

铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶的制备及性能研究

王月祥 张贵恩 王晓明 李彦奎

(中国电子科技集团公司第三十三研究所,太原 030032)

摘 要 以 107 硅橡胶和甲基乙烯基硅树脂为原料制备了有机硅压敏胶,傅里叶变换红外光谱分析表明反应生成物具有典型的甲基聚硅氧烷结构;采用有机溶剂化学镀法制备出铝镀银微珠,采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、能谱分析仪对铝镀银微珠及铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶的形貌、微观结构及元素含量进行分析和测试,结果表明铝镀银微珠表面被致密银层包覆且银质量分数大于 95%,铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶与导电橡胶板具有有效电连接。电性能与力学性能测试结果表明,当铝镀银微珠体积分数为 5% 时,铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶综合性能最优。

关键词 有机硅压敏胶,铝镀银微珠,导电压敏胶,导电性

Synthesis and property of Al-Ag microballoon/silicone conductive pressure-sensitive adhesive

Wang Yuexiang Zhang Guien Wang Xiaoming Li Yankui

(The 33 Research Institute of China Electronic Technology Group Corporation, Taiyuan 030032)

Abstract The silicone pressure sensitive adhesive was prepared with 107 silicone rubber and MQ silicone resin as raw materials. Fourier transmission infrared (FT-IR) test showed that the products were typical structure of methyl polysiloxane. The Al-Ag microballoon was prepared by organic solvent chemical plating. The structure of Al-Ag microballoon and conductive adhesive were characterized through scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffractometer (XRD). Results shown that the dense silver layer was coated on the surface of the Al microspheres, and the content of silver was about 95%. Between conductive pressure-sensitive adhesive and conductive rubber plate were effective electrical connection. Results of the electrical and mechanical properties test shown that when the content of the Al-Ag microballoon was 5%, the comprehensive performance was the best.

Key words silicone pressure sensitive adhesive, Al-Ag microballoon, conductive pressure sensitive adhesive, electrical conductivity

硅橡胶既具有无机高分子的耐热性,又具有有机高分子的柔顺性,独特的耐高低温性能使其在国防尖端科技领域得到广泛的研究和应用^[1]。以硅橡胶为基材,加入导电填料制备的复合型导电橡胶,具备成型性好、导电性能可调、耐高低温、耐老化等优点^[2]。基于上述优点,导电橡胶在军工、电子、医疗等领域得到广泛应用^[3]。常用的导电填料主要包括炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管等碳系材料,以及银粉、镍粉、铜粉等金属粉体^[4-5]。为了便于安装、拆卸及应用于特殊部位,需在导电橡胶制品一侧涂覆导电压敏胶。有机硅压敏胶具有耐高低温性能,且对高能和低能表面材料具有良好粘附性^[6]。本研究以

自制有机硅压敏胶和铝镀银微珠为主要原料,制备了铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶并研究了其电性能和力学性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

甲基乙烯基硅树脂(M/Q=0.8, M 为单官能团 Si—O 单元, Q 为四官能团 Si—O 单元), 相对分子质量 $20 \times 10^4 \sim 21 \times 10^4$, 中蓝晨光化工研究院; 107 硅橡胶(黏度 $2 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$), 中蓝晨光化工研究院; 二丁基二月桂酸锡, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲苯, 分析纯, 天津大学化学试剂厂; 硝酸银

(AgNO_3)、葡萄糖、二甲基亚砷、三乙醇胺、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;铝粉,工业级,江苏天元金属粉末有限公司。

电动搅拌器(FJ2000型),上海艾科科学仪器有限公司;电子天平(XB224-S型),上海精密仪器仪表有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9023A型),苏州江东精密仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, AVATAR370DTGS型),美国 Thermo Nicolet 公司;扫描电子显微镜(SEM, 6390A型),日本岛津公司;能谱仪(EDS, GENESIS型),美国伊克达斯公司;X射线衍射仪(XRD, 3015升级型),日本理学株式会社;数字万用表(F15B型),上海精密仪器仪表有限公司;微机控制电子拉力试验机(WDW-50E型),济南天华检测设备有限公司。

1.2 导电压敏胶的制备

1.2.1 有机硅压敏胶的制备

按一定质量比将 107 硅橡胶和甲基乙烯基硅树脂加入带有电动搅拌器、回流冷凝管的三口烧瓶中,再加入适量甲苯,室温下匀速搅拌 15min 使两者充分混合;再滴加催化剂二丁基二月桂酸锡,升温至 100°C 反应 4h,得到有机硅压敏胶。产品外观为无色透明液体,固体质量分数为 50%,黏度为 $8000 \sim 10000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

1.2.2 铝镀银微珠的制备

将 300mL 无水乙醇、200mL 二甲基亚砷、4g AgNO_3 、5g 葡萄糖置于烧杯中,搅拌均匀;再将少量铝粉置于 NaOH 溶液中腐蚀 5min,用乙醇清洗后加入上述混合液中;最后使用分液漏斗将 50g 三乙醇胺溶液缓慢逐滴加入混合液中,同时加热烧杯,使混合液于 60°C 反应 30min;反应结束后,水洗、真空干燥,得到铝镀银微珠粉末。

1.2.3 铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶的制备

将一定量有机硅压敏胶溶解在适量甲苯溶液中,然后加入一定量铝镀银微珠,搅拌 30min 后,置于超声波中分散 2h,得到铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶,制备过程中可根据需求添加甲苯以调节铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶的黏度。

1.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪分析有机硅压敏胶的结构;采用扫描电子显微镜分析铝镀银微珠及铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶的微观形貌;采用 X 射线衍射仪表征铝镀银微珠的结构;采用数字万用表测量铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶的电导率;按照 GB/T 2792—1998 和 GB/T 7745—1987 测试铝

镀银微珠/有机硅导电压敏胶的剥离强度和剪切强度。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

有机硅压敏胶的 FT-IR 谱图见图 1。由图可以看出: $3400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处没有出现吸收峰,表明 107 硅橡胶与甲基乙烯基硅树脂分子链中的 $\text{Si}-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰基本消失; 2961.92 cm^{-1} 处的吸收峰对应于甲基的不对称伸缩振动; 1413.13 cm^{-1} 附近为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的不对称振动峰; 1255.09 cm^{-1} 附近为甲基的对称变形振动峰; 1055.09 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动。FT-IR 分析结果表明产物具有甲基聚硅氧烷的典型结构。

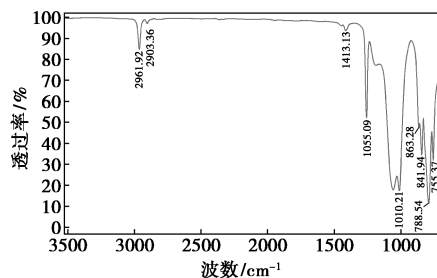


图1 有机硅压敏胶的 FT-IR 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为铝镀银微珠的 SEM 图。图 2(a)为反应不完全的铝镀银微珠微观形貌,可以看出铝粉表面均匀吸附很多小颗粒,这些小颗粒可能是独立分布的银颗粒。图 2(b)为反应完全的铝镀银微珠微观形貌,可以看出铝粒子表面被一层细小银颗粒紧密包覆,形成包覆层,且表面有少量银颗粒团聚。这些团聚的银颗粒使得铝镀银微珠在有机硅压敏胶中更容易搭接,从而有利于形成良好的导电通路。

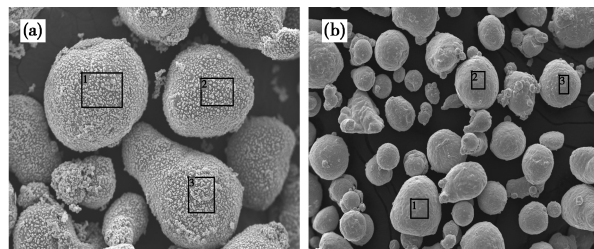


图2 铝镀银微珠的 SEM 图

[(a)反应不完全;(b)反应完全]

图 3 为铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶及导电橡胶板的 SEM 图。从图 3(a)可以看出:铝镀银微珠在铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶中间隔分布,同时存在微粒团聚现象;从图 3(b)可以看出,导电橡

胶板中填充了大量导电颗粒。将铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶涂覆在导电橡胶板表面,导电压敏胶中铝镀银微珠的团聚可以增大与导电橡胶板的接触面积,从而实现上下电路导通;而铝镀银微珠在导电压敏胶中间隔分布则有利于提高铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶与橡胶板的结合度。

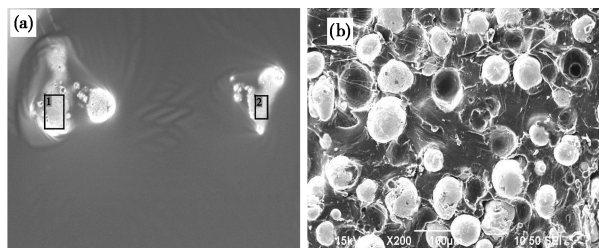


图3 铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶(a)及导电橡胶板(b)的 SEM 图

2.3 EDS 分析

采用 EDS 分析反应完全及反应不完全的铝镀银微珠的元素组成和含量,分析结果见表 1。由表可知,反应不完全的铝镀银微珠只有约 50% 的银颗粒被铝粉包覆,反应完全的铝镀银微珠基本实现完全包覆,银含量超过 95% (wt, 质量分数,下同)。

表 1 反应不完全及反应完全铝镀银微珠 EDS 分析结果

反应不完全铝镀银微珠			反应完全铝镀银微珠			总计
w(C)/ %	w(Al)/ %	w(Ag)/ %	w(C)/ %	w(Al)/ %	w(Ag)/ %	
0.93	47.66	51.41	0.65	3.43	95.92	100.00
1.63	53.18	45.19	0.70	3.77	95.53	100.00
1.22	40.14	58.64	0.69	3.51	95.80	100.00

2.4 XRD 分析

图 4 为反应完全的铝镀银微珠的 XRD 谱图。从图可以看出,反应完全的铝镀银微珠在衍射角 $2\theta = 38.2^\circ$ 、 44.7° 、 65.8° 、 78.6° 处出现了铝的特征衍射峰,分别对应铝面心立方结构的(111)、(200)、(220)晶面;在衍射角 $2\theta = 37.9^\circ$ 、 44.5° 、 65.1° 处出现了银的特征衍射峰,分别对应于银的(111)、(200)、(220)

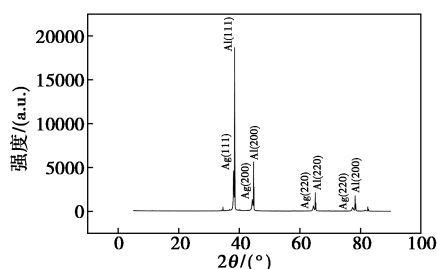


图 4 反应完全的铝镀银微珠 XRD 谱图

晶面且衍射峰明显,说明铝粉上包覆了银颗粒。

2.5 电性能及力学性能分析

2.5.1 电性能分析

有机硅压敏胶导电性较差,其电导率为 $1 \times 10^{-16} \text{ S/cm}$,基本处于绝缘状态。在有机硅压敏胶中加入体积分数不同的铝镀银微珠,利用数字万用表测量铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶的电导率。铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶电导率与铝镀银微珠体积分数关系曲线图如图 5 所示。从图可以看出,随着铝镀银微珠体积分数的增加,铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶的电导率逐渐增大。铝镀银微珠体积分数在 0~1% 时,铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶电导率增加幅度较小;当铝镀银微珠体积分数大于 1% 时,电导率迅速提高;铝镀银微珠体积分数大于 4% 后,电导率变化趋于平缓;当铝镀银微珠体积分数达到 5% 时,电导率约为 $2.85 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 。这是因为当铝镀银微珠体积分数 $\leq 1\%$ 时,铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶的电导率主要由甲基乙烯基硅树脂的电性能决定,因此电导率随铝镀银微珠体积分数的增加变化幅度较小。随着铝镀银微珠体积分数的逐渐增加,铝镀银微珠之间相互搭接形成了导电通路,铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶电导率大幅度增加。当铝镀银微珠体积分数继续增加时,电导率变化趋于平缓,这主要是由于铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶中已经形成完整的导电网络,其导电性由铝镀银微珠的电性能决定。

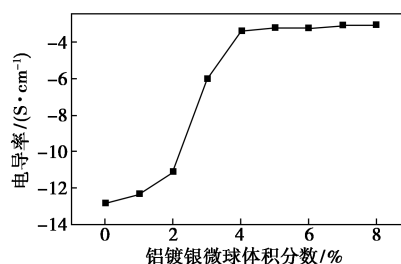


图 5 铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶电导率与铝镀银微珠体积分数关系曲线图

2.5.2 力学性能分析

铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶的 180° 剥离强度及剪切强度与铝镀银微珠体积分数关系曲线图如图 6 所示。

从图 6 可以看出,铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶的 180° 剥离强度随铝镀银微珠体积分数增加而降低,从 1.563 kN/m 下降到 0.292 kN/m 。这是由于剥离强度主要由有机硅压敏胶决定,当铝镀银微珠体积分数增加时,剥离强度必然下降。随着铝镀

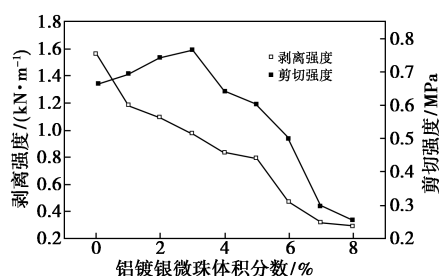


图6 铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶的180°剥离强度及剪切强度与铝镀银微珠体积分数关系曲线图

银微珠体积分数的增加,铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶的剪切强度呈现先增大后下降趋势;铝镀银微珠体积分数为3%时,剪切强度达到最大值0.765MPa,这是由于填充少量铝镀银微珠可以提高树脂基体刚性,但填充量增大后导致树脂基体内部应力不均,使剪切强度急剧下降。实验结果表明,铝镀银微珠体积分数为5%时,铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶综合性能最优,其180°剥离强度为0.791kN/m、剪切强度为0.602MPa、电导率为 $2.85 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 。

3 结论

(1)以107硅橡胶和甲基乙烯基硅树脂为主要原料,合成了有机硅压敏胶。傅里叶变换红外光谱表征结果显示,两者反应生成的产物具有甲基聚硅氧烷典型结构。

(2)采用有机溶剂化学镀法成功制备了铝镀银微珠。SEM分析表明,铝镀银微珠表面存在致密的包覆层且表面有少量银颗粒团聚;EDS分析结果显示,反应充分的铝镀银微珠表面银含量达到95%以上,实现了完全包覆;XRD表征结果同样显示铝粉表面包覆了足量银颗粒。

(3)铝镀银微珠在铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶中间隔分布,同时存在微粒团聚现象。导电压敏胶中铝镀银微珠的团聚可以增大与导电橡胶板的接触面积,从而实现上下电路导通。此外,铝镀银微珠的间隔分布有利于提高铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶与导电橡胶板的结合度。

(4)铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶的电导率随着铝镀银微珠体积分数的增加而提高。当铝镀银微珠体积分数大于5%时,电导率变化趋于平缓。

(5)铝镀银微珠/有机硅导电压敏胶的180°剥离强度随着铝镀银微珠体积分数的增加而下降,剪切强度呈先上升后下降趋势。当铝镀银微珠体积分数为5%时,其综合性能最佳,180°剥离强度为0.791kN/m,剪切强度为0.602MPa,电导率为 $2.85 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 。

参考文献

- [1] 黄艳华,石扬,薛磊,等.航空硅橡胶材料研究及应用进展[J].航空材料学报,2016,36(3):79.
- [2] 王帮武,刘小艳,朱巍,等.高导电硅橡胶材料的性能[J].宇航材料工艺,2017,47(1):47-51.
- [3] 杨晓东,李洪春,刘清宝,等.新型高导电高温硫化硅橡胶研制[J].火箭推进,2016,42(2):64.
- [4] Shang S, Gan L, Yuen C, et al. Carbon nanotubes based high temperature vulcanized silicone rubber nanocomposite with excellent elasticity and electrical properties [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 66: 135.
- [5] Wang R, Yang H, Wang J, et al. The electromagnetic interference shielding of silicone rubber filled with nickel coated carbon fiber [J]. Polymer Testing, 2014, 38: 53.
- [6] 徐燕芬,陶云峰,方辉,等.一种有机硅压敏胶及压敏胶胶带或膜:中国,1067531953[P].2017-05-31.

收稿日期:2018-04-18

修稿日期:2019-05-14

(上接第69页)

参考文献

- [1] 陈永周.耐热密封圈胶料配方的研制[J].橡胶科技市场,2003,15(5):17-18.
- [2] 黄安民,王丹丹,王小萍,等.补强剂填充丁腈橡胶胶料的结构和性能[J].橡胶工业,2008,55(2):69-74.
- [3] 张劲,高志华,炭黑/高分散白炭黑对丁腈橡胶耐热及耐油性影响[J].硅酸盐通报,2014,33(12):3160-3176.
- [4] 张兆红,徐云慧,毛燕青,等.浅色耐油密封圈的研制[J].特种橡胶制品,2009(6):47-49.
- [5] Anusuya Choudhury, Bhowmick AnilK, Christopherong. Effect of different nanoparticles on thermal, mechanical and

dynamic mechanical properties of hydrogenated nitrile butadiene rubber nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(3): 1428-1441.

- [6] 王作龄.丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶(一)[J].世界橡胶工业,2005,32(9):7-11.
- [7] 广东三和化工科技有限公司.一种耐高温液体密封胶:中国,2009101793349[P].2011-08-10.
- [8] 韩忠民.氢化丁腈橡胶膜片的研制[J].特种橡胶制品,2014,35(2):54-57.
- [9] 陈亮,陈炳强,陈炳耀,等.氢化丁腈橡胶在密封胶中的应用[J].橡胶工业,2014,61(1):31-35.
- [10] 白华栋,文方岱,周淑芹,等.高性能氢化丁腈橡胶的配方与性能[J].合成橡胶工业,2004,27(6):360-362.

收稿日期:2018-03-20