

文章编号: 1000-324X(2006)04-0848-07

孔道可控的酚醛树脂多孔碳支架的制备研究

崔志中^{1,3}, 李涤尘¹, 乔冠军², 李济顺³

(1. 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 西安 710049; 2. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049; 3. 河南科技大学机电学院, 洛阳 471003)

摘要: 利用光固化快速成型技术, 设计制作了有网格孔道结构的制件阴模, 制成了孔道结构可控的多孔碳支架. 用 TGA 研究了光固化树脂、酚醛树脂和淀粉的热分解行为; 用 XRD、FTIR 和 SEM 技术研究了碳支架的物相组成和微观结构; 用 Archimedes 法测定了热解碳的显气孔率和密度. 结果表明: 碳支架为非结晶性物质, 呈无定形乱层石墨结构, 随碳化温度的升高石墨化程度提高; 碳支架中仍含有微量的 C-H 键; 碳支架中的气孔相包括孔道、大孔 ($d=10\sim50\mu\text{m}$) 和微孔 ($d=1\sim3\mu\text{m}$); 构造的孔道有利于避免碳支架的破裂.

关键词: 快速成型; 多孔陶瓷; 碳化; 碳支架; 模具

中图分类号: TM285, TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

多孔陶瓷是一种重要的工程陶瓷材料, 在催化剂载体、化工分离、熔融金属过滤、环境保护等领域有着广泛的应用前景. 通常的制备方法是在制作陶瓷的浆料中加入有机致孔剂, 然后用传统工艺成形, 再高温烧结来实现的. 这种工艺不能制造结构复杂的零件, 精度低且在高温烧结过程中极易碎裂. 近年来利用木材碳化然后渗硅进行反应烧结制造 SiC 多孔陶瓷的研究取得了很大进展^[1~3]. 其基本原理是: 用天然木材制成制件的坯体作为有机模板, 在真空或氮气氛下高温热解生成无机模板碳支架, 然后在真空炉中高温渗硅, 硅与碳发生原位反应生成 SiC 陶瓷^[4]. 这种方法具有原料成本低、孔隙率高等优点. 但是对于形状复杂制件的制造却难以胜任, 不符合环境保护要求, 加之其纤维结构不均匀、孔隙率和气孔尺寸不能控制、孔道不能人为设计等也使其应用受到了限制.

快速成型技术 (Rapid prototype, 简称 RP) 是近年制造技术的一次突破. 其在制造原理上从传统的材料去除成形转为材料增加成形, 它的工艺方法是基于计算机三维实体造型, 在对三维模型进行分层处理后, 形成截面轮廓信息, 随后将各种材料按三维模型的截面轮廓信息进行扫描, 使材料粘结、固化、烧结, 逐层堆积成为实体原型. 为难成形结构和形状的制造提供了解决手段.

光固化快速成型 (Stereolithography, 简称 SLA) 技术是 RP 技术的一种, 它以液态光敏树脂为成型原料, 经过逐层激光扫描固化后制成高分子材料原型. 制件中的高分子材料固化

收稿日期: 2005-09-06, 收到修改稿日期: 2005-10-24

基金项目: 国家自然科学基金 (50475082); 陕西省科技攻关计划项目 (2005K05-G3)

作者简介: 崔志中 (1963-), 男, 博士研究生, 高级工程师. 通讯联系人: 李涤尘. E-mail: dccli@mail.xjtu.edu.cn

比例和固化线路, 可以通过激光扫描工艺来控制, 特别适合于制作含有复杂精细结构的零件^[5]. 这些特点为无机碳模板复杂形状的实现和微观结构的控制提供了有利条件.

本文作者利用光固化快速成型技术, 以酚醛树脂为原料, 以淀粉为致孔剂, 设计制作了孔道结构复杂且可控的无机模板碳支架, 有效克服了木材陶瓷的不足之处, 并研究了工艺参数对碳支架材料结构的影响.

2 实验

2.1 碳支架制作

碳支架的制作流程如图 1 所示. 首先用 Pro/ENGINEER 软件设计支架的三维阴模, 并在阴模中设计生成孔道的网格结构, 孔道结构和尺寸依需要而定, 本试件设计了立体交叉网格孔道, 试件型腔尺寸为 $16 \times 12 \times 25$, 如图 2(a) 所示. 用西安交通大学先进制造技术研究所研制的光固化快速成型机 SPS600 制造出阴模原型 (材料为美国 DPSS 公司生产的光固化树脂), 如图 2(b). 以西安树脂厂生产的 2130 # 酚醛树脂加入 10wt% 苯磺酰氯作为固化剂和

15wt% 淀粉作为致孔剂搅拌均匀, 注入原型中, 常温下固化 2h 后放入烘箱中进行深度固化, 初始温度为 60°C , 每隔 10h 将温度增加 20°C , 直到 200°C 然后保温 5h, 使树脂完全固化并消除内应力, 如图 2(c). 将固化后的试件放入氮分炉中热解, 升温速度为 $120^\circ\text{C}/\text{h}$, 升至 800°C 时保温 1h, 然后随炉冷却, 制成的碳支架如图 2(d) 所示.

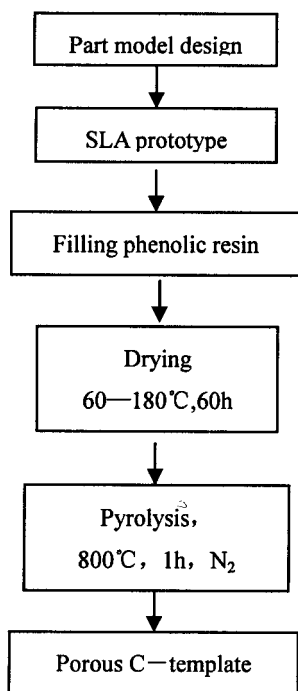


图 1 碳支架制作流程

Fig. 1 Process steps of fabricating phenolic resin porous C-template

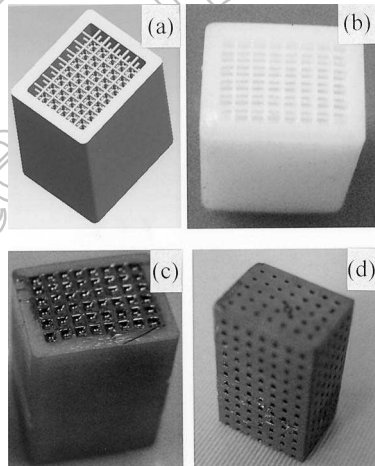


图 2 试样制作步骤

Fig. 2 Sample photos in different steps

2.2 测试

用美国 TA 公司的 TGA2950 型热重分析仪分析了所用树脂和淀粉的热解行为. 用 D/max-2400(Cu K α) 型 X 射线衍射仪和 Nexus 870 红外光谱分析仪分析了热解碳的物相组成. 以 S-3000N 扫描电子显微镜研究了热解碳的微观结构. 用 Archimedes 法测定了热解碳的显气孔率和密度.

3 结果和讨论

3.1 树脂及淀粉的热解分析

热解的试样由三种物质组成: 构成模型外形和孔道的光固化树脂、填充原型构成碳支架前驱体的酚醛树脂和作为致孔剂的淀粉. 图 3 为此三种物质分别在 N_2 气氛下的 TGA 曲线. 由图可知, 淀粉的热解温度最低. 在低于 100°C 时的质量损失, 是因为淀粉中水分的蒸发. 在 290°C 时淀粉开始分解, 产生 H_2 、 CH_4 和 CO_2 ^[6], 随着温度的升高分解速度增大, 在

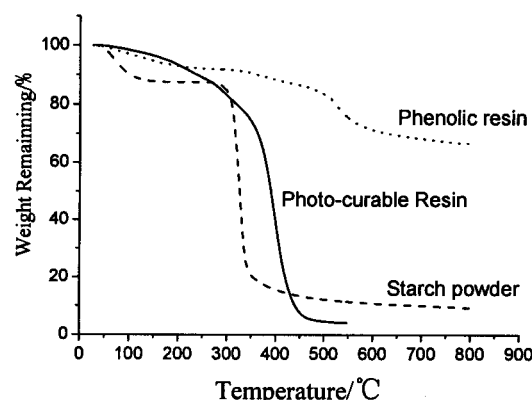


图 3 树脂和淀粉的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curves of resins and starch powders

在 330°C 时质量损失速率最大, 到 360°C 时分解速度骤降, 400°C 时反应基本停止, 热解反应基本发生在 $290\sim 360^\circ\text{C}$ 之间.

光固化树脂的热解温度比淀粉略高. 在低于 250°C 时, 其重量损失约为 11%, 主要为树脂中的水分蒸发及部分未聚合小分子的逸出. 在超过 350°C 时热解反应逐渐加强. 大约在 400°C 时质量损失速率最大, 释放大量的 CO_2 气体和低分子量烷烃如 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 等, 还有少量的甲醛等醛类小分子化合物. 反应持续到 430°C , 然后趋于停止, 在 $350\sim 430^\circ\text{C}$ 的温度范围内光固化树脂的热解反应最强.

相对而言, 酚醛树脂的热解温度最高. 从图中可知, 在热解过程中, 温度在 300°C 时质量损失为 10% 左右, 主要为水分和未交联小分子的逸出. 较大的质量损失大约始于 450°C 左右, 反应为芳构化缩聚反应, 释放出 H_2 、 CO 、 CH_4 和 CO_2 等小分子物质, 在 530°C 时质量损失速率最大, 650°C 逐渐降低, 800°C 后质量损失基本停止. 反应基本发生在 $450\sim 650^\circ\text{C}$ 之间.

在整个试样的热解反应过程中, 290°C 时, 淀粉最先开始分解, 产生的挥发分在未开始分解的酚醛树脂中不能顺利扩散逸出, 部分积聚到一定压力后逸出. 在 350°C 时, 光固化树脂开始分解, 产生的挥发分逸出, 因光固化树脂热解残余物很少, 只有热解前质量的 4%, 故外壳消失并在试样体中形成预想的孔道. 到 450°C 时, 酚醛树脂开始分解, 挥发分产生的压力在试样体中形成小的气孔, 和前面形成的孔道连通, 挥发分沿孔道逸出, 由于淀粉的热解残留率比酚醛树脂小得多, 其收缩率就比酚醛树脂大, 因此在所处位置形成需要的气孔. 酚醛树脂热解生成玻璃碳, 残碳率约为 65wt%, 从而形成了多孔的碳支架.

很显然, 在热解过程中, 所设计的孔道起到了很好的导通作用, 使酚醛树脂和淀粉分解产生的大量气体能够顺利扩散逸出, 避免其滞留形成的压力使碳支架产生裂纹等缺陷, 保证了其正常的形状结构和机械性能.

3.2 热解碳的 XRD 与 FTIR 分析

图 4 为试样在不同温度下碳化后的 XRD 图谱, 在每个曲线中都出现了两个峰即类似于石墨的 (002) 和 (100) 峰^[7]. 由图可见, (002) 峰宽且平缓, 说明形成的碳的石墨微晶层片取向度很低、排列紊乱. (100) 峰很弱, 表示生成的石墨微晶片层直径很小, 石墨化程度很低. 标准石墨的 X 射线衍射谱图中, 共有 9 个高强度的石墨化特征衍射峰, 石墨化程度较低

的炭材料一般不会同时出现这些特征衍射峰, 在此仅出现两个. 所以可以推知, 酚醛树脂热解碳是石墨化很低的无定形乱层微晶结构, 即玻璃态碳结构^[8].

从图 4 还可以看出, 随着温度的升高, (002) 峰和 (100) 峰都逐渐增强且变窄, 说明微晶层片的排列有序度及片层直径随温度升高而增大, 石墨化程度提高^[9].

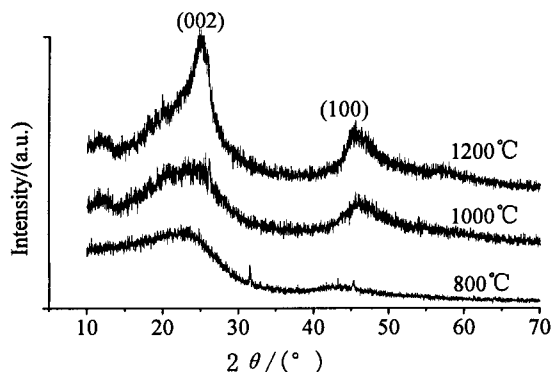


图 4 不同碳化温度酚醛树脂热解碳的 XRD 曲线
Fig. 4 XRD patterns of C-template carbonized at different temperatures

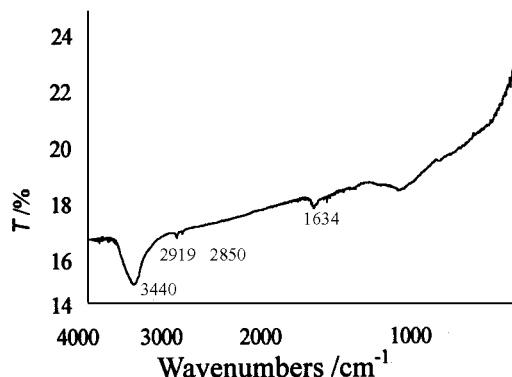


图 5 酚醛树脂 800°C 热解碳的红外光谱分析图
Fig. 5 FT-IR spectrum of carbon derived from phenolic resin pyrolyzed at 800°C

图 5 为 800°C 酚醛树脂热解碳的红外光谱图. 谱峰少说明杂质元素少. 3440 和 1634 cm^{-1} 处的较宽的特征吸收峰为吸附水的吸收峰, 可能是热解碳和 KBr 吸收了空气中的水分所致. 2919、2850 cm^{-1} 的吸收峰为甲基 $-\text{CH}_3$ 和亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的不对称和对称伸展振动峰, 谱峰很弱, 说明在热解碳中还有极微量的 C-H 键存在.

以上结果表明, 酚醛树脂热解碳支架是非结晶性物质, 呈乱层石墨结构, 其取向度低、排列紊乱, 属于无定形碳中的玻璃态碳. 其中含有极微量的 H 元素. 随着碳化温度的升高, 石墨微晶层的直径增大, 排列有序度提高.

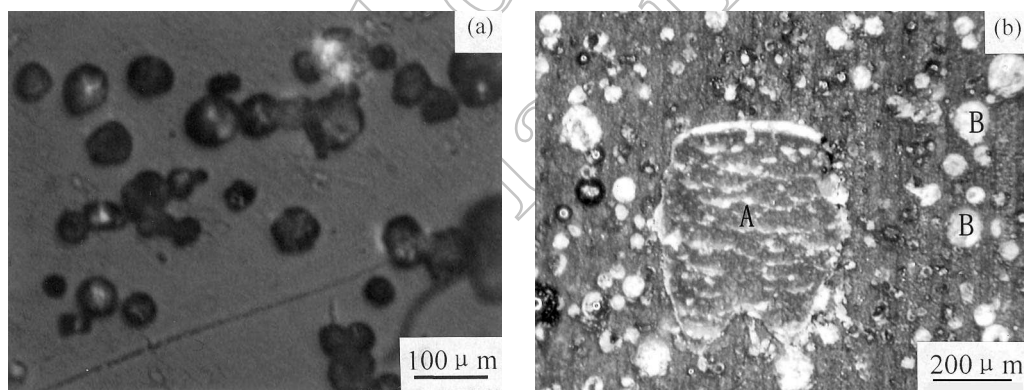


图 6 淀粉颗粒及热解前支架的显微照片

Fig. 6 Optical-microscope photographs of corn starch (a) and template before pyrolyzing (b)

3.3 碳支架显微结构分析

淀粉和光固化树脂网格结构是用来产生孔和孔道的, 图 6(a) 为显微镜下淀粉颗粒的照片, 可以看出其形状为圆形和椭圆形, 直径在 10~50 μm 之间. 图 6(b) 为试样热解前的断面显微照片, A 处为光固化树脂网格的截面, B 为添加的淀粉颗粒, 它们分布在固化的酚醛

树脂体中.

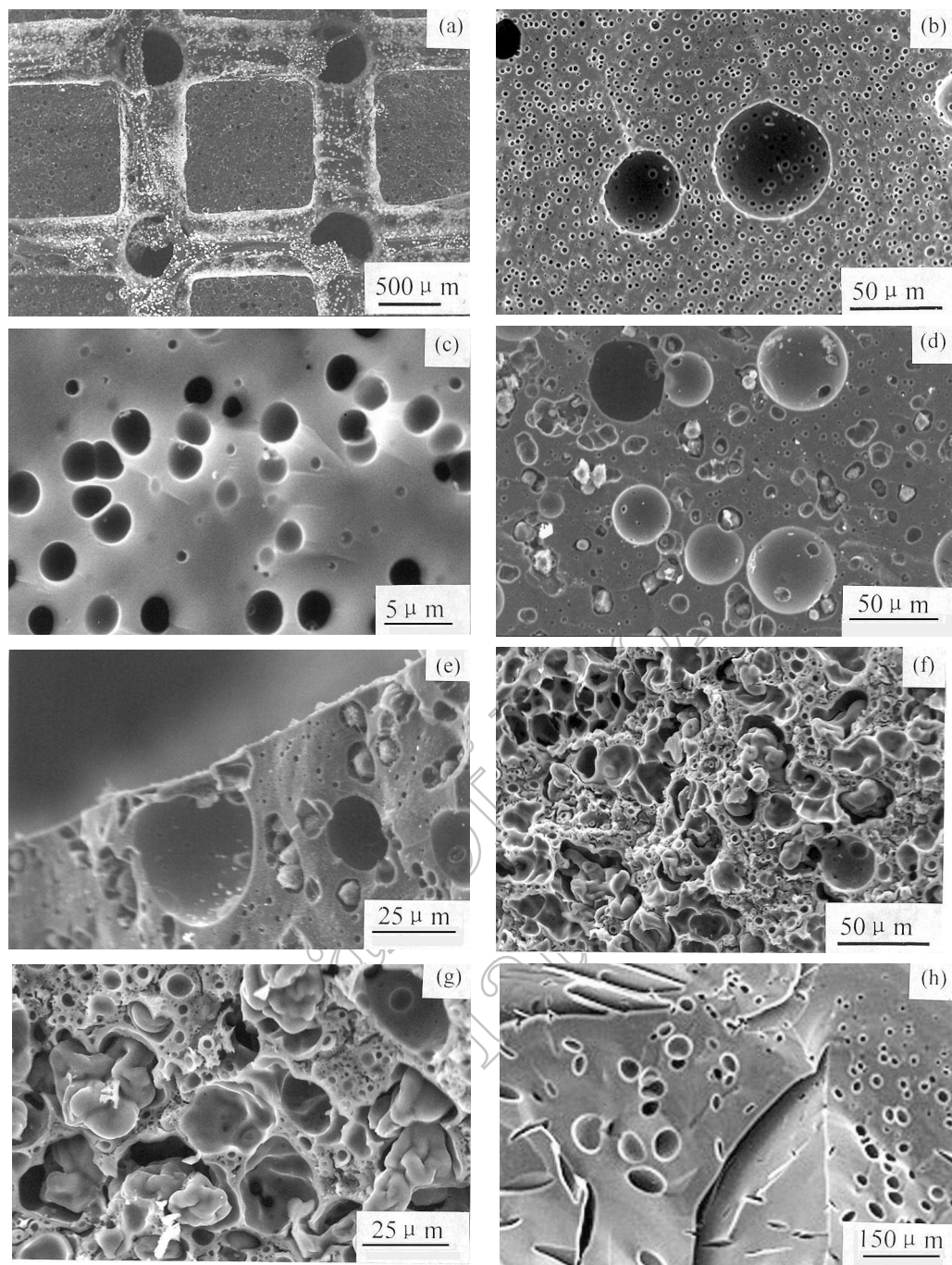


图 7 淀粉添加比例不同情况下的酚醛树脂热解碳支架的 SEM 照片

Fig. 7 SEM micrographs of C-template derived from phenolic resin with different contents of corn starch (b),(h) and (c): 0wt%; (a),(d) and (e): 3wt%; (f) and (g): 15wt%

酚醛树脂碳支架具有多孔结构, 带有可控制孔道. 从图 7 可以看出, 碳支架中的孔有三种, 孔道、微孔和大孔. 这些孔的生成机理各不相同, 所以具有不同的大小和形状.

图 7(a) 所示为孔道, 光固化树脂网格结构热解大部分生成了小分子挥发气体, 气体逸出后在支架体内生成了相互连通的孔道, 其形状和尺寸和设计相符, 截面尺寸可由 $100\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$, 孔道通向支架体外, 有利于淀粉和酚醛树脂分解产生的挥发分的逸出, 从而可以避免碳支架因内部应力增加而产生断裂或裂纹. 图 7(h) 为同样大小和形状, 但内部没有孔道的试样热解时产生的裂纹. 孔道的另一个作用是在渗硅时有利于熔融的液态或气态硅更易进入碳支架体内, 使碳更充分地和硅反应生成 $\text{SiC}^{[10]}$.

图 7(b,c) 所示为酚醛树脂热解碳支架中的微孔结构, 是圆孔, 孔径为 $1\sim 3\mu\text{m}$, 少部分直径为 $30\sim 50\mu\text{m}$ 的孔为酚醛树脂固化时交联反应产生的气孔. 由于没有添加淀粉, 所以没有淀粉产生的大孔. 酚醛树脂含有大量的苯环结构, 其热解为缩聚反应, 生成小分子气体的同时芳香环重新聚合, 组成六角形微晶碳结构, 由于小分子气体的压力而在碳支架内产生气孔. 其孔径应与热解升温速度成正比, 升温速度越快, 反应越剧烈, 单位时间内产生的气体的量越大, 形成的孔就越多, 孔径也越大.

从图 7(d,e) 中可以看到淀粉形成的气孔, 孔径为 $10\sim 50\mu\text{m}$, 形状和尺寸与所添加的淀粉颗粒一致. 孔中的颗粒状物的成分经能谱测定为碳元素, 是淀粉热解的残留碳. 由于淀粉的残碳率比酚醛树脂低得多, 仅为约 10%, 故其收缩率比酚醛树脂大, 因此淀粉热解后在碳支架体中形成气孔. 气孔率与加入淀粉的量成正比. 如图 7(f,g) 所示, 当加入淀粉量为 15wt% 时, 气孔明显增多, 大部分相互连通.

3.4 显气孔率和密度

表 1 为根据 Archimedes 原理, 用排水法测定的不同淀粉含量的酚醛树脂热解碳的开气孔率、体积密度和有效密度. 由于孔道的存在, 没添加淀粉时的开气孔率也较大, 随着淀粉比例的增加开气孔率增大. 从有效密度的变化来看, 当淀粉添加量为 3wt% 时, 其值比没添加时减小, 当淀粉添加量为 15wt% 时, 其值比没添加时增大, 说明添加淀粉的量较少时淀粉所致的闭口气孔较多. 而添加比例较大时, 淀粉所致的孔多为开口气孔, 并且提高了不添加淀粉时的孔的表面连通性, 所以其有效密度增大.

表 1 酚醛树脂热解碳宏观物理特性

Table 1 Macro-properties of carbons prepared from phenolic resin

Starch contents/wt%	Open porosity/%	Bulk density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Effective density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
0	36.3	0.874	1.386
3	38.9	0.827	1.299
15	54.2	0.751	1.633

4 结论

1. 光固化树脂、淀粉和酚醛树脂热解速率最大时的温度分别为 400 、 330 和 530°C . 它们的残碳率分别为 4、11 和 65wt%.

2. 光固化树脂微小结构在酚醛树脂热解生成玻璃碳的过程中, 大部分分解为挥发分逸出, 可以在热解碳支架中构造出需要的可控的孔道结构. 孔道有利于热解气体的逸出, 避免制件因应力增加产生的开裂和破碎, 保证制件形状结构的完整.

3. 应用光固化快速成型技术, 可以设计制造形状和尺寸符合使用要求的孔道系统. 制

作的碳支架为含有孔道、大孔和微孔的多孔碳材料,具有无定形乱层微晶结构,且其微晶排列有序度随温度升高而提高。

4. 淀粉的添加量大于一定比例时,才能够使得碳支架内孔的表面连通性提高,从而其有效密度增大。

5. 利用光固化快速成型技术,不仅可以构造复杂的陶瓷制件的外形,而且可以通过孔道的设计,构造其内部的微小组织结构,从而对材料的组织进行可控性设计。

参考文献

- [1] Shin D W, Park S S, Chou Y H, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **2** (11): 3251–3253.
- [2] Greil P, Lifka T, Kaendl A. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, **18** (14): 1961–1975.
- [3] Vogli E, Sieber H, Greil P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22** (14/15): 2663–2668.
- [4] Qian J M, Jin Z H, Wang X W. *Ceramics International*, 2004, **30**: 947–951.
- [5] Kruth J P. *Annal of the CIRP*, 1991, **40** (2): 603–614.
- [6] 何东波, 邓照帆, 钟圣俊. 粉体技术, 1997, **3** (1): 15–21.
- [7] Onodera A, Terashima K, Urushihara T, *et al.* *Mater Sci.*, 1997, **32** (16): 4309–4318.
- [8] Braun A, Bartsch M, Schnyder B, *et al.* *J Non-Cryst Solids*, 1999, **260** (1-2): 1–14.
- [9] Tseng S S, Chr Y G. *Mater Chem Phys*, 2002, **73** (2-3): 162–169.
- [10] 蔡宁, 马荣, 乔冠军, 等 (CAI Ning, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (4): 764–768.

Preparation of Porous Carbon Template with Controllable Channels by Phenolic Resin Pyrolyzing

CUI Zhi-Zhong^{1,3}, LI Di-Chen¹, QIAO Guan-Jun², LI Ji-Shun³

(1. The State Key Lab for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. The State Key Lab for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. School of Mechatronics Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: Porous carbon templates were prepared by pyrolysis of samples. The samples were fabricated by filling mixture of phenolic resin and corn starch into negative molds with network structure manufactured by stereolithography. The network structure generated the channels in pyrolysis process. Thermo-gravimetric analysis (TGA) was applied to reveal the pyrolysis behaviors of photo-curable resin, phenolic resin and corn starch. X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM) were employed to characterize and analyze the phase identification and microstructures of the carbon templates. Open porosity and density of the carbon templates were measured by Archimedes principle. The results show that the carbon template is noncrystalline materials. It is in partly graphitized amorphous state, and has a turbostratic structure, and contains minim C–H bonds. With increasing carbonization temperature, the graphitization advances. The pore phase includes channels, macro-pores ($d=10\sim50\mu\text{m}$) and micro-pores ($d=1\sim3\mu\text{m}$). The channels could prevent the carbon templates from breaking and cracking.

Key words rapid prototyping; porous ceramic; carbonization; carbon template; mold