

硕士学位论文

玄武岩连续纤维浸润剂研制及其对纤维
性能的影响

DEVELOPMENT OF SIZING AGENT FOR
CONTINUOUS BASALT FIBERS AND ITS EFFECT
ON THE FIBER PORPERTY

初 琪

哈尔滨工业大学
2010年6月

国内图书分类号: TG174.44
国际图书分类号: 533.59

学校代码: 10213
密 级:

工学硕士学位论文

玄武岩连续纤维浸润剂研制及其对纤维性能的影响

硕士研究生: 初 琪
导 师: 宋申华教授
副 导 师: 曹海琳副教授
申 请 学 位: 工学硕士
学 科、专 业: 材料科学与工程
所 在 单 位: 深圳研究生院
答 辩 日 期: 2010年6月
授 予 学 位 单 位: 哈尔滨工业大学

Classified index: TG174.444
U.D.C: 533.59

Dissertation for the Master Degree of Engineering

DEVELOPMENT OF SIZING AGENT FOR CONTINUOUS BASALT FIBERS AND ITS EFFECT ON THE FIBER PORPERTY

Candidate:	Chu Qi
Supervisor:	Prof. Song Shenhua
Associate Supervisor:	Associate Prof. Cao Hailin
Academic Degree Applied for:	Master of Engineering
Specialty:	Materials science and Engineering
Affiliation:	Shenzhen Graduate School
Date of Defence:	June, 2010
Degree-Conferring-Institution:	Harbin Institute of Technology

摘 要

玄武岩纤维是一种新型的无机纤维，具有高强度、耐高温、耐腐蚀等一系列的优点，但是无机材料的特性也使其与传统的有机纤维相比具有脆性大，生产和使用过程中易于损伤的不足。本研究针对玄武岩纤维结构和性能特点，提出设计和制备不同的浸润剂涂层，通过涂层改性技术的实施达到改善玄武岩纤维集束性、耐磨性以及纤维起到柔化作用，进而提高其力学性能，改善复合材料界面性能的目的。为我国玄武岩纤维制备技术水平的提高提供实验依据，为玄武岩纤维复合材料的推广应用提供技术支持。由此可见，本课题的研究对于玄武岩纤维这种新材料的开发和推广应用具有重要意义。

本论文主要采用环氧乳液、聚氨酯乳液和聚酯乳液为成膜剂，并加上一些助剂，配置成浸润剂。通过对浸润剂本身的表面能、粒度和稳定性等测试，优化浸润剂配方，评价每种浸润剂配方的性能。经过研究表明：这四种通用浸润都十分稳定，经离心沉淀后，不会发生破乳现象。同时浸润剂的表面能都小于玄武岩纤维的表面能。表面张力越小，溶液在纤维表面铺展系数越大，导致固-液面得接触角越小，浸润剂在纤维的表面铺展的越好，这样浸润剂在纤维表面形成的膜就越致密，这就能够提高纤维的表面性能、力学性能和复合材料性能。在此基础上，向浸润剂有机乳液中添加改性的无机纳米粒子，但适量加入改性的纳米 SiO_2 粒子对浸润剂的粒度分布、表面张力等影响不大，但可以看出改性的纳米粒子在乳液分散的很均匀。

经过对玄武岩纤维涂覆通用浸润剂，测试纤维力学性能和复合材料性能。如断裂强力，复丝拉伸性能以及复合材料层间剪切强度等性能。经研究表明：环氧主成膜剂，存在活泼的环氧基团和极性较强的羟基，在成膜后膜粘度较高，丝与丝之间的抱合紧密，使纤维具有良好的集束性，因此纤维断裂强度较高。而聚氨酯成膜剂，单纤维间主要是靠分子间范德华力集束，集束强度弱，且其表面的基团较多，极性大，集束性较弱，能与树脂的相容性也很好，相同时间内吸附的树脂的质量都很大，因此此类浸润剂处理过的纤维与树脂复合之后的层间剪切强度很大。但是聚氨酯型涂层在碱环境中容易水解，所以该涂层的耐碱性能差。聚酯在作为成膜剂时，它能够使得纤维具有耐磨、耐酸碱等特性。在本文中作为辅成膜剂与环氧混合，涂覆该种浸润剂的纤维，力学性能和复合

材料性能一般。但是由于聚酯的存在，使得纤维耐磨，在使用时不会出现断丝的现象适合在纺织时使用。

通过润剂中添加经偶联剂改性的二氧化硅纳米粒子，使得偶联剂将纳米 SiO_2 链接在纤维表面，有效的改变了玄武岩纤维光滑的表面，增加了玄武岩纤维表面粗糙度，使得纤维与环氧树脂基体之间的结合力大大增强，层间剪切强度提高 5%左右。

关键词：玄武岩纤维；浸润剂；环氧乳液；聚氨酯乳液；聚酯乳液；改性二氧化硅纳米粒子

Abstract

The basalt fiber is a new kind of inorganic fiber. It has several advantages, such as high intensity, high temperature stability, and high corrosion resistance. But it also contains lots of problems, for instance brittle and likely to be damaged during ply, when compared with the organic-fiber. This work focuses on designing and preparing sizing agent for the fiber in the light of the structure and property of the basalt fiber. The treatment with sizing agent can improve the mass force and abrasion performance of the fiber, and make the fiber softer, enhancing its mechanical properties and improving the interface condition of its reinforced composites. This research can supply some valuable experimental data for the basalt composite preparation.

Epoxy latex, PU latex and polyester latex were used as the film-former along with some promoter to prepare the sizing agent. The surface energy, granularity and stability of the sizing agent were measured. Through the obtained data, the formula was optimized and the properties of sizing agent were evaluated. The results showed that the four types of sizing prepared were all stable. After centrifugal settling treatment, there was no demulsification phenomenon occurring. And sizing agent's surface energy was lower than basalt fibers' surface energy. The lower the surface energy of the sizing agent, the larger the spreading coefficient of sizing agent is, and the corresponding contact angle between the sizing agent and the basalt fibers will become smaller.

The introduction of sizing agent can improve the basalt fibers' interface properties, mechanical properties, and its composite properties. In addition, in order to explore better properties of the composite, another kind of sizing agent was obtained through adding some amount of nano-SiO₂ particles. The results showed that nano-SiO₂ particles had no apparent effect on the sizing agent's surface energy, granularity and stability. Also, the nano-SiO₂ particles were uniformly dispersed in the sizing agent.

After epoxy-sizing treatment, the basalt fibers' mechanical and its composite properties were evaluated, including the multifilament's breaking force, tensile strength and interlayer shear strength. Because of the existence of high active and polar hydroxyl groups in the epoxy film former, the film on the basalt fiber surface had a high viscosity. Hence, the fibers had higher mass force and larger breaking force. After

the waterborne polyurethane sizing treatment, because it was intermolecular force, e.g., Van Der Waals force, to bond two single fibers, the mass force of the basalt fibers was not large. However, on their surfaces, there were several groups with big polarity. So, the resin could infiltrate the fibers better. Nevertheless, polyurethane was easy to hydrolyze in alkali environments, this kind of sizing agent's alkali resistance was not good. Furthermore, when polyester was used as film former, it could make the fiber possess many good properties, such as good friction resistance and alkali resistance. In this work, the polyester was used as an assistant film former with epoxy. Using this sizing agent, the fibers' mechanical properties and its composites' ones were common, but it was suitable for the weaving process.

Through adding modified nano-SiO₂ particles in the sizing agent, the nano-SiO₂ particles were connected onto the surface of the basalt fibers, making the basalt fiber surface become rough and thus enabling the adhesive force between fibers and resin to increase. It was found that the interlayer shear strength of the epoxy matrix composite increased by about 5%.

Keywords: continuous basalt fiber, sizing agent, epoxy emulsion, polyurethane emulsion, polyester emulsion, silica nano-particles

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 课题的目的和意义.....	1
1.2 玄武岩纤维的国内外研究进展现状.....	2
1.2.1 连续玄武岩纤维国外发展状况.....	2
1.2.2 连续玄武岩纤维国内发展状况.....	2
1.2.3 玄武岩纤维的化学成分和结构.....	3
1.3 连续玄武岩纤维用浸润剂国内技术现状.....	5
1.3.1 浸润剂成膜粘结组分.....	6
1.3.2 偶联剂.....	8
1.3.3 润滑剂及抗静电剂.....	9
1.4 论文主要研究内容.....	10
第 2 章 实验器材和实验方法.....	11
2.1 实验药剂与仪器设备.....	11
2.1.1 实验原料.....	11
2.1.2 实验仪器.....	12
2.2 玄武岩连续纤维通用浸润剂的配制.....	12
2.3 改性浸润剂的制备.....	13
2.3.1 SiO ₂ 纳米粒子的改性.....	13
2.3.2 纳米改性浸润剂的制备.....	13
2.4 浸润剂涂覆工艺.....	14
2.5 性能测试与分析.....	14
2.5.1 断裂强力.....	14
2.5.2 复丝拉伸强度测试.....	15
2.5.3 层间剪切强度测试.....	16

2.5.4 浸润性表征分析	19
2.5.5 纤维表面形貌分析	21
2.6 玄武岩纤维的耐腐蚀试验	22
2.7 浸润剂膜粘接强度分析	22
2.8 浸润剂稳定性表征	23
第 3 章 浸润剂的研制及表征	24
3.1 玄武岩纤维浸润剂制备	24
3.1.1 各组分的调配	24
3.1.2 偶联剂的水解与使用	25
3.1.3 浸润剂使用过程中常见问题与处理	25
3.2 通用玄武岩纤维浸润剂配方设计及表征	26
3.2.1 通用玄武岩纤维浸润剂配方设计	26
3.2.2 通用玄武岩纤维浸润剂的稳定性研究	28
3.2.3 玄武岩纤维浸润剂表面张力分析	31
3.2.4 通用玄武岩纤维浸润剂粘结强度表征分析	33
3.2.5 浸润剂涂层耐碱腐蚀性能分析	34
3.3 纳米SiO ₂ 改性浸润剂配方设计及表征	37
3.3.1 纳米SiO ₂ 玄武岩纤维浸润剂配方设计	38
3.3.2 纳米SiO ₂ 玄武岩纤维浸润剂稳定性	40
3.3.3 纳米SiO ₂ 改性浸润剂表面张力	41
3.4 本章小结	42
第 4 章 玄武岩纤维性能研究	43
4.1 玄武岩裸纤维性能研究	43
4.1.1 玄武岩纤维原丝表面形貌的分析	43
4.1.2 玄武岩纤维化学成分分析	44
4.1.3 玄武岩纤维表面能分析	45
4.1.4 玄武岩纤维机械性能分析	47
4.2 浸润剂涂覆玄武岩纤维性能研究	48
4.2.1 不同涂层纤维表面能分析	49

4.2.2 不同涂层纤维机械性能分析.....	50
4.2.3 不同涂层纤维复合材料性能分析.....	53
4.2.4 不同涂层纤维对树脂吸附量研究.....	55
4.2.5 浸润剂作用机理分析.....	56
4.3 纳米改性浸润剂玄武岩纤维性能研究.....	58
4.3.1 纳米改性玄武岩纤维的表面形貌.....	58
4.3.2 纳米改性玄武岩纤维机械性能分析.....	58
4.3.3 纳米改性玄武岩纤维表面能分析.....	60
4.3.4 纳米改性纤维对树脂吸附量研究.....	61
4.3.5 纳米SiO ₂ 改性玄武岩纤维复合材料的作用机理分析.....	61
4.4 本章小结.....	62
结 论.....	64
参考文献.....	65
哈尔滨工业大学硕士学位论文原创性声明.....	68
哈尔滨工业大学硕士学位论文使用授权书.....	68
致 谢.....	69

第 1 章 绪 论

1.1 课题的目的和意义

玄武岩纤维作为一种新型无机纤维,玄武岩矿石独特的组成与纤维结构的结合赋予该纤维一系列优异性能,如高强度、高模量、耐高温、耐腐蚀等,同时由于该纤维品种绿色环保,用弃后可以直接回归自然,不会产生环境污染,因此该纤维品种受到业界的广泛关注。目前,我国已掌握了该纤维品种的制备技术,可以实现玄武岩连续纤维的批量生产,这为该纤维品种的广泛应用提供了物质基础。

虽然我国已经掌握了玄武岩纤维的制造技术,但是对于玄武岩纤维用浸润剂的研究和开发工作尚属空白,各厂家多借用玻纤浸润剂应用于玄武岩纤维。众所周知,浸润剂应与纤维品种和用途匹配,它决定纤维的作业性能和在复合材料中的表现。浸润剂技术是纤维制备和复合材料应用中的“黑匣子”技术之一,浸润剂的配方是纤维厂商使其产品适应具体用途和竞争者相区别的重要招数,各厂商对自己使用的浸润剂配方都讳莫如深。一般纤维制造商的每种产品都有自己独特的配方,尤其是对脆性纤维而言浸润剂更是影响纤维制备和应用的关键。

浸润剂技术的主要核心技术为两部分:一是原料中成膜剂的合成制造技术—行业俗称为芯片制造技术;二配方设计与配制技术—俗称“芯片组合技术”^[2]。上述两项技术在国内专业化、系列化程度均不高,且两项技术相互交叉,造成国内浸润剂原材料及配方技术仅处于国际中低档水平的局面,国内企业可持续发展的核心竞争力低。

由此可见,浸润剂技术是我国当前高性能纤维产业发展的瓶颈技术之一,急需进行该领域的技术攻关,提高我国纤维产业的产品性能,为下游领域提供先进材料。对于玄武岩纤维这种新型纤维而言,我国更应抓住机遇进行该领域的研发工作,在发达国家尚未形成行业技术垄断之前,形成具有自主知识产权的玄武岩纤维浸润剂技术,进而提高我国玄武纤维的产品档次,为该纤维的推广应用奠定基础。

鉴于以上分析,本课题针对玄武岩纤维自身的结构和组成特性,进行其专

用浸润剂的开发，研究内容涉及浸润剂成膜剂的研究以及配方设计，以期研制出具有优异工艺性能的浸润剂，为我国玄武岩纤维制备和应用技术的发展提供实验依据和理论支持。

1.2 玄武岩纤维的国内外研究进展现状

1.2.1 连续玄武岩纤维国外发展状况

以玄武岩为主要原料生产的岩棉自从 1840 年首先在英国威尔斯试制成功到现在已有 160 多年的历史。前苏联莫斯科玻璃和塑料研究院 1953~1954 年开发出 CBF，1959 年德国人报道有关玄武岩棉的生产装置，1960~1970 年，全苏玻璃钢与玻璃纤维科研院乌克兰分院根据前苏联国防部的指令，着手研制。乌克兰建筑材料工业部设立了专门的别列切绝热隔音材料科研生产联合体，主要任务是研制 CBF 及其制品的制备工艺生产线。联合体的科研实验室于 1972 年开始研制，曾经研制出 20 多种 CBF 制品的生产工艺；1985 年研制成功并实现了 CBF 工业化生产。由此可知，开发成功和投入生产 CBF 的历史有半个多世纪，在这期间，乌克兰、俄罗斯、美国等几个国家都陆续建立起了 CBF 制造工厂。2003 年美国军方收购了其国内一个创办不久的产能 1000 t/a CBF 的生产工厂，现在这个厂生产能力已扩大到 CBF 4000t/a。CBF 产品 100% 用于国防军工，具体究竟应用在国防军工中的哪些方面至今对外秘而不宣。继前苏联之后，近几年来，国际上例如美国、日本、德国等一些科技发达国家都加强了对 CBF 这一新型非金属无机纤维的研究开发，并取得了一系列新的应用研究成果^[3]。

1.2.2 连续玄武岩纤维国内发展状况

我国开展 CBF 的研究较晚，发展迟缓，但近几年，随着对 CBF 需求加大，迎来了自己发展的黄金时代。20 世纪 90 年代中期，南京玻璃纤维研究设计院最早在中国开始 CBF 的研究，专注于适合充当隔热材料的超细玄武岩纤维，主要用于战斗机的发动机外壳等军工用途，但目前仍然停留在实验室阶段。2002 年 11 月我国将“CBF 及其复合材料”批准列为国家 863 计划(2002AA334110)；2003 年该 863 计划成果与浙江民营企业对接成立了横店集团上海俄金玄武岩纤维有限公司。该公司经过 1 年多的研究试验，克服了氧化还原不好等技术难题，现

已掌握了生产所有 CBF 工艺技术。2004 年开始在上海实现产业化，目前技术已经达到国内领先水平，部分技术达到国际先进水平和领先水平。从而为今后大规模稳定生产 CBF 奠定了基础。目前，国内许多厂家相继立项生产，其中黑龙江省宁安镜泊湖 CBF 有限公司产能 1t/a 万耐碱项目已经投产，主要 CBF 产品为耐碱原丝、纺织纱、短切纤维薄毡、无捻粗纱网布、FRP 筋等。四川航天拓鑫玄武岩实业有限公司主要 CBF 产品为无捻粗纱、单向布、网格布、膨体纱等。

对 CBF 的研究前期集中在其制备工艺上，经过各国科研人员的共同努力，CBF 备工艺取得了重大突破。目前工作重点是 CBF 制造设备和应用，衡量设备先进与否的一个主要指标是拉丝漏板的孔数，国内外主要采用 200 孔的 CBF 拉丝工艺。国外主要应用在军工方面，民用方面的应用鲜有报道。国内单位已经掌握了制备工艺，但多数单位的 CBF 技术还不十分完善，CBF 的很多应用还处于开发阶段。

1.2.3 玄武岩纤维的化学成分和结构

玄武岩纤维在原料的选择上要求玄武岩熔化温度、成形温度、析晶上限温度必须在一定可操作范围内，这就需要对玄武岩矿物做一定的筛选。制造纤维的玄武岩要求 SiO₂ 含量大于 50%，Al₂O₃ 含量在 18% 左右，这种成分赋予玄武岩熔体高粘度的特性。此外，玄武岩成分中要求 FeO 和 Fe₂O₃ 含量高达 9~14%，高含量的铁使熔体呈黑棕色，透热性只为普通浅色玻璃透热性的 1 / 5。玄武岩要求含有一定量的 K₂O、MgO 和 TiO₂，对提高纤维防水性能和耐腐蚀性能起到了重要的作用^[4]。其拉制优良的纤维所需的玄武岩的成分见表 1。

表 1-1 玄武岩矿石的化学成分

Tab. 1-1 The chemical composition of basalt ore

化学成分 %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ FeO	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O K ₂ O	其它 化合物
最低	45	12	5	6	3.0	0.9	2.5	2.0
最高	69	19	15	12	7	2.0	6.0	3.5

随着现代表征技术的发展，玄武岩纤维的结构日益明朗。目前，业内人士普遍认为，内部玄武岩纤维为非晶态物质，具有近程有序、远程无序的结构特征，主要由 [SiO₄] 四面体形成骨架结构，四面体的两个顶点互相连接成 [SiO₃]_n

链，铝原子可以取代硅氧四面体中的硅，或以氧八面体的形式存在于硅氧四面体的空隙中。链的侧方由钙、镁、铁、钾、钠、钛等金属阳离子进行连接，处于玄武岩纤维表面的金属离子因配位数未能满足而从空气和水中缔合质子或羟基，导致表面的羟基化^[5]。

相对于其它类型的纤维材料，玄武岩纤维有以下优越特性：

(1) 优异的力学性能：玄武岩纤维的抗拉比强度和弹性模量非常优异，可广泛应用于增强型的复合材料。有研究报道，CBF的抗拉强度为3800~4800MPa，大于大丝束碳纤维和芳纶，与S玻璃纤维相当，加上耐酸碱，能在水泥中保持高的稳定性，而且CBF是一种取之于自然又能回归自然的“绿色纤维”，因而在对力学性能要求高，而常规的钢筋增强体满足不了的大型工程上体现了巨大的应用潜力。

(2) 高耐腐蚀性与化学稳定性：玄武岩纤维在碱性溶液中具有独一无二的化学稳定性，该特性为在桥梁、隧道、堤坝、楼板等混凝土结构以及沥青混凝土路面、飞机起落跑道等重要且经常受到高湿度、酸、碱、盐类介质作用的建筑结构中的应用开辟了广阔前景。

(3) 高电绝缘性能以及对电磁波的高透过性：玄武岩纤维具有比玻纤高的电绝缘性，可以将其作为耐热绝缘材料而广泛应用于电子工业的印刷线路板制造等领域，对电磁波的透过性极好，如果在建筑物的墙体中增加一层玄武岩纤维布，则能对各种电磁波产生良好的屏蔽作用。

(4) 高热稳定性和高声热绝缘特性：玄武岩纤维由于导热系数低、工作范围大、抗震性能好，广泛应用于绝热保温材料。另外，由于玄武岩纤维具有多孔结构和无规则的排列方式，吸声性能好，可作为生产设备的声绝缘材料。

(5) 是玻璃纤维吸湿率的12~15%：正是由于玄武岩纤维的吸湿性极低^[31]，所以由玄武岩纤维制造的隔声隔热材料在飞机、火箭、船舶制造业等需要低吸湿性的领域率先得到广泛的应用。

(6) 与金属、塑料、碳纤维等材料的良好兼容性：玄武岩连续纤维和各类树脂复合时，比玻璃纤维、碳纤维有着更强的粘合强度。用连续玄武岩纤维制成的复合材料在强度方面与玻璃纤维E相当，但弹性模量在各种纤维中具有明显优势。如果在玄武岩纤维中加入一定数量的碳纤维，并将两种不同纤维相间混杂编织，其复合材料的弹性模量、抗拉强度和其它性能都将得到明显的提高，与纯碳纤维复合材料相比，成本则会大大降低。

(7) 过滤净化特性及原料无毒副反应: 玄武岩纤维的过滤系数高, 可用作过滤材料。它成功地在净化空气或烟气的设备中用作高温过滤材料, 过滤腐蚀性液体或气体, 如过滤熔融铝, 并用作医学领域中的空气超净化过滤器等^[6]。

1.3 连续玄武岩纤维用浸润剂国内技术现状

纤维浸润剂技术历经几十年发展目前已趋于稳定和成熟。一个性能优良的浸润剂配方, 国外玻纤厂在生产过程中往往不会轻易变更和改动, 工厂中对浸润剂成分、及原材料的分析检测、浸润剂配制最佳适用条件及计算机质量管理、控制方面做了过细的工作。同时, 有关研究单位借助近代物理化学、力学等理论和现代测试技术, 了解材料的微观结构及性质, 复合材料的结合状态、界面机理、断裂韧性及界面失效等状况, 对浸润剂技术尤其是新型偶联剂的开发, 从基础理论层面上提供了研究方向和指导思想。

浸润剂的作用如下^[7]:

- (1) 提供给纤维一定的润滑性和保护性, 减少纤维单丝和原丝在加工使用过程中的磨损, 使其保留有较高的强度;
- (2) 赋予纤维一定加工性能, 如短切性、硬挺性、集束性、纺织性等;
- (3) 浸润剂与基材树脂有一定的相容性, 所以可促进纤维与树脂的粘结, 使复合材料有良好的强度与外观。

纤维浸润剂可分为三大类, 一类是纺织型浸润剂, 其作用仅是在纤维拉丝和纺织加工过程中使单丝集束并润滑和保护纤维, 满足纺织工艺要求; 第二类是增强纺织型浸润剂, 对这类浸润剂, 不仅要求它能使单丝集束并润滑保护纤维, 满足纺织工艺要求, 更重要的是使纤维具有较高的强度; 第三类是增强型浸润剂, 这类浸润剂不仅要求强度高, 而且与被增强基体材料有很好的结合能力; 所以这类浸润剂的配方就更复杂, 需要根据被增强基体材料的种类和纤维的种类不同而特殊设计, 其使用和配制工艺也各不相同。

浸润剂以水分散体的形式存在, 主要包含偶联剂、成膜剂、润滑剂、抗静电剂、pH调节剂等, 这些组分可均一地分散在水中, 被配制成拉丝用浸润剂乳液, 在拉丝过程中通过涂油器均匀地涂于丝束上, 使纤维能满足其成型加工和用作增强材料所必需的性能要求^[8]。

1.3.1 浸润剂成膜粘结组分

粘结成膜剂是浸润剂中最重要组分,对纤维的加工性能及制品性能起着决定性的作用。

1.3.1.1 环氧型粘结成膜剂

随着合成配方及合成工艺的改进,现在国外各玻璃纤维厂使用的环氧乳液浸透速度比以前更快,与基体树脂结合力更强,树脂用量更少^[9]。其分子量分布窄,粘度指数误差可控制在10%以下(国内环氧粘度指数误差有时超过50%),更重要的是高性能环氧乳液能和基体树脂及玻璃纤维表面形成交联点,使得玻璃钢制品力学性能及耐老化性能得以大幅度提高。

环氧成膜剂分为两种:一种是乳液型,一种是水溶型,其性能与其环氧树脂分子量、环氧树脂的类型和添加剂、改性剂、乳化剂有关。

环氧乳液是由不同性能的环氧树脂与适当的乳化剂、溶剂经过专用的乳化装置进行机械乳化形成一定粒径的乳状液体,配制浸润剂时乳液能够均匀地分散在水溶液中。水溶性环氧树脂是以环氧树脂为基料,与醇类、酸类或胺类的反应物进行缩合反应,生成能溶于水的透明液体,也可以直接用环氧氯丙烷与多元醇或带其他亲水基团的反应物,在催化剂存在的条件下,直接进行开环反应制成环氧树脂。直接法工艺步骤少,生产规模大。产品成本低,质量稳定,近年来世界上著名的各大环氧树脂生产厂如道康宁、DSM,锦湖等厂均采用了此类生产工艺。

国内生产的浸润剂用水性环氧,其环氧原料及乳化剂大部分为进口原料,但在合成配方和乳化合成装备及工艺控制方面与国外还存在着一定的差距。国外生产的环氧树脂乳液典型的如日本花王生产的KE~0.02,其乳液颗粒直径分布狭窄,控制在0.4~0.6微米范围内,而且绝大部分分布在0.5微米左右,以保证环氧乳液成膜均匀,粘结力强,拉丝时浸润剂甩出率小,利用率高,同时原丝筒或直接纱团烘干时,迁移率小,表面洁白光亮。又如大日本油墨生产的K-70水溶性环氧,色泽浅,粘度变化范围小,粘结力强。国内水性环氧及缠绕浸润剂配方技术透明度高已趋于公开化,不利于各玻纤厂形成自己玻纤产品的特色化,且对浸润剂原材料的成本依赖性越来越大。因此国内浸润剂行业有必要对环氧成膜剂及缠绕浸润剂配方技术作进一步深入的研究和提高,研制出满足高

强度、高性能的缠绕、拉挤方格布浸润剂专用的高性能水性环氧，以提高玻纤产品的技术档次和售价^[10]。国内水性环氧的基础原料为双酚A型环氧，国外已向双酚F、双酚S及丙烯酸环氧拓展，双酚F、双酚S环氧突出的优点是耐高温性好，复合材料界面结合好，制品强度高。美国一玻纤公司已将双酚F环氧乳液用于生产军工用耐高温复合材料的玻纤制品。

1.3.1.2 聚氨酯

聚氨酯乳液为新型浸润剂成膜剂，具有软硬性能可调，膜富有良好的弹性、耐磨性能、粘结性能，对纤维起到了优良的保护作用，尤其在短切时，保证不开纤，不散丝，保持了短切纱的完整性，是一种优良的浸润剂成膜组分。除少量用于SMC、喷射、BMC等硬质纱外，主要用于增强热塑性塑料用纱，对纤维保护好，膜坚韧，有弹性，与热塑性塑料亲和性好。501芳香族浸润剂专用聚氨酯乳液。不含溶剂，复合材料制品具有良好的抗冲击强度，耐热性及耐溶剂性；511脂肪族PU乳液固化后形成坚韧的高分子膜。复合材料制品具有优异的抗高温性；514自交联型脂肪族PU乳液，乳液颗粒细，可持久包复玻纤原丝；516脂环族，固含量PU乳液，剪切稳定性，热稳定性及颜色稳定性好，集束性、切割性好；EM—37952，此PU乳液具有更高的强度、更好的伸长率，是一种最新浸润剂专用聚氨酯乳液。

目前国内聚氨酯广泛用于增强塑料的玻纤成膜剂。以往增强塑料的玻纤成膜剂广泛采用PVAc、苯乙烯-醋酸乙烯共聚物、环氧聚合物等，但这些聚合物与塑料的粘结性不佳，而且当有些增强制品成型、加工温度较高时，PVAc类成膜剂易分解，使制品呈褐色，破坏了制品的外观，也使其物性下降，而近年来开发的聚氨酯乳液作为成膜剂，收到了很好的效果。美国专利报导，利用聚氨酯研制了抗紫外线型浸润剂：采用脂肪族聚氨酯乳液、偶联剂及润滑剂组成，具有优异的抗紫外线能力，并保持良好的物性^[11]。

1.3.1.3 有机硅改性丙烯酸酯

有机硅改性的丙烯酸酯共聚乳液是近年来用于玻纤浸润剂的新型成膜剂，它与不饱和树脂、热塑性塑料亲和性好，熔融指数 δ 相近，浸透后清澈透明，保证了FRP良好的力学性能和耐老化性能，膜的强度高，坚韧而有弹性，对纤维

有良好的保护作用，因此，成为热塑性增强材料的优秀成膜剂。含有乙烯基的硅烷偶联剂与丙烯酸酯单体共聚将进一步提高乳液的浸润性、粘结性等。A174与丙烯酸酯类单体发生了共聚反应，涂膜具有两个玻璃化温度，随着其用量的增加，接触角减小，吸水率减少，粘度增加，交联度增加。

1.3.1.4 聚醋酸乙烯酯(PVAc)

速溶型及交联型的PVAc品种较多、能适应浸润剂的技术要求。单体中引入了环氧、羟丙酯，含不饱和双键等组分，与原有的PVAc乳液各项性能不可同日而语。速溶型的PVAc与不饱和聚酯树脂及苯乙烯单体溶解度及亲和性更好，交联型的PVAc交联密度更高，集束性好，树脂纵向穿透能力强，而且PVAc合成中应用核壳结构或互穿网络(IPN)技术使其性能更好，用途更为广泛。

1.3.1.5 聚酯树脂乳液

在合成时应用多种原材料，酸有间苯型、对苯型、多元醇有三、四官能团的，合成工艺也采用了二步及三步合成法，合成工艺更趋精细更符合分子设计原则^[12]。为此形成了以Nexiol954/D为代表的十多种系列产品，能满足从透明瓦到喷射、SMC硬质纱的要求。

1.3.1.6 其他

鉴于马来酸酐本身较难均聚，有利于在聚烯烃分子链上的不同位置接枝，可提高反应的接枝效率，使改性聚烯烃分子链能在多个位置与纤维形成强相互作用，因此选择马来酸为改性聚烯烃的接枝单体，并对产物接枝率控制，合成的改性聚烯烃用于纤维浸润剂，提高纤维与分子链缺乏活性基团聚烯烃基体的亲和性。同时，改性聚烯烃通过极性基团与纤维表面的Si-OH或偶联剂分子链形成化学键结合等强相互作用，改善两相的界面粘结，改善界面传递应力的能力，获得力学性能较好的纤维增强复合材料。

1.3.2 偶联剂

硅烷偶联剂的水解速度取于官能团Si-X，而与有机聚合物的反应活性则取于碳官能团C-Y。因此，对于不同基材或处理对象，选择适用的硅烷偶联剂至关重

要。选择的方法主要通过试验预选，并应在既有经验或规律的基础上进行。例如，在一般情况下，不饱和聚酯多选用含 $\text{CH}_2=\text{CMeCOO}$ 、 Vi 及 $\text{CH}_2\text{-CHOCH}_2\text{O}$ 一的硅烷偶联剂；环氧树脂多选用 H_2N —硅烷偶联剂；酚醛树脂多选用含 H_2N —及 H_2NCONH —硅烷偶联剂；聚烯烃多选用乙烯基硅烷；使用硫黄硫化的橡胶则多选用烷基硅烷等。由于异种材料间的黏接可受到一系列因素的影响，诸如润湿、表面能、界面层及极性吸附、酸碱的作用、互穿网络及共价键反应等。因而，光靠试验筛选有时还不够精确，还需综合考虑材料的组成及其对硅烷偶联剂反应的敏感度等。为了提高水解稳定性及降低改性成本，硅烷偶联剂中可掺入三烷基硅烷使用；对于难黏材料，还可将硅烷偶联剂与交联的聚合物共用。

硅烷偶联剂用作增黏剂时，主要是通过与聚合物生成化学键、氢键、润湿及表面能效应，改善聚合物结晶性、酸碱反应以及互穿聚合物网络的生成而实现的。增粘主要围绕3种体系：即（1）无机材料对有机材料；（2）无机材料对无机材料；（3）有机材料对有机材料。对于第一种粘接，通常要求将无机材料黏接到聚合物上，故需优先考虑硅烷偶联剂中 Y 与聚合物所含官能团的反应活性，后两种属于同类型材料间的黏接，故硅烷偶联剂自身反亲水型聚合物以及无机材料要求增黏时所选用的硅烷偶联剂^[13,14]。

硅烷偶联剂的主要应用领域之一是处理有机聚合物使用的无机填料。后者经硅烷偶联剂处理，即可将其亲水性表面转变成亲有机表面，既可避免体系中粒子集结及聚合物急剧稠化，还可提高有机聚合物对补强填料的润湿性，通过碳官能硅烷还可使补强填料与聚合物实现牢固键合。但是，硅烷偶联剂的使用效果，还与硅烷偶联剂的种类及用量、基材的特征、树脂或聚合物的性质以及应用的场合、方法及条件等有关。硅烷偶联剂有两种使用方法，即表面处理法及整体掺混法。前种方法是用硅烷偶联剂稀溶液处理基体表面；后种方法是將硅烷偶联剂原液或溶液，直接加入由聚合物及填料配成的混合物中，因而特别适用于需要搅拌混合的物料体系^[15]。

1.3.3 润滑剂及抗静电剂

国外浸润剂配方中，润滑剂及抗静电剂往往合为一体。润滑剂多采用长链脂肪族咪唑啉，也可以采用含双键的酸与长链醇单羟基酯，润滑剂及抗静电剂结合成一体。最新动态为有机金属化合物，如聚氧乙烯—聚氧丙烯醚—单脂肪

族（如单月桂酸、单棕榈酸、锑、铝、化合物）。润滑效果较好兼有良好的有机抗静电性能。

1.4 论文主要研究内容

本论文研究工作以对玄武岩专用浸润剂的研制、性能表征，应用效果表征与评价为路线，通过对研究结果的分析实现对浸润剂配方和配制工艺的优化，达到制备高性能浸润剂，为高性能玄武岩纤维制备提供技术支持的目的。课题研究内容主要涉及：

- （1）玄武岩连续纤维原丝（即未经表面处理的纤维）的性能表征与评价：纤维原丝的基本物性表征与分析、纤维表面特性表征评价、纤维力学性能表征分析、纤维耐腐蚀性能分析；纤维复合材料性能分析。
- （2）浸润剂的研制、分析。该工作涉及配方组成的优化分析，浸润剂物理性能分析，浸润剂处理机理分析。
- （3）纳米改性浸润剂的研究。这是新型浸润剂，以期通过纳米粒子的引入，赋予浸润剂特殊性能，开发出具有独特性能的玄武岩纤维品种。
- （4）浸润剂应用效果评价分析，包括采用不同浸润剂涂层后纤维表面特性的分析；不同涂层纤维力学性能表征分析；不同涂层纤维耐碱腐蚀性能分析；不同涂层纤维复合材料性能分析。

第 2 章 实验器材和实验方法

2.1 实验药剂与仪器设备

2.1.1 实验原料

实验中所用的主要试剂及生产厂家见表 2-1、表 2-2。

表 2-1 实验试剂及生产厂家

Tab. 2-1 Experimental reagents and manufacturer

原料名称	原料产地
双酚 A 环氧类乳液	实验室自制
聚氨酯类乳液	外购
聚酯类乳液	外购
丙烯酸乳液	外购
丙酮（分析纯）	上海申翔化学试剂有限公司
E-51 环氧树脂	江苏三木化工有限公司
2-乙基-4-甲基咪唑	天津化学试剂有限公司
二甲基硅油（分析纯）	天津市福晨化学试剂厂
盐酸（36-38%）（分析纯）	上海申翔化学试剂有限公司
蒸馏水	实验室自制
无水乙醇（分析纯）	广州化学试剂二厂
硅烷偶联剂(分析纯)	道康宁有机硅贸易(上海)有限公司
硅烷偶联剂 KH550/570	南京奥城化工有限公司
酚醛树脂	航天四院 43 所

表 2-2 玄武岩纤维基本技术指标

Tab. 2-2 Basic specifications of basalt fiber

纤维种类	线密度(tex)	单丝直径(μm)	产地
玄武岩纤维原丝	67.33	10~16	四川航天拓鑫玄武岩
无捻粗纱	832	10~16	实业有限公司

2.1.2 实验仪器

实验中用到的实验仪器及设备如表 2-3 所示。

表 2-3 实验设备与厂家

Tab. 2-3 Test equipment and manufacturer

仪器名称	仪器产地
S-4700 型扫描电子显微镜 (SEM)	日立 HITACHI 公司
OCA20 视频法接触角测量仪	德国 Datephysics 公司
DCAT 表面/界面张力仪	德国 Datephysics 公司
CMT7504 型电子万能实验机	深圳市新三思材料检测有限公司
超声波清洗机	深圳时代超声有限公司
21T 热压式液压机	上海苗苗液压设备有限公司
马尔文激光粒度分析仪 Mastersizer2000	英国 Malvern
台式高速离心机 Genius 16K	长沙鑫奥仪器仪表有限公司
电热鼓风干燥箱	上海苏进仪器设备厂
增力电动搅拌仪 DJ1C	江苏大地自动化仪器厂
HWS12 型电热恒温水浴锅	上海一恒科技有限公司
恒温磁力搅拌仪 JB-2	上海雷磁新经仪器有限公司

2.2 玄武岩连续纤维通用浸润剂的配制

浸润剂是由多个组分所组成的混合型乳液, 配制浸润剂的原则是各组份相匹配, 以成膜剂为主, 各助剂稀释后添加到成膜剂里形成浸润剂乳液, 水解稀释后的偶联剂最后加入。本论文配制过程具体如下:

各组分的的水解与稀释:

1) 偶联剂的水解。KH550、570的水解: 取30倍偶联剂量的去离子水, 滴加醋酸调节pH值至3~4之间, 剧烈搅拌条件下慢慢滴加KH550、570, 滴加完毕后继续搅拌2~3h, 直至无明显油状物存在, 水解后保持溶液pH值为5~6, 如溶液混浊或杯壁有凝胶物出现说明水解失败, 需要重新水解。

2) 成膜剂的稀释。成膜剂通常制成乳液, 对于环氧型成膜剂一般在适当乳化剂处理下, 通过相反转法制成白色乳液, 制的乳液粒径小于1微米。聚氨酯或聚酯型成膜剂通常在合成过程中形成乳液, 属于反应型乳液, 乳液粒径较小通常在0.7微米以下。成膜剂乳液浓度一般在50%左右, 使用前将需要量的成膜剂乳液稀释4倍左右, 待用。

3) 润滑剂的配制。润滑剂在浸润剂组成中, 用量一般为0~2%。通常为两种或两种以上混合使用, 对于不溶于水的润滑剂, 通过适当的乳化剂将其配制成一定浓度的乳液, 对于溶于水的润滑剂使用前用适当温度的水, 配成一定浓度的水溶液。

各组分的混合:

各组分准备好之后, 开始调配浸润剂。先将稀释好的成膜剂倒入容器中, 机械搅拌混合均匀后, 依次加入润滑剂、抗静电剂等助剂, 最后加入水解好的偶联剂。混合充分以后在中速搅拌下混合约1h, 即得到所需要的浸润剂。

2.3 改性浸润剂的制备

2.3.1 SiO₂ 纳米粒子的改性

将纳米 SiO₂ 粒子在水介质中进行球磨分散 4~6h, 形成单分散纳米粒子。将该纳米粒子加入完全水解的 KH550 中, 在 88℃ 下高速搅拌进行反应, 反应 3h 后冷却, 过滤, 经水洗、丙酮洗、再水洗后, 配成 10%SiO₂ 水溶液备用^[21]。

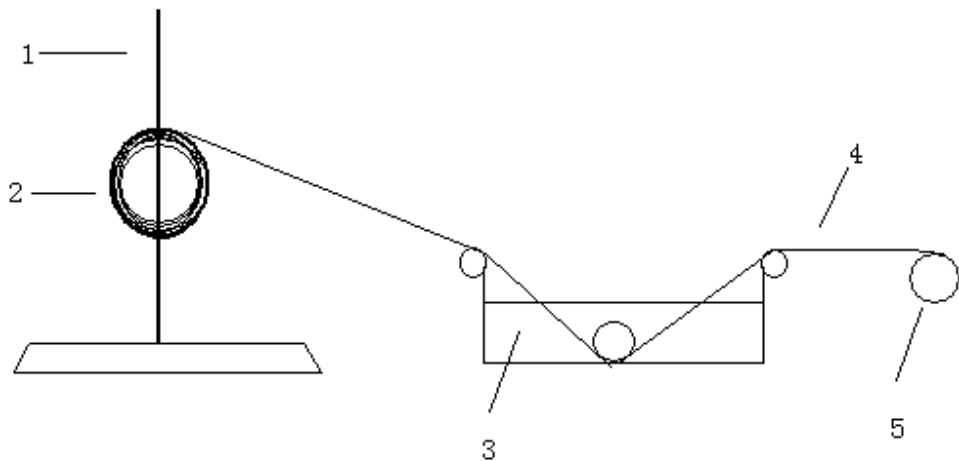
2.3.2 纳米改性浸润剂的制备

纳米改性浸润剂的基本配制流程与通常浸润剂的配制相同, 具体步骤参见 2.2。只是需要在配制好的浸润剂中添加一定比例的改性纳米SiO₂粒子, 在高速搅拌器中以1000r/min的速度进行混合1h, 使改性好的SiO₂纳米粒子充分分散在

浸润剂体系中，即能得到均匀稳定的纳米改性浸润剂。

2.4 浸润剂涂覆工艺

浸润剂配制好之后，对纤维进行涂覆，纤维在浸润剂中浸润，然后通过手工方式对纤维进行缠绕。简单的涂覆工艺图如图 2-1 所示。



1-bracket; 2-fiber basalt without sizing; 3-the sizing agent; 4-fiber with sizing
5-handcraft twist facility

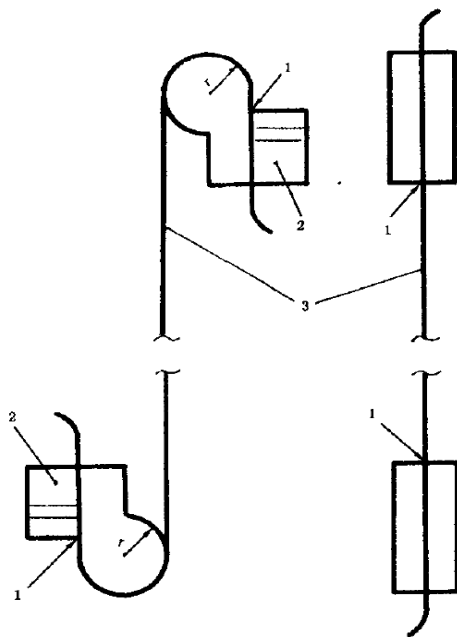
图 2-1 浸润剂涂覆工艺图

Fig.2-1 The procedure for sizing coating of the fiber

2.5 性能测试与分析

2.5.1 断裂强力

根据 GB/T7690 3-2001 标准，对玄武岩纤维进行断裂强力的测试。采用的夹具及试样如下图 2-2 所示。



1-the end of the sample; 2-flexible pincers; 3-sample

图 2-2 圆弧式夹具及试样

Fig.2-2 Arc-Fixture and sample pattern

线密度小于 500tex 的纱线使用圆弧半径 r 为 12mm-25mm；线密度大于 500tex 的纱线和无捻粗纱的使用于弧半径 r 为 25 mm-45 mm。

夹钳的两个夹持面应有保护层或用胶带粘贴以保持纱线定位不受损伤。试验机拉伸速度应能够调整到 200mm/min 恒定拉伸速率。设定移动夹具的初始位置。公称有效长度 500mm。

断裂强力计算如下，计算10个试样断裂强力的平均值，以N表示，作为单位产品的拉伸强力测试值，精确小数点后一位。

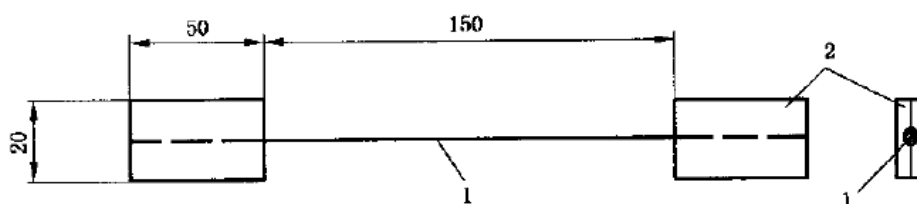
断裂伸长按计算如下，计算10个试样断裂伸长的平均值作为单位产品的测试结果，以mm或以有效长度的百分率表示，精确小数点后一位。

断裂强度按本方法测定的断裂负荷除以和按GB/T 7690.1 测定的纱线密度来计算，以N/tex表示。计算值保留至小数点后一位。

2.5.2 复丝拉伸强度测试

按照 GB/T3362-82 标准对玄武岩连续纤维进行复丝拉伸性能测试，测试采用的试样形状及尺寸如图 2-3 所示。

由玄武岩连续纤维复丝浸渍环氧树脂胶液制成的试样。其中胶液是由环氧树脂与咪唑按照 100:7 进行混合搅拌, 均匀后再按 1:1 的比例配制丙酮溶液。玄武岩连续纤维浸过制备好的胶液缠在框上, 并加有一定张力, 使复丝横向拉直绷紧在框上, 置于 105°C 烘箱内固化 3h。冷却后, 按照图 2-3 要求的尺寸, 在两端用 0.2-0.4mm 厚的纸片用胶加固。试样应浸胶均匀, 光滑、平直且无缺陷。含胶量应该控制在 35%-50% 的范围内。



1-the sample of the basalt fiber multifilament tensile; 2-strength pieces

图2-3 玄武岩纤维复合材料复丝拉伸试样

Fig. 2-3 The sample of basalt fiber strands tensile properties

采用万能实验机进行测量, 将做好的试样垂直固定在万能实验机的卡具上, 以 10mm/min 的速度加载, 直至纤维拉伸至中断为止, 记录极限载荷。为了消除分散性的影响, 每种纤维样品测定 30 个数据, 然后取平均值。如果试样断在夹具处, 该试样试验结果视为无效。

2.5.3 层间剪切强度测试

实验中采用环氧树脂和酚醛树脂作为基体树脂, 浸润剂处理前后的连续玄武岩纤维作为增强纤维, 制作玄武岩纤维复合材料。

2.5.3.1 环氧基玄武岩纤维复合材料的制备

树脂的调配: 环氧树脂与固化剂咪唑按照 100:7 的比例调配, 然后充分搅拌均匀, 使树脂体系均匀。

试样的制备: 对不同浸润剂处理的玄武岩纤维在 35°C 左右进行完全浸胶, 并小心揉一揉, 保证浸胶效果。然后将浸好胶的纤维放入模具中制样。制样时的温度调节流程为, 首先从室温升温到 50°C, 保温 30min, 保证此阶段压力为零, 然后升温至 100°C, 在升温过程中达到 70°C 时加压 2MPa, 然后在温度升

到 100°C 后将压力升高到 5MPa，保温保压 3 小时，最后自然冷却到室温，起模。工艺流程如下示意图 2-4。

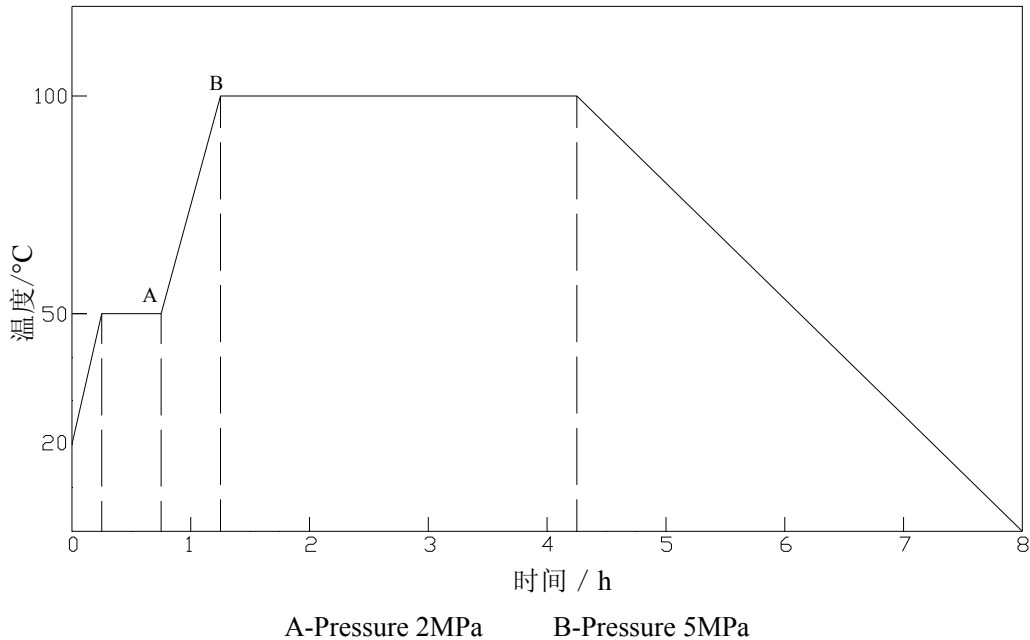


图 2-4 层间剪切实验工艺流程

Fig. 2-4 The flow chart of the interlaminar shear strength technics

2.5.3.2 酚醛基玄武岩纤维复合材料的制备

试样制备：将酚醛树脂涂覆到纤维上，待充分浸润后放入鼓风烘箱中 79°C 干燥 90min。将处理好的纤维放入模具当中，快速升温至 110°C，待 3 至 5min 后加压 5Mpa，保温 90min。然后升温至 160°C 保温 3 小时。最后自然冷却到室温，起模。工艺流程如下示意图 2-5。

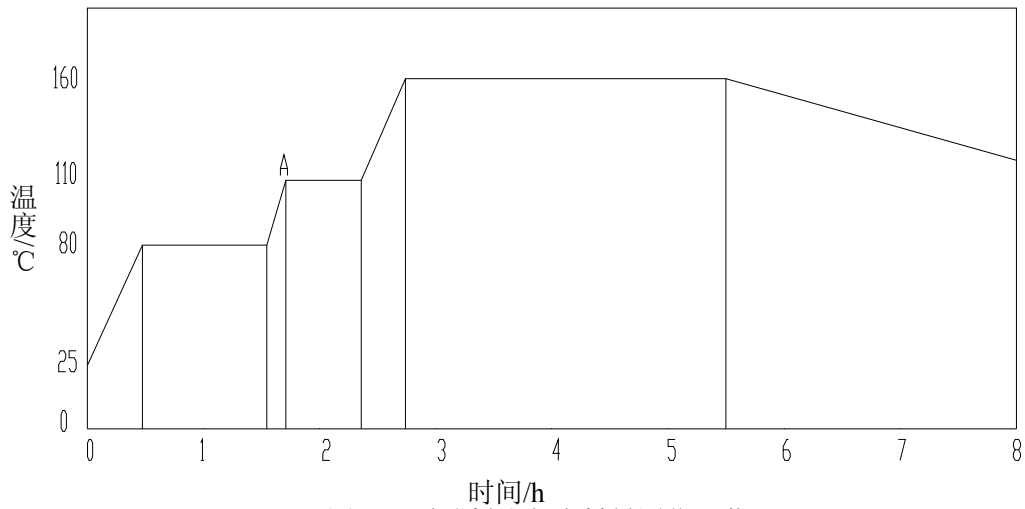


图 2-5 酚醛树脂复合材料固化工艺

Fig.2-5 Solidify technology of phenolic resin composite

制作好的复合材料截取尺寸为长：宽：厚=10mm：6mm：2mm 的试样，按照 GB3357—82 标准《单向纤维增强塑料层间剪切强度实验方法》对制作好的纤维复合材料试样进行 ILSS 测试。实验在 CMT7504 型电子万能试验机上进行测试。图 2-6 为层间剪切强度试验装置。

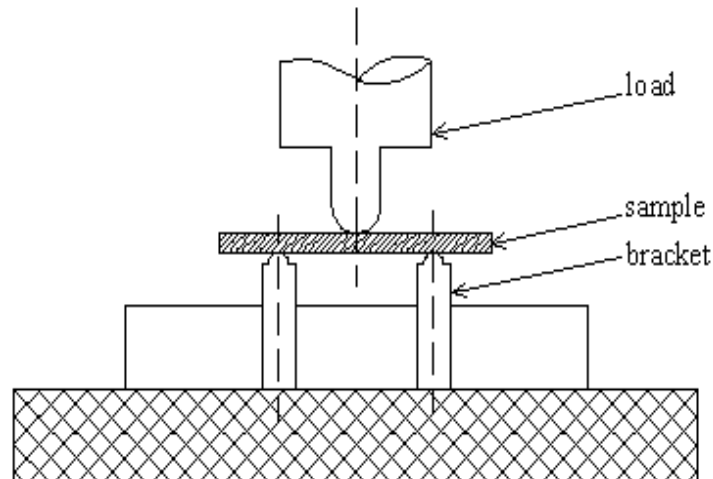


图 2-6 层间剪切强度试验装置

Fig.2-6 Test apparatus of shear

复合材料进行拉伸性能测试，是按照 GB/T 3354-1999 标准。试验加载速度为 2mm/min。按照 HB 5485-97 标准，对复合材料进行压缩性能测试。按照 GB/T 3356-82 标准，对复合材料进行弯曲性能测试，试验加载速度为 2mm/min。

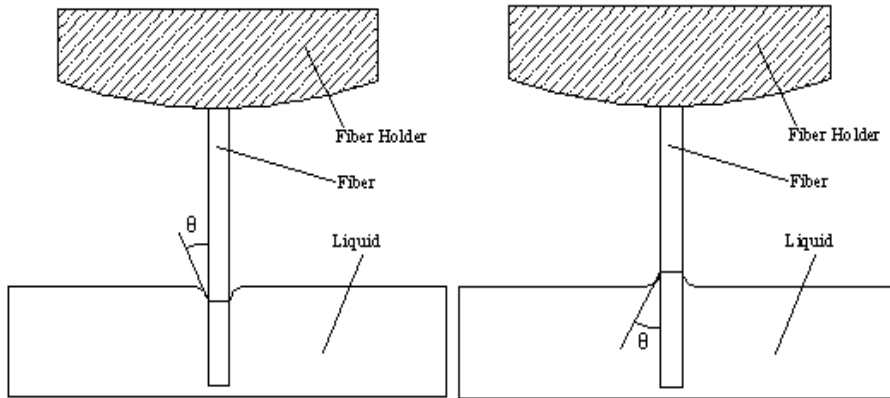
2.5.4 浸润性表征分析

2.5.4.1 玄武岩纤维表面能测试分析

表面能是反映物体表面性能的指标之一，对于制备复合材料用的纤维而言，其决定着纤维与基体树脂的浸润性和复合材料的界面粘接的优劣。玄武岩连续纤维作为先进复合材料用高性能纤维，其表面能的表征与分析对其复合材料的开发是十分重要的。

使用德国Dataphysics公司的DCAT（Dynamic Contact Angle Meter and Tensiometer）动态接触角测量仪，采用四根纤维样品，分别测量玄武岩连续纤维与正己烷和蒸馏水的动态接触角。

首先将未上涂层、表面干净的玄武岩用丙酮连续抽提处理 72h，然后将纤维置于 105°C 的烘箱中 3 小时，取出后放于干燥器中冷却，待用。在光学显微镜下，测量纤维的直径。然后剪取 2cm 长的四根纤维，将其对称并且垂直地粘在样品架上，准备进行测量。由于实验精度要求非常高，实验过程中要尽量避免工作台的震动，并要保持实验过程恒温。设置实验参数，Moter speed[Surf. Detection]为 0.2mm/s，Moter speed[Measurement Adv.]为 0.008mm/s，Moter speed[Measurement Rec.]为 0.008mm/s，Surface Detection Threshold 为 0.1mg。实验后得到两个接触角，一个为前进角，即纤维浸入液体过程中的接触角，见图 2-7(a)；另一个为后退角，即纤维抽出测试液过程中的接触角，见图 2-7(b)，其反映玄武岩连续纤维与液体之间脱附过程的滞后现象。为了保证试验数据的可靠性，采用 50 个有效数据进行正态分布处理，以得到纤维与不同液体的接触角。



a) test pattern of the advancing angle b) test pattern of the receding angle

图 2-7 单丝法测试接触角

Fig.2-7 Contact angle test by single fiber

通过对固体和已知表面张力液体的接触角测量，选用不同的计算模型如 Zisman、OWRK、Fowkes 等可以计算出该固体的表面组成和表面能。本实验采用 OWRK (Owens、Wendt、Rabel 和 Kaelble) 方法计算玄武岩连续纤维的表面性能，其计算原理是：

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos \theta \quad (2-1)$$

式中 σ_s —固体的表面张力(mN/m);

σ_l —液体的表面张力(mN/m);

σ_{sl} —固液两相的界面张力(mN/m);

其中 $\sigma_s = \sigma_s^p + \sigma_s^d$ $\sigma_l = \sigma_l^p + \sigma_l^d$

式中 σ_l^p —液体的极性力(mN/m);

σ_s^p —固体的极性力(mN/m);

σ_l^d —液体的色散力(mN/m);

σ_s^d —固体的色散力(mN/m);

根据 OWRK 计算方法可以得到固液两相的界面张力为：

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} - 2\sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p} \quad (2-2)$$

将式(2-2)带入式(2-1)中，并写成直线形式，即 $y=mx+b$

$$\text{其中 } y = \frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}} \quad m = \sqrt{\sigma_s^p}$$

$$x = \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} \quad b = \sqrt{\sigma_s^d}$$

因此，直线的斜率即为固体表面能的极性力成分 σ_s^p ，直线与坐标轴的截距为固体表面能的色散力成分 σ_s^d ，固体的表面能 σ_s 即为两个的加和^[22]。将玄武岩连续纤维与正己烷和蒸馏水的接触角以及两种液体的表面张力数据代入上述公式，计算得到纤维表面能。

对表面有涂层的玄武岩纤维的表面能的测试，要先将纤维表面的灰尘清理干净，然后进行烘干，去除多余水分，最后按照相同的步骤对其进行测试。

2.5.4.2 浸润剂表面张力表征

使用德国Dataphysics公司的OCA20视频法接触角测量仪，使用视频法对浸润剂液体进行表面张力的测定。测试浸润剂的表面张力是为了测试其与纤维的表面接触情况。在进行浸润剂液体表面表征时，首先用表面/界面张力仪测试该液体的密度，获取相应的参数。然后在视频光学接触角测量仪中测试，当液滴在滴落前达到最大体积值时，得到的即是液体的最大表面张力。

2.5.4.3 树脂对纤维浸润性表征

使用德国 Dataphysics 公司的 DCAT (Dynamic Contact Angle Meter and Tensiometer) 动态接触角测量仪，测试经不同配方处理的纤维在相同的时间吸附树脂的质量，以表征纤维对树脂的浸透性。制样时，经不同浸润剂处理的纤维要保证根数相同，将相同根数的纤维置于塑料管内，塑料管前端露出 4mm 长的纤维，在动态接触角状态下测量，设定吸附的时间为 10min。测量结果为不同浸润剂处理的纤维在相同时间内吸附树脂的质量。

2.5.5 纤维表面形貌分析

对纤维进行表面分析之前要对纤维进行处理。将玄武岩连续纤维原丝即表面未经任何涂层处理的纤维放在索氏抽提器中，用丙酮溶液反复的抽提纤维表

面 72h。将表面纯净的纤维干燥后放在干燥器中，待用。表面经浸润剂处理的纤维在表面形貌表征之前要在烘箱中以 105℃ 进行烘干 3h，以除去表面残留的水分，然后放置于干燥器中，待用。

扫描电镜 (Scanning Electron Microscope) 是由电子枪发射出来的电子束，经栅极聚焦后，在加速电压作用下，经过二至三个电磁透镜所组成的电子光学系统，电子束会聚成一个细的电子束聚集在样品的表面。在未级透镜上边装有扫描线圈，在它的作用下使电子束在样品表面扫描。通过接收器将各种信号接受放大送到显像管的栅极上。由于玄武岩纤维不导电，为了消除电荷积累造成的正离子向负电中心的迁移，提高图像质量，需对样品表面镀上一层导电膜，即对玄武岩连续纤维进行喷金处理。剪取一定长度的纤维样品粘在铜薄片上，然后放在实验盘上。经过抽真空处理后，对其喷金 5 分钟。将样品放入日立 S-4700 型扫描电子显微镜的样品室内，对未经浸润剂以及经浸润剂处理的玄武岩连续纤维表面形貌进行表征分析，扫描加速电压 15KV。

2.6 玄武岩纤维的耐腐蚀试验

参照 GB/T 3857-2005 标准，对不同玄武岩纤维进行腐蚀性能测试。实验前，取 5 克左右的玄武岩连续纤维将其扎环，然后放入烘箱中 105℃ 保温一个小时烘干后，取出放入干燥器内冷却。待其冷却后用分析天平称取质量以备后来的腐蚀试验所用。分析天平精度至少 0.001 克。并配置饱和的氢氧化钙。

做腐蚀实验时，每种纤维分别沸煮 1h、4h、6h、8h，清洗干净。再放入烘箱中 105℃ 保温三小时，取出放入干燥器冷却至室温称重，比较腐蚀前后质量变化、强度变化。

2.7 浸润剂膜粘接强度分析

浸润剂对纤维进行处理后，在纤维表面形成一层膜，这层膜对纤维起到粘结集束的作用，同时在玄武岩连续纤维与树脂基体进行复合时，这层膜又是连接纤维与树脂的中间过渡层。因此，膜的粘结性和与树脂的相容性非常重要。本文通过实验对浸润剂进行粘接性能表征。实验中将各配方浸润剂按比例将各有效成分按相应比例配制，制得粘稠状液体，将液体均匀涂覆在统一经向的两层薄棉布之间，涂覆面积占样品布面积的四分之三，放置烘箱中以 105℃ 干燥

3h, 冷却后在传感器为 10N 的拉伸机上测试膜的粘结强度。制得的试样及受力情况如图 2-6 所示。

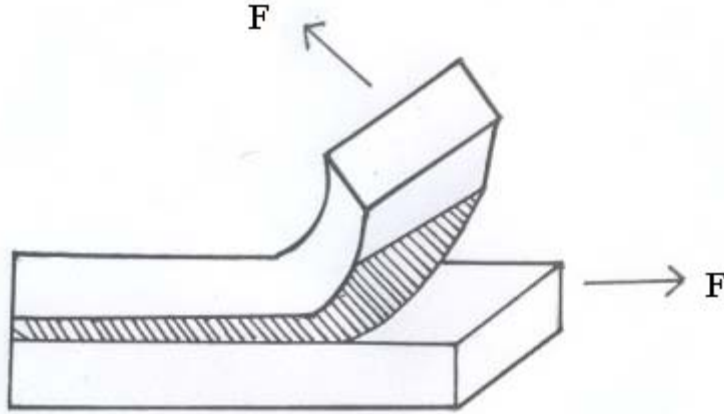


图 2-8 浸润剂粘结强度测试示意图

Fig.2-8 The schematic diagram of the sizing film adhesive strength tests

2.8 浸润剂稳定性表征

该测试主要是测试浸润剂的稳定性, 浸润剂分别在 3000 转/min、40℃ 条件下, 分别离心 10min、20min、30min, 并观察其沉淀量。

第3章 浸润剂的研制及表征

目前, 仅有乌克兰、俄罗斯、美国和中国等几个国家具有了玄武岩连续纤维的生产技术, 其产品形式局限于无捻粗纱、方格布、单向布、短切纱等几种形式, 仅限于道路、桥梁的补强加固等有限的领域使用。玄武岩连续纤维类似玻璃纤维, 是一种脆性材料, 其优异的性能离不开相应的浸润剂涂层技术, 制备玄武岩连续纤维应用的主要因素在于其浸润剂技术发展滞后。针对玄武岩连续纤维表面涂层研究报道甚少, 目前实际应用均是将玻纤的涂层技术直接应用到玄武岩连续纤维, 这十分不利于玄武岩连续纤维的性能发挥。据市场调查, 目前商品化的玄武岩连续纤维无捻粗纱断裂强度仅为 $0.46\sim 0.55\text{N/tex}$, 而拉伸强度仅为 $1700\sim 2000\text{MPa}$ 。

本研究针对玄武岩纤维性能特点, 设计和研究了不同类型成膜剂制备的浸润剂, 以期制备出满足实际应用要求的玄武岩纤维用浸润剂。

3.1 玄武岩纤维浸润剂制备

浸润剂在玄武岩纤维生产中占有极其重要的地位, 浸润剂质量的好坏, 配方合理与否会直接影响到无捻粗纱的质量和性能, 进而影响纤维在复合材料中性能的发挥。在玄武岩纤维生产不断完善下, 凡更换一种浸润剂就能开发出一种新的玄武岩纤维产品。在浸润剂基本原料性能及其配方已经确定的情况下, 在具体配制使用过程中, 有许多值得注意的事项和环节。如忽视了这些, 一个好的浸润剂品种也往往得不到好的使用效果。

3.1.1 各组分的调配

浸润剂调配工艺虽然较为简单, 但调配时如将各种浓度较大的单组分原材料直接混合在一起, 最后才用水稀释, 则容易产生胶凝或沉淀, 其原因如下: (1) 浸润剂中每一种乳液, 按胶体化学的理论, 其悬浮颗粒表面均为双电层结构, 存在着特定数值的电位差, 如浓度过大, 不同电位差的微小颗粒, 容易直接接触引起乳液双电层结构破坏, 而导致沉淀的出现。(2) 浸润剂中各种树脂乳液, 及水溶性润滑剂, 在生产过程中有时要加入一定量的溶剂, 而对于每种特定的

树脂其溶剂也各不相同，如直接接触，则由于外来溶剂的影响，导致胶凝。所以各种原材料必须用水充分稀释后，方能混合，稀释水用量一般为原料量的 2~5 倍。

3.1.2 偶联剂的水解与使用

增强型浸润剂中，偶联剂起到将无机材料和有机的各种基体树脂，不饱和聚酯树脂，环氧树脂，酚醛树脂等牢固桥梁作用，其结构式 $Y-(CH_2)_2-CH-S(C_2H_5)_3$ ，其中 Y 部分为与有机树脂相连接的官能团，如 KH-550，Y 基团为 H_2N- (氨基)；KH-570，Y 基团为 $H_2C=C(CH_3)-COO-$ (甲基丙烯酸基)。 $Y-(CH_2)_2-CH-Si(C_2H_5)_3$ 为稳定的硅烷产品，能桶装贮存和运输，但使用时必须水解为 $Y-(CH_2)_2-CH-Si(OH)_3$ ，方能与无机材料表面形成化学键，水解的最佳条件为 pH 值 = 4。此时水解最快，交联及自聚速率达到最小。各种偶联剂水解难易不一，KH-550 较易，KH-570 较难，具体操作步骤如下。(1)称取偶联剂用量 15~20 倍的水，加入醋酸，pH 值调节至 3~4 (也可用柠檬酸等其它有机酸)。(2)开动搅拌，在缓慢搅拌情况下(避免空气打入水中，否则溶液很难澄清)，将偶联剂缓慢呈细线状加入。(3)继续搅拌半小时至 1 小时，直至溶液澄清透明，表面无油花。KH-550 水解后碱性较大，需补加酸，pH 值调至 5~6，如水解后出现块状絮状白色物，说明偶联剂已失效。

3.1.3 浸润剂使用过程中常见问题与处理

在使用浸润剂过程中，有时会出现一些问题。如浸润剂分层、凝聚、涂油辊含油不匀，出现花斑等等。上述问题的出现，一般应按下列程序分析和解决。

检查原料是否超过保存期，然后再仔细查验原料是否有异常现象。如原料上层较稀，用搅拌棒伸到桶内下部感觉无块状物，经过强烈搅拌又恢复到乳液状，说明此原料仍可使用，这种情况被认为是原料正常分层。

原料出现上面是清水，用搅拌棒伸到桶内下部感觉有块状物，再进行强烈搅拌后，仍存在块状物，说明原料质量有问题，应停止使用。这种情况称作原料沉淀。

原料及辅料都符合标准，在配制过程中容器里出现凝聚，可能浸润剂的原料匹配性不佳，也可能在配制操作中出现了失误^[23]。

浸润剂按照正确的程序配制完后，在拉丝使用中有时在涂油辊上出现花斑，单丝浸不到油造成飞丝、断头，在这种情况下，要检查是人为，还是某种原料的组分不够而造成的。如涂油辊上存在不洁物、机油等等应清洗涂油辊，如果没有，那么就在浸润剂中补加一点合适的润滑剂。一般在冬季由于相对湿度小，会造成纱的静电增大，那么在浸润剂中应适当增加一点抗静电剂。

3.2 通用玄武岩纤维浸润剂配方设计及表征

在当今社会的工程应用如地铁隧道、电器化铁路以及一些防磁化、电绝缘、防磁性能高的建筑加固等工程中，玄武岩纤维都有很广泛的应用。而在不同的应用领域里，对玄武岩纤维的力学性能的要求也不相同，因此就要针对性地开发特种浸润剂来满足玄武岩纤维在不同领域的应用。本研究开发的高强型浸润剂主要针对对纤维力学性能尤其是拉伸强度有较高要求的应用领域，如绳索、网布等。

3.2.1 通用玄武岩纤维浸润剂配方设计

浸润剂是多种组分的混合物，其包括成膜剂、润滑剂、抗静电剂以及偶联剂等，其中成膜剂主要在纤维表面形成树脂膜结构，一方面保护纤维免受外力损伤；另一方面对纤维起集束作用；此外还可以改变纤维表面化学状态，改善与其他材料复合的界面。润滑剂主要起润滑作用，是在纤维生产过程中赋予纤维爽滑性，减少因摩擦而造成的损伤，但润滑剂往往会影响成膜剂的粘结性能。因此，浸润剂中各组分的匹配非常重要，下面就针对玄武岩纤维表面特点进行浸润剂配方设计与优化实验，重点针对成膜剂进行优化研究，具体的优化配方见表3-1~表3-4。

3-1 优化配方1

Tab.3-1 Sizing agent 1

浸润剂的主要组分	主要成分	在浸润剂中的浓度
主成膜剂	E51	5.0%
辅成膜剂	二乙醇胺与双酚A环氧加成物	1.0%
润滑剂1	脂肪酰胺醋酸盐	0.5%
润滑剂2	硬脂酸聚氧乙烯酯	0.3%
阳离子抗静电剂	季铵盐	0.1%
偶联剂1	KH-550	0.2%
偶联剂2	KH-570	0.4%

表3-2 优化配方2

Tab.3-2 Sizing agent 2

浸润剂的主要组分	主要成分	在浸润剂中的浓度
主成膜剂	聚己二酸乙二醇基聚氨酯	5.0%
辅成膜剂	无	
润滑剂1	脂肪酰胺醋酸盐	2.0%
润滑剂2	硬脂酸聚氧乙烯酯	0.3%
阳离子抗静电剂	季铵盐	0.1%
偶联剂1	KH-550	0.2%
偶联剂2	KH-570	0.4%

表3-3 优化配方3

Tab.3-3 Sizing agent 3

浸润剂的主要组分	主要成分	在浸润剂中的浓度
主成膜剂	中分子量环氧	3.5%
辅成膜剂	聚酯	2.0%
润滑剂1	脂肪酰胺醋酸盐	0.2%
润滑剂2	硬脂酸聚氧乙烯酯	0.3%
阳离子抗静电剂	季铵盐	0.1%
偶联剂1	KH-550	0.2%
偶联剂2	KH-570	0.4%

表3-4 优化配方4

Tab.3-4 Sizing agent 4

浸润剂的主要组分	主要成分	在浸润剂中的浓度
主成膜剂	低分子量环氧	3.5%
辅成膜剂	聚酯	2.0%
润滑剂1	脂肪酰胺醋酸盐	0.2%
润滑剂2	硬脂酸聚氧乙烯酯	0.3%
阳离子抗静电剂	季铵盐	0.1%
偶联剂1	KH-550	0.2%
偶联剂2	KH-570	0.4%

3.2.2 通用玄武岩纤维浸润剂的稳定性研究

随着玄武岩纤维生产大批量的增加，浸润剂的地位至关重要，而一个优秀的浸润剂首先就需要该配方稳定性高，适应实际生产需要。

3.2.2.1 浸润剂体系粒度分析

通过对这四种通用浸润剂进行粒度测试，结果如表 3-5 所示

表3-5 通用浸润剂粒度

Tab. 3-5 Particles on coating slurry particle size

配方	d(0.1) μm	d(0.5)μm	d(0.9)μm
配方1	0.085	0.316	0.481
配方2	0.061	0.178	0.606
配方3	0.090	0.365	54.269
配方4	0.095	0.205	8.779

从表 3-5 可以看出采用一定得配制工艺得到的浸润剂体系，其乳胶粒尺寸基本在百纳米级，其中平均粒径分布在两百纳米左右，d(0.1)分布在纳米级，而 d(0.9)的数据分散性较大，说明四种配方中乳胶粒分散较为均匀，无明显团聚。d(0.9)数据的波动通过分析操作过程，发现造成这种现象的主要原因可能是配方 3、4 中各组分官能团较多，极性较强，亲水性强，较难稳定分散在体系中。另一反面也可能是在配制过程中由于搅拌引入气体所致。这就要求操作者对与配制过程要严格控制。

3.2.2.2 浸润剂体系离心沉降测试测试

乳液是热力学不稳定的体系，因此“稳定性”常用来表征乳液的寿命。乳液的寿命主要用三个重要概念来判定：第一就是分层和沉降，发生这些现象原因是由于两相的密度不同导致的。分散液滴的上升或下降并不一定和聚集有关，如沉降的液滴可以重新分散也不认为它是不稳定的。第二是絮凝，分散的液体粒子的絮凝或聚沉是乳液不稳定的一种表现形式。但只要存在单个的液滴，乳液就没有被破坏，液滴可以重新分散。第三是破乳和聚结。只有当液滴发生聚结，因此而导致相分离，乳化的体系遭到破坏，才最终导致乳液破坏^[24]。所以，选择液滴的聚结速度作为乳液稳定性唯一的定量测定方法。因此，要判断乳液的稳定性，首先最直观的方法是观察乳液状态。

对四种通用浸润剂采用高速离心沉降操作 30min，然后测试体系的状态，结果如图 3-1~图 3-4。



图 3-1 优化配方 1 号浸润剂离心沉降处理

Fig 3-1 Centrifugal sedimentation treatment of sizing agent 1



a) 离心后



b) 摇晃沉淀消失

图 3-2 优化配方 2 号浸润剂离心沉降处理

Fig 3-2 Centrifugal sedimentation treatment of sizing agent 2



a) 离心后



b) 摇晃沉淀消失

图 3-3 优化配方 3 号浸润剂离心沉降处理

Fig 3-3 Centrifugal sedimentation treatment of sizing agent 3

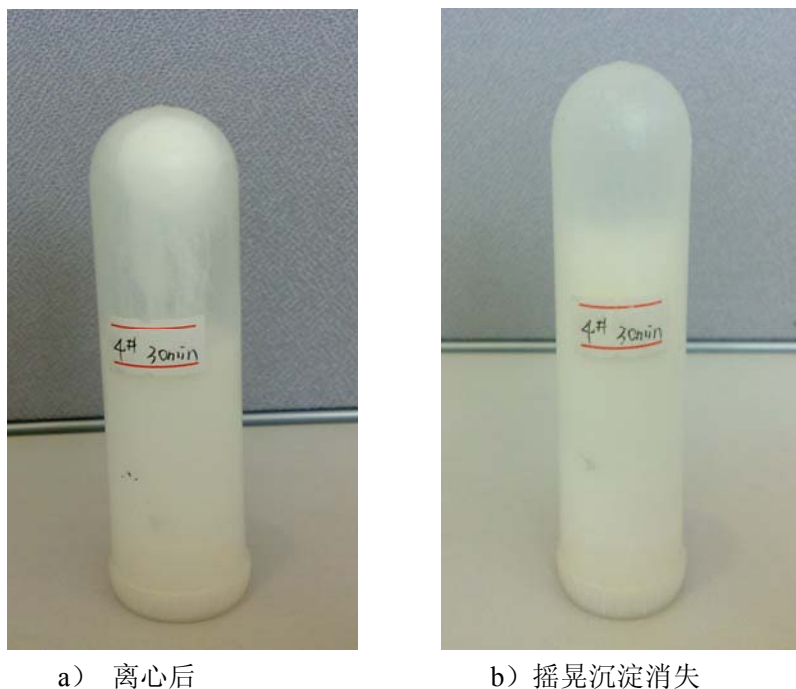


Fig 3-4 Centrifugal sedimentation treatment of sizing agent 4

由图可见，四种浸润剂在离心后管壁上均出现沉淀物质，但经过摇晃和超声处理之后，管壁上的沉淀物消失，这说明在高速离心作用下由于体系中两相密度的差异造成一定得沉淀的产生，但是乳胶粒并没有发生破乳聚集，通过外力作用沉淀可消失，乳液体系恢复初始状态，表明四种浸润剂乳液配方稳定。此外通过对比观察发现配方 1、3 在离心 30min 后沉淀量较大，且通过摇晃很难使沉掉消失，采用超声手段才能使其消失。配方 2 则出现较少的沉淀如图 3-2a。上述现象的出现是因为，配方 1、3 粒度较大，再沉淀后由于粒子的极性大，多为羟基基团，使得沉淀后不易分散。所以在离心时容易发生沉淀显现且不易使其消失。同理可以解释配方 2。

综上所述浸润剂体系的稳定性一方面与其乳胶粒尺寸有关，另一方面与其成分极性有关，其中乳胶粒粒度越小，稳定性越高，同时成分中极性成分含量较高不利于体系的稳定。

3.2.3 玄武岩纤维浸润剂表面张力分析

改变不同类型浸润剂的成膜剂，浸润剂体系的物理性质将发生变化，从而

影响浸润剂的应用。在众多物理性质中，表面张力这个因素是不可小视的，因为它将影响浸润剂在纤维表面的铺展，即浸润程度和成膜的完成性。因此浸润剂体系的表面张力的表征与分析，成为评价浸润剂体系性能的重要标准。

对不同优化配方的浸润剂采用动态视频技术进行接触角的测试，表面张力的计算，结果如图3-5所示。

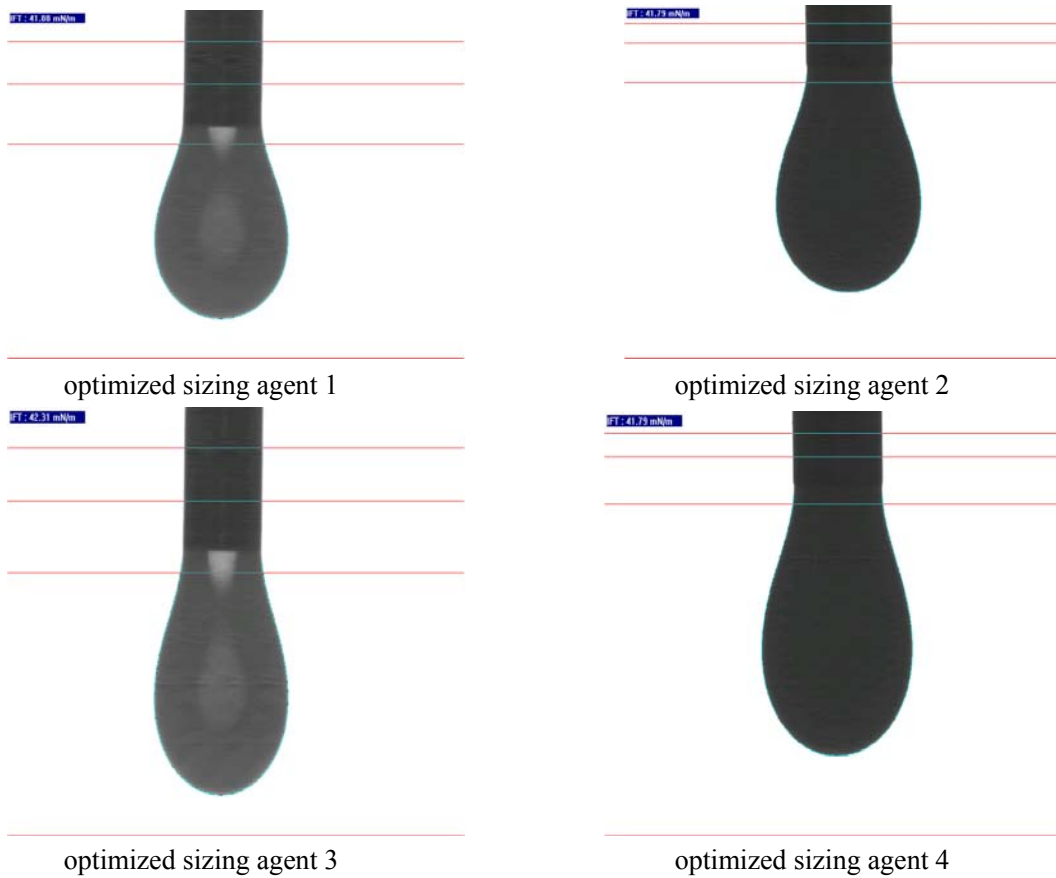


图3-5 优化前后浸润剂的表面张力对比

Fig.3-5 The contrast among the unoptimized and optimized sizing agent on surface tension

表 3-6 浸润剂表面张力比较

Tab.3-6 Surface tension of different kinds of the optimized sizing

种类	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
表面张力 (mN/m)	39.84	41.97	42.31	41.79

由表 3-6 分析可见, 几种浸润剂体系的表面张力相近, 均在 40mN/m 左右, 其中配方 3 最大, 配方 1 最小。玄武岩纤维裸丝的表面能为 50.97mN/m, 可见这几种浸润剂的表面张力均小于玄武岩纤维原丝的表面能, 从热力学角度来看, 几种浸润剂体系都是可以对纤维的充分浸润。其中表面张力越小, 溶液在纤维表面铺展系数越大, 固-液面接触角越小, 浸润剂在纤维的表面铺展的越好, 这就能够充分发挥浸润剂对纤维表面的处理作用, 同时可以通过浸润剂配方设计对纤维表面特性进行优化, 进而改善纤维的机械性能及其复合材料界面性能。

3.2.4 通用玄武岩纤维浸润剂粘结强度表征分析

浸润剂对纤维进行涂覆烘干后, 纤维表面会形成一层有机物膜, 该膜一方面对纤维表面起到保护作用, 另一方面将对纤维束起到集束作用, 使得单纤能同时发挥作用, 提高纤维束宏观力学性能。由此可见, 浸润剂体系中, 它的集束作用也是影响其应用效果的关键指标。

对于浸润剂集束作用的表征一般以浸润剂膜粘接强度为指标进行表征分析, 本研究通过粘接试验测试不同配方的粘结强度, 具体数据如表 3-7 所示。

表 3-7 四种浸润剂膜粘接强度测试

Tab. 3-7 Film adhesive strength of four sizing test

浸润剂种类	优化配方 1	优化配方 2	优化配方 3	优化配方 4
膜粘结强度 (N)	0.2294	0.036	0.1832	0.1578

由表3-7可见, 四种配方体系的膜粘接强度不同, 其中配方1最高, 其次为配方3、配方4, 配方2的粘接强度最低。配方1粘结强度最高是因为其主成膜剂为环氧乳液, 成膜后纤维表面有羟基和环氧集团, 极性较大, 使得膜粘接强度提高。相比之下配方3和配方4较配方1略低, 原因是他们成膜后聚酯和环氧不会发生开环的反应, 它们会独立的分布在纤维表面会使得界面处的粘度下降。而配方3号是中分子量的环氧, 其碳链较长有利于分子链间的缠结, 形成交织的网状结构, 提高膜的内聚强度, 因此配方3较配方4粘结强度略高。而配方2成膜剂为聚氨酯乳液, 其中有脂肪酰胺醋酸盐, 它是一种阳离子盐, 浸润剂中有这种组分的存在的时候, 首先它会与玄武岩纤维表面的阴离子进行反应, 增加纤维的

集束能力，但是在浸润剂烘干的过程中，聚氨酯反应形成膜^[25]，而阳离子盐的存在会阻碍聚氨酯在其表面成膜，不会很好地形成较完整的致密的膜，所以导致粘结强度最低。

3.2.5 浸润剂涂层耐碱腐蚀性能分析

3.2.5.1 碱腐蚀作用对不同浸润剂处理得玄武岩纤维质量和强度的影响

为了比较浸润剂涂层对保护纤维避免受到碱腐蚀的效果，采用不同的浸润剂处理玄武岩纤维，分析碱腐蚀对纤维质量和强度的影响规律。实验中先将裸纤和涂覆了配方1、2、3、4浸润剂的纤维在烘箱中105℃干燥2小时，然后称重记录，随后分别在饱和的氢氧化钙的溶液中煮沸1、4、6、8小时，分时间段取样。将取得纤维反复的冲洗，用PH试纸测试待达到中性后，对纤维进行烘干处理。测量其质量的变化，结果如图3-6所示。为了减少数据分散性，对每组实验采取多次称重，并对其求平均值。然后再测试它们的断裂强力变化，结果如图3-6所示。

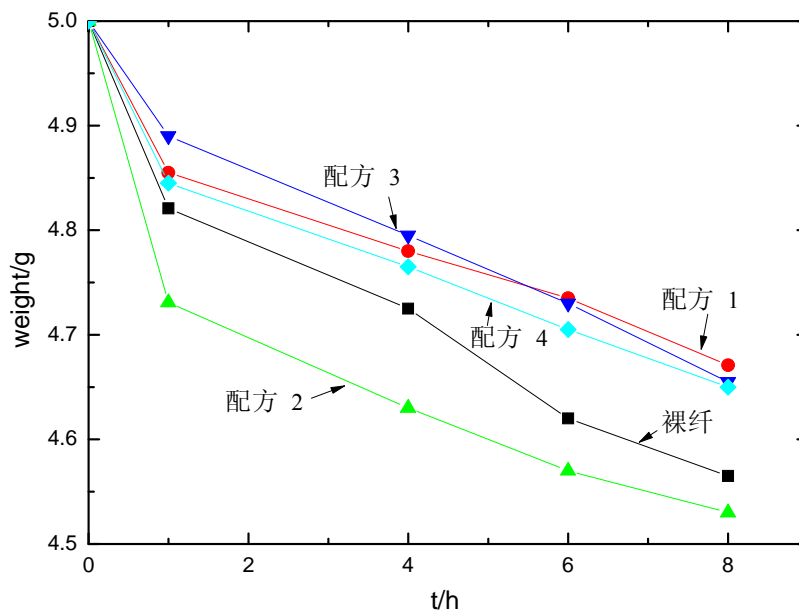


图3-6 纤维失重曲线

Fig.3-6 Mass loss ratio-boiling time behaviors

从图3-6可以看出裸纤、四种不同涂层纤维在碱的作用下其失重率不同。在腐蚀1h时，五种纤维的失重率基本都在3%左右，其中以裸纤和2号纤维较大，质量损失分别为3.6%和5.4%。3号纤维失重率最小为2.2%。继续腐蚀至4h时，5种纤维失重率都在5%左右，其中2号失重达7.4%。从图中可以看出在腐蚀到6、8h时质量损失的速率变小，至8h时1号、3号、4号的失重率大概维持在7%左右，而2号纤维高达9.4%，裸纤为8.7%。

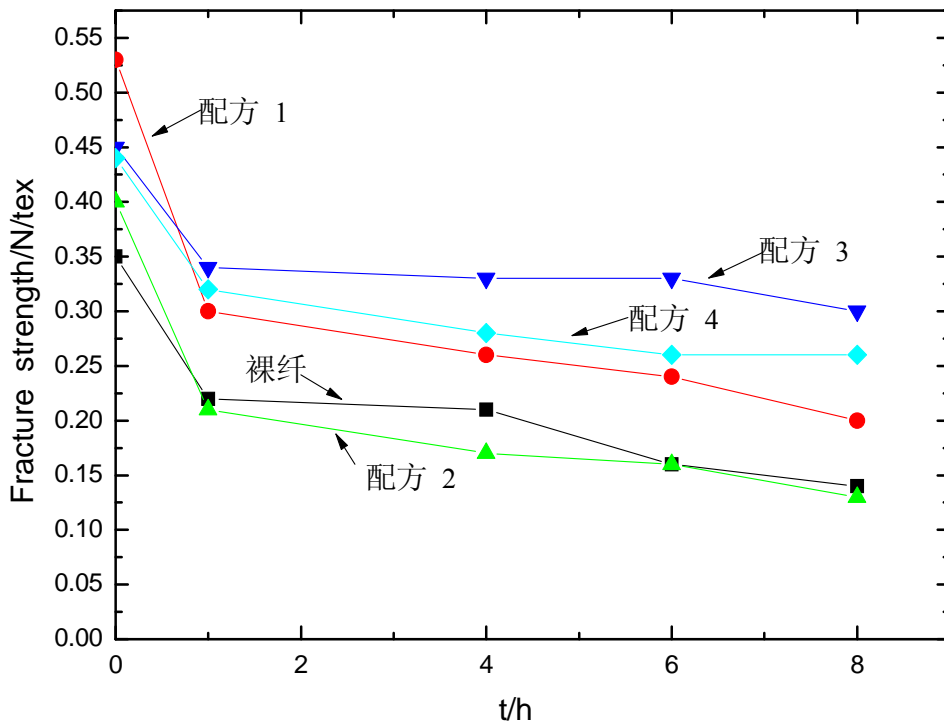


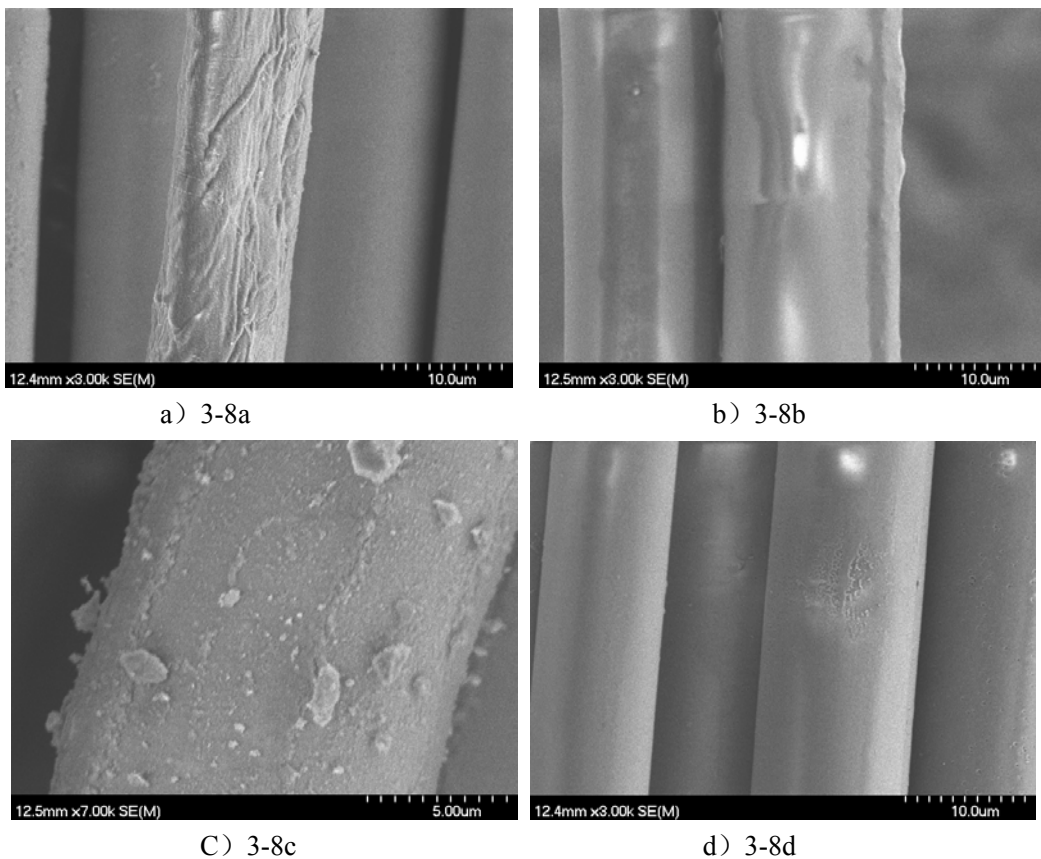
图3-7 纤维腐蚀后强度保持率
Fig.3-7 Strength maintenance ratio-boiling time behaviors

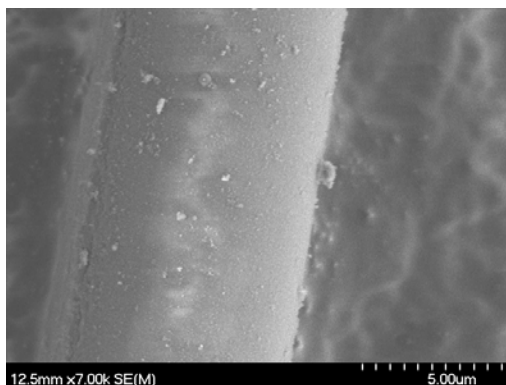
从图 3-7 可以看出，五种纤维在碱腐蚀后其强度保持率曲线差异较大。在腐蚀一小时后，这五种玄武岩纤维的强度保持率仍能保持在 50%以上。其中配方 3 强度损失最小为 24.4%，而配方 2 强度损失已经高达 47.5%。继续腐蚀至 4h 时，配方 3、配方 4 强度损失最少，而裸纤与配方 2 强度损失都在 50%以上。至 8h 时配方 3、配方 4 依然保持着 50%以上的强度。而裸纤、配方 1、配方 2 损失率为 60%、62.3%、67.5%。由此分析可见，浸润剂涂层对纤维耐碱腐蚀性却有帮助，只是不同配方效果不同，其中配方 1、3、4 具有提高纤维耐腐蚀性

能的效果，而配方 2 却有劣化趋势。这主要与不同浸润剂配方在纤维表面的成膜性不同所至。

3.2.5.2 腐蚀前后纤维表面形貌表征分析

图 3-8 反映的是 5 种纤维碱腐蚀 8h 的表面形貌。从图 3-8b 中可以看出碱煮后 1 号玄武岩纤维表面的部分水溶性涂层发生了脱落。从图 3-8c 中可以看出，2 号纤维在经过碱腐蚀后，其表面部分区域被严重腐蚀剥落，而且纤维表面存在有粗细不均的情况。图 3-5d 为 3 号纤维腐蚀后的电镜照片，可以看出纤维表面比较光滑。未发现明显的腐蚀痕迹，只是空隙存在可认为是被均匀腐蚀的。从图中可以明显的看出裸线、1 号、2 号纤维被腐蚀的情况比较严重，而 3 号、4 号纤维情况较好。





e) 3-8e

图 3-8 玄武岩纤维碱腐蚀 8h 电镜照片
(a-裸纤 b-1 号 c-2 号 d-3 号 e-4 号)

Fig.3-8 SEM images of basalt fiber after boiled in alkali solutions 8h

从质量和强度损失率中以及 SEM 图像中可以分析出，不同涂层的玄武岩纤维在腐蚀 1h 时质量下降在 5%左右，而强度下降接在 50%左右，从数据中可以看出，有涂层纤维强度略高于或接近裸线的强度。说明涂层对玄武岩纤维的耐碱性能上起到了一定的作用，但是效果不是很明显。这种情况是因为涂层在纤维表面均匀的涂覆，在烘干后在纤维的表面形成的是较为完整的膜，存在一些不连续的部分，正是这些不连续的部分使得纤维表面直接与碱液直接接触，直接对纤维进行腐蚀。

从结果中可以看出，在饱和的碱溶液中，2 号强度下降最大，因为聚氨酯在碱环境中容易水解。3 号和 4 号强度下降较小，是因为浸润剂为环氧-聚酯乳液，聚酯有较好的耐碱腐蚀性能，又因为 3 号为中分子量环氧-聚酯成膜剂，碳原子较多，能够形成较大的交联网状结构，对纤维有更好的包覆作用，所以耐腐蚀性能最好^[26,27]。但是由于浸润剂在纤维上形成的是较为完整的膜，存在不连续的部分。所以，碱液会直接腐蚀到纤维表面。综上浸润剂对玄武岩纤维在耐碱腐蚀保护方面，起到一定的效果，但纤维耐腐蚀性能的优劣还主要取决于纤维自身成分。

3.3 纳米SiO₂ 改性浸润剂配方设计及表征

将无机纳米粒子添加到浸润剂中是对玄武岩纤维涂层配方的进一步优化，在之前浸润剂及其优化实验中可以看出，涂层配方对玄武岩纤维性能影响很大，

但是对玄武岩纤维表面粗糙度的影响却不大。在浸润剂浆料中添加改性纳米粒子是希望能够增加纤维表面的有效表面积，使得纤维与树脂基体在复合的时候产生锚钉效应，机械咬合力增大，有效地增加纤维与基体之间的结合作用力，改善复合材料的界面性能。在以往对纤维的表面改性实验中，大多采用电化学腐蚀的手段对纤维等进行表面改性。这种处理方法的缺点在于经腐蚀后纤维表面形貌发生变化，而且降低了纤维的力学性能。本论文提出在浸润剂中添加一些稳定的纳米粒子，使其充分分散于浸润剂乳液中，制成纳米改性浸润剂^[28]。这种浸润剂能够实现常规浸润剂与纳米改性双重作用，经这种浸润剂涂覆的玄武岩纤维，即不损坏本身的结构，又大大提高玄武岩纤维复合材料的力学性能。这种方法不增加玄武岩纤维生产与加工工序，简便易行，适合大规模生产。

3.3.1 纳米SiO₂玄武岩纤维浸润剂配方设计

纳米粒子比表面大、表面能高，纳米粒子十分容易团聚，而且纳米粒子与表面能较低的基体亲和力差、二者在相互混合时不能相溶，导致界面出现大量空隙，存在相分离现象。为了确保纳米粒子在材料中以纳米级尺寸稳定存在，我们将纳米粒子表面进行改性。偶联改性将和纳米粒子表面发生化学偶联反应，两组份之间有范德华力、氢键和配位键相互作用外，还有离子键或共价键的结合。纳米粒子表面经偶联剂处理后可以与有机物产生很好的相容性，所以该方法在纳米复合材料中应用较多。

首先对纳米SiO₂粒子进行改性，选择粒度为 $d(0.5) = 300\text{nm}$ 左右的SiO₂粉体为原料进行球磨，选用去离子水作为分散剂。用激光粒度仪检测SiO₂粒子的分散程度，直到充分分散开为止（如图3-9所示）。将分散好的SiO₂粒子水溶液在搅拌下加入水解完全的KH550中，其中最佳反应条件为88℃，纳米SiO₂与KH550摩尔比为1: 1。

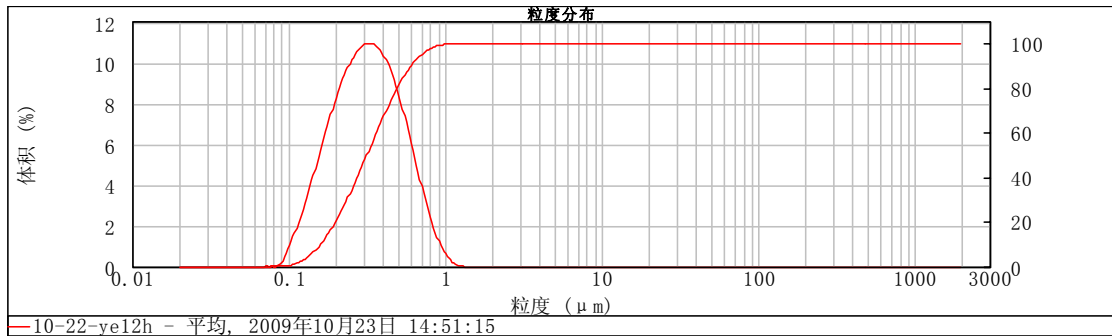
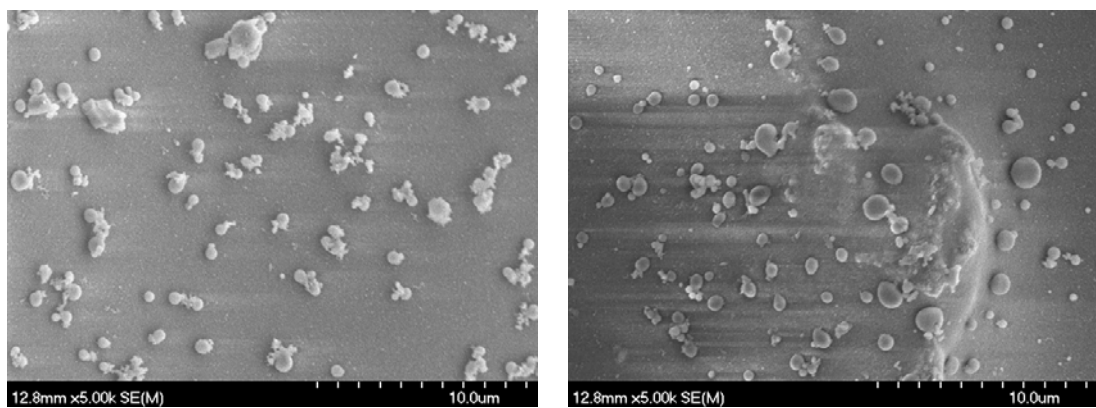


图3-9 纳米SiO₂粒度分布图

Fig.3-9 The size distribution of nano-SiO₂ particles

SiO₂纳米粒子在生产和者使用时十分容易产生团聚，其主要原因是：在纳米粒子中由于小尺寸效应和表面效应表现十分强烈，分子间作用力、氢键、静电作用等通常是引起颗粒团聚的因素；由于纳米粒子的量子隧道效应，电荷转移和界面原子的相互耦合，使微粒极易发生相互作用和固相反应；纳米粒子的比表面积大，使之与空气或各介质接触时易吸附气体，从而失去原来的表面性能，导致粘结和团聚，而且它有极高的表面能和较大接触面，会使晶粒生长速度加快，颗粒尺寸很难保持不变^[29]。本文利用偶联剂处理纳米SiO₂粒子后，使其在浸润剂乳液中形成被包覆的形态，分散性较未改性的SiO₂纳米粒子好很多，图3-10为经偶联剂处理前后的纳米SiO₂改性浸润剂进行了SEM分析。左图为未经硅烷偶联剂处理的纳米粒子，可以看出存在着一定程度上的团聚现象，而右图是经偶联剂处理过的纳米粒子，粒子的分散性大大提高。



a) untreated by KH 550

b) treated by KH 550

图 3-10 SiO₂纳米粒子经KH550处理前后形貌图

Fig. 3-10 The topographies of SiO₂ before and after treated by KH 550

纳米SiO₂改性浸润剂配方如表3-8所示：

表3-8 纳米SiO₂改性浸润剂配方
Tab. 3-8 Nano-SiO₂ modified sizing formula

浸润剂的主要组分	主要成分	在浸润剂中的浓度
主成膜剂	低分子量环氧	3.5%
辅成膜剂	聚酯	2.0%
润滑剂1	脂肪酰胺醋酸盐	0.2%
润滑剂2	硬脂酸聚氧乙烯酯	0.3%
阳离子抗静电剂	季铵盐	0.1%
偶联剂1	KH-550	0.2%
偶联剂2	KH-570	0.4%
改性纳米SiO ₂	SiO ₂	0.5%

3.3.2 纳米SiO₂ 玄武岩纤维浸润剂稳定性

为了进一步证实纳米 SiO₂ 的加入，对涂层浆料稳定性是否有影响，进行了粒度分析，结果见表 3-9。

表3-9 纳米SiO₂粒子对涂层浆料粒度影响
Tab. 3-9 Effect of nano-SiO₂ particles on coating slurry particle size

	d(0.1) μm	d(0.5)μm	d(0.9)μm
有机浆料	0.095	0.205	8.779
含改性纳米SiO ₂ 浆料	0.148	0.346	0.640

从表 3-9 中可以明显看出，通过改性纳米 SiO₂ 粒子的加入使得浆料体系中的粒度略微加大，改性的纳米 SiO₂ 粒子在涂层浆料中分散很好，粒径分布处于原浆料合理范围内，改性的纳米 SiO₂ 粒子能与浆料很好的融合一体。

对改性纳米 SiO₂ 浸润剂进行离心沉降测试，如图 3-11 所示。



图 3-11 纳米 SiO₂ 浸润剂离心沉降处理

Fig. 3-11 Nano-SiO₂ sizing agent centrifugal sedimentation treatment

由图 3-11 可见，在离心沉降 30min 后，出现沉淀，经过摇晃后沉淀消失，说明没有发生破乳显现，该配方稳定。

3.3.3 纳米SiO₂ 改性浸润剂表面张力

对涂层浆料表面张力分析可以看出经纳米SiO₂粒子改性的涂层浆料是否稳定。如果加入纳米粒子后，浆料中的组分与纳米粒子产生交联或集结，会产生沉降或破乳，那么涂层浆料的表面张力会发生很大变化。为此，对改性前后浆料进行表面张力测试见图4-6。其中，图4-6a是未经添加任何粒子的有机涂层浆料，图4-6b是添加了经偶联剂改性的纳米SiO₂粒子的涂层浆料。

由图3-12可以看出两种涂层浆料的表面张力分别为：41.79mN/m，41.16 mN/m，相差不大，可见在涂层浆料中加入纳米SiO₂粒子后，对浆料的稳定性未产生影响。

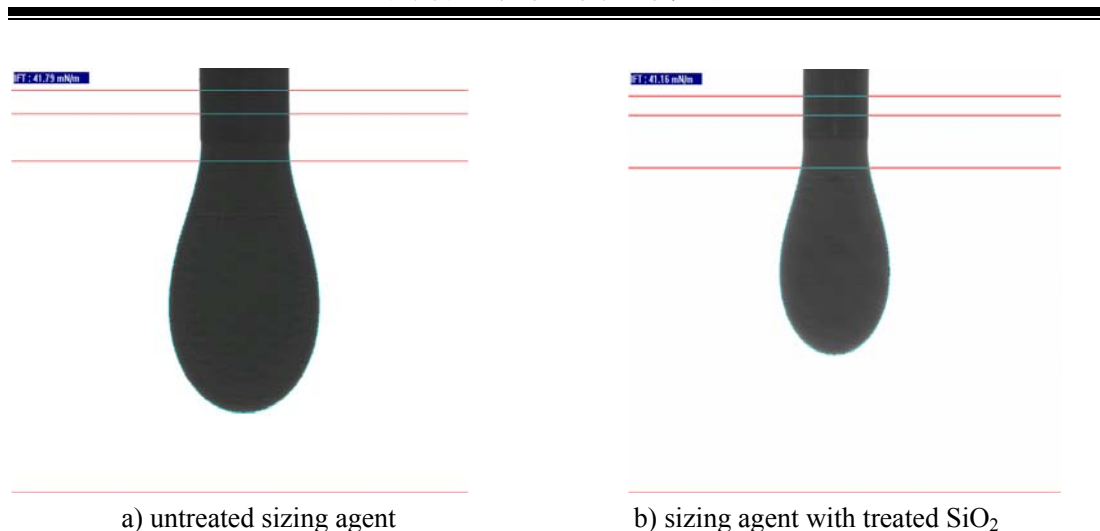


图 3-12 改性前后浸润剂的表面张力

Fig. 3-12 Surface tension of the sizing before and after modification

3.4 本章小结

通过对四种通用浸润剂及纳米SiO₂粒子改性浸润剂的配制,以及对浸润剂的乳液性能、成膜性能和表面能等测试分析,同时对涂覆浸润剂的纤维进行耐碱腐蚀实验。得到以下结论:

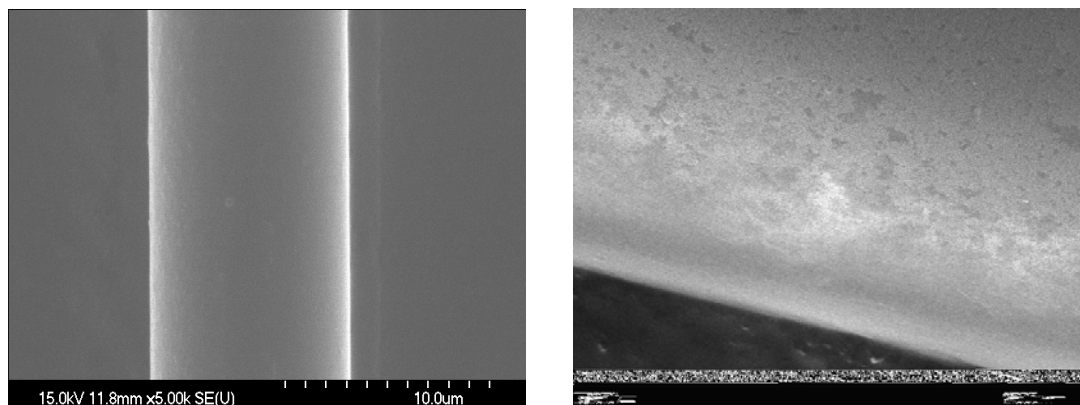
1. 成膜剂是浸润剂的核心组分,其性能决定浸润剂体系的作用效果,浸润剂中其他组分如润滑剂、偶联剂对纤维的性能起辅助作用。
2. 通过对浸润剂表面能测试,得知表面张力越小,溶液在纤维表面铺展系数越大,导致固-液面得接触角越小,浸润剂在纤维的表面铺展的越好,有利于提高纤维的表面性能、机械性能和复合材料性能。
3. 浸润剂在纤维上形成树脂膜存在不连续的部分,所以碱液会直接腐蚀到纤维表面。可见浸润剂对玄武岩纤维在耐碱腐蚀方面起到一定的保护作用,但关键还取决于纤维自身成分。
4. 适量加入改性纳米SiO₂粒子对浸润剂的粒度分布、表面张力等影响不大,也就是说浸润剂乳液的稳定性并没有因为添加了纳米粒子而有变化。纳米改性的浸润剂能够稳定的存在,其应用不受影响。

第 4 章 玄武岩纤维性能研究

4.1 玄武岩裸纤维性能研究

4.1.1 玄武岩纤维原丝表面形貌的分析

采用扫描电镜对玄武岩连续纤维原丝，进行表面观察，如图 4-1 所示。由图 4-1 可见，表面没有涂覆浸润剂的玄武岩连续纤维为光滑的圆柱形如图 4-1a 所示，表面有涂层的玄武岩纤维明显存在一层覆盖物，这层覆盖物且不十分均匀如图 4-1b 所示。玄武岩连续纤维是以天然的玄武岩为原料，粉碎、熔融后，经漏板拉丝而成。玄武岩熔体流出漏板后，在冷却凝固之前，表面张力的作用会使熔体表面积收缩成最小的圆形，凝固时保持此形状，因此得到玄武岩连续纤维外表呈光滑的圆柱状。而浸润剂在玄武岩纤维表面有薄薄一层，放大后发现涂层并非连续，但这薄薄一层的有机涂层对于玄武岩纤维却很重要。首先，玄武岩纤维是无机脆性纤维，如果没有浸润剂的保护根本不能得到优良而且性能稳定的玄武岩纤维；另一方面，高性能的玄武岩连续纤维作为增强体材料制备复合材料时，浸润剂在玄武岩纤维与树脂之间会起到桥的作用。因此，玄武岩纤维表面涂层非常重要，它决定着玄武岩纤维的应用。



a 无涂层纤维表面

b 有涂层纤维表面

图4-1 玄武岩连续纤维的表面形貌

Fig.4-1 Surface morphology of continuous basalt fibers

4.1.2 玄武岩纤维化学成分分析

由于不同地区的玄武岩岩石化学成分不同，所以，得到的玄武岩连续纤维化学成分也不尽相同，而纤维的化学组成与其性能具有一定的内在联系，为此，首先对玄武岩连续纤维进行了化学成分分析，其结果如表 4-1 所示。

表 4-1 玄武岩连续纤维化学成分

Tab. 4-1 Chemical composition of basalt continuous fiber

化学成分	玄武岩连续纤维
SiO ₂	52.40%
Al ₂ O ₃	15.90%
CaO	8.26%
MgO	6.17%
K ₂ O	0.80%
Na ₂ O	3.62%
Fe _x O _y	10.12%
TiO ₂	1.33%
Others	1.4%

由表 4-1 可见,玄武岩连续纤维的主要成分 SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、Fe_xO_y、Na₂O、K₂O 等氧化物，与玻璃纤维相似。与玻璃纤维相比它含有许多特殊的氧化物如 MgO、Na₂O、K₂O、TiO₂ 等。这些特殊的氧化物都赋予了玄武岩纤维新的物理与化学性能。例如与玻璃纤维相比玄武岩连续纤维具有较好的耐水和耐腐蚀等特性。

从上表中还可以看出，玄武岩连续纤维化学成分有很多种，但起主要骨架作用的是 SiO₂ 和 Al₂O₃，它们的含量对纤维的力学性能起主要作用^[30]。

4.1.3 玄武岩纤维表面能分析

将没有涂层的玄武岩连续纤维用丙酮连续抽提 72h, 然后在 105°C 烘干 3 小时, 置于干燥器中冷却至室温, 然后进行表面特性分析。采用德国 Dataphysics 公司 DCAT21 型动态接触角测量仪, 在室温下进行测试。图 4-2 和 4-3 分别为玄武岩连续纤维与水的接触角和玄武岩连续纤维与正己烷的接触角其中的一个测试结果图。每组试样取 50 个有效数据, 按正态分布方法进行数据统计与处理。通过 OWRK 计算方法, 计算玄武岩连续纤维的表面能及其成分 (如图 4-4)。

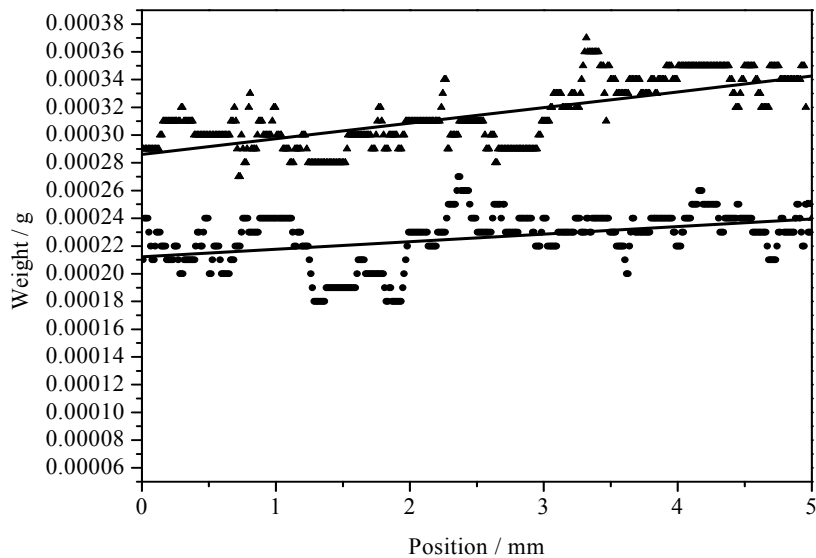


图 4-2 玄武岩连续纤维与水的接触角

Fig.4-2 Contact angle between continuous basalt fiber and water

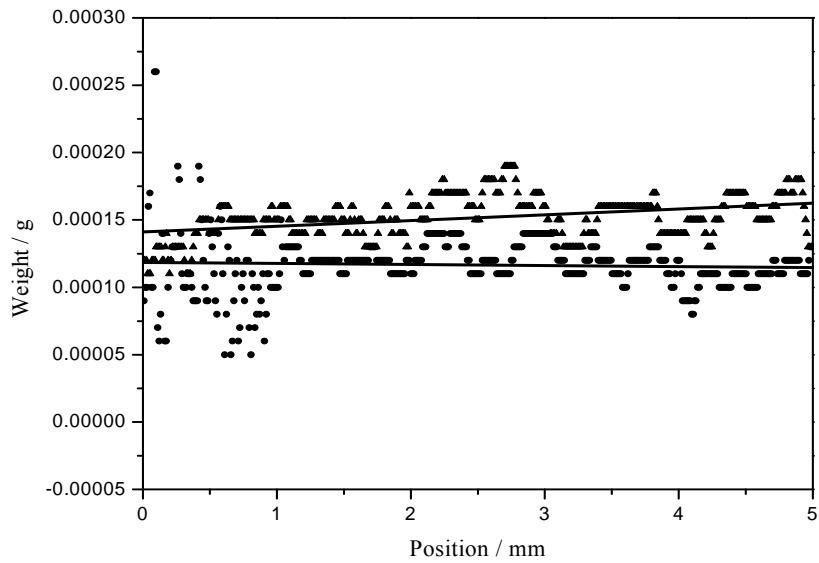


图 4-3 玄武岩连续纤维与正己烷的接触角

Fig.4-3 Contact angle between continuous basalt fiber and n-hexane

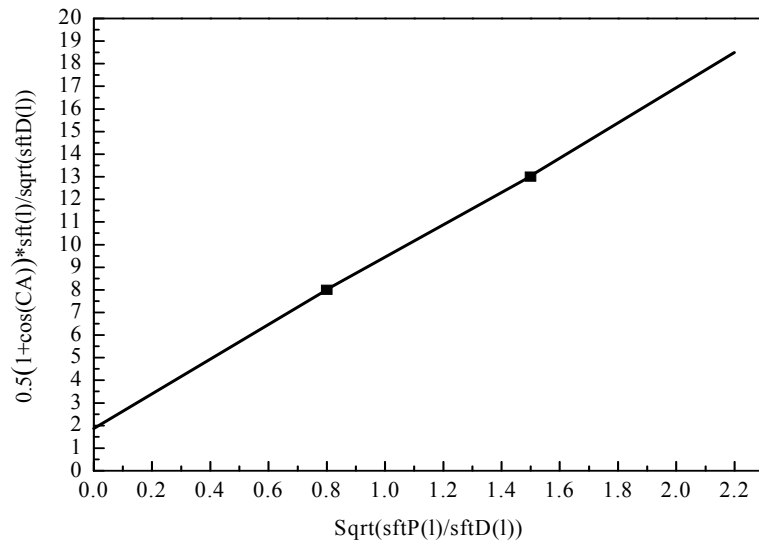


图 4-4 玄武岩连续纤维的表面能

Fig.4-4 Surface free energy of fibers

经上述方法最后能够得到玄武岩纤维原丝的表面能，及色散与极性成分的分配，分别以 σ_s ， σ_s^d ， σ_s^p 表示，而 $\frac{\sigma_s^p}{\sigma_s}$ 表示极性成份的百分含量。

表 4-2 玄武岩纤维的表面能、色散、极性分量及极性分量的百分含量

Tab. 4-2 Basalt fiber surface energy, dispersion, polar component and the percentage content of polar components

测试名称	纤维与水 接触角 (°)	纤维与正 己烷接触 角(°)	纤维的表面能(mN/m)			
			σ_s	σ_s^d	σ_s^p	$\frac{\sigma_s^p}{\sigma_s}$
玄武岩连续纤维	48.6±59.3	32.1±34.6	50.97	17.25	33.71	66.14%

根据上述对数据可以得知，玄武岩纤维不仅表面能高，而且表面能中的极性成份也是占了较大的比重，说明玄武岩纤维表面的极性很强，根据相似相容原理来看，强的极性表面有利于玄武岩纤维与树脂复合从而制备成高性能的复合材料。

4.1.4 玄武岩纤维机械性能分析

力学性能是评价材料的重要指标之一，也是玄武岩连续纤维在各领域能否得到广泛应用最根本的基础和前提。对玄武岩纤维原丝进行机械性能的测试，其中主要包括玄武岩纤维原丝的断裂强度、复丝拉伸以及玄武岩纤维增强环氧树脂复合材料和酚醛树脂复合材料的层间剪切强度测试，这几个数值是代表着材料的力学性能的主要指标，而对玄武岩裸纤维进行这些测试也是为之后对其进行浸润剂涂覆后性能改变提供数值根据。

实验以线密度为 66.8tex，密度为 2.65g/cm³ 的纤维裸丝实验，得到的数据如表 4-3 所示。

表4-3 玄武岩原丝力学性能指标

Tab. 4-3 Mechanical properties of basalt fiber

力学性能	实验数据	离散系数
断裂强力 (N)	23.55	10.43
断裂强度 (N/tex)	0.35	10.10
复丝拉伸强度 (MPa)	1820.68	15.93
环氧树脂层间剪切强度 (MPa)	53.71	3.17
酚醛树脂层间剪切强度 (MPa)	26.63	1.92

表4-3中数据表明玄武岩裸纤维的断裂强度、复丝拉伸强度、层间剪切强度都较低，离散也很大，而且测试得过程中发现，纤维断裂时基本都为缓性断裂，并不是脆性破坏。一方面是因为没有涂层的保护，纤维容易磨损导致损伤，使纤维束表面有断丝、毛丝等现象。如图4-5所示；另一方面是因为纤维没有集束性，在拉伸的时候，这一束纤维不能一起发挥作用。涂层对于玄武岩纤维非常重要，没有涂层的玄武岩纤维其高性能就无从谈起，这样的使得纤维根本无法应用^[31]。



图4-5 表面没有涂层的玄武岩纤维原丝

Fig.4-5 The fiber without sizing agent

4.2 浸润剂涂覆玄武岩纤维性能研究

纤维增强复合材料是玄武岩纤维应用的一个重要领域，例如，玄武岩纤维

复合筋，玄武岩纤维复合板、玄武岩纤维复合管等。这些复合材料需要玄武岩纤维具有相对高的强度，更为重要的是要与树脂具有好的相容性。本论文从纤维的浸润剂改性入手，通过浸润剂涂覆改善纤维的表面性能，从而改善玄武岩纤维与树脂的界面结合性能。使得复合材料能够得到根本上的改变。本文研制出 4 种浸润剂，通过对纤维的涂覆获得了不同表面性能的纤维，导致拥有不同的力学性能和复合材料性能。

4.2.1 不同涂层纤维表面能分析

纤维表面能的测试与表征，是分析纤维与树脂基体界面匹配性的重要手段。表4-4为测量玄武岩原丝的表面能的相同方法测定涂覆有浸润剂的纤维的表面能，及玄武岩纤维表面能中色散、极性的数据。

表4-4 纤维的表面能、色散、极性分量及极性分量的百分含量 (mN/m)

Tab.4-4 Fiber surface energy, dispersion, polar component and the percentage content of polar components (mN/m)

纤维种类	σ_s	σ_s^p	σ_s^d	$\frac{\sigma_s^p}{\sigma_s}$
纤维原丝	50.97	33.71	17.25	66.14%
优化配方1	60.19	56.21	13.20	76.5%
优化配方2	59.79	46.76	13.03	78.2%
优化配方3	40.28	29.74	10.54	73.83%
优化配方4	39.36	28.79	10.95	73.15%

从表中可以看出，经浸润剂处理后的纤维的表面能都较大，并且其极性成分都可以达到70%~80%，虽然经配方3、4处理过的纤维的表面能略有下降，但是其极性成分的百分含量比原丝的要高，由此可以看出，经浸润剂处理过的纤维，表面的极性成分变大，表面均比较活泼，其中优化配方2中的色散含量较高，配方2中含有强极性的异氰酸酯基团，配方3号中官能团较多极性也较大^[32]。它们易于与极性液体相融合，但在与树脂基体复合的时候，也要考虑到树脂基体的极性成分的比例，这样才能使基体与增强体能够更好的复合，达到更好的界面性能。

4.2.2 不同涂层纤维机械性能分析

随着社会对材料要求标准越来越高。玄武岩纤维有很广泛的应用。而在不同的应用领域里，对玄武岩纤维的力学性能要求也不大相同，因此就要针对社会需求开发专门浸润剂，以期能够满足对性能的需求。纤维增强复合材料是玄武岩纤维应用的一个重要领域。这些复合材料要求玄武岩纤维具有相对高的强度，更为重要的是与树脂具有较好的相容性与匹配性。下面针对本文开发出的配方涂覆到纤维表面后的测试出的纤维机械性能。

通过对4种纤维进行断裂强力的测试，得到断裂强度如表4-6，图4-6中断裂强度数据为10个样本的均值：

表4-5 涂覆通用浸润剂纤维的断裂强力性能指标

Tab. 4-5 Fiber coated universal sizing breaking strength performance

力学性能	断裂强度 (N/tex)	离散系数
优化配方1	0.53	4.92
优化配方2	0.40	4.69
优化配方3	0.45	4.79
优化配方4	0.44	2.99

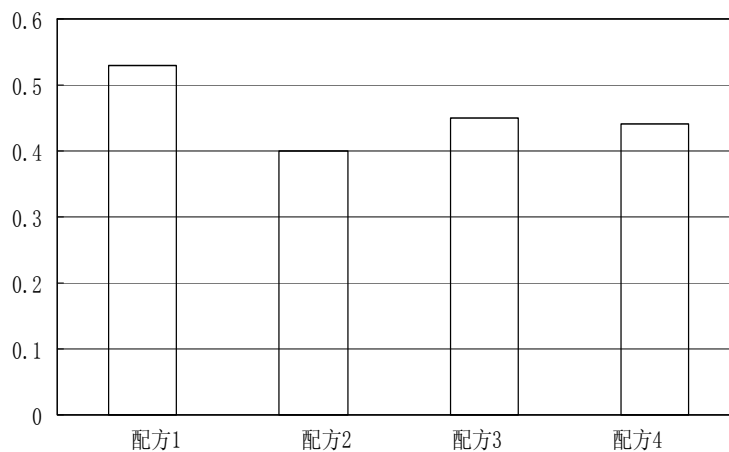


图4-6 通用浸润剂纤维的断裂强力

Fig. 4-6 Fiber with universal sizing agent breaking strength

纤维的断裂强度取决于纤维的表面缺陷程度、涂层对纤维表面修补程度及集束性。本实验中使用纤维为同种原料，在同种工艺下拉制而成，其表面缺陷程度相近。图 4-6 为不同浸润剂配方下得到玄武岩连续纤维的断裂强度，数据表明在涂覆优化配方 1 的纤维断裂强度是最大的，这主要是因为配方 1 号的成膜剂为水溶性环氧，其中含有较多羟基，并且存在活泼的环氧基团还极性较强的羟基，在成膜后膜粘度较高，在纤维表面形成致密保护膜，涂层与纤维之间结合紧密，更好的修补纤维表面，使纤维具有良好的集束性，因此纤维断裂强度较高。优化配方 2 号断裂强度最低，是因为其成膜剂为聚氨酯，单纤维间主要是靠分子间范德华力集束，集束强度弱。同时聚氨酯分子中又有醚基和酯基作为分子链中的软段和硬段，可以实现膜的韧性设计，使得纤维较为柔软^[33]。

而优化配方 3、4 号介于 1、2 号之间，是因为配方 3、4 成膜剂较配方 1 号多了聚酯成膜剂，在成膜时环氧和聚酯是均匀、独立的粘结到纤维表面，使得纤维有一定的环氧集束性，但集束力较配方 1 号弱，所以介于中间。在测试时能够明显的感觉出，带聚酯涂层的纤维表面较配方 1 号更柔软。

针对四种纤维进行复丝拉伸测试，得到抗拉强度如表 4-6，图 4-7 中束丝拉伸强度为 15 个样本的均值。

表4-6 涂覆通用浸润剂纤维的复丝拉伸性能指标
Tab. 4-6 General sizing agent-coated fiber strands tensile properties

力学性能	抗拉强度 (Mpa)	离散系数
优化配方1	2471.17	12.13
优化配方2	2395.39	12.66
优化配方3	2103.21	8.94
优化配方4	2204.7	10.72

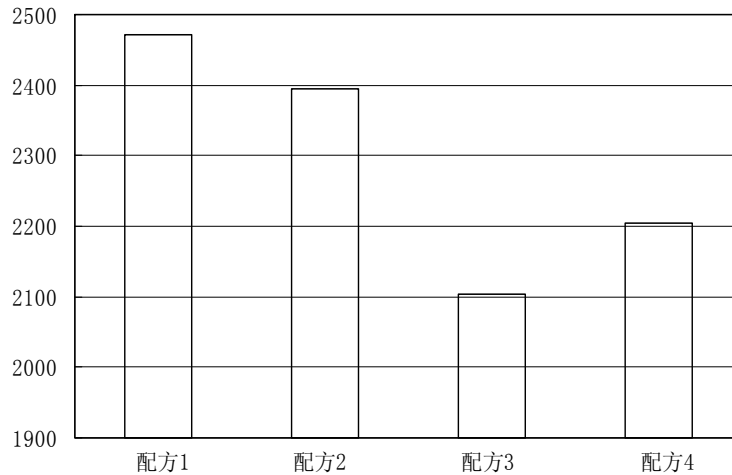


图 4-7 通用浸润剂纤维的复丝拉伸

Tab.4-7 Tensile properties of the fiber strands coated by sizing agent

束丝拉伸强度一方面与纤维的断裂强度、强度的离散程度有一定关系，从图 4-7 中看出这四组数据，断裂强度越高，拉伸强度越大；另一方面取决于纤维表面涂层与环氧丙酮溶液的相容性及涂层与树脂的匹配性，匹配性越好树脂对纤维的浸透能力越强，拉伸强度越高。图 4-7 为四种配方的束丝拉伸强度，从图中看出，配方 1>配方 2>配方 4>配方 3。这主要是因为优化配方 1 集束性较高，而且环氧涂层能和环氧丙酮溶液相容性好，所以抗拉强度较高。优化配方 2：聚氨酯型涂层得到的玄武岩连续纤维，一方面集束性能适中，另一方面聚氨酯链段上大量的基团与双酚 A 环氧丙酮溶液的相容性、匹配性较好，纤维与树脂之间结合紧密。因此，经环氧树脂丙酮浸透后，纤维紧密抱合在一起形成光滑的圆柱体，使玄武岩连续纤维的强度得到高效发挥，束丝拉伸强度相对较高。而配方 3、4 的束丝断裂强度虽然较高，但该涂层与丙酮相容性、匹配性略差，经环氧树脂丙酮浸透后其纤维之间的抱合程度相对较差，样件为不规则柱体或扁平体，虽然断裂强度较高但其拉伸强度相对小些。因此，纤维的断裂强度越大，束丝拉伸强度未必越高，主要还与玄武岩连续纤维表面涂层与树脂的相容性、匹配性等有关。综上，软段较多存在的时候会使复丝拉伸效果较好，因此在对复丝拉伸强度有要求的领域可以考虑选择使用软段量较大的聚氨酯类浸润剂。

4.2.3 不同涂层纤维复合材料性能分析

对四种浸润剂配方下的纤维增强环氧、酚醛层间剪切强度分析，测试结果如表 4-7，4-8 所示。

表4-7 纤维增强环氧基复合材料层间剪切

Tab. 4-7 Inter laminar shear fiber reinforced epoxy matrix composite

力学性能	剪切强度 (Mpa)	离散系数	质量胶含量
优化配方1	60.19	1.83	37.7%
优化配方2	60.24	3.35	42.67%
优化配方3	57.71	2.74	34.79%
优化配方4	58.02	1.52	35.83%

表4-8 纤维增强酚醛基复合材料层间剪切

Tab. 4-8 Inter laminar shear fiber reinforced Phenolic matrix composite

力学性能	剪切强度 (Mpa)	离散系数	质量胶含量
优化配方1	36.29	2.13	35.91%
优化配方2	40.97	1.53	36.24%
优化配方3	32.80	7.54	37.23%
优化配方4	34.01	3.29	33.39%

图 4-8，4-9 为四种优化配方下纤维的环氧、酚醛层间剪切强度对比图。

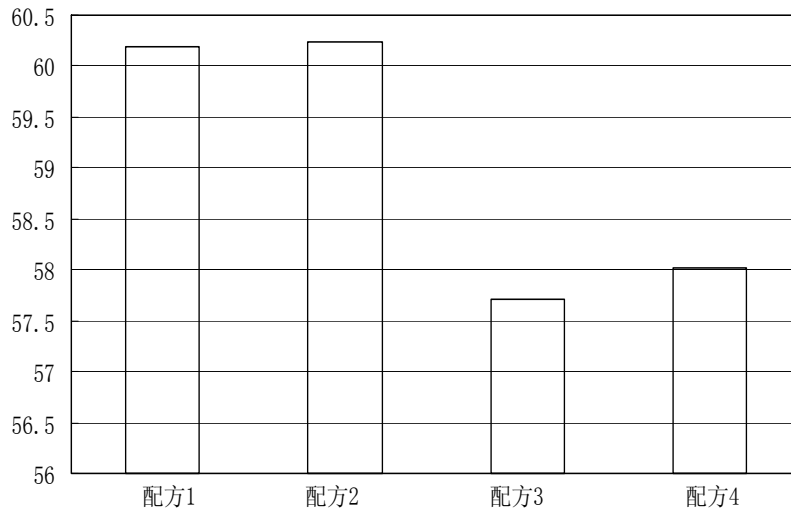


图4-8 纤维增强环氧基复合材料层间剪切示意图

Tab. 4-8 Fiber reinforced epoxy matrix composite interlaminar shear diagram

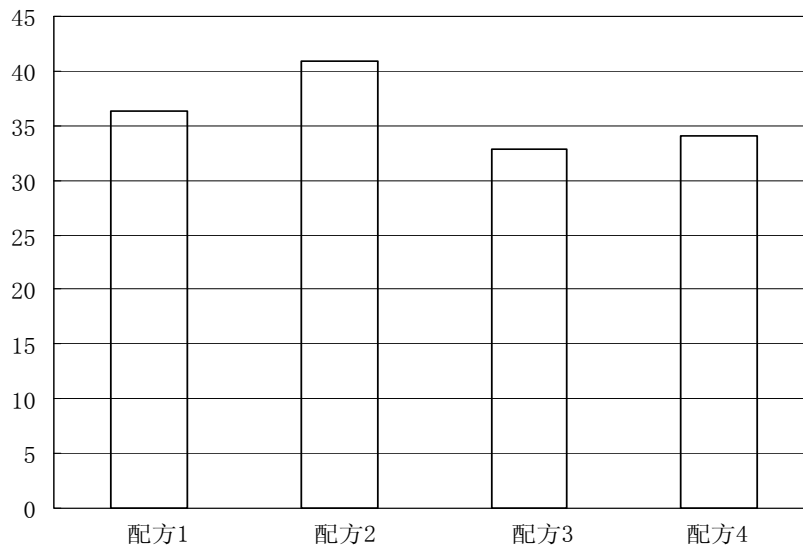


图4-9 纤维增强酚醛基复合材料层间剪切示意图

Fig 4-9 Fiber Reinforced Composite interlaminar shear diagram

从表 4-7 中我们可以看出，优化配方 2 号其剪切强度、胶含量最大，而且离散也是最小，这与前面纤维对树脂吸附量的测试结果相对应。优化配方 2 号成膜剂为聚氨酯，首先成膜剂的集束性较差，单丝之间是依靠范德华力集束，集束力弱，所以树脂能够较为容易的渗透到纤维表面，能够充分浸润纤维。其次，优化配方 2 号基团种类多，极性较大，与树脂的相容性好。所以其复合材料剪

切强度最大。配方 1 号因为膜的粘度高，使得纤维集束性强，树脂不能成分浸润，但本身极性大，也树脂结合的较好，所以剪切强度也较高。配方 3 与配方 4 的环氧基复合材料层间剪切强度相差很小，这说明在主成膜剂中的环氧分子量大小对其符合材料性能影响不大。但它们较配方 1 号数值都小，是因为配方 3、4 的极性成分较配方 1 号小，所以胶含量都不大，导致力学性能较低。但由于聚酯具有耐磨，使得纤维在纺织过程中的性能更加。目前商品化的玄武岩纤维环氧层剪强度 55~59MPa 之间，优化配方 1 浸润剂配方可以作为增强型浸润剂配方进一步推广使用。

玄武岩纤维复合材料层间剪切强度主要取决于界面和基体的性能，纤维性能也有一定的影响，层间剪切破坏主要是由纤维脱黏破坏引起的。所以说界面性能很大程度上影响了复合材料的性能^[34]。而酚醛树脂含有大量的羟甲基和酚羟基，极性较大。如表 4-8 所示，优化配方 2 号的剪切强度最大，这是因为配方 2 号纤维的极性成分最大，且集束性弱，使得纤维表面能够和纤维较好的浸润，并且能达到好的界面结合性能。

4.2.4 不同涂层纤维对树脂吸附量研究

为比较上述配方玄武岩纤维对环氧树脂的浸透性能，进行了吸附量的实验，在 10min 内测定纤维对树脂吸附质量，测量结果如图 4-10。从测量结果可以看出，在相同时间下，不同浸润剂对纤维处理后，纤维对树脂的吸附质量有所不同，配方 2 中的成膜剂聚氨酯的氨酯键较多，所以配方 2 吸附量较大；配方 3 和 4 为环氧和聚酯型的混合物，与极性的环氧树脂的相容性一般，吸附量就较小。而相比之下，配方 1 吸附量也较大，是因为配方 1 集束性强，但该涂层表面极性成分大，与环氧树脂的相容性好，所以吸附量较大。这正能够和上述理论相对应。

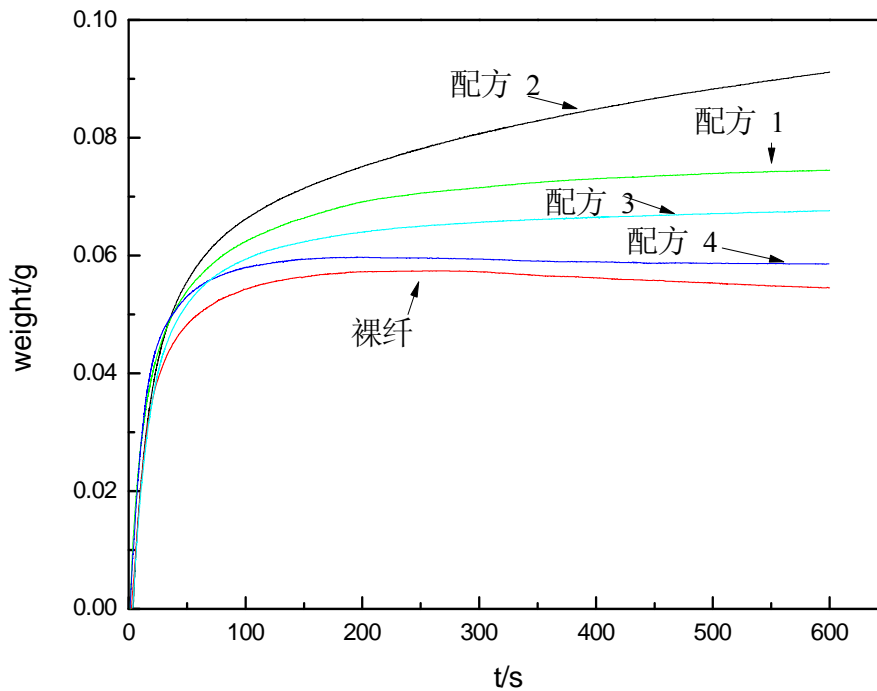


图 4-10 通用浸润剂处理下纤维对环氧树脂吸附量对比图

Fig.4-10 The contrast between different sizing agents on the epoxy resin adsorption

4.2.5 浸润剂作用机理分析

浸润剂是由很多个有机组分构成，成膜剂作为其主要成分，在浸润剂中发挥着主要的作用。环氧成膜剂的具有如下特点，它含有较多的环氧基团和羟基，这些基团的化学活性极强，是高极性基团，具有较强的粘结性。选择环氧树脂为主成膜剂时，环氧树脂为液态，在纤维表面只靠物理吸附成膜，存在活泼的环氧基团还极性较强的羟基，在成膜后膜粘度较高，在纤维表面形成致密保护膜，涂层与纤维之间结合紧密，更好的修补纤维表面，对纤维有较好的粘结性，使得纤维集束性好。对玄武岩纤维起到很好的保护与粘结集束作用，致使玄武岩纤维保持较高的强度。

纤维的浸透性是指纤维被树脂完全浸润的能力，它决定纤维与被增强基体树脂的界面结合的优劣。通常来说，要使纤维完全浸透，首先就要使液态树脂完全、充分地铺展到纤维表面上，也就是说二者之间要有充分的浸润。基体树脂在液态时不能对纤维表面形成有效的浸润，而在接触面上留下空隙，将导致

界面缺陷和应力集中,使界面的粘结强度下降。因此,这就要求浸润剂既能对纤维起到保护的作用,又不能使集束性强到让树脂无法充分浸润,这样就要求浸润剂在纤维表面形成膜后,不产生强的化学键合作用,而是分子间的范德华力作用,可以使纤维有一定的集束能力,又能够有充分的空间让树脂浸润。聚氨酯类成膜剂从结构上看,其本身带有强极性氨基键,对单纤维的粘结集束性适中,同时聚氨酯分子中又有醚基和酯基作为分子链中的软段和硬段,可以实现膜的韧性设计,同时树脂易于浸入其中,使纤维能充分被浸润,从而其复合材料的力学性能大大提高。在该配方中加入KH-550,使玄武岩纤维在烘烤过程中与偶联剂的无机端结合,而偶联剂的有机端在玄武岩纤维与环氧树脂成型过程中与环氧树脂反应,使玄武岩纤维与环氧树脂界面更加紧密,增强效果更加显著,层间剪切强度较高。

聚酯在作为成膜剂时,它能够使得纤维具有耐磨、耐酸碱等特性。在本文中作为辅成膜剂与环氧混合,使得涂覆该浸润剂的纤维同时具有两种涂层的性能。由于在成膜时,两种成膜剂不会发生反应,所以在会均匀分散到纤维表面,由于存在环氧导致纤维的集束性较好,断裂强力的数值较高。同时该浸润剂存在大量的官能团,使得纤维极性变大。涂覆该种浸润剂的纤维,力学性能和复合材料性能一般。但是由于聚酯的存在,使得纤维耐磨,在使用时不会出现断丝的现象适合在纺织时使用。

在浸润剂中润滑剂与偶联剂是必须添加的助剂,润滑剂与偶联剂的选择对于浸润剂性能发挥非常重要。硅烷偶联剂代表结构为 $Y-R-SiX_3$,其中Y为有机功能基团,此部分可与聚合物通过范德华力或氢键力结合;R为亚烷基 $-CH_2-$,亚烷基将有机官能团和硅酯基连接起来;Si-X₃为硅酯基,此基团水解产物可与纤维表面形成化学键。而浸润剂中阳离子型润滑剂脂肪酰胺醋酸盐,也具有抗静电剂作用,可以降低摩擦系数,使纤维难于产生静电,并且形成导电通道,使电荷很快从纤维表面移走,取得很好抗静电效果,从而增加纤维集束性。浸润剂使用的是无机铵盐,具有较强的吸潮性,在浸润剂膜上吸收水分的同时本身离解成阳离子,中和纤维表面的阴离子,使纤维丝之间的排斥力减弱,也能有效地提高纤维丝之间的结合力,提高纤维的集束性能^[35,36]。

但是在配制浸润剂的时候也要注意分析各组分之间的相互作用,从实验中可以看出,选择恰当的润滑剂可以促进主成膜剂与辅成膜剂成膜,这样可以提高纤维的力学性能;而选择适当的阳离子抗静电剂可以有效地提高纤维的集束

性，使纤维的复丝拉伸性能有所提高。因此，在工业应用上，首先要确定需要哪一方面的力学性能，然后根据不同的要求对纤维选择不同的浸润剂进行处理。

4.3 纳米改性浸润剂玄武岩纤维性能研究

4.3.1 纳米改性玄武岩纤维的表面形貌

将改性前后的纳米 SiO_2 粒子添加到玄武岩纤维浸润剂中，在拉丝工艺中经涂油器上浆，得到表面纳米改性的玄武岩纤维。对这些玄武岩纤维进行了 SEM 表面观察，见图 4-9。图中 a 表示玄武岩纤维表面；b 表示纳米 SiO_2 粒子改性后的玄武岩纤维表面。

从图 4-11 中可以看出，没有纳米改性的玄武岩纤维（图 a）表面光滑，改性纳米 SiO_2 的玄武岩纤维（图 b）表面均匀的布满小颗粒。KH550 改性的纳米 SiO_2 粒子，可以分散在玄武岩纤维的浸润剂体系中，从而均匀涂覆到纤维的表面。这种将改性纳米 SiO_2 粒子分散到纤维拉丝用的涂层浆料中，实现对玄武岩纤维表面的无机纳米粒子改性的方法是切实可行的。

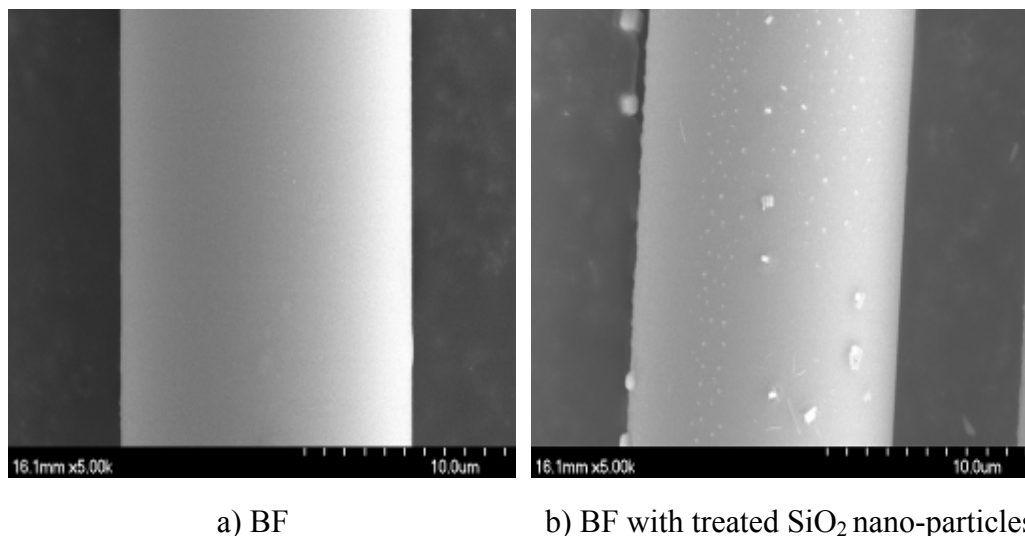


图 4-11 玄武岩纤维在纳米改性前后的表面形貌

Fig.4-11 Surface topography of basalt fibers before and after modification by nano-particles

4.3.2 纳米改性玄武岩纤维机械性能分析

对上述两种浸润剂处理过的纤维进行力学性能与复合材料性能测试，相关的

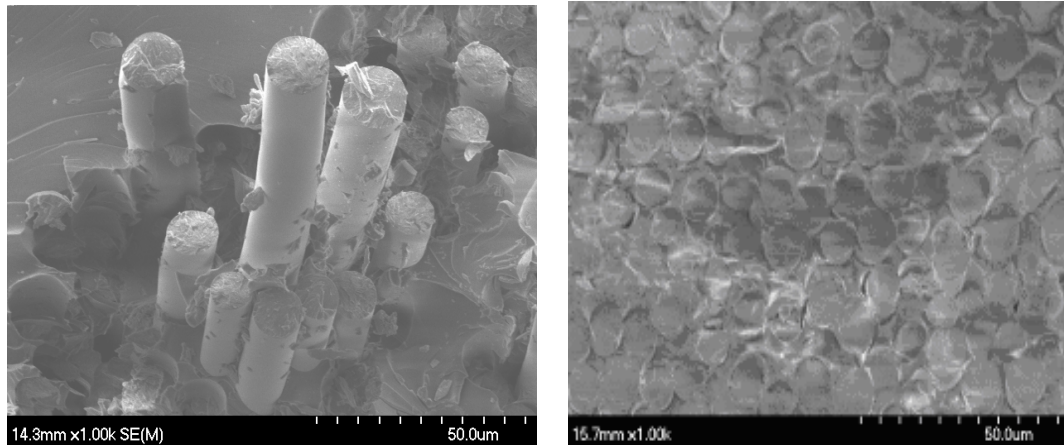
数据见表4-9。由表4-9可以看出，玄武岩纤维表面涂层无机纳米SiO₂粒子的引入，玄武岩纤维的断裂强度提高9.1%，环氧层间剪切强度提高3.5%，酚醛层间剪切强度提高5.7%。因为改性后的纳米SiO₂粒子，分散性较好，可以均匀的涂覆到纤维表面，使得玄武岩纤维表面粗糙度增加，而且改性的纳米SiO₂粒子可以与玄武岩纤维键合，增加集束性，大大提高玄武岩纤维的断裂强力；另一方面，玄武岩纤维表面涂覆纳米SiO₂后，使得玄武岩纤维表面粗糙度提高，这就增加了纤维与树脂的接触面积，使纤维与树脂基体在复合的时候产生锚钉效应，机械咬合力增大，有效地增加纤维与基体之间的结合力，改善复合材料的界面性能^[37]。而且改性的纳米SiO₂粒子，由于表面氨基的引进，与环氧树脂成型过程中发生反应，使复合材料性能进一步提高。该结果证实对玄武岩纤维表面进行无机纳米改性，对于提高复合材料性能是非常有效的途径。

表4-9 纳米SiO₂改性玄武岩纤维的力学性能

Tab.4-9 Mechanical properties of basalt fiber modified by nano-SiO₂

浆料	断裂强度 (N/tex)	层间剪切强度 (MPa)	
		环氧	酚醛
有机涂层	0.44	58.02	34.01
混杂改性纳米SiO ₂ 的有机涂层	0.48	60.05	35.94
变化百分率 %	9.1%	3.5%	5.7%

对上述不同表面涂层的玄武岩纤维增强环氧基复合材料断面进行了SEM分析见图4-12。从图4-12可以看出，玄武岩纤维表面涂层中含有改性纳米SiO₂粒子，其复合材料断面规整，树脂能很好的浸透纤维中，增强纤维与基体树脂成为一体，这与力学性能测试结果相符。而没有纳米粒子的纤维复合材料断面上出现抽丝现象，产生不规则的断面。这就能够证明，纳米改性浸润剂，可实现对纤维进行表面改性，使纤维表面粘附微小的颗粒，这样就会使得纤维表面有小的凸起，表面的凹凸不平部分会让纤维与树脂基体复合的时候，接触面积增大，作用力增强，使得复合材料的力学性能更好^[38]。而改性的纳米颗粒在纤维与树脂之间引能够进入化学键，使纤维与树脂结合更牢固，成为一体。但是同时要注意，这种凸起不能过大，如果过大就容易变成节点，使得纤维在节点处形成应力集中，导致纤维或复合材料的力学性能变差。



a) Composite material untreated b) Composite material with treated nano-SiO₂ particles

图4-12 纳米改性玄武岩纤维复合材料的断面形貌

Fig. 4-12 The cross-section morphology of composite materials of basalt fiber with nano-SiO₂ particles

因此，纳米粒子改性浸润剂要求纳米粒子一方面粒径小，另一方面在浸润剂中要充分分散。再有用量要适中，这样才可达到改性效果。

4.3.3 纳米改性玄武岩纤维表面能分析

通过对纳米 SiO₂ 改性玄武岩纤维进行表面能测试，测试结果如表 4-10。从表中可以看出通过纳米 SiO₂ 的加入使得纤维表面能得到明显提高，而且极性成分的比例也相应提高。这可能是改性纳米 SiO₂ 的加入使得表面引进了氨基，而且表面的小颗粒会使得纤维会出现凸凹的部分，正是这些凸凹的部分提高了纤维的表面能。而氨基的引入使得纤维官能团成分更加复杂，导致极性成分增加。

表 4-10 纳米 SiO₂ 改性玄武岩纤维的表面能

Tab. 4-10 Nano-SiO₂ modified the surface energy of basalt fiber

纤维种类	σ_s	σ_s^p	σ_s^d	$\frac{\sigma_s^p}{\sigma_s}$
有机涂层	39.36	28.79	10.95	73.15%
混杂改性纳米 SiO ₂ 的有机涂层	56.37	43.08	13.29	76.42%

4.3.4 纳米改性纤维对树脂吸附量研究

如图 4-13 为含有改性纳米 SiO₂ 的有机涂层对环氧树脂吸附量示意图，从图中可以看出，经过纳米粒子处理的纤维吸附量明显增加，这种显现的产生与纤维的表面能和极性成分有关。

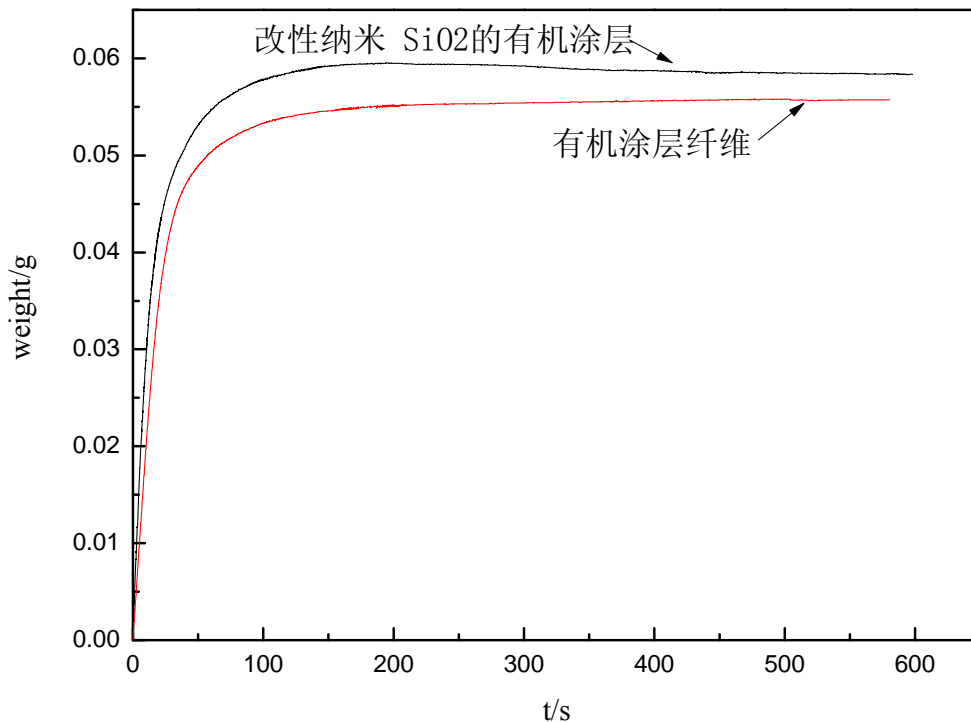
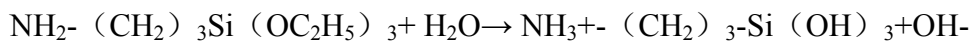


图 4-13 纳米 SiO₂ 改性浸润剂处理下纤维对环氧树脂吸附量对比图

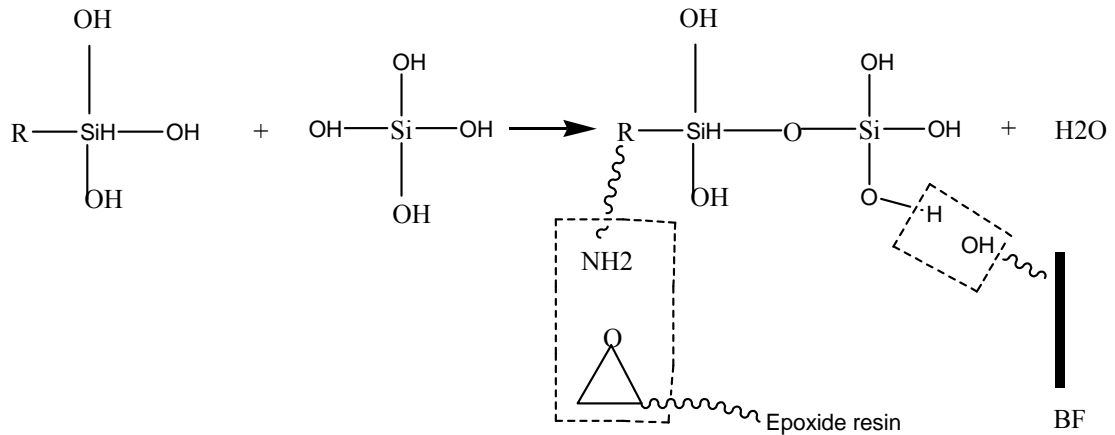
Fig.4-13 the contrast between nano-SiO₂ sizing agents on the epoxy resin adsorption

4.3.5 纳米SiO₂ 改性玄武岩纤维复合材料的作用机理分析

γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)对 SiO₂ 纳米粒子进行改性，机理如下：
首先是硅烷偶联剂 KH550 的水解：



其次是偶联剂 KH550 与水合二氧化硅粒子的反应过程：



R 代表的是 $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$ 有机功能基团，反应过程中首先是硅烷偶联剂 KH550 的水解，水解过后，硅烷偶联剂中的 $\text{O-C}_2\text{H}_5$ 键被羟基所取代，而后，KH550 与水合二氧化硅粒子反应，缩合一个水分子，通过一个 -O- 键将二者连接起来^[39]。反应产物中 R 还是那个有机功能基团。由于偶联剂的特点，这部分有机功能基团可与聚合物利用范德华引力或氢键力结合。因此，经偶联剂改性后的 SiO_2 纳米粒子可通过有机功能基团与浸润剂中的有机成分通过范德华力或氢键结合，使得 SiO_2 纳米粒子能够稳定地存在于乳液中。当涂覆纤维表面的时候，与纤维表面 -OH 键合，牢牢的依附在纤维表面。改变纤维表面的粗糙度，增加纤维的耐磨性能。在复合材料成型时，纳米 SiO_2 表面接枝的 R 基团中的 NH_2 与环氧基开环反应，使纤维与树脂之间通过改性纳米 SiO_2 桥连起来^[40]，从而大大提高复合材料性能。

4.4 本章小结

以成膜剂为核心研究了四种涂覆了四种通用浸润剂和纳米 SiO_2 改性浸润剂的纤维。通过评价玄武岩纤维机械性能，以及不同涂层玄武岩增强复合材料，得到以下结论：

1 纤维的断裂强度取决于纤维的表面缺陷程度、涂层对纤维表面修补程度及集束性，环氧主成膜剂，存在活泼的环氧基团还极性较强的羟基，在成膜后膜粘度较高，在纤维表面形成致密保护膜，涂层与纤维之间结合紧密，更好的修补纤维表面，使纤维具有良好的集束性，因此纤维断裂强度较高。而聚氨酯成膜剂，单纤维间主要是靠分子间范德华力集束，集束强度弱。同时聚氨酯分子中又有醚基和酯基作为分子链中的软段和硬段，可以实现膜的韧性设计，使得

纤维较为柔软。而阳离子型的助剂与玄武岩纤维阴离子表面容易吸附，提高玄武岩纤维集束性能，有利于玄武岩纤维断裂强度提升。

2 玄武岩纤维复合材料层间剪切强度主要取决于基体和界面的性能，纤维性能也有一定的影响。聚氨酯成膜剂，其中存在聚醚聚酯嵌段，其表面的基团较多，极性大，与树脂的相容性也很好，相同时间内吸附的树脂的质量都很大，因此此类浸润剂处理过的纤维与树脂复合之后的层间剪切强度也很大。由此可以看出，聚氨酯成膜剂使用于对于复合材料性能强的应用领域。

3 聚酯在作为成膜剂时，它能够使得纤维具有耐磨、耐酸碱等特性。由于在成膜时，两种成膜剂不会发生反应，所以在会均匀分散到纤维表面，由于存在环氧导致纤维的集束性较好，断裂强力的数值较高。同时该浸润剂存在大量的官能团，使得纤维极性变大。涂覆该种浸润剂的纤维，力学性能和复合材料性能一般。但是由于聚酯的存在，使得纤维耐磨，在使用时不会出现断丝的现象适合在纺织时使用。

4 改性后的浸润剂对纤维进行处理，纤维的力学性能提高更大。进一步证实了添加纳米粒子后纤维表面粗糙度改变使得纤维与树脂之间的咬合力增大，纤维与树脂结合情况更好，从而提高了复合材料的力学性能。

5 不同配方浸润剂赋予玄武岩纤维不同的性能特点。玄武岩纤维的断裂强度、束丝拉伸强度、层间剪切强度三者之间有一定的关系，但不是正比关系。一种浸润剂配方不可能使玄武岩纤维这三种性能指标均达到最优化，要根据具体的应用需求选择合适的浸润剂配方，实现浸润剂的专用化。

结 论

本文首先从玄武岩纤维自身物性出发,探索了四种玄武岩纤维通用维浸润剂技术,通过各种物理化学测试方法对不同浸润剂配方进行了评价,得到一系列有价值的研究信息和研究结论,如下:

1. 聚氨酯型涂层在碱环境中容易水解,而环氧-聚酯涂层中,聚酯有较好的耐碱腐蚀性能,又因为中分子量环氧-聚酯成膜剂,碳原子较多,能够形成较大的交联网状结构,对纤维有更好的包覆作用,所以耐腐蚀性能最好。但浸润剂在纤维上形成的不是较为完整的膜,存在不连续的部分,碱液会直接腐蚀到纤维表面。综上浸润剂对玄武岩纤维在耐碱腐蚀方面保护方面,起到一定的效果,但关键还是在于纤维本身的成分。

2. 通过对浸润剂表面能测试,发现表面张力越小,溶液在纤维表面铺展系数越大,导致固-液面得接触角越小,浸润剂在纤维的表面铺展的越好,这样能够提高纤维的表面性能、机械性能和复合材料性能。

3. 环氧主成膜剂,存在活泼的环氧基团还极性较强的羟基,在成膜后膜粘度较高,使纤维具有良好的集束性,因此纤维断裂强度较高。而聚氨酯成膜剂,集束强度弱。同时聚氨酯分子中又有醚基和酯基作为分子链中的软段和硬段,可以实现膜的韧性设计。聚氨酯成膜剂,其表面的基团较多,极性大,集束性较弱,能与树脂的相容性也很好,因此此类浸润剂处理过的纤维与树脂复合之后的层间剪切强度大。由此可见,聚氨酯成膜剂适用于高性能复合材料应用领域。

5. 在浸润剂中添加经偶联剂改性的二氧化硅纳米粒子,制备纳米改性浸润剂,通过拉丝工艺得到表面纳米改性的玄武岩纤维,有效的改善了玄武岩纤维表面粗糙度,增加了玄武岩纤维表面有效表面积,使得纤维与环氧树脂基体之间的结合力大大增强,层间剪切强度提高 5%。

6. 不同配方浸润剂赋予玄武岩纤维不同的性能特点。玄武岩纤维的断裂强度、束丝拉伸强度、层间剪切强度三者之间有一定的关系,但不是正比关系。一种浸润剂配方不可能使玄武岩纤维这三种性能指标均达到最优化,要根据具体的应用需求选择合适的浸润剂配方,实现浸润剂的专用化。

参考文献

1. 谢尔盖,李中鄂,连续玄武岩纤维材料的应用前景.纤维复合材料,2003,(3): 17~20
2. Czigany T,Vad J.Poloskei. Basalt fiber as a reinforcement of polymer composites [J].Periodic Polytechnic Mechanical Engineering,2005,49(1):3
3. 胡显奇.我国应大力发展纯天然的连续玄武岩纤维(CBF).新材料产业,2006,6: 65~70
4. Hu Linna,Shang Deku,Li Shijie,etal.The functionary interfacial mechanism of the Plant fiber/Basalt fiber comopsite material[J].Polymer material science and engineering,2004,20(6):29
5. 齐风杰,李锦文,李传校等.连续玄武岩纤维研究综述.高科技纤维与应用.2006,31(2):1~5
6. 胡显奇,中屠年.连续玄武岩纤维在军工及民用领域的应用 III.高科技纤维与应用.2005,30(6):7—13.
7. Czigany T,Vad J.Poloskei.Basalt fiber as a reinforcement of polymer composites [J].Periodic Polytechnic Mechanical Engineering,2005,49(1):3
8. 郝普及.新型玻璃纤维浸润剂的研制与应用.中原工学院学报.2006,17(3): 31~34
9. Zhan Kocsis,Sandor Szabo Jenó,Tibor Czigany.Production and investigation of biologically degradable matrix polymer composites reinforced with basalt fiber[J].Muanyag Es Gumi / Plastics and Rubber,2004,41(7):285
10. Janczuk B ronislaw, Bialop iotrowicz Tomasz, Zdziennicka Anna.Validity and Accuracy in Evaluating Surface Tension of Solids by Additive Approaches.Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 262 (2): 489~499
11. 谭晓玲,杲云,潘肇琦,董亚明,张波.软段对水性聚氨酯结构与性能的影响.功能高分子学报.2004,(17): 235~240
12. 王光江.玻璃纤维浸润剂专用聚酯乳液的研制.玻璃钢/复合材料,2000,6: 19~20
13. 易长海,周奇龙,许家瑞,曾汉民.硅烷偶联剂处理玻璃纤维表面的形态及活化机理. 2001, 24(2): 93~96

14. 张莹,马晓光,易世雄,李桦.硅烷偶联剂对复合相变材料性能的影响.纺织学报, 2009,30(3):76~81
15. V.B.Brik. Advanced Concept Concrete using Basalt Fiber Composite Reinforcement. Tech Res Report Submitted to NCHRP-IDEA,2009
16. Klempner D.Use of Reactive Surfactants In Basalt Fiber Reinforced Polypropylene Composites Macromol,Symp.2003, 202:255—267
17. 陈平,李虹,王静,苏峰.等离子体技术对高性能有机纤维表面改性的研究.纤维复合材料,2008,9 (3) : 21-26
18. 刘玉文,张志谦.高能电子束辐射对碳纤维表面结构的影响.辐射研究与辐射工艺学报,2002, 20(3):197~203
19. Surface modification and characterizations of basalt fibers with non-thermal plasma.Surface & Coatings Technology,201 (2007):6565~6568
20. Bismarck, C. Wuertz,J.Springer.Basic Surface Oxides on Carbon Fibers. .Carbon,1999, 37: 1019~1027
21. 汪晨怿,钱达兴.SiO₂ 单分散溶胶微球制备的工艺条件研究.玻璃与搪瓷.2006,34(1): 14~18
22. 邓锐,李敏,张佐光,贾晶晶.接触角法测玄武岩及玻璃纤维表面能实验.北京航空航天大学学报, 2007,(33):1349~1352
23. 龙利,陈南梁.浸润剂对玻璃纤维纱线可编织性的影响研究.东华大学学报, 2006, (6): 32~36
24. Chin-Lung Chiang, Ri-Cheng Chang. Synthesis, Characterization and Properties of Novel Self-extinguishing Organic-inorganic Nanocomposites Containing Nitrogen, Silicon and Phosphorus via Sol-gel Method. Composites Science and Technology, 2008, 68: 2849~2857
25. Kim B K,Lee J C. Waterborne polyurethanes and their properties [J],Jour polym Sci Part A: Polym Chem,1996,34:1095~1104
26. 王飙鹏,张伟.玄武岩纤维的性能与应用.建材技术与应用,2002, 17(4):17~18
27. 陈阳,王岚,李振伟.玄武岩纤维性能及应用.新型建筑材料,2000,(8):28~31
28. C Lee Jinyong, Drzal Lawrence T. Surface characterization and adhesion of carbon fibers to epoxy and polycarbonate[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2005, 25 (5): 389~394
29. Janczuk B ronislaw, Bialop iotrowicz Tomasz, Zdziennicka Anna.Validity and

- accuracy in evaluating surface tension of solids by additive approaches [J].*Journal of Colloid and Interface Science*,2003,262(2):489~499
30. 王广健,郭亚杰,徐明霞.玄武岩纤维生态环境复合滤材过滤性能的研究.功能材料, 2009: 40(1): 130~134
 31. J Militký, V Bajzík. *Proceedings of the International Conference on Special Fibers*. Lodz. 1997
 32. Jia Lixia, Jiang Xizhi, et al. The Research on the Properties of the Basalt Fiber and its Composites. *Fiber Composites*, 2005, 12: 13~14
 33. 谭晓玲,杲云,潘肇琦,董亚明,张波.软段对水性聚氨酯结构与性能的影响.功能高分子学报. 2004, (17): 235~240
 34. Jir Militky, Vladimír Kovacic, Jitka Rubnerova. Influence of Thermal Treatment on Tensile Failure of Basalt Fibers. *Engineering Fracture Mechanics*. 2002, (69): 1025~1033
 35. Janczuk B ronislaw, Bialop iotrowicz Tomasz, Zdziennicka Anna. Validity and accuracy in evaluating surface tension of solids by additive app roaches [J].*Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 262 (2):489~499
 36. Teofil J,Andrzej K. Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas[J].*Applied Surface Science*,2001,172 (1):18232
 37. 张志谦,张春红,曹海琳,白永平.环氧/纳米 SiO₂ 杂化浆料的制备及其对碳纤维复合材料性能的影响.航空材料学报,2005,4:44-48
 38. ZHURAVL EV L T. The surface chemistry of amorphous silica[J].*Colloids Surfaces*,2000,173:1~38
 39. 戴建华.纳米二氧化硅的制备及其复合聚合物乳液的合成.天津大学硕士论文.2005: 4~8
 40. Christian Perruchot,Mohamed M Chehimi. Use of Aminosilane Coupling Agent in the Sunthesis of Conducting Hybrid Polypyrole-silica gel Particles. *J Mater Chem*, 1998, 26: 689 ~ 698

哈尔滨工业大学硕士学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的硕士学位论文《玄武岩连续纤维浸润剂研制及其对纤维性能的影响》，是本人在导师指导下，在哈尔滨工业大学攻读硕士学位期间独立进行研究工作所取得的成果。据本人所知，论文中除已注明部分外不包含他人已发表或撰写过的研究成果。对本文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。本声明的法律结果将完全由本人承担。

作者签字： 

日期： 年 月 日

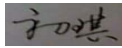
哈尔滨工业大学硕士学位论文使用授权书

《玄武岩连续纤维浸润剂研制及其对纤维性能的影响》系本人在哈尔滨工业大学攻读硕士学位期间在导师指导下完成的硕士学位论文。本论文的研究成果归哈尔滨工业大学所有，本论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。本人完全了解哈尔滨工业大学关于保存、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门送交论文的复印件和电子版本，允许论文被查阅和借阅，同意学校将论文加入《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》和编入《中国知识资源总库》。本人授权哈尔滨工业大学，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，可以公布论文的全部或部分内容。

本学位论文属于（请在以下相应方框内打“√”）：

保密□，在 年解密后适用本授权书

不保密□

作者签名： 

日期： 年 月 日

导师签名： 

日期： 年 月 日

致 谢

本论文是在指导教师宋申华教授和曹海琳副教授的精心指导和热情帮助下完成的。指导教师严谨求实的治学作风、一丝不苟的工作态度、敏锐的洞察力、深厚的理论知识、丰富的时间经验、严谨求实的治学作风、孜孜不倦的敬业精神和宽厚善良的为人态度使我终身受益。在此向两位导师表示诚挚的感谢！

同时也感谢深圳航天科技创新研究院的老师。尤其是陈国荣老师,在实际工作中和实验中对我的热心、正确指导和帮助,使实验和工艺研究工作能够在较短的时间顺利完成,并达到预期的目的,在此表示深深的感谢。同时在实验中还得到了李国学老师、李卫东老师、李霞老师等的细心指导。师姐姜雪,师兄王琨、张锦锋、魏斌、赵金华的热心帮助,使我受益良多。

特别感谢我的父母、亲人及朋友孙宇博对我求学的充分理解和全力支持！

最后,再次感谢一切关心和支持我的老师、父母、同学和朋友们！