

交联剂用量及交联剂复配对脱酮肟型单组分室温固化导电胶性能的影响

张贵恩 李 静* 范晋锋 李炳章 王执乾 吕德涛

(中国电子科技集团公司第三十三研究所,太原 030006)

摘 要 制备了脱酮肟型单组分室温固化导电胶,重点研究了交联剂用量及交联剂复配对导电胶表干时间、力学性能及导电性能等的影响。结果表明:适当提高交联剂用量可以缩短导电胶的表干时间,提升力学性能及导电性能;当不同交联剂复配,调节合适的配比时,可进一步改善导电胶性能。

关键词 脱酮肟型,表干时间,力学性能,导电性能

Influence of amount and proportion of crosslink agent on de-ketoxime type one-component RTV-1 conductive adhesive

Zhang Gui'en Li Jing Fan Jinfeng Li Bingzhang Wang Zhiqian Lv Detao

(33th Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan 030006)

Abstract De-ketoxime type one-component RTV-1 conductive adhesive was synthesized and the effects of amounts of crosslink agent and the different proportions of crosslink agents on the tack-free time, mechanical property and conductivity of conductive adhesive were studied. The results shown that the tack free time was shorten, the mechanical property and conductivity were improved when the crosslink agents were increased properly. It was indicated that when crosslink agent was 4.0phr, the performance of adhesive was further improved.

Key words de-ketoxime type, tack-free time, mechanical property, conductivity

单组分室温固化导电胶已广泛应用于设计复杂的电子通讯设备的整体密封和导通及屏蔽的应用,具有优异的导电性、良好的附着力以及可靠的屏蔽效果,在常温下可实现现场原位固化,可很好地满足电子器件外壳的电磁屏蔽、接地和防水气灰尘等环境密封要求^[1-7]。按照交联剂所脱除的低分子种类不同,单组分室温固化导电胶可分为脱醇型、脱羧酸型、脱酮肟型、脱酰胺型、脱胺型、脱羟胺型和脱丙酮型等类别。脱酮肟型单组分室温固化导电胶储存稳定性好、粘结性好、表干时间较短,目前已成为单组分室温固化导电胶最主要的型号之一^[8-10]。

本研究制备了脱酮肟型单组分室温固化导电胶,研究了交联剂用量及交联剂复配对导电胶表干时间、力学性能以及导电性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(107 胶,黏度为 20000mPa·s),蓝星化工新材料股份有限公司江西星火有机硅厂;铜银粉,山西金利恒运科技有限公司;纳米活性碳酸钙,浙江天石纳米科技股份有限公司;甲基三丁酮肟基硅烷、乙烯基三丁酮肟基硅烷,成都硅宝科技股份有限公司;有机锡催化剂,常州凯瑞化学科技有限公司;其他助剂。

双行星搅拌机(HY-XGJ 型),广州红运混合设备有限公司;万能材料试验机(GMT-8703 型),深圳万测设备试验有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(101-0BS 型),上海基玮试验仪器设备有限公司;封装机(DPM-2 型),奎特机电有限公司。

作者简介:张贵恩(1976-),男,本科,高级工程师,主要从事电磁屏蔽高分子材料研究。

联系人:李静(1991-),女,工程师,主要从事屏蔽密封材料研究。

1.2 样品制备

将 107 胶、导电填料以及补强填料等按照所需配比,加入行星搅拌机中,在真空、高温条件下脱水搅拌均匀,待物料温度降至室温后按照顺序加入交联剂、催化剂、助剂等,继续抽真空搅拌均匀,后封装入密封管中。本实验基本配方见表 1。

表 1 导电胶基本配方

组分	107 胶	导电填料	补强填料	交联剂	催化剂	助剂
质量份/份	100	350	80	X	2.31	3.60

1.3 测试

胶料表干时间的测定按照 GB/T 13477.5—2003《建筑密封材料试验方法》进行试验;硫化胶的力学性能主要包括拉伸强度和断裂伸长率,按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行试验;导电性能的测试按照 SJ 20673A—2016《电磁屏蔽橡胶衬垫材料规范》进行试验。

2 结果与讨论

2.1 交联剂用量对导电胶表干时间的影响

交联剂用量对导电胶表干时间的影响见图 1。由图可知,导电胶料的表干时间随着交联剂用量的增大而缩短,这是由于当交联剂用量增大时,导电胶料中的酮肟基团与空气中水分接触的机会变大,使得表面硫化速度提高。

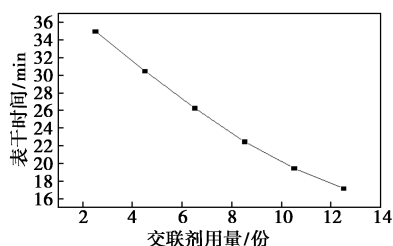


图 1 交联剂用量对导电胶表干时间的影响

2.2 交联剂用量对导电胶力学性能的影响

交联剂用量对导电胶力学性能的影响见图 2。由图可知,当交联剂用量在一定范围内增加时,硫化导电胶的拉伸强度变大,并可以保持较好的扯断伸长率。但随着交联剂份数的增大,硫化导电胶变硬,拉伸强度下降,扯断伸长率降低。在一定范围内,当交联剂增多时,可发生反应的交联点增多,使得导电胶分子链交联网络的密度增大,从而使导电胶分子形成较好的三维网状结构,拉伸强度和扯断伸长率

较好。但是当交联剂过量时,交联点过多限制了分子链的位移以及伸展,导致导电胶力学性能下降。另外,交联剂浓度过高会使导电胶料表面在硫化初期形成网状结构,使得水分难以在导电胶料内部进行扩散,进而影响产品的力学性能。当交联剂用量为 8.5 份时,产品的力学性能较佳,拉伸强度为 1.05MPa,扯断伸长率为 107%。

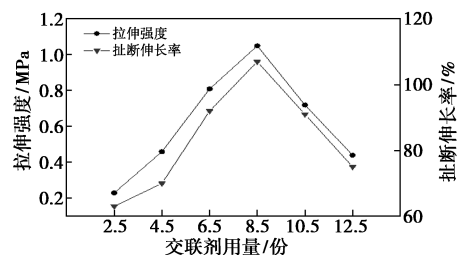


图 2 交联剂用量对导电胶力学性能的影响

2.3 交联剂用量对导电胶导电性能的影响

交联剂用量对导电胶导电性能的影响见表 2。由表 2 可知,在一定范围内,导电胶的导电性能随着交联剂用量的增大而提升。当交联剂用量增大时,交联点增多有利于导电网络的构建,使得导电性能提升。但交联剂浓度过高时,在硫化后期过量的交联剂可能会与导电填料网络发生作用,使得导电胶的导电性能下降。当交联剂用量为 8.5 份时,产品导电性能最佳,体积电阻率为 $0.025\Omega\cdot\text{cm}$ 。

表 2 交联剂用量对导电胶导电性能的影响

交联剂的用量/份	2.5	4.5	6.5	8.5	10.5	12.5
体积电阻率/ $(\Omega\cdot\text{cm})$	0.105	0.085	0.057	0.025	0.068	0.092

2.4 交联剂复配比例对导电胶表干时间的影响

交联剂复配比例对导电胶表干时间的影响见图 3。本实验选用两种交联剂,按照不同复配比例分别制备脱酮肟型室温固化导电胶。交联剂 A 与 B 的用量总和为 8.5 份,其中 A 为甲基三丁酮肟基硅烷, B 为乙烯基三丁酮肟基硅烷。由图可知,在一定范围内,增加乙烯基三丁酮肟基的比例可以缩短导电胶的表干时间。这是因为交联剂中乙烯基的存在使得其上面与硅原子直接相连的酮肟基活性较高,水解速度较快,因此随着乙烯基三丁酮肟基含量的增加,导电胶的表干时间缩短;当乙烯基三丁酮肟基占总交联剂含量接近一半的比例时,表干时间几乎达到最短,之后随着乙烯基三丁酮肟基含量的增加,表干时间趋于稳定。当交联剂 A、交联剂 B 使用比例为 4.5:4.0 时,产品的表干时间缩短至

8.3min。

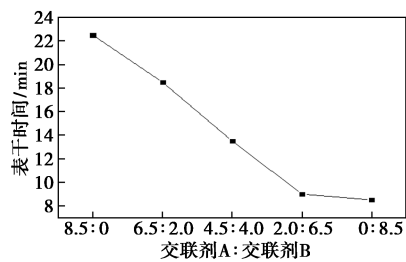


图 3 交联剂复配比例对导电胶表干时间的影响

2.5 交联剂复配比例对导电胶力学性能的影响

交联剂复配比例对导电胶力学性能的影响见图 4。由图可知,当乙烯基三丁酮肟基硅烷的比例增大以后,导电胶的拉伸强度和扯断伸长率都呈增大的趋势,但不是很明显,这说明乙烯基三丁酮肟基硅烷能更好地与 107 胶中的硅羟基反应,形成较密的网状结构,从而使其拉伸强度和断裂伸长率都得到提高,当增大到一定程度后继续增大乙烯基三丁酮肟基硅烷的用量,会使导电胶的力学性能降低,这可能是因为当乙烯基三丁酮肟基硅烷的比例增大以后,硅烷分子之间的反应速度较快,从而使能够与 107 胶反应的硅烷量减少,降低了硫化胶的交联密度,导致力学性能下降。当交联剂 A、交联剂 B 使用比例为 4.5:4.0 时,产品的拉伸强度为 1.85MPa,扯断伸长率为 213%。

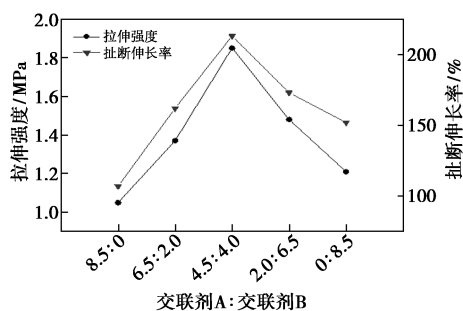


图 4 交联剂复配比例对导电胶力学性能的影响

2.6 交联剂复配比例对导电胶导电性能的影响

交联剂复配比例对导电胶导电性能的影响见表 3。由表 3 可知,当乙烯基三丁酮肟基硅烷的比例增大,导电胶的导电性能提升。这是由于乙烯基三丁酮肟基硅烷的活性较高,水解反应速率较快,有利于导电胶内部交联网络的构建,使得导电性能提升。

表 3 交联剂中 B 的含量对导电胶导电性能的影响

交联剂 A:交联剂 B	8.5:0	6.5:2.0	4.5:4.0	2.0:6.5	0:8.5
体积电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.025	0.021	0.015	0.017	0.019

3 结论

本实验主要探究了交联剂用量及交联剂复配对导电胶表干时间、力学性能及导电性能的影响。结果表明,增加交联剂用量可以提升导电胶的力学性能,同时可缩短其表干时间,当交联剂用量为 8.5 份时,表干时间为 22.5min,拉伸强度为 1.05MPa,扯断伸长率为 107%;当不同交联剂复配时,适当增加乙烯基三丁酮肟基硅烷的用量可以提升导电胶性能,体积电阻率最小可达 $0.025\Omega \cdot \text{cm}$,当交联剂 A、交联剂 B 使用比例为 4.5:4.0 时,表干时间缩短至 8.3min,拉伸强度为 1.85MPa,扯断伸长率为 213%。

参考文献

- [1] 冯圣玉,张洁,李美江,等.有机硅高分子及其应用[M].北京:化学工业出版社,2004,118-123.
- [2] 幸松民,王一璐.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2000,614-620.
- [3] 陈建军,黄恒超,付子恩,等.碳系导电胶的研究进展[J].中国胶粘剂,2016,26(6):355-358.
- [4] 李磊,苏华弟,梅领亮.导电粒子对导电胶导电性能的影响[J].印刷电路信息,2018(4):31-34.
- [5] 孙丽荣,王军,黄博辉.导电胶粘剂的现状与进展[J].中国胶粘剂,2004,13(3):60-62.
- [6] 张成贵,孙春红.脱醇型单组分室温硫化硅橡胶的制备及性能[J].化学建材,2009,25(2):35-37.
- [7] 吕绍良.酮肟基甲氧基硅烷的合成及其在单组分有机硅密封胶粘剂中的应用[J].粘结,1992,13(6):5-8.
- [8] 张震宇,陈思斌,宋立芝.无腐蚀脱酮肟型 RTV-1 有机硅密封胶的制[J].有机硅材料,2013,27(3):182-184.
- [9] 张敬明.酮肟型单组分室温硫化有机硅胶粘剂的研制[J].中国胶粘剂,2004,9(4):31-34.
- [10] 简晓燕,苏晓磊,边慧.有机载体对紫外光固化银包铜导电胶性能的影响[J].化工新型材料,2018,46(4):115-117.

收稿日期:2018-10-18

修稿日期:2019-01-11