

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.07.023

不同纤维对苯并噁嗪树脂基复合材料电磁屏蔽性能的影响

王明,郑志才,肖亚超,孟祥武,王尚,陈艳,王强

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要: 针对苯并噁嗪(BZ)树脂的工艺特点,利用平板热压工艺制备了BZ/镀镍碳纤维(NPF)、BZ/碳纤维(CF)、BZ/不锈钢纤维(SSF)三种树脂基复合材料试样,研究了该三种复合材料试样的力学性能,并着重考察了10 MHz~1.5 GHz频率范围内的电磁屏蔽性能与导电性能关系。结果表明,由于树脂对纤维浸润性不同,BZ/CF、BZ/NPF、BZ/SSF复合材料力学性能依次降低,BZ/CF复合材料拉伸强度达到81 MPa,弯曲强度达到112 MPa;同时BZ/CF、BZ/SSF、BZ/NPF复合材料导电性依次提高,随着导电性能的提高,电磁屏蔽性能大幅提升;BZ/NPF复合材料具有最佳的综合性能,其拉伸强度为73 MPa,弯曲强度为103 MPa,体积电阻率达到 $3.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,同时在10 MHz~1.5 GHz范围内电磁屏蔽效能均高于63 dB,最高达到79 dB。

关键词: 苯并噁嗪;镀镍碳纤维;碳纤维;不锈钢纤维;力学性能;导电性;屏蔽效能

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)07-0124-05

Effects of Different Fibers on Electromagnetic Shielding Properties of Benzoxazine Resin Matrix Composites

Wang Ming, Zheng Zhicai, Xiao Yachao, Meng Xiangwu, Wang Shang, Chen Yan, Wang Qiang

(Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract : According to the technological characteristics of benzoxazine (BZ) resin, three kinds of resin-based composite samples, BZ/nickel-plated carbon fiber (NPF), BZ/carbon fiber (CF) and BZ/stainless steel fiber (SSF), were prepared by hot pressing. The mechanical properties of these three composite samples were studied. The relationship between electromagnetic shielding performance in the frequency range of 10 MHz to 1.5 GHz and conductivity was emphatically investigated. The results show that the mechanical properties of BZ/CF, BZ/NPF, BZ/SSF composites decrease successively due to the different wettability of fibers, the tensile strength and bending strength of BZ/CF composite are 81 MPa and 112 MPa respectively. At the same time, the conductivity of BZ/CF, BZ/SSF, BZ/NPF increase successively, with the improvement of conductivity, the electromagnetic shielding property greatly improves. BZ/NPF composite has the best comprehensive properties, the tensile strength is 73 MPa, and the bending strength reaches 103 MPa, the volume resistivity is $3.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, meanwhile, the electromagnetic shielding effectiveness is higher than 63 dB in the range of 10 MHz to 1.5 GHz, the highest value reaches 79 dB.

Keywords : benzoxazine ; nickel-plated carbon fiber ; carbon fiber ; stainless steel fiber ; mechanical property ; conductivity ; shielding property

随着信息技术的发展,生活中接触的电子产品的数量急剧增加,同时,电子产品正在向微型化、集成化发展,但电子产品在发展的同时也会带来严重的电磁干扰现象。目前电磁干扰成为人类社会一大公害,为解决电磁干扰问题,实现电磁兼容,提高电子产品的工作稳定性,电磁屏蔽材料成为目前研究的一大重点^[1-2]。

树脂基复合材料具有轻质、高强,热膨胀系数低,耐腐蚀性强,可一次性整体成型等优点,不但可以有效减重,同时能够保证零部件的可靠性,因此树脂基复合材料得到了广泛应用,将导电纤维与树脂混合制得复合材料,通过控制导电纤维的添加量,可有效用于电磁屏蔽领域。何晖宇等^[3]研究了碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料的电磁屏蔽性能,

通讯作者:郑志才,硕士,研究员,主要研究方向为树脂基复合材料 E-mail: 15966606615@163.com

收稿日期: 2019-04-12

引用格式: 王明,郑志才,肖亚超,等. 不同纤维对苯并噁嗪树脂基复合材料电磁屏蔽性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7): 124-128.

Wang Ming, Zheng Zhicai, Xiao Yachao, et al. Effects of different fibers on electromagnetic shielding properties of benzoxazine resin matrix composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7): 124-128.

将碳纤维作为导电填料,制备了不同纤维含量的酚醛树脂复合材料,发现电磁屏蔽性能在碳纤维含量为40%时最高达到75 dB。

目前对于纤维复合材料在电磁屏蔽应用领域的研究,更多的工作集中在碳纤维以及镀镍改性等方面,鲜有关于不锈钢纤维在电磁屏蔽领域应用的报道,同时关于不同纤维屏蔽效能的研究对比工作更少。苯并噁嗪(BZ)树脂^[4-6]具有合成工艺简单,加热开环自固化,固化过程无小分子放出等优点,将导电纤维与BZ树脂混合固化制得复合材料,可获得优良的电磁屏蔽性能。笔者以BZ树脂为基体,分别选用镀镍碳纤维(NPF)、碳纤维(CF)、不锈钢纤维(SSF)为增强材料,利用热压工艺制备了电磁屏蔽复合材料,对比、分析了这三种纤维增强复合材料的力学性能、导电性能和电磁屏蔽性能,为电磁屏蔽材料轻量化研究提供一定的参考依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

烯丙基BZ树脂:济南宝思泰化工科技有限公司;

NPF:T-300,12K,直径7 μm ,长度2~3 mm,镍含量45%,日本东丽公司;

CF:T-300,12K,直径7 μm ,长度2~3 mm,日本东丽公司;

SSF:长度2~3 mm,莱芜龙志纱线厂。

1.2 主要设备及仪器

真空干燥箱:DZF-6021型,上海恒科有限公司;

平板硫化机:U9-03型,杭州苏桥机械设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-4800型,日本Hitachi公司;

数显黏度计:SNB-3型,上海尼润智能科技有限公司;

万能试验机:Instro-1185型,美国英斯特朗公司;

金属四探头电阻率方阻测试仪:HS-MPRT-4型,北京合能阳光新能源技术有限公司;

矢量网络分析仪:E5061B型,安捷伦公司。

1.3 试样制备

将BZ树脂与定量的纤维充分混合,置于真空干燥箱中,设定适当温度,树脂黏度低于2 Pa·s,真空干燥6 h。取出混合物,放入长度10 cm、宽度

8 cm、厚度5 mm的不锈钢模具中,利用平板硫化机固化成型,取出后打磨,修边,制得不同纤维增强BZ树脂基复合材料试样,固化温度和时间分别为230℃和90 min,模压压力为5 MPa。根据前期工作,控制纤维质量分数为20%。BZ/NPF, BZ/CF, BZ/SSF复合材料试样编号分别为试样1、试样2、试样3。

1.4 测试与表征

BZ树脂黏度考察:取适量树脂放于烧杯中,将烧杯放到油浴锅里,利用控温装置,缓慢升温,分别至40,50,60,70,80℃,同时搅拌,保证树脂均匀受热;达到设定温度后,保温,根据GB/T 24148.4-2009,采用数显黏度计测定该温度下的树脂黏度。

采用SEM对试样拉伸断面微观形貌进行观察并拍照。

根据GB/T 2567-2008,采用万能试验机对试样拉伸、弯曲性能进行表征,测试速率均为2 mm/min。

根据GB/T 15662-1995,采用金属四探头电阻率方阻测试仪对试样导电性能进行表征。

根据GB/T 12190-2006,采用矢量网络分析仪对试样电磁屏蔽效能进行表征,频率范围为10 MHz~1.5 GHz。

2 结果与讨论

2.1 BZ树脂黏度分析

BZ树脂黏度随温度变化如图1所示。

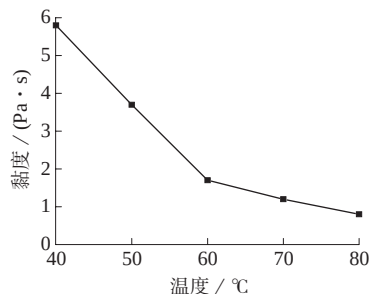


图1 BZ树脂黏度-温度曲线

从图1可知,BZ树脂黏度随温度升高呈下降趋势,在40~60℃时,随温度升高,黏度迅速降低;温度继续升高至80℃时,黏度下降趋势减缓。这是由于温度较低时,随温度升高,树脂分子运动活性增大,分子间吸引力作用减弱,自由体积增大,树脂黏度急剧下降;当温度继续升高,单体分子自由运动活性达到最大,树脂黏度下降趋势平缓^[6]。

据BZ树脂黏度-温度反应特性,复合材料试样制备过程中真空干燥箱温度设置为60℃。

2.2 复合材料力学性能分析

三种纤维增强 BZ 树脂基复合材料拉伸强度、弯曲强度分别如图 2、图 3 所示。从图 2、图 3 可知,试样 2 (即 BZ/CF 复合材料试样) 具有最高的拉伸强度与弯曲强度,其拉伸强度达到 81 MPa,弯曲强度达到 112 MPa; 其次为试样 1 (即 BZ/NPF 复合材料),其拉伸强度为 73 MPa,弯曲强度为 103 MPa。这可能因为 CF 与 BZ 树脂具有更好的浸润性,在高温和压力作用下,树脂熔体能够有效浸润 CF 的空隙,使 CF 与 BZ 树脂形成的界面具有更高的粘接强度,两者紧密接触,充分发挥树脂传递载荷的作用,从而有效发挥 CF 高强高模的特性,达到阻止裂纹扩展的目的^[7-9]。

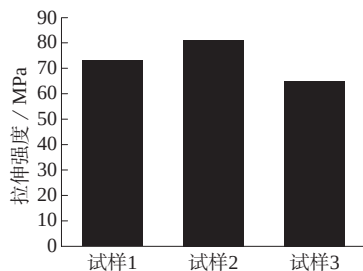


图2 不同试样拉伸强度

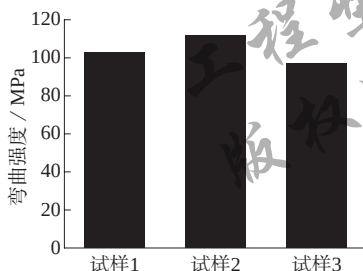


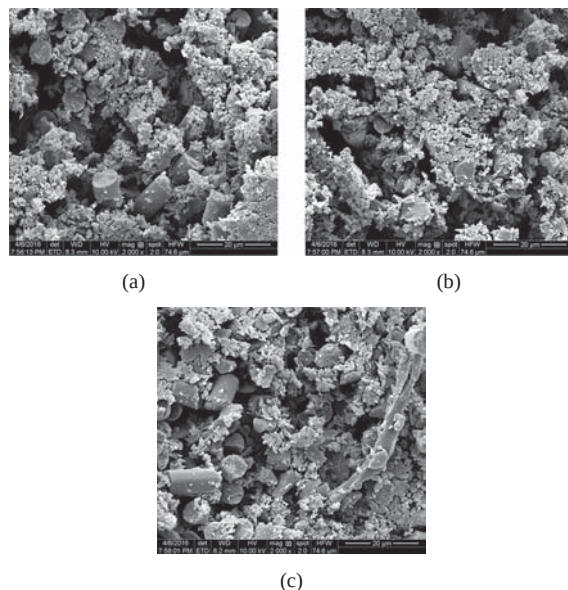
图3 不同试样弯曲强度

2.3 复合材料微观形貌分析

图4为三种复合材料试样拉伸断面 SEM 照片。从图4可以看出,复合材料试样中纤维分布较为均匀,表面沾有大量的基体树脂,表明其被基体树脂紧密包覆,在基体中仅有少量界面裂纹存在,显示出基体树脂与纤维具有较好的界面粘结性。进一步观察,试样2中CF表面包覆的树脂量更多,说明BZ树脂对CF具有更好的浸润性能,这与力学性能分析结果相一致。

2.4 复合材料导电性能分析

图5为三种复合材料试样的体积电阻率。从图5容易看出,三种复合材料试样电阻率均已达到很低的程度。具体而言,在相同质量分数下,试样1 (即 BZ/NPF 复合材料试样) 具有最佳的导电性能,其体积电阻率低至 $3.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; 试



a—试样1; b—试样2; c—试样3

图4 三种试样拉伸断面 SEM 照片

样3 (即 BZ/SSF 复合材料试样) 导电性能次之,其体积电阻率为 $6.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; 试样2 (即 BZ/CF 复合材料试样) 导电性能最低,其体积电阻率为 $8.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这是由于实验中纤维之间容易有效搭接,形成导电网络,使复合材料表现出导电性,而碳纤维镀镍后可大幅提升电性能,故试样1的导电性能最好。

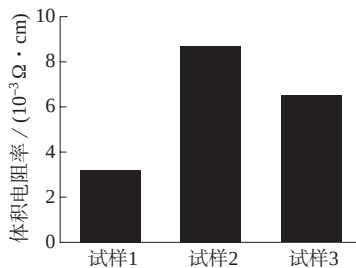


图5 不同试样体积电阻率

2.5 复合材料电磁屏蔽性能分析

电磁屏蔽材料的屏蔽效能分为几个等级,如表1所示。屏蔽效能小于 30 dB 时,认为屏蔽效果较小;屏蔽效能能在 30 ~ 60 dB,可用于一般工业电子产品;屏蔽效能继续增大,电磁屏蔽性能较高,可用于航空航天及军用仪器设备。

表1 屏蔽效果对照表

项 目	屏蔽效能 / dB					
	0	0 ~ 10	10 ~ 30	30 ~ 60	60 ~ 90	> 90
屏蔽效果	无	差	较差	中等	良好	优

图6为复合材料试样在 10 MHz ~ 1.5 GHz 波段范围内电磁屏蔽效能曲线。由图6可知, BZ/NPF 复合材料屏蔽效能最高,其次为 BZ/SSF 复

合材料, BZ/CF 复合材料屏蔽效能最低。更进一步, BZ/NPF 复合材料屏蔽效能远高于其它两种复合材料,在整个试验频段内均高于 63 dB,平均值约为 73.6 dB,最高达到 79 dB,整体电磁屏蔽效果达到良好级; BZ/SSF 复合材料平均屏蔽效能仅为 51.9 dB; BZ/CF 复合材料屏蔽效能均值约为 47 dB。

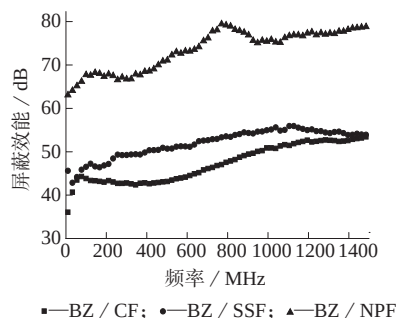


图6 三种复合材料试样电磁屏蔽效能

根据 Schelkunoff 电磁屏蔽理论^[10-12],屏蔽效能 SE 可近似用下式表达:

$$SE=A+R \quad (1)$$

$$A=1.34t\sqrt{f\mu_r\sigma_r} \quad (2)$$

$$R=168-10\lg\left(\frac{\mu_r f}{\sigma_r}\right) \quad (3)$$

式中: A——吸收损耗值;

R——反射损耗值;

t——材料厚度;

f——入射电磁波频率;

σ_r ——相对电导率,

μ_r ——相对磁导率,对于非磁性材料, μ_r 与空气相同,等于 1。

此时式 (3) 简化为式 (4)。

$$R=168-10\lg\left(\frac{f}{\sigma_r}\right) \quad (4)$$

当厚度 t 和入射电磁波频率 f 一定时,复合材料的电磁屏蔽效能主要与其电导率有关,电导率越大,屏蔽效能越高,趋势与测试结果相符。这是因为向树脂基体中加入纤维后,纤维在基体中形成导电网络,一方面改善阻抗匹配特性,另一方面,入射电磁波到达纤维表面,会产生涡流效应,电导率越大,涡流电流越大,产生的反磁场也越大,电磁屏蔽效果越好^[13-15]。

3 结论

(1) NPF, CF, SSF 均可均匀分散在 BZ 树脂中,纤维与树脂润湿性较好,固化后树脂均匀包裹于纤维表面。其中 CF 与 BZ 树脂浸润性最佳,制得的

复合材料试样具有最优的力学性能,其拉伸强度达到 81 MPa,弯曲强度达到 112 MPa。其次为 BZ/NPF 复合材料试样,其拉伸强度为 73 MPa,弯曲强度为 103 MPa。

(2) 制得的复合材料试样导电性能取决于纤维材料,碳纤维镀镍后可进一步提高复合材料的导电特性,宏观上表现为 BZ/CF 复合材料、BZ/SSF 复合材料、BZ/NPF 复合材料导电性依次提高。

(3) 复合材料试样电导率对电磁屏蔽效能起决定性作用, BZ/NPF 复合材料具有最佳的电磁屏蔽性能,在 10 MHz~1.5 GHz 频率范围内,屏蔽效能均高于 63 dB,屏蔽效果达到良好级,在电磁屏蔽领域具有一定的应用价值。

参考文献

- [1] 何芳,万怡灶,黄远,等. ABS/镀镍碳纤维复合材料电磁屏蔽特性研究[J]. 工程塑料应用,2007,35(5):21-24.
He Fang, Wan Yizao, Huang Yuan, et al. Study on electromagnetic shielding properties of ABS/nickel-coated carbon fibers composites[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(5):21-24.
- [2] 张建东,王富强,苏青林,等. 镀镍碳纤维-芳纶纤维增强复合材料性能研究[J]. 高科技纤维与应用,2018,43(2):32-35.
Zhang Jiandong, Wang Fuqiang, Su Qinglin, et al. Research on preparation of the nickel-coated carbon fiber/aramid fiber composites[J]. Hi-Tech Fiber and Application, 2018, 43(2):32-35.
- [3] 何晖宇,郭锐,唐亚玲,等. 碳纤维/木质素基酚醛树脂复合材料的电磁屏蔽性能研究[J]. 材料科学,2018,8(1):21-28.
He Huiyu, Guo Rui, Tang Yaling, et al. A study on electromagnetic shielding performance of carbon fiber/lignin-based phenolic resin composite material[J]. Material Sciences, 2018, 8(1):21-28.
- [4] 王军亮,鲁哲宏,李豪,等. 苯并噁嗪弹体的分子设计及其合成研究进展[J]. 化学研究,2018,29(2):213-220.
Wang Junliang, Lu Zhehong, Li Hao, et al. Research progress of polybenzoxazines: Design and synthesis[J]. Chemical Research, 2018, 29(2):213-220.
- [5] 冯子健,曾鸣,刘程,等. 苯并噁嗪功能材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2018,34(1):184-190.
Feng Zijian, Zeng Ming, Liu Cheng, et al. Preparation and applications of functionalized benzoxazine-based materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(1):184-190.
- [6] 肖亚超,陈艳,郑志才,等. 湿法缠绕苯并噁嗪/碳纤维复合材料的性能[J]. 工程塑料应用,2019,47(2):46-51.
Xiao Yachao, Chen Yan, Zheng Zhicai, et al. Study on properties of wet winding benzoxazine/carbon fiber composites[J]. Engineering Plastic Application, 2019, 47(2):46-51.
- [7] 李善霖,段华军,汪鑫,等. 镀镍碳纤维-碳纤维-玻璃纤维/乙烯基酯树脂导电复合材料的设计制备及其电磁性能[J]. 复合材料学报,2018,35(7):1710-1715.

- Li Shanlin, Duan Huajun, Wang Xin, et al. Design and preparation of Ni-plated carbon fiber-carbon fiber-glass fiber / vinyl ester resin conductive composites and their electromagnetic properties[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(7):1 710-1 715.
- [8] 王勇, 张会青, 梁伟, 等. 基于电磁屏蔽性能强化的碳纤维 / 环氧树脂的制备及性能研究 [J]. *材料科学*, 2018, 8(4):367-373.
- Wang Yong, Zhang Huiqing, Liang Yi, et al. The preparation and performance study of carbon fiber / epoxy resin composites based on electromagnetic shielding properties strengthen[J]. *Material Sciences*, 2018, 8(4):367-373.
- [9] 刘静, 曹意林, 李刚, 等. 激光对碳纤维及碳纤维 / 环氧树脂复合材料的性能影响 [J]. *复合材料学报*, 2018, 35(11):2 980-2 986.
- Liu Jing, Cao Yilin, Li Gang, et al. Effect of laser on properties of carbon fiber and carbon fiber / epoxy resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(11):2 980-2 986.
- [10] 刘志芳. 石墨烯 / 铁氧体 / 碳纤维复合材料的电磁性能 [D]. 济南: 济南大学, 2018.
- Liu Zhifang. Electromagnetic properties of grapheme / ferrite / carbon fiber composites[D]. Jinan: Jinan University, 2018.
- [11] 叶伟, 吴程斌, 孙启龙, 等. 碳纤维基磁性吸波复合材料的制备及性能 [J]. *纺织导报*, 2018(12):66-69.
- Ye Wei, Wu Chengbin, Sun Qilong, et al. Preparation and properties of carbon fiber based magnetic microwave absorbing composites[J]. *China Textile Leader*, 2018(12):66-69.
- [12] 陈曦, 曹雷团, 吴强, 等. 碳纤维复合材料的屏蔽效能 [J]. *宇航材料工艺*, 2014(2):58-61.
- Chen Xi, Cao Leituan, Wu Qiang, et al. Shielding effectiveness of carbon composite material[J]. *Aerospace Materials Technology*, 2014(2):58-61.
- [13] 王喜顺, 黄江平. 碳纤维 / 镍粉 / 聚丙烯复合材料的电磁屏蔽性能 [J]. *塑料*, 2015, 44(2):22-25.
- Wang Xishun, Huang Jiangping. Electromagnetic properties of CF / Ni / PP composite[J]. *Plastics*, 2015, 44(2):22-25.
- [14] 罗霞, 俞科静, 钱坤. 碳纤维添加碳泡沫的电磁屏蔽效能及力学性能研究 [J]. *宇航材料工艺*, 2018(2):35-39.
- Luo Xia, Yu Kejing, Qian Kun. Electromagnetic interference shielding and mechanical performances of carbon fiber added carbon foam composites[J]. *Aerospace Materials Technology*, 2018(2):35-39.
- [15] 李俊蛟. 连续碳纤维表面合金化及其复合材料屏蔽性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2014.
- Li Junjiao. Research about metallization on the surface of carbon fibers and shielding properties of composite materials[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
-
- (上接第 109 页)
- Zhai Wen, Dai Pingren, He Jinying, et al. Study on anti-detonation performance of polyurea steel sandwich structure[J]. *Ordnance Industry Automation*, 2018, 37(10):68-72.
- [8] 赵鹏铎, 张鹏, 张磊, 等. 聚脲涂覆钢板结构抗爆性能试验研究 [J]. *北京理工大学学报*, 2018, 38(2):118-123.
- Zhao Pengduo, Zhang Peng, Zhang Lei, et al. Experimental investigation on the performance of polyurea-coated structure under blast loads[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2018, 38(2):118-123.
- [9] 王小伟, 何金迎, 祖旭东, 等. 聚脲弹性体复合夹层结构的防爆性能 [J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(5):63-68.
- Wang Xiaowei, He Jinying, Zu Xudong, et al. Antidetonation properties on composite sandwich structure with polyurea elastomer[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(5):63-68.
- [10] 陈智勇, 程广伟, 徐颖强, 等. 防弹车辆用陶瓷复合装甲研究 [J]. *中国陶瓷*, 2018, 54(11):1-8.
- Chen Zhiyong, Cheng Guangwei, Xu Yingqiang, et al. Study on ceramic composite armors for bullet proof vehicle[J]. *China Ceramics*, 2018, 54(11):1-8.
- [11] Grujicic M, Snipes J S, Ramaswami S. Ballistic impact behavior of nacre-like laminated composites consisting of B₄C tablets and polyurea matrix[J]. *Journal of Materials Engineering & Performance*, 2016, 25(3):977-994.
- [12] Nemat-Nasser S, Sarva S, Isaacs J B, et al. Novel ideas in multi-functional ceramic design[J]. *Ceramic Transactions*, 2002, 134:511-525.
- [13] Mohotti D, Ali M, Ngo T, et al. Strain rate dependent constitutive model for predicting the material behaviour of polyurea under high strain rate tensile loading[J]. *Materials & Design*, 2014, 53:830-837.
- [14] Holmquist T J, Templeton D W, Bishnoi K D. Constitutive modeling of aluminum nitride for large strain, high-strain rate, and high-pressure applications[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2001, 25(3):211-231.
- [15] Feli S, Asgari M R. Finite element simulation of ceramic / composite armor under ballistic impact[J]. *Composites Part B*, 2011, 42(4):771-780.
- [16] Cronin D S, Bui K, Kaufmann C, et al. Implementation and validation of the Johnson-Holmquist ceramic material model in LS-DYNA[C]//Proceeding of 4th European LS-DYNA users conference. Ulm, Germany: European L S, 2004:47-60.