

关于溶胶凝胶法制备的纤维材料

6.1 溶胶-凝胶法制备的纤维材料种类及基本工艺原理

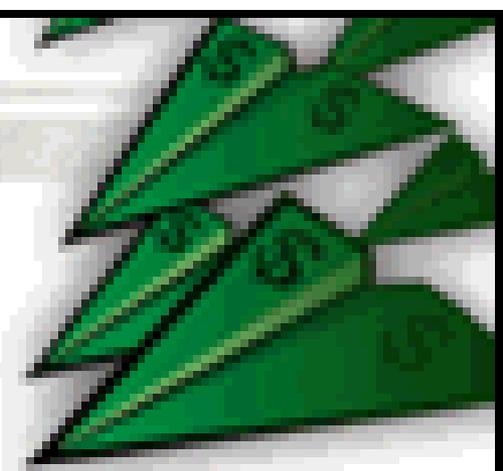
与传统的纤维材料制备方法相比，溶胶-凝胶法制备纤维材料具有以下**优点**：

- (1)纤维制品均匀度高；
- (2)原料各组分在溶液中可以达到分子水平的混合，容易控制早期结晶以及材料的显微结构；
- (3)溶胶-凝胶工艺过程温度低，可以在室温下纺丝成形，烧成温度也比传统温度低400~500℃；
- (4)当溶胶达到合适粘度后，可以在室温下干纺成形；
- (5)产品的纯度很高。

6.1.1 溶胶-凝胶法制备的纤维材料种类

到目前为止，溶胶-凝胶法可以制备大多数无机陶瓷纤维，例如氧化硅、氧化锆、氧化铝、氧化钛等氧化物纤维，SiC、TiC等碳化物纤维，同时还能制备莫来石、石榴石等多晶陶瓷纤维。

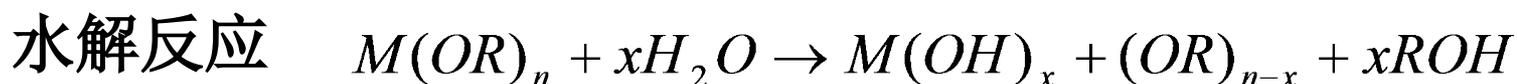
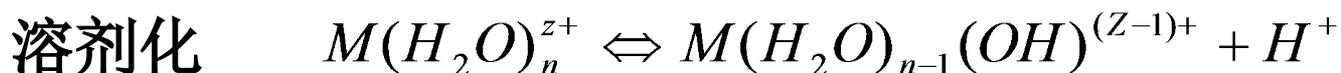
归纳起来，目前采用溶胶-凝胶法制备的典型无机纤维如表6-1所示。



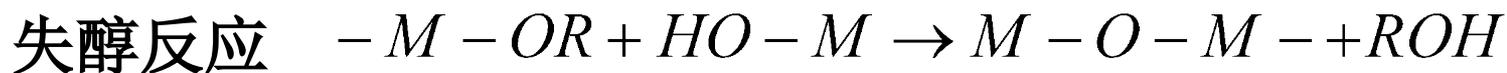
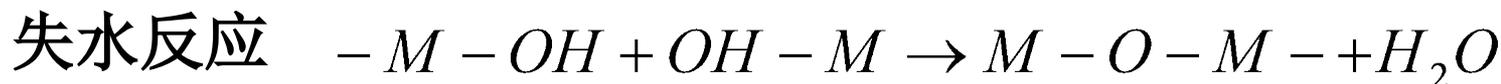
纤维组成	起始原料	制备方法	是否有市售
SiO_2	金属醇盐	连续	有
TiO_2	金属醇盐	不连续	—
ZrO_2	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—
Al_2O_3	金属醇盐, 无机化合物	不连续	有
$\text{ZrO}_2:\text{CaO}$	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—
$\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—
SiC	金属醇盐, 无机化合物	连续, 不连续	有
TiC	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—
$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—
$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	金属醇盐, 无机化合物	连续	有
BaTiO_3	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—
PbTiO_3	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—
LiNbO_3	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}$	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—
TiN	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—
Bi-Pb-Sr-Ca-Cn-O	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—
YBaCuO	金属醇盐, 无机化合物	不连续	—

6.1.2 溶胶-凝胶法制备纤维材料的基本工艺原理

(1) 前驱物的反应



缩聚反应：



(2) 工艺流程

以醇盐为例，工艺流程如图6-1

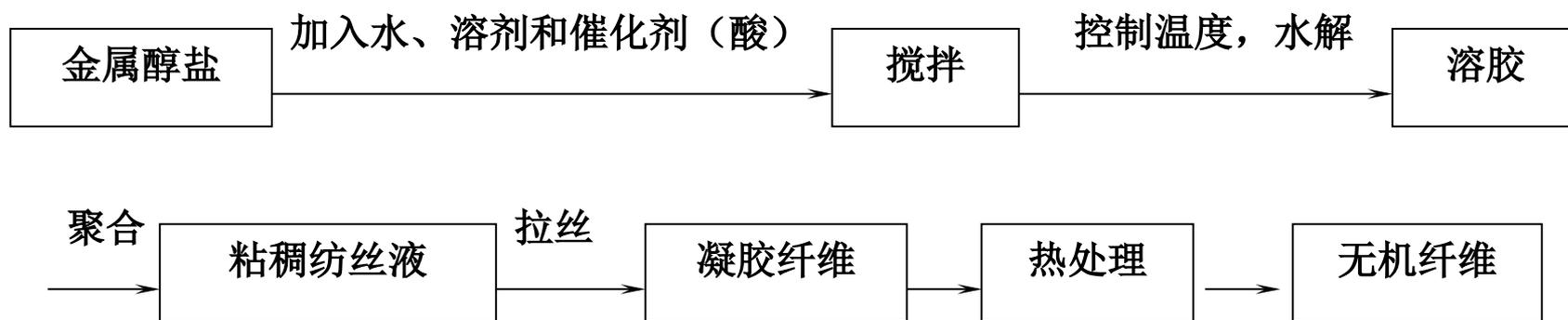


图6-1 采用溶胶-凝胶法制备无机纤维工艺流程

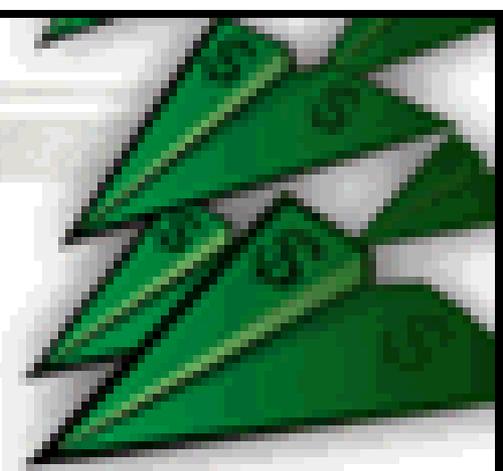
(3)影响溶胶可纺性的因素

1)原料及其配比

SAKKA的研究认为以醇为溶剂，同时控制加水量和适当的催化剂是得到可纺性溶胶的关键；NISHIO等人用无机盐、金属醇盐为原料，采用水溶性体系溶胶-凝胶法合成了氧化铝基可纺溶胶，并成功制备了莫来石纤维。这个体系中，pH值成为达到可纺性的关键因素。

2) 催化剂种类

在醇盐水解-缩聚产物结构控制中，催化剂种类往往起决定性的作用，这是由于酸、碱催化机理不同造成的。



6.2 溶胶-凝胶法制备SiO₂玻璃纤维

6.2.1 SiO₂玻璃纤维的现状

SiO₂玻璃纤维有多种，以**高硅氧玻璃纤维性能最好**，其英文名为High-Silica glass fiber，属于特种玻璃纤维。该纤维强度不高，但是它的耐高温性能非常好，可在900℃下长期使用，短时间可耐1200℃的高温，是一种优良的耐烧蚀材料和隔热材料，已在国防、宇航、黑色及有色金属熔体净化过滤方面获得应用，它是高科技纤维之一。

连续玻璃纤维工业奠基于上个世纪的30年代末，经过65年的发展，已形成一门独立的工业体系，目前连续玻璃纤维产品有数千个品种与规格，在国民经济各部门获得5万多种用途，成为现代工业材料家族中重要的一员。



目前，世界上三大玻纤公司是美国的OC公司，法国圣戈班集团的维托泰斯公司及美国的 PPG 公司。

按照玻纤生产能力，美国OC公司达到65万吨/年的规模，玻纤年销售额为10亿美元，它在全球各地共有20家玻纤工厂(包括合资企业)。

需要指出的是，近年来在国际玻璃纤维工业中，我国的玻纤工业异军突起，2002年底我国玻纤总产量已达36万吨，其中池窑拉丝的产量达15万吨之多。就国家而言，我国玻纤年产量(包括无碱、中碱玻璃纤维)已超过日本而居于世界第二位。

6.2.2 溶胶-凝胶法制备高纯玻璃纤维

6.2.2.1 典型的制备工艺

(1) 工艺流程

以分析纯硅酸乙酯为原料，无水乙醇为溶剂，盐酸为催化剂，用去离子水进行水解。制备工艺如图6-4所示。

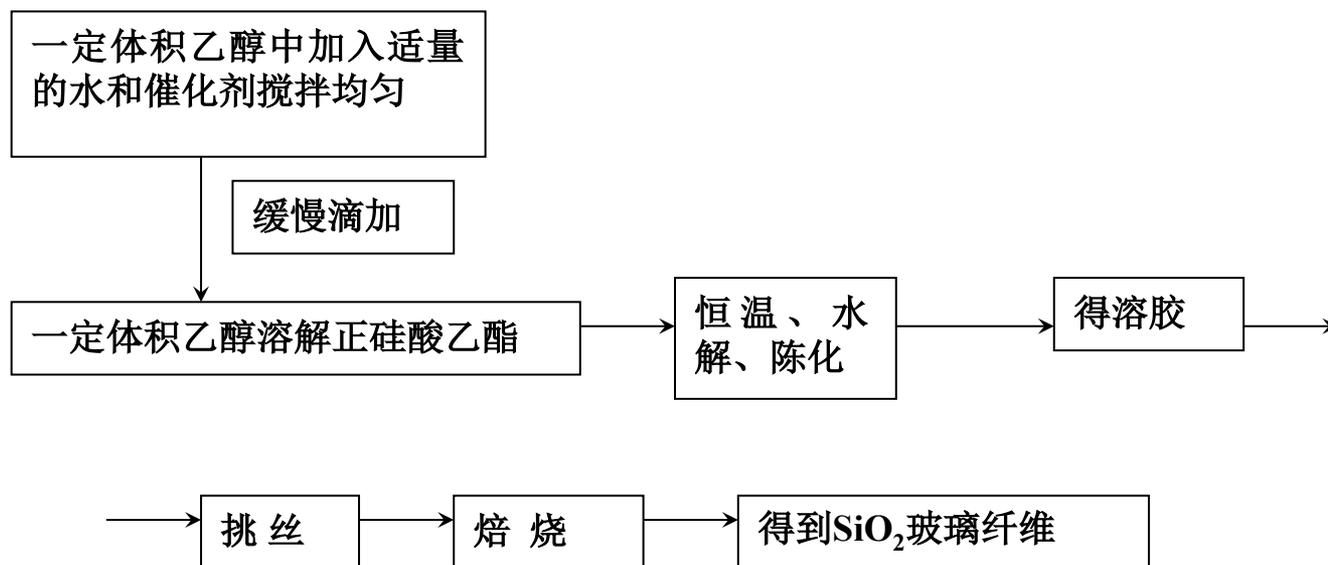


图6-4 典型的制备高纯 SiO_2 玻璃纤维的溶胶-凝胶工艺流程

(2) 影响因素

1) 水和盐酸加入量对水解时间和可拉丝时间的影响

表6-2 水和盐酸对水解时间和可拉丝时间的影响

特征时间		水解时间	可拉丝时间	水解时间	可拉丝时间	水解时间	可拉丝时间	水解时间	可拉丝时间
HCl (摩尔比)		0.0003		0.003		0.03		0.3	
H ₂ O (摩尔比)	1					24	—		
	1.5	240	—	240	—	36	12	6.3	0.7
	2	7.7	2.0	8.0	2.5	7.1	2.0	6.3	0.3
	3	7.7	1.5	6.3	1.0	5.2	1.2	2.5	0.0
	4	7.7	1.0	6.3	0.7	3.0	0.5	2.0	0.0

当盐酸加入量一定时，随着水量的增加，水解时间和可拉丝时间都逐渐缩短；当水量一定时，盐酸加入量的增加，水解时间和可拉丝时间也都缩短。

2) 水和催化剂对拉丝性的影响

水在体系中直接参与TEOS的水解反应，因此，水的加入量是直接影响水解聚合反应的程度和速度的最重要的因素。发生完全水解的理论值为 $H_2O/TEOS$ 为4。许多研究发现具有可纺性的溶胶 $H_2O/TEOS$ 在2.5~1之间。

最适宜拉丝的溶胶的 $H_2O/TEOS$ 应介于1和2之间，其粘度在 $10\sim 10^2 CP$ 之间变化缓慢，可以在较长的时间内连续拉丝。当 $H_2O/TEOS=1.5$ 时的粘度先较快地上升，接着粘度增加变缓，在 $80^\circ C$ 可保持可纺态2h，在 $25^\circ C$ 可延长至10h以上。

对于用盐酸催化的试样，均呈现不同程度的可纺性，用氨水催化的溶胶不可纺，直至形成湿凝胶。**酸是制备凝胶纤维的有效的催化剂。**

拉丝性对水和盐酸的加入量非常敏感。当水和盐酸加入量都很少时，即使水解时间很长(240h)，溶胶粘度仍很低，在有效的时间内没有拉丝性；盐酸量过多时((0.3mol比)，拉丝性极差；只有当水和盐酸加入量度较适中时，溶胶才表现出良好的拉丝性，而且在水量物质的量之比为1.5mol，盐酸物质的量之比为0.03mol时，溶胶的拉丝性最佳。

3) 水解温度对TEOS水解的影响

溶胶在不同温度下达到可纺态的时间（水解时间）如下表，可见，在一定范围内，温度越高，溶胶达到可纺态的时间越短，TEOS的水解聚合反应越快。

表 6-3 水解温度对水解时间的影响

温度 (°C)	25	30	60	80
水解时间 (h)	400	180	24	3

4)水和盐酸加入量对析晶性的影响

①大量的试验研究得知：当水量物质的量之比为1.5时，所得 SiO_2 玻璃的析晶量都很低，而当水量超过物质的量之比1.5后，析晶量则显著增加。

②当盐酸量一定时，随着加水量的增加，析晶量也随之增加；加水量一定时，随着盐酸加入量的增加，析晶量也随之增加。

③随着水量的增加，水解程度愈完全，体型网络结构增多，断键程度减少，析晶量也随之增加。而当水量一定，盐酸量的增加对析晶量的影响，主要表现在减少断键程度。而盐酸量的增加，使得水解和聚合反应程度进行得较彻底，凝胶中包裹的乙氧基和羟基减少，玻璃化后残留得断点少，因此析晶量增加。



6.2.3 不同方法制备的高纯SiO₂纤维的结构及其形成

为了比较不同方法制备石英玻璃纤维的结构，对熔融喷吹成纤法、沥滤法和溶胶-凝胶法三种玻璃纤维进行测试。

表 6-3 不通方法制备的SiO₂纤维的化学成分(w%)

试样	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO+ MgO	Fe ₂ O ₃	其他
熔融喷吹成纤玻璃纤维	99.90	0.02	0.00	0.02	0.03	0.02	0.01
沥滤玻璃纤维	99.69	0.11	0.15	0.01	0.02	0.01	0.01
溶胶-凝胶玻璃纤维	99.95	0.02	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00

1) 网络结构特征

不同方法制备的 SiO_2 纤维具有不同的网络结构特征：熔融法纤维的网络结构以层状和架状为主，断键很少；溶胶-凝胶法纤维的网络结构以链状和层状为主，断键较多；沥滤法纤维的网络结构以链状为主，断键最多。与块状熔融石英玻璃相比，三种纤维的断键程度都很高，三维网络连接程度都很低。

2) 断键上连接的原子团

熔融法纤维的断键上连接的是 CO_2 ， N_2 ， CH_4 ， H_2S 等，而另两种纤维上连接的主要是 OH 。这与制备方法的特点有关，熔融法纤维是用氧-乙炔焰喷吹而制成的，喷吹过程中，当 $\text{Si}-\text{O}$ 键断裂时，氧和乙炔反应生成的气体分子(主要是 CO_2)就连接到断键上。在溶胶-凝胶法纤维的制备过程

中，正硅酸乙酯水解生成 $\text{Si}(\text{OH})_n(\text{OR})_{4-n}$ ，(其中 $n \leq 4$)，两个 Si-OH 发生缩聚，形成 Si-O-Si 键，纤维中的 OH 主要是在溶胶聚合过程中包入的。

3) 原子间距

三种纤维的近邻 Si-Si 峰值都明显低于块状石英玻璃，纤维中每出现一个断键，就减少一个近邻 Si-Si 原子对，由于纤维的断键程度远高于块状玻璃，从而在径向分布函数曲线上，三种纤维的近邻 Si-Si 峰值都明显降低。三种纤维的断键百分数都很高，由于断键，使本来应为近邻 Si-Si 的原子对之间增加一个氧原子，从而使近邻 Si-Si 减少，次近邻 Si-Si 增多。

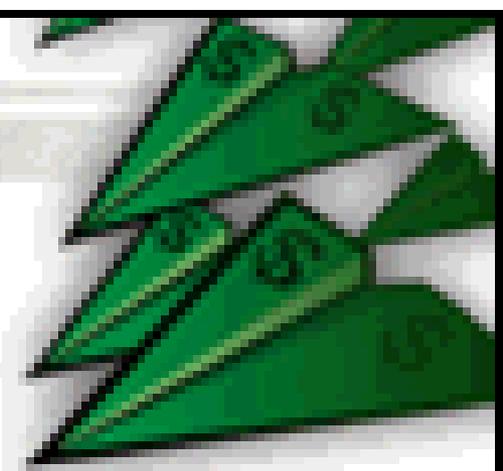
6.2.4溶胶-凝胶法制备含ZrO₂的玻璃纤维

6.2.4.1制备方法

A) 溶胶的配制 SiO₂溶液的配制：将Si(OC₂H₅)₄与部分无水乙醇C₂H₅OH混合搅拌，缓慢加入H₂O+HCl的乙醇溶液，搅拌1h使其均匀，静置于室温下。ZrO₂-SiO₂的溶液的配制：称取一定量五水硝酸锆，将其溶于无水乙醇，然后与Si(OC₂H₅)₄的乙醇溶液混合，混合液中缓慢加入H₂O、HCl的乙醇溶液，配制好7ZrO₂·93SiO₂的溶液，静置于室温下。

B) ZrO₂-SiO₂凝胶纤维的拉制 将配置好并放置于室温下的溶液细心观察并测定溶液粘度随时间的变化曲线，在最佳可纺粘度内拉制SiO₂与7ZrO₂·93SiO₂凝胶纤维丝。

C) 凝胶纤维的热处理 将7ZrO₂·93SiO₂凝胶纤维在马弗炉中以2℃/分的升温速度分别加热到500~700℃即可得到玻璃纤维。



将热处理后的 SiO_2 与 $7\text{ZrO}_2 \cdot 93\text{SiO}_2$ 玻璃纤维放入 90°C 2mol/L NaOH溶液中煮沸半小时，用水冲洗，烘干称重并与煮沸前比较，并在放大倍数为400倍的显微镜下观察，发现单硅纤维侧壁呈凸凹不平状，间隔有微小气泡，中间部位还有空隙，而含锆纤维表面基本无变化，碱煮沸后失重情况如下表。这说明含锆玻璃纤维的耐化学腐蚀能力明显高于纯 SiO_2 玻璃纤维。

表 6-4 SiO_2 与 $7\text{ZrO}_2 \cdot 93\text{SiO}_2$ 碱侵蚀后失重情况

纤维系统	侵蚀前 G_1 (g)	侵蚀后 G_2 (g)	$\Delta G = G_1 - G_2$ (g)	$\Delta G / G_1$ (%)
SiO_2	0.1093	0.0928	0.0165	16.096
$7\text{ZrO}_2 \cdot 93\text{SiO}_2$	0.2309	0.2275	0.0034	1.473

6.2.5 玻璃纤维的应用前景与目前的市场机遇及面临的挑战

玻璃纤维具有广阔的市场前景，目前玻璃纤维工业发展面临的市场机遇，这些机遇不仅在发达国家存在，对我国也有极为现实的意义。

主要应用领域

电子工业

路上交通工具

基础设施

风力发电

建筑市场

代石棉制品

光缆加强芯

玻璃钢渔船

玻纤屋面防水材料

单层涂覆玻纤窗纱

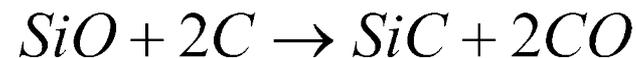
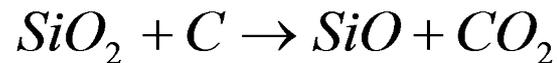
玻璃纤维涂层织物

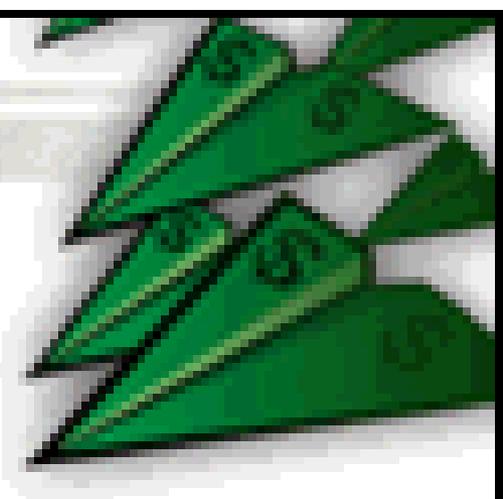
6.3 溶胶-凝胶法制备其它陶瓷纤维

6.3.1 SiC晶须及纤维的制备

6.3.1.1 SiC晶须及纤维的溶胶-凝胶制备原理

通过炭质醇溶胶超临界流体干燥制得的纳米炭，在氩气氛下经过高温热处理后，其化学组成为98.71Wt% C；0.34 Wt % N；0.13 Wt % O和0.82Wt % S。





6.3.1.2 SiC晶须及纤维的溶胶-凝胶制备方法

(1) 二元炭质-二氧化硅干凝胶-气凝胶的制备

采用正硅酸乙酯(TEOS)和炭质水性中间相为原料。将水性中间相浸入丙酮溶剂中，放置一周后形成溶胶。用无水乙醇交换沉淀物中的丙酮，得到炭质醇溶胶。将一定量的正硅酸乙酯(TEOS)与无水乙醇混合配制成约1M的溶液。缓慢滴加入稀氨水形成硅溶胶，将硅溶胶用无水乙醇洗至中性，制得硅醇溶胶。预先测得硅醇溶胶和炭醇溶胶中的 SO_2 和炭的含量。将炭醇溶胶与硅醇溶胶按约高于3:1的摩尔比在搅拌下进行混合，形成二元炭质-硅醇溶胶。将二元溶胶进行常压干燥和超临界流体干燥分别制得二元炭质-二氧化硅干凝胶和气凝胶。

(2) SiC晶须和纤维的制备

将二元干凝胶和气凝胶分别装入带盖的石墨坩埚内，然后将坩埚放入硅钼棒炉的Ar气氛高铝质管中进行加热。在1300~1500℃的温度条件下维持所需温度1~3小时合成了SiC晶须，升温速率控制为3℃/分，所制得的产物则为SiC晶须或纤维。

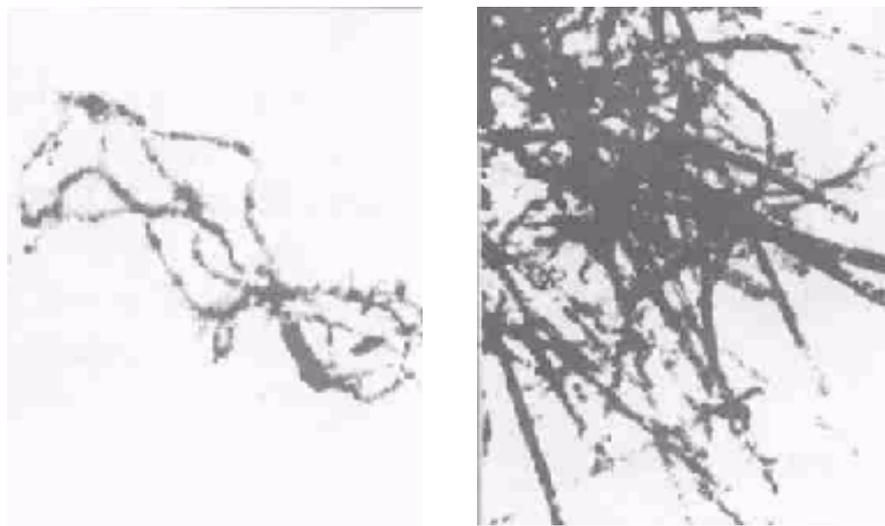


图6-5采用溶胶-凝胶法制备的SiC晶须和纤维的TEM图片

6.3.2 铁电压电陶瓷纤维

溶胶凝胶工艺的**主要特点**有：(1)可在较低温度下得到功能陶瓷纤维；(2)可以制得均匀性好、纯度高的纤维；(3)可以获得熔融法难以制得的一些纤维。

影响纤维结构的因素主要有溶液的流变学特性，原材料包括溶剂的种类，催化剂种类及含量，溶胶中的水量，溶液的粘度、反应温度、热处理过程等。

下表给出了溶胶凝胶工艺制备功能陶瓷的纤维的一些例子。

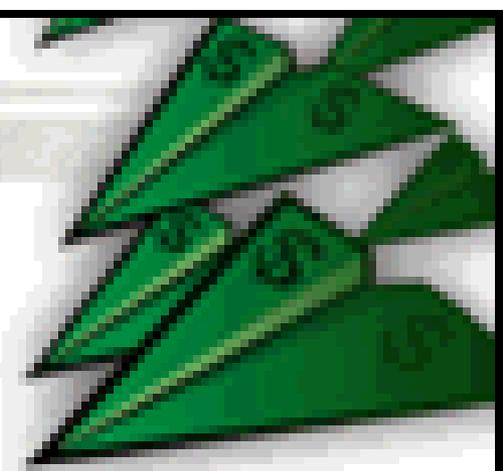
表 6-5 溶胶凝胶工艺制备功能陶瓷的纤维

纤维	特性
BaTiO_3	铁电, 压电, 电光
PbTiO_3	非线性光学, 铁电
PZT	压电, 铁电
PLZT	光学
LiNiO_3	压电, 非线性光学
YbaCuO	超导
Bi(Pb)SrCaCuO	超导
TiO_2	绝缘
Zr(Y)O_2	耐热, 纤维增强
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	离子电导
TiN	电导

6.3.2.1 LiNbO₃陶瓷纤维

LiNbO₃是一种重要的铁电压电材料，可用于SAW器件和电光器件中，LiNbO₃单晶纤维可用作电光调制器、谐波发生器和参量振荡器，一般由激光加热熔融法生长。

Hirano等人用Li(OC₂H₅)、Nb(OC₂H₅)₅、H₂O、C₂H₅OH合成前驱体溶液，通过选择合适的浓度、加水量，得到可拉丝的溶胶，制作了LiNbO₃凝胶纤维，把凝胶纤维在400℃~600℃之间进行热处理，加热速率为1℃/min，可得到直径为10~100μm的单相LiNbO₃纤维。在500℃保温1 h 热处理获得的晶态LiNbO₃纤维，其密度为理论密度的90%以上，室温介电常数约为10，与由固相反应制得的多晶LiNbO₃材料一致，但比单晶的小。另外，LiNbO₃纤维的介电损耗为0.01~0.02。



6.3.2.2 BaTiO₃和PbTiO₃陶瓷纤维

Yoko等人采用溶胶凝胶工艺制备了BaTiO₃纤维，前驱体溶液由Ti(OiC₃H₇)₄、Ba(OC₂H₅)₂、H₂O、C₂H₅OH、CH₃COOH组成，在系统中，须加入大量的CH₃COOH，以获得可拉丝溶胶。把凝胶纤维加热至600℃以上可获得单相钙钛矿BaTiO₃纤维。

通过控制Pb、Ti复合醇盐的部分水解可获得制备PbTiO₃纤维的溶胶。Kamiya等人的研究结果显示，含水量少的溶胶有利于获得更好的非晶PbTiO₃纤维，而含水量大的溶胶对于获得高结晶度的钙钛矿PbTiO₃纤维效果更佳。

6.3.2.3 PZT陶瓷纤维

PZT是最重要的铁电压电材料，其应用非常广泛。溶胶-凝胶法制备PZT陶瓷纤维的设备如下图。

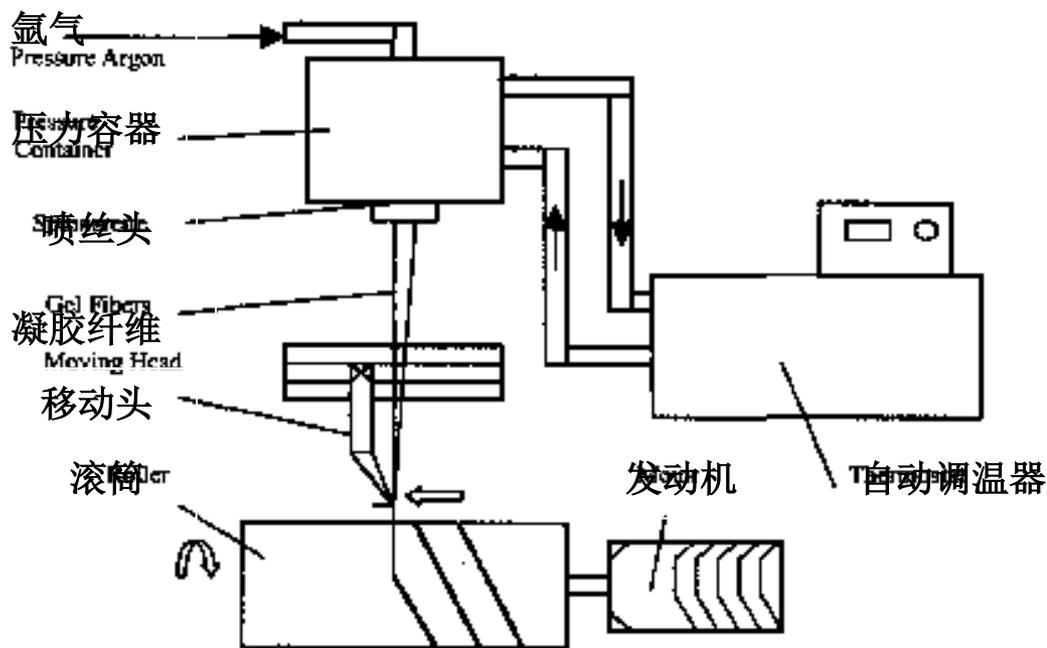


图6-6 PZT连续纤维溶胶-凝胶纺丝装置

溶胶-凝胶法制备PZT陶瓷纤维的工艺流程

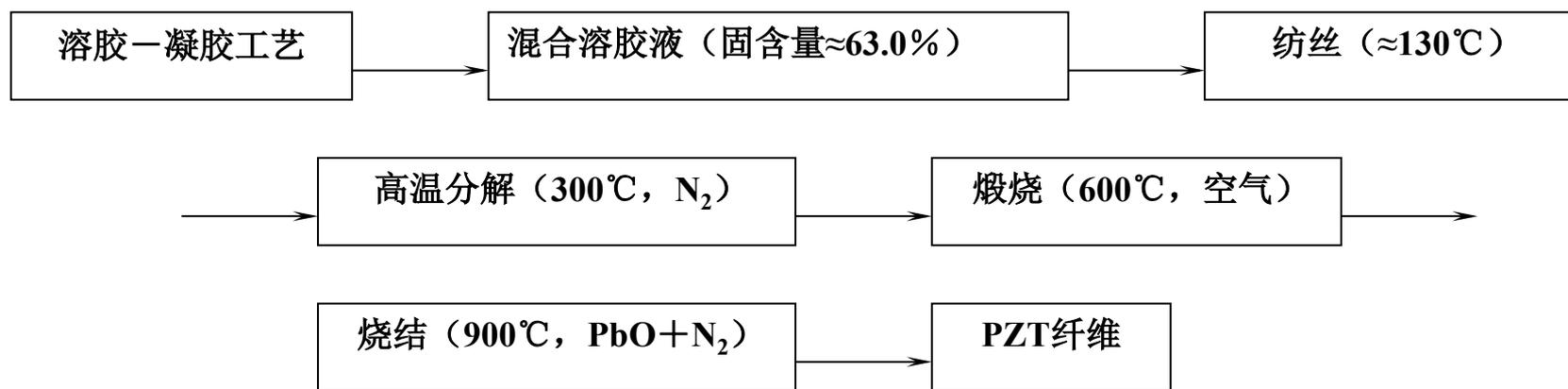
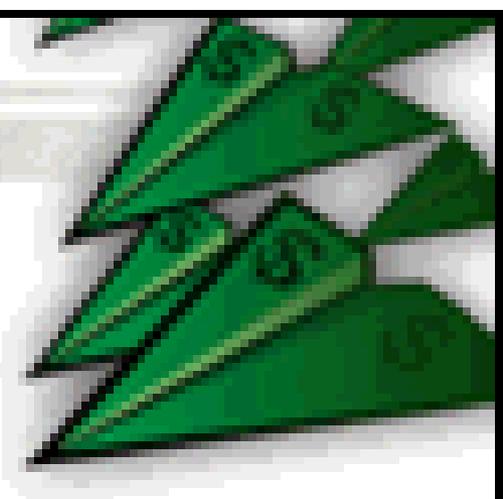


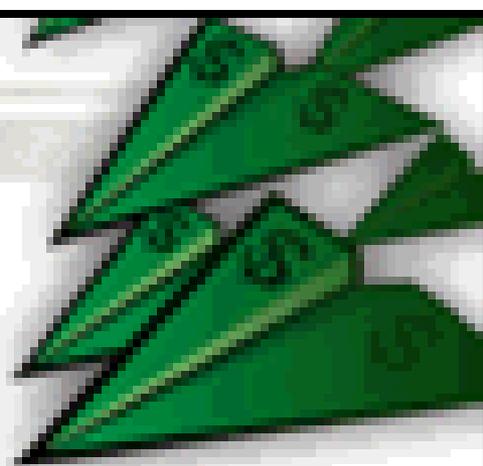
图6-7 德国Fraunhofer硅酸盐研究所制造PZT纤维工艺流程

6.3.3 高温超导纤维

溶胶凝胶工艺制备高温超导纤维，一般用金属醇盐或醋酸盐为原料合成可拉丝溶胶。

Uchikawa等人用金属醇盐的前驱体溶液制成了转变温度为90 K，零电阻温度为80 K的YBaCuO超导纤维。纤维直径100 μm 。

用醋酸盐的前驱体溶液拉制Bi(Pb)SrCaCuO超导纤维，在溶液中加入酒石酸，溶液均匀，可拉丝性良好，把凝胶纤维加热至835~845 $^{\circ}\text{C}$ 保温40 h，升温速率为0.33 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时，得到 $T_c(0)=98\text{ K}$ 的实心超导纤维；而当升温速率为5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时，纤维是空心的，其 $T_c(0)=64\text{ K}$ 。



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/415320212012012011>