



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113564749 B

(45) 授权公告日 2022.05.31

(21) 申请号 202110602378.9

D01D 5/04 (2006.01)

(22) 申请日 2021.05.31

D01D 5/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G09J 129/14 (2006.01)

申请公布号 CN 113564749 A

G09J 129/04 (2006.01)

G09J 161/06 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.10.29

H01M 4/88 (2006.01)

(73) 专利权人 东华大学

(56) 对比文件

地址 201620 上海市松江区人民北路2999号

US 2008138271 A1, 2008.06.12

审查员 耿晓晨

(72) 发明人 王彪 黄熙怡 陈彦坤 瞿同庆

(74) 专利代理机构 上海统摄知识产权代理事务所(普通合伙) 31303

专利代理师 杜亚

(51) Int. Cl.

D01F 8/10 (2006.01)

D01F 8/16 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法

(57) 摘要

本发明涉及一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,将酚醛树脂和改性或未改性聚乙烯醇加入到溶剂中配置粘度为100Pa·s~2000Pa·s的纺丝原液,采用干法纺丝工艺制得复合纤维粘合剂;改性聚乙烯醇为聚乙烯醇缩甲醛和聚乙烯醇缩丁醛中的一种以上;复合纤维粘合剂中,酚醛树脂在改性或未改性聚乙烯醇中以岛状的形式均匀分散,且分散相的尺寸<2 μm;本发明的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,过程简单,可应用于碳/碳复合材料用预制体和燃料电池用碳纸,制品制备过程环保,性能优异,并可通过所制得的复合纤维粘合剂的组成、纤度、短切长度以及用量来调控预制体及碳纸的电导率、强度。

1. 一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,其特征是:将酚醛树脂和改性或未改性聚乙烯醇加入到溶剂中配置粘度为 $100\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 2000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的纺丝原液,采用干法纺丝工艺制得酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂;

改性聚乙烯醇为聚乙烯醇缩甲醛和聚乙烯醇缩丁醛中的一种以上;

所述酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂中,所述酚醛树脂在所述改性或未改性聚乙烯醇中以岛状的形式均匀分散,且分散相的尺寸 $< 2\mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,其特征在于,所述酚醛树脂为热塑性酚醛树脂和/或热固性酚醛树脂。

3. 根据权利要求1所述的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,其特征在于,所述溶剂为醇类、或者水、或者二甲基亚砜、或者乙醇与乙酸乙酯的混合物;

所述醇类为甲醇、乙醇、丙二醇和正丁醇中一种以上。

4. 根据权利要求1所述的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,其特征在于,纺丝原液中,改性或未改性聚乙烯醇与溶剂的质量比为 $3:10\sim 5:10$;改性或未改性聚乙烯醇与酚醛树脂的质量比为 $9\sim 5:1\sim 5$ 。

5. 根据权利要求2所述的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,其特征在于,热塑性酚醛树脂和热固性酚醛树脂共混物的质量比为 $9\sim 1:1\sim 9$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,其特征在于,制得酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的具体步骤如下:

(1) 将酚醛树脂与改性或未改性聚乙烯醇加入溶剂中,在 $25^{\circ}\text{C}\sim 98^{\circ}\text{C}$ 下搅拌至完全溶解,得到酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇共混溶液;

(2) 将酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇共混溶液在室温下静置6h以上后进行真空脱泡,得到纺丝原液;

(3) 将纺丝原液进行干法纺丝,获得初生纤维,再对初生纤维进行拉伸,得到酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂。

7. 根据权利要求1所述的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,其特征在于,干法纺丝的料罐温度为 $25^{\circ}\text{C}\sim 95^{\circ}\text{C}$,干法纺丝时喷丝头拉伸比为 $0.4\sim 1.8$,纺丝速度为 $100\sim 180\text{m}/\text{min}$;干法纺丝的甬道中采用单段热空气加热,温度为加热 $25^{\circ}\text{C}\sim 190^{\circ}\text{C}$,或者采用上、下两段加热,上段温度为 $25^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$,下段温度为 $60^{\circ}\text{C}\sim 190^{\circ}\text{C}$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,其特征在于,酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的残碳率为 $6\%\sim 50\%$ 。

一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法

技术领域

[0001] 本发明属于碳/碳复合材料技术领域,涉及一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,具体是涉及一种通过干法纺丝制备预制体用酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的方法。

背景技术

[0002] 碳/碳复合材料因其密度低、导热性好、电导率高、耐腐蚀和耐热冲击等优异性能,被广泛应用于航空航天领域,并逐渐扩展到新能源、民用、医疗等领域,成为现代科技中不可替代的材料。

[0003] 碳/碳复合材料用预制体一般是由碳纤维与粘合剂制备而成。粘合剂作为碳纤维预制体中的重要组成部分,其主要作用是将相互搭接的碳纤维粘结起来,形成一种平面叠加结构,不仅使碳/碳复合材料的结构更加紧密,提升其力学性能,还能连通更多导电回路,提高导电性能。因此,粘合剂的残碳率、与纤维间的粘结强度、粘合剂和纤维的分布均匀性等是影响预制体乃至碳/碳复合材料性能的重要因素。为了满足碳/碳复合材料用预制体的性能要求,粘合剂通常需要具备良好的粘结性、残碳率高等性能。

[0004] 常用的粘合剂残碳率低,经过碳化后不能将碳纤维之间很好地粘结,因此需要通过液相浸渍法将残碳率高的酚醛树脂引入预制体中,从而提高碳/碳复合材料的力学性能、导电性能等。然而酚醛树脂也通常存在粘结性不佳、分布不均匀、在预制体中残留量少等问题。粘合剂可以是固体,如粉末和纤维,也可以是液体。但是粉末状粘合剂通常会出现分布不均匀的问题,导致材料性能较差;液体粘合剂则通常存在附着量不可控以及污染大等问题。中国专利CN111900418A提供了一种燃料电池气体扩散层用碳纤维纸预制体的制备方法,虽然添加少量的纳米纤维素能够显著提高碳纤维的分散性,但是采用真空负压抽吸工艺将粘合剂树脂浸入碳纸依然无法解决树脂由于自身流动性和重力作用导致的在碳纸内部分布不均匀且附着量难以控制等问题,最终将导致碳纸整体均匀性较差。美国专利US4818448以未固化的颗粒状酚醛树脂为粘合剂,将碳纤维与粘合剂一起分散在水中,通过简单的压力过滤技术制备预制体,再经过碳化制备得碳/碳复合材料,但由于大量的颗粒状酚醛树脂不易均匀分散,导致材料最终的性能分布不均匀。中国专利CN101047253A提供了一种以丙烯酸类纤维粘合的碳纤维纸,通过常规湿法造纸工艺制备将丙烯酸类纤维引入碳纤维叠片中,再经过固化和碳化制备得碳纤维纸,该碳纤维纸中的粘合剂分布均匀,但是由于丙烯酸类纤维的残碳率较低,所以碳化后碳纤维之间的粘结强度较弱。

[0005] 因此,发明一种可控、可附着并具有高残碳率的碳/碳复合材料用预制体的粘合剂,不仅能够缓解环境和能源危机,还对促进碳/碳复合材料以及燃料电池用碳纸的发展带来战略性意义。

发明内容

[0006] 为了解决现有技术中存在的上述问题,本发明提供一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,具体提供一种通过干法纺丝制备预制体用酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的方法。

[0007] 为达到上述目的,本发明采用的方案如下:

[0008] 一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,将酚醛树脂和改性或未改性聚乙烯醇加入到溶剂中配置粘度为 $100\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 2000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的纺丝原液,采用干法纺丝工艺制得酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂;

[0009] 改性聚乙烯醇为聚乙烯醇缩甲醛(PVF)和聚乙烯醇缩丁醛(PVB)中的一种以上,改性或未改性聚乙烯醇都是已知的对碳纤维有良好粘合作用的粘合剂。

[0010] 所述酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂中,所述酚醛树脂在所述改性或未改性聚乙烯醇中以岛状的形式均匀分散,且分散相的尺寸 $< 2\mu\text{m}$,若分散相尺寸过大将无法进行连续的干法纺丝。

[0011] 作为优选的技术方案:

[0012] 如上所述的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,所述酚醛树脂为热塑性酚醛树脂和/或热固性酚醛树脂。所用酚醛树脂均为市售产品,是分子量为 $500\sim 3000$ 的低分子量热塑性酚醛树脂和热固性酚醛树脂,其中热固性酚醛树脂为醇溶性酚醛树脂或者水溶性酚醛树脂。

[0013] 如上所述的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,所述溶剂为醇类、或者水、或者二甲基亚砷、或者乙醇与乙酸乙酯的混合物;由于涉及到的干法纺丝的机理是,通过溶剂挥发发生相分离从而固化原液细流形成纤维,因此本发明选用的溶剂必须易挥发。

[0014] 所述醇类为甲醇、乙醇、丙二醇和正丁醇中一种以上。

[0015] 如上所述的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,纺丝原液中,改性或未改性聚乙烯醇与溶剂的质量比为 $3:10\sim 5:10$;改性或未改性聚乙烯醇与酚醛树脂的质量比为 $9\sim 5:1\sim 5$ 。

[0016] 如上所述的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,热塑性酚醛树脂和热固性酚醛树脂共混物的质量比为 $9\sim 1:1\sim 9$ 。

[0017] 如上所述的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,制得酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的具体步骤如下:

[0018] (1) 将酚醛树脂与改性或未改性聚乙烯醇加入溶剂中,在 $25^{\circ}\text{C}\sim 98^{\circ}\text{C}$ 下搅拌至完全溶解,得到酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇共混溶液;如小于 25°C ,溶解效率低,易产生相分离现象,影响纺丝稳定性和产品的性能,如大于 98°C ,溶剂蒸发速度快,共混溶液粘度难以控制,且聚合物易氧化变色。

[0019] (2) 将酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇共混溶液在室温下静置6h以上后进行真空脱泡,得到粘稠的纺丝原液;小于6小时,气泡脱除不彻底,影响纺丝稳定性和产品的强度。

[0020] (3) 将纺丝原液进行干法纺丝,获得初生纤维,再对初生纤维进行拉伸,得到酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂。

[0021] 如上所述的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,干法纺丝的料罐温度为 $25^{\circ}\text{C}\sim 95^{\circ}\text{C}$,干法纺丝时喷丝头拉伸比为 $0.4\sim 1.8$ 。纺丝速度为 $100\sim 180\text{m}/\text{min}$,干法纺丝的甬道中采用单段热空气加热,温度为加热 $25^{\circ}\text{C}\sim 190^{\circ}\text{C}$,或者采用上、下两段加热,上段温度为 $25^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$,下段温度为 $60^{\circ}\text{C}\sim 190^{\circ}\text{C}$ 。干法纺丝的料罐温度小于 25°C ,粘度太大,无法顺利纺丝;大于 95°C ,溶剂蒸发太快,粘度无法控制,影响纺丝稳定性。热空气温度小于 25°C ,在甬道中溶剂蒸发不干净,丝条有粘连,无法顺利纺丝,热空气温度大于 190°C ,丝条在甬道中有断丝,分两段加热,可以提高纺丝速度和纺丝稳定性。喷丝头拉伸比小于 0.8 ,纺丝液有漫板现象,断丝较严重,喷丝头拉伸比大于 1.8 ,丝条容易断,纺丝不连续。纺丝速度小于 $100\text{m}/\text{min}$,效率低,纤维容易粘连;大于 $180\text{m}/\text{min}$ 时,容易断丝,卷绕困难。

[0022] 如上所述的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的残碳率为 $6\%\sim 50\%$ 。

[0023] 本发明的酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂用于制备碳/碳复合材料用预制体和燃料电池用碳纸时,可通过所制得的复合纤维粘合剂的组成、纤度、短切长度以及用量来调控所述预制体及碳纸的电导率、强度。

[0024] 本发明的机理如下:

[0025] 本发明的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,具体是通过溶剂的挥发使纤维凝固,因此,能够获得结构紧密的酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维,不仅工艺简单,且明显区别于现有技术,体现在:

[0026] 1、由于酚醛树脂在固化前为线型或支链型低聚物,难以将其单独进行纺丝,因此现有技术中一般添加少量改性或未改性聚乙烯醇作为纺丝助剂,纤维强度低,不能作为粘合剂使用。而本发明中改性或未改性聚乙烯醇的含量大于等于酚醛树脂的含量,即纤维的结构主体为改性或未改性聚乙烯醇,因此,本发明的纤维可以作为粘合剂且拥有较好的力学性能;

[0027] 2、由于酚醛树脂在固化前为线型或支链型低聚物,粘度低,且在纺丝原液中的含量不占主体,因此其存在对纺丝原液的粘度影响不大,故纺丝原液的粘度主要由改性或未改性聚乙烯醇的浓度控制,在配置纺丝原液过程中,改性或未改性聚乙烯醇与溶剂的质量比为 $3:10\sim 5:10$ 时,纺丝原液粘度范围在 $100\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 2000\text{Pa}\cdot\text{s}$,符合干法纺丝对纺丝原液的粘度的要求;

[0028] 3、进一步地,由于酚醛树脂与改性或未改性聚乙烯醇能够同时溶解在本发明所选择的溶剂中,特别地,当改性或未改性聚乙烯醇:酚醛树脂(质量) ≥ 1 时,酚醛树脂、改性或未改性聚乙烯醇在溶剂中具有很好的相容性,可以顺利纺丝。在干法纺丝过程中,由于溶剂蒸发,酚醛树脂、改性或未改性聚乙烯醇分别凝固,改性或未改性聚乙烯醇为连续相,酚醛树脂在改性或未改性聚乙烯醇中以岛状的形式分散,通过SEM观察到纤维中的分散相(酚醛树脂)的尺寸 $< 2\mu\text{m}$;当改性或未改性聚乙烯醇:酚醛树脂(质量) < 1 时,在溶剂蒸发和凝固过程中,改性或未改性聚乙烯醇成为分散相,酚醛树脂为连续相,由于分散相的尺寸过大,将使干法纺丝过程不能连续。

[0029] 4、本发明还将热塑性酚醛树脂与热固性酚醛树脂共混使用,热固性酚醛树脂充当了热塑性酚醛树脂的固化剂,纤维无需浸泡盐酸甲醛溶液使热塑性酚醛树脂发生交联,同

时可以通过加热处理,改性或未改性聚乙烯醇中分解出来的醛类化合物也作为固化剂,对酚醛树脂进行原位固化,因此缩短了热塑性酚醛树脂后续固化的时间。此外,由于热固性酚醛树脂固化后将形成体型缩聚物,流动性较差或不具备流动性;而改性或未改性聚乙烯醇通常为热塑性聚合物,在酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂加热的过程中,改性或未改性聚乙烯醇受热熔融发生流动和收缩的同时,将带动酚醛树脂一起流动到碳纤维之间的搭接处形成一个有效的粘结结构,增强碳纤维之间的粘结强度,从而提高预制体的整体性能。

[0030] 5、本发明作为一种纤维状粘合剂,主要应用在碳/碳复合材料用碳纤维预制体和燃料电池用碳纸的制备方面。可通过所制得的复合纤维粘合剂的组成、纤度、短切长度以及用量来调控所述预制体及碳纸的电导率、强度,以满足不同用途碳纤维预制体和碳纸的性能需求,如燃料电池用碳纸需要具备透气性好、强度高、电导率高的性能,因此使用的纤维粘合剂中酚醛树脂含量中等、纤度大等;结构材料用碳/碳复合材料需要具备较高的密度和力学性能,因此预制体中纤维状粘合剂的含量较多,纤度小等。由于多数改性或未改性聚乙烯醇如PVA、PVF、PVB等已经被证实具有优良的粘结性能,因此该粘合剂能够很好地附着在碳纤维上;由于本发明中含有残碳率高的酚醛树脂,因此粘合剂也拥有较高的残碳率。碳纤维预制体和碳纸一般通过常规湿法抄纸技术制备,使用本发明的纤维状粘合剂与短切碳纤维能够通过混合抄纸和热压将碳纤维粘结成预制体(也称碳纤维原纸);本发明中,将酚醛树脂与改性或未改性聚乙烯醇复合成纤维作为粘合剂,解决了①浸渍酚醛过程中因流动性和重力导致的分布不均匀、附着量难以控制的问题,②纯PVA、PVF、PVB等纤维粘合剂残碳率低的问题。③制备过程排放少,环境友好。

[0031] 本发明作为预制体用粘合剂具有分布均匀、附着量可控、残碳率高和粘结性好等优点,在碳/碳复合材料预制体制备中更具有优势,极具应用前景。

[0032] 有益效果

[0033] (1)本发明的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,所制得的复合纤维粘合剂残碳率高,粘结性好,拥有较好的力学性能。

[0034] (2)本发明的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,过程简单,可应用于C/C复合材料用预制体燃料电池用碳纸。

[0035] (3)本发明的一种酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制法,可通过所制得的复合纤维粘合剂的组成、纤度、短切长度以及用量来调控所述预制体及碳纸的电导率、强度。

具体实施方式

[0036] 下面结合具体实施方式,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0037] 酚醛树脂/改性或未改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的残碳率的测试方法:使用TA热重分析仪(Q5000IR)测试,样品取样量为1~3mg,吹扫气氛为氮气,氮气流速大于20ml/min,温度范围为40~700℃,升温速率10℃/min。

[0038] 实施例1

[0039] 一种酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制备方法,具体步骤如下:

[0040] (1) 将酚醛树脂(热塑性酚醛树脂,分子量范围为1000~2500,牌号为PF-5400)与改性聚乙烯醇(聚乙烯醇缩丁醛(PVB))加入乙醇中,在25℃下搅拌至完全溶解,得到酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液;酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液中,改性聚乙烯醇与乙醇的质量比为3:10;改性聚乙烯醇与酚醛树脂的质量比为9:1;

[0041] (2) 将酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液在室温下静置6h后进行真空脱泡,得到粘度为700Pa·s的纺丝原液;纺丝原液的浓度为25wt%;

[0042] (3) 将纺丝原液进行干法纺丝,获得初生纤维,再对初生纤维进行拉伸,得到酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂;其中,干法纺丝的料罐温度为25℃,干法纺丝的甬道中采用单段热空气加热,温度为加热90℃,干法纺丝时喷丝头拉伸比为0.8,纺丝速度为110m/min;

[0043] 制得的酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂中,酚醛树脂在改性聚乙烯醇中以岛状的形式均匀分散,且分散相的最大尺寸 $<2\mu\text{m}$;该酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的残碳率为50%。

[0044] 实施例2

[0045] 一种酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制备方法,具体步骤如下:

[0046] (1) 将酚醛树脂(热固性酚醛树脂,分子量范围为1500~3000,牌号为PF2605)与改性聚乙烯醇(聚乙烯醇缩甲醛(PVF))加入甲醇中,在25℃下搅拌至完全溶解,得到酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液;酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液中,改性聚乙烯醇与甲醇的质量比为4:10;改性聚乙烯醇与酚醛树脂的质量比为5:5;

[0047] (2) 将酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液在室温下静置7h后进行真空脱泡,得到粘度为1050Pa·s的纺丝原液;纺丝原液的浓度为44.4wt%;

[0048] (3) 将纺丝原液进行干法纺丝,获得初生纤维,再对初生纤维进行拉伸,得到酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂;其中,干法纺丝的料罐温度为25℃,干法纺丝的甬道中采用上、下两段加热,上段温度为35℃,下段温度为90℃,干法纺丝时喷丝头拉伸比为1.1,纺丝速度为130m/min。

[0049] 制得的酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂中,酚醛树脂在改性聚乙烯醇中以岛状的形式均匀分散,且分散相的最大尺寸 $<2\mu\text{m}$;该酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的残碳率为50%。

[0050] 实施例3

[0051] 一种酚醛树脂/聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制备方法,具体步骤如下:

[0052] (1) 将酚醛树脂(水溶性酚醛树脂,分子量范围为500~1500,牌号为PF3002)与聚乙烯醇(PVA)加入水中,在98℃下搅拌至完全溶解,得到酚醛树脂/聚乙烯醇共混溶液;酚醛树脂/聚乙烯醇共混溶液中,聚乙烯醇与水的质量比为5:10;聚乙烯醇与酚醛树脂的质量比为6:4;

[0053] (2) 将酚醛树脂/聚乙烯醇共混溶液在室温下静置6h后进行真空脱泡,得到粘度为1680Pa·s的纺丝原液;纺丝原液的浓度为45.5wt%;

[0054] (3) 将纺丝原液进行干法纺丝,获得初生纤维,再对初生纤维进行拉伸,得到酚醛

树脂/聚乙烯醇复合纤维粘合剂;其中,干法纺丝的料罐温度为95℃,干法纺丝的甬道中采用上、下两段加热,上段温度为45℃,下段温度为150℃,干法纺丝时喷丝头拉伸比为1.2,纺丝速度为140m/min。

[0055] 制得的酚醛树脂/聚乙烯醇复合纤维粘合剂中,酚醛树脂在聚乙烯醇中以岛状的形式均匀分散,且分散相的最大尺寸 $<1\mu\text{m}$;该酚醛树脂/聚乙烯醇复合纤维粘合剂的残碳率为32%。

[0056] 实施例4

[0057] 一种酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制备方法,具体步骤如下:

[0058] (1) 将酚醛树脂(质量比为9:1的热塑性酚醛树脂(分子量范围为1000~2500,牌号为PF-5400)和热固性酚醛树脂(分子量范围为1500~3000,牌号为PF2605)的混合物)与改性聚乙烯醇(聚乙烯醇缩丁醛(PVB))加入二甲基亚砷中,在70℃下搅拌至完全溶解,得到酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液;酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液中,改性聚乙烯醇与二甲基亚砷的质量比为3:10;改性聚乙烯醇与酚醛树脂的质量比为7:3;

[0059] (2) 将酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液在室温下静置8h后进行真空脱泡,得到粘度为1950Pa·s的纺丝原液;纺丝原液的浓度为30wt%;

[0060] (3) 将纺丝原液进行干法纺丝,获得初生纤维,再对初生纤维进行拉伸,得到酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂;其中,干法纺丝的料罐温度为95℃,干法纺丝的甬道中采用单段热空气加热,温度为加热180℃,干法纺丝时喷丝头拉伸比为1.0,纺丝速度为150m/min。

[0061] 制得的酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂中,酚醛树脂在改性聚乙烯醇中以岛状的形式均匀分散,且分散相的最大尺寸 $<1\mu\text{m}$;该酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的残碳率为25%。

[0062] 实施例5

[0063] 一种酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制备方法,具体步骤如下:

[0064] (1) 将酚醛树脂(质量比为7:3的热塑性酚醛树脂(分子量范围为1000~2500,牌号为PF-5400)和热固性酚醛树脂(分子量范围为1500~3000,牌号为PF2605)的混合物)与改性聚乙烯醇(聚乙烯醇缩丁醛(PVB))加入质量比为1:1的乙醇与乙酸乙酯的混合溶剂中,在50℃下搅拌至完全溶解,得到酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液;其中,酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液中,改性聚乙烯醇与混合溶剂的质量比为5:10;改性聚乙烯醇与酚醛树脂的质量比为5:5;

[0065] (2) 将酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液在室温下静置6h后进行真空脱泡,得到粘度为1100Pa·s的纺丝原液;纺丝原液的浓度为50wt%;

[0066] (3) 将纺丝原液进行干法纺丝,获得初生纤维,再对初生纤维进行拉伸,得到酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂;其中,干法纺丝的料罐温度为75℃,干法纺丝的甬道中采用上、下两段加热,上段温度为45℃,下段温度为100℃,干法纺丝时喷丝头拉伸比为1,纺丝速度为120m/min。

[0067] 制得的酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂中,酚醛树脂在改性聚乙烯醇中以岛状的形式均匀分散,且分散相的最大尺寸 $<2\mu\text{m}$;该酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的残碳率为37%。

[0068] 实施例6

[0069] 一种酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制备方法,具体步骤如下:

[0070] (1) 将酚醛树脂(质量比为7:3的热塑性酚醛树脂(分子量范围为1000~2500,牌号为PF-5400)和热固性酚醛树脂(分子量范围为1500~3000,牌号为PF2605)的混合物)与改性聚乙烯醇(聚乙烯醇缩丁醛(PVB))加入甲醇中,在40℃下搅拌至完全溶解,得到酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液;其中,酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液中,改性聚乙烯醇与甲醇的质量比为5:10;改性聚乙烯醇与酚醛树脂的质量比为7:3;

[0071] (2) 将酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液在室温下静置7h后进行真空脱泡,得到粘度为800Pa·s的纺丝原液;纺丝原液的浓度为41.7wt%;

[0072] (3) 将纺丝原液进行干法纺丝,获得初生纤维,再对初生纤维进行拉伸,得到酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂;其中,干法纺丝的料罐温度为60℃,干法纺丝的甬道中采用上、下两段加热,上段温度为40℃,下段温度为90℃,干法纺丝时喷丝头拉伸比为1.4,纺丝速度为140m/min。

[0073] 制得的酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂中,酚醛树脂在改性聚乙烯醇中以岛状的形式均匀分散,且分散相的最大尺寸 $<1\mu\text{m}$;该酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的残碳率为35%。

[0074] 实施例7

[0075] 一种酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的制备方法,具体步骤如下:

[0076] (1) 将酚醛树脂(质量比为5:5的热塑性酚醛树脂(分子量分布为1000~2500,牌号为PF-5400)和热固性酚醛树脂(分子量分布为1500~3000,牌号为PF2605)的混合物)与改性聚乙烯醇(聚乙烯醇缩丁醛(PVB))加入正丁醇中,在50℃下搅拌至完全溶解,得到酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液;酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液中,改性聚乙烯醇与正丁醇的质量比为5:10;改性聚乙烯醇与酚醛树脂的质量比为5:5;

[0077] (2) 将酚醛树脂/改性聚乙烯醇共混溶液在室温下静置6h后进行真空脱泡,得到粘度为1350Pa·s的纺丝原液;纺丝原液的浓度为50wt%;

[0078] (3) 将纺丝原液进行干法纺丝,获得初生纤维,再对初生纤维进行拉伸,得到酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂;其中,干法纺丝的料罐温度为75℃,干法纺丝的甬道中采用单段热空气加热,温度为加热138℃,干法纺丝时喷丝头拉伸比为1.8,纺丝速度为180m/min。

[0079] 制得的酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂中,酚醛树脂在改性聚乙烯醇中以岛状的形式均匀分散,且分散相的最大尺寸 $<2\mu\text{m}$;该酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的残碳率为45%。

[0080] 实施例8

[0081] 将实施例7中制得的酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂应用至燃料电池用气体扩散层,即碳纸中;

[0082] 具体过程为:将长度为3~10mm的短切碳纤维、3~10mm复合纤维粘合剂添加到0.2%PEO溶液中进行剪切分散,得到高分散的纤维悬浮液,采用矩形抄片机(PL6-A3,咸阳泰斯特实验设备有限公司)将悬浮液进行抄纸,得到原纸并将其在平板纸样干燥机中50℃下烘干。其中,短切碳纤维用量为水用量的0.5wt%,在碳化前复合纤维粘合剂的添加量占

原纸的20wt%。将制得的原纸干燥后进行180℃、10MPa热压固化,得到预制体;然后将预制体在2200℃惰性气体中碳化和石墨化,得到碳纸。

[0083] 制得的碳纸的抗拉强度50N/cm,面内电阻率为5.6mΩ/cm²。用该碳纸组建单电池,燃料及氧化剂通气压力为150KPa,测试温度60℃,湿度95%,电压为0.6V时电池功率密度>1W/cm²。

[0084] 对比例1

[0085] 一种燃料电池用气体扩散层,即碳纸,其制备过程与实施例8基本相同,不同之处在于,将酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂替换为PVA纤维,制得碳纸。

[0086] 制得的碳纸的抗拉强度10~20N/cm,面内电阻率为11mΩ/cm²。

[0087] 将实施例8和对比例1进行对比可以看出,实施例8中抗拉强度明显优于对比例1,原因是:本发明的酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的残碳率远高于PVA纤维,当预制体经过碳化和石墨化过程中,粘合剂纤维发生热收缩并脱除大量非碳元素,最终能够将碳纤维之间粘合起来的只有粘合剂的残碳,因此残碳率高的复合纤维粘合剂能够提供足够的残碳将碳纤维紧密地粘合起来,应力在碳纤维间能够连续传递,因此拥有优异的抗拉强性能。

[0088] 将实施例8和对比例1进行对比可以看出,实施例8中面内电阻率明显低于对比例1,原因是:本发明的酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂的残碳率远高于PVA纤维,当预制体经过碳化和石墨化过程中,均匀分布在粘合剂纤维中热固性酚醛树脂之间、热固性酚醛树脂和改性聚乙烯醇之间以及热塑性酚醛树脂和热固性酚醛树脂之间发生交联反应,形成交联网络结构,大幅提高了残碳率和残碳的石墨化程度,同时粘合剂纤维在碳化和石墨化过程中产生热收缩和化学收缩(交联反应产生的收缩),使得短切碳纤维之间通过残碳实现了点对点(交叉点)的有效粘结。因为短切碳纤维具有高强、高导电的特性,由碳纤维和树脂残碳复合而成的碳纸的导电率和强度主要取决于连接碳纤维之间的残碳的量、残碳的石墨化程度以及粘结的有效性,因此利用本发明的酚醛树脂/改性聚乙烯醇复合纤维粘合剂,一方面提高了树脂残碳率、残碳的石墨化程度以及纤维间的有效粘结,进而提高碳纸的电导率(降低了面内电阻率)和强度;另一方面,由于实现了短切碳纤维之间点对点的有效粘结,在提高了碳纸电导率和强度时,碳纸的孔隙率和气体透过率等没有明显下降,进而在相同条件下组装的单电池具有更高的功率密度。而残碳率低的PVA不能够提供足够的残碳将碳纤维紧密地粘合起来,或者甚至不能在碳纤维之间形成粘结结构,因此碳纸中的导电回路较少,故而电阻率较高,强度低。