

文章编号: 1000-324X(2005)02-0299-06

中间相碳微球悬浮体的流变性及凝胶注模成型工艺的研究

李 飞¹, 倪红军², 王 俊¹, 孙宝德¹

(1. 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030; 2. 南通大学机械工程学院, 南通 226007)

摘 要: 以 Tween 80 为分散剂, 制备了水基中间相碳微球 (MCMB) 悬浮体. Zeta 电位测定结果表明, 当 Tween 80 的用量为 1% (以 MCMB 质量分数计) 时, 该悬浮体的 Zeta 电位绝对值可达到 55mV (pH=7). 进一步研究了分散剂用量和固含量对悬浮体流变学性能的影响, 发现悬浮体最佳分散剂用量为 1%, 随固含量的增加, 其粘度也逐渐增加. 在此基础上, 制得了固含量达到 62.5wt% (53.1vol%) 的悬浮体. 研究了凝胶注模成型素坯及烧结体的力学性能及显微结构, 并通过该工艺制备了形状复杂的碳板材料.

关 键 词: 流变学; 凝胶注模; 中间相碳微球; 悬浮体

中图分类号: TB 32, O 648 **文献标识码:** A

1 引言

碳和石墨材料在现代工业中应用极为广泛, 是制作核反应器、电刷、电极以及化学和冶金等行业中的坩埚的最佳原料^[1]. 传统的制作工艺是使用石墨粉或焦炭加粘结剂, 粘结剂可以是树脂或沥青, 经捏合、模压而后炭化、石墨化而制成坯体, 再经机加工得到所需的形状^[2]. 由于该工艺具有周期长、成本高和对设备要求苛刻等缺点, 因此如何采用新材料和新工艺一次性成型形状复杂的碳或石墨器件, 是研究者所要解决的问题. 目前, 中间相碳微球 (Mesocarbon microbead, MCMB) 被认为是一种最有应用前景的新型碳材料^[3~6], 它具有自烧结的特性, 在烧结过程中收缩均匀, 外形为规则的球状, 因此采用 MCMB 作为原料可制得高密度和高强度的各种碳或石墨器件. 目前, MCMB 主要用作锂离子电池电极和高强碳板材料^[7~9].

凝胶注模成型是上个世纪 90 年代初由美国橡树岭国家实验室发明的一种陶瓷材料胶态成型方法^[10,11], 该方法是利用有机单体聚合形成大分子网络, 将陶瓷粉料的浆料原位固化, 进而得到陶瓷坯体. 其最大的优点是可成型形状复杂、高强度的、可进行机加工处理的坯体, 且坯体烧结后形变均匀, 对有些陶瓷, 如氮化硅可实现近净尺寸成型. 因此, 凝胶注模成型成为近年来的研究热点. 本文将凝胶注模成型工艺引入到无机碳材料的成型领域中. 即以 MCMB 为原料, 选用 Tween 80 为分散剂, 分别以丙烯酰胺和 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为单体和交联剂, 制得具有低粘度、高固相含量的 MCMB 悬浮体. 系统研究了该悬浮

收稿日期: 2004-02-16, 收到修改稿日期: 2004-05-10

基金项目: 国家 973 计划项目 (1999064900-4); 中国博士后科学基金 (2003033295); 南通工学院自然科学基金 (200304); 江苏省高技术研究项目 (BG2004029)

作者简介: 李 飞 (1974-), 男, 博士后. E-mail: lifei74@263.net

体的流变学特性. 采用凝胶注模成型了 MCMB 素坯, 测定了素坯和烧结体的性能并采用扫描电子显微镜观察了坯体和烧结体的微观结构. 本工作为一次性成型形状复杂的碳和石墨材料提供了研究思路.

2 实验过程

2.1 原料和化学试剂

实验选用由上海杉杉有限公司提供的从煤焦油沥青中提炼出的中间相碳微球 (MCMB) 粉体, 该粉体平均颗粒尺寸为 $5\mu\text{m}$, 比表面积为 $1.6\text{m}^2/\text{g}$, 颗粒堆积密度为 $0.68\text{g}/\text{cm}^3$, 真密度为 $1.47\text{g}/\text{cm}^3$. 图 1 给出的是 MCMB 的微观形貌. 所用的化学试剂包括丙烯酰胺 (AM) 单体, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM) 交联剂, Tween 80 分散剂、过硫酸铵引发剂 (5wt.% 的过硫酸铵水溶液) 和 N,N,N',N' -四甲基乙二胺 (TEMED) 催化剂. 以上化学试剂均由上海化学试剂公司提供.

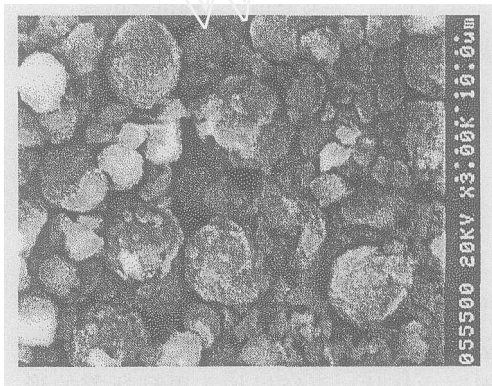


图 1 MCMB 颗粒的扫描电子显微镜照片
Fig. 1 SEM micrograph of MCMB particles

2.2 MCMB 悬浮体及素坯的制备

首先将 AM 单体、MBAM 交联剂溶解在去离子水中, 制成单体溶液. 再将 MCMB 粉体和分散剂加入到单体溶液中, 经球磨混合 2h 后, 得到稳定的 MCMB 悬浮体, 将该悬浮体进行真空除气处理后, 加入引发剂和催化剂. 然后将浆料注入到金属模具中, 在 80°C 下保温直至 MCMB 悬浮体凝胶固化为素坯. 将素坯脱模后, 在湿度为 90% 的干燥箱中干燥直至坯体体积不再变化, 再于 90°C 下空气中干燥 24h, 得到质地坚硬的 MCMB 素坯. 将该素坯在 1400°C 下进行真空烧结 (真空度低于 $3\times 10^{-2}\text{Pa}$) 1h, 即得到碳烧结体.

2.3 性能测试

MCMB 悬浮体的流变学性能测试采用高级扩展式旋转粘度仪 (CVO100, Bohlin Instrument GmbH, Germany), 测试温度为 25°C . 采用 Zetaplus (Brookhaven Instrument Ltd., USA) 检测 MCMB 粉体在水中的 Zeta 电位, 测量方法为电泳光散射法, 测量温度为 25°C . 素坯和烧结体的密度根据阿基米德原理采用压汞法进行测定; 抗弯强度采用三点弯曲法测定, 样品尺寸为 $5\text{mm}\times 6\text{mm}\times 40\text{mm}$. 素坯和烧结体的断面微观形貌采用扫描电子显微镜 (SEM, PHILIPS 515, Holland) 进行观察.

3 结果和讨论

3.1 分散剂对 MCMB 悬浮体 Zeta 电位的影响

根据 DLVO 理论和空间位阻稳定机制, 要使浓悬浮体具有较好的分散性和稳定性, 就必须调节颗粒之间的相互作用能, 主要就是调节颗粒之间的静电排斥或通过高分子的位阻效应^[12]. 而 Zeta 电位可有效表征不同 pH 值条件下悬浮体中颗粒相互排斥能, 因此分散剂的作用效果可通过测定 Zeta 电位来表征.

由于 MCMB 的表面存在着大量的有机官能团, 所以不能被水浸润. Tween 80 是一种非离子表面活性剂, 分子链的两端分别为羟基和羰基官能团, 前者可与水分子以氢键的形式来结合, 后者则与 MCMB 表面的有机官能团结合, 从而使 MCMB 颗粒分散在水中. 为了表征分散剂对 MCMB 在水中的 Zeta 电位的影响, 图 2 给出了分散剂用量为 0.25% 和 1.0% (以 MCMB 的质量分数计, 下同) 的 MCMB 悬浮体的 Zeta 电位随 pH 值的变化曲线. 从图 2 可见, MCMB 在去离子水中的等电点 (IEP) 位于酸性区域. 当分散剂用量为 0.25% 时, 最大的 Zeta 电位绝对值为 40mV (pH=6); 当分散剂用量为 1.0% 时, 最大的 Zeta 电位绝对值为 55mV (pH=7), 此时颗粒间的排斥能增大. 可见, 控制分散剂的用量, 对于提高 MCMB 颗粒在悬浮体中的分散性以及制备低粘度、高固相含量的 MCMB 悬浮体具有重要的意义.

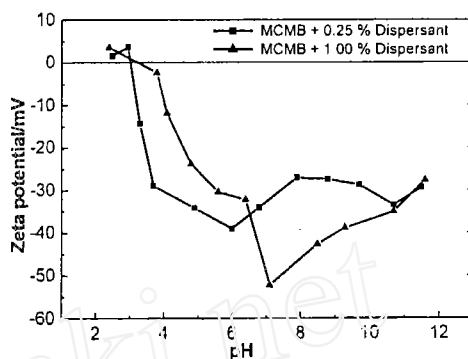


图 2 MCMB 悬浮体的 Zeta 电位与 pH 的关系
Fig. 2 Zeta potential *versus* pH value of MCMB suspensions

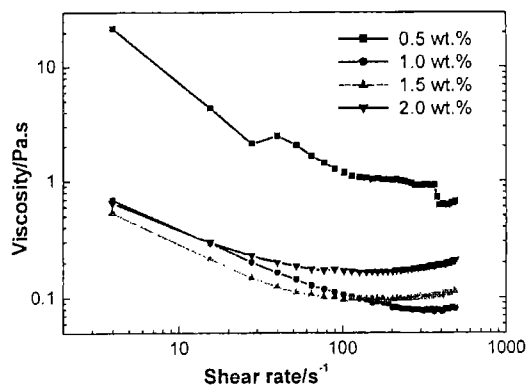


图 3 分散剂加入量对 MCMB 悬浮体流动特性的影响
Fig. 3 Effect of dispersant amount on rheological properties of MCMB suspensions

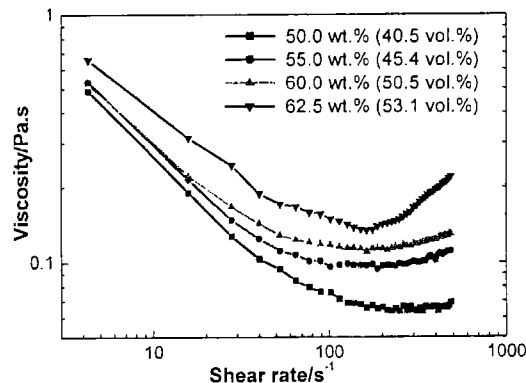


图 4 不同固相分数的 MCMB 悬浮体的粘度与剪切速率的关系
Fig. 4 Viscosity *versus* shear rate for the MCMB suspensions with different solid loading

3.2 MCMB 悬浮体的流变学特性

分散剂的加入不仅改善 MCMB 粉体表面的胶体特性, 而且对 MCMB 悬浮体的流变行为也有很大的影响. 图 3 给出了分散剂 Tween 80 的加入量对 MCMB 悬浮体粘度的影响. 从图 3 可见, 随着剪切速率的增加, MCMB 悬浮体的粘度先呈现出剪切变稀的特性 (假塑性流体), 后呈现出剪切增稠的特性 (胀流体). 而未加分散剂的体系, 由于 MCMB 不能被水所浸润, 所以无法得到 MCMB 悬浮体. 相比各种分散剂的加入量, 当 Tween 80 的加入量为 1.0% 时, MCMB 悬浮体的粘度最低. 当加入量达到 2.0% 时, 悬浮体的粘度明显升高. 在一定范围内增加分散剂的量, 悬浮体的粘度持续降低, 达到一个最低粘度值. 当分散剂过量时, 过量的分散剂分子相互桥联形成网络, 极大地限制了粒子的运动, 从而引起浆料凝聚, 导致粘度升高.

在保证成型所需具有一定流动性的前提下,凝胶注模成型要求悬浮体具有尽可能高的固相含量.图4给出了在最佳分散条件下,即分散剂用量为1.0%时,不同固相含量的MCMB悬浮体的粘度曲线.从图4可见,当剪切速率 $<100\text{s}^{-1}$ 时,悬浮体表现出剪切变稀的特性(假塑性流体),而剪切速率超过 100s^{-1} 时,则表现出剪切增稠的特性(胀流体).随着固相含量的增加,在高剪切速率下剪切增稠的倾向也愈加明显.一般地,假塑性悬浮体有利于凝胶注模,浇注时悬浮体的剪切速率通常 $<100\text{s}^{-1}$.本工作中制备的固相含量为62.5wt% (固相体积分数为53.1vol%)的悬浮体在剪切速率 $<100\text{s}^{-1}$ 时仍然表现出较好的剪切变稀的特性,而且其粘度 $<1\text{Pa}\cdot\text{s}$,满足凝胶注模工艺的要求.这里必须指出的是,当MCMB悬浮体的固相含量进一步增加,浆料剪切增稠的程度非常严重,很难混合,为了制得性能较好的MCMB素坯,悬浮体的固相含量控制在62.5wt% (53.1vol%)以下为宜.

3.3 MCMB素坯及烧结体的物理性能

图5、6分别给出的是MCMB素坯和烧结体的密度和抗弯强度曲线.从图5可见,

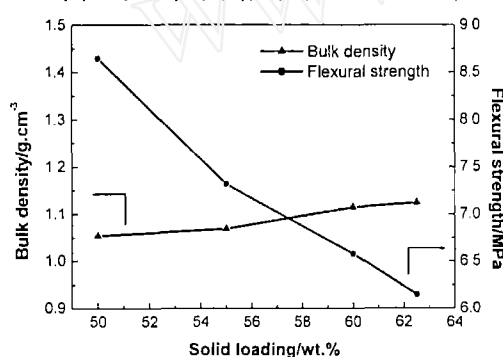


图5 MCMB的体积密度和抗弯强度与固相含量间的关系

Fig. 5 Bulk densities and flexural strength of MCMB green bodies vs solid loading

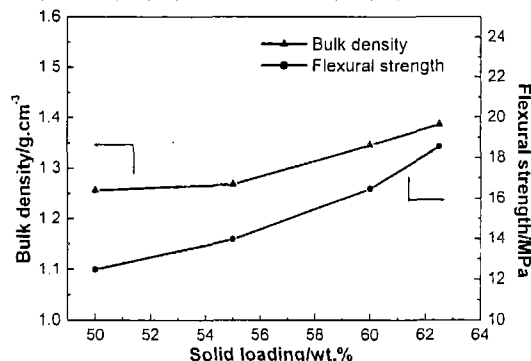


图6 烧结体的体积密度和抗弯强度与固相含量间的关系

Fig. 6 Bulk densities and flexural strength of MCMB sintered bodies vs solid loading

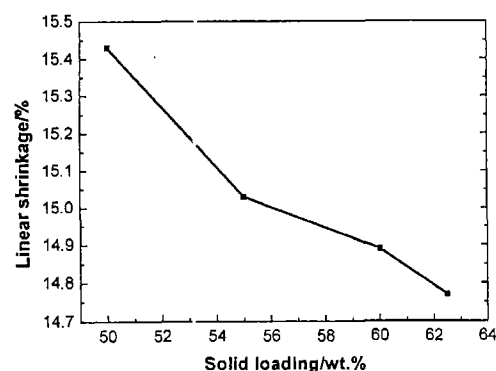


图7 烧结体的线收缩率与固相含量间的关系

Fig. 7 Linear shrinkage of sintered bodies vs solid loading

主要依赖于颗粒间的烧结程度,由于固相含量的增加,颗粒堆积紧密,颗粒间的烧结进行得比较充分,所以烧结体的密度和强度都随固相含量的增加而增大.

MCMB素坯的密度随着悬浮体固相含量的增加而增大,而抗弯强度的变化则呈相反的趋势.这是因为MCMB素坯的强度主要依赖于单体凝胶后在颗粒间形成的高分子网络的强度,随着固相含量的增加,尽管由于颗粒堆积紧密而使素坯密度增加,但是颗粒间的高分子网络的强度则由于单位体积内的颗粒数目的增加而被减弱,所以其抗弯强度反而随着悬浮体中固相含量的增加而降低;但是,当将MCMB素坯在 1400°C 下于真空中烧结1h后,烧结体的密度和抗弯强度都随着悬浮体固相含量的增加而增大,如图6所示.烧结体的抗弯强度的变化与素坯相反的原因主要是前者的强度

凝胶注模工艺在成型一些陶瓷材料, 例如 Si_3N_4 等, 素坯和烧结体之间的形状和尺寸变化很小, 基本可认为是净成型。但是, 由于 MCMB 颗粒的表面存在大量的有机官能团, 在烧结过程中会发生分解和挥发, 因此不可避免地造成坯体收缩。图 7 给出的是不同固相含量的悬浮体凝胶注模成型的素坯在 1400°C 下于真空中烧结 1h 后的线收缩曲线。可见, 固

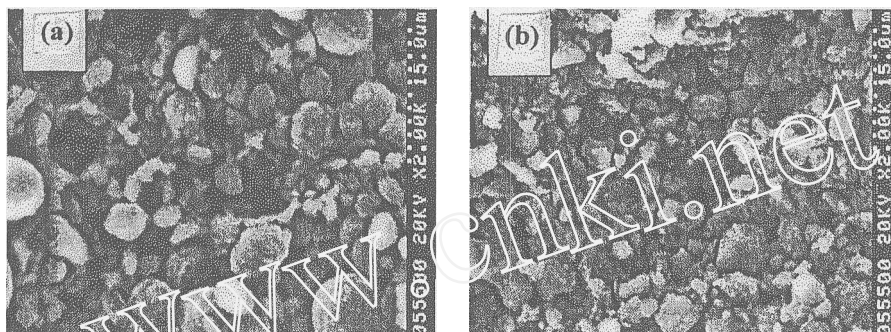


图 8 MCMB 素坯 (a) 与烧结体 (b) 的 SEM 微观形貌照片

Fig. 8 SEM micrographs of MCMB green body (a) and sintered body (b)

相含量越低, 坯体烧结后的收缩越严重。当固相含量为 62.5wt% (53.1vol%) 时, 烧结体的线收缩率为 14.8% 左右。因此为了得到尺寸符合要求的产品, 需要充分考虑坯体烧结后的收缩比例问题, 在设计模具时应在尺寸上计算好余量。

图 8 给出的是素坯和烧结体的断面微观形貌。从图 8(a) 中可见, MCMB 颗粒大多数保持了较好的球状; 而从图 8(b) 中可见, 烧结体中的粒子形状发生了很大的改变, 颗粒变得细小而形状不规则, 颗粒堆积更加紧密。图 9 给出的是以 MCMB 为原料, 采用凝胶注模工艺成型的带有复杂的气体流道的 PEMFC 双极板。可见, 采用该工艺成型无机碳材料, 具有很大的实际应用意义。

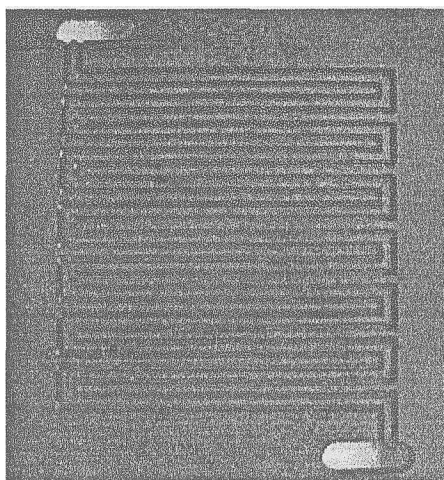


图 9 带有复杂气体流道的碳板材料的照片

Fig. 9 Photo of the carbon plate with complex channels

4 结论

1. 用 Tween 80 作为分散剂, 以丙烯酰胺和 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺为单体和交联剂, 可制备用于凝胶注模成型用水基中间相碳微球 (MCMB) 悬浮体。

2. Tween 80 是一种性能优良的分散剂, 当用量为 1%(以 MCMB 的质量分数计) 时, MCMB 悬浮体的 Zeta 电位达到 -55mV , 可保证 MCMB 颗粒稳定分散在悬浮体中。

3. MCMB 悬浮体的粘度在低剪切速率下表现出假塑性流体的特性, 在高剪切速率下, 则表现为胀流体的特性; 分散剂用量为 1% 时, 可制得固相含量为 62.5wt% (固相体积分数为 53.1vol%) 的悬浮体。

4. 以 MCMB 为原料, 采用凝胶注模工艺可一次性成型形状复杂的素坯, 在真空条件下烧结后, 其抗弯强度和密度均随 MCMB 悬浮体的固相含量的增加而增大, 但素坯经烧结后线收缩率较大, 所以在实际制作碳材料的过程中, 模具尺寸应设计出余量, 以保证产品尺寸的精确性。

参考文献

- [1] Oya A. In: Marsh H. Heintz EA, Rodriguez-Reinoso F. Editors: Introduction to Carbon Technologies, Spain: Universidad de Alicante, 1997. 561-563.
- [2] Miyazaki K, Hagio T, Kobayashi K. *J. Mater. Sci.*, 1981, **16**: 561-568.
- [3] Mochida I, Korai Y, Ku C H, *et al. Carbon*, 2000, **38**: 305-312.
- [4] Wang Y G, Egashira M, Ishida S, *et al. Carbon*, 1998, **37**: 307-315.
- [5] Honda H. *Carbon*, 1988, **26**: 139-146.
- [6] Martinez M. Rodriguez-Reinoso F, Torregrosa F, *et al.* In: Extended Abstracts, Carbon 96, Newcastle, UK, 1996. 423-430.
- [7] Rand B, Stirling C. In: Extended Abstracts. 20th Biennial Conference on Carbon. Santa Barbara CA, 1991. 204-211.
- [8] Nakagawa Y, Fujita K, Mori M. In: Extended abstracts, 17th biennial Conference on Carbon, Kentucky, 1985. 109-116.
- [9] Bhatia G, Aggarwal R K, Punjabi N, *et al. J. Mater. Sci.*, 1994, **29**: 4757-4764.
- [10] Omatete O O, Janney M A, Strelow R A. *Ceramic Bulletin (AcerS)*, 1991, **70** (10): 1641-1651.
- [11] Maria J P. *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, 1995, **16** (5): 1072-1079.
- [12] 马力国, 黄 勇, 杨金龙, 等 (MA Li-Guo, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1997, **25** (6): 5-10.

Rheological Behavior and Gelcasting of Mesocarbon Microbead Suspensions

LI Fei¹, NI Hong-Jun², WANG Jun¹, SUN Bao-De¹

(1. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China; 2. School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226007, China)

Abstract: The aqueous mesocarbon microbead (MCMB) suspensions were prepared by using Tween 80 as dispersant. Zeta potential measurements showed that the Zeta potential of MCMB suspension was 55mV (pH=7) in absolute when the amount of dispersant was 1wt% (based on MCMB mass). The effects of dispersant amount and solid loading on the rheological behavior of MCMB suspensions were studied. It was found that the optimum content of dispersant was 1%. As the increase of MCMB amount in the suspensions, the viscosity of MCMB suspensions increased. The MCMB suspension with a solid loading of 62.5wt% (53.1vol%) was prepared successfully. The properties and microstructures of MCMB green bodies and sintered bodies were measured and observed, respectively. A carbonaceous plate with complex shape was also fabricated by gelcasting process.

Key words rheology; gelcasting; mesocarbon microbead; suspension