

内嵌类蜂窝石墨骨架导电复合材料的制备与性能

吴海华, 肖林楠, 王俊, 王亚迪

三峡大学水电机械设备设计与维护湖北省重点实验室, 湖北 宜昌 443002

摘要 提出了一种制备填充型导电复合材料的新方法。基于选择性激光烧结技术,快速制备了类蜂窝多孔石墨骨架坯体;对坯体进行浸渍、干燥、炭化处理,获得了预制体;将预制体与酚醛树脂粉末复合在一起,获得了新型导电复合材料。研究表明,当蜂窝数量为18个时,Y型导电复合材料电导率达 $0.104\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,抗弯强度达20.61 MPa。可通过不同的多孔石墨骨架结构和后处理工艺来调控填充型导电复合材料的力学和电学性能。

关键词 激光技术;导电复合材料;类蜂窝多孔石墨骨架;后处理工艺;电导率;抗弯强度

中图分类号 TH145.1+3; TF124

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.011417

Preparation and Performance of Conductive Composites Embedded in Honeycomb-Like Graphite Skeletons

Wu Haihua, Xiao Linnan, Wang Jun, Wang Yadi

Hubei Key Laboratory of Hydroelectric Machinery Design and Maintenance, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002, China

Abstract A new method to fabricate the filled-type conductive composites is proposed. Based on the selective laser sintering technology, the honeycomb-like porous graphite skeleton body is fast fabricated. After the immersion, drying and carbonization treatments for the body, the preform is obtained. The new conductive composite is prepared with the combination of the preform and the phenolic resin powder. The research results show that, when the number of honeycombs is 18, the conductivity of Y-type conductive composites can approach $0.104\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, while the bending strength is 20.61 MPa. The electrical and mechanical properties of the filled-type conductive composites can be adjusted and controlled with the different porous graphite skeleton structures and the different post-treatment processes.

Key words laser technique; conductive composites; honeycomb-like porous graphite skeleton; post-treatment process; conductivity; bending strength

OCIS codes 140.3390; 160.5470

1 引言

填充型导电复合材料作为一种新型功能性材料,具有高导电性,优良的力学性能、耐腐蚀性、耐高温性及柔性等优异特性^[1-3]。然而,当采用传统方法制备导电复合材料时,由于难以有效地控制导电填料的分散过程及状态,导电填料只是杂乱无章地分布在聚合物基体中,导致聚合物的电学及力学性能

不稳定。有研究表明,只有当导电填料的加入量超过某一阈值时,导电填料才开始出现电接触,形成有效的导电网络结构,即表现出一定的导电性能。然而,过高的导电填料加入量会导致填充型导电复合材料具有较差的力学性能。

为了减小体系中的导电填料含量,国内外研究者利用物理、化学及机械方法控制导电填料的分散过程和分散范围,一系列具有独特结构的导电复合

收稿日期: 2017-07-24; 收到修改稿日期: 2017-09-28

基金项目: 国家自然科学基金(51575313)、湖北省自然科学基金(2014CFB678)

作者简介: 吴海华(1970—),男,博士,教授,主要从事石墨增材制造及其工程应用技术方面的研究。

E-mail: 652146213@qq.com

材料被成功地制备出来^[4-5]。然而,导电结构的多样性和复杂性不仅增加了导电填料与聚合物基体的复合难度,还降低了生产效率及普适性。

本文提出了一种制备内嵌类蜂窝多孔石墨骨架导电复合材料的新工艺,首先利用选择性激光烧结(SLS)技术快速制备多孔石墨骨架坯体^[6-7],待完成浸渍、高温炭化等处理后,将坯体与酚醛树脂粉末复合,获得了导电性能和力学性能俱佳的一种新型导电复合材料。

2 导电复合材料制备

基于 SLS 技术的内嵌类蜂窝多孔石墨骨架导电复合材料的制备主要包括四个阶段。首先,设计出类蜂窝多孔石墨骨架;其次,利用 SLS 技术,快速制备内嵌类蜂窝多孔石墨骨架坯体;再次,将酚醛树脂溶液浸渍到多孔石墨骨架原型中,待其干燥后,进行高温炭化处理,获得多孔石墨骨架预制体;最后,将石墨骨架预制体放入石墨模具中,使酚醛树脂粉

末填充至其中,经过预压、热压固化成型,获得新型导电复合材料。

图 1 所示为 Y 字型和平行边型类蜂窝结构空间分解及组装过程示意图。设计 Y 字型类蜂窝多孔石墨骨架结构时,先将二维正六边形“离散”成多个 Y 字型基本特征体,然后将其等间距、交错地布置在不同的单元层中,最后将单元层按顺序组装在一起,从而形成 Y 字型空间类蜂窝多孔骨架结构;平行边型类蜂窝结构将二维正六边形边离散成多个直线型基本特征体,其构筑原理与 Y 型类蜂窝结构的类似。图 2 所示为设计的 Y 型和并行边型类蜂窝多孔骨架结构模型,它们均设有 5 个单元层,且在相邻的单元层之间,Y 字型或直线型基本特征体在端点处连接在一起,从而形成三维空间网络。设定空间范围为 $60.60 \text{ mm} \times 35.70 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$,在保持 Y 字型或直线型基本特征体的高度(2.0 mm)、宽度(1.5 mm)不变的情况下,改变基本特征体的长度,以调整内嵌类蜂窝结构的总体数量。

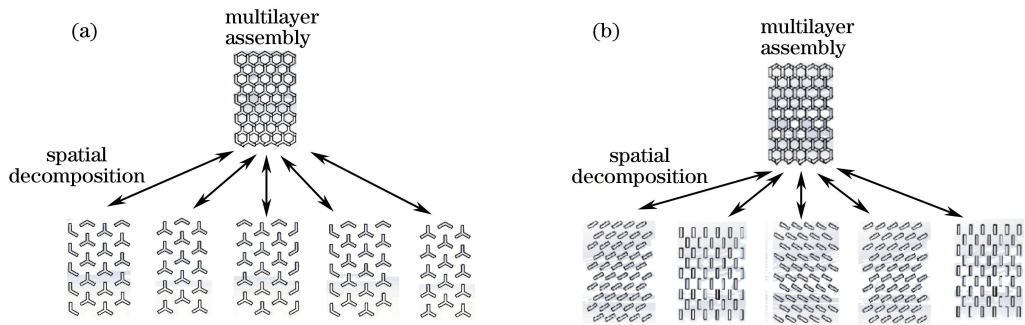


图 1 (a) Y 型和(b)平行边型类蜂窝结构空间分解及组装过程示意图

Fig. 1 Schematics of spatial decomposition and assembly process of (a) Y-type and (b) parallel-edge-type honeycomb-like structures

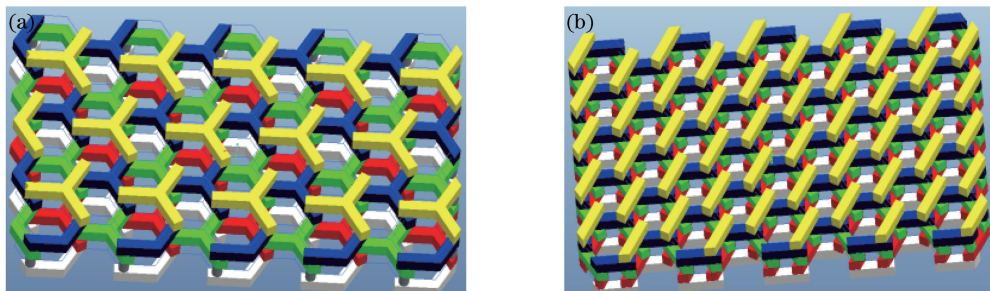


图 2 (a) Y 型和(b)平行边型类蜂窝多孔骨架结构模型

Fig. 2 Models of (a) Y-type and (b) parallel-edge-type honeycomb-like porous skeleton structures

实验采用的高纯鳞片石墨粉末粒度小于 200 目(约 $75 \mu\text{m}$),碳元素的质量分数为 99.5%;采用的热固性酚醛树脂粉末粒度为 180 目(约 $80 \mu\text{m}$)。将石墨粉与树脂粉按 6:4(质量比)进行混合,采用咸阳金宏通用机械有限公司生产的 GQM 型干法高效滚筒式球磨机对混合粉末进行充分搅拌,使之混合均

匀。随后将上述混合粉末置于武汉华科三维科技有限公司生产的 HK-S500 型 SLS 快速成型机中,导入类蜂窝结构的模型文件,获得多层轮廓扫描数据。设置激光烧结成型工艺参数(扫描功率为 25 W,扫描速率为 $1500 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描间距为 0.1 mm,分层厚度为 0.1 mm,预热温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$)和轮廓扫描方式,快速制

备出 Y 型和 平行边型类蜂窝多孔石墨骨架坯体。

将多孔石墨骨架坯体置于温度为 180 °C 的烘箱中,保温 30~60 min,完成二次固化。随后将多孔石墨骨架坯体浸渍于液态酚醛树脂溶液中,溶质的质量分数为 40%,5~10 min 后取出坯体,在温度为 50~60 °C 的烘箱中除去挥发物。采用长沙诺天电子科技有限公司生产的 NT-ZKTH40/120 型卧式真空炭化炉进行高温炭化处理,工艺为:首先将真空炭化炉抽真空至 200 Pa 以下,然后以 60 °C·h⁻¹ 的速率升温至 200 °C,通入高纯氮气保护,再以 120 °C·h⁻¹ 的速率快速升温至 800 °C,在 800 °C 的温度下保温 1 h,最后随炉冷却到室温。

将多孔石墨骨架预制体放入金属模具中,将酚醛树脂粉末填充其中,边填充边振动,使之完全填满。随后将预制体置入天津德中技术有限公司生产的型号为 MP300D 的多层模压成型机中,热压固化成型,工艺为:首先在 90 °C 下保温 45~60 min,随

后在 0.5 MPa 下升温至 110 °C,保温 10~30 min,最后在 10 MPa、160 °C 条件下保温 15~30 min。

3 综合性能测试

按照标准^[8]对体电阻率与抗弯强度进行测试。图 3 所示为体电阻率测试装置示意图。测试时,试样的体电阻率和本体电阻计算公式为

$$\rho = \frac{RS}{L}, \quad (1)$$

$$R = R_1 - R_2, \quad (2)$$

式中 ρ 为试样的体电阻率; S 为试样面积; L 为试样厚度; R 为试样本体电阻; R_1 为试样本体电阻与不同材料间的接触电阻总和; R_2 为接触电阻,代表空载状态下测量的超薄石墨膜本体电阻、铝板本体电阻、超薄石墨膜与铝板间接触电阻的总和。采用上海久滨仪器有限公司生产的 JB-126B 型拉力试验机进行抗弯强度测试。

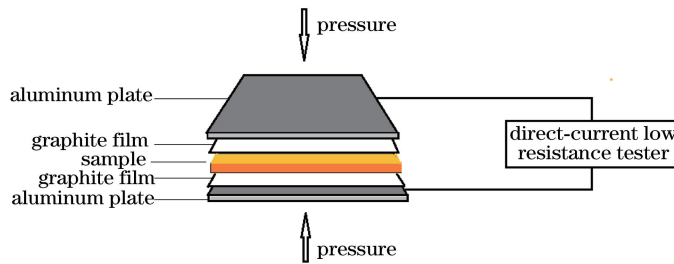


图 3 体电阻率测量装置示意图

Fig. 3 Schematic of volume resistivity measuring devices

4 结果与讨论

4.1 多孔石墨骨架及新型导电复合材料

图 4 所示为 Y 型和 平行边型类蜂窝石墨骨架照片。在设定的空间范围内,Y 型和 平行边型骨架的基本特征体按照前述的三维导电网络构筑方式组装在一起,各自形成 50 个相互连通的类蜂窝骨架结构,Y 型和 平行边型骨架的基本特征体轮廓清晰,层与层之间的连接情况良好。通常,酚醛树脂固化过

程可以划分为凝胶化阶段和完全固化阶段。在凝胶化阶段,升温过程中会有水分和低挥发分的挥发;而在固化反应初始阶段,粘度缓慢增长,小分子充分逃逸,平稳的反应有利于获得稳定的具有优异性能的酚醛树脂固化物结构^[9]。多孔石墨骨架与酚醛树脂粉末复合工艺分为预压成型阶段和热压固化成型阶段。图 5 所示为多孔石墨骨架与酚醛树脂导电复合材料及其断面,可以看出,酚醛树脂将 Y 型多孔石墨骨架完全包裹,多孔石墨骨架结构的完整性得到保持。

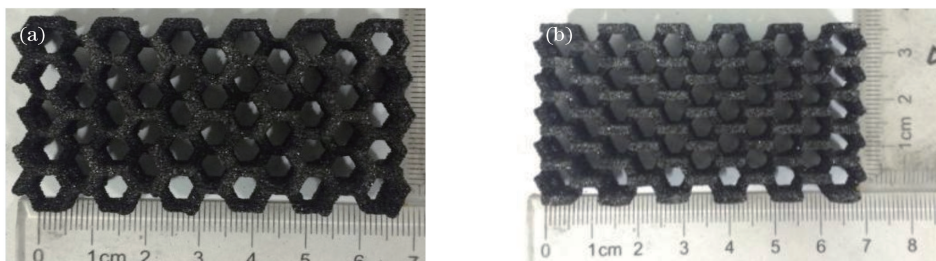


图 4 (a) Y 型和 (b) 平行边型类蜂窝石墨骨架照片

Fig. 4 Photographs of (a) Y-type and (b) parallel-edge-type honeycomb-like graphite skeletons

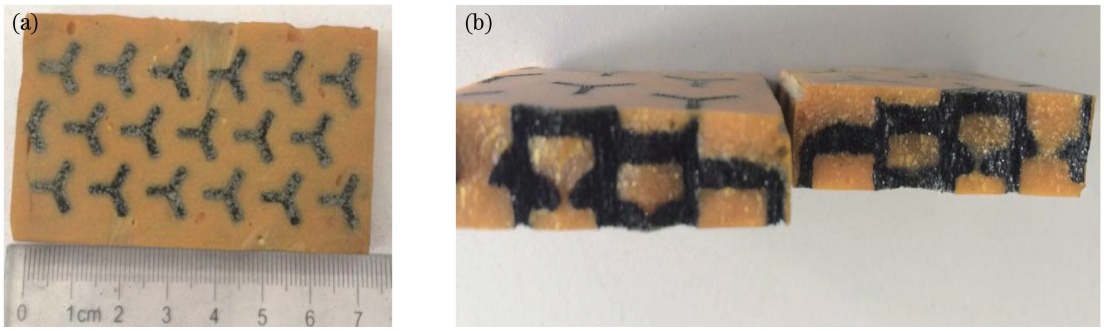


图5 (a)新型导电复合材料及(b)其断面照片

Fig. 5 Photographs of (a) new conductive composite and (b) its cross-section

4.2 后处理工艺对新型导电复合材料性能影响

表1所示为不同的后处理工艺对新型导电复合材料电学、力学性能的影响,其中类蜂窝石墨骨架的类型为Y型,蜂窝数量为18个,石墨骨架在新型聚合物中的质量分数为4.5%。可以看出,将未经后处理的多孔石墨骨架直接嵌入酚醛树脂基体中时,所获得的新导电复合材料的电导率和抗弯强度均较低;当多孔石墨骨架经浸渍处理时,新导电复合材料的电导率略有下降,但抗弯强度明显上升;当对浸渍强化后的多孔石墨骨架进行高温炭化处理,由于骨架的电导率大幅度提高(可达 $45 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),故导电复合材料的电导率亦被提高,但抗弯强度有所下降。

表1 后处理工艺对新型导电复合材料电学、力学性能的影响

Table 1 Effect of post-treatment process on electrical and mechanical properties of new conductive composites

Post-treatment process	Untreated condition	Impregnation	Impregnation and carbonation
Conductivity / ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	7.80×10^{-4}	7.47×10^{-4}	0.104
Bending strength /MPa	18.75	31.33	20.61

作为新型导电复合材料的基体,酚醛树脂不导

电,新型导电复合材料的导电性能取决于石墨骨架,力学性能则由酚醛树脂基体和石墨的含量、分布以及二者结合状态决定。在石墨/酚醛树脂混合粉末SLS成型过程中,酚醛树脂粉末首先会受热熔化,随后在表面张力的作用下填充于石墨粉末的孔隙中,最后固化,将石墨粉末粘结在一起^[10]。图6所示为不同后处理工艺下石墨骨架内部微观形貌。可以看出,不经任何处理时,骨架内部组织疏松多孔,所制备的成型件力学性能(抗弯强度仅为4.55 MPa,远低于基体本身60 MPa的抗弯强度)和电学性能均不佳。内嵌多孔石墨骨架的新导电复合材料的导电性能也不佳,电导率仅为 $7.80 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,虽然石墨与酚醛树脂结合良好,但多孔石墨骨架自身低强度直接导致了新导电复合材料的抗弯强度仅为18.75 MPa。作为浸渍液渗透到石墨骨架中的酚醛树脂不仅填充了骨架内部细小的孔隙,而且对石墨粉末间原有的接触状态有一定的影响,这使导电复合材料的电导率略有下降,而抗弯强度显著增加^[11],达到31.33 MPa。浸渍后再高温炭化,骨架内部转变成导电性良好的网状玻璃碳,从而大大增加了导电通路数量,新导电复合材料的电学性能获得改善,电导率从 $7.47 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增加至

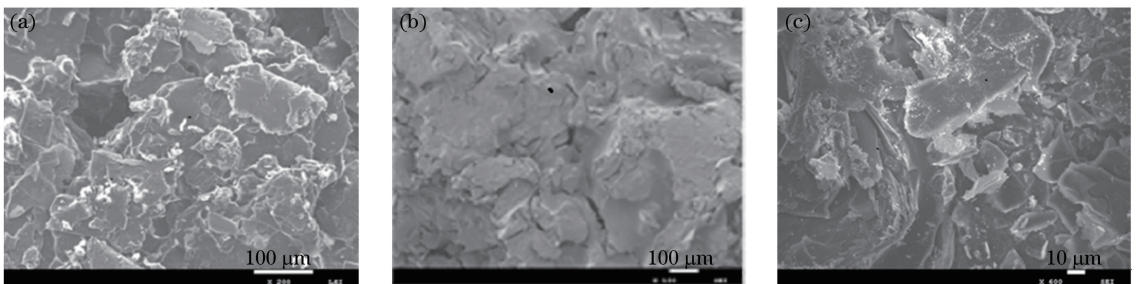


图6 不同后处理工艺下石墨骨架内部微观形貌。(a)未处理;(b)浸渍;(c)浸渍和炭化

Fig. 6 Internal micro-morphologies of graphite skeletons under different post-treatment processes.

(a) Untreated condition; (b) impregnation; (c) impregnation and carbonization

$0.104 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,提高了 100 多倍。然而,酚醛树脂在热解炭化过程中,会产生大量的水分、甲醛等挥发物,在石墨骨架内部形成全新的细小孔洞,削弱了石墨粉末之间的连接强度,导致骨架的力学性能下降,也间接地影响了导电复合材料的力学性能,导电复合材料抗弯强度下降至 20.61 MPa。

4.3 多孔石墨骨架结构对新型导电复合材料性能的影响

表 2 所示为多孔石墨骨架结构对导电复合材料力学性能和电学性能的影响,其中骨架的蜂窝数量均为 18 个。可以看出,内嵌正常蜂窝结构的导电复合材料的导电性最佳,其电导率为 $9.13 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,然而其抗弯强度值最小,仅为 13.94 MPa;内嵌 Y 型类蜂窝结构的导电复合材料的电学性能最差,其电导率为 $7.80 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,但抗弯强度最优,达到 18.75 MPa;内嵌平行边型类蜂窝结构的导电复合材料的力学性能和电学性能介于上述两者之间。这是因为内嵌正常蜂窝结构导电复合材料的石墨含量最多,连通性最佳,所以电导率最高;正常蜂窝结构贯穿了整个导电复合材料基体,对基体的割裂程度最为严重,故抗弯强度最低。内嵌平行边型类蜂窝结构和 Y 型类蜂窝结构导电复合材料的内部石墨含量完全相同,但多孔石墨骨架结构不同,导致所形成的导电通路数量及并、串联方式不同,故电导率不同。平行边型类蜂窝结构的层间搭接点数量比 Y 型类蜂窝结构的多,故导电性能更好,电导率更高。然而,层间搭接点数量较少,意味着较少的贯穿型裂纹数量,这有利于提高导电复合材料的力学性能,即内嵌 Y 型类蜂窝结构导电复合材料的抗弯强度比内嵌平行边型类蜂窝结构导电复合材料的高。

表 2 多孔石墨骨架结构对导电复合材料力学和电学性能的影响

Table 2 Effect of porous graphite skeleton structure on mechanical and electrical properties of conductive composites

Honeycomb-like skeleton type	Ordinary type	Parallel-edge-type	Y-type
Conductivity / ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	9.13×10^{-3}	1.52×10^{-3}	7.80×10^{-4}
Bending strength /MPa	13.94	14.90	18.75

图 7 所示为蜂窝数量对新型导电复合材料力学和电学性能的影响。可以看出,随着蜂窝数量的增加,新型导电复合材料的电导率增大,但抗弯强度减小。这是因为随着蜂窝数量的增加,单位体积内的

石墨蜂窝密度增加,在基体内部形成的导电通路呈几何数量级增长,故导电复合材料的电导率快速增大;同时,导电复合材料内部的微裂纹数量也增多,导致力学性能变差。

由上述研究可知,与传统的填充型导电复合材料相比,新型导电复合材料在制备工艺及综合性能调控方面完全不同。新型导电复合材料的内部导电网络结构是完全可控的,可以通过改变多孔石墨骨架结构形式来改善导电复合材料的综合性能;另外,通过对多孔石墨骨架进行适当的后处理,可以调控新型导电复合材料电学性能和力学性能。这些是传统的填充型导电复合材料制备方法无法实现的。

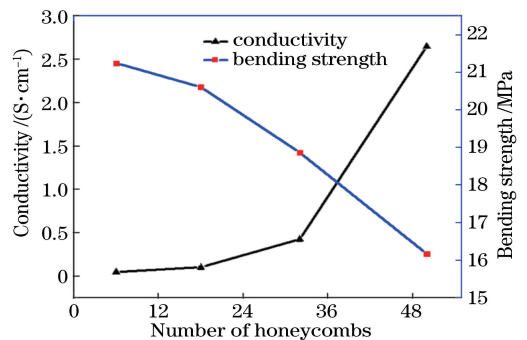


图 7 蜂窝数量对新型导电复合材料力学和电学性能的影响
Fig. 7 Effect of number of honeycombs on mechanical and electrical properties of new conductive composites

5 结 论

基于 SLS 技术,成功地制备了内嵌多孔石墨骨架的新型导电复合材料。通过对多孔石墨骨架进行浸渍或炭化处理,明显改善了新型导电复合材料的力学性能或电学性能。此外,通过改变类蜂窝多孔石墨骨架的结构和蜂窝数量可以实现对新型导电复合材料力学性能和电学性能的主动调控。但还有许多不足之处,后续工作将深入研究多孔石墨骨架结构,以进一步改善新型导电复合材料的力学性能和电学性能。

参 考 文 献

- [1] Zhang W, Dehghani-Sanij A A, Blackburn R S, *et al.* Carbon based conductive polymer composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(10): 3408-3418.
- [2] Sengupta R, Bhattacharya M, Bandyopadhyay S, *et al.* A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011,

- 36(5): 638-670.
- [3] Deng H, Lin L, Ji M Z, *et al.* Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(4): 627-655.
- [4] Liang Q Z, Nyugen M T, Moon K S, *et al.* A kinetics study on electrical resistivity transition of in situ polymer aging sensors based on carbon-black-filled epoxy conductive polymeric composites (CPCs)[J]. Journal of Electronic Materials, 2013, 42(6): 1114-1121.
- [5] Ezquerria T A, Bayer R K, Balta Calleja F J. Conductive PE-carbon black composites by elongational flow injection moulding[J]. Journal of Materials Science, 1988, 23(11): 4121-4126.
- [6] Wu H H, Yan J N, Li T F, *et al.* Experimental study on molding precision for graphite/phenolic resin mixed powders processed by selective laser sintering [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(8): 081405.
吴海华, 鄢俊能, 李腾飞, 等. 石墨/酚醛树脂混合粉末选择性激光烧结成型精度实验研究[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(8): 081405.
- [7] Wu H H, Li T F, Xiao L N, *et al.* Research on forming process of flake graphite powder by selective laser sintering[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(10):101409.
吴海华, 李腾飞, 肖林楠, 等. 鳞片石墨粉末选择性激光烧结成型工艺研究[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(10): 101409.
- [8] 全国燃料电池标准化技术委员会. 质子交换膜燃料电池第6部分:双极板特性测试方法: GB/T20042.6—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [9] Zhang Y, Liu Y J, Wang J G, *et al.* Investigation on curing mechanism of phenylphenol modified phenol-formaldehyde resin by means of DSC method[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2007, 30(2): 142-145.
张衍, 刘育建, 王井岗, 等. DSC对苯基苯酚改性酚醛树脂固化机理研究[J]. 固体火箭技术, 2007, 30(2): 142-145.
- [10] Yan Q. Preparation and properties study of porous carbon graphite materialis with phenolic resin binder[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
阎权. 酚醛树脂为粘结剂的多孔碳石墨材料制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [11] Guo N N, Leu M C. Effect of different graphite materials on the electrical conductivity and flexural strength of bipolar plates fabricated using selective laser sintering[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(4): 3558-3566.