

分散剂和树脂对导电油墨导电性能的影响

陈云阳¹, 杨景智², 高智勇^{1,3}

(1.武汉大学, 武汉 430079; 2.湖北金三峡印务有限公司, 湖北 宜昌 443005;
3.湖北省非物质文化遗产研究中心(湖北美术学院), 武汉 430064)

摘要: **目的** 探究提升碳系水性导电油墨导电性能的方法, 主要研究分散剂和树脂的含量对碳系水性导电油墨导电性能的影响。**方法** 使用 W-190 分散剂和水性丙烯酸树脂, 采用双因素法, 保持分散剂和树脂的总质量在油墨中的占比固定, 且其他组分在油墨中的占比也不变, 通过改变分散剂与树脂之间的比例, 制备多组碳系水性导电油墨。通过扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 观察各组碳系水性导电油墨, 测试油墨的黏度、方阻, 探究导电油墨的形貌和导电性。**结果** 通过改变分散剂与树脂的质量比值, 会对导电油墨的导电性能产生较大影响。在其他条件一定的情况下, 随着分散剂与树脂的质量比值的增加, 碳系水性导电油墨的导电性呈先降低再升高的趋势。**结论** 分散剂与树脂的质量比对导电油墨的导电性具有较大影响, 当分散剂与树脂的质量比为 2.5:1 时, 在分散研磨 60 min 后, 碳系水性导电油墨的黏度最大值为 11.1 Pa·s, 方阻最小值为 4.3 Ω/□, 此时导电性相对最佳。

关键词: 导电油墨; 石墨; 碳系油墨; 柔性印刷电子

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)17-0036-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.17.005

Effect of Dispersant/Resin on Conductivity of Conductive Ink

CHEN Yun-yang¹, YANG Jing-zhi², GAO Zhi-yong^{1,3}

(1. Wuhan University, Wuhan 430079, China; 2. Hubei Jinsanxia Printing Co., Ltd., Hubei Yichang 443005, China;
3. Hubei Research Center for Intangible Cultural Heritage (Hubei Institute of Fine Arts), Wuhan 430064, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the method of improving the conductivity of carbon-based water-based conductive ink and mainly study the effect of the content of dispersant and resin on the conductivity of carbon-based water-based conductive ink. W-190 dispersant and water-based acrylic resin were used. The two-factor method was adopted to keep the total mass ratio of the dispersant and the resin constant, and the mass ratio of other components in the ink also remained unchanged. By changing the ratio between the dispersant and the resin, multiple sets of carbon-based water-based electric heating inks were prepared. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were used to observe the carbon water-based conductive ink in each group, and the viscosity and square resistance of the ink were tested to explore the morphology and electrical conductivity of the conductive ink. The change of mass ratio of dispersant and resin had a certain effect on the conductivity of conductive ink. When other conditions remained unchanged, as the ratio of dispersant to resin increased, the conductivity of the carbon-based water-based conductive ink firstly decreased and then in-

收稿日期: 2021-09-06

基金项目: 湖北省非物质文化遗产研究中心(湖北美术学院)年度基金指导性项目(FY-2021-15); 湖北文化创意产业化设计研究中心年度开放基金重点项目(HBCY2101)

作者简介: 陈云阳(2001—), 男, 硕士生, 主攻柔性印刷电子、新型包装印刷材料。

通信作者: 高智勇(1971—), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为产品与包装设计、感官交互设计、品牌形象与视觉营销、非物质文化遗产传承。

creased. The ratio of dispersant to resin has an important effect on the conductivity of conductive ink. When the mass ratio of dispersant to resin is 2.5 : 1, after dispersion and grinding for 60 min, the maximum viscosity of carbon-based water-based conductive ink is 11.1 Pa·s, and the minimum square resistance is 4.3 Ω/\square . At this time, the conductivity is the best.

KEY WORDS: conductive ink; graphite; carbon-based ink; flexible printed electronics

导电油墨由导电填料、连接料、溶剂和助剂等组成^[1-7]。导电填料是影响导电油墨导电性的关键因素, 一般来说连接料不导电, 它包含天然高分子树脂和合成树脂^[8]。连接料的主要作用是将油墨中的导电填料连接在一起, 形成导电通路, 印刷过程中在基底形成导电涂层。溶剂包括有机溶剂和水两大类, 主要作用是溶解填料、调节黏度、提高油墨对印刷基材的浸润性、调节油墨的干燥速度等^[9]。助剂在油墨中的含量较少, 可提高油墨的使用性能^[10-11], 常用的助剂包括消泡剂、流平剂、分散剂等。其中, 消泡剂可以去除水性油墨的气泡, 提高印刷品的印刷质量; 流平剂可使油墨形成一个平整、光滑、均匀的墨层; 分散剂可使物质填料均匀分散在溶液中, 防止固体颗粒的沉降和凝聚, 从而提高油墨的性能^[12]。

导电油墨广泛应用于电子标签、印刷线路板、电子开关、薄膜开关、低成本太阳能电池、智能地毯等产品的制造, 也广泛应用于柔性印刷电子、汽车、医疗保健、模内电子器件和传感器等多个领域^[13-15]。采用快速、高效和灵活的数字喷墨打印技术在基板(无铜箔)上形成导电路径, 其关键在于导电油墨功能性材料的研发。现有的导电油墨存在较多缺点, 需要开发一种成本低、导电性好、性能稳定的导电油墨。

目前, 对于碳系导电油墨的研究主要集中在导电填料上。一些相关研究制备导电油墨时, 以炭黑、石墨、导电碳粉、银粉、羧甲基纤维素等多种材料为导电填料^[16-19]。性能优异的导电填料如银粉等的成本较高, 炭黑、石墨等填料组分比例的改变不能明显提升油墨的性能。目前, 针对分散剂与树脂的比例关系对导电性影响方面的研究较少。文中通过控制分散剂与树脂的比例, 研究碳系水性导电油墨导电性能的最佳配比。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料: 高纯石墨(99.9%), 河南六工石墨有限公司; 炭黑, 东莞市灿煜化工有限公司; 分散剂, 建德国昌化学材料有限公司; 消泡剂, DC-65, 武汉申试化工有限公司; 水性丙烯酸树脂, 武汉鸥易光电科技有限公司; 去离子水, 由超纯水器所制。

主要仪器: FA1104N 电子天平, 东阳市英衡智能设备有限公司; D2010W 搅拌器, 常州德科仪器制造有限公司; UPI-1-5T 超纯水器, 四川优谱超纯科技有限公司; FS-400D 高速分散机, 杭州大卫科教仪器有限公司; PT 0.6 L 砂磨分散机, 湖南省欧华科技有限公司; ST-2258C 多功能数字式四探针测试仪, 苏州晶格电子有限公司; BDJ-55 旋转黏度计, 上海平轩科学仪器有限公司; 9140A 高温烘干箱, 上海普索仪器有限公司; KQ-50DE 超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; QUANTA 200 扫描式电子显微镜, 美国 FEI 公司; JEM-2100 透射式电子显微镜, 日本电子株式会社。

1.2 碳系水性导电油墨的制备

在制备碳系水性导电油墨过程中, 将碳在油墨中的质量分数控制在 14% (其中, 石墨在油墨中的质量分数为 8.8%, 炭黑的质量分数为 5.2%), 将水的质量分数控制在 60%, 将消泡剂的质量分数控制在 1.5%。其中, 分散剂和树脂的总质量分数(24.5%)保持不变, 通过控制分散剂与树脂的比例, 制备一种方阻相对最小、导电性相对最佳的碳系水性导电油墨, 制备材料见表 1。

表 1 各实验中成分的含量和分散研磨工艺参数

Tab.1 Mass fraction of component parameters in each experiment and the dispersive grinding process

实验材料	分散剂与树脂的质量比	分散剂质量分数/%	树脂质量分数/%	石墨质量分数/%	炭黑质量分数/%	消泡剂质量分数/%	去离子水质量分数/%	高速分散机转速/(r·min ⁻¹)	砂磨分散剂转速/(r·min ⁻¹)
a	3 : 1	18.38	6.13	8.80	5.20	1.50	60	3 400	1 500
b	2.5 : 1	17.50	7	8.80	5.20	1.50	60	3 400	1 500
c	2 : 1	16.33	8.17	8.80	5.20	1.50	60	3 400	1 500
d	1.5 : 1	14.70	9.80	8.80	5.20	1.50	60	3 400	1 500
e	1 : 1	12.25	12.25	8.80	5.20	1.50	60	3 400	1 500
f	1 : 0	24.50	0	8.80	5.20	1.50	60	3 400	1 500
g	0 : 1	0	24.50	8.80	5.20	1.50	60	3 400	1 500

制备碳系水性导电油墨分为3步:将分散剂与水在高速分散机中充分混合1 h;在步骤1制得的混合物中继续添加一定量的炭黑、石墨和少量消泡剂(具体参数见表1),将混合物在高速分散机中第2次充分混合1 h;在步骤2制得的混合物中继续添加少量的分散剂和一定量的树脂(具体参数见表1),将混合物在砂磨分散机中研磨1 h,最终配置成导电色浆。具体制备工艺见图1。

1.3 表征与测试

采用四探针法测量油墨的电阻,用千分尺测量油墨涂层的厚度,计算碳系水性导电油墨的方阻。采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜观察制备的碳系水性导电油墨的形貌和结构。

2 性能检测及评价

2.1 SEM和TEM形貌

将碳系水性导电油墨滴在测试台的硅片上,待其干燥后采用扫描电子显微镜观察其微观形貌,见图

2a。由图2a可知,树脂包裹的炭黑中穿插着纵横交错的较薄的石墨层,形成了紧密的导电通路。用无水乙醇将碳系水性导电油墨稀释成透明状,并将其超声分散30 min后,对其进行透射电子显微镜形貌观测,见图2b。由图2b可知,炭黑、石墨由树脂相连,构成了导电通路,表明该油墨在分散后仍具有一定的稳定性。

2.2 碳系水性导电油墨制备时间

在不同研磨时间下,探究实验制备的碳系水性导电油墨方阻的变化情况,导电油墨在制备过程分散研磨的总时间为70 min,每研磨10 min测试计算一次方阻。

在图3中,正方形点折线为碳系水性导电油墨在研磨过程中方阻的变化情况。其中,刚分散完的油墨的方阻为 $25.1 \Omega/\square$;在0~60 min期间,随着研磨时间的增加方阻逐渐减小;在研磨时间为60 min时,方阻达到最低值;在60~70 min期间,方阻呈现略微上升趋势。在图3中,圆点折线为碳系水性导电油墨黏度的变化情况,在0~60 min期间,随着研磨时间的增加黏度

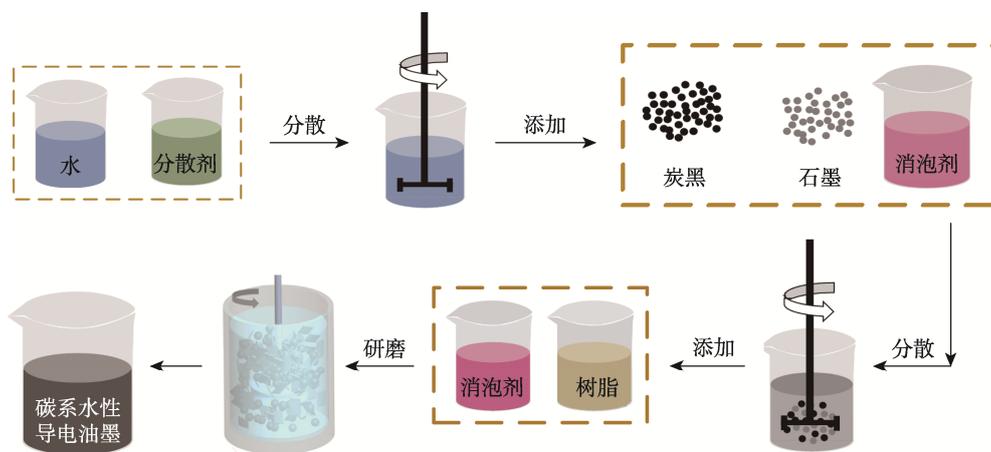


图1 制备碳系水性导电油墨的工艺流程
Fig.1 Process flow for preparing carbon-based water-based conductive ink

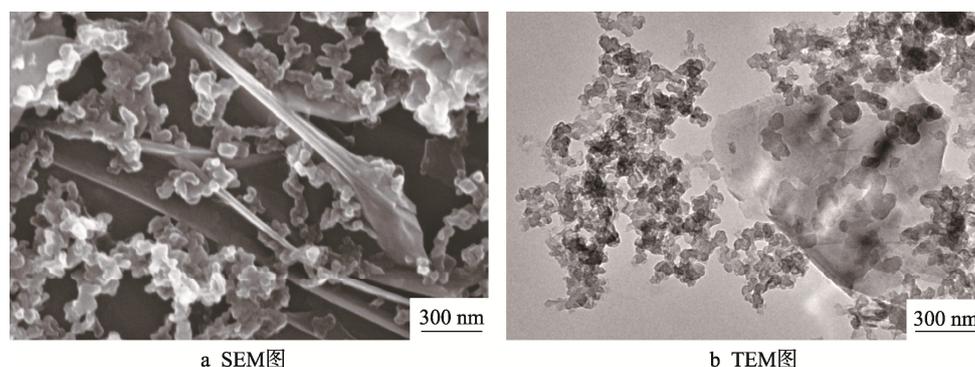


图2 碳系水性导电油墨的形貌
Fig.2 Morphology of carbon-based water-based conductive ink

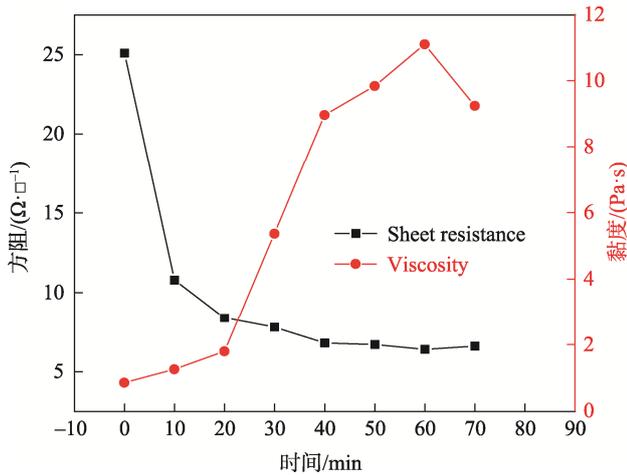


图 3 碳系水性导电油墨的方阻、黏度与研磨时间的变化曲线

Fig.3 Change curve of the square resistance and viscosity of the carbon-based water-based conductive ink with grinding time

逐渐增大。这是由于在机械球磨作用下, 导电填料正在发生球磨, 导电填料的粒子数目增多, 导电颗粒的粒径减小, 油墨的黏度呈现上升趋势。当研磨时间大于 60 min 时, 油墨的黏度开始降低。这说明之前研磨的微小物料颗粒开始发生团聚现象, 油墨的黏度呈现下降趋势。

2.3 方阻测试

采用不同分散剂/树脂比例的碳系水性导电油墨, 在最佳制备时间内取少许样品进行电学性能的测试。在玻璃载玻片上, 将胶带贴成 1 cm×2 cm 的长方形区域, 再用胶头滴管吸取少许油墨, 将其滴至胶带中的凹面一侧, 借助光滑刮板将其分散在玻璃的凹面处, 刮涂 2~3 次, 直到碳系水性导电油墨均匀分布。打开高温烘干箱, 设置内部温度为 90 °C, 将测试样品放置在箱体中 30 min, 待碳系水性导电油墨干燥后取出, 测试其电学性能。在每个样品中随机取 3 个点, 采用四探针测试仪分别测试各点的电阻, 并用千分尺测量对应各点的厚度, 对其进行方阻计算, 取平均值, 见表 2。

在碳系水性导电油墨的制备过程中, 改变分散剂与树脂的质量比, 测试油墨性能的变化情况。由图 4 可以看出, 当分散剂与树脂的质量比值为 1~2.5 时, 方阻逐渐变小, 方阻的最小值为 4.3 Ω/□; 当分散剂与树脂的质量比值为 2.5~3 时, 方阻值开始增大。其中, 只添加分散剂时方阻为 5.4 Ω/□, 只添加树脂时方阻为 15.4 Ω/□。由此可见, 在制备的实验材料中, b 组 (分散剂与树脂的质量比值为 2.5) 为相对最佳的碳系水性导电油墨配方。

表 2 各实验材料的方阻
Tab.2 Resistance of component parameters in each experiment

实验材料	分散剂与树脂的质量比	方阻/(Ω·□ ⁻¹)
a	3 : 1	6.2
b	2.5 : 1	4.3
c	2 : 1	4.8
d	1.5 : 1	6.6
e	1 : 1	7.8
f	1 : 0	5.4
g	0 : 1	15.4

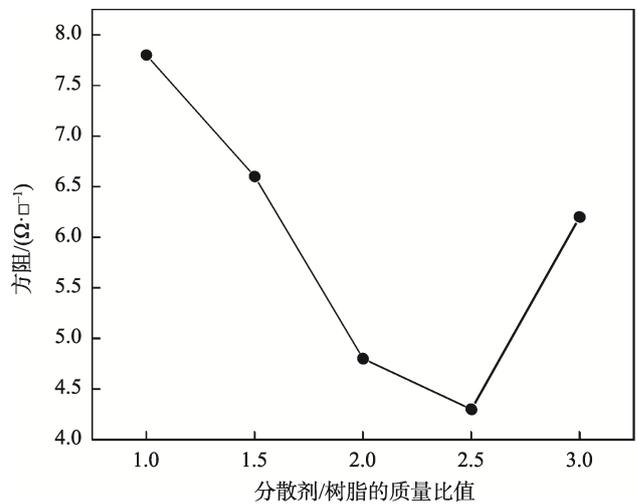


图 4 碳系水性导电油墨制备的分散剂/树脂质量比与方阻的变化曲线

Fig.4 Change curve of dispersant/resin mass ratio in carbon-based water-based conductive ink with square resistance

2.4 碳系水性导电油墨干燥时间与导电性能

使用注射器将制备的碳系水性导电油墨灌注到笔芯组件中, 制成中性笔芯, 见图 5。

先将万用表的 2 个测量头的尖端固定在纸面上, 如图 6 所示, 使用笔芯进行书写, 以连接电路, 电路在纸上将 2 个测量头接通。接通后, 万用表开始实时记录并且显示书写电路的电阻值。使用万用表数据输出端口将记录结果导出, 见图 7。

由图 7 可知, 在刚绘制成电路时, 电阻高达 5 kΩ, 在书写后的 0.3 s 内电阻立即下降, 在这个过程中存在水分子的蒸发现象, 导电颗粒进行干燥堆积, 形成了导电通路, 导电颗粒的比率增加, 导致电导性增强; 水分的减少增加了导电颗粒之间的接触, 形成了导电涂层, 因此电导性增强。



图5 笔芯组件及笔芯成品
Fig.5 Refill components and finished refill



图6 测量电阻
Fig.6 Measurement of resistance

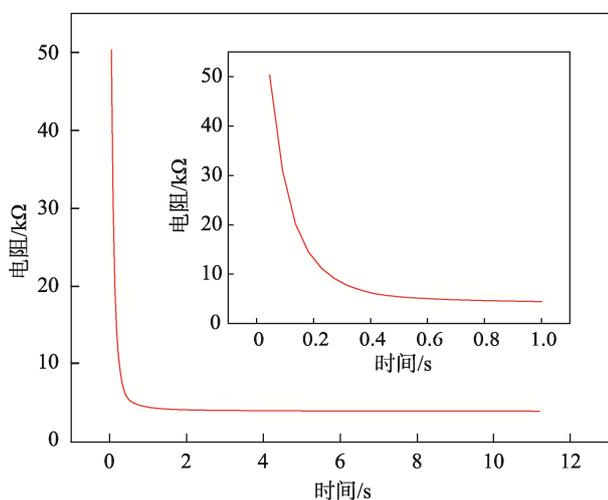


图7 导电色浆的电阻与干燥时间的关系
Fig.7 Relationship between the resistance of conductive pigment paste and the drying time

3 结语

分散剂/树脂的比例对碳系水性导电油墨导电性能有较大影响。通过扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、研磨分散时间和方阻对所制备的碳系水性导电油墨进行了测试与表征。碳系水性导电油墨在

分散研磨 60 min 后, 油墨中物料颗粒的粒径达到最小值, 此时碳系水性导电油墨的黏度相对最大、方阻值相对最小。其中, 当分散剂与树脂的质量比为 2.5 : 1 时, 碳系水性导电油墨的方阻存在最小值 (4.3 Ω/□), 且碳系水性导电油墨在干燥状态下具有较低的电阻值。

参考文献:

[1] 王望, 郭彦峰, 孙振锋. 碳系导电油墨填料的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(12): 4259-4264.
WANG Wang, GUO Yan-feng, SUN Zhen-feng. Research Progress of Carbon-Based Conductive Ink Fillers[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(12): 4259-4264.

[2] 曲一飞, 王琪, 戴红旗. 用于柔性印刷电子中的石墨烯及其复合材料油墨的研究进展[J]. 功能材料, 2020, 51(11): 11031-11041.
QU Yi-fei, WANG Qi, DAI Hong-qi. Research Progress of Graphene and Its Composite Ink Used in Flexible Printed Electronics[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(11): 11031-11041.

[3] 王瑞娟. 碳系导电油墨的制备及其丝网印刷电路应用

- 研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2015: 1-6.
WANG Rui-juan. Preparation of Carbon-Based Conductive Ink and Its Application in Screen Printing Circuit[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2015: 1-6.
- [4] 张园. 印刷电子用导电油墨的研究进展[J]. 化工新型材料, 2015, 43(7): 9-11.
ZHANG Yuan. Research Progress of Conductive Ink Applied in Printed Electronics[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(7): 9-11.
- [5] 马秀峰, 李飞. 导电油墨技术及其研究方向[J]. 中国印刷与包装研究, 2010, 2(6): 9-14.
MA Xiu-feng, LI Fei. Conductive Ink Technology and Research Direction[J]. China Printing and Packaging Study, 2010, 2(6): 9-14.
- [6] 王星然, 王明昊, 顿东星, 等. 聚合物/碳系填料发泡复合材料电磁屏蔽性能的研究进展[J]. 中国塑料, 2020, 34(10): 110-118.
WANG Xing-ran, WANG Ming-hao, DUN Dong-xing, et al. Research Progress in Electromagnetic Shielding Performance of Polymer/Carbon Fillers Foaming Composites[J]. China Plastics, 2020, 34(10): 110-118.
- [7] 于利媛, 杨丹, 韦群桂, 等. 填充型高分子导热复合材料的进展[J]. 橡胶工业, 2020, 67(11): 873-879.
YU Li-yuan, YANG Dan, WEI Qun-gui, et al. Research Progress of Thermally Conductive Filled Polymer Composites[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(11): 873-879.
- [8] 刘美娜. 碳、铜系导电油墨的导电机理及性能的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2002: 3-18.
LIU Mei-na. The Study of Conductive Mechanism and Performance in Carbon & Copper Oil[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2002: 3-18.
- [9] 杨初. 导电油墨的组分设计及流变性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2012: 1-17.
YANG Chu. Component Design and Rheological Properties Study of Conductive Ink[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2012: 1-17.
- [10] 李庆伟. 一种新型 RFID 标签天线用导电油墨的配制[J]. 网印工业, 2012(11): 38-40.
LI Qing-wei. Preparation of a New Conductive Ink for RFID Tag Antenna[J]. Screen Printing Industry, 2012(11): 38-40.
- [11] 李阳. 浅析丝网印刷纳米银胶导电油墨[J]. 网印工业, 2020(5): 42-45.
LI Yang. Analysis of Conductive Ink of Nano-Silver Gel in Screen Printing[J]. Screen Printing Industry, 2020(5): 42-45.
- [12] 付吉灿, 周奕华, 魏伟, 等. 分散剂含量对碳系导电油墨导电性能影响的研究[J]. 包装工程, 2014, 35(21): 118-122.
FU Ji-can, ZHOU Yi-hua, WEI Wei, et al. Effects of Dispersant Content on the Conductivity of Carbon Conductive Ink[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(21): 118-122.
- [13] 王龙. 线路板印刷用 Cu 纳米粒子的研究进展[J]. 包装工程, 2009, 30(9): 111-113.
WANG Long. Developments Progress of Cu Nano-Particle for Printed Circuit Board[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(9): 111-113.
- [14] 枫林. 导电油墨市场将稳步增长[J]. 广东印刷, 2020(5): 1.
FENG Lin. The Conductive Ink Market will Grow Steadily[J]. Guangdong Printing, 2020(5): 1.
- [15] 王曼. 印刷电子产品的应用市场[J]. 印刷杂志, 2020(2): 18-21.
WANG Man. Booming Markets of Printed Electronics[J]. Printing Field, 2020(2): 18-21.
- [16] 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.
CHEN Lei, YU Jie. Study on Preparation and Properties of Modified Epoxy Resin-Based Conductive Ink for Flexible Printed Circuits[J]. Chemistry & Bioengineering, 2008, 25(7): 25-27.
- [17] 王所杰, 王灿才. 碳系水性导电油墨及导电性能研究[J]. 中国印刷与包装研究, 2009, 1(5): 58-61.
WANG Suo-jie, WANG Can-cai. Research of Carbon-Water-Based Conductive Ink and Its Conductive Property[J]. China Printing and Packaging Study, 2009, 1(5): 58-61.
- [18] 马晓旭, 魏先福, 黄蓓青, 等. 导电性填料对电热膜用导电油墨性能的影响[J]. 北京印刷学院学报, 2011, 19(2): 16-18.
MA Xiao-xu, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, et al. The Effect of Conductive Fillers on the Performance of Electric Conductive Ink Used in Electric Radiant Heating Film[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2011, 19(2): 16-18.
- [19] 贾鑫, 毕红杰, 任泽春, 等. 羧甲基纤维素对多壁碳纳米管导电墨水性能的影响[J]. 复合材料学报, 2021, 38(11): 3799-3807.
JIA Xin, BI Hong-jie, REN Ze-chun, et al. Effect of Carboxymethyl Cellulose on the Properties of Multi-Wall Carbon Nanotube Conductive Ink[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(11): 3799-3807.