

电磁屏蔽材料的研究进展

于名讯 徐勤涛 庞旭堂 连军涛 刘玉凤

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

文 摘 阐述了研究电磁屏蔽材料的重要性。综述了表层导电型、填充复合型、本征型导电高分子、导电织物、透明导电薄膜等电磁屏蔽材料的性能及特点, 简要阐述了电磁屏蔽材料的发展趋势。

关键词 电磁屏蔽, 屏蔽效能, 特点, 发展趋势

Research Progress of Electromagnetic Interference Shielding Materials

Yu Mingxun Xu Qintao Pang Xutang Lian Juntao Liu Yufeng

(Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031)

Abstract The significance of electromagnetic interference (EMI) shielding material was explained. The properties and characters of the electromagnetic interference shielding material such as the style of surface layer, filling, intrinsic conductive polymer, conductive fabric and transparent conductive film were reviewed. The trend of research and development of the EMI shielding material is introduced.

Key words Electromagnetic interference shielding, Shielding effectiveness, Characters, Trend of development

0 引言

电磁污染会严重影响着人类生活。首先, 在军事和通讯领域中, 电磁波的泄漏会造成泄密。在海湾战争中, 电磁干扰使伊拉克的指挥、控制、通讯系统受到沉重打击。许多国家已经深刻的认识到电磁屏蔽的重要性, 并在许多国防领域的通讯设备上作了电磁防护。其次, 在政治、外交、科研、经济情报等领域, 电磁屏蔽技术也发挥着重要作用。各种电子设备如手机、电脑等产生的电磁辐射严重危害人类健康。因此, 电磁屏蔽材料的开发研究及应用变的尤为重要和迫切^[1-2]。

1 电磁屏蔽材料分类

1.1 表层导电型屏蔽材料

导电涂料能喷涂于 ABS 等工程塑料、玻璃钢、木材、水泥面等非金属材料上, 具有室温固化, 附着力强的优点, 是使手机、显示器、打印机等非金属外壳进行电磁屏蔽最为简便的一种处理方式^[3]。导电涂料成本低, 简单实用且适用面广, 可分为银系、铜系、镍系以及碳系 4 类。

(1) 银系的导电性最高, 性能稳定, 屏蔽效果极

佳, 但价格昂贵, 目前只应用于防止电磁要求较高的航空航天等高新技术领域。

(2) 铜系的导电性能仅次于银系, 且价格低, 因此铜粉是制备电磁屏蔽涂料的理想导电填料之一。由于新制备的铜粉表面易氧化, 使其导电性迅速下降。因此铜粉防氧化技术是制备导电性能稳定的铜系导电涂料的关键技术^[4]。毛倩瑾等人^[5]采用化学镀法在铜粉体上沉积金属银层, 获得了导电性更为优良的 Cu/Ag 复合电磁屏蔽涂层, 体积电阻率由铜系涂层的 $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 下降到 $2.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

(3) 镍系的导电涂料化学稳定性较好, 对电磁波的吸收和散射能力强, 屏蔽效果好, 抗氧化能力比铜强, 且价格适中, 因而成为当前欧美等国电磁屏蔽用涂料的主流。涂层厚度为 $50 \sim 70 \mu\text{m}$, 体积电阻率为 $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, 屏蔽效果可达 $30 \sim 60 \text{ dB}$ ($500 \sim 1000 \text{ MHz}$)。例如 TBA 公司开发的 ECP502X 和 ECP503, A. Cheson Colloids 公司的 Electrody 440S 以及 BEE 化学公司 ISO 1ex R65 等均为镍系涂料产品。

(4) 碳系导电涂料通常以炭黑作分散相制成的。优点是价格便宜、化学稳定性好、相对密度小、分散性

收稿日期: 2011-10-08

作者简介: 于名讯, 1964 年出生, 研究员, 主要从事隐身材料的研制与开发。E-mail: mxyu53@sina.com

通讯联系人: 徐勤涛, E-mail: tsintao@sohu.com

好,但由于碳系导电涂料导电能力弱,一般用作防静电涂层,很少用作电磁屏蔽涂层。

除表面喷涂电磁屏蔽涂料外,还有利用贴金属箔、金属熔融喷射、磁控溅射、电镀或化学镀等方法在非金属材料表面获得很薄的金属层,从而达到屏蔽的目的^[6-7]。这几种方法由于工艺复杂、技术要求高、价格昂贵等

各种条件限制,因此目前应用不广。

1.2 填充复合型电磁屏蔽材料

1.2.1 填充型电磁屏蔽塑料

填充型复合屏蔽塑料是由导电填料和合成树脂通过混炼造粒,并采用注射成型,挤压成型或压塑成型等方法制得。其填料一般有金属粉、金属纤维、炭黑、碳纤维、导电玻璃纤维及一些高分子纤维(PAN纤维,聚苯胺纤维等)等。

人们最早在聚合物中掺入金属粉末作导电填料,由于高填充量的粉末导电填料会使塑料力学性能大幅度下降,并使复合塑料密度大大增加,从而限制了该类塑料的应用。因此近年来使用形状各向异性填料如金属纤维或金属片制造导电塑料的研究较多^[8-9]。

金属纤维有较大的长径比和接触面积,易形成导电网络,其导电率也较高。铁纤维填充塑料综合性能优良,成型加工性好,日本钟纺公司开发出一种金属铁纤维与尼龙6、聚丙烯和聚碳酸酯等树脂复合而成的导电复合塑料,其屏蔽效能可达60~80 dB^[10]。不锈钢纤维具有耐磨、耐腐蚀、抗氧化性好、导电性能高等特点,虽然价格较高,但用量少,对塑料制品和设备的影响也小,如用6vol% $\Phi 7 \mu\text{m}$ 的不锈钢纤维填充塑料可与填充40vol%铝片的屏蔽值相当,填充1vol% $\Phi 8 \mu\text{m}$ 的不锈钢纤维于热塑性树脂中可达到40 dB的屏蔽效果^[11]。金属纤维在加工过程中容易折断而降低长径比,为了克服这一问题,Bayer公司改进了复合工艺,将导电填料在距料筒末端前方约3D的地方添加,此处由于具有足够压力可使物料均化,同时也减少了强烈的剪切作用引起的导电纤维的折断及磨损。

碳纤维密度小,易形成导电网络,还具有强化材料的功能。一般在其表面镀一层金属膜,可以获得较好的屏蔽效果,如采用金属包覆PAN基碳纤维,与环氧树脂、ABS、聚烯烃等基体材料复合后,制得的导电塑料在10~800 MHz下测得其屏蔽性能平均为50 dB,最高可达60 dB^[12]。

碳纳米管(CNTs)自从被发现以来就迅速成为研究热点之一^[13]。纯单壁碳纳米管组成的薄膜电导率高达 $6.6 \times 10^5 \text{ S/m}$ ^[14]。碳纳米管的超长径比(L/L 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012年 第4期

$D > 1000$)极有利于形成三维网状结构的导电通道。典型的添加碳纳米管的导电塑料的电导率,达到渗滤阈值时,碳纳米管的用量低于炭黑的 $1/10$ ^[15]。徐化明等人^[16]采用原位聚合法制取了聚甲基丙烯酸甲酯/定向碳纳米管(PMMA/ACNTs)复合塑料。CNTs的加入,使得PMMA从绝缘体变成了定向和横向电导率分别为15和4 S/cm的良导体,电导率提高了18个数量级。王进美等^[17]利用酸处理技术对CNTs进行了改性处理,并对CNTs进行镍铜混合镀。结果表明,含复合镀层的CNTs的电导率为17.3 S/cm,在8.2~12.4 GHz频段,电磁屏蔽效能平均值达71 dB以上。

1.2.2 填充型电磁屏蔽橡胶

填充型电磁屏蔽橡胶是橡胶胶料和导电填料经过开炼机混炼或捏合机混合等工艺分散均匀,然后通过挤出(模压)、硫化等工艺而制得。由于硅橡胶具有耐热、耐寒、脱模性能好、无生理活性等特点,成为电磁屏蔽橡胶基料的最佳选择。用于电磁屏蔽橡胶的导电填料主要有金属系和碳系。

单一的金属填料因其自身的缺陷会影响到屏蔽橡胶的性能,采用化学镀的方式将一种金属镀到另一种金属表面,则可以扬长避短。如在铜粉、铝粉或镍粉表面镀银,既能得高粉体的抗氧化性能,又能避免银粉的易迁移性,同时又较大地降低了成本。孙建生等^[18]研究了镀银铝粉填充量对电磁屏蔽硅橡胶电学和力学性能的影响。结果发现,当填充量为230份(质量)时,电磁屏蔽橡胶的体积电阻率为 $5.7 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$,拉伸强度为2.3 MPa,扯断伸长率为571%,在30 MHz~10 GHz,屏蔽值大于78 dB。

由于镀银玻璃微珠具有质轻、电导率高、稳定好等特点,以其为填料制得的电磁屏蔽橡胶综合性能较好,近年来已引起人们的广泛研究。邹华等^[19]研究了镀银玻璃微珠的用量、粒径、表面改性工艺以及导电硅橡胶硫化程度等对电磁屏蔽橡胶的影响。结果表明,镀银玻璃微珠的粒径越大,橡胶的导电性能越好;湿法预处理和原位改性-分散工艺制得屏蔽橡胶的导电性能及稳定性优于直接干混工艺;硫化程度的提高有利于提高材料的导电性能。彭祖雄等^[20]分别研究了用镀银玻璃微珠、碳纤维和镀银玻璃微珠/碳纤维复合填料填充的硅橡胶的电磁屏蔽效能。结果表明,在2.6~3.95 GHz内,镀银玻璃微珠填充量越大,导电硅橡胶的电磁屏蔽效能越高,当填充量为180份时,材料的屏蔽效能的峰值为115.2 dB,添加少量碳纤维能够提高复合填料填充导电橡胶的屏蔽效能。

碳纤维具有较大的长径比,在橡胶中容易搭接形

成导电网络,填充较小量时就可能达到逾渗阈值。胡拥军等^[21]以碳纤维为填料制备了碳纤维/硅橡胶复合物,并探讨了碳纤维的填充量对硅橡胶导电性、电磁屏蔽性的影响,发现在 2.6~3.95 GHz 频段内,当填充量为 10 份时,橡胶材料的电磁屏蔽效能最高达到 63 dB。

1.3 本征型导电高分子

本征型导电高分子(ICP)是由具有共轭 π 键的聚合物经化学和电化学“掺杂”后形成的,通过“掺杂”使其电导率由绝缘体转变为导体,ICP 不仅通过反射损耗,更能通过吸收损耗达到 EMI 屏蔽目的,因而比金属屏蔽材料更具有优势。

聚乙炔是发现最早的一种 ICP,电导率接近铜,但环境稳定性差,在应用基础方面的研究比较薄弱。环境稳定性好的聚苯胺(PAN),聚吡咯(PPY)和聚噻吩(PTH)尽管发现较晚,但发展迅速,已成为目前的三大主要 ICP 品种。这三种导电高分子的室温电导率均在 $10^{-8} \sim 10^2$ S/cm。由于 ICP 的可加工性能差等原因,ICP 屏蔽材料还处于研发阶段,应用较少,仅在特殊场合使用,如飞机隐身技术等^[22]。

通过 ICP 与普通树脂共混^[23,24],制备 ICP/聚合物复合材料是实现 ICP 商业化的优良途径。其中,传统的高聚物材料提供力学性能,ICP 提供电学性能。这类复合导电材料具有导电性在大范围内可调、力学性能好、易加工成型及可制成透明材料等特点,因而引起了各国科研工作者竞相研究。国外通过机械熔融共混法已经获得了众多的导电聚合物共混材料,美国 Allied Signal 和 Ameri chemInc. 及德国 Zipperling Kessler 公司^[25]合作开发了名为 Versicon 的 PANI/热塑性聚酯共混复合材料和名为 Incoblend 的 PANI/PVC 共混复合塑料。美国 Americem 公司^[26]开发的 PAN/PVC 导电复合塑料,当 PAN 含量为 30wt% 时体积电阻率达 $2 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$,拉伸强度 412 MPa,伸长率大于 250%,可用作电磁屏蔽材料。Wojkiewicz J. L. 等^[27]将 PANI 和聚氨酯(PUR)直接共混得到 PANI/PUR 共混物,测定结果表明,在 8.2~18 GHz 频率范围内,共混物屏蔽效能最高可达 90 dB。

中国科学院长春应化所的王佛松等人^[28]自 1985 年先后进行了聚苯胺的合成和基本结构的研究,并进行了聚苯胺的质子酸掺杂和氧化还原掺杂,并建立了四环苯醌变体模型,解释了聚苯胺的合成机理。聚苯胺在防腐应用上已取得较大进展,尚无法应用于电磁屏蔽。

1.4 导电织物

导电织物由于导电性好、质量轻、使用方便等优点而成为近年研究的热点^[29]。导电织物通常由金

属纤维与纺织用纤维相互包覆或在一般纺织品表面上覆金属物质而成,既具有电磁屏蔽功能,同时又保持纺织品原有的柔软性、耐弯曲、耐折叠的特性。常用的工艺有金属丝和其他纤维混编、蒸发喷涂、溅射、化学镀、等离子处理等。国外对此研究开展得较早,20 世纪 80 年代就已工业化生产,80 年代主要采用的是普通布化学镀金属化合物织物、普通布电镀金属化合物织物、普通化纤络合铜纤维织物、碳纤维与普通纤维混纺织物及金属纤维无纺布等。90 年代则主要是采用导电纤维织成电学织物。生产商以美国 Matasolg,德国 Baymetex、荷兰 Devex 以及日本大和、东丽等公司为代表。日本大和纺织公司开发的金属纤维“METAX”具有很高的电磁屏蔽效果^[30]。离子织物是当今国际上最先进第 6 代屏蔽电磁辐射材料,是以低温等离子处理,连续进行表面沉积处理为特殊的纤维织物金属化处理。上述这些纤维织物,由于诸多因素的制约,还存在着许多技术缺陷:怕揉搓、拉伸、洗涤、或屏蔽性能不持久等。碳纤维由于具有密度小、比强度高、导电性良好等特点正受到从事电磁屏蔽复合材料研究人员的重视。普通的碳纤维可以借助特殊的工艺处理方法,通过改善碳纤维的电磁性能而使屏蔽效能进一步的提高。这些方法包括在碳纤维表面包覆金属、镀覆 SiC、沉积石墨碳粒,以及将碳纤维原料与其它的成分混合制成复合碳纤维等。德国 BASF 公司^[31]曾研制成功一种表面镀有 SiC 的碳纤维,在频率为 500 MHz 时,屏蔽效能可达 48 dB。

1.5 透明导电薄膜

透明导电薄膜是指在玻璃、聚酯薄膜等表面通过磁控溅射等工艺制得的一层透明导电薄膜材料,因其具有良好的导电性能和透光性能也受到人们的关注和研究。Huang J. L. 等人^[32]对 ITO 薄膜的电磁性能研究发现,当薄膜的厚度增加,其电导率也相应的增加,当薄膜为 10 μm ,其电导率为 4.95×10^5 S/m,反射率为 57.4%。李秀荣等人^[33]采用阴极磁控溅射法制备用于电磁屏蔽的 ITO 透明导电膜,方块电阻在 5~40 Ω/\square 内。测试不同方块电阻膜层的电阻率、膜厚、可见光透光度、雾度对 8~18 GHz 内电磁波的反射率研究发现,在 8~12 GHz,具有最小的方块电阻的样品的反射率高达 89.20%,具有较好的电磁屏蔽性能。它可以用于装甲车辆的观瞄视窗、军用汽车车窗及保密室的窗户等方面。

2 发展趋势

电磁屏蔽材料发展前景广阔,开发综合性能优良、方便、成本低廉且能满足于不同环境和应用场合的需求的电磁屏蔽材料已经成为当前研究的重点。今后电磁屏蔽材料的研究方向主要有以下几个方面:

(1)导电填料的复合化。未来的导电填料既导电又导磁,以此制备的电磁屏蔽材料不仅反射电磁波还能高效吸收电磁波,改变传统屏蔽材料强反射、低衰减的现象,有效避免电磁波的二次干扰;

(2)本征型导电高分子材料的实用化。主要是通过掺杂和去掺杂的研究进一步提高电导率和环境稳定性,使其技术实用化,从而能够大规模应用;

(3)材料的非晶化和纳米化。通过这两种手段,可以对材料内部组织进行优化,大大提高材料的包括电磁屏蔽性能在内的综合性能。

参考文献

[1] Lee C Y, Song H G, Jang K S, et al. Electromagnetic interference shielding efficiency of polyaniline mixture and multi-layer films[J]. Synthetic Metals, 1999, 102: 1346 - 1349

[2] Huang C Y, Wu C C. The EMI shielding effectiveness of PC/ABS/nicked-coated-carbon-fibre composites [J]. Eur Polym J, 2000,36: 2729 - 2737

[3] 于鑫,付孝忠,杜仕国. 电磁屏蔽材料在火箭弹包装中的应用[J]. 包装工程,1999,20(1):35-37

[4] 施冬梅,杜仕国,田春雷. 铜系电磁屏蔽涂料抗氧化技术研究进展[J]. 现代涂料与涂装,2003(3):33-38

[5] 毛倩瑾,于彩霞,周美玲. Cu/Ag 复合电磁屏蔽涂料的研究[J]. 涂料工业,2004,34(4):8-10

[6] 潘成,方鲲,周志懿. 导电高分子电磁屏蔽材料研究进展[J]. 安全与电磁兼容,2004,3:1-4

[7] 薛茹君. 电磁屏蔽材料及导电填料的研究进展[J]. 涂料技术与文摘,2004,25(3):3-7

[8] 谭松庭,章明秋. 金属纤维填充聚合物复合材料的导电性能和电磁屏蔽性能[J]. 材料工程,1999,(12):15-18

[9] 王光华,董发勤,司琼. 电磁屏蔽导电复合塑料的研究现状[J]. 材料导报,2007,21(2):22-25

[10] 王锦成. 电磁屏蔽材料的屏蔽原理及研究现状[J]. 化工新型材料,2002,30(7):16-18

[11] 周秀芹. 导电电磁屏蔽塑料研究新进展[J]. 化工时刊,2006,20(1):62-64

[12] 师春生,马铁军,李家俊,等. 镀金属炭毡/树脂基复合材料的电磁屏蔽性能[J]. 功能材料,2001,32(3):330-333

[13] Petra Potschke, Bhattacharyya A R, Andreas Janke. Morphology and electrical resistivity of melt mixed blends of polyethylene and carbon nanotube filled polycarbonate[J]. Polymer, 2003,44:8061-8069

[14] Wu Zhuangchun, Chen Zhihong, Du Xu, et al. Transparent, conductive carbon nanotube films[J]. Science,2004,305: 1273-1276

[15] 戚亚光. 世界导电塑料工业化进展[J]. 塑料工业, 2008,36(4):1-5

[16] 徐化明,李聘,梁吉. PMMA/定向碳纳米管复合材料导电与导热性能的研究[J]. 无机化学学报,2005,21(9): 1353-1356

[17] 王进美,朱长纯. 碳纳米管的镍铜复合金属镀层及其抗电磁波性能[J]. 复合材料学报,2005,22(6):54-58

[18] 孙建生,杨丰帆,徐勤涛,等. 镀银铝粉填充型电磁屏蔽硅橡胶的制备与性能[J]. 合成橡胶工业,2010,33(1):33-37

[19] 邹华,赵素舍,田明,等. 镀银玻璃微珠/硅橡胶导电复合材料导电性能的影响因素[J]. 橡胶工业,2009,56(8): 459-463

[20] 彭祖雄,张海燕,陈天立,等. 镀银玻璃微珠/碳纤维填充导电硅橡胶的电磁屏蔽性能[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(1):88-91

[21] Hu Yongjun, Zhang Haiyan, Xiao Xiaoting, et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of silicon rubber filled with carbon fiber[J]. Applied Mechanics and Materials, 2011,115:1392-1396

[22] 徐勤涛,孙建生,侯俊峰,等. 电磁屏蔽塑料的研究进展[J]. 工程塑料应用,2010,38(9):82-85

[23] Bernhard Wessling. Dispersion as the link between basis research and commercial application of conductive polymers (polyaniline) [J]. Synthetic Metals,1998,93:143-145

[24] 王杨勇,张柏宇,王景平. 本征型导电高分子电磁干扰屏蔽材料研究进展[J]. 兵器材料科学与工程,2004,27(3): 54-60

[25] Morgan H, Foot P J S, Brooks N W. The effects of composition and processing variables on the properties of thermoplastic polyaniline blends and composites[J]. Journal of Materials Science,2001,36:5369-5377

[26] 闻兴圣,王庚超. 聚苯胺/聚合物导电材料研究进展[J]. 功能高分子学报,2003,16(1):107-112

[27] Wojkiewicz J L, Fauveaux S, Redon N, et al. High electromagnetic shielding effectiveness of polyaniline-polyurethane composites in the microwave band[J]. International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics,2004,19(4):203-206

[28] 王佛松,王利群,景遐斌. 聚苯胺的掺杂反应[J]. 武汉大学学报,1993,6:65-73

[29] Dhawan S K, Singh N, Rodrigues K. Electromagnetic shielding behavior of conducting polyaniline composites[J]. Sci. Techn. Adv. Mater.,2003(4):105-108

[30] 岩井建,毕鸿章. 在纤维表面形成金属被覆膜的金属纤维“METAX”[J]. 高科技纤维与应用,1999,24(2):36-38

[31] 赵福辰. 电磁屏蔽材料的发展现状[J]. 材料开发与应用,2001,16(5):29-33

[32] Huang J L, Yau B S, Chen C Y, et al. The electromagnetic shielding effectiveness of indium tin oxide films with different thickness[C]//Ceramics International,2001,27:363-365

[33] 李秀荣,刘静,李长珍. 高频电磁屏蔽用ITO膜结构与性能分析[J]. 武汉工业大学学报,2000,22(6):21-24

(编辑 任涛)