

导电高分子在电磁屏蔽材料中的应用

李春华 齐暑华 张 剑 王东红 武 鹏

(西北工业大学应用化学系, 西安 710072)

摘要 介绍导电高分子材料的分类和电磁屏蔽的基本理论, 综述了导电高分子电磁屏蔽材料的研究进展, 对聚苯胺、聚吡咯、聚 吩和聚苯亚乙烯等导电高分子在电磁屏蔽材料中的应用进行了讨论, 并展望了导电高分子电磁屏蔽材料的发展趋势。

关键词 电磁屏蔽 导电高分子 聚苯胺 聚吡咯 聚 吩 聚苯亚乙烯

近年来, 随着电子工业的高速发展, 各种商用和家用电器产品数量的急剧增加。这些电子产品内部使用了大量的集成电路等元器件, 它们发出的高频脉冲形成电磁波噪声。与此同时, 电子元器件正向着小型化、轻量化、数字化和高密度集成化方向发展, 灵敏度越来越高, 很容易受到外界电磁干扰而出现误动、图像障碍及声音障碍等。在发达国家, 这已经成为社会公害问题。随着我国电子仪器应用的普及, 对电磁波的干扰问题应予以足够的重视。为了解决电磁波辐射造成的问题, 主要采用电磁屏蔽材料进行屏蔽, 以实现电子电气设备与环境相协调的电磁兼容环境。

电磁屏蔽技术通常使用金属及其复合材料, 它们具有较好的屏蔽效能, 但是存在笨重、效能难以调节、需要二次加工、生产效率低和成本高等缺点。而导电高分子材料具有电磁屏蔽性能好、质量轻、电导率容易调节、易成型、生产效率高和总成本低等优点。20 世纪 80 年代以来, 导电高分子材料在电子计算机和一些电子设备外壳材料上的广泛应用, 使它成为一种非常有发展前途的新型电磁屏蔽材料。

1 导电高分子材料的分类

按照结构和制备方法的不同, 可将导电高分子材料分为结构型和复合型两大类。导电高分子材料具有特殊的结构和优异的性能, 其室温电导率可在绝缘体、半导体和导体之间变化, 在不同条件下可以呈现各自的性能, 因而在抗静电、电磁屏蔽和隐身材料中具有实用价值。

1.1 复合型导电高分子材料

复合型导电高分子材料是指以普通绝缘聚合物为基体, 并在其中掺入大量的导电填料配制而成。它的制备方法主要有三种: 一是表面导电膜形成法, 就是在基体材料表面涂覆导电性物质, 进行金属熔射或金属镀膜等处理; 二是导电填料分散复合法, 即在材料基体内混入抗静电剂、炭黑、石墨、金属粉末、金属纤维等导电填料; 三是导电填料层压复合法, 即是将高分子材料与碳纤维栅网、金属网等导电性纺织材料层压在一起。此外, 还可以通过将亲水性聚合物或结构型导电高分子与基体树脂进行共混来制得复合型导电高分子材料^[1]。

1.2 结构型导电高分子材料

结构型导电高分子材料是由具有共轭 π 键的聚合物经

过化学或电化学“掺杂”而形成的, 它本身具有导电基团。导电高分子材料按载流子类型可以分为离子型和电子型两大类。离子型导电高分子材料通常又叫高分子固体电解质, 它导电时的载流子主要是离子。电子型导电高分子材料中含有共轭 π 键, 导电时的载流子是电子(空穴)或孤子。

2 电磁屏蔽原理

电磁屏蔽是指电磁波的能量被材料吸收或反射后所造成的衰减, 通常以屏蔽效能(SE)表示。所谓屏蔽效能是指未加屏蔽时某一观测点的电磁波功率密度与经屏蔽后同一观测点的电磁波功率密度之比^[2], 即屏蔽材料对电磁波的衰减值为:

$$SE = 20 \lg(P_i/P_0) \quad (1)$$

式中: P_i 和 P_0 分别表示入射和透射电磁波的功率密度; 屏蔽效能的单位为 dB。衰减值越大, 表明屏蔽效果越好, 如表 1 所示。

表 1 电磁屏蔽效果的分级标准

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

屏蔽有近场和远场两种。如果放射源与屏蔽材料之间的距离 $d > \lambda/2\pi$ 时, 为远场屏蔽, 适用电磁平面波理论; 若 $d \leq \lambda/2\pi$ 则是近场屏蔽, 适用基于电偶极子和磁偶极子的近场屏蔽理论^[3]。当电磁波传播到达屏蔽材料表面时, 通常有三种不同机理进行衰减: 一是在入射表面的反射衰减; 二是未被反射而进入屏蔽体的电磁波被材料的吸收衰减; 三是在屏蔽体内部的多次反射衰减。根据 Schelkunoff^[4] 理论, 屏蔽效能为电磁波被屏蔽材料反射、吸收和内部反射之和, 其表达式为:

$$SE = SE_A + SE_R + SE_B \quad (2)$$

式中: SE_A 为吸收衰减, 与电磁波的类型无关, 只要电磁波通过屏蔽材料就有吸收, 并与材料的厚度呈线性增加。 SE_A 还与材料的电导率和磁导率有关, 电导率和磁导率大的材料吸收衰减大, 材料越厚, 磁导率越大, 吸收衰减也就越大。 SE_R 为表面反射衰减, 它不仅与材料的表面阻抗有关, 同时还与

辐射源的类型及屏蔽材料到辐射源的距离有关。 SE_B 为内部反射衰减。在高频下 SE_A 的值很大, SE_B 可以忽略不计; 但在低频下 SE_A 的值很小, SE_B 不能忽略。

一般说来, 电屏蔽材料衰减的是高阻抗电场, 屏蔽作用主要由 SE_B 决定, SE_A 不是主要的; 而磁屏蔽材料的衰减主要由 SE_A 决定, SE_B 不是主要的。性能良好的电磁屏蔽材料应具有较高的电导率及磁导率。为了在较宽广的频率范围内都具有好的屏蔽作用, 电磁屏蔽材料应是高电导率及高磁导率材料的组合。

3 导电高分子电磁屏蔽材料的研究进展

3.1 复合型导电高分子材料

在聚合物中添加金属或导电填料及结构型导电高分子所形成的复合材料已经广泛地应用在低密度的金属结构、电磁屏蔽材料和电子仪器中^[5]。

(1) 共混导电填料复合材料

导电涂料是目前应用较多的复合型屏蔽材料^[6]。导电涂料由合成树脂、导电填料和溶剂配制而成。它用作电磁屏蔽材料的最大优点是成本低、简单实用、且适用面广, 使用最多的是银系导电涂料。银系涂料性能稳定, 屏蔽效能极佳(可达 65 dB 以上), 但其成本太高。镍系涂料价格适中, 屏蔽效果好, 抗氧化能力比铜强, 其涂层厚度为 50 ~70 μm 时的屏蔽效能可以达到 30 ~60 dB (500 ~1 000 MHz), 但镍系涂料在低频区(小于 30 MHz)的屏蔽效果不如铜系涂料。铜系涂料虽然屏蔽效果好, 但抗氧化性差。日本昭和电工公司开发了丙烯酸树脂/铜粉导电涂料, 由于对铜粉进行了特殊处理, 其导电性能较稳定, 该涂料用量仅为镍系涂料的 1/2, 且价格较低, 因此可以作为一般工业用电磁屏蔽材料。近年来国外正致力于发展用于导电涂料的导电填料。这种导电填料以一种价廉、质轻的材料(如云母等)为基材, 在其表面包覆一层或几层化学稳定性好、耐腐蚀性强、且电导率高的物质所构成, 其涂层厚度为 50 μm 时对 50 ~1 000 MHz 范围内的电磁波屏蔽效能可达 30 ~50 dB。

导电炭黑导电性能优良、成本低, 同时又是一种耐热性抗氧化剂和光屏蔽剂, 对防止高分子材料老化有利。环氧树脂(EP)具有优良的耐腐蚀性及力学性能, 是树脂基复合材料中使用最广泛的基体树脂之一。王钧等^[7]将炭黑与 EP 复合制备了 EP/炭黑导电复合材料。经研究发现, 在 10 ~1 000 MHz 范围内厚度 2 mm、炭黑含量为 25% 的 EP/炭黑板材的屏蔽效能可在 30 dB 以上, 可以满足一般屏蔽电磁波的要求。

(2) 共混结构型导电高分子复合材料

采用熔融共混技术可以将导电高分子聚苯胺填充到聚苯乙烯(PS)中制成导电复合材料。有人研究了用对甲基苯磺酸和十二烷基苯磺酸掺杂的聚苯胺填充 PS 导电复合材料的电磁屏蔽性能, 结果表明, 在 101 GHz、聚苯胺含量为 2% ~50% 范围内, 所制导电复合材料的电磁屏蔽效能随着聚苯胺含量的增加而增大, 当其含量 50% 时的屏蔽效能为 58 dB^[8], 同时具有一定的拉伸强度。

R. P. Pant 等^[9]在聚乙烯醇中掺入聚苯胺并在其中加入 0.5 mL 铁磁流体制成导电高分子材料, 并在没有外加磁场和有外加磁场(约为 500 GHz)的条件下分别对其电磁屏蔽性能进行了测试。结果表明, 相对屏蔽效能未加磁场时为 1.12 dB, 外加磁场后为 1.30 dB。这说明外加磁场时的取向可使材料的电磁屏蔽性能提高。

S. Koulis 等^[10]的研究表明, 在 101 GHz 时用聚苯胺与 ABS 共混制备的导电复合材料, 其屏蔽效能随着聚苯胺含量增加而增大, 当聚苯胺含量达到 50% 时其屏蔽效能大于 60 dB。

J. A. Pomposo 等^[11]将(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)和聚吡咯熔融共混制备了具有良好力学性能和电磁屏蔽性能的胶粘剂。该胶粘剂在 300 MHz 的近场屏蔽效能可以达到 30 dB, 在 1 ~300 MHz 的近场屏蔽效能为 22 ~30 dB, 满足了一般的商用要求。

T. Taka^[12]研究了将聚(3-辛基 吩)分别与 PS、聚氯乙烯(PVC)和聚乙烯醇共混所得导电复合材料的电磁屏蔽性能, 发现在 100 MHz 下这些导电复合材料的近场屏蔽效能只有常规镍系涂料体系的 50%。

J. S. Park 等^[13]采用溶液法分别制备出发泡 PS 与聚吡咯或聚 吩的导电复合材料。其中 PS/聚 吩导电复合材料的环境稳定性较好, 在 1 ~2 GHz 范围内屏蔽效能可以达到 23 dB。

(3) 包覆型导电纤维复合材料

苯胺和吡咯在绝缘的聚酯布上可以发生氧化聚合反应。有人研究了这种导电复合材料的电磁屏蔽性能, 发现在 100 ~1 000 MHz 范围内其屏蔽效能为 30 ~40 dB^[14]; 在 101 GHz 下的屏蔽效能为 35.61 dB^[15]; 在一般的工业应用中, 材料的电磁屏蔽效能达到 30 dB 后就可防止 99.9% 的电磁波辐射。

M. S. Kim 等^[16]分别用化学和电化学的方法制备了聚吡咯包覆的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维。在 50 MHz ~1.5 GHz 范围内其屏蔽效能从 13 dB 增加到 26 dB。S. H. Kim 等^[17]研究了在 PA6 纤维表面分别通过化学和电化学聚合制备的聚吡咯包覆纤维导电型复合材料的电磁屏蔽性能。结果表明, 其屏蔽效能随着包覆层厚度的增加而增大。对于厚度和电导率相同的薄膜, 多层复合导电薄膜优于单层膜, 这种多层复合导电薄膜的最大屏蔽效能约为 40 dB。

3.2 结构型导电高分子材料

结构型导电高分子主要有聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚 吩和聚苯亚乙烯及其衍生物等。与金属相比, 它们具有质量轻、环境稳定性好、电导率可调等优点, 可以弥补金属填料的缺陷, 在电池电极、腐蚀防护和电磁波屏蔽^[18]等方面极具应用潜力。

(1) 聚乙炔

聚乙炔是研究最早、最系统也是迄今为止实测电导率最高的结构型导电高分子, 其最高电导率为 $2 \times 10^5 \text{ S/cm}$, 接近于铜。早在 20 世纪 80 年代, 人们就对聚乙炔进行了各种探

索性研究。由于聚乙炔的不稳定性,使它很难成为任何有实用价值的材料。但是它作为导电高分子的模型具有重大的理论价值。

(2) 聚苯胺

自1983年由MacDiarmid发现聚苯胺与酸碱的反应实际上就是掺杂反应以来,由于其原料价格便宜、合成容易、且稳定性好,很快成为导电高分子的研究热点之一。聚苯胺最重要的特性是其质子酸掺杂。它与质子酸反应后获得导电性,电导率可达到 $10^0 \sim 10^2$ S/cm数量级。再与碱反应又变成绝缘体^[19]。

有人计算了一些结构型导电高分子材料的电磁屏蔽效能值,发现聚苯胺的屏蔽效果最好。当聚苯胺薄膜的厚度大于50 μm 时,其屏蔽效能为80~100 dB^[4],完全可以满足工业尤其是国防工业等方面的要求。

据报道,在以甲酚和樟脑磺酸或十二烷基苯磺酸为掺杂剂的条件下,聚苯胺可以在溶剂如二甲苯和氯仿中形成电导率为100~400 S/cm的无支撑薄膜^[20]。有研究表明,樟脑磺酸掺杂聚苯胺双层导电高分子材料的屏蔽效能为39 dB^[21,22],并且其屏蔽效能随着薄膜电导率的升高而增大。这种掺杂分为一次掺杂和二次掺杂:一次掺杂是指在导电高分子中掺入少量的离子,使其电学、光学、磁学、形态学及结构性能得到很大程度的提高,一次掺杂赋予材料全新的性能;二次掺杂是指在一次掺杂后再在其中加入“惰性物质”,进一步提高导电高分子的上述性能。有人分别用对甲基苯磺酸和樟脑-10-磺酸作为主要掺杂剂,以4-氯-3-甲基苯酚为次要掺杂剂,通过溶液浇铸制成厚度分别为0.05、0.3 mm和0.6 mm的弹性聚苯胺自撑薄膜^[23],并发现其屏蔽效能随着薄膜厚度的增加而增大,0.6 mm的聚苯胺-对甲基苯磺酸/4-氯-3-甲基苯酚薄膜的屏蔽效能在0.1 MHz下为33 dB,在1000 MHz下为45 dB;而同样厚度的聚苯胺-樟脑/4-氯-3-甲基苯酚薄膜的屏蔽效能在0.1 MHz下为17 dB,在1000 MHz下为19 dB。前者屏蔽效能大的原因是由于其结构堆砌得更紧密。

(3) 聚吡咯

聚吡咯容易电化学聚合而形成致密的薄膜,其电导率高达 10^2 S/cm数量级,仅次于聚乙炔和聚苯胺,稳定性却比聚乙炔好得多。

A. Kayank等^[24]研究了电化学法制备的聚吡咯薄膜的电磁屏蔽性能。对聚吡咯薄膜的电磁屏蔽性能测试表明,其屏蔽效能随着电导率的升高而迅速提高,在1 GHz下最高可达38 dB。聚吡咯在300 MHz~2 GHz范围内掺杂程度越高,其屏蔽效能值越大,最高可达40 dB^[25]。试样的屏蔽效能随测试频率的升高而降低,随温度的升高而增大。高掺杂的聚吡咯在室温下放置2年后仍能保持较高的屏蔽效能。

(4) 聚苯亚乙烯及其衍生物

从结构上来看,聚苯亚乙烯是苯和乙炔的交替共聚物,因而也有人称它为聚苯乙炔。通过对聚苯亚乙烯及其衍生

物聚二甲氧基对苯撑乙炔薄膜(30~160 μm) 在10 kHz~10 GHz范围内复介电常数的研究,发现掺杂剂种类尤其是掺杂程度对这类材料的屏蔽效果影响较大^[26],经硼氟酸或氯化铁轻微掺杂的两种薄膜的电磁屏蔽效能较好,最高可达30 dB,而硫酸掺杂的两种薄膜的电磁屏蔽性能较差。

4 展望

导电高分子电磁屏蔽材料在电子工业和航空工业中的地位将越来越重要。预计今后的发展趋势为:

(1) 揭示导电高分子材料的结构和组成与屏蔽性能之间的关系,进一步提高其电磁屏蔽性能;

(2) 降低导电高分子电磁屏蔽材料的成本,扩大其应用领域,如汽车和印刷等领域;

(3) 开发更宽频率的导电高分子屏蔽材料;

(4) 开发能适应苛刻环境如耐高温和耐腐蚀等领域的导电高分子电磁屏蔽材料。

参考文献

- 付东升,等.现代塑料加工应用,2004,16(1):55
- 赖祖武.电磁干扰防护与电磁兼容.北京:原子能出版社,1993.
- Lee C Y, et al. Synthetic Metals, 1999, 102(1-3):1346
- (日) 笹部博之.导电高分子材料.曹镛,等译.北京:科学出版社,1989.
- Navarro-Laboulais J, et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, 399(1-2):115
- 李勇.化学与粘合,2000,19(4):189
- 王钧,等.玻璃钢/复合材料,1996(4):25
- Dhawan S K, et al. Science and Technology of Advanced Materials, 2003, 4(2):105
- Pant R P, et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 252:16
- Koula S, et al. Polymer, 2000, 41(26):9305
- Pomposo J A, et al. Synthetic Metals, 1999, 104(2):107
- Taka T. Synthetic Metals, 1991, 43(3):1177
- Park J S, et al. Annual Technical Conference-ANTEC, Conference Proceedings, 1998(2):2410
- Dhawan S K, et al. Synthetic Metals, 2002, 129(3):261
- Dhawan S K, et al. Synthetic Metals, 2001, 125(3):389
- Kim M S, et al. Synthetic Metals, 2002, 126(2-3):233
- Kim S H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87(12):1969
- Dhawan S K, et al. J Electromagnetic Compatibility, 1991(4):1
- 何天白,等.功能高分子与新技术.北京:化学工业出版社,2001.
- Tzou K, et al. Synthetic Metals, 1993, 53(3):365
- Makela T, et al. Synthetic Metals, 1997, 85(1-3):1335
- Makela T, et al. Synthetic Metals, 1999, 101(1-3):707
- Satheesh Kumar K K, et al. Current Applied Physics, 2005, 5(6):603
- Kayank A, et al. J Appl Polym Sci, 1994, 54(3):269
- Kayank A. Materials Research Bulletin, 1996, 31(7):845
- Courrie S, et al. Polymer, 1998, 39(12):2399

APPLICATION OF CONDUCTING POLYMERS IN ELECTROMAGNETIC INTERFERENCE SHIELDING MATERIALS

Li Chunhua, Qi Shuhua, Zhang Jian, Wang Donghong, Wu Peng

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The classification of conducting polymers and basic theory of electromagnetic interference (EMI) shielding are presented. A review is given on the research progress of conducting polymers in EMI shielding. Application of polyaniline, polypyrrole, polythiophene and polyphenylene vinylene in EMI shielding materials are discussed. In addition, the development trend of conducting polymers in EMI shielding materials is forecast.

KEYWORDS electromagnetic interference shielding, conducting polymer, polyaniline, polypyrrole, polythiophene, polyphenylene vinylene

提升塑机制造水平是关键

目前我国已成为塑机制造大国,同时又是塑机消费大国,塑机年产能约 20 万台套,排名世界首位。但目前国产塑机仍以中低档为主,特别在精密、高速、节能、环保等注塑设备的成套技术和控制技术方面与国际先进水平还有较大差距。专家认为,我国要实现由塑机制造大国向制造强国的跨越,提升塑机制造水平是关键。

(1) 技术助推塑机提升水准 提升普通注塑机、挤出机技术含量,使之适应该行业对先进水平的要求是一个重要课题。塑机制造业要特别注重将现代电子技术、计算机技术、网络技术及信息技术与塑机机电一体化相结合,使塑机具有自动控制、自动诊断、自动调节、自动补偿功能,向无人化、智能化、集成化方向发展。

塑机还应向高精密、高速度方向发展。所谓高精密是指制品成型精度高,达到制品所要求的尺寸精度与几何精度,而且精度重复性好。高精密的另一含义是塑机主要零件的精密度高,安装精度要高,使机器能在无冲压下工作。高速对挤出机而言,不仅要求螺杆转速高,而且还要保证塑化质量,牵引速度要快,并能保证制品冷却效果;对注塑机而言,要求螺杆转速高、塑化快,注射速率、启闭模速度要快,成型周期短。同时塑机也要向绿色方向发展,自身要选用新材料、应用新技术。

引进先进技术与设备,是提升我国塑料加工水平的重要手段,但也不应忽视国内自主研发技术的应用与推广。我国自主研发的电磁动态技术、注射成型可视化技术、脉动压力诱导注射成型技术和超高分子量聚乙烯(UHMWPE)注射成型技术已具有国际先进水平,充分利用好这些自有技术,并加快开发更多核心技术,是提升我国塑料加工技术水平的根本途径。对企业而言,在进行技术改进时投入一定资金增添一些高效、高精密设备及检测设备,也是提升产品开发和创新能力的重要手段。

(2) 新型制品发展方向明确 随着我国塑机市场容量的不断扩大,进口塑机总量依然没有减少,说明国内机型开发还有待加强。超大型挤吹中空塑料成型机在我国拥有广阔的发展空间。超大型中空塑料制品,如 IBC 桶、海上浮桶、公路路障、燃料油容器,以及缺水地区 1 万 L 的存水桶等,在

国内很有发展前途。目前我国已有最大规格为 1 000 L 的单层挤吹中空塑料成型机。

近年来,随着医疗及电子消费品的不断增长,注射量 2 g 以下的微量注塑制品需求量逐年增加,因而生产这些特殊制品的小型注塑机也引起了广泛关注。这是因为它能适应微型制品种类多、交货期短、批量小等特点,使用小型注塑机和小型模具制造各种不同批量的产品能够提高材料的有效利用率,缩短成型周期,减少模具制作费用,提高生产效率,并节约空间和节省能源。实践证明,小型注塑机在节约成本、增加生产灵活性、提高材料有效利用率、缩短成型周期、减少模具制作费用等方面给塑料加工商带来了许多意想不到的益处。

全自动高速吸塑成型机用于生产各种彩色片材和敞开式薄壁容器制品,采用 PVC、PET、PP、PS、光降解塑料等为原料,能够高速连续成型,并能不停机工作过程中实现各种程序动作的调整,产品涉及食品、医药、日用品、玩具、电器元件等的包装。多层共挤吹塑机组可以使用 PP、LDPE 等为原料,生产具有良好密封、透明、蒸煮、保鲜、印刷等性能的包装薄膜和复合包装材料,可替代大部分 PP-C 和 BOPP 薄膜材料,广泛用于食品、农副产品、医药、化工、日用品的包装。小型塑料薄膜制袋机也因为体积小、轻便实用、速度与规格可调、节能、使用寿命长等特点而深受用户欢迎。

(3) 结构调整亟待企业联合 从整体看,目前我国塑机产业实力正在不断增强,水平在日益提高,但组织结构仍不合理,大型企业少,中小型企业多,制约着整体水平的提高。小企业在技术力量、生产设备或管理水平方面都很薄弱,抗风险能力弱。部分企业迫于竞争压力,在普通机型上采取低价竞争策略,破坏了正常的市场秩序,根本谈不上开发新产品与提供优质的技术服务。外资的进入给我国本土企业带来了巨大压力和挑战。据了解,已在江苏、浙江等省投资建厂的外资塑机企业来自日本、加拿大、德国等国家。另外,韩国、奥地利等国的塑机企业也准备来我国投资建厂。在这种形势下,国内企业的生存环境将日趋严峻。因此,我国生产同类型产品的塑机企业应联合起来,走集团化道路,通过企业结构调整,做大做强,增强技术创新与抗风险能力,这是我国塑机技术水平提升的必要组织结构保障。(白木)