

DOI:10.13475/j.fzxb.20200401105

纳米 SiO₂ 对玄武岩纤维的表面改性

刘淑强, 武捷, 吴改红, 阴晓龙, 李甫, 张曼

(太原理工大学 轻纺工程学院, 山西 晋中 030600)

摘要 为提升玄武岩纤维与基体的界面相容性,采用偶联剂 KH550 改性后的纳米 SiO₂ 对玄武岩纤维表面进行粗糙化改性处理。分析了改性前后玄武岩纤维的表面形貌和化学结构,研究了纳米 SiO₂ 质量分数对玄武岩纤维力学性能、摩擦因数、吸湿性能的影响。结果表明:经纳米 SiO₂ 改性后,玄武岩纤维表面的粗糙度和比表面积增大,摩擦性能和吸湿性能显著增加,在纳米 SiO₂ 质量分数为 5% 时,玄武岩纤维摩擦因数由 0.255 提升至 0.280,透湿率也提高至 0.65%;与未改性的玄武岩纤维相比,改性后的玄武岩纤维表面出现了 C—H 键,且 Si—O—Si 键对应的振动峰强度变强,提高了纤维表面的极性;改性后玄武岩纤维的拉伸力学性能有一定提高,随着纳米 SiO₂ 质量分数的增加,玄武岩纤维的力学性能先上升后下降,当纳米 SiO₂ 质量分数为 3% 时,其拉伸断裂强度最高可达 40 cN/tex。

关键词 玄武岩纤维; 高性能纤维; 纳米 SiO₂; 偶联剂 KH550; 表面改性; 力学性能

中图分类号:TS 102.6 文献标志码:A

Surface modification of basalt fiber using nano-SiO₂

LIU Shuqiang, WU Jie, WU Gaihong, YIN Xiaolong, LI Fu, ZHANG Man

(College of Textile Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong, Shanxi 030600, China)

Abstract In order to improve the interface compatibility of the basalt fiber with the matrix, coupling agent KH550 was used to modify the nano-SiO₂ and the surface of the basalt fiber was modified by the modified nano-SiO₂. The surface morphology and chemical structure of basalt fibers before and after modification were analyzed, and the effects of the mass fraction of nano-SiO₂ on the mechanical properties, friction coefficient and moisture absorption performance of basalt fibers were studied. The results show that after nano-SiO₂ surface treatment, the roughness and specific surface area of the basalt fiber surface is increased, and the friction and moisture absorption performance are increased significantly. When the nano-SiO₂ mass fraction is 5%, the basalt fiber friction coefficient is increased from 0.255 to 0.280, and the moisture permeability is increased to 0.65%. Compared with the untreated basalt fiber, C—H bond appeared on the surface of the modified basalt fiber, and the intensity of the vibration peak corresponding to the Si—O—Si bond becomes stronger, increasing the polarity of the fiber surface. The tensile mechanical properties of the modified basalt fiber are also improved to some extent. With the increase of the amount of nano-SiO₂, the mechanical properties of the basalt fiber increase at first and then decrease peak, and when the nano-SiO₂ mass fraction is at 3%, the tensile fracture strength of basalt fiber reaches up to 40 cN/tex.

Keywords basalt fiber; high-performance fiber; nano-SiO₂; coupling agent KH550; surface modification; mechanical property

玄武岩纤维(BF)是以火山喷出岩玄武岩为原料,经高温熔融拉丝制成的高性能纤维,被誉为 21

世纪无污染的绿色工业原材料^[1-3],具有良好的耐高温、耐腐蚀等性能,以及极高的拉伸强度和弹性模

收稿日期:2020-04-07 修回日期:2020-07-06

基金项目:山西省高等学校科技成果转化培育项目(2020CG014);山西省研究生教育创新项目(2020SY466);江苏省生态纺织工程技术研发中心开放基金项目(YGKF-201805)

第一作者:刘淑强(1981—),男,副教授,博士。主要研究方向为功能与智能纺织品。

通信作者:吴改红(1978—),女,副教授,博士。主要研究方向为功能服装。E-mail:gaigai2003@126.com。

量,可用作增强材料^[4-5]与树脂、混凝土等复合制成复合材料,广泛用于石油化工、海防工程、汽车、航空航天等领域^[6-8]。

玄武岩纤维表面平整光洁,与基体复合时界面结合力弱,易受到破坏和分离,难以与其他物质发生化学反应,严重阻碍了玄武岩纤维在复合材料中的应用^[9-11]。为解决以上问题,许多研究者尝试对玄武岩纤维的表面进行粗糙化处理,方法可归纳为二类。一类为纤维表面刻蚀法:如毕松梅等^[12]采用等离子体技术对玄武岩纤维表面进行刻蚀,增加了玄武岩纤维的表面积,增强了纤维与基体的界面结合;Lee 等^[13]应用酸和碱化学处理使玄武岩纤维表面特性发生较大变化,加强了界面结合,但也使玄武岩纤维表面遭到破坏,使纤维强力降低。另一类为化学分子连接法:如宋秋霞等^[14]对玄武岩纤维表面进行偶联剂改性,通过 KH550 偶联剂高分子的桥梁作用改善玄武岩纤维和有机聚合物的界面粘结,但仅依靠这种化学连接作用产生的界面结合力并不高,改善程度非常有限。本文将具有多孔结构和超大比表面积的纳米 SiO₂ 通过 KH550 连接到玄武岩纤维表面^[15],研究了纳米 SiO₂ 对玄武岩纤维的表面形貌、化学特性、断裂强度、摩擦因数及吸湿率的影响,以期提高玄武岩纤维的界面粘结性。

1 试验部分

1.1 材料与试剂

玄武岩纤维(线密度为 97 tex,断裂强度为 40.168 cN/tex,山西晋投玄武岩公司);纳米 SiO₂(粒径为 20 nm,江苏天行新材料公司);硅烷偶联剂 KH550(质量分数为 97%,山东优索化工公司);氢氧化钠(天津市永大公司);无水乙醇(天津基准公司)。

1.2 试样制备方法

1.2.1 玄武岩纤维预处理

将玄武岩纤维浸泡在质量浓度为 15 g/L 的氢氧化钠溶液中 30 min;然后取出用无水乙醇清洗去除纤维表面残余的氢氧化钠,再用蒸馏水继续冲洗;最后放入 90 °C 的鼓风烘箱中烘干 2 h,取出备用。

1.2.2 KH550 改性纳米 SiO₂

将 135 mL 无水乙醇和 15 mL 蒸馏水混合,再加入 3 mL 硅烷偶联剂 KH550,然后在恒温水浴锅中于 65 °C 醇解 30 min。将不同质量分数(1%、2%、3%、4%、5%,为纳米 SiO₂ 占玄武岩纤维的质量分数)的纳米 SiO₂ 加入到上述醇解溶液中,在 50 °C 下

搅拌 1 h,得到 KH550 改性纳米 SiO₂(KH550/SiO₂)溶液。

1.2.3 纳米 SiO₂ 改性玄武岩纤维

将预处理后的玄武岩纤维放入 KH550 改性纳米 SiO₂ 溶液中,在 50 °C 下搅拌 1 h;之后将纤维从溶液中取出,置入鼓风烘箱中于 120 °C 下烘干 2 h,即制得纳米 SiO₂ 改性的玄武岩(KH550/SiO₂/BF)纤维。

1.3 测试与表征

1.3.1 表面形貌观察

首先对样品进行喷金处理,然后采用 JSM-6700 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社)观察样品表面形貌。

1.3.2 化学结构测试

采用 TL-8000 型傅里叶红外光谱仪(美国 PE 公司)测试样品的化学结构。采用压片法制样,测定波数范围为 4 000~400 cm⁻¹。

1.3.3 力学性能测试

采用 YG061FQ 型电子强力仪(莱州市电子仪器有限公司)测试玄武岩纤维的断裂强度,拉伸速度为 150 mm/min,试样长度为 250 mm。每组样品测试 10 次,取平均值。

1.3.4 摩擦因数测试

采用 Y151 型纤维摩擦系数仪(常州第二纺织机械有限公司)测试玄武岩纤维的摩擦因数。每种样品测试 3 次,取平均值。

1.3.5 吸湿率测试

将玄武岩纤维放在标准环境(温度为(20±1)°C,相对湿度为(65±2)%中)10 h 充分吸湿后,称其湿态质量 m_1 ;再将玄武岩纤维放入鼓风烘箱中于 110 °C 下烘干 12 h,称其干态质量 m_0 。玄武岩纤维的表面吸湿率(M)计算公式为

$$M = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 改性玄武岩纤维表面形貌分析

图 1 示出不同质量分数纳米 SiO₂ 改性玄武岩纤维的扫描电镜照片。从图 1(a)可以看出:未经改性的玄武岩纤维表面非常光滑;经质量分数为 1% 的纳米 SiO₂ 改性后,玄武岩纤维表面出现了凸起斑点,纤维表面变粗糙;经质量分数为 3% 的纳米 SiO₂ 改性后玄武岩纤维表面出现的凸起斑点数量更多,纤维表面更加粗糙,比表面积也明显增大。通过以上分析可知,纳米 SiO₂ 可通过 KH550

连接到玄武岩纤维的表面, 纤维表面会变粗糙, 比表面积增大, 且纳米 SiO₂ 质量分数越大纤维表面越粗糙。

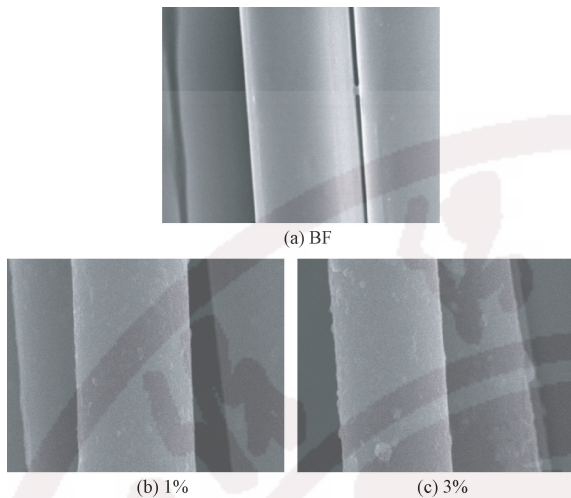


图 1 不同质量分数纳米 SiO₂ 改性玄武岩纤维的扫描电镜照片 ($\times 5\ 000$)

Fig.1 SEM images of BF modified by different mass fraction of nano-SiO₂ ($\times 5\ 000$)

2.2 改性玄武岩纤维化学结构分析

为探究纳米 SiO₂ 改性前后玄武岩纤维的化学结构变化, 利用红外光谱仪对纳米 SiO₂、KH550/SiO₂、BF、KH550/SiO₂/BF 进行分析, 结果如图 2 所示。可以看出, 与 SiO₂ 相比, KH550/SiO₂ 试样在约 2 860 cm⁻¹ 处有 1 个明显的代表 KH550 特征峰的 C—H 伸缩振动吸收峰, 且在 1 100 cm⁻¹ 处—Si—O—Si—拉伸振动峰明显增大, 这均表明 KH550 已经成功接在纳米 SiO₂ 上。

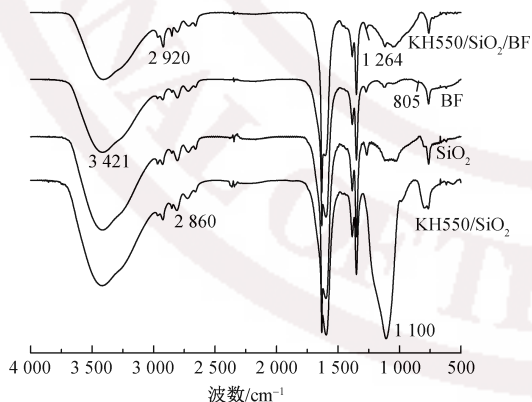


图 2 纳米 SiO₂、KH550/SiO₂、BF、KH550/SiO₂/BF 的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of nano-SiO₂, KH550/SiO₂, BF and KH550/SiO₂/BF

KH550/SiO₂/BF 试样在 2 920 cm⁻¹ 处出现烷基的 C—H 基团伸展峰, 这是由于偶联剂 KH550 对纳米 SiO₂ 改性形成的; 在 1 264 cm⁻¹ 处 Si—O—Si 的

吸收峰增大明显, 这些均表明纳米 SiO₂ 已经成功连接在玄武岩纤维表面。经纳米 SiO₂ 表面处理后, KH550/SiO₂ 试样虽然各基团的特征峰位置没有发生明显的移动, 但各特征峰的相对强度发生了变化。经对比分析可以看出, KH550/SiO₂/BF 出现了 C—H 与 Si—O—Si 键振动峰强度增强, 可见纳米 SiO₂ 处理玄武岩纤维确实可提高纤维表面的极性, 这可使纤维与基体的界面粘结强度提高。

2.3 改性玄武岩纤维力学性能分析

为进一步研究纳米 SiO₂ 改性对玄武岩纤维力学性能的影响, 测试了不同质量分数纳米 SiO₂ 改性后玄武岩纤维的拉伸断裂强度, 结果见图 3。

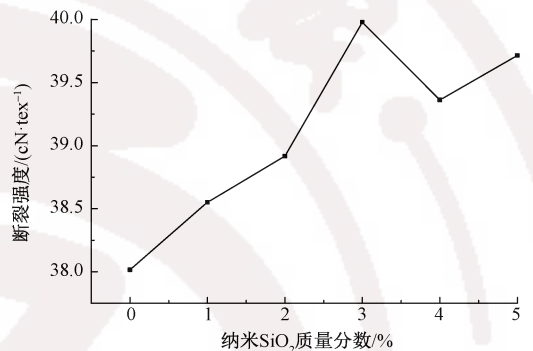


图 3 不同质量分数纳米 SiO₂ 改性玄武岩纤维的拉伸断裂强度

Fig.3 Tensile fracture strength of BF modified by different mass fraction of Nano-SiO₂

由图 3 可以看出, 随着纳米 SiO₂ 质量分数的增加, 玄武岩纤维的拉伸断裂强度大致呈上升趋势, 当纳米 SiO₂ 质量分数为 3% 时, 纤维的拉伸断裂强度达到最大值 40 cN/tex。但当纳米 SiO₂ 质量分数超过 3% 时, 玄武岩纤维的断裂强度开始降低。这是因为随着纳米 SiO₂ 质量分数的增加, 使更多的纳米 SiO₂ 通过 KH550 接枝到玄武岩纤维表面, 玄武岩纤维主要是以 Si—O—Si 为主构成的三维网络, 且表面存在一定量的硅羟基, 改性后玄武岩纤维表面的硅羟基与纳米 SiO₂ 会形成新的 Si—O—Si 键, 使玄武岩纤维表面的三维网络结构更加完善, 使其断裂强度显著增大; 当纳米 SiO₂ 质量分数为 3% 时, 玄武岩纤维的断裂强度达到最大值。随着纳米 SiO₂ 质量分数的继续增大, 纤维断裂强度开始降低, 这是因为纳米 SiO₂ 过量造成的团聚会影响玄武岩纤维的力学改性效果。

2.4 改性玄武岩纤维表面摩擦性能分析

不同质量分数纳米 SiO₂ 改性玄武岩纤维的表面摩擦性能如图 4 所示。可以看出: 随着纳米 SiO₂ 质量分数的增加, 改性玄武岩纤维的摩擦因数逐渐增大; 当纳米 SiO₂ 质量分数为 5% 时, 玄武岩纤维的

表面摩擦因数由未改性时的 0.255 增加至 0.280。这是因为随着纳米 SiO₂ 质量分数的增多,玄武岩纤维的表面越来越粗糙,比表面积也会增大,纤维表面与其他物质间的物理接触增加,提高了纤维的表面摩擦性能,这有利于玄武岩纤维与基体之间形成更有效的啮合作用,提高玄武岩纤维与基体的界面结合。

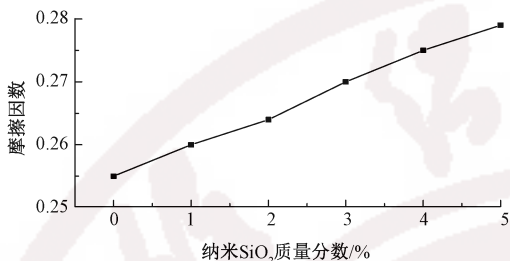


图 4 纳米 SiO₂ 质量分数对玄武岩纤维摩擦因数的影响

Fig.4 Effect of nano-SiO₂ mass fraction on friction coefficient of basalt fiber

2.5 改性玄武岩纤维吸湿性能分析

对不同质量分数纳米 SiO₂ 改性玄武岩纤维的吸湿性能进行测试,结果如图 5 所示。

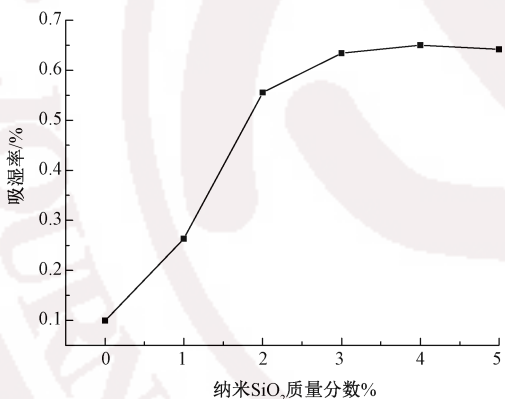


图 5 纳米 SiO₂ 质量分数对玄武岩纤维吸湿率的影响

Fig.5 Effect of nano-SiO₂ mass fraction on moisture permeability of basalt fiber

由图 5 可以看出:初始阶段随着纳米 SiO₂ 质量分数的增加,玄武岩纤维的吸湿率增长较快;当纳米 SiO₂ 质量分数为 2% 时,玄武岩纤维的吸湿率从 0.10% 增加至 0.55%;在中后期阶段,吸湿率增长幅度开始放缓,曲线逐渐趋于平直,当纳米 SiO₂ 质量分数增加至 5% 时,玄武岩纤维的吸湿率在 0.65% 上下浮动。其原因是纳米 SiO₂ 具有多孔结构,且含有一定量易吸湿的羟基,本身易吸湿;随着纳米 SiO₂ 连接到玄武岩纤维表面后,纤维的比表面积增大,吸附作用明显增大。这些原因导致纤维表面的吸湿性能提高,但随着纳米 SiO₂ 过量出现团聚现象,使纤维的吸湿率下降,纤维表面吸湿作用变缓。

纳米 SiO₂ 改性后,玄武岩纤维表面的吸湿性增加,可指导在玄武岩纤维与疏水性树脂复合实验之前,需要对纤维进行充分的干燥以去除表面水分,但与水性材料复合时无需对纤维进行干燥处理。

3 结论

本文首先利用 KH550 改性纳米 SiO₂,然后对玄武岩纤维进行表面处理使纤维表面变粗糙,比表面积明显增大;当纳米 SiO₂ 质量分数为 5% 时,玄武岩纤维摩擦因数由 0.255 提升至 0.280,吸湿率也提高至 0.65%。改性后玄武岩纤维的拉伸力学性能随着纳米 SiO₂ 质量分数的增加,呈现先上升后下降的趋势,在纳米 SiO₂ 质量分数为 3% 时,玄武岩纤维拉伸断裂强度提高至 40 cN/tex。改性后玄武岩纤维表面的极性增加,改善了纤维与基体之间的界面相容性,在复合材料方面具有潜在的应用前景。

FZXB

参考文献:

- [1] 丁宝明,张蕾,刘嘉麒.中国玄武岩纤维材料产业的发展态势[J].中国矿业,2019,28(10):1-5.
DING Baoming, ZHANG Lei, LIU Jiaqi. Development trend of China's basalt fiber material industry [J]. China Mining Industry, 2019, 28 (10): 1-5.
- [2] 罗益锋.新形势下高性能纤维与复合材料的主攻方向与新进展[J].高科技纤维与应用,2019,44(5):1-22.
LUO Yifeng. The main attack direction and new development of high-performance fibers and composite materials under the new situation [J]. High-Tech Fibers and Applications, 2019, 44(5): 1-22.
- [3] 李新娥.玄武岩纤维和织物的研究进展[J].纺织学报,2010,31(1):145-152.
LI Xin'e. Research progress of basalt fiber and fabric [J]. Journal of Textile Research, 2010, 31(1): 145-152.
- [4] 魏晨,郭荣辉.玄武岩纤维的性能及应用[J].纺织科学与工程学报,2019,36(3):89-94.
WEI Chen, GUO Ronghui. Properties and applications of basalt fibers [J]. Journal of Textile Science & Engineering, 2019, 36(3): 89-94.
- [5] 吴金勇,刘丽娜,傅深渊.纤维增强 EP 复合材料摩擦学性能研究进展[J].工程塑料应用,2019,47(3):136-139.
WU Jinyong, LIU Lina, FU Shenyuan. Research progress on tribological properties of fiber reinforced EP composites [J]. Application of Engineering Plastics, 2019, 47(3): 136-139.
- [6] 霍冀川,雷永林,王海滨,等.玄武岩纤维的制备及

- 其复合材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2006, 20(1): 382-385.
- HUO Jichuan, LEI Yonglin, WANG Haibin, et al. Research progress in preparation of basalt fiber and its composite materials [J]. Materials Reports, 2006, 20(1): 382-385.
- [7] 雷静, 党新安, 李建军. 玄武岩纤维的性能应用及最新进展 [J]. 化工新型材料, 2007, 35(3): 9-11.
- LEI Jing, DANG Xin'an, LI Jianjun. Performance and application of basalt fiber and its latest progress [J]. New Chemical Materials, 2007, 35(3): 9-11.
- [8] 曾瑶, 俞科静, 钱坤. 玄武岩纤维表面改性及界面效应 [J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(4): 612-618.
- ZENG Yao, YU Kejing, QIAN Kun. Surface modification and interfacial effects of basalt fibers [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2019, 37(4): 612-618.
- [9] 傅宏俊, 马崇启, 王瑞. 玄武岩纤维表面处理及其复合材料界面改性研究 [J]. 纤维复合材料, 2007(3): 11-13.
- FU Hongjun, MA Chongqi, WANG Rui. Study on surface treatment of basalt fiber and interface modification of composite materials [J]. Fiber Composites, 2007(3): 11-13.
- [10] 靳婷婷, 申士杰, 李静, 等. 低温等离子处理对玄武岩纤维表面及复合材料性能的影响 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2015 (6): 29-35.
- JIN Tingting, SHEN Shijie, LI Jing, et al. Effect of low temperature plasma treatment on the surface of basalt fiber and properties of composites [J]. Glass Reinforced Plastics/Composites, 2015(6): 29-35.
- [11] 曹海琳, 张春红, 张志谦, 等. 玄武岩纤维表面涂层改性研究 [J]. 航空材料学报, 2007, 27(5): 77-82.
- CAO Hailin, ZHANG Chunhong, ZHANG Zhiqian, et al. Study on the surface coating modification of basalt fiber [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2007, 27(5): 77-82.
- [12] 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, 31(6): 32-35.
- BI Songmei, ZHU Qinqin, ZHAO Yan, et al. Effect of plasma modification on properties of basalt/polypropylene composites [J]. Technical Textiles, 2013, 31(6): 32-35.
- [13] LEE S O, RHEE K Y, PARK S J. Influence of chemical surface treatment of basalt fibers on interlaminar shear strength and fracture toughness of epoxy-based composites [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 32: 153-156.
- [14] 宋秋霞, 刘华武, 钟智丽, 等. 硅烷偶联剂处理对玄武岩单丝拉伸性能的影响 [J]. 天津工业大学学报, 2010, 29(1): 19-22.
- SONG Qiuxia, LIU Huawu, ZHONG Zhili, et al. Effect of silane coupling agent treatment on tensile properties of basalt monofilament [J]. Journal of Tiangong University, 2010, 29(1): 19-22.
- [15] MA Y, DI H H, YU Z X, et al. Fabrication of silica-decorated graphene oxide nanohybrids and the properties of composite epoxy coatings research [J]. Applied Surface Science, 2016, 36: 1-10.