西安工程大学学报

Journal of Xi an Polytechnic University

第25卷第4期(总110期)

2011年8月

Vol25, No 4 (Sum, No 110)

综 述

文章编号:1674-649 X(2011)04-0493-05

棉麻纤维遗态功能材料的制备技术

贺辛亥1,2,王俊勃1,杨敏鸧1,徐 洁1,付 翀1,苏晓磊1

(1. 西安工程大学 机电工程学院,陕西 西安 710048;2. 西北工业大学 机电学院,陕西 西安 710072)

摘要:遗态转化制备技术是以天然生物材料为模板,通过生物结构和形态的遗传、化学组分的变异处理,制备保持自然界生物材料精细结构和形貌的新型功能材料.本文归纳和分析了近年来国内外关于以天然纤维为模板制备遗态材料的研究进展,并对该领域今后的研究和发展提出了一些建议.

关键词:棉麻纤维;遗态结构;生物模板法;功能材料

中图分类号: TQ 174.71

文献标识码: A

0 引 言

自然界中的植物材料经亿万年的进化过程逐步形成了发达的孔隙和多尺度的孔径分布结构. 这种独特且优化的多级分布孔结构材料,可满足许多工业领域的需要,如传感、催化、分离和吸附等. 为了实现复制天然植物材料的精细结构,以植物材料为模板或模拟植物材料形成的工艺过程,来仿生制备遗传其组织特点的无机、无机-有机复合材料是当前一大研究热点[14]. 这一研究催生了生物拟态制备技术的发展,该制备技术被国内外学者称为遗态转化技术(the morph-genetic transformation technology). 目前,国内外许多学者采用木材植物为生物模板制备了各种独具木材结构的碳化物、氧化物和氮化物遗态材料,然而以植物中的天然纤维材料为模板制备遗态材料的研究较少. 这些天然纤维包括棉、麻和秸秆纤维等各种植物纤维,人们对它们的利用主要在纺织领域,但这些天然纤维独特的微观结构和化学组分以及纺织领域对纤维成熟的处理工艺为其在遗态材料领域提供了应用前途. 本文对天然纤维特别是棉麻纤维遗态功能材料的制备技术进行了综述和分析,并对该领域今后的研究和发展提出了一些建议.

1 遗态功能材料的制备技术

天然生物模板独具的结构特征是现有人工技术很难甚至是无法复制的,因此,利用生物模板制备各种不同结构的多孔材料是一种很有潜力的方法.目前,利用生物模板制备遗态材料的方法主要有熔融液相渗入法、气相渗入法以及溶胶凝胶-碳热还原法等.

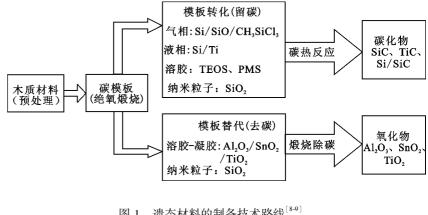
收稿日期:2011-02-27

基金项目:国家自然科学基金(51002113);陕西省科学技术研究发展计划项目(201107-10);陕西省教育厅自然科学专项基金(09 JK449,2010 JK579);中国纺织工业协会科技指导性项目(2008046);西安工程大学基础研究基金(XGJ08010)

通讯作者: 贺辛亥(1971-), 男, 陕西省大荔县人, 西安工程大学副教授, 在读博士. E-mail he. xinha@ 163. com

- (1) 熔融液相渗入法 熔融液相渗入法制备遗态材料主要分为两个过程:① 生物模板原料在惰性气 体保护下,温度高于800℃热解为多孔生物碳模板;② 将多孔生物碳材料和金属(例如 Si Ti等)粉末一起 放入反应炉中,按照所用金属材料的种类选用不同的锻烧温度,在惰性气体或真空环境中高温锻烧金属粉 末以液相反应的形式渗入多孔碳模板,从而制备多孔遗态材料.此方面的研究一直受到很大关注,尤其以 SC生态陶瓷最为突出. 例如, G. Amirthan等[5]以棉纤维为模板, 通过液相渗 Si工艺制备了纤维状多孔 Si/ SC复相陶瓷,研究了材料的显微硬度、断裂韧性和弯曲强度. 这种方法所制备材料致密度较高,力学性能 较好. 但气孔率较低, 比表面积小, 熔融渗透过程对原始生物模板的结构有一定的破坏, 有时甚至很严重.
- (2) 气相渗入法 气相渗入法可分为两个步骤:① 生物模板原料在惰性气体保护下,温度高于800℃ 热解为多孔生物碳模板;② 将多孔生物碳材料和金属(Si Ti等)粉末一起放入反应炉中,按照所用金属材 料的种类选用不同的锻烧温度,然后金属粉末成为金属蒸汽进入到多孔碳模板中,经锻烧后制成碳化物生 态陶瓷. 例如,李翠艳等[6]以毛竹为原材料,碳化后制得竹炭为模板,采用气相 SD反应渗透法制备了生物 形态 SC多孔陶瓷. 研究发现, SC多孔陶瓷由主晶相 β-SC和少量未反应的 C组成,其微观结构遗传了竹 材的孔隙结构特征. 在 SC的形成过程中, 气相 SD通过 SC层的扩散是其生长的控制步骤. 这种制备方 法成本低,产物纯度高,反应温度较低,能较好地保持生物模板的原始形态. 但气相反应时间过长,副反应 较多,孔径难以调控,影响最终产物的性能稳定.
- (3) 溶胶凝胶-碳热还原法 溶胶凝胶-碳热还原法—般分为两个过程:① 溶胶浸渍. 将生物模板材料 (或将其高温碳化后)放入金属氧化物的溶胶中反复浸渍数次直至达到所需配比:② 高温锻烧. 将经过溶 胶浸渍的生物模板材料置于高温环境(1200℃~1800℃之间)于惰性气体保护下煅烧一定时间制成生物 形态陶瓷. 例如,文献[7]以苎麻纤维为生物模板,将 A (OH)。溶胶浸渍入苎麻孔隙获得苎麻/A (OH)。 前驱体,前驱体经有氧煅烧制备得具有苎麻纤维微观结构的 A1Q 遗态材料,研究发现制备温度对材料产 物影响很大,800℃煅烧所制备的材料中 AlQ 为纳米级微晶(非晶态),在1000℃左右发生 γ -AlQ → α -AlQ 晶型转化,1 200℃煅烧所制备的材料中 AlQ 主要为 α -AlQ 晶态结构. 这种制备方法操作简便,产 物纯度高,能较好地保留生物模板的特征结构.但易使模板骨架厚度降低而导致力学性能降低,浸渗速率 慢,周期长,浸渗的程度很难把握,产物致密性不均匀.

图1对遗态材料的制备技 术路线进行了总结. 从图 1 可以 看出,生物模板法主要可以分为 两大类,模板转化技术(留碳工 艺)和模板代替技术(去碳工 艺)[8-9]. 模板转化技术主要用于 制备各种碳化物,在惰性气氛下 通过高温热解将生物模板转化 为碳模板后,使其与硅或金属元 素反应, 生成碳化物相: 模板代 替技术主要用于制备各种氧化



遗态材料的制备技术路线[89]

物,在天然或热解后的生物模板内表面上涂覆金属离子的前驱体,随后通过氧化作用除去原始模板,得到 氧化物相.

以棉麻纤维为材料制备遗态功能材料

棉花在我国有着广泛的种植范围,成本低廉,不同的棉花品种,纤维的长度可达 13~65 mm不等,正常 成熟的棉纤维,截面呈腰圆形,中间有中腔,纵向呈具有转曲的带状,成熟度低的棉纤维,则截面扁平,纵向 呈薄带状,没有或很少转曲.麻纤维主要是韧皮纤维和叶纤维,在纺织面料上广泛应用的苎麻纤维和亚麻 纤维是韧皮纤维. 韧皮纤维的单纤维都是一个植物单细胞,纤维细长,两端封闭,有胞腔,不同品种和不同 成熟程度的麻纤维的胞壁厚度和长短各不相同. 麻纤维的截面呈圆形或多角形,原纤维在径向呈层状结 构,取向度和结晶度均高于棉纤维. 苎麻韧皮纤维细胞末端或尖细、或钝圆,呈圆桶形或扁平带状,个别呈 螺旋扭曲状,纤维轴向粗细不匀,表面有明显的纵向突起或沟槽,存在数十个,甚至百个形态各异和分布不匀的结节.纤维横切片为椭圆形或扁平形,中腔亦呈椭圆形或不规则形,胞壁厚度均匀,有时带有辐射状条纹,未成熟的纤维细胞横断面呈带状,单根纤维长 20~250 mm,最长可达 600 mm^[10].

目前国内外学者以棉麻纤维为生物模板制备了各种氧化物和碳化物遗态功能材料, Binghe Sun和起琳等[11-42]以棉纤维为生物模板,采用 Al Cl。溶液为浸渍液,经有氧煅烧制备得棉纤维管状 Al 2 Cl。遗态陶瓷材料(图 2(a)).研究发现,采用棉纤维为模板可成功制备具有原棉纤维结构特征的纤维状氧化铝陶瓷,制备得到的纤维状 Al 2 Cl。陶瓷材料与烧结氧化温度密切相关,且具有不同于常规氧化铝纤维的比表面积,烧结温度对比表面积影响很大.另外,他们又将结晶四氯化锡(SnC J. 5 H. O)和乙醇溶液配制成氯化锡醇溶液作为浸渍剂.经浸渍棉纤维和有氧煅烧得到的 SnCl。遗态陶瓷呈现中空管状长纤维形貌结构(图 2(b)).研究发现,煅烧温度对材料试样孔容和孔径分布影响很大,如图 3(a)所示.气敏性测试发现,700℃煅烧的材料具有优于常规化学沉淀工艺所制备 SnCl。的气敏性,这主要与其较大的比表面和特殊的孔结构相关.

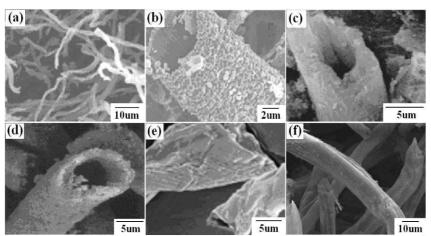


图 2 棉麻纤维遗态结构复合材料 SEM形貌

(a)棉纤维形态 Al_2Q_3 ; (b)棉纤维管状 SnQ_3 ; (c)棉纤维管状 ZnQ_3 ; (d)棉纤维管状 Cq_3Q_4 ; (e)棉纤维管状 SQ_3 ; (f) 些麻纤维形态 SC

(a) 棉纤维管状 SnO, 遗态材料

(b) 苎麻纤维形态 SC遗态材料

图 3 遗态材料孔径分布

Fan^[13]以棉纤维为模板,采用 A C₁ 为浸渗液制备获得棉纤维状 Al₂ Q₃ 遗态材料. 研究了烧结温度对试样吸附--脱附曲线以及 BET比表面积的影响规律,800℃烧结所得试样比表面积为 127.6 m²/g1 000℃比表面积为 125.1 m²/g1 200℃比表面积为 10.2 m²/g 另外,从孔径分布曲线可知温度对试样孔特征影响较大. 李洪峰等^[14]以天然棉花为模板,经过 Zr(NQ₃)₂ 溶液浸渍,随后在自然气氛下高温煅烧得到 ZnO纤维材料(图 2(c)). 研究表明,煅烧温度为 400℃时,得到的 ZnO纤维不但完全去除了作为模板的棉花,而且还保留了棉花的宏观形貌和微观结构特征. 随后他们^[15]又以棉花为模板,在 Cq(NQ₃)₂ 溶液中浸渍制成前驱体,然后经过高温煅烧得到具有纳米尺度、多孔结构的 Cq Q₄ 材料(图 2(d)). 研究发现,600℃的煅

烧温度下得到的 Cq Q, 很好地保持了棉花模板的原有纤维形状,棉花模板的自身纤维状的形态遗留到了 Cq Q, 上. 大多数的棉花纤维形态的 Cq Q, 纤维都是中空的,如图 2(d)所示,内腔直径在 5μm左右,透射电镜分析发现反应生成物 Cq Q, 的颗粒大小比较均匀,其平均直径大约在 50~100 m,已达到纳米尺度范围,可满足作为光催化剂的基本要求. Cq Q, 的形态和微观结构对其各种应用性能具有重要的影响. 这种棉花形态的中空结构有望提高其在催化、吸收方面的性能. 李煦凡^[16]以棉纤维为模板,以正硅酸乙酯添加表面活性剂(CTAB)为前驱体浸渍棉纤维,通过水解、干燥和烧结等工艺制备了 SD, 遗态材料(图 2(e)). 利用 FESEM研究了材料的微观形貌,发现材料呈纤维状结构,纤维形状有螺旋形和带状结构,纤维基本上呈现中空的管状. 同时作者的研究还证实了在去除棉纤维组织后, SD, 遗态材料的结构形态无论在宏观上还是微观上都保持了棉纤维原有的结构和形貌. 随后作者又通过化学还原的方法在遗态 SD, 的纳米孔中组装 Ag纳米颗粒,从而制得遗态 Ag SD, 复合材料. 通过对多种试样的 UV-V is吸收光谱对比分析(图 4)证明了 Ag纳米颗粒被成功地组装到遗态 SD, 中,在所有组装了 Ag纳米颗粒的样品中,其可见光范围内的吸收明显增强,并且在 400 m左右的波长范围内都出现了明显的吸收峰. 可见 Ag纳米颗粒的加入提高了遗态 SD, 可见光下的吸收并产生 SPR效应.

文献[17]分别以苎麻原麻和经碱煮脱胶处理的脱胶麻纤维为模板,经配制好的 SQ 溶液浸渍和溶胶 凝胶-碳热还原过程制得具有苎麻纤维管状形态的 SC多孔陶瓷(图 2(\mathfrak{f}). 研究发现,以脱胶麻为生物模板,可制备结构更为完整具有苎麻纤维空心管状形态的 SC多孔陶瓷,其主晶相为 \mathfrak{g} -SC 苎麻形态 SC多 孔陶瓷的孔形态为狭缝型孔隙结构,试样孔径分布范围较宽,从微孔-中孔-大孔呈多级孔结构特征(图 3 (\mathfrak{b})). 其 BET平均比表面积为 12. 97 \mathfrak{m}^2 / \mathfrak{g} BJH平均孔半径为 9. 7 \mathfrak{m} , $P/P_0=0$. 97 时的孔容为 0. 038 \mathfrak{m}^3 / \mathfrak{g} 另外文献[17]还以苎麻为生物模板,辅以超声振动工艺将 A (OH) 。溶胶浸渍入苎麻孔隙获得苎麻 / A (OH) 。前驱体,并经有氧煅烧制备得具有苎麻纤维微观结构的 A \mathfrak{g} Q 遗态陶瓷材料(图 5). 研究发现,制备温度对试样产物影响很大,800 \mathfrak{m} 烧质 的材料中 A \mathfrak{g} Q 为纳米级微晶(非晶态),在 1 000 \mathfrak{m} 左右发生 \mathfrak{g} -A \mathfrak{g} Q 动 \mathfrak{g} 品型转化,1 200 \mathfrak{m} 烧烧所制备的材料中 A \mathfrak{g} Q 主要为 \mathfrak{g} -A \mathfrak{g} Q 晶型转化,1 200 \mathfrak{m} 烧烧所制备的材料中 A \mathfrak{g} Q 主要为 \mathfrak{g} -A \mathfrak{g} Q 晶态结构.

图 4 UV-V is吸收光谱 (a)遗态 SD; (b)未经保温的遗态 Ag SD; (c)150℃保温的遗态 Ag SD; (d)300℃保温的遗态 Ag SD^[16]

3 结束语

目前国内外生物拟态制备技术的研究仍处于起步阶段,主要集中在以木材为模板制备遗态陶瓷材料,但应该看到,木材结构虽具有天然的优势,但也有一些缺陷,特别是不均匀性.不均匀性表现在木材的个体差异性(如种类、内部组织结构、材料表层和心部、年轮以及大的输运管道)等诸多方面.这些不均匀性导致最终制备的遗态陶瓷材料性能不稳定、制品质量一致性差,无法满足工业化批量生产.而纺织领域中天然纤维材料的整理技术已较成熟并已工业化应用多年,利用这些技术改善浸渍均匀性和浸渍率并可人工调控天然纤维成分和微观结构,以天然纤维为生物模板制备遗态材料不失为该领域好的研究思路.

今后利用天然纤维模板开展研究可重点考虑三个方面:①探寻更为简单易行且节能高效的合成方法

及制备工艺;②继续寻找更多可用于制备遗态材料的纤维类生物模板材料;③可考虑继续以生态氧化物、碳化物和氮化物为模板,通过真空浸渗、挤压浇铸金属或合金等工艺制备生态陶瓷/金属复合材料.

参考文献:

- [1] KAUL V S, FABER K T. Nanoindentation analysis of the elastic properties of porous SC derived from wood J]. Scripta Materialia, 2008, 58;886-890.
- [2] LOCS JL Berzina-Cimdina, ZHUR INSH A, et al. Optimized vacuum/ pressure sol impregnation processing of wood for the synthesis of porous, biomorphic SC ceramics J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29:1513-1519.
- [3] 张荻,孙炳合,范同祥,遗态材料的制备及微观组织分析[J],中国科学; E辑,2004,34(7);721-729.
- [4] RAMBO Carlos R, SIEBER Heino Novel synthetic route to bio-morphic Al Q, ceramid J. Advanced Materials 2005, 17(8):1088.
- [5] AM IRTHAN G, UDAYAKUMAR A, BHANUPRASAD V V, et al Synthesis and characterization of Si/SiC ceramics prepared using cotton fabriq J]. Ceramics International 2009, 35:967-973.
- [6] 李翠艳,黄剑锋,卢靖,等. 气相 SD反应渗透制备生物形态 SD多孔陶瓷[J]. 陕西科技大学学报,2008,26(2):38-41.
- [7] 贺辛亥,王俊勃,申明乾,等. 生物模板法制备 AlO, 遗态陶瓷[C]. 第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集, 重庆:功能材料杂志社,2010:283-285.
- [8] SIEBER H. Birmimetic synthesis of ceramics and ceramic composites J. Materials Science and Engineering A,2005,412:43-47.
- [9] 刘兆婷. 木材结构分级多孔氧化物制备、表征及其功能特性研究[D]. 上海:上海交通大学,2008.
- [10] 王越平,高绪珊,张晓丹. 几种天然纤维素纤维的物理结构研究[月. 纤维素科学与技术,2006,14(4);31-36.
- [11] 赵琳,孙炳合,范同祥,等. 模板法制备遗态陶瓷的研究[J. 功能材料,2005,36(7):1 027-1 029.
- [12] SUM Binghe, FAN Tongxiang XU Jiaqiang et al. Biomorphic synthesis of SnO₂ microtubules on cotton fibers[J]. Materials Letters 2005, 59:2 325-2 328.
- [13] FAN Tongxiang SUN Binghe, GU Jiajun, et al Biomorphic Al O3 fibers synthesized using cotton as bio-templates J. Scripta Materialia, 2005, 53:893-897.
- [14] 李洪峰,李嘉,王俊.以棉花为模板制备生物形态 ZnO[J].材料导报,2008,22(Supp):52-57.
- [15] 李洪峰,李嘉,王俊.采用棉花模板制备生物形态 Cq Q[J].济南大学学报:自然科学版,2009,23(1):14-17.
- [16] 李煦凡. 植物组织模板遗态分级多孔氧化物制备、微结构及性能研究[D]. 上海:上海交通大学,2008.
- [17] 贺辛亥,齐乐华,王俊勃,等. 苎麻形态 SC多孔陶瓷的制备及表征[J]. 功能材料,已录用.

Preparation technology of morph-genetic functional materials derived from cotton and ramie fibers

HE Xin-hai^{1,2}, WANG Jun-bo¹, YANG Min-ge¹, XU Jie¹, FU Chong¹, SU Xiao-lei¹

- (1. School of Mechanical & Electrical Engineering Xi an Polytechnic University, Xi an 710048, China
 - 2. School of Mechatronics, Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072, China)

Abstract: The morph-genetic transformation technology is a processing technology using organisms as template to produce new functional materials, which maintain the original morphology of natural materials. Their fine structures are synthesized and duplicated by controlling the chemical reaction in the templates. The configuration and the physical structures of the templates can be then inherited as the chemical composition is altered. The present development status of morph-genetic composites derived from natural fibers is stated. At last the existing problem and developing prospects in this field were summarized.

Key words: cotton and ram ie fibers, morph-genetic, biotemplating, functional materials