

高导电聚苯胺薄膜的制备及其电磁屏蔽性能的研究*

宋月贤¹ 王红理² 郑元锁¹ 徐传铤³

(¹ 西安交通大学环境与化工学院 西安 710049)

(² 西安交通大学理学院 西安 710049)

(³ 西安交通大学电气学院 西安 710049)

摘 要 随着电器制品、电子器件的商用、军事用和科学应用的迅速增长,产生了亟待解决的电磁干扰(也称作电磁环境污染)问题,电磁干扰屏蔽日益受到关注.本文从聚苯胺掺杂工艺角度出发,通过改变掺杂剂用量和溶剂种类,制备出高导电的聚苯胺薄膜,并对其电磁屏蔽特性进行了初步的测试与理论分析,将屏蔽效能的实测结果与理论计算值进行了比较.

关键词 聚苯胺, 掺杂, 导电聚合物, 电导率, 电磁屏蔽

导电聚合物在电子领域和光电子领域有广泛的用途.典型的本征导电聚合物有聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩和聚苯胺(PANI).其中,聚苯胺由于其结构多样化、环境稳定性好、易加工、价格低廉以及特殊的掺杂机制而成为导电聚合物的研究热点.聚苯胺有许多独特的性能,使它在技术上显示了极大的应用前景,尤其是在微波吸收和电磁干扰(EMI)屏蔽方面^[1].

随着电器制品、电子器件的商用、军事用和科学应用的迅速增长,电磁干扰,也称作电磁环境污染问题日渐严重,电磁干扰屏蔽日益受到关注.近年来,研制、开发电磁屏蔽材料成为人们所关注的一个重要课题.常用的屏蔽材料有典型的金属(如铜、铝)和导电复合材料.典型的金属有优良的力学性能,然而它们也有缺点,如重量大、易腐蚀,做屏蔽材料的加工性差.导电聚苯胺具有重量轻、韧性好、易加工、电导率易于调节的优势,用它做电磁干扰屏蔽材料可以弥补典型金属的缺陷,是导电聚合物中最有商业应用前景的材料.

从电磁屏蔽效能理论来讲,材料的厚度、电导率、介电常数、介电损耗等许多因素对屏蔽效能(SE_T)都有影响,影响导电聚合物屏蔽效能的主要因素是材料的导电和介电特性,而有关这方面的研究工作,国内较少有报道.因此,本文从聚苯胺掺杂工艺角度出发,研制出高导电的聚苯胺薄膜,并对其在微波频率下的屏蔽性能进行了初步的测试,将屏蔽效能的实测结果与理论计算值进行了

比较分析.

1 实验部分

1.1 本征态聚苯胺的制备

采用 $K_2Cr_2O_7/HCl$ 溶液体系合成掺杂态聚苯胺^[2](PANI-HCl),将所得到的产物,用8%的氨水在室温下脱掺杂16 h,减压过滤,并用1.0 mol/L氨水洗至滤液检不出 Cl^- 为止,再用去离子水、甲醇洗至滤液无色,产物真空干燥(约60℃),即得本征聚苯胺(EB).

1.2 研磨混合-溶剂促进法聚苯胺的掺杂

将本征态的 PANI 过200目筛后,同樟脑磺酸(CSA)按一定比例,置于玛瑙研钵中研磨,待充分混匀后,加入适量溶剂,再研磨一定时间,挥发除去溶剂,研磨即得掺杂态聚苯胺粉末,或将所得溶液经离心后在玻璃板上浇注成膜,在水中浸泡几分钟,得自支撑薄膜.

1.3 导电性能测试

将聚苯胺粉末过200目筛后压片或用溶液浇注成膜,用SDY-4型数字四探针测试仪对薄膜和压片样品的表面电阻、电导率进行了测量.该仪器由广州半导体材料研究所生产.

1.4 屏蔽性能测试

采用微波波导同轴传输线法来测定屏蔽效能,测量线是3 cm波导测量线,工作频率范围在8.2 GHz~12.4 GHz.测量装置框图如图1所示.

* 2000-04-25 收稿, 2001-06-26 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59983001);西安交通大学校科研基金资助项目(基金号 573011)

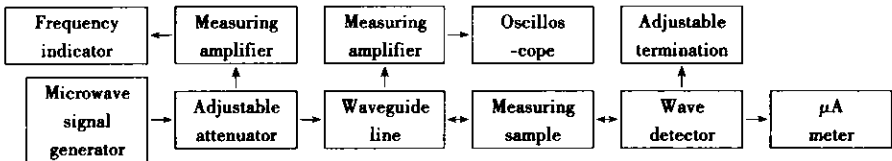


Fig.1 Waveguide device for measuring shielding efficiency

2 结果与讨论

2.1 研磨混合-溶剂促进法法掺杂聚苯胺的导电性

按照 1.2 方法,通过改变 PANI 与 CSA 的摩尔配比和所用溶剂(间甲酚 *m*-Cresol 和 *N*-甲基吡咯烷酮 NMP)制备导电聚苯胺,将所得产物压成圆片用于测电导率,结果如表 1 所示。

Table 1 Conductivity of polyaniline doped by mechanical method

EB/CSA molar ratio σ(S/cm)	EB/CSA molar ratio			
	1:0.3	1:0.4	1:0.5	1:0.6
<i>m</i> -Cresol	1.24	4.00	13.4	2.67
NMP	0.64	1.78	0.63	0.46

从表 1 的结果可以看出,使用间甲酚作掺杂溶剂,比 NMP 的掺杂效果好.这是因为间甲酚有二次掺杂效应^[3],它的作用是使“缠结”的 PANI 主链“扩展”开,使 PANI 主链的排列和构象发生变化,使 PANI 主链 π 共轭结构得到增强,而在溶剂除去后,主链的构象和排列仍保持不变,因此电导率较高,而 NMP 没有这种效应.另外,用间甲酚作溶剂,当 PANI 与掺杂剂 CSA 的摩尔配比达到 1:0.5 时,电导率达到最大值,这是与 PANI 导电性要好,其分子结构中氧化单元与还原单元必须是 1:1 相一致^[4],也就是说与理论掺杂率为 50% 相吻合。

2.2 薄膜的电导率

从目前文献中看到的樟脑磺酸掺杂的薄膜电导率最高^[3,5],因此本论文用樟脑磺酸对聚苯胺进行了掺杂.从作者过去的研究工作中得知^[2],用溶液法掺杂本征态粉末的最高电导率为 7.67 S/cm,而用机械研磨混合法掺杂的最高电导率为 13.4 S/cm,用机械法掺杂的电导率较高,而且用这种方法节省掺杂剂,使用溶剂较少,制备导电聚苯胺的效率较高,因此对这种方法进行了进一步的研究.用机械法掺杂制得薄膜,不同薄膜厚度的电导率、方块电阻如表 2 所示.从表 2 的结果可以看出,薄膜的电导率可高达 370 S/cm,可以满足电磁屏蔽材料对电导率大于 10 S/cm 的要求。

Table 2 Conductivity of the films with different thickness

Thickness (μm)	4	10	27	28	40	165	170
Surface resistance (Ω/sq)	19.5	5.6	1.0	1.0	1.0	0.2	0.2
Conductivity (S/cm)	128	178	370	357	250	33.3	29.4

2.3 薄膜的电磁屏蔽性能

美国联邦通讯委员会 FCC、国际无线电干扰专门委员会 CISPR 等标准中都阐述了有关电磁屏蔽效果的方法,但由于影响测定结果的因素较多,目前国际上没有完全统一的测量方法.应用较多的方法有屏蔽室法、同轴传输线法及“盒子法”等。

本论文采用微波波导同轴传输线法来测定屏蔽效能(SE_T),测量线是 3 cm 波导测量线,工作频率范围在 8.2 GHz ~ 12.4 GHz,对不同厚度自支撑薄膜样品的电磁屏蔽效能进行了初步的测量.选用厚度为 5 ~ 20 μm 的薄膜,从表 2 中可以看出,电导率在 128 ~ 370 S/cm 之间.薄膜厚度用光学干涉法测得.本文做出了 4 种不同厚度的膜,屏蔽效能测试结果如表 3 所示.其中 5.3 μm 的膜为透明膜(对可见光而言),8.5 μm 的膜仍有一定透明度,而 11.8 μm 的膜不透明,对于厚度大于 18.1 μm 的膜,检波晶体已经测不出透过的微波,电磁波几乎完全被屏蔽掉,说明屏蔽效果相当不错。

Table 3 Shielding efficiency of conducting polyaniline films (f = 10 GHz)

Thickness(μm)	5.3	8.5	11.8	18.1
SE _T (dB)	21.6	29.6	32.3	No signal

当然,受测试仪器灵敏度限制,测试结果并不是说大于 18.1 μm 的膜就能完全屏蔽掉电磁波,因为测试结果受信号源功率的影响。

2.4 薄膜的电磁屏蔽效能的理论计算

由于信号源与屏蔽体的距离 $r > \lambda/2\pi$ ($\lambda = 3$ cm),所以本屏蔽效能测试方法属于远场条件下的测试.下面根据远场理论来计算薄膜的屏蔽效能,并与表 3 中的实测数据进行比较.按远场理论,屏蔽效能可按下式进行计算^[6]:

$$SE_T = 20\lg[1 + Z_0\sigma d/2](\text{dB}) \quad (1)$$

其中 $Z_0 = 377 \Omega$ 为自由空间的阻抗, σ 和 d 分别为屏蔽体的电导率和厚度. 根据公式(1)得到表 4 数据, 从表 4 中可以看出理论计算值与表 3 实际测量数据非常符合. 表 3 实测数据与表 4 计算值与薄膜厚度的关系如图 2 所示.

Table 4 The theoretical values of shielding efficiency of conducting polyaniline

Thickness(μm)	5.3	8.5	11.8	18.1	28	40
Conductivity(S/cm)	130	165	193	278	357	250
Calculated SE_T (dB)	22.9	28.8	32.9	39.6	45.5	45.6

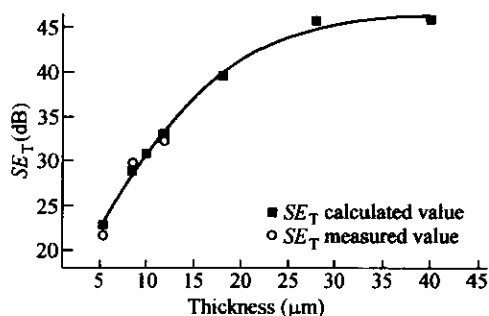


Fig. 2 Thickness dependence of total shielding efficiency (SE_T) of highly conducting polyaniline films

根据美国 FCC 标准, 军用电磁屏蔽材料的屏蔽效能要求达到 80 dB 以上, 民用电磁屏蔽材料的屏蔽效能要求达到 40 dB 以上^[7,8]. 从表 4 数据可知, 通过增加薄膜的厚度, 按远场屏蔽理论估算, 高导电聚苯胺薄膜厚度超过 20 μm 时, 屏蔽效能即可大于 40 dB, 可以满足民用标准. 因为电磁屏蔽效能随材料厚度增加而增加缓慢, 总的屏蔽效能包括反射、吸收及多次反射和吸收的附加效应, 当厚度增加时, 反射基本不变, 只有吸收有一定增加. 如对于有机磺酸掺杂的聚苯胺, 当厚度为 26 μm 时, 屏蔽效能为 36 dB, 所用膜的电导率为 150 S/cm; 当厚度增加到 80 μm 时, 屏蔽效能达到 70 dB^[7,8], 所用拉伸薄膜电导率为 560 S/cm. 我国华因科技有限公司所研制的屏蔽 (PB) 系列电磁涂料^[9] 在 80 μm 时, 屏蔽效能达到 40 ~ 60 dB, 但由于其中掺有金属粉末, 因而比重较大, 达 2.1 g/cm³. 而在应用过程中, 总是希望材料越薄越轻越好. 本文所制备的聚苯胺薄膜的密度约为 1.2 g/cm³, 比掺有金属粉末的复合型电磁涂料的密度小.

REFERENCES

- 1 Song Yuexian(宋月贤), Wei Wei(韦玮), Zheng Yuansuo(郑元锁), Xu Chuanxiang(徐传骥). Chinese New Chemical Materials(化工新型材料), 2000, 28(9): 3 ~ 7
- 2 Song Yuexian(宋月贤), Wang Hongli(王红理), Zheng Yuansuo(郑元锁), Wei Wei(韦玮), Xu Chuanxiang(徐传骥). Chinese Insulating Materials(绝缘材料), 2001, 34(2): 36 ~ 39
- 3 MacDiarmid A G, Epstein A J. Synth Met, 1994, 65: 103 ~ 116
- 4 Wang Fusong(王佛松), Wang Lixiang(王利祥), Jing Xiabin(景遐斌). Journal of Wuhan University(武汉大学学报), 1993, 36(9): 65 ~ 73
- 5 MacDiarmid A G, Epstein A J. Synth Met, 1995, 69: 85 ~ 92
- 6 Shacklette L W, Colaneri N F, Wessling B. J Vinyl Techn, 1992, 14(2): 118 ~ 122
- 7 Joo J, Epstein A J. Phys Rev Lett, 1994, 65(18): 2278 ~ 2280
- 8 Lee C Y, Song H G, Epstein A J. Synth Met, 1999, 102: 1346
- 9 The purpose and significance of development and production on electromagnetic shielding and absorbing coatings, Chinese electromagnetic compatibility net. <http://www.emcchina.com/article/pingbi/8.htm>

PREPARATION OF HIGH CONDUCTING POLYANILINE FILMS AND STUDY ON THEIR ELECTROMAGNETIC SHIELDING PROPERTIES

SONG Yuexian¹, WANG Hongli², ZHENG Yuansuo¹, XU Chuanxiang³

(¹ Chemical Engineering School, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(² School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(³ Electrical Engineering School, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract The increasing use of commercial, military, and scientific electrical products and electronic devices has raised the problem of electromagnetic interference (EMI), also called electromagnetic environmental pollution, so there is an increased interest in EMI shielding. By use of mechanical mixing doping method, highly conducting polyaniline films were prepared by the variation of dopant loading and solvent types. When dopant camphor sulphonic acid/emeraldine base repeat unit molar ratio is 0.5/1, the conductivity of doped PANI is maximum. The conductivity results show that using *m*-cresol as solvent is better than *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP). The mechanical mixing doping method is better than other doping methods. It employs less solvent and less dopant. The maximum conductivity of the prepared films is up to 370 S/cm. The total shielding efficiency (SE_T) of highly conducting polyaniline films was measured at 10 GHz of microwave frequency. The dependence of SE_T on thickness of polyaniline films was studied. When the thickness of the film is 18 μm , the calculated SE_T is up to 40 dB. The SE_T result shows that the electromagnetic shielding property of highly conducting PANI film can meet the desire of commercial standard. Electromagnetic shielding efficiencies of films with different thickness are calculated by the far-field shielding theory. The practical measured SE_T values are compared with the calculated values. It is found that the measured SE_T values are very consistent with the theoretically calculated ones.

Key words Polyaniline, Conducting polymer, Doping, Conductivity, Electromagnetic shielding