

引用格式:张林,夏章川,何亚东,等.空气等离子体炬改性连续玻纤束的工艺研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2022,49(4):65-72.

ZHANG Lin, XIA ZhangChuan, HE YaDong, et al. Process of modification of continuous glass fibers using an air plasma torch[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022,49(4):65-72.

空气等离子体炬改性连续玻纤束的工艺研究

张林¹ 夏章川¹ 何亚东^{1,2} 信春玲^{1,2} 王瑞雪^{1,3} 任峰^{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;

3. 生物医用材料北京实验室, 北京 100029)

摘要: 玻璃纤维表面光滑且呈化学惰性, 聚丙烯缺少极性官能团, 导致玻璃纤维与聚丙烯之间的界面润湿性能较差。为了提升玻璃纤维增强聚丙烯(GFRP)复合材料的界面结合性能, 设计并搭建了空气等离子体炬处理装置, 通过该装置在连续玻璃纤维束表面沉积 SiO_2 纳米颗粒, 并测定了改性玻璃纤维的润湿性能和GFRP复合材料的界面剪切强度; 采用响应曲面法(RSM)分析了喷嘴与纤维间的距离、载气流量、处理时间对玻璃纤维润湿性能的影响, 并对这些工艺参数进行了优化。结果表明: 当处理距离为20 mm、载气流量为1.5 L/min、处理时间为6 s时, 与对照组相比, 改性后的玻璃纤维与聚丙烯的接触角降低了49.8%, GFRP复合材料的界面剪切强度提高了94.7%; 载气流量对玻璃纤维润湿性能的影响程度最大, 处理时间次之, 处理距离的影响最小。优化后的工艺参数为: 喷嘴与纤维间的距离为18 mm, 载气流量为1.7 L/min, 处理时间为7 s。在此工艺条件下制备了空气等离子体炬改性的玻璃纤维, 实测的接触角(24.6°)与预测值(25.0°)之间的偏差仅为1.6%。

关键词: 空气等离子体炬; SiO_2 纳米颗粒; 玻璃纤维; 表面改性; 润湿性能; 界面剪切强度

中图分类号: TQ322 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.04.008

引言

玻璃纤维增强聚丙烯(GFRP)复合材料是以玻璃纤维(GF)为增强体、聚丙烯(PP)为基体的复合材料, 具有密度小、质量轻、耐化学腐蚀性能好等特点, 其拉伸强度、弯曲强度等均比纯聚丙烯有大幅提升, 并且回收后可以二次加工成型, 节省资源的同时可减少对环境污染^[1-2]。复合材料的界面是位于基体和增强体之间的三维区域, 起到应力传递的作用, 是影响复合材料力学性能的重要因素^[3]。但是由于GF表面光滑且呈化学惰性, 而PP也缺少极性官能团, 导致GFRP复合材料的界面结合性能较差, 严重限制了GFRP复合材料力学性能的提升。目前, 提高复合材料界面结合强度的主要方法是使用偶联剂、氧化性气体、氧化性溶液对纤维进行改

性, 在纤维表面接枝聚合物或极性官能团以改善纤维的化学惰性^[4-5]。但是这些方法的工艺过程通常较为复杂, 需要对纤维进行多次浸泡、清洗、烘干, 并且操作过程中会产生废液、废气, 污染环境。

等离子体处理法可以利用高压放电将气体电离成电子、离子等高能粒子, 同时使前驱体的化学键断裂, 产生的分子碎片沉积在基底上以提高基底的反应活性^[6]。该方法具有效率高、成本低、装置简单、操作方便、绿色环保等优点^[7], 并且等离子体处理的深度在几十纳米到几百纳米之间, 处理时不会改变材料性质, 因此在纤维表面改性领域具有广阔的应用前景。等离子体的工作气体通常为氩气、氧气、氮气等气体^[8-9], 需要配备气瓶, 整体装置体积较大, 因此不适合与熔融浸渍生产线相结合对纤维进行在线修饰。利用空气进行等离子体处理也能提高纤维的润湿性能, 并且成本低、装置体积小、处理面积大, 因此更适合对玻璃纤维进行在线修饰, 可用于制备连续纤维增强热塑性聚合物预浸料^[10]。Zhang等^[11]使用空气等离子体处理玻璃纤维, 由于等离子体生成的高能粒子对纤维产生氧化和刻蚀作用, 玻

收稿日期: 2022-03-28

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0302005)

第一作者: 女, 1997年生, 硕士生

* 通信联系人

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

玻璃纤维的表面自由能相比对照组提高了 17.7%。Borisov 等^[12]使用空气等离子体处理聚砜中空纤维,相比对照组,纤维的氧元素含量提高了 1.2%,表面能增加了 2 倍。目前,直接使用空气等离子体处理纤维虽然能够在一定程度上改善纤维的润湿性能,但是由于仅在纤维表面引入极性基团,并没有生成稳定的化学物质,所以处理的时效性较短,稳定性难以保障^[13],例如 Xiong 等^[14]使用空气等离子体处理玻璃钢,发现样品放置 7 天后,水接触角回升了 57.1%。

等离子体沉积 SiO_x 纳米颗粒是一种高效、稳定的纤维功能化和化学改性方法^[15],这是因为 SiO_x 纳米颗粒与所有的纤维都具有良好的界面结合力,并且与玻璃纤维具有良好的相容性^[16]。目前,等离子体沉积 SiO_x 纳米颗粒主要应用于金属表面改性方面^[17],很少有研究者将该方法用于玻璃纤维改性领域。本文自主设计并搭建了空气等离子体炬处理装置,在连续玻璃纤维束表面沉积 SiO_x 纳米颗粒,测定了改性玻璃纤维的润湿性能和 GFRP 复合材料的界面剪切强度;采用 Box-Behnken 响应面法对空气等离子体炬处理的工艺参数进行了优化。本文建立的空气等离子体炬处理装置除了具有与空气等离子体直接处理相同的刻蚀作用和氧化效果外,还能为玻璃纤维表面引入更稳定的活性物质(SiO_x 纳米颗粒),从而提高处理的时效性;此外,本装置可以对玻璃纤维进行一步改性,省去了传统方法的复杂工艺过程,本文的研究结果可以为玻璃纤维的工业在线修饰提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

1.1.1 实验材料

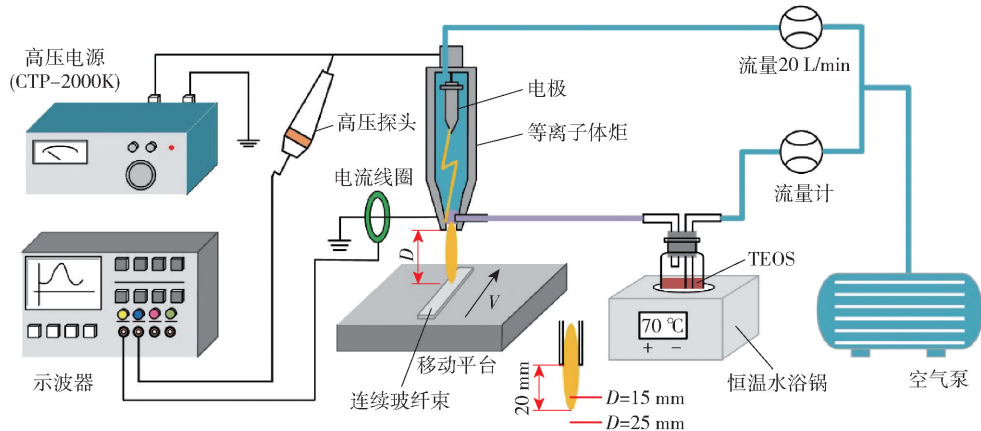
聚丙烯,牌号 M02,熔融指数 3.0 g/10 min,中石化扬子石化有限公司;连续玻璃纤维束,牌号 362c,2400Tex,浙江巨石有限公司;聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH),牌号 MD 353D,熔融指数 120 g/10 min,美国杜邦公司;正硅酸乙酯($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$)(TEOS),牌号 SILIKATE 40 WN,密度 1.07 g/cm³,WACKER 公司。

1.1.2 实验仪器

单螺杆挤出机,HAAKE POLYLAB 19/25,美国赛默飞世尔科技公司;双螺杆挤出机,ZSK25-WLE,德国 WP 公司;原子力显微镜(AFM),超快扫描 DI 型,德国布鲁克公司;X 射线光电子能谱仪(XPS),ESCALAB 250,美国赛默飞世尔科技公司;光学法接触角仪,SL200KB,上海松伦信息科技有限公司;复合材料界面性能测试仪,HM410,东荣产业株式会社。

1.2 空气等离子体炬处理装置

本文设计并搭建了空气等离子体炬处理装置,其结构如图 1 所示。该装置由等离子体炬、移动平台、空气泵、高压电源、示波器、高压探头、电流线圈、玻璃转子流量计、恒温水浴锅、洗气瓶等组成。空气泵输出的气体被分为两股,分别由两个玻璃转子流量计控制流量,一股空气作为工作气体(流量 20 L/min)直接进入等离子体炬,另一股空气作为载气(流量 1、1.5、2 L/min),通过装有正硅酸乙酯的



V—移动平台相对于等离子体炬的移动速度;D—等离子体炬喷嘴与纤维束间的垂直距离。

图 1 空气等离子体炬处理装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the air plasma torch treatment device

70 ℃ 恒温洗气瓶,由载气入口进入等离子体炬放电区。通过调节移动平台相对于等离子体炬(位置固定)的移动速度 V 来控制纤维束的处理时间。使用示波器测得高压电源的输出电压为 6 kV,电流为 220 mA,功率为 230 W,频率为 65 kHz。

1.3 试样制备

采用本文建立的空气等离子体炬装置在连续玻纤束表面沉积 SiO_x 纳米颗粒,以改善玻璃纤维与聚丙烯之间的界面润湿性能。TEOS 蒸汽混入空气中,一同进入空气等离子体炬放电区,在高压电流的放电作用下,TEOS 的 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 化学键断裂,被氧化后形成 $\text{Si}-\text{OH}$, $\text{Si}-\text{OH}$ 随着等离子体炬火焰传递至玻璃纤维表面,与玻璃纤维本身含有的 $\text{Si}-\text{OH}$ 发生脱水缩合反应,生成 $\text{Si}-\text{O}(\text{SiO}_x \text{ 纳米颗粒})$,得到表面沉积 SiO_x 纳米颗粒的玻璃纤维。

将质量比为 9:1 的 PP 和 PP-g-MAH 混合后用双螺杆挤出机制成颗粒,再用单螺杆挤出机将颗粒制成厚度为 0.3 mm 的薄膜,用于测量玻璃纤维束的润湿性能。将 PP 薄膜放入烘箱中,在 200 ℃ 下保温 5 min 使 PP 完全熔化并消除之前的晶体状态,再用针从熔融的 PP 中挑出细丝。将制备好的 PP 细丝剪成长度为 10 cm 左右的小段,置于干燥器中备用,用于测量玻璃纤维与聚丙烯间的界面剪切强度。

1.4 空气等离子体炬处理的工艺条件优化

为了优化空气等离子体炬处理连续玻纤束的工艺参数,以喷嘴与纤维束间的垂直距离、载气流量和处理时间为影响因素,使用 Design Expert 软件的 Box-Behnken 模块设计 3 因素 3 水平的试验方案,如表 1 所示。

表 1 Box-Behnken 试验设计的因素和水平
Table 1 Factors and levels of Box-Behnken experimental design

水平	因素		
	喷嘴与纤维间的 距离 A/mm	载气流量 $B/$ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	处理时间 $C/$ s
1	15	1	4
2	20	1.5	6
3	25	2	8

1.5 测试与表征

1.5.1 玻璃纤维束的润湿性能

使用静态接触角仪测量连续玻纤束与 PP 熔体的接触角。将连续玻纤束两端固定在配有加热装置

的载物台上,将载物台的温度调节为 290 ℃ 后,放置一片尺寸为 2 mm × 2 mm 的 PP 薄膜于样品的中间部位,加热约 450 s 后,PP 薄膜完全熔化成一个液滴,此时光学接触角仪的测量结果为连续玻纤束与 PP 熔体的接触角。为了进行比较,以未经空气等离子体炬处理的连续玻纤束作为对照组。每组样品至少测量 5 次,结果取平均值。

1.5.2 玻璃纤维与聚丙烯间的界面结合性能

把 PP 细丝固定在玻璃纤维样品上,剪去多余 PP。随后将带有 PP 细丝的玻璃纤维的两端粘在 U 型铁片上,放入 200 ℃ 烘箱中加热 5 min 并在室温下冷却,此时在玻璃纤维上形成 PP 微珠。使用界面性能测试仪测量玻璃纤维与聚丙烯间的界面剪切强度。利用微型钳使椭圆形聚丙烯微球受到剪切应力,当载荷达到一定值,树脂与纤维发生脱粘。此时纤维所受拉力和界面剪切力达到平衡,通过力平衡关系式(1),求得界面剪切强度(τ_{IFSS})。

$$\tau_{\text{IFSS}} = \frac{F}{\pi dl}$$

(1)

式中: F 为试验过程中观察到的最大载荷, mN; d 为纤维直径, μm ; l 为纤维在树脂微球中的包埋长度, μm 。对于每个样品,至少测量 5 个有效数值,结果取平均值。

1.5.3 玻璃纤维束的表面形貌

使用原子力显微镜观察改性前后纤维的表面形貌,测量时取纤维表面尺寸 5 μm × 5 μm 的区域。

1.5.4 玻璃纤维束的化学组成

使用 X 射线光电子能谱仪分析纤维的表面化学组成。使用 Avantage 软件对 XPS 谱图进行分峰拟合,所有结合能均以 C 1s 峰(284.8 eV)为参考。

2 结果与讨论

2.1 连续玻纤束的润湿性能

各组玻璃纤维与 PP 熔体的接触角测量结果如表 2 所示。与未经空气等离子体炬处理的对照组(接触角 51.8°)相比,空气等离子体炬改性后的玻璃纤维与 PP 熔体的接触角均减小,表明玻璃纤维与 PP 之间的润湿性能得到了改善。当喷嘴与纤维间的距离为 20 mm、载气流量为 1.5 L/min、处理时间为 6 s(第 1 组)时,玻璃纤维束的接触角最小(26.0°),与对照组相比降低了 49.8%。为了验证空气等离子体炬在纤维表面沉积 SiO_x 纳米颗粒的时效性,将第 1 组的玻璃纤维放置 1 周后再次测量接

触角,结果为 30.0°,与刚改性时测量的接触角相比仅提高了 15.4%。

表2 Box-Behnken 试验设计结果

Table 2 Results of the Box-Behnken experimental design

试验 编号	喷嘴与纤维间的距离 A/mm	载气流量 B/(L·min ⁻¹)	处理时间 C/s	接触角/ (°)
1	20	1.5	6	26.0
2	15	1	6	41.9
3	25	1.5	8	35.5
4	15	2	6	29.5
5	20	2	8	33.9
6	15	1.5	8	33.8
7	20	1.5	6	26.0
8	25	1	6	40.1
9	25	2	6	41.6
10	20	1.5	6	26.0
11	20	1	4	42.2
12	25	1.5	4	43.8
13	20	1	8	45.5
14	20	1.5	6	26.0
15	15	1.5	4	40.2
16	20	2	4	42.8
17	20	1.5	6	26.0

2.2 GFRP 复合材料的界面结合性能

为了进一步研究空气等离子体炬处理对 GFRP 复合材料界面结合性能的影响,以及玻璃纤维与聚丙烯的接触角和 GFRP 复合材料界面结合性能之间的关系,测量了对照组、第 1 组(玻璃纤维润湿性能最好的一组)、第 4 组(玻璃纤维润湿性能较好的一组)、第 11 组(玻璃纤维润湿性能较差的一组) GFRP 复合材料的界面剪切强度,结果如图 2 所示。与对照组相比,等离子体炬改性后的 GFRP 复合材料的界面剪切强度均增大,表明玻璃纤维与 PP 之间的界面黏附作用增强,界面结合性能得到改善。第 1 组的 GFRP 复合材料的界面剪切强度为 14.6 MPa,相比对照组(7.5 MPa)提高了 94.7%。此外,当玻璃纤维与 PP 的接触角较小时,GFRP 复合材料的界面剪切强度较大,表明玻璃纤维与 PP 的界面润湿性能越好,GFRP 复合材料的界面结合性能也越好。

2.3 玻璃纤维的表面形貌

为了分析玻璃纤维润湿性能改善的原因,使用原子力显微镜观察微观尺度下对照组和第 1 组(改性效果最好的一组)玻璃纤维的三维图像,结果如

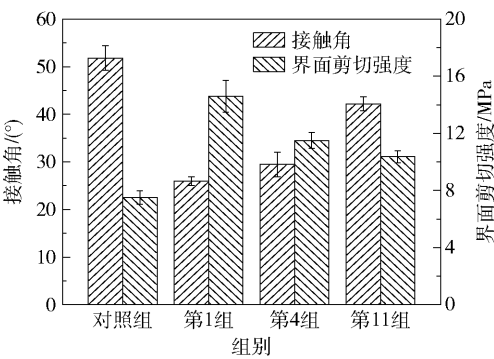


图2 GFRP 复合材料的界面剪切强度及接触角
Fig. 2 Interfacial shear strength and contact angle of the GFRP composites

图 3 所示。对照组的玻璃纤维表面有一些颗粒状凸起物质,可能是纤维束的表面上浆剂。经过空气等离子体炬处理后,玻璃纤维束表面沉积了很多 SiO_x 纳米颗粒,并且存在火焰的刻蚀痕迹,玻璃纤维的表面粗糙度(*R_a*)从 10.1 nm(对照组)增加到 13.4 nm(第 1 组)。纤维表面越粗糙,与 PP 之间的机械摩擦作用越大,润湿性能越好,玻璃纤维与聚丙烯的界面结合性能也越好。

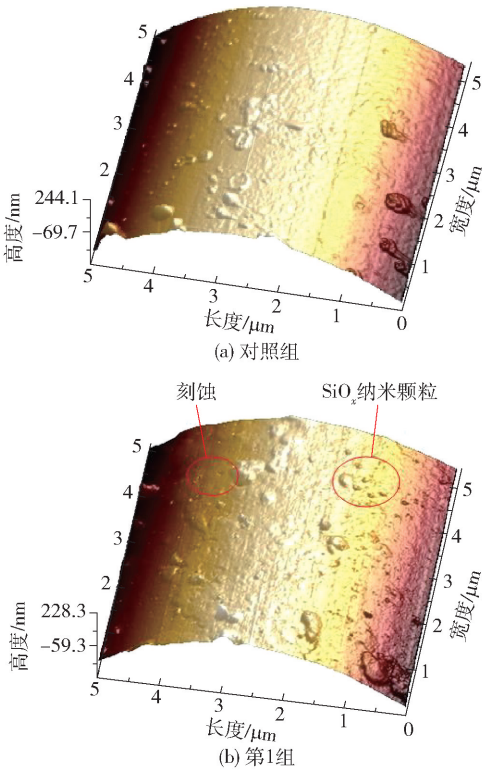


图3 玻璃纤维表面的 AFM 图像
Fig. 3 AFM images of glass fiber surfaces

2.4 玻璃纤维表面的化学组成分析

表 3 为玻璃纤维表面的元素组成,图 4 和图 5

分别为玻璃纤维的 C 1s 和 Si 2p 谱图。由表 3 可知,与对照组相比,等离子体炬处理后的玻璃纤维的 C 含量降低了 29.97%,O 含量提高了 37.67%,O/C 提高了 96.60%。由图 4 可知,空气等离子体炬处理后纤维表面的 O—C=O 的含量从 2.65% (对照组)增加到 5.88% (第 1 组),表明纤维表面的极性含氧官能团的量增多。由图 5 可知,对照组的玻璃纤维表面含有 Si—O、C—Si—O (可能是上浆剂成分),经过空气等离子体炬处理后, Si—O (SiO_x 纳米颗粒) 含量从 15.41% (对照组)增加到 35.87% (第 1 组),表明空气等离子体炬处理在玻璃纤维表面引入了 SiO_x 纳米颗粒,这与表面形貌的观测结果一致。玻璃纤维表面的 O—C=O、Si—O 越多,与 PP 之间形成的氢键就越多,从而增大了纤维与基体之间的化学键合作用,改善了界面润湿性能。

表 3 玻璃纤维表面的元素组成

Table 3 Element composition of the glass fiber surface				
组别	元素含量(原子数分数)/%			O/C(元素含量比)
	C	Si	O	
对照组	55.35	15.61	29.04	0.525
第 1 组	38.76	21.27	39.98	1.031

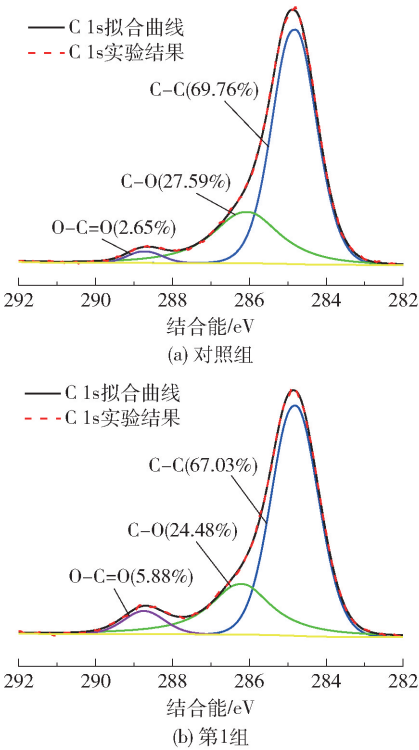


图 4 玻璃纤维表面的 C 1s 的 XPS 谱图
Fig. 4 C 1s XPS spectra of the glass fiber surface

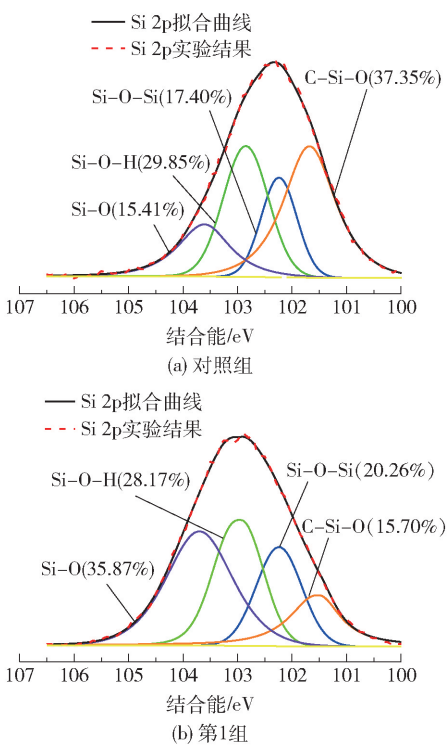


图 5 玻璃纤维表面的 Si 2p 的 XPS 谱图
Fig. 5 Si 2p XPS spectra of the glass fiber surface
2.5 回归模型和统计分析

用 Design Expert 软件对表 2 中的接触角测量结果进行响应面试验分析,得到接触角 Y 和各影响因素之间的关系式(二次方程)如下。

$$Y = 25.97 + 1.95A - 2.75B - 2.54C + 3.47AB - 0.47AC - 3.04BC + 4.76A^2 + 7.52B^2 + 7.58C^2 \quad (2)$$

二次方程中,如果每个因素一次项前面的系数为正数,代表该因素与接触角之间呈正相关;如果系数为负数,代表该因素与接触角之间呈负相关。系数的绝对值越大,表明该因素对接触角的影响越显著。由式(2)可以看出,各因素对接触角的影响大小顺序为:载气流量 B > 处理时间 C > 喷嘴与纤维间的距离 A ;载气流量、处理时间和接触角之间呈负相关,喷嘴与纤维的距离和接触角之间呈正相关。

为了分析二次模型是否能较好地描述各因素与响应之间的关系,使用 ANOVA 模块对该模型进行方差分析,结果如表 4 所示。回归模型的均方值(96.46)和 F 值(49.42)均较大, P 值(<0.0001)较小,表明该二次模型的拟合效果很好。从表 4 还可以看出,在每个因素的取值范围内,载气流量 B 对接触角的影响极其显著($P < 0.001$),喷嘴与纤维间的距离 A 、处理时间 C 对接触角的影响非常显著($P < 0.01$)。

表4 回归模型的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	868.14	9	96.46	49.42	<0.000 1
A	30.53	1	30.53	15.64	0.005 5
B	60.60	1	60.60	31.04	0.000 8
C	51.69	1	51.69	26.48	0.001 3
AB	48.04	1	48.04	24.61	0.001 6
AC	0.87	1	0.87	0.45	0.525 0
BC	37.02	1	37.02	18.96	0.003 3
A ²	95.46	1	95.46	48.90	0.000 2
B ²	238.18	1	238.18	122.02	<0.000 1
C ²	241.72	1	241.72	123.83	<0.000 1
残差	13.66	7	1.95		
失拟项	13.66	3	4.55		
纯误差	0	4	0		
总差	881.8	16			

2.6 单因素对连续玻纤束润湿性能的影响

在分析单因素对玻璃纤维束润湿性能的影响时,其他两个因素取中间值。载气流量为 1.5 L/min,处理时间为 6 s 时,测定喷嘴与纤维间的距离对接触角的影响,结果如图 6 所示。当喷嘴与纤维束间的距离从 15 mm 增加到 25 mm 时,接触角先减小、随后增大,在约 20 mm 处出现最小值。经测量,等离子体炬的火焰长度大约为 20 mm,当喷嘴与纤维束间的距离从 15 mm 增加至 20 mm 时,火焰传输过程中混入的空气增多,因此等离子体炬电离产生的前驱体片段的浓度降低,并且传递到纤维表面的前驱体片段的结构与放电区刚产生时的前驱体结构差异变大。Saito 等^[18]发现低浓度、结构变化较大的前驱体片段是形成尺寸较小的 SiO_x 纳米颗粒的必要条件。因此,当距离从 15 mm 增加至 20 mm 时,沉积在玻璃纤维表面的 SiO_x 纳米颗粒不易团聚,颗粒尺寸减小,分布更均匀。小尺寸的 SiO_x 纳米颗粒有利于玻璃纤维与聚丙烯间的界面浸润过程^[19]。当喷嘴与纤维间的距离大于 20 mm 时,等离子体炬火焰不能直接接触纤维表面,因此处理效果变差,接触角增大。

喷嘴与纤维间的距离为 20 mm,处理时间为 6 s 时,测定载气流量对接触角的影响,结果如图 7 所示。在载气流量从 1 L/min 增加到 2 L/min 的过程中,接触角先减小、随后增大,在约 1.6 L/min 处出现最小值。随着载气流量增大,引入空气等离子体

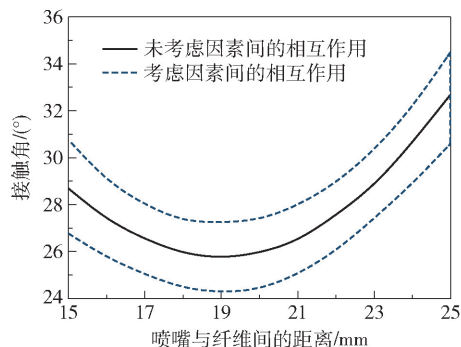


图6 喷嘴与纤维间的距离对接触角的影响

Fig. 6 Effect of the distance between nozzle and fiber on the contact angle

炬放电区的前驱体的量增多,因此沉积在玻璃纤维表面的 SiO_x 纳米颗粒的量增多。通常, SiO_x 纳米颗粒的数量越多,玻璃纤维表面的极性含氧官能团的量就越多,玻璃纤维与 PP 熔体的润湿性能就越好。但是当载气流量超过 1.6 L/min 时,过多的 SiO_x 纳米颗粒团聚在一起,不利于玻璃纤维与 PP 之间的浸润过程,此时接触角增大。

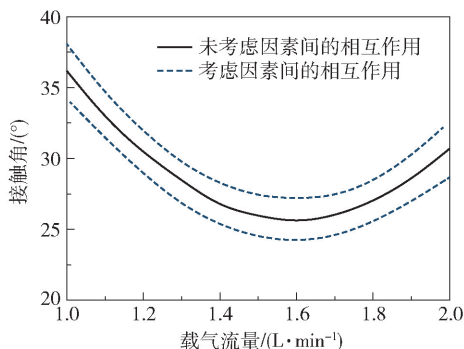


图7 载气流量对接触角的影响

Fig. 7 Effect of the carrier gas flow rate on the contact angle

喷嘴与纤维间的距离为 20 mm,载气流量为 1.5 L/min 时,测定空气等离子体炬的处理时间对接触角的影响,结果如图 8 所示。在处理时间从 4 s 增加到 8 s 的过程中,接触角先减小、随后增大,在约 6 s 时出现最小值。在适宜的处理时间范围内,随着处理时间延长,越来越多的 SiO_x 纳米颗粒沉积在玻璃纤维表面,玻璃纤维表面的极性含氧官能团的量增多,粗糙度变大,玻璃纤维与 PP 的润湿性能提高。但是当处理时间超过 6 s 时, SiO_x 纳米颗粒在纤维表面发生团聚,玻璃纤维与 PP 的润湿性能变差。

2.7 工艺条件优化结果及模型验证

通过 Design Expert 软件的 Optimization 模块进

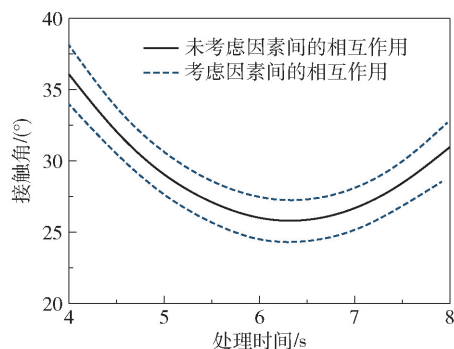


图8 处理时间对接触角的影响

Fig. 8 Effect of the treatment time on the contact angle

行分析,得到优化的工艺条件:喷嘴与纤维间的距离为18 mm,载气流量为1.7 L/min,处理时间为7 s,此时预测的接触角为25.0°。为了验证该工艺参数的准确性,在优化工艺条件下制备了空气等离子体炬处理的玻璃纤维束,测得纤维束与PP熔体的接触角为24.6°,与预测值25.0°的偏差仅为1.6%,说明二次模型的拟合效果很好。

3 结论

(1) 本文自主设计并搭建了空气等离子体炬处理装置,通过在纤维表面沉积SiO_x纳米颗粒,改善了玻璃纤维与聚丙烯间的润湿性能和界面结合性能。当喷嘴与纤维间的距离为20 mm、载气流量为1.5 L/min、处理时间为6 s时,与对照组相比,改性后的玻璃纤维与聚丙烯的接触角降低了49.8%,GFRP复合材料的界面剪切强度提高了94.7%。

(2) 各因素对接触角的影响大小顺序为:载气流量>处理时间>喷嘴与纤维间的距离;在本文的实验范围内,当处理距离为空气等离子体炬火焰长度(20 mm)时,玻璃纤维与聚丙烯的润湿性能最好;当载气流量和处理时间取中间值(分别为1.5 L/min和6 s)时,玻璃纤维与聚丙烯的润湿性能最好。

(3) 通过响应曲面分析法得到优化的工艺参数:喷嘴与纤维间的距离为18 mm,载气流量为1.7 L/min,处理时间为7 s,预测的接触角为25.0°。在优化的工艺条件下测得的接触角为24.6°,与预测值的偏差仅为1.6%。

参考文献:

[1] FENG N, WANG X D, WU D Z. Surface modification of recycled carbon fiber and its reinforcement effect on nylon 6 composites: mechanical properties, morphology and crystallization behaviors [J]. Current Applied Physics,

2013, 13(9): 2038–2050.

- [2] 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. Research on the impregnation mechanism of glass fabric/polypropylene composites and interface bonding performance [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016. (in Chinese)
- [3] 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)
- [4] HUA Y, LI F, LIU Y, et al. Positive synergistic effect of graphene oxide/carbon nanotube hybrid coating on glass fiber/epoxy interfacial normal bond strength [J]. Composites Science and Technology, 2017, 149: 294–304.
- [5] NISHA M S, RAVALI K V, KUMAR P S, et al. Efficient electrophoretic deposition of an intensification process to enhance the mechanical properties of glass fibre reinforced polymer [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2021, 160: 108298.
- [6] TENDERO C, TIXIER C, TRISTANT P, et al. Atmospheric pressure plasma: a review [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2006, 61(1): 2–30.
- [7] WANG R X, XIA Z C, KONG X H, et al. Etching and annealing treatment to improve the plasma-deposited SiO_x film adhesion force [J]. Surface & Coatings Technology, 2021, 427: 127840.
- [8] ZHENG X, CHEN G L, ZHANG Z X, et al. A two-step process for surface modification of poly (ethylene terephthalate) fabrics by Ar/O₂ plasma-induced facile polymerization at ambient condition [J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 226: 123–129.
- [9] NOVÁK I, ŠTEVIAR M, POPELKA A, et al. Surface modification of polyethylene by diffuse barrier discharge plasma [J]. Polymer Engineering & Science, 2013, 53(3): 516–523.
- [10] RANI K V, PRAKASH N H, SOLOMON I, et al. Surface modifications of natural Kanchipuram silk (pattu) fibers using glow discharge air plasma [J]. Fibers and Polymers, 2016, 17(1): 52–58.
- [11] ZHANG W, YANG P, CAO Y Z, et al. Evaluation of fiber surface modification via air plasma on the interfacial behavior of glass fiber reinforced laminated veneer lumber composites [J]. Construction and Building Materials, 2020, 233: 117315.

- [12] BORISOV I, OVCHAROVA A, BAKHTIN D, et al. Development of polysulfone hollow fiber porous supports for high flux composite membranes: air plasma and piranha etching[J]. *Fibers*, 2017, 5(1): 6.
- [13] 熊玉林. 木结构增强用玻璃钢的空气低温等离子体处理研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2011.
XIONG Y L. Study on the effect of air plasma treatment on GFRP used in wood structures[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2011. (in Chinese)
- [14] XIONG Y L, GU J Y, HU Y C. Study on bonding performances of air plasma treated FRP[J]. *Materials Science Forum*, 2010, 658: 236 – 239.
- [15] WANG R X, LI W Y, ZHANG C, et al. Thin insulating film deposition on copper by atmospheric-pressure plasmas[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2017, 14: e1600248.
- [16] HEGEMANN D. Plasma polymerization and its application in textiles[J]. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 2006, 31(1): 99 – 115.
- [17] TROJER M A, OLSSON C, BENGTTSSON J, et al. Directed self-assembly of silica nanoparticles in ionic liquid-spun cellulose fibers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553: 167 – 176.
- [18] SAITO T, MITSUVA R, ITO Y, et al. Microstructured SiO_x thin films deposited from hexamethyldisilazane and hexamethyldisiloxane using atmospheric pressure thermal microplasma jet[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 669: 321 – 328.
- [19] KIM S H, PARK S J. Effect of graphene oxide/graphitic nanofiber nanohybrids on interfacial properties and fracture toughness of carbon fibers-reinforced epoxy matrix composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 227: 109387.

Process of modification of continuous glass fibers using an air plasma torch

ZHANG Lin¹ XIA ZhangChuan¹ HE YaDong^{1, 2} XIN ChunLing^{1, 2}
WANG RuiXue^{1, 3} REN Feng^{1*}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering; 2. Polymer Processing Equipment Engineering Research Center, Ministry of Education;
3. Beijing Laboratory of Biomedical Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The surface of a glass fiber is smooth and chemically inert, and polypropylene lacks polar functional groups, resulting in poor interfacial wettability between glass fibers and polypropylene. In order to improve the interfacial bonding properties of glass fiber reinforced polypropylene (GFRP) composites, an air plasma torch treatment device was constructed and used to deposit SiO_x nanoparticles on the surface of continuous glass fiber bundles. The wettability of the modified glass fibers and the interfacial shear strengths of the GFRP composites were measured. The effects of varying the distance between the nozzle and fiber, carrier gas flow rate and treatment time on the wettability of glass fibers were analyzed by response surface methodology (RSM), and the process parameters were optimized. When the treatment distance was 20 mm, the carrier gas flow rate was 1.5 L/min, and the treatment time was 6 s, the contact angle between the modified glass fiber and polypropylene decreased by 49.8%, and the interfacial shear strength of the GFRP composite increased by 94.7% compared with the control group. The influence of carrier gas flow rate on the wettability of glass fibers is the greatest, followed by treatment time, whilst the influence of treatment distance is the least significant. The optimized process parameters are as follows: a distance between the nozzle and fiber of 18 mm, a carrier gas flow rate of 1.7 L/min, and a treatment time of 7 s. Glass fibers modified using the air plasma torch were prepared under the optimized process conditions, and the deviation between the measured contact angle (24.6°) and the predicted value (25.0°) was only 1.6%.

Key words: air plasma torch; SiO_x nanoparticles; glass fiber; surface modification; wettability; interfacial shear strength

(责任编辑:于少云)