

碳纳米管功能涂料的研究进展与展望

林海丹¹ 列剑平¹ 孙宝民²

(1. 国网吉林省电力有限公司电力科学研究院, 长春 130021; 2. 华能九台电厂, 长春 130501)

摘 要 碳纳米管具有机械强度高、化学稳定性好以及优异的导电性和电磁屏蔽性等特点。概述了碳纳米管制备工艺及碳纳米管功能涂料最新进展和研究现状, 详细介绍了碳纳米管导电防腐涂料、碳纳米管导电静电涂料、碳纳米管电磁屏蔽复合涂料以及碳纳米管吸波涂料的应用及特性, 在此基础上指出了碳纳米管功能涂料目前存在的问题, 并对其未来发展前景进行了展望。

关键词 碳纳米管, 导电涂料, 防腐涂料, 电磁屏蔽涂料, 吸波涂料

Research progress in functional coating based on carbon nanotube

Lin Haidan¹ Lie Jianping¹ Sun Baomin²

(1. Electric Power Research Institute of Jilin Electric Power Co., Ltd., Changchun 130021;

2. Huaneng Jiutai Power Plant, Changchun 130501)

Abstract Carbon nanotubes have characteristics of high mechanical strength, good chemical stability, and excellent conductivity and electromagnetic screen. The preparation of carbon nanotube and the latest progress and research status of conductive coating were described. The applications and property of conductive anti-corrosion coating, electrostatic conductive coating, electromagnetic shielding coating and antiradar coating based on carbon nanotube were presented in detail. Based on this, the existing problems and the prospect of carbon nanotube functional coating were also discussed.

Key words carbon nanotube, conductive coating, anti-corrosion coating, electromagnetic shielding coating, antiradar coating

碳纳米管可以看做是由单层石墨烯和多层石墨烯片层卷曲而成的一维纳米管状材料。按照石墨烯片层的多少可以分成单壁碳纳米管和多壁碳纳米管两种类型。1991 年日本物理学家饭岛澄男首次发现了碳纳米管, 随后科学家们采用物理或者化学的方法制备出高纯的碳纳米管, 由此碳纳米材料进入了快速发展时期。碳纳米管具有大尺度的各向异性, 高的机械强度, 良好的化学稳定性, 以及优异的导热性和导电性等优点, 因此被认为是高性能复合材料的一种理想填料。

1 碳纳米管的制备、纯化与改性

1.1 碳纳米管的制备

碳纳米管的制备方法主要有以下几种: (1) 电弧放电法。电弧室充入一定量的惰性保护气体, 在两个石墨电极之间放电, 在阴极上沉积碳纳米管。该方法是最早的、最典型的碳纳米管合成方法, 可获得

石墨化程度高、缺陷少的单壁碳纳米管和多壁碳纳米管, 但产品无序、易缠结、纯度低、分离困难, 产率只有 30% 左右。(2) 化学气相沉积法, 也称热解法。在高温下 (600~1000℃) 和催化剂 (如 Fe、Co 或 Ni 等) 作用下, 将碳源气体 (如甲烷、乙烯等) 通过热分解制得碳纳米管。该方法通常只能制备多壁碳纳米管, 优点是生产设备简单、生长速度快、产率高、成本低, 适合规模化生产。缺点是产物含有不少杂质和结晶缺陷, 对其力学强度和物理化学性质产生不良影响。(3) 激光蒸发法。在惰性气体流 (如氩气、氦气等) 和高温下, 用双脉冲激光蒸发石墨靶生成气态碳, 并在催化剂的作用下转换成碳纳米管。用该方法生产单壁碳纳米管, 优点是产率可以达到 70%, 纯度高, 基本不需要纯化。缺点是设备复杂、能耗大、成本高。

近年来, 碳纳米管的批量生产技术获得了很大的进展和突破, 清华大学魏飞教授课题组利用纳米

团聚反应器实现了碳纳米管的批量生产,产能达到15kg/h。该技术具有连续化和低能耗的特点,适合于产业化推广。同时一些新的碳纳米管制备技术也不断涌现,例如水热法、火焰法、固相复分解反应法、超临界流体法和气相反应法等,使碳纳米管的应用前景更加广阔。

1.2 碳纳米管的纯化

由上述工艺制备的碳纳米管的纯度不高,难以满足高性能复合材料对碳纳米管的使用要求,必须进行提纯处理,以获得高纯度的碳纳米管。纯化主要是除去催化剂颗粒和碳杂质,并消除碳纳米管生长过程中的结构缺陷。主要的提纯方法有以下几种:

酸氧化纯化法。Hiura等^[1]利用高锰酸钾和硫酸溶液去除碳纳米管原料中大量的无定形碳、石墨多面体和金属微粒等杂质。该方法简单有效且成本较低,具有潜在的应用价值。Rinzler等则利用回流的硝酸对含有40%~50%单壁碳纳米管的样品进行45h氧化处理,实现了大批量单壁碳纳米管的分离纯化。

(2)气体氧化纯化法。Sekar等发现在氧气气氛下,经高温处理可以将其他碳颗粒完全氧化而制备纯碳纳米管。该提纯方法不需要特殊的试验装置,反应条件容易控制,简便易行。

(3)物理纯化法。该方法的基本原理是,根据原料中碳纳米管与其他杂质物理性质(如粒度、形态、密度、电性能等)的不同进行分离纯化。主要的提纯手段包括离心、电泳、过滤、色谱层析等。

1.3 碳纳米管的改性

碳纳米管具有很高的比表面积(表面自由能),极易发生团聚,在基体中分散困难,是制备碳纳米管复合材料的关键影响因素。对碳纳米管进行化学修饰和功能化处理,提高其在水和有机溶剂中的分散性,增强其与基体间的相互作用是赋予碳纳米管复合材料优异性能的前提条件。常见的改性方法分为化学改性和物理改性。

(1)化学改性:通过化学手段处理碳纳米管,在其表面引入某些功能基团,改变其表面结构和状态,达到改性的目的。例如通过混酸处理,在碳纳米管表面引入大量的羧基和羟基^[2];通过磺化处理,在碳纳米管表面引入大量的磺酸基^[3];或通过表面接枝等手段引入其他官能团^[4]。

(2)物理改性:通过吸附、涂敷和包覆等物理作用对碳纳米管进行表面改性,从而赋予碳纳米管相应的化学性质。Jiang^[5]将十二烷基硫酸钠通过疏

水作用吸附在碳纳米管的表面,增强了碳纳米管之间的静电排斥作用,提高了碳纳米管水悬浮液的稳定性。

2 碳纳米管功能涂料的研究进展

2.1 碳纳米管导电涂料

导电涂料是指电导率大于 10^{-8} S/m以上的具有导体和半导体性能的涂料,具有传导电子和排除累积电荷的能力,在航空航天、建筑工程、电子封装和石油化工等领域的应用日益广泛。导电涂料按照导电的机理可以分为添加型导电涂料和本征态导电涂料。其中,添加型导电涂料工业化更为成熟,是目前导电涂料研发的热点。添加型导电涂料是指将导电填料加入到绝缘的高分子树脂基体中,使涂料兼具高分子树脂良好的成膜性和优异的机械强度以及填料的导电能力。常见的导电填料有:以银粉、镍粉和铜粉为代表的金属或金属氧化物填料,炭黑、石墨、碳纤维等碳系导电填料。

相对于金属或石墨等导电填料,碳纳米管具有很大的长径比和优异的导电性能,只需要添加少量的碳纳米管即可形成导电网络,且密度小不易聚沉,是一种极佳的导电填料,在导电涂料领域中获得越来越多的关注,并且取得了较好的应用效果。

范凌云等^[6]将碳纳米管进行超声分散和十八醇表面包覆改性处理后作为导电填料,添加到丙烯酸酯基体中,制备了丙烯酸酯碳纳米管导电涂料,并测试了该涂料的导电性、硬度、附着力、柔韧性等性能。结果表明:涂料的导电性随着碳纳米管含量的增加而提高,但碳纳米管含量增加至25%(wt,质量分数,下同)后,该涂料的导电率基本保持不变。该涂料的附着力、硬度、冲击力等性能良好。冯永成等^[7]选择了不同长径比和不同管径的碳纳米管作为导电填料加入到环氧树脂涂料中,系统地分析了碳纳米管本身的特性对涂料导电性的影响。结果表明:作为导电填料的碳纳米管的管径越小,所制备的环氧导电涂料的导电性能越好;当碳纳米管长径比大于250时,所制备的涂料导电性随长径比的增大而减小;当碳纳米管长径比小于250时,所制备的涂料导电性随长径比的增大而增大;当碳纳米管的含量大于或等于0.5%(逾渗阈值)时,碳纳米管在环氧树脂中分散得越好,其涂料的导电性越好。碳纳米管含量为0.5%~8%时,涂料处于抗静电区域;碳纳米管含量大于8%时,涂料处于导电区域。陈沛智等^[8]以碳纳米管掺杂聚苯胺和金属粉为导电填

料,以含氟丙烯酸酯共聚物树脂为成膜物,制备了一种氟丙导电防腐涂料。测试结果表明该涂料导电、防腐和综合性能优良。冯拉俊等^[9]以硅烷偶联剂 KH550 表面改性处理的多壁碳纳米管为导电填料,以环氧树脂为成膜物质,制备了一种适合电力系统接地网用的导电防腐涂料。碳纳米管的最佳添加量为 22%,体积电阻率为 $7.2\Omega\cdot\text{cm}$,附着力为 1 级,涂层表面光滑无裂纹。西安理工大学公开了一种用于变电站接地网专用的防腐导电涂料专利:将等离子处理的碳纳米管(含量 2%~5%)添加到 95%~98%的环氧树脂粉末中,混合均匀并静电喷涂,保证碳纳米管与环氧树脂粉末在涂层中均匀地分布,避免液态涂料制备中碳纳米管的沉淀^[9]。

2.2 碳纳米管导静电涂料

碳纳米管导电涂料在排除电荷累积,避免静电产生的危害方面也具有广泛的应用价值。冯辉昌等^[10]以碳纳米管和云母粉复合填料作为导电介质,加入到环氧树脂基体中,制备了储油罐用导静电防腐涂料。采用偶联剂等对碳纳米管表面进行改性,用超声分散及机械搅拌相结合的方法可以改善碳纳米管在环氧树脂中的分散性及稳定性。该新型导静电防腐涂料克服了以往石油储罐导电涂料普遍存在的附着力差、污染油品、颜色深、不利施工、使用寿命短等缺点,解决了抗静电性能与耐油防腐性能不能兼顾的问题。关绍巍等^[11]将碳纳米管加入到聚醚醚酮树脂中,混合均匀,制备了不同含量碳纳米管/聚醚醚酮涂料。在频率为 1000Hz 时,该涂层电导率为 $1\times 10^{-8}\sim 1\times 10^{-4}\text{S/m}$,完全满足抗静电要求,涂层具有良好的抗静电性、机械性能、热性能和防腐性能。

2.3 碳纳米管电磁屏蔽复合涂料

随着现代电子科技的发展以及通讯设备和各种电子产品的普遍使用,电磁干扰不仅会影响人的身体健康,而且还会对周围的电子仪器设备造成严重干扰,因此电磁屏蔽涂料的研究开发极其重要。目前常用的电磁屏蔽涂料多是复合型电磁屏蔽涂料,其组成包括树脂基体、导电填料、稀释剂和偶联剂等,其中导电涂料是关键的组分之一。

银系、铜系、镍系等金属导电填料存在着价格高、易氧化、在聚合物基体中易下沉导致分散不均等问题,因此在电磁屏蔽涂料中的应用受到限制。石墨、炭黑等碳系填料虽然电磁屏蔽性能好,但要达到所要求的电磁屏蔽效能需要较多的填充量,易导致填料在基体中分散不均。而碳纳米管的添加量仅需

1%~2%(质量分数,下同),便呈现出电磁屏蔽特性,有效地减少和防止导线之间的电磁干扰,提高了器件的可靠性^[12]。

张松等^[13]采用多壁碳纳米管和纯丙乳液为原料,通过超声分散,制备了碳纳米管填充的聚丙烯酸酯复合涂料,可对指挥中心、计算机及重要仪器机房等建筑物进行涂装。结果表明,当碳纳米管添加质量分数仅为 0.58%的填料时,涂层电导率表现出明显的“渗滤”现象;碳纳米管质量分数大于 10%时,涂层电磁屏蔽效能超过 20dB。台湾高雄应用科技大学的 Jou 等^[14]制备了两种聚合物基复合材料。实验结果表明:碳纳米管的添加量是影响碳纳米管聚合物基复合材料电磁屏蔽性能的重要因素。电磁屏蔽效能随碳纳米管填充量的增加而不断增大,当碳纳米管的添加量大于 15%时,复合材料在 8.2~12.4GHz 频率范围内的屏蔽效能在 25dB 以上,具有实用价值。Nam 等^[15]研究了碳纳米管的管径对聚合物基复合材料电磁屏蔽效能的影响。实验结果表明:在碳纳米管添加量相同时,所用碳纳米管的管径越小,聚合物基复合材料的电阻率越小,电磁屏蔽效能越高。原因是碳纳米管的管径越细,在复合到聚合物基体中形成导电网络时,相互接触的几率提高,有利于形成良好的导电网络,改善了其复合材料的电磁屏蔽效能。

2.4 碳纳米管吸波涂料

吸波涂料在现代飞行器、雷达和武器装备上应用广泛,是现代隐身技术的重要支撑。吸波涂料主要由吸波剂和树脂基体组成。树脂基体主要是环氧树脂、聚氨酯和氯磺化聚乙烯等,起到粘结和成膜的作用。吸波剂是关键成分,决定了吸波涂料的吸波性能。传统的吸波材料如铁氧体、导电纤维等,难以满足涂层薄、密度小、附着力强、吸收强和频带宽的要求。碳纳米管由于其独特的螺旋、管状结构,表现出更好的高频带吸收特性,在 2~18GHz 频段具有更小的介电损耗。将其作为吸波剂加入到树脂基体中,所制备的吸波涂料具有“薄、轻、宽、强”的优点,是隐身吸波涂料的研究热点。

孙晓刚^[16]以碳纳米管为吸波剂,以环氧树脂为树脂基体,制备了碳纳米管复合吸波涂料,并浇筑在铝板上制成吸波涂层。实验结果表明:碳纳米管复合涂料具有很好的雷达波吸收性能,在 2~18GHz 频带区间均可吸收雷达波。吸波涂层厚度为 8mm,碳纳米管的添加量为 8%和 10%时吸波性能最佳。曹茂盛等^[17]利用碳纳米管与聚酯复合,制

备了碳纳米管/聚酯复合吸波涂料。该吸波涂层在8~40GHz频段具有良好的吸波性能。涂层厚度为1.4mm时,在25GHz有较强的吸收峰。不过,由于碳纳米管的磁导率相对较小,限制了其吸波性能的进一步提高。目前,常见的改善方法是在碳纳米管管腔中填充磁性颗粒或合金,使其兼具铁磁性和导电性,通过电损耗和磁损耗吸收电磁波,进一步增强吸波性能。

3 碳纳米管功能涂料存在的问题

碳纳米管具有优异的导电性、电磁屏蔽性和吸波性,兼具质量轻、强度高、耐腐蚀、耐高温、抗氧化等优点,将其与高分子基体复合制备功能涂料,显示出良好的应用前景,已经广泛地应用于军事、电信、交通、建筑、电力和石化等关乎国计民生的重大领域。不过,要满足更大范围内的实际应用要求,还存在着一些亟待解决的问题:

(1)目前碳纳米管的大规模制备技术尚不完善,生产成本居高不下,制备的碳纳米管的纯度不高,限制了碳纳米管的进一步推广应用。深入研究碳纳米管的生长机理,探索高纯度、结构均匀的碳纳米管的宏量制备技术,使其产业化,大幅降低生产成本,是亟待解决的首要问题。

(2)碳纳米管的长径比和比表面积很大,碳纳米管之间存在很强的范德华力,容易相互吸附而发生团聚。如何实现易团聚的碳纳米管在树脂基体中的良好分散是保证涂料功能性的关键。因此,研究碳纳米管的表面修饰、改性和组装技术,或者开发新的性能优异的分散剂和稳定剂,或者进一步探索碳纳米管在涂料中的分散条件和优化制备工艺是解决此问题的途径之一。

(3)碳纳米管和高分子基体两相界面的粘合力不强的问题。功能涂层经常暴露在严苛的外部环境中,如果碳纳米管和高分子成膜基体两相界面不牢固,会丧失部分功能性。因此,需要进一步研究两相界面的作用机理,采用修饰改性等手段,增强碳纳米管和高分子成膜基体之间的粘合力,使二者之间形成稳定的、结合牢固的界面。

(4)碳纳米管的用量、形状对不同类型功能涂料的影响机理不很清晰。需要针对涂料的功能和用途的差异,对碳纳米管的类型和用量深入研究,探明实现各种功能的最优化条件。

4 展望

随着碳纳米管功能涂料研究开发的不断深入,

掌握碳纳米管功能涂料的防腐机理;提高碳纳米管在树脂中的分散性和涂膜的防腐性;解决碳纳米管功能涂料涂层的内聚力和界面层的粘合力不强的问题,最终可以实现碳纳米管功能涂料在石油贮罐、管道内壁、海上设施和电力系统接地网等极端条件下的防腐蚀领域的广泛应用。

参考文献

- [1] Hiura H, Ebbesen T W, Tanigaki K. Opening and purification of carbon nanotubes in high yields[J]. *Advanced Materials*, 1995(7):275-276.
- [2] Liu J. Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates[J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 303(1/2):125-129.
- [3] Dai L. Controlled synthesis and modification of carbon nanotubes and C₆₀: carbon nanostructures for advanced polymeric composite materials[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(12/13):899-913.
- [4] Chen Q. Plasma activation of carbon nanotubes for chemical modification[J]. *Physical Chemistry: B*, 2001, 105(3):618-622.
- [5] Jiang L Q. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 260:89-94.
- [6] 范凌云, 蔡永明, 沈晓冬, 等. 丙烯酸酯/碳纳米管导电涂料的制备及其性能研究[J]. *材料开发与应用* 2006, 21(2):5-8.
- [7] 冯永成, 瞿美臻, 周固民, 等. 碳纳米管在导电涂料中的应用研究——(I)碳纳米管对导电涂料导电性的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20(2):133-135.
- [8] 陈沛智, 丁晓峰, 杨新建, 等. 氟丙导电防腐涂料的研制[J]. *涂料工业*, 2005, 35(10):21-23.
- [9] 冯拉俊, 同培茹, 闫爱军. 变电站接地网专用防腐导电涂料及其喷涂方法: 中国, 201310095009.0[P]. 2013-07-24.
- [10] 冯辉昌, 王静, 徐杰, 等. 储油罐纳米碳管导电防腐涂料的研制[J]. *中国涂料*, 2006, 21(11):24-26.
- [11] 关绍巍, 卫凌松, 姜振华, 等. 一种聚醚醚酮抗静电耐高温涂层及其制备方法: 中国, 201310152753.X[P]. 2013-07-10.
- [12] Potschke P, Abdel-Goad M, Alig I, et al. Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites[J]. *Polymer*, 2004, 45(26):8863-8870.
- [13] 张松, 谢贵梅, 李永, 等. 碳纳米管填充聚丙烯酯涂层的导电屏蔽特性[J]. *安全与电磁兼容*, 2014(1):71-73.
- [14] Jou Wern Shiang, Cheng Huy Zu, Hsu Chih Feng. The electromagnetic shielding effectiveness of carbon nanotubes polymer composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 435:641-645.
- [15] Nam I W, Lee H K, Jang J H. Electromagnetic interference shielding/absorbing characteristics of CNT-embedded epoxy composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(9):1110-1118.
- [16] 孙晓刚. 碳纳米管加量对复合材料吸波性能的影响[J]. *新型碳材料*, 2007, 22(4):375-378.
- [17] 曹茂盛, 高正娟, 朱静. CNTs/Polyester 复合材料的微波吸收特性研究[J]. *材料工程*, 2003(2):34-36.

收稿日期:2017-02-04

修稿日期:2018-01-22