

· 光电器件与材料 ·

膨胀石墨/碳纤维复合材料的制备及毫米波衰减性能

陈 昕, 韩爱军, 叶明泉, 刘 厅, 冯 炜

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要:以天然鳞片石墨和聚丙烯腈基碳纤维为原料,以HClO₃-H₃PO₄-CrO₃为插层剂,乙醇为分散剂,制备了膨胀石墨/碳纤维复合干扰材料。用扫描电镜、四探针法及毫米波动态测试系统表征了复合干扰材料的形貌、导电性及毫米波衰减性能。研究表明,碳纤维呈单根分散,均匀搭连在膨胀石墨表面。在一定的质量范围内,碳纤维的加入使膨胀石墨的导电性能明显增强,毫米波衰减性能显著提高。当天然鳞片石墨原料粒径为180 μm、1.5~2 mm长的短切碳纤维质量含量为20%时,衰减性能最优。

关键词:膨胀石墨;碳纤维;复合干扰材料;毫米波衰减

中图分类号:TQ129

文献标识码:A

文章编号:1673-1255(2016)-02-0039-04

Preparation and Millimeter-wave Attenuation Performance of Expanded Graphite and Carbon Fiber Compound Material

CHEN Xin, HAN Ai-jun, YE Ming-quan, LIU Ting, FENG Wei

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: With the material of natural flake graphite and polyacrylonitrile-based carbon fiber, the compound interference material of expanded graphite and carbon fiber is developed using HClO₃-H₃PO₄-CrO₃ as intercalant and alcohol as dispersing agent. The morphology, conductive performance and millimeter-wave (MMW) attenuation performance are characterized by means of scanning electron microscope (SEM), four probe method and MMW dynamic testing systems. The results indicate that carbon fiber disperses uniformly among the expanded graphite as single fiber. Within certain mass range, the conductive performance of the expanded graphite is strengthened and MMW attenuation performance is improved obviously when mixed with carbon fiber. When the grain size of natural flake graphite is about 180 μm and the mass content of short carbon fiber with 1.5 to 2 mm length reaches 20%, MMW attenuation performance is the best.

Key words: expanded graphite; carbon fiber; compound interference material; millimeter-wave (MMW) interference

膨胀石墨是近十多年才发展起来的新型炭素材料。由于这种材料不仅具备了天然石墨本身的耐热、耐腐蚀、自润滑等优良特性,而且还具备了天然石墨不具备的轻质柔软、可压缩、回弹等性能,随着多年的研究进展不断有新的发现和新的用途出现^[1-2]。膨胀石墨(expanded graphite,以下简称EG)是以天然鳞片石墨为原料经由一定的插层体系处理制得的石墨层间化合物(graphite intercalation

compound,以下简称GIC)再经高温膨化而制得。EG为疏松多孔“蠕虫”状物质^[1]、密度低、在空气中飘浮性能好,空间沉降速度慢。另外,蠕虫状的EG具有高的导电率、较大的比表面积,从而赋予它较高的电磁屏蔽性能。目前,国内外的众多学者对EG的毫米波干扰性能做了大量研究^[2-6],研究证实,EG对毫米波有优良的干扰性能。但EG在军事上并没有被广泛应用,原因在于还有许多亟待解决的

收稿日期:2016-03-09

基金项目:国家自然科学基金(61171043)

作者简介:陈昕(1972-),女,讲师,主要从事军事化学与烟火技术研究。

技术难点,其中干扰剂中GIC的含量是毫米波干扰效果的重要影响因素,含量越高则干扰效果越好,但随着GIC含量的增大,完全膨化形成EG所需要的热量相应增加,而相对提供能量的药剂含量在减少,提供的热量也在减少。GIC含量增加到一定比例时,甚至不能使燃烧维持下去,因此在研制低温低能耗GIC的同时^[7-9],如何提高EG自身干扰性能已成为研究焦点。

碳纤维^[10]属于有机物转化而成的过渡态碳,碳纤维的导电性能近似于金属,是良导电性的电损耗材料,因此被用作毫米波遮蔽材料。北京防化院杜桂萍^[11]等人采用导电纤维对电磁波衰减的理论模型,对短切碳纤维在3 mm波的干扰效果进行理论计算,并实际测量了短切碳纤维对3 mm波的干扰效果,结果均表明,短切碳纤维对3 mm波有较良好的衰减效果。同时,短切碳纤维也是8 mm波的理想衰减材料^[12]。US5148173^[13]介绍了用环氧树脂粘合的聚丙烯腈碳纤维粒和涂敷石墨的碳纤维粒形成毫米波遮蔽云保护军事装备的方法。由于碳纤维在空中不易分散并抱团,即使用爆炸分散的方式碳纤维也会在不同程度上缠绕形成鸟窝状,影响干扰效果及进一步的广泛使用。

主要报道了将一定粒径的GIC与短切聚丙烯腈碳纤维复合并膨化,制备膨胀石墨/碳纤维复合干扰材料,研究复合干扰材料的形貌、导电性及其干扰效能的影响因素。该复合干扰材料取长补短,既克服了干扰剂中因GIC颗粒数含量少而干扰效果不理想的缺点,也解决了碳纤维在干扰剂中难分散易成团的弊端。

1 实验

1.1 实验试剂及仪器

天然鳞片石墨(150~270 μm):纯度≥99%,青岛南墅石墨厂。高氯酸(质量分数70.0%~72.0%),分析纯,上海金鹿化工有限公司。磷酸(质量分数≥85.0%):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。三氧化铬:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。无水乙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。聚丙烯腈基碳纤维:上海碳素厂生产,每束含单丝1 000根,单根直径约为6~8 μm。超级恒温水浴:HH-601,常州国华电器有限公司。循环水

式真空泵:SHZ-D(Ⅲ),巩义市予华仪器有限公司。安全型烘箱:AHX-871,南京理工大学机电总厂。箱式电阻炉: SX-4-16,龙口市电炉总厂。

1.2 结构表征与性能测试

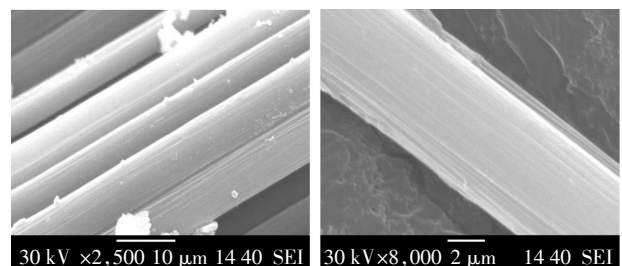
采用SDY-4型四探针测试仪测量膨胀石墨/碳纤维复合材料在室温下的电阻率。根据测试需要,采用液压机,在6 Mpa的压力下将复合材料压制成直径2 cm,厚度1.2 mm左右的圆片样品。圆片样品厚度用游标卡尺测量并取多点重复测量,最后取平均值。压片时,因碳纤维含量对圆片样品的表面平整度有较大影响,且表面粗糙度对圆片样品的电阻率有直接影响,表面越粗糙电阻率越大,所以测试结果只能说明碳纤维含量对复合材料电阻率的影响趋势,不是复合材料的实际电阻率。

采用毫米波动态测试系统测试复合干扰材料3 mm、8 mm波衰减性能。测试系统由3 mm、8 mm波发射机、接收机(工作频率94.5 GHz、37.5 GHz,发射天线波束宽度为7°×7°)、毫米波衰减器、烟幕箱(1.5 m³,光程1 m)、R6004型鼓风机(输入电压110 V/220 V,输出电压0~250 V)、示波器及数据采集与处理系统组成。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

图1是碳纤维的SEM图。其中,图1a是未经脱胶分散处理的短切碳纤维束SEM扫描电镜图;图1b是膨胀石墨/碳纤维复合材料中碳纤维的SEM扫描电镜图。从图上表面形貌可以看出,碳纤维表面光滑,并没有因为高温煅烧而变得粗糙。

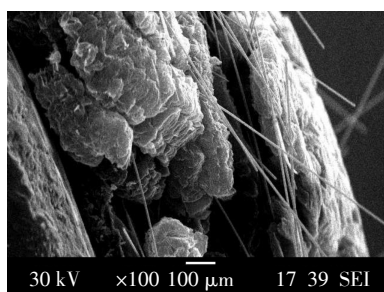


(a) 未经脱胶分散处理的短切碳纤维束SEM扫描电镜图 (b) 膨胀石墨/碳纤维复合材料中碳纤维的SEM扫描电镜图

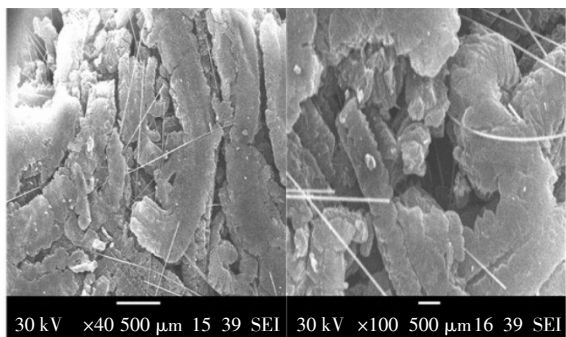
图1 碳纤维的SEM图

图2是膨胀石墨/碳纤维复合材料的SEM扫描

电镜图,鉴于EG质轻、易漂浮且与碳纤维之间并无粘结力的作用等因素使得复合干扰物直接进行扫描观测受到影响,因此须对复合干扰物样品进行适当处理。取适量的复合干扰物样品将其压制成厚度为3 mm左右的片状,再分别观测片层的正面及侧面形貌特征。图2a是片状样品的侧面SEM图;图2b是片状样品的正面SEM图,左侧是放大40倍的SEM图,右侧为放大100倍的SEM图。从图上可以看出,碳纤维已呈单根分散在EG中,单根存在的碳纤维直接搭连在膨胀石墨表面或插入到膨胀石墨表层,真正起到了桥联的作用。



(a)片状样品的侧面SEM图



(b)片状样品的正面SEM图

图2 膨胀石墨/碳纤维复合干扰材料的SEM图

2.2 导电性能

以180 μm天然鳞片石墨为原料制备样品,用液压机压制圆片样品,图3是压制的圆片样品图。



(a)由纯EG样品压制而成的圆片 (b)由碳纤维含量为1g的碳纤维/膨胀石墨复合材料压制而成的圆片

图3 圆片样品照片

图3a的圆片由纯EG样品压制而成,图3b的圆片样品是由碳纤维含量为1g的碳纤维/膨胀石墨复合材料压制而成。从图上可以看出,图3a的圆片样品表面较为平整、光滑,图3b的圆片样品则显得很粗糙,有起皮,这是因为碳纤维含量对圆片样品的表面平整度有较大影响,碳纤维含量越多则圆片样品表面越粗糙,越容易起皮。

图4是碳纤维质量含量对复合材料电阻率的影响曲线图。

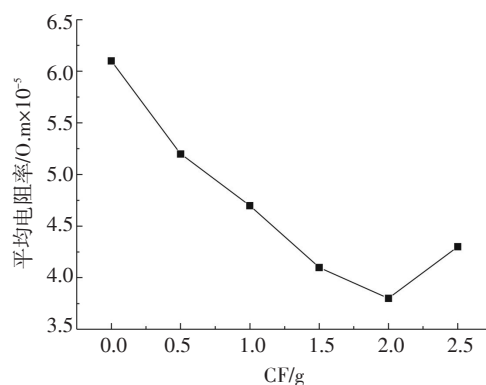


图4 碳纤维含量对复合干扰材料电阻率的影响

从图4可以看出,随着碳纤维质量的增加,复合材料的电阻率明显降低。当碳纤维质量含量为40%时,电阻率开始增加,这是由圆片样品的表面粗糙度引起的,因圆片样品中碳纤维含量越高,压药时圆片样品表面越易起皮,从而导致圆片样品表面过于粗糙,导致测试结果过于偏大。

2.3 毫米波衰减性能及影响因素

南京理工大学的张大志^[14]具体研究了不同长度聚丙烯晴基碳纤维对3 mm、8 mm波的衰减效果,研究发现,碳纤维长度在1.5~2 mm之间时其对3 mm、8 mm波均有较好的衰减效果。且因膨胀石墨/碳纤维复合干扰材料在制备的过程中,碳纤维越长越易缠绕,导致分散不均匀,为了避免碳纤维因易缠绕难分散对复合材料衰减性能带来不必要的影响,制备膨胀石墨/碳纤维复合干扰材料采用尺寸单一的机器切的碳纤维,长度为1.5~2 mm。

2.3.1 碳纤维质量含量的影响

用180 μm天然鳞片石墨与不同质量单根短切碳纤维,制备5 g石墨层间化合物/碳纤维混合物,经

干燥后膨化制得碳纤维/膨胀石墨复合材料,按照1.2节中所选的测试方法,分别对其进行8 mm、3 mm波衰减测试。测试结果如图5所示。

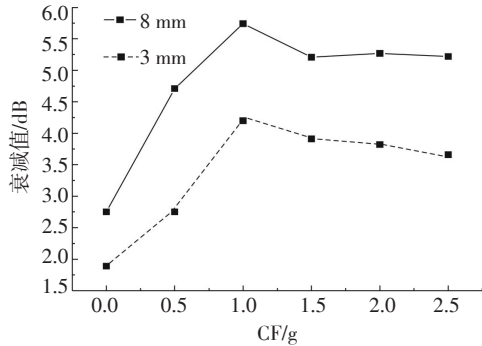


图5 不同含量的碳纤维的复合干扰材料8 mm、3 mm波衰减性能

由图5可以看出,随着碳纤维质量含量的增加,复合干扰材料8 mm、3 mm波衰减性能呈先增加后略有减少然后趋于平缓的趋势,但EG因碳纤维的加入对8 mm、3 mm波的衰减性能比纯的EG都有明显增强。碳纤维在复合材料中基本呈单根分散的状态,使得碳纤维的干扰效果得到更好的发挥。单根存在的碳纤维在复合材料中或直接搭连在蠕虫表面或插入到蠕虫表层起到了桥联的作用,与EG形成导电网络,有效衰减毫米波。当碳纤维含量为1 g时衰减效果最佳,而碳纤维含量超过1 g时衰减效果开始减少。这是因为碳纤维含量增加,则石墨层间化合物/碳纤维混合物中GIC颗粒数会相应减少,这不仅造成复合干扰材料体积浓度减少,而且较少的GIC颗粒数对纤维的分散能力降低,大部分纤维成团,不利于毫米波衰减,碳纤维含量为1 g时即保证了复合干扰材料的体积浓度又保证了碳纤维良好的分散情况,所以碳纤维含量为1 g时衰减效果最佳。

2.3.2 天然鳞片石墨粒径的影响

保持碳纤维质量1 g不变,在制备及测试条件相同的情况下,测定不同粒径天然鳞片石墨制备的碳纤维/膨胀石墨复合材料对8 mm、3 mm波的衰减性能。表1列出了270 μm 、180 μm 和150 μm 鳞片石墨制备的碳纤维/膨胀石墨复合材料各5 g对8 mm、3 mm波的衰减值。

表1 不同粒径天然鳞片石墨制备的复合干扰材料8 mm、3 mm波衰减效果

粒径/ μm	270	180	150
8 mm波衰减分贝数/dB	4.80	5.74	3.71
3 mm波衰减分贝数/dB	2.77	4.20	1.91

通过对比可以看出,180 μm 石墨制备的复合材料比270 μm 及150 μm 石墨制备的复合材料对8 mm、3 mm波的衰减性能要好得多。这是因为,相同质量的天然鳞片石墨随着粒径的减小其颗粒数逐渐增加,碳纤维分散越均匀,越有利于增强毫米波衰减性能,所以粒径为270 μm 石墨制备的复合材料8 mm、3 mm波衰减性能较差;此外,毫米波衰减性能与复合材料的体积浓度密切相关,150 μm 石墨制备的复合材料体积相对较小,在烟幕箱中不能得到较大的体积浓度,所以衰减性能低于180 μm 石墨制备的复合材料。综上,180 μm 石墨制备的复合材料既能使碳纤维均匀分散又能得到较大的体积浓度,所以180 μm 石墨制备的复合材料的毫米波衰减性能最佳。

3 结论

文中制备的膨胀石墨/碳纤维复合干扰材料,碳纤维质量含量在0~40%范围内时,随含量的增加复合材料的电导率增加;碳纤维质量含量在0~20%范围内时,随含量的增加复合材料对3 mm、8 mm波的衰减效果明显提高。当天然鳞片石墨原料粒径为180 μm 、1.5~2 mm长的短切碳纤维质量含量为20%时,衰减性能最佳。该复合干扰材料克服了膨胀石墨和碳纤维分别作为干扰剂时存在的缺陷,作为一种新的性能优良的毫米波衰减复合材料,有望在毫米波烟幕遮蔽干扰中得到广泛的应用。

参考文献

- [1] 刘国欣,闫珉.利用细鳞片石墨制备膨胀石墨的研究[J].新型炭材料,2002,17(2):13-18.
- [2] 赵金平,陈建,张敬雨,等.单根膨胀石墨蠕虫压片的晶体结构[J].新型炭材料,2012,27(2):146-152.
- [3] Kristan P Gurton, Charles W. Bruce millimeter wavelength optical properties of expensive graphitic aerosols

(下转第61页)

度。最后,从实验上证明了记录光路采用短记录距离下的傅里叶全息光路来记录全息图,用快速傅里叶变换来再现物体复振幅,能够获得与使用传统卷积再现算法几乎一样的效果。总之,只要满足空间带宽积的要求,不论记录距离能否满足菲涅尔近似条件,都可以使用快速傅里叶变换算法来实现待测物体的高分辨率快速重构。

参考文献

- [1] Goodman J W. 傅里叶光学导论. 北京: 电子工业出版社, 2006.
- [2] Xu L, Peng X, Miao J, et al. Studies of digital microscopic holography with applications to microstructure testing[J]. *Applied Optics*, 2001, 40(28): 5046-5051
- [3] Binet R, Colineau J, Leheureau J-C. Short-range synthetic aperture imaging at 633 nm by digital holography[J]. *Applied Optics*, 2002, 41(23): 4775-4782.
- [4] Takaki Y, Ohzu H. Fast numerical reconstruction technique for high-resolution hybrid holographic microscopy[J]. *Applied Optics*, 1999, 38(11): 2204-2211.
- [5] Haddad W S, Cullen D, Solem J C, et al. Fourier-transform holographic microscope[J]. *Applied Optics*, 1992, 31(24): 4973-4978.
- [6] Yu L, Kim M K. Pixel resolution control in numerical reconstruction of digital holography[J]. *Optics Letters*, 2006, 31(7): 897-899.
- [7] Lu X, Zhang Y, Zhong L, et al. Fourier algorithm method for reconstruction of large-aperture digital holograms based on phase compensation[J]. *Optics Letters*, 2004, 29(5): 614-616.
- [8] Xu L, Peng X, Guo Z, et al. Imaging analysis of digital holography[J]. *Optics Express*, 2005, 13(7): 2444-2452.
- [9] Mendlovic D, Lohmann A W. Space-bandwidth product adaptation and its application to superresolution: fundamentals[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 1997, 14(3): 558-562.
- [10] Lohmann A W, Dorsch R G, Mendlovic D, et al. Space-bandwidth product of optical signals and systems[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 1996, 13(3): 470-473.
- [11] Claus D, Ilescu DI, Bryanston-Cross P. Quantitative space-bandwidth product analysis in digital holography[J]. *Applied Optics*, 2011, 50(34): H116-H127.
- [12] Yamaguchi I, Zhang T. Phase-shifting digital holography[J]. *Optics Letters*, 1997, 22(16): 1268-1270.
- [13] Li-Ping C, Xiao-Xu L. The recording of digital hologram at short distance and reconstruction using convolution approach[J]. *Chinese Physics B*, 2009, 18(1): 189-194.
- [R]. ARL-TR-1463, Army Research Laboratory, 1997.
- [4] 赵纪金, 李晓霞, 豆正伟. 不同粒径膨胀石墨的制备及其微观结构[J]. *材料科学与工程学报*, 2011, 29(6): 925-928.
- [5] 传秀云. 石墨层间化合物 GICs 的形成机理探讨[J]. *新型碳材料*, 2000, 15(1): 52-56.
- [6] 关华, 潘功配, 朱晨光, 等. 膨胀石墨与常规毫米波干扰材料性能对比[J]. *弹箭与制导学报*, 2004: 76-78.
- [7] 张倩, 焦清介, 宣兆龙, 等. 碳纳米管/膨胀石墨复合材料制备及其 8 mm 波衰减性能[J]. *兵工学报*, 2011, 32(12): 1510-1513.
- [8] 潘功配, 关华, 朱晨光, 等. 可膨胀石墨用作抗红外/毫米波双模发烟剂的研究[J]. *含能材料*, 2007, 15(1): 70-72.
- [9] 王玲, 宋克敏, 张帅华, 等. 高倍率低温可膨胀石墨制备的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2009, 28(4): 844-849.
- [10] 林雪梅. 低温可膨胀石墨的结构与性能研究[J]. *火工品*, 2006(5): 1-4.
- [11] 冷静. 低温低能耗可膨胀石墨的制备及其应用[M]. 南京: 南京理工大学, 2009.
- [12] Chung D D L. Electro-magnetic interference shielding effectiveness of carbon materials[J]. *Carbon*, 2001, 39(2): 279-285.
- [13] 杜桂萍, 缪云坤, 刘海峰. 短切碳纤维对 3 mm 波衰减性能研究[J]. *火工品*, 2005(5): 4-7.
- [14] 沈国柱, 徐政, 李轶. 短切碳纤维复合材料对 8 mm 波吸收性能研究[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2006(3): 19-21.
- [15] Wilian G, Rouse. Millimeter wave screening cloud and method[P]. US 5148173. 1993.
- [16] 张大志. 多频谱干扰材料复合技术及性能研究[M]. 南京: 南京理工大学, 2012.

(上接第 42 页)