

碳纳米管填料的静电自组装制备及在导电涂料中应用

中国科学院成都有机化学有限公司中科时代纳米事业部

摘要 采用砂磨设备取代超声设备、阳/非离子表面活性剂复配分散碳纳米管，表面正电性的 CNTs 与表面负电性的云母或钛白复合，通过静电吸附作用自组装形成均匀稳定的复合物，制备出碳纳米管填料。探讨了碳纳米管填料在环氧涂料中的导电特性，对比了不同导电功能体涂料的防腐性能。提出碳纳米管导电填料在重防腐轻装饰的行业，如石油化工、煤炭工业，有广阔的应用前景。

关键词 碳纳米管 分散 导电填料 静电自组装 导电涂料 导静电涂料

Carbon Nanotubes Conductive Filler Prepared by Electrostatic Self-assembly and Applied in Conductive Coating

Chengdu Organic Chemical Co., Ltd., Chinese Academy of Sciences, Timesnano Division

Abstract A novel carbon nanotubes (CNTs) conductive filler was prepared by electrostatic self-assembly between CNTs and mica (or titanium). CNTs was dispersed by cationic/ non-ionic surfactant with sanding equipment in stead of ultrasound equipment. Electrical properties of the CNTs conductive filler in epoxy coating ware discussed and corrosion resistance capabilities of different conductive fillers were compared. CNTs conductive filler had broad application prospects in petrochemical industry and coal industry.

Key Word carbon nanotubes aqueous dispersion conductive filler conductive coating static-conductive coating

0、引言

碳纳米管自 1991 年被发现到现在，经历了 20 年的发展，在结构调控、生长机制及相关性能研究方面、在工业规模制备方面，取得了重要进展。但是，碳纳米管的发展也面临突破实际应用的技术难关，包括怎样均匀、稳定和高效地分散碳纳米管、分散状态的碳纳米管结构怎样最优地实现导电、导热和增强等功能。制备碳纳米管填料是解决碳纳米管分散难题、实现碳纳米管在涂料、橡胶、塑料和粘接剂等领域实际应用的重要途径。

静电自组装是在没有外力作用下，通过非化学键的静电作用力，使基本结构单元（纳米、微米或更大尺度物质）自发形成有序结构的一种技术。静电自组装制备复合材料的优势之一是制备介质是水，经济环保，优势之二是均匀稳定。

杜冰^[1]通过十二烷基苯磺酸钠超声分散在碳纳米管表面引入阴离子，静电吸附吡咯单体，化学原位聚合制备碳纳米管/聚吡咯复合材料。李晓波^[2]、马如飞^[3]采用化学氧化法和超声分散制备了表面带负电荷的碳纳米管悬浮液，通过静电作用力与带正电荷的壳聚糖自组装，制备出碳纳米管/壳聚糖复合材料。彭政^[4]采用阳离子表面活性剂超声分散在碳纳米管表面引入正电荷，再与带负电荷的乳状天然橡胶静电吸附自组装，制备碳纳米管/天然橡胶复合材料。Yong Liu^[5]等通过静电自组装制备了 Fe_3O_4 /碳纳米管复合物。静电自组装的制备方法实现了碳纳米管在复合材料中均匀稳定地分散。

为了提高碳纳米管在涂料中的分散性能，设计利用静电自组装的方法制备碳纳米管填料。超声波分散将带来设备投资大和维护费用高、生产能耗高噪音大和效率低等一系列问题。我们选择经济高效的砂磨设备取代超声波设备分散碳纳米管，利于工业规模应用。我们还采用非离子表面活性剂与阳离子表面活性剂复配分散碳纳米管，以调控碳纳米管表面的正电性，与表面带负电性的云母、钛白等静电复合，自组装制备碳纳米管填料，并研究碳纳米管填料在环氧导电涂料中的应用。

1、实验过程

1.1 实验原料

碳纳米管(CNTs): 外径大于 50nm, 工业级, 中国科学院成都有机化学有限公司生产; 非离子表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚 (OP-10), 试剂级; 阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 厦门英诺威化工有限公司生产; 云母 (Mica), 2500 目, 四川鑫炬矿业资源开发股份有限公司生产; 钛白粉 (TiO_2), R-902+, 美国杜邦公司生产; 环氧树脂 E44、E20, 无锡蓝星化工有限公司生产; 固化剂 JA-I22, 四川蒲江精细化工有限公司生产。

1.2 实验设备

实验室分散砂磨机 SDF400, 成都永通机械设备有限公司制造。赛诺硅酸锆珠 NZ10 (粒径 1.0-1.2mm)、NZ16 (粒径 1.6-1.8mm), 广州柏励司研磨介质有限公司销售。

1.3 实验方法

(1) 碳纳米管分散液制备。在实验室分散砂磨机中加入 CNTs 和 OP-10/CTAB 混合物分散, 然后加入硅酸锆珠 NZ10 砂磨, 过滤, 得到 CNTs 分散液。分散液过滤干燥粉碎, 得到 CNTs/表面活性剂复合填料 CF-0

(2) 碳纳米管填料制备。在实验室分散砂磨机中加入 Mica (或者 TiO_2) 分散成悬浮液, 然后缓慢加入 CNTs 分散液, 静电吸附形成复合物, 粘度增加。过滤、干燥、粉碎, 得到 CNTs/Mica 复合填料 CF-1。同理, 制备 CNTs/ TiO_2 复合填料 CF-2。

(3) 碳纳米管导电涂料的制备。在实验室分散砂磨机中加入 E44、碳纳米管填料、Mica、 TiO_2 、溶剂和助剂分散, 然后加入硅酸锆珠 NZ16 砂磨, 过滤, 得到涂料 A 组分, 再与 JA-I22 复配, 100g E44 对应 45g JA-I22, 制备碳纳米管导电涂料。

1.4 性能表征

JNOEC 光学显微镜, 德国蔡司公司, 观察 CNTs 水分散液分散状态; EM-II 多功能体积电阻率测试仪, 中国科学院山西煤化所, 测试复合填料体积电阻率; SSA4200 比表面积与孔结构测试仪, 北京彼奥德公司, 测试复合填料比表面积; NDJ-5S 数字式粘度计, 上海尼润智能科技有限公司, 测试涂料 A 组分粘度; ZC-90D 高绝缘电阻测试仪和防静电工程电阻测量标准电极, 上海太欧电子有限公司, 测试涂层表面电阻。涂层由 60 微米线棒在 PET 薄膜上辊涂制成, 涂层尺寸是 18cm

×30cm。

2、结果与讨论

2.1 碳纳米管分散液制备

无机填料表面通常带负电性，所以我们将 CNTs 表面经过阳离子表面活性剂吸附改性，并通过复配非离子表面活性剂调节表面正电性强弱。我们能清楚地观察到表面活性剂对 CNTs 润湿和分散的现象。无表面活性剂，CNTs、水和磨珠在研磨筒里以不同的速度运动，呈现不均匀的剪切、碰撞状态，听到不同频率的声音。随着表面活性剂的加入，水能润湿 CNTs 和磨珠，CNTs、水和磨珠混合成一相，研磨筒里的运动均匀起来，声音整齐起来。这是表面活性剂分散 CNTs 的临界用量。经测试，CTAB、OP-10 的临界用量分别 CNTs 重量的 8%、12%。继续增加表面活性剂，分散效果增强。取样稀释，可以形成均匀的溶液状态。

图 1 是砂磨不同时间获得 CNTs 水分散液的光学显微镜照片，分散条件为：CTAB 用量为 CNTs 重量的 10%，砂磨机转速 3500rpm，CNTs 含量是分散液重量的 3%。砂磨 25 分钟就看不到呈黑色颗粒的 CNTs 的聚团了，表明 CNTs 粒度已经下降到 $1\mu\text{m}$ 以下。图 2 是 CNTs 水分散液的电镜照片，表明 CNTs 包覆表面活性剂后，缠绕程度明显降低。

将 CNTs 水分散液过滤，滤饼干燥、粉碎，得到包覆表面活性剂的 CNTs，标为 CF-0。从 CNTs 到 CF-0，堆积密度由 $0.1223\text{g}/\text{cm}^3$ 增加到 $0.1780\text{g}/\text{cm}^3$ ，这说明 CNTs 堆积的有序性增加，团聚程度减弱。

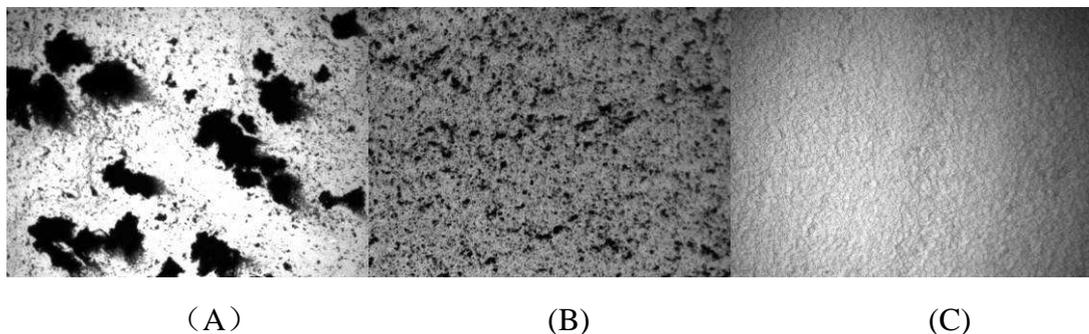
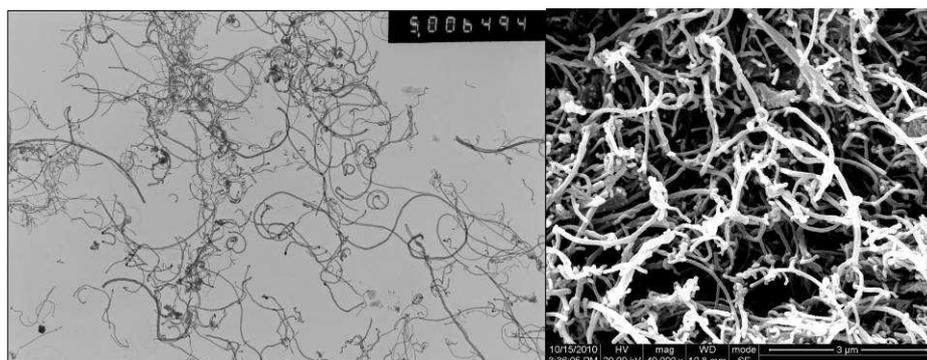


图 1 砂磨不同时间的 CNTs 水分散液光学显微镜照片 (×100 倍)

Fig.1 Optical microscope images of CNTs aqueous dispersion obtained by sand milling different time. (A) 5 minutes; (B) 15 minutes; (C) 25 minutes



(D)

(E)

图2 CNTs 水分散液的电镜照片

Fig.2 Electron microscope images of CNTs aqueous dispersion. (D) TEM; (E) SEM

2. 2 碳纳米管/云母复合填料制备

(1) 云母与 CNTs 的静电吸附

云母为层状结构的硅铝酸钾，层与层之间通过钾离子键合在一起，各层硅原子常被铝离子替代，这种替代使云母表面通常带负电性。通过静电相互作用，云母能与经 CTAB 分散表面带正电性的 CNTs 复合。

图 3 是 CNTs 与 Mica 复合效果的比较。a 试剂瓶，OP-10 分散 CNTs，云母沉积在瓶底，CNTs 悬浮在水中，表明 CNTs 不能在 Mica 表面有效吸附。b 试剂瓶，CTAB 分散 CNTs，CNTs 与 Mica 同时均匀地沉积到瓶底，表明它们通过静电作用均匀地吸附。



(a)

(b)

图3 使用不同分散剂制备 CNTs/Mica 复合物效果对比

Fig.3 The phenomenon of mica suspension mixed with CNTs aqueous

dispersion using different dispersant. (a) OP-10; (b) CTAB

(2) 云母对 CNTs 的最大吸附量

云母表面的负电性是一个定值。CTAB 用量越高，CNTs 表面正电性就越强，云母对 CNTs 的最大吸附量就会越小，过量的不能被吸附的 CNTs 将悬浮于上层水中呈现黑色。CTAB 用量与云母对 CNTs 的最大吸附量关系如表 1 所示。CTAB 单独分散 CNTs，在保证 CNTs 被均匀稳定分散的前提下，云母对 CNTs 的吸附量不超过自身重量的 8.76wt%；而当 CTAB 和 OP-10 复配使用，既能很好地分散 CNTs，又能增加云母对 CNTs 的吸附到自身重量 13.92wt%。

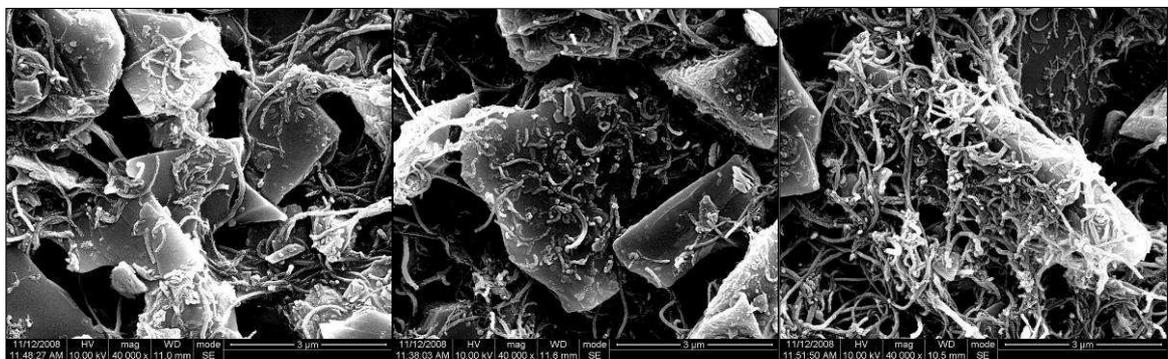
表 1 CNTs 在云母表面的最大吸附量与 CTAB 用量的关系

Table 1 The relationship between the maximum adsorption capacity of CNTs in the mica surface and the amount of CTAB

CTAB+OP-10, wt%	4+9	7+5	10+0	15+0
CNTs 的最大吸附量, wt%	13.92	10.80	8.76	5.01

(3) CNTs 含量对 CNTs/Mica 复合填料性能的影响

从图 4 的 SEM 照片看，2.0wt%、5.0wt% CNTs 和 10.0wt% CNTs 复合在云母中，CNTs 都被均匀“组装”在云母微晶片表面，没有发现团聚和缠绕现象。CNTs 含量与 CNTs/Mica 复合填料（复合填料按 100 份计算）体积电阻率以及比表面积的关系见表 2。随着 CNTs 含量增加，CNTs/Mica 的体积电阻率急速下降，当 CNTs 含量达到 10.0wt% 时，CNTs/Mica 复合填料的体积电阻率降低到了 $3.9\Omega \text{ cm}$ ，表现出良好的导电性。CNTs/Mica 复合填料的比表面积为 CNTs 以及云母各自比表面积与其含量乘积的相加。



(F) (G) (H)

图 4 CNTs 在云母片表面静电自组装的 SEM 照片

Fig.4 SEM image of CNTs/Mica composite filler by electrostatic self-assembly

(F) 2.0wt% CNTs (G) 5.0wt% CNTs (H) 10.0wt% CNTs

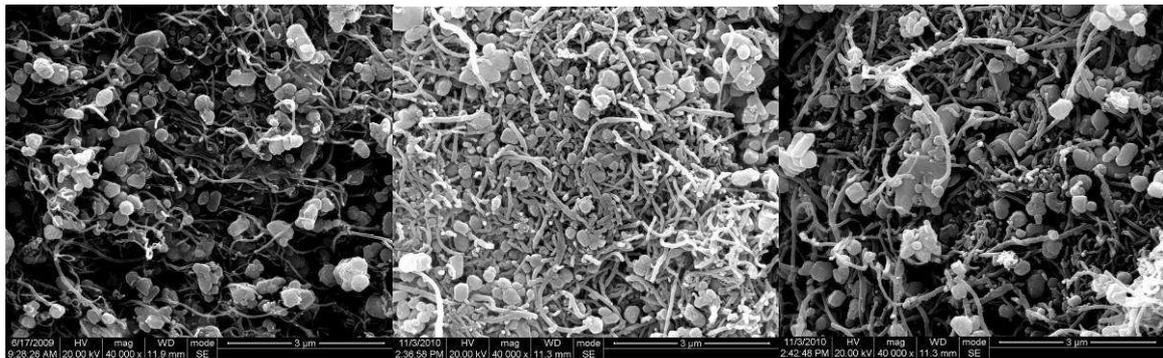
表 2 CNTs 含量与 CNTs/Mica 复合填料性能的关系

Table 2 The relationship between the CNTs content and properties of CNTs / Mica composite fillers

CNTs 含量, wt%	0.0	2.0	5.0	10.0
CNTs/Mica 比表面积 (m^2/g)	3.07	3.87	5.62	10.03
CNTs/Mica 体积电阻率($\Omega \text{ cm}$)	∞	19753.60	75.62	3.90

2. 3 碳纳米管/钛白复合填料制备

云母、钛白的平均粒径相差一个数量级，分别是 5 微米、300 纳米，云母是片状结构，钛白是球状结构。TiO₂ 的晶体中，在相邻的八面体间，由氧—氧键连接的水平棱方向上，氧的密度较大，带有一定的负电性。从图 5 的 SEM 照片看，10.0wt%、20.0wt% CNTs 和 45.0wt% CNTs 都能通过静电作用均匀地组装在钛白颗粒表面，钛白颗粒对 CNTs 聚团有效地隔离，形成 CNTs/TiO₂ 复合填料。钛白比表面积大、表面电负性强，能吸附更多的 CNTs。



(I) (J) (K)

图 5 CNTs 在钛白粉表面静电自组装的 SEM 照片

Fig.4 SEM image of CNTs/TiO₂ composite filler by electrostatic self-assembly

(I) 10.0wt% CNTs (J) 20.0wt% CNTs (K) 45.0wt% CNTs

三种碳纳米管填料性能参数总结如表 3

表 3 碳纳米管填料性能参数

Table 3 CNTs composite fillers performance parameters

名称	CF-0	CF-1	CF-2
成分	CNTs/表面活性剂	CNTs/云母	CNTs/钛白
组成	90/10	10/90	20/80
外观	黑色粉末	深灰色粉末	灰色粉末
吸油值 (DOP, ml/100g)	230	55.4	79.2
吸油值 (精制亚麻仁油)	212.7	37.6	61.2
粉体体积电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.09	小于 10	小于 2
比表面积 (m^2/g)	40	9.6	18.5

2.4 碳纳米管填料在涂料中导电性考察

CF-0 作为导电功能体配制无填料涂料的配方和涂层导电性如表 4 和图 6。固定导电涂料的颜基比为 1.4，CF-1、CF-2 作为导电功能体配制涂料的配方和涂层导电性如表 5、表 6 和图 6。结果表明：

(1) CF-2 中的 CNTs 表现出更高的导电效率，可以制备高导电性涂料。小颗粒的填料，隔离效果更好，更有利于 CNTs 的分散。使用 CF-2 涂层颜色更浅淡。

(2) CF-0 和 CF-1 中的 CNTs 表现出相近的导电效率。但 CNTs 分散液颗粒小，过滤困难，CF-1 更容易制备。CF-0 适合于无填料涂料，如导电胶。

(3) 使用 CF-1，涂料粘度低，适合制备高固含量导静电涂料，这与云母的吸油值低、比表面积低有关。

表 4 CF-0 配制涂料配方和涂层导电性

涂料 编号	涂料 A 组分配方			固含量 (%)	涂层表面电阻 (ohm)	CNTs 在涂层 中含量(%)
	E44	CF-0	溶剂			
0-1	25	0.5	10	71.8	5.00×10^6	1.37
0-2	25	1.5	20	57.0	3.47×10^5	4.00
0-3	25	2.8	30	48.1	3.71×10^4	7.00
0-4	25	4.0	40	42.0	1.03×10^4	10.00

表 5 CF-1 配制涂料配方和涂层导电性

涂料 编号	涂料 A 组分配方					60rpm 粘度 (3#,25℃,mpas)	涂层表面 电阻(ohm)	CNTs 在涂层 中含量(%)
	E44	CF-1	云母	钛白	溶剂			
1-1	25	6	14.5	14.5	40	404.9	7.90×10^8	0.86
1-2	25	8	13.5	13.5	40	433.4	9.83×10^6	1.12
1-3	25	13	11	11	40	522.5	4.34×10^6	1.83
1-4	25	22	6.5	6.5	40	584.5	1.00×10^6	3.09
1-5	25	35	0	0	40	384.0	4.67×10^5	4.92

表 6 CF-2 配制涂料配方和涂层导电性

涂料 编号	涂料 A 组分配方					60rpm 粘度 (3#,25℃,mpas)	涂层表面 电阻(ohm)	CNTs 在涂层 中含量(%)
	E44	CF-2	云母	钛白	溶剂			
2-1	25	2.5	16.25	16.25	40	794.6	9.37×10^8	0.70
2-2	25	4	15.5	15.5	40	712.2	9.34×10^6	1.12
2-3	25	7	14	14	40	859.4	9.00×10^5	1.97
2-4	25	11	12	12	40	1391.5	3.38×10^5	3.09
2-5	25	25	5	5	50	1477.6	9.05×10^3	7.02
2-6	25	35	0	0	70	1887.0	2.65×10^3	9.83

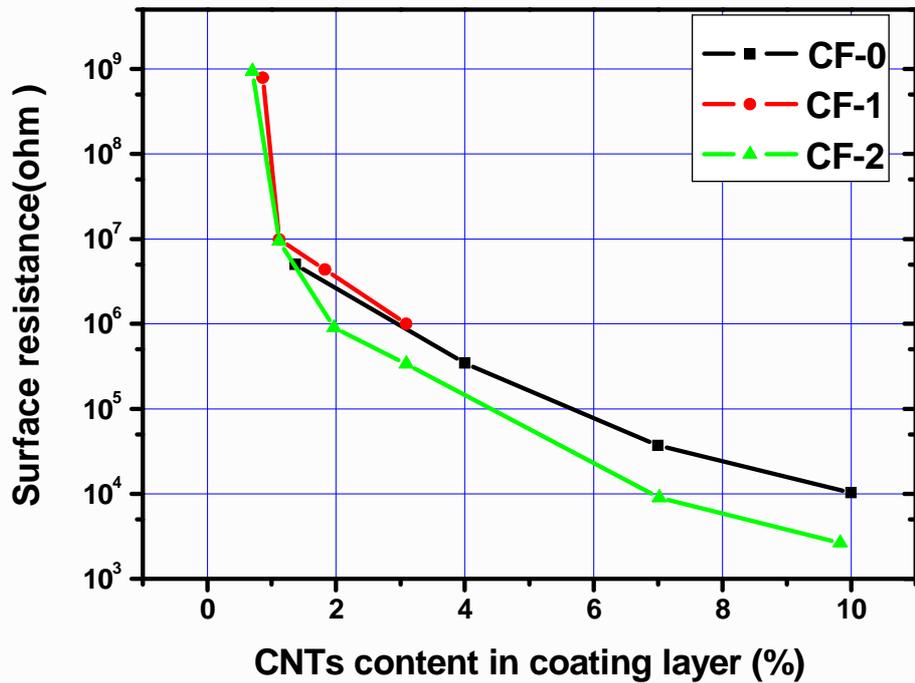


图 6 涂层 CNTs 含量对表面电阻影响

Fig.6 Effect of CNTs content on sheet resistance in coating layer

2.5 碳纳米管复合填料在涂料中防腐性考察

油罐涂料，特别是内壁涂料，对导静电性和耐腐蚀性都有较高要求。按表 7 配方配制碳纳米管导静电油罐防腐涂料，并与市售的炭黑环氧油罐涂料、导电云母环氧油罐涂料对比，考察涂层耐盐雾性和耐盐水性。

(1) 耐盐雾性（漆膜厚度约 50 微米）：碳纳米管导电涂料样品 4 天良好，而炭黑导电涂料样品仅 2 天。

(2) 耐海水性（漆膜厚度约 80 微米）：碳纳米管导电涂料样品 4 天只有零星小泡，而导电云母涂料样品 4 天有多个直径 2mm 的大泡。

碳纳米管复合填料与导电云母相比，有如下特点：

(1) 更高效。纤维状的结构更容易形成导电网络，用量比导电云母减少 50-75% 就能达到相同的导电性。可以降低颜填料体积，更灵活地设计配方；

(2) 耐研磨，易分散，使用更方便；

(3) 更环保。生产过程绿色环保，无重金属污染；

(4) 更防腐。碳纳米管可以提高涂层的抗冲击强度和附着力，提高涂层的抗渗透性，比导电云母涂层防腐性提高。

(5) 应用于重性能轻装饰的行业。从颜色外观考虑，碳纳米管复合填料的装饰性不如导电云母，但在重性能轻装饰的行业，如石油化工、煤炭工业，有广阔的应用前景。

表 7 碳纳米管导静电油罐防腐漆配方

原料	用量 (%)	原料	用量 (%)
60%E20	38	二甲苯	7
CF-1	12	丁醇	2
云母	5	助剂	1
钛白	15	固化剂	10
防锈颜料	10	涂层表面电阻	$5 \times 10^8 \Omega$

3、结论

碳纳米管填料系列产品是为解决碳纳米管 (CNTs) 在涂料、橡胶、塑料和粘接剂等领域难于分散的问题，通过对 CNTs 进行表面分散剂包覆、与无机填料静电自组装复合等物理改性制备得到。其使用方法类似于传统的功能填料、无机填料或体质颜料，不需添置超声分散设备。以应用于导静电涂料为例，砂磨机、三辊机就能将碳纳米管填料充分分散，并充分体现出碳纳米管导电、增强的优势，特别适合对防腐性要求高的导静电涂料，如油罐内壁涂料。碳纳米管/云母复合填料适合低粘度、高含量的涂料，碳纳米管/钛白复合填料适合高导电性、浅色涂料。

致谢：感谢山东乐化集团青岛乐化科技有限公司王兆安、田玉廉、刘佰平等提供应用帮助！

参考文献

【1】杜冰, 江奇, 赵晓峰等, 基于静电吸附作用制备 PPy/CNTs 复合材料, 物理化学学报, 2009 年 3 期, 513-518

【2】李晓波, 姜小莹, 碳纳米管和壳聚糖的层层静电自组装多层膜, 新型炭材料, 2009 年 28 卷 2 期, 237-240

【3】马如飞, 李铁虎, 庄强等, 静电自组装碳纳米管/壳聚糖复合材料, 炭素技术, 2010 年 25 卷 3 期, 9-12

【4】彭政, 冯春芳, 罗勇悦等, 一种利用静电自组装制备天然橡胶-碳纳米管复合材料的方法, 中国专利, 专利号 200810227975

【5】Yong Liu, Wei Jiang, Song Li, Fengsheng Li, Electrostatic self-assembly of Fe_3O_4 nanoparticles on carbon nanotubes, Applied Surface Science, Volume 25, Issue 18, 30 June 2009, Pages 7999-8002