



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106316159 B

(45)授权公告日 2018.10.02

(21)申请号 201610724873.6

(22)申请日 2016.08.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106316159 A

(43)申请公布日 2017.01.11

(73)专利权人 湖北菲利华石英玻璃股份有限公司

地址 434000 湖北省荆州市东方大道68号

(72)发明人 刘畅 杨恺 刘俊龙

(74)专利代理机构 荆州市亚德专利事务所(普通合伙) 42216

代理人 陈德斌

(51)Int.Cl.

C03G 25/42(2006.01)

C03B 37/025(2006.01)

(56)对比文件

JP H08603 A,1996.01.09,

CN 105016631 A,2015.11.04,

US 3946727 A,1976.03.30,

US 3971754 A,1976.07.27,

CN 101438980 A,2009.05.27,

CN 105229748 A,2016.01.06,

审查员 王公领

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种带有X射线阻射剂涂层的石英纤维的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种带有X射线阻射剂涂层的石英纤维的制备方法,属石英纤维生产技术领域。本发明通过含有阻射剂的表面处理剂对石英纤维单丝表面涂覆处理,经拉丝机机头高速旋转牵引并收卷成石英纤维原丝,再经过烘丝、退解、初捻、并捻后生产成阻射剂涂层石英纤维纱成品。用这种方法制备的阻射剂涂层石英纤维,工艺简单、成本低,与环氧树脂复合后效果较好,可以制成阻X射线效果均匀的纤维桩。

1. 一种带有X射线阻射剂涂层的石英纤维的制备方法;其特征在于:它包括以下步骤:

1)、在石英玻璃棒焰熔装置和石英玻璃纤维拉丝机之间安装2个涂覆槽,涂覆槽之间呈间隔状设置,涂覆槽之间的间距为30cm;

2)、将浸润剂分别置入2个涂覆槽中,再将干净的石英玻璃棒置于焰熔装置中后,通过氢氧火焰器在1700℃—1800℃的条件下对石英玻璃棒进行熔制拉丝;

3)、熔制拉丝过程中的石英玻璃棒送棒速度控制在20~80mm/min,熔制成的石英玻璃纤维依次通过2个涂覆槽,使其表面涂覆浸润剂后再连接在拉丝机上,从而在拉丝机机头高速旋转牵引下收卷成石英玻璃纤维原丝;

4)、将石英玻璃纤维原丝放入烘箱中烘干,在烘干温度为70~110℃,烘干时间为0.5~2.5h的条件下,去除表面水份,以使石英玻璃纤维表面涂覆的浸润剂成膜;

5)、将浸润剂成膜后的石英玻璃纤维原丝经过退解、初捻、并捻后,得,带有X射线阻射剂涂层的石英纤维成品;

所述的浸润剂由下列重量百分比的原料经混合、搅拌制成:

润滑剂 0.5~8	硅烷偶联剂 0.3~1.0
水溶性环氧树脂 0.5~10	pH 调试剂 0.02~2
X射线阻射剂 1~5	余量为去离子水

所述的润滑剂为脂肪醇聚氧乙烯醚;

所述的水溶性环氧树脂为胺改性的水溶性环氧树脂;

所述的硅烷偶联剂为乙烯基硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂或环氧基硅烷偶联剂中的一种;

所述的pH 调试剂为冰醋酸、甲酸中的一种;

所述的X射线阻射剂由下列重量份的原料混合制成;

硫酸钡 40~60	二氧化硅 30~40
氧化铝 5~10	氧化锆 0.5~1.0

2. 根据权利要求1所述的一种带有X射线阻射剂涂层的石英纤维的制备方法;其特征在于:所述的浸润剂由下列重量百分比的原料经混合、搅拌制成:

润滑剂 1~6	硅烷偶联剂 0.4~0.8
水溶性环氧树脂 4~8	pH 调试剂 1~1.5
X射线阻射剂 2~4	余量为去离子水。

3. 根据权利要求2所述的一种带有X射线阻射剂涂层的石英纤维的制备方法;其特征在于:所述的浸润剂由下列重量百分比的原料经混合、搅拌制成:

润滑剂 5	硅烷偶联剂 0.5
水溶性环氧树脂 7	pH 调试剂 1.2
X射线阻射剂 3	余量为去离子水。

## 一种带有X射线阻射剂涂层的石英纤维的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种带有X射线阻射剂涂层的石英纤维的制备方法,属石英纤维生产技术领域。

### 背景技术

[0002] 在口腔医学治疗方法中,对牙齿残根残冠的修复一般采用桩核加全冠的方法,桩的材料选择对治疗效果有很重要的影响。用石英纤维加强树脂制作的桩材料有许多优点:颜色与牙齿相近,美观;弹性模量与牙本质比较接近,可以有效地传递和分散应力,防止根折;和核树脂材料为同种物质,可以产生化学粘接;无过敏和腐蚀,生物相容性好;容易去除,从而可以对纤维桩修复失败病例进行二次修复,有效保存牙根,不会对核磁共振检查造成影响等。

[0003] 而目前石英纤维桩的主要制备方法是首先对阻射剂(主要成分为硫酸钡)进行表面处理;再制备环氧树脂胶液,同时将阻射剂混入胶液中;最后将石英纤维浸泡于胶液中,经过固化、拉挤成型、加工成型等步骤制成成品。这种方法存在的问题就是起阻射X射线作用的硫酸钡在树脂胶液中不易混匀,从而导致纤维桩的X射线阻射性能不均匀。

[0004] 想得到X射线阻射性能更均匀更优异的纤维桩,最好的方法就是在制备石英纤维的过程中,将阻射剂均匀混入石英纤维中。但是硫酸钡在1600℃以上会受热分解为硫化钡和硫的气体氧化物,导致无法与石英砂混合通过气炼的方法制得掺阻射剂的石英玻璃。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于:提供一种可将阻射剂均匀的涂覆在每一根纤维的表面,同时具有工艺简单,成本低,易于实施特点的带有X射线阻射剂涂层的石英纤维的制备方法。

[0006] 本发明的技术方案是:

[0007] 一种带有X射线阻射剂涂层的石英纤维的制备方法;其特征在于:它包括以下步骤:

[0008] 1)、在石英玻璃棒焰熔装置和石英玻璃纤维拉丝机之间安装2个涂覆槽,涂覆槽之间呈间隔状设置,涂覆槽之间的间距为30cm;

[0009] 2)、将浸润剂分别置入2个涂覆槽中,再将干净的石英玻璃棒置于焰熔装置中后,通过氢氧火焰器在1700℃—1800℃的条件下对石英玻璃棒进行熔制拉丝;

[0010] 3)、熔制拉丝过程中的石英玻璃棒送棒速度控制在20~80mm/min,熔制成的石英玻璃纤维依次通过2个涂覆槽,使其表面涂覆将浸润剂后再连接在拉丝机上,从而在拉丝机机头高速旋转牵引下收卷成石英玻璃纤维原丝;

[0011] 4)、将石英玻璃纤维原丝放入烘箱中烘干,在烘干温度为70~110℃,烘干时间为0.5~2.5h的条件下,去除表面水份,以使石英玻璃纤维表面涂覆的浸润剂成膜;

[0012] 5)、将浸润剂成膜后的石英玻璃纤维原丝经过退捻、初捻、并捻后,得,带有X射线阻射剂涂层的石英纤维成品。

- [0013] 所述的浸润剂由下列重量百分比的原料经混合、搅拌制成：
- [0014] 润滑剂 0.5~8 硅烷偶联剂 0.3~1.0
- [0015] 水溶性环氧树脂 0.5~10 PH调试剂 0.02~2
- [0016] X射线阻射剂 1~5 余量为去离子水。
- [0017] 所述的浸润剂由下列重量百分比的原料经混合、搅拌制成：
- [0018] 润滑剂 1~6 硅烷偶联剂 0.4~0.8
- [0019] 水溶性环氧树脂 4~8 PH调试剂 1~1.5
- [0020] X射线阻射剂 2~4 余量为去离子水。
- [0021] 所述的浸润剂由下列重量百分比的原料经混合、搅拌制成：
- [0022] 润滑剂 5 硅烷偶联剂 0.5
- [0023] 水溶性环氧树脂 7 PH调试剂 1.2
- [0024] X射线阻射剂 3 余量为去离子水。
- [0025] 所述的润滑剂为脂肪醇聚氧乙烯醚。
- [0026] 所述的水溶性环氧树脂为胺改性的水溶性环氧树脂。
- [0027] 所述的硅烷偶联剂为乙烯基硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂或环氧基硅烷偶联剂中的一种。
- [0028] 所述的PH调试剂为冰醋酸、甲酸中的一种。
- [0029] 所述的X射线阻射剂由下列重量份的原料混合制成：
- [0030] 硫酸钡 40~60 二氧化硅 30~40
- [0031] 氧化铝 5~10 氧化锶 0.5~1
- [0032] 本发明所基于的技术原理为，将超细阻射剂粉料（粉料粒度直径 $d_{50}$ 为 $175 \pm 30\text{nm}$ ）通过高速搅拌机分散在纤维表面处理浸润剂中，形成阻射剂均匀分布的浸润剂悬浮乳液。通过涂覆的方法，将含有阻射剂的浸润剂涂覆至石英纤维表面，再通过合理的烘干工艺，使亚微米级的阻射剂粉料颗粒分布于纤维表面，由此提高纤维X射线阻射能力，满足石英纤维桩产品生产的需求。
- [0033] 本发明与现有技术相比的有益效果在于：
- [0034] 本发明制备的石英纤维具有均匀的X射线阻射性能，可以直接与环氧树脂进行复合进而加工为石英纤维桩，提高了石英纤维复合材料阻X射线的效果，同时减轻了其复合时的加工难度。

### 具体实施方式

- [0035] 实施例1：
- [0036] 按下述重量份称取各原料：
- [0037] 硫酸钡40、二氧化硅30、氧化铝5、氧化锶0.5；
- [0038] 将硫酸钡、二氧化硅、氧化铝、氧化锶均匀混合后制得X射线阻射剂，备用；
- [0039] 按下述重量百分比称取各原料：
- [0040] 脂肪醇聚氧乙烯醚 0.5 乙烯基硅烷偶联剂 0.3
- [0041] 水溶性环氧树脂 0.5 冰醋酸 0.02
- [0042] X射线阻射剂 1 余量为去离子水

[0043] 在配制釜中加入四分之一总量的去离子水,然后加入冰醋酸,均匀搅拌3~5分钟后,使PH值为2~3,再缓慢加入乙烯基硅烷偶联剂并持续搅拌50分钟,至溶液表面变澄清无油花,搅拌过程中速度不要太快,避免带入气泡。

[0044] 将水溶性环氧树脂用适量的剩余去离子水稀释后倒入所配制的溶液中,搅拌20分钟。

[0045] 将脂肪醇聚氧乙烯醚用适量的剩余去离子水溶解稀释后,加入上述配置的溶液中继续搅拌20分钟。然后加入剩余的去离子水并持续搅拌20分钟,以将PH值控制在4~6之间。

[0046] 上述步骤完成后,将X射线阻射剂缓慢加入至PH值为4~6的溶液中,X射线阻射剂加入过程中需高速搅拌,以使X射线阻射剂在溶液中均匀分散,得,浸润剂成品,备用;浸润剂在备用过程中需一直保持搅拌状态。

[0047] 在石英玻璃棒焰熔装置和石英玻璃纤维拉丝机之间安装2个涂覆槽,涂覆槽之间呈间隔状设置,涂覆槽之间的间距为30cm。将浸润剂分别置入2个涂覆槽中,再将干净的石英玻璃棒置于焰熔装置中后,通过氢氧火焰器在1700℃的条件下对石英玻璃棒进行熔制拉丝。

[0048] 熔制拉丝过程中的石英玻璃棒送棒速度控制在20mm/min,熔制成的石英玻璃纤维依次通过2个涂覆槽,使其表面涂覆将浸润剂后再连接卷绕在拉丝机上,从而在拉丝机机头高速旋转牵引下收卷成石英玻璃纤维原丝。

[0049] 将石英玻璃纤维原丝放入烘箱中烘干,在烘干温度为70℃,烘干时间为2.5h的条件下,去除表面水份,以使石英玻璃纤维表面涂覆的浸润剂成膜;将浸润剂成膜后的石英玻璃纤维原丝经过退解、初捻、并捻后,得,带有X射线阻射剂涂层的石英纤维成品。

[0050] 实施例2:

[0051] 按下述重量份称取各原料:

[0052] 硫酸钡60、二氧化硅40、氧化铝10、氧化锶1;

[0053] 将硫酸钡、二氧化硅、氧化铝、氧化锶均匀混合后制得X射线阻射剂,备用;

[0054] 按下述重量百分比称取各原料:

[0055] 脂肪醇聚氧乙烯醚 8           氨基硅烷偶联剂 1.0

[0056] 水溶性环氧树脂 10           甲酸 2

[0057] X射线阻射剂 5           余量为去离子水

[0058] 在配制釜中加入四分之一总量的去离子水,然后加入冰醋酸,均匀搅拌3~5分钟后,使PH值为2~3,再缓慢加入乙烯基硅烷偶联剂并持续搅拌50分钟,至溶液表面变澄清无油花,搅拌过程中速度不要太快,避免带入气泡。

[0059] 将水溶性环氧树脂用适量的剩余去离子水稀释后倒入所配制的溶液中,搅拌20分钟。

[0060] 将脂肪醇聚氧乙烯醚用适量的剩余去离子水溶解稀释后,加入上述配置的溶液中继续搅拌20分钟。然后加入剩余的去离子水并持续搅拌20分钟,以将PH值控制在4~6之间。

[0061] 上述步骤完成后,将X射线阻射剂缓慢加入至PH值为4~6的溶液中,X射线阻射剂加入过程中需高速搅拌,以使X射线阻射剂在溶液中均匀分散,得,浸润剂成品,备用;浸润剂在备用过程中需一直保持搅拌状态。

[0062] 在石英玻璃棒焰熔装置和石英玻璃纤维拉丝机之间安装2个涂覆槽,涂覆槽之间

呈间隔状设置,涂覆槽之间的间距为30cm。将浸润剂分别置入2个涂覆槽中,再将干净的石英玻璃棒置于焰熔装置中后,通过氢氧火焰器在1800℃的条件下对石英玻璃棒进行熔制拉丝。

[0063] 熔制拉丝过程中的石英玻璃棒送棒速度控制在80mm/min,熔制成的石英玻璃纤维依次通过2个涂覆槽,使其表面涂覆将浸润剂后再连接卷绕在拉丝机上,从而在拉丝机机头高速旋转牵引下收卷成石英玻璃纤维原丝。

[0064] 将石英玻璃纤维原丝放入烘箱中烘干,在烘干温度为110℃,烘干时间为0.5h的条件下,去除表面水份,以使石英玻璃纤维表面涂覆的浸润剂成膜;将浸润剂成膜后的石英玻璃纤维原丝经过退解、初捻、并捻后,得,带有X射线阻射剂涂层的石英纤维成品。

[0065] 实施例3:

[0066] 按下述重量份称取各原料:

[0067] 硫酸钡50、二氧化硅35、氧化铝8、氧化锆0.7;

[0068] 将硫酸钡、二氧化硅、氧化铝、氧化锆均匀混合后制得X射线阻射剂,备用;

[0069] 按下述重量百分比称取各原料:

[0070] 脂肪醇聚氧乙烯醚 5            环氧基硅烷偶联剂 0.8

[0071] 水溶性环氧树脂 7            冰醋酸 1

[0072] X射线阻射剂 3            余量为去离子水

[0073] 在配制釜中加入四分之一总量的去离子水,然后加入冰醋酸,均匀搅拌3~5分钟后,使PH值为2~3,再缓慢加入乙烯基硅烷偶联剂并持续搅拌50分钟,至溶液表面变澄清无油花,搅拌过程中速度不要太快,避免带入气泡。

[0074] 将水溶性环氧树脂用适量的剩余去离子水稀释后倒入所配制的溶液中,搅拌20分钟。

[0075] 将脂肪醇聚氧乙烯醚用适量的剩余去离子水溶解稀释后,加入上述配置的溶液中继续搅拌20分钟。然后加入剩余的去离子水并持续搅拌20分钟,以将PH值控制在4~6之间。

[0076] 上述步骤完成后,将X射线阻射剂缓慢加入至PH值为4~6的溶液中,X射线阻射剂加入过程中需高速搅拌,以使X射线阻射剂在溶液中均匀分散,得,浸润剂成品,备用;浸润剂在备用过程中需一直保持搅拌状态。

[0077] 在石英玻璃棒焰熔装置和石英玻璃纤维拉丝机之间安装2个涂覆槽,涂覆槽之间呈间隔状设置,涂覆槽之间的间距为30cm。将浸润剂分别置入2个涂覆槽中,再将干净的石英玻璃棒置于焰熔装置中后,通过氢氧火焰器在1750℃的条件下对石英玻璃棒进行熔制拉丝。

[0078] 熔制拉丝过程中的石英玻璃棒送棒速度控制在60mm/min,熔制成的石英玻璃纤维依次通过2个涂覆槽,使其表面涂覆将浸润剂后再连接卷绕在拉丝机上,从而在拉丝机机头高速旋转牵引下收卷成石英玻璃纤维原丝。

[0079] 将石英玻璃纤维原丝放入烘箱中烘干,在烘干温度为100℃,烘干时间为2h的条件下,去除表面水份,以使石英玻璃纤维表面涂覆的浸润剂成膜;将浸润剂成膜后的石英玻璃纤维原丝经过退解、初捻、并捻后,得,带有X射线阻射剂涂层的石英纤维成品。

[0080] 实施例4:

[0081] 按下述重量份称取各原料:

- [0082] 硫酸钡55、二氧化硅38、氧化铝6、氧化锆0.6；
- [0083] 将硫酸钡、二氧化硅、氧化铝、氧化锆均匀混合后制得X射线阻射剂，备用；
- [0084] 按下述重量百分比称取各原料：
- [0085] 脂肪醇聚氧乙烯醚 8           氨基硅烷偶联剂 1.0
- [0086] 水溶性环氧树脂 8           甲酸 1.2
- [0087] X射线阻射剂 4           余量为去离子水
- [0088] 在配制釜中加入四分之一总量的去离子水，然后加入冰醋酸，均匀搅拌3~5分钟后，使PH值为2~3，再缓慢加入乙烯基硅烷偶联剂并持续搅拌50分钟，至溶液表面变澄清无油花，搅拌过程中速度不要太快，避免带入气泡。
- [0089] 将水溶性环氧树脂用适量的剩余去离子水稀释后倒入所配制的溶液中，搅拌20分钟。
- [0090] 将脂肪醇聚氧乙烯醚用适量的剩余去离子水溶解稀释后，加入上述配置的溶液中继续搅拌20分钟。然后加入剩余的去离子水并持续搅拌20分钟，以将PH值控制在4~6之间。
- [0091] 上述步骤完成后，将X射线阻射剂缓慢加入至PH值为4~6的溶液中，X射线阻射剂加入过程中需高速搅拌，以使X射线阻射剂在溶液中均匀分散，得，浸润剂成品，备用；浸润剂在备用过程中需一直保持搅拌状态。
- [0092] 在石英玻璃棒焰熔装置和石英玻璃纤维拉丝机之间安装2个涂覆槽，涂覆槽之间呈间隔状设置，涂覆槽之间的间距为30cm。将浸润剂分别置入2个涂覆槽中，再将干净的石英玻璃棒置于焰熔装置中后，通过氢氧火焰器在1800℃的条件下对石英玻璃棒进行熔制拉丝。
- [0093] 熔制拉丝过程中的石英玻璃棒送棒速度控制在70mm/min，熔制成的石英玻璃纤维依次通过2个涂覆槽，使其表面涂覆将浸润剂后再连接卷绕在拉丝机上，从而在拉丝机机头高速旋转牵引下收卷成石英玻璃纤维原丝。
- [0094] 将石英玻璃纤维原丝放入烘箱中烘干，在烘干温度为90℃，烘干时间为1.5h的条件下，去除表面水份，以使石英玻璃纤维表面涂覆的浸润剂成膜；将浸润剂成膜后的石英玻璃纤维原丝经过退解、初捻、并捻后，得，带有X射线阻射剂涂层的石英纤维成品。
- [0095] 实施例5：
- [0096] 按下述重量份称取各原料：
- [0097] 硫酸钡45、二氧化硅36、氧化铝9、氧化锆0.8；
- [0098] 将硫酸钡、二氧化硅、氧化铝、氧化锆均匀混合后制得X射线阻射剂，备用；
- [0099] 按下述重量百分比称取各原料：
- [0100] 脂肪醇聚氧乙烯醚 5           环氧基硅烷偶联剂 0.5
- [0101] 水溶性环氧树脂 7           冰醋酸 1.2
- [0102] X射线阻射剂 3           余量为去离子水
- [0103] 在配制釜中加入四分之一总量的去离子水，然后加入冰醋酸，均匀搅拌3~5分钟后，使PH值为2~3，再缓慢加入乙烯基硅烷偶联剂并持续搅拌50分钟，至溶液表面变澄清无油花，搅拌过程中速度不要太快，避免带入气泡。
- [0104] 将水溶性环氧树脂用适量的剩余去离子水稀释后倒入所配制的溶液中，搅拌20分钟。

[0105] 将脂肪醇聚氧乙烯醚用适量的剩余去离子水溶解稀释后,加入上述配置的溶液中继续搅拌20分钟。然后加入剩余的去离子水并持续搅拌20分钟,以将PH值控制在4~6之间。

[0106] 上述步骤完成后,将X射线阻射剂缓慢加入至PH值为4~6的溶液中,X射线阻射剂加入过程中需高速搅拌,以使X射线阻射剂在溶液中均匀分散,得,浸润剂成品,备用;浸润剂在备用过程中需一直保持搅拌状态。

[0107] 在石英玻璃棒熔熔装置和石英玻璃纤维拉丝机之间安装2个涂覆槽,涂覆槽之间呈间隔状设置,涂覆槽之间的间距为30cm。将浸润剂分别置入2个涂覆槽中,再将干净的石英玻璃棒置于熔熔装置中后,通过氢氧火焰器在1780℃的条件下对石英玻璃棒进行熔制拉丝。

[0108] 熔制拉丝过程中的石英玻璃棒送棒速度控制在60mm/min,熔制成的石英玻璃纤维依次通过2个涂覆槽,使其表面涂覆将浸润剂后再连接卷绕在拉丝机上,从而在拉丝机机头高速旋转牵引下收卷成石英玻璃纤维原丝。

[0109] 将石英玻璃纤维原丝放入烘箱中烘干,在烘干温度为100℃,烘干时间为1.2h的条件下,去除表面水份,以使石英玻璃纤维表面涂覆的浸润剂成膜;将浸润剂成膜后的石英玻璃纤维原丝经过退解、初捻、并捻后,得,带有X射线阻射剂涂层的石英纤维成品;

[0110] 上述各实施例制备的带有X射线阻射剂涂层的石英纤维实施结果如下:

	工艺性	阻射效果评价
实施例 1	工艺性良好,毛丝少	效果较弱
实施例 2	工艺性良好,毛丝少	效果较弱
实施例 3	工艺性较好,毛丝一般	效果一般
实施例 4	工艺性一般,毛丝略多	效果明显
实施例 5	工艺性不佳,毛丝较多	效果明显

[0111]