

碳纳米管填料静电自组装制备及在导电塑料中应用

中国科学院成都有机化学有限公司中科时代纳米事业部

摘要 为了提高碳纳米管 (CNTs) 在塑料中的分散性能, 设计碳纳米管填料 (CNTs Filler)。阳/非离子表面活性剂复配在水中分散 CNTs, 并赋予 CNTs 表面正电性。与表面负电性的炭黑或聚苯乙烯微球复合, 通过静电吸附作用自组装形成均匀稳定的复合物, 制备出 CNTs Filler。对比了 CNTs Filler、CNTs 和炭黑在 PS 和 ABS 塑料中, 经不同成型工艺的导电结果, 证明了使用碳纳米管填料提高了碳纳米管在塑料中的分散性能, 总结了碳纳米管相对炭黑作为塑料导电功能体适合压延成型加工。推荐碳纳米管用于导电片材、导电薄膜和高导电塑料等领域。

关键词 碳纳米管 复合物 复合粉体 静电自组装 导电填料 导电塑料 导静电塑料

Carbon Nanotubes Filler Prepared by Electrostatic Self-assembly and Applied in Conductive Plastics

Chengdu Organic Chemical Co., Ltd., Chinese Academy of Sciences, Timesnano Division

Abstract In order to improve the dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in plastics, carbon nanotubes filler was prepared. CNTs were dispersed in water promoted by cationic/ non-ionic surfactant. CNTs with positive electricity in surface and carbon black (or polystyrene microsphere) with negative electricity in surface composited together by electrostatic self-assembly to form uniform and stable carbon nanotube filler. The electrical properties of PS and ABS were discussed, with different conductive fillers and different molding process. The unique properties of carbon nanotubes and carbon black as plastic conductive functional medium were summarized. Recommend carbon nanotubes for conductive sheets, conductive films and high conductive plastic,

etc。

Key Word carbon nanotubes complex composite powder electrostatic self-assembly conductive filler conductive plastics static-conductive plastics

0、引言

碳纳米管（CNTs）是一维纳米材料的代表，具有大长径比低密度、高强度高模量、高导电高导热等优异性能，是高分子材料理想的添加剂，是导电塑料理想的导电功能体。

但是 CNTs 还具有表面能高、易团聚易缠绕、难分散的结构特点，成为它在高分子材料中发挥优异性能的障碍。CNTs 在塑料中的分散程度直接影响导电塑料的性能。借助超声波设备、借助溶剂介质、借助原位聚合或化学接枝改性等方法^{[1][2]}，制备 CNTs/聚合物复合物（或复合材料），有利于提高 CNTs 在聚合物中的分散性，但费时耗能不经济。

为了提高 CNTs 在聚合物中的分散性能，发展了 CNTs/填料复合粉体技术。因为几乎所有高分子制品都要加入填料以改进性能和降低成本，CNTs 与这些填料复合，受填料的阻隔，CNTs 的团聚缠绕减弱，再加入高分子中，有利于提高分散性能。CNTs/填料复合方法包括：共混法、沉淀法、溶胶凝胶法和 CVD 法^{[3][4]}。这些方法不是分散效果不理想，就是制作成本高。CNTs 的分散一直是难题。

对 CNTs 完美分散的追求无疑是永无止境的。在现有工业化、经济合理性分散技术下，CNTs 如何与其他碳系填料抗衡、如何细分市场，如何发挥 CNTs 性价比的优势，这些问题研究得并不充分。尽管 CNTs 的价格一直在降低，但是它在塑料中的规模化应用一直困难重重。

我们选择静电自组装为推动力的物理共混法制备 CNTs/填料复合粉体，也称为碳纳米管填料。静电自组装是在没有外力作用下，通过非化学键的静电作用力，使基本结构单元（纳米、微米或更大尺度物质）自发形成有序结构的一种技术。静电自组装制备复合材料的优势之一是经济环保，优势之二是均匀稳定。利用静电自组装技术，我们成功制备了涂料用 CNTs/云母、CNTs/钛白粉复合填料^[5]。根据塑料的特点，我们选择导电炭黑和聚苯乙烯微球作为与 CNTs 静电自组装的颗粒，制备了 CF-3、CF-4 导电填料。

本文还对比了不同导电填料、不同成型工艺下，PS 和 ABS 两种塑料的导电性能。通过比较，说明碳纳米管填料这种产品形式提高了 CNTs 在塑料中的分散性能，总结碳纳

米管相对于炭黑作为塑料导电功能体的性能优势，为碳纳米管的推广应用打下基础。

1、实验过程

1.1 实验原料

碳纳米管(CNTs)、短碳纳米管(SCNTs)、羧基化短碳纳米管(CSCNTs)，都是外径大于 50nm，工业级，中国科学院成都有机化学有限公司生产；非离子表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)，试剂级；阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)，试剂级；阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)，试剂级；引发剂过硫酸钾(KPS)，试剂级；苯乙烯(St)，工业级；导电炭黑，牌号 CHEZACAR B 炭黑(简称 B 炭黑)，捷克爱格富集团生产；HIPS，牌号 HIE，独山子石化公司生产；ABS，牌号 750A，大庆石化公司生产。

1.2 实验设备

实验室分散砂磨机SDF400，成都永通机械设备有限公司制造；双螺杆挤出机 TSE-30A/600-11-64，南京瑞亚挤出机械制造有限公司制造；平板硫化机XLB，青岛光越橡胶机械制造有限公司制造；转矩流变仪HAAKE RC-90，德国HAAKE公司制造；注塑机K-TEC40，美国米拉克龙国际公司制造。

1.3 实验方法

(1) 碳纳米管分散液制备。在 SDF400 中加入 OP-10/CTAB 复配分散剂、水和 CNTs 粉末，砂磨一定时间，过滤，得到表面正电性 CNTs 的均匀稳定分散液。将 CNTs 水分散液过滤，滤饼干燥粉碎，得到包覆表面活性剂的 CNTs，标为 CF-0。

(2) 聚苯乙烯微球制备。以 KPS 为引发剂、SDS 为乳化剂、采用预乳化法乳液聚合，得到固含量 30.0%、阴离子型 PS 乳液。

(3) 碳纳米管填料制备。在 SDF400 中加入导电炭黑搅拌成悬浮液或者 PS 乳液，然后缓慢加入 CNTs 分散液，静电吸附形成复合物，粘度增加。过滤、干燥、粉碎，得到 CNTs/炭黑复合填料 CF-3、CNTs/PS 微球复合填料 CF-4。

(4) 用碳纳米管填料制备导电粒料。将 CF-3 和 CF-4 分别与 HIPS、ABS 粒料共混，经双螺杆挤出机制备 10% 含碳量(炭黑和碳纳米管的总和)的导电母粒。导电母粒再用 HIPS、ABS 稀释，再经双螺杆挤出机，得到设定碳含量的导电粒料。以 CNTs、SCNTs、CSCNTs 和 B 炭黑作对比制备导电粒料。

(5) 导电粒料成型加工及性能测试。导电粒料经平板硫化机模压成 125mm×125 mm×1.5

mm 板材，经转矩流变仪及附带的三辊机压延成 90mm 宽、不同厚度的片材，经注塑成直径 80mm 厚 2.5mm 的板材。测定板材和片材的体积电阻率、表面电阻率和表面电阻，表征导电性能。

1.4 性能表征

用 INSPECT-F 扫描电镜（美国 FEI 公司生产）和 JEM-100CX 透射电镜（日本 JEOL 公司生产）观察结构形貌；用 EM-II 多功能体积电阻率测试仪（中国科学院山西煤化所生产），测试复合填料体积电阻率 ρ_v ($\Omega\cdot\text{cm}$)；SSA4200 比表面积与孔结构测试仪（北京彼奥德公司生产），测试复合填料比表面积；对于体积电阻率大于 $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 的塑料，用 ZC-90D 高绝缘电阻仪和标准电极箱（上海太欧电子有限公司生产），根据 GB/T1406-2006 测试导电塑料的表面电阻率 ρ_s (Ω)和体积电阻率 ρ_v ($\Omega\cdot\text{cm}$)；对于体积电阻率小于 $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 的塑料，用 QJ83-1 数字电桥（上海正阳仪表厂生产）、铜片电极和夹具，根据 GB/T15662-1995 测试导电塑料的体积电阻率 ρ_v ($\Omega\cdot\text{cm}$)；用斯莱德 Dr.Schneider Pc SL-030 表面电阻测试仪，根据 ASTM 标准 D-257 测试导电塑料表面电阻 R_s (Ω/\square)。

2、结果与讨论

2.1 静电自组装原理及碳纳米管填料的制备

炭黑等无机填料表面通常带负电性，阴离子型聚合物乳液也很容易获得，所以我们将 CNTs 表面设计成带正电性。经过阳离子表面活性剂吸附改性，并通过复配非离子表面活性剂调节表面正电性强弱，既能充分分散 CNTs，又能满足电性要求。通过静电吸附，CNTs 就能与无机填料或聚合物微球组装在一起实现复合，固定 CNTs 的分散状态。图 1 是静电自组装示意图及 CNTs/PS 微球静电自组装后的 TEM 照片，进一步说明静电自组装原理。

图 2 是 CNTs 水分散液的电镜照片，表明 CNTs 包覆表面活性剂后，缠绕程度明显降低。从 CNTs 到 CF-0，堆积密度由 $0.1223\text{g}/\text{cm}^3$ 增加到 $0.1780\text{g}/\text{cm}^3$ ，这说明 CNTs 堆积有序性增加，团聚程度减弱。

用预乳化法制备聚苯乙烯微球时，乳化剂含量为单体 0.3% wt，凝结物含量也仅为单体 0.3%，得到洁净稳定的乳液。经 GPC 测试，PS 重均分子量 33.6 万，数均分子量 9.4 万，分散度 3.7。通过 TEM 观察，PS 微球的粒径 200-400nm，呈均匀的球形。图 3 是 CNTs/PS 微球静电自组装过程照片，12% wt CNTs 能够完全吸附 PS 微球。

图 4 是 CNTs/PS 微球静电自组装复合物 TEM 照片，图 5 是 CNTs/炭黑静电自组装复

合物 SEM 照片，表明在颗粒的填充下，CNTs 被均匀稳定地分散。表 1、表 2 分别是 CNTs 含量对 CNTs/PS 微球复合填料、CNTs/炭黑复合填料体积电阻率的影响，随着 CNTs 含量的提高，CNTs Filler 的体积电阻率降低。塑料用碳纳米管填料性能参数总结于表 3。

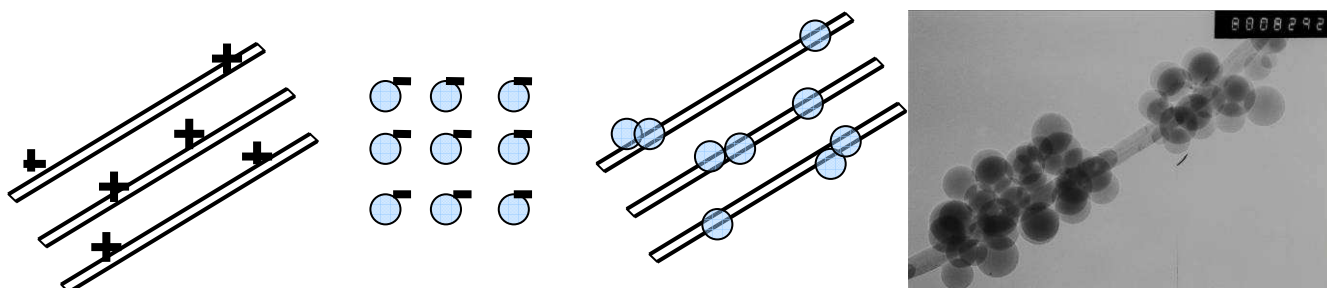
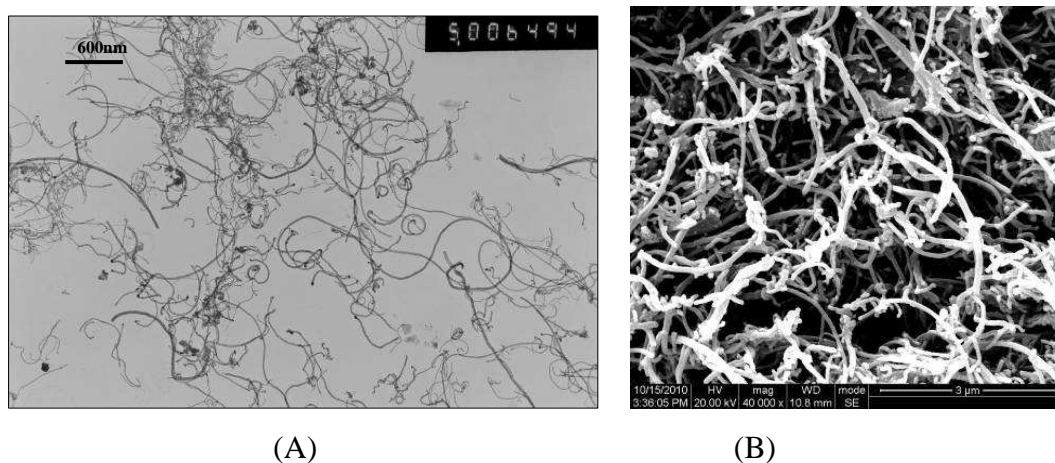


图 1 静电自组装原理示意图及 CNTs/PS 微球静电自组装后的 TEM 照片

Fig.1 Schematic diagram of electrostatic self-assembly and CNTs / PS microspheres TEM image after the electrostatic self-assembly



(A) (B)

图 2 CNTs 水分散液的电镜照片

Fig.2 Electron microscope images of CNTs aqueous dispersion. (A) TEM; (B) SEM

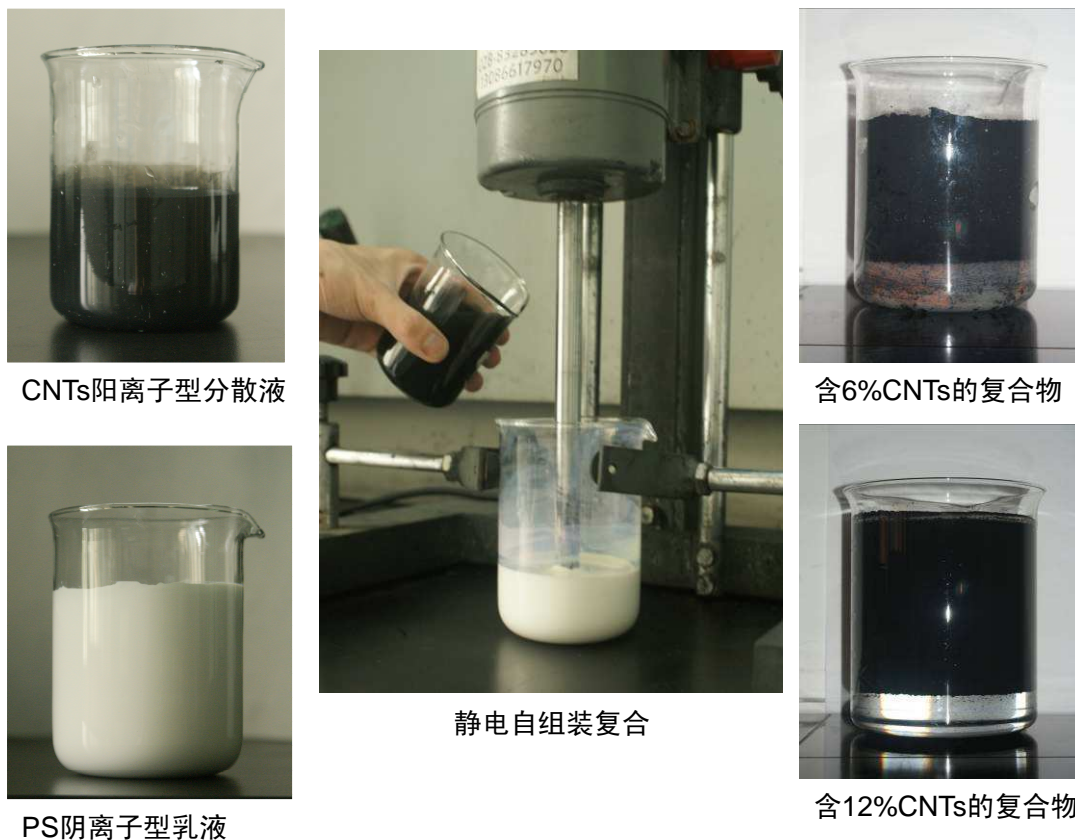
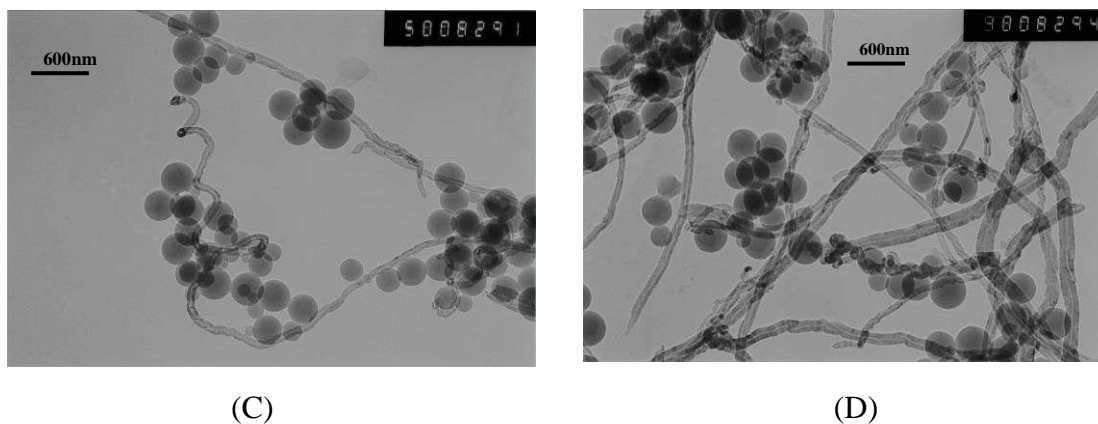


图3 CNTs/PS 微球静电自组装过程照片

Fig.3 Photos of CNTs / PS microspheres electrostatic self-assembly process

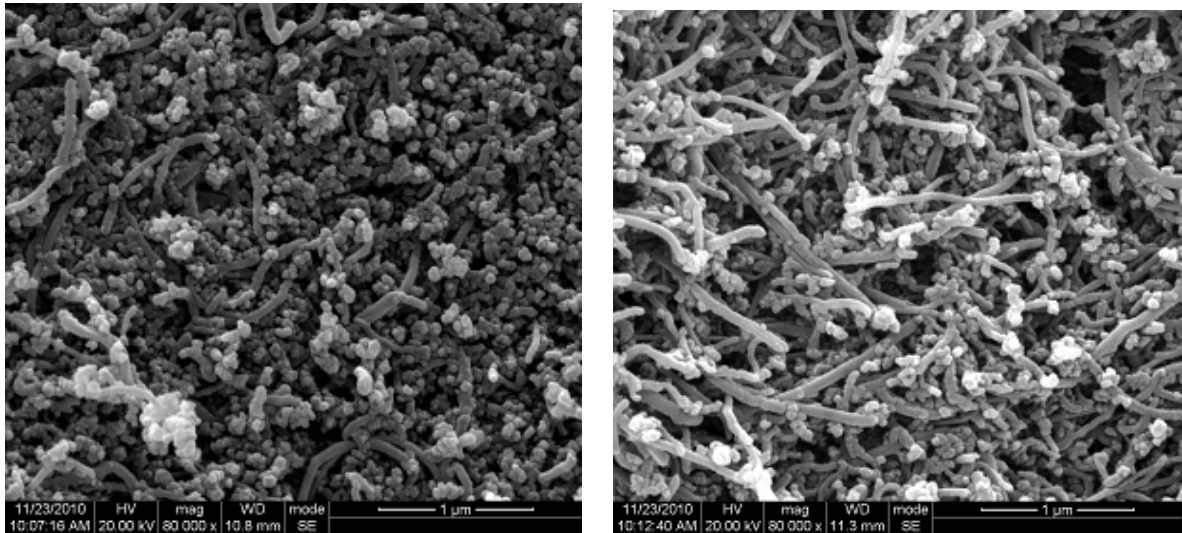


(C)

(D)

图4 CNTs/PS 微球静电自组装复合物 TEM 照片

Fig.4 TEM images of CNTs / PS microspheres composites prepared by electrostatic self-assembly (C) 6% CNTs; (D) 15% CNTs



(E)

(F)

图5 CNTs/炭黑静电自组装复合物 SEM 照片

Fig5 SEM images of CNTs / carbon black composites prepared by electrostatic self-assembly (E) 33.3%CNTs; (F) 60.0%CNTs

表1 CNTs 含量对 CNTs/PS 微球复合填料体积电阻率的影响

Tab.1 The effect of CNTs content on the CNTs / PS microspheres composite filler volume resistivity

CNTs 含量(%)	0	1.5	3	6	12	15	20	25
Rv (Ω .cm)	>2.0E06	1.8E06	1.3E06	4.0E05	94.8	27.4	7.5	4.1

表2 CNTs 含量对 CNTs/炭黑复合填料体积电阻率的影响

Tab.1 The effect of CNTs content on the CNTs / carbon black composite filler volume resistivity

CNTs 含量(%)	0	25	33.3	60
Rv (Ω .cm)	0.2070	0.1434	0.1223	0.1206

表3 塑料用碳纳米管填料性能参数

Tab.3 CNTs composite fillers applicated in plastics performance parameters

名称	CF-3	CF-4
成分	CNTs/导电炭黑	CNTs/聚苯乙烯
CNTs 含量(%)	33.3	20

外观	黑色粉末	黑色粉末
体积电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)	小于 0.01	小于 10
吸油值 (亚麻仁油, ml/100g)	344.8	140.0
N_2 吸附比表面积 (m^2/g) 120 $^\circ\text{C}$ 干燥	550.7	7.6
应用范围	通用经济型	PS、ABS

2.2 碳纳米管填料在塑料中的分散性和导电性

(1) 导电 HIPS 模压成型

不同含量的 B 炭黑、CF-3、CF-4 和 CNTs 在 HIPS 中模压成型的体积电阻率结果列于图 6。碳填料 $\leq 4.0\%$ 时, 将 HIPS 视为绝缘材料, 根据 GB/T1406-2006 测试体积电阻率。碳填料 $\geq 4.0\%$ 时, 将 HIPS 视为导电或导静电塑料, 根据 GB/T15662-1995 测试体积电阻率。对碳填料=4.0%的样品, 测试方法不同, 体积电阻率有差异。

从图 6 可以看出: (1) 炭填料 4-10%, CF-4 导电性优于 CNTs, CF-4 有利于 CNTs 分散。炭填料 2-7%, 导电性顺序是 CF-3 > B 炭黑 > CF-4, CNTs 和 CB 协同导电性略佳, CNTs 在 B 炭黑中有效分散; (2) 炭填料 10%, CF-3、B 炭黑和 CF-4 导电性接近, 导电网络与功能体结构无关。炭填料 1-1.5%, 导电性顺序是 CF-4 > CF-3 > B 炭黑, CNTs 相对于炭黑表现出更低的渗流阈值。

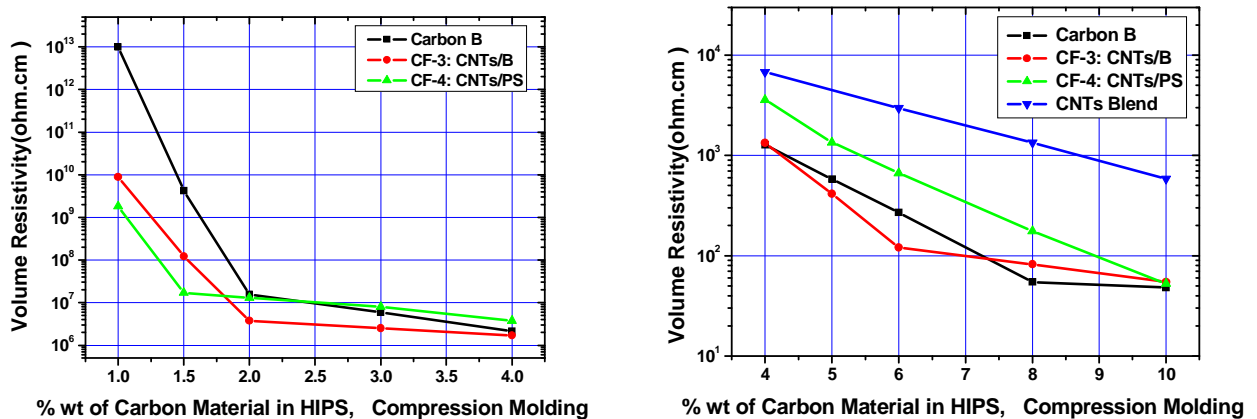


图 6 导电填料碳含量对 HIPS 模压成型体积电阻率的影响

Fig5 The effect of carbon material content in HIPS on the volume resistivity,compression molding

(2) 导电 HIPS 和 ABS 注塑成型

碳填料 10%时，HIPS 和 ABS 注塑成型的导电结果列于表 4。CF-4 相对于 CNTs（或者 SCNTs、CSCNTs）导电性更好，说明 CF-4 有利于 CNTs 分散。在 HIPS 中，导电性顺序是 B 炭黑 > CF-4 > CF-3，说明 CNTs 不适合于注塑加工。在 ABS 中，B 炭黑和 CF-4 的导电性不稳定，CF-3 虽然导电性不突出但导电稳定性好。

观察注塑板材的表面，含 CNTs 的样品表面更均匀和光洁，加工性能更好。B 炭黑亚麻仁油吸油值 515.6ml/100g，N₂ 吸附比表面积 > 800m²/g，碳纳米管填料相对于 B 炭黑，比表面积小、吸油值低，加工性能更好。

注塑成型的导电性远低于模压成型，是因为注塑工艺引起表面树脂富集吗？为了验证，将注塑样品表面进行打磨，测试体积电阻率与样品重量损失率的关系，结果如图 7。从结果看，体积电阻率没有随样品重量损失率增加而下降，而是波动变化。所以，导电塑料注塑成型导电性差不是由于表面树脂富集引起。是什么原因造成这样的结果，还需进一步研究。

表 4 10%碳填料 HIPS 和 ABS 注塑成型导电性

Tab.4 10% carbon material HIPS and ABS conductivity, inject molding

塑料	导电填料	Pv(Ω.cm)	Ps (Ω)	Rs (Ω/□)
HIPS	B 炭黑	1.63E07	1.89E07	E6
	CF-3	5.01E10	1.37E11	E9
	CF-4	1.94E08	6.98E08	E7
	CNTs	>1.00E14	>1.00E14	E12
ABS	B 炭黑	5.97E07 或 1.02E09	4.95E07 或 2.13E10	E7 或 E9
	CF-3	2.95E09	4.21E09	E8
	CF-4	2.20E08 或 3.44E09	2.55E07 或 6.33E10	E6 或 E9
	SCNTs	>1.00E14	5.00E13	E12
	CNTs	>1.00E14	>1.00E14	E12
	CSCNTs	>1.00E14	>1.00E14	E12

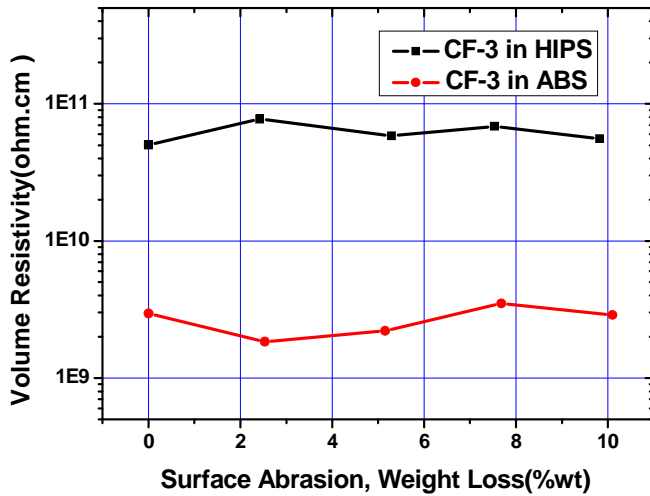


图7 注塑样品表面打磨，测试体积电阻率与样品重量损失率的关系

Fig7 The effect of weight loss by surface abrasion on the volume resistivity, inject molding

(3) 导电 HIPS 和 ABS 压延成型

前面的结果，虽然证明了使用导电填料有利于提高 CNTs 的分散性能，CNTs 相对于炭黑渗流阈值更低、导电稳定性和加工性能更好，但是 CNTs 的导电优势并没有体现出来。接着，我们对比了不同碳填料含量下，HIPS 和 ABS 压延加工成不同厚度膜的导电性，结果如表 5。

碳填料用量 3.0%，HIPS 压延加工成 0.6mm 和 0.2mm 的膜，CF-4 表现出导静电性，B 炭黑和 CF-3 都绝缘。碳填料用量 5.0%，HIPS 压延加工成 0.8mm 的膜，三种导电填料的导静电性相当，B 炭黑略差。增加牵引外力，压延加工成 0.6mm 的膜，CF-3 和 CF-4 导静电性能相当并且稳定，B 炭黑的导电性差且不稳定。ABS 压延加工成 0.8mm 的膜，导电性顺序是 CF-4 > CF-3 > B 炭黑。

从导电塑料压延成型的导电结果可以看出，CNTs 的优势在于：(1) 比炭黑更低的渗流阈值和更稳定的导电性；(2) 导电网络受拉伸牵引等外力作用下容易保持，适合加工成导电片材；(3) 比炭黑用量低，得到洁净耐磨的片材。

导电片材可以为精密电子元件的包装、周转和储存提供洁净、持续、稳定的 ESD 保护，如硬盘制造业、半导体晶片制造业等。

表 4 导电填料和成型工艺对 PS 导电性的影响

Tab.4 The effect of conductive fillers and molding process on the PS conductivity

碳填料用量 (%)	膜厚度	导电性	导电填料类型		
			B 炭黑	CF-3	CF-4
HIPS 压延加工					
3.0	0.6mm	Pv($\Omega\cdot\text{cm}$)	>E14	>E14	1.04 E10
		Ps(Ω)	>E14	>E14	2.79 E09
		Rs (Ω/\square)	E12	E12	E07
	0.2mm	Pv($\Omega\cdot\text{cm}$)	>E14	>E14	1.83 E12
		Ps(Ω)	>E14	>E14	9.07 E11
		Rs (Ω/\square)	E12	E12	E12
5.0	0.8mm	Pv($\Omega\cdot\text{cm}$)	2.74 E07	1.53 E07	1.21 E07
		Ps(Ω)	3.24 E07	1.14 E07	0.93 E07
		Rs (Ω/\square)	E5	E4	E4
	0.6mm	Pv($\Omega\cdot\text{cm}$)	4.35E09 或 >E14	4.87E07	1.84E07
		Ps(Ω)	1.36E09	2.82E07	1.98E07
		Rs (Ω/\square)	E8 或 E12	E4	E4
ABS 压延加工					
5.0	0.8mm	Pv($\Omega\cdot\text{cm}$)	3.15 E09	4.07 E08	2.33 E07
		Ps(Ω)	4.28 E10	2.00 E09	5.58 E07
		Rs (Ω/\square)	E9	E7	E5

3、结论

碳纳米管填料系列产品是为解决碳纳米管在塑料中难于分散的问题，通过对 CNTs 进行表面分散剂包覆、与填料颗粒静电自组装复合等物理改性制备得到。其使用方法类似于传统的功能填料，不需添置额外的设备。纤维状的碳纳米管相对于颗粒状的炭黑，特别适合用于有牵引外力的塑料成型中，如导电片材和导电薄膜。可以预测，碳纳米管在导电纤维中也有很好的性能。碳纳米管还能赋予塑料良好的加工性能和机械性能，非常适合用于高炭黑含量的高导电塑料中，如燃料电池的双极板。

参考文献

- 【1】 朱 雷，李仲谨，余丽丽，邱 辉，张 莎，碳纳米管 / 聚合物复合材料研究进展，化工科技，2009，17（1），71-75
- 【2】 刘举庆，肖 潭， 吴萍，碳纳米管的功能化及其在聚合物结构复合材料中的应用，纳米科技，2007，3，21-25
- 【3】 刘天贵，陈传盛，陈小华等，多壁碳纳米管 / 氧化铁复合粉体的制备，稀有金属材料与工程，2008，37（A01），803-806
- 【4】 曾燕萍，向长淑，潘裕柏，郭景坤，碳纳米管 / 石英复合粉体的制备，纳米科技，2006，3（4），39-43
- 【5】 孙静，刘佳鸿，熊高虎，瞿美臻，碳纳米管填料的静电自组装制备及在导电涂料中的应用，涂料工业，2011，41（10）