

二聚酸型聚氨酯导电涂料的制备及其性能研究

聂小安^{1,2}, 袁文娟², 王义刚¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏 南京 210042;
2. 中国林业科学研究院 林业新技术研究所, 北京 100091;
3. 南京依维柯汽车有限公司车辆分公司, 江苏 南京 210028)

摘要:以油脂二聚酸为基体, 银包铜粉及银粉为导电填料, 制备了导电性能优良的单组份导电涂料, 研究了导电涂料固化产物的电性能、力学性能、抗冲击性。当银包铜粉/银粉质量达到导电涂料质量的60%时, 固化产物体积电阻率可达 $6.55 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 附着力一级, 冲击强度 $\geq 50 \text{ kg} \cdot \text{cm}$, 热分解温度达到 400°C , 玻璃化转变温度为 105.6°C 。本导电涂料适用期为8 h。

关键词:导电涂料; 二聚酸; 聚氨酯; 银包铜粉; 银粉

中图分类号: TK6; TQ645

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0069-04

Preparation and properties of tung oil based polyurethane conductive coatings

NIE Xiao-an¹, YUAN Wen-juan², WANG Yi-gang¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization, Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA, Key Lab of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Nanjing Iveco Automobile Co., Ltd., Axle Branch, Nanjing 210028, China)

Abstract: A kind of conducting coating with excellent electric conductivity is prepared with fatty acid dimers as matrix resin and silver coated copper powder and silver powder as conducting fillers. The electrical conductivity, mechanical properties and impact resistance properties are studied. By adding 60% mass fraction of conducting fillers, the cured films with good adhesion to substrates and impact strength no less than $50 \text{ kg} \cdot \text{cm}$ have $6.55 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ of volume resistivity, 340.7°C of heat decomposed temperature and 105.6°C of the glass transition temperature. The pot life of the conductive coating is 8 hours.

Key words: conducting coating; dimer; polyurethane; silver coated copper powder; silver

导电涂料是近年来随着涂料工业的高速发展而出现的一种具有导电功能的新型复合材料, 通常涂于非导电底材上, 使其具有一定的传导电流和消散静电荷能力。根据导电机理可分为结构型导电涂料和掺杂型导电涂料^[1-2]。结构型导电涂料主要是由以自身具有导电功能的高聚物组成; 掺杂型导电涂料主要添加具有导电能力的导电离子, 使绝缘的高聚物固化后靠导电粒子之间相互接触, 形成导电通路, 最终使整个漆膜具有导电能力^[3]。掺杂型导电涂料由高分子聚合物、导电填料、溶剂及助剂等组成; 常用的导电填料有金属系填料、碳系填料、金属氧化物系填料、复合填料、新型纳米导电填料等^[4]; 聚合物多采用热塑性聚合物。掺杂型导电涂料由于具有设备简单、操作方便、成本低廉等优点, 广泛应用于 PCB 的设计和修复, 汽车后挡风玻璃的加热

线, 读出磁带上的符号, 屏蔽高频磁场的塑料支架, 电镀的预涂覆, 触点表面及电位器电痕的修复以及连接不可焊接的地方等。

笔者以湿气固化型二聚酸型聚氨酯为基体, 银包铜粉/银粉为导电填料, 制得一种较热塑性聚合物粘接强度更加优良的自干型聚氨酯导电涂料, 并对其性能进行了系统的研究。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

二聚酸, 工业级, 江苏金马油脂科技发展有限公司生产; 银包铜银粉(银质量分数为30%, 800目), 深圳和谐金属商行; 银粉(1000目), 工业级, 深圳和谐金属商行; 丙酮, 分析纯, 上海中试化工总公司生产; 二甲苯、二甘醇, 分析纯, 西陇化学股份有限公

收稿日期: 2013-12-04

基金项目: 国家“十二五”科技支撑(2012BAD32B03); 浙江省与中国林业科学研究院省院合作项目(2010SY05)

作者简介: 聂小安(1966-), 男, 博士, 研究员, 硕士生导师, 主要从事环氧树脂、固化剂、胶黏剂以及生物质液体能源的科研及产业化研究, niexiaoan@126.com。

司生产。

划圈法附着力测试仪,上海现代环境技术有限公司生产;EST991 导电和防静电材料体积电阻率测定装置,北京中慧天成科技有限公司生产;Diamond DSC 分析仪,美国 Perkin-Elmer 公司生产。

1.2 实验步骤

1.2.1 二聚酸聚酯多元醇的制备^[5-6]

将大豆油二聚脂肪酸置于反应瓶中,按二聚脂肪酸与乙二醇摩尔比为 1.2 ~ 2.5 : 1 的比例加入二甘醇,然后加入质量分数为 0.4% 的酯化催化剂对甲苯磺酸,开动搅拌,逐渐升温至 190℃,反应 4 h,当酸值降至 2 mg(KOH)/g 以下时,在 0.266 kPa 的真空度下减压蒸馏除去水分及过量的二元醇,趁热过滤,得到端羟基聚酯多元醇。

1.2.2 自干型聚氨酯胶黏剂的制备^[7]

将一定量甲苯-2,4-二异氰酸酯置于反应瓶中,分批次加入总质量为二异氰酸酯质量的 2.1 倍的端羟基聚酯多元醇,加入相当于端羟基聚酯多元醇质量 0.2% 的聚氨酯催化剂辛酸亚铅,开动搅拌,室温下反应一段时间,等温度稳定后,升温至 52℃,反应 2.5 h,降温至室温,加入一定量的溶剂,即得湿气固化端异氰基聚氨酯树脂。

1.2.3 自干型导电涂料的制备

以湿气固化端异氰基聚氨酯树脂作基体,按一定的比例再加入银包铜粉及银粉,银包铜粉分 2 次添加,每次加入一半放入高速搅拌装置中搅拌 5 min,搅拌均匀后,再加入另一半搅拌 30 min,最后加入银粉,充分混合均匀后,静置脱泡,即得到自干型导电涂料。

1.3 导电漆膜的性能分析

1.3.1 导电漆膜的体积电阻率测定

样品的制备:以 75 mm × 25 mm × (1 ~ 1.2) mm 玻璃板作为底材,用 95% 乙醇清洗玻璃片,烘干,将厚度为 0.5 mm 铝箔胶带均匀的贴在处理好的玻璃板上。用美工刀在中间挖出 75 mm × 6 mm 的胶带在中间形成空白槽。按照 GB/1727—1979 标准,将导电涂料均匀涂敷在已用酒精洗净吹干的玻璃片上,等实干后移除导电涂层条两边铝箔胶带条,即得到导电漆膜条样品。

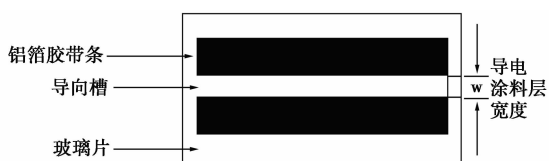


图 1 体积电阻率测试样品示意图

导电涂料的体积电阻率(ρ)为:

$$\rho = (R \times W \times D) / L$$

式中, ρ 为导电涂料体积电阻率, ($\Omega \cdot \text{cm}$); R 为试样的电阻, Ω ; D 为导电涂料层的厚度(一般取 3 个点的平均值), cm ; W 为导电涂料层的宽度(一般取 3 个点的平均值), cm ; L 为导电涂料层的长度, cm 。

1.3.2 漆膜附着力及抗冲击性能的测定

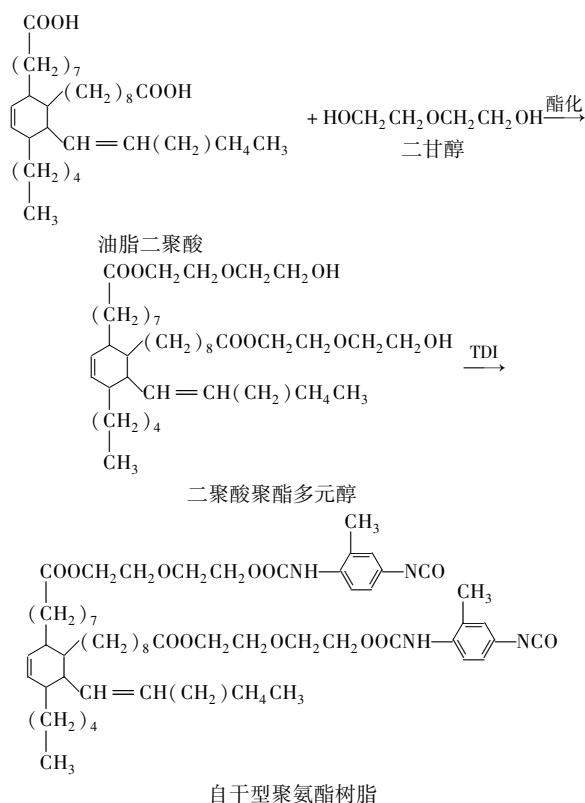
导电漆膜的制备:用砂纸将马口铁板打磨光滑,用无水乙醇擦拭干净并吹干,将制备好的导电涂料均匀地涂于经处理过的马口铁板上,静置,室温实干 2 h 或实干 24 h,即得导电漆膜,合格的导电漆膜应该平整、光滑、致密。

漆膜附着力按 GB/1720—1979 测定,根据圆滚线划痕范围内漆膜的完整程度分 7 个等级评定,1 级最好;漆膜的抗冲击性能按 GB/T1732—1993 测定,以重锤的质量与其落于试片上而不引起漆膜破坏的最大高度的乘积 ($\text{kg} \cdot \text{cm}$) 表示,50 ($\text{kg} \cdot \text{cm}$) 为最好。冲击后用 4 倍放大镜观察是否有裂纹、皱纹及剥落现象。

2 结果与讨论

2.1 自干型聚氨酯树脂基体制备机理

以废弃植物油(包括地沟油、酸化油及泔水油)合成的二聚酸为原料,经由酯化、加成等化学反应,形成可常温湿气固化的聚氨酯树脂,其反应历程为:



自干型聚氨酯树脂

2.2 基体制备过程红外光谱分析

以二聚酸为原料,在催化剂作用下与二甘醇经酯化形成聚酯多元醇,再与 TDI 经加成形成端异氰酸基聚氨酯树脂,二聚酸结构转化可由红外光谱特征峰的变化得到论证,如图 2 所示。

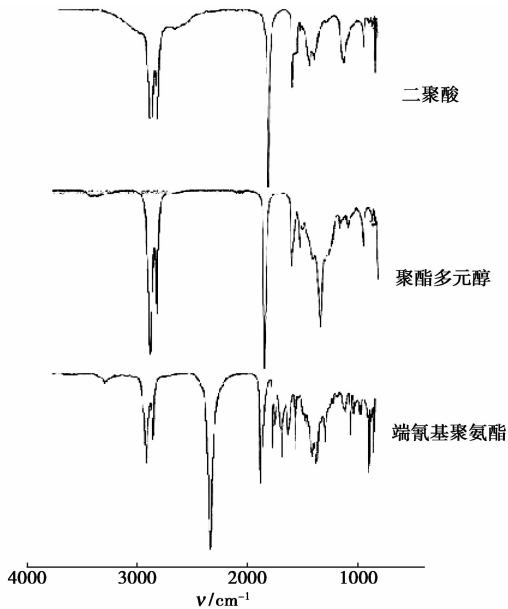


图 2 结构转化过程红外光谱图

由图 2 可知,随着聚酯多元醇的形成,在 3500 cm^{-1} 附近出现了多元醇的羟基的伸缩振动峰, 1700 cm^{-1} 处形成了 C—O—C 伸缩振动峰,说明过程中生成了酯键;随着多元醇与 TDI 进一步加成反应, 3500 cm^{-1} 附近的羟基的伸缩振动峰在端氨基聚氨酯的红外图谱中逐步消失,转而在 3300 cm^{-1} 左右处出现了 N—H 伸缩振动峰(羟基与异氰酸酯基反应生成了 N—H 峰),在 2259 cm^{-1} 左右处出现了较强的异氰酸酯基(NCO)伸缩振动峰, 1594 cm^{-1} 处出现了仲酰胺键 N—H 的面内弯曲振动峰。可见反应过程形成了异氰基封端的聚氨酯树脂结构。

2.3 自干型聚氨酯树脂相对分子质量对导电涂料附着力的影响

在反应温度为 $195\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间为 4 h,二聚酸/二甘醇摩尔比分别为 1:2、2:3、3:4、4:5 的条件下,分别制备了固含量 50% 的自干型聚氨酯,并按 1.2.3 的方法制备了绝缘漆膜,相对分子质量对漆膜性能的影响如表 1 所示。

由表 1 可知,相对分子质量过小,固化产物过脆,抗冲击强度及附着力相对较差;相对分子质量过大,流平性较差,表面气孔较多,不平整。较合适的

相对分子质量为 1700。

表 1 自干型聚氨酯树脂相对分子质量对漆膜性能的影响

相对分子质量	附着力/级	抗冲击强度/ ($\text{kg}\cdot\text{cm}$)	漆膜外观
1000	2 级	40	平整、光滑、光泽
1700	1 级	50	平整、光滑、光泽
2400	1 级	50	平整、表面粗糙、光泽
3000	1 级	50	表面气孔较多,粗糙

2.4 银包铜粉/银粉质量比对导电涂料性能的影响

以相对分子质量为 1700 的自干型聚氨酯为基体,银包铜粉/银粉占胶体质量的 60% 的条件下,研究了银包铜粉/银粉的质量比对导电漆膜性能的影响,结果如表 2 所示。

表 2 银包铜粉/银粉质量比对导电涂料性能的影响

$m(\text{银包铜粉})/m(\text{银粉})/(g\cdot g^{-1})$	体积电阻率/ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	抗冲击强度/ ($\text{kg}\cdot\text{cm}$)	漆膜外观
1/5	3.42×10^{-4}	50	平整、光滑、光泽
1/4	4.40×10^{-4}	50	平整、光滑、光泽
1/3	6.55×10^{-4}	50	平整、光滑、光泽
1/2	6.65×10^{-4}	50	表面粗糙
1/1	8.55×10^{-4}	50	表面粗糙

体积电阻率与漆膜外观是评估导电涂料质量的重要指标。由表 2 可知,银包铜粉加入量越多,体积电阻率越大,导电性能越好,成本越低;但银包铜粉加入过多,漆膜表面越粗糙,对形成具有光泽、平整的表面越不利。综合考虑,银包铜粉/银质量比为 1:3 较为适宜。

2.5 银包铜粉/银粉质量分数对漆膜性能的影响

以相对分子质量为 1700 的自干型聚氨酯为基体,在银包铜粉/银粉质量比为 1/3 的条件下,研究了银包铜粉/银粉的质量分数对导电漆膜性能的影响,结果如表 3 所示。

表 3 银包铜粉/银粉质量分数对导电涂料性能的影响

$m(\text{银包铜粉})/m(\text{银粉})/\%$	体积电阻率/ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	抗冲击强度/ ($\text{kg}\cdot\text{cm}$)	漆膜外观
30	3.45×10^{-4}	50	平整、光滑、光泽
40	4.42×10^{-4}	50	平整、光滑、光泽
50	5.15×10^{-4}	50	平整、光滑、光泽
60	6.65×10^{-4}	50	平整、光滑、光泽
70	6.85×10^{-4}	40	表面粗糙

由表 3 可知,随着导电粒子质量分数的增加,体积电阻率不断增大。这主要是因为具有导电能力的导电粒子越多,高聚物固化后的导电粒子之间相互接触的机会越多,形成导电通路的可能性越大,整个漆膜具有的导电能力越强。另一方面,导电粒子比例增多,也使漆膜流平性变差,随着溶剂的挥发,表面气孔不易于消失。从导电性能及漆膜外观综合考虑,导电粒子质量分数为 60% 较合适。

2.6 导电涂料适用期测试实验

自干型导电涂料由于采用湿气固化型树脂为基体,与热塑性树脂不同,具有一定的施工适用期。适用期试验在银包铜/银粉(1/3)质量分数为 60%,温度为 25℃ 的条件下进行。实施步骤:取导电涂料 500 g,常温下敞口 10 h,间隔 1 h 进行黏度跟踪测试试验。结果如图 3 所示。

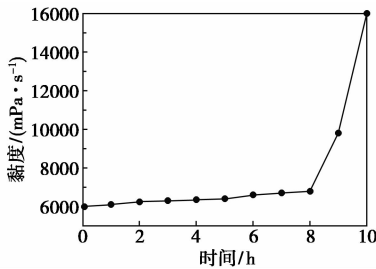


图 3 时间对导电涂料黏度的影响

由图 3 的可知,在 0~8 h,随着时间的增加,导电涂料的黏度在有规律缓慢上升,但黏度的增加是可控的,上升弧度在可操作范围内;在 8~10 时,黏度迅速增加,随时都有失控的可能,这说明,自干型导电涂料的适用期为 8 h,超过 8 h,涂料的自固化几率增大。适用期 8 h,适合于工厂一个班 8 h 流水线作业的需要。

2.7 导电涂料固化漆膜的耐热性

银包铜/银粉质量分数为 60% 的导电涂料漆膜的玻璃化转变温度测试图如图 4 所示,银包铜/银粉质量分数为 60% 的导电涂料漆膜的 TG-DSC 曲线如图 5 所示。

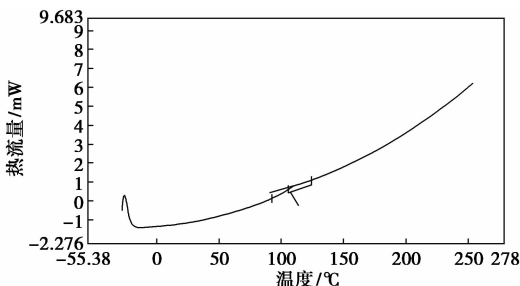


图 4 导电涂料漆膜玻璃化转变温度曲线

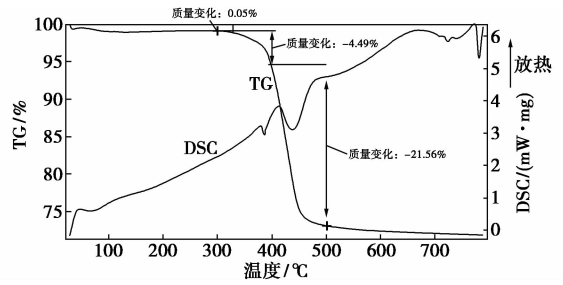


图 5 导电涂料漆膜 TG-DSC 曲线

由图 4 可知,漆膜玻璃化转变温度达到 105.6℃,具有较高的耐热性。由图 5 可知,实干后漆膜初步热失重在 320~340℃,该区域热失重率为 0.05%;340~400℃,热失重率为 4.49%;400~460℃为热失重高发区,树脂处于分解状态。这说明,该导电涂料极限热分解温度为 400℃,最高使用温度为 340℃。

2.8 导电涂料性能指标

选择相对分子质量为 1700 左右聚氨酯树脂(固含量 50%),银包铜粉/银粉(1/3)质量分数为 60%,配成的导电涂料性能指标如表 4 所示。通过应用性实验,该导电涂料特别适用于 PCB 的设计和修复、汽车后挡风玻璃的加热线修复。

表 4 导电涂料的性能指标

项目	性能指标
外观	平整、光滑、光泽
黏度(25℃)/(mPa·s)	6000
热分解温度/℃	400
体积电阻率/(Ω·cm)	6.55×10^{-4}
附着力(划圈法)/等级	一级
抗冲击强度/(kg·cm)	≥50

3 结论

(1)以自干型二聚酸聚氨酯为基体,银包铜/银粉为导电填料,制备一种自干型湿气固化导电涂料,其体积电阻率为 $6.55 \times 10^{-4} / \Omega \cdot \text{cm}$,附着力一级,冲击强度 $\geq 50 (\text{kg} \cdot \text{cm})$,涂膜平整光滑。

(2)应用性测试结果表明,导电涂料适用期为 8 h,漆膜玻璃化转变温度为 105.6℃,最高使用温度为 340℃。

参考文献

- [1] 吴晓森,张学馨,吴文建.导电涂料的原理及军事应用[J].上海涂料,2005,43(7/8):29-34.

葡萄糖,上海凌峰化学试剂有限公司生产;无水乙醇,常熟市鸿盛精细化工有限公司生产。

1.2 活性炭的预处理

用一定浓度的硝酸在一定温度下处理一段时间,然后经过双氧水氧化处理,过滤,洗涤至中性,干燥。

1.3 催化剂的制备

采用乙二醇还原法制备 Ru 负载量为 5% 的 Ru/C 催化剂,对还原剂乙二醇的加入时机和稳定剂的作用进行了考察,制备了 3 种 Ru/C 催化剂样品,分别标识为 RuC-1、RuC-2、RuC-3。

取 0.142 2 g RuCl₃、1 g 氧化处理的活性炭和 200 mL 水,经加硝酸调节 pH 为 1 后,倒入 500 mL 三口烧瓶中超声 15 min,然后在 90℃ 下搅拌回流 10 h。在搅拌升温的开始(RuC-1)或搅拌回流 4 h 后(RuC-2)加入 30 mL 乙二醇,以考察其影响。样品 RuC-3 是在原料中加入一定量柠檬酸钠作为稳定剂,其他操作与 RuC-2 相同。还原结束后经冷却、抽滤、洗涤(先无水乙醇后去离子水)和真空烘干,制得 1 g 左右的催化剂。

1.4 催化剂的表征和评价

采用比表面及孔径分析仪(贝士德仪器科技有限公司生产)测量样品的 BET 比表面积和孔径分布,XRD 测定采用 Phillips 公司的 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪,Cu K α 源,电压为 50 kV,电流为 35 mA,扫描范围为 0 ~ 75°,扫描速度为 0.10°/s。采用日本电子株式会社生产的分析型透射电子显微镜(TEM)观察催化剂表面形貌(JEM-2010HT,加速电压为 200 kV,放大 50 ~ 1 500 000 倍),样品在无水乙醇中超声分散。

1.5 葡萄糖转化率的测定

反应过程^[13]:称取 1 g Ru/C 催化剂,与 400 mL 去离子水一同倒入高压搅拌釜。反应釜附带加料器,可以在高温、高压下加入液体原料。在 700 r/min 搅拌转速下升温到 100℃,调节釜内氢气压力为 2 MPa,维持 30 min。然后升温至 126℃,加入 100 g 已预热至 60℃ 的葡萄糖水溶液(50%),调

节氢压为 4 MPa,搅拌转速升高为 1 000 r/min,在 120℃ 下反应 120 min,每 5 ~ 10 min 取样 1 次。

葡萄糖的转化率通过测定反应前后溶液中葡萄糖的质量分数计算得到。将样品按照葡萄糖浓度从低到高(即取样时间由大到小)的顺序分别进行 HPLC 分析,所得峰面积带入葡萄糖标准曲线以确定葡萄糖的质量分数。分析结果发现,Ru/C 催化剂对葡萄糖加氢制山梨醇反应的选择性 >99.5%,这也是 Ru 催化剂替代 Raney-Ni 的一大优势。低浓度下葡萄糖加氢反应为一级反应,以单位催化剂浓度下的拟一级反应速率常数 k_M (L/s·kg) 来表示催化剂的活性。

2 结果与讨论

2.1 活性炭预处理对催化剂性能的影响

分别取未经处理的活性炭和经过氧化处理的活性炭作为载体,按照相同的流程和条件制备 Ru/C (5%) 催化剂。不同活性炭载体对催化性能的影响如表 1 所示。

表 1 不同活性炭载体对催化性能的影响

活性炭	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (mL·g ⁻¹)	平均孔径/ nm	葡萄糖 转化率/%
未处理	866.3004	0.4568	2.76	47.35
氧化处理	1225.84	1.0691	2.30	69.41

由表 1 可以看出,经过氧化处理的活性炭孔径变小,孔容和比表面积都有显著提高,作为载体制备的催化剂活性有很大提高。这是因为经过适当的氧化处理后,活性炭表面产生了新的微孔,同时表面生成了大量含氧官能团,这些官能团主要是羧基,也有一定数量的羧酐、内酯、酚基、羟基。发达的空隙结构和被亲水官能团覆盖的碳表面有利于反应物葡萄糖分子的传递及与活性中心的接触。另外,这些含氧官能团与钌前驱体的化合作用,有利于产生高度分散的金属微晶,而且还可以稳定金属微晶,从而提高催化剂的抗烧结性。载体活性碳的比表面积、孔径分布及孔容对活性组分钌在载体上的分散、

(上接第 72 页)

[2] 杜新胜,焦宏宇. 导电涂料的研究进展[J]. 中国涂料,2009,24(2):19-22.

[3] 吕月仙. 导电涂料的导电机理[J]. 华北工学院学报,1998,19(4):329-332.

[4] 陈立军,张心亚,陈焕钦. 导电涂料的研究现状及发展趋势[J]. 合成树脂及塑料,2004,21(6):71-74.

[5] 孙晴卿,段正康,等. 基于二聚酸的聚酯多元醇的合成及其热塑性聚氨酯弹性体的制备及性能研究[J]. 材料导报,2010,24(16):469-472.

[6] 孟晶晶,姚成. 聚氨酯用二聚酸聚酯二醇的合成[J]. 聚氨酯工业,2009,24(4):13-15.

[7] 宋春春,张雪梅,等. 溶剂型单组份聚氨酯胶粘剂的研制[J]. 安徽农业技术师范学院学报,2009,14(1):19-21. ■