



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110423367 A

(43)申请公布日 2019.11.08

(21)申请号 201910749924.4

C08L 61/16(2006.01)

(22)申请日 2019.08.14

C08L 79/08(2006.01)

(71)申请人 哈尔滨工业大学

地址 150000 黑龙江省哈尔滨市南岗区西  
大直街92号

(72)发明人 姜再兴 苑雪玉

(74)专利代理机构 哈尔滨市文洋专利代理事务  
所(普通合伙) 23210

代理人 王艳萍

(51) Int. Cl.

C08J 5/06(2006.01)

D06M 11/50(2006.01)

D06M 15/59(2006.01)

D06M 101/40(2006.01)

C08L 81/06(2006.01)

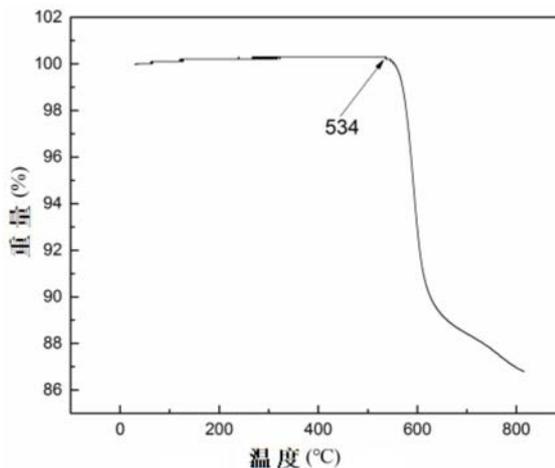
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

## (54)发明名称

一种碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法

## (57)摘要

一种碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法,本发明涉及碳纤维增强复合材料的制备方法。本发明是要解决现有的碳纤维增强热塑性树脂复合材料的力学性能差的技术问题。本方法:一、配制聚酰胺酰亚胺溶液;二、配制涂层处理溶液;三、制备氧化碳纤维;四、氧化碳纤维浸渍涂层处理溶液;五、将涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维分散到热塑性树脂中成型,得到碳纤维增强热塑性复合材料。本发明的碳纤维增强热塑性复合材料的层间剪切强度为55MPa~60MPa,材料的初始分解温度在520~540℃,耐热区间为0~500℃之间。可用于航空航天、汽车或工程等领域。



1. 一种碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法,其特征在于该方法按以下步骤进行:
  - 一、按带有胺基或羧基的聚酰胺酰亚胺的质量百分比为0.1%~10.0%,将带有胺基或羧基的聚酰胺酰亚胺加入到溶剂中溶解,得到聚酰胺酰亚胺溶液;
  - 二、按分散剂的质量百分浓度为0.04%~1.00%,将分散剂加入水中,得到分散剂溶液;将步骤一制备的聚酰胺酰亚胺溶液加入到分散剂溶液中,超声波处理5~30min后,再在温度为15~30℃的条件下,持续搅拌直至溶剂挥发,得到涂层处理溶液;
  - 三、将碳纤维放入丙酮中,在温度为60~80℃的条件下回流处理40~50小时;取出后,再放入质量百分比为5%~10%的高锰酸钾水溶液中,在温度为60~90℃的条件下搅拌0.5~1小时;取出后,用水洗净、干燥,得到氧化碳纤维;
  - 四、将氧化碳纤维浸入到涂层处理溶液中保持5~30min,再用去离子水清洗干净,再真空干燥12h,得到涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维;
  - 五、按涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维的质量百分比为50%~55%,将涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维分散到热塑性树脂中,成型后,得到碳纤维增强热塑性复合材料。
2. 根据权利要求1所述的一种碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法,其特征在于步骤一中所述的溶剂为氯仿、丙酮、N-甲基吡咯烷酮或乙酸乙酯。
3. 根据权利要求1或2所述的一种碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法,其特征在于步骤一中所述的分散剂为十二烷基苯磺酸钠。
4. 根据权利要求1或2所述的一种碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法,其特征在于步骤二中所述的持续搅拌为磁力搅拌,磁力搅拌的转速为1000~1200r/min,磁力搅拌时间为12~24h。
5. 根据权利要求1或2所述的一种碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法,其特征在于步骤三中所述的碳纤维为碳纤维丝、碳纤维布或碳纤维织物。
6. 根据权利要求1或2所述的一种碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法,其特征在于步骤四中所述的真空干燥的温度为50~60℃,时间为12~24h。
7. 根据权利要求1或2所述的一种碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法,其特征在于步骤五中所述的其中热塑性树脂为聚醚砜树脂、聚醚醚酮树脂或聚酰亚胺树脂。
8. 根据权利要求1或2所述的一种碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法,其特征在于步骤五中所述的成型是在热塑性树脂的熔融温度下模压成型。
9. 根据权利要求1或2所述的一种碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法,其特征在于步骤五中聚醚醚酮树脂模压成型是在温度为370~380℃、压力为0.5~0.6MPa的条件下模压4~5h。

## 一种碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及碳纤维增强复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着国产大飞机和汽车工业的发展,碳纤维增强复合材料的需求与日剧增,其在汽车和大型飞机上的用量已经成为衡量汽车和飞机结构先进性的重要指标之一。碳纤维增强复合材料的基质可以是热固性树脂或热塑性树脂,其中以热塑性树脂为基质的碳纤维增强热塑性树脂复合材料具有轻质、整体结构可设计性、可重复使用、成型速度快、耐腐蚀性和高损伤容限等特性,主要应用于航空航天领域,近年来开始在汽车、工程等领域得到广泛应用。然而在实际应用中发现,由于热塑性树脂熔点高且熔融粘度大,同时碳纤维表面光滑,导致碳纤维增强热塑性树脂复合材料的界面性能差,使复合材料的力学性能提高受限,进而限制了碳纤维增强热塑性树脂复合材料的应用。

### 发明内容

[0003] 本发明是要解决现有的碳纤维增强热塑性树脂复合材料的力学性能差的技术问题,而提供一种碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法。

[0004] 本发明的碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法,按以下步骤进行:

[0005] 一、按带有胺基或羧基的聚酰胺酰亚胺(PAI)的质量百分比为0.1%~10.0%,将带有胺基或羧基的聚酰胺酰亚胺加入到溶剂中溶解,得到聚酰胺酰亚胺溶液;

[0006] 二、按分散剂的质量百分浓度为0.04%~1.00%,将分散剂加入水中,得到分散剂溶液;将步骤一制备的聚酰胺酰亚胺溶液加入到分散剂溶液中,超声波处理5~30min后,再在温度为15~30℃的条件下,持续搅拌直至溶剂挥发,得到涂层处理溶液;

[0007] 三、将碳纤维放入丙酮中,在温度为60~80℃的条件下回流处理40~50小时;取出后,再放入质量百分比为5%~10%的高锰酸钾水溶液中,在温度为60~90℃的条件下搅拌0.5~1小时;取出后,用水洗净、干燥,得到氧化碳纤维;

[0008] 四、将氧化碳纤维浸入到涂层处理溶液中保持5~30min,再用去离子水清洗干净,再真空干燥12h,得到涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维;

[0009] 五、按涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维的质量百分比为50%~55%,将涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维分散到热塑性树脂中,成型后,得到碳纤维增强热塑性复合材料。

[0010] 本发明将碳纤维脱浆处理后,再氧化,然后浸渍至带有胺基或羧基的聚酰胺酰亚胺溶液中,通过胺基或羧基与碳纤维布表面的基团形成化学键,提高了聚酰胺酰亚胺与碳纤维布的界面结合作用,同时带有胺基或羧基的聚酰胺酰亚胺与热塑性树脂有良好的相容性,这些因素都提高碳纤维与热塑性树脂的界面结合力。同时带有胺基或羧基的聚酰胺酰亚胺与碳纤维化学键合后,提高了材料的耐热性。

[0011] 本发明的碳纤维增强热塑性复合材料的层间剪切强度为55MPa~60MPa,材料的初始分解温度为520~540℃,耐热区间为0~500℃之间。

[0012] 本发明的碳纤维增强热塑性复合材料的可用于航空航天、汽车或工程等领域。

### 附图说明

[0013] 图1是实施例1中未经处理的T300碳纤维布的纤维的扫描电镜照片；

[0014] 图2是实施例1中经步骤三得到的氧化碳纤维布的纤维的扫描电镜照片；

[0015] 图3是实施例1中步骤四得到的涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布的纤维的扫描电镜照片；

[0016] 图4是实施例1的经步骤四得到的涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布、对比试验1中的未经处理的碳纤维布和对比试验2中经步骤三得到的涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布的表面能对比图；

[0017] 图5是实施例1、对比试验1、对比试验2的复合材料的层间剪切强度对比图；

[0018] 图6是实施例1制备的碳纤维增强热塑性复合材料的热重曲线；

[0019] 图7是实施例1制备的碳纤维增强热塑性复合材料的热重曲线。

### 具体实施方式

[0020] 具体实施方式一：本实施方式的碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法，按以下步骤进行：

[0021] 一、按带有胺基或羧基的聚酰胺酰亚胺(PAI)的质量百分比为0.1%~10.0%，将带有胺基或羧基的聚酰胺酰亚胺加入到溶剂中溶解，得到聚酰胺酰亚胺溶液；

[0022] 二、按分散剂的质量百分浓度为0.04%~1.00%，将分散剂加入水中，得到分散剂溶液；将步骤一制备的聚酰胺酰亚胺溶液加入到分散剂溶液中，超声波处理5~30min后，再在温度为15~30℃的条件下，持续搅拌直至溶剂挥发，得到涂层处理溶液；

[0023] 三、将碳纤维放入丙酮中，在温度为60~80℃的条件下回流处理40~50小时；取出后，再放入质量百分比为5%~10%的高锰酸钾水溶液中，在温度为60~90℃的条件下搅拌0.5~1小时；取出后，用水洗净、干燥，得到氧化碳纤维；

[0024] 四、将氧化碳纤维浸入到涂层处理溶液中保持5~30min，再用去离子水清洗干净，再真空干燥12h，得到涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维；

[0025] 五、按涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维的质量百分比为50%~55%，将涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维分散到热塑性树脂中，成型后，得到碳纤维增强热塑性复合材料。

[0026] 具体实施方式二：本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中所述的溶剂为氯仿、丙酮、N-甲基吡咯烷酮或乙酸乙酯；其它与具体实施方式一相同。

[0027] 具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式一或二不同的是步骤一中所述的分散剂为十二烷基苯磺酸钠；其它与具体实施方式一或二相同。

[0028] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是步骤二中所述的持续搅拌为磁力搅拌，磁力搅拌的转速为1000~1200r/min，磁力搅拌时间为12~24h；其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0029] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是步骤三中所述的碳纤维为碳纤维丝、碳纤维布或碳纤维织物；其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0030] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是步骤四中所述

的真空干燥的温度为50~60℃,时间为12~24h;其它与具体实施方式一至五之一相同。

[0031] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是步骤五中所述的其中热塑性树脂为聚醚砜树脂(PES)、聚醚醚酮树脂(PEEK)或聚酰亚胺树脂(PI);其它与具体实施方式一至六之一相同。

[0032] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式一至七之一不同的是步骤五中所述的成型是在热塑性树脂的熔融温度下模压成型;其它与具体实施方式一至七之一相同。

[0033] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是步骤五中聚醚醚酮树脂模压成型是在温度为370~380℃、压力为0.5~0.6MPa的条件下模压4~5h。其它与具体实施方式一至八之一相同。

[0034] 用下面的实施例验证本发明的有益效果。

[0035] 实施例1:本实施例的碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法,按以下步骤进行:

[0036] 一、按带有胺基的聚酰胺酰亚胺(PAI)的质量百分比为5%,将10克带有胺基的聚酰胺酰亚胺加入到190克丙酮中溶解,得到聚酰胺酰亚胺溶液;其中带有胺基的聚酰胺酰亚胺为市售产品;

[0037] 二、按十二烷基苯磺酸钠的质量百分浓度为0.5%,将0.5g十二烷基苯磺酸钠加入100mL水中,得到十二烷基苯磺酸钠溶液;将步骤一制备的聚酰胺酰亚胺溶液加入到分散剂溶液中,超声波处理10min后,再在温度为20℃的条件下,用磁力搅拌器在搅拌的转速为1000r/min的条件下磁力搅拌12h,溶液中的丙酮完全挥发,得到涂层处理溶液;

[0038] 三、将T300碳纤维布放入丙酮中,在温度为70℃的条件下回流处理48小时;取出后,再放入质量百分比为6%的高锰酸钾溶液中,在温度为70℃的条件下搅拌1小时;取出后,用水清洗3次,放在温度为60℃的烘箱中干燥5小时,得到氧化碳纤维布;

[0039] 四、将氧化碳纤维布浸入到涂层处理溶液中保持20min,再用去离子水清洗3次,再放在真空干燥箱中在温度为50℃的条件下真空干燥12h,得到涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布;

[0040] 五、按涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布的质量百分比为50%,将涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布分散到热塑性树脂聚醚醚酮树脂(PEEK)中,在温度为370℃、压力为0.5MPa的条件下模压3h成型,得到碳纤维增强热塑性复合材料。

[0041] 对比试验1:本试验的碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法,按以下步骤进行:

[0042] 按碳纤维的质量百分比为50%,将T300碳纤维分散到热塑性树脂聚醚醚酮树脂(PEEK)中,在温度为370℃、压力为0.5MPa的条件下模压4h成型,得到碳纤维增强热塑性复合材料。本试验中的碳纤维未经处理,直接用于复合材料制备。

[0043] 对比试验2:本试验的碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法,按以下步骤进行:

[0044] 一、按带有胺基的聚酰胺酰亚胺(PAI)的质量百分比为5%,将10克带有胺基的聚酰胺酰亚胺加入到丙酮中溶解,得到聚酰胺酰亚胺溶液;

[0045] 二、按十二烷基苯磺酸钠的质量百分浓度为0.5%,将0.5克十二烷基苯磺酸钠加入100mL水中,得到十二烷基苯磺酸钠溶液;将步骤一制备的聚酰胺酰亚胺溶液加入到分散剂溶液中,超声波处理10min后,再在温度为20℃的条件下,用磁力搅拌器在搅拌的转速为1000r/min的条件下磁力搅拌12h,溶液中的丙酮完全挥发,得到涂层处理溶液;

[0046] 三、将T300碳纤维布浸入到涂层处理溶液中保持20min,再用去离子水清洗3次,再

放在真空干燥箱中在温度为50℃的条件下真空干燥12h,得到涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布;

[0047] 四、按涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布的质量百分比为50%,将涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布分散到热塑性树脂聚醚醚酮树脂(PEEK)中,在温度为370℃,压力为0.5MPa的条件下模压3h成型,得到碳纤维增强热塑性复合材料。本试验的碳纤维未经氧化处理,直接用涂层处理溶液浸渍,然后用于复合材料制备。

[0048] 实施例1中未经处理的T300碳纤维布的纤维的扫描电镜照片如图1所示,经步骤三得到的氧化碳纤维布的纤维的扫描电镜照片如图2所示,经步骤四得到的涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布的纤维的扫描电镜照片如图3所示,从图1可以看出,未经处理的T300碳纤维表面光滑,这是由于碳纤维表面具有环氧树脂上浆层。从图2可以看出,经过氧化处理后,碳纤维表面的粗糙度提高,有利于提高反应活性。从图3可以看出,聚酰胺酰亚胺均匀覆于纤维表面。

[0049] 将实施例1的经步骤四得到的涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布、对比试验1中的未经处理的碳纤维布和对比试验2中经步骤三得到的涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布进行表面能测试,结果如表1所示。

[0050] 表1材料的表面能

[0051]

样品	表面能 (mJ/m <sup>2</sup> )
实施例1经步骤四得到的涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布	44.606
对比试验1未经处理的碳纤维布	30.244
对比试验2经步骤三得到的涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布	34.948

[0052] 从表1可以看出,实施例1经步骤四得到的涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布的表面能最高,为44.606mJ/m<sup>2</sup>,而对比文件1的未经处理的碳纤维布的表面能最低,为30.244mJ/m<sup>2</sup>,而对比试验2中经步骤三得到的涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布比未经处理的碳纤维布的表面能稍高,说明对碳纤维布的预处理,必须要经过两个必须步骤,一是要对碳纤维进行氧化处理,然后再与带有胺基的聚酰胺酰亚胺反应,氧化处理和聚酰胺酰亚胺的涂覆作用,会增加碳纤维表面的极性官能团,使碳纤维布的表面能大大提高,为提高复合材料的强度打下良好基础。

[0053] 实施例1、对比试验1和对比试验2制备的碳纤维增强热塑性复合材料的层间剪切强度如表2所示。

[0054] 表2碳纤维增强热塑性复合材料的层间剪切强度

[0055]

样品	层间剪切强度 (MPa)
实施例1制备的碳纤维增强热塑性复合材料	58.438
对比试验1制备的碳纤维增强热塑性复合材料	30.828
对比试验2制备的碳纤维增强热塑性复合材料	33.648

[0056] 从表2中可以看出,实施例1制备的碳纤维增强热塑性复合材料的层间剪切强度最高,为58.438MPa,而对比试验1制备的碳纤维增强热塑性复合材料的层间剪切强度最低,与对比试验2制备的碳纤维增强热塑性复合材料的层间剪切强度相差不大,说明对碳纤维的

氧化处理,再与带有胺基的聚酰胺酰亚胺反应,才能达到提高复合材料层间剪切强度的目的。

[0057] 实施例1制备的碳纤维增强热塑性复合材料的TG曲线如图6所示,从图6中可以看出,碳纤维增强热塑性复合材料初始分解温度为534℃,耐热区间为0~500℃之间,提高了材料的耐热性。

[0058] 实施例2:本实施例的碳纤维增强热塑性复合材料的制备方法,按以下步骤进行:

[0059] 一、按带有羧基的聚酰胺酰亚胺(PAI)的质量百分比为5%,将10克带有羧基的聚酰胺酰亚胺加入到氯仿中溶解,得到聚酰胺酰亚胺溶液;其中带有羧基的聚酰胺酰亚胺为市售产品;

[0060] 二、按十二烷基苯磺酸钠的质量百分浓度为0.8%,将0.8克十二烷基苯磺酸钠加到100mL水中,得到十二烷基苯磺酸钠溶液;将步骤一制备的聚酰胺酰亚胺溶液加入到分散剂溶液中,超声波处理15min后,再在温度为25℃的条件下,用磁力搅拌器在搅拌的转速为1100r/min的条件下磁力搅拌12h,溶液中的氯仿完全挥发,得到涂层处理溶液;

[0061] 三、将碳纤维布放入氯仿中,在温度为80℃的条件下回流处理48小时;取出后,再放入质量百分比为6%的高锰酸钾溶液中,在温度为70℃的条件下搅拌0.5小时;取出后,用水清洗3次,放在温度为60℃的烘箱中干燥5小时,得到氧化碳纤维布;

[0062] 四、将氧化碳纤维布浸入到涂层处理溶液中保持30min,再用去离子水清洗3次,再放在真空干燥箱中在温度为50℃的条件下真空干燥12h,得到涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布;

[0063] 五、按涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布的质量百分比为50%,将涂覆有聚酰胺酰亚胺的碳纤维布分散到热塑性树脂聚酰亚胺树脂(PI)中,在温度为370℃、压力为0.5MPa的条件下模压4h,得到碳纤维增强热塑性复合材料。

[0064] 实施例2制备的碳纤维增强热塑性复合材料的层间剪切强度为56MPa。

[0065] 实施例2制备的碳纤维增强热塑性复合材料的TG曲线如图7所示,从图7中可以看出,碳纤维增强热塑性复合材料初始分解温度为522℃,耐热区间为0~500℃之间,提高了材料的耐热性。

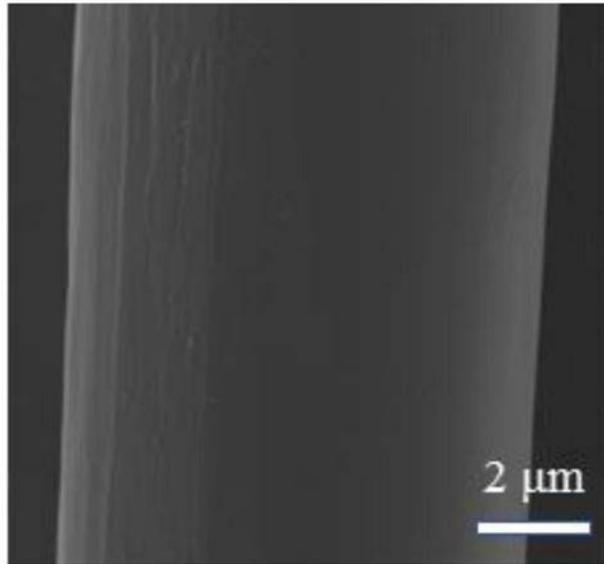


图1

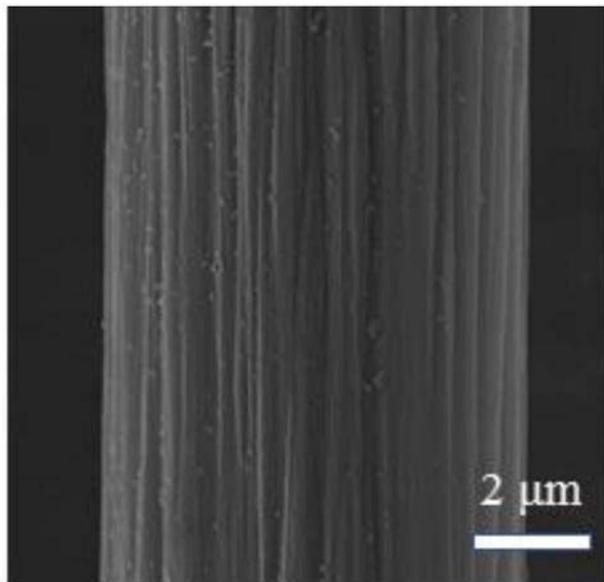


图2

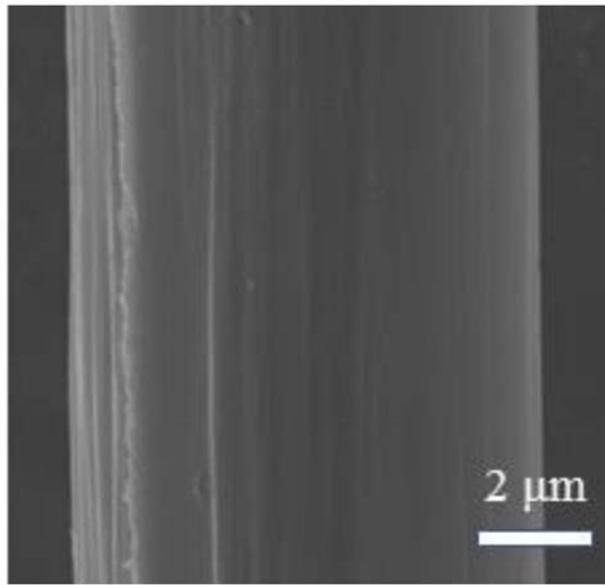


图3

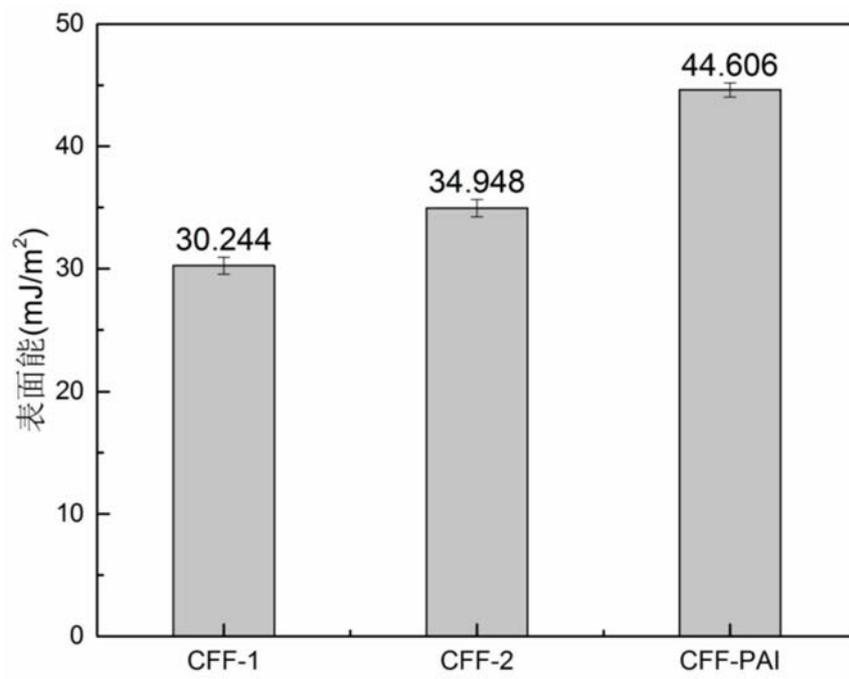


图4

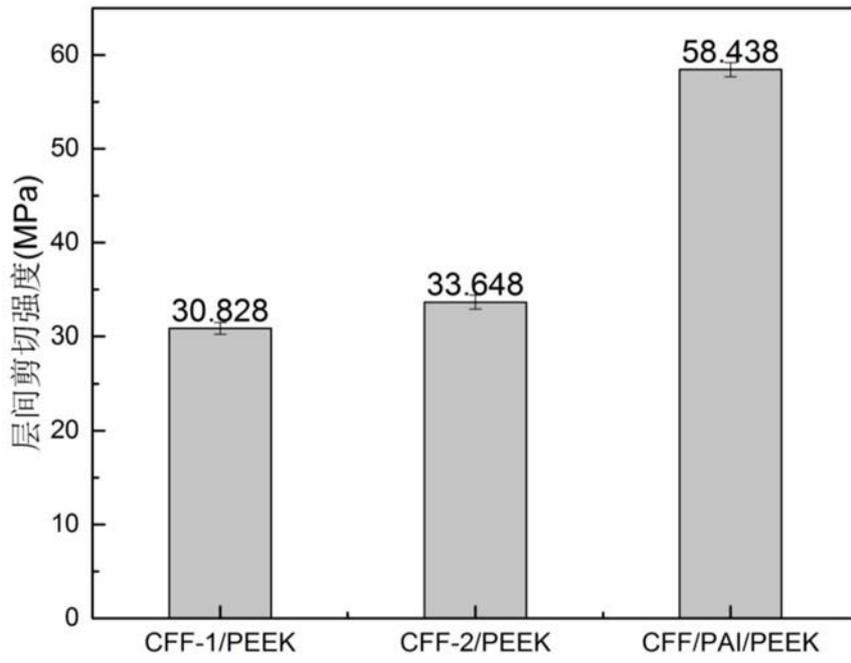


图5

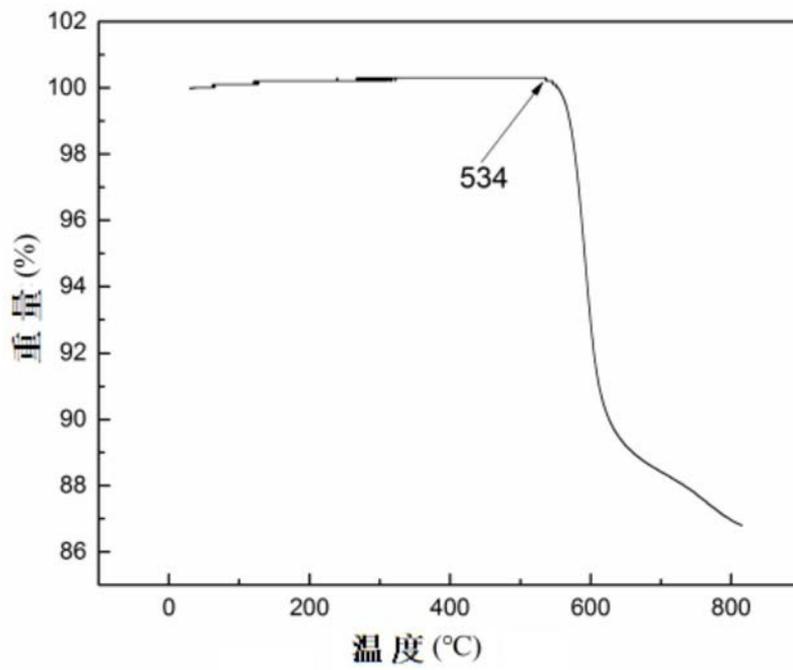


图6

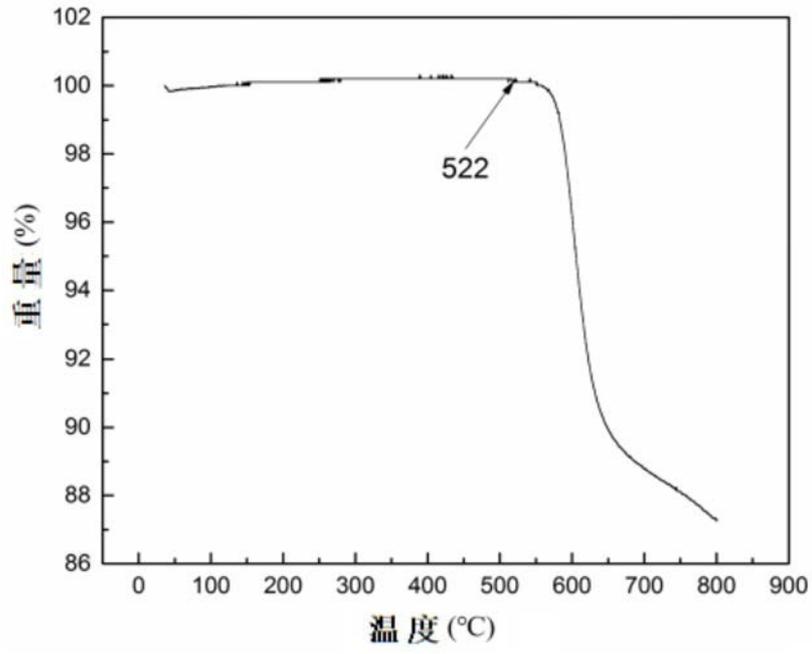


图7