

膨胀石墨/叔氟乳液复合导电涂料的研究

杨超¹, 王云普¹, 郭金山², 刘汉功¹, 李成林¹, 高祥虎¹

(1. 省部共建生态环境高分子材料教育部重点实验室, 西北师范大学高分子研究所, 兰州 730070;
2. 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

摘要: 以水性叔氟乳液为基料, 膨胀石墨为填料, 并加入其它填料和助剂, 制备了一种水性叔氟/膨胀石墨复合导电涂料。从膨胀石墨质量分数、分散剂、温度等方面对导电性能的影响进行考察, 并给出该导电涂料的综合指标。

关键词: 导电涂料; 膨胀石墨; 叔氟乳液; 表面电阻率

中图分类号: TQ637 文献标识码: A 文章编号: 1007-9548(2008)05-0012-03

Study on Expansive Graphite / Tert - Fluoro Emulsion Hybrid Conductive Coatings

YANG Chao, WANG Yun - pu, GUO Jin - shan, LIU Han - gong, LI Cheng - lin, GAO Xiang - hu

Abstract: A kind of tert - fluoro emulsion / expansible graphite hybrid waterborne conductive coating is prepared with tert - fluoro emulsion as binder, expansible graphite as filler, other fillers and additives. The influences of the amount of expansible graphite, dispersants, reaction temperature and et al to the conductivity of the coating film are investigated to obtain the comprehensive index thereof.

Key words: conductive coatings, expansible graphite, tert - fluoro emulsion, surface resistivity

1 引言

导电涂料是一种重要的特种功能型涂料, 它在防腐、电磁屏蔽、抗静电等领域有着广阔的研究开发前景和日益增加的市场需求。目前应用最广泛的是掺和型涂料, 即在树脂中均匀地掺入导电填料, 然后涂覆于物体表面。常用的导电填料有碳素粉、铝粉、铜粉、银粉等。金属粒子虽有良好的导电性, 但成本高, 易在母体基料中沉淀结块, 加之金属粒子易被氧化, 使其使用范围受到很大的限制; 碳系填料价格便宜, 原料易得, 对它的研究也比较成熟。碳系掺和型导电涂料由于具有环境适应性好、密度小、价格比金属系导电涂料低等突出优点而受到人们的重视。膨胀石墨作为新型导电填料, 是较常用的碳系填料, 具有导电性好、摩擦损耗小、污染小等优点; 而且膨胀石墨的加入可以大大提高高分子材料的导电性, 降低其导电渗域滤值, 因此在防静电涂料及导电高分子复合材料中具有重要的应用价值。水性叔氟树脂涂料不但是一种环保型涂料, 而且具有比一般涂料更优异的耐候性、耐久性、耐化学药品性、防腐性、绝缘性和非黏附性。本文合成了以水性叔

氟乳液为基料、膨胀石墨为填料的水性导电涂料, 并从膨胀石墨质量分数、分散剂、温度等方面对导电性能的影响进行了研究。

2 试验部分

2.1 主要原料

水性叔氟乳液(实验室自制, 由甲基丙烯酸及其酯类、丙烯酸六氟丁酯、叔碳酸乙酯乳液聚合而成), 其性能指标见表1。

表1 水性叔氟乳液性能指标

检验项目	性能指标
外观	乳白色带蓝光乳液
乳液成膜性	室温成膜透明, 无缩孔缩边, 不发黏
固含量/%	40 ± 2
pH	7.5 ~ 8.0
最低成膜温度/K	285
平均粒径/nm	80
黏度(NDJ - 8S)/mPa · s	300
机械稳定性	8 000 r/min, 10 min, 无破乳现象
化学稳定性	通过 Ca ²⁺ 稳定性测试

其它原材料还有:石墨粉(天津化学试剂公司);润湿剂(日本诺普科);分散剂(可涂乐S-161)、其它助剂均为国产。

2.2 主要试验仪器

主要试验仪器有:JSM-5600LU型JEOL低真空扫描电子显微镜(分辨率3.5nm,日本电子光学公司);SDY-4型四探针测试仪(广州半导体材料研究所);SMA-0.75实验室篮式研磨机(上海索维机电设备有限公司);WJD-1型变温介电测定仪(中国科学院新技术开发中心);HT-1288 Automatic Component Analyzer(常州同惠电子有限公司);XMT数显调解仪(余姚市仪表二厂)。

2.3 膨胀石墨的制备

膨胀石墨的制备采用 $KMnO_4-H_2O_2$ 联合氧化法:在适当温度下,石墨、 H_2SO_4 (浓度为73%)、 $KMnO_4$ 和 H_2O_2 溶液(浓度为27.5%)的质量比为1.0:2.8:0.11:(0.03~0.04)。在石墨与 $KMnO_4$ 的混合体系中,边搅拌边缓慢注入 H_2SO_4 溶液,反应一定时间,水洗时加入计量的 H_2O_2 溶液,水洗至中性,离心脱水、烘干,在60℃干燥制得可膨胀石墨;在950℃左右的高温下膨胀,获得密度为0.004~0.015g/mL的膨胀石墨。

2.4 导电涂料的制备

将分散剂和部分消泡剂加入调色缸,搅拌均匀,加入膨胀石墨、高岭土、轻钙及流变助剂,在砂磨机内研磨30min至无大颗粒。在低速搅拌下缓缓加入叔氟乳液,搅拌至粉料、乳液及剩余的助剂混合均匀,用200目的丝网过滤、包装。表2为该水性叔氟导电涂料的基本配方。

表2 水性叔氟导电涂料的基本配方

组成	质量分数/%	组成	质量分数/%
水性叔氟乳液	50.0~60.0	膨胀石墨	20.0~30.0
填料	10.0~20.0	去离子水	15.0~20.0
分散剂	0.3~0.6	增稠剂	0.4~2.5
防霉剂	适量	消泡剂	适量
pH调节剂	适量	成膜助剂	适量

3 结果与讨论

3.1 膨胀石墨含量对涂层表面电阻率的影响

按照2.4中的方法制备导电涂料,调整膨胀石墨的含量,待其实干后,采用SDY-4型四探针测试仪测量其表面电阻率(探针间距为0.999mm),结果见图1。

从图1可以看出,涂料中膨胀石墨含量低于14%时,表面电阻率下降很快;膨胀石墨含量大于10%时下降趋缓。膨胀石墨粉含量对导电涂料导电性能的影响

与“渗流作用”一致。在导电涂料涂层中,只有当导电粒子的填充量达到某一特定值(绝缘性聚合物的堆积密度小到某特定值)时,才有电流流经的通道,涂层才具有导电性,称此特定值为渗流临界值(V_c^a),在本文中 V_c^a 为14%。在导电填料含量低于 V_c^a 时,载流子完全被绝缘性聚合物包覆,无法形成电子流通的通道,此时涂层的电阻基本上是绝缘性聚合物的电阻。当导电填料的体积分数达到 V_c^a 时,由于导电粒子相互接触而导通,涂层的电阻明显下降。膨胀石墨的添加量小于20%,不利于导电粒子的相互接触,但当膨胀石墨的添加量大于30%时,对漆膜的性能产生不利影响,因此在本导电涂料的配方设计中膨胀石墨的添加量以20%为宜。

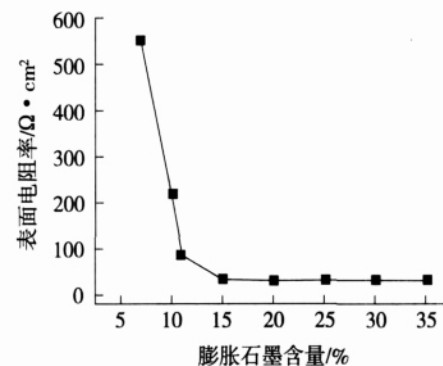


图1 膨胀石墨含量与涂层表面电阻率的关系

3.2 分散剂对导电涂料的影响

由于导电粒子具有粒径小、比表面积大、表面自由能高的特点,作为功能填料加入到乳液中,容易发生絮凝,导致涂料的贮存稳定性变差和导电能力下降,因此为提高体系的稳定性,防止颜填料絮凝、返粗等,必须添加分散剂。图2为加入分散剂(漆样A)和未加入分散剂(漆样B)的涂层的电导率变化曲线。

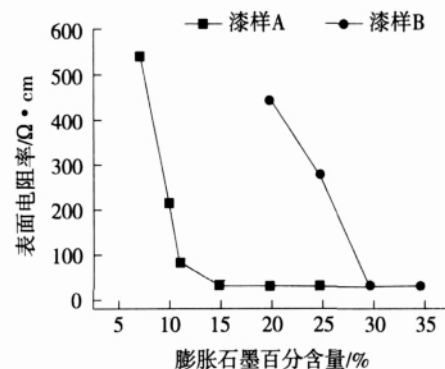


图2 分散剂对涂层导电性的影响

从图2可以看出,添加分散剂的漆样A的 V_c^a 为14%,远远小于未添加分散剂的漆样B的 V_c^a (30%)。这主要是由于当添加分散剂后,极大地降低了微粒在

水性体系中的表面能,使导电粒子均匀分散于乳液中,导电粒子相互接触的单位密度增多,更容易在涂层中形成导电网络,涂层的电阻明显下降。

3.3 温度对涂层导电性能的影响

采用 WJD-1 型变温介电测定仪及 HT-1288 组成自动分析仪对含 30% 膨胀石墨的涂料进行表面电阻率与温度的关系的测定,测量时温度从 40 °C 升至 150 °C,试验结果见图 3。

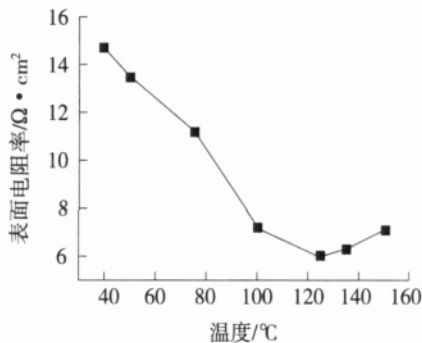


图3 温度与表面电阻率的关系

图 3 的结果表明,在升温过程中,当温度 t 小于温度 t_a 时,表面电阻率随温度的升高而降低,当达到 t_a 时,电阻率随温度的升高而缓慢降低。本试验中 t_a 约为 115 °C。产生这种现象的原因可以从宏观和微观两方面解释。微观方面:主要是升温过程中,温度的升高使得电子的动能增加,因而使导电性增加,电阻率降低;宏观方面:升温过程中,聚合物黏结剂以胶体粒子大小的尺度分散于溶剂中,聚合物胶粒与膨胀石墨间的接触是不充分、不均匀的,间隙较大,固化后涂膜中空隙较多,密实性较差,随着温度的升高,聚合物胶粒易于沿空隙方向膨胀,同时在聚合物表面张力的作用下,胶粒被挤扁,同时使膨胀石墨粒子变得更密实,从而电阻变小。在温度大于 115 °C 后,聚合物胶粒过度膨胀,膨胀石墨氧化,电阻升高,涂层随温度的升高而逐渐开始破坏,导致电阻率又逐渐升高。

3.4 水性叔氟/膨胀石墨复合导电涂料的 SEM 照片

图 4 为水性叔氟/膨胀石墨复合涂层的扫描电镜照片,可以明显地看出,引入叔碳酸酯与有机氟碳单体共聚显著改善了复合涂层的成膜性。膨胀石墨/叔氟复合材料在被涂覆物体表面形成了具有交联网络结构的致密涂层。一方面,充分地使导电粒子黏结在一起;另一方面,由于涂层致密,可以有效地阻挡外界对漆膜的破坏,从而具有优异的耐水性和耐候性。

4 涂料基本性能参数

根据上述的试验数据及研究结果,综合考虑各种影响因素,合理选择乳液、填料、水、分散剂及其它助

剂,制得了一种水性导电涂料。对制得的涂料样品按相应国家标准进行了部分性能的测试,结果见表 3。从测试结果来看,涂料导电率较高,黏度、硬度适中,附着力强,综合性能良好。

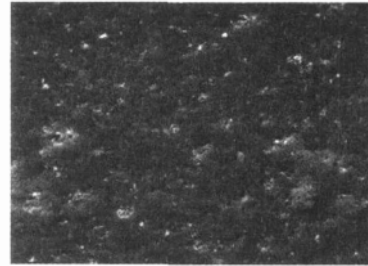


图4 导电涂料的 SEM 照片

表 3 水性叔氟导电涂料的性能

测试项目	测试结果	测试标准
体积电阻率/Ω·cm	2.85	
密度/g·mL ⁻¹	0.62	
涂料动力黏度/Pa·s	0.29	GB/T 1723—93
固含量/%	58	GB/T 1725—89
铅笔硬度	H	铅笔硬度法
附着力/级	3	GB/T 9286—98
耐盐水性	优	GB/T 1763—89
耐有机溶剂性	优	GB/T 1734—93

5 结语

以水性叔氟乳液为基料,膨胀石墨为填料,并加入其它填料和助剂,制备了一种水性叔氟/膨胀石墨导电涂料。采用的叔氟共聚乳液是由甲基丙烯酸(酯)、丙烯酸六氟丁酯、叔碳酸乙烯酯共聚而成的乳液,具有突出的耐候性、保光保色性、优异的耐水性、耐碱性和耐污性,对填料的结合能力大且施工性好。涂层性能主要受膨胀石墨含量的直接影响,一方面膨胀石墨含量高,导电性好,但制备及施工难度大,涂膜质量差;另一方面,膨胀石墨含量低,涂膜质量好,但是导电性能下降。

综合考虑,膨胀石墨的用量在满足导电性要求的前提下,添加的质量分数为 26% 较好,分散剂添加量约 0.8%。叔氟水性导电涂料具有较好的导电性,而且具备了比一般涂料更优异的耐候性、耐久性、耐化学药品性、防腐性和非黏附性及耐污染等性能,综合性能优良,具有广阔的发展前景。

基金项目:甘肃省科技攻关计划项目,项目编号 2GS057-A52-001-07

收稿日期:2007-07-09