



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101407637 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 27

(21) 申请号 200810203106. 6

(22) 申请日 2008. 11. 21

(73) 专利权人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路 130 号

(72) 发明人 吴国章 李兵朋 宋加坤

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

31002

代理人 薛琦 朱水平

(51) Int. Cl.

C08L 101/00 (2006. 01)

C08K 7/02 (2006. 01)

C08J 5/04 (2006. 01)

C08J 3/22 (2006. 01)

B29B 7/00 (2006. 01)

B29B 9/14 (2006. 01)

B29B 9/06 (2006. 01)

审查员 严艳

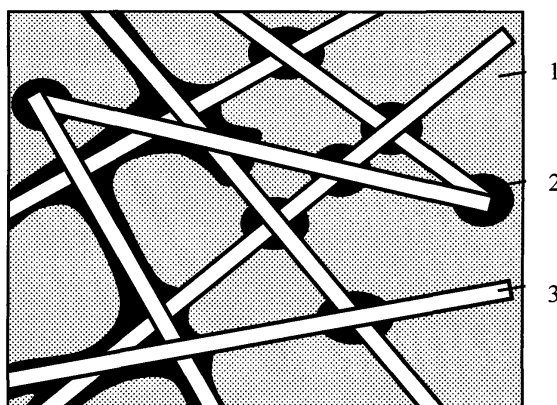
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一类纤维增强复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一类纤维增强复合材料及其制备方法。该纤维增强复合材料,包括聚合物基体和纤维,还包括焊接剂,该焊接剂使分散在聚合物基体中的纤维连接起来,在实质上形成了一种由焊接剂和纤维构成的独立于聚合物基体的三维网络骨架结构。本发明的纤维增强复合材料能够有效利用纤维特性,降低纤维用量,赋予较高的耐热性能、导电性能或导热性能,在交通运输、电子信息以及建筑住宅等领域具有广阔的应用前景。



1. 一种纤维增强复合材料,包括聚合物基体和纤维,其特征在于,还包括焊接剂,该焊接剂使分散在聚合物基体中的纤维连接起来,在实质上形成了一种由焊接剂和纤维构成的独立于聚合物基体的三维网络骨架结构;

其中,所述的纤维为高导电纤维,所述的聚合物基体选自热塑性聚合物和热固性聚合物,所述的焊接剂为熔点在  $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$  的金属合金;或

所述的纤维为玻璃纤维或碳纤维,所述的聚合物基体选自热塑性聚合物,所述的焊接剂为热塑性聚合物;或

所述的纤维为碳系纤维,所述的聚合物基体为极性聚合物,所述的焊接剂为非极性聚合物;或

所述的纤维为高导热纤维,所述的聚合物基体选自热塑性聚合物和热固性聚合物,所述的焊接剂为复合型焊接剂,所述的复合型焊接剂包含  $10 \sim 90\text{wt}\%$  熔点在  $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$  的金属合金和  $10 \sim 90\text{wt}\%$  助剂,其中,所述的助剂为选自铜粉、银粉、铝粉、镍粉和石墨中的一种或多种。

2. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,所述的三维网络骨架结构中焊接剂和纤维的连接方式选自下述三种方式中的任何一种或多种:(1) 焊接剂包覆于纤维表面;(2) 焊接剂包覆于纤维的端部;(3) 焊接剂包覆于纤维与纤维的交叉处。

3. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,所述的高导电纤维选自铜纤维、镍纤维、表面镀铜和镀镍的纤维。

4. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,包含  $1 \sim 60\text{wt}\%$  高导电纤维,  $30 \sim 90\text{wt}\%$  聚合物基体和  $1 \sim 30\text{wt}\%$  熔点在  $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$  的金属合金。

5. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,当所述的纤维为玻璃纤维或碳纤维时,聚合物基体和焊接剂的选取方式为:(1) 若聚合物基体选自无定形的聚合物,焊接剂选自结晶性的聚合物,则焊接剂的熔点 ( $T_m$ ) 应高于聚合物基体的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )  $50^{\circ}\text{C}$  以上;(2) 若聚合物基体和焊接剂均选自无定形的聚合物,则焊接剂的  $T_g$  应高于聚合物基体的  $T_g$   $50^{\circ}\text{C}$  以上;(3) 若聚合物基体和焊接剂均选自结晶性的聚合物,则焊接剂的  $T_m$  应高于聚合物基体的  $T_m$   $50^{\circ}\text{C}$  以上;(4) 若聚合物基体选自结晶性的聚合物,焊接剂选自无定形的聚合物,则焊接剂的  $T_g$  应高于聚合物基体的  $T_m$   $50^{\circ}\text{C}$  以上。

6. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,包含  $5 \sim 45\text{wt}\%$  玻璃纤维或碳纤维,  $50 \sim 90\text{wt}\%$  聚合物基体和  $5 \sim 30\text{wt}\%$  热塑性聚合物的焊接剂。

7. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,所述的碳系纤维选自碳纳米管、碳纤维和石墨纤维。

8. 如权利要求 7 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,所述的碳纤维为纳米碳纤维。

9. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,所述的极性聚合物选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、醋酸乙烯酯、聚偏氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚、聚苯硫醚、聚苯硫醚砜、聚芳醚酮、聚砜、聚酰亚胺、聚氨酯、聚二甲基硅氧烷、聚苯基甲基硅氧烷、聚丁二烯橡胶和弹性体、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙交酯、聚  $\epsilon$ -己交酯和聚乳酸。

10. 如权利要求 9 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,所述的聚芳醚酮为聚醚酮或

聚醚醚酮,所述的聚砜为聚醚砜。

11. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,所述的非极性聚合物选自聚乙烯和聚丙烯。

12. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,包含 0.5 ~ 10wt% 碳系纤维,80 ~ 97wt% 极性聚合物基体和 1 ~ 10wt% 非极性聚合物的焊接剂。

13. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,所述的高导热纤维选自碳系纤维、金属及其合金纤维和表面镀金属的纤维。

14. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,包含 10 ~ 30wt% 高导热纤维,40 ~ 60wt% 聚合物基体和 10 ~ 30wt% 复合型焊接剂。

15. 如权利要求 1 或 4 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,所述的熔点在 100℃ 到 400℃ 的金属合金为选自包含锡和选自铈、银、铜、镍、锌、铝、铅和镁中的一种或多种的金属合金。

16. 如权利要求 15 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,所述的锡的含量为 5 ~ 99.3wt%,所述的选自铈、银、铜、镍、锌、铝、铅和镁中的一种或多种的含量为 0.7 ~ 95wt%。

17. 如权利要求 1 或 6 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,所述的热塑性聚合物为选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚酰胺、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚醋酸乙烯酯、聚偏氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚、聚苯硫醚、聚苯硫醚砜、聚芳醚酮、聚砜、聚酰亚胺、聚异丁烯、聚异戊二烯、聚氨酯、聚二甲基硅氧烷、聚苯基甲基硅氧烷、聚丁二烯橡胶和弹性体、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙交酯、聚  $\epsilon$ -己交酯、聚乳酸,以及上述高分子的接枝物和共聚物中的一种或多种。

18. 如权利要求 17 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,所述的聚芳醚酮为聚醚酮或聚醚醚酮,所述的聚砜为聚醚砜。

19. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,所述的热固性聚合物选自环氧树脂和双马来酰亚胺。

20. 一种纤维增强复合材料的制备方法,其特征在于,所述纤维增强复合材料包括聚合物基体和纤维,其还包括焊接剂,该焊接剂使分散在聚合物基体中的纤维连接起来,在实质上形成了一种由焊接剂和纤维构成的独立于聚合物基体的三维网络骨架结构,该制备方法选自以下方法 (1)、(2) 和 (3) 中的任何一种:

(1) 粉末共混法,将粉末状聚合物基体、纤维和粉末状焊接剂在 10 ~ 30℃ 机械混合,然后在聚合物基体和焊接剂均可流动的温度以上,利用热压、挤出或注塑方法制备成型;

(2) 熔融共混法,利用双辊混炼机、密炼机、单螺杆或双螺杆挤出机以及各种具有分散共混功能的分散混合工具,至少在聚合物基体的流动温度以上将聚合物基体、纤维和粉末状焊接剂分散混合,然后在聚合物基体和焊接剂均可流动的温度以上,利用热压、挤出或注塑方法制备成型;

(3) 母料分散法,利用双辊混炼机、密炼机、单螺杆或双螺杆挤出机以及各种具有分散共混功能的分散混合工具,在聚合物基体的流动温度以上将聚合物基体和纤维分散混合,得 40 ~ 60wt% 纤维含量的母料;然后再将聚合物基体、焊接剂和母料利用双辊混炼机、密

炼机、单螺杆或双螺杆挤出机以及各种具有分散共混功能的分散混合工具在聚合物基体和焊接剂均可流动的温度以上分散混合 ;最后在聚合物基体和焊接剂均可流动的温度以上,利用热压、挤出或注塑方法制备成型 ;或者将母料与聚合物基体和焊接剂在 10 ~ 30℃混配后,在聚合物基体和焊接剂均可流动的温度以上,利用热压、挤出或注塑方法制备成型。

21. 根据权利要求 20 所述的纤维增强复合材料,其特征在于,方法 (3) 母料分散法中所述的纤维为拉拔法生产的连续铜纤维束,其母料的制备的步骤如下 :在单螺杆挤出机的机头位置配备直角机头,连续的铜纤维束通过直角机头沿垂直于挤出方向牵引,聚合物基体在流动温度以上熔融挤出并均匀包覆于铜纤维表面,水冷干燥切粒后得到 40 ~ 90wt %铜纤维含量的母料。

## 一类纤维增强复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于复合材料领域,特别涉及一类纤维增强复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 复合材料,是以一种材料为基体,另一种材料为增强体组合而成的材料。各种材料在性能上互相取长补短,产生协同效应,使复合材料的综合性能优于原组成材料而满足各种不同的要求。

[0003] 复合材料中以纤维增强材料应用最广、用量最大。纤维增强复合材料是将各种纤维增强体置于基体材料内复合而成。纤维增强高分子复合材料以其质量轻、强度高、耐腐蚀、易加工等特点成为替代金属的理想材料,已经在航空航天、交通运输、电子信息以及建筑住宅等领域获得广泛的应用。

[0004] 随着结构—功能一体化要求的不断提高,如何低成本的赋予复合材料耐高温、高导热、抗电磁波干扰等特性是纤维增强高分子复合材料研究的重要课题。一般认为,纤维增强高分子复合材料的最高使用温度取决于聚合物基体的玻璃化转变温度( $T_g$ )或熔点( $T_m$ ),与纤维的长径比、分散状态和物理性质无关。聚合物基体是热绝缘体,其导热系数一般在 $0.15 \sim 0.3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 之间。为了实现高导热,现有技术要求填充50%体积分数以上的导热粉体或纤维,不仅流动性差、难以加工,而且比重大、成本高。为了提高电磁屏蔽效果,尽可能降低材料的体积电阻率,现有的高分子基电磁屏蔽材料主要是通过添加大量的导电填料(如金属纤维或镀金属纤维)制备而得。但是,导电填料的添加量受到材料的成型加工要求及其力学强度的限制,现有的金属纤维增强热塑性高分子制品的体积电阻率下限为 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ ,阻碍了电磁屏蔽效果的进一步提高。此外,随着使用时间的推移,金属表面发生氧化,电磁屏蔽效果不断退化。因此,为了进一步改善纤维增强复合材料的性能,还有很多问题有待解决。

### 发明内容

[0005] 因此,本发明要解决的技术问题就是针对现有的纤维增强复合材料存在的上述不足,提供一类新的纤维增强复合材料及其制备方法。该纤维增强复合材料能够有效利用纤维特性,降低纤维用量,其耐热、导电或导热等性能得到显著增强。

[0006] 本发明人经过研究发现:对于现有的高强度和耐高温纤维(如玻璃纤维、碳纤维等)增强的高分子复合材料,当温度高于聚合物基体的软化温度时,由于纤维与纤维之间不存在强作用力,在外力作用下纤维随高分子分子链的滑移而发生相对位移,从而导致复合材料发生形变;而对于导电或导热的纤维增强复合材料,为了获得足够高的导电或导热性能,必须添加大量的导电或导热纤维,但其添加量又受到材料的成型加工要求及其力学强度的限制;导电或导热纤维间存在接触电阻或接触热阻,进一步阻碍了复合材料导电或导热性能的提高。

[0007] 本发明人经过大量的试验又发现,在纤维增强复合材料中添加少量的焊接剂,将

分散在聚合物基体中的纤维连接起来,从而在实质上形成独立于聚合物基体的自焊接的三维网络骨架结构,这样的纤维增强高分子复合材料的性能得到了显著的增强。如当纤维和焊接剂具有高强度和耐热性时,这种自焊接的三维网络骨架结构成为复合材料的耐高温骨架,从而突破耐热性能取决于聚合物基体的局限性;当纤维和焊接剂具有导电或导热性时,这种自焊接的三维网络骨架结构可以消除纤维间的接触电阻或接触热阻,有效地降低填充含量,从而得到低成本但高性能的电磁波屏蔽材料和导热材料。具有该三维网络骨架结构的纤维增强复合材料能够有效利用纤维特性,在较少纤维用量下,赋予较高的耐热性能、导电性能或导热性能,从而完成本发明。

[0008] 因此,本发明解决上述技术问题所采用的技术方案是:一种纤维增强复合材料,包括聚合物基体和纤维,其中,还包括焊接剂,该焊接剂使分散在聚合物基体中的纤维连接起来,在实质上形成了一种由焊接剂和纤维构成的独立于聚合物基体的三维网络骨架结构。

[0009] 本发明中,所述的三维网络骨架结构中焊接剂和纤维的连接方式较佳的可以选自下述三种方式中的任何一种或多种:(1) 焊接剂包覆于纤维表面;(2) 焊接剂包覆于纤维的端部;(3) 焊接剂包覆于纤维与纤维的交叉处。本发明的纤维增强复合材料可以通过以上一种或多种连接方式形成三维网络骨架结构。所述的三维网络骨架结构的结构示意图如图1所示。

[0010] 本发明中,所述的焊接剂可以是各种金属合金、热塑性聚合物或可熔融有机-无机复合物。本发明所述的聚合物基体为本领域常规的聚合物,包括热塑性聚合物和热固性聚合物。所述的纤维可以选自如碳系纤维,玻璃纤维,金属及其合金纤维,有机纤维,表面镀金属的前述所有纤维,以及经过表面接枝或表面偶联剂处理的上述各纤维。其中,所述的碳系纤维可以选自碳纳米管、纳米碳纤维、碳纤维和石墨纤维;金属及其合金纤维可选自铜纤维、不锈钢纤维、铝纤维和镍纤维;有机纤维可以是高分子经牵伸纺丝后形成的纤维,更如选自 Kevlar 纤维和尼龙纤维等;表面镀金属的纤维可以选自镀金属玻璃纤维、镀铜不锈钢纤维、镀金属碳纤维和镀金属有机纤维。经过表面接枝或表面偶联剂处理的上述各纤维,与焊接剂之间的界面相互作用力更佳。所述的纤维的直径为本领域常规的,一般为  $1\text{nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 。下面详细阐述之。

[0011] 本发明的纤维增强复合材料包括聚合物基体和纤维,还包括焊接剂。较佳的,所述的纤维增强复合材料为一种高导电的纤维增强复合材料,其中所述的纤维为高导电纤维,所述的聚合物基体选自热塑性聚合物和热固性聚合物,所述的焊接剂为熔点在  $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$  的金属合金。其中,所述的高导电纤维为本领域常规的,较佳的选自铜纤维、镍纤维、表面镀铜和镀镍的纤维。所述的高导电纤维的直径较佳的为  $1\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 。本发明的高导电的纤维增强复合材料更佳的包含  $1 \sim 60\text{wt}\%$  高导电纤维和  $30 \sim 90\text{wt}\%$  聚合物基体,  $1 \sim 30\text{wt}\%$  熔点在  $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$  的金属合金的焊接剂。该新型的高导电材料中形成了金属合金焊接高导电纤维的三维网络骨架结构,消除了高导电纤维间的接触电阻,有效地降低了高导电纤维的填充量,在较低高导电纤维填充量下该高导电材料的体积电阻率为  $1 \times 10^1\text{ohm. cm} \sim 1 \times 10^{-5}\text{ohm. cm}$ ,较佳的可为  $1 \times 10^{-1}\text{ohm. cm} \sim 1 \times 10^{-3}\text{ohm. cm}$ 。此外,所述的三维网络骨架结构也消除了因高导电纤维表面氧化而引起复合材料体积电阻率上升的影响,可以赋予复合材料稳定的电导率,从而获得了低成本但高性能的高导电材料。

[0012] 本发明的纤维增强复合材料包括聚合物基体和纤维,还包括焊接剂。另一种较佳

的方式是,所述的纤维增强复合材料为一种耐高温的纤维增强复合材料,其中所述的纤维为玻璃纤维或碳纤维,所述的聚合物基体选自热塑性聚合物,所述的焊接剂为热塑性聚合物。其中,所述的玻璃纤维为本领域常规的玻璃纤维,可以选自连续的玻璃纤维束和短切玻璃纤维,其长度较佳的为 3mm ~ 10mm,其直径较佳的为 10  $\mu$ m ~ 30  $\mu$ m。所述的碳纤维为本领域常规的碳纤维,其直径较佳的为 5  $\mu$ m ~ 20  $\mu$ m。

[0013] 特别的,对于低成本但高性能的耐高温材料,聚合物基体和焊接剂均选自热塑性聚合物,其较佳的选取方式可以为:(1)若聚合物基体选自无定形的聚合物,焊接剂选自结晶性的聚合物,则焊接剂的熔点( $T_m$ )应高于聚合物基体的玻璃化转变温度( $T_g$ )50 $^{\circ}$ C以上;(2)若聚合物基体和焊接剂均选自无定形的聚合物,则焊接剂的 $T_g$ 应高于聚合物基体的 $T_g$ 50 $^{\circ}$ C以上;(3)若聚合物基体和焊接剂均选自结晶性的聚合物,则焊接剂的 $T_m$ 应高于聚合物基体的 $T_m$ 50 $^{\circ}$ C以上;(4)若聚合物基体选自结晶性的聚合物,焊接剂选自无定形的聚合物,则焊接剂的 $T_g$ 应高于聚合物基体的 $T_m$ 50 $^{\circ}$ C以上。

[0014] 本发明的耐高温的纤维增强复合材料更佳的包含 5 ~ 45wt%玻璃纤维或碳纤维,50 ~ 90wt%聚合物基体和 5 ~ 30wt%热塑性聚合物的焊接剂。耐高温的热塑性聚合物将分散于聚合物基体中的玻璃纤维或碳纤维连接起来,形成三维网络骨架结构,可以为复合材料提供耐高温骨架,从而获得了低成本但高性能的耐高温材料。

[0015] 本发明的纤维增强复合材料包括聚合物基体和纤维,还包括焊接剂。再一种较佳的方式是,所述的纤维增强复合材料为一种半导电型的纤维增强复合材料,其中所述的纤维为碳系纤维,所述的聚合物基体为极性聚合物,所述的焊接剂为非极性聚合物。其中,所述的碳系纤维为本领域常规的,较佳的选自碳纳米管、纳米碳纤维、碳纤维和石墨纤维。所述的碳系纤维的直径较佳的为 1nm ~ 30  $\mu$ m。所述的极性聚合物较佳的选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚氯乙烯、各种聚酰胺、各种聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚醋酸乙烯酯、聚偏氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚、聚苯硫醚、聚苯硫醚砜、聚芳醚酮、聚醚酮、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、各种液晶树脂、聚酰亚胺、聚氨酯、聚二甲基硅氧烷、聚苯基甲基硅氧烷、聚丁二烯等橡胶和弹性体、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚氧化乙烯、聚内交酯、聚乙交酯、聚 $\epsilon$ -己交酯和聚乳酸。所述的非极性聚合物较佳的选自聚乙烯和聚丙烯。本发明的纤维增强复合材料更佳的包含 0.5 ~ 10wt%碳系纤维,80 ~ 97wt%极性聚合物基体和 1 ~ 10wt%非极性聚合物的焊接剂。非极性聚合物选择性包覆于碳系纤维的端部,将分散于聚合物基体中的碳系纤维连接起来,形成三维网络骨架结构,从而获得了低碳系纤维含量的高性能的半导电型材料。

[0016] 本发明的纤维增强复合材料包括聚合物基体和纤维,还包括焊接剂。还有一种较佳的方式是,所述的纤维增强复合材料为一种高导热的纤维增强复合材料,其中所述的纤维为高导热纤维,所述的聚合物基体选自热塑性聚合物和热固性聚合物,所述的焊接剂为复合型焊接剂。其中,所述的高导热纤维为本领域常规的,较佳的选自碳系纤维、金属及其合金纤维和表面镀金属的纤维。所述的高导热纤维的直径较佳的为 1nm ~ 100  $\mu$ m。所述的复合型焊接剂较佳的包含 10 ~ 90wt%熔点在 100 $^{\circ}$ C ~ 400 $^{\circ}$ C的金属合金和 10 ~ 90wt%助剂,其中,所述的助剂为选自铜粉、银粉、铝粉、镍粉和石墨等中的一种或多种。本发明的高导热的纤维增强复合材料更佳的包含 10 ~ 30wt%高导热纤维,40 ~ 60wt%聚合物基体和 10 ~ 30wt%复合型焊接剂。

[0017] 本发明中,所述的“熔点在 100℃到 400℃的金属合金”较佳的为选自包含锡和选自铟、银、铜、镍、锌、铝、铅和镁中的一种或多种的金属合金。其中,较佳的,所述的锡的含量为 5 ~ 99.3wt%,所述的选自铟、银、铜、镍、锌、铝、铅和镁中的一种或多种的含量为 0.7 ~ 95wt%。

[0018] 本发明中,所述的“热塑性聚合物”较佳的为选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、各种聚酰胺、各种聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚醋酸乙烯酯、聚偏氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚、聚苯硫醚、聚苯硫醚砜、聚芳醚酮、聚醚酮、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、各种液晶树脂、聚酰亚胺、聚异丁烯、聚异戊二烯、聚氨酯、聚二甲基硅氧烷、聚苯基甲基硅氧烷、聚丁二烯等橡胶和弹性体、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚氧化乙烯、聚内交酯、聚乙交酯、聚  $\epsilon$ -己交酯、聚乳酸,以及上述高分子的接枝物和共聚物中的一种或多种。其中,所述的聚酰胺较佳的选自尼龙 6、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 66、尼龙 1010、尼龙 46、尼龙 69、尼龙 610、尼龙 612 和尼龙 1212。本发明中,所述的“热固性聚合物”较佳的选自各种环氧树脂和双马来酰亚胺。

[0019] 本发明还提供所述的纤维增强复合材料的制备方法,可选自以下方法 (1)、(2) 和 (3) 中的任何一种:

[0020] (1) 粉末共混法,将粉末状聚合物基体、纤维和粉末状焊接剂在 10 ~ 30℃机械混合,然后在聚合物基体和焊接剂均可流动的温度以上,利用热压、挤出或注塑方法制备成型;

[0021] (2) 熔融共混法,利用双辊混炼机、密炼机、单螺杆或双螺杆挤出机以及各种具有分散共混功能的分散混合工具,至少在聚合物基体的流动温度以上将聚合物基体、纤维和粉末状焊接剂分散混合,然后在聚合物基体和焊接剂均可流动的温度以上,利用热压、挤出或注塑方法制备成型;

[0022] (3) 母料分散法,利用双辊混炼机、密炼机、单螺杆或双螺杆挤出机以及各种具有分散共混功能的分散混合工具,在聚合物基体的流动温度以上将聚合物基体和纤维分散混合,得 40 ~ 60wt%纤维含量的母料;然后再将聚合物基体、焊接剂和母料利用双辊混炼机、密炼机、单螺杆或双螺杆挤出机以及各种具有分散共混功能的分散混合工具在聚合物基体和焊接剂均可流动的温度以上分散混合;最后在聚合物基体和焊接剂均可流动的温度以上,利用热压、挤出或注塑方法制备成型;或者将母料与聚合物基体和焊接剂在 10 ~ 30℃混配后,在聚合物基体和焊接剂均可流动的温度以上,利用挤出或注塑方法制备成型。

[0023] 特别的,对于铜纤维增强复合材料,其制备方法优选所述的方法 (3) 的母料分散法。其中,所述的纤维较佳的为拉拔法生产的连续铜纤维束,其母料的制备步骤较佳的如下:在单螺杆挤出机的机头位置配备直角机头,连续的铜纤维束通过直角机头沿垂直于挤出方向牵引,聚合物基体在流动温度以上熔融挤出并均匀包覆于铜纤维表面,水冷干燥切粒后得到 40 ~ 90wt%铜纤维含量的母料。

[0024] 本发明的上述三种制备方法所采用的设备是本领域中常规的。所述的制备方法中,较佳的,可以通过调节聚合物基体和焊接剂之间的粘度比、熔体弹性比以及界面张力,改变纤维表面接枝或偶联剂处理的种类和浓度,或者控制分散混合过程中的温度、时间、剪切强度等,以改善所制纤维增强复合材料的性能。也可以适当地延长热压时间或提高注射温度,以使自焊接的三维网络骨架结构更加牢固。也可以添加增容剂,以有效改善聚合物基



体与焊接剂之间的界面张力。增容剂种类繁多,可根据相关的专业书和论文选定。

[0025] 本发明中,所述的“分散混合”是指在流动温度下通过剪切混合,促使焊接剂对纤维的定向包覆以及聚合物和焊接剂之间的分散。所述的“流动温度”对于结晶型高分子而言是指高于结晶温度,低于分解温度,对于非晶型高分子而言是指高于玻璃化温度,低于分解温度。在某些原因下,比如为了调控粘度比,可以添加选择性高分子型或低分子型增塑剂以降低粘度、促进流动,这时的流动温度是指高于塑化温度,低于分解温度。预聚体的流动温度可以根据聚合度和反应挤出特性而定。

[0026] 本发明的制备方法,在聚合物基体和焊接剂均可流动的温度以上,利用聚合物基体和焊接剂在粘度、极性以及所带官能基团的差异,或者通过改变投料顺序,或者对纤维表面进行接枝或偶联剂处理,促使绝大部分纤维被焊接剂以物理吸附作用或化学反应作用连接起来,在实质上形成一种由焊接剂和纤维构成的独立于聚合物基体的三维网络骨架结构,从而得到了本发明的纤维增强复合材料。

[0027] 本发明所用的原料或试剂除特别说明之外,均市售可得。

[0028] 相比于现有技术,本发明的有益效果如下:本发明在纤维增强复合材料中添加少量的焊接剂,将分散在聚合物基体中的纤维连接起来,从而在实质上形成独立于聚合物基体的三维网络骨架结构,具有这样的结构的纤维增强复合材料能够有效利用纤维特性,降低纤维用量,具有较高的耐热性能、导电性能或导热性能,在航空航天、交通运输、电子信息以及建筑住宅等领域具有广阔的应用前景。特别是:耐高温材料:由于与基体的耐温特性无关,可以制备各种低成本耐高温材料,在电子印刷系统、通讯系统、汽车内饰件以及电熨斗、电饭锅、淋浴器等家用电器,以及航空航天的高温材料,高性能刹车片和废旧塑料回收及再生等方面应用。高导热材料:可在防腐热交换器、导热管、太阳能热水器、住宅地板取暖系统、以及电子信息器材因小型化和薄型化需要的导热外壳等方面具有广泛的应用。导电材料:可在军工、医疗器械、电子信息产品以及民用住宅等领域的防静电、抗静电和电磁波屏蔽应用。

## 附图说明

[0029] 图 1 是三维网络骨架结构的结构示意图。1,聚合物基体;2,焊接剂;3,纤维。

[0030] 图 2 是三维网络骨架结构的光学显微照片。1,玻璃纤维;2,尼龙 6。

## 具体实施方式

[0031] 下面用实施例来进一步说明本发明,但本发明并不受其限制。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件,或按照制造厂商所建议的条件。所述的室温为操作间的温度,为 10 ~ 30℃。

[0032] 实施例 1

[0033] 将丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物在机头位置配备直角机头的单螺杆挤出机中 220℃下熔融挤出,直径为 30 μm 连续的铜纤维束通过直角机头沿垂直于挤出方向牵引,水冷干燥切粒后得到含 85wt% 铜纤维含量的母粒,再将丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、上述铜纤维母粒和粒径为 35 μm 的锡铅合金粉末(铅含量 35wt%,熔点为 183℃)按重量比 74/20/6 称量后,加入双螺杆挤出机在 220℃下熔融挤出,挤出物切粒干燥后,在 230℃下注

射成型。所得材料的体积电阻率为  $8.36 \times 10^{-1} \text{ohm. cm}$ 。

[0034] 实施例 2

[0035] 将丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、直径为  $30 \mu\text{m}$  的铜纤维和平均直径为  $35 \mu\text{m}$  的锡铅合金粉末（铅含量 35wt%，熔点为  $183^\circ\text{C}$ ）按质量比 61/11/28 称量后，加入双螺杆挤出机中在  $220^\circ\text{C}$  下熔融挤出，挤出物切粒干燥后，在  $230^\circ\text{C}$  下注射成型。所得材料的体积电阻率为  $4.55 \times 10^{-2} \text{ohm. cm}$ 。

[0036] 实施例 3

[0037] 同实施例 1 的方法，在  $220^\circ\text{C}$  下制备 85wt% 铜纤维增强的聚丙烯母料。

[0038] 再将聚丙烯、母料和粒径为  $35 \mu\text{m}$  的锡铜合金粉末（铜含量 0.7wt%，熔点  $227^\circ\text{C}$ ）按重量比 64/30/6 同实施例 1 制备复合材料，其中挤出温度为  $220^\circ\text{C}$ ，注射温度为  $240^\circ\text{C}$ 。所得材料的体积电阻率为  $6.35 \times 10^{-2} \text{ohm. cm}$ 。

[0039] 实施例 4

[0040] 同实施例 1 的方法，在  $280^\circ\text{C}$  下制备 85wt% 铜纤维增强的聚碳酸酯母料。再将聚碳酸酯、聚碳酸酯母料和粒径为  $35 \mu\text{m}$  的锡铜合金粉末（铜含量 0.7wt%，熔点  $227^\circ\text{C}$ ）按重量比 50/25/25 同实施例 1 制备复合材料，其中挤出温度为  $280^\circ\text{C}$ ，注射温度为  $300^\circ\text{C}$ 。所得材料的体积电阻率为  $8.94 \times 10^{-4} \text{ohm. cm}$ 。

[0041] 实施例 5

[0042] 将聚苯硫醚粉料、直径为  $30 \mu\text{m}$  铜纤维和粒径为  $35 \mu\text{m}$  的锡铅合金粉末（铅含量 95wt%，熔点  $300^\circ\text{C}$ ）按重量比 80/15/5 称量后，在室温下置于高速混合机中混合 10 分钟后，移入模具内在热压机上热压 10 分钟，温度为  $320^\circ\text{C}$ ，压力为 10MPa，空气冷却后得到制品。所得材料的体积电阻率为  $1.2 \times 10^{-2} \text{ohm. cm}$ ，导热系数为  $17\text{W/m. K}$ 。

[0043] 实施例 6

[0044] 同实施例 1 的方法，在  $380^\circ\text{C}$  下制备 85wt% 镀铜碳纤维增强的聚醚醚酮母料。再将聚醚醚酮、母料和粒径为  $35 \mu\text{m}$  的锡铅合金粉末（铅含量 95wt%，熔点约  $300^\circ\text{C}$ ）按重量比 45/35/20 同实施例 1 制备复合材料，其中挤出温度为  $380^\circ\text{C}$ ，注射温度为  $390^\circ\text{C}$ 。所得材料的体积电阻率为  $8.94 \times 10^{-5} \text{ohm. cm}$ ，导热系数为  $26\text{W/m. K}$ 。

[0045] 实施例 7

[0046] 将高密度聚乙烯、直径为  $60 \mu\text{m}$  铜纤维和粒径为  $35 \mu\text{m}$  的锡铅合金粉末（铅含量 35wt%，熔点为  $183^\circ\text{C}$ ）按重量比 65/20/15 称量后，加入双辊开炼机中共混，共混温度为  $190^\circ\text{C}$ ，时间为 10 分钟。将共混物在热压机上热压 10 分钟，温度为  $220^\circ\text{C}$ ，压力为 10MPa。所得材料体积电阻率为  $5.6 \times 10^{-3} \text{ohm. cm}$ 。

[0047] 实施例 8

[0048] 将丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和尼龙 6 按重量比 80/20 称量后，加入双螺杆挤出机中共混，连续的玻璃纤维束（单根玻璃纤维直径为  $10 \mu\text{m}$ ）通过靠近挤出机头的侧喂料口加入，玻璃纤维的含量约 30wt%，挤出温度为  $240^\circ\text{C}$ ，挤出物切粒干燥后，在  $260^\circ\text{C}$  下注射成型。所得材料热变形温度（0.45MPa）为  $161^\circ\text{C}$ 。将所得材料切成薄片，采用四氢呋喃作为溶剂，刻蚀除去丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物基体，留下玻璃纤维以及尼龙 6 焊接剂，在光学显微镜下观察并拍照，所得光学显微照片见图 2。从图 2 可以清楚的看到尼龙 6 将玻璃纤维连接在一起，在实质上形成了一种由尼龙 6 和玻璃纤维构成的独立于丙烯腈-丁二

烯-苯乙烯共聚物的三维网络骨架结构。

[0049] 实施例 9

[0050] 将聚苯乙烯、尼龙 66 和炭黑按重量比 80/15/5 同实施例 8 的方法,制备约 40wt% 玻璃纤维含量的复合材料,其中挤出温度为 290℃,注射温度为 310℃。所得材料热变形温度 (0.45MPa) 为 214℃。

[0051] 实施例 10

[0052] 将聚丙烯和尼龙 66 按重量比 85/15 同实施例 8 的方法,制备约 20wt% 玻璃纤维含量的复合材料,其中挤出温度为 290℃,注射温度为 310℃。所得材料热变形温度 (0.45MPa) 为 226℃。

[0053] 实施例 11

[0054] 将高密度聚乙烯和尼龙 6 按重量比 85/15 称量后,加入双螺杆挤出机中共混,短切玻璃纤维 (单根玻璃纤维直径为 10 μm) 通过靠近挤出机头的侧喂料口加入,玻璃纤维的含量约 25wt%,挤出温度为 240℃,挤出物切粒干燥后,在 260℃ 下注射成型。所得材料热变形温度 (0.45MPa) 为 158℃。

[0055] 实施例 12

[0056] 将聚苯乙烯粉料、聚苯硫醚粉料和直径为 8 μm 的碳纤维按重量比 75/10/15 称量后,置于高速混合机中混合 10 分钟,移入模具内在热压机上热压 10 分钟,热压温度为 320℃,压力为 10MPa。所得材料热变形温度 (0.45MPa) 为 256℃。

[0057] 实施例 13

[0058] 将聚碳酸酯 (PC)、高密度聚乙烯 (HDPE)、直径为 0.2 μm 的纳米碳纤维和导电炭黑按重量比 88/7/3/2 称量后,先将 PC 和 HDPE 加入密炼机中共混,共混温度为 280℃,时间为 5 分钟;再加入碳纤维继续共混 5 分钟后出料。将共混物切粒干燥后注射成型,注射温度为 300℃。所得材料的体积电阻率为  $5.21 \times 10^5 \text{ohm. cm}$ 。

[0059] 实施例 14

[0060] 将聚苯硫醚粉料、直径为 10 μm 的碳纤维、粒径为 35 μm 的锡铜合金粉末 (铜含量 0.7wt%,熔点 227℃)、铜粉和石墨按重量比 50/19/7/4/20 称量后,置于高速混合机中混合 10 分钟后,移入模具内在热压机上热压 10 分钟,温度为 320℃,压力为 10MPa,空气冷却后得到制品。所得材料的导热系数为 21W/m·K。

[0061] 比较例 1

[0062] 除不加锡铅合金粉末外同实施例 1,制得复合材料。所得材料体积电阻率为  $1.75 \times 10^{13} \text{ohm. cm}$ 。

[0063] 比较例 2

[0064] 除不加尼龙 6 外同实施例 8,制得复合材料。所得材料热变形温度 (0.45MPa) 为 102℃。

[0065] 比较例 3

[0066] 除不加 HDPE 外同实施例 13,制得复合材料。所得材料的体积电阻率为  $8.62 \times 10^{11} \text{ohm. cm}$ 。

[0067] 比较例 4

[0068] 除不加锡铜合金粉末外同实施例 14,制得复合材料。所得材料的导热系数为

1.87W/m · K。

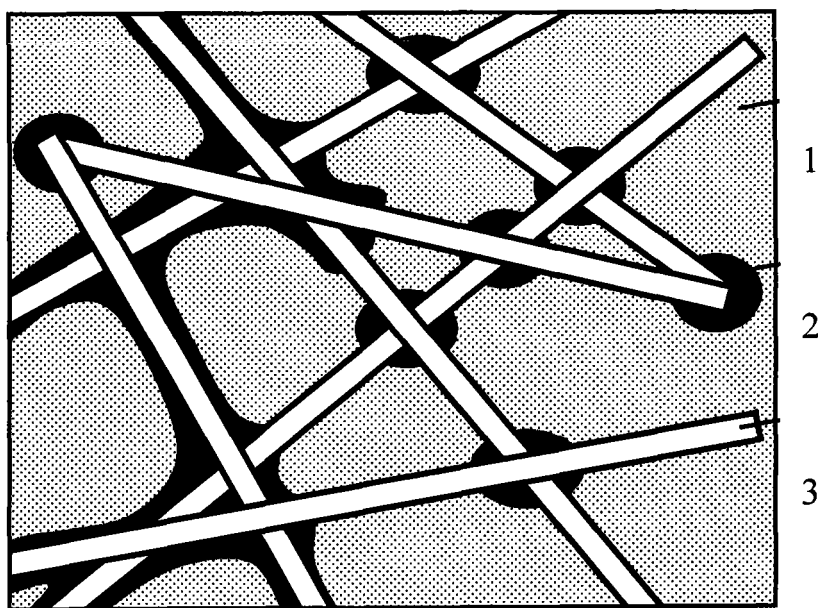


图 1

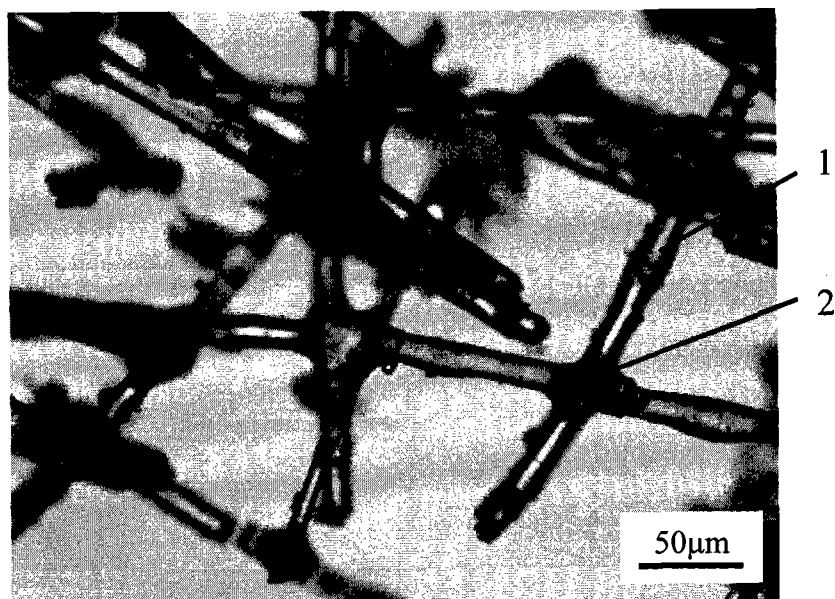


图 2