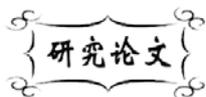


中图分类号: TQ342
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 05-0355-07
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2018.03.001



静电纺丝法制备超细氧化锆纤维

李 茹¹, 高惠芳², 齐学礼¹, 张铭霞¹, 唐建新¹, 唐 杰¹, 孙国勋¹

¹ 山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255086;

² 上海空间电源研究所 上海 200245

摘 要: 采用一锅法制备了氧化锆前躯体纺丝液聚乙酰丙酮锆。利用静电纺丝工艺制备了超细氧化锆纤维, 直径达到 100 nm ~ 500 nm。研究了静电纺丝工艺参数 (纺丝电压、固化距离、注射泵的推进速度、溶胶粘度等) 对氧化锆纤维性能的影响。实验表明, 当纺丝电压为 20 KV、固化距离为 12 cm、注射泵推进速度为 1.0 mL/h、溶胶粘度为 2.0 Pa·s 时, 纺出纤维直径细, 纤维连续且均匀。

关键词: 氧化锆纤维; 电纺丝; 纺丝电压; 固化距离; 推进速度

Ultrafine Zirconia Fibers Prepared by Electrospinning

LI Ru¹, GAO Hui-Fang², QI Xue-Li¹, ZHANG Ming-Xia¹, TANG Jian-Xin¹,
TANG Jie¹, SUN Guo-Xun¹

¹ Shandong Research & Design Institute of Industrial Ceramics, Zibo 255031, China

² Shanghai Institute of Space Power-Sources, Shanghai 200245, China

Abstract: In this experiment, polyacetylacetonatozirconium as the spinning solution of zirconia fibers was prepared by sol-gel method. Ultrafine zirconia fibers measuring 100 nm ~ 500 nm in diameter were prepared by electrostatic spinning process. We researched the influence of the electrospinning voltage, solidification distance, push speed and viscosity on fibers' morphology and structure. It was found that electrospinning voltage at 20 KV, solidification distance within 12 cm, push speed at 1.0mL/h, viscosity at 2.0 Pa·s were suitable for electrospinning. The prepared zirconia fibers were characterized by scanning electron microscope (SEM) and chemical analysis.

Keyword: Zirconia fibers; Electrostatic spinning; Electrospinning voltage; Solidification distance; Push speed

收稿日期: 2018-03-15

收到修改稿日期: 2018-09-28

第一作者: 李 茹 (1986 -), 女, 山东泰安人, 工程师。E-mail: lr282@163.com。

通讯作者: 张铭霞 (1967 -), 女, 山东泰安人, 教授级高工。E-mail: mingxiazhang@163.com。

氧化锆纤维具有耐高温、抗氧化、耐腐蚀、热导率低、热容小以及抗热震性好等优点^[1,2], 被广泛应用于航天航空隔热与结构增强材料、导弹和火箭发动机内衬与喷管用高温稳定隔热材料以及超高温烧结炉、晶体生长炉衬等^[3]。制备 ZrO_2 纤维的方法有浸渍法、共混纺丝法、溶胶-凝胶法等。浸渍法^[4,5]是将粘胶丝或整个织物浸在饱和锆盐溶液中, 再经过干燥、热解和煅烧, 得到氧化锆纤维或织物。该方法制备过程中纤维体积收缩较大, 制备的纤维强度较低, 不能得到致密且连续的 ZrO_2 纤维。共混纺丝法^[6]是将纳米氧化锆粉末或锆盐与有机聚合物直接混合获得纺丝液, 经过纺丝、热处理后得到 ZrO_2 纤维。该方法制备得到的前驱体纤维锆含量低、工艺复杂, 得到的纤维强度低、连续性差。溶胶-凝胶法通过合成 $Zr-O$ 聚合长链的前驱体溶胶纺丝液, 经纺丝、热处理后获得 ZrO_2 纤维, 该方法制得的纤维结构均匀, 强度高, 反应易于控制, 可实现过程的精确调控^[7-11]。氧化锆纤维成纤技术有玻璃棒拉丝^[12]、干法纺丝^[13]、喷吹成纤^[14]、静电纺丝法^[15-17]和离心甩丝法^[18]等。其中静电纺丝法可以快速且直接地将材料制成纳米直径的纤维。

本文采用溶胶-凝胶法制备了聚乙酰丙酮锆前驱体纺丝液, 所有试剂一次添加完成, 一锅法制备前驱体纺丝液, 其制备工艺简单。实验采用静电纺丝工艺制备了纳米级氧化锆纤维, 并通过控制硝酸钇 $[n(Y_2O_3)/n(ZrO_2) = 5\% \sim 6\%]$ 的加入量得到了立方相氧化锆纤维。在纺丝过程中未添加任何的纺丝助剂, 与传统工艺^[15,19]相比, 在制备氧化锆纤维过程中, 不必考虑纺丝助剂加入量问题及热处理时纺丝助剂的去除问题, 方法简便易行。

1 实 验

1.1 试 剂

本研究使用的试剂包括氧氯化锆 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)、硝酸钇 $[Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 、乙酰丙酮、乙二胺、乙醇等。所有原料均为分析纯。

1.2 聚乙酰丙酮锆前驱体纺丝液的制备

之前本课题组已经报道过前驱体纺丝液的制备方法^[20]: 以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 为原料, 乙酰丙酮为络合剂, 乙二胺为促进剂, 按照 $n(ZrOCl_2 \cdot 8H_2O)$: $n(\text{乙酰丙酮})$: $n(\text{乙二胺}) = 1:1.3:1$ 的比例称取三种溶剂溶于乙醇中, 然后加入 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ $[n(Y_2O_3)/n(ZrO_2) = 5\% \sim 6\%]$, 密封, 50°C 恒温水浴中搅拌 6 h。待反应完全后采用抽滤装置过滤除去反应产生的沉淀, 获得滤液; 最后在 40°C 减压条件下浓缩滤液, 获得具有一定粘度的可纺性溶液。

1.3 静电纺丝法制备氧化锆前驱体纤维

静电纺丝法的原理参照文献 [21], 图 1 为装置示意图。实验具体操作为: 将前驱体溶液加入到注射器内, 并将注射器固定到注射泵上。注射器与针头中间用聚四氟乙烯管连接, 管子另一端连接一个内径约为 0.84 mm 的注射器针头。

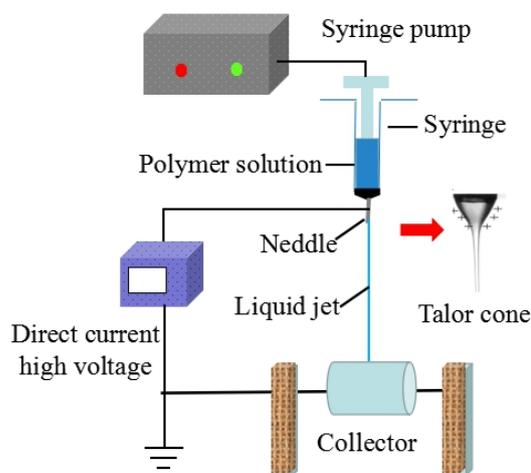


图 1 静电纺丝装置示意图
Figure 1 Schematic diagram of the electrospinning device

将注射器针头与高压电源正极相连。针头正下方为滚筒接收器。在喷头与接收器之间施加电压，前驱体溶液在电场力作用下，被拉成纳米级氧化锆纤维落到接收板上。

1.4 前驱体纤维的热处理过程

将前驱体纤维进行热处理即可最终制备氧化锆纤维。热处理制度为：从室温开始，以 2°C/min 的速率升温至 200°C，而后以 0.5°C/min 的速率升温至 600°C，进而以 2°C/min 的速率升温至 800°C；在 800°C 保温 1 h 后，以 5°C/min 的速率升温至 1200°C 再保温 1 h；最后自然冷却至室温。

1.5 表 征

采用深圳市通力微纳科技有限公司的 TL01 型静电纺丝设备制备氧化锆前驱体纤维；采用上海恒平科学仪器有限公司的 NDJ-8S 型数字旋转粘度计用于测试前驱体纺丝液的粘度；采用美国 FEI 公司的 Sirion 200 型扫描电子显微镜 (SEM) 表征 ZrO₂ 纤维的表现形貌；采用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 表征 ZrO₂ 纤维的物相。

2 结果与讨论

2.1 前驱体纺丝液的简单表征

实验制备的前驱体纺丝液为橙黄色，如图 2 (a) 所示。采用玻璃棒拉丝法对纺丝液纺丝情况进行了简单的试验，结果如图 2 (b) 所示，所得到的纤维长度约 200 cm，可纺性较好。

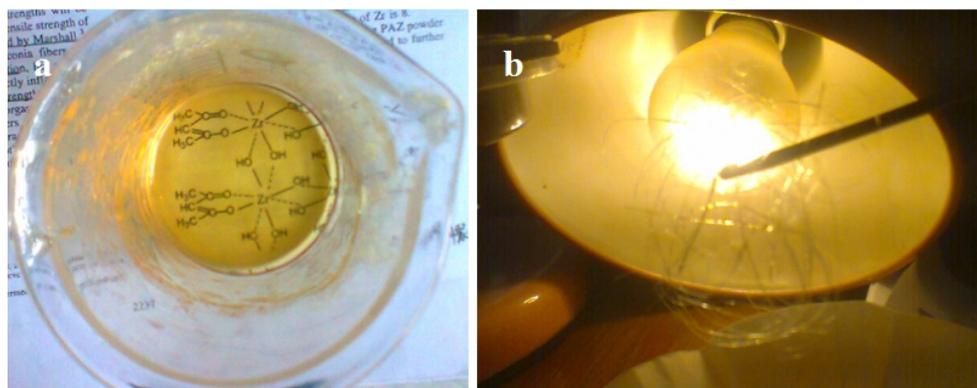


图 2 (a) 前驱体纺丝液的宏观图片；(b) 玻璃棒拉丝试验检验纺丝液的可纺性

Figure 2 (a) Digital photo of the precursor spinning solution; (b) Test of the spinnability of the spinning solution by glass rod drawing method

表 1 纺丝电压对纤维形态的影响

Table 1 Effect of spinning voltage on fiber morphology

No.	Spinning voltage / KV	Phenomena
1	8	Began to appear Taylor cone
2	10 ~ 13	Spray slow, not continuous
3	14	Spinning stability, fiber thick
4	16	Spinning stability, fiber thick
5	20	Spinning stability, fine and uniform fiber
6	22	Fiber diameter thicker

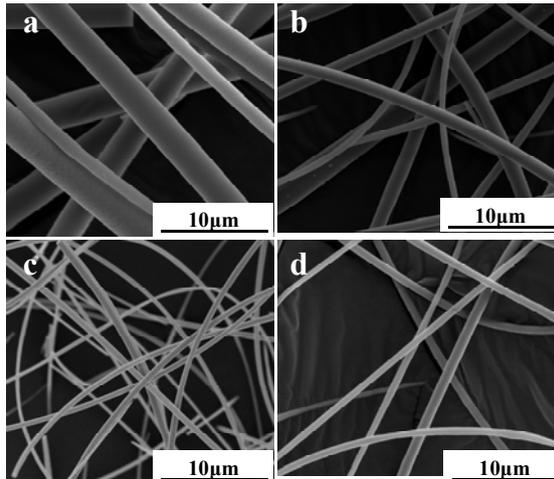


图 3 纺丝电压分别为(a) 14 KV、(b) 16 KV、(c) 20 KV、(d) 22 KV 时制备的氧化锆纤维扫描电镜照片

Figure 3 SEM images of zirconia fibers fabricated with spinning voltage of (a) 14 KV, (b) 16 KV, (c) 20 KV and (d) 22 KV

2.2 电压对纺丝性能的影响

电压对纤维形态具有重要的影响。研究表明,电压较小时有很多串珠黏附在纤维中^[15]。这主要是因为,在静电纺丝过程中,由于溶剂挥发,有的珠串塌缩形成囊状结构,没有在纤维黏附于接收板之前将其与纤维拉开。实验发现,可以通过增加纺丝电压来减少珠串结构。另外,增加纺丝溶液粘度或减小喷头孔径也有较好的效果。一般在加压至 8 KV 时液滴会出现明显的形变,标志着电场力开始作用于液滴并且开始平衡表面张力。14 KV ~ 16 KV 这一区间是静电纺丝的工作阶段,电压升高,纤维直径降低。控制纺丝液粘度为 2.0 Pa·s、固化距离为 12 cm、注射泵推进速度为 1.0 mL/h,研究了纺丝电压对纺丝性能的影响,结果如表 1 和图 3 所示。可以看出,当纺丝电压为 14 KV ~ 16 KV 时,纺丝设备能够喷出

细且稳定的纤维,但纺出纤维较粗,其平均直径为 2.4 µm。当纺丝电压当纤维纺丝电压在 20 KV 时,纺出的纤维细且均匀,直径约为 200 nm。因此我们将纺丝电压选择为 20 KV。

2.3 注射泵的推进速度对纺丝性能的影响

流速是影响静电纺丝纤维形貌的另一重要参数。随着流速增大,纤维直径增加,纤维表面的孔径也增大。同时,流速增大也导致了更明显的串珠结构。控制纺丝液粘度为 2.0 Pa·s、固化距离为

表 2 推进速度对纤维形态的影响

Table 2 Effect of pump speed on the fiber morphology

No.	Pump speed mL·h ⁻¹	Phenomena
1	0.5	Spinning is not continuous, easy to plug the needle
2	0.8	Spinning slightly continuous, needle occasionally block
3	1.0	Spinning continuous and uniform
4	1.5	Fibers were prone to beaded structure
5	2.0	Fiber bead was significantly increased

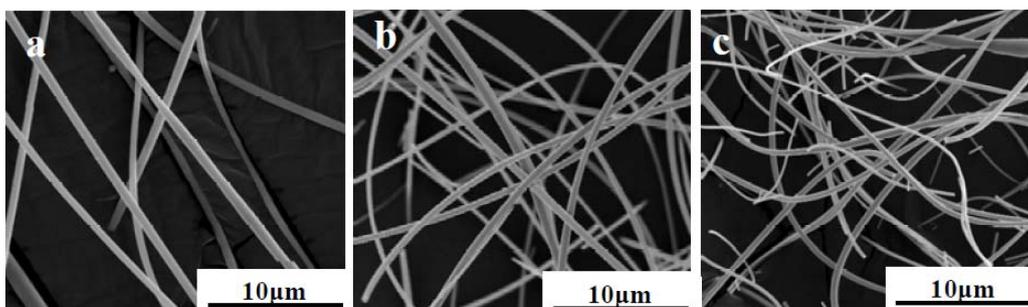


图 4 不同推进速度制备的氧化锆纤维扫描电镜照片: (a) 0.8 mL/h; (b) 1.0 mL/h; (c) 1.5 mL/h

Figure 4 SEM images of zirconia fibers fabricated with different pump speeds: (a) 0.8 mL/h; (b) 1.0 mL/h; (c) 1.5 mL/h

12 cm、纺丝电压为 20 KV，研究了注射泵推进速度对纺丝性能的影响，结果如表 2 和图 4 所示。可以看出，当流速分别为 0.5 mL/h 和 0.8 mL/h 时，纺丝速率低且容易堵塞针头。当流速为 1.0 mL/h 时，纺出纤维连续且均匀。流速分别为 1.5 mL/h 和 2.0 mL/h 时，纤维表面有很多串珠结构，这主要是因为纺丝速率太快时纤维束得不到充分拉伸，很多液滴落在接收器上。因此流速选择为 1.0 mL/h 最佳。

2.4 固化距离对纺丝性能的影响

聚合物液滴经喷嘴喷出后，在空气中伴随着溶剂挥发，聚合物浓缩固化成纤维，最后被接丝装置接受。对于不同的体系，固化距离对纤维直径的影响不同。控制纺丝液粘度为 2.0 Pa·s、纺丝电压为 20 KV、注射泵推进速度为 1.0 mL/h，研究了固化距离对纺丝性能的影响，如果如表 3 所示。从表中数据可以看出，当固化距离分别为 10 cm、12 cm 和 15 cm 时，纺丝相对较稳定。进一步通过扫描电镜观察纤维微观形貌发现 (图 5)，当固化距离为 12 cm 时，直径最细且较均匀，因此选择最佳固化距离为 12 cm。

表 3 固化距离对纤维形态的影响

Table 3 Effect of solidification distance on fiber morphology

NO.	Distance / cm	Phenomena
1	7	Spinning severe, unstable
2	10	Spinning stability, smaller diameter
3	12 ~ 13	Spinning stability, fine diameter
4	15	Spinning slower, thicker diameter
5	17	Spinning is slow
6	20	Curing in the air

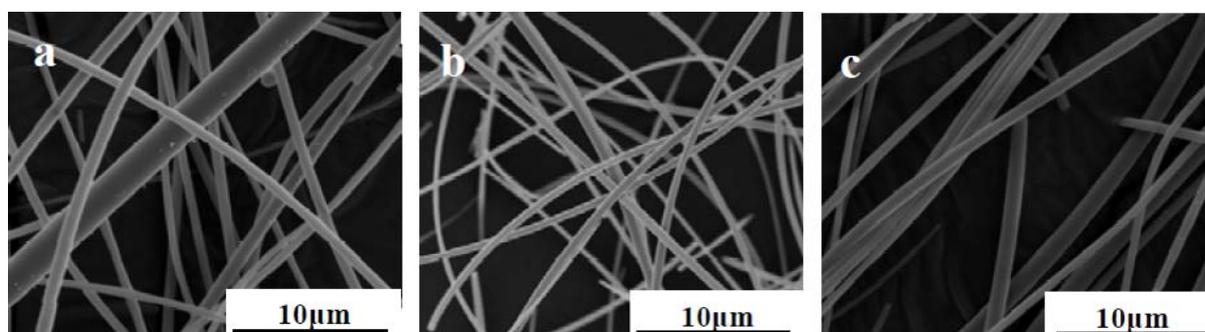


图 5 不同固化距离制备的氧化锆纤维扫描电镜图：(a) 10 cm; (b) 12 cm; (c) 15 cm

Figure 5 SEM images of zirconia fibers fabricated with different curing distances:

(a) 10 cm; (b) 12 cm; (c) 15 cm

2.5 溶胶粘度对纺丝性能的影响

静电纺丝需要适当的溶液粘度。当溶液过稀时，溶液会从针头喷射，不能形成连续纤维。而当溶液粘度过高时，纺丝行为不稳定。实验表明，随着溶液粘度增大，串珠逐渐变细变长直至消失。当溶液粘度继续增大时，电导率下降。控制纺丝电压为 20 KV、注射泵推进速度为 1.0 mL/h、固化距离为 12 cm，研究了溶胶粘度对纺丝性能的影响，如表 4 所示。由表中数据可以看出当溶胶粘度分别为 2.0 Pa·s、2.5 Pa·s、3.0 Pa·s 和 3.5 Pa·s 时，纺丝纤维连续且表面光滑。进一步通过扫描电镜观察纤维微观形态发现 (图 6)，当溶胶粘度为 2.0 Pa·s 时，直径最细，且较均匀，因此选择最佳溶胶粘度为 2.0 Pa·s。

表 4 溶胶粘度对纤维形态的影响
Table 4 Effect of sol viscosity on fiber morphology

No.	Viscosity / Pa·s	Phenomena
1	1.0	Spray beads, can not be spinning
2	1.5	Fiber adhesion
3	2.0	The fibers are fine and smooth
4	2.5	The fibers are fine and smooth
5	3.0	Fiber thick and smooth
6	3.5	Fiber thick and smooth

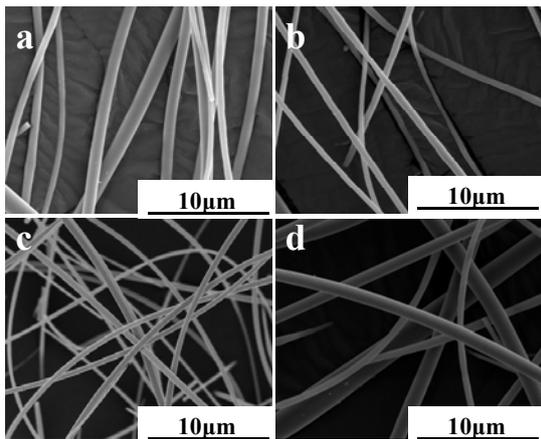


图 6 由不同粘度溶胶制备的氧化锆纤维
扫描电镜照片

Figure 6 SEM images of zirconia fibers fabricated from the sols of different sol viscosities:
(a) 2.0 Pa·s; (b) 2.5 Pa·s; (c) 3.0 Pa·s; (d) 3.5 Pa·s

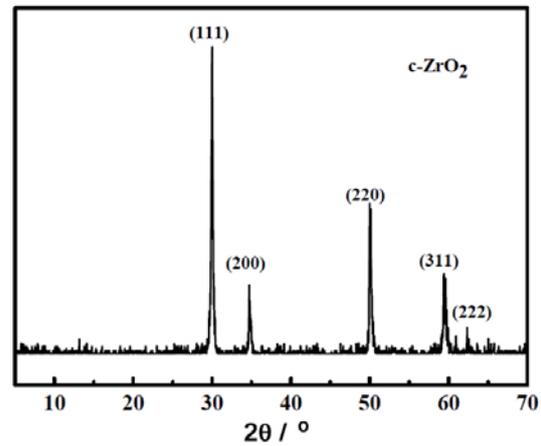


图 7 氧化锆纤维的 XRD 谱图

Figure 7 XRD spectrum of the fabricated zirconia fiber

表 5 氧化锆纤维成份分析
Table 5 Compositions of the fabricated zirconia fibers

Composition	Content / wt%	Composition	Content / wt%
Zr(Hf)O ₂	90.53	MgO	0.0145
Y ₂ O ₃	9.29	Al ₂ O ₃	0.0148
Fe ₂ O ₃	0.0207	SiO ₂	0.13

2.6 纤维物相及成份分析

控制静电纺丝电压为 20 KV, 注射泵推进速度为 1.0 mL/h, 固化距离为 12cm, 溶胶粘度为 2.0 Pa·s, 制备的前驱体氧化锆纤维经过热处理后, 采用 XRD 分析了其物相结构, 结果如图 7 所示。试样的 XRD 谱图中出现的衍射峰与标准立方相氧化锆谱图 (PDF 卡片号 49-1642) 的特征峰一致, 且该谱图与文献 [22] 报道的立方相氧化锆 XRD 谱图吻合, 说明本研究所制备的纤维主要以立方相为主相。

按照 GB/4984-2007 规定的方法对静电纺丝法制备的氧化锆纤维进行了成份分析, 结果列于表 5。可以看出, Zr(Hf)O₂ 和 Y₂O₃ 的合计含量为 99.82 wt%, 纤维纯度较高, 达到优级纯。

3 结 论

采用溶胶凝胶法一锅制备了氧化锆前驱体纺丝液 —— 聚乙酰丙酮锆, 同时采用一种新的静电

纺丝技术, 未加纺丝助剂直接制备了超细氧化锆纤维。该工艺与传统添加纺丝助剂的工艺相比, 不必考虑纺丝助剂添加量的影响及热处理时纺丝助剂的去除问题, 方法简便易行。摸索了静电纺丝工艺的基本工艺参数纺丝电压、固化距离、纺丝液粘度、注射泵推进速度等对纤维可纺性。分析表明, 所制备的纤维纯度达到 99.82 wt%。

参考文献

- [1] 辛莹, 江伟辉, 冯果, 等. 非水解溶胶凝胶法制备氧化锆纤维[J]. 中国陶瓷, 2016, 52 (1): 54-58.
- [2] 朱玉龙, 崔宏亮, 乔健, 等. 溶胶-凝胶法制备氧化铝掺杂的多晶氧化锆纤维[J]. 中国陶瓷, 2015, 51 (5): 26-29.
- [3] 刘和义, 刘贵双, 裴石光, 等. 聚乙酰丙酮合锆甩丝法制备氧化锆纤维棉[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30 (6): 1410-1414, 1424.
- [4] 胡利明, 高芳, 齐健梅, 等. 高压 Ni-H₂ 电池用氧化锆纤维布性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28 (2): 395-399.
- [5] 贾光耀, 郭志猛, 王耀明, 等. 卫星电池用高性能氧化锆纤维布膜的研制[J]. 硅酸盐通报, 2004, (5): 20-23.
- [6] ERIE FF, TRAN TT. Zirconium oxide fibers and process for their preparation; 美国 RE35143, 1996-09-01.
- [7] 孙国勋, 杜晓永, 张铭霞, 等. 溶胶纺丝法制备氧化锆纤维研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2013, (5): 12-15.
- [8] 刘贵权. 氧化锆纤维及纤维板的制备与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学硕士学位论文, 2012.
- [9] 陈代荣, 韩伟健, 李思维, 等. 连续陶瓷纤维的制备、结构、性能和应用: 研究现状及发展方向[J]. 现代技术陶瓷, 2018, 39 (3): 151-222.
- [10] 刘久荣, 潘梅, 许东, 等. Sol-gel 法制备 ZrO₂ 连续纤维的烧结过程的研究[J]. 山东工业大学学报, 2001, 31 (2): 140-146.
- [11] 何顺爱. 氧化锆纤维和制品的制备及烧结研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院博士学位论文, 2008.
- [12] YOGO T. Synthesis of polycrystalline zirconia fibre with organozirconium precursor [J]. Journal of Materials Science, 1990, 25 (5): 2394-2398.
- [13] ABE Y, KUDO T, TOMIOKA H, et al. Preparation of continuous zirconia fibres from polyzirconoxane synthesized by the facile one-pot reaction [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 1863-1870.
- [14] HARTRIDGE A, TAYLOR MD, BHATTACHARYA AK. Synthesis and characterization of partially and fully stabilized zirconia fibers made from an inorganic precursor [J]. Journal of Materials Research, 2001, 16 (8): 2384-2390.
- [15] 李蒙蒙, 尹红星, 龙云泽. 静电纺丝法制备 ZrOCl₂ / PVA 复合纳米纤维[J]. 青岛大学学报(自然科学版), 2008, 21 (3): 46-48, 74.
- [16] AZAD AM. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning [J]. Materials Letters, 2006, 60: 67-72.
- [17] SHAO C, GUAN H, LIU Y, et al. A novel method for making ZrO₂ nanofibres via an electrospinning technique [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 267, 380-384.
- [18] LIU HY, CHEN Y, LIU GS, et al. Preparation of high-quality zirconia fibers by super-high rotational centrifugal spinning of inorganic sol [J]. Advanced Manufacturing Processes, 2013, 28: 133-138.
- [19] 孙亚娟. 溶胶法连续氧化锆纤维制备工艺研究[D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所硕士学位论文, 2018.
- [20] 李茹, 高惠芳, 张铭霞, 等. 一种氧化锆纤维前躯体的制备方法[J]. 济南大学学报(接收待发表).
- [21] 孙国勋. 溶胶纺丝法制备氧化锆纤维[D]. 济南: 济南大学硕士学位论文, 2014.
- [22] 曹书光, 郭文荣, 谢敏, 等. Sc₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ 陶瓷材料热物理性能[J]. 材料导报, 2016, 30 (4): 69-71, 83.