

## 短切碳纤维表面改性 及其增强聚四氟乙烯复合材料性能的研究

施 凯

**摘 要** 采用偶联剂对短切碳纤维表面改性,然后和聚四氟乙烯(PTFE)粉料混合,冷压成型,烧结固化等手续制备了短切碳纤维增强PTFE复合材料。研究了不同类型偶联剂,其最佳用量和表面改性的工艺条件。结果表明,复合材料的力学性能和耐化学腐蚀性能均优于同类材料。

**关键词** 短切碳纤维 表面改性 偶联剂 树脂基复合材料 聚四氟乙烯

**分类号** TB 332

## RESEARCH ON THE MODIFICATION OF CHOPPED CARBON FIBRE AND PREPARATION OF CF REINFORCED PTFE COMPOSITE

Shi Kai

(Taiyuan university of technology,Taiyuan 030024)

**ABSTRACT** The chopped carbon fiber surface was modified by coupling agent, and then the polytetrafluoroethylene(PTFE)-based composite reinforced by thus modified CF was prepared via PTFE powder mixing with chopped CF, cold moulding and green mould sintering, ect. The effects of different types coupling agents, their relative contents and the technological conditions of CF surface modification on resultant composite properties were studied. Results show, the mechanical properties and resistance against chemical corrosion of prepared in this study composite were preferable to those of other same-class materials.

**KEY WORDS** Chopped carbon fibre, Surface modification, Coupling agent, Polytetrafluoroethylene composite

碳纤维自六十年代开发成功以来,由于其优异的力学性能和不可代替的某些特性而得到了突飞猛进的发展,它被广泛应用于要求轻质、高弹性模量,高强度和耐腐蚀的特殊领域。碳纤维一般不单独使用,而是和树脂及其它基体材料制成复合材料。在树脂基复合材料中采用环氧树脂为基体时,可有效地提高其比刚度;采用酚醛树脂和聚酰亚胺为基体时,则主要是考虑其耐热稳定性和耐烧蚀性<sup>[1]</sup>;最近几年又相继对聚酰胺,聚碳酸酯等基体的复合材料进行了研究。聚四氟乙烯(PTEF)树脂以耐腐蚀、耐磨、耐热、电绝缘性和自润滑性等著称,若用短切碳纤维增强制成复合材料,

密度仅为钢材的四分之一，而强度、弹性模量、摩擦系数、耐化学腐蚀性等均远远高于钢材，也优于其它复合材料。然而，这方面近几年来开发研究甚少，究其原因主要是找不到一种适宜的成型方法，另外所得材料的力学性能也不很高。

近期研究表明<sup>[2]</sup>，短切碳纤维在增强聚四氟乙烯时，由于碳纤维表面过于光滑，且其弹性模量越高，其表面越光滑，以致复合材料的某些力学性能得不到提高，严重影响该类材料的开发和应用。为此，国内外学者曾采用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改善碳纤维表面的粗糙度，同时碳纤维在氧化的过程中在其表面还能生成某些活性基团，以提高结合力；另外也有采用晶须化法，即在1100 ~ 1700 的高温下使碳纤维表面生长出一些单晶的晶须，以增大纤维和基体间的接触面积，从而改善树脂和纤维之间的结合力。但是由于这类方法成本较高，目前碳纤维的表面处理多以空气氧化法和阳极氧化法为主，但表面改性效果不很明显。

针对上述问题，本文系统地研究了用偶联剂使短切碳纤维表面改性的有关工艺过程。通过界面相理论和单分子层分布理论的研究，有效地提高短切碳纤维表面与聚四氟乙烯基体间的结合力。实验表明：短切碳纤维经偶联剂表面改性后，可适当提高复合材料的力学性能和耐化学腐蚀性，从而有可能扩大其应用领域。

1 实验部分

1.1 实验用原材料

悬浮法PTFE树脂，北京化工实验厂；MCF-1型碳纤维，吉林炭素集团有限公司；偶联剂A-187，A-189，KR-12，TTOP-12，Cavco Mod M-1，Volame（来源详见表1）。

表1 不同偶联剂对CFRP拉伸强度的影响  
Table 1 Tensile strengths of CFRP at different coupling agents

Class	Factory	Country	Tensile strength /MPa
A-187	U.C.C	U.S.A.	19.9
A-189	Liaoning	China	24.3
KR-12	Kenrich	U.S.A.	43.2
TTOP-12	Nanking	China	44.1
Cavco Mod M-1	Cavedon	U.S.A.	20.1
Volame E	Dupont	U.S.A.	19.4

## 1.2 实验用设备与仪器

高速混合机（GH-50A），大连橡塑机械厂；液压机（YX-100），天津液压机厂；压模（自制）；AG-2000型万能材料实验机，日本岛津。

## 1.3 实验方法

1.3.1 将碳纤维脱浆料后切短、粉碎、过40目筛，分别与稀释20倍的各种偶联剂混合，再经 $105 \pm 5$  活化处理，置于干燥器中冷却至室温备用。

1.3.2 将过80目筛的聚四氟乙烯树脂与1.3.1制得表面改性的短切碳纤维在混合机中混合，温度控制在 $80 \pm 5$  ，时间为20min，出料后置于干燥器中冷却至室温备用。

1.3.3 将1.3.2中配制好的成型物料，准确计量，装入专用压制模具中，在100吨压机上压制成型，压力控制在50 MPa左右，时间为30min，操作时必须缓慢加压和缓慢卸压，然后轻轻取出型坯备用。

1.3.4 将1.3.3冷压成型的型坯，轻轻置于马弗炉中央，以缓慢速度升温至 $327$  ，再以 $30$  /h的速度升温至 $380 \sim 390$  ，保温5h。

1.3.5 将1.3.4处于烧结温度的型坯在其冷却至室温的过程中，冷却速度的控制直接影响材料的物理机械性能，故应该根据材料或制品的要求来决定。

## 1.4 工艺过程

试验工艺过程如图1所示。

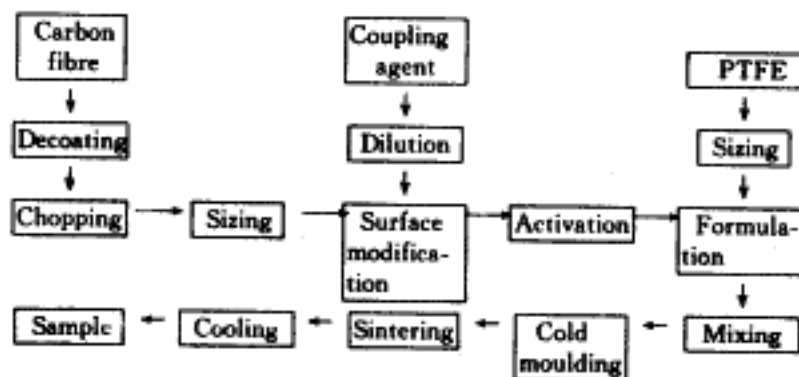


图1 试验工艺过程图

Fig.1 Technological flow sheet of experiment

## 1.5 性能测试

拉伸强度的测定，按GB1040-79（ASTM1623）执行；压缩强度的测定，按GB1040-79（ASTM1621）执行；耐化学腐蚀性测定，因尚无国家标准，暂按ASTM D543执行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 短切碳纤维表面改性对复合材料性能的影响

短切碳纤维增强聚四氟乙烯复合材料的拉伸试验发现，当界面剪切强度低时，断裂纤维的端部大部分在极限断裂的瞬间离开基体，基体的破坏是单一的龟裂传播所致，基体端面较光滑；未进行表面处理或处理效果不好的碳纤维多数呈现上述方式的破坏。当界面剪切模量高时，断裂的纤维与基体分不开，并在断裂处形成特殊的局部形变，使界面处龟裂变小，龟裂为直线传播，而是在极限破坏的瞬间形成犬齿交错的断裂面，表面

改性的短切碳纤维多为这种状况。可见，要提高复合材料的性能，研制和开发高模切碳纤维增强复合材料，必须对碳纤维进行表面改性。

### 2.1.1 偶联剂品种的选定

目前，工业上使用的偶联剂，按照化学结构可分为硅烷类、钛酸酯类、锆酸酯类和有机化合物等五大类数十个品种。我们参考有关文献[4]，在下述条件下制得试样，即偶联剂用量为碳纤维的1%，然后将其稀释15倍，再在混合机中控制温度为60℃，混合速率为700 r/min，最后在105℃±5℃活化2 h，用30份改性后的碳纤维增强聚四氟乙烯树脂，经冷压成型和烧结固化后而制成试样，然后测定其拉伸强度，结果如表1所示。由表1可见，以KR-12或TTOP-12偶联剂改性所得试样性能最佳。

由于该种偶联剂的每个分子上带有三个二辛基磷酸酯基，这种偶联剂在短切碳纤维表面能形成一层均匀的单分子层，而不是象硅烷偶联剂那样形成多分子层。单分子层的形成可以获得良好的分散性、润湿性和偶联效率[4]。单分子层的形成，使短切碳纤维表面均匀分布一层长链烃基（ $C_{12} \sim C_{18}$ ），这些有机长链可与聚四氟乙烯分子发生缠结，形成似交联点，起到转移应力和应变的作用，从而提高了材料的拉伸强度[5]。

### 2.1.2 偶联剂用量的确定

在选定TTOP-12钛酸酯偶联剂的基础上，将其稀释15倍，在其它条件同2.1.1时，考察了不同偶联剂用量对复合材料拉伸强度的影响，如表2。由表2可见，偶联剂的用量在0.9%~1.2%之间时，复合材料的拉伸强度为最佳。当用量超出该范围时，复合材料的拉伸强度又开始下降。估计这与钛酸酯偶联剂在碳纤维表面是否呈单分子层分布有关。即在纤维表面形成单分子层有一临界值[6]。当偶联剂用量小于该值时，碳纤维表面形不成完善的单分子层，在漏缺处没有偶联剂作用，故材料的力学性能不可能提高；若偶联剂用量大于该值，即在碳纤维表面的单分子层以外，还存在有游离状态的偶联剂分子，根据其分子量大小，只能起增塑剂的作用，降低和削弱高分子材料大分子间的作用力，也会导致复合材料的力学性能降低。

表2 不同偶联剂用量对CFRP拉伸强度的影响

Table 2 tensile strengths of CFRP at different volume contents of coupling agent

Amount of coupling agent V /%	0.0	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	2.0	3.0
Tensile strength /MPa	19.5	22.7	32.4	48.7	49.1	48.6	46.7	44.3



2.1.3 稀释度（倍）的确定

所选定的钛酸酯偶联剂TTOP-12是一种粘稠状液体，而用量又仅为短切炭纤维的0.9%~1.2%，为了便于其分散，故要用稀释剂来稀释。在确定TTOP-12用量为1%，其它条件同2.1.1时，考察了不同稀释度对复合材料拉伸强度的影响，结果如表3所示。由表3可见，偶联剂的稀释度以10倍~15倍为宜。若加大稀释剂的用量，材料的拉伸强度略有降低，但稀释剂用量增大，也会导致生产成本增加，活化时间延长。

表3 稀释度对复合材料拉伸强度的影响  
Table 3 Tensile strengths of CFRP at different dilutions

Dilution degree /time	1.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0
Tensile strength /MPa	30.1	39.4	49.5	50.3	50.0	42.7	42.0

2.1.4 表面改性工艺条件的确定

短切炭纤维表面改性的工艺条件对复合材料性能的影响也是一个重要因素。我们根据单分子层理论，考察了混合速度和混合时间对复合材料力学性能的影响，结果如图2所示。

由图2可见，混合时间在5min~10min范围内时，随混合速度的提高复合材料的拉伸强度迅速增加，若将混合时间延长，混合速度快的复合材料拉伸强度呈直线下降。这是由于在短时间内混合速度越高，越有利于短切炭纤维表面偶联剂单分子层的形成，或者说形成的单分子层更为完善，而时间延长，随之稀释剂的挥发量增加，因此不利于单分子层的形成，所以混合速度低时，即使延长混合时间也不会产生好的改性效果,反而可能随时间延长，使纤维的长度变短而引起材料拉伸强度的降低。混合速度达700 r/min时，混合时间超过5min时，材料的拉伸强度急剧下降，其原因就在于此。实验结果表明，混合速度以600 r/min~700 r/min为宜，混合时间以5 min~10 min为佳。

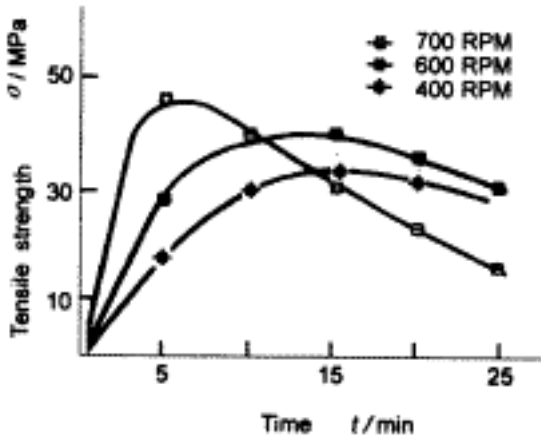


图2 混合速率和时间对复合材料

## 拉伸强度的影响

Fig 2 Tensile strengths of CFRP at different mixing rates and times

## 2.2 表面改性后的短切碳纤维含量对复合材料性能的影响

### 2.2.1 增强了复合材料的压缩强度

加入表面改性后的短切碳纤维，可以改善复合材料的压缩强度，结果如图3所示。由图3可见，复合材料的压缩强度随短切碳纤维的含量增加而增加，且明显优于玻璃纤维和表面未改性的碳纤维。实验表明，表面改性后的短切碳纤维，其表面的有机长链可有效地增强纤维与树脂基体界面间结合。

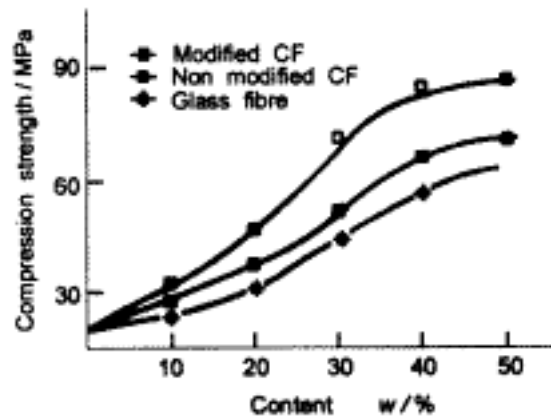


图3 压缩强度与碳纤维含量的关系

Fig 3 Compression strengths of CFRP at different Contents of CF

### 2.2.2 增加了复合材料的拉伸强度

表面改性后的短切碳纤维含量对复合材料拉伸强度的影响如图4所示。由图4可见，增加经表面改性的短切碳纤维含量，复合材料拉伸强度有所增加，这可能也是由于短切碳纤维表面的偶联剂分子与聚四氟乙烯大分子的桥键作用所致。

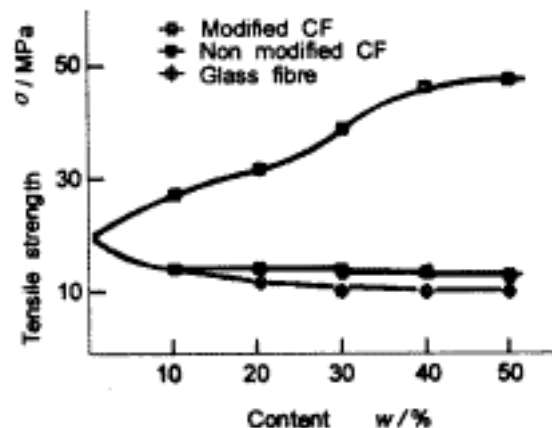


图4 拉伸强度与碳纤维含量的关系

Fig 4 Tensile strengths of CFRP at different Contents of CF

2.2.3 提高了复合材料的耐磨性

聚四氟乙烯树脂本身摩擦系数是指塑料材料中最小的，并且不受是否有润滑剂的影响。经表面改性后的短切碳纤维增强后的复合材料，其磨损值又进一步有所降低。如表4所示，含有30 %的经表面改性的短切碳纤维的聚四氟乙烯复合材料累积磨损量可降低到40%以上。显然，短切碳纤维具有很好的分散性和优异的结合力，从而在磨损过程中起到了良好的承载作用〔7〕。

表4 CFRP的耐磨性能  
Table 4 Wear resistance of CFRP

Frictional cycle/time		10	50	100	500	1000	2000
Accumulate	PTFE	0.35	1.65	2.20	5.70	8.90	13.40
wear value W/mg	10% CFRP	0.27	1.05	1.83	3.20	6.10	8.90
	30% CFRP	0.22	0.98	1.47	2.30	4.50	6.70

2.2.4 提高了复合材料的耐化学腐蚀性

根据ASTM D543的要求，将标准试样侵入60 mL不同的酸碱腐蚀液中，在23℃保持168 h，测其重量和拉伸强度，结果如表5所示。由表5可见，经表面改性的短切碳纤维增强的聚四氟乙烯复合材料，其耐化学腐蚀性优于同类材料，是一种优良的防腐材料。

3 结论

- (1) TTOP-12钛酸酯偶联剂可用作短切碳纤维的表面改性剂，其用量，稀释度和表面改性工艺的作用原理，可用单分子层理论得到解释。
- (2) 短切碳纤维经偶联剂表面改性是改善和提高CFRP性能的主要途径之一。
- (3) 经表面改性的短切碳纤维增强聚四氟乙烯复合材料，其抗拉，抗压，耐磨和耐化学腐蚀性均优于同类材料。

作者简介：施 凯，男，1950年出生，副教授，多年来主要从事树脂基复合材料的教学、科研和开发工作。  
Author Introduction:Shi Kai,male,born in 1950,Associate Professor,engaged in teaching,research and development of high polymer-based composite.  
作者单位:太原理工大学 太原 030024

参考文献

1 王茂章，贺 福.碳纤维制造，性质及其应用.北京：科学出版社，1984.427  
2 宋正芳.炭石墨制品的性能及其应用.北京：机械工业出版社，1987.676  
3 王茂章，贺 福.碳纤维制造，性质及其应用.北京：科学出版社，1984.422  
4 山西省化工研究所.塑料橡胶加工助剂.北京：化学工业出版社，1983.641

- 5 施 凯, 田立英. $\text{CaCO}_3$ 填充体系中钛酸酯偶联剂用量关系式的导出.中国塑料, 1990, (1) : 35
- 6 施 凯.NDZ-311对PVC+ $\text{CaCO}_3$ 复合材料性能的影响.太原工业大学学报,1987, (1) : 16
- 7 张永明.碳纤维增强热塑性工程塑料的研制.炭素技术,1998, (4) : 14

收稿日期 : 1998-12-28。