

耐高温电磁屏蔽材料研究

罗江凤 张瑞利 钱 蕴 寇朝辉

(西安航天化学动力厂,西安 710025)

文 摘 选择了双马来酰亚胺为基础的聚酰亚胺树脂体系进行实验,并对基体材料进行了改性研究。研究表明:改性后的材料能在中温固化,且材料满足 360°C 的耐高温要求。实验选择密度较低的片状金属粉末作为导电填料,并采用聚乙烯蜡和膨润土作为复合防沉剂,使得改性聚酰亚胺电磁屏蔽材料表面电阻降至 $0.59\ \Omega$,屏蔽效能大于 $40\ \text{dB}$,且该材料具有良好的防沉降性、柔韧性和耐冲击性,满足发动机使用要求。

关键词 聚酰亚胺,改性,耐热性,屏蔽效能

中图分类号:TQ 630

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.03.020

High Temperature Electromagnetic Shielding Materials

LUO Jiangfeng ZHANG Ruili QIAN Yun KOU Zhaohui

(Xi'an Aerospace Chemical propulsion Factory, Xi'an 710025)

Abstract Bismaleamic was selected paper-based test system for the polyimide resin, and a matrix material was modification. The results show that: the material can be modified in the intermediate curing temperature and meet the high-temperature requirements of 360°C . Choosing a lower density sheet metal powder as a conductive filler, and using bentonite as a composite of polyethylene wax and anti-settling agent, the modified polyimide surface resistance is down to $0.59\ \Omega$, shielding effectiveness is greater than $40\ \text{dB}$, and the material has good anti-settling properties, impact resistance and flexibility to meet the requirements of the engine.

Key words Polyimide, Modification, Heat resistance, Shielding effectiveness

0 引言

飞行器飞行过程中面临着电磁脉冲电场干扰,发动机设计者提出在发动机生产中,对非金属复合材料壳体进行电磁屏蔽处理。通常的屏蔽技术包括在发动机壳体表面镀金属层、涂敷导电涂料、导电塑料等,其中导电涂料可以方便地喷涂和刷涂于各种形状物品表面,形成导电的电磁屏蔽涂层而被广泛应用。导电涂料主要由高分子聚合物、导电填料、溶剂及助剂组成。为防止飞行器飞行时受气动加热导致火箭结构破坏,通常要求发动机壳体外涂覆的电磁屏蔽涂层具有良好的耐热性。

目前国内应用的电磁屏蔽涂料基体大部分采用改性丙烯酸树脂、环氧树脂、改性聚氨酯树脂等作为基体,这些材料大部分在 250°C 左右会发生炭化,失去屏蔽效能;另外,屏蔽涂层多采用金属颗粒作为导电填料,涂层密度大以及金属颗粒易沉降、易氧化、易

导热等问题成为耐高温电磁屏蔽行业内亟待解决的问题。本文选择了双马来酰亚胺为基础的聚酰亚胺树脂体系进行实验,并对基体材料进行了改性研究。

1 材料与性能测试方法

1.1 原材料

改性聚酰亚胺树脂,沁阳天益化工有限公司;导电纤维,中科院成都应化所;导电填料,昆明理工恒达科技有限公司;助剂,汽巴公司。

1.2 性能测试

表干时间:GB/T13477.5—2002;柔韧性:GB/T1731—1993;冲击强度:GB/T1732—1993;附着力:GB/T9286—1998;表面电阻:QJ2031—90;屏蔽效能:GJB6190—2008。

2 结果与讨论

2.1 基体材料改性研究

选择了双马来酰亚胺(BMI)为基础的聚酰亚胺

收稿日期:2014-02-07

作者简介:罗江凤,1984年出生,工程师,主要从事固体火箭发动机电磁屏蔽涂层材料研究。E-mail:110LJF@163.com

树脂体系进行实验,并对基体材料进行了改性研究,同时进行了材料的中低温固化试验,通过热失重曲线研究其耐热性能,确定合适的固化条件。

由于材料固化需要较高温度,因此需对其进行改性研究,以降低其固化温度,在改性过程中,除保留BMI分子中较稳定的芳环和酰亚胺环外,还需延长分子链以增加柔韧性。BMI的双键具有很高的亲电子性,在较低温度下易与含氨基、酰胺基、羟基等基团的多种化合物进行亲核加成反应^[1]。通过调研,选择环氧类及异氰酸酯类改性剂对聚酰亚胺进行改性实验,实验结果见表1。

表1 聚酰亚胺改性试验结果

Tab.1 Modified polyimide results

试验条件	环氧类改性	异氰酸酯类改性
室温/24 h	强度较低的弹性体	固化缓慢
80℃/24 h	强度低	柔韧性、附着力差
80℃/48 h	较脆、强度低、柔性差	较好柔韧性、附着力

由于材料在室温下不固化,因此将材料放置于80℃烘箱中固化24 h进行观察,发现环氧改性的材料较脆,强度较低,继续固化1 d后,强度提高,但柔韧性、附着力仍然较差;异氰酸酯改性后的材料强度较高,柔韧性、附着力比前者好。综合考虑各项性能,对异氰酸酯改性的聚酰亚胺进行进一步研究。通过热失重对固化时间进一步研究,结果如下。

由图1可以看出,随着固化时间的增加,材料失重率曲线开始向右移动,2 d后趋于稳定。原因可能为:一方面固化前期分子交联程度不够,而随着固化时间的延长,材料固化形成交联网络,耐热性能趋于稳定;另一方面可能由于时间较短,溶剂挥发不完全,随着溶剂的挥发,材料失重率不再发生变化。因此材料在80℃固化2 d后较为合适。

改性剂的加入能大大改善材料的工艺性能,表2为不同改性剂含量的材料的分解温度及360℃下失重率。

重率。

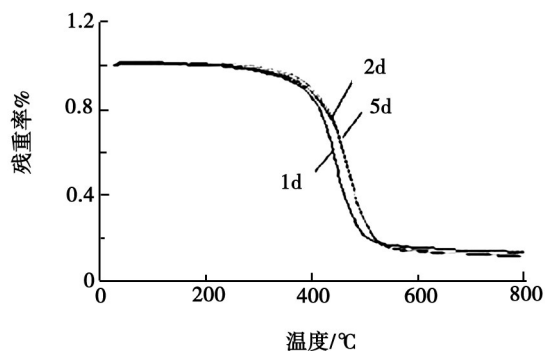


图1 不同固化时间的材料的热失重曲线

Fig.1 TGA curves of the material for different curing time

表2 不同改性剂含量的材料的分解温度及360℃下失重率
Tab.2 Decomposition temperatures of different content modifier and the weight loss of the material under 360℃

改性剂/wt%	分解温度/℃	360℃下失重率/%
0.17	390	6.71
0.25	415	9.12
0.33	351	11.06

从表2可看出,随着改性剂用量的增加,材料在360℃时的失重率不断升高,而基体树脂的分解温度先上升后快速下降。虽然改性剂的增加能使材料力学性能得到提升,但耐热性下降,因此改性剂用量不宜过多。通过实验,并综合考虑各项性能,改性剂含量在0.2wt%~0.25wt%较为合适。

2.2 电磁屏蔽材料配方研究

2.2.1 改性聚酰亚胺电磁屏蔽材料配方

由于最终应用的电磁屏蔽涂层厚度较薄,因此电磁屏蔽涂料中导电填料的选择尤为重要^[2]。根据电磁屏蔽涂层对导电性能的要求^[3],进行了电磁屏蔽涂层材料的导电性能研究,表3和表4分别是不同导电填料含量的电磁屏蔽涂层材料配方及其性能。

表3 不同导电填料电磁屏蔽涂层材料配方

Tab.3 Electromagnetic shielding coating formulation with different conductive filler

配方	改性聚酰亚胺	导电粉料	增强剂	工艺助剂	溶剂	固化剂	份
配方1	100	25	8	5	适量	10	
配方2	100	50	8	5	适量	10	
配方3	100	75	8	5	适量	10	
配方4	100	100	8	5	适量	10	
配方5	100	150	8	5	适量	10	

表 4 电磁屏蔽涂层材料性能

Tab. 4 Electromagnetic shielding properties of the coating

涂层	冲击强度/cm	表面电阻/ Ω	成型工艺
指标	≥ 45	≤ 5	可喷涂
配方 1	50	6.11×10^3	较好
配方 2	45	2.55	较好
配方 3	40	0.59	较好
配方 4	40	0.48	较好
配方 5	40	0.39	轻微粉化

由表 4 可以看出,随着导电粉料用量减少,材料电阻增加,当减少到 25 份时,材料电阻急剧增大到 6.11 k Ω ,达到了材料的渗滤阈值;但金属导电粉料添加量过多,会使材料的力学性能下降,成本上升,所以综合考虑各项性能,配方 3 各项性能较好的满足要求。

2.2.2 改性聚酰亚胺电磁屏蔽材料防沉降抗氧化技术

电磁屏蔽涂料中添加了大量的导电粉料及纳米级填料,使得物料在施工时极易产生沉降和团聚,从而堵塞喷枪,影响电磁屏蔽涂层的成型效果;另一方面导电粉体极易氧化,随着时间的增加,最终丧失导电性。因此一方面利用防沉剂改善填料的分散性,另一方面利用抗氧化剂提高填料的抗氧化性。

2.2.2.1 材料防沉降技术

在涂料中,以醋酸丁酯做溶剂,分别加入不同的防沉剂:聚乙烯蜡,有机膨润土,气相法二氧化硅,将涂料在高剪切分散机下分散 20 min,静置 72 h,记录沉降高度与原试管中溶液高度的比值,即沉降比的变化,加防沉剂后涂料的性能变化如表 5 所示。

表 5 不同防沉剂的防沉效果

Tab. 5 Anti-settling effect of different anti-settling agents

防沉剂	现象	沉降比
无	严重沉降	0.64
聚乙烯蜡	沉降	0.52
膨润土	部分沉降、涂层表面不光滑	0.18
气相法二氧化硅	轻微沉降、絮状堵塞喷枪	0.56
聚乙烯蜡与膨润土配合	轻微沉降	0.33

由表 5 可以看出,不加防沉剂的涂料沉降较为严重,影响施工工艺;单独采用聚乙烯蜡和膨润土都不宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 3 期

能取得良好的防沉效果;而采用气相法二氧化硅虽然防沉效果较好,但形成的絮状物容易堵塞喷枪,喷涂效果较差;通过将聚乙烯蜡和膨润土两种防沉剂混合使用能取得良好的防沉效果,满足要求。

2.2.2.2 抗氧化剂对表面电阻的影响

试验中采用油酸和苯并三氮唑对导电粉体的抗氧化性进行研究,其表面电阻及现象如表 6 所示(贮存 3 个月)。

表 6 抗氧化实验及现象

Tab. 6 Anti-oxidation experiments and phenomena

抗氧化剂	储存 1 周		储存 3 个月	
	电阻/ Ω	现象	电阻/ Ω	现象
无	≤ 5	褐色	较大	涂料表面发黑
油酸	≤ 5	褐色	≤ 5	褐色
苯并三氮唑	≤ 5	褐色	较大	涂料结成硬层

由表 6 可以看出,储存一段时间后,未加抗氧化剂的涂料电阻变化较快;加苯并三氮唑的涂层发生结块现象,影响喷涂;加油酸的涂层电阻变化较为缓慢,因此油酸能在一定程度上减缓了导电粉体的氧化,所以拟采用油酸作为材料的抗氧化剂。

2.3 改性聚酰亚胺电磁屏蔽材料制备工艺及性能

改性聚酰亚胺常用极性或强极性溶剂,如二甲基甲酰胺,二甲基乙酰胺,N-甲基吡咯烷酮、甲乙酮、四氢呋喃、二氧六环等。但强极性溶剂一般较贵,有的毒性较大,因此实验中以不溶解聚酰亚胺的醋酸丁酯为主溶剂,辅之以 20% ~ 30% 的二甲基甲酰胺,将改性聚酰亚胺配制成功相的基体胶液。

电磁屏蔽涂层的制备工艺为:首先将足量的防沉剂、抗氧化剂与改性聚酰亚胺基体胶液、溶剂用高速分散机分散得到均匀的料浆,再将增强剂与适量溶剂混合后超声分散 10 min 后加入上述料浆中,最后加入导电填料,搅拌均匀,使用时加入固化剂,并将物料稀释到所需黏度之后进行喷涂。喷涂完毕室温晾置 1 d,80 $^{\circ}\text{C}$ 固化 2 d 即可测试性能,测试结果如表 7 所示。

表 7 改性聚酰亚胺电磁屏蔽材料物理性能

Tab. 7 Physical properties of modified polyimide electromagnetic shielding materials

冲击强度	表面电阻	柔韧性	附着力	密度
/cm	/ Ω	/mm	/级	/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
≥ 45	≤ 5	≤ 2	≤ 2	≤ 3.0

2.4 电磁屏蔽材料屏蔽效能研究

电磁屏蔽的原理为:电磁波在传播途中遇到障碍物时,受障碍物的反射和吸收作用,能量发生衰减,其衰减程度用分贝(dB)来表示。值越大,则衰减的程度越高^[4]。电磁波入射到物体上的能量损耗可分为反射损耗、吸收损耗和多次反射损耗,这样总的衰减就包括这三部分之和,可用以下公式来表示^[5]:

$$SET = SER + SEA + SEM$$

式中, SER 表示反射损失; SEA 表示吸收损失; SEM 表示多次反射损失。因此,复合材料的屏蔽机理比较复杂,涂层的功能填料选择、施工工艺、应用环境等都会对屏蔽效能产生较大影响。

图2~图4为材料屏蔽效能测试结果(测试频段为10 kHz~10 GHz,涂层厚度70~100 μm),可以看出,在10 kHz~10 GHz,电磁屏蔽涂层屏蔽效能均大于40 dB,满足发动机使用要求。

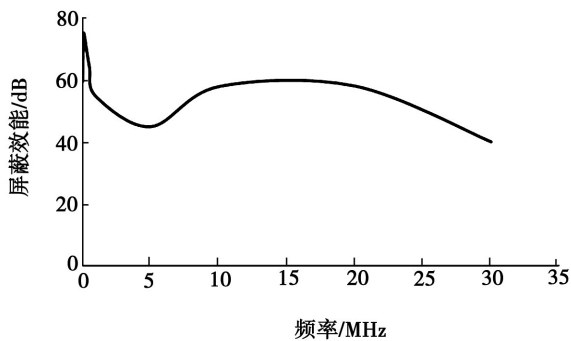


图2 10 kHz~30 MHz 频段内材料屏蔽效能
(样片尺寸 $\Phi 115$ mm)

Fig.2 Shielding effectiveness of the material in 10kHz~30MHz band (sample size of $\Phi 115$ mm)

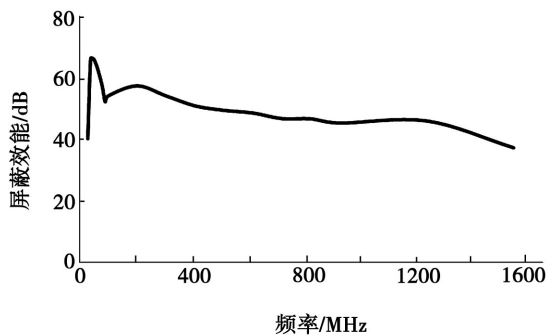


图3 30~1 500 MHz 频段内材料屏蔽效能
(样片尺寸 $\Phi 115$ mm)

Fig.3 Shielding effectiveness of the material in 30~1 500 MHz band (sample size of $\Phi 115$ mm)

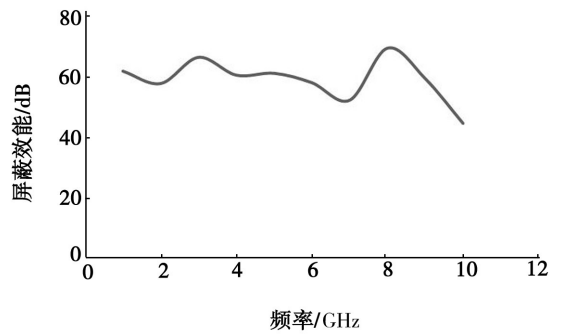


图4 1~10 GHz 频段内材料屏蔽效能
(样片尺寸 330 mm×330 mm)

Fig.4 Shielding effectiveness of the material in 1 to10 GHz band (sample size of 330 mm×330 mm)

3 结论

通过选择合适的改性途径及改性剂对聚酰亚胺进行改性,使得研制的基体材料满足360℃的耐温要求;通过采用低密度、高导电性的导电粉体配合使用轻质耐高温增强填料,并采用超声分散与高剪切相结合的工艺,使得电磁屏蔽材料附着力小于2级,冲击强度大于45 mm,沉降比低至0.33,电阻小于5 Ω,因此该材料具有良好的附着力、耐冲击性、抗氧化及防沉降性能;厚度为0.05~0.07 mm的电磁屏蔽涂层,在10 kHz~10 GHz频段内,屏蔽效能大于40 dB,满足发动机对材料屏蔽效能的要求。

参考文献

- [1] Qin Haihu, Mather Partrick T, Baek Jong Beom, et al. Modification of bisphenol-sbased bismaleimide resin (BPABMI) with an ally-terminated polyimide (AT-PAEKI) [J]. Polymer, 2006, 47: 2813-2821
- [2] 毛倩瑾, 于彩霞, 周美玲. Cu/Ag 复合电磁屏蔽涂料的研究[J]. 涂料工业, 2004, 4(4): 8
- [3] 徐生求, 段永法. 新型吸波材料的研究现状与展望[J]. 空军雷达学院学报, 2001, 15(1): 45-48
- [4] 谭松庭, 章明秋, 曾汉民. 屏蔽 EMI 用导电性高分子复合材料[J]. 材料工程, 1998(5): 6-9
- [5] 张丽芳, 李文明, 任宝林. ABS 塑料 Cu/Ni 双镀层的电磁屏蔽性能[J]. 吉林大学自然科学学报, 1995(3): 85-88

(编辑 任涛)