



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108560243 A

(43)申请公布日 2018.09.21

(21)申请号 201810452144.9

C08L 61/14(2006.01)

(22)申请日 2018.05.12

C08K 7/06(2006.01)

D06M 101/40(2006.01)

(71)申请人 中国科学院山西煤炭化学研究所
地址 030001 山西省太原市迎泽区桃园南路27号

(72)发明人 吴刚平 朱宏 李文君 刘玉婷
宋红艳 吴良才

(74)专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限公司 14101

代理人 刘宝贤

(51)Int.Cl.

D06M 10/00(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

C08L 61/06(2006.01)

C08L 67/06(2006.01)

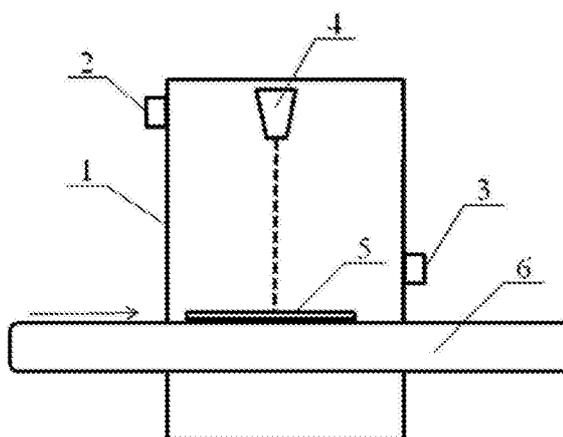
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

一种碳纤维表面处理的方法及应用

(57)摘要

一种碳纤维表面处理的方法是将碳纤维以静态或动态置于激光发生器下方,通过激光发生器对碳纤维进行激光辐照处理,通过激光功率和辐照时间控制碳纤维接受的辐照剂量。本发明具有成本低,无污染,机械性能良好的优点。



1. 一种碳纤维表面处理的方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 将碳纤维以静态或动态置于激光发生器下方;

(2) 通过激光发生器对碳纤维进行激光辐照处理,通过激光功率和辐照时间控制碳纤维接受的辐照剂量。

2. 如权利要求1所述的一种碳纤维表面处理的方法,其特征在于碳纤维是由聚丙烯腈、沥青或再生纤维素为原料制备的碳纤维中的一种或几种。

3. 如权利要求2所述的一种碳纤维表面处理的方法,其特征在于碳纤维还是镀金属碳纤维,碳纤维表面的金属镀层是镍、铜、铝、铁、钴、锌中的一种或几种。

4. 如权利要求2所述的一种碳纤维表面处理的方法,其特征在于碳纤维是1-25mm长度的切断的短纤维,或长碳纤维,或是由多根碳纤维构成的碳纤维丝束,或连续碳纤维排布形成的各种形状的物质。

5. 如权利要求4所述的一种碳纤维表面处理的方法,其特征在于连续碳纤维排布形成的各种形状的物质是碳纤维布、编织物、无纺布,或是碳纤维的预浸料。

6. 如权利要求5所述的一种碳纤维表面处理的方法,其特征在于其中碳纤维的预浸料是连续碳纤维的预浸料,或是长度为1-25mm的切断碳纤维的预浸料。

7. 如权利要求2所述的一种碳纤维表面处理的方法,其特征在于碳纤维是无上浆剂的碳纤维,或是经硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、聚氨酯、环氧树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯、聚烯烃、聚酰亚胺、聚醚醚酮或聚偏氟乙烯上浆剂处理过的碳纤维。

8. 如权利要求1所述的一种碳纤维表面处理的方法,其特征在于激光辐照的剂量控制在0.01-200MGy。

9. 如权利要求1所述的一种碳纤维表面处理的方法,其特征在于激光发生器是具有100~3000nm的波长,激光束是脉冲输出式或者连续输出式。

10. 如权利要求8所述的一种碳纤维表面处理的方法,其特征在于激光发生器是具有200~1070nm波长。

11. 如权利要求9所述的一种碳纤维表面处理的方法,其特征在于激光发生器是具有1064nm或266nm波长。

12. 如权利要求1所述的一种碳纤维表面处理的方法,其特征在于激光发生器输出功率为0.1~50W,激光光束的聚焦斑点半径是0.005~0.5mm,激光辐照时间为1~150s,激光束在试样上移动时的速度是100~50000mm/s。

13. 如权利要求12所述的一种碳纤维表面处理的方法,其特征在于激光发生器输出功率为2~20W;激光光束的聚焦斑点半径是0.01~0.2mm;激光束在试样上移动时的速度是700~15000mm/s。

14. 如权利要求1所述的一种碳纤维表面处理的方法,其特征在于碳纤维的传送速度0~10m/min。

15. 如权利要求1所述的一种碳纤维表面处理的方法,其特征在于激光辐照时的气氛是空气、氧气、氮气、氩气、二氧化碳或氨气。

16. 如权利要求1-14任一项所述处理后的碳纤维,其特征在于碳纤维表面的ipa值为0.05-1.0 μ A/cm²。

17. 如权利要求15所述处理后的碳纤维,其特征在于碳纤维表面的O_{1s}/C_{1s}为0.05-0.55。

18. 如权利要求15所述处理后的碳纤维的应用,其特征在于包括如下步骤:

第一种:

将激光辐照处理后的碳纤维与热固性树脂进行复合,在真空中放置,待其充分除去气泡后,在固化温度下加热固化,冷却后即成型,其中固化温度为30-200℃,固化时间为0.05-2h;

第二种:

激光辐照处理后的碳纤维与热塑性树脂进行热压复合,将碳纤维放置于两层树脂膜或薄片之间形成“三明治”结构,充分预热后进行热压成型,而后继续保持压力降至室温,进行热压温度应高于其树脂熔点温度为宜,其中热压温度:170-400℃,热压时间:2-30min。

19. 如权利要求17所述处理后的碳纤维的应用,其特征在于激光辐照处理后的碳纤维直接与树脂复合;或先上浆处理、干燥后再与树脂复合。

20. 如权利要求18所述处理后的碳纤维的应用,其特征在于上浆处理的上浆剂为环氧树脂、聚醚树脂、环氧改性的聚氨酯树脂、聚酯树脂的上浆剂。

21. 如权利要求17所述处理后的碳纤维的应用,其特征在于热塑性树脂为聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚体、尼龙6、尼龙66、尼龙11、尼龙12、尼龙610、尼龙612、尼龙61、尼龙6T、尼龙9T、聚对苯二甲酸二乙酯、聚对苯二甲酸二丁酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚乙炔、聚苯氧化合物,聚苯硫醚、聚醚醚酮以及聚偏氟乙烯中的一种。

22. 如权利要求17所述处理后的碳纤维的应用,其特征在于热固性树脂为环氧树脂、聚乙烯酯、酚醛树脂或不饱和聚酯。

一种碳纤维表面处理的方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纤维表面改性处理技术,属于碳纤维制造技术领域。

背景技术

[0002] 碳纤维及其复合材料具有高比强度、高比模量、耐高温、抗腐蚀、抗疲劳、抗蠕变、易导电、易传热、热膨胀系数小等一系列优异特性,被应用于航空、航天、汽车工业、体育用品、建筑、土木、建筑、交通运输等领域。

[0003] 然而,碳纤维的表面呈惰性,如果不对其进行表面处理而直接使用,复合材料中碳纤维与基体材料的亲和力就会很弱,载荷无法在基体材料和碳纤维之间有效传递,因而无法获得高性能的复合材料。因此,为了充分发挥碳纤维的特性,通常要对碳纤维进行必要的表面处理。

[0004] 碳纤维的表面处理方法有:1)氧化法,又可分为气相氧化法、液相氧化法和电化学氧化法;2)涂层法;3)电聚合或接枝法;4)等离子刻蚀法等。在工业上得到实际应用的是电化学氧化法。这是因为电化学氧化法反应温和、反应程度易于控制、处理效果显著。但是,电化学氧化法存在能耗大、废液产生量大、对环境污染大的问题,而且复合材料的综合力学性能未得到充分发挥。

发明内容

[0005] 针对现有碳纤维表面处理技术的不足,本发明的目的在于提供一种成本低,无污染,机械性能良好的碳纤维表面处理技术。

[0006] 本发明中碳纤维表面处理的方法,包括如下步骤:

[0007] (1) 将碳纤维以静态或动态置于激光发生器下方。

[0008] (2) 通过激光发生器对碳纤维进行激光辐照处理,通过激光功率和辐照时间控制碳纤维接受的辐照剂量。

[0009] 本发明中,碳纤维可以在静态下进行激光辐照处理,也可以在碳纤维连续运行的状态下进行激光辐照处理。

[0010] 本发明中使用的碳纤维可以使用由聚丙烯腈、沥青或再生纤维素为原料、经过炭化,甚至石墨化制造的碳纤维。在上述碳纤维中,由聚丙烯腈纤维制造的碳纤维的力学性能较为优异。

[0011] 本发明中使用的碳纤维可以是镀金属碳纤维,碳纤维表面的金属镀层可以是镍、铜、铝、铁、钴、锌,也可以是上述金属的合金,还可以是上述金属中两种或多种先后镀制。

[0012] 本发明中使用的碳纤维,可以是1-25mm长度的切断的短纤维,也可以是由多根碳纤维构成的碳纤维丝束,还可以是长碳纤维或连续碳纤维排布形成的各种形状的物质。

[0013] 本发明中使用的碳纤维可以是碳纤维布、编织物、无纺布,甚至可以是碳纤维的预浸料。其中碳纤维的预浸料可以是连续碳纤维的预浸料,也可以是长度为1-25mm的切断碳纤维的预浸料。

[0014] 本发明中使用的碳纤维,可以是无上浆剂的,也可以是经硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、聚氨酯、环氧树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯、聚烯烃、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚偏氟乙烯等上浆剂处理过的。

[0015] 本发明中使用的碳纤维,可以一种单独使用,也可以二种或二种以上混合使用。

[0016] 本发明中所使用的激光具有100~3000nm的波长,有利的是200~1070nm波长,特别有利的是1064nm(Nd:YAG激光)或266nm(UV激光)波长的激光辐射。激光束是脉冲输出式或者连续输出式(CW式)为好。例如,本发明可以使用:488~514nm波长的氩激光器,543nm、633nm或者1150nm波长的氦氖激光,波长为337nm的氮激光,2600~3000nm波长的氢激光、330~360nm或者420~800nm波长的氦激光器,694nm波长的红宝石激光器、532nm波长的KTP激光(频率为Nd:YAG激光的2倍)、355nm波长的频率为Nd:YAG激光3倍的激光、波长为266nm的光频率为4倍Nd:YAG激光的激光,755nm波长的变石激光器及YAG激光。YAG激光是作为激光介质有钕-铝-石榴石结晶棒,这个结晶棒是稀土金属,比如钕(Nd:YAG,波长1060nm),铒(Er:YAG,波长2940nm),钬(Ho:YAG,波长2070nm)或者铥(Tm,波长2074nm)或铬(Cr)或这些的组合物的掺杂。其他的例子有Tm:YLF激光或Ho:YLF激光。这些激光器使用其他的激光介质,可以同样产生约2000nm的波长。此外,还可以使用800~1000nm波长的高功率二极管激光器以及可使用193nm或352nm波长的准分子激光。例如,准分子激光有157nm波长的F2准分子激光、193nm波长的ArF准分子激光、222nm波长的KrCl准分子激光、248nm波长的KrF准分子激光、308nm波长的XeCl准分子激光和351nm波长的XeF准分子激光。

[0017] 本发明中,激光辐照的气氛可以是空气、氧气、氮气、氩气、二氧化碳或氦气等。使用的激光器通常输出功率为0.1~50W,有利的是2~20W;激光光束的聚焦斑点半径是0.005~0.5mm,有利的是半径0.01~0.2mm;辐照速度通常是100~50000mm/s,有利的是700~15000mm/s,这个速度是指激光束在试样上移动时的速度;激光辐照时间通常为1~150s;纤维传送速度0~10m/min,激光辐照剂量控制在0.01~200MGy。

[0018] 碳纤维的表面处理程度可采用碳纤维的表面特性(ipa)来评价。所谓碳纤维的表面特性,是通过循环伏安法求出碳纤维的单位面积上流过的电流值。与表面处理前的碳纤维的ipa值相比,如果表面处理后的碳纤维的ipa值变高的话,意味着碳纤维的表面积增大。也就是说,如果ipa值变高,碳纤维与基体树脂间的锚定效应就相应增强,导致碳纤维与基体树脂的结合强度提高。表面处理后的碳纤维的ipa值根据表面处理的条件(例如,激光辐照功率、处理时间等)而不同。在本发明中,处理效果好的碳纤维ipa值的范围为0.05~1.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0019] 在本发明中,碳纤维表面上含氧官能团浓度的确认方法可采用X射线光电子能谱(XPS),XPS测定的是碳纤维表面的元素含量。在本发明中,处理后碳纤维表面O_{1s}/C_{1s}比较好的范围为0.05~0.55。

[0020] 本发明中,将碳纤维经过上述激光辐照后,可使该碳纤维与热塑性或热固性树脂进行加热复合,可增强碳纤维复合材料综合力学性能,特别是抗冲击性能显著提高。

[0021] 在本发明中,所述的碳纤维复合材料成型过程分为两类:

[0022] 第一种:

[0023] 将激光辐照处理碳纤维与热固性树脂进行复合,在真空中放置,待其充分除去气泡后,在固化温度下加热固化,冷却后即成型,其中固化温度为30~200℃,固化时间为0.05~

2h。

[0024] 第二种：

[0025] 激光辐照处理碳纤维与热塑性树脂进行热压复合，将碳纤维放置于两层树脂膜或薄片之间形成“三明治”结构，充分预热后进行热压成型，而后继续保持压力降至室温，进行热压温度应高于其树脂熔点温度为宜，其中热压温度：170-400℃，热压时间：2-30min。

[0026] 本发明中，碳纤维经过激光辐照处理后，可以直接与树脂复合，也可先上浆处理、干燥后再与树脂复合。树脂可以是热塑性树脂，也可以是热固性树脂。热塑性树脂包括聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃，聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯等聚(甲基)丙烯酸酯，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚体(ABS)等乙烯基聚合物，尼龙6、尼龙66、尼龙11、尼龙12、尼龙610、尼龙612、尼龙61、尼龙6T、尼龙9T等聚酰胺，聚对苯二甲酸二乙酯、聚对苯二甲酸二丁酯等聚酯，聚碳酸酯、聚酰亚胺等缩合聚合物，聚乙炔、聚苯氧化合物，聚苯硫醚、聚醚醚酮以及聚偏氟乙烯等。热固性树脂包括环氧树脂、聚乙烯酯、酚醛树脂、不饱和聚酯等。

[0027] 由本发明中碳纤维的表面处理方法得到碳纤维制备的复合材料的用途无特定限制，例如，航空航天材料、体育用品、汽车部件、休闲娱乐器材用材料、压力容器等广泛的领域。

[0028] 本发明的主要优点如下：

[0029] 1. 根据本发明用激光辐照进行碳纤维的表面处理，不需要对使用的碳纤维进行去上浆剂等前处理，也不需要后期的洗净工程。大型制造装置的投资减少，制造成本降低。

[0030] 2. 本发明表面处理的操作简便，碳纤维表面处理的程度也可控制，生产效率提高，制造成本降低。

[0031] 3. 由本发明中碳纤维的表面处理方法得到的碳纤维增强树脂基复合材料，与传统未经过激光辐照的碳纤维增强树脂基复合材料相比较，机械性能显著更加优异，特别是抗冲击性能得到显著提高。

[0032] 4. 本发明表面处理方法能耗极小，无“三废”排放，对环境友好。

附图说明

[0033] 图1是本发明方法的流程示意图。

[0034] 如图所示，1是壳体，2是气体入口，3是气体出口，4是激光发生器，5是碳纤维，6是传送带。

具体实施方式

[0035] 下面结合实施例对本发明进行具体描述，本实施例只对用于本发明作进一步的说明，但本发明的保护范围不限于此。

[0036] 实施例1

[0037] 取碳纤维丝束(日本东邦公司制造，型号：HTS40)，碳纤维表面有环氧树脂上浆剂。将碳纤维按如图1所示的激光辐照进行设置，在室温、常压氮气气氛下进行激光辐照处理，得到表面处理后的碳纤维丝束。辐照条件是：所用激光波长为1064nm(Nd:YAG激光)，辐照功率为5W，激光束聚焦半径为0.05mm，纤维传送速度0.5m/min，辐照剂量为0.05MGy，激光辐照

速度为1000mm/s,处理时间为30s。

[0038] 测定表面处理后碳纤维的ipa值,以及碳纤维表面的氧浓度(O/C比),结果如表2所示。

[0039] 将碳纤维包埋在环氧树脂中,制成试验片。按单纤维拉伸段裂试验法测定碳纤维与环氧树脂间的界面剪切强度,结果如表2所示。

[0040] 将上述处理过的碳纤维与双酚A型环氧树脂进行复合(碳纤维体积分数为30%),真空烘箱中放置至气泡全部消除,固化过程为95℃下加热2h。复合固化后,将该复合材料制样进行拉伸、弯曲和抗冲击试验,测试结果如表2所示。

[0041] 实施例2-8

[0042] 变更碳纤维与树脂种类及体积分数、激光处理功率、处理时间、氛围气体、扫描速度、辐照剂量、辐照时间、纤维传送速度、激光波长、复合成型条件,其他按实施例1相同的条件进行碳纤维的表面处理,具体条件如表1所示。

[0043] 测量并计算出上述表面处理后的碳纤维的ipa值,以及表面氧浓度(O/C比),结果如表2所示。按单纤维拉伸段裂试验法测定碳纤维与环氧树脂间的界面剪切强度,结果如表2所示。

[0044] 将上述处理过的碳纤维与树脂进行复合固化,复合后,将该复合材料制样进行拉伸、弯曲和抗冲击试验,测试结果如表2所示。

[0045] 表1 激光辐照表面处理条件及固化条件

[0046]

处理条件	碳纤维种类/体积比(%)	上浆剂种类	树脂种类	激光波长 (nm)	激光功率 (W)	处理时间(s)
实施例 1	PAN 碳纤维 HTS40/30	环氧树脂	双酚 A 型环氧树脂	1064	5	30
实施例 2	PAN 碳纤维 T800/13	聚酰亚胺	甘油环氧树脂	266	0.1	150
实施例 3	PAN 碳纤维 T700S/35	无	双酚 F 型环氧树脂	266	10	1
实施例 4	石墨纤维 M40J/22	硅烷偶联剂	脂肪族环氧树脂	1064	50	90
实施例 5	沥青基碳纤维 /10	无	酚醛树脂	532	30	10
实施例 6	碳纤维织布 (T300) /64	聚碳酸酯	不饱和聚酯 (306A)	266	15	20
实施例 7	镀镍碳纤维/15	聚酯树脂	不饱和聚酯 (301)	532	2	60
实施例 8	短切碳纤维 (HTS40)/41	聚氨酯	尼龙改性酚醛树脂	1064	0.5	120

[0047] 表1续 光辐照表面处理条件及固化条件

[0048]

处理条件	氛围气体	辐照剂量 (MGy)	激光聚焦半径 (mm)	激光辐照速度 (mm/s)	纤维传送速度 (m/min)	固化条件: 温度 (°C)/时间 (h)
实施例 1	氮气	0.05	0.05	1000	0.5	95/2
实施例 2	空气	0.01	0.01	50000	0	160/0.5
实施例 3	氦气	2	0.005	2000	10	85/0.2
实施例 4	氮气	200	0.1	15000	2	55/1.5
实施例 5	氩气	50	0.5	800	7.5	200/0.3
实施例 6	氧气	80	0.2	10000	3	30/1
实施例 7	50%氮气、50%氧气	5	0.02	5000	1	50/0.1
实施例 8	二氧化碳	20	0.3	100	0	150/0.05

[0049] 比较例1-8

[0050] 分别准备与实施例1-8相同的碳纤维材料。

[0051] 测定该碳纤维材料(表面处理前的碳纤维)的ipa值,并测定出表面氧浓度(O/C比),结果如表2所示。

[0052] 按单纤维拉伸段裂试验法测定碳纤维与相应树脂间的界面剪切强度,结果如表2所示。

[0053] 将上述碳纤维分别与实施例1-8中相应树脂进行复合固化。复合后,将该复合材料制样进行拉伸、弯曲和抗冲击试验,测试结果如表2所示。

[0054] 由表2可见,经过激光处理后的实施例中的各种碳纤维与未经激光辐照处理的碳纤维(比较例)相比较,ipa值明显提高。这意味着表面处理后的碳纤维的表面积增大,可预期该碳纤维与树脂基体的锚定效应增强。此外,与未经激光辐照处理的碳纤维(比较例)相比较,激光辐照处理后的碳纤维表面氧含量明显提高,意味着碳纤维表面引入更多含氧官能团。

[0055] 表2 激光处理碳纤维及其复合材料性能

[0056]

	表面特性 ipa 值 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	表面 氧浓度 O/C	复合材料力学性能			
			拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	冲击强度 (KJ/m ²)	界面剪切 强度 (MPa)
实施例 1	0.70	0.18	351.8	470.6	5.98	50.3
比例较 1	0.55	0.13	295.6	425.0	4.91	43.5
实施例 2	0.69	0.19	150.9	222.8	22.5	43.6
比例较 2	0.50	0.15	134.5	218.9	19.8	35.9
实施例 3	0.49	0.21	257.8	288.4	8.34	48.5
比例较 3	0.40	0.11	245.1	281.6	6.98	35.1
实施例 4	0.13	0.12	261.0	315.9	18.5	48.2
比例较 4	0.08	0.09	195.2	273.0	17.0	40.5
实施例 5	0.64	0.49	295.9	481.3	160.3	59.3
比例较 5	0.39	0.35	282.3	460.5	140.2	48.6
实施例 6	0.29	0.22	420.9	528.5	379.1	59.4
比例较 6	0.24	0.16	358.3	410.1	300.9	42.3
实施例 7	0.11	0.16	275.3	350.7	271.0	29.1
比例较 7	0.08	0.10	271.6	333.4	265.8	16.7
实施例 8	0.47	0.27	279.9	557.5	123.5	46.3
比例较 8	0.33	0.12	262.9	543.0	110.2	33.9

[0057] 实施例9

[0058] 取碳纤维丝束 (HTS40, 日本东邦公司制造), 碳纤维表面有环氧树脂上浆剂。将碳纤维按如图1所示的激光辐照进行设置, 在室温、常压氮气气氛下进行激光辐照处理, 得到

表面处理后的碳纤维丝束。辐照条件是：所用激光波长为1064nm (Nd:YAG激光)，辐照功率为5W，激光束聚焦半径为0.05mm，纤维传送速度0.5m/min，辐照剂量为0.05MGy，激光辐照速度为1000mm/s，处理时间为30s。

[0059] 测定表面处理后的碳纤维的ipa值，以及碳纤维表面的氧浓度(O/C比)，结果如表4所示。

[0060] 将碳纤维包埋在聚酰胺6树脂中，制成试验片。按单纤维拉伸段裂试验法测定碳纤维与树脂间的界面剪切强度，结果如表4所示。

[0061] 将激光辐照处理过的碳纤维与聚酰胺6树脂(上海塑料制品十八厂)采用热压成型工艺复合(纤维体积含量为25%)。成型工艺条件为：充分预热一定时间，后在240℃下加压成型5min，保持压力降至室温。

[0062] 成型后制样测量拉伸、弯曲、冲击(缺口)性能，然后通过单纤维段裂试验法测定碳纤维与树脂基体间的界面剪切强度，结果如表4所示。

[0063] 实施例10-14

[0064] 变更碳纤维与树脂种类及体积分数、激光处理功率、处理时间、氛围气体、扫描速度、辐照剂量、辐照时间、纤维传送速度、激光波长、复合成型条件，其他按实施例9相同的条件进行碳纤维的表面处理，具体条件如表3所示。

[0065] 测量并计算出上述表面处理后的碳纤维的ipa值，以及表面氧浓度(O/C比)，结果如表4所示。按单纤维拉伸段裂试验法测定碳纤维与相应树脂间的界面剪切强度，结果如表4所示。

[0066] 将上述处理过的碳纤维与相应树脂进行热压复合，复合后将该复合材料制样进行拉伸、弯曲和抗冲击试验，测试结果如表4所示。

[0067] 表3 激光辐照表面处理条件及热压条件

[0068]

处理条件	碳纤维种类/体积比(%)	上浆剂种类	树脂种类	激光波长 (nm)	激光功率 (W)	处理时间(s)
实施例 9	PAN 碳纤维 HTS40/25	环氧树脂	聚酰胺 6	1064	5	30
实施例 10	PAN 碳纤维 T800/13	聚酰亚胺 乳液	聚碳酸酯	266	0.1	150
实施例 11	PAN 碳纤维 T700S/35	无	对苯二甲酸 乙二醇酯	266	10	1
实施例 12	石墨纤维 M40J/22	硅烷偶联 剂	聚丙烯	1064	50	90
实施例 13	沥青基碳纤维 /10	无	对苯二甲酸 二丁酯	532	30	10
实施例 14	碳纤维织布 (T300) /64	聚碳酸酯 乳液	聚醚醚酮	266	15	20

[0069] 表3续 光辐照表面处理条件及热压条件

[0070]

处理条件	氛围 气体	辐照剂 量(MGy)	激光聚焦 半径(mm)	激光辐照速 度(mm/s)	纤维传送速 度(m/min)	热压条件: 温度 (°C)/时间(min)
实施例 9	氮气	0.05	0.05	1000	0.5	240/5
实施例 10	空气	0.01	0.01	50000	0	220/10
实施例 11	氨气	2	0.005	2000	10	290/2
实施例 12	氮气	200	0.1	15000	2	170/15
实施例 13	氩气	50	0.5	800	7.5	260/30
实施例 14	氧气	80	0.2	10000	3	400/8

[0071] 比较例9-14

[0072] 分别准备与实施例9-14相同的碳纤维材料。

[0073] 测定该碳纤维材料(表面处理前的碳纤维)的ipa值,并测定出表面氧浓度(O/C比),结果如表4所示。

[0074] 按单纤维拉伸段裂试验法测定碳纤维与相应树脂间的界面剪切强度,结果如表4所示。

[0075] 将上述碳纤维分别与实施例9-14中相应树脂进行热压复合。复合后,将该复合材料制样进行拉伸、弯曲和抗冲击试验,测试结果如表4所示。

[0076] 由表4可见,用实施例中激光表面处理过的碳纤维与各树脂复合,与表面处理前的碳纤维(比较例9-14)相比较,碳纤维与树脂间的界面剪切强度显著增强,碳纤维增强树脂基复合材料的抗拉强度、抗弯强度、抗冲击强度显著提高。可见,碳纤维与基体树脂间的界面结合力显著增强。

[0077] 表4 激光处理碳纤维及其复合材料性能

[0078]

	表面特性 ipa 值 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	表面 氧浓度 O/C	复合材料力学性能			
			拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	冲击强度 (KJ/m ²)	界面剪切 强度 (MPa)
实施例 9	0.70	0.18	303.6	309.2	18.97	46.53
比例较 9	0.55	0.13	223.6	220.3	10.25	31.28
实施例 10	0.69	0.19	109.3	191.4	9.33	63.17
比例较 10	0.50	0.15	80.5	140.3	6.58	45.01
实施例 11	0.49	0.21	157.2	194.9	8.60	49.66
比例较 11	0.40	0.11	124.3	182.3	6.64	37.14
实施例 12	0.13	0.12	56.0	71.4	3.16	33.53
比例较 12	0.08	0.09	50.3	66.9	2.95	29.19
实施例 13	0.64	0.49	79.5	139.4	15.0	51.56
比例较 13	0.39	0.35	61.6	103.9	11.3	38.48
实施例 14	0.29	0.22	174.9	180.7	16.9	89.13
比例较 14	0.24	0.16	115.3	165.3	13.7	62.07

[0079] 本发明中制品性能的测试方法如下:

[0080] 1、碳纤维的表面特性ipa值的测定

[0081] 碳纤维的表面特性(ipa)是通过循环伏安法测定的。本发明中的循环伏安法,是利

用恒电位仪或电化学工作站等分析装置,用碳纤维作为工作电极,测定其电流和电极电位。
ipa测定装置由上海辰华仪器有限公司制造,型号为CHI660E。

[0082] 首先用质量分数为5%的磷酸溶液将体系pH调整到为3左右,然后用氮气鼓泡除去溶液中溶存的氧气。在该水溶液中,用Ag/AgCl作为参比电极,用铂金作为对电极,用碳纤维作为工作电极,在上述分析装置中测定碳纤维的电流与电极电位。

[0083] 电位的操作范围是-0.2~+0.8V,电位操作速度是2mV/sec,用记录仪记录碳纤维的电极电位-电流曲线,测定三次以上,在曲线稳定阶段,读出相对于Ag/AgCl电极为+0.4V的电位下的电流值,根据下式算出ipa值:

[0084]
$$ipa \text{ 值 } (\mu\text{A}/\text{cm}^2) = \text{电流值 } (\mu\text{A}) / \{ \text{试料长 (cm)} \times (4\pi \times \text{线密度 (g/m)} \times \text{纤维数/密度 (g/cm}^3))^{1/2} \}$$

[0085] 其中,试料长度是作为工作电极的碳纤维的长度,线密度是作为工作电极的碳纤维的单位长度的重量。

[0086] 2、碳纤维表面氧浓度(O/C)的测定

[0087] 碳纤维的表面氧浓度是采用X射线光电子能谱测定,测定装置:英国Kratos公司的XSAM800多功能表面分析电子能谱仪,测试条件:Al K α 靶(1486.6eV)光枪工作在12kV \times 15mA功率下,采用FAT方式,数据采用污染碳C_{1s}(284.8eV)校正,按以下顺序测定。

[0088] 首先将待测碳纤维样品切成一定长度,用双面胶将其固定在样品架上,设定光电子的脱出角度为90°,装置的测定腔内保持1 \times 10⁻⁶Pa的真空。

[0089] 测定时,首先将C_{1s}(表面碳浓度)的主峰的结合能值校正到285.6eV,然后在282-296eV范围内引直线的基线求出C_{1s}的峰面积;另一方面,在528-540eV范围内引直线作为基线求出O_{1s}(表面氧浓度)的峰面积。

[0090] 按下式算出碳纤维的表面氧浓度(O/C):

[0091]
$$\text{碳纤维的表面氧浓度 (O/C)} = (\text{O}_{1s} \text{ 的峰面积} / \text{O 的灵敏度因子}) / (\text{C}_{1s} \text{ 的峰面积} / \text{C 的灵敏度因子})$$

[0092] 3、碳纤维与树脂基体间界面剪切强度的测定

[0093] 碳纤维与基体树脂的结合强度是通过单纤维段裂试验法测定界面剪切强度来判定的,具体测定步骤如下:

[0094] 首先从碳纤维丝束中取出单纤维一根,将其包埋在基体树脂中,通过加热复合制成试验片。用小型拉伸试验机对将试验片进行拉伸试验,将该试验片按0.5mm/min的速率缓慢拉伸,使该试验片的延伸率达到8%。然后在偏光显微镜下观察并测定该试验片中段裂纤维的长度,且逐个记录。按下式算出界面剪切强度:

[0095]
$$\text{临界纤维长度 (mm)} = 4 \times \text{平均纤维长度 (mm)} / 3$$

[0096]
$$\text{界面剪切强度 (MPa)} = \text{标距长度纤维强度 (MPa)} \times \{ \text{临界纤维长度 (mm)} / \text{纤维标距 (mm)} \}^{1/\text{纤维Weibull分布系数}}$$

[0097] 4、碳纤维增强树脂基复合材料的抗拉强度

[0098] 根据中华人民共和国国家标准《GB/T 1040-2006塑料拉伸性能的测定》进行测试;

[0099] 5、碳纤维增强树脂基复合材料的抗冲击强度

[0100] 抗冲击强度(有缺口):根据中华人民共和国国家标准《GB/T 1843-2008塑料悬臂梁冲击强度的测定》进行测试;

[0101] 6、碳纤维增强树脂基复合材料的弯曲强度

[0102] 根据中华人民共和国国家标准《GB/T 9341-2008塑料弯曲性能的测定》进行测试。

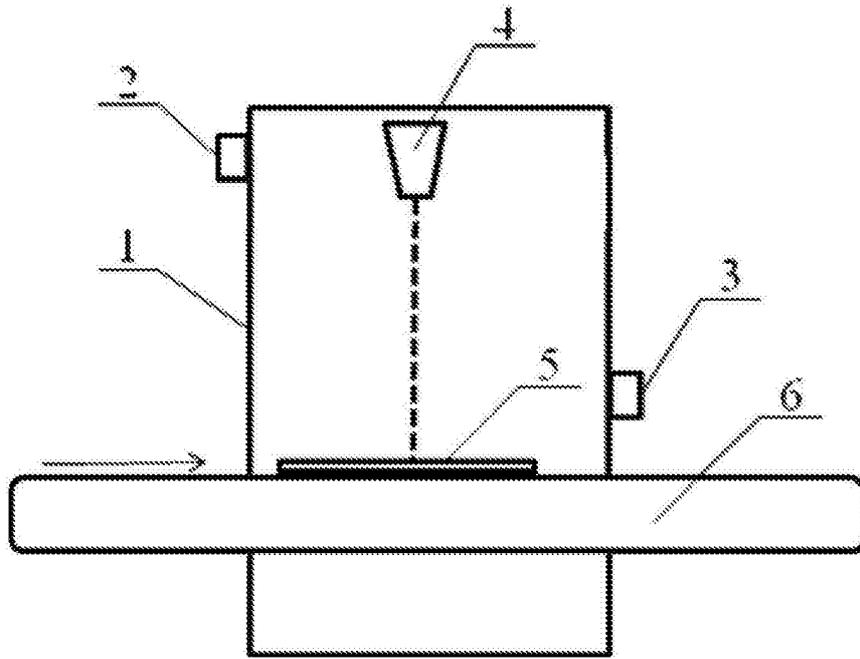


图1