

氟碳树脂基碳浆导电油墨的制备及性能研究

陈 华¹ 马永胜¹ 杨建群²

(1.广州科技职业技术学院,广州 510550;2.广州旭川合成材料有限公司,广州 510550)

摘 要 以氟碳树脂为基体,炭黑和石墨烯为导电填料,加上适量的助剂,共混制备了一种新型导电油墨并测试其导电性能和力学性能。借助电阻测试、万能试验机力学测试、铅笔硬度测试等分析手段,探讨了炭黑和石墨烯导电填料的添加量对导电油墨导电性能和力学性能的影响。结果表明:当炭黑和石墨烯用量分别为 10%(wt,质量分数,下同)和 7%时的混合导电填料制备的氟碳树脂基碳浆导电油墨性能最优,体积电阻率为 $0.28\Omega\cdot\text{cm}$;当炭黑和石墨烯用量分别为 10%和 5%时,导电油墨材料的力学性能最好,拉伸强度达到 14.3MPa,断裂伸长率达为 192.7%。

关键词 导电油墨,氟碳树脂,石墨烯,炭黑,导电性能,力学性能

Study on the preparation and property of conductive ink used fluorocarbon resin/carbon

Chen Hua¹ Ma Yongsheng¹ Yang Jianqun²

(1.Guangzhou Vocational College of Science and Technology,Guangzhou 510550;

2.Guangzhou Hetrun Chemical Co.,Ltd.,Guangzhou 510550)

Abstract Fluorocarbon resin was used as matrix, carbon black and graphene as conductive filler, a proper amount of additives then was added, after mixture, a new type of conductive ink was made. Also its electrical conductivity and mechanical property were tested. With the aid of resistance test, mechanical test of universal testing machine, pencil hardness test and other analytical methods, the effects of adding carbon black and graphene conductive filler on the conductive and mechanical properties were discussed. The results showed that when the used carbon black and graphene were 10% and 7%, the performance of conductive ink used fluorocarbon resin prepared by mixed conductive filler achieved the optimal. Volume resistivity was $0.28\Omega\cdot\text{cm}$. When the carbon black and graphite were 10% and 5%, the ink had the best mechanical property, the tensile strength was 14.3MPa, the elongation after fracture was 192.7%.

Key words conductive ink, fluorocarbon resin, graphene, carbon black, electrical conductivity, mechanical property

导电油墨作为印制电子技术中使用的关键电子材料,在薄膜开关、柔性印制电路、电磁屏蔽、电位器和无线射频识别系统(RFID)等电子行业中的应用日益增多,其应用优势受到了人们的广泛关注,因其可观的市场前景,吸引了许多国家大公司投资^[1]。导电油墨一般由导电填料、粘结剂、添加剂和溶剂等组分构成^[2]。根据导电填料种类的不同,可分为金属系油墨、碳系油墨和金属氧化物系油墨等^[3]。其中碳浆油墨与其他金属系导电油墨相比,具有良好的导电性和较低的阻抗,并且具有加工性能好、质轻、成本低、韧性较好和附着力好等特点^[4]。前人已

经对炭黑和石墨等碳系作为填料的导电复合材料进行了较多研究^[5-11],随着碳系家族中一种新兴材料石墨烯的出现,因其具有良好的电化学性能和力学性能而备受关注^[12-16]。另外,导电油墨起源于导电涂料,而在导电涂料领域,氟碳树脂以其优异的耐候性、耐腐蚀性、耐热性和耐化学品性等特点,已经成为国内外研究学者的研究重点^[17-18]。目前以氟碳树脂为基体,炭黑和石墨烯为导电填料,制备导电性能优良的导电油墨尚未报道。因此,本研究以氟碳树脂为粘结剂,炭黑和石墨烯为导电填料,制备低成本、导电优良的氟碳树脂基碳浆导电油墨,并探讨了导电

基金项目:广州科技职业技术学院自然科学基金重点项目(2016ZR01);广州科技职业技术学院包装印刷新材料科研创新团队项目(2017TD02)

作者简介:陈华(1981-),男,硕士,副教授,主要研究方向为印刷工艺、设备与材料。

填料含量对导电油墨导电性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

氟碳树脂(K型树脂);炭黑(EC300J);石墨烯粉末(片层平均厚度:2nm,固定碳:99.5%);乙酸丁酯(分析纯);甲基异丁酮的混合溶剂(分析纯);润湿分散剂(UOSPERSE FA-196);消泡剂磷酸三丁脂(分析纯);偶联剂酞酸丁酯(分析纯);其他助剂。

1.2 试样制备

在烧杯中加入一定比例的乙酸丁酯和甲基异丁酮的混合溶剂、氟碳树脂和分散剂,按照实验设计比例分别把不同质量分数的炭黑和石墨烯粉体填料分多次加入烧杯中,得到不同组分的碳浆共混体系,然后分别加入适量的消泡剂(磷酸三丁脂)、偶联剂(酞酸丁酯),最后加入氟碳树脂固化剂等其他助剂,均匀搅拌,并将制备好的导电油墨超声分散处理2h(过程中带有机机械搅拌),即得导电油墨试样。将制备好的导电油墨在干燥常温的条件下,均匀涂布在聚酯薄膜上,加热固化后得到的样品备用。

1.3 测试与表征

采用高绝缘电阻测量仪(万用表 ZC36 型)测定导电油墨的电阻率;采用电子万能材料试验机(INSTRON-3369 型)测试样品拉伸强度和断裂伸长率;根据铅笔硬度测试标准 GB/T 6739—1996 进行样品硬度测试。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯含量对导电油墨导电性的影响

取不同含量石墨烯作为导电填料来研究导电油墨中石墨烯含量对其电阻率的影响规律,结果见图1。

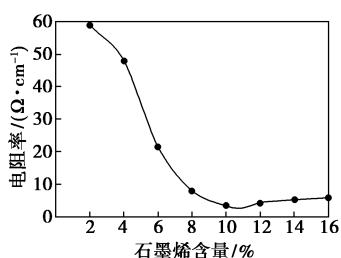


图1 石墨烯含量对导电油墨电阻率的影响

由图可知,随着石墨烯含量的增加,固化后导电油墨的电阻率先急剧减小,当石墨烯含量达到8%后,其电阻率缓慢降低,在11%时其电阻率达到最

低值后有所回升。导电油墨的电阻率逐渐降低,其原因是当石墨烯导电填料含量逐渐增加,氟碳树脂中导电粒子的间距逐渐变小,形成链状导电通道的几率增加,进而导电粒子相互接触形成致密的导电网络,此时导电油墨的导电机理由“隧道效应”学说逐渐变为“导电通道”学说^[19-20]。当石墨烯填充量达到8%后,新增加的导电填料粒子主要渗透到已形成的导电网络结构中,对比较完整的导电网络通道的贡献减弱,因此电阻率降低的较为缓慢。在石墨烯含量达到11%时导电粒子间形成最为致密的导电网络,导电油墨的导电性达到极限,电阻率最低。在石墨烯含量超过11%后,其电阻率有所回升,这是因为此时导电油墨中导电粒子含量过高,氟碳树脂粘结剂相对较少,导电粒子不能充分粘接并收缩到相互接触的程度,导致导电粒子间距增加,以及导电粒子间发生团聚现象,电阻率也随之增大,导电油墨的导电性变小。

2.2 炭黑含量对导电油墨导电性的影响

取不同含量的炭黑作为导电填料来研究导电油墨中炭黑含量对其电阻率的影响规律,结果见图2。

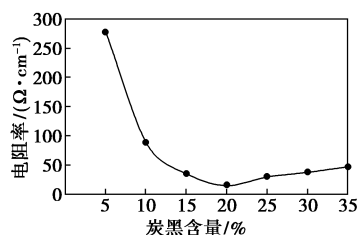


图2 炭黑含量对导电油墨电阻率的影响

由图可知,当炭黑含量较低时,炭黑在导电油墨中的分布比较稀疏,导电粒子间距较大,形成链状导电通道的几率较小,不能构成完整的导电网络,对应的电阻就很高。随着炭黑含量的增加电阻率急剧下降,炭黑含量达到10%以后下降趋势减缓,并在20%位置达到最低点,继续增大炭黑含量,导电油墨的电阻率有所回升。对比图1可知,石墨烯含量相对要少,并且电阻率也更低些。这主要是因为炭黑导电填料黏度大,界面作用强,分散性差,以及炭黑孔隙较多,容易吸附碳原子以外的H、O等杂质原子得到饱和,阻碍了碳原子间的正常连接,不易形成导电网络,故需要增加炭黑填充量才能形成比较完整的导电网络链。在炭黑含量增加到20%时,导电粒子间形成最为致密的导电网络,通过“隧道效应”导电,导电油墨电阻率达到最低。当继续增加炭黑含量,填充体系黏度较大,分散性差,氟碳树脂粘结剂

不能将导电粒子充分连接,电阻率也随之增大,影响了导电性。

2.3 混合碳浆导电填料对导电油墨导电性的影响

导电填料的性能及含量决定了最终形成导电网络的好坏,而导电网络的好坏直接决定了导电油墨最终的导电性。石墨烯碳浆导电油墨虽然综合导电性能良好,但是石墨烯导电填料成本较高,而且其片层状结构不稳定,易发生团聚,不利于导电粒子间的接触,故不宜单独作导电填料使用;炭黑虽然导电性好、物化性能稳定,但在实际操作中存在黏度高、加工困难、高填充量下聚合物的原有性能损失较大等问题^[21]。考虑到两者的局限性,结合前面单组分实验结果,选用石墨烯和炭黑混合填料作为导电填料进行实验。固定炭黑含量为 10%,取石墨烯含量为 1%~10%来研究混合填料含量对导电油墨样品电阻率的影响规律,结果见图 3。

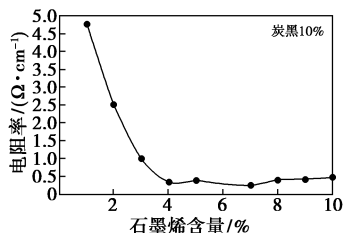


图 3 混合填料中石墨烯含量对导电油墨电阻率的影响

由图可知,在炭黑导电填料含量固定为 10%的条件下,随着石墨烯含量的增加,表现出与单组分填料相类似的导电行为,并且导电油墨涂层干燥后电阻率逐渐降低,石墨烯含量为 7%时油墨的导电性最好,此时的电阻值为 $0.28\Omega\cdot\text{cm}$ 。结合图 1 和图 2 可知,混合填料的电阻率较单组分填料的电阻率要低,从石墨烯与炭黑结构差异上来考虑,可以认为炭黑填料导电粒子很好地附着在石墨烯片层之间,混合碳浆导电填料紧密接触形成完整的导电网络,炭黑充当导电网络的节点,导电网络由原来单一的面接触变为点-点接触和点-面接触,变相增加了导电油墨中导电网络通道的数量,辅助完善了单一组分的导电网络,同时氟碳树脂容易与炭黑表面枝接,形成聚合型导体,在导电油墨成膜过程中起到桥联作用,因此整体上大大提高了油墨的导电性和电阻稳定性。

2.4 铅笔硬度和外观分析

硬度测试采用铅笔硬度法按 GB/T 6739—1996 进行,测试结果见表 1。

表 1 不同配比混合填料对导电油墨铅笔硬度和外观的影响

样品		铅笔硬度	外观
炭黑含量 / %	石墨烯含量 / %		
10	1	1H	微弱裂纹
10	2	2H	平整
10	3	3H	平整
10	4	3H	平整
10	5	4H	平整
10	6	4H	平整
10	7	4H	平整
10	8	3H	平整
10	9	3H	平整
10	10	2H	橘皮

由表可知,随着混合填料含量的增加,导电油墨膜层趋于平整,样品的铅笔硬度也随着填料含量的增多而变大,这是因为增加导电填料添加量提高了氟碳树脂基体间的粘结力,导电填料和树脂基体两者之间形成了物理缠结。当继续增加混合导电填料含量,样品的铅笔硬度开始下降,外观形貌也随之出现橘皮状,这是因为石墨烯具有纳米颗粒共同的特性,容易聚集,当导电填料过多时,油墨膜中由于氟碳树脂基体含量变少,导电填料不能充分地粘合在一起,而是团聚形成大颗粒状,使得这两项指标变得越来越差。

2.5 导电油墨固化物的力学性能分析

不同配比混合填料对导电油墨拉伸强度和断裂伸长率的影响见图 4,其中炭黑导电填料含量固定为 10%。由图可知,随着混合导电填料的增加,干燥固化后的氟碳树脂基碳浆导电油墨的拉伸强度和断裂伸长率先升高后降低,当混合碳浆导电填料含量为 15%(即炭黑含量为 10%,石墨烯含量为 5%)时,其拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值,分别为 14.3MPa 和 192.7% 。这是由于随着混合碳浆导电填料含量的增加,炭黑填料粒子很好地附着在石墨烯片层之间,导电填料颗粒表面接枝的聚合物与氟碳树脂基体有较好的相容性,混合填料的分散性好,填料粒子粒径小,与氟树脂基体复合后产生很强的界面作用,同时氢键作用点也增加,有效提高了裂纹延伸所需的断裂功,阻止了裂纹增长。当混合导电填料中石墨烯的含量达到 5%后继续添加石墨烯,由于导电填料颗粒比表面积大、形状各异,其表面积积累了大量的正负电荷,这些带电粒子极不稳定,为了趋于稳定,相互吸引,造成导电粉体在氟碳树脂基体

中团聚加剧,最终会引起导电油墨干燥固化后的拉伸强度和断裂伸长率逐渐降低。

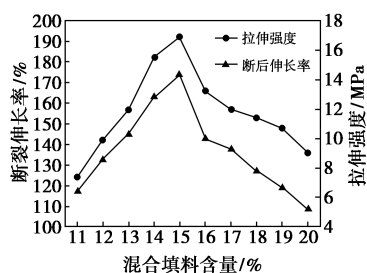


图4 混合碳浆导电填料对比对导电油墨力学性能的影响

3 结论

以氟碳树脂为基体,炭黑和石墨烯为导电填料,分别制备了单组分填料和混合填料的导电油墨。结果表明,炭黑和石墨烯混合填料制备的导电油墨具有更优异的导电性能,当炭黑和石墨烯用量分别为10%和7%时,获得的最小电阻率为 $0.28\Omega\cdot\text{cm}$;当混合填料中炭黑和石墨烯用量分别为10%和5%时,材料的拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值,分别为14.3MPa和192.7%,铅笔硬度和外观两项指标也达到最佳。该氟碳树脂基导电油墨具有印制电子和微电子等领域的应用前景。

参考文献

- [1] 何为,杨颖,王守绪,等.导电油墨制备技术及应用进展[J].材料导报,2009,23(11):30-33.
- [2] 张毅冲,马文石,郑辉.三元氯醋树脂/环氧基导电油墨的制备及性能[J].复合材料学报,2016,33(9):1964-1972.
- [3] 闫奇.水性丙烯酸树脂/银导电油墨的制备及其微结构与性能研究[D].北京:北京化工大学,2012.
- [4] 杨小健,何为,王守绪,等.石墨/环氧树脂导电油墨复合材料的制备及性能研究[J].材料导报,2011,25(10):20-23.
- [5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306

(5296):666-669.

- [6] Enriquez E, Fernandez J F. Highly conductive coatings of carbon black/silica composites obtained by a sol-gel process[J]. Carbon, 2012, 50(12):4409-4417.
- [7] Cuartero M, del Rio J S, Blondeau P, et al. Rubber-based substrates modified with carbon nanotubes inks to build flexible electrochemical sensors[J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 827:95-102.
- [8] 陈雷,于洁.导电油墨的制备与性能研究[J].化学与生物工程, 2008, 25(7):25-27.
- [9] 罗桂莲,李恒,魏彤,等.纳米石墨片/炭黑/氯醋树脂复合导电膜的制备及性能研究[J].涂料工业,2009,39(12):32-39.
- [10] 张翼,齐暑华,段国晨,等.纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电电压敏胶的制备研究[J].航空材料学报,2011,31(6):62-67.
- [11] 王望,郭彦峰,孙振峰.碳系导电油墨填料的研究进展[J].化工进展,2015,34(12):4259-4264.
- [12] Noël A, Faucheu J, Rieu M, et al. Tunable architecture for flexible and highly conductive graphene-polymer composites[J]. Composites Science and Technology, 2014(95):82-88.
- [13] Xu Y F, Hennig I, Freyberg D. Inkjet-printed energy storage device using graphene/polyaniline inks[J]. Journal of Power Sources, 2014, 248:483-488.
- [14] 杜彦,季铁正,张教强,等.石墨烯/高密度聚乙烯导电复合材料的制备与表征[J].航空材料学报,2013,33(1):68-71.
- [15] 高源,陈国华.聚合物/石墨烯复合材料制备研究新进展及其产业化现状[J].高分子学报,2014(10):1314-1327.
- [16] 石小梅,徐长妍,姬安.石墨烯导电油墨的研究进展[J].包装工程,2015,36(23):17-23.
- [17] 李许枝,周艺,徐松,等. CTAB改性石墨/氟碳导电涂层的制备及性能研究[J].电力科学与技术学报,2015,30(2):121-124.
- [18] 黄俊俊,张斗彪,黄宏志,等.氟碳树脂基导电涂料的制备及其性能研究[J].材料导报,2015,29(7):16-20.
- [19] 张华东.导电型粉末涂料原理及进展[J].涂料涂装与电镀, 2005, 3(6):24-26.
- [20] 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[J].高分子材料科学与工程,1996,12(2):2-8.
- [21] 杨小健,何为,王守绪,等.石墨/炭黑/改性树脂导电复合材料的电学性能研究[J].化工新型材料,2012,40(2):20-23.

收稿日期:2017-03-15

(上接第69页)

- [3] 张洁,李美江.有机硅高分子及其应用[M].北京:化学工业出版社,2004,14-16.
- [4] 刘瑞云.环氧改性硅油的合成与应用[J].染整技术,2009,31(8):34-36.
- [5] 赵莹,崔晴晴,李同国,等.三端环氧改性硅油的制备及表征[J].化工新型材料,2015,43(12):140-142.
- [6] Feng S Y, Cui M Z. Study of polysiloxanes containing epoxy groups synthesis and characterization of polysiloxanes containing 3-(2,3-epoxypropoxy) propyl groups[J]. Reactive & Functional Polymers, 2000, 45(2):79-83.
- [7] 韩江凌,李会录,杨庆浩,等.聚硅氧烷改性环氧树脂研究[J].现代塑料加工应用,2013,25(5):1-4.
- [8] 张志毅,崔言云,牛慧军,等.环氧硅油改性聚氨酯弹性体的制

备与表征[J].聚氨酯工业,2011,26(2):34-36.

- [9] Hou S S, Chung Y P, Chan C K, et al. Function and performance of silicone copolymer. Part IV. Curing behavior and characterization of epoxy-siloxane copolymers blended with diglycidyl ether of bisphenol-A[J]. Polymer, 2000, 41(10):3263-3272.
- [10] 黄良仙,安秋凤,杨刚,等.环氧改性硅油的制备与表征及应用进展[J].日用化学工业,2007,37(3):189-192.
- [11] 佟哲.端环氧基硅油环氧值测定方法的探讨[J].有机硅材料, 2012, 26(4):258-261.
- [12] 黄英,张瑛,余云照,等.用于高性能碳纤维制造的纺丝油剂的研究[C].北京:中国力学学会,2006.

收稿日期:2017-03-15

修稿日期:2018-04-18