NR/石墨粉微波屏蔽材料的研究

罗权 王真智
（华南理工大学高分子系，广州 510641）
古冠南 钟庆明
（化工部合成材料研究院，广州 510665）

摘要 研究了NR和几种导电性填料复合物的微波屏蔽效果以及填料的用量、电导率和试样厚度对微波屏蔽效果的影响。结果表明，NR/石墨粉复合物对微波屏蔽效果较好，当石墨粉用量为250份时，微波屏蔽效果达42 dB；复合材料的电导率大，微波屏蔽效果就好；当试样厚度为0.35 mm时，微波屏蔽效果达到该体系复合物的极限值（34 dB）；石墨粉在NR中的分散越均匀，复合物的微波屏蔽效果越好。

关键词 NR，石墨粉，微波屏蔽，电导率

微波是指波长在1～1 000 mm的电磁波。微波技术应用范围已扩大到诸如多路通讯、导航、电视、信息处理、医学理疗和家用电器等领域。微波防护是电磁屏蔽的重要内容，对微波辐射的防护也日益引起人们的重视。

微波的屏蔽效果是采用dB计量的[1,2]。根据应用需要及有关法规的要求，材料的屏蔽效果达到30～60 dB的中等屏蔽值时才认为有效[3]。最常用的微波屏蔽材料是铜丝网、铝网或其它金属网。这些金属网柔性差、相对密度大且价格昂贵，在实际使用中受到限制。填充复合型弹性屏蔽材料具有相对密度低、价格低、柔性好、易加工和便于大批量生产等优点，是微波屏蔽材料的另一发展方向。

近10年来，美国、日本等发达国家在高分子微波屏蔽材料，尤其是表层导电型屏蔽材料和填充导电型塑料屏蔽材料的开发和应用上都取得了很大进展[4～6]。我国在高分子电磁屏蔽材料的研究方面起步较晚，只有少数文章中提到导电高聚物在电磁屏蔽中的用途，而弹性微波屏蔽材料的研究则未见报道。

本课题对NR填充石墨粉复合物中填料用量、电导率和试样厚度等因素对微波屏蔽效果的影响进行了探讨。

1 实验

1.1 主要原材料

NR，一级品，海南产；石墨粉，化学纯，北京红星化工厂产品；铝粉，颜料级，深圳忠信公司产品；其它均为橡胶工业常用原材料。

1.2 仪器与设备

采用XK-160炼胶机按常规进行塑炼、混炼。用于混炼的NR需预先薄通20次，停放8 h后使用；采用LH-Ⅱ型硫化仪测定混炼胶的硫化特性，取t_{90}为正硫化时间；采用XLB-D 250 kN硫化机硫化试样，硫化温度为150 ℃，表压为14 MPa。

1.3 性能测试

胶料力学性能按GB 527—83，GB/T 528—92，GB/T 2941—91进行测定；微波屏

作者简介 罗权，男，1945年出生。副教授。1970年毕业于华南工学院（现华南理工大学）橡胶工学专业。主要从事橡胶、塑料工程的教学和科研工作。著有《橡胶与塑料工厂设备》、《橡胶塑料模具设计》等教材。已发表论文10余篇。

蔽性能采用美国 HP8756 Network Analyzer 测试，使用频率为 2.45 GHz；电导率采用广州半导体研究所产的 SDY-Ⅳ型四探针测试仪测定；扫描电镜使用日本日立公司的 HITA CHIS-550 扫描电子显微镜，放大倍数为 2 000。

2　结果与讨论

2.1　生胶

在 6 种常用橡胶 NR，BR，SBR(充油)，NBR，CR 和 EPDM 中分别填充 30 份补强剂后再分别加入 100 份细度为 100 目的铝粉，每种胶料采用各自的硫化体系和必要的助剂。6 种共混物配方编号依次记为 $1^{\#}$～$6^{\#}$，物理性能和微波屏蔽效果的测试结果如表 1 所示。

表 1　橡胶/铝粉共混物的物理性能及屏蔽效果

项　目	配方编号					
	$1^{\#}$	$2^{\#}$	$3^{\#}$	$4^{\#}$	$5^{\#}$	$6^{\#}$
微波屏蔽效果/dB	4.5	3.5	2.1	4.0	5.1	4.9
邵尔 A 型硬度/度	61	62	56	65	73	67
拉伸强度/MPa	4.4	2.7	4.1	6.3	5.2	4.5
扯断伸长率/%	580	440	790	690	540	520
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	9.6	12.0	10.5	12.1	12.0	11.3

从表 1 数据可见，填充 100 份铝粉后的 6 种胶料对微波屏蔽效果不明显，只有约 5 dB，没有实用价值。这可能是因为所加入的铝粉粒径太大且用量过少，铝粉粒子之间不能相互接触而形成导电网络，导电性能差所致。6 种橡胶的微波屏蔽效果相差不大，可见生胶品种对微波屏蔽效果影响不大。应该指出的是，30 份补强剂本来就偏低，再加入 100 份粗粒子铝粉后，使胶料的拉伸强度和撕裂强度降低，硬度增大。考虑到胶料的物理性能和加工性能以及价格因素，本研究决定以 NR 作为微波屏蔽材料的基材。

2.2　填料

导电性填料按形状分为颗粒状、箔片状和纤维状 3 种。颗粒状填料具有成本低、易加工和性能稳定等优点。本研究仅对颗粒状导电填料进行试验。

以 NR 为基材设计了 $14^{\#}$～$18^{\#}$ 一组配方，分别加入 100 份不同的导电填料和防射线填料进行对比。复合物的拉伸强度和微波屏蔽效果如图 1 所示。

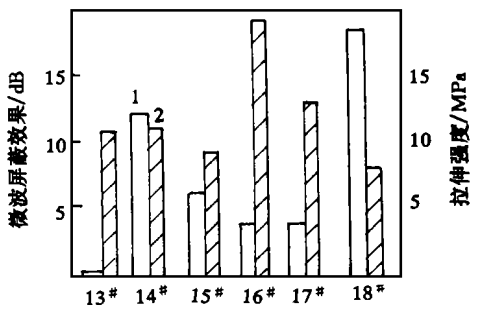


图 1　不同填料对复合物拉伸强度和微波屏蔽效果的影响

$13^{\#}$—空白对比；$14^{\#}$—铝粉；$15^{\#}$—铜粉；$16^{\#}$—四氧化三铅；$17^{\#}$—硫酸钡；$18^{\#}$—石墨粉。

1—微波屏蔽效果；2—拉伸强度

从图 1 可以看出，$18^{\#}$ 配方试样的微波屏蔽效果明显优于其它几个配方的试样，接近 20 dB。这是由于石墨粉的化学性能较低，在加工过程中不会与生胶及其它配合剂发生化学反应，能形成导电的三维网络结构，从而起到微波屏蔽的作用。$14^{\#}$ 试样的微波屏蔽效果(11.2 dB)明显好于表 1 中 $1^{\#}$ 试样(4.5 dB)。这是由于 $14^{\#}$ 试样填充的细度为 400 目的铝粉在胶料中容易分散和搭接形成导电网络结构所致。填充铜粉的 $15^{\#}$ 试样屏蔽效果只有 6.5 dB，这可能是由于在胶料硫化过程中，铜粉很快与硫黄等配合剂发生化学反应，在铜粉颗粒表面生成了不良的导电层，妨碍电流在铜粉颗粒间的流动，从而导致微波屏蔽效果较差。

众所周知，将四氧化三铅和硫酸钡等重金属盐加入胶料中，制作 X 射线防护服等医用橡胶制品，其防护效果显著。但在本组试验中，它们对微波的屏蔽效果很不理想。

16#和17#试样的微波屏蔽效果都不超过5 dB。这是由于微波的波长与X射线的波长(10～10^{-4} nm)不同,两者的屏蔽机理也不同,微波主要依靠材料导电性能吸收能量,而X射线防护是依靠重金属原子的振动吸收能量。

从图1可知,不同填料具有不同的微波屏蔽效果,按其作用大小依次为:石墨粉、铝粉、铜粉、四氧化三铅和硫酸钡。

2.3 石墨粉填充量

在NR中分别填充100,150,200,300,350和400份石墨粉,试样厚度取0.4 mm。复合物试样的微波屏蔽效果和拉伸强度如图2所示。

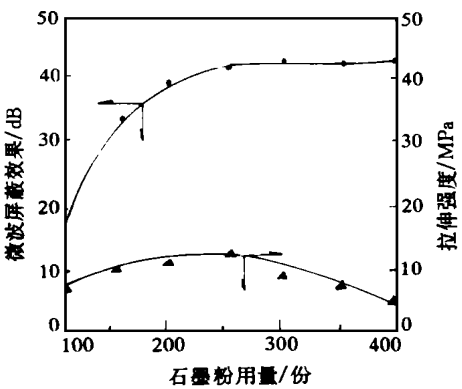


图2 石墨粉用量对微波屏蔽效果和拉伸强度的影响

从图2可以看出,随石墨粉用量的增大,在100～200份范围内微波屏蔽效果增幅很快(从18 dB增至36 dB),石墨粉用量在250份时微波屏蔽效果达到最高值(42 dB),超过250份后曲线变得平坦,微波屏蔽效果不再增大。这说明石墨粒子在胶料中形成的三维网络密度随石墨粉用量的增大而增大,但当石墨粉用量达到一定值,导电网络密度达到一定程度以后,再增大石墨粉用量网络的密度也不会再增大。从图2中的拉伸强度曲线可以看出,随着石墨粉用量的增大,复合物的拉伸强度在小于250份时略有上升,大于250份以后缓慢下降。这是由于石墨粉本身的补强性不大所致。综合考虑,石墨粉用量以200～250份为宜。

2.4 电导率

为探讨NR/石墨粉复合物电导率与微波屏蔽效果的关系,对18#配方复合物试样进行电导率测试,并与微波屏蔽效果进行对比。对比结果如图3所示。

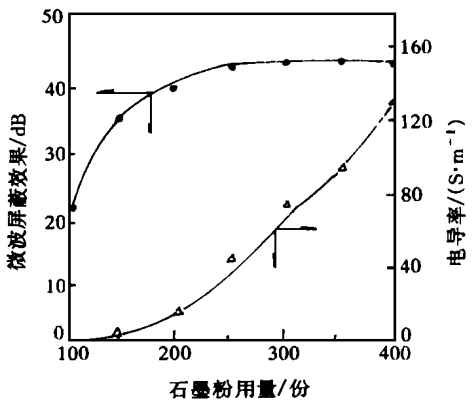


图3 电导率与微波屏蔽效果和石墨粉用量的关系

从图3可以看出,随着石墨粉用量的增大,复合物的电导率相应增大,电导率高,微波屏蔽效果就好。当复合物体积电阻率(体积电阻率=1/电导率)为0.01 Ω·m时,微波屏蔽效果近30 dB,说明复合物的电导率与微波屏蔽效果有明显的相关性。

2.5 试样厚度

填充150份石墨粉,采用模压方法制得从0.1 mm至0.5 mm不同厚度的复合物试样,测试其微波屏蔽效果。复合物厚度与微波屏蔽效果的关系如图4所示。

从图4可知,试样厚度从0.15 mm增大至0.35 mm时,微波屏蔽效果随试样厚度的增大而增大,在0.35 mm处曲线有明显的转折点,然后随试样厚度的增大曲线变得较为平坦,微波屏蔽效果达到了该体系复合物的极限值(34 dB)。这说明试样厚度增大到一定值后,微波屏蔽效果不再增大。这个结果对实际工程应用具有重要的意义,只要保证

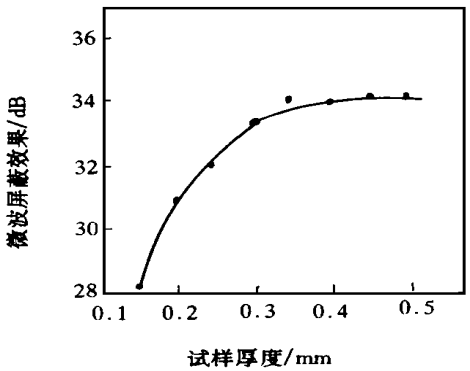


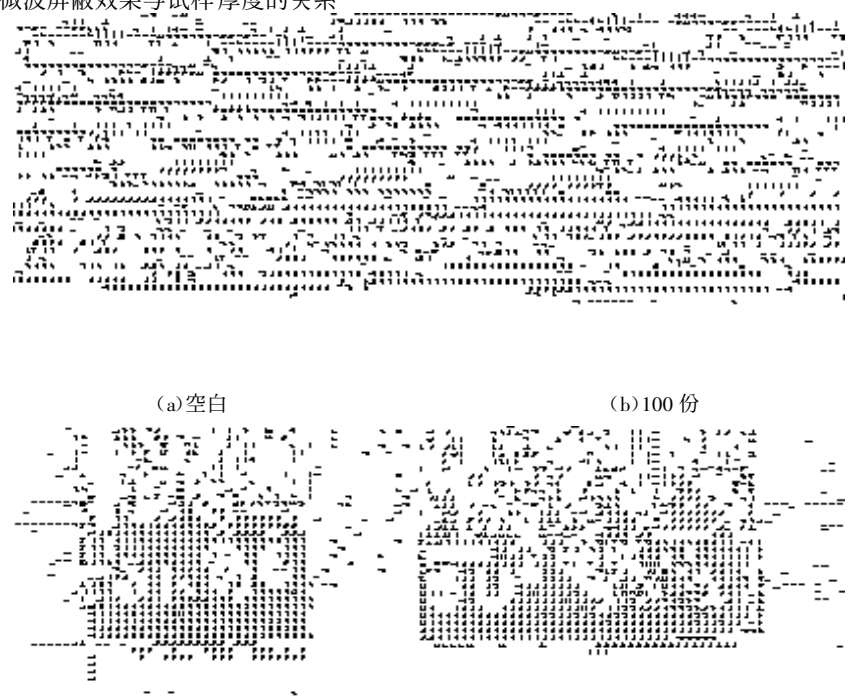
图 **4**　微波屏蔽效果与试样厚度的关系

足够的力学性能,没有必要选用过大的厚度,这在经济成本和加工使用方面都很有利。

2.6　电镜分析

对填充 100, 200 和 300 份石墨粉的 3 个配方试样和空白对比配方试样切片后,用扫描电镜观察石墨粉在胶料中的分散状态,电镜照片如图 5 所示。

从图像照片可以发现,随石墨粉用量的增大,石墨粉分散越来越均匀。石墨粉在胶料中的分散状态从 100 份的"孤岛"结构逐渐变化为 300 份时的网络结构,这时,石墨粒子



(a)空白　　(b)100 份

(c)200 份　　(d)300 份

图 **5**　不同石墨粉填充量复合物的扫描电镜照片

团的直径为 5 ~ 10 μm,分布在胶料中形成均匀的导电网络结构。这种均匀导电网络结构的形成有助于在相互搭接的石墨粒子间跳跃、流动,提高试样的导电性能,增加微波屏蔽效果。

3　结论

NR/石墨粉复合物对微波屏蔽效果较好,石墨粉填充量以 200 ~ 250 份为宜,当石墨粉用量为 250 份时,微波屏蔽效果达 42

dB; 电导率与微波屏蔽效果有相关性, 电导率大, 微波屏蔽效果好; 石墨粉填充量为150份, 试样厚度为0.35 mm时微波屏蔽出现极限值(34 dB); 扫描电镜照片表明, 石墨粉用量越大分散越均匀, 有利于提高微波屏蔽效果。

致谢 本研究在微波屏蔽测试中得到华南理工大学电子与信息工程系赖声礼教授的帮助和指导, 在此表示感谢!

参考文献

1 梅庆祥. 抗电磁波干扰屏蔽塑料. 化工新型材料, 1987, 15(3): 1
2 贺 福. 屏蔽电磁干扰的新型材料. 化工新型材料, 1988, 16(9): 1
3 杜仕国. 电磁屏蔽材料的现状与发展. 化工新型材料, 1995, 23(4): 12
4 杜仕国. 屏蔽电磁干扰塑料及其开发方向. 塑料科技, 1995(2): 1
5 钱鸿元. 导电高分子材料进展(下). 化工新型材料, 1984, 12(4): 1
6 韩延辉, 黄 丽, 徐定宇. 导电高分子材料的应用. 塑料, 1995, 24(2): 14

收稿日期 1997-12-24

Study on Microwave Shielding of NR/Ground Graphite

Luo Quankun and Wang Zhenzhi
(South China University of Technology 510641)
Gu Guannan and Zhong Qingming
(Research Institute of Synthetic Materials 510665)

Abstract The effect of the conductive filler type, loading level and conductivity and the shield thickness on the effectiveness of microwave shielding was investigated. The results showed that NR/ground graphite composite was a better shielding material and 42 dB of microwave shielding effectiveness was obtained with 250 phr of ground graphite in the composite; the higher conductivity of the composite, the better effectiveness of microwave shielding; 34 dB of upper limit microwave shielding effectiveness was obtained with 0.35 mm of shield thickness; and the more uniform dispersion of ground graphite in the composite, the better microwave shielding effectiveness.

Keywords NR, ground graphite, microwave shielding, conductivity

水压机组高压密封件通过技术鉴定

化工部北京橡胶工业研究设计院等单位共同研制的水压机组用橡胶高压密封件, 于1998年1月6日在北京通过化工部组织的技术鉴定。

该产品主要用于重型机械2 500 t水压机组高压容器生产线各系统的高压密封。经专家严格考评认为, 该产品解决了以往耐高压橡胶密封件在结构设计、模具设计与加工、配方及生产工艺等方面的技术难题。经装机实际使用, 用户反映良好, 产品的使用性能达到了德国进口同类产品水平。该产品的研制成功, 实现了进口水压机组橡胶配件的系列化和国产化, 缩短了配件供货周期, 大幅度降低了费用。随着我国重型机械工业及高压容器的发展, 该产品的市场前景广阔。

(化工部北京橡胶工业研究设计院 傅兴义供稿)