

碳纳米管的分散及其对酚醛树脂热性能的影响

安振河 魏化震 李 莹 高永忠

高传民

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031) (福建永安机械厂, 永安 366032)

摘要 利用机械分散与化学分散相结合的方法将碳纳米管(CNTs)在酚醛树脂(PF)溶液中进行分散,用透射电子显微镜对分散后的CNTs微观形态进行观察,利用表面张力和粘度对分散效果进行表征。结果表明,利用机械分散和化学分散相结合的方法能够对CNTs进行有效分散;随着分散时间的延长,分散效果趋于平稳。加入合适的表面活性剂可以降低分散体系的表面张力和粘度,提高分散效果;表面活性剂A对CNTs的分散效果最好。热性能分析表明,加入一定量的CNTs能够提高PF/CNTs体系的热性能。

关键词 碳纳米管 分散 酚醛树脂 热性能

碳纳米管(CNTs)是一种新型的一维纳米材料,为单层或多层石墨片卷曲而成的无缝纳米管状壳层结构,可分为单壁碳纳米管(SCNTs)和多壁碳纳米管(MCNTs),CNTs的管壁厚度仅为几纳米,管径为几纳米到几十纳米,管的轴向长度为微米级至厘米级。CNTs的富勒烯结构^[1~4]除了具有普通纳米材料的特性外,还具有传统纤维无法比拟的优异特性^[5~7],如拉伸强度与金刚石相同,理论强度可达 10^3 GPa数量级,是钢的100倍,计算机模拟出的理论伸长率可达20%,可弯曲或相互缠结甚至绕成极小的圆环也不会断裂,其密度仅为钢的1/7,耐强酸、强碱,在空气中973 K温度以下基本不氧化。CNTs的中空结构使其具有隔热性能,富勒烯结构使其具有耐热性能。

酚醛树脂(PF)在高温下会分解形成具有耐高温、绝热和耐烧蚀等功能的泡沫炭,在弹药武器、航空航天等领域得到广泛应用,但PF的力学性能很低,严重限制了其功能特性的进一步发挥。如果能把CNTs有效分散在PF中,就可以扬长避短,进一步拓宽PF的应用范围。

由于CNTs具有很高的比表面积、比表面能和长径比,彼此容易团聚和缠绕,因此必须对CNTs进行有效分散。

笔者利用机械分散与化学分散相结合的方法将CNTs分散在PF溶液中,研究了CNTs对PF热性能的影响,为CNTs的进一步应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

CNTs: 清华大学;

表面活性剂A、B、C: 化学纯,市售;

PF: 蚌埠市耐高温树脂厂;

工业酒精: 市售。

1.2 主要仪器、设备

表面张力仪: JZ-180型,承德精密仪器制造有限公司;

涂四粘度计: NDJ-5型,承德精密仪器制造有限公司;

多维摆动式球磨机: ABQ-045-1型,昆明星汉科技有限公司;

透射电子显微镜(TEM): JE01-2型,日本电子株式会社;

热失重分析仪: STA 499C型,德国耐驰公司。

1.3 样品制备

(1) 分散体系的制备

按表1数据制备5种分散体系,利用多维摆动式球磨机进行分散。

表1 5种分散体系的配比及球磨时间

分散体系	酒精用量/g	PF用量/g	CNTs用量/g	表面活性剂		球磨时间/h
				名称	用量/g	
1	100	100	1			3.0
2	100	100	1	B	2	3.0
3	100	100	1	A	2	3.0
4	100	100	1	C	2	3.0
5	100	100	1	C	2	1.5

(2) PF/CNTs样品的制备

以优化后的分散工艺制备不同CNTs含量的分散体系,于120℃预固化30 min,制得PF/CNTs样品。

1.4 性能测试

用TEM观察分散体系中CNTs的微观形态;

分散体系的粘度按GB/T 1723-1993测试;

分散体系的表面张力按 GB/T 5549 - 1990 测试;

在氮气保护下, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 测试 PF/CNTs 样品的热分解温度和热失重率。

2 结果与讨论

2.1 CNTs 的分散

利用机械分散与化学分散相结合的方法对 5 种分散体系中的 CNTs 进行分散, 即在体系中加入表面活性剂并利用多维摆动式球磨机对 CNTs 进行分散。多维摆动式球磨机通过做高频不规则的运动, 使不同直径的磨球相互碰撞。由于磨球的相互接触面积很小, 在碰撞过程中单位面积上产生很大的压力。这种压力足以克服 CNTs 粒子间的范德华力, 打开相互缠绕的 CNTs, 打破 CNTs 的团聚状态, 从而达到分散 CNTs 的目的。与传统的球磨机相比, 多维摆动式球磨机能够在磨球之间产生很高的压力, 分散效率高且分散比较均匀。而在分散体系中加入表面活性剂作分散剂, 可以通过吸附作用来改变 CNTs 的表面电荷分布, 产生静电稳定和空间位阻稳定作用, 进一步提高其分散效果。

CNTs 的高分辨率 TEM 照片如图 1 所示。由文

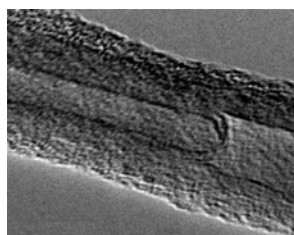
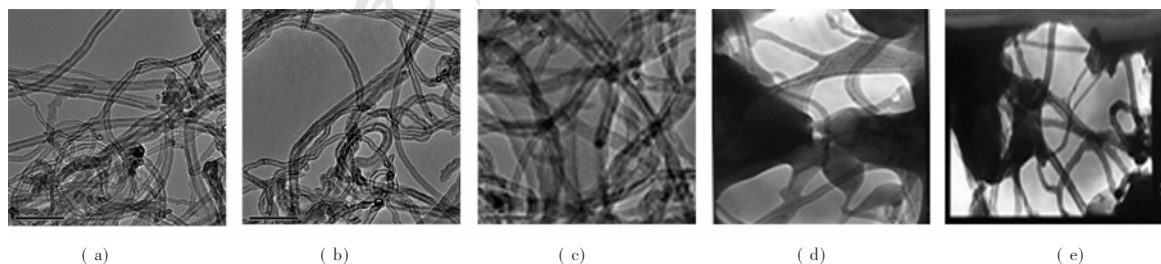


图 1 CNTs 的高分辨率 TEM 照片

献[8]可知, 笔者所用的 CNTs 是 MCNTs, 其外径为 $20\sim 50\text{ nm}$, 内径为 $10\sim 20\text{ nm}$ 。

图 2 是制备的 5 种分散体系的 TEM 照片。由图 2 可以看出, CNTs 已被不同程度地分散开, 说明用机械分散和化学分散相结合的方法能够达到分散 CNTs 的目的。对比图 2a、图 2b 可知, 图 2b 中处于团聚状态的 CNTs 比图 2a 中的少, 说明表面活性剂有助于提高 CNTs 的分散效果; 对比图 2d、图 2e 可以看出, 图 2d 中处于团聚态的 CNTs 比图 2e 的少, 说明球磨时间长有利于 CNTs 的分散。图 2d、图 2e 中的黑色部分是没有充分溶解的 PF, CNTs 已分散在 PF 中, 显示出 CNTs 与 PF 之间的界面得到了较好的结合。由图 2 还可以看出, 图 2c 中 CNTs 的分散效果最好, 表明表面活性剂 A 对分散体系的分散效果所起的作用最大。

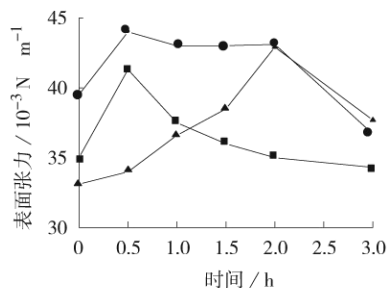


a—分散体系 1; b—分散体系 2; c—分散体系 3; d—分散体系 4; e—分散体系 5

图 2 不同分散体系的 TEM 照片

2.2 分散时间和表面活性剂对分散体系表面张力和粘度的影响

图 3、图 4 分别为含有不同表面活性剂的 3 种分散体系表面张力和粘度随时间的变化曲线。由图 3、图 4 可以看出, 3 种分散体系的表面张力和粘度随分散时间的增加呈先提高后降低最后基本趋于平稳的趋势。由于 CNTs 具有很高的比表面积和比表面能, 随着分散时间的延长, CNTs 由团聚状态向分散状态转变, 使 CNTs 的比表面积、比表面能增大, CNTs 之间及 CNTs 与 PF 之间的界面强度增大, 因此分散体系的表面张力和粘度增大; 但随着分散时间的进一步延长, CNTs 之间的接触面积减少, 由于



■—表面活性剂A; ●—表面活性剂B; ▲—表面活性剂C

图 3 含有不同表面活性剂的分散体系表面张力随时间的变化曲线。CNTs 壁的表面能大于 PF 胶液的比表面能, 因此分散体系的表面张力和粘度下降, 随着分散时间的进一步延长, 当 CNTs 完全分散时, 分散体系的表面张

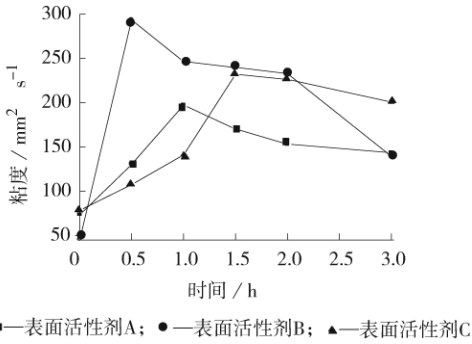


图4 含有不同表面活性剂的分散体系粘度随时间的变化曲线

力和粘度基本不再发生大的变化。

由图3、图4还可以看出,加入表面活性剂A分散3h所达到的分散效果最好。笔者认为这与表面活性剂的结构有关,由于CNTs的表面缺键并存在羰基,使得非离子表面活性剂A更易与CNTs结合,降低CNTs的表面能,从而降低分散体系的表面张力和粘度。由于固液界面的吉布斯自由能与固液界面的表面张力和固气界面的表面张力之间的差值有关,差值越小,吉布斯自由能越小,液体对固体的浸润性越好。因此分散体系表面张力和粘度的降低有利于CNTs的分散,从而提高复合材料的力学性能。

2.3 CNTs用量对PF/CNTs体系热性能的影响

在分散体系中添加表面活性剂A,通过热失重实验分析了CNTs含量对PF/CNTs体系热性能的影响。CNTs含量对PF/CNTs体系热分解温度和热失重率的影响曲线如图5、图6所示。由图5、图6可看出,当CNTs含量为1.5%时,PF/CNTs体系的热分解温度比纯PF提高了50.1℃,热失重率降低了2.34%。这是由于CNTs的富勒烯结构不但具有较高的强度而且具有较高的耐热性能,因此加入适量的CNTs有利于提高PF/CNTs体系的热分解温度,

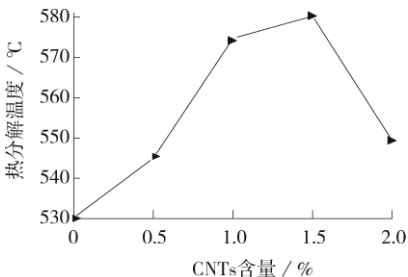


图5 CNTs含量与PF/CNTs体系热分解温度的关系曲线

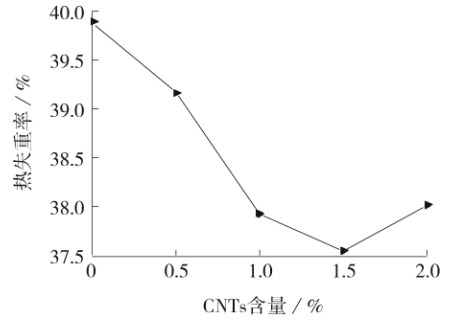


图6 CNTs含量与PF/CNTs体系热失重率的关系曲线

在高温下对PF/CNTs体系的热失重率影响不大。

3 结论

(1) 采用机械分散与化学分散相结合的方法能够对CNTs进行有效的分散。

(2) 表面活性剂有助于CNTs的分散。非离子型表面活性剂A的分散效果最好,且其分散体系的表面张力和粘度最小。

(3) 分散时间影响CNTs的分散程度,随着分散时间的延长,分散体系的表面张力和粘度呈现先增大后减小最后基本趋于平稳的趋势。

(4) 加入适量的CNTs有利于提高PF的热分解温度,且在高温下对PF/CNTs体系的热失重率影响不大。

参考文献

- 周宇松,吴希俊,周剑英,等.碳纳米复合材料研究进展.材料导报,2001,15(1):39
- 贾志杰,王正元,梁吉,等.PA6/碳纳米管复合材料的复合方法的研究.材料工程,1998(9):3
- 裘式轮,翟庆洲,肖丰收,等.纳米材料研究进展.化学研究与应用,1998,10(4):333
- Mccarthy B, Coleman J N, Curran S A, et al. Observation of site selective binding in a polymer nanotube composite. J Mater Sci Lett, 2000, 19: 2239
- Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. Appl Phys Lett, 1998, 73(26):3842
- Sinnott S B, Shenderous O A, White C T, et al. Mechanical properties of nanotube fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations. Carbon, 1998, 36(1-2):1
- Lu J P. Elastic properties of carbon nanotubes. Phys Rev Lett, 1997, 79(7):1297
- Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R. Physics of carbon nanotubes. Carbon, 1995, 33(7):883

DISPERSION OF CNTs AND EFFECT ON HEAT PERFORMANCE OF PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN

An Zhenhe, Wei Huazhen, Li Ying, Gao Yongzhong

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Gao Chuanmin

(Fujian Yongan Machinery Plant, Yongan 366032, China)

ABSTRACT Carbon nanotubes(CNTs) were dispersed in phenol-formaldehyde resin(PF) solution by ball milling and chemical method, and the microcosmic morphology of dispersed CNTs was observed by transmission electron microscope. The results showed that CNTs were dispersed effectively by this method, and the dispersivity became steady with time going on. The surface tension and viscosity of dispersed liquid could be decreased and the dispersed effect was improved by adding proper surfactand, and surfactant A had the best dispersed effect. The thermal performance analysis results showed that the thermal performance of PF/CNTs was improved by adding proper CNTs.

KEYWORDS carbon nanotubes, dispersion, phenol-formaldehyde resin, thermal performance

巴斯夫生物降解塑料新品将上市

巴斯夫目前开发出一种新型生物降解塑料 Ecovio。该新型塑料将巴斯夫石化基生物降解塑料 Ecoflex 聚合物与全球最大玉米塑料(聚乳酸)生产商美国 Nature Works 的玉米基生物塑料聚乳酸结合在一起。巴斯夫预计生物降解塑料需求在今后 5 年内将年增长 20% 以上。首个 Ecovio LBX 8145 级新型塑料含有 45% 的聚乳酸,巴斯夫称将用于生产购物袋的薄膜。在欧洲, Ecovio 样品将于近期投放,商业批量产品估计将于 2006 年 3 月份投放。该公司计划在 2006 年下半年向亚洲和北美市场引入该新型塑料。(童全生)

跨国公司争“食”我国塑料合金市场

鉴于需求日益增长,我国塑料合金市场已成为跨国公司投资的热点。住友化学、巴塞尔、LG 化学、巴斯夫、帝斯曼及朗盛公司等均看好我国塑料合金市场的发展前景而纷纷在我国投资建厂。

据英国 DTI 公司统计,2004 年亚洲热塑性塑料合金(混配物)的需求量为 780 万 t。其中,我国内地占 58%,韩国占 11.2%,我国台湾省占 7.7%,泰国占 6.5%,印度占 5.3%,马来西亚占 3.5%,印度尼西亚占 3%,新加坡占 1.7%。据中国工程塑料工业协会预测,2005 年我国工程塑料混配物(合金)的需求增长率为 15%,到 2010 年为 10%,年需求量将由 2004 年的近 80 万 t 增长到 2010 年的 140 万 t。目前,跨国公司在我国的新建装置将可满足消费增长市场的需求。

鉴于日本汽车生产商在我国南方扩产的需要,住友化学在珠海投资建设聚丙烯(PP)混配物装置,初期产能为 1 万 t/a,以后将扩增至 2 万 t/a,定于 2006 年中期投产,产品主要应用于汽车行业。新组建的公司为 Sumika 聚合混配物公司,住友化学持股 55%,东京油墨制造公司持股 45%。

巴塞尔已于 2005 年 2 月在苏州建成 1.2 万 t/a PP 混配物装置,预计 2008 年将扩增至 6 万 t/a。

LG 化学在广东投资 1 160 万美元建设工程塑料混配物装置,该装置年产 2 万 t 混配物,已于 2003 年投产。预计到 2010 年,该装置的产能将扩增至 5 万 t/a,并计划于 2010 年在我国建设第二套 5 万 t/a 混配物装置。尽管 3 家主要工程塑料生产商 GE、杜邦和拜耳目前占据了全球工程塑料混配物的大部分市场,但到 2010 年 LG 化学将在工程塑料混配物市场排名世界前三位,其工程塑料混配物的产能将从现在的 12 万 t/a 扩增至 40 万 t/a。

Schulman 公司也投资 740 万美元在东莞建设独资塑料

混配物装置,产品主要供应薄膜和包装用户,并服务于汽车行业,生产线初期能力为 1.8 万 t/a。

巴斯夫中国有限公司为进一步加强对亚洲工程塑料的业务,将在上海浦东现有生产基地建设年产 4.5 万 t 的混配料厂,计划于 2006 年末投产,产品为用于汽车、机械及电子电气产业等领域的 Ultramid 聚酰胺和 Ultradur 聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)。

帝斯曼 2005 年继续增加投资。其下属的帝斯曼工程塑料公司投资 1000 万美元,将现在位于江苏省江阴市周庄的厂房搬到江阴高科技发展园区,新厂区于 2006 年初开始运营。同时,帝斯曼工程塑料公司还将建设新的塑料混配物生产线,使其生产 Stanyl PA46、Akulon PA6 和 Arnite 聚酯的能力提升 1 倍。这些高性能混配工程塑料可广泛用于液晶显示器、电脑、游戏机、移动电话和汽车领域。帝斯曼合成树脂公司则将在现有厂址建造润湿剂工厂,以提升其在我国乃至亚洲地区的市场份额。

朗盛也计划在我国建设工程塑料混配料生产装置,其在无锡建设的 2 万 t/a 工程塑料混配料装置一期工程于 2006 年第一季度投产,以后还将扩大生产能力。新混配料装置将生产 Durethan 品牌聚酰胺和 Pocan 品牌 PBT 的混配料,产品将应用于汽车和电子行业。(钱伯章)

我国聚碳酸酯研发获重大突破

中科院长春应化所采用光气界面法研发出的聚碳酸酯(PC)不久前通过吉林省科技厅组织的鉴定。

PC 是一种性能优异的工程塑料。它具有优异的光学透明性(可见光透过率大于 90%),很高的冲击强度,优良的热稳定性、耐蠕变性、耐寒性,以及良好的电绝缘性、阻燃性。因此在建筑透明板材、电子电器、光盘媒介和汽车工业等领域得到广泛应用。中科院长春应化所于 2004 年 6 月开展了“光气界面法制备 PC 技术研究”,突破了原料配比、催化剂用量和分子量控制及反应 pH 值控制等一系列光气法生产 PC 的技术关键,获得了自主知识产权。与国内现有技术相比,该技术在反应前不需配制双酚 A 的水溶液,不需使用抗氧化剂,大大简化了流程,使反应流程控制具有很好的稳定性。在此基础上,他们成功制备出了千克级质量优异的 PC 树脂,其力学性能达到或超过进口工程级 PC 的性能指标。该技术在常温常压下反应,设备简单,国内现有条件完全可以达到。反应易于控制,对单体要求较低,易于工业化,具有良好的市场商机和广阔的发展前景。(宫)