

碳纤维增强木质复合材料的制备与电学性能研究

孙丽萍, 朱晓龙, 张冬妍

(东北林业大学机电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)



孙丽萍

摘要: 采用脲醛树脂作为粘合剂配合异氰酸酯制备了碳纤维增强木质复合材料 (Carbon Fiber Enhanced Woodiness Composites, CFEWC)。在制备过程中, 通过改变碳纤维和木质纤维的配比和两种纤维之间的复合形式, 研究了复合材料样板的相关电学性能, 并且从多个角度分析了样板电学性能变化的原因。实验结果表明: 单贴面复合材料样板和双贴面复合材料样板都具有导电性, 双贴面复合材料样板具有更良好的导电性。随着碳纤维含量比重的增大, CFEWC 的导电性能逐渐提高, 空穴导电和 π 电子的数量增加; 随着温度的升高, CFEWC 的表面电阻率呈现出非线性的负增长态势, 更多的导电粒子获得能量被激发产生了 NTC (Negative Temperature Coefficient) 效应。

关键词: 碳纤维增强木质复合材料; 电学性能; π 电子; NTC 效应

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)11-0880-05

Preparation of Carbon Fiber Enhanced Woodiness Composites and Its Electrical Properties

SUN Liping, ZHU Xiaolong, ZHANG Dongyan

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

Abstract: Urea formaldehyde resin was selected as adhesive and worked with isocyanate resin to prepare carbon fiber enhanced woodiness composites (CFEWC). In the preparation process, the mixture ratios of carbon fiber and wood fiber and the complex forms were altered. The related electrical properties of CFEWCs were studied. Besides, the reasons for the changes of electrical properties were also analyzed from different aspects. The results showed that both single-sided composites and double-sided composites could conduct electricity. Compared with single-sided CFEWC, double-sided composites had better electrical conductivity. The electrical conductivity of CFEWC improved with carbon fiber content increased while a certain condition prevails. Besides, the quantity of hole conduction and π electron increased. The surface resistivity represented a negative growth situation with increasing the temperature. A great many of conducting particles were motivated which led to a negative temperature coefficient (NTC) effect.

Key words: carbon fiber enhanced woodiness composites; electrical properties; π electron; negative temperature coefficient effect (NTC effect)

1 前言

目前为止, 复合型材料的研究取得了长足的发展。其中, 具有导电特性的 NTC (Negative Temperature Coefficient) 复合材料更是受到极大的关注。木材一直是应用领域极为广泛、使用历史最为久远的材料^[1]。然而普通木材的电阻值极大, 常温下, 即便是含水率为 25 % 的木材其电阻值也能达到数兆欧姆^[2]。因此, 增强木材

的电学特性已成为人们争相研究的课题。碳纤维或碳纳米纤维是多晶的无机非金属材料, 具有较好的力学性能^[3]、较低的热膨胀系数^[4-5]和良好的导电性^[6-8]。因此, 其常常作为复合材料中的增强体^[9]。采用先进的复合技术可以制成碳纤维增强木质复合材料 (Carbon Fiber Enhanced Woodiness Composites, CFEWC), 使其具有了较好的电学特性和 NTC 效应。这样做到了把碎木、木屑复合成为装饰板和废物利用^[10]。法国的 Salinier 等人通过对多壁碳纳米管多尺度复合材料的电学性能进行研究, 分析得出复合材料的导电性能取决于导电纤维的含量和空间分布^[11]。美国的 Ronald 等人通过对碳纳米纤维聚合物的电学性能进行多尺度的研究, 分析得出复合材料较高的介电常数对应较低的频率^[12]。

收稿日期: 2015-06-15

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目 (C201230)

第一作者: 孙丽萍, 女, 1958 年生, 教授, Email: zdhslp@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.11.10

复合材料的制备方式是其电学性能的基础因素之一。有研究表明, 碳纤维的尺寸、碳纤维的含量、搅拌方法、周围环境的温度和湿度等都会对碳纤维复合材料的导电性能产生影响^[13]。当复合材料中的碳纤维的浓度处于渗透区域时, 其微量的变化都会使复合材料的电导率产生多个数量级的改变^[14], 从而影响复合材料的整体导电能力。因此, 本研究制备了单、双贴面和不同碳纤维质量比重的 CFEWC 样板, 从多个角度研究其相关电学性能的变化。并通过改变周围的测试温度, 对 CFEWC 样板的电学性能随温度变化规律进行研究。

2 实验

2.1 原材料与实验仪器

碳纤维: 纤维长度约为 2.5 mm、单丝直径约为 7.0 μm 、密度约为 1.5 g/cm^3 的短切碳纤维; 木质纤维: 纤维长度约为 3 mm、耐 800 $^{\circ}\text{C}$ 高温、堆积密度约为 20 g/cm^3 的木质纤维; 丙酮: 用于黏结的良好溶剂; 异氰酸酯树脂: 与丙酮混合用于喷胶; 氯化铵: 用于对树脂胶的固化; 脲醛树脂胶粘剂: 在固化剂的作用下形成用于固化胶合木材的树脂胶粘剂。

介电常数测试仪: 选用电子科技大学微波测试中心的 18~40 GHz 扫频微波介电常数测试系统; 智能电阻测试仪: 选用上海双特 SB2230 直流电阻测试仪; 试验预压机、热压机: 分别选用东大人造板机械制造有限公司量程为 0~50 t、0~100 t 的设备; 混合搅拌机: 选用转速在 100~2000 rpm 的卧式搅拌机; 干燥箱: 选用杭州艾普仪器设备有限公司生产的、温控在 0~300 $^{\circ}\text{C}$ 的 WGL-65B 干燥箱。

2.2 样板制备

CFEWC 样板的制备方法如下: ①首先, 在异氰酸酯树脂中加入一定量的丙酮。异氰酸酯树脂具有稳定的化学性能且不易导电, 对材料的整体导电性没有影响^[15]。再将其倒入定量称取的碳纤维中, 使其与碳纤维均匀混合。②其次, 将定量脲醛树脂胶粘剂倒入木质纤维中与木质纤维充分搅拌, 直到均匀混合。③按配比将碳纤维、木质纤维倒入搅拌机中充分搅拌。其中, 碳纤维与木质纤维的质量比有 1:1、2:1 和 3:1。④将搅拌充分的混合纤维材料铺进尺寸为 420 mm×420 mm×12 mm 的模具底面, 形成材料的混合贴面。模具其他空间填入木质纤维。⑤把模具放入试验预压机中预压 2 min。取出模具放入试验热压机中热压 10 min, 设定热压温度和压强分别为 175 $^{\circ}\text{C}$ 和 4.5 MPa。⑥最后, 将制作完成的单贴面 CFEWC 样板和双贴面 CFEWC 样板放在阴凉处, 待温度恢复室温后将样板剪裁成尺寸为 100 mm×50 mm×12 mm 的样板条。

2.3 数据采集

采集数据之前需要对样板条进行编号。其中, 碳纤维与木质纤维的质量比为 1:1、2:1 和 3:1 的单贴面复合样板条的编号为 S1、S2 和 S3; 双贴面复合样板条的编号为 D1、D2 和 D3。本实验采用四极法对 CFEWC 样板条的表面电阻值进行采集。与二极法相比, 四极法能够更精确地反映 CFEWC 的表面电阻值并且消除电极电阻和接触电阻^[16-17]。样板条的表面电阻值分以下两大类进行采集: ①在常温(20 $^{\circ}\text{C}$)情况下, 对碳纤维质量比重不同的所有样板条进行表面电阻值采集。由于 CFEWC 样板条中的碳纤维可能分布不均, 因此对每个板条每个面选取 3 个点采集并求和取平均值。②将所有样板条放置在量程为 0~300 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温干燥箱内, 对恒温干燥箱设置不同的温度, 待温度稳定后取出样板条对其进行表面电阻值采集。CFEWC 的表面电阻率 ρ 可表示为式(1):

$$\rho = \frac{RS}{L} \quad (1)$$

其中, R 为样板条的表面电阻值, L 为样板条的长度, S 为样板条的横截面积。

本实验在对介电常数和损耗角正切进行测量前, 需要将所有样板条再剪裁为直径为 50 mm、厚度为 4 mm 的圆。CFEWC 的电容 C 可由公式(2)求得:

$$\varepsilon = \frac{Ct}{\varepsilon_0 A} \quad (2)$$

其中, t 为样板的厚度, A 为样板的面积, ε 为样板的介电常数, ε_0 为真空介电常数, 其取值为 $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ 。

3 结果与讨论

3.1 碳纤维质量比重对电学性能的影响

由于频率的大小对于研究 CFEWC 样板的介电常数影响很大^[18-20], 因此本次实验频率控制在 10^4 Hz , 温度设定为 20 $^{\circ}\text{C}$ 。CFEWC 单贴面复合样板 S1、S2、S3 与双贴面复合样板 D1、D2、D3 的介电常数、电容、损耗角正切和表面电阻率等电学参数如表 1。

表 1 CFRWC 的电学性能参数

Table 1 Electrical parameters of CFRWC

Sample	Dielectric constant, $\varepsilon/\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$	Capacitance, $C/10^{-11} \times \text{F}$	Loss tangent, $\tan\delta/\%$	Surface resistivity, $\rho/\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$
S1	2.29	0.99	2.59×10^{-2}	16.63
S2	3.11	1.35	2.47×10^{-2}	14.32
S3	5.78	2.51	2.02×10^{-2}	9.87
D1	2.47	1.07	2.41×10^{-2}	14.18
D2	3.52	1.53	2.29×10^{-2}	10.81
D3	6.16	2.68	1.86×10^{-2}	5.25

由 D1、D2、D3 的数据比较可知,CFEWC 样板的介电常数和电容随着碳纤维质量比重的增加分别从 2.47 F/m 和 1.07×10^{-11} F 上升到 6.16 F/m 和 2.68×10^{-11} F;相反,损耗角正切和表面电阻率随着碳纤维质量比重的增加而逐渐减小。这种现象的产生宏观上是由于碳纤维具有良好的导电性,将其添加在木屑纤维中制成复合板后,CFEWC 样板中碳纤维质量比重的逐渐增加使得样板整体的导电性能逐渐提高。图 1 是从介观角度分析,S1 中的碳纤维构成了样板表面的导电通路。碳纤维质量比重增加说明接触构成导电通路越多。这是由于 CFEWC 中碳纤维的芳环形成了平面网状体系,一部分导电粒子随着碳纤维质量比重增加相互接触形成了导电网络,而其它分散的导电粒子也会因为其含量的增加而增多。当分散的粒子之间的距离不超过 10 nm 时,由于热运动而激活的电子就能跃迁到邻近导电微粒上从而形成电流^[21];碳纤维导电主要是由电子导电和空穴导电^[22]。电子导电是由于碳纤维中的 π 电子运动形成。如图 2 从微观模拟 π 电子, π 电子的电子云不集中在成键的两原子之间,使得它们较为活跃。而且,碳纤维的层状结构使 π 电子能够在层内自由移动。CFEWC 样板掺入的碳纤维越多,复合材料拥有的 π 电子越多,导电能力越强。空穴导电是由于碳纤维中的价电子摆脱了共价键的约束变成自由电子。同时,这些电子在共价键上留下了空穴,而这些空穴又被邻近价电子填补,进而又留下了新的空穴形成了空穴导电。

由 S1、D1 比较可知,CFEWC 双贴面复合样板的导电特性优于单贴面复合样板的。例如,S1 的介电常数为 2.29 F/m,而 D1 的介电常数达到了 2.47 F/m。这种现象的产生是由于单贴面复合样板只是一面具有导电性能,而双贴面复合样板正反两面都具有导电性能。显然,双贴面复合样板多一个维度的导电网络系统,其中包含了更多的导电通路。

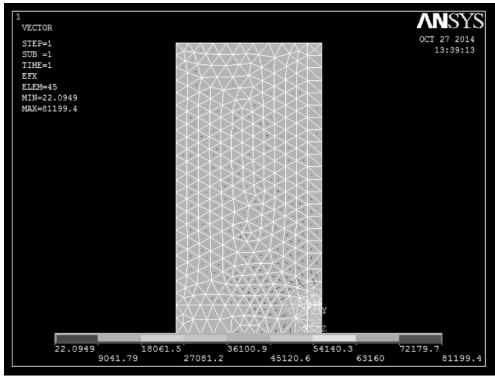


图 1 单贴面碳纤维增强木质复合样板 S1 导电矢通路
Fig. 1 Conductive patterns of single-sided carbon fiber enhanced woodiness composites S1

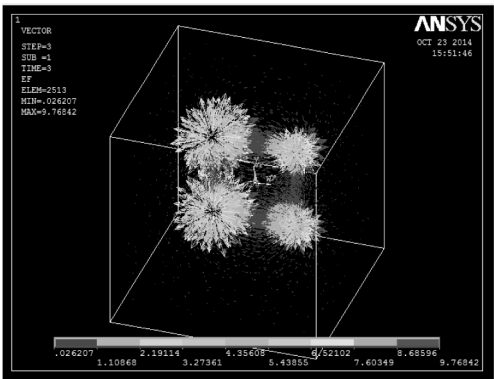


图 2 π 键电子模拟图
Fig. 2 Simulated image of π bond electrons

3.2 温度对电学性能的影响

表 2 是将 CFEWC 单贴面复合样板 S1、S2 和 S3 与双贴面复合样板 D1、D2 和 D3 置于不同温度的恒温干燥箱中,待箱内温度稳定后取出测定的表面电阻率。

表 2 不同温度下碳纤维增强木质复合样板的表面电阻率
Table 2 Surface resistivity of carbon fiber enhanced woodiness composites at different temperature

Temperature <i>T</i> /°C	Surface resistivity $\rho/\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$					
	S1	S2	S3	D1	D2	D3
20	16.63	14.32	9.87	14.18	10.81	5.25
30	13.45	10.10	7.13	10.52	7.39	3.38
40	10.74	6.76	4.52	7.21	5.02	2.46
50	6.87	5.03	3.38	5.74	4.18	2.30
60	5.57	4.18	3.20	5.04	3.63	1.98
70	4.63	3.50	2.89	4.02	3.25	1.67
80	4.44	3.31	2.74	3.48	2.73	1.56
90	4.01	3.08	2.53	3.37	2.28	1.43
100	3.76	2.86	2.16	3.04	2.01	1.44
120	3.58	2.74	1.98	2.77	1.89	1.42

在其他条件一定的情况下,S1、S2 和 S3 与 D1、D2 和 D3 的表面电阻率都随温度的不断升高而逐渐降低。这种现象的产生由于干燥的纯木质纤维样板的电阻率可视作无穷大,这说明其是不易导电的绝缘体^[23]。添加碳纤维形成复合样板后,因为碳纤维的能带分为导带和价带,在微观角度中 π 键电子在导带里面可以自由移动导电,但在价带里面不能导电。当 π 键电子在低能量的价带受到升温的激发,跃迁到能量更高的导带时,碳纤维就有更强的导电性。因此,温度的上升会使得 π 键电子的动能增大,加剧了导电粒子的相互碰撞^[24],也就导致这种跃迁的概率变得越高并形成载流子进行导电^[25]。从宏观

上表现出碳纤维的导电性随温度变化, 电阻率随温度升高减小^[26,27]且产生了 NTC 效应, 即 CFEWC 样板的表面电阻随温度上升呈指数关系减小^[28]。图 3、图 4 分别是 CFEWC 单贴面样板和双贴面样板的表面电阻率随温度变化曲线。Data 1、Data 2、Data 3 分别代表碳纤维与木质纤维的质量比为 1 : 1、2 : 1 和 3 : 1 的复合样板。由图可知, 温度从 20 ℃ 上升到 50 ℃ 的过程中, CFEWC 样板的电阻率变化速度最快, 即电阻率衰减幅度最大, 这是因为其内部电子处于激发临界位置, 温度的微小升高都会导致大量电子被激发。温度从 50 ℃ 上升到 90 ℃ 的过

程中, CFEWC 样板的电阻率衰减幅度逐渐减小。受激发的电子量小于之前的激发临界位置, 导电通路的增长速度变缓。当温度超过 90 ℃ 时, CFEWC 样板的电阻率衰减幅度接近于零, 其内部电子激发量基本饱和, 并且基本达到电流回路的最大值, 整体表现为样板表面电阻率趋于平缓。图 5 中的 (a)、(b)、(c) 分别为模拟单贴面复合样板 S1 在 50 ℃、60 ℃、70 ℃ 的电位差。在不同的温度下, 给样板的相同位置施加等伏的电压, 电势差的范围分布随温度的升高逐渐增大, 体现出样板的电阻率逐渐减小的趋势。

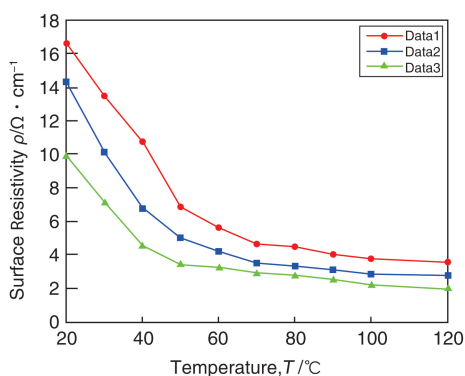


图 3 单贴面复合样板表面电阻率随温度变化曲线
Fig. 3 Variations of surface resistivity of single-sided composites with temperature

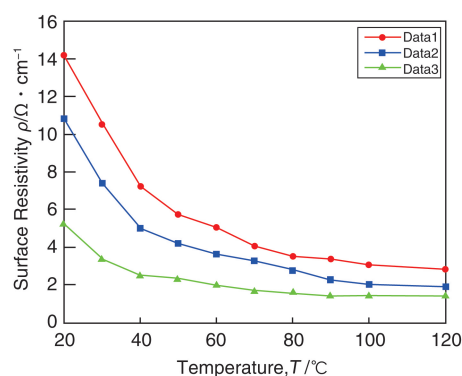


图 4 双贴面复合样板表面电阻率随温度变化曲线
Fig. 4 Variations of surface resistivity of double-sided composites with temperature

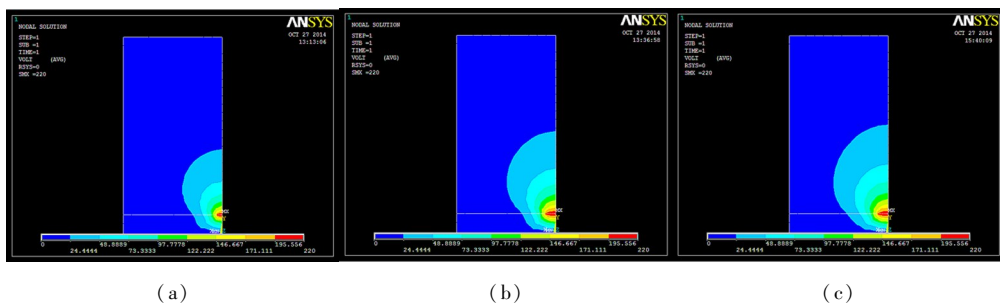


图 5 单贴面样板 S1 在不同温度下的电位差模拟: (a) 50 ℃, (b) 60 ℃, (c) 70 ℃

Fig. 5 Simulated images of voltage distribution of single-sided composites S1 at different temperatures: (a) 50 ℃, (b) 60 ℃, (c) 70 ℃

4 结 论

对碳纤维增强木质复合材料的碳纤维质量比重、温度与其电学性能的关系进行了研究。通过对复合材料建模, 可以从多尺度对物质进行微观尺度的研究^[29-30], 研究的结果表明:

(1) 电阻值可视为无穷大的干燥木板在加入一定比重的碳纤维制成 CFEWC 样板后可具有一定的导电特性。且在条件相同情况下, 双贴面样板的导电性能要略好于单贴面样板的。

(2) 随着碳纤维与木质纤维的质量比由 1 : 1 增加到 3 : 1, CFEWC 样板的电学性能发生了改变。其中, 介电常数、电容值随着碳纤维比重的增加不断增大; 而损耗角正切和表面电阻率逐渐减小。

(3) CFEWC 样板的表面电阻率随着温度从 20 ℃ 升高到 120 ℃ 过程中呈现出非线性的降低, 且电阻率的衰减程度逐渐减小, 整体表现为明显的 NTC 效应。

(4) CFEWC 样板电学性能的改善主要是由于 π 电子的运动。温度的上升提升了 π 键电子的动能, 增加了导电通路, 进而降低了样板的表面电阻率。

参考文献 References

- [1] Li Guangzhe (李光哲). *Wood Processing Machinery* (木材加工机械) [J], 2010, 21 (1): 42–45.
- [2] Diao Xiuming (刁秀明), Sun Pin (孙品). *Wood Processing Machinery* (木材加工机械) [J], 1993, 3: 18–20.
- [3] Al-Saleh M H, Sundararaj U. *Compos Part A: Appl Sci Manuf* [J], 2011, 42: 2126–2142.
- [4] Chen Y M, Ting J M. *Carbon* [J], 2002, 40: 359–362.
- [5] Poveda R, Achar S, Gupta N. *JOM* [J], 2012, 64: 1148–1157.
- [6] Chawla S, Naraghi M, Davoudi A. *Nanotechnology* [J], 2013, 24: 255708.
- [7] Al-Saleh M H, Gelves G A, Sundararaj U. *Mater Des* [J], 2013, 52: 128–133.
- [8] Bal S. *Mater Des* [J], 2010, 31: 2406–2413.
- [9] Morgan P. *Carbon Fibers and Their Composites* [M]. USA: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005.
- [10] He Fu (贺福). *Carbon Fiber and Its Application* (碳纤维及其应用技术) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [11] Salinier A, Dabréou S, Léonardi F, et al. *Composite Structure* [J], 2013, 102: 81–89.
- [12] Ronald L, Poveda, Nikhil Gupta. *Material and Design* [J], 2014, 56: 416–422.
- [13] Wang Zhenjun (王振军), Li Kezhi (李克智), Wang Chuang (王闯). *Materials Review* (材料导报) [J], 2009, 12 (12): 48.
- [14] Yang Xiaoping (杨小平), Rong Haoming (荣浩鸣), Lu Zedong (陆泽栋). *Materials Engineering* (材料工程) [J], 2000, 9: 11–14.
- [15] Kuai Hongjie (邹洪杰). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2011.
- [16] Zhou Mi (周蜜), Wang Jianguo (王建国), Huang Songbo (黄松波), et al. *Rock and Soil Mechanics* (岩土力学) [J], 2011, 32 (11): 3269–3275.
- [17] Chen B, Wu K, Yao W. *Cem Concr Compos* [J], 2004, 26 (4): 291.
- [18] Yang S, Benitez R, Fuentes A, et al. *Compos Sci Technol* [J], 2007, 67: 1159–1225.
- [19] Liang G D, Tjong S C. *IEEE Trans Dielectrics Elect Insul* [J], 2008, 15: 214–234.
- [20] Cardoso P, Silva J, Agostinho Moreira J, et al. *Phys Lett A* [J], 2012, 376: 3290–3294.
- [21] Xia Z B. *The South of China Today* [J], 2010, 169: 182.
- [22] Zhang Qiyang (张其颖). *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐通报) [J], 2003, 3: 22–24.
- [23] Zhang Dongyan (张冬妍), Kuai Hongjie (邹洪杰), Sun Liping (孙丽萍), et al. *Journal of Northeast Forestry University* (东北林业大学学报) [J], 2011, 39 (2): 110.
- [24] Luo Fa (罗发), Zhou Wancheng (周万诚), Zhao Donglin (赵东林). *Materials Engineering* (材料工程) [J], 2000, 2: 37–40.
- [25] Sha Zhanyou (沙占友), Wang Yanpeng (王彦朋), Du Zhitao (杜之涛), et al. *Process Automation Instrumentation* (自动化仪表) [J], 2004, 25 (9): 28–30.
- [26] Zhang Yanlin (张延林), Wang Zhenshan (王震山). *Development and Application of Materials* (材料开发与应用) [J], 2013, 28 (6): 34–37.
- [27] Liu Hong (刘宏), Wang Ji (王继). *Journal of Functional Materials* (功能材料) [J], 2000, 31 (2): 116–118.
- [28] Wu Xiaoguang (吴晓光), Che Yehua (车晔华). *Foreign Microwave Absorbing Materials* (国外微波吸收材料) [M]. Beijing: National Defense Science and Technology University Press, 1992, 153.
- [29] Fan Ying (范颖), Wang Lei (王磊), Zhang Qing (章青). *Advanced in Science and Technology of Water Resources* (水利水电科技进展) [J], 2012, 32 (3): 90–94.
- [30] Lu Xinzhen (陆新征), Lin Xuchuan (林旭川), Ye liping (叶列平). *Journal of Huazhong University of Science and Technology* (华中科技大学学报) [J], 2008, 25 (4): 76–80.

(编辑 惠琼)