

溶胶-凝胶法制备二氧化硅陶瓷纤维的研究

孙立, 张力, 陈立富*

(厦门大学化学化工学院, 特种先进材料实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 以正硅酸乙酯($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS)为原料, 盐酸为催化剂制备二氧化硅(SiO_2)溶胶, 与二醋酸纤维素(SCA)成纤助剂均匀混合制备纺丝液, 干法纺丝制备连续 SiO_2 凝胶纤维, 最后在空气中热解得到 SiO_2 纤维. SCA 显著提高了纺丝液的稳定性, 在室温下保存 24 h 以上也不发生显著变化, 克服了普通溶胶在可纺丝黏度范围内稳定性差、可纺丝时间短的缺点. 研究了不同 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 比例对可纺性的影响. 结果表明, 当摩尔比为 3/1 时, 纺丝液具有优良的纺丝性, 同时实现溶胶稳定性和陶瓷产率的合理优化. 通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、力学性能测量对纤维进行了表征.

关键词: SiO_2 纤维; 溶胶-凝胶; 醋酸纤维素

中图分类号: TB 343.3

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2007)06-0822-05

溶胶-凝胶法是指金属无机盐或金属醇盐经过水解形成溶胶, 然后凝胶化, 最后经热处理合成氧化物的方法^[1]. 用该方法制备陶瓷具有合成温度低、产品纯度高、多元氧化物混合均匀性好等突出的优点^[2]. 溶胶凝胶法除了广泛应用于制备高纯度、超细陶瓷粉体外, 还越来越多地用来制备氧化物陶瓷薄膜和陶瓷纤维. 在国外, 溶胶-凝胶法制备的 Al_2O_3 、莫来石等连续纤维已经商品化, 并且形成了多个品种的系列纤维^[3-6]. 国内个别厂家基本掌握了溶胶-凝胶法生产莫来石类短纤维的技术, 但是连续纤维的研究很少, 更没有实现产业化. 目前国际上商业化的高纯度非晶态 SiO_2 连续长纤维的制造方法主要是以高纯度的石英玻璃棒为母材, 经氢氧焰等方法局部加热熔融后高速拉丝, 获得所需直径的连续长纤^[7]; 石英棒一般是采用化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)方法制备, 也可以采用溶胶-凝胶结合区域熔融的方法制备^[8-9]. 此外, 受到关注的还有溶胶-凝胶法^[10-11]. 在这种方法中, 一般采用低成本、高纯度的正硅酸乙酯为原料, 乙醇为溶剂, 盐酸为催化剂水解形成溶胶, 浓缩制得具有纺丝性能的溶胶, 干法纺丝得到连续凝胶纤维, 最后热处理得到非晶态 SiO_2 纤维. 当溶胶的黏度在 $1 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的时候可以进行纺丝, 但是这时溶胶的稳定性非常差, 室温下一般保持几分钟到几十分钟就迅速凝胶化, 失去可纺性^[12]. 因此, 提高纺丝黏度范围内溶胶的稳定性, 延长可纺时间是使该技术得到进一步发展

的关键.

为了改善 SiO_2 溶胶的纺丝性能, 采用二醋酸纤维素(Secondary Cellulose Acetate, SCA)作为纺丝助剂. 本文研究了该体系 SiO_2 纤维形成的条件, 分析了纤维的性能.

1 实验

1.1 纺丝液的制备

前期研究表明, 如果将 TEOS、 H_2O 、SCA、丙酮等直接混合, SCA 会沉淀出来; 如果将 TEOS 先部分水解后加入到 SCA 的丙酮溶液中, 可以获得均匀的纺丝液. 因此首先将丙酮、水、盐酸先混合均匀, 然后在磁力搅拌下, 将正硅酸乙酯(TEOS)缓慢倒入. 待搅拌均匀后, 超声 10 min 使其进一步混合均匀. 将装有混合液的烧杯放入 50°C 恒温水浴中, 进行初步浓缩. 丙酮挥发量由失重进行判断, 这里假设 50°C 下的失重完全是由丙酮挥发引起的, 而水的挥发失重忽略不计. 以 16% SCA(质量百分比, 下同)的丙酮溶液作为成纤助剂, 待丙酮基本挥发完毕后, 将所形成的 SiO_2 溶胶滴加到成纤助剂中, 搅拌, 直到体系均匀、透明. 将该溶液在室温下磁力搅拌浓缩到适合纺丝的粘度, 得到纺丝液.

1.2 纺丝及热处理

将纺丝液倒入不锈钢制纺丝筒中, 采用单孔直径 $150 \mu\text{m}$ 的喷丝板进行干法纺丝, 纤维离开喷丝板后经过 70°C 的加热柱, 最后以 25 m/min 速度卷绕到卷绕轮上, 获得连续的原丝. 将得到的原丝剪切成约 50 mm 的长度, 放入氧化铝瓷舟中, 两端加上张力, 在管式炉中进行热处理. 首先以 2°C/min 升温到 200°C , 以

收稿日期: 2007-06-06

基金项目: 福建省重点实验室项目(2006L2003), 福建省陶瓷重大专项(2005hz02-1)资助

* 通讯作者: lfchen@xmu.edu.cn

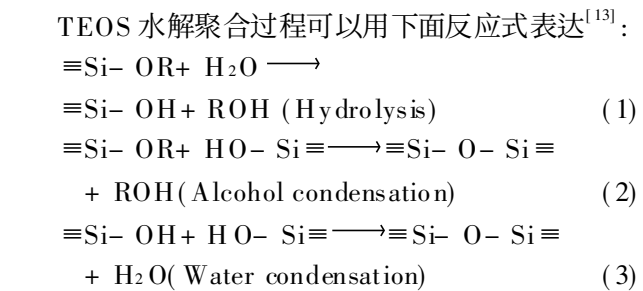
1℃/min 升温到 400℃,再以 2℃/min 升温到烧结温度,最后随炉冷却到室温。

1.3 分析表征

用 PANALYTICAL 公司产 X'pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪对 SiO₂ 纤维进行物相分析。X 射线源为 CuKα, 加速电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描步长 0.016°/步, 每步时间 10 s。用 PHILIPS 公司产 XL30 环境扫描电镜和 LEO 公司产 LEO-1530 场发射扫描电镜观察纤维表面和断面形貌。采用温州大荣纺织标准仪器厂产 YG/B/003A 型电子单纤维强力机测试纤维的拉伸性能, 试样标距为 25 mm, 拉伸速率为 1 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 H₂O/TEOS 比对纺丝液纺丝性能的影响



式中 R 为 -C₂H₅。

一般认为, 当使用酸(例如盐酸)作为水解催化剂的时候, 以生成醇的缩聚反应为主, 容易形成具有较高线形度的硅氧烷溶胶产物, 在合适条件下具有成丝性; 而当使用碱(例如氨水)作为催化剂时, 以生成水的缩聚反应为主, 容易形成具有高支化度的硅氧烷溶胶产物, 不具备成丝性能^[13]。所以, 本实验选择盐酸作为催化剂。

理论上, 使 TEOS 完全水解时的 H₂O/TEOS 摩尔比为 4。研究表明当 H₂O/TEOS<4 时, 可生成具有纺丝性的溶胶, 而当 H₂O/TEOS≥4 时, 生成的溶胶

没有纺丝性^[11]。本文研究了在纺丝助剂存在下, 其他因素固定不变时, H₂O/TEOS 摩尔比对溶胶纺丝性能的影响, 结果如表 1 所示。其中 t₁ 为室温下纺丝液从开始到适合纺丝所用的时间, t₂ 为室温下纺丝液从适合纺丝到不能纺丝的时间。

当 H₂O/TEOS 低于 1.5 的时候(样品 A1 和 A2), 在浓缩过程中, SiO₂ 溶胶与 SCA 产生相分离, 如果继续浓缩, 溶胶还没有经过适合纺丝的阶段就发生了凝胶化, 因此该体系不具备纺丝性能。这是因为, 当 H₂O/TEOS 比例很低的时候, 体系内有大量未水解的 TEOS。由于 TEOS 不是 SCA 的良溶剂, 随着浓缩过程中丙酮含量的降低, SCA 会从体系中逐渐沉淀分离出来。

当 H₂O/TEOS 在 2.0~3.5 之间时(样品 A3~A6), 在浓缩过程中 SiO₂ 溶胶和 SCA 未产生相分离, 所形成的混合物都经过一个适合纺丝的阶段, 可以实现连续纺丝。这是因为, 当 H₂O/TEOS 提高的时候, TEOS 的水解相对完全, 未水解的 TEOS 较少。由反应(1)和(2)可知, 水解和缩聚所产生的溶胶是含有羟基的硅氧烷聚合物, 而 SCA 也是端部以羟基为主的聚合物, 因此两者具有较好的相容性, 相分离的倾向较小。H₂O/TEOS 比越大, TEOS 的水解生成的羟基越多, 溶胶与 SCA 的结构越相近, 所以它们的相容性越好, 体系也就越稳定。但是 H₂O/TEOS 过大时(A6), TEOS 水解会更容易生成三维网络结构^[14], 这种结构影响了溶胶分子与 SCA 的相容性, 导致体系稳定性降低。从表 1 可以看出, 随着 H₂O/TEOS 比增大, 体系到达纺丝点的时间 t₁ 逐渐缩短, H₂O/TEOS=3 时(样品 A5), 在较短时间内就可以进行纺丝并且纺丝液稳定性最好, 在室温下保持 24 h 以上无显著变化, 适合利用纺丝机进行连续纺丝, 因此最后确定以该组成制备纺丝液。经过浓缩后, 纺丝液最终组成为 SiO₂ 溶胶 11.2%, SCA 16.8%, 丙酮 72.0%(质量分数)。

表 1 H₂O/TEOS 比对 t₁ 和 t₂ 的影响
Tab. 1 Effect of H₂O/TEOS ratio on t₁ and t₂

样品	摩尔比				16% SCA/TEOS / (g • mL ⁻¹)	t ₁ / h	t ₂ / h
	TEOS	H ₂ O	HCl	Acetone			
A1	1	1.0	0.03	4.0	2.52	相分离	
A2	1	1.5	0.03	4.0	2.52	相分离	
A3	1	2.0	0.03	4.0	2.52	18	20
A4	1	2.5	0.03	4.0	2.52	17	26
A5	1	3.0	0.03	4.0	2.52	15	30
A6	1	3.5	0.03	4.0	2.52	12	15
A7	1	4.0	0.03	4.0	2.52	凝胶化	

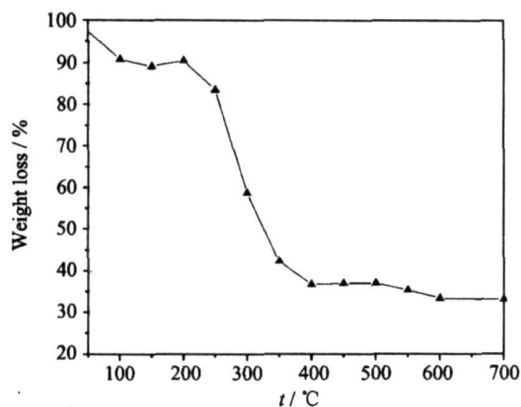


图1 凝胶纤维的热失重曲线

Fig.1 Weight loss of the gel fibers as a function of temperature

当 $H_2O/TEOS$ 增加到 4 或更高时, 在浓缩过程中, 溶胶转变成蜡状的凝胶. 这种凝胶无法与 SCA 溶液均匀混合, 不具备连续纺丝的性能. 这是因为, 当 $H_2O/TEOS \geq 4$ 的时候, 缩聚产生的硅氧分子链之间发生交联, 形成三维网状高分子, 导致体系凝胶化^[12]. 如果在溶胶开始凝胶化之前就与 SCA 溶液混合, 纺丝液的稳定性也很差, 几个小时之内, 由于溶胶分子之间的交联, 导致整个体系凝胶化, 变成果冻状, 失去纺丝性能.

2.2 热失重

对纤维进行热处理时一般采用 $2^\circ C/min$ 的升温速率, 而热失重分析仪设定的升温程序一般为 $10^\circ C/min$, 与实际相差较大. 升温速率对高分子的分解有重要的影响, 所以实验直接采用管式炉进行热处理, 从 $50^\circ C$ 升温到 $700^\circ C$, 每隔 $50^\circ C$ 取一个温度, 升温到设定温度即取出样品, 在空气中急冷后进行称重, 制订 TG 曲线, 结果如图 1 所示. 整个温度区间里有两个明显的失重阶段. 室温到 $150^\circ C$ 范围内纤维失重约 10%, 是原

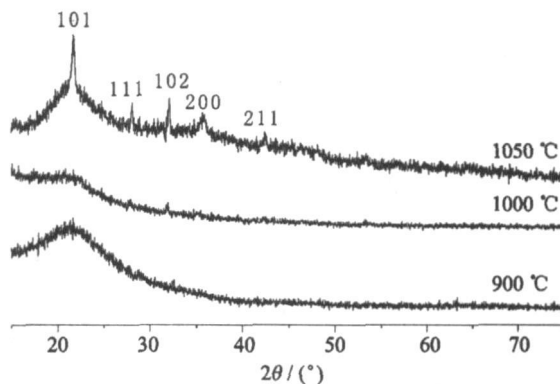


图2 纤维的 XRD 谱图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the fibers heat-treated

丝中溶剂和小分子挥发造成的. $200^\circ C$ 到 $400^\circ C$ 范围内纤维出现大幅度的失重, 约 55%, 是纤维中的有机相 SCA 的分解以及溶胶中化学结合的羟基等有机基团的分解造成. 为了避免 SCA 的快速分解给纤维带来缺陷, 在这一温度区间内缓慢升温, 使高分子缓慢分解并反应完全. $400^\circ C$ 之后, 纤维质量基本不再变化, 说明纤维在此温度下已经基本实现了陶瓷化. 整个过程纤维失重约 65%, 即陶瓷产率约 35%.

2.3 XRD 分析

将原丝分别升温至 $900^\circ C$ 、 $1000^\circ C$ 、 $1050^\circ C$, 图 2 是其 XRD 谱图. 在 $1000^\circ C$ 以下纤维呈非晶结构, 在 $1050^\circ C$ 时出现结晶峰, 同标准谱图对比之后确定形成的是 α 方石英. 一方面, 溶胶-凝胶法制备的 SiO_2 纤维的烧结温度远远低于其熔点, 在玻璃化转变温度附近 (约 $1000^\circ C$) 就可以使纤维烧结致密^[5]; 另一方面, 过高的温度使 SiO_2 纤维发生晶型转变, SiO_2 非晶态到方石英的转变过程会产生一定的体积收缩^[15], 并在纤维内部产生大量的缺陷, 降低纤维的强度. 所以, 热处理温度应控制在 $1000^\circ C$ 以内.

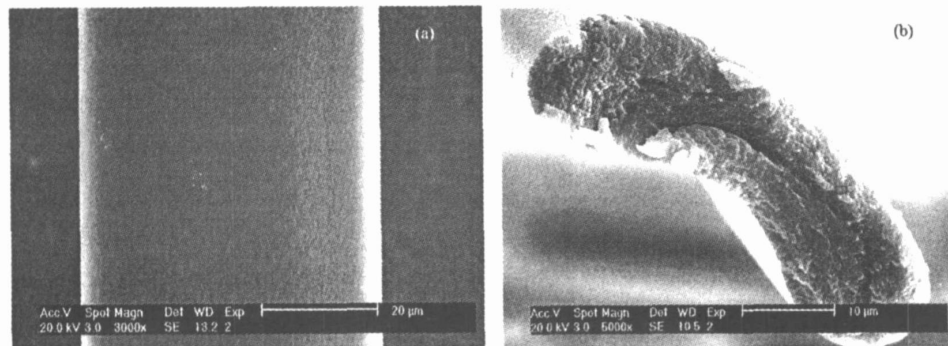


图3 凝胶纤维的表面及断面形貌

(a) 表面; (b) 断面

Fig.3 SEM of the gel fiber

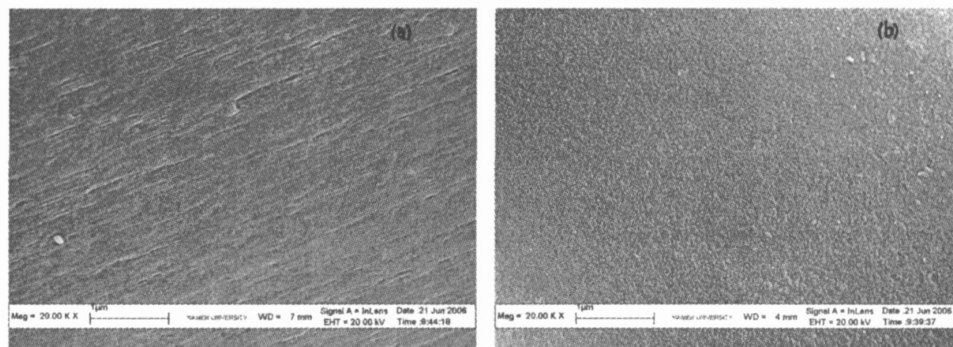


图4 1 000℃处理后纤维的表面及断面放大图

(a)表面; (b)断面

Fig.4 SEM of the fiber after thermal treatment at 1 000 °C

2.4 SEM分析

图3为未经热处理的SiO₂凝胶纤维SEM图.纤维表面有沿轴向的条状纹路.纤维断面呈腰鼓形,是典型的干法纺丝纤维的截面形状.干法纺丝时,纤维内部溶剂的快速挥发形成致密的表面层,随着内部溶剂的挥发,在表面比较弱的地方从一边或者两边塌陷,从而造成图3-b所示的纤维形貌.纤维的断口凸凹不平,具有明显的塑性变形的形态,这是由于凝胶纤维中含有SCA,而纯SiO₂凝胶纤维一般都呈脆性断裂形态.正是因为SCA的存在,与纯SiO₂凝胶纤维相比,本研究所制备的凝胶纤维具有较高的强度、柔韧性和连续性.

纤维经1 000℃烧结后断面收缩率约62%,轴向收缩率约12%.图4是经1 000℃处理后纤维表面和断面的放大图.纤维表面的条状纹路热处理后没有消失;从断面来看,纤维呈明显的脆性断裂形态,断口光滑,即使经过高倍放大后,断面没有明显的孔洞、裂纹等缺陷,组织均匀.

2.5 强度分析

取1 000℃处理后的SiO₂凝胶纤维进行强度测试,最高强度为226 MPa.从纤维的SEM图可以看出,烧结后的SiO₂纤维缺陷很少,组织均匀致密,应具有比测试值更高的强度.分析原因如下:首先,在原丝干燥过程中,纤维产生轴向扭转.热处理后,这种扭转无法消除,当纤维受力时,在扭转的交界处产生应力集中,直接影响纤维的强度.其次,在热处理的过程中,高分子分解时不均匀的收缩导致纤维产生局部弯曲,从而使纤维强度降低.

3 结论

(1)成功进行干法纺丝制备出连续的SiO₂凝胶纤维,并在空气中热解得到SiO₂纤维.

(2)研究表明,SCA显著提高了纺丝液的稳定性,即使在室温下保存24 h以上也不发生显著变化,克服了普通溶胶在可纺粘度范围内稳定性差、可纺时间短的缺点.当H₂O/TEOS摩尔比为3/1时,纺丝液具有优良的纺丝性.

(3)经1 000℃处理后的纤维为非晶态,断面比较致密,缺陷较少,但强度不是很高,推测是由纤维的扭转和弯曲引起的.

参考文献:

- [1] 熊兆贤,编.无机材料研究方法[M].厦门:厦门大学出版社,2001.
- [2] Zarzycki J. Past and present of sol-gel science and technology[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 1997, 8(1/3): 17- 22.
- [3] Bansal N P. Handbook of ceramic composites[M]. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005: 11- 16.
- [4] Quintin P, Berger M H, Bunsell A R. Mechanical and microstructural characterization of Nextel 650 alumina-zirconia fibres[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24: 2769- 2783.
- [5] Wilson D M. Statistical tensile strength of Nextel 610 and Nextel 720 fibres[J]. J Mater Sci, 1997, 32(10): 2535- 2542.
- [6] Deleglise F, Berger M H, Jeulin D, et al. Microstructural stability and room temperature mechanical properties of the Nextel 720 fibre[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21(5): 569- 580.
- [7] Murach J, Bruckner R. Preparation and structure sensitive investigations on silica glass fibers[J]. J Non-Cryst Solids, 1997, 211(3): 250- 261.
- [8] Shibata S. Sol-gel-derived silica performs for optical fibers[J]. J Non-Cryst Solids, 1994, 178: 272- 283.
- [9] Matejec V, Hayer M. Preparation of optical cores of silica optical fibers by the sol-gel method[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 1997, 8(1/3): 889- 893.

- [10] Jung K T, Chu Y H. Synthesis of mesoporous silica fiber using spinning method[J]. J Non-Cryst Solids, 2002, 298 (2/ 3): 193– 201.
- [11] 徐永东, 周万城, 张立同. 溶胶凝胶法 SiO₂ 玻璃纤维的制备及其析晶性[J]. 材料研究学报, 1994, 8(4): 343– 347.
- [12] Aegerter M A. Sol-Gel science and technology[M]. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 1989.
- [13] Brinker J, Scherer G W. Sol-Gel science: the physics and chemistry of Sol-Gel processing[M]. London: Academic Press, 1990: 109.
- [14] Kamiya K, Iwamoto Y, Yoko T, et al. Hydrolysis and condensation reactions of Si(OC₂H₅)₄ related to silica fiber drawing[J]. J Non-Cryst Solids, 1988, 100: 195– 200.
- [15] 曾人杰. 无机材料化学[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2001: 32– 35.

Preparation and Characterization of Silica Fibers via Sol-gel Method

SUN Li, ZHANG Li, CHEN Lifu*

(Advanced Materials Laboratory, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Continuous silica fibers were prepared from hydrolyzed tetraethyl orthosilicate (TEOS) sol, with hydrochloric acid as the hydrolysis catalyst and secondary cellulose acetate as the fiber-forming aid. The as-prepared gel fibers are converted into non-crystalline silica fiber on pyrolysis. X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermal analysis and mechanical testing were used to characterize the fibers. The effect of H₂O/TEOS ratio on the dope spinnability was studied. The stability of the sol was significantly improved by SCA which rendered the dope spinnable for over 24 h. The best result was obtained with H₂O/TEOS= 3, as the dope had excellent spinnability, high stability and good ceramic yield.

Key words: silica fibers; sol-gel; secondary cellulose acetate