



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105602145 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201610059404. 7 *CO8L 25/06*(2006. 01)

(22) 申请日 2016. 01. 28 *CO8L 75/04*(2006. 01)

(71) 申请人 西安科技大学 *CO8L 23/28*(2006. 01)

地址 710054 陕西省西安市雁塔路中段 58 号 *CO8L 53/00*(2006. 01)

CO8L 79/02(2006. 01)

CO8K 9/04(2006. 01)

(72) 发明人 李侃社 汪晓芹 牛红梅 陈创前 *CO8K 3/04*(2006. 01)

康洁 李锦 闫兰英 梁耀东 *CO8K 5/09*(2006. 01)

朱雪丹 杨小刚 *CO8G 73/02*(2006. 01)

(74) 专利代理机构 西安创知专利事务所 61213

代理人 冯亮

(51) Int. Cl.

CO8L 27/06(2006. 01)

CO8L 23/12(2006. 01)

CO8L 69/00(2006. 01)

CO8L 55/02(2006. 01)

CO8L 23/06(2006. 01)

CO8L 23/08(2006. 01)

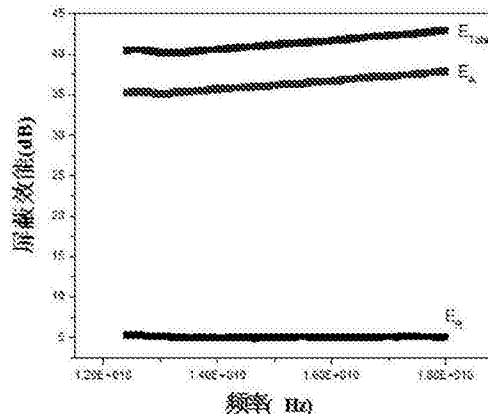
权利要求书2页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料,主要由以下重量百分含量的原料制成:热塑性弹性体 2.5%~15%,改性膨胀石墨 2.5%~20%,苯胺 5%~20%,加工助剂 0%~20%,余量为基体树脂;所述热塑性弹性体为氯化聚乙烯、聚氨酯和苯乙烯系嵌段共聚物中的一种或几种;所述基体树脂是聚氯乙烯、聚烯烃、聚碳酸酯或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物。另外,本发明公开了该复合材料的制备方法。本发明的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料具有填料用量少,制备过程简单,导电和电磁屏蔽性能优异的特点,除满足日常生活中对电磁屏蔽材料的需求外,还可以应用到军事领域。



1. 一种聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料,其特征在于,主要由以下重量百分含量的原料制成:热塑性弹性体2.5%~15%,改性膨胀石墨2.5%~20%,苯胺5%~20%,加工助剂0%~20%,余量为基体树脂;所述热塑性弹性体为氯化聚乙烯、聚氨酯和苯乙烯系嵌段共聚物中的一种或几种;所述基体树脂是聚氯乙烯、聚烯烃、聚碳酸酯或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物;所述改性膨胀石墨为经钛酸酯偶联剂界面处理后的膨胀石墨。

2. 根据权利要求1所述的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料,其特征在于,所述膨胀石墨由膨胀倍率高于220的可膨胀石墨经微波辐照3s~15s膨胀制成。

3. 根据权利要求1所述的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料,其特征在于,所述钛酸酯偶联剂的质量为膨胀石墨质量的3%~5%,界面处理的时间为10min~20min。

4. 根据权利要求1所述的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料,其特征在于,所述加工助剂为稳定剂、润滑剂和增塑剂中的一种或几种,稳定剂为N-苄基马来酰胺酸根合镧(III)、N-苄基马来酰胺酸根合镧(III)或N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(III),稳定剂的质量为基体树脂质量的5%以下,润滑剂为硬脂酸、硬脂酸钙或硬脂酸镁,润滑剂的质量为基体树脂质量的10%以下,增塑剂为直链型聚酯增塑剂,增塑剂的质量为基体树脂质量的15%以下。

5. 一种制备如权利要求1至4中任一权利要求所述聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、将基体树脂、热塑性弹性体和加工助剂混合均匀后进行预塑化,得到载体树脂,然后将改性膨胀石墨和所述载体树脂混合均匀,得到混合料,将所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨20~50次,得到聚合物-石墨烯复合粉体;

步骤二、在搅拌条件下,将步骤一中所述聚合物-石墨烯复合粉体加入发泡剂溶液中,在密闭条件下静置20h~30h;然后将静置后的体系在氮气保护下,油浴加热至110℃~115℃后保温5min~10min;再将保温后的体系在冰水浴中冷却,减压过滤得到滤饼,滤饼经真空干燥后得到微发泡聚合物-石墨烯复合粉体;

步骤三、将步骤二中所述微发泡聚合物-石墨烯复合粉体在苯胺中饱和吸附溶胀20h~30h,过滤回收多余的苯胺,得到饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体;在搅拌条件下,将所述饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体加入浓度为0.5mol/L~1.0mol/L的十二烷基苯磺酸溶液中,混合均匀得到混合液;向所述混合液中滴加浓度为0.4mol/L~0.8mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液,在搅拌条件下引发苯胺聚合反应,反应温度为3℃~8℃,反应时间为1h~3h,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液;所述十二烷基苯磺酸溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的5~8倍, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的5~8倍,其中体积的单位均为mL,质量的单位均为g;

步骤四、向步骤三中所述聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液中滴加无水乙醇和丙酮的混合溶液至破乳,然后减压过滤,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼,将聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼用去离子水反复洗涤至洗涤液中无硫酸根离子;

步骤五、将步骤四中反复洗涤后的聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼打散,真空干燥后经磨盘形力化学反应器碾磨5~10次,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤一中所述预塑化的方法为采用磨盘形力化学反应器碾磨3~6次。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤二中所述发泡剂溶液由以下体积百分含量的原料混合均匀制成:环己酮10%~20%,丙酮50%~60%,丁酮15%~20%,偶氮二异丁腈10%~15%;聚合物-石墨烯复合粉体的质量与发泡剂溶液的体积之比为(1~3):1,其中质量的单位为g,体积的单位为mL。

8. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤三中向混合液中滴加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的时间不超过30min。

9. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤四中所述无水乙醇和丙酮的混合溶液中无水乙醇的体积百分含量为30%~70%。

10. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤五中所述真空干燥的温度为50℃~80℃,时间为6h~10h。

聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于功能高分子材料技术领域,具体涉及一种聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着现代电子工业的高速发展,电子电器和无线电通讯得以普遍使用,电磁辐射已成为继噪声污染、大气污染、水污染、固体废物污染之后的又一大公害。电磁波不仅干扰着各种电子设备的正常运行,威胁通信设备的信息安全,而且对人类的健康会产生极大危害。目前消除电磁波危害的主要方法是采用电磁屏蔽材料对其进行屏蔽。因此,探索高效的电磁屏蔽材料已经成为迫切需要解决的问题。

[0003] 金属及金属系复合材料,它们的屏蔽效能很好,但存在比重大、价格贵、易腐蚀、屏蔽波段窄、屏蔽效能难调节等缺点。导电高分子(聚苯胺)也具有设计成电磁屏蔽材料的潜能,且具有传统金属系屏蔽材料无法比拟的优点:重量轻、成本低、易加工成型、电导率易调节、力学性能突出、易于大面积涂敷、施工方便;新型碳材料(石墨烯、碳纳米管等)因其良好的导电性能在新型导电高分子电磁屏蔽材料中应用广泛,但制备过程中往往存在新型碳材料团聚严重、晶型品质差、产率低、成本高的问题,使得目前制备的高聚物/新型碳材料电磁屏蔽材料中,石墨烯含量低,屏蔽效能较差;将石墨烯、导电聚苯胺与聚合物基体进行复合,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料,必将产生良好的电磁屏蔽效能。问题主要在于石墨烯在聚合物基体中易团聚、分散性不好;聚苯胺与聚合物、石墨烯相容性差,进而影响复合材料的整体性能。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术中的不足,提供一种聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料。该聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料具有填料用量少,制备过程简单,导电和电磁屏蔽性能优异的特点。除满足日常生活中对电磁屏蔽材料的需求外,还可以应用到军事领域。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:一种聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料,其特征在于,主要由以下重量百分含量的原料制成:热塑性弹性体2.5%~15%,改性膨胀石墨2.5%~20%,苯胺5%~20%,加工助剂0%~20%,余量为基体树脂;所述热塑性弹性体为氯化聚乙烯、聚氨酯和苯乙烯系嵌段共聚物中的一种或几种;所述基体树脂是聚氯乙烯、聚烯烃、聚碳酸酯或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物;所述改性膨胀石墨为经钛酸酯偶联剂界面处理后的膨胀石墨。

[0006] 上述的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料,其特征在于,所述膨胀石墨由膨胀倍率高于220的可膨胀石墨经微波辐照3s~15s膨胀制成。

[0007] 上述的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料,其特征在于,所述钛酸酯偶联剂的质量为膨胀石墨质量的3%~5%,界面处理的时间为10min~20min。

[0008] 上述的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料,其特征在于,所述加工助剂为稳定剂、润滑剂和增塑剂中的一种或几种,稳定剂为N-苯基马来酰胺酸根合镧(III)、N-苄基马来酰胺酸根合镧(III)或N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(III),稳定剂的质量为基体树脂质量的5%以下,润滑剂为硬脂酸、硬脂酸钙或硬脂酸镁,润滑剂的质量为基体树脂质量的10%以下,增塑剂为直链型聚酯增塑剂,增塑剂的质量为基体树脂质量的15%以下。

[0009] 另外,本发明还提供了一种制备上述聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0010] 步骤一、将基体树脂、热塑性弹性体和加工助剂混合均匀后进行预塑化,得到载体树脂,然后将改性膨胀石墨和所述载体树脂混合均匀,得到混合料,将所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨20~50次,得到聚合物-石墨烯复合粉体;

[0011] 步骤二、在搅拌条件下,将步骤一中所述聚合物-石墨烯复合粉体加入发泡剂溶液中,在密闭条件下静置20h~30h;然后将静置后的体系在氮气保护下,油浴加热至110℃~115℃后保温5min~10min;再将保温后的体系在冰水浴中冷却,减压过滤得到滤饼,滤饼经真空干燥后得到微发泡聚合物-石墨烯复合粉体;

[0012] 步骤三、将步骤二中所述微发泡聚合物-石墨烯复合粉体在苯胺中饱和吸附溶胀20h~30h,过滤回收多余的苯胺,得到饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体;在搅拌条件下,将所述饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体加入浓度为0.5mol/L~1.0mol/L的十二烷基苯磺酸溶液中,混合均匀得到混合液;向所述混合液中滴加浓度为0.4mol/L~0.8mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液,在搅拌条件下引发苯胺聚合反应,反应温度为3℃~8℃,反应时间为1h~3h,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液;所述十二烷基苯磺酸溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的5~8倍, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的5~8倍,其中体积的单位均为mL,质量的单位均为g;

[0013] 步骤四、向步骤三中所述聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液中滴加无水乙醇和丙酮的混合溶液至破乳,然后减压过滤,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼,将聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼用去离子水反复洗涤至洗涤液中无硫酸根离子;

[0014] 步骤五、将步骤四中反复洗涤后的聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼打散,真空干燥后经磨盘形力化学反应器碾磨5~10次,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料。

[0015] 上述的方法,其特征在于,步骤一中所述预塑化的方法为采用磨盘形力化学反应器碾磨3~6次。

[0016] 上述的方法,其特征在于,步骤二中所述发泡剂溶液由以下体积百分含量的原料混合均匀制成:环己酮10%~20%,丙酮50%~60%,丁酮15%~20%,偶氮二异丁腈10%~15%;聚合物-石墨烯复合粉体的质量与发泡剂溶液的体积之比为(1~3):1,其中质量的单位为g,体积的单位为mL。

[0017] 上述的方法,其特征在于,步骤三中向混合液中滴加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的时间不超过30min。

[0018] 上述的方法,其特征在于,步骤四中所述无水乙醇和丙酮的混合溶液中无水乙醇的体积百分含量为30%~70%。

[0019] 上述的方法,其特征在于,步骤五中所述真空干燥的温度为50℃~80℃,时间为6h~10h。

[0020] 本发明中的N-苄基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的制备方法详见“N-苄基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的合成及对PVC的热稳定作用,中国稀土学报[J],2009,27(4):460-463”;N-苄基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的制备方法详见“N-苄基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的合成及对PVC的热稳定作用,稀土[J],2015,36(3):47-56”;N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的制备方法详见“N-直链烷基马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)的制备及对PVC的热稳定作用研究[D],西安科技大学,2013”。

[0021] 聚合物-石墨烯-聚苯胺复合材料性能测试:

[0022] 透射电镜(TEM):用Leica EM FC6型切片机对聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料进行超薄切片,制成厚度约30nm~50nm的薄片,或直接将聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合粉体附于铜网之上,并于FEI Tecnai G2F20S-TWIN场发射透射电子显微镜观察石墨烯化程度和在聚合物基体中的分散效果,并拍照,加速电压为80kV。

[0023] 电阻率测试:当材料电阻低于 $10^6 \Omega$ 时,采用四探针法进行测试,测量系统包括MCH-303D-II型直流稳压电源,KEITHLEY 6514System electrometer型测量器,Wentworth Laboratories PVX 400型显微镜及探针。当材料电阻高于 $10^6 \Omega$ 时,用上海精密科学仪器有限公司生产的ZC46A型高阻计测量,测量电压为50V,测量范围为 $10^3 \Omega \sim 10^{12} \Omega$ 。

[0024] 电磁屏蔽测试:根据中华人民共和国电子行业军用标准(SJ20524),采用Agilent N-5242-A矢量网络测试仪,在频率为8GHz~18GHz的范围内进行测定。试样尺寸为22.9mm×10.2mm,厚度不等;输入功率为0dBm,测试点201。

[0025] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

[0026] 1、本发明的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料具有填料用量少,制备过程简单,导电和电磁屏蔽性能优异的特点。除满足日常生活中对电磁屏蔽材料的需求外,还可以应用到军事领域。

[0027] 2、本发明采用集成微波辐照技术、磨盘碾磨固相力化学技术、原位聚合技术等,微波辐照可实现可膨胀石墨高速、高倍膨胀;磨盘形力化学反应器独特的三维剪切力场,基体树脂-热塑性弹性体的粘弹性梯度,可通过对基体树脂、热塑性弹性体、加工助剂与改性膨胀石墨的共碾磨实现石墨片层剥离而纳米化、石墨烯化,并在基体树脂中均匀分散与复合;原位聚合实现了聚苯胺在聚合物-石墨烯模板上的均匀分散和良好界面相容。

[0028] 3、本发明的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料充分发挥了聚合物的粘弹性和便于加工成型特点,石墨烯-聚苯胺导电互补性,通过石墨烯与聚苯胺、聚合物-热塑性弹性体的多元复合、形成多元导电网络,使其电磁屏蔽效能具有可调可控的优点。

[0029] 下面结合附图和实施例,对本发明的技术方案做进一步的详细描述。

附图说明

[0030] 图1为本发明实施例1的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的电磁屏蔽效能曲线。

[0031] 图2为本发明实施例1的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料某一部分垂直于石墨烯苯环面视野的TEM照片。

[0032] 图3为本发明实施例1的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料另一部分垂直于石墨烯苯环面视野的TEM照片。

[0033] 图4为本发明实施例1的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料平行于石墨烯苯环面视野的TEM照片。

[0034] 图5为图4中A部位的局部放大图。

[0035] 图6为本发明实施例2的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的电磁屏蔽效能曲线。

[0036] 图7为本发明实施例3的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的电磁屏蔽效能曲线。

具体实施方式

[0037] 以下实施例中所用的N-苄基马来酰胺酸根合镧(III)的制备方法详见“N-苄基马来酰胺酸根合镧(III)的合成及对PVC的热稳定作用,中国稀土学报[J],2009,27(4):460-463”;N-苄基马来酰胺酸根合镧(III)的制备方法详见“N-苄基马来酰胺酸根合镧(III)的合成及对PVC的热稳定作用,稀土[J],2015,36(3):47-56”;N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(III)的制备方法详见“N-直链烷基马来酰胺酸根合镧(III)的制备及对PVC的热稳定作用研究[D],西安科技大学,2013”。

[0038] 实施例1

[0039] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料主要由以下重量百分含量的原料制成:聚氨酯5%,改性膨胀石墨15%,苯胺10%,N-苄基马来酰胺酸根合镧(III)3%,硬脂酸2%,余量为聚氯乙烯;所述改性膨胀石墨为经钛酸酯偶联剂(如NDZ-311或NTC-131等)界面处理后的膨胀石墨,钛酸酯偶联剂的质量为膨胀石墨质量的4%,界面处理的时间为15min,膨胀石墨由膨胀倍率高于220的可膨胀石墨经微波辐照8s膨胀制成。

[0040] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0041] 步骤一、将聚氯乙烯、聚氨酯、N-苄基马来酰胺酸根合镧(III)和硬脂酸混合均匀后采用磨盘形力化学反应器碾磨5次进行预塑化,得到载体树脂,然后将改性膨胀石墨和所述载体树脂混合均匀,得到混合料,将所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨20次,得到聚合物-石墨烯复合粉体;

[0042] 步骤二、在搅拌条件下,将步骤一中所述聚合物-石墨烯复合粉体加入发泡剂溶液中,在密闭条件下静置24h;然后将静置后的体系在氮气保护下,油浴加热至112℃后保温8min;再将保温后的体系在冰水浴中冷却,减压过滤得到滤饼,滤饼经真空干燥脱除溶剂后得到微发泡聚合物-石墨烯复合粉体;所述发泡剂溶液由以下体积百分含量的原料混合均匀制成:环己酮15%,丙酮55%,丁酮18%,偶氮二异丁腈12%;聚合物-石墨烯复合粉体的质量与发泡剂溶液的体积之比为2:1,其中质量的单位为g,体积的单位为mL;

[0043] 步骤三、将步骤二中所述微发泡聚合物-石墨烯复合粉体在苯胺中饱和吸附溶胀24h,过滤回收多余的苯胺,得到饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体;在搅拌条件下,将所述饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体加入浓度为0.5mol/L的十二烷基苯磺酸溶液中,混合均匀得到混合液;向所述混合液中滴加浓度为0.5mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液,滴加时间不超过30min,在搅拌条件下引发苯胺聚合反应,反应温度为5℃,反应时间为2h,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液;所述十二烷基苯磺酸溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的6倍, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的6倍,

其中体积的单位均为mL,质量的单位均为g;

[0044] 步骤四、向步骤三中所述聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液中滴加无水乙醇和丙酮的混合溶液至破乳,然后减压过滤,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼,将聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼用去离子水反复洗涤至洗涤液中无硫酸根离子(采用0.1mol/LBaCl₂溶液检测洗涤液无沉淀生成即可);所述无水乙醇和丙酮的混合溶液中无水乙醇的体积百分含量为50%;

[0045] 步骤五、将步骤四中反复洗涤后的聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼打散,在80℃下真空干燥6h后经磨盘形力化学反应器碾磨5次,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料。

[0046] 经检测,本实施例制备的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的体积电阻率为20 Ω·cm,电磁屏蔽效能如图1所示,从图中可以看出,在Ku(12.4GHz~18GHz)波段复合材料的吸收效能为35.1~37.9dB,随频率的增大而增加。对应的反射效能为5dB左右,随频率的增大变化不大。总屏蔽效能为40.2~42.9dB,已能满足商业应用要求。

[0047] 图2-图5分别为聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的TEM照片,图2、图3为垂直于石墨烯苯环面视野,图4为平行于石墨烯苯环面视野,图5为图4的局部放大图。证明改性膨胀石墨被剥离成了石墨烯,聚苯胺部分嵌入石墨烯层间,图5说明,晶格条纹的规整度略有破坏,但晶格条纹厚度在0.4nm左右,说明由于石墨烯和聚苯胺的相互作用,实现了对石墨烯片层稳定性的控制。

[0048] 实施例2

[0049] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料主要由以下重量百分含量的原料制成:氯化聚乙烯10%,改性膨胀石墨15%,苯胺5%,余量为聚丙烯;所述改性膨胀石墨为经钛酸酯偶联剂(如NDZ-311或NTC-131等)界面处理后的膨胀石墨,钛酸酯偶联剂的质量为膨胀石墨质量的3%,界面处理的时间为20min,膨胀石墨由膨胀倍率高于220的可膨胀石墨经微波辐照15s膨胀制成。

[0050] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0051] 步骤一、将聚丙烯和氯化聚乙烯混合均匀后采用磨盘形力化学反应器碾磨6次进行预塑化,得到载体树脂,然后将改性膨胀石墨和所述载体树脂混合均匀,得到混合料,将所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨30次,得到聚合物-石墨烯复合粉体;

[0052] 步骤二、在搅拌条件下,将步骤一中所述聚合物-石墨烯复合粉体加入发泡剂溶液中,在密闭条件下静置30h;然后将静置后的体系在氮气保护下,油浴加热至110℃后保温10min;再将保温后的体系在冰水浴中冷却,减压过滤得到滤饼,滤饼经真空干燥脱除溶剂后得到微发泡聚合物-石墨烯复合粉体;所述发泡剂溶液由以下体积百分含量的原料混合均匀制成:环己酮20%,丙酮50%,丁酮20%,偶氮二异丁腈10%;聚合物-石墨烯复合粉体的质量与发泡剂溶液的体积之比为3:1,其中质量的单位为g,体积的单位为mL;

[0053] 步骤三、将步骤二中所述微发泡聚合物-石墨烯复合粉体在苯胺中饱和吸附溶胀30h,过滤回收多余的苯胺,得到饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体;在搅拌条件下,将所述饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体加入浓度为0.8mol/L的十二烷基苯磺酸溶液中,混合均匀得到混合液;向所述混合液中滴加浓度为0.4mol/L的(NH₄)₂S₂O₈溶液,滴加时间不超过20min,在搅拌条件下引发苯胺聚合反应,反应温度为3℃,反应时间为3h,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液;所述十二烷基苯磺酸溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯

复合粉体质量的8倍, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的8倍, 其中体积的单位均为mL, 质量的单位均为g;

[0054] 步骤四、向步骤三中所述聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液中滴加无水乙醇和丙酮的混合溶液至破乳, 然后减压过滤, 得到聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼, 将聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼用去离子水反复洗涤至洗涤液中无硫酸根离子(采用0.1mol/L BaCl_2 溶液检测洗涤液无沉淀生成即可); 所述无水乙醇和丙酮的混合溶液中无水乙醇的体积百分含量为30%;

[0055] 步骤五、将步骤四中反复洗涤后的聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼打散, 在70℃下真空干燥8h后经磨盘形力化学反应器碾磨8次, 得到聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料。

[0056] 经检测, 本实施例制备的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的体积电阻率为 $50 \Omega \cdot \text{cm}$, 电磁屏蔽效能如图6所示, 从图中可以看出, 在Ku(12.4GHz~18GHz)波段复合材料的吸收效能为25.1~27.8dB, 随频率的增大而增加。对应的反射效能为5dB左右, 随频率的增大变化不大。总屏蔽效能为30.2~32.8dB, 已能满足商业应用要求。

[0057] 实施例3

[0058] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料主要由以下重量百分含量的原料制成: 聚氨酯8%, 改性膨胀石墨10%, 苯胺20%, 余量为聚碳酸酯; 所述改性膨胀石墨为经钛酸酯偶联剂(如NDZ-311或NTC-131等)界面处理后的膨胀石墨, 钛酸酯偶联剂的质量为膨胀石墨质量的5%, 界面处理的时间为10min, 膨胀石墨由膨胀倍率高于220的可膨胀石墨经微波辐照3s膨胀制成。

[0059] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0060] 步骤一、将聚碳酸酯和聚氨酯混合均匀后采用磨盘形力化学反应器碾磨3次进行预塑化, 得到载体树脂, 然后将改性膨胀石墨和所述载体树脂混合均匀, 得到混合料, 将所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨25次, 得到聚合物-石墨烯复合粉体;

[0061] 步骤二、在搅拌条件下, 将步骤一中所述聚合物-石墨烯复合粉体加入发泡剂溶液中, 在密闭条件下静置20h; 然后将静置后的体系在氮气保护下, 油浴加热至115℃后保温5min; 再将保温后的体系在冰水浴中冷却, 减压过滤得到滤饼, 滤饼经真空干燥脱除溶剂后得到微发泡聚合物-石墨烯复合粉体; 所述发泡剂溶液由以下体积百分含量的原料混合均匀制成: 环己酮10%, 丙酮60%, 丁酮15%, 偶氮二异丁腈15%; 聚合物-石墨烯复合粉体的质量与发泡剂溶液的体积之比为1:1, 其中质量的单位为g, 体积的单位为mL;

[0062] 步骤三、将步骤二中所述微发泡聚合物-石墨烯复合粉体在苯胺中饱和和吸附溶胀20h, 过滤回收多余的苯胺, 得到饱和和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体; 在搅拌条件下, 将所述饱和和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体加入浓度为1.0mol/L的十二烷基苯磺酸溶液中, 混合均匀得到混合液; 向所述混合液中滴加浓度为0.8mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 滴加时间不超过30min, 在搅拌条件下引发苯胺聚合反应, 反应温度为8℃, 反应时间为1h, 得到聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液; 所述十二烷基苯磺酸溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的5倍, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的5倍, 其中体积的单位均为mL, 质量的单位均为g;

[0063] 步骤四、向步骤三中所述聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液中滴加无水乙醇和丙酮的混合溶液至破乳, 然后减压过滤, 得到聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼, 将聚合物-石墨烯-聚苯

胺滤饼用去离子水反复洗涤至洗涤液中无硫酸根离子(采用0.1mol/LBaCl₂溶液检测洗涤液无沉淀生成即可);所述无水乙醇和丙酮的混合溶液中无水乙醇的体积百分含量为70%;

[0064] 步骤五、将步骤四中反复洗涤后的聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼打散,在50℃下真空干燥10h后经磨盘形力化学反应器碾磨10次,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料。

[0065] 经检测,本实施例制备的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的体积电阻率为55 Ω·cm,电磁屏蔽效能如图7所示,从图中可以看出,在Ku(12.4GHz~18GHz)波段复合材料的吸收效能为30.1~32.4dB,随频率的增大而增加。对应的反射效能为5dB左右,随频率的增大变化不大。总屏蔽效能为35.1~37.4dB,已能满足商业应用要求。

[0066] 实施例4

[0067] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料主要由以下重量百分含量的原料制成:苯乙烯系嵌段共聚物8%,改性膨胀石墨10%,苯胺5%,余量为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物;所述改性膨胀石墨为经钛酸酯偶联剂(如NDZ-311或NTC-131等)界面处理后的膨胀石墨,钛酸酯偶联剂的质量为膨胀石墨质量的3%,界面处理的时间为20min,膨胀石墨由膨胀倍率高于220的可膨胀石墨经微波辐照15s膨胀制成。

[0068] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0069] 步骤一、将丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和苯乙烯系嵌段共聚物混合均匀后采用磨盘形力化学反应器碾磨5次进行预塑化,得到载体树脂,然后将改性膨胀石墨和所述载体树脂混合均匀,得到混合料,将所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨30次,得到聚合物-石墨烯复合粉体;

[0070] 步骤二、在搅拌条件下,将步骤一中所述聚合物-石墨烯复合粉体加入发泡剂溶液中,在密闭条件下静置24h;然后将静置后的体系在氮气保护下,油浴加热至112℃后保温8min;再将保温后的体系在冰水浴中冷却,减压过滤得到滤饼,滤饼经真空干燥脱除溶剂后得到微发泡聚合物-石墨烯复合粉体;所述发泡剂溶液由以下体积百分含量的原料混合均匀制成:环己酮15%,丙酮55%,丁酮18%,偶氮二异丁腈12%;聚合物-石墨烯复合粉体的质量与发泡剂溶液的体积之比为2:1,其中质量的单位为g,体积的单位为mL;

[0071] 步骤三、将步骤二中所述微发泡聚合物-石墨烯复合粉体在苯胺中饱和吸附溶胀24h,过滤回收多余的苯胺,得到饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体;在搅拌条件下,将所述饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体加入浓度为0.5mol/L的十二烷基苯磺酸溶液中,混合均匀得到混合液;向所述混合液中滴加浓度为0.5mol/L的(NH₄)₂S₂O₈溶液,滴加时间不超过30min,在搅拌条件下引发苯胺聚合反应,反应温度为5℃,反应时间为2h,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液;所述十二烷基苯磺酸溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的6倍,(NH₄)₂S₂O₈溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的6倍,其中体积的单位均为mL,质量的单位均为g;

[0072] 步骤四、向步骤三中所述聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液中滴加无水乙醇和丙酮的混合溶液至破乳,然后减压过滤,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼,将聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼用去离子水反复洗涤至洗涤液中无硫酸根离子(采用0.1mol/LBaCl₂溶液检测洗涤液无沉淀生成即可);所述无水乙醇和丙酮的混合溶液中无水乙醇的体积百分含量为50%;

[0073] 步骤五、将步骤四中反复洗涤后的聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼打散,在80℃下真

空干燥6h后经磨盘形力化学反应器碾磨5次,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料。

[0074] 经检测,本实施例制备的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的体积电阻率为 $100\ \Omega \cdot \text{cm}$,电磁屏蔽效能:在X波段(8.3GHz~12.4GHz)的反射效能约5.5dB,吸收效能22.5~30.3dB,总屏蔽效能28~35.8dB;在Ku(12.4GHz~18GHz)的反射效能约5.1dB,吸收效能32.5~45.2dB,总屏蔽效能37.5~50.3dB。

[0075] 实施例5

[0076] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料主要由以下重量百分含量的原料制成:聚氨酯2.5%,改性膨胀石墨2.5%,苯胺20%,N-苄基马来酰胺酸根合镧(III)3%,硬脂酸钙(也可采用硬脂酸镁或硬脂酸)6%,直链型聚酯增塑剂6%,余量为聚氯乙烯;所述改性膨胀石墨为经钛酸酯偶联剂(如NDZ-311或NTC-131等)界面处理后的膨胀石墨,钛酸酯偶联剂的质量为膨胀石墨质量的4%,界面处理的时间为15min,膨胀石墨由膨胀倍率高于220的可膨胀石墨经微波辐照8s膨胀制成。

[0077] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0078] 步骤一、将聚氯乙烯、聚氨酯、N-苄基马来酰胺酸根合镧(III)、硬脂酸钙和直链型聚酯增塑剂混合均匀后采用磨盘形力化学反应器碾磨5次进行预塑化,得到载体树脂,然后将改性膨胀石墨和所述载体树脂混合均匀,得到混合料,将所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨20次,得到聚合物-石墨烯复合粉体;

[0079] 步骤二、在搅拌条件下,将步骤一中所述聚合物-石墨烯复合粉体加入发泡剂溶液中,在密闭条件下静置24h;然后将静置后的体系在氮气保护下,油浴加热至 112°C 后保温8min;再将保温后的体系在冰水浴中冷却,减压过滤得到滤饼,滤饼经真空干燥脱除溶剂后得到微发泡聚合物-石墨烯复合粉体;所述发泡剂溶液由以下体积百分含量的原料混合均匀制成:环己酮15%,丙酮55%,丁酮18%,偶氮二异丁腈12%;聚合物-石墨烯复合粉体的质量与发泡剂溶液的体积之比为2:1,其中质量的单位为g,体积的单位为mL;

[0080] 步骤三、将步骤二中所述微发泡聚合物-石墨烯复合粉体在苯胺中饱和吸附溶胀24h,过滤回收多余的苯胺,得到饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体;在搅拌条件下,将所述饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体加入浓度为 0.5mol/L 的十二烷基苯磺酸溶液中,混合均匀得到混合液;向所述混合液中滴加浓度为 0.5mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液,滴加时间不超过25min,在搅拌条件下引发苯胺聚合反应,反应温度为 5°C ,反应时间为2h,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液;所述十二烷基苯磺酸溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的6倍, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的6倍,其中体积的单位均为mL,质量的单位均为g;

[0081] 步骤四、向步骤三中所述聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液中滴加无水乙醇和丙酮的混合溶液至破乳,然后减压过滤,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼,将聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼用去离子水反复洗涤至洗涤液中无硫酸根离子(采用 0.1mol/L 的 BaCl_2 溶液检测洗涤液无沉淀生成即可);所述无水乙醇和丙酮的混合溶液中无水乙醇的体积百分含量为50%;

[0082] 步骤五、将步骤四中反复洗涤后的聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼打散,在 80°C 下真空干燥6h后经磨盘形力化学反应器碾磨5次,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料。

[0083] 经检测,本实施例制备的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的体积电阻率为 $20 \Omega \cdot \text{cm}$,电磁屏蔽效能:在X波段(8.3GHz~12.4GHz)的反射效能约5.5dB,吸收效能2.5~7.3dB,总屏蔽效能8~12.8dB;在Ku(12.4GHz~18GHz)的反射效能约5.2dB,吸收效能30.5~35.2dB,总屏蔽效能35.7~40.4dB。

[0084] 实施例6

[0085] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料主要由以下重量百分含量的原料制成:聚氨酯8%,氯化聚乙烯2%,改性膨胀石墨20%,苯胺5%,余量为聚乙烯;所述改性膨胀石墨为经钛酸酯偶联剂(如NDZ-311或NTC-131等)界面处理后的膨胀石墨,钛酸酯偶联剂的质量为膨胀石墨质量的3%,界面处理的时间为20min,膨胀石墨由膨胀倍率高于220的可膨胀石墨经微波辐照15s膨胀制成。

[0086] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0087] 步骤一、将聚乙烯、聚氨酯和氯化聚乙烯混合均匀后采用磨盘形力化学反应器碾磨6次进行预塑化,得到载体树脂,然后将改性膨胀石墨和所述载体树脂混合均匀,得到混合料,将所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨30次,得到聚合物-石墨烯复合粉体;

[0088] 步骤二、在搅拌条件下,将步骤一中所述聚合物-石墨烯复合粉体加入发泡剂溶液中,在密闭条件下静置30h;然后将静置后的体系在氮气保护下,油浴加热至 110°C 后保温10min;再将保温后的体系在冰水浴中冷却,减压过滤得到滤饼,滤饼经真空干燥脱除溶剂后得到微发泡聚合物-石墨烯复合粉体;所述发泡剂溶液由以下体积百分含量的原料混合均匀制成:环己酮20%,丙酮50%,丁酮20%,偶氮二异丁腈10%;聚合物-石墨烯复合粉体的质量与发泡剂溶液的体积之比为3:1,其中质量的单位为g,体积的单位为mL;

[0089] 步骤三、将步骤二中所述微发泡聚合物-石墨烯复合粉体在苯胺中饱和吸附溶胀24h,过滤回收多余的苯胺,得到饱和和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体;在搅拌条件下,将所述饱和和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体加入浓度为 0.8mol/L 的十二烷基苯磺酸溶液中,混合均匀得到混合液;向所述混合液中滴加浓度为 0.4mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液,滴加时间不超过30min,在搅拌条件下引发苯胺聚合反应,反应温度为 3°C ,反应时间为3h,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液;所述十二烷基苯磺酸溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的8倍, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的8倍,其中体积的单位均为mL,质量的单位均为g;

[0090] 步骤四、向步骤三中所述聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液中滴加无水乙醇和丙酮的混合溶液至破乳,然后减压过滤,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼,将聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼用去离子水反复洗涤至洗涤液中无硫酸根离子(采用 0.1mol/LBaCl_2 溶液检测洗涤液无沉淀生成即可);所述无水乙醇和丙酮的混合溶液中无水乙醇的体积百分含量为30%;

[0091] 步骤五、将步骤四中反复洗涤后的聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼打散,在 70°C 下真空干燥8h后经磨盘形力化学反应器碾磨8次,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料。

[0092] 经检测,本实施例制备的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的体积电阻率为 $50 \Omega \cdot \text{cm}$,电磁屏蔽效能:在X波段(8.3GHz~12.4GHz)的反射效能约5.5dB,吸收效能12.5~18.3dB,总屏蔽效能18~23.8dB;在Ku(12.4GHz~18GHz)的反射效能约5.1dB,吸收效能32.5~43.2dB,总屏蔽效能37.6~48.4dB。

[0093] 实施例7

[0094] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料主要由以下重量百分含量的原料制成:苯乙烯系嵌段共聚物2.5%,改性膨胀石墨5%,苯胺5%,N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(III)3%,直链型聚酯增塑剂11%,余量为聚氯乙烯;所述改性膨胀石墨为经钛酸酯偶联剂(如NDZ-311或NTC-131等)界面处理后的膨胀石墨,钛酸酯偶联剂的质量为膨胀石墨质量的3%,界面处理的时间为20min,膨胀石墨由膨胀倍率高于220的可膨胀石墨经微波辐照15s膨胀制成。

[0095] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0096] 步骤一、将聚氯乙烯、苯乙烯系嵌段共聚物、N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(III)和直链型聚酯增塑剂混合均匀后采用磨盘形力化学反应器碾磨5次进行预塑化,得到载体树脂,然后将改性膨胀石墨和所述载体树脂混合均匀,得到混合料,将所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨30次,得到聚合物-石墨烯复合粉体;

[0097] 步骤二、在搅拌条件下,将步骤一中所述聚合物-石墨烯复合粉体加入发泡剂溶液中,在密闭条件下静置24h;然后将静置后的体系在氮气保护下,油浴加热至112℃后保温8min;再将保温后的体系在冰水浴中冷却,减压过滤得到滤饼,滤饼经真空干燥脱除溶剂后得到微发泡聚合物-石墨烯复合粉体;所述发泡剂溶液由以下体积百分含量的原料混合均匀制成:环己酮15%,丙酮55%,丁酮18%,偶氮二异丁腈12%;聚合物-石墨烯复合粉体的质量与发泡剂溶液的体积之比为2:1,其中质量的单位为g,体积的单位为mL;

[0098] 步骤三、将步骤二中所述微发泡聚合物-石墨烯复合粉体在苯胺中饱和吸附溶胀24h,过滤回收多余的苯胺,得到饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体;在搅拌条件下,将所述饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体加入浓度为0.5mol/L的十二烷基苯磺酸溶液中,混合均匀得到混合液;向所述混合液中滴加浓度为0.5mol/L的(NH₄)₂S₂O₈溶液,滴加时间不超过30min,在搅拌条件下引发苯胺聚合反应,反应温度为5℃,反应时间为2h,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液;所述十二烷基苯磺酸溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的6倍,(NH₄)₂S₂O₈溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的6倍,其中体积的单位均为mL,质量的单位均为g;

[0099] 步骤四、向步骤三中所述聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液中滴加无水乙醇和丙酮的混合溶液至破乳,然后减压过滤,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼,将聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼用去离子水反复洗涤至洗涤液中无硫酸根离子(采用0.1mol/LBaCl₂溶液检测洗涤液无沉淀生成即可);所述无水乙醇和丙酮的混合溶液中无水乙醇的体积百分含量为50%;

[0100] 步骤五、将步骤四中反复洗涤后的聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼打散,在80℃下真空干燥6h后经磨盘形力化学反应器碾磨5次,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料。

[0101] 经检测,本实施例制备的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的体积电阻率为100Ω·cm,电磁屏蔽效能:在X波段(8.3GHz~12.4GHz)的反射效能约5.5dB,吸收效能22.5~30.3dB,总屏蔽效能28~35.8dB;在Ku(12.4GHz~18GHz)的反射效能约5.1dB,吸收效能32.5~40.2dB,总屏蔽效能37.5~45.3dB。

[0102] 实施例8

[0103] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料主要由以下重量百分含量

的原料制成:聚氨酯10%,氯化聚乙烯3%,苯乙烯系嵌段共聚物2%,改性膨胀石墨10%,苯胺5%,余量为乙烯-丙烯共聚物;所述改性膨胀石墨为经钛酸酯偶联剂(如NDZ-311或NTC-131等)界面处理后的膨胀石墨,钛酸酯偶联剂的质量为膨胀石墨质量的3%,界面处理的时间为20min,膨胀石墨由膨胀倍率高于220的可膨胀石墨经微波辐照15s膨胀制成。

[0104] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0105] 步骤一、将乙烯-丙烯共聚物、聚氨酯、氯化聚乙烯和苯乙烯系嵌段共聚物混合均匀后采用磨盘形力化学反应器碾磨5次进行预塑化,得到载体树脂,然后将改性膨胀石墨和所述载体树脂混合均匀,得到混合料,将所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨30次,得到聚合物-石墨烯复合粉体;

[0106] 步骤二、在搅拌条件下,将步骤一中所述聚合物-石墨烯复合粉体加入发泡剂溶液中,在密闭条件下静置24h;然后将静置后的体系在氮气保护下,油浴加热至112℃后保温8min;再将保温后的体系在冰水浴中冷却,减压过滤得到滤饼,滤饼经真空干燥脱除溶剂后得到微发泡聚合物-石墨烯复合粉体;所述发泡剂溶液由以下体积百分含量的原料混合均匀制成:环己酮15%,丙酮55%,丁酮18%,偶氮二异丁腈12%;聚合物-石墨烯复合粉体的质量与发泡剂溶液的体积之比为2:1,其中质量的单位为g,体积的单位为mL;

[0107] 步骤三、将步骤二中所述微发泡聚合物-石墨烯复合粉体在苯胺中饱和吸附溶胀24h,过滤回收多余的苯胺,得到饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体;在搅拌条件下,将所述饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体加入浓度为0.5mol/L的十二烷基苯磺酸溶液中,混合均匀得到混合液;向所述混合液中滴加浓度为0.5mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液,滴加时间不超过30min,在搅拌条件下引发苯胺聚合反应,反应温度为5℃,反应时间为2h,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液;所述十二烷基苯磺酸溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的6倍, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的6倍,其中体积的单位均为mL,质量的单位均为g;

[0108] 步骤四、向步骤三中所述聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液中滴加无水乙醇和丙酮的混合溶液至破乳,然后减压过滤,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼,将聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼用去离子水反复洗涤至洗涤液中无硫酸根离子(采用0.1mol/LBaCl₂溶液检测洗涤液无沉淀生成即可);所述无水乙醇和丙酮的混合溶液中无水乙醇的体积百分含量为50%;

[0109] 步骤五、将步骤四中反复洗涤后的聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼打散,在80℃下真空干燥6h后经磨盘形力化学反应器碾磨5次,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料。

[0110] 经检测,本实施例制备的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的体积电阻率为100Ω·cm,电磁屏蔽效能:在Ku(12.4GHz~18GHz)的反射效能约5.5dB,吸收效能32.4~44.2dB,总屏蔽效能37.9~49.7dB。

[0111] 实施例9

[0112] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料主要由以下重量百分含量的原料制成:氯化聚乙烯2.5%,改性膨胀石墨2.5%,苯胺5%,余量为聚苯乙烯;所述改性膨胀石墨为经钛酸酯偶联剂(如NDZ-311或NTC-131等)界面处理后的膨胀石墨,钛酸酯偶联剂的质量为膨胀石墨质量的5%,界面处理的时间为10min,膨胀石墨由膨胀倍率高于220的可膨胀石墨经微波辐照10s膨胀制成。

- [0113] 本实施例的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的制备方法包括以下步骤：
- [0114] 步骤一、将聚苯乙烯和氯化聚乙烯混合均匀后采用磨盘形力化学反应器碾磨6次进行预塑化,得到载体树脂,然后将改性膨胀石墨和所述载体树脂混合均匀,得到混合料,将所述混合料在磨盘形力化学反应器中碾磨50次,得到聚合物-石墨烯复合粉体；
- [0115] 步骤二、在搅拌条件下,将步骤一中所述聚合物-石墨烯复合粉体加入发泡剂溶液中,在密闭条件下静置20h;然后将静置后的体系在氮气保护下,油浴加热至112℃后保温8min;再将保温后的体系在冰水浴中冷却,减压过滤得到滤饼,滤饼经真空干燥脱除溶剂后得到微发泡聚合物-石墨烯复合粉体;所述发泡剂溶液由以下体积百分含量的原料混合均匀制成:环己酮15%,丙酮55%,丁酮18%,偶氮二异丁腈12%;聚合物-石墨烯复合粉体的质量与发泡剂溶液的体积之比为2:1,其中质量的单位为g,体积的单位为mL；
- [0116] 步骤三、将步骤二中所述微发泡聚合物-石墨烯复合粉体在苯胺中饱和吸附溶胀30h,过滤回收多余的苯胺,得到饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体;在搅拌条件下,将所述饱和吸附苯胺的聚合物-石墨烯复合粉体加入浓度为0.8mol/L的十二烷基苯磺酸溶液中,混合均匀得到混合液;向所述混合液中滴加浓度为0.5mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液,滴加时间不超过20min,在搅拌条件下引发苯胺聚合反应,反应温度为6℃,反应时间为2h,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液;所述十二烷基苯磺酸溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的7倍, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的体积为微发泡聚合物-石墨烯复合粉体质量的5倍,其中体积的单位均为mL,质量的单位均为g；
- [0117] 步骤四、向步骤三中所述聚合物-石墨烯-聚苯胺悬浊液中滴加无水乙醇和丙酮的混合溶液至破乳,然后减压过滤,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼,将聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼用去离子水反复洗涤至洗涤液中无硫酸根离子(采用0.1mol/LBaCl₂溶液检测洗涤液无沉淀生成即可);所述无水乙醇和丙酮的混合溶液中无水乙醇的体积百分含量为60%；
- [0118] 步骤五、将步骤四中反复洗涤后的聚合物-石墨烯-聚苯胺滤饼打散,在60℃下真空干燥10h后经磨盘形力化学反应器碾磨10次,得到聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料。
- [0119] 经检测,本实施例制备的聚合物-石墨烯-聚苯胺电磁屏蔽复合材料的体积电阻率为100 $\Omega \cdot \text{cm}$,电磁屏蔽效能:在Ku(12.4GHz~18GHz)的反射效能约5.3dB,吸收效能33.2~41.7dB,总屏蔽效能38.1~47.5dB。
- [0120] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何限制,凡是根据本发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效变化,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。

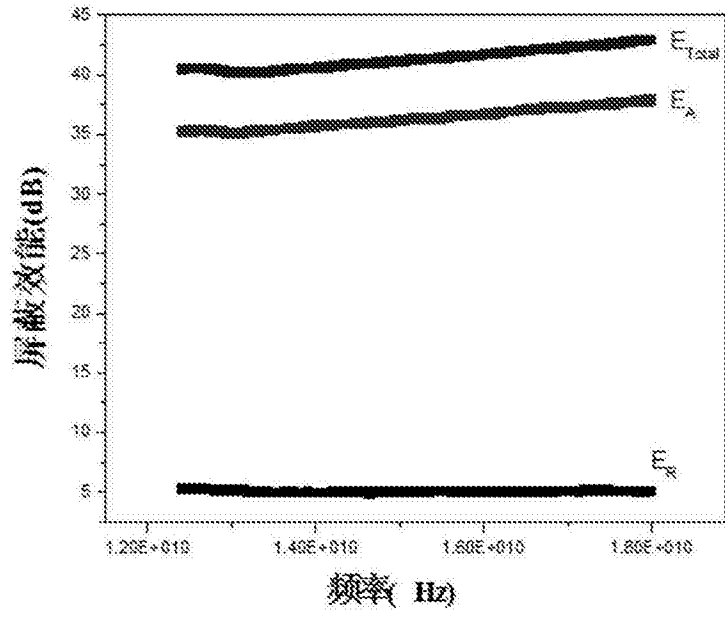


图1

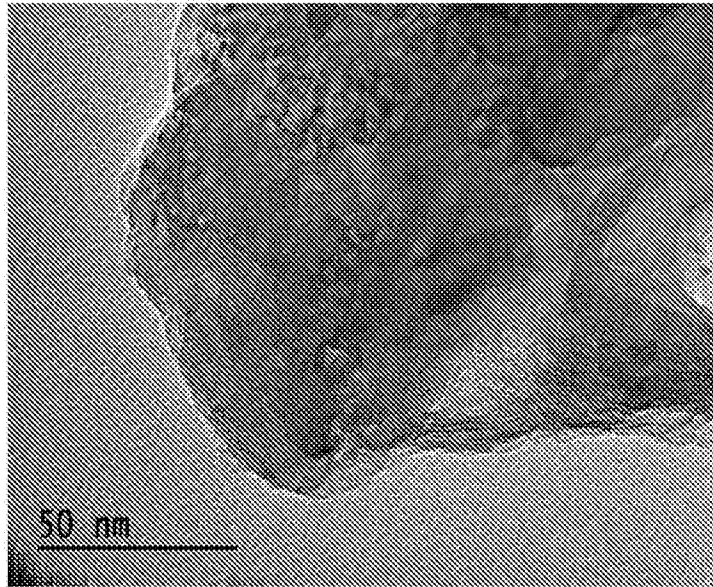


图2

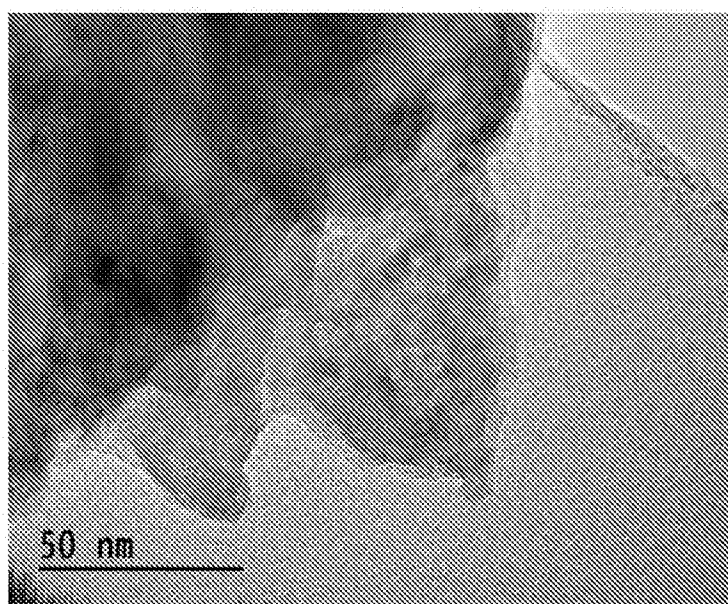


图3

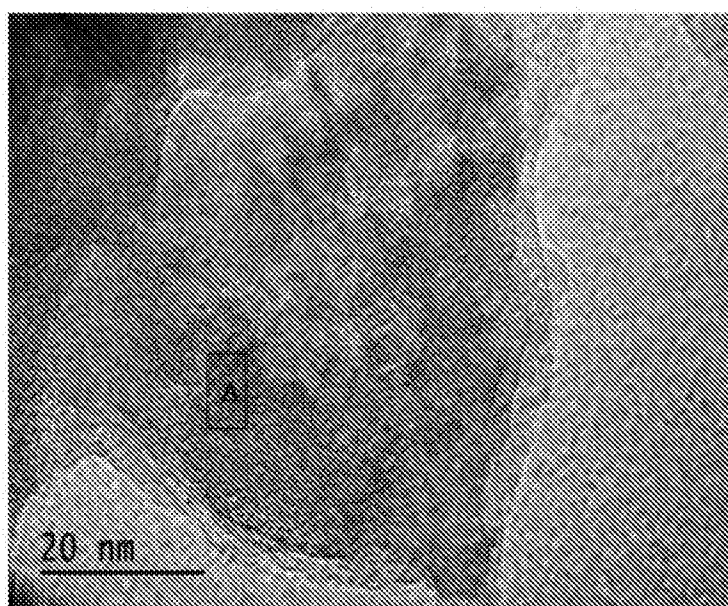


图4

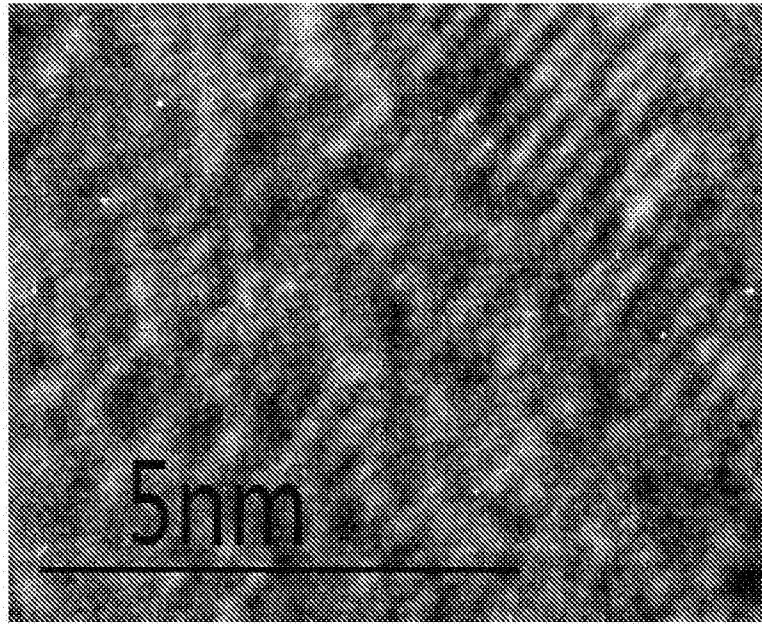


图5

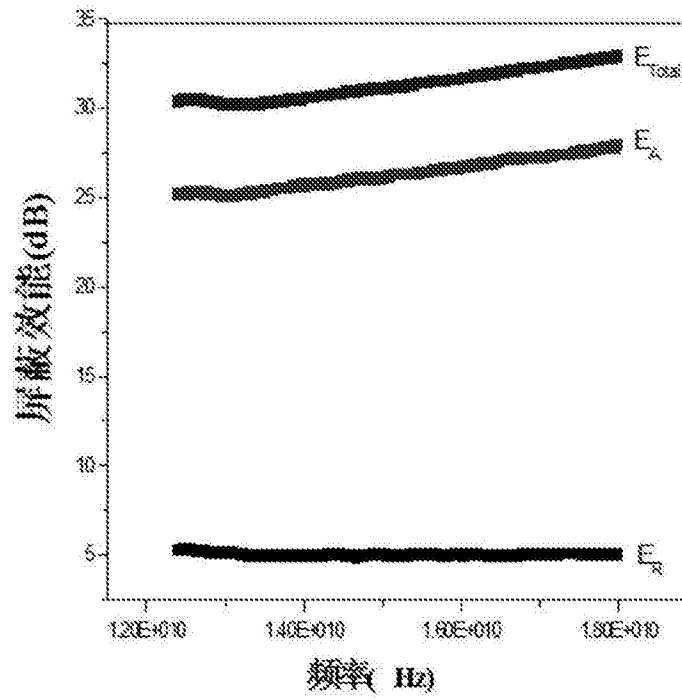


图6

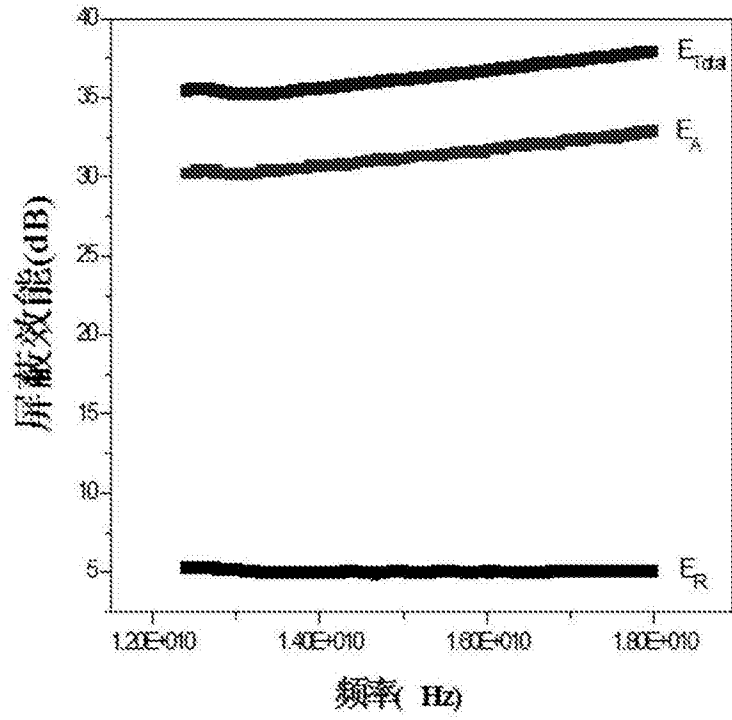


图7