



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 87105994.0

[51] Int.Cl⁴
C08L 25/06

[43] 公开日 1989年7月12日

[23] 申请日 87.12.29
[71] 申请人 马克斯·克林
地址 美国马萨诸塞州
[72] 发明人 马克斯·克林

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 樊卫民

C08L 23/02 C08K 3/40
C08K 7/14 B32B 27/32

说明书页数 24 附图页数

[54] 发明名称 复合材料、制备和其制品

[57] 摘要

高强度、质量轻的复合材料，包括由含聚合物微片的基质所包裹的分散的增强材料，上述聚合物微片基本上无生产该微片所用的膨胀的、疏水的、热塑性性聚合物的完整孔隙，该复合材料按造纸技术采用热压纸状的成分来生产。

<21>

1.生产以片材或卷材的形式存在的复合材料的方法，上述复合材料包括一种连续基质相，该基质相包裹着由分散的增强成分所组成的增强相，该方法包括：

(a) 提供一种基本上均匀的水分散体，其分散相包括(i)由膨胀的、疏水的、热塑性的、膨胀态不易脆的聚合物生产的聚合物微片，该聚合物基本上完全没有制造该微片所用的膨胀聚合物的完整孔隙，(ii)所述的增强成分；

(b) 形成所述水分散体的分散相的湿卷材或片材；

(c) 干燥所述的湿卷材或片材

(d) 加热所述的湿卷材或片材足以使聚合物微片熔成包裹着所述增强成分连续基质相。

2.根据权利要求1所述的方法，其中膨胀的、疏水的、热塑性聚合物选自苯乙烯聚合物、低聚烯烃(碳原子数为2至6的烯属不苞饱和烃单体的聚合物)或这些聚合物的共聚物或共混物。

3.权利要求2所述的方法，其中所述的水分散体包括至少一种粉碎的、疏水的、热熔树脂；在加热片材或卷材时该树脂与聚合物微片熔融以形成复合材料的基质相。

4.权利要求3所述的方法，其中所述的水分散体包含一种纤维状增强成分，该纤维状增强成分选自玻璃纤维、碳纤维、聚合物纤维、无机纤维和金属纤维。

5.权利要求4所述的方法，其中一部分分散相的聚合物微片组分与纤维素纤维紧密共混以形成共打浆料。

6.权利要求5所述的方法，其中共打浆料包含聚酯纤维。

7.权利要求4所述的方法，其中水分散体包括一定量的互容粘结剂，

该粘结剂的用量足以使形成卷材或片材的分散相的各组分有效地粘结在一起。

8. 权利要求3或4所述的方法，其中所述的水分散体包含一种颗粒状增强成分，该增强成分选自硅藻土、聚氨酯微片、氧化铝、木屑、锯末、碳粉、二氧化硅、碳酸钙、云母和粘土。

9. 一种以片材或卷材形式存在的复合材料，该复合材料包括一种连续基质相，该基质相包裹着由分散的增强成分所组成的增强相，所述的连续基质相包括热熔聚合物微片，它由膨胀的、疏水的、热塑性聚合物生产，这些聚合物选自苯乙烯聚合物、低聚烯烃（碳原子数为2至6的烯属不饱和单体的聚合物）或苯乙烯单体或碳原子数为2至6的烯属不饱和烃单体与其它可共聚的单体所形成的共聚物、或包含所述聚合物或共聚物的共混物，所述的聚合物或共聚物是不易脆的膨胀形式，所述的聚合物微片基本上完全没有生产该微片所用的膨胀聚合物或共聚物的完整孔隙。

10. 根据权利要求9所述的复合材料，其中连续基质相包含至少一种粉碎的、疏水的、热熔树脂。

11. 根据权利要求10所述的复合材料，其中包含一种纤维状增强成分。

12. 根据权利要求10或11的所述的复合材料，其中包含一种颗粒状增强材料。

复合材料、其制备和其制品

本发明涉及复合材料、它们的制备方法以及该方法所用的水分散体和纸状的片材或卷材(web),还涉及复合结构和用这些复合材料制成的物品。

本文所用的“复合材料”一词是指片材或卷材形式的二种或二种以上材料所组合而成的材料,它包括一种连续的基质相,该基质相包裹着由分散的增强成分所组成的增强相。复合材料可用于制造各种物品,包括汽车簧片、制动器垫片、化学加工设备、飞机的机翼和机身结构、直升飞机桨叶、船壳和运动器材,如高尔夫球球杆(柄)、棒球球棒、滑雪板和网球拍框架。这些结构通过采用称之为连续的纤维加工方法来生产,该加工方法必须通过加压和抽真空使复合材料得到仔细加固,以减少孔隙率并确保基质相完全聚结,从而避免最终产品出现非均匀性。这些加工方法常常需要特殊的设备,该设备增加了制造这些结构的基建投资和加工成本。

近年来,据说采用常规造纸设备和方法、通过含水方法由固体聚合物、增强材料和胶乳粘结剂已制得复合材料。例如美国专利4,426,470,该专利详细地描述了使用高密度聚乙烯作固体聚合物、玻璃纤维作增强材料和各种或具有阴离子连接电荷或具有阳离子连接电荷的基本上不溶于水的有机聚合物的胶乳粘结剂制备复合片材的方法。据说用造纸技术生产复合材料所用的水性浆料必须仔细加工以获得满意的产品。必须特别注意避免松散的粉状聚合物或树脂聚集在制备复合材料的纸状卷材的表面。例如由于粉末状的聚合物会沉积和粘合在造纸操作期间与湿的卷材或片材相接触的干燥设备的加热表面,松散的粉末状聚烯烃的表面聚集会干扰造纸设备的正常作用。

有人建议采用特殊的絮凝剂和分散助剂以减轻由粉末状聚合物或树脂

的表面聚集所引起的问题。但使用这类添加剂会增加复合材料的生产成本。此外，根据复合材料所用的具体组合的组分，某些分散助剂会损害物理完整性或对最终产品所需的特性产生不利影响。例如，当使用浓硫酸作生产含玻璃纤维的复合材料的分散助剂时，最终的卷材非常易脆；当使用中性助剂（如 LubrizolTM 或 KatapolTM）时，将复合材料制成层压产品，该产品的各层往往会剥离开。

迄今采用的造纸技术所生产的复合材料的另一不希望有的特性是发生“边缘渗漏”，这表现在树脂流过复合材料内增强材料网的边缘。这些缺点使得迄今提出的复合材料的湿层制备方法和所得的复合材料缺乏商业利用的吸引力。

业已发现，根据本发明，采用造纸技术，通过向在制备复合材料所用的加热易熔的片材或卷材中加入的聚合物微片可有效地生产复合材料。该聚合物微片基本上抑制了粉末状聚合物或树脂在片材或卷材上聚集并保持复合材料中的所有组分均匀分散在整个最终产品中。聚合物微片的使用还有效地抑制了边缘渗漏的发生。

本发明一方面提供了以片材或卷材形式存在的复合材料，它包含一种连续的基质相，该基质相包裹由分散的增强成分所组成的增强相，该连续的基质相包含热熔聚合物微片，该微片由一种膨胀的、疏水的、热塑性聚合物制得，该膨胀状态的聚合物不易脆，聚合物微片基本上没有生产该微片的膨胀或发泡聚合物的完整孔隙。这些复合材料具有各种应用，包括（但并不局限于此）家具板、磨光轮、低磨擦的轴承和外壳、防弹护罩和各种运动器材。

本发明另一方面提供了一种以均匀的水分散体形式存在的组合物，它包括前面所述的聚合物微片和一种或多种复合材料所用的增强成分，采用常规的造纸设备和方法，用该组合物作为制备复合材料的配料。含聚合物微片的水分散体能形成相当均匀的热熔片材或卷材，这些材料能容易加工

成最终复合材料。

本发明的再一方面提供了在生产复合材料的中间步骤所形成的热熔片材或卷材。

本发明还有一方面提供了生产上述复合材料的方法，该方法包括使上述水分散体的分散相形成一种湿的片材或连续卷材，干燥该片材或卷材，加热片材或卷材足以使聚合物微片转化成包裹着增强成分连续基质相，由此得到复合材料。

本发明的其它方面和优点对阅读过下列详细描述部分的本领域熟练技术人员来说是显而易见的。

实施本发明所用的各组分的具体组合物获得了具有许多所需性能（包括热成型性、相当轻的重量、高强度、尺寸稳定和抗形变）的复合材料。这些特性在温度和湿度变化较宽时仍能保持。本发明的复合材料还具有极好的抗吸水性。

复合材料中的主要成分是聚合物微片和粉碎的、疏水的和热塑性树脂（这些成分形成基质相）以及至少一种构成增强相的增强成分。其它组分如粘结剂也可用于生产复合材料，如下所述。

A. 基质相

基质相通常约占最终复合材料的10%至70%（重量）。基质相的聚合物微片组分由任何膨胀的、疏水的和热塑性聚合物生产，该聚合物以不易脆的膨胀形式存在。聚合物微片的一个重要特性是它们基本上无生产聚合物微片的膨胀聚合物原料的完整孔隙。聚合物微片所用的原料优先选自不易脆的、膨胀的、疏水的和热塑性苯乙烯聚合物、低聚烯烃或这些聚合物的共聚物或共混物。低聚烯烃可由任何碳原子数为2至6的烯属不饱和烃单体制得，例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯或聚甲基戊烯。本文所用的“不易脆”一词是指聚合物原料相当柔软，通常具有的密度为5磅/立方英尺或更低。密度为1至2磅/立方英尺的苯乙烯聚合物尤其适用于微片的生

产。

膨胀的、疏水的和热塑性苯乙烯聚合物或低聚烯烃的微片以及其制备方法在本人的美国专利4,207,378号(1980年4月29日颁发)作了较完整的描述。该专利的整个公开文本作为参考并入本申请。微片实质上可通过使用粉碎机器如本人的前述美国专利(第4栏22行至第5栏35行)所述的机器以膨胀的聚合物片的形式粉碎聚合物原料而获得。得到的微片除了基本上无生产该微片的膨胀聚合物的完整孔隙外,一般还具有下列特性:(a)微片尺寸约为40至325微米长、20至320微米宽和0.5微米厚,(b)形状上基本上无统一的外形,(c)密度约为生产膨胀聚合物原料的具体未膨胀聚合物的密度的85%或更高。聚合物微片的表面积约为6平方米/克。在用扫描电子显微镜将实际尺寸放大1000倍观察时,微片具有扭曲纸条、明显的无规则波浪状的外形并具有许多皱纹、折痕和折叠。SEM检查还显示出似乎被伸展开的和破裂外形的变形轮廓,上述外形在粉碎前是膨胀蜂窝状排列的孔隙的规则几何截面。

由于它们独特的物理特征,聚合物微片促进了制造复合材料所用的水分散体的制备。该微片用作分散助剂,有助于在整个复合材料中均匀分散固体组分和保持水分散体的稳定性。使用该微片,即使比重低的粉末状树脂(如聚烯烃和聚碳酸酯)也可被均匀地分散并保持在悬浮液中。聚合物微片还可使制造片材或卷材的固体组分保持在热熔性的纸状片材或卷材中。基质相中大约20%至100%(重量)的组分可以是聚合物微片。该微片最好约占基质相的20%至60%(重量)。

现已发现,具有特殊所需物理性质的复合材料可通过使用聚苯乙烯微片而获得。这种发现与传统上考虑的聚苯乙烯在复合材料中的应用正相反。通常认为聚苯乙烯是相当易脆的材料,该材料尤其不适合用作复合材料的组分。例如,通常认为常用于复合组成的聚乙烯和/或聚碳酸酯与聚苯乙烯不相容,这是因为这些聚合物的熔融混合物的重要的物理性能较差,包

括抗张强度、抗冲强度和抗弯强度以及耐热性。在这种树脂混合物中掺杂的增强成分往往会进一步对这些性能产生不利的影响。因此，在本发明的复合材料中掺杂以具有上述物理特性的微片的形式存在的聚苯乙烯实际上提高了最终产品所显示的物理性能，这一发现是完全出人意料的。

基质相还可含各种粉碎的、疏水的热熔性树脂。这些树脂包括聚碳酸酯、包括低分子量和高分子量聚乙烯和聚丙烯和其共聚物在内的聚烯烃、聚酯、尼龙、聚缩醛、包括氯化乙烯和聚氯乙烯在内的含氯聚合物、包括聚四氟乙烯在内的含氟聚合物、丙烯酸树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (A. B. S) 聚合物等。如果需要，也可使用前述共聚物的共混物或熔融合金。这些树脂被粉碎成粒径为1 至425 微长的粉末。这些热塑性热熔树脂粉末的用量可至多约占基质相重量的70% 基质相中树脂粉末组分的用量范围最好约为40% 至70%、通常至少需要10% (重量) 的聚合物微片 (以基质的总重量为基准) 以获得高的树脂粉末填充量 (60% 重量或更高)。

B. 增强相

增强相通常约占最终复合材料重量的30% 至90%。构成增强相的增强成份可以是纤维状的或颗粒状的。纤维状的增强成分可选自玻璃纤维、碳纤维、聚合物 (天然和合成) 纤维、无机纤维和金属纤维。优选的纤维状增强成分是纤维素纤维材料，如硬木木浆纤维或含纤维的木浆混合物，可由造纸加工中的废弃物品来生产。这些木浆通常具有350 或更低的排水度 (freeness)。其它可用的纤维素纤维包括由半精制的植物原料 (例如加工过的谷类草如稻草) 获得的那些纤维。因此，本发明实际所应用的各种纤维可由其它没有实际用途的原料获得。由于这些纤维状的增强成分能生产质量轻、强度高且成本相当低的复合材料，因此它们是优选的。就增加强度而言，宜在复合材料包含玻璃微纤维。合成聚合物纤维增强成分可赋予最终复合材料所需的质量，但它比上述木浆纤维贵得多。满意的复合材

料已通过使用芳族聚酰胺纤维和/或聚四氟乙烯（PTFE）纤维而获得。业已发现含例如 Kevlar[®] 纤维的复合材料具有特殊的物理性能，包括很高的强度和耐热性。使用 Nomex[®] 纤维也已获得具有较好的物理性能和极高的耐温性能的复合材料，上述 Nomex[®] 纤维由间-苯二胺和间苯二酰氯的共聚物形成。尼龙纤维的适宜长度约为0.5 厘米至1.5 厘米。

在制备本发明的复合材料时，宜利用由上述聚合物微片和纤维素纤维制成的紧密共混物或共打浆料(cobeat)。纤维素纤维可以是棉纤维（如棉绒）或其它来源的纤维素纤维（如由软木和硬木获得的木浆）。之所以称之为“共打浆料”是因为在造纸碎浆机中将纤维素纤维和聚合物形成均匀分散体后，还需将该分散体加入打浆机中并且打浆直至其排水度约在400至450 范围内。本领域熟练技术人员通常认为排水度是水流过浆料的速度的一种量度，且可根据 Tappi 标准 T227-m-58（也称之为加拿大标准排水度）进行测定。排水度值越高，水通过浆料的流速就越高。可在共打浆中加入相对少量的一种或多种非收缩性成纤聚酯，优选的是聚对苯二甲酸酯纤维（如 Trevira[®] 101）以增强制造复合材料所用的纸状成分的湿抗撕强度。共打浆料最好由约35% 至50% 重量的聚合物微片和约50% 至约65% 重量的纤维素纤维组成，若使用聚酯，其总量至多约为纤维素纤维和微片总重量的7%。

共打浆料分散体可按原样使用，或可采用常规造纸方法和设备将其加工成连续的卷材，后者更佳。在适当干燥后，共打浆卷材成为可贮存的产品，当需要制造复合材料时，该产品是适合的。如果需要，可在制备配料时分别加入纤维素纤维和聚酯纤维。制备共打浆料的步骤在本人的美国专利4,293,378 号的实施例1 中作了详细的描述，该专利的整篇公开文本作为参考并入本说明书。

在制造复合材料中使用共打浆料的优点之一是其有助于形成相同的均匀的复合组分的水分散体。共打浆料还可提高卷材或片材中颗粒组分的保

持力。

颗粒状增强成分可选自硅藻土、聚氨酯微片、氧化铝、木屑、锯末、碳粉（包括粉碎的石墨）、二氧化硅、碳酸钙、云母和各种成本低的粘土等。

本发明所用的优选商售硅藻土是由Manville 公司供应的商品名为“Hi-Flow Supercel”的产品，其平均粒径为18微米，平均孔径为7微米，软化点为982℃。硅藻土除了用作成本较低的填料外，据信还有助于在配料中均匀分散树脂粉末并在加热熔化复合材料的片材期间抑制边缘渗漏的发生。

聚氨酯微片和其制备在本人的美国专利4,200,679号中作了描述，该专利的整篇公开文本作为参考并入本说明书。

当然，任何具体的增强成分的选择主要由最终复合材料所设想的最终用途来决定。

C. 其它成份

按照本发明制备的复合材料中可含有各种能使其具有某些性质从而有利于湿卷材或片材的生成、或者能使最终产品具有某些性质（或两者兼有）的其它成分。若把未原纤化的纤维（如玻璃纤维）掺入到该复合材料中，则应向配料中加入相对少量的相容的粘结剂，以使卷材或片材具有加工过程中所要求的一定程度的物理完整性。相容的粘结剂的用量足以有效地使复合材料中纤维成份的接触点相粘结。该粘结剂应不溶于冷水，而溶于热水，而且在冷却时保持其粘结性能。满足这些要求的一种适用的有机粘结剂是聚乙烯醇（PVA）。采用一种购自杜邦公司的纤维状或粉末状的聚醋酸乙烯酯的水解产品已获得非常令人满意的结果。为本发明的目的，宜采用PVA纤维以在用于制备复合材料的配料中形成这些成份的均匀分散体。PVA基本不溶于冷水，但在温度高于140°F时往往会迅速溶于水，在生产复合材料时可利用这一性质。湿卷材脱离开多孔性载体之后，使其

在高温红外加热板下通过，该加热板使卷材受热，从而使 P V A 纤维软化、溶胀并溶于卷材中所含的水中。溶解了的聚乙烯醇将流向纤维之间的接触点，并在接触点上聚集，这样当这类纸一样的材料完全干燥时，固体 P V A 使片材的纤维粘结在一起。现已发现，P V A 纤维的加入量至多为复合材料中其它固体成份的 7 % (重量) 可导致所需的粘结效果。若

P V A 的用量超过 7 % ，则所获得的复合材料过于坚韧且具有“象板子一样的”特征。其它形式的 P V A 如粉末，亦可使用。

另一种可以选择性地加入到复合材料中的成份是蜜胺- 甲醛树脂，其作用是作为助粘结剂。蜜胺甲醛树脂与前面介绍的共打浆料联合使用十分有利。适用于本发明的蜜胺甲醛树脂为美国专利第 2,345,543 号和 2,559,220 号中介绍的那类树脂。这类树脂是在水相酸性介质中使蜜胺与甲醛缩合而制得的。这类树脂可自 Pioneer Plastics 的分公司 L O F 塑料有限公司购得，为一种固含量为 11% 的水分散体。蜜胺甲醛树脂在可燃烧性片材中的用量一般低于复合材料中其它固体成份的 3 % (重量)。

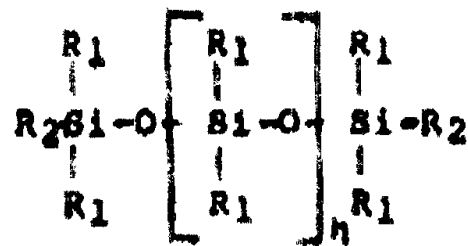
据信，蜜胺甲醛树脂与共打浆料中的纤维素纤维成份发生反应，形成稳定的联结，这使卷材或片材具有较高的湿强度。蜜胺甲醛树脂在水分散体的 P H 值 (约 7.5 至约 8.5) 范围内是非离子型的。

另一种可选择加入的成份是一种粘性的、弹性的、胶状的胶乳，其用量应足以使在湿卷材或片材形成的过程中保留颗粒状成份的能力得到改善、并使最终纸状产物具有柔韧性的效果。该粘性胶乳的固含量宜在约 35% 至约 55% 之内，其平均粒径宜为大约 0.2 微米。在 P H 值为 7.5 至 8.5 之间时，它应该非离子型的。

实施本发明时所用的适宜的粘性的、弹性的、胶状胶乳为 B. F. Goodrich 公司生产的一种固含量为 50% 的水分散体，商品名为“Hucar 2671”。除了在形成湿卷材或片材的过程中使水分散体散失颗粒状成份的可能性降低并使最终的类似于纸的材料具有韧性之外，粘性胶乳还可以

抵消有机粘结剂所产生的硬化效应。

如需要的话，复合材料中还可含有一种硅氧烷聚合物。硅氧烷聚合物的用量应足以有助于在形成湿卷材或片材时保持颗粒状成份，并有助于使湿卷材或片材自多孔载体上脱离下来（湿纸幅或片材在多孔载体上形成）。在此所用的“硅氧烷聚合物”一词指具有下述通式的直链结构：



式中 R_1 是低级烷基，最好是甲基， R_2 是低级烷基或羟基， n 为大约 150。“硅氧烷聚合物”一词也包括带有各种官能团取代基（如氨基）的这类化合物的衍生物。硅氧烷聚合物的固含量宜为大约 30%，而且在 PH 值在 7.5 至 8.5 时是非离子型的。

采用可购自 S U S 化学公司的一种硅氧烷聚合物（固含量为 30% 的水相乳液，商品名为“Uscosoft A F”）已得到良好的结果。这种产品含有一种由乙二胺衍生的胺类官能团，其中一个氮原子连结在上述通式的聚合物链的硅原子上。

硅氧烷聚合物明显地有助于使湿卷材脱离多孔载体，并且使在湿卷材的形成过程中保持颗粒状成份的能力得到显著改善。硅氧烷聚合物的另一个效果是在使用粘结剂的同时增加粘结效果。

如果需要，还可以使用各种化学添加剂，如抗氧化剂、颜料、氧化剂（如高氯酸的铵盐、钠盐或钾盐和 / 或粉末状氧化铝）、杀菌剂、电磁辐

射吸收剂、阻燃剂等。

使用标准的造纸打浆机或类似的混合装置可很容易地制备用于制造本发明的复合材料的水分散体。若首先向混合装置中加入少量共打浆料（加入量为分散相总量的大约2%至6%），然后加入聚合物微片，再按任意的次序加入其它成份，则可获得最好的结果。如前面所述，共打浆料有利于生成复合成份的均匀水分散体。混合时间应足以获得均匀的分散体，一般需大约1至20分钟，这取决于分散体的配方。

用常见的平板式、斜网式或圆网形造纸装置（如装有改良型长网、网笼的装置或既有改良型长网又有网笼的联合式装置）可使水分散体转化成可热熔的片材或卷材。该方法一般包括：在混合槽内使分散体充分均化以保证均匀性，将均化的分散体涂敷在一种多孔载体上（通常是一种无端毛毯）以形成卷材或片材，使卷材或片材自多孔载体上脱离下来，并使其干燥。当然，在干燥步骤中可向卷材或片材上施加压力以从中压出水份。配料应涂覆在造纸机的成形表面上，涂覆速率为每1300平方英尺成品材料大约20磅至150磅，这取决于排水能力和干燥能力，而排水能力和干燥能力又取决于材料的组成。单个的片材可用常用的片材模具制造。成品卷材通常通过一个明火式高压、蒸汽加热的辊筒并通过一个热气隧道以使其干燥。干燥卷材（或片材）所需的温度一般在大约275 °F至大约475 °F之间。若含纤维素，卷材或片材的最终含水量应低于约3%，若不含纤维素，最终含水量应低于约1%。

可以用工作压力为约4000至6000磅的热压板或加热压光机使片材或卷材热熔以制造复合材料成品。在大约430 °F的温度下加热片材或卷材大约15至30秒钟通常足以使卷材或片材中的聚合物成份或树脂成份熔融。可采用略高一些的温度以缩短时间，例如440 °F加热10至15秒钟，反之亦然。当然，热熔的最佳条件取决于具体片材或卷材的厚度和组成，并可以通过经验来确定。

可将多个复合材料的片材热熔，以获得一块完整的坯料，并采用适当的成型工艺使坯料转化成复合结构。根据本发明可很容易地制造实心的和空心的芯层板。通过把一定数量的用于制造成品的复合材料的中间层的中心或内部位置冲压掉可得到空腔或空隙。热熔的条件与上面所介绍的用于单层片材或片材的条件大体相同。

若对复合材料进行任何成型加工或机加工（如模切），则在热熔之后（即材料仍处于受热状态）立即实施该加工过程可使效率最优。含有 P T F E 纤维的复合材料的摩擦系数非常低，因而尤其适用于轴如泵轴的密封件，虽然这种材料相对较硬。下面例举了适用于此目的的合适的材料。材料的摩擦系数低有利于切成环状，可将其装在一环上，或将其分割成两个半环形以便分别嵌在轴的周围。

下面的实施例更详细地介绍了本发明，其中包括制造和使用的方式和方法，并且介绍了本发明的发明人所推荐的实施本发明的最佳实施方案。除另有说明之外，所有的百分率、份数或比率都以重量计，所有的温度都是华氏温度。

此外，除另有说明者外，实施例中使用了下列材料：

聚乙烯微片：按在本发明人的美国专利第4,207,378 号的实施例1 中介绍的方法制备的微片，

聚乙烯粉末：Hostalen[®] G U R 412

聚碳酸酯树脂粉末：Lexan[®]（平均粒径为275 微米）

共打浆料：按在本发明人的美国专利第4,293,378 号的实施例1 中介绍的方法制备的聚苯乙烯微片与纤维素纤维的共混物

玻璃纤维：D E-636（欧文斯-康宁公司产品），1/4英寸长，直径6-7 微米

芳族聚酰胺纤维：Kevlar[®] 29 Wet Lap Aramid，4毫米，型号979

PTFE纤维: Teflon[®], 1/2 至1/4 英寸长, 直径12微米 (大约)

硅藻土: Hi-Flow Supercel

镀银尼龙纤维: Sousquoit Fibers 有限公司的产品

碳纤维: Panex (商品名) 美国马萨诸塞州 Lowell 市 Stackpole Fibers 公司产品

不锈钢纤维: 长度为3/16英寸、直径为4 微米的纤维 (尺寸由生产厂商 N. V. Bekaert S. A. 设计)

聚乙烯醇粘结剂: Kuralon 105-2 (纤维状), 4毫米长

蜜胺甲醛树脂: Pionide, 缅因州 Auburn 市 Pioneer Plastics 公司产品, 11% 水分散体

粘性胶乳: Hycar 2671, 混合丙烯酸类聚合物的水乳液, 总固含量为 50%

碳颗粒: Electrodag 230, 碳微粉, 密度为1.11公斤/ 升的25% 固体分散体

抗氧化剂: Heveamol C-100, 受阻酚的水分散体, 45% 活性, 美国马萨诸塞州 Fall River 市 Heveatex 公司出品

硅氧烷聚合物: Uscosoft AF, 水乳液, 固含量30%。

实施例1

向盛于一个5 加仑塑料容器中的12升水中加入下列成份, 制备一种水分散体或配料:

成份	加入量 (千克, 克)

A. 基质相	

聚苯乙烯微片	20
聚乙烯粉末	60
B. 增强相	

纤维素纤维 ^a	40
芳族聚酰胺纤维	
玻璃纤维	10
硅藻土	10
C. 其它成份	

聚乙烯醇粘结剂	3
抗氧化剂	3

a: 排水度为610 的棉绒

在取样以制备片材之前，用空气驱动三叶浆式搅拌器搅拌该水分散体大约20分钟。

用标准的12英寸×12英寸片材模具由上述配料制造片材。在制备片材时，在片材模具中将2500毫升水分散体试样加入到约8 加仑水中。由此制备了至少5 片均匀的片材，其表面上未发现有可脱落的聚合物或树脂成份。使一片片材在照像版干燥机中在240 ~260 ° 的温度下加热干燥，并切成

6片，每片长5英寸，宽4英寸。将两片切割下的片材一片叠在另一片之上置于平板式挤压机中于温度为430 °C、压力为6000磅的条件下处置大约30秒。接着把其余的切割下的片材添加到前面已熔融的片材上，不断重复上述热熔循环，这样，6片都熔融到了一起，形成一个实心的、一块完整的高强度的坯料，其组成是完全均匀的。成品上看不出单层的复合材料，聚合物成份完全地熔到一起了。

为确定聚合物微片对复合材料特性的影响，用一种与刚刚介绍的水分散体基本相同的水分散体（但不含聚合物微片）制备几个片材样品。所得到的片材的暴露的表面（即未朝向模网的表面）上覆盖了一层松散的聚乙烯粉末，这些粉末很容易从干燥的片材上脱落下来。

实施例2-11

用下面表I中介绍的配料制备了本发明的另外几个复合材料。按下面给出的基本条件将制得的类似于纸的片材热压。

用热压法将多层实施例2~7和10的复合材料叠压起来，形成完整的坯料块或板。由这些坯料可制造多种有用的复合结构。表II中列举了一些按本发明制备的坯料的例子。

虽然在上述实施例中介绍的复合材料中都含有粉末状树脂（除聚合物微片之外），用聚合物微片作为基质相的唯一成份亦可制成有用的材料。下面的实施例中介绍了这类材料。

实施例12

自下述配料制备可热成型的玻璃-树脂纸，其中配料在5加仑容器中与10升水相混合。

成份	加入量 (干重, 克)

A. 基质相	

聚苯乙烯微片	81.6 ^a
B. 增强相	

纤维素纤维 ^b	3.0
聚对苯二甲酸二醇酯纤维 ^b	0.4
玻璃纤维 ^d	35 ^c
尼龙纤维 ^d	30
C. 其它成份	

聚乙烯醇	5
粘性胶乳	5

a. —其中1.6 克作为共打浆料的一部分加入

b. —作为共打浆料的一部分加入

c. —含有5 克 Evans 4100 玻璃细纤维 (美国奥勒冈州 Corvalis 市 Evans Products 公司产品)

d. —尼龙66 (2·旦)

取2000毫升上述配料的样品，并在一个标准的手工片材模具中将其倾入大约8 加仑水中。将制得的手工片材在实验压板机中在385 °和6000磅的压力下加热20~30秒。热压制得的复合材料具有相当好的柔韧性，但折

皱时易破碎。

通过加入100克低分子量聚乙烯微粉 (Dow Chemical 公司产品) 并再加30克 D E玻璃纤维重新配制上述配料。按刚刚介绍的同样的条件制造并热压手工片材。这样制得的复合材料在折皱时无破碎的迹象。

下列实施例介绍成本相当低的复合材料的制备方法。

实施例13

按上述实施例1 中介绍的同样的基本工艺用下述成份制备一种水分散体，所不同的是该分散体与14升水相混合。

成份 加入量 (干重, 克)

A. 基质相

聚苯乙烯微片	26
聚乙烯粉末	20
聚碳酸酯树脂粉末	10

B. 增强相

纤维素纤维	60.8
玻璃纤维	20
芳香族聚酰胺纤维	5
硅藻土	20

C. 其它成份

聚乙烯醇	5
抗氧剂	3

本实施例中所用的纤维素纤维为淤浆状，由造纸工业的废物生产。该淤浆是1985年10月25日取自美国马萨诸塞州Dalton市的Crane & Co。造纸工业的废浆料的成份变化很大，测定它极为困难。具体某日的成份取决于该日运行的机器所生产的纸的类型。本例中所用的浆料中主要含有纤维素纤维，并含少量玻璃纤维和其它在造纸工业中常用的添加剂。由于其排水率低，造纸废浆无法经济地回收，因而通常被排放掉。

按上述实施例1的工艺，用3000毫升本例配料的样品制造片材。湿态片材的排水性能良好，具有良好的湿强度。按实施例1介绍的热压工艺制造由20层所制得的片材组成的复合块，加工条件为6000磅压力、25秒、435 ° F，成品尺寸为5英寸×5英寸×11/32英寸。成品块重量为135克。

实施例14

用硬木木浆制备低成本、高强度复合材料。首先，按前面介绍的基本工艺在67升水中使1400克硬木Oxybrite Craft和600克聚苯乙烯微片一起加热，以制备一种共打浆料。大约打浆1小时15分钟之后，共打浆料的排水度由初始值850下降到600。共打浆料的固含量为大约3%。

在5加仑容器中，把300毫升制得的共打浆料（干重约9克）加入到14升水中，随后加入下列成份以制备一种配料。

成份	加入量 (干重, 克)
----	-------------

A. 基质相

聚苯乙烯微片

28

聚乙烯粉末	20
聚碳酸酯树脂粉末	10
B. 增强相	

硬木木浆纤维	42
硅藻土	20
玻璃纤维	10
C. 其它成份	

聚乙烯醇	5
抗氧剂	3

按上述实施例1的工艺，用3000毫升本例的配料的样品制造片材。该片材含有相当多的水份，尽管如此，仍可将其转化为复合材料。按与实施例10介绍的相同的方法制造由20层所得片材组成的复合块，成品的尺寸为5英寸×5英寸×1/4英寸。该复合材料的生产成本估计为大约每磅80美分。

下面的实施例介绍那些需要经过特殊的加工或处理，以使其可分散于配料体系中的复合材料成份的制备方法。

实施例15

谷类草（如实施例5中所用的稻草）必须至少经过磨浆，以提供适宜于掺入复合材料中的纤维。稻草的成份为大约20%的二氧化硅、30%木素、20%可溶性半纤维素和大约30%对造纸工业有用的纤维状纤维素。已发现在常用的打浆机中加工的稻草（如本例中所介绍的）可得到适用于复合材料配方的纤维。

向容量为5 磅的荷兰式打浆机中加入2000克切成段的稻草（平均长度1 英寸）、400 克（干重）聚苯乙烯微片和85升水。首先在中轴臂上（pivot arm）加5 磅重。在1 小时打浆时间内，间隔15分钟另加5 磅重。得到极好的稻草纤维的分散体。

本发明人发现向打浆机中加入微片对于获得有用的稻草纤维是至关重要的。在不加微片的情况下进行一次类似的打浆操作使稻草成为一种切割得很细的、分散的、无法过滤的产物，这种产物完全不能用于制造复合材料。

用球磨机亦可很方便地加工稻草，其中使用微片作为粉碎助剂。

实施例16

用球磨机加工实施例11的复合材料中所用的不锈钢纤维，以使其具有配制配料所必需的可分散性。在一个容量为1.7 升的标准实验室球磨机中置入10克（干重）聚苯乙烯微片、40克不锈钢纤维、1.3 升水、基本等量的钢球（直径为1 英寸或1/2 英寸）和陶瓷圆柱体（高1/2 英寸、周长1/2 英寸），以填充到球磨机容量的大约75%。微片用做粉碎助剂。若不用微片，会产生金属纤维的团块。球磨进行大约一天之后，得到不锈钢纤维的均匀的水分散体。该水分散体可直接用于制造含不锈钢纤维复合材料的配料。

虽然上面介绍和列举了一些目前认为较好的本发明的实施方案，这并不意味着将本发明限制在这些实施方案的范围内，因为在不超出权利要求书所限定的发明的精神和范围的情况下，对其做各种改动是可以做到的。

表 1 (1 / 2)
实 施 例 号

复合材料成份 (克)	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A. 基质相										
1. 聚苯乙烯微片	21.9	18.4	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	31.9	21.9	7.8
2. 聚乙烯粉末	30	8.4	30	30	30 ^b	30	15	20	30	X
3. 聚碳酸酯树脂粉末	X	17	X	X	X	X	25	X	X	X
B. 增强相										
1. 纤维素纤维 ^c	3.7	43 ^{Cl}	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	2.4
2. 聚对苯二甲酸乙二 醇酯纤维 ^c	0.4	0.35	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.26
3. 玻璃纤维	X	X	10	10	X	15	15	5	10	X
4. 芳族聚酰胺纤维	20	10 ^d	10	10	25	45	25	30	25	42
5. PTFE 纤维	30	X	X	X	X	X	X	X	X	X
6. 硅藻土	X	3	10	10	5	10	10	5	5	X
7. 氧化铝 (Al ₂ O ₃)	X	200 ^e	X	X	X	X	X	X	X	X
8. 木粉 ^f	X	X	30	X	X	X	X	X	X	X
9. 加工过的稻草纤维 ^g	X	X	X	40	X	X	X	X	X	X

表 1(1/2)(续)

复合材料成份(克)	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
10. 镀银尼龙纤维	X	X	X	X	X	X	X	30	X	X
11. 碳纤维	X	X	X	X	X	X	X	X	0.21	10
12. 不锈钢纤维	X	X	X	X	X	X	X	X	X	26.5
C. 其它成份										
1. PVA	4	2.5	3	3	4	3	3	4	3	3.3
2. 蜜胺甲醛树脂	1.1	5.0	5.5	2.2	1.3	1.1	1.1	1.1	1.1	X
3. 粘性胶乳	5	10	10	10	6	5	5	5	5	X
4. 碳颗粒	2.5	X	X	X	X	X	X	X	X	X
5. 抗氧化剂	3	2.5	3	3	3.6	3	3	3	3	X
6. 硅氧烷聚合物	1.5	0.3	1.5	1.5	X	3	3	1.5	X	X

表 1 (2 / 2)

a	少于 2 克作为共打浆料的一部分加入
b	低分子量聚乙烯微粉 (D o w 化学公司)
c	除另有说明外, 作为共打浆料的一部分加入
c 1	仅 3 . 0 克作为共打浆料的一部分加入, 其余为纤维素长纤维 (5 % 浓度)
d	N o m e r [®] (杜邦), 1 / 4 英寸长 (大约)
e	等量的 2 4 0 目和 1 0 0 目颗粒
f	自木工厂获得的普通锯末
g	按下面的实施例 1 5 介绍的方法制备

表 2

坯料号	条件 (温度/压力/ 时间, 秒)	层数	尺寸 (约)	性 能	应 用
例 1	420/4000/15	45	3.5x3.5x0.4 英寸	高强度坚硬材料	替代金属结构
例 2	420/4000/15	90	3.5x3.5x0.75 "	比重 1.11, 易加工, 摩擦系数低	泵包装材料
例 3	430/6000/15	40	3.5x3.5x0.3 "	有研磨性, 热散失小, 物理完整性好	研磨或抛光板
例 4	430/6000/30-40	45	3.5x3.5x0.4 "	容易切割、打孔、上胶; 耐水; 尺寸稳定性好	家具板
例 5	410/45000/25	34	1.2x1.2x0.25-0.3 "	坚硬牢固	替代硬木
例 6	410/3000/20	45	3.5x3.5x0.4 "	强度高, 牢固	防弹罩
例 7	430/5000/15	45	3.5x3.5x0.4 "	同上	同上
例 10	480/6000/20	18	5x5x0.2 "	产品板中碳纤维分布均匀	电零件, 高频接收器