

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.03.020

环氧树脂/玻璃纤维/石墨烯复合材料的电磁吸波性能

文湘隆^{1,2}, 廖思凡¹, 陈凯¹, 宋春生¹, 张锦光^{1,3}

(1. 武汉理工大学机电工程学院, 武汉 430070; 2. 湖北省磁悬浮工程技术研究中心, 武汉 430070;

3. 武汉理工大学先进材料制造装备与技术研究院, 武汉 430070)

摘要: 为了制备具有一定电磁吸波性能的结构型吸波材料, 采用喷涂法制备了负载石墨烯微粒的玻璃纤维预浸料, 并通过热压罐成型工艺进行固化, 制备了环氧树脂/玻璃纤维/石墨烯吸波复合材料。研究了石墨烯含量对吸波复合材料电磁性能、吸波性能和力学性能的影响。通过三点弯曲测试结果可知, 随着石墨烯含量的增加, 环氧树脂/玻璃纤维/石墨烯吸波复合材料的弯曲强度先增大后减小, 弯曲弹性模量增大, 但总体变化幅度较小。矢量网络分析仪测试结果表明, 随着石墨烯含量的增加, 环氧树脂/玻璃纤维/石墨烯复合材料的介电常数逐渐增大, 磁导率几乎不变, 介电损耗正切角值逐渐增大。分析反射损耗计算结果可知, 环氧树脂/玻璃纤维/石墨烯吸波复合材料的吸波性能主要由复合材料的厚度和石墨烯含量决定, 随着复合材料厚度的增大, 反射损耗峰值逐渐朝低频移动; 随着石墨烯含量的增加, 复合材料的吸波性能逐渐增大。当石墨烯质量分数为2.5%、复合材料厚度为1.7 mm时, 环氧树脂/玻璃纤维/石墨烯复合材料具有最佳的吸波效果, 此时反射损耗峰值为-11.8 dB, 有效带宽为1.45 GHz。

关键词: 结构型吸收材料; 石墨烯; 玻璃纤维; 介电常数; 反射损耗

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)03-0126-06

Electromagnetic absorption performance of epoxy resin/glass fiber/graphene composites

WEN Xianglong^{1,2}, LIAO Sifan¹, CHEN Kai¹, SONG Chunsheng¹, ZHANG Jingguang^{1,3}

(1. School of Mechanical and Electronic Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Hubei Provincial Engineering Technology Research Center for Magnetic Suspension, Wuhan 430070, China;

3. Institute of Advanced Material and Manufacturing Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract : In order to prepare a structural wave absorbing material with certain electromagnetic wave absorbing properties, glass fiber prepreg loaded with graphene particles was prepared by spraying method, and then cured by autoclave molding process to prepare the epoxy resin/glass fiber/graphene wave absorbing composites. The effects of graphene content on the electromagnetic, wave absorbing and mechanical properties of the composites were studied. According to the results of the three-point bending test, with the increase of the graphene content, the bending strength of the epoxy resin/glass fiber/graphene absorbing composite first increases and then decreases, and the bending modulus increases, but the overall change is small. The results of vector network analysis show that with the increase of graphene content, the dielectric constant of epoxy resin/glass fiber/graphene composites increases gradually, the permeability is almost unchanged, and the dielectric loss tangent Angle increases gradually. The results of reflection loss calculation show that the absorption properties of epoxy resin/glass fiber/graphene composites are mainly determined by the thickness of the composite and the content of graphene. With the increase of the thickness of the composite, the peak value of reflection loss gradually moves towards the low frequency. With the increase of graphene content, the wave absorbing property of the composite increases gradually. When the mass fraction of graphene is 2.5% and the thickness of the composite is 1.7 mm, the epoxy resin/glass fiber/graphene composite has the best wave absorption effect, and the peak reflection loss is -11.8 dB and the effective bandwidth is 1.45 GHz.

Keywords : structural absorbent material ; graphene ; glass fiber ; dielectric constant ; reflection loss

基金项目: 2023年湖北省重大攻关项目(JD)(2023BAA028)

通信作者: 张锦光, 教授, 主要从事复合材料结构功能一体化设计技术研究

收稿日期: 2024-01-23

引用格式: 文湘隆, 廖思凡, 陈凯, 等. 环氧树脂/玻璃纤维/石墨烯复合材料的电磁吸波性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(3): 126-131.

WEN Xianglong, LIAO Sifan, CHEN Kai, et al. Electromagnetic absorption performance of epoxy resin/glass fiber/graphene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(3): 126-131.

随着5G时代的到来,各类电子设备和通信设施在国防、工业、民生等领域得到了更广泛的应用^[1]。人们生活得到极大便利的同时,电磁干扰和电磁波污染也日益严重,恶化的电磁环境不仅会干扰电子仪器、设备的正常工作,而且会对人们的生命健康安全造成严重影响^[2]。因此,有必要开发新型电磁波吸收材料来解决电磁污染问题^[3]。吸波材料按照其成型工艺和承载能力,可以分为涂覆型吸波材料和结构型吸波材料两大类^[4]。涂覆型吸波材料具有施工方便、成本低等优点,但存在频段窄、黏结性差、密度大等问题^[5-7]。而结构型吸波材料具有承载和吸波的双重功能,且具备复合材料轻质高强的优点,现已成为吸波材料的重点研究方向^[8-11]。张雪霏等^[12]采用真空辅助成型工艺制备了羟基铁粉/玻璃纤维/碳纤维/环氧树脂吸波复合材料,研究表明添加羟基铁粉可以同时增强复合材料层合板的力学性能和电磁吸波性能;万晓霞等^[13]利用玻璃纤维夹杂长碳纤维束的方式制作了电路屏,研究了电路屏中碳纤维含量以及铺层结构等因素对复合材料电磁吸收性能的影响。

随着对吸波材料研究的不断深入,新型吸波材料被要求具备“薄、轻、宽、强”的特点。传统的金属基吸波材料虽然具有良好的吸波性能,但体积大、质量大、吸收频带窄,因此无法得到广泛应用。玻璃纤维增强复合材料具有轻质高强、耐高温和易成型等优点,广泛应用于航空航天、船舶工业等领域,但其本身不具有导电性,所以需要与电介质材料或磁性材料复合以提高其吸波性能。石墨烯具有比面积高、导电性好、质量轻、化学性质稳定等优点,是一种高性能的介电损耗材料^[14-15]。笔者根据传输线理论,以石墨烯为吸收剂,玻璃纤维为增强相,环氧树脂为基体通过热压罐成型工艺制备了环氧树脂/玻璃纤维/石墨烯吸波复合材料,实现了提高吸波性能和增强基体强度的双重功效。重点研究了石墨烯含量和复合材料厚度等因素对复合材料吸波性能和力学性能的影响规律,为结构型吸波材料的设计提供了参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

玻璃纤维预浸料:UD715,基体为YPH-629环氧树脂,增强体为EC600连续玻璃纤维纱,树脂含量40%,江苏九鼎新材料股份有限公司;

还原氧化石墨烯:碳含量95%,广东佳兆业新材料有限公司;

无水乙醇:分析纯,苏州恒隆股份有限公司。

1.2 主要设备与仪器

磁力搅拌器:85-2,温州标诺仪器有限公司;

空气压缩机:LG30L,浙江永源机电制造有限公司;

热压罐:YT-2018-07,大连樱田机械制造有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Ultra Plus,卡尔蔡司(上海)管理有限公司;

矢量网络分析仪:SNA5000X,深圳市鼎阳科技公司;

万能力学试验机:DNS100,长春机械科学研究院有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 玻璃纤维/石墨烯预浸料的制备

通过电子天平称取一定质量的石墨烯和无水乙醇,将不同质量的石墨烯加入无水乙醇中,分别配置出质量分数为0%,0.5%,1.0%,1.5%,2.0%,2.5%的石墨烯溶液。通过磁力搅拌机搅拌2 h,将分散均匀后的溶液通过高压喷壶喷涂在玻璃纤维预浸料的表面,喷涂压力保持在0.4 MPa左右,将喷涂后的预浸料在室温下静置1 h,将其表面剩余的乙醇挥发,制成玻璃纤维/石墨烯预浸料。

1.3.2 复合材料试样制备

通过热压罐成型工艺将预浸料固化成型。将制备好的各组预浸料进行手工铺层,铺层方式为 $[0^\circ]_{20}$,铺放成型之后放入热压罐中固化。固化工艺参数为:80°C/30 min,加压至0.1 MPa;100°C/1 h,加压至0.3 MPa;120°C/3.5 h,加压至0.6 MPa。待热压罐自然冷却至室温后,除去表面真空袋,即得到环氧树脂/玻璃纤维/石墨烯吸波复合材料。将复合材料层合板通过水刀切割,制备成力学性能和电磁学性能测试所需尺寸试样。

1.4 测试与表征

SEM表征。用SEM对复合材料微观形貌进行观察,主要观察环氧树脂和石墨烯与玻璃纤维结合情况。

电磁参数测试。参照GB/T 35679-2017,通过波导法测试复合材料的复介电常数及复磁导率。测试频率范围为8.2~12.4 GHz,试样尺寸为22.9

mm×10.2 mm。

吸波性能表征。由传输线理论可知,材料的复介电常数和复磁导率是影响其吸波性能的主要因素。依据波导法测得的电磁参数,吸波材料的反射损耗(δ_{RL})可通过式(1)和式(2)计算:

$$\delta_{RL} = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tan h \left(j \frac{2\pi f d \sqrt{\mu_r \epsilon_r}}{c} \right) \quad (2)$$

式中: Z_0 为自由空间的输入阻抗; Z_{in} 为吸波材料的输入阻抗; f 为电磁波在自由空间的频率; d 为吸波材料的厚度; μ_r 为介电常数; ϵ_r 为磁导率; $\tan h$ 是函数; j 是虚部; c 为真空中的光速。

弯曲性能测试。参照 GB/T 1449-2005 测量试样的弯曲性能,通过三点弯曲测试方法进行测试,试验速度 2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的微观形貌

不同石墨烯添加量的环氧树脂/玻璃纤维/石墨烯复合材料微观形貌的 SEM 照片如图 1 所示。

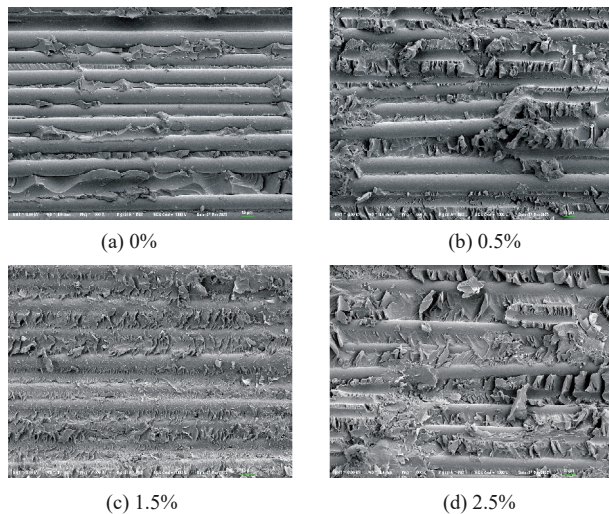


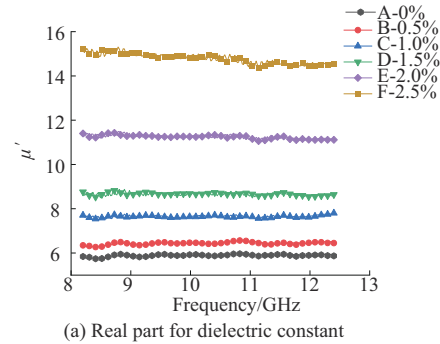
图1 不同石墨烯含量的复合材料的微观形貌图

Fig. 1 Microscopic morphology of composites with different graphene contents

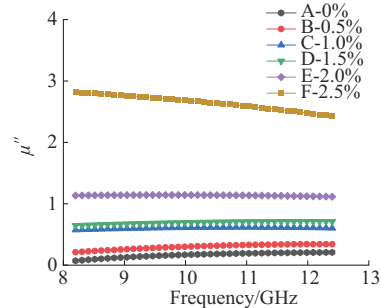
从图 1a 可看出,当石墨烯质量分数为 0% 时,环氧树脂呈现块状,玻璃纤维表面光滑;从图 1b ~ 图 1d 可以明显观察到呈透明、褶皱片层结构的石墨烯,且石墨烯与环氧树脂之间的结合性较好;随着石墨烯含量的逐渐增加,石墨烯分布更广的同时,也出现了局部团聚的现象。对比图 1b ~ 图 1d 可知,当石墨烯质量分数为 1.5% 时,石墨烯分散性最好。

2.2 复合材料电磁特性分析

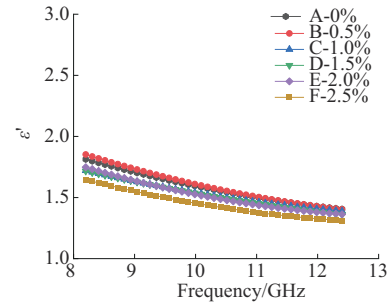
图 2 为不同含量石墨烯添加到复合材料后,介电常数和磁导率随频率变化的曲线。图 2a 和图 2b 表示复合材料介电常数实部(μ')和虚部(μ'')随频率变化的曲线。随着石墨烯含量的增加,介电常数的



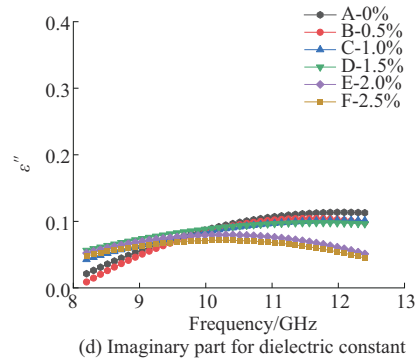
(a) Real part for dielectric constant



(b) Imaginary part for dielectric constant



(c) Real part for dielectric constant



(d) Imaginary part for dielectric constant

图2 不同石墨烯含量复合材料的电磁参数

Fig. 2 Electromagnetic parameters of composites with different graphene contents

实部和虚部随之增加,但是当石墨烯含量较低时,增加的趋势比较缓慢;当石墨烯质量分数增加到2.0%及以上时,介电常数的实部和虚部均出现明显提升,这主要是因为随着喷涂石墨烯质量分数的增加,石墨烯能均匀分散在玻璃纤维预浸料表面,从而有效地形成导电网络,使得复合材料的介电常数增加。此外,随着频率的增大,各组复合材料介电常数的实部和虚部均未表现明显的波动。图2c和图2d表示材料磁导率实部(ϵ')和虚部(ϵ'')随频率变化的曲线。随着石墨烯含量的增加,磁导率的实部和虚部基本上没有变化,磁导率实部位于1.7~1.4范围内,磁导率虚部趋近于0。这是因为石墨烯是介电型损耗材料,没有导磁性,因此不会影响材料的磁导率。

损耗角正切值反映了吸波材料的电磁损耗能力,随着石墨烯含量的增加,复合材料磁导率几乎不发生改变,因此仅对复合材料的介电损耗角正切($\tan\delta$)进行分析。图3为不同含量石墨烯添加到复合材料后,介电损耗角正切随频率变化的曲线。由图3可知,当未添加石墨烯时,介电损耗正切值位于0.01~0.03范围内,电磁损耗能力较弱;随着石墨烯

含量的增加,复合材料介电损耗角正切值由0.01提升至0.18,这说明增加喷涂石墨烯的含量能显著提高该复合材料的电磁损耗能力。

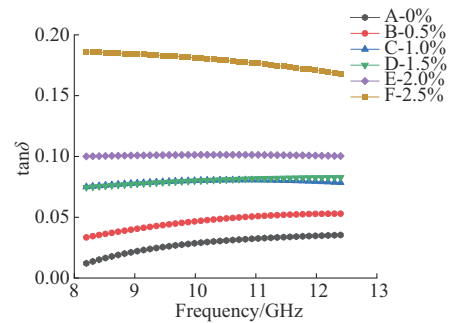


图3 不同石墨烯含量复合材料的介电损耗角正切

Fig. 3 Dielectric loss angle tangent of composites with different graphene content

2.3 复合材料吸波性能分析

图4为不同厚度环氧树脂/玻璃纤维/石墨烯复合材料反射损耗与频率之间关系的曲线。由图4可知,随着石墨烯含量的增加,复合材料反射损耗有了明显的提高,这说明通过负载石墨烯,可以提高复合材料的介电常数,从而增强材料的电磁波吸收能力;从图4可以看出,随着复合材料厚度的逐渐增

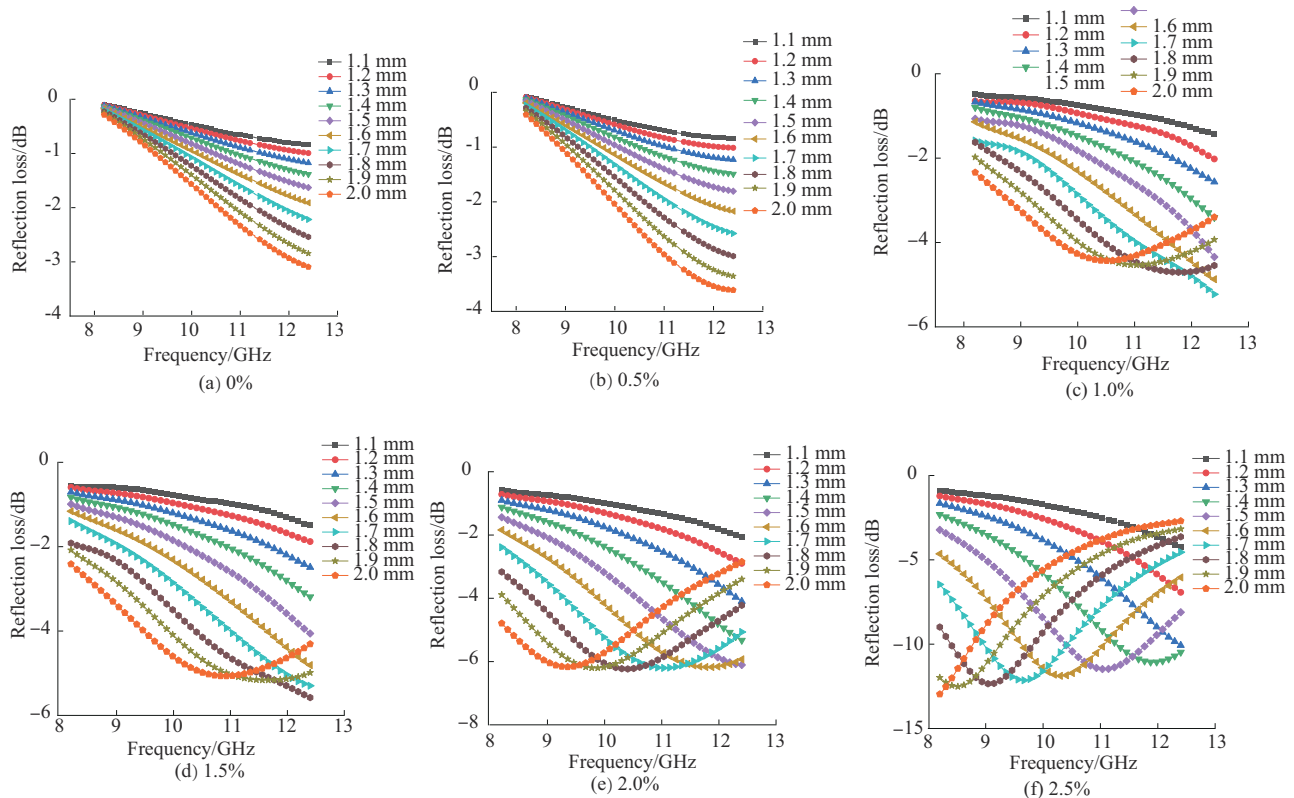


图4 不同厚度复合材料反射损耗曲线

Fig. 4 Reflection loss curves of composites with different thicknesses

大,反射损耗的峰值逐渐朝着低频移动,该现象符合1/4波长理论。

由图4a可知,当未添加石墨烯时,复合材料的吸收峰值仅为-3.09 dB,几乎不具有电磁波吸收能力;由图4b~图4e可知,随着石墨烯含量的逐渐增加,复合材料的电磁波吸收能力也随之增加,但是由于石墨烯含量较低时,石墨烯在玻璃纤维表面上的分散性较差,难以形成有效的导电网络,影响了复合材料的电磁波吸收效果;由图4f可知,当石墨烯质量分数为2.5%时,复合材料在厚度较薄的情况下就能拥有较为良好的吸波性能,其中当复合材料厚度为1.7 mm时,具有最好的吸波性能,此时反射损耗峰值为-11.8 dB,有效带宽为1.45 GHz,较环氧树脂/玻璃纤维复合材料提高了258.7%。

2.4 复合材料弯曲性能分析

图5为不同含量石墨烯添加到复合材料后,通过三点弯曲测出各组材料的弯曲强度和弯曲弹性模量。由图5可知,随着石墨烯含量的增加,复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量变化较小。随着石墨烯含量的增加,复合材料的弯曲强度先增加后降低。这主要是因为,当添加适量石墨烯时,由于桥接作用,可以抑制初期裂纹的产生和扩展;随着石墨烯含量的进一步增加,石墨烯在乙醇中的分散性变差,形成局部团聚,降低了树脂与纤维的界面黏接强度,导致出现分层破坏;随着石墨烯含量的增加,复合材料的弯曲弹性模量呈增加趋势。这是因为添加了石墨烯后,在热压成型过程中,更多的树脂被挤出,而树脂本身的弯曲弹性模量较低,因此使得复合材料的弯曲弹性模量增加^[16-17]。当环氧树脂/玻璃纤维/石墨烯复合材料厚度为1.7 mm,石墨烯质量分数为2.5%时,复合材料的弯曲强度为713 MPa,弯曲弹性模量为32 GPa,较环氧树脂/玻璃纤

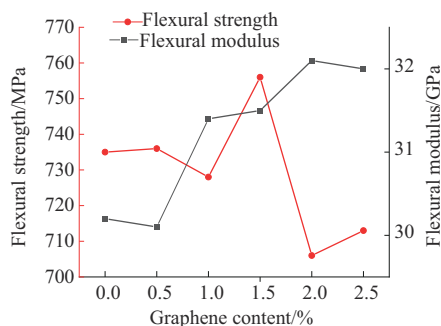


图5 石墨烯含量对复合材料弯曲性能的影响

Fig. 5 Influence of graphene content on flexural properties of composites

维复合材料分别降低了3.0%和提高了5.96%。

3 结论

(1)环氧树脂/玻璃纤维/石墨烯复合材料在频率为8.2~12.4 GHz的复介电常数随着石墨烯含量的增加而增加,复磁导率几乎不变。当未添加石墨烯时,玻璃纤维/环氧树脂复合材料在8.2~12.4 GHz内几乎不具有吸波性能;随着石墨烯添加量的增加,环氧树脂/石墨烯/玻璃纤维复合材料的吸波性能不断增加。

(2)随着石墨烯添加量的增加,环氧树脂/玻璃纤维/石墨烯复合材料的弯曲强度先增大后减小,弯曲弹性模量增大,但总体变化较小。

(3)当环氧树脂/玻璃纤维/石墨烯复合材料厚度为1.7 mm,石墨烯质量分数为2.5%时,吸波性能最佳,此时反射损耗峰值为-11.8 dB,有效带宽为1.45 GHz,较环氧树脂/玻璃纤维复合材料的反射损耗提升了258.7%;弯曲强度为713 MPa,弯曲弹性模量为32 GPa,较环氧树脂/玻璃纤维复合材料分别降低了3.0%和提高了5.96%。

参考文献

- [1] 王一帆,朱琳,韩露,等.电磁吸波材料的研究现状与发展趋势[J].复合材料学报,2023,40(1):1-12.
WANG Yifan, ZHU Lin, HAN Lu, et al. Research status and development trends of electromagnetic absorbing materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(1):1-12.
- [2] 刘丹莉,刘平安,杨青松,等.吸波材料的研究现状及其发展趋势[J].材料导报,2013,27(17):74-78.
LIU Danli, LIU Pingan, YANG Qingsong, et al. Research status and development trends of absorbing materials[J]. Materials Reports, 2013, 27(17):74-78.
- [3] JIANG Bo, QI Chuanlei, YANG Hang, et al. Recent advances of carbon-based electromagnetic wave absorption materials facing the actual situations[J]. Carbon, 2023, 208:390-409.
- [4] 刘顺华,刘军民,董星龙,等.电磁波屏蔽及吸波材料[M].北京:化学工业出版社,2013.
LIU Shunhua, LIU Junmin, DONG Xinglong, et al. Electromagnetic wave shielding and absorbing materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [5] 班国东,刘朝辉,叶圣天,等.新型涂覆型雷达吸波材料的研究进展[J].表面技术,2016,45(6):140-146.
BAN Guodong, LIU Zhaozhui, YE Shengtian, et al. Research progress on new coated radar absorbing materials[J]. Surface Technology, 2017, 45(6):140-146.
- [6] 武志红,邓悦,蒙真真,等.含SiC阵列改性涂层的新SiC/CF复合材料吸波性能研究[J].无机材料学报,2021,36(3):306-312.
WU Zhihong, DENG Yue, MENG Zhenzhen, et al. Research on the

- absorbing performance of new SiC/Cf composite materials with SiC array modified coatings[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(3):306–312.
- [7] HUANG Yunyun, WU Jian. Preparation and characterization of graphene oxide/polyaniline/carbonyl iron nanocomposites[J]. *Materials*, 2022, 15:484–492.
- [8] 张明伟, 曲冠达, 庞梦瑶, 等. 电磁屏蔽机理及涂敷/结构型吸波复合材料研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(z1):62–70.
- ZHANG Mingwei, QU Guanda, PANG Mengyao, et al. Research progress on electromagnetic shielding mechanism and coated/structured absorbing composite materials[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(z1):62–70.
- [9] 李威霖, 陈玲, 王佳, 等. Fe_3O_4 -GO复合纳米纸的制备及吸波性能研究[J]. *材料导报*, 2023, 37(1):38–44.
- LI Weilin, CHEN Ling, WANG Jia, et al. Preparation and electromagnetic absorption performance of Fe_3O_4 -GO composite nanpaper[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(1):38–44.
- [10] 胡婉欣, 尹洪峰, 袁蝴蝶, 等. 纤维增强树脂基吸波复合材料的研究进展[J]. *中国塑料*, 2022, 36(10):178–189.
- HU Wanxin, YIN Hongfeng, YUAN Hudie, et al. Research progress in fiber-reinforced resin based absorbing composite materials[J]. *China Plastics*, 2022, 36(10):178–189.
- [11] 伊洋, 王飞, 石中伟, 等. 短切导电纤维填充复合材料吸波性能[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(12):31–35.
- YI Yang, WANG Fei, SHI Zhongwei, et al. Absorption performance of short cut conductive fiber filled composite materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(12):31–35.
- [12] 张雪霏, 周金堂, 姚正军, 等. CIP/GF/CF/EP吸波复合材料的制备及力学性能[J]. *材料工程*, 2019, 47(10):141–147.
- ZHANG Xuefei, ZHOU Jintang, YAO Zhengjun, et al. Preparation and mechanical properties of CIP/GF/CF/EP absorbing composite materials[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2019, 47(10):141–147.
- [13] 万晓霞, 宋宇华, 李永波, 等. 夹杂长碳纤维束电路模拟结构复合材料吸波性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(5):120–124.
- WAN Xiaoxia, SONG Yuhua, LI Yongbo, et al. Absorbing performance of composite materials with long carbon fiber bundle circuit simulation structure[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(5):120–124.
- [14] LV Hualiang, GOU Yuhang, YANG Zhihong, et al. A brief introduction to the fabrication and synthesis of graphene based composites for the realization of electromagnetic absorbing materials[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(3):491–512.
- [15] SHAO Zhiwei, ZHAO Qin, GAO Xiang, et al. Microwave absorption properties of double-layer absorbing material based on carbonyl iron and graphene composites[J]. *Communications in Computer and Information Science*, 2023, 1 801:666–673.
- [16] 蒋鹏, 王仲奇, 常正平, 等. CFRP层间碳纳米管定向喷涂工艺及断裂韧性研究[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(2):496–505.
- JIANG Peng, WANG Zhongqi, CHANG Zhengping, et al. Research on the directional spraying process and fracture toughness of CFRP interlayer carbon nanotubes[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(2):496–505.
- [17] 刘喜亮, 许成阳, 王共冬, 等. 预埋增强介质对玻璃纤维复合材料低温弯曲性能的影响[J]. *科学技术与工程*, 2022, 22(5):1 829–1 834.
- LIU Xiliang, XU Chengyang, WANG Gongdong, et al. The influence of embedded reinforcement media on the low-temperature bending performance of glass fiber composite materials[J]. *Science Technology and Engineering*, 2022, 22(5):1 829–1 834.