

空心微球/网络复合型碳泡沫材料制备与机理分析

吕惠民^{1)†} 石振海²⁾ 赵超¹⁾ 魏萍¹⁾

1) (西安理工大学应用物理系, 西安 710048)

2) (西安理工大学应用化学系, 西安 710048)

(2010 年 1 月 7 日收到; 2010 年 3 月 15 日收到修改稿)

在 Klett 等人于 2000 年制备的韧带网络型碳泡沫和 Bruneten 等人在 2002 年制备了一种空心微球碳泡沫材料结构的基础上, 分别经过微观结构优化、碳化、石墨化处理, 制备出了一种空心微球/网络复合型碳泡沫材料. 扫描电镜和体视显微镜测试结果显示网络韧带和球形空腔呈现明显的空间周期性. X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱中, 26° 处的衍射峰表明该试样具有较高的石墨化特征. 同时, 对该材料的形成机理进行了分析.

关键词: 碳泡沫, 微观结构优化, 扫描电镜, X 射线衍射

PACC: 6140M, 6470, 8160H

1. 引 言

复合泡沫材料在航天、航空、航海、军事等重要领域应用的比例越来越大, 事实表明, 美国新一代超音速运输机就大量使用了各类新型复合材料, 包括不同微观结构的 C/C 复合泡沫材料^[1-3]. 该材料除了具备上述性质外, 它的最大优点是基体与增强体都是碳元素, 具有良好的界面结合, 它的研制理论和制造方法在许多新型复合材料的研制与开发中有一定的借鉴意义^[4,5]. 20 世纪 90 年代以来, 一种新型碳材料——碳泡沫引起了人们的研究兴趣, 该碳泡沫主要分为两种: 一种是韧带网络型碳泡沫, 它是一种相互连接的石墨增强韧带网络碳泡沫, 是以聚合物或沥青等残碳率高的物质为先驱体, 经过发泡、碳化、石墨化处理等过程制备而成, 其性能达到或超过现有的 C/C 复合材料的结构与性能. 在这方面 Klett 等人作出了比较大的贡献^[6,7], 他们于 2000 年制备的一种韧带网络型碳泡沫, 如图 1(a) 所示, 此图反映了该类型碳泡沫材料的基本结构. 因此, 利用不同技术改良韧带的物理性质成为目前国际国内众多科技工作者研究的热点之一, 如 Masaya 等人于 2007 年通过氮强化技术对该类型碳泡沫材料进行了改性, 取得了一定的研究进展^[8]. 另一种是微球型碳泡沫, 这种泡沫材料是用高残碳率树脂或优质中间相沥青为先驱体, 首先制成几何

尺寸为纳米到微米级的空心微球, 用适当的树脂作溶剂(或支持体)将其注模成型, 再分别以氮气和氩气为保护气体, 经过高温碳化和石墨化处理, 而得到具有空心微球结构的石墨化泡沫材料. Bruneten 等人在 2002 年制备了一种空心微球结构的石墨化碳泡沫材料, 其外观形貌如图 1(b) 所示^[9]. 随后, 关于该类型材料的报道大量出现^[10-14], 其中, 对微球结构碳泡沫的研究也不乏我国的科技工作者的贡献^[15-17].

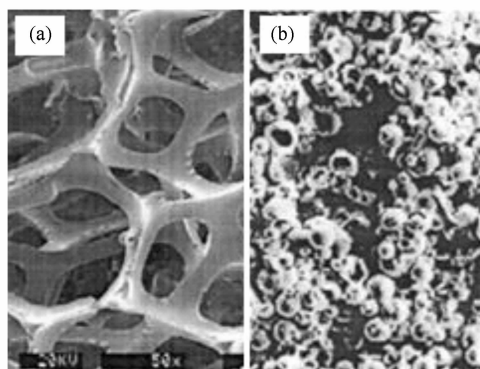


图 1 泡沫材料微观结构 (a) 为 Klett 等人于 2000 年制备的韧带网络型碳泡沫; (b) 为 Bruneten 等人在 2002 年制备的空心微球型碳泡沫材料

韧带网络型碳泡沫材料的最大特点是韧带长度和粗细决定着该材料的许多物理性质, 如密度、比热容、热导率、机械强度等. 为了减小材料的

† E-mail: lvhuimin618@yahoo.com.cn

质量密度,应加大韧带长度,但随着韧带长度的增加,其热导性能和机械强度会大大降低,这是一对需要平衡的矛盾. 微球结构碳泡沫材料的物理性能主要取决于微球的大小、壁厚、球面是否闭合、曲率是否处处相同等因素. 大小均匀、壁厚小直径闭合微球所组成的泡沫材料导热性能强、机械强度大、但密度大,不是理想的航空航天所需材料. 相反,大直径薄壁开孔微球所组成的泡沫材料虽然密度小,但导热性能差、机械强度小. 通过掺杂(如 AlN 纳米线^[18-20]等)可以在一定程度上提高其热导率和机械强度.

2. 设计思想与实验

2.1. 设计思想

现在的两种碳泡沫材料的微观结构如图 1 所示,其中:图 1(a)为 Klett 等人于 2000 年制备的韧带网络型碳泡沫;图 1(b)为 Bruneten 等人在 2002 年制备的空心微球型碳泡沫材料. 韧带网络型碳泡沫材料的最大的优点是质量轻,而不足之处在于机械强度小,导热性能差;空心微球结构碳泡沫材料的最大优点是机械强度和导热性能较韧带网络型碳泡沫材料大,但空心微球分布杂乱,各向物理性能不均. 能否将二者的优点结合起来,并通过氮强化技术对该类型碳泡沫材料的微观结构、力热性能进行改进是一个具有理论和现实意义的研究课题.

本文所建立的空心微球型泡沫材料微观结构模型如图 2 所示. 通过粒径基本一致的空心微球的六角密排空间分布,使得该材料的微观结构呈现空间周期性,微球之间的空隙以高残碳率高的树脂材料填充,经碳化、石墨化处理,形成周期型石墨 C 韧带网络. 该材料同时继承了韧带网络型碳泡沫和空心微球型碳泡沫的特征,从理论上讲,这种优化后的微观结构材料应当比现有的两种泡沫材料具有更高的机械强度和导热性能,其他性能特点正在研究中.

2.2. 实验

首先,在 35 °C 的水浴条件下,将正硅酸乙酯在聚丙烯酸水溶液中乳化、分散,此时,在溶液中会形成大量聚丙烯酸包覆正硅酸乙酯的“乳滴”. 再加入胶体酚醛树脂,形成酚醛树脂包覆正硅酸乙酯的微

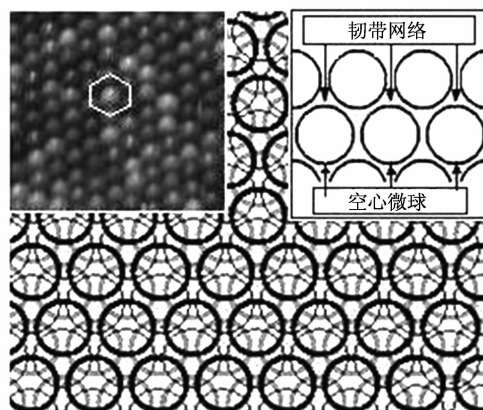


图 2 空心 C 微球型泡沫材料微观结构模型(其中左上插图 of 空心 C 微球空间分布断面实物照片)

胶囊,而聚丙烯酸分子经过转移后继续存在于溶液中. 其次,加入固化剂使微胶囊不断固化形成球状固体颗粒,并加热至 90 °C,保持恒温 3 h,使作为囊心的正硅酸乙酯完全挥发,最终得到酚醛树脂空心微球.

经过筛选,首先使大量酚醛树脂空心微球呈现六角密排空间分布,再注入适当浓度酚醛树脂,在 60 °C 条件下干燥成型,得到酚醛树脂空心微球泡沫材料. 其次,分别以氮气和氩气为保护气体,对酚醛树脂空心微球泡沫材料进行碳化(900 °C, 6 h),石墨化(2500 °C, 3 h)处理,最终得到石墨化 C 空心微球泡沫材料. 再次,对样品进行切割、表面抛光等工艺处理后,分别进行扫描电镜(SEM),体视显微、X 射线衍射(XRD)测试分析等.

3. 测试结果与机理分析

3.1. 测试结果分析

石墨化 C 空心微球泡沫材料的扫描电镜(SEM)图像如图 3 所示. 由图 3 可以看出,经过碳化、石墨化后得到的空心 C 微球基本保持原来空心酚醛树脂微球的形貌特征和空间布局——六角密排,主要是由于碳化过程主要是除去非 C 元素,而石墨化则是相邻 C 原子间化学键之间的重新配对,因此,无论是碳化还是石墨化过程,C 原子在空间的相对位置不会发生较大的变化的缘故. 由图 3 还可以看出,各个微球的大小、壁厚基本一致,空腔内壁表面光滑. 同时,在微球与微球之间存在一些空腔,

如图 3 中的“*A*”区所示,这是由于在注入适当浓度酚醛树脂过程中,没有充分排除酚醛树脂空心微球泡沫材料中的空气所致,此类空腔如果大量存在,会降低泡沫材料的机械强度和热导率,也会影响材料的其他物理性质,如介电常数、电导率等,是制备此类材料过程中应尽量避免此类现象的发生.

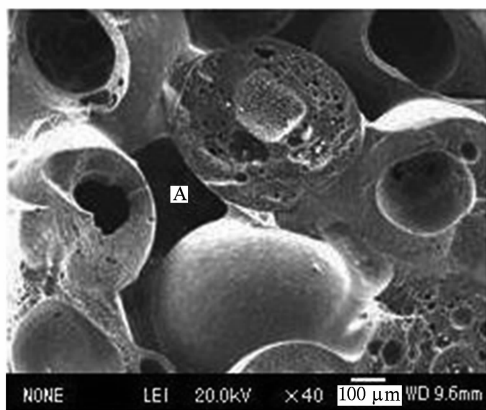


图 3 空心微球型碳泡沫材料断面 SEM 照片

石墨化处理后的样品断面体视显微(Olympus SZ61)照片如图 4 所示.虽然样品断面微球空腔被抛光时残留下来的 C 粉末所填充,但泡沫结构和网络型韧带清晰可见,微球空腔空间布局基本符合六角密排规律.由于树脂空心微球的粒径不可能严格一致,再加之其他因素(如容器尺寸、形状;震动、挤压等)的影响,微球排列也出现类似晶体中的位错现象,如图 4 中“*B*”所示位置.但总体来看,该样品基本达到了预期的效果.

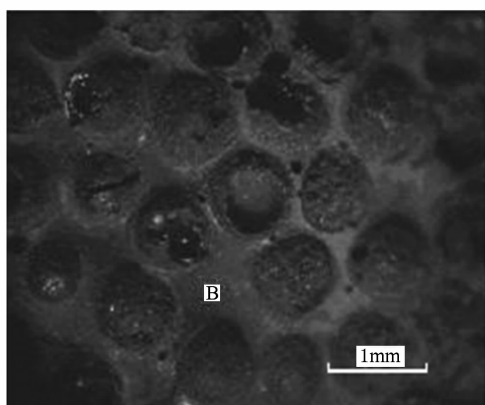


图 4 石墨化处理后的样品断面体视显微照片(其中,碳微球空腔中的填充物为样品断面抛光时残留的 C 粉末)

石墨化处理前后样品的 X 射线衍射(JEOL, XRD-7000S, Cu;0.15405620 nm)图谱对比如图 5 所

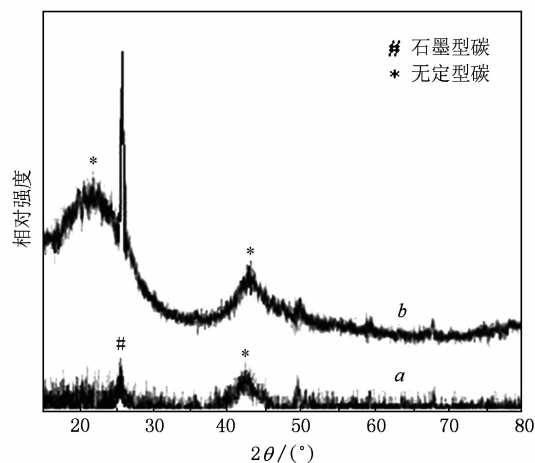


图 5 经石墨化处理前(A)后(B)的样品的 XRD 图谱(26°处的衍射峰为石墨化 C,40°—46°之间的衍射峰为普通 C)

示,其中,(a)为石墨化处理前(碳化后)的 XRD 图谱,(b)为石墨化处理后的 XRD 图谱.对比两条图谱可以看出,(a)图谱中在 40°—46°之间出现了一个的主要衍射峰,主要是由无定形碳形成的,在 26°附近有一个比较弱的衍射峰,主要是由在碳化过程中少量碳形成石墨化结构所导致.在(b)图谱中除了 40°—46°之间的无定型 C 形成的半高宽较大、强度相对较小的衍射峰外,在 20°—25°又出现了一个半高宽较大的无定型 C 衍射峰,说明,在石墨化处理过程中,无定型 C 空间分布规律发生了明显变化,同时,由于各个空心 C 微球之间存在一定程度的独立性,从而导致整个样品出现了类似于多晶多峰衍射的特征.最受关注的是在 26°附近出现了强度较大、且尖锐的衍射峰,该衍射峰是由于样品经过石墨化处理过程中,部分无定型 C 发生相变,转化为准晶体结构的石墨 C 所形成的.从微观结构角度来看,说明该样品经过石墨化处理后,样品中大量碳元素由无定型结构转化为石墨型结构(准晶体结构).同时,在(b)图谱中比较两种不同结构形成的衍射峰的强度可以看出,石墨型结构 C 的衍射峰占主导地位,因此,可以说该空心微球 C 泡沫材料石墨化程度比较高,是比较理想的石墨化晶体结构的空心微球泡沫材料.

3.2. C 泡沫材料形成的物化机理分析

酚醛树脂空心微球泡沫材料在碳化等高温处理过程中,化学变化十分复杂,在开始加热初期,有白色烟雾状水蒸汽和其它化学成分的气体放

出,有轻微的气味;在250—400 °C 阶段(10h),酚醛树脂结构上的 C—O、C—C 键断裂,并伴随有 H₂O, CO, CO₂ 等气体释放,体积明显缩小,密度降低;在400—800 °C 阶段(8 h),分子内和分子间发生脱氢(H)反应,芳构化形成多核、稠环结构,体积变化不大;在800 °C 以上(900 °C, 保温 6 h),稠环结构断裂,脱去剩余的 H,得到无定形结构碳,密度有所降低. 石墨化处理主要是一个相变过程,无定形结构碳转化为石墨碳结构——准晶体结构的过程,体积再次明显缩小,密度有所增加,形成海绵状黑色固体——空心微球型 C 泡沫材料. 碳化、石墨化前后相应实验参数及其变化量如表 1 所示.

由表 1 可以看出,酚醛树脂空心微球泡沫材料经过碳化后,体积收缩 6.02%,质量亏损 64.11%,密度由碳化前的 1.20 g·cm⁻³降低到碳化后的 0.46 g·cm⁻³,主要是由于碳化过程中,发生了复杂的化学变化,去除了树脂材料中的非碳原子,如 H, O, N 等,也有少量 H₂O, CO, CO₂ 等气体释放. 石墨化是物理变化,即无定形结构碳转化为石墨碳结构——准晶体结构的过程,原子间由无序到有序的组合过程,体积发生了 3.94% 收缩,密度应该有所增加,但实验结果表明,石墨化前后密度几乎保持不变,似乎有下降的趋势,主要是由于石墨化过程中 6.17% 的样品质量亏损所致.

表 1 碳化、石墨化前后相应实验参数及其变化量

	体积/cm ³		体积收缩/%	质量/g		量亏损/%	密度/g·cm ⁻³	
	前	后		前	后		前	后
碳化	5.65	5.31	6.02	6.77	2.43	64.11	1.20	0.46
石墨化	5.31	5.10	3.94	2.43	2.28	6.17	0.46	0.45

4. 结 论

在继承韧带网络型碳泡沫和空心微球碳泡沫材料微观结构特点的基础上,通过对空心树脂微球粒径的筛选和空间布局的优化,实现材料微观结构的周期性,从而增大材料的机械强度和导热

率. 在具体实验中,对试样分别进行碳化、石墨化处理,制备出了一种空心微球/网络复合型碳泡沫材料. 该材料网络韧带呈现空间周期性,球形空腔呈现六角密排分布,并具有较高的石墨化特征. 该材料的另一个特点是微球粒径可以人为调节,既可以制成密度均匀的泡沫材料,也可以制成密度梯度泡沫材料.

- [1] Chen W 2005 *Aviation maintenance and Engineering* **3** 33 (in Chinese) [陈 文 2005 航空维修与工程 **3** 33]
- [2] Liu X S 2001 *Science and Technology Review* **2** 6 (in Chinese) [刘先曙 2001 科技导报 **2** 6]
- [3] Xu W 2001 *International Aviation* **2** 14 (in Chinese) [徐 文 2001 国际航空 **2** 14]
- [4] Li K Z, Wang C, Li H J, Shi Z H 2006 *Materials Review* **20** 85 (in Chinese) [李克智、王闯、李贺军、石振海 2006 材料导报 **20** 85]
- [5] Li K Z, Wang C, Li H J, Zhao J J 2006 *Journal of functional materials* **37** 1235 (in Chinese) [李克智、王 闯、李贺军、赵建军 2006 功能材料 **37** 1235]
- [6] Klett J W, Hardy R, Walls C 2000 *Carbon* **38** 953
- [7] Klett J W, Burchell T D 2003 *US Patent*: US 0017101
- [8] Masaya K, Junya Y A, Yasushi S 2007 *Carbon* **45** 1105
- [9] Bruneten E, Tallaron C, Gras-Naulin N 2002 *Carbon* **40** 1919
- [10] Rajeev M, David P A, Joseph W H 2003 *Carbon* **41** 2174
- [11] Nidia C G, James W K 2003 *Carbon* **41** 1461
- [12] Mukhopadhyay S M, Pulikollu R V, Roy A K 2004 *Applied Surface Science* **225** 223
- [13] Inagaki M, Morishita T, Kuno A 2004 *Carbon* **42** 497
- [14] Eksilioglu A 2006 *Journal of Material Science* **41** 2743
- [15] Chen C, Kennel E, Stiller A H, Stansberry P G, Zondlo J W 2006 *Carbon* **44** 1535
- [16] Dou K 2000 *Chemical research and application* **12** 199 (in Chinese) [杜凯 2000 化学研究与应用 **12** 199]
- [17] Liu Y X, Yu C Y 2003 *China Powder Science and Technology* **9** 37 (in Chinese) [刘永霞、于才渊 2003 中国粉体技术 **9** 37]
- [18] Lv H M, Chen G D, Yan G J, Ye H G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2808 (in Chinese) [吕惠民、陈光德、颜国君、耶红刚 2007 物理学报 **56** 2808]
- [19] Lv H M, Shi Z H, Chen G D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6403 (in Chinese) [吕惠民、石振海、陈光德 2009 物理学报 **58** 6403]
- [20] Yan G J, Chen G D, Wu Y L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2925

Preparation and mechanism analysis of hollow microspheres/reticulated composite carbon foam

Lü Hui-Min^{1)†} Shi Zhen-Hai²⁾ Zhao Chao¹⁾ Wei Ping¹⁾

1) (*Applied Physics Department, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China*)

2) (*Applied Chemistry Department, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China*)

(Received 7 January 2010; revised manuscript received 15 March 2010)

Abstract

On the basis of the ligamental reticulated carbon foam by Klett in 2000 and hollow microsphere carbon foam by Bruneton in 2002, a hollow microsphere/reticulated composite carbon foam is prepared by microstructural optimization, carbonization and graphitization sequentially. The scanning electron microscope (SEM) and stereo microscope tests demonstrate that both reticulated ligament and globe cavity show obvious spacial periodicities. Diffraction peak of X-ray diffraction (XRD) at 26° indicates that the sample features graphitization. Besides, the forming mechanism is also analyzed.

Keywords: carbon foam, microstructural optimization, SEM, XRD

PACC: 6140M, 6470, 8160H

† E-mail: lvhuimin618@yahoo.com.cn