



# 聚酰胺酸大分子偶联剂乳液的合成及其在回收玻璃纤维增强高温尼龙的界面改性中的应用

黄博翔<sup>1,2</sup>, 王智玉<sup>1</sup>, 沈洋<sup>1</sup>, 傅雅琴<sup>1,2</sup>, 钱晨<sup>1,3</sup>

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 浙江省现代纺织技术创新中心(鉴湖实验室), 浙江绍兴 312000; 3. 浙江理工大学桐乡研究院, 浙江桐乡 314500)

**摘要:** 为提升回收玻璃纤维(Recycled glass fiber, rGF)在增强高温尼龙复合材料中的应用价值, 制备用于 rGF 表面处理的耐高温型玻璃纤维浸润剂。以 4,4'-联苯醚二酐(ODPA)为二酐酐单体、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)为二胺单体, 合成聚酰胺酸(PAA), 然后与  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)反应得到聚酰胺酸大分子偶联剂(PAA-KH550); 通过调控 ODPA 与 ODA 单体比例, 制备得到稳定分散的自乳化 PAA-KH550 乳液。通过激光粒度分析仪、傅里叶变换红外光谱仪及热失重分析仪对乳液的粒径、化学结构及 PAA-KH550 乳液固化膜的耐高温性能进行测试; 并采用扫描电子显微镜、单纤维强力机、全自动表面张力仪及复合材料界面评价装置对乳液涂覆的 GF 进行形貌观察、单丝性能测试、浸润性测试及与聚酰胺 46(PA46)的界面剪切强度测试。结果表明: 乳液平均粒径均为 110~125 nm, 且粒径分布较小; PAA-KH550 乳液固化膜耐高温性能优于 PAA 乳液固化膜, 其 5% 热分解温度( $T_{d5}$ )在 350 °C 以上; 制得的乳液能在 rGF 表面均匀成膜, 有效弥补纤维表面缺陷, 从而提升 rGF 的力学性能。此外, 乳液涂敷固化后在纤维表面形成的涂层可有效提高纤维表面能, 有助于改善 GF 与 PA46 的界面结合性能; 实验测得经 PAA-KH550 乳液处理的 GF/PA46 复合材料的界面剪切强度(IFSS)最高达到(31.29±6.39)MPa, 相比未经乳液处理的样品提高了 37%。制备的水体系分散稳定的 PAA 乳液和 PAA-KH550 乳液, 将其应用于 rGF 表面可有效恢复 rGF 的综合性能, 同时可改善与 PA46 的界面结合, 提高 rGF/PA46 复合材料的耐高温性能及力学性能, 为 rGF 在高性能复合材料中的应用提供了新方案。

**关键词:** 回收玻璃纤维; 聚酰胺酸; 大分子偶联剂; 高温尼龙; 复合材料

**中图分类号:** TB332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2024)04-0436-11

**引文格式:** 黄博翔, 王智玉, 沈洋, 等. 聚酰胺酸大分子偶联剂乳液的合成及其在回收玻璃纤维增强高温尼龙的界面改性中的应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(4): 436-446.

**Reference Format:** HUANG Boxiang, WANG Zhiyu, SHEN Yang, et al. Synthesis of polyamic acid macromolecular coupling agent emulsion and its interface modification of recycled glass fiber-reinforced high-temperature nylon[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(4): 436-446.

## Synthesis of polyamic acid macromolecular coupling agent emulsion and its interface modification of recycled glass fiber-reinforced high-temperature nylon

HUANG Boxiang<sup>1,2</sup>, WANG Zhiyu<sup>1</sup>, SHEN Yang<sup>1</sup>, FU Yaqin<sup>1,2</sup>, QIAN Chen<sup>1,3</sup>

(1. School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312000, China; 3. Zhejiang Sci-Tech University Tongxiang Research Institute, Tongxiang 314500, China)

**Abstract:** To enhance the application value of recycled glass fibers (rGF) in reinforced high-

收稿日期: 2023-12-22 网络出版日期: 2024-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(U20A20264); 浙江省自然科学基金项目(LQ22E030012)

作者简介: 黄博翔(1995—), 男, 河南洛阳人, 硕士研究生, 主要从事复合材料界面改性等方面的研究。

通信作者: 钱晨, E-mail: qian@zstu.edu.cn

temperature nylon composites, a high-temperature-resistant glass fiber sizing agent for rGF surface treatment was prepared. 4,4'-Oxydiphthalic anhydride (ODPA) was used as the dianhydride monomer and 4,4'-Oxydianiline (ODA) as the diamine monomer to synthesize polyamic acid (PAA), which then reacted with  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane (KH550) to obtain the polyamic acid macromolecular coupling agent (PAA-KH550). By adjusting the ratio of ODPA to ODA monomers, a self-emulsifying PAA-KH550 emulsion with stable dispersion was prepared. The particle size, chemical structure, and high-temperature resistance of the emulsion and the cured film of PAA-KH550 emulsion were tested by laser particle size analyzer, Fourier transform infrared spectrometer, and thermogravimetric analyzer. The morphology, single filament performance, wettability, and interfacial shear strength with polyamide 46 (PA46) of the GF coated with the emulsion were tested by scanning electron microscope, single fiber strength machine, automatic surface tension meter, and composite material interface evaluation device. The results show that the average particle size of the emulsion is 110—125 nm, and the particle size distribution is small; the high-temperature resistance of the cured film of PAA-KH550 emulsion is better than that of the cured film of PAA emulsion, and its 5% thermal decomposition temperature ( $T_{\text{d}5}$ ) is above 350  $^{\circ}\text{C}$ ; the prepared emulsion can form a uniform film on the surface of rGF, and effectively compensate for the surface defects of the fiber, thereby improving the mechanical properties of rGF. In addition, the coating formed on the fiber surface after the emulsion is cured can effectively improve the surface energy of the fiber, which helps to improve the interfacial bonding performance of GF and PA46; the experimental measurement shows that the interfacial shear strength (IFSS) of the GF/PA46 composite material treated with PAA-KH550 emulsion reaches up to  $(31.29 \pm 6.39)$  MPa, which is 37% higher than that of the sample without emulsion treatment. The prepared water-based PAA emulsion and PAA-KH550 emulsion with stable dispersion, when applied to the surface of rGF, can effectively restore the comprehensive performance of rGF, and at the same time can improve the interfacial bonding with PA46, improve the high-temperature performance and mechanical properties of rGF/PA46 composite materials, and provide a new scheme for the application of rGF in high-performance composites.

**Key words:** recycled glass fiber; polyamide acid; macromolecular coupling agent; high-temperature nylon; composite material

## 0 引 言

玻璃纤维增强树脂基复合材料(Glass fiber reinforced plastic, GFRP)是以玻璃纤维(Glass fiber, GF)及其制品为增强体、高分子树脂为基体复合而成的结构材料,因其具有比强度高、绝缘性好、可设计性强和耐腐蚀等优点,被大量应用于基础工业、航空航天、交通运输、能源与通信等重要领域<sup>[1-3]</sup>。然而,GFRP的大量使用产生了固废污染难题,在双碳战略的施行下,对废旧 GFRP 制品的处理与回收再利用已势在必行<sup>[4-5]</sup>。

目前,废旧 GFRP 制品回收的主要方法有机械回收、热解回收和化学回收等。其中,热解回收法是通过高温降解除去 GFRP 的树脂基体,获得可重新利用的回收玻璃纤维(Recycled glass fiber, rGF),该方法具有简便、适用性广等优点。热解回收得到

的 rGF 可维持原有尺寸和力学性能,具有较好的再利用价值,但其表面浸润剂涂层在热解回收过程中因高温分解,影响与复合材料基体树脂的界面结合。因此,通常采用浸润剂对 rGF 进行涂覆处理,促进 rGF 与树脂基体的相互结合,改善复合材料的界面性能,提升其在 rGF 增强树脂基复合材料(Recycled glass fiber reinforced plastic, rGFRP)中的应用性能<sup>[6-7]</sup>。

近年来,耐高温型聚酰胺树脂(高温尼龙)的国产化取得突破,为提升 rGF 的再利用价值创造了新机遇<sup>[8]</sup>。然而,高温尼龙较高的加工成型温度对现有 GF 浸润剂及 rGFRP 界面的耐热性能提出了较高的要求。以尼龙 46(PA46)为例,其加工成型温度超过 300  $^{\circ}\text{C}$ ,远高于常规基体树脂;而常规浸润剂的耐热温度往往不足 250  $^{\circ}\text{C}$ ,在高温成型过程中易发生降解,造成材料的界面缺陷,影响最终制品的综

合性能<sup>[9-10]</sup>。此外,汽车动力总成等高温部件要求 rGFRP 的持续使用温度达到 200 ℃甚至更高。因此,在较高的加工成型温度和高温使用环境下,由常规浸润剂形成的复合材料界面易发生高温失效,影响复合材料的使用性能。因此,开发适配于 rGF 的耐高温型 GF 浸润剂,对拓宽 rGF 在高性能复合材料中应用至关重要<sup>[11]</sup>。

成膜剂树脂是 GF 浸润剂的主要成分,而常规 GF 浸润剂以环氧树脂、聚氨酯等极性高分子为成膜剂树脂,耐热温度不高,难以满足耐高温的使用需求<sup>[12-13]</sup>。聚酰亚胺(PI)树脂耐热温度高,具有与聚酰胺中官能团性质相近的酰亚胺环结构,用作耐高温浸润剂体系中的成膜剂,可有效保护增强体纤维并改善其与高温尼龙等基体树脂的浸润性与相容性<sup>[14-15]</sup>。受限于 PI 树脂的刚性环状结构,基于 PI 树脂的 GF 浸润剂都以有机试剂为溶剂,在实际应用中存在安全与健康风险,难以大规模推广。此外,硅烷偶联剂有助于连结 GF 与基体树脂,提升复合材料的界面性能,是 GF 浸润剂中必不可少的组分。但常规硅烷偶联剂的热稳定温度均低于 300 ℃<sup>[16-17]</sup>,在 GF 与高温尼龙等基体树脂的成型过程发生易产生降解<sup>[18-19]</sup>。通过分子设计,将硅烷结构引入具有高温稳定性的刚性高分子链中,有望在提升偶联剂耐高温性能的同时,进一步提高纤维与树脂基体的相容性<sup>[20-21]</sup>。

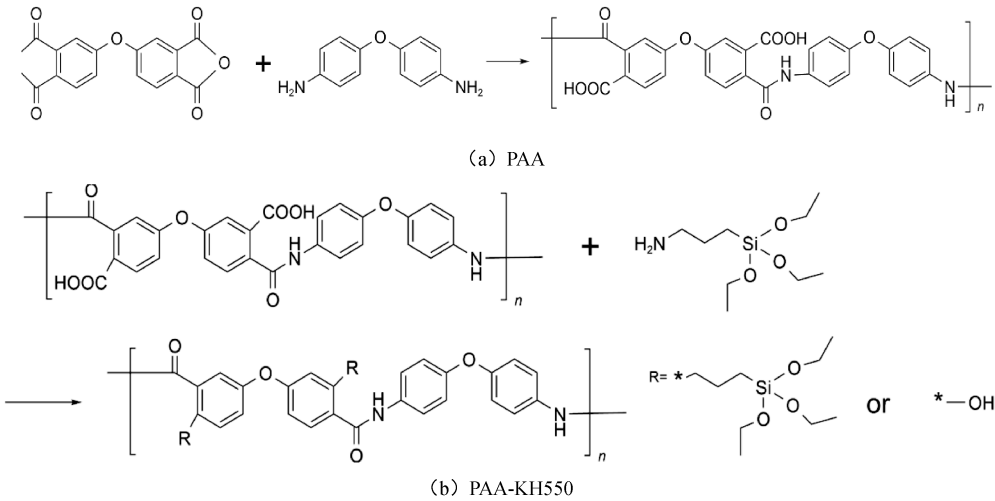


图 1 PAA 和 PAA-KH550 合成反应式

将 ODPA 溶于 DMF 中,待其完全溶解后加入 ODA(ODPA 与 ODA 的摩尔比为 1.2:1、1.4:1),搅拌 2 h 形成 PAA 溶液,在 PAA 溶液中添加 KH550 硅烷偶联剂,充分反应 2 h 生成 PAA-KH550 溶液,再将 PAA 和 PAA-KH550 溶液滴加至质量分数为 0.06% 的 SDBS 去离子水溶液中,恒

本文开发用于 rGF 增强高温尼龙复合材料的耐高温型 GF 浸润剂,通过分子结构设计制备水体分散稳定的聚酰胺酸(PAA)及其大分子偶联剂乳液(PAA-KH550),并研究 PAA-KH550 对 rGF 的表面处理效果及其对 rGF/PA46 复合材料的界面改性效果。本文开发的乳液有助于提升 rGF 在高性能复合材料中的应用性能,同时为开发常规 GF 的特种浸润剂提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

4,4'-联苯醚二酐(ODPA)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)均购自上海麦克林生化科技有限公司,PA46(牌号 TW431)购自荷兰皇家帝斯曼集团,GF(直径为 14  $\mu\text{m}$ ,牌号 988A)购自中国巨石集团,去离子水为实验室自制。所有试剂均以原始状态使用,未纯化。

1.2 聚酰胺酸及其大分子偶联剂乳液的制备

以 ODPA 为二酸酐单体、ODA 为二胺单体,通过缩合聚合制备 PAA,合成反应式如图 1(a)所示;在 PAA 中引入 KH550 制备含有硅烷结构的 PAA-KH550,合成反应式如图 1(b)所示。通过过量 ODPA 的酸酐水解产生羧基,使 PAA-KH550 在水中形成可自乳化与稳定分散的乳液。

温 25 ℃,转速 500 r/min,反应 1 h,制备成固含量为 0.50% 的 PAA 和 PAA-KH550 乳液。并根据 ODPA、ODA 和 KH550 的摩尔比将未添加 KH550 的 PAA 乳液命名为 1.2-0、1.4-0;将添加不同比例 KH550 的 PAA-KH550 乳液命名为 1.2-0.2、1.2-0.4、1.4-0.2 和 1.4-0.4,具体组分配方见表 1。

表 1 乳液组分配方

样品	ODPA 质量/g	ODA 质量/g	KH550 体积/mL	SDBS 质量/g	DMF 体积/mL	H <sub>2</sub> O 体积/mL
1. 2-0	0. 585	0. 315	0	0. 1	30	150
1. 2-0. 2	0. 585	0. 315	0. 074	0. 1	30	150
1. 2-0. 4	0. 585	0. 315	0. 147	0. 1	30	150
1. 4-0	0. 616	0. 284	0	0. 1	30	150
1. 4-0. 2	0. 616	0. 284	0. 066	0. 1	30	150
1. 4-0. 4	0. 616	0. 284	0. 133	0. 1	30	150

1. 3 GF 处理及乳液涂覆处理

为保证实验的可重复性,对购得 GF 进行模拟回收处理,制备 rGF,具体步骤如下:将 GF 置于丙酮溶液中超声波处理 1 h 去除杂质后,放入马弗炉中逐步升温至 550 ℃,高温处理 2 h,使其表面浸润剂涂层完全分解;将高温处理后 GF 置于丙酮溶液中超声波处理 1 h,去除其表面残余杂质;最后使用去离子水将 GF 清洗干净,并置于 80 ℃烘箱中干燥 12 h,得到 rGF。

将 rGF 固定在样品架上,浸入 PAA 及 PAA-KH550 乳液中,提拉浸渍 5 min,使乳液充分涂覆纤维,将浸润后的纤维取出,置于恒温鼓风干燥箱中 150 ℃干燥 4 h。将不同乳液涂覆后的纤维命名为 1. 2-0GF、1. 2-0. 2GF、1. 2-0. 4GF、1. 4-0GF、1. 4-0. 2GF 和 1. 4-0. 4GF。

1. 4 性能表征

使用纳米粒度分析仪(型号:Zetasizer Nano ZS,英国 Malvern 公司)对乳液进行纳米粒度和电位测试。

使用傅里叶变换红外光谱仪(型号:Niciletis20,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)以溴化钾压片方式对乳液固化膜进行红外透过率测试。

使用热失重分析仪(型号:TG209F1,德国耐驰仪器有限公司)在氮气氛围下以 10 ℃/min 从室温升温至 800 ℃对乳液固化膜进行耐热性测试,采用热失重 5%时的温度( $T_{d5}$ )比较样品的耐热性。

使用场发射扫描电子显微镜(型号:Ultra55,日本电子公司,激发电压为 3 kV)对纤维表面进行微观形貌观察。

使用全自动表面张力仪(型号:DCAT-21,德国 DataPhysico 仪器公司)测量纤维和不同液体之间的接触角,并计算得到表面能。具体方法:将 4 根单纤维并排固定在纤维固定夹上,在测量速度为 0. 2 mm/s 测试条件下,通过纤维和液体接触过程中传感器力值的变化,根据式(1)采用软件拟合计算出纤维与不同液体的接触角。

$$\cos\theta=\frac{mg}{\pi d\gamma}$$

(1)

其中: $\theta$  是纤维在测试液体中的接触角,(°); $m$  是传感器的力值; $g$ ;  $g$  是重力加速度,9. 8 N/kg; $d$  是纤维直径, $\mu\text{m}$ ; $\gamma$  是测试液体的表面张力,mN/m。

根据测得的液体接触角,采用 Wilhelmy 法根据式(2)—(3)即可得到纤维表面能的数据:

$$\gamma_s=\gamma_s^p+\gamma_s^d$$

(2)

$$\gamma_l(1+\cos\theta)=2\sqrt{\gamma_s^d+\gamma_l^d}+2\sqrt{\gamma_s^p+\gamma_l^p}$$

(3)

其中: $\gamma_l$  是测试液体的表面张力(水:72. 4 mJ/m<sup>2</sup>,二碘甲烷:50. 8 mJ/m<sup>2</sup>); $\gamma_l^p$  是测试液体表面张力的极性分量(水:50. 6 mJ/m<sup>2</sup>,二碘甲烷:2. 3 mJ/m<sup>2</sup>); $\gamma_l^d$  是测试液体表面张力的色散分量(水:21. 8 mJ/m<sup>2</sup>,二碘甲烷:48. 5 mJ/m<sup>2</sup>); $\gamma_s$  是纤维的表面能,mJ/m<sup>2</sup>;  $\gamma_s^p$  是纤维表面能的极性分量,mJ/m<sup>2</sup>;  $\gamma_s^d$  是纤维表面能的色散分量,mJ/m<sup>2</sup>。

使用多功能拉伸试验机(型号:KES-G1,日本 Kato 公司)对 GF 纤维单丝进行拉伸强度测试,同时测得不同纤维的 Weibull 分布;具体为:将单纤维固定在 25 mm×10 mm 的贴纸试样上,以 2. 0 mm/min 的拉伸速率测定单丝玻纤的拉伸强度,每组测试样本为 30 个。将测得的单丝 GF 拉伸强度由小到大排列,并与排列的纤维断裂概率一一对应。根据式(4)计算纤维的最小均方差断裂概率  $F$ :

$$F=\frac{i-0.5}{n}$$

(4)

其中: $i$  为第  $i$  次测试, $n$  为总测试次数。

根据式(5)—(6)得到玻纤的 Weibull 分布曲线:

$$F=1-\exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right]$$

(5)

$$\ln\ln[1/(1-F)]=m\ln\sigma-m\ln\sigma_0$$

(6)

其中: $\sigma$  是测得的纤维拉伸强度,MPa; $m$  是 Weibull 形状参数,反映纤维拉伸强度分布的离散度; $\sigma_0$  是 Weibull 范围参数。

使用复合材料界面评价装置(型号:HM410,日本东荣株式会社)对 rGF/PA46 复合材料界面结合强度进行测试。具体方法为:将制备的附着有



PA46 微球的纤维固定在夹具上,测量纤维的直径和微球的包埋长度;在 0.12 mm/min 的速度下对微球施加拉力,直到微球从纤维上完全剥脱。根据测量的参数以及测试微球拔脱的力值,可由式(7)计算界面剪切强度(IFSS)的大小:

$$P = \frac{F}{\pi dl} \quad (7)$$

其中: $P$  是界面剪切强度,MPa; $F$  是仪器测得的力,N; $d$  是纤维直径,m; $l$  是树脂微球包埋纤维的长度,m。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳液稳定性分析

通过激光粒度仪测定了 PAA 乳液和 PAA-KH550 乳液的粒径组成,粒径分布结果如图 2 所示,乳液物性见表 2。从图 2 可以看出,各组分乳液粒径分布基本一致,乳液粒径均为 40~260 nm,平均粒径均为 110~125 nm,其中 PAA-KH550 乳液较 PAA 乳液粒径分布更窄,粒径分布更加集中。表 2 显示:PAA 结构中的羧基在水中解离出氢离子,乳液整体均呈弱酸性,pH 值均在 4 左右;1.4-0、1.4-0.2 和 1.4-0.4 乳液在制备过程中 DOPA 加入量更高,因此,pH 值相比 1.2-0、1.2-0.2 和 1.2-0.4 略低,随着 KH550 添加量的增加,pH 值逐渐升高,其原因可能是与 KH550 中氨基与 PAA 中羧基及酸酐基团发生反应有关;PAA 在解离后具有大量的—COO—基团,结合表面活性剂 SDBS 中的磺酸基团,制得的乳液中胶束微粒均带负电,1.2-0 与 1.4-0 组分乳液的 Zeta 电位分别达到 -36.52 mV 与 -31.63 mV,具有较好的稳定性;随着 KH550 添加量的增加,Zeta 电位绝对值小幅度降低,或导致乳液储存稳定性变差<sup>[22]</sup>,静置 20 d 后的各组分乳液均未见明显沉淀,可满足实际应用需要。

### 2.2 PAA-KH550 乳液成分分析

将各组分乳液在 150 °C 下进行干燥,形成黄色透明薄膜,并采用 FTIR 分析其化学成分,结果如图 3 所示。图 3 表明:各组分乳液涂层的 FTIR 谱图中均观察到了酰亚胺基团的特征峰,验证了酰亚胺结构的形成,其中,1780 cm<sup>-1</sup> 和 1720 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰分别对应酰亚胺基团中的羰基对称与非对称振动峰,1380 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应酰亚胺基团中的碳氮键振动<sup>[23]</sup>;1090、1115 cm<sup>-1</sup> 和 1165 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应于 (CO)<sub>2</sub>NC 基团的面外变形振动,820~840 cm<sup>-1</sup> 附近为多取代苯环的振动吸收峰,证明了 PAA 经过干燥酰亚胺化为 PI<sup>[24]</sup>;PAA-

KH550 乳液固化膜与 PAA 乳液固化膜的 FTIR 谱图基本一致,均具有酰亚胺环的特征吸收峰。但因特征峰位置重叠,在 PAA-KH550 乳液薄膜的 FTIR 谱图中无法观察到硅烷结构的特征吸收峰,各组分 PAA-KH550 乳液薄膜的 FTIR 谱图间未见明显区别,表明乳液经过干燥固化后,形成了具有酰亚胺结构的 PI 涂层。

### 2.3 PAA-KH550 乳液固化膜耐热性分析

通过热失重分析(TGA)初步考察了各组分乳液经 150 °C 干燥处理形成固化膜的热稳定性,结果如图 4(a)~(b)所示。因涂层分子中存在刚性的聚酰亚胺环结构,各组分乳液形成的薄膜涂层均表现出良好的耐高温性能,其  $T_{d5}$  均超过 PA46 的加工成型温度(320 °C)这是由于涂层在 150 °C 干燥处理过程中已初步完成热酰亚胺化,拥有类似 PI 的优异耐高温性能;1.2-0 和 1.4-0 涂层的  $T_{d5}$  分别达到 348.1 °C 与 320.8 °C,相较于 PAA 乳液,PAA-KH550 乳液制得薄膜的耐高温性能进一步提升, $T_{d5}$  均达到 350 °C 以上,其中 1.2-0.2 组分  $T_{d5}$  为 459.8 °C,相较于未添加偶联剂的 1.2-0 组分提升了 33%。这可能是因为大分子偶联剂的硅氧烷结构或在乳液的涂覆、干燥过程中形成耐高温的 Si—O—Si 网络结构,提升了固化膜的热稳定性。由 DTG 曲线(图 4(c)~(d))可知,PAA 乳液薄膜涂层及 PAA-KH550 乳液形成的薄膜在 450 °C 以下均未见明显的热降解,表明其具有优良的耐高温性能。

### 2.4 乳液处理的 GF 纤维表面形貌分析

考虑 GF/PA46 复合材料的加工温度与时间要求,对 rGF、1.2-0GF、1.2-0.2GF、1.2-0.4GF、1.4-0GF、1.4-0.2GF 和 1.4-0.4GF 在 330 °C 下热处理 30 min,并命名为 rGF-330、1.2-0GF-330、1.2-0.2GF-330、1.2-0.4GF-330、1.4-0GF-330、1.4-0.2GF-330 和 1.4-0.4GF-330。采用 SEM 观察经 330 °C 处理后的 rGF 和乳液处理后 GF 的表面形貌,结果如图 5 所示。图 5 显示:rGF-330 表面光滑,未观察到明显的浸润剂涂层。经 PAA 乳液和 PAA-KH550 乳液涂覆处理后的 GF 在 330 °C 热处理后仍存在较为均匀的涂层;结合热失重测试结果,表明制得的 PAA 乳液和 PAA-KH550 乳液在 GF 表面形成的 PI 涂层具有较好的耐高温性能。

### 2.5 GF 纤维力学性能及离散性分析

采用单丝拉伸仪测定了 GF 试样的单丝拉伸强度,结果如图 6 所示。图 6(a)为 rGF 及不同乳液涂敷 GF 的单丝拉伸强度,rGF 由于经回收处理过程

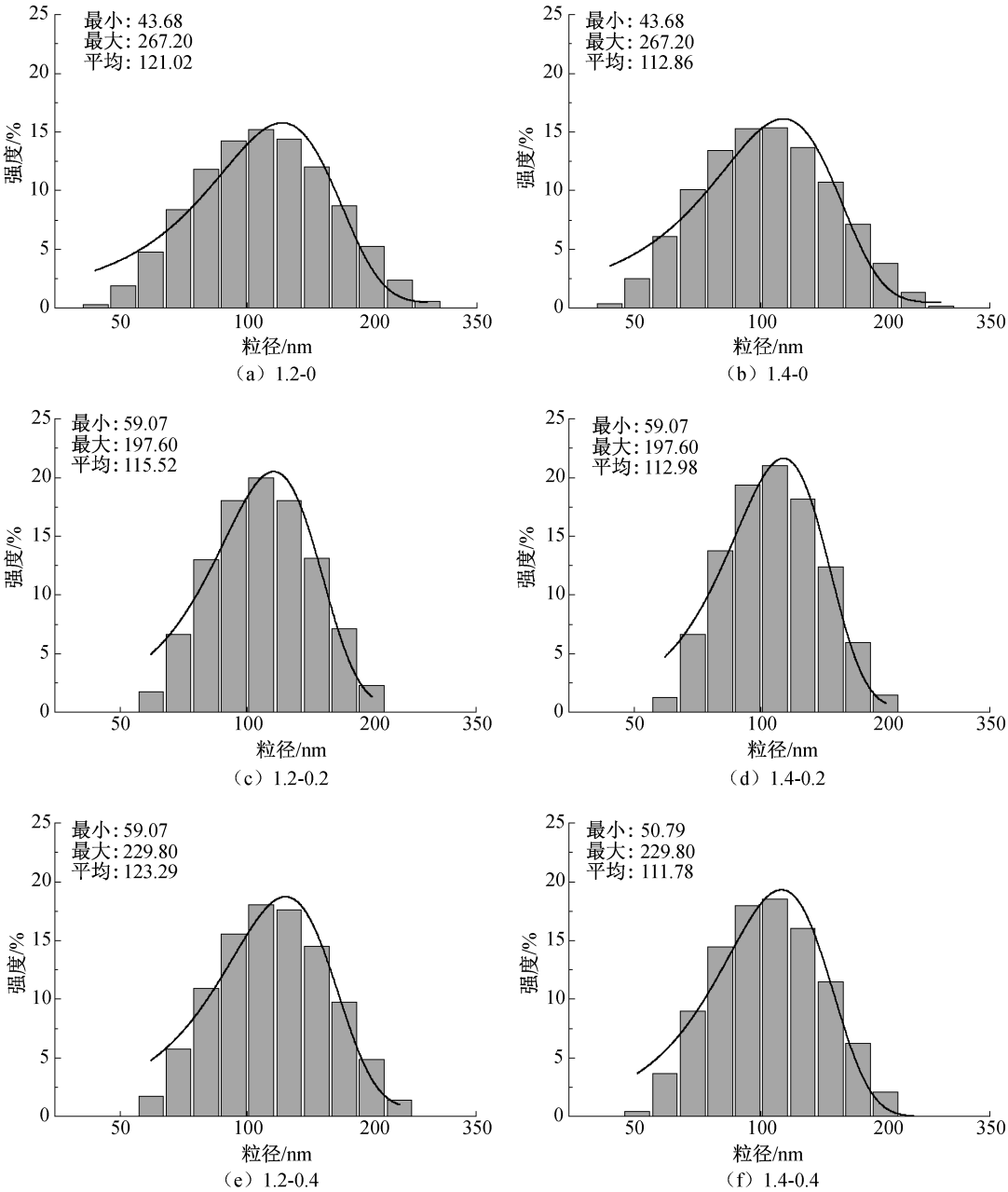


图 2 不同组分乳液粒径分布图

表 2 不同组分乳液物性

样品	最小粒径/nm	最大粒径/nm	平均粒径/nm	pH 值	Zeta 电位/mV
1. 2-0	43. 68	267. 20	121. 02	3. 87	—36. 52
1. 2-0. 2	59. 07	197. 60	115. 52	4. 01	—32. 60
1. 2-0. 4	59. 07	229. 80	123. 29	4. 27	—31. 63
1. 4-0	43. 68	267. 20	112. 86	3. 74	—31. 63
1. 4-0. 2	59. 07	197. 60	112. 98	3. 82	—29. 12
1. 4-0. 4	50. 79	229. 80	111. 78	3. 92	—28. 43

中受到一定程度机械和热损伤,表面光滑无浸润剂涂层,强度仅为 0. 86 GPa;经乳液涂覆改性后,GF 强度均有不同程度的提升,其中 1. 2-0. 2GF 达到 1. 14 GPa,相比 rGF 提升了 33%,其原因可能是由

于乳液在 GF 表面形成了 PI 涂层,有效弥补了纤维表面的缺陷。图 6(b)显示:rGF-330 未见拉伸强度变化,经不同乳液涂敷并在 330 ℃ 高温处理后的 GF 相比未经高温处理 GF 其力学性能均有一定程

度提升,其中 1.2-0GF-330 强度达到 1.4 GPa,相比 rGF-330 提升了 63%。以上结果表明:经过热处理后 GF 强度相比未处理 GF 进一步提升可能与玻纤

表面涂层在 330 ℃下发生酰亚胺化有关;随着高温处理的进行酰亚胺化程度逐渐增大,GF 表面形成的 PI 涂层对玻纤拉伸性能提升效果明显增强。

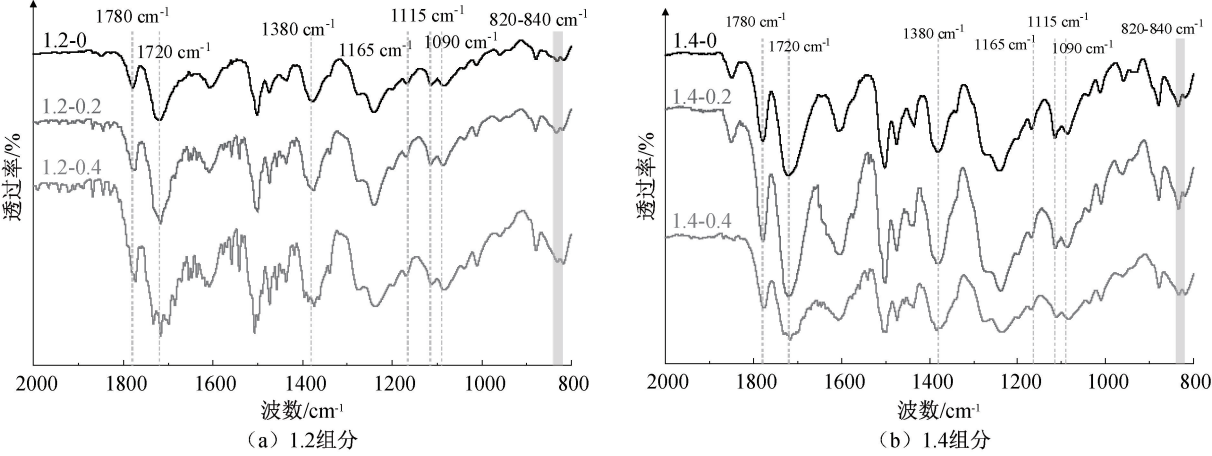


图 3 不同组分乳液固化膜 FTIR 谱图

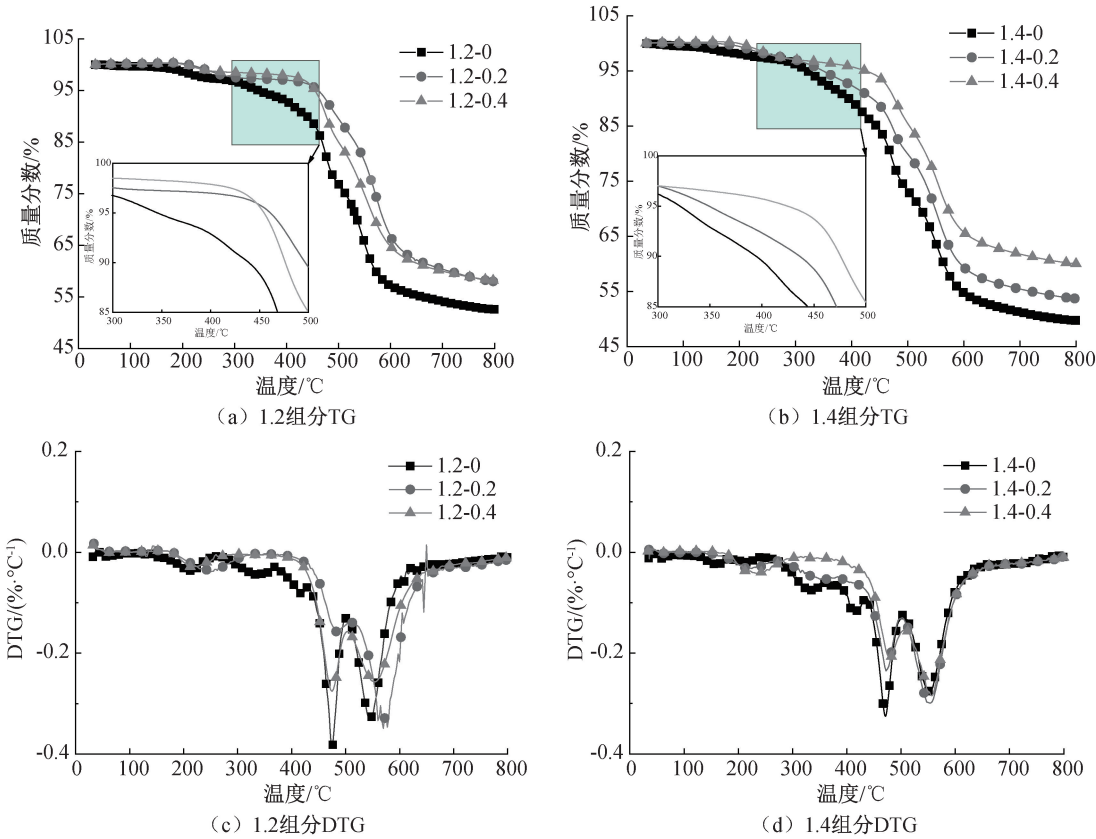


图 4 不同组分乳液固化膜 TG 和 DTG 图

由于 GF 属于脆性材料,其断裂伸长率小。Weibull 理论认为,脆性材料的拉伸断裂受缺陷大小及位置影响,属于随机分布。因此,根据脆性材料断裂概论分布经验函数,对于仅有一种缺陷类型的理想单一断裂且直径均匀的纤维,其拉伸强度分布可用双参数一维韦氏方程描述。图 7 为不同 GF 的单丝拉伸强度 Weibull 分布图,拟合直线的斜率大

小(韦氏形状参数)可反映测定 GF 拉伸强度的离散程度<sup>[25]</sup>。由图 7(a)可得 rGF 的离散程度较大,且经 330 ℃高温处理后拉伸强度的离散程度基本不变。图 7(d)1.2-0.2GF 的拟合直线斜率为 6.0112,经热处理后 1.2-0.2GF-330 的拟合直线斜率为 6.7993,拉伸强度的一致性显著高于 rGF-330。经乳液涂覆后,GF 的拉伸强度离散性下降,说明乳液

涂覆对减少纤维缺陷、提升 GF 拉伸性能一致性具有一定帮助。此外,330 ℃ 处理不仅对经乳液涂覆的 GF 的拉伸强度和力学性能一致性没有损害,还存在不同程度的提升作用。

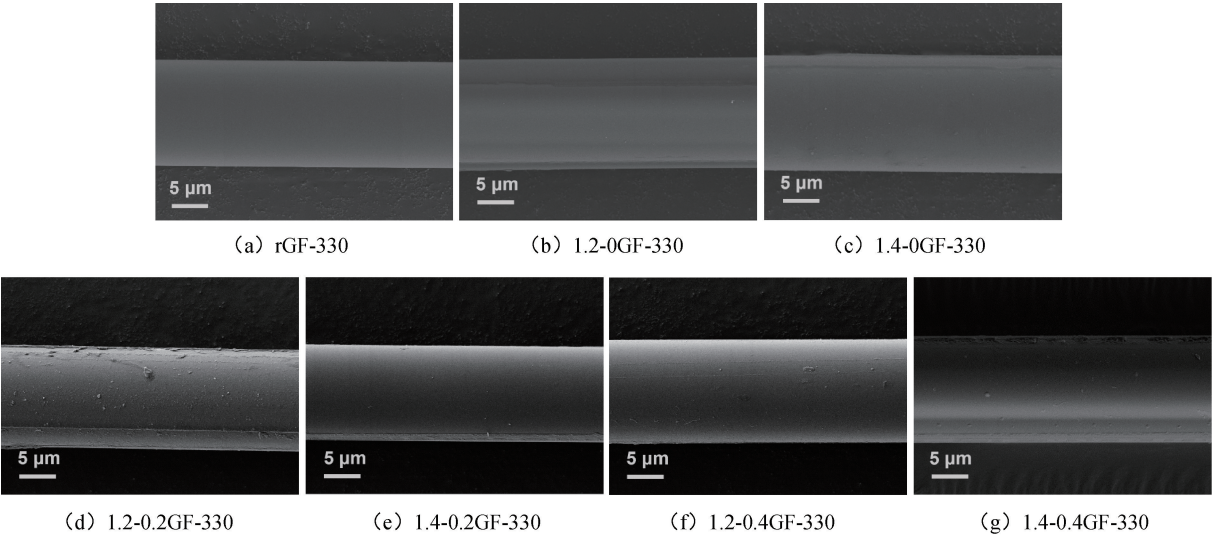


图 5 330 ℃ 处理后不同乳液涂敷 GF 表面形貌 SEM 照片

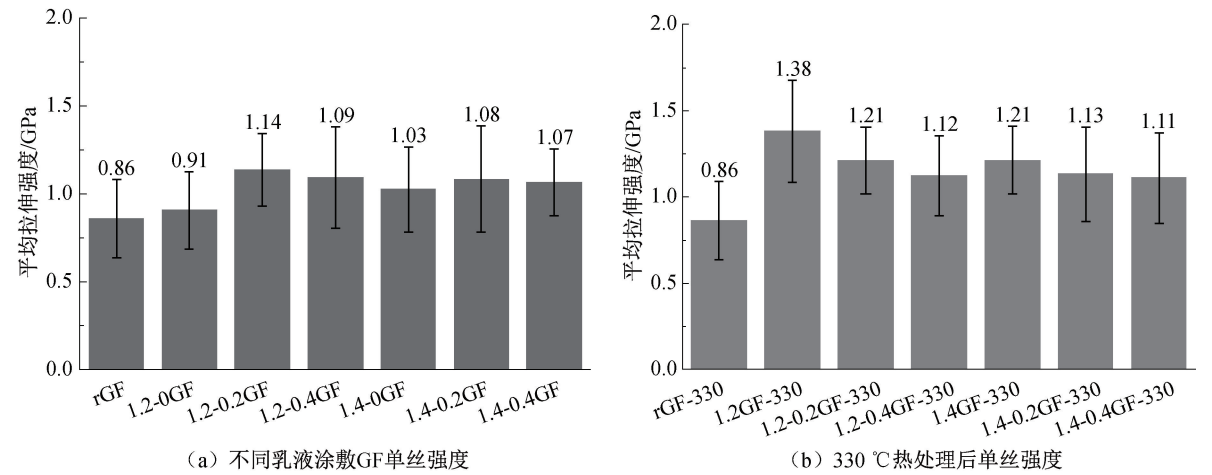


图 6 330 ℃ 处理前后 rGF 及不同乳液涂敷玻纤单丝拉伸强度

2.6 GF 纤维表面能分析

采用全自动表面张力仪分别测定了各组分涂敷 GF 和 PA46 与水及二碘甲烷接触角,并计算得到表面能,结果见图 8。由图 8 可知:PA46 的表面能约为 39.95 mJ/m<sup>2</sup>,其中极性分量较低约为 8.10 mJ/m<sup>2</sup>,非极性分量则为 31.85 mJ/m<sup>2</sup>,比较各组分 GF 的表面能可见,rGF 的表面能较低,仅为 30.01 mJ/m<sup>2</sup>,其中极性分量大于非极性分量,并在 330 ℃ 处理前后未见明显变化,与 PA46 的匹配性较差;经乳液涂覆后的 GF 表面能明显升高,其中 1.2-0GF 和 1.4-0GF 表面能分别为 38.05 mJ/m<sup>2</sup> 和 37.80 mJ/m<sup>2</sup>,更接近 PA46 的表面能;经 PAA-KH550A 乳液涂覆后的 GF 表面能相比经 PAA 乳液涂覆后的玻纤表面能明显提升,其中 1.2-0.2GF 的表面能为 41.13 mJ/m<sup>2</sup>,其中极性分量为 27.43 mJ/m<sup>2</sup>,非极

性分量为 13.70 mJ/m<sup>2</sup>;相比 rGF 表面能提升了 41%,但经 330 ℃ 热处理后极性分量降低至 18.29 mJ/m<sup>2</sup>,非极性分量升高至 17.95 mJ/m<sup>2</sup>,总表面能降低,与表面涂层酰亚胺化程度的增大导致的极性降低有关。以上结果表明,适量偶联剂的加入可以提高纤维涂层的表面能,且经 330 ℃ 热处理后由于分子链上偶联剂的存在,酰亚胺化反应受限,总体表面能降低幅度优于 PAA 乳液涂敷 GF。

2.7 GF/PA46 界面剪切强度分析

在 330 ℃ 的加工条件下,制备了 GF/PA46 复合材料的微球脱粘试样,并采用复合材料界面评价装置测定了 rGF 和乳液涂敷 GF 与 PA46 的界面剪切强度(IFSS),结果如图 9 所示。图 9 显示:经回收处理后的 rGF 与 PA46 的界面结合性能最差,IFSS 仅为 (22.37 ± 3.77) MPa;经 PAA 乳液改性的



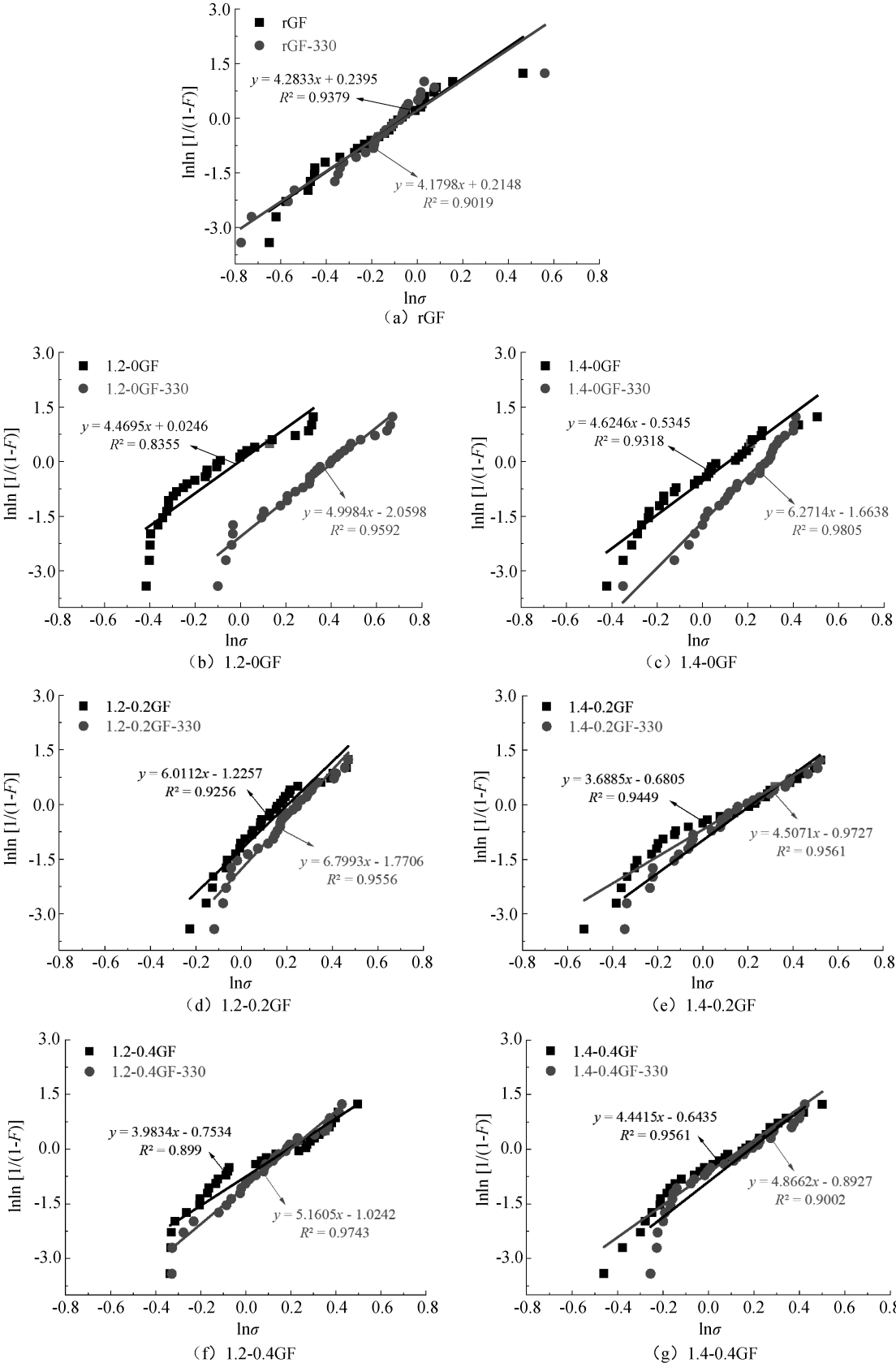
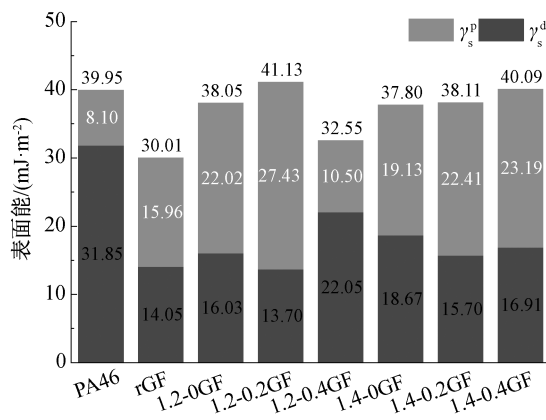
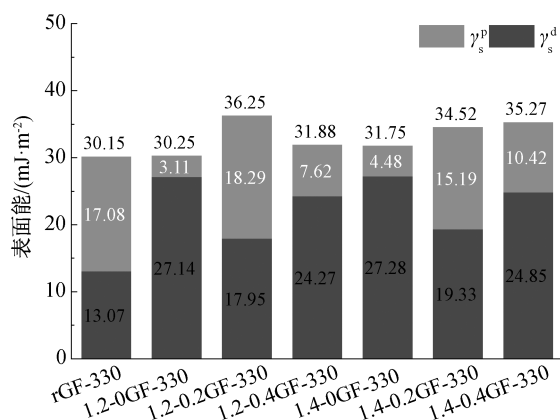


图 7 不同乳液涂敷的纤维在 330 °C 处理前后的单丝 Weibull 分布图

1.2-0GF 和 1.4-0GF 与 PA46 的 IFSS 分别为  $(27.27 \pm 4.65)$  MPa 和  $(24.11 \pm 4.11)$  MPa, 相比 rGF 分别提升 21.90% 与 7.77%; 添加 KH550 的 PAA-KH550 乳液涂敷 GF 与 PA46 的 IFSS 最大



(a) PA46及不同乳液涂敷GF表面能



(b) 330 °C热处理后GF表面能

图 8 PA46 及 330 °C 处理前后不同乳液涂敷 GF 的表面能

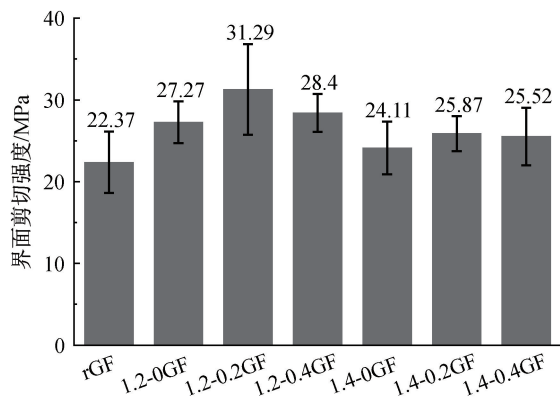


图 9 不同乳液涂敷前后 rGF/PA46 的界面剪切强度

值为(31.29±6.39)MPa,高于1.2-0PAA乳液处理后的GF;过多的KH550加入会导致处理后的GF与PA46界面结合性能的变差,1.2-0.4GF与PA46的IFSS仅为(28.40±3.67)MPa,低于1.2-0.2GF。相似地,1.4-0.2GF与PA46的IFSS为(25.87±3.72)MPa,相比1.4-0GF(24.11±4.03)MPa有所提升,但随着KH550加入量的提高,1.4-0.4GF与PA46的IFSS降至(25.52±4.11)MPa。上述结果表明适量KH550的引入对改善GF与PA46的界面结合有明显的作用,过量的KH550引入可能会降低涂层的酰亚胺化反应程度,影响GF表面能与PA46的匹配程度。

### 3 结 论

本文通过缩合聚合工艺制备了一种储存稳定性好的自乳化型PAA乳液,并引入硅烷偶联剂制备了PAA-KH550乳液,将其应用于rGF表面修饰,提升了rGF与高温尼龙复合材料的界面相容性,主要结论如下:

a)以ODPA为二酸酐单体、ODA单体为二胺单体,制备了平均粒径为110~125 nm且分散性较

小的自乳化型PAA乳液及PAA-KH550乳液。

b)将乳液用于rGF表面处理,在GF表面形成 $T_{ds}$ 达到320 °C以上的耐高温PI涂层,且加入硅烷偶联剂后的PAA-KH550乳液耐高温性能进一步提升, $T_{ds}$ 达350 °C以上。

c)改善了rGF与PA46的界面结合性能;相比于PAA乳液与PA46的结合强度,PAA-KH550乳液涂敷的GF与PA46界面结合得到了提升,其IFSS最高达到(31.22±6.39)MPa,表明硅烷偶联剂的加入可以进一步提升GF与PA46的结合强度。

### 参考文献:

- [1] Al-Furjan M S H, Shan L, Shen X, et al. A review on fabrication techniques and tensile properties of glass, carbon, and Kevlar fiber reinforced polymer composites [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 2930-2959.
- [2] Amir A L, Ishak M R, Yidris N, et al. Potential of honeycomb-filled composite structure in composite cross-arm component: A review on recent progress and its mechanical properties [J]. Polymers, 2021, 13(8): 1341.
- [3] Swolfs Y. Perspective for fibre-hybrid composites in wind energy applications [J]. Materials, 2017, 10(11): 1281.
- [4] Cousins D S, Suzuki Y, Murray R E, et al. Recycling glass fiber thermoplastic composites from wind turbine blades [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 209: 1252-1263.
- [5] Shin S R, Mai V D, Lee D S. Chemical recycling of used printed circuit board scraps: recovery and utilization of organic products [J]. Processes, 2019, 7

- (1): 22.
- [6] Jensen J P, Skelton K. Wind turbine blade recycling: Experiences, challenges and possibilities in a circular economy [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2018, 97: 165-176.
- [7] Yuan X, Zhu B, Cai X, et al. Improved interfacial adhesion in carbon fiber/epoxy composites through a waterborne epoxy resin sizing agent [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(17): 44757.
- [8] Lee P-C, Kim S Y, Ko Y K, et al. Tribological properties of polyamide 46/graphene nanocomposites [J]. *Polymers*, 2022, 14(6): 1139.
- [9] Dey M, Deitzel J M, Gillespie J W, et al. Influence of sizing formulations on glass/epoxy interphase properties [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, 63: 59-67.
- [10] Guo X, Lu Y, Sun Y, et al. Effect of sizing on interfacial adhesion property of glass fiber-reinforced polyurethane composites [J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2018, 37(5): 321-330.
- [11] Yang Y, Wang T, Wang S, et al. Strong interface construction of carbon fiber-reinforced PEEK composites: an efficient method for modifying carbon fiber with crystalline PEEK [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2020, 41(24): 2000001.
- [12] Safi S, Zadhoush A, Masoomi M. Effects of chemical surface pretreatment on tensile properties of a single glass fiber and the glass fiber reinforced epoxy composite [J]. *Polymer Composites*, 2016, 37(1): 91-100.
- [13] 赵永振, 水兴瑶, 董余兵, 等. 杂化涂层对玻璃纤维/环氧树脂复合材料高温场下界面性能的影响 [J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2017, 37(6): 785-789.
- [14] Giraud I, Franceschi S, Perez E, et al. Influence of new thermoplastic sizing agents on the mechanical behavior of poly(ether ketone ketone)/carbon fiber composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(38): 42550.
- [15] Wang T, Jiao Y S, Mi Z M, et al. PEEK composites with polyimide sizing SCF as reinforcement: Preparation, characterization, and mechanical properties [J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32(4): 383-393.
- [16] Tiefenthaler A, Urban M. Thermal stability of silane coupling agents on Nextel fibres [J]. *Composites*, 1989, 20(2): 145-150.
- [17] 骆宣耀, 韦粤海, 马雷雷, 等. 硅烷偶联剂改性对玄武岩纤维增强乙烯基酯树脂复合材料力学性能的影响 [J]. *现代纺织技术*, 2023, 31(4): 103-110.
- [18] Eun J H, Kim D H, Lee J S. Effect of low melting temperature polyamide fiber-interlaced carbon fiber braid fabric on the mechanical performance and fracture toughness of CFRP laminates [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 137: 105987.
- [19] Altay L, Kizilkan E, Seki Y, et al. Hybrid carbon filled thermoplastic composites: synergistic effect of synthetic graphite and graphene nanoplatelets on thermal and mechanical properties of polyamide 4.6 [J]. *Plastics Rubber and Composites*, 2022, 51(4): 173-184.
- [20] Yang T, Hu Y, Deng S, et al. Synthesis and thermal stability of a novel acetylene end-capped silicon-containing polyimide coupling agent with a silane pendant group [J]. *High Performance Polymers*, 2019, 31(9-10): 1259-1271.
- [21] Gu Y, Hu Y, Du L, et al. Reinforcement and toughness of quartz fiber/silicon-containing arylacetylene with heat-resistant polyetherimide macromolecular coupling agent [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2017, 38(9): 1670-1677.
- [22] Varenne F, Hillaireau H, Bataille J, et al. Application of validated protocols to characterize size and zeta potential of dispersed materials using light scattering methods [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 560: 418-425.
- [23] Lang F, Xiang Y, Xiao C, et al. Preparation and properties of ODPA-ODA-SDA polyimide film and its application in corona resistance [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 166: 106777.
- [24] Sun W K, Yang M H, Peng K, et al. All-organic hyper-crosslinked polymer/polyimide composite films with ultralow high-frequency dielectric constant [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 134: 2200956.
- [25] Thomason J. On the application of Weibull analysis to experimentally determined single fibre strength distributions [J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 77: 74-80.