

A Study on Electromagnetic Shielding Performance of Carbon Fiber/Lignin-Based Phenolic Resin Composite Material

Huiyu He^{1*}, Rui Guo¹, Yaling Tang¹, Bing Wang¹, Zhiwei Zheng², Jianbin Song^{1,3#}, Mingxin Zhang¹, Zhanhui Yuan¹, Biao Huang¹

¹College of Materials Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou Fujian

²Jiangsu Xiangzhangshu New Materials Co. Ltd, Suzhou Jiangsu

³Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing

Email: m18359160373@163.com, #jianbin1102@163.com

Received: Dec. 22nd, 2017; accepted: Jan. 8th, 2018; published: Jan. 30th, 2018

Abstract

Objective: In order to improve the application fields of lignin, carbon fiber (CF)/lignin-based phenolic resin composites were prepared by lignin-modified phenolic resin and thermosetting technology. The effects of CF content on the resistivity, mechanical properties and electromagnetic shielding effectiveness (EMI SE) of composites were studied in detail. In addition, these results would provide a useful reference for lignin in the field of electromagnetic shielding. **Method:** In the experiment, 20 wt%, 30 wt%, 40 wt% and 50 wt% of CF were filled with lignin-based phenolic resin (10 wt% of lignin), and the system was mixed and homogenized using a flat vulcanizer. CF mass fraction of CF/lignin based phenolic resin composite material samples, and the composite materials were characterized by microcomputer control electronic universal testing machine, metal four probe resistivity square resistance tester and electromagnetic shielding performance tester. **Results:** The results showed that the mechanical properties of the composites increased with the increase of CF content, and reached the maximum value at 40 wt% CF. But the volume resistivity decreased with the increase of the CF content. The EMI SE also increased as CF content increased and got to the maximum value at 40 wt% CF. It can be seen that the composite with 40 wt% CF had excellent physical properties: Electrical resistivity was 0.003 $\Omega\cdot\text{cm}$, flexural modulus was up to 9202.93 MPa, and the EMI SE reached 75 dB. **Conclusion:** The mechanical properties, volume resistivity and EMI SE of CF/lignin-based phenolic composites are related to the mass fraction of CF. 40% CF, acting as physical crosslinking point, dispersed in the lignin-based phenolic resin, which connected different lignin-based phenolic resin molecules to form a cross-linked network structure, thereby enhancing the mechanical properties of composite materials. However, excessive CF leads to the poor wettability, bringing a lot of physical defects and thus reduces the mechanical properties. When CF is 40%, the CF web with good conductivity is filled into the lignin-based phenolic resin so that the probability of forming the conductive network between the fillers is greatly

*第一作者。

#通讯作者。

increased. The complete network structure can strongly reflect the electromagnetic wave and consume electromagnetic energy and reduce its resistivity and improve the shielding effectiveness.

Keywords

Lignin, Phenolic Resin, Electrical Resistivity, EMI SE

碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料的电磁屏蔽性能研究

何晖宇^{1*}, 郭锐¹, 唐亚玲¹, 王兵¹, 郑志伟², 宋剑斌^{1,3#}, 张明昕¹, 袁占辉¹, 黄彪¹

¹福建农林大学材料工程学院, 福建 福州

²江苏香樟树新材料有限公司, 江苏 苏州

³中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京

Email: m18359160373@163.com, #jianbin1102@163.com

收稿日期: 2017年12月22日; 录用日期: 2018年1月8日; 发布日期: 2018年1月30日

摘要

目的: 为了扩大木质素应用领域, 本文采用模压方法制出碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料, 并对复合材料的力学性能, 体积电阻率, 电磁屏蔽效应进行详细研究, 获得结果期望为木质素在电磁屏蔽领域提供有利借鉴。方法: 本文以木质素基酚醛树脂(木质素质量分数为10 wt%)为基体树脂, 填充20 wt%, 30 wt%, 40 wt%, 50 wt%质量分数的碳纤维, 混合均匀后使用平板硫化机制备不同碳纤维含量的碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料标样。采用微机控制电子万能试验机, 金属四探头电阻率方阻测试仪和电磁屏蔽效能测试仪对复合材料进行表征。结果: 碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料的力学性能随着碳纤维含量增加而增加, 并在40 wt%达到最大值, 此后力学性能开始下降。复合材料的体积电阻率则随着碳纤维含量增加而逐渐下降, 复合材料的电磁屏蔽效能则随着碳纤维含量增加而增加, 并在40 wt%碳纤维时, 导电性和电磁屏蔽效能达到最大值。此时复合材料弯曲模量高达9203 MPa, 弯曲强度达到82 MPa, 体积电阻率达到0.003 $\Omega \cdot \text{cm}$, 电磁屏蔽效能最高能达到75 dB (30 MHz~1500 MHz)。结论: 碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料的力学性能, 体积电阻率, 电磁屏蔽效应都与碳纤维的含量有关。当碳纤维含量达到40 wt%时, 碳纤维分散在木质素基酚醛树脂中, 连接不同木质素基酚醛树脂分子, 形成立体交联网络结构, 从而增强复合材料的力学性能和导电性能。但是过多的碳纤维填充量会降低体系的润湿性, 带来许多物理缺陷从而降低力学性能。当体系的碳纤维填充量为40 wt%时, 碳纤维形成较完整的导电网络, 可强烈反射电磁波并且消耗电磁能量, 提高了复合材料的电磁屏蔽效能。

关键词

木质素, 酚醛树脂, 电阻率, 电磁屏蔽效能

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

木质素是自然界中最丰富的可再生天然高分子之一,遗憾的是,当今木质素利用率还不到 2%,绝大部分木质素被作为廉价燃料焚烧或随意排放,这无疑会加重环境污染[1]。研究表明木质素除了作为燃料外,还可用来制备复合材料、胶黏剂、土壤改良剂、碳纤维以及多孔碳材料等。在当代工业生产中酚醛树脂由于其低廉成本和优良力学性能而得到广泛应用。木质素本身具有酚羟基结构,可部分替代苯酚生产酚醛树脂材料,这有利于降低有毒苯酚含量和生产成本,缓解环境污染[2] [3]。如 Cetin 用两种不同的合成方法,证明木质素基酚醛树脂是理想的胶黏剂[4] [5]。柴瑜等就以纤维素乙醇木质素制备了酚醛树脂胶黏剂,不仅降低了苯酚含量,而且该胶黏剂还具有较高胶黏强度[6]。

赋予木质素功能化,提高其附加值,一直以来是木质素开发利用的重要方向[1]。电磁屏蔽是木质素利用的一个重要方向之一。目前电磁屏蔽污染已被确认为需要控制的主要污染源之一[7]。采用导电高分子复合材料是降低电磁污染主要手段。木质素基酚醛树脂若辅以导电功能化,可有效屏蔽电磁波。Ming 等以热固性酚醛树脂为基体,填充镀铝玻璃纤维制备出电磁屏蔽复合材料。发现当填充量达到阈值点(约 11 wt%)时,复合材料呈现出导体的性质和电磁屏蔽性能[8]。

本文采用木质素、苯酚和甲醛制备酚醛树脂,并通过碳纤维掺杂制备电磁屏蔽材料。同时对复合材料的力学性能、电阻率和电磁屏蔽效能进行表征分析,所获结果希望能为木质素利用提供有益的借鉴。

2. 材料与方法

2.1. 试验材料

甲醛溶液(37 wt%):分析纯,西陇化工股份有限公司;苯酚:分析纯,西陇科学股份有限公司;高纯度木质素:济南扬海化工有限公司;碳纤维: PAN 基碳纤维,南京纬达复合材料有限公司。

2.2. 实验设备及仪器

平板硫化机: U9-03,杭州苏桥机械设备有限公司;动态热分析仪: DMA242E,德国耐驰仪器制造有限公司;带锯机: MBS 240/E NO27172,普颂德科(上海)贸易有限公司;金属四探头电阻率方阻测试仪: HS-MPRT-4,北京合能阳光新能源技术有限公司;微机控制电子万能试验机: CMT6104,深圳市新三思计量技术有限公司;电磁屏蔽效能测试仪: DR-SO2,北京鼎容实创科技有限公司。

2.3. 木质素基酚醛树脂的制备

在碱性条件下采用缩聚方法制备木质素基酚醛树脂。1) 将苯酚、木质素和三分之二的甲醛与氢氧化钠溶液加入三口烧瓶中,在 90℃下加热反应 1 h; 2) 降温至 85℃后再将另外三分之一的甲醛与氢氧化钠溶液加入三口烧瓶中,再升温下加热反应 1 h; 3) 在 80℃下进行保温 20 min,迅速冷却至 40℃以下出料得到木质素基酚醛树脂。

2.4. 碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料制备

试验中,将木质素基酚醛树脂与定量的碳纤维充分混合后,放入 30℃电热真空干燥箱中抽真空干燥

Table 1. The components of carbon fiber reinforced composites**表 1.** 碳纤维增强复合材料成分含量

碳纤维(wt%)	木质素基酚醛树脂(wt%)	弯曲模量(MPa)	弯曲强度(MPa)	体积电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)
20	80	8898	62	0.075
30	70	9139	71	0.041
40	60	9203	82	0.003
50	50	5607	30	0.006

12 小 h。取出混合物，其放入直径为 14 cm，厚度为 1.2 mm 的不锈钢模具中，固化成型，制备出碳纤维质量分数的碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料标准试样，原料成分含量如表 1 所示。固化温度和时间分别为 170℃和 2 h，模压压力选择 10 MPa。用平板硫化机制成不同。

2.5. 力学性能测试

碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料的弯曲性能按照 GB/T 9341-2008 进行测试。弯曲速度均为 10 mm/min，跨距设置为 64 mm。测试时环境温度为 35℃。每组测试试样 5 个，取其平均值。

2.6. 体积电阻率测试

碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料的体积电阻率采用金属四探头电阻率方阻测试仪进行测量，测试时环境温度为 35℃。为提高测量准确度，每组取均匀部分的 12 个点进行测量并记录，取其均值。

2.7. 电磁屏蔽效能测试

采用屏蔽效能测试仪(DR-S02)对碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料进行测试，试样为直径 14 cm，厚度为 1.2 mm 的圆片。测试频率范围为 30 MHz~1500 MHz。测试时环境温度为 35℃。

3. 结果与分析

3.1. 碳纤维含量对复合材料弯曲性能的影响

大多电磁屏蔽材料由于添加过多碳材料从而导致力学性能恶化，很难满足某些敏感设备对高屏蔽效能，高力学性能的要求。碳纤维由于其高导电和高力学性能因而在材料领域中得到越来越多的广泛应用 [9] [10]。

本文将碳纤维填充到酚醛树脂体系中，从而得到高力学性能的碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料。图 1 和图 2 是复合材料在不同碳纤维含量下的弯曲模量与弯曲强度的变化图。由图可知，木质素基酚醛树脂复合材料的弯曲性能随着碳纤维含量增加而增加，并在 40 wt%时达到最大值。当碳纤维含量达到 20 wt%，木质素基酚醛树脂复合材料的弯曲强度和弯曲模量分别达到 62 MPa 和 8898 MPa。当碳纤维含量达到 40 wt%时，木质素基酚醛树脂复合材料的弯曲强度和弯曲模量分别达到 82 MPa 和 9203 MPa，分别增加了 32%和 3.4%。说明碳纤维在一定含量范围内可有效改善复合材料的弯曲性能。这个结果要优于已报道的碳纤维/PMI 泡沫夹芯复合材料(弯曲模量 91 MPa) [11]。木质素基酚醛树脂复合材料性能的改善主要原因是当碳纤维分散在木质素基酚醛树脂中时，高强度的碳纤维搭建成立体网状结构，在一定程度上充当物理交联点，当受到外力作用时候，这种结构能使应力有效地在树脂与碳纤维网络之间传递和耗散，进而提高复合材料的弯曲性能。这种情况与木炭粉/环氧树脂复合材料体系类似[10]。另一方面弯曲性能的改善是由于木质素本身的高刚性结构所致，这种结构对材料力学性能有一定的改善作用。但是过多碳纤维的加入导致碳纤维和树脂之间界面性能下降，如碳纤维含量达到 50 wt%时，木质素基酚醛树脂复

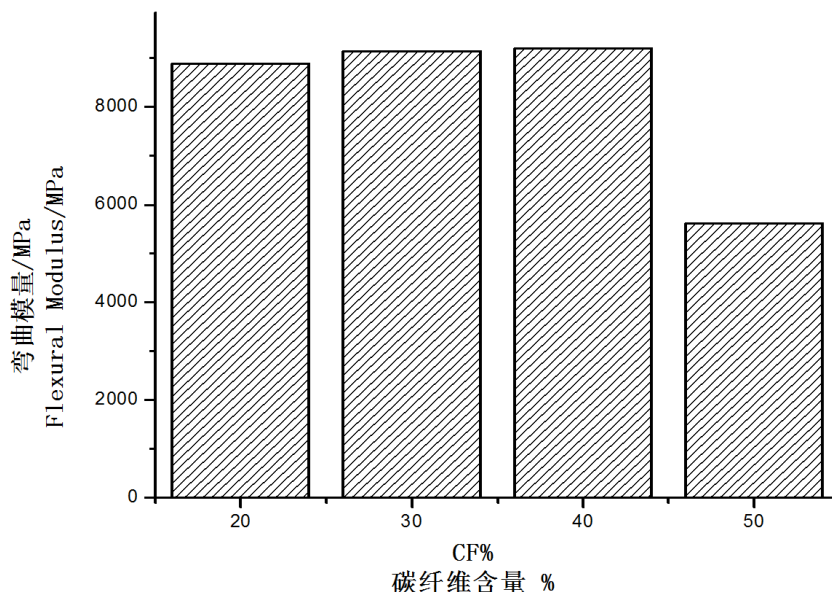


Figure 1. The effects of CF content on flexural modulus of carbon fiber/lignin-based phenolic resin composite

图 1. 碳纤维含量对碳纤维/酚醛树脂复合材料弯曲模量影响

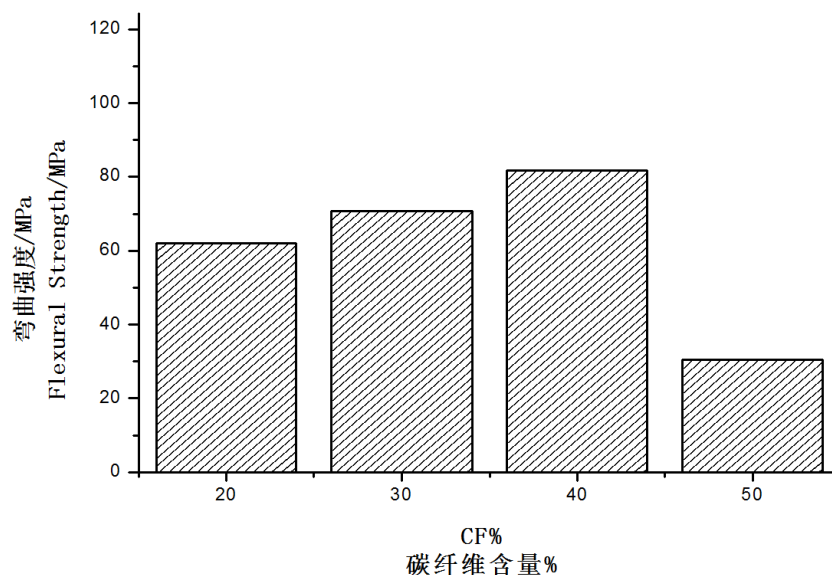


Figure 2. The effects of CF content on flexural strength of carbon fiber/lignin-based phenolic resin composite

图 2. 碳纤维含量对碳纤维/酚醛树脂复合材料弯曲强度影响

合材料的弯曲模量骤降到 5607 MPa，弯曲强度也下降到 30 MPa。

3.2. 碳纤维质量分数对复合材料体积电阻率的影响

一般来讲，材料的电阻率越低，其电磁屏蔽效能越高。因此高分子材料往往通过添加导电填料来获得高导电性，从而提高材料的电磁屏蔽性能[12]。研究表明复合材料中碳纤维的填充量直接影响材料的电阻率大小，因为碳纤维特殊几何形状使其很容易形成导电网络，从而达到高导电性[13][14]。图 3 是碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料的体积电阻率随碳纤维质量分数的变化图。由图可知随着碳纤维填充量的

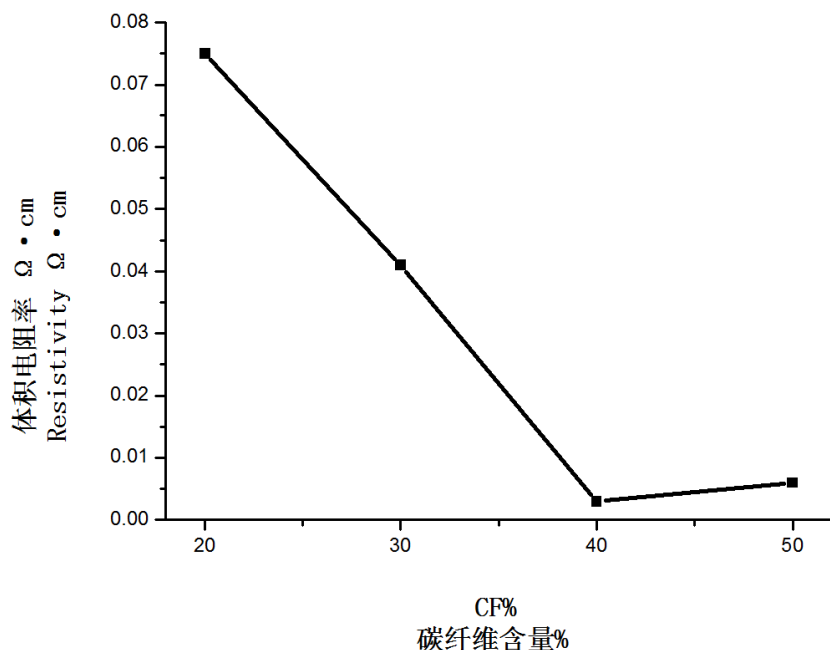


Figure 3. The effects of CF content on electrical resistivity of Carbon fiber/lignin-based phenolic resin composite

图 3. 碳纤维含量对碳纤维/酚醛树脂复合材料体积电阻率影响

增加,木质素基酚醛树脂复合材料的体积电阻率逐渐下降。碳纤维在 20 wt% 时,木质素基酚醛树脂复合材料的体积电阻率就已经达到 $0.075 \Omega \cdot \text{cm}$, 这表明碳纤维已经在树脂体系中形成导电网络结构,高分子已经由绝缘体转变成导体。这种碳纤维导电网络结构有利于电子的传递,也就是说木质素基酚醛树脂复合材料体系内可形成顺畅的导电通路。当碳纤维含量达到 40 wt% 时,木质素基酚醛树脂复合材料的体积电阻率进一步下降到 $0.003 \Omega \cdot \text{cm}$, 这是由于碳纤维含量的增加,使得形成的导电网络的度也大大增加。但是当碳纤维为 50 wt% 时,高分子树脂含量相对减少,导致碳纤维润湿性下降,树脂与碳纤维界面性能恶化,碳纤维形成团聚或者材料内部出现空洞等。这些导致木质素基酚醛树脂复合材料电阻率上升到 $0.006 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

3.3. 碳纤维质量分数对复合材料屏蔽性能的影响

随着电子、电气设备的广泛应用,其产生的电磁辐射也成为人类需要解决的主要污染源问题之一[15]。开发频带宽,屏蔽效能高的复合材料是材料学和电磁屏蔽领域的研究热点之一[16] [17]。复合材料电磁屏蔽性能好坏,可用屏蔽效能(shielding efficiency, SE)来表征。一般来讲,电磁屏蔽效能的大小依赖于材料的电阻率,材料的电阻率越低,其电磁屏蔽能力就越强。

图 4 是碳纤维质量分数对碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料的屏蔽效能影响图。从图中可以发现,在相同频率下,随着碳纤维含量增加,木质素基酚醛树脂复合材料的电磁屏蔽效能也相应增强。20 wt% 碳纤维使得木质素基酚醛树脂复合材料在 30~1500 MHz 范围内电磁屏蔽效能达到 50 dB, 这表明有 99.999% 的电磁波被符合材料屏蔽掉。这个结果远远高于商业要求(20 dB)。当碳纤维增加到 40 wt% 时,复合材料的电磁屏蔽效能达到 75 dB。这是由于碳纤维与树脂构成了较完整导电网状结构形成的散射界面在其表面与内部强烈反射电磁波,而且还生成了层状的网孔结构能产生感生电流而消耗电磁能量[18],从而提高了复合材料的电磁屏蔽效能。然而继续增加碳纤维含量对已经形成的导电网络影响不大,同时也会导致电阻率上升,因此木质素基酚醛树脂复合材料的电磁屏蔽效能的提高不明显。

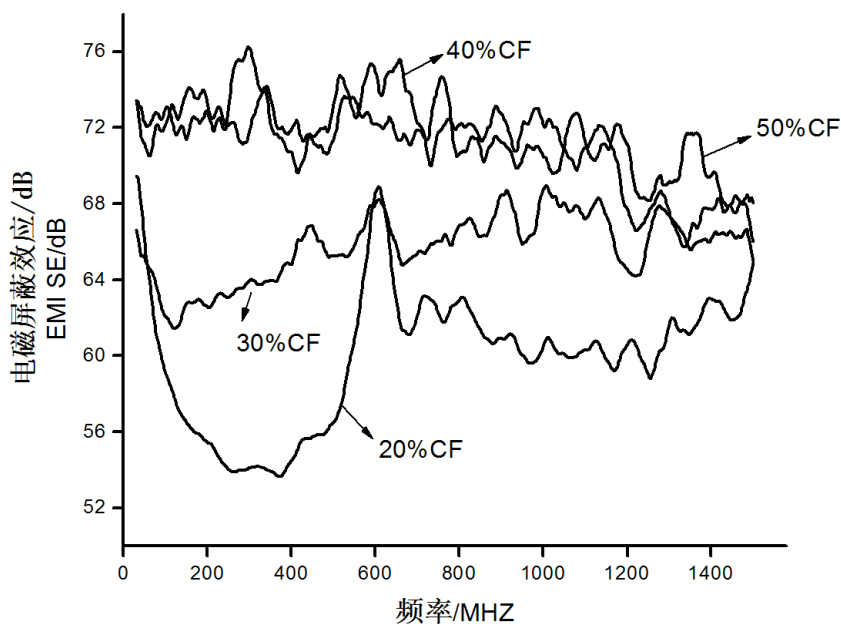


Figure 4. The effects of CF content on EMI SE of carbon fiber/lignin-based phenolic resin composite

图 4. 碳纤维含量对碳纤维/酚醛树脂复合材料电磁屏蔽效应的影响

由此可见,当碳纤维含量达到 40 wt%时,完整的碳纤维网状结构致使木质素基酚醛树脂复合材料屏蔽效能最高达到 75 dB。以木质素基酚醛树脂为基底的碳纤维复合材料的电磁屏蔽效能高于传统基底的复合材料。如王喜顺等的碳纤维/镍粉/聚丙烯复合材料,其最高屏蔽效能才 49 dB [19]。

4. 结论

本实验通过模压方法制备木质素基酚醛树脂/碳纤维复合材料,并通过改变碳纤维含量详细研究复合材料的力学性能、体积电阻率和电磁屏蔽效能,得到结果如下:

1) 碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料的弯曲性能随着碳纤维含量的增加而变强,并在在 40 wt%碳纤维时达到最高值,此后随着碳纤维含量增加,复合材料弯曲性能开始下降。

2) 复合材料的体积电阻率随着碳纤维含量增加而减小,并在 40 wt%达到最小值 $0.003 \Omega \cdot \text{cm}$,此后随着碳纤维含量增加,复合材料的电阻率有开始增加。

3) 碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料的电磁屏蔽效能随着碳纤维含量增加而提高,并在碳纤维含量为 40 wt%时,材料的电磁屏蔽效能达到最高值(75 dB)。

基于实验结果,当碳纤维含量在 40 wt%时,所制备的碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料具有优良的力学性能及电磁屏蔽效能,这位为木质素在电磁屏蔽领域的利用提供有效借鉴。

基金项目

中国博士后基金(2016T90150; 2014 M560138); 中国科学院大连化物所开放基金。

参考文献 (References)

- [1] 路瑶, 魏贤勇, 宗志敏, 等. 木质素的结构研究与应用[J]. 化学进展, 2013, 25(5): 838-858.
- [2] 易钊. 改性酚醛树脂胶黏剂制备与表征[D]. 北京林业大学, 2016.
- [3] 张伟. 生物炼制木质素基酚醛树脂的制备与应用[D]. 中国林业科学研究院, 2013.

- [4] Çetin, N.S. and Özmen, N. (2002) Use of Organosolv Lignin in Phenol-Formaldehyde Resins for Particleboard Production: I Organosolv Lignin Modified Resins. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **22**, 477-480. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(02\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(02)00058-1)
- [5] Çetin, N.S. and Özmen, N. (2002) Use of Organosolv Lignin in Phenol-Formaldehyde Resins for Particleboard Production: II. Particleboard II. Particleboard Production and Properties. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **22**, 481-486. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(02\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(02)00059-3)
- [6] 柴瑜, 徐文彪, 时君友. 纤维素乙醇木质素改性酚醛树脂胶黏剂的初步研究[J]. 林产工业, 2015, 42(6): 38-40.
- [7] 刘琳, 张东. 电磁屏蔽材料的研究进展[J]. 功能材料, 2015, 46(3): 3016-3022.
- [8] Xu, M., Bao, H.Q., Ma, J.R. and You, J.M. (2010) Research of Electrical Properties and Electromagnetic Shielding Effectiveness of Aluminized Glass Fiber Composite Materials. *Materials Science and Engineering*, **8**, 92-96.
- [9] 邹文刚. 碳纤维复合增强材料力学性能检测研究[J]. 黑龙江交通科技, 2015, 38(4): 44-44.
- [10] 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.
- [11] 李晓宇, 王佩艳, 李祚军, 等. 碳纤维/PMI 泡沫夹芯复合材料的弯曲特性分析[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(5): 1261-1265.
- [12] 靳武刚. 碳纤维在电磁屏蔽材料中的应用[J]. 现代塑料加工应用, 2004, 16(1): 24-27.
- [13] 万振凯, 王占刚. 基于 SQUID 的复合材料承载电气特性[J]. 纺织学报, 2010, 31(1): 58-63.
- [14] 石荣荣, 武宝林. 三维编织碳纤维复合材料电阻率的估算[J]. 复合材料学报, 2016, 33(12): 2775-2780.
- [15] 侯喜程. 电磁辐射污染与监测综述[J]. 能源与节能, 2011(3): 67-68.
- [16] 马艳红, 郑保忠, 韦良强. 聚合物/碳纳米管复合材料的研究进展[J]. 塑料, 2013, 42(5): 1-4.
- [17] 徐铭. 电磁屏蔽用吸收反射一体化复合材料的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2011.
- [18] 曲兆明, 雷忆三, 王庆国, 等. 高效电磁屏蔽复合材料设计及其屏蔽效能测试[J]. 高电压技术, 2012, 38(9): 2343-2348.
- [19] 王喜顺, 黄江平. 碳纤维/镍粉/聚丙烯复合材料的电磁屏蔽性能[J]. 塑料, 2015, 44(2): 22-25.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org