

水溶性锆杂化硅树脂浸润剂提高玄武岩纤维的耐热性能

程岩 王诏田 罗洪杰 吴林丽 陈曦平 姜昊

Water-soluble zirconium hybrid silicone resin sizing for improvement heat resistance of basalt fibre

CHENG Yan, WANG Zhaotian, LUO Hongjie, WU Linli, CHEN Xiping, JIANG Hao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220426.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

含硫偶联剂对木粉/橡胶-塑料三元复合材料力学性能及耐热性能的影响

Effect of sulfur-containing coupling agent on mechanical properties and heat resistance of wood powder/rubber-plastic ternary composites

复合材料学报. 2019, 36(9): 2220-2226 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181213.001>

氧化石墨烯对玄武岩织物/酚醛树脂复合材料性能的影响

Influence of graphene oxide on mechanical properties of basalt fabric reinforced phenolic resin

复合材料学报. 2017, 34(12): 2702-2707 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170321.003>

表面处理玄武岩纤维增强水泥基复合材料力学性能

Mechanical properties of cement matrix composites reinforced with surface treated basalt fibers

复合材料学报. 2017, 34(5): 1159-1166 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170302.003>

耐高温碳纤维/双马来酰亚胺树脂复合材料制备及性能

Preparation and properties of carbon fiber/bismaleimide resin composites with high heat resistance

复合材料学报. 2020, 37(7): 1505-1512 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191211.001>

玄武岩纤维-碳纤维混杂平纹织物增强环氧树脂基复合材料的制备与力学性能

Preparation and mechanical property of carbon-basalt hybrid fiber plain fabric reinforced epoxy resin matrix composites

复合材料学报. 2018, 35(4): 767-773 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170704.001>

玄武岩纤维对喷射混凝土力学性能及微观结构的影响机制

Influence mechanism of basalt fibre on the toughness and microstructure of spray concrete

复合材料学报. 2019, 36(8): 1926-1934 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180929.001>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220426.001

水溶性锆杂化硅树脂浸润剂提高玄武岩纤维的耐热性能



分享本文

程岩¹, 王诏田¹, 罗洪杰^{*1,2}, 吴林丽¹, 陈曦平¹, 姜昊³

(1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819; 2. 教育部材料先进制备技术工程研究中心, 沈阳 110819;
3. 抚顺天成环保科技有限公司, 抚顺 113001)

摘 要: 现有玄武岩纤维制成的高温烟气滤袋工作温度为 280℃, 难以在 300℃ 甚至更高的温度下长期工作。为了提高玄武岩纤维的耐热性能, 本文合成了一种水溶性锆杂化硅树脂浸润剂, 并用于玄武岩纤维表面改性。用 FTIR、TG-DSC、SEM、AFM、DCA 及拉伸实验对锆杂化硅树脂及改性纤维进行了微观结构和性能表征。结果表明: 锆杂化硅树脂的初始热分解温度为 323~360℃; 浸润后的玄武岩纤维表面包裹着一层致密、均匀的硅树脂膜, 这层膜增大了纤维表面的粗糙度和表面积, 提高了纤维的表面能, 改变了纤维的表面结构, 修复了纤维的表面微缺陷; 力学测试表明: 浸润后的纤维在 300℃ 热处理 2 h 后, 最优断裂强力值为 376.0 N, 断裂伸长率为 2.647%, 优于未被浸润纤维 (287.8 N、1.932%) 的相关性能。因此, 锆杂化硅树脂浸润剂可显著提高玄武岩纤维的耐热性能。

关键词: 玄武岩纤维; 锆杂化硅树脂; 浸润剂; 力学性能; 耐热性能

中图分类号: TQ343 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)02-0814-11

Water-soluble zirconium hybrid silicone resin sizing for improvement heat resistance of basalt fibre

CHENG Yan¹, WANG Zhaotian¹, LUO Hongjie^{*1,2}, WU Linli¹, CHEN Xiping¹, JIANG Hao³

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Engineering Research Center of Ministry of Education for Advance Materials Preparation Technology, Shenyang 110819, China;
3. Tiancheng Environmental Protection Technology Co., Ltd., Fushun 113001, China)

Abstract: The working temperature of the existing high-temperature basalt fibre filter bag is 280℃, they are difficult to work for a long time when the temperature is above 300℃. In order to improve the heat resistance of basalt fibres, in this paper, a kind of water-soluble zirconium hybrid silicone resin sizing agent was synthesized and used for basalt fibre surface modification. Microstructure and properties of zirconium hybrid silicone resin and modified fibers were characterized by FTIR, TG-DSC, SEM, AFM, DCA and tensile test. The results show the decompose temperature of zirconium hybrid silicone resin is 323-360℃. The surfaces of the sized fibres are coated by dense and uniform silicone resin films. These films increase the surface roughness and surface areas of the fibre surfaces, improve the surface energies, change the surface morphologies, repair the surface micro defects. The mechanical tests show that after heat treatment of 2 h at 300℃, the breaking force of optimum sample is 376.0 N, and the breaking elongation is 2.647%, which are better than the related performance of uncoated fibre (287.8 N, 1.932%). Therefore, the zirconium hybrid silicone sizing agent could significantly improve the heat resistance of basalt fibre.

Keywords: basalt fibre; zirconium hybrid silicone resin; sizing; mechanical properties; heat resistance

收稿日期: 2022-01-25; 修回日期: 2022-04-09; 录用日期: 2022-04-19; 网络首发时间: 2022-04-26 19:02:22
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220426.001>
基金项目: 国家自然科学基金 (51874093)
National Natural Science Foundation of China (51874093)
通信作者: 罗洪杰, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为多孔材料制备与固废回收 E-mail: neuhjluo@sina.com
引用格式: 程岩, 王诏田, 罗洪杰, 等. 水溶性锆杂化硅树脂浸润剂提高玄武岩纤维的耐热性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(2): 814-824.
CHENG Yan, WANG Zhaotian, LUO Hongjie, et al. Water-soluble zirconium hybrid silicone resin sizing for improvement heat resistance of basalt fibre[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(2): 814-824(in Chinese).

工业高温烟气中的粉尘是造成空气污染的主要原因之一,粉尘对于人类身体健康、空气质量、海洋表面等有诸多危害^[1]。在各类除尘器中,袋式除尘器具有除尘率高达 99.99%^[2]、捕集范围广、不受电压、粉尘特性影响等特点,因此在冶金、化工、钢铁等行业得到广泛应用^[3]。袋式除尘器的核心部件是滤袋,目前工业中广泛应用的滤袋材料有芳纶 1313 纤维、聚苯硫醚纤维 (PPS)、聚酰亚胺纤维 (P84)、聚四氟乙烯纤维 (PTFE)、玻璃纤维及多种纤维组合的复合纤维等。玄武岩纤维 (Basalt fibre) 作为一种由 SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、Fe₂O₃、TiO₂ 等氧化物组成的新型无机非金属材料^[4],高温下的力学性能优于玻璃纤维^[5]。由玄武岩纤维制成的针刺毡滤袋工作温度为 280℃,瞬时工作温度可达 300℃,高于 P84、PTFE、PPS 等纤维滤袋的工作温度 (140~260℃)^[6]。同时玄武岩纤维还具有原料来源广、成本低、生产效率高、生产过程无污染、无毒等特点。因此玄武岩纤维可成为制作滤袋的优选材料。

滤袋的工作温度对整个高温烟气净化系统有着重要的影响。高温烟气的排放温度大多高于 600℃,该温度与滤袋的工作温度间存在巨大的温差。因此烟气进入除尘系统前,必须先经空气预热器进行降温处理,以确保烟气温度不高于滤袋的工作温度。虽然在降温环节中可进行余热回收,但目前我国工业烟气余热回收率仅为 29%^[7],仍旧存在能耗高的问题。因此,提高玄武岩纤维的耐热性能,可进一步降低烟气处理成本。研究表明:在玄武岩纤维表面涂覆浸润剂是一种普遍且经济的方法。浸润剂可在纤维表面形成一层保护膜,这层膜可修复纤维在生产过程中表面产生的几百纳米大小的微缺陷,提高纤维的力学性能,延长其使用寿命^[8]。

硅树脂 (SR) 是以交替排列的 Si—O—Si 链为骨架,侧链连接不同有机基团组成的有机-无机杂化高聚物。硅树脂主链的 Si—O 键具有键长长、键角大、键能高等特点^[9],赋予了硅树脂良好的热稳定性。因此硅树脂可被用作玄武岩纤维表面改性的耐高温涂层。Wang 等^[10]合成了一种热稳定性优异的水溶性硅树脂用以浸润改性玄武岩纤维,经 300℃ 热处理后,改性玄武岩纤维的断裂强力是原纤维的 3.8 倍。硅树脂的热稳定性直接影响玄武岩纤维的耐热性能。现有研究表明,在

纯硅树脂中引入耐热金属 Zr 原子,能进一步提高硅树脂的热稳定性能^[11-12]。Babonneau 等^[13]合成了锆杂化硅树脂,通过 NMR 等表征方法证明了结构中含有 Si—O—Zr 键;Rodriguez 等^[14]以正丙醇锆为锆源,利用溶胶-凝胶法合成的锆杂化硅树脂涂层材料,涂层热稳定温度为 350℃;董敏遥等^[15]采用溶胶-凝胶法,成功制备了锆杂化苯基硅树脂,其初始热分解温度为 250~300℃,高于苯基硅树脂。目前对锆杂化硅树脂的研究大多集中于金属耐热涂层、底漆、LED 封装材料等应用领域,很少应用于纤维浸润剂,原因是锆杂化硅树脂一般以有机物为溶剂,少有水基硅树脂,限制了其在纤维浸润剂方面的应用。

本文以有机硅单体为原料,添加八水氧氯化锆为锆源,利用共水解-缩合的方法,将金属原子 Zr 通过化学键合的方法引入到硅树脂主链中,并添加冰乙酸作为螯合配体,使合成的锆杂化硅树脂呈水溶性。考察锆杂化硅树脂的热性能,并对其浸润后的玄武岩纤维进行微观分析及表征,探究新型浸润剂对玄武岩纤维高温下力学性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

玄武岩纤维 (无捻,线密度 400 tex,直径 7 μm),山西巴塞奥特有限公司;甲基三乙氧基硅烷 (MTES)、N-β-(氨乙基)-γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷 (KH602),AR,麦克林生化科技有限公司;六甲基二硅氧烷 (HMDS)、冰乙酸 (HA)、八水氧氯化锆 (ZrOCl₂·8H₂O)、丙酮 (C₃H₆O),AR,阿拉丁化学试剂公司。

1.2 水溶性锆杂化硅树脂合成

实验在常温下进行,原料用量及合成后的锆杂化硅树脂样品编号见表 1。首先称取一定量的 MTES 和 ZrOCl₂·8H₂O 至烧杯中搅拌,待 ZrOCl₂·8H₂O 溶解后加入 KH602;恒温搅拌,向烧杯中逐滴加水使其发生共水解-缩合反应;反应进行 40 min 后,加入总摩尔量 5% 的 HMDS 封端剂到体系中终止反应;最后加入 HA 至溶液与水混溶为止。用水将锆杂化硅树脂稀释至固含量为 0.7wt% 后备用。图 1 为水溶性锆杂化硅树脂的合成图。

1.3 纤维处理

将纤维束浸泡在丙酮溶液中超声清洗 20 min,

表 1 水溶性锆杂化硅树脂 (Zr-SR) 配方及浸润后玄武岩纤维 (BF) 的对应样品编号
Table 1 Formulas of the water-soluble zirconium hybrid silicone resin (Zr-SR) and the corresponding sample numbers of sized basalt fibres (BF)

Code	MTES/mol	KH602/mol	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O/mol	H ₂ O/mL	CH ₃ COOH/g	HDMS/mol	Solid content/wt%	Sample numbers of sized BF
Zr-SR-1	0.020	0.030	0.0005	2.00	0.6	0.0025	59.67	Zr-SR/BF-1
Zr-SR-2	0.020	0.030	0.0010	2.00	0.6	0.0025	60.97	Zr-SR/BF-2
Zr-SR-3	0.020	0.030	0.0015	1.75	0.9	0.0025	61.79	Zr-SR/BF-3
Zr-SR-4	0.020	0.030	0.0020	0.50	1.0	0.0026	67.36	Zr-SR/BF-4
Zr-SR-5	0.020	0.030	0.0025	0.70	1.2	0.0026	69.79	Zr-SR/BF-5

Notes: MTES—Methyltriethoxysilane; KH602—N-(β-aminoethyl)-γ-aminopropylmethyldimethoxysilane; HDMS—Hexamethyldisiloxane.

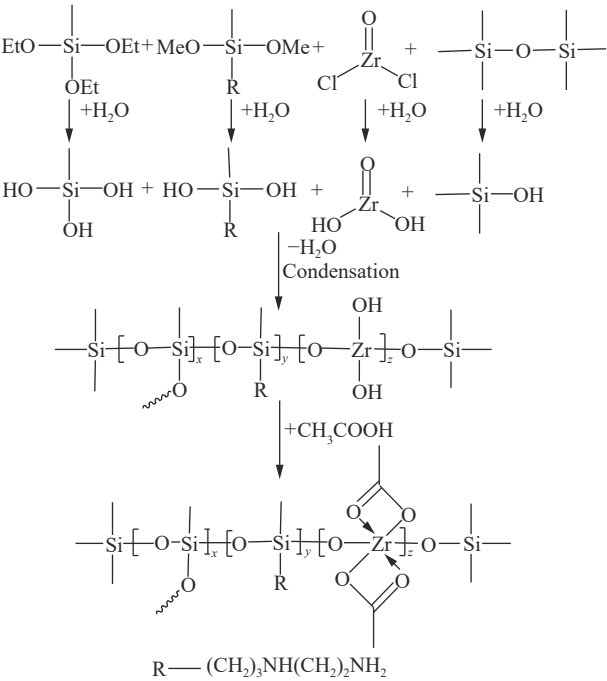


图 1 Zr-SR 的合成图

Fig. 1 Synthesis scheme of Zr-SR

除去玄武岩纤维束表面原有的浸润剂，纤维标记为 BF；利用 1.2 中配制好的浸润剂处理玄武岩纤维，将浸润后的纤维依次标记为 Zr-SR/BF-1、Zr-SR/BF-2、Zr-SR/BF-3、Zr-SR/BF-4、Zr-SR/BF-5；浸润后的纤维置于干燥箱 120℃ 烘干 2 h 备用。

1.4 结构表征与性能测试

利用傅里叶变换红外光谱仪 (Bruker Vertex 70)，以 KBr 压片法制样，获得样品的红外光谱 (FTIR)；热重分析 (TG-DSC, Mettler-Toledo TGA/DSC3+)，空气环境、升温速率 10℃/min、温度范围 25~600℃；利用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi SU8010) 观察纤维微观形貌；采用原子力显微镜 (AFM, Bruker Nano Dimension ICON，敲击模式，频率 1 Hz，探针型号 Bruker TESP silicon tip，探针

硬度~40 N·m⁻¹，共振频率 274~386 kHz) 观察纤维表面形貌并检测表面粗糙度；采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Kratos Axis Ultra DLD，以碳污染 C1s 284.8 eV 为标准进行校正) 分析元素结合能；室温下使用张力仪 (KRUSDSA25) 进行纤维表面接触角 (DCA) 测试；采用万能试验机 (WDW-100 E, 济南新力特试验设备有限公司) 进行纤维束拉伸试验，拉伸速度 50 mm/min，夹持距离 20 mm，测试时先在纤维两端涂上 502 胶，并在夹具与纤维束间垫上涤纶纤维毡，以防止纤维被夹具损坏。

2 结果与讨论

2.1 Zr-SR 的化学结构与热稳定性能

2.1.1 化学结构

图 2 为固化后水溶性锆杂化硅树脂的 FTIR 图谱。3 414 cm⁻¹ 处的峰属于—OH 的伸缩振动；1 313 cm⁻¹ 和 1 266 cm⁻¹ 的峰属于—OH 的面内弯曲振动，—OH 源于 MTES、KH602 水解产生的硅醇；2 928 cm⁻¹ 和 2 870 cm⁻¹ 处的峰为—CH₃、

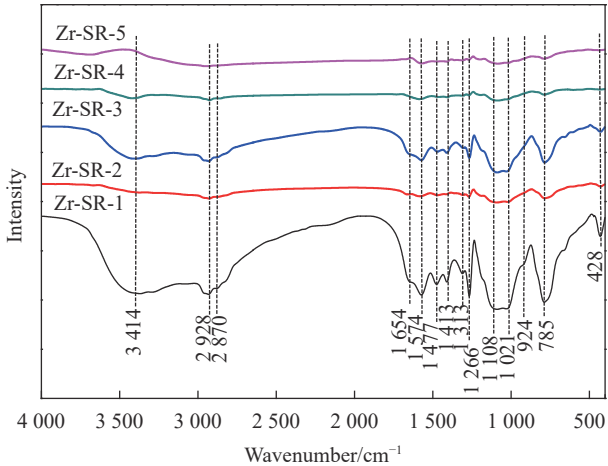


图 2 Zr-SR 的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of Zr-SR

—CH₂—中饱和碳氢键的伸缩振动, 1 477 cm⁻¹ 处为—CH₂—的弯曲振动吸收峰^[16]; 1 413 cm⁻¹ 处和 1 654 cm⁻¹ 处的峰分别对应—COO 的对称伸缩振动和非对称伸缩振动, 这两个特征峰的频率差为 241 cm⁻¹, 表明 HA 与 Zr 的键合方式为单齿配位^[17]; 1 574 cm⁻¹ 和 3 414 cm⁻¹ 处峰分别为 KH602 中—NH 的弯曲振动和伸缩振动^[16]; 1 108~1 021 cm⁻¹ 间的宽吸收带归属于 Si—O—Si 和 Si—C 的伸缩振动^[18-19]; 428 cm⁻¹ 为 Zr—O—Zr 的特征吸收峰^[20], 该峰的产生是由于氧氯化锆的小部分自聚; 785 cm⁻¹ 为 Si—C 键的对称伸缩振动峰, 924 cm⁻¹ 为 Si—O—Zr 的特征吸收峰^[21]。以上吸收峰的存在, 说明锆杂化硅树脂制备成功。

2.1.2 热稳定性性能

图3 为固化后 Zr-SR 的 TG-DSC 分析结果。图3(a) 中, 25~190℃ 间的失重是由于硅树脂中游离水及部分小分子的脱除; 190~320℃ 间, TG 曲线趋于水平, 该阶段 Zr-SR 已经固化, 且未发生热分解; 温度高于 320℃ 后, 失重迅速, Zr-SR 开始发生烷基裂解逐渐碳化的热分解变化, 最终分解为 Si—O、Si—C 及 Zr—O 结构的无机小分子。Zr-SR-1~Zr-SR-5 的热分解温度为 360℃、332℃、323℃、341℃、333℃。图3(b) 中, 120~180℃ 间的放热峰归因于 Zr-SR 中 Si—OH 的缩合, 即 Zr-SR 的固化温度区间为 120~180℃。

Wang 等^[10] 利用同量 MTES 和 KH602 合成的不含锆硅树脂 (SR) 热分解温度可达 370℃, 高于 Zr-SR, 即 Zr 的引入降低了 SR 的热分解温度, 该现象推测是由于锆元素的加入催化加速了有机基团的热分解, DSC 图中 300~360℃ 间的吸热峰对

应有有机基团的热分解过程。

虽然 Zr 的加入会降低 SR 的热分解温度, 但 Zr-SR 的热分解温度仍高于一般硅树脂 (250~300℃)^[22]、苯基硅树脂 (200℃)^[15] 及 Ti 改性硅树脂 (250℃)^[23] 等, 说明 Zr-SR 的热稳定性较好。

2.2 纤维表面的微观形貌和结构特征

2.2.1 微观形貌

图 4 为 BF 和 Zr-SR/BF 的 SEM 图像。可以看出, BF 和 Zr-SR/BF 表面存在明显差异。图 4(a) 中 BF 纤维表面光滑平整, 未见褶皱、裂痕、凹陷等明显缺陷, 表面残留少许未被清洗掉的浸润剂杂质。图 4(b)~4(f) 中 Zr-SR/BF 纤维表面均能观察到有凸起物, 且表面变得粗糙, 纤维表面无裂痕损伤。说明浸润剂有效的粘结在纤维表面, 在纤维表面形成一层均匀的硅树脂膜。

对比图 4(f)~4(h) 中 Zr-SR/BF-5 不同温度下的形貌。高温处理后, 纤维表面黏着的片状物质数量减少, 形状从尖锐变的圆润。该现象与锆杂化硅树脂的热重分析结果相吻合。但图 4(g)、图 4(h) 中纤维表面的膜并未完全分解, 说明膜的保留程度仍旧完整。

为进一步研究浸润剂对纤维表面的改性作用, 图 5 为 BF 和 Zr-SR/BF 的 AFM 图像。图 5(a) 中 BF 纤维表面光滑平整, 有少许微缺陷; 图 5(b)~5(f) 中, 纤维表面均匀分布着不同程度的凸起物, 纤维表面变得粗糙。说明 Zr-SR/BF 样品表面包裹着一层致密的硅树脂膜。

AFM 检测中得到的算数平均粗糙度 R_a 和均方根粗糙度 R_q 可直观反映纤维表面粗糙度的变化, 见图 6。可以看出, Zr-SR/BF 组纤维的 R_a 和 R_q 值

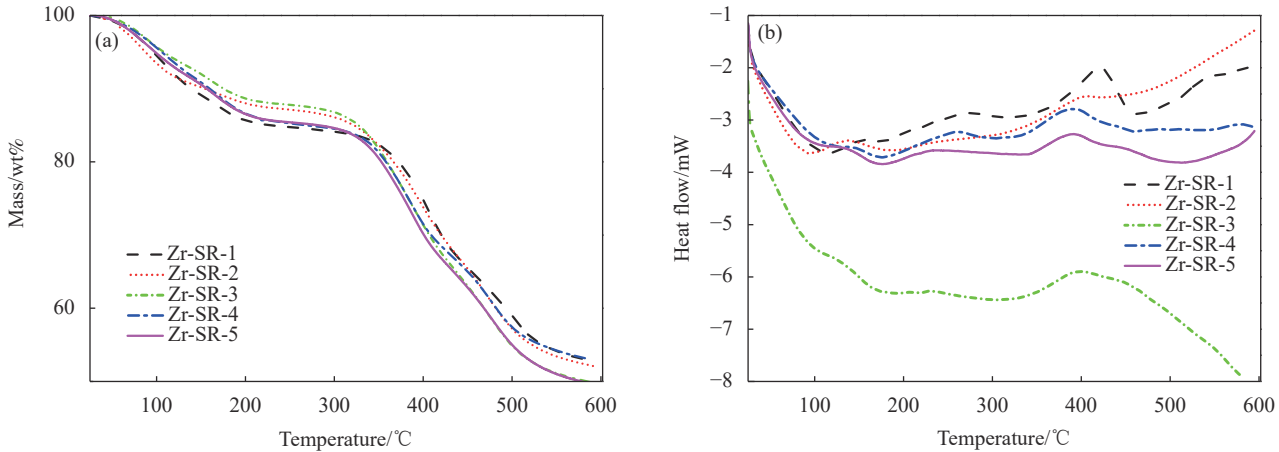
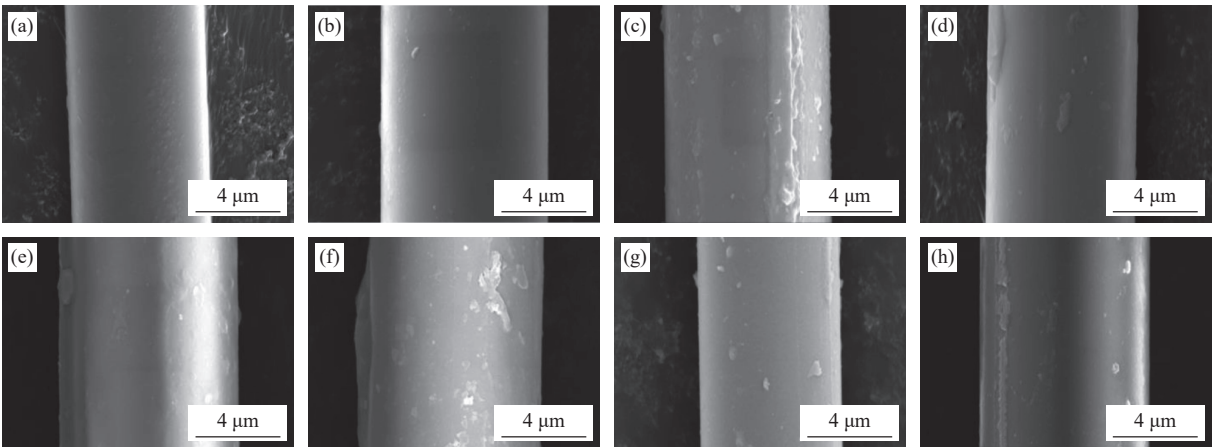


图3 Zr-SR 的 TG 曲线 (a) 和 DSC 曲线 (b)

Fig. 3 TG curves (a) and DSC curves (b) of Zr-SR



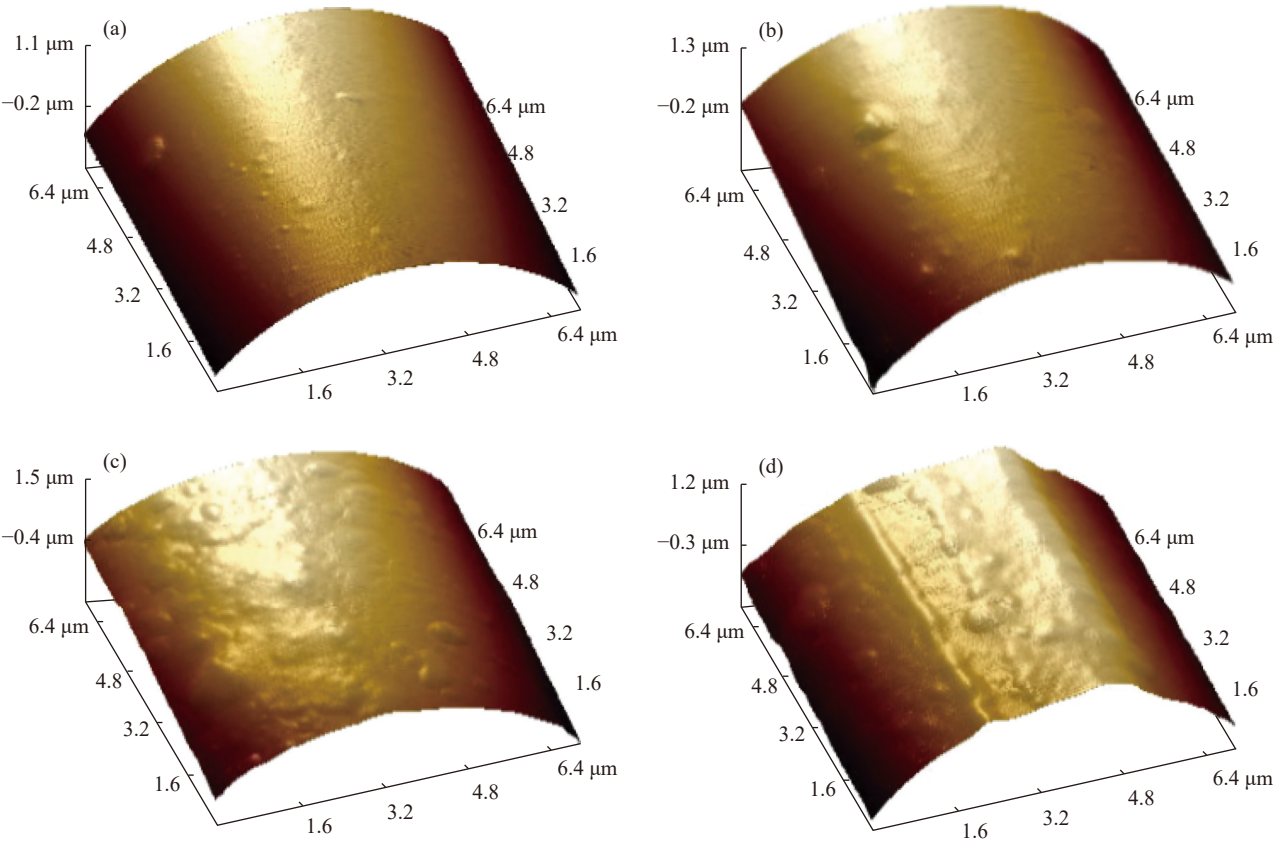
(a) BF; ((b)-(f)) Zr-SR/BF-1, Zr-SR/BF-2, Zr-SR/BF-3, Zr-SR/BF-4, Zr-SR/BF-5; (g) 300℃ Zr-SR/BF-5; (h) 400℃ Zr-SR/BF-5

图4 25℃、300℃、400℃ 时BF和Zr-SR/BF的SEM图像

Fig. 4 SEM images of BF and Zr-SR/BF at 25℃, 300℃, 400℃

均大于BF纤维，即硅树脂的浸润覆膜作用有效地增加了玄武岩纤维的表面粗糙度。纤维的表面积与粗糙度的变化趋势一致，随硅树脂中锆含量的增加，呈现出先增大后减小的趋势，推测是由于当锆含量较少时，硅单体及氧氯化锆水解-缩合反应生成的含锆相与不含锆相的聚集程度不同，具体表现为图5(b)中的少量凸起；随着锆添加量

的增多，含锆聚集相逐渐增多，在图5(c)、图5(d)中纤维表面凸起增多，对应样品Zr-SR/BF-1到Zr-SR/BF-3的表面粗糙度逐渐增加；当锆含量继续增加时，含锆聚集相逐渐多于不含锆相，而不含锆相的比例相对减少，从而表现为样品Zr-SR/BF-3到Zr-SR/BF-5的表面粗糙度逐渐减小。因而浸润后纤维的 R_a 和 R_q 呈现出先增大后减小的趋势。



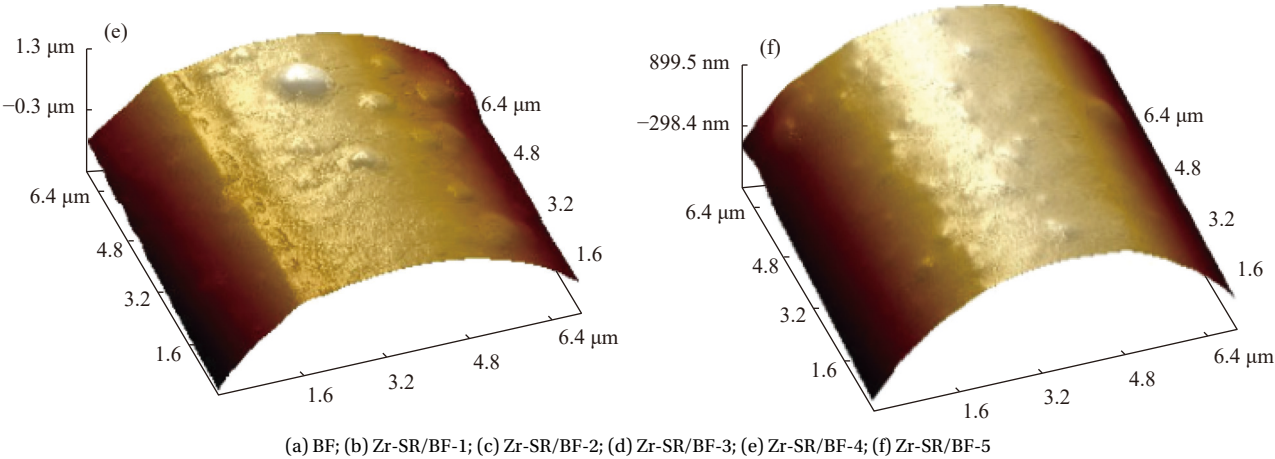


图 5 BF 和 Zr-SR/BF 的 AFM 图像
Fig. 5 AFM morphologies of BF and Zr-SR/BF

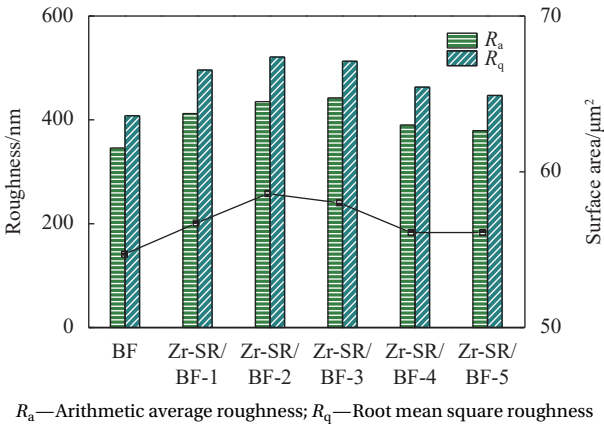


图 6 BF 和 Zr-SR/BF 的表面积值及表面粗糙度值
Fig. 6 Surface roughness and surface area values of BF and Zr-SR/BF

2.2.2 结构特征

图 7 为 BF 和 Zr-SR/BF 的 XPS 全谱及 Zr3d、O1s、Si2p 分谱图谱。图 7(a) 中，Zr-SR/BF-4 和 BF 的两条谱线都含有 O1s、C1s、Si2s、Si2p 特征峰，Zr-SR/BF-4 比 BF 多出 N1s、Zr3d、Zr4p 3 个特征峰，对应硅树脂中的 N、Zr 元素。图 7(b) 为 Zr-SR/BF-4 样品 Zr3d 的分谱图，Zr3d_{3/2} 轨道和 Zr3d_{5/2} 轨道结合能位置为 184.7 eV 和 182.3 eV，二者均比文献 [24-25] 中报道的值低 1.1 eV(185.8 eV, 183.4 eV)，这是由于配位所导致的 O 上的孤对电子偏向锆的空轨道，导致锆的电子云密度升高，屏蔽效应增加，最终导致 Zr—O 的结合能降低。从而证明 HA 中的—COO—与 Zr 之间形成配位键。

图 7(c) 为 BF 样品 O1s 的分谱图，其中 532 eV 的峰分配给非桥接氧，533.7 eV 的峰分配给玄武岩纤维中硅酸盐结构的桥接氧 [26]。图 7(d) 为 Zr-

SR/BF-4 样品的 O1s 分谱图，533.5 eV 处的属于 Si—O—Si 的非桥氧键 [26]，该化学键一部分为硅树脂的 Si—O—Si 骨架，另一部分为 Zr-SR 中的残余 Si—OH 与纤维表面的 Si—OH 发生水解-缩合反应，生成了 Si—O—Si 键 [27]；530.4 eV 处的峰归属于 Zr—O—Zr [28]；531.2 eV 处的峰归属于 Si—O—Zr [28]；532.1 eV 处的峰归属于 C=O，此处的 C=O 峰发生了化学位移，C=O 处的峰应在 531.9 eV 处，但是由于与 Zr 原子的配位效应，电子转移，导致电子云密度下降，核正电性的作用变强，芯层能级电子的结合能升高 [29]；532.9 eV 的峰归属于 C—O—Zr [29]。以上现象与 FTIR 分析结果相对应。

图 7(e) 为 BF 样品 Si2p 的分谱图，101.4 eV 处的峰归属于 [SiO₄]⁴⁻(四面体结构)，102.2 eV 处的峰归属于 [Si₂O₅]²⁻(层状结构)，103.4 eV 处的峰归属于 [Si₂O₆]⁴⁻(链状结构) [30]。图 7(f) 为 Zr-SR/BF-4 样品 Si2p 的分谱图，101.2 eV 处的峰归属于 SiOC₃ [31]，源于 HMDS 封端剂；101.9 eV 处的峰归属于 SiO₂C₂，属于 KH602 单体；102.8 eV 处的峰归属于 SiO₃C [31-32]，属于 MTES 单体；103.4 eV 处的峰归属于 [SiO₄]⁴⁻。对比图 7(e)、图 7(f) 可发现纤维表面的 Si—O 层状和链状结构消失，说明 Zr-SR 与 BF 表面发生了化学链接。玄武岩纤维表面的微缺陷主要由 [Si₂O₅]²⁻ 和 [Si₂O₆]⁴⁻ 组成，这些有缺陷的氧化硅结构在纤维被浸润后转化为四面体 [SiO₄]⁴⁻，说明纤维表面的微缺陷已被填补 [10]。这种行为归因于 Zr-SR 中的活性 Si—OH 与 BF 表面的无机 Si—OH 发生了化学链接，形成了 Si—O—Si 键，改变了玄武岩纤维表面的 Si—O 结构，使硅树脂膜与纤维间连接更加紧密。

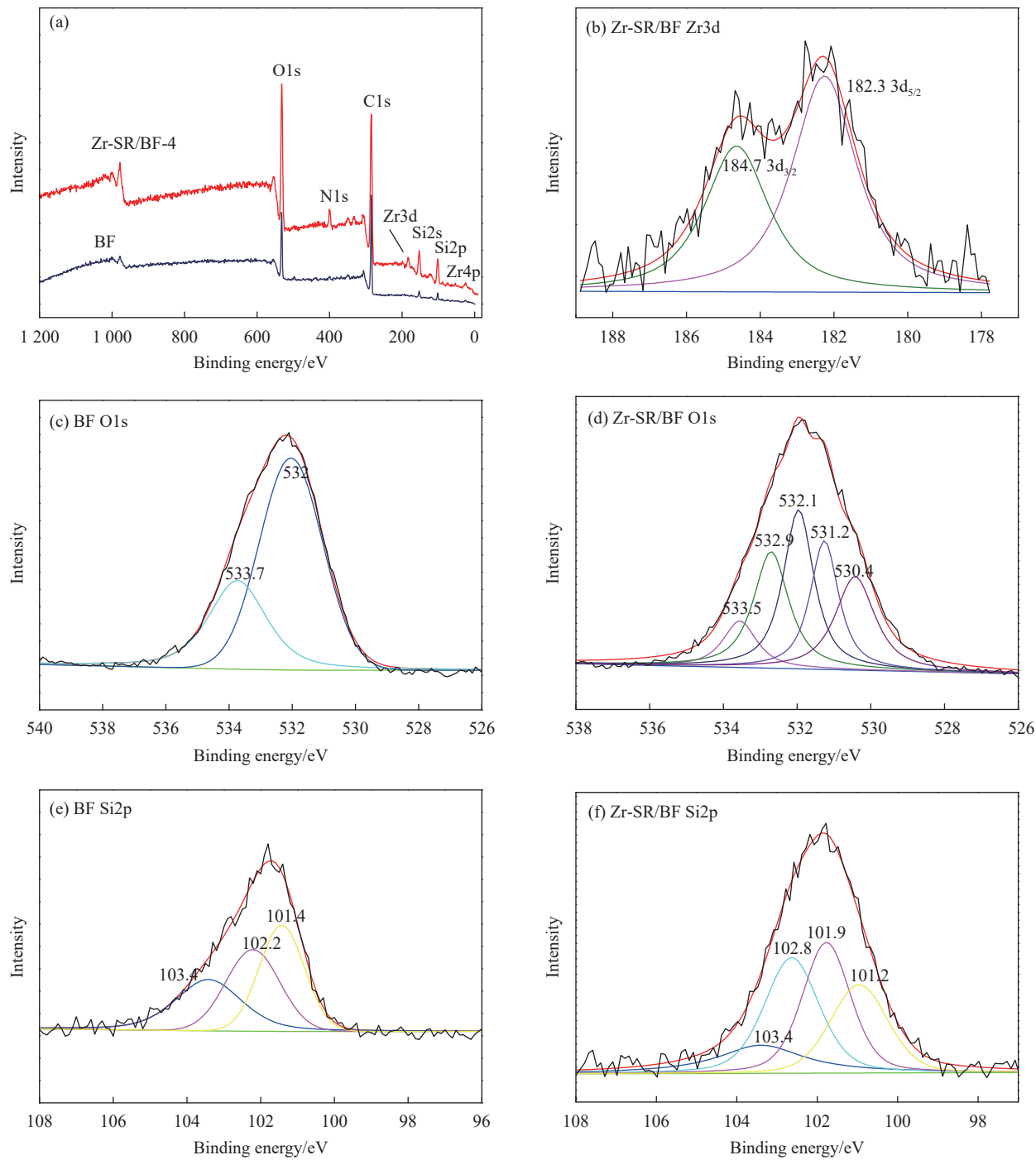


图 7 (a) BF 和 Zr-SR/BF-4 的 XPS 全谱图; Zr-SR/BF-4 的 Zr3d (b)、O1s (d) 和 Si2p (f); BF 的 O1s (c)、Si2p (e) XPS 分谱图
Fig. 7 (a) XPS spectra of BF and Zr-SR/BF-4; XPS patterns of Zr3d (b), O1s (d), Si2p (f) of Zr-SR/BF-4 and O1s (c), Si2p (e) of BF

2.3 纤维表面能

对 BF 及 Zr-SR/BF 样品表面进行 DCA 分析。选用极性试剂水 (H₂O) 和非极性试剂二碘甲烷 (CH₂I₂) 作为测试液体。表 2 为两种测试液体 25℃ 下的溶液表面能 γ_l 、极性分量 γ_l^p 和色散分量 γ_l^d 3 个参数^[33]。通过 Owens 和 Wendt 方程式^[34]及 Young-Laplace 方程式计算纤维表面能、极性分量和色散

分量, 如下式所示:

$$\gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} = 2 \sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2 \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \tag{1}$$
$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \tag{2}$$
$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \tag{3}$$

其中: γ_s 、 γ_l 、 γ_{sl} 分别为固气、液气、固液表面能; θ 为接触角; γ_s^d 为固体色散分量; γ_s^p 为固体极

性分量。经计算 BF 与 Zr-SR/BF 的 θ 和 γ 值见表 3。

由表 3 可得：Zr-SR/BF 与水的接触角小于 BF，归因于 Zr-SR 中丰富的亲水基团氨基和硅羟基降低了纤维与水的接触角，提高了玄武岩纤维的亲水性。Zr-SR/BF 的表面能均高于 BF，归因于 Zr-SR/BF 的极性分量相对较低，而色散分量较高。根据 Kaelble 等^[35]推导出的表面能与 Griffith 断裂力间的关系及 Griffith 断裂准则^[36]可知，纤维表面能的增加意味断裂力的提高，而断裂力的提高则是纤维表面的微裂纹减少的结果。由此说明锆杂

化硅树脂膜修复了玄武岩纤维表面的微缺陷，提高了纤维的力学性能。

表 2 25℃ 时 BF 及 Zr-SR/BF 样品测试液体的性能参数
Table 2 Properties of the testing liquids at 25℃ of BF and Zr-SR/BF samples

Parameters	$\gamma_l/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma_l^p/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma_l^d/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
H ₂ O	72.8	51.0	21.8
CH ₂ I ₂	50.8	2.3	48.5

Notes: γ_l —Surface energy of solution; γ_l^p —Polar component of solution; γ_l^d —Dispersion component of solution.

表 3 BF 和 Zr-SR/BF 样品的接触角 θ 及表面能
Table 3 Contact angles θ and surface energies of BF and Zr-SR/BF samples

Sample	$\theta/(^{\circ})$		$\gamma_s^p/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma_s^d/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma_s/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
	H ₂ O	CH ₂ I ₂			
BF	119.0	35.9	9.54	22.85	32.39
Zr-SR/BF-1	106.7	29.0	0.95	43.94	44.90
Zr-SR/BF-2	107.8	53.1	0.10	33.80	33.91
Zr-SR/BF-3	110.2	45.5	0.83	36.25	36.25
Zr-SR/BF-4	111.7	32.7	1.88	41.17	43.06
Zr-SR/BF-5	117.9	45.7	2.43	34.27	36.71

Notes: γ_s —Surface energy of solid; γ_s^p —Polar component of solid; γ_s^d —Dispersion component of solid.

2.4 纤维的力学性能

为研究玄武岩纤维高温下的力学性能，将 BF 及 Zr-SR/BF 在 200℃、300℃、400℃ 下热处理 2 h 后进行纤维束拉伸测试^[37]，见图 8。在 25℃ 和 200℃ 时，Zr-SR/BF 的力学性能均优于 BF；300℃ 时，图 8(a) 中 Zr-SR/BF 的断裂力为 319.8~376.0 N，强力保持率为 67.06%~91.30%，而此时 BF 纤维的断裂力为 287.8 N，强力保持率为 69.24%，即 300℃ 时 Zr-SR/BF 的断裂强力明显优于 BF；图 8(b) 中 300℃ 时，Zr-SR/BF 样品的断裂伸长率为 2.274%~2.647%，亦高于 BF(1.932%)，即浸润剂处理后玄武岩纤维的柔韧性有所提高。由上述结果可知：温度 $\leq 300^{\circ}\text{C}$ 时，纤维表面的硅树脂膜热稳定性好，阻止了纤维直接暴露于高温环境中而发生氧化及表面开裂，从而提高了纤维的耐热性能。其中，300℃ 时，Zr-SR/BF-2 和 Zr-SR/BF-3 两组样品的力学性能最佳，断裂强力分别为 376 N、375.5 N，强力保持率为 86.28%，91.21%，断裂伸长率分别

为 2.647%、2.635%，说明 Zr-SR-2 和 Zr-SR-3 两组配比的锆杂化硅树脂对玄武岩纤维高温下的力学性能改性效果最优。

400℃ 热处理后，所有纤维的断裂力急剧下降，归因于高温下玄武岩纤维中 Fe²⁺被氧化成 Fe³⁺，纤维内部发生了结构变化^[38-39]，降低了纤维的力学强度，从而发生脆性断裂。而锆杂化硅树脂膜在 400℃ 时逐渐热分解成 Si—C、Si—O 等结构的无机小分子，导致纤维表面的硅树脂膜不再连续，纤维表面微裂纹增多，加快了纤维的脆性断裂。因此 400℃ 时，Zr-SR/BF 的力学性能低于 BF。

为了进一步比较 Zr-SR/BF 与 BF 的耐热性能，选用 Zr-SR/BF-3 和 BF 为研究对象，将两组纤维在 300℃ 下的热处理时间延长至 5 天，结果如图 8(c) 所示。热处理 1~5 天时，Zr-SR/BF-3 的断裂强力分别高出 BF 33.38%、87.84%、76.66%、67.10%、27.30%；第 5 天时，Zr-SR/BF-3 和 BF 的断裂强力保持率为 48.81%、38.70%。说明长时间高温处理

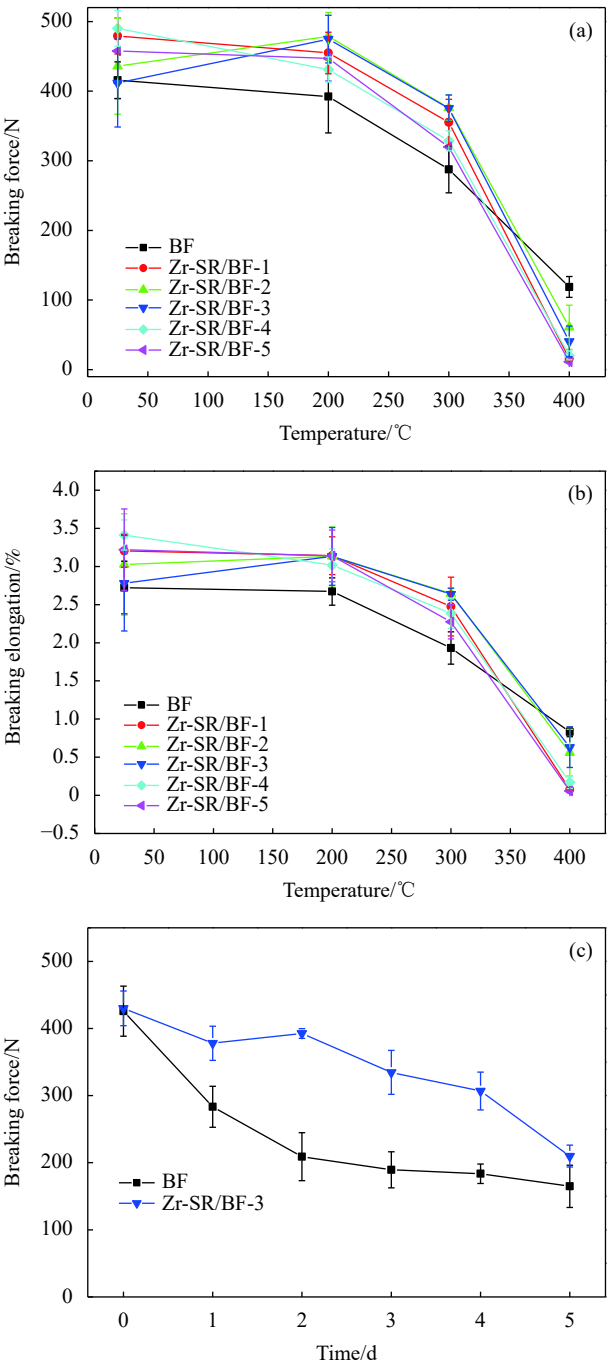


图8 玄武岩纤维热处理力学性能图: (a) 温度-断裂强力; (b) 温度-断裂伸长率; (c) 时间-断裂强力

Fig. 8 Mechanical properties of basalt fibre after heat treatment: (a) Temperature-breaking force; (b) Temperature-breaking elongations; (c) Time-breaking force

后, Zr-SR/BF 的力学性能优于 BF, 即浸润剂对玄武岩纤维的保护长期有效。

2.5 纤维增强机制

研究表明^[40-41], 浸润剂提高连续性纤维的机制可以解释为缺陷愈合机制和表面保护机制。玄

武岩纤维属于脆性材料, 其拉伸破坏符合 Griffith 断裂理论与 Weibull^[42] 最弱连接理论。Griffith 断裂理论提出, 无论多么致密的材料, 都有大小小贯穿或非贯穿的宏观或微观的裂纹存在, 这些裂纹的存在导致材料实际强度大大降低。Weibull 分布则是根据最薄弱环节理论提出, 该理论认为纤维的断裂发生在横截面最弱的地方。如果这个最弱的点达到了断裂点, 那么整个纤维就会断裂。断裂首先发生在纤维表面, 而浸润后纤维表面的微裂纹被修复, 纤维受到的载荷便从纤维转移到涂层表面, 从而提高了纤维的表面强度, 进一步提高了整个纤维的强度。因此, 浸润剂对纤维强度的提高归因于修复了纤维的表面微缺陷。此外, 由于浸润剂优异的热稳定性, 使其在高温下仍能保持纤维表面膜的完整性, 有效地阻止玄武岩纤维暴露在高温环境中, 从而延缓了纤维中 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 的结构变化过程, 降低了纤维的强度损失。图9描述了锆杂化硅树脂浸润剂提高玄武岩纤维强度的改善机制。

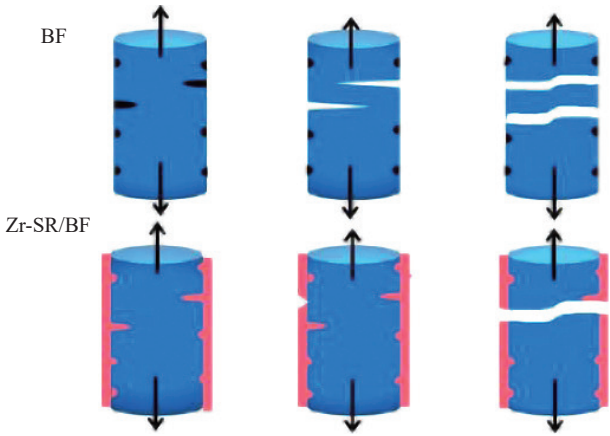


图9 BF 和 Zr-SR/BF 断裂机制
Fig. 9 Fracture mechanism of BF and Zr-SR/BF

3 结论

为了提高玄武岩纤维的耐热性, 合成了水溶性锆杂化硅树脂, 将其作为浸润剂对纤维进行涂覆, 经分析得到如下结论:

- (1) 实验合成的浸润剂为水溶性的锆杂化硅树脂。Zr 原子杂化进硅树脂主链, 形成 $\text{Zr}-\text{O}-\text{Si}$ 键; 冰乙酸 (HA) 中 $-\text{COO}$ 键与 Zr 以单齿配位方式键合, 解决了锆杂化硅树脂难溶于水的问题;
- (2) TG-DSC 分析表明, 锆杂化硅树脂的热分解温度为 $323\sim 360^\circ\text{C}$, 具有较好的热稳定性;

(3) 微观形貌及结构分析表明: 锆杂化硅树脂浸润剂与纤维表面以 Si—O—Si 键接, 在纤维表面形成一层致密、均匀的硅树脂膜; 这层膜增大了纤维表面粗糙度及表面积, 提高了纤维的表面能, 修复了纤维表面的微缺陷;

(4) 力学测试表明: 300℃ 热处理 2 h 后, 经锆杂化硅树脂浸润剂处理的玄武岩纤维 (Zr-SR/BF) 的断裂强力为 319.8~376.0 N, 断裂伸长率为 2.274%~2.647%, 力学性能明显优于未经处理的玄武岩纤维 (BF)(287.8 N、1.932%); 300℃ 热处理 5 天后, 经锆杂化硅树脂浸润剂处理的玄武岩纤维样品 Zr-SR/BF-3 的力学性能亦优于未经处理的玄武岩纤维 BF。

综合以上结论, 实验合成的水溶性锆杂化硅树脂浸润剂对提高玄武岩纤维的耐热性能有明显的作用。该浸润剂可直接应用于玄武岩纤维的制造工艺, 也可用作玄武岩纤维的后续表面处理。

参考文献:

- [1] SAKATA K, KURISU M, TANIMOTO H, et al. Custom-made PTFE filters for ultra-clean size-fractionated aerosol sampling for trace metals[J]. *Marine Chemistry*, 2016, 206: 100-108.
- [2] PARK S, JOE Y H, SHIM J, et al. Non-uniform filtration velocity of process gas passing through a long bag filter[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 440-447.
- [3] NIE X L, WANG Y H. Investigation of the pyrolysis behaviour of hybrid filter media for needle-punched nonwoven bag filters[J]. *Applied Thermal Engineering: Design, Processes, Equipment, Economics*, 2017, 113: 705-713.
- [4] VIKAS G, SUDHEER M. A review on properties of basalt fibre reinforced polymer composites[J]. *American Journal of Materials Science*, 2017, 7(5): 156-165.
- [5] DEAK T, CZIGANY T. Chemical composition and mechanical properties of basalt and glass fibres: A comparison[J]. *Textile Research Journal*, 2009, 79(7): 645-651.
- [6] 赵奕, 靳向煜. 我国高温烟气非织造过滤材料的现状与发展前景[J]. *东华大学学报*, 2020, 46(6): 874-880.
ZHAO Yi, JIN Xiangyu. Current situation and development prospect of high temperature flue gas nonwoven filter materials in China[J]. *Journal of Donghua University*, 2020, 46(6): 874-880(in Chinese).
- [7] 廖强, 付乾. 工业高温含尘烟气余热回收技术[J]. *工程热物理学报*, 2017, 38(4): 906-907.
LIAO Qiang, FU Qian. Waste heat recovery technology of industrial high temperature dusty flue gas[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2017, 38(4): 906-907(in Chinese).
- [8] WEI B, CAO H, SONG S. Surface modification and characterization of basalt fibers with hybrid sizings[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(1): 22-29.
- [9] 杜作栋, 陈剑华, 北小米, 等. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
DU Zuodong, CHEN Jianhua, BEI Xiaolai, et al. *Organosilicon chemistry*[M]. Beijing: Higher Education Press, 1990(in Chinese).
- [10] WANG Z T, LUO H J, ZHANG J, et al. Water-soluble polysiloxane sizing for improved heat resistance of basalt fiber[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021(8): 125024.
- [11] YONG H K, BAE J Y, JIN J, et al. Sol-gel derived transparent zirconium-phenyl siloxane hybrid for robust high refractive index LED encapsulant[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(5): 3115-3121.
- [12] 步真霞. 锆、铝杂化硅树脂的制备及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
BU Zhenxia. Synthesis and properties of Zr/Al-containing hybrid silicone resins[D]. Jinan: Shandong University, 2019(in Chinese).
- [13] BABONNEAU F, MAQUET J. Nuclear magnetic resonance techniques for the structural characterization of siloxane-oxide hybrid materials[J]. *Polyhedron*, 2000, 19(3): 315-322.
- [14] RODIC P, MERTELJ A, BOROVSAN M, et al. Composition, structure and morphology of hybrid acrylate-based sol-gel coatings containing Si and Zr composed for protective applications[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 286: 388-396.
- [15] 董敏丽, 安秋风, 罗云, 等. 锆杂化苯基硅树脂的合成及其耐热性能研究[J]. *电镀与涂饰*, 2018, 37(22): 1045-1049.
DONG Minyao, AN Qiufeng, LUO Yun, et al. Synthesis of zirconium-phenyl silicone hybrid resin and study on its heat resistance[J]. *Electroplating & Finishing*, 2018, 37(22): 1045-1049(in Chinese).
- [16] 朱淮武. 有机分子结构波谱分析[M]. 北京: 化学化工出版社, 2005: 29-45.
ZHU Huaiwu. Spectral analysis of organic molecular structure[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 29-45(in Chinese).
- [17] GUO G Y, CHEN Y L. A nearly pure monoclinic nanocrystalline zirconia[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 175(5): 1675-1682.
- [18] YAN P, QIU L Y. Preparation and characterization of polysiloxane-acrylate latexes with MPS-PDMS oligomer as macromonomer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,

- 2009, 114(2): 760-768.
- [19] MA S, LIU W Q, YU D, et al. Modification of epoxy resin with polyether-grafted-polysiloxane and epoxy-miscible polysiloxane particles[J]. *Macromolecular Research*, 2010, 18(1): 22-28.
 - [20] CHEN S G, YIN Y S, WANG D P, et al. Structures, growth modes and spectroscopic properties of small zirconia clusters[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 282(3-4): 498-505.
 - [21] BARCZAK M, BOROWSKI P. Silica xerogels modified with amine groups: Influence of synthesis parameters on porous structure and sorption properties[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 281: 32-43.
 - [22] JUN J, KAN G, WEI Y, et al. Synthesis and ionic conductivity of a polysiloxane containing quaternary ammonium groups[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2004, 15(12): 61-64.
 - [23] XIANG H, GE J, CHENG S, et al. Synthesis and characterization of titania/MQ silicone resin hybrid nanocomposite via sol-gel process[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2011, 59(3): 635-639.
 - [24] NEFEDOV V I, GATI D, DZHURINSKII B F, et al. Simple and coordination compounds[J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1975, 20: 2307-2314.
 - [25] MORANT C, SANZ J M, GALAN L. Ar-ion bombardment effects on ZrO_2 surfaces[J]. *Physical Review B*, 1992, 45(3): 1391-1394.
 - [26] CALAS G, HENDERSON G S, STEBBINS J F. Glasses and melts: Linking geochemistry and materials science[J]. *Elements*, 2006, 2(5): 265-268.
 - [27] 王晓东, 云斯宁, 张太宏, 等. 硅烷偶联剂表面改性玄武岩纤维增强复合材料研究进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(5): 77-83.
WANG Xiaodong, YUN Sining, ZHANG Taihong, et al. Advances in basalt fibre-reinforced composites modified by silane coupling agents[J]. *Materials Review*, 2017, 31(5): 77-83(in Chinese).
 - [28] GUITTET M, CROCOMBETTE J, GAUTIER-SOYER M. Bonding and XPS chemical shifts in ZrSiO_4 versus SiO_2 and ZrO_2 : Charge transfer and electrostatic effects[J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 2001, 63(12):125117.
 - [29] STEPHANIE R, RENE B, DURAND J. ^{29}Si NMR and $\text{Si}2\text{p}$ XPS correlation in polysiloxane membranes prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 25(1): 391-397.
 - [30] JOSEPH R, ZHANG S, FORD W T. Structure and dynamics of a colloidal silica-poly(methyl methacrylate) composite by ^{13}C and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 1996, 29: 1305-1312.
 - [31] WANG G J, LIU Y W, GUO Y J. Surface modification and characterizations of basalt fibres with non-thermal plasma[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(15): 6565-6568.
 - [32] CORRIU R J P, LECLERCQ D, MUTIN P H, et al. Preparation and structure of silicon oxycarbide glasses derived from polysiloxane precursors[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997, 8(1-3): 327-330.
 - [33] CALVIN R, LEMOINE P, BOYD A, et al. The effect of fibre sizing on the modification of basalt fibre surface in preparation for bonding to polypropylene[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 475: 435-445.
 - [34] OWENS D K, WENDT R C. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13(8): 1741-1747.
 - [35] KAEUBLE D H, MOACANIN J. A surface energy analysis of bioadhesion[J]. *Polymer*, 1977, 18(5): 475-482.
 - [36] 陆春芸, 张汉兴. Griffith强度理论在非金属材料断裂中的应用[J]. *武钢大学学报*, 1997(1): 44-51, 43.
LU Chunyun, ZHANG Hanxing. Application of Griffith strength theory in fracture of non-metallic materials[J]. *Journal of Wuhan Engineering Institute*, 1997(1): 44-51, 43(in Chinese).
 - [37] 全国玻璃纤维标准化委员会. 玄武岩纤维无捻粗纱: GB/T 25045—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
National Glass Fiber Standardization Committee. Basalt fiber roving: GB/T 25045—2010[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010(in Chinese).
 - [38] SCALICI T, VALENZA A, DI BELLA G, et al. A review on basalt fibre and its composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 74: 74-94.
 - [39] SABET S M M, AKHLAGHI F, ESLAMI-FARSANI R. The effect of thermal treatment on tensile properties of basalt fibres[J]. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2015, 6: 245-248.
 - [40] THOMASON J. Glass fibre sizing: A review[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 127: 105619.
 - [41] ZINCK P, MADER E, GERARD J F. Role of silane coupling agent and polymeric film former for tailoring glass fiber sizings from tensile strength measurements[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(21): 5245-5252.
 - [42] ALMALKI S J, NADARAJAH S. Modifications of the Weibull distribution: A review[J]. *Reliability Engineering & System Safety*, 2014, 124: 32-55.