

多壁碳纳米管/聚乙烯醇复合材料 电磁屏蔽性能研究

余正萍

(四川化工职业技术学院, 泸州 646005)

摘 要 通过熔融共混、流延成膜法制备了多壁碳纳米管/聚乙烯醇(MWCNTs/PVA)复合材料,并研究了碳纤维作为增强体的作用。扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、热重分析表明:MWCNTs 在 PVA 基体中均匀分散且形成了良好的空间导电网络;MWCNTs 的加入会使吸收峰转移并与 PVA 发生键合反应;MWCNTs/PVA 复合材料具有优异的热稳定性,热分解温度低于 105℃ 时只有少量水分蒸发。导电性和电磁屏蔽测试表明,MWCNTs/PVA 复合材料电磁屏蔽性能随其导电性的增强而提高,MWCNTs 质量分数为 1.2% 的复合材料样品,在干扰电磁波频率为 1~18GHz 频段上具有良好的屏蔽性能,当干扰电磁波频率为 13.3GHz 时,其屏蔽效能达 36.7dB。碳纤维可以增强 MWCNTs/PVA 复合材料的屏蔽性能,MWCNTs 质量分数为 0.6% 的碳纤维增强 MWCNTs/PVA 复合材料样品,在干扰电磁波频率为 1~18GHz 频段时,其电磁屏蔽效能大于 40dB。

关键词 多壁碳纳米管,聚乙烯醇,复合材料,电磁屏蔽,碳纤维

Study on electromagnetic shielding performance of MWCNTs/PVA composite

Yu Zhengping

(Sichuan Vocational College of Chemical Technology, Luzhou 646005)

Abstract Multiwalled carbon nanotubes/polyvinyl alcohol (MWCNTs/PVA) composite films were prepared by melt blending and casting film forming method, and the effect of carbon fiber as reinforcements was studied. SEM showed that MWCNTs was uniformly dispersed in the PVA matrix and formed a good spatial conductive network. FT-IR analysis showed that the addition of MWCNTs would make the absorption peak transfer and the bonding reaction with PVA took place. Excellent thermal stability had only a small amount of water evaporation when below 105℃. Electrical conductivity and electromagnetic shielding tests shown that the electromagnetic shielding performance of MWCNTs/PVA-1.2wt% samples was improved with the increase of electrical conductivity. The shielding peak value of MWCNTs/PVA-1.2wt% samples was 36.7dB, when the interference frequency was 13.3GHz. At the same time, carbon fiber can enhance the shielding performance of MWCNTs/PVA film. The electromagnetic shielding efficiency of CF-MWCNTs/PVA-0.6wt% sample was greater than 40dB in 1~18GHz band.

Key words MWCNTs, PVA, composite material, electromagnetic shielding, carbon fibre

在航空运输领域,电磁辐射已经成为影响飞行器安全的潜在威胁。机载电子设备中敏感元器件会因辐射产生的瞬时过压而损坏,动力系统的非金属部件也会因辐射造成系统失效,因此做好航空器部件的电磁防护工作尤为重要^[1-3]。在商用飞机上,尽管金属网和导电布是应用最广泛的屏蔽材料,但其存在高频段屏蔽效能差且金属网质量大、过渡占用空间、浪费资源等缺陷^[4-5]。为满足民航客机设计的要求,寻找一种宽频带、轻质、环保的电磁屏蔽材料

成为当务之急^[6]。导电聚合物具备上述优点,其电子共轭体系具有特殊的物理化学性质,因而成为研究热点^[7]。多壁碳纳米管(MWCNTs)具有大比表面积、大长径比和高导电率,易于在聚合物基体中构建导电网络,特殊的量子隧道效应和高磁损耗正切角使其具有良好的吸波性能,因此 MWCNTs 是导电聚合物的理想导电填料^[8]。聚乙烯醇(PVA)价格低廉、无毒、可自然降解,是一种理想的绿色高聚物^[9],因而 MWCNTs/PVA 复合材料是一种具有

研究价值的导电聚合物材料。Ren 等^[10]研究了 MWCNTs 与 PVA 基体间的界面交互作用,发现羟基化的 MWCNTs 使 PVA 膜的杨氏模量和拉伸强度分别提高了 200% 和 100%。Falath 等^[11]发现, MWCNTs 的加入提高了 PVA 膜的机械强度, MWCNTs/PVA 复合材料的整体抗逆性提升了 80%。Kumar 等^[12]将 Bi^{3+} 、 Eu^{3+} 嵌入到 MWCNTs 中,制备了功能化 MWCNTs/PVA 薄膜,研究证明 MWCNTs/PVA 薄膜可以作为光子器件的发光材料。但到目前为止,对 MWCNTs/PVA 电磁屏蔽材料的研究鲜有报道。

本研究以 MWCNTs、PVA 为原料,通过熔融共混、流延成膜法首先制备了 MWCNTs/PVA 复合材料,在此基础上制备了碳纤维增强 MWCNTs/PVA 复合材料,研究了 MWCNTs/PVA 复合材料的微观结构及 MWCNTs 含量对复合材料电磁屏蔽性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PVA、溴化十六烷基三甲胺(CTBA),均为分析纯,成都科龙化工试剂厂;MWCNTs(纯度大于 95%),工业级,苏州碳丰科技公司;碳纤维毡(尺寸 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$),购自中材科技股份公司;蒸馏水,实验室自制。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, IRTracer-100 型),日本岛津公司;热重分析仪[TG, DTG-60(H) 型],日本岛津公司;扫描电子显微镜(SEM, SUPRA 55 型),德国蔡司公司。

四探针测试仪(RTS-9 型),广州四探针科技公司;网络分析仪(E5063A ENA 型),安捷伦中国科技公司。

1.2 碳纤维增强 MWCNTs/PVA 复合材料的制备

(1) 取 10g PVA 颗粒在 80°C 条件下溶解于 140mL 蒸馏水中,充分溶解 2h,然后将溶液冷却至室温。

(2) 将上述溶液平均分成 5 份,在每份溶液中添加活性剂 CTBA 和 MWCNTs,CTBA 与 MWCNTs 质量比为 0.8:1, MWCNTs 占溶液质量比分别为 0%、0.6%、1.2%、1.8%、2.4%。

(3) 将混合液在 1000r/min 转速下磁力搅拌 10min,然后超声振荡 2h。

(4) 将混合液均匀倒在聚四氟乙烯板上,流延成膜,风干 12h 后取下,得到 MWCNTs/PVA 复合材料

样品。MWCNTs 质量分数为 0%、0.6%、1.2%、1.8%、2.4% 的复合材料样品分别记作 MWCNTs/PVA-0%、MWCNTs/PVA-0.6%、MWCNTs/PVA-1.2%、MWCNTs/PVA-1.8%、MWCNTs/PVA-2.4%。

(5) 将裁剪好的碳纤维毡浸泡在剩余的混合溶液中,浸泡 30min 后取出,风干 24h,得到碳纤维增强的 MWCNTs/PVA(CF-MWCNTs/PVA)复合材料样品。根据 MWCNTs 质量分数的不同,样品分别记作 CF-MWCNTs/PVA-0%、CF-MWCNTs/PVA-0.6%、CF-MWCNTs/PVA-1.2%、CF-MWCNTs/PVA-1.8%、CF-MWCNTs/PVA-2.4%。

1.3 分析与测试

采用傅里叶变换红外光谱仪分析复合材料样品的物相结构;采用热重分析仪测试样品的热稳定性;采用扫描电子显微镜观察样品的微观形貌;采用四探针测试仪测试复合材料样品的表面电阻,测量多点取平均值;采用网络分析仪测试复合材料样品的电磁屏蔽性能。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 PVA 膜及复合材料样品 MWCNTs/PVA-0.6% 的 FT-IR 谱图。从图可知,PVA 膜在 $2850 \sim 2921\text{cm}^{-1}$ 处出现了吸收峰,这是因为此时 PVA 膜中分子间氢键较多。随着 MWCNTs 的加入, MWCNTs/PVA-0.6% 复合材料样品在 3618cm^{-1} 、 3720cm^{-1} 处出现了吸收峰,说明样品中含有较多游离态的 O—H。与纯 PVA 膜相比,复合材料样品的吸收峰位置向高波数转移,表明 MWCNTs 与 PVA 不是简单的物理掺杂,而是存在明显的化学键合反应。

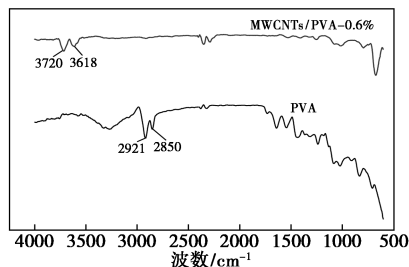


图 1 PVA 膜及复合材料样品 MWCNTs/PVA-0.6% 的 FT-IR 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为放大倍率不同的 MWCNTs/PVA 复合材料样品的 SEM 图。从图可知,PVA 作为一种良

好的基体可以使 MWCNTs 镶嵌其中,同时 MWCNTs 是一种长管状材料且分散均匀,因此可以通过缠绕交错形成良好的空间导电网络,这不仅可以使原本绝缘的 PVA 具有优异的导电性,而且可以提升其韧性和拉伸性能。

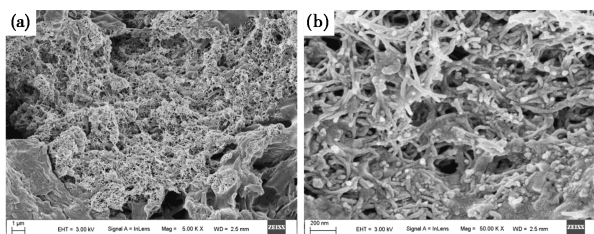


图2 放大倍率不同的 MWCNTs/PVA 复合材料样品的 SEM 图

[(a)放大 5000 倍;(b)放大 50000 倍]

2.3 TG 分析

图3为复合材料样品 MWCNTs/PVA-0.6% 在氮气气氛中的 TG 曲线图。从图可知,样品的热分解过程主要分为3个阶段:第一阶段热分解温度在 31~192℃ 之间,此时样品质量损失率达到 9.1%,这主要是由于样品中水分的蒸发所致;第二阶段热分解温度在 192~284℃ 之间,此时伴随 PVA 中大分子链的分解,样品质量损失严重,样品质量损失率达 41.1%;第三阶段随着 PVA 侧分子链的分解及 MWCNTs 的降解,样品质量进一步损失,在 600℃ 时几乎完全消失。

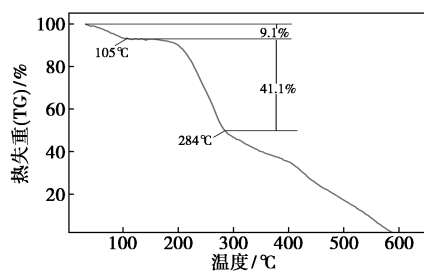


图3 复合材料样品 MWCNTs/PVA-0.6% 在氮气气氛中的 TG 曲线图

2.4 导电性能分析

图4为 MWCNTs 含量不同的 MWCNTs/PVA 复合材料样品的表面电阻曲线图。由图可知, MWCNTs 含量为 0.6% (wt, 质量分数, 下同) 时, 复合材料样品的表面电阻为 2853Ω/sq, 与绝缘的纯 PVA 膜相比, 虽然此时 MWCNTs 在 PVA 基体中已经可以成功构建导电网络, 从而使聚合物突破渗流阈值, 但构建的网络并不完善, 复合材料的导电性还很差。当 MWCNTs 含量从 0.6% 增加到 1.2% 时, 复合材料样品的表面电阻迅速下降到 15.5

Ω/sq, 说明在 MWCNTs 含量增加的过程中有更多的 MWCNTs 粒子交缠搭接, 致使聚合物中的导电网络更为致密流畅, 因此使复合材料的导电性能大幅度提升。但是当 MWCNTs 含量增加至 1.8% 和 2.4% 时, 样品的导电性不仅没有进一步提高反而略有下降, 这说明 MWCNTs 的含量并不是越高越好, 当其含量超过一定值时反而会阻碍其在高分子机体中的分散性, 进而影响复合材料的导电性^[13]。

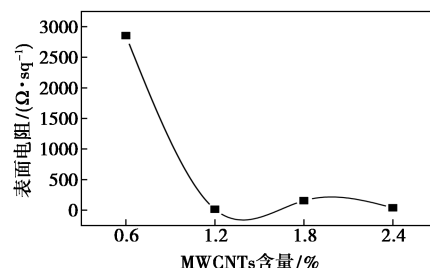


图4 MWCNTs 含量不同的 MWCNTs/PVA 复合材料样品的表面电阻曲线图

2.5 电磁屏蔽性能分析

图5为 MWCNTs/PVA 复合材料样品的电磁屏蔽效能曲线图。从图可知, 在干扰电磁波频率一定时, 样品的抗电磁干扰能力与其导电性能一致。当干扰电磁波穿过复合材料时, 由于 MWCNTs 构建的导电网络中存在电偶极子以及该导电网络与 PVA 界面阻抗不匹配, 因此干扰电磁波存在很强的吸波损耗和反射损耗。同时由于 MWCNTs 造成的界面极化和多重散射, 因此干扰电磁波也存在多重发射损耗^[14]。

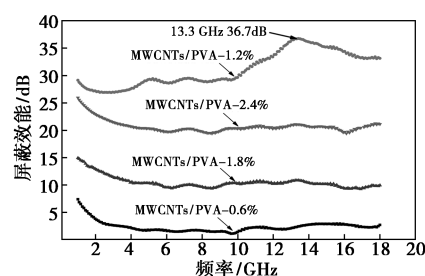


图5 MWCNTs/PVA 复合材料样品的电磁屏蔽效能曲线图

由 Schelkunoff^[8] 公式可知:

$$SE = SE_r + SE_a + SE_m \quad (1)$$

$$SE_r = 168 - 10 \log(f\mu/\sigma) \quad (2)$$

$$SE_a = 1.31d(f\mu\sigma)^{1/2} \quad (3)$$

$$SE_m = 20 \log(1 - e^{-2d/h}) \quad (4)$$

式中, SE 为屏蔽效能, dB; SE_r 为材料的反射损耗, dB; SE_a 为材料的吸收损耗, dB; SE_m 为材料的多次反射损耗, dB; μ 为材料导磁率, H/m; σ 为材

料电导率, S/m ; f 为干扰电磁波频率, Hz ; d 为屏蔽层厚度, m ; h 为电磁波穿透材料的厚度, m 。

从公式(2)–(3)可知,在干扰电磁波频率特定的条件下,对同一种材料而言,其导磁率和干扰电磁波频率都是定量,因此电导率高的材料反射损耗和吸收损耗就大。从图 5 可以看出,电导率最大的 MWCNTs/PVA-1.2% 在整条频带上的屏蔽效能优于其他样品,且当频率为 13.3GHz 时,其最大屏蔽效能为 36.7dB。而 MWCNTs/PVA-0.6% 由于导电性差,基本不具有屏蔽效能。从图 5 还可以看出,干扰电磁波频率为 1~4GHz 时, MWCNTs/PVA-0.6%、MWCNTs/PVA-1.8%、MWCNTs/PVA-2.4% 的电磁屏蔽效能均明显下降。根据公式(2)–(3)可知,当干扰电磁波频率增大时,材料的反射损耗减小,同时吸收损耗会增加,两者相互影响致使材料的屏蔽效能下降。但随着干扰电磁波频率的进一步升高,反射损耗和吸收损耗的影响近乎相等且由于波长缩短,干扰电磁波更多地进入材料内部进行多次反射。由公式(4)可知,当材料保持不变时,干扰电磁波的穿透厚度和材料的屏蔽层厚度不变,因此干扰电磁波频率更高时,材料表现出稳定的屏蔽效能。

对于复合材料样品 MWCNTs/PVA-1.2% 而言,高电导率的特性使其具有高磁损耗因子的同时还具有高吸收损耗,因此随着干扰电磁波频率的增大,其电磁屏蔽效能呈现先略微下降然后迅速上升的趋势,屏蔽性能良好。

2.6 CF-MWCNTs/PVA 复合材料电磁屏蔽性能分析

图 6 为 CF-MWCNTs/PVA 复合材料样品表面电阻曲线图。从图可知:MWCNTs 含量为 0% 的复合材料样品具有良好的导电性,其表面电阻为 $30.5\Omega/sq$;但当 MWCNTs 含量从 0% 增加到 0.6% 时,CF-MWCNTs/PVA 复合材料样品表面电阻从

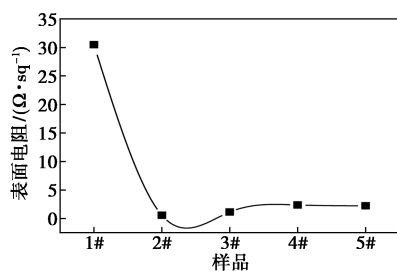


图 6 CF-MWCNTs/PVA 复合材料样品表面电阻曲线图

(1#:CF-MWCNTs/PVA-0%;2#:CF-MWCNTs/PVA-0.6%;
3#:CF-MWCNTs/PVA-1.2%;4#:CF-MWCNTs/PVA-1.8%;
5#:CF-MWCNTs/PVA-2.4%)

$30.5\Omega/sq$ 下降到 $0.57\Omega/sq$ 。原因主要是 MWCNTs 在碳纤维束垂直方向进行了连接,从而减小了其横向电阻。当 MWCNTs 含量进一步增加时,样品导电性略微下降,说明 MWCNTs 添加量不能超过临界值。

图 7 为复合材料样品的电磁屏蔽效能曲线图。从图可知,样品 CF-MWCNTs/PVA-0% 的电磁屏蔽效果最差,在干扰电磁波频率高于 2.16GHz 时,其屏蔽效能低于 20dB。原因是材料导电性差,最主要的是碳纤维束间存在空隙致使屏蔽层不完善。样品 CF-MWCNTs/PVA-0.6% 的导电性和屏蔽效能大幅度提高,其整体屏蔽效能大于 40dB,在干扰电磁波频率为 7.02GHz 时,其屏蔽效能为 49.7dB。从图 7 还可以看出,CF-MWCNTs/PVA-0.6% 的电磁屏蔽效能优于 MWCNTs/PVA-1.2%,这表明碳纤维增强效果明显。

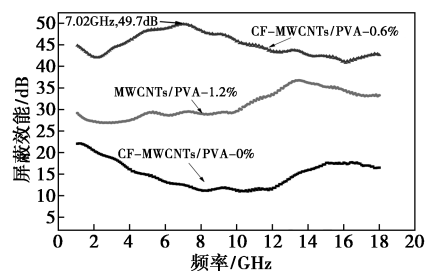


图 7 复合材料样品的电磁屏蔽效能曲线图

3 结论

(1)MWCNTs 可在 PVA 基体中均匀分散,通过缠绕交错形成良好的空间导电网络。MWCNTs 的加入使吸收峰位置向高波数转移,表明 MWCNTs 与 PVA 之间发生了明显的化学键合反应。MWCNTs/PVA 复合材料具有优异的热稳定性,105℃ 时只有少量水分蒸发。

(2)MWCNTs/PVA 复合材料的电磁屏蔽性能与其导电性一致,而导电性取决于 MWCNTs 的含量。当 MWCNTs 含量为 1.2% 时, MWCNTs/PVA 复合材料表面电阻为 $15.5\Omega/sq$, MWCNTs/PVA-1.2% 具有良好的电磁屏蔽性能,且当干扰电磁波频率为 13.3GHz 时,其最大屏蔽效能为 36.7dB。

(3)通过添加较少的 MWCNTs,CF-MWCNTs/PVA 复合材料便可获得较高的导电性和良好的电磁屏蔽效能。CF-MWCNTs/PVA-0.6% 的电磁屏蔽效能优于 MWCNTs/PVA-1.2,表明碳纤维增强 MWCNTs/PVA 复合材料同样具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] Maserang W L, Wright J W. Electromagnetic interference shielding device for a portable aircraft engine tester: US, 4884171[P].1989-12-15.
- [2] Shah T, Jones M, Alberding M, et al. Carbon nanostructures for electromagnetic shielding and lightning strike protection applications in aircraft [C]//The Workshop on Aerospace Emc.IEEE,2012;1-5.
- [3] Chung D D L. Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing[J]. Carbon, 2012,50(9):3342-3353.
- [4] 杨玉山,董发勤,郑凯.膨胀石墨/金属网/ABS 复合材料电磁屏蔽性能的研究[J].功能材料,2013,44(7):966-969.
- [5] Hong Y K, Lee C Y, Jeong C K, et al. Electromagnetic interference shielding characteristics of fabric complexes coated with conductive polypyrrole and thermally evaporated Ag[J]. Current Applied Physics,2001,1(6):439-442.
- [6] Liang J, Wang Y, Huang Y, et al. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites[J]. Carbon, 2009,47(3):922-925.
- [7] Jiaying H, James A M, J Henry A, et al. Mechanochemical route to the conducting polymer polyaniline[J]. Macromolecules,2016,38(2):317-321.
- [8] Kuzhir P, Paddubskaya A, Bychanok D, et al. Microwave probing of nanocarbon based epoxy resin composite films; toward electromagnetic shielding [J]. Thin Solid Films, 2016, 519(12):4114-4118.
- [9] Shao Z G, Wang X, Hsing I M. Composite nafion/polyvinyl alcohol membranes for the direct methanol fuel cell[J]. Journal of Membrane Science,2002,210(1):147-153.
- [10] Ren J, Yu D. Effects of enhanced hydrogen bonding on the mechanical properties of poly (vinyl alcohol)/carbon nanotubes nanocomposites[J]. Composite Interfaces,2018,25(3):1-15.
- [11] Falath W, Sabir A, Jacob K I. Highly improved reverse osmosis performance of novel PVA/DGEBA cross-linked membranes by incorporation of Pluronic F-127 and MWCNTs for water desalination[J]. Desalination,2016,397:53-66.
- [12] Kumar K N, Padma R, Vijayalakshmi L, et al. Promising red emission from functionalized multi walled carbon nanotubes embedded co-doped $\text{Bi}^{3+} + \text{Eu}^{3+}$; PVA polymer nanocomposites for photonic applications [J]. Journal of Luminescence, 2017,182:208-219.
- [13] Yue Z, Yu M Y, Lan X. Study on properties of carbon nanotubes/epoxy resin composite prepared by in situ polymerization [J]. Advanced Materials Research, 2013, 750-752: 132-135.
- [14] Li N, Huang Y, Du F, et al. Electromagnetic interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites[J]. Nano Letters,2006,6(6):1141-1145.
- 收稿日期:2018-10-09
修稿日期:2019-11-17
- ~~~~~
- (上接第54页)
- [8] Heinze T, Dicke R, Koschella A, et al. Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2000, 201(6): 627-631.
- [9] Wu J, Zhang J, Zhang H, et al. Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid [J]. Biomacromolecules, 2004, 5(2):266-268.
- [10] Jessop P G, Heldebrant D J, Li X, et al. Green chemistry: reversible nonpolar-to-polar solvent [J]. Nature, 2005, 436(7054):1102.
- [11] Yang Y, Song L, Peng C, et al. Activating cellulose via its reversible reaction with CO_2 in the presence of 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene for the efficient synthesis of cellulose acetate [J]. Green Chemistry, 2015, 17(5):2758-2763.
- [12] Zhang Q, Oztekin N S, Barrault J, et al. Activation of microcrystalline cellulose in a CO_2 -based switchable system [J]. Chem Sus Chem, 2013, 6(4):593-596.
- [13] Ni J, Teng N, Chen H, et al. Hydrolysis behavior of regenerated celluloses with different degree of polymerization under microwave radiation [J]. Bioresource Technology, 2015, 191: 229-233.
- [14] Teng N, Ni J, Chen H, et al. Initiating highly effective hydrolysis of regenerated cellulose by controlling transition of crystal form with sulfolane under microwave radiation [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3):1507-1511.
- [15] Sèbe G, Ham-Pichavant F, Ibarboure E, et al. Supramolecular structure characterization of cellulose II nanowhiskers produced by acid hydrolysis of cellulose I substrates [J]. Biomacromolecules, 2012, 13(2):570-578.
- [16] Li Y, Li G, Zou Y, et al. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from partly mercerized cotton by mixed acid hydrolysis [J]. Cellulose, 2014, 21(1):301-309.
- [17] Östlund Å, Idström A, Olsson C, et al. Modification of crystallinity and pore size distribution in coagulated cellulose films [J]. Cellulose, 2013, 20(4):1657-1667.
- [18] Nasserri R, Mohammadi N. Starch-based nanocomposites: a comparative performance study of cellulose whiskers and starch nanoparticles [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 106: 432-439.
- [19] Liu J, Xie Y, Wei Q. Study on the thermal stability of cellulose crystalline region of ULDM by X-ray diffraction [J]. Journal of Fujian College of Forestry, 2013, 4:363-366.
- [20] Zhang J, Luo N, Zhang X, et al. All-cellulose nanocomposites reinforced with in situ retained cellulose nanocrystals during selective dissolution of cellulose in an ionic liquid [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(8):4417-4423.
- [21] Cao Y, Li H, Zhang Y, et al. Structure and properties of novel regenerated cellulose films prepared from cornhusk cellulose in room temperature ionic liquids [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(1):547-554.
- 收稿日期:2018-10-26