

碳纳米管/石墨/木塑复合材料的 电磁屏蔽性能研究



宋剑斌*, 杜涛, 武晋雄, 帕提曼 阿不都, 梁娇丽, 纳森巴特

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: 近些年来, 电磁辐射污染成为人们关注的问题之一。基于木塑复合材料, 本文通过天然石墨 (GR) 和碳纳米管 (CNTs), 采用模压方法获得具有电磁屏蔽功能的木塑复合材料。采用万能材料试验机、微欧计和电磁屏蔽测量仪研究木塑复合材料的弯曲性能、电阻率和电磁屏蔽效能。结果表明石墨和 CNTs 呈现良好的协同效应。弯曲强度从 55MPa 增加到 62MPa, 弯曲模量从 6380MPa 提高到 7129MPa; 复合材料的吸水率随着 CNTs 含量的增加而增加, 但电阻率下降, 达到 0.023Ω.cm (10% CNTs); 电磁屏蔽效能则随着 CNTs 含量增加而增加; 通过理论计算的电磁屏蔽效能与实验结果基本吻合; 复合材料的电磁屏蔽效能从 16 dB 增加到 35 dB, 基本满足商业需求。

关键词: 石墨; 碳纳米管; 电磁屏蔽; 木塑复合材料

DOI: [10.57237/j.mater.2023.01.001](https://doi.org/10.57237/j.mater.2023.01.001)

Study on Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Carbon Nanotubes/Graphite/Wood Plastics Composites

Song Jianbin*, Du Tao, Wu Jinxiong, Patimanabudu, Liang Jiaoli, Nasen Bate

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

Abstract: Recently, electromagnetic radiation pollution has become one of the problems that people pay attention to. In this paper, natural graphite and carbon nanotubes were used to produce wood plastics composites with electromagnetic shielding performance through a molding method. Flexural properties, electrical resistivity and electromagnetic shielding properties were studied using a material testing machines and EMI apparatus. The results showed that graphite and CNTs show a good synergistic effect. Flexural strength increased from 55 to 62 MPa and flexural modulus was elevated from 6380MPa to 7129MPa. The water absorption of composites increased as CNTs increased, whereas electrical resistivity decreased. The electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) increased as CNTs increased. By and large, the experimental results of EMI were equal to that of theoretical calculation. EMI SE of composite increased from 16 to 35dB due to the addition of CNTs, and these results could meet the requirement of commerce.

基金项目: 伊犁师范大学提升学科综合实力专项项目 (20220015);
新疆维吾尔自治区教育厅天然产物化学与应用化学重点实验室开放课题 (2021YSHXZD03).

*通信作者: 宋剑斌, jianbin1102@163.com

收稿日期: 2023-01-05; 接受日期: 2023-02-25; 在线出版日期: 2023-03-02

<http://www.materialsrd.com>

Keywords: Graphite; Carbon Nanotubes; Electromagnetic Interference Shielding; Wood Plastics Composites

1 引言

近年来,大量的电子电器产品开始进入人们日常生活中,这不仅给我们带来生活便利,同时也带来了电磁污染隐患。研究表明电磁污染不仅干扰各种精密设备正常运行、泄露重要科技和军事信息,而且还可对人身产生严重损害[1-3]。解决电磁污染的关键是控制污染源和采用特殊材料屏蔽电磁辐射。实验证实具有高导电材料可有效屏蔽电磁辐射。金属材料由于其高导电性可以用来制备电磁屏蔽材料,但是其易腐蚀、密度大,加工不方便等缺点限制了在电磁屏蔽领域中的大规模应用。导电高分子复合材料因其成本低,加工方便,电阻率可调控等优点逐渐成为电磁屏蔽研究的热点。

石墨、炭黑、碳纤维、石墨烯等导电填料都用来制备电磁屏蔽复合材料。研究表明采用单一导电填料制备的复合材料很难获得较佳的电磁屏蔽效能,两种及以上的填料复合可获得优良的电磁屏蔽效能。Song [4]等在制备的炭黑/石墨/ASA 复合材料时发现炭黑和石墨复合后,获得材料的电磁屏蔽效能要比单一炭黑或石墨制备的材料高 30 dB 以上。Wen [5]等也发现碳纤维、炭黑和竹炭在环氧树脂体系中呈现良好的协同效应,材料的电磁屏蔽效能达到了 60 dB。Chen [6]等利用氧化石墨烯和碳纤维制备了木塑复合材料,这种材料的电磁屏蔽效能达到 29 dB (8.2-12.4 GHz)。庞志鹏[7]等以 CNTs 和碳纤维 (CF) 制备导电纸在 175-1600MHz 范围内电磁屏蔽效能达到 37-44 dB,优于单独采用碳纤维或 CNTs 制备的导电纸。

本文根据电磁屏蔽材料的要求,以天然石墨、碳纳米管、竹粉和丙烯酸树脂制备具有电磁屏蔽功能的木塑复合材料。研究了石墨和碳纳米管协同效应对复合材料电磁屏蔽性能的影响,为实现木塑复合材料功能化,提高其附加值,促进木塑复合材料的应用和发展奠定基础。

2 材料与方法

2.1 原料及仪器

丙烯酸树脂 TM-2,江苏香樟树新材料有限公司;竹粉(100目),浙江临安市明珠竹木粉有限公司;过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPP),化学纯,阿拉丁试剂有

限公司;天然石墨(200目),美国 Sigma-Aldrich 有限公司;碳纳米管,中国科学院成都有机化学有限公司。

万能材料试验机,深圳新三思有限公司;微欧计:VC480C+型,深圳维希特科技有限公司;电磁屏蔽测量仪(DRS-2),北京鼎容实创科技有限公司。

2.2 木塑复合材料的制备

材料制备:首先称取一定量丙烯酸树脂,加入 1.5% 的 TBPP,搅拌混合均匀,然后加入天然石墨、竹粉和碳纳米管,剧烈搅拌,静置 30 min,以保证丙烯酸树脂充分润湿填料。材料成分含量如表 1 所示。

混合好的原料放入不锈钢模具中,然后置于平板硫化机中模压成型。成型温度和压力控制在 150 ℃ 和 10 MPa,模压时间 10min,结束后取出,自然冷却至室温。

表 1 复合材料成分含量

Table 1 The components of composites

	树脂+固化剂 (%)	竹粉 (%)	天然石墨 (%)	碳纳米管 (%)
1	50	30	20	0
2	50	30	17	3
3	50	30	13	7
4	50	30	10	10

2.3 性能测试

弯曲性能:材料弯曲性能按照国家标准 GB/T 9341-2008 进行测试。试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm;测试速度和温度分别为 10 mm/min 和 20 ℃。每组测试 5 个试样,取平均值。

吸水性能:试样干燥后测量,然后放入 25 ℃ 水中,静置 7 d,取出,用干净软布擦去试样表面水分,进行称量。根据下述公式计算吸水率:

$$\text{吸水率} = \frac{w_1 - w_2}{w_2} \times 100\% \quad (1)$$

w_1 为浸泡后试样质量; w_2 为浸泡前试样质量。每组测试试样为 5 个,取其平均值

电阻率:材料的电阻 $R(\Omega)$ 采用微欧计进行测量,

根据公式(2)计算材料的体积电阻率 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)。

$$\rho = \frac{R \times S}{L} \quad (2)$$

式中, S 是样品表面积 cm^2 , L 是样品厚度 cm 。

电磁屏蔽效能: 采用电磁屏蔽测量仪测量材料的电磁屏蔽效能。测量频率选取 30 MHz 至 1500MHz。试样制成直径 13.3cm, 厚度为 1.5 mm 圆片。

3 结果与分析

3.1 弯曲强度

力学性能是电磁屏蔽材料在应用时需要考虑的重要参数。图 1 是电磁屏蔽材料弯曲性能随 CNTs 含量变化图。当 CNTs 含量为 0% 时, 天然石墨/丙烯酸酯复合材料的弯曲强度达到 55 MPa。当加入 CNTs 后, 复合材料的弯曲强度逐渐增加, 并在 CNTs 含量达到 7% 时, 复合材料的弯曲强度达到最高值 (62MPa), 之后进一步增加 CNTs 复合材料的弯曲强度开始下降。表明 CNTs 和石墨呈现良好的协同作用, 这是由于 CNTs 尺寸小, 当与石墨、竹粉混合后, 可以很好地分散在间隙中, 起到良好的应力传递作用。

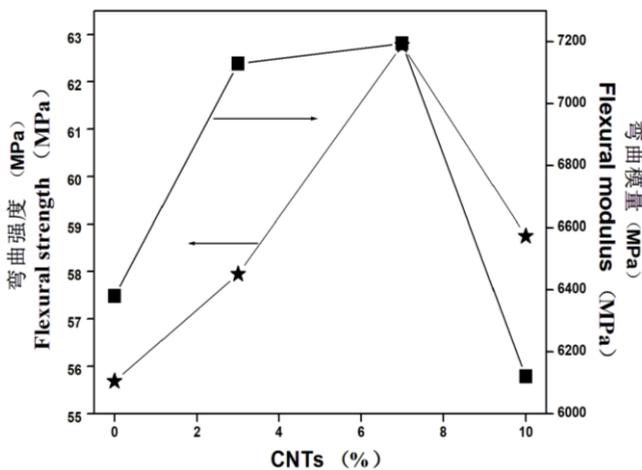


图 1 CNTs 含量对复合材料弯曲性能的影响

Figure 1 The effects of CNTs content on the flexural performances of composites

与弯曲强度相似, 电磁屏蔽复合材料的弯曲模量随着 CNTs 含量的增加而增加, 并在 7% 达到最高值。未加石墨时, 电磁屏蔽复合材料的弯曲模量为 6380 MPa。7% CNTs 使电磁屏蔽复合材料的弯曲模量提高到 7129MPa, 增加了 11.8%。模量的增加表明电磁屏蔽复

合材料的刚度增加, 材料抵抗外力变形能力增强, 这与刚性填料含量增加有关。当 CNTs 含量达到 10% 时, 电磁屏蔽复合材料弯曲性能开始下降。这是因为过多的高比表面积 CNTs 的加入导致各种填料润湿性变差, 填料与树脂间界面性能下降所致。这点与已报到的木炭/环氧树脂复合材料相似[8-10]。

3.2 吸水率

吸水率是木塑复合材料的重要参数, 该值取决于生物物质材料含量以及与高分子之间的界面性能[7]。图 2 是浸泡 7d 后电磁屏蔽复合材料吸水率随 CNTs 含量变化图。从图中不难发现, 电磁屏蔽复合材料的吸水率随着 CNTs 含量的增加而增加: 未加 CNTs 时, 材料的吸水率为 4%。当加入 3% CNTs 后, 材料的吸水率上升到 4.5。最高吸水率出现在 10% CNTs 材料中, 达到 6.45%。虽然丙烯酸树脂能够很好地吸附或者渗入到竹粉表面上, 但是 CNTs 含量的增加, 造成丙烯酸树脂不足, 很难充分润湿竹粉表面, 这样增加了水分子进入竹粉内部的可能性, 吸水率增加; 另一方面高表面积的 CNTs 导致润湿性变差, 材料内部空隙增加, 增加了吸水率; 另外丙烯酸树脂固化时产生收缩, 从而增加了树脂与填料之间的间隙, 这种情况也会导致吸水率增加。

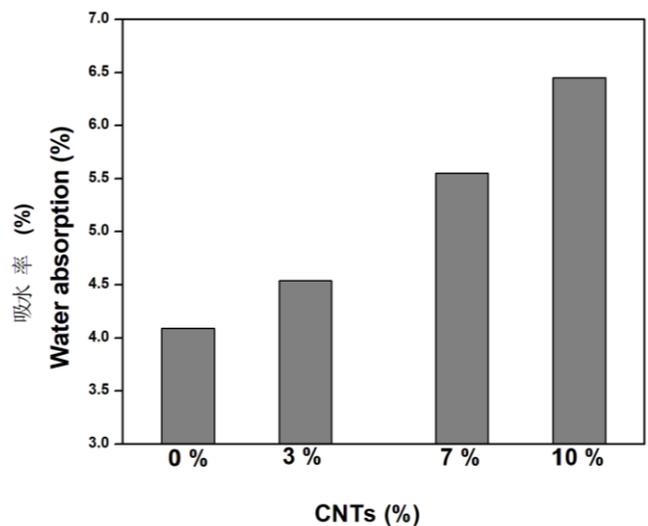


图 2 碳纳米管对复合材料吸水率的影响

Figure 2 The influence of CNTs on the water absorption of composites

3.3 电阻率

复合材料的电阻率与电磁屏蔽效能有着密切关系。一般来讲, 材料的电阻率越低, 导电性越好, 那么材料

的电磁屏蔽性能就越好[11]。这是因为在导电材料中，自由电子可有效实现对入射电磁波进行反射、碰撞损耗。

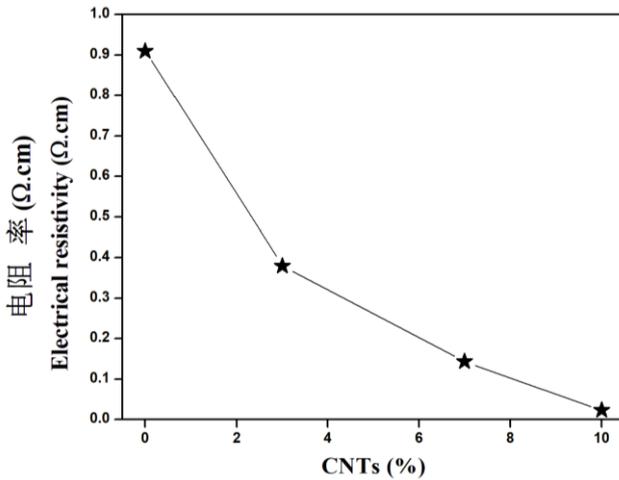


图 3 CNTs 含量对复合材料电阻率的影响

Figure 3 The effects of CNT loadings on electrical resistivity of composites

图 3 是丙烯酸酯电磁屏蔽复合材料的电阻率随 CNTs 含量变化曲线。未加石墨和 CNTs 的复合材料是绝缘体。当加入 20%天然石墨后，木塑复合材料的电阻率迅速降低至 0.91Ω.cm，呈现良好的导电性，这也表明天然石墨在木塑复合材料体系中形成了完整的导电网络结构。随着 CNTs 的出现，丙烯酸酯复合材料的电阻率逐渐下降。这是由于 CNTs 更容易填补片状石墨间隙以及石墨与树脂之间空隙，从而大大增加了木塑复合材料体系中的导电网络密度。同时这也大大降低了导电填料之间的距离，便于电子在导电填料之间进行跳跃，形成电流。最低的电阻率出现在 10%CNTs 材料中，达到 0.023 Ω.cm。与未加 CNTs 的复合材料相比，导电性提高了 3854%。这表明天然石墨和 CNTs 的协同作用能更好地提高复合材料的导电性能。

3.4 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。一般低电阻或高磁导率材料具有较好的电磁屏蔽能力。

材料的电磁屏蔽效能可由以下公式获得：

$$EMISE = 10 \log \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{dB}) \quad (3)$$

其中 P_1 代表入射电磁波能量； P_2 代表透过电磁波

能量。若 EMI SE 等于 20 dB，表明有 99.99% 的电磁波被电磁屏蔽材料吸收和反射。

根据电磁波屏蔽原理，电磁波经过屏蔽材料要经历反射、吸收和内部多次反射过程。因此电磁屏蔽效能又可以表示为：[12-14]

$$SE = SE_R + SE_A + SE_M \quad (4)$$

式中： SE_R 为电磁波的反射损耗， SE_A 为电磁波的吸收损耗； SE_M 为电磁波在材料内部的多次反射损耗（可忽略）。

$$SE_R = 168 - 10 \lg \left(\frac{f \mu}{\sigma} \right) \quad (5)$$

$$SE_A = 1.314 \times d \times \sqrt{f \mu \sigma} \quad (6)$$

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 (Ω·cm)；在平面波源条件下，材料总的电磁屏蔽效能可通过下式求得[15]。

$$SE = 50 - 10 \lg(\rho \times f) + 1.7d \sqrt{f/\rho} \quad (7)$$

从上式中不难发现材料的导电性越好越有利于电磁波的反射损耗，而不利于吸收损耗。综合起来材料的电磁屏蔽效能与导电性有关。提高导电性可改善材料的电磁屏蔽性能。

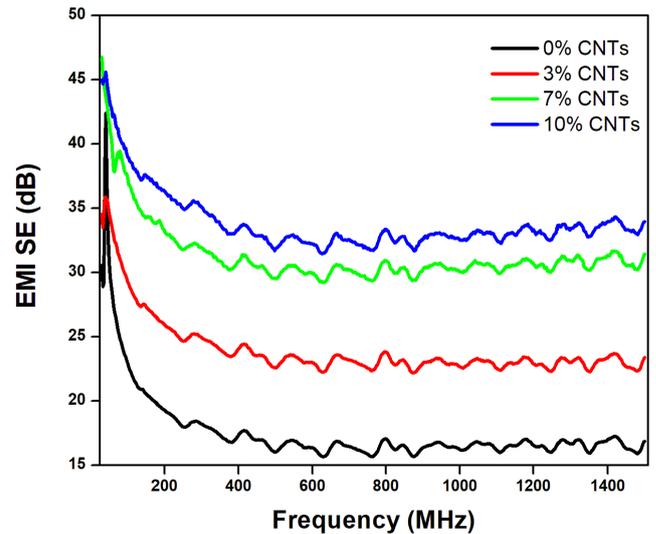


图 4 CNTs 对复合材料电磁屏蔽效能的影响

Figure 4 The effects of CNT on EMI SE of composites

图 4 是复合材料在 30-1500 MHz 内的电磁屏蔽效能。在相同电磁波频率下，随着 CNTs 含量增加，复合材料的电磁屏蔽效能也逐渐增加。

未加 CNTs 时，20% 的天然石墨填充的复合材料电磁屏蔽效能达到 16 dB 左右。当 3% 的天然石墨被 CNTs 取代后，材料的电磁屏蔽效能增加到 23dB，这暗示有

99.99%的电磁波被屏蔽掉,基本达到商业使用要求。当CNTs含量进一步增加到10%时,复合材料的电磁屏蔽效能可达32 dB,这表明有99.999%的电磁波被复合材料所屏蔽。这是由于CNTs尺寸小能够很好地进入石墨之间的缝隙,将石墨连接起来,提高导电网络密度,进而更能有效地屏蔽电磁波。由此可见,CNTs和天然石墨呈现良好的协同效应。

为了验证实验结果与理论计算结果,以3% CNTs复合材料为例,选取频率200MHz,500MHz,800MHz,1000MHz和1200MHz等五个点,根据公式7计算材料的理论电磁屏蔽效能,如图5所示。

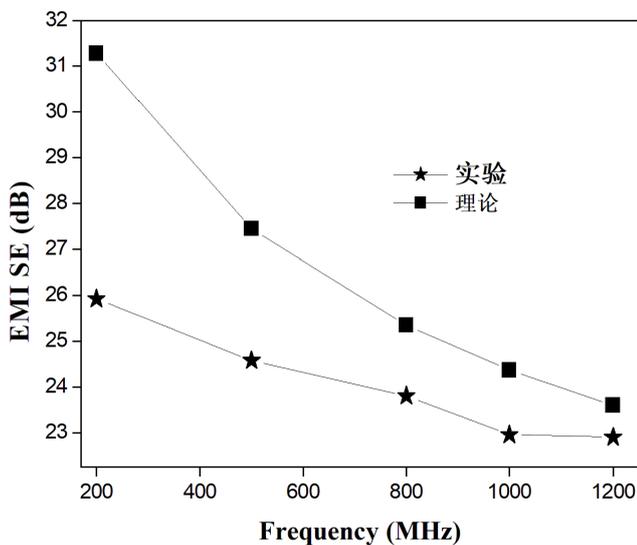


图5 3% CNTs复合材料的理论计算和实验结果比较

Figure 5 Comparison of theory and experiments of composite with 3% CNTs

无论是理论计算还是实验获得的结果,都表明材料的电磁屏蔽效能随着频率的增加而逐渐下降,并在高频处电磁屏蔽效能趋于稳定。在相同频率下,理论计算的电磁屏蔽效能略高于实验获得结果,并且这种差距随着频率增加而逐渐减小。这可能是与导电填料分散性、材料的致密性等有关。另一方面也证实了该公式在计算高频处的电磁屏蔽效能与实验吻合较好。

4 结论

本文采用模压方法成功制备了石墨/CNTs/丙烯酸酯木塑复合材料,研究了CNTs含量对木塑复合材料的弯曲性能、吸水率、电阻率和电磁屏蔽性能的影响,取得结果如下:

- 1) 弯曲强度和弯曲模量随着CNTs含量增加而增加,并在7%时达到最大值,此后弯曲性能开始恶化。
- 2) 复合材料的吸水率随着CNTs含量的增加而增加,最高达到6.45%。
- 3) 复合材料的电阻率随着CNTs含量的增加逐渐下降,最低达到 $0.023\Omega\cdot\text{cm}$ (10% CNTs)。电磁屏蔽效能则随着CNTs含量增加而增加。在30-1500MHz范围内,电磁屏蔽效能从16dB增加到35dB。

参考文献

- [1] Xiaoyun Wang, Siyuan Liao, Yanjun Wan, et al. Electromagnetic interference shielding materials: recent progress, structure design, and future perspective [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10: 44-72.
- [2] Jianbin Song, Qixing Zhang, Haibin Hu, et al. Electromagnetic interference properties of carbon nanofiber-reinforced acrylonitrile-styrene-acrylate/natural graphite composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134 (43): 45455-45461.
- [3] Qingsong Lian, Weijie Xu, Hongfeng Chen, et al. Dual synergistic effect of a carbon/metal hybrid network on the mechanical and electromagnetic interference shielding performance in self-assembly enhanced epoxy curing networks [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9, 9282-9291.
- [4] Jianbin Song, Wenbin Yang, Xueshen Liu, et al. ASA/graphite/carbon black composites with improved EMI SE, conductivity and heat resistance properties [J]. *Iran. Polym. J*, 2016, 25: 111-118.
- [5] Yueqin Wen, Jianbin Song, Jingbing Chen, et al. Synergistic Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Epoxy/Carbon Fiber and Epoxy/Carbon Black Composites via Mixing with Bamboo Charcoal [J]. *Bioresources*, 2017, 12 (1): 1288-1299.
- [6] Juan Chen, Zhaoyang Teng, Yueying Zhao, et al. Electromagnetic interference shielding properties of wood-plastic composites filled with graphene decorated carbon fiber [J]. *Polymer Composites*, 2018, 39 (6): 2110-2116.
- [7] 庞志鹏; 孙晓刚; 程晓圆; 吴小勇; 付琦. 碳纤维-碳纳米管复合导电纸的制备及电磁屏蔽性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2021, 44 (5): 1314-1319.
- [8] 宋剑斌, 黄彪, 袁全平, 等. 适量木炭粉改善环氧树脂复合材料热/力学性能[J]. *农业工程学报*, 2015, 31 (14): 309-314.

- [9] Meipo Ho, Kintak Lau, Hao wang, et al. Improvement on the properties of polylactic acid using bamboo charcoal particles [J]. *Composites Part B: Enineering*, 2015, 81: 14-25.
- [10] Zhipei You, Dagang Li. Highly f illed bamboo charcoal powder reinforced ultra-high molecular weight polyethylene [J]. *Materials Letters*, 2014, 122: 121-124.
- [11] Tengbo Ma, Hao Ma, Kunpeng Ruan, et al. Thermally conductive poly (lactic acid) composites with superior electromagnetic shielding performances via 3D printing technology [J]. *Chinese J. Polym. Sci.* 2022, 40, 248–255.
- [12] 余旺旺, 刘芹, 杨晨, 等. 不同塑料基木塑复合材料的性能对比研究 [J]. *塑料工业*, 2020, 48 (6): 5-8.
- [13] Abhishek Sharma, Myneni Sukesh Babu, Asapu Vinaya Kumar, et al. Electromagnetic shielding efficiency of carbon fiber fabric-sandwiched epoxy–MWCNT nanocomposites [J]. *Bull. Mater. Sci.* (2022) 45: 44-52.
- [14] Wang Yang, Hengxuan Bai, Bo Jiang, et al. Flexible and densified graphene/waterborne polyurethane composite film with thermal conducting property for high performance electromagnetic interference shielding [J]. *Nano Research* 2022, 15 (11): 9926-9935.
- [15] Qinniu Lv, Xingyu Tao, Shaohong Shi, et al. From materials to components: 3D-printed architected honeycombs toward high-performance and tunable electromagnetic interference shielding [J], *Composites Part B.*, 2022, 230: 109500.

作者简介

宋剑斌

1977 年生, 博士, 教授. 研究方向为高分子改性、生物质复合材料、电磁屏蔽及功能涂料等.

E-mail: jianbin1102@163.com