

添加镍粉和二硼化锆防静电涂层的对比研究

贾云萍¹ 刘文言² 马向东³

(1 北京服装学院,北京 100029)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(3 中国矿业大学北京校区,北京 100083)

文 摘 对添加镍粉和二硼化锆涂层的导电性进行了对比试验,讨论了添加型防静电涂层的防静电机理。试验结果表明:添加型防静电涂层导电通路的形成是导电粒子的直接接触和隧道效应综合作用的结果。文中还推导了计算涂层中导电粒子间距的近似公式。

关键词 防静电涂层,导电填料,防静电机理,表面电阻率

Contrast Study of Antistatic Coating with Addition of Ni and ZrB₂ Powder

Jia Yunping¹ Liu Wenyan² Ma Xiangdong³

(1 Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029)

(2 Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

(3 China University of Mining & Technology, Beijing 100083)

Abstract The contrast experiments of electroconductivity are carried out for coating systems with the addition of different kinds of powders such as Ni and ZrB₂. Antistatic mechanisms of the antistatic coatings are studied systematically. The results show that the conductive paths are formed due to the direct contact of conductive particles and quantum tunnel effect. Simultaneously, the formula of calculating the distance between conductive particles in the coatings is deduced.

Key words Antistatic coating, Conductive filler, Antistatic mechanism, Surface conductivity

1 前言

防静电涂料是一种功能性涂料,它涂覆于物体表面,形成涂层,使物体具有一定的传导电流和消除积累电荷的能力。防静电涂层在分子材料和非金属复合材料的实际应用具有重要的意义。根据成膜物质是否具有导电性,防静电涂层可分为添加型和非添加型两种。成膜物本身是绝缘体,由于添加填料或助剂,使涂层具有防静电性,这种涂料所形成的涂层称为添加型防静电涂层^[1];成膜物本身具有导电性(多采用导电高分子材料做成膜物),不需添加防静电组分,此种涂料形成的涂层称为非添加型防静电涂层^[2]。非添加型防静电涂料由于合成较为

困难、成本高、性能不够理想,故目前使用很少。本文主要研究以镍粉和二硼化锆为导电填料的添加型防静电涂层。

添加型防静电涂层的防静电性受所选用的导电填料种类、用量及分布等多种因素的影响。进一步认识添加型防静电涂层的防静电机理,对于实际生产和研究工作具有重要的指导意义。

2 试验

2.1 主要仪器、设备

TN-100B型托盘式扭力天平,HC-TP11B-10型架盘天平;QZM-1型锥型磨;Z-0.2/10型单级风冷移动式空气压缩机;DJX-P-1型电极箱;1905A

收稿日期:2003-08-13;修回日期:2003-10-13

贾云萍,1974年出生,硕士,主要从事工程制图及CAD教学工作

宇航材料工艺 2004年 第1期

— 47 —

智能多用表(电阻测量范围: 2.0×10^7); MINITEST4000 型电子干膜测厚仪(测量范围: $0 \sim 400 \mu\text{m}$); HUS-5GB 型真空镀膜仪; LEO-1450 型扫描电镜。

2.2 方法

试验选取镍粉(600目)和二硼化锆(300目)做导电填料。将镍粉和二硼化锆分别按体积分数从 3%~12%与丙烯酸有机硅树脂混合,配制几种不同配方。经研磨分散后,按 GB/1736 标准^[2]制样并测试涂层表面电阻 R_s ,然后计算出各涂层表面电阻率 ρ_s 。得出导电填料体积分数与 ρ_s 的关系曲线,从宏观角度分析导电填料含量与涂层导电性的关系;再利用扫描电镜观察各试样的微观分布,从微观方面分析导电粒子间隙、分布与涂层导电性之间的关系,探讨防静电机理。并对涂层中导电粒子间距的计算公式作近似推导。

3 结果与讨论

3.1 涂层表面电阻率与导电填料体积分数的关系

图 1 为室温下镍粉和二硼化锆涂层体系 ρ_s 与导电填料体积分数之间的关系曲线。

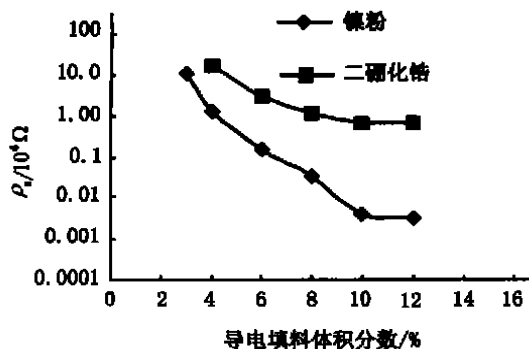


图 1 ρ_s 与导电填料体积分数的关系曲线

Fig. 1 Relation curves between coating surface conductivity(ρ_s) and volume fraction of conductive fillers

由图 1 可以看出,两种涂层体系的 ρ_s 均随导电填料体积分数的增加逐渐降低,即涂层的导电性随着导电填料的增加而增强。其关系曲线由两个变化区域组成:突变区和稳定区。在突变区中,涂层表面电阻率对导电填料含量变化非常敏感,导电填料很微小的改变就会导致电阻率的急剧变化(如导电填料体积分数从 3%增至 10%,镍粉涂层表面电阻率下降 4 个数量级);在稳定区内,涂层表面电阻率随导电填料体积分数的增大变化不大,即表面电阻率趋于稳定。

本试验中两种涂层体系均出现突变区,但镍粉涂层体系表面电阻率随导电填料体积分数的改变变化较快,当导电填料体积分数由 4%增加到 10%时,镍粉涂层表面电阻率由 10^4 下降到 10^1 ,变化达 3 个数量级;而二硼化锆涂层表面电阻率则由 10^5 下降到 10^4 附近,变化约为 1 个数量级。

另外,在导电填料体积分数相同时,镍粉涂层比二硼化锆涂层具有更好的导电性,如导电填料体积分数为 4%时,镍粉涂层表面电阻率为 10^4 左右,但二硼化锆涂层表面电阻率在 10^5 以上;导电填料体积分数为 12%时,镍粉涂层表面电阻率很小,小于 100;而二硼化锆涂层表面电阻率小于 10^4 ,其值要比镍粉涂层体系高得多。分析其原因有两种可能,一方面是由于镍粉本身导电性比二硼化锆好;另一方面是因为镍粉比二硼化锆颗粒细小,因而平均粒子间距小,故形成的导电网络质量较高,导电性较好。

由以上分析可知,在基体树脂确定的情况下,涂层表面电阻率的降低幅度和变化趋势主要取决于导电填料的种类和用量。镍粉作为金属类导电填料,由于其在结构性、比表面积和本身导电性等方面优于二硼化锆陶瓷粉,所以在含量相同的情况下,它能够比二硼化锆赋予涂层更好的导电性。

3.2 显微组织观察及防静电机理探讨

由图 2 可以看出,当导电填料体积分数为 2%时,镍粉粒子相距较远,基本上是断开的。由于绝缘树脂层较厚,隧道效应无法发挥作用,因此涂层不导电。当导电填料体积分数为 3%时,镍粉粒子间还存在较多的空隙(图 3),但此时涂层已具有一定的导电性。可见,导电通路的形成不是完全靠导电粒子的直接接触,而是直接接触和电性接触综合作用的结果。电性接触主要是由隧道效应引起的^[3~6]:即由于热振动引起电子在导电粒子间隙里迁移产生电子导通,或者由于导电粒子之间的高强电场产生发射电流,使电子越过间隙势垒而导电。随着导电填料体积分数的进一步增加,镍粉粒子的断续连接越来越多,粒子间距越来越小(图 4),隧道电流急剧增大。因此,宏观表现就是随着镍粉含量的增加,电阻率急剧下降,即进入图 1 中曲线的突变区;当导电填料体积分数达到 10%时,大多数镍粉粒子是相互接触的,有少量粒子间存在极薄的绝缘层[图 5(a)]。此时涂层已具有良好的导电性,说明连续的

导电通路已经形成,自由电子可在镍粉粒子之间自由移动,因而涂层表面电阻率很低。此后镍粉含量再增加,对导电通路的影响不大,故涂层表面电阻率趋于稳定,即进入图 1 中曲线的稳定区。

对比镍粉和二硼化锆涂层扫描电镜照片(图 4、图 5)可以看出,镍粉颗粒细小,而二硼化锆颗粒较大;在相同导电填料体积分数下,镍粉涂层体系形成的导电网链较密集,质量较好。

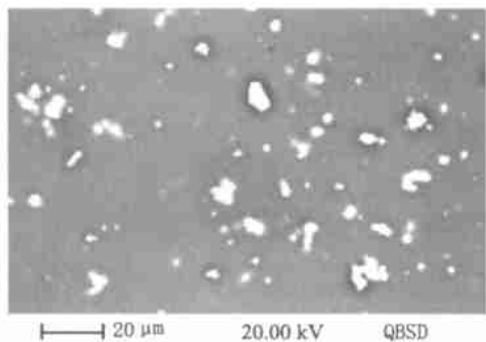


图 2 导电填料体积分数为 2% 时镍粉颗粒分布
Fig. 2 Distribution of nickel particles with 2% volume fraction of conductive fillers

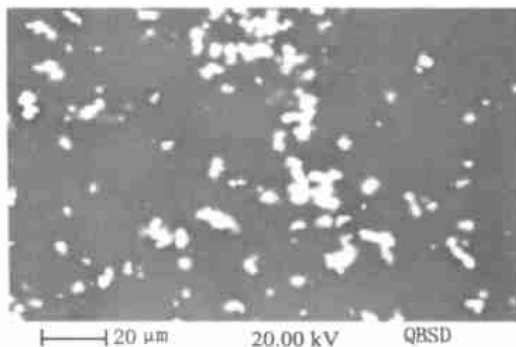
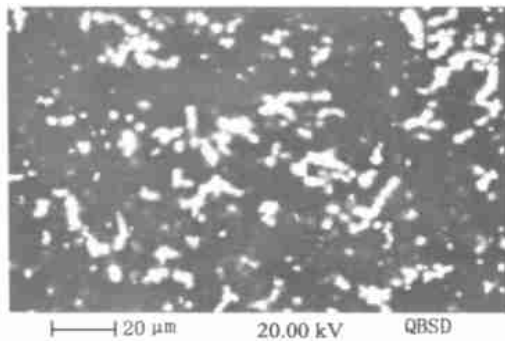
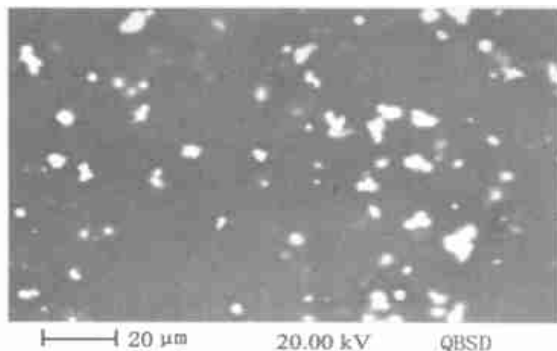


图 3 导电填料体积分数为 3% 时镍粉颗粒分布
Fig. 3 Distribution of nickel particles with 3% volume fraction of conductive fillers

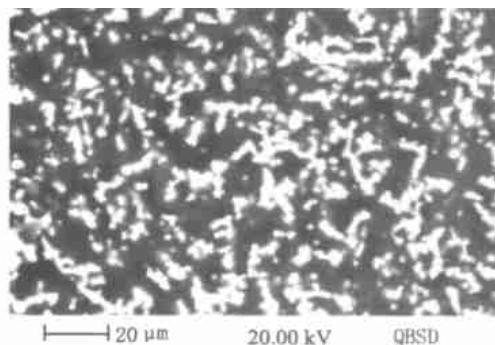


(a) 镍粉涂层

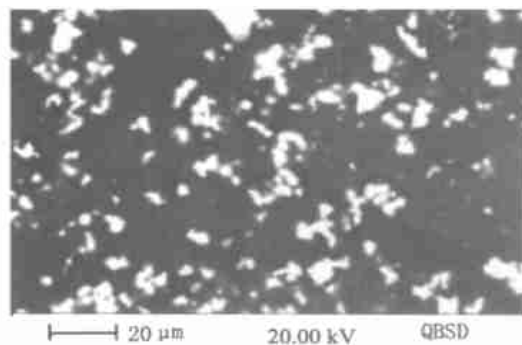


(b) 二硼化锆涂层

图 4 导电填料体积分数为 6% 时涂层导电粒子分布
Fig. 4 Distribution of coating conductive particles with 6% volume fraction of conductive fillers



(a) 镍粉涂层



(b) 二硼化锆涂层

图 5 导电填料体积分数为 10% 时涂层导电粒子分布
Fig. 5 Distribution of coating conductive particles with 10% volume fraction of conductive fillers

为进一步探讨涂层导电性与导电粒子大小、间距的关系,假设导电粒子为规则的球体,均匀分布在涂层中,取单位体积的涂层,导电粒子在其中所占体积分数 f 即为相应的导电填料在整个涂层中所占的体积分数(在本试验中即为导电填料体积分数)。

(下转第 58 页)

图3所示的热波图像。至于图3(b)热图背景区出现不均匀性(少数高温亮区域)现象,是由于该试样蒙皮较薄,表面温度场受蒙皮及界面胶层的不均匀性影响较大所致。

5 结论

(1) 采用有源红外热波无损检测方法检测铝蜂窝蒙皮结构或泡沫夹芯蒙皮结构复合材料的界面脱粘缺陷是可行的,检测效果清晰直观,缺陷评判准确可靠;检测速度快、效率高;检测结果可保存在计算机磁盘中,便于以后的分析处理。

(2) 引入多层平板热传导理论,通过抽象界面层的概念,建立了此类复合材料界面脱粘缺陷红外热波无损检测的理论数学模型,借助该模型可简单方便地分析检测热图。

参考文献

1 陈桂才. 三维编织碳/环氧复合材料的制备及体外吸湿行为的研究. 天津:天津大学硕士学位论文, 2002

2 王善元, 张汝光. 纤维增强复合材料. 上海:中国纺织大学出版社, 1998: 92

3 王震鸣, 杜善义, 张恒等. 复合材料及其结构的力学、设计、应用和评价第二册. 黑龙江:哈尔滨工业大学出版社, 1998: 120

4 王昌长, 李福琪. 电气设备的在线监测与故障诊断. 北京:清华大学出版社, 1996: 5

5 曾令可. 红外热像仪技术无损检测机理仿真研究. 激光与红外, 1996; 26 (2): 4

6 Jones T, Berger H. Thermographic detection of impact damage in graphite-epoxy composites. Materials Evaluation, 1992; 50 (12): 1 446

7 Inagaki T, Ishii T, Iwamoto T. On the NDT and E for the diagnosis of defects using infrared thermography. NDT and E International, 1999; 32 (5): 247

8 赵文, 王晓红, 唐继国等. 化工原理. 山东:石油大学出版社, 2001: 73

(编辑 任涛)

(上接第49页)

单个导电粒子体积 V_0 为:

$$V_0 = \frac{D^3}{6} \quad (1)$$

其中 D 为导电粒子直径。

单位体积涂层中所含导电粒子数 n 为:

$$n = \frac{f}{V_0} \quad (2)$$

则颗粒间距: $d = \frac{1}{\sqrt[3]{n}} - D$ (3)

将式(1)、式(2)代入式(3),即得出导电粒子间距计算公式如下:

$$d = \left[\frac{D^3}{6f} \right]^{1/3} - D \quad (4)$$

由以上公式可见,导电粒子粒径越小,间隙宽度也越小,从而形成连续导电通路的可能性越大,涂层导电性越好。这从微观方面解释了为什么在导电填料体积分数相同时,镍粉涂层比二硼化锆涂层具有更好的导电性。

4 结论

在基体树脂确定的情况下,涂层表面电阻率的变化主要取决于导电填料的种类和用量。不同导电填料混入绝缘性聚合物中,涂层的表面电阻率随导

电填料体积分数的变化规律大致相同。总体来讲,随导电填料体积分数的增加,表面电阻率下降。但不同导电填料,使涂层体系表面电阻率减小的幅度不同,这与导电粒子大小及本身的导电性有关。

添加型防静电涂层导电通路的形成,是导电粒子直接接触和隧道效应综合作用的结果。对常规导电粒子,粒径越细小,所得涂层导电性越好。

参考文献

1 刘国杰主编. 现代涂料工艺新技术. 中国轻工业出版社, 2000: 265 ~ 285

2 中国标准化出版社第二编辑室. 涂料与颜料标准汇编. 中国标准化出版社, 1997: 671 ~ 673

3 章明秋, 曾汉民. 导电高分子复合材料. 工程塑料应用, 1991; 19(2): 50

4 江家清. 高分子导电材料的新进展. 材料导报, 1992; 6(6): 54

5 Moffatt Dawne M, Runt James P, Arvind Halliyal. Metal oxide-polymer thermistors. J. of Mat. Sci., 1989; 24(2): 609

6 汤浩, 陈欣方, 罗云霞. 复合型导电高分子材料导电机理研究及电阻率计算. 高分子材料科学与工程, 1996; 12 (2): 1

(编辑 马晓艳)