



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105820707 B

(45)授权公告日 2019.01.15

(21)申请号 201610201586.7

C09D 167/00(2006.01)

(22)申请日 2016.04.01

C09D 5/33(2006.01)

C09D 7/61(2018.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105820707 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(73)专利权人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路422号

(72)发明人 戴李宗 毛杰 袁丛辉 武彤

吴侯哲 李云同 许一婷 曾碧榕

罗伟昂 陈国荣

(74)专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

(普通合伙) 35200

代理人 马应森

(51)Int.Cl.

C09D 163/00(2006.01)

C09D 127/12(2006.01)

C09D 175/04(2006.01)

C09D 167/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 105062299 A,2015.11.18,

CN 103205180 A,2013.07.17,

CN 104624175 A,2015.05.20,

CN 104007491 A,2014.08.27,

CN 104311826 A,2015.01.28,

US 2009/0012317 A1,2009.01.08,

张增平等.POSS/聚合物杂化材料应用的研究进展.《高分子材料科学与工程》.2013,第29卷(第1期),第187-190页.

Tamaki R et al..Octa(aminophenyl)silsesquioxane as a nanoconstruction site.《JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY》.2001,第123卷(第49期),第12416-12417页.

审查员 彭钦

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

一种石墨烯掺杂的防辐射涂料及其制备方法

(57)摘要

一种石墨烯掺杂的防辐射涂料及其制备方法,涉及功能涂料。防辐射涂料按质量比的组成:基体树脂40~70;石墨烯0.1~0.5;八苯基胺基聚倍半硅氧烷0.1~0.5;Fe₃O₄纳米粒子1~5;Al₂O₃纳米粉1~5;CaCO₃ 5.0~10;消泡剂0.5~1;分散剂0.5~1;成膜助剂0.5~3.0;溶剂10~30。制备方法:按石墨烯掺杂的防辐射涂料的组分配比取石墨烯、Fe₃O₄纳米粒子、Al₂O₃纳米粉和CaO₃混合,再加入溶剂形成A组分;将消泡剂、分散剂和成膜助剂加入到基体树脂中混合后形成B组分;将A组分和B组分混合即得石墨烯掺杂的防辐射涂料。工艺简单,防辐射效果显著,不含危害元素。

1. 一种石墨烯掺杂的防辐射涂料, 其特征在于其按质量比的组成如下:

基体树脂	40~70 ;
石墨烯	0.1~0.5 ;
八苯基胺基聚倍半硅氧烷	0.1~0.5 ;
Fe ₃ O ₄ 纳米粒子	1.0~5.0 ;
Al ₂ O ₃ 纳米粉	1.0~5.0 ;
CaCO ₃	5.0~10.0 ;
消泡剂	0.5~1.0 ;
分散剂	0.5~1.0 ;
成膜助剂	0.5~3.0 ;
溶剂	10~30 ;

所述八苯基胺基聚倍半硅氧烷的制备方法的具体步骤如下:

(1) 冰水浴中将5~10g八苯基聚倍半硅氧烷分散于30~60mL硝酸溶液, 搅拌30min;

(2) 将OPS硝酸溶液继续反应15~30h, 抽滤并水洗3~5次后得到黄色沉淀;

(3) 将5~10g步骤(2)中所得黄色沉淀与0.5~2g钨碳催化剂置于圆底烧瓶中, 氩气保护下加入10~20mL四氢呋喃和10~20mL三乙胺, 反应液加热至60℃, 加入4~10mL甲酸, 继续反应5~10h;

(4) 反应结束后, 抽滤后用乙酸乙酯和水分别洗涤3~5次, 得八苯基胺基聚倍半硅氧烷, 呈淡黄色固体;

所述Fe₃O₄纳米粒子的制备方法的具体步骤如下:

将11.92g FeCl₃ · 6H₂O和3.66g FeSO₄ · 7H₂O溶于50mL蒸馏水中, 氮气氛围下搅拌30min, 并升温至60℃; 加入7.7mL质量分数25%的NH₃ · H₂O, 反应1h后加入2.5mL油酸, 升温至70℃熟化1h, 得到尺寸5~10nm的Fe₃O₄磁性纳米粒子, 再将油酸改性后的Fe₃O₄纳米粒子用无水乙醇洗涤3次, 真空烘干留以备用。

2. 如权利要求1所述一种石墨烯掺杂的防辐射涂料, 其特征在于所述基体树脂选自环氧树脂、氟碳树脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂、聚酯树脂中的一种。

3. 如权利要求1所述一种石墨烯掺杂的防辐射涂料, 其特征在于所述消泡剂采用有机硅类消泡剂或非有机硅类消泡剂。

4. 如权利要求1所述一种石墨烯掺杂的防辐射涂料, 其特征在于所述分散剂采用溶剂型分散剂。

5. 如权利要求1所述一种石墨烯掺杂的防辐射涂料, 其特征在于所述成膜助剂选自丁基苄醇乙酸酯、乙二醇丁醚醇酸酯、乙二醇苯醚、二元酸二甲酯类、丙二醇丙醚、二元酸二乙酯类中的一种。

6. 如权利要求1所述一种石墨烯掺杂的防辐射涂料, 其特征在于所述溶剂选自1,4-丁二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、二甲苯、正丁醇、甲基异丁基酮、醋酸丁酯中的至少一种。

7. 如权利要求1所述石墨烯掺杂的防辐射涂料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 按石墨烯掺杂的防辐射涂料的组分配比取石墨烯、 Fe_3O_4 纳米粒子、 Al_2O_3 纳米粉,八苯基胺基聚倍半硅氧烷和 CaCO_3 混合,再加入溶剂形成A组分;

2) 将消泡剂、分散剂和成膜助剂加入到基体树脂中混合后形成B组分;

3) 将A组分和B组分混合即得石墨烯掺杂的防辐射涂料。

8. 如权利要求7所述石墨烯掺杂的防辐射涂料的制备方法,其特征在于在步骤1) 中,所述混合是经搅拌机以500~800r/min的速度搅拌混合;

在步骤2) 中,所述混合是经搅拌机以500~800r/min的速度搅拌混合;

在步骤3) 中,所述混合是经搅拌机以1000~3000r/min的速度搅拌混合。

一种石墨烯掺杂的防辐射涂料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及功能涂料,具体是涉及一种石墨烯掺杂的防辐射涂料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着现代科技的高速发展,一种看不见、摸不着的污染日益受到各界的关注,这就是被人们称为隐形杀手的辐射。辐射包括电磁辐射和电离辐射。电磁辐射的波长范围很广,从 $1 \times 10^{-12}\text{m}$ (如 γ 射线)到几百米(如无线电波)。电离辐射是指能引起物质电离的辐射,此类辐射包含足够电磁能量,足以使原子和分子与组织分离,并改变人体内化学反应。

[0003] 电磁防护从原理上分有吸波和屏蔽两种方式。潘智军等(中国专利,一种防辐射汽车贴膜,公开号:CN 203582792 U)设计了一种综合利用屏蔽层与吸波层的简单实用防辐射汽车贴膜。王爱国(中国专利,一种防辐射的建筑环保涂料,公开号:CN 104046239 A)公开了一种可以消除甲醛,抗菌,净化空气和仿电磁辐射的建筑涂料,但是依据该专利的配方设计,并不具备显著的防辐射效果。

[0004] 目前市场上鲜有一种有效的防辐射涂饰材料,相关专利也鲜见报道。石墨烯是一种由碳原子构成的二维平面材料,其超高的强度和电子迁移率使其自2004年被发现以来在诸多领域得以广泛研究。鉴于石墨烯中的碳原子以 SP^2 杂化轨道呈蜂窝晶格排列构成平面二维晶体, π 电子云离域性更强,可均匀分散辐射能量,同时可以屏蔽并反射辐射能,提高材料的防辐射性能。笼型聚倍半硅氧烷(POSS)是一种高性能的有机无机杂化材料,相对于常规POSS,八苯基氨基聚倍半硅氧烷(OAPPOSS)含有多个可参与环氧固化的官能团,可以在环氧基体中良好分散,且OAPPOSS带有八个苯环结构,苯环上的 π 键能使个别电子接受的辐射能均匀分散给 π 键上的所有电子,减少局部C-C键因受激发而发生的链断裂,提高材料的耐辐射性能。

发明内容

[0005] 本发明旨在克服现有技术存在的上述缺陷,提供工艺简单,防辐射效果显著,不含铅等危害元素的一种石墨烯掺杂的防辐射涂料及其制备方法。

[0006] 所述石墨烯掺杂的防辐射涂料,按质量比的组成如下:

[0007]	基体树脂	40~70 ;
	石墨烯	0.1~0.5 ;
	八苯基胺基聚倍半硅氧烷 (OAPPOSS)	0.1~0.5 ;
	Fe ₃ O ₄ 纳米粒子	1.0~5.0 ;
	Al ₂ O ₃ 纳米粉	1.0~5.0 ;
	CaCO ₃	5.0~10.0 ;
	消泡剂	0.5~1.0 ;
	分散剂	0.5~1.0 ;
	成膜助剂	0.5~3.0 ;
	溶剂	10~30 。

[0008] 所述基体树脂可选自环氧树脂、氟碳树脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂、聚酯树脂等中的一种。

[0009] 所述石墨烯可采用厦门凯纳公司生产的KNG-G5石墨烯或KNG-21石墨烯。

[0010] 所述溶剂可选自1,4-丁二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、二甲苯、正丁醇、甲基异丁基酮、醋酸丁酯等中的至少一种。

[0011] 所述消泡剂可采用有机硅类消泡剂或非有机硅类消泡剂,所述消泡剂可选用德国毕克公司生产的BYK302消泡剂、BYK065消泡剂、BYK20消泡剂、BYK011消泡剂、BYK053消泡剂或埃夫卡公司生产的EFKA2018消泡剂中的一种。

[0012] 所述分散剂可采用溶剂型分散剂,所述分散剂可选用德国毕克公司生产的BYK101分散剂、BYK161分散剂、BYK163分散剂中的一种。

[0013] 所述成膜助剂可选自丁基卞醇乙酸酯、乙二醇丁醚醇酸酯、乙二醇苯醚、二元酸二甲酯类、丙二醇丙醚、二元酸二乙酯类等中的一种。

[0014] 所述八苯基胺基聚倍半硅氧烷 (OAPPOSS) 的制备方法可参照文献M.Laine, et al. Octa (aminophenyl) silsesquioxane as a Nanoconstruction Site. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 12416-12417, 具体步骤如下:

[0015] (1) 冰水浴中将5~10g八苯基聚倍半硅氧烷 (OPS) 分散于30~60mL硝酸溶液, 均匀搅拌30min。

[0016] (2) 将OPS硝酸溶液室温下继续反应15~30h, 抽滤并水洗3~5次后得到黄色沉淀。

[0017] (3) 将5~10g步骤(2)中所得黄色沉淀与0.5~2g钨碳催化剂置于圆底烧瓶中, 氩气保护下加入10~20mL四氢呋喃 (THF) 和10~20mL三乙胺 (TEA), 反应液加热至60℃, 加入4~10mL甲酸, 继续反应5~10h。

[0018] (4) 反应结束后, 抽滤后用乙酸乙酯和水分别洗涤3~5次, 得八苯基胺基聚倍半硅氧烷 (OAPPOSS), 呈淡黄色固体。

[0019] 所述Fe₃O₄纳米粒子的制备方法可参照中国专利CN104624175A, 具体步骤如下:

[0020] 将11.92g FeCl₃ · 6H₂O和3.66g FeSO₄ · 7H₂O溶于50mL蒸馏水中, 氮气氛围下机械搅拌30min, 并升温至60℃; 缓慢加入7.7mL质量分数25%的NH₃ · H₂O, 反应1h后加入2.5mL油

酸,升温至70℃熟化1h,得到尺寸5~10nm的Fe₃O₄磁性纳米粒子。再将油酸改性后的Fe₃O₄纳米粒子用无水乙醇洗涤3次,真空烘干留以备用。

[0021] 所述石墨烯掺杂的防辐射涂料的制备方法,包括以下步骤:

[0022] 1) 按石墨烯掺杂的防辐射涂料的组分配比取石墨烯、Fe₃O₄纳米粒子、Al₂O₃纳米粉和CaO₃混合,再加入溶剂形成A组分;

[0023] 2) 将消泡剂、分散剂和成膜助剂加入到基体树脂中混合后形成B组分;

[0024] 3) 将A组分和B组分混合即得石墨烯掺杂的防辐射涂料。

[0025] 在步骤1)中,所述混合可经搅拌机以500~800r/min的速度搅拌混合。

[0026] 在步骤2)中,所述混合可经搅拌机以500~800r/min的速度搅拌混合。

[0027] 在步骤3)中,所述混合可经搅拌机以1000~3000r/min的速度搅拌混合。

[0028] 本发明针对市场的空白及现有技术的不足,将石墨烯与八苯基胺基聚倍半硅氧烷(OAPPOSS)掺杂涂料中,提供一种工艺简单,防辐射效果显著,不含铅等危害元素的防辐射涂料。本发明关键技术在于向涂料基体中加入额定比例的石墨烯、OAPPOSS和Fe₃O₄磁性纳米粒子,提供一种性能优异的防辐射涂料。

具体实施方式

[0029] 以下通过具体实施方式对本发明的技术方案进行进一步的说明。

[0030] 下述各实施例中

[0031] 所述基体树脂为环氧树脂、氟碳树脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂、聚酯树脂等中的一种。

[0032] 所述石墨烯为厦门凯纳公司生产的KNG-G5、KNG-21等中的一种。

[0033] 所述溶剂选自1,4-丁二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、二甲苯、正丁醇、甲基异丁基酮、醋酸丁酯等中的至少一种。

[0034] 所述消泡剂采用有机硅类消泡剂和非有机硅类消泡剂中的一种,如德国毕克公司生产的BYK302、BYK065、BYK20、BYK011、BYK053或埃夫卡公司生产的EFKA2018等中的一种。

[0035] 所述分散剂采用溶剂型分散剂,如德国毕克公司生产的BYK101、BYK161、BYK163中的一种。

[0036] 所述成膜助剂选自丁基卞醇乙酸酯、乙二醇丁醚醇酸酯、乙二醇苯醚、二元酸二甲酯类、丙二醇丙醚、二元酸二乙酯类等中的一种。

[0037] 所述的OAPPOSS的制备方法参照文献M.Laine, et al. Octa(aminophenyl)silsesquioxane as a Nanoconstruction Site. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 12416-12417. 步骤如下:

[0038] (1) 冰水浴中将8g八苯基聚倍半硅氧烷(OPS)分散于30~60mL硝酸溶液,均匀搅拌30min。

[0039] (2) 将OPS硝酸溶液室温下继续反应20h,抽滤并水洗5次后得到黄色沉淀。

[0040] (3) 将8g (2) 中所得黄色沉淀与1g钨碳催化剂置于圆底烧瓶中,氩气保护下加入15mL四氢呋喃(THF)和15mL三乙胺(TEA),反应液加热至60℃,加入8mL甲酸,继续反应10h。

[0041] (4) 反应结束后,抽滤后用乙酸乙酯和水分别洗涤5次,得淡黄色固体。

[0042] 实施例1

[0043] 按防辐射涂料组分配比取石墨烯0.1重量份, OAPPOSS 0.1重量份, Fe_3O_4 纳米粒子2.0重量份, Al_2O_3 纳米粉2.0重量份, CaO_3 5.0重量份室温下经搅拌机以700r/min的速度搅拌混合均匀, 再加入溶剂10重量份搅拌均匀形成A组分。其次, 将消泡剂0.5重量份, 分散剂0.5重量份, 成膜助剂1.0重量份, 一次加入到40重量份的基体树脂中, 室温下经搅拌机以800r/min的速度搅拌混合均匀形成B组分。最后将A、B组分在高速搅拌机1500r/min下混合均匀, 以待涂刷使用。

[0044] 实施例2

[0045] 按防辐射涂料组分配比取石墨烯0.3重量份, OAPPOSS 0.2重量份, Fe_3O_4 纳米粒子3.0重量份, Al_2O_3 纳米粉2.0重量份, CaO_3 7.0重量份室温下经搅拌机以800r/min的速度搅拌混合均匀, 再加入溶剂15重量份搅拌均匀形成A组分。其次, 将消泡剂0.8重量份, 分散剂0.7重量份, 成膜助剂1.5重量份, 一次加入到50重量份的基体树脂中, 室温下经搅拌机以800r/min的速度搅拌混合均匀形成B组分。最后将A、B组分在高速搅拌机2000r/min下混合均匀, 以待涂刷使用。

[0046] 实施例3

[0047] 按防辐射涂料组分配比取石墨烯0.5重量份, OAPPOSS 0.5重量份, Fe_3O_4 纳米粒子5.0重量份, Al_2O_3 纳米粉5.0重量份, CaO_3 10.0重量份室温下经搅拌机以800r/min的速度搅拌混合均匀, 再加入溶剂30重量份搅拌均匀形成A组分。其次, 将消泡剂1.0重量份, 分散剂1.0重量份, 成膜助剂3.0重量份, 一次加入到70重量份的基体树脂中, 室温下经搅拌机以800r/min的速度搅拌混合均匀形成B组分。最后将A、B组分在高速搅拌机3000r/min下混合均匀, 以待涂刷使用。

[0048] 表1

[0049]

指标名称	实施例 1	实施例 2	实施例 3	检验方法
耐酸性 (5% H_2SO_4 , 25℃)	600h 漆膜不起泡, 不生锈			GB/T 9274
耐碱性 (3% NaOH , 25℃)	700h 漆膜不起泡, 不生锈			GB/T 9274
耐辐射性 (累计计量 3MGy, 剂量率 2Gy/s)	3MGy 下漆膜完好, 无开裂、气泡现象, 微有变色			NB T20133.3-2012
去污率 (%)	92%	93%	93%	NB T20133.4-2012

[0050] 实施例1~3的防辐射涂料的性能测试结果参见表1。