



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1942629 B

(45) 授权公告日 2010.04.07

---

(21) 申请号 200580011138.0  
1 行至第 2 页第 15 行 .  
EP 1152084 A2,2001.11.07, 第 4 栏第 5 行至  
50 行 .  
US 4729921 A,1988.03.08, 第 1 栏第 50 行至  
第 2 栏第 39 行, 第 3 栏第 26 行至 47 行 .

(22) 申请日 2005.04.15

(30) 优先权数据  
10/826,530 2004.04.16 US

(85) PCT 申请进入国家阶段日  
2006.10.13  
审查员 周军锋

(86) PCT 申请的申请数据  
PCT/US2005/012996 2005.04.15

(87) PCT 申请的公布数据  
WO2005/103376 EN 2005.11.03

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司  
地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M · R · 莱维特

(74) 专利代理机构 中国专利代理 ( 香港 ) 有限公  
司 72001  
代理人 邹雪梅

(51) Int. Cl.  
*D21H 13/26* (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 1222604 A,1999.07.14, 说明书第 1 页最后  
权利要求书 2 页 说明书 10 页

---

(54) 发明名称  
芳纶纸掺合物

(57) 摘要

本发明涉及芳纶纸, 所述芳纶纸适用于复合结构且所述芳纶纸采用对芳纶浆粕、絮状物和任选聚合物粘合材料的混合物制备。

1. 一种芳纶纸，所述芳纶纸包含 50-95% 重量对芳纶浆粕和 5-50% 重量的初始模量低于 3000cN/tex 的絮状物，所述絮状物是长度为 2-25 毫米，直径为 3-20 微米的纤维，且所述絮状物是间芳纶絮状物。

2. 权利要求 1 的芳纶纸，其中所述对芳纶浆粕为聚对苯二甲酰对苯二胺浆粕。

3. 权利要求 1 的芳纶纸，其中所述间芳纶絮状物为聚间苯二甲酰间苯二胺絮状物。

4. 权利要求 1 的芳纶纸，所述芳纶纸包含低于总组合物重量的 20% 重量的聚合物粘合材料。

5. 权利要求 4 的芳纶纸，其中至少一部分所述聚合物粘合材料为沉析纤维形式。

6. 权利要求 5 的芳纶纸，其中所述沉析纤维由聚间苯二甲酰间苯二胺制得。

7. 权利要求 4 的芳纶纸，其中所述聚合物粘合材料可通过干燥或压光熔融。

8. 权利要求 4 的芳纶纸，其中至少一部分所述聚合物粘合材料为树脂粘合材料，所述树脂粘合材料可在纸干燥或压光过程中熔融。

9. 权利要求 8 的芳纶纸，其中至少一部分所述树脂粘合材料为热塑性絮状物。

10. 权利要求 8 的芳纶纸，其中至少一部分所述树脂粘合材料为水溶性树脂。

11. 权利要求 1 的芳纶纸，其中所述纸的基重小于  $70\text{g/m}^2$ 。

12. 权利要求 1 或 4 的芳纶纸，其中所述纸在 20-100°C 间的平面热膨胀系数的绝对值小于  $4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。

13. 权利要求 1 或 4 的芳纶纸，所述芳纶纸包含 70-95% 重量的对芳纶浆粕。

14. 一种印刷线路板，所述印刷线路板包含一层或多层权利要求 1 或 4 的芳纶纸。

15. 一种电绝缘材料，所述电绝缘材料包含一层或多层权利要求 1 或 4 的芳纶纸。

16. 一种复合结构，所述复合结构包含浸渍树脂的权利要求 1 或 4 的芳纶纸。

17. 权利要求 16 的复合结构，其中所述树脂为酚醛树脂。

18. 一种印刷线路板或绝缘材料，所述印刷线路板或绝缘材料包含权利要求 16 的复合结构。

19. 一种结构材料，所述结构材料包含权利要求 1 或 4 的芳纶纸。

20. 权利要求 19 的结构材料，其中所述芳纶纸结合到蜂窝结构的腔室中。

21. 权利要求 19 的结构材料，其中所述芳纶纸结合到夹层板的面层中。

22. 一种制备芳纶纸的方法，所述方法包括如下步骤：

将对芳纶浆粕分散于水中；

将浆粕 / 水浆液与初始模量低于 3000cN/tex 的絮状物混合，其中固体中浆粕和絮状物的重量百分数分别为 50-95 和 5-50；

将水从最终浆液中排干得到湿纸组合物；

干燥所述湿纸组合物；

所述絮状物是长度为 2-25 毫米，直径为 3-20 微米的纤维，且所述絮状物是间芳纶絮状物。

23. 权利要求 22 的方法，所述方法包括在干燥前对所述湿纸组合物进行湿压榨的步骤。

24. 权利要求 23 的方法，所述方法包括干燥后对所述纸进行热处理。

25. 权利要求 22 的方法，所述方法包括混合所述浆粕 / 水浆液和所述絮状物后加入低

于总固体的 20%重量的聚合物粘合材料的步骤。

26. 权利要求 25 的方法，所述方法包括干燥后对所述纸进行热处理。

27. 权利要求 22 的方法，所述方法包括压实已干燥纸。

28. 权利要求 27 的方法，其中所述压实通过选自在压光机辊隙施压和在挤压机施压中的一种进行。

29. 权利要求 27 的方法，所述方法包括压实后对所述纸进行热处理的步骤。

## 芳纶纸掺合物

[0001] 发明背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明涉及适用于复合结构的芳纶纸。

[0004] 2. 相关技术描述

[0005] 芳纶纸的历史可追溯到 Morgan 在 1961 年 9 月 12 日公开的美国专利 2,999,788, 该专利公开了基于合成聚合物沉析纤维的纸, 包括由芳族聚酰胺(芳纶)沉析纤维及其与不同纤维结合制备的纸。

[0006] 随后, 相继对多种基于芳纶沉析纤维、芳纶絮状物、芳纶浆粕、其它成分及其组合的纸和纸板进行了描述。

[0007] Tokarsky 在美国专利 4,698,267 和 4,729,921 公开了高密度对芳纶纸, 所述纸包含对芳纶絮状物、对芳纶浆粕或它们的混合物和任选 5-15% 聚合物粘合剂(包括芳纶沉析纤维)。

[0008] 1992 年出版的 U.K. Research Disclosure V338(073)(匿名)公开了含芳纶纤维的纸板, 所述纸板包含 40-60% 重量的间芳纶沉析纤维、0-30% 重量的间芳纶絮状物、0-60% 重量的对芳纶絮状物和 0-40% 重量的对芳纶浆粕。

[0009] Hesler 等在美国专利 5,026,456 公开了包含 10-40% 重量的芳纶沉析纤维、5-30% 重量的耐高温絮状物和 30-85% 重量的芳纶纸浆粕的多孔纸, 所述芳纶纸浆粕通过将包含 50-60% 芳纶沉析纤维和 40-50% 芳纶絮状物的干芳纶纸粉碎, 使得其粒径可通过 6.4-12.7 毫米的选料筛制得。更具体地讲, 该发明的多孔纸包含来自芳纶纸浆粕的预干燥的芳纶沉析纤维和预干燥的芳纶絮状物、未加工芳纶沉析纤维和未加工的耐高温絮状物。

[0010] Nomoto 在美国专利 5,789,059 公开了由基板制得的蜂窝状芯轴, 所述基板是对芳纶纤维(絮状物)和间芳纶浆粕的混合物, 其中对芳纶纤维占混合物的至少 20% - 至少 50% 重量。

[0011] 发明简述

[0012] 本发明涉及复合结构用芳纶纸, 所述芳纶纸包含 50-95% 重量对芳纶浆粕、5-50% 重量的絮状物(其初始模量低于 3000cN/tex)和任选低于 20% 重量的聚合物粘合材料。本发明还涉及所述芳纶纸的制备方法。

[0013] 发明详述

[0014] 除了别的用途外, 芳纶纸还可用作蜂窝状芯轴的基材、印刷电路板和其它层压结构的增强材料、油或树脂填充系统的电绝缘材料、汽车工业中摩擦衬片的基材和用于其他高性能复合结构应用中。为使最终的复合结构具有更高的挺度、强度、更好的尺寸稳定性和耐磨性, 优选这种纸应包含对芳纶纤维组分。

[0015] 为了获得合格的均匀性, 组合物中包含对芳纶絮状物的纸由非常稀的浆液(0.01-0.05% 重量)制备, 这要求使用用于制备湿法成网无纺布(斜网及其它)的特殊机器。仅含对芳纶浆粕作为芳纶组分的纸可采用中等稀浆液(0.2-0.6% 重量)在长网造纸机等规整造纸机(regular horizontal papermaking machine)上均匀制备。然而, 仅基于浆粕的

芳纶纸不具有足够的强度，从而不能在较低基重（如低于 70g/m<sup>2</sup>）情况下稳定生产和成功加工成最终复合结构。加入任意量的对芳纶絮状物到对芳纶浆粕中显著降低了在长网造纸机上形成的纸张的均匀性且需要在上述特殊机器上进行均匀制备。同时，加入对芳纶絮状物到纸组合中使得该纸的挺度更高，这可要求使用特殊方法来避免将其加工成最终复合结构所碰到的问题，如美国专利 6,592,963 中所述。

[0016] 本发明人发现 50-95% 重量对芳纶浆粕、5-50% 重量絮状物（其初始模量低于 3000cN/tex）和任选低于 20% 重量的聚合物粘合材料的混合物提供了一种纸组合，所述纸组合可在长网造纸机型造纸机上稳定而均匀地加工成成品纸。这种纸（基重低于 70g/m<sup>2</sup>）的挺度可相当于间芳纶纸的挺度。

[0017] 此外，在树脂浸渍形成纸复合结构后，可获得的机械性能（强度和挺度）比采用间芳纶组合物获得的机械性能高许多。这种纸复合结构可达到采用对芳纶絮状物组合物获得的性能。实际上，本发明的纸复合结构挺度提高 4-5 倍，而基于对芳纶絮状物的市售间芳纶纸或对芳纶纸提高不到 2 倍。用于浸渍纸张形成纸复合结构的树脂包括聚酰胺、聚酰亚胺、环氧树脂、酚醛树脂、聚酯、聚氨酯和同样合适的其它物质。

[0018] 与蜂窝状芯轴用基于对或间芳纶纸的市售纸相比，采用最优化的组合物，本发明纸在温度变化时尺寸变化较小（即较低的热膨胀系数）。

[0019] “絮状物”是指长度为 2-25 毫米，优选 3-7 毫米，直径为 3-20 微米，优选 5-14 微米的纤维。如果絮状物长度小于 3 毫米，其对纸强度的影响较小，如果大于 25 毫米，几乎不可能通过湿法形成均匀的网。如果絮状物直径小于 5 微米，难以足够均匀性和重现性地生产，如果大于 20 微米，实际上不可能制备轻到中等基重的均匀纸。絮状物一般通过将连续的初生丝切成特定长度的碎片制得。本发明的优选絮状物为间芳纶絮状物，特别是来自聚间苯二甲酰间苯二胺絮状物。然而，可使用初始模量低于 3000cN/tex 的其它材料絮状物，如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯腈等。

[0020] 本文中的术语“浆粕”是指具有梗和通常在其上延伸出来的细纤维的芳纶材料颗粒，其中所述梗一般为柱状且直径约为 10-50 微米，所述细纤维为通常附着在梗上的细毛发状物，其直径仅为几分之一微米或几微米，长度为约 10-100 微米。

[0021] 本文中的术语“沉析纤维”是指小、薄、几乎两维的颗粒磨得非常碎的聚合物产品，已知颗粒的长度和宽度约为 100-1000 微米，厚度仅为约 0.1-1 微米。沉析纤维通过将聚合物溶液在液体凝固浴中流动制得，所述液体凝固浴与所述溶液的溶剂不相溶。聚合物溶液流在聚合物凝固时遭受强剪切应力和湍流。

[0022] “芳纶”材料为聚酰胺，其中至少 85% 的酰胺键 (-CO-NH-) 直接与两个芳环相连。添加剂可与芳纶一起使用，发现可将高达 10% 重量的其它聚合物材料与芳纶混合。可使用具有高达 10% 其它二胺（取代芳纶的二胺）或高达 10% 其它二酰氯（取代芳纶的二酰氯）的共聚物。

[0023] 本发明纸中的絮状物、对芳纶浆粕和聚合物粘合材料可为天然色或被染料或颜料着色。所述絮状物和浆粕可用改变其表面特征的材料进行处理，只要这种处理不会负面地影响粘合剂接触并紧贴纤维表面的能力即可。

[0024] 已经确定的是：为了本发明纸获得较高强度，优选纸组合中聚合物粘合材料的量至高为总组合物的 20% 重量，但至少为约 3%。如果纸组合中聚合物粘合剂超过

20%重量, 会使得进一步加工成最终复合结构过程中用树脂浸渍纸变得复杂且超过加固用粘合剂的必需水平。

[0025] 芳纶沉析纤维是非常有效的粘合剂。其它粘合剂, 如絮状物(其可在干燥或压光操作过程中熔融)、水溶性树脂或不同类聚合物粘合剂的组合物也可用于本发明。当粘合剂为可熔融絮状物时, 它在本发明的纸组合物中起着两个作用, 其一是它作为絮状物防止纸制备过程中发生纸断裂, 其二是进一步加工后作为粘合剂。根据聚合物粘合材料的类型及其在纸组合物中的含量, 本发明的纸可具有非常高的透气性, 其 Gurley 空气阻力为几秒, 或具有中等透气性, 其 Gurley 空气阻力高达几千秒。

[0026] 本发明沉析纤维的优选材料一般为芳纶, 具体地讲, 为间芳纶, 更具体地讲, 为聚间苯二甲酰间苯二胺。其它合适的沉析纤维为聚丙烯腈、聚己内酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯等。与其它提到的材料相比, 芳纶材料沉析纤维将提供更好的纸热稳定性。

[0027] 用作粘合剂的树脂可为水溶性或分散性聚合物(直接加入造纸分散体), 或树脂材料的热塑性粘合纤维(与芳纶纤维混合, 通过在干燥或随后的补偿挤压(additional compression)和/或热处理过程中加热活化成粘合剂)。水溶性或分散性粘合剂聚合物的优选材料为水溶性或水分散性热固性树脂, 如聚酰胺树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚脲、聚氨酯、三聚氰胺甲醛树脂、聚酯和醇酸树脂。对于造纸工业普遍特别有用的是水溶性聚酰胺树脂(如阳离子湿强树脂KYMENE® 557LX 和其它)。也可使用非固化聚合物的水溶液和分散体(聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯等)。

[0028] 热塑性粘合剂絮状物可采用聚乙烯醇、聚丙烯、聚酯等聚合物制备, 其长度和直径应接近上述絮状物的长度和直径。

[0029] 粉状或纤维状的其它成分, 如调节纸传导性和其它性能的填充剂、颜料、抗氧化剂等可加入本发明的纸组合物中。

[0030] 本发明纸可在从实验室筛到工业规模造纸机(如长网造纸机或斜网机等)的任意规模设备上制备。一般方法包括制备对芳纶浆粕、絮状物和粘合材料(需要的情况下)的含水液体分散体, 排除分散体中的液体得到湿组合物并干燥所述湿纸组合物。可通过将所述纤维分散再随后加入所述粘合材料或将所述粘合材料分散再随后加入所述纤维来制备分散体。分散体也可通过将纤维的分散体和粘合材料的分散体混合来制备。分散体中纤维的浓度可为分散体总重的0.01-1.0%重量。分散体中粘合材料的浓度可高达固体总重的20%重量。

[0031] 分散体的含水液体一般为水, 但可包括各种其它材料如 pH 值调节材料、成形助剂、表面活性剂、消泡剂等。一般通过以下方法将所述分散体的含水液体排掉进而得到湿纸组合物: 将分散体引流到筛网或其它打孔支架上, 截留分散固体, 并使液体通过。所述湿组合物一旦在所述支架形成, 一般再通过真空或其它压力进一步脱水, 并蒸发剩余液体进一步干燥。

[0032] 下一步(可在需要更高密度和强度的情况下进行)为在金属-金属、金属-复合材料或复合材料-复合材料辊的辊隙中将一层或多层纸进行压光。或者, 一层或多层纸可在压板式挤压机中, 在一定压力和温度下挤压一定时间, 这对于特定组合物和最终应用是最理想的。同样, 热处理可作为压光或挤压之前、之后或作为的独立步骤, 如果需要增强或改进某些其它性能, 可在不压实或压实后进行该步骤。

[0033] 本发明纸可用作芯结构或蜂窝等结构材料的组分。例如一层或多层芳纶纸可用作形成蜂窝结构腔室的主要材料。或者，一层或多层芳纶纸可在用于覆盖或贴边蜂窝腔室或其它芯材的片材中使用。优选这些层压制品浸渍了树脂，例如酚醛树脂、环氧树脂、聚酰亚胺或其它树脂。然而，在某些情况下，可使用没有浸渍任何树脂的纸。除了结构应用外，本发明纸也可用于需要热尺寸稳定性的情况（如印刷线路板）或需要介电性能的情况（如用于发电机、变压器和其它动力设备的电绝缘材料）。根据需要，在这些应用中可使用浸渍或不浸渍树脂的本发明纸。

#### [0034] 测试方法

[0035] 本发明的纸和复合材料的抗张强度、模量、抗张挺度和抗张指数按照 ASTM D 828 采用 2.54 厘米宽和 18 厘米标准长度的测试样品在 Instron 型测试机上测定。

[0036] 纸和复合材料的厚度和基重（（每平方米）克重）分别按照 ASTM D645 和 ASTM D 646 测定。

[0037] 纸的密度（表观密度）按照 ASTM D 202 测定。

[0038] 测出的纸的比挺度是通过将纸的抗张挺度除以纸的基重计算得出的数值。

[0039] 测出的复合材料的比挺度是通过将复合材料的抗张挺度除以原纸的基重计算得出的数值。

[0040] 测出的复合材料的比抗张指数是通过将复合材料的抗张强度除以原纸的基重计算得出的数值。

[0041] 纸的 Gurley 空气阻力按照 TAPPI T460，采用 1.22KPa 压差，测定圆面积为约 6.4 平方厘米纸的空气阻力（以秒 /100 毫升汽缸排量 (cylinder displacement)）确定。

[0042] 平面热膨胀系数采用 2940TMA 仪器，在 20-100°C、升温速率为 10°C / 分钟条件下测定尺寸为约 8.7 毫米长和 2 毫米宽的材料干条带来确定。纸和树脂纸的负荷分别为 2 克和 36 克。报道的最终数值是机器和纸网横向读数的平均值。

## 实施例

### [0043] 实施例 1

[0044] 采用未干燥间芳纶沉析纤维制备浓度为 0.5% 水分散体（水中固体材料为 0.5% 重量）。将浓度为 0.2% 的对芳纶浆粕在碎浆机中分散 5 分钟。之后将浆粕分散体加入装有沉析纤维分散体的槽中。在连续搅拌 10 分钟后，加入间芳纶絮状物，在连续搅拌 5 分钟后，加入水使得最终浓度为 0.2%。固体材料为：

[0045] 对芳纶浆粕 -74%

[0046] 间芳纶沉析纤维 -17%

[0047] 间芳纶絮状物 -9%

[0048] 对芳纶浆粕为 1F361 型聚对苯二甲酰对苯二胺浆粕（购自 E.I. du Pont de Nemours and Company (DuPont), Wilmington, DE, 商品名为 KEVLAR®）。如美国专利 3,756,908 中所述，间芳纶沉析纤维采用聚间苯二甲酰间苯二胺制备。间芳纶絮状物为线密度为 0.22tex (2.0 旦)、长度为 0.64 厘米、初始模量为约 800cN/tex 的聚间苯二甲酰间苯二胺絮状物（购自 DuPont, 商品名为 NOMEX®）。将得到的分散体泵入储存槽并从该处加入长网造纸机制得基重为 47.5g/m<sup>2</sup> 的纸。纸的其它性能在下表 1 中描述。

[0049] 实施例 2

[0050] 按照实施例 1 制备浆液。在长网造纸机制备基重为  $40.7\text{g/m}^2$  的纸。纸的其它性能在下表 1 中描述。

[0051] 对比实施例 3

[0052] 按照实施例 1 制备浆液，但组合中不加入絮状物。固体材料为：

[0053] 对芳纶浆粕 -80%

[0054] 间芳纶沉析纤维 -20%

[0055] 将得到的分散体泵入储存槽并从该处加入长网造纸机制得基重为  $47.5$  和  $60\text{g/m}^2$  的纸。然而，发生频繁断裂从而不可能制备连续纸。

[0056] 对比实施例 4

[0057] 将用于实施例 1 中的浓度为 0.2% 的对芳纶浆粕在碎浆机中分散 5 分钟。将得到的分散体泵入储存槽并从该处加入长网造纸机制得基重为  $50$  和  $60\text{g/m}^2$  的纸。然而，发生频繁断裂从而不可能制备连续纸。

[0058] 实施例 5

[0059] 实施例 1 的纸在温度为约  $300^\circ\text{C}$ 、线压力为约  $1200\text{N/cm}$  条件下通过辊直径为约 20 厘米的金属 - 金属压光机辊隙。成品纸的性能见表 1。

[0060] 实施例 6

[0061] 实施例 2 的纸在温度为约  $300^\circ\text{C}$ 、线压力为约  $1200\text{N/cm}$  条件下通过辊直径为约 20 厘米的金属 - 金属压光机辊隙。

[0062] 成品纸的性能见表 1。

[0063] 实施例 7

[0064] 实施例 1 的纸在温度为约  $304^\circ\text{C}$ 、压力为约  $3.45\text{MPa}$  条件下在压板式挤压机中挤压 2 分钟。

[0065] 成品纸的性能见表 1。

[0066] 实施例 8

[0067] 实施例 1 的纸在温度为约  $327^\circ\text{C}$ 、压力为约  $10.8\text{MPa}$  条件下在压板式挤压机中挤压 5 分钟。

[0068] 成品纸的性能见表 1。

[0069] 实施例 9

[0070] 将 1.5 克 (基于干重) 对芳纶浆粕加入装有 800 毫升水的韦林氏搅切器中并搅拌 3 分钟。之后，将 34.5 克未干燥间芳纶沉析纤维的含水浆液 (浓度为 0.58%、Shopper-Riegler 游离度为 330 毫升)、韦林氏搅切器中制备的对芳纶浆粕的水分散体和 0.3 克间芳纶絮状物一起加入装有约 1600 克水的实验室混合器 (英国浆粕质量鉴定仪 (British pulp evaluation apparatus)) 中并搅拌 1 分钟。

[0071] 浆液中的固体材料为：

[0072] 对芳纶浆粕 -75%

[0073] 间芳纶絮状物 -15%

[0074] 间芳纶沉析纤维 -10%

[0075] 对芳纶浆粕、间芳纶絮状物和间芳纶沉析纤维与实施例 1 中所述相同。将分散



体和 8 升水倒入近 21×21 厘米手抄纸模具中形成湿法成网纸张。将该纸张放入两张吸水纸之间，用擀面杖手工挤压并在 190℃ 下在手抄纸干燥器中干燥。

[0076] 干燥后，该纸张在温度为约 270℃、线压力为约 3000N/cm 条件下通过辊直径为约 20 厘米的金属 - 金属压光机辊隙。

[0077] 成品纸的基重为 56.6g/m<sup>2</sup>。

[0078] 纸的其它性能在下表 1 中描述。

[0079] 实施例 10-13

[0080] 如实施例 9 中所述制备纸，但改变三组分 (对芳纶浆粕、间芳纶絮状物和间芳纶沉析纤维) 的百分数。

[0081] 纸组合中各组分的百分数及其性能见表 1。

[0082] 实施例 14

[0083] 将 1.2 克 (干重) 对芳纶浆粕加入装有 800 毫升水的韦林氏搅切器中并搅拌 3 分钟。之后，将制备的对芳纶浆粕的水分散体、0.3 克聚乙烯醇絮状物和 0.5 克间芳纶絮状物一起加入装有约 1600 克水的实验室混合器 (英国浆粕质量鉴定仪 (British pulp evaluation apparatus)) 中并搅拌 1 分钟。

[0084] 浆液中的固体材料为：

[0085] 对芳纶浆粕 -60%

[0086] 间芳纶絮状物 -25%

[0087] 聚乙烯醇絮状物 -15%

[0088] 对芳纶浆粕和间芳纶絮状物与实施例 1 中所述相同。聚乙烯醇絮状物为线密度为 0.11tex 而切断长度为 3 毫米的 VPB105-1 型 (购自 KURARAY Co., 商品名为 Kuralon VP)。其初始模量低于 530cN/tex, 正如 R.W.Moncrieff, Man-Made Fibres, Wiley International Division, 1970, 488 页中所述。

[0089] 将分散体和 8 升水倒入近 21×21 厘米手抄纸模具中形成湿法成网纸张。将该纸张放入两张吸水纸之间，用擀面杖手工挤压并在 190℃ 下在手抄纸干燥器中干燥。干燥后，该纸张在温度为约 304℃、压力为约 10.8MPa 条件下在压板式挤压机中挤压 5 分钟。

[0090] 成品纸的性能在表 1 中描述。

[0091] 实施例 15-16

[0092] 如实施例 14 中所述制备纸，但改变三组分 (对芳纶浆粕、间芳纶絮状物和聚乙烯醇絮状物) 的百分数。

[0093] 纸组合中各组分的百分数及其性能见表 1。

[0094] 实施例 17

[0095] 如实施例 14 中所述制备纸，所不同的是纸组合中加入为组合总重的 5% 重量的水溶性树脂。该水溶性树脂为购自 Hercules 公司的 KYMENE 557LX。纸组合和性能见表 1。

[0096] 实施例 18

[0097] 如实施例 15 中所述制备纸，所不同的是纸组合中加入为组合总重的 5% 重量的水溶性树脂。该水溶性树脂与实施例 23 中的相同。纸组合和性能见表 1。

[0098] 实施例 19

[0099] 用溶剂型酚醛树脂 (PLYOPHEN 23900, 来自 Durez Corporation) 浸渍实施例 5 的纸制备复合材料, 再用吸水纸将所有过量树脂从表面除去并在炉中固化, 按照如下方法升温: 从室温加热至 82°C 并在该温度下保持 15 分钟, 将温度提高到 121°C 并在该温度下又保持 15 分钟, 再将温度提高到 182°C 并在该温度下保持 60 分钟。复合材料的性能见表 2。

[0100] 实施例 20

[0101] 按照实施例 19 中所述制备复合材料, 所不同的是使用实施例 6 的纸。复合材料的性能见表 2。

[0102] 对比实施例 21

[0103] 按照实施例 19 中所述制备复合材料, 所不同的是使用基于 KEVLAR® 絮状物和 NOMEX® 沉析纤维的对芳纶纸 (KEVLAR® 1.8N636 纸, 购自 DuPont)。复合材料的性能见表 2。

[0104] 对比实施例 22

[0105] 按照实施例 19 中所述制备复合材料, 所不同的是使用基于 KEVLAR® 絮状物和 NOMEX® 沉析纤维的对芳纶纸 (KEVLAR® 2.8N636 纸, 购自 DuPont)。复合材料的性能见表 2。

[0106] 对比实施例 23

[0107] 按照实施例 19 中所述制备复合材料, 所不同的是使用基于 NOMEX® 絮状物和 NOMEX® 沉析纤维的间芳纶纸 (NOMEX® 2T412 纸, 购自 DuPont)。复合材料的性能见表 2。

[0108] 对比实施例 24

[0109] 按照实施例 19 中所述制备复合材料, 所不同的是使用基于 NOMEX® 絮状物和 NOMEX® 沉析纤维的间芳纶纸 (NOMEX® 3T412 纸, 购自 DuPont)。复合材料的性能见表 2。

[0110]

表 1 纸的性能

| 实施例  | 纸组成(%重量)     |            |      |        |           |  | 基重<br>(g/m <sup>2</sup> ) | 厚度<br>(mm) | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 抗张强度<br>(N/cm) | 模量<br>(MPa) | Gurley<br>空气阻力<br>(秒) |
|------|--------------|------------|------|--------|-----------|--|---------------------------|------------|----------------------------|----------------|-------------|-----------------------|
|      | 对芳纶水<br>溶性浆粕 | 间芳纶<br>絮状物 | 沉析纤维 | PVA 纤维 | 水溶性<br>树脂 |  |                           |            |                            |                |             |                       |
| 1    | 74           | 9          | 17   |        |           |  | 49.8                      | 0.136      | 0.37                       | 3.76           | 241         | 141                   |
| 2    | 74           | 9          | 17   |        |           |  | 40.0                      | 0.113      | 0.35                       | 2.84           | 224         | 91                    |
| 对比 3 | 80           |            | 20   |        |           |  |                           |            |                            |                |             |                       |
| 对比 4 | 74           |            |      |        |           |  |                           |            |                            |                |             |                       |
| 5    | 74           | 9          | 17   |        |           |  | 49.2                      | 0.061      | 0.80                       | 8.50           | 1496        | 2700                  |
| 6    | 74           | 9          | 17   |        |           |  | 40.0                      | 0.046      | 0.86                       | 7.80           | 1827        | 1170                  |
| 7    | 74           | 9          | 17   |        |           |  | 45.4                      | 0.102      | 0.45                       | 5.25           | 223         | 86                    |
| 8    | 74           | 9          | 17   |        |           |  | 49.5                      | 0.077      | 0.65                       | 6.24           | 1112        | 600                   |
| 9    | 75           | 15         | 10   |        |           |  | 51.2                      | 0.048      | 1.06                       | 9.04           | 2751        | >300                  |
| 10   | 90           | 10         | 0    |        |           |  | 51.2                      | 0.043      | 1.19                       | 6.65           | 2455        | 32.4                  |
| 11   | 60           | 30         | 10   |        |           |  | 51.2                      | 0.053      | 0.97                       | 8.96           | 2013        | 112                   |
| 12   | 90           | 5          | 5    |        |           |  | 51.2                      | 0.046      | 1.12                       | 7.12           | 2972        | >300                  |
| 13   | 75           | 25         | 0    |        |           |  | 51.5                      | 0.051      | 1.01                       | 6.40           | 1751        | 11.8                  |
| 14   | 60           | 25         |      | 15     |           |  | 44.7                      | 0.076      | 0.59                       | 16.90          | 1813        | 3.1                   |
| 15   | 85           | 0          |      | 15     |           |  | 43.7                      | 0.116      | 0.38                       | 7.74           | 483         | 2.0                   |
| 16   | 60           | 35         |      | 5      |           |  | 44.7                      | 0.083      | 0.54                       | 7.84           | 965         | 2.0                   |
| 17   | 57           | 23.8       |      | 14.2   | 5         |  | 44.4                      | 0.121      | 0.37                       | 15.0           | 618         | 0.9                   |
| 18   | 80.8         | 0          |      | 14.2   | 5         |  | 44.7                      | 0.121      | 0.37                       | 9.47           | 362         | 1.7                   |

[0111]

表 2 纸和复合材料的对比性

| 实施例   | 纸种类     | 纸的比挺度<br>( $(\text{N/cm})/(\text{g/m}^2)$ ) | 树脂<br>提取量<br>(%, /纸重) | 复合材料的<br>比挺度<br>( $(\text{N/cm})/(\text{g/m}^2)$ ) | 复合材料的<br>比抗张指数<br>( $(\text{N/cm})/(\text{g/m}^2)$ ) | 复合材料<br>与纸的比<br>挺度之比 | 纸的平面<br>热膨胀系<br>数(ppm/C) | 复合材料的<br>平面热膨胀<br>系数(ppm/C) |
|-------|---------|---|-----------------------|--|--|----------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 19    | 实施例 5   | 18.5  | 81.8                  | 96.9   | 1.42   | 5.2                  | -1                       | 4                           |
| 20    | 实施例 6   | 21.0  | 100                   | 95.8   | 1.37   | 4.6                  | -1                       | 4                           |
| 对比 21 | 1.8N636 | 77.6  | 83.5                  | 103.2  | 1.33   | 1.3                  | -4                       | -2                          |
| 对比 22 | 2.8N636 | 69.0  | 52.7                  | 110.9  | 2.00   | 1.6                  | -4                       | -2                          |
| 对比 23 | 2T412   | 29.5  | 44.9                  | 42.7   | 0.90   | 1.4                  | 24                       | 25                          |
| 对比 24 | 3T412   | 30.3  | 42.9                  | 42.8   | 0.86   | 1.4                  | 24                       | 25                          |

[0112] 从表 2 可以看出, 本发明纸的挺度低于基于对芳纶絮状物的市售纸 (即对比实施例 21 和 22), 甚至还低于基于间芳纶的纸 (对比实施例 23 和 24)。

[0113] 然而，基于本发明纸的复合材料挺度非常高，这是大多数复合材料应用所需的。其挺度非常接近基于对芳纶纸的复合材料的挺度，比基于间芳纶纸的复合材料的挺度高许多。这又被复合材料与各种纸（复合材料基于这些纸形成）的比挺度之比证实。本发明纸的该比值对比纸高许多，说明“较软”（即挺性较低）的纸更容易变为最终的复合结构。

[0114] 此外，本发明纸和相应复合材料具有非常好的尺寸稳定性。在显示的温度变化下，本发明纸本身的尺寸稳定性优于基于对芳纶絮状物的市售纸，大大优于市售间芳纶纸。基于本发明纸的最终复合结构的尺寸稳定性非常接近基于对芳纶絮状物纸的复合材料结构的尺寸稳定性，大大优于基于芳纶纸的复合材料的尺寸稳定性。