

多孔镍/碳纤维/环氧树脂材料的电磁屏蔽性能研究

刘坤 宋剑斌* 濮红林 贾帆 阿卜力克木·麦麦提江 麦麦提卜杜拉·麦麦提敏

伊犁师范大学化学与环境科学学院 新疆普通高等学校天然产物化学与应用重点实验室, 新疆 伊宁 835000

[摘要]文中采用多孔镍模板通过浸渍含有碳纤维粉的环氧树脂混合液中制备碳纤维/多孔镍/环氧树脂复合材料。借助矢量网络分析仪、热重分析仪和电阻率测量仪等研究复合材料的电磁屏蔽性能(EMI SE)、热稳定性和导电性能。结果表明碳纤维粉的出现提高了整个复合材料的热稳定性,硬度和电磁屏蔽性能。且电磁屏蔽效能则随着碳纤维粉含量增加而增加,在18-26.5 GHz 范围内,电磁屏蔽效能最高达到30 dB。

[关键词]环氧树脂;碳纤维粉;电磁屏蔽

DOI: 10.33142/ec.v6i9.9412

中图分类号: TB3

文献标识码: A

Study on Electromagnetic Shielding Performance of Porous Nickel/Carbon Fiber/Epoxy Resin Materials

LIU Kun, SONG Jianbin, PU Honglin, JIA Fan, ABULIKEMU Maimaitijiang, MAIMAITIBUDULA Maimaitimin

College of Chemistry and Environmental Science, Yili Normal University, Key Laboratory of Xinjiang Natural Product Chemistry and Application, Yining, Xinjiang, 835000, China

Abstract: In the article, porous nickel templates were used to prepare carbon fiber/porous nickel/epoxy resin composites by impregnating them into an epoxy resin mixture containing carbon fiber powder. The electromagnetic shielding performance (EMI SE), thermal stability and electrical conductivity of composites were studied by means of vector network analyzer, thermogravimetric analyzer and resistivity meter. The results indicate that the appearance of carbon fiber powder improves the thermal stability, hardness, and electromagnetic shielding performance of the entire composite material. And the electromagnetic shielding effectiveness increases with the increase of carbon fiber powder content, reaching a maximum of 30 dB in the range of 18-26.5 GHz.

Keywords: epoxy resin; carbon fiber powder; electromagnetic shielding

引言

科技的进步和社会的发展,导致越来越多的电子电器产品开始进入人们日常生活中。特别是5G技术的出现导致电磁辐射污染日益严重。解决电磁辐射的有效方法就是采用电磁屏蔽材料制备相关产品。导电高分子复合材料因其加工方便、成本低和电阻率可调等优点成为电磁屏蔽材料的首选材料。但除本征型高分子外,所有高分子是电绝缘的。因此为了获得具有电磁屏蔽功能的材料,需要在高分子中添加导电填料以提高电导率。天然/合成石墨、炭黑、碳纳米管、碳纤维、石墨烯等导电填料都用来制备电磁屏蔽高分子复合材料^[1-3]。这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。

蔡洁^[4]等采用玻璃纤维和碳纤维与水性聚氨酯复合,设计出的织物复合材料在12.1GHz下的电磁屏蔽效能可达38.7dB。Song^[5]等制备了碳纤维/PVDF/PETG复合材料,在炭黑的协同作用下,最高电磁屏蔽效能达到35dB。董佳玥^[6]等采用抄纸工艺制备了碳纤维电磁屏蔽复合纸,在X波段最高电磁屏蔽效能高达92.4dB,此时复合纸的最大拉伸应力为13.7MPa。陈缘^[7]利用磁控溅射技术制备

了碳纤维/铜电磁屏蔽材料,碳纤维的EMISE最小提高了37.73%,环氧树脂经碳纤维复合后,电磁屏蔽效能显著增强,增加了约30dB。邹梨花^[8]通过3D打印技术制备聚乳酸(PLA)/短碳纤维(CF)复合材料,并通过结构设计和打印参数调整,最终复合材料的电磁屏蔽效能可达38.84dB。

鉴于碳纤维在电磁屏蔽中的应用,本文采用碳纤维粉/泡沫镍和环氧树脂制备具有电磁屏蔽功能的复合材料。借助矢量网络分析仪等研究了碳纤维粉对复合材料的形态结构,电阻率和电磁屏蔽性能的影响。

1 材料与方法

1.1 原料及仪器

环氧树脂:东莞复合材料有限公司;多孔镍模板:纯度99%,孔径120PPI;昆山广嘉源新材料有限公司;碳纤维粉(W100):南京纬达复合材料有限公司。

热重分析仪(TGA500);美国热电公司;矢量网络分析仪(N5224B),美国安捷伦公司;微欧计:VC480C+型,深圳维希特科技有限公司;邵氏硬度计(Shore D Durometer,浙江锐进仪器有限公司)。

1.2 木塑复合材料的制备

材料制备:首先取一块多孔镍板,用去离子水洗净烘

干,待用;称取一定量环氧树脂,在环氧树脂中加入一定量的碳纤维粉,强烈搅拌均匀,静止 10 min;然后将烘干的镍板浸渍在碳纤维粉/环氧树脂混合液中,取出,室温固化 48 h。环氧树脂中碳纤维粉的质量分数分别为 12%, 18% 和 30%。具体制备工艺如图 1 所示。

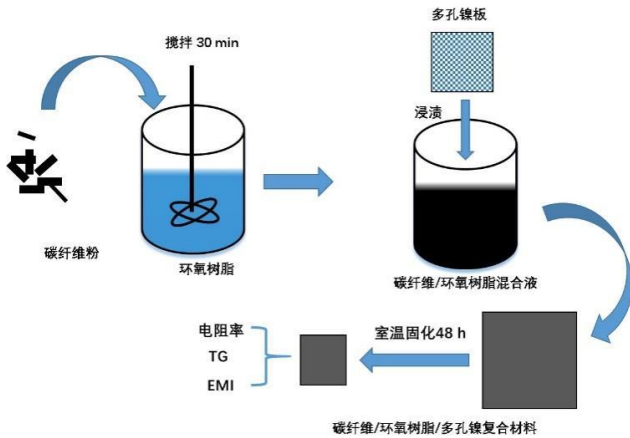


图 1 碳纤维/环氧树脂/多孔镍复合材料制备流程图

1.3 性能测试

热重分析:采用美国热电公司热重分析仪测量材料的热稳定性;样品从室温升高至 700 °C,升温速率为 5 °C/min,全程氮气保护。

硬度:采用邵氏硬度计(Shore D Durometer,浙江锐进仪器有限公司)测量不同碳纤维含量的复合材料的硬度。

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

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

式中, S 是样品表面积 cm^2 , L 是样品厚度 cm 。

电磁屏蔽效能:采用矢量网络分析仪测量复合材料在 18-26.5 GHz 范围内的电磁屏蔽效能。样品尺寸为 4.28 mm × 10.63 mm。

2 结果与分析

2.1 TG

高分子由于添加无机填料等会导致热稳定性大幅增加。图 2 是复合材料在氮气保护下获得的热重(TG)曲线。随着温度的升高所有样品都呈现了质量下降趋势,这是由于高分子降解所致。以质量损失 10% 作为材料的热分解温度。未添加碳纤维粉的环氧树脂热分解温度为 237 °C,添加 15% 碳纤维粉后,复合材料的热分解温度提高到 309 °C,增加了近 30%。此后进一步增加碳纤维粉含量,复合材料的热分解温度分别增加到 321 °C (22%) 和 330 °C (30%)。复合材料热稳定性的改善是由于碳纤维粉在环氧树脂中的良好分散以及与树脂的界面性能。

从 TG 曲线中还可以发现当所有材料加热到 600 °C 左右残余物的质量基本不发生变化。对于未添加碳纤维粉的

样品来讲,残余物主要是镍和少量的环氧树脂碳化物,质量大概占 24% 左右。添加 12% 碳纤维粉后,残余物质量有 34%,随着碳纤维含量的增加, TG 测量后残余物质量也逐渐增加到 40% 和 50%。

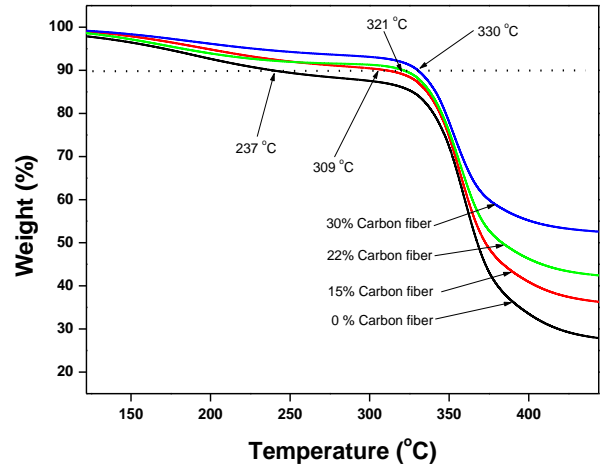


图 2 碳纤维/环氧树脂/多孔镍复合材料的 TG 曲线

2.2 硬度

复合材料的硬度在一定程度上与材料的模量有密切关系,一般来讲硬度越大,模量越高。图 3 是不同含量的碳纤维复合材料的硬度。由图可见,碳纤维/环氧树脂/多孔镍复合材料的硬度随着碳纤维含量的增加而增加。未添加碳纤维的复合材料硬度较低,仅为 18 HD,主要是因为多孔结构的镍板硬度低缘故。当碳纤维含量增加到 12% 时,复合材料的硬度获得显著增加,达到 75 HD。本实验中复合材料的硬度最高达到 88 HD (30% 碳纤维)。这些结果表明添加碳纤维后整个材料的模量得到了大幅度增加。

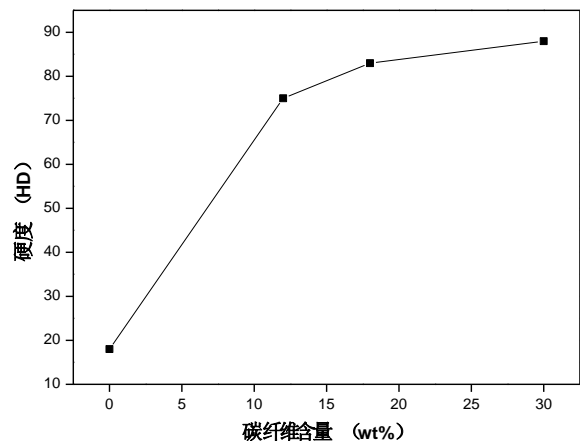


图 3 碳纤维/环氧树脂/多孔镍复合材料的 TG 曲线

2.3 电阻率

复合材料的电磁屏蔽效能与电阻率关系密切;导电性越高,复合材料的电磁屏蔽性能越好;但是电磁屏蔽性能越好,并不意味着材料的导电性越好。

图 4 是碳纤维/环氧树脂/多孔镍复合材料的电阻率

随碳纤维含量变化图。大体上,复合材料的电阻率随着碳纤维含量的增加而增加。

未加碳纤维的多孔模板,其表面只有一层环氧树脂,电阻率较低,仅为 0.00867 Ω·cm。当碳纤维含量增加到 12%时,材料的电阻率增加到 0.02938 Ω·cm。进一步增加碳纤维含量至 30%时,复合材料的电阻率达到 68026 Ω·cm。碳纤维的出现并没有降低材料的电阻率。主要原因如下:1)与碳纤维相比,镍的电阻率 $6.84 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$,远低于碳纤维的电阻率 ($10^{-3} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)。2)高含量碳纤维粉的加入导致环氧树脂体系黏度急剧增加,碳纤维分散性能下降;同时在固化过程中,碳纤维沉积在材料底部,形成密度较高的导电网络,而材料表面环氧树脂体积分数增加,从而导致材料的电阻率急剧升高。

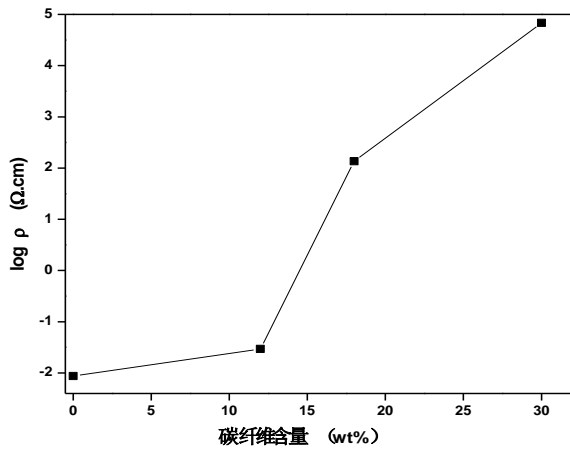


图4 复合材料的电阻率与碳纤维含量关系曲线

2.2 电磁屏蔽效能

电磁屏蔽效能 (EMI SE/SE) 是指材料对电磁波的反射和吸收的能力,从而保护电子设备和人体健康。

电磁屏蔽效能可由下面公式计算:

$$EMISE = 10 \log \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{dB}) \quad (2)$$

其中 P_1 代表入射电磁波能量; P_2 代表透过电磁波能量。研究表明 EMI SE 至少要达到 20dB 才能满足商业要求,此时入射的电磁波能量将有 99% 被吸收和反射。

根据电磁波屏蔽原理,电磁波经过屏蔽材料要经历反射、吸收和材料内部多次反射。因此电磁屏蔽效能又可以表示为: [8]

$$EMI SE = SE_R + SE_A + SE_M \approx SE_R + SE_A \quad (3)$$

式中: SE_R 代表电磁波的反射损耗,这部分只要是指电磁波被材料表面反射部分,在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,主要是指电磁波在材料内部被吸收的部分,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(当 EMI SE 高于 10dB 时,

可忽略),多孔结构,多界面有利于电磁波的多次反射。

$$SE_R = -10 \times \log (1 - |S_{11}|^2) = 168 - 10 \lg \left(\frac{f}{\sigma} \right) \quad (4)$$

$$SE_A = -10 \times \log \left(\frac{|S_{12}|^2}{1 - |S_{11}|^2} \right) = 1.314 \times d \times \sqrt{f \mu \sigma} \quad (5)$$

$$SE_T = -10 \times \log (|S_{12}|^2) = 50 - 10 \lg (\rho \times f) + 1.7d \sqrt{f/\rho} \quad (6)$$

式中 f 是电磁波频率 (MHz); μ 是磁导率; σ 是电导率; ρ 是电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)。

从上式中发现材料对电磁波反射能力与频率和磁导率成正比,与电导率成反比;材料对电磁波吸收能力与频率、电导率、磁导率和厚度成正比。

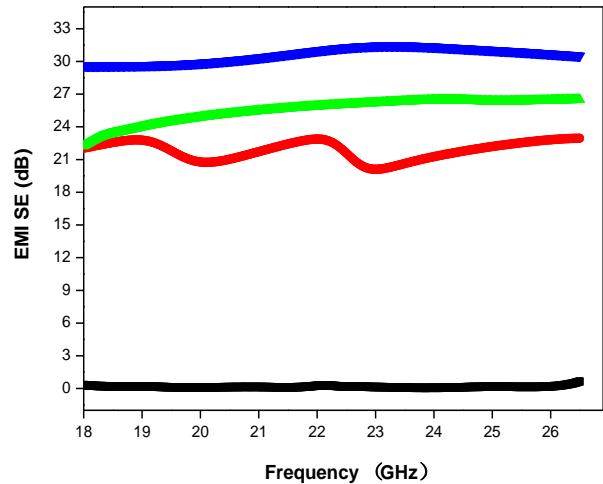


图5 碳纤维/环氧树脂/多孔镍复合材料的 EMI SE

图5是复合材料在 18-26.5 GHz 内的电磁屏蔽效能。在相同电磁波频率下,随着碳纤维含量增加,复合材料的电磁屏蔽效能也逐渐增加,这与材料内部的导电网络结构密度增加有关。

未添加碳纤维粉时,多孔镍板的电磁屏蔽性能达到接近 0。表明导电性能优良的多孔镍板并没有电磁波吸收和反射能力,主要原因是电磁波从多孔镍板中的孔洞泄露出去,并没有被吸收和反射。从这里可以看出电磁屏蔽材料内部需要具有致密的导电网络结构。当增加碳纤维含量至 12%,复合材料的电磁屏蔽性能达到 20dB,基本满足商业需求。此后进一步增加碳纤维含量指 30%时,材料的电磁屏蔽性能达到了 30dB (30%碳纤维粉),这表明有 99.999% 的电磁波被复合材料所屏蔽。电磁屏蔽性能的提高是因为碳纤维粉能够轻松进入镍板中的孔洞,并与镍一起形成导电网络结构。这样当电磁波接触这种导电网络结构后,电磁波被反射和吸收。由此可见材料电磁屏蔽性能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。

3 结论

本文采用浸渍工艺制备了多孔镍/碳纤维/环氧树脂复合材料,研究了碳纤维粉含量对木塑复合材料的热稳

定性、硬度、电阻率和电磁屏蔽性能的影响,取得结果如下:

(1) 碳纤维粉的出现提高了整个复合材料的热稳定性:热分解温度从 237°C 提高到 330°C。材料硬度也随着碳纤维粉含量的增加而增加随着碳纤维含量的增加而增加。

(2) 复合材料的电阻率随着碳纤维粉含量的增加逐渐下降,电阻率从 0.00867 $\Omega \cdot \text{cm}$ 增加到 68026 $\Omega \cdot \text{cm}$;电磁屏蔽效能则随着碳纤维粉含量增加而增加。在 18-26.5 GHz 范围内,电磁屏蔽效能最高达到 30dB。

基金项目:新疆维吾尔自治区大学生创新创业训练计划(S202110764008)。

[参考文献]

- [1]瞿明城,张礼颖,周剑锋,等.碳纳米管改性 CF/PEEK 复合材料的力学与电磁屏蔽性能[J].复合材料学报,2022,39(7):3251-3260.
- [2]胡正勇,徐鹏,牛芝雅.聚氯乙烯/炭黑电力屏蔽材料的制备及性能分析[J].塑料科技,2021,49(6):28-31.
- [3]陈宇,张代军,李军,等.三维结构石墨烯气凝胶/环氧树脂复合材料的制备和电磁屏蔽性能[J].材料工程,2021,49(5):82-88.
- [4]蔡洁,王亮,傅宏俊,等.玻璃纤维/碳纤维织物基复合材料的电磁屏蔽性能[J].纺织学报,2023,44(2):111-117.
- [5]Jianbin Song,Quanping Yuan,Huiliang Zhang,Biao Huang,Feng Fu.Elevated conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of PVDF/PETG/carbon fiber composites through incorporating carbon black[J].Polym Res,2015(22):158-165.
- [6]董佳玥,贾峰峰,郭子瞻,等.碳纤维/芳纶/碳化硅复合纸的制备及电磁屏蔽性能研究[J].合成纤维工业,2022,45(6):14-18.
- [7]陈缘,徐珍珍,杨莉,等.基于磁控溅射技术的碳基电磁屏蔽材料[J].工程塑料应用,2022(3):25-31.
- [8]邹梨花,朱捷讯,姚明,等.3D 打印参数对 PLA/CF 电磁屏蔽复合材料性能影响[J].工程塑料应用,2022,50(12):67-73.

作者简介:刘坤,本科生,伊犁师范大学化学与环境科学学院,材料化学专业;通讯联系人:宋剑斌,教授,伊犁师范大学化学与环境科学学院,主要从事功能聚合物材料等。