

超支化聚胺-酯改性聚硅氧烷及纳米银导电胶的 制备与性能*

夏梦琴 刘孔华 陈世龙 高宇青 罗远芳 刘 岚**

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

摘 要 利用端羟基超支化聚胺-酯(HBP₃-OH)与马来酸酐的酯化反应,合成了含双键的超支化聚胺-酯(HBP₃-MA),并用红外光谱和核磁共振光谱对 HBP₃-MA 进行了表征.将 HBP₃-MA 作为改性剂,液体硅橡胶为基体,镀银铜粉为导电填料,制备了改性硅橡胶导电复合材料. HBP₃-MA 参与到液体硅橡胶的固化,采用示差扫描量热仪(DSC)对复合体系的固化条件进行了研究.采用原位还原法在复合体系中生成纳米银,利用透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)对银纳米粒子的形貌和复合体系的结构进行了表征,探讨了纳米粒子增强复合物体系导电性的机理,即银纳米粒子具有低温烧结的特性,固化时可在镀银铜粉表面烧结,降低了镀银铜粉之间的接触电阻.最后,对导电复合材料的导电性能和粘结性能进行了研究.研究发现,当醋酸银用量为 4.4 份时,导电复合材料的体积电阻率和剪切强度均达到最佳值,分别为 $3.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 0.32 MPa.

关键词 超支化聚胺-酯,低温烧结,纳米银,液体硅橡胶,体积电阻率

导电胶黏剂(简称导电胶),是指聚合物基体和导电填料在固化后具有导电性能的胶黏剂.环氧导电胶是目前报道最多的导电胶黏剂^[1~3].然而,由于环氧导电胶的脆性,发热的电器元件容易使导电胶黏剂产生热应力,从而导致应力开裂^[4];此外环氧导电胶的被粘基材仅限于刚性材料,也限制了其应用.为了拓宽导电胶的应用范围,柔性导电胶的研究已成为了一种趋势.柔性导电胶不仅可以兼顾刚性和柔性被粘基材,且弯折后仍保持其体积电阻率,可应用于柔性显示器,薄底片晶体管及太阳能电池板等.液体硅橡胶作为理想的柔性导电胶的聚合物基体之一,具有良好的韧性、耐候性、热稳定性^[5,6].然而由于液体硅橡胶的主链为非极性的一Si—O—Si—,表面能低且固化后的体积收缩率低,也易导致其固化后的粘接性和导电性较差^[7,8].

在导电胶体系中原位生成纳米金属粒子已成为提高导电胶导电性的一种趋势^[9,10].纳米银由于具有极强的表面活性,其熔点大大下降.文献表明,纳米银可在 127 ℃ 下烧结^[11,12].纳米银的低

温烧结使得片状填料之间的接触点大大减少,填料之间的界面接触增强,相应的接触电阻减小,导电性提高;但是纳米粒子表面能较大,易团聚,且不易分散均匀.

为此,本文从提高导电硅橡胶的粘接性和导电性出发,通过引入带有极性基团的超支化聚胺-酯,利用超支化聚胺-酯末端—COOH 基团对银的络合作用^[13,14],在导电胶中原位生成纳米银并进行低温烧结,并对该体系的固化条件和结构形态进行了研究.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

二乙醇胺、丙烯酸甲酯、甲醇、三羟甲基丙烷、对甲苯磺酸、马来酸酐、醋酸银(CH₃COOAg)均为分析纯;聚甲基乙烯基硅氧烷(PVMS)和含氢硅油均为化学纯.

所用仪器为 VERTEX70 型傅里叶红外光谱(德国 Bruke 公司)、AV 400MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 有限公司)、Q20 型示差扫描量热仪

* 2013-09-10 收稿,2013-11-20 修稿;国家自然科学基金广东省联合基金(基金号 U1134005)、广东高校科技创新重点项目(项目号 CXZD1106)和华南理工大学中央高校基本科研业务费(项目号 2012ZZ0006)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:psliulan@scut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13331

(美国 TA 公司), D8 Advance 型粉末 X 射线衍射仪(德国 Bruke 公司)、NovaNano 430 型扫描电子显微镜(荷兰 FEI 公司)、JEM-2100HR 型透射电镜(日本 JOEL 公司)、带有四探针的 2182A 型纳伏表和 6220 型直流电流源组成的低阻系统(美国 Keithley 公司)和 Zwick/Roell(型号 Z010)公司的万能拉伸机(根据国标 GB7124-86 方法).

1.2 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯(单体 A)的制备

在三颈烧瓶中加入等摩尔量的丙烯酸甲酯和二乙醇胺,少量的甲醇做溶剂. 氮气气氛下,升温至 40 ℃,反应 3 h 后,蒸除甲醇,得到无色透明的单体 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯(单体 A).

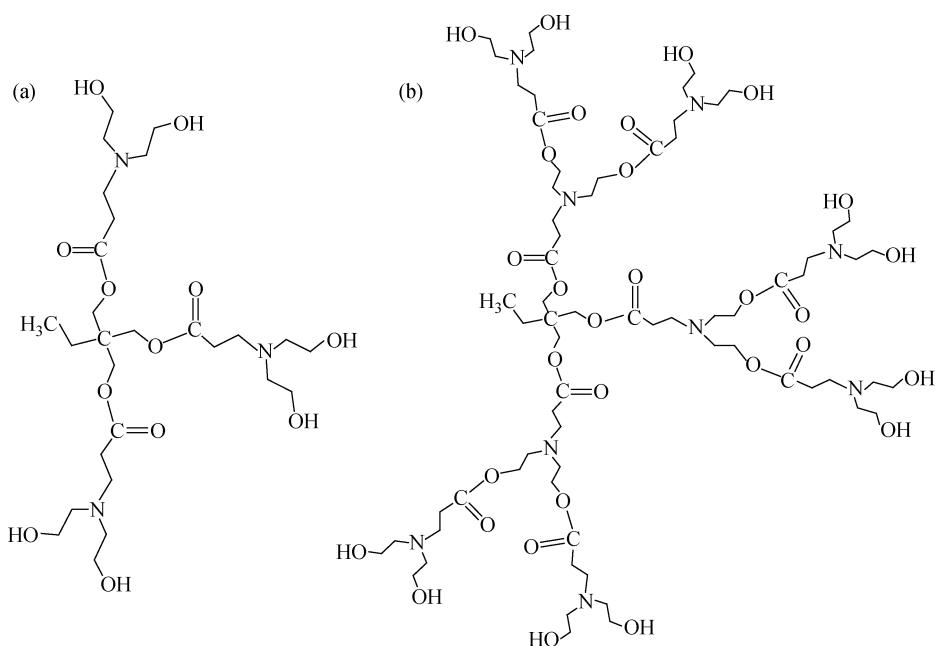


Fig. 1 Ideal structure of (a) the first generation and (b) the second generation of hyperbranched poly(amine-ester)

1.4 超支化聚胺-酯的端基改性

以 DMF 做溶剂,将第三代超支化聚胺-酯($\text{HBP}_3\text{-OH}$)与马来酸酐在对甲苯磺酸催化下反应($\text{HBP}_3\text{-OH}$ 末端羟基的摩尔量/马来酸酐摩尔量 = 1:1),反应温度为 70 ℃. 4 h 后停止反应,蒸除溶剂 DMF,得到含有双键的第三代改性超支化聚胺-酯($\text{HBP}_3\text{-MA}$)(反应式见图 2).

1.5 导电胶的固化研究

将合成的 $\text{HBP}_3\text{-MA}$ 应用到导电胶的制备过程中,以聚甲基乙烯基硅氧烷(PVMS)为基体(100 份). 铂的配合物为催化剂,配制不同固化剂

1.3 “准一步法”合成超支化聚胺-酯

在三口烧瓶中加入核 1,1,1-三羟甲基丙烷和 3 倍摩尔量的单体 A,对甲苯磺酸做催化剂,温度升至 120 ℃,反应 3 h. 蒸除生成的副产物甲醇,得到第一代超支化聚胺-酯($\text{HBP}_1\text{-OH}$).

将第一代超支化聚胺-酯与 6 倍摩尔量的单体 A 在 120 ℃下反应 3 h,对甲苯磺酸为催化剂. 蒸除生成的副产物甲醇,得到第二代超支化聚胺-酯($\text{HBP}_2\text{-OH}$). $\text{HBP}_1\text{-OH}$ 与 $\text{HBP}_2\text{-OH}$ 结构如图 1 所示.

按比例添加 12 倍摩尔量单体与第二代超支化聚胺-酯反应,得到第三代超支化聚胺-酯^[15].

含量的导电胶,研究添加 $\text{HBP}_3\text{-MA}$ (不加醋酸银)后导电胶的固化剂的用量. 然后在此基础上,根据不同升温速率的 DSC 曲线,对导电胶体系进行了固化分析,并由此确定了该体系最佳的固化反应温度及固化反应时间. 最后应用红外光谱定性分析了上述固化工序参数的合理性.

1.6 导电胶中纳米银的生成和原位烧结

将 $\text{HBP}_3\text{-MA}$ 与不同比例的醋酸银混合,再加入 PVMS、交联剂含氢硅油和铂催化剂,搅拌均匀后,160 ℃下固化 120 min. 各组分配比如表 1 所示. 1#为空白样,不添加 $\text{HBP}_3\text{-MA}$ 和醋酸银.

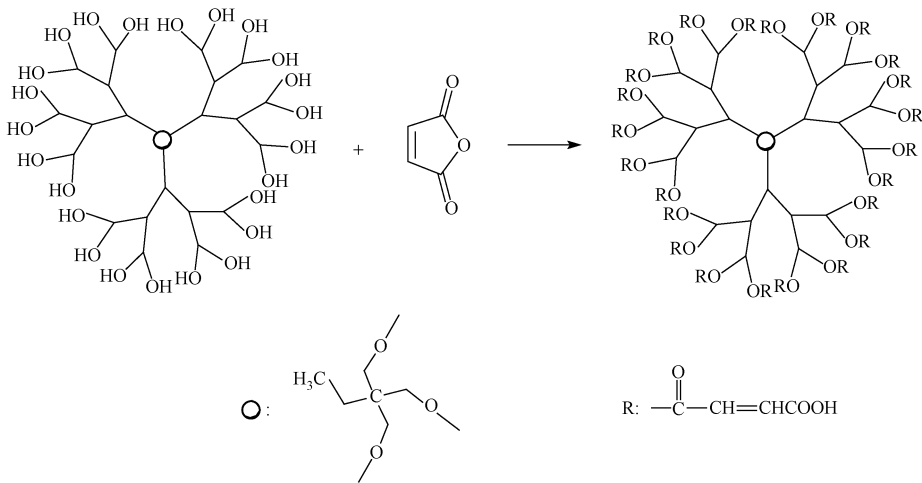


Fig. 2 Schematic diagram of the reaction between maleic anhydride and HBP₃-OH

Table 1 The formulation of conductive adhesives				
Sample	PVMS	HBP ₃ -MA	Curing agent	Pt
1	100	0	2.5	0.5
2	100	0	3	0.5
3	100	0	3.5	0.5
4	100	20	6	3
5	100	20	7	3
6	100	20	8	3

2 结果与讨论

2.1 单体 A、HBP₃-OH 和 HBP₃-MA 的表征

图 3(a)为原料二乙醇胺和单体 A 的红外谱图,在单体 A 的光谱中,3400 cm⁻¹处对应的是—OH的伸缩振动峰,2952 cm⁻¹为—CH₂ 的伸缩振动峰,1731 cm⁻¹为羰基的吸收峰,1636 cm⁻¹, 1445 cm⁻¹,990 cm⁻¹,910 cm⁻¹处的丙烯酸甲酯中 C=C 的特征峰及 939 cm⁻¹处二乙醇胺中—NH 的特征峰均消失,证明反应物已反应完全.

图 3(b)是第三代超支化聚胺-酯(HBP₃-OH)和马来酸酐改性后的超支化聚胺-酯(HBP₃-MA)红外谱图,在 HBP₃-OH 光谱中,3374 cm⁻¹为—OH的伸缩振动峰,2952 cm⁻¹为—CH₂ 和—CH₃ 的伸缩振动峰,1730 cm⁻¹对应的是 C=O 的伸缩振动峰,1616 cm⁻¹为—C—N—的吸收峰,1170 cm⁻¹左右为—C—O—的伸缩振动峰.而在 HBP₃-MA 光谱中,出现 1647 cm⁻¹处的 C=C 吸收峰,未出现马来酸酐的偶合双峰,表明合成了目标产物马来酸酐改性的超支化聚胺-酯 HBP₃-MA.

2.2 单体 A 和 HBP₃-MA 核磁谱图

图 4 为单体 A 的核磁谱图.δ = 2.55 处为 H2

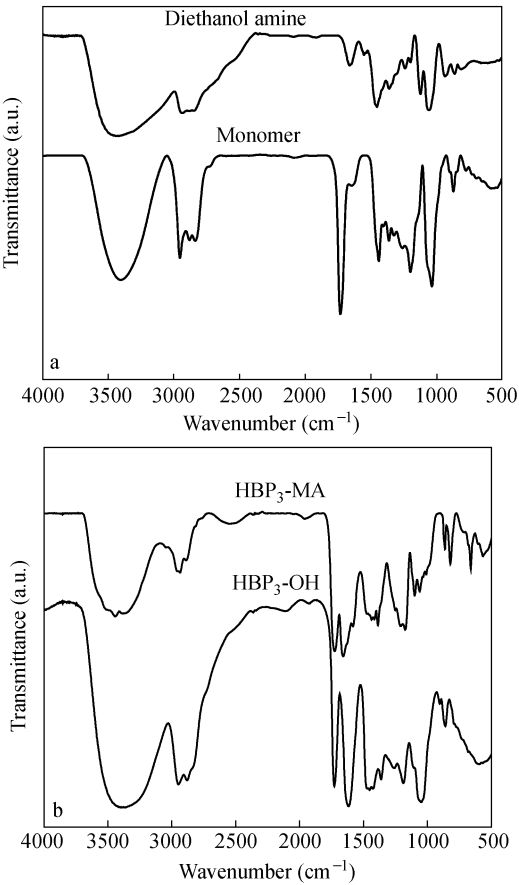
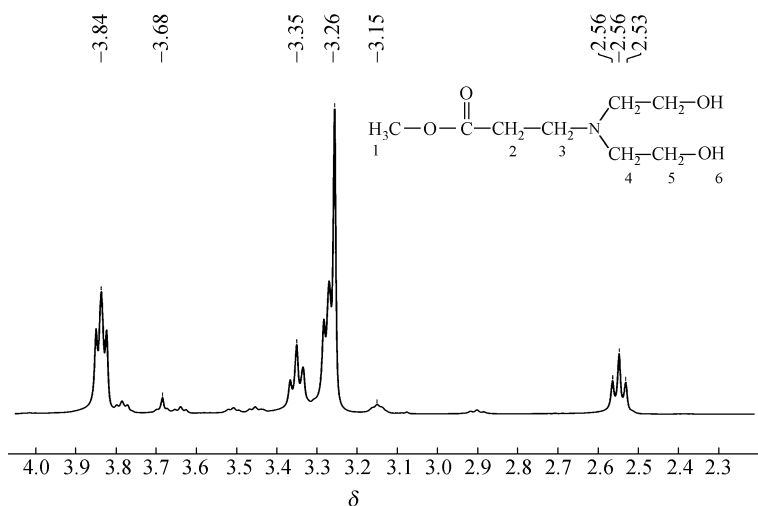
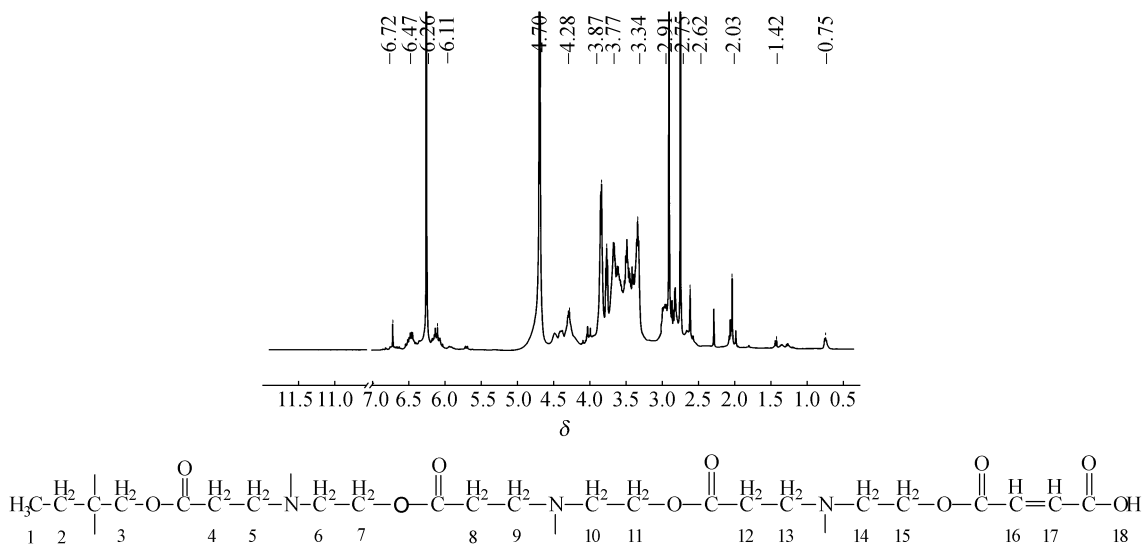


Fig. 3 Infrared spectra of (a) diethanol amine, monomer A and (b) HBP₃-OH, HBP₃-MA

和 H4 的峰,二者化学位移相近.δ = 3.26 处的峰为 H3 的峰,化学位移为 3.35 的峰为 H5 的峰,化学位移为 3.68 处的单峰为甲基上的 H1 峰,δ = 3.8 处的峰为处于羟基上的 H6 峰,该峰为活泼氢,峰形较宽.δ = 3.15 处的峰较小,是 N—H 的

Fig. 4 ^1H -NMR spectrum of monomer AFig. 5 ^1H -NMR spectrum of $\text{HBP}_3\text{-MA}$

特征峰,表明单体中羟基上的 H 原子与 N 原子形成氢键. 以上核磁谱图可证明成功合成了单体 A.

图 5 为 $\text{HBP}_3\text{-MA}$ 的核磁谱图. 以氘代水作为氘代溶剂, 在 $\delta = 4.70$ 处出现氘代水的峰. $\delta = 0.75$ 处为 H1 的峰, $\delta = 1.42$ 处为 H2 的峰. $\delta = 2.62, 2.91$ 附近出现一组峰, 分别为 H4, H6, H8, H12, H14 的峰重合到一起的结果. 同样由于 H5, H9 和 H13 的化学位移相近, 其峰集中于 $\delta = 3.34$ 附近, 峰形较为复杂. $\delta = 4.28$ 附近为连接酯基的 H3, H7, H11 和 H15 的峰. $\delta = 6.11$ 和 6.36 分别为 H17 和 H16 的峰. 谱图中未出现 H18 的峰, 可能是由于重氢交换而导致活泼氢的吸收峰消失.

由该核磁谱图, 可证明已经成功合成 $\text{HBP}_3\text{-MA}$.

2.3 导电胶固化条件的研究

$\text{HBP}_3\text{-MA}$ 的末端含有双键, 可以在紫外辐照下固化, 也可参与乙烯基硅油的固化. 导电性的优劣受到固化剂用量及固化温度等工艺参数的影响, 因此确定最佳的固化工序参数, 是提高导电性的方法之一. 实验采用 DSC 法研究导电胶固化剂的用量, 固化温度及固化时间.

图 6(a) 为表 2 中 1 #, 2 #, 3 # 的 DSC 测试结果, 图 6(b) 为表 2 中 4 #, 5 #, 6 # 样的 DSC 测试结果. 其中 T_o 、 T_p 、 T_i 及 ΔH 分别表示峰始、峰顶、峰终温度及峰面积表示的反应热.

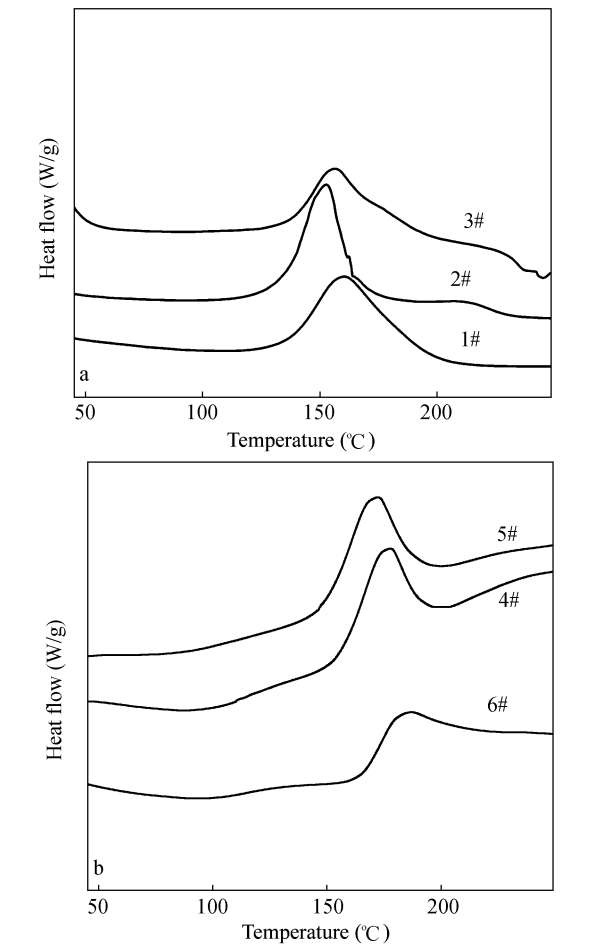


Fig. 6 Curing curves of conductive adhesives with different additions of curing agent: (1) 2.5 phr, (2) 3 phr, (3) 3.5 phr, (4) 6 phr, (5) 7 phr and (6) 8 phr

Table 2 The characteristic parameters corresponding to the DSC curves

Sample	T_o (K)	T_p (K)	T_i (K)	ΔH (J·g ⁻¹)
1	409.6	433.9	478.3	12.30
2	408.6	425.8	457.2	16.36
3	411.5	429.8	474.4	11.75
4	421.4	449.8	471.6	22.18
5	409.2	448.1	474.2	26.08
6	439.5	457.2	496.7	22.68

由图 6 可以看出所有 DSC 曲线皆为一条标准的单峰曲线,但是峰面积却因固化剂用量的不同而有较大的差别.曲线上的单峰是由体系固化反应放热所致,其面积对应固化反应放热量(如表 2 所示).图 6(a)中,随着固化剂份数的增加,峰面积增大,当固化剂用量为 3 份时,达到最大值,表明导电胶的固化程度最大.图 6(b)中,当固化剂的用量为 7 份时,峰面积最大,导电胶的固化程度最大.当固化剂用量较小时,固化程度较低,放热峰的面积较小,而当固化剂用量过大时,未参

与固化反应的一部分固化剂吸收热量,导致放热峰的面积减小.

为了得到固化反应动力学参数,采用 5、10、15、20 K/min 的升温速率 β 研究导电胶(固化剂用量为 7 份)的固化情况,确定导电胶体系的固化温度和固化时间.表 3 为固化剂用量为 7 份,不同升温速率下的 T_p 值.

Table 3 T_p corresponding to the different heating rates			
Sample	Curing agent (phr)	B (K·min ⁻¹)	T_p (K)
7	7	5	440.6
8	7	10	448.1
9	7	15	459.8
10	7	20	465.7

根据 Kissinger 方程(式 1)可知, $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 成线性关系,因此以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,从拟合直线的斜率和截距可得到固化反应的活化能 E_a 和频率因子 A .

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E_a) - E_a/RT_p \quad (1)$$

固化反应级数可由 Grane 方程: $d(\ln\beta)/\ln(1/T_p) = -E_a/(nR)$ 得到.以 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图,由拟合曲线的斜率结合 Kissinger 方程直线的斜率,可以算出反应级数.图 7 和图 8 即为 Kissinger 和 Grane 方程得到的 $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$ 及 $\ln\beta - 1/T_p$ 拟合曲线.由此可计算固化反应活化能 E_a 、频率因子 A 及反应级数 n 分别为 $E_a = 84.89$ kJ/mol, $A = 3.25 \times 10^9$, $n = 0.94$.

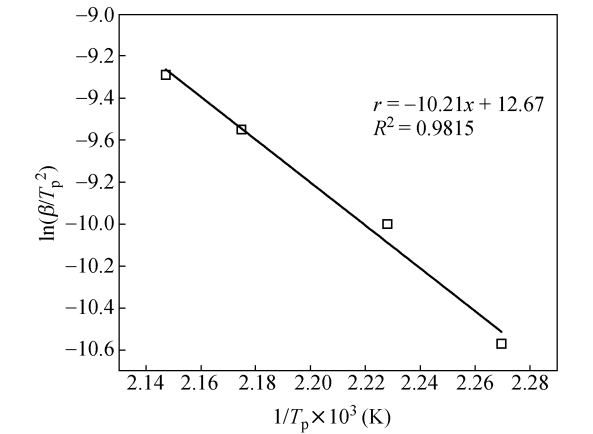


Fig. 7 Relationship between $\ln(\beta/T_p^2)$ and $1/T_p$

由于固化反应是在恒温条件下进行,因此需要确定导电胶最佳固化温度.图 9 为 $T_p-\beta$ 曲线,将 β 外推至零,可以得到导电胶最佳固化温度.由图 9 拟合的直线方程可知,最佳固化温度为 432 K.

在等温固化中,确定恒温固化温度后,还需借助反应动力学方程确定固化时间. 固化反应速率方程(式 2)如下:

$$d\alpha/dt = K(1 - \alpha)^n \tag{2}$$

其中, α 为固化反应程度, K 为反应速率常数($K = A\exp(-E_a/RT)$), t 为反应时间. 将式(2)积分后,得到

$$\alpha = 1 - [A\exp(-E_a/RT)(n - 1)t + 1]^{\frac{1}{1-n}} \tag{3}$$

假设反应程度 α 为 100%,代入计算得到的活化能 E_a 、反应级数 n 、频率因子 A ,由式(3)计算恒温固化反应所需的时间为 98 min.

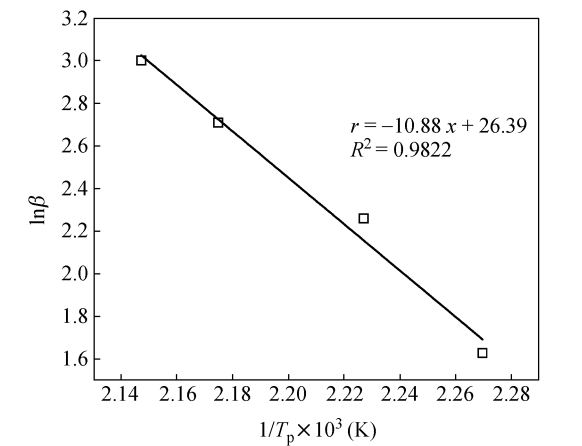


Fig. 8 Relationship between $\ln\beta$ and $1/T_p$

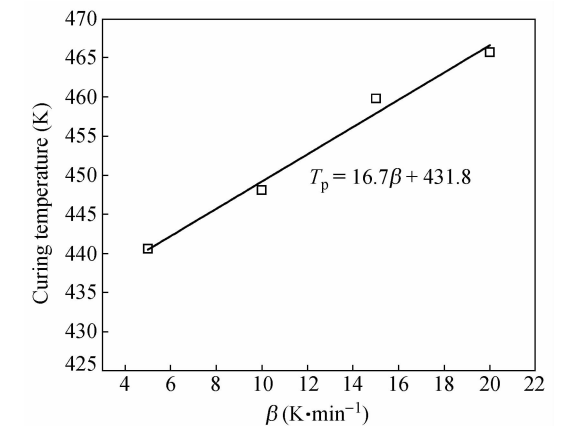


Fig. 9 Relationship between T_p and β

为了使导电胶完全固化,将实际的固化时间延迟到 120 min. 图 10 为不同固化时间下对应的导电胶红外谱图. 未固化时,样品在 2170 cm^{-1} 、 1640 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,分别对应的是 Si—H 和 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰. 固化 90 min 后, Si—H 和 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰的强度均减小,但未完全

消失,表明未完全固化. 当固化时间达到 120 min 后, 2170 cm^{-1} 、 1640 cm^{-1} 处的吸收峰已基本消失,表明反应温度在 432 K 温度下,固化 120 min 能够保证导电胶完全固化.

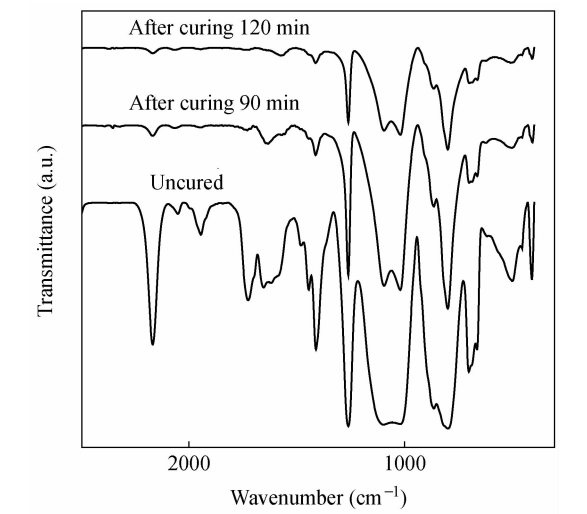


Fig. 10 Infrared spectra of polysiloxane-based conductive composites

2.4 原位生成纳米银的表征

图 11 是不同份数的醋酸银在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 120 min 后的 XRD 谱图. 在 38.2° 、 44.4° 、 64.5° 、 77.4° 均出现银的衍射峰,分别对应银的面心立方晶(111)、(200)、(220)和(311)晶面. 表明醋酸银经热处理后,生成了单质银. 醋酸银用量为 4.4 份和 5.2 份时,其 XRD 谱图均存在 2θ 低于 35° 的衍射峰,表明醋酸银未完全分解^[16].

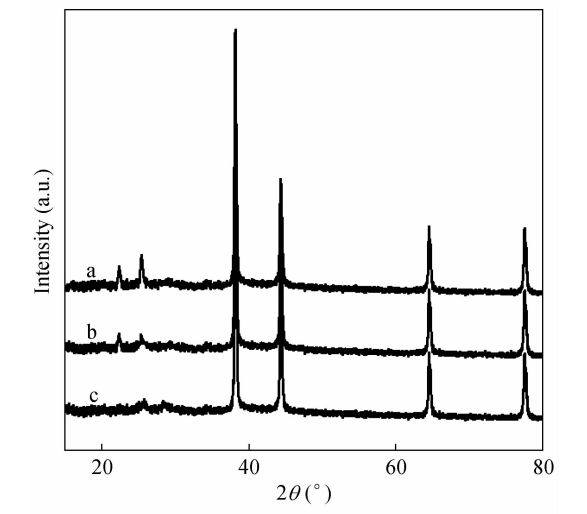


Fig. 11 XRD patterns of synthesized AgNPs after heating at $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 120 min with different silver acetate contents: (a) 5.2 phr, (b) 4.4 phr and (c) 3.8 phr

为了研究 HBP₃-MA 在生成纳米银过程中的模板作用,我们对不加填料情况下纳米银的原位生成进行了表征.图 12 为纳米银分散在甲醇溶液中的透射电镜图,制备方法参照文献[17]报道.从图中可以看出,以 HBP₃-MA 为模板制备的银纳米粒子呈球状结构,均匀分散于甲醇溶液中,平均粒径在 20 nm 左右.说明在无外加保护剂和还原剂下,以 HBP₃-MA 为模板,能够得到大小均匀、分散较好的银纳米粒子.

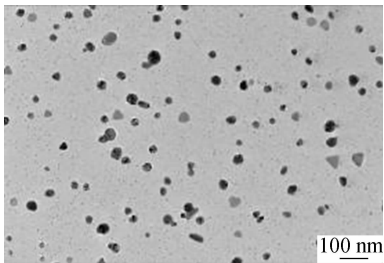


Fig. 12 TEM image of *in situ* generated silver nanoparticles stabilized by HBP₃-MA in methanol

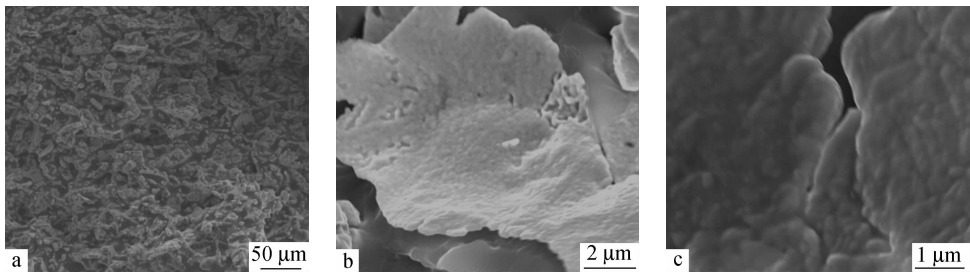


Fig. 13 SEM images of cross-sections of conductive adhesives with silver-coated copper and nano-silver: (a) dispersion of silver-coated copper, (b) surface of single micro silver flake and (c) conjunction of two silver-coated copper particles

2.5 导电胶的性能研究

将导电胶中醋酸银的添加量作为变量,不改变其他条件,研究醋酸银的添加量与体积电阻率的关系(见图 14).当未添加醋酸银时,其体积电阻率较大,为 $4.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$.随着醋酸银的加入,体积电阻率呈现较为明显的减小趋势;当醋酸银用量为 4.4 份时,体积电阻率达到最小值 $3.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.随后,醋酸银用量增大,体积电阻率反而呈稍有上升趋势.这可能是由于适当的醋酸银的加入,能与 HBP-MA 末端上—COOH 基团络合,形成纳米银,而纳米银粒子在固化过程中的低温烧结有利于导电胶导电性的增加;当醋酸银过量时,过量的醋酸银的分解温度为 180 ~ 280 ℃,在固化温度 160 ℃下无法分解,这部分醋酸银分散在基体中,阻隔了导电填料之间的连接,使得导电胶的体积电阻率随之增大.

以 HBP₃-MA 为改性剂的导电胶,由于 HBP₃-

为了进一步研究在固化时纳米银粒子的低温烧结,我们对填料表面原位烧结的纳米银进行了 SEM 测试.图 13 分别为未添加醋酸银的导电胶和填料表面原位生成纳米银并烧结的扫描电镜图.图 13(a)表明,导电填料镀银铜粉呈片状,在基体中分散较均匀,填料与填料之间参差交错,且基体对填料有较好的包覆效果.图 13(b)中导电填料被原位烧结的纳米银修饰.与图 12 相比,纳米银粒子原位烧结后粒径明显变大.一方面,烧结后的纳米银使填料的接触面积增大,接触电阻降低^[18,19];另一方面,由于镀银铜粉的镀银层较薄,表面有裸露在空气中的铜,很容易被氧化,烧结的纳米银可以实现对镀银铜粉的再包覆,在一定程度上防止了铜的氧化.图 13(c)可以看出纳米粒子的烧结可以增大填料之间的接触面积,使填料之间的接触电阻减小,从而达到提高导电性的目的.

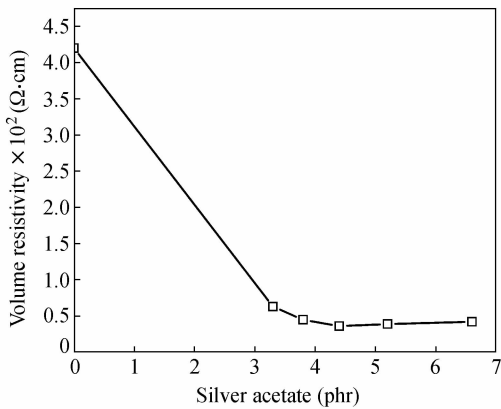


Fig. 14 Relationship between volume resistivity of conductive adhesive composite and the content of silver acetate

MA 含有双键基团,能参与聚甲基乙烯基硅氧烷的固化反应,复合体系中的交联网络随之增加,从而提高了导电胶的粘结性能.同时,原位生成并低

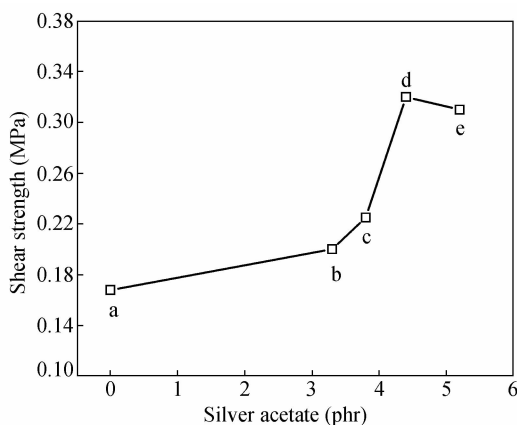


Fig. 15 Relationship between the shear strength of conductive adhesive composites and the content of silver acetate: (a) unmodified blank sample, (b) 3.3 phr silver acetate, (c) 3.8 phr silver acetate, (d) 4.4 phr silver acetate and (e) 5.2 phr silver acetate

温烧结的纳米粒子对基体的力学性能也起到很好增强作用,图 15 为醋酸银的含量对导电胶剪切强度的影响(固定 HBP₃-MA 的量为 20 份、聚甲基乙烯基硅氧烷为 100 份)。从图 15 中可见,添加醋酸

银后体系的剪切强度明显增大。当醋酸银含量达到 4.4 phr 时,剪切强度达到最大值 0.32 MPa,之后剪切强度呈减小趋势。这也是由于醋酸银过量,无法完全分解,增大了复合体系中的填料含量的缘故。

3 结论

以合成的含双键的超支化聚胺-酯(HBP₃-MA)为改性剂,镀银铜粉为导电填料,制备了导电性和粘结性良好的硅橡胶导电复合材料。以超支化大分子 HBP₃-MA 为模板,在基体中原位生成了纳米银,并实现了固化时纳米银的低温烧结,有效降低了导电填料间的接触电阻,提高了复合材料的导电性能;同时由于 HBP₃-MA 的活性双键能参与硅橡胶的固化反应,较好地增强了复合体系的交联网络结构,使得硅橡胶与基材间的粘结性能得到了提高。以超支化大分子为改性剂、原位低温烧结纳米银的方法为高性能柔性导电复合材料的制备提供了一种有效的方法。

REFERENCES

- 1 Tan F T, Qiao X L, Chen J G, Wang H S. *Int J Adhes Adhes*, 2006, 26(6): 406 ~ 413
- 2 Liu K H, Liu L, Luo Y F, Jia D M. *J Mater Chem*, 2012, 22(38): 20342 ~ 20352
- 3 Zhao H S, Liang T X, Liu B. *Int J Adhes Adhes*, 2007, 27(6): 429 ~ 433
- 4 Inoue M, Muta H, Yamanaka S, Suganuma K. *J Electron Mater*, 2009, 38(9): 2013 ~ 2022
- 5 Lutz M A, Cole R L. *Hybrid Circuits*, 1990, (23): 27 ~ 30
- 6 Saleem A, Frommann L, Soever A. *Polymer*, 2010, 2(3): 200 ~ 210
- 7 Mir I, Kumar D. *Int J Adhes Adhes*, 2008, 28(7): 362 ~ 371
- 8 Cong H L, Pan T R. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(13): 1912 ~ 1921
- 9 Gao Hong(高宏). Preparation, Structure and Properties of High Performance Silver-filled Epoxy Electrically Conductive Adhesive(高性能银填充环氧导电胶的制备、结构与性能). Doctoral Dissertation of South China University of Technology(华南理工大学博士学位论文), 2011
- 10 Liu Lan(刘岚), Liu Konghua(刘孔华), Jia Demin(贾德民), Luo Yuanfang(罗远芳), Gao Hong(高宏). CN patent, C09j, 102153976A. 2011-08-17
- 11 Yi Li, Wong C P. *Mater Sci Eng R-Report*, 2006, 51: 1 ~ 35
- 12 Mei Y H, Chen G, Cao Y J, Li X, Han D, Chen X. *J Electron Mater*, 2013, 42(6): 1209 ~ 1218
- 13 Li H Q, Li Z X, Wu L Z, Liu F. *Polym Bull*, 2012, 68(9): 2249 ~ 2242
- 14 Zhang J N, Ge X W, Wang M Z, Yang J J. *Polymer Chem*, 2011, 2(4): 970 ~ 974
- 15 Lu Yu(陆玉), Lin De(林德), Wei Huanyu(魏焕郁), Shi Wenfang(施文芳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*. 2000, (4): 411 ~ 414
- 16 Liu Konghua(刘孔华), Liu Lan(刘岚), Gao Hong(高宏), Luo Yuanfang(罗远芳), Jia Demin(贾德民). *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2012, 28(3): 711 ~ 719
- 17 Chen S L, Liu K H, Luo Y F, Jia D M, Gao H, Hu G J, Liu L. *Int J Adhes Adhes*, 2013, 45: 138 ~ 143
- 18 Yang X J, He W, Wang S X, Zhou G Y, Tang Y. *J Mater Sci Mater Electron*, 2012, 23(1): 108 ~ 114
- 19 Gao H, Liu L, Liu K H, Luo Y F, Jia D M, Lu J S. *J Mater Sci Mater Electron*, 2012, 23(1): 22 ~ 30

Synthesis and Properties of Hyperbranched Poly(amine-ester) Modified Polysiloxane/Nano-silver Conductive Adhesives

Meng-qin Xia, Kong-hua Liu, Shi-long Chen, Yu-qing Gao, Yuan-fang Luo, Lan Liu *

(College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract This paper presents an approach to prepare polysiloxane-based conductive composites filled with low-cost silver coated copper (Ag-coated Cu) microscale flakes by using the hyperbranched poly(amine-ester) (HBP₃-MA) as modifier which is obtained by the reaction between the hyperbranched poly(amine-ester) (HBP₃-OH) with terminal hydroxyl and maleic anhydride. The structure of the HBP₃-MA was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR). Curing condition of the compound system was studied by differential scanning calorimetry (DSC) since HBP₃-MA was involved in the curing reaction of polysiloxane. The structural morphology (the size and dispersion) of *in situ* reduced AgNPs and the composite system was studied by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). Also, conductivity mechanism of the composites reinforced by metal nanoparticles was discussed. At the curing temperature, silver acetate decomposed and silver nanoparticles (AgNPs) were *in situ* generated in the polymer matrix. The low temperature sintering of AgNPs anchored on the surface of Ag-coated Cu flakes enhanced the interfacial bond of Ag-coated Cu flakes and decreased the overall contact resistance. Last, the conductivity and shear strength of the composites were studied. When the content of silver acetate was 4.4 phr, the optimum volume resistivity and the shear strength were achieved, which were $3.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ and 0.32 MPa, respectively.

Keywords Hyperbranched poly(amine-ester), Low temperature sintering, Nano-silver, Polysiloxane, Volume resistivity

* Corresponding author: Lan Liu, E-mail: pslulan@scut.edu.cn