



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104831577 B

(45)授权公告日 2017.04.26

(21)申请号 201510173124.4

(22)申请日 2015.04.14

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104831577 A

(43)申请公布日 2015.08.12

(73)专利权人 深圳昊天龙邦复合材料有限公司
地址 518000 广东省深圳市南山区科技中
二路1号深圳软件园(2期)11栋902室
A105

专利权人 航天材料及工艺研究所

(72)发明人 林德苗 李慧 陶琳 肖东华
曾一兵 张永生

(74)专利代理机构 深圳中一专利商标事务所
44237

代理人 张全文

(51)Int.Cl.

D21H 13/26(2006.01)

D21H 13/24(2006.01)

D21H 17/67(2006.01)

D21H 21/14(2006.01)

(56)对比文件

CN 101144253 A,2008.03.19,

CN 104404814 A,2015.03.11,

CN 101392475 A,2009.03.25,

CN 101144253 A,2008.03.19,

CN 104404814 A,2015.03.11,

CN 101392475 A,2009.03.25,

审查员 肖川

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

吸波长寿命复合纸及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种吸波长寿命复合纸,由以下质量百分含量的成分组成:结构纤维20~80%和粘结纤维20%~80%,所述粘结纤维中含有吸波添加剂,所述吸波添加剂占所述粘结纤维的质量百分含量为0.1~20%。本发明还公开了一种吸波长寿命复合纸的制备方法。本发明的吸波长寿命复合纸,通过将具有吸波性能的吸波添加剂加入到粘结纤维中,使添加剂均匀分散在复合纸中,在外力作用下,不易剥落;同时加入结构纤维,结构纤维具有阻燃和耐高温的性能,能有效隔绝空气中的氧对吸波添加剂的腐蚀,延长了复合纸的使用寿命;并且由于上述原料均为质轻的原料,因此复合纸的比重小。

1. 一种吸波长寿命复合纸,其特征在于,由以下质量百分含量的成分组成:结构纤维20~80%和粘结纤维20%~80%,所述粘结纤维中含有吸波添加剂,所述吸波添加剂占所述粘结纤维的质量百分含量为0.1~20%;其中,所述粘结纤维为聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维,所述聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维的制备方法包括:

将间苯二胺冷却至5~20℃后,与间苯二甲酰氯按间苯二胺和间苯二甲酰氯1:1~1.05的摩尔比例在有机溶剂中聚合,同时加入所述吸波添加剂,得到聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液;

将N,N-二甲基乙酰胺与极性溶剂混合得到沉析溶剂;

将所述聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液冷却至5~20℃后,将所述沉析溶剂与所述聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液按照5~20:1的质量比混合沉析得到初始沉析纤维;

将所述初始沉析纤维洗涤、离心脱水,得到所述聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维;

所述吸波添加剂选自碳化硅、石墨、钛酸钡、铁氧体和羰基铁中的至少一种;

所述碳化硅、所述石墨、所述钛酸钡和/或者所述羰基铁的颗粒直径小于1 μm ,比表面积为30~80 m^2/g ,孔体积为0.1~0.2 cm^3/g ;和/或,

所述铁氧体选用M型Ba-Fe-O铁氧材料颗粒,所述铁氧体的粒径为0.4 μm ~0.95 μm 。

2. 如权利要求1所述的吸波长寿命复合纸,其特征在于:所述结构纤维选自聚间苯二甲酰间苯二胺纤维、碳化硅纤维和芳香族聚酯纤维中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的吸波长寿命复合纸,其特征在于:所述有机溶剂为N,N-二甲基乙酰胺,和/或,所述极性溶剂选自氯化钠、氯化钙和氯化钾的水溶液中的至少一种。

4. 一种吸波长寿命复合纸的制备方法,其特征在于,包括:按以下质量百分含量的原料备料:结构纤维20~80%和粘结纤维20%~80%,所述粘结纤维中含有吸波添加剂,所述吸波添加剂占所述粘结纤维的质量百分含量为0.1~20%;

将所述结构纤维疏解,制得所述结构纤维的质量浓度为0.01%~8%的第一浆液;

将所述粘结纤维疏解,制得所述粘结纤维的质量浓度为0.2%~10%的第二浆液;

将所述第一浆液和所述第二浆液混合,抄造制得毛坯纸;

将所述毛坯纸湿水,保持干度为65%~85%;

将所述毛坯纸热轧成吸波长寿命复合纸;

所述粘结纤维为聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维,所述聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维的制备方法包括:

将间苯二胺冷却至5~20℃后,与间苯二甲酰氯按间苯二胺和间苯二甲酰氯1:1~1.05的摩尔比例在有机溶剂中聚合,同时加入所述吸波添加剂,得到聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液;

将N,N-二甲基乙酰胺与极性溶剂混合得到沉析溶剂;

将所述聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液冷却至5~20℃后,将所述沉析溶剂与所述聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液按照5~20:1的质量比混合沉析得到初始沉析纤维;

将所述初始沉析纤维洗涤、离心脱水,得到所述聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维。

5. 如权利要求4所述的吸波长寿命复合纸的制备方法,其特征在于:所述将所述结构纤维疏解的时间为10~45min,和/或,所述将所述粘结纤维疏解的时间为1~30min,和/或,所述将所述毛坯纸热轧的温度为260~295℃。

6. 如权利要求4所述的吸波长寿命复合纸的制备方法,其特征在于:所述有机溶剂为N,N-二甲基乙酰胺,和/或,所述极性溶剂选自氯化钠、氯化钙和氯化钾的水溶液中的至少一种。

7. 如权利要求4所述的吸波长寿命复合纸的制备方法,其特征在于:所述将所述初始沉析纤维洗涤的步骤中,洗涤溶剂为乙醇的水溶液,所述乙醇和所述水的质量比为1:2~5。

吸波长寿命复合纸及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于复合纸技术领域,具体涉及一种吸波长寿命复合纸及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前吸波隐身材料是通过在表面涂覆吸波涂层来实现。吸波涂层由具有吸波性能的颗粒与具有粘接效果的粘接剂经混合后得到。将其涂覆在需要隐身的材料上面后,如无人机、导弹、军舰等,由于吸波涂层中吸波性能的颗粒暴露在空气中,易被空气中的氧腐蚀,因此,吸波涂层存在易剥落、比重大、使用寿命短等缺陷。

发明内容

[0003] 本发明实施例的目的在于克服现有技术的上述不足,提供一种吸波长寿命复合纸,其具有不易剥落、比重小和使用寿命长等性能。

[0004] 本发明实施例的另一目的在于克服现有技术的上述不足,提供一种吸波长寿命复合纸的制备方法,可以制备具有不易剥落、比重小和使用寿命长等性能的复合纸。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明实施例的技术方案如下:

[0006] 一种吸波长寿命复合纸,由以下质量百分含量的成分组成:结构纤维20~80%和粘结纤维20%~80%,所述粘结纤维中含有吸波添加剂,所述吸波添加剂占所述粘结纤维的质量百分含量为0.1~20%。

[0007] 以及,一种吸波长寿命复合纸的制备方法,包括:

[0008] 按以下质量百分含量的原料备料:结构纤维20~80%和粘结纤维20%~80%,所述粘结纤维中含有吸波添加剂,所述吸波添加剂占所述粘结纤维的质量百分含量为0.1~20%;

[0009] 将所述结构纤维疏解,制得所述结构纤维的质量浓度为0.01%~8%的第一浆液;

[0010] 将所述粘结纤维疏解,制得所述粘结纤维的质量浓度为0.2%~10%的第二浆液;

[0011] 将所述第一浆液和所述第二浆液混合,抄造制得毛坯纸;

[0012] 将所述毛坯纸湿水,保持干度为65%~85%;

[0013] 将所述毛坯纸热轧成吸波长寿命复合纸。

[0014] 本发明实施例提供的吸波长寿命复合纸,通过将具有吸波性能的吸波添加剂加入到粘结纤维中,使吸波添加剂均匀分散在粘结纤维中,在外力作用下,不易剥落;同时加入结构纤维,结构纤维具有阻燃和耐高温的性能,能有效隔绝空气中的氧对吸波添加剂的腐蚀,延长了复合纸的使用寿命;并且由于上述原料均为质轻的原料,因此复合纸的比重小。

[0015] 本发明实施例提供的吸波长寿命复合纸的制备方法,工艺过程简单,可以方便地制备具有不易剥落、比重小和使用寿命长等性能的复合纸。

具体实施方式

[0016] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明

进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0017] 本发明实施例提供了一种吸波长寿命复合纸。该吸波长寿命复合纸由以下质量百分含量的成分组成:结构纤维20~80%和粘结纤维20%~80%。其中,粘结纤维中含有吸波添加剂,吸波添加剂占粘结纤维的质量百分含量为0.1~20%。

[0018] 其中,结构纤维所起的作用是增加材料强度、阻燃。粘结纤维所起的作用是增加材料间的结合力,填充纤维间空隙,隔绝空气,增加材料致密性。吸波添加剂所起的作用是吸波。

[0019] 本发明实施例提供的吸波长寿命复合纸,通过将具有吸波性能的吸波添加剂加入到粘结纤维中,使吸波添加剂均匀分散在粘结纤维中,在外力作用下,不易剥落;同时加入结构纤维,结构纤维具有阻燃和耐高温的性能,能有效隔绝空气中的氧对吸波添加剂的腐蚀,延长了复合纸的使用寿命;并且由于上述原料均为质轻的原料,因此复合纸的比重小。

[0020] 具体地,吸波添加剂选自碳化硅、石墨、钛酸钡、铁氧体和羰基铁中的至少一种。

[0021] 上述吸波添加剂在复合纸中形成导电通路,并且不会从复合纸中逸出,使得该复合纸使用寿命长,不易剥落。

[0022] 其中,碳化硅、石墨、钛酸钡、羰基铁为多孔结构。碳化硅、石墨、钛酸钡、羰基铁的颗粒直径小于 $1\mu\text{m}$,比表面积为 $30\sim 80\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.1\sim 0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 。具有上述参数的碳化硅、石墨、钛酸钡、羰基铁颗粒具有优异的介电性能和较低的密度,对高频段电磁波吸收较强,较高的比表面积有利于电磁波进入吸波颗粒内部,增加了电磁波损耗,其在 $8\sim 18\text{GHz}$ 的发射率低于 -10dB 。铁氧体选用M型Ba-Fe-O铁氧材料颗粒,粒径为 $0.4\mu\text{m}\sim 0.95\mu\text{m}$ 。具有上述参数的铁氧体颗粒具有宽磁滞回线、高的矫顽力、单轴磁晶各向异性、优良的旋磁特性、高的化学稳定性、高居里温度和高剩磁等特点,同时具有较高的性价比;粒径小于 $0.95\mu\text{m}$,其平行于磁场方向的取向度高,并且不受磁场大小的影响。

[0023] 具体地,结构纤维选自聚间苯二甲酰间苯二胺纤维、碳化硅纤维和芳香族聚酯纤维中的至少一种。上述结构纤维具有耐高温、阻燃、长寿命的特性。

[0024] 上述的聚间苯二甲酰间苯二胺纤维、碳化硅纤维和芳香族聚酯具有阻燃和耐高温的性能,能有效隔绝氧对吸波添加剂的腐蚀,延长了复合纸的使用寿命。

[0025] 具体地,粘结纤维为聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维。该粘结纤维呈膜状。

[0026] 不同于现有技术中的吸波涂层,吸波添加剂分散在上述的粘结纤维中,而不是通过粘结剂粘附在材料表面,因此,上述粘结纤维可以避免该吸波材料剥落、氧化,延长复合纸的使用寿命。

[0027] 本发明实施例还提供了一种上述的吸波长寿命复合纸的制备方法,包括如下的步骤:

[0028] 步骤S01:按以下质量百分含量的原料备料:结构纤维20~80%和粘结纤维20%~80%,其中,粘结纤维中含有吸波添加剂,吸波添加剂占粘结纤维的质量百分含量为0.1~20%。

[0029] 步骤S02:将结构纤维疏解,制得结构纤维的质量浓度为0.01%~8%的第一浆液。

[0030] 步骤S03:将粘结纤维疏解,制得粘结纤维的质量浓度为0.2%~10%的第二浆液。

[0031] 步骤S04:将第一浆液和第二浆液混合,抄造制得毛坯纸。

[0032] 步骤S05:将毛坯纸湿水,保持干度为65%~85%。

[0033] 步骤S06:将毛坯纸热轧成吸波长寿命复合纸。

[0034] 按照上述步骤制备得到的吸波长寿命复合纸由以下质量百分含量的成分组成:结构纤维20~80%和粘结纤维20%~80%,粘结纤维中含有吸波添加剂,吸波添加剂占粘结纤维的质量百分含量为0.1~20%。

[0035] 上述的制备过程,如未特别指明,则均在常温下进行。

[0036] 具体地,步骤S02中将结构纤维疏解的时间为10~45min。步骤S03中将粘结纤维疏解的时间为1~30min。步骤S06中将毛坯纸热轧的温度为260~295℃。

[0037] 具体地,吸波添加剂选自碳化硅、石墨、钛酸钡、铁氧体和羰基铁中的至少一种。结构纤维选自聚间苯二甲酰间苯二胺纤维、碳化硅纤维和芳香族聚酯中的至少一种。粘结纤维为聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维。

[0038] 其中聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维的制备方法包括如下的步骤:

[0039] 步骤S11:将间苯二胺冷却至5~20℃后,与间苯二甲酰氯按间苯二胺和间苯二甲酰氯1:1~1.05的摩尔比例在有机溶剂中聚合,同时加入吸波添加剂,得到聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液。

[0040] 步骤S12:将N,N-二甲基乙酰胺与极性溶剂混合得到沉析溶剂。

[0041] 步骤S13:将聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液冷却至5~20℃后,将沉析溶剂与聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液按照5~20:1的质量比混合沉析得到初始沉析纤维。

[0042] 步骤S14:将初始沉析纤维洗涤、离心脱水,得到聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维。

[0043] 其中,步骤S11中的有机溶剂为N,N-二甲基乙酰胺。步骤S12中的极性溶剂选自氯化钠、氯化钙和氯化钾的水溶液中的至少一种。步骤S14中采用洗涤溶剂洗涤。洗涤溶剂为乙醇的水溶液。该乙醇的水溶液中乙醇和水的质量比为1:2~5,优选为3:7。

[0044] 本发明实施例提供的吸波长寿命复合纸的制备方法,工艺过程简单,可以方便地制备具有不易剥落、比重小和使用寿命长等性能的复合纸。

[0045] 实施例1

[0046] 按以下质量百分含量的原料备料:聚间苯二甲酰间苯二胺纤维20%和聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维80%,其中,聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维中含有碳化硅,碳化硅占聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维的质量百分含量为15%。

[0047] 该聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维的制备过程如下:将间苯二胺冷却至15℃后,与间苯二甲酰氯按间苯二胺和间苯二甲酰氯1:1的摩尔比例在N,N-二甲基乙酰胺中聚合,同时加入碳化硅,得到聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液。将N,N-二甲基乙酰胺与氯化钠的水溶液混合得到沉析溶剂。将聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液冷却至5℃后,将沉析溶剂与聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液按照5:1的质量比混合沉析得到初始沉析纤维。将初始沉析纤维采用乙醇和水的质量比为3:7的乙醇的水溶液洗涤、离心脱水,得到聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维。

[0048] 将聚间苯二甲酰间苯二胺纤维在搅拌机内疏解15min,制得聚间苯二甲酰间苯二胺纤维的质量浓度为0.01%的第一浆液。将聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维在搅拌机内疏解30min,制得聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维的质量浓度为0.2%的第二浆液。均匀混合第一浆液和第二浆液,制浆,经圆网纸机抄造成型,初步烘干制得毛坯纸。毛坯纸经湿水后,

平衡10小时以上,保持干度为65%。控制压光机温度为260℃,将毛坯纸压轧成型得到吸波长寿命复合纸。该复合纸的表面性能及力学性能优异,具体性能参见表1。

[0049] 实施例2

[0050] 按以下质量百分含量的原料备料:聚间苯二甲酰间苯二胺纤维80%和聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维20%,其中,聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维中含有石墨,石墨占聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维的质量百分含量为10%。

[0051] 该聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维的制备过程如下:将间苯二胺冷却至10℃后,与间苯二甲酰氯按间苯二胺和间苯二甲酰氯1:1.05的摩尔比例在N,N-二甲基乙酰胺中聚合,同时加入石墨,得到聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液。将N,N-二甲基乙酰胺与氯化钙的水溶液混合得到沉析溶剂。将聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液冷却至20℃后,将沉析溶剂与聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液按照20:1的质量比混合沉析得到初始沉析纤维。将初始沉析纤维采用乙醇和水的质量比为1:2的乙醇的水溶液洗涤、离心脱水,得到聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维。

[0052] 将聚间苯二甲酰间苯二胺纤维在搅拌机内疏解45min,制得聚间苯二甲酰间苯二胺纤维的质量浓度为8%的第一浆液。将聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维在搅拌机内疏解30min,制得聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维的质量浓度为10%的第二浆液。均匀混合第一浆液和第二浆液,制浆,经圆网纸机抄造成型,初步烘干制得毛坯纸。毛坯纸经湿水后,平衡10小时以上,保持干度为85%。控制压光机温度为295℃,将毛坯纸压轧成型得到吸波长寿命复合纸。该复合纸的表面性能及力学性能优异,具体性能参见表1。

[0053] 实施例3

[0054] 按以下质量百分含量的原料备料:结构纤维65%和聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维35%,其中,结构纤维由聚间苯二甲酰间苯二胺纤维和芳族聚酯纤维按重量比为2:1构成。聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维中含有钛酸钡,钛酸钡占聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维的质量百分含量为0.1%。

[0055] 该聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维的制备过程如下:将间苯二胺冷却至5℃后,与间苯二甲酰氯按间苯二胺和间苯二甲酰氯1:1的摩尔比例在N,N-二甲基乙酰胺中聚合,同时加入钛酸钡,得到聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液。将N,N-二甲基乙酰胺与氯化钾的水溶液混合得到沉析溶剂。将聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液冷却至15℃后,将沉析溶剂与聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液按照12:1的质量比混合沉析得到初始沉析纤维。将初始沉析纤维采用乙醇和水的质量比为1:5的乙醇的水溶液洗涤、离心脱水,得到聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维。

[0056] 将结构纤维在搅拌机内疏解10min,制得结构纤维的质量浓度为1%的第一浆液。将聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维在搅拌机内疏解1min,制得聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维的质量浓度为0.5%的第二浆液。均匀混合第一浆液和第二浆液,制浆,经圆网纸机抄造成型,初步烘干制得毛坯纸。毛坯纸经湿水后,平衡10小时以上,保持干度为75%。控制压光机温度为280℃,将毛坯纸压轧成型得到吸波长寿命复合纸。该复合纸的表面性能及力学性能优异,具体性能参见表1。

[0057] 实施例4

[0058] 按以下质量百分含量的原料备料:结构纤维45%和聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤

维55%，其中，结构纤维由聚间苯二甲酰间苯二胺纤维与碳化硅纤维按重量比为2:1构成。聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维中含有铁氧体和羰基铁的混合物，铁氧体和羰基铁占聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维的质量百分含量为20%。铁氧体和羰基铁以任一比例混合均可，本实施例中铁氧体和羰基铁的质量比例为1:1。

[0059] 该聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维的制备过程如下：将间苯二胺冷却至20℃后，与间苯二甲酰氯按间苯二胺和间苯二甲酰氯1:1.05的摩尔比例在N,N-二甲基乙酰胺中聚合，同时加入铁氧体和羰基铁，得到聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液。将N,N-二甲基乙酰胺与氯化钾的水溶液混合得到沉析溶剂。将聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液冷却至10℃后，将沉析溶剂与聚间苯二甲酰间苯二胺聚合液按照18:1的质量比混合沉析得到初始沉析纤维。将初始沉析纤维采用乙醇和水的质量比为1:3的乙醇的水溶液洗涤、离心脱水，得到聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维。

[0060] 将结构纤维在搅拌机内疏解15min，制得结构纤维的质量浓度为0.5%的第一浆液。将聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维在搅拌机内疏解30min，制得聚间苯二甲酰间苯二胺沉析纤维的质量浓度为5%的第二浆液。均匀混合第一浆液和第二浆液，制浆，经圆网纸机抄造成型，初步烘干制得毛坯纸。毛坯纸经湿水后，平衡10小时以上，保持干度为70%。控制压光机温度为270℃，将毛坯纸压轧成型得到吸波长寿命复合纸。该复合纸的表面性能及力学性能优异，具体性能参见表1。

[0061] 表1各实施例的吸波长寿命复合纸的表面性能和力学性能

[0062]

项目	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
单位面积的复合纸重量/g/cm ²	64.3	65.2	63.6	64.1
厚度/mm	0.082	0.084	0.072	0.086
抗张强度/kN/m	2.4	4.5	3.6	2.9
伸长率/%	3.1	9.8	7.5	6.8
撕裂度/mN	1852	3427	3002	2816

[0063] 从表1可以看出，结构纤维含量增加，其抗张强度会增加，撕裂度降低。这是因为结构纤维在复合纸中作为骨架，主要起增强作用。结构纤维含量增加，材料强度增加；粘结结构含量增加，材料间的作用力增大，撕裂度会增加。

[0064] 综上所述，本发明的吸波长寿命复合纸具有良好的表面性能和力学性能，能持续在高温200℃使用10万小时，并可耐-55℃的低温。

[0065] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包括在本发明的保护范围之内。