



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106715784 A

(43)申请公布日 2017.05.24

(21)申请号 201580052150.X

(22)申请日 2015.08.03

(30)优先权数据

62/055122 2014.09.25 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.03.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/043412 2015.08.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/048454 EN 2016.03.31

(71)申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 B.B.索尔 O.C.康普顿 S.森

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 王伦伟 李炳爱

(51)Int.Cl.

D06M 11/38(2006.01)

D06M 15/564(2006.01)

D06M 15/59(2006.01)

D01F 11/14(2006.01)

C08J 5/06(2006.01)

B29B 15/12(2006.01)

D06M 101/40(2006.01)

C08L 77/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书21页 附图2页

(54)发明名称

改进的碳纤维

(57)摘要

提供了特别适合于制造与聚酰胺树脂的热塑性复合材料的经处理的碳纤维,以及制造此类经处理的碳纤维的方法。

1. 一种用于生产适合于制造与聚酰胺树脂的热塑性复合材料的碳纤维的方法,该方法包括以下步骤:

(A) 提供用热塑性聚氨酯和/或聚酰胺上浆剂上浆的经上浆的碳纤维;

(B) 用碱金属氢氧化物的水溶液处理该经上浆的碳纤维以制备经碱金属氢氧化物处理的碳纤维;并且

(C) 干燥这些经碱金属氢氧化物处理的碳纤维。

2. 如权利要求1所述的方法,其中这些碳纤维是呈连续材料的形式,该连续材料呈以下形式:垫,针刺垫和毡,单向纤维股,双向股,多向股,多轴向纺织品,织造、针织或编织纺织品,或这些的组合。

3. 如权利要求1所述的方法,其中该碱金属氢氧化物选自氢氧化钾和氢氧化钠。

4. 如权利要求1所述的方法,其中步骤(B)是通过将碳纤维浸渍在该水溶液中而进行。

5. 如权利要求1所述的方法,其中步骤(B)是通过用该水溶液对碳纤维喷雾而进行。

6. 如权利要求1所述的方法,其中步骤(B)是通过将碳纤维浸泡在该水溶液中而进行。

7. 如权利要求1所述的方法,其中施用该碱金属氢氧化物溶液以得到约1.5-150mmol 氢氧离子/1g浆料的氢氧化物施用率。

8. 如权利要求1所述的方法,其中步骤(C)是通过加热碳纤维而进行。

9. 如权利要求1所述的方法,其中步骤(C)是在不加热的情况下进行。

10. 如权利要求1所述的方法,其中在步骤(B)与步骤(C)之间没有洗掉或中和该碳纤维上的氢氧离子的步骤。

11. 经处理的碳纤维,其是通过如权利要求1所述的方法制造的。

12. 根据权利要求11所述的碳纤维,该碳纤维具有部分水解的热塑性聚氨酯和/或部分水解的聚酰胺的浆料。

13. 根据权利要求11所述的碳纤维,该碳纤维在其表面上具有热塑性聚氨酯浆料,该浆料具有通过尺寸排阻色谱法测定的小于1000D的数均分子量(M_n)。

14. 根据权利要求11所述的碳纤维,该碳纤维在其表面上具有热塑性聚氨酯浆料,该浆料具有通过尺寸排阻色谱法测定的小于4000D的重均分子量(M_w)。

15. 根据权利要求11所述的碳纤维,该碳纤维在其表面上具有聚酰胺浆料,该浆料具有通过尺寸排阻色谱法测定的小于5000的数均分子量(M_n)。

16. 根据权利要求11所述的碳纤维,该碳纤维在其表面上具有聚酰胺浆料,该浆料具有通过尺寸排阻色谱法测定的小于22,000D的重均分子量(M_w)。

17. 根据权利要求11所述的碳纤维,该碳纤维在其表面上具有在0.01-35mmol OH^-/g 浆料范围内的氢氧离子。

18. 根据权利要求11所述的碳纤维,该碳纤维具有TPU和/或聚酰胺浆料并且在其表面上具有在0.01-35mmol OH^-/g 浆料范围内的氢氧离子。

19. 根据权利要求11所述的碳纤维,该碳纤维呈以下形式:垫,针刺垫和毡,单向纤维股,双向股,多向股,多轴向纺织品,织造、针织或编织纺织品,或这些的组合。

20. 一种热塑性复合材料,包含如权利要求1所述的碳纤维和选自下组的聚酰胺树脂,该组由以下各项组成:半芳香族聚酰胺、脂肪族聚酰胺、这些的混合物、以及衍生自用于制备前述聚酰胺的单体的共聚物。

改进的碳纤维

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求目前未决的2014年9月25日提交的美国临时申请号62/055122的权益，该临时申请的全部披露内容通过引用结合在此。

[0003] 发明背景

[0004] 热塑性复合材料(“TPC”)是由用聚合物树脂(有时称为基质树脂)浸渍的纤维材料制成的结构。由于纤维材料和树脂的组合，TPC典型地具有的机械特性允许它们用于制造传统上由金属制成的大型结构和承载部件，例如在汽车用途中。用TPC替换金属经常导致显著的重量减少和设计灵活性。

[0005] TPC中的纤维材料通常是呈其中在单根纤维之间存在限定且连续的结构的形式玻璃或碳纤维，例如呈垫，针刺垫和毡，单向纤维股，双向股，多向股，多轴向纺织品，织造、针织或编织纺织品，或这些的组合。纤维材料以各种方式用树脂浸渍，例如通过与纤维层交替地层叠聚合物层并使所得的堆叠结构经受热和压力以完全浸渍纤维材料。结果是纤维材料与树脂之间的混合物，其中纤维材料被聚合物树脂的基质包围和浸渍。

[0006] 当希望高刚度和减小重量的组合时，碳纤维被用作TPC中的纤维材料。为了使碳纤维与聚合物树脂相容，必须将上浆剂施用到纤维的表面。常用的上浆剂是热塑性聚氨酯(“TPU”)和聚酰胺。在施用上浆剂之前，使碳纤维经受各种表面活化处理以在纤维表面上引入官能团，使得上浆剂可以适当地粘附或甚至共价键合到表面上。表面活化处理在碳纤维表面上提供含氧物种，并且这种氧化能够以许多方式实现。许多典型的表面活化处理之一是电化学氧化，其在强碱性水溶液中进行，接着是大量漂洗，如美国专利号5,462,799中披露的。在通过这种方法活化的碳纤维表面后，施用上浆剂。由于活化，上浆剂更好地粘附到表面上。

[0007] 虽然上浆剂增加了TPC中的纤维与聚合物树脂之间的相容性，但是需要改进相容性。改进的相容性导致在浸渍期间聚合物对纤维表面的改进的润湿、以及在TPC使用期间基质树脂对纤维材料的改进的浸渍和粘附。

[0008] 在制造TPC的过程期间，速率决定步骤是用基质树脂浸渍纤维材料，该浸渍是在压力和热下进行的。如果浸渍不完全，TPC将具有空隙，导致差的性能特征，以及有时TPC在负载下失效。浸渍速率有时通过升高压力或增加温度来增加。这些措施远远不够理想，在于它们要求较高的能量输入，并且经常可能导致基质树脂的氧化分解，这导致TPC具有差的性能特征。较长的浸渍时间还减少制造TPC的周期时间，因此增加了成本。即使在较低的温度和压力下，维持TPC在浸渍条件下持续长时间也导致基质树脂的氧化分解。因此，对于改进浸渍、并减少浸渍时间存在持续需要。

发明内容

[0009] 在第一方面，本发明提供了一种用于生产适合于制造与聚酰胺树脂的热塑性复合材料的碳纤维的方法，该方法包括以下步骤：

[0010] (A) 提供用热塑性聚氨酯和/或聚酰胺上浆剂上浆的经上浆的碳纤维；

[0011] (B)用碱金属氢氧化物的水溶液处理该经上浆的碳纤维以生产经碱金属氢氧化物处理的碳纤维;并且

[0012] (C)干燥这些经碱金属氢氧化物处理的碳纤维。

[0013] 在第二方面,本发明提供了通过本发明的方法制造的经处理的碳纤维。

[0014] 在第三方面,本发明提供了在其表面上具有热塑性聚氨酯浆料的碳纤维,该浆料具有如通过尺寸排阻色谱法测定的小于1000D的数均分子量(M_n)。

[0015] 在第四方面,本发明提供了在其表面上具有热塑性聚氨酯浆料的碳纤维,该浆料具有如通过尺寸排阻色谱法测定的小于4000D的重均分子量(M_w)。

[0016] 在第五方面,本发明提供了在其表面上具有聚酰胺浆料的碳纤维,该浆料具有如通过尺寸排阻色谱法测定的小于5000的数均分子量(M_n)。

[0017] 在第六方面,本发明提供了在其表面上具有聚酰胺浆料的碳纤维,该浆料具有如通过尺寸排阻色谱法测定的小于22,000D的重均分子量(M_w)。

[0018] 在第七方面,本发明提供了具有部分水解的热塑性聚氨酯和/或部分水解的聚酰胺的浆料的碳纤维。

[0019] 在第八方面,本发明提供了在其表面上具有在以下范围内的氢氧离子的TPU-和/或聚酰胺-上浆的碳纤维:0.01-35mmol的OH⁻/g的浆料,或基于具有540g/m²的面密度并且具有0.3wt%的浆料的CF材料0.02-57.4mmol的OH⁻/m² CF材料,或基于具有370g/m²的面密度并且具有0.3wt%浆料的CF材料0.01-38.9mmol的OH⁻/m² CF材料。

[0020] 在第九方面,本发明提供了一种热塑性复合材料,该热塑性复合材料包含本发明的经处理的碳纤维和选自下组的聚酰胺树脂,该组由以下各项组成:半芳香族聚酰胺、脂肪族聚酰胺、这些的混合物、以及衍生自用于制备前述聚酰胺的单体的共聚物。

[0021] 缩写

[0022] 以下缩写具有所指示的含义:

[0023] CF:碳纤维

[0024] PA6T/DT:具有共聚单体部分己二胺、对苯二甲酸和2-甲基戊二胺和对苯二甲酸的共聚物聚酰胺

[0025] PA6:聚酰胺6,包含单体己内酰胺的聚酰胺

[0026] PA66:聚酰胺6,6,包含单体己二胺和己二酸的聚酰胺

[0027] TPC:热塑性复合材料,也称为层压件

[0028] TPU:热塑性聚氨酯

[0029] 发明详述

[0030] 附图简要说明

[0031] 图1.示出了用于通过热压来固结包括织造CF织物和PA66-PA6共混物的层压件的压制包装。

[0032] 图2.示出了用于通过热压来固结包括单向非卷曲织物和PA66-PA6共混物的层压件的压制包装。

[0033] 诸位发明人已经出人意料地发现,当用热塑性聚氨酯和/或聚酰胺上浆剂上浆的碳纤维用碱金属氢氧化物的水溶液处理并干燥时,碳纤维可以更容易地用聚酰胺树脂浸渍,使得它特别适合于生产具有优越的性能特征的热塑性复合材料(“TPC”)。本发明的碳纤

维典型地产生比用在相同的温度和压力条件下固结的未处理的碳纤维制造的TPC更低的空隙含量TPC。因为本发明的碳纤维的浸渍更好且更快速,所以可以减少固结时间和/或压力和/或温度。固结时间的减少是特别希望的,因为它导致制造TPC的总周期时间的减少,并且减少了聚合物必须保持在升高的温度下的时间。

[0034] 碳纤维可以呈任何形式。用于TPC的碳纤维的典型形式是非织造结构、纺织品、纤维絮和这些的组合。特别优选的是呈垫,针刺垫和/或毡,单向纤维股,双向股,多向股,多轴向纺织品,织造、针织或编织纺织品,或这些的组的形式连续材料。对于TPC特别优选的是单向纤维股,也称为丝束。织造丝束也是优选的。

[0035] 当使用织造丝束时,每束的长丝的数量优选地为35k或更少,因为高于此浸渍可能是困难的。更优选地它是25k或更少,例如24k或12k。

[0036] 如果使用碳纤维织物,面密度没有特别限制,虽然在250-600g/m²、优选地300-550g/m²之间,例如370g/m²或540g/m²获得良好的结果。织物的织造没有特别限制,尽管在上述所有面密度下用2×2斜纹组织获得良好的结果。

[0037] 用于在TPC中使用的碳纤维的平均长度典型地长于5mm、更优选地长于10mm、特别优选地长于90mm或150mm。在连续纤维应用中,纤维长度基本上是有限的,基本上在TPC制品的全长和/或宽度上延伸。

[0038] 用于本发明的方法中的碳纤维用热塑性聚氨酯、聚酰胺或这些的组合来上浆。TPU没有特别限制。聚酰胺浆料也没有特别限制。优选的聚酰胺是脂肪族聚酰胺、半芳香族聚酰胺、以及这些的混合物和/或共聚物。当浆料是己内酰胺、己二胺、己二酸和癸二酸的共聚物时,获得优异的结果。

[0039] 为了制造本发明的碳纤维,使热塑性聚氨酯和/或聚酰胺上浆的碳纤维经受用碱金属氢氧化物的水溶液的处理。该碱金属氢氧化物应具有小于3.5的pK_b。氢氧化钠或氢氧化钾特别很好地起作用(pK_b分别为0.2和0.5)。

[0040] 水溶液可以具有任何氢氧离子浓度,然而,当碳纤维用具有从0.05至1.5M、优选从0.06至0.35、更优选0.1M的氢氧离子浓度的水溶液处理时,诸位发明人已经发现特别好的TPC结果。

[0041] 用于将氢氧化物水溶液施用到上浆的碳纤维上的方法没有特别限制。例如,氢氧化物溶液可以通过喷雾、浸渍、浸泡或滴落施用。优选的方法是将水溶液喷雾在纤维的表面上,或将纤维浸渍在氢氧化物水溶液中。浸泡优选持续15分钟或更少。

[0042] 对于浸渍和浸泡施用方法,诸位发明人已经发现0.1M的氢氧离子浓度产生良好的结果。对于喷雾施用方法,诸位发明人已经发现0.5M-1.0M或更高的氢氧离子浓度产生良好的结果。

[0043] 所使用的氢氧化物溶液的体积没有特别限制,尽管理想地1.5-150mmol氢氧离子/1g浆料是产生可以固结成具有改进的性能的TPC/层压件的碳纤维的适当的施用速率,优选20-55mmol OH⁻/g的浆料。高于150OH⁻mmol/g的浆料的施用速率可导致在压制过程中挥发物的脱气,导致引起用经处理的纤维制成的TPC是脆性的空隙。可替代地,所施用的量优选地是基于540g/m²的面密度和0.3wt%的浆料含量在32.4-89.1mmol的OH⁻/m²的CF(例如织物)的范围内,或基于370g/m²的面密度和0.3wt%的浆料含量在22.0-60.4mmol的OH⁻/m²的CF(例如织物)的范围内。每单位重量的碳纤维的上浆剂的量可以通过热重分析来计算,然而

该值通常由碳纤维制造商提供。每单位重量的商业碳纤维的典型的浆料量是0.1-1.5wt%，例如，0.3wt%。

[0044] 干燥经处理的纤维的步骤可以使用任何驱除水的方法进行。例如，经处理的纤维可以被加热，优选地到至少60℃-90℃，更优选到至少90℃-110℃。加热可以例如在空气、惰性气体或真空下进行。如果干燥在不加热的情况下进行，则相比于如果在更高温度下干燥，TPU和/或聚酰胺浆料将更少水解。本发明包括已经用碱性水溶液处理并不加热的情况下干燥的TPU-和/或聚酰胺-上浆的纤维。此类纤维可以随后被加热以进行浆料的部分水解，或者部分水解可以在将经碱处理的纤维引入或浸渍在熔融聚酰胺树脂中时通过熔融聚酰胺的热而发生。

[0045] 优选进行干燥经处理的碳纤维的步骤直至存在基于纤维的总重量，小于0.5wt%、更优选小于0.1wt%的水。

[0046] 制备本发明的纤维而不中和、洗涤或以其他方式从纤维中除去氢氧离子，因此本发明的经处理的碳纤维在其表面上具有残留的氢氧离子。优选地，残留氢氧离子是在以下范围内：0.01-35mmol的OH⁻/g的浆料，或基于具有540g/m²的面密度和0.3wt%的浆料含量的CF材料（例如织物）0.02-57.4mmol的OH⁻/m² CF材料（例如织物），或基于具有370g/m²的面密度和0.3wt%的浆料含量的CF材料（例如织物）0.01-38.9mmol的OH⁻/m² CF材料（例如织物）。典型地，如果本发明的经处理的碳纤维浸泡在蒸馏水中，例如每克经处理的纤维1-2ml水，则浸泡水的pH值大于9，优选大于10。

[0047] 在一个实施例中，本发明的经处理的碳纤维在其表面上具有部分水解的TPU和/或聚酰胺浆料。该部分水解的TPU或聚酰胺浆料的平均分子量可以通过尺寸排阻色谱法测量。在用碱处理后的碳纤维上的TPU-浆料的数均分子量（M_n）典型地是小于1000D、优选小于700D，例如670D。在用碱处理后的碳纤维上的TPU-浆料的重均分子量（M_w）典型地是小于4000D、优选小于3000D，例如2600D。

[0048] 在用碱处理后的碳纤维上的聚酰胺-浆料的数均分子量（M_n）典型地是小于5000D、优选小于3000D、更优选小于2000D，例如1300D。在用碱处理后的碳纤维上的聚酰胺-浆料的重均分子量（M_w）典型地是小于22,000D、优选小于18,000D，例如17,600D。

[0049] 根据本发明的方法处理的碳纤维可以用于使用已知方法制造TPC。TPC是其中本发明的碳纤维用聚酰胺浸渍以形成固结单元的结构。在一种方法中，经处理的碳纤维可以与聚酰胺薄膜交替堆叠，并且然后经受压力和热量，使聚酰胺熔融并浸渍经处理的碳纤维，从而固结以生产TPC/层压件。可替代地，本发明的经处理的纤维，如果它们是呈单向纤维束（称为丝束）的形式，可以通过模头进料，并且在压力下使熔融聚酰胺共挤出以浸渍碳纤维。这种TPC被称为单向带，因为它典型地被制造成像带一样卷起的窄带，其中碳纤维在该带的纵向轴线上基本上无限地延伸。单向带也可以通过如上所述的压制方法制备。

[0050] 可用于与本发明的经处理的纤维一起制造TPC的聚酰胺没有特别限制。它可以是脂肪族的或半芳香族的。具体实例是由脂肪族和脂环族单体，如二胺、二羧酸、内酰胺、氨基酸、以及它们的反应性等效物形成的脂肪族聚酰胺。合适的氨基酸为11-氨基十二烷酸。合适的内酰胺包括己内酰胺和月桂内酰胺。可以使用直链、支链和环状的单体。脂肪族聚酰胺中所含的羧酸单体为脂肪族羧酸，例如己二酸（C6）、庚二酸（C7）、辛二酸（C8）、壬二酸（C9）、癸二酸（C10）、十二烷二酸（C12）和十四烷二酸（C14）。优选地，脂肪族二羧酸选自己

二酸和十二烷二酸。脂肪族聚酰胺包括一种或多种脂肪族二胺。优选地,一种或多种二胺单体选自四亚甲基二胺和六亚甲基二胺。脂肪族聚酰胺的合适实例包括聚酰胺6;聚酰胺6,6;聚酰胺4,6;聚酰胺6,10;聚酰胺6,12;聚酰胺6,14;聚酰胺6,13;聚酰胺6,15;聚酰胺6,16;聚酰胺11;聚酰胺12;聚酰胺9,10;聚酰胺9,12;聚酰胺9,13;聚酰胺9,14;聚酰胺9,15;聚酰胺6,16;聚酰胺9,36;聚酰胺10,10;聚酰胺10,12;聚酰胺10,13;聚酰胺10,14;聚酰胺12,10;聚酰胺12,12;聚酰胺12,13;聚酰胺12,14。可用于与本发明的经处理的碳纤维一起制造TPC的脂肪族聚酰胺的优选实例是聚(己二酰己二胺)(聚酰胺66,PA66,也称为尼龙66),聚(十二酰己二胺)(聚酰胺612,PA612,也称为尼龙612),聚(四亚甲基己二酰二胺)(聚酰胺46,PA46)。任何前述脂肪族聚酰胺的共混物也是合适的。例如50-90wt%、更优选75wt%的尼龙6,6(PA66)和10-50wt%、更优选25wt%的尼龙6(PA6)。另一个实例是与25-75wt% PA6T/DT共混的25-75wt%PA66/6T,或更优选以50/50比例与PA 6T/DT共混的PA66/6T。

[0051] 还适合于与本发明的经处理的碳纤维一起制造TPC的是可以衍生自一种或多种芳香族羧酸组分和一种或多种脂肪族二胺组分的半芳香族聚酰胺。半芳香族聚酰胺还可以包括衍生自脂肪族二酸的单体。

[0052] 该一种或多种芳香族羧酸可以是例如对苯二甲酸或对苯二甲酸与一种或多种其他羧酸的混合物,所述其他羧酸是例如间苯二甲酸、取代的邻苯二甲酸例如像2-甲基对苯二甲酸、以及萘二甲酸的未取代的或取代的异构体,其中该羧酸组分包含至少55摩尔-%的对苯二甲酸(摩尔-%是基于羧酸混合物)。特别合适的是由对苯二甲酸或一种或多种选自对苯二甲酸、间苯二甲酸及其混合物的芳香族羧酸制成的聚酰胺。一种或多种羧酸可以与一种或多种脂肪族羧酸混合,如己二酸;庚二酸;辛二酸;壬二酸;癸二酸和十二烷二酸,己二酸是优选的。合适的半芳香族聚酰胺包含一种或多种脂肪族二胺,这些二胺可选自具有四个或更多个碳原子的二胺,包括但不限于四亚甲基二胺、己二胺、辛二胺、癸二胺、2-甲基戊二胺、2-乙基四亚甲基二胺、2-甲基辛二胺;三甲基己二胺,双(对氨基环己基)甲烷;和/或它们的混合物。

[0053] 还适合于与本发明的经处理的碳纤维一起制造TPC的是任何上述脂肪族聚酰胺与任何一种上述半芳香族聚酰胺的混合物。

[0054] 特别优选的是PA66/6T(具有共聚单体部分己二酸、己二胺和对苯二甲酸的共聚物)、PA6T/DT、聚酰胺66、聚酰胺6、以及这些的混合物。

[0055] 测量使用本发明的经处理的碳纤维生产的TPC的品质的一种方式是确定TPC的空隙含量。空隙含量越低,机械特征越好。

[0056] TPC/层压件中的空隙含量可以基于理论密度($\rho_{\text{理论}}$)与实验测量的密度($\rho_{\text{测量}}$)的差,根据等式1计算。理论密度根据等式2确定,其中 $\rho_{\text{纤维}}$ 是纤维的密度,并且 $\rho_{\text{树脂}}$ 是树脂的密度,而测量的密度是TPC/层压件的质量和体积的商。

[0057] 等式1. $\% \text{空隙} = 100 \times \left(\frac{\rho_{\text{理论}} - \rho_{\text{测量}}}{\rho_{\text{理论}}} \right)$

[0058] 等式2. $\rho_{\text{理论}} = \text{体积分数}_{\text{纤维}} \times \rho_{\text{纤维}} + \text{体积分数}_{\text{树脂}} \times \rho_{\text{树脂}}$

[0059] 碳丝束基本上是碳长丝的束。碳丝束例如对于每束具有12,000根长丝的丝束而言被称为“12k”,或者对于每束30,000根长丝的丝束而言被称为“30k”。TPC/层压件中的空隙

含量将受每束的长丝数量的影响。每束具有更多长丝的丝束更难以浸渍,因此空隙含量将更大。

[0060] 在织造12k束(丝束)中使用本发明的经处理的碳纤维制造TPC,空隙含量典型地小于2%。当使用织造30k丝束时,空隙含量典型地小于4%,更优选小于3%。

[0061] 与在相同条件下、但使用未用碱处理的碳纤维制造的TPC相比,空隙含量的减少通常大于10%,优选大于30%。例如,与在相同条件下、但使用未用碱处理的碳纤维制造的TPC相比,减少25-90%或30-75%。

[0062] 与用在相同的温度和压力条件下固结的常规未处理的纤维制造的TPC相比,用本发明的经处理的碳纤维制造的TPC具有优越的挠曲模量和/或挠曲强度,如通过已知方法测量的,例如ASTM方案D790-10“未增强的和增强的塑料和电绝缘材料的挠曲特性的标准试验方法”。对于此3点弯曲试验,使用16:1的跨度与深度比,其中深度是指层压件厚度。将样品在90℃下干燥16小时,并在20℃下在不允许水分吸收的干燥状态下快速试验。优选6cm长×2cm宽、厚度为约0.15cm的层压条。例如,与在相同条件下、但使用未用碱处理的碳纤维制造的TPC相比,观察到大于5%、优选大于30%的挠曲模量的改善,或从5%-70%是常见的,其中45%-56%是更常见的。与在相同条件下、但使用未用碱处理的碳纤维制造的TPC相比,大于5%、优选大于30%、或从5%-70%的挠曲强度的改善是常见的,其中9%-47%是更常见的。

[0063] 与在相同条件下、但使用未用碱处理的碳纤维制造的TPC相比,使用本发明的经处理的碳纤维制造的TPC可以显示出挠曲模量的改善或挠曲强度的改善或两者。

[0064] 实例

[0065] 机械分析:挠曲机械分析是根据ASTM方案D790-10“用于未增强的和增强的塑料和电绝缘材料的挠曲特性的标准试验方法”进行的。对于此3点弯曲试验,使用16:1的跨度与深度比,其中深度是指层压件厚度。将样品在90℃下干燥16小时,并在20℃下在不允许水分吸收的干燥状态下快速试验。层压条为6cm长×2cm宽,具有约0.15cm的厚度。将这些层压条使用来自MK钻石产品公司(MK Diamond Products, Inc.) (托伦斯,加利福尼亚州(Torrance, CA))的MK-377台立式石材切割机(Tile Saw)切割成适当尺寸用于挠曲机械分析。

[0066] 空隙含量测量:层压件样品中的空隙含量是基于理论密度($\rho_{\text{理论}}$)与实验测量的密度($\rho_{\text{测量}}$)的差,根据等式1(上文)计算的。理论密度根据等式2(上文)确定,其中 $\rho_{\text{纤维}}$ 是纤维的密度,并且 $\rho_{\text{树脂}}$ 是树脂的密度,而测量的密度是层压件的质量和体积的商。层压件的质量是使用来自梅特勒仪器公司(Mettler Instruments AG) (苏黎世,瑞士(Zurich, Switzerland))的微量天平(AT201,精密度 $\pm 0.01\text{mg}$)测量的。层压件的长度和宽度是用尺子测量的并且厚度是在15个单独的位置中用来自布朗沙普制造公司(Brown and Sharpe Manufacturing Co.) (普罗维登斯,罗得岛州(Providence, RI))的型号599-1-31千分尺测量的。

[0067] 材料和加工:

[0068] 材料:用于包括织造的织物形成的每个碳丝束的单根纤维的数量由下面的命名定义,其中例如每束12,000根长丝由12k表示。未上浆的12k碳纤维(CF)等级34-700WD12k是从格拉菲尔公司(Grafil, Inc.) (萨克拉门托,加利福尼亚州(Sacramento, CA))收到的并且织

成 $370\text{g}/\text{m}^2$ 面密度、特征为 2×2 斜纹组织的织物。这被称为未上浆的织造Grafil 12k织物。热塑性聚氨酯(TPU)-上浆的(0.3wt%) 12k CF等级34-700WD 12k 0.3%R是从格拉菲尔公司(萨克拉门托,加利福尼亚州)收到的并且织成 $370\text{g}/\text{m}^2$ 的面密度、特征为 2×2 斜纹组织的织物。热塑性聚氨酯(TPU)-上浆的(0.3wt%) 30k CF等级37-800WD 30k 0.3%R是从格拉菲尔公司(萨克拉门托,加利福尼亚州)收到的并且织成 $540\text{g}/\text{m}^2$ 的面密度、特征为 2×2 斜纹组织的织物。环氧树脂-上浆的(1wt%) 12k CF等级T700SC 50C是从东丽碳纤维美国公司(Toray Carbon Fibers America, Inc.) (迪凯特,亚拉巴马州(Decatur, AL))收到的并且织成 $370\text{g}/\text{m}^2$ 的面密度、特征为 2×2 斜纹组织的织物。TPU-上浆的(0.4wt%) 50k CF等级Panex 35是从卓尔泰克公司(Zoltek Companies, Inc.) (圣路易斯,密苏里州(St. Louis, MO))收到的并且转化为面密度 $150\text{g}/\text{m}^2$ 的单向非卷曲织物(UD NCF)。CF的切割是使用来自Kia Scissors(西雅图,华盛顿州(Seattle, WA))的N7250系列专业剪切机进行的。

[0069] 还将未上浆的织造Grafil 12k织物浸入含有0.3wt%的己内酰胺、己二胺、己二酸和癸二酸的共聚物(Elvamid®8061)的甲醇溶液中并且在室温下干燥24小时。此方法产生基于总纤维重量具有约0.3wt%聚酰胺(Elvamid®)的聚酰胺-上浆的12k CF织物。

[0070] 还将未上浆的织造Grafil 12k织物用含有0.3wt%的己内酰胺、己二胺、己二酸和癸二酸的共聚物(Elvamid®8023R)的甲醇溶液喷涂。此Elvamid具有28,600D的起始重均MW。

[0071] 在一些层压件中使用具有0.01cm的厚度的包含75wt%尼龙6,6(PA66)和25wt%尼龙6(PA6)的脂肪族尼龙树脂薄膜。在此组合物中的PA66是具有 $32,000\text{g}/\text{mol}$ 的重均分子量的热稳定的聚酰胺并且是由杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours and Company) (威明顿,特拉华州(Wilmington, DE))供应的。PA66具有如通过差示扫描量热法(DSC)以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的扫描速率测量的约 260°C 至约 265°C 的熔点和约 40°C 至约 70°C 的玻璃化转变温度。在此组合物中的PA6是Ultramid B27,从巴斯夫公司(BASF, Co.) (弗洛勒姆帕克,新泽西州(Florham Park, NJ))收到的。此PA66-PA6共混物的熔体粘度在 1000s^{-1} 的剪切速率和 290°C 下为 $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0072] 半芳香族尼龙树脂薄膜以共混物形式使用。具有 100°C 的玻璃化转变温度和 305°C 的熔点的PA66/6T以50/50的比率与PA6T/DT共混,得到在 1000s^{-1} 的剪切速率和 335°C 下 $85\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的共混物熔体粘度。此共混物的熔点和玻璃化转变温度分别是 300°C 和 110°C 。

[0073] 实例中使用的PA6T/DT是由己二胺、对苯二甲酸(PA6T)和1,6-己二胺(HMD)和2-甲基戊二胺(MPMD) (HMD:MPMD=按摩尔%计50:50)制成的聚酰胺。此PA6T/DT具有约 297°C 至约 303°C 的熔点和约 130°C 至约 145°C 的玻璃化转变温度。此PA6T/DT基树脂在 1000s^{-1} 的剪切速率和 335°C 下的熔体粘度是 $90\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。此树脂的重均分子量是 $25,000\text{g}/\text{mol}$ 。

[0074] 氢氧化钾(KOH)是从艾万拓性能化学品公司(Avantor Performance Chemicals) (中心谷,宾夕法尼亚州(Center Valley, PA))收到的。氢氧化铵(NH_4OH)和磷酸(H_3PO_4)是从BDH化学品有限公司(BDH Chemicals Ltd.) (普尔,英国(Poole, UK))收到的。氢氧化钠(NaOH)和盐酸(HCl)是从EMD化学品有限公司(EMD Chemicals, Inc.) (吉比斯镇,新泽西州(Gibbstown, NJ))收到的。所有使用的水通过Millipore Synergy®UV水超纯化器(比勒利卡,马萨诸塞州(Billerica, MA))超纯化至 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的电阻率。用于片层干燥的吸收剂Sontara®SPS™擦拭片是从杜邦公司(威明顿,特拉华州)收到的。使用来自VWR国际有限责

任公司 (VWR International LLC) (拉德诺,宾夕法尼亚州 (Radnor,PA)) 的 VWR® 可调喷雾瓶 (240mL 容量) 用于溶液的喷洒施用。

[0075] 层压件压制: 将树脂薄膜在来自 VWR 国际有限责任公司 (拉德诺,宾夕法尼亚州) 的型号 1410 真空烘箱中在 90℃ 下干燥至少一小时。树脂薄膜与碳纤维交替堆叠并使用加热至 340℃ 的来自 Fred S. Carver, Inc. (萨米特, 新泽西州 (Summit, NJ)) 的手动操作的液压机型号 C 热压成层压件。热压后, 将层压件使用来自卡弗公司 (Carver, Inc.) (沃巴什, 印第安纳州 (Wabash, IN)) 的手动操作的液压机型号 3912 在室温下在压力下冷却。Kevlar® Thermount® 纸用作框架以减轻在压制期间的树脂挤出。使用尺寸为 16.5cm × 20.3cm 和 16.5cm × 15.2cm 的可移除钢压板作为与层压件的界面。使用从汉高公司 (Henkel Corp.) (洛基山, 康涅狄格州 (Rocky Hill, CT)) 收到的 Frekote® 55-NC 气溶胶喷雾作为脱模剂。

[0076] 层压件测量准备: 在压制之后, 将层压件使用来自 MK 钻石产品公司 (托伦斯, 加利福尼亚) 的 MK-377 台立式石材切割机切割成适当尺寸用于空隙测量和随后的挠曲机械分析。

[0077] 实例1:

[0078] 从通过浸泡在水性 KOH 中处理的 TPU 上浆的织造碳纤维产生层压件

[0079] 0.1M KOH 水溶液通过将 1.14g 的 KOH 溶解在 200mL 的水中并倒入玻璃结晶皿中来制备。将来自 Grafil 的尺寸为 12.7cm × 12.7cm 的三个织造 TPU 上浆的 12k CF 片层浸没在 KOH 水溶液中持续 15 分钟。然后将这些片层从处理溶液中移出, 在 Sontara® SPS™ 片之间干燥, 并放置在真空下在设定为 90℃ 的烘箱中持续 12 小时。

[0080] 图1示出了用于在热压机中将经处理的织造 CF 片层和 PA66-PA6 共混物固结成复合材料的压制包装 100 的构造。箭头 1 表示在固结期间与热压机的下压板 (未示出) 的表面接触的压制包装的下钢压板 5 的面 (尺寸为 16.5cm × 20.3cm)。箭头 3 表示在固结期间与热压机的上压板 (未示出) 的表面接触的压制包装的上钢压板 85 的面 (尺寸为 16.5cm × 15.2cm)。将一薄层的 Frekote® 硅气溶胶喷雾施用到每个压板的一个面上。将 Frekote® 层 10 施用在压板 5 的顶部上以确保与层压件的界面。将 Frekote® 层 80 施用在压板 85 的底部上以确保与层压件的界面。将外尺寸为 11.4cm × 11.4cm 和内尺寸为 10.2cm × 10.2cm 的 Kevlar® Thermount® 非织造纸框架 15 设置在 Frekote® 层 10 上。将 PA66-PA6 共混物的两个片层 20 和 25 (10.2cm × 10.2cm) 堆叠成一个在另一个的顶部上并放置在 Kevlar® Thermount® 框架 15 内, 使得这些片层在框架内居中并且在树脂与框架之间形成最小接触。将一个织造 TPU 上浆的 CF 片层 30 (12.7cm × 12.7cm) 放置在 PA66-PA6 共混物片层 25 的顶部上。将 PA66-PA6 共混物 (10.2cm × 10.2cm) 的两个片层 35 和 40 堆叠成一个在另一个的顶部上并放置在 CF 片层 30 的中心。将一个织造 TPU 上浆的 CF 片层 45 (12.7cm × 12.7cm) 放置在 PA66-PA6 共混物片层 40 的顶部上。将 PA66-PA6 共混物 (10.2cm × 10.2cm) 的两个片层 50 和 55 堆叠成一个在另一个的顶部上并放置在 CF 片层 45 的中心。将最后一个织造 TPU 上浆的 CF 片层 60 (12.7cm × 12.7cm) 放置在 PA66-PA6 共混物片层 55 的顶部上。将最后两个 PA66-PA6 共混物树脂片层 65 和 70 (10.2cm × 10.2cm) 堆叠成一个在另一个的顶部上并放置在 CF 片层 60 的中心。将尺寸与框架 15 相同的另一个 Kevlar® Thermount® 框架 75 放置在 PA66-PA6 共混物树脂片层 70 上。该压制包装通过以下方式完成: 将钢压板 85 放置该包装的顶部上, 其中

Frekote®层80面向内部以确保与层压件的界面。

[0081] 将该压制包装插入到预热至340℃的热压机中以固结层压件。直到使上压板与压制包装之间接触才关闭压机,并且将施加到该包装上的压力升高到2.5MPa。将该位置保持120秒,然后释放。对于压机的340℃设定温度,实际层压件温度是约低10度。然后从热压机中移出整个压制包装并在室温下插入到具有压板的压机中。直到使上压板与压制包装之间接触才关闭此冷压机,并且将施加到包装上的压力升高到2.5MPa。在冷却至室温之后,从冷压机中移出压制包装,并且从可移除的压板5和85中释放层压件。然后使用旋转锯将层压件切割成8.0cm×8.2cm的尺寸,并测量空隙含量为0.26%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供51.9GPa和745MPa的平均挠曲模量和强度。

[0082] 实例2:

[0083] 从通过浸渍在水性KOH中处理的TPU上浆的织造碳纤维产生层压件

[0084] 将来自Grafil的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造TPU上浆的12k CF片层使用如实例1中所述制备的0.1M KOH水溶液通过浸没1秒来处理。然后将这些片层从处理溶液中移出,在Sontara®SPS™片之间干燥,并放置在真空下在设定为90℃的烘箱中持续12小时。将这些片层插入到具有与实例1中相同的树脂的压制包装中,并以与对于实例1所述相同的方式使用PA66-PA6共混物作为树脂的片层固结成层压件。使用旋转锯将层压件切割成7.7cm×7.5cm的尺寸,并测量空隙含量为0.63%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×7.5cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供52.0GPa和745MPa的平均挠曲模量和强度。

[0085] 对比实例A:

[0086] 从未处理的TPU上浆的织造碳纤维产生层压件

[0087] 将来自Grafil的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造TPU上浆的12k CF片层插入到具有与实例1中相同的树脂的压制包装中,固结成层压件,并以与对于实例1所述相同的方式用旋转锯切割。使用旋转锯将层压件切割成9.1cm×9.5cm的尺寸,并测量空隙含量为2.19%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供47.5GPa和535MPa的平均挠曲模量和强度。

[0088] 表1. 包含KOH处理的和未处理的织造TPU上浆的12k CF织物的层压件的空隙含量和挠曲机械特性

[0089]

实例编号	织物类型	处理	压制时间 (s)	理论密度 (g/cm ³)	测量密度 (g/cm ³)	空隙含量 (%)	挠曲模量 (GPa)	挠曲强度 (MPa)
1	TPU 上浆的 12k 编织物	0.1 M KOH (15 min 浸泡)	120	1.5412	1.5372	0.26	51.9	745
2	TPU 上浆的 12k 编织物	0.1 M KOH (浸渍)	120	1.5336	1.5239	0.63	52.0	740
A	TPU 上浆的 12k 编织物	未处理的	120	1.5113	1.4781	2.19	47.5	535

[0090] 表1证明了与包含未处理的TPU上浆的12k CF的层压件(对比实例A)相比,由包含用KOH水溶液通过延长浸泡(实例1)或短暂浸渍处理的TPU上浆的12k CF的层压件(实例2)实现的改进的特性。虽然每个层压件以关于构造、树脂含量、压制温度和压制时间的相同的方式固结,但包含KOH处理的CF的层压件表现出较低的空隙含量和增强的挠曲机械特性。该结果不依赖于与氢氧离子的反应时间,验证了仅需要TPU上浆的CF与KOH溶液之间的短暂接触以实现包含那些经处理的织物的层压件的改进的性能。

[0091] 实例3:

[0092] 从通过用水性KOH喷雾处理的TPU上浆的织造碳纤维产生层压件

[0093] 0.5M KOH水溶液通过将5.60g的KOH溶解在200mL的水中并倒入喷雾瓶中来制备。来自Grafil的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造TPU上浆的12k CF片层用0.5M KOH水溶液通过用喷雾瓶在每个片层的面向上的表面上喷洒1mL溶液来处理。每个干织物片层称重为约8g。喷雾后,将这些片层放置在真空下在设定为110℃的烘箱中持续10分钟。将这些片层插入到具有与实例1中相同的树脂的压制包装中,并以与对于实例1所述相同的方式固结成层压件,除了在340℃和2.5MPa下的热压期间的浸渍时间从120秒减少到90秒。使用旋转锯将层压件切割成9.3cm×9.1cm的尺寸,并测量空隙含量为0.63%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供55.3GPa和805MPa的平均挠曲模量和强度。

[0094] 对比实例B:

[0095] 从未处理的TPU上浆的织造碳纤维产生层压件

[0096] 将来自Grafil的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造TPU上浆的12k CF片层插入到具有与实例1中相同的树脂的压制包装中,并以与对于实例1所述相同的方式固结成层压件,除了在340℃和2.5MPa下的热压期间的浸渍时间从120秒减少到90秒。将层压件切割成9.2cm×8.7cm的尺寸,并测量空隙含量为3.55%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供38.2GPa和501MPa的平均挠曲模量和强度。

[0097] 表2. 包含KOH处理的和未处理的织造TPU上浆的12k CF织物的层压件的空隙含量

和挠曲机械特性

[0098]

实例 编号	织物类 型	处理	压制时 间 (s)	理论密度 (g/cm ³)	测量密度 (g/cm ³)	空隙含 量 (%)	挠曲模量 (GPa)	挠曲强度 (MPa)
3	TPU 上 浆的 12k 编织物	0.5 M KOH (喷 雾)	90	1.5113	1.4859	1.71	55.3	805
B	TPU 上浆的 12k 编织物	未处理 的	90	1.5113	1.4577	3.55	38.2	501

[0099] 表2证明了与包含未处理的TPU上浆的12k CF的层压件(对比实例B)相比,由包含用KOH水溶液通过喷雾处理的TPU上浆的12k CF的层压件(实例3)实现的改进的特性。虽然每个层压件以关于构造、树脂含量、压制温度和压制时间的相同的方式固结,但包含KOH处理的CF的层压件表现出较低的空隙含量和增强的挠曲机械特性。该结果证明,小体积的KOH水溶液足以实现所希望的反应并产生具有改进的性能的包含经处理的TPU上浆的CF的层压件。实例3中的KOH水溶液的总施用量是1mL/8g TPU上浆的CF或21mmo1氢氧离子/1g TPU浆料。

[0100] 实例4:

[0101] 从通过用水性KOH喷雾处理的TPU上浆的织造高长丝支数碳纤维产生层压件

[0102] 将来自Grafil的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造TPU上浆的30k CF片层用实例3中制备的0.5M KOH水溶液通过在每个片层的面向上的表面上喷雾2mL溶液来处理。每个片层具有约10g的干重。将这些片层放置在真空下在设定为110℃的烘箱中持续10分钟。使用来自实例1的树脂,并且如实例1中所述将这些片层固结为层压件,除了将附加的PA66-PA6共混物片层插入在PA66-PA6共混物片层20与25、35与40和65与70之间。将层压件切割成9.1cm×9.1cm的尺寸,并测量空隙含量为2.82%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供41.6GPa和398MPa的平均挠曲模量和强度。

[0103] 对比实例C:

[0104] 从未处理的TPU上浆的织造高长丝支数碳纤维产生层压件

[0105] 将来自Grafil的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造TPU上浆的30k CF片层插入到具有与实例1中相同的树脂的压制包装中,固结成层压件,并以与对于实例1所述相同的方式用旋转锯切割,除了将附加的PA66-PA6共混物片层插入在PA66-PA6共混物片层20与25、35与40和65与70之间。将层压件切割成9.2cm×9.2cm的尺寸,并测量空隙含量为15.97%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供25.1GPa和408MPa的平均挠曲模量和强度。

[0106] 表3.包含KOH处理的和未处理的织造TPU上浆的30k CF织物的层压件的空隙含量和挠曲机械特性

[0107]

实例编号	织物类型	处理	压制时间 (s)	理论密度 (g/cm ³)	测量密度 (g/cm ³)	空隙含量 (%)	挠曲模量 (GPa)	挠曲强度 (MPa)
4	TPU 上浆的 30k 织物	0.5 M KOH (喷雾)	120	1.5336	1.4915	2.82	41.6	398
C	TPU 上浆的 30k 织物	未处理的	120	1.5336	1.3224	15.97	25.1	408

[0108] 表3证明了与包含未处理的TPU上浆的30k CF的层压件(对比实例C)相比,由包含用KOH水溶液处理的TPU上浆的30k CF的层压件(实例4)实现改进的特性。虽然每个层压件以关于构造、树脂含量、压制温度和压制时间的相同的方式固结,但包含KOH处理的CF的层压件表现出较低的空隙含量和增强的挠曲机械特性。

[0109] 实例5:

[0110] 从通过浸渍在水性NaOH中处理的TPU上浆的织造碳纤维产生层压件

[0111] 用于处理CF的0.1M NaOH水溶液通过将2.02g的NaOH溶解在500mL的水中并将200mL的该溶液倒入玻璃结晶皿中来制备。将来自Grafil的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造TPU上浆的12k CF片层浸没在该溶液中持续1秒。然后将这些片层从处理溶液中移出,在Sontara®SPS™片之间干燥,并放置在真空下在设定为90℃的烘箱中持续12小时。使用来自实例1的相同树脂,如实例1所述将这些片层固结成层压件。使用旋转锯将层压件切割成7.6cm×7.4cm的尺寸,并测量空隙含量为1.73%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×7.5cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供54.5GPa和788MPa的平均挠曲模量和强度。

[0112] 对比实例D:

[0113] 从通过水性NH₄OH处理的TPU上浆的织造高长丝支数碳纤维产生层压件

[0114] 用于处理CF的0.1M NH₄OH水溶液通过用493.2mL的水稀释6.8mL的28%NH₄OH来制备,将该溶液倒入玻璃结晶皿中。将来自Grafil的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造TPU上浆的12k CF片层浸没在该溶液中持续1秒。然后将这些片层从处理溶液中移出,在Sontara®SPS™片之间干燥,并放置在真空下在设定为90℃的烘箱中持续12小时。使用来自实例1的相同树脂,如实例1所述将这些片层固结成层压件。将层压件切割成9.3cm×9.1cm的尺寸,并测量空隙含量为4.48%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供35.0GPa和541MPa的平均挠曲模量和强度。

[0115] 表4.包含用强碱和弱碱处理的织造TPU上浆的12k CF织物的层压件的空隙含量和挠曲机械特性

[0116]

实例编号	织物类型	处理	压制时间 (s)	理论密度 (g/cm ³)	测量密度 (g/cm ³)	空隙含量 (%)	挠曲模量 (GPa)	挠曲强度 (MPa)
5	TPU 上浆的 12k 编织物	0.1 M NaOH (浸渍)	120	1.5396	1.5133	1.73	54.5	788
D	TPU 上浆	0.1 M NH ₄ OH	120	1.5396	1.5034	2.35	42.1	541

[0117]

	的 12k 编织物							
A	TPU 上浆的 12k 编织物	未处理的	120	1.5113	1.4781	2.19	47.5	535

[0118] 表4证明了与包含未处理的TPU上浆的12k CF (对比实例A) 或包含用NH₄OH水溶液处理的TPU上浆的12k CF的层压件相比, 由包含用NaOH水溶液通过短暂浸渍处理的TPU上浆的12k CF的层压件 (实例5) 实现的改进的特性。虽然每个层压件以关于构造、树脂含量、压制温度和压制时间的相同的方式固结, 但包含NaOH处理的CF的层压件相比于包含未处理的或NH₄OH处理的CF的那些表现出更低的空隙含量和增强的挠曲机械特性。该结果证明了用强碱 (如NaOH或KOH) 处理TPU上浆的CF的必要性, 以提供具有改进的特性的所得层压件。用弱碱 (如NH₄OH) 处理不能实现此相同的结果。NaOH和KOH分别具有0.2和0.5的pK_b值, 而NH₄OH具有4.8的pK_b值。

[0119] 实例6:

[0120] 从通过浸泡在水性KOH中处理的呈单向非卷曲织物 (UD NCF) 的TPU上浆的碳纤维产生层压件

[0121] 使用来自实例1的相同树脂, 将来自卓尔泰克的尺寸为10.2cm×10.2cm的三个TPU上浆的UD NCF片层用如实例1中所述制备的0.1M KOH水溶液通过浸没1秒来处理。然后将这些片层从处理溶液中移出, 在Sontara®SPS™片之间干燥, 并放置在真空下在设定为90℃的烘箱中持续12小时。

[0122] 图2示出了用于在热压机中将经处理的UD NCF片层和PA66-PA6共混物固结成复合材料的压制包装200的构造。箭头101表示在固结期间与热压机的下压板 (未示出) 的表面接触的压制包装的下钢压板105的面 (尺寸为16.5cm×20.3cm)。箭头103表示在固结期间与热压机的上压板 (未示出) 的表面接触的压制包装的上钢压板190的面 (尺寸为16.5cm×15.2cm)。将一薄层的Frekote®硅气溶胶喷雾施用到每个压板的一个面上。将Frekote®层110施用在压板105的顶部上以确保与层压件的界面。将Frekote®层185施用在压板190的底部上以确保与层压件的界面。将外尺寸为11.4cm×11.4cm和内尺寸为10.2cm×10.2cm的Kevlar® Thermount® 非织造纸框架115设置在Frekote®层110上。将一个PA66-PA6共混物片层120 (7.6cm×7.6cm) 放置在Kevlar® Thermount®框架115上, 使得该

片层在框架上居中。将一个UD NCF片层125 (10.2cm×10.2cm) 放置在PA66-PA6共混物片层120的顶部上。将两个PA66-PA6共混物片层130和135 (7.6cm×7.6cm) 堆叠成一个在另一个的顶部上并放置在UD NCF片层125上。将一个织造UD NCF片层140 (10.2cm×10.2cm) 放置在PA66-PA6共混物片层135的顶部上。将两个PA66-PA6共混物片层145和150 (7.6cm×7.6cm) 堆叠成一个在另一个的顶部上并放置在UD NCF片层140上。将一个织造UD NCF片层155 (10.2cm×10.2cm) 放置在PA66-PA6共混物片层150的顶部上。将两个PA66-PA6共混物片层160和165 (7.6cm×7.6cm) 堆叠成一个在另一个的顶部上并放置在UN NCF片层155上。将最后的UD NCF片层170 (10.2cm×10.2cm) 放置在PA66-PA6共混物片层165的顶部上。将最后两个PA66-PA6共混物片层175 (7.6cm×7.6cm) 放置在UD NCF片层170的顶部上。将尺寸与框架115相同的另一个Kevlar® Thermount®框架180放置在PA66-PA6共混物片层175上。该压制包装通过以下方式完成：将钢压板190放置该包装的顶部上，其中Frekote®层185面向内部以确保与层压件的界面。

[0123] 将该压制包装插入到预热至340℃的热压机中以固结层压件。直到使上压板与压制包装之间接触才关闭压机，并且将施加到该包装上的压力升高到2.5MPa。将该位置保持3分钟，然后释放。然后从热压机中移出整个压制包装并在室温下插入到具有压板的压机中。直到使上压板与压制包装之间接触才关闭此冷压机，并且将施加到包装上的压力升高到2.5MPa。在冷却至室温之后，从冷压机中移出压制包装，并且从可移除的压板105和190中释放层压件。然后使用旋转锯将层压件切割成5.6cm×5.7cm的尺寸用于空隙测量，并测量空隙含量为0.28%。在空隙测量之后，然后从层压件切割尺寸为1.25cm×5.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供20.1GPa和449MPa的平均挠曲模量和强度。

[0124] 对比实例E：

[0125] 从呈单向非卷曲织物 (UD NCF) 的未处理的TPU上浆的碳纤维产生层压件

[0126] 来自卓尔泰克的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个TPU上浆的UD NCF片层。将这些CF片层插入到压制包装中并如实例6中所述固结成层压件。然后使用旋转锯将层压件切割成5.7cm×6.3cm的尺寸，并测量空隙含量为3.46%。然后从层压件切割尺寸为1.25cm×5.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供17.7GPa和414MPa的平均挠曲模量和强度。

[0127] 表5. 包含KOH处理的和未处理的TPU上浆的UD NCF织物的层压件的空隙含量和挠曲机械特性

[0128]

实例编号	织物类型	处理	压制时间 (s)	理论密度 (g/cm ³)	测量密度 (g/cm ³)	空隙含量 (%)	挠曲模量 (GPa)	挠曲强度 (MPa)
6	TPU 上浆的 NCF	0.1 M KOH (浸渍)	180	1.5113	1.5071	0.28	20.1	449
E	TPU 上浆的 NCF	未处理的	180	1.5113	1.459	3.46	17.7	414

[0129] 表5证明了与包含未处理的TPU上浆的NCF碳纤维的层压件 (对比实例E) 相比，由包含用KOH水溶液处理的TPU上浆的UD NCF碳纤维的层压件 (实例6) 实现的改进的特性。虽然

每个层压件以关于构造、树脂含量、压制温度和压制时间的相同的方式固结,但包含KOH处理的CF的层压件表现出较低的空隙含量和增强的挠曲机械特性。由于这些层压件中的CF是TPU上浆的,但是在取向上是单向的,该结果证明织物结构在包含KOH处理的碳纤维的层压件的改进的特性中不起作用。实际上,具有改进的挠曲机械特性的层压件可以由织物产生,而不管纤维取向如何,其中唯一要求是用OH水溶液处理组分上浆的CF片层。

[0130] 实例7:

[0131] 用半芳香族尼龙和通过用水性KOH喷雾处理的TPU上浆的织造碳纤维产生层压件

[0132] 将来自Grafil的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造TPU上浆的12k CF片层用实例3中制备的0.5M KOH水溶液通过在每个片层的面向上的表面上喷雾1mL溶液来处理。将这些片层放置在真空下在设定为110℃的烘箱中持续10分钟。将这些片层插入到具有PA6T/DT基树脂的加压包装中并以与对于实例1所述相同的方式固结成层压件,除了温度更高(390℃)并且将在此温度和2.5MPa下的热压期间的浸渍时间从120秒减少到90秒并且PA66-PA6共混物被半芳香族尼龙树脂(PA6T/DT)代替。将层压件切割成9.1cm×7.6cm的尺寸,并测量空隙含量为1.41%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×7.6cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供57.6GPa和754MPa的平均挠曲模量和强度。

[0133] 对比实例G:

[0134] 用半芳香族尼龙树脂和未处理的TPU上浆的织造碳纤维产生层压件

[0135] 将来自Grafil的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造TPU上浆的12k CF片层插入到压制包装中,并固结成层压件。将这些片层插入到具有与实例7中相同的树脂的加压包装中并以与对于实例1所述相同的方式固结成层压件,除了温度更高(390℃)并且将在此温度和2.5MPa下的热压期间的浸渍时间从120秒减少到90秒并且PA66-PA6共混物被半芳香族尼龙树脂(PA6T/DT)代替。将层压件切割成9.2cm×8.7cm的尺寸,并测量空隙含量为3.55%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供40.0GPa和680MPa的平均挠曲模量和强度。

[0136] 表6. 包含高温尼龙基树脂和KOH处理的和未处理的织造未上浆的12k CF织物的层压件的空隙含量和挠曲机械特性

[0137]

实例编号	织物类型	处理	压制时间 (s)	理论密度 (g/cm ³)	测量密度 (g/cm ³)	空隙含量 (%)	挠曲模量 (GPa)	挠曲强度 (MPa)
7	TPU 上浆的 12k 编织物	0.5 M KOH (喷雾)	90	1.5396	1.5182	1.41	57.6	754
G	TPU 上浆的 12k 编织物	未处理的	90	1.5113	1.4577	3.55	40.0	680

[0138] 表6证明了与包含未处理的TPU上浆的12k CF的层压件(对比实例G)相比,由包含高温半芳香族尼龙树脂和用KOH水溶液处理的TPU上浆的12k CF的层压件(实例7)实现的改进的特性。虽然每个层压件以关于构造、树脂含量、压制温度和压制时间的相同的方式固结,但包含KOH处理的CF的层压件表现出较低的空隙含量和增强的挠曲机械特性。

[0139] 实例8:

[0140] 从通过用水性KOH喷雾处理的聚酰胺上浆的织造碳纤维织物产生层压件

[0141] 尺寸为12.7cm×12.7cm的三个0.3wt% Elvamid®-上浆的织造12k CF片层用实例3中制备的0.5M KOH水溶液通过在每个片层的面向上的表面上喷雾1mL溶液来处理。将这些片层放置在真空下在设定为110℃的烘箱中持续10分钟。使用来自实例1的相同树脂,如实例1中所述将这些片层固结成层压件,除了在340℃和2.5MPa下的热压期间的浸渍时间从120秒减少到90秒。将层压件切割成9.3cm×9.2cm的尺寸,并测量空隙含量为1.70%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供50.2GPa和758MPa的平均挠曲模量和强度。

[0142] 对比实例H:

[0143] 从Elvamid®-上浆的织造碳纤维织物产生层压件

[0144] 将尺寸为12.7cm×12.7cm的三个0.3wt% Elvamid®-上浆的织造碳纤维片层插入到具有与实例1中相同的树脂的压制包装中,并以与对于实例1所述相同的方式固结成层压件,除了在340℃和2.5MPa下的热压期间的浸渍时间从120秒减少到90秒。使用旋转锯将层压件切割成9.2cm×9.1cm的尺寸,并测量空隙含量为4.76%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供32.1GPa和512MPa的平均挠曲模量和强度。

[0145] 表7. 包含用KOH处理的织造TPU上浆的12k CF织物的层压件的空隙含量和挠曲机械特性

[0146]

实例编号	织物类型	处理	压制时间 (s)	理论密度 (g/cm ³)	测量密度 (g/cm ³)	空隙含量 (%)	挠曲模量 (GPa)	挠曲强度 (MPa)
8	Elvamid®-上浆的12k 编织物	0.5 M KOH (喷雾)	90	1.5113	1.4860	1.70	50.2	758
H	Elvamid®-上浆的12k 编织物	未处理的	90	1.5113	1.4426	4.76	32.1	512

[0147] 表7证明了与包含未处理的Elvamid®-上浆的12k CF的层压件(对比实例H)相比,由包含用KOH水溶液处理的Elvamid®-上浆的12k CF的层压件(实例8)实现的改进的特性。虽然每个层压件以关于构造、树脂含量、压制温度和压制时间的相同的方式固结,但包含KOH处理的CF的层压件表现出较低的空隙含量和增强的挠曲机械特性。该结果与包含TPU上浆的12k CF的层压件(实例2和对比实例A)的结果类似,并且证明KOH与浆料的反应是非特异性的,其中不仅可以水解TPU浆料的氨基甲酸酯官能团,而且该反应也可以用Elvamid®中的聚酰胺官能团实现。

[0148] 对比实例K:

[0149] 从通过用水性KOH喷雾处理的环氧树脂上浆的织造碳纤维产生层压件

[0150] 将来自东丽 (Toray) 的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造环氧树脂上浆的12k CF片层用实例3中制备的0.5M KOH水溶液通过在每个片层的面向上的表面上喷雾1mL溶液来处理。将这些片层放置在真空下在设定为110℃的烘箱中持续10分钟。使用来自实例1的相同树脂,如实例1中所述将这些片层固结成层压件,除了在340℃和2.5MPa下的热压期间的浸渍时间从120秒减少到90秒。使用旋转锯将层压件切割成9.2cm×8.9cm的尺寸,并测量空隙含量为4.95%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供34.2GPa和526MPa的平均挠曲模量和强度。

[0151] 对比实例L:

[0152] 从未处理的环氧树脂上浆的织造碳纤维产生层压件

[0153] 将来自东丽的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造环氧树脂上浆的12k CF片层插入到压制包装中,固结成层压件,并以与对于实例1所述相同的方式用旋转锯切割,除了在340℃和2.5MPa下的热压期间的浸渍时间从120秒减少到90秒。使用与实例1相同的树脂。将层压件切割成9.4cm×9.1cm的尺寸,并测量空隙含量为4.47%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供32.8GPa和560MPa的平均挠曲模量和强度。

[0154] 表8. 包含KOH处理的和未处理的织造环氧树脂上浆的12k CF织物的层压件的空隙含量和挠曲机械特性

[0155]

实例编号	织物类型	处理	压制时间 (s)	理论密度 (g/cm ³)	测量密度 (g/cm ³)	空隙含量 (%)	挠曲模量 (GPa)	挠曲强度 (MPa)
3	TPU 上浆的 12k 编织物	0.5 M KOH (喷雾)	90	1.5113	1.4859	1.71	55.3	805

[0156]

8	Elvamid®-上浆的 12k 编织物	0.5 M KOH (喷雾)	90	1.5113	1.4860	1.70	50.2	758
K	环氧树脂-上浆的 12k 编织物	0.5 M KOH (喷雾)	90	1.5113	1.4401	4.95	34.2	526
L	环氧树脂-上浆的 12k 编织物	未处理的	90	1.5113	1.4437	4.47	32.8	560

[0157] 表8证明,与包含未处理的环氧树脂上浆的CF的层压件(对比实例L)的那些相比,由用KOH水溶液处理CF(对比实例K)实现了包含环氧树脂上浆的CF的层压件的特性的改善。相比之下,实例3显示了用碱处理的TPU上浆的碳纤维的结果,并且实例8显示了用碱处理的聚酰胺上浆的(Elvamid®)碳纤维的结果,两者都显示出空隙含量的显著降低以及挠曲模量

和挠曲强度的大大改善。所有这些层压件以关于构造、树脂含量、压制温度和压制时间的相同方式固结。环氧树脂上浆的碳纤维产生差的层压件,无论纤维是否用碱处理,而用碱处理的TPU-和聚酰胺-上浆的碳纤维产生改进的层压件。该结果表明,CF上的浆料的类型对于该处理的有效性是至关重要的。

[0158] 对比实例M:

[0159] 从通过用水性KCl喷雾处理的TPU上浆的织造碳纤维产生层压件

[0160] 通过将7.48g KCl溶解在200mL水中产生0.5M KCl水溶液。来自Grafil的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造TPU上浆的12k CF片层用0.5M KCl水溶液通过在每个片层的面向上的表面上喷雾1mL溶液来处理。将这些片层放置在真空下在设定为110℃的烘箱中持续10分钟。使用来自实例1的相同树脂,如实例1中所述将这些片层固结成层压件,除了在340℃和2.5MPa下的热压期间的浸渍时间从120秒减少到90秒。将层压件切割成9.3cm×9.2cm的尺寸,并测量空隙含量为5.26%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供38.5GPa和537MPa的平均挠曲模量和强度。

[0161] 对比实例N:

[0162] 从通过浸渍在HCl中处理的TPU上浆的织造碳纤维产生层压件

[0163] 通过用198.3mL水稀释1.7mL浓磷酸产生0.1M盐酸溶液。将来自Grafil的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造TPU上浆的12k CF片层使用此0.1M盐酸溶液通过浸没1秒来处理。然后将这些片层在Sontara®SPS™片之间干燥,并放置在真空下在设定为90℃的烘箱中持续12小时。使用来自实例1的相同树脂,如实例1所述将这些片层固结成层压件。将层压件切割成8.1cm×7.9cm的尺寸,并测量空隙含量为2.85%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供40.6GPa和592MPa的平均挠曲模量和强度。

[0164] 表9.包含用强酸和水性金属卤化物盐溶液处理的织造TPU上浆的12k CF织物的层压件的空隙含量和挠曲机械特性

[0165]

实例编号	织物类型	处理	压制时间 (s)	理论密度 (g/cm ³)	测量密度 (g/cm ³)	空隙含量 (%)	挠曲模量 (GPa)	挠曲强度 (MPa)
M	TPU 上浆的 12k 编织物	0.5 M KCl (喷雾)	90	1.5113	1.4357	5.26	38.5	537
B	TPU 上浆的 12k 编织物	未处理的	90	1.5113	1.4577	3.55	38.2	501
N	TPU 上浆的 12k 编织物	0.1 M HCl (浸渍)	120	1.5113	1.4693	2.85	40.6	592
A	TPU 上浆的 12k 编织物	未处理的	120	1.5113	1.4781	2.19	47.5	535
3	TPU 上浆的 12k 编织物	0.5 M KOH (喷雾)	90	1.5113	1.4859	1.71	55.3	805

[0166] 表9证明,用非碱性溶液处理TPU上浆的CF不能提供可被结合到与包含未处理的CF织物的层压件的那些相比具有改进的特性的层压件中的经处理的织物。选择KCl水溶液以证明也存在于KOH中的钾离子在产生所希望的经处理的CF产品(对比实例M)中不起作用。选择HCl以证明TPU-浆料与酸的反应不提供所希望的经处理的CF产品(对比实例N)。包括实例3以比较用使用碱(KOH)处理的TPU上浆的碳纤维产生的结果,其中明显地空隙含量显著降低并且机械特性得以改善。

[0167] 对比实例O:

[0168] 从通过用水性KOH喷雾接着酸处理而处理的TPU上浆的织造碳纤维产生层压件

[0169] 将来自Grafil的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造TPU上浆的12k CF片层用实例3中制备的0.5M KOH水溶液通过在每个片层的面向上的表面上喷雾1mL溶液来处理。然后将这些片层放置在真空下在设定为110℃的烘箱中持续10分钟。然后将每个片层在用预先用KOH水溶液喷雾的同一面上用1mL 0.005M磷酸溶液喷雾,该磷酸溶液是通过用199.9mL水稀释0.1mL浓磷酸制备的。然后将这些片层放置在真空下在设定为110℃的烘箱中持续10分钟。使用来自实例1的相同树脂,如实例1中所述将这些片层固结成层压件,除了在340℃和2.5MPa下的热压期间的浸渍时间从120秒减少到90秒。将层压件切割成8.9cm×8.7cm的尺寸,并测量空隙含量为3.03%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供40.1GPa和571MPa的平均挠曲模量和强度。

[0170] 对比实例P:

[0171] 从通过用水性KOH喷雾接着洗涤而处理的TPU上浆的织造碳纤维产生层压件

[0172] 将来自Grafil的尺寸为12.7cm×12.7cm的三个织造TPU上浆的12k CF片层用实例3中制备的0.5M KOH水溶液通过在每个片层的面向上的表面上喷雾1mL溶液来处理。然后将这些片层放置在真空下在设定为110℃的烘箱中持续10分钟。然后将每个片层通过浸泡在

200mL蒸馏水中并冲洗并在新鲜水溶液中重复该过程另外两次来洗涤。然后将这些片层放置在真空中在设定为110℃的烘箱中持续10分钟。使用来自实例1的相同树脂,如实例1中所述将这些片层固结成层压件,除了在340℃和2.5MPa下的热压期间的浸渍时间从120秒减少到90秒。将层压件切割成8.9cm×8.7cm的尺寸,并测量空隙含量为3.03%。然后从层压件切割尺寸为2.0cm×8.0cm的两个试样用于挠曲机械分析并且分别提供40.1GPa和571MPa的平均挠曲模量和强度。

[0173] 表10.包含用KOH处理的并且用强酸洗涤的或处理的织造TPU上浆的12k CF织物的层压件的空隙含量和挠曲机械特性

[0174]

实例编号	织物类型	处理	压制时间 (s)	理论密度 (g/cm ³)	测量密度 (g/cm ³)	空隙含量 (%)	挠曲模量 (GPa)	挠曲强度 (MPa)
3	TPU 上浆的 12k 编织物	0.5 M KOH (喷雾)	90	1.5113	1.4859	1.71	55.3	805
B	TPU 上浆的 12k 编织物	未处理的	90	1.5113	1.4577	3.55	38.2	501
O	TPU 上浆的 12k 编织物	0.5 M KOH (喷雾) / 干燥 / 0.005 M H ₃ PO ₄ (喷雾)	90	1.5113	1.4668	3.03	40.1	571
P	TPU 上浆的 12k 编织物	0.5 M KOH (喷雾) / 干燥 / 洗涤 3 次	90	1.5396	1.4338	7.38	28.9	488

[0175] 表10中的结果表明,当碳纤维表面上的残留氢氧离子如对比实例O中那样中和或者如对比实例P中那样被洗掉时,与以相同方式但使用用氢氧化物处理且未中和或洗涤的碳纤维制造的TPC相比,由该纤维制造的TPC具有高的空隙含量并且具有差的挠曲模量和挠曲强度。

[0176] 经处理的碳纤维的表征

[0177] 尺寸排阻色谱法 (SEC) :

[0178] 尺寸排阻色谱法 (SEC) 或凝胶渗透色谱法 (GPC) 是用于鉴定聚合物的分子量的简单手段,其中分析物的洗脱时间的色谱图可以转化为分子量。

[0179] TPU上浆的碳纤维的结果

[0180] 来自未处理的和碱处理的TPU上浆的碳纤维二者的浆料通过将该碳纤维浸泡在N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中除去。

[0181] 在旋转蒸发器上蒸发DMF提取物以除去过量的DMF。使所得残留物经受使用来自沃特世公司 (Waters Corporation) (米尔福德, 马萨诸塞州 (Milford, MA)) 的Alliance™2695 分离模块的SEC,通过差示折射仪检测。使用四氢呋喃作为流动相。使用两个PLgel mixed-C

柱,并使用来自安捷伦 (Agilent) 的一个PLgel 500A柱,全部串联以分离不同的分子量。温度为40℃,流速为1.00ml/min,并且注射体积为100微升。样品在THF中为1mg/ml。柱校准用标准物是聚环氧乙烷 (PEO)。

[0182] 从碱处理的TPU上浆的碳纤维中提取的浆料的数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w) 如表11中所示,与从未用碱处理的TPU上浆的碳提取的浆料的 M_n 和 M_w 一起。

[0183]	表 11. 从未处理的和碱处理的碳纤维提取的 TPU 的分子量		
	样品	M_n (D)	M_w (D)
	未处理的	1316	9174
	KOH 处理的	668	2630

[0184] 聚酰胺上浆的碳纤维的结果

[0185] 将未上浆的织造Grafil 12k碳纤维织物用含有1wt% Elvamid®8023R (己内酰胺、己二胺、己二酸和癸二酸的共聚物) 的甲醇溶液喷涂并且在室温下干燥24小时。此方法产生基于总纤维重量具有约3wt% Elvamid®浆料固体的Elvamid®-上浆的12k CF织物。

[0186] 将3wt% Elvamid®-上浆的CF织物用0.5M KOH喷雾,并且然后在110℃下干燥10分钟。Elvamid®浆料然后用甲醇从织物中提取并进行SEC,在与TPU-浆料相同的条件下。平均分子量列于下表12中。

[0187]	表 12. 从碱处理的 CF 中提取的 Elvamid® 8023R 和 Elvamid ®8023R 的分子量		
	样品	M_n (D)	M_w (D)
	未处理的 Elvamid®8023R	10700	28600
	KOH 处理的 Elvamid®8023 浆料	1300	17600

[0188] 碱处理的碳纤维上的表面氢氧离子浓度

[0189] 将一块15"×5"的TPU上浆的CF储存在30mL去离子 (DI) 水中持续15分钟,测量该溶液的pH为7.56。然后根据本发明的优选实施例,在已经用3mL的0.5M KOH水溶液喷雾并在110℃下在真空中干燥10分钟的等效样品上重复该程序。浸泡在30mL水中持续15分钟后的溶液具有10.49的pH值。从未处理的样品到处理的样品的pH值的增加对应于处理的样品的残留氢氧离子浓度的三个数量级的增加。这意味着在CF表面上存在大约1.5mg的氢氧化物 (约90μmol)。

[0190] 这种类型的附加的实验和计算给出了在以下范围内的残留氢氧离子浓度:0.01-35mmol的OH⁻/g浆料,或基于540g/m²的纤维材料的面密度和0.3wt%的浆料含量0.02-57.4mmol OH⁻/m²碳纤维,或基于370g/m²的纤维材料的面密度和0.3wt%的浆料含量0.01-38.9mmol OH⁻/m²碳纤维。

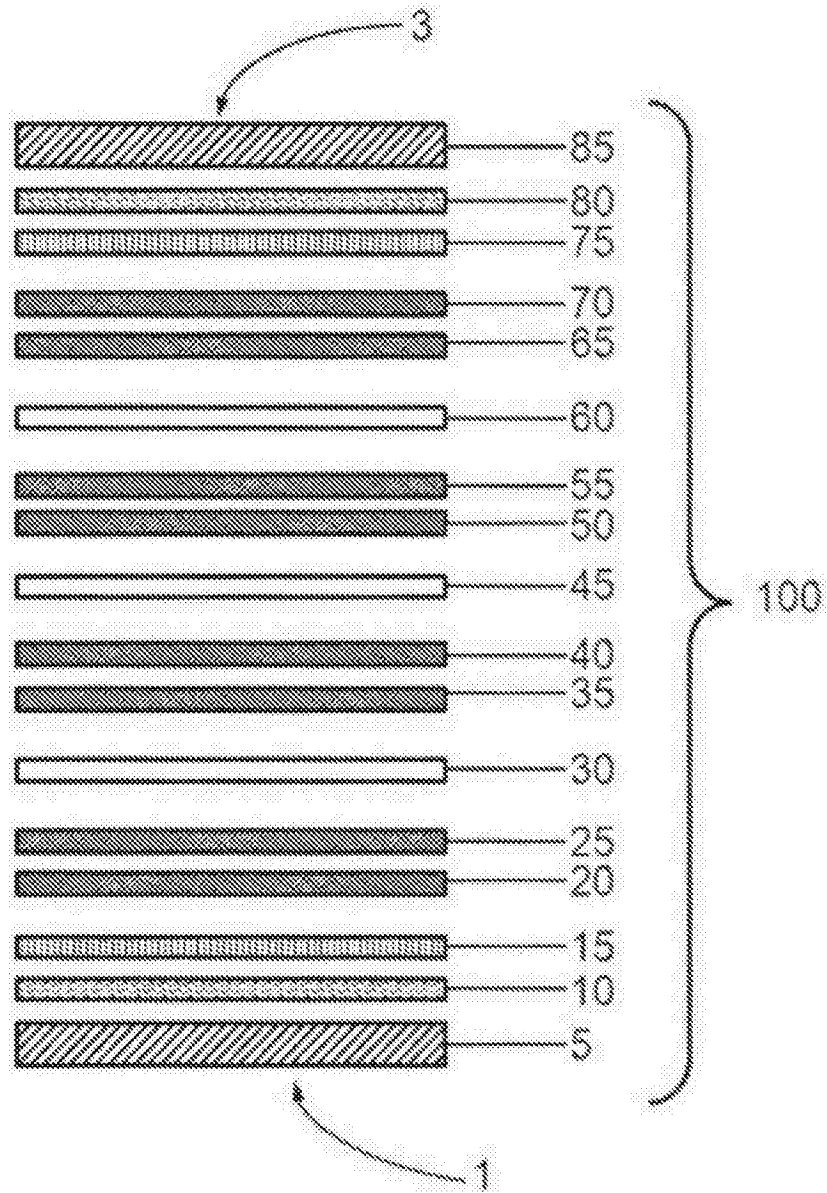


图1

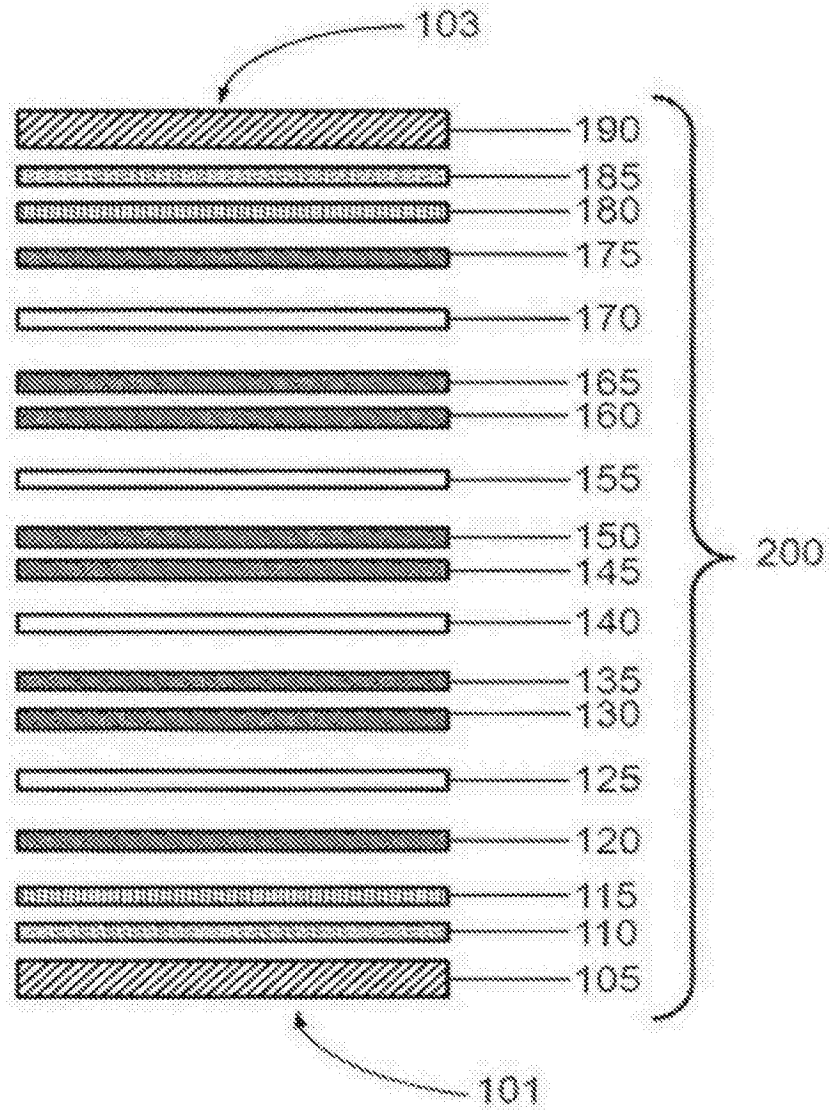


图2