

文章编号:1674-2869(2015)11-0033-05

碳包覆纳米粒子系导电涂料的制备与性能

高 洁,陈树存,唐浩奎,滕丛丛,赫珍珍,曹 宏,李家劲,薛 俊*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:以自制碳包覆铜镍合金纳米粒子为填料,醇酸树脂为成膜剂,共混制备了碳包覆铜镍合金纳米粒子/醇酸树脂导电复合涂料。X 射线衍射分析和透射电子显微镜观察表明,碳包覆铜镍合金纳米粒子为核壳结构,核为铜-镍合金,壳为石墨化碳。分别添加占涂料总质量的 3%、5%、10%、15%及 20%(质量分数)的填料制备涂料,探讨了碳包覆铜镍合金纳米粒子添加量对涂料性能的影响。并对所制备涂料的黏度、导电性、漆膜附着力、吸波性进行了表征测试。结果表明,随着碳包覆铜镍合金纳米粒子添加量增加,涂料黏度单调增大,电阻单调减小,最大粘度为 180 mm²/s,最小电阻为 $2 \times 10^7 \Omega$ 。当碳包覆铜镍合金纳米粒子质量分数为 15%时漆膜附着力最佳,脱落面积综合评定等级为 0;当质量分数为 20%时,漆膜有较好吸波性能,反射损耗峰值为 -2.7 dB,吸收带宽为 2 GHz(14~16 GHz)。

关键词:共混;纳米粒子;醇酸树脂;电性能;吸波性能

中图分类号:TQ630.7

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.11.007

0 引 言

随着纳米技术的飞速发展,新型纳米材料在涂料领域得到了大量应用,纳米技术不仅优化了传统涂料的各项性能,而且为功能涂料这一研究热点提供了广阔的思路 and 全新的视角。1993 年 Rouff^[1]和 Tomita^[2]等人首次发现了碳包覆 LaC₂ 纳米粒子。这种具有核壳结构的金属/碳复合纳米粒子又被称为碳包覆金属纳米粒子(Carbon-encapsulated metal nanoparticles, CEMNPs)^[3-5],是一种碳壳包裹另一种物质的纳米复合材料,其碳层性质相对稳定,可以防止金属纳米粒子长大和团聚,可以保护金属粒子不与其他介质发生氧化、还原、化合、分解等反应^[6-7]。醇酸树脂以产量大价格低廉的优势广泛应用于涂料领域,且成膜后光泽柔韧,具有很好的附着力,耐磨性以及耐候性,将碳包覆金属纳米粒子与醇酸树脂复合有望提高涂料的基础性能以及增加涂料的导电功能。本实验以碳包覆铜镍合金纳米粒子(简称 CuNi@C)为填料,通过共混的方法与醇酸树脂复配制备成了复合涂料,重点对涂料的基本性能、电性能及吸波性能^[8-10]进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

碳包覆铜镍合金纳米粒子(CuNi@C),自制^[11];醇酸树脂(工业级),市售;无水乙醇(AR 级),河南中促实业有限公司;硅烷偶联剂(AR 级),武汉博大科技有限公司;十二烷基苯磺酸钠(AR 级),国药集团化学试剂有限公司;聚酰胺(工业级),市售;稀释剂(工业级),市售。

1.2 涂料制备过程

涂料配方设计如表 1 所示,其制备工艺如下:首先用硅烷偶联剂和十二烷基苯磺酸钠分散剂处理 CuNi@C 纳米粒子的表面,然后将改性过的纳米粒子粉末、醇酸树脂、聚酰胺以及氧化铝陶瓷球按照一定的比例和顺序投入球磨罐中,高速(580 r/min)球磨 2 h,最终将涂料与陶瓷球分离,将涂料密封保存,以备下一步喷涂^[12]。

涂料制备及喷涂流程如图 1。

1.3 结构表征与性能测试

用涂-4 黏度计测定涂料的黏度^[13];用画格法测定漆膜的附着力^[14];用循环伏安法测定填料粉

收稿日期:2015-09-08

基金项目:湖北省自然科学基金项目(2014CFB788);武汉工程大学科学研究基金(K201465);

武汉工程大学研究生教育创新基金项目(CX2014063)

作者简介:高 洁(1990-),女,河北石家庄人,硕士研究生。研究方向:功能材料。* 通信联系人。

表 1 涂料配方及黏度
Table 1 Formula and viscosity of coating

编号	$w(\text{CuNi@C})/\%$	w 醇酸树脂/ $\%$	w 分散剂/ $\%$	w 偶联剂/ $\%$	w 聚酰胺/ $\%$	黏度/(mm^2/s)
1	3	93.5	1	2	0.5	120
2	5	91.5	1	2	0.5	130
3	10	86.5	1	2	0.5	140
4	15	81.5	1	2	0.5	150
5	20	76.5	1	2	0.5	180

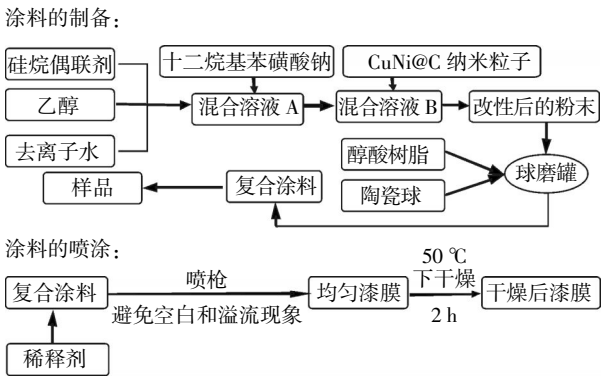


图 1 工艺流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of technological process

体以及涂料的导电性. 材料吸波效能测试系统的建立参照了文献^[15];它的工作频率范围是 8~18 GHz. 被测样品的尺寸要求是 300 mm×300 mm 的正方形平板材料,测试单位为航天科工武汉磁电有限责任公司.

2 结果与讨论

按照金属源和碳源摩尔比为 1:1 的比例称取 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和蔗糖,成功制备出了 CuNi@C 纳米粒子,通过对其 XRD 分析(图 2),表明样品中的碳有一定程度的石墨化. 为了更准确地观察样品的微观结构,进行了 TEM 测试,从图 3、图 4 观测分析,与 XRD 表征结果一致,证明样品即是铜镍合金纳米粒子为核,碳层为壳的核/壳结构.

2.1 黏 度

通过对涂-4 黏度计测定数值的分析可知(表1), CuNi@C 纳米粒子的添加量对涂料黏度产生了明显影响. 当 CuNi@C 纳米粒子添加量不断增加,涂料黏度也不断攀升. 当 CuNi@C 纳米粒子添加质量分数为最大 20%时,涂料黏度达到最大,为180 mm^2/s ,说明改性后的 CuNi@C 纳米粒子与醇酸树脂充分结合,同时也在一定程度上提高了涂料的固含量.

2.2 附着力

不同 CuNi@C 纳米粒子添加量的漆膜附着力

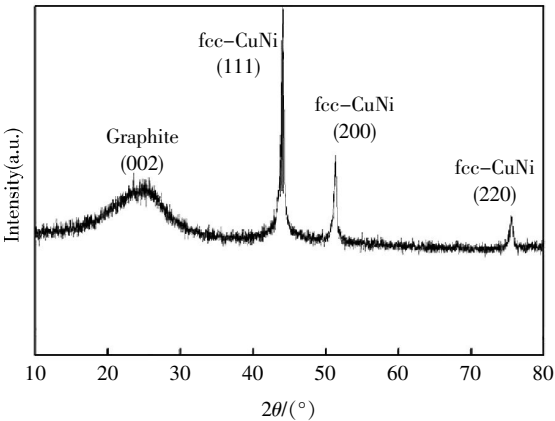


图 2 CuNi@C 的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of CuNi@C

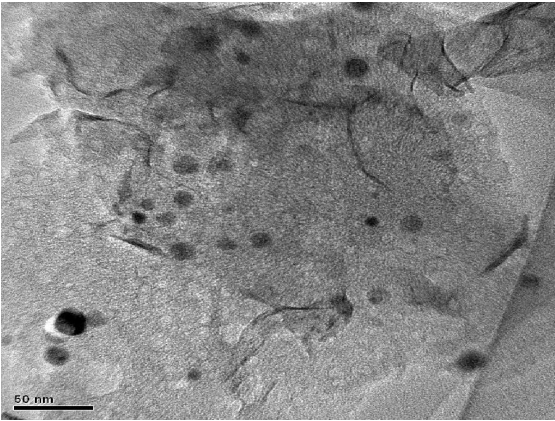


图 3 CuNi@C 的 TEM 图

Fig.3 TEM image of CuNi@C

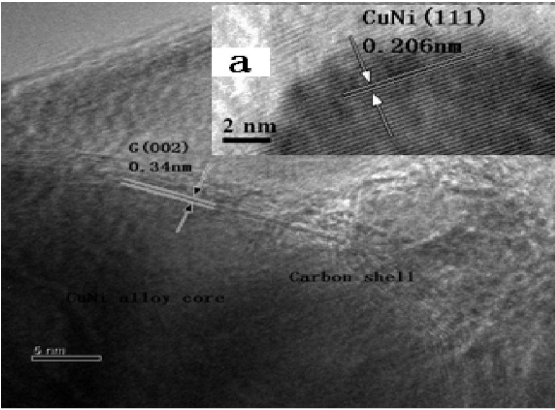


图 4 CuNi@C 的 HRTEM 图

Fig.4 HRTEM image of CuNi@C

测试结果如表 2,随着 CuNi@C 含量的增加,附着力渐渐提高,当 CuNi@C 质量分数为 15%时漆膜附着力最好,说明填料对漆膜附着力有一定的影响;随着 CuNi@C 含量继续提高至 20%时,附着力有所降低,说明当漆膜 CuNi@C 含质量分数超过 15%时,填料比例过高,导致醇酸树脂的交联密度降低,对漆膜附着力产生负面影响,所以当 CuNi@C 添加质量分数为 15%时,漆膜附着力最佳,脱落面积综合评定等级为 0.

表 2 漆膜附着力

Table 2 Adhesion of coating

$w(\text{CuNi@C})/\%$	编号	实验结果	分级	综合评定
3	1	脱落面积为 5%~15%	2	2
	2	脱落面积为 5%~15%	2	
	3	脱落面积为 5%~15%	2	
5	1	脱落面积为小于 5%	1	1
	2	脱落面积小于 5%	1	
	3	脱落面积小于 5%	1	
10	1	脱落面积小于 5%	1	1
	2	脱落面积小于 5%	1	
	3	脱落面积小于 5%	1	
15	1	脱落面积为 0	0	0
	2	脱落面积小于 5%	1	
	3	脱落面积为 0	0	
20	1	脱落面积小于 5%	1	1
	2	脱落面积为小于 5%	1	
	3	脱落面积小于 5%	1	

2.3 导电性能

通过循环伏安法测得 CuNi@C 纳米粒子粉料的电流与电压,计算可知粉料的体电阻 $R_v=21.88\ \Omega$,且粉料压片的直径 $d=12.94\ \text{mm}$,厚度 $h=2.86\ \text{mm}$.根据面积计算公式: $s=\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2$ 和体电阻率的计算公式: $R_v=\rho_v\times h/s$,可算出粉料样品的体电阻率 $\rho_v=100.56\ \Omega\cdot\text{cm}$,表明 CuNi@C 纳米粒子粉料具有一定的导电性.

实验测得 CuNi@C 系涂料的电流、电压,可计算出涂料的体电阻,所测涂料的体积相同,那么所测得的涂料的体电阻可以反映涂料的导电性.随着 CuNi@C 纳米粒子添加量的增大,体电阻呈现急剧下降的趋势;当添加质量分数大于 7%时,涂料体电阻的下降趋势渐缓且呈现线性变化,如图 5,说明随着 CuNi@C 纳米粒子含量的增加,粒子间距减小,导电依赖粒子间电子的传递,因此导电性越来越好,最小体电阻为 $2\times 10^7\ \Omega$.

2.4 吸波性能

图 6 为空白板的反射率 R 和频率 f 的关系曲线(上半部)以及质量分数为 20%的 CuNi@C 涂料样板的反射率 R 和频率 f 的关系曲线(下半部), R 值越小,表明电磁波的衰减量越大,材料的吸波性能越好.由图 6 可以观察到,在 14~16 GHz 这一频率范围内, R 值达最小为 $-2.7\ \text{dB}$,计算可知最小反射率为 53.7%,说明此时漆膜的吸波性能良好.而其他因素对漆膜吸波性的影响会在后续的实验中深入研究.

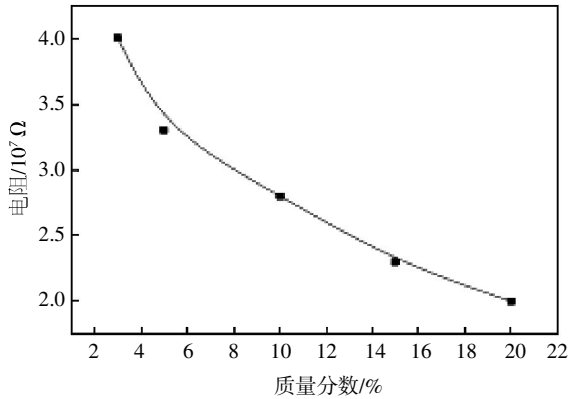


图 5 CuNi@C 的含量与电阻的关系曲线

Fig.5 Curve of relationship between the quantity of CuNi@C and resistance

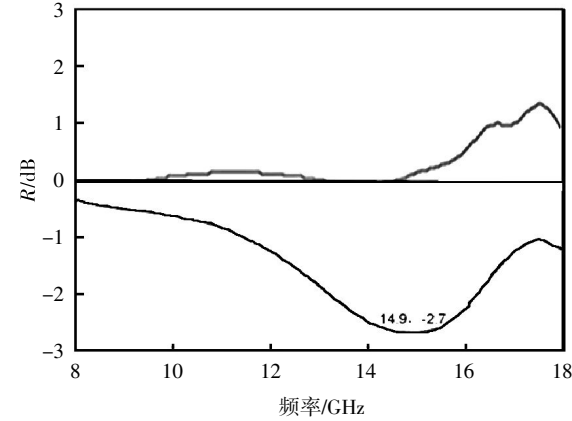


图 6 空白板反射率 R 和频率 f 的关系曲线(上半部) 质量分数为 20%CuNi@C 涂料样板的反射率 R 和频率 f 的关系曲线(下半部)

Fig.6 Curve of relationship between R and f of blank simple (upper half). Curve of relationship between R and f of 20% CuNi@C coating(lower half)

3 结 语

用共混的方法将 CuNi@C 纳米粒子与醇酸树脂复合,制备成复合涂料,实验表明两者紧密复配,随着添加量的质量分数由 3%增至 20%,体电阻逐渐下降,最小为 $2\times 10^7\ \Omega$,导电性能良好;当添加质量分数为 20%时,涂料黏度达到最大 $180\ \text{mm}^2/\text{s}$;

当添加质量分数为 15% 时,漆膜附着力最佳,脱落面积综合评定等级为 0。因此综上考虑,当 CuNi@C 纳米粒子质量分数为 15% 时,涂料的综合性能最佳;CuNi@C 纳米粒子质量分数为 20%,在 14~16 GHz 这一频率范围内,漆膜的吸波性能良好,最小反射率为 53.7%。

致 谢

感谢湖北省自然科学基金项目、武汉工程大学研究生教育创新基金项目和武汉工程大学科学研究基金对本研究的资助!

参考文献:

- [1] TOMITA M, SAITO Y, HAYASHI T. LaC₂ encapsulated in graphite nanoparticle [J]. Jap J Appl Phys, 1993, 32: 280-282.
- [2] TSAI S H, LEE C L, CHAO C W, et al. A novel technique for the formation of carbon encapsulated metal nanoparticles on silicon [J]. Carbon, 2000, 38: 781-785.
- [3] 雒敏婷. Sn@C 纳米复合材料的制备及生长机理的研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2012: 66.
LUO Min-ting. Study on preparation and growth mechanism of Sn@C nanocomposite [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2012: 66. (in Chinese)
- [4] 李晓杰, 罗宁, 欧阳欣, 等. 合成碳包覆纳米金属材料的研究现状 [J]. 材料导报, 2009, 7: 33-37.
LI Xiao-jie, LUO Ning, OU Yang-xin, et al. Research status on synthesis of carbon encapsulated metal nanomaterial [J]. Materials Review, 2009, 7: 33-37. (in Chinese)
- [5] MONTAZERI A, CHITSAZZADEH M. Effect of sonication parameters on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites [J]. Mater Des, 2014, 56: 500-508.
- [6] 赵军. 碳包裹纳米金属及其合金粒子的制备和性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
ZHAO Jun. Preparation and properties of carbon-encapsulated nano metal and alloy particles [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007. (in Chinese)
- [7] 赵军, 肖乐勤, 李煜, 等. 碳包裹纳米 Co 粒子的制备及其磁性 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009 (9): 1646-1649.
ZHAO Jun, XIAO Le-qin, LI Yu, et al. Preparation and magnetism study of carbon coated nano Co particles [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009(9): 1646-1649. (in Chinese)
- [8] 陈亮, 宋仁国, 郭燕清, 等. 改性纳米 SiO₂/三氟型 FEVE 复合氟碳涂料的制备及其性能 [J]. 材料保护, 2014, 12: 18-21, 7.
CHEN Liang, SONG Ren-guo, GUO Yan-qing, et al. Preparation and properties of modified nano SiO₂/three fluorine FEVE composite coatings [J]. Journal of Materials Protection, 2014, 12: 18-21, 7. (in Chinese)
- [9] 李娜. 纳米粒子的改性及其在涂料中的应用研究 [D]. 上海交通大学, 2010.
LI Na. The surface modification of nano-particles and application in coating [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2010. (in Chinese)
- [10] ZHANG D, XU F, LIN J, et al. Electromagnetic characteristics and microwave absorption properties of carbon-encapsulated cobalt nanoparticles in 2-18-GHz frequency range [J]. Carbon, 2014, 80: 103-111.
- [11] 唐浩奎, 薛俊, 陈树存, 等. 核/壳结构铜镍合金/碳复合纳米粒子制备及表征 [J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(12): 55-58.
TANG Hao-kui, XUE Jun, CHEN Shu-cun, et al. Preparation and characterization of copper nickel alloy/carbon composite nanoparticles with core/shell structure [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2009, 31(12): 55-58. (in Chinese)
- [12] 陈树存. 碳包覆钴纳米粒子的制备及其应用基础研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2010.
CHEN Shu-cun. Synthesis and application of carbon encapsulated cobalt metal nanoparticles [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2010. (in Chinese)
- [13] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. GB/T1723-1993 涂料粘度测定法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [14] 国家质量技术监督局. GB/T9286-1998 色漆和清漆漆膜的划格试验 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [15] 中国电子工业总公司. SJ20155-1992 射频辐射吸收体(微波吸收材料)的通用规范 [S]. 北京: 中国电子标准化研究所, 1992.

Preparation and properties of electrical conductive coating of carbon encapsulated nanoparticles

*GAO Jie¹, CHEN Shu-cun, TANG Hao-kui, TENG Cong-cong, HE Zhen-zhen,
CAO Hong, LI Jia-jin, XUE Jun*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Conductive composite coatings were prepared by using the carbon encapsulated copper nickel alloy nanoparticles as fillers and the alkyd resins as film formers. Characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscope, the nanoparticles of carbon encapsulated copper nickel alloy show core-shell structures with copper nickel alloy as the core and graphitized carbon as the shells. The coatings were prepared respectively with the filler mass fraction of 3%, 5%, 10%, 15% and 20%. The effect of filler mass fraction on the performances of the coatings, including the electric and absorption properties, the viscosity and the adhesion was analyzed. The results suggest that the viscosity increases monotonously while the resistance decreases monotonously with the increase of the filler mass fraction, in which the maximum viscosity is 180 mm²/s and the minimum resistance is $2 \times 10^7 \Omega$. The adhesive force of the coating is best and reaches degree 0 when the filler addition is 15%. The coatings have excellent microwave absorbing properties with the reflection loss of -2.7 dB and the bandwidth of 2 GHz (14–16 GHz) at the filler mass fraction of 20%.

Keywords: blend; nanoparticles; alkyd resin; electrical conductivity; microwave absorbing

本文编辑:龚晓宁