

# 纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶的制备研究

张翼, 齐暑华, 段国晨, 吴新明

(西北工业大学 理学院应用化学系, 西安 7100129)

**摘要:**以纳米石墨微片(NanoG)为导电填料,聚丙烯酸酯为基体,采用溶液共混法制备了纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶。扫描电镜(SEM)显示纳米石墨微片直径为1~10 $\mu\text{m}$ ,厚度为20~80nm。红外光谱测试(FTIR)表明纳米石墨微片与聚丙烯酸酯之间形成了氢键,两者形成了均相的复合体系。透射电镜(TEM)揭示了纳米石墨微片均匀地分散在导电胶中,并形成了导电网络;电性能测试表明当纳米石墨微片质量分数为40%时,复合物导电性能最佳,电导率达到 $1.28 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。导电压敏胶的剥离强度随着纳米石墨微片含量的增加逐渐下降,剪切强度先上升后下降。

**关键词:**纳米石墨微片;聚丙烯酸酯;导电压敏胶;电性能

**DOI:**10.3969/j.issn.1005-5053.2011.6.011

**中图分类号:** V223; V215.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1005-5053(2011)06-0062-06

在电子工业及信息技术等产业中,铅锡焊料是常用的连接材料<sup>[1]</sup>。但是铅锡焊料中的铅是有毒物质,危害人体健康,而且铅基焊料不能满足电子产品日益小型化的需求<sup>[2]</sup>。因此,随着电子工业等产业的迅速发展,对具有导电功能的胶黏剂的需求越来越迫切<sup>[3,4]</sup>。

导电胶黏剂,是一种经固化或干燥后既能有效地粘接各种材料,又具有导电性能的特殊胶黏剂<sup>[5]</sup>。导电胶按组成可分为结构型和填充型两大类。结构型是指作为导电胶基体的高分子材料本身就具有导电性的一类导电胶;填充型是指在基体中添加导电填料使胶具有导电性能的一类导电胶。目前广泛使用的导电胶是填充型导电胶<sup>[6]</sup>。常见的填料有炭黑<sup>[7]</sup>、碳纳米管<sup>[8]</sup>、石墨<sup>[9]</sup>等。众多填料中,石墨来源丰富、价格低廉,具有较高的电导率,因而石墨导电胶具有广阔的应用前景<sup>[10]</sup>。导电胶的基体有热塑型和热固型两类。对于热塑型导电胶而言,胶接接头局部加热后,被连接元件就能容易移换,因此维修性能好,其中聚丙烯酸酯更是具有粘接范围广泛,耐候性、耐光性和耐水性好的优点。近几年,国内外报道了聚氨酯、环氧树脂、聚苯胺与石墨微片的复合<sup>[11-13]</sup>,但石墨微片与聚丙烯酸酯复合制备导电胶还未见报道。

本工作以天然可膨胀石墨(GN)为原材料,采用酸及快速热处理制备了膨胀石墨(EG),接着用超声剥离法制得了纳米石墨微片(NanoG),再用溶液聚合法合成了聚丙烯酸酯压敏胶,最后采用溶液共混法成功制备了纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶。在透射电镜下观察导电胶微观形貌,并对其导电性能和力学性能等进行测定与比较,并利用经典隧道导电理论对其进行了理论分析。

## 1 实验

### 1.1 材料

丙烯酸丁酯(BA),纯度99.0%;丙烯酸甲酯(MA),纯度99.0%;2-丁酮(MEK),分析纯;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯。上述原料经减压蒸馏提纯后使用。天然可膨胀石墨,100目;双氧水、浓硫酸、过硫酸铵;盐酸,质量分数36%。

### 1.2 NanoG的制备

将GN放置于双氧水和浓硫酸( $v/v = 0.08:1$ )混合的溶液中,在室温下搅拌反应8h,再用蒸馏水洗涤至中性,在真空干燥箱中干燥。然后将马弗炉的温度升到900 $^{\circ}\text{C}$ ,接着把干燥好的1g GN放置在900 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中高温处理20s即得到EG。接着将1g EG放在500mL无水酒精与水按65:35( $v/v$ )混合的溶液中,在室温下搅拌24h,再在200W,45Hz的超声波(KQ-200VDB型)下处理10h。最后洗涤干燥,即得NanoG。

收稿日期:2011-01-11;修订日期:2011-06-09

作者简介:张翼(1985—),男,博士研究生,主要从事导电压敏胶等方面的研究,(E-mail)zhangyi520love@yahoo.com.cn。

### 1.3 聚丙烯酸酯压敏胶的制备

在装有电动搅拌器、回流冷凝管、温度计、N<sub>2</sub> 导管的四口烧瓶中加入 BA 70g, MA 30g, MEK 50g, 搅拌缓慢升温至 80℃, 然后加入 AIBN 0.15 g, 反应 1h 后向烧瓶中再加入 AIBN 0.15 g, 反应 2h 生成无色透明黏稠液体, 降温冷却, 过滤出料, 即得聚丙烯酸酯压敏胶。

### 1.4 纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶的制备

采用溶液共混法制备纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶。将一定量的聚丙烯酸酯溶解在适量的 MEK 中, 然后加入一定量的 NanoG, 搅拌 15min 后放在超声波中分散 1h, 然后去除溶液即得纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶。

### 1.5 性能测试与表征

EG 及 NanoG 的微观形貌在 AMRAY1000B 型电子扫描显微镜上观察; 纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶的结构用国产 IRpresitige-21 型傅立叶变换红外光谱仪测试; 导电胶的微观形貌由 H-800 型透射电镜观察; 将导电胶制成直径为 20mm, 厚度为 2mm 的圆片, 采用两探针法利用国产 MS8050 数字万用表测导电胶圆片的电阻; 将导电胶分别涂在 25.0mm × 125.0mm 及 20.0mm × 200.0mm 的聚酰亚胺薄膜上, 胶层厚度为 (50 ± 10) μm, 然后粘贴在冷轧钢板上用国产的 CMT-

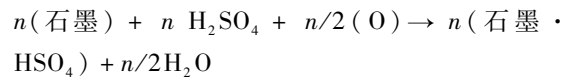
8502 型计算机控制电子拉力试验机测试 180° 剥离强度和剪切强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NanoG 的微观结构

GN 是具有层状结构的六方晶体, 在晶体中碳原子按 SP<sup>2</sup> 杂化轨道成键, 剩余的一个 2P 电子组成大 π 键。GN 由多个层叠的碳原子层构成, 只有最外层大 π 键中的电子才对石墨层片间的导电有贡献。因此, GN 的碳原子层越少, 厚度就越小, 即比表面越大, 能够参与层片间导电的电子就越多, 导电性能越好。将 GN 处理成 NanoG, 厚度变小, 比表面积就会变大, 其在树脂体系中易形成导电网络, 从而明显增强复合材料的导电性。

GN 经过氧化插层, 首先制备出石墨插层化合物 (GIC), 其可用下式表示<sup>[14]</sup>:



其中 (O) 为氧化物, (石墨 · HSO<sub>4</sub>) 为石墨与硫酸反应生成的石墨硫酸盐层间化合物 GIC。在 900℃ 高温处理的过程中, 插层化合物中层间的硫酸根离子快速分解、膨胀, 并同时导致石墨层间距增大即可制得 EG, 其制备过程如图 1 所示。

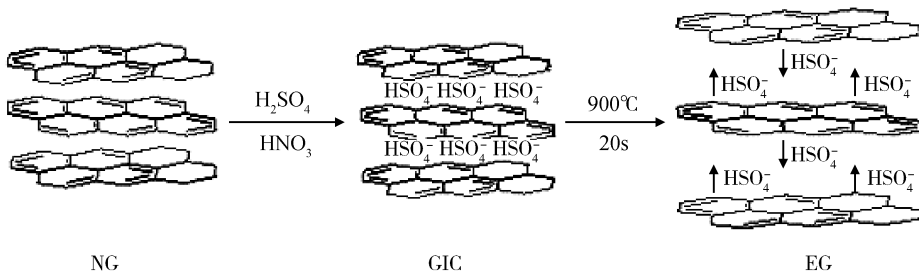


图 1 EG 制备过程的示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the process for the preparation of EG

一般情况下, 合适的插层与膨胀能使石墨片层的膨胀率达到近 300 倍。图 2 为膨胀石墨的 SEM 图。如图 2 所示, 膨胀石墨由许多微小的石墨片层组成, 各个片层之间呈现多孔, 蓬松状, 俗称石墨蠕虫。这是由于氧化插层的 GN 间的酸性离子在高温下迅速膨胀, 石墨层间迅速被撑开, 由于受力不均匀, 石墨层受力各向异性呈现弯曲状。

超声波对 EG 进行剥离制备 NanoG, 是利用超声空化作用产生局部高温高压的极端特殊物理环境下, 使 EG 上的石墨微片完全脱离而得到完全游离

的 NanoG<sup>[15]</sup>。图 3 为 NanoG 的 SEM 图。从图 3 中可以清晰地看出 EG 被剥离成一片片的石墨微片, 其直径约为 1 ~ 10 μm, 厚度约在 20 ~ 80nm, 通过计算, 我们可以得出 NanoG 的直径平均值大约为 7 μm, 厚度平均值大约为 50nm, 比表面积较 EG 明显变大。图 4 为 NanoG 的 TEM 图。如图 4 所示, NanoG 的片层厚度约为 30nm, 直径约为 1.5 μm, 这与 SEM 观察的结论是一致的。如此大的长/厚比值 (大约 100 ~ 200) 为在聚丙烯酸酯中形成良好的导电网络和高电导低填充量提供了基础。

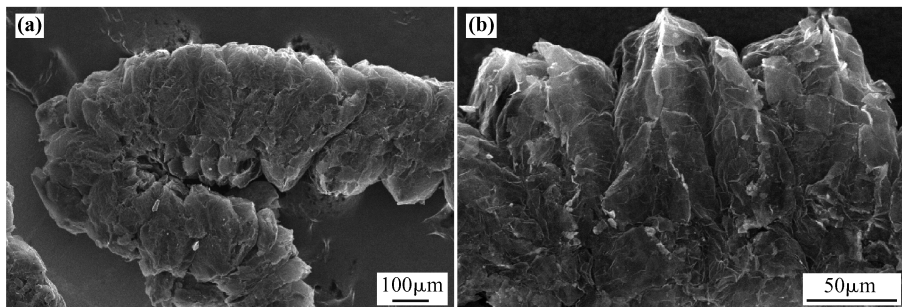


图2 EG的SEM图 (a)低倍图;(b)高倍图

Fig. 2 SEM micrograph of EG (a) lower magnification; (b) higher magnification

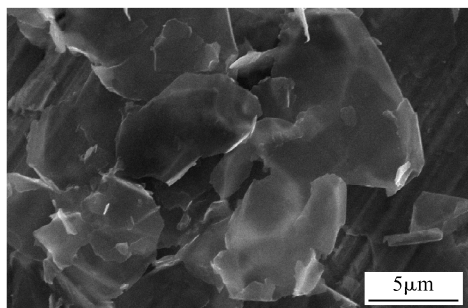


图3 NanoG的SEM图

Fig. 3 SEM micrograph of NanoG

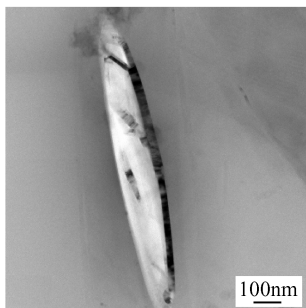


图4 NanoG的TEM图

Fig. 4 TEM micrograph of NanoG

## 2.2 纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶的结构分析

采用溶液共混法制备纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶。聚丙烯酸酯和纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶的结构用傅立叶变换红外光谱仪表征。图5为聚丙烯酸酯和导电胶的红外光谱图。由图5中聚丙烯酸酯曲线可知,  $2959\text{ cm}^{-1}$  对应C—H伸缩振动,  $1729\text{ cm}^{-1}$  对应C=O伸缩振动,  $1162\text{ cm}^{-1}$  对应C—O伸缩振动。  $3458\text{ cm}^{-1}$  和  $1601\text{ cm}^{-1}$  分别对应O—H伸缩振动和O—H弯曲振动, 这是由于聚丙烯酸酯吸水后少量酯基水解形成的羟基官能团。比较而言, 图5导电胶曲线

在其他地方差异不是很明显, 而在  $3442\text{ cm}^{-1}$  处, 吸收峰的强度明显变大, 且峰值有细微右偏移。NanoG由天然鳞片石墨经过酸、高温处理及超声剥离后制得, 这个过程中有一部分C=C被氧化, 形成了羟基官能团。将NanoG加入到聚丙烯酸酯中, NanoG上的羟基会和聚丙烯酸酯上的羟基生成氢键, 从而使得  $3442\text{ cm}^{-1}$  处的强度增大。红外分析表明, 溶液共混法成功制备了纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶, NanoG和聚丙烯酸酯之间起到较紧密的连接作用, 从而增加其导电性能。

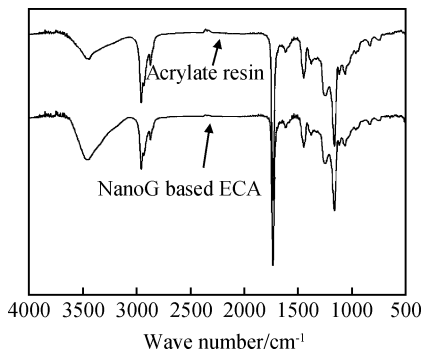


图5 聚丙烯酸酯和导电压敏胶的FTIR图

Fig. 5 FTIR spectra of acrylate resin and NanoG based acrylate resin electrically conductive adhesive

将纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶溶解在溶剂里, 然后吸附在铜网上, 最后在透射电镜下观察。图6为导电压敏胶的透射电镜照片。图6中深色的块状物片为NanoG, 周围浅色区域为聚丙烯酸酯压敏胶。NanoG分散均匀, 只有少量聚集在一起, 其直径尺寸在  $3\sim 10\mu\text{m}$  之间, 这和NanoG的SEM观察到的尺寸差不多。再者, 各NanoG分散相对均匀, 有些直径较小的NanoG搭链在直径大一点的NanoG之间, 形成了良好的网络结构, 有利于导电能力的提高。

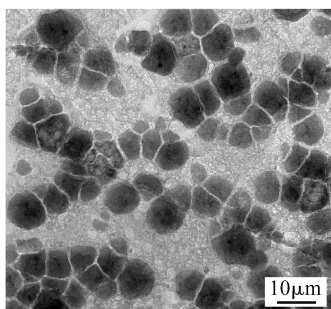


图6 纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶的 TEM 照片

Fig. 6 TEM image of NanoG based acrylate resin electrically conductive adhesive

### 2.3 纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶的电性能分析

聚丙烯酸酯压敏胶具有很好的绝缘性质,但随着导电填料 NanoG 的加入,压敏胶的电导率发生很大变化。图 7 为 NanoG 含量与导电压敏胶电导率的关系图。从图 7 中可以看出,随着 NanoG 含量的增加,导电压敏胶的电导率逐渐增大。当 NanoG 含量达到 10% 时,导电压敏胶的电导率急剧增大,从  $10^{-16}$  S/cm 增大到  $8.53 \times 10^{-5}$  S/cm,电导率增大了将近 12 个数量级。这主要是 NanoG 含量少时,导电粒子相互分离,没有形成导电网络,导电压敏胶的电导率主要是由纯的聚丙烯酸酯的导电性来决定,当 NanoG 含量增大后, NanoG 相互接触的可能性增大,相互之间开始连接形成局部的导电网络,其电导率逐渐增大。NanoG 含量为 10% 时,电导率显著增大说明导电压敏胶的“渗滤阈值”为 10%,当 NanoG 加入到渗滤阈值这一临界浓度时,导电填料开始相互连接,且相互连接和接触十分充分,形成相互连通的三维导电网络结构,电导率明显增大。从图 7 中可以发现,随着 NanoG 含量的继续增加,导电压敏胶的电导率进一步增大,但是增大的幅度不大。当 NanoG 含量增大到 40% 时,导电压敏胶的电导率达到最大值,为  $1.28 \times 10^{-2}$  S/cm。接着增大 NanoG 的含量,导电压敏胶的电导率略微降低。这主要是 NanoG 含量超过“渗滤阈值”后,导电网络已经完善,继续增加石墨的含量对导电胶的电导率影响较小。NanoG 含量过大时, NanoG 在树脂里的分散性变差,导电粒子容易团聚,从而使得电导率降低。

上述纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶的电导率与 NanoG 含量的关系可以用隧道导电机理来解释。根据隧道导电理论,复合材料的电导率主要与树脂基体的电导率、填料的电导率及填料的质量分数有关。聚丙烯酸酯的电导率为  $10^{-16}$  S/cm,

对提高导电胶导电能力的影响很小,所以导电胶电导率的提高主要由填料决定<sup>[16]</sup>。当 NanoG 含量较少时, NanoG 相互分离, NanoG 间隙较大,很难发生隧道跃迁效应,导电压敏胶的电导率主要由纯的聚丙烯酸酯的导电性来决定,电导率增幅很小。随着 NanoG 含量增大, NanoG 的间距逐渐变小,当 NanoG 含量达到导电压敏胶的“渗滤阈值”时, NanoG 的间距使得 NanoG 之间可以发生电子跃迁,因此导电压敏胶的电导率显著增大。随着 NanoG 含量的进一步增加,导电压敏胶隧道通路趋于饱和,所以对导电压敏胶上网电导率影响不大。导电压敏胶的“渗滤阈值”为 10%,低于其他热塑性导电胶的渗滤阈值,原因一方面是 NanoG 较高径/厚比值(大约 100 ~ 500)的三维结构,另一方面就是 NanoG 的片层上残留含氧酸,故 NanoG 能与聚丙烯酸酯很好地结合,形成贯通的导电网络。

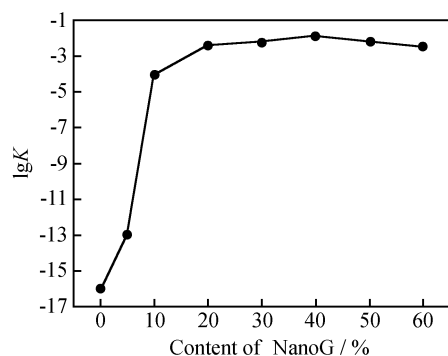


图7 不同含量的 NanoG 的纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶的电导率

Fig. 7 Electrical conductivity of NanoG based acrylate resin electrically conductive adhesive under various contents of NanoG

### 2.4 纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶的力学性能分析

图 8 是纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶 180°剥离强度与导电填料 NanoG 含量的关系曲线。从图 8 中可以看出,导电压敏胶的剥离强度随着 NanoG 含量的增加而逐渐降低,当 NanoG 的含量为 30% 时,导电压敏胶的剥离强度下降程度较大。压敏胶的剥离强度主要由树脂的粘合力决定。NanoG 的加入可以与聚丙烯酸酯形成氢键,使得聚合物的分子量增大,本体黏度变大,不利于胶黏剂在被粘物表面的流动和润湿,从而降低了界面粘合力。另一方面, NanoG 在导电压敏胶中会形成导电网络,导电网络的形成会阻碍聚合物基体分子的运动,降低聚合物与被粘物的连接。因此随着 NanoG 含量的增加,导电压敏胶的剥离强度逐渐下降。

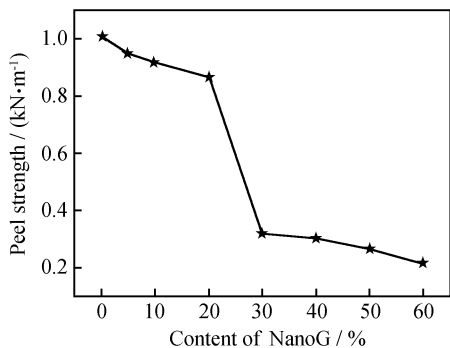


图8 不同含量的 NanoG 的纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶的 180°剥离强度

Fig. 8 180° peel strength of NanoG based acrylate resin electrically conductive adhesive under various contents of NanoG

图9是纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶剪切强度与导电填料 NanoG 含量的关系曲线。从图9中可以看出,导电压敏胶的剪切强度随着 NanoG 含量的增加先增大,当 NanoG 的含量达到 20% 时,导电压敏胶的剪切强度达到最大值,为 0.437 MPa。随着 NanoG 含量的继续增加,导电压敏胶的剪切强度逐渐降低。压敏胶的剪切强度主要由内聚力决定。NanoG 的加入可以提高聚合物的分子量,增大基体分子的刚性,提高聚合物的内聚力。而 NanoG 作为填料自身具有较高的强度,在基体中可被看做增强骨架,当导电压敏胶受到剪切力作用时, NanoG 可吸收一部分能量,宏观表现为压敏胶剪切强度增大。当 NanoG 含量适中时, NanoG 可在基体中均匀分散,起到较好的增强效果;但当 NanoG 含量较高时,在树脂体系中分散性变差,使 NanoG 团聚。当导电压敏胶受剪切作用时因团聚体的存在而造成导电压敏胶内部应力分布不均匀,使得压敏胶的平均剪切力减小,从而导致剪切强度下降。

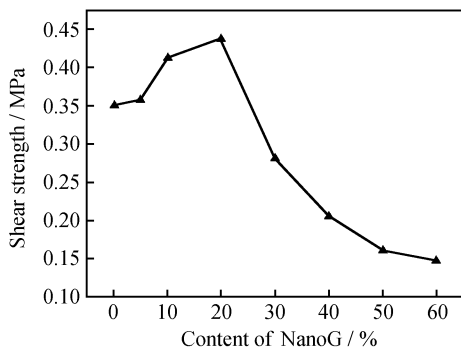


图9 不同含量 NanoG 的纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶的剪切强度

Fig. 9 Shear strength of NanoG based acrylate resin electrically conductive adhesive under various contents of NanoG

### 3 结论

(1) 采用酸化处理及快速高温处理 GN 制备了 EG, 然后将 EG 置于超声波进行剥离, 制得 NanoG, 在合成聚丙烯酸酯基础上, 采用溶液共混法制备了纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电压敏胶。

(2) NanoG 与聚丙烯酸酯复合了均相体系, NanoG 均匀分散在聚丙烯酸酯基体中, 且 NanoG 相互搭接在聚丙烯酸酯上形成了良好的导电网络。随着 NanoG 含量的增加, 导电压敏胶的电导率逐渐增大, 其渗滤阈值为 10%。

(3) 导电压敏胶的剥离强度随着纳米石墨微片含量的增加逐渐下降, 剪切强度先上升后下降。当 NanoG 的含量为 40% 时, 导电压敏胶的电导率最大, 达到  $1.28 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ , 此时压敏胶的剥离强度和剪切强度分别为 0.303 kN/m 和 0.205 MPa。

### 参考文献:

- [1] KIM H, KIM J, KIM J. Effects of novel carboxylic acid-based reductants on the wetting characteristics of anisotropic conductive adhesive with low melting point alloy filler [J]. *Microelectronics Reliability*, 2010, 50(2): 258 - 265.
- [2] LIN W, XI X R, YU C S. Research of silver plating nano-graphite filled conductive adhesive [J]. *Synthetic Metals*, 2009, 159(7~8): 619 - 624.
- [3] OTIENO G, KIM JU-YOUNG. Conductive graphite/polyurethane composite films using amphiphilic reactive dispersant: Synthesis and characterization [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, 14(2): 187 - 193.
- [4] NOVAK I, KRUPA I, CHODAK I. Electroconductive adhesives based on epoxy and polyurethane resins filled with silver-coated inorganic fillers [J]. *Synthetic Metals*, 2004, 144(1): 13 - 19.
- [5] 林韡, 于朝生. 石墨/环氧树脂导电胶的研究 [J]. *中国胶粘剂*, 2008, 17(6): 4 - 8.
- [6] 耿新玲, 刘君, 任玉柱, 等. 导电硅橡胶研究进展 [J]. *航空材料学报*, 2006, 26(3): 283 - 288.
- [7] 闫文娟, 詹茂盛, 王凯. 聚醚醚酮/多壁碳纳米管复合材料的凝聚态结构与交流电性能 [J]. *航空材料学报*, 2008, 28(5): 83 - 88.
- [8] 江皖兰. 含高孔隙度炉黑及石墨的导电橡胶 [J]. *世界橡胶工业*, 2010, 37(7): 23 - 24.
- [9] 陈洪江, 虞鑫海, 刘万章. 导电胶的应用现状 [J]. *粘结*,

- 2008, 29(11) : 37 - 40.
- [10] 黄仁和,王力. 纳米石墨薄片及聚合物/石墨纳米复合材料制备与功能特征研究[J]. 功能材料, 2005, 36(1) : 6 - 10.
- [11] 奚香荣,于朝生,林鞞,齐新. 还原纳米石墨/聚氨酯导电胶的制备与性能研究[J]. 中国胶黏剂, 2009, 18(6) : 46 - 51.
- [12] YASMIN A, LUO J J, DANIEL I M. Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(9) : 1182 - 1189.
- [13] 莫尊理,史华锋,陈红. 纳米石墨薄片/聚苯胺-g-聚乙二醇复合材料及导电性能[J]. 功能材料, 2009, 40(1) : 154 - 158.
- [14] 刘金鹏,宋克敏. 可膨胀石墨制备研究[J]. 功能材料, 1998, 29(6) : 659 - 661.
- [15] 张洪艳,王海泉,陈国华. 新型导电填料—纳米石墨微片[J]. 塑料, 2006, 35(4) : 42 - 46.
- [16] WU Xinming, QI Shuhua, HE Jie, DUAN Guochen. High conductivity and low percolation threshold in polyaniline/graphite nanosheets composites [J]. Journal of Materials Science. 2010, 45(2) : 483 - 489.

## Preparing Electrically Conductive Acrylate Pressure Sensitive Adhesive Filled with Graphite Nanosheet

ZHANG Yi, QI Shu-hua, DUAN Guo-chen, WU Xin-ming

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The electrically conductive pressure sensitive adhesive, comprising acrylate resin and graphite nanosheet (NanoG) as conductive filler, was prepared by solution blending method. The structures of NanoG and the electrically conductive pressure sensitive adhesive were characterized through scanning electron microscopy (SEM), fourier transmission infrared (FTIR) and transmission electron microscope (TEM). Results show that the NanoG had a diameter ranging 1 - 10 $\mu$ m and thickness ranging 20 - 80nm and homogeneously dispersed in forming conducting network in the electrically conductive pressure sensitive adhesive. The FTIR reveals that the hydrogen bonding was formed between pure acrylate resin and NanoG. The electrical conductivity of the electrically conductive pressure sensitive adhesive increased to 1.28  $\times 10^{-2}$  S/cm when the content of the conductive filler was 40%. The 180° peel strength of the electrically conductive pressure sensitive adhesive decreased gradually with the filler content increased. While the shear strength increased when the content of the filler increased from 0% to 20%.

**Key words:** acrylate resin; graphite nanosheet; preparation; electrical conductivity