

The Shielding Effectiveness of the CNTs/SSFs/PA6 Conductive Composites

Yang-fei Zhang, Yang Luo, Shu-lin Bai, Man Li, Zhi-yong Jia

LTCS, Department of Advanced Materials and Nanotechnology, College of Engineering, Peking University, Beijing, China

Email: slbai@pku.edu.cn, zhangyangfei@pku.edu.cn

Abstract: 21 types of CNTs/SSFs/PA6 composites were synthesized as electromagnetic interface (EMI) shielding materials with the SSFs weight fractions of 2wt% ~ 12wt% and CNTs weight fractions of 1wt% and 3wt%. The properties of shielding effectiveness (SE) and volume resistivity were measured and discussed. The SE of composites increased with increasing SSFs loading from 30 MHz to 1.5 GHz, achieving the threshold value at the SSFs fraction of 4wt%-6wt%. At the loading of 12wt% SSFs, composites exhibited more than 35dB in the frequency range of 30 MHz to 1.5 GHz. The results show that CNTs can greatly decrease volume resistivity of composites at the threshold value due to the forming of conductive network.

Keywords: carbon nanotube; stainless steel fiber; conductive composites; shielding effectiveness; volume resistivity

碳纳米管/不锈钢纤维填充尼龙 6 的电磁屏蔽效能研究

张杨飞, 罗 洋, 白树林, 李 曼, 贾治勇

北京大学工学院先进材料与纳米技术系, 北京, 中国, 100871

Email: slbai@pku.edu.cn, zhangyangfei@pku.edu.cn

摘 要: 本文通过预制母料法制备了 21 种碳纳米管/不锈钢纤维/尼龙 6 复合材料, 实验测试并分析了材料的电磁屏蔽效能和体积电阻率, 不锈钢纤维质量分数为 2wt% ~ 12wt%, 碳纳米管质量分数为 1wt% ~ 3wt%。复合材料电磁屏蔽效能随着不锈钢纤维含量的增加而增强, 纤维含量在 4wt% ~ 6wt% 时出现逾渗现象, 纤维含量达到 12wt% 时, 电磁屏蔽效能在 30MHz ~ 1.5GHz 范围内均高于 35dB。研究还发现碳纳米管能加快导电通路形成, 降低阈值附近体积电阻率 7 个数量级。

关键词: 碳纳米管; 不锈钢纤维; 尼龙 6; 电磁屏蔽效能; 体积电阻率

1 引言

随着高度集成化、微型化、多功能化电子技术的发展, 电子设备的数量和种类不断增加, 电磁环境日益复杂。当电子器件控制讯号的功率与外部电磁波噪音的功率接近时, 噪音环境会干扰敏感性电子器件的正常运转^[1]; 同时电子设备自身向外发射的电磁波, 可能导致新的电磁波噪音以及信息泄漏, 电磁干扰 (EMI) 已经成为一个亟待解决的问题。

导电高分子复合材料 (俗称导电塑料) 作为新型电磁屏蔽材料, 是防止电磁波污染所必需的防护性功能材料, 是解决抗电磁干扰和电磁兼容性 (EMC) 问题的一种有效途径。它既有导电功能, 又具有成型简便、质量轻、耐腐蚀、成本低廉等高分子优点, 能在较大范围内根据

需要调节材料的电学和力学性能, 已经广泛应用于手机、笔记本电脑外壳、汽车组件和敏感性电子器件封装等众多领域。

导电高分子复合材料通常由有机高分子材料和导电填料通过均匀分散复合、层叠复合或形成表面导电膜等方式制备而成, 导电填料一般为高电导率的粉末、大尺寸的纤维状与片状导电材料, 其中最常用的有炭黑^[2]、石墨^[3]、碳纤维^[4]和不锈钢纤维 (SSF)^[5-8]。由于导电纤维的长径比和接触面积大、彼此更容易搭接, 在相同填充量下, 选用性能优异的不锈钢纤维更易形成导电的三维网络结构, 从而获得较佳的导电性能和屏蔽效能。在材料中添加碳纳米管, 可使复合材料表现出良好的强度、弹性、抗疲劳性和各向同性, 同时由于碳纳米管电导率约为铜的 1000 倍, 因此还可以极大地改善复合材料的导电性、耐腐蚀性和屏蔽无线电波等性能。

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 10872099)

2 试验

2.1 原料

尼龙 6 (PA6) 粒料, 南京德尔隆公司; 工业级多壁碳纳米管 (CNT), 中科院成都有机化学有限公司, 纯度大于 85%, 外径 20~40nm, 长度 10~30 μ m, 导电率大于 100s/cm; 不锈钢纤维粒料, 湖南惠同新材料股份有限公司, 不锈钢纤维直径 12 μ m, 母粒长度 5mm, 母粒直径 3mm。

2.2 材料的制备

尼龙 6 粒料和碳纳米管在 110 $^{\circ}$ C 烘箱中干燥 8 小时; 尼龙 6 和碳纳米管按一定配比在双螺杆挤出机中熔融共混、挤出和造粒, 粒料长度 3mm, 直径 2mm; 尼龙 6、不锈钢纤维粒料和碳纳米管粒料分别放入 110 $^{\circ}$ C 烘箱中干燥 8 小时, 按一定配比混合均匀、注塑成型。不锈钢纤维质量分数分别为 2wt%、4wt%、6wt%、8wt%、10wt%和 12wt%, 碳纳米管质量分数分别为 1wt%和 3wt%。

2.3 样品的性能及表征

电磁屏蔽效能 (SE) 测试采用同轴传输线法, 依据国家电子行业军用标准 SJ20524-1995《材料屏蔽效能的测试方法》, 测试频率范围为 30MHz~1.5GHz, 测试样品为圆盘形状, 直径 115mm, 厚度 3.2mm。体积电阻率 (ρ_v) 测试采用电压-电流法, 依据国家标准 BG/T3048.5《电线电缆电性能试验方法 绝缘电阻试验》, 使用 ZC-90 系列高绝缘电阻测量仪 (上海太欧电子有限公司), 电压为 10V。

3 结果与讨论

3.1 电磁屏蔽效能

图 1 是 SSF/PA6 系列材料 SE 随频率变化的实验结果: 随着 SSF 含量的增加, SE 逐渐提高, SSF 含量达到 12wt% (1.9vol%) 时, 复合材料在 30MHz~1.5GHz 范围内 SE 全部超过 35dB, 这意味着 99.97% 以上电磁波的能量被损耗掉, 满足实际电磁屏蔽应用标准。共混法制备的 SSF/PP 和 SSF/ABS 复合材料分别需要 5vol%和 7vol% 的 SSF 才能达到本文预制母粒法复合材料的屏蔽性能^[5]。

为了说明 SSF 含量对 SE 的影响, 我们固定频率为 1GHz, 从图 2 可以看出, SSF/PA6 材料中 SSF 含

量较低时, SE 增长缓慢, 随后 SE 迅速上升, 当 SSF 含量达到阈值 6wt% 时, SE 增幅再次减缓, 这表明三维导电网络已经形成, SE 进入平稳阶段。

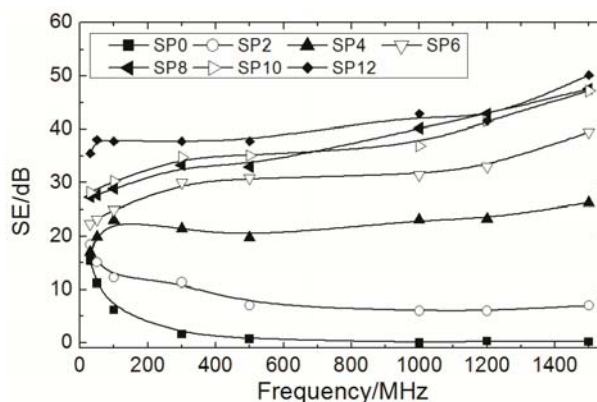


Figure 1. SE vs Frequency for SSF/PA6 materials

图 1. SSF/PA6 系列样品 SE 随频率变化

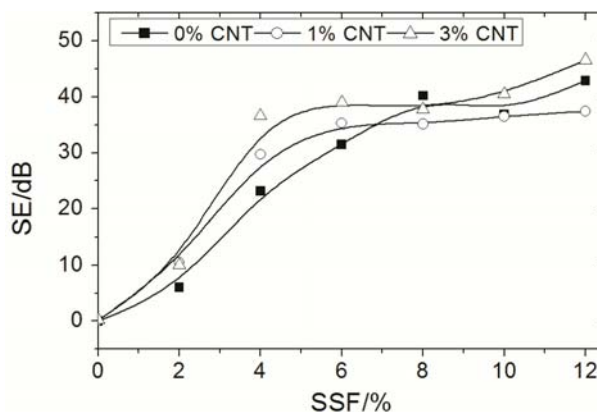


Figure 2. The effect of SSF fraction on SE (1GHz)

图 2. SSF 含量对 SE 的影响 (1GHz)

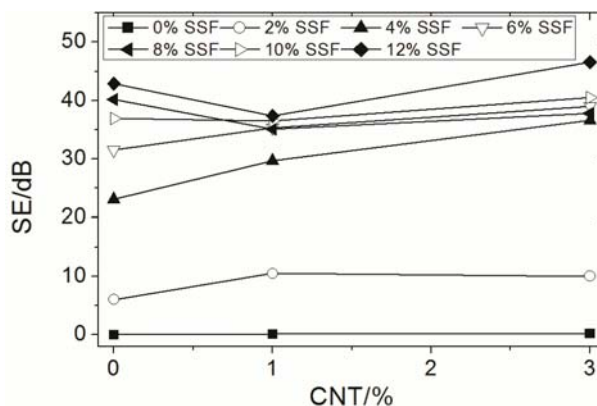


Figure 3. The effect of CNT fraction on SE (1GHz)

图 3. CNT 含量对 SE 的影响 (1GHz)

在 CNT/SSF/PA6 材料中, CNT 含量对 SE 的影响主要集中在阈值附近, 如图 3 所示。SSF 含量小于阈值时, 随着 CNT 含量的增加, SE 逐渐增加; 当 SSF 含量超过阈值时, SE 不随 CNT 含量变化。CNT 均匀分散在基体中, 能填充在不搭接的不锈钢纤维间, 形成电通路, 加快导电网络的形成, 从而使 SE 的阈值由 6wt% 提前至 4wt%, 增强了电磁屏蔽性能。

3.2 体积电阻率

根据 Schelkunoff 电磁屏蔽理论, 材料的导电性越强, 其反射和吸收损耗电磁波的能力越强, 电磁屏蔽效能也越强, 为了更好地研究材料的抗电磁干扰性能, 我们对体积电阻率进行了测试和讨论。对于 CNT/SSF/PA6 材料, ρ_v 随着 SSF 含量的增加而降低; 当 SSF 含量增加到阈值时, 导电网络形成, ρ_v 迅速降低; 随后 ρ_v 进入平稳状态, 如图 4 所示, 这个现象与电磁屏蔽效能结果一致。从图中还可以看出, CNT 含量较低时, ρ_v 降幅很小, 当含量达到 3wt% CNT 时, 4wt% SSF/PA6 材料 ρ_v 能降低 7 个数量级, 使阈值由 6wt% 提前至 4wt%。

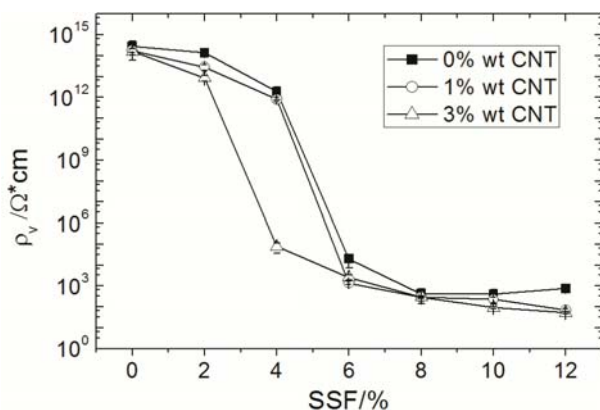


Figure 4. The effects of SSF and CNT fraction on volume resistivity (1GHz)

图 4.不同 CNT 含量下 SSF 对体积电阻率的影响

4 结论

本文采用预制母粒法制备碳纳米管/不锈钢纤维/尼龙 6 复合材料, 达到了实际电磁屏蔽应用的要求。

研究发现, 随着不锈钢纤维含量的增加, 材料的电磁屏蔽效能逐渐增强, 当含量达到 12wt% 时, SE 在 30MHz~1.5GHz 范围内全部超过 35dB。碳纳米管不仅能增强 SE, 还能使阈值从 6wt% SSF 提前至 4wt% SSF。体积电阻率的结果与电磁屏蔽效能一致, 在阈值区间, 3wt% CNT 能加快导电通路形成, 降低体积电阻率 7 个数量级。

References (参考文献)

- [1] Guanghua Wang, Faqin Dong, Qiong Si. The Present Research State of Electromagnetic Shielding and Conductive Composite Plastic[J]. *Materials Review*, 2007, 21(2): 22-25 (Ch).
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.
- [2] Yuping Duan, Shunhua Duan, Yaqin Hu, Bin Wen, Guiqin Wang. Electromagnetic Character and Electrical Conductivity of CB/ ABS Composite[J]. *Journal of Functional Materials*, 2006, 37(1): 36-39(Ch).
段玉平, 刘顺华, 胡雅琴, 温斌, 王桂芹. 炭黑/ABS 高密度复合体的电性能与电磁特性[J]. *功能材料*, 2006, 37(1): 36-39.
- [3] Chunsheng Chen, Weiren Chen, Shichang Chen, Reander Chien. Optimum Injection Molding Processing Condition on EMI Shielding Effectiveness of Stainless Steel Fiber Filled Polycarbonate Composite[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2008, 35(6):744-749.
- [4] Ruiwen Wu, Yun Lin, Zhanru Lin, Jiuzhi Gan. Study on Polymer Magnetic Composites for Shielding Electromagnetic Interference (EMI)[J]. *Journal of Functional Materials*, 2002, 33(5): 492-494(Ch).
吴瑞雯, 林云, 林展如, 干久志. 屏蔽电磁干扰高分子磁性复合材料的研制[J]. *功能材料*, 2002, 33(5): 492 - 494.
- [5] Songting Tan, Mingqiu Zhang, Minzhi Rong, Hanmin Zen. Electroconductivity and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Metal Fiber Filled Polymer Composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 1999, 12(3): 3-5 (Ch).
谭松庭, 章明秋, 容敏智, 曾汉民. 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(3): 3-5.
- [6] Junrong Yu, Kangbo Lu, Erwan Sourty, Nadia Grossiord, Cor E. Koning, Joachim Loos. Characterization of conductive multiwall carbon nanotube/polystyrene composites prepared by latex technology[J]. *Carbon*, 2007, 45(15):2897-2903.
- [7] Kun Fang, Shulin Bai, Xiaowei Gao, Zhishan Guo. Study on Preparation and Properties of Stainless-Steel-Fiber Filled Abs[J]. *Engineering Plastics Application*, 2007, 35(5):16-18. (Ch).
方鲲, 白树林, 高校维, 郭志山. 不锈钢纤维填充 ABS 的制备与性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2007, 35(5): 16-18.
- [8] Na Xie, Qingjie Jiao, Chongguang Zang, Shuai Liu. Study on Properties of Electromagnetic Shielding Composites of LDPE/Stainless Steel Fiber[J]. *China Plastics Industry*, 2006, 34(1):32-34. (Ch).
解娜, 焦清介, 臧充光, 刘帅. LDPE/不锈钢纤维电磁屏蔽材料的性能研究[J]. *塑料工业*, 2006, 34(1): 32-34.