

微米级可膨胀石墨的制备和表征*

宋东明，霸书红，张进，王乃岩

(南京理工大学化工学院，江苏 南京 210094)

摘要：选择冰醋酸和浓硫酸为插层物质，从反应物配比、反应温度、反应时间、干燥温度等方面探讨了微米级可膨胀石墨的制备工艺，并对产品粒径、表面形貌和红外消光能力进行了表征。实验结果表明，选择合适的反应物，并控制好反应物比例、反应温度和时间以及干燥温度等工艺条件，即可制得符合要求的微米级可膨胀石墨，该石墨在中、远红外区比微粉石墨具有更好的红外消光能力。

关键词：微米级可膨胀石墨；膨胀容积；红外消光

中图分类号：TN219 文献标识码：A 文章编号：1001-8891(2005)01-0079-04

The Preparation and Characterization of Micron Expansible Graphite

SONG Dong-ming, BA Shu-hong, ZHANG Jin, WANG Nai-yan

(Nanjing University of Science and Technology, Jiangsu Nanjing 210094, China)

Abstract: A kind of micron expandable graphite is introduced in this paper. Choosing mixture of sulfuric acid and ice acetic acid as inserting substance, the preparation conditions including proportion of mixture, temperature and time of reaction, and drying temperature were studied. The granularity, surface configuration and ability of IR extinction of product were characterized. The result shows that micron expandable graphite can be gained in optimize conditions. The product has better ability of IR extinction than graphite micro-powder.

Keywords: micron expandable graphite; expensive volume; infrared extinction

引言

可膨胀石墨具有受热膨胀后形成蠕虫的特点，蠕虫漂浮力很强，可以作为发烟剂的主要成分。传统的可膨胀石墨一般是用浓硫酸化学氧化法或电化学法制备。所采用的石墨粒径一般在 50 目以上，制得的可膨胀石墨膨胀容积通常大于 200mL/g，膨胀后形成的蠕虫大小分布在毫米到亚毫米的一个较宽范围内，对毫米波有较好的干扰作用，对中、远红外辐射的遮蔽效果较差。而且由于蠕虫颗粒尺寸相对较大，受重力和气候的影响十分明显，在空中的飘浮时间短，影响烟幕的持续能力。微粉石墨虽然具有良好的红外消光能力，但当它作为燃烧型发烟剂组分时，损失太大，达不到应有的遮蔽效果。本文使用冰醋酸部分取代传统的浓硫酸作为插入剂，以 4.80 μm 微粉石墨为原料，从反应物的选择、反应物配比、反应时间和温度以及产品的干燥温度等方面讨论了低膨胀容积的微米级可膨胀石墨的制备工艺，并对产品的粒径、表面形貌和红外消光能力进行了测定。

1 实验

要得到能够对中、远红外辐射产生较好遮蔽效果的微米级可膨胀石墨，膨胀容积的控制非常重要。经计算，对于所用原料，膨胀容积为 7.1~13.6mL/g 时最好。

1.1 插层物质的选择

分别用浓硫酸、稀硫酸、冰醋酸和浓硫酸的混合液、纯冰醋酸作为插层物质，以浓硫酸和重铬酸钾作为氧化剂，制备可膨胀石墨，测定其膨胀容积。结果如图 1 所示。

1.2 冰醋酸和浓硫酸的比例

固定其他组分不变的条件下，分别改变浸渍液中冰醋酸、浓硫酸的用量，在恒温下搅拌反应，经过滤、洗

* 收稿日期：2004-05-13；修改稿收到日期：2005-01-10

涤、烘干、膨胀后, 测其膨胀容积, 结果如图 2、3 所示。

1.3 其他影响因素

在不改变其他条件的情况下, 分别改变反应温度、反应时间和干燥温度, 观察其对膨胀容积的影响。

1.4 测试仪器与方法

使用燃烧型发烟剂对微米级可膨胀石墨进行膨化。采用 MALVERN 微米级激光粒度测定仪对微米级可膨胀石墨膨胀前后的粒度分布进行测定; 用 JEM-1000SX 扫描电镜对微米级可膨胀石墨膨胀前后的形貌和颗粒大小进行观察。用 MB-154S 傅立叶变换红外光谱仪对原料微粉石墨和微米级可膨胀石墨进行红外消光能力测试。

2 结果与讨论

2.1 插层物质

由图 1 可知: 选择冰醋酸和浓硫酸的混酸溶液作为插层物质, 可使膨胀容积控制在 7.1~13.6mL/g; 浓硫酸对膨胀容积的贡献最大, 冰醋酸最小, 所以必须控制好冰醋酸和浓硫酸之间的比例。

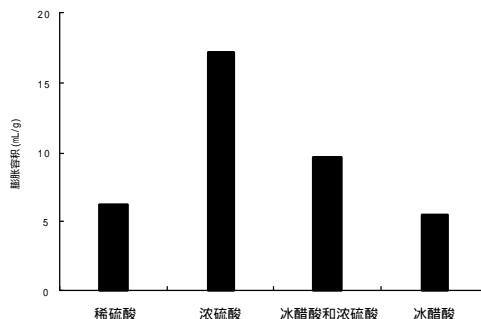


图 1 不同插层物质对膨胀容积的影响

Fig.1 Influence of different inserting substances

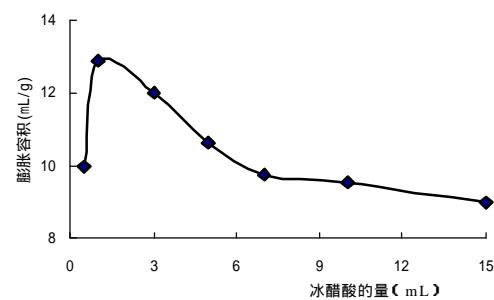


图 2 冰醋酸的用量对膨胀容积的影响

Fig.2 Influence of dosage of ice acetic acid

2.2 插层物质比例

由图 2、图 3 可知: 膨胀容积随浸渍液中冰醋酸用量的增大而增大, 当冰醋酸用量增加到一定值时, 膨胀容积随冰醋酸的用量的增加反而下降; 膨胀容积随浸渍液中浓硫酸量的增大而增大, 当浓硫酸用量增大到一定值时, 再增加浓硫酸用量, 膨胀容积变化不大。

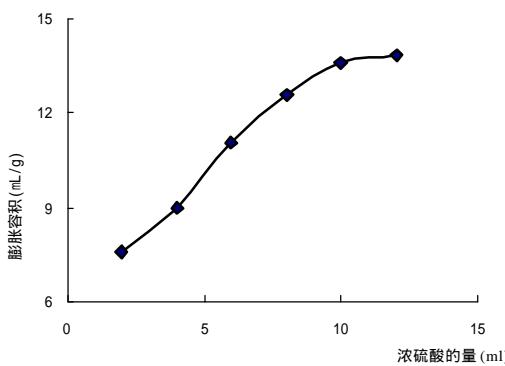


图 3 浓硫酸的用量对膨胀容积的影响

Fig.3 Influence of dosage of sulfuric acid

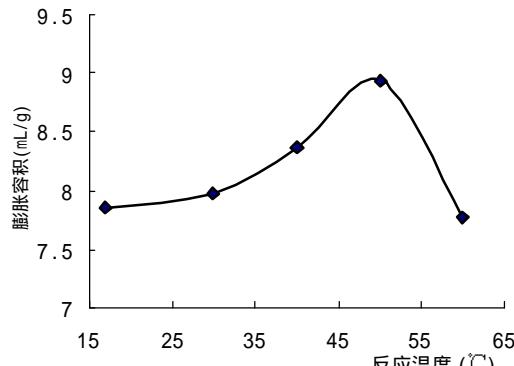


图 4 反应温度对膨胀容积的影响

Fig.4 Influence of reaction temperature

2.3 反应温度

反应温度对膨胀容积的影响如图 4 所示。由图 4 可知, 膨胀容积随反应温度的上升而增大, 当膨胀容积达到最大值后, 膨胀容积随反应温度的升高反而减小。

2.4 反应时间

反应时间对膨胀容积的影响如图 5 所示。由图 5 可知, 膨胀容积随反应时间的增加而增大, 反应 60min 以后, 膨胀容积变化不大, 此时石墨层间插层物质已经饱和。

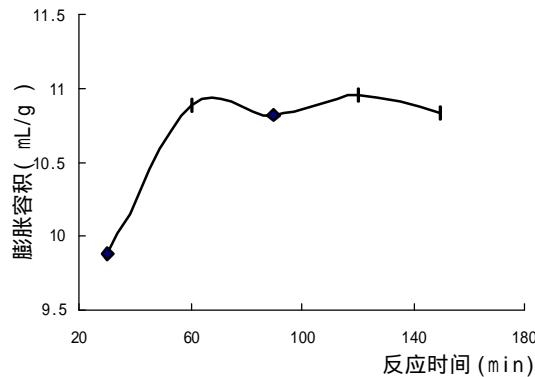


图 5 反应时间对膨胀容积的影响

Fig.5 Influence of reaction time

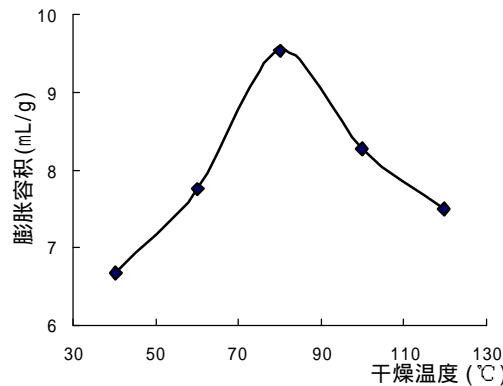


图 6 干燥温度对膨胀容积的影响

Fig.6 Influence of drying temperature

2.5 干燥温度

干燥温度和膨胀容积的关系曲线如图 6 所示。随着干燥温度的升高，膨胀容积增大，当干燥温度增加到一定程度后，膨胀容积随干燥温度的升高反而减小。

2.6 样品的粒度分布

图 7 和图 8 是粒度仪测定结果。由图 7，膨胀前的粒径 $D_{50}=4.80\mu\text{m}$ ；由图 8，膨胀后的粒径 $D_{50}=10.83\mu\text{m}$ 。微米级可膨胀石墨受热后发生膨胀，粒径变大，由于原料石墨粒径就是微米级的，相应的插入物质少，所以膨胀倍数低，膨胀后的粒径在 $10\mu\text{m}$ 左右，所得到的膨胀石墨是微米级粒子。

2.7 样品的 SEM 分析

图 9 和图 10 是微米级可膨胀石墨膨胀前后的扫描电镜照片。照片显示：微米级可膨胀石墨膨胀后的粒子粒径比膨胀前明显变大，粒子大小不一，粒径分布范围扩大，这与粒度仪测得结果相符合；膨胀前后的粒子均为片状，分散状况良好；与膨胀前相比，膨胀后的粒子表面变得极不规则，并出现了裂缝，分析认为是插层物质受热膨胀导致石墨平面结构破坏所致。

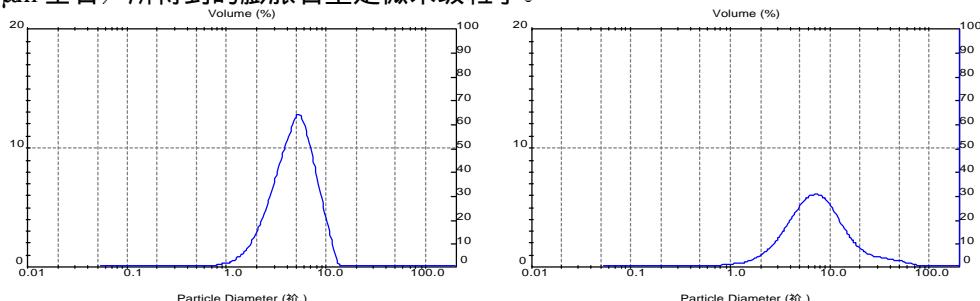


图 7 可膨胀石墨膨胀前的粒度分布

Fig.7 Granularity distributing of expandable Graphite Particles before expanding

图 8 可膨胀石墨膨胀后的粒度分布

Fig.8 Granularity distributing of expandable graphite particles after expanding

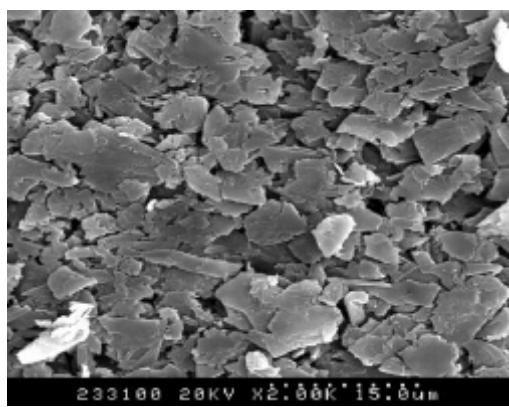


图 9 可膨胀石墨膨胀前的 SEM 像 ($\times 2000$)

Fig.9 SEM image of expandable graphite particles before expanding

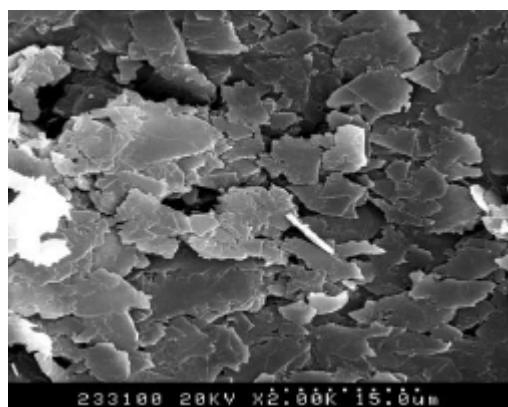


图 10 可膨胀石墨膨胀后的 SEM 像 ($\times 2000$)

Fig.10 SEM image of expandable graphite particles after expanding

2.8 样品的 FTIR 分析

分别称取 0.2g 膨胀后的微米级可膨胀石墨(曲线 1) 和原料微粉石墨(曲线 2), 做 KBr 压片, 用傅立叶变换红外光谱仪扫描, 红外谱图见图 11。由图 11 可知在质量相等的情况下, 膨胀后的微米级可膨胀石墨对红外光的透过率均低于微粉石墨。

利用两种石墨的红外吸收谱图, 使用面积积分法计算中、远红外区的遮蔽面积指数, 数值见表 1。数值越大, 红外消光能力越强。

3 结论

1) 制备微米级可膨胀石墨时, 可以用冰醋酸部分代替浓硫酸, 但必须控制好冰醋酸和浓硫酸的比例。

2) 反应温度和干燥温度对膨胀容积的影响类似, 膨胀容积随温度的上升而增大, 当膨胀容积达到最大值后, 膨胀容积随温度的升高反而减小。

3) 膨胀容积随反应时间的增加而增大, 当插层物质趋于饱和时, 继续延长反应时间膨胀容积变化不大。

4) 粒度仪和扫描电镜的测试结果证实可膨胀石墨膨胀前后粒度分布发生了很大改变, 但仍控制在 $10\mu\text{m}$ 左右, 属于微米级材料。

5) 微米级可膨胀石墨的红外消光能力优于原料微粉石墨。

参 考 文 献

- [1] 霸书红, 等. 超细石墨插层化合物的制备及性能测试[J]. 火工品. 2004(1): 14~16.
- [2] 蔡文彬, 等. 石墨粒径对红外消光特性的影响[J]. 红外技术. 2003, 25(5): 68~71.
- [3] 李凤生. 超细粉体技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1999.

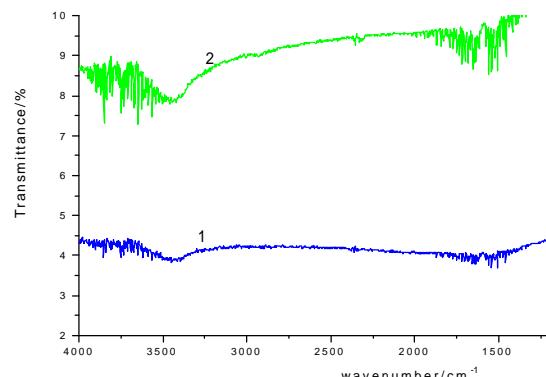


图 11 可膨胀石墨和微粉石墨的红外谱图

Fig.11 IR spectrum of expandable graphite and graphite particles

表 1 两种石墨红外消光能力比较

Table1 Compare of two kinds of graphite on IR extinction character

红外波段	面积遮蔽指数	
	微米级可膨胀石墨	微粉石墨
3~5 μm	0.96	0.92
8~14 μm	0.97	0.94

作者简介: 宋东明, 男, 1971 年生, 南京理工大学军事化学与烟火技术专业在读博士, 主要从事光电对抗与无源干扰。