

碳纳米管透明导电涂料的制备及在吸塑片材的应用

中国科学院成都有机化学有限公司中科时代纳米事业部

0、引言

导电塑料广泛应用于电子工业、汽车工业、石油煤炭等行业。提高塑料电导率、消除静电的有效方法，是加入导电功能体，通过共混挤出改性降低体积电阻，或表面涂覆改性降低表面电阻，形成导电塑料。共混挤出改性的导电塑料，通常以碳材料为导电功能体，呈现黑色的外观，不能满足对彩色/透明、美观、装饰性的要求。用于表面涂覆改性的透明导电涂料正好能满足这部分市场需求。透明导电涂料是新兴的电子化学品材料，发展迅速，市场前景广阔，非常值得关注。

透明导电涂料最重要的成分是透明导电功能体。物质的透明性和导电性通常是矛盾的，兼具透明性和导电性的物质是很稀少的。现有的透明导电功能体主要有导电高分子聚噻吩和金属氧化物如氧化铟锡、氧化铟锡。

聚噻吩（PEDOT）具有透明度高、导电性好的优势，是导电涂料普遍使用的功能体。PEDOT 以水分散液的形式供货，以微球形态存在于水分散液中。PEDOT 微球形成的导电网络，在片材热拉伸的吸塑加工中，不能变形，很难保持通畅，除非加大 PEDOT 微球的堆积密度。PEDOT 微球主要是德国、比利时和韩国公司生产，价格昂贵。尽管 PEDOT 微球国产化程度正在提高，吸塑透明导电片材的成本仍然较高。同时，PEDOT 的结构在紫外线、光热等作用下容易变化，引起导电持久性下降。新型透明导电功能材料的研究开发一直很受关注和重视。

碳纳米管（CNTs）是纳米直径、微米长度、中空纤维状结构的一维纳米材料，具有高强度高模量、高导电高导热、长径比大的性能，小管径的 CNTs 构成的网格状薄膜具有永久透明导电性。CNTs 薄膜的透明导电性虽不及 PEDOT 优秀，但 CNTs 形成的导电网络，抗击形变的能力非常强，吸塑前后的表面电阻，几乎不会变化。同时，CNTs 的价格较低、化学性能稳定。CNTs 是非常具有发展前途的透明导电功能体。本文研究碳纳米管透明导电涂料的制备及其在吸塑导电片材中的应用。

1、实验过程

1.1 实验原料

高纯单壁碳纳米管 TNS、羧基化高纯单壁碳纳米管 TNSC、多壁碳纳米管 TNM2（外径

8-15nm), 碳纳米管水分散剂 TNWDIS, 中国科学院成都有机化学有限公司生产。北京某公司碳纳米管产品, 标为 S-1, 平均外径 10nm。比利时某公司碳纳米管产品, 标为 S-2, 平均外径 9.5nm。TNS、TNSC、TNM2、S-1、S-2 都属于小管径碳纳米管。PET 薄膜, 0.1mm 厚, A4 纸大小。PET 片材, 0.65mm 厚, 60cm 宽。

1.2 实验设备

Scientz-II D 型超声波细胞粉碎机(宁波新芝生物科技股份有限公司)、SC-3614 型低速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司)、AFA-II 自动涂膜器(上海普申化工机械有限公司)、高速凹版印刷机(江阴市汇通机械有限公司)、高速吸塑机(东莞南方电业机械)。

1.3 实验内容和方法

(1) CNTs 分散液制备。CNTs 和 TNWDIS 在水介质中共混, 总量 100g, 然后在超声波细胞粉碎机中分散, 所用超声变幅杆为 $\Phi 6$, 输出功率选择为 60%, 超声开时间为 3s, 超声关时间也为 3s, 超声总时间设置为 $6 \times 10 \text{min}$, 分散液经过低速离心机 3000 转/分、60 分钟的沉降, 如果含固物的收率超过 80%, 则分散液制备合格, 否则, 增加 TNWDIS 的用量, 重新分散, 直至分散液离心沉降后收率达标, 分散液制备合格。制备各种 CNTs 的分散液。

(2) CNTs 薄膜的制备。把 CNTs 分散液通过自动涂膜器, 涂覆在 PET 薄膜上, 烘干。然后将 PET 薄膜浸泡在浓硝酸中, 氧化去除 TNWDIS 分散剂, 15 秒后取出水洗, 烘干, 制得 CNTs 薄膜。测试不同 CNTs 薄膜的透明导电性, 选择出制备透明导静电涂料的碳纳米管。

(3) CNTs/PU 薄膜的制备。把 CNTs 分散液和水性聚氨酯乳液混合后, 通过自动涂膜器涂覆在 PET 薄膜上, 烘干, 形成 CNTs/聚氨酯(PU)薄膜, 测试涂层不同 CNTs 含量时薄膜透明导电性、涂层附着力, 选择出 CNTs 合适的含量。

(4) CNTs 透明导静电涂料 TNTC 的配制及 PET 导电片材的加工。考虑涂料的施工性能, 如润湿性和粘度, 通过在高速凹版印刷机上反复试验, 配制涂料 TNTC。高速凹版印刷机的凹版辊 200 目, 进片速度 30 米/分钟。

(5) PET 导电片材的吸塑成型加工。考察经过不同吸塑深度加工后, PET 片材表面电阻及涂层附着力、硬度的变化。

1.4 性能表征

QJ83-1 型数字直流电桥(上海正阳仪表厂)测试导电薄膜的方块电阻(Ω/\square), SL-030 表面电阻测试仪(斯莱德静电测试仪器公司)测试导电片材的表面电阻(Ω), WGW 光电雾度仪(上海物理光学仪器厂)测试导电薄膜的透光率, NDJ-5S 数字式粘度计(上海尼

润智能科技公司)测试涂料粘度, Krüss K100 全自动表面张力仪(德国) 测试涂料表面张力, 参照国家标准 GB9286-98 用百格法测试涂层附着力, 参照国家标准 GB6739-98 测试涂层铅笔硬度。

2、结果与讨论

2.1 不同 CNTs 薄膜的透明导电性比较

可见光通过衍射、透射等方式, 穿过单壁碳纳米管和小管径多壁碳纳米管形成的导电网络, 使导电网络具有透明性。经过分散剂分散、分散液成膜、去除分散剂步骤, CNTs 附着在 PET 薄膜基材上形成导电网络。CNTs 网络和 PET 薄膜基材构成 CNTs 薄膜。分散液经过 3000 转/分、60 分钟的离心沉降处理后, 能够保证 CNTs 薄膜的均匀性。不同 CNTs 薄膜的透明导电性结果如图 1 所示, 透明导电性由高到低的排列顺序是: TNS>TNSC>TNM2≈S-2>S-1。当 CNTs 薄膜的透光率为 80%时, TNS 的方块电阻在 $10^3\Omega/\square$, 羧基化后的单壁管 TNSC 导电性降低约一个数量级到达 $10^4\Omega/\square$, 小管径多壁管高于 $10^5\Omega/\square$ 。针对透明导静电的用途, 小管径多壁管就能满足要求, 单壁管的价格通常是小管径多壁管的百倍以上。TNM2 的透明导电性与比利时公司产品 S-2 非常接近, S-2 被它的公司宣传为世界上导电性最好的碳纳米管。北京公司产品 S-1 的透明导电性比 TNM2 和 S-2 低两个数量级。本研究选择 TNM2 为制备透明导静电涂料的功能体。

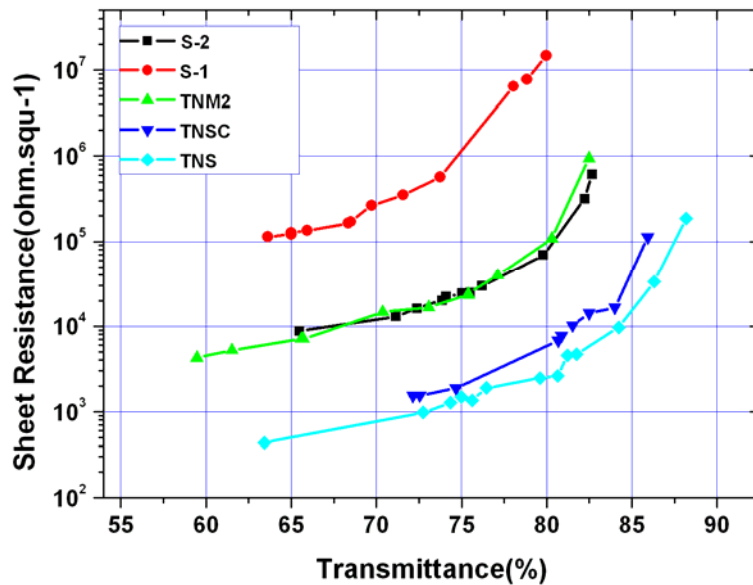


图 1 不同 CNTs 薄膜的透光率和方块电阻之间的关系

Fig.1 The relation between transmittance and sheet resistance of different CNTs films

2.2 涂层 CNTs 含量对 CNTs/PU 薄膜性能的影响

单独以 CNTs 为涂层的薄膜，CNTs 对基材的附着力差，不具有应用性能。通过 CNTs 与 PU 树脂物理共混，增加透明导电涂层对基材的附着力，这是 CNTs 涂料的制备基础。对于 PU 树脂的选择，考虑到涂层要承受大形变的吸塑加工，所以选择了软性的 PU 树脂 RU2275。不同 CNTs 含量的 CNTs/PU 薄膜透明导电性结果如图 2。随着 CNTs 含量增加，CNTs/PU 薄膜透明导电性增加，20%含量与纯 CNTs 的涂层相比，透明导电性很接近，因为 CNTs 的密度很小，质量分数 20%时，对应的体积含量非常高，导电网络的密度，接近于纯 CNTs 的涂层。

涂层 CNTs 含量分别为 10%、15%和 20%时，涂层附着力达到 5B 级、4B 级和 3B 级。综合透明导电性和附着力的测试结果，选择涂层 CNTs 含量为 15%制备 CNTs 透明导静电涂料。

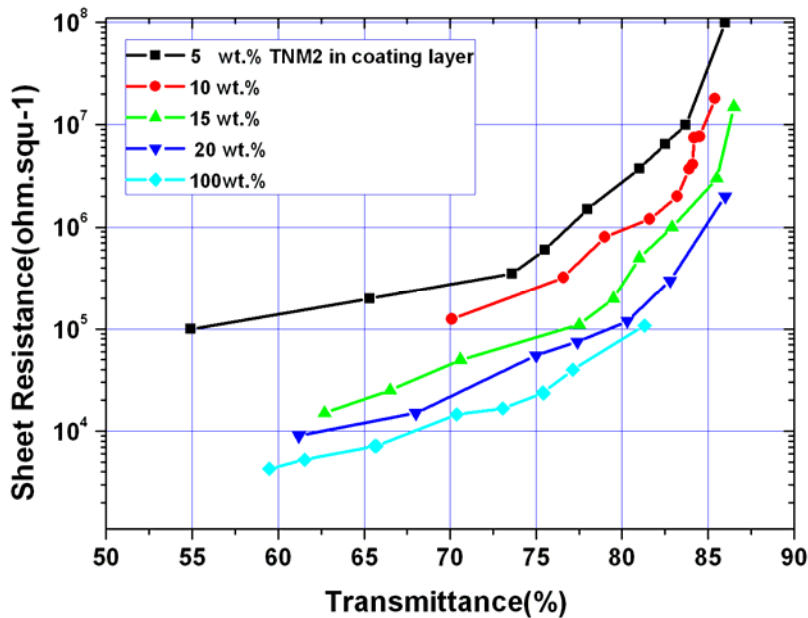


图 2 不同 CNTs 含量的 CNTs/PU 薄膜透光率和方块电阻之间的关系

Fig.2 The relation between transmittance and sheet resistance of CNTs/PU films with different CNTs content

2.3CNTs 透明导静电涂料 TNTC 的配制

CNTs 透明导静电涂料除了具备透明导电性和附着力等使用性能以外，还必须具备合适的施工性能。它的静态润湿性能和动态润湿性能，必须满足在 PET 片材上顺利铺展。它的粘度，必须满足凹版辊顺利地转移涂料到高速运动的 PET 片材上。通过在高速凹版印刷机上反复试验，通过涂料助剂的筛选与配搭，配制出满足上述施工性能要求的 CNTs 透明导静电涂料，命名为 TNTC。TNTC 性能参数总结如表 1。

表 1 CNTs 透明导静电涂料 TNTC 性能参数

固含量 (%)	3.0-4.0
成膜树脂	水性聚氨酯
80%透光率，表面电阻 (Ω)	10^5-10^6
涂层碳管含量 (%)	15 \pm 1
涂层附着力 (级)，吸塑前	4B
涂层附着力 (级)，吸塑后	5B
涂层铅笔硬度	HB
涂料粘度 (0#, 30rpm, mpa·s)	10 \pm 2
涂料表面张力	34-36 mN/m
施工用量建议	200m ² /kg

2.4PET 导电片材吸塑加工后性能变化

PET 导电片材吸塑前后涂层性能的变化如表 2。从结果看，经过吸塑加工的热压处理后，涂层的附着力和硬度都有提高，涂层的机械性能更加完善。浅度吸塑（吸塑深度 300%）不会改变片材的表面电阻，深度吸塑（吸塑深度 500%）后表面电阻下降一个数量级，仍然能满足导静电的要求。可以通过 PET 片材表面电阻的控制来满足深度吸塑后表面电阻的要求。

表 2 PET 导电片材吸塑前后涂层性能

	吸塑前	浅度吸塑	深度吸塑
80%透光率，表面电阻 (Ω)	10^5-10^6	10^5-10^6	10^6-10^7
75%透光率，表面电阻 (Ω)	10^4-10^5	10^4-10^5	10^5-10^6
涂层附着力 (级)	4B	5B	5B
涂层铅笔硬度	HB	H	H

3 结论

本研究以小管径多壁碳纳米管 TNM2 水分散液为导电功能体，以水性聚氨酯树脂为成膜材料、复配了涂料性能助剂和涂料施工助剂，制备出碳纳米管透明导静电涂料 TNTC。由于碳纳米管导电网络抵抗形变能力强，所以 TNTC 适用于塑料吸塑片材的静电防护处理，吸塑前后导电性能稳定。由于碳纳米管的物理性能和化学性能稳定，所以 TNTC 具有永久防静电的功能，导电性能不会衰减。

技术咨询电话：028-85255670，136 5800 6896

技术咨询邮箱：sunjing@cioc.ac.cn