

纯化碳纳米管/聚丙烯酸酯导电压敏胶的研究

王东红^{1,2}, 闫丽丽², 王富强¹

(1. 中国电子科技集团公司第三十三研究所, 山西 太原 030006;
2. 电磁防护技术山西省重点实验室, 山西 太原 030006)

摘要:以原始碳纳米管(MWNTs)为原材料,先用稀硝酸回流处理,后稀盐酸回流处理,再空气氧化处理的方法对原始MWNTs进行处理,制得纯化MWNTs,最后采用溶液共混法制备纯化碳纳米管/聚丙烯酸酯导电压敏胶(PSA)。扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)及X射线衍射仪(XRD)测试结果表明,采用综合纯化法对原始MWNTs进行处理后,金属催化剂镍粒子和无定形碳杂质被有效去除。扫描电镜(SEM)显示,纯化MWNTs均匀地分散在聚丙烯酸酯PSA中,并形成了导电网络。电性能测试及力学性能测试表明,当纯化MWNTs的体积分数为4.0%时,其综合性能最佳,此时180°剥离强度为0.634 kN/m,剪切强度为0.546 MPa,电导率为 5.37×10^{-6} S/m。

关键词:纯化碳纳米管;聚丙烯酸酯;导电压敏胶;导电性能

中图分类号:TQ050.4+25

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)07-0081-04

Study on purified multi-walled carbon nanotubes filled conductive adhesive

WANG Dong-hong, YAN Li-li, WANG Fu-qiang

(1. No. 33 Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan 030006, China;
2. Electromagnetic Protection Technology Key Laboratory of Shanxi Province, Taiyuan 030006, China)

Abstract: A purified multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) is prepared by acid and oxidation treatment using the crude MWNTs as raw material. Then the purified MWNTs are filled into acrylate pressure-sensitive adhesive (PSA) to produce electrically conductive adhesives by solution blend method. SEM, TEM and XRD are used to characterize the purified MWNTs. The results show that purified MWNTs are homogeneously dispersed in electrically conductive adhesives, forming conducting network. The electrical conductivity of the electrically conductive adhesives increases gradually as the content of the purified MWNTs increases. When the content of the purified MWNTs is 4.0 vol%, the properties of electrically conductive adhesives are optimal. The 180° peel strength, shear strength and electrical conductivity of electrically conductive adhesives are about 0.634 kN/m, 0.546 MPa and 5.37×10^{-6} S/m, respectively.

Key words: purified multi-walled carbon nanotubes; acrylate resin; electrical pressure sensitive adhesive; electrical properties

传统的导电连接是采用Pb/Sn焊料,具有成本低、强度高等特点,但存在铅污染的问题,且不能适应元器件微型化发展^[1-2]。导电胶是一种既能有效粘接各种材料,又具有导电性能的特殊导电高分子复合材料。与Pb/Sn焊料相比,导电胶具有环境友好、工艺温和等优点^[3]。因此,导电胶在电子工业中已成为一种必不可少的新材料,其应用范围越来越广泛^[4-6]。

导电胶一般由树脂基体、导电填料及其他的添加剂组成。目前,国内外研究的导电胶树脂基体大多数是热固性树脂^[7-8],而以热塑性树脂为导电胶的树脂基体的研究则较少。在所用导电填料中碳纳米管力学性能好、电学性能优异,是常用的填料。但是原始碳纳米管中含有无定形碳、碳纳米颗粒和催化剂等杂质,这些杂质的存在直接影响了碳纳米管的性能,因此在使用前需要对碳纳米管进行纯化处理^[9-11]。

笔者以原始MWNTs为原材料,先用稀硝酸回流处理,后稀盐酸回流处理,再空气氧化处理的综合

纯化方法对原始MWNTs进行处理,制得纯化MWNTs,并采用溶液共混法制备纯化MWNTs/聚丙烯酸酯导电PSA。利用SEM、TEM及XRD对填料及导电胶的微观形貌进行观察,并对导电胶的导电性能和力学性能进行了测定和分析。

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯酸甲酯(MA),纯度99.0%,国药集团化学试剂有限公司生产;丙烯酸丁酯(BA),纯度99.0%,国药集团化学试剂有限公司生产;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,上海山浦化工有限公司生产;2-丁酮(MEK),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。碳纳米管(MWNTs),工业级,成都爱法纳米技术有限公司生产;硝酸(HNO₃),质量分数为68%,国药集团化学试剂有限公司生产;盐酸(HCl),质量分数为36%,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 主要仪器

电子天平, FA1004 型, 上海良平仪器仪表有限公司生产; 电动搅拌器, FA25 型, 金坛市医疗仪器厂生产; 箱式电阻炉, SX-4-10 型, 北京科伟永兴仪器有限公司生产; 超声清洗器, KQ-200VDB 型, 昆山超声仪器有限公司生产; 电热恒温鼓风干燥箱, DHG9140B 型, 上海安亭科学仪器有限公司生产; 透射电镜, H-600 型, 日本 HITACHI 公司生产; 扫描电镜, AMRAY1000B 型, 美国 AMRAY 公司生产; 数字万用表, UT61 型, 优利德电子有限公司生产; 计算机控制电子拉力试验机, CMT-8502 型, 三思有限公司生产。

1.3 实验制备

1.3.1 聚丙烯酸酯的合成

将适量的 MEK 加入到装有电动搅拌器、回流冷凝管、 N_2 导管和温度计的四口烧瓶中, 升温至 75°C , 加入全部反应单体及 $1/2$ 引发剂 (AIBN), 升温至 80°C , 反应 2.0 h; 随后加入剩余 $1/2$ 的 AIBN, 反应 2.0 h; 待体系呈无色透明黏稠状液体时, 保温 1.0 h, 降温冷却, 过滤出料即得聚丙烯酸酯。

1.3.2 纯化 MWNTs 的制备

将原始 MWNTs 与 3 mol/L 的 HNO_3 溶液混合后加到三口烧瓶中, 于 105°C 溶液沸腾状态下磁力搅拌, 回流处理 24.0 h。回流结束后用去离子水洗涤过滤, 直至去离子水为中性。然后将产物在 100°C 下干燥 2.0 h, 即得 HNO_3 溶液纯化后的 MWNTs。

将 HNO_3 溶液纯化后的 MWNTs 与 5 mol/L 的 HCl 溶液混合后加到三口烧瓶中, 于 109°C 溶液沸腾状态下磁力搅拌, 并回流处理 12.0 h。回流结束后用去离子水洗涤过滤, 直至去离子水为中性, 100°C 干燥 2.0 h, 即得 HCl 溶液纯化后的 MWNTs。

将 HCl 溶液纯化后的 MWNTs 置于马弗炉里在 500°C 下焙烧 1.0 h, 得到最终的纯化 MWNTs。

1.3.3 纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的制备

将一定量的聚丙烯酸酯 PSA 溶解在适量的 MEK 中, 然后加入一定量的纯化 MWNTs, 搅拌 30 min 后放在超声波中分散 1 h, 然后去除溶液即得纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA。

1.4 性能测试

原始 MWNTs、纯化 MWNTs 的微观形貌由扫描电镜、透射电镜观察得到; 原始 MWNTs、纯化 MWNTs 的结构由 X 射线衍射仪表征; 原始 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA、纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的微观形貌由扫描电镜观察得到; 纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的电导率用数字万用

表测得电阻从而导出; 将纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 分别涂在 $25.0\text{ mm} \times 125.0\text{ mm}$ 及 $20.0\text{ mm} \times 200.0\text{ mm}$ 的聚酰亚胺薄膜上, 然后粘贴在冷轧钢板上, 用计算机控制电子拉力试验机测试 180° 剥离强度和剪切强度, 测试标准分别为 GB/T 2792—1998 和 GB/T 7754—1987。

2 结果与讨论

2.1 原始 MWNTs 和纯化 MWNTs 的微观结构

为了研究纯化处理的效果, 对原始 MWNTs 和纯化 MWNTs 的样品进行 SEM 测试来观察其微观结构, 如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看到, 较多的 MWNTs 互相缠绕在一起形成一团团的现象, 这是由于无定形碳的存在, MWNTs 被缠结在一起而无法分散开来。而从图 1(b) 中已经看不到 MWNTs 缠绕形成一团团的现象, 这说明 MWNTs 中的无定形碳杂质被较好地除去了。无定形碳为多层片状结构, 其边缘存在较多高能量的悬挂键, 在高温焙烧下较易发生氧化反应, MWNTs 的碳原子之间是通过 sp^2 杂化完全键合, 其在同样条件下氧化温度比无定形碳要高, 在氧化时能稳定存在, 因此 500°C 焙烧 1.0 h 可以较好地除去原始 MWNTs 中的无定形碳杂质。

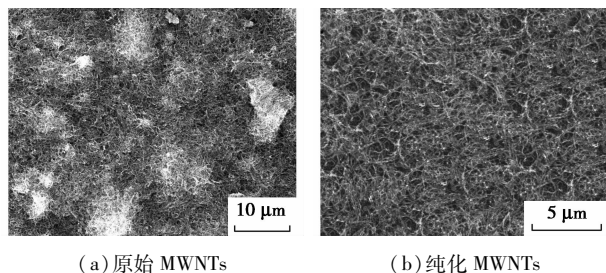


图 1 原始 MWNTs 和纯化 MWNTs 的 SEM 图

纯化处理前后的 MWNTs 的透射电镜照片如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, MWNTs 互相缠绕在一起, 其管长达数微米, 直径大约为 50 nm 左右。同时还可以看到一些黑色的块状物和许多暗色颗粒, 黑色的块状物即为无定形碳, 暗色颗粒则为金属催化剂纳米粒子, 这些杂质的存在造成 MWNTs 缠绕在一起, 严重影响 MWNTs 在树脂基体中的均匀分散。因此, 必须将 MWNTs 表面的杂质去除。从图 2(b) 可以看到, 经过 HNO_3 溶液和 HCl 溶液的处理, 无定形碳和金属催化剂纳米粒子基本不存在了, MWNTs 表面变得非常干净, 缠结行为也大大减少。这是由于 HNO_3 溶液处理可以将原始 MWNTs 中的金属催化剂粒子去除或氧化成相应的氧化物, 再采

用 5 mol/L 的 HCl 溶液可将氧化物完全溶解去除,而 500℃ 焙烧 1.0 h 可以较好地除去原始 MWNTs 中的无定形碳杂质。

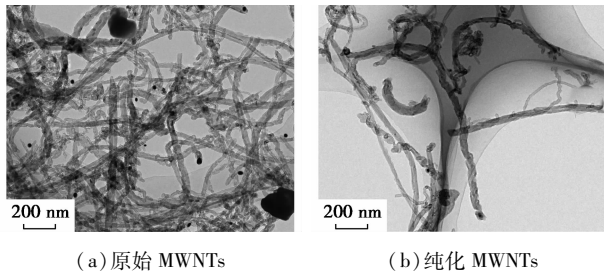
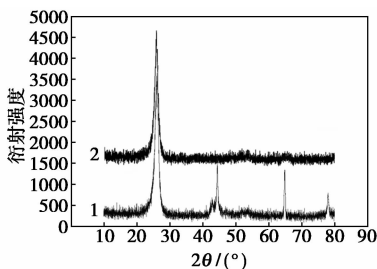


图 2 原始 MWNTs 和纯化 MWNTs 的 TEM 图

为了进一步分析纯化处理的效果,对原始 MWNTs 以及纯化 MWNTs 进行了 X 射线衍射分析,如图 3 所示。由图 3 的谱线 1 可以看出,原始 MWNTs 的主要吸收峰在 2θ 为 26.0° , 对应于石墨层的 (002) 晶面。除了典型的石墨峰外,图 3 的谱线 1 上还存在其他峰,如 2θ 为 42.4° 和 77.8° 的峰均对应单质 Ni, 2θ 为 64.3° 的峰对应 NiO。这表明 CVD 方法制备的 MWNTs 所含的金属催化剂杂质是 Ni。与原始 MWNTs 相比,纯化 MWNTs (图 3 谱线 2) 在 42.4° 和 77.8° 处的吸收峰消失,而 64.3° 处的吸收峰有所增强。这说明酸处理可以去除金属催化剂杂质,且 MWNTs 的无定形碳被除去,石墨化程度增强。



1—原始 MWNTs; 2—纯化 MWNTs

图 3 原始 MWNTs 和纯化 MWNTs 的 XRD 图

2.2 原始 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 和纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的微观形貌

原始 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 和纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 在液氮中浸泡后脆断的横截面的 SEM 图如图 4 所示,其中填料的体积分数均为 4.0%。图中白色的亮点是导电填料原始 MWNTs 和纯化 MWNTs,由于观察的是导电胶的横截面,所以管状的填料显示为白色的亮点。图中深色的区域为聚丙烯酸酯 PSA。从图 4 中可以看到,原始 MWNTs 团聚在一起,而纯化 MWNTs 均匀分散在聚丙烯酸酯树脂基体中。这是由于原始 MWNTs

含有较多的金属催化剂粒子杂质和无定形碳杂质,无定形碳将多根 MWNTs 包裹在一块,很难均匀分散开,而纯化 MWNTs 由于杂质被较好除去,分散性得到提高,所以能均匀分散。

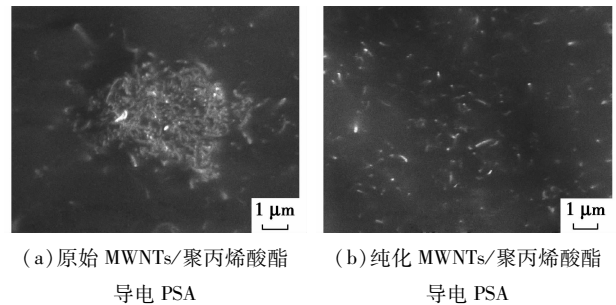


图 4 原始 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 和纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的 SEM 图

2.3 纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的电性能分析

纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的电导率与纯化 MWNTs 体积份数的关系如图 5 所示。从图 5 中可以看出,纯聚丙烯酸酯的电导率仅为 1.02×10^{-16} S/m,说明聚丙烯酸酯树脂是绝缘体。随着纯化 MWNTs 体积份数的增加,纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的电导率逐渐增大。开始时纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的电导率增大的幅度较小,当 NH_2 -MWNTs 体积份数超过 2.0% 时,导电 PSA 的电导率迅速增大。纯化 MWNTs 的体积份数为 4.0% 时,导电 PSA 的电导率达到 5.37×10^{-6} S/m。填料的体积份数继续增加,导电 PSA 的电导率进一步增大,但是增大的幅度不大。当纯化 MWNTs 的体积份数 $< 2.0\%$ 时,导电胶的电导率主要是由纯聚丙烯酸酯的导电性能决定,因此导电胶的电导率随填料体积份数增加而增大的幅度较小。随着纯化 MWNTs 体积份数的进一步增加,纯化 MWNTs 在聚丙烯酸酯树脂中逐渐形成相互连通的导电网络,导电胶的电导率就由纯化 MWNTs 的导电性能决定,因此导电 PSA 的电导率显著增大。随后导电 PSA

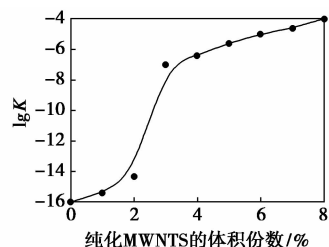
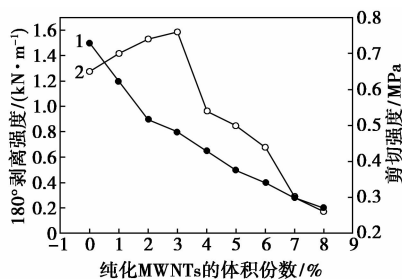


图 5 纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的电导率与纯化 MWNTs 体积份数的关系

的电导率进一步增大,但增幅不大的原因是导电 PSA 中已经形成了较完善的导电通路。

2.4 纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的力学性能分析

纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的 180°剥离强度及剪切强度与纯化 MWNTs 体积份数的关系如图 6 所示。从图 6 中可以看出,导电胶的剥离强度随着纯化 MWNTs 体积份数的增加而逐渐降低,从 1.510 kN/m 下降到 0.221 kN/m。压敏胶的剥离强度主要由树脂的粘合力决定。纯化 MWNTs 的加入使得导电胶本体黏度变大,不利于其在被粘物表面的流动和润湿,从而降低了界面粘合力。导电胶的剪切强度随着纯化 MWNTs 体积份数的增加先增大后降低,当纯化 MWNTs 的体积份数达到 3.0% 时,导电胶的剪切强度达到最大值,为 0.751 MPa。随着纯化 MWNTs 体积份数的继续增加,导电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。纯化 MWNTs 的加入可以增大基体分子的刚性,提高聚合物的内聚力。当纯化 MWNTs 体积份数较高时,其在树脂体系中分散性变差,从而造成导电 PSA 内部应力分布不均匀,使得纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的平均剪切力减小,从而导致剪切强度下降。



1—180°剥离强度, kN/m; 2—剪切强度, MPa

图 6 不同体积份数的纯化 MWNTs 的导电 PSA 的 180°剥离强度和剪切强度

导电 PSA 在使用时最重要的力学性能是 180°剥离强度和剪切强度,因此从上面的分析得出,导电填料纯化 MWNTs 的体积份数为 3.0% 时,纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的力学综合性能最优。通过纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的电学性能和导电填料纯化 MWNTs 体积份数的关系最终确定,当纯化 MWNTs 的体积份数为 4.0% 时,纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的综合性能最优,此时,纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的 180°剥离强度为 0.634 kN/m,剪切强度为 0.546 MPa,电导率为 5.37×10^{-6} S/m。

3 结论

(1) 采用先稀硝酸回流处理,后稀盐酸回流处理,再空气氧化处理的方法对原始 MWNTs 进行处理,测试结果表明,金属催化剂 Ni 粒子和无定形碳杂质被有效地去除,获得了纯净的高品质的 MWNTs。

(2) 采用溶液共混的方法成功制备了纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA, SEM 表明,纯化 MWNTs 与聚丙烯酸酯 PSA 复合成均相体系,且纯化 MWNTs 均匀地分散在聚丙烯酸酯 PSA 中。

(3) 纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的电导率随着纯化 MWNTs 体积份数的增加而增大。

(4) 纯化 MWNTs/聚丙烯酸酯导电 PSA 的剥离强度随着纯化 MWNTs 体积份数的增加逐渐下降,剪切强度先上升后下降。当纯化 MWNTs 的体积份数为 4.0% 时,其综合性能最佳,此时 180°剥离强度为 0.634 kN/m,剪切强度为 0.546 MPa,电导率为 5.37×10^{-6} S/m。

参考文献

- [1] Li Y, Moon K S, Wong C P. Electronics without lead[J]. Science, 2005, 308(5727): 1419 - 1420.
- [2] 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.
- [3] Zhang Y, Qi S, Wu X, et al. Electrically conductive adhesive based on acrylate resin filled with silver plating graphite nanosheet[J]. Synthetic Metals, 2011, 161(5/6): 516 - 522.
- [4] 代凯, 施利毅, 方建慧, 等. 导电胶粘剂的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(3): 116 - 118.
- [5] Wu Z, Li J, Timmer D, et al. Study of processing variables on the electrical resistivity of conductive adhesives[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009, 29(5): 488 - 494.
- [6] 奚香荣, 于朝生, 林 ■, 等. 还原纳米石墨/聚氨酯导电胶的制备与性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(6): 46 - 51.
- [7] Lin W, Xi X, Yu C. Research of silver plating nano-graphite filled conductive adhesive[J]. Synthetic Metals, 2009, 159(7/8): 619 - 624.
- [8] Liu N, Qi S, Li S, et al. Preparation and characterization of phenol formaldehyde/Ag/graphite nanosheet composites[J]. Polymer Testing, 2011, 30(4): 390 - 396.
- [9] 赵红, 宫丽红. 单壁碳纳米管的纯化研究[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2007, 23(2): 78 - 81.
- [10] 赵弘韬, 张丽芳, 张玉宝. 碳纳米管纯化工艺的研究[J]. 科技创新导报, 2008, 26: 16 - 17.
- [11] Cai Y, Yan Z H, Zi M, et al. Purification of carbon nanotubes using chromatographic methods[J]. Progress In Chemistry, 2008, 20(9): 1391 - 1395. ■