个实例,我们可以举例多孔膜,由交织的线产生的栅格,通过粉末沉积获得的层,机织物,和无纺布。然而,在本发明的框架中,不管所述的实施方式为何种,我们优选使用无纺布形式的多孔层,也称为网。多孔层称为聚合物层,因为其由一种聚合物或聚合物的混合物构成,并且包含部分交联的热塑性聚合物。在本申请说明书中,出于简便的原因,聚合物多孔层可以更简单地称为“多孔层”。特别是,多孔层可以仅由部分交联的热塑性聚合物构成或仅由部分交联的聚合物和热塑性聚合物的混合物构成。在第二种情况中,部分交联的热塑性聚合物/热塑性聚合物混合物将优选包含至少10重量%的部分交联的热塑性聚合物,甚至更优选至少70重量%的部分交联的热塑性聚合物,相对于部分交联的热塑性聚合物/热塑性聚合物混合物的重量。在部分交联的热塑性聚合物/热塑性聚合物混合物的情况中,可以使用部分交联的热塑性聚合物中的高交联水平(尤其是50至90%)与存在热塑性聚合物的组合,所述热塑性聚合物的熔点优选在80至130℃的范围内。相反,将可以使用部分交联的热塑性聚合物中的低交联水平(30至70%)与存在热塑性聚合物的组合,所述热塑性聚合物然后可以具有较高的熔点,特别是高于150℃,甚至高于180℃,例如在180至400℃的范围内。熔点可以使用ISO标准11357-3确定。作为热塑性聚合物的实例,我们可以举例聚酰胺,聚酯,聚酰胺-酰亚胺,聚醚砜,聚酰亚胺,聚醚酮,聚甲基丙烯酸甲酯,芳族聚醚等。在本发明的框架中,构成多孔层的聚合物材料最优选为部分交联的热塑性聚合物,且不是热塑性聚合物的混合物。

[0043] 用于本发明的框架的聚合物据述为“部分交联的”,因为其具有对应于直链或支链的热塑性部分和形成三维网络的交联部分。交联部分通过具有可交联官能团的热塑性聚合物的交联获得。所述可交联官能团在交联步骤之前分布在热塑性聚合物上。特别是,具有可交联官能团的热塑性聚合物可以采取具有在支链的末端处的可交联官能团的支化聚合物的形式。

[0044] 所有类型的可交联官能团都可以是合适的:通过热量、通过UV、γ辐射、或β辐射可

交联的官能团，或者需要存在过氧化物类型催化剂的那些(其然后将以与可部分交联的热塑性聚合物的混合物的形式使用)。

[0045] 出于实践原因，优选的是通过在热或辐射的作用下可交联官能团的交联获得的、且不需要化学催化剂的部分交联的热塑性聚合物。优选地，将选择使用在UV、γ辐射、或β辐射的作用下可交联的官能团，其使得能够较好地控制交联。交联可以在惰性气氛或环境空气中进行。作为在UV、γ辐射、或β辐射的作用下可交联的官能团的实例，我们可以举例不饱和官能团。

[0046] 有利地，部分交联的热塑性聚合物属于共聚酰胺家族，且特别是己内酰胺和/或月桂内酰胺。

[0047] 包括在UV、γ辐射、或β辐射的作用下可交联的此类不饱和官能团的可部分交联的热塑性聚合物描述于专利申请EP 1591468中并且由ARKEMA公司以参考编号Platamid® HX2632出售。

[0048] 作为适宜用于本发明框架的聚合物的一个实例，我们可以举例部分交联的热塑性聚合物，其通过使具有不饱和末端的支化共聚酰胺交联获得，所述支化共聚酰胺由以下构成：

[0049] -源自多官能单体(A)的至少一个单元，所述多官能单体(A)选自二亚乙基三胺，季戊四醇，苯六甲酸，和2,2-二羟甲基丙酸，

[0050] -至少具有链形成物，所述链形成物源自在用作链限制剂的至少一种不饱和单酸存在下的缩合，和

[0051] -或至少两种不具有相同碳原子数的α,ω-氨基羧酸，

[0052] -或至少两种不具有相同碳原子数的内酰胺，

[0053] -或至少一种内酰胺、至少一种二羧酸、和至少一种二胺，

[0054] -或一种内酰胺和/或一种不具有相同碳原子顺序的α,ω-氨基羧酸，

[0055] -或一种二胺和一种羧酸，

[0056] -或至少一种二胺、至少一种二羧酸、和至少一种α,ω-氨基羧酸，(A)的比例低于(A)和其它前述单体总和的9重量％。

[0057] 更特别地，具有不饱和末端的支化共聚酰胺的链形成物至少包括己内酰胺和月桂内酰胺，或者它们至少包括己内酰胺、六亚甲基二胺、和己二酸。

[0058] 具有不饱和末端的支化共聚酰胺的不饱和单酸更特别是巴豆酸或十一烯酸。

[0059] 作为在热的作用下交联且不需要催化剂的热塑性聚合物的实例，我们举例通过使包括异氰酸酯官能团和环氧官能团的共聚酰胺交联获得的那些。

[0060] 这样的聚合物描述于专利EP 1808468和US 9205630，且例如由Evonik公司以参考编号Vestamelt Hylink(X1333)出售。

[0061] 构成多孔层的聚合物包括热塑性部分和交联部分。热塑性部分优选占聚合物重量的30至90重量％，更优选为3至70重量％。因此，保持大比例的未交联的多孔层，这是制备预制件所需要的。

[0062] 部分交联的聚合物的热塑性部分所占的重量比例可以如下确定：使热塑性部分溶解在其可以溶于其中的溶剂中(例如，通过在环境温度(23℃)浸泡3天)，和测量溶解前后的重量差异(将溶解后获得的残余物例如过滤和在50℃干燥4小时)，如实施例中所展示。

[0063] 有利地，部分交联的聚合物的热塑性部分具有的熔点在80至130℃的范围内，优选在80至120℃的范围内。部分交联的聚合物的熔点(对应于其热塑性部分的熔点)可以通过DSC("差示扫描分析")根据ISO标准11357-3确定。在具有这样的熔点的情况下，可以制备根据本发明的材料，和在低于130℃的温度进行用于沉积和产生用于制备复合部件的预制件的操作，这对于大规模生产是特别有利的。

[0064] 构成多孔层的聚合物可以是无定形聚合物，但是将优选为半结晶聚合物。由于半结晶聚合物的玻璃化转变温度低于它们的熔点，它们较容易软化，这使得较容易通过胶合将它们与纤维增强物相连或者促进根据本发明的纤维材料的后续铺放和/或预成型。此外，半结晶聚合物具有组织化的分子结构，其中链是对齐的，这给予它们较好的机械性质，与分子结构是未组织化的无定形聚合物相比。

[0065] 本申请的"在其至少一个面上与多孔层相连的纤维增强物"表示纤维增强物连接于附接在增强物的至少一个面上的至少一个多孔层。该类型的连接将通过胶合实现，这是鉴于多孔层由于其热塑性部分而具有热熔特性的事实。特别是在包括若干个纤维增强物和若干个多孔层的叠层的情况下，也可以通过诸如缝合、编织或任何其它物理方式(针刺等)的机械连接来补充或替换该连接。

[0066] 根据本发明的纤维材料也可以称作是"干燥的"，因为它们意在与粘合剂(特别是与热固性树脂)相连用于制造复合部件。因此，构成根据本发明的纤维材料的多孔层的部分交联的热塑性聚合物的重量占根据本发明的纤维材料的总重量的不多于10％，优选占根据本发明的纤维材料的总重量的0.5至10％，甚至更优选占根据本发明的纤维材料的总重量的2至6％。

[0067] "无纺布"也称为"网"，其按传统理解表示无规放置的短纤维或连续纤维的组合件。这些无纺布或网可以，例如，通过干法成网、湿法成网、纺丝成网、纺粘法、和熔喷法、或通过静电纺丝、闪蒸纺丝、或强力纺丝制成，这些方法全部都是本领域已知的。特别是，构成无纺布的纤维具有的平均直径可以为0.5至70μm，优选为0.5至20μm。无纺布可以由短纤维、或优选为连续纤维构成。在短纤维无纺布的情况中，纤维的长度为，例如，1至100mm。无纺布提供无规和优选的各向同性的覆盖物。

[0068] 有利地，根据本发明的纤维材料中存在的无纺布具有的单位面积质量为0.2至20g/m$^2$。根据本发明的纤维材料中的无纺布的厚度可以根据其如何与纤维增强物相连而变化。优选地，当连接通过热量和压力产生以便使用无纺布的热熔特性时，根据本发明的纤维材料中存在的一种无纺布或多种无纺布的每一种在其与纤维增强物相连之后的厚度为0.5至50微米，优选为3至35微米。当连接通过机械方式例如缝合、编织、或针刺进行时，无纺布的厚度可以大于50微米，尤其是在50至200微米的范围内。这些无纺布的特征可以使用专利申请WO 2010/046609中所述的方法确定。

[0069] 本申请的"纤维增强物"表示可以为单向织物或增强纤维的棉卷的形式的增强纤维层。增强纤维是玻璃纤维、碳纤维、芳族聚酰胺纤维、或陶瓷纤维，其中碳纤维是特别优选的。

[0070] 在本领域中，常规地，"增强纤维的单向棉卷或层"理解为表示排他性或准排他性地由沿单一方向铺设使得它们基本上彼此平行放置的增强纤维构成的棉卷。特别是，根据本发明的具体实施方式，单向棉卷不具有与增强纤维交织的任何纬线，且其也不具有在单

向棉卷与另一个层(特别是聚合物多孔层)连接之前使单向棉卷具有内聚力的任何缝合接缝。这防止单向棉卷内的任何起皱。增强纤维的单向棉卷可以单根线构成,但是其最常由并排放置的若干对齐的线构成。线的放置方式应使得可以确保在棉卷的整个表面上的总覆盖率或近总覆盖率。在这种情况中,在构成中间材料的棉卷的每一个中,优选将线并排放置,同时最小化或甚至完全避免任何间隙或重叠。

[0071] 在单向棉卷中,增强线优选不与聚合物粘合剂连接,因此认为其为干燥的;即,在其与聚合物多孔层连接之前它们并未用任何类型的聚合物粘合剂浸渍、覆盖、或与其连接。然而,增强纤维的特征最常在于,基于重量的标准施胶浓度可以占它们重量的至多2%。这尤其适于通过树脂扩散使用本领域已知的直接法来制备复合部件。

[0072] 构成用于本发明框架的纤维增强物的纤维优选为连续的。通常,纤维增强物由若干根线构成。

[0073] 特别是,碳线由一组细丝构成,且通常具有1000至80000根细丝、有利地为12000至24000根细丝。在本发明的框架中特别有利的是,使用1至24K(例如,3K、6K、12K、或24K、更优选为12至24K)的碳线。例如,存在于用于本发明框架的纤维增强物内的碳纤维具有的支数为60至3800特克斯(Tex),优选为400至900Tex。纤维增强物可以使用任何类型的碳线制备:例如,高阻(HR)线,其拉伸模量为220至241GPa,且其拉伸断裂应力为3450至4830MPa;中间模量(IM)线,其拉伸模量为290至297GPa,且其拉伸断裂应力为3450至6200MPa;和高模量(HM)线,其拉伸模量3450至5520Pa(根据“ASM Handbook”,ISBN 0-87170-703-9,ASM International 2001)。

[0074] 根据本发明的增强材料

[0075] 本发明可以针对各种类型的增强材料进行定制:包括意在一个接一个堆叠的单个纤维增强物的简单增强材料,或包括叠层形式的若干个纤维增强物的较复杂的增强材料,其可以单独使用或也可以为叠层的形式。

[0076] 作为简单增强材料的一个实例,我们可以举例对应于由纤维增强物的增强纤维的单向棉卷构成的那些,所述纤维增强物在其至少一个面上连接于本发明的框架中所提供的多孔层。为了提供对称材料,纤维增强物、特别是增强纤维的单向棉卷在其每个面上与本发明框架中提供的多孔层连接,存在于增强纤维的单向棉卷的每个面上的多孔层优选为相同。在本发明的框架中,多孔层具有热熔特性,且纤维增强物与多孔层的连接将归因于多孔层的热熔特性而有利地实施。该热熔特性产生于构成多孔层的部分交联的聚合物的热塑性部分。

[0077] 作为较复杂的增强材料的一个实例,我们可以举例由在不同方向上取向的单向增强纤维的棉卷叠层与框架中提供的至少一个多孔层构成的那些,所述至少一个多孔层置于两个单向增强纤维棉卷之间和/或置于叠层的表面之上。根据第一变型,这样的材料可以由对应于链形成物$(CM/R)^n$的叠层构成,其中CM表示聚合物多孔层,该聚合物多孔层包括本发明框架中提供的部分交联的热塑性聚合物或由本发明框架中提供的部分交联的热塑性聚合物构成,R是本发明的框架中所述的纤维增强物,n表示整数,优选其中所有CM层均具有相同的克重、或甚至是完全相同。

[0078] 根据第二变型,这样的材料可以由对应于链形成物的叠层$(CM/R)^n$构成,其中CM表示包括本发明的框架中提供的部分交联的热塑性聚合物或由本发明的框架中提供的部分

交联的热塑性聚合物构成的聚合物多孔层，R是本发明框架中所述的纤维增强物，n表示整数，优选其中包括部分交联的热塑性聚合物或由部分交联的热塑性聚合物构成的外部聚合物多孔层具有的克重等于包括部分交联的热塑性聚合物或由部分交联的热塑性聚合物构成的内部聚合物多孔层的每一个的一半克重。

[0079] 特别是，在该类型的叠层中，纤维增强物R是增强纤维的单向棉卷，更特别是碳纤维的单向棉卷，优选具有相同的克重。

[0080] 这样的材料称为NCF(无褶皱织物)。在NCF领域中，常规地，增强纤维的单向棉卷之间的连接以及增强纤维的单向棉卷与多孔层的连接通过缝合或编织完成。当然，通过缝合或编织实现的该连接可以由以下替换或补充：通过多孔层的热熔特性实现的粘合，或任何其它类型的物理连接(针刺等)。

[0081] 在NCF的情况中，根据本发明的纤维材料由在各种取向铺置的单向棉卷构成，所述取向选自以下角度：0°，30°，45°，60°，90°，120°，135°。所有棉卷可以具有不同的取向或仅它们中的一些可以具有不同的取向。例如，根据本发明的纤维材料可以根据以下堆叠方式制备：0°/90°，90°/0°，45°/135°，135°/45°，90°/0°/90°，0°/90°/0°，135°/45°/135°，45°/135°/45°，0°/45°/90°，90°/45°/0°，45°/0°/90°，90°/0°/45°，0°/135°/90°，90°/135°/0°，135°/0°/90°，90°/0°/135°，45°/0°/135°，135°/0°/45°，45°/135°/0°，0°/135°/45°，45°/135°/90°，90°/135°/45°，135°/45°/0°，0°/45°/135°，135°/45°/90°，90°/45°/135°，60°/0°/120°，120°/0°/60°，30°/0°/150°，150°/0°/30°，135°/0°/45°/90°，90°/45°/0°/135°，45°/135°/0°/90°，90°/0°/135°/45°，0°/45°/135°/90°，90°/135°/45°/90°，90°/135°/0°/45°，45°/0°/135°/90°，其中0°对应于用于制备根据本发明的纤维材料的机器的进料方向。对于通过缝合或编织实现的连接，缝合或编织线的一般方向也将通常对应于0°。制作这样的多轴是已知的，且采用了常规技术，例如描述于以下文献的那些：“Textile Structural Composites，Composite Materials Series Volume 3”by Tsu Wei Chou&Franck.K.Ko，ISBN 0-444-42992-1，Elsevier Science Publishers B.V.，1989，Chapter 5，Paragraph 3.3；或专利FR2761380，其描述制备多轴纤维棉卷的方法和装置。当制作多轴时，可以在线之前或放在线上构造单向棉卷。经由各种单向棉卷的缝纫或编织实现的连接可以沿在线上上彼此平行铺置的缝纫针迹或编织针迹进行。缝纫针迹或编织针迹在同一行沿间距隔开，所述间距优选为相同，为1至20mm，优选为2至12mm。同样，连续两行缝合线或编织线彼此间隔开，例如2至50mm、优选5至15mm。优选地，一系列彼此平行的线的所有连续缝合线将间隔开相同的距离。作为构成特别适于本发明框架的缝合线的材料的一个实例，我们可以举例聚酯(PET)，聚丙烯(PP)，聚乙烯(PE)，亚苯基多硫化物(PPS)，聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)，液晶聚合物(LCP)，聚酮，聚酰胺，可交联的热塑性材料，碳，玻璃，玄武岩，硅石，及其混合物。聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚乳酸、及其共聚物是可以使用的聚酯的实例。线将具有，例如，5至150dTex范围内、尤其是低于30dTex的线程数目，例如，根据EN ISO标准2060确定。对于可以用于NCF类型材料的构造物的更多信息，请参见文献EP 2547816或WO 2010/067003。

[0082] 根据本发明的前体增强材料

[0083] 本发明也涉及包括纤维增强物的前体材料，所述纤维增强物在其至少一个面上与聚合物多孔层相连，所述聚合物多孔层包括具有可交联官能团的热塑性聚合物或由具有可

交联官能团的热塑性聚合物构成，并且所述纤维增强物在热塑性聚合物上存在的可交联官能团的至少一部分交联之后得到根据本发明的增强材料。该前体材料于本发明的材料的不同之处仅在于：聚合物还未部分交联。对于其余方面，每一方面的其它特征均等同于本发明的前述增强材料的那些特征。图1说明包括仅在其一个面上与可交联的热塑性多孔层相连的纤维增强物的前体增强材料在多孔层的部分交联之后转化为根据本发明的增强材料。

[0084] 用于制备根据本发明的增强材料的方法

[0085] 在本发明的框架中，多孔层的交联可以在将多孔层放置于纤维增强物上或将多孔层与所述纤维增强物连接之前或之后进行。

[0086] 根据第一变型，根据本发明的增强材料可以通过进行以下的接连步骤制备：

[0087] a1)提供纤维增强物，

[0088] a2)提供至少一个聚合物多孔层，所述聚合物多孔层包括部分交联的热塑性聚合物或由部分交联的热塑性聚合物构成，

[0089] a3)将纤维增强物与至少一个聚合物多孔层连接，所述聚合物多孔层包括部分交联的热塑性聚合物或由部分交联的热塑性聚合物构成。

[0090] 步骤a3)可以通过将至少一个多孔层施用到纤维增强物上获得，在所述施用的同时或之后是加热部分交联的热塑性聚合物，导致其软化或熔融，然后是冷却。

[0091] 根据第二变型，根据本发明的增强材料可以通过进行以下的接连步骤制备：

[0092] b1)提供根据本发明的前体材料，其包括纤维增强物，所述纤维增强物在其至少一个面上与聚合物多孔层相连，所述聚合物多孔层包括具有可交联官能团的热塑性聚合物或由具有可交联官能团的热塑性聚合物构成，

[0093] b2)使存在于热塑性聚合物上的可交联官能团的至少一部分交联。

[0094] 在这种情况中，该方法可以包括在步骤b1)之前的以下的接连步骤：

[0095] c1)提供纤维增强物，

[0096] c2)提供至少一个聚合物多孔层，所述聚合物多孔层包括具有可交联官能团的热塑性聚合物或由具有可交联官能团的热塑性聚合物构成，

[0097] c3)将纤维增强物与至少一个聚合物多孔层连接，所述至少一个聚合物多孔层包括具有可交联官能团的热塑性聚合物或由具有可交联官能团的热塑性聚合物构成。

[0098] 步骤c3)通过将至少一个多孔层施用于纤维增强物上获得，在所述施用的同时或之后是加热具有可交联官能团的热塑性聚合物，导致其软化或熔融，但是不导致可交联官能团的交联，然后是冷却。

[0099] 优选地，不管所选的变型是什么，可交联官能团可以通过辐照、特别是通过UV、γ辐射、或β辐射的作用、或通过加热交联。

[0100] 交联也可以通过添加存在于多孔层内的过氧化物类型催化剂进行。可以如下引入催化剂：使其沉积到多孔层上，特别是通过将其喷雾使其沉积到多孔层上。

[0101] 交联模式当然将基于所用的聚合物和存在的可交联官能团来选择。

[0102] 交联可以在惰性气氛下或在环境空气中进行。经常地，对于UV、γ、或β交联，交联在20至50℃范围内的温度进行。

[0103] 交联条件将由本领域技术人员基于所用的可交联热塑性聚合物、和基于存在于所述聚合物上的可交联的官能团进行调适。具体地，在γ辐射或β辐射的情况下，将采用25至

300kGy、优选为50至200kGy(千戈)范围内的剂量,其中对于β辐射优选施加60至300kV(千电子伏特)的加速电压。

[0104] 通过调整交联的水平、特别是通过调节所用辐射的参数获得的交联的水平,可以控制所得部分交联的多孔层的不溶度。

[0105] 如之前讨论的,在聚合物层与纤维增强物连接之前以及在其连接之后两者,交联也都可以在聚合物层上进行,所述聚合物层包括具有可交联官能团的热塑性聚合物或由具有可交联官能团的热塑性聚合物构成。然而,根据使用的交联技术、和尤其是在较容易控制的通过辐照进行交联的情况中,所选技术可以取决于多孔层的数目和它们的可得性。

[0106] 当交联步骤在根据本发明的增强材料的前体材料上进行时,交联可以作为自动化方法的最终步骤通过使获得的产物在β辐射(也称为"电子束")穿过进行,所述前体材料包括纤维增强物,所述纤维增强物在其至少一个面上与聚合物多孔层相连,所述聚合物多孔层包括具有可交联官能团的热塑性聚合物或由具有可交联官能团的热塑性聚合物构成。当在γ辐射下激活交联时,甚至可以前体材料的辊或面板(palettes)上进行辐照。

[0107] 因此,对于包括单个纤维增强物的简单材料,可以使用第一变型和第二变型,但是优选第二变型。基于使用的交联技术(在β束下辐照),可能需要在材料的两个面上都进行辐照,其中增强纤维用作辐射阻挡屏。

[0108] 对于包含在两个纤维增强物之间的至少一个多孔层的较复杂材料的情况、特别是对于NCF的情况,将优选使用第一变型,特别是当交联在使用β束的辐照下进行时更是如此。

[0109] 当然,不管使用的制备方法是什么,将选择多孔层和纤维材料,使得最终时聚合物多孔层占纤维材料总重量的不多于10%,优选占纤维材料总重量的0.5至10%,仍更优选占所得增强材料总重量的2至6%。

[0110] 使用根据本发明的增强材料用于制造预制件或复合部件的用途和方法

[0111] 包括纤维增强物的本发明的纤维材料非常适于与热固性树脂、热塑性树脂、或热固性树脂和热塑性树脂的混合物一起制备预制件或复合部件,所述纤维增强物在其至少一个面上与聚合物多孔层相连,所述聚合物多孔层包括具有可交联官能团的热塑性聚合物或由具有可交联官能团的热塑性聚合物构成。

[0112] 常规地,在由根据本发明的至少一种增强材料制造预制件或复合部件的方法中,将热固性树脂、热塑性树脂、或热固性树脂和热塑性树脂的混合物注射或灌注到所述增强材料中或到若干增强材料的叠层中。

[0113] 在本发明的框架中,由于热塑性部分在存在于纤维材料中的多孔层中的存在,在树脂的灌注或注射之前,可以使用存在于纤维材料中的所述至少一个多孔层的热熔特性进行放置或铺层。有利地,制造预制件或复合部件的方法包括放置或搁置根据本发明的材料的步骤,其中将多孔层加热到下述温度,所述温度导致本发明的框架中限定的多孔层至少部分熔融,特别是加热到80至130℃范围内、优选为80至120℃范围内的温度。

[0114] 用于制造复合部件的步骤是常规的且是本领域公知的。可以制备平坦预制件,甚至是具有所需三维形状的预制件。特别地,根据本发明的增强材料的铺置可以在施加垂直于铺置表面的压力下连续进行以便于将增强材料压到该表面上。这样的方法称为AFP(自动纤维放置)或ATL(自动带铺层),其描述于例如文献WO 2014/076433 A1或WO 2014/191667。根据本发明的各种材料条带可以沿可以平行或可以不平行的铺置路径彼此相邻放置,这取

决于待制备的预制件，由此形成彼此叠置的一系列铺层。当铺置进行时，多孔层的热塑性材料被活化(即，软化)，由此使用材料的热熔特性。当完全放置铺层时，修改取向以便将后续铺层沿不同于之前铺层的铺置路径放置。放置各条带，使其与之前条带平行或不平行(取决于待制备的部件的几何形状)，具有或不具有条带间的空间，且在整个表面上熔融。该铺置方法适于宽度为3至300mm的增强材料，其中优选具有小的宽度变化(<0.25mm)。如果纤维材料比上述宽度宽，可以将其通过任何其它适宜的方式放置。

[0115] 作为最终步骤，复合部件的制造进行用于扩散的步骤，该步骤通过将热固性树脂、热塑性树脂、或热固性树脂和热塑性树脂的混合物在根据本发明的纤维材料或该纤维材料的叠层内灌注或注射进行；然后进行用于加固所需部件的步骤，其通过遵循限定的温度循环和在压力下的聚合/交联步骤进行；和进行冷却步骤。根据偶然适用于关于本发明所述的所有实施变型的一种特定实施方式，扩散、加固、和冷却步骤在开模或闭模中进行。

[0116] 在根据本发明的纤维材料或该纤维材料的叠层内扩散的树脂可以是热塑性树脂，或优选为热固性树脂，或者可以由热固性树脂和热塑性树脂的混合物构成。作为热塑性树脂的实例，我们可以举例聚酰胺，聚酯，聚酰胺-酰亚胺，聚醚砜，聚酰亚胺，聚醚酮，聚甲基丙烯酸甲酯，芳族聚醚等。不可用的热固性树脂特别地选自：环氧树脂，不饱和树脂，聚酯，乙烯基酯，酚类树脂，聚酰亚胺，双马来酰亚胺，酚醛树脂，脲醛树脂，1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺，苯并噁嗪，氰酸酯，及其混合物。这样的树脂也可以包括本领域已知与所选热固性聚合物一起使用的一种或多种硬化剂。特别是，本发明将使用热固性树脂、特别是环氧树脂实施。

[0117] 优选地，本发明将使用在减压下、特别是在低于大气压的压力下、更特别是在低于1巴、更优选在0.1至1巴下灌注热固性树脂，用于产生复合部件。优选地，灌注将在开模中进行，例如，通过在真空袋中的灌注进行。

[0118] 在热处理步骤之后获得最终复合部件。特别是，复合部件通常通过聚合物在通过进行热处理的考量下的常规加固循环获得，所述聚合物由这些聚合物的供应商推荐、且是本领域已知的。用于加固所需部件的步骤如下进行：遵循限定的温度循环和在压力下进行聚合/交联，然后冷却。对于热固性树脂，通常存在用于在使树脂硬化前使树脂胶凝的步骤。对于在加压下的灌注而言在处理循环过程中施加的压力较低，对于注射到RTM模具中而言在处理循环过程中施加的压力较高。

[0119] 实施例

[0120] 使用的材料/产品

[0121] 根据本发明的多孔层用以下制备：

[0122] 1)或为由Arkema公司(具有末端不饱和官能团的共聚酰胺使得在UV、γ、或β处理下形成三维网络)出售的Platamid® HX2632聚合物制备的纤维网，其具有的熔点为117℃，该网(下文称为网HX2632)通过熔喷获得，并且在层合到纤维增强物上之前具有的单位面积质量是100μm。构成纤维增强物的纤维的直径为15μm。这样的层根据专利申请WO 2011/086266中所述的方法测定的开孔系数为50+/-10％。

[0123] 2)或通过沉积热塑性共聚酰胺粉末进行，所述热塑性共聚酰胺粉末在下述温度可交联，由于存在环氧官能团和异氰酸酯官能团该温度使得能够产生T形三维网络，例如由Evonik出售的Vestamelt Hylink(X1333)，其熔点为123℃。交联可以在150℃的温度引发。

[0124] 用于比较目的的多孔层用以下制备：

[0125] 1)或为1R8D04热塑性网，由Protechnic公司(66，rue des Fabriques，68702-CERNAY Cedex-France)出售，其熔点为160℃，该网(下文称为网1R8D04)通过熔喷获得，并且在层合到纤维增强物上之前具有的单位面积质量是4g/$m^2$且厚度为100μm。构成纤维增强物的纤维的直径为15μm。这样的层根据专利申请WO 2011/086266中所述的方法测定的开孔系数为50+/-10％。

[0126] 2)或为由热塑性聚合物制成的纤维网，PA11LMNO，由Arkema公司出售，其熔点为188℃，该网(下文称为网PA11LMNO)通过熔喷获得，并且在层合到纤维增强物上之前具有的单位面积质量是4g/$m^2$且厚度为100μm。构成纤维增强物的纤维的直径为15μm。这样的层根据专利申请WO2011/086266中所述的方法测定的开孔系数为50+/-10％。

[0127] 3)或通过沉积用于织物Hexcel Primetex 43098 S 1020 S E01 1F的环氧粉末层制备。粉末的平均直径为51μm(D50，中值)，且其玻璃化转变温度为54至65℃。

[0128] 在所有情况中使用的纤维增强物是由申请人以参考编号IMA 12K出售的单向碳纤维。这些12K纤维的性质总结于以下表1。

[0129] 可用于制备复合部件的热固性树脂是由公司Hexcel Composites，Dagneux France出售的RTM6和RTM230ST环氧树脂。

[0130] 表1

[0131]

| | Hexcel IMA 12K |
|---|---|
| 拉伸强度(Mpa) | 6.067 |
| 拉伸模量(GPa) | 297 |
| 最终断裂伸长率(％) | 1.8 |
| 密度(g/$cm^3$) | 1.79 |
| 重量/长度(g/m) | 0.445 |
| 细丝的直径(μm) | 5.1 |

[0132] 进行的测量

[0133] DSC：差示扫描分析。分析在Q2000设备上进行，该设备由TA Instruments，Guyancourt，France提供。

[0134] DMA：动态机械分析。分析在Q800设备上进行，该设备由TA Instruments，Guyancourt，France提供。

[0135] 热显微镜分析：分析在装备有加热装置(由Linkam Scientific Instruments，Tadworth，UK提供)的Imager Axio M2m显微镜(由Zeiss，Marly-le-Roi，France提供)上进行。

[0136] 流变学：粘度分析在HAAKE Mars流变仪(由Thermofisher Scientific，Courtaboeuf，France提供)上进行。

[0137] 网的层压-制造“网状UD”增强材料

[0138] 一旦已经形成所需克重的棉卷，则立即借助于特别用于该目的的机器(图2)将网直接层压到碳纤维单向棉卷的每一侧上。碳线1从附接于纱架4的碳线轴3展开，穿过梳5，并借助于导杆8a的导向辊6和梳7被引入机器的轴。将碳线使用加热棒9预加热，然后通过舒展杆8b和加热棒10铺展成单向棉卷17的所需单位面积碳质量。网卷13a和13b在无张力下展

开,并使用附接在可自由旋转的辊14a,14b,14c,14d和加热的杆12a,12b之间的传送带15a和15b进行输送。将网2a和2b在与碳线1接触之前在区域11a和11b中预加热,并在两个加热的杆12a和12b(其空气隙是受控的)的任一侧上被层压。可被冷却的压延机16然后将压力施加到单向棉卷上,其中网在每一侧17上。回程辊18将产品17朝包括三个辊的牵引系统重新定向,所述辊用于拖曳产品19然后卷动产品20,所述牵引系统由发动机驱动,以形成由形成的材料构成的卷17。

[0139] 用于制造碳单向棉卷与在每一侧上的网的组合(称为"网状UD")的测试条件列于以下表2。

[0140] 表2:用于实施与在每一侧上的网相连的单向棉卷的方法参数

[0141]

| 网 | 单向棉卷的测量的单位面积质量($g/m^2$) | 线速度(m/min) | 杆温度(°C)(9) | 杆温度(°C)(10) | 网预加热温度(°C)(11a和11b) | 杆温度(°C)(12a和12b) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 网 HX2632 | 210 | 2.4 | 60 | 65 | 85 | 100 |
| 网 1R8D04 | 210 | 2.4 | 200 | 200 | 160 | 180 |
| 网 PA11 LMNO | 210 | 2.4 | 200 | 200 | 160 | 180 |

[0142] A.使用网时进行的试验

[0143] I.在产生的交联部分上的施加辐射的影响

[0144] 网HX2632使用各种β辐射(设备由COMET,Flamatt,Switzerland提供,加速电压为150千电子伏特(kV)和50至100千戈(kGy)的辐照剂量进行处理。

[0145] 在将网与单向棉卷连接之前进行辐照。由于热塑性共聚酰胺可溶于甲酸,交联部分如下确定:将遵循这些辐照获得的网或网状UD在环境温度(23℃)浸泡在甲酸中3天,然后将所得残余物过滤并在50℃干燥4小时。图3显示由该残余物(因此对应于交联部分)展示的相对于交联之后获得的网的总重量的重量百分比变化。不管辐照是在单独的网上进行还是在网/单向棉卷组合上进行,所得结果都相同。

[0146] 看起来交联部分在30至60%内变化,且根据使用的辐照条件变化。

[0147] II.交联对在RTM6树脂中的溶解度的影响

[0148] 将在辐照前的网HX2632、以及施用到网上的RTM6环氧树脂放置在两个载玻片之间,将载玻片放置在光学显微镜下。组合件然后经历2℃/min的温升直到达到180℃的温度,该温度对应于当制备复合部件时在灌注或注射树脂后的最终温度。因此,这是网的耐温性的关键循环,因为并未使用使树脂预交联的步骤。

[0149] 图4显示了在23℃获得的图像(左)、和在180℃、因此是在树脂交联之后获得的图像(右)。似乎是当网并未部分网状化时其溶解在树脂中。

[0150] 图5显示当使用的网是已经经历100kGy的β射线的辐射时使用下述两种热固性树脂在180℃获得的图像:RTM6(左)和RTM230ST(右)。似乎是获得的交联使得网不溶于这两种

树脂中。

[0151] 图6显示基于交联水平的该不溶度的变化:用50kGy的β射线(35+/-5基于重量的交联部分)处理(左),用100kGy的β射线(57+/-5基于重量的交联部分)处理(右)。交联水平通过取六次测量值的算术平均值获得,且标准差定义为平均值偏差的二次平均值

[0152] ($\sqrt{\frac{1}{n}\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$)。交联部分的增加由此使得可以增加和控制网的不溶性部分。

[0153] 展示的照片表明,多孔层的交联部分的存在使得可以保持在液体树脂中的网的完整性,且似乎减少了热塑性部分的分子运动。

[0154] III.通过DMA研究的交联的影响

[0155] 这些结果可能与RTM6/网样品上的DMA曲线(根据NE标准6032获得)有关。通过浸渍在金属模具内保持垂直的网来制备这些样品。一旦用RTM6树脂进行的浸渍已经完成,将样品在120℃预聚合45分钟,然后在180℃后固化2小时。从图7(DMA分析,1Hz,1℃/min-幅度15μm)可以看出,施加于网的辐照剂量极大地影响了由DMA结果代表的热机械性能:通过增加交联水平,可以保持材料的热机械性能,直到RTM6树脂的环氧-胺网络玻璃转化,且热塑性贡献是不可忽略的(β电子束中的100kGy剂量)。另一方面,在没有交联的情况下,在约80℃可清楚看见热塑性转变,热塑性转变导致热机械性能下降。这证实了在光学显微镜下获得的结果,并表明通过辐照网,可以控制网与环氧树脂之间的相互作用。

[0156] 这就是本发明的要点,因为看起来,一旦用100kGy的β射线对网HX2632进行处理,其不会影响热固性树脂的热机械性能,虽然热固性树脂的熔点较低。

[0157] 另外,用已经经历由100kGy的电子束(β射线)的辐照的网HX2632获得的图8表明,不管使用的树脂是RTM6还是RTM230ST,这些观察结果均得到证明。

[0158] IV.使用DSC的研究

[0159] 用于完全理解网在辐照后的行为的最终步骤是验证其在辐照后仍能够熔融。对于大多数交联的网(在100kGy电子束下辐照后获得,交联部分占57重量%;在50kGy电子束下辐照后获得,交联部分占35重量%),已验证存在于网中的交联部分不会阻止网的后续熔融。

[0160] 实际上,网保持热熔特性的事实对于网之后与单向棉卷连接、和在铺层过程中、特别是对于制备预制件是必要的。

[0161] 网在辐照之后的熔融行为使用DSC根据ISO标准11357-3观察到。图9中获得和展示的曲线表明,通过β电子束的辐照在网的熔点方面带来轻微的差别,但是该熔点在任何情况中均在约100℃发生。该低熔点在时间和费用方面是非常有利的,并且使得可以降低在用于制备预制件的后续铺层步骤过程中使用的温度,这在现有技术中通常在高于150℃的温度进行。

[0162] V.在根据本发明的纤维材料上进行的研究

[0163] 1)在网状UD上的交联

[0164] 交联水平的测量在具有层压在单向棉卷的每一侧上的HX2632网的网状UD上在表2中列出的条件下进行。对于电子束辐照施加的电压为150kV,施加的剂量为100kGy。由于碳纤维不与辐照反应但是由于其密度克用作射线屏障,评价该处理对材料的仅一侧或两侧的

影响。将通过电子束(β射线)辐照的网状UD材料在甲酸中浸泡3天、然后过滤并干燥,以便评价交联水平,如上所述。

[0165] 结果总结于以下表3并与通过仅辐照网获得的交联水平进行比较。似乎在两种材料上获得的结果都是类似的,证明该处理可以在方法的两个不同步骤进行:仅在网上,在其与单向棉卷连接之前;或在网状UD上。但是,对于后者,基于使用的交联模式(在电子束下的辐照),由于增强纤维的密度,处理必须在材料的两侧上都进行。在用γ辐照的情况下,仅在一侧上的处理就足够了。

[0166] 表3列出了基于待察多孔层的总重量获得的交联部分的重量%。

[0167]

| | 网状 UD | 网 |
|---|---|---|
| 100 kGy 电子束(单侧) | 22 +/- 6 | 59 +/- |
| 100 KGy 电子束(两侧) | 67 +/- 5 | |

[0168] 2)铺层和预成型

[0169] 2.1)铺层

[0170] 在垂直于沉积表面施加压力连续进行网状UD的沉积,以便将其施用于该表面。这样的方法称为AFP(自动纤维放置)或ATL(自动带铺层),其描述于例如文献WO2014/076433 A1或WO 2014/191667且在图10中说明。将中间材料的各种条带沿平行放置轨迹一个接一个地放置,由此形成铺层$200_1$、$200_2$等。装置300活化热塑性材料(网,粉末等);即,其使用材料的热熔特性并整合到放置单元400中。将后者移动以便放置在路径的末端切出的材料的各种条带。当完全放置铺层时,修改取向以便沿不同于前一铺层的放置路径放置下一铺层。将各条带平行于前一条带放置,其中条带之间无空间,在整个表面上有粘合剂。

[0171] 当使用根据本发明的材料时,这样的方法已经获得成功。特别地,使用以下条件:

[0172] 使用的网状UD增强材料:在其两个面上都单向层压有HX2632网,然后在其每个面上经受50kGyβ辐射或经受100kGyβ辐射。放置功率和速度由FANUC公司(日本)出售的FANUC M16iB机器确保。

[0173] 表4:

[0174]

| | 铺放粉末(瓦) | 铺放速度(mm/sec.) |
|---|---|---|
| HX2632 网 | 830 | 430 |
| 1R8D04 网 | 1000 | 370 |

[0175] 铺层的取向和数目:$[(45/0/90/135/0])_2$。

[0176] 在用于现有技术的环氧粉末类型热固性材料的活化的情况中,主要优点是材料的活化温度,其为约100℃。相反,该类型的材料通常导致放置单元400的污染。这也就是为何热塑性材料例如为网形式的热塑性材料(例如WO2010/046609中引用的那些)通常是优选的,但是现有技术中使用的那些在高于150℃的温度活化。

[0177] 具有HX2632网的本发明网状UD增强材料提出解决材料在低于150℃的温度活化的问题,即使其具有部分交联的热塑性材料。特别地,在碳棉卷的每个面上具有交联HX2632网的网状UD材料可以在80至130℃、更特别100至120℃范围内的温度放置,与传统热塑性网相

比该材料将放置材料所需的功率降低20％至40％、并加速放置速度，特别是在放置装置的很多加速阶段过程中(节能)。热塑性网的交联水平并不影响这些结果，因为残余的热塑性部分确保材料的热粘合特性，而不管量为如何。更特别地，在HX2632网的交联之后，可以使用相同的放置参数以及30至70重量％范围内的热塑性百分比。这些结果证明，本发明确保特别有利的大规模的放置操作。

[0178] 材料的放置的品质借助于用于比较目的的非标准剥离试验评价。剥离组合件显示于图11。为了这样做，网状UD材料的两个条带使用之前指定的放置功率和速度彼此平行连接。将由此形成的二重体(duo)以50mm/min.的任意速度在200mm的距离(图11中提及的预成型距离)上以牵引力剥离以便测量产生的剥离力。因此通过测量在200mm上的剥离力的平均值来评价放置品质。表5中展示的结果比较了具有在两个面上都层压的IR8D04热塑性网的网状UD增强材料和具有也层压在两个面上的用50或100kGy的β辐射处理的HX2632网的网状UD增强材料之间的放置品质。三种网的克重为4g/$m^2$。明显的是，虽然HX2632网经受了辐照处理，但这不会以任何方式影响其粘合特性，因此可以产生放置品质，其等同于用纯热塑性网获得的放置品质。

[0179] 表5列出在200mm上在根据使用的网的网状UD中间材料的两个条带之间产生的剥离力。

[0180]

| | 1R8D04 | HX2632 50 kGy β | HX2632 100 KGy β |
|---|---|---|---|
| 在200 mm上的平均剥离力(N) | 0.13 +/- 0.03 | 0.12 +/- 0.02 | 0.14 +/- 0.04 |

[0181] 2.2)预成型

[0182] 在段落2.1中获得的多轴平坦预制件可以随后通过再次使用存在于单向增强材料上的热塑性材料的热粘合特性经历预成型。为此，将平坦预制件在环境温度放置在预成型工具上，聚硅氧烷真空袋覆盖组合件，然后将组合件在烘箱中在激活热塑性或热固性材料的热粘合特性的温度加热。然后施加减压以确保平坦预制件根据所需三维形状预成型，然后在覆盖预制件之前将组合件在减压下冷却。整个方法描述于图12。在(i)，我们看到在施用真空袋下，放置在工具上的二维预制件；在(ii)，加热导致热粘合的激活；在(iii)，施加真空，进行预成型步骤，然后用主动真空进行冷却；在(iv)，在(v)和(vi)之后得到准备好的预制件。

[0183] 虽然增强材料例如专利申请WO 2010/046609所述的那些必须在高于150℃的温度预成型，使用HX2632网制备的本发明材料可以在低于130℃、优选低于120℃的温度预成型。这再次证明了其在低于130℃的温度大规模实施整个方法的真实用途。

[0184] 为评价所获得预制件的品质，在其上进行直径测量。与评价放置品质所做的一样，比较三种网状材料：具有1RD04网的层合体，已经经历50kGy的β辐射的HX2632网，和已经经历100kGy的β辐射的HX2632网。预制件例如图12中展示的那些首先通过堆叠单位面积质量为210g/$m^2$的10个单向铺层$(45/0/90/135/0)]_2$获得。预成型循环以及在所得预制件上取得的半径测量值展示于表6。图13描述在预制件上测量直径处的位点。

[0185] 表6

[0186]

| | 1R8D04 | HX2632 β 50 KGy | HX2632 β 100 kGy |
|---|---|---|---|
| 预成型步骤 | 30 min. 170°C | 30 min. 120°C | 30 min. 120°C |
| 测量的直径(mm) | 20.0 | 21.3 | 22.0 |
| 理论直径(mm) | 20 | | |

[0187] 结果清楚表明本发明的实用性,因为其使得可以显著降低预成型温度,而无需改变所获得的预制件的品质。在展示的实施例中,对于20mm的理论直径,认为22mm的直径是完全可接受的。

[0188] 3)面板的处理

[0189] 将尺寸为340mm x 340mm的预制件放置在压注模具中,该预制件由适于碳克重的叠层序列构成。围绕预制件的具有已知厚度的框架产生所需的纤维含量(FC)。

[0190] 比较四种增强材料,其中两种是之前所述的根据本发明的那些,另外两种是用于现有技术的那些(表7)。

[0191] 表7

[0192]

| | 比较材料 1 | 比较材料 2 | 根据本发明的材料 3 | 根据本发明的材料 4 |
|---|---|---|---|---|
| 增强纤维 | Hexcel IMA 12K | | | |
| 多孔层 | 环氧粉末,其用于 Hexcel Primetex 43098 S 1020 S E01 1F | lR8D04 网 | HX2632 网,在层压后用 50kGy β 辐照(辐照的棉卷) | HX2632 网在层压后用 100kGyβ 辐照(辐照的棉卷) |
| 网状UD的增强纤维的单位面积质量($g/m^2$) | 210 | | | |

[0193] 将由Hexcel Composites按参考编号HexFlow RTM6出售的环氧树脂在80℃在2巴下注射通过预制件,使其在压机内保持在140℃。由压机施加的压力为5.5巴。当预制件装满且树脂流出模具时,关闭出口管,开始聚合循环(以3℃/min升高直到180℃,然后是在180℃的2小时后固化,和以5℃/min的冷却)。

[0194] 然后将测试件切割成适于进行以下试验的尺寸:冲击后压缩(CAI)试验,面内剪切(IPS)试验,开孔压缩(OHC)试验,以及裂纹萌生与扩展试验(GIc和GIIc),试验结果总结于表8。

[0195] 表8

[0196]

| | IPS | CAI | GIc/GIIc | OHC |
|---|---|---|---|---|
| 铺层在预制件中的取向 | [45/135]2s | [45/0/135/90]3s | [0]16 | [45/0/135/90]3s |
| 测试机器 | Instron 5582 | Zwick Z300 | Instron 2519 | Zwick Z300 |
| EN 标准 | 6031 | 6038 | 6033/6034 | 6036 |

[0197] 对于所有这些试验获得的结果列于表9-11。在GIc和GIIc试验的情况中，认为获得高于700J/$m^2$的值是高度令人满意的，且不管材料为何均可获得。

[0198] 表9-IPS

[0199]

| IPS (干燥，23°C) | 对比材料1 | 对比材料2 | 根据本发明的材料3 | 根据本发明的材料4 |
|---|---|---|---|---|
| 应力(MPa) | 66 | 102 | 101 | 100 |
| 模量(MPa) | 4.4 | 4.4 | 4.5 | 4.6 |

[0200]

| IPS(干燥,70℃) | 对比材料2 | 根据本发明的材料4 |
|---|---|---|
| 应力(MPa) | 71 | 71 |
| 模量(MPa) | 3.1 | 3.8 |

[0201]

| IPS(干燥,120℃) | 对比材料2 | 根据本发明的材料4 |
|---|---|---|
| 应力(MPa) | 54 | 52 |
| 模量(MPa) | 2.8 | 3.5 |

[0202] 表10-CAI

[0203]

| 标准化的CAI，在60% FC (干燥，23°C) | 对比材料1 | 对比材料2 | 根据本发明的材料3 | 根据本发明的材料4 |
|---|---|---|---|---|
| 30J (MPa) | 126 | 259 | 262 | 255 |
| 70J (MPa) | | 192 | 217 | 211 |

[0204] 表11-OHC

[0205]

| 压缩 | 对比材料1 | 对比材料2 | 根据本发明的材料3 | 根据本发明的材料4 |
|---|---|---|---|---|
| OHC (MPa) | 257 | 285 | **295** | **295** |

[0206] 展示的机械结果表明，除了前述的方法问题(本发明的材料对其回应)之外，这些材料也使得可以获得具有最佳性质的复合部件，特别是在以下性质方面：抗冲击性(CAI)，显示孔敏感性的机械性质例如开孔试验(OHC)，面内剪切(IPS)，或抗开裂性(裂纹萌生与扩展，GIc，GIIc)。

[0207] 特别地，可以在30J的冲击下获得高于250MPa的冲击后抗压强度。

[0208] 我们因此注意到，一方面，虽然环氧粉末解决了在80至130℃范围内的温度进行干燥预制件实施方式的所有步骤的问题，但是其并未得到具有最佳机械性质的复合部件。另外，传统聚酰胺网确实得到最佳机械性质，但是并未解决低温方法的问题。

[0209] 因此，本发明将用于在低于130℃的温度制备干燥预制件的方法与复合部件上的最佳机械性质相组合。

[0210] 4)微裂纹

[0211] 在下述复合材料上研究微开裂行为，该复合材料为通过将单位面积质量为210g/$m^2$的16个单向铺层[45°/0°/135°/90°]2s堆叠获得的干燥预制件。将由Hexcel按参考编号HexFlow RTM6出售的环氧树脂在80℃在2巴下注射通过预制件，使其在压机内保持在140℃。由压机施加的压力为5.5巴。当预制件装满且树脂流出模具时，关闭出口管，开始聚合循环(以3℃/min升高直到180℃，然后是在180℃的2小时后固化，和以5℃/min的冷却)。

[0212] 比较三种增强材料，两种是根据本发明的材料：如前所述的根据本发明的材料3和材料4；一种是用于现有技术的材料：对比材料5，其为类似于前述对比材料2的增强材料，所不同的是其中在纤维增强物的每个面上多孔层1R8D04被替换为多孔层PA11LMNO。

[0213] 所获得的复合材料然后经历一个或多个湿热循环，以便于模拟航空部件可能必须经受的热循环和潮湿期。

[0214] 将尺寸为50mm x 60mm x 4mm的样品切出，以便于经历下文限定的湿热循环。接着，再次切出每个样品，然后将其抛光，以便于计数在循环过程中出现的裂纹数目。

[0215] 图14中展示的湿热循环：

[0216] 循环包括两个阶段的若干次重复：

[0217] 在50℃和在95％湿度下增加湿度的固定阶段，随后进行一小时的热循环。这些热循环由以下构成：平台期在-55℃持续15分钟，然后温度上升持续15分钟以达到72℃，然后平台期在72℃持续15分钟。该平台期之后是新的温度变化期，温度返回到-55℃。选择这种负温度是因为其对应于飞机在亚音速飞行过程中可能经受的温度。正温度加速湿度解吸。

[0218] 由于其加湿期，负载引起样品内的水浓度梯度。在样品边缘上的该浓度分布不同，因为在纤维方向上的扩散系数较大。由于在每个单向铺层中的纤维取向不同，扩散系数也不同，这在样品边缘上产生极为复杂的水浓度分布。在样品的尺寸量定中以及在待研究区域的定义中已经考虑了该现象。

[0219] 湿热循环在CTS(气候测试系统)内进行，其为得自Climatique et Thermique Service公司(ZAC du Pujol，13390Auriol，France)的型号CS-70/280-15，包括通过两阶段制冷液释放进行冷却的系统。制冷单元为得自Carrier公司(CARRIER S.A.S.Route du Thil 01122Montluel Cedex)的型号30RA-040-B 0327-PEE，制冷单元在气候防护罩的第一阶段的冷却系统内循环在10℃的大量循环乙二醇化水以确保其操作。这种类型的装置甚至对于低于-50℃的温度也能保证10℃/min的冷却速度，该温度接近于用于防护罩的温度范围(设置在180℃至-70℃)的冷端温度。

[0220] 使用露水浴控制和调节防护罩的不可用空间内的湿度。将干燥器加入到该装置，特别是使用干燥空气注入的由ZANDER公司(45219ESSEN，Germany)提供的ZANDER类型K-MTI干燥器。一旦将干燥器的湿度水平设置在0％，则认为空间的完全干燥的。

[0221] 为了在湿热循环之后通过显微镜观察计数裂纹，准备了样品制备方案。用于观察材料中的内部微结构(例如微裂纹)的唯一直接方法是，切出一部分，并将该部分的切割平面抛光。这是一种广泛使用的方法。该方法包括：使用金刚石砂布和悬浮液，从而以增加的细度磨光待抛光的表面，以便获得为进行适当分析所需的平直度。

[0222] 我们选择使用尺寸为5x6cm$^2$的样品。因此，存在两个同等的观察平面。在已经经历湿热循环的每个样品中，根据图15制出切割区。在抛光之后，在图15中所示的观察平面上观察中心样品1。

[0223] 切割平面P垂直于单向铺层的平面。相对于一种金属，在使用大颗粒砂纸的步骤中由于其较大的延展性，简化了为有助于观察而将样品抛光成镜面状态的方法。但是在涉及金刚石悬浮液的最终抛光阶段过程中，较精细的加工水平并穿插有超声波浴清洁是必要的。

[0224] 使用带有碳化硅圆形刀片的链锯进行得到最终样品100的样品切割。切割通过逐渐磨损进行，并提前校准刀片的速度。接着，在切割平面进行以下抛光过程，产生有利于显微镜观察的镜面抛光。

[0225] 抛光过程

[0226] 将样品在由LamPlan提供的Resin 605(与甲基丙烯酸甲酯聚合的丙烯酸类树脂)中进行涂布，并使用独立压力自动抛光机(Mecapol P320by Presi)抛光。

[0227] 为此，将切割的样品放在圆柱形模具的底部上。使待抛光的表面朝模具的底部取向。然后向模具中装入冷涂双组分树脂(LamPlan，605)，该树脂在约15min内自发聚合。然后将样品脱模并根据所述过程抛光。

[0228] 各种抛光步骤列于以下表12中：

[0229] 表12

[0230]

| 步骤编号 | 纸纹 | 每个样品上的压力 | 最少的时间 |
|---|---|---|---|
| 1 | P240 | 250 g/cm$^2$ | 40s |
| 2 | P600 | 250 g/cm$^2$ | 任选 |
| 3 | P1000 | 250 g/cm$^2$ | 50s |
| 在超声波浴中3 min | | | |
| 步骤编号 | 金刚石悬浮液 | 每个样品上的压力 | 时间 |
| 4 | 3μm | 100 g/cm$^2$ | 7 min |
| 在超声波浴中3 min | | | |
| 5 | 1μm | 100 g/cm$^2$ | 5 min |

[0231] 在步骤1、2、和3中，对于自动抛光机，我们在板的反向旋转中使用150rpm的旋转速度，和对于头部的最大速度(100rpm)。冲洗掉杂质。

[0232] 在步骤4和5中，我们在板的反向旋转中使用300rpm的旋转速度，和对于头部的最大速度(100rpm每分钟)。使用逐滴施加的润滑剂移除杂质。

[0233] 然后使用由安装在带有x5透镜(放大倍率为x50)的显微镜(型号GX 51F-T2SN 4G 0 9299，由OLYMPUS提供)上的500万像素数码相机(型号U-TVO.5XC-2-4F04335，由OLYMPUS提供)获得的分析显微图像计数裂纹。使用的图像分析软件是“Analysis Pro Five”，其由Olympus France SAS,Parc d'affaire Silic,74rue d'Arcueil BP 90165,94533Rungis cedex,France出售。为了观察在长度为L的样品上单向铺层i中的Ni裂缝，根据以下方程限

定标准d,其中所述样品具有的叠层可使清楚看见p个单向铺层中的裂纹:

[0234] $$d=\frac{\sum_i Ni}{L\times p}$$

[0235] p因子对应于层合体的单向铺层的总数减去其中的碳纤维平行于观察平面的单向铺层的数目,其中考虑到在这些单向铺层内裂纹仍保持不可见的事实。

[0236] d因子是考虑了对L的选择的以$cm^{-1}$表示的线性裂纹密度,可以认为d因子是材料在相关负载下的固有特征。

[0237] 图16中的图显示在各种样品(考虑到测量方法具有破坏性)上获得的d因子(称为裂纹密度)的值,在确定数目的湿热循环之后。这清楚表明,根据本发明的层合体具有远远较低的裂纹密度,甚至是零密度。

[0238] 用对比实施例23的层合体在400个湿热循环之后获得的微裂纹图像展示于图17。

[0239] 该类型的结果显示本发明的另一种贡献:增加部分交联的热塑性聚合物多孔层会最小化和甚至消除微裂纹的出现。

[0240] B.使用粉末沉积物进行的试验

[0241] 首先,使Hylink粘合剂在烘箱中在180℃交联30分钟。交联部分的重量的测量、以及热光学显微镜法按照在部分A-I和II中所述进行,以便于验证聚合物的行为。交联部分的含量水平如下测量:将其在甲酸中在环境温度浸泡3天,然后过滤并在50℃干燥4小时。获得的结果如下:

[0242] -初始交联部分:7%+/-3%,相对于聚合物的总重量

[0243] -在180℃进行30分钟之后的交联部分:60%+/-9%,相对于聚合物的总重量。

[0244] 图18显示在180℃、因此在本发明RTM6树脂的交联之后用光学显微镜获得的图像。展示的照片表明聚合物在温度增加下部分交联的能力,该能力允许其保持在RTM6树脂中不溶,按与经历辐照的HX2632网相同的方式。

[0245] 同样,这些结果可以与RTM6/Hylink粘合剂样品上的DMA曲线(遵照EN标准6032)有关。将样品在120℃预聚合45分钟,然后在180℃后处理2小时。如图19展示的结果显示,在施加于Hylink粘合剂的温度的交联处理对DMA结果具有显著影响:通过增加交联水平,可以按与针对HX2632网的相同方式保持材料的热机械性能。因此,热塑性贡献是不可忽略的,其证明了显微镜观察结果。

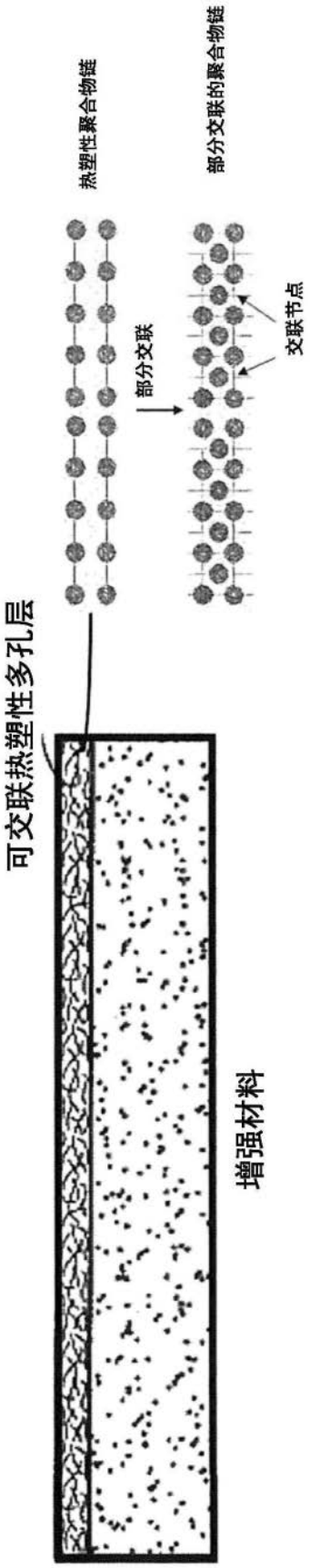



图1

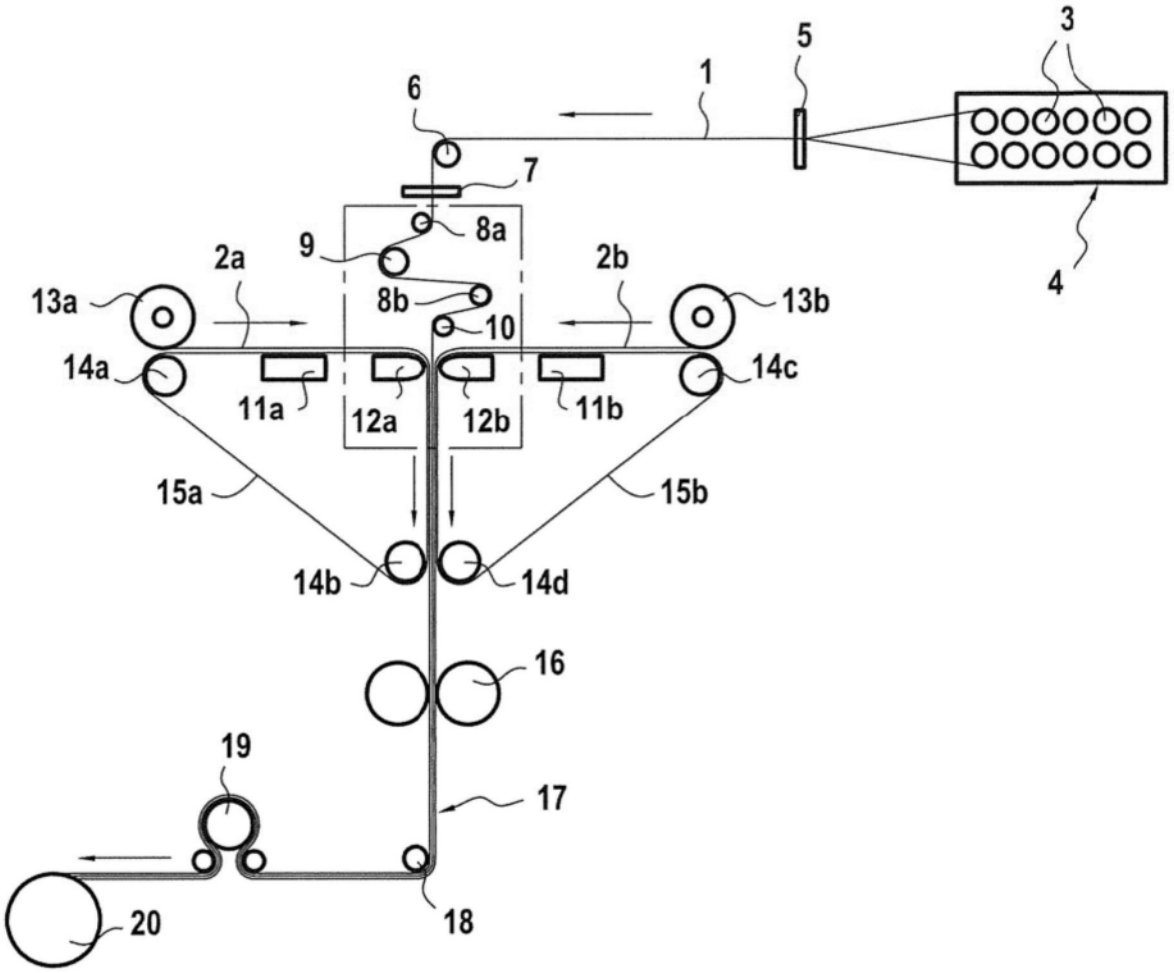

1
2a
2b
3
4
5
6
7
8a
8b
9
10
11a
11b
12a
12b
13a
13b
14a
14b
14c
14d
15a
15b
16
17
18
19
20

图2

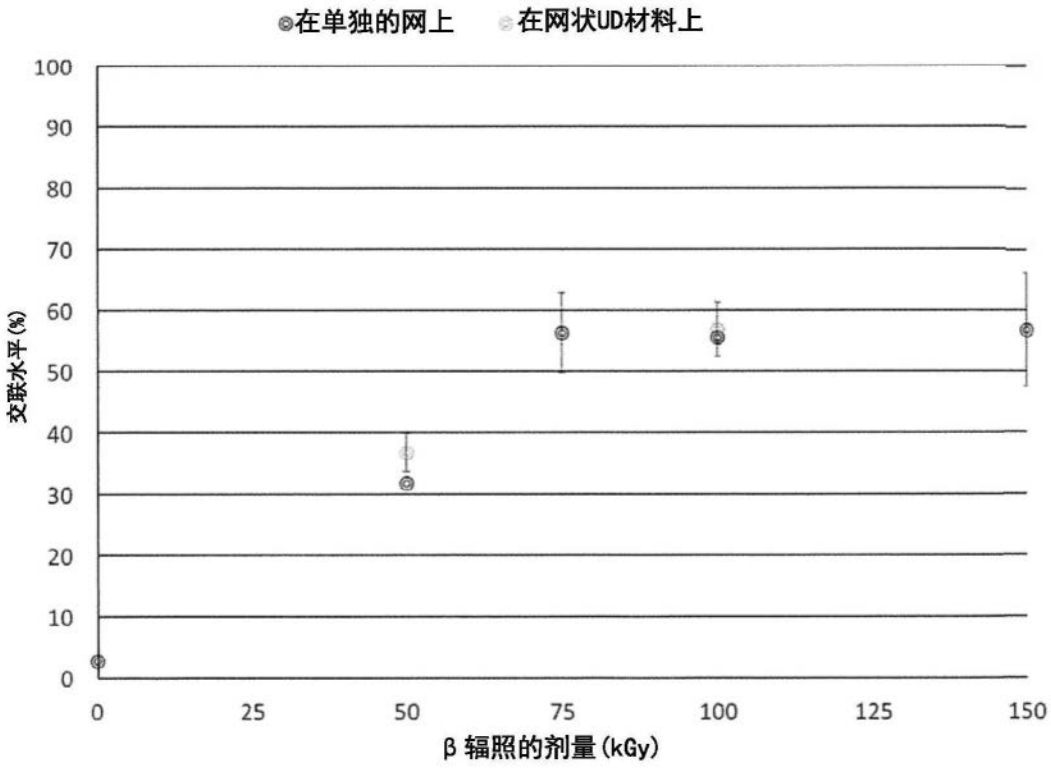

在单独的网上
在网状UD材料上
交联水平(%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
25
50
75
100
125
150
β 辐照的剂量(kGy)

图3

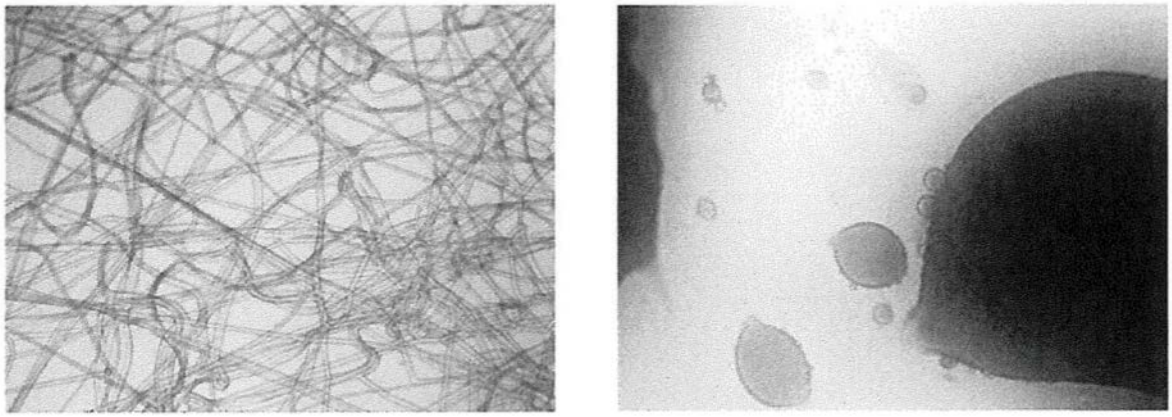


图4

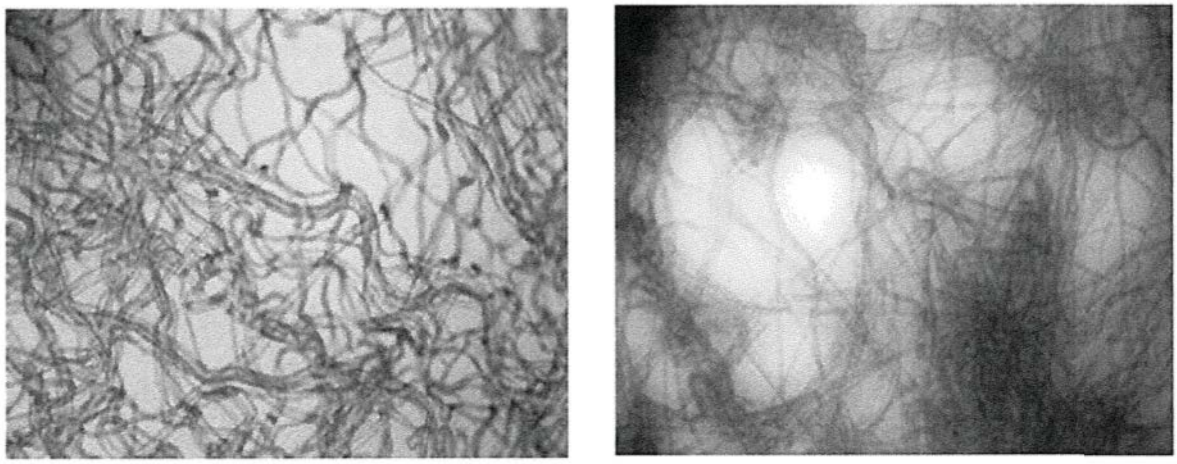


图5

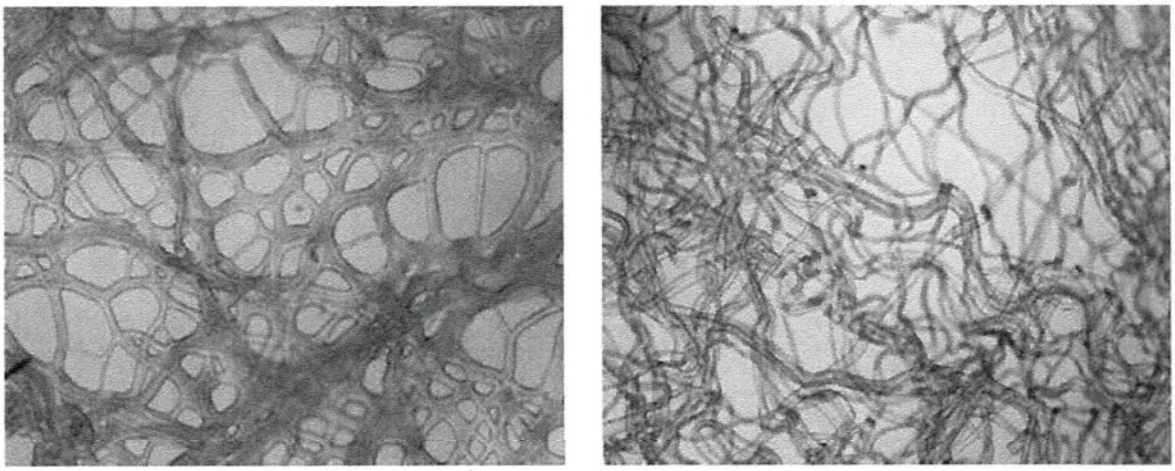


图6

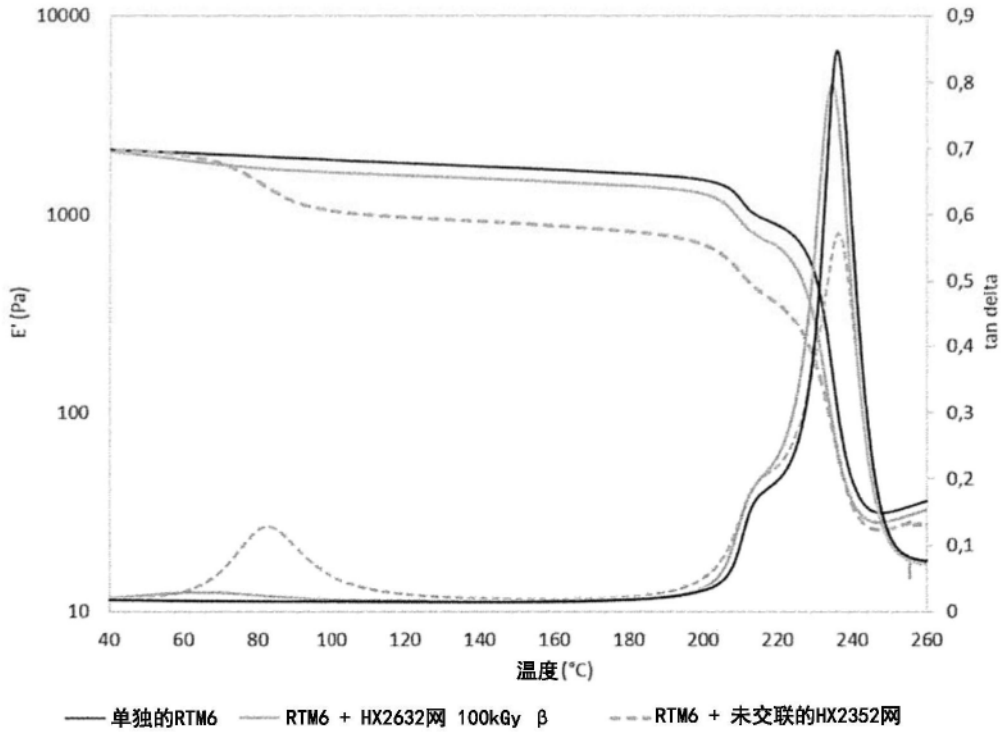

10000
1000
100
10
E' (Pa)
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
tan delta
40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260
温度(°C)
单独的RTM6
RTM6 + HX2632网 100kGy β
RTM6 + 未交联的HX2352网

图7

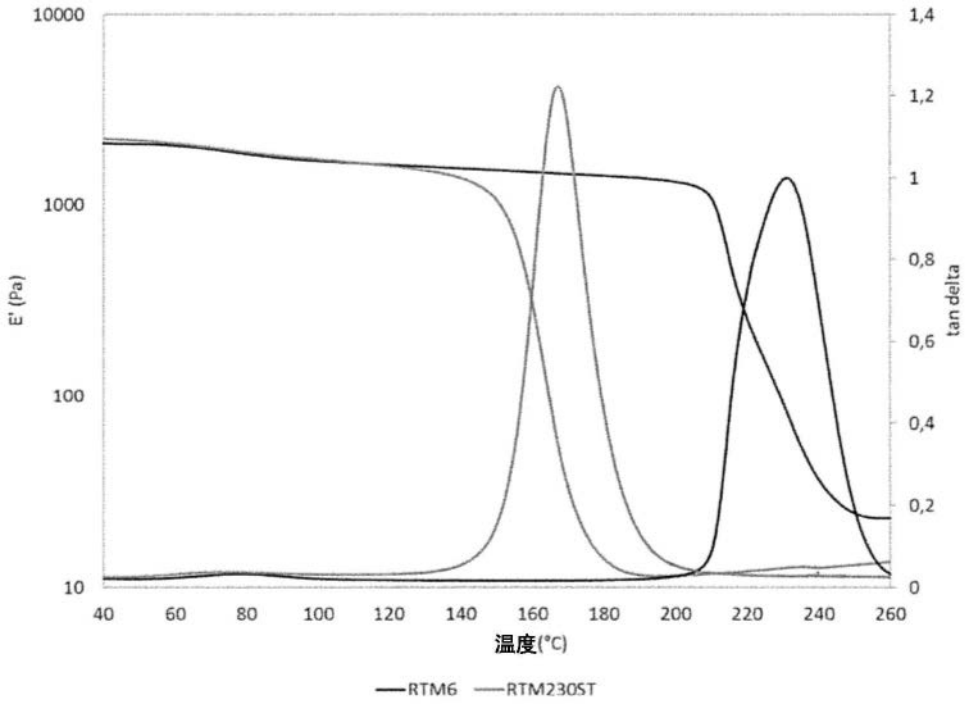

10000
1000
100
10
E' (Pa)
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
tan delta
40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260
温度(°C)
RTM6
RTM230ST

图8

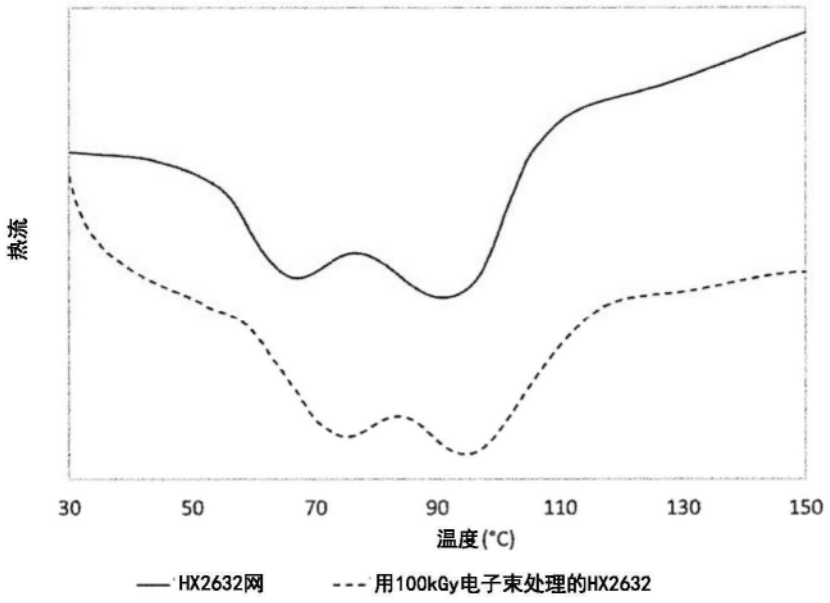

热流
30
50
70
90
110
130
150
温度(°C)
HX2632网
用100kGy电子束处理的HX2632

图9

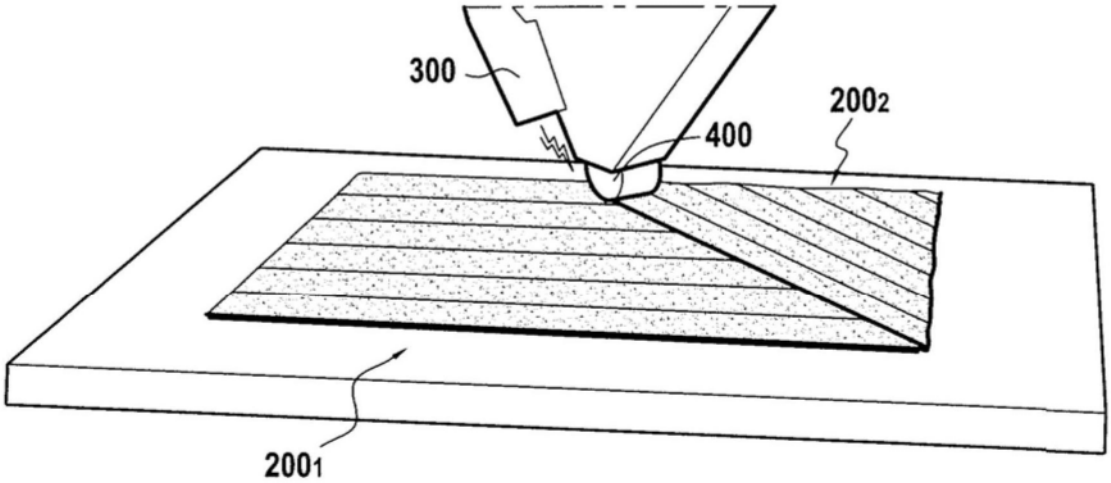

300
400
$200_2$
$200_1$

图10

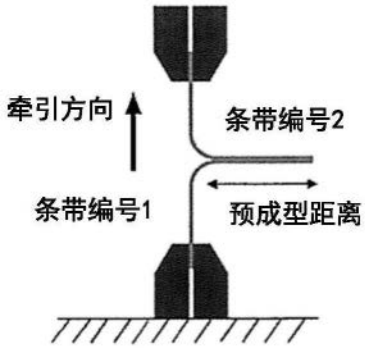



图11

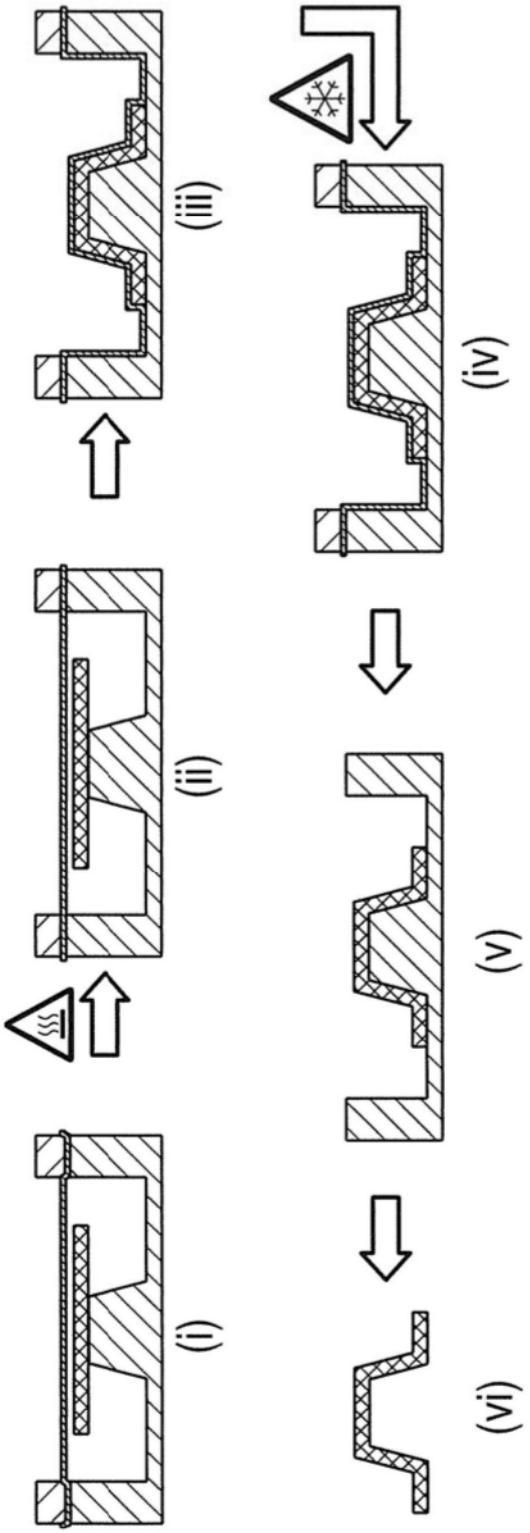



图12

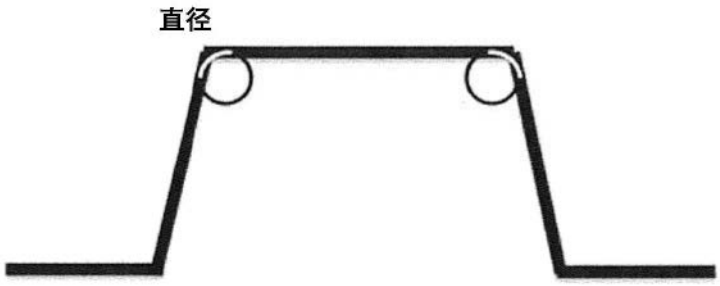

直径

图13

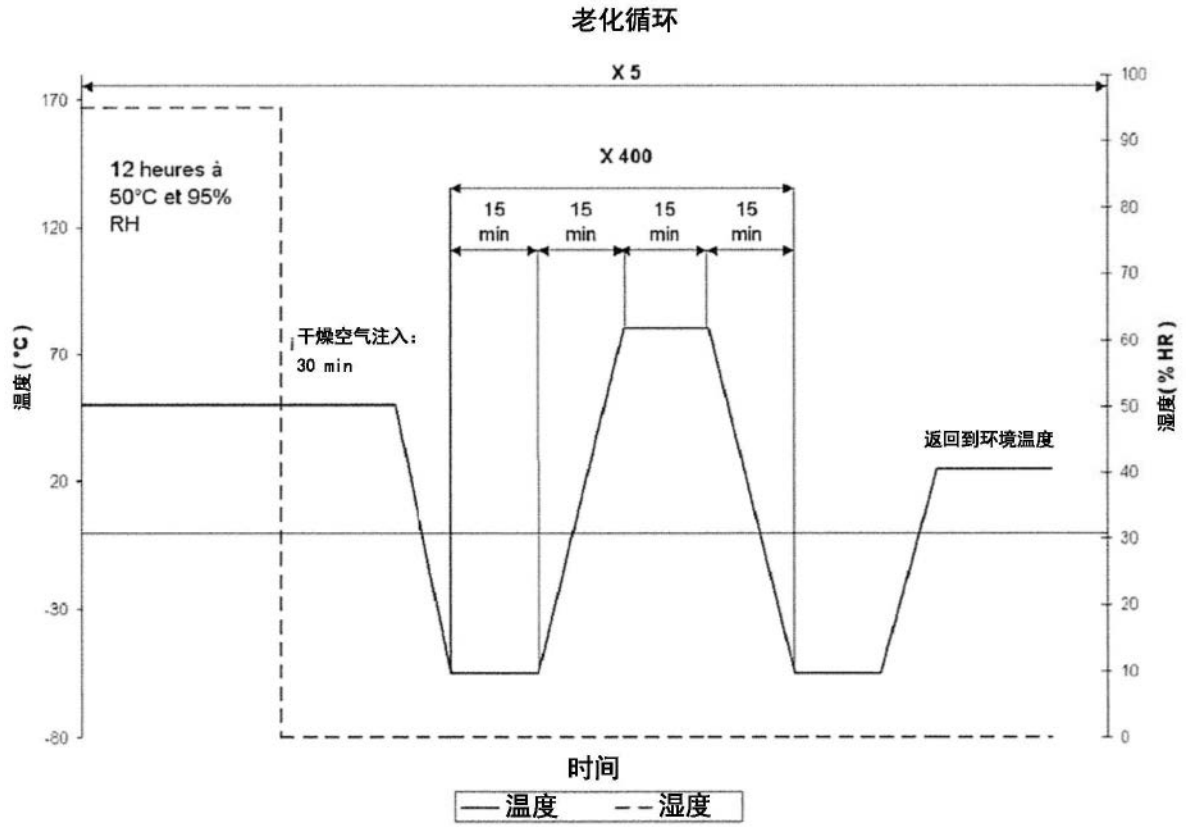

老化循环
X 5
X 400
12 heures à
50°C et 95%
RH
15 min
15 min
15 min
15 min
干燥空气注入：
30 min
返回到环境温度
温度(°C)
湿度(% HR)
170
120
70
20
-30
-80
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
时间
温度
湿度

图14

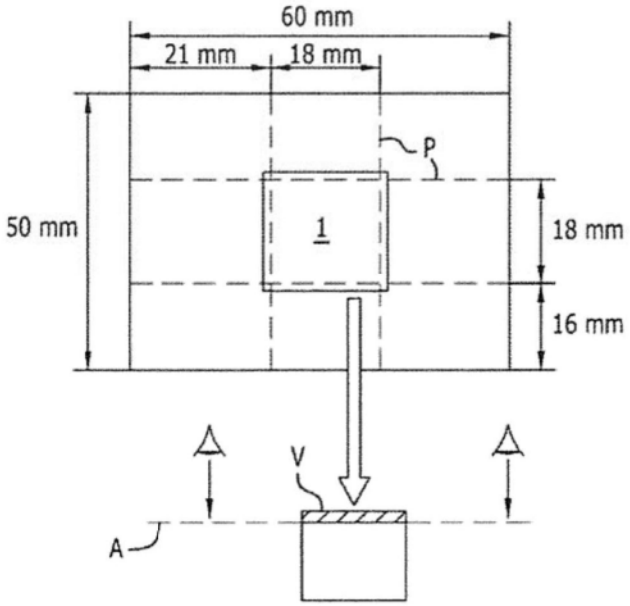

60 mm
21 mm
18 mm
P
50 mm
1
18 mm
16 mm
V
A

图15

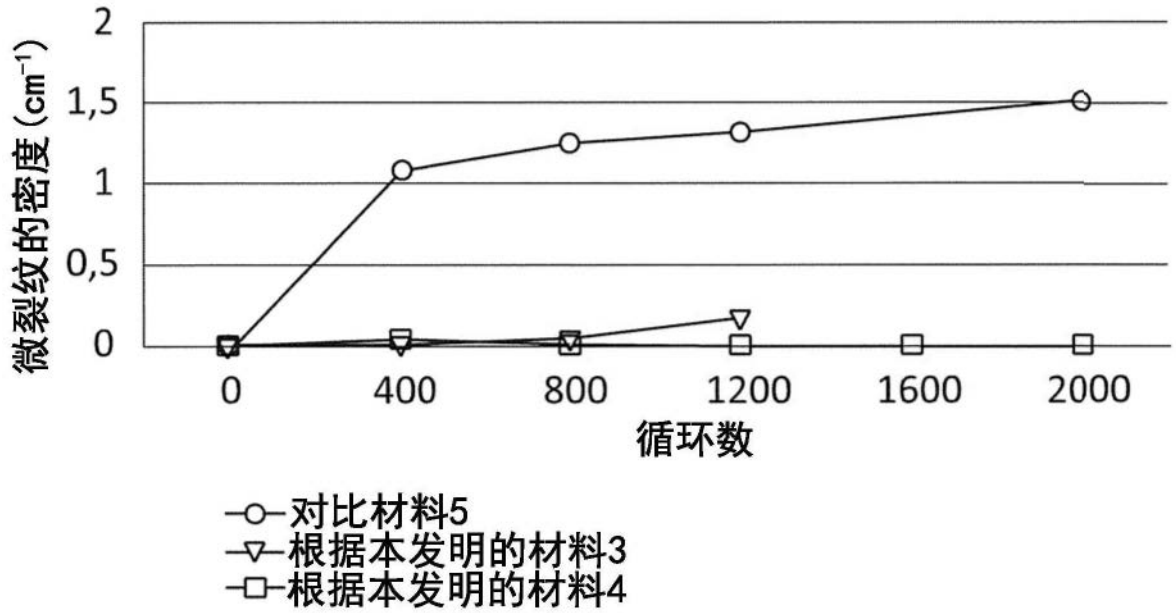

微裂纹的密度(cm⁻¹)
2
1,5
1
0,5
0
0
400
800
1200
1600
2000
循环数
对比材料5
根据本发明的材料3
根据本发明的材料4

图16

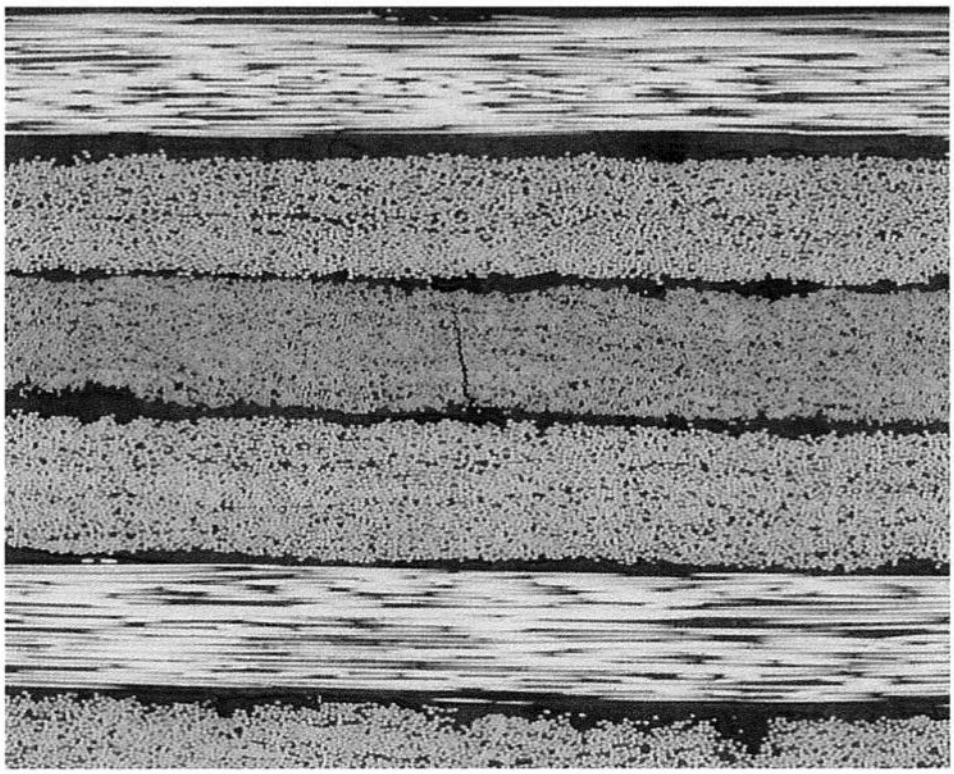


图17

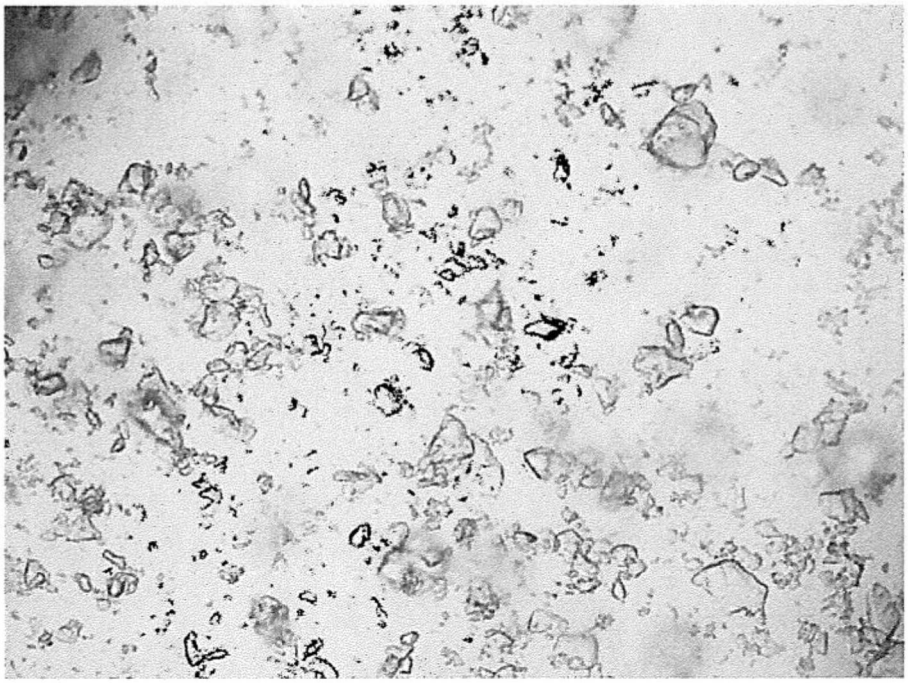


图18

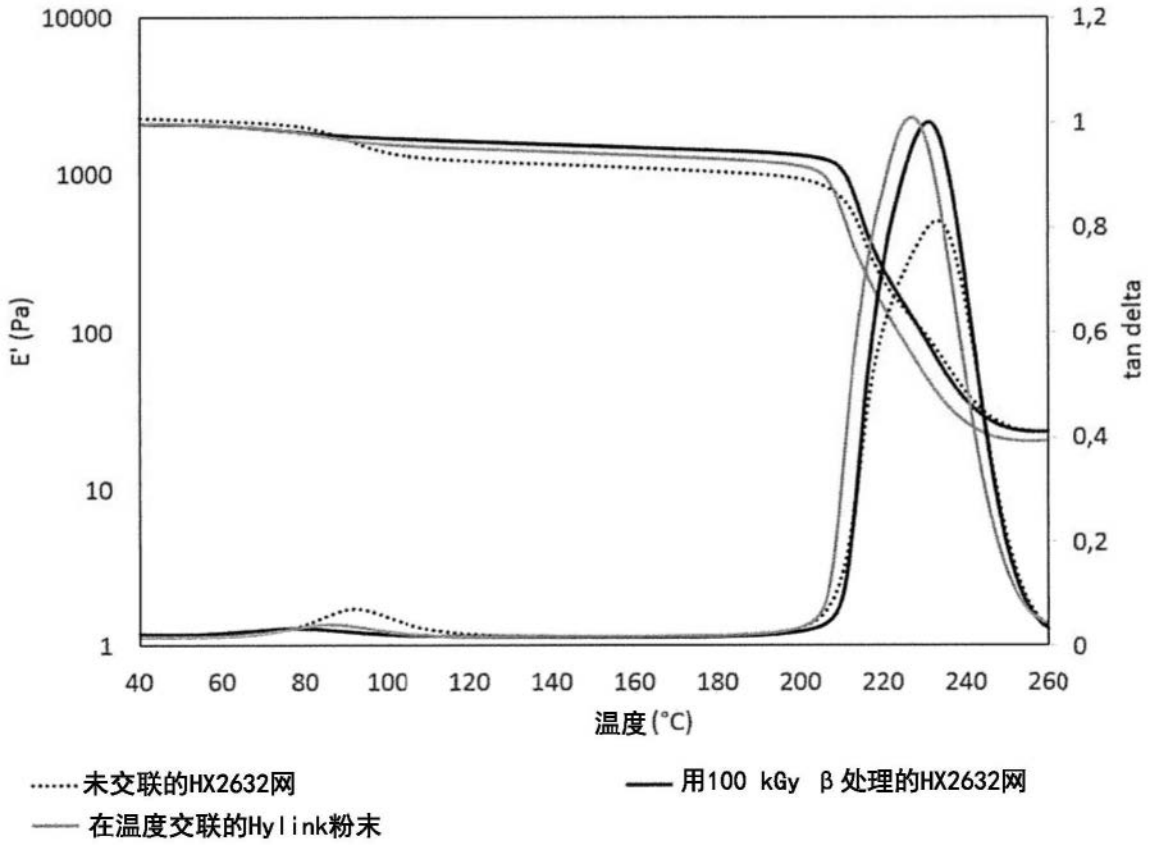

10000
1000
100
10
1
E' (Pa)
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
tan delta
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
温度(°C)
未交联的HX2632网
用100 kGy β处理的HX2632网
在温度交联的Hylink粉末

图19