

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.021

PVC用二聚脂肪酸钙/锌复合热稳定剂体系的配方优化^{*}

李梅^{1,2}, 毛伟², 汪梅², 李守海^{1,2}, 黄坤^{1,2}, 夏建陵^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091; 2. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042)

摘要:以二聚脂肪酸为原料, 1,4-二氧六环为溶剂, 分别与氢氧化钙、氧化锌反应, 制备了二聚脂肪酸钙/锌盐(DFA-Ca/DFA-Zn), 并采用傅里叶变换红外光谱和电感耦合等离子体发射光谱对其进行了结构表征, 发现合成产物为目标产物。以DFA-Ca/DFA-Zn为聚氯乙烯(PVC)/对苯二甲酸二辛酯(DOTP)体系的主热稳定剂, 依次向PVC/DOTP体系加入辅助热稳定剂环氧大豆油(ESO)、山梨醇和 β -二酮, 通过变色法和刚果红法考察了这3种辅助热稳定剂对上述PVC体系初期着色性及长期热稳定性的影响, 在此基础上筛选出最佳的DFA-Ca/DFA-Zn复合热稳定剂体系的配方, 即DFA-Ca/DFA-Zn/ESO/山梨醇/ β -二酮的最佳质量比为1.08/0.27/1/0.5/0.3, 在45 g PVC/22.5 g DOTP体系中加入上述配方条件下的复合热稳定剂体系3.15 g时, 可使该PVC体系在185℃的静态热稳定时间达195.4 min。

关键词: 聚氯乙烯; 二聚脂肪酸; 钙锌复合热稳定剂; 辅助热稳定剂

中图分类号: TQ320.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)10-0102-05

Formulation Optimization on Calcium/Zinc of Dimer Fatty Acid Composite Thermal Stabilizer System for PVC

Li Mei^{1,2}, Mao Wei², Wang Mei², Li Shouhai^{1,2}, Huang Kun^{1,2}, Xia Jianling^{1,2}

(1. Institute of Forest New Technology, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;

2. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Nanjing 210042, China)

Abstract: Using dimer fatty acid (DFA) as raw material and 1,4-dioxane as solvent, calcium salt of dimer fatty acid (DFA-Ca) and zinc salt of dimer fatty acid (DFA-Zn) were synthesized through DFA reacting with calcium hydroxide and zinc oxide respectively. Then the structures of them were confirmed by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy, and the compounds obtained were final objective products. Taking DFA-Ca/DFA-Zn as main thermal stabilizer of poly(vinyl chloride) (PVC)/dioctyl terephthalate (DOTP) system, the auxiliary heat stabilizers including epoxidized soybean oil (ESO), D-sorbitol and β -diketone were added into the system in sequence, then the effects of these auxiliary heat stabilizers on the initial dyeing property and long-term thermal stability of the PVC system were studied using discoloration test and Congo Red test. On this basis, the optimum formula for the DFA-Ca/DFA-Zn composite stabilizer system was screened, which is that the optimal mass ratio of DFA-Ca/DFA-Zn/ESO/D-sorbitol/ β -diketone is 1.08/0.27/1/0.5/0.3. Adding 3.15 g DFA-Ca/DFA-Zn composite stabilizer system with the optimum formula mentioned above to 45 g PVC/22.5 g DOTP system, the static thermal stability time of the system can reach 195.4 min at 185℃.

Keywords: poly(vinyl chloride); dimer fatty acid; calcium/zinc composite thermal stabilizer; auxiliary heat stabilizer

作为低碳时代发展循环经济不可或缺的基础材料,塑料已成为21世纪新材料的代表之一。据不完全统计,2013年我国塑料制品的产销量达9500万t,其中作为世界五大通用树脂之一的聚氯乙烯(PVC)约占30%^[1-3]。与其它通用型树脂制品相比,PVC制品具有更加节能、低碳的优点,目前PVC产业在全世界发展迅速,前景广阔。但PVC存在结构缺陷,导致其热稳定性差,在加工过程中易发生降解

着色,因此必须加入一定量的热稳定剂^[4-6]。在众多

^{*} 中国林科院林业新技术所基本科研业务费专项(CAFINT2015C04),中国林业科学研究院中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(CAFYBB2012047),江苏省生物质能源与材料重点实验室项目(JSBEM-S-201508)

联系人:夏建陵,研究员,硕士生导师,主要从事生物质资源开发利用研究

收稿日期:2015-07-15

热稳定剂中,钙/锌复合热稳定剂作为国内外公认的无毒、环保热稳定剂体系,以其低廉的价格优势和良好的润滑性等优异性能广泛应用于PVC制品中,市场发展前景广阔。

根据Frye-Horst机理可知,热稳定剂的热稳定性与其金属盐中的有机酸结构有关^[2,6]。钙/锌复合热稳定剂中多元脂肪酸如二聚脂肪酸(DFA)结构的引入和脂环结构的融合均可赋予PVC制品更优异的热稳定性^[2,7-9]。DFA是由油酸、亚油酸等十八碳脂肪酸经油酸双键的重排或油酸与亚油酸的Diels-Alder反应聚合而成,经Diels-Alder反应聚合的产物带有六元脂环结构,而由双键重排聚合的非环产物大约占二聚体总质量的40%。

钙/锌盐的合成工艺主要有一步法直接合成工艺^[10-11]和两步复分解反应合成工艺^[12]。相关报道指出^[11],与两步复分解反应工艺相比,一步法直接合成工艺可节省大量成本,且具有工艺流程简单、设备投资少、生产周期短、无废水排放等诸多优点。刘艳斌等^[7]通过复分解法制备的二聚酸钙/锌复合热稳定剂比硬脂酸钙/锌复合热稳定剂具有更优异的热稳定性,但未考察各种辅助热稳定剂如环氧大豆油等与钙/锌体系间的协效作用。

笔者利用DFA为原料,经一步直接合成法制备含有脂环和羧酸结构的DFA钙盐或锌盐(DFA-Ca或DFA-Zn)。然后以DFA-Ca/DFA-Zn复合体系为主热稳定剂,将其与环氧大豆油(ESO)、山梨醇、 β -二酮等有机辅助热稳定剂进行复配,通过变色法和刚果红法研究有机辅助热稳定剂对PVC热稳定性的影响,以制备出能够明显改善PVC初期着色性和长期热稳定性的DFA-Ca/DFA-Zn复合热稳定剂体系,并对其配方进行了优化。

1 实验部分

1.1 主要原料

DFA: 酸值 204.4 mg/g, 上海古象化工有限公司;

氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$: 纯度 96.5%, 美国Mallinckrodt Pharmaceuticals公司;

氧化锌 (ZnO): 纯度 100%, 美国J. T. Baker公司;

1,4-二氧六环: 美国Fisher Scientific公司;

PVC: DG-1000K, 天津大沽化工股份有限公司;

对苯二甲酸二辛酯 (DOTP): 美国Acros

Organics公司;

ESO: Drapex 6.8, 环氧当量 625 g/mol, 市售;

山梨醇: 纯度 $\geq 98\%$, SIGMA公司;

β -二酮: 常州嘉仁禾化学有限公司。

1.2 主要设备及仪器

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: IS10 spectrometer 型, 美国Nicolet公司;

电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES): OPTIMA 7000 型, 美国PerkinElmer公司;

转矩流变仪: PolyLab 型, 德国Haake公司;

小型热压机: model 3912 型, Carver公司;

刚果红试纸: 上海三爱思试剂有限公司。

1.3 DFA-Ca 和 DFA-Zn 的制备

称取 0.1 mol 的 DFA 和 200 mL 的 1,4-二氧六环加入到 500 mL 四口烧瓶中, 开启机械搅拌, 加热升温到 80 $^{\circ}\text{C}$, 将 0.099 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (或 0.099 mol ZnO) 分批加入到四口烧瓶中, 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$ 恒温反应 3 h, 待反应完毕后, 减压蒸馏, 抽除溶剂及水, 得 DFA-Ca 和 DFA-Zn, 烘干、研磨备用。

1.4 PVC 试样制备

称取 45 g PVC, 22.5 g DOTP, 1.08 g DFA-Ca, 0.27 g DFA-Zn 及不同用量的辅助热稳定剂, 将其在室温下高速机械混合 5 min 后加入到转矩流变仪中, 于 165 $^{\circ}\text{C}$ 下塑化 3 min 后取出, 利用小型热压机于 175 $^{\circ}\text{C}$ 下制成 1.5 mm 厚的薄膜。

1.5 测试与表征

(1) FTIR 分析。

利用 FTIR 仪分析 DFA, DFA-Ca 和 DFA-Zn, 扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 。

(2) 金属元素含量测定。

DFA-Ca 中钙元素含量按 HG-T 2424-1993 测试, DFA-Zn 中锌元素含量按 HG-T 3667-2000 测试, 并结合电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 对测试得到的金属元素含量进行校正。

(3) 热稳定性能测试。

①刚果红法: PVC 试样的静态热稳定时间按 GB/T 2917.1-2002 测试, 测试温度为 185 $^{\circ}\text{C}$ 。

②变色法: 依据 ISO 305: 1990(E) 进行测试。将 PVC 试样裁剪成为 15 mm 的小方片, 并用铝箔纸包裹起来。将待放置试样的玻璃试管放入 185 $^{\circ}\text{C}$ 的油浴中保持 20 min 后, 把用铝箔纸包裹起来的 PVC 试样放入玻璃试管中, 在 185 $^{\circ}\text{C}$ 下每 10 min 取出一个试样, 观察其颜色变化并拍照。

2 结果与讨论

2.1 DFA-Ca 和 DFA-Zn 的结构表征

图1为DFA,DFA-Ca和DFA-Zn的FTIR谱图。由图1可以看出,DFA在 2926 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 处的吸收峰为甲基和亚甲基的对称和反对称伸缩振动吸收峰。DFA-Zn和DFA-Ca的FTIR谱图中 $3200\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 处的羧酸羟基强吸收峰消失, 1710 cm^{-1} 处羧基的羰基特征吸收峰也基本消失;同时DFA-Zn在 $1539,1456\text{ cm}^{-1}$ 处、DFA-Ca在 $1549,1457\text{ cm}^{-1}$ 处出现了羧酸盐离子的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰。对DFA-Ca和DFA-Zn进行金属元素含量分析测试,发现DFA-Ca中Ca的质量分数为5.78%,DFA-Zn中Zn的质量分数为9.15%。综合FTIR和金属元素含量分析结果可知,产物为DFA-Zn和DFA-Ca,但仍有部分羧基未完全转化为羧酸钙盐或羧酸锌盐。

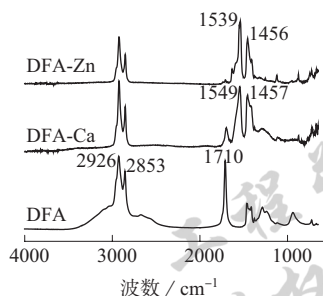


图1 DFA,DFA-Ca 和 DFA-Zn 的 FTIR 谱图

2.2 DFA-Ca/DFA-Zn 复合热稳定剂体系的配方优化

(1) ESO 对 PVC/DOTP/DFA-Ca/DFA-Zn 体系热稳定性的影响

ESO 是 PVC 的重要助剂之一,尤其与钙/锌热稳定剂复配使用时,可兼具增塑剂和螯合剂的作用,改善钙/锌热稳定剂的热稳定性。在 $45\text{ g PVC}/22.5\text{ g DOTP}/1.08\text{ g DFA-Ca}/0.27\text{ g DFA-Zn}$ 体系中分别加入不同用量的 ESO,通过变色法和刚果红法考察其与 DFA-Ca/DFA-Zn 间的协同作用对 PVC 热稳定性的影响,结果见图2和图3。由图2和图3可知,ESO 与 DFA-Ca/DFA-Zn 的协同作用可明显改善 PVC 的长期热稳定性。随 ESO 用量的增加, 185°C 下 PVC 试样完全变黑的时间逐渐延后,静态热稳定时间逐渐增加,当 ESO 用量为 1.0 g 时,试样在 185°C 下放置 90 min 时才完全变黑,其静态热稳定时间为 76.6 min 。当 ESO 的用量由 1.0 g 继续增加至 1.5 g 时,PVC 试样的初期着色性略有下降且长期热稳定性处于基本稳定状态,因此在

$45\text{ g PVC}/22.5\text{ g DOTP}/1.08\text{ g DFA-Ca}/0.27\text{ g DFA-Zn}$ 体系中 ESO 的适宜用量是 1.0 g 。

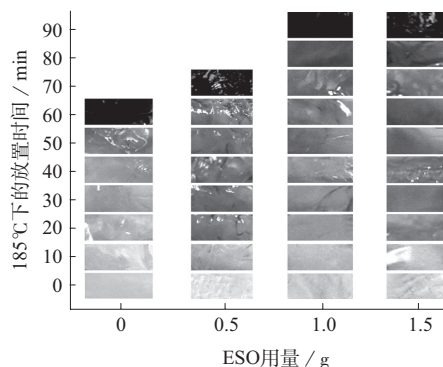


图2 185°C 下 ESO 用量对 PVC 试样颜色变化的影响

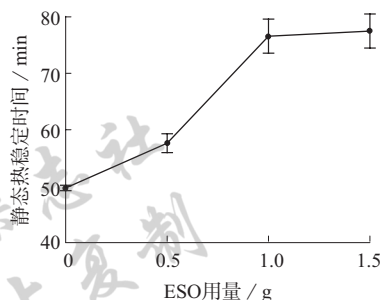


图3 185°C 下 ESO 用量对 PVC 试样静态热稳定时间的影响

(2) 山梨醇对 PVC/DOTP/DFA-Ca/DFA-Zn/ESO 体系热稳定性的影响

山梨醇一方面可以吸收 PVC 热降解过程中释放出来的 HCl,另一方面又在 HCl 的催化作用下发生成环反应,两者互为竞争反应^[13]。而山梨醇发生环化反应的速率缓慢,大部分用来吸收热降解释放的 HCl,因此山梨醇吸收 HCl 的能力较强,可大幅度提高 PVC 的热稳定性能。在 $45\text{ g PVC}/22.5\text{ g DOTP}/1.08\text{ g DFA-Ca}/0.27\text{ g DFA-Zn}/1.0\text{ g ESO}$ 体系中分别加入不同用量的山梨醇,通过变色法和刚果红法考察其与 DFA-Ca/DFA-Zn/ESO 间的协同作用对 PVC 热稳定性的影响,结果见图4和图5。由图4和图5可知,山梨醇与 DFA-Ca/DFA-Zn/ESO 间具有良好的协同增效作用,山梨醇可明显改善 PVC 的热稳定性。随着山梨醇用量增加,PVC 试样在 185°C 下的静态热稳定时间逐渐增加,当山梨醇用量为 0.5 g 时,试样的静态热稳定时间达到 134.4 min ;而当山梨醇用量由 0.5 g 增加至 0.75 g 时,试样的静态热稳定时间由 134.4 min 增加到 137.5 min ,仅增加了 2.3% ,且此时试样的初期着色性并未明显优于其它配方,因此在 $45\text{ g PVC}/22.5\text{ g DOTP}/1.08\text{ g DFA-Ca}/0.27\text{ g DFA-Zn}/1.0\text{ g ESO}$ 体系中山梨醇的适宜用量是 0.5 g 。

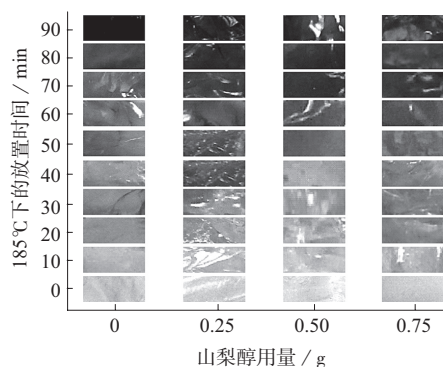


图4 185℃下山梨醇用量对PVC试样颜色变化的影响

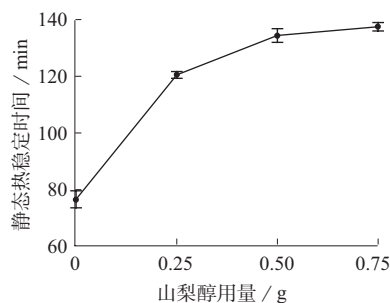
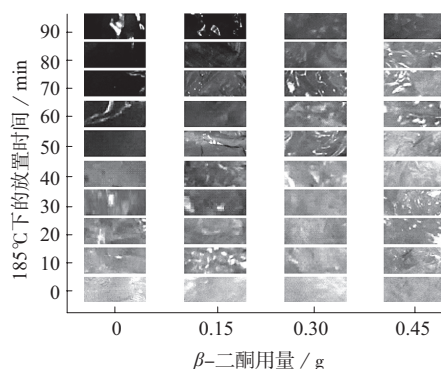
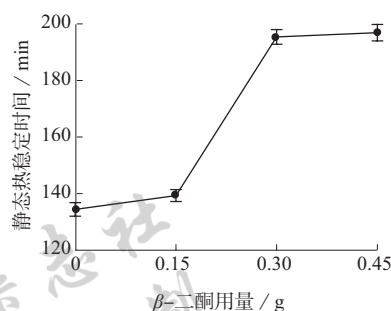


图5 185℃下山梨醇用量对PVC试样静态热稳定时间的影响

(3) β -二酮对PVC/DOTP/DFA-Ca/DFA-Zn/ESO/山梨醇体系热稳定性的影响。

β -二酮为PVC的短效型辅助热稳定剂,可抑制PVC加工时的初期着色,这是因为 β -二酮结构中的次甲基基团可与PVC中不稳定的烯丙基氯快速发生碳烷基化取代反应,形成牢固的碳-碳结构,从而中止PVC因脱除氯化氢导致的共轭链增长,达到热稳定的效果^[14]。另一方面, β -二酮还可与 ZnCl_2 发生络合反应,生成 β -二酮锌络合物,该物质能发生碳-烷氧基化反应置换出PVC分子链上不稳定的烯丙基氯原子,且其反应速率极高^[14-16]。在45 g PVC/22.5 g DOTP/1.08 g DFA-Ca/0.27 g DFA-Zn/1.0 g ESO/0.5 g 山梨醇体系中分别加入不同用量的 β -二酮,通过变色法和刚果红法考察 β -二酮与DFA-Ca/DFA-Zn/ESO/山梨醇间的协同作用对PVC热稳定性的影响,结果见图6和图7。

由图6和图7可知, β -二酮与DFA-Ca/DFA-Zn/ESO/山梨醇复配使用时,能够改善PVC试样的初期着色性、提高长期热稳定性。随着 β -二酮用量的增加,试样的静态热稳定时间增加,当 β -二酮用量为0.3 g时其静态热稳定时间可达195.4 min,当 β -二酮用量从0.3 g增至0.45 g时,静态热稳定时间仅略有提高且初期着色性变化不大,而提高 β -二酮的用量会导致成本增加,因此,优选在45 g PVC/22.5 g DOTP/1.08 g DFA-Ca/0.27 g DFA-

图6 185℃下 β -二酮用量对PVC试样颜色变化的影响图7 185℃下 β -二酮用量对PVC试样静态热稳定时间的影响

Zn/1.0 g ESO/0.5 g 山梨醇体系中加入0.3 g β -二酮。

3 结论

(1) 以DFA为原料合成了DFA-Ca和DFA-Zn, FTIR和金属元素含量分析结果表明合成的产物为目标产物。

(2) 向以DFA-Ca/DFA-Zn复合体系为主热稳定剂的PVC中依次添加辅助热稳定剂ESO、山梨醇和 β -二酮,均可进一步改善PVC的热稳定性。

(3) DFA-Ca/DFA-Zn复合热稳定剂体系最佳配方为DFA-Ca/DFA-Zn/ESO/山梨醇/ β -二酮的质量比为1.08/0.27/1/0.5/0.3;当向45 g PVC/22.5 g DOTP体系中加入最佳配方条件下的二聚酸钙锌复合热稳定剂3.15 g时,该PVC体系在185℃的静态热稳定时间可达195.4 min。

参考文献

- [1] Zhang Wei, Dong Dandan, Wei Zhong, et al. Synthesis of lanthanum ricinoleate and its effect on thermal stability and mechanical properties in PVC[J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(11): 1089-1094.
- [2] Li Mei, Zhang Jinwen, Huang Kun, et al. Mixed calcium and zinc salts of dicarboxylic acids derived from rosin and dipentene: Preparation and thermal stabilization for PVC[J]. RSC Advances, 2014, 4(108): 63576-63585.
- [3] Wypych G. PVC degradation and stabilization[M]. Toronto: Chemtec Publishing, 2008: 11.
- [4] Wen Runjuan, Yang Zhanhong, Cheng Hongyan, et al. Zn-Al-La

- hydrotalcite-like compounds as heating stabilizer in PVC resin[J]. Journal of Rare Earths, 2012, 30(9):895-902.
- [5] 吴茂英. PVC 热稳定剂及其应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011:70-85.
- Wu Maoying. PVC thermal stabilizers and application technology[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2011:70-85.
- [6] Folarin O M, Sadiku E R. Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review[J]. International Journal of the Physical Sciences, 2011, 6(18):4323-4330.
- [7] 刘艳斌, 刘伟区, 石磊, 等. 环保型二聚酸钙锌 PVC 热稳定剂的研制 [J]. 化学建材, 2006, 22(4):10-12.
- Liu Yanbin, Liu Wei-qu, Shi Lei, et al. Development of environmentally friendly heat stabilizer for PVC-calcium zinc dimer acids[J]. Chemical Materials for Construction, 2006, 22(4):10-12.
- [8] 刘红军, 周永红, 宋兴. 新型塑料热稳定剂马来海松酸盐的合成与应用研究 [J]. 热固性树脂, 2010, 25(2):35-37, 42.
- Liu Hongjun, Zhou Yonghong, Song Xing. Synthesis of maleopimaric acid salt and its application as heat stabilizer for plastic[J]. Thermosetting Resin, 2010, 25(2):35-37, 42.
- [9] 汪梅, 李梅, 李守海, 等. 桐酸基 C₂₂ 三元酸钙盐的制备及其 PVC 复合热稳定体系优化设计 [J]. 材料导报, 2013, 27(9):52-56.
- Wang Mei, Li Mei, Li Shouhai, et al. Synthesis of tung acid-based C₂₂ triacid calcium and optimal design of its PVC composite stabilizer[J]. Materials Review, 2013, 27(9):52-56.
- [10] Li Shumin, Yao Youwei. Effect of thermal stabilizers composed of zinc barbiturate and calcium stearate for rigid poly(vinyl chloride) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(4):637-641.
- [11] 曾森. 热稳定剂用硬脂酸盐的合成研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007.
- Zeng Miao. Study of synthesis of stearate used as thermal stabilizers[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [12] 刘朋, 蒋剑春, 蒋平平, 等. PVC 热稳定剂马来酸单十二酯钙 / 锌的制备及应用 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(5):105-110.
- Liu Peng, Jiang Jianchun, Jiang Pingping, et al. Preparation and application of calcium / zinc laurel monomaleate used as thermal stabilizers for PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5):105-110.
- [13] Steenwijk J, van Es D S, van Haveren J, et al. The effect of (natural) polyols on the initial colour of heavy metal- and zinc-free poly(vinyl chloride)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(9):2233-2240.
- [14] Bensemra N, Van H T, Guyot A, et al. Thermal dehydrochlorination and stabilization of poly(vinylchloride) in solution: Part IV-Synergistic effects of β -diketones compounds and metal soap stabilizers[J]. Polymer Degradation and Stability, 1989, 24(2):89-111.
- [15] 吴茂英, 林悟森, 林莅蒙. β -二酮作用模式和锌基热稳定剂协同作用机理研究 (上) [J]. 塑料助剂, 2010(1):27-30.
- Wu Maoying, Lin Wusen, Lin Limeng. Insights into mode of action of β -diketones and mechanism of synergism in zinc-based heat stabilizers (Part 1)[J]. Plastics Additives, 2010(1):27-30.
- [16] 吴茂英, 林悟森, 林莅蒙. β -二酮作用模式和锌基热稳定剂协同作用机理研究 (下) [J]. 塑料助剂, 2010(2):42-47.
- Wu Maoying, Lin Wusen, Lin Limeng. Insights into mode of action of β -diketones and mechanism of synergism in zinc-based heat stabilizers (Part 2)[J]. Plastics Additives, 2010(2):42-47.

陶氏巴西聚乙烯再度调价

陶氏巴西公司计划在巴西国内提高聚乙烯 (PE) 价格, 涨幅为 500 雷亚尔 / t (121 美元 / t), 已从 2015 年 10 月 1 日起生效。

此次调价涵盖陶氏在巴西出售的所有级别的 PE 材料, 包括高密度聚乙烯, 低密度聚乙烯和线型低密度聚乙烯。

在 9 月 3 日, 该公司曾宣布将 PE 价格上调 500 雷亚尔 / t, 自 9 月 15 日生效。此次调价在上次调价基础上实行。

该知情人士表示, 做出提价的决定是因为第二季度需求稳定, 同时, 10 月需求上涨可能性很大。

早前, 布拉斯科也曾宣布其各级别 PE 树脂将涨价 400 雷亚尔 / t。

巴西货币相对美元贬值, 这使树脂进口市场在整个 2015 年陷入困境。 (中塑在线)

超级材料可撑起 4 万倍自身质量

兼具高比刚度、高比强度、强能量吸收等优点的多孔材料, 可应用于复合材料、环境、能源和生物等领域。构建密度低于 10 mg/cm³ 超轻材料为目前国际研究热点, 例如金属、陶瓷基等超晶格结构。然而, 随着密度的降低, 这些材料的

力学、电学性能呈指数降低, 同时材料结构的稳定性以及可恢复形变显著变差。科学家梦寐以求的碳基的多孔材料, 由碳纳米管或石墨烯组成, 兼具优异的力学和电学性能。这要求结构单元 (碳管或石墨烯片之间) 由共价键连接, 但是难以实现。

最近, 中国科学院上海硅酸盐研究所、宾夕法尼亚大学和北京大学合作研究, 发现了一种三维石墨烯管的“超级材料”, 属于一种新型的具有分级多孔结构的多孔材料, 兼具力学性能优异、密度低、导电性高等特性, 远优于已有碳材料的性能。该三维石墨烯由石墨烯纳米管通过碳碳共价键键合, 形成类似金刚石的四配位三维稳固结构。

该三维石墨烯管具有高强度, 可以支撑自身质量的 4 万倍, 没有发生明显形变, 同时还具有超高弹性, 循环 1 000 次后几乎可完全恢复。石墨烯空管材料拥有优异的电导率, 三维石墨烯管可作为性能优异的弹性导体, 其力学和电学性能高于目前报道的多孔石墨烯的 1~2 个数量级, 可以应用于新能源领域。此外, 该材料具有超疏水特性, 吸附有机溶剂超快, 吸附有机溶剂达自身质量的 600 倍以上, 可用于污水处理, 如海上漏油等。 (中塑在线)