

特约来稿

硅橡胶基高导电复合材料的制备及其性能研究

虞东霖, 邹 华*, 宁南英

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要:以导电炭黑、片状微米银、碳纳米管为填料制备甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)基高导电复合材料并研究其性能。结果表明:导电炭黑在MVQ中的逾渗阈值为8~12份(对应体积分数为3.33%~4.92%),导电炭黑用量为12份时导电炭黑/MVQ复合材料的交联网络最稳定;在添加12份导电炭黑的基础上添加150份片状微米银时,导电炭黑/片状微米银/MVQ复合材料在50%应变下的导电网络恢复程度最大;导电炭黑/片状微米银/碳纳米管/MVQ复合材料在50%应变下的电导率为 $1.2 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,电导率变化率为18%。

关键词:甲基乙烯基硅橡胶;导电复合材料;导电炭黑;片状微米银;碳纳米管;电导率

中图分类号:TQ333.93

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)07-0483-07

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.07.0483



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

导电橡胶是一类在国防建设、生物医药、航空航天等诸多领域应用广泛的功能聚合物,主要的应用价值在于其高导电性能以及良好的力学性能。硅橡胶具有柔性高、使用温域宽($-100 \sim 300^\circ\text{C}$)、分子主链饱和而不易被氧化、加工性能稳定、耐候性强、无毒无嗅、与人体有很好的亲和性^[1]等优势。硅橡胶基导电复合材料可应用于柔性可穿戴电子器件、柔性储能设备以及生物医用传感等,并由此衍生出更多用途,具有很大的应用价值和发展前景^[2]。

填料从维度上分为零维、一维、二维和三维填料。零维填料为纳米级,可以均匀分散于橡胶基体中,与橡胶基体作用,在其表面形成结合胶,进而提高胶料的强度^[3];同时,在混炼过程中,其也可提高胶料的剪切力,促进大尺寸、高维度填料在橡胶基体中的分散^[4]。一维填料为微米级,具有较大的长径比,可在加工或受力的过程中沿载荷方向取向,提高导电网络的稳定性^[5]。但大用量的一维填料取向难以控制,虽然会使胶料的强度提高,然而也会使胶料的柔性降低^[6]。二维和三维

填料为微米级的片状或球状结构,以其高结构性在区域内铺展,形成导电网络,具有较小的逾渗阈值^[7];过大尺寸的高维度填料会导致胶料的微观缺陷增多,受力时产生应力集中,使胶料的拉伸伸长率下降^[8]。导电填料从成分上又可分为碳系填料、金属系填料和复合型填料,其中金属系填料的导电性最好^[9],但金属系填料的密度相对较大,导致其在胶料中的用量受到限制。为了降低成本,采用表面覆盖金属层的玻璃微珠复合填料可以在其用量较小的情况下在胶料中形成导电通路^[10]。常见的碳系填料有炭黑、石墨烯、碳纤维、碳纳米管等,这些填料的价格相对低廉,颗粒尺寸小,补强性好。

本工作制备以硅橡胶为基体的导电复合材料:以零维的碳系填料为基础,保证复合材料的强度;大量的二维金属填料作为主体导电填料;少量的一维碳系填料分布在网络结构中间,使复合材料在较大形变下兼具良好的导电性及导电稳定性,并探究复合材料性能的变化规律,为高性能柔性电极材料的开发提供参考。

基金项目:国家重大基础研究项目

作者简介:虞东霖(1993—),男,北京人,北京化工大学硕士研究生,主要从事导电橡胶及其应用研究。

***通信联系人:**(zouhua@mail.buct.edu.cn)

引用本文:虞东霖,邹华,宁南英.硅橡胶基高导电复合材料的制备及其性能研究[J].橡胶工业,2023,70(7):483-489.

Citation: YU Donglin, ZOU Hua, NING Nanyang. Preparation and properties of high conductive composites based on silicone rubber[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(7): 483-489.

1 实验

1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶(MVQ),牌号110-2,广东东爵硅橡胶有限公司产品;导电炭黑,牌号EC600-JD,荷兰阿克苏诺贝尔公司产品;片状微米银,牌号DK101,北京德科岛津有限公司产品;碳纳米管,牌号TNM8,成都中科时代纳能有限公司产品。

1.2 试验配方

导电炭黑/MVQ复合材料配方(用量/份): MVQ 100,导电炭黑 变量,过氧化二异丙苯(DCP) 2,三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC) 2。配方A1—A7的导电炭黑用量分别为6,10,12,14,16,18和20份。

导电炭黑/片状微米银/MVQ复合材料配方(用量/份): MVQ 100,导电炭黑 12,片状微米银 变量,乙烯基三乙酰氧基硅烷(A151) 6,DCP 2,TAIC 2。配方B1—B4的片状微米银用量分别为50,100,150和200份。

导电炭黑/片状微米银/碳纳米管/MVQ复合材料配方(用量/份): MVQ 100,导电炭黑 12,片状微米银 150,碳纳米管 变量,A151 6,DCP 2,TAIC 2。配方C1—C4的碳纳米管用量分别为2,4,6和8份。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;M-3000A型无转子硫化仪和AI-7000S1型拉力机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;XLB-D350×350×2型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;DHG-9240A型真空烘箱,上海一恒科学仪器有限公司产品;LAC-J型Shore A硬度计,北京瑞达宇辰仪器有限公司产品;HPS-2661型四探针电阻仪,海尔帕电子科技有限公司产品;XL-30型场发射扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司产品。

1.4 试样制备

将MVQ生胶在开炼机上薄通数次,待其完全包辊后,将辊距调至最小,先后加入填料和硫化体系混炼,混合均匀后出片。混炼胶静置16~24 h,依据测出的硫化曲线以及 t_{90} 确定硫化条件:一段平板热压硫化条件为170℃/15 MPa× t_{90} ,二段烘箱硫化条件为200℃×4 h。

1.5 测试分析

(1)按照GB/T 16584—1996测定硫化特性(170℃),采用橡胶加工分析仪(RPA)表征填料分散状态。

(2)按照GB/T 531.1—2008测试邵尔A型硬度,按照GB/T 528—2009测试拉伸性能。

(3)按照GB/T 31838.2—2019测试体积电阻率,电导率为体积电阻率的倒数。将试样拉伸到指定形变量,释放载荷一段时间后测试其电导率,并与未拉伸试样的电导率进行比较,电导率变化率(R)计算如下:

$$R = (S_0 - S) / S_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, S_0 和 S 分别为未拉伸和拉伸后试样的电导率。

(4)将试样在液氮中淬断,用SEM观察喷金断面。

2 结果与讨论

2.1 导电炭黑/MVQ复合材料

2.1.1 加工性能

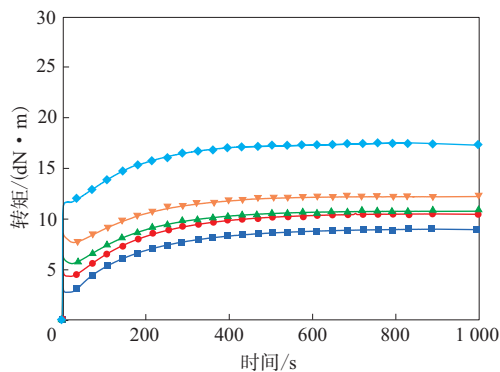
导电炭黑/MVQ复合材料的硫化曲线和RPA分析曲线如图1所示。

由图1(a)可见,随着导电炭黑用量的增大,复合材料的转矩逐渐增大,焦烧时间逐渐缩短。这说明复合材料的加工性能稳定,基本没有过硫化。由图1(b)可见:复合材料的储能模量随着应变的增大而下降,Payne效应明显;随着导电炭黑用量的增大,导电填料颗粒之间的作用更明显,储能模量提高。

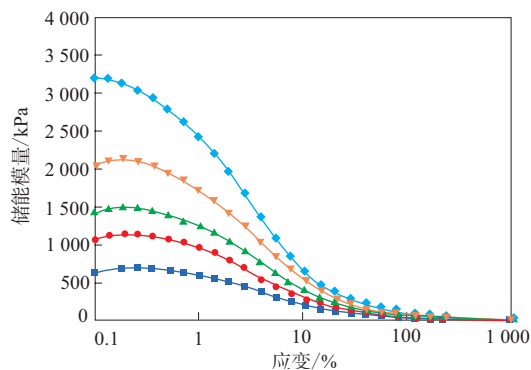
2.1.2 导电性能

填充型导电复合材料电子传递的方式包括电路导通效应、隧道电流效应和场致发射效应3种^[11]。这3种效应的形成都基于导电填料在橡胶基体中的分散状态。当导电填料用量增大到某一临界值时,导电填料颗粒之间距离较短,甚至彼此相接,在橡胶基体中形成较完整的导电通路网络,即出现电路导通效应,此时复合材料的电阻率急剧下降,出现逾渗现象,该导电填料临界用量称为逾渗阈值;而当导电填料用量小于阈值时,导电填料颗粒之间彼此分散孤立,传递电荷只能依赖各自形成的电场,即主要形成后两种效应,复合材料表现出较差的导电性能。

对导电炭黑而言,其电导率为5~20 S·m⁻¹^[12],



(a) 硫化曲线



(b) RPA分析曲线

配方编号: ■—A3; ●—A4; ▲—A5; ▼—A6; ◆—A7。

图1 导电炭黑/MVQ复合材料的硫化曲线和RPA分析曲线
Fig.1 Vulcanization curves and RPA analysis curves of conductive carbon black/MVQ composites

在固体硅橡胶中,导电炭黑的逾渗阈值为质量分数10%~15%。本工作还进行了在较大导电炭黑用量范围内,导电炭黑用量对导电炭黑/MVQ复合材料电导率影响的试验,结果见图2。

由图2可见,导电炭黑/MVQ复合材料的逾渗阈值为导电炭黑体积分数3.33%~4.92%(用量8~12份),在此范围内,复合材料的电导率变化幅度极大,从 $6.3 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 增大到 $4.3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。低于该用量区间,复合材料的导电性能差;高于该用量区间,复合材料的导电性能增加幅度不明显。在导电炭黑用量最大(20份)时,复合材料的电导率达到 $32.3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

导电炭黑/MVQ复合材料的SEM照片见图3。

由图3可以看出:导电炭黑用量较小(6份)时,导电炭黑颗粒彼此孤立;在逾渗阈值附近(用量10份)时,导电炭黑颗粒逐渐聚集,形成较大尺寸的聚集体,彼此搭接形成导电通路,结合胶量也逐渐增大;导电炭黑用量最大(20份)时,导电炭黑密集堆

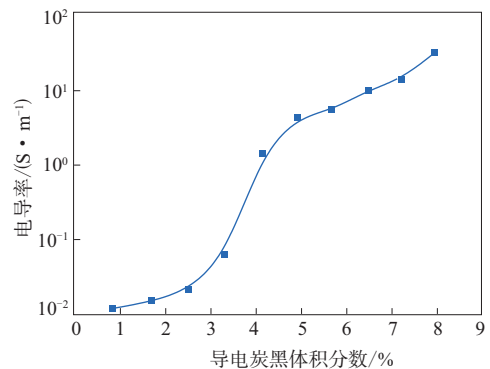


图2 导电炭黑用量对导电炭黑/MVQ复合材料电导率的影响

Fig.2 Effect of dosages of conductive carbon black on conductivities of conductive carbon black/MVQ composites

积,彼此搭接,形成了导电网络。

导电炭黑/MVQ复合材料的电导率和导电稳定性与应变的关系见图4。

由图4(a)可见:随着导电炭黑用量的增大,复合材料静态(0%应变)的电导率均匀增大;复合材料在应变50%后的电导率显著下降,之后随着应变的增大,复合材料的电导率变化趋于平缓。由图4(b)可见:A3配方复合材料在50%应变后的电导率变化率达到了50%以上,而在大于50%应变后的电导率变化均匀;在相同应变下,随导电炭黑用量增大,复合材料的导电稳定性呈先提高后下降趋势。这说明在达到逾渗阈值之后,导电填料粒子之间所形成的导电网络在50%应变下遭到了严重破坏。因此,提高在低应变(应变小于50%)下导电网络恢复能力,更好地改善复合材料的导电稳定性,是下一阶段配方研究的目标。

2.1.3 物理性能

导电炭黑/MVQ复合材料的物理性能见表1。

从表1可以看出:导电炭黑用量为12~20份时,复合材料均有较大的拉断伸长率,能够满足承受大应变的需求;A3—A5配方复合材料的邵尔A型硬度较低,体现出较好的柔性;A3配方复合材料的100%定伸应力最大,拉断永久变形最小,这说明添加12份导电炭黑,橡胶的交联网络较稳定,复合材料拉伸后恢复程度较大。

综合上述性能,添加12份导电炭黑的复合材料更满足柔性的要求,且处在逾渗区间内,导电网络初步形成,因此选择在导电炭黑用量为12份的基础上进行下一阶段配方的研究。

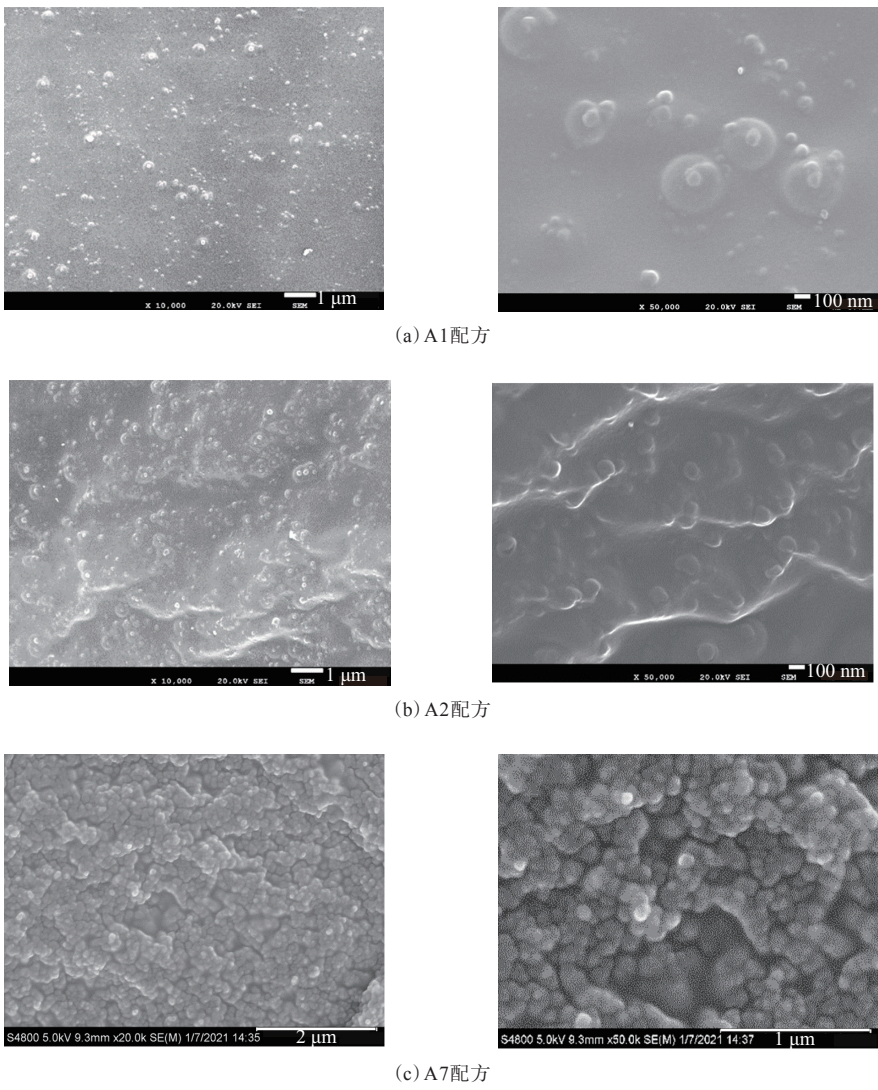


图3 导电炭黑/MVQ复合材料的SEM照片
Fig. 3 SEM photos of conductive carbon black/MVQ composites

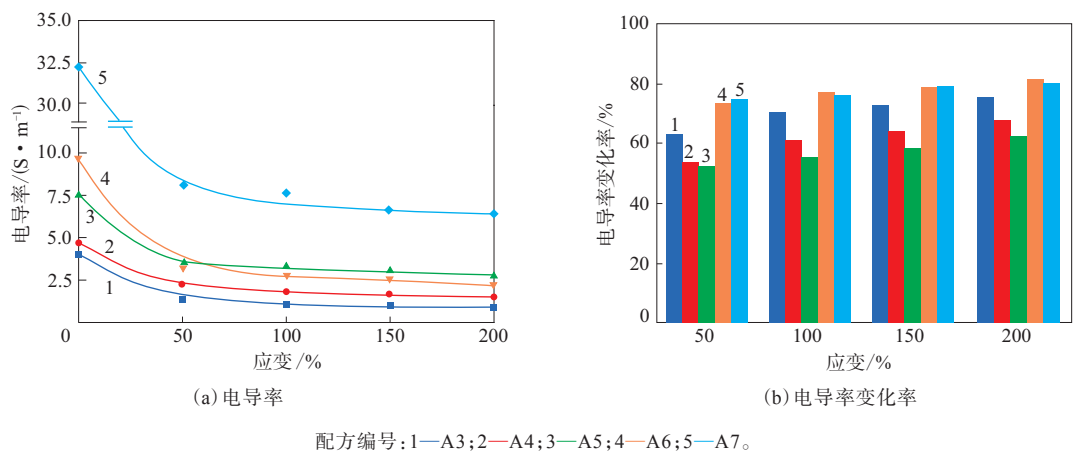
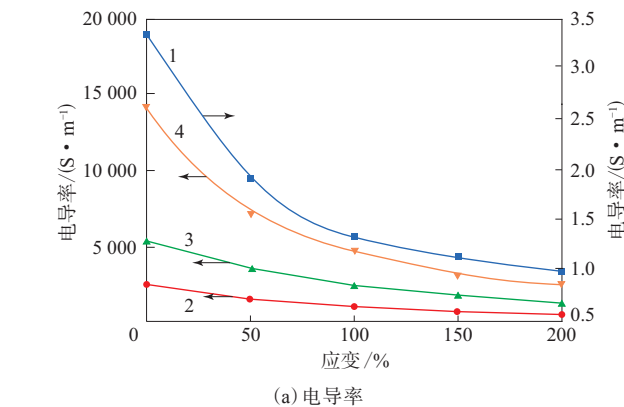


图4 导电炭黑/MVQ复合材料的电导率和导电稳定性与应变的关系
Fig. 4 Relationship between conductivities and conductive stabilities to strains of conductive carbon black/MVQ composites

表1 导电炭黑/MVQ复合材料的物理性能					
Tab.1 Physical properties of conductive carbon black/MVQ composites					
项 目	配方编号				
	A3	A4	A5	A6	A7
邵尔A型硬度/度	30	32	38	49	62
100%定伸应力/MPa	1.1	0.9	0.5	1.0	0.9
300%定伸应力/MPa	—	2.5	1.4	3.5	3.5
拉伸强度/MPa	3.7	4.4	2.0	6.0	5.4
拉断伸长率/%	290	485	417	470	449
拉断永久变形/%	10	15	12	20	22



2.2 导电炭黑/片状微米银/MVQ复合材料

2.2.1 导电性能

导电炭黑/片状微米银/MVQ复合材料电导率和导电稳定性与应变的关系见图5。

从图5 (a) 可以看出,添加超过50份的片状微米银后,复合材料的导电性能显著提高,电导率达到 $10^3\sim10^4\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 级水平。

从图5 (b) 可以看出,相比未加二维填料片状

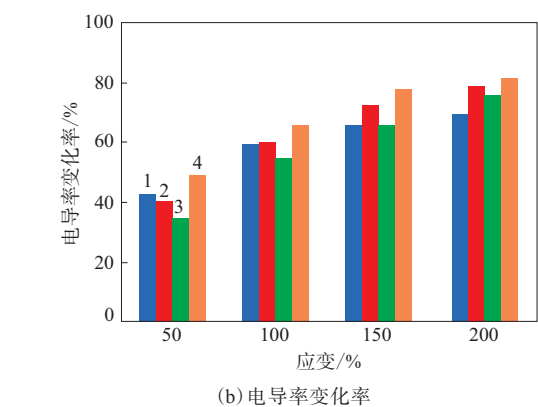


图5 导电炭黑/片状微米银/MVQ复合材料的电导率和导电稳定性与应变的关系

Fig.5 Relationship between conductivities and conductive stabilities to strains of conductive carbon black/flake micron silver/MVQ composites

微米银的复合材料,添加片状微米银的复合材料在50%应变下的电导率变化率均下降到了50%以下。这说明二维填料起铺展搭接作用,一定程度上提高了复合材料的导电稳定性。其中,添加150份片状微米银的复合材料的导电稳定性最好,50%应变下的电导率变化率为35%,这说明该用量片状微米银的复合材料在经过拉伸形变后导电网络恢复程度最大。而过高用量(200份)片状微米银填充的复合材料经大幅度拉伸变形后不能使导电网络有效恢复。

2.2.2 物理性能

导电炭黑/片状微米银/MVQ复合材料的物理性能见表2。

由表2可见,相比未加片状微米银的复合材料,添加较大用量的片状微米银的复合材料的拉断伸长率增大,定伸应力和拉伸强度反而有所减小,在一定程度上改善了复合材料的柔性。这说明片状微米银与橡胶基体的相互作用使炭黑与橡胶基体间的相互作用减弱,同时也带来了交联程度的减小,故复合材料呈现出较大的拉断永久变

表2 导电炭黑/片状微米银/MVQ复合材料的物理性能				
Tab.2 Physical properties of conductive carbon black/flake micron silver/MVQ composites				
项 目	配方编号			
	B1	B2	B3	B4
邵尔A型硬度/度	32	33	40	46
100%定伸应力/MPa	0.6	0.8	1.0	1.0
300%定伸应力/MPa	1.7	1.6	1.8	1.7
拉伸强度/MPa	2.8	2.3	2.1	2.0
拉断伸长率/%	522	501	434	428
拉断永久变形/%	32	20	15	27

形。然而,添加150份片状微米银的B3配方复合材料的拉断永久变形最小,这说明此用量下片状微米银与橡胶基体及其他组分的混合状态最好,复合材料在拉伸变形后可运动恢复程度最大,因此选择在片状微米银用量为150份的基础上进行下一阶段配方的研究。

2.3 导电炭黑/片状微米银/碳纳米管/MVQ复合材料

2.3.1 导电性能

导电炭黑/片状微米银/碳纳米管/MVQ复合材料的电导率和导电稳定性与应变的关系见图6。

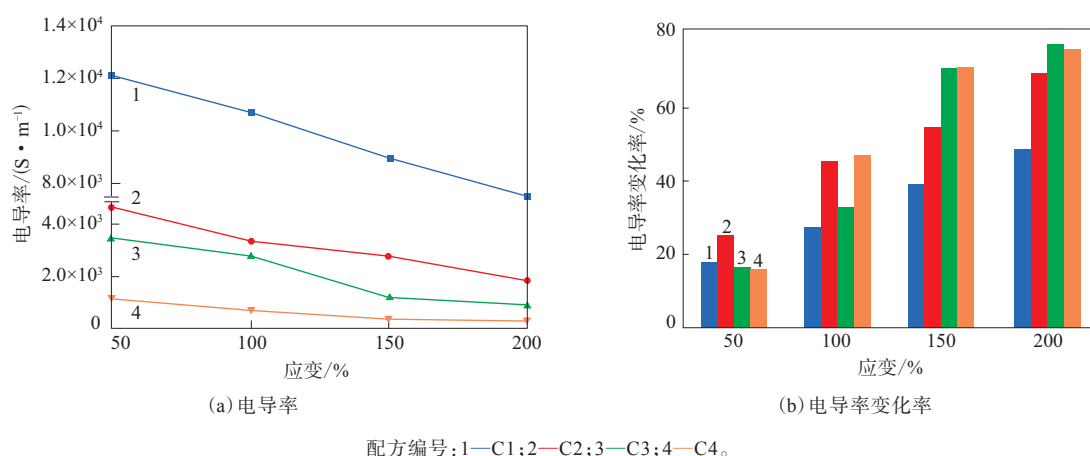


图6 导电炭黑/片状微米银/碳纳米管/MVQ复合材料的电导率和导电稳定性与应变的关系

Fig. 6 Relationship between conductivities and conductive stabilities to strains of conductive carbon black/flake micron silver/carbon nanotube/MVQ composites

由图6可见,相比未加碳纳米管的复合材料,添加4份以上碳纳米管的复合材料导电性能有所下降。这是因为碳纳米管嵌入到了片状微米银中间,取代了部分的银-银连接,形成了银-碳纳米管连接区域。碳纳米管的加入,使复合材料的导电稳定性有显著提升。添加碳纳米管的复合材料在50%应变下的电导率变化率均在30%以下,添加2份碳纳米管的复合材料电导率为 $1.2 \times 10^4 S \cdot m^{-1}$,电导率变化率为18%。这说明复合材料经过拉伸变形后碳纳米管分散在片状微米银的间隙中,一定程度上重新构建了导电网络,为导电稳定性增强了保障。但添加碳纳米管的复合材料在200%应变下的导电稳定性仍改善甚微。随着碳纳米管用量和应变的增大,复合材料的电导率变化率呈增大趋势。这说明一维填料用量越大,越阻碍橡胶分子的运动,使得复合材料在大变形后恢复更加困难。

2.3.2 物理性能

导电炭黑/片状微米银/碳纳米管/MVQ复合材料的物理性能见表3。

由表3可以看出,随着碳纳米管用量的增大,复合材料的硬度和拉断永久变形增大,拉伸强度和拉断伸长率呈减小趋势。这表明碳纳米管的加入影响了复合材料的整体柔性。

3 结论

本工作表征了不同尺寸、不同维度的导电填

表3 导电炭黑/片状微米银/碳纳米管/MVQ复合材料的物理性能

Tab. 3 Physical properties of conductive carbon black/flake micron silver/carbon nanotube/MVQ composites

项 目	配方编号			
	C1	C2	C3	C4
邵尔A型硬度/度	33	36	38	42
100%定伸应力/MPa	1.4	1.2	1.6	1.0
300%定伸应力/MPa	2.7	1.6	2.3	—
拉伸强度/MPa	2.9	2.3	1.6	1.7
拉断伸长率/%	356	330	306	234
拉断永久变形/%	16	20	22	28

料在硅橡胶中的分散状态以及导电效果,研究了导电炭黑、片状微米银和碳纳米管对复合材料物理性能和导电性能的影响,得出以下结论。

(1) 导电炭黑在硅橡胶中的逾渗阈值为8~12份(对应体积分数为3.33%~4.92%);在饱和填充导电炭黑(20份)的情况下,导电炭黑/MVQ复合材料的电导率达到 $32.3 S \cdot m^{-1}$;添加12份导电炭黑的导电炭黑/MVQ复合材料的交联网络最稳定,经过拉伸变形后的恢复程度最大。

(2) 添加150份片状微米银后,导电炭黑/片状微米银/MVQ复合材料的导电性能显著提高。

(3) 采用零维、一维和二维填料导电填料组合制备的导电炭黑/片状微米银/碳纳米管/MVQ复合材料在50%应变下的电导率为 $1.2 \times 10^4 S \cdot m^{-1}$,电导率变化率为18%,具有较理想的导电性能。

参考文献:

[1] 秦培山,赵志恒,漆刚,等. 硅橡胶及氟硅橡胶的研发现状[J]. 有机

- 硅材料, 2022, 36(1): 74-78.
- QIN P S, ZHAO Z H, QI G, et al. Research and development status of silicone and fluorosilicone rubber[J]. *Silicone Material*, 2022, 36(1): 74-78.
- [2] PUNEETHA P, MALLEM S P R, LEE Y W, et al. Strain-controlled flexible graphene/GaN/PDMS sensors based on the piezotronic effect[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(32): 36660-36669.
- [3] 陶晗. 化学修饰纤维素纳米晶改性橡胶复合材料及其增强机理的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2020.
- TAO H. Study on rubber composite modified by chemical modified cellulose nanocrystals and its strengthening mechanism[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2020.
- [4] 张立群. 橡胶纳米复合材料: 基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 12.
- [5] KARIMI-CHALESHTORI R, NASSAJPOUR-ESFAHANI A H, SAERI M R, et al. Silver nanowire PDMS with electrical conductivity: Nanowires synthesis, composite processing and electrical analysis[J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 21: 100496. 1-15.
- [6] 任秦博. 基于碳纳米管的柔性应变传感材料的制备及性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2020.
- REN Q B. Preparation and properties of flexible strain sensing materials based on carbon nanotubes[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2020.
- [7] OZBAS B, O' NEIL C D, REGISTER R A, et al. Multifunctional elastomer nanocomposites with functionalized graphene single sheets[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2012, 50(13): 910-916.
- [8] 贾丽亚, 岳远志. 导电硅橡胶产品的研究[J]. *精细与专用化学品*, 2018, 26(6): 36-38.
- JIA L Y, YUE Y Z. Study on electroconductive silicone rubber[J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2018, 26(6): 36-38.
- [9] 许亨, 邹华, 廖坤, 等. 镀银镍粉/硅橡胶高导电复合材料的制备及性能研究[J]. *橡胶工业*, 2018, 65(8): 866-870.
- XU T, ZOU H, LIAO K, et al. Preparation and properties of silver-coated nickel powder/silicone rubber high conductive composite[J]. *China Rubber Industry*, 2018, 65(8): 866-870.
- [10] 邹华, 赵素合, 田明, 等. 镀银玻璃微珠/硅橡胶导电复合材料导电性能的影响因素[J]. *橡胶工业*, 2009, 56(8): 459-463.
- ZOU H, ZHAO S H, TIAN M, et al. Influential factors on the electrical conductivity of silver-coated glass bead/silicone rubber electrically conductive composite[J]. *China Rubber Industry*, 2009, 56(8): 459-463.
- [11] 王婷, 陈宏, 秦锴. 碳系导电填料的导电橡胶研究进展[J]. *橡胶工业*, 2019, 66(6): 475-478.
- WANG T, CHEN H, QIN K. Research progress of conductive rubber with carbon-based conductive filler[J]. *China Rubber Industry*, 2019, 66(6): 475-478.
- [12] 于涛. 炭黑/硅橡胶电阻-变形性能的研究[D]. 上海: 东华大学, 2012.
- YU T. Study on resistance-deformation properties of carbon black/silicone rubber[D]. Shanghai: Donghua University, 2012.

收稿日期: 2023-03-09

Preparation and Properties of High Conductive Composites Based on Silicone Rubber

YU Donglin, ZOU Hua, NING Nanyang

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: High conductive composites based on methyl vinyl silicone rubber (MVQ) were prepared using conductive carbon black, flake micron silver and carbon nanotube as fillers, and their properties were studied. The results showed that the percolation threshold of conductive carbon black in MVQ was 8~12 phr (3.33%~4.92% of volume fraction). When the dosage of conductive carbon black was 12 phr, the cross-linking network of conductive carbon black/MVQ composite was the most stable. When adding 150 phr flake micron silver on the basis of 12 phr conductive carbon black, the conductive network recovery of conductive carbon black/flake micron silver/MVQ composite at 50% strain was the largest. At 50% strain, the conductivity of conductive carbon black/flake micron silver/carbon nanotube/MVQ composite was $1.2 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, and the conductivity change rate was 18%.

Key words: MVQ; conductive composite; conductive carbon black; flake micron silver; carbon nanotube; conductivity