

DOI: 10.13475/j.fzxb.20181002405

多轴向导电芳纶增强复合材料及其电磁屏蔽性能

缪润伍, 金丽华, 魏祺煜, 韩 潇, 洪剑寒

(绍兴文理学院 纺织服装学院, 浙江 绍兴 312000)

摘要 为提高芳纶的导电能力,以芳纶长丝纱为基材,采用一种基于原位聚合法的纱线连续导电处理方法制备芳纶/聚苯胺复合导电纱线。并以导电芳纶为增强体,以不饱和聚酯树脂为基体,制备了二轴向、三轴向和四轴向导电芳纶增强复合材料,研究了其电磁屏蔽性能。结果表明:经导电处理后,芳纶纤维表面附着了一层导电聚苯胺,其电导率可达1.4~1.9 S/cm,力学性能稍有下降;多轴向导电芳纶增强复合材料其屏蔽效能值随着导电芳纶轴向数和排列密度的增大而提高,当导电芳纶排列密度达到70根/(5 cm)时,四轴向导电芳纶增强复合材料对0.1~1.5 GHz范围内电磁波的平均电磁屏蔽效能达到22 dB。

关键词 芳纶; 聚苯胺; 复合材料; 电磁屏蔽

中图分类号: TQ 327.9 文献标志码: A

Preparation and electromagnetic shielding property of conductive poly(p-phenylene terephthalamide) of reinforced composite materials

MIAO Runwu, JIN Lihua, WEI Qiyu, HAN Xiao, HONG Jianhan

(College of Textile and Garment, Shaoxing University, Shaoxing, Zhejiang 312000, China)

Abstract In order to improve the conductivity of poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA) filament yarn, conductive PPTA/polyaniline (PANI) composite yarn was manufactured by an in-situ polymerization-based continuous yarn conductive treatment process. Conductive PPTA yarn reinforced bi-axial, tri-axial and tetra-axial composite materials were prepared by using the conductive PPTA/PANI composite yarn as reinforcement and unsaturated polyester resin as matrix, and then the electromagnetic shielding effectiveness of the composite materials were measured. The results indicate that the surface of PPTA fiber is covered with conductive PANI layer after conductive treatment, the electrical conductivity can reach 1.4-1.9 S/cm, and the mechanical properties of the PPTA filament yarn declines slightly after treatment. The shielding effectiveness value of the multi-axial conductive PPTA yarn reinforced composite materials increases with the axial direction and density of conductive PPTA yarn, when the fabric density is 70/(5 cm), the average shielding effectiveness value of the tetra-axial conductive PPTA yarn reinforced composite material reaches 22 dB in the frequency range from 0.1 GHz to 1.5 GHz.

Keywords poly(p-phenylene terephthalamide); polyaniline; composite material; electromagnetic shielding effectiveness

人类生存环境中充斥着各种电磁波,在给人类带来便利的同时,也带来了诸多负面影响,电磁辐射已经成为涉及公共安全和人口健康的一个不容忽视的问题。对电磁辐射源进行屏蔽是减小其危害最为直接有效的办法。金属具有优异的电磁屏蔽性能,

但存在密度大、加工难等问题,限制了其应用范围。目前电磁辐射防护材料致力于追求轻质、柔软、薄壁、宽频的结构特征,实现高屏蔽效能。导电纤维作为一种柔软、轻质的新型材料,在电磁屏蔽材料领域正发挥着越来越重要的作用,导电纤维织物及其复

收稿日期: 2018-10-12 修回日期: 2018-11-14

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(20170349008, 201810349023); 绍兴市公益技术应用研究项目(201810016); 绍兴文理学院校级科研项目(2017LG1006)

第一作者: 缪润伍(1998—),男,主要研究方向为导电纤维材料。

通信作者: 洪剑寒(1982—),男,副教授,博士,主要研究方向为功能纺织品。E-mail: jhhong@usx.edu.cn。

合材料,在部分领域已经取代了金属成为新一代电磁屏蔽材料^[1]。

对位芳纶(PPTA)具有高强高模、耐化学腐蚀、耐疲劳等优良特性,是一种合成纤维,其复合材料具有高强质轻的特点,在航空航天、国防军工、工程建设、交通运输、体育用品等领域均有广泛应用。优良的电绝缘性是 PPTA 纤维的重要特点,该特点一方面促进了 PPTA 纤维在高压绝缘材料如雷达罩等方面的应用,另一方面却限制了其在抗静电材料、导电材料、电磁屏蔽材料等领域的应用。PPTA 纤维导电性能的获得,使其在电子、军工、防护等多个领域开拓更为广阔的市场空间,高强质轻的电磁屏蔽复合材料也是其应用的重点之一。PPTA 纤维的金属化是获取导电性能的一个重要途径,金^[2-3]、银^[4-5]、铜^[6-7]、镍^[8]等金属可通过化学镀、电沉积、真空溅射、超临界二氧化碳等方法沉积于纤维表面,赋予纤维导电性能。

除金属之外,导电聚合物如聚苯胺(PANI)亦可用于 PPTA 纤维的导电化。以苯胺单体为原料在 PPTA 纤维表面原位聚合形成高纯度的 PANI 导电层是制备 PPTA 导电纤维的一种有效方法^[9-10],具有制备简便、对基质纤维力学性能影响小、纤维导电率高等优点。原位聚合法制备导电纤维,虽有上述优点,但因其其在溶液内分步浸渍反应的制备工艺的局限性,无法实现连续化制备。前期工作中,采用了一种基于原位聚合的纱线连续导电处理方法,成功实现了各种纤维材料的连续化导电处理,如超高分子量聚乙烯^[11]、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PPT)^[12]、涤纶^[13]、蚕丝^[14]等。本文以 PPTA 长丝纱为基材,采用基于苯胺原位聚合的纱线连续导电处理方法,制备 PPTA/PANI 复合导电纱线并研究其结构与性能;以复合导电纱线为增强体,以不饱和聚酯树脂为基体,采用手工模压的方法制备三轴向导电芳纶增强复合材料,并对其电磁屏蔽性能进行研究。

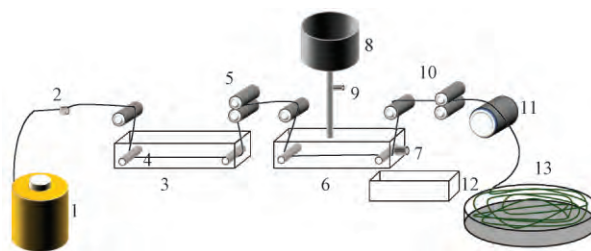
1 实验部分

1.1 实验材料

PPTA 长丝纱(1 036.5 dtex(395 f),烟台泰和新材料股份有限公司;苯胺(An)、过硫酸铵(APS),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;盐酸(质量分数为 36% HCl),分析纯,浙江中星化工试剂有限公司;不饱和聚酯树脂(UPR)、E4 促进剂(异辛酸与苯乙烯作为主要原料配置而成)、固化剂过氧化甲乙酮,市售。

1.2 PPTA/PANI 复合导电纱的制备

PPTA/PANI 复合导电纱的制备原理如图 1 所示。PPTA 长丝纱从纱筒引出后依次通过 2 个浸渍槽,其中浸渍槽 3 内为 HCl/An 分散液,浸渍槽 6 内为 APS 溶液。纱线在浸渍槽 3 内吸附 HCl 和 An 之后立即被牵引通过 APS 溶液吸附。之后纱线被牵引后静置,使纱线上附着的 An、HCl 和 APS 在非液相环境下氧化聚合,形成 PANI 导电层^[11]。本文中 HCl/An 溶液内 HCl 和 An 的浓度均为 3 mol/L,APS 溶液的浓度为 1 mol/L,纱线处理速度为 20 m/min。PPTA 长丝纱导电处理前后外观如图 2 所示。



1—芳纶;2—张力器;3—HCl/An 浸渍槽;4—浸没辊;
5—压辊;6—APS 浸渍槽;7—溢流管;8—氧化剂储存罐;
9—流量调节开关;10—压辊;11—摩擦牵引轮;
12—废液皿;13—纱线储存容器。

图 1 PPTA/PANI 复合导电纱制备流程

Fig.1 Preparation process of conductive PPTA/PANI composite yarn

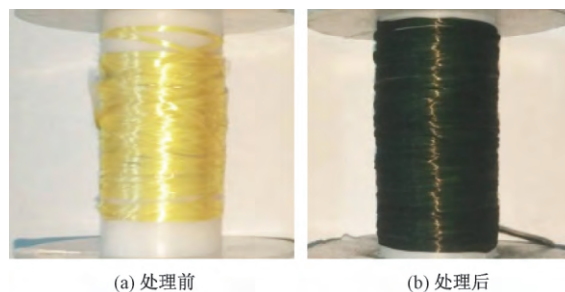


图 2 PPTA 长丝纱导电处理前后外观

Fig.2 Appearance of PPTA filament yarn before (a) and after (b) treatment

1.3 电磁屏蔽复合材料的制备

将厚度为 1.5 mm、边长为 30 cm 的正方形不锈钢板制备成四边各留 5 cm 宽的中空模具。在模具一面的四边贴上双面胶,将制备的 PPTA/PANI 复合导电纱加捻后拉紧逐根平行黏贴于模具上,如图 3 所示。然后在贴有纱线的一面再固定一块同样规格的不锈钢模具,置于聚四氟乙烯板上。调整纱线的排列密度,分别为 25、40、55 和 70 根/(5 cm)。

将促进剂加入 UPR,充分搅拌均匀后再加入固化剂并混合均匀(UPR、促进剂、固化剂的质量比为 100:1:2),缓慢倒入不锈钢模具中,用玻璃棒将其

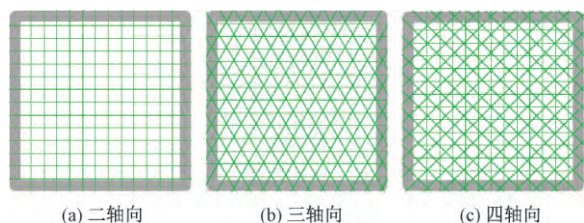


图 3 导电芳纶排列方式

Fig.3 Arrangement of conductive PPTA yarns.

(a) Bi-axial; (b) Tri-axial; (c) Tetra-axial

均匀铺开,使其浸没纱线,液面高于模具约 3 mm。然后在模具上再放置一块聚四氟乙烯板,加上 5 kg重物,使树脂充分浸透纱线之间的空隙,并挤去多余的 UPR。将模具放入恒温烘箱,在 80 °C 条件下使 UPR 固化 2 h 后取出,待其冷却后移除聚四氟乙烯板,将不锈钢模具内的复合材料取出后用微型切割机切割成直径为 11.5 cm 的圆形待测样品。

1.4 测试与表征

1.4.1 复合导电纱线结构与性能测试

表面形貌:用 SNE-3000 M 型扫描电镜(韩国,SEC 有限公司)观察 PPTA 纱线导电处理前后的表面形貌。

电导率:用 ZC-90G 型高绝缘电阻仪(上海太欧电器有限公司)对 PPTA/PANI 复合导电纱的电阻进行测试,测试纱段长度为 5 cm,将测得的电阻值按下式计算电导率。每隔 1 m 测试 PPTA/PANI 复合导电纱的电阻,共测试 100 个数据。

$$\sigma = \frac{L}{R \times S}$$

式中: σ 为电导率 S/cm; R 为纱线电阻 Ω ; L 为纱线测量长度,cm; S 为纱线截面积,cm²。

力学性能:用 Instron 3365 型万能材料试验机(美国,Instron 公司),测试 PPTA 纱线导电处理前后的力学性能,纱线夹持长度为 250 mm,夹头运动速度为 250 mm/min,每个样品测试 10 次,取其平均值。

1.4.2 复合材料电磁屏蔽性能测试

采用同轴法测试导电芳纶增强复合材料的电磁屏蔽效能(S_E)。测试装置包含 DN 1015A 型法兰同轴夹具(东南大学电磁兼容实验室)、E5061A 型矢量网络分析仪(Agilent Technologies 有限公司,美国)及 10 dB 衰减器,测试平面波频段为 30 kHz ~ 1.5 GHz(本文采用 0.1~1.5 GHz 数据)。

根据 S_E 值,由下式计算出复合材料对电磁波的屏蔽率。

$$\eta = \left(1 - \frac{1}{\log^{-1}(S_E/10)} \right) \times 100\%$$

式中: η 为屏蔽率,%; S_E 为屏蔽效能, dB。

2 结果与讨论

2.1 复合导电纱的结构与性能

2.1.1 表面形貌

图 4 示出 PPTA 纱线导电处理前后的表面形貌。可以看出,未处理的 PPTA 纤维表面平滑,为均匀的柱形结构。经导电处理后,PPTA 纤维表面形成了一层薄膜,薄膜表面有较多的颗粒状突起,甚至尺寸较大的团聚物。相比传统的原位聚合法,连续导电处理方法需要的反应液浓度较高,高浓度的反应液在纱线表面快速反应,不能完全均匀分散到纱线表面及内部各处,因此,导致形成的 PANI 膜结构均匀度较传统原位聚合法为低。但根据测算,纱线处理后表面 PANI 的含量占 PPTA/PANI 复合导电纱线的 25% 左右,较传统原位聚合法明显增加;另外从图中可以看出,PANI 薄膜完整包覆了 PPTA 纤维,且没有明显的缺陷,有利于载流子的通行,可为高导电性能的获得提供支持。

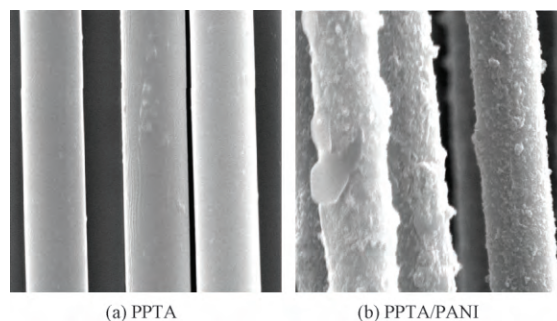


图 4 PPTA 纱线处理前后表面形貌照片(×2 000)

Fig.4 SEM images of PPTA(a) and PPTA/PANI(b) (×2 000)

2.1.2 电导率

图 5 示出 PPTA/PANI 复合导电纱电导率。可知,在 100 m 内测得电导率的最高值为 1.89 S/cm,最低值为 1.40 S/cm,较文献[11-12]采用传统原位聚合法制得的 PPTA/PANI 复合导电纤维的最优电导率(0.5 S/cm)提高 2~3 倍。PPTA/PANI 复合纱线电导率均值为 1.66 S/cm,变异系数为 8.43%,具有较好的均匀性。

2.1.3 力学性能

表 1 示出 PPTA 纱线处理前后断裂强度、断裂伸长率及初始模量等力学指标。可以看出,导电处理后 PPTA 长丝纱的力学性能较导电处理前有一定的变化,主要体现在断裂强度的下降,PPTA/PANI

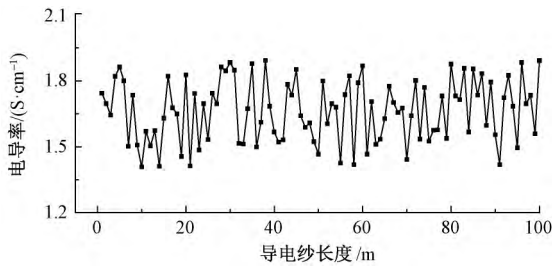


图 5 PPTA/PANI 复合导电纱电导率

Fig.5 Electrical conductivity of PPTA/PANI

复合导电纱的断裂强度较 PPTA 长丝纱下降了约 12% ,同时断裂伸长率亦下降约 12% 左右 ,而初始模量变化较小。

表 1 PPTA 纱线处理前、后的力学指标

Tab.1 Mechanical property of PPTA and PPTA/PANI

样品名称	断裂强度 / (cN·dtex ⁻¹)	断裂伸长率 / %	初始模量 / (cN·dtex ⁻¹)
PPTA	14.32±0.24	2.67±0.16	527.74±28.16
PPTA/PANI	12.46±0.60	2.34±0.15	523.20±10.23

前期研究表明 ,在较低的 APS 浓度下 ,PPTA 纱线的力学性能基本没有变化^[15] ,而在本文中 APS 浓度为 1 mol/L 的条件下 ,断裂强度和断裂伸长率都发生了较为明显的下降 ,其主要原因在于较高的 APS 浓度 ,完成 PANI 聚合反应后在纤维表面仍有 APS 残余 ,其氧化作用对纤维造成损伤 ,因此 ,反应过程中必须严格控制各原料之间的比例。

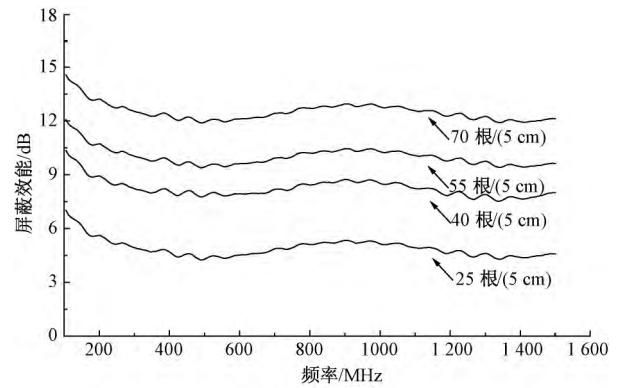
2.2 复合材料电磁屏蔽性能

图 6 示出不同导电芳纶排列密度的二轴向、三轴向和四轴向导电芳纶增强复合材料的屏蔽效能。将 0.1~1.5 GHz 内 187 个屏蔽点的 S_E 值取均值 ,得到复合材料对电磁波的屏蔽率结果见表 2。可以看出 ,在相同的导电纱排列密度条件下 ,四轴向复合材料的电磁屏蔽效能优于三轴向和二轴向复合材料;在轴向数相同时 ,随着 PPTA/PANI 复合导电纱排列密度的增大 ,复合材料的电磁屏蔽性能逐渐提高。导电纱排列密度为 25 根/(5 cm)的二轴向复合材料 , S_E 均值仅为 4.89 dB ,即对电磁波的平均屏蔽

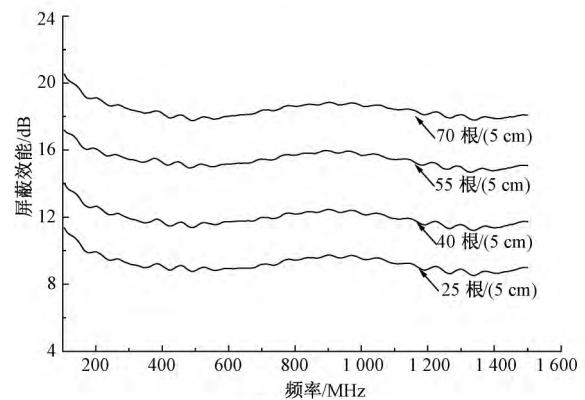
表 2 复合材料屏蔽效能均值及对电磁波的屏蔽率

Tab.2 Mean value of S_E and shielding rate of composite materials to electromagnetic waves

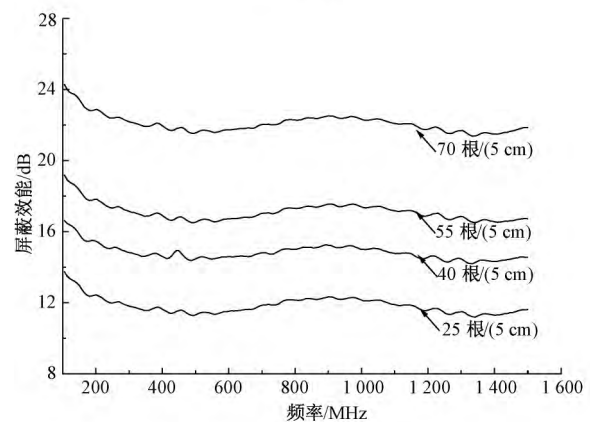
密度 / (根·(5 cm) ⁻¹)	屏蔽效能 / dB			屏蔽率 / %		
	二轴向	三轴向	四轴向	二轴向	三轴向	四轴向
25	4.89	9.24	11.84	67.56	88.09	93.45
40	8.24	11.94	14.82	85.00	93.60	96.70
55	10.00	15.43	17.10	90.00	97.14	98.05
70	12.50	18.39	22.09	94.38	98.55	99.38



(a) 二轴向



(b) 三轴向



(c) 四轴向

图 6 多轴向导电芳纶增强复合材料电磁屏蔽效能

Fig.6 Electromagnetic shielding effectiveness of bi-axial (a) , tri-axial (b) , and tetra-axial (c) conductive PPTA yarn reinforced composite materials

率为 67.56% ;排列密度为 70 根/(5 cm) 的四轴向复合材料 , S_E 均值提高到 22.09 dB ,对电磁波的平均屏蔽率达到 99.38% ,具有一定的防电磁辐射效果。

0.1~1.5 GHz 频率的电磁波 ,其波长范围为 0.2~3 m ,从理论上说 ,导电纱空隙尺寸只要小于 0.2 m 就对电磁波的直接透过不会有太大影响 ,而本文中导电纱空隙远远小于 0.2 m。因此 ,随导电芳纶排列密度的提高 , S_E 值的提高主要归因于

CPRCMs 内聚苯胺的微波吸收特性,具有高电导率的聚苯胺在微波频段(0.03~30 GHz)能有效地吸收电磁波^[16]。同时,导电芳纶在电磁波的作用下产生感应电流,按照楞次定律这些感应电流将削弱电磁波的透入,因此,随着导电芳纶排列密度提高,聚苯胺的含量增多,复合材料的电磁屏蔽性能逐渐提高。

3 结 论

以 PPTA 长丝纱为基材,采用一种基于原位聚合的纱线连续导电处理方法,制备了 PPTA/PANI 复合导电纱线。并以导电芳纶为增强体,以不饱和聚酯树脂为基体制备了三轴向导电芳纶增强复合材料,得出以下结论。

1) 经导电处理后,芳纶纤维表面附着了一层 PANI 导电层,赋予 PPTA 纱线导电性能,其电导率可达 1.4~1.9 S/cm; PPTA 长丝纱力学性能有所下降,其断裂强度和断裂伸长均较处理前降低 12% 左右。

2) 制备的多轴向导电芳纶增强复合材料具备一定的防电磁辐射能力,其电磁屏蔽效能值随着导电芳纶的轴向数和排列密度的增大而提高,当导电芳纶按四轴向排列,排列密度达到 70 根/(5 cm) 时,复合材料对 0.1~1.5 GHz 范围内电磁波的平均电磁屏蔽效能值达到 22.09 dB,对电磁波的屏蔽率达到 99.38%。

FZXB

参考文献:

- [1] HONG Y K, LEE C Y, JEONG C K, et al. Electromagnetic interference shielding characteristics of fabric complexes coated with conductive polypyrrole and thermally evaporated Ag [J]. *Current Applied Physics*, 2001, 1(6): 439-442.
- [2] SCHWARZ A, HAKUZIMA J, KACZYSKA A, et al. Gold coated para-aramid yarns through electroless deposition [J]. *Surface & Coating Technology*, 2010, 204: 1412-1418.
- [3] LITTLE B K, LI Y F, CAMMARATA V, et al. Metallization of Kevlar fibers with gold [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3: 1965-1973.
- [4] ZHANG H R, ZOU X G, LIANG J J, et al. Development of electroless silver plating on para-aramid fibers and growth morphology of silver deposits [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124: 3363-3371.
- [5] WANG W C, LI R Y, TIAN M, et al. Surface silverized meta-aramid fibers prepared by bio-inspired poly(dopamine) functionalization [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5: 2062-2069.
- [6] LIANG J J, ZOU X G, SHA Q S, et al. Conductive aramid fiber with Ni-Cu composite coating prepared using the metalation swelling method [J]. *Fibers and Polymers* 2013, 14: 453-458
- [7] ZHAO X, HIROGAKI K, TABATA I, et al. A new method of producing conductive aramid fibers using supercritical carbon dioxide [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201: 628-636.
- [8] FATAMA U K, GOTOH Y. A new electroless Ni plating procedure of iodine-treated aramid fiber [J]. *Journal of Coating Technology Research*, 2013, 10: 415-425.
- [9] 李敏, 洪剑寒, 刘兵, 等. 芳纶/聚苯胺复合导电纤维的制备工艺探讨 [J]. *丝绸*, 2012, 49: 34-38.
LI Min, HONG Jianhan, LIU Bing, et al. Discussion on production technology of PPTA/PANI composite conductive fiber [J]. *Journal of Silk*, 2012, 49: 34-38.
- [10] 邵亮, 李晓阳, 张旭霞. 改性芳纶/聚苯胺复合导电纤维的制备 [J]. *功能高分子学报*, 2014, 27: 302-309.
SHAO Liang, LI Xiaoyang, ZHANG Xuxia. Preparation of modified aramid/polyaniline composite conductive fiber [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2014, 27: 302-309.
- [11] HONG J H, PAN Z J, TIAN L, et al. Continuous fabrication of conductive UHMWPE yarns based on in-situ polymerization with different doping acids [J]. *Synthetic Metals*, 2015, 209(11): 512-520.
- [12] 洪剑寒, 韩潇, 彭蓓福, 等. 聚对苯二甲酸丙二醇酯/聚苯胺复合导电纱的电学与力学性能 [J]. *纺织学报*, 2017, 38(2): 42-48.
HONG Jianhan, HAN Xiao, PENG Beifu, et al. Electrical and mechanical properties of conductive polytrimethylene terephthalate/polyaniline composite yarns [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(2): 42-48.
- [13] 韩潇, 洪剑寒, 惠林, 等. 导电涤纶纱连续制备工艺与性能 [J]. *纺织学报*, 2018, 39(2): 129-134.
HAN Xiao, HONG Jianhan, HUI Lin, et al. Continuous preparation and properties of conductive polyester/polyaniline composite yarns [J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(2): 129-134.
- [14] HONG J H, HAN X, SHI H P, et al. Preparation of conductive silk fibroin yarns coated with polyaniline using an improved method based on in situ polymerization [J]. *Synthetic Metals*, 2018, 235(1): 89-96.
- [15] 史韩萍, 吴小娟, 韩潇, 等. 芳纶/聚苯胺复合导电纱制备与性能 [J]. *印染*, 2017, 43(24): 38-41, 62.
SHI Hanping, WU Xiaojuan, HAN Xiao, et al. Preparation and properties of conductive PPTA/PANI composite yarns [J]. *China Dyeing & Finishing*, 2017, 43(24): 38-41, 62.
- [16] KIM B R, LEE H K, PARK S H. Electromagnetic interference shielding characteristics and shielding effectiveness of polyaniline-coated films [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519: 3492-3496.