



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114350114 A

(43) 申请公布日 2022.04.15

(21) 申请号 202210070493.0

(22) 申请日 2022.01.21

(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 吕春祥 曹莉娟 吕晓轩 宋英俊
杨禹

(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 申艳玲

(51) Int. Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

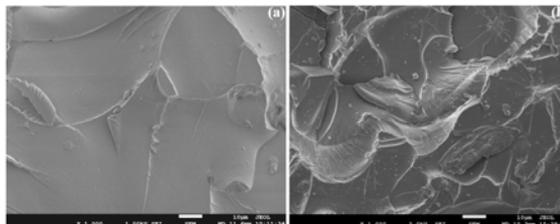
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料的制备方法。将氧化石墨加入到氢氟酸溶液中,制备氟掺杂氧化石墨烯;将其和环氧树脂分别分散到有机溶剂中,分散好后把两者混合,通过超声及搅拌即得改性环氧树脂;在改性环氧树脂中加入固化剂、促进剂,通过缠绕成型得到碳纤维单向板,固化、脱模后即得改性环氧树脂基碳纤维复合材料。本发明氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂具有良好的韧性和力学性能,解决了环氧树脂固化后,质地脆硬、抗冲击性能较差以及复合材料力学性能较低的问题,制备得到的碳纤维复合材料具有良好的力学性能和耐低温老化性能;该法制备工艺简单,成本低廉,无污染,便于工业生产。



1. 一种氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

步骤1,氟掺杂氧化石墨烯的制备:

将3-10g氧化石墨加入到50-150mL氢氟酸溶液中,浓度控制在10-20mol/L;置于圆底烧瓶中80-130℃回流3-10小时后取出,用去离子水洗涤至中性后,于60-80℃烘箱中干燥6-24小时;

步骤2,氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂的制备:

将步骤1 所得的氟掺杂氧化石墨烯中加入10-30ml溶剂,超声0.5-2小时,得到分散均匀的氟掺杂氧化石墨烯溶液;在上述氟掺杂氧化石墨烯溶液中加入硅烷偶联剂,加热到80-120℃,800 r/min-1200 r/min,搅拌2-8小时;称取环氧树脂,加入10-20ml溶剂;将分散好的氟掺杂氧化石墨烯溶液倒入环氧树脂溶液中,超声0.5-2小时,然后加热到80-130℃,800 r/min -1200 r/min,搅拌1-5小时,即得氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂。

2. 根据权利要求1所述的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂的制备方法,其特征在于:所述步骤2中,氟掺杂氧化石墨烯、环氧树脂、硅烷偶联剂的质量比为:0.05-10:100:1-20,其中氟掺杂氧化石墨烯溶液的浓度为0.001-0.5g/ml,环氧树脂溶液的浓度为2-5 g/ml。

3. 根据权利要求1所述的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂的制备方法,其特征在于:所述步骤2中环氧树脂为双酚A型环氧树脂或711环氧树脂中的一种或两种。

4. 根据权利要求1所述的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂的制备方法,其特征在于:所述溶剂为丙酮、乙醇中的一种。

5. 根据权利要求1所述的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂的制备方法,其特征在于:所述步骤2中硅烷偶联剂为KH550、KH560中的一种。

6. 一种氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基碳纤维复合材料的制备方法,以权利要求1~5任一项所述的改性环氧树脂为原料制备,其特征在于包括以下步骤:

将制备得到的改性环氧树脂与溶剂混合均匀,环氧树脂与溶剂的质量比为2:1-10:3;以固化剂:环氧树脂:促进剂的质量比为25:100:1~1.5加入固化剂和促进剂,搅拌10-30min,倒于胶槽中备用;将T800碳纤维放置在辊子上,利用排线机缠绕成碳纤维单向板,共计8层;室温静置30-60min后加压固化,固化工艺条件为90℃/1h+120℃/2h+150℃/3h,冷却后脱模,即得改性环氧树脂基碳纤维复合材料。

7. 根据权利要求6所述的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基碳纤维复合材料的制备方法,其特征在于:混合均匀的方式为超声1-3小时。

8. 根据权利要求6所述的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基碳纤维复合材料的制备方法,其特征在于:混合均匀的方式为加热到80-130℃,800r/min-1200r/min,搅拌1-5小时。

9. 根据权利要求6所述的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基碳纤维复合材料的制备方法,其特征在于:所述固化剂为二氨基二苯甲烷。

10. 根据权利要求6所述的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基碳纤维复合材料的制备方法,其特征在于:所述促进剂为2-乙基-4甲基咪唑。

氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料制备方法，属于环氧树脂及复合材料领域。

背景技术

[0002] 碳纤维增强环氧树脂复合材料具有质轻、高强、结构设计性强等优异性能，近年来广泛应用于航空航天、体育休闲、土木建筑、汽车工业等领域。但是，环氧树脂固化后质地脆硬、抗冲击性能不足且抑制裂纹产生和传播扩展的能力差，导致了目前碳纤维环氧树脂复合材料的综合性能较差，限制了其在高科技领域的广泛应用。此外，碳纤维复合材料在实际应用过程中会受到各种环境因素的影响，尤其在临近空间、海洋环境等特殊领域，碳纤维复合材料需满足该特种环境下低温、高辐射、盐雾、湿热及介质腐蚀等苛刻的服役要求。目前，虽然改性环氧树脂的方法繁多，但大部分工艺流程繁琐，成本较高，且主要集中在改善碳纤维/环氧树脂复合材料的力学性能和耐湿热老化，而对改善复合材料的耐低温老化性能研究较少。

[0003] 近年来，氧化石墨烯(GO)在环氧树脂改性领域得到了广泛的应用(中国专利CN201210072913.5; CN202010016490.X)。GO表面的大量羧基、羰基、羟基和环氧基等含氧官能团可以增强其与树脂基体之间的相互作用，有效改善树脂基体的力学强度及韧性等。此外，GO对碳纤维/环氧树脂复合材料也具有显著的增强增韧效果。但是GO具有亲水性，在环氧树脂中的分散性较差。而氟原子具有高的电负性，它在氧化石墨烯中的适量掺杂可以调节表面电子状态，进而改善氧化石墨烯与环氧树脂的浸润性和分散状态。因此，若采用氟原子掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂并用来增强碳纤维复合材料，则有望显著增强树脂基体的力学性能、韧性并提高复合材料的力学性能、界面性能和耐低温老化性能。

发明内容

[0004] 为了解决环氧树脂固化后质地脆硬、抗冲击性能较差、制成的复合材料力学性能及耐低温老化性能较差的问题，本发明提供了一种氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂及应用改性环氧树脂制备碳纤维复合材料的方法。

[0005] 本发明提供了一种氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料制备方法，包括以下步骤：

步骤1，氟掺杂氧化石墨烯的制备：将3-10g氧化石墨加入到50-150mL氢氟酸溶液中，浓度控制在10-20mol/L。置于圆底烧瓶中80-130℃回流3-10小时后取出，用去离子水洗涤至中性后，于60-80℃烘箱中干燥6-24小时。

[0006] 步骤2，氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂的制备：将步骤1所得的氟掺杂氧化石墨烯中加入10-30ml溶剂，超声0.5-2小时，得到分散均匀的氟掺杂氧化石墨烯溶液；在上述氟掺杂氧化石墨烯溶液中加入硅烷偶联剂，加热到80-120℃，800 r/min-1200 r/min，搅拌2-

8小时;称取环氧树脂,加入10-20ml溶剂。将分散好的氟掺杂氧化石墨烯溶液倒入环氧树脂溶液中,超声0.5-2小时,然后加热到80-130℃,800 r/min -1200 r/min,搅拌1-5小时,即得改性的环氧树脂。

[0007] 步骤3,改性环氧树脂基碳纤维复合材料的制备:将步骤2制备得到的改性环氧树脂与溶剂(质量比为2:1-10:3)混合均匀,以固化剂:环氧树脂:促进剂的质量比为25:100:1~1.5加入固化剂和促进剂,搅拌10-30min,倒于胶槽中备用;将T800碳纤维放置在辊子上,利用排线机缠绕成碳纤维单向板,共计8层;室温静置30-60min后加压固化,固化工艺条件为90℃/1h+120℃/2h+150℃/3h,冷却后脱模,即得改性环氧树脂基碳纤维复合材料。

[0008] 进一步,所述步骤2中,氟掺杂氧化石墨烯、环氧树脂、硅烷偶联剂的质量比为:0.05-10:100:1-20,其中氟掺杂氧化石墨烯溶液的浓度为0.001-0.5g/ml,环氧树脂溶液的浓度为2-5 g/ml。

[0009] 进一步,所述步骤2中环氧树脂为双酚A型环氧树脂或711环氧树脂中的一种或两种。

[0010] 进一步,所述溶剂为丙酮、乙醇中的一种。

[0011] 进一步,所述步骤2中硅烷偶联剂为KH550、KH560中的一种。

[0012] 进一步,所述步骤3中混合均匀的方式为超声1-3小时,或加热到80-130℃,800r/min-1200r/min,搅拌1-5小时。

[0013] 进一步,所述步骤3中固化剂为二氨基二苯甲烷(DDM)。

[0014] 进一步,所述步骤3中促进剂为2-乙基-4甲基咪唑。

[0015] 本发明的有益效果:

本发明使用氟掺杂氧化石墨烯对环氧树脂进行改性,由于氧化石墨烯表面的活性基团可以与环氧基团发生反应,而氟原子的掺杂可进一步提高氧化石墨烯与环氧树脂的浸润性和分散状态,二者共同作用可增强树脂韧性并使复合材料的界面得到改善。

[0016] 应用本发明改性的环氧树脂制备的碳纤维复合材料经过耐低温老化后,其拉伸强度比未改性碳纤维复合材料的降低幅度小,由此可见氟掺杂氧化石墨烯的加入使复合材料的耐低温老化性能得到了一定程度的提升。本发明改性环氧树脂基碳纤维复合材料的制备方法工艺简单,成本低廉,无污染,便于工业生产。

附图说明

[0017] 图1为改性环氧树脂的固化物断裂面的扫描电镜图片,图1(a)为未改性环氧树脂(对比例1),图1(b)为实施例1所得氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂。

[0018] 图2为环氧树脂基碳纤维复合材料拉伸断面的扫描电镜图片,图2(a)为未改性环氧树脂基碳纤维复合材料(对比例1),图2(b)为实施例1所得氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基碳纤维复合材料。

具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步的阐述。应该说明的是,下述说明仅是为了解释本发明,并不对其内容进行限定。

[0020] 实施例1

一种氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料制备方法,包括以下步骤:

步骤1,氟掺杂氧化石墨烯的制备:将3g氧化石墨加入到50mL氢氟酸溶液中,浓度控制在10mol/L。将混合液置于圆底烧瓶中,100℃下回流3小时后取出,用去离子水洗涤至中性后,于60℃烘箱中干燥12小时。

[0021] 步骤2,氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂的制备:将0.1质量份氟掺杂氧化石墨烯和30mL丙酮溶剂加入到反应容器中,超声1小时,得到分散均匀的氟掺杂氧化石墨烯溶液;在上述氟掺杂氧化石墨烯溶液中加入2份硅烷偶联剂,加热到100℃,1000 r/min,搅拌6小时;称取100份环氧树脂,加入20mL丙酮。将分散好的氟掺杂氧化石墨烯溶液倒入环氧树脂溶液中,超声1小时,然后加热到120℃,1000 r/min,搅拌5小时,即得改性的环氧树脂。

[0022] 步骤3,改性环氧树脂基碳纤维复合材料的制备:将步骤2制备得到的改性环氧树脂与丙酮(质量比为2:1)混合均匀,以固化剂:环氧树脂:促进剂(25:100:1.5)比例加入固化剂和促进剂,搅拌20min,倒于胶槽中备用;将T800碳纤维放置在辊子上,利用排线机缠绕成碳纤维单向板,共计8层;室温静置30min后加压固化,固化工艺条件为90℃/1h+120℃/2h+150℃/3h,冷却后脱模,即得改性环氧树脂基碳纤维复合材料。所述步骤3中固化剂为二氨基二苯甲烷(DDM),所述步骤3中促进剂为2-乙基-4甲基咪唑。

[0023] 本实施例得到的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基体拉伸强度91MPa,弯曲强度145MPa;改性环氧树脂基碳纤维复合材料拉伸强度为2888MPa,在-50℃高低温交变湿热试验箱中放置28天后,碳纤维复合材料拉伸强度降低8.7%。

[0024] 实施例2

一种氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料制备方法,包括以下步骤:

步骤1,氟掺杂氧化石墨烯的制备:将5g氧化石墨加入到100mL氢氟酸溶液中,浓度控制在10mol/L。将混合液置于圆底烧瓶中,80℃下回流6小时后取出,用去离子水洗涤至中性后,于70℃烘箱中干燥12小时。

[0025] 步骤2,氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂的制备:将0.05质量份氟掺杂氧化石墨烯和20mL丙酮溶剂加入到反应容器中,超声1小时,得到分散均匀的氟掺杂氧化石墨烯溶液;在上述氟掺杂氧化石墨烯溶液中加入1份硅烷偶联剂,加热到100℃,1000 r/min,搅拌6小时;称取100份环氧树脂,加入20mL丙酮。将分散好的氟掺杂氧化石墨烯溶液倒入环氧树脂溶液中,超声1小时,然后加热到130℃,800 r/min,搅拌3小时,即得改性的环氧树脂。

[0026] 步骤3,改性环氧树脂基碳纤维复合材料的制备:将步骤2制备得到的改性环氧树脂与丙酮(质量比为5:2)混合均匀,以固化剂:环氧树脂:促进剂(25:100:1)比例加入固化剂和促进剂,搅拌20min,倒于胶槽中备用;将T800碳纤维放置在辊子上,利用排线机缠绕成碳纤维单向板,共计8层;室温静置40min后加压固化,固化工艺条件为90℃/1h+120℃/2h+150℃/3h,冷却后脱模,即得改性环氧树脂基碳纤维复合材料。

[0027] 本实施例得到的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基体拉伸强度88MPa,弯曲强度138MPa;改性环氧树脂基碳纤维复合材料拉伸强度为2778MPa,在-50℃高低温交变湿热试验箱中放置28天后,碳纤维复合材料拉伸强度降低9.6%。

[0028] 实施例3

一种氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料制备方法,包括以下步骤:

步骤1,氟掺杂氧化石墨烯的制备:将8g氧化石墨加入到100mL氢氟酸溶液中,浓度控制在15mol/L。将混合液置于圆底烧瓶中,110℃下回流10小时后取出,用去离子水洗涤至中性后,于80℃烘箱中干燥10小时。

[0029] 步骤2,氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂的制备:将0.3质量份氟掺杂氧化石墨烯和10mL乙醇溶剂加入到反应容器中,超声0.5小时,得到分散均匀的氟掺杂氧化石墨烯溶液;在上述氟掺杂氧化石墨烯溶液中加入6份硅烷偶联剂,加热到100℃,800 r/min,搅拌2小时;称取100份环氧树脂,加入20mL乙醇。将分散好的氟掺杂氧化石墨烯溶液倒入环氧树脂溶液中,超声1小时,然后加热到130℃,800 r/min,搅拌3小时,即得改性的环氧树脂。

[0030] 步骤3,改性环氧树脂基碳纤维复合材料的制备:将步骤2制备得到的改性环氧树脂与乙醇(质量比为5:2)混合均匀,以固化剂:环氧树脂:促进剂(25:100:1.5)比例加入固化剂和促进剂,搅拌30min,倒于胶槽中备用;将T800碳纤维放置在辊子上,利用排线机缠绕成碳纤维单向板,共计8层;室温静置40min后加压固化,固化工艺条件为90℃/1h+120℃/2h+150℃/3h,冷却后脱模,即得改性环氧树脂基碳纤维复合材料。

[0031] 本实施例得到的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基体拉伸强度85MPa,弯曲强度135MPa;改性环氧树脂基碳纤维复合材料拉伸强度为2613MPa。

[0032] 实施例4

一种氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料制备方法,包括以下步骤:

步骤1,氟掺杂氧化石墨烯的制备:将10g氧化石墨加入到150mL氢氟酸溶液中,浓度控制在20mol/L。将混合液置于圆底烧瓶中,90℃下回流8小时后取出,用去离子水洗涤至中性后,于80℃烘箱中干燥6小时。

[0033] 步骤2,氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂的制备:将0.4质量份氟掺杂氧化石墨烯和30mL丙酮加入到反应容器中,超声1小时,得到分散均匀的氟掺杂氧化石墨烯溶液;在上述氟掺杂氧化石墨烯溶液中加入8份硅烷偶联剂,加热到100℃,1000 r/min,搅拌8小时;称取100份环氧树脂,加入10mL丙酮。将分散好的氟掺杂氧化石墨烯溶液倒入环氧树脂溶液中,超声2小时,然后加热到100℃,1000 r/min,搅拌1小时,即得改性的环氧树脂。

[0034] 步骤3,改性环氧树脂基碳纤维复合材料的制备:将步骤2制备得到的改性环氧树脂与丙酮(质量比为10:3)混合均匀,以固化剂:环氧树脂:促进剂(25:100:1.2)比例加入固化剂和促进剂,搅拌30min,倒于胶槽中备用;将T800碳纤维放置在辊子上,利用排线机缠绕成碳纤维单向板,共计8层;室温静置50min后加压固化,固化工艺条件为90℃/1h+120℃/2h+150℃/3h,冷却后脱模,即得改性环氧树脂基碳纤维复合材料。

[0035] 本实施例得到的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基体拉伸强度85MPa,弯曲强度131MPa;改性环氧树脂基碳纤维复合材料拉伸强度为2606MPa。

[0036] 实施例5

一种氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料制备方法,包括以下步骤:

步骤1,氟掺杂氧化石墨烯的制备:将7g氧化石墨加入到100mL氢氟酸溶液中,浓度

控制在15mol/L。将混合液置于圆底烧瓶中,130℃下回流6小时后取出,用去离子水洗涤至中性后,于70℃烘箱中干燥18小时。

[0037] 步骤2,氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂的制备:将0.6质量份氟掺杂氧化石墨烯和30mL乙醇加入到反应容器中,超声1小时,得到分散均匀的氟掺杂氧化石墨烯溶液;在上述氟掺杂氧化石墨烯溶液中加入12份硅烷偶联剂,加热到120℃,1000 r/min,搅拌5小时;称取100份环氧树脂,加入20mL乙醇。将分散好的氟掺杂氧化石墨烯溶液倒入环氧树脂溶液中,超声1小时,然后加热到120℃,1000 r/min,搅拌2小时,即得改性的环氧树脂。

[0038] 步骤3,改性环氧树脂基碳纤维复合材料的制备:将步骤2制备得到的改性环氧树脂与乙醇(质量比为10:3)混合均匀,以固化剂:环氧树脂:促进剂(25:100:1.5)比例加入固化剂和促进剂,搅拌10min,倒于胶槽中备用;将T800碳纤维放置在辊子上,利用排线机缠绕成碳纤维单向板,共计8层;室温静置50min后加压固化,固化工艺条件为90℃/1h+120℃/2h+150℃/3h,冷却后脱模,即得改性环氧树脂基碳纤维复合材料。

[0039] 本实施例得到的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基体拉伸强度84MPa,弯曲强度129MPa;改性环氧树脂基碳纤维复合材料拉伸强度为2527MPa。

[0040] 实施例6

一种氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料制备方法,包括以下步骤:

步骤1,氟掺杂氧化石墨烯的制备:将5g氧化石墨加入到100mL氢氟酸溶液中,浓度控制在15mol/L。将混合液置于圆底烧瓶中,110℃下回流8小时后取出,用去离子水洗涤至中性后,于70℃烘箱中干燥24小时。

[0041] 步骤2,氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂的制备:将1质量份氟掺杂氧化石墨烯和30mL乙醇加入到反应容器中,超声1小时,得到分散均匀的氟掺杂氧化石墨烯溶液;在上述氟掺杂氧化石墨烯溶液中加入20份硅烷偶联剂,加热到120℃,1200 r/min,搅拌6小时;称取100份环氧树脂,加入15mL乙醇。将分散好的氟掺杂氧化石墨烯溶液倒入环氧树脂溶液中,超声2小时,然后加热到120℃,1200 r/min,搅拌4小时,即得改性的环氧树脂。

[0042] 步骤3,改性环氧树脂基碳纤维复合材料的制备:将步骤2制备得到的改性环氧树脂与乙醇(质量比为2:1)混合均匀,以固化剂:环氧树脂:促进剂(25:100:1)比例加入固化剂和促进剂,搅拌10min,倒于胶槽中备用;将T800碳纤维放置在辊子上,利用排线机缠绕成碳纤维单向板,共计8层;室温静置50min后加压固化,固化工艺条件为90℃/1h+120℃/2h+150℃/3h,冷却后脱模,即得改性环氧树脂基碳纤维复合材料。

[0043] 本实施例得到的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基体拉伸强度82MPa,弯曲强度125MPa;改性环氧树脂基碳纤维复合材料拉伸强度为2502MPa。

[0044] 实施例7

一种氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料制备方法,包括以下步骤:

步骤1,氟掺杂氧化石墨烯的制备:将6g氧化石墨加入到50mL氢氟酸溶液中,浓度控制在20mol/L。将混合液置于圆底烧瓶中,100℃下回流6小时后取出,用去离子水洗涤至中性后,于70℃烘箱中干燥10小时。

[0045] 步骤2,氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂的制备:将0.1质量份氟掺杂氧化石墨烯

和20mL丙酮溶剂加入到反应容器中,超声1小时,得到分散均匀的氟掺杂氧化石墨烯溶液;在上述氟掺杂氧化石墨烯溶液中加入2份硅烷偶联剂,加热到100℃,1000 r/min,搅拌6小时;称取100份环氧树脂,加入20mL丙酮。将分散好的氟掺杂氧化石墨烯溶液倒入环氧树脂溶液中,超声1小时,然后加热到120℃,1000 r/min,搅拌5小时,即得改性的环氧树脂。

[0046] 步骤3,改性环氧树脂基碳纤维复合材料的制备:将步骤2制备得到的改性环氧树脂与丙酮(质量比为2:1)混合均匀,以固化剂:环氧树脂:促进剂(25:100:1.3)比例加入固化剂和促进剂,搅拌20min,倒于胶槽中备用;将T800碳纤维放置在辊子上,利用排线机缠绕成碳纤维单向板,共计8层;室温静置60min后加压固化,固化工艺条件为90℃/1h+120℃/2h+150℃/3h,冷却后脱模,即得改性环氧树脂基碳纤维复合材料。

[0047] 本实施例得到的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基体拉伸强度89MPa,弯曲强度143MPa;改性环氧树脂基碳纤维复合材料拉伸强度为2815MPa。

[0048] 实施例8

一种氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料制备方法,包括以下步骤:

步骤1,氟掺杂氧化石墨烯的制备:将10g氧化石墨加入到100mL氢氟酸溶液中,浓度控制在20mol/L。将混合液置于圆底烧瓶中,80℃下回流6小时后取出,用去离子水洗涤至中性后,于70℃烘箱中干燥8小时。

[0049] 步骤2,氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂的制备:将0.05质量份氟掺杂氧化石墨烯和30mL丙酮加入到反应容器中,超声1小时,得到分散均匀的氟掺杂氧化石墨烯溶液;在上述氟掺杂氧化石墨烯溶液中加入1份硅烷偶联剂,加热到100℃,1000 r/min,搅拌6小时;称取100份环氧树脂,加入20mL丙酮。将分散好的氟掺杂氧化石墨烯溶液倒入环氧树脂溶液中,超声1小时,然后加热到130℃,800 r/min,搅拌3小时,即得改性的环氧树脂。

[0050] 步骤3,改性环氧树脂基碳纤维复合材料的制备:将步骤2制备得到的改性环氧树脂与丙酮(质量比为5:2)混合均匀,以固化剂:环氧树脂:促进剂(25:100:1.5)比例加入固化剂和促进剂,搅拌20min,倒于胶槽中备用;将T800碳纤维放置在辊子上,利用排线机缠绕成碳纤维单向板,共计8层;室温静置40min后加压固化,固化工艺条件为90℃/1h+120℃/2h+150℃/3h,冷却后脱模,即得改性环氧树脂基碳纤维复合材料。

[0051] 本实施例得到的氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基体拉伸强度88MPa,弯曲强度137MPa;改性环氧树脂基碳纤维复合材料拉伸强度为2756MPa。

[0052] 对比例1

按重量组分将环氧树脂100份,固化剂25份,促进剂1.5份、丙酮溶剂30mL混合均匀,搅拌20min,倒于胶槽中备用。二、将T800碳纤维放置在辊子上,利用排线机缠绕成碳纤维单向板,共计8层。三、室温静置30min后加压固化,固化工艺条件为90℃/1h+120℃/2h+150℃/3h,冷却后脱模,即得应用未改性环氧树脂制备的碳纤维复合材料。

[0053] 本对比例得到的未改性环氧树脂基体拉伸强度78MPa,弯曲强度119MPa;未改性环氧树脂基碳纤维复合材料拉伸强度为2410MPa,在-50℃高低温交变湿热试验箱中放置28天后,碳纤维复合材料拉伸强度降低12.7%。

[0054] 对比未改性环氧树脂固化物和改性环氧树脂固化物断裂面的扫描电镜图片(图1),可以看出,未改性环氧树脂固化物断裂面非常光滑,产生的裂纹很少,呈现典型的脆性

断裂方式。添加一定量氟掺杂氧化石墨烯的环氧树脂固化物断裂面变得比较粗糙,且裂纹明显增多,呈现韧性断裂形态。

[0055] 对比未改性环氧树脂基碳纤维复合材料和氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基碳纤维复合材料拉伸断面的扫描电镜图片(图2),可以看出,未改性环氧树脂基碳纤维复合材料中树脂从纤维表面剥离比较明显,纤维与树脂的界面结合较弱。而氟掺杂氧化石墨烯改性环氧树脂基碳纤维复合材料中纤维与树脂的界面结合和粘结性能较优。

[0056] 通过对比例和实施例的结果比较可知:氟掺杂氧化石墨烯改性后,环氧树脂基体的拉伸强度最大可提高16.7%,弯曲强度最大可提高21.8%,碳纤维复合材料的拉伸强度最大可提高19.8%,表明氟掺杂氧化石墨烯改性对环氧树脂及其碳纤维复合材料具有显著的增强增韧效果。

[0057] 以上所述实施例只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想,但不代表本发明的实施方式仅限于此,任何依本发明所做的技术延伸或再创造,均受本发明的保护。

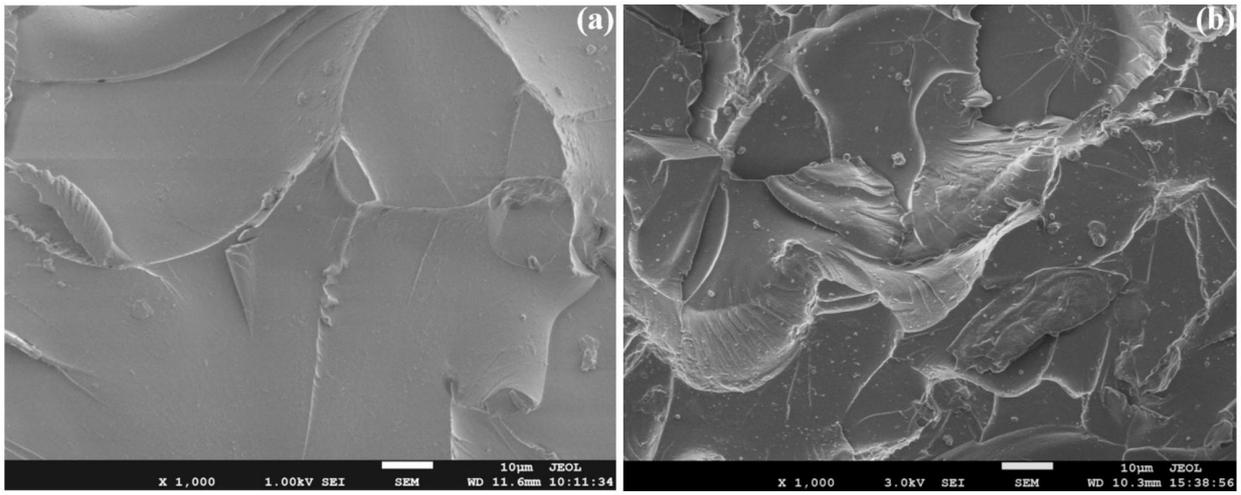


图1

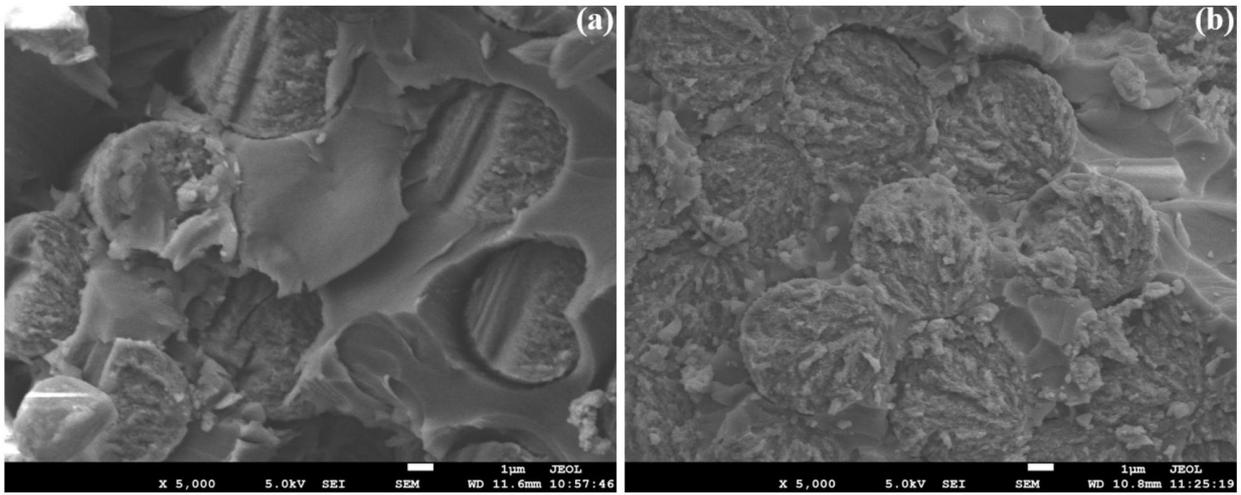


图2