(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109422960 B
(45)授权公告日 2022.04.26

(21)申请号 201711267750.5
(22)申请日 2017.12.05
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109422960 A
(43)申请公布日 2019.03.05
(30)优先权数据
10-2017-0112130 2017.09.01 KR
(73)专利权人 现代自动车株式会社
地址 韩国首尔
专利权人 起亚自动车株式会社
高丽大学教产学协力团
(72)发明人 李成铉 郑淳俊 徐源振 李东昱
尹昊圭 徐欣永 廉容植 李在映
(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
代理人 程伟 朱慧宁
(51)Int.Cl.
C08L 23/12(2006.01)
C08K 9/04(2006.01)
C08K 9/02(2006.01)
C08K 7/06(2006.01)
C08J 5/06(2006.01)
(56)对比文件
JP 2010053172 A,2010.03.11
审查员 方佳明

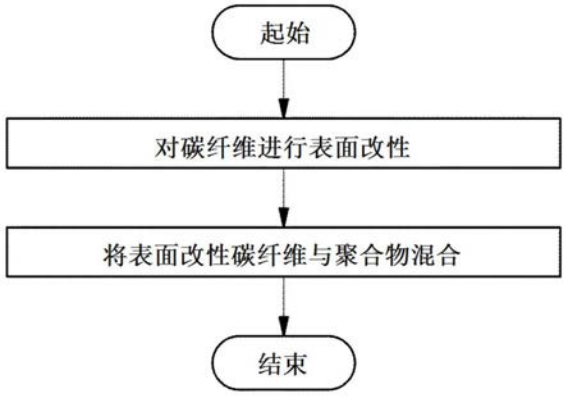
权利要求书3页 说明书14页 附图5页

(54)发明名称

碳纤维增强聚合物复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了碳纤维增强聚合物复合材料及其制备方法。碳纤维增强聚合物复合材料可以通过用两亲性嵌段共聚物对碳纤维的表面改性，然后形成表面改性碳纤维与聚合物的复合材料来改进界面结合力。



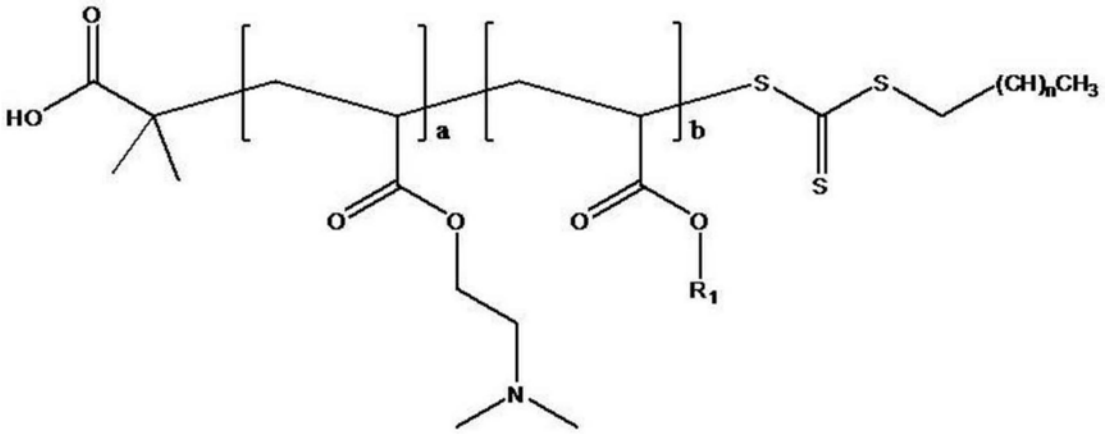
CN 109422960 B

1.一种制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法,其包括:

用由下式1或2表示的嵌段共聚物对碳纤维改性;以及

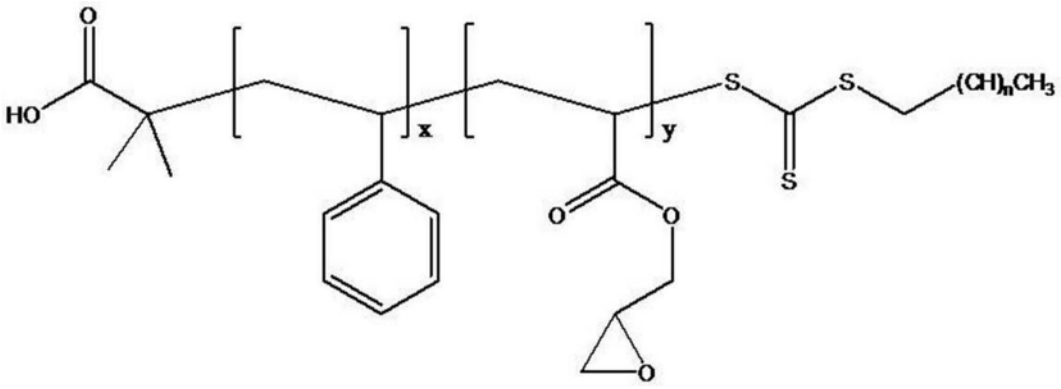
将用由下式1或2表示的嵌段共聚物改性的碳纤维与聚合物混合,

[式1]



其中,在式1中,a为10至50的整数并且b为满足a≤b≤50的整数,R_1为C_1至C_{20}烷基并且n为1至10的整数,

[式2]



其中,在式2中,x为50至90的整数并且y为满足10≤y≤x≤90的整数;以及n为1至10的整数。

2.根据权利要求1所述的制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法,其中,R_1为甲基或乙基。

3.根据权利要求1所述的制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法,其中,碳纤维在其表面上包含至少一个环氧基团或者在其表面上不含环氧基团。

4.根据权利要求3所述的制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法,其中,当碳纤维具有至少一个环氧基团时,以100重量份的环氧基团计,用100重量份至500重量份的嵌段共聚物对碳纤维进行表面改性。

5.根据权利要求3所述的制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法,其中,当碳纤维无环氧基团时,以100重量份的碳纤维计,用0.5重量份至5.0重量份的嵌段共聚物对碳纤维进行表面改性。

6.根据权利要求1所述的制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法,其中,嵌段共聚物具有10000至50000g/mol的重均分子量。

7.根据权利要求1所述的制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法，其中，碳纤维通过以下步骤进行改性，所述步骤包括：

将碳纤维分散在第一溶剂中以形成分散体；

将嵌段共聚物溶解在第二溶剂中以形成嵌段共聚物溶液；

将分散体与嵌段共聚物溶液混合以形成混合物；以及

在70℃至90℃的温度下搅拌混合物2至4小时。

8.根据权利要求1所述的制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法，其中，碳纤维通过以下步骤进行改性，所述步骤包括：

将嵌段共聚物溶解在极性为2.4至9.0的第二溶剂中以形成嵌段共聚物溶液；

将嵌段共聚物溶液喷涂在碳纤维的表面上；以及

在70℃至90℃的温度下使碳纤维与溶液混合2至4小时。

9.根据权利要求1所述的制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法，其中，聚合物为热塑性或热固性聚合物。

10.根据权利要求1所述的制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法，其中，将量为5重量％至55重量％的表面改性碳纤维与量为45重量％至95重量％的聚合物混合，所有重量％均以碳纤维增强聚合物复合材料的总重量计。

11.根据权利要求1所述的制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法，其中，改性的碳纤维与聚合物之间的混合在150℃至300℃的温度下进行30分钟至2小时。

12.根据权利要求1所述的制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法，其进一步包括：

将表面改性碳纤维和聚合物与选自以下的添加剂混合：马来酸酐接枝聚丙烯，玻璃纤维，抗氧化剂，以及它们的组合。

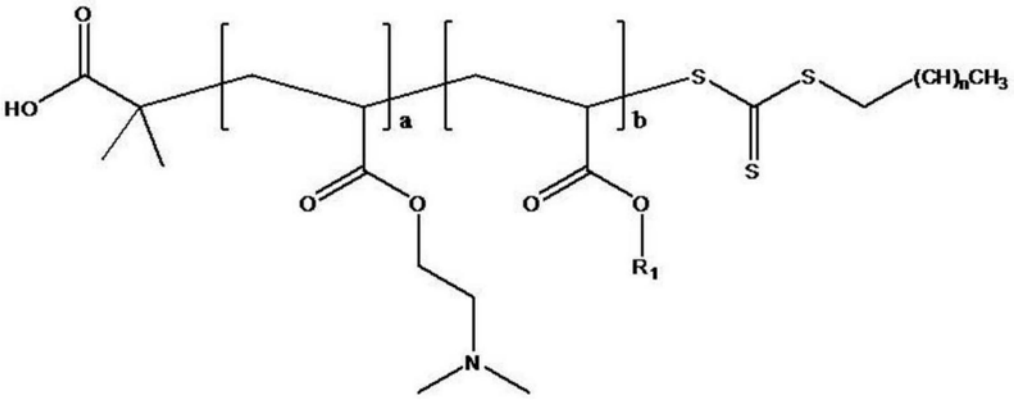
13.一种通过权利要求1所述的制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法获得的碳纤维增强聚合物复合材料。

14.一种碳纤维增强聚合物复合材料，其包含：

聚合物；以及

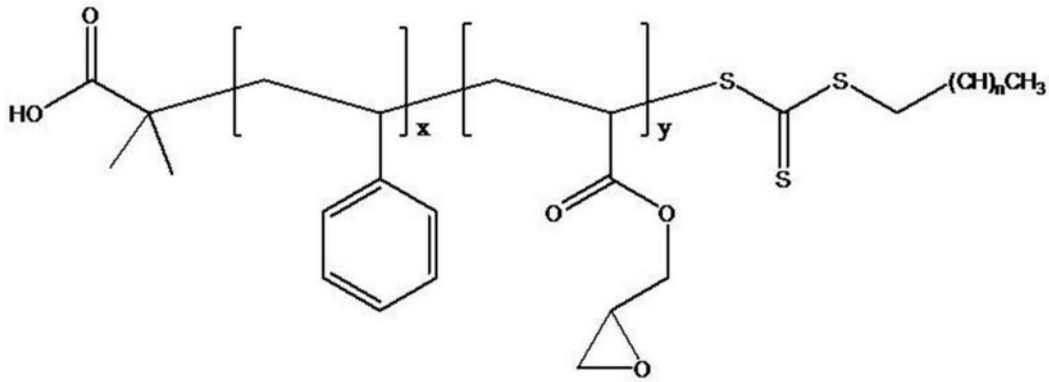
碳纤维，其用由式1或式2表示的嵌段共聚物进行改性：

[式1]



其中在式1中，a为10至50的整数并且b为满足a≤b≤50的整数，以及R_1为甲基或乙基并且n为1至10的整数，

[式2]



其中在式2中，x为50至90的整数并且y为满足10≤y≤x≤90的整数，以及n为1至10的整数，

其中碳纤维分散在聚合物中。

15.根据权利要求14所述的碳纤维增强聚合物复合材料，其中，聚合物为热塑性或热固性聚合物。

16.根据权利要求14所述的碳纤维增强聚合物复合材料，其中，嵌段共聚物具有10000至50000g/mol的重均分子量。

17.根据权利要求14所述的碳纤维增强聚合物复合材料，其包含：

量为45重量％至95重量％的聚合物；和

量为5重量％至55重量％的表面改性碳纤维，

所有重量％均以聚合物复合材料的总重量计。

18.根据权利要求14所述的碳纤维增强聚合物复合材料，其进一步包含分散于聚合物中的添加剂，所述添加剂选自马来酸酐接枝聚丙烯、玻璃纤维、抗氧化剂以及它们的组合。

19.一种用于车辆的部件，其包含权利要求14所述的碳纤维增强聚合物复合材料。

20.根据权利要求19所述的用于车辆的部件，其中，部件选自座椅框架，车顶框架，横梁，以及它们的组合。

碳纤维增强聚合物复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及碳纤维增强聚合物复合材料及其制备方法。碳纤维增强聚合物复合材料可以通过用两亲性嵌段共聚物对碳纤维改性(例如对碳纤维的表面改性),然后形成表面改性碳纤维与聚合物的复合材料来改进界面结合力。

背景技术

[0002] 在汽车工业中进行着用以抑制CO_2的产生并提高燃油效率的持续研究。基于该目的,连续不断地尝试着用聚合物复合材料来替代车辆的金属部件。例如,碳纤维复合材料表现出优良的电学、热学和机械性能,因此被研究用于从车辆工业到航空航天的各种应用中。

[0003] 使碳纤维经受最终加工,即称为“上浆(sizing)”的表面处理,从而防止纤维受摩擦损害,改进与热固性树脂的浸润性并减少制造过程中的表面孔隙。在上浆过程中,与热固性树脂(例如环氧树脂)的界面结合力可以得以改进,然而,由于与普通热塑性树脂(例如高疏水性聚合物)的相容性差,所以会无法获得机械性能等。因此,聚合物复合材料可以用玻璃纤维来增强。如此,可以容易地实现表面处理以及与大多数聚合物的相容性,以用于各种行业中,然而,碳纤维可能在高亲水性聚合物(例如尼龙)的应用上受限。

[0004] 在现有技术中,公开了使用UV-臭氧进行表面处理的碳纤维,并且又利用界面结合剂使碳纤维的表面官能化以提高与树脂基质的结合强度。

[0005] 此外,在现有技术中,可以用硝酸处理碳纤维,将硅烷基界面结合剂加入其中,然后可以将所得混合物与热塑性聚合物(例如聚丙烯)混合,以提高两种成分之间的结合强度。

[0006] 同样地,在现有技术中,可以进行通过用酸或碱或者臭氧或者等离子体处理来除去附着于碳纤维表面的上浆剂的预处理,然后将碳纤维与聚合物混合,以提高碳纤维与聚合物之间的结合强度。然而,这种预处理步骤会非常危险,其消除了碳纤维的固有性能,并且在表面处理之后产生大量的废物。

[0007] 公开于该背景部分的以上信息仅用于增强对本发明的背景的理解,因此其可以包含不构成已为该国家中本领域普通技术人员所知的现有技术的信息。

发明内容

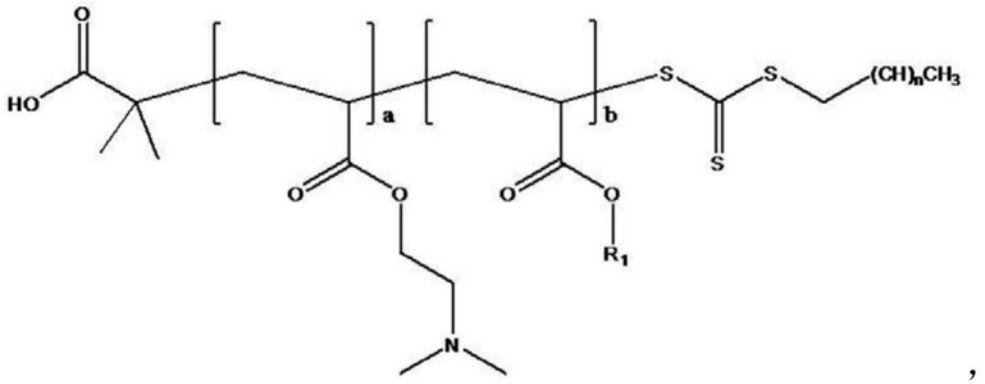
[0008] 在优选的方面中,提供一种用于制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法以及碳纤维增强聚合物复合材料,其中所述方法能够在不进行预处理碳纤维的情况下改进碳纤维与聚合物之间的界面结合力,所述碳纤维增强聚合物复合材料可以具有显著改进的机械性能例如拉伸强度。

[0009] 本发明的目的不限于上述那些。本发明的目的将从以下描述中清楚地得以理解,并且可以通过权利要求书中限定的手段及其组合来实现。

[0010] 在一方面中,提供一种制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法。该方法可以包括:i)用由下式1或2表示的嵌段共聚物对碳纤维改性,以及ii)将表面改性碳纤维与聚合物混

合。

[0011] 在某些实施方案中，式1为：

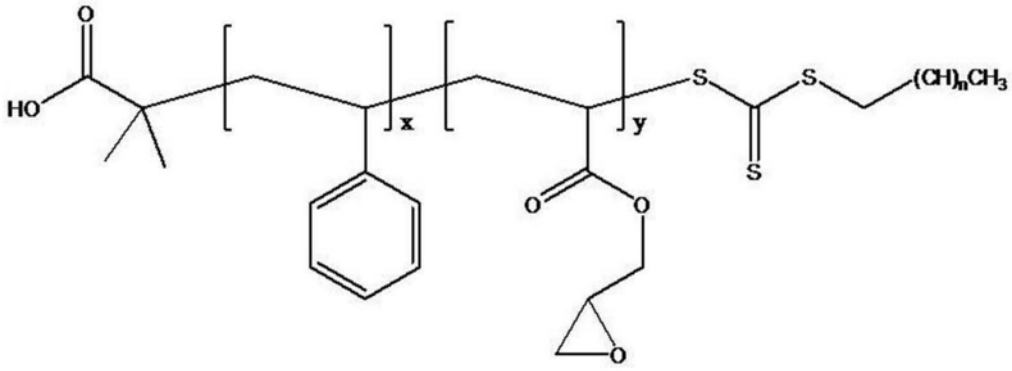
[0012] 

，

[0013] 其中，在式1中，a为10至50的整数，并且b为满足a≤b≤50的整数；以及

[0014] R_1为C_1至C_{20}烷基例如甲基或乙基，并且n为1至10的整数，

[0015] 在某些实施方案中，式2为：

[0016] 

，

[0017] 其中，x为50至90的整数，y为满足10≤y≤x≤90的整数，并且n为1至10的整数。

[0018] 优选地，碳纤维可以在其表面上具有至少一个环氧基团，或者可以在其表面上无环氧基团。

[0019] 当碳纤维具有至少一个环氧基团时，以100重量份的环氧基团计，可以用约100重量份至500重量份的嵌段共聚物在碳纤维的表面上对碳纤维适当地改性。

[0020] 当碳纤维无环氧基团时，以100重量份的环氧基团计，可以用约0.5重量份至5.0重量份的嵌段共聚物在碳纤维的表面上对碳纤维适当地改性。

[0021] 嵌段共聚物可以适当地具有约10000至50000g/mol的重均分子量。

[0022] 碳纤维可以通过以下步骤进行改性，所述步骤包括：将碳纤维分散在第一溶剂中以形成分散体，将嵌段共聚物溶解在第二溶剂中以形成聚合物溶液，将分散体与溶液混合以形成混合物，然后在约70℃至90℃的温度下搅拌混合物约2至4小时。

[0023] 碳纤维可以通过以下步骤进行改性，所述步骤包括：将嵌段共聚物溶解在极性为约2.4至9.0的溶剂中以形成聚合物溶液，将聚合物溶液喷涂在碳纤维的表面上，然后在约70℃至90℃的温度下使碳纤维与溶液混合约2至4小时。

[0024] 聚合物可以为热塑性或热固性聚合物。

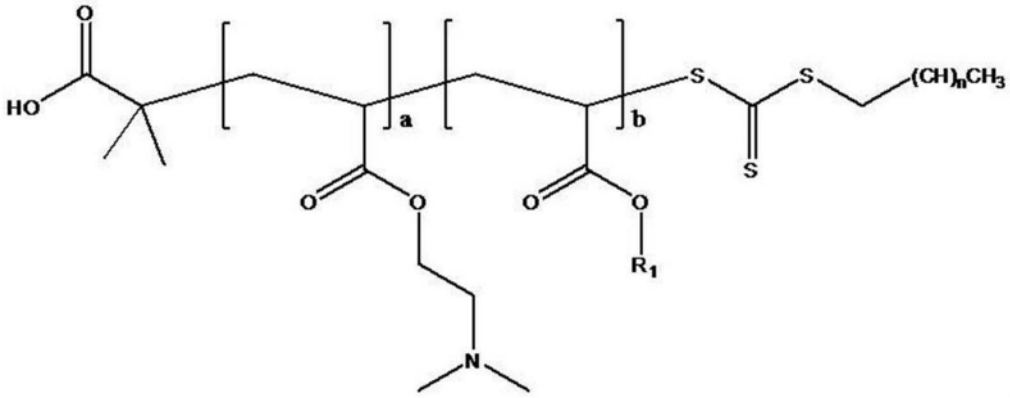
[0025] 优选地，可以将量为约5重量％至55重量％的表面改性碳纤维与量为约45重量％至95重量％的聚合物混合，所有重量％均以碳纤维增强聚合物复合材料的总重量计。

[0026] 可以在约150℃至300℃的温度下使表面改性碳纤维与聚合物混合约30分钟至2小时。

[0027] 该方法可以进一步包括将改性碳纤维和聚合物与选自以下的添加剂混合:马来酸酐接枝聚丙烯,玻璃纤维,抗氧化剂,以及它们的组合。

[0028] 在另一方面中,提供一种碳纤维增强聚合物复合材料,其可以包含聚合物和可用嵌段共聚物改性的碳纤维。

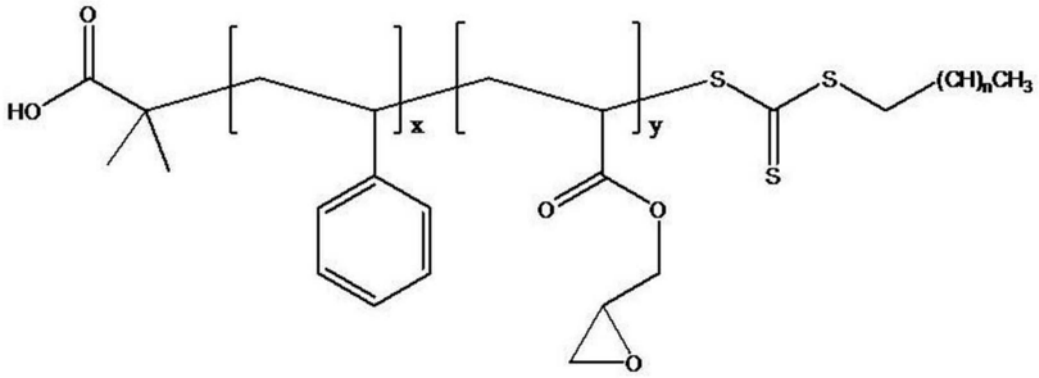
[0029] 在某些实施方案中,式1为:

[0030] 

,

[0031] 其中,在式1中,a为10至50的整数,并且b为满足a≤b≤50的整数;以及R_1为甲基或乙基,并且n为1至10的整数。

[0032] 在某些实施方案中,式2为:

[0033] 

,

[0034] 其中,在式2中,x为50至90的整数,并且y为满足10≤y≤x≤90的整数;以及n为1至10的整数。

[0035] 优选地,碳纤维可以分散在聚合物中。

[0036] 聚合物可以适当地为热塑性或热固性聚合物。

[0037] 嵌段共聚物可以适当地具有约10000至50000g/mol的重均分子量。

[0038] 聚合物复合材料可以适当地包含:量为约45重量%至95重量%的聚合物,和量为约5重量%至55重量%的表面改性碳纤维,所有重量%均以聚合物复合材料的总重量计。

[0039] 聚合物复合材料可以进一步包含可分散在聚合物中的添加剂,所述添加剂可以选自马来酸酐接枝聚丙烯,玻璃纤维,抗氧化剂,以及它们的组合。

[0040] 进一步提供一种可由或者通过如本文所述的方法获得的聚合物复合材料。

[0041] 还提供一种用于车辆的部件,其可以包含如本文所述的碳纤维增强聚合物复合材料。所述部件可以选自座椅框架,车顶框架,横梁,以及它们的组合。

[0042] 在本文中进一步提供一种包括如本文所述的部件的车辆。本发明的其它方面将在下文中公开。

附图说明

[0043] 现在将参考在附图中所示的某些示例性实施方案来详细地描述本发明的上述和其它特征，在下文中附图仅以举例说明的方式给出，因此其不限制本发明，并且其中：

[0044] 图1示出根据本发明示例性实施方案用于制备示例性碳纤维增强聚合物复合材料的示例性方法；

[0045] 图2示出根据本发明示例性实施方案通过湿法处理对示例性碳纤维的表面改性的示例性方法；

[0046] 图3示出根据本发明实施方案通过干法处理对示例性碳纤维的表面改性的示例性方法；

[0047] 图4A示出关于由根据本发明示例性实施方案的实施例1中获得的由示例性嵌段共聚物进行表面改性的示例性碳纤维的表面的X射线光电子能谱(XPS)分析结果；

[0048] 图4B示出关于由比较例1中获得的嵌段共聚物进行表面改性的碳纤维的表面的X射线光电子能谱(XPS)分析结果；

[0049] 图5A示出关于在比较例1所获样品的断裂表面的SEM(扫描电子显微镜)分析结果；

[0050] 图5B示出关于根据本发明的比较例1所获样品的断裂表面的SEM分析结果；

[0051] 图5C示出关于在根据本发明示例性实施方案的实施例1所获示例性样品中的示例性断裂表面的SEM分析结果；以及

[0052] 图5D示出关于在根据本发明示例性实施方案的实施例1所获示例性样品的示例性断裂表面的SEM分析结果。

具体实施方式

[0053] 从以下参考附图的优选实施方案中将清楚地理解上述目的以及其它目的、特征和优点。然而，本发明并不限于这些实施方案，并且其将以不同的形式来实施。这些实施方案被提出来仅仅是为了提供对所公开上下文的全面和完整的理解，并且使本领域技术人员充分地了解本发明的技术思想。

[0054] 贯穿附图的描述，相同的附图标记指代相同的元件/元素。在附图中，为了清楚起见，将结构的尺寸放大。应该理解，尽管这里可以使用术语第一、第二等来描述各种元件/元素，但是不应用这些术语限制这些元件/元素，并且这些元件/元素仅用于区分一个元件/元素和另一个元件/元素。例如，在本发明所限定的范围内，第一元件/元素可以被称为第二元件/元素，并且类似地，第二元件/元素可以被称为第一元件/元素。除非上下文另外明确指出，否则单数形式也旨在包括复数形式。

[0055] 在本文中使用的术语仅仅是为了描述特定的实施方案，而并非旨在用于限制。如在本文中所使用的，除非上下文另外明确指出，否则单数形式“一”和“该”也旨在包括复数形式。将进一步理解的是，当在本说明书中使用时，术语“包括”、“包含”、“具有”等说明所述的特征、区域、整数、步骤、操作、元件和/或成分的存在，但是不排除一个或多个其它特征、区域、整数、步骤、操作、元件、成分和/或其组合的存在或添加。

[0056] 应当理解，如在本文中所使用的术语“车辆”或“车辆的”或其它类似术语一般包括机动车辆，例如包括运动型多用途车辆(SUV)、大客车、卡车、各种商用车辆的乘用车辆，包括各种舟艇和船舶的船只，航空器等等，还包括混合动力车辆、电动车辆、插电式混合动力电动车辆、氢动力车辆以及其它替代性燃料车辆(例如源于非石油的能源的燃料)。正如本文中所指代的那样，混合动力车辆是具有两个或更多个动力源的车辆，例如具有汽油动力和电力动力的车辆。

[0057] 此外，除非特别说明或从上下文中可明显看出，否则如在本文中所使用的，术语“约”应理解为在本领域的正常公差范围内，例如在平均值的两个标准差内。“约”可以理解为在所述值的10％、9％、8％、7％、6％、5％、4％、3％、2％、1％、0.5％、0.1％、0.05％或0.01％内。除非上下文另外明确，否则在本文中提供的所有数值均由术语“约”修饰。

[0058] 除非另外定义，否则在本文中使用的包括技术和科学术语的所有术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。将进一步理解的是，诸如在通用字典中定义的那些术语应该被解释为具有与其在相关领域和本公开环境中的含义一致的含义，而将不被解释为理想化或过于正式的含义，除非在本文中明确地如此定义。

[0059] 图1示出根据本发明示例性实施方案用于制备示例性碳纤维增强聚合物复合材料的示例性方法。

[0060] 例如，用于制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法可以包括用两亲性嵌段共聚物对碳纤维(例如碳纤维的表面)改性，然后将表面改性碳纤维与聚合物混合。

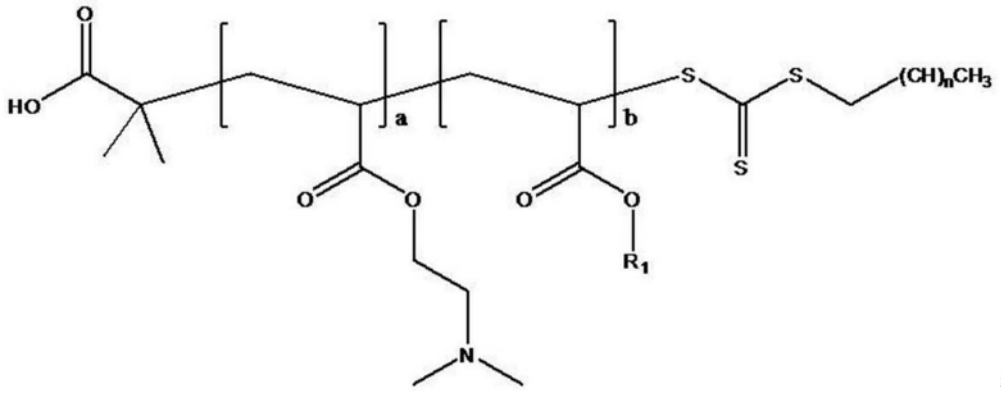
[0061] 碳纤维可以分散在聚合物中并与聚合物形成复合材料，从而改进机械性能例如拉伸强度。碳纤维可以是长度为约4㎜至8㎜的长纤维。

[0062] 碳纤维可以包含可通过上浆附着到其表面的环氧基团，或者可以无环氧基团。优选地，碳纤维可以不经受诸如用酸或碱或者臭氧或者等离子体处理的预处理，其并未除去通过上浆形成的环氧基团。作为参考，“不具有通过上浆附着到其上的环氧基团的碳纤维”、“无附着到其上的环氧基团的碳纤维”等可以包括通过上浆在预处理之后除去其环氧基团的碳纤维，以及未经受上浆的碳纤维。

[0063] 在下文中，如在本文中所用的术语“碳纤维”是指在用嵌段共聚物进行表面改性之前的碳纤维，术语“改性碳纤维”或“表面改性碳纤维”意指用嵌段共聚物进行改性或表面改性的碳纤维。亦即，这两种术语清楚地用于不同的含义。

[0064] 碳纤维可以用由下式1或2表示的两亲性嵌段共聚物进行表面改性：

[0065] [式1]

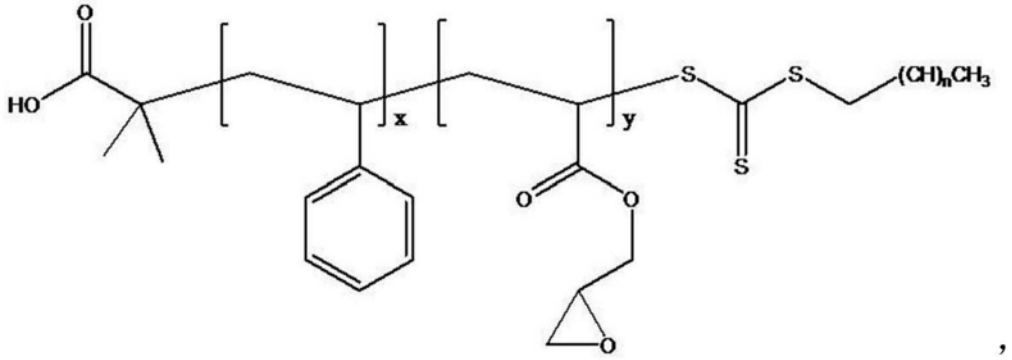
[0066] 

,

[0067] 其中a为10至50的整数，并且b为满足a≤b≤50的整数；以及

[0068] R_1为甲基或乙基，并且n为1至10的整数，

[0069] [式2]

[0070] 

，

[0071] 其中x为50至90的整数，并且y是满足10≤y≤x≤90的整数；以及

[0072] n为1至10的整数。

[0073] 由式1表示的嵌段共聚物可以包含具有叔胺基团的单元结构。因此，当碳纤维的表面用嵌段共聚物来改性时，叔胺基团可以与通过上浆附着到碳纤维表面的环氧基团反应。因此，可以防止由环氧基团引起的与疏水性聚合物的相容性变差。

[0074] 在式1中，a意指包含叔胺的单元结构的聚合度，并且可以优选为10至50的整数。当a小于10时，对表面改性碳纤维与聚合物之间的界面结合力的改进会不充分，而当a大于50时，在表面改性碳纤维与聚合物之间的相容性会变差。

[0075] 由式2表示的嵌段共聚物可以包含含环氧基团的单元结构。因此，当碳纤维的表面用嵌段共聚物来改性时，环氧基团可以与通过上浆附着到碳纤维表面的环氧基团反应。如此，可以防止疏水性聚合物与附着于碳纤维的环氧基团之间的相容性变差。

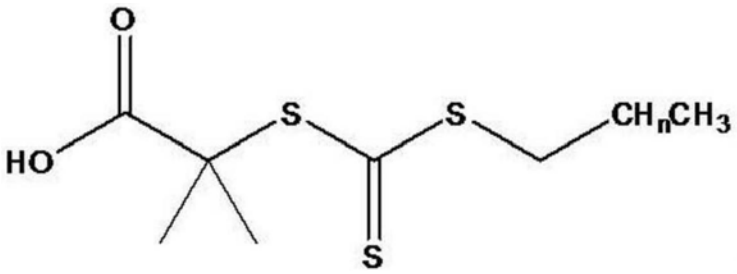
[0076] 在式2中，y意指包含环氧基团的单元结构的聚合度，并且可以优选为满足10≤y≤x≤90的整数。在式2中，x可以为聚苯乙烯的聚合度，并且可以优选为50至90的整数。当x和y满足以上限定的条件时，表面改性碳纤维与聚合物之间的界面结合力可以得到充分的改进，并且能够防止相容性变差的问题。

[0077] 由式1表示的嵌段共聚物可以包含亲水性离子基团(例如包含叔胺基团的单元结构)和疏水性离子基团(例如包含R_1的单元结构)两者，并且由式2表示的嵌段共聚物也可以包含亲水性离子基团(包含环氧基团的单元结构)和疏水性离子基团(聚苯乙烯)两者。换言之，嵌段共聚物可以适当地为两亲性嵌段共聚物。因此，使用其进行表面改性的碳纤维可以均匀地分散在亲水性聚合物以及热塑性疏水性聚合物(例如聚烯烃)中，由此显著地改进复合材料的界面结合力和机械性能。

[0078] 由式1或式2表示的嵌段共聚物可以具有约10000g/mol至100000g/mol，约10000g/mol至50000g/mol，或者特别是约10000g/mol至约30000g/mol的重均分子量。当重均分子量小于约10000g/mol时，由于分子量过低，与聚合物的相容性会变差，而当重均分子量大于约100000g/mol时，表面改性会不足并且嵌段共聚物会充当结合剂。

[0079] 由式1或式2表示的嵌段共聚物可以通过使对应于单元结构的单体与由下式3表示的链转移剂反应来获得：

[0080] [式3]

[0081] 

,

[0082] 其中n为1至10的整数。

[0083] 优选地，嵌段共聚物可以通过以下方式获得：使由下式3表示的链转移剂与反应引发剂在溶剂(例如甲苯)中反应，然后依次或同时向溶液中加入各自的单体，随后进行反应。嵌段共聚物的合成方法并不限于此。

[0084] 碳纤维的表面改性可以通过湿法处理或干法处理来进行。

[0085] 图2示出通过湿法处理对碳纤维进行表面改性的示例性方法。例如，对碳纤维进行表面改性的方法可以包括将碳纤维分散在溶剂中以形成分散体，将嵌段共聚物溶解在溶剂中以形成聚合物溶液，将分散体与共聚物溶液混合以形成混合物，然后在一定条件下搅拌混合物。

[0086] 可以根据碳纤维的类型来改变用于分散碳纤维的溶剂。当通过上浆将环氧基团附着到碳纤维的表面时，可以使用非极性溶剂来防止环氧基团溶解，而当未使环氧基团附着时，可以使用极性为约2.4为9.0的溶剂。

[0087] 此外，用于溶解嵌段共聚物的溶剂可以优选为与在分散碳纤维的步骤中相同的溶剂，以使分散体与溶液均匀地混合。嵌段共聚物可以适当地为两亲性嵌段共聚物，并且可以容易地溶解在现有技术的任何溶剂中。

[0088] 然后，可以在约70℃至90℃的温度下将碳纤维分散体和嵌段共聚物溶液的混合物搅拌约2至4小时以对碳纤维的表面改性。当搅拌温度小于约70℃或搅拌时间小于约2小时时，会使得无法充分进行碳纤维的表面改性，而当搅拌温度大于约90℃或搅拌时间大于约4小时时，表面改性会过度。

[0089] 图3示出通过干法处理对碳纤维进行表面改性的方法。例如，对碳纤维进行表面改性的方法可以包括将嵌段共聚物溶解在第二溶剂中以形成聚合物溶液，将聚合物溶液喷涂到碳纤维的表面上，然后在一定条件下将碳纤维与溶液混合。

[0090] 用于溶解嵌段共聚物的溶剂由于两亲性嵌段共聚物的性质而不受特别限制，而可以是具有约2.4至9.0的极性的溶剂。

[0091] 在将嵌段共聚物溶液喷涂到碳纤维上之前，该方法可以进一步包括使用混合器等分离或研磨碳纤维，这可以增加碳纤维与溶液之间的接触面积。

[0092] 喷涂溶液的方法不受特别限制，并且可以根据溶剂的类型和量、碳纤维的量等进行适当地改变。

[0093] 在将溶液喷涂到碳纤维上之后，可以在约70℃至90℃的温度下将碳纤维和溶液混合(搅拌)约2至4小时以对碳纤维进行表面改性。当搅拌温度小于约70℃或搅拌时间小于约2小时时，会使得碳纤维无法进行表面改性，而当搅拌温度大于约90℃或搅拌时间大于约4小时时，表面改性会过度。可以使用任何混合方法而无特别的限制，只要碳纤维可以适当地与喷涂在其上的溶液接触并反应即可。

[0094] 用于对碳纤维进行表面改性的溶剂的量不受特别限制。在湿法处理中，可以以使得碳纤维充分浸渍和分散的量使用溶剂。在干法处理中，可以以使得溶剂可喷涂的量使用溶剂。在干法处理完成之后，可以将溶剂的量优选地限定为最小以便于去除。

[0095] 可以根据碳纤维的类型来改变用于对碳纤维进行表面改性的嵌段共聚物的量。例如，嵌段共聚物的量可以取决于碳纤维是否通过上浆而包含环氧基团。

[0096] 在其表面上通过上浆而包含至少一个环氧基团的碳纤维(可以未经预处理)可以用约100重量份至500重量份的嵌段共聚物来进行表面改性，以100重量份的环氧基团计。环氧基团的重量可以为以碳纤维总重量计的约1.4重量％。

[0097] 在其表面上不具有通过上浆的环氧基团的碳纤维(其环氧基团通过预处理被除去)，或者未进行上浆的碳纤维可以用约0.5重量份至5.0重量份的嵌段共聚物来进行表面改性，以100重量份的环氧基团计。

[0098] 本发明可以通过以下方式提供一种具有优良机械性能(例如拉伸强度)的碳纤维增强聚合物复合材料：将用由式1或式2表示的嵌段共聚物进行表面改性的碳纤维与聚合物混合，以改进碳纤维与聚合物之间的界面结合力。

[0099] 聚合物可以为热塑性或热固性聚合物。优选地，聚合物可以为热塑性聚合物，例如聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯，或者为热固性聚合物，例如酚醛树脂、聚酯或聚氨酯。

[0100] 表面改性碳纤维与聚合物之间的混合可以通过将量为约5重量％至55重量％的表面改性碳纤维与量为约45重量％至95重量％的聚合物混合来进行，所有重量％均以碳纤维增强聚合物复合材料的总重量计。当表面改性碳纤维的含量小于约5重量％时，对碳纤维增强聚合物复合材料的机械性能的改进会不充分，而当含量大于约55重量％时，会无法通过模塑(例如注塑)制得的部件。

[0101] 表面改性碳纤维与聚合物之间的混合可以在约150℃至300℃的温度下进行约30分钟至2小时。此外，混合方法不受特别限制，例如适当地使用捏合机等来进行。

[0102] 当将表面改性碳纤维与聚合物混合时，可以进一步添加选自马来酸酐接枝聚丙烯、玻璃纤维、抗氧化剂及其组合的添加剂。

[0103] 马来酸酐接枝聚丙烯可以是用于进一步改进碳纤维与聚合物之间的界面结合力的成分，并且可以以约12重量％或更少的量添加，以碳纤维增强聚合物复合材料的总重量计。当含量大于约12重量％时，由于马来酸酐接枝聚丙烯的低机械性能，使得碳纤维增强聚合物复合材料的拉伸强度等会变差。

[0104] 玻璃纤维可以是用于进一步改进碳纤维增强聚合物复合材料的机械性能的成分，并且可以以以下方式添加：使得表面改性碳纤维和玻璃纤维的总量为约70重量％或更少，以碳纤维增强聚合物复合材料的总重量计。

[0105] 通过在本文中所述的方法制得的根据本发明示例性实施方案的碳纤维增强聚合物复合材料可以包含以下碳纤维，所述碳纤维可以分散在聚合物中并且用由如上所述的式1或式2表示的嵌段共聚物来进行改性或表面改性。以上已经描述了聚合物和嵌段共聚物，因此将省略对其的详细说明。

[0106] 根据本发明的各种示例性实施方案，用于制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法可以包括用包含叔胺基团或环氧基团的嵌段共聚物对碳纤维(其经受过使用环氧树脂等的上浆(表面处理))进行表面处理，然后将表面改性碳纤维与热塑性或热固性聚合物混合。结

果是,在表面改性碳纤维与聚合物之间的界面结合力可以得到极大的改进,从而使得可以提供一种具有优良机械性能(例如拉伸强度)的碳纤维增强聚合物复合材料。

[0107] 在现有技术中,通过常规方法,使用酸或碱或者臭氧或者等离子体对用环氧树脂等上浆的碳纤维进行处理,以除去附着于碳纤维表面的环氧基团,然后用增容剂处理碳纤维以改进碳纤维与聚合物之间的相容性。结果是,碳纤维的性能会不可避免地被消除,并且会无法实现批量生产。然而,本发明能够在没有上述预处理的情况下改进界面结合力,从而保持碳纤维的固有性能,并且有利于批量生产。

[0108] 在下文中,将参考实施例来更详细地描述本发明。然而,这些实施例仅仅是为了说明本发明而提供的,不应被解释为限制本发明的范围。

[0109] 实施例1

[0110] 1.制备由式1表示的嵌段共聚物

[0111] 将4g由式3表示的链转移剂(n=10)与0.2g作为反应引发剂的偶氮二异丁腈(AIBN)装入500ml烧瓶中,并在真空下搅拌约30分钟。然后,完全除去水分,向其中加入甲苯,而后在室温(25℃)和约300RPM下充分搅拌所得混合物,直到链转移剂和反应引发剂完全溶解。

[0112] 用氩气吹扫0.2摩尔的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA,Sigma-Aldrich)单体(在式1中,聚合度a=38),然后将其加入到包含链转移剂和反应引发剂的溶液中,在维持在约80℃温度的油浴中使反应进行16小时。

[0113] 然后,也用氩气吹扫1摩尔的甲基丙烯酸甲酯(MMA,Sigma-Aldrich)单体(在式1中,聚合度b=50),将其加入到该溶液中,在相同条件下使反应进行24小时,从而合成嵌段共聚物。

[0114] 最后,将合成的嵌段共聚物用四氢呋喃溶剂稀释,然后在己烷溶剂中分批沉淀。

[0115] 在通过尺寸为0.2μm的Teflon过滤器过滤沉淀物后,再次将残留物溶解在四氢呋喃中,重复过滤三次以除去未反应的单体。将最后过滤的嵌段共聚物在真空烘箱中并在约50℃的温度下干燥约一天。

[0116] 2.用嵌段共聚物对碳纤维的表面进行改性/湿法处理

[0117] 通过机械混合将经上浆的碳纤维(Toray Carbon Fiber America公司,T-700S)分散在二甲苯溶剂中以获得分散体。

[0118] 另外,将通过上述方法获得的嵌段共聚物溶解在二甲苯中以制得溶液。

[0119] 此时,以100重量份的包含在经上浆的碳纤维中的环氧基团计,以300重量份的量溶解嵌段共聚物。

[0120] 将分散体与溶液混合,并通过机械方法在约80℃的温度下搅拌约3小时。在搅拌之后,将所得产物用二甲苯洗涤三次,并在室温(25℃)下干燥约24小时,从而获得用嵌段共聚物进行表面改性的碳纤维。

[0121] 3.将表面改性碳纤维与聚合物混合

[0122] 将20重量%的由所述方法获得的表面改性碳纤维与80重量%的聚丙烯(GS Caltex有限公司,H550)混合。具体地,使用捏合机在约200℃的温度下进行约40分钟的混合,从而获得碳纤维增强聚合物复合材料。

[0123] 将碳纤维增强聚合物复合材料在普通挤出机中并在约200℃的温度下熔融混合,

然后造粒。结果是，将颗粒状的碳纤维增强聚合物复合材料注塑以制得样品。

[0124] 比较例1

[0125] 除了是在没有对碳纤维进行表面改性的情况下将经上浆的碳纤维与聚丙烯混合之外，以与实施例1中相同的方式制备碳纤维增强聚合物复合材料的样品。

[0126] 测试例1

[0127] 1.X射线光电子能谱(XPS)分析

[0128] 通过XPS对实施例1中获得的用嵌段共聚物进行表面改性的碳纤维进行分析。结果示于图4A中。此外，通过XPS对比较例1中经上浆的碳纤维的表面进行分析。结果示于图4B中。

[0129] 与图4A中用嵌段共聚物进行表面改性的碳纤维表面的XPS分析结果相比，图4B中存在于经上浆的碳纤维表面上的环氧基团在286.6eV处的峰显著降低。另外，与图4B相比，在图4A中对应于嵌段共聚物结构的在286.1eV(C-O-C)和287.7eV(C=O)处的峰显著增加。

[0130] 这表明，在实施例1中，附着于经上浆的碳纤维表面的环氧基团与嵌段共聚物的叔胺基团反应，从而使得嵌段共聚物在碳纤维的表面上有效地官能化。

[0131] 2.测量机械性能

[0132] 测量实施例1和比较例1中获得的样品的拉伸强度、拉伸模量和伸长率。具体地，根据ASTM D 638，在室温(25℃)并且在50mm/min的拉伸速度下测量这些性能。结果示于下表1中。

[0133] 表1

[0134]

项	拉伸强度[MPa]	拉伸模量[GPa]	伸长率[%]
聚丙烯	41.3±3.4	1.4±0.2	12.0±1.1
比较例1	77.0±2.2	7.5±0.9	1.7±0.1
实施例1	106.1±7.1	8.9±0.2	1.5±0.2

[0135] 参考附图，根据实施例1的样品的拉伸强度平均为106.1MPa，比根据比较例1的样品增加了约37.8％。这是由于用嵌段共聚物进行表面改性的碳纤维与聚合物(聚丙烯)之间得以改进的界面结合力。

[0136] 3.SEM(扫描电子显微镜)分析

[0137] 通过SEM测量根据实施例1和比较例1的样品的断裂表面。结果示于图5A至图5D中。具体地，图5A和图5B示出比较例1的结果，图5C和图5D示出实施例1的结果。

[0138] 如在图5A至图5D中所示，在根据比较例1的样品的情况中，碳纤维与聚合物之间的界面很差并且有分离，但是在根据实施例1的样品的情况中，表面改性碳纤维很好地结合于聚合物而没有任何间隙。

[0139] 从测试例1可以看出，根据本发明的实施方案，由于成分之间的优良界面结合力，所以可以获得表现出优良机械强度(例如拉伸强度)的碳纤维增强聚合物复合材料。

[0140] 实施例2至7

[0141] 通过改变诸如嵌段共聚物的分子量、聚合度和处理含量的条件，以与实施例1中相同的方式制得样品。

[0142] 首先，制备下表2中所示的嵌段共聚物，然后用嵌段共聚物对经上浆的碳纤维的表面改性。

[0143] 表2

[0144]

项	碳纤维	嵌段共聚物				
		类型	聚合度	分子量 [g/mol]	含量 1)	改性方法
实施例 2	sp-CF 2)	式 1	a=20, b=70	11500	100 重量份	湿法
实施例 3	sp-CF	式 1	a=40, b=50	11500	100 重量份	湿法
实施例 4	sp-CF	式 1	a=20, b=70	11500	300 重量份	湿法
实施例 5	sp-CF	式 1	a=40, b=50	11500	300 重量份	湿法
实施例 6	sp-CF	式 1	a=20, b=70	19800	300 重量份	湿法
实施例 7	sp-CF	式 1	a=20, b=70	28400	300 重量份	湿法

[0145] 1)是以100重量份的包含在表2经上浆的碳纤维中的环氧基团计

[0146] 2)意指经上浆的原始碳纤维

[0147] 然后,以与实施例1中相同的方式将碳纤维与聚合物(聚丙烯)混合,从而制得碳纤维增强聚合物复合材料的样品。

[0148] 测试例2

[0149] 测量根据实施例2至实施例7的样品的拉伸强度、拉伸模量和伸长率。测量方法与测试例1中的相同。结果示于下表3中。

[0150] 表3

[0151]

项	拉伸强度[MPa]	拉伸模量[GPa]	伸长率[%]
实施例2	98.6±4.1	8.3±0.2	1.7±0.2
实施例3	101.1±1.4	8.4±0.4	1.7±0.1
实施例4	102.7±2.7	8.1±0.1	1.6±0.1
实施例5	108.0±1.1	9.1±0.2	1.6±0.1
实施例6	118.0±1.6	9.3±0.1	1.6±0.1
实施例7	120.2±4.2	9.4±0.6	1.7±0.2

[0152] 实施例2、6和7的结果表明,随着嵌段共聚物的分子量增加,机械性能例如拉伸强度得以改进。

[0153] 此外,将实施例2的结果与实施例3的结果进行比较,或将实施例4的结果与实施例5的结果进行比较,随着包含叔胺基团的单元结构的聚合度(a)增加,机械性能得以改进。另外,将实施例2的结果与实施例4的结果进行比较,或将实施例3的结果与实施例5的结果进行比较,随着处理的嵌段共聚物的量增加,机械性能得以改进。

[0154] 实施例8和9

[0155] 除了在将表面改性碳纤维与聚合物(聚丙烯)混合的步骤中添加马来酸酐接枝聚丙烯(Sigma-Aldrich,MAH接枝率:0.6重量%)之外,以与实施例4中相同的方式制得碳纤维增强聚合物复合材料的样品。各成分的组成示于下表4中。

[0156] 表4

[0157]

项	聚合物	表面改性碳纤维	马来酸酐接枝聚丙烯
实施例8	76.3重量%	19.1重量%	4.6重量%
实施例9	75.2重量%	18.8重量%	6.0重量%

[0158] 测试例3

[0159] 测量根据实施例8和9的样品的拉伸强度、拉伸模量和伸长率。测量方法与测试例1中的相同。结果示于下表5中。

[0160] 表5

[0161]

项	拉伸强度[MPa]	拉伸模量[GPa]	伸长率[%]
实施例4	102.7±2.7	8.1±0.1	1.6±0.1
实施例8	123.5±3.2	9.1±0.2	1.7±0.1
实施例9	128.4±2.7	9.4±0.3	1.6±0.1

[0162] 参考附图,当进一步添加马来酸酐接枝聚丙烯时,至少表面改性碳纤维的拉伸强度大幅改进。

[0163] 实施例10和11

[0164] 碳纤维的表面通过干法处理而不是湿法处理来改性,并且在改性之前用酸来处理碳纤维以除去通过上浆附着到其表面的环氧基团。下面将描述详细的制备方法。

[0165] 1.处理碳纤维

[0166] 与实施例1至9不同,此处所用的碳纤维是通过以下方式获得的:在80℃的温度下将在体积比为1:3:3的硝酸、硫酸和去离子水的溶液中的经上浆的碳纤维搅拌约2小时,用去离子水洗涤三次,然后在80℃的温度下干燥约12小时以除去环氧基团。

[0167] 2.用嵌段共聚物对碳纤维的表面进行改性/干法处理

[0168] 通过将嵌段共聚物溶解在二甲苯中获得溶液。此时,以100重量份的碳纤维计,以2重量份的量溶解嵌段共聚物。

[0169] 将该溶液均匀地喷涂到通过所述方法获得的碳纤维上,然后在80℃的温度下机械混合约3小时以对碳纤维改性。在该加工中使用的碳纤维和嵌段共聚物示于下表6中。

[0170] 表6

[0171]

项	碳纤维	嵌段共聚物				
		类型	聚合度	分子量[g/mol]	含量 1)	改性方法
实施例 10	a-CF 2)	式 1	a=20, b=70	11500	2 重量份	湿法
实施例 11	a-CF	式 1	a=20, b=70	19800	2 重量份	湿法

[0172] 1)是以100重量份的包含在表6经上浆的碳纤维中的环氧基团计2)意指经酸处理和经上浆的碳纤维

[0173] 然后,以与实施例1中相同的方式制得碳纤维增强聚合物复合材料。

[0174] 测试例4

[0175] 测量根据实施例10和11的样品的拉伸强度、拉伸模量和伸长率。测量方法与测试例1中的相同。结果示于下表7中。

[0176] 表7

[0177]

项	拉伸强度[MPa]	拉伸模量[GPa]	伸长率[%]
实施例10	111.1±2.2	9.0±0.2	1.7±0.2
实施例11	119.9±2.5	9.3±0.2	1.6±0.2

[0178] 参考附图，尽管使用通过酸处理除去附着于其表面上的环氧基团的碳纤维，并且通过干法处理对碳纤维进行表面改性，但仍获得与实施例1至7基本相同或相似的结果。

[0179] 实施例12和13

[0180] 碳纤维用由式2表示的嵌段共聚物来进行表面改性，然后与聚合物混合，从而制得碳纤维增强聚合物复合材料。

[0181] 实施例12和13中制备的嵌段共聚物示于下表8中。

[0182] 表8

[0183]

项	碳纤维	嵌段共聚物				
		类型	聚合度	分子量[g/mol]	含量 1)	改性方法
实施例12	sp-CF 2)	式2	x=70, y=30	19800	100重量份	湿法
实施例13	sp-CF	式2	x=70, y=30	19800	300重量份	湿法

[0184] 1)是以100重量份的包含在表8经上浆的碳纤维中的环氧基团计

[0185] 2)意指经上浆的原始碳纤维

[0186] 测试例5

[0187] 测量根据实施例12和13的样品的拉伸强度、拉伸模量和伸长率。测量方法与测试例1中的相同。结果示于下表9中。

[0188] 表9

[0189]

项	拉伸强度[MPa]	拉伸模量[GPa]	伸长率[%]
实施例12	108.0±1.7	8.7±0.2	1.7±0.1
实施例13	118.0±1.6	9.3±0.1	1.6±0.1

[0190] 参考附图，尽管使用由式2表示的嵌段共聚物，但仍获得与实施例1至7基本相同或相似的结果。

[0191] 在下文中，尽管已经参考附图对本发明的实施方案进行了描述，但是对于本领域技术人员显而易见的是，在不改变本发明的技术思想或基本特征的情况下，能够以其它特定的方式来实现实施方案。因此，应当理解，前述实施方案是为了说明而提供的，而并非限制本发明的范围。

[0192] 根据本发明各种示例性实施方案的碳纤维增强聚合物复合材料即使没有附加的增强材料(例如玻璃纤维)也可以具有相似或优良的机械性能，因此可用于绝大多数需要减轻重量的装置。

[0193] 特别地，该聚合物复合材料可以适用于既要求机械性能又要求重量减轻的交通工

具(例如车辆)的部件,特别是用于形成车身的部件,例如座椅框架、车顶框架、横梁等。

[0194] 利用根据本发明各种示例性实施方案制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法,可以在不对碳纤维进行预处理的情况下改进碳纤维与聚合物之间的界面结合力,并且可以避免碳纤维受损和排放废物。

[0195] 此外,利用根据本发明各种示例性实施方案制备碳纤维增强聚合物复合材料的方法,尽管使用量减少的碳纤维,但是该复合材料的机械性能可以显著地得以改进,因此有利于减轻重量。

[0196] 本发明的效果不限于上述那些。应当理解,本发明的效果包括能够从上面的描述中推断出的所有效果。

[0197] 已经参考其优选实施方案对本发明进行了详细的描述。然而,本领域技术人员将会理解,在不脱离本发明的原理和精神的情况下,可以对这些实施方案进行改变,本发明的范围由所附权利要求及其等同形式限定。

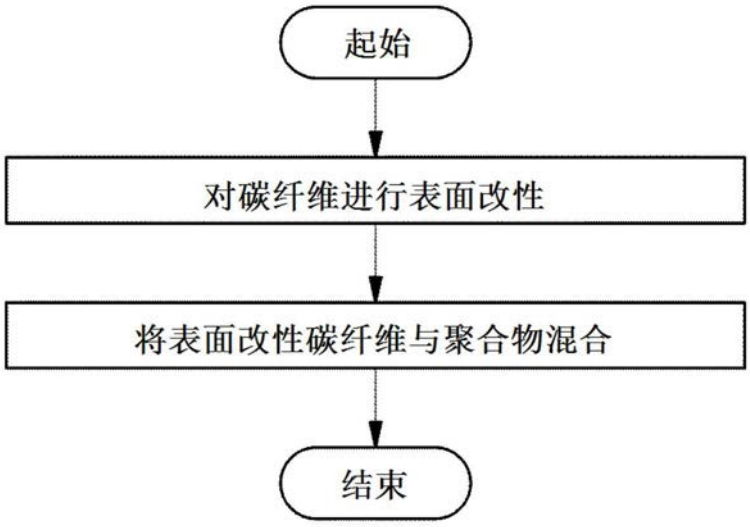

起始
对碳纤维进行表面改性
将表面改性碳纤维与聚合物混合
结束

图1

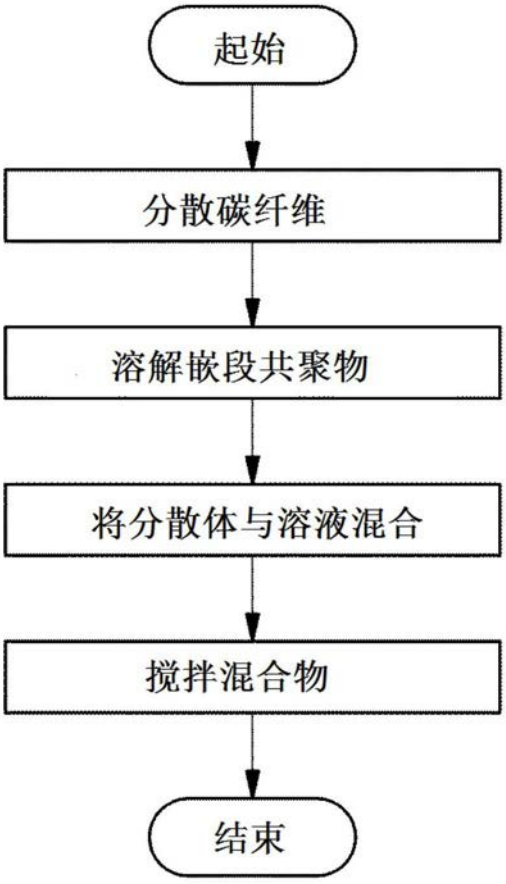

起始
分散碳纤维
溶解嵌段共聚物
将分散体与溶液混合
搅拌混合物
结束

图2

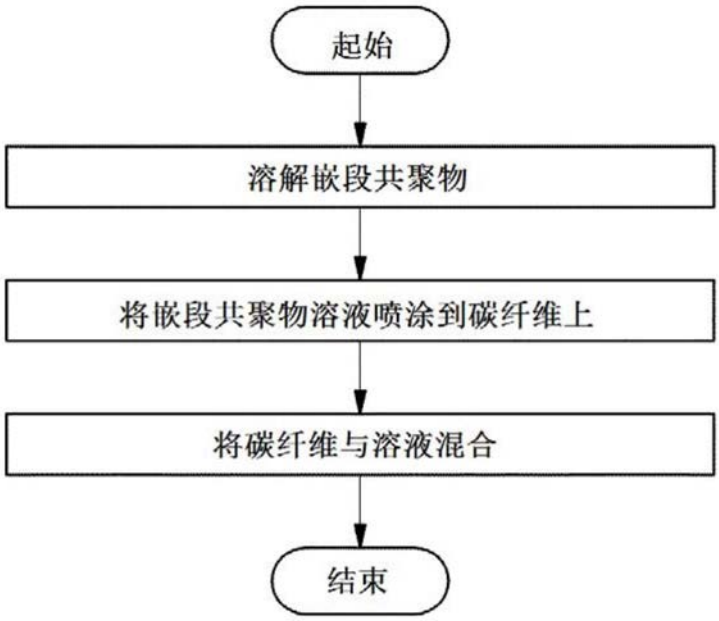

起始
溶解嵌段共聚物
将嵌段共聚物溶液喷涂到碳纤维上
将碳纤维与溶液混合
结束

图3

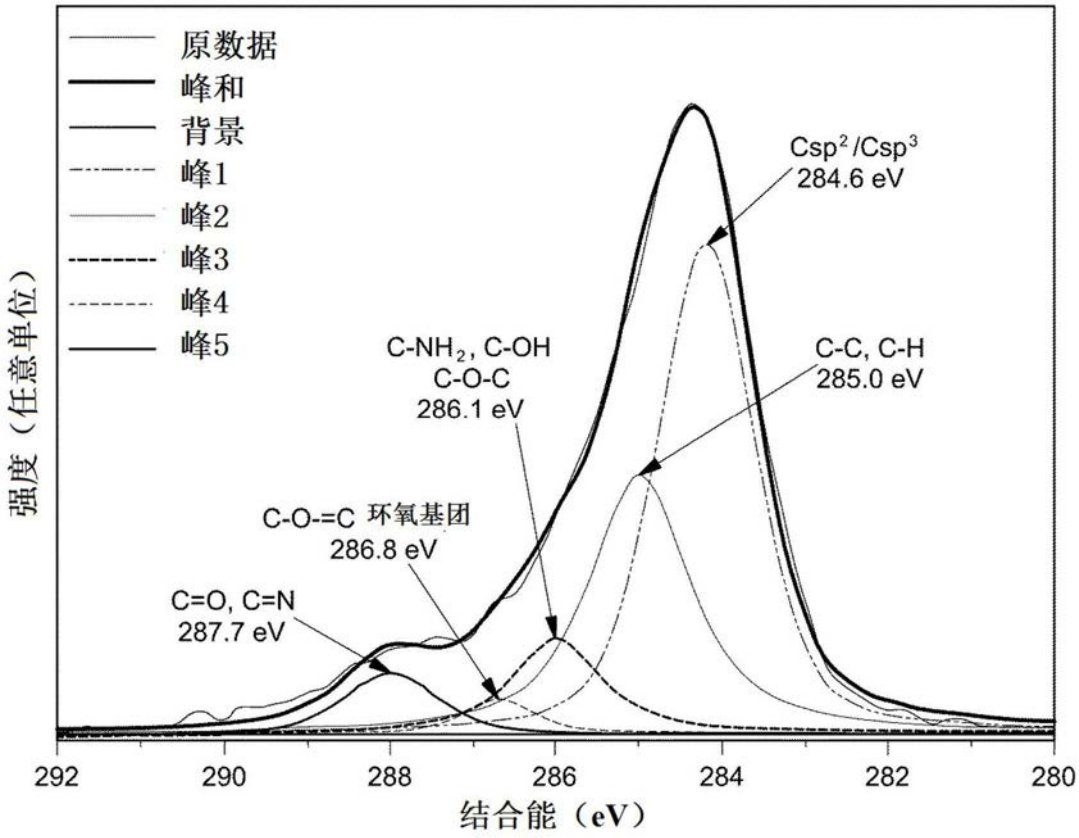

原数据
峰和
背景
峰1
峰2
峰3
峰4
峰5
Csp²/Csp³
284.6 eV
C-NH₂, C-OH
C-O-C
286.1 eV
C-C, C-H
285.0 eV
C-O-=C 环氧基团
286.8 eV
C=O, C=N
287.7 eV
强度（任意单位）
292
290
288
286
284
282
280
结合能（eV）

图4A

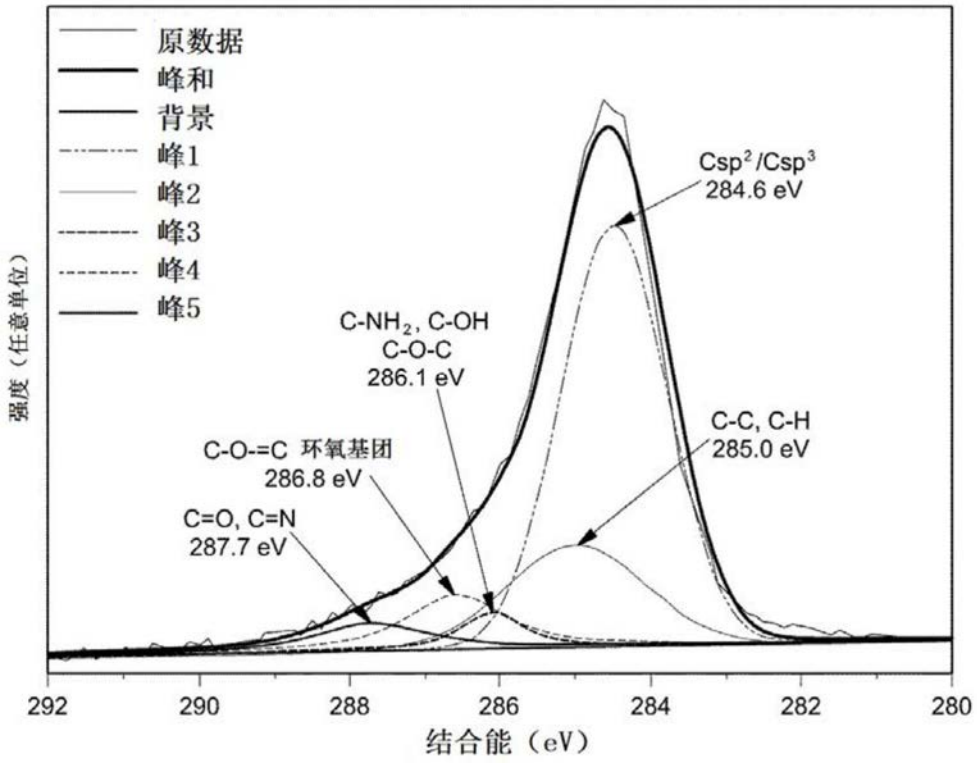

原数据
峰和
背景
峰1
峰2
峰3
峰4
峰5
强度（任意单位）
Csp²/Csp³
284.6 eV
C-NH₂, C-OH
C-O-C
286.1 eV
C-C, C-H
285.0 eV
C-O-=C 环氧基团
286.8 eV
C=O, C=N
287.7 eV
292
290
288
286
284
282
280
结合能（eV）

图4B

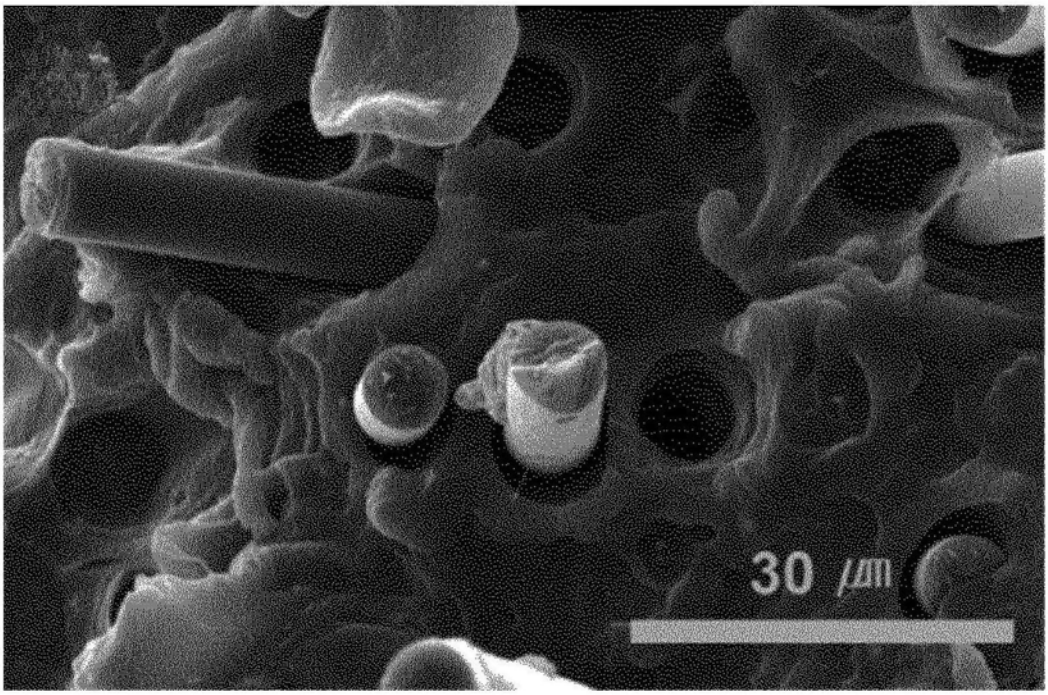

30 μm

图5A

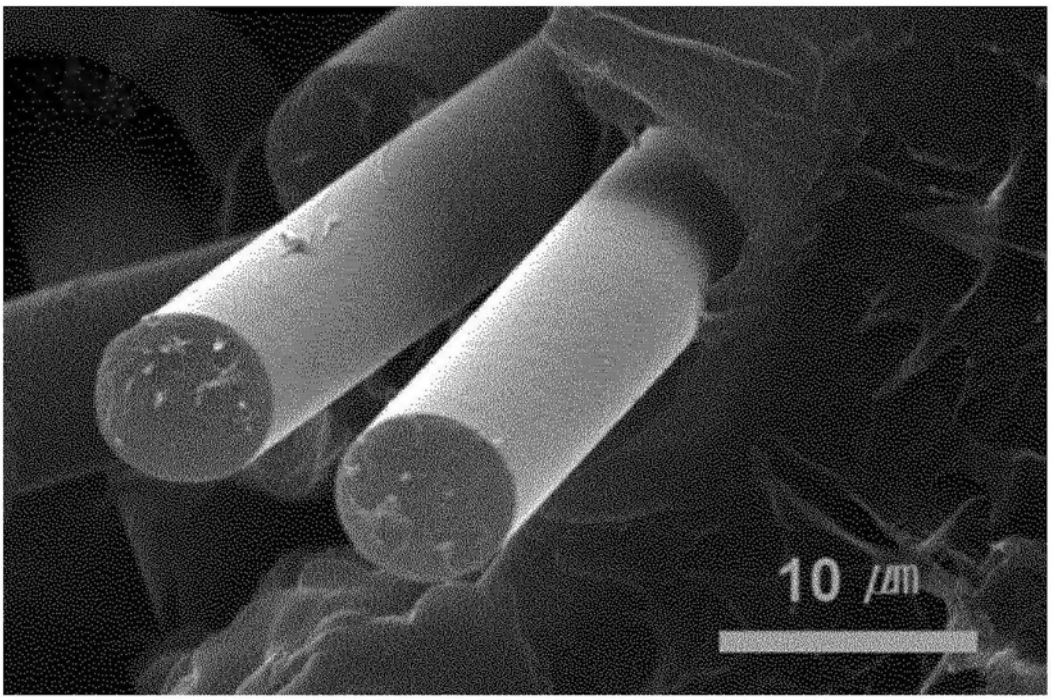


图5B

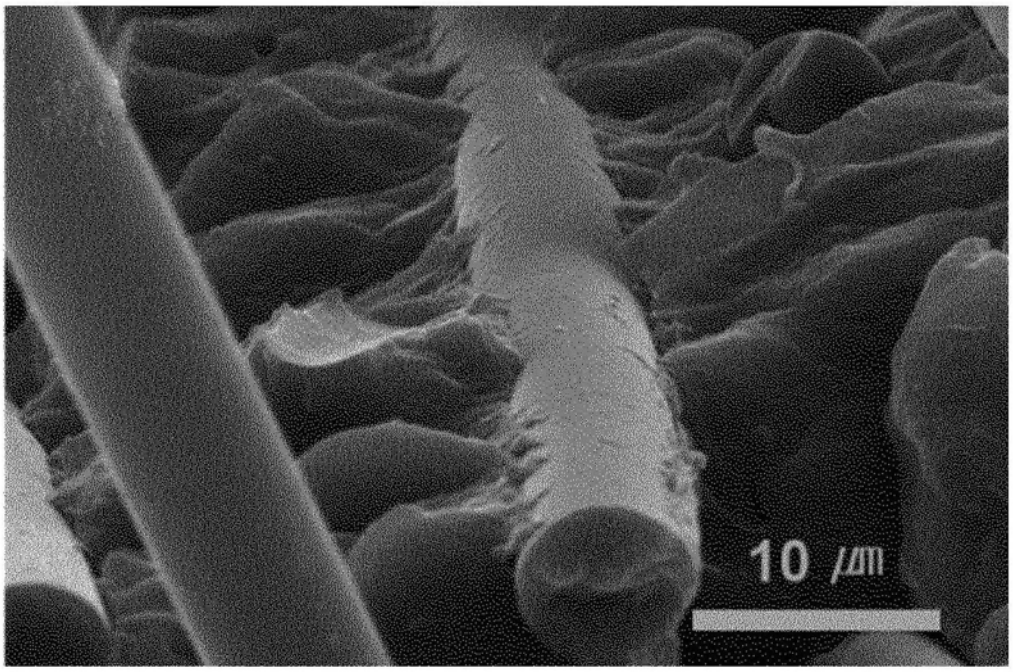


图5C

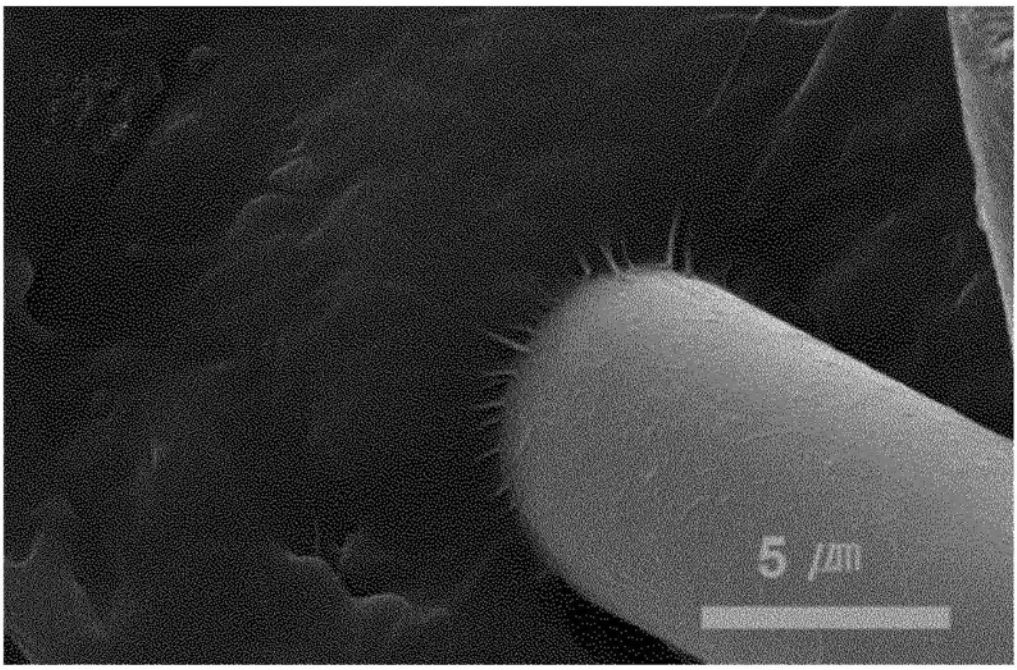


图5D