浙江理工大学学报，第30卷，第6期，2013年11月
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
Vol. 30, No. 6, Nov. 2013

文章编号：1673-3851 (2013) 06-0838-06

碳纳米管/环氧树脂复合粉末涂料的制备及其性能研究

袭肖光，江国华，王小红，李　霞，唐柏林，魏　珍
（浙江理工大学聚合物合成与功能构造实验室，杭州 310018）

摘　要：通过以双酚A和环氧氯丙烷为原料，纳米碳管作为增强和导热填料，原位聚合法制备了碳纳米管/环氧树脂复合材料，并研究复合粉末涂料的存储稳定性、抗冲击性、附着力、耐中性盐雾腐蚀性、散热性能。结果表明：随着碳纳米管含量的增多，粉末涂料的各项性能逐渐变好，当碳纳米管质量分数为3%时，复合粉末涂料的存储稳定性比纯环氧树脂的提高了1倍；抗冲击能力为33 kg·cm，比纯环氧树脂提高了65%；附着力和耐中性盐雾腐蚀等级为2级，比纯环氧树脂提高了2个等级；热导率为0.541 W/mK，是环氧树脂的2.8倍。当碳纳米管含量继续增加时，各项性能又变差，这可能与碳纳米管在复合材料中的分散性有关。

关键词：散热；碳纳米管；环氧树脂；粉末涂料
中图分类号：TB332　　**文献标志码**：A

0　引　言

随着现代科技的快速发展，电子器件的高频、高速以及集成电路的密集和小型化，使得单位容积电子器件的总功率密度和发热量大幅度地增长，从而使电子器件的冷却问题变得越来越突出。而常规的冷却系统所能达到的冷却能力受到极大挑战，尤其在能源、汽车、空调、农业、化工、采暖、航空航天、微电子、信息等领域[1-2]，对强化传热、提高散热效率等技术提出了更高的要求。而散热涂料是一种提高物体表面散热效率，降低体系温度的特种涂料，将散热涂料涂在电子器件上可以提高电子器件的散热效率。

环氧树脂是非常重要的热固性高分子材料之一，具有粘结强度高，电绝缘性能好，收缩率低，加工性能好等优点[3-5]，被广泛应用于电子、机械、建筑等各领域[6-9]。纳米碳管具有较高的热导率，因此将纳米碳管作为填充材料填充到环氧树脂中作为一种散热材料具有很好的应用前景，但是由于纳米碳管的纳米效应，纳米碳管在环氧树脂中较难分散。为了提高纳米碳管在环氧树脂中的分散性，学者们做了诸多努力。Youn等[10]先将碳纳米管羧酸化，使碳纳米管接上羧基，然后再将其与二氯亚砜反应，再与十八胺或链烷芳基胺进行胺化反应得到胺化碳纳米管，将胺化的碳纳米管加入到环氧树脂中，胺化后的碳纳米管在环氧树脂中的分散性大大提高；Liu等[11]用硅烷偶联剂对碳纳米管进行改性，改性后的碳纳米管在环氧树脂中的分散性良好。以上方法虽然使碳纳米管的分散性得到提高，但其破坏了碳纳米管的结构使其产生缺陷，这些缺陷有利于声子的散射，降低了碳纳米管的导热性能[12]。原位聚合法由于单体的分子量较小，粘度低，有利于纳米粒子在单体聚合过程中在基质中的的分散，而且原位聚合法并不破坏碳纳米管的结构。

本文以双酚A和环氧氯丙烷为原料，碳纳米管为导热填料，通过原位聚合的方法来合成碳纳米管/环氧树脂复合材料，并对此涂料的存储稳定性、抗冲

收稿日期：2013－03－20
基金项目：教育部留学回国人员科研启动基金(1001603-C)；浙江理工大学重中之重学科优秀青年人才基金(2011QN04)
作者简介：袭肖光，(1987－)，男，山东济南人，硕士研究生，主要从事高分子复合材料研究。
通信作者：江国华，电子邮箱：polymer_jiang@hotmail.com

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

击性、附着力、耐腐蚀性、散热性能进行研究分析。

1　实验部分

1.1　实验原料

双酚 A(分析纯,天津巴斯夫);环氧氯丙烷(分析纯,华东医药股份有限公司);氢氧化钠(分析纯,天津市北方天医化学试剂厂);纳米碳管(>97%,10～20 nm,深圳市纳米港有限公司);MB68 型固化剂(黄山市德平化工有限公司)。

1.2　主要仪器与设备

导热系数测试仪(DRL-Ⅱ型,湘潭湘仪仪器有限公司);静电喷涂机(DY 系列,余姚市丹运涂装设备厂);透射电镜(JSM-2100);DSC 测试仪(Pekin Elmer DSC-7);耐盐雾腐蚀试验箱(YWX/Q 系列,杭州利辉环境检测设备有限公司);漆膜冲击器(QCJ 型,天津市东文压材料试验机有限公司)漆膜划格仪(天津海亚材料试验机有限公司);扣压摇摆式小型粉碎机(广州旭众旭朗机械有限公司);双螺杆挤出机(SHJ 系列,南京金吉机械设备有限公司)。

1.3　碳纳米管/环氧树脂复合粉末涂料的制备

典型制备步骤如下:(1)称取 NaOH 10 g,配制成 10%的 NaOH 溶液,加入 33 g 双酚 A,加热至 60℃;(2)加入一定量(质量分数 1%～5%)的纳米碳管,55℃超声机械搅拌 30 min;(3)加入 14.75 mL 环氧氯丙烷,加热至 80℃,机械搅拌 4 h;(4)先用冷水洗再用 80℃的水洗,反复洗至中性,烘箱中 50℃干燥;(5)将干燥后的碳纳米管/环氧树脂粉碎后与固化剂混合均匀,加入到双螺杆挤出机中熔融挤出,待冷却后粉碎过筛,得到碳纳米管/环氧树脂复合粉末涂料。

碳纳米管/环氧树脂复合粉末涂料测试样板的制备:使用 GB/T 1727 中所规定的钢板,通过除锈除油处理后,进行静电喷涂,放入鼓风干燥箱中 150℃下固化 20 min。

1.4　性能测试

1.4.1　碳纳米管在环氧树脂中的分散性观察

其分散性是通过将包含有纳米碳管的环氧树脂在超薄切片机上切片后,在 JSM-2100 型透射电子显微镜下进行观察。

1.4.2　DSC 测试

称取样品 10 mg,用 Pekin Elmer DSC-7 仪进行测试。在氮气氛围下,以 10℃/min 的速度由 20℃升至 120℃,从 DSC 曲线上确定玻璃化转变温度。

1.4.3　存储稳定性的测试

贮存稳定性是指粉末涂料在特定条件下的储存后不发生结块且能保持原来的物理性质与化学性质。本实验按照 ISO-8130-8—1994《粉末涂料贮存稳定性的测试》进行。参照表 1 的评定标准记录试验结果。

表 1　粉末涂料等级评价

等级	团聚或结块程度
0	无任何改变
1	有轻微的结块,粉末的结块易粉碎
2	有较重的结块,粉末的结块需要用手压经过粉碎
3	团聚现象相当严重,粉末的结块需要机械力才能粉碎

1.4.4　抗冲击性能的测试

抗冲击性能测试按照 GB/T 1732—1993《漆膜耐冲击性测定法》进行。

1.4.5　附着力的测试

漆膜的附着力是指漆膜与被涂物件表面结合在一起的牢固程度,是测试涂料的物理机械性能的重要指标之一。附着力测试按照 GB 9286—1988《划格法》进行。并与说明进行对比定级(表 2)。

表 2　粉末涂料附着力等级

分级	说　明
0	切割的边缘完全是平滑的,没有一个方格脱落
1	在切口交叉处涂层有少许薄片分离,划格区受影响明显的不大于 5%
2	涂层沿切割边缘或切口交叉处脱落明显大于 5%,但受影响明显不大于 15%
3	涂层沿着切割边缘,部分和全部以大碎片脱落或它在格子的不同部位上部分和全部脱落,明显大于 15%,但划格区受影响明显不大于 35%
4	涂层沿着切割边缘大碎片剥落或者一些方格部分和全部出现脱落,明显大于 35%,当划格区受影响明显不大于 65%
5	甚至按第 4 级也识别不出剥落程度

1.4.6　耐中性盐雾的测试

环氧粉末涂料耐中性盐雾性能的检测根据 GB/T 1771—1991《漆膜耐中性盐雾的测定》进行。

样板的外观破坏程度按 GB/T 1740—2007《漆膜耐湿热测定法》评定等级。

1.4.7　导热率的测试

将粉末涂料用压片机压成薄片,薄片的直径为 3 cm,用标样校准仪器,校准后将薄片放入 DRL-Ⅱ型导热系数测定仪中进行测试。测试 3 次,取平均值作为最后的结果。

2　结果与讨论

2.1　纳米碳管的分散

图 1 是不同碳纳米管质量分数复合碳纳米管/

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

环氧树脂的透射电镜照片。从图 1 可以看出，当碳纳米管含量为 3%时，复合环氧树脂中纳米碳管分散比较均匀。而当碳纳米管含量为 4%时，有部分碳纳米管出现团聚(箭头所示部分)。

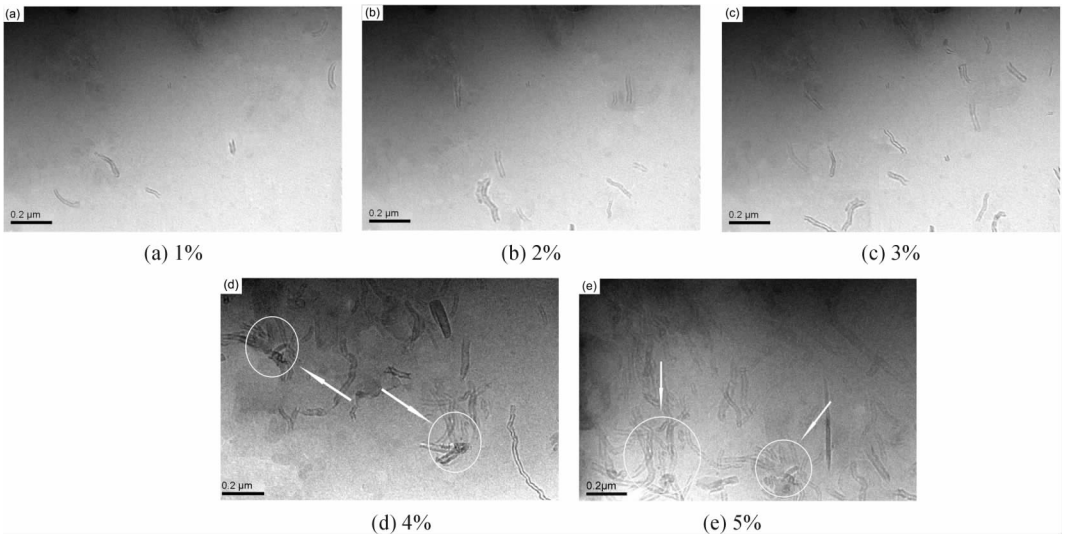
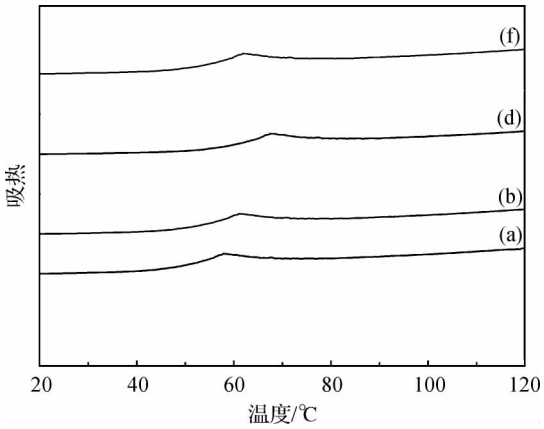


图 1 不同纳米碳管质量分数的碳纳米管/环氧树脂透射电镜照片

2.2 存储稳定性

从图 2 中可以看出，环氧树脂的玻璃化转变温度为 59℃，而纳米碳管质量分数为 3%碳纳米管/环氧树脂粉末涂料的玻璃化转变温度为 66℃，加入纳米碳管后玻璃化转变温度得到了提高。这可能是因为纳米碳管具有较高的长径比与比表面积，在聚合物中加入纳米碳管时，可能会与聚合物的分子链产生很强的相互作用，从而会阻碍聚合物分子链段的运动，当聚合物分子链段的运动被阻碍时，聚合物的玻璃化转变温度就会提高[13]。从图 3(a)和(b)中可以看出，纯环氧树脂粉末涂料保持一级与二级的时间为 2 d 和3 d，而纳米碳管质量分数为 3%碳纳米管/环氧树脂粉末涂料的保持一级与二级的时间分别为 4 d 和 7 d，说明加入碳纳米管后，环氧树脂粉末涂料的贮存稳定性提高了。而一般认为存储稳定性与玻璃化转变温度有关系，玻璃化转变温度越大，涂料的存储稳定性越好[14]。



(a)纯环氧树脂，(b)1%，(c)2%，(d)3%，(e)4%，(f)5%

图 2 不同纳米碳管质量分数的碳纳米管/环氧树脂的 DSC 曲线

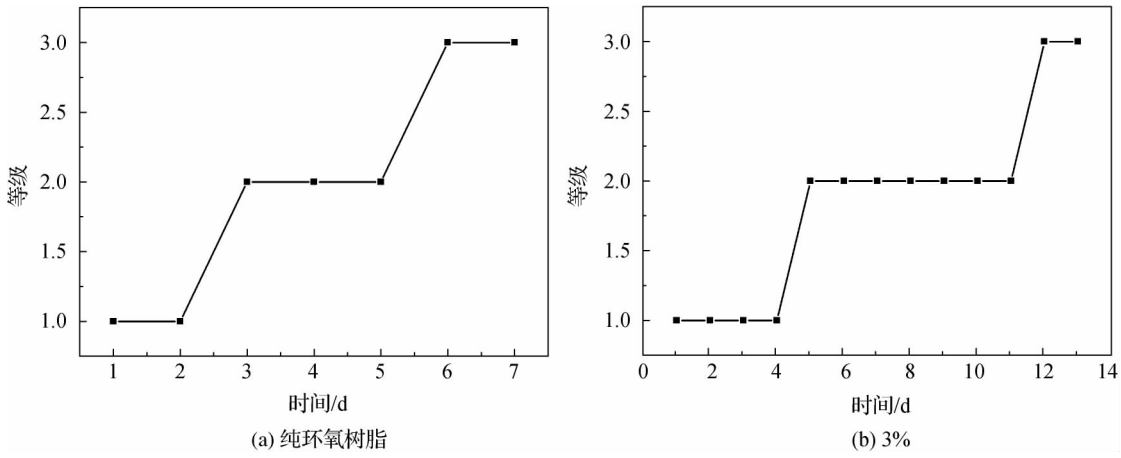


图 3 纯环氧树脂和纳米碳管质量分数为 3%的碳纳米管/环氧树脂的存储稳定性

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.3　抗冲击性

图 4 是碳纳米管/环氧树脂粉末涂料的抗冲击性能随不同质量分数碳纳米管的变化关系。从图 4 可以看出,当加入碳纳米管后,碳纳米管/环氧树脂粉末涂料的抗冲击性能先逐渐提高然后又下降。当碳纳米管含量达到 3%时,抗冲击性能达到最大为 33 kg·cm。这是因为碳纳米管有比较大的表面活性,与高分子链发生物理或化学结合的机会多,与基体接触面积增大,碳纳米管在界面上与环氧基团形成远大于范德华力的作用力,形成理想的界面,有利于纳米碳管与环氧树脂之间的应力传递,提高了承担载荷的能力。当复合材料受到外界冲击力时,环氧树脂会把冲击力传递给碳纳米管,使碳纳米管吸收更多的能量,从而使复合材料能够承受更大的的冲击力。而当碳纳米管含量继续增加时,碳纳米管/环氧树脂的抗冲击性能下降,这可能是由于碳纳米管含量过多,造成碳纳米管的团聚,容易造成体系的应力集中,从而降低了复合材料的强度[15]。

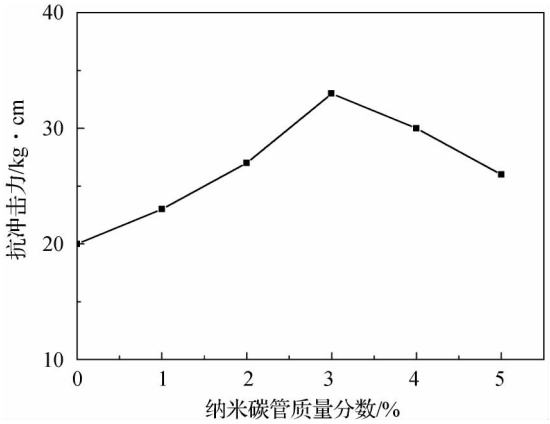


图 4　纳米碳管含量对复合材料的抗冲击性能的影响

2.4　附着力测试

图 5 是碳纳米管/环氧树脂粉末涂料的附着力随不同质量分数碳纳米管的变化关系。从图 5 可以看出,随着碳纳米管含量的增加,碳纳米管/环氧树脂粉末涂料附着力性能逐渐变好,当碳纳米管含量为 3%时,碳纳米管/环氧树脂粉末涂料附着力性能达到了 2 级,而当碳纳米管含量继续增加时,碳纳米管/环氧树脂粉末涂料附着力性能逐渐变差。这是因为涂膜的内应力是影响涂膜附着力的重要因素,碳纳米管加入量的多少影响涂膜固化过程中产生的收缩应力,从而使涂膜的附着力得到提高。但是,当碳纳米管的加入量过多时,会造成纳米碳管的团聚从而使得碳纳米管与环氧树脂不能够充分接触,从而降低了涂料的机械性能和物理性能,从而使得涂膜的附着力降低[16]。

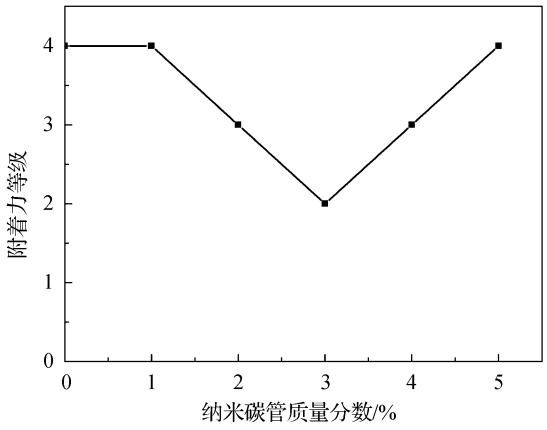


图 5　纳米碳管质量分数对复合材料附着力的影响

2.5　盐雾试验测试

图 6 表示的是碳纳米管/环氧树脂粉末涂料的耐盐雾腐蚀性能随不同质量分数碳纳米管的变化的关系。从图 6 可以看出,随着碳纳米管的含量的增加,碳纳米管/环氧树脂的耐腐蚀性逐渐变好,当碳纳米管含量达到 3%时,其耐腐蚀性为最好;当碳纳米管含量继续增加时,其耐腐蚀性逐渐变差。这可能是因为当碳纳米管含量为 3%时,碳纳米管在原位聚合中制得的碳纳米管/环氧树脂中的分散性好,这些良好分散的碳纳米管能起到额外的物理交联点的作用,使得到的纳米改性粉末涂料涂膜的致密性提高[17],耐盐雾性能也随之增加;而随着碳纳米管含量的继续增加,碳纳米管在碳纳米管/环氧树脂的中大量团聚,从而在制得的碳纳米管/环氧树脂粉末涂料涂膜后形成涂膜缺陷,导致涂膜的耐盐雾性能逐渐降低。

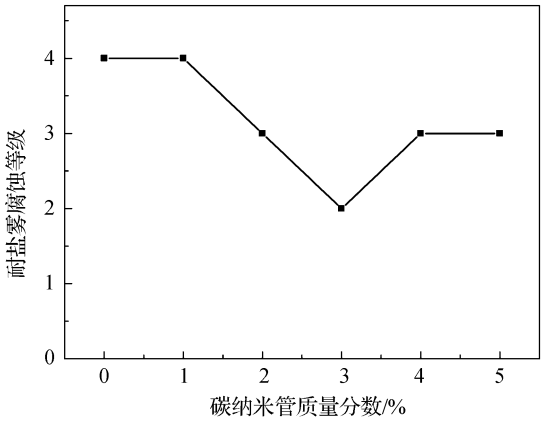


图 6　碳纳米管质量分数对复合材料耐中性盐雾腐蚀的影响

2.6　导热性能测试

图 7 是碳纳米管/环氧树脂粉末涂料的热导率随不同质量分数碳纳米管的变化关系。从图 7 可以

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

看出，随着碳纳米管含量的增加，碳纳米管/环氧树脂的热导率逐渐升高，单纯的环氧树脂的热导率为 0.19 W/mK，当碳纳米管含量为 3%时，碳纳米管/环氧树脂的热导率达到最大，为 0.541 W/mK，是单纯的环氧树脂的热导率的 2.8 倍。而 Li 等通过在聚酰亚胺中加入 10%的氮化硼其热导率只提高了 50%[18]，Hyungu 等通过在聚二甲氧基硅烷中掺入 36%的 Al_2O_3 使得其热导率比以前提高了2 倍[19]。

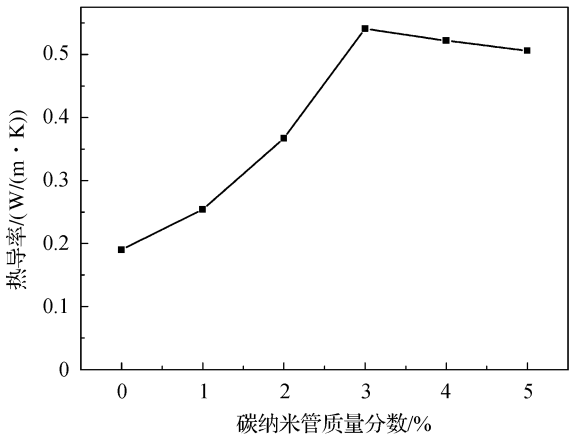


图 7 碳纳米管质量分数对复合材料热导率的影响

其导热率提高的原理如图 8 所示，当掺入的碳纳米管含量较少时，纳米碳管之间没有接触，不容易形成散热的通道，因此，热导率提高得不大；当碳纳米管含量继续增加时，当达到了一定的量时，纳米碳管之间的接触机会增大，形成散热通道，有利于热量的散发，热导率提高较大；而当碳纳米管的含量继续增加时，碳纳米管在环氧树脂中团聚，不利于形成散热通道[20]，同时使界面热阻增加[21]，使得热导率下降。

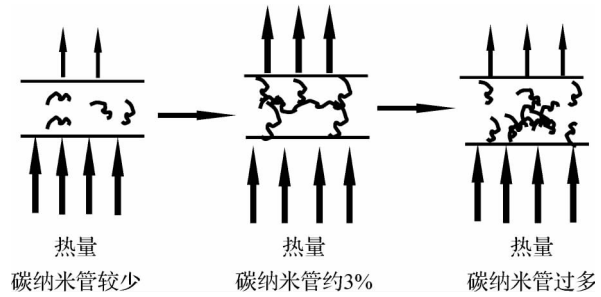


图 8 散热原理

3 结 论

以环氧树脂为基体，碳纳米管为填料，通过原位聚合法制备碳纳米管/环氧树脂散热粉末涂料，并对这种涂料的抗冲击性能、耐腐蚀性、附着力、存储稳定性、导热性能进行了测试。结果显示，随着碳纳米管含量的增多，粉末涂料的各项性能先逐渐变好然后逐渐下降，当碳纳米管质量分数为 3%时，碳纳米管分散比较均匀，碳纳米管/环氧树脂粉末涂料的性能达到最佳：复合粉末涂料的存储稳定性比纯环氧树脂的提高了 1 倍；抗冲击能力为 33 kg·cm，比纯环氧树脂提高了 65%；附着力和耐中性盐雾腐蚀等级为 2 级，比纯环氧树脂提高了 2 个等级；热导率为 0.541 W/mK，是环氧树脂的 2.8 倍。本文用较低成本使环氧树脂的热导率得到了较大的提高，相信通过进一步的研究，能更大程度地提高导热率，做成散热涂料使其成功地应用于微电子、航空航天等领域。

参考文献：

[1] Aiping Y, Palanisamy R, Mikhail E I, et al. Graphite nanoplatelet-epoxy composite thermal interface materials [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(21): 7565-7569.

[2] Wei L, Moom K S, Wong C P. A combined process of in situ functionalization and microwave treatment to achieve ultrasmall thermal expansion of aligned carbon nanotube-polymer nanocomposites: toward applications as thermal interface materials[J]. Advanced Materials, 2009, 21(23): 2421-2424.

[3] Dutta N, Karak N, Dolui S K. Alkyd-epoxy blends as multipurpose coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(1): 516-521.

[4] White J E, Silvis H C, Winkler M S, et al. Poly (hydroxylaminoethers): a new family of epoxy-based thermoplastics[J]. Advanced Materials, 2000, 12(23): 1791-1800.

[5] Srividhya M, Lakshmi M S, Reddy B S R. Chemistry of siloxane amide as a new curing agent for epoxy resins: material characterization and properties[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2005, 206(24): 2501-2511.

[6] Startsev O V, Krotov A S, Startseva L T. Interlayer shear strength of polymer comoposite materials during long term climatic ageing[J]. Polymer Degradation Stability, 1999, 63(20): 183-186.

[7] Lee J R, Park S J, Seo M K, et al. A study on physicochemical properties of epoxy coating system for nuclear power plants[J]. Nuclear Engineering Design, 2006, 236(9): 931-937.

[8] Qi L, Lee B I, Chen S, et al. High-dielectric-constant silver-epoxy composites as embedded dielectrics[J]. Advanced Materials, 2005, 17(14): 1777-1781.

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[9] Bryning M B, Islam M F, Kikkawa J M, et al. Very low conductivity threshold in bulk isotropic single-walled carbon nanotube-epoxy composite[J]. Advanced Materials, 2005, 17(9): 1186-1191.

[10] Kim J A, Seong D G, Youn J R, et al. Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites[J]. Carbon, 2006, 44: 1989-1905.

[11] Liu M X, Guo B C, Du M L, et al. Natural inorganic nanotubes reinforced epoxy resin nanocomposites[J]. Journal of Polymer Research, 2007, 15(3): 205-212.

[12] 陈树川, 陈凌冰. 材料物理性能[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1999: 47-48.

[13] 周琳婷. 原位聚合法制备丙烯酸树脂粉末涂料[J]. 科技致富向导, 2011, 35(36): 43-44.

[14] Biercuk M J, Llaguno M C, Radosavlje M. Carbon nanotube composites for thermal management[J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(15): 2767-2769.

[15] 刘　扬, 王士巍, 秦　伟. 纳米 TiO_2 对环氧树脂力学性能的影响[J]. 纤维复合材料, 2005, 13(2): 3-6.

[16] 高　宏, 李旭洋, 陈美玲. 纳米 SiO_2 制备无毒疏水海洋防污涂料[J]. 大连交通大学学报, 2009, 30(6): 39-41.

[17] Chisholm N, Mahfuz H, Rangari V K, et al. Fabrication and mechanical characterization of carbon/SiC-epoxy nanocomposites[J]. Composites Structures, 2005, 67(1): 115-124.

[18] Tung L L, Steve L, Chung H. Enhenced thermal conductivity of polyimide films via a hybrid of micro- and nano-sized boron nitride[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(20): 6825-6829.

[19] Im H, Kim J. The effect of Al_2O_3 doped mutil-walled carbon nanotubes on the thermal conductivity of Al_2O_3/epoxy terminated poly(dimethylsiloxane) composites[J]. Carbon, 2011, 49(11): 3503-3511.

[20] Song Y S, Youn J R. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites[J]. Carbon, 2005, 43(7): 1378-1385.

[21] Wei C, Fei P D, Jin C Z, et al. Improving thermal conductivity while retaining high electrical resistivity of epoxy composites by incorporating silica-coated multi-walled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2011, 49(2): 495-500.

Research on Preparation and Properties of CNT/Epoxy Resin Composite Powder Coating

XI Xiao-guang, JIANG Guo-hua, WANG Xiao-hong, LI Xia, TANG Bo-lin, WEI Zhen

(Polymer Synthesis and Functionalization Lab, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This research prepares CNT/epoxy resin composite material with in-situ polymerization method with bisphenol A and epoxy chloropropane as raw materials and CNT as reinforcing and heat-conducting filler and studies the storage stability, impact resistance, adhesive force, neutral salt mist corrosion resistance and heat dissipation of composite powder coating. The result shows that, with the increase of content of CNT, various properties of powder coating gradually become better; when the content of CNT is 3%, the storage stability of composite powder coating is double than that of pure epoxy resin and its impact resistance is 33 kg·cm, 65% higher than that of pure epoxy resin; its adhesive force and neutral salt mist corrosion resistance are grade 2, two grades higher than that of pure epoxy resin; heat conductivity is 0.541 W/mK, 2.8 times of that of epoxy resin. When the content of CNT continues to increase, its properties become poorer, which might be related to the dispersity of CNT in composite materials.

Key words: heat dissipation; carbon nano tube (CNT); epoxy resin; powder coating

(责任编辑: 张祖尧)

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net