

基于电磁参数的多层电磁波屏蔽涂料研究^{* 1}

喻冬秀

(电子科技大学中山学院 化学与生物系, 广东 中山 528402)

摘要:在分析改性碳纤维和镍粉的复介电常数和复磁导率的基础上,进行复合电磁屏蔽涂层结构的设计,以实现频率小于1.5 GHz的电磁波屏蔽效能的提高.制备了改性碳纤维/丙烯酸酯类树脂和镍粉/丙烯酸酯类树脂的电磁屏蔽涂料.实验表明:对填料基本电磁参数的分析能优化多层屏蔽涂层的设计,依据电磁参数来调整各层屏蔽涂料所用填料,可实现逐层阻抗匹配和提高屏蔽效能.在频率小于1.5 GHz的低频区域,多层屏蔽涂层的最大电磁屏蔽效能可达30.5 dB,相对单层屏蔽涂层,提高了5.31 dB.

关键词:电磁屏蔽材料;复介电常数;复磁导率;电磁波屏蔽;改性碳纤维;镍粉

中图分类号: TB 34 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2010)04-0418-06

随着电子技术的高速发展,空间电磁辐射污染愈来愈严重,导致了诸多的危害,如对人体健康的危害、电磁干扰、电磁波信息泄密以及电磁环境污染等.采用电磁屏蔽材料对电磁波进行屏蔽,是减轻电磁辐射污染的有效途径之一^[1~3].为了更好地满足电子产品朝“轻、薄、短、小”的趋势发展以及对环保的高要求,电磁屏蔽涂料需具备涂层薄、质量轻、屏蔽效能(吸收为主)强等特点^[4],而传统的金属填料制备的单一涂层难以满足这一需求.因此,有必要对屏蔽涂料配方以及涂层结构进行集成设计.现有屏蔽材料多用电导率 σ 来表征材料的基本性能,指导屏蔽材料的设计^[5].但在交变电磁场作用下,材料的本构关系将发生变化,单以材料的电导率 σ 不足以指导新型高性能屏蔽材料的设计,用复介电常数(ε' , ε'')和复磁导率(μ' , μ'')更能衡量材料的基本性能.管登高等^[6]在理论上分析了材料阻抗、厚度和衰减常数的影响,并设计了低反射高吸收电磁屏蔽材料;司琼等^[7]利用传输系数研究了复合填料型涂料的低频屏蔽性能;C. P. Neo等^[8]应用材料的介电常数进行模拟,优化了碳纤维体系材料的吸波性能;何燕飞等^[9]使用

材料的电磁参数设计并研究了双层吸波材料.

本文在对填料的基本电磁参数分析下,借鉴吸波材料设计的思想和方法,利用阻抗匹配原理,设计了由阻抗匹配层、吸收层和反射层构成类似镜面的多层电磁屏蔽涂料,以提高涂层的屏蔽效能.实验采用质轻、导电性能优良的改性短碳纤维和改性镍粉作为填料,通过一定的制备工艺制备了电磁屏蔽丙烯酸酯类常温固化涂料.通过对填料基本电磁参数的分析,指导多层涂层的结构优化;调节不同涂层的填料含量来调控涂层之间阻抗匹配,使材料与空气界面处的波阻抗相匹配,材料内部阻抗呈渐变分布,从而实现逐层阻抗匹配,达到电磁波最大程度被吸收损耗,并为设计多层屏蔽材料提供参考依据.

1 涂层结构设计原理

根据Richard等^[10]提出的多层屏蔽材料屏蔽理论中提到的:

$$A = 8.686 \sum_{n=1,2,\dots} \alpha_n l_n, \quad (1)$$

* 收稿日期:2009-07-17

基金项目:电子科技大学中山学院博士启动基金资助(2007YKQ17);中山市科技计划资助项目(20083A273).

作者简介:喻冬秀(1977-),女,湖南人,博士,讲师,主要从事功能涂料的研究. Email: yudongxiu@sina.com.

$$R = 20 \log \frac{\left| 1 + \frac{\eta_1}{Z_w} \right|}{2} + \sum_{n=2,3,\dots} 20 \log \frac{\left| 1 + \frac{\eta_n}{\eta_{n-1}} \right|}{2} + 20 \log \frac{\left| 1 + \frac{Z_w}{\eta_n} \right|}{2}, \quad (2)$$

其中, $\alpha = \frac{\omega}{c}$.

$$\sqrt{0.5(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon' + \sqrt{\mu'^2\varepsilon'^2 + \mu'^2\varepsilon''^2 + \mu''^2\varepsilon'^2 + \mu''^2\varepsilon''^2})}, \quad (3)$$

$$\eta = \left| \frac{\sqrt{\mu' - j\mu''}}{\varepsilon' - j\varepsilon''} \right|. \quad (4)$$

其中 A 为吸收损耗, dB; R 为反射损耗, dB; Z_w 为空间阻抗, 377 Ω ; α 为衰减常数; η 为材料的特征阻抗. 从公式(1)~(4)可知, 材料的屏蔽效能与 α , η 相关, 而 α 和 η 与材料的电磁参数相关, α 表征材料对电磁波的衰减特性, 反映了材料与电磁波交互作用中介电损耗、磁损耗和欧姆损耗的总和, α 值越大, 材料对电磁波的衰减能力越大, 其吸收损耗也越好; 而 η 则关系到材料结构的设计.

在交变电磁场作用下, 介电常数 ε 和磁导率 μ 变为复数形式^[11]: $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ 和 $\mu = \mu' - j\mu''$, 其中 ε' , μ' 是材料在电磁场作用下产生极化或者磁化程度的变量; ε'' 为在外加电场的作用下, 材料的电偶极矩发生重排引起的损耗量度, 电导率所引起的热损耗以及高频时的滞后效应所引起的损耗都体现在复介电常数的虚部之中; μ'' 为在电磁场作用下材料的磁偶极矩发生重排引起的损耗量度. 另外, 定义损耗正切为:

$$\tan\delta_c = \varepsilon''/\varepsilon', \tan\delta_m = \mu''/\mu'. \quad (5)$$

$\tan\delta_c$ 是导电介质中热损耗的一种量度, $\tan\delta_m$ 是磁性介质中磁损耗的一种量度. 从理论上来说, ε'' , μ'' , $\tan\delta$ 愈大的材料, 吸收性能愈大, 适合设计为吸收层.

借鉴吸波材料阻抗匹配设计思想, 首先要保证涂层表面和自由空间的阻抗匹配, 然后阻抗逐层匹配, 最大程度实现电磁波逐层衰减. 从公式(2)和(4)可知, 匹配层设计为多层结构, 可调参数的自由度就大一些, 从而能更好地实现阻抗匹配.

多层涂层从底材到面层的结构设计为反射层、吸收层和匹配层. 当电磁波入射到材料的表面时, 由于材料表层的阻抗比较大, 易与空气层的阻抗相匹配, 而材料内部的电磁参数渐变结构使电磁波几

乎全部或者大部分进入材料, 经过逐层衰减, 被反射回空气中的电磁波降低, 从而实现低反射; 经过匹配层的电磁波, 在吸收层产生电损耗、磁损耗和介电损耗等使电磁波转变成其他形式的能量而损耗掉, 由于所选材料的损耗正切 $\tan\delta$ 大, 厚度大, 对电磁波的吸收性能好, 从而对电磁波的高吸收损耗; 从吸收层透过的少量电磁波, 到底层的反射层发生反射损耗, 反射回的电磁波在吸收层发生二次吸收, 在匹配层发生二次衰减损耗, 形成一个类似镜像的衰减过程, 从而达到对电磁波的最大程度的衰减损耗.

2 实验

2.1 实验材料及涂膜制备

短碳纤维(SCF), 德国 SGL 碳素集团提供, 型号为 C10 M250 UNS, 直径 8 μm , 平均长度为 135 μm , 密度为 1.75 g/cm^3 , 平均电阻率为 18 $\mu\Omega \cdot \text{m}$; 自制改性 SCF(改性 SCF1^[12], 改性 SCF2^[13]); Ni 粉, 25 μm 筛. 丙烯酸树脂 A135, 固化剂 HC12; 专用稀释剂.

涂膜制备: 先把树脂和助剂分散均匀, 加入稀释剂润湿的固体填料, 高速分散大约 30 min 后, 依次加入适量的偶联剂和固化剂, 用稀释剂调节粘度进行涂布, 室温固化. 制样: 采用刷涂和喷涂相结合在基板上制备多层电磁屏蔽涂层. 每涂装完 1 次, 待涂层完全表干, 放置于 50 $^\circ\text{C}$ 烘箱中烘烤 30 min, 置空气中冷却后再进行下一次涂装.

2.2 测试方法

填料的电磁参数采用 N5230A PNA-L 矢量网络分析仪测定. 其样品的制备以石蜡^[14]为基体, 加入质量分数为 50% 的填料, 在玛瑙研钵中充分混合, 压制成直径为 15 mm, 厚度为 1.2 mm 的圆盘, 测试试样 2 GHz 以下的复介电常数; 压制成内径 3.02 mm、外径 7 mm、高约 3.5 mm 的同轴圆柱, 测试试样 2 GHz 以下的复磁导率.

电磁屏蔽效果采用 Agilent E4402B spectrum analyzer 和标准夹具进行测定, 主要性能为: 工作频率为 9 kHz ~ 1.5 GHz, 在测试频率内可以动态扫描 402 个反射和传输点, 测试屏蔽效能的动态范围不小于 100 dB. 样品规格: 外径 115 mm, 内径 12 mm, 厚度 5 mm 的 PVC 板为基板, 样品平均厚度为 0.15 mm.

2.3 涂料配方和涂层结构集成设计

根据 F. Bueche 和 S. A. Schelkunoff 导电无限网络理论, 当涂层中的导电填料达到一定浓度后, 才能形成导电

网络,且涂层屏蔽效能与形成的网链质量以及层数等存在一定的联系. 本实验采用涂膜表面电阻率的渗滤模型来指导涂料配方的设计. 制备不同比例的改性 Ni 粉/树脂的涂料,然后在 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 的 PVC 板上涂布均匀的涂层,使用 SDY-4 型四探针测试仪(广州半导体研究所)测试其表面电阻率,其电阻率测试结果见图 1. 用同样的方法,把改性 SCF/树脂按不同的比例配制成涂料,测试其电阻率,结果见图 2. 可见,导电填料应用于涂料中其表面电阻率存在渗滤阈值. 对改性 Ni 粉体系来说,在改性 Ni 粉/树脂质量比的渗滤阈值为 4 左右,这个结果与毛健等^[15-16]用电磁参数分析的结果一致,主要是改性 Ni 粉含量对涂层导电网络的形成做出了贡献,改性 Ni 粉含量较小时,涂膜的外表光滑,粘接树脂过多,还不足以形成连续的导电网络;改性 Ni 粉含量过大时,涂膜的外观粗糙,粘结树脂量太小,涂层不致密,从而影响其导电通路的连续性,电子传递较差,表现出来的表面电阻率就大. 而对于 SCF 体系来说,改性 SCF1/树脂质量比的渗滤阈值在 0.7 之间. 这是因为导电填料的粒径和形貌对导电网络质量存在影响,相同质量分数下,碳纤维的松散体积要比镍粉的大,且碳纤维存在一定的长径比,有利于在涂层中形成网络结构,故改性 SCF1/树脂在比较低的质量比下,就形成了比较致

密的导电网络. 有研究报道^[17],涂层的电磁参数随着填料量的不同而不同,可通过调节填料的用量来调节涂层的电磁参数. 为此,设定涂料配方如表 1 所示.

掺杂型屏蔽涂料的屏蔽性能的体现完全由导电填料的性质及其用量来决定,因此,分析填料的电磁参数可指导材料组成和结构设计的优化. 所用材料的电磁参数测试结果见图 3~6. 改性 SCF1 为使用盐酸掺杂的聚苯胺包覆后的 SCF,由于盐酸掺杂使聚苯胺形成了聚半醌自由基阳离子^[18],形成了一个大的共轭导电体系,在电磁波入射时,易形成较大的极化电流和传导电流,介电极化率也增大,故而使其复介电常数的实部和虚部较大;改性 SCF2 为使用碱液脱杂的不导电聚苯胺包覆后的 SCF,由于碱液脱杂,不导电聚苯胺层的质子化程度下降,可转移的电荷减少,在电磁波作用下,极化程度下降,致使其复介电常数的实部和虚部相对改性 SCF1 下降. 但由于碱液在对聚苯胺脱杂过程中,使聚苯胺的共轭体系产生了缺陷,电子自旋浓度增大致使改性 SCF2 的复磁导率虚部大于改性 SCF1,体现出弱磁性. 可知,在 3 种填料中改性 SCF1 的 ε'' , $\tan\delta$ 比较大,而磁导率的实部和虚部采用归一化处理后为 $1-0j$,可知基本上没有磁损耗,改性 SCF1 为电损耗型材料,根据公式(3)和

表 1 涂料配方

Tab. 1 The ingredient of coatings

| A | B | C | D | E |
|---|--|---|---|---|
| $m(\text{改性 SCF1})/$ $m(\text{树脂}) = 7:10$ | $m(\text{改性 Ni 粉})/$ $m(\text{树脂}) = 4:1$ | $m(\text{改性 SCF2})/$ $m(\text{树脂}) = 7:10$ | $m(\text{改性 SCF2})/$ $m(\text{树脂}) = 6:10$ | $m(\text{改性 SCF2})/$ $m(\text{树脂}) = 5:10$ |

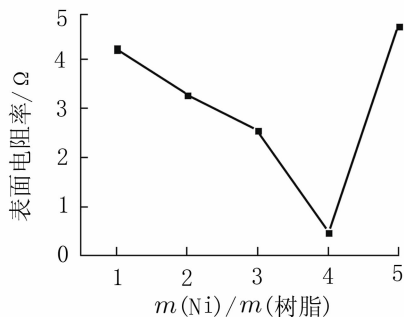


图 1 改性 Ni/树脂的质量比对涂层电阻的影响

Fig. 1 Effect of wight ratil of modified Ni and resin on surface resistivity

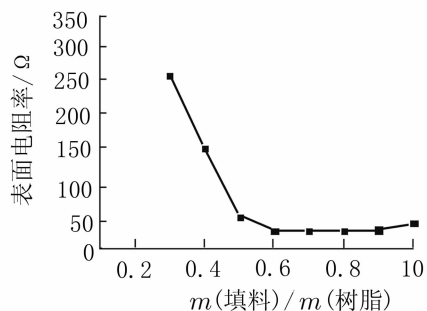


图 2 填料/树脂质量比对涂层表面电阻率的关系

Fig. 2 Effect of ratio of fillers and resin on the conductive of the films

(4)可知,材料的阻抗比较小,对电磁波的衰减常数较大,屏蔽主要以反射为主,适合设计为反射层;改性SCF2的 ϵ'' , μ'' , $\tan\delta$ 相对改性SCF1来说,介电损耗要小,磁导率相对高一点,其阻抗要大于改性SCF1,是一种电磁损耗性材料,适合设计为阻抗匹配层.由于材料的阻抗受到填料的种类影响外,还与填料的用量也有一定的关系.本实验中,采用了改性SCF2的几个不同比例分别用作匹配层.而

改性Ni粉的介电常数实部和虚部相对要小,而磁导率的实部和虚部相对较大,根据公式(3)和(4)可知,高含量的改性Ni粉材料阻抗小,电磁波的衰减常数大,适合设计为吸收层.为了便于比较不同匹配层材料对屏蔽性能的影响,在固定反射层的基础上,匹配层厚度设计为0.5 mm.综上分析,多层电磁屏蔽涂层的结构设计见表2.

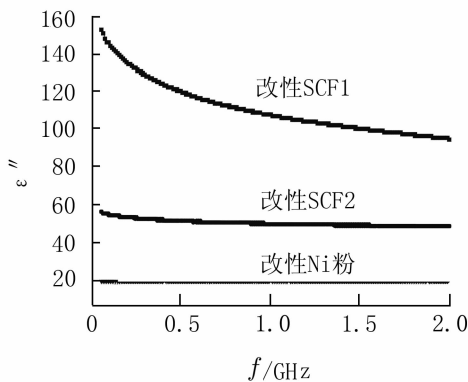


图3 介电常数实部随频率的变化曲线

Fig.3 Relationship of permittivity real and electromagnetic wave frequency

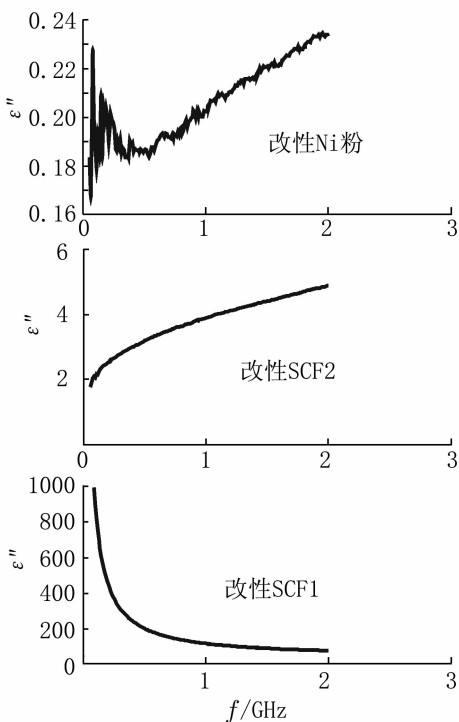


图4 介电常数虚部随频率的变化曲线

Fig.4 Relationship of permittivity imaginary and electromagnetic wave frequency

表2 多层涂层结构设计(涂层厚/mm)

Tab.2 Sample's multilayer design

| 样号 i | 反射层 | | 匹配层 | | |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | A | B | C | D | E |
| 1 | | 1.0 | | | |
| 2 | 0.3 | 1.0 | | | |
| 3 | 0.3 | 1.0 | 0.5 | | |
| 4 | 0.3 | 1.0 | 0.3 | 0.2 | |
| 5 | 0.3 | 1.0 | 0.2 | 0.2 | 0.1 |

3 结果与讨论

材料的屏蔽效能结果见表3.从测试结果可知,多涂层复合材料的屏蔽效能优于单层涂层;且相同的匹配层厚度下,多层匹配涂层设计的材料试样5的屏蔽效能要好过只有单层匹配层的试样3.多层涂层的最大屏蔽效能可达30.5 dB,相对单层涂层,提高了5.2 dB.由此可见,采用电磁参数来指导材料的结构设计,可以优化多层涂层的电磁波屏蔽效果.

表3 不同试样的 SE_{\max} (dB)

Tab.3 SE_{\max} of different samples

| 样号 i | SE_{\max} | ΔSE_{\max} |
|--------|-------------|--------------------|
| 1 | 25.19 | 5.31 |
| 2 | 28.20 | 2.3 |
| 3 | 29.2 | 1.30 |
| 4 | 29.37 | 1.13 |
| 5 | 30.5 | 0 |

$$\Delta SE_{\max} = SE_{\max,5} - SE_{\max,i}, i = 1, 2, \dots, 5$$

试样1~2号的面层使用了相对介电常数较小,相对磁导率较大,由公式(4)可知,镍粉的阻抗较小,由于材料与空气界面处阻抗不匹配,在界面

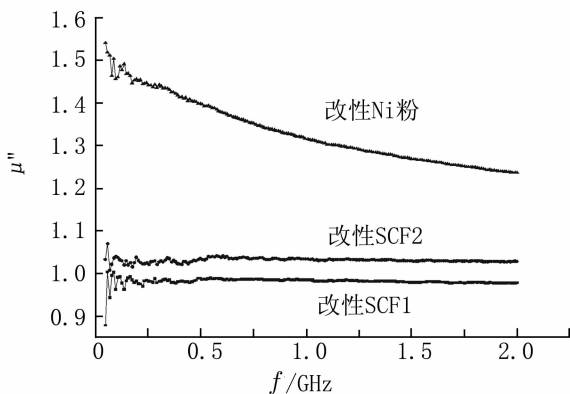


图5 磁导率实部与频率的关系曲线

Fig. 5 Relationship of permeability real and electromagnetic wave frequency

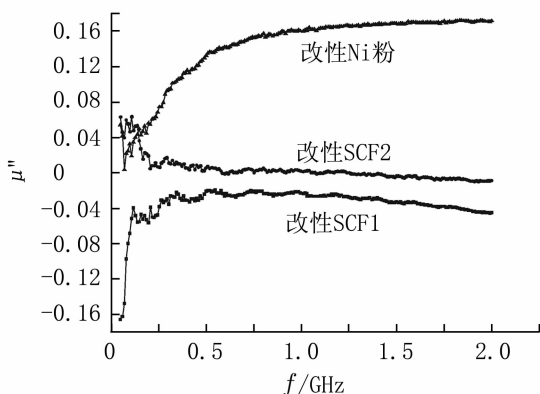


图6 磁导率虚部与频率地关系曲线

Fig. 6 Relationship of permeability imaginary and electromagnetic wave frequency

发生了较强的反射损耗。

试样3~5号使用了 ϵ' 、 ϵ'' 大, μ' 、 μ'' 小的电磁损耗材料——改性SCF2作为匹配层填料,根据公式(4)可知,改性SCF2的阻抗较大,作为匹配层涂层填料有利于形成一个电磁参数渐变结构,使电磁波在匹配层中的反射损耗减少。为了增强匹配层与吸收层间的匹配,采用了不同改性SCF2含量的涂层进行逐层匹配。实验发现,这种设计方式是可行的。主要是因为具有一定长径比的改性SCF可以作为电偶极子与入射电磁波谐振而产生谐振电流,从而大量耗损电磁波能量,达到屏蔽的效果。

4 结论

(1) 基于填料电磁参数的分析,在一定程度上指导了多层涂层结构设计的优化,实现了逐层阻抗匹配和提高屏蔽效能。把介电损耗高的电损耗型材料为反射层,阻抗较小的兼具电损耗和磁损耗的材料为吸收层,而阻抗较大的以电损耗为主的电磁性材料为阻抗匹配层的设计,能提高涂层的屏蔽效果。在频率小于1.5 GHz的低频区域,多层涂层的最大电磁屏蔽效能可达30.5 dB,相对单层涂料,提高了5.31 dB。

(2) 可使用同一种填料的不同含量实现阻抗逐层匹配,提高涂层的屏蔽效果。

参考文献:

- [1] SYEDAZIM S, SATHEESH A, RAMU K K, et al. Studied on graphite based conductive paint coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2006(55): 1-4.
- [2] WEN Si-hai, Chung D D L. Electromagnetic interference

shielding reaching 70 dB in steel fiber cement [J]. Cement and concrete research, 2004(34): 329-332.

- [3] HUANG Chi-yuan, WEN Wei-mo. The effect of attached fragments on dense layer of electroless Ni/P deposition on the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon/fiber/acrylonitrile - butadiene - styrene composites [J]. Surface and Coatings Technology, 2002(154): 55-62.
- [4] 喻冬秀, 文秀芳, 皮丕辉, 等. 电磁屏蔽涂料用复合型导电填料研究进展 [J]. 化工进展, 2006, 25(8): 890-894.
- [5] 吴行, 饶大庆, 谢宁, 等. 多层复合型电磁屏蔽涂料的研究 [J]. 功能材料, 2001, 32(4): 365-367.
- [6] 管登高, 黄婉霞, 毛健, 等. 低反射高吸收梯度电磁波屏蔽复合材料的研究 [J]. 功能材料, 2003, 34(6): 676-678.
- [7] 司琼, 董发勤. 掺石墨和羰基铁涂料的低频电磁屏蔽性能研究 [J]. 功能材料, 2006, 37(6): 883-885.
- [8] NEO C P, VIJAY K Varadan. Optimization of carbon fiber composite for microwave absorber [J]. IEEE Transaction on electromagnetic compatibility, 2004, 46(1): 102-106.
- [9] 何燕飞, 龚荣洲, 何华辉. 双层吸波材料吸波特性研究 [J]. 功能材料, 2004, 35(6): 782-784.
- [10] Richard B Schelz, PLANTZ V C, BRUSH D R. Shielding theory and practice [J]. IEEE Transaction on electromagnetic compatibility, 1988, 30(3): 187-201.
- [11] 楼仁海, 符果行, 袁敬阔. 电磁理论 [M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1996: 50-53.
- [12] 喻冬秀, 文秀芳, 皮丕辉, 等. 电磁屏蔽涂料用改性段碳纤维的研究 [J]. 化工新型材料, 2007, 35(3): 51-54.

[13] 喻冬秀,陈明涛,皮丕辉,等. 聚苯胺包覆段碳纤维的制备及电磁性能研究[J]. 高校化学工程学报,2009,23(1):148-153.

[14] DU Jin-hong, CHAO Sun, SHUO Bai, et al. Microwave electromagnetic characteristics of a microcoiled carbon fibers/paraffin wax composites in Kuband [J]. J Mater Res,2002,17(5):1 232-1 236.

[15] 毛健,陈家钊,陈家钊,等. Ni/聚乙烯复合材料复介电常数研究[J]. 功能材料,1999,30(2):212-213.

[16] 毛健,涂铭旌,陈家钊,等. Ni/聚苯乙烯复合材料复磁导率研究[J]. 功能材料与器件学报,1999,5(1):53-56.

[17] 廖海星,喻克雄,高本庆,等. 兼具铁磁性的导电聚苯胺复合物电磁参数及吸波性能的研究[J]. 华中师范大学学报:自然科学学报,2005,39(2):232-235.

[18] BISMARCK A, KUN RU M E, SONG B, et al. Study on surface and mechanical fiber characteristics and their effect on the adhesion properties to a polycarbonate matrix tuned by anodic carbon fiber oxidation [J]. Composites;Part A,1999,30(5):1 351-1 366.

Study on the multi – layer electromagnetic shielding paint based on electromagnetic parameters

YU Dong-xiu

(Department of Chemistry & Biology, Zhongshan Institute University of Electronic Science and Technology of China, Guangzhou 528402, China)

Abstract: The structure of multi – layer shielding materials was designed based on the analysis of fillers’ complex permittivity and complex permeability, in order to improve shielding effectiveness in frequency less than 1.5 GHz. The electromagnetic parameters of modified short carbon fiber and modified nickel were measured. The multi – layer shielding paints based on modified carbon fibers and nickels were prepared. The results showed that the analysis of fillers’ electromagnetic parameter redounded to optimize multilayer design. Impedance matching and higher SE may be realized by adjusting fillers, using different layers, according to electromagnetic parameter. Compared with monolayer film, the SEmax of multi – layer films, reached to 30.5dB, increased about 5.31 dB in frequency less than 1.5 GHz.

Key words: electromagnetic shielding paint; complex permittivity; complex permeability; electromagnetic shielding; modified short carbon fiber; nickel

* * * * *
(上接第417页)

of linear equation to guide the random walkers gradually move from of each of the unseeded points along the edges with maximum probabilities to the right marker point(object or background), which is belonged to the most probable region to carry out the segmentation of image. The experimental results show that this method is fit for processing images with larger gradient changes, which not only retain the anti – noise advantage of original algorithm, but also have higher computing efficiency. To sum up, it’s an effective method of image segmentation.

Key words: Random walks; gradient orientation information; image segmentation