

电磁屏蔽材料与结构的研究进展

王雨婷, 罗诗淇, 杨起帆, 赵洁云, 董佳慧, 徐 阳*

(江南大学 纺织科学与工程学院, 江苏 无锡 214000)

摘要:介绍电磁屏蔽机理,总结并分类常用电磁屏蔽材料与结构,对电磁屏蔽材料制备与应用领域的研究进行综述,展望电磁屏蔽材料未来的发展趋势。

关键词:电磁屏蔽;屏蔽材料;研究现状

中图分类号:TS 101

文献标志码:A

文章编号:1673-0356(2022)03-0010-04

随着科技的迅速发展和电工电子设备的普及,电磁波得到了广泛应用,但同时也构成了一定危害。研究表明,高频电磁波对生物肌体细胞、人体神经系统、循环系统、免疫、生殖和代谢功能具有极强的辐射伤害,对公众身体有着长期潜在的威胁和影响,对家用电器、医疗设备、军事设施、航空的强干扰甚至还会造成灾难性后果^[1]。随着高频高速 5G 时代的到来以及可穿戴设备的发展,对民用、工业、军事用电磁屏蔽防护等级需求越来越高,这些都对电磁屏蔽材料提出了更高的要求。因此探究开发高性能电磁屏蔽材料成为人们关注的课题。

1 电磁屏蔽材料屏蔽机理

电磁屏蔽主要是利用对电磁波的反射和吸收来消除或减弱电磁波^[2],一般用屏蔽效能 SE(Shielding Effectiveness)来评价电磁屏蔽材料的屏蔽性能。电磁屏蔽理论(S.A.Schelkunoff 电磁屏蔽理论)认为,当电磁波传播到屏蔽材料表面时,通常有 3 种不同机理进行衰减:(1)入射表面的反射损耗;(2)未被反射而进入屏蔽体内的吸收损耗;(3)屏蔽体内部的多重反射损耗^[3]。电磁屏蔽效能计算见公式(1),电磁屏蔽机理如图 1 所示。

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

式中:SE 为屏蔽效能;A 为吸收损耗;B 为多次反射损耗;R 为反射损耗。

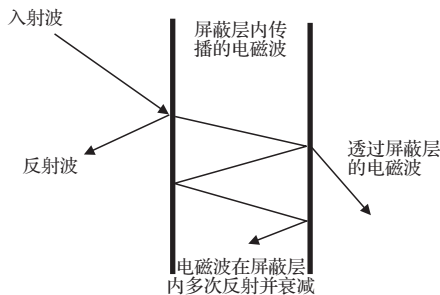


图 1 电磁屏蔽机理^[2]

2 电磁屏蔽材料

2.1 金属电磁屏蔽材料

金属是传统电磁屏蔽材料,因有良好的导电性和高磁导率而被大量使用^[4]。金属材料的导电能力比大多数高分子材料好,因此可以通过在高分子材料内部添加导电金属纤维或表面镀层等,来提高材料的电磁屏蔽性能。

非晶态合金材料有高强度、高硬度、高延展度、良好耐腐蚀性和独特的电磁屏蔽性能^[5],非晶态合金新的应用领域是用作电磁屏蔽材料。非晶态合金的制备方法有熔融态急冷法、气相沉积法、化学法、电镀法^[6]等,它利用磁旁路原理来引导场源所产生的电磁能流,使其不进入空间防护区^[7]。低频磁场有频率低、吸收损耗与反射损耗很小的特点,常要求屏蔽材料有好的导电率、导磁率和一定厚度。在屏蔽低频磁场时,磁旁路便是一种很好的屏蔽方式。

张文彬等^[8]的研究表明,铁镍合金和钴基非晶电磁屏蔽性能优越,铁镍合金材料对 1 kHz 以下低频磁场的屏蔽性能突出,钴基非晶材料对恒定磁场的屏蔽效果更好。张晓艺等^[9]在化学镀铜涤纶织物上沉积非晶态镍/铁/磷合金,在 300 kHz~1.5 GHz 频率范围内,非晶态镍/铁/磷合金织物的电磁屏蔽效能达到了

收稿日期:2021-11-15;修回日期:2021-11-27

基金项目:江南大学大学生创新训练计划项目(2021044Z)

第一作者:王雨婷(2001—),女,本科,主要研究方向为功能纺织材料。

*通信作者:徐 阳,教授,主要研究方向为功能性纺织材料,E-mail:zh3212@vip.sina.com。

69.20~80.30 dB,在腐蚀后仍达到 55.43~69.77 dB。

2.2 导电高聚物

导电高聚物是一种具有明显聚合物特征,主链具有共轭主电子体系,可通过掺杂达到导电态的高分子物质。本征型导电高聚物属于分子导电物质,一般由电子高度离域的共轭聚合物经过适当电子受体或供体进行掺杂后制得。目前,对本征型导电高分子的研究主要在聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯等这些含大共轭 π 电子体系的高分子材料。通过在聚合物结构中引入易于流动的载流子这种“掺杂”方式,使载流子沿共轭聚合物链间流动或跳跃,从而传导电流,使聚合物迅速且可逆地变成导电状态。

导电高聚物屏蔽材料导电率高、质量轻、耐腐蚀、成本低,其中,本征型导电高聚物,又因其质轻、透气、导电率可调、环境稳定性好、涂层不易脱落等,在电磁屏蔽方面具有良好的应用前景。

导电高聚物材料属于反射损耗为主或反射与吸收损耗相结合的材料,其中,反射损耗主要是由空间阻抗与屏蔽层固有阻抗间不匹配而引起的,是导体材料中带电粒子与电磁场相互作用的结果。吸收损耗则是导体材料中电偶极子或磁偶极子与电磁场作用的效果^[10]。

由于是通过载流子实现导电,便依据导电时的载流子种类划分为3类:(1)电子导电型聚合物:载流子为自由电子,由其定向迁移产生电流;(2)离子导电型聚合物:载流子为能在聚合物分子间迁移的正负离子,由离子受外力定向移动导电;(3)氧化还原型导电聚合物:通过发生可逆的氧化还原反应而伴随电子转移过程,由施加电压来保持移动方向^[11]。

Li D等^[12]以碱式聚苯胺和聚丙烯胺的酸碱反应为基础,通过溶液的交替吸附,实现了 PANI/PAA 的层层自组装式复合薄膜。王永跃等^[13]采用吡咯气相沉积聚合8次,制备了表面电阻约为 $330 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ 的导电聚吡咯/聚酯复合织物,并在保证织物力学性能降低少的前提下,使聚吡咯均匀致密地沉积在织物表面。

本征型导电高聚物织物既具有良好的导电性能,又能维持织物原有的服用性能。主要可以通过4种方法进行制备:(1)熔体纺丝法;(2)电化学法;(3)涂层法,其中有创新将本征导电高聚物涂层到纺织品材料上;(4)原位氧化聚合法,即让有机单体通过氧化剂的作用,在纤维或织物表面瞬间发生“现场”氧化聚合。

2.3 碳系材料

碳系材料因具有良好的导电性能,也经常被用作电磁屏蔽材料。其主要形式有:(1)通过“掺杂”的方式。其中有效的一种是引入其他原子来代替石墨中的碳原子,即晶格掺杂。(2)通过复合的方式,与磁性材料或导电高聚物等进行复合,提高电磁屏蔽性能。(3)通过熔融混纺、浸润或涂覆等方式,负载到织物上,以制备电磁屏蔽织物^[14]。

以碳系材料作为导电填料,因其密度小而备受青睐,尤其是碳纳米材料,如石墨烯、碳纳米管等,颗粒尺寸小、比表面积大、表面能高、表面原子所占比例大,并且具有特殊的光电性质,将其作为填料和聚合物树脂基体复合能得到质量轻、力学电学性质良好、成本低且易于加工的复合材料^[15]。

目前,对于碳系电磁屏蔽材料的研究对象主要有石墨、膨胀石墨、纳米石墨、碳纳米管、石墨烯、炭黑系及碳纤维系。李克训等^[16]对环氧树脂基碳纳米管复合电磁屏蔽材料和碳纳米管有序纳米结构进行了三维导电网络结构构筑,制得了8~12 GHz 电磁波段屏蔽效能 ≥ 82.96 dB的理想结构模型。Liu Yanju等^[17]制备15 wt%纳米四氧化三铁/15 wt%纳米铁阻抗匹配层和5 wt%多壁碳纳米管吸收层的三层型压纳米复合材料,在3.22~40 GHz内最大可吸收超过100 dB的电磁波。高珠怡等^[18]还提出了填料复配、填料改性与选择性分布等方法来解决碳纳米管易团聚、难分解的问题。

当下,我国主要致力于强衰减型产品的研发,并随着碳系填料处理与改性、树脂基体的配制、复合材料结构设计和制备等技术的发展,以及提高织物服用性方面的研究进步,碳系材料在电磁屏蔽研究领域中将越来越广泛的应用。

3 常见的电磁屏蔽结构

3.1 泡孔结构

泡孔结构是采用微孔发泡技术在材料内部形成均匀分布的泡孔。该结构不仅可以降低材料的密度,减少生产成本,同时还能增强电磁波在泡孔内部的反射,使其以热量的形式耗散^[19]。

Zhang, HM等^[20]制备了轻量化和多功能的微孔 PMMA/Fe₃O₄@MWCNT 复合材料,如图2所示,在此复合材料中,当电磁波入射至材料内部,电磁波会在

泡壁上发生多次反射,而后被逐步吸收衰减。该研究表明,引入微孔结构可增加电磁波的吸收,使材料的电磁屏蔽性能得到提高。

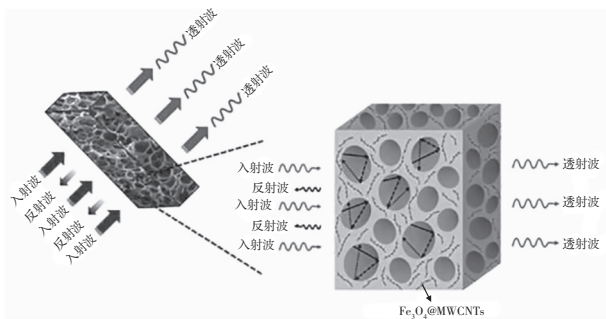


图2 微孔材料内部电磁波多次反射衰减示意图

常用的制备泡孔结构的方法有化学发泡法、气相沉积法、模板法、超临界 CO₂ 发泡法等^[21]。李建通^[22]通过超临界 CO₂ 发泡法制备环氧树脂/碳纳米复合材料,采用的未发泡样品的厚度约为 1.5 mm,发泡样品的厚度约为 2.2~2.5 mm,发现在 12~18 GHz 的频率范围内该复合材料的电导率由未发泡的 10⁻¹² S/cm 提高到 10⁻⁶ S/cm, EMISE 值从 4.3 dB 提高到 16.5 dB,表现出良好的导电性和电磁屏蔽性能。

泡壁厚度、泡孔密度、泡孔直径及泡孔直径分布等参数的改变易使填料在聚合物基体中的分布产生变化,影响发泡行为和导电性能。过高的泡孔尺寸会使填料在泡孔壁上富集形成应力集中,降低材料的力学性能,同时造成电磁波泄漏,使电磁屏蔽性能降低。因此要制备兼具力学性能和电磁屏蔽性能的材料,应该采用适当的泡孔尺寸。

导电泡棉是一种三维网状结构,以三维多孔聚氨酯海绵为基材,兼具导电和电磁屏蔽功能^[23]。陈芬等^[24]通过化学氧化聚合法在聚氨酯海绵(PUF)载体上原位生长聚苯胺(PAn),获得了体积电阻率可调的 PAn/PUF 导电海绵复合物。研究发现,大分子酸掺杂获得的 PAn/PUF 复合物具有良好的导电性和环境稳定性,且对银离子具有很好的还原作用。

3.2 隔离结构

隔离结构是基于复合材料中导电网络提出的,其网络分布为导电填料在聚合物基体颗粒之间界面上填充而成,能够有效使用较少填料,完善导电网络^[25]。

在结构特征上,隔离结构不同于均相体系,其中的导电填料选择性地分布于聚合物微区界面之间,导电填料之间互相搭接的概率显著提高,有利于实现在较

低导电填料用量下形成更完善的导电网络。另外,隔离结构在一定程度上与泡孔结构也有些类似,隔离结构基体可以看做泡孔,导电网络可看做泡孔壁,导电网络呈 3D 状,形成了大量的导电界面,电磁波传输到导电界面时产生阻抗失配被反射,最终被多次反射后通过介电损耗对电磁波进行衰减,因此其电磁屏蔽机制多以吸收为主^[26]。

隔离结构导电复合材料的制备主要有三种方法。方法一是先将导电填料与高分子粒子在固态下机械混合,使填料分散在基体粒子表面,然后再热压,就可形成隔离导电网络结构;方法二是将导电填料分散在聚合物乳液中,然后冷冻干燥聚合物乳液,在此过程中导电粒子保留在高分子胶乳粒子间的空隙处,最后热压就可得到导电隔离结构;另外一种常见的隔离结构制备方式是通过熔融混合让导电填料选择性分散在两种互不相容的高分子基体中,这种方法也是工业制备隔离导电复合材料的首选^[27]。

隔离结构对降低逾渗阈值在低填料浓度下构筑导电网络具有指导意义,并且还可以通过对基体进行预制加工,例如对基体进行超临界 CO₂ 发泡,或者在隔离结构完成后通过引入泡孔结构来降低体系的密度并使其具有其他特殊性能,例如隔热性能、吸声性能、高弹性等,因此采用隔离结构的屏蔽材料在应用方面非常广泛。但是需要注意的是隔离结构中导电填料的含量不宜过高,一般小于 10 wt%,并且依然存在填料在界面处无法分散的困难。

何灵欣^[28]通过乙醇分散法把 Ti₃C₂@PANI 均匀分散在混入了 BP 纳米片的 WPU 颗粒界面处,利用热压法制备了具有隔离结构的 BP-WPU/Ti₃C₂@PANI 阻燃导电高分子复合材料,在较低添加量下实现了较高的导电、导热和电磁屏蔽性能。由于内部形成了隔离结构,WPU/Ti₃C₂@PANI 电磁屏蔽性能可达 22.8 dB。在混入二维黑磷后,Q-FBP-WPU/Ti₃C₂@PANI 复合材料的电磁屏蔽进一步提升到 27.3 dB。

3.3 层状结构

层状结构就是将含有不同填料层或者梯度填料层均匀分布,例如“三明治”结构、导磁导电多层结构等,相较于隔离结构和泡孔结构,这种制备方法具有非常高的设计灵活性,其独特的层状结构可以促进电磁波在电磁屏蔽复合材料内部进行多次反射,极大地提高电磁屏蔽性能,可根据不同应用场合设计不同的层状

结构,被广泛应用于电磁屏蔽材料领域。

填料均匀分散在每一层有助于提升填料有效浓度,使得填料间构筑导电网络的可能性增加,并且每一层之间的界面阻抗不匹配有助于诱导界面极化,随着层数的增加,阻抗失配界面引起的多次反射损耗以及吸收层梯度引起的磁滞损耗和介电损耗也会急剧增加,因此层状结构的电磁屏蔽机制多为吸收损耗。其中,聚合物电磁屏蔽薄膜是最具代表性的层状结构材料,同时具备轻质和柔性两项优势。目前,制备聚合物电磁屏蔽薄膜的方法主要有真空抽滤法、挥发成型法和基底辅助法等。

盛澄成等^[29]采用磁控溅射法在柔性纺织纤维基材的单面和双面分别沉积了纳米结构且导电性能良好的Cu薄膜,构成了简化的双面结构屏蔽复合材料。研究发现在总镀膜时间相同的情况下,双面屏蔽材料的电磁屏蔽效能大于单面屏蔽材料的屏蔽效能,双面屏蔽材料对于低波和高波都有很好的电磁屏蔽效果,随着波段的增大,其屏蔽效能也增大。

4 结束语

电磁屏蔽材料由于其材料与结构的不同被赋予了不同性能,电磁屏蔽效果也有所差异。其中,层状结构相较于隔离结构和泡孔结构,其独特的高设计灵活性可以促进电磁波在材料内部进行多次反射,极大地提高了电磁屏蔽性能。同时,作为传统电磁屏蔽材料的金属,非但没有被淘汰,还经常通过在高分子材料内部添加导电金属纤维或在表面镀层等方式,来提高材料的电磁屏蔽性能。另外现今很多电磁屏蔽材料在满足基本电磁屏蔽的同时,也在军事、航空等领域起到了重要的作用。

随着5G时代的到来,厚度薄、质量轻、性能高、屏蔽频段宽、智能型的新型电磁屏蔽材料将会是未来的发展方向,并且因纳米材料特殊的物理、化学性质,其在电磁屏蔽材料中的应用也会成为今后的重点。在重视新材料开发的同时,也可以使用新兴技术对现有电磁屏蔽材料进行优化。由研究可知,还需增强电磁屏蔽材料与其他材料复合的研究,对电磁屏蔽材料保护的相关研究也应加以重视。

参考文献:

[1] 苑国良. 电磁污染及防护措施[J]. 机电一体化, 2003, 9(2): 11-12.

- [2] 周子滢,刘宁娟,贾可,等. 电磁屏蔽织物研究进展[J]. 产业用纺织品, 2020, 38(10): 1-5.
- [3] 张晨洋,张富勇,刘元军,等. 电磁屏蔽涂层织物的屏蔽机理及研究进展[J]. 纺织科学与工程学报, 2020, 37(2): 91-98.
- [4] 陈先华,刘娟,张志华,等. 电磁屏蔽金属材料的研究现状及发展趋势[J]. 兵器材料科学与工程, 2012, 35(5): 96-100.
- [5] 古映莹,邱小勇,胡启明,等. 电磁屏蔽材料的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(2): 53-56.
- [6] 张晓艺,安振涛,闫军,等. 电磁屏蔽织物材料研究进展[J]. 包装工程, 2014, 35(3): 102-106.
- [7] 张翼,宣天鹏. 电磁屏蔽材料的研究现状及进展[J]. 安全与电磁兼容, 2006(6): 77-81.
- [8] 张文彬,张艳景,肖琦,等. 多种软磁合金及金属非晶材料的磁屏蔽性能研究[J]. 航天器环境工程, 2017, 34(5): 517-521.
- [9] 张晓艺,安振涛,吴雪艳,等. 晶态 Ni-Fe-P 合金屏蔽织物的工艺优化及耐腐蚀性研究[J]. 功能材料, 2015, 46(8): 8102-8107.
- [10] 赵灵智,胡社军,何琴玉,等. 电磁屏蔽材料的屏蔽原理与研究现状[J]. 包装工程, 2006, 27(2): 1-4, 15.
- [11] 白林翠,沈勇,张惠芳,等. 本征型导电高聚物织物的研究与应用[J]. 上海纺织科技, 2011, 39(8): 1-5.
- [12] LI D, JIANG Y, LI C, et al. Self-assembly of polyaniline/polyacrylic acid films via acid-base reaction induced deposition[J]. Polymer, 1999, 40(25): 7065-7070.
- [13] 王永跃,肖长发,金欣,等. 导电聚吡咯/聚酯复合织物研究[J]. 合成纤维工业, 2005, 28(6): 24-27.
- [14] 王翔,刘元军,赵晓明. 碳系电磁屏蔽材料的研究进展[J]. 现代纺织技术, 2021, 29(1): 1-11.
- [15] 李超群,郝万军,廖双泉. 轻质复合型电磁屏蔽材料的研究进展[J]. 塑料工业, 2014, 42(5): 13-16.
- [16] 李克训,马江将,张泽奎,等. 环氧树脂基碳纳米复合电磁屏蔽材料研究[J]. 强激光与粒子束, 2019, 31(10): 24-30.
- [17] LIU Y, SONG G, WU C, et al. EMI Shielding performance of nanocomposites with MWCNTs, nanosized Fe₃O₄ and Fe[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 63: 34-40.
- [18] 高珠怡,陶瑞祥,尚梦瑶,等. 聚合物基碳纳米管电磁屏蔽复合材料研究进展[J]. 塑料工业, 2021, 49(5): 20-23, 64.
- [19] 陈泽平,刘丽,张维山,等. 具有泡孔结构的聚合物导电复合电磁屏蔽材料的制备方法评述[J]. 材料科学与工程学报, 2021, 39(2): 337-341, 354.

- 2017.
- [2] 张世全. 显微镜法快速测试织物线密度的研究[J]. 中国纤检, 2020(6):67-69.
- [3] 张惠芳, 郭斌, 何波, 等. 织物密度图像检测软件研究[J]. 中国纤检, 2019(8):84-86.
- [4] 武银飞, 徐帅, 周红涛. 基于图像处理的素色机织物密度识别[J]. 棉纺织技术, 2020, 48(12):17-20.
- [5] 赵跃鹏, 张雯丹, 徐庆坡, 等. 基于智能终端的梭织物密度视觉识别系统[J]. 天津纺织科技, 2020(1):38-41.
- [6] 孟朔, 夏旭文, 潘如如, 等. 基于卷积神经网络的机织物密度均匀性检测[J]. 纺织学报, 2021, 42(2):101-106.
- [7] 杨周, 赵杰. 利用莫尔条纹测量织物经纬密度的方法[J]. 辽东学院学报(自然科学版), 2020, 27(2):139-142.
- [8] 彭然, 胡立文, 邓中民. 基于 Radon 变换和能量曲线的机织物密度检测[J]. 棉纺织技术, 2021, 49(4):16-20.

Detection of Woven Fabric Density Based on Image Processing

PAN Quan¹, YIN Zhengxiong², JIN Fan¹, HE Yu³

(1. Hubei Province Fibre Inspection Bureau, Wuhan 430061, China;

2. Wuhan Miaowei Technology Co., Ltd., Wuhan 430074, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Aiming at the problems existing in fabric density detection, an intelligent fabric density analysis system based on image processing was proposed. The system collected the high-definition real-time image of the samples through the image pickup device, and then automatically calibrated, segmented and corrected the image, finally calculated and outputted the measurement results of the number of warp and weft elements of the fabric samples. Compared with manual measurement, the relative deviation of the detection results of the intelligent fabric density analysis system was less than 5%. The results showed that the method was suitable for automatic detection of fabric density.

Key words: image processing; woven fabric; fabric density; detection

(上接第 13 页)

- [20] ZHANG H, ZHANG G, LI J, et al. Lightweight, multi-functional microcellular PMMA/Fe₃O₄@MWCNTs nanocomposite foams with efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2017, 100:128-138.
- [21] 李昕阳. 碳纳米材料增强热塑性弹性体及其微孔泡沫的力学与电磁屏蔽性能研究[D]. 济南:山东大学, 2021.
- [22] 李建通. 环氧树脂/碳纳米复合材料的微孔发泡及其电磁屏蔽性能研究[D]. 西安:西北工业大学, 2018.
- [23] 李伟, 郑然, 方敬. 超薄导电泡棉的特性研究[J]. 安全与电磁兼容, 2017(3):55-57.
- [24] 陈芬, 杨春明, 张学芬, 等. 聚苯胺/聚氨酯导电海绵的制备及其性质研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2011, 34(2):42-47.
- [25] 王宏, 姚姗姗, 金范龙. 石墨烯复合材料的微观结构对电磁屏蔽效能影响的研究进展[J]. 广州化工, 2021, 49(6):6-10.
- [26] 李昕阳. 碳纳米材料增强热塑性弹性体及其微孔泡沫的力学与电磁屏蔽性能研究[D]. 济南:山东大学, 2021.
- [27] 王慧. PVDF 基复合材料的微观结构设计及电磁屏蔽性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2018.
- [28] 何灵欣. 水性聚氨酯/二维黑磷复合材料设计及其阻燃和电磁屏蔽性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2021.
- [29] 盛澄成, 徐阳, 魏取福. 双面结构电磁屏蔽材料的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(1):64-67.

Research Progress of Electromagnetic Shielding Materials and Structures

WANG Yuting, LUO Shiqi, YANG Qifan, ZHAO Jieyun, DONG Jiahui, XU Yang*

(College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214000, China)

Abstract: The electromagnetic shielding mechanism was introduced. The common electromagnetic shielding that included materials and structures were summarized. The recent research on the preparation and application of electromagnetic shielding materials was reviewed. The development trend of electromagnetic shielding materials was pointed out.

Key words: electromagnetic shielding; shielding material; research status