用碳纳米管制备导电性压敏胶粘剂

杉崎俊夫，大高　翔
（日本琳得科有限公司，日本 东京　335-0005）

摘要：碳纳米管（CNTs）是一种导电材料，通过简单混合或超声波处理，可以在聚氨酯和丙烯酸酯溶剂型压敏胶粘剂及丙烯酸酯乳液型压敏胶粘剂中添加单层CNTs（SWCNTs）或多层CNTs（MWCNTs）。研究CNTs的分散性能与胶粘剂导电性能的关系。结果表明，MWCNTs的表面自由能对其分散性能和溶剂型压敏胶粘剂的导电性能有很大影响，乳液粒子直径对添加SWCNTs的乳液型压敏胶粘剂导电性能影响很大。

关键词：压敏胶粘剂；碳纳米管；导电性能
中图分类号：TQ339　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**2095-5448（2017）03-18-04

在电子仪器领域，小型化和薄膜化发展非常快，所用的导电性能材料有金、银、铜、铁、镍等金属以及碳纳米管（CNTs）和石墨烯，还有以铅为主的复合金属和有机导电高分子材料等。银和铜分散于高分子材料中可以制成良好的导电膜，在电子产品的电路和继电系统中应用很广。但金属添加于高分子材料中，用量小则导电性能差，用量大则与基材粘合性能差。纳米粒子凝集能高、分散困难，必须对其表面处理，以提高分散性。出于环保考虑，90%的铅焊接电路已不再使用。而碳类材料具有良好的机械特性、电磁波遮蔽性和导电性能，作为功能性导电材料广泛应用于各个方面，特别是近年来CNTs的分散和应用技术研究蓬勃发展。本工作采用CNTs与压敏胶粘剂配合制备导电性压敏胶粘剂。

1　材料

1.1　CNTs

CNTs可以分为单层CNTs（SWCNTs）和多层CNTs（MWCNTs），原材料包括醇类（聚炔）和聚合碳素管，制备方法有电弧法、激光蒸发法、化学气化沉淀法和催化法。CNTs的最大优点是使电子回路微细化。铜线路电流密度为1×10^{6} A·cm^{-2}，而CNTs线路电流密度可达到1×10^{9} A·cm^{-2}。此外，CNTs的热传导率为铜的10倍，且发热量小，故CNTs在电子设备中应用前景广泛。但CNTs在高分子材料中的分散受其成束直径、长度、结晶性和分散性等因素的影响。SWCNTs的显微镜照片见图1。

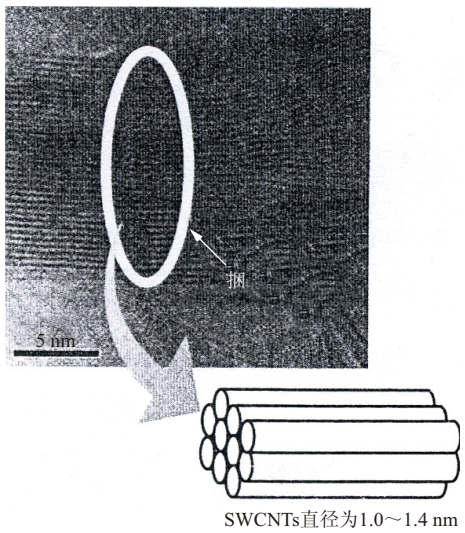


图1　SWCNTs的显微镜照片

1.2　压敏胶粘剂

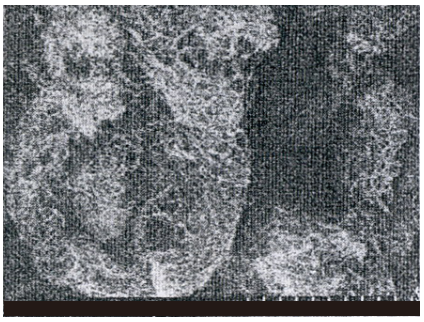
压敏胶粘剂分为高温硬化型的氰基丙烯酸酯胶粘剂，热硬化型的酚醛树脂和环氧树脂胶粘剂，热熔融型的乙烯-醋酸乙烯酯胶粘剂，压敏型橡胶、硅化合物和丙烯酸酯胶粘剂等。压敏型胶粘剂要求只用较小压力而实现粘合，近年来压敏型胶粘剂的研究热点为以合成橡胶和丙烯酸酯胶粘剂为主。下面具体研究CNTs在聚氨酯和丙烯酸酯溶剂型压敏胶粘剂和丙烯酸酯乳液型压敏胶粘剂中的应用（以下压敏胶粘剂简称为胶粘剂）。

2 结果与讨论

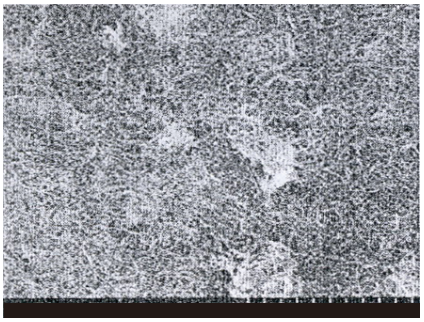
2.1 溶剂型胶粘剂

CNTs的分散常用球磨机、强力超声波和加界面活性剂等方法，也可以用光照射使其结构变化，再用离子液体高速氮气流冲击处理。

本工作将CNTs放入醋酸乙烯酯中，用超声波分散处理，其电子显微镜照片见图2。从图2可以看出，分散处理前CNTs为微粒，分散处理后没有大的凝集体。



(a) 分散处理前



(b) 分散处理后

图2 分散处理前后CNTs的电子显微镜照片

分别在聚亚丙基二醇胶粘剂(聚氨酯胶粘剂)和丁基丙烯酸酯胶粘剂(丙烯酸酯胶粘剂)中加入分散于醋酸乙烯酯溶液中的MWCNTs(质量为胶粘剂的1%)，并将其涂覆在聚酯薄膜上(见图3)，在数字显微镜下观察薄膜状态(见图4)。从图4可以看出，MWCNTs在丙烯酸酯胶粘剂中的分散性能较好，在聚氨酯胶粘剂中的分散性较差，这可能是受胶粘剂结构的影响。MWCNTs的表面自由能(39.4 mJ·m^{-2})与丙烯酸酯胶粘剂的表面自由能(35.2 mJ·m^{-2})相近(见表1)，故其在丙烯酸酯胶粘剂中的分散性较好。

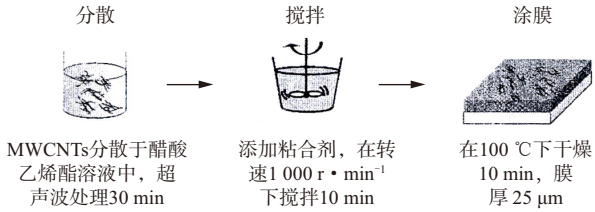
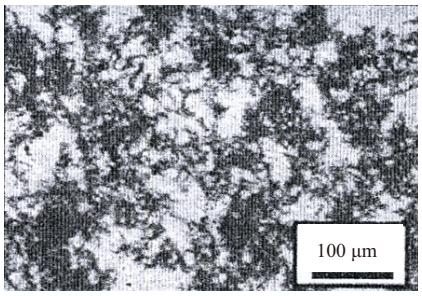
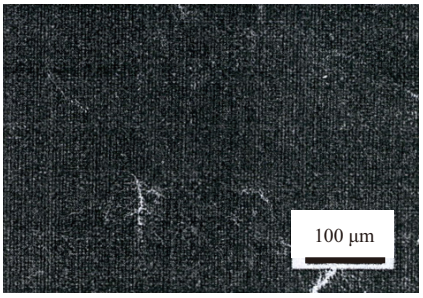


图3 添加MWCNTs的溶剂型胶粘剂的制备工艺



(a) 聚氨酯胶粘剂



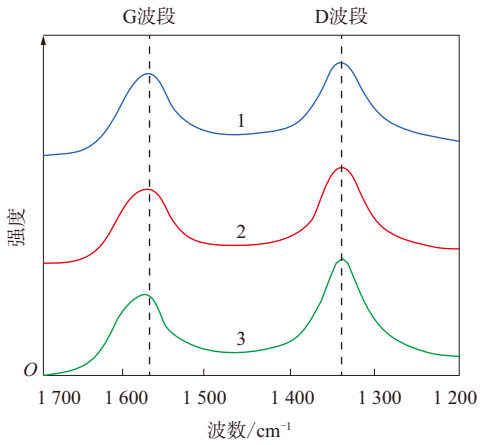
(b) 丙烯酸酯胶粘剂

图4 添加MWCNTs的溶剂型胶粘剂的显微镜照片

用拉曼光谱测定MWCNTs和分散于胶粘剂中的MWCNTs的结构，观察G波段和D波段的谱线(见图5)，发现丙烯酸酯与MWCNTs表面相互作用较强。

表1 溶剂型胶粘剂及原料的表面自由能和导电性能

材料	表面自由能/(mJ·m^{-2})				表面电阻率/(Ω·□$^{-1}$)	体积电阻率/(Ω·cm)
	r_s^d	r_s^p	r_s^h	合计		
聚氨酯胶粘剂	14.1	2.9	0	17.1	2.9×10^4	7.3×10
丙烯酸酯胶粘剂	32.9	2.0	0.3	35.2	8.7×10^7	2.2×10^5
橡胶	25.2	0	0	25.2	3.5×10^5	8.8×10^2
MWCNTs	33.3	1.1	5.5	39.4		
石墨烯	34.0	1.2	5.1	40.2		



1—MWCNTs；2—MWCNTs/聚氨酯胶粘剂；
3—MWCNTs/丙烯酸酯胶粘剂。

图5 MWCNTs和溶剂型胶粘剂的拉曼光谱

2.2 乳液型胶粘剂

近年来，由于环保的影响，挥发性有机溶剂的应用受到限制，发展了无溶剂型胶粘剂，因而乳液型胶粘剂发挥了重要的作用。

乳化液是由树脂、乳化剂、界面活性剂和水组成的，其中具有亲水基或疏水基的乳化剂包裹树脂而形成乳液粒子。用高速搅拌可使CNTs分散于乳液型胶粘剂中，但CNTs粒子间接触频率大，容易形不成均匀体系，如图6所示。

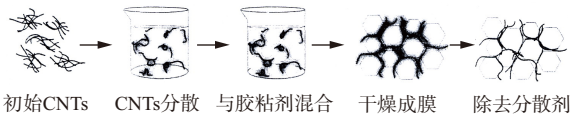


图6 乳液型胶粘剂的CNTs分散状态

以羧甲基纤维素钠盐（CMC）及云香苷（Rutin）作为SWCNTs乳液型胶粘剂的分散剂可以控制胶粘剂的粘弹性，以保证涂覆顺利。这是由于CMC与CNTs有很高的亲和性，可作为CNTs的分散剂。在CMC水溶液中加入SWCNTs（见图7），分散液的显微镜照片见图8（添加2.87份SWCNTs）。从图8可以看出，未加入Rutin的体系有很大的SWCNTs凝集物，添加CMC和Rutin的体系分散均匀。

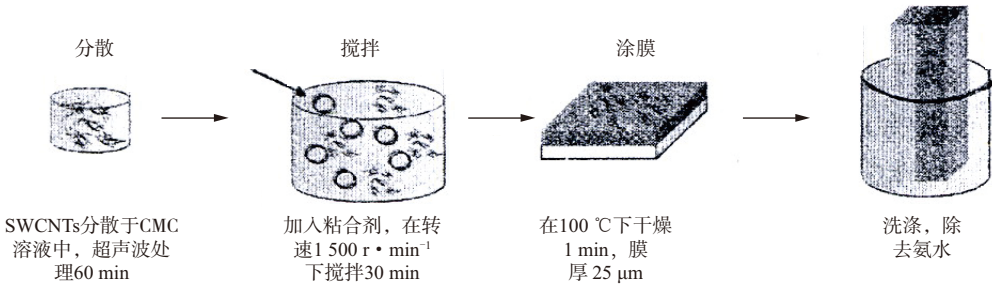
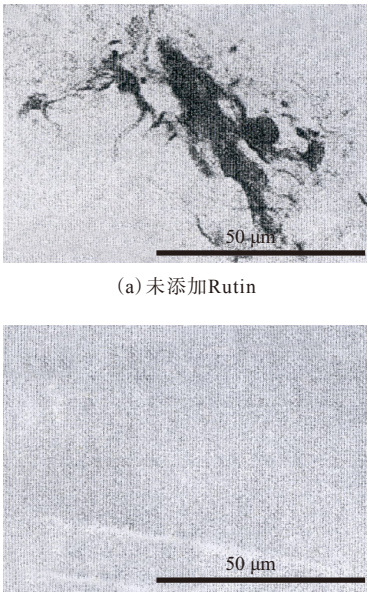


图7 添加SWCNTs的乳液型胶粘剂的制备工艺

为了检验SWCNTs与分散剂的亲和力，测定SWCNTs和乳液型胶粘剂的拉曼光谱，结果见图9。使用CMC与Rutin并用作分散剂，能使乳液中的CNTs细微分散，并提高其高温抗拉强度和抗蠕变性能。加入质量为胶粘剂的1.5%的SWCNTs即可提高胶粘剂的导电性能[20]。

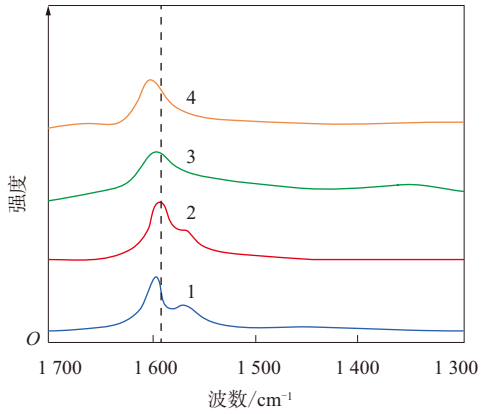
乳液型胶粘剂粒子直径与导电性能的关系见表2，胶粘剂粒子的分散模型见图10。从表2和图10可以看出，胶粘剂粒子直径越大，表面电阻率越小。这是由于粒子直径大，粒子比表面积小。SWCNTs的密度大，其表面电阻率小，导电性能提高。



(a) 未添加Rutin

(b) 添加Rutin

图8 CMC水溶液中的SWCNTs的显微照片



1—SWCNTs；2—SWCNTs/CMC胶粘剂；3—SWCNTs/Rutin胶粘剂；4—SWCNTs/CMC/Rutin胶粘剂。

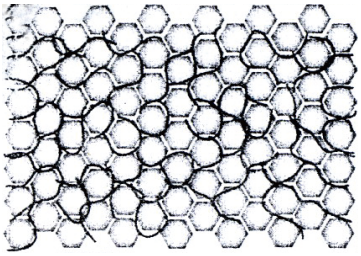
图9　SWCNTs和乳液型胶粘剂的拉曼光谱

表2　乳液型胶粘剂粒子直径和导电性能

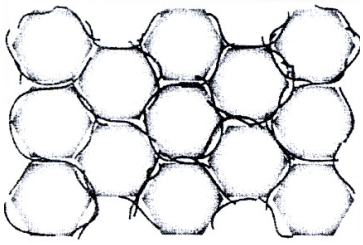
序　号	粒子直径/nm	表面电阻率/(Ω·□$^{-1}$)
1	157	5.34×10^{9}
2	326	2.57×10^{5}
3	454	1.43×10^{5}

3　结语

本工作探讨了CNTs分散于溶剂型压敏胶粘剂和乳液型压敏胶粘剂制备导电性压敏胶粘剂的方法。CNTs的合成方法很多，可以制成不同性能的产品。CNTs可以赋予胶粘剂很多的功能。在以后的研究中，用CNTs与特殊性能的胶粘剂配合，可以制备不同的功能性胶粘剂。



(a)小粒子



(b)大粒子

图10　乳液型胶粘剂粒子的分散模型

（北京橡胶工业研究设计院　张钟和摘译）

译自“日本ゴム協会誌”，2015，88(11)：438-442

益阳橡机加强质量管理 打造精品样机

中图分类号：TQ330.4；F270　　文献标志码：D

益阳橡胶塑料机械集团有限公司（以下简称益阳橡机）紧紧抓住连续中标北京橡胶工业研究设计院“一带一路”乌兹别克斯坦项目、赛轮金宇集团股份有限公司越南项目和贵州红阳密封件有限公司总包项目这些良好发展机遇，对中标产品全力打造精品样机，树立品牌样板，以过硬的质量、全新的产品形象，展现给国内外新老客户。

为提升产品核心竞争力，破解质量瓶颈，益阳橡机采取一系列措施全面加强质量管理。在生产过程中全面推行产品加工件工艺工序流转卡制度，在各工艺工序中操作工、检验员和调度员三方均须在流转卡上签字确认，以确保流转卡的记录真实有效，为追溯提供依据，从而有效控制各加工件质量；在采购和外委上，不断完善对供应商的动态管理，以质量、交货期、价格和服务响应速度为重点，做好供应商的筛选工作，并以“合格供方名录”以及“出门一张表、干活一张表、回厂一张表”3张表为抓手，努力提高采购件和外委件的合格率；在质量管理基础工作上，全面落实《质量管理问责制度》《质量责任追究制度》《进货质量管理制度》三大质量制度，加大问责力度，对每一起质量事故都进行追溯处理，将责任和处罚落到部门和人，树立人人重视产品质量的良好理念。

益阳橡机还紧紧抓住与德国克劳斯玛菲集团整合融合这一契机，在生产布局优化、工艺流程改进、产品改造升级、现场“6S”改善等深层次问题上进行探讨，并根据德国及欧盟安全要求，对主导产品密炼机管线布局、电器线路等进行全方位优化，全力打造精品样机。近期经过克劳斯玛菲集团精益专家指导优化生产的GN-255型密炼机产品全新亮相，并在试车验收现场获得国外客户的充分肯定。这台GN-255型密炼机技术将作为公司精品样机技术在密炼机系列产品优化生产中推广，这将大大提升“益橡机”产品在国内外客户中的地位。

（李中宏）