

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.11.005

环氧树脂/CF/亚麻纤维复合材料电磁屏蔽性能

马扶宸¹, 杜涛¹, 武晋雄¹, 张会良², 闫秀玲¹, 宋剑斌¹

(1. 伊犁师范大学, 化学化工学院, 新疆普通高等学校天然产物化学与应用重点实验室, 新疆伊犁 835000;

2. 中国科学院长春应用化学研究所, 中国科学院生态环境高分子材料重点实验室, 吉林长春 130022)

摘要: 电子电气设备等产生电磁辐射污染会严重影响到人体健康, 并干扰设备的正常运行, 解决电磁污染的关键是使用电磁屏蔽材料。采用模压工艺制备了具有电磁屏蔽功能的环氧树脂/碳纤维(CF)/亚麻纤维复合材料。借助矢量网络分析仪、热重分析仪、万能试验机、扫描电子显微镜(SEM)等研究CF粉对复合材料的电磁屏蔽性能(EMI SE)、热稳定性和力学性能的影响。结果表明, 复合材料的弯曲强度随着CF粉含量的增加而增加, 并在其质量分数为30%时达到最大值, 为102.5 MPa, 与未加CF的材料相比较, 提高了31.1%, 此后进一步增加CF粉含量, 复合材料的弯曲强度开始下降。SEM证实, 复合材料力学性能的提高来源于CF与环氧树脂界面性能的改善。CF粉的加入提高了环氧树脂/亚麻纤维复合材料的热稳定性, 热分解温度从206 °C提高到268 °C。同时复合材料的体积电阻率随着CF粉含量的增加而下降, 从0.65 Ω·cm降至0.132 Ω·cm。在8.4~12.4 GHz电磁波范围内, 环氧树脂/CF/亚麻纤维复合材料的EMI SE达到20 dB以上, 基本满足商业要求。

关键词: 环氧树脂; 碳纤维粉; 电磁屏蔽性能; 亚麻纤维; 力学性能

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)11-0027-05

Electromagnetic Shielding Performance of Epoxy/CF Power/Flax Fiber Composites

Ma Fuchen¹, Du Tao¹, Wu Jinxiong¹, Zhang Huiliang², Yan Xiuling¹, Song Jianbin¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yili Normal University, Yili 835000, China;

2. Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract : The electromagnetic shielding pollution caused by the rapid development of electronic and electrical equipment could seriously affected human health and interfered with the normal operation of equipment. The key to solving the pollution is to use electromagnetic shielding materials. Epoxy resin/carbon fiber (CF)/flax fiber composite materials were prepared using a molding method. The effects of CF powder on the electromagnetic shielding (EMI SE) performance, thermal stability, and mechanical properties of composites were studied using a vector network analyzer, thermogravimetric analyzers, universal testing machines, and scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that the bending strength of the composite material increases with the increasing of CF powder content, and reaches the maximum value (102.5 MPa) at 30%, increasing by 31.1% as compared with non-CF composite. Afterwards, the bending strength gradually decreases. SEM confirms that the improvement in material mechanical properties is attributed to the good interface performance between CF and epoxy resin. The addition of CF powder improves the thermal stability of composite material, the thermal decomposition temperature increases from 206 °C to 268 °C. The volume resistivity of composite materials gradually decreases from 0.65 Ω·cm to 0.132 Ω·cm with the increase of CF powder content. The EMI SE of epoxy resin/CF powder/flax fiber composite material reaches over 20 dB in the range of 8.4-12.4 GHz, basically meets with commercial requirements.

Keywords : epoxy resin ; carbon fiber powder ; electromagnetic shielding performance ; flax fiber ; mechanical property

基金项目: 新疆维吾尔自治区教育厅天然产物化学与应用化学重点实验室开放课题资助项目(2021YSHXZD03)

通信作者: 宋剑斌, 教授/博士, 主要从事高分子改性, 复合材料等研究

收稿日期: 2023-09-15

引用格式: 马扶宸, 杜涛, 武晋雄, 等. 环氧树脂/CF/亚麻纤维复合材料电磁屏蔽性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(11): 27-31.

Ma Fuchen, Du Tao, Wu Jinxiong, et al. Electromagnetic shielding performance of epoxy/CF power/flax fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(11): 27-31.

随着世界各国对环境保护的重视,人们把研究重点逐渐转移至可降解材料的开发应用上,其中天然植物纤维增强复合材料就是其中之一。由于其可充分利用生物质废料,具有环保特点,因而近些年得到了广泛的应用发展。木粉、竹粉、秸秆、稻壳、麻纤维等都是常用的生物质废料^[1-2],其中麻纤维在材料增强方面具有更优的效果^[3-4]。张蕾^[5]发现采用亚麻纤维增强环氧树脂制备的复合材料力学性能远优于纯环氧树脂。周子祥等^[6]研究了亚麻纤维含量、长径比等因素对硅橡胶力学性能的影响。目前天然植物纤维增强复合材料的功能化,如阻燃功能、光学性能、电磁屏蔽、导电功能、耐热性成为研究主要方向。张爱丽等^[7]采用聚磷酸铵、改性二氧化硅和氯化铵作为阻燃剂,可以有效地提高高密度聚乙烯/杨木粉复合材料的阻燃性能,且力学性能也有很大改善。通过填充天然/合成石墨、炭黑、碳纳米管、碳纤维(CF)等填料,天然植物纤维增强复合材料也可以被赋予电磁屏蔽功能^[8-9]。其中碳纤维因其高模量、高强度、电阻率低以及加工性能好等优点,因而在电磁屏蔽领域中应用较广泛。Hu等^[10]通过回收的CF和聚丙烯酰胺制备的复合材料,其电磁屏蔽性能达到66 dB,且具有优良的导电性。Song等^[11]通过CF与炭黑协同作用,所获得的聚偏氟乙烯复合材料的最高电磁屏蔽效能(EMI SE)达到35 dB。李琪等^[12]在研究碳纤维增强环氧树脂时也发现,碳纤维的加入使得复合材料的弯曲强度提高了54.6%。罗云等^[13]采用真空成型工艺制备了CF增强酚醛树脂复合材料,其弯曲强度提高了33%。

因此,笔者采用亚麻纤维毡、环氧树脂和CF粉,通过模压工艺制备电磁屏蔽复合材料。采用亚麻纤维毡作为天然植物纤维增强体可避免传统亚麻纤维在树脂中分散困难且不均匀的缺陷;同时环氧树脂中的羟基与亚麻纤维中的羟基可发生强烈相互作用,有利于材料力学性能的改善。另外CF粉的使用一方面可以提高材料的导电性,另一方面又可避免传统CF分散性差的缺点;CF粉的使用又可以降低环氧树脂黏度,便于与亚麻纤维毡复合。笔者对通过矢量网络分析仪,扫描电子显微镜(SEM)和力学性能测量仪等详细研究CF粉对复合材料的形态结构、电阻率、力学性能和EMI SE的影响,期望为天然植物纤维增强复合材料的高值化和应用开辟新途径。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚A环氧树脂:A胶(BE186),B胶(593),工业级,东莞华工复合材料有限公司;

亚麻纤维毡:惠州市金豪成无纺布有限公司;

CF粉:W100型,南京纬达复合材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

热重(TG)分析仪:TGA 500型,美国赛默飞世尔科技公司;

矢量网络分析仪:N5224B型,美国安捷伦公司;

微欧计:VC480C+型,深圳维希特科技有限公司;

SEM:Merling型,德国蔡司公司;

万能材料试验机:UTM-1432s型,承德市金健检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

首先将亚麻纤维毡清水洗净,放入100℃烘箱,干燥24 h,取出待用;称取一定量的环氧树脂,在其中加入一定量的CF粉,剧烈搅拌均匀,静置10 min;之后将烘干的亚麻纤维毡浸渍在环氧树脂/CF粉混合液中,10 min后取出,放入平板硫化机中,于80℃固化3 h,压力控制在10 MPa。环氧树脂/CF粉混合液中CF粉的质量分数分别为20%,30%和40%。亚麻纤维在整个复合材料中质量分数控制在40%。

1.4 性能测试

弯曲强度按照GB/T 9341-2008测试,测试速度为10 mm/min,每组测试5个,取平均值。

TG分析:采用TG分析仪测量材料的热稳定性;样品从室温升高至700℃,升温速率为5℃/min,氮气保护。

形貌分析:采用SEM观察环氧树脂复合材料的断裂面。样品经液氮淬火后,断裂面经喷金处理。

体积电阻率:材料的电阻 $R(\Omega)$ 采用微欧计进行测量,根据公式(1)计算材料的体积电阻率 ρ 。

$$\rho = \frac{R \times S}{L} \quad (1)$$

式中: S 是样品表面积, cm^2 ; L 是样品厚度, cm 。

EMI SE:采用矢量网络分析仪测量复合材料在8.4~12.4 GHz范围内的EMI SE。样品尺寸为4.28 mm×10.63 mm。

2 结果与分析

2.1 力学性能

材料的弯曲性能是材料应用首要考虑的参数。图1是不同CF含量的环氧树脂/CF/亚麻纤维复合材料的弯曲强度。未加CF粉的环氧树脂/亚麻纤维复合材料的弯曲强度为78.2 MPa,与纯环氧树脂(38.4 MPa)相比,提高了103%。随着CF粉的加入,环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料的弯曲强度最高达到102.5 MPa(CF粉的质量分数为30%),比纯环氧树脂提高了167%,比环氧树脂/亚麻纤维复合材料提高了31.1%,表明CF对环氧树脂复合材料具有较好的增强效果。此后进一步增加CF粉含量,环氧树脂/CF/亚麻纤维复合材料的弯曲强度出现了下降,这是由于加入大量的CF粉会造成CF润湿性变差,导致与环氧树脂之间的界面性能变差。

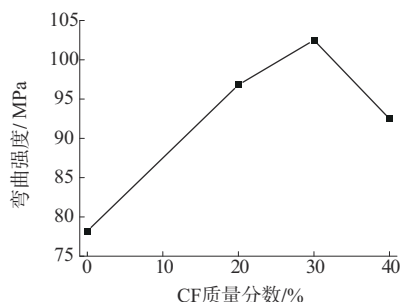


图1 不同CF含量的环氧树脂/CF/亚麻纤维复合材料的弯曲强度

2.2 TG分析

在一定程度上,无机物的加入会提高复合材料的热稳定性。图2是环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料在氮气保护下的TG曲线,相应的热分解温度(T_d),最大降解速率温度(T_{max})和残炭率(M_{res})等数据列于表1。从图2发现,随着温度的升高,所有复合材料的质量保持率呈现下降趋势,这是由于高分子发生热降解所致。添加CF粉后,复合材料的 T_{max} 从340℃提高到346℃,此后增加CF粉的含量, T_{max} 并没有改变。如果以质量损失10%时的温度作为 T_d ,那么未添加CF粉的环氧树脂/亚麻纤维复合材料的 T_d 为206℃。CF粉加入后,复合材料的 T_d 直线上升。添加20%CF粉后,复合材料的 T_d 提高到239℃,此后进一步增加CF粉含量,当CF质量分数为30%和40%时,环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料的 T_d 分别增加到255℃和268℃。 T_d 的提高表明,环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料的热稳定性得到改善。这是由于CF粉在环氧树脂中的良好的分散性以及其与环氧树脂的界面性能。

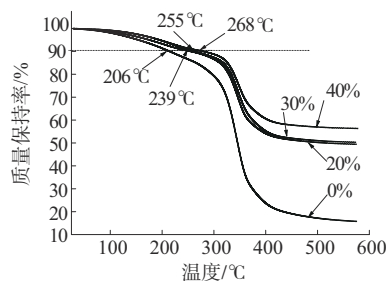


图2 不同CF含量的环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料的TG曲线

表1 复合材料的热分解数据

项目	CF质量分数/%			
	0	20	30	40
T_d /℃	206	239	255	268
T_{max} /℃	340	346	346	346
M_{res} /%	15.6	49.4	51.5	56.2

2.3 电阻率

复合材料的EMI SE与电阻率关系密切,电阻率越低,复合材料的EMI SE越好^[14-15]。图3是不同含量CF粉的环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料的电阻率。大体上,复合材料的电阻率随着CF粉含量的增加而下降。

未加CF粉的环氧树脂/亚麻纤维复合材料是绝缘体。当加入质量分数20%的CF粉后,环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料的电阻率降低至 $0.65 \Omega \cdot \text{cm}$,这主要是因为CF粉在环氧树脂/亚麻纤维复合材料中形成了导电网络结构所致。进一步增加CF粉含量,环氧树脂/亚麻纤维复合材料的电阻率持续降低,最低达到 $0.132 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

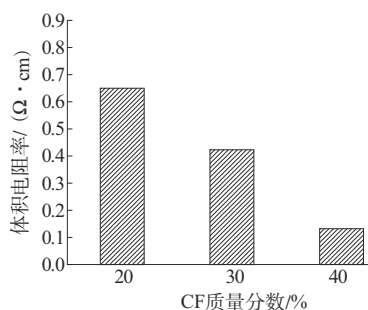


图3 不同CF含量的环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料的电阻率

2.4 EMI SE

EMI SE是指材料对电磁波的吸收和反射的能力,从而保护人体健康和保证电子电气设备正常运行。

研究表明材料的EMI SE(J_{EMI})可通过式(2)得到:

$$J_{EMI} = 10 \times \log \frac{P_2}{P_1} \quad (2)$$

式中: J_{EMI} 单位 dB, P_1 和 P_2 分别代表入射和透射的电磁波能量。研究表明材料的 EMI SE 至少要达到 20 dB 才能满足商业需求,此时入射的电磁波能量将有 99% 被屏蔽。

根据电磁波屏蔽机理,电磁波经过屏蔽材料时要经历吸收、反射和内部多次反射。因此材料的 J_{EMI} 又可以表示为式(3)^[16]:

$$J_{EMI} = SE_R + SE_A + SE_M \approx SE_R + SE_A \quad (3)$$

式中: SE_R 代表电磁波的反射部分,材料与空气界面的阻抗不匹配是电磁波反射的原因; SE_A 代表进入材料的电磁波被吸收情况,主要是指电磁波经过材料所产生的吸收,良好的导电网络结构可有效耗散电磁波能量; SE_M 代表电磁波在材料内部的多次反射损耗(一般来讲, J_{EMI} 高于 10 dB 时,可忽略),多孔结构以及多界面有利于电磁波的多次反射。

图4是不同CF含量的环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料在8.4~12.4 GHz内的EMI SE。在相同的电磁波频率下,随着CF粉含量的增加,环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料的EMI SE略微增加,这与复合材料内部的导电网络结构密度增加有关。未添加CF粉时,由于电绝缘性,电磁波能够透过环氧树脂/亚麻纤维复合材料。当添加质量分数20%的CF粉时,环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料的EMI SE达到20 dB左右,这表明有99%的电磁波被屏蔽掉。进一步增加CF粉质量分数至40%,环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料的EMI SE接近30 dB,部分波段达到35 dB。这个结果基本满足商业需求。EMI SE的改善是因为CF粉在环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料中良好的分散并形成导电网络结构,提高了环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料的力学性能和导电性能。当电磁波接触这种导电网络结构后,电磁波被反射和吸收。由此可见,环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料EMI SE的改善来源于复合材料的导电性以及内部形成的致密的导电网络结构。

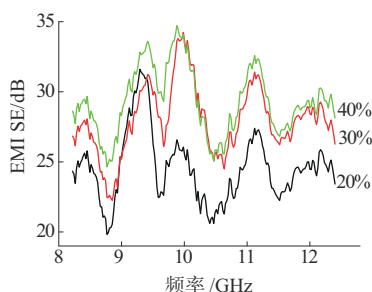
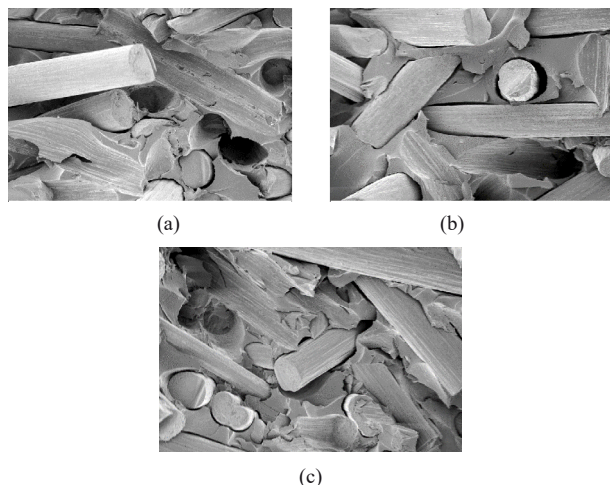


图4 不同CF含量的环氧树脂/CF粉/亚麻纤维/复合材料的EMI SE

2.5 形貌分析

为了探究CF粉在环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料中的分散状况,含有质量分数20%、30%和40%的CF粉的环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料经液氮淬火后的断裂面进行SEM观察如图5所示。由图5可见,CF粉表面均粗糙,这表明CF与环氧树脂间具有良好的界面性能,这是由于CF表面涂敷了浸润剂,增加了和环氧树脂之间的作用力。这也导致加入CF后,环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料的弯曲强度增加。



CF质量分数:a—20%;b—30%;c—40%

图5 不同CF含量的环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料的SEM图

3 结论

采用模压工艺制备了环氧树脂/CF/亚麻纤维复合材料,研究了CF粉含量对环氧树脂/CF/亚麻纤维复合材料的热稳定性、力学性能、电阻率和电磁屏蔽性能的影响,获得如下结论:

(1)环氧树脂/CF/亚麻纤维复合材料的弯曲强度随着CF粉含量的增加而增加,并在质量分数为30%时达到最大值(102.5 MPa),此后弯曲强度逐渐下降。力学性能的改善由SEM证实来源于CF与环氧树脂界面的改善。

(2)CF粉的加入提高了环氧树脂/CF粉/亚麻纤维复合材料的热稳定性:热分解温度从206 °C提高到268 °C。

(3)复合材料的电阻率随着CF粉含量的增加逐渐下降,电阻率从0.65 Ω·cm增加到0.132 Ω·cm;复合材料的EMI SE在8.4~12.4 GHz范围内达到20 dB以上,基本满足商业要求。

参考文献

[1] 张东辉,王春红,潘国立,等.预浸料含水率对麻纤维增强水性树

- 脂的性能影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(5):1-7, 13.
- Zhang Donghui, Wang Chunhong, Pan Guoli, et al. Effect of moisture content of prepreg on properties of jute fiber reinforced water-based resin[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5):1-7, 13.
- [2] 赵泊祺, 路琴, 张薇, 等. 不同增韧剂对PLA/稻壳木塑复合材料力学性能影响[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(1):24-29.
- Zhao Boqi, Lu Qin, Zhang Wei, et al. Effects of different toughening agents on mechanical properties of PLA/rice husk wood-plastic composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(1):24-29.
- [3] Selvaraj G, Kaliyamoorthy R, Kirubakaran R. Mechanical, thermogravimetric, and dynamic mechanical analysis of basalt and flax fibers intertwined vinyl ester polymer composites[J]. Polymer Composites, 2022, 43(4):2 196-2 207.
- [4] Giuliani P M, Giannini O, Panciroli R. Characterizing flax fiber reinforced bio-composites under monotonic and cyclic tensile loading[J]. Composite Structures, 2022, 280:114 803.1-114 803.9.
- [5] 张蕾. 亚麻纤维增强环氧树脂基复合材料力学性能和阻燃性能研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(4):36-40.
- Zhang Lei. Study on mechanical properties and flame retardancy of flax fiber reinforced epoxy resin composites[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(4):36-40.
- [6] 周子祥, 陈思. 亚麻短纤维增强硅橡胶复合材料的力学性能[J]. 西安工程大学学报, 2023, 37(1):1-5.
- Zhou Zixiang, Chen Si. Mechanical properties of flax short fiber reinforced silicone rubber composites[J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2023, 37(1):1-5.
- [7] 张爱丽, 林梅. 阻燃型室内用木塑复合材料制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10):148-152.
- Zhang Aili, Lin Mei. Preparation and performance of flame-retardant indoor wood-plastic composite materials[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10):148-152.
- [8] 宋剑斌, 梁善庆, 张明昕, 等. CNT基木塑复合材料的力学性能、电磁屏蔽性能[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(8):15-19.
- Song Jianbin, Liang Shanqing, Zhang Mingxin, et al. Mechanical and electromagnetic interference shielding effectiveness of CNT based wood plastics composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(8):15-19.
- [9] 魏云, 田玉平, 张磊, 等. 基于天然纤维素的碳纤维制备及其吸波性能研究[J]. 化学研究, 2017, 26(6):734-738.
- Wei Yun, Tian Yuping, Zhang Lei, et al. Preparation and microwave absorbing properties of carbon fibers derived from natural cellulose[J]. Chemical Research, 2017, 26(6):734-738.
- [10] Hu Qiaole, Duan Yufang, Zheng Xianhong, et al. Lightweight, flexible, and highly conductive recycled carbon fiber felt for electromagnetic interference shielding[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 935(12). DOI: 10.1016/j.jallcom.2022. 168152.
- [11] Song Jianbin, Yuan Quanping, Zhang Huiliang, et al. Elevated conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of PVDF/PETG/carbon fiber composites through incorporating carbon black[J]. J Polym Res, 2015, 22:158-165.
- [12] 李琪, 郭丽, 李香兰. 建筑用碳纤维增强环氧树脂复合材料的制备及其性能研究[J]. 功能材料, 2023, 54(2):2 231-2 236.
- Li Qi, Guo Li, Li Xianglan. Preparation and properties of carbon fiber reinforced epoxyresin composites for construction[J]. Journal of Functional Materials, 2023, 54(2):2 231-2 236.
- [13] 罗云, 陈雷, 樊小华, 等. 碳纤维三维网络体增强环氧树脂复合材料的性能[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(7):8-12.
- Luo Yun, Chen Lei, Fan Xiaohua, et al. Properties of carbon fiber 3D network reinforced epoxy resin composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(7):8-12.
- [14] Kim I C, Kwon K H, Kim W N. Effects of hybrid fillers on the electrical conductivity, EMI shielding effectiveness, and flame retardancy of PBT and PolyASA composites with carbon fiber and MWCNT[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(44). DOI: 10.1002/app.48162.
- [15] 杨继飞, 刘珊, 樊峤, 等. 轻质聚合物基电磁屏蔽材料的研究进展[J]. 复合材料学报, 2023, 40(7):1-10.
- Yang Jifei, Liu Shan, Fan Qiao, et al. Research progress of lightweight polymer electromagnetic shielding materials[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2023, 40(7):1-10.
- [16] Song J, Zhang Q, Hu H, et al. Electromagnetic interference properties of carbon nanofiber-reinforced acrylonitrile-styrene-acrylate/natural graphite composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(43). DOI:10.1002/app.45455.