



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107447522 A

(43)申请公布日 2017.12.08

(21)申请号 201710811737.5

(22)申请日 2017.09.11

(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 黄玉东 张鹭鹭 郑晓强 龙军
黎俊 张炫烽 刘丽

(74)专利代理机构 哈尔滨龙科专利代理有限公
司 23206

代理人 高媛

(51)Int.Cl.

D06M 15/55(2006.01)

D06M 15/643(2006.01)

D06M 101/40(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的
制备方法

(57)摘要

一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的
制备方法,属于上浆剂制备领域。其步骤如下:
1、首先利用POSS改性表面活性剂:具体的,将
POSS、表面活性剂和偶联剂按照特定的加入顺序
溶解在有机溶剂中,进行反应,后出去有机溶剂,
即得到POSS改性的表面活性剂;2、环氧树脂乳液
型碳纤维上浆剂的制备:向POSS改性后的表面活
性剂中加入环氧树脂,进行乳化工序,滴加去离
子水,经相反转后最终得到纳米尺度上的环氧树
脂乳液型碳纤维上浆剂。本发明的优点是:所使
用的POSS相比其他无机纳米粒子,具有分布均匀
不易团聚的优点。POSS在用量较少的情况下,耐
高温性能就具有较大的改善,大大降低的成本。

1. 一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,其特征在于:所述方法步骤如下:

步骤一:制备POSS改性表面活性剂:室温下,将10~20质量份的POSS和100质量份的表面活性剂溶于有机溶剂中,利用超声将两者均匀分散在有机溶剂中,超声时间为10~20min,后将温度提升至50~120℃,加入10~20质量份的偶联剂反应2~5h,待反应结束后,经过减压蒸馏,除去有机溶剂,得到POSS改性的表面活性剂;

步骤二:环氧树脂碳乳液型碳纤维上浆剂的制备:向POSS改性的表面活性剂中加入环氧树脂,控制POSS的质量分数为1%~20%,在30~70℃之间,滴加去离子水,经过相反转乳过程得到纳米尺寸的环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂,其中,去离子水的质量分数占上浆剂的30~80%。

2. 根据权利要求1中所述的一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,其特征在于:步骤一中,使用的表面活性剂为烷基酚聚氧乙烯醚;使用的POSS为环氧基的笼形POSS或羟基的笼形POSS。

3. 根据权利要求1中所述的一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,其特征在于:步骤一中,使用的有机溶剂为丙酮、丁酮或四氢呋喃中的一种;使用的偶联剂为脂肪二胺或芳香二胺。

4. 根据权利要求1中所述的一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,其特征在于:步骤二中,使用的环氧树脂为环氧树脂E51或环氧树脂E44。

5. 一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,其特征在于:所述方法步骤如下:

步骤一:制备POSS改性表面活性剂:将100质量份的表面活性剂放入有机溶剂中,在50~80℃条件下加入5~15质量份的偶联剂,反应1~3h后,加入10~20质量份的POSS并于超声中分散10~20min,升温至90~120℃,加入5~10质量份的偶联剂,反应2~5h后,经减压蒸馏,除去有机溶剂,得到POSS改性的表面活性剂;

步骤二:环氧树脂碳乳液型碳纤维上浆剂的制备:向POSS改性的表面活性剂中加入环氧树脂,控制POSS的质量分数为1%~20%,在30~70℃之间,滴加去离子水,经过相反转乳过程得到纳米尺寸的环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂,其中,去离子水的质量分数占上浆剂的30~80%。

6. 根据权利要求5中所述的一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,其特征在于:步骤一中,使用的表面活性剂为烷基酚聚氧乙烯醚;使用的POSS为环氧基的笼形POSS或羟基的笼形POSS。

7. 根据权利要求5中所述的一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,其特征在于:步骤一中,使用的有机溶剂为丙酮、丁酮或四氢呋喃中的一种;使用的偶联剂为脂肪二胺或芳香二胺。

8. 根据权利要求5中所述的一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,其特征在于:步骤二中,使用的环氧树脂为环氧树脂E51或环氧树脂E44。

一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于上浆剂制备领域,具体涉及一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法。

背景技术

[0002] 高性能碳纤维是航空航天及能源石化领域等重大工程中不可缺少的关键材料,目前碳纤维已在各大飞行器、汽车材料、风电叶片、油田钻探以及部分体育用品中广泛应用,这都得益于碳纤维具有轻质、高模高强、低膨胀以及高耐腐蚀性等优良性能,同时又因其具备柔软可加工性,其作为增强材料可制成碳纤维的复合材料,进一步扩大了碳纤维的应用领域。但由于碳纤维属于脆性材料,其耐磨性差,在卷绕织造等工艺操作中容易发生“起毛”和断裂现象,因此,上浆剂作为碳纤维的“保护层”应运而生。

[0003] 起初的碳纤维上浆剂仅仅是树脂的溶液,树脂一般为聚氨酯、环氧树脂、不饱和聚酯、醋酸乙烯酯聚合物及聚乙二醇,而溶剂一般为有机溶剂即便其能很好的保护碳纤维在生产过程中的断丝起毛等现象,但由于其在导辊上易残留树脂,且溶剂的挥发极不环保,因此,乳液型上浆剂作为碳纤维生产过程中的新的保护层广泛代替了溶液型上浆剂。乳液型上浆剂是指以一种树脂为基体,加之一定量的乳化剂,交联剂以及需要定性改变某一性能的填料和助剂,经乳化过程所得到的乳液。其优势在于,在导辊上的残余量少,又因没有溶剂而无污染,由于体系中有部分表面活性剂使得机器易清洗,并能够极大的提高与碳纤维表面的浸润性,体系中的助剂和填料同时也可以提高碳纤维复合材料的层间剪切强度(ILSS)。

[0004] 随着航空航天以及汽车,风能等工业的发展,对碳纤维复合材料的耐高温性能提出了更高的要求,这是因为,在较高温度下,聚合物分子链断裂,导致树脂与碳纤维界面粘结力下降。在航天器用碳纤维上浆剂中,尤以环氧型上浆剂为主,但其耐热温度一般不超过180℃,而在其领域上所需耐受温度达到250℃以上,碳纤维及树脂基体基本能够达到所需耐受温度,而上浆剂的耐受温度却较低,因此,提高上浆剂耐高温性能是制备耐高温碳纤维复合材料的关键。在上浆剂的制备过程中,由于使用了大量的表面活性剂,而大部分表面活性剂的耐温性较低,使得上浆剂最终的耐温性下降,因此如何提高碳纤维上浆剂生产过程中使用的表面活性剂的耐温性成为制备耐高温上浆剂的重中之重。

[0005] 而目前我国的碳纤维上浆剂从耐高温性能方面去改性的方法主要集中在改性树脂或添加纳米粒子。苏玉芹等人利用聚乙二醇和环氧树脂E51进行反应,制备出了碳纤维乳液型上浆剂,并通过测试及试验证明了,其乳液的粒径较小,稳定性好,并且TG结果显示,上浆剂的热分解温度为428℃,热稳定性良好,且用该上浆剂对碳纤维上浆后纤维的界面剪切强度提高了33.48%,纤维的毛丝量显著减少。

[0006] 李晓非等选用PEEK树脂作为主体树脂,加入乳化剂和助剂的配合,制备出了PEEK基的碳纤维上浆剂,且制备出来的上浆剂成膜性和稳定性都较好,TG分析表明其分解温度高于环氧树脂的碳纤维上浆剂,具有更加出色的耐高温性能,且提高复合材料的综合力学

性能,随着成型温度的提高,该复合材料的力学性能也有所提高,即使在370℃的条件下也具有较高的界面强度。

[0007] 曹霞等人利用热塑性聚酰亚胺与热固性环氧树脂618制备了碳纤维上浆剂,并采用热分析、粒度分析、酸碱滴定、接触角测定、界面剪切强度测试等方法研究上浆剂性能。结果表明该复合型上浆剂乳液粒径小、具有良好的稳定性和耐酸碱性,用该复合上浆乳液处理的碳纤维耐磨性能得到改善,且上浆后碳纤维与双马来酰亚胺基体树脂的界面剪切强度较上浆前提高97%。上浆剂在高温350℃时,其复合界面剪切强度保持率可达室温时的75.62%。

[0008] 在上浆剂体系中,环氧树脂的耐热性能远不如双马来酰亚胺树脂基体,且在环氧树脂上浆剂中其主要组成部分为乳化剂和环氧树脂,而乳化剂的结构多数为亲水性的聚醚链段和羟基,其耐热性能在全部体系中实属最低,且用量较多,因此改善乳化剂的耐热性能较改善环氧树脂耐热性能要更加迫在眉睫。

[0009] 利用纳米粒子作为填料是改性聚合物的重要方法,无机粒子的存在可以有有效的改性高分子材料的热稳定性,抗氧化性和强度,并可以从分子水平上进行改性而得到优异的物理和化学特性。而多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)是近年来发展最热的一种无机/有机纳米粒子,POSS的纳米尺寸上的优势可以使其很好的分散在聚合物中,其笼形骨架的刚性较强,使其具有良好的耐高温性和抗氧化性,并且若POSS以化学键的方式接在聚合物上,不仅能够限制分子链的运动,而且在聚合物分解后能与产生的自由链段产生物理交联,从而增强聚合物的热稳定性,此外,又由于POSS的三围结构具有粒径小,比表面积大,且具有量子尺寸效应、量子隧道效应以及界面效应,从而具有优良的物理性能,因此POSS被广泛应用于聚丙烯酸、聚氨酯、环氧树脂等树脂复合材料的改性中。

发明内容

[0010] 本发明的目的是为了解决现阶段国产碳纤维上浆剂在高温下分子链断裂而导致的与碳纤维界面粘接力下降的问题,提供了一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,从而改善上浆剂的耐热性能,此方法可有效的提高上浆剂的耐热分解温度,从而应用于国产碳纤维复合材料的生产当中。

[0011] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案如下:

一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,所述方法步骤如下:

步骤一:制备POSS改性表面活性剂:室温下,将10~20质量份的POSS和100质量份的表面活性剂溶于有机溶剂中,利用超声将两者均匀分散在有机溶剂中,超声时间为10~20min,后将温度提升至50~120℃,加入10~20质量份的偶联剂反应2~5h,待反应结束后,经过减压蒸馏,除去有机溶剂,得到POSS改性的表面活性剂;

步骤二:环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备:向POSS改性的表面活性剂中加入环氧树脂,控制POSS的质量分数为1%~20%,在30~70℃之间,滴加去离子水,经过相反转乳化过程得到纳米尺寸的环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂,其中,去离子水的质量分数占上浆剂的30~80%。

[0012] 一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,所述方法步骤如下:

步骤一:制备POSS改性表面活性剂:将100质量份的表面活性剂放入有机溶剂中,在50~

80℃条件下加入5~15质量份的偶联剂,反应1~3h后,加入10~20质量份的POSS并于超声中分散10~20min,升温至90~120℃,加入5~10质量份的偶联剂,反应2~5h后,经减压蒸馏,除去有机溶剂,得到POSS改性的表面活性剂;

步骤二:环氧树脂碳乳液型碳纤维上浆剂的制备:向POSS改性的表面活性剂中加入环氧树脂,控制POSS的质量分数为1%~20%,在30~70℃之间,滴加去离子水,经过相反转乳化过程得到纳米尺寸的环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂,其中,去离子水的质量分数占上浆剂的30~80%。

[0013] 本发明相对于现有技术的有益效果是:

1、所使用的POSS相比其他无机纳米粒子,具有分布均匀不易团聚的优点。

[0014] 2、本发明所使用的POSS量在较少的情况下,质量约占树脂1%,耐高温性能就具有较大的改善,大大降低的成本。

[0015] 3、本发明中利用引入化学键能相比其他共混无机纳米粒子能够很好的保持上浆剂乳液的稳定性能。

[0016] 4、通过引入POSS纳米粒子,能够很好的提高碳纤维的力学性能,并显著提高上浆剂和碳纤维的界面性能,上浆后的碳纤维界面剪切强度能够提高20%。

[0017] 5、本发明在引入POSS后仍能保持粒度小,分布窄的优点。

[0018] 6、本发明可有效的提高碳纤维树脂基复合材料的耐高温性能,约280℃,使其广泛应用于碳纤维生产的过程当中。

具体实施方式

[0019] 下面结合实施例对本发明的技术方案作进一步的说明,但并不局限于此,凡是对本发明技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,均应涵盖在本发明的保护范围内。

[0020] 具体实施方式一:本实施方式记载的是一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,所述方法步骤如下:

步骤一:制备POSS改性表面活性剂:室温下,将10~20质量份的POSS和100质量份的表面活性剂溶于有机溶剂中,利用超声将两者均匀分散在有机溶剂中,超声时间为10~20min,后将温度提升至50~120℃,加入10~20质量份的偶联剂反应2~5h,待反应结束后,经过减压蒸馏,除去有机溶剂,得到POSS改性的表面活性剂;

步骤二:环氧树脂碳乳液型碳纤维上浆剂的制备:向POSS改性的表面活性剂中加入环氧树脂,控制POSS的质量分数为1%~20%,在30~70℃之间,滴加去离子水,经过相反转乳化过程得到纳米尺寸的环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂,其中,去离子水的质量分数占上浆剂的30~80%。

[0021] 具体实施方式二:具体实施方式一中所述的一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,步骤一中,使用的表面活性剂为烷基酚聚氧乙烯醚;使用的POSS为环氧基的笼形POSS或羟基的笼形POSS。

[0022] 具体实施方式三:具体实施方式一中所述的一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,步骤一中,使用的有机溶剂为丙酮、丁酮或四氢呋喃中的一种;使用的偶联剂为脂肪二胺或芳香二胺。

[0023] 具体实施方式四:具体实施方式一中所述的一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,步骤二中,使用的环氧树脂为环氧树脂E51或环氧树脂E44。

[0024] 具体实施方式五:本实施方式记载的是一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,所述方法步骤如下:

步骤一:制备POSS改性表面活性剂:将100质量份的表面活性剂放入有机溶剂中,在50~80℃条件下加入5~15质量份的偶联剂,反应1~3h后,加入10~20质量份的POSS并于超声中分散10~20min,升温至90~120℃,加入5~10质量份的偶联剂,反应2~5h后,经减压蒸馏,除去有机溶剂,得到POSS改性的表面活性剂;

步骤二:环氧树脂碳乳液型碳纤维上浆剂的制备:向POSS改性的表面活性剂中加入环氧树脂,控制POSS的质量分数为1%~20%,在30~70℃之间,滴加去离子水,经过相反转乳化过程得到纳米尺寸的环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂,其中,去离子水的质量分数占上浆剂的30~80%。

[0025] 具体实施方式六:具体实施方式五中所述的一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,步骤一中,使用的表面活性剂为烷基酚聚氧乙烯醚;使用的POSS为环氧基的笼形POSS或羟基的笼形POSS。

[0026] 具体实施方式七:具体实施方式五中所述的一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,步骤一中,使用的有机溶剂为丙酮、丁酮或四氢呋喃中的一种;使用的偶联剂为脂肪二胺或芳香二胺。

[0027] 具体实施方式八:具体实施方式五中所述的一种耐高温环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂的制备方法,步骤二中,使用的环氧树脂为环氧树脂E51或环氧树脂E44。

[0028] 实施例1:

本实施例提供的耐高温型纳米POSS改性环氧树脂型碳纤维上浆剂用表面活性剂的制备方法分如下两步进行:

一、制备POSS改性表面活性剂:

将10质量份的POSS和100质量份的表面活性剂溶于有机溶剂中,利用超声将两者均匀分散在有机溶剂中,时间为10min,后将反应温度提升至60℃,加入15质量份的偶联剂反应2h,待反应结束后,经过减压蒸馏,除去有机溶剂,得到POSS改性的表面活性剂。

[0029] 二、碳纤维环氧乳液上浆剂的制备:

向POSS改性的表面活性剂中加入环氧树脂E51,控制POSS的质量分数为1%,调整温度为50℃,滴加去离子水,经过相反转乳化过程得到纳米尺寸的环氧树脂乳液型碳纤维上浆剂,其中,去离子水的质量分数占上浆剂的60%。

[0030] 按本实施例制备的碳纤维上浆剂,其粒径达到220nm。

[0031] 实施例2:

本实施例与实施例1不同的是:步骤一中将100质量份的表面活性剂放入有机溶剂中,在60℃条件下加入5质量份的偶联剂,反应2h后,加入10质量份的POSS并于超声中分散10min,升温至90℃,加入10质量份的偶联剂,反应2h后,经减压蒸馏,分离有机溶剂和POSS改性的表面活性剂。

[0032] 实施例3:

本实施例与实施例1不同的是:步骤二中,去离子水的质量分数占上浆剂的50%。

[0033] 实施例4:

本实施例与实施例1不同的是:步骤二中,去离子水的质量分数占上浆剂的70%。

[0034] 实施例5:

本实施例与实施例1不同的是:步骤二中,控制POSS的质量分数为3%。

[0035] 实施例6:

本实施例与实施例1不同的是:步骤二中,控制POSS的质量分数为5%。

[0036] 将实施例5和实施例6对比,结果表明,随着POSS含量的增加,其耐热性能逐渐提升。

[0037] 实施例7:

本实施例与实施例1不同的是:步骤一中,超声分散时间为20min。

[0038] 实施例8:

本实施例与实施例1不同的是:步骤二中,使用的环氧树脂型号为E44.。