文章编号: 1000-3851(2003)01-0085-06

合成纤维复合夹层屏蔽结构改性及其电磁特性研究

张晓宁, 王　群, 葛凯勇, 毛倩瑾, 周美玲
(北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

摘　要: 提出具有复合介质夹层屏蔽结构模型的设想, 利用铜箔-聚四氟乙烯为原材料, 设计了单层屏蔽结构与复合夹层屏蔽结构的对比实验, 测试了复合夹层屏蔽结构的电磁屏蔽效能增量, 并用 Ватолин多层电磁屏蔽理论公式进行了验证。具有复合夹层屏蔽结构材料的电磁屏蔽效能明显优于单层屏蔽结构材料的电磁屏蔽效能。继而以涤纶无纺布、锦纶合成纤维为研究对象, 采用电化学改性的方法, 制备了具有复合夹层屏蔽结构的柔性电磁屏蔽材料。结果表明, 通过对研究对象的选择和优化电化学改性的工艺, 可以制备出 1 MHz～1000 MHz 入射电磁波频段范围内, 满足不同要求的合成纤维复合夹层屏蔽结构改性材料, 其 SE 值最高可达 98 dB。

关键词: 屏蔽效能; 复合材料; 合成纤维; 改性
中图分类号: TM24　　**文献标识码:** A

MODIFICATION OF COMPOSITE INTERLAYER SHIELDING STRUCTURE ON SYNTHETIC FIBRE AND STUDY OF ITS ELECTROMAGNETIC CHARACTERISTIC

ZHANG Xiaoning, WANG Qun, GE Kaiyong, MAO Qianjin, ZHOU Meiling
(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials of Ministry of Education,
Institute of Material Science and Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China)

Abstract: A physics model possessed of medium interlayer composite shielding structure was proposed. The contrast experiments of monolayer shielding structure and composite interlayer shielding structure were designed and carried out. The ΔSE, the abbreviation for electromagnetic shielding effectiveness increments, of composite interlayer shielding structure was measured, while it was confirmed by Ватолин multilayer electromagnetic shielding theory formulas. The electromagnetic shielding effectiveness of the composite interlayer shielding structure materials is obviously superior to that of the monolayer shielding structure materials. The preparation of the supple electromagnetic shielding materials possessed of composite interlayer shielding structure was performed by the method of electrochemical modification. Terylene non-woven and polytetrafluoroethylene, two kinds of synthetic fibres, were selected as research objects. The results show that the composite interlayer shielding structure-modified materials on synthetic fibre can be prepared by means of selecting objects and optimizing technics of electrochemical modification, which includes selecting different metallic plating layers, adjusting the impulse electroplate parameters, plating time, temperature and pH. Within the incident frequency range from 1MHz to 1000 MHz, this kind of modified synthetic fibre can meet different demands, and the maximum SE is up to 98dB. Not only is the composite interlayer shielding structure obtained, but also synthetic fibre materials are endowed with new electromagnetic characteristics, by way of the process of metallic modification.

Key words: shielding effectiveness; composite; synthetic fibre; modification

---

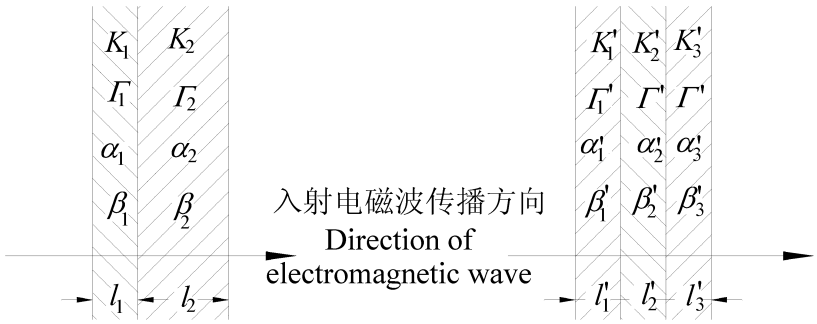
收稿日期: 2001-08-13; **收修改稿日期:** 2002-01-04
基金项目: 北京市自然科学基金重点资助项目(2991001)
作者介绍: 张晓宁(1973-), 男, 博士研究生, 主要从事电磁防护以及电磁场对环境影响的研究。
通讯作者: 张晓宁, E-mail: bpujohnson@yahoo.com

针对日趋严重的电子、电气设备的电磁干扰以及环境电磁污染等问题,采用屏蔽材料进行电磁屏蔽是一种有效的途径。21 世纪人类从合成材料时代将进入到复合材料时代的观点[1]已经达成普遍共识。屏蔽材料的研究也不例外。当今复合屏蔽材料的研发多集中在:将无机导电材料填充到合成树脂中,经混炼造粒并采用注射、挤出、压塑等成型方法的制备技术方面[2]。也有用高导电铜粒子微观渗透及金属纤维增强的方法来提高镍基电磁屏蔽涂料性能方面的报道[3]。此外,有人用玻璃纤维、镀镍碳毡、镀镍碳纤维与环氧树脂制成三层复合结构并具有微波吸收特性的材料[4]。而关于多层复合屏蔽结构材料未见详细报道。文中在研究了多层电磁屏蔽理论的基础上,提出了复合夹层屏蔽结构的概念,并用理论计算与实验测试验证了它的正确性。采用电化学改性的方法,以合成纤维作基体材料,制备了具有复合夹层屏蔽结构的柔性电磁屏蔽材料。经过测试,在较宽的电磁波频段范围内,能够满足中等级(30～60 dB)、高等级(60～90 dB)和最优级(90 dB 以上)的屏蔽标准。复合夹层结构的提出为电磁屏蔽材料的设计提供了新思路。

1　复合夹层屏蔽结构设计

图 1 给出了单层屏蔽结构与复合夹层屏蔽结构的横截面对比。K_i 为第 i 层材料的波阻抗,6_i 为第 i 层材料的传播常数,T_i 是复数 6_i 的实部,也叫衰减常数,U 是复数 6_i 的虚部,也叫相常数,l_i 为第 i 层材料的厚度。两层和三层结构材料的 Ваголин电磁屏蔽理论公式可以分别用式(1)、式(2)和式(3)、式(4)简单表达如下:

图 1 中的(I),$SE_I = 8.68\ln\left[\frac{T}{\cosh 6_1 l_1 \cosh 6_2 l_2}\right]$　(1)



Left: Monolayer shielding structure(I)

Right: Composite interlayer shielding strucutre(II)

图 1　两种电磁屏蔽结构的横截面示意图

Fig. 1　Cross sections illustration of two kinds of electromagnetic shielding structures

其中,$T = f(N_1, N_2, \mathrm{tgh}6_1 l_1, \mathrm{tgh}6_2 l_2)$　(2)

图 1 中的(II)

$SE_{II} = 8.68\ln\left[\frac{T'}{\cosh 6_1' l_1' \cosh 6_2' l_2' \cosh 6_3' l_3'}\right]$　(3)

其中,$T' = f(N_1', N_2', \mathrm{tgh}6_1' l_1', \mathrm{tgh}6_2' l_2', \mathrm{tgh}6_3' l_3')$　(4)

N_i 为电磁波入射第 i 层材料第一界面处时的波阻抗之比。波阻抗可以表达为复变函数式:$N_i = f(g_i, __i, X)$,g,_ 和 X分别为材料的电导率、磁导率和介电常数。

厚度为 l_1, l_2' 所表示的材料是相对介电常数为 X 的同种平板型介质材料,即有 $l_1 = l_2'$ 和 $6_1 = 6_2'$。厚度为 l_2, l_1' 和 l_3' 所表示的材料是相对电导率为 g_r、相对磁导率为 $__r$ 的同种平板型电磁屏蔽材料,即有 $6_2 = 6_1' = 6_3'$,且保证 $l_2 = l_1' + l_3'$。显然(I),(II)两种不同的电磁屏蔽结构材料的总厚度相同,而且两种屏蔽结构的材料组成上没有添加或减少。从(I)到(II)可视为对电磁屏蔽材料的简单拆分又重新组合的过程,然而导电屏蔽体与绝缘介质的界面个数却增加了一倍,由不同物质组成的每个特殊界面的高波阻抗匹配同样也增加了一倍。当电磁波入射到单层屏蔽结构材料时,会在其表面进行反射、透射,在其内部进行吸收、反射、干涉及透射。当电磁波入射到复合夹层屏蔽结构材料时,导致了电磁波在高波阻抗匹配界面处及各层材料内部所发生的反射、透射、干涉及吸收现象产生很大差异。继而使得具有复合夹层结构材料比单层结构材料在综合屏蔽效能的贡献上有很大不同。按照上述假设,合理地设计实验不但可以将实验中所选材料的电磁参量、入射电磁波频率、夹层介质厚度代入到式(1)～式(4),通过理论计算的办法获得 ΔSE 值($\Delta SE = SE_{II} - SE_I$),而且还可以通过仪器设备测试出两种不同屏蔽结构的 SE 值,从而对复合夹层屏蔽结构设计进行验证。在实验设计中,选择电导率、磁导率分别为 $g_0 = 5.8\times10^7$ S/m,$__0 = 1.257\times10^{-6}$ H/m 的铜箔作为电磁屏蔽层材料,单层屏蔽结构的屏蔽层厚度为 7×10^{-5}m,复合夹层屏蔽结构的两个屏蔽层厚度均为 3.5×10^{-5} m;选择厚度为 $l_2' = 5\times10^{-4}$ m,相对介电常数为 X= 2.1 的聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene,也称 Teflon)或者厚度为 $l_2' = 5\times10^{-4}$ m,相对介电常数为 X= 4.5 的玻璃纤维布作为夹层介质材料,当入射电磁波频段在 30 M～500 MHz 范围内时,SE_I 的测试值基本不随频率变化,而 SE_{II} 的测试值随频率增加而增大。关于单层屏蔽结构与复合夹层屏蔽结构 ΔSE 的理论计算值及实验测试值

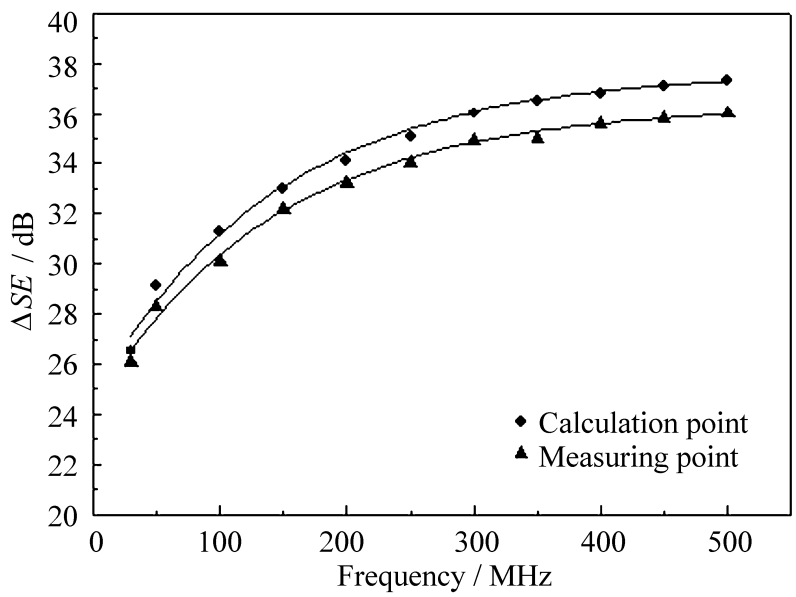


图 2 铜-聚四氟乙烯单层与复合夹层屏蔽结构的 ΔSE 与频率关系曲线

Fig. 2 Relationship of ΔSE vs. frequency on monolayer and composite interlayer shielding structures of copper-polytetrafluoroethylene

如图 2 所示。

由于测试仪器的动态范围以及精度的限制, 入射电磁波频率的上限定在了 500 MHz。从图中可以看出, 在 30 MHz～500 MHz 的电磁波频段内, 电磁屏蔽效能增量(ΔSE)的理论计算值与实验测试值基本上相符合, 两者的相对误差在 5% 的范围内。充分证明了复合夹层屏蔽结构设计的正确性。入射电磁波频率增大, 同时入射电磁波波长减小。又由于复合夹层屏蔽结构材料的四个高波阻抗匹配界面的特殊作用, 这些小波长的电磁波在屏蔽材料内部发生的反射、吸收、干涉等现象的几率明显增多, 从而导致整体复合夹层屏蔽结构材料的综合屏蔽效能值比单层屏蔽结构材料的大。这就是随着入射电磁波频率的增加, 单层屏蔽结构与复合夹层屏蔽结构之间的 ΔSE 值也随之增大的主要原因。

2 实验方法

对于上述验证实验, 单层屏蔽结构材料的制备方法是: 将 5×10^{-4} m 厚的夹层介质板材进行预处理且单面浸树脂, 在 7×10^{-5} m 厚的铜箔表面均匀涂上薄胶, 再把板材浸树脂面与铜箔涂胶面用热压的方法结合。其中, 施加的压力 7×10^{5} kg/m^2, 处理温度 160 ℃, 热压时间 1～1.5 h。而复合夹层屏蔽结构材料的制备方法相类似, 只是进行预处理后, 材料两面浸树脂, 并且用两张 3.5×10^{-5} m 厚的表面涂胶铜箔分别与夹层介质板材浸树脂的两个表面热压结合, 工艺参数不变。当夹层介质材料为聚四氟乙烯时, 由于其本身抗蚀性非常强, 在进行浸渍树脂之前要经过打磨等特殊预处理, 否则很难得到复合夹层结构。

合成纤维夹层复合屏蔽结构改性的基本工艺流程是: 超声→水洗→去油→水洗→粗化→水洗→预活化→水洗→活化→水洗→还原→水洗→化学镀铜→水洗→脉冲电镀镍合金→水洗→真空烘干。化学度铜的配方与适用范围是: $CuSO_4 5H_2O$ 12～16 g/L, $(NaOOCCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$ 30～40 g/L, NaOH 10～12 g/L, HCOH 10～14 ml/L, SEC 7 ml/L, pH = 12～13, T = 45～55 ℃, t = 10～30 min。脉冲电镀镍合金的配方与适用范围是: $Ni(NH_2SO_3)_2 6H_2O$ 400～500 g/L, $NiCl_2 6H_2O$ 5～15 g/L, H_3BO_3 30～45 g/L, pH = 3.5～4.5, T = 40～60 ℃, t = 10～40 min, 阴极平均电流密度(1～3) × 10^2 A/m^2, 输出电压 10 V, 不锈钢板作阳极, 正负脉冲占空比 15 %～75 %, 脉冲波形为方波。

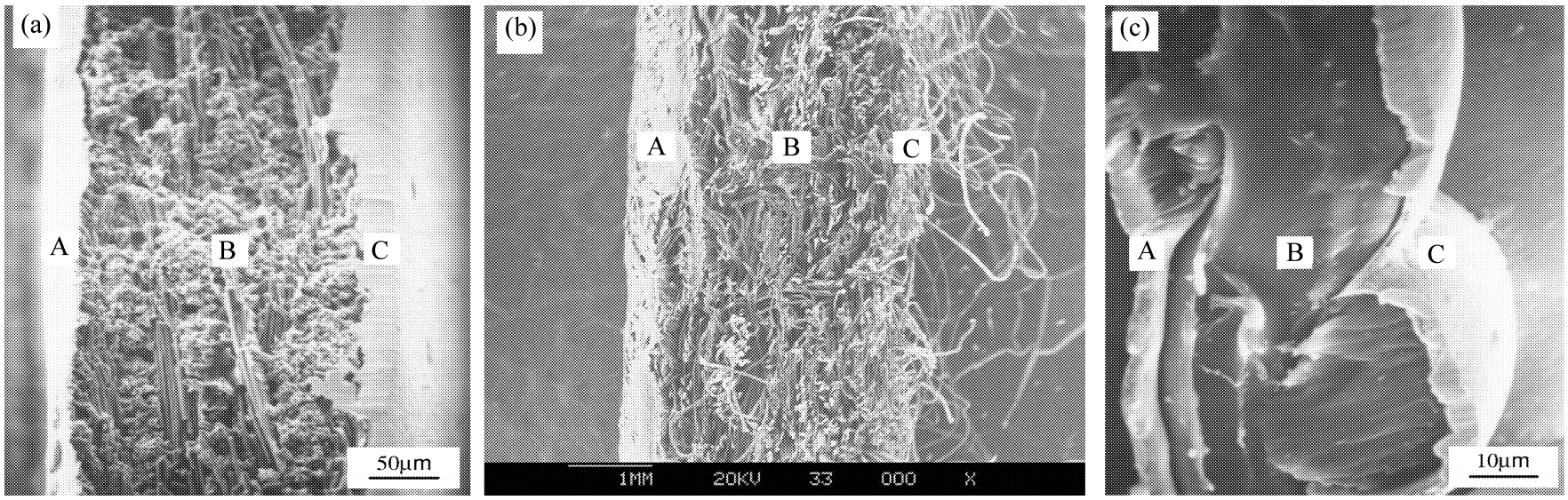
将试样制成外径 1.15×10^{-1} m、内径 1.2×10^{-2} m 的园环片以备进行电磁屏蔽效能的测试。

对试样进行微观分析的设备主要有: 配有 PHILIPS EDAX-9100 型能谱仪的 HITACHI S-450 型扫描电镜, 以及配有 LINK NH10000 型能谱仪的 CAMBRIDGE S-250MK3 型扫描电镜。依据中华人民共和国电子行业军用标准[5]对材料样品进行综合屏蔽效能测试, 使用的仪器主要有: 国产同轴法兰双锥小室、ROHDE&SCHWARZ 公司的频谱分析仪(30 MHz～1000 MHz)、信号源(9 kHz～1100 MHz)、接收机(9 kHz～2750 MHz)等。

3 实验结果与分析

3.1 复合夹层屏蔽结构材料的显微分析

图 3 所示的是不同复合夹层屏蔽结构材料的截面微观形貌图。图 3(a) 中的介质夹层材料是玻璃纤维布, 由于热压的压力比较大, 造成了材料在垂直板材平面方向的压缩形变, l_2' 的值由 5×10^{-4} m 变为了 3×10^{-4} m, 在进行理论计算时应代入热压变形后的实际尺寸。A, C 外层屏蔽材料与 B 介质夹层材料的特殊波阻抗分界面非常清晰。图 3(b) 中的改性对象采用的是针刺型无纺布, 它属于涤纶合成纤维的一种。表面孔隙率较大、单根纤维直径较小(30 μm)、内部结构疏松、较厚(4 mm)是该材料的特点。B 区域是未经过电化学改性的介质夹层部分。虽然电化学反应基本上是在溶液中完成的, 但由于被还



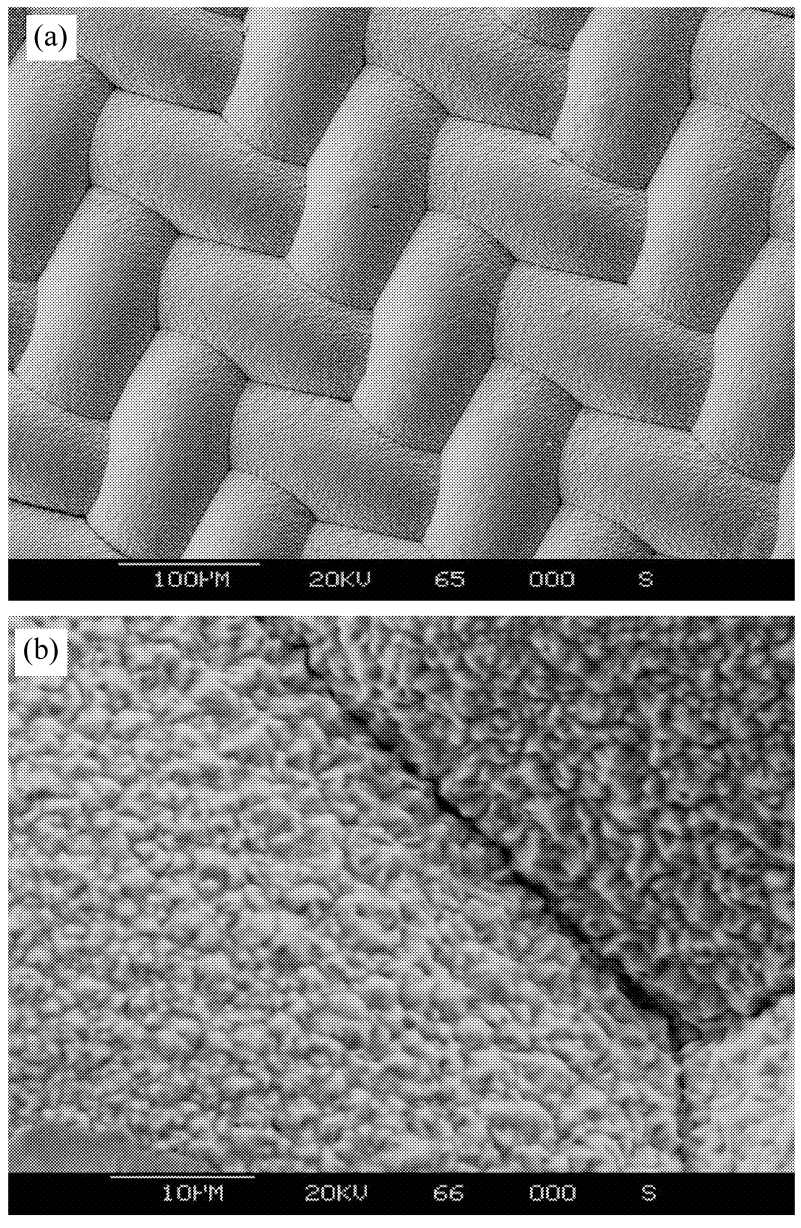
A&C: Outer shielding layer B: Medium interlayer　(a) Copper/Glass fabric　(b) Non-woven modification　(c) Nylon modification

图 3　不同的复合夹层屏蔽结构材料的 SEM 截面观察

Fig. 3　SEM section images of different composite interlayer shielding structure materials

原的金属优先在具有催化活性的物质上沉积、生长，而催化活性物质只在材料的表层富集，所以这种改性技术能保证复合夹层屏蔽结构的设计得以在合成纤维织物上实现。图 3(c) 中是对锦纶合成纤维改性后的剪切面显微观察。这种织物的特点是：目数大(即表面孔隙率低)、单根纤维直径较大(50 μm)、经纬交织整齐、很薄(0.081 mm)。由于锦纶表面非常光滑，在进行粗化处理时应适当改变工艺参数，如加大硫酸浓度、提高处理温度、延长加热时间等。从改性后的横界面可以看出，在纤维织物两个外表面都均匀地附着了 0.3 μm 左右的复合镀层。它是以铜作底层、镍合金作外层的结构。总的来说，笔者采用的合成纤维复合改性技术，实质上是一个“镍合金+铜+介质纤维夹层+铜+镍合金”的五层复合的夹层屏蔽结构。其中，镍合金与铜共同组成了电磁屏蔽层。通过材料设计，可以对更多层复合屏蔽结构的电磁特性进行更深入地研究。

由于化学镀镍一般采用次磷酸盐做还原剂，含磷量较高、镀层属非晶态结构、磁性能差、镀液所需温度高及稳定性较差等原因[6]，不利于提高材料的电磁屏蔽效能，故采用电镀镍合金的方案。又因为脉冲电镀增加了阴极的活化极化，降低了阴极的浓差极化，从而改善了镀层的物理化学性能：镀层致密、均匀、导电率高、杂质少、韧性强、抗蚀性好、镀速快等[7]，所以选用脉冲电镀镍合金。图 4 显示的是金属化改性后的锦纶表面 SEM 形貌。通过脉冲电镀镍合金处理的织物，镍合金层十分致密、均匀，不但表面电阻率比用化学镀镍磷合金处理的低很多，而且附着力也有明显增强。



(a) Image of low multiple　(b) Image of high multiple

图 4　锦纶合成纤维改性后的 SEM 表面观察

Fig. 4　SEM micrograph showing the surface of modified nylon synthetic fibre

表 1 列出了锦纶合成纤维织物改性处理后的化学成分定量分析结果。其中的铁元素在化学药品中并未涉及，它的存在主要是因为选择了不锈钢板作为脉冲电镀的阳极材料，在电镀的过程中，随着电子

表 1　尼龙织物改性后的能谱分析数据结果

Table 1　The analytic results of EDAX data on modified nylon fabric

Elements	ELMT %	ATOM %
Cu	7.383	6.862
Ni	90.717	91.247
Fe	1.788	1.891
Total	99.888	100.000

流入镀液的同时，铁离子也会溶入其中。在织物表面由于脉冲电流的作用镍离子被还原，少量的铁离子也同样获得了还原的条件。通过调整平均电流密度、正负脉冲占空比和镀液组成等，可以提高铁的相对含量。此外，对化学镀液及脉冲电镀液的配方、适用条件和处理工艺加以变化，便可获得系列不同镍铜铁含量的复合镀层。

3.2　改性合成纤维的电磁特性

衡量屏蔽材料的电磁特性优劣的主要手段是测试其综合屏蔽效能(SE)。涤纶无纺布经过复合夹层改性后的屏蔽效能测试见图 5。由于材料本身的因素所限，材料的屏蔽效能不是很高，在 30 MHz～1000 MHz 电磁频率范围内，为 52 dB～73 dB。单一镀铜的试样易氧化，SE 值较低。镀铜再镀镍铁合金的试样 SE 值有了明显提高。两条曲线所对应的 SE 值随入射电磁波频率的增加而增大，这与复合夹层屏蔽结构材料的特征相符合。图 6 所示的是对锦纶进行复合夹层改性处理后的屏蔽效能测试曲线。当只进行镀铜处理时，由于改性的锦纶纤维织物抗氧化性差及其本身性质的影响，SE 值在 55 dB～70 dB 之间，甚至出现了在高频段 SE 值下降的情形。镀铜再镀镍铁合金改性处理后，试样的镀铜层被不易氧化的镍铁合金层牢固地包覆着，克服了单一镀铜层的弊病，当入射电磁波频率在 1 MHz～1000 MHz 范围内，SE 值均大于 77 dB。处理时间越长，则复合屏蔽层越厚，材料的电磁屏蔽特性越强。经 40 min 镍铁合金脉冲电镀处理的试样，其最高屏蔽效能值可达 98 dB。由锦纶织物作介质材料、铜镍铁合金镀层作外层屏蔽材料所组成的复合夹层屏蔽结构，它的 SE 值除在高频区有一些抖动外，总的趋势是随频率的增加而增大的。这一结果再次验证了复合夹层屏蔽结构设计的正确性。由于镀层与介质夹层之间不易分离，合成纤维复合夹层屏蔽结构的验证曲线(屏蔽效能增量～频率)很难得到。然而从镀层与介质层所构成的电导模型[8]出发，有助于问题的解决。

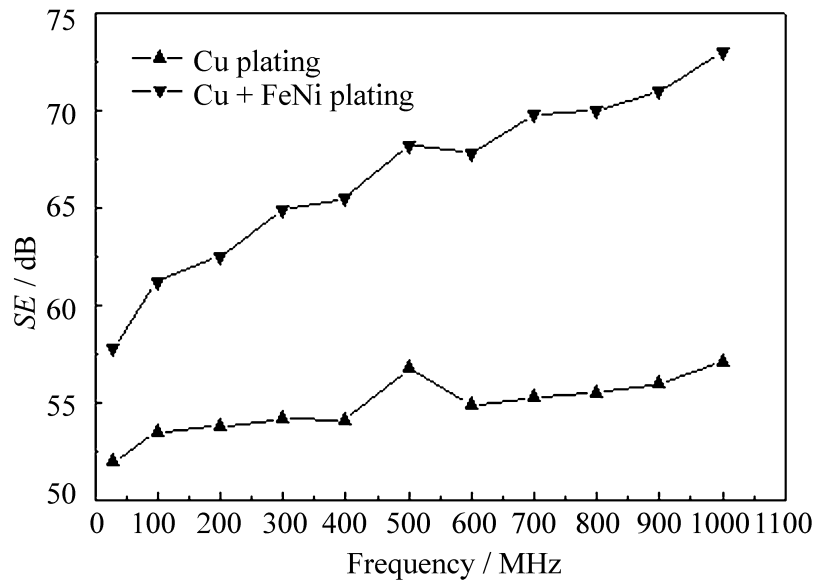


图 5　无纺布经不同镀层改性处理的屏蔽效能与频率关系曲线

Fig. 5　Relationship of shielding effectiveness vs. frequency on non-woven with different processes of plating modification

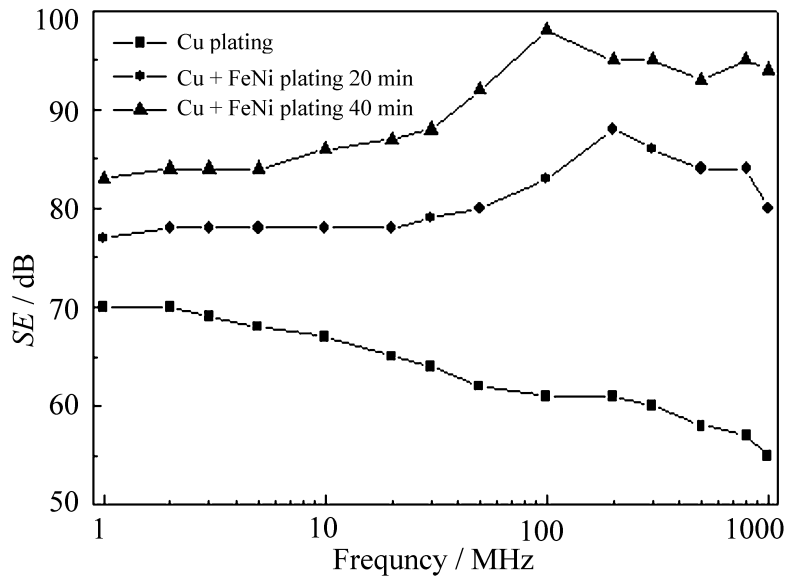


图 6　锦纶经不同镀层改性处理的屏蔽效能与频率关系曲线

Fig. 6　Relationship of shielding effectiveness vs. frequency on nylon with different processes of plating modification

此外，织物金属化保持了织物原有的物理特性。可以通过弯曲、折叠、粘接、缝制等手段制成任意几何形状的电磁屏蔽复合材料，有良好的应用开发前景。

4　结　论

(1) 提出了复合夹层屏蔽结构的模型，并用理论计算及实验测试的方法验证了它的正确性。

(2) 从材料的电磁屏蔽特性来说，具有复合夹层屏蔽结构的材料优于单层电磁屏蔽结构的，其电磁屏蔽效能增量(ΔSE)随入射电磁波的增加而增大。

(3) 对合成纤维织物(包括锦纶和涤纶针刺无纺布) 进行金属化改性可以制备出具有复合夹层结构的电磁屏蔽材料, 且化学镀铜脉冲电镀镍铁合金试样的 SE 值高于单一镀铜的。

(4) 对锦纶合成纤维织物进行镍铁合金脉冲电镀处理时, 其它工艺参数不变, 经 40 min 处理的试样比经 20 min 处理的 SE 值高出 5 dB～15 dB。

(5) 当入射电磁波频段为 1 MHz～1000 MHz, 对锦纶合成纤维织物进行化学镀铜脉冲电镀镍铁合金改性处理时, 可以制备出 SE 值≥90 dB(50 MHz～1000 MHz), 最高可达 98 dB 的夹层屏蔽结构改性复合材料。具体的工艺参数为: pH= 3. 5～4. 5, T= 55 ℃, 处理时间 40 min, 阴极平均电流密度 2×10^2 A/ m^2, 输出电压 10 V, 正负脉冲占空比 15 %～75 %, 脉冲波形为方波。

参考文献:

[1] 《高技术新材料要览》编辑委员会. 高技术新材料要览 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993: 499—504.

[2] 杜仕国, 高欣宝. 电磁屏蔽导电复合材料 [J]. 兵器材料科学与工程, 1999, 22 (6): 61—66.

[3] 涂铭旌, 黄婉霞, 陈家钊, 等. 电磁波屏蔽功能复合材料研究进展 [J]. 功能材料, 1998, 29(增刊): 3—6.

[4] 曾祥云, 李家俊, 马铁军, 等. 镀镍炭毡复合材料的微波吸收特性 [J]. 材料研究学报, 1998, 12 (2): 171—174.

[5] 材料屏蔽效能的测量方法 [S]. SJ 20524-1995.

[6] 闫 洪. 现代化学镀镍和复合镀新技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1999: 1—31.

[7] 张允诚, 胡如南, 向 荣. 电镀手册上册(第二版)[M]. 北京: 国防工业出版社, 1997: 622—626.

[8] 薛庆忠, 杨 渭. 考虑界面效应的金属-绝缘体复合材料的电导模型 [J]. 复合材料学报, 1997, 18 (3): 43—45.