

不同方法处理碳纤维增强 PTFE 复合材料性能的研究

丁美平 寇开昌 田普锋 颜录科

(西北工业大学应用化学系,西安 710072)

摘要 采用两种不同的方法对碳纤维(CF)表面进行处理,一种是先以热空气对CF进行氧化处理,然后用偶联剂进行表面处理;另一种是先利用聚四氟乙烯(PTFE)乳液对CF进行浸渍,后用等离子体进行表面处理。研究了不同方法、不同表面处理条件对PTFE/CF复合材料拉伸性能的影响,并应用扫描电镜对拉伸断口形貌进行了分析。结果表明,两种方法都能有效地提高CF与PTFE之间的界面结合力及PTFE/CF复合材料的拉伸性能。

关键词 聚四氟乙烯 复合材料 表面处理 拉伸性能

聚四氟乙烯(PTFE)具有化学惰性、耐高温和摩擦系数低等优异性能,使其成为化学、机械等工业为主的几乎所有产业部门不可缺少的重要材料之一。但PTFE也存在一些不足之处,如硬度低、磨损率高,在外力作用下有较大的粘弹性变形和导热性差等,限制了PTFE的实际应用。为了使它能在要求较高的场合应用,需对PTFE进行适当改性^[1]。碳纤维(CF)具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、抗蠕变、传热系数和热膨胀系数小等一系列优异的性能^[2],用CF增强PTFE能有效地克服PTFE的不足。

然而,PTFE的表面能极低、润湿性差,属于高惰性材料,与绝大多数填料的相容性都很差,而且CF表面过于光滑、表面惰性大、表面能低,与树脂基体的粘结性差。为了提高CF与PTFE基体之间的界面结合力必须对CF进行适当的表面处理。

对于PTFE为基体的复合材料,通过常用的氧化法如臭氧化处理、硝酸处理、空气氧化处理和阳极氧化处理来增加CF表面的粗糙度,或在CF表面引入活性基团来提高界面结合力的方法效果均不明显。

笔者采用PTFE乳液包覆CF后经等离子体处理,以及热空气氧化CF后经偶联剂处理两种不同的处理方法处理CF后用来增强PTFE,通过拉伸性能测试和拉伸断面的扫描电镜观察,探讨了不同处理方法和不同处理条件对CF增强PTFE(PTFE/CF)复合材料拉伸性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料

研磨CF:直径75 μm(过200目筛),上海新兴碳素有限公司;

PTFE浓缩分散液:FR301B,上海三爱富新材料

股份有限公司;

悬浮法PTFE:JF-4TM型,浙江巨圣氟化学有限公司;

钛酸酯偶联剂:TC-2型,安徽泰昌化工有限公司;

氩气(Ar):纯度99.999%以上,市售。

1.2 仪器与设备

平板硫化机:50 t,西安机床附件厂;

高温试验箱:重庆银河试验仪器有限公司;

高速搅拌机:上海弗鲁克流体机械制造有限公司;

电子万能试验机:深圳市新三思计量技术有限公司;

扫描电镜(SEM):S-570型,日本日立公司;

偏光显微镜:E400POL型,日本尼康公司。

1.3 CF表面处理

(1) 等离子体处理经PTFE乳液包覆的CF

称取一定量的PTFE乳液,加入CF搅拌均匀,取出CF后,置于烘箱中加热除去水分后再升温至340℃,除去PTFE乳液中的表面活性剂,冷却后用高速分散机分散,过180 μm筛待用。

取一定量PTFE乳液包覆的CF,在自制的等离子体处理反应器中进行等离子体处理,采用外电极、13.56 MHz射频功率发生器进行流动式射频放电,Ar的压力为50 Pa,放电功率100 W,放电时间3~12 min。

(2) 偶联剂处理经热空气氧化后的CF

取一定量的CF,在不同的温度进行热空气氧化处理,处理时间固定为1 h,处理温度450~600℃;将热空气氧化处理后的CF用浓度为1.0%的钛酸

酯偶联剂浸渍活化 1 h 后在 120℃ 烘干。

1.4 试样制备

固定 CF 质量分数为 15%, 将不同方法、不同条件下处理的 CF 与 PTFE 树脂混合均匀, 在平板硫化机上以 60 MPa 的压力保压 5 min 压制成型, 制得厚度为 2.0 mm 的薄片, 然后在空气中自由烧结成型后裁成标准试样。

1.5 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

用偏光显微镜对 PTFE 浮液包覆的 CF 拍照;

对试样拉伸断裂的断口进行喷金处理, 用 SEM 观察断口形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 拉伸性能

图 1、图 2 示出两种不同处理方法在不同处理条件下处理的 CF 对复合材料拉伸性能的影响。

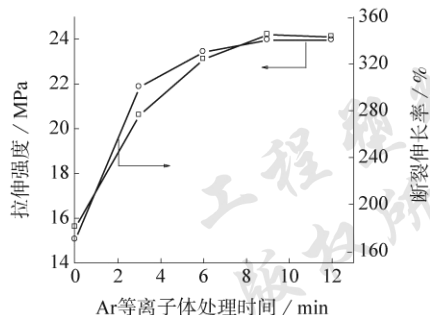


图 1 Ar 等离子体处理时间对 PTFE/CF 复合材料拉伸性能的影响

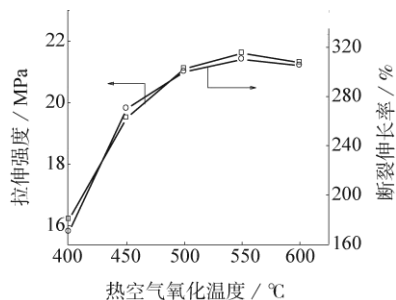


图 2 热空气氧化温度对 PTFE/CF 复合材料拉伸性能的影响

由图 1 可看出, Ar 等离子体处理经 PTFE 乳液包覆的 CF, 其 PTFE/CF 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均随处理时间的延长而提高, 当处理时间为 9 min 时, 其拉伸强度和断裂伸长率达到最大值, 比未处理时分别提高了 48%、100%; 当 Ar 等离子体处理时间再延长时其拉伸强度和断裂伸长率变化不大。其原因是经 PTFE 乳液包覆处理后 CF 的部分表面被 PTFE 包覆, 如图 3。当处理时间小于 9 min 时, 随着处理时间的延长, 未被 PTFE 包覆的 CF 表面不断受到刻蚀作用, 一方面使 CF 表面石墨微

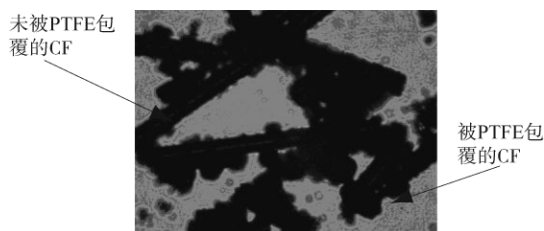


图 3 PTFE 乳液包覆 CF 的偏光显微镜照片 (放大 500 倍)

晶边缘活性碳原子数增加, CF 表面活性增加, 使 CF 与树脂基体的浸润性提高; 另一方面使 CF 石墨化程度降低, 规整性降低, 使 CF 比表面积增大, 增加了 CF 与树脂基体的机械绞合点, 因而使 CF 与树脂基体的浸润性和粘结性能提高, 从而改善了 PTFE/CF 复合材料的拉伸性能。另外, 笔者认为未被包覆的 CF 经 Ar 等离子体处理后其表面可以形成游离基, 加之包覆 CF 的 PTFE 的最外层表面由于 Ar 等离子体的轰击产生的四氟乙烯单体及 $-(CF_x)_m-$ ($X \leq 2, m \leq n$), 如 $-CF_2-$ 、 $-CF-$ 和 CCF_n- 的碳氟自由基片段^[3-5], 这些自由基与 CF 表面发生反应就可以在 CF 表面生成碳氟化合物, 接枝的碳氟化合物与 PTFE 分子有相似的表面极性, 大大改善了 PTFE 与 CF 的界面结合力, 因而提高了复合材料的拉伸性能。当处理时间进一步延长时, 性能改善得不明显, 主要是因为 Ar 等离子体作用虽然能产生游离基, 但它又能不断被消除, 所以处理时间过长处理效果并不一定提高^[6]。

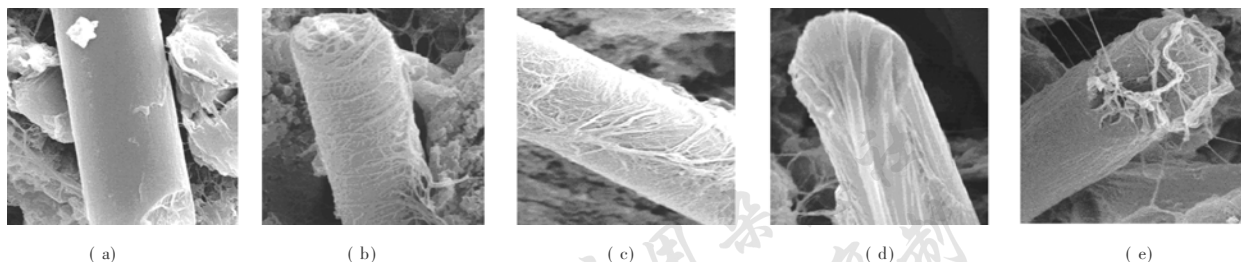
由图 2 可看出, 当热空气温度为 550℃ 左右时热空气氧化处理效果较好, 其拉伸强度和断裂伸长率达到最大值, 比未处理时分别提高了 32%、80%; 当热空气氧化温度继续增高时, PTFE/CF 复合材料的拉伸性能略有下降。这主要是因为当 CF 经空气氧化活化时, 一方面 CF 表面发生氧化刻蚀, 使其表面的粗糙度增加, 表面积增大, 增加了 CF 与树脂基体的机械绞合点, 提高了界面结合力。另一方面, 由于热空气氧化作用, CF 表面活性基团增加, 而这些极性基团可以与偶联剂的一端发生化学反应, 生成化学键, 而另一端的长链烃基可以与树脂基体发生缠结, 形成似交联点, 这样钛酸酯偶联剂就在 CF 与树脂基体之间形成一界面层, 这种界面层能传递应力, 从而增强了 CF 与树脂基体之间的相互作用力, 改善了 CF 与 PTFE 基体间的界面性能, 提高了复合材料的拉伸性能。但随着热空气氧化温度的进一步提高, CF 严重氧化, 拉伸性能下降, 从而影响了 PTFE/CF 复合材料的拉伸性能, 所以在 600℃ 以上处

理时 PTFE/CF 复合材料的拉伸性能有所降低。

2.2 断口形貌

图 4 为不同处理时间的 Ar 等离子体处理的经 PTFE 乳液包覆的 PTFE/CF 复合材料拉伸断口的 SEM 照片。从图 4a 可以看出,CF 未经处理的 PTFE/CF 复合材料试样的断口表现为一部分 CF 从基体中拔脱,CF 表面光滑、基本不粘有树脂,表明 PTFE 树脂与 CF 的亲性和性差,不能与其相互作用,从而使 CF 与 PTFE 之间的界面结合力差。从图 4b 可以看出,与未经处理的 CF 相比,经 Ar 等离子体处

理的 CF 表面粘结了一层薄的 PTFE “网衣”,表明经 Ar 等离子体处理后 CF 与 PTFE 之间的界面结合力有所改善;随处理时间的延长,界面处粘结的 PTFE “网衣”增厚(如图 4c),随处理时间进一步延长,树脂与 CF 粘接在一起,界面性能得到进一步改善(如图 4d、4e)。由此可见,PTFE 乳液浸渍的 CF 经等离子体处理后与 PTFE 之间的界面结合力大大增加。这些结果与 PTFE/CF 复合材料的拉伸性能数据一致,表明由于 Ar 等离子体的作用,极大地改善了 CF 与 PTFE 之间的亲和性。



a—未处理; b—处理 3 min; c—处理 6 min; d—处理 9 min; e—处理 12 min

图 4 Ar 等离子体处理的 PTFE/CF 复合材料拉伸断口的 SEM 照片(放大 4000 倍)

图 5 为不同温度热空气氧化处理 CF 再经偶联剂处理后的 PTFE/CF 复合材料拉伸断口的 SEM 照片。从图 5 可以看出,随着热空气氧化处理温度的升高,粘结在 CF 表面上的 PTFE 树脂增多,当热空气氧化处理温度为 550、600℃时 CF 表面上粘结的 PTFE 树脂最多。由此可见,热空气氧化处理再经偶联剂处理后的 CF 与 PTFE 之间的界面结合力有所提高,CF 与树脂间能很好的结合。

3 结论

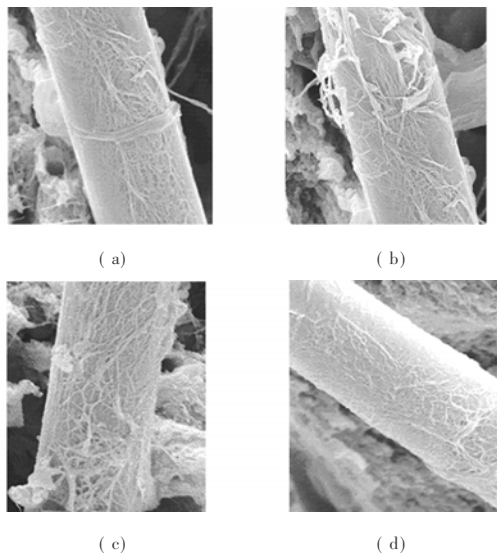
(1) Ar 等离子体处理经 PTFE 乳液包覆的 CF 和偶联剂处理经热空气氧化的 CF 这两种不同的处理方法都能有效地提高 PTFE/CF 复合材料的界面结合力及拉伸性能。

(2) Ar 等离子体处理经 PTFE 乳液包覆的 CF 的 PTFE/CF 复合材料的界面结合力、拉伸性能受 Ar 等离子体处理时间的影响,当处理时间为 9 min 时,PTFE/CF 复合材料的拉伸性能大大提高。

(3) 偶联剂处理经热空气氧化的 CF 的 PTFE/CF 复合材料的界面结合力、拉伸性能受空气热氧化处理温度的影响,当热空气处理温度约为 550℃时,PTFE/CF 复合材料的拉伸性能达到最佳值。

参考文献

- 1 缪京媛,叶牧. 氟塑料加工与应用. 北京:化学工业出版社,1987.
- 2 肖翠蓉,唐羽章. 复合材料工艺学. 长沙:国防科技大学出版社,1991.
- 3 Arnell R D, Kelly P J. Recent advances in magnetron sputtering. *Surface Coatings Technology*, 1999, 112: 170
- 4 Liu Chaozong, Fairhurst R G, Ren L Q, et al. Co-deposition of titanium /polytetrafluoroethylene films by unbalanced magnetron sputtering. *Surface Coatings Technology*, 2002, 149: 143
- 5 Kang E T, Tan K L, Kato K, et al. Surface modification and functionalization of polytetrafluoroethylene films. *Macromolecules*, 1996, 29: 6872
- 6 郑安呐,卢红,吴叙晴,等. 等离子体表面处理对碳纤维表面官能团的影响. 华东理工大学学报,1994, 20 (4): 472



a—450℃; b—500℃; c—550℃; d—600℃

图 5 不同温度热空气氧化处理 CF 的 PTFE/CF 复合材料拉伸断口的 SEM 照片(放大 4000 倍)

RESEARCH ON THE PROPERTIES OF PTFE COMPOSITE REINFORCED WITH CF MODIFIED
BY DIFFERENT TREATMENT PROCESS

Ding Meiping, Kou Kaichang, Tian Pufeng, Yan Luke

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT Tow methods were separately used to treating the carbon fiber(CF) , one method was CF being treated by coupling agent after pretreated by hot gaseous oxidatin, another method was CF being treated by argon plasma after precoated by PTFE latex. The tensile properties of CF reinforced polytetrafluoroethylene (PTFE/CF) prepared with different surface modification methods under different surface treatment conditions were investigated, and the fracture surfaces were analyzed by SEM. The results showed that both processing methods could effectively improve the interfacial adhesion between the CF and PTFE and mechanical properties of the PTFE / CF composites.

KEYWORDS polytetrafluoroethylene, composite, surface modification, tensile properties

欢迎订阅《工程塑料应用》及合订本光盘
《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》及合订本光盘、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 96 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2004 年底共 32 卷 181 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该套合订本光盘共 4 张, 可分盘检索也可跨盘检索, 全套光盘优惠价 500 元。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 48 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2004 年底共 13 卷 41 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该合订本光盘优惠价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	96	108(两本)
合计	164		600(优惠)	600(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	
合计	53		248(优惠)	200(优惠)

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 中国工商银行济南八一分理处
帐 号: 1602001229014425546