



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110117841 A

(43)申请公布日 2019.08.13

(21)申请号 201910394011.5

(22)申请日 2019.05.13

(71)申请人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路92号

(72)发明人 郭安然 张莹 刘瑞丽 刘家臣

杜海燕 关星宇

(74)专利代理机构 天津滨海科纬知识产权代理

有限公司 12211

代理人 李莎

(51) Int. Cl.

D01F 9/10(2006.01)

D01D 5/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种电纺双相前驱体制备莫来石纳米纤维的方法

(57)摘要

本发明提供一种电纺双相前驱体制备莫来石纳米纤维的方法,包括下述步骤:分别制备含硅源的混合溶液A和含铝源的混合溶液B,将混合溶液A和混合溶液B混合均匀得到混合溶液C,向混合溶液C中加入助纺溶液,获得用于莫来石纤维纺丝的前驱液,采用静电纺丝工艺将莫来石纺丝前驱液电纺成丝,经过煅烧之后,得到莫来石纤维产品;其中,所述硅源为聚(氢)硅氧烷,所述铝源为仲丁醇铝。本发明能够获得致密性良好、且高温机械性能优良的莫来石纳米纤维。

1. 一种电纺双相前驱体制备莫来石纳米纤维的方法,包括下述步骤:分别制备含硅源的混合溶液A和含铝源的混合溶液B,将混合溶液A和混合溶液B混合均匀得到混合溶液C,向混合溶液C中加入助纺溶液,获得用于莫来石纤维纺丝的前驱液,采用静电纺丝工艺将莫来石纺丝前驱液电纺成丝,经过煅烧之后,得到莫来石纤维产品;其中,所述混合溶液C中具有Al-O-Al和Si-O-Si的双相混合结构。

2. 根据权利要求1所述的电纺双相前驱体制备莫来石纳米纤维的方法,其特征在于,所述硅源为聚(氢)硅氧烷,所述铝源为仲丁醇铝;所述硅源为聚甲基(氢)硅氧烷,分子量不低于 $M_w=950\text{g mol}^{-1}$,优选为瓦克化学的MK树脂或阿法埃莎的聚甲基氢硅氧烷。

3. 根据权利要求1所述的电纺双相前驱体制备莫来石纳米纤维的方法,其特征在于,所述混合溶液A为10~30wt%的聚(氢)硅氧烷和70~90wt%的异丙醇的混合溶液;所述混合溶液B为25~35wt%的仲丁醇铝、65~75wt%的异丙醇;所述混合溶液A和混合溶液B的质量用量比为(10-20):(80-90)。

4. 根据权利要求1所述的电纺双相前驱体制备莫来石纳米纤维的方法,其特征在于,所述助纺溶液为10~20wt%的聚乙烯吡咯烷酮、60~80wt%的异丙醇、10~20wt%的N-N二甲基甲酰胺的混合溶液。

5. 根据权利要求1所述的电纺双相前驱体制备莫来石纳米纤维的方法,其特征在于,所述助纺溶液与所述混合溶液C的质量比为(30-50):(50-70)。

6. 根据权利要求1所述的电纺双相前驱体制备莫来石纳米纤维的方法,其特征在于,所述静电纺丝工艺中的纺丝电压为8~15kV,纺丝速率为0.1~1.5mL/h,纺丝距离为5~20cm。

7. 根据权利要求1所述的电纺双相前驱体制备莫来石纳米纤维的方法,其特征在于,所述煅烧过程的煅烧温度为1200℃以上,优选为1200~1400℃,优选的升温速率2~10℃/min,保温时间以1~3h为佳。

8. 一种制备莫来石纳米纤维的电纺双相前驱体,包括混合溶液C和助纺溶液,所述混合溶液C包括含硅源的混合溶液A和含铝源的混合溶液B,所述硅源为聚(氢)硅氧烷,所述铝源为仲丁醇铝。

9. 根据权利要求8所述的制备莫来石纳米纤维的电纺双相前驱体,其特征在于,

所述硅源为聚甲基(氢)硅氧烷,分子量不低于 $M_w=950\text{g mol}^{-1}$,优选为瓦克化学的MK树脂或阿法埃莎的聚甲基氢硅氧烷;

所述混合溶液A为10~30wt%的聚(氢)硅氧烷和70~90wt%的异丙醇的混合溶液;所述混合溶液B为25~35wt%的仲丁醇铝、45~55wt%的异丙醇、10~30wt%的乙酰乙酸乙酯的混合溶液;所述混合溶液A和混合溶液B的质量用量比为(12-18):(82-88)。

10. 根据权利要求8所述的制备莫来石纳米纤维的电纺双相前驱体,其特征在于,

所述助纺溶液为10~20wt%的聚乙烯吡咯烷酮、60~80wt%的异丙醇、10~20wt%的N-N二甲基甲酰胺的混合溶液;

所述助纺溶液与所述混合溶液C的质量比为(45-50):(50-55)。

一种电纺双相前驱体制备莫来石纳米纤维的方法

技术领域

[0001] 本发明属于莫来石纤维的制备领域,特别是涉及一种电纺双相前驱体制备莫来石纳米纤维的方法。

背景技术

[0002] 莫来石是 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系在常压下唯一稳定存在的晶态化合物,通常为多晶结构。该晶体结构是 $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$ 四面体沿c轴无序排列形成双链、链间由平行于c轴的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体连接所形成的稳定骨架结构。莫来石具有较高的强度以及良好的抗热震性、高温抗蠕变特性、热稳定性和化学稳定性,同时还具有较低的密度、热导率和热膨胀系数。莫来石纤维的使用温度可高达 1600°C ,与硅酸铝和多晶氧化铝纤维相比,抗拉强度相当,却具有更高的使用温度;与碳纤维相比,高温使用时则不需要涂覆防氧化涂层。因此,它被广泛用作绝热材料、高温结构材料和金属基、陶瓷基复合材料的纤维增强体等,在冶金、机械、环保、航空航天等领域得到广泛应用。

[0003] 目前,由于莫来石纤维多孔材料在高温隔热领域得到越来越多的应用,尤其是在航空航天领域中的应用,不仅要求其具有耐高温、机械强度高的特性,还希望其能够更轻更隔热,这就要求莫来石纤维的尺寸需从微米级减小到纳米级,从而使纤维搭接成的孔洞尺寸更小,材料的隔热效率更高,从而促进了高性能莫来石纳米纤维的研究方向。

[0004] 现有报道,莫来石连续纤维的制备方法有溶胶-凝胶法、熔融纺丝法、超细微粉挤出法等。溶胶-凝胶法虽然具备良好的工艺性能,但只能制备出微米范围内的纤维,并且生产该纤维需要特殊昂贵的试剂。熔融纺丝法适用于低熔点陶瓷纤维的合成,当制备所需纤维的起始原料熔点较高时,则难以实现,因此这种方法不适用于合成莫来石纤维。超细微粉挤出法中,原料混合的均匀性对莫来石相形成的影响较大,后续处理时,纤维中溶剂的挥发也易造成表面开裂、气孔等,导致表面质量的劣化,降低纤维强度。静电纺丝技术是利用高压电场力克服溶胶表面张力而流延成型的一种新方法,其出现极大地促进了高熔点氧化物纤维的制备。采用静电纺丝法不仅工艺简单,合成温度较低,还能够制备出直径为纳米级、结构及组成多样化,甚至具有一定柔性的陶瓷纤维,因而在改善莫来石纤维强度上也存在潜在优势,为制备莫来石纳米纤维提供新思路。

[0005] 已知,在制备工艺确定的情况下,纤维的内部缺陷和晶体形貌主要取决于纺丝前驱体在高温热解过程中的析晶过程。因此,选择合适的前驱体溶液是静电纺丝成功制备莫来石纳米纤维的关键步骤。目前莫来石前驱体溶胶的制备均以小分子硅源和铝源作为原料首先制备获得莫来石溶胶,该莫来石溶胶体系中铝源和硅源达到原子级别的混合程度,溶胶组成为 Al-O-Si 结构,在高温陶瓷化过程中,单相溶胶直接以 Al-O-Si 结构为基础,通过结构重排,在较低温度下(1000°C 左右)便可生成莫来石相。由于莫来石化温度低,纤维的致密化需由莫来石自身的烧结致密化完成,而莫来石自身又是难烧体,所以由单相前驱体溶胶转变而成的莫来石纤维的致密化程度较低,这极大影响纤维的机械性能。此外,低温析出的晶粒在高温环境下后会快速长大,从而导致纤维的机械性能下降,甚至会发生纤维的自

粉化。Zadeh等人莫来石前驱体纤维在经过1200℃煅烧后,其纤维表面明显粗糙不光滑,且已经开始出现析晶现象。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种电纺双相前驱体制备莫来石纳米纤维的方法,能够克服现有技术中电纺单相前驱体致密度差、高温性能不佳的缺陷,获得致密性良好、且高温机械性能优良的莫来石纳米纤维。

[0007] 本发明电纺双相前驱体制备莫来石纳米纤维的方法,包括下述步骤:分别制备含硅源的混合溶液A和含铝源的混合溶液B,将混合溶液A和混合溶液B混合均匀得到混合溶液C,向混合溶液C中加入助纺溶液,获得用于莫来石纤维纺丝的前驱液,采用静电纺丝工艺将莫来石纺丝前驱液电纺成丝,经过煅烧之后,得到莫来石纤维产品;其中,所述硅源为聚(氢)硅氧烷,所述铝源为仲丁醇铝。

[0008] 进一步,所述硅源为聚甲基(氢)硅氧烷,一般分子量不低于 $M_w=950\text{g mol}^{-1}$,优选为瓦克化学的MK树脂($M_w=9100\text{g mol}^{-1}$,Wacker Chemie AG)或阿法埃莎的聚甲基氢硅氧烷(PHMS, $M_w=1900\text{g mol}^{-1}$,Alfa Aesar)。本发明采用聚(氢)硅氧烷作为硅源,可含有高达82%的 SiO_2 ,其主链为Si-O-Si结构,侧链上则连接少量甲基,长链聚合能够保证聚甲基(氢)硅氧烷具有优秀的纺丝性能;长分子链 $[\text{CH}_3\text{-SiO}_{3/2}]_n$ 化学性质稳定,不会与铝溶胶体系中的Al-O-Al链发生反应,因此聚甲基硅氧烷-铝溶胶体系从分子结构上可以形成一种典型的双相前驱体,即为Al-O-Al和Si-O-Si混合结构;在高温转变中,聚(氢)硅氧烷在400~600℃首先发生侧链甲基的氧化,从而形成与硅溶胶类似的Si-O-Si网络结构;因此,在后续的高温热解中,体系中发生相转变过程,Si-O-Si结构中的Si和Al-O-Al结构中的Al相互扩散,经成核生长过程,在较高温度下(1200℃以上)形成莫来石;此外,双相溶胶内部较高的析晶势阻使得析出的莫来石晶体在高温下不会发生急剧长大,从而可以促进纤维致密化、保证高温处理后的纤维仍然具有良好的机械性能;由于本发明不要求单相结构中的原子级均匀形貌,因此无需引入较多的高分子助剂,同时采用了粘度很大的铝源,在提高纺丝性的同时避免过大的烧结失重对机械性能的影响,可以减少助纺溶液的用量,有助于纤维烧结过程的致密化。

[0009] 其中,所述混合溶液A为10~30wt%的聚(氢)硅氧烷和70~90wt%的异丙醇的混合溶液(二者之和100%),异丙醇作为溶解性良好的混合溶剂。所述混合溶液B为25~35wt%的仲丁醇铝和65~75wt%的异丙醇的混合溶液(二者之和100%),异丙醇作为溶解性良好的混合溶剂。所述混合溶液A和混合溶液B的质量用量比为(10-20):(80-90)。

[0010] 其中,所述助纺溶液为10~20wt%的聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分子量58000~1300000)、60~80wt%的异丙醇、10~20wt%的N-N二甲基甲酰胺的混合溶液(三者之和100%),PVP为助纺剂,N-N二甲基甲酰胺为PVP助纺剂的助纺辅剂,异丙醇为混合溶液A和混合溶液B的同种溶剂,能够有效提高三个溶液之间的互溶效果,提高前驱液的纺丝性。

[0011] 其中,所述助纺溶液与所述混合溶液C的质量比为(30-50):(50-70)。

[0012] 本发明通过溶剂助剂的优化设计,有效改善了双相体系带来的纺丝性差的问题,使得前驱液在低溶剂含量的情况下顺利纺丝成型并减少失重。

[0013] 其中,所述静电纺丝工艺中的纺丝电压为8~15kV,纺丝速率为0.1~1.5mL/h,纺

丝距离为5~20cm。

[0014] 其中,所述煅烧过程的煅烧温度为1200℃以上,优选为1200~1400℃,优选的升温速率2~10℃/min,保温时间以1~3h为佳。

[0015] 本发明采用莫来石双相前驱体制备高强度纳米莫来石纤维,克服了单相前驱体存在的各种缺陷,从几个方面提高了莫来石纤维的机械性能:(1)双相结构中离子迁移消耗能量,提高析晶势阻,提高烧结温度;(2)高分子助剂用量少,有效减少烧结失重;同时,助剂的减少以及分子量的提高,有效改善了双相结构的纺丝性能,有利于通过静电纺丝工艺获得形态和性能优良的莫来石纳米纤维。

附图说明

[0016] 构成本发明的一部分的附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0017] 图1:实施例1中煅烧后莫来石纤维SEM图。

[0018] 图2:实施例1中纤维在不同煅烧温度后的XRD图谱。

[0019] 图3:实施例3中纤维在不同煅烧温度后的红外谱图。

具体实施方式

[0020] 为了更好的理解本发明,下面结合附图对本发明进行进一步详述。在不冲突的情况下,案例中的特征可以相互组合。以下实施例中所使用的原料均为市售的分析纯原料。

[0021] 实施例1

[0022] 以聚甲基硅氧烷(MK树脂, $M_w=9100\text{g mol}^{-1}$,Wacker Chemie AG)为硅源,仲丁醇铝为铝源,制备莫来石纳米纤维样品,步骤如下:

[0023] (1)将0.21gMK树脂溶解于1g异丙醇中,用磁力搅拌器搅拌均匀至MK树脂完全溶解,得到溶液A。

[0024] (2)将2.1g仲丁醇铝溶于5g异丙醇中,在室温下充分搅拌,成均一溶液,得到溶液B。

[0025] (3)将溶液A与溶液B搅拌成均匀溶液,得到溶液C;

[0026] (4)将1.12g的PVP溶于5g异丙醇中,并加入1gDMF作为有机助溶剂,用磁力搅拌器搅拌均匀至溶液澄清,配制出具有一定粘度的PVP溶液。

[0027] (5)将(4)中PVP溶液缓慢加入到溶液C中,加入过程用磁力搅拌器缓慢搅拌,成为均一溶液后继续搅拌一段时间令溶液混合充分,最终得到莫来石纤维的纺丝前驱液。

[0028] (6)按纺丝参数为纺丝电压10kV,纺丝速率0.5mL/h,纺丝距离12cm进行静电纺丝,制备出莫来石前驱体纤维。然后将该纤维以2℃/min的速率升温至1400℃,并保温2h,得到平均直径为300nm左右的莫来石纳米纤维。

[0029] 实施例2

[0030] 以聚甲基氢硅氧烷(PHMS, $M_w=1900\text{g mol}^{-1}$,Alfa Aesar以下实例同)为硅源,仲丁醇铝为铝源,制备莫来石纳米纤维,步骤如下:

[0031] (1)将0.11gPHMS溶解于1g异丙醇中,用磁力搅拌器搅拌均匀,得到溶液A。

[0032] (2)将2.1g仲丁醇铝溶于5g异丙醇中,在室温下充分搅拌成均一溶液,得到溶液B。

[0033] (3) 溶液A与溶液B搅拌成均匀溶液C;

[0034] (4) 将1.5gPVP溶于5g异丙醇中,并加如1gDMF作为有机助溶剂,用磁力搅拌器搅拌均匀至溶液澄清,配制出具有不同粘度的PVP溶液。

[0035] (5) 将(4)中PVP溶液缓慢加入到溶液C中,加入过程用磁力搅拌器缓慢搅拌,成为均一溶液后继续搅拌一段时间令溶液混合充分,最终得到莫来石纤维的纺丝前驱液。

[0036] (6) 按纺丝参数为纺丝电压10kV,纺丝速率0.5mL/h,纺丝距离12cm进行静电纺丝,制备出莫来石前驱体纤维。然后将该纤维以2°C/min的速率升温至1200°C,并保温2h,得到平均直径为270nm左右的莫来石纳米纤维。

[0037] 实施例3

[0038] 以聚甲基氢硅氧烷(PHMS)为硅源,仲丁醇铝为铝源,制备莫来石纳米纤维,步骤如下:

[0039] (1) 将0.17gPHMS溶解于1g异丙醇中,用磁力搅拌器搅拌均匀,得到溶液A。

[0040] (2) 将2.1g仲丁醇铝溶于5g异丙醇中,在室温下充分搅拌成均一溶液,得到溶液B。

[0041] (3) 溶液A与溶液B搅拌成均匀溶液C;

[0042] (4) 将1.51gPVP溶于5g异丙醇中,并加如1gDMF作为有机助溶剂,用磁力搅拌器搅拌均匀至溶液澄清,配制出具有不同粘度的PVP溶液。

[0043] (5) 将(4)中PVP溶液缓慢加入到溶液C中,加入过程用磁力搅拌器缓慢搅拌,成为均一溶液后继续搅拌一段时间令溶液混合充分,最终得到莫来石纤维的纺丝前驱液。

[0044] (6) 按纺丝参数为纺丝电压10kV,纺丝速率0.5mL/h,纺丝距离12cm进行静电纺丝,制备出莫来石前驱体纤维。然后将该纤维以2°C/min的速率升温至1400°C,并保温2h,得到平均直径为300nm左右的莫来石纳米纤维。

[0045] 评价与表征

[0046] 图1是实施例1中煅烧后莫来石纤维SEM图,可以看出本发明方法获得的莫来石纤维形貌均匀,表面平整,未发生开裂、断裂等不良现象,烧结致密化程度高。图2是实施例1中纤维在不同煅烧温度后的XRD图谱,可以看出莫来石相在1200°C以上的烧结温度中出现,同时氧化铝相逐渐消失,表明1200°C开始氧化铝相开始转变为莫来石相。图3是实施例3中纤维在不同煅烧温度后的红外谱图,可以从红外谱图中可以看出,低温下前驱体体系内分别存在Al-O-Al和Si-O-Si两种结构,Si-O-Al的结构并不存在,说明体系中是以双相结构存在,Si和Al并未达到在原子级别的混合;随着温度的升高,1200°C开始出现Si-O-Al,说明Si-O-Si结构中的Si和Al-O-Al结构中的Al产生相互扩散并形成莫来石相,与XRD的检测结果相一致。

[0047] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

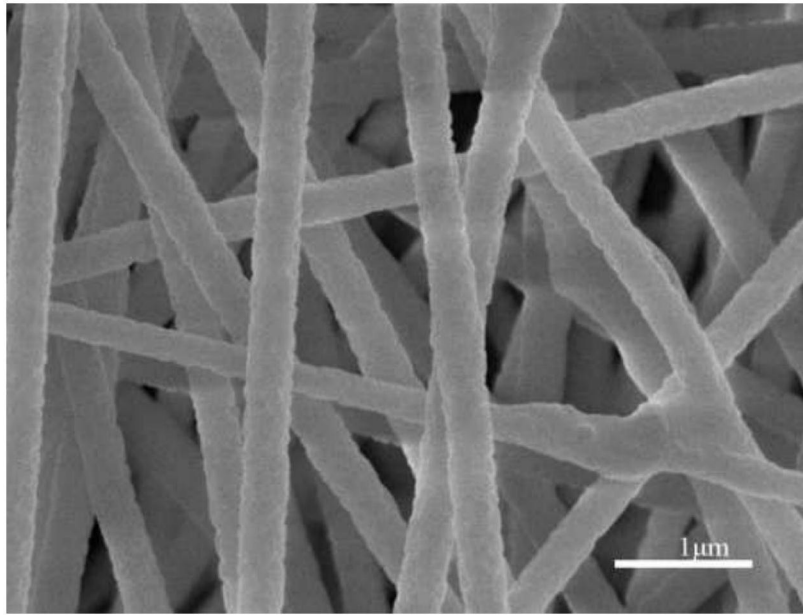


图1

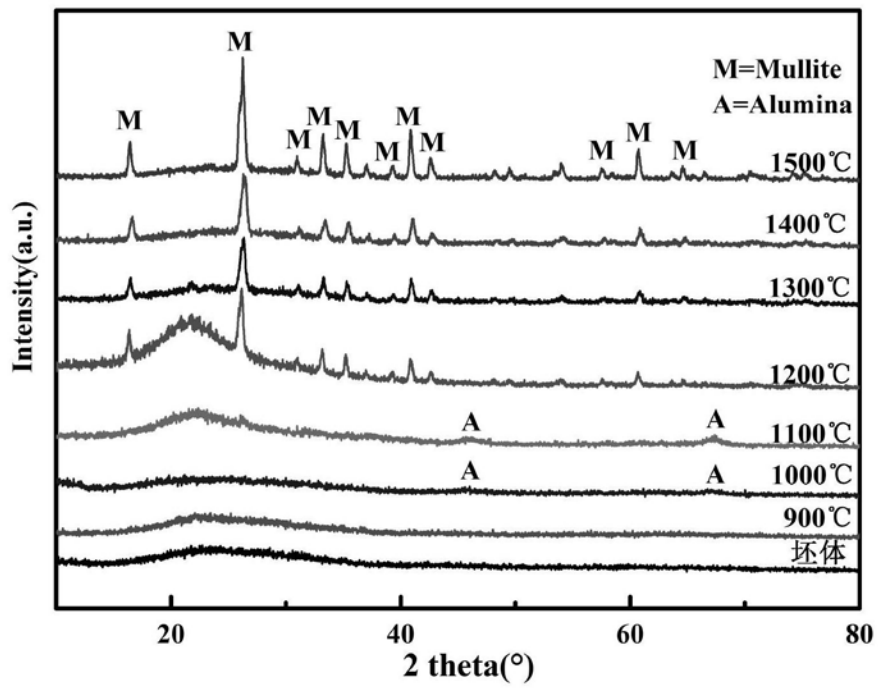


图2

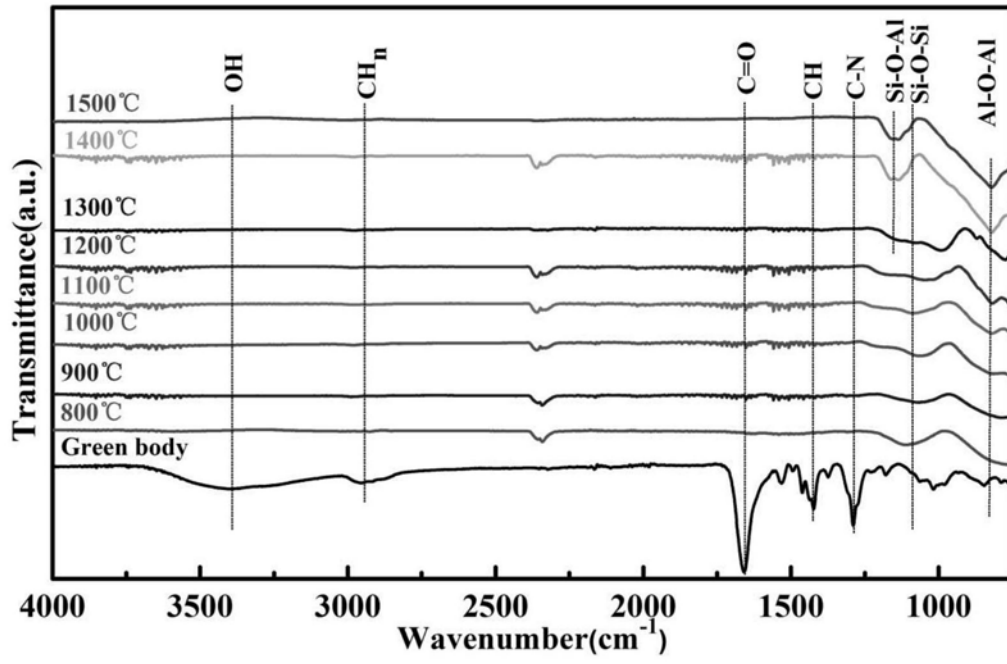


图3