

简 报

氧化铝纤维先驱体的化学合成

陈立富 严勇军 高桂英
(厦门大学化学系)

摘 要 将金属铝在氯化汞催化剂的作用下,溶解在甲酸和乙酸的混合水溶液中,制取羧酸铝溶液。此溶液在合适温度下,浓缩得到具有纤维成型能力的高粘度流体,然后利用干纺技术得到透明无色纤维。实验表明,当铝、甲酸、乙酸和水的摩尔比为 1 : 4 : 3 : 24 时,铝完全溶解得到无色透明且在室温下保持长期稳定的羧酸铝溶液。浓缩过程中,溶液内部发生了聚合反应,形成以—Al—O—C—联结为主的高分子。在高温下加热,纤维先驱体转化为氧化铝。

关键词 羧酸铝, 高分子, 氧化铝, 纤维

结构陶瓷是近年来发展极为迅速的材料科学分支之一,这主要源于陶瓷优异的高温性能、化学稳定性和耐热冲击性。而纤维增强增韧的陶瓷复合材料是解决陶瓷低韧性所导致灾难性损坏的重要手段。由于氧化铝的熔点极高(约 2100^oC),且熔化后的粘度低,无法利用合成玻璃纤维的方法直接获得纯氧化铝纤维。为提高熔化后的粘度,必须加入某些玻璃形成组分,如:二氧化硅、氧化硼等。这些添加剂以无定形玻璃相存在于纤维中,在高温下软化,严重损害纤维的高温性能,限制其使用温度。目前工业生产的纯氧化铝纤维(质量含量约为 99%)只有 HP 氧化铝纤维,它是通过将氧化铝胶体颗粒和合适的粘接剂混合后,通过纺丝,低温去粘接剂,高温烧结而得到的。该纤维在 XRD 下呈多晶特性,长期使用温度约为 1000^oC。Richards 等^[1]曾报道过利用羧酸铝溶液和二氧化硅胶体颗粒混合合成莫来石纤维,但未对羧酸铝的具体合成作详细阐述,并且为了提高羧酸铝的稳定性及促进莫来石结晶,加入了氧化硼等。

本文报道了一种新型氧化铝纤维的合成方法。纤维的先驱体(羧酸铝)是直接通过化学方法合成得到的,经 1000^oC 煅烧可完全转化为氧化铝。纤维中不含有任何添加剂,其杂质含量完全由合成过程中所使用的化学试剂的纯度所决定。

1995年10月17日收到。

通讯联系人:陈立富,厦门大学化学系,厦门 361005。

1 实 验

将铝（铝片或铝粉，200目，纯度>99.5%，以质量计，下同）、乙酸（分析纯，99.9%）、甲酸（分析纯，85%水溶液）、氯化高汞（化学纯>97%）和蒸馏水按比例及顺序加入到圆底烧瓶中，加热回流，直至铝完全溶解，得到透明、无色的溶液，全部溶解过程一般要用7h左右。铝溶解导致大量的热和氢气形成。回流温度应控制在使液体刚好沸腾，温度过低使铝溶解时间过长，而温度过高导致铝溶解后所形成的羧酸铝大量水解，形成白色沉淀。铝全部溶解后，瓶底可见汞珠，仔细称量后表明所加入的氯化高汞全部被铝还原($3\text{HgCl}_2 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$)，这就是说所合成的羧酸铝溶液不含有害的氯化汞，为进一步实验提供了安全保障。当反应化学试剂组分配比不当时，回流过程中产生白色的沉淀。这些沉淀物只有在大量的水中才能重新溶解。当沉淀生成时，溶液在后序的浓缩过程中无法得到合适的纤维成型性能，如粘度等。因此不适合作为氧化铝纤维先驱体。将得到的无色羧酸铝溶液在60~80℃的水浴中机械搅拌下浓缩，当浓缩液失去流动性能时（仍保持透明），通过真空或在室温下保持脱去气泡，然后在纺丝机上干纺，得到细丝。干燥区长度为1m，温度为120℃。

应用溴化钾粉末法，对纤维进行IR分析，同时将某些实验中（试样S3）形成的白色沉淀物干燥后进行IR分析，以供比较。另外，对纤维做DSC分析，了解它的分解性能。在浓缩过程中，对溶液中铝离子的浓度和溶液粘度进行了测量。铝离子浓度是用EDTA络合法^[2]通过滴定测得，粘度用BROOKFIELD粘度计（旋转粘度计）测得，测试速度固定在60r/min。

2 结 果

表中显示了溶解铝时所用各组分的配比。反应温度和时间对铝的溶解有很大的影响，温度应控制在使液体刚好沸腾，这时铝完全溶解所需要的时间约为7h。当只有甲酸或乙酸时，铝无法全部溶解为透明羧酸铝溶液。在所示的条件下，为使单质铝完全溶解，铝、甲酸、乙酸

甲酸、乙酸和水对铝溶解性的影响

Effect of formic acid, acetic acid and water on the solubility of aluminium

Sample	Al	FA*	AA†	molar ratio	Al	H ₂ O	molar ratio	Solubility
S1	1	1	1		1	24		Precipitation
S2	1	1.5	1.5		1	24		Precipitation
S3	1	2	1.5		1	24		Precipitation
S4	1	2	3		1	24		Precipitation
S5	1	4	0		1	24		Precipitation
S6	1	4	1.5		1	24		Solution
S7	1	4	3		1	24		Solution
S8	1	4	3		1	18		Precipitation

Notes: Mercury chloride catalyst= 10% Al; *FA: formic acid; †AA: acetic acid.

的摩尔比（下同）应为甲酸 铝 1.5，乙酸 铝 3。为使产生的羧酸铝不沉淀，必须将其保持在合适浓度的水溶液中，所以水与铝的比例也是能否得到合格羧酸铝溶液的关键。甲酸、乙酸及水同铝的比例不仅影响铝的溶解性，也影响浓缩后铝液的纤维成型能力，主要是粘度。只有在粘度合适时，溶液才能制取纤维。实验证明，当铝、甲酸、乙酸和水的比例为1 4 3 24时，羧酸铝浓溶液具有良好的可拉丝性。将这样的溶液蒸干时，得到片状透明的晶体，这些晶体溶于水，因此可以贮存起来。当需要制备纤维时，将其重新溶于水，制取纺丝液。在

浓缩过程中,一定要将水溶液温度控制在 80 以下,最佳温度在 60~80 之间,过低温度使浓缩时间过长,而过高的温度导致白色沉淀生成,使浓缩液失去可纺丝性。IR 结构分析表明,该沉淀与溶铝时产生的沉淀如试样 S3,属于同一种化合物。

为了进一步了解铝的溶解机理,将由试样 S7 溶液制取的纤维 (S7F) 和试样 S3 形成的沉淀 (S3P) 进行了 IR 分析,结果如图 1 所示。S3P 是将所生成的白色沉淀过滤出来后烘干得到的。两个试样都在约 3450cm^{-1} 处显示强烈的吸收峰,这是由于 OH—基团引起的,而在约 1600cm^{-1} 波段的吸收峰是 COO—振动的结果。两者的明显区别在于 S3P 在 1060cm^{-1} 处有一个较弱的吸收峰,是由 Al—O—C 键造成的^[4],同时它在 975cm^{-1} 处有一强吸收峰,是由 Al—O—Al 键造成的^[4,5]。相比之下, S7F 仅在 1060cm^{-1} 处有一个强的吸收峰。

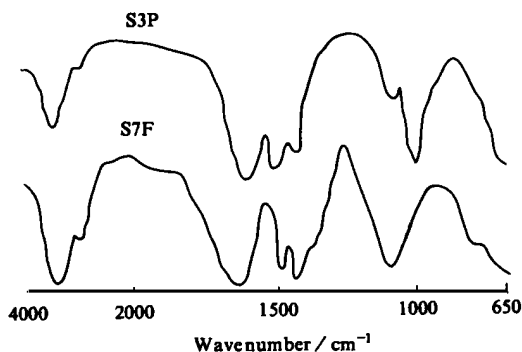


图 1 纤维先驱体 S7F 和铝溶解过程中形成的沉淀 S3P 的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of precursor fiber of sample S7F and precipitate of sample S3P formed during aluminium dissolution

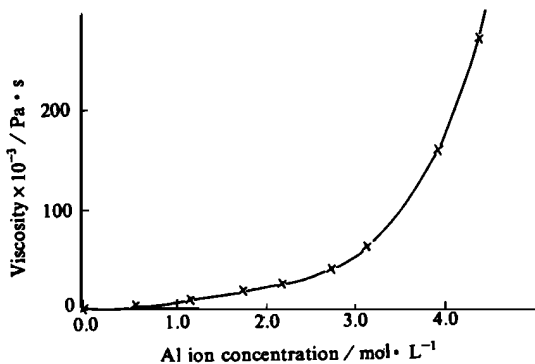


图 2 铝离子浓度和粘度关系

Fig. 2 Viscosity as a function of aluminium ion concentration

为了证实由试样 S7 所制备成的纤维在本质上是高分子,而非仅为羧酸铝盐,测定了浓缩后溶液中铝离子的浓度和溶液粘度的关系,如图 2 所示。铝离子浓度低时,浓度和粘度具有近似线性的关系;当铝离子浓度较高时 ($> 2\text{mol/L}$),随浓度提高,粘度迅速增加,这正是典型的高分子浓度和粘度的关系,表明浓缩后的铝溶液中含有高分子。图 3 为 S7F 的 DSC 曲线,500 以后的热处理过程中,无进一步的热效应,说明此时样品已经完全转化为无机材料,330 左右的强烈放热峰被认为是由高分子分解引起的,350 的弱吸热峰是未聚合的残留甲醛乙酸铝熔化的结果^[3],而 400 左右的放热峰是氧化造成的。

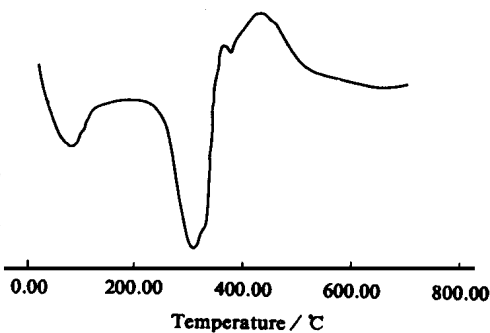


图 3 纤维先驱体 S7F 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of precursor fiber of sample S7F

的。图 4 是 S7F 于 1000 煅烧后的 XRD 曲线,表明经高温煅烧后,纤维先驱体已完全转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。图 5 为纤维的 SEM 照片,断面明显呈玻璃状断裂,热处理后仍无形状变化,但

直径有明显收缩。

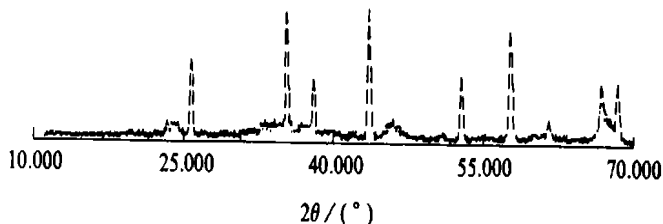


图 4 纤维先驱体 S7F 于 1000 煅烧后的 XRD 曲线

图 5 纤维先驱体 S7F 的 SEM 照片

Fig. 4 XRD pattern of precursor fiber of sample S7F after pyrolysis at 1000

Fig. 5 SEM micrograph of precursor fiber of sample S7F

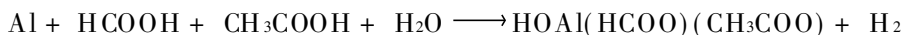
3 讨 论

铝在甲酸或乙酸中的溶解尽管较为复杂，但大概可以通过下列简化的方程表示：



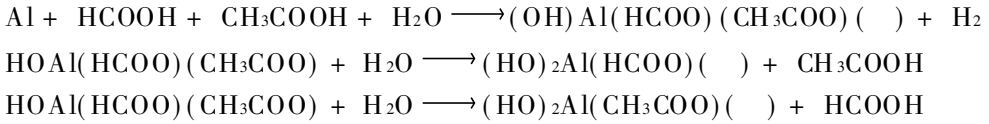
这时 $m, n = 0, 1, 2$ 或 3 。众所周知，当没有稳定剂，如硼酸存在的情况下，正乙酸铝 ($m=0$) 在水中不稳定，而是水解形成碱性羧酸铝或氢氧化铝，形成白色沉淀^[3]。一次甲酸铝 ($n=2$) 和二次甲酸铝 ($n=1$) 可溶于水，但只有在甲酸缺乏时才稳定存在。只有三次甲酸铝 (或称甲酸铝, $n=0$) 才能形成一定浓度的稳定酸性水溶液。甲酸铝在冷水中溶解度很小，但随着温度的升高，溶解度明显增加。当溶液冷却下来时，羧酸铝盐可能并不产生沉淀或结晶，而是以高度过饱和状态存在于水溶液中，利用这种方法，可以制得质量含量为 25% 的甲酸铝过饱和溶液^[3]。实验证明，纯的甲酸铝或乙酸铝都不适用于制备纤维，因为具有纤维成型能力的溶液，需要具有高粘度及含有尽可能高的铝离子浓度等特性。

当金属铝溶于甲酸和乙酸的混合溶液中时，产生甲醛乙酸铝：

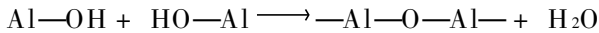


甲醛乙酸铝溶于水，并在酸性水溶液中能长期保持稳定。根据这一反应方程，甲酸、乙酸摩尔比至少不小于 1，才能避免乙酸铝生成沉淀，这解释了为什么当甲酸和乙酸的比降低到一定比例时，会有白色沉淀生成 (见表)。但是，当甲酸和乙酸的比过高时，在浓缩过程中，甲酸铝在水溶液中的浓度可能会过高而导致其结晶。图 1 试样 S3 制备过程中，甲酸及乙酸同铝的摩尔比只是 S7 中的一半，S3 中的铝尽管全部溶解掉，但有大量白色沉淀生成，而 S7 得到无色透明水溶液。这显示了过量的酸对此复合羧酸铝的稳定作用，这种溶解性的差别也可以在 IR 谱线中反映出来。S3P 中在 975cm^{-1} 处的 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 吸收峰在 S7F 中则不存在，这种基团被认为是羟基之间缩聚反应的结果。除此之外，羧酸铝的水解也可能产生 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键联结。在 1060cm^{-1} 处的吸收峰是两者共有的，它来源于 $\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ 键联结，但是 S3P 中的吸收峰强度明显弱于 S7F。

本实验所合成的纤维并非是纯甲醛乙酸铝，因为纤维的 DSC 曲线（见图 3）中，在甲醛乙酸铝熔点 350^[3]前就有吸收峰出现，如图 2 所示。S7 试样中铝离子的浓度和粘度关系表明溶液中含有铝高分子，当铝离子浓度高于 2mol/L 时，粘度的迅速增加是由于溶液内部高分子链段的相互缠结造成的；而当浓度小于 2mol/L 时，高分子链之间的缠结不明显，浓度和粘度呈线性关系，也就是说，在试样 S7 的浓缩过程中，产生了聚合反应，具体讲，铝在甲酸和乙酸中溶解，形成甲醛乙酸铝，浓缩过程中，由于溶液浓度不断升高，铝盐会产生缓慢的水解，生成二次碱式复合羧酸盐，例如：



如果所形成的二次碱式复合羧酸铝盐的浓度始终保持在较低的水平，将不会产生沉淀。生成物，和之间可能发生的聚合反应有下列两种：一是羟基之间的反应，



所以试样 S3 中所形成的沉淀(S3P)可以认为是铝溶解时所生成的正羧酸铝大部分被水解，水解产物之间产生羟基聚合，导致 Al—O—Al 键生成和沉淀。为了得到透明羧酸铝溶液，必须防止所形成的铝溶液水解；另一种聚合为羟基和羧基之间的反应，产生 Al—O—C 键联结。因为甲酸根具有酸性，易于同羟基反应，脱去小分子水，形成高分子：



这一反应导致 C—H 键数目降低，这一点在 S3P 和 S7F 的 IR 曲线中得到明显反映。S7F 的 IR 谱线中，1470cm⁻¹位置的 C—H 吸收峰相对强度明显比 S3P 的低。

由于 S7F 试样的 IR 谱线中无 Al—O—Al 存在，表明具有纤维成型能力的溶液是通过第二种方式实现聚合的，但如果浓缩温度过高，甲醛乙酸铝的水解加速，有利于第一种反应进行，最终导致沉淀。

4 结 论

本研究从单质铝、甲酸和乙酸出发合成了氧化铝纤维先驱体，也就是将金属铝在催化剂的作用下，溶解在甲酸和乙酸的混合水溶液中，制取羧酸铝溶液。此溶液在合适温度下，浓缩得到具有纤维成型能力的高粘度氧化铝纤维先驱体，利用干纺技术可得到透明无色纤维。实验表明，铝在甲酸和乙酸水溶液中的溶解同各组分的比例有密切关系，当铝、甲酸、乙酸、水的摩尔比为 1 4 3 24 时，在氯化汞催化下，铝完全溶解得到无色透明，在室温下保持长期稳定的甲醛乙酸铝溶液。甲酸和乙酸比大于 1 是保证铝完全溶解成为具有纤维成型能力的甲醛乙酸铝的必要条件。浓缩过程中，溶液内部发生了聚合反应，形成具有 Al—O—C 键联结的高分子。在高温下，纤维转化为氧化铝。

参 考 文 献

- Richards E A, Goodbrake C J, Sowman H G. Reactions and microstructure development in mullite fibers. J Am Ceram Soc, 1991; 74 (10): 2404
- 洛阳耐火材料研究所. 耐火材料化学分析. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 51
- Kirk R E, Othmer D F, Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1978:

- 4 Guertin D L, Wiberley S E, Bauer W H, et al. The infrared spectra of three aluminium alkoxides. *J Phy Chem*, 1956; 60 (7): 1018
- 5 Ludke W O, Wiberley S E, Goldson J, et al. Mechanism of peptization of aluminium soap-hydrocarbon gels based upon infrared studies. *J Phy Chem*, 1955; 59 (3): 222

CHEMICAL SYNTHESIS OF ALUMINIUM OXIDE PRECURSOR FIBER

Chen Lifu Yan Yongjun Gao Guiying

(Department of Chemistry, Xiamen University)

ABSTRACT Aluminium was dissolved in the mixture of aqueous formic acid and acetic acid in the presence of mercury chloride as a catalyst. It is found that dissolution of aluminium is a function of the ratio of aluminium, formic acid, acetic acid and water. Aluminium formic acid acetic acid water ratio, 1 4 3 24 by mole, is required to produce a clear, colorless solution. The solution is concentrated to obtain high viscosity, suitable for fiber formation by dry spinning. Polymerization takes place during concentration, giving a polymer with predominant $-Al-O-C-$ linkage. The fiber can be pyrolysed into aluminium oxide at elevated temperature.

KEY WORDS aluminium carboxylate, polymer, aluminium oxide, fiber

Received: October 17, 1995.

Correspondent: Chen Lifu, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005.

(continued from p. 331)

PREPARATION OF SiC PLATELETS BY GRINDING AND SEPARATION PROCESS

Lu Difen Feng Qiquan Chen Senfeng Chen Kai

(Institute of Materials Science and Engineering, South China University of Technology)

ABSTRACT The preparation of SiC platelets by means of mechanical grinding, classification and shape separation were discussed in this paper. The industrial SiC was pulverized with four kinds of grinding mills under different experimental conditions so as to find the optimum conditions under which a large amount of SiC platelets could be obtained. It is found that the amount of platelets in ground SiC varies with the kind of mills used, the force acted upon the SiC and the operation condition. It is necessary to carry out size grading for the ground SiC with a wide range of size distribution. In order to separate platelets from particles, the graded products are allowed to pass through the shape-separator designed by the authors. Particles can be separated according to the difference in the free-drop velocity which depends on the Reynolds' number and its shape in the fluid. It is found that in the separator the shorter settling horizontal distances of the particles are, the larger their aspect ratios are.

KEY WORDS silicon carbide platelet, particulate classification, shape separation

Received: January 29, 1996.

Correspondent: Lu Difen, Institute of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641.