

水性丙烯酸树脂/银导电油墨的制备及表征

闫 奇 刘 伟 齐胜利 田国峰 武德珍 吴战鹏*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 采用液相化学还原法,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、硝酸银(AgNO_3)及水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)制备银纳米粒子;以丙烯酸树脂/丙烯酸乳液为粘接料,将纳米银粉加入并辅以其他填料,制备水性导电油墨;最后将导电油墨涂覆在聚对苯二甲酸类(PET)薄膜表面成型。对银纳米粒子和油墨进行了X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)及扫描电子显微镜(SEM)等表征,研究了纳米银粉的添加量和热处理温度等对油墨导电性能和界面结合力的影响,结果表明:当纳米银粉质量分数为64.0%,热处理温度为150℃时,薄膜表面电阻达到 $0.9 \Omega/\square$,导电油墨与聚对苯二甲酸类(PET)基体的附着力达到美国材料与试验协会(ASTM) 5B级,并具有良好的耐湿和耐温性。

关键词: 银;导电油墨;表面电阻;附着力

中图分类号: TQ050

引 言

近年来,将导电油墨涂覆在柔性的聚合物薄膜表面的成型技术已在无线射频识别、印制线路板、电子屏显示器、传感器、太阳能电池及薄膜开关等领域得到了广泛的应用^[1-4]。目前应用于印制电子行业的导电油墨主要是填充型导电油墨,所用的导电填料多为金属或无机填料,如金、银、锗、石墨、氧化锡等,其中,金属银以良好的导电性、稳定性而应用最多。导电油墨中粘接料树脂通常选用环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯和丙烯酸树脂等。近期,环保型水性导电油墨是导电油墨发展的趋势,水性丙烯酸酯类因其热稳定性、抗氧化性良好,黏度低和粘接性能好等优点,成为导电油墨中良好的粘接剂。在柔性聚合物基体薄膜中,聚对苯二甲酸类(PET)塑料薄膜以其优异的透光性能、耐候性和优异的力学性能,而成为优选的聚合物基底材料。

本文首先以水合肼为还原剂制备了银纳米粒子,并以其为导电填料,以水性丙烯酸树脂/丙烯酸乳液基体为粘接料制备了水性导电油墨,将该水性导电油墨刮涂在柔性透明的PET薄膜表面上,对油墨与PET界面间的附着力以及影响导电涂层性能

的各种因素进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 实验原料

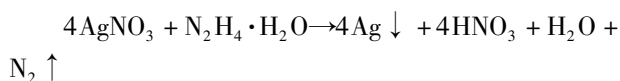
硝酸银(AgNO_3),分析纯,天津市光复科技发展有限公司;水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),分析纯,汕头市西陇化工有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;无水乙醇,分析纯,北京化工厂;乙醇胺($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$)、丙烯酸树脂和丙烯酸乳液,工业级,东莞市佳景印刷材料有限公司。

1.1.2 实验仪器

XRD-2000 X射线衍射仪,日本 Rigaku 公司;H-800 透射电子显微镜,S-4700 扫描电子显微镜,日本日立公司;HD-10 测厚仪,上海化工机械四厂;RTS-8 数字式四探针测试仪,上海麦聚瑞电子仪器有限公司。

1.2 纳米银粉的制备

在室温条件下将 AgNO_3 溶于去离子水中, AgNO_3 浓度为 0.60 mol/L , 加入表面活性剂 PVP, $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3) = 1:1$, 超声 5 min 后得到氧化性的混合溶液。将 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加到去离子水中制备浓度为 0.60 mol/L 的水合肼溶液,作为还原性溶液。在 55°C 恒温磁力搅拌作用下,以每 min30 滴的滴加速度将 AgNO_3 水溶液滴加至还原性的水合肼溶液中,其化学反应方程式为



收稿日期: 2012-04-24

基金项目: 国家自然科学基金(50973006)

第一作者: 男,1986 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: wuzp@mail.buct.edu.cn

滴加结束后,继续反应 60 min,得到黄绿色液体样品。离心分离后用无水乙醇冲洗,重复此操作 3 次。离心条件:转速 9500 r/min,每次时间 20 min,将下层离心产物部分取出在真空干燥箱中(0.1 MPa, 50 ℃)干燥 3 h,得到粉体样品;另一部分溶于无水乙醇分散形成溶液样品^[5]。

1.3 水性丙烯酸树脂/银导电油墨的制备

将丙烯酸树脂、丙烯酸乳液、去离子水、消泡剂以及润滑剂,按照质量比为 40:50:5:2:3 的比例混合制备水性油墨。称取一定量的纳米银粉,加入到水性油墨中,加入少量慢干剂(C_2H_7NO)后,研磨一段时间,得到水性丙烯酸树脂/银导电油墨,通过改变纳米银粉含量,制得一系列不同配比的导电油墨。

1.4 导电油墨的性能测试

导电性 将 1.3 节中制备的导电油墨用涂膜器均匀涂覆在 PET 薄膜上,在 50 ℃ 干燥箱中烘干 1 h,随后将膜在 90、100、110、120、130、140 和 150 ℃ 下各热处理 60 min,用四探针测试仪测量每个薄膜的表面电阻。

粘接性 将涂覆到 PET 薄膜表面的水性丙烯酸树脂/银导电油墨经干燥和热处理后,参照 GB/T9286—98,通过划格实验表征涂膜的附着力:选用刀片间距为 1 mm 的刀具,以均匀的压力割划试片;将刀具旋转 90°,在所划的切口上重复以上操作,使其形成方格阵图形;用软毛刷刷图形的两对角线,前后各刷 5 次;实验在试片的 3 个不同位置上完成,同时记录划格损坏的结果。

耐温性 将热处理后的导电薄膜(纳米银质量分数为 64.0%)静置在 80 ℃ 干燥烘箱中烘烤不同时间,观察涂层表面在长时间高温条件下,是否出现裂纹或脱落现象,并用四探针测试仪测量涂膜的表面电阻。

耐湿性 参照 GB/T1733—93,使用浸水试验法测定导电薄膜的耐湿性能。在烧杯中加入(23 ± 2) ℃ 的去离子水,将热处理后的导电薄膜浸泡于水中不同时间后,将样条取出,用滤纸吸干,观察试样是否有失光、变色、起泡、起皱或脱落现象,并用四探针测试仪测量涂膜的表面电阻。

2 结果与讨论

2.1 纳米银粉的晶态结构和微观形貌分析

2.1.1 晶态结构

图 1 是粉末状产品的 XRD 图谱。标准单质银

的谱图在 2θ 为 38.120°、44.306°、64.454°、77.411° 和 81.555° 处存在吸收峰,而实验所得产品在 2θ 为 38.061°、44.241°、64.381°、77.359° 和 81.519° 处有 5 个明显的吸收峰,峰的位置和强度均与单质银标准谱图的衍射峰完全相符,分别对应于立方晶系银的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面,说明产品为立方晶系的单质银。该曲线衍射峰尖锐,表明产品结晶性能良好。由 XRD 谱图并结合 Scherrer 公式^[5],计算晶粒的平均尺寸大小为 28.69 nm,与实验制得的银纳米黄绿色水溶液的宏观特征颜色相符^[6],这说明 PVP 和超声振荡在纳米银粒子的生成过程中起到了重要的稳定和分散作用,而后续的干燥作用并未造成银纳米粒子聚集。

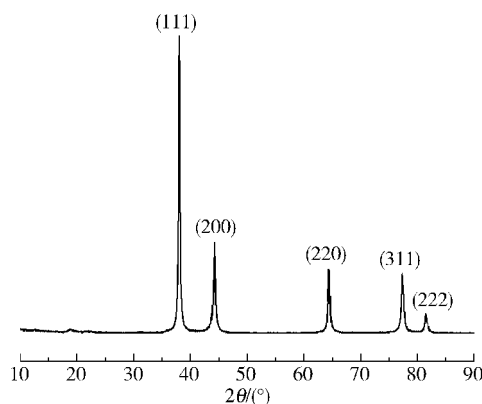


图 1 银纳米粒子的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of the silver nanoparticles

2.1.2 微观形貌

对 1.2 节中制备的粉体样品和溶液样品分别进行 SEM 和 TEM 分析,结果如图 2 所示。

图 2(a)是纳米银粉的 SEM 图,可以看出,银粒子呈球形或类球形,粒度均匀,粒径约为 30 ~ 50 nm 左右,与 XRD 测试结果相符。从 TEM 图(图 2(b))可以看出,银纳米颗粒分散较为均匀,从银纳米粒子的放大 TEM 照片还可以看出,其外围被一层保护剂所包覆,有效地防止了银粒子之间的聚集。

2.2 导电油墨研磨时间的确定

将纳米银粉、水性油墨和乙醇胺(C_2H_7NO)充分混合后,将其分成 3 等份,分别研磨 10、20 和 30 min,得到 3 种导电油墨后,分别涂覆在 PET 薄膜上,经干燥、热处理和电阻测量后,研究研磨时间和热处理温度等对导电油墨导电性能的影响,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,增加研磨时间有助于改善导

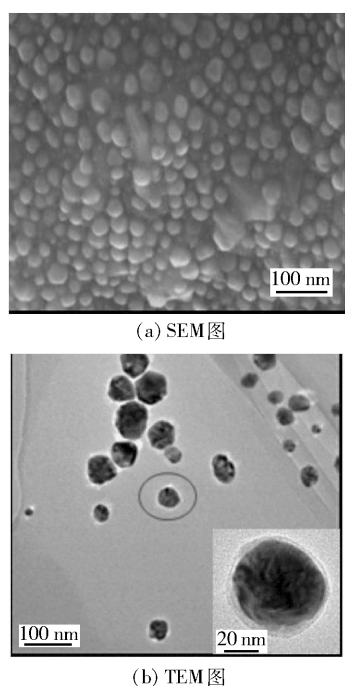


图2 银纳米粒子的微观形貌图

Fig. 2 SEM images of the silver nanoparticles

电油墨的导电性能,说明延长时间有助于加强纳米银粉在油墨高分子基体的分散;以 30 min 左右为较佳研磨时间。而进一步延长研磨时间(如研磨 40 min)会造成体系中溶剂挥发较多,导致油墨成膜性

表1 不同银纳米粒子含量和热处理温度对导电油墨导电性能的影响

Table 1 The effects of silver nanoparticle content and thermal treatment temperature on the electrical conductivity of the conductive inks

银的质量 分数/%	表面电阻/($\Omega \cdot \square^{-1}$)						
	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C	150 °C
20.0	11675.0	4655.0	3222.0	2069.0	698.8	670.2	533.4
35.0	1509.4	1254.0	1000.6	876.0	670.2	615.7	512.3
50.0	410.9	393.8	348.9	329.5	237.6	204.9	132.1
60.0	247.1	242.9	207.8	181.3	135.5	75.7	70.2
64.0	220.8	189.7	89.0	56.3	9.92	3.1	0.9

由表1可以看出,随着纳米银粉含量和热处理温度的增加,导电油墨的表面电阻呈逐渐降低的趋势。当处理温度为 150 °C 和银质量分数为 64.0% 时,油墨的表面电阻值最低,达到 0.9 Ω/\square 。这是由于金属的熔点与金属颗粒的粒径有关,在较低的温度下,不利于油墨中部分纳米银粒子的合并与聚集,形成的导电通路不通畅;随着温度升高,油墨中大部分纳米银粉合并和聚集,形成连续的导电银层。

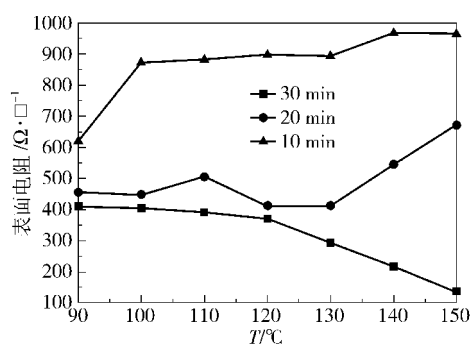


图3 不同研磨时间下制备的导电油墨的导电性能

Fig. 3 The electrical conductivity of the conductive inks prepared with different grinding time

变差,不利于涂膜。从图3还可以看出,提高热处理温度有利于提高导电油墨的导电性能,这主要是由于升高温度促进了银纳米粒子的合并与聚集,有利于形成连续的导电银层。

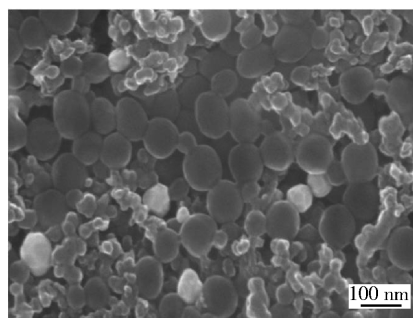
2.3 纳米银含量及热处理温度对导电油墨性能的影响

2.3.1 导电性

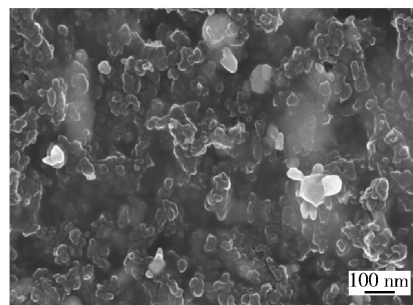
增加导电油墨中纳米银粉的质量分数,依次为 20.0%、35.0%、50.0%、60.0% 和 64.0%,将研磨后的导电油墨涂覆在 PET 薄膜上,经干燥和热处理 30 min 后,用四探针测试仪测量导电薄膜的表面电阻,结果如表1所示。

图4给出了银质量分数为 64.0% 的导电油墨涂覆在 PET 薄膜表面,分别经过 90 °C 和 150 °C 保温 30 min 热处理后的 SEM 照片。可以看出,经 90 °C 热处理的油墨中的银纳米粒子分散较为均匀和紧密,但粒子间存在一定的间隙,因此薄膜的电阻较大,方块电阻为 220.8 Ω/\square ;而 150 °C 热处理后,这种热作用导致银纳米粒子在聚合物涂层出现表面合并与聚集现象,并在油墨涂层表面形成连续的银层(图4

(b)), 此时的复合薄膜的电阻较低, 方块电阻仅为 $0.9 \Omega/\square$ 左右。这种加热“退火”促使银纳米粒子合并的方法, 可以有效地提高聚合物表面金属化复合薄膜的导电性能^[7]。



(a) 90 °C 保温 30 min



(b) 150 °C 保温 30 min

图 4 不同热处理温度下制得的导电油墨涂层的 SEM 图

Fig. 4 SEM micrographs of the conductive inks treated at different temperatures

2.3.2 粘接性

增加导电油墨中纳米银粉的质量分数, 依次为 46.5%、51.2%、64.0% 和 64.8%, 经涂膜并热处理后, 进行划格试验, 结果如表 2 所示。

表 2 不同银含量导电涂层的粘结性能

Table 2 Adhesion properties of the conductive coatings with different silver contents

银的质量分数/%	ASTM 等级
46.5	5B
51.2	5B
64.0	5B
64.8	4B

当纳米银粉质量分数为 46.5%、51.2% 及 64.0% 时, 涂层附着力很强, 达到 ASTM 等级 5B 级, 当质量分数为 64.8% 时, 显示涂层附着力下降, 为 ASTM 等级 4B 级。表明当纳米银粉填充量过高时, 由于粘接料组分的降低而导致油墨与 PET 薄膜的附着力降低。

2.4 导电油墨涂层的耐温及耐湿性

将热处理后的导电薄膜置于 80 °C 烘箱中烘烤 24、48、72、96 和 120 h 后取样, 发现涂层表面形貌稳定, 无裂纹或脱落现象。经测试, 其表面电阻未发生变化, 表明该导电油墨具有很好的耐温性。

将测试样条浸于 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的去离子水中, 分别于 24、48、72、96 和 120 h 后取样, 发现涂膜表面形貌稳定, 无失光、变色、起泡、起皱或脱落现象。干燥涂层薄膜样品后, 测其表面电阻未发生变化, 表明该导电油墨具有很好的耐湿性。

3 结论

(1) 在 AgNO_3 初始浓度为 0.60 mol/L , $n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}):n(\text{AgNO}_3) = 1:1$, $n(\text{PVP}):n(\text{AgNO}_3) = 1:1$, 反应温度为 55°C , 反应时间 60 min 的条件下, 制备了粒径为 30 nm 左右且分布均匀, 分散性好的球形纳米银粉。

(2) 以水性丙烯酸树脂为粘接料的导电油墨, 纳米银粉的最佳填充质量分数为 64.0%, 最佳热处理温度为 150°C 。

(3) 制备的导电涂层, 表面电阻达到 $0.9 \Omega/\square$, 且与 PET 薄膜具有良好的粘接性能, 达到 ASTM 等级 5B 级, 具有较高的耐湿和耐温性能。

参考文献:

- [1] Kim D, Moon J. Highly conductive ink jet printed films of nanosilver particles for printable electronics[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(11): J30-J33.
 - [2] Nakashima H, Higgins M J, O'Connell C, et al. Liquid deposition patterning of conducting polymer ink onto hard and soft flexible substrates via dip-pen nanolithography[J]. Langmuir, 2012, 28: 804-811.
 - [3] Jha H, Kikuchi T, Sakairi M, et al. Aluminum microstructures on anodic alumina for aluminum wiring boards[J]. Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(3): 774-777.
 - [4] Wu J T, Hsu S L C, Tsai M H, et al. Conductive silver patterns via ethylene glycol vapor reduction of ink-jet printed silver nitrate tracks on polyimide substrate[J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 5913-5917.
 - [5] 樊新, 黄可龙, 刘素琴, 等. 化学还原法制备纳米银粒子及其表征[J]. 功能材料, 2007, 38(6): 996-999.
- Fan X, Huang K L, Liu S Q, et al. Preparation and

- characteristic of silver nanoparticles by chemical reduction [J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(6): 996–999. (in Chinese)
- [6] 贾慧颖. 银纳米粒子的制备、表征及其表面增强拉曼散射活性研究[D]. 长春: 吉林大学, 2006.
- Jia H Y. Synthesis, characterization of SERS active silver nanoparticles[D]. Changchun: Jilin University, 2006.
- (in Chinese)
- [7] Wu Z P, Wu D Z, Yang W T, et al. Preparation of highly reflective and conductive metallized polyimide films through surface modification: processing, morphology and properties[J]. Journal of Material Chemistry, 2006, 16: 310–316.

Preparation and characterization of acrylic resin/silver water-based conductive inks

YAN Qi LIU Wei QI ShengLi TIAN GuoFeng WU DeZhen WU ZhanPeng

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Acrylic resin/silver conductive inks have been prepared using synthesis of silver nanoparticles via a Ag-NO₃ aqueous solution as a precursor and poly (vinylpyrrolidone) (PVP) as the capping agent. The resulting silver nanoparticles as conductive fillers were mixed with acrylic resin/acrylic emulsion as a bonding agent to form conductive inks. The silver nanoparticles and conductive inks were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. When the silver nanoparticle content was about 64.0% and sintering temperature was 150 °C, the surface electrical resistance of the ink was 0.9 Ω/□. Cross-cutting tests showed that adhesion between the ink and polyethylene terephthalate (PET) films reached ASTM 5B. In addition, the conductive inks showed good wet resistance and thermostability.

Key words: silver; conductive inks; surface electrical resistance; adhesion property