

一种官能化石墨烯基防腐散热涂料的制备及表征

李秀娟¹ 王守程¹ 何胜楠¹ 王新潮^{1*} 杨雪静² 钱东伟²

(1. 菏泽学院, 菏泽 274015; 2. 山东安恒华盛石墨烯材料科技有限公司, 菏泽 274000)

摘 要 通过超声分散官能化石墨烯及聚硅氧烷溶胶得到石墨烯浆料, 并与环氧乳液、无机填料、成膜助剂等逐步分散, 得到一款具有良好防腐、高效散热效果的新型功能涂料, 能够显著提升户外散热设备的能源利用率与使用寿命。

关键词 官能化石墨烯, 防腐, 散热涂料

Preparation and characterization of a functional graphene-based anticorrosive and heat dissipating coating

Li Xiujuan¹ Wang Soucheng¹ He Shengnan¹ Wang Xinchao¹ Yang Xuejing² Qian Dongwei²

(1. Heze University, Heze 274015; 2. Shandong Eon-honor Graphene Materials Technology Co., Ltd., Heze 274000)

Abstract The graphene slurry was obtained through ultrasonic dispersion of functional graphene and polysiloxane sol, and gradually dispersed with epoxy emulsion, inorganic filler, film-forming agent, etc., to obtain a new functional coating with good anti-corrosion and efficient heat dissipation effect, which can significantly improve the energy efficiency and service life of outdoor heat dissipation equipment.

Key words functional graphene, anti-corrosion, heat dissipating coating

聚硅氧烷具有优异的耐热性^[1], 同时, 还兼具有机和无机材料的一些优良性能, 如有机高分子的成膜性、透明性、柔软性、疏水性等, 以及无机材料的耐候性、不燃性、耐擦伤性、高硬度、电绝缘性、生理惰性等。因此, 聚硅氧烷溶胶可作为导热、散热涂层的成膜物质之一^[2]。

石墨烯是一种由 sp^2 碳原子组成的二维原子晶体, 结构呈蜂窝状, 具有优良的导热、导电性能及化学稳定性、超大比表面积及气体阻隔性能等特点, 使其应用于防腐、散热涂料成为了可能^[3-4]。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚硅氧烷溶胶, 山东硅科新材料有限公司; *N*-甲基吡咯烷酮、KH560、环氧乳液, 湛新树脂(苏州)有限公司; 碳化硅, 临沂东升碳化硅有限公司; 三聚磷酸铝、氮化硼、氧化锌, 河北鑫盛化工有限公司; 硫酸钡、硅藻土、消泡剂(BYK024)、分散剂(BYK163)、

润湿剂(BYK346)、流平剂(BYK306), 德国比克化学有限公司。

红外光谱仪(FT-IR, IS5 型), Thermo Scientific 公司; 高倍透射电镜(TEM, HT7800 型), 日立公司; 扫描电子显微镜(SEM, Quanta 250 型), FEI 公司; 震荡机(DAS200 型), 翁开尔有限公司; 搅拌器(MICROSTAR 15 control 型), 德国 IAK 公司。

1.2 官能化石墨烯的设计与合成

将氧化石墨烯(GO)与对苯二胺或者其他脂肪族二胺、芳香族二胺按照质量比 1:4 在二甲基亚砜(DMSO)中经超声分散 2h, 60℃保温 12h, 抽滤、水洗、干燥, 得到官能化石墨烯备用^[5]。图 1 为石墨烯官能化流程图。

1.3 基于官能化石墨烯掺杂的防腐散热涂料的制备

表 1 列出了一种官能化石墨烯基防腐散热涂料的参考配方。按照表 1 配方, 配制一种基于官能化石墨烯掺杂的防腐散热涂料。首先将聚硅氧烷溶

基金项目: 菏泽学院科研基金(XY17KJ10、XY18PY02 和 XY18PY08); 国家级大学生创新创业训练计划(201810455042)

作者简介: 李秀娟(1986-), 女, 硕士, 助理工程师, 主要从事精细化学品的开发与利用等研究。

联系人: 王新潮(1985-), 男, 博士, 工程师, 主要从事涂料用树脂的合成与应用评估等工作。

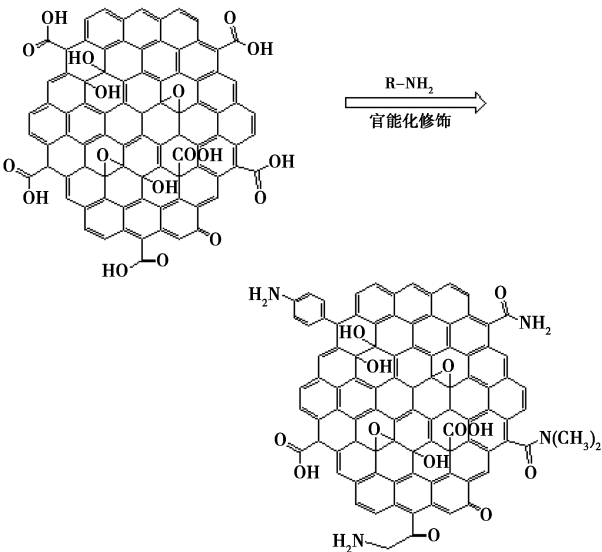


图 1 石墨烯官能化流程图

表 1 一种官能化石墨烯基防腐散热涂料的参考配方

原料	质量分数/%
组分 A	
改性环氧树脂	30
流平剂	0.5
分散剂	0.6
消泡剂	0.8
防闪锈剂	0.3
组分 B	
碳化硅	7
三聚磷酸铝	3
硫酸钡	8
云母	8
氮化硼	5
组分 C	
官能化氧化石墨烯	1.0
聚硅氧烷溶胶	10
KH560	0.6
N-甲基吡咯烷酮	2.5
丙二醇丁醚	8
十二醇酯	8
水	6.7

胶、水、官能化石墨烯、N-甲基吡咯烷酮、KH560 进行超声分散 2h,得石墨烯浆料(组分 C)备用;将改性环氧树脂、功能助剂等(组分 A)按照 400~1000r/min 进行分散 10~20min,将固体粉料(组分

B)加入组分 A 中 600~1500r/min 继续分散 10~20min,将分散好的组分 C 石墨烯浆料加入树脂填料混合物中继续高速分散 1h,转速大于 1000r/min,补加水,调节黏度即可。

将该涂料与环氧固化剂按一定比例混合后喷涂在喷砂钢板上,两道 50 μ m,并与同类防腐涂料实验对比,其中表干 30min,120 $^{\circ}$ C 固化 1h,60 $^{\circ}$ C 养护 24h,测试导热系数为 4.35W/(m $\cdot$ K),测试酸性耐盐雾加速试验>1200h,附着力 0 级,硬度>2H。

2 结果与讨论

2.1 官能化石墨烯的表征分析

2.1.1 FT-IR 分析

图 2 为官能化石墨烯的 FT-IR 谱图。由图可见,1301cm⁻¹ 处有明显的 C—N 伸缩振动峰,1609cm⁻¹ 处有明显的石墨烯环骨架振动峰,1226cm⁻¹、1975cm⁻¹ 处的峰分别为 GO 表面的 C—O—C 伸缩振动、羰基的 C=O 伸缩振动,2030cm⁻¹ 处有明显的 C=N 峰出现,分析可能是反应不彻底或者是新的官能性基团引入石墨烯中^[6]。

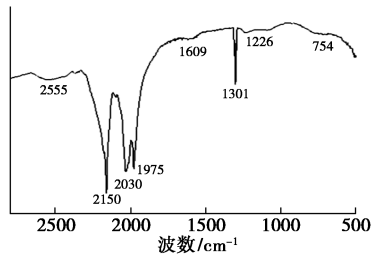


图 2 官能化石墨烯的 FT-IR 谱图

2.1.2 SEM 和 TEM 分析

图 3 为官能化石墨烯的 SEM 图和 TEM 图。

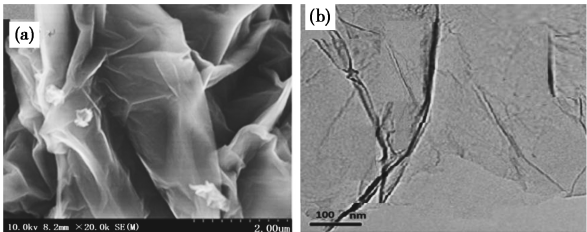


图 3 官能化石墨烯的 SEM 图(a)和 TEM 图(b)

由图可见,经过 GO 改良后的官能化石墨烯表面存在大量褶皱,整体颜色浅,且边缘平整,结合其优良的透过性可以推测出其属于质量较高的石墨烯^[7]。

2.2 基于官能化石墨烯掺杂的防腐散热涂层的 SEM 分析

图 4 为改性防腐散热涂层的 SEM 图。

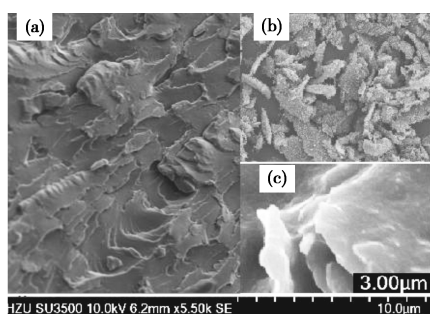


图 4 改性防腐散热涂层的 SEM 图

[(a)散热涂层表面形貌图;(b)石墨烯棒状颗粒图;
(c)石墨烯棒状颗粒边缘放大图]

由图可见,石墨烯复合后的环氧树脂呈层状叠加,层与层之间紧紧贴合,表现出很高的有序度,该涂层整体致密性较好,能够起到良好的阻隔作用,有效地预防水、氧气等直接接触金属表面,从而提升材料的防腐性能;同时还可以看到官能化后的石墨烯呈现棒状排列,且边缘层数较少,质量较好。

2.3 石墨烯含量对涂层导热率的影响

石墨烯含量对涂层导热率的影响见图 5。

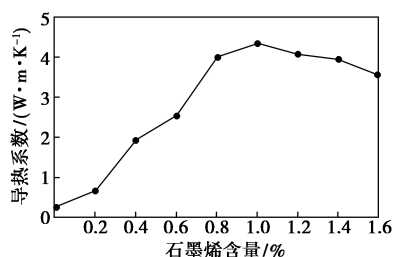


图 5 石墨烯含量对涂层导热率的影响

由图可见,随着石墨烯含量的增加该涂层的导热系数呈现上升趋势,当石墨烯含量达到 1% 的时候,导热系数 K 达到 $4.35 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,为最大值。其后,再继续添加石墨烯含量,导热系数呈微弱下降趋势,分析是由于石墨烯含量的增加导致涂层内填料分布不均匀,致密性降低,从而影响涂层的防腐、散热效果^[8]。

2.4 防腐散热涂料种类对样板散热温降的影响

防腐散热涂料种类对样板散热温降的影响见图 6。

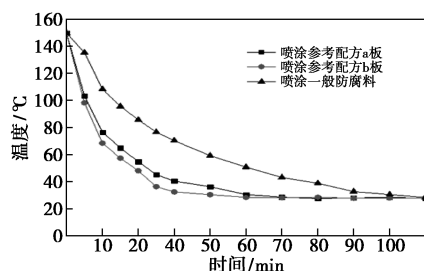


图 6 防腐散热涂料种类对样板散热温降的影响

由图可见,喷涂参考配方涂层的两块板在降温

速度上明显较喷涂一般防腐涂料快,由此可见,官能化石墨烯的掺杂有利于涂层的快速高效散热。

该功能性防腐、散热涂料的主要性能参数见表 2。由表 2 可见,通过官能化石墨烯的添加以及聚硅氧烷溶胶的混入,明显地提升了漆膜的硬度、附着力以及耐中性盐雾性能。

表 2 防腐散热涂料主要性能测试数据

项目	性能测试指标
漆膜颜色及外观	均匀光滑,灰黑色
表干时间/min	≤ 30
铅笔硬度	$\geq 2H$
附着力/级	0
冲击强度/($\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1}$)	> 50
柔韧性/mm	1
导热系数/($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	4.35
耐温性/ $^{\circ}\text{C}$	> 300
耐酸性盐雾性/h	> 1500
耐人工气候老化性/h	> 2200

3 结论

采用胺基官能化的 GO,能够与改性环氧乳液在较低的温度下发生交联,提升了漆膜的交联密度,有利于漆膜硬度的提升且明显改善了防腐效果,聚硅氧烷溶胶的添加,有利于明显地改善漆膜的导热系数。同时,显著地改善了漆膜的附着力,水性溶剂无刺激性气味排放,能够显著地减少挥发性有机化合物(VOC)的排放,具有良好的环保效果,经久耐用。

参考文献

- [1] Mikhailova A M, Tambouram M, Jia M Q. Heat-resistant and anti-corrosion urethane-silicone-based coatings [J]. Silicon, 2012, 4(3): 197-208.
- [2] 袁肖光. 碳材料/环氧树脂复合散热粉末涂料的制备及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013.
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306(5696): 666.
- [4] Su Y, Kravets V G, Wong S L, et al. Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide [J]. Nature Communications, 2014, 5: 4843.
- [5] 梁天元, 王朝生, 江振林. 聚硅氧烷/石墨烯导热散热涂层的制备及表征[J]. 涂料工业, 2017, 47(10): 7-11.
- [6] Wang Songyang, Guo Guannan, Yang Dong. Preparation of graphene/poly (N, N-dimethyl-acrylamide) nanocomposite via Cu-catalyzed single-electron transfer living radical polymerization [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2014, 32(7): 1382-1390 (in Chinese).
- [7] 许士才. 石墨烯的制备、表征及光电性质应用研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2014.
- [8] 尹雨晨, 雷辉, 曾一兵, 等. 绝缘高辐射散热涂层配方设计及性能研究[J]. 涂料工业, 2016, 46(7): 7-11.

收稿日期: 2019-01-16