

文章编号: 1000-5013(2007)03-0278-04

纳米石墨基导电复合涂料的电磁屏蔽性能

汪桃生, 吴大军, 吴翠玲, 陈国华

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 以纳米石墨微片作为导电填料, 高分子树脂作为粘结剂, 制备高导电性复合涂料, 研究其电磁屏蔽等相关性能。探讨纳米石墨微片、基体树脂、表面改性剂、溶剂, 以及分散工艺和施工工艺对导电涂料的导电性及电磁屏蔽效能的影响。结果表明, 质量分数为 30 % 的纳米石墨微片, 质量分数为 5 % 的阳离子分散剂, 质量分数为 65 % 的丙烯酸树脂, 以及适量混合溶剂为较佳配方, 而以机械研磨辅以超声分散是较好分散工艺。通过该法制备得到的导电涂料, 其涂膜的表面电阻率低至 $0.6 \cdot \Omega \cdot \text{m}^{-1}$, 电磁屏蔽效能达到 38 dB (1.5 GHz)。

关键词: 纳米石墨微片; 导电涂料; 电磁屏蔽效能; 纳米复合

中图分类号: TM 153+.5; O 613.71

文献标识码: A

碳系导电涂料除了导电优良和热效率高以外, 还具有成本低、质轻、无毒、无害等优点, 是导电涂料的重要分支。此外, 由于碳填料来源广泛, 价格低廉, 力学性能及抗环境能力强, 以其作为导电填料制成涂料, 具有加工简单、施工方便等优点, 因此, 多年来对碳系填料导电涂料的研究比较活跃^[1-5]。特别是近年来, 随着高结构性碳填料的开发, 如碳纳米管、碳纤维、纳米石墨微片(GNs)、超细炭黑等的出现, 以其作为导电填料受到越来越多的关注。本实验选用价格低廉的石墨作为原材料, 通过化学插层、微波膨胀、超声波粉碎技术, 将天然石墨制备成纳米石墨微片, 并以纳米石墨微片作为导电填料, 与基体树脂复合制得导电涂料。目前, 国内多侧重在纳米石墨微片基导电塑料的制备及其电性能的研究上^[6-7], 而以纳米石墨微片作为填料制备电磁屏蔽涂料却鲜有报道。本文采用共混工艺, 研制出高导电性复合涂料, 研究了石墨、基体树脂、表面改性剂处理纳米石墨微片、溶剂、分散工艺、施工工艺对导电涂料导电性的影响, 并对涂膜在 0.3 ~ 1 500 MHz 频段的电磁屏蔽性能进行了分析测试。

1 实验部分

1.1 主要原材料

丙烯酸树脂(NeoCryl B-805, NeoCryl B-808, 荷兰 NeoResins of Avecia Co.), 醇酸树脂, 环氧树脂, 天然鳞片石墨(直径为 500 μm , 厚度 10 ~ 20 μm , 碳的质量分数大于 99 %, 山东青岛石墨公司), 浓硫酸, 发烟硝酸, 高锰酸钾(化学纯), 表面改性剂, 溶剂(工业级)。

1.2 电磁波屏蔽涂料的制备

(1) 纳米石墨片的制备。根据文[8-9], 按 $V(\text{浓硫酸}) : V(\text{发烟硝酸}) = 4 : 1$ 的比例将两者混合后, 慢慢加入天然鳞片石墨中, 冷却控温并不断搅拌, 反应约 2 h 后, 水洗反应产物至中性。在 60 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干, 于微波炉内处理 15 ~ 30 s, 石墨快速膨胀, 得到外观呈蠕虫状的膨胀石墨(俗称石墨蠕虫)。往膨胀石墨中加入足量的乙醇溶剂, 浸润 10 h 以上, 然后置于超声波仪器中超声分散一定时间, 过滤分散液, 再将滤渣放置于真空干燥箱内, 以完全排除残余溶剂, 即可得到纳米石墨微片。该纳米石墨微片导电性好, 成无规则片状结构, 粒径为 0.5 ~ 20 μm , 微片厚度为 30 ~ 80 nm。(2) 纳米石墨片的预处理。按一定比例称取纳米石墨微片和表面改性剂, 加入丙酮溶剂, 搅拌, 浸润一定时间后, 置于恒温箱中烘干,

收稿日期: 2006-12-09

作者简介: 汪桃生(1982-), 女, 硕士研究生, 主要从事功能材料的研究; 通信作者: 陈国华(1964-), 男, 教授, E-mail: hdcgh@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20574025, 50373015)

待用. (3) 涂料的制备. 按一定比例称取纳米石墨微片和树脂, 加入溶剂, 搅拌, 浸润一定时间后, 研磨至分散均匀, 通过控制溶剂的量调节涂料产品至合适粘度即可.

1.3 导电性能测试

先用砂纸打磨工程塑料、聚氯乙烯等底材, 以溶剂清洗后, 晾干, 然后将上述制备的导电涂料涂刷其上, 得到导电涂层, 自然固化至实干. 采用对角线测试法 (GB 2604 - 96) 测试涂层的表面电阻率 (ρ_s).

1.4 电磁屏蔽性能测试

涂层的电磁屏蔽效能采用同轴线测试法 (ASTM D4935 - 99) 测试分析, 仪器采用 8714B 矢量网络分析仪 (美国 Agilent 公司), 同轴法兰双锥暗室 (江苏南京东南大学).

2 实验结果与讨论

2.1 涂层的导电性

2.1.1 导电填料 添加型导电涂料的导电过程, 是靠导电微粒提供自由载流子来实现的, 因而导电涂料的导电性取决于导电填料质量分数 w 和导电颗粒之间相互接近的程度. 表 1 是导电填料质量分数 w 对导电涂料涂膜导电性的影响. 表中, d 为涂膜厚度. 由表 1 可见, 涂料的导电性随着填料质量分数 w 的增加, 开始急剧提高, 当填料质量分数 w 达到 15 % 时, 复合体系已经具有相当好的导电性. 随着填料质量分数 w 的继续提高, 导电网络不断被完善, 导电性提高趋缓. 为了获得足够的导电性, 填料质量分数 w 必须达到 30 %. 在 w 为 30 % 的复合体系中, 内部石墨微片互相搭接形成很好的导电网络, 其扫描电子显微镜 (SEM) 如图 1 所示. 继续增加填料质量分数, 涂料的导电性提高很少.

2.1.2 基体树脂 基体树脂作为粘结剂, 是导电涂料的重要组成部分, 它的选取除了必要的物理性能的考虑外, 还要求与导电填料有良好的匹配性. 理论上说, 基体树脂的分子质量越大, 凝聚力就越大, 导电填料在其中的填充率就可以越高, 但相对分子质量 (M_r) 过大, 粘度就会增大, 势必会增加填充导电粒子之间接触的阻力, 从而降低导电性能. 表 2 是不同基体树脂对涂料导电性的影响, 样品填料质量分数均为 30 %. 由表 2 可见, 树脂对导电涂料的导电性影响很大, 丙烯酸树脂与石墨微片具有更好的匹配优势. 丙烯酸树脂作为粘结剂的漆膜表现也比较好, 平整不粗糙, 醇酸树脂次之, 而环氧树脂漆膜则应力大, 性脆.

2.1.3 表面改性剂 石墨是一种结晶性碳黑, 表面存在着大量的极性基团, 而本文制得的纳米石墨微片, 由于其粒径小、表面积大、表面能高, 作为导电填料, 极易发生团聚, 难于分散. 研究表明, 在填料种类和填料质量分数一定的情况下, 导电涂料的导电性取决于填料粒子在基体树脂中的分散均匀性和稳定性. 为了增加纳米添加物与聚合物的界面结合力, 提高纳米微粒的均匀分散能力, 需要对纳米粒子进行表面改性. 简单的方法就是添加表面改性剂, 即分散剂、偶联剂等. 本研究在涂料配方中分别引入了分散剂十二烷基磺酸钠 (Sodium Laurylsulfate, SDS)、壬基醚 (EO) 和偶联剂铝酸酯 (Aluminate Coupling Agent, ACA) 3 种表面改性剂, 并通过实验寻求合适的添加量, 制作了试样 (1 #, 2 #, 3 #), 与在涂料配方中未引入任何表面改性剂的试样 (4 #) 进行了比较, 如表 3 所示. 从表 3 中可见, 添加表面改性剂后, 涂

表 1 涂膜导电性与填料质量分数关系

Tab. 1 Relationship between graphite nanosheets content and its surface resistivity of coatings

$w / (\%)$	$\rho_s / \cdot \text{m}^{-1}$	$d / \mu\text{m}$
5	0.29×10^5	50
10	0.47×10^3	55
15	12.97	55
20	13.37	50
25	6.10	50
30	4.73	55
33	4.28	45
40	4.13	45

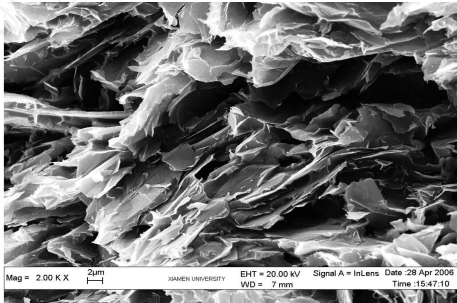


图 1 涂料的涂膜断裂面 SEM 图
Fig. 1 Section morphology of the coatings by SEM

表 2 不同基体树脂导电涂料的导电性
Tab. 2 Surface conductivities of coatings dispersing on polymer matrices

样品	M_r	$\rho_s / \cdot \text{m}^{-1}$	$d / \mu\text{m}$
NeoCryl B-805	85 000	4.73	55
NeoCryl B-880	90 000	11.37	55
E-44	210 ~ 240	51.50	45
醇酸树脂	20 000	59.51	40

膜的导电性都有一定程度的提高.这是由于表面改性剂中的极性段与石墨表面发生吸附作用,包括物理和化学吸附,从而在石墨片表面形成一包覆层,降低了石墨片之间的吸引力和凝聚力,使得纳米石墨微片不易发生团聚.同时,表面改性剂中的柔性段与基体树脂又能很好地相容,使得石墨微片在体系中获得了较好的分散稳定性,而填料的分散稳定性有利于提高导电涂料的导电性.这其中又以添加分散剂 SDS 得到的涂膜导电性最好,与未作任何处理的试样比较,导电性得到

了显著的提高.这可能是由于该法处理的纳米石墨中存在 - COOH 及 - OH 等大量的阴离子基团^[8],与 SDS 更容易产生吸附作用,从而使得导电填料在树脂基体中得到更好的分散.

2.1.4 其他因素 (1) 溶剂.溶剂对导电涂料的影响,主要在于它对成膜树脂的溶解力上.良溶剂对于产品的最终成膜性、流平性至关重要,同时树脂溶解性好,也有利于导电填料在树脂中的分散.最简单易操作的方法就是,根据溶解度参数相近的原则,树脂与溶剂的溶解度参数差值要小于 1.8.以丙烯酸树脂作为粘结剂为例,查表得到其溶解度参数 $r = 9.0 \sim 9.5$,我们选取醋酸丁酯和正丁醇等体积混合配制混合溶剂(其溶解度参数 分别为 8.5, 11.4),故而混合溶剂的溶解度参数 $m = 9.95$,树脂与混合溶剂的溶解度参数很接近.实验结果表明,该溶剂对丙烯酸树脂的溶解力很强,漆膜流平性良好.(2) 分散工艺.分散工艺直接影响了导电填料在树脂基体中的分散程度,因而对导电涂料的导电性影响也很大.实验研究了手工研磨、锥形磨研磨、超声分散、机械研磨加超声分散共 4 种分散工艺对终端产品导电性的影响.结果发现,机械研磨加超声分散得到的产品导电性最佳,超声分散次之,手工研磨效果最不理想.这在本实验室导电复合材料的制备及 Asma 等^[10]在石墨填料复合材料的制备研究中有同样的发现,而良好的分散有利于提高导电涂料的导电性.(3) 施工工艺.涂料要取得理想的效果,不但取决于其优良的性能,而且取决于优良的施工技术和施工技巧,否则,涂料自身的优良性能难以充分发挥.影响施工工艺的主要因素有以下两个方面.(a) 底材的处理.将底材先进行打磨、擦洗处理,干燥后再涂刷.毛糙的表面有利于涂料的附着.(b) 涂刷方式.根据涂刷方式的不同,我们调整产品的粘度进行施工.不同施工方法的涂膜的表面状态差异很大,喷涂表面比较均匀光滑,涂膜的耐膜性也较好.不过,对同样的涂料产品,采用不同的涂刷工艺得到的涂膜的导电性差异不大.

2.2 涂层的电磁屏蔽性能

碳系材料属于良导体屏蔽材料,其在高频电磁场的屏蔽作用主要取决于表面反射损耗,另外,石墨微片的纳米尺寸有利于提高其多次反射损耗^[11-13].根据 Schelkunoff 电磁屏蔽理论^[14],对良导体屏蔽材料而言,导电性越好,材料的电磁屏蔽效果就越好,这与本实验结果也是一致的,如表 4 所示.表中, S_E 为电磁屏蔽效能, f 为频率.由表 4 可见,涂层的导电性越好,材料的电磁屏蔽效能越大,屏蔽效果就越好.质量分数为 15 % 的导电涂料,其涂层电磁屏蔽性能接近 30 dB,可满足普通的民用要求.通过增加纳米石墨微片质量分数,可显著提高石墨基导电涂料的电磁屏蔽效能.根据 Schelkunoff 多层电磁屏蔽理论^[15],本试验制备了三明治型电磁屏蔽涂膜试样,涂层的电磁屏蔽性能达到了 41 dB.

3 结束语

(1) 石墨基导电涂料的导电性随着纳米石墨微片质量分数的增加而提高,当填料质量分数达到 15 % 以后,其导电性的提高趋于平缓.(2) 基体树脂、表面改性剂、溶剂、分散工艺、施工工艺对屏蔽涂层的导电性和电磁屏蔽效能均有一定程度的影响,尤其是表面改性剂(阳离子表面活性剂)处理纳米石墨

表 3 试样的制备配方

Tab. 3 Compositions for each coating

样品	w/ (%)					s/ · m ⁻¹
	GNs	SDS	EO	ACA	NeoCryl B-805	
1 #	30	5	-	-	65	4.73
2 #	30	-	2	-	68	6.00
3 #	30	-	-	2	68	63.75
4 #	30	-	-	-	70	92.60

表 4 涂料的电磁屏蔽效能和导电性的关系

Tab. 4 Shielding effectiveness depending on the conductivities of coating

w/ (%)	f/ MHz	S_E / dB	s/ · m ⁻¹
15	300	23.20	2.17
	1 000	26.10	
	1 500	28.06	
30	300	19.73	0.60
	1 000	20.08	
	1 500	37.85	
30	300	22.06	0.60/ 2.73
	1 000	31.14	
	1 500	41.03	

样品为双面样品.

微片导电填料后,能明显改善导电粒子在树脂基体中的分散稳定性,从而提高导电涂料的导电性。(3)电磁屏蔽涂料涂层的电磁屏蔽性能的变化与涂层的导电性一致,表面电阻率越小,电磁屏蔽性能值越大,单涂层涂膜的最佳电磁屏蔽性能达到 38 dB (1.5 GHz)。

参考文献:

- [1] 邓安平,桂恒清,陈世山,等. 导电涂料性能的研究[J]. 青岛海洋大学学报:自然科学版,1999,29(S1):226-228.
- [2] 严冰,邓剑如,吴淑清. 炭黑/聚氨酯泡沫导电复合材料的开发[J]. 化工新型材料,2002,30(9):26-29.
- [3] 刘际伟,高晓敏,刘金城. 导电石墨/丙烯酸的电磁屏蔽涂料的研制[J]. 涂料工业,1998,28(10):5-10.
- [4] CARROLL D L, CZERW R, WEBSTER S. Polymer-nanotube composites for transparent, conducting thin films[J]. Synthetic Metal, 2005,155(3):694-697.
- [5] AZIM S S, SATHEESH A, RAMU K K, et al. Studies on graphite based conductive paint coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2005,55(1):1-4.
- [6] CHEN Guo-hua, WENG Wen-gui, WU Da-jun, et al. Nonlinear conduction in nylon-6/ foliated graphite nanocomposites above the percolation threshold[J]. Journal of Polymer Science: Part B, Polymer Physics, 2004,42:155-167.
- [7] CHEN Guo-hua, WU Da-jun, WENG Wen-gui, et al. Dispersion of graphite nanosheets in a polymer matrix and the conducting property of the nanocomposites[J]. Polymer Engineering and Science, 2001,41(12):2148-2154.
- [8] CHEN Guo-hua, WENG Wen-gui, WU Da-jun, et al. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique[J]. Carbon,2002,42(4):753-759.
- [9] 吴翠玲,翁文桂,陈国华. 膨胀石墨的多层次结构[J]. 华侨大学学报:自然科学版,2003,24(2):147-150.
- [10] YASMIN A, LUO Jyi-jiin, DANIEL I M. Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites[J]. Composites Science and Technology,2006,66:1179-1186.
- [11] LUO Xiang-cheng, CHUNG D D L. Electromagnetic interference shielding using continuous carbon-fiber carbon-matrix and polymer-matrix composites[J]. Composites:Part B,1999,30(3):227-231.
- [12] WU Jun-hua, CHUNG D D L. Increasing the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon fiber polymer-matrix composite by using activated carbon fibers[J]. Carbon,2002,40(3):445-467.
- [13] YANG Shu-ying, KAREN L, AZALIA L, et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon nanofiber/LCP composites[J]. Composites:Part A, 2005,36:691-697.
- [14] 赖祖武. 电磁屏蔽的理论基础[M]. 北京:原子能出版社,1993:22-23
- [15] HAIM C, SHABTAY S, MONICA H. An iterative method for calculating the shielding effectiveness and light transmittance of multilayered media[J]. IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, 1993,35(4):451.

Preparation of Conductive Coatings Based on Graphite Nanosheets and Its Electromagnetic Shielding Property

WANG Tao-sheng, WU Da-jun, WU Cui-ling, CHEN Guo-hua

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: A conductive coatings based on graphite nanosheets (GNs) and resin has been developed. The preparation technology and the properties of the coatings were investigated. The effect of graphite nanosheets loading, matrix resin, surfactant, solvent, dispersion process, and coating process on the conductivity and shielding effectiveness of the coatings were discussed. The results showed the best component for the coating is: the loading of graphite nanosheets, cationic dispersant and thermoplastic acrylic resin were 30%, 5% and 65% by mass ratio respectively. The best dispersion process is: shear mixing with the aid of sonication. The surface resistivity of the conductive coating was only $0.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$, and its shielding effectiveness at 1.5 GHz was shown up to 38 dB.

Keywords: graphite nanosheets; conductive coatings; shielding magnetic shielding effectiveness; nanocomposites

(责任编辑: 黄仲一)