

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.08.004

CNT 基木塑复合材料的力学性能、电磁屏蔽性能^{*}

宋剑斌^{1,2}, 梁善庆², 张明昕¹, 袁占辉¹, 傅峰²

(1. 福建农林大学材料工程学院, 福州 350002; 2. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 采用碳纤维 (CF) 和碳纳米管 (CNT) 通过模压工艺制备出具有电磁屏蔽功能的丙烯酸酯木塑复合材料。借助材料试验机、动态热机械分析仪、微欧计和电磁屏蔽测量仪等详细研究 CNT 质量分数对丙烯酸酯木塑复合材料弯曲性能、动态力学性能、电阻率和电磁屏蔽效能的影响。结果表明, 添加质量分数为 2% 的 CNT, 使得复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量分别增加了 10% 和 16%。复合材料的储能模量也在 CNT 质量分数为 2% 时达到最大值, 之后储能模量随着 CNT 的增加而逐渐下降, 损耗因子在 CNT 质量分数多于 2% 时也逐渐增加。复合材料的吸水率和导电性能随着 CNT 含量的增加而增加。同时复合材料的电磁屏蔽效能也随着 CNT 含量增加而递增。在 30~1 500 MHz 范围内, 电磁屏蔽效能从 27 dB 增加到 40 dB。结果证明, 当 CNT 质量分数在 2% 时, 丙烯酸酯木塑复合材料具有较佳的力学性能和较好的电磁屏蔽效能 (30 dB), 能满足商业要求。

关键词: 丙烯酸酯; 碳纳米管; 木塑复合材料; 电磁屏蔽

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)08-0015-05

Mechanical and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of CNT Based Wood Plastics Composites

Song Jianbin^{1,2}, Liang Shanqing², Zhang Mingxin¹, Yuan Zhanhui¹, Fu Feng²

(1. College of Materials Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: Based on carbon fiber (CF) and carbon nanotubes (CNT), the acrylate wood plastics composites (WPC) with electromagnetic interference (EMI) shielding function were prepared using a compressing method. The influences of CNT on the flexural properties, dynamical mechanical properties, electrical resistivity and EMI properties were studied using a material testing machine, dynamical mechanical analyzer, micro-ohmmeter and EMI apparatus. The results show that adding 2% CNT can increase flexural strength and flexural modulus by 10% and 16%, respectively. Also, the storage modulus of composite reaches the maximum value at 2% CNT, and then it decreases as CNT content increases. And the improvement in loss factor at above 2% CNT indicates lagging becomes serious. The water absorption and conductivity of composite increase as CNT content increases. At the same time, EMI property of composites increases with increasing CNT content, and it increases from 27 dB to 40 dB in the range of 30~1 500 MHz. It can be concluded that acrylate WPC owns better mechanical and EMI properties at 2% CNT, which can meet the requirements of commerce.

Keywords: acrylate; carbon nanotube; wood plastics composite; electromagnetic interference

木材因其绿色环保, 可再生, 可降解且具有与人体生物相容性、抗震性能优良等特点, 因而在结构工程、装饰工程等领域应用广泛。但是经济的快速增长以及人口膨胀加速了对木材资源的消耗。20 世纪 60 年代在美国出现的木塑复合材料技术可在一定程度上缓解木材紧张局面。由于该技术可利用回收的高分子和生物质废料, 因而近些年发展迅速^[1-4]。根据文献报道, 2013 年我国生产和研发木塑复合材料的企业就已经超过 270 家, 年产值高达 80 亿元^[5]。木塑复合材料制品门槛低、技术水平不高,

产品单一、附加值低, 这在一定程度上限制了木塑复合材料的发展。开发功能化的木塑复合材料制品, 提高附加值是今后木塑复合材料制品的发展方向之一。

电磁辐射污染已经开始引起人们的重视。它

^{*} 中国博士后基金项目 (2016T90150, 2014M560138), 教育部留学回国人员科研启动基金项目 (20141685)

联系人: 傅峰, 研究员 / 博导, 中国林业科学研究院木材工业研究所, 主要从事木基功能材料等

收稿日期: 2017-05-18

不仅干扰设备正常运行、泄露重要信息,而且长时间处于电磁辐射中还可对人身心产生严重损害。防范电磁污染的有效方法就是采用具有低电阻的材料^[6-9]。木塑复合材料本身是电绝缘体,若通过改性赋予其高导电性,即可满足商业电磁屏蔽要求。Song Jianbin 等^[10]在高密度聚乙烯木塑复合材料中添加石墨制备电磁屏蔽材料,其电磁屏蔽性能随着石墨含量增加而增加,当石墨质量分数达到 40% 时,电磁屏蔽性能达到 20 dB,基本满足实际需求。Chen Juan 等^[11]将氧化石墨烯等沉积在碳纤维上,并将其作为导电填料制备木塑复合材料,该复合材料在 8.2 ~ 12.4 GHz 范围内电磁屏蔽效能达到 29 dB。Lin Chingwen 等^[12]利用椰壳纤维、碳纤维和聚丙烯制备木塑复合材料,发现当椰壳纤维和碳纤维质量比为 3 : 12 时,获得的复合材料电磁屏蔽性能最好,达到 25 dB;同时拉伸强度和弯曲强度分别提高了 10% 和 20%。

目前关于木塑复合材料的电磁屏蔽性能研究报道不多,因此笔者根据木塑复合材料的发展趋势以及电磁屏蔽效能的要求,以热固性丙烯酸酯、竹粉、碳纤维和碳纳米管(CNT)制备具有电磁屏蔽功能的木塑复合材料。借助电磁屏蔽测量仪、动态热机械分析仪等研究了 CNT 对复合材料电磁屏蔽性能的影响,为木塑复合材料的功能化及应用提供有益的借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原材料

丙烯酸酯树脂: TM-2, 江苏香樟树新材料有限公司;

过氧化苯甲酸叔丁酯: 固化剂, 化学纯, 阿拉丁试剂有限公司;

黄竹粉: 150 μm , 浙江临安市明珠竹木粉有限公司;

碳纤维: 长 3 cm, 直径 7 μm , 南京纬达复合材料有限公司;

CNT: 中国科学院成都有机化学有限公司。

1.2 仪器及设备

电磁屏蔽测量仪: DRS-2 型, 北京鼎容实创科技有限公司;

动态热机械分析仪: Netzsch DMA 242E 型, 德国耐驰公司;

平板硫化机: XLB-Q 型, 杭州苏桥佳迈机械设备有限公司;

微欧计: VC480C+ 型, 深圳维希特科技有限公司。

1.3 丙烯酸酯木塑复合材料的制备

首先称取一定量丙烯酸酯和固化剂过氧化苯甲酸叔丁酯, 搅拌混合均匀, 然后加入质量分数为 5% 的碳纤维、质量分数为 30% 的竹粉和 CNT(质量分数分别为 0%, 2%, 4%, 8% 和 12%), 剧烈搅拌, 静置 30 min, 以保证树脂充分浸入填料中。复合材料的具体配比如表 1 所示。

混合好的原料放入不锈钢模具中, 然后置于平板硫化机中模压成型。成型温度控制在 150℃, 时间 10 min, 压力 10 MPa。最后取出, 冷却至室温。

表 1 丙烯酸酯木塑复合材料的配方 %

试样编号	丙烯酸酯树脂 + 固化剂	竹粉	碳纤维	CNT
1 [#]	65	30	5	0
2 [#]	63	30	5	2
3 [#]	61	30	5	4
4 [#]	57	30	5	8
5 [#]	53	30	5	12

1.4 性能测试

弯曲性能按照 GB/T 9341-2008 测试。试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm; 弯曲速度均为 10 mm/min; 测试温度为 20℃。测试 5 组, 每组测试试样为 5 个, 取其平均值。

动态热机械分析: 样品裁成 50 mm × 10 mm × 4 mm 试样。采用弯曲模式测量样品动态力学性能, 频率选取 1 Hz, 振幅 20 μm , 样品从室温以 3℃/min 直接升温到 150℃。

吸水率: 称取一定质量的干燥试样, 然后将其浸入到 25℃ 水中, 放置 7 d, 然后取出, 用干净软布擦去表面水分, 最后进行称量。试样吸水率(Q)采用式 (1) 计算:

$$Q = \frac{w_1 - w_2}{w_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: w_1 ——浸泡后试样质量;

w_2 ——浸泡前试样质量。

电阻率: 复合材料的电阻(R)采用微欧计进行测量, 并根据公式 (2) 计算体积电阻率(ρ)。

$$\rho = \frac{R \times S}{L} \quad (2)$$

式中: S ——样品表面积;

L ——样品厚度。

电磁屏蔽测量: 测量频率选取 30 ~ 1 500 MHz。

试样为一直径 13.3 cm,厚度 1.5 mm 圆片。

2 结果与讨论

2.1 弯曲强度

图 1 是不同 CNT 含量的丙烯酸酯木塑复合材料的弯曲强度。当 CNT 质量分数为 0% 时,丙烯酸酯 / 碳纤维木塑复合材料的弯曲强度达到 35 MPa。当加入质量分数为 2% 的 CNT 后,复合材料的弯曲强度提高到 38.5 MPa,增加了 10%。这个结果高于木纤维增强聚乙烯复合材料,其弯曲强度为 30 MPa^[13]。翟松涛等利用弹性体接枝马来酸酐作为增容剂制备 PE 基木塑复合材料,该复合材料的弯曲强度从 14 MPa 提高到 20 MPa^[14]。但随着 CNT 含量进一步的增加,丙烯酸酯木塑复合材料的弯曲强度开始下降,并在 CNT 质量分数为 12% 时降至最小值为 16.36 MPa。

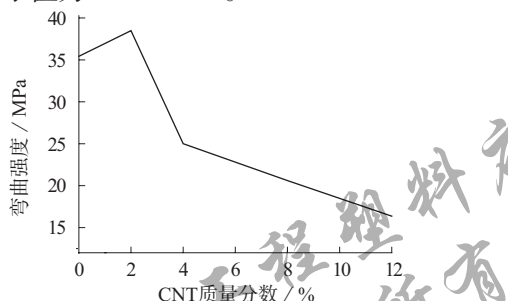


图 1 不同 CNT 含量的丙烯酸酯木塑复合材料的弯曲强度

图 2 是不同 CNT 含量的丙烯酸酯木塑复合材料的弯曲弹性模量。

与弯曲强度变化类似,丙烯酸酯木塑复合材料的弯曲弹性模量也是 CNT 质量分数为 2% 时达到最高值,然后随着 CNT 质量分数的增加而下降。未加 CNT 时,丙烯酸酯木塑复合材料的弯曲弹性模量为 3 565 MPa。质量分数为 2% 的 CNT 使丙烯酸酯木塑复合材料的弯曲弹性模量提高了 16%,达到 4 135 MPa。这表明 CNT 在一定范围内具有增强作用。当 CNT 质量分数为 12% 时,丙烯酸酯木塑复合材料的弯曲弹性模量降至 1 507 MPa。在高含量 CNT 下,丙烯酸酯木塑复合材料的弯曲性能下降

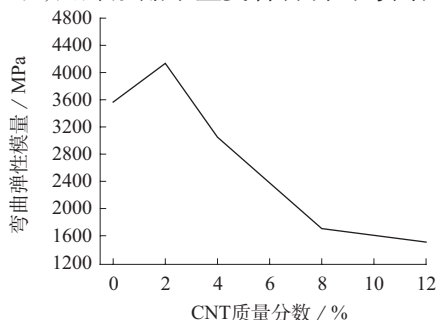


图 2 不同 CNT 含量的丙烯酸酯木塑复合材料的弯曲弹性模量

主要是由于高比表面积 CNT 的加入造成填料等润湿性下降,填料与树脂之间界面性能下降。这点与已报到的环氧树脂 / 木炭复合材料相似^[15]。

2.2 动态力学性能

图 3 是不同 CNT 含量的丙烯酸酯木塑复合材料的损耗因子。未加 CNT 的丙烯酸酯木塑复合材料损耗因子随温度的升高而增加,在 125℃ 附近出现最大峰,这是热固性丙烯酸酯的玻璃化转变峰。一般,该峰对应的温度即为玻璃化转变温度 (T_g)。交联、分子间作用力以及各种填料的加入都会改变 T_g 。加入质量分数为 2% 的 CNT 后,该 T_g 并没有发生明显改变。表明丙烯酸酯的高分子链段运动能力并没有受到 CNT 的影响。但是玻璃化转变峰的程度大幅度下降,这表明在动态条件下,丙烯酸酯复合材料更多地发生弹性形变,增加复合材料的储能模量,减少了损耗,提高了复合材料的硬度。当进一步增加 CNT 含量后,发现复合材料的玻璃化转变峰开始趋于消失,并且强度也随着 CNT 含量的增加而增强。这表明在高含量 CNT 下,丙烯酸酯木塑复合材料的损耗进一步加大,越来越多地发生黏性形变,弹性形变逐渐减少,复合材料的力学性能开始逐渐下降。这可能是因为高含量 CNT 的添加导致填料润湿性变差,降低了树脂与填料之间的界面性能。

图 4 是不同 CNT 含量的丙烯酸酯木塑复合材料的储能模量。

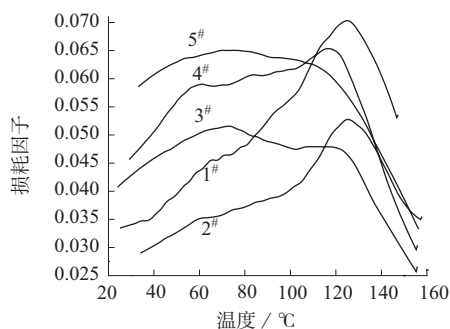


图 3 不同 CNT 含量的丙烯酸酯木塑复合材料的损耗因子

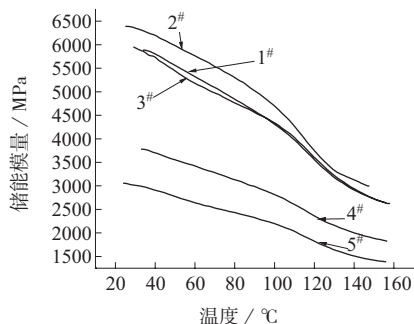


图 4 不同 CNT 含量的丙烯酸酯木塑复合材料的储能模量

储能模量越高表明复合材料的力学性能越高。从图4发现,在相同温度下,丙烯酸酯复合材料的储能模量随着CNT含量的增加而增加,并在CNT质量分数为2%时达到最大值,之后随着CNT含量增加开始下降,表明复合材料的力学性能开始下降。

2.3 吸水率

木塑复合材料的吸水率主要与所用生物质材料质量分数、分散性和界面状况有关。图5是浸泡7 d后不同CNT含量的丙烯酸树脂木塑复合材料吸水率。丙烯酸树脂木塑复合材料的吸水率随着CNT含量的增加而增加:在CNT质量分数低于4%时,复合材料的吸水率增速较快;吸水率从9.25%增加到21.05%。CNT的质量分数高于4%时,吸水率增加开始逐渐变缓。这个结果要优于已报道的不饱和聚酯树脂/红麻纤维木塑复合材料,当红麻纤维质量分数达到30%,复合材料的吸水率(7 d)达到了22%^[16]。尽管液态的丙烯酸树脂能够很好地吸附或者渗入到竹粉,但是CNT含量的增加,造成丙烯酸树脂量相对不足,导致竹粉表面部分裸露或者竹粉表面树脂层变薄,增加了水分子进入的可能性,因而增加了吸水率。另一方面丙烯酸树脂固化时必然产生收缩,这使得丙烯酸树脂与竹粉之间产生缝隙,也会导致吸水率增加。

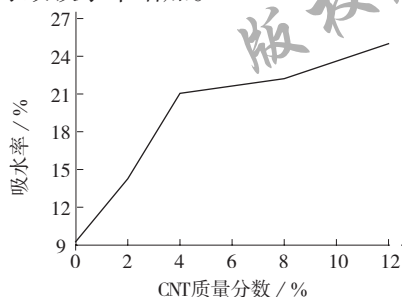


图5 不同CNT含量的丙烯酸酯木塑复合材料的吸水率

2.4 电阻率与电磁屏蔽效能

电阻率越低,电磁屏蔽性能越好。在高导电材料中,电子可有效实现对电磁波的反射、碰撞损耗以及传输。因此导电性与电磁屏蔽性能呈现良好的线性关系。

图6是不同CNT含量的丙烯酸酯木塑复合材料电阻率。随着CNT含量的增加,丙烯酸酯复合材料的电阻率逐渐下降。质量分数为5%的碳纤维使丙烯酸酯复合材料的电阻率达到了 $2.3 \Omega \cdot \text{cm}$,质量分数为12%的CNT的加入使复合材料电阻率降低至最低值 $0.023 \Omega \cdot \text{cm}$ 。导电性的提高主要是由于纳米级的CNT更容易填充到碳纤维网络之间的

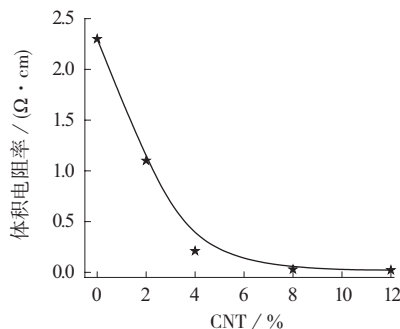


图6 不同CNT含量的丙烯酸酯木塑复合材料的电阻率
空隙,进一步增加了材料内部的导电网络密度。

电磁屏蔽效能(EMI SE)是指材料对电磁波的反射和吸收的能力。一般低电阻和高磁导率材料具有较好的电磁屏蔽效能。

材料的电磁屏蔽效能可由公式(3)获得:

$$\text{EMI SE} = 10 \times \lg \frac{P_2}{P_1} (\text{dB}) \quad (3)$$

式中: P_2 ——透过电磁波能量;

P_1 ——入射电磁波能量。

若EMI SE等于20 dB,表明有99.99%的电磁波被电磁屏蔽材料吸收或者反射。

图7是丙烯酸酯木塑复合材料在30~1500 MHz内的电磁屏蔽效能。由图7可见,随着CNT含量的增加,复合材料的电磁屏蔽效能也逐渐增加。未加CNT时,5%的碳纤维使复合材料电磁屏蔽效能达到25 dB以上。当CNT质量分数为2%时,复合材料的电磁屏蔽效能增加不大在30 dB左右。当CNT质量分数达到12%时,复合材料的电磁屏蔽效能可达40 dB,这表明有99.9999%的电磁波被复合材料屏蔽。这是由于纳米级的CNT能够很好地进入碳纤维之间的缝隙,连接碳纤维,提高导电网络密度,进而更能有效地屏蔽电磁波。研究表明,电磁屏蔽效能达到30 dB左右即可满足商业要求,因此考虑到成本等因素,添加2% CNT是最佳的配比。

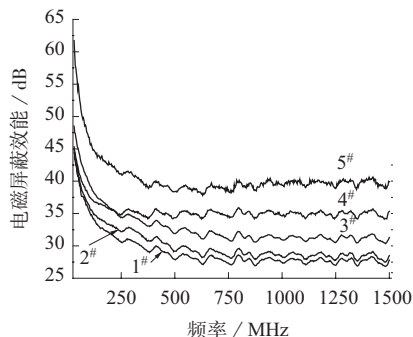


图7 不同CNT含量的丙烯酸酯木塑复合材料的电磁屏蔽效能

3 结论

采用模压成型工艺制备了丙烯酸酯 / CNT / CF 木塑复合材料,通过 CNT 含量的调整研究了丙烯酸酯木塑复合材料的力学性能、电阻率和电磁屏蔽的变化。

(1) 丙烯酸酯木塑复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量随着 CNT 质量分数的增加而增加,并在其质量分数为 2% 时达到最大值,之后弯曲性能逐渐下降。

(2) 丙烯酸酯木塑复合材料的动态力学性能测试结果与弯曲性能变化类似,在 CNT 质量分数为 2% 时复合材料的储能模量达到最大,之后开始下降,同时损耗因子也开始增加,复合材料的力学性能开始下降。

(3) 丙烯酸酯木塑复合材料的吸水率随着 CNT 含量的增加而增加;在其质量分数低于 4% 时,吸水率增加加快;高于 4% 时,吸水率增加变慢。

(4) 随着 CNT 质量分数的增加,丙烯酸酯木塑复合材料的电阻率逐渐下降,当 CNT 的质量分数为 12% 时,最低达到 $0.023 \Omega \cdot \text{cm}$ 。电磁屏蔽效能则随着 CNT 含量增加而增加。在 30 ~ 1500 MHz 范围内,电磁屏蔽效能从 27 dB 增加到 40 dB。

(5) 当 CNT 质量分数为 2% 时,丙烯酸酯木塑复合材料具有较佳的力学性能和较好的电磁屏蔽性能、耐热性能,可广泛应用于室内外设计、电子电器等方面。

参考文献

- [1] 罗辉. 木塑复合材料制备及其在建筑中应用进展 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(2): 133-136.
Luo Hui. Progress of preparation of wood plastic composite and its application in construction engineering[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2): 133-136.
- [2] 宋建强, 彭鹤松, 王光硕, 等. 不同无机粉体在 PE 木塑复合材料中的应用研究 [J]. 中国塑料, 2017, 31(1): 70-74.
Song Jianqiang, Peng Hesong, Wang Guangshuo, et al. Study on applications of different inorganic fillers in polyethylene wood-plastic composites[J]. China Plastics, 2017, 31(1): 70-74.
- [3] Song Jianbin, Chen Lihong, Zhong Yumei, et al. The effect of graphite on water uptake, mechanical properties, morphology and emi se of HDPE / bamboo flour composites[J]. Bioresources, 2014, 9(3): 3 955-3 967.
- [4] Araki K, Hamabe G, Sano Y, et al. Study of friction and abrasion properties of wood plastic composites[J]. Hpsm / Opti, 2017, 166: 403-414.
- [5] 刘彬, 李彬, 王怀栋, 等. 木塑复合材料应用现状及发展趋势 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(1): 137-141.
- [6] Abraham J, Arif P M, Xavier P, et al. Investigation into dielectric behaviour and electromagnetic interference shielding effectiveness of conducting styrene butadiene rubber composites containing ionic liquid modified MWCNT[J]. Polymer, 2017, 112: 102-115.
- [7] Wu Ying, Wang Zhenyue, Liu Xu, et al. Ultralight graphene foam / conductive polymer composites for exceptional electromagnetic interference shielding[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(10): 9 059-9 069.
- [8] Lin Zhenglan, Lou Chingwen, Pan Yijun, et al. The effects of MWCNT length on the mechanical, crystallization and electromagnetic interference shielding effectiveness of PP / MWCNT composites[J]. Journal of Polymer Research, 2017, 24: 32-41.
- [9] Han Yu, Liu Yuxuan, Han Lin, et al. High-performance hierarchical graphene / metal-mesh film for optically transparent electromagnetic interference shielding[J]. Carbon, 2017, 115: 34-42.
- [10] Song Jianbin, Yang Wenbin, Fu Feng, et al. The effect of graphite on the water uptake, mechanical properties, morphology, and emi shielding effectiveness of HDPE / bamboo flour composites[J]. Bio Resources, 2014, 9(3): 3 955-3 967.
- [11] Chen Juan, Teng Zhaoyang, Zhao Yueying, et al. Electromagnetic interference shielding properties of wood-plastic composites filled with graphene decorated carbon fiber[J]. Polymer Composites, 2016, DOI 10.1002 / pc.24173.
- [12] Lin Chingwen, Lin Zhengyan, Lou Chingwen, et al. Wood plastic composites: Using carbon fiber to create electromagnetic shielding effectiveness[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2013, 28(7): 1 047-1 057.
- [13] 崔益华, Bahman N, Stephen L, 等. 再生型木塑复合材料的研究 [J]. 南京航空航天大学学报, 2005, 37(5): 587-592.
Cui Yihua, Bahman N, Stephen L, et al. Research on recycled plastic wood composites[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics and Astromautics, 2005, 37(5): 587-592.
- [14] 翟松涛, 郭知理, 许俊松, 等. POE-g-MAH 增韧回收 HDPE 基木塑复合材料的研究 [J]. 弹性体, 2016, 26(4): 52-55.
Zhai Songtao, Guo Zhili, Xu Junsong, et al. Recycled HDPE / wood plastic composites toughening by POE-g-MAH[J]. China Elastomerics, 2016, 26(4): 52-55.
- [15] 宋剑斌, 黄彪, 袁全平, 等. 适量木炭粉改善环氧树脂复合材料热 / 力学性能 [J]. 农业工程学报, 2015, 31(14): 309-314.
Song Jianbin, Huang Biao, Yuan Quanping, et al. Suitable charcoal loadings improving heat-resistance and mechanical properties[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(14) : 309-314.
- [16] Ren Xiaofeng, Qiu Renhui, Fifield L S, et al. Effects of surface treatments on mechanical properties and water resistance of kenaf fiber-reinforced unsaturated polyester composites[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2012, 26(18-19): 1-13.