

文章编号: 1006-4729(2005)02-0143-06

导电涂料研究进展^{*}

钟庆东¹, 杭建忠^{1, 2}, 张文涛², 施利毅², 袁理³, 郗希³

(1. 上海电力学院 能源与环境学院, 上海 200090

2 上海大学 化学系, 上海 200436

3 宝山钢铁股份有限公司, 上海 201900)

摘要: 综述了功能导电涂料的分类、导电性能的影响因素、掺杂导电机理及其涂料的用途。

关键词: 导电涂料; 导电机理; 进展

中图分类号: TQ630.1 文献标识码: A

Recent Progress of the Research on Conducting Organic Coatings

ZHONG Qing-dong¹, HANG Jian-zhong², ZHANG Wen-tao², SHI Li-yi², YUAN Li³, LIXI³

(1 School of Thermal Power & Environmental Engineering Shanghai University of Electric Power

Shanghai 200090 China; 2 Dept. of Chemistry Shanghai University Shanghai 200436 China;

3 Baosteel Co. Ltd., Shanghai 201900 China)

Abstract This paper reviews researches on the functional conducting organic coatings in recent years including their classification, effects on the conducting behaviour, mixture conducting mechanism and their application. Also the development of conducting organic coatings is discussed.

Key words: organic conducting coating; conducting mechanism; progress

导电涂料发展至今已约有半个多世纪的历史。作为导电使用的涂层, 电磁波屏蔽层和防静电涂层将有广阔的研究开发前景和日益增加的市场需求^[1], 其中防静电涂料是目前所有导电涂料中应用最为广泛的一类^[2]。国外已研制出含 Ag, Cu, N 等导电填料的导电涂料产品。我国在 20 世纪 90 年代开始对抗静电涂料进行研究, 先后开发出以碳系为主的 1900 型, WA929 型, H94 型等防静电涂料, 不仅杜绝了静电事故, 而且减轻了设备的

腐蚀^[3]。导电涂料按其组成及导电机理可分为两大类: 结构型(本征型)导电涂料和复合型(添加型)导电涂料, 目前实际应用较多的是复合型导电涂料。

1 导电涂料的基本结构

1.1 结构型(本征型)

其研究主要集中在以导电有机高分子作为树

收稿日期: 2005-04-12(特约稿)

作者简介: 钟庆东(1969-), 男, 博士后, 教授, 湖南临湘人, 主要从事电化学、材料腐蚀与防护、材料表面改性、新材料制备等研究工作。

基金项目: 由上海市科委纳米专项(0325nm063, 0452nm042)、上海市科委启明星计划(04QMX1451)、上海市教委优秀青年教师后备人选培养计划(03YQHB128)项目资助。

脂而制备的涂料方面.自1976年美国宾夕法尼亚大学的化学家 Macdiarmid首次发现掺杂后的聚乙炔(简称 PA)具有类似金属的导电性以后,人们对共轭聚合物的结构和认识不断深入和提高,新型交叉学科导电高分子领域诞生了.导电高分子是指具有共轭 π 键长链结构的高分子,经过化学或电化学掺杂后形成的材料^[4]. π 电子体系越大,则电子的离域性就越强,当共轭结构达到足够大的时候,化合物即可提供电子,从而能够导电.通过掺杂(对阴离子的 P型掺杂或对阳离子的 n型掺杂)在聚合物结构中引入易流动的载流子,使其沿着共轭聚合物链段的流动以及电荷在各链间的跃迁而起到导电的作用.从导电时载流子的种类来看,结构型导电高分子聚合物又被分为离子型和电子型两类.离子型导电高分子(Ionic conductive Polymer)通常又叫高分子固体电解质(Solid Polymer electrolytes,简称 SPE),其导电时的载流子主要是离子.电子型导电高分子(Electrically conductive Polymers)是指以共轭高分子为主体的导电高分子材料,导电的载流子是电子(或空穴).这类材料是目前世界上导电高分子材料研究开发的重点^[5].与传统导电材料相比较,导电高分子材料具有许多独特的性能.导电高分子可用作雷达吸波材料、电磁屏蔽材料、抗静电材料等,如聚乙炔、聚苯撑、聚吡咯、聚赛吩、聚苯胺等芳香单环、多环和杂环的共聚物或均聚物.其中,聚苯胺以其单体价格低廉,合成工艺简单,导电性能优良,空气中稳定性及热稳定性高等优点倍受人们的关注,已成为导电聚合物研究领域的前沿^[6].

目前,导电高分子用于导电涂料的制备方法大多集中在直接利用导电高分子作成膜树脂、导电高分子与其他树脂混合使用、导电高分子材料作为导电填料使用等方面.中科院长春应用化学研究所采用本征态的聚苯胺-脂肪族多元胺溶液作为环氧树脂混合固化剂,与其他混合剂在无溶剂的条件下获得一种新的船舶导电防腐涂料^[7];华南理工大学的许均等将聚苯乙烯磺酸掺杂的聚苯胺(PANI/PSSA)加入由TDI改性的PVA中搅拌,混合均匀,可制成电阻率达到 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 的水性导电涂料^[8].德国 Bayer公司的研究人员于1988年合成聚二氧乙基噻吩(PEDOT),并得到它和聚苯乙烯磺酸根阴离子(PSS)复合材

料的水溶液,在加入例如 N-甲基吡咯烷酮、聚乙二醇等不同的添加剂后,可以大幅度提高 PEDOT/PSS膜的导电性能,其表面电阻可以降低到 $10^3 \sim 10^6 \Omega$ 以下^[4,9].武汉理工大学张超灿、李曦、孙江勤等人以聚乙烯醇为树脂基体,通过乳液氧化聚合同步掺杂有机酸制备聚苯胺/聚乙烯醇复合乳液,得到的聚苯胺/聚乙烯醇复合膜中,当聚苯胺含量超过20%后,电导率趋向稳定,可达 2.3 S/m .总之,目前用于导电涂料中的导电高分子存在加工和涂装施工困难且价格昂贵等问题;在与其他树脂溶液聚合时,树脂会对导电高分子的结构产生影响,甚至破坏其共轭结构.因而目前只处于实验研究及小规模采用阶段,其性能还有待于检验^[8].

1.2 添加型(掺杂型)

添加型涂料是通过一定的工序,将导电的无机粒子或有机抗静电剂加入非导电树脂中,得到抗静电或导电涂料.

1.2.1 有机抗静电剂在涂料中的应用

有机抗静电剂可以分为阳离子型(铵盐及季铵盐)、阴离子型(烷基磺酸盐、烷基磷酸盐)、非离子型(高级脂肪酸及其多元醇脂)、两性型.抗静电剂用于涂料可以分为内加型和外覆型.外部抗静电剂是把抗静电剂以一定浓度溶于醇或醇-醇混合溶液中,对塑料等表面进行涂覆或浸渍,经干燥抗静电剂结合在制品表面,不会影响聚合物的加工性能和物理机械性能,但会因摩擦、洗涤或向聚合物内部迁移而逐步减少,因此,处理后抗静电效果难以持久.内部抗静电剂是在聚合物材料加工前或加工中加入的,其分子分散在聚合物分子之间,表面的抗静电剂损失后,能及时迁移到制品表面,使其保持比较持久的抗静电效果.但是,抗静电剂容易向外迁移造成流失,故抗静电性能不能持久.另外,受空气湿度和温度的影响很大,环境湿度越大,抗静电效果越好^[10].

1.2.2 碳系填料在涂料中的应用

碳系填料价格便宜,原料易得,对它的研究也比较成熟.碳系填料主要包括炭黑和石墨,按形状来划分,有粉体和纤维两大类.用作炭系导电涂料的导电填料主要有人造石墨、天然石墨、石墨纤维、碳纤维、高温煅烧石油焦、各种炭黑,以及碳化硅等.其中,应用最为广泛的是炭黑.一些高性能

的炭黑,如乙炔炭黑和炉法炭黑,其粒子链和网络易形成导电性配合体,因而导电性能较好.大量研究表明,炭黑粒子的尺寸越小,结构越复杂,炭黑粒子比表面积越大,表面活性基团越少,极性越强,所制备的导电复合材料的导电性就越好^[11].

除炭黑外,石墨也是常用导电填料之一.但其导电性能不如炭黑优良,而且加入量较大,对复合材料的成型工艺影响较大,但能提高材料的防腐蚀能力^[12].一般来说,炭系导电填料的粒子越小,涂料的导电性就越好,片状填料比球状填料的导电性要好.目前国内外炭系导电涂料的发展主要包括以下几方面:

(1)采用偶联热处理、化学接枝等方法对炭黑等炭素填料表面进行处理,从而提高其导电性;

(2)静电复印用炭粉的表面氟化;

(3)导电性粉末涂料用炭黑的表面处理^[13].

丛晓民、王鹏、杜志明等人以水性丙烯酸树脂为基料,石墨为导电填料,十二烷基磺酸钠为湿润分散剂,制备了一种水性导电涂料.乳液中,石墨含量在10%~15%时涂料的表面电阻率下降很快;在15%~30%时下降趋缓;低于30%时下降更慢,具有较好的导电性,对陶瓷表面具有良好的附着力,综合性能优良.这种水性导电涂料具有不污染环境,价格低廉等突出优点,属于环保型特种功能材料,在许多领域都有应用价值,具有广阔的发展前景^[1].高晓敏、刘际伟、刘永华以丙烯酸为成膜树脂,石墨为导电粉体,在配方中加入钛酸酯偶联剂、防沉剂及分散剂,采取相应的分散工艺制备了性能良好、涂膜质量较佳的复合型电磁屏蔽涂料.

碳纳米管具有很好的导电性,同时又拥有较大的长径比,因而很适合做导电填料,相对于其他金属颗粒和石墨颗粒,用很少的量就能形成导电网络,且其密度比金属颗粒小得多,不易因重力的作用而聚沉.自1991年被日本NEC的电镜专家饭岛(Iijima)教授首先发现以来,这种纳米尺寸的炭质管状物就引起了全球物理、化学和材料等科学界的广泛兴趣^[14].近年来国内外对碳纳米管作为新型材料用于制备导电涂料都有所报道.冯永成、瞿美臻等利用碳纳米管的特性将其作为导电介质加入到涂料中.碳纳米管含量为0.5%~8%时,涂料处于抗静电区域;碳纳米管含量大于8%时,涂料处于导电区域.并研究了碳纳

米管的管径、长径比、分散度,以及用量对导电涂料导电性的影响,指出碳纳米管作为导电涂料的导电介质时,其管径越小,所制得的导电涂料导电性越好.认为碳纳米管是导电涂料的最佳导电介质^[2].

1.2.3 金属系填料在涂料中的应用

1948年,美国公布了银和环氧树脂制成的导电胶的专利,之后金属系填料的导电涂料迅速发展.20世纪50年代,日本开始生产银系及炭系导电涂料;60年代,美英相继开始研制导电涂料;80年代,日本又开发出镍系和铜系抗静电涂料;90年代,日本开发出重防护鳞片状抗静电涂料.

目前,金属系涂料用导电填料主要集中在Au、Cu、Ni以及铁合金等导电填料上.Au是导电性能最好的金属,所以在导电的涂料和胶浆中多半采用银粉,而且由于银粒子有高塑性和高抗氧化性,对高温水分以及对其他的配合材料具有较高的稳定性,进而相互形成牢固的接触.通常采用粒径为0.1~3.0 μm 的高分散球形银粒,有些时候也可采用鳞片状银粉或者两者混合的银粉.但是,由于Au的价格高,故其应用受到限制,主要用于军工等特殊领域.前苏联利用金属粉末填料制备导电涂料,作为宇航电子材料中导电塑料和导电弹性体密封件的一个组份.Cu的导电性能仅次于Au,Cu的导电性和价格均优于Ni不存在银粉在涂层中发生“银迁移”而影响涂层性能的问题,常用于导电涂料的制备中.闫军、崔海萍等研制了一种以环氧树脂为基料的铜系导电涂料,铜粉含量为70%~75%,固化剂用量为20%,偶联剂含量为2%时,导电涂料的综合性能较好,涂层体积电阻率为 $0.12 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 稳定性好^[15].但是铜粉在空气中极易氧化而在其表面生成绝缘性氧化物,导致铜系导电涂料导电性降低.

为防止铜粉在涂料制备和固化干燥过程中的氧化,目前主要采用以下3种技术:一是用缓蚀剂处理,包括有机酸、有机钛;二是采用较不活泼的金属表面进行镀覆铜粉,如Ag和Al等;三是采用还原剂处理^[16].钟莲云、吴伯麟、贺立勇等人采用化学合成法在片状铜粉表面镀银得到包覆效果良好的镀银层,具有工艺简单、成本低的特点^[17].林硕等采用硅烷偶联剂对铜粉进行处理,使导电涂料的电阻率降低一个数量级,并且经500h的耐候性实验,电阻率保持稳定.红外光谱(FTIR)

表明,偶联剂可以和铜粉表面以氢键、共价键结合,形成一层保护膜以防止铜粉氧化.实验也证明偶联剂对铜粉的氧化有明显的抑制作用^[18].

N的导电性也较好,但其在涂料中容易发生迁移^[19],可能导致导电性下降,性能不稳定.在我国N是稀有金属,价格贵,故其应用受到材料来源的限制.

金属填料相对而言都具有良好的导电性,所以制备的导电涂料的电阻率比较低,用于要求比较高的场合,而且金属的密度都比较大,容易沉降.

近年来,国外正致力于发展复合型导电填料,这种导电填料以一种价廉、质轻的材料(如玻璃、云母、石墨等)作为基底或芯材,在其表面包覆一层或几层化学稳定性好耐腐蚀性强、电导率高的导电物质(如Ag、Ni、Cu等)而得到复合材料.目前导电云母以其比重小、导电性好、有光泽、颜色可调等优点而受到各国的重视,导电云母可获得永久的导电性.目前这一类粉体被称为复合导电粉体,已被应用于导电涂料中.

1.2.4 金属氧化物导电粉体在涂料中的应用

掺锡二氧化锡(Antimony-Doped in Oxide,简称ATO)是一种新型的多功能透明抗静电及导电材料.ATO透明抗静电薄膜材料与传统的透明抗静电材料相比具有明显的优势.首先,ATO薄膜在可见光范围内光透射性高,具有导电性能,在许多应用条件下,对制品的颜色和透明度都能达到要求;其次,ATO透明导电膜有良好的化学稳定性、热稳定性及耐候性,与基材的附着性好,机械强度高^[20],且不受气候和使用环境的限制,所以越来越受到重视.德国、法国、日本在20世纪90年代开始研制这类产品,目前在我国还只是刚刚起步.以SnO、ZrO为代表的这一类粉体,其比重小,在空气中性能稳定,颜色浅,导电性能好,装饰效果好,故受到青睐.其中,以掺杂Sb或In的ZrO应用最为广泛.掺杂SnO₂、ZrO、InO的涂层由于在可见光区的高透射性、高电导性能,以及在红外区域的高散射性,仍然吸引人们广泛的注意,并广泛应用于电子、光学仪器和飞行器的加热装置等方面^[21].日本的Y. Ishihara等人利用颗粒排列技术把纳米ATO等颗粒添加入涂层中制备得到抗反光双层涂膜,底涂层含有ATO和贵金属等颗粒,面涂层主要含有SiO₂,通过改变底涂层成

分可变动涂层电阻 $10^3 \sim 10^7 \text{ Ohm/m}^2$ ^[22].

1.3 掺杂型导电机理

高分子复合导电材料的导电机理较复杂,一般可以分为导电回路如何形成及回路形成后如何导电两个方面.导电涂层与导电填料添加量有直接的关系.大量的研究试验表明,当复合体系中导电填料的含量增加到某一临界含量时,体系的电阻率急剧降低,电阻率——导电填料含量曲线上出现一个狭窄的突变区域,在此区域内,导电填料含量的任何细微变化都会导致电阻率的显著改变.

目前,关于高分子复合导电涂料的导电机理主要有以下3种.

(1)无限网链理论 Rueche等人提出无限网链理论,认为当涂膜中导电粉体的含量达到一定值(逾渗阈值)^[23]的时候,开始形成三维网状结构,形成导电通道,发生逾渗现象,此时涂层的电阻率突降,从而使聚合物变成半导体、导体.

(2)隧道效应机理 导电粒子加入树脂中后,不可能达到多相均匀分布,因此总有部分导电粒子可以相互接触形成链状导电通道,使复合材料得以导电.而另一部分导电粒子则以孤立粒子或小聚集体形式分布在绝缘的树脂基体中,如果这些孤立粒子或小聚集体之间只隔着很薄的树脂层,当外场强较小时,由于热振动而被激活的电子就可以越过树脂界面层而跃迁到相邻的导电粒子上,形成较大的隧道电流,该现象称之为隧道效应.

(3)场致发射机理 一部分导电粒子以孤立粒子或小聚集体形式分布在绝缘的树脂基体中,如果这些孤立粒子或小聚集体之间相距很近,中间只隔着很薄的树脂层,当导电粒子间的内部电场很强的时候,电子将有很大的几率飞越树脂界面层而跃迁到邻近的导电粒子上产生场致发射电流,树脂界面层起着内部分布电容的作用.

导电材料导电的结果是这3种机理相互竞争的结果.有时候把后两种机理合称为跃迁机理,条件是填料间的树脂隔层不能太厚,几个Å到10nm左右即可.

热力学理论着重于树脂基体与导电填料之间的界面效应对掺合体系中导电回路形成的很大影响.认为在导电涂料制备过程中导电填料粒子的

自由表面变成湿润的界面, 在基体与填料之间形成了界面, 界面能的过剩使得导电填料有一个临界含量, 宏观表现电阻率的下降^[24]。

2 影响导电性能的因素

2.1 导电粉体

(1) 粒径 抗静电涂料中导电粉体的粒径越小, 在相同含量的情况下, 在涂膜中形成的网链层数目就越多, 而且网眼细小, 导电性能就越好, 但是也要考虑粉体粒径对分散性的影响。

(2) 粉体的表面性质 导电填料在涂料中的凝聚力主要来自于氢键、范德华力等作用力。当导电填料的溶解度参数大时, 填料的凝聚力主要是氢键、范德华力, 这样不利于涂料的再分散。当填料的溶解度参数小, 凝聚力主要来自于范德华力, 分散和再分散较好。从涂料的导电性看, 填料的溶解度参数偏离树脂以及溶剂的溶解度参数时, 它们的相容性差, 填料容易从涂料中析出形成导电网络结构, 对提高导电率有利。但是, 此时由于涂料的分散性和再分散性差, 涂料的物理、化学性能较低。为了使涂料在导电的情况下具有较好的物理化学性能, 在偏离树脂和溶剂的溶解度参数值的同时, 导电填料的溶解度参数越小越好^[25]。

(3) 导电粉体的种类和用量会直接影响涂料的导电性能, 是最主要的影响因素。另外, 颗粒的形状等因素对导电性能也有一定影响^[26]。

2.2 树脂

对于结构型导电涂料, 导电高分子树脂 π 电子体系长, 电导率就大。从国内外专利看, 掺杂型导电涂料用树脂主要集中在环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯和聚脂等方面, 根据使用要求的不同, 所用的树脂也不同, 主要考虑树脂的溶解度参数要与导电粉体的溶解度参数相匹配, 还有树脂本身体积电阻率、耐化学性能、耐溶剂等因素。不同有机树脂电性能及其化学性能的关系见表 1。

表 1 不同有机树脂电性能及其化学性能的关系

名称	体积电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$	耐化学性能	耐溶剂性能
聚丙烯酸	$10^{14} \sim 10^{16}$	中等	较差
聚氨酯	$10^{14} \sim 10^{15}$	优	优
饱和聚酯	$10^{13} \sim 10^{15}$	优	优
环氧树脂	$10^{14} \sim 10^{16}$	优	优

树脂的分子量过小, 涂膜的强度低; 分子量过高, 柔韧性降低, 脆性增强, 而且导电微粒之间隔膜增大, 从而使涂膜的电阻升高。

2.3 溶剂

(1) 溶解度参数 溶剂的溶解度参数应该与树脂的溶解度参数相一致, 这样可以很好地溶解树脂, 防止树脂过早析出, 避免电阻升高。

(2) 挥发性 挥发性是涂料用溶剂的另一个重要特性, 它是决定漆膜干燥速度的重要因素, 并且直接影响涂膜的形成及最终质量。该性能与溶剂本身的蒸汽压、沸点、分子量、分子结构有关, 与外部的温度、表面积、表面空气流动, 以及湿度有关, 此外还受到与树脂分子之间吸引力的影响。针对不同的底材, 涂料溶剂挥发的速度要求不同, 因此所用的混合溶剂不同沸点的组分也要根据情况适当调节。

(3) 溶剂用量 其用量的多少直接影响涂料的导电性能, 用量太少不能很好地溶解树脂, 所得涂料性能受到很大影响; 用量太多则会降低固含量, 黏度也会降低, 造成体系中的粉体沉降, 粉体分散的不均匀则直接降低导电性能。另外, 还要注意溶剂的极性与分散剂溶剂化链的极性相一致, 不但能较好地舒展分散剂的溶剂化链, 形成很好的空间位阻, 也有利于粉体颗粒的分散和体系的稳定。

2.4 研磨时间

研磨是为了更好地均匀分散导电粉体, 一定时间的研磨把部分团聚的粉体颗粒打碎、分离, 使得涂膜保持一定的细度, 对涂层的遮盖率、导电网络的形成, 以及其他性能都有一定的影响。但是研磨时间太长, 会使导电粉体在涂料中分散得太均匀反而不利于形成电流通道, 而且过长的研磨有可能破坏粉体的结构, 影响宏观上的导电性。

此外, 导电粉体的形状、分散等助剂都会影响导电效果。

3 导电涂料的应用

导电涂料的应用范围比较广泛, 主要有以下几个方面。

3.1 电磁屏蔽

电磁干扰已经成为一种社会公害, 为了防止

电磁波辐射造成的干扰与泄漏,采用导电涂料作为电磁屏蔽材料是一种主要的解决方法.电磁屏蔽涂料的制备主要集中在树脂体系内加入金属粉体、金属氧化物等导电粉体掺杂方法上.北京工业大学毛倩瑾、于彩霞、周美玲等人利用化学镀法在铜粉体上沉积金属银层,获得了具有更优良导电性的 Cu/Ag 复合电磁屏蔽涂层^[27].中国工程物理研究院刘继伟、高晓敏、刘金诚等在丙烯酸树脂中加入石墨粉,制备了在低频和高频范围内均有良好屏蔽效果的导电涂料,具有良好的应用价值^[28].四川大学吴行、陈家钊、涂铭旌等用 N 作为导电粉体掺杂在丙烯酸体系中,单烷氧钛酸酯为偶联剂,制备得到屏蔽效能 $9 \sim 1.3 \text{ GHz SE}$ 大于等于 35 dB 的具有较好屏蔽性能的导电涂料^[29].

3.2 抗静电

静电危害遍及石油、煤炭、化工、纺织、造纸、印刷、电子等许多工业领域,因此需要对高分子等绝缘物质进行防静电处理.常用的防静电处理方法主要有3种:一是抗静电剂与高分子绝缘物质混炼;二是在高分子材料表面涂敷一层有机抗静电剂;三是在高分子绝缘物质表面涂敷抗静电涂料.第3种方法被广泛使用.

关于抗静电涂料的制备与应用国内外许多文献都有所报道.一般来说,当高聚物的电阻率小于 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 时,即可达到抗静电要求.所谓的抗静电材料是指表面电阻在 $10^5 \sim 10^{10} \Omega$ 或体积电阻率在 $10^8 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 或静电衰减半衰期小于 2 s 的材料.吴六六等利用纳米掺锡氧化锡 (ATO)加入聚酰胺、丙烯酸树脂中, ATO 导电填料的临界体积浓度 (CPVC)约为 23% ,当 PVC 大于 23% 后,所得涂膜的导电性能较好^[30].本实验室利用超细 SnO 掺杂锡包覆的钛白作为导电粉体研制的抗静电涂料,其表面电阻达到 $10^6 \Omega$ 具有优良的抗静电性能及良好的耐腐蚀性能.此外,导电涂料还可以用于制成印刷电路板,充当电极,作为半导体涂料用于线圈、电线及电缆,利用它的导电功能可以将电能转化为热能用于汽车、飞机、轮船的防雾、防结冰.

此外,在彩钢板领域导电涂料也有广泛的应用前景,有待进一步深入研究.

参考文献:

- [1] 丛晓民,王鹏,杜志明.水性丙烯酸/石墨导电涂料[J].涂料工业,2004,34(6):20~23.
- [2] 冯永成,瞿美臻,周国民等.碳纳米管在导电涂料中的应用研究-(I)碳纳米管对导电涂料导电性的影响[J].高分子材料科学与工程,2004,20(2):133~139.
- [3] 史政海,张群安.浅色复合导电涂料[J].中国涂料,2004,19(7):30~32.
- [4] 申亮,徐景坤,洪啸吟.导电高分子在抗静电领域中的应用[J].中国皮革,2004,33(13):40~43.
- [5] 付东升,张康助,张强.导电高分子材料研究进展[J].现代塑料加工应用,2004,16(1):55~59.
- [6] 谷亚新,刘运学,范兆荣等.导电聚苯胺/聚甲基丙烯酸甲酯复合膜的合成及特征[J].沈阳建筑工程学院学报(自然科学版),2004,20(3):196~199.
- [7] 张金勇,李季,王献红等.导电聚苯胺无溶剂防腐涂料的制备方法[P].中国专利:98116978.1998-07-30.
- [8] 许均,曾幸荣.导电涂料开发现状及新方法探讨[J].合成材料老化与应用,2003,32(4):40~45.
- [9] Louwet Frank. 3,4-Alkylenedioxy-thiophene Copolymer[P].欧洲专利:1323763.2003-07-02.
- [10] 李燕云,尹振晏,朱严谨.抗静电剂综述[J].北京石油化工学院学报,2003,11(1):28~33.
- [11] 熊传溪,闻荻江.聚合物基导电复合材料的导电机理[J].玻璃钢/复合材料,1998,5:36~38.
- [12] 龚文化,曾黎明.聚合物基导电复合材料研究进展[J].化工新型材料,2002,30(4):38~40.
- [13] 涂川俊,夏金童,张文皓.炭系导电涂料的研究进展[J].炭素技术,2004,23(3):31~36.
- [14] A Jovan PM. Nanotubes from Carbon[J]. Chem Rev, 1999,99(7):1787~1799.
- [15] 闫军,崔海萍,杜仕国等.环氧-铜粉体系导电涂料的制备工艺[J].材料保护,2003,36(10):30~31.
- [16] 李正莉,刘祥章,王焯军.导电涂料用铜粉抗氧化处理研究[J].涂料工业,2004,34(1):16~18.
- [17] 钟莲云,吴伯麟,贺立勇.导电涂料用片状镀银铜粉的研制[J].涂料工业,2003,33(9):12~15.
- [18] 林硕,吴年强,李志章.偶联剂对铜系复合涂料导电稳定性的影响[J].复合材料学报,1999,16(4):44~49.
- [19] Sherman R D, Middleman L M, Jacobs S M. Electron Transport Processes in Conductor-filled Polymers[J]. Polymer Engineering and Science, 1983,23(1):36~46.
- [20] Mishra K C, Johnson K H, Schmidt P C. Comparative Study of the Electronic Structure of Titanium Dioxide and Strontium Titanate[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1993,54(2):237~246.
- [21] Bisht H, Eun H T, Mehrens A et al. Comparison of Spray Pyrolyzed FIQ, ATO and ITO Coatings for Flat and Bent

(下转第160页)

监测期间,入炉煤的含硫量均不太稳定,这是市场所供的煤的含硫量不稳定造成的。

表 6 监测期间入炉煤硫份监测结果统计

监测日期	频次/次	含硫量/%	监测日期	频次/次	含硫量/%
第 1 天	1	0.740	第 2 天	1	0.766
	2	0.993		2	0.753
	3	1.047		3	0.762
	4	0.822		4	0.746
	5	1.025		5	0.794

3 环境因素监测结果分析

该脱硫装置 SO_2 的平均脱硫效率为 96.5%, SO_2 浓度从脱硫前的 $1.621 \sim 2.098 \text{ mg/m}^3$ 减至脱硫后的 $38 \sim 80 \text{ mg/m}^3$, 排放量从脱硫前的 $1.110 \sim 1.403 \text{ kg/h}$ 减至脱硫后的 $28 \sim 55 \text{ kg/h}$, SO_2 排放浓度、排放量、去除率均低于执行标准及参照标准规定的标准值,脱硫效果明显。

该脱硫装置烟尘去除率平均为 94.9%, 烟尘浓度从脱硫前的 $216.8 \sim 554.6 \text{ mg/m}^3$ 降到脱硫后的 $11.5 \sim 19.8 \text{ mg/m}^3$, 排放量从脱硫前的 $159.9 \sim 368.8 \text{ kg/h}$ 下降到脱硫后的 $8.4 \sim 13.6 \text{ kg/h}$ 烟尘排放浓度、排放量、去除率均低于执行

标准及参照标准规定的标准值,除尘效果明显。

4 结束语

环评批复要求沙角 A 电厂 300 MW 机组烟气脱硫装置的脱硫效率为 90%, 验收监测期间实际脱硫效率为 95.1% ~ 98.0%, 达到环评批复要求。

脱硫副产品(脱硫石膏)按已确定的方案进行综合利用,由广东某公司收购,用于生产墙板。验收监测期间石灰石平均耗量为 $3.50 \sim 4.10 \text{ t/h}$, 石膏平均产生量为 $6.25 \sim 7.30 \text{ t/h}$ 。

沙角 A 电厂 300 MW 机组脱硫系统运行良好,脱硫效果明显,达到了脱硫除尘的目的;脱硫废水大部分循环使用,并使脱硫石膏得到了综合利用,从而减少了二次污染,达到了环评批复的要求,以及主合同中脱硫装置对环境影响的指标要求。

参考文献:

- [1] 王均. 300 MW 机组的石灰石-石膏湿法脱硫装置[J]. 华东电力, 2004, 32(9): 45-46.
- [2] 杨颢. 二氧化硫减排技术与烟气脱硫工程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [3] 郝吉明. 燃煤二氧化硫污染控制技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

(上接第 148 页)

- Glass Substrates J. Thin Solid Films 1999, 351(1~2): 109~114.
- [22] Ishihara Y, Hira T, Sakurai C, et al. Applications of the Particle Ordering Technique for Conductive Anti-reflection Films J. Thin Solid Films 2002, 411(1): 50~55.
 - [23] 张雄伟, 黄锐. 高分子复合导电材料及其应用发展趋势[J]. 功能材料, 1994, 25(6): 492~499.
 - [24] 吕月仙. 导电涂料的导电机理[J]. 华北工学院学报, 1998, 19(4): 329~332.
 - [25] 张南哲, 许素莲. 聚合物复合导电材料的导电机理[J]. 长春光学精密机械学院学报, 1995, 18(4): 25~31.
 - [26] 高恭, 赵久宏. 导电涂料[J]. 涂料工业, 1990, (5): 41~43.
 - [27] 毛倩瑾, 于彩霞, 周美玲. Cu/Ag 复合电磁屏蔽涂料的研究[J]. 涂料工业, 2004, 34(4): 8~10.
 - [28] 刘继伟, 高晓敏, 刘金诚. 导电石墨/丙烯酸系电磁屏蔽涂料的研制[J]. 涂料工业, 1998, 28(10): 5~7.
 - [29] 吴行, 陈家钊, 涂铭旌. 电磁屏蔽涂料镍填料的表面偶联处理研究[J]. 功能材料, 2000, 31(3): 262~264.
 - [30] 吴六六, 陈国建, 吴秋芳, 等. 含纳米 ATO 透明抗静电涂料的研究[J]. 涂料工业, 2004, 34(2): 13~16.