

碳纤维添加碳泡沫的电磁屏蔽效能及力学性能研究

罗霞 俞科静 钱坤

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

文 摘 为了制备高效轻质兼备优异的电磁屏蔽性能及力学性能的复合材料,本研究以酚醛树脂为基体,碳纤维为填料,经高温碳化制得了碳纤维添加酚醛树脂基碳泡沫。探究了碳纤维含量对复合材料的结构、电磁屏蔽效能及力学性能的影响。结果表明,碳纤维可以有效改善碳泡沫的泡孔结构,当碳纤维含量为 3wt% 时,泡沫基体的泡孔达到小且均匀的状态,平均泡孔直径为 150 μm ,同时碳纤维可以有效提高碳泡沫的电磁屏蔽效能,当碳纤维含量为 3wt% 时,复合材料的压缩强度和弯曲强度分别达到了 4.41 和 3.85 MPa,比纯碳泡沫分别提高了 60.3% 和 71.8%。当碳纤维含量为 5wt% 时,碳泡沫对频率为 8~12 GHz 的电磁波的平均屏蔽效能达到 35 dB。

关键词 碳泡沫,碳纤维,泡孔结构,电磁屏蔽效能,压缩性能,弯曲性能

中图分类号: TQ127.11

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2018.02.007

Electromagnetic Interference Shielding and Mechanical Performances of Carbon Fiber Added Carbon Foam Composites

LUO Xia YU Kejing QIAN Kun

(Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan university, Wuxi 214122)

Abstract In order to prepare the composites with excellent electromagnetic shielding performance and mechanical properties, the carbon fiber modified phenolic carbon foam was prepared by high temperature carbonization with phenolic resin as matrix and carbon fiber as filler. The effects of carbon fiber content on the composite cell structure, electromagnetic shielding effectiveness and mechanical properties were investigated. The results show that the carbon fiber can improve the carbon foam cell structure effectively, when the content of carbon fiber is 3wt%, the phenolic foam matrix show smallest cell size and most uniform cells distribution, the average cell diameter is 150 μm . Carbon fiber can effectively improve the carbon foam electromagnetic and mechanical properties. The compressive strength and flexural strength of the composites reach 4.41 and 3.85MPa, which has increased by 60.3% and 71.8%, respectively, compared with pure carbon foam. When the carbon fiber content is 5wt%, the average electromagnetic shielding effect of the carbon foam on the frequency of 8~12GHz is 35dB. When the carbon fiber content is 3wt%, the carbon foam composites show the best mechanical properties.

Key words Carbon foams, Carbon fiber cell structure, Electromagnetic shielding effectiveness, Compression property, Flexural property

0 引言

最早研究和使用的典型电磁屏蔽材料主要是块体金属材料,但其结构质量大且耐腐蚀性差制约了它的应用,近年来,泡沫型电磁屏蔽材料得到了大家的广泛

关注^[1-2]。碳泡沫是一种由无定型碳或石墨组成的具有三维网状结构的轻质多孔材料,表现出较高的化学稳定性、孔隙率,较大的比表面积、导电率,较低的导热率,较强的结构强度。有研究表明碳泡沫作为一种新

收稿日期:2017-05-16

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助(JUSRP51505);江苏省研究生培养创新工程(KYLX15_1182);江苏省产学研联合创新资金-前瞻性联合研究项目(BY2015019-33);连云港市产业前瞻与共性关键技术科技项目(CG1520);江苏省自然科学基金-青年基金项目(BK20160157);江苏省产学研联合创新资金-前瞻性联合研究项目(BY2016022-07);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

第一作者简介:罗霞,1990年出生,硕士研究生,研究方向:纺织复合材。E-mail:icey920329@126.com, 18262281128

通讯作者:俞科静,副教授,研究方向:高分子材料以及复合材料。E-mail:yukejing@jiangnan.edu.cn

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018年 第2期

型的电磁屏蔽材料具有质量轻、吸收频带宽、强度较高的特点^[3-4]。碳纤维作为一种强度高、质量轻、导电性能优良的高性能纤维,作为填料使用时,既可以赋予材料特殊的电磁屏蔽特性,还可以提高材料的力学性能^[5-6]。因此,本研究选择酚醛树脂为前躯体,利用碳纤维为填充材料,制备出电磁屏蔽效能及力学性能优异的复合材料,以期满足更高的要求。

1 实验

1.1 原料

碳纤维,长度 3 mm,直径 7 μm ,盐城市爱丽维纤维制品有限公司;可发性酚醛树脂,苏州美克思科技发展有限公司;Tween80,分析纯,阿拉丁试剂有限公司;正戊烷、硅油:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;苯酚磺酸,化学纯,南京大唐化工有限责任公司。

1.2 仪器与设备

电热鼓风干燥箱,W1A-4S型,南京沃环科技实业有限公司;万能材料试验机,3385H型,美国 Instron 公司;扫描电子显微镜(SEM),SU1510型,日本 Hitachi 公司;管式炉,GSL1600X,合肥科晶材料技术有限公司;矢量网络分析仪,M5242A,安捷伦科技有限公司。

1.3 碳纤维/酚醛树脂的制备

碳纤维于丙酮溶液中浸泡 12 h,去除表面的杂质后烘干,再以 1wt%、3wt%、5wt% 的比例加入酚醛树脂中,以 3 000 r/min 的速度搅拌均匀,再加入苯酚磺酸、正戊烷、Tween80 和硅油,搅拌均匀后,放入模具中 75 $^{\circ}\text{C}$ 发泡 2 h 制备出碳纤维改性的酚醛泡沫,各种原

料的用量为酚醛树脂 100 g、苯酚磺酸 7 g、正戊烷 5 g、Tween80 2 g、硅油 1 g。

1.4 碳纤维/酚醛树脂基碳泡沫的制备

将制备好的碳纤维/酚醛泡沫于丙酮溶液中浸泡 24 h,去除残留的正戊烷,Tween80 和硅油等杂质。再将样品烘干后放入马弗炉中,在氮气的氛围下高温碳化,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热到 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 20 min,再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至 500 $^{\circ}\text{C}$,保持 2h。得到碳化后的碳纤维添加酚醛树脂基碳泡沫。

1.5 测试方法

(1)微观形貌,使用日本日立公司 SU 1510 型扫描电子显微镜观察泡孔的分布、孔径、闭合情况等,探究碳纤维对泡沫基体的形貌影响。

(2)电磁屏蔽性能分析,使用安捷伦 M5242A 矢量网络分析仪对碳泡沫的电磁屏蔽效能进行测试,探究碳纤维的含量对碳泡沫的电磁屏蔽效能的影响规律。

(3)压缩性能分析,使用根据 ASTM D1621—2010 标准,使用万能材料试验机对碳纤维/酚醛树脂基碳泡沫进行压缩性能测试,压缩速率为 0.5 mm/min,试样尺寸为 50.8 mm \times 50.8 mm \times 25.4 mm。

(4)弯曲性能分析,根据 GB/T8812.1—2007,使用万能材料试验机对试样进行弯曲性能测试,试样尺寸为 80 mm \times 10 mm \times 4 mm,测试速率为 2 mm/min。

2 结果分析

2.1 碳纤维/酚醛树脂基碳泡沫的泡孔结构

图 1 为纯酚醛泡沫的泡孔结构图。

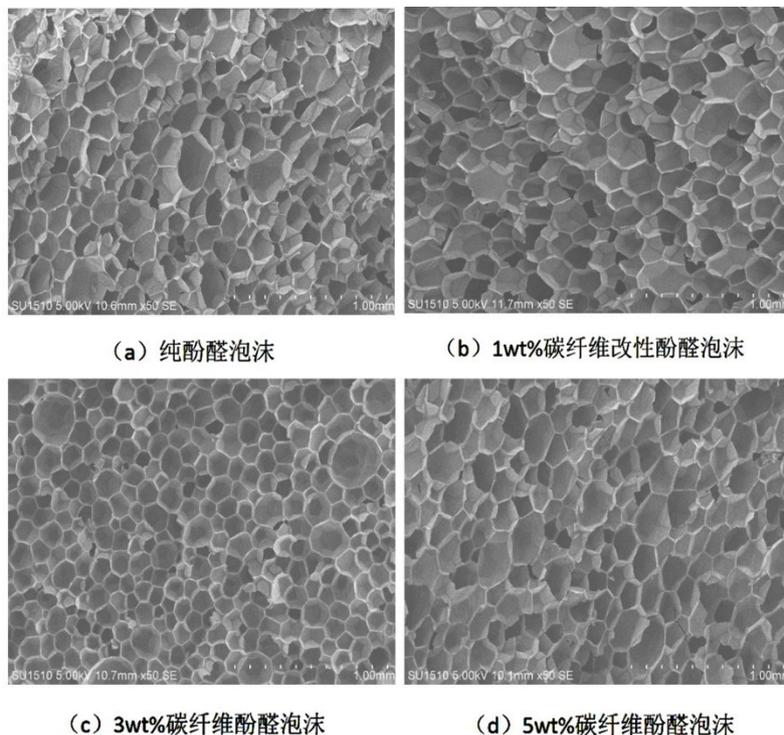


图 1 泡沫基体的泡孔结构图

Fig. 1 Images of the cell structure of the foam matrix

纯泡沫的泡孔分布不均匀,泡孔直径在 200 ~ 300 μm 范围内,平均孔径为 210 μm ,1wt%、3wt%、5wt% 碳纤维改性酚醛泡沫的平均泡孔直径分别为 180、150 和 165 μm 。随着碳纤维的加入,泡孔直径呈先下降后上升的趋势。由分布图可以看出,当碳纤维含量为 3wt% 时,泡孔分布均匀,形状呈圆形,当碳纤维含量为 5wt% 时,泡孔分布变得不均匀,有极大与极小泡孔存在。产生这一现象的原因是,当纤维含量较少

时,纤维可以基体中起异相成核的作用,减小泡孔形成所需要的自由能,促使形成小而均匀的泡孔。随着纤维含量的增加,过量的纤维在树脂基体中无法均匀分散。纤维在基体中缠结、团聚,对泡孔产生挤压致使部分泡孔形状不均匀,局部泡孔直径变大。同时纤维的缠结导致部分区域树脂含量减少,体系发泡不良,泡孔结构变差^[7]。

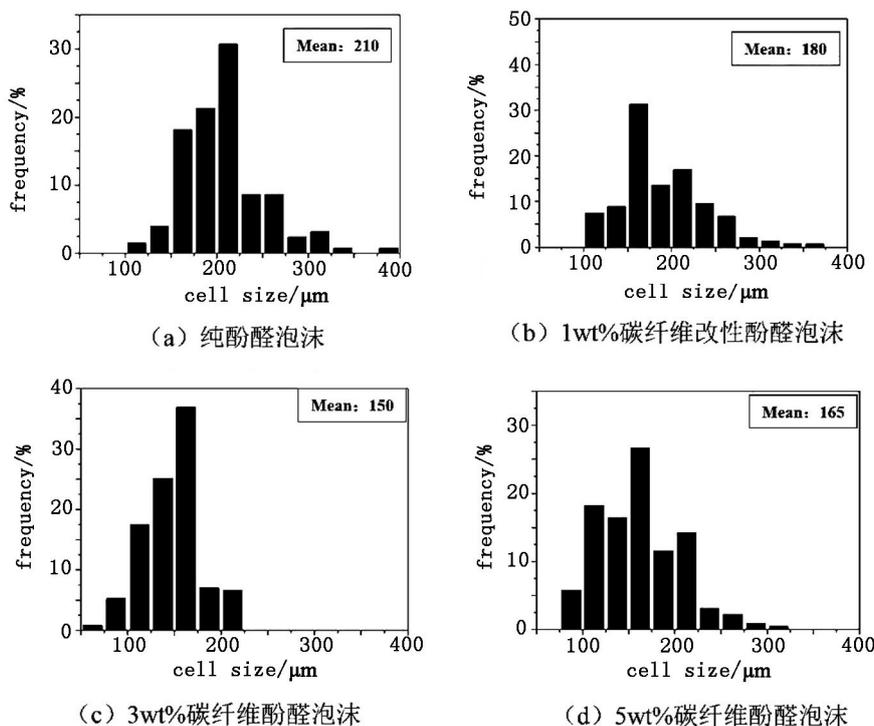


图2 泡沫基体的孔径分布图

Fig.2 Images of the cell size distribution of the foam matrix

图3 为碳纤维/碳泡沫泡孔结构示意图,可以看出一根碳纤维可以贯穿若干个泡孔,使得原本单一的泡孔结构在碳纤维的轴向形成一个整体的结构。在纤维受力破坏时,泡孔壁先与纤维脱胶分离,而后较薄弱的泡孔壁再破裂,对泡沫基体的力学性能产生积极的影响。

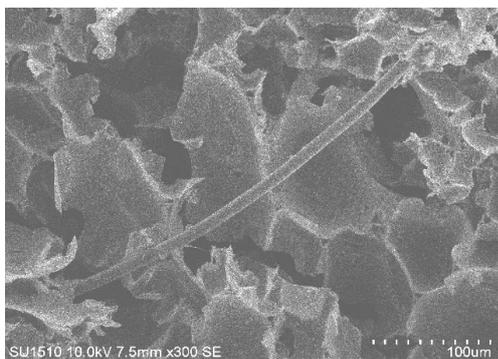


图3 泡孔截面图 300 \times

Fig.3 Cell cross section of 300 times

2.2 电磁屏蔽效能分析

按照 Schelkunoff 电磁屏蔽理论,屏蔽效果 (Shielding Effectiveness, SE) 是电磁波能量的吸收损耗 (SE_A)、内部反射损耗 (SE_M) 与表面的反射损耗 (SE_R) 的和。一般用屏蔽效能来定量评价屏蔽体的性能,表示为空间某点上未加屏蔽时的电场强度 E_0 (或磁场强度 H_0) 与加屏蔽后该点的电场强度 E_1 (或磁场强度 H_1) 的比值,即:

$$SE = 20\lg(E_0/E_1) \text{ 或 } SE = 20\lg(H_0/H_1)$$

当 SE_A 在 10 dB 以上时 SE_M 可忽略不计^[8-9],即

$$SE = SE_A + SE_R$$

$$SE_R = 168 - 10\lg\left(\frac{Uf}{\sigma_r}\right)$$

$$SE_A = 1.31t (fu_r\sigma_r)^{\frac{1}{2}}$$

式中, u_r 为材料的相对于真空的磁导率, σ_r 为材料相对于理想铜的电导率, f 为电磁波的频率; t 为屏蔽层厚

度。

图4(a)为厚度为5 mm的不同样品在8~12 GHz范围内的电磁屏蔽曲线。纯碳泡沫的电磁屏蔽效能约为18 dB,这是由于酚醛树脂经过高温碳化后,表面的小分子被去除,剩余的碳骨架结构具有较高的导电性,从而表现出一定的电磁屏蔽效能。随着碳纤维含量的增加,碳泡沫的电磁屏蔽效能逐渐增加,1wt%、3wt%、5wt%碳纤维改性碳泡沫的总电磁屏蔽性能分别达到23、31和35 dB。根据渗流效应(Percolation theory),向复合材料中加入导电填料,当填料的含量达到一定值

时,导电填料能够在基体中形成有效的导电网络,导电网络越多,材料的导电性能越好。向基体中加入碳纤维后,碳纤维在基体中形成导电网络,使碳泡沫的电导率 σ 提高,从而使复合材料与空气界面之间的阻抗不匹配特性及材料本身的损耗特性提高,进而提高了碳泡沫的电磁屏蔽效能。

图4显示了不同的碳泡沫样品在9 GHz时的 SE 、 SE_A 和 SE_R ,可看出 SE 和 SE_A 随着碳纤维含量的增加表现出逐渐增加的趋势,而 SE_R 基本保持不变。可见在碳泡沫的电磁屏蔽过程当中,吸收损耗占主导作用。

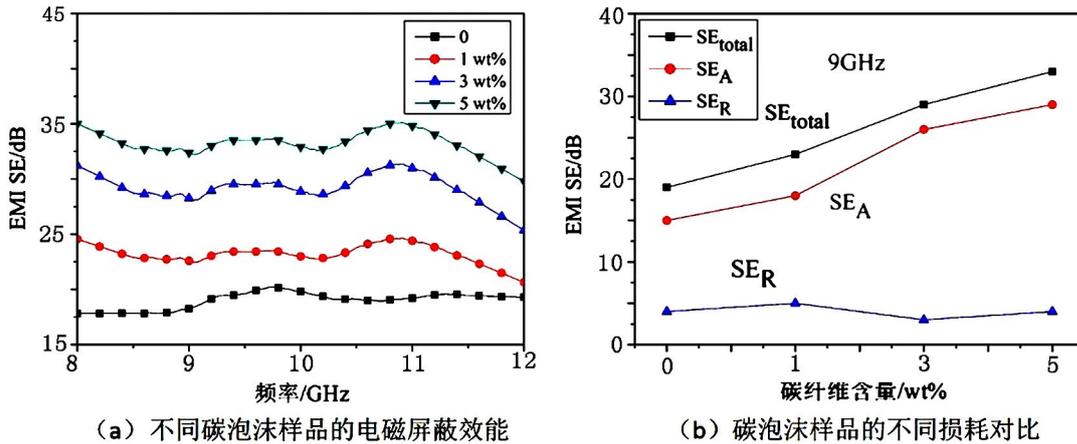


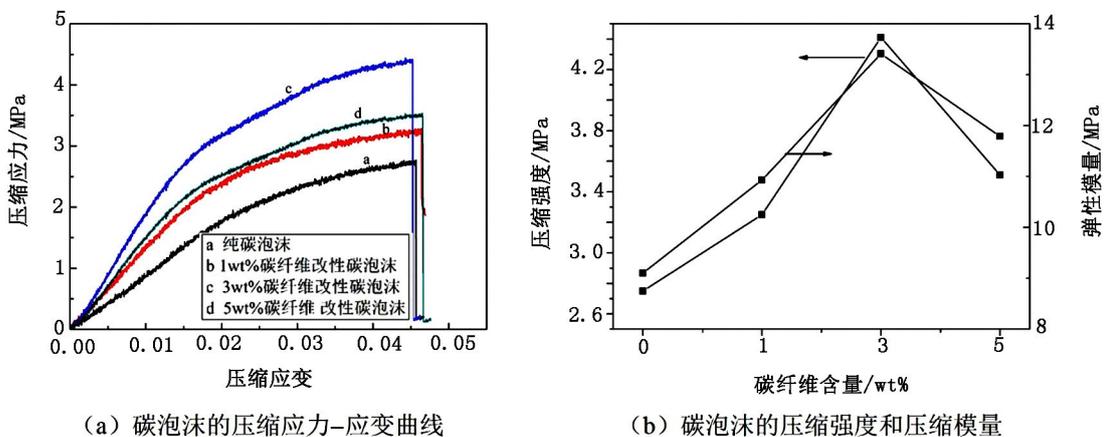
图4 碳泡沫样品的电磁屏蔽效能

Fig. 4 EMI SE of the carbon foams

2.3 压缩性能分析

不同含量碳纤维对碳泡沫压缩性能的影响见图4。未添加碳纤维的碳泡沫的压缩强度和模量分别是2.75和9.10 MPa;碳纤维含量为3wt%时,压缩强度和模量分别为4.41和13.41 MPa,比纯泡沫提高了60.3%和47.3%。继续增加碳纤维的用量,材料压缩性能开始下降。这是因为当碳纤维含量较少时,基体的泡孔尺寸小且均匀,泡孔密度增加,泡沫棱柱作为泡沫中承受应力的主要部分,随着尺寸的减小而增多,泡

沫的压缩性能提高。同时,碳泡沫中延纤维轴向的若干个泡孔形成了一个包围在纤维体周围的体系,在承受压缩载荷时,纤维与基体脱胶分离后再使泡孔受到挤压而变形,因此碳泡沫的抗压能力进一步得到提高。当碳纤维含量过多时,大量的碳纤维难以在基体中均匀分散,形成粘结使材料的泡孔结构破坏,形成贫脂区,泡孔壁出现缺陷和裂缝,在泡沫中形成应力集中点,使碳泡沫在压缩过程出现崩塌现象,压缩性能减弱^[10]。



(a) 碳泡沫的压缩应力-应变曲线

(b) 碳泡沫的压缩强度和压缩模量

图5 碳泡沫的压缩性能

Fig. 5 Compressive property of the carbon foam

2.4 弯曲性能分析

如图6所示,纯碳泡沫的弯曲强度和模量分别为2.24和8.75 MPa,随着碳纤维的加入,碳泡沫的弯曲性能呈现先增大后减小的趋势。当碳纤维含量为3wt%时,弯曲强度和模量分别为3.85和11.37 MPa,比纯碳泡沫提高了71.8%和29.9%。当碳纤维的含量小于3wt%时,纤维贯穿泡孔,纤维成为泡沫体系的支柱减少了载荷作用时材料的扭转变形,材料弯曲强

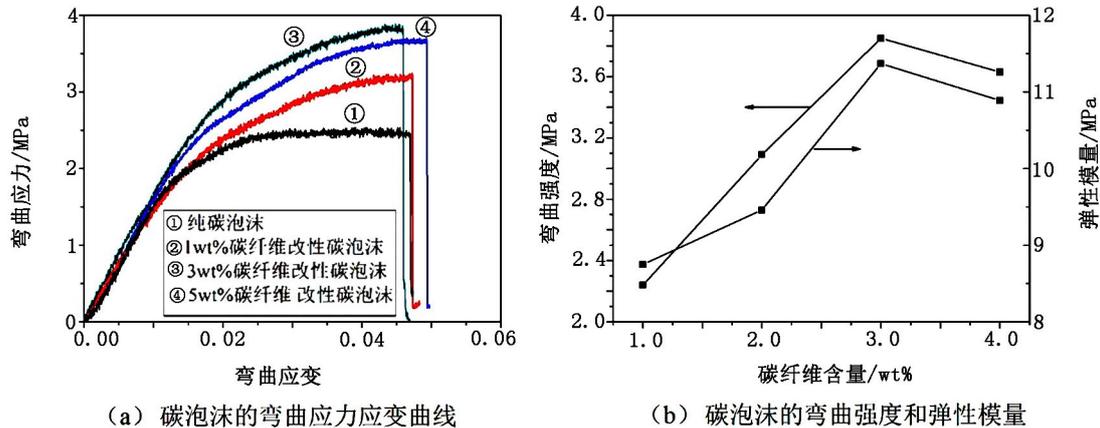


图6 碳泡沫的弯曲性能

Fig. 6 Flexural property of the carbon foam

3 结论

(1) 添加碳纤维可以明显改善碳泡沫基体的泡孔结构,当碳纤维含量为3wt%时,材料的泡孔达到了一个小且均匀的状态,平均泡孔直径为150 μm 。

(2) 碳纤维的加入可以有效提高碳泡沫的电磁屏蔽效能,碳纤维在基体中形成有效的导电网络,提高了材料的导电性,当碳纤维的含量为5wt%时,材料的电磁屏蔽效能达到35 dB。

(3) 碳泡沫的压缩性能随着碳纤维含量的增加呈现先上升后下降的趋势。当碳纤维的含量为3wt%时,压缩强度和模量分别为4.41和13.4 MPa,比纯碳泡沫分别提高了60.3%和47.3%。

(4) 当碳纤维的含量为3wt%时,碳泡沫的弯曲性能最好,弯曲强度和模量达到3.85和11.37 MPa,比纯碳泡沫提高了71.8%和29.9%。

参考文献

[1] 张灵振,李俊寿,石随林. Fe_2O_3 /泡沫镍复合材料电磁屏蔽效能研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, (S1): 157-159.
[2] 赵慧慧,姬科举,许银松,等. GNS/PMMA 泡沫复合材料的制备及其电磁屏蔽性能[J]. 材料科学与工程学报, 2014(03): 358-365.

度增强。当碳纤维的含量大于3wt%时,材料的弯曲强度和模量下降。这是因为纤维与基体之间界面的好坏决定着材料弯曲性能的优劣,当纤维含量较少时,碳纤维在基体中分布均匀,形成较好的界面,提高了材料的弯曲性能。当纤维含量较多时,纤维之间产生团聚,使纤维与材料之间的界面变差,当材料在承受外力时,纤维与基体间发生脱粘,纤维更容易从基体中抽拔出来,从而使材料的弯曲性能下降。

[3] 张宏波,罗瑞盈,刘涛,等. 碳泡沫的结构及其性能[J]. 炭素技术, 2005(01): 21-25.

[4] 商晓陈. 碳泡沫的制备及其电化学性能研究[D]. 长沙理工大学, 2011.

[5] 郭伟凯. 碳纤维排布方式对结构吸波材料吸波性能的影响及其机理分析[D]. 天津大学, 2004.

[6] 司琼,董发勤. 掺短碳纤维和石墨混凝土的低频电磁屏蔽性能[J]. 硅酸盐学报, 2005(07): 916-920.

[7] YAO Y, CHEN F, CHEN X, et al. Fabrication of carbon foams with high mechanical properties derived from sucrose/polyacrylamide hydrogel [J]. Diamond and Related Materials, 2016, 64: 153-162.

[8] CHEN Z P, XU C, Ma C Q, et al. Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding [J]. Advanced Materials, 2013, 25 (9): 1296-1300.

[9] KIM H R, KIM B S, KIM I S. Fabrication and EMI shielding effectiveness of Ag-decorated highly porous poly(vinyl alcohol)/ Fe_2O_3 nanofibrous composites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 135(2-3): 1024-1029.

[10] 余训章. 短切碳纤维增强硬质聚氨酯泡沫复合材料压缩强度与形貌研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2015(02): 28-31.