

几种常见无机纤维改性研究进展

郭昌盛, 杨建忠*, 朱明辉

(西安工程大学 纺织与材料学院, 陕西 西安 710048)

摘要:介绍无机纤维的性能, 以及碳纤维、玄武岩纤维、玻璃纤维、石英纤维、陶瓷纤维、金属纤维的国内改性研究情况。无机纤维经过改性后, 其表面性能都能得到有效改善。指出无机纤维界面性质的基础研究深度不够, 是限制无机纤维界面改性方法开发和完善的主要原因。

关键词:无机纤维; 改性; 进展

中图分类号:TS102.52

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2015)02-0011-03

随着空间技术、新型交通工具、新型发动机等高新产业的兴起, 对材料性能要求也越来越高, 希望具有强度高、重量轻、耐高温、复合相容性好、抗震动、导电、电磁屏蔽等性能。无机纤维是由矿物质熔融后制得, 传承了矿物质具有的优良性能, 有着有机纤维所没有的优异特性, 是新产业复合材料的最佳选择。但是由于无机纤维构成元素性能大多数呈惰性且纤维表面比较光滑, 故其复合粘结比较困难。无机纤维经过各种改性方法处理后, 纤维的表面能均得到改善(活化或变粗糙), 提高了与其他材料复合粘结牢度, 从而优化了复合材料综合性能。

1 无机纤维性能

无机纤维是以无机物为原料制得的化学纤维, 可以分为两大类: 一类是无机物和无机化合物纤维, 如玻璃纤维、碳纤维、玄武岩纤维、陶瓷纤维等; 另一类是金属纤维, 如不锈钢纤维、铜合金纤维等^[1]。无机纤维具有耐高温阻燃、强度大、模量大、质轻、化学性稳定、吸声隔音、透电波、抗震、介电绝缘等优良的性能^[2-3]。无机纤维虽然拥有许多优异的性能, 但是也存在一定缺陷。碳纤维表面化学性呈惰性, 表面能低; 玄武岩纤维表面光滑且呈惰性, 复合粘结性差; 玻璃纤维硬度过高、耐磨性能差; 陶瓷纤维力学性能和高温抗氧化能力略差; 石棉纤维有致癌性, 环保性差等^[4]。无机纤维的这些不足之处, 在一定程度上限制了它的应用和推广。

2 无机纤维改性

改性是提升纤维材料性能的“捷径”, 同时也是纤

维材料新功能开发与应用的重要手段, 在日本, 改性化学纤维占合成纤维的 50%。目前, 无机纤维改性方法主要有表面涂层、偶联剂处理、等离子体改性、酸碱刻蚀、无机材料添加改性、氧化处理等。

2.1 碳纤维

碳纤维(CF)是有机纤维经一系列热处理方法转化而成, 含碳量 90%以上的高性能纤维材料^[5]。碳纤维传承了碳元素的优异性能, 但也存在着一定的不足。碳纤维表面化学性呈惰性, 表面能低, 与其他材料复合时粘结性差。目前对碳纤维的改性方法, 主要有氧化处理、低温等离子处理、涂覆处理等方法。

王源升等^[6]利用 γ 射线辐照法和电化学聚合法改性碳纤维, 发现两种方法都能有效提高碳纤维表面活性和与环氧树脂浸润性, 复合材料断裂时纤维抽出也明显减少。利用 γ 射线辐照法改性时, 随着辐照剂量增加复合材料的层间 ILSS 先增加再减少, 在 200 kGy 时达到最大, 复合材料的层间 ILSS 提高 31.2%, 比利用电化学聚合法改性低 8.8%。姚怀等^[7]采用化学镀镍改性碳纤维, 发现溶液 PH 值对镀层的影响比较大, 超过极限值时, 碳纤维团聚且有过剩的镍生成, 热处理改性后的碳纤维时镀层会重结晶。李强等^[8]采用低温氧化处理碳纤维表面, 研究表明在 400 °C、30 min 的条件下碳纤维表面的活性较大, 比表面积也较大。郭云霞等^[9]采用电化学氧化法对纤维改性, 研究表明: 改性后的碳纤维表面薄弱外层被去除, 原有的沟槽加宽加深, 粗糙度提高 1 倍多, 且表面的(O1s+N1s)/C1s 提高了 9.7%, 复合材料的 ILSS 提高了 26%。岑浩等^[10]用硅烷偶联剂和正硅酸乙酯(TEOS)制备的硅溶胶对碳纤维改性, 发现纤维表面的缺陷得到修复, 改性后纤维表面原位生成膜一粒结构的表面层, 纤维强度提高 24.48%, 复合材料的 ILSS 比未改性的碳纤维/环氧树脂复合材料提高 51.41%, 比硝酸改性后的碳纤维/环

收稿日期: 2015-02-02; 修回日期: 2015-02-24

作者简介: 郭昌盛(1988-), 男, 河南驻马店人, 硕士研究生, 研究方向为纺织纤维改性及功能性纤维材料。

* 通信作者: 杨建忠, 教授, 博士, 主要从事纺织材料结构与性能研究, E-mail: yangjzcxingxiang@163.com。

氧树脂复合材料提高 44.97%。

2.2 玄武岩纤维

玄武岩纤维力学性能优良,具有耐高温腐蚀性强、耐磨性好、化学性能稳定、隔音吸音、透波性好、环保洁净、绝缘性、热振性稳定及结构性能与结构质量比值优良等优点。但玄武岩纤维表面比较光滑,且化学性呈惰性,与其他材料复合时粘着性差。目前,对玄武岩纤维改性主要方法多源于玻璃纤维,主要有偶联剂处理法、酸碱处理法、表面涂层法、低温等离子处理法等^[11]。

王广健等^[12]采用硅烷偶联剂 A-1100 对纤维进行改性处理,发现复合过滤材料的抗张强度提高 10%,耐破度提高 12%。杨小兵^[13]利用有机硅偶联剂(KH-550)和有机铬偶联剂(甲基丙烯酸氯化铬盐)分别对玄武岩纤维改性处理,发现制备的复合材料强度提高 35.5%和 15.9%,弯曲强度提高 16.3%和 7.2%。李伟娜^[14]利用 1 mol/L 和 2 mol/L 的 HCL 溶液分别刻蚀玄武岩纤维,纤维的单丝拉伸强度保持率分别为 75.14%和 68.45%,经 XPS 证明,1 mol/L 盐酸处理后纤维表面对偶联剂 KH-550 的吸附量比未处理的纤维吸附量更大,Si-O-Si 键面积比提高 24.43%,O-C-O 键面积比提高 36.84%。魏斌^[15]利用纳米 SiO₂/环氧复合涂层表面改性,纤维的力学性能、化学稳定性、纤维表面的粗糙度及与复合材料的界面性能均得到很大提高。其中,断裂强度提高了 15%,抗碱腐蚀能力提高 40%,复合材料的 ILSS 提高 20%。储长流等^[16]利用等离子体在 N₂ 的条件下对玄武岩纤维进行改性,表明在 40 Pa、60 W 和 15 min 的工艺条件下改性效果最好,刻蚀程度最大,接触角差异由 2.97 增加到 37.57,回潮率增加了近 7 倍,达到 0.83%。毕松梅等^[17]利用等离子体在 N₂ 的条件下对玄武岩纤维进行改性,通过正交试验得出复合材料力学性能最优工艺:20 Pa、100 W 和 5 min,此时拉伸强度 247 MPa,抗弯强度 49.319 MPa,经等离子体改性后,复合材料的界面相容性得到提高,促进了聚丙烯在纤维与树脂界面处的异相成核,使聚丙烯的结晶度增加。

2.3 玻璃陶瓷纤维

2.3.1 玻璃纤维

玻璃纤维是熔融的硅酸盐通过不同成型方法制成的玻璃态纤维产品,主要化学成分 SiO₂(含量通常大于 50%)。玻璃纤维具有耐高温防火、强力大、断裂伸长低、耐腐蚀、绝缘、尺寸稳定等优点,但是玻璃纤维不耐磨、脆性大。目前对玻璃纤维改性方法主要有涂层法、低温等离子体法、偶联剂法等方法。

宋艳江等^[18]利用不同的硅烷偶联剂(KH-550、

KH-560、KH-570)对玻璃纤维表面进行处理,然后制备热塑性 TPI 复合材料。研究表明,改性后的 GF 填充复合材料的力学性能和摩擦磨损性能均得到改善,且 KH-550 的效果最好,改性后的玻璃纤维与基体间形成良好的界面,且复合材料的磨损以粘着磨损和磨粒磨损为主。上官倩英^[19]采用稀土改性剂对 GF 进行表面处理,发现稀土改性剂改性效果优于硅烷偶联剂 SG-Si900,提高了复合材料的力学性能。当稀土改性剂质量分数为 3%时,复合材料的强力和弯曲载荷最大,比硅烷偶联剂 SG-Si900 处理时分别提高 21%和 26%。雷刚等^[20]利用化学镀工艺在 GF 表面镀一层 Ni-P 合金涂层,涂层和纤维结合力好且抗冲击强度高,改性后的纤维电阻率为 $1.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,具有较好的导电性。王德生等^[21]采用低温等离子体技术改性玻璃纤维,改性后纤维表面变得粗糙,出现刻蚀痕迹,引入新的离子 N⁺,同时,也提高了吸湿性和与复合材料的粘结性。

2.3.2 石英纤维

石英纤维是一种特殊玻璃纤维,SiO₂的含量高于 99.5%^[22],是一种重要战略新材料。石英纤维具有耐高温、耐冲刷、抗震、介电性能好、绝缘性好、透光性好等优点。目前,已经广泛用做耐烧蚀、高温绝缘、保温隔热、透波等材料,涵盖航空航天、核工业、国防军用、交通设备等领域^[23]。

扈艳红等^[24]利用带有异氰酸酯基的硅烷处理石英布,偶联剂与石英纤维表面发生化学键结合,有效改善了与含硅芳炔树脂的粘结性。复合材料的 ILSS 比未处理的提高了 24.7%,弯曲强度提高了 12.4%,且复合材料的 T_g 和介电性能可以保持不变。王树斌等^[25]采用硼酸和尿素为原料以不同的方法(埋入法、一步法、二步法)制备氮化硼涂料,制备的涂料均能在纤维表面形成良好的涂层,且二步法效果最好(涂层平整纯度高),改性后的石英纤维可以在 1 000 °C 保持良好的热稳定性。刘丽等^[26]对石英纤维进行 γ 射线辐照接枝改性,处理后的纤维表面出现了新官能团,增大了比表面积,有效改善与基体界面结合能,提高了与复合材料粘结性。

2.3.3 陶瓷纤维

陶瓷纤维是一种纤维状轻质耐火材料,具有质轻、热稳定性好、耐高温、比热容小、耐机械振动等优良特性。陶瓷纤维目前主要做耐火及耐高温材料,已用在冶金、机械、交通、电子、船舶、核能等领域。

贾军等^[27]利用正硅酸乙酯对二硼化锆陶瓷纤维处理改性,研究表明,添加 TEOS 制得的二硼化锆纤

维, ZrB_2 的晶型结构没有改性, 但抗氧化性能有了很大提高。盛文彦等^[28]利用不同涂层技术对陶瓷纤维改性, 发现改性后纤维表面缺陷减少, 力学性能增大, 抗氧化性也增强, 与复合材料间的界面性能得到改善。

2.4 金属纤维

金属纤维是由金属或合金通过不同方法(熔融纺丝、线材拉伸、机械切削等)制得。与非金属纤维相比, 金属纤维独有优良的导热耐热性、导电性、柔韧性、高强度、耐磨好, 烧结性好等优点^[29]。金属纤维主要应用在纺织制品、过滤材料、纤维增强复合材料、防伪材料、吸音材料、电池电极材料、导电塑料等^[30]。

郭萍^[31]采用两种不同改性剂(改性剂 PEO、改性剂硅油)对不锈钢纤维进行改性研究, 发现不锈钢纤维表面的摩擦系数随着改性剂浓度增大而降低, 最终趋于稳定。改性后的纤维摩擦系数降低, 成网条件明显改善, 提高了纤网成品率。谢炜等^[32]在铁纤维表面涂覆 SiO_2 涂层, 改性后的纤维抗氧化性能得到很大提高, 被氧化温度由 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 升到 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 。余洪斌等^[33]对多晶铁纤维表面进行磷化处理, 发现改性后纤维表面的电阻率增大, 其静态磁参数不变, 动态磁性能得到一定改进, 从而在一定程度上改善了多晶铁的吸波性能。李春广等^[34]利用金属表面氧化还原技术制备的金属纤维, 提高了其与金属基的连接性, 适合制备吸波和电磁屏蔽材料。

3 结语

无机纤维经过改性后, 其抗氧化性、抗磨损性、界面活性、力学性能、与复合材料的粘结性等都得到很好改善, 进一步拓宽了无机纤维应用领域。但各种纤维的改性方法也存在着一定不足, 如低温等离子体改性不能连续化, 存在时效性; 酸碱处理法对纤维损伤比较大、处理工艺复杂、污染环境; 偶联剂改性时, 选择合适的偶联剂和剂量比较困难; 涂层改性对纤维表面具有的优良性能影响较大。随着科技进步和研发的深入, 改性方法会更全面、更完美, 无机纤维性能将得更加充分的应用。

参考文献:

[1] 孙晋良. 纤维新材料[M]. 上海: 上海大学出版社, 2009.
 [2] Elisa F, Elena B, Silvana C, *et al.* Environmental exposure to asbestos and other inorganic fibers using animal lung model[J]. *Total Envir*, 2009, 407(3): 1 010—1 018.
 [3] Li J S, Zhang Y, Hao Y, *et al.* Synthesis of ordered meso-porous silica membrane on inorganic hollow fiber[J]. *Colloid Interface Sci*, 2008, 326(2): 439—444.

[4] 吴畏, 梁小平, 颜贵龙, 等. 无机纤维改性的国内研究进展[A]. 铜牛杯第九届功能性纺织品及纳米技术研讨会论文集[C], 2009.
 [5] 陈衍夏. 纤维材料改性[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009.
 [6] 王源升, 朱珊珊, 姚树人, 等. 碳纤维表面改性及其复合材料性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, (2): 16—20.
 [7] 姚怀, 郭军华, 崔文聪, 等. 碳纤维化学镀镍表面改性研究[J]. *表面技术*, 2014, (5): 16—19.
 [8] 李强, 于景媛, 穆柏春, 等. 表面复合改性碳纤维增强 HA 复合材料[J]. *材料热处理学报*, 2014, (8): 7—11.
 [9] 郭云霞, 刘杰, 梁节英. 电化学改性 PAN 基碳纤维表面及其机理探析[J]. *无机材料学报*, 2009, (4): 853—858.
 [10] 岑浩, 杨洪斌, 傅雅琴. 硅溶胶改性碳纤维对碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能影响[J]. *复合材料学报*, 2012 (6): 32—36.
 [11] Brown E N, Davis A K, Jonnalagadda K D, *et al.* Effect of surface treatment on the hydrolytic stability of e-glass fiber bundle tensile strength [J]. *Compos Sci Techn*, 2005, 65(1): 129.
 [12] 王广健, 尚德库, 张楷亮, 等. 改性玄武岩纤维及纤维复合过滤材料的微孔结构表征的研究[J]. *河北工业大学学报*, 2003, (5): 6—11.
 [13] 杨小兵. 连续玄武岩纤维复合材料制备技术研究[D]. 江苏: 江苏大学, 2009.
 [14] 李伟娜. 玄武岩纤维表面酸刻蚀处理对其复合材料性能的影响[D]. 北京: 北京林业大学, 2013.
 [15] 魏斌. 玄武岩纤维的化学稳定性能及其涂层改性研究[D]. 黑龙江: 哈尔滨工业大学, 2011.
 [16] 储长流, 周敏东, 方第超, 等. 连续玄武岩纤维冷等离子体改性处理性能研究[J]. *化工新型材料*, 2013, (8): 89—91.
 [17] 毕松梅, 朱钦钦, 赵堃, 等. 等离子体改性对玄武岩/聚丙烯复合材料性能的影响[J]. *产业用纺织品*, 2013, (6): 32—35.
 [18] 宋艳江, 黄丽坚, 朱鹏, 等. 偶联剂处理玻璃纤维改性聚酰胺摩擦磨损性能研究[J]. *材料工程*, 2009, (2): 58—62.
 [19] 上官倩苒. 稀土改性剂对玻璃纤维增强不饱和聚酯复合材料力学性能的影响[J]. *机械工程材料*, 2010, (8): 72—74.
 [20] 雷刚, 杨文斌, 魏明, 等. 玻璃纤维表面化学镀 Ni-P 合金涂层的研究[J]. *功能材料*, 2008, (7): 1 128—1 130.
 [21] 王德生, 任重远. 等离子体处理改性玻璃纤维表面[J]. *玻璃纤维*, 1989, (3): 13—15.
 [22] 张玉龙. 高技术复合材料制备手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.
 [23] 军民两用技术与产品编辑部. 高性能石英纤维产品[J]. *军民两用技术与产品*, 2014, (5): 25.

(下转第 18 页)

选配获得更多的纱线品种和更理想的服用效果。而紧密纺几乎没有加捻三角区,不能形成类似的纤维转移,也就不能达到理想的纺纱效果。

参考文献:

- [1] 李一,姚凌燕,雷励,等.正确看待紧密纺[J].毛纺科技,2006,(5):31-33.
- [2] 瞿彩莲,李济群.棉、毛紧密纺对比分析[J].毛纺科技,2006,(6):24-26.
- [3] 陈国华,曲丽君,隋淑英,等.紧密纺纱成纱机理的分析[J].山东纺织科技,2002,(5):43-45.
- [4] 苏继伟.国产环锭细纱机紧密纺改造的探讨[J].上海纺织科技,2005,(2):18-24.
- [5] 沈红海,张洪军,李德志. Rocos 紧密纺装置的性能特点及生产实践[J].棉纺织技术,2009,(4):10-12.
- [6] 缪定蜀.我国紧密纺发展中存在的问题与建议[J].棉纺织技术,2011,(8):61-64.
- [7] 瞿彩莲.紧密纺技术的经济效益研究[D].天津:天津工业大学,2007.

Introduction of Compact Spinning Technology

YIN Yi-zheng

(College of Textile and Garment, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: Compact spinning technology was an innovative spinning technology to overcome the defects of twisting triangle area of conventional ring spinning. Compact spinning technology made the loose fiber just output to concentrate to the center of fiber yarn, reduced or even eliminated the twisting triangle area so as to make the fiber further parallel, reduce hairiness and gauze the strip close with the action of air or mechanical when the fiber went through the main draft zone of ring spindle spinning machine into twist zone.

Key words: compact spinning; twisting triangle area; pneumatic negative pressure; aggregation

(上接第 13 页)

- [24] 扈艳红,梁秀华,杜磊.异氰酸酯硅烷处理石英布/PSA树脂复合材料的影响[J].宇航材料工艺,2014,(1):62-64.
- [25] 王树彬,邢建申,郑或,等.石英纤维表面氮化硼涂层的制备及表征[J].稀有材料金属与工程,2007,36(增2):715-717.
- [26] 哈尔滨工业大学.一种石英纤维表面改性方法:中国,200510010458[P].2006-06-14.
- [27] 贾军,耿然,邱显星,等.正硅酸乙酯改性对二硼化锆陶瓷纤维抗氧化性能的影响研究[J].军民两用技术与产品,2013,(6):43-46.
- [28] 盛文彦,曾令可,王慧,等.陶瓷纤维涂层改性技术[J].陶瓷,2004,(4):22-24.
- [29] 陈衍夏,肖红艳,施亦东,等.金属纤维材料的改性及应用新进展[J].产业用纺织品,2010,(10):1-7.
- [30] 刘海洋,刘慧芳,王伟霞,等.金属纤维的发展现状及前景展望[J].技术创新,2005,(12):16-20.
- [31] 郭萍.金属纤维表面改性技术的研究[D].西安:西安建筑科技大学,2004.
- [32] 谢炜,程海峰,周永江,等.铁纤维表面涂覆二氧化硅后的抗氧化性能及机理[J].材料保护,2005,(8):5-8.
- [33] 余洪斌,赵振声,聂彦,等.一种多晶铁纤维的表面改性方法[J].表面技术,2002,(1):45-47.
- [34] 李春广,李金山,张平祥,等.高性能内锡法 Nb₃Sn 超导股线生产用 Sn₂Ti 合金的研制[J].低温物理学报,2010,32(2):107-110.

Modification Research Progress of Several Common Inorganic Fibers

GUO Chang-sheng, YANG Jian-zhong*, ZHU Ming-hui

(School of Textiles and Materials, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The performances of inorganic fiber were introduced. The domestic modification research situations of carbon fibers, basalt fibers, glass fibers, quartz fibers, ceramic fibers and metal fibers were introduced. The surface properties of modified inorganic fiber were improved effectively. The basic research on the interfacial properties of inorganic fiber were pointed out, and it was the main reason that limited its development and improvement of the interface modification method.

Key words: inorganic fiber; modification; progress