

[研究·设计]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2014.05.007

# 表面处理工艺对碳纤增强 PTFE 密封垫片性能的影响

施威, 陈晔, 阚松

(南京工业大学机械与动力工程学院, 江苏南京 211816)

**摘要:**采用冷压和自由烧结工艺制备碳纤维填充改性聚四氟乙烯(PTFE)密封材料。通过对材料的抗拉强度、压缩回弹率和应力松弛率等进行测试,探讨了不同的碳纤维表面处理工艺对复合材料密封性能的影响。研究表明:采用等离子表面处理工艺使碳纤维表面活性提高,优化了纤维与树脂间的界面粘结性能,大大改善了复合材料的密封性能。与其他纤维表面处理工艺相比,所获得密封材料的抗拉强度可提高8.02%,其压缩率达到11.02%,回弹率77.79%,且具有较好的抗冷流、蠕变性能。

**关键词:**碳纤维;表面处理;聚四氟乙烯(PTFE);密封材料

中图分类号:TB332 文献标志码:A 文章编号:1005-2895(2014)05-0027-05

## Effects of Surface Treatments on the Performances of Carbon Fiber Reinforced PTFE Sealing Gasket

SHI Wei, CHEN Ye, KAN Song

(College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** PTFE sealing materials filled with carbon fiber were developed by the molding and sintering process. Tensile strength, compression spring rate and stress relaxation rate were tested. Explored the effects of different methods of carbon fiber surface treatment on the performances of PTFE sealing materials. The result shows: plasma surface treatment process increase the surface activity of carbon fiber, improve the performance of interfacial adhesion between fiber and resin, and greatly improve the sealing properties of composites. Compared with other methods, the tensile strength of the PTFE sealing materials developed by plasma surface treatment process increases 8.02%. The compression rate of the material reaches 11.02%, resilience rate 77.79%. And the anti-cold and anti-creep performances of the material are also improved obviously.

**Key words:** carbon fiber; surface treatment; Polytetrafluoroethene(PTFE); sealing material

聚四氟乙烯(PTFE)是一种被广泛用于石化工业的材料,具有耐腐蚀,耐高压,耐高低温,耐气候,耐粘污等诸多优异性能。但其仍然存在着易冷流,耐蠕变性差,承载低,线膨胀系数大,导热差等缺点,限制了应用范围。对此,国内外众多学者在PTFE性能优化方面作了不少研究,普遍采用的是填充改性的方法优化PTFE性能。

碳纤维具有高强度、刚度和良好的导热性,作为填充改性材料,可有效改善PTFE密封材料的抗拉强度、

压缩回弹性能以及高温条件下的抗蠕变松弛性,并提高其使用寿命。但由于碳纤表面反应活性低,与基体粘结界面中存在大量缺陷,使得碳纤增强复合材料的各项力学性能受到不同程度的抑制,同时也无法展现碳纤维自身性能。

本文采用碳纤对PTFE进行填充改性制备纤维增强密封复合材料。通过试验探讨和分析了碳纤表面处理工艺及不同工艺对材料性能的影响。

### 1 材料制备实验

收稿日期:2014-03-13;修回日期:2014-04-10

作者简介:施威(1989),男,江苏高邮人,硕士研究生,主要从事密封复合材料的研究。E-mail:13813366313@163.com

### 1.1 主要原料和工艺设备

#### 1) 原料

PTFE 聚四氟乙烯树脂,平均粒径 30 μm;碳纤维,堆积密度 15 ~ 55 g/L,长径比 650 ~ 850 μm;硅烷偶联剂;市售氧化剂及其他常用助剂。

#### 2) 工艺设备

Instron3367 电子万能试验机;SX20 型箱式电阻炉;202-0 型电热恒温干燥箱;CET-3000 数码电晕处理机;SHR-10A 高速混合机;Y71-63 型液压机;RFX-96 型 PTFE 烧结炉。

### 1.2 制备工艺

#### 1) 工艺流程

将开松处理后的 PTFE 树脂与经过表面处理的碳纤在高速混合机中混合均匀;将混合物置于模具中,通过液压机以 20 MPa 压力作用 10 min,期间放气 3 次;将所得坯料放置于烧结炉中以 380 °C 进行烧结,保温 4 h,制得试样。

#### 2) 碳纤的表面处理工艺

对碳纤采用 4 种表面处理工艺:

①气相氧化。将碳纤置于箱式电阻炉中,升温至 400 °C 进行氧化,维持 2 h。

②液相氧化。将碳纤浸泡在质量分数为 30% 的双氧水中,加热至 100 °C,维持 2 h 后,取出清洗,再在干燥箱中以 50 ~ 60 °C 的恒温干燥 12 h。

③等离子体处理。将碳纤置于低温等离子电晕机上,在 600 W 的功率下对其进行电晕处理 2 min。

④偶联剂处理。将碳纤置于质量分数为 1% 的 KH-550 乙醇溶液中,升温至 80 °C,浸渍处理 2 h,再置于干燥箱中干燥 12 h。

## 2 材料性能及其测试方法

### 2.1 抗拉强度试验

碳纤增强 PTFE 密封复合材料在常温下的抗拉强度按照 ASTM D638-03 标准<sup>[1]</sup>执行,使用 Instron3367 电子万能试验机对试样进行拉伸。试样制作成哑铃型试样,尺寸如图 1 所示。

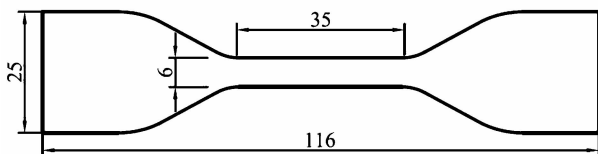


图 1 PTFE 复合材料拉伸试样  
Figure 1 Tensile sample of PTFE composites materials

### 2.2 压缩回弹试验

碳纤增强 PTFE 密封复合材料的压缩回弹性能按照 GB/T 12622-2008《管法兰用垫片压缩率及回弹率试验方法》<sup>[2]</sup>的标准执行。试样制作成面积为 6.5 cm<sup>2</sup>的正方形。

### 2.3 应力松弛试验

碳纤增强 PTFE 密封复合材料的应力松弛率按照 GB/T 12621-2008《管法兰用垫片应力松弛试验方法》<sup>[3]</sup>的标准执行。测试条件设置在 200 °C,35 MPa。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同表面处理工艺对复合材料抗拉强度的影响

对碳纤增强 PTFE 密封复合材料而言,抗拉强度取决于碳纤与基体的粘结程度,相互间粘结的越好,抗拉强度越高,复合材料越能抵抗张力。图 2 为经不同表面处理工艺后碳纤增强 PTFE 密封复合材料的抗拉强度。

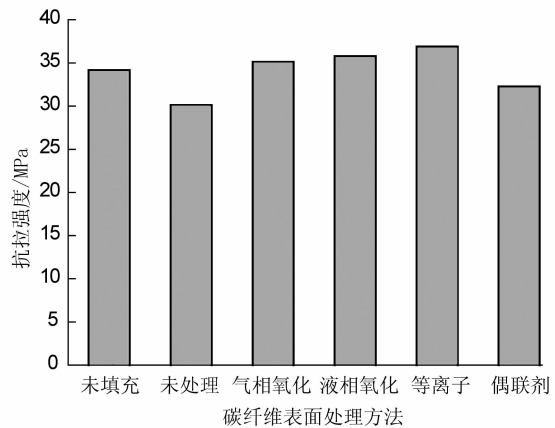


图 2 碳纤不同表面处理工艺对复合材料抗拉强度的影响

Figure 2 Effects of carbon fiber surface treatment on tensile strength of composite materials

可见,当填充了未处理的碳纤维后,复合材料的抗拉强度大幅度的减弱,其原因主要是由于未经处理的碳纤自身反应活性较低,与基体粘结较差,不能形成有效的复合体。除此,大量自由存在的碳纤个体使得原先连续性的基体被隔断,造成了抗拉强度远不及未填充时的强度<sup>[46]</sup>。气相和液相氧化两种方法对抗拉强度均有小幅度的提升。偶联剂处理后复合材料抗拉强度有小幅度的降低,分析原因主要是由于烧结过程中,380°C 的烧结温度使得 KH550 分解,导致碳纤与基体间产生大范围的弱界面层,影响两者间的粘结性能,导致了抗拉强度的降低<sup>[7]</sup>。等离子工艺的处理较大幅度的提高了复合材料的抗拉强度,其原因是由于碳纤

表面受到等离子作用,产生了-OH 和-COOH,与基体表面发生化学键合。同时,碳纤枝端被等离子蚀刻,使表面变得粗糙,更易于与基体材料的粘结,从而抗拉强度得到 8.02% 的提高。

### 3.2 不同表面处理工艺对复合材料压缩回弹性能的影响

对于密封材料而言,压缩回弹性能的好坏反映了其在弹塑性变形后,弹性补偿保证密封性能的能力,决定了其密封使用价值。国家标准规定了碳纤增强聚四氟乙烯垫片压缩率应为 8% ~ 18%,回弹率 $\geq 40\%$ <sup>[8]</sup>。由图 3 和图 4 可知,填充碳纤之后,压缩率和回弹率均有明显改善,这主要是由于填充了碳纤之后,复合材料的弹性模量均有了不同程度的提高。其中,等离子处理工艺,对压缩率,回弹率改善最好,分别达到 11.02% 和 77.79%。

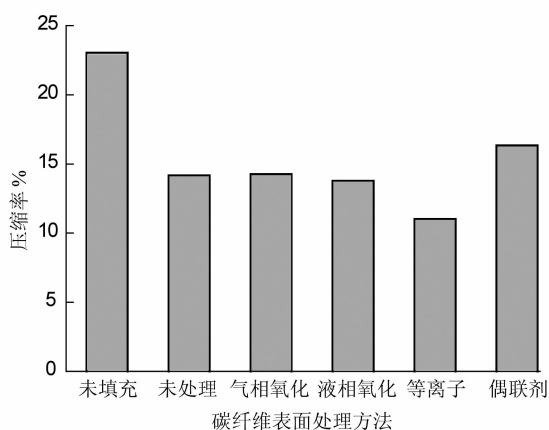


图 3 碳纤维不同表面处理工艺对复合材料压缩率的影响

Figure 3 Effects of various surface treatments of carbon fiber on compression rate of PTFE sealing composite materials

进一步对等离子工艺处理后的复合材料和未填充碳纤的 PTFE 材料压缩回弹性能进行比较,如图 5 所示,为上述 2 种试样在整个压缩回弹实验环节中形变量与压缩比压的曲线,虚线代表未填充碳纤的 PTFE 材料,实线代表等离子工艺处理后的复合材料。以虚线段为例,从 O 点开始进行加载压缩试样,至 A 点结束,维持载荷不变产生一定的形变量,从 B 点开始卸载直至初加载荷,对应图中的 C 点,C 到 D 为初加载荷下保压阶段。从图中可以看出,经等离子工艺处理后的复合材料回弹曲线下的面积与曲线 O—A'—B'—C'—D'—O 的面积更接近,对应的卸载释放的功与整个压缩环节对试样所做的功接近,相应的弹性补偿能

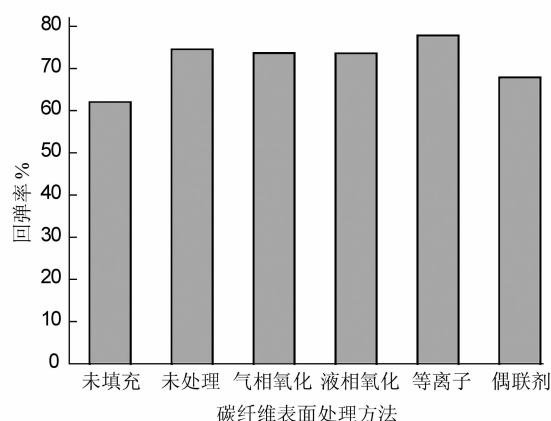


图 4 碳纤维不同表面处理工艺对复合材料回弹率的影响

Figure 4 Effects of various surface treatments of carbon fiber on resilience rate of PTFE sealing composite materials

力越好<sup>[9]</sup>,要远远强于未填充碳纤的 PTFE 材料。同时,曲线 B'—C'段内,材料的蠕变量反应了材料的抗冷流性能。B'—C'段为 0.028 8mm,小于 B—C 段 0.145 9 mm,表征了经等离子工艺处理后的复合材料抗冷流性得到大幅度地提升。

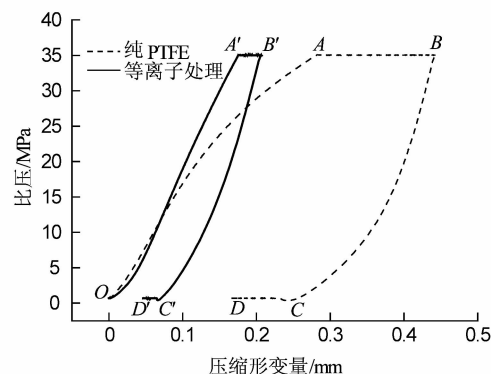


图 5 PTFE 密封材料压缩回弹性能曲线  
Figure 5 Curves of compression and resilience of PTFE sealing materials

针对抗冷流性能,测试了经其他几种处理工艺后的碳纤增强 PTFE 材料。图 6 为不同处理工艺下的冷流率对比。可见,填充碳纤后的复合材料在抗冷流性能方面均有不同程度的提高,其中气相氧化和等离子处理过的碳纤对 PTFE 复合材料的抗冷流性有较大提高。

### 3.3 不同表面处理工艺对复合材料高温应力松弛率的影响

对于密封垫片材料而言,当加载螺栓载荷时,压缩

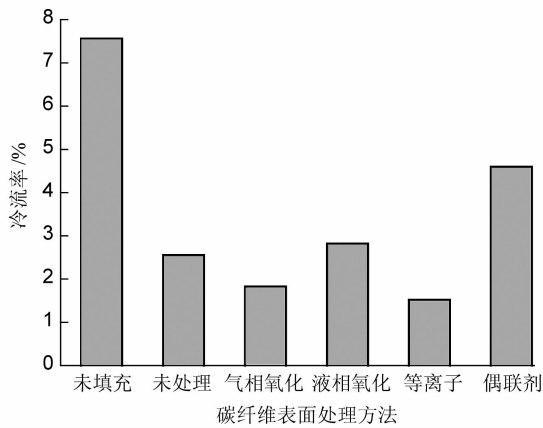


图6 碳纤维不同表面处理工艺对复合材料冷流率的影响

Figure 6 Effects of various surface treatments of carbon fiber on cold fraction of PTFE sealing composite materials

应力使垫片发生变形,厚度减小,持续加压一定时间后,材料产生蠕变,使得残余应力减少,进而导致预紧力的减小,密封失效。

根据国标规定的垫片应力松弛试验方法,在 200 °C, 35 MPa 的条件下,对经不同表面处理的碳纤增强 PTFE 密封材料进行应力松弛试验,所得结果对比如图 7 所示。

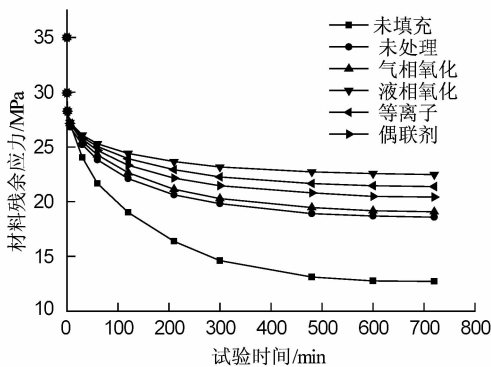


图7 碳纤维不同表面处理工艺的复合材料应力松弛曲线对比

Figure 7 Creep-relaxation curves of PTFE sealing materials reinforced by carbon fiber treated by various surface treatment methods

可见,高温 200 °C 时,随着时间的推移,复合材料的应力下降逐渐趋于平缓,直至稳定不变。同时,填充碳纤之后的复合材料明显在应力松弛方面要优于未填充的纯 PTFE 材料,这是由于填充了碳纤后,使得原先 PTFE 基体内部线型结构变成纤维状网格结构,减少了

内部晶格滑移,提升了材料的工作温度和工作载荷<sup>[10]</sup>。

图 8 为 6 种试样的应力松弛率对比。其中,未填充碳纤的 PTFE 材料的应力松弛率达到 63.39%,作为垫片使用时,无法保证在长时间内都有较大密封比压,这样引起密封失效危险的可能相当大。填充碳纤维后,材料的应力松弛率明显降低,特别是表面处理后的碳纤增强 PTFE 复合材料的应力松弛率保持在 45% 左右,完全能够保证垫片正常使用下的密封性能。液相氧化和等离子处理后的复合材料应力松弛率下降更明显,效果更好。

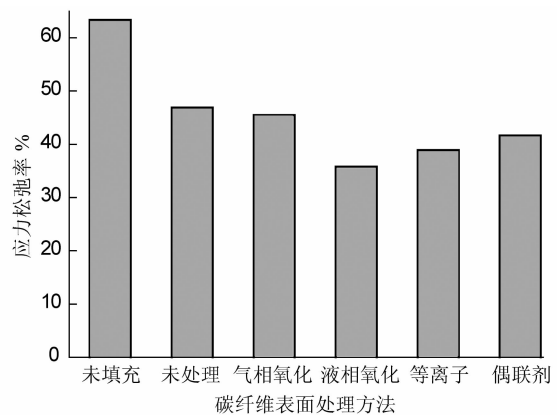


图8 碳纤维不同表面处理工艺的复合材料应力松弛率对比

Figure 8 Effects of various surface treatments of carbon fiber on creep-relaxation ratio of PTFE sealing composite materials

### 4 结论

1) 碳纤维的填充能够改善原先纯 PTFE 材料的易冷流,耐蠕变性差,承载低等缺陷,使得改性后的 PTFE 材料的密封性能得到提高。

2) 本文所采用的 4 种碳纤表面处理工艺均可有效提高 PTFE 密封复合材料的压缩回弹性能,降低材料的冷流率和应力松弛率。另外,除了偶联剂处理工艺外,其余 3 种处理工艺均能显著改善密封复合材料的抗拉强度。

3) 相比于其他 3 种处理方法,等离子处理工艺能够得到密封性能相对优异的复合材料。抗拉强度可以提高 8.02% 以上,压缩率能达到 11.02%,回弹率能达到 77.79%,具有较好的抗冷流,抗蠕变性能。尤其是在 200 °C 下,可使复合材料的应力松弛率下降到 45% 左右,满足垫片在高温下的使用要求。