

碳纤维/丙烯酸聚氨酯导电涂料制备及其性能研究

陈亮

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: 目的 研究碳纤维含量、助剂(分散剂、防沉剂)及涂层厚度等因素对涂层表面电阻的影响。方法 以丙烯酸聚氨酯为基料,以短切碳纤维为导电填料,通过添加不同助剂制备了系列不同碳纤维含量的碳纤维/丙烯酸聚氨酯导电涂料及其涂层,对涂层的表面电阻进行了测试分析。结果 碳纤维含量与涂层的表面电阻直接相关,综合涂层电性能及力学性能这两方面因素,碳纤维在涂层中的含量在 4%~8% (质量分数) 范围内为宜。分散剂的加入可降低涂层的表面电阻,分散剂的用量为碳纤维质量的 12%~14% 为宜。防沉剂的加入会导致涂层表面电阻上升,考虑涂层防沉效果和电阻两方面因素,防沉剂用量在 0.5%~1.5% (质量分数) 之间为宜。碳纤维导电涂层在施工中宜采用 2~4 道喷涂,厚度应控制在 10~30 μm 之间。结论 短切碳纤维、防沉剂、流平剂等助剂以及涂层厚度对于涂料导电性能有一定程度的影响,需根据实际需求优化配方和工艺,达到最佳导电能力。

关键词: 导电涂料; 碳纤维; 丙烯酸聚氨酯; 导电性; 表面电阻

中图分类号: TQ63 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)08-0110-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.08.019

Preparation and Property of Carbon Fiber/Polyurethane Acrylate Conductive Coating

CHEN Liang

(Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the influence of carbon fiber content, additives (dispersing agent and anti settling agent) and coating thickness on the surface resistivity of coating. **Methods** With polyurethane as base material and short cut carbon fiber as conductive filler, a series of different carbon fiber contents of carbon fiber/PU conductive coating and coating were prepared by adding different additives. Surface resistivity of the coating was tested and analyzed. **Results** The carbon fiber content was directly related to the surface resistance of coating. Considering the electric properties and the mechanical properties of coating, carbon fiber content in the coating was set at 4%~8% appropriately. Dispersing agent added could reduce the surface resistivity of the coating. Dispersing agent content was set at 12%~14% appropriately. Anti settling agent added would lead to a rise in the coating surface resistivity. Considering the coating anti settling effect and the resistance factors, the anti settling agent was set at 0.5%~1.5% appropriately. Carbon fiber conductive coating in construction should be sprayed by 2~4 layers and the thickness should be controlled at 10~30 μm . **Conclusion** Short cut carbon fiber, anti settling agent, leveling agent and other additives and coating thickness have a certain degree of influence on the conductive properties of the coating. It is necessary to optimize the formulation and technology according to the actual demand so as to achieve the best conductive capability.

收稿日期: 2016-05-29; 修订日期: 2016-07-17

Received: 2016-05-29; Revised: 2016-07-17

作者简介: 陈亮(1978—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为隐身技术。

Biography: CHEN Liang (1978—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: stealth technology.

KEY WORDS: conductive coating; carbon fiber; polyurethane; electrical conductivity; surface resistance

导电涂料是一种将导电填料和助剂均匀分散在树脂中, 形成具有一定导电能力的高分子材料, 将其应用于高电阻率材料表面, 可使材料具有传导电流、消除积累静电荷的能力, 因此导电涂料除具有普通涂料的表面防护、美观、标识等基本功能外, 还具有部分导体的性质, 在表面防腐、抗静电、电磁屏蔽等领域有着广阔的应用前景^[1-2]。导电涂料根据所用导电填料的性质, 可分为金属系、碳系、金属氧化物系、复合填料等, 其中研究较多的是金属系和碳系导电涂料。金属系填料主要以银、铜、镍等为主, 应用于涂料具有导电性高的优点, 但银、镍填料填充量大、成本高。铜粉的导电性能与银粉接近, 但抗氧化性能差。应用中可对金属填料进行处理, 提高抗氧化能力^[3-6]。以炭黑、石墨、碳纤维等为填料的碳系导电涂料具有质量轻、价格低、环境适应性好等优点, 是当前研究较多的一种功能涂料, 国内多家研究机构对炭黑、石墨、碳纤维及其复合粉体的导电性能进行了研究, 解决了碳系涂料难分散、易于絮凝的问题, 制得了不同导电率的系列涂料, 达到实用化水平^[7-11]。但炭黑、石墨等填料在涂料中添加量大, 影响涂层的附着力、柔韧性等力学性能。近年来, 以碳纤维为主的导电填料具有添加量少、制备的涂层导电性能好等特点, 其研究开发越来越受到人们的重视。张振宁^[12]、杨超^[2]、喻冬秀^[13]等人初步分析了涂层中碳纤维、碳纤维及复合填料的含量、助剂用量等因素对导电性能的影响, 表明涂层中添加较少的碳纤维即可达到较高的导电性能。

目前, 国内关于碳纤维在导电涂料中的应用研究报道较少。本文在分析导电涂层导电机理的基础上, 以短切碳纤维为导电填料, 以丙烯酸聚氨酯为粘结剂制备系列碳纤维/丙烯酸聚氨酯导电涂料, 系统研究碳纤维含量、助剂(分散剂、防沉剂)用量及涂层施工厚度等因素对涂层表面电阻的影响, 确定了碳纤维涂层制备工艺参数。

1 试验

1.1 主要原材料

丙烯酸树脂 J587 (羟值 90~100 mg KOH/g),

美国 JOHNSON 公司; 脂肪族聚异氰酸酯(HDT-90, NCO 含量为 18%~20%), 法国 RHODIA 公司; 短切碳纤维(市售, 碳质量分数 $\geq 96\%$); 分散剂(BYK-163), 德国毕克化学; 防沉剂 6900HV, 日本楠本化成。

1.2 导电涂料及涂层制备

导电涂料制备: 将丙烯酸树脂、分散剂、防沉剂、流平剂、消泡剂、稀释剂等助剂加入分散桶分散均匀, 将短切碳纤维缓慢加入分散液中, 高速分散 30 min 以上, 直至纤维在分散液中均匀分布, 制得导电涂料。

导电涂层制备: 将制备的导电涂料按照一定比例加入脂肪族聚异氰酸酯固化剂 HDT-90, 喷涂于复合材料试板上, 常温放置 60 min 后, 于 80 °C 固化 6 h, 制得碳纤维导电涂层。

1.3 表面电阻测试

碳纤维导电涂层的表面电阻采用 GB/T 1410—2006《固体绝缘材料体积电阻率和表面电阻率试验方法》中规定的表面电阻测试方法进行测试, 测试电压为 9 V, 电化时间为 1 min。

2 结果与讨论

2.1 涂层导电机理分析

导电涂料的导电机理研究主要有两方面^[1,14-17]: 一方面是导电通路的形成机理, 其主要研究导电填料与涂层体系的电性能关系; 另一方面是导电通路形成后导电粒子如何导电, 主要研究涂层中载流子在导电填料间迁移的微观机理。

导电通路形成机理是指涂料中加入导电填料, 当导电填料添加量达到某一临界值以后, 涂层中部分导电粒子相互接触形成导电通道, 使得涂层导电。涂层中导电填料添加量的这一临界值称为渗流阈值, 达到渗流阈值后, 导电填料含量多少会导致电阻率的显著改变, 这可较好解释涂料的电导率随导电填料添加量的变化规律。

涂层的导电回路形成后如何导电,主要涉及分布于涂层中导电粒子间的电子传输问题,主要有接触导电、隧道效应和场致发射导电机理三种。当导电填料添加到涂层中,总有部分导电颗粒相互接触形成导电通路,此时涂层导电性主要取决于导电填料的电性能,称为接触导电机理。涂层中另一部分导电颗粒以孤立形态分散于涂层中,虽然导电粒子相互间不直接接触,但当粒子间间距足够小,载流子在电场或热振动的作用下实现迁移形成电流,这种导电现象叫做隧道效应导电机理。当导电颗粒间的内部电场很强,使得电子有较大的几率穿过较薄的树脂包裹层,跃迁到邻近的导电粒子上,形成场致发射电流,称为场致发射导电机理。这三种导电机理同时存在于导电涂层中,导电涂层的导电机理是三者相互竞争的结果。在低导电填料含量及低外加电压下,导电填料间的间距较大,形成导电通路的几率较小,此时隧道效应起主要作用;在低导电填料含量和高外加电压下,涂层内部电场较强,此时场致发射机理作用加大;而在导电填料添加较多的条件下,粒子间形成导电通道,接触导电机理比较显著。

2.2 碳纤维含量对涂层导电性的影响

按照 1.2 小节中的方法,通过调整涂料中碳纤维的添加量,制得碳纤维质量分数为 0%~10%的导电涂层,测试涂层的表面电阻。图 1 为涂层中碳纤维含量对其表面电阻的影响,图中纵坐标为表面电阻取对数(下同)。

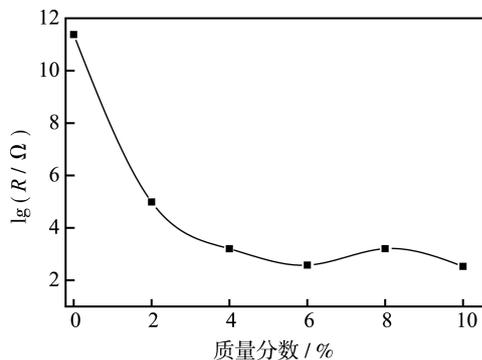


图 1 涂层中短切碳纤维含量对涂层导电性的影响
Fig.1 The effect of short carbon fiber content on the conductivity of the coating

由图 1 可以看出,碳纤维含量对涂层表面电阻的影响十分明显,随着碳纤维用量的增加,涂层的表面电阻逐渐降低,当涂层中碳纤维含量大于 4%

时,涂层表面电阻变化趋于平缓。图 1 中涂层表面电阻-碳纤维含量曲线有一个突变区域,即碳纤维含量为 0%~4%这一区域。当碳纤维含量小于 4%时,涂层表面电阻随碳纤维的含量变化相当剧烈,涂层的表面电阻从 $2.4 \times 10^{11} \Omega$ 降低到 $1.41 \times 10^3 \Omega$,涂层由绝缘体向导电态转变。当碳纤维含量小于 2%时,涂层表面电阻较大,这是由于涂层中碳纤维含量低,纤维彼此间直接接触较少,未形成一个连续的导电通路,导致涂层的表面电阻高。随着涂层中碳纤维含量的增加,纤维间的搭接接触增多,当碳纤维含量达到 4%左右时,涂层中初步形成连续的导电通路,此时涂层的表面电阻迅速降低。随着涂层中碳纤维含量的继续增加,涂层的导电通路网络不断完善,表面电阻进一步降低,当碳纤维含量达到 6%时,碳纤维间接触充分,表面电阻降到 902Ω 。可见,涂层表面电阻随碳纤维含量的变化趋势符合涂层导电机理,其碳纤维的渗流阈值在 4%左右。

另外,涂层中碳纤维含量与涂层的力学性能密切相关,当涂层中的碳纤维含量大于 8%时,涂层外观不平整,与基材的附着力差,易剥离。从涂层导电、力学性能角度综合考虑,涂层中短切碳纤维含量在 4%~8%之间为宜。

2.3 分散剂对涂层导电性的影响

由于碳纤维粒径小、长径比高、比表面积大、表面自由能高的特点,作为功能填料加入到树脂体系中,容易发生团聚絮凝,导致纤维在涂料中分散不均匀,涂料贮存稳定性变差等,因此为提高涂料体系中导电填料的分散性和涂料贮存稳定性,必须添加润湿分散剂^[2]。BYK-163 分散剂是一种高分子量的溶剂型润湿分散剂,通过大分子量助剂的空间位阻,为颜填料提供相同电荷等方式使颜填料解絮凝和共絮凝。分散剂用量(占碳纤维质量的百分比)对涂层导电性的影响如图 2 所示。

由图 2 可知,分散剂的加入对涂层的导电性起到积极的作用,随着分散剂用量的增加,涂层的电阻逐渐减小。这是由于涂层中不含分散剂或分散剂含量较少时,碳纤维没有很好地分散开,团聚严重,在涂层中分布不均匀,影响导电网络的导通。随着分散剂用量的增加,碳纤维的分散性提高,碳纤维基本分散开,形成导电网络,导电性好。但当分散

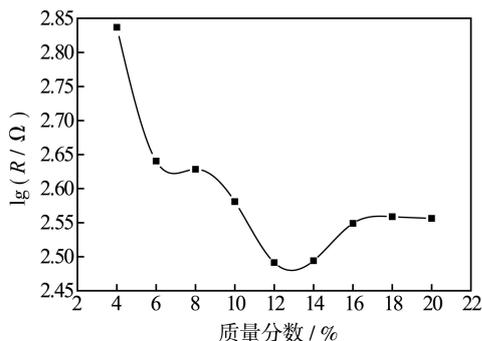


图 2 分散剂用量对涂层导电性的影响

Fig.2 The effect of different amount of dispersant on the electric conductivity of the coating

剂加入量大于 14% 时, 电阻有增大的趋势, 可能是由于分散剂含量过多, 而分散剂属于绝缘物质, 阻碍了导电网络的形成, 导致表面电阻上升。因此, 在碳纤维导电涂层中, 分散剂的用量在 12%~14% 之间为宜。

2.4 防沉剂对涂层导电性的影响

防沉剂是一种流变助剂, 在涂料中加入后, 涂料黏度增加, 形成触变性流体或分散体, 从而达到防止涂料在贮存过程中分散颗粒的沉淀、聚集, 以及涂装时流挂现象的发生。图 3 为防沉剂 6900HV 用量 (质量分数) 对涂层电性能的影响。

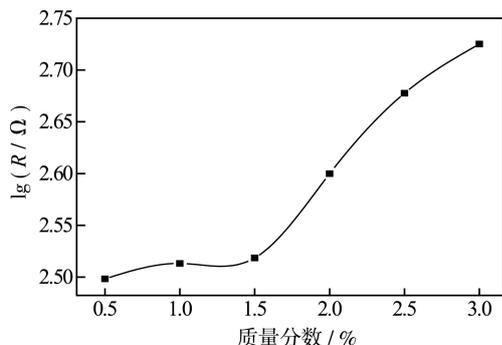


图 3 防沉剂用量对导电涂层电性能的影响

Fig.3 The effect of the dosage of anti settling agent on the electrical properties of conductive coating

从图 3 可以看出, 防沉剂的加入对涂料的电性能有显著影响, 随着防沉剂用量的增加, 涂层的表面电阻随之增加, 特别是防沉剂用量大于 1.5% 时, 涂层的表面电阻急剧增加。这是由于 6900HV 为高分子量的改性聚酰胺蜡, 分散于涂料中在粘结剂与碳纤维间形成稳定网络结构, 涂料黏度迅速增加, 同时在导电涂层固化中形成位阻效应, 导致涂层的表面电阻随防沉剂用量的增加而增加。因此, 防沉剂的加入要综合考虑到防沉效果和电阻两方面因

素, 一般用量在 0.5%~1.5% 之间为宜。

2.5 施工厚度对涂层导电性的影响

在导电涂料喷涂的过程中, 漆膜越薄, 涂层中的导电纤维形成导电网络的几率越小; 涂层越厚, 形成导电网络的几率就越大。但涂层过厚, 会对涂层的机械性能产生负面影响, 而且会导致质量与成本增加, 因此在保证涂层电性能的前提下, 选择合适的涂层厚度至关重要。

表 1 为涂料施工中不同的喷涂道数对涂层厚度和电性能的影响, 图 4 为导电涂层厚度对涂层电性能的影响趋势图。

表 1 不同涂层厚度对电性能的影响

Table 1 The effect of different coating thickness on electrical properties

喷涂道数	涂层厚度/ μm	表面电阻/ Ω	涂层外观
喷涂一道	约 5~10	4.51×10^2	不均匀, 露底
喷涂二道	约 10~20	3.21×10^2	均匀, 平整
喷涂三道	约 15~25	3.13×10^2	均匀, 平整
喷涂四道	约 20~30	3.15×10^2	均匀, 平整
喷涂五道	约 25~40	3.13×10^2	均匀, 平整

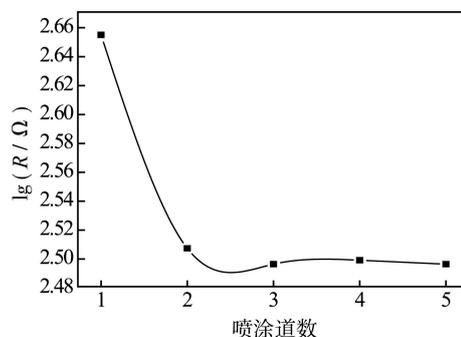


图 4 导电涂层厚度对涂层电性能的影响

Fig.4 The effect of conductive coating thickness on electrical properties of the coating

从表 1 和图 4 可以看出, 随着涂层厚度的增加, 涂层的表面电阻降低, 但厚度增加到一定程度后, 涂层的表面电阻降低趋势趋于平稳。因此, 从涂层外观、导电性及涂层厚度限制等考虑, 碳纤维导电涂层在施工中喷涂 2~4 道、厚度在 10~30 μm 之间为宜。

3 结论

1) 碳纤维含量与涂层的表面电阻密切相关,

通过调节碳纤维含量可得到不同表面电阻的导电涂层。碳纤维添加量越高,涂层的导电性越好,但随着涂料的制备及施工难度增大,涂膜质量变差。综合涂层电性能及涂层力学性能这两方面因素,碳纤维在涂层中的含量在4%~8%范围内为宜。

2) 分散剂对涂层的导电性起到积极的作用,随着涂料中分散剂用量的增加,涂层的表面电阻逐渐减小,但当分散剂的加入量大于14%时,电阻有增大的趋势,涂料中分散剂的用量在12%~14%之间为宜。

3) 防沉剂的加入对涂层的电性能有显著影响,随着防沉剂用量的增加,涂层的表面电阻随之增加。综合考虑防沉效果和电阻两方面因素,一般防沉剂用量在0.5%~1.5%之间为宜。

4) 涂层越厚,形成导电网络的几率就越大,涂层的表面电阻越低。从涂层导电性及涂层厚度限制等考虑,碳纤维导电涂层在施工中采用2~4道喷涂、厚度控制在10~30 μm之间为宜。

参考文献

- [1] 赵择聊, 陈小立. 高分子材料导电和抗静电技术及应用[M]. 北京: 中国纺织工业出版社, 2006.
ZHAO Ze-liao, CHEN Xiao-li. Technology and Application of Conductive and Antistatic Polymer Materials[M]. Beijing: China Textile Industry Press, 2006.
- [2] 杨超, 王云普. 水性叔氟/碳纤维导电涂料的研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(6): 59—62.
YANG Chao, WANG Yun-pu. Studies on Waterborne Tertiary-fluoro/Carbon Fiber Conductive Coatings[J]. Chemical Propellants and Polymer Materials, 2007, 5(6): 59—62.
- [3] 杜新胜, 焦宏宇. 导电涂料的研究进展[J]. 中国涂料, 2009(2): 19—22.
DU Xin-sheng, JIAO Hong-yu. Research Progress of Conductive Coatings[J]. China Paint, 2009(2): 19—22.
- [4] 王晓丽, 杜仕国. 铜粉处理对涂料导电性能的影响[J]. 表面技术, 2003, 32(1): 49—50.
WANG Xiao-li, DU Shi-guo. Effect of Treated Copper Powder on Coating Conductive Property[J]. Surface Technology, 2003, 32(1): 49—50.
- [5] 杜仕国. 电磁屏蔽材料的现状与发展[J]. 化工新型材料, 1995(4): 12—16.
DU Shi-guo. Current Situation and Development of Electromagnetic Shielding Materials[J]. New Chemical Materials, 1995(4): 12—16.
- [6] 申蓓蓓, 郭忠诚. 塑料件用水性导电涂料的研制[J]. 涂料工业, 2007, 37(7): 26—28.
SHEN Bei-bei, GUO Zhong-cheng. Development of Waterborne Conductive Coatings for Plastic Electroplating[J]. Paint & Coatings Industry, 2007, 37(7): 26—28.
- [7] 许均, 曾幸荣. 导电涂料开发现状及新方法探讨[J]. 合成材料老化与应用, 2003, 32(4): 40—45.
XU Jun, ZENG Xing-rong. New Development in the Study of Conducting Coatings and a New Way to Prepare Conducting Coatings[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2003, 32(4): 40—45.
- [8] 汪卫东, 徐青, 周双喜, 等. 水性石墨电磁屏蔽导电涂料的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2013, 27(1): 29—32.
WANG Wei-dong, XU Qing, ZHOU Shuang-xi, et al. Preparation and Properties of Waterborne Graphite Electromagnetic Shielding Conductive Coatings[J]. Materials Review, 2013, 27(1): 29—32.
- [9] 武俐明, 苏勋家, 侯根良, 等. 炭系导电涂料的研究进展[J]. 热固性树脂, 2008, 23(5): 52—55.
WU Li-ming, SU Xun-jia, HOU Gen-liang, et al. Research Progress of Carbon Conductive Coatings[J]. Thermosetting Resin, 2008, 23(5): 52—55.
- [10] 陈建, 卿明强. 新型碳素丙烯酸导电涂料研究[J]. 新型炭材料, 2000, 15(2): 53—56.
CHEN Jian, QIN Ming-qiang. Study on Electric Conductive Graphite-Acrylic Acid Coating[J]. New Carbon Materials, 2000, 15(2): 53—56.
- [11] 丛晓民, 王鹏, 杜志明. 水性丙烯酸/石墨导电涂料[J]. 涂料工业, 2004, 34(6): 20—23.
CONG Xiao-ming, WANG Peng, DU Zhi-ming. Waterborne Acrylic/Graphite Conductive Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2004, 34(6): 20—23.
- [12] 张振宁, 张公正. 炭系混合填料在导电涂料中应用的研究[J]. 涂料工业, 1997(5): 9—11.
ZHANG Zhen-ning, ZHANG Gong-zheng. Applied Research of Carbon Mixed Fillers in Conductive Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 1997(5): 9—11.
- [13] 喻冬秀, 陈明涛, 程江. 碳纤维体系导电涂料的制备工艺[J]. 化工新型材料, 2007, 35(11): 65—67.
YU Dong-xiu, CHEN Ming-tao, CHENG Jiang. Conductive Paint Technology Resin of Modified Carbon Fibers/Acrylic Composite[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(11): 65—67.
- [14] 吕月仙. 导电涂料的导电机理[J]. 华北工学院学报, 1998, 19(4): 329—333.
LYU Yue-xian. Conductive Mechanism of Conductive Coatings[J]. Journal of North China Institute of Technology, 1998, 19(4): 329—333.
- [15] 曾小平. 不饱和聚酯导电复合材料的制备与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
ZENG Xiao-ping. Preparation and Properties of Pnsaturated Polyester Conductive Composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2004.
- [16] 蔡濯. 聚苯乙烯-石墨导电复合材料的制备与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
CAI Zhuo. Preparation and Properties of Polystyrene/Graphite Conductive Composite Material[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.
- [17] 莫斌, 刘祥萱, 吴友朋. 高分子复合导电涂料导电机理研究[J]. 中国材料科技与设备, 2009(4): 13—15.
MO Bin, LIU Xiang-xuan, WU You-peng. Study of Mechanism of Macromolecule Composite Conductive Coatings[J]. China Materials Science and Technology and Equipment, 2009(4): 13—15.