

Study on Preparation and Performance of Graphite-Based Electromagnetic Shielding Environmental Protection Coating

Weijun Chen, Kai Zheng

The 33rd Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan Shanxi
Email: chenweijun9380@163.com

Received: Mar. 26th, 2020; accepted: Apr. 10th, 2020; published: Apr. 17th, 2020

Abstract

A graphite-based electromagnetic shielding environmental protection coating was prepared by using high-speed dispersion method with water-based acrylic resin as the matrix and graphite and carbon black as the conductive fillers. The influences of dispersants, conductive fillers and thickness of coating on electrical conductivity were discussed. The results show that the coating has excellent adhesion performance and the shielding effectiveness is more than 30 dB in the frequency range of 30 MHz to 18 GHz, which has the effect of shielding electromagnetic radiation.

Keywords

Electromagnetic Shielding Coating, Electrical Conductivity, Conductive Fillers

石墨基电磁屏蔽环保涂料制备及其性能研究

陈玮君, 郑 凯

中国电子科技集团公司第三十三研究所, 山西 太原
Email: chenweijun9380@163.com

收稿日期: 2020年3月26日; 录用日期: 2020年4月10日; 发布日期: 2020年4月17日

摘 要

本文以水性丙烯酸树脂为基体, 以石墨、炭黑为导电填料, 采用高速分散的方法制备了石墨基电磁屏蔽环保涂料, 分别探讨分散剂、导电填料、涂层厚度对该涂料导电性能的影响规律。结果表明: 采用本方法制备的涂料附着性能优良, 在30 MHz~18 GHz频率范围内屏蔽效能可在30 dB以上, 具有屏蔽电磁辐射的效果。

关键词

电磁屏蔽涂料, 导电性能, 导电填料

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

电磁屏蔽涂料是一种在高分子树脂材料中添加导电、导磁或导电-导磁填料, 并涂覆于工程塑料、玻璃钢、木材、墙面、砖石等非金属材料表面, 对电磁波进行屏蔽的功能性涂料, 因其制备工艺简单、成本低、可在不规则形状上涂覆, 电磁屏蔽涂料在屏蔽材料领域应用占比最高, 占整个屏蔽材料的 70% 以上[1]。但是传统电磁屏蔽涂料以溶剂型为主, 涂料的 40% 以上为有机溶剂, 在使用过程中挥发出大量有机化合物(VOC), 对环境造成污染、对人类健康造成损害[2]。而水性电磁屏蔽涂料以水性胶黏剂作为基材, 以水作为分散介质[3], 降低有机物含量, 对非金属部件提供有效电磁防护的同时, 满足环保要求。

石墨等碳系导电填料由于其具有耐环境性能优良、成本低等优势, 近来成为水性电磁屏蔽涂料用导电填料的研究热点。本文则以水性丙烯酸树脂为水性胶黏剂, 以石墨、炭黑为导电填料, 制备石墨基电磁屏蔽环保涂料, 并对影响该涂料导电性能及电磁屏蔽性能的因素进行分析, 甄选在本实验条件下的最优配制方案。

2. 实验部分

2.1. 主要原材料及仪器

主要原材料: 水性丙烯酸乳液 BA-201, 北京东联; 片状石墨粉(200 目)、超导电炭黑(粒径 15 nm)、分散剂、消泡剂, 市售; 蒸馏水, 自制。

主要仪器: 高速分散机, 喷枪, 数显鼓风干燥箱, 宽带电阻表, 测厚仪。

2.2. 涂料制备过程

2.2.1. 涂料配方

石墨基电磁屏蔽环保涂料配方见表 1。

Table 1. Graphite-based electromagnetic shielding environmental protection coating formula

表 1. 石墨基电磁屏蔽环保涂料配方

原材料	质量百分比/%
水性丙烯酸乳液	25~35
片状石墨粉	15~25
超导电炭黑	4~10
分散剂	0.5~1
消泡剂	0.05~0.15
蒸馏水	38~48

2.2.2. 涂料制备过程

本文研究分散剂含量、导电填料含量、涂层厚度对涂层导电性能的影响规律, 为了排除制备工艺的影响, 本试验中制备工艺为: 使用高速分散机对涂料混合体系进行分散, 分散速度为 600 r/min~800 r/min, 分散时间为 2~3 h。

涂料具体制备过程为:

将石墨、炭黑、分散剂、蒸馏水预先搅拌, 搅拌均匀后, 在其中加入水性丙烯酸乳液和消泡剂, 然后将混合物置于高速分散机下, 调节合适转速, 控制分散时间, 制得石墨基电磁屏蔽环保涂料。使用喷枪将所得涂料喷涂于 ABS 塑料板, 并放置于数显鼓风干燥箱中, 在 80℃ 下干燥 30 min, 然后对其进行第二遍喷涂, 喷涂结束后, 重复上述干燥步骤。

2.3. 性能测试

2.3.1. 微观形貌

采用扫描电子显微镜(SEM)分析涂层微观形貌结构, 观察石墨、炭黑在涂层中的搭接性。

2.3.2. 附着力

依据 SJ/T 10674-1995 对涂层附着力进行测试, 具体为: 使用手术刀在涂层表面上, 按纵、横方向刻划二组相互垂直的刻线, 每组 6 条, 刻线间距为 1 mm, 深度达到 ABS 塑料板基材表面, 使用柔软的干刷子, 沿方格对角线方向各刷 5 次, 评定涂层附着力质量。

2.3.3. 表面电阻率

依据 GJB 2604 对涂层表面电阻率进行测试。

2.3.4. 屏蔽效能

依据 GB/T 12190-2006 对涂层屏蔽效能进行测试, 选取 8 个代表性的频点进行测试, 其中中频频段(1 MHz~1000 MHz)选取 30 MHz、100 MHz、450 MHz、1000 MHz, 高频频段(1 GHz~18 GHz)选取 3 GHz、6 GHz、10 GHz、18 GHz。

3. 性能研究

3.1. 分散剂添加量对涂层导电性能影响

石墨是一种表面含有大量极性基团的结晶性碳黑, 作为填料使用时较难分散、易絮凝[4]。因此, 使用石墨作为涂层的导电填料, 必须在配方体系中添加分散剂, 以使石墨均匀稳定地分散于水性树脂中, 本实验选用在水中易溶且分散能力较强的聚羧酸钠盐作为分散剂。

在水性丙烯酸乳液中添加 20% 石墨制备涂料基础体系, 在此基础体系中添加不同量的聚羧酸钠盐分散剂(0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%), 使用高速分散机在 700 r/min 的转速下分散 2 h 后制备涂层, 并将剩余涂料静置 48 h 观察其稳定性。从表 2 结果中可知, 当分散剂添加量为 0.6%~0.8% 时, 涂层表面电阻率较低且涂料体系比较稳定, 若分散剂添加量继续增加, 分散剂会在石墨颗粒上形成包覆层, 导致石墨颗粒之间的导电链接被破坏, 造成其表面电阻率反而增大。

Table 2. Effect of the amount of dispersant on the conductivity of the coating

表 2. 分散剂添加量对涂层导电性能影响

分散剂添加量/%	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
涂层表面电阻率/ Ω/\square	4.32	3.61	2.74	2.52	3.16
涂料稳定性	部分沉底	部分沉底	无沉底	无沉底	无沉底

3.2. 石墨、炭黑添加量对涂层导电性能影响

在水性丙烯酸乳液中添加不同量的石墨, 制备的涂层表面电阻率变化见图 1 所示。从图中可见, 当石墨添加量为 10% 时, 涂层表面电阻率下降较大, 当石墨添加量达到 15%~25% 时, 涂层表面电阻率继续下降并趋于稳定, 继续增加石墨添加量, 涂层表面电阻率则没有明显变化。这一现象完全符合“导电通路”理论, 即涂层材料中的石墨填料含量达到某一特定值时, 混合体系中石墨粉之间形成有效搭接, 可稳定的传导电流, 具有较好的导电性能, 该特定值被称作“渗滤阈值” [5]。但当石墨的添加量超过渗滤阈值后, 表面电阻率的变化则趋于缓慢, 因为石墨在涂料混合体系中添加量提高, 造成水性丙烯酸乳液的相对含量降低, 涂层粘结性能降低, 使石墨导电填料易脱落所致。因此, 本实验中, 石墨填料的渗滤阈值为 15%~25%。

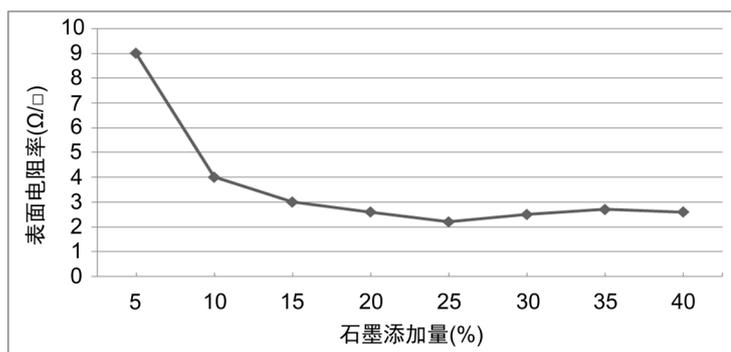


Figure 1. Graph of the effect of graphite addition on surface resistivity of coating

图 1. 石墨添加量对涂层表面电阻率影响曲线图

本实验中所用为片状石墨, 在较小添加量的情况下, 易搭接从而形成导电通路, 但片状石墨片与片之间不可避免会存在“孔洞”, 因此, 本实验中添加球形超导电炭黑以有效填补“孔洞”处, 促使涂料体系中形成立体导电网络, 从而保证涂层导电连续性。图 2 所示为在水性丙烯酸乳液中石墨添加量为 15%~25% 时, 添加不同量的超导电炭黑后涂层表面电阻率的变化情况, 从图中可知, 当超导电炭黑的添加量为 4% 时, 涂层表面电阻率急速下降, 当超导电炭黑添加量为 4%~10% 时, 涂层表面电阻率继续下降并趋于稳定。因此, 在丙烯酸乳液中添加 15%~25% 石墨及 4%~10% 超导电炭黑, 制得的涂层表面电阻率 $R_s \leq 1 \Omega/\square$, 其微观形貌见图 3 所示。从图中可知, 涂层中石墨和炭黑排列紧密, 形成完善的导电通路。

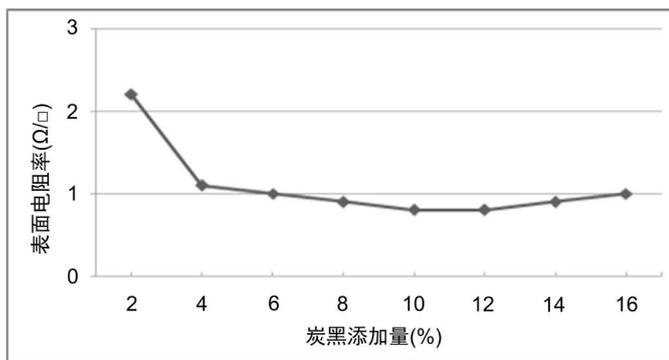


Figure 2. Graph of the effect of superconducting carbon black addition on surface resistivity of coating

图 2. 超导电炭黑添加量对涂层表面电阻率影响曲线图

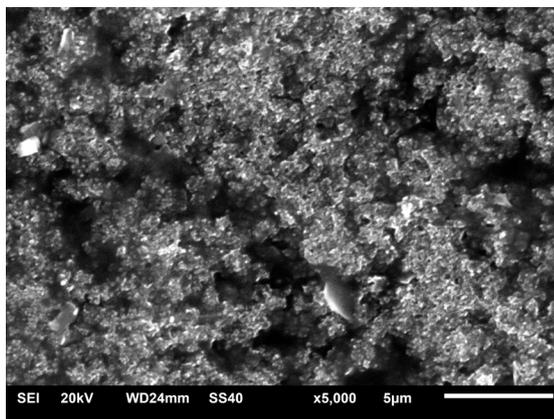


Figure 3. Microstructure of coating

图 3. 涂层微观形貌

3.3. 涂层厚度对涂层导电性能影响

从表 3 所示结果中可知, 本实验中涂层表面电阻率随涂层厚度增加而降低, 当涂层厚度为 80 μm 时, 涂层表面电阻率已较低, 继续增加涂层厚度, 涂层表面电阻率下降缓慢。这是由于涂层较薄时, 导电粒子仅仅在二维的平面上形成导电网络, 当涂层增大到一定厚度时, 导电粒子呈现出立体分布, 导电网络增多则使涂层导电能力大大提高, 继续增加涂层厚度, 由于立体网络已形成, 所以涂层导电性能提高缓慢[6]。

Table 3. Effect of coating thickness on the conductivity of coating

表 3. 涂层厚度对涂层导电性能影响

涂层厚度/ μm	40	60	80	100	120	150
涂层表面电阻率/ Ω/\square	2.32	1.24	0.87	0.73	0.69	0.54

3.4. 涂层附着力测试

依据 SJ/T 10674-1995 《涂料涂覆通用技术条件》中划格法对涂层附着力进行测试, 测试结果见图 4 所示, 涂层无脱落现象, 该涂层材料附着性能优良。

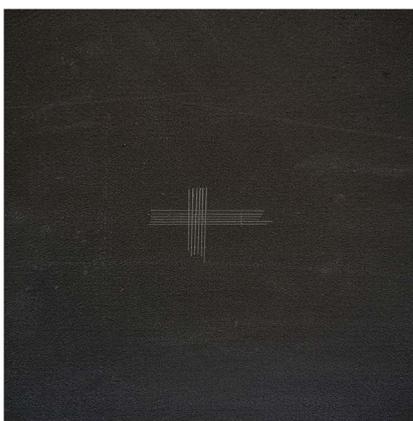


Figure 4. Test results of coating adhesion

图 4. 涂层附着力测试结果图

3.5. 涂层电磁屏蔽性能

依据 GB/T 12190-2006《电磁屏蔽室屏蔽效能的测量方法》对涂层电磁屏蔽性能进行测试, 测试结果见图 5 所示。从图 5 中可以看出, 本实验中制备的石墨基电磁屏蔽环保涂料对频率在 30 MHz~18 GHz 内的屏蔽效能在 30 dB 以上, 具有屏蔽电磁辐射的效果。

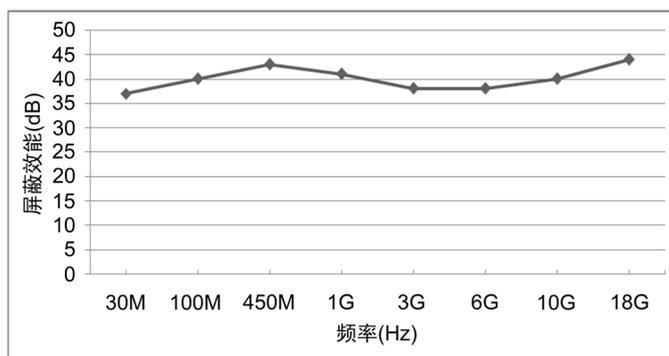


Figure 5. Graph of shielding effectiveness test results of graphite-based electromagnetic shielding environmental protection coating

图 5. 石墨基电磁屏蔽环保涂料屏蔽效能测试结果曲线图

4. 结语

在石墨基电磁屏蔽环保涂料中添加少量球形炭黑, 可有效提高涂料导电性能, 按照本实验配方及成型工艺制备的涂料, 附着性能良好, 且在 30 MHz~18 GHz 频率范围内屏蔽效能达 30 dB 以上, 具有很好的电磁防护能力。

参考文献

- [1] 燕枫. 纳米铁氧体/石墨烯基水性电磁屏蔽涂料的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- [2] 张庆之, 杜运波, 等. 水性电磁屏蔽涂料研究进展[J]. 台州学院学报, 2011, 33(6): 21-25.
- [3] 涂伟萍. 水性涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 12-15.
- [4] 何江川, 马榴强. 石墨/丙烯酸树脂电磁屏蔽涂料制备的初步研究[J]. 北京联合大学学报(自然科学版), 2005, 19(1): 63-66.
- [5] Vilcakova, J., Saha, P. and Quadrat, O. (2002) Electrical Conductivity of Carbon Fibres/Polyester Resin Composites in the Percolation Threshold Region. *European Polymer Journal*, **38**, 2343. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00145-3](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00145-3)
- [6] 汪桃生. 纳米石墨基导电复合涂料的制备及其电磁屏蔽性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 泉州: 华侨大学, 2006.