

不同饱和聚酯树脂对导电油墨性能的影响

董宁利, 胡 楠, 周建丽

(宁夏中色新材料有限公司 宁夏特种材料重点实验室, 宁夏 石嘴山 753000)

摘 要: 采用饱和聚酯树脂作为导电油墨的有机相, 研究了饱和树脂对该导电油墨性能的影响, 通过光学显微镜、SEM 观察了印刷膜层形貌图案, 利用流变仪, 分析了导电油墨的流平性能, 利用四探针测试仪, 厚度计及百格法研究了导电油墨的导电性及附着力性能。结果表明, 饱和聚酯树脂作为有机相制备的导电油墨具有良好的印刷平整性和致密性, 玻璃化温度高的饱和聚酯调制的导电油墨硬度高、电阻低、附着力弱, 玻璃化温度低的饱和聚酯调制的导电油墨硬度低、电阻高、附着力强, 调整导电油墨配方中不同玻璃化转移温度的树脂的比例, 可提高导电油墨的综合性能。玻璃转化温度高的树脂用量:玻璃转化温度低的树脂用量=4:1 时, 导电油墨综合性能最好; 在该配方中添加有机膨润土会使导电油墨室温储存后性能下降。

关键词: 饱和聚酯; 导电油墨; 玻璃化转变温度(T_g); 有机膨润土

中图分类号: TF19 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0083-06

Effect of Different Saturated Polyester Resins on the Properties of Conductive Ink

DONG Ningli, HU Nan, ZHOU Jianli

(Ningxia Special Material Key Laboratory, Ningxia NNMS New Material Co. Ltd., Shizuishan 753000, Ningxia, China)

Abstract: Using saturated polyester resin as organic phase of conductive ink, the effect of saturated resin on the performance of conductive ink was studied. The morphology pattern of printing film was observed by optical microscope and SEM. The leveling performance of conductive ink was analyzed by rheometer. The conductivity was studied by four-probe tester, thickness gauge. Adhesion of ink was studied by Berger method. The results show that the saturated polyester resin as organic phase has good printing smoothness and compactness. The saturated polyester-based conductive ink with high glass transition temperature has high hardness, low resistance and weak adhesion. The saturated polyester-based conductive ink with low glass transition temperature has low hardness, high resistance and adhesion. The comprehensive properties of conductive ink can be improved by adjusting the proportion of resins with different glass transition temperatures in the content of conductive ink. When the ratio of the amount of resin with high glass transition temperature: the amount of resin with low glass transition temperature resins is 4:1, the comprehensive properties of conductive ink are the best. In addition The addition of organobentonite in conductive ink will reduce the performance of conductive ink after storage at room temperature.

Key words: saturated polyester resin; conductive ink; glass-transition temperature(T_g); organo bentonite

饱和聚酯树脂由多元酸和多元醇反应而成^[1-3], 其特性兼具了优异的柔韧性和硬度, 主要应用在罐头漆^[4]、卷钢、不沾锅、接着剂^[5]、PET 卷材等产

品中。随着工业技术和合成技术的发展, 饱和聚酯树脂开始应用于涂料行业, 比如金属烤漆^[6]和印刷油墨^[7]等行业。

导电油墨作为涂料的一个小分支,树脂是其重要的组成部分。根据导电油墨应用的领域不同,选用的树脂也不同,比如使用环氧树脂^[8]和丙烯酸树脂^[9]制备印刷型低温固化导电油墨-,使用乙基纤维素^[10]制备印刷型高温烧结导电油墨,使用丙烯酸树脂^[11]制备浸渍型低温固化导电油墨,随着印刷和基材的变化,对浆料的性能也有了新的要求,由于饱和聚酯树脂具有良好的耐弯折性能,近些年开始应用于导电涂料^[12-15]。

本文使用氯醋树脂、饱和聚酯树脂作为有机相调制了导电油墨,在 ITO 薄膜上印刷图案,通过对比油墨的印刷效果,导电性能,在 ITO 薄膜上的附着力以及影响导电油墨室温储存稳定性的探讨,分析了不同的饱和聚酯树脂对导电涂料性能的影响。

1 实验

1.1 原料与仪器设备

1.1.1 原料

饱和聚酯树脂 A(T_g 高),饱和聚酯 B(T_g 低);三元氯醋树脂(V4); 3 种树脂的性能指标如表 1 所列。溶剂(DBE); 含羟基有机铵改性的高纯度有机蒙脱土(DY); 润湿分散剂(BYK-163); 银粉,粒径 D_{50} =0.8 μm ; 丙烯酸流平剂(BYK-358N); 补强剂(封闭型异

氰酸酯,解封温度为 120℃)。

表 1 树脂的主要性能参数

Tab.1 Main performance parameters of resin

性能指标	饱和聚酯	饱和聚酯	氯醋树脂
	树脂 A	树脂 B	
分子量	21000	2800	20000~27000
$T_g/^\circ\text{C}$	65	17	79
羟值(KOH)/(mg/g)	2~6	2~5	2~3

1.1.2 仪器设备

P-TS 型流变测试仪, RTS-9 型双电四探针测试仪, YLA-6000 干燥箱, TY-CP3050 高精密丝网印刷机; JSM 5610LV 型扫描电镜, MIFAS 图像分析系统, 黑格曼刮板细度计。

1.2 导电油墨的制备

称取 200 g A、200 g B、200 g V4 分别加入到 3 个 1000 mL 的烧杯中, 再向每个烧杯中加入 300 g DBE, 用干燥箱加热至 50~60℃, 搅拌使树脂溶解, 得到树脂含量为 40%的有机载体, 分别记为有机 A、有机 B、有机 V4, 备用; 按照表 2 配方称取各组份分别放于 100 mL 烧杯中, 搅拌分散后用三辊研磨机研磨至细度小于 10 μm , 得到导电油墨 1[#]-11[#], 待测。

表 2 导电油墨配方

Tab.2 The contents of conductive ink

样品编号	银粉	有机 A	有机 B	有机 V4	分散剂	流平剂	补强剂	DY	溶剂
1 [#]	70	0	0	25	0.5	0.5	0.6	0.5	2.9
2 [#]	70	25	0	0	0.5	0.5	0.6	0.5	2.9
3 [#]	70	20	5	0	0.5	0.5	0.6	0.5	2.9
4 [#]	70	10	15	0	0.5	0.5	0.6	0.5	2.9
5 [#]	70	5	20	0	0.5	0.5	0.6	0.5	2.9
6 [#]	70	20	5	0	0.5	0.5	0.6	0	3.4
7 [#]	70	20	5	0	0.5	0	0.6	0	3.9
8 [#]	70	20	5	0	0	0.5	0.6	0	3.9
9 [#]	70	20	5	0	0	0	0.6	0.5	3.9
10 [#]	70	20	5	0	0.5	0	0.6	0.5	3.4
11 [#]	70	20	5	0	0	0.5	0.6	0.5	3.4

1.3 导电油墨的检测

使用流变测试仪测试导电油墨流变性能。

使用印刷机将银浆印刷在 ITO 薄膜上, 然后使用 YLA-6000 干燥箱在 130℃/30 min 条件下进行干

燥, 得到油墨印刷片。用 RTS-9 型双电四探针测试仪测试导电油墨层的方阻, 使用 3M 600 胶带百格法测试导电油墨层在基材上附着力, 使用铅笔测试导电油墨层硬度, 使用厚度计测试导电油墨层厚度。

2 结果与讨论

2.1 树脂对导电油墨的印刷性能的影响

将 1[#]和 2[#]样品的油墨印刷片进行表面分别使用光学显微镜(90 倍)和扫描电镜(5000 倍)进行观察,结果分别如图 1 和图 2 所示。

从 1[#]和 2[#]的印刷结果可以看出, 1[#]导电油墨印

刷出来的导电层不平整有很多的凸起, 而 2[#]油墨印刷很平整, 在扫描电镜照片中 1[#]样品有很多成堆的银粉堆积且中间有很多的小孔, 而 2[#]中银粉堆积不明显, 粉末堆积比较致密, 产生这样的原因, 分析认为是导电油墨本身的触变性导致的, 导电油墨为非牛顿流体, 其存在剪切变稀的情况^[16-19], 即导电油墨在高速印刷时受剪切力变稀流动性很好, 透网后失去剪切力, 油墨变稠。

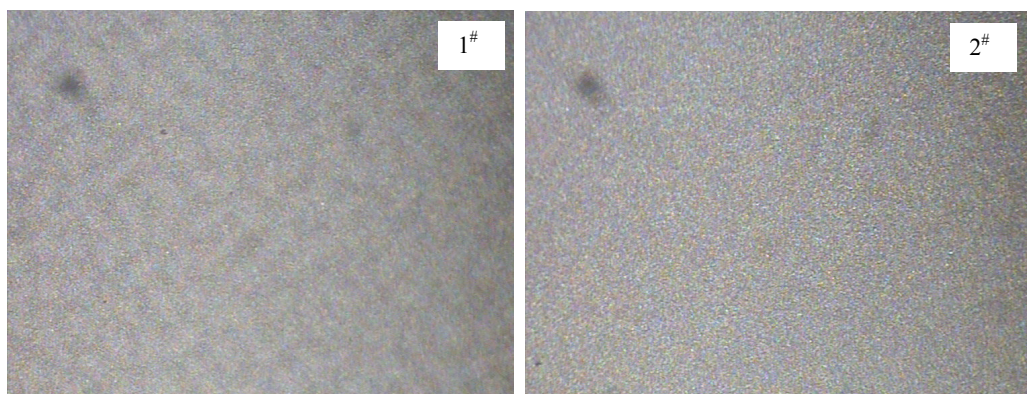


图 1 1[#]和 2[#]样品的光学照片 Fig.1 Optical images of sample 1[#] and 2[#]

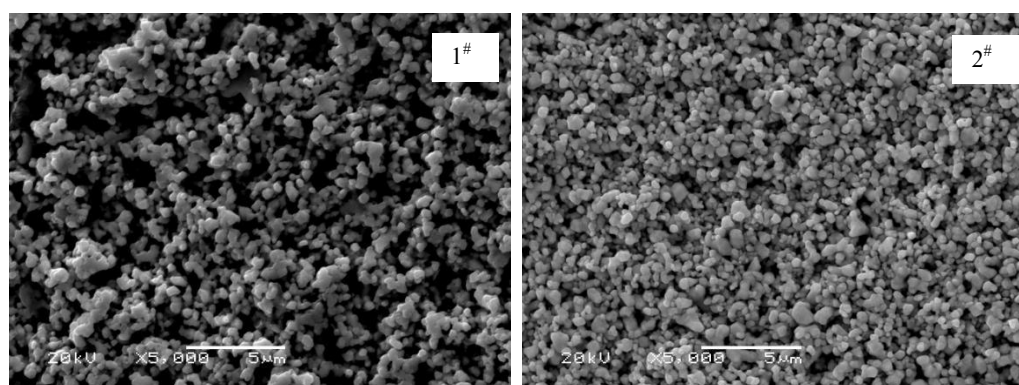


图 2 1[#]和 2[#]样品的 SEM 图像 Fig.2 SEM images of 1[#] and 2[#] sample

在样品的流变性测试结果中(如图 3 所示), 可以看出, 1[#]样品随剪切速率增加粘度变化很大, 导致其在高速印刷时, 导电油墨变稀, 透网后没有剪切力的作用, 油墨迅速变稠, 就无法充分将丝网网版经纬线造成的空缺填平, 所以产生了明显的印刷网痕现象。而 2[#]样品随剪切速率增加粘度变化比较小, 在透网后浆料能较好的流平, 所以印刷后的油墨层非常平整。导致油墨触变性不同的根本原因笔者认为树脂造成的, 氯醋树脂在溶解后不搅动的情况下就像果冻一样, 充分搅动后会变得很稀, 其状态随剪切变化非常大, 而饱和聚酯树脂溶解后一直保持着一种非常流动的状态, 静止和搅动后状态

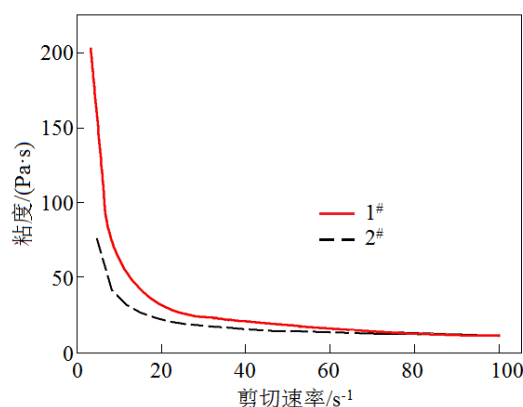


图 3 1[#]和 2[#]导电油墨在不同剪切速率下的粘度

Fig.3 Viscosity of 1[#] and 2[#] conductive inks at various shear rates

变化很小，是饱和聚酯的本身性能使得用其调制的导电油墨具有较低的触变指数(即随剪切力变化粘度变化小)，因此使用饱和和聚酯树脂调制导电油墨有利于得到平整致密的油墨层。

2.2 饱和和聚酯树脂对油墨性能的影响

对 2[#]~5[#]样品印刷后在 130℃/30 min 条件下烘干后，测试导电油墨层的各项性能，结果列于表 3。

表 3 样品 2[#]~5[#]性能汇总

样品	厚度/ μm	方阻/ ($\text{m}\Omega/\square$)	附着力	硬度
2 [#]	3.6	55	4B	4H
3 [#]	3.8	59	5B	3H
4 [#]	3.7	70	5B	2H
5 [#]	3.7	85	5B	2H

从表 3 数据可以看出，使用高 T_g 的饱和聚酯调制的油墨制备的油墨层固化后硬度较高，但附着力差一些，方阻较低，而使用低 T_g 的饱和聚酯调制的油墨制备的油墨层固化后附着力比较好而硬度差一些，方阻也高一些，可能是因为 T_g 高的聚酯与异氰酸酯交联后形成的聚合物也有较高的 T_g ，其在室温时比较硬，对银粉的束缚力强，银粉颗粒接触紧密，有利于电子传输，所以油墨层方阻小，硬度高，但是硬度高导致印制的油墨层有一定的脆性，所以在使用百格刀划割时会发生部分崩裂导致油墨层与底材 ITO 接触变差，在使用 3M600 胶带拉油墨层时容易脱落，表现为附着力不好，比如 2[#]样品；对于 T_g 低的聚酯与异氰酸酯交联后形成的聚合物也有较低的 T_g ，其在室温时比较软，对银粉的束缚力弱，银粉颗粒接触不紧密，影响导电性，所以油墨印刷层方阻大，硬度低，而硬度低使印制的油墨层有一定的柔韧性，在使用百格刀划割时不会发生崩裂，油墨层与底材 ITO 接触不受影响，在使用 3M 600 胶带测油墨层附着力时不容易脱落，表现为油墨层附着力好，比如 5[#]样品；当同时使用高 T_g 和低 T_g 的聚酯调制油墨时，聚酯与形成异氰酸酯交联后形成的聚合物中包含了 T_g 较高和较低两种，这样在室温下印制的油墨层固化后硬度比较合适，聚合物对银粉的束缚力较单独使用高 T_g 的聚酯树脂的低，较单独使用低 T_g 的聚酯树脂的高，所以表现为相对高的电阻和相对低的硬度，同时形成的油墨层有一定的韧性，在使用百格刀划割固化后的油墨层时不会

发生崩裂，油墨层与底材 ITO 接触不受影响，表现为附着力好，比如样品 3[#]、4[#]；因此按比例使用不同 T_g 的聚酯树脂作为有机相调制导电油墨可以提高导电油墨的综合性能(较低的方阻，较高的硬度，好的附着力)，本实验高 T_g 与低 T_g 聚酯树脂配比在 4:1 导电油墨综合性能最好。

2.3 饱和和聚酯体系油墨的稳定性

将 3[#]、4[#]、5[#]油墨在 25℃放置 10 天，对比放置前后的性能，其方阻、附着力、硬度性能如表 4 所列，其粘度随剪切力变化如图 4 所示。

表 4 样品储存前后性能的统计

样品	初始			25℃储存 10 天后		
	方阻/ ($\text{m}\Omega/\square$)	附着力	硬度	方阻/ ($\text{m}\Omega/\square$)	附着力	硬度
3 [#]	59	5B	3H	65	0B	1H
4 [#]	70	5B	2H	75	0B	1H
5 [#]	85	5B	2H	93	0B	1H

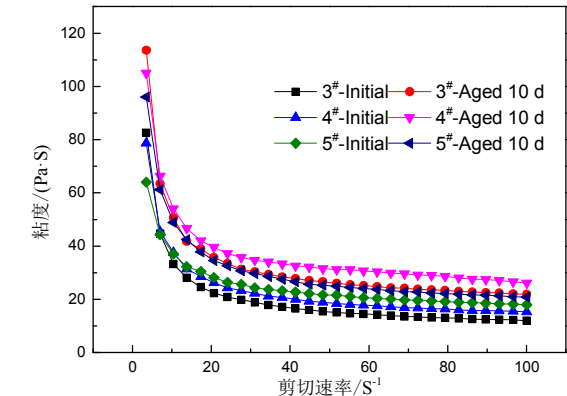


图 4 样品储存前后在不同剪切速率下的粘度变化

Fig.4 Viscosity changes of samples before and after storage at various shear rates

从图 4 可以看出，使用聚酯树脂调制的油墨，在储存一段时间后，样品 3[#]、4[#]、5[#]的附着力由初始的 4B、5B、5B 降低到 0B，硬度由初始的 4H、3H、2H 变为 1H。从图 4 可以看出，样品 3[#]、4[#]、5[#]的粘度较初始值有较大的增加，这说明配方中的某些组分互相作用，影响了油墨的储存稳定性。

为此调制了样品 6[#]~11[#]，设计了交叉实验，探究差异产生的原因。对比放置前后的性能，其方阻、附着力、硬度性能如表 5 所列，其粘度随剪切力变化如图 5 所示。

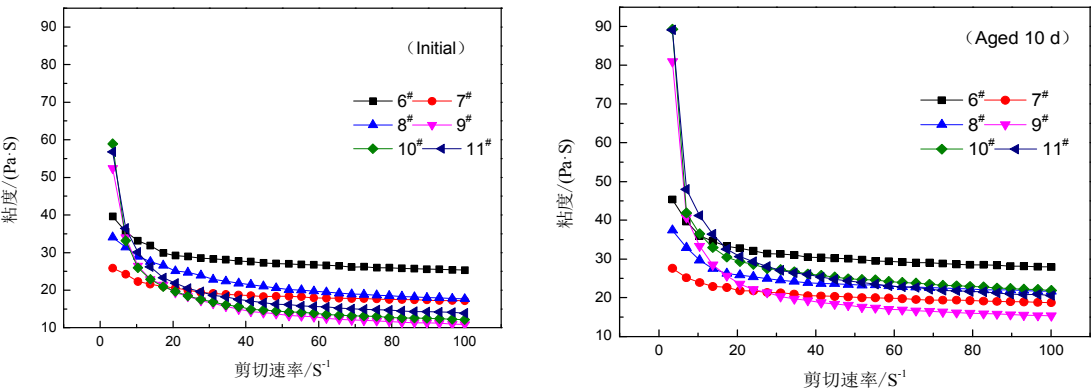


图 5 样品储存前后在不同剪切速率下的粘度变化

Fig.5 Viscosity changes of samples before and after storage at different shear rates

表 5 样品储存前后性能的统计

样品	初始			25℃储存 10 天后		
	方阻/ (mΩ/□)	附着力	硬度	方阻/ (mΩ/□)	附着力	硬度
6 [#]	57	5B	3H	58	5B	3H
7 [#]	56	5B	3H	58	5B	3H
8 [#]	56	5B	3H	57	5B	3H
9 [#]	56	5B	3H	59	0B	1H
10 [#]	59	5B	3H	64	0B	1H
11 [#]	58.5	5B	3H	65	0B	1H

从表 5 和图 5 可以看出，6[#]、7[#]、8[#]三个样品在室温储存前后在附着力、硬度、粘度方面的变化都不大，而 9[#]、10[#]、11[#]附着力由 5B 降到了 0B，硬度由 3H 降到了 1H，粘度也都有较大的增幅。从实验结果来看，在使用饱和聚酯树脂制备适用于 ITO 材料的导电油墨的配方中，加入了有机膨润土后，会影响油墨的室温储存性能。发生该问题的原因可能是，配方中使用的补强剂是封闭型异氰酸酯，它含有少量的游离异氰酸根，有机膨润土表面的含羟基有机铵中的羟基比聚酯树脂中的羟基更容易与补强剂中游离的异氰酸根反应生成多聚体，导致了油墨的粘度的增加，同时由于有机膨润土消耗了游离的异氰酸酯破坏了封闭型异氰酸酯的封闭平衡，使得在储存过程中异氰酸根被消耗掉，所以导电油墨在刚生产出来时，导电油墨各方面性能都比较好，但油墨储存了一段时间后，补强剂被消耗掉了，饱和聚酯上的羟基无法与补强剂反应生成高聚物，所以油墨的附着力下降了。因此在本实验的配方中导致油墨室温储存性能变化的是有机膨润土，即配方中不适合使用有机膨润土。

3 结论

- 1) 使用饱和聚酯制作的导电油墨有较好的流动性，能够使印刷的导电油墨层平整致密。
- 2) 对于不同 T_g 的饱和聚酯， T_g 低的可以提高导电油墨的附着力，而 T_g 高的可以提高导电油墨的硬度，两种树脂配合使用可提高导电油墨的综合性能，本实验中两种树脂的最佳配比是 $T_{g\text{高}}:T_{g\text{低}}=4:1$ 。
- 3) 有机膨润土会导致聚酯树脂制备的导电油墨在常温储存后性能下降，所以在聚酯体系的导电油墨的配方中要慎用有机膨润土。

参考文献:

[1] 晏莉. 高固体分聚酯树脂的合成[J]. 上海涂料, 2011, 49(11): 25-30.

[2] 范真祥, 龙永福, 周旭章, 等. 粉末涂料聚酯树脂的合成[J]. 国防科技大学学报, 1998, 20(5): 19-22.

[3] 张建飞, 王立, 郭金山, 等. 高固体分、高羟值聚酯树脂的合成及性能研究[J]. 涂料工业, 2014, 44(11): 18-24.

[4] 孙中新, 喻方平. 不含有机锡金属的饱和聚酯树脂制备工艺: CN106117530A[P]. 2016-11-16.

[5] 冯志德, 李国权, 赵萃红. 一种金属饮料食品罐内涂料及其制备方法与应用: CN10301303A[P]. 2013-04-03.

[6] 张文邦. 一种皇冠盖 PE 粘合剂及其制备方法: CN104710957A[P]. 2015-06-17.

[7] 段志诚, 陆永为. 一种冷轧钢板冲压件烤漆: CN108102518A[P]. 2018-06-01.

[8] 龙孟, 甘卫平, 周健, 等. 导电银浆低温固化薄膜的制备与导电性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2017, 22(4): 481-486.

- [9] 刘远瑞, 许佩新. 填充型丙烯酸树脂导电银浆电性能的研究[J]. 涂料工业, 2005, 35(1):1-3.
- [10] 滕媛, 甘国友, 李文琳, 等. 银粉形貌及粒径对银浆性能的影响[J]. 贵金属, 2016, 37(S1): 58-63.
- [11] 庞锦标, 杨康, 何创创, 等. 浸渍银浆对固体钽电解电容器阴极导电特性的影响[J]. 电子元件与材料, 2018, 37(8): 56-60.
- [12] 徐培旭. 一种广告印刷油墨及其制备方法: CN 107722719A[P]. 2018-02-23.
- [13] 刘元哲, 刘旭. 一种手机触摸屏专用低温固化抗迁移激光蚀刻导电银浆及其制备方法: CN106158065A[P]. 2016-11-23.
- [14] 马玲玲, 丁兴隆. 一种适合激光加工刻蚀的低温固化触摸屏导电银浆料: CN106898411A[P]. 2017-06-27.
- [15] 赵曦, 田然. 低温快速固化导电银浆及其制备方法: CN105551571A[P]. 2016-05-04.
- [16] 王成, 李楷中, 李文琳, 等. 有机膨润土对银浆的性能影响[J]. 贵金属, 2017, 38(S1): 86-89.
- [17] 幸七四, 李文琳, 李章炜, 等. 高分辨率丝印低温银浆的制备[J]. 贵金属, 2016, 37(4): 30-34.
- [18] 肖爽, 堵永国. 片状导电填料对银碳浆方阻和流变性能的影响[J]. 涂料工业, 2013, 43(5): 1-5.
- [19] 许巍, 崔佳垠, 李森, 等. 低温固化导电银浆的流变研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2015, 41(5): 623-628.