

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.06.021

# 基于 SLS 的碳纤维/石墨混杂填料形状对聚醚砜树脂 烧结件性能的影响

陈晖, 谭博, 孙玲胜, 钱伟栋  
(东北林业大学机电工程学院, 哈尔滨 150040)

**摘要:** 以聚醚砜(PESU)树脂为基体,天然鳞片石墨(GP)和碳纤维(CF)为混杂填料,采用选择性激光烧结技术制备 PESU/CF/GP 激光烧结件。为避免 PESU 基体含量变化对烧结件性能带来的影响,控制混杂填料总质量分数为 15%,改变混杂填料中 CF/GP 配比,结合扫描电子显微镜研究混杂填料的含量和形状差异对 PESU/CF/GP 激光烧结件的显微组织、力学性能、导电性能、密度以及表面粗糙度的影响。结果表明,具有较大长径比结构的 CF 对烧结件的力学性能具有较好的保障作用,随着 CF 含量的提高,烧结件的拉伸强度和弯曲强度逐渐提高。混杂填料中片状结构的 GP 更容易在基体内构成完整的导电网络,随着 GP 含量的降低,烧结件电阻率逐渐升高,电导率逐渐降低。不规则片状结构的 GP 对烧结件的致密程度和表面形貌不利,随着 CF 含量的提高,GP 含量的降低,烧结件的密度升高,表面粗糙度值降低。

**关键词:** 选择性激光烧结;聚醚砜树脂;碳纤维/石墨混杂填料;力学性能;导电性能

**中图分类号:** TQ324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)06-0129-06

## Effect of Carbon Fiber/Graphite Hybrid Filler Shape on Properties of Polyethersulfone Resin Sintered Parts based on SLS

Chen Hui, Tan Bo, Sun Lingsheng, Qian Weidong

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**Abstract :** Taking polyethersulfone (PESU) resin as matrix, natural flake graphite (GP) and carbon fiber (CF) as hybrid fillers, PESU/CF/GP laser sintered parts were prepared by selective laser sintering. In order to avoid the influence of PESU matrix content on the properties of the sintered parts, the total mass fraction of hybrid filler was controlled at 15%, and the ratio of CF/GP in hybrid filler was changed. The effects of the content and shape difference of hybrid filler on the microstructure, mechanical properties, electrical conductivity, density and surface roughness of PESU/CF/GP laser sintered parts were studied combined with scanning electron microscopy. The results show that CF with large aspect ratio structure has a good guarantee effect on the mechanical properties of the sintered parts. With the increase of CF content, the tensile strength and bending strength of the sintered parts gradually increase. The GP with lamellar structure in the hybrid filler is easier to form a complete conductive network in the matrix. With the decrease of GP content, the resistivity of the sintered parts gradually increases and the conductivity gradually decreases. The irregular sheet structure of GP is unfavorable to the density and surface morphology of the sintered parts. With the increase of CF content and the decrease of GP content, the density of the sintered parts increases and the surface roughness decreases.

**Keywords :** selective laser sintering ; polyethersulfone resin ; carbon fiber/graphite hybrid filler ; mechanical property ; electrically conducting property

选择性激光烧结(SLS)技术是目前发展较为迅速的增材制造技术之一,它是基于离散-堆积原理,

在三维模型信息的驱动下激光束选择性地将复合粉末烧结成形<sup>[1]</sup>。由于其具有成形速度快、打印精

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(52075090)

**通信作者:** 陈晖,副教授,主要研究方向为 3D 打印材料、材料制造学、先进制造技术

**收稿日期:** 2023-02-17

**引用格式:** 陈晖,谭博,孙玲胜,等. 基于 SLS 的碳纤维/石墨混杂填料形状对聚醚砜树脂烧结件性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(6): 129-134.

Chen Hui, Tan Bo, Sun Lingsheng, et al. Effect of carbon fiber/graphite hybrid filler shape on properties of polyethersulfone resin sintered parts based on SLS[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6): 129-134.

度高、材料利用率高、可制作常规工艺难以加工的异形件等优点,广泛应用于工业装备、医疗、航空航天等各个行业。用于SLS的材料主要有高分子材料、陶瓷材料、金属及其合金等,其中高分子材料由于具有快速成形、成本低廉、可批量定制等优点成为SLS技术应用较多的材料。由于高分子材料相较于其它材料普遍存在着力学性能较弱、功能性不强等不足,通过向高分子材料中添加微米或纳米材料来增强其力学性能或赋予其导电、导热、光电、阻燃等功能成为了研究热点<sup>[2]</sup>,据报道,已有70多种颗粒状、片状以及约15种纤维状材料可以被用作高分子材料的填料<sup>[3]</sup>。研究人员发现多种填料的添加能够在聚合物基体中提供更好的协同作用,相比于单一填料的复合材料极大地增强了材料的力学性能和物理性能等,这与共混填料的结构、颗粒几何形状、填料之间的相互作用以及掺量有关。在碳系导电填料方面,具有不同几何形状以及导电性能的碳系填料会产生协同作用,其主要表现在能够于聚合物基体内部形成渗透网络结构以提升导电性能<sup>[4]</sup>。在含有碳纤维(CF)和石墨(GP)填料的聚乙烯复合材料中、在微米和纳米填料共混等碳系共混填料(如炭黑/CF以及碳纳米管/CF等)填充聚合物复合材料中都发现了这种由于填料协同作用产生的复合材料导电性能提高现象<sup>[5-6]</sup>。在碳系导电填料中,纤维状的CF和片状结构的GP相较于纳米级填料,往往以其较低原材料成本和避免混合过程中纳米填料的团聚现象而更受研究者的青睐。聚醚砜(PESU)作为一种新型的热塑性无定型高分子材料,具有耐腐蚀性能优良、环保和可回收再利用等优点,在近几年常被用于SLS技术的研究。结合本课题组此前对PESU/GP、PESU/CF等单一结构填料的激光烧结实验结果<sup>[7-8]</sup>,笔者以PESU为基体,以GP和CF作为混杂填料,研究两种具有不同几何形状的碳系填料对PESU/CF/GP复合粉末烧结件显微组织、力学性能、导电性能、密度以及表面粗糙度的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

CF:T-700,黑色粉末,单丝长度约75  $\mu\text{m}$ ,直径约7  $\mu\text{m}$ ,沧州丽阳新材料有限公司;

GP:ST-500,灰黑色粉末,平均粒径约为13~25  $\mu\text{m}$ ,东莞市塘厦湘阳石墨制品加工厂;

PESU:Y1201P60,粒径60~80  $\mu\text{m}$ ,安徽天念材

料科技有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

高速混合机:2500Y型,永康市铂欧五金制品有限公司;

快速成型机:AFS-360型,北京隆源自动成型系统有限公司;

电子万能试验机:Byes3003型,上海邦亿精密量仪有限公司;

四探针测试仪:RTS-8型,广州四探针科技有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):EM-30Plus型,韩国COXEM公司;

表面粗糙度测量仪:TR200型,山东万测检测设备有限公司。

### 1.3 试样制备

为避免基体含量变化对烧结件力学性能带来影响,确定PESU质量分数为85%,CF/GP混杂填料总质量分数为15%;为保证烧结件导电性能并降低复合粉末成本,将GP设定为主要填料,质量分数控制在10%及以上。将CF以质量分数1%递增的梯度逐渐取代GP,制备1CF14GP,2CF13GP,3CF12GP,4CF11GP,5CF10GP不同组分配比的烧结件。烧结件的制备过程如下:将干燥好的CF、GP和PESU粉末分别按上述配比初步混合后放入高速混合机中进行混合,使用快速成型机制备拉伸和弯曲试样,尺寸分别为150.0 mm $\times$ 10.0 mm $\times$ 4.0 mm和80.0 mm $\times$ 10.0 mm $\times$ 4.0 mm。激光烧结工艺参数设为:激光功率20 W、扫描速度2 000 mm/s,扫描间距0.10 mm,分层厚度0.10 mm,预热温度设定为80  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.4 性能测试与表征

按照GB/T 1040.1-2006和GB/T 9341-2008对烧结件进行拉伸试验和三点弯曲试验,横梁的位移速度设置为5 mm/min,每组测试5个试样。

用导电胶将试样粘在样品台上,将拉伸断面喷金后,使用SEM观察断面微观形貌。

使用四探针测试仪参照GB/T 15738-2008测定弯曲试样的表面电阻率 $\rho_s$ ,并根据式(1)计算烧结件的电导率 $\sigma$ 。

$$\sigma = 1/\rho_s \quad (1)$$

通过式(2)计算得到弯曲试样的密度 $\rho$ 。

$$\rho = m/lwh \quad (2)$$

式(2)中, $m$ , $l$ , $w$ 和 $h$ 分别为试样的质量、长度、

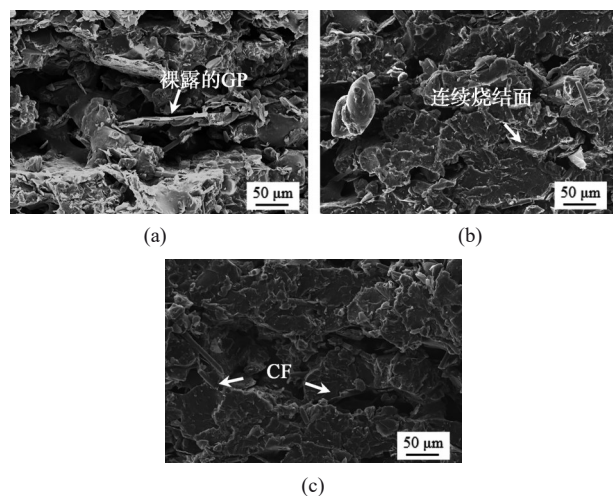
宽度和高度。

使用表面粗糙度测量仪在试样表面选取5个局部区域进行表面粗糙度值的测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结件的断面形貌

图1为混杂填料中不同CF含量下的激光烧结拉伸试样断面形貌。由图1可以看出,随着CF含量增多,GP含量减少,烧结件的显微组织致密程度提高,孔隙数量和孔径的大小明显降低。当CF和GP质量分数分别为1%和14%时(由图1a所示),PESU对于片状结构的GP的包裹情况较差,两者之间存在着较大的缝隙。这是由于不规则片状结构的GP体积较大且与PESU之间的界面结合状况不佳。当CF质量分数为3%、GP质量分数为12%时(由图1b所示),烧结件显微组织开始出现较为平整的断面,孔隙减少,显微组织较为致密。这主要是由于对烧结件显微组织致密程度影响较大的GP含量降低,使得连续烧结面得以形成。此外,在断面表面可见少量由于纤维拔出而产生的孔洞,部分裸露的CF表面有树脂黏结,相较于GP和PESU之间脆弱的黏结现象,CF与PESU的黏结情况较好。当CF质量分数为5%、GP质量分数为10%时(由图1c所示),断面相对较为平整,CF取向呈现随机分布,有CF相互搭接和聚集现象。



a—1CF14GP; b—3CF12GP; c—5CF10GP

图1 PESU/CF/GP激光烧结拉伸断面形貌

### 2.2 烧结件的力学性能

图2为混杂填料中CF的含量对烧结件拉伸强度和弯曲强度的影响。由图2可以看出,在5组烧结件试样中,在填料的总质量分数为15%的条件下,随着CF含量的提升,GP含量的降低,烧结件的

拉伸强度和弯曲强度均呈现明显的上升趋势。当CF质量分数为5%、GP质量分数为10%时,烧结件的拉伸强度和弯曲强度均达到最大,分别为5.66 MPa和9 MPa,相较于CF质量分数为1%、GP质量分数为14%时的烧结件分别提升了23.43%和33.93%。

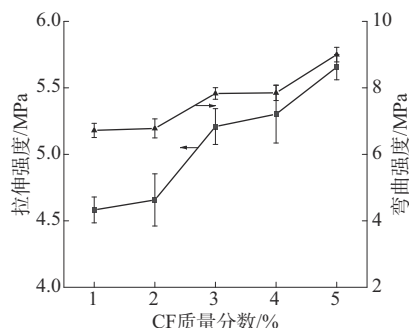
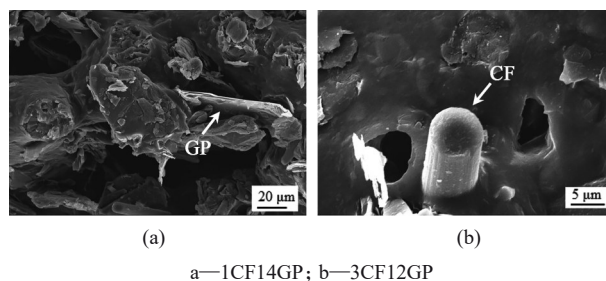


图2 混杂填料中不同CF含量下的烧结件力学性能

结合图3所示的SEM图片分析,填料与树脂之间的界面结合状况直接影响着烧结件的力学性能,图3a中不规则片状结构的GP与PESU基体的黏结状况较差,两者之间存在较大缝隙,这表现为当GP含量较高时,烧结件内部孔隙较多的同时也会造成应力集中促使裂纹扩展,削弱烧结件的强度<sup>[9-10]</sup>。随着CF所占填料比例的不不断提升,烧结件内部孔隙逐渐减少,更加致密的内部结构使得烧结件的拉伸强度和弯曲强度逐渐提高。此外,具有纤维状结构CF的添加对烧结件的拉伸强度和弯曲强度产生了一定的保障作用,由图3b可以看到,CF与PESU之间的结合情况较好,两者之间形成了较强的界面结合。PESU对CF的黏结作用能够在纤维拔出时与PESU基体产生较大的能量消耗,从而提高了烧结件的拉伸强度和弯曲强度。



a—1CF14GP; b—3CF12GP

图3 不同填料与基体之间的界面结合状况

### 2.3 烧结件的导电性能

图4为混杂填料中CF的含量对烧结件电阻率和电导率的影响。由图4可以看出,随着CF含量的提高,GP含量的降低,烧结件的电阻率从40.83  $\Omega \cdot$

m逐渐升高到 $213.61 \Omega \cdot \text{m}$ 。相反,电导率从 $0.0245 \text{ S/m}$ 逐渐降低到 $0.0047 \text{ S/m}$ 。

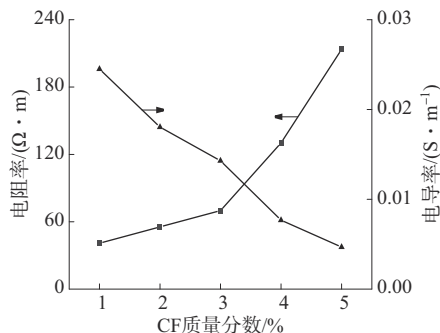
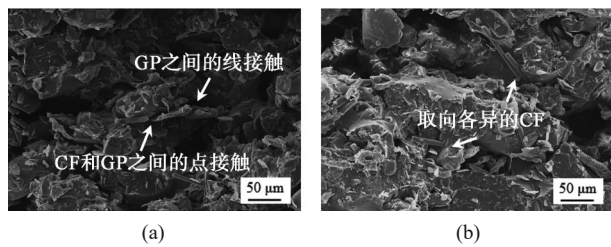


图4 混杂填料中不同CF含量下的烧结件导电性能

造成这种烧结件电阻率变化虽然是多个因素作用的结果,但在填料总质量分数为15%的前提下,导电填料的电导率以及结构特性所带来的影响是最直接的<sup>[11-12]</sup>。在PESU/CF/GP复合粉末烧结件中,填料之间能够形成点接触、线接触和面接触等不同的接触方式。图5为填料之间接触方式和分布状态,由图5a可以看到,GP的二维片状结构相较于CF的一维纤维状结构在PESU基体中均匀分布时,更容易形成良好的线接触和面接触,所以GP能够更有效地提升烧结件的导电性能。随着GP含量的降低,CF含量的增加,烧结件内部导电通道逐渐减少导致烧结件电阻率上升<sup>[13]</sup>。此外,图5b所示,由于SLS技术的特性,CF的取向呈现随机性分布,由于电流传输过程当中垂直于电流方向的纤维较平行于电流方向的纤维对电流的阻力更大<sup>[14]</sup>,取向各异的CF使得烧结件的电阻率有上升的趋势,随着CF含量的增加,这种影响也越来越明显。



a—填料间的接触; b—CF的取向随机

图5 不同填料之间的接触及分布状态

## 2.4 烧结件的密度

图6为混杂填料中CF的含量对烧结件密度的影响曲线。由图6可以看出,随着CF含量上升,GP含量降低,烧结件的密度呈现逐渐上升的趋势,当CF质量分数为5%、GP质量分数为10%时,烧结件的密度最大,达到了 $1.16 \text{ g/cm}^3$ ,相比于CF质量分数

为1%、GP质量分数为14%时的烧结件升高了7.4%。烧结件的密度与激光烧结工艺参数、烧结件的显微组织结构以及材料自身密度等因素密切相关,所以造成这种烧结件密度变化是多因素共同作用的结果。结合图1显微组织分析,由于随着CF含量的增加,GP含量的降低,烧结件内部孔隙率有所降低使得显微组织更致密,导致烧结件的密度逐渐增大;此外,经过测试,笔者选用的CF和GP的堆积密度分别为 $0.47 \text{ g/cm}^3$ 和 $0.23 \text{ g/cm}^3$ ,CF的堆积密度高于GP的堆积密度,随着CF所占填料比例的不断增大,复合粉末的堆积密度也有所增大,导致了激光烧结件密度的增大。

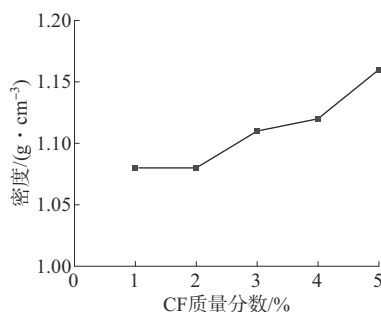


图6 混杂填料中不同CF含量下的烧结件密度

## 2.5 烧结件的表面粗糙度

激光烧结件的表面粗糙度主要是受到粉末材料颗粒之间熔融状况的影响,这与激光烧结工艺参数、组分配比等因素密切相关,本实验在同一工艺参数下进行,填料是影响烧结件表面粗糙度的关键因素。图7为CF和GP填料总质量分数为15%时不同CF含量下烧结件的表面粗糙度值。由图7可以看出,随着CF含量的提高,GP含量的降低,烧结件的表面粗糙度值由 $10.07 \mu\text{m}$ 降至 $8.13 \mu\text{m}$ 。

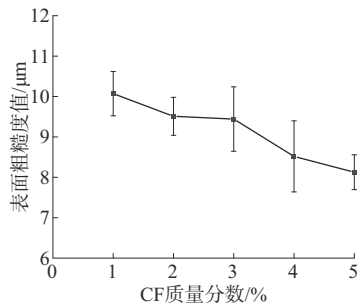
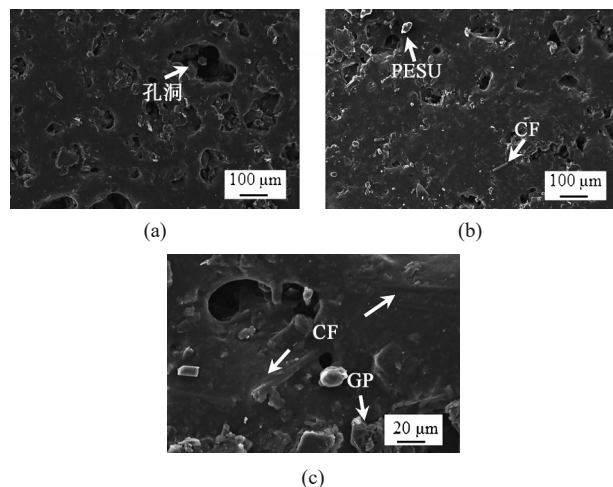


图7 混杂填料中不同CF含量下的烧结件表面粗糙度

图8为烧结件表面形貌SEM照片。对比图8a和8b所示的烧结件表面形貌可以看到,当GP含量较高(质量分数为14%)时,不规则片状结构的GP在烧结件表面产生的孔洞较多,孔径较大,影响表面

质量。而当GP质量分数降低至较少的10%时,烧结件表面孔洞减少,表面粗糙度值较低。由图8c高倍图片可以看到,烧结件表面黏结的凸起的CF,相较于凸起的GP对表面质量的影响较小,这是由于片状GP自身的体积较大,且与PESU的相容性较差,导致其含量较高时烧结件的表面缺陷较多,烧结件表面处于熔融状态时与CF,GP和未烧结的PESU颗粒相接触造成的表面缺陷是影响烧结件表面粗糙度的关键因素,所以随着GP含量的不断减少烧结件的表面粗糙度值逐渐降低。



a—1CF14GP,放大200倍; b—5CF10GP,放大200倍;  
c—5CF10GP,放大1 000倍  
图8 烧结件表面形貌

综上所述,虽然有研究表明复合材料的性能与填料的性质、含量以及在基体中的分布状况等因素密切相关,但填料的尺寸及形状对复合材料的力学性能和导电性能的影响也十分显著。GP的片层结构更容易在基体内部形成更连续、稳定的导电通道,但片状GP含量较高时烧结件内部孔隙率和孔径较大,同时GP与聚合物的亲和力较差,这也极大地削弱了界面的应力传递能力,导致烧结件的拉伸强度和弯曲强度较低。纤维状CF由于具有一定的长径比,相较于片状的GP能够产生更为明显的取向性,这种取向性在传递应力、抵抗弯曲上起到了积极的作用,但在填料总质量分数一定的情况下,CF与GP混杂也可能对烧结件的导电性能产生消极影响。部分CF取代GP对烧结件的拉伸强度和弯曲强度的保障和提升作用较为明显,虽然并没有观察到二者降低烧结件电阻率的协同作用,但直到CF和GP质量分数分别为3%和12%时,烧结件的电阻率上升不大,依然在同一数量级之内变化。

### 3 结论

选择填料CF和GP总质量分数为15%,研究混杂填料形状以及含量对PESU/CF/GP烧结件显微组织和性能的影响。研究发现,不同形状和结构的填料对烧结件性能影响较大。

(1) PESU/CF/GP烧结件力学性能方面,纤维状结构的CF较片状结构的GP对于烧结件的拉伸强度和弯曲强度具有较好的保障作用,随着CF质量分数从1%逐渐增加到5%,烧结件的拉伸强度和弯曲强度逐渐升高,当CF质量分数为5%、石墨质量分数为10%时烧结件的力学性能最好。

(2) PESU/CF/GP烧结件导电性能方面,二维片状结构的GP在构成导电网络的能力上优于一维纤维状的CF,随着CF逐渐取代GP,烧结件的导电性能逐渐降低。

(3) PESU/CF/GP烧结件密度和表面粗糙度方面,随着混杂填料中CF含量的增加,烧结件密度出现小幅提升,两种填料对于烧结件表面粗糙度有一定影响,由于GP颗粒体积较大以及与PESU相容性较差,减少GP含量使得烧结件表面粗糙度值有所降低。

### 参考文献

- [1] Klahn C, Leutenecker B, Meboldt M. Design strategies for the process of additive manufacturing[J]. Procedia CIRP, 2015, 36: 230–235.
- [2] 刘振盈,李磊,杨玮婧,等.选择性激光烧结成型过程的影响因素[J].塑料工业,2021,49(11):20–24,89.  
Liu Zhenying, Li Lei, Yang Weijing, et al. The influencing factors of selective laser sintering molding process[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(11):20–24, 89.
- [3] Wypych G. Handbook of fillers[M]. New York: William Andrew Publishing, 1999.
- [4] Szeluga U, Kumanek B, Trzebicka B. Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 73(6):204–231.
- [5] Leng J S, Lv H B, Liu Y J, et al. Synergic effect of carbon black and short carbon fiber on shape memory polymer actuation by electricity[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(10). DOI:10.1063/1.3026724.
- [6] Zhu X D, Zang C G, Jiao Q J. High electrical conductivity of nylon 6 composites obtained with hybrid multiwalled carbon nanotube/carbon fiber fillers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(20). DOI:10.1002/app.40923.
- [7] 刘晨. 石墨/聚醚砜树脂复合材料的激光烧结工艺和性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2018.  
Liu Chen. Processing and properties of graphite/polyether sulfone

- resin composites by selective laser sintering[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2018.
- [8] 王磊. CF/PES复合粉末激光烧结的数值模拟与实验研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2021.
- Wang Lei. Numerical simulation and experimental study of CF/PES composite powder laser sintering[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2021.
- [9] Paul R, Dai L. Interfacial aspects of carbon composites[J]. *Composite Interfaces*, 2018, 25(5-7):539-605.
- [10] Lupone F, Padovano E, Ostrovskaya O, et al. Innovative approach to the development of conductive hybrid composites for selective laser sintering[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 147. DOI:10.1016/j.compositesa.2021.106429.
- [11] Kim M, Lim J W, Lee D G. Electrical contact resistance between anode and cathode bipolar plates with respect to surface conditions [J]. *Composite Structures*, 2018, 189:79-86.
- [12] Dweiri R, Suherman H, Sulong A B, et al. Structure-property-processing investigation of electrically conductive polypropylene nanocomposites[J]. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2018, 25(6):1 177-1 186.
- [13] 樊润林, 彭宇航, 田豪, 等. 燃料电池复合石墨双极板基材的研究进展:材料、结构与性能[J]. *物理化学学报*, 2021, 37(9): 102-117.
- Fan Runlin, Peng Yuhang, Tian Hao, et al. Graphite-filled composite bipolar plates for fuel cells: material, structure, and performance[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, 37(9):102-117.
- [14] Antunes R A, De Oliveira M C L, Ett G, et al. Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(6):2 945-2 961.

(上接第115页)

- [18] 蔡佳琨, 吴集思, 李晓阳, 等. SiC和WS<sub>2</sub>颗粒协同改性铜/聚酰亚胺树脂基复合材料的摩擦磨损性能[J]. *机械工程材料*, 2022, 46(3):19-24.
- Cai Jiakun, Wu Jisi, Li Xiaoyang, et al. Friction and wear properties of copper/polyimide resin matrix composite coordinated modified by SiC and WS<sub>2</sub> particles[J]. *Materials For Mechanical Engineering*, 2022, 46(3):19-24.
- [19] 陈海燕, 王成国, 王海庆. 树脂含量对摩擦材料的性能影响[C]//*复合材料:生命、环境与高技术——第十二届全国复合材料学术会议论文集*. 天津:天津大学出版社, 2002:260-263.
- Chen Haiyan, Wang Chengguo, Wang Haiqing. Effects of resin content on performances of friction materials[C]//*Composites: Life, Environment and High Technology—Proceedings of the 12th National Academic Conference on Composites*. Tianjin: Tianjin University Press, 2002:260-263.
- [20] Rajan B S, Balaji M A S, Sathickbasha K, et al. Influence of binder on thermomechanical and tribological performance in brake pad[J]. *Tribology in industry*, 2018, 40(4). DOI:10.24874/ti.2018.40.04.12.
- [21] 王姗, 姜帅, 韩旭辉, 等. 高性能聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展[J]. *功能高分子学报*, 2021, 34(6):570-585.
- Wang Shan, Jiang Shuai, Han Xuhui, et al. Research progress on high-performance polyimide resins and their composites[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2021, 34(6):570-585.