2020

引用格式: 靳宇, 信春玲, 何亚东, 等. 纳米二氧化硅修饰玻纤表面对玻纤增强聚丙烯复合材料性能的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020, 47(2): 36-43.

JIN Yu, XIN ChunLing, HE YaDong, et al. The effect of nano-silica modified glass fiber on the properties of glass fiber reinforced polypropylene composites [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020, 47(2):36-43.

纳米二氧化硅修饰玻纤表面对玻纤增强聚丙烯 复合材料性能的影响

新 字¹ 信春玲^{1,2*} 何亚东^{1,2} 闫宝瑞¹ 任 峰¹ 李 锐¹ (北京化工大学 1. 机电工程学院; 2. 教育部高分子材料加工装备工程研究中心, 北京 100029)

摘 要:基于纳米颗粒比表面积高的特性,将超声震荡分散后的纳米 SiO₂通过化学接枝方法修饰玻璃纤维表面制备玻璃纤维/聚丙烯热塑性复合材料。通过扫描电子显微镜(SEM)表征纳米 SiO₂在玻纤表面的分布状态及其与纤维树脂的结合情况,结果表明纳米颗粒在纤维表面分布状况良好,纤维与树脂能较为紧密地结合。通过动、静态力学测试表征复合材料的界面结合情况及整体力学性能,结果表明复合材料在动态热机械分析(DMA)测试下具备良好的综合界面性能;与空白组对比,复合材料的层间剪切强度最高提升约 86%,拉伸强度最高提升约 300%,弯曲强度最高提升约 94%。

关键词:界面结合性能;纳米二氧化硅;超声分散;玻纤聚丙烯复合材料

中图分类号: TQ322 **DOI**: 10.13543/j. bhxbzr. 2020. 02. 006

引言

纤维增强树脂基复合材料由于其高比强度、高比模量和可设计性而广泛用于航空航天、汽车工业及石化等领域,其按树脂基体可分为热固性复合材料和热塑性复合材料,其中纤维增强热塑树脂基复合材料因其综合力学性能优异、预浸料存储周期长、制品成型周期短、可回收等诸多优点而备受工业界和学术界青睐^[1-5]。

在纤维增强复合材料的构成中,界面相在增强相与基体相之间起到十分关键的连结作用,对复合材料的各项性能都有着程度不一的影响^[6-7]。一般界面优化的方法有两种—纤维表面处理和基体改性^[8-9]。研究表明,采用硅烷偶联剂将纳米 SiO₂接

性能,且节约成本,具备投入工业化生产的可能性^[10]。 均匀分散的纳米粒子具有优异的比表面积和高

枝到玻璃纤维表面可简单高效地提高复合材料界面

均匀分散的纳米粒子具有优异的比表面积和高的表面活性,是复合改性的理想材料。但纳米粒子极易团聚^[11],若由于分散不均产生较大团聚物,则仅相当于普通填料,将大大降低改性效果^[12],可见纳米粒子的分散程度对材料的改性效果有很大影响。目前主要的分散方法有物理分散(如机械搅拌分散、超声波分散等)与化学分散(如偶联剂法、分散剂法等)等^[13-14]。其中,超声波分散具备高质、高效、绿色环保等优势^[15],其关键是空化效应,通过超声波的空化作用对纳米 SiO₂分散解聚,可使纳米 SiO₂在水相中分散稳定性显著提高^[16]。

本文借助纳米颗粒比表面积高的特性修饰纤维表面,在高速搅拌基础上加用超声震荡以获得分散更加均匀的纳米 SiO₂悬浮液,并将纳米 SiO₂通过化学接枝方式修饰玻璃纤维表面以制备玻璃纤维/聚丙烯热塑性复合材料,对其进行静态力学、动态力学及扫描电子显微镜(SEM)等测试,对复合材料界面结合情况与整体力学性能进行综合表征。实验结果

收稿日期: 2019-11-04

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0302005);中石化重大科技项目—绿色环保汽车轻量化材料技术开发与应用(218013)

第一作者: 女,1993 年生,硕士生

* 通信联系人

E-mail: xincl@ mail. buct. edu. cn

表明,复合材料在界面结合程度及各项力学性能方面均获得较大提升。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚丙烯(PP) M02,中国石化扬子石化有限公司;玻璃纤维布 EWR400E-100,浙江巨石集团有限公司;聚丙烯接枝马来酸酐 (PP-g-MAH) MD 353D,美国杜邦公司;纳米二氧化硅,平均粒径30 nm,比表面积600 m²/g,北京德科岛金科技有限公司;无水乙醇B0301002,北京化工厂;硅烷偶联剂3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550),南京辰工有机硅材料有限公司;去离子水,自制。

1.2 纤维表面修饰及复合材料制备

本文选用 KH550 为偶联剂,其经水解反应后产生的硅醇基可与玻璃纤维及纳米 SiO_2 表面的羟基发生缩聚,以此将 SiO_2 以化学方式接枝到纤维表面[17-18]。纳米 SiO_2 、偶联剂和玻纤的反应过程如图 1 所示。

图 1 纳米 SiO₂、偶联剂及玻纤反应过程

Fig. 1 Schematic of the reaction of nano-SiO $_2$, and the coupling agent with the glass fiber

1.2.1 实验方案设计

为充分考察各因素的影响,设计实验方案如表1所示。

表 1 实验方案设计 Table 1 Experimental parameters

组别	$w($ 纳米 $\mathrm{SiO}_2)/\%$	$w(\mathrm{KH550})/\%$	超声
1	0	0	_
2	0. 5	0	_
3	0	0. 5	_
4	0. 5	0.5	_
5	0. 25	0. 5	\checkmark
6	0. 5	0.5	\checkmark
7	0.75	0.5	\checkmark

1.2.2 玻璃纤维布/聚丙烯复合材料的制备

实验所用全部玻璃纤维布均已提前于 $400 \,^{\circ}$ 马 弗炉中放置 $30 \,^{\circ}$ min 烧除其表面原有上浆剂。将不同浓度的纳米 SiO_2 加入 $\varphi=0.75$ 的乙醇溶液中得到纳米 SiO_2 悬浮液。将 0.5% (质量分数) KH550 加入 $\varphi=0.75$ 的乙醇溶液中得到 KH550 溶液。将玻纤布置于电热恒温鼓风干燥箱中 $100 \,^{\circ}$ 干燥 $3 \,^{\circ}$ h 进行烘干处理。

第1组置为空白组,不做其他处理;第2组: 0.5%的纳米 SiO, 悬浮液于电动搅拌器中 1500 r/min搅拌 1 h,将玻璃纤维布浸入分散好的纳 米 SiO₂悬浮液 15 min 后取出,烘干后备用;第3组: 将玻璃纤维布浸入 KH550 溶液 15 min 后取出,烘干 后备用;第4组:将0.5%纳米SiO,悬浮液置于高速 搅拌器中1500 r/min 搅拌1h,将玻璃纤维布先浸入 纳米 SiO, 悬浮液 15 min, 取出烘干后再浸入 KH550 溶液中15 min,取出后再次烘干备用;第5、6、7组纳 米 SiO, 悬浮液浓度分别取 0.25%、0.5%、0.75%, 将悬浮液先分别置于高速搅拌器中1500 r/min 搅拌 1h,再将其分别置于超声波清洗器中,功率 100 W、 频率 40 kHz 震荡 1 h,将玻璃纤维布分别浸入纳米 SiO。悬浮液 15 min, 取出烘干后再分别浸入 KH550 溶液中 15 min, 取出再次烘干后备用。实验室自制 含聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)10%(质量分 数)的聚丙烯薄膜,厚约0.3 mm,将处理好的4层玻 纤布与5层薄膜交替放入模具,在模压机中于 190 ℃、1 MPa 下压制 10 min,制得玻璃纤维布/聚丙 烯层合板材料。

1.3 测试与表征

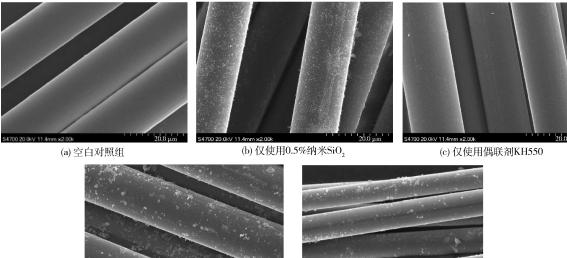
动态机械力学测试使用三点弯曲法,测试温度为-20~100℃,升温速率为5℃/min,测试频率为1Hz。层间剪切强度按照JCT773—2010《纤维增强塑料短梁法测定层间剪切强度》测定;拉伸强度按照GBT1447—2005《纤维增强塑料拉伸性能试验方法》测定;弯曲强度测试根据GBT1449—2005《纤维增强塑料弯曲性能试验方法》测定。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO,修饰玻璃纤维的表面形态

图 2、图 3 展示了纤维经不同条件处理后在 2k 倍率电镜下的表面形态。

由图 2 可看出,空白组去除原有上浆剂后的玻璃纤维表面光滑;仅使用 0.5% SiO₂组可见纤维表面

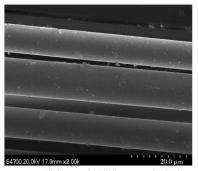


(d) 0.5%纳米SiO₂+偶联剂KH550

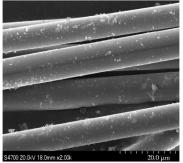
(e) 0.5%纳米SiO,+偶联剂KH550+超声处理

图 2 1~4、6 组条件处理后纳米 SiO、修饰玻璃纤维的表面形态和分散状态

Topography and dispersion of nano-silica modified glass fiber surfaces (experiments 1 - 4 and 6)



(a) 0.25%纳米SiO₂+偶联剂KH550+超声处理



(b) 0.5%纳米SiO₂+偶联剂KH550+超声处理 (c) 0.75%纳米SiO₂+偶联剂KH550+超声处理

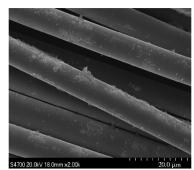


图 3 5~7 组条件处理后纳米 SiO₂修饰玻璃纤维的表面形态和分散状态

Fig. 3 Topography and dispersion of nano-silica modified glass fiber surfaces (experiments 5-7)

分布着成片的物理吸附的纳米 SiO,;仅使用 KH550 组经偶联剂处理后表面依旧光滑; 0.5% SiO, + KH550 组中,可见分布于玻纤表面的纳米 SiO2颗粒 呈小团聚体状;0.5% SiO2 + KH550 组与 0.5% SiO2 + KH550+超声组的纳米 SiO,浓度相同,但由于 0.5% SiO₂ + KH550 + 超声组经超声震荡分散过的 缘故,纳米 SiO,团聚体体积明显减小,小团聚体在 纤维表面分布更加均匀,接触面积更大,界面之间的 作用力(如摩擦力、范德华力等)也将更大,这样更 有利于玻纤与树脂结合。

从图 3 中可以观察到,在超声与 KH550 的共同 作用下,0.25%、0.5%的纳米SiO,在纤维表面的团 聚程度较轻,分散程度相对较好,其中0.25%组优 于 0.5% 组; 而在 0.75% 组中则仍可观察到大面积 的团聚体。这种现象可能是由于纳米 SiO,在乙醇 溶液中达到了分散的极限值,增加浓度并不能使其 分散得更好,反而使得小颗粒大片团聚。大片团聚 体的形成会导致纳米 SiO,在玻纤表面分布不均,且 不能在单层上很好地分散开来,进而影响复合材料 的界面结合性能。

2.2 玻璃纤维与聚丙烯树脂的层间撕裂情况

图 4 展示了各组纤维进行层间撕裂后在 2k 倍 率电镜下的表面形态。

从图 4 可看出,在进行层间撕裂后,空白组纤维 表面几乎无树脂残留,仅使用0.5%SiO2组与仅使用 KH550 组的纤维表面树脂残留量非常少,表明树脂 与纤维表面结合较弱。对比仅使用 0.5% SiO2组与

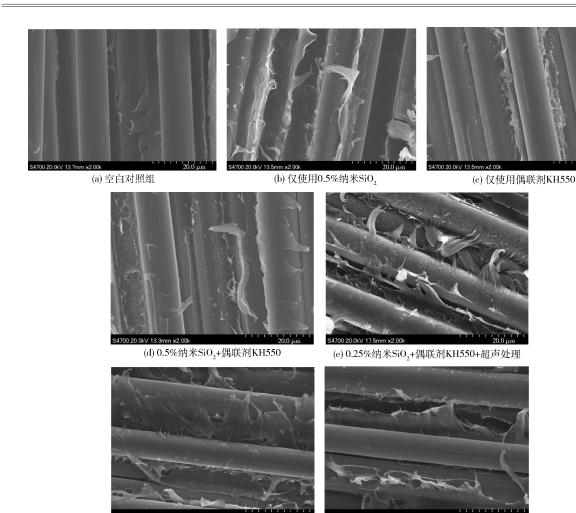


图 4 不同条件处理后复合材料的层间撕裂状态

Fig. 4 Interlaminar tear states of composites with different treatments

0.5% SiO₂ + KH550 组,可以看出 0.5% SiO₂ + KH550 组残留树脂多于仅使用 0.5% SiO,组,表明 纳米SiO2经过化学接枝的方法修饰后界面结合的 效果优于仅采用物理吸附的效果;对比0.5% SiO,+ KH550 组与 0.5% SiO₂ + KH550 + 超声组可看出, 0.5% SiO₂ + KH550 + 超声组纤维表面残留树脂多 于 0.5% SiO₂ + KH550 组,且残留树脂的形貌更加 细密,即两者结合得更加紧密,表明在高速搅拌器基 础上使用超声震荡分散纳米 SiO,后界面结合效果 优于仅使用高速搅拌器的效果;对比 0.25% SiO,+ KH550 + 超声组、0.5% SiO₂ + KH550 + 超声组、 0.75% SiO, + KH550 + 超声组可看出,纤维表面残 留树脂量由高到低分别为 0.25% 组、0.5% 组、 0.75%组,且从残留树脂形貌来看,0.25%组残留树 脂最为细密且呈拉丝状,0.75%组残留树脂多呈片 状,而0.5%组介于两者之间,更偏向于片状。结合

(f) 0.5%纳米SiO,+偶联剂KH550+超声处理

图 3 的纳米 SiO_2 分布情况可知,纳米粒子的分散状况越好,纤维与树脂的结合程度越好。

2.3 纳米 SiO。修饰玻纤表面前后质量对比

(g) 0.75%纳米SiO,+偶联剂KH550+超声处理

为直观量化不同处理方式下纳米 SiO₂修饰玻纤表面的情况,设置了5组修饰前后质量对照试验,结果如表2所示。各组取5块60mm×50mm、质量为4g的烧除表面上浆剂后的玻纤网格布,测量经不同条件处理前后的质量,最终取各组的平均质量差值。由于各样品面积及修饰前质量均相同,且液体均在烘干过程中蒸发,除去浮层后质量差值可近似为修饰到玻纤表面的纳米 SiO₂的质量。如表2中数据所示,0.5% SiO₂ + KH550 组的平均质量差值为0.019g,相较于仅0.5% SiO₂ 组的平均质量差值0.017g有所提高;而0.5% SiO₂ + KH550 +超声组平均质量差值则可达到0.022g,与0.5% SiO₂ + KH550 组相比又进一步提升。在同时使用偶联剂

与超声的处理方式下, 0.25% SiO₂、0.5% SiO₂、0.75% SiO₂ 3 种浓度下平均质量差值分别为 0.023 g、0.022 g、0.020 g,可知纳米 SiO₂在纤维表面的修饰量随着纳米 SiO₂浓度的提升而降低, 这与 2.1、2.2 节中电镜图所反映的修饰情况一致。

表 2 玻璃纤维修饰前后质量差值
Table 2 Quality differences of glass fiber before and after modification

20 Dil	平均修饰	平均修饰	平均质量
组别 	前质量/g	后质量/g	差值/g
仅 0.5% SiO ₂ 组	4	4. 017	0. 017
$0.5\%\mathrm{SiO}_2$ + KH550 组	4	4. 019	0.019
0.25% SiO ₂ + KH550 + 超声组	4	4. 023	0. 023
0.5% SiO ₂ + KH550 + 超声组	4	4. 022	0.022
0.75% SiO ₂ + KH550 + 超声组	4	4. 020	0.020

2.4 复合材料的力学性能

2.4.1 动态机械力学性能

储能模量可直观表征复合材料动态下的界面传 递应力特性,其值越大,界面处聚合物分子越趋于稳 定,说明界面结合情况越好。树脂基体随着温度升 高而逐渐软化,故各组复合材料的储能模量均随着 温度升高而逐渐降低。图 5(a)展示了未经过超声 处理的样品的储能模量 E' 随温度变化的曲线。从 图中可知在动态测试下仅使用 0.5% SiO,组和仅使 用偶联剂 KH550 组的差别不明显,但相较于空白组 均有小幅度的提高; 而 0.5% SiO₂ + KH550 组在动 态下界面传递应力能力则明显优于其他 3 组。 图 5(b)展示了经超声处理样品的储能模量随温度 变化的曲线, 与图 5(a)的 0.5% SiO, + KH550 组对 比可知,0.5% SiO, + KH550 + 超声组在相同浓度条 件下,储能模量在整个温度范围内较未经超声处理 组有很大的提升,表明用超声震荡分散的纳米粒子 修饰纤维对复合材料界面结合效果有着明显的改善 作用。而对比均经超声处理的 0.25% SiO, + KH550 + 超声组、0.5% SiO₂ + KH550 + 超声组、0.75% SiO₂ + KH550+超声组,结合图3电镜表征可知,纳米二氧 化硅分散状况越好(0.25%组>0.5%组>0.75% 组)、储能模量越高(0.25%组>0.5%组>0.75% 组),界面传递应力能力越强。

损耗因子(tanδ)为损耗模量与储能模量之比, 其值越小,界面综合特性就越好。图 6(a)展示了未 经过超声处理的样品的损耗因子,从图中可以看出

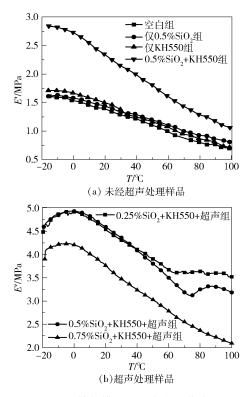


图 5 储能模量随温度变化曲线

Fig. 5 The storage modulus as a function of temperature

 $0.5\% \, \text{SiO}_2 + \text{KH550} \, \text{组的损耗因子是4} \, \text{组中最低的,}$ 体现了用化学方法接枝纳米 SiO,来修饰纤维后制 备的复合材料界面综合性能具有明显的优越性。 图 6(b)展示了超声处理样品的损耗因子,可以看出 其值由小到大顺序为 0.25% SiO₂ + KH550 + 超声组 < 0.5% SiO₂ + KH550 + 超声组 < 0.75% SiO₂ + KH550 + 超声组,综合图3电镜表征的分散效果可知,纳米二 氧化硅的分散效果越好(0.25%组>0.5%组> 0.75%组),复合材料的界面综合性能越好。结合 图 6(a)、(b)的 7 组数据可知,在较低温度区间,各 组材料的损耗因子峰宽度不同:前4组波峰明显 (图 6 (a)),后 3 组几乎观察不到明显波峰 (图 6(b))。由于各组复合材料的树脂和纤维体系 均相同,只是界面处理方法不同,所以峰宽的变化直 接反映了界面处的物理信息。通常损耗因子峰越 宽,表示生成的界面体积含量越大;曲线越平滑,半 峰宽则越大,所以当波峰不明显反而会使半峰宽趋 近于一个非常大的数值。该现象表明,经超声处理 的后3组样品界面体积明显大于未超声的前4组, 界面结合效果更佳;而在较高温度区间,可明显看出 0.25% SiO, + KH550 + 超声组的损耗因子为7组中

最小的一组。故总体来看,0.25% SiO,+ KH550+

超声组为综合性能最佳的一组,而该组也正是纳米 SiO₂分散效果相对最好的一组。该结果表明分散状况良好的纳米 SiO₂修饰玻璃纤维表面后,复合材料具备良好的综合界面性能,体现了化学接枝结合超声分散方法的优越性。

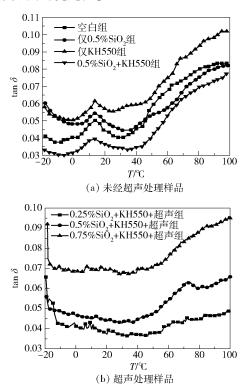


图 6 损耗因子随温度变化曲线

Fig. 6 The loss factor ($tan\delta$) as a function of temperature

2.4.2 层间剪切强度

图 7 反映了 7 组不同条件处理后的复合材料层 间剪切强度的测试结果。与空白对照组相比,仅使 用 0.5% SiO,组层间剪切强度提高了 43.9%,仅使 用偶联剂 KH550 组提高了 46.4%, 0.5% SiO₂ + KH550 组提高了 62.9%, 0.25% SiO₂ + KH550 + 超 声组提高了 86.7%, 0.5% SiO2 + KH550 + 超声组提 高了 77.9%, 0.75% SiO₂ + KH550 + 超声组提高了 69.7%。对比仅使用 0.5% SiO, 组与 0.5% SiO, + KH550 组可知,纳米 SiO,通过化学接枝的方法作用 于纤维对层间剪切强度的改善效果优于仅单纯物理 吸附的方式;对比仅使用偶联剂 KH550 组与 0.5% SiO,+KH550组可知,相比于传统偶联剂的单一处 理,在此基础上加入纳米 SiO,能明显提升层间剪切 强度;对比 0.5% SiO₂ + KH550 组与 0.5% SiO₂ + KH550+超声组可知,在高速搅拌的基础上采用超 声震荡的方式来分散纳米 SiO2 能进一步提升复合材 料的层间结合效果。而通过 0.25% SiO₂ + KH550 + 超声组、0.5% SiO₂ + KH550 + 超声组、0.75% SiO₂ + KH550 + 超声组间的对比可知,随着纳米 SiO₂ 悬浮液浓度的升高,层间剪切强度依次降低。这是因为随着浓度的升高,纳米颗粒的团聚现象越发严重,故而界面结合效果越差,这与图 3 电镜表征所呈现的规律相符。

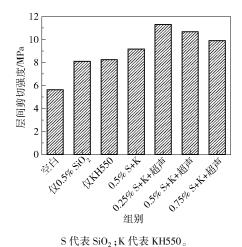
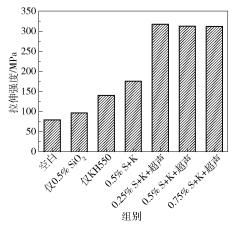


图 7 层间剪切强度

Fig. 7 The interlaminar shear strength

2.4.3 拉伸强度与弯曲强度

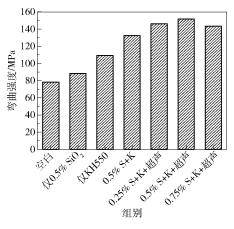
图 8 和图 9 分别展示了 7 组不同条件处理后的复合材料拉伸强度与弯曲强度测试结果。对图 8 拉伸强度进行分析,以空白组作为对照组,仅使用 $0.5\% \, \mathrm{SiO}_2$ 组提高 21.4%,仅使用偶联剂 KH550 组提高 77.03%, $0.5\% \, \mathrm{SiO}_2$ + KH550 组 提高 121.07%, $0.25\% \, \mathrm{SiO}_2$ + KH550 + 超声组提高了 300.08%, $0.5\% \, \mathrm{SiO}_2$ + KH550 + 超声组提高了



S 代表 SiO₂; K 代表 KH550。 图 8 拉伸强度

Fig. 8 The tensile strength

294. 4%, 0. 75% SiO_2 + KH550 + 超声组提高293. 23%。对图 9 弯曲强度进行分析,以空白组作为对照组,仅使用 0. 5% SiO_2 组提高 13. 07%,仅使用偶联剂 KH550 组提高 39. 76%, 0. 5% SiO_2 + KH550 组提高 69. 47%, 0. 25% SiO_2 + KH550 + 超声组提高 86. 93%, 0. 5% SiO_2 + KH550 + 超声组提高 94. 12%, 0. 75% SiO_2 + KH550 + 超声组提高 83. 37%。分析整体趋势可见,界面结合情况越理想,拉伸强度与弯曲强度则越佳,表明界面传递外载荷与基体应力的能力随界面结合效果的改善而得到增强。



S 代表 SiO₂; K 代表 KH550。 图 9 弯曲强度

Fig. 9 The bending strength

3 结 论

- (1)实验结果表明,使用硅烷偶联剂通过化学接枝方式将纳米 SiO₂修饰到纤维表面,可有效提高复合材料界面综合性能。
- (2)在高速搅拌基础上使用超声震荡方式分散 纳米 SiO₂悬浮液可有效减少团聚现象,使纳米粒子 更均匀地分布在纤维表面。
- (3)同时使用超声震荡和化学接枝方式处理纳米 SiO₂修饰纤维表面,可进一步显著提高复合材料的层间剪切性能和动态机械力学性能,实现界面综合力学性能的优化,并使拉伸性能与弯曲性能得到明显的提升,充分体现了基于纳米颗粒界面改性技术的优越性。

参考文献:

 LOZANO K, BARRERA E V. Nano fiber reinforced thermoplastic composites. I. Thermo analytical and mechani-

- cal analyses [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(1): 125-133.
- [2] PANTHAPULAKKAL S, ZERESHKIAN A, SAIN M. Preparation and characterization of wheat straw fibers for reinforcing application in injection molded thermoplastic composites [J]. Bioresource Technology, 2006, 97(2): 265-272.
- [3] 张志成. 玻璃纤维织物增强聚丙烯复合材料浸渍机理及界面结合性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
 - ZHANG Z C. The effect of nano-silica modified glass fiber on the interfacial properties of glass fiber/PP composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2016. (in Chinese)
- [4] VAIDYA U K, CHAWLA K K. Processing of fibre reinforced thermoplastic composites[J]. International Materials Reviews, 2008, 53(4): 185-218.
- [5] 杨建军. 连续纤维增强热塑性复合材料浸渍模拟及优化研究[D]. 北京:北京化工大学,2016. YANG J J. Impregnation simulation and optimization study of continuous fiber reinforced thermoplastic composite materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2016. (in Chinese)
- [6] BEYERLEIN I J, DEMKOWICZ M J, MISRA A, et al. Defect interface interactions [J]. Progress in Materials Science, 2015, 74: 125-210.
- [7] 伍章健. 复合材料界面和界面力学[J]. 应用基础与工程科学学报, 1995(3): 85-97.
 WU Z J. Composite interphase and interfacial mechanics
 [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 1995
- [8] ETCHEVERR Y M, BARBOSA S E. Glass fiber reinforced polypropylene mechanical properties enhancement by adhesion improvement [J]. Materials, 2012, 5(6): 1084-1113.

(3): 85-97. (in Chinese)

- [9] 严志云,石虹桥,梁世强,等.聚合物复合材料界面 粘合理论研究进展[J].仲恺农业技术学院学报, 2007,20(2):66-69.
 - YAN Z Y, SHI H Q, LANG S Q, et al. Progress of study on the interracial adhesion of polymer composites [J]. Journal of Zhongkai University of Agriculture and Technology, 2007, 20(2): 66-69. (in Chinese)
- [10] KARGER-KOCSIS J, MAHMOOD H, PEGORETTI A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites [J]. Progress in Materials Science, 2015, 73: 1-43.
- [11] 张惠. 改性纳米粒子增强聚合物基复合材料力学性能

- 的分子动力学模拟研究[D]. 广州:暨南大学, 2014. ZHANG H. Molecular dynamics study on the mechanical properties of modified nanopaticle reinforced polymer matrix composites [D]. Guangzhou: Jinan University, 2014. (in Chinese)
- [12] 方征平, 徐钰珍, 许承威. 纳米粒子对聚合物的改性 机理[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(2): 279-282.
 - FANG Z P, XU Y Z, XU C W. Modification mechanism of nanoparticles on polymers [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2003, 21(2): 279-282. (in Chinese)
- [13] 黄新民, 吴玉程. 纳米功能复合涂层[J]. 功能材料, 2000, 31(4): 419-420.

 HUANG X M, WU Y C. Nanometer functional coating
 - [J]. Journal of Function Materials, 2000, 31(4): 419–420. (in Chinese)
- [14] 宋晓岚, 王海波, 吴雪兰, 等. 纳米颗粒分散技术的 研究与发展[J]. 化工进展, 2005, 24(1): 47-52. SONG X L, WANG H B, WU X L, et al. Research and development of dispersion technique for nanopaticles[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2005, 24 (1): 47-52. (in Chinese)
- [15] 王广阔, 马建伟. 超声波对纳米材料分散性能影响的

- 研究[J]. 材料导报, 2005, 19(5): 160-161.
- WANG G K, MA J W. Effects on the dispersion property of nanomaterials given by ultrasonic frequencies and temperatures [J]. Materials Reports, 2005, 19(5): 160-161. (in Chinese)
- [16] 刘春玲, 严芬英, 赵春英. 超声预处理对纳米 SiO_2 的 分散稳定性影响[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(8): 32-34.
 - LIU C L, YAN F Y, ZHAO C Y. Influence of ultrasonic pretreatment on stability of nano-SiO₂ dispersion [J]. Plating and Finishing, 2015, 37(8): 32-34. (in Chinese)
- [17] 赵存挺, 冯新星, 吴芳, 等. 单分散纳米二氧化硅微球的制备及羟基化改性[J]. 功能材料, 2009, 40 (11); 1942-1945.
 - ZHAO C T, FENG X X, WU F, et al. Preparation and carboxyl modification of the monodisperse nano-silica microspheres[J]. Journal of Function Materials, 2009, 40 (11): 1942–1945. (in Chinese)
- [18] NAVIROJ S, CULLER S R, KOENIG J L, et al. Structure and adsorption characteristics of silane coupling agents on silica and E-glass fiber; dependence on Ph [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1984, 97: 309 316.

The effect of nano-silica modified glass fiber on the properties of glass fiber reinforced polypropylene composites

JIN Yu¹ XIN ChunLing^{1,2*} HE YaDong^{1,2} YAN BaoRui¹ REN Feng¹ LI Rui¹ (1. College of Mechanical and Electrical Engineering; 2. Polymer Processing Equipment Engineering Research Center,

Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to take advantage of the high specific surface area of nanoparticles, a nano-silica suspension was dispersed by ultrasonication, and introduced onto the surface of glass fibers by chemical grafting. The modified glass fibers were molded into laminate composites with polypropylene (PP). The nano-silica nanoparticles were well distributed on the fiber surface, and the fiber and resin were strongly combined. The results of dynamic mechanical analysis (DMA) showed that the modified glass fiber/PP composites had a good comprehensive interface performance compared with the unmodified glass fibers, the interlaminar shear strength increased by about 86%, the tensile strength increased by about 300%, and the bending strength increased by about 94%.

Key words: interface bonding properties; nano-silica; ultrasonic dispersion; glass fiber/PP composites