

Research and Preparation of Electromagnetic Shielding Silicone Rubber

Li Cheng¹, Xiao-gang Sun^{1,2}, Ming Gao¹

1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China

2. Sun Nanotech Co Ltd, Nanchang 330031, China

Email: mylovechengli@sina.com

Abstract: Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) were dispersed in silicone rubber matrix by ultrasonication and intense stirring to prepare MWCNT/polymer composites for electromagnetic interference shielding application. The structure and morphology of MWCNTs and composites were observed by scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). Electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness (SE) were measured by AV360 vector network analyzer. The experimental results demonstrated MWCNT/silicone rubber composites have good properties of EMI shielding. EMI SE reached 27-30dB at band of 100-1000MHz.

Keywords: carbon nanotubes; Silicone rubber; Composite materials; EMI

电磁屏蔽硅橡胶研制

程利¹, 孙晓刚^{1,2}, 高明¹

1. 南昌大学机电学院, 江西南昌 330031

2. 南昌太阳纳米技术有限公司, 江西南昌 330031

Email: mylovechengli@sina.com

摘要: 采用超声和高速搅拌将碳纳米管均匀地分散在硅橡胶基体中, 制备碳纳米管/硅橡胶复合电磁屏蔽材料。碳纳米管和碳纳米管复合材料的结构和形貌通过扫描电镜 (SEM) 和投射电镜 (TEM) 观测, 复合材料电磁屏蔽性能采用 AV3620 型矢量网络分析仪检测。研究显示, 碳纳米管复合材料具有良好的电磁屏蔽性能。在 100-1000MHz 频段, 电磁屏蔽效能 (EMI SE) 达到 27-30dB。

关键词: 碳纳米管; 硅橡胶; 复合材料; 电磁屏蔽

1 引言

随着科学技术和电子工业的高速发展, 越来越多的数字化、信息化的电子电器设备在工作时向空间辐射了大量不同波长和频率的电磁波, 从而导致了新的环境污染---电磁波干扰 (electromagnetic interference EMI) 和放射频率干扰 (radio-frequency interference) [1-2]。导致电磁波已成为继噪声污染、大气污染、水污染、固体废物污染之后的又一大公害。对 EMI、RFI 进行屏蔽的有效措施之一, 是在电子器件的机壳接缝部分及孔隙处易泄露电磁波的地方用屏蔽导电材料将其封闭。硅橡胶是有机硅聚

合物中的重要产品之一, 具有十分优异的耐热性、耐寒性和电性能, 因此可以作为很好的复合屏蔽材料的基体材料。

电磁屏蔽一般分为三类, 一类是静电屏蔽, 一类是静磁屏蔽, 还有一类是高频电磁场的屏蔽。三种屏蔽的共性是防止外界的电磁场进入到某个需要保护的区域中去, 其中电磁波的反射在屏蔽中起主要作用[3-5]。碳纳米管 (CNTs) 具有优异的力学性能和电性能[6], 以其作为填料可以极大的提高复合材料的综合性能[7]。电磁屏蔽是抑制干扰, 增强设备可靠性及提高产生质量的有效手段。合理地使用电磁屏蔽, 可以抑制外来高频电磁波的干扰[8-9]。本研究以本研究以液体硅橡胶为基体, 多壁碳纳米管

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 60661001)、江西省教育厅科研项目 (GJJ09030)

(MWCNTs)为导电填料,制备了 MWCNTs/硅橡胶复合材料^[10],并对复合材料的导电性能和电磁屏蔽性能进行了检测。

2 实验

2.1 实验原料

硅橡胶(107#)江西星火化工厂;正硅酸四乙酯,二丁基二月桂酸锡,丙酮,硫酸,硝酸;碳纳米管(MWCNTs),南昌太阳纳米技术有限公司。采用液相纯化法来去除碳纳米管中的杂质,将CNTs加在硝酸(浓度为65%)和硫酸(98%)比例为3:1混合液中,恒温酸洗8h后获得混合液,过滤混合液并反复用蒸馏水冲洗至PH值=7。烘干后即得到纯净的碳纳米管。

2.2 实验仪器

BD—86A型四探针电阻率测试仪,上海虹运检测仪器有限公司;高速剪切分散FM300,德国Fluko公司;分散乳化机SGC-400,上海尚贵流体设备有限公司;环境扫描电子显微镜FEIQuanta 200,美国FEI公司;AV3620型矢量网络分析仪,中国科技集团公司第四十一研究所;超声清洗器KQ-3200,江苏昆山市超声仪器有限公司;微波炉WD800TL23-K3,广东格兰仕集团有限公司。

2.3 复合材料的制备及工艺

将碳纳米管加入适量的无水乙醇中,超声处理30min。使其在乙醇液体中均匀分散制得混合液,再对混合液进行过滤、烘干处理,碳纳米管经球磨处理后再微波处理,消除非晶碳。将其添加入液态硅橡胶中,充分搅拌后继续超声处理30min,然后加入5%的交联剂正硅酸四乙酯以及2%的促进剂二丁基二月桂酸锡。待搅拌均匀后装模,带室温完全硫化后制得厚度为5mm的圆状试样。将浇铸在模具中制成复合材料试样分别编a,b,c,d,e,f,g。对应的碳纳米管的加载量分别为2%,4%,6%,8%,10%和12%。

2.4 试样检测

碳纳米管和复合材料采用SEM检测,表面电阻采用ACL385表面电阻以测量,电磁屏蔽性能采用AV3620型矢量网络分析仪检测。

3.结果与讨论

碳纳米管具有典型的层状中空结构特征,构成碳纳米管的层片之间存在一定的夹角碳纳米管的管身是准圆管结构,并且大多数由五边形截面所组成。管身由六边形碳环微结构单元组成,端帽部分由含五边形的碳环组成的多边形结构,或者称为多边形多壁结构。是一种具有特殊结构(径向尺寸为纳米量级,轴向尺寸为微米量级、管子两端基本上都封口)的一维量子材料。图1为碳纳米管的SEM图片,图中显示,碳纳米管的直径为10nm—30nm,长度约为几个微米。从图中可以看出碳纳米管互相缠绕在一起,具有明显的团聚现象。因此在CNTs掺杂到硅橡胶基体之前,需要对其进行超声和球磨分散等工艺处理。管子两端基本上都封口,

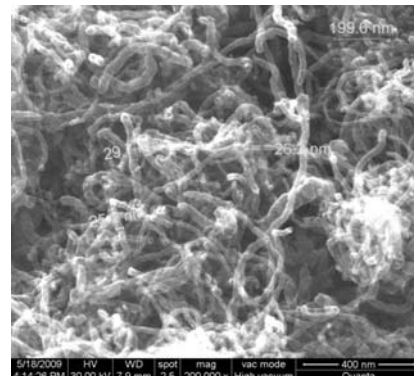


Fig.1 SEM image of CNTs
图1 碳纳米管的SEM照片

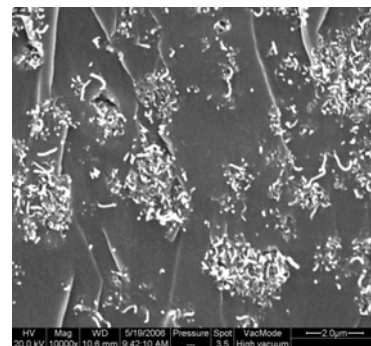


Fig.2 SEM image of CNTs dispersion in materials
图2 试样成型后碳纳米管的分散情况 SEM 检测

实验采用酸洗清洗掉碳纳米管在加工的过程中的杂质,同时可在端口处形成羟基、羧基等官能团,大幅度提高了碳纳米管的可溶性。

图2为碳纳米管/硅橡胶复合材料断面的SEM图像,碳纳米管的分散是混合工艺中的一大重点,由于碳纳米管之间之间会互相缠绕,不易分散从而影响其导电性,通过球磨超声等处理后从图中可以看到碳纳米管的管道已经被打断,团聚现象明显降低。这表明采用溶液混合同时辅以超声分散的方法可以使碳纳米管在硅橡胶中较好的分散开来。

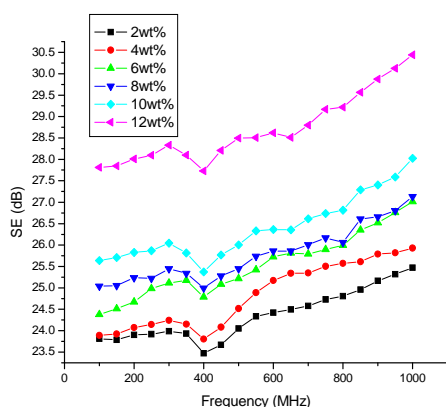


Fig.3 EMI shielding effectiveness of samples with different loading of CNTs

图3 碳纳米管加载量对试样电磁屏蔽效能影响

图3为试样的电磁屏蔽检测曲线,由于特殊的结构和组织,碳纳米管本身具有十分优异的吸收和反射波的性能,从图中可以看出当CNTs的含量为2%时,复合材料的屏蔽效能已达23-25dB,并且随着碳纳米管加载量的增加,CNTs/硅橡胶复合材料的电磁屏蔽性能有明显的上升趋势。开始时随着碳纳米管加载量的增加,复合材料的屏蔽效能略有提高,但是继续提高加载量,复合材料的屏蔽效能大幅度提高,这是因为碳纳米管之间的间距大,当碳纳米管的含量较低时,很难形成完整的导电通道。但是由于碳纳米管的纳米尺寸以及极高的长径比,隧道导电效应显著,当碳纳米管达到一定含量,互相缠绕连接形成了完整的导电通道,此时曲线上就会出现一个突变区,

从图中可以看出,当碳纳米管的加载量达到12%时,整个屏蔽性能的曲线有了很大的跳跃,在100-1000MHz这个频率区间,屏蔽效能达到了27-30dB。

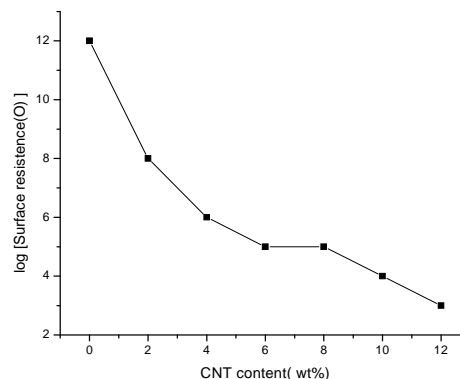


Fig.4 effect of CNTs content on the Surface resistance of silicone rubber composite

图4 碳纳米管对硅橡胶复合材料表面电阻的影响

图4为碳纳米管加载量对硅橡胶导电性能影响曲线图,图中可以看出当碳纳米管的加载量为2%,复合材料的电阻就下降到 $108\Omega\text{-cm}$,随着CNTs的加载量的增加,CNT/硅橡胶复合材料的电阻继续下降。12%的CNTs加载量使复合材料的表面电阻从 $1012\Omega\text{-cm}$ 下降到 $103\Omega\text{-cm}$ 。从而大幅度提高了CNTs/硅橡胶复合材料的导电性能。

3 结论

(1)、采用溶液混合的方法可以获得表面光滑平整,弹性良好的导电硅橡胶。

(2)、碳纳米管经过超声和球磨预分散可有效提高碳纳米管在,复合材料里的分散效果,提高导电性能,改善品比效能。

(3)、在碳纳米管含量较低的时候,复合材料就获得了较好的导电性能和电磁屏蔽效能。

(4)、随着碳纳米管添加量的增加,复合材料的导电性能和电磁屏蔽性能也在显著提高,当碳纳米管的含量达到12%时,电阻下降到了 $103\Omega\text{-cm}$,屏蔽性能达到了27-30dB。

References (参考文献)

- [1] 丁世敬, 冯进技, 葛德彪, 等对工程电磁脉冲屏蔽存在问题的认识与看法, 人防科研, 2006, (1): 28.

- [2] Simon Rea, David Linton, Eddie Orr, et al. Electromagnetic shielding properties of carbon fibre composites in avionic systems. *Microwave Rev*, 2005, (7): 29.
- [3] Chung D. D. L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials [J]. *Carbon*, 2001, 39: 279–85.
- [4] Gao Y, Huang L, Zheng Z. J., et al. The influence of cobalt on the corrosion resistance and electromagnetic shielding of electrodeless Ni-Co-P deposits on Al substrate. *Appl Surf Sci*, 2007, 253(24): 9470.
- [5] 谭松庭. 屏蔽 EMI 用导电性高分子复合材料[J]. *材料工程*, 1998, (5): 6–9.
- [6] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon [J]. *Nature*, 1991, 354: 56–58.
- [7] Miaudet P, Bartholome C, Derre A, et al. Thermo-electrical properties of PVA nanotube composite fibers [J]. *Polymer*, 2007, 48: 4068–4074.
- [8] 奥汉德利 R C. 现代磁性材料原理和应用. 北京: 化学工业出版社, 2002. 11.
- [9] Shacklette L W, Colaneri N F, Wessling B., et al. Annual Technical Conference-ANTEC, Conference Proceedings, 1991, 37: 665~667.
- [10] CAO Maosheng, GAO Zhengjuan, ZHU Jing. Research on Microwave Absorbability towards CNTs/Polyester Composites [J]. *Journal of Materials Engineering*. 2003(2): 34—36.
曹茂盛, 高正娟, 朱静. CNTs / Polyester 复合材料的微波吸收特性研究[J]. *材料工程*, 2003(2): 34—36.