

# 三种不同导电填料对聚氨酯导电 涂层应用性能的影响

李航, 于美燕, 张新宇, 韩晓梅, 齐琦, 陈守刚

(中国海洋大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266071)

**摘要:** **目的** 筛选出对聚氨酯涂层导电性能改善最佳的导电填料和助剂。**方法** 使用三种不同的无机导电填料——微米级 ITO、微米级导电云母和导电钛白粉, 用不同的分散剂 DISPERBYK-P104S、DISPERBYK-163、DISPERBYK-2001 对三种无机填料分别进行分散处理改性, 选出对改性填料分散性最好的助剂, 然后研究用该助剂改性的填料对聚氨酯树脂涂层导电性、力学性能、耐热性能等应用性能的影响, 最终选出最好的导电填料。**结果** 利用沉降试验, 筛选出了提高填料分散性能最好的助剂为 DISPERBYK-P104S。通过测试涂层的导电性能、耐腐蚀、力学性能和耐热性能发现, 用助剂 DISPERBYK-P104S 改性过的导电钛白粉掺入聚氨酯树脂涂层后, 所有性能均优于其余填料掺入的涂层。涂层的电阻在室温下最小, 为  $10.84\text{ M}\Omega$ , 而且在  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  加热 2 h 后, 电阻仍然只有  $24.53\text{ M}\Omega$ 。水接触角 (WCA) 方面, 该涂层初始时接触角为  $107^{\circ}$ , 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 400 h 后, 水接触角仍能达到  $90^{\circ}$  以上。涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 800 h 后, 附着力仍然在  $2.1\text{ MPa}$  以上。该涂层拉伸强度为  $16.53\text{ MPa}$ , 拉断伸长率为 650%, 具有较好的弹性和力学强度。同时, 在  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烧蚀三次后 (每次 15 min), 该涂层的表面仍然保持平整。**结论** 当导电填料为用 DISPERBYK-P104S 改性过的导电钛白粉时, 聚氨酯树脂涂层的表面电阻在  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下均介于  $0.5\sim 25\text{ M}\Omega$  之间, 而且该导电涂料的其他应用性能为最佳。

**关键词:** 导电性能; 无机填料; 助剂; 电阻; 断裂拉伸强度; 拉断伸长率; 耐热性能

**中图分类号:** TQ63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)10-0148-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.10.018

## Effects of Three Different Inorganic Fillers on Application Properties of Polyurethane Conductive Coatings

LI Hang, YU Mei-yan, ZHANG Xin-yu, HAN Xiao-mei, QI Qi, CHEN Shou-gang

(College of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266071, China)

**ABSTRACT:** The paper aims to select the best conductive filler and additive which can improve the conductivity properties of polyurethane coatings. Three kinds of inorganic conductive fillers: micron-sized ITO, micron-sized conductive mica and

收稿日期: 2019-01-07; 修订日期: 2019-07-28

Received: 2019-01-07; Revised: 2019-07-28

基金项目: 国家自然科学基金 (U1806223)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (U1806223)

作者简介: 李航 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为有机涂层。

Biography: LI Hang (1995—), Male, Master, Research focus: organic coatings.

通讯作者: 于美燕 (1975—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能陶瓷涂层。邮箱: yumeiyan@ouc.edu.cn

Corresponding author: YU Mei-yan (1975—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: functional ceramic coating. E-mail: yumeiyan@ouc.edu.cn

conductive titanium dioxide, were modified by three common additives: DISPERBYK-P104S, DISPERBYK-163, DISPERBYK-2001, respectively, to select the best additive to improve the dispersion of filler, so as to study the effects of fillers modified by the additive on the conductivity, anti-corrosion, mechanical properties and heat resistance properties of polyurethane resin coatings. The best conductive material was selected finally. Based on sedimentation test, the additive of the best dispersibility was DISPERBYK-P104S. The electrical conductivity, corrosion resistance, mechanical properties and heat resistance of the coatings were tested to judge the environmental suitability. It showed that the polyurethane resin coating with modified conductive titanium dioxide obtained the best capabilities. The resistance of the coating had the minimal value of 10.84 M $\Omega$  at room temperature, and the resistance was only 24.53 M $\Omega$  when the coating was heated at 100 °C for 2 h. As for water contact angle (WCA), the initial contact angle of the coating was 107°, and the WCA of the coating still reached 90° after being immersed in 3.5% NaCl solution for 400 hours. The adhesion of the coating was still above 2.1 MPa after being immersed in 3.5% NaCl solution for 800 hours. The tensile strength of the coating was 16.53 MPa, its elongation at break was 650%, which proved that the coating had good elasticity and mechanical strength. At the same time, after ablation at 300 °C for 3 times (15 min per time), the surface of the coating remained smooth. The test results show that when the conductive filler was conductive titanium dioxide modified by DISPERBYK-P104S, the surface resistance of polyurethane resin coating is between 0.5~25 M $\Omega$  at the temperature below 100 °C, and the conductive coating obtains the best performances in other aspects.

**KEY WORDS:** electrical conductivity; inorganic filler; auxiliary; electrical resistance; tensile strength at break; elongation at break; heat resistance

导电涂料是随着现代工业发展而产生的特种功能涂料,已经在航空航天、电子、化工、军用等方面有广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。目前一些树脂类成膜物,因为具有附着力高、灵活性好且易于生产加工等优性能,被作为导电涂料主要的基体。但由于大多数的高分子树脂为电绝缘体,容易造成涂层表面的静电不能及时导出,电荷不断积累,易吸附其他物质,甚至发生电击现象<sup>[5-8]</sup>。因此,需要通过对树脂进行改性,来克服这一缺陷。

本文以聚氨酯树脂为基体,其含有具有强极性和化学活泼性的—NCO—和—NHCOO—,与含有活泼氢的基材有良好的附着力,被广泛使用。很多导电涂料是通过在树脂中掺杂一些导电填料提高其导电能力、力学性能和耐腐蚀性能<sup>[9-13]</sup>,同时保证表面的美观<sup>[14]</sup>。陈亮<sup>[15]</sup>制备了碳纤维/丙烯酸聚氨酯导电涂层,提升了树脂的导电性。尹媛<sup>[16]</sup>制备了聚氨酯改性的炭黑粒子,增强了其导电性能的同时,还改善了它的力学性能。然而聚氨酯导电涂料的耐热性较差(一般低于 120 °C),而且附着力较低。本文创新性地在浆料中添加小粒径且隔热性良好的空心玻璃微珠 im30k 和疏水性的 F0302 氟树脂,以改善涂层的这些缺陷。同时选择了三种不同形貌的无机导电填料:微米级 ITO<sup>[17-19]</sup>(球状)、微米级导电云母<sup>[20]</sup>(层状)、导电钛白粉<sup>[21-22]</sup>(棒状)。将用不同分散剂<sup>[23-25]</sup>改性的三种无机填料掺入到聚氨酯树脂中,进行了一系列测试。结果表明,分散剂改性的无机填料的加入克服了聚氨酯涂料的缺陷,大大提高了聚氨酯导电涂料的环境适应性,这有利于推进导电涂料的发展和应用。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与方法

#### 1.1.1 浆料的制备

实验所用原料为:高耐候性聚氨酯树脂(WN-OS-A5)(30%~35%),市售;导电介质(15%),自制;F0302 树脂(10%),青岛朝光涂料有限公司;云母粉(10%~15%),徐州金亚;醋酸丁酯(30%~35%),海洋化工研究院有限公司。

按浆料的配方用量,将各组分物料混合,混合的物料在高速搅拌下预分散 30 min,最后将分散的浆料用砂磨机研磨至细度 $\leq 30 \mu\text{m}$ 出料。

#### 1.1.2 固化剂的制备

固化剂制备的原料为:聚己内酯(20%~25%)、聚酯多元醇(8%)、三羟基苯丙烷(1%~1.2%)、丙二醇甲醚醋酸酯(15%~20%)、醋酸丁酯(12%~15%),海洋化工研究院有限公司;氟碳树脂(10%~12%),青岛朝光涂料有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯(25%~30%)和催化剂(二月桂酸二丁基锡,0.1%),麦克林。

将聚酯内醇、聚酯多元醇、三羟基苯丙烷融化后,与氟碳树脂、丙二醇甲醚醋酸酯和醋酸丁酯按比例,投入到反应釜中油浴(70 °C),并充氮气保温 1 h。然后按比例将异佛尔酮二异氰酸酯加入到反应釜中,保持油浴过程。最后将催化剂加入到反应釜中(85 °C)保温 4 h。

#### 1.1.3 导电填料的改性处理

导电填料处理的原料为:ITO,粒度 1~10  $\mu\text{m}$ ,纯度 99.9%,上海攀田粉体材料有限公司;导电云母粉,

粒度 600 目, 徐州金亚粉体有限责任公司; 导电钛白粉, ETC-100, 北京特保防静电器材厂; DISPERBYK-P104S、DISPERBYK-163 和 DISPERBYK-2001, 毕克化学。

将导电材料与溶剂按质量比为 1 : 1 加入到调料杯中, 搅拌均匀后, 加入适量助剂, 超声分散 30 min, 然后将分散性较好的几组继续加入浆料中, 进行涂料制备。查阅 BYK 助剂手册, 三种助剂与填料的比例见表 1。

表 1 各种助剂的添加量与填料的比例  
Tab.1 Ratio of amount between additives and fillers

Additives	Inorganic	Organic	Conductive titanium dioxide
DISPERBYK-P104S	3%~10%	10%~20%	0.5%~2.5%
DISPERBYK-163	15%~20%	30%~60%	4%~5%
DISPERBYK-2001	10%~15%	15%~60%	5%

#### 1.1.4 涂层的制备

选取几组分散性较好, 且用 DISPERBYK 助剂改性过的填料抽滤后, 放入烘箱中, 60 °C 烘干。将烘干后的粉体加入到前述浆料中, 然后将所得浆料倒进加入氮化硅研磨介质的搅拌分散砂磨机中研磨 45 min, 所得浆料过滤后, 加入 20% (占浆料比例) 的固化剂。搅拌均匀后, 一部分喷涂在铝合金板材或

复合材料板上, 厚度为 $(30 \pm 10) \mu\text{m}$ ; 另一部分倒入聚四氟乙烯的圆形模具中。最后, 将所有试样先放在室温下表干 10 h, 再放在 50 °C 烘箱中烘 2 h。

## 1.2 表征与测试方法

利用飞纳扫描电镜和 HIROX 三维电子显微镜表征涂层的表面形貌; 利用 Nicolet FTIR 760 型红外光谱仪测定填料的红外吸收; 采用 FLUKE 1508 insulation tester 万用表测试导电涂层的导电性能; 用 PosiTest Pull-Off Adhesion Tester( DeFelsko Corporation, USA ) 仪器测定涂层的附着力; 采用 WDW-5 拉力试验机测试涂层的力学性能; 使用 OCA20 接触角测量仪对涂层表面的接触角进行测试, 分析其亲疏水性; 采用 KLS30/B 马弗炉和 HCT 型微机差热天平测试涂层的耐热性能; 使用 R30 红外热像仪对表面温度进行测定。

## 2 结果及分析

### 2.1 不同无机填料的分散性

不同助剂处理的无机填料的编号及分散性描述总结见表 2。通过对比发现, 无论处理何种导电填料, 加入 DISPERBYK-P104S 的分散效果明显优于其余两组助剂。这是因为 DISPERBYK-P104S 助剂含有少量的硅氧烷聚合物, 为疏水性分子链, 有助于防止贝纳德漩涡和条纹, 增进表面滑爽、流平以及无机填料的定向。同时还发现, 在这几种助剂处理过后的无机填料中, 导电钛白粉的分散性最好。

表 2 不同助剂处理的无机填料的编号及分散性现象  
Tab.2 Numbers and dispersibility of inorganic fillers treated with different additives

Groups	Filters and additives	Phenomenon
1	ITO+DISPERBYK-P104S	The agglomeration phenomenon was not obvious, and it was easy to stir up by a knife
2	ITO+DISPERBYK-163	The agglomeration phenomenon was not obvious, and it was easy to stir up by a knife
3	ITO+DISPERBYK-2001	The agglomeration phenomenon was not obvious, and it was easy to stir up by a knife
4	Conductive mica+DISPERBYK-P104S	The agglomeration phenomenon was not obvious, and most of the filter was easy to stir up after sedimentation
5	Conductive mica+DISPERBYK-163	The agglomeration phenomenon was obvious, and it was easy to stir up after sedimentation
6	Conductive mica+DISPERBYK-2001	Obvious agglomeration
7	Conductive titanium dioxide+DISPERBYK-P104S	No obvious agglomeration, and it was easy to stir up after sedimentation
8	Conductive titanium dioxide+DISPERBYK-163	Obvious agglomeration
9	Conductive titanium dioxide+DISPERBYK-2001	Obvious agglomeration, and it was easy to stir up after sedimentation

通过沉降实验比较 9 种改性填料的长期稳定性。结果显示, 改性填料在聚氨酯树脂中表现相容性。经过 7 天的沉降实验发现, ITO 和导电云母无论用何种

助剂处理, 都发生了分层现象, 而导电钛白粉无论用何种助剂处理, 均未出现明显的分层。15 天后, 用 DISPERBYK-163 和 DISPERBYK-2001 改性过的导电

钛白粉也出现了较为明显的分层, 而用 DISPERBYK-P104S 助剂处理过的仍未出现明显的分层, 如图 1 所示。证明了用 DISPERBYK-P104S 助剂处理过的导电钛白粉在聚氨酯树脂中的分散性能最好。

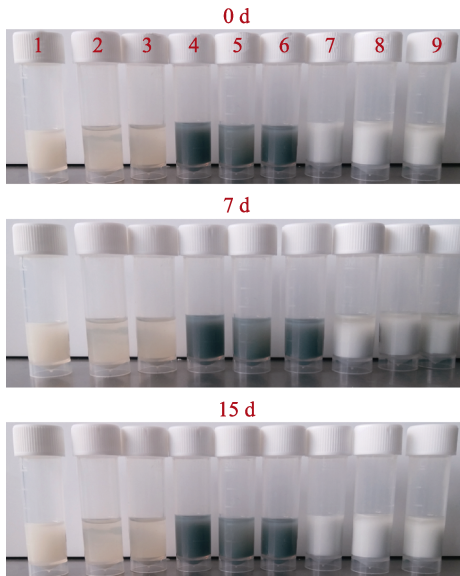


图 1 不同助剂处理的无机填料的沉降试验  
Fig.1 Sedimentation of inorganic fillers treated with different additives

为了进一步验证 DISPERBYK-P104S 助剂对三种无机填料的不同改性效果, 对其进行红外分析。如图 2 所示,  $3360\sim3258\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{—OH}$  的特征吸收峰,  $1745\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C=O}$  的特征吸收峰,  $471$ 、 $475\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{Si—O—Si}$  的特征吸收峰。分析发现, 改性过的 ITO 和导电钛白粉表面都接枝了部分 DISPERBYK-P104S 的含 Si 官能团 (图 2 曲线 a、c), 而导电云母改性过后未出现明显的官能团, 而且在改性导电钛白粉的红外图谱上, 还出现了一  $\text{OH}$  和  $\text{C=O}$  的特征吸收峰 (图 2 曲线 b)。说明改性过后的导电钛白粉接枝了助剂的分子链, 分子链之间相互排斥, 提高了其分散性。

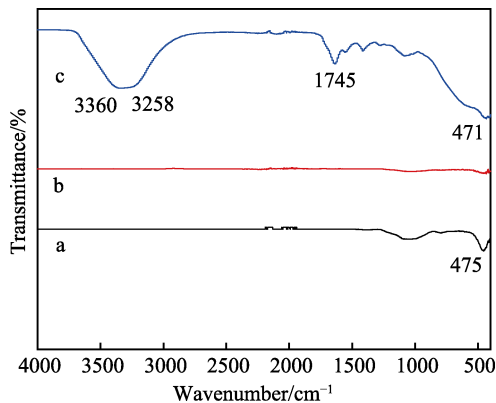


图 2 DISPERBYK-P104S 改性过的无机填料的红外图谱  
Fig.2 FT-IR of inorganic filler modified by DISPERBYK-P104S

## 2.2 涂层的导电性能分析

分别将 12% 的 ITO、导电云母、导电钛白粉加入到聚氨酯树脂的浆料中, 制备涂层, 并测量其电阻。表 3 为各涂层在不同温度下电阻的对比。

当涂层表面电阻过小时, 可能会导致材料表面因电流过大产生较多的焦耳热; 而当涂层表面电阻过大时, 又会导致电子在涂层表面粘附。这两种情况都会给材料保护带来不利的影响, 因此一般要求涂层的电阻在  $0.5\sim25\text{ M}\Omega$  之间。表 3 中, 掺入导电钛白粉的聚氨酯涂层, 虽然随着温度的升高, 其电阻有所增加, 但其电阻在测试温度下都是最小的, 且都在  $0.5\sim25\text{ M}\Omega$  之间。说明在高温下, 该涂层也可以满足导电涂料的基本要求。

表 3 加入 12% 的 ITO、导电云母、导电钛白粉的涂层在不同温度下的电阻

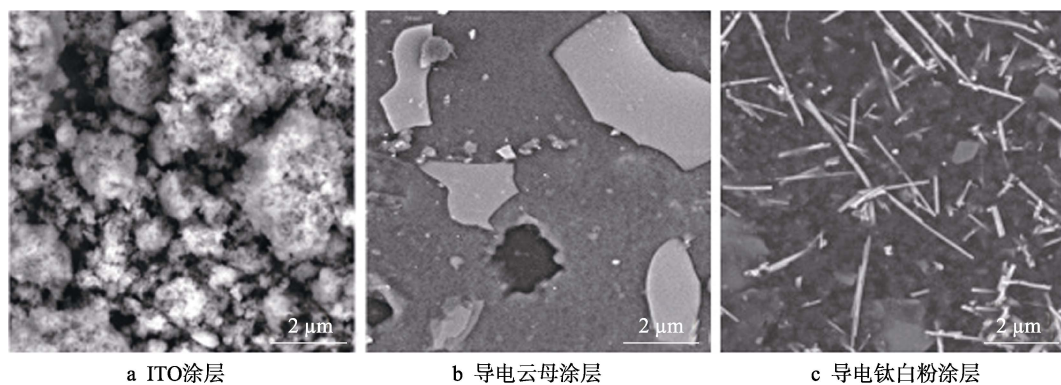
Tab.3 Resistance of 12% ITO, conductive mica, titanium dioxide coating at different temperatures

Tapes	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$			
	25	55	80	100
ITO coating	482	>550	>550	>550
Conductive mica coating	321	>550	>550	>550
Conductive titanium dioxide coating	10.84	12.86	22.34	24.53

为了研究填料的不同形貌对涂层导电性能的影响, 对这三组涂层做 SEM 测试分析, 如图 3 所示。图 3 显示, 在掺入 ITO (如图 4a) 和导电云母 (如图 4b) 的聚氨酯树脂涂层中, 这两种改性填料都有团聚和结块现象, 并没有形成一个交联的导电网络。而掺入导电钛白粉的涂层中, 填料分散均匀, 相互连接组成了一个交联网络, 因此测量其电阻时, 任意两点间均由于有导电钛白粉的填充而形成一个导电通路, 使得导电性能良好。这可能是得益于导电钛白粉具有的棒状结构 (如图 4c), 由于其较大的长径比, 导电粒子相互接触点单位密度增加, 使得导电钛白粉在掺入到涂层中后, 更容易相互搭建成电子通路, 使得电阻下降。而其余两种填料由于都接近球状, 不易填补绝缘体的缺陷, 因此掺入后, 涂层导电性能不如导电钛白粉的涂层。

## 2.3 涂层的疏水性能分析

为了研究导电涂层的亲疏水性能<sup>[26-28]</sup>, 测量了各涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的水接触角。图 5 显示了铝合金板上不同导电涂层水接触角随时间的变化趋势。可以看出, 导电钛白粉涂层的水接触角在浸泡初期是  $107^{\circ}$ ; 在浸泡时间延长至 400 h 后, 该涂层的水接触角仍大于  $90^{\circ}$ , 具有良好的疏水性能。这归因于助剂本身与导电钛白粉有较好的接枝性, 加上助剂本身的疏水性, 而且固化剂中的 F0302 树脂本身具有低表面能, 使得该涂层具有较低的润湿性。



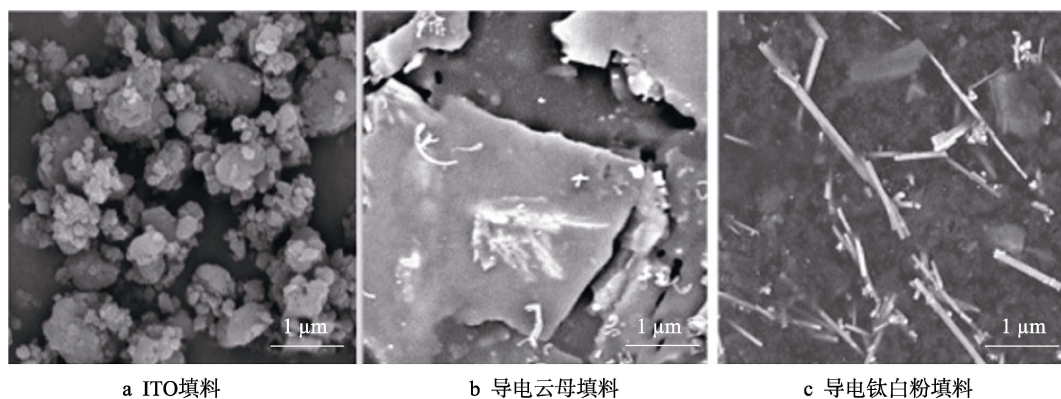
a ITO涂层

b 导电云母涂层

c 导电钛白粉涂层

图3 掺入不同改性填料的聚氨酯树脂涂层的表面 SEM 图

Fig.3 SEM image of the surface of a polyurethane resin coating incorporating different modified fillers: a) ITO coating; b) conductive mica coating; c) titanium dioxide coating



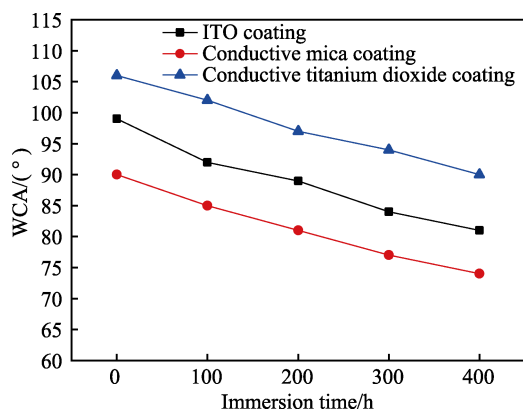
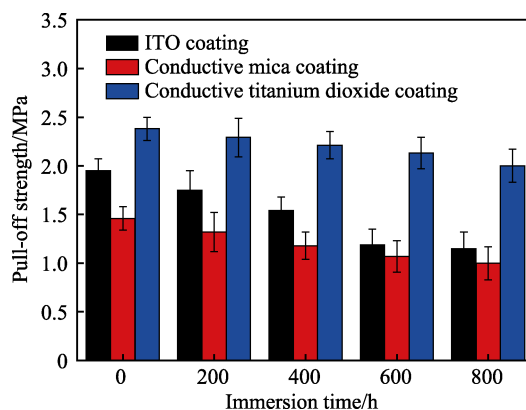
a ITO填料

b 导电云母填料

c 导电钛白粉填料

图4 不同填料的 SEM 图像

Fig.4 SEM image of different modified fillers: a) ITO; b) conductive mica; c) titanium dioxide

图5 不同涂层浸泡不同时间后的水接触角  
Fig.5 WCA of different coatings of immersion time图6 金属基底上不同涂层浸泡不同时间的湿态附着力  
Fig.6 Wet adhesion strength of different coatings of immersion time on metal substrates

## 2.4 涂层的附着力分析

附着力<sup>[29-30]</sup>是评价涂层耐腐蚀性能的一个指标。图6为掺杂不同改性填料的导电涂层的干态附着力,以及在3.5% NaCl溶液中浸泡不同时间后对金属基底的附着力。未被NaCl溶液浸泡时,掺入改性导电钛白粉的聚氨酯涂层的附着力最高。随着浸泡时间的增加,所有涂层的附着力都有所下降,但导电钛白粉涂层附着力下降最慢,保持着最高的水平,在浸泡800 h后,附着力仍然在2.1 MPa以上。说明导电钛白粉涂层对金属基底可提供较为长效的保护。

## 2.5 涂层的力学性能分析

为了探究这三种导电涂层的力学性能,对其进行室温(25℃)下拉伸强度和拉伸伸长率的测试,结果如图7所示。通过对比发现,无论是拉伸强度,还是拉伸伸长率,掺入导电钛白粉的涂层都是最好的(拉伸强度为16.53 MPa,拉伸伸长率为650%),说明涂层具有最好的力学性能。这是因为掺入导电钛白粉后,由于导电钛白粉本身就具有较好的力学性能,在涂层发生弹性形变时,可以充当涂层中的应力集中

点, 消耗和吸收较多外界破坏力, 使得涂层的塑性形变改善, 屈服强度也增加; 再加上导电钛白粉的分散较为均匀, 涂层中整体的应力集中现象较为轻微, 不易造成局部应力较大的情况, 提高了其塑性变形和弹性。而加入其他改性填料的涂层由于团聚比较严重, 导致其局部应力集中, 使得力学性能较差。

再对其进行应力-应变 ( $\sigma$ - $\varepsilon$ ) 试验分析, 得到如图 8 所示的曲线, 其结果印证了图 7 的力学性能。

为了进一步验证填料的填充效果对涂层力学性

能的影响, 对三种涂层获取了横截面的 SEM 图像, 如图 9 所示。在掺入 ITO 和导电云母的涂层中 (图 9a、b), 有颗粒团聚和缝隙, 甚至出现了大块的缺陷和部分气泡。因此在进行拉伸试验时, 容易造成应力集中, 使得缺陷处不断扩大, 力学性能急剧下降。在掺入导电钛白粉的涂层中可以看到 (图 9c), 导电钛白粉的棒状颗粒均匀且致密地分布在树脂之间, 当进行拉伸试验时, 导电钛白粉抵消了外界拉力对树脂的直接破坏, 使得涂层力学性能上升。

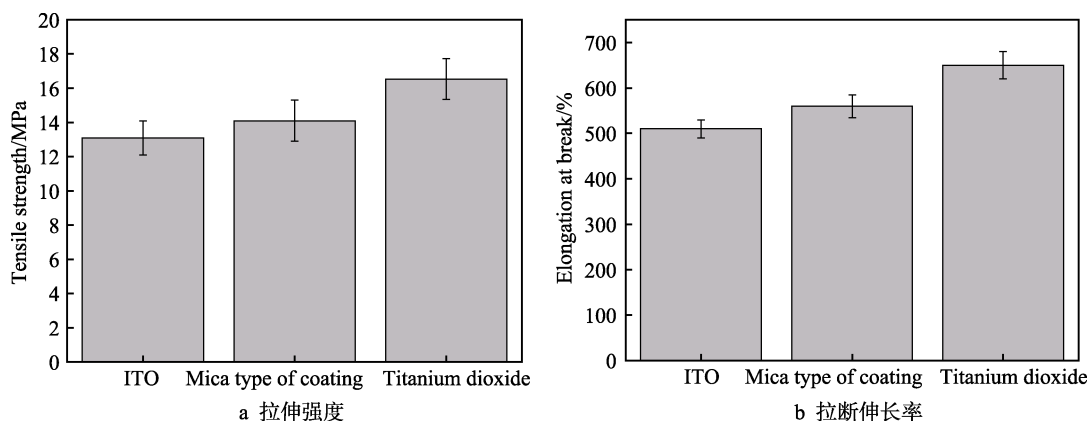


图 7 各涂层的拉伸强度和拉断伸长率测试结果

Fig.7 Test results of (a) tensile strength and (b) elongation at break of each coating

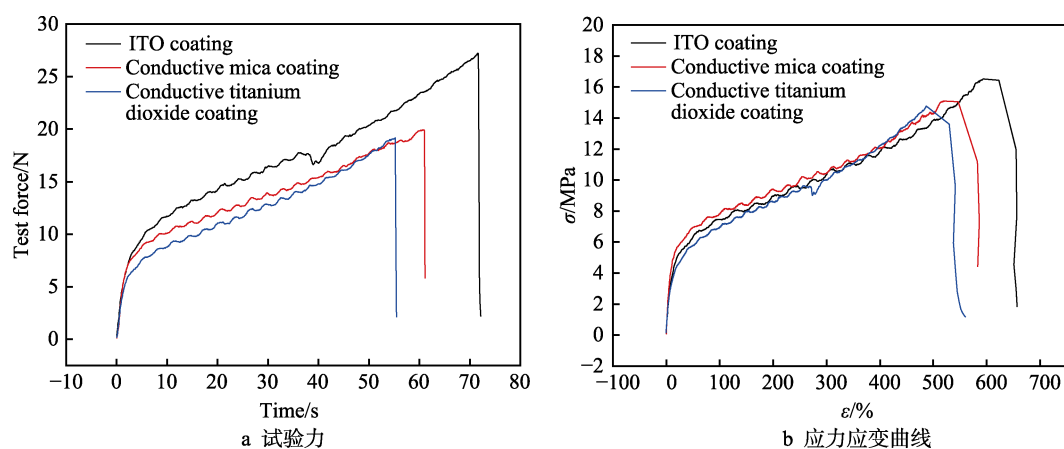


图 8 试验力的变化与应力应变曲线

Fig.8 Variation of (a) test force and (b) stress-strain curve

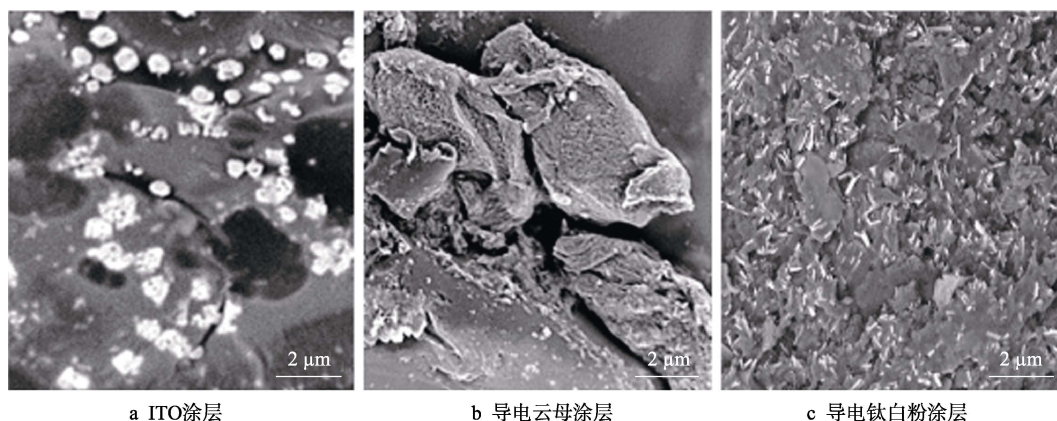


图 9 三种涂层横截面的 SEM 图像

Fig.9 SEM images of cross sections of three coatings: a) ITO coating; b) conductive mica coating; c) titanium dioxide coating

## 2.6 涂层的耐热性能分析

图 10 为三种涂层在刚喷涂完毕时的状态。可以看出,导电钛白粉涂层的表面是比较均匀的,而其余两组均有部分的颗粒团聚现象。

为了探究三种涂层在高温环境下的适应能力,将喷涂后的涂层在马弗炉中(300℃)循环加热三次,

每次 900 s,观察其表面碳化程度。首先用热红外成像仪,对在马弗炉中加热的涂层表面的平均温度和时间进行监测,如图 11 所示。由图可以看出,在三次加热的过程中,涂层表面的平均温度均在(300±5)℃范围内,可以认为热量全部传递到了涂层表面,且每次高温时间都持续到了 900 s。

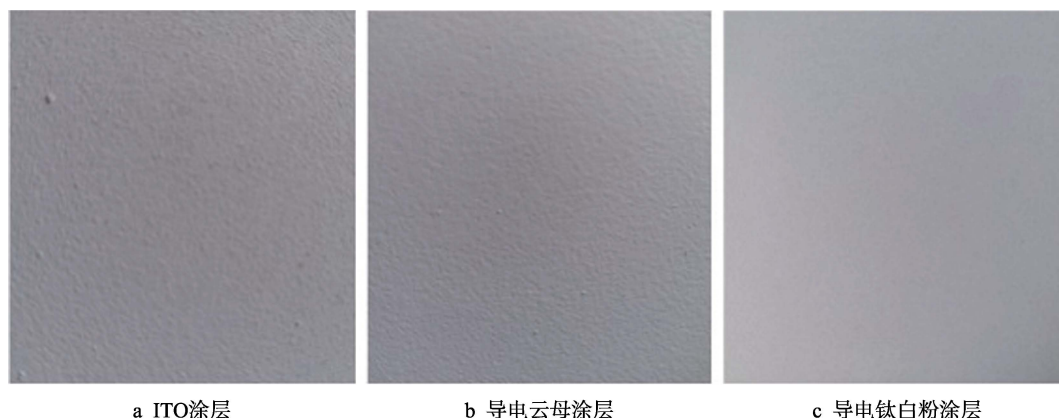


图 10 涂层的初始状态

Fig.10 Initial states of the coatings: a) ITO coating; b) conductive mica coating; c) titanium dioxide coating

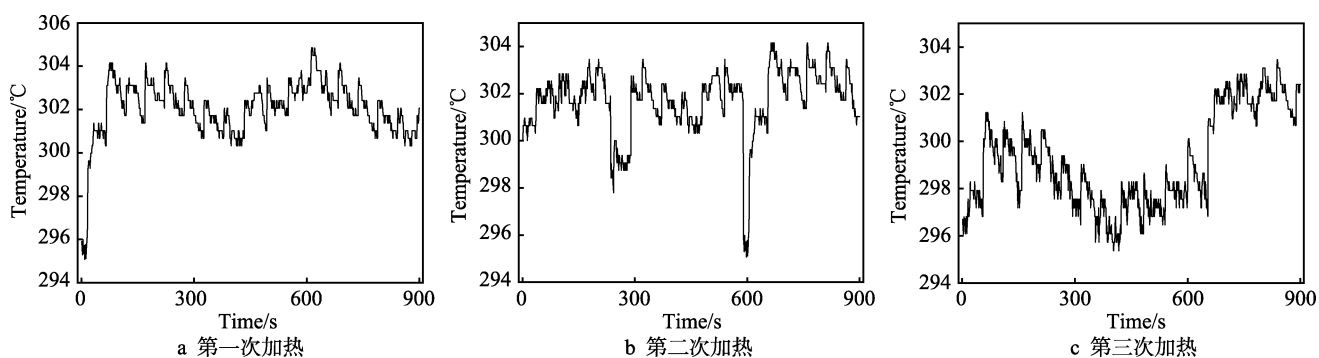


图 11 涂层表面平均温度和持续时间

Fig.11 Average temperature and time of the coated surface: a) first heating; b) second heating; c) third heating

300℃下对三种涂层分别加热一次后,导电云母涂层已经开始硬质、碳化,且伴有强烈的起泡现象;ITO涂层颜色稍微变化,但高温下取出后涂层附着强度较低,可轻易刮除;导电钛白粉涂层颜色稍微变化,且发生轻微碳化,虽然高温下取出后涂层附着强度降低,但降低幅度不大。300℃下加热三次后,用刀片轻轻划切各涂层的表面后发现,ITO涂层比较容易地留下划痕,且划痕较深;用相同的力度划切导电钛白粉涂层后,发现划痕不明显,且划痕深度最浅,说明在烧蚀后,导电钛白粉涂层仍能保持较大的附着力和较大的硬度。

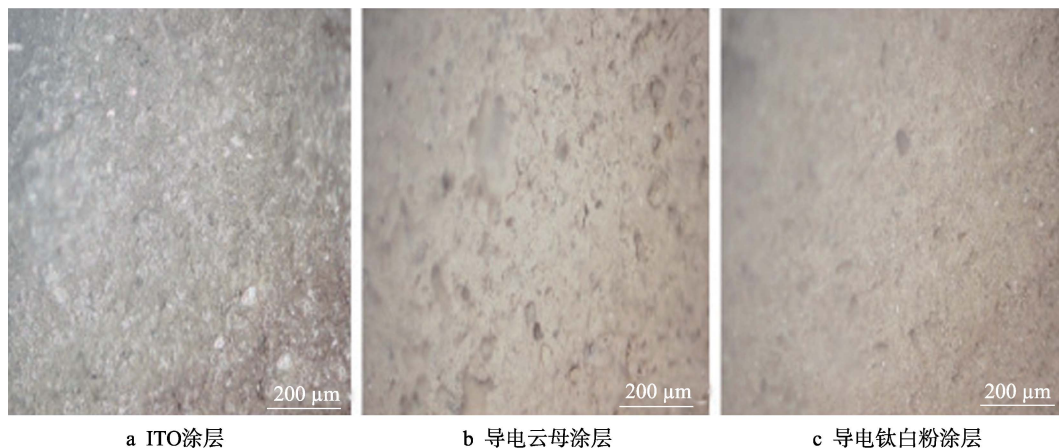
用三维电子显微镜对烧蚀三次后的涂层做了三维形貌分析,如图 12 所示。从图中看出,烧蚀后,ITO涂层的表面有较多的团聚现象且出现了部分空洞;导电云母涂层的表面破坏最为严重,表面几乎完全变形,出行了很多雾影、坑洼和裂纹;而导电钛白粉涂层的表面仍然保持平整,没有出现明显的团聚和

裂纹,也未出现明显的凸起和起泡,致密性保持良好。这主要是因为掺入 ITO 和导电云母改性填料的涂层,其表面活化程度较差,填料极易团聚,聚氨酯树脂的缺陷未能得到改善,因此使得填料与树脂的相容性差,性能下降;而导电钛白粉在改性过后,上面接枝了较多的活性官能团,这些官能团的存在提高了导电钛白粉与聚氨酯树脂反应连接的概率,填料与树脂的相容性增强,使得聚氨酯树脂的缺陷被填充,填料的团聚效应大大降低,涂层的致密性得到了极大的提升。

为了进一步验证掺入改性过的导电钛白粉涂层有最好的耐热性能,对各种涂层进行 TG-DSC 测试,结果如图 13 所示。由图可以看出,初始阶段,TG曲线均迅速下降,这段温度内,涂层经历了溶剂和层间水的挥发等过程。当升温至 800℃时,导电钛白粉涂层已趋于稳定,失重率仅为 16%左右,而其余两组涂层失重率都已达到 30%以上,导电云母涂层失重率甚至接近 50%。在 DSC 曲线中,导电钛白粉涂层只

出现了一个吸热峰和一个放热峰,而其余两组均出现了多组吸热峰和放热峰。这说明了导电钛白粉涂层在受热过程中,只发生了溶剂和层间水的挥发和聚氨酯树脂部分碳化,而另外两组涂层中除了发生这几种反

应外,还有助剂与改性填料的断键,说明这两种助剂与这两组涂层的接枝密度和接枝效果不如导电钛白粉,也进一步验证了掺入 DISPERBYK P104S 助剂改性过的导电钛白粉的导电涂层有更好的耐热性能。



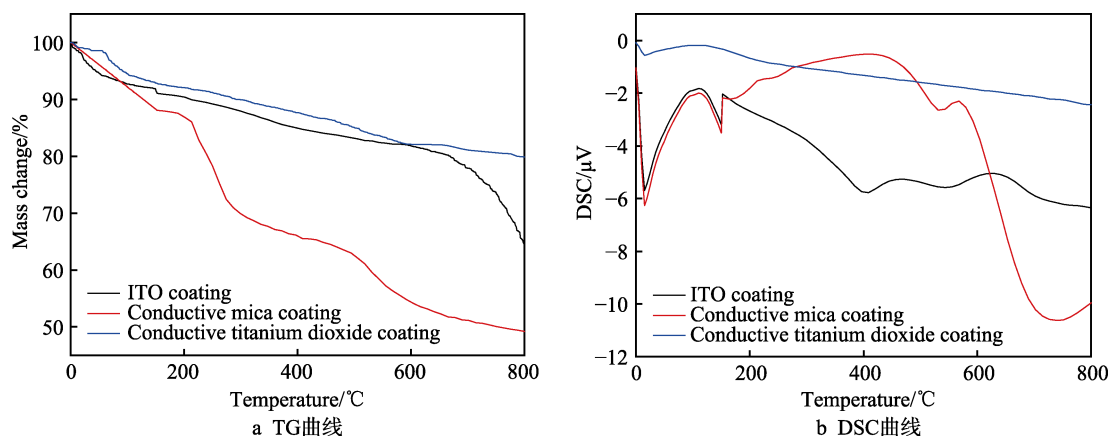
a ITO涂层

b 导电云母涂层

c 导电钛白粉涂层

图 12 烧蚀后涂层的表面三维形貌

Fig.12 Three-dimensional surfaces topographies of three coatings after ablating:  
a) ITO coating; b) conductive mica coating; c) titanium dioxide coating



a TG曲线

b DSC曲线

图 13 不同涂层的 TG 和 DSC 曲线

Fig.13 TG and DSC curves for heating different coatings

### 3 结论

制备了三种加入不同填料(ITO、导电云母和导电钛白粉)的聚氨酯树脂导电涂层。研究表明,用助剂 DISPERBYK-P104S 改性过的导电钛白粉掺入聚氨酯树脂后,导电钛白粉可以实现在聚氨酯树脂中的均匀分散,从而能提供更多的导电通路,加上它本身较好的力学性能和弹性,能减缓涂层缺陷的局部应力集中现象,同时增加了填料与树脂的相容性,填充了聚氨酯树脂的缺陷,提高了涂层的致密性,使涂层具有良好的应用性能。

#### 参考文献:

[1] ANDRIESEN R, SNETSELAAR J, SUER R A, et al.

Electrostatic coating enhances bioavailability of insecticides and breaks pyrethroid resistance in mosquitoes[J]. Proceedings of the national academy of sciences of the united states of America, 2015, 112(39): 12081-12086.

[2] NINE M J, KABIRI S, TUNG T T, et al. Electrostatic powder coatings of pristine graphene: A new approach for coating of granular and fibril substrates[J]. Applied surface science, 2018, 441: s0169433218302228.

[3] AVELINO F, MIRANDA I P, MOREIRA T D, et al. The influence of the structural features of lignin-based polyurethane coatings on ammonium sulfate release: Kinetics and thermodynamics of the process[J]. Journal of coatings technology & research, 2019, 16(2): 449-463.

[4] 陆刚. 聚氨酯树脂涂料发展潜力分析[J]. 化学工业, 2014, 32(8): 12-16.

LU Gang. Analysis of polyurethane resin coatings development potential[J]. Chemical industry, 2014, 32(8): 12-16.

- [5] YONG Q, BING L, HUANG J, et al. Preparation and characterization of a novel low gloss waterborne polyurethane resin[J]. *Surface & coatings technology*, 2018, 341: 75-85.
- [6] YANG G, WANG Y, ZHOU S, et al. Graphene/phenolic resin-based porous carbon composites with improved conductivity prepared via in situ polymerization in graphene hydrogels[J]. *Journal of materials science*, 2019, 54(3): 2222-2230.
- [7] GAO Z, QI Z, LI C, et al. A novel fluid-filler/polymer composite as high-temperature thermally conductive and electrically insulating material[J]. *Composites science & technology*, 2017, 150: 128-134.
- [8] WANG Y, TAO Z Q, CHEN J S. High thermal conductive insulation composite materials[J]. *Materials science forum*, 2016, 848: 64-71.
- [9] 张永兴, 陈守刚, 李航, 等. 氮化硅掺杂环氧树脂复合涂层的制备及耐腐蚀性能研究[J]. *表面技术*, 2018, 47(1): 100-108.  
ZHANG Yong-xing, CHEN Shou-gang, LI Hang, et al. Preparation of silicon nitride doped epoxy-based composite coatings and their corrosion resistance[J]. *Surface technology*, 2018, 47(1): 100-108.
- [10] ZHANG Y, ZHAO M, ZHANG J, et al. Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with silane functionalized silicon nitride[J]. *Journal of polymer research*, 2018, 25(5): 130.
- [11] GHAREMANI L, SHIRKAVAND S, AKBARI F, et al. Tensile strength and impact strength of color modified acrylic resin reinforced with titanium dioxide nanoparticles[J]. *Journal of clinical & experimental dentistry*, 2017, 9(5): 661-665.
- [12] HE J, SHI J, CAO X, et al. Tensile mechanical properties and failure modes of a basalt fiber/epoxy resin composite material[J]. *Advances in civil engineering*, 2018(2018): 1-10.
- [13] INAMDAR D, AGASHE C, KADAM P, et al. Doping optimization and surface modification of aluminum doped zinc oxide films as transparent conductive coating[J]. *Thin solid films*, 2012, 520(11): 3871-3877.
- [14] 张涛, 吴玉清, 王菊琳. 北京宫殿、坛庙古建筑“宫墙红”的组成及色差[J]. *表面技术*, 2017, 46(2): 18-26.  
ZHANG T, WU Y Q, WANG J L. Constituent and color difference of "red wall" at the Beijing ancient palace and temple buildings[J]. *Surface technology*, 2017, 46(2): 18-26.
- [15] 陈亮. 碳纤维/丙烯酸聚氨酯导电涂料制备及其性能研究[J]. *表面技术*, 2016, 45(8): 110-114.
- CHEN Liang. Preparation and property of carbon fiber/polyurethane acrylate conductive coating[J]. *Surface technology*, 2016, 45(8): 110-114.
- [16] 尹媛, 张斌, 韩建, 等. 炭黑改性及对水性聚氨酯涂膜导电性的影响[J]. *精细化工*, 2018, 35(6): 1049-1054.  
YIN Yuan, ZHANG Bin, HAN Jian, et al. Effect of modified carbon black on the conductivity of waterborne polyurethane coated films[J]. *Fine chemicals*, 2018, 35(6): 1049-1054.
- [17] WEN L, SAHU B B, HAN J G. Development and utility of a new 3-D magnetron source for high rate deposition of highly conductive ITO thin films near room temperature [J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2018, 20(7): 4818-4830.
- [18] GENESIO G, MAYNADIE J, CARBONI M, et al. Recent status on MOF thin films on transparent conductive oxides substrates (ITO or FTO)[J]. *New journal of chemistry*, 2017, 10: 1039.
- [19] SOBASZEK M, DOMINIK M, BURNAT D, et al. Optical monitoring of thin film electro-polymerization on surface of ITO-coated lossy-mode resonance sensor[C]// *International conference on optical fiber sensors*. Jeju: [s. n.], 2017.
- [20] NASIRI M, ROZATI S M. Muscovite mica as a flexible substrate for transparent conductive AZO thin films deposited by spray pyrolysis[J]. *Materials science in semiconductor processing*, 2018, 81: 38-43.
- [21] LEI L, LI W, ZHU C, et al. Metal-substitution strategy to control the conductive path in titanium dioxide: Ab initio calculations[J]. *European physical journal B condensed matter & complex systems*, 2018, 91(5): 92.
- [22] ZAINOL M N B, MAMAT M H. Content variation of particle size in  $\text{TiO}_2$  paste as medium for electron transportation in dye sensitized solar cell[C]// *IEEE student conference on research & development*. [s. l.]: IEEE, 2017.
- [23] KHAIRALLAH S A, ANDERSON A T, RUBENCHIK A, et al. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones[J]. *Acta materialia*, 2016, 108: 36-45.
- [24] ZHANG B Y, CHEN X B, ZHOU Z G. Influence of air release additive on quality and properties of vacuum-bag cured composite[J]. *Journal of materials engineering*, 2007, 21(12): 3-7.
- [25] REZAEI B, HAJIPOUR A R. Influence of acidic ionic liquids as an electrolyte additive on the electrochemical and corrosion behaviors of lead-acid battery[J]. *Journal of solid state electrochemistry*, 2011, 15(2): 421-430.