



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105225768 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201510655679. 2

(22) 申请日 2015. 10. 12

(71) 申请人 中北大学

地址 030051 山西省太原市尖草坪区学院路
3号

(72) 发明人 刘亚青 周瑞华 陈慧玉 赵贵哲
徐春菊 王晓峰

(74) 专利代理机构 太原科卫专利事务所(普通
合伙) 14100

代理人 朱源

(51) Int. Cl.

H01B 13/00(2006. 01)

B22F 9/24(2006. 01)

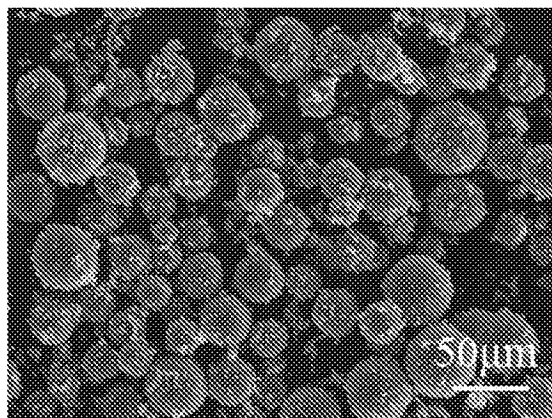
权利要求书2页 说明书7页 附图6页

(54) 发明名称

一种三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的
制备方法

(57) 摘要

本发明涉及柔性导电材料领域,具体是一种
三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备方
法,其步骤为:液体硅橡胶中滴加溶剂至其充分
溶解,然后滴加固化剂,搅拌均匀后将液体硅橡胶
溶液在模具中流延成型,室温下固化 20 ~ 50min,
得到表面微固化的底层纯硅胶膜。通过本发明
所述制备方法获得的 0.4 ~ 1mm 厚的三明治结
构柔性镀银功能粒子导电膜,其体积电阻率可达
 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$,且具有较好的耐候性和抗氧化性,在
拉伸(最大拉伸应变为 100%)上百次后其导电性
能变化不大,本发明所述三明治结构柔性镀银功
能粒子导电膜的制备方法适用于大规模工业化生
产。



1. 一种三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备方法,其特征在于,其步骤为:

(1) 底层纯硅胶膜的制备:

液体硅橡胶中滴加溶剂至其充分溶解,然后滴加固化剂,搅拌均匀后将液体硅橡胶溶液在模具中流延成型,室温下固化 20 ~ 50min,得到表面微固化的底层纯硅胶膜;

(2) 柔性镀银功能粒子导电膜的制备:

液体硅橡胶中滴加溶剂至其充分溶解,然后滴加固化剂,搅拌均匀后加入镀银玻璃微珠或镀银玻璃纤维功能粒子并混匀,在底层纯硅胶膜上流延成型,室温下固化 12 ~ 24h;固化过程中,镀银玻璃微珠或镀银玻璃纤维功能粒子逐渐沉积下去,夹持于上下两层硅胶膜之间,形成 0.4 ~ 1 mm 厚的三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜;

所述底层纯硅胶膜与上层硅胶膜中液体硅橡胶的质量比为 3~5:6,上层硅胶膜中液体硅橡胶与镀银玻璃微珠或镀银玻璃纤维功能粒子的质量比为 5:1~5,液体硅橡胶的基料为二甲基硅氧烷。

2. 根据权利要求 1 所述的一种三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备方法,其特征在于,所述固化剂为正硅酸乙酯。

3. 根据权利要求 2 所述的一种三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备方法,其特征在于,所述液体硅橡胶与固化剂的质量比为 100:2~7。

4. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的一种三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备方法,其特征在于,所述溶剂为二甲苯、环己烷、乙酸乙酯或丙酮。

5. 根据权利要求 4 所述的一种三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备方法,其特征在于,所述镀银玻璃微珠或镀银玻璃纤维功能粒子的制备方法为:金属盐 AgNO_3 溶解在蒸馏水中,搅拌均匀后加入氨水,然后用蒸馏水定容使得 pH 为 9 ~ 13,之后将与 AgNO_3 质量比为 3:0.5 ~ 3.5 的玻璃微珠或者玻璃纤维加入到上述配制的溶液中,加热至 30℃,搅拌均匀后缓慢滴加还原剂甲醛溶液,持续搅拌 10 ~ 120 min 后,洗涤、抽滤、烘干,获得镀银玻璃微珠或镀银玻璃纤维功能粒子。

6. 根据权利要求 5 所述的一种三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备方法,其特征在于,制备镀银玻璃微珠或镀银玻璃纤维功能粒子的玻璃微珠或玻璃纤维预先进行了表面预处理,该预处理的步骤为:

(a) 粗化:玻璃微珠或玻璃纤维加入到粗化液中,30℃恒温匀速搅拌 15min 后,蒸馏水洗涤,备用;

(b) 敏化:经粗化处理后的玻璃微珠或玻璃纤维加入到敏化液中,30℃恒温匀速搅拌 15min 后,蒸馏水洗涤,备用;

(c) 活化:将敏化处理后的玻璃微珠或玻璃纤维加入到活化液中,30℃恒温匀速搅拌 15min 后,蒸馏水洗涤,获得表面预处理后的玻璃微珠或玻璃纤维。

7. 根据权利要求 6 所述的一种三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备方法,其特征在于,所述粗化液是由 20 ~ 60 g/L 的重铬酸钾、50 ~ 120 mL/L 的 98 wt% 的浓硫酸以及蒸馏水构成的;所述敏化液是由 20 ~ 50 g/L 的氯化亚锡、10 ~ 30 mL/L 的 37 wt% 盐酸以及蒸馏水构成的;所述活化液是由 0.1 ~ 1 g/L 的氯化钯、1 ~ 5 mL/L 的 37 wt% 盐酸以及蒸馏水构成的。

8. 根据权利要求 6 所述的一种三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备方法,其

特征在于,玻璃纤维在进行粗化处理之前预先进行了脱脂处理,该脱脂处理的步骤为:玻璃纤维加入到 NaOH 溶液中,70℃恒温匀速搅拌 2h 后,蒸馏水洗涤,置于 80℃烘箱中恒温烘干 4h,备用。

一种三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及柔性导电材料领域,具体是一种三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备方法。

背景技术

[0002] 镀银导电玻璃微珠和导电玻璃纤维复合粒子因拥有完美的壳-核结构而兼具壳层和核基材料的多重性能,如低密度、高导电、抗菌、高抗拉强度、耐腐蚀、耐热和抗氧化等,其协同效应不仅在传统的高温屏蔽方面发挥巨大的作用,而且在精细催化、药物输送、柔性导电材料等领域也具有十分广阔的应用前景。在纯金属导电填料中,银粉、金粉尽管具有优良的耐候性和导电性,但价格昂贵;成本较低的铜粉、镍粉却存在易氧化的缺点,都无法获得广泛的应用。如何将不同材料的优点结合从而获得成本低廉、导电性能优异的导电填料成为了各国学者研究的热点。化学镀银技术工艺简单、成本低廉,能够很好地结合不同粒子之间的优点,取长补短,所获得的复合粒子能够充分满足当前科学技术发展的要求。通过化学镀银工艺制备高性能导电复合粒子,模板不但可以选用金属粒子,如铜粉、铝粉和镍粉等,而且还可以选用有机或无机材料,如聚苯乙烯微球、三氧化二铝、二氧化硅以及织物纤维等,所获得的复合粒子成本低、导电性能好,且密度远小于银粉。D. Yu 等 [D. Yu et al., Mater. Lett., 2015, 151:1-4.] 首先对毛织物经过预处理,然后通过化学镀银的方法成功在毛织物表面包覆一层致密的金属银,所制备的镀银毛织物具有很好的抗菌性和电磁屏蔽效能,在屏蔽电磁波的同时能够有效抑制霉菌的侵害。同样地, W. Wang 等 [W. Wang et al., Appl. Surf. Sci., 2015, 342:120-126.] 在聚丙烯腈纤维表面镀银,电阻率可达 $40\text{m}\Omega/\text{sq}$,屏蔽效能可达 40-80dB。

[0003] 随着柔性导电材料的发展,轻质低廉的导电填料成为国内外研究的重点。目前研发的材料,使用较多的导电填料有单层石墨烯、碳纳米管、金属银纳米线、铜纳米线及其复合材料,虽然这些材料能够充分发挥优异的导电性,但是其昂贵的成本、精细复杂的工艺成为优良产品工业化的巨大桎梏。化学镀法制备的镀银导电玻璃微珠和导电玻璃纤维复合粒子的体积电阻率可以达到 $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$,而其成本不及金属银粉的二十分之一,因此可以极大地满足当前柔性导电材料的发展需求。

发明内容

[0004] 本发明旨在提供一种适用于大规模工业化生产的三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备方法。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的:一种三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备方法,其步骤为:

[0006] (1) 底层纯硅胶膜的制备:

[0007] 液体硅橡胶中滴加溶剂至其充分溶解,然后滴加固化剂,搅拌均匀后将液体硅橡胶溶液在模具中流延成型,室温下固化 20 ~ 50min,得到表面微固化的底层纯硅胶膜;

[0008] (2) 柔性银导电膜的制备：

[0009] 液体硅橡胶中滴加溶剂至其充分溶解，然后滴加固化剂，搅拌均匀后加入镀银玻璃微珠或镀银玻璃纤维功能粒子并混匀，在底层纯硅胶膜上流延成型，室温下固化 12 ~ 24h；固化过程中，镀银玻璃微珠或镀银玻璃纤维功能粒子逐渐沉积下去，夹持于上下两层硅胶膜之间，形成 0.4 ~ 1mm 厚的三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜；

[0010] 所述底层纯硅胶膜与上层硅胶膜中液体硅橡胶的质量比为 3 ~ 5:6，上层硅胶膜中液体硅橡胶与镀银玻璃微珠或镀银玻璃纤维功能粒子的质量比为 5:1 ~ 5，液体硅橡胶的基料为二甲基硅氧烷。

[0011] 特别需要说明的是，若柔性镀银功能粒子导电膜的厚度低于 0.4mm，采用的液体硅橡胶用量过少，上下两层硅胶膜包覆不完整；若柔性镀银功能粒子导电膜的厚度高于 1mm，影响导电膜的导电性以及拉伸性能。

[0012] 另外，固化剂优选的采用正硅酸乙酯；优选的，液体硅橡胶与固化剂的质量比为 100:2 ~ 7；优选的，溶剂为二甲苯、环己烷、乙酸乙酯或丙酮。

[0013] 为了更进一步的说明该制备方法，本发明提供了一种镀银玻璃微珠或镀银玻璃纤维功能粒子的制备方法为：金属盐 AgNO_3 溶解在蒸馏水中，搅拌均匀后加入氨水，然后用蒸馏水定容使得 pH 为 9 ~ 13，之后将与 AgNO_3 质量比为 3:0.5 ~ 3.5 的玻璃微珠或者玻璃纤维加入到上述配制的溶液中，加热至 30℃，搅拌均匀后缓慢滴加还原剂甲醛溶液，持续搅拌 10 ~ 120min 后，洗涤、抽滤、烘干，获得镀银玻璃微珠或镀银玻璃纤维功能粒子。

[0014] 通过上述制备方法获得的镀银玻璃微珠或镀银玻璃纤维功能粒子相对于现有技术制备获得的功能粒子，其体积电阻率可达 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0015] 进一步，本发明提供了玻璃微珠或玻璃纤维的表面预处理方法，(a) 粗化：玻璃微珠或玻璃纤维加入到粗化液中，30℃ 恒温匀速搅拌 15min 后，蒸馏水洗涤，备用；(b) 敏化：经粗化处理后的玻璃微珠或玻璃纤维加入到敏化液中，30℃ 恒温匀速搅拌 15min 后，蒸馏水洗涤，备用；(c) 活化：将敏化处理后的玻璃微珠或玻璃纤维加入到活化液中，30℃ 恒温匀速搅拌 15min 后，蒸馏水洗涤，获得表面预处理后的玻璃微珠或玻璃纤维。经过表面预处理后的玻璃微珠或玻璃纤维，可赋予其表面一定的催化活性，能够使得更多单质银沉积在活化后的玻璃微珠或玻璃纤维表面，降低功能粒子的电阻率。

[0016] 并且提供了上述表面预处理方法中采用的试剂：所述粗化液是由 20 ~ 60g/L 的重铬酸钾、50 ~ 120mL/L 的 98wt% 的浓硫酸以及蒸馏水构成的；所述敏化液是由 20 ~ 50g/L 的氯化亚锡、10 ~ 30mL/L 的 37wt% 盐酸以及蒸馏水构成的；所述活化液是由 0.1 ~ 1g/L 的氯化钯、1 ~ 5mL/L 的 37wt% 盐酸以及蒸馏水构成的。

[0017] 另外，玻璃纤维在进行粗化处理之前预先进行了脱脂处理，该脱脂处理的步骤为：玻璃纤维加入到 NaOH 溶液中，70℃ 恒温匀速搅拌 2h 后，蒸馏水洗涤，置于 80℃ 烘箱中恒温烘干 4h，备用（具体流程见图 5）。

[0018] 通过本发明所述制备方法获得的 0.4 ~ 1mm 厚的三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜，其体积电阻率可达 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ，且具有较好的耐候性和抗氧化性，在拉伸（最大拉伸应变为 100%）上百次后其导电性能变化不大，本发明所述三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备方法适用于大规模工业化生产。

附图说明

- [0019] 图 1 为实施例 1 制备的镀银玻璃微珠功能粒子的 SEM 照片。
- [0020] 图 2 为图 1 的局部放大图。
- [0021] 图 3 为实施例 2 制备的镀银玻璃微珠功能粒子的 SEM 照片。
- [0022] 图 4 为实施例 3 制备的镀银玻璃微珠功能粒子的 SEM 照片。
- [0023] 图 5 为镀银玻璃纤维功能粒子的制备流程图。
- [0024] 图 6 为实施例 4 制备的镀银玻璃纤维功能粒子的 SEM 照片。
- [0025] 图 7 为图 6 的局部放大图。
- [0026] 图 8 为实施例 4 制备的镀银玻璃纤维功能粒子的 XRD 图谱。
- [0027] 图 9 为实施例 5 制备的镀银玻璃纤维功能粒子的 SEM 照片。
- [0028] 图 10 为实施例 6 制备的镀银玻璃纤维功能粒子的 SEM 照片。
- [0029] 图 11 为实施例 3 制备的三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的使用状态图。
- [0030] 图 12 为实施例 4 制备的三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的 SEM 照片。

具体实施方式

[0031] 实施例 1

[0032] (1) 玻璃微珠表面预处理

[0033] 称取 3g 玻璃微珠加入到 100mL 的粗化液中恒温 30℃, 匀速搅拌 15min, 抽滤, 用蒸馏水洗涤 2 次后加入到 100mL 的敏化液中恒温 30℃, 匀速搅拌 15min, 抽滤, 用蒸馏水洗涤 2 次后加入到 100mL 的活化液中恒温 30℃, 匀速搅拌 15min 后, 抽滤, 用蒸馏水洗涤, 备用。

[0034] 其中, 粗化液、敏化液和活化液的组成和配制过程如下所示:

[0035] 粗化液: 称取 35g 重铬酸钾加入到装有 940mL 蒸馏水的容器中, 再量取 60mL 98wt% 的浓硫酸边搅拌边缓慢加入其中, 待颗粒状重铬酸钾完全溶解后即得粗化液。

[0036] 敏化液: 称取 3g SnCl₂ 投入到装有 100mL 蒸馏水的容器中, 向其中滴加 2mL 37wt% 的 HCl, 搅拌直至溶液澄清, 即为敏化液, 每次实验需要现配。

[0037] 活化液: 称取 0.2g PdCl₂, 溶解于 2mL 37wt% 的 HCl 中, 用玻璃棒搅拌均匀后滴入盛有 1000mL 蒸馏水的容器中, 搅拌均匀后室温静置 2h。

[0038] (2) 镀银玻璃微珠功能粒子的制备

[0039] 称取 1.5g 硝酸银加入到盛有少量蒸馏水的容器中, 搅拌溶解后, 加入 25wt% 的氨水 16mL, 然后用蒸馏水定容至 96mL (pH 为 12.5), 之后将上述处理过的玻璃微珠加入到配制的溶液中并加热, 当温度升至 30℃ 时, 逐滴加入 4mL 40wt% 的甲醛溶液, 持续搅拌 50min 后终止反应, 真空抽滤, 先后用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次, 60℃ 下干燥 2h, 得到镀银玻璃微珠功能粒子。

[0040] (3) 三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备

[0041] 预先用蒸馏水、无水乙醇将模具擦拭干净, 在通风厨中晾干。往 1.5g 以二甲基硅氧烷为基料的液体硅橡胶中滴加二甲苯溶剂 3.0g, 搅拌至液体硅橡胶充分溶解后, 滴加正硅酸乙酯 0.03g, 搅拌均匀后将上述稀释的液体硅橡胶溶液在上述模具中流延成型, 室温下固化 20min 得到表面微固化的底层纯硅胶膜; 接着在所成型的底层纯硅胶膜表面流延成型上层混合膜, 具体为: 往 3.0g 液体硅橡胶中滴加 5.0g 二甲苯溶剂, 搅拌至液体硅橡胶充分

溶解,然后滴加0.06g正硅酸乙酯,搅拌均匀后加入1.2g镀银玻璃微珠功能粒子并混匀;将该混合均匀的溶液直接在上述模具中流延成型在微固化的底层纯硅胶膜的表面,室温下固化12h,即得到三明治结构的柔性银导电膜。

[0042] 实施例 2

[0043] (1) 玻璃微珠表面预处理

[0044] 称取3g玻璃微珠加入到100mL的粗化液中恒温30℃,匀速搅拌15min,抽滤,用蒸馏水洗涤2次后加入到100mL的敏化液中恒温30℃,匀速搅拌15min,抽滤,用蒸馏水洗涤2次后加入到100mL的活化液中恒温30℃,匀速搅拌15min后,抽滤,用蒸馏水洗涤,备用。

[0045] 其中,粗化液、敏化液和活化液的组成和配制过程如下所示:

[0046] 粗化液:称取60g重铬酸钾加入到装有950mL蒸馏水的容器中,再量取50mL98wt%的浓硫酸边搅拌边缓慢加入其中,待颗粒状重铬酸钾完全溶解后即得粗化液。

[0047] 敏化液:称取5gSnCl₂投入到装有100mL蒸馏水的容器中,向其中滴加1mL37wt%的HCl,搅拌直至溶液澄清,即为敏化液,每次实验需要现配。

[0048] 活化液:称取1.0gPdCl₂,溶解于5mL37wt%的HCl中,用玻璃棒搅拌均匀后滴入盛有1000mL蒸馏水的容器中,搅拌均匀后室温静置2h。

[0049] (2) 镀银玻璃微珠功能粒子的制备

[0050] 称取0.5g硝酸银加入到盛有少量蒸馏水的容器中,搅拌溶解后,加入25wt%的氨水12mL,然后用蒸馏水定容至99mL(pH为11),之后将上述处理过的玻璃微珠加入到配制的溶液加热,当容器内温度升至30℃时,逐滴加入1mL40wt%的甲醛溶液,持续搅拌10min后终止反应,真空抽滤,先后用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤3次,60℃下干燥2h,得到镀银玻璃微珠功能粒子。

[0051] (3) 三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备

[0052] 预先用蒸馏水、无水乙醇将模具擦拭干净,在通风厨中晾干。往2.0g液体硅橡胶中滴加环己烷溶剂4.5g,搅拌至液体硅橡胶充分溶解后,滴加正硅酸乙酯0.1g,搅拌均匀后将上述稀释的液体硅橡胶溶液在上述模具中流延成型,室温下固化35min,得到表面微固化的底层纯硅胶膜;接着在所成型的底层纯硅胶膜表面流延成型上层混合膜,具体为:往2.5g液体硅橡胶中滴加6.5g环己烷溶剂,搅拌至液体硅橡胶充分溶解,然后滴加0.125g正硅酸乙酯,搅拌均匀后加入0.5g镀银玻璃微珠功能粒子并混匀;将该混合均匀的溶液直接在上述模具中流延成型在微固化的底层纯硅胶膜的表面,室温下固化20h,即得到三明治结构的柔性银导电膜。

[0053] 实施例 3

[0054] (1) 玻璃微珠表面预处理

[0055] 称取3g玻璃微珠加入到100mL的粗化液中恒温30℃,匀速搅拌15min,抽滤,用蒸馏水洗涤2次后加入到100mL的敏化液中恒温30℃,匀速搅拌15min,抽滤,用蒸馏水洗涤2次后加入到100mL的活化液中恒温30℃,匀速搅拌15min后,抽滤,用蒸馏水洗涤,备用。

[0056] 其中,粗化液、敏化液和活化液的组成和配制过程如下所示:

[0057] 粗化液:称取20g重铬酸钾加入到装有880mL蒸馏水的容器中,再量取120mL98wt%的浓硫酸边搅拌边缓慢加入其中,待颗粒状重铬酸钾完全溶解后即得粗化液。

[0058] 敏化液:称取2gSnCl₂投入到装有100mL蒸馏水的容器中,向其中滴加3mL 37wt%

的 HCl, 搅拌直至溶液澄清, 即为敏化液, 每次实验需要现配。

[0059] 活化液: 称取 0.1gPdCl₂, 溶解于 1mL37wt% 的 HCl 中, 用玻璃棒搅拌均匀后滴入盛有 1000mL 蒸馏水的容器中, 搅拌均匀后室温静置 2h。

[0060] (2) 镀银玻璃微珠功能粒子的制备

[0061] 称取 3.5g 硝酸银加入到盛有少量蒸馏水的容器中, 搅拌溶解后, 加入 25wt% 的氨水 14mL, 然后用蒸馏水定容至 97mL (pH 为 12), 之后将上述处理过的玻璃微珠加入到配制的溶液中加热, 当温度升至 30℃ 时, 逐滴加入 3mL40wt% 的甲醛溶液, 持续搅拌 120min 后终止反应, 真空抽滤, 先后用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次, 60℃ 下干燥 2h, 得到镀银玻璃微珠功能粒子。

[0062] (3) 三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备

[0063] 预先用蒸馏水、无水乙醇将模具擦拭干净, 在通风厨中晾干。往 2.5g 液体硅橡胶中滴加乙酸乙酯溶剂 7.5g, 搅拌至液体硅橡胶充分溶解后, 滴加正硅酸乙酯 0.175g, 搅拌均匀后将上述稀释的液体硅橡胶溶液在上述模具中流延成型, 室温下固化 50min, 得到表面微固化的底层纯硅胶膜; 接着在所成型的底层纯硅胶膜表面流延成型上层混合膜, 具体为: 往 3.0g 液体硅橡胶中滴加 9.0g 乙酸乙酯溶剂, 搅拌至液体硅橡胶充分溶解, 然后滴加 0.21g 正硅酸乙酯, 搅拌均匀后加入 3.0g 镀银玻璃微珠功能粒子并混匀; 将该混合均匀的溶液直接在上述模具中流延成型在微固化的底层纯硅胶膜的表面, 室温下固化 24h, 即得到三明治结构的柔性银导电膜。

[0064] 实施例 4

[0065] (1) 玻璃纤维表面预处理

[0066] 玻璃纤维的预处理过程中首先需要进行脱脂处理, 将 100g 玻璃纤维加入到 500mL 的 NaOH 溶液 (30g/L NaOH) 中, 加热至 70℃, 恒温匀速搅拌 2h 后, 用蒸馏水洗涤, 在 80℃ 的烘箱中烘 4h, 备用; 然后称取 3g 脱脂玻璃纤维加入到 100mL 的粗化液中恒温 30℃, 匀速搅拌 15min, 抽滤, 用蒸馏水洗涤 2 次后加入到 100mL 的敏化液中恒温 30℃, 匀速搅拌 15min, 抽滤, 用蒸馏水洗涤 2 次后加入到 100mL 的活化液中恒温 30℃, 匀速搅拌 15min 后, 抽滤, 用蒸馏水洗涤, 备用。

[0067] 其中, 粗化液、敏化液和活化液的组成和配制过程如实施例 1 中所述。

[0068] (2) 镀银玻璃纤维功能粒子的制备

[0069] 称取 1.0g 硝酸银加入到盛有少量蒸馏水的容器中, 搅拌溶解后, 加入 25wt% 的氨水 8mL, 然后用蒸馏水定容至 98mL (pH 为 10), 之后将上述处理过的玻璃纤维加入到配制的溶液中加热, 当温度升至 30℃ 时, 逐滴加入 2mL40wt% 的甲醛溶液, 持续搅拌 40min 后终止反应, 真空抽滤, 先后用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次, 60℃ 下干燥 2h, 得到镀银玻璃纤维功能粒子。

[0070] (3) 三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备

[0071] 预先用蒸馏水、无水乙醇将模具擦拭干净, 在通风厨中晾干。往 2.0g 液体硅橡胶中滴加二甲苯溶剂 5.0g, 搅拌至液体硅橡胶充分溶解后, 滴加正硅酸乙酯 0.04g, 搅拌均匀后将上述稀释的液体硅橡胶溶液在上述模具中流延成型, 室温下固化 40min, 得到表面微固化的底层纯硅胶膜; 接着在所成型的底层纯硅胶膜表面流延成型上层混合膜, 具体为: 往 4.0g 液体硅橡胶中滴加 7.5g 二甲苯溶剂, 搅拌至液体硅橡胶充分溶解, 然后滴加 0.08g 正

硅酸乙酯,搅拌均匀后加入 0.8g 镀银玻璃纤维功能粒子并混匀;将该混合均匀的溶液直接在上述模具中流延成型在微固化的底层纯硅胶膜的表面,室温下固化 24h,即得到三明治结构的柔性银导电膜。

[0072] 实施例 5

[0073] (1) 玻璃纤维表面预处理

[0074] 称取 3g 脱脂玻璃纤维加入到 100mL 的粗化液中恒温 30℃,匀速搅拌 15min,抽滤,用蒸馏水洗涤 2 次后加入到 100mL 的敏化液中恒温 30℃,匀速搅拌 15min,抽滤,用蒸馏水洗涤 2 次后加入到 100mL 的活化液中恒温 30℃,匀速搅拌 15min 后,抽滤,用蒸馏水洗涤,备用。

[0075] 其中,粗化液、敏化液和活化液的组成和配制过程如实施例 1 中所述。

[0076] (2) 镀银玻璃纤维功能粒子的制备

[0077] 称取 0.5g 硝酸银加入到盛有少量蒸馏水的容器中,搅拌溶解后,加入 25wt% 的氨水 4mL,然后用蒸馏水定容至 98.5mL (pH 为 9),之后将上述处理过的玻璃纤维加入到配制的溶液中加热,当温度升至 30℃时,逐滴加入 1.5mL 40wt% 的甲醛溶液,持续搅拌 20min 后终止反应,真空抽滤,先后用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次,60℃下干燥 2h,得到镀银玻璃纤维功能粒子。

[0078] (3) 三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备

[0079] 预先用蒸馏水、无水乙醇将模具擦拭干净,在通风厨中晾干。往 3.0g 液体硅橡胶中滴加二甲苯溶剂 7.5g,搅拌至液体硅橡胶充分溶解后,滴加正硅酸乙酯 0.09g,搅拌均匀后将上述稀释的液体硅橡胶溶液在上述模具中流延成型,室温下固化 20min,得到表面微固化的底层纯硅胶膜;接着在所成型的底层纯硅胶膜表面流延成型上层混合膜,具体为:往 4.0g 液体硅橡胶中滴加 10.0g 二甲苯溶剂,搅拌至液体硅橡胶充分溶解,然后滴加 0.12g 正硅酸乙酯,搅拌均匀后加入 1.0g 镀银玻璃纤维功能粒子并混匀;将该混合均匀的溶液直接在上述模具中流延成型在微固化的底层纯硅胶膜的表面,室温下固化 20h,即得到三明治结构的柔性银导电膜。

[0080] 实施例 6

[0081] (1) 玻璃纤维表面预处理

[0082] 称取 5g 脱脂玻璃纤维加入到 100mL 的粗化液中恒温 30℃,匀速搅拌 15min,抽滤,用蒸馏水洗涤 2 次后加入到 100mL 的敏化液中恒温 30℃,匀速搅拌 15min,抽滤,用蒸馏水洗涤 2 次后加入到 100mL 的活化液中恒温 30℃,匀速搅拌 15min 后,抽滤,用蒸馏水洗涤,备用。其中,粗化液、敏化液和活化液的组成和配制过程如实施例 1 中所述。

[0083] (2) 镀银玻璃纤维功能粒子的制备

[0084] 称取 3.5g 硝酸银加入到盛有少量蒸馏水的容器中,搅拌溶解后,加入 25wt% 的氨水 18mL,然后用蒸馏水定容至 95mL (pH 为 13),之后将上述处理过的玻璃纤维加入到配制的溶液中并加热,当温度升至 30℃时,逐滴加入 5mL 40wt% 的甲醛溶液,持续搅拌 90min 后终止反应,真空抽滤,先后用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次,60℃下干燥 2h,得到镀银玻璃纤维功能粒子。

[0085] (3) 三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的制备

[0086] 预先用蒸馏水、无水乙醇将模具擦拭干净,在通风厨中晾干。往 2.8g 液体硅橡胶

中滴加丙酮溶剂 8.0g, 搅拌至液体硅橡胶充分溶解后, 滴加正硅酸乙酯 0.196g, 搅拌均匀后将上述稀释的液体硅橡胶溶液在上述模具中流延成型, 室温下固化 50min, 得到表面微固化的底层纯硅胶膜; 接着在所成型的底层纯硅胶膜表面流延成型上层混合膜, 具体为: 往 3.36g 液体硅橡胶中滴加 9.5g 丙酮溶剂, 搅拌至液体硅橡胶充分溶解, 然后滴加 0.24g 正硅酸乙酯, 搅拌均匀后加入 3.36g 镀银玻璃纤维功能粒子并混匀; 将该混合均匀的溶液直接在上述模具中流延成型在微固化的底层纯硅胶膜的表面, 室温下固化 12h, 即得到三明治结构的柔性银导电膜。

[0087] 表 1 各实施例中功能粒子及其三明治结构柔性镀银功能粒子导电膜的体积电阻率

[0088]

体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
功能粒子	0.000254	0.000315	0.000418	0.000453	0.000833	0.000643
导电膜	0.0986	0.0745	0.0658	0.0458	0.0371	0.0452

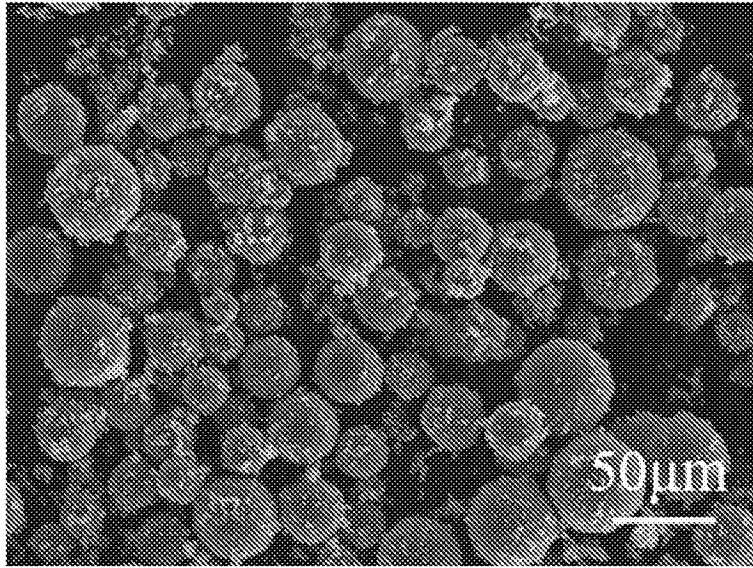


图 1

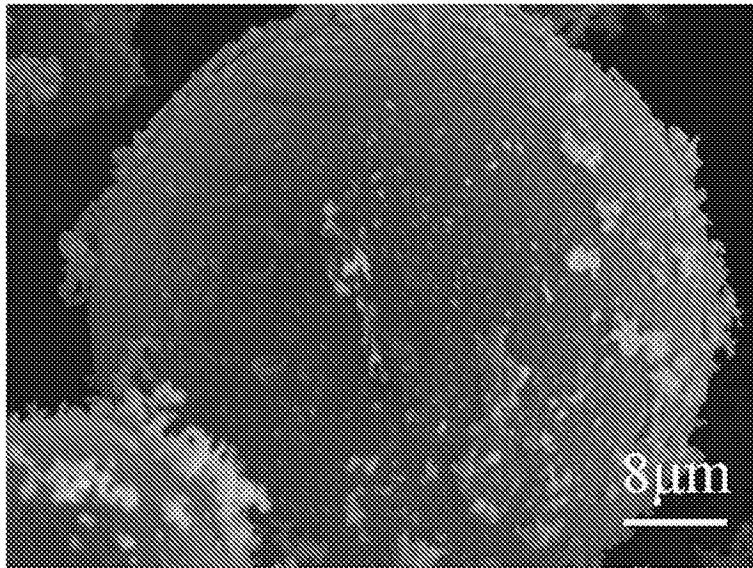


图 2

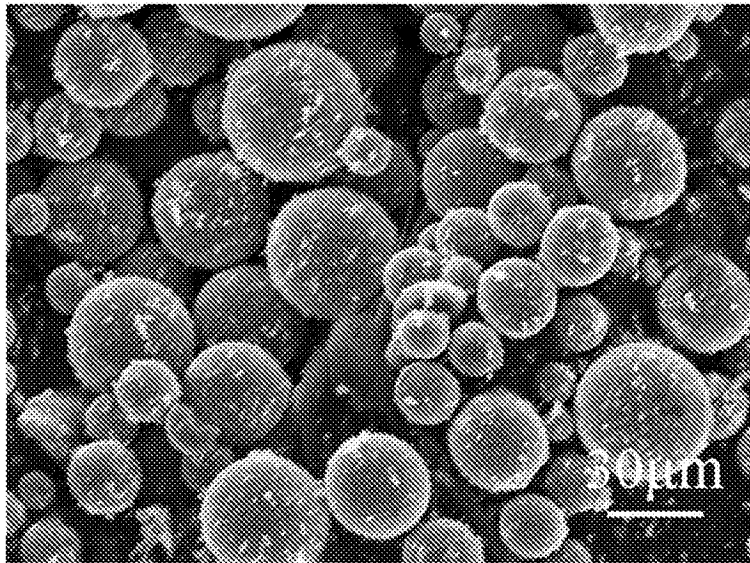


图 3

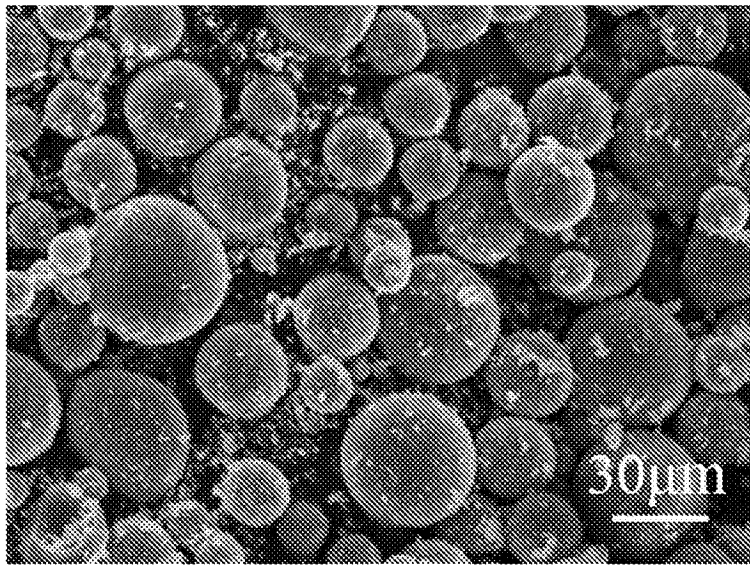


图 4

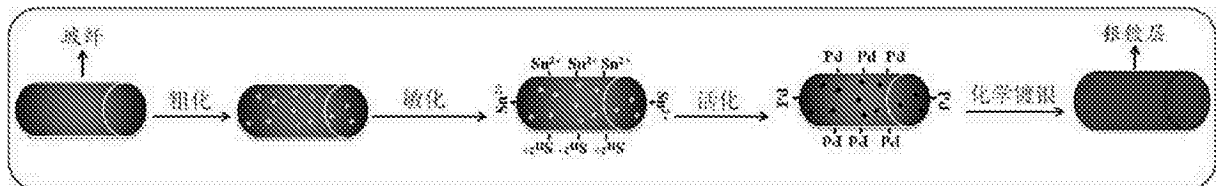


图 5

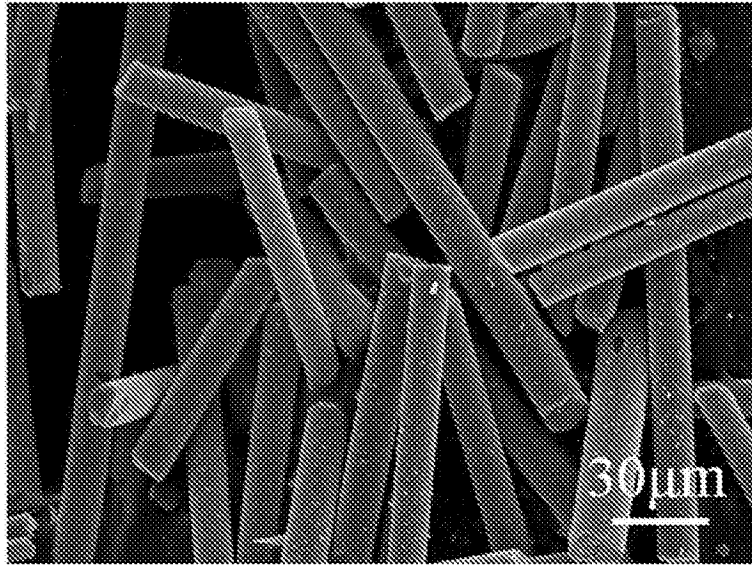


图 6

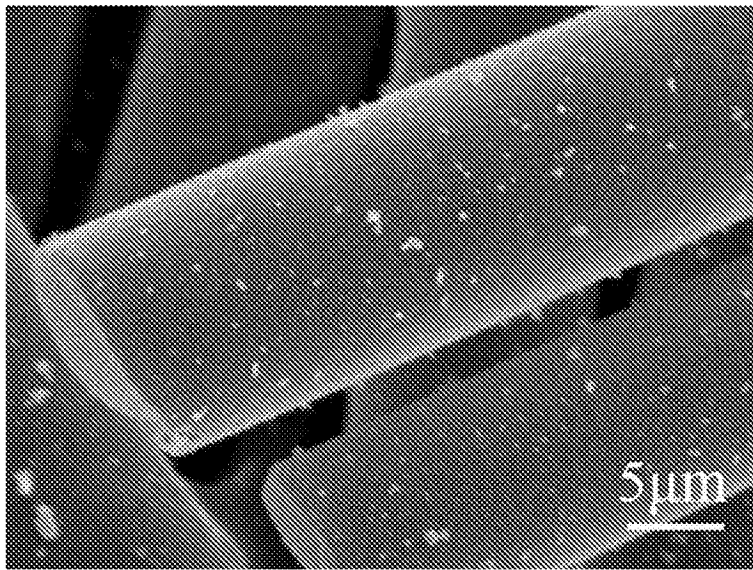


图 7

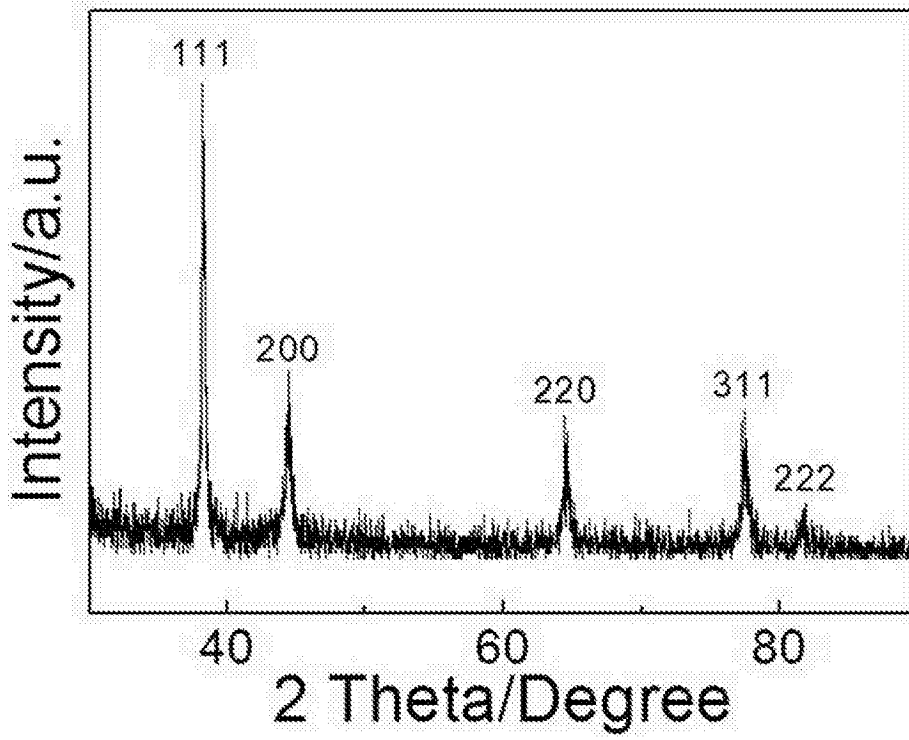


图 8

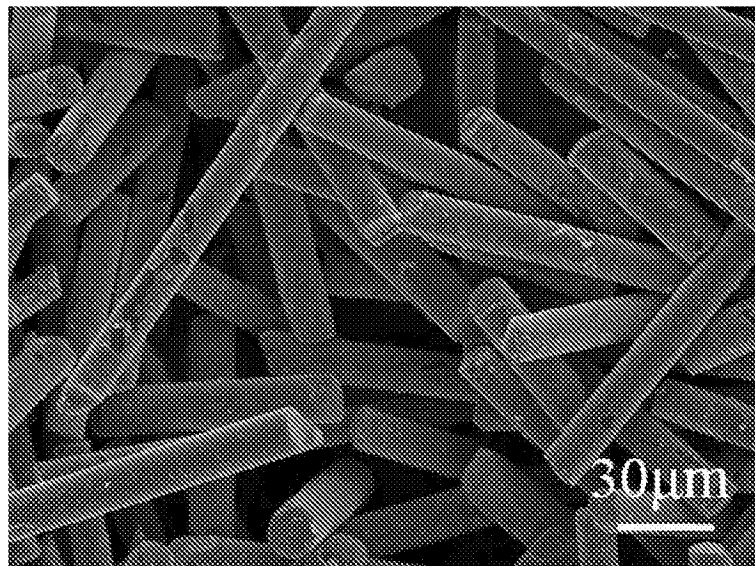


图 9

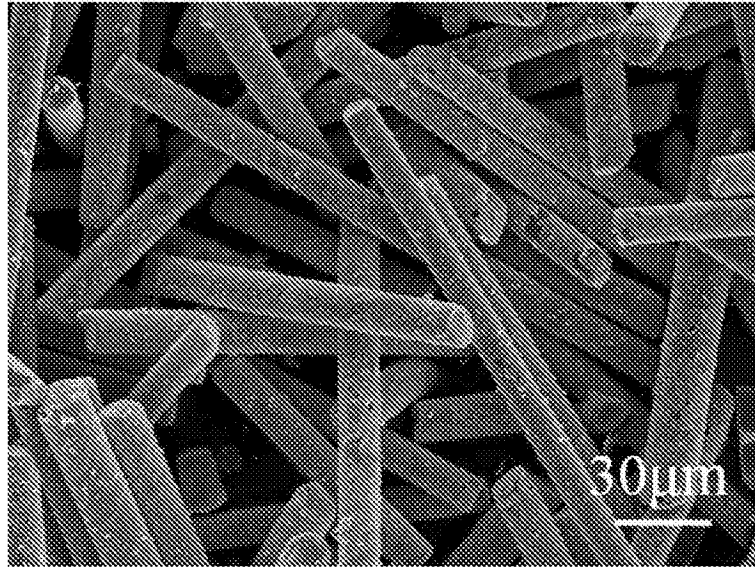


图 10

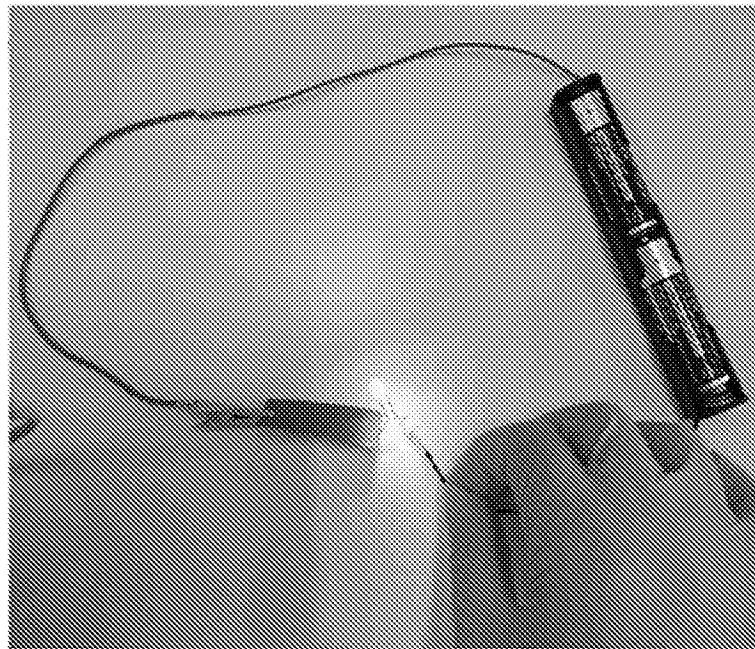


图 11

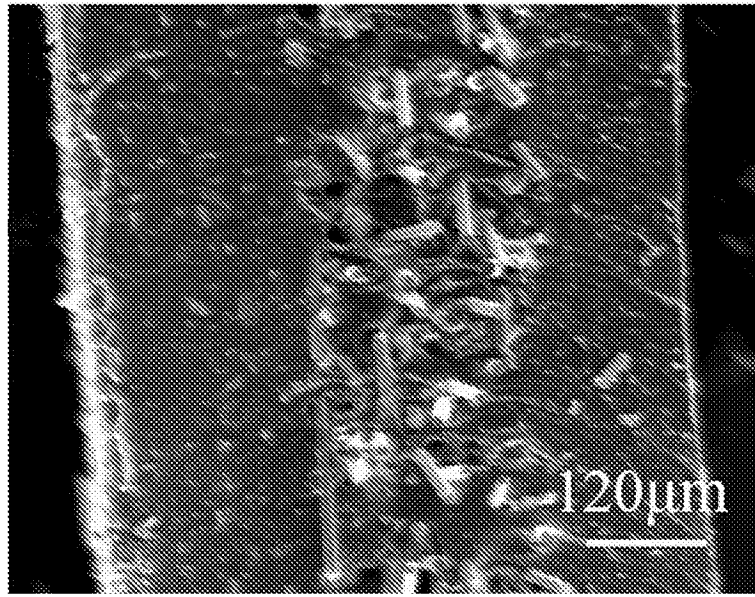


图 12