

G-MWNT/Fe/ABS 屏蔽材料的性能和机理研究

周旭, 顾卫标, 倪红军, 朱昱

(南通大学机械工程学院, 江苏南通 226019)

摘要:采用熔融共混法制备 G-MWNT(石墨化碳纳米管)/Fe/ABS 新型屏蔽复合材料, 研究材料的综合性能及其机理, 初步探讨了该材料微观结构与性能之间的关系。G-MWNT 质量分数为 35%~40% 时, 对复合材料的抗拉强度、拉伸模量、硬度能起到最大增强效果。而随着 G-MWNT 含量的增加, 复合材料的屏蔽效能明显增强, 在 50 k~1.5 GHz 均有良好的屏蔽性能。此外纳米铁粉能显著增强和改善碳纳米管的电磁屏蔽性能。

关键词:石墨化碳纳米管; ABS; 屏蔽复合材料; 性能; 机理

中图分类号: TQ324.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)06-0046-03

Study on properties of G-MWNT/Fe/ABS shielding composite and its shielding mechanism

ZHOU Xu, GU Wei-biao, NI Hong-jun, ZHU Yu

(School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: G-MWNT(graphite multi-wall carbon nanotubes)/Fe/ABS composite is prepared by the way of melt blending. The mechanical properties and shielding effectiveness of the composite are tested, and the effect of G-MWNT content on the performance and microstructure of the ABS composites is investigated. The results indicate that G-MWNT can maximally improve the tensile strength and modulus, and micro-hardness of ABS when the mass ratio of G-MWNT is 35% - 40%. The electromagnetic shielding effectiveness of the composite increases obviously with the increase of G-MWNT/Fe mass fraction, and the composite has excellent shielding properties in the waveband range of 50 kHz to 1.5 GHz. The electromagnetic shielding effectiveness can be also remarkably improved by adding Fe nano-powder into the composite.

Key words: graphite multi-wall carbon nanotubes; ABS; shielding composite; property; mechanism

ABS 塑料广泛应用于电子电气行业作为壳体、底板等结构件, 但电磁波容易穿过 ABS 塑料件, 需对绝缘的高分子材料进行导电性处理, 使之具有一定的 EMI 屏蔽能力。处理方法一般分为内部添加及外部处理, 前者是屏蔽塑料的研发方向。碳纳米管(CNTs)^[1-3]是一种新型碳材料, 但通常批量或规模化生产的 CNTs 粉体中含有不少非晶碳, 其性能有所降低。石墨化碳纳米管(G-MWNT)由纯化的碳纳米管经 2800℃ 高温 10 天的热处理获得, 其晶格趋于完整, 氧化温度 790℃, 纯度可达 99.99%, 可以有效地减小 CNTs 粉体内的非晶碳, 提高粉体的晶态程度, 改善 CNTs 性质。而纳米铁粉能吸收雷达波、可见光和红外线, 用其配置吸波材料制成屏蔽薄板, 该板质量轻、吸收电磁波频带宽。笔者在 ABS 中掺入石墨化碳纳米管和铁纳米粒子, 得到具有优良综

合性能的屏蔽材料, 可根据需要加工成各种产品。

1 实验部分

所用原料有: ABS, 牌号 ABS2CH510, 盘锦乙烯工业公司; 石墨化碳纳米管, 牌号 GM2, 直径 8~15 nm, 中国科学院成都有机化学有限公司; 纳米铁粉, 牌号 NFeF, 直径 40 nm, 成都正昇科技实业有限责任公司。首先对 ABS 进行干燥处理, 使其含水量在 0.1% (质量分数) 以下^[4]; 然后在氩气保护下, 分别对石墨化碳纳米管和纳米铁粉进行预处理(700℃ 加热 30 min) 以去除其表面的含氧基团, 并使其活化。

为了满足复合材料质轻的要求, 将纳米铁粉的质量分数控制在 5% 以下。分别将不同质量配比的 3 种原料在共混机上进行加热共混, 温度控制在 (130 ± 5)℃, 混合物受双辊的挤压及剪切作用, 冷却

收稿日期: 2008-02-18

基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目(07KJD430174)

作者简介: 周旭(1967-), 男, 硕士, 副教授, 主要从事复合屏蔽材料研究, zhou.x@ntu.edu.cn。

固化后用高速粉碎机进行机械粉碎。再次共混并粉碎,以使石墨化碳纳米管和纳米铁粉比较均匀地分散在ABS基体中,最后形成1~2 mm大小的混合颗粒。把充分混合的颗粒填充模具后,热压制成复合板材,板材切割成拉伸标样和 $\Phi 115 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 厚的片材,测其力学性能和屏蔽效能。

用MTS810材料力学性能试验机测试材料的拉伸强度、模量及断裂延伸率;用HXD21000TM数显式显微硬度计测定材料的硬度,荷载为0.98 N,加荷时间为15s^[5]。

在同轴线中模拟空气中的远区平面电磁波,利用美国惠普公司生产的HP8753D网络矢量分析仪和DN15115远场同轴测试装置共同组成法兰同轴测试系统来测量试样的电磁屏蔽性能^[6],测试频段为3~1500 MHz。

2 结果与讨论

2.1 复合材料力学性能及其机理

图1为不同G-MWNT质量分数复合材料的拉伸强度、模量变化曲线,由于5%(质量分数)以下的Fe含量变化对曲线的影响甚小,暂不做研究。图1(a)中当ABS中添加G-MWNT粒子后,复合材料的抗拉强度先是明显下降。随着G-MWNT质量分数的增加,复合材料抗拉强度逐渐上升,当复合材料中G-MWNT占比35%~40%时,复合材料的抗拉强度达到单峰最大值28.3 MPa,超过纯ABS的抗拉强度26 MPa。

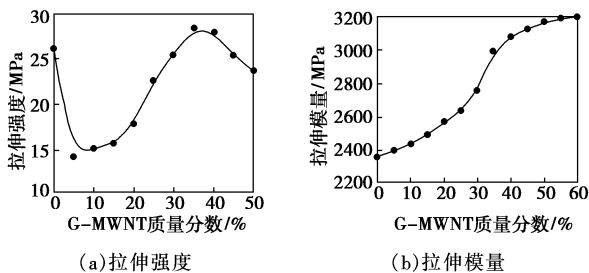


图1 G-MWNT质量分数对复合材料的拉伸强度及拉伸模量的影响

复合材料的抗拉强度源自两部分的贡献,一是ABS基体本身的强度,二是来自于G-MWNT与ABS的界面作用力和剪切应力。G-MWNT颗粒与ABS的相容性较好,形成较为稳固的粘联体系,由于复合材料受拉伸作用时这种黏结力将阻碍周围基体的变形,从而对复合材料的抗拉强度起到增强效果^[7]。而当G-MWNT粒子质量分数过大时,由于G-

MWNT粒子形成骨架嵌挤型结构,即颗粒与颗粒之间直接的点接触或线接触几率增大,导致作为黏结材料的ABS难以填充和包裹G-MWNT粒子,材料内部缺陷增多。所以当G-MWNT质量分数超过40%后,复合材料的抗拉强度反而下降。

图1(b)显示随G-MWNT质量分数的升高,复合材料的拉伸模量持续增大,且图中无极大值出现。G-MWNT质量分数为30%~40%时,复合材料的拉伸模量增长速率明显增大,说明此时材料发生塑性变形的速率显著降低,材料的脆硬性增加。

2.2 G-MWNT电磁屏蔽性能和机理

图2是纳米铁粉质量分数为5%时不同G-MWNT含量的复合材料屏蔽性能。随着G-MWNT含量从10%增加到25%,复合材料的屏蔽效能也从20 dB增加到40 dB。这是由于碳链上的 π 电子都垂直于碳纳米管表面,微波电场使正负电荷沿着相反方向移动,在碳纳米管材料的表面形成电偶极子,这些偶极子和电磁场相互作用引起晶格振动以发热的形式引起电磁波损失^[8]。碳纳米管颗粒有较大的比表面积,所以有效地提高了对电磁波的吸收截面与散射截面,增强了对电磁波的损耗^[9]。随着碳纳米管含量的增加,在单位复合材料中的颗粒数量增加,体积浓度增大,电磁波能量在传播过程中衰减就增加。

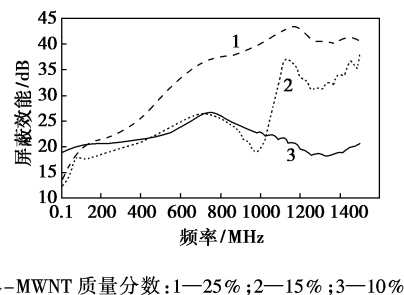


图2 不同G-MWNT含量的复合材料屏蔽效能

在CNTs高温石墨化过程中,非晶碳以六角环片状体大分子为构造单元在高温下逐渐互相平行并重叠,相邻距离不断缩小,使得原有的平面层团之间的缝隙和孔消失,晶格结构发生转化,非晶碳转变成晶态碳,在三维上晶体长大,晶格界面减小,电子在晶界上的散射也减小,电阻率降低。因此高温石墨化可有效地减小CNTs粉体内的非晶碳,提高粉体的晶态程度,降低原始粉体的比电阻,明显提升其电磁屏蔽性能。

2.3 纳米铁粉的屏蔽增强机理

高的磁导率实部与虚部以及与之相适应的介电

常数是构成宽频带吸波材料的基础^[10],石墨化碳纳米管的介电常数较大,但磁导率相对较小。图3是试验中G-MWNT质量分数为25%时不同纳米铁粉用量的复合材料屏蔽性能。可见纳米铁粉使复合材料的屏蔽效能明显提升。

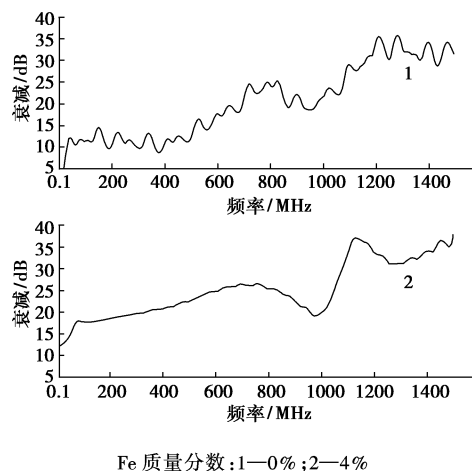


图3 不同Fe含量的复合材料屏蔽效能

纳米铁粉的屏蔽增强机理主要体现在以下几个方面:①由于掺入其中的磁性粒子是纳米晶粒,粒径极小,具有高的比表面积,处于表面的原子比例大,活性强;同时,表面原子缺少邻近配位,悬挂键增多,增强了界面极化吸收。②块状金属中传导电子的能谱是准连续的,然而当颗粒尺寸减小时,连续的能带将分裂成不连续的能级,电子分裂后的能级间隔处于电磁波的能量范围时,导致新的屏蔽通道。③磁性粒子在交变磁场中磁化而产生一定的磁通密度,磁通密度的变化引起磁感应电动势,进而引起涡流,导致磁性粒子内的涡流损耗。纳米铁粉具有较高的磁导率和很小的电阻率,涡流损耗很强。④铁磁性纳米粒子有一个独特的磁区结构,并且具有很高的矫顽力,导致涉及能量损失的磁滞后效应。

3 最佳综合性能

改变石墨化碳纳米管和铁粉的含量,其力学性能和电磁屏蔽效能也随之变化。当三者质量比为35:5:60时,复合材料的密度为 1.37 g/cm^3 ;抗拉强度达到 28.3 MPa ;弯曲模量为 12.61 GPa ;屏蔽效能变化如图4所示,100 kHz~1.5 GHz间可达70 dB,50~10 kHz间为4~5 dB。此时复合材料综合性能最佳,不但具有良好的机械加工及力学性能,而且在低频场具有良好的磁屏蔽效能,在高频区较宽频率范围内有优良的电磁屏蔽性能。

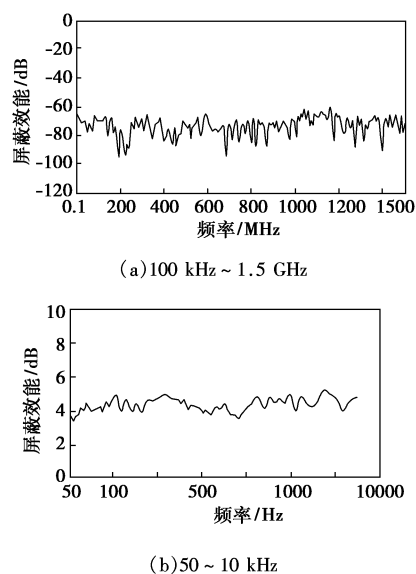


图4 复合材料的屏蔽效能

目前国内所研究的复合材料大多侧重于高频段电磁波的屏蔽,虽获得了较好的屏蔽效果,但并不能很好地满足宽频带使用的要求,而上述G-MWNT/Fe/ABS屏蔽复合材料则很好地解决了这一问题。下一步研究的重点将是:扩大G-MWNT/Fe/ABS屏蔽材料的应用领域,改进复合工艺,实现批量化生产。

参考文献

- [1] 李峰,白朔,成会明. 纳米炭管[J]. 新型炭材料,2000,15(3):79-80.
- [2] 刘畅,成会明. 电弧放电法制备纳米炭管[J]. 新型炭材料,2001,16(1):67-71.
- [3] Salvat J P, Bonard J M, Thomson N H, *et al.* Mechanical properties of carbon nanotubes[J]. Appl Phys A, 1999, 69:255-260.
- [4] Demezyk B G, Wang Y M, Cumings J, *et al.* Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes [J]. Material Science and Engineering, 2002, A334:173-178.
- [5] Tang Z K, Zhang Ling-yun, Wang N, *et al.* Superconductivity in 4 Angstrom single-walled carbon nanotubes [J]. Science, 2001, 292:3462-3465.
- [6] Savas Berber, Young-Kyum Kwon, Tománek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. Phys Rev Lett, 2000, 84:4613-4616.
- [7] 沈曾民,赵东林. 镀镍碳纳米管的微波吸收性能研究[J]. 新型炭材料,2001,16(1):123.
- [8] 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.
- [9] Falvo M R, Clary G J, Taylor R M, *et al.* Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain[J]. Nature, 1997, 389:582.
- [10] Cho M S, Lim S T, Jang I B, *et al.* Encapsulation of spherical iron-particle with PMMA and its magnetorheological particles[J]. IEEE Transactions on magnetics, 2004, 40(4):3036-3038. ■