

浸渍工艺对 ZrO_2 纤维布结构及性能的影响

吕芳, 米菁, 李志念, 王树茂, 蒋利军, 刘晓鹏

(北京有色金属研究总院能源材料与技术研究所, 北京 100088)

摘要:采用前驱体浸渍工艺制备 ZrO_2 纤维布。利用 SEM、XRD 研究粘胶织物及 ZrO_2 纤维布的微观结构; 测试了 ZrO_2 纤维布的横向抗张强度, 研究了浸渍工艺对 ZrO_2 纤维布微观结构、面密度和抗张强度的影响。结果表明: 粘胶织物是制备 ZrO_2 纤维布的理想前驱体材料; 改善浸渍方式、提高浸渍溶液浓度和温度均能提高 ZrO_2 纤维布的面密度; 浸渍方式显著影响单根纤维的致密程度, 残液去除方式显著影响纤维的分散程度, 采用辊压浸渍和离心甩干去除残液的方式能够显著提高 ZrO_2 纤维布的抗张强度。

关键词: ZrO_2 ; 纤维布; 浸渍; 抗张强度

中图分类号: TQ174.7

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2010)05-1297-05

Effect of Immersion Process on Microstructure and Properties of Zirconia Fiber Cloth

LV Fang, MI Jing, LI Zhi-nian, WANG Shu-mao, JIANG Li-jun, LIU Xiao-peng

(Institute of Energy Materials and Technology, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

(Received 25 June 2010, accepted 12 July 2010)

Abstract: Zirconia fiber cloth was prepared by precursor immersion process. The microstructure of viscose textile and zirconia fiber cloth was studied by SEM and XRD. The tensile strength of zirconia fiber cloth was also tested. The effect of immersion process on the microstructure, area density and tensile strength of zirconia fiber cloth were studied. The results show that viscose textile is very suitable to be used as the precursor for preparing zirconia fiber cloth. Improving of immersion process, increasing of immersion solution's concentration and temperature could increase the area density of zirconia fiber cloth. The effect of immersion method on the dense of fibers is significant and the effect of excess solution removing method on the bonding of fibers is significant too; the tensile strength of zirconia fiber cloth can be increased significantly by immersion with rolling and centrifugation removing excess solution.

Key words: zirconia; fiber cloth; immersion; tensile strength

1 引言

ZrO_2 纤维布秉承了 ZrO_2 材料优良的物理、化学性能, 同时又具有普通布的外观, 平整柔软, 是一种优异的陶瓷纤维制品, 在隔热、防热、高温耐腐蚀、电化学以及航天技术等领域具有广阔的应用前景^[1,2]。美国在 ZrO_2 纤维布的研究方面处于国际领先地位, 近年来我国也开展了该方面的研制工作^[3-5]。

采用前驱体浸渍转化法制备 ZrO_2 纤维布的基本原理为以纺织物作为前驱体浸入水溶液中, 使锆的无机

收稿日期: 2010-06-25; 修订日期: 2010-07-12

作者简介: 吕芳(1982-), 女, 河北省人, 硕士, 助理工程师。E-mail: lvfang_grinm@yahoo.com.cn

盐负载于纺织物中,后处理以后进行热解和烧结,最终获得与纺织物具有相同编织结构的 ZrO_2 纤维布^[6-8]。

前驱体的浸渍工艺是影响 ZrO_2 纤维布材料组织和性能的关键技术之一,其中决定浸渍工艺优劣的因素主要有:前驱体的特性,浸渍方式,溶液浓度、温度,浸渍时间,浸渍后残液去除方式等。本文主要研究浸渍工艺所涉及的各个参数对 ZrO_2 纤维布结构和性能的影响。

2 实 验

以由粘胶纤维纺织而成的针织物作为前驱体;选用 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 作为配制浸渍液的主要原料,按照 ZrO_2 -10 wt% Y_2O_3 的投料比添加 Y_2O_3 作为稳定剂。采用前驱体浸渍转化法制备 ZrO_2 纤维布^[9]。

应用 D/MAX-B 型 X 射线衍射仪测定粘胶纤维的结晶度;应用扫描电镜分析粘胶织物的编织结构、纤维形貌,研究浸渍工艺对 ZrO_2 纤维布中纤维形貌的影响;应用 INSTRON 1122 型万能材料试验机测试 ZrO_2 纤维布的横向抗张强度。实验中所制备样品的浸渍工艺如表 1 所示。

表 1 样品的浸渍工艺

Table 1 Immersion processes of the zirconia fiber cloth

Sample	Concentration/mol · L ⁻¹	Temperature/°C	Time/h	Excess solution removing process
1	2.0 ~ 2.5	Room temperature	6	Centrifugation
2	2.0 ~ 2.5	Room temperature	12	Centrifugation
3	2.0 ~ 2.5	Room temperature	24	Centrifugation
4	2.0 ~ 2.5	50	6	Centrifugation
5	2.0 ~ 2.5	50	12	Centrifugation
6	2.0 ~ 2.5	50	24	Centrifugation
7	1.25 ~ 1.5	50	12	Centrifugation
8	2.0 ~ 2.5 (Immersion with rolling)	50	6	Centrifugation
9	2.0 ~ 2.5 (Immersion with rolling)	50	6	Blotting with absorbent paper under pressure

3 结果与讨论

3.1 粘胶织物的特性

图 1 为粘胶织物的形貌照片。由图 1a 可见其具有针织结构,这种结构有利于提高织物的抗张强度^[10];由图 1b 可见粘胶织物中单根纤维的外缘具有不规则的锯齿形状。纺织物的针织结构和粘胶纤维的锯齿状外缘均能提高织物对溶液的吸附性和保持性,这种特性一方面有利于提高前驱体的浸渍效率;另一方面,继承了织物编织结构和纤维外缘形貌的 ZrO_2 纤维布在作为电池隔膜使用时将具有更加优异的吸碱特性。

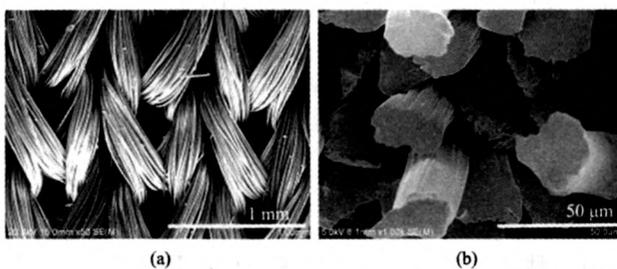


图 1 粘胶织物的编织结构(a)及粘胶长丝的横截面形貌(b)

Fig. 1 Morphology of viscose textile (a) braided structure of viscose textile; (b) ends of continuous viscose fibers

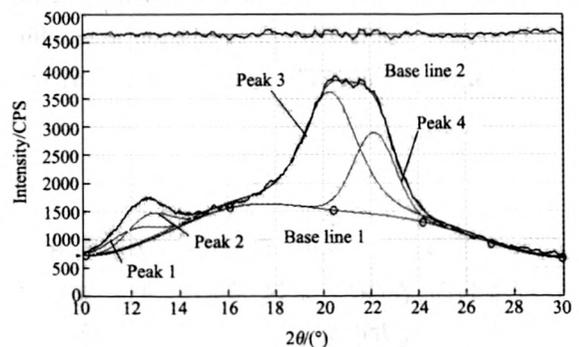


图 2 粘胶纤维的 XRD 峰形拟合分析图谱

Fig. 2 XRD fitting profile of viscose fibers

粘胶纤维属于再生纤维素纤维,利用红外光谱对粘胶纤维的化学结构进行研究发^[11-14],粘胶纤维的

结构中存在大量的亲水性羟基官能团。

采用广角 X 射线衍射 (WAXS) 粉末衍射法测定粘胶纤维的结晶度,图 2 为粘胶纤维的 XRD 峰形拟合分析图谱,计算结果如表 2 所示。由表 2 可知,粘胶纤维的结晶度为 67.6% 左右,在纺织材料中处于较低的水平。

表 2 粘胶纤维的 XRD 图谱计算结果

Table 2 Calculation results of viscose fibers' XRD patterns

	Peak position 2θ/(°)	Area integral	Belonging
Peak1	11.951	2.729114	Crystal
Peak2	12.866	2.552960	Crystal
Peak3	19.910	58.982537	Crystal
Peak4	22.166	49.374983	Crystal
Base line 1	-	100.000000	Background
Base line 2	-	54.515330	Amorphous

据文献报道,羟基官能团的数量和结晶度是影响再生纤维素纤维吸水性的的重要因素,羟基数量越多、结晶度越低,吸水性越好^[15]。因此,由于粘胶纤维具有较多的亲水性羟基官能团,同时又具有较低的结晶度从而对浸渍溶液具有优异的吸附性能,非常适合用作制备 ZrO₂ 纤维布的前驱体。

3.2 浸渍工艺对 ZrO₂ 纤维布面密度的影响

将粘胶织物浸入不同浓度的浸渍溶液中,经过不同的温度和时间,制备得到 1~8 号 ZrO₂ 纤维布样品,其面密度如图 3 所示。经过浸渍,粘胶织物所负载的锆和钇化合物的量是影响 ZrO₂ 纤维布面密度的关键因素之一,ZrO₂ 纤维布面密度的提高强烈依赖于化合物负载量的提高。由 1~3 号样品可知,室温时延长浸渍时间,能够提高 ZrO₂ 纤维布的面密度。

由 1~6 号样品可知,浸渍时间相同时,将浸渍温度从室温提高到 50 °C,能够提高 ZrO₂ 纤维布的面密度。这是因为提高温度能够加快溶液中小分子的运动速度,使其更容易地进入到粘胶织物高分子链中,从而提高了粘胶织物的浸渍效率。

由 4~6 号样品可知,50 °C 时 ZrO₂ 纤维布的面密度并没有随着浸渍时间的延长持续提高,而是在延长到 24 h 时出现下降。这可能是因为粘胶织物长时间处于具有强酸性的浸渍溶液中,纤维组织遭到破坏,降低了粘胶织物负载锆和钇化合物的能力。室温时没有出现此种情况,是因为浸渍溶液的酸性在一定程度上受温度影响,温度低时酸性相对较弱,对纤维组织的破坏性较小,在实验所选择的浸渍时间内纤维损坏的程度还不会影响粘胶织物对化合物的负载能力。

由 5 号和 7 号样品可知,提高浸渍溶液的浓度能够显著提高粘胶织物的浸渍效率,从而提高 ZrO₂ 纤维布的面密度。因此,应选择 ZrOCl₂ · 8H₂O 室温下的近饱和溶液作为浸渍溶液。

由 4 号和 8 号样品可知,采用辊压法进行浸渍制备得到的 ZrO₂ 纤维布的面密度显著提高。可见辊压浸渍法对提高粘胶织物在浸渍溶液中的浸渍效率以及锆和钇化合物的负载量是十分有利的。

3.3 浸渍及浸渍后去除残液工艺对 ZrO₂ 纤维布微观形貌的影响

浸渍工艺对 ZrO₂ 纤维布中单根纤维的形貌也有显著的影响,纤维横截面的致密程度以及表面的光滑程度均依赖于粘胶织物所负载的锆和钇化合物的量。

图 4 为 3 号、5 号和 8 号样品中单根 ZrO₂ 纤维横截面与表面形貌照片。

如图 4 所示,在 3 号、5 号、8 号样品中 ZrO₂ 纤维横截面上的孔洞依次减少,表面的裂纹数量依次减少、光滑程度依次提高,其中在 8 号样品中,纤维非常致密,几乎没有孔洞存在。这种纤维致密程度的显著差别

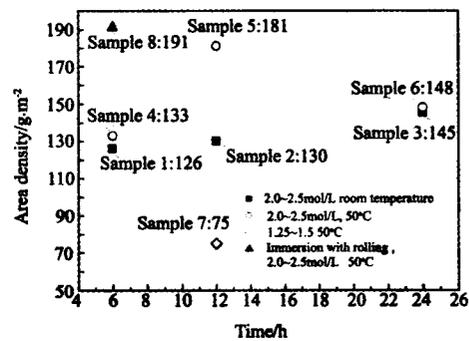


图 3 ZrO₂ 纤维布的面密度

Fig. 3 Area densities of zirconia fiber cloth

是导致 3.2 节中 ZrO_2 纤维布面密度存在差别的主要原因。

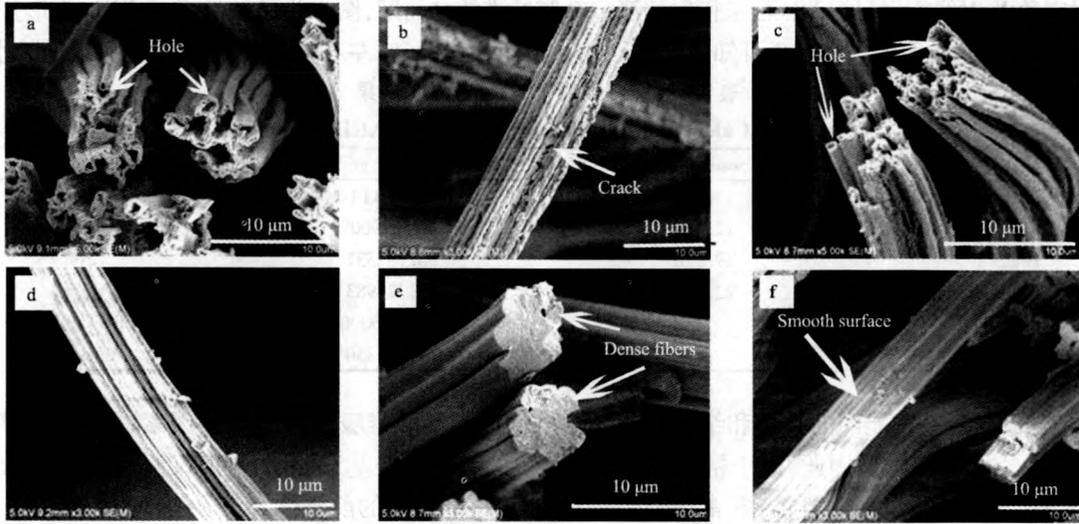


图 4 ZrO_2 纤维布中单根纤维形貌

Fig. 4 Morphology of fibers in zirconia fiber cloth: (a), (b) sample 3; (c), (d) sample 5; (e), (f) sample 8

如 3.2 节所述辊压浸渍法对提高粘胶织物在浸渍溶液中的浸渍效率,从而提高锆和钽化合物的负载量是十分有利的。因此在具有较高化合物负载量的 8 号样品中,当前驱体被除去之后得到致密的 ZrO_2 纤维;而在负载量较低的 3 号和 5 号样品中,由于化合物的量不足,导致纤维中出现大量的孔洞。

图 5 为前驱体粘胶织物分别经过压滤和离心甩干去除残液工艺制备得到的 ZrO_2 纤维布编织结构的 SEM 照片。由图 5a 可见,在未经过去除残液的 ZrO_2 纤维布中,纤维之间存在严重的粘连,存在大量的片状 ZrO_2 。

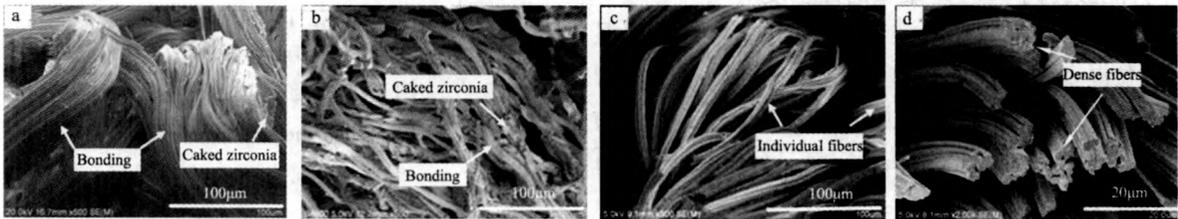


图 5 ZrO_2 纤维布编织结构

Fig. 5 Braided structure of zirconia fiber cloth: (a) without removing excess solution; (b) removing excess solution by blotting textile thoroughly with absorbent paper under moderate pressure (Sample 9); (c), (d) removing excess solution by centrifugation (Sample 8)

在经过压滤法去除残液的 ZrO_2 纤维布中(图 5b),纤维之间的粘连情况得到改善,片状 ZrO_2 也依然存在,说明压滤法在去除残液的过程中效果并不理想。

在经过离心甩干法去除残液的 ZrO_2 纤维布中(图 5c, d),纤维之间几乎不存在粘连现象,单根纤维之间的分散性很好,纤维表面较为光滑,基本不存在片状 ZrO_2 ;并且纤维横截面饱满,没有出现孔洞。说明经离心甩干后,粘胶织物中的残液已经基本去除干净且对纤维的浸渍效果基本不产生影响。

综上所述,去除残液工艺是一个十分必要的环节,其中离心甩干法明显好于压滤法,是去除粘胶织物中残液的理想方法。

3.4 浸渍及浸渍后去除残液工艺对 ZrO_2 纤维布抗张强度的影响

图 6 为 5 号、8 号、9 号样品的横向应力-应变曲线。从图中可以看出,8 号样品的横向抗张强度远远高于 5 号和 9 号样品;样品的应变变按照 8 号、5 号、9 号的顺序依次降低。

ZrO₂纤维布的抗张强度和应变是纤维致密和分散程度、材料物相组成以及晶粒尺寸等因素综合作用的结果。从3.3节的分析可知,一方面,8号样品比5号样品具有更高的纤维致密度,从而使得样品的抗张强度显著提高。另一方面,8号和5号样品具有良好的纤维分散性,而在9号样品的纤维之间存在大量粘连和片状ZrO₂,这些组织使得样品的延展性大大降低,这是造成9号样品与8号、5号样品相比应变量降低的主要原因。因此,由致密、分散的纤维组成的8号ZrO₂纤维布具有高的抗张强度和大的应变。可见,浸渍及浸渍后去除残液工艺的优劣将对ZrO₂纤维布的力学性能产生显著的影响。

4 结 论

- (1) 溶液浓度和温度、浸渍时间均会影响ZrO₂纤维布的面密度,提高溶液浓度和温度均能显著提高ZrO₂纤维布的面密度;
- (2) 改善浸渍方式能够显著提高ZrO₂纤维的致密程度进而提高ZrO₂纤维布的抗张强度;
- (3) 浸渍后去除残液工艺显著影响ZrO₂纤维分散程度,采用离心甩干法能够获得良好的残液去除效果;
- (4) 采用辊压浸渍的方式在2.0~2.5 mol/L的浸渍溶液中于50℃浸渍6h,采用离心甩干法去除残液,得到的ZrO₂纤维布面密度191 g/m²,横向抗张强度0.30 MPa。

参 考 文 献

- [1] 张定金. 高防热性能氧化锆纤维及其在航天工业中的应用[J]. 工业陶瓷, 1992, (1): 2.
- [2] Hamling P, Hamling B H. Zirconia Battery Separators-an Historical Perspective and Development Update[A]. *Battery Conference on Applications and Advances*[C]. USA: CA, 1996, 15-23 (in Chinese).
- [3] 胡利明, 陈红, 马俊峰, 等. 氧化锆纤维布的研究[J]. 硅酸盐通报, 2002, (1): 21-24.
Hu L M, Chen H, Ma J F, et al. Study on Zirconia Cloth[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2002, 1: 21-24 (in Chinese).
- [4] 胡利明. 氧化锆纤维布的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学硕士学位论文, 2002, 5: 6-24.
HU L M. Study on Zirconia Cloth[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2002 (in Chinese).
- [5] 胡利明, 陈虹, 李贵佳. 微晶氧化锆纤维布的研究[J]. 材料导报, 2000, 14: 76-77.
- [6] Hamling B H. Process for Producing Metal Oxide Fibers, Textiles and Shapes[P]. US3385915, 1968.
- [7] Hamling B H. Metal Oxide Fabrics[P]. US3663182, 1972.
- [8] Wong E M. Method for Making Metal Oxide Textiles for Spectral Emitters[P]. US5837011, 1998.
- [9] 吕芳, 李华玲, 蒋利军, 等. 热处理制度对氧化锆纤维布组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(1): 96-102.
Lv F, Li H L, Jiang L J, et al. Effect of Heat Treatment on Microstructure of Zirconia Cloth[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(1): 96-102 (in Chinese).
- [10] 沈雷. 针织工艺学(经编分册)[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2000.
- [11] Lv F, Li H L, Jiang L J, et al. Fabrication of Zirconia Separator for Nickel-hydrogen Battery[J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2007, 17(1): S993-S997.
- [12] Carrillo F, Colom X, Suñol J J, Saurina J. Structural FTIR Analysis and Thermal Characterization of Lyocell and Viscose-type Fibers[J]. *European Polymer J*, 2004, 40: 2229-2234.
- [13] 杜卫平. 竹浆纤维的基本形态结构分析[J]. 上海纺织科技, 2006, 34(6): 7-11.
Du W P. Analysis of the Basic Structure of Bamboo Fiber[J]. *Shanghai Textile Science & Technology*, 2006, 34(6): 7-11 (in Chinese).
- [14] Colom X, Carrillo F. Crystallinity Changes in Lyocell and Viscose-type Fibres by Caustic Treatment[J]. *European Polymer J*, 2002, 38: 2225-2230.
- [15] Kleinschek K S, Kreze T, Ribitsch V, et al. Reactivity and Electrokinetical Properties of Different Types of Regenerated Cellulose Fibers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 195: 275-284.

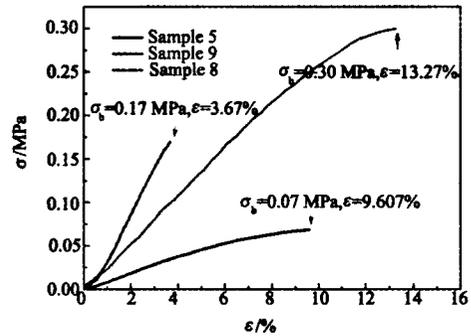


图6 ZrO₂纤维布的横向应力-应变曲线
Fig. 6 Stress-strain curves in crosswise of zirconia fiber cloth