doi：10. 11933/j. issn. 1007－9289.20200718001

改性碳纤维的制备及其增强 PTFE 复合涂层摩擦学性能

蒋国强[1]，郭永信[1]，刘雅玄[1]，卞　达[1,2]，赵永武[1,2]
（1. 江南大学 机械工程学院，无锡 214100；2. 江南大学 江苏省先进食品制造装备技术重点实验室，无锡 214100）

摘　要：以磷酸二氢铝（AP）为粘结剂，采用喷涂-热固法制备的聚四氟乙烯（PTFE）复合涂层硬度不高，抗磨性能差，填充碳纤维（CF）能显著改善涂层的综合性能。为提高 CF 与涂层界面强度，通过双-[γ-（三乙氧基硅基）丙基]四硫化物（Si69）偶联剂对 CF 表面进行改性处理，制得改性碳纤维（MCF）。利用 FTIR、EDS 和 SEM 对改性前后 CF 的组成、元素及形貌进行表征。利用摩擦磨损试验机和扫描电子显微镜对填充不同 MCF 含量的 PTFE 复合涂层的摩擦学性能进行研究。结果表明：Si69 偶联剂成功接枝到 CF 表面，使得 CF 表面粗糙化，增强了碳纤维与复合涂层界面结合强度；MCF 能显著改善涂层摩擦学性能，且随着 MCF 的含量增加，涂层的硬度和耐磨性能明显提高；涂层的摩擦因数随着 MCF 含量的增加有所增大，在涂层中填充质量分数为 4% 的 MCF 时，涂层综合摩擦学性能最好，其硬度达到 12. 5 HV，摩擦因数为 0. 091，磨损率仅为 2.24×10^{-4} $mm^3/(N\cdot m)$，且涂层表面均匀致密。

关键词：双-［γ-（三乙氧基硅基）丙基］四硫化物；改性碳纤维；聚四氟乙烯；摩擦学性能
中图分类号：TH117. 1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1007-9289(2020)05-0090-09

Preparation of Modified Carbon Fiber and Its Influence on Tribological Properties of PTFE Composite Coating

JIANG Guoqiang [1], GUO Yongxin[1], LIU Yaxuan[1], BIAN Da[1,2], ZHAO Yongwu[1,2]
(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214100, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214100, China)

Abstract: Polytetrafluoroethylene (PTFE) composite coating prepared with aluminum dihydrogen phosphate (AP) as the binder by the spray-thermosetting method shows low hardness and poor wear resistance. Carbon fiber (CF) was added into the coating as a filler to improve the comprehensive performance of the coating. In order to improve the interface bond between CF and the coating, CF was modified by bis-[γ-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide (Si69) coupling agent to obtain modified carbon fiber (MCF). FTIR, EDS and SEM were used to characterize the composition, elements and morphology of CF before and after modification. In addition, the tribological properties of PTFE composite coatings reinforced with different content of MCF were studied using a tribological tester and a scanning electron microscope. Results show that the Si69 coupling agent is successfully grafted to the surface of CF, which roughens the surface of CF and enhances the bond between CF and the coating. Besides, MCF can significantly improve the tribological properties of the coating. With the increase of MCF, the hardness and wear resistance of the coating are significantly improved. The friction coefficient of the coating slightly increases with the increase of MCF. The coating shows the best tribological performance via adding 4% MCF(mass friction). Its hardness reaches 12. 5HV, the friction coefficient is 0. 091, and the wear rate is only 2.24×10^{-4} $mm^3/(N\cdot m)$. Besides the coating surface is uniform and dense.

Keywords: bis-[γ-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide; modified carbon fiber; polytetrafluoroethylene; tribological properties

收稿日期：2020-07-18；　**修回日期：**2020-09-11

通信作者：卞达（1990—），男（汉），讲师，博士；**研究方向：**表面工程；**E-mail：**biand@ jiangnan. edu. cn

基金项目：国家自然科学基金（51675232）；江苏省自然科学基金（BK20190611）；中国博士后基金（2020M681482）

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51675232), Jiangsu Natural Science Foundation of China (BK20190611) and China Postdoctoral Science Fundation(2020M681482)

引用格式：蒋国强，郭永信，卞达，等. 改性碳纤维的制备及其增强 PTFE 复合涂层摩擦学性能[J]. 中国表面工程，2020，33(5)：90-98.
JIANG G Q, GUO Y X, BIAN D, et al. Preparation of modified carbon fiber and its influence on tribological properties of PTFE composite coating[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(5): 90-98.

0　引　言

聚四氟乙烯(PTFE)因其低摩擦系数、高温稳定性及耐化学性等[1-2]优异的性能而在众多领域得到广泛应用。但 PTFE 硬度较低,耐磨性差,这大大限制了单相 PTFE 材料的应用,对 PTFE 进行复合化处理是一种有效的改进方法[3-5]。碳纤维(CF)具有比强度高、耐磨损、耐疲劳、热膨胀系数小以及自润滑性能好等特点，还具有一定的长径比,能起到稳定基体的作用,常作为增强纤维用于提高复合材料耐磨损性和硬度[6-8]。CF 增强复合材料的性能在很大程度上取决于 CF 与基体之间的界面结合强度[9]。但是,碳纤维表面光滑,缺少活性基团、反应活性低、惰性强等因素使其无法与聚合物基团形成强的界面结合[10-11],因此需要对其表面进行改性处理。王莉等[12]使用乙烯基三叔丁基过氧硅烷(VTPS)对碳纤维表面进行改性,引入的乙烯基能够参与交联反应,促进硫化过程,改性后的碳纤维能有效增强复合材料的力学性能。李娜等[13]采用超声辅助电泳沉积法,以异丙醇作为溶剂,在连续碳纤维表面沉积一层氧化石墨烯(GO),对 CF 表面进行改性,使复合材料的界面剪切强度(IFSS)提高了 69.9%。Moseenkov 等[14]确定了催化剂(Fe-Co)的最佳表面浓度,该浓度可使均匀的纳米管层在 CF 表面上进行改性,增大了挠曲模量和挠曲强度。国内外对碳纤维改性主要是为提高其力学性能和物理性能,在增强聚四氟乙烯涂层摩擦学性能方面的研究较少。此外,以无机粘结剂磷酸二氢铝(AP)制备的 PTFE 复合涂层,在固化过程中发生脱水和相变,从而残留下一定气孔[15],而填充 MCF 可以改善涂层质量。

研究发现,双-[γ-(三乙氧基硅基)丙基]四硫化物(Si69)是多硫长链功能性硅烷偶联剂,能促进极性表面与疏水性有机物相互作用形成聚合物基质的链,进而能够明显提高纤维表面粗糙程度[16]。基于 Si69 偶联剂优异的性能,笔者选择 Si69 偶联剂对 CF 进行表面处理,研究了经 Si69 偶联剂改性后的 CF 表面形貌、官能团及表面元素;将改性碳纤维(MCF)填充到 PTFE 复合涂层中,对填充不同含量 MCF 的 PTFE 复合涂层进行摩擦学性能研究。

1　试验部分

1.1　试验材料

所用试验材料如下:聚四氟乙烯分散乳液,浙江巨化股份有限公司;磷酸二氢铝,山东优索化工科技有限公司;氧化铝,型号 ALPNA,耐博检测技术(上海)有限公司;碳纤维,25 μm,成都佳材科技有限公司;双-[γ-(三乙氧基硅基)丙基]四硫化物(Si69),国药集团化学试剂有限公司;浓硝酸,昆山金城试剂有限公司;硅烷偶联剂 KH-560,江苏晨光涂料有限公司;醇酯十二,山东优索化工科技有限公司;乙醇,国药集团化学试剂有限公司;3.0 mm 厚喷砂本色阳极氧化铝块,型号 6061 铝,深圳弘泰五金模具有限公司。

1.2　基体预处理

PTFE 涂层基体为厚度 3 mm、直径 30 mm 的圆形铝块,其表面已进行喷砂和阳极氧化处理。首先,用砂纸打磨表面去除氧化皮,完成粗糙化处理;其次,用丙酮去除油污;接着,使用超声波清洗机(型号 BG-06C,广州邦杰电子有限公司)对基体表面的污垢进行处理 20 min;最后,使用蒸馏水和乙醇清洁表面。

1.3　试验过程

1.3.1　CF 表面改性处理

首先,为了除去 CF 表面胶质,提高 CF 表面粗糙和活性表面能,将 CF 浸泡在无水乙醇中,超声清洗 30 min,去离子水清洗干净,放于烘箱 95 ℃干燥,经上述处理后的 CF 定义为未改性 CF。然后,用 65%(质量分数)浓硝酸对 CF 进行预处理,85 ℃水浴中处理 90 min,去离子水清洗干净。量取质量分数分别为 70%、20%、10 %的无水乙醇、Si69 偶联剂及去离子水,常温下混合搅拌 30 min。将预处理 CF 置于配好的 Si69 混合液中，温度 80 ℃，搅拌处理 3 h,清洗干燥。

1.3.2　CF 增强 PTFE 复合涂层的制备

涂层主要材料为 PTFE 复合涂层底漆基料(包括 PTFE 分散乳液、AP 粘结剂、Al_2O_3 填充物以及辅助材料),PTFE 复合涂层面漆基料(包括 PTFE 分散乳液、AP 粘结剂以及辅助材料)。聚四氟乙烯颗粒在约 328 ℃的熔融温度(TM)下加工后会变成纤维状[17]。涂层的制备方法如下:准

备底漆基料和面漆基料,将 MCF 填入面漆基料,充分搅拌 2 h;在经过预处理的铝块上喷涂底漆;在干燥箱中干燥底漆(热固温度为 150 ℃×20 min),冷却至室温;喷涂面漆,然后烧结样品。由于涂层内部含有较多的吸附水和结合水,因此涂层的烧结过程不能过快,缓慢升温确保加热均匀,采用梯度固化方式:加热固化。固化温度:50 ℃(保温 10 min),100 ℃(保温 10 min),150 ℃(保温 10 min),350 ℃(保温 10 min)。具体烧结固化过程如图 1 所示。

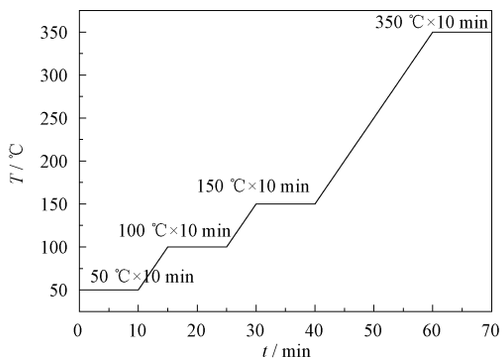


图 1 涂层烧结固化过程图

Fig. 1 Sintering and curing process of coating

喷涂的具体参数如下:喷涂枪喷嘴直径为 2.0 mm,喷涂压力为 0.25~0.3 MPa,喷嘴与喷涂基体表面之间的距离为 10 cm。烧结后,涂层的表面粗糙度为 Ra2.2~2.8 μm,涂层的厚度为 55~65 μm。表 1 为不同 CF 含量的 PTFE 复合涂层的面漆组成成分。当填充的 MCF 质量分数 w(MCF)为 8%时,填充的含量过高,会导致面漆基料变得浓稠,且制备的涂层表面比较粗糙,疏水性能会显著降低,因此选择质量分数为 0~6%的 MCF 进行研究。

表 1 不同 MCF 含量的 PTFE 复合涂层的面漆组成成分

Table 1 Composition of topcoat of PTFE composite coating with different MCF content

Sample	w(PTFE)/%	w(AP)/%	w(MCF)/%
1	55	30	0
2	55	30	2
3	55	30	4
4	55	30	6

1.4 试验表征

傅里叶变换红外光谱仪(FTIR; Nicolet is5,美国赛默飞世尔科技公司)用于检测 CF 的化学结构;用扫描电子显微镜(SEM; evo18,德国蔡司精密仪器制造公司)观察改性前后 CF 的表面微观形貌和 CF 填充涂层断面形貌图,再根据 EDS 面分布图分析 MCF 表面的化学元素;使用数字显微硬度计(HVS-1000zcm-xy,上海索岩检测仪器仪表有限公司)测量涂层的维氏硬度,其参数设定:载荷为 0.1 N,保载时间为 15 s;利用摩擦磨损试验机(MTF-5000,美国 Rtec 公司)对涂层摩擦学性能进行测量,对磨副为 9 mm 氮化硅小球,其参数设置如下:采用频率为 1 Hz 的往复运动,加载载荷为 10 N,负载时间为 10 min;使用 3D 表面形貌仪(mfp-d,美国 Rtec 公司)观察涂层的三维形貌以及磨损痕迹并计算涂层的磨损量;通过扫描电子显微镜观察涂层的磨损痕迹,并分析涂层的磨损机制。磨损率 W_3 通过以下公式计算得到:

$$W_3 = \frac{V}{SF} = \frac{AL}{SF} \tag{1}$$

式中:V 为总磨损体积,S 为滑动距离,F 为施加载荷,A 为磨损面横截面积,L 为滑动位移。

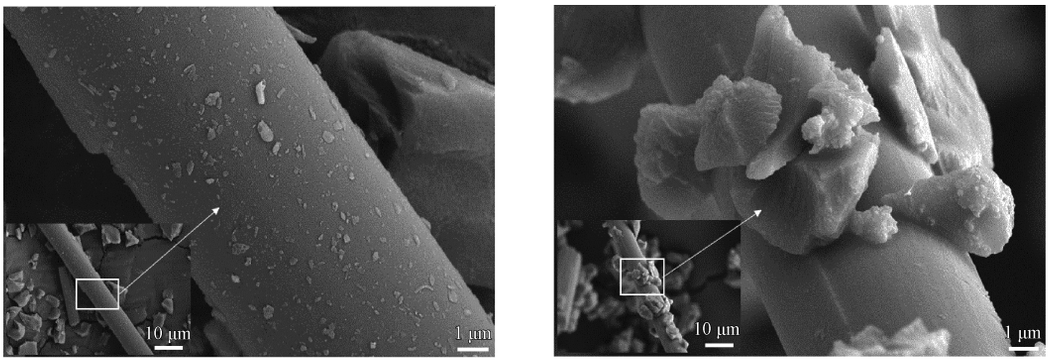
2 结果与讨论

2.1 CF 改性前后表面形貌 SEM 分析

无水乙醇预处理的 CF 经 Si69 偶联剂改性过后,其表面会发生显著变化。图 2 为碳纤维改性前后的 SEM。由图 2(a)可见,未改性的 CF 为棒状,由于短切 CF 屑状粉末的存在,故表面附有少量片状杂质,但整体十分光滑。由于碳纤维原始的结构,没有其他活性基团,故存在与 PTFE 骨料间界面结合弱的问题。分析图 2(b)可知,改性的 CF 表面覆盖了一层致密均匀的 Si69 偶联剂薄膜,屑状碳纤维紧密黏附在 CF 表面,进而使 CF 表面变粗糙,故经 Si69 改性 CF 的表面活性得到增强,从而使得 CF 易于作为 PTFE 涂层的增强相。

2.2 MCF 化学结构与元素表征

图 3 为 CF 改性前后的 FTIR 图谱。由图 3 可知,未改性的 CF 谱图十分光滑(图 3 中 1 线所示),没有出现明显的峰值,不存在基团,表明其表面活性较差。而经过 Si69 偶联剂改性处理的



(a) Unmodified CF　　(b) MCF

图 2　碳纤维改性前后的 SEM

Fig. 2　SEM before and after CF modification

CF(图 3 中 2 线所示)在 3403 cm^{-1} 和 1604 cm^{-1} 附近的宽吸收峰代表游离态水的-OH 的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰。在 2926 cm^{-1}、1406 cm^{-1} 处各出现了一个特殊吸收峰,分别为 CH_3O-对称伸缩振动吸收峰和反对称弯曲振动的特征峰。Si－O－C 的伸缩振动峰出现在 1240 cm^{-1} 处,表明了 CF 的羟基与 Si69 偶联剂的羟基会发生反应,也证明了偶联剂本身会相互反应生成长链。同时,Si-O-Si 反对称伸缩振动峰在 1070 cm^{-1} 处出现很强的吸收带,Si-OH 的伸缩振动峰出现在 949 cm^{-1} 处,说明经浓 HNO_3 氧化的 CF 表面的羧基与 Si69 偶联剂的羟基发生了缩合反应生成化学键,使 Si69 成功接枝到 CF 表面。

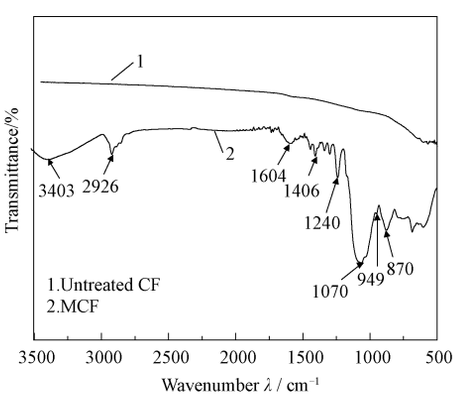
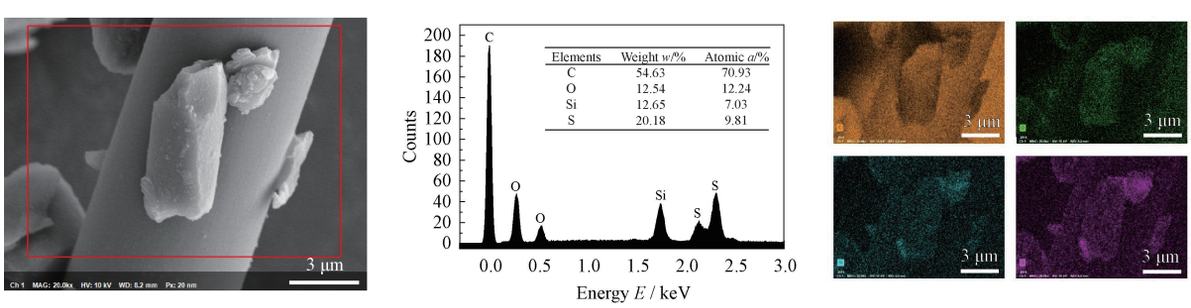


图 3　CF 改性前后的 FTIR 图谱

Fig. 3　FTIR spectrum before and after CF modification

为了进一步分析改性后 CF 的成分和含量,对 MCF 进行 EDS 元素成像定性和半定量分析。如图 4 所示为 MCF 不同元素的面 EDS 分布图。图 4(a)框内 MCF 为面扫区域,可以看出 MCF 表面被一层致密的硅烷薄膜覆盖,上面紧密附着一些块状颗粒,与图 2 的 MCF 微观形貌图对应。结合图 4(b)和图 4(c)元素含量分析,可知 C、O、Si、S 元素在整块 MCF 上的分布比较均匀,其含量分别为 54.63%、12.54%、12.65%和 20.18%。其中 Si 和 S 元素全部来源于 Si69,且所占元素质量分数较大,表明 Si69 偶联剂在 CF 上接枝量较大。O/C 比(质量分数比)可用来表征在 CF 上引入含氧新官能团的含量,经 Si69 改性处理后的 O/C 达到 23.0%,说明在 MCF 表面引入许多羟基等



(a) Micro-morphology of MCF　　(b) Energy spectrum of MCF　　(c) EDS element imaging

图 4　MCF 的元素面分布 EDS 图像

Fig. 4　EDS image of MCF element surface distribution

含氧的新官能团,与上述红外光谱结果相对应。

结合改性 CF 前后的表面形貌、化学结构与元素表征分析可知,经 Si69 偶联剂接枝改性的 CF 表面变粗糙,其表面活性显著提高,有利于增强 CF 与涂层的结合强度。图 5 为 Si69 偶联剂接枝 MCF 原理图。

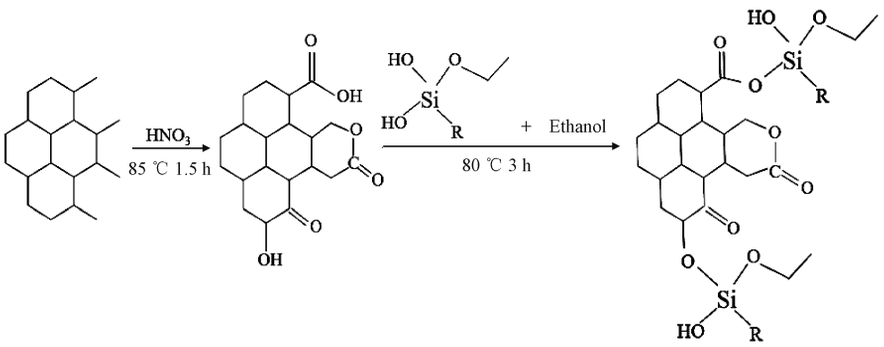
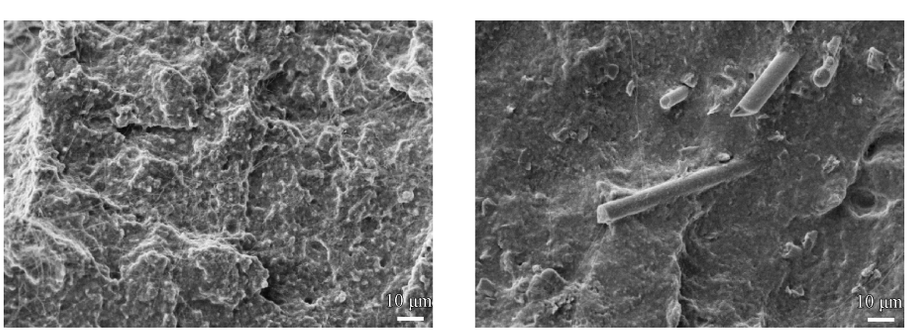


图 5 Si69 偶联剂接枝 MCF 原理图

Fig. 5 Si69 coupling agent grafted MCF schematic

2.3 MCF 填充对涂层断面形貌影响

如图 6 所示为 PTFE 复合涂层的断面微观形貌图。将 MCF 填入 PTFE 复合涂层中,研究涂层的微观结构,聚四氟乙烯是由结晶薄片与无序非晶相间的“带状结晶”构成的聚集体[18]。如图 6(a)所示,当涂层内未填充 MCF 时,涂层断面较为平整。但纯 PTFE 承载能力低、耐磨损性能较差且易出现“冷流”现象[19],经高温易团聚形成团聚体,不能均匀分散。AP 粘结剂在高温下自身会发生聚合反应,形成应力集中,增加涂层内部缺陷,会出现孔洞和分层缺陷。涂层中填入 4%MCF(质量分数)时,如图 6(b)所示,从断面可看到 MCF,且 PTFE 骨料和粘结剂紧密包裹着 MCF,无明显间隙,结合良好。由于 MCF 的填入,“带状结晶”PTFE 会向同一方向生长,且互相缠绕形成致密均匀的表面,很明显改善涂层的缝隙和分层现象。与 PTFE 涂层结合紧密的 MCF 与涂层共同承担外部载荷,有效保护 PTFE 涂层因摩擦导致的材料剥离,从而在很大程度上提高涂层的耐磨性能。



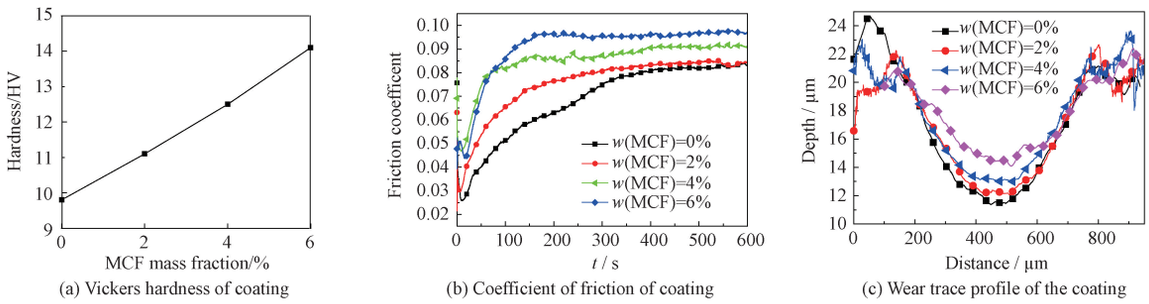
(a) Fill 0% MCF (mass friction) (b) Fill 4% MCF (mass friction)

图 6 PTFE 复合涂层的断面 SEM

Fig. 6 Section SEM of PTFE composite coating

2.4 涂层的摩擦学性能表征

图 7(a)显示了不同 MCF 下 PTFE 复合涂层的维氏硬度。随着 MCF 含量增多,涂层的硬度整体呈显著上升趋势。当 MCF 质量分数从 0%增加到 6%,涂层的硬度从 9.8 HV 急剧提高到 14.1 HV,硬度值提高了 43.9%,这是由于填充的增强材料 MCF 无规则分布在复合材料中承担部分由硬度测试过程产生的载荷。其优异的纵向强度和弹性模量,减轻了基体材料的塑性变形,从而提高了 PTFE 涂层的硬度。且经过 Si69 偶联剂改性处理的 CF 表面也更加粗糙,粘结剂能更有效地填充在骨料与纤维之间的空隙



(a) Vickers hardness of coating　(b) Coefficient of friction of coating　(c) Wear trace profile of the coating

图 7　不同 MCF 下 PTFE 复合涂层的摩擦学性能表征

Fig. 7　Characterization of the tribological properties of PTFE composite coatings under different MCFs

中，提高涂层的致密性，从而提高了涂层表面的硬度。

图 7(b)所示为不同含量 MCF 下 PTFE 复合涂层的摩擦因数。由图 7(b)可知，在填充不同质量分数(0%、2%、4%、6%)的 MCF 下，PTFE 复合涂层的摩擦因数分别为 0.082、0.085、0.091、0.096。在摩擦的过程中由于转移膜的形成，涂层的摩擦因数在 4 min 后逐渐达到平稳状态。聚四氟乙烯(PTFE)具有化学惰性，低摩擦因数[20]，故不添加 CF 的 PFTE 复合涂层摩擦因数最小。涂层的摩擦因数随着 CF 含量增加而增大，且增幅较为明显。这是由于 CF 与 PTFE 之间存在两相兼容性，摩擦因数会有一定的增大。而 MCF 质量分数为 4%的涂层更易形成转移膜，最早达到稳定摩擦阶段。

图 7(c)所示分别为不同 MCF 下 PTFE 复合涂层的磨痕轮廓图，据此研究不同 MCF 含量下 PTFE 复合涂层磨损率高低。结合两者可知，在摩擦过程中，对磨小球与涂层表面接触时，首先挤压涂层，使涂层接触位置发生形变，磨痕两侧产生较为明显的突起。添加 MCF 质量分数分别为 0%、2%和 4%的涂层磨痕表面比较光滑，磨损量随 MCF 增加而减少，耐磨性能有了显著的提高。由于涂层硬度的提升，磨痕深度随之减少。表 2 显示了涂层的磨损结果。

不添加 MCF 时，涂层磨痕深度为 9.59 mm，磨损率达到 3.20×10^{-4} mm^3/(N·m)，其两侧的塑性变形比较明显。填充 6% MCF(6%为质量分数，下同)的涂层的磨损率达到最小值，但 MCF 过多，磨痕表面不够光滑。当 w(MCF)= 4%，与纯 PTFE 相比，磨痕深度减少了 40.8%，磨损率降低 37.8%。产生这种变化趋势的原因是：MCF 的加入可以提高复合材料的耐磨损性能，随着 PTFE 基体被磨损，裸露的 MCF 能够承受剪切力而保护基体[21]。可知，填充 4%MCF 不仅能显著提高涂层的耐磨性能，还能维持涂层磨痕表面的连续性，降低摩擦因数。

表 2　涂层的磨损结果

Table 2　Coating wear results

Mass fraction of MCF/%	W_1/μm	W_2/μm^3	W_3/(mm^3·N^{-1}·m^{-1})
0	9.59	2.11×10^8	3.20×10^{-4}
2	8.79	1.90×10^8	2.88×10^{-4}
4	7.54	1.47×10^8	2.24×10^{-4}
6	5.68	1.18×10^8	1.79×10^{-4}

Notes: W_1 is the wear depth of different AP content; W_2 is the wear loss of different AP content; W_3 is the wear rate of different AP content.

2.5　涂层的磨损机理研究

图 8 为用 PTFE 复合涂层润滑的对磨小球表面的 EDS 分析图。从图 8 可看出在对磨小球磨痕处附着许多片状材料，经过 EDS 元素分析，该附着材料主要化学元素为 C、F、Al、O、P，可判定为 PTFE 复合涂层材料，故可知在摩擦过程中一部分材料会从基体中脱离，并且转移附着在对偶摩擦表面上，表明涂层与对磨小球摩擦时会产生转移膜，从而降低摩擦因数。从图 8(a)可知，对磨陶瓷小球磨痕表面十分光滑，且紧密附着大量的涂层材料，对应图 7(c)，在不填充 MCF 时，磨损转移量明显增大。由于在摩擦过程中，转移到对磨小球的材料与涂层能隔离摩擦表面，起到一定的减摩效果。从图 8(b)可知，对磨小球表面磨痕清晰，出现明显的犁沟，但只附着了少量的

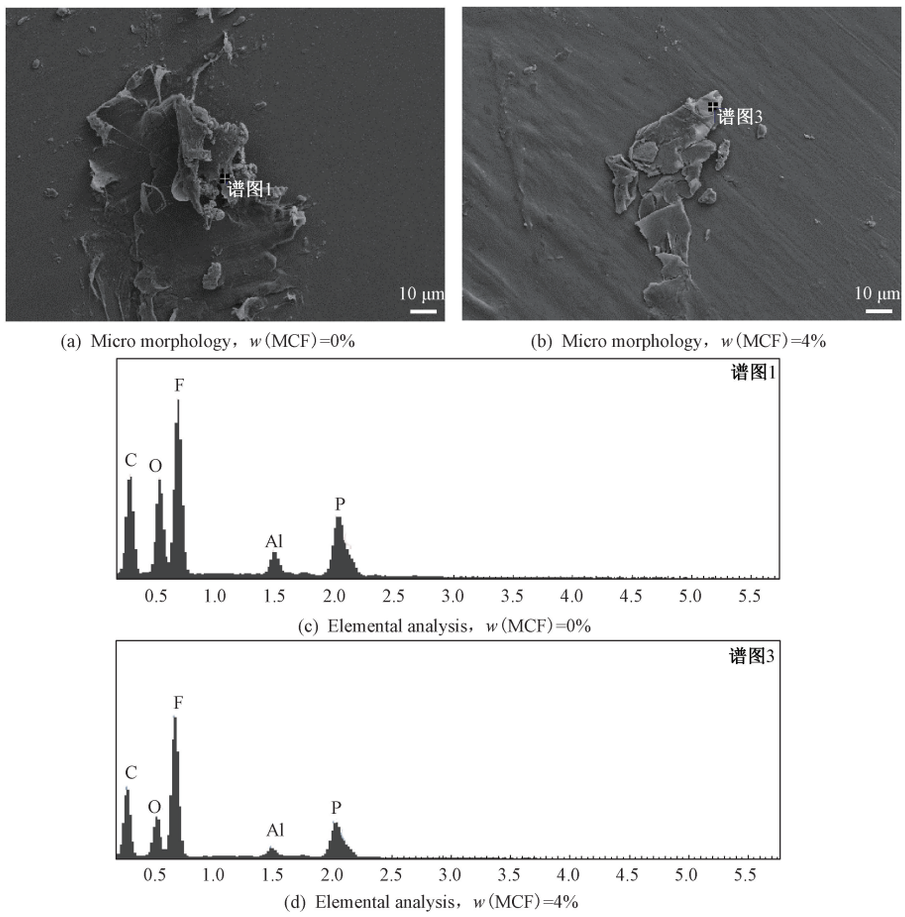


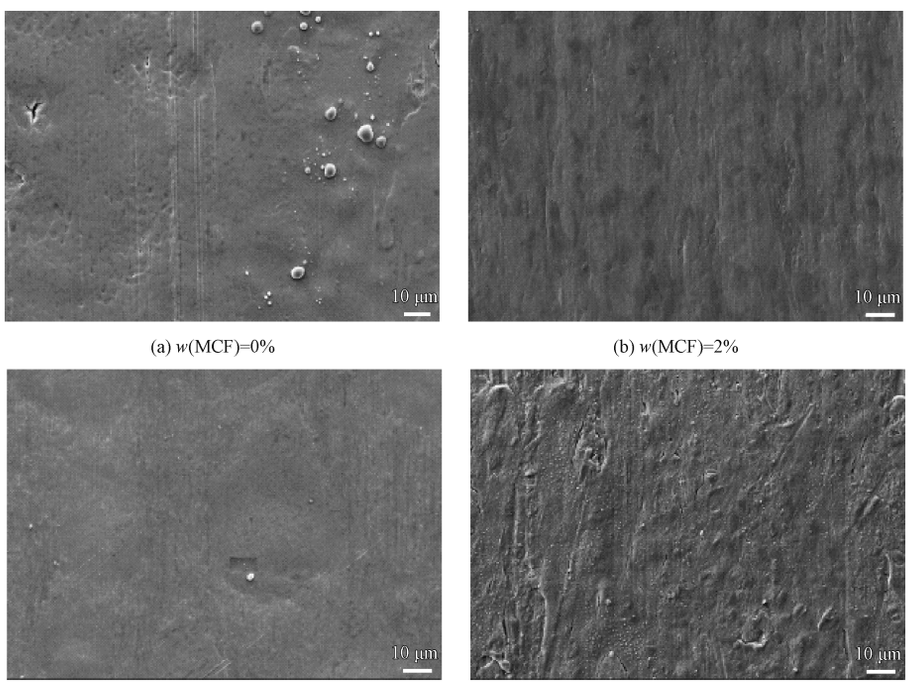
图 8 用 PTFE 复合涂层润滑的对磨小球表面的 EDS 分析图

Fig. 8 EDS analysis diagram of the surface of the grinding ball lubricated with PTFE composite coating

涂层材料,表明填充 4% MCF 使 PTFE 复合涂层材料能紧密粘合。由于磨损转移量较少,故形成的转移膜较少,对应图 7(b)中,填充 MCF 含量越高,摩擦因数越大。结合图 8(c)和图 8(d)可知,对磨小球磨痕表面附着材料有 C、F、Al、O、P 元素。含量占比高的 C 与 F 主要来自于 PFPE 氟碳基,部分 C 元素来自 MCF,转移材料能够很好地附着于摩擦表面,起到很好的减摩效果。Al、O、P 主要来自无机粘结剂和 Al_2O_3 填充物。相比不填充 MCF,填充 4% MCF 的 PTFE 复合涂层转移到对磨小球摩擦的材料明显减少,验证了由于 MCF 的填充,会有更多的粘结剂紧密包裹着 PTFE,使得 PTFE 复合涂层与 MCF 共同承受载荷。

由 EDS 结果分析出,在摩擦时,基体材料向对偶摩擦表面转移,这样就产生了一个强附着力和连贯的转移膜。图 9 所示为不同含量 MCF 下 PTFE 复合涂层磨痕 SEM 图。它显示了在 2000 倍扫描电子显微镜下不同含量 MCF 下 PTFE 复合涂层磨痕形貌图。相比于未填充 MCF,在涂层中加入 MCF,磨痕表面均匀致密,且少有气孔缺陷。当不添加 MCF 时,磨痕表面不够光滑,明显有少量细小气孔和缺陷,且硬度较低的 PTFE 经过对磨小球的挤压,磨痕表面会发生变形。由于 PTFE 的承载能力差,对磨小球反复运动中在摩擦表面会产生轻微的犁沟(图 9(a))。填充 2% MCF 时,磨痕表面较为均匀,但涂层硬度不够,磨痕较深,会有少量纤维拔出,导致表面不够平整。由于填充的 MCF 含量不够,在磨痕表面还存在细小颗粒,在摩擦过程中,会产生少量轻微且不连续的摩擦犁沟(图 9(b))。当填充 4%MCF 时,磨痕表面均匀致密。由于硬质材料 MCF 存在,能显著减轻涂层的塑性变形,其磨痕深度较浅。填充适当质量分数的 MCF 易于分散在骨料和 AP 粘结剂中,且随着 PTFE 逐渐被磨损,MCF 裸露在复合涂层表面承担部分载荷,有效保护聚合

物基体不被磨损，从而使摩擦面变得更加均匀，磨损率明显下降（图 9(c)）。当 MCF 含量为 6% 时，由于大量 MCF 存在，磨痕最浅。但过量的 MCF 不能有效地分散在骨料中，易出现团聚现象，导致 MCF 与 PTFE 骨料之间的结合力下降。在摩擦力破坏时，过量 MCF 多表现为纤维拔出[22]，并参与磨粒磨损，导致涂层表面凹凸不平（图 9(d)）。以上分析可知，MCF 的掺入，显著提高了复合材料的耐磨性能，且含量为 4%时，涂层的磨痕表面质量最好。



(a) w(MCF)=0%　(b) w(MCF)=2%

(c) w(MCF)=4%　(d) w(MCF)=6%

图 9　不同 MCF 含量下 PTFE 复合涂层磨痕 SEM 形貌

Fig. 9　SEM of PTFE composite coating wear mark under different mass fraction of MCF

3　结　论

（1）利用双-[γ-(三乙氧基硅基)丙基]四硫化物(Si69)混合液对 CF 表面进行改性处理。Si69 能成功接枝到 CF 表面，形成一层致密的薄膜，使其表面变得更粗糙。Si69 偶联剂的引入能明显提高 CF 表面活性，进而改善 CF 填充物与 PTFE 骨料之间的结合力。

（2）改性碳纤维 MCF 能显著提高 PTFE 复合涂层的摩擦学性能，改善涂层表面质量。涂层的硬度和耐磨性能随着 MCF 增加而增大，摩擦因数也有所提高。当 MCF 含量为 4%时，综合摩擦性能最好，涂层的硬度达到 12.5 HV，摩擦因数为 0.091。与未改性 CF 相比，填充效果显著提升，其磨损率仅为 2.24×10^{-4} $mm^3/(N\cdot m)$，下降了 37.8%，且涂层磨痕表面十分平整致密。

参考文献

[1] SHI Y J, FENG X, WANG H Y, et al. Tribological properties of PTFE composites filled with surface-treated carbon fiber[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(20): 8465-8469.

[2] 程梦萱，吕建峰，程鑫，等. 聚四氟乙烯/MoS_2 复合材料的制备及性能研究[J]. 广东化工，2020，47(3)：1-2.
CHENG M X, LU J F, CHENG X, et al. Preparation and properties of PTFE/MoS_2 composite materials[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(3): 1-2 (in Chinese).

[3] 章玉丹，丁庆军，赵盖，等. 碳纤维改性 POB/PTFE 基超声电机耐磨涂层[J]. 塑料，2015，44(5)：70-73.
ZHANG Y D, DING Q J, ZHAO GAI, et al. Carbon fiber modified POB/PTFE based ultrasonic motor wear-resistant coating[J]. Plastics, 2015, 44(5): 70-73 (in Chinese).

[4] TRABELSIM M, KHARRAT M, DAMMAK M. Impact of lubrication on the tribological behaviour of PTFE composites for guide rings application[J]. Bulletin of Materials Science, 2016, 39(5): 1205-1211.

[5] 吴昊，朱丽娜，岳文，等. PTFE 复合涂层的摩擦学性能及疏水性能研究现状[J]. 材料导报，2018，32(增刊 1)：

284-288.
WU H, ZHU L N, YUE W, et al. Research status of tribological properties and hydrophobic properties of PTFE composite coatings[J]. Materials Herald, 2018, 32(S1): 284-288 (in Chinese).

[6] LIU Y D,KUMAR S. Recent progress in fabrication, structure, and properties of carbon fibers[J]. Polymer Reviews, 2012, 52(3-4): 234-258.

[7] SUN S Y, HE Y D, WANG X D, et al. Flammability characteristics and performance of halogen-free flame-retarded polyoxymethylene based on phosphorus-nitrogen synergistic effects[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(1): 611-622.

[8] 谢苏江, 谢文谦. 石墨烯/聚四氟乙烯复合密封材料的制备及性能研究[J]. 润滑与密封, 2018, 43(9): 104-107,140.
XIE S J, XIE W Q. Preparation and performance study of graphene/polytetrafluoroethylene composite sealing materials [J]. Lubrication and Sealing, 2018, 43(9): 104-107+14 (in Chinese).

[9] ZHANG Y Y, ZHANG Y Z, LIU Y, et al. A novel surface modification of carbon fiber for high-performance thermoplastic polyurethane composites[J]. Applied Surface Science, 2016, 382: 144-154.

[10] 董凤霞, 侯国梁, 刘亮, 等. 稀土改性对碳纤维增强聚酰亚胺复合材料在不同温度下摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(2): 148-154.
DONG F X, HOU G L, LIU L, et al. Effect of rare earth modification on tribological properties of carbon fiber reinforced polyimide composites at different temperatures[J]. Journal of Tribology, 2017, 37(2): 148-154 (in Chinese).

[11] HE, W Y, SHI Y F, LIN J J, et al. Effects of poly(oxyethylene)-block structure in polyetheramines on the modified carbon nanotube/poly(lactic acid) composites[J]. Composites Part A-applied Science and Manufacturing, 2015, 78: 18-26.

[12] 王莉, 黄应军,周柏青, 等. 改性碳纤维/有机硅复合材料的制备及力学性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(12): 50-53.
WANG L, HUANG Y J, ZHOU B Q, et al. Preparation and mechanical properties of modified carbon fiber/silicone composite materials[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(12): 50-53 (in Chinese).

[13] 李娜, 李晓屿, 刘丽, 等. 电泳沉积氧化石墨烯的碳纤维表面改性及其增强树脂复合材料界面性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(7): 1571-1580.
LI N, LI X Y, LIU L, et al. Surface modification of electrodeposited graphene oxide carbon fiber and its reinforced interface properties of resin composites[J]. Journal of Composites,2020, 37(7): 1571-1580 (in Chinese).

[14] MOSEENKOV S I, KRASNIKOV D V, KAZAKOVA M V,et al. Modification of the surface of carbon fibers with multiwalled carbon nanotubes and its effect on mechanical characteristics of composites with epoxy resin[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2016, 89(12): 1969-1977.

[15] 王新鹏, 田莳. 碳化硅纤维增强磷酸铝基复合材料的制备和性能研究[J]. 功能材料, 2005(11): 1693-1695+1700.
WANG X P, TIAN S. Research on preparation and performance of silicon carbide fiber reinforced aluminum phosphate composites[J]. Functional Materials, 2005(11): 1693-1695+1700 (in Chinese).

[16] FRANCK V, LLARIA B, ARNAUD T, et al. Reactivity of bis[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide (TESPT) silane coupling agent over hydrated silica: Operando IR Spectroscopy and Chemometrics Study[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(8): 4056-4071.

[17] HUANG A, PENG X F, TURNG L. In-situ fibrillated polytetrafluoroethylene (PTFE) in thermoplastic polyurethane (TPU) via melt blending: Effect on rheological behavior, mechanical properties, and microcellular foamability [J]. Polymer, 2018, 134: 263-274.

[18] 张万卿, 李洪春, 马海瑞. 碳纤维增强聚四氟乙烯材料微观结构[J]. 火箭推进, 2019, 45(2): 74-78.
ZHANG W Q, LI H C, MA H R. Microstructure of carbon fiber reinforced PTFE material [J]. Rocket Propulsion, 2019, 45(2): 74-78 (in Chinese).

[19] 裴高林, 李红波, 苏正涛. 不同固体润滑填料对聚四氟乙烯性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(6): 122-127.
PEI G L, LI H B, SU Z T. The effect of different solid lubricating fillers on the properties of PTFE[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(6): 122-127 (in Chinese).

[20] HARRIS K L, PITENIS A A, SAWYER W G,et al. PTFE tribology and the role of mechanochemistry in the development of protective surface films[J]. Macromolecules, 2015, 48(11): 3739-3745.

[21] ZHANG X L, PEI X Q, ZHANG J P, et al. Effects of carbon fiber surface treatment on the friction and wear behavior of 2D woven carbon fabric/phenolic composites[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 339(1): 7-12.

[22] 王瑞柳, 徐广标, 何越超. 聚四氟乙烯(PTFE)纤维结构、性能与应用研究进展[J]. 纺织科学与工程学报, 2018, 35(3): 113-117.
WANG R L, XU G B, HE Y C. Research progress of polytetrafluoroethylene (PTFE) fiber structure, properties and applications[J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2018, 35(3): 113-117 (in Chinese).