

电磁屏蔽填料、包含其的电磁屏蔽涂料及其制备方法和应用

交叉引用

本申请要求2017年12月8日提交的专利名称为“一种电磁屏蔽填料及其制备方法和应用”的第201711299089.6号和2017年12月8日提交的专利名称为“一种电磁屏蔽涂料及其制备方法和应用”的第201711296254.2号中国专利申请的优先权，其全部公开内容通过引用整体并入本文。

技术领域

本发明涉及电磁屏蔽填料、包含其的电磁屏蔽涂料及其制备方法和应用，属于功能材料技术领域。

10 背景技术

电磁屏蔽涂料通过对入射电磁波的反射、吸收和多重反射，使得入射电磁波能量大幅缩减，起到电磁屏蔽作用。现有电磁屏蔽涂料主要为导电涂料，所加导电性填料一般是金、银、铜、镍等金属粉末和炭黑、石墨等非金属粉末。金粉和银粉的导电性和化学稳定性好，已经在航天器、飞机、船舶等关键电子设备上得到应用，但价格昂贵，密度较大，大面积使用受到限制。铜粉和镍粉的性能与银相近，但易氧化，导电性不稳定，所配置的电磁屏蔽涂料耐久性较差。炭黑、石墨粉末作为导电填料，其分散性好，价格低廉，但导电性较差。

CN201610989480.8公开了一种电磁屏蔽涂料用镀银铜粉填料的制备方法，将抗坏血酸加入硫酸铜混合溶液中，反应至少1小时，得到铜粉；然后将硝酸银溶液加入EDTA中，加热反应，并与铜粉反应得到镀银铜粉。该发明得到的铜粉，其粒径为1-10 μm ，表面光滑，镀银后尺寸变化不大，导电性能优异，适用于电磁屏蔽涂料用，但该方法所得镀银铜粉主要发挥导电作用，对低频磁场波段响应有限。

25 CN200910272807.X公开了一种银包玻璃微珠复合粒子电磁屏蔽填料的制备方法，该新型电磁屏蔽填料的制备方法是：以干净的玻璃微珠为模

板, 首先对模板表面进行巯基化或氨基化修饰, 再采用化学镀银方法使银纳米粒子不断地在模板表面定向沉积并逐渐长大, 得到核壳结构完整的银包玻璃微珠复合粒子; 然后用氢氟酸溶液溶去模板, 再经抽滤、洗涤、干燥, 得到结构完整的空心银微球, 其作为电磁屏蔽填料。该发明制备的新型电磁屏蔽填料导电性能良好, 并且对于现有导电银粉相比成本至少降低65%, 重量减轻80%以上, 用其作为屏蔽填料制备的电磁屏蔽复合材料具有较好的屏蔽效能。但该方法所得电磁屏蔽填料主要发挥导电作用, 对低频磁场波段响应有限, 影响电磁屏蔽涂料在磁场波段的屏蔽应用。

CN201510873045.4公开了一种含石墨烯的导热导电复合材料及其制备方法, 将银粉末等和石墨烯混合的导热导电填料与乙烯基硅油等有机高分子弹性材料均匀混合, 通过银粉末等大粒径填料与高导热导电的石墨烯协同作用, 在有机高分子基体中构建更多更畅通的导热导电网络, 从而获得具有优异导热导电性能、良好弹性和柔性的有机高分子复合材料。所述复合材料制备工艺简单, 导热率可达12W/mK, 导电率可达500S/m, 电磁屏蔽性能可达45dB。但是该方法所得电磁屏蔽填料主要发挥电损耗作用, 仅对中高频具有屏蔽效果, 对中低频段的磁场屏蔽效能有限。

CN 201510896392.9公开了一种电磁屏蔽涂层的制备方法, 以非金属部件为应用对象, 采用石墨烯和导电炭黑为功能填料, 制备出基于高导电石墨烯功能填料的轻质、长效、系列化电磁屏蔽涂层材料, 不仅能有效提升装备的电磁防护能力, 而且也能满足装备轻量化的需求, 但该电磁屏蔽涂层主要针对高频电磁屏蔽。CN 201010561198.2公开了一种复合涂层电磁屏蔽涂料及其制备的复合涂层电磁屏蔽材料, 所述复合涂层电磁屏蔽涂料包含具有反射功能的导电层涂料和具有吸收功能的吸波层涂料。但是该电磁屏蔽涂料以镍粉作为导电填料, 以普通磁粉作为导磁填料, 密度很大, 而且容易氧化而影响涂层服役寿命。CN 201611243277.2公开了一种改性石墨烯电磁屏蔽涂料, 其包括改性石墨烯浆料、树脂、颜填料、助剂及溶剂, 所述改性石墨烯浆料包括采用改性剂对石墨烯进行改性得到的改性石墨

烯，所述改性剂为具有大 π 键共轭结构的有机分子，所述树脂为丙烯酸树脂。但是该方法所得电磁屏蔽填料同样主要发挥电损耗作用，仅对中高频具有屏蔽效果，对中低频段的磁场屏蔽效能有限。

发明内容

5 为了解决上述技术问题，本发明提出一种碳纤维复合材料用的轻质高效电磁屏蔽填料，其采用密胺海绵作为载体，通过溶液浸渍处理使海绵附着 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 与氧化石墨烯，再一步热处理得到 FeOx /石墨烯复合电磁屏蔽填料，该填料具有海绵的大孔结构，铁氧化物和石墨烯覆盖在孔壁表面；具有电损耗和磁损耗而表现出优越的电磁屏蔽性能。

10 本发明是采用如下技术方案实现的。

一种屏蔽填料，其以密胺海绵为载体，其表面覆盖 FeOx /石墨烯；其中， FeOx 优选以下形式存在： Fe 、 FeO 、 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 中的一种或几种，其中 FeOx 占屏蔽填料总质量的5-99%，石墨烯占屏蔽填料总质量的1-95%。所述屏蔽填料的孔隙率为65-85%，磁饱和强度为86-95emu/g，矫顽力为
15 158-210 Oe，响应频段为100kHz-18GHz。

本发明还提供一种屏蔽填料的制备方法，包括：

- (1)制备 Fe^{3+} -氧化石墨烯的水分散溶液；
- (2)密胺海绵浸渍并吸附 Fe^{3+} -氧化石墨烯溶液，烘干；
- (3)高温处理。

20 步骤(1)具体为：将铁盐加入氧化石墨烯的水分散液中，控制 Fe^{3+} 浓度为5 mg/ml~500mg/ml，优选10-200mg/ml。

其中，所述氧化石墨烯的水分散液的浓度为0.5 mg/ml~5.0mg/ml，优选1.0 -5.0mg/ml，如2.0 mg/ml。

其中，所述铁盐选自 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、乙酸铁中的一种或
25 几种。

步骤(2)中，所述浸渍时间为0.5h~5h，优选2-5h。

步骤(2)中，所述烘干温度为50℃~150℃，优选80-110℃。

步骤(3)中, 将步骤(2)所得 Fe^{3+} -氧化石墨烯/密胺海绵以 $1\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度升温至 $300^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ 进行热处理, 研磨筛分, 得到 FeOx /石墨烯电磁屏蔽填料; 优选升温速度为 $5\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$, 热处理温度为 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 。

本发明还提供所述屏蔽填料在火车、飞机、船舶或变电器上电磁屏蔽材料中的应用。所述火车优选为采用碳纤维复合材料车体。

本发明还提供一种屏蔽涂料, 其含有上述屏蔽填料。

本发明还提供一种轨道车辆用轻质高效石墨烯基电磁屏蔽涂料及其制备方法, 通过采用具有一定弹性的聚酯树脂及耐候性能优异的氟改性羟基丙烯酸树脂为基料, 添加上述铁氧体/石墨烯复合电磁屏蔽填料和少量银纤维作为填料, 使涂层具有导电和导磁特性, 从而提高涂层的电磁屏蔽性能。

本发明通过以下技术方案实现的:

一种电磁屏蔽涂料, 由甲、乙组分按照摩尔比 $(-\text{OH})_{\text{甲}}:(-\text{NCO})_{\text{乙}}=1:1$ 混合而成;

其中, 甲组分由包括如下重量份的原料制得: 氟碳树脂25-55份, 弹性聚酯树脂5-25份, 电磁屏蔽填料20-30份, 助剂1.5~4份, 混合溶剂5~10份; 乙组分选自异氰酸酯。

所述氟碳树脂为一种接枝氟原子的乙烯聚合物; 优选为GK570、聚三氟氯乙烯/乙烯基醚树脂FEVE。其不仅具有很好的耐候性, 而且具有低表面能的特性, 可赋予涂层良好的耐沾污性。

所述弹性聚酯树脂为弹性聚酯改性丙烯酸树脂, 其分子式中含有不规整的、相对分子质量大的多元醇及长链脂肪酸; 优选为FTH弹性树脂。

优选地, 所述相对分子质量大是指相对分子质量大于2000, 优选大于5000。

所述电磁屏蔽填料为如上所述的碳纤维复合材料用的轻质高效电磁屏蔽填料。

所述助剂选自消泡剂、流平剂、分散剂或触变剂中的一种或多种; 其

中，消泡剂选自BYK-530A、BYK110或德谦6800；流平剂选自BYK-320、EFKA3777或EFKA-2022；触变剂选自聚酰胺蜡、有机膨润土或气相二氧化硅中的一种或多种。

所述混合溶剂由二甲苯、醋酸乙酯、环己酮以质量比(2.0-5.0):
5 (1.5-4.0): (2.5 -6.0)组成，优选3.5:3:3.5。

本发明还提供一种屏蔽涂料的制备方法，包括：

(1)将氟碳树脂、弹性聚酯树脂、助剂加入2/3混合溶剂中混合，搅拌，缓慢加入电磁屏蔽填料，分散均匀后，研磨至细度40 μ m，加入剩余混合溶剂，调节体系粘度至800~1000cp，过滤，出料，得到甲组分；

10 (2)将甲、乙组分混合，搅拌均匀，即制得电磁屏蔽涂料。

本发明还提供上述屏蔽涂料在轨道车辆、飞机、船舶或变电器等领域中电子设备上的应用。

本发明还提供一种电子设备，含有权利要求1-7任一所述屏蔽涂料制得的涂层。

15 本发明所述电磁屏蔽填料以及包含所述电磁屏蔽填料的电磁屏蔽涂料具有以下优点：

(1)所得电磁屏蔽填料以及电磁屏蔽涂层兼具导电和导磁特性，电磁屏蔽响应频段宽；

(2)所得电磁屏蔽填料具有多孔特性，可增加电磁波多层反射效应；

20 (3)以密胺海绵为原材料，废旧资源有效利用；

(4)制备方法简单，不需要复杂工艺和昂贵设备。

(5)所得电磁屏蔽涂层密度较小，复合轻量化发展方向；

(6)所得电磁屏蔽涂层施工方便，可刷涂、喷涂、辊涂。

附图说明

25 图1为本发明所得FeOx/石墨烯电磁屏蔽填料的扫描电镜照片。

图2为本发明电磁屏蔽涂层在10kHz-30MHz范围内磁场屏蔽效能曲线。

图3为本发明电磁屏蔽涂层在10kHz-30MHz范围内电场屏蔽效能曲线。

图4为本发明电磁屏蔽涂层在10GHz-18GHz范围内电磁场屏蔽效能曲线。

5 具体实施方式

在以下的实施例中提供了本发明的示例性的实施方案。以下的实施例仅通过示例的方式给出，并用于帮助普通技术人员使用本发明。所述实施例并不能以任何方式来限制本发明的范围。

实施例1 一种FeOx/石墨烯电磁屏蔽填料

10 本实施例提供一种FeOx/石墨烯电磁屏蔽填料，由如下方法制得：

(1)制备Fe(NO₃)₃-氧化石墨烯的水分散溶液。

将Fe(NO₃)₃加入到浓度为5mg/ml的氧化石墨烯的水分散液中，配制Fe(NO₃)₃浓度为10mg/ml的水分散溶。

(2)密胺海绵浸渍吸附Fe(NO₃)₃-氧化石墨烯溶液。

15 将密胺海绵浸渍在上述步骤(1)得到的Fe(NO₃)₃-氧化石墨烯的水分散溶液中2h，取出并于110℃烘干12h。

(3)高温处理制备轻质高效FeOx/石墨烯电磁屏蔽填料。

将烘干后的Fe(NO₃)₃-氧化石墨烯/密胺海绵放入管式炉中，以10℃/min升温速度升温至600℃进行加热处理3h，然后研磨筛分，得到FeOx/石墨烯
20 电磁屏蔽填料。

经检测，所得屏蔽填料的孔隙率为85%，磁饱和强度为95emu/g，矫顽力为210 Oe，电磁屏蔽响应频段为100kHz-18GHz。

实施例2 一种FeOx/石墨烯电磁屏蔽填料

本实施例提供一种FeOx/石墨烯电磁屏蔽填料，由如下方法制得：

25 (1)制备FeCl₃-氧化石墨烯的水分散溶液。

将FeCl₃加入到浓度为1.0 mg/ml的氧化石墨烯的水分散液中，配制FeCl₃浓度为100 mg/ml的水分散溶液。

(2)密胺海绵浸渍吸附 FeCl_3 -氧化石墨烯溶液。

将密胺海绵浸渍在上述步骤(1)得到的 FeCl_3 -氧化石墨烯的水分散溶液中3 h, 取出并于100℃烘干20 h。

(3)高温处理制备轻质高效 FeOx /石墨烯电磁屏蔽填料。

- 5 将烘干后的 FeCl_3 -氧化石墨烯/密胺海绵放入管式炉中, 以5℃/min 升温速度升温至500℃进行加热处理4h, 然后研磨筛分, 得到 FeOx /石墨烯电磁屏蔽填料。

经检测, 所得屏蔽填料的孔隙率为65%, 磁饱和强度为86emu/g, 矫顽力为200 Oe, 电磁屏蔽响应频段为100kHz-18GHz。

10 实施例3 一种 FeOx /石墨烯电磁屏蔽填料

本实施例提供一种 FeOx /石墨烯电磁屏蔽填料, 由如下方法制得:

(1)制备 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -氧化石墨烯的水分散溶液。

将 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入到浓度为2mg/ml的氧化石墨烯的水分散液中, 配制 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度为200 mg/ml的水分散溶液。

- 15 (2)密胺海绵浸渍吸附 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -氧化石墨烯溶液。

将密胺海绵浸渍在上述步骤(1)得到的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -氧化石墨烯的水分散溶液中5 h, 取出并于80℃烘干16 h。

(3)高温处理制备轻质高效 FeOx /石墨烯电磁屏蔽填料。

- 20 将烘干后的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -氧化石墨烯/密胺海绵放入管式炉中, 以10℃/min 升温速度升温至800℃进行加热处理5h, 然后研磨筛分, 得到 FeOx /石墨烯电磁屏蔽填料。

经检测, 所得屏蔽填料的孔隙率为78%, 磁饱和强度为88 emu/g, 矫顽力为158 Oe; 电磁屏蔽响应频段为100kHz-18GHz。

实施例4 一种电磁屏蔽涂料的制备

- 25 本实施例提供一种屏蔽涂料的制备方法, 包括:

(1)将GK570氟碳树脂30g、FTH弹性聚酯树脂15g、德谦6800助剂0.5g、BYK110助剂0.5g、EFKA2020助剂0.5g、EFKA3777助剂0.5g加入7g混合溶

剂中混合，搅拌，缓慢加入实施例1所得电磁屏蔽填料30g，分散均匀后，研磨至细度40μm，加入剩余3g混合溶剂，调节体系粘度至800~1000cp，过滤，出料，得到甲组分；

所述混合溶剂是由二甲苯3.5g、醋酸乙酯3g、环己酮3.5g组成。

5 (2)将甲、乙组分(异氰酸酯N3390)按照摩尔比(-OH)_甲:(-NCO)_乙=1:1混合，搅拌均匀，即制得电磁屏蔽涂料。

实施例5

本实施例提供一种与实施例4类似的屏蔽涂料的制备方法，区别仅在于其中甲组分的配方如下：

10 GK570氟碳树脂25g、FTH弹性聚酯树脂25g、6800助剂0.3g、BYK110助剂0.6g、EFKA2020助剂0.3g、EFKA3777助剂0.6g，混合溶剂5g，电磁屏蔽填料20g。

实施例6

15 本实施例提供一种与实施例4类似的屏蔽涂料的制备方法，区别仅在于其中甲组分的配方如下：

GK570氟碳树脂55g、FTH弹性聚酯树脂5g、6800助剂0.6g、BYK110助剂0.3g、EFKA2020助剂0.6g、EFKA3777助剂0.4g，混合溶剂8g，电磁屏蔽填料25g。

效果验证

20 对实施例4-6所得屏蔽涂料的性能进行检测，结果如下：

涂层	电阻率/Ω.cm	磁饱和强度/emu/g	响应频段	涂层密度/g/m ³
实施例4	0.05	78	10KHz-18GHz	1.8
实施例5	2.0	21	10KHz-18GHz	1.3
实施例6	0.4	54	10KHz-18GHz	1.6

虽然，上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述，但在本发明基础上，可以对之作一些修改或改进，这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此，在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进，均属于本发明要求保护的范围。

25 工业实用性

本发明提供一种屏蔽填料、包含其的屏蔽涂料及其制备方法和应用。本发明所述屏蔽填料以密胺海绵为载体，其表面覆盖 FeOx/石墨烯；其中，FeOx 优选以下形式存在：Fe、FeO、Fe₂O₃ 或 Fe₃O₄ 中的一种或几种；所述 FeOx 占屏蔽填料总质量的 5-99%，石墨烯占屏蔽填料总质量的 1-95%。

- 5 所述屏蔽涂料由甲、乙组分按照摩尔比 $(-\text{OH})_{\text{甲}} : (-\text{NCO})_{\text{乙}} = 1:1$ 混合而成；其中所述甲组分由包括如下重量份的原料制得：25-55 份的氟碳树脂、5-25 份的弹性聚酯树脂、20-30 份的电磁屏蔽填料、1.5~4 份的助剂及 5~10 份的混合溶剂；所述乙组分为异氰酸酯。本发明所述屏蔽填料具有海绵的大孔结构，铁氧体和石墨烯覆盖在孔壁表面；具有电损耗和磁损耗而表现出
- 10 优越的电磁屏蔽性能。所得电磁屏蔽涂层兼具导电和导磁特性，电磁屏蔽响应频段宽；所得电磁屏蔽涂层密度较小，复合轻量化发展方向；该涂料施工方便，可刷涂、喷涂、辊涂，具有较好的经济价值和应用前景。