

碳材料/橡胶导电复合材料的研究进展

李 杨¹, 李德明², 杨茗皓³

(1. 海军驻沈阳地区第二军事代表室, 辽宁 沈阳 110021; 2. 沈阳市市场监管事务服务与行政执法中心, 辽宁 沈阳 110048;
3. 辽宁省轻工科学研究院有限公司, 辽宁 沈阳 110036)

摘要:介绍导电橡胶复合材料的渗流理论和量子隧穿效应两种导电机理。综述炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管、石墨烯等碳材料与橡胶制备的导电复合材料的国内外研究进展。碳纳米管和石墨烯等新型碳材料可赋予橡胶复合材料更优异的物理性能和导电、导热性能,为橡胶的功能化和多元化开拓了新的领域。多种碳材料并用可以降低填料添加量、提高导电橡胶电导率,是导电橡胶复合材料的发展趋势。

关键词:碳材料;导电橡胶;炭黑;石墨;碳纤维;碳纳米管

中图分类号:TQ330.38⁺1/⁺3

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)07-0365-07

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.07.0365

导电橡胶是在橡胶基体中添加一种或多种导电填料(炭黑、石墨、金属颗粒等)制成的具有导电功能的橡胶复合材料^[1]。导电橡胶既具有导电性能,还具有橡胶本身的高弹性和良好的密封性能。由于电导率高,导电橡胶广泛应用于电磁屏蔽^[2-3]、吸波^[4]和传感^[5-7]等领域,已引起人们的极大关注。如何减少导电填料的添加量,在获得高导电性能的同时,保持橡胶的柔韧性和高弹性是制备导电橡胶的关键。

常见的导电填料包括银^[8]、铜^[9]、镀银玻璃微珠^[10-11]、镀银镍粉^[12]等金属基填料以及炭黑^[13]、石墨^[14]、碳纤维^[15]和碳纳米管(CNTs)^[16]等碳基填料。金属导电填料的电导率高、价格昂贵、密度较大,通常需要添加30~50份复合金属填料,才能获得较高的导电性能。如此大的添加量会导致基体材料的机械性能受到极大损伤。碳基导电填料具有金属填料不具备的优点,如来源丰富、易形成导电网络、不易氧化等,因此在工业生产中广泛地应用。通常用于填充橡胶的碳基导电填料有炭黑、石墨、碳纤维、CNTs和石墨烯。用碳基导电填料填充橡胶不仅可以改善橡胶的导电性能,还可以提高橡胶的耐老化性能和物理性能。

作者简介:李杨(1980—),男,辽宁沈阳人,海军驻沈阳地区第二军事代表室工程师,学士,主要从事航空配套产品检验和质量管理工作。

E-mail:13604019682@163.com

本工作介绍碳材料/橡胶导电复合材料的导电机理,综述不同碳材料对复合材料导电性能的影响,为研发高性能导电材料提供参考。

1 橡胶复合材料的导电机理

导电橡胶复合材料的导电机理主要包括宏观的渗流理论和微观的量子隧穿效应。左哲伟等^[17]认为,导电橡胶复合材料中导电通路的形成是两种机制组合的结果。

1.1 渗流理论

Kirkpatrick首次提出渗流理论,该理论认为,将导电填料添加到聚合物基体中,当导电填料颗粒相互接触或颗粒间距足够小时,就可以在聚合物基体中产生导电通路^[18]。基于渗流理论,当导电填料的添加量足够大时,复合材料就可以由绝缘体转变为导体,在整个聚合物基体中形成互连的导电网络。当复合材料受应变^[19]和温度^[20]等外部环境刺激时,导电网络可能发生变化。

1.2 量子隧穿效应

量子隧穿效应与渗流理论有很大区别。量子隧穿效应认为,在导电复合材料中,由于导电填料颗粒之间的电子在热运动时的迁移而实现复合材料的导电,此种导电不依赖于导电填料颗粒之间的相互接触。在大多数情况下,量子隧穿仅发生在具有极微小距离的导电填料颗粒之间。

实践证明,单一的传导理论并不能解释橡胶复合材料在使用过程中的导电性能。

2 碳材料/橡胶导电复合材料的研究进展

2.1 炭黑/橡胶导电复合材料

炭黑中的碳原子以六角平面结构排列,使炭黑中的电子易在平面上传递和转移,致使炭黑的电导率较高。采用炭黑制备的橡胶复合材料具有一定的导电性能。

马晓兵等^[21-22]采用乙炔炭黑填充天然橡胶(NR)、杜仲橡胶、丁腈橡胶(NBR)和三元乙丙橡胶(EPDM)等,其电导率均高于普通炭黑填充的橡胶复合材料的电导率;在不同橡胶基体中加入相同用量乙炔炭黑时,NR和NBR作为基体的复合材料的电导率大于EPDM作为基体的复合材料;NBR作为基体的复合材料的拉伸强度大于EPDM和NR作为基体的复合材料。

谢泉等^[23-28]进行了大量研究,探讨了炭黑和石墨等填料的含量^[25]、温度^[26]和老化条件^[27]等对导电橡胶性能的影响及其作用机理。分析认为,导电橡胶的导电机理是渗流理论和量子隧穿效应的共同作用,起主要作用的是接触导电(渗流理论),量子隧穿效应起补充作用。

K. G. Princy等^[29]采用乙炔炭黑、灯法炭黑、中超耐磨炉法炭黑3种不同的炭黑作为填料填充硅橡胶,研究其电阻-温度特性。研究发现,不同种类炭黑填充硅橡胶的电导率随温度的变化有所不同。

P. Ghosh等^[30]采用导电炭黑填充EPDM。研究发现,导电炭黑在填充量为15~35份时达到渗流阈值,导电炭黑的填充量对复合材料的密度、硬度、拉伸强度和拉伸伸长率有明显影响。

N. C. Das等^[31]采用炭黑填充乙烯-醋酸乙烯共聚物、EPDM制备导电橡胶,研究加工工艺对复合材料电导率的影响。结果表明:延长混炼时间和提高密炼机转速,复合材料的电导率增大;延长硫化时间,复合材料的电导率也会增大,最后达到相对稳定值。

黄英等^[32-33]采用不同种类炭黑添加到硅橡胶中制备导电橡胶。研究发现:炭黑的粒径、表观密

度和比表面积不同,导电橡胶的渗流阈值也不相同;炭黑粒径越小、表观密度和比表面积越大,导电橡胶的渗流阈值越小,变化规律符合量子隧穿效应理论模型。

刁广照^[34]采用导电炭黑VXC-72和超导电炭黑BP2000与甲基乙烯基硅橡胶共混制备导电橡胶。结果表明,两种炭黑并用时,复合材料电导率明显增大,但受炭黑添加量影响较大。

L. H. Wang等^[35]采用炭黑填充硅橡胶制备导电橡胶。结果表明,随着压力增大,硅橡胶电导率呈现先增大后减小趋势,且临界压力随着炭黑的添加量增大而提高。

焦冬生等^[36]采用乙炔炭黑和白炭黑填充甲基乙烯基硅橡胶。研究发现,导电橡胶的电导率随着乙炔炭黑添加量的增大而增大,乙炔炭黑添加量为30~40份时达到渗流阈值,电导率大于 $22.2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

张继华等^[37]采用乙炔炭黑和甲基乙烯基硅橡胶制备导电橡胶,乙炔炭黑添加量为45份时达到渗流阈值,电导率为 $14.75 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。研究发现,乙炔炭黑在橡胶内部形成球簇和簇链两种结构,导电通路增加,导电性能提高。

廖波等^[38]分别采用碳纤维和炭黑填充硅橡胶制备导电橡胶。研究表明,碳纤维和炭黑填充硅橡胶均具有较好的导电性能。

张凯等^[39]采用高导电纳米炭黑填充硅橡胶制备导电橡胶。研究发现,纳米炭黑添加量为14~16份时,复合材料具有良好的导电性能和物理性能。

X. L. Wu等^[40]分别以炭黑和石墨为导电填料制备了导电硅橡胶。研究发现:随着炭黑添加量的增大,导电硅橡胶电导率增大;当石墨的添加量一定时,随着石墨粒径减小,导电硅橡胶的电导率逐渐增大。

卢军等^[41]采用炭黑和铜粉共同填充硅橡胶制备导电橡胶。研究表明,当炭黑质量分数为0.4、铜粉质量分数为0.3时,导电橡胶的电导率最大。卢军等^[42]还采用炭黑和铝银粉填充硅橡胶制备了导电橡胶,研究填料配比对导电橡胶导电性能和压阻特性的影响。研究表明,当炭黑质量分数和

铝银粉质量分数均为0.3时,导电硅橡胶的电导率最大。

S. Mondal等^[43]采用导电炭黑VXC-72与氯化聚乙烯熔融共混制成导电复合材料。研究表明,当导电炭黑VXC-72的质量分数为0.4时,导电复合材料的电导率可以达到 $0.379\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。分析认为,氯化聚乙烯的极性基团能够增强基体与填料间的极化作用,有利于二者间电子的迁移,从而增大电导率。

2.2 石墨/橡胶导电复合材料

石墨是具有二维结构的纳米填料,比表面积较大。由于石墨具有片状结构,较少量添加就可以在聚合物基体内形成比较完善的填料网络,对聚合物具有较好的补强性能,从而被广泛应用于导电复合材料。

雷海军等^[44]采用镀镍石墨片填充硅橡胶制备导电橡胶。研究发现,填充镀镍石墨片的硅橡胶电导率可达到 $1\,000\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 以上。

邹华等^[45]采用镀镍石墨填充硅橡胶。研究发现,当硫化温度为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、偶联剂用量为6份、硫化剂用量为8份、镀镍石墨用量为200份、硅橡胶用量为100份时,导电复合材料的电导率为 $3\,333\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 且具有一定柔韧性。

R. Soltani等^[46]采用界面增容剂BYK-9067和纳米石墨片填充硅橡胶。研究发现,纳米石墨片质量分数为0.3时,硅橡胶复合材料的电导率最大。

向辉^[47]采用镀镍石墨填充硅橡胶制备导电橡胶。研究发现,镀镍石墨的粒径越大,导电橡胶的导电性能越好,但物理性能下降也越明显。

2.3 碳纤维/橡胶导电复合材料

碳纤维作为一维纳米填料,广泛应用于聚合物材料的补强、导电和导热等方面。由于具有较大的长径比,碳纤维在聚合物基体内可以相互缠绕形成导电通路,因此较小的添加量就可以赋予聚合物材料较好的导电性能。

K. P. Sau等^[48]制备短切碳纤维填充NBR和EPDM复合材料。研究发现,随着温度升高,复合材料的电导率降低,降低的速率取决于短切碳纤维的添加量。

刘贵林^[49]采用化学镀方式将铜和银分别镀在碳纤维表面,制备碳纤维/铜和碳纤维/银两种导电填料,并将其与硅橡胶复合制备导电硅橡胶。研究发现:两种导电填料用量分别为0.84和0.78份时达到渗流阈值;与碳纤维相比,碳纤维/铜和碳纤维/银虽然提高了硅橡胶的导电性能,但却使其物理性能降低。

左哲伟等^[17]将碳纤维填充到硅橡胶中制备导电橡胶。研究发现,随着碳纤维长度增大,导电橡胶的渗流阈值减小。

Z. Song等^[50]采用镍涂覆的碳纤维(Ni/碳纤维)填充硅橡胶,制备导电复合材料。研究表明,当Ni/碳纤维用量为40份时,由于Ni/碳纤维取向排列,导电复合材料的电导率达到 $63.69\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

P. Huang等^[51]利用3D打印技术制备含碳纤维的导电硅橡胶,研究触变剂蓖麻油对复合材料电导率的影响。研究发现,当添加质量分数为0.05的蓖麻油时,碳纤维沿打印方向有序排列,复合材料电导率为 $(14.392\pm1.234)\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$,垂直打印方向碳纤维无规排列,电导率为 $(2.135\pm0.212)\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

2.4 碳纳米管/橡胶导电复合材料

CNTs是一种新兴的纳米填料,独特的一维取向结构赋予其很多特殊性能。CNTs具有远高于其他材料的强度、导电、导热性能,广泛用于制备功能聚合物复合材料。

M. Jiang等^[52]采用偶联剂KH550表面改性的CNTs填充甲基乙烯基硅橡胶,发现改性CNTs在橡胶基体中分散均匀,且随着改性CNTs体积分数增大,硅橡胶的电导率增大。

A. Das等^[53]采用湿法工艺,以乙醇作为溶剂配制乙醇-多壁碳纳米管(MWCNTs)溶液,并将其填充到丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶(用量比为50/50)中。研究表明:与未采用溶剂分散的MWCNTs填充复合材料相比,湿法制备的导电复合材料渗流阈值由7.5份降至2份;当MWCNTs填充量为3份时,导电复合材料的电导率为 $0.1\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

张玉刚等^[54]采用溶液共混法制备了含CNTs的导电硅橡胶。研究发现,填充体积分数为0.25的CNTs的导电硅橡胶的电导率可提高接近10个数

量级。

S. Ata等^[55]采用超长单壁碳纳米管(SG-SWCNTs)制备导电氟橡胶。SG-SWCNTs可在氟橡胶内部搭建长程的导电网络,且SG-SWCNTs的长链结构对橡胶的可拉伸性具有保持作用。结果表明,该导电氟橡胶具有较高的电导率(可达到 $3\,000\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$),抗疲劳循环次数高达4 500。

L. C. Jia等^[56]将SWCNTs的水溶液和天然胶乳在蒸馏水中进行机械搅拌,制备SWCNTs/NR导电橡胶。研究发现,填充质量分数为0.1的SWCNTs的导电橡胶电导率为 $131\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$,扫描电子显微镜分析结果表明,SWCNTs在NR表面形成多个彼此连接的导电环,提高了NR的导电性能。

A. Krainoi等^[57]采用CNTs填充环氧化NR,利用环氧乙烷与CNTs上的极性键之间的极化作用进行链接复合。研究表明,当CNTs用量为2.3份时,复合材料达到渗流阈值,电导率达到 $0.001\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

A. Capezza等^[58]通过溶剂浇铸法制备CNTs或还原氧化石墨烯(RGO)填充NR导电复合材料。场发射扫描电子显微镜分析显示,两种纳米填料均匀分散在NR中。研究发现,采用相同用量的RGO或CNTs填充NR,CNTs/NR导电复合材料显示出较高的拉断伸长率和电导率($10.5\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)。

2.5 石墨烯/橡胶导电复合材料

石墨烯是一种新兴的二维材料,碳原子以六角形排列并相互连接,该结构使其具有非常高的稳定性。石墨烯已成为物理、化学和材料领域的热门研究课题。石墨烯具有较大的比表面积、优异的导电性能和强度,具有广阔的市场前景。研究人员通过在橡胶和其他基材中添加石墨烯,制备了大量具有特殊功能的石墨烯复合材料。试验表明,添加石墨烯的橡胶电导率显著提高。

L. Wang等^[59]通过将聚乙烯亚胺、氢化丁腈橡胶和氧化石墨烯逐层自组装制备导电橡胶,当层数为30时,导电橡胶的电导率为 $0.82\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

B. Dong等^[60]通过溶液浇铸法制备NR-RGO薄膜,当RGO的体积分数为0.003 1时,混合膜达到渗流阈值;当RGO的体积分数为0.05时,混合膜电导率达到 $49.3\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$,与氧化石墨烯相比,RGO极大地提高了混合膜的电导率。

Y. Li等^[61]通过喷雾干燥法制备了石墨烯/

SBR纳米复合材料,该复合材料具有较好的导电性能。当石墨烯质量分数为0.15时,复合材料的电导率达到 $219\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。这主要归功于石墨烯在SBR中良好的分散,填料与橡胶两相结合较好,形成了良好的三维导电网络。

由于石墨烯具有可制备气凝胶的特点,很多科研工作者用石墨烯气凝胶作为橡胶基体中的导电网络来提高电导率。C. Li等^[62]采用水热自组装的方式,制备了具有三维石墨烯网络的石墨烯/SBR纳米复合材料。研究表明:石墨烯/SBR/银颗粒纳米复合材料中石墨烯的体积分数为0.016 6时,复合材料的电导率为 $512\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$;由于石墨烯与聚合物基体间的界面反应强,复合材料物理性能较好。

Y. Li等^[63]将聚合物基体填充到预先形成的三维导电填料骨架,先将氧化石墨烯与银纳米线混合,通过冷冻还原的方式制备气凝胶,成功构建具有三维结构的导电网络骨架;再向其中填充聚二甲基硅氧烷,制备了电导率为 $1\,060\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 的导电橡胶,其中三维导电骨架材料体积分数仅为0.007 6。

2.6 并用碳材料/橡胶导电复合材料

大量研究表明,不同形貌的导电填料之间存在协同效应,零维颗粒状的炭黑可以堆积成导电团簇,一维的碳纤维和CNTs可以形成长的导电链,二维的石墨片和石墨烯可以形成平面状的导电片层,一维和二维的导电填料可以在零维导电颗粒间起到桥梁作用,完善导电橡胶的导电网络,提高导电性能。

陈克正等^[64]采用纳米导电纤维和导电炭黑共同填充硅橡胶。研究发现,导电炭黑聚集体通过纳米导电纤维的桥接,在纳米导电纤维之间提供了导电连续性,二者共同提高了导电橡胶的电导率。

刘卓典等^[65]用炭黑和碳纤维作为填料制备了导电硅橡胶。研究表明,在炭黑填充的导电橡胶中添加短切碳纤维,导电橡胶的导电性能提高。当碳纤维质量分数从0增大到0.2时,导电橡胶的电导率从 $0.31\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 提高到 $0.917\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$,这是由于碳纤维不仅能够远程导电,还能桥接炭黑聚集体,从而提高橡胶的导电性能。

Y. H. Tang等^[16]用2.5份炭黑和1份CNTs共同

填充合成橡胶(SR),以改善SR的导电性能和物理性能。研究发现:CNTs和炭黑具有协同作用,添加CNTs有效提高了SR的导电性能;与炭黑/SR相比,炭黑/CNTs/SR的电导率提高了5倍。

丁雪娇^[66]采用30份炭黑分别与900℃下热还原的6份石墨烯和10份偶联剂改性的碳纤维并用,制得的导电橡胶电导率分别为303和357 S·m⁻¹;采用30份炭黑、10份碳纤维和10份银颗粒共同填充硅橡胶,制备了电导率为17 241 S·m⁻¹的高导电橡胶。

牟雪婷等^[67]用石墨和石墨烯作为填料制备导电硅橡胶,并研究填料用量对硅橡胶电导率的影响。结果表明,当填料用量为35.5~41.2份时,填充1份的石墨烯可以提高复合材料的导电性能。

宁南英等^[68]用少量炭黑和CNTs共同填充甲基乙烯基硅橡胶。研究发现,当质量分数为0.018的炭黑与质量分数为0.012的CNTs并用时,复合材料的电导率提高至0.369 S·m⁻¹,30%拉伸应变下的电导率降低为未填充炭黑和CNTs橡胶的50%,10次拉伸循环再回复后电导率为未填充炭黑和CNTs橡胶的77%。

P. J. Xu等^[69]采用Marangoni界面自组装技术制备了具有良好致密性的CNTs/石墨烯导电薄膜,并将其作为纳米网络涂层涂敷在硅橡胶表面,制备了透明的导电硅橡胶。

3 结语

导电橡胶已成为一种用途广泛的功能高分子材料,目前炭黑已远远不能满足导电橡胶的需求。CNTs和石墨烯等新型碳材料可赋予橡胶复合材料更优异的物理性能和导电、导热性能,为橡胶的功能化和多元化开拓了新的领域。采用新型碳材料或多种碳材料复合,将成为导电功能化橡胶材料的发展趋势。

参考文献:

[1] Ning N, Miao C, Zou H, et al. A New Insight on the Variation of the Electric Conductivity and Conductive Network of Silver-coated Glass Particles/Silicone Elastomer Composites under Tensile Strain[J]. Composites Science and Technology, 2016, 136: 46-52.

[2] 邹华,赵素合,田明,等. 功能硅橡胶在电磁屏蔽领域的应用现状及进展[J]. 特种橡胶制品, 2008, 29(5): 49-53.

[3] Peng Z, Zhang H, Chen T, et al. The Electromagnetic Shielding Performance of Conductive Silicon Rubber Filled with Silvered Glass Beads/Carbon Fiber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(1): 88-91.

[4] Zhai Y, Zhang Y, Ren W. Electromagnetic Characteristic and Microwave Absorbing Performance of Different Carbon-based Hydrogenated Acrylonitrile-Butadiene Rubber Composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 133(1): 176-181.

[5] Shida K. Discrimination of Material Property by Pressure-Conductive Rubber Sheet Sensor with Multi-Sensing Function[A]. IEEE International Symposium on Industrial Electronics[C]. IEEE, 1996.

[6] Zentner L, Issa M, Petković D, et al. Electrical Properties Estimation of Conductive Silicone Rubber for Tactile Sensing Structure[J]. Sensor Review, 2012, 33(2): 133-138.

[7] 阮月仙,李斌. 导电橡胶复合材料压力传感特性研究[J]. 功能材料, 2016, 47(11): 105-109.

[8] Ding X, Wang J, Zhang S, et al. Composites Based on CB/CF/Ag Filled EPDM/NBR Rubber Blends with High Conductivity[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(4): 1-7.

[9] Liu X H, Xia Z D, Zhao M K, et al. Effect of a Filler Surface Treatment on the Properties of Conductive Silicone Rubber Filled with Ag-coated Cu Flakes for EMI Shielding[J]. Advanced Materials Research, 2011, 287-290: 15-20.

[10] Geng X L, Su Z T, Mi Z A, et al. Development of Conductive Silicone Rubber filled with Silver-plated Glass Beads[J]. Special Purpose Rubber Products, 2006, 27(2): 20-21.

[11] 刘玉凤,徐勤涛,韩建龙,等. Ag/Ni/玻璃微珠填充硅橡胶性能[J]. 宇航材料工艺, 2017(5): 40-43.

[12] 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.

[13] Huang Y, Liu P, Zhang Y, et al. Piezoresistive Characteristics and Its Fitting Method of Conductive Rubber for Flexible Tactile Sensing[J]. Journal of University of Science & Technology of China, 2011, 43(3): 200-206.

[14] Hua Z, Zhang L, Ming T, et al. Study on the Structure and Properties of Conductive Silicone Rubber Filled with Nickel-coated Graphite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(5): 2710-2717.

[15] 汪传生,张鲁琦,边慧光,等. 碳纤维/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(11): 1243-1247.

[16] Tang Y H, Witt N, Ye L. Conductive Rubber Nanocomposites as Tensile and Pressure Sensors[J]. Applied Mechanics & Materials, 2012, 217-219: 130-133.

[17] 左哲伟,夏志东,聂京凯,等. 碳纤维填充对导电硅橡胶压阻效应及电阻蠕变行为的影响[J]. 材料导报: 纳米与新材料专辑, 2016(2): 440-443.

[18] 王祖华,元峰. 橡胶复合材料的导电性能及稳定性研究进展[J].

橡胶工业,2017,64(6):370-374.

- [19] 黄英,刘平,赵兴,等.压力/温度复合柔性触觉传感器用导电橡胶的外场特性[J].高分子材料科学与工程,2010,26(12):95-98.
- [20] 谢泉,刘让苏,徐仲榆,等.导电硅橡胶的拉敏特性及导电机理研究[J].特种橡胶制品,1996,17(5):1-5.
- [21] 马晓兵,叶永富.导电橡胶电阻率稳定性研究[J].橡胶工业,1995,42(11):650-654.
- [22] 戚敏,方庆红.导电炭黑/杜仲橡胶复合材料导电性能和电磁屏蔽性能的研究[J].橡胶工业,2018,65(8):890-893.
- [23] 谢泉,刘让苏,彭平,等.导电硅橡胶的线性电阻特性研究[J].湖南大学学报(自然科学版),1996,23(4):22-24.
- [24] 谢泉,刘让苏,徐仲榆,等.白炭黑对导电硅橡胶的线性及电阻特性的影响[J].材料研究学报,1997,11(5):559-560.
- [25] 谢泉,刘让苏,徐仲榆,等.白炭黑和炭黑含量对导电硅橡胶拉敏特性影响的研究[J].高分子材料科学与工程,1998,14(1):94-97.
- [26] 谢泉,罗姣莲,干福熹.复合型导电硅橡胶的电阻温度特性研究[J].物理学报,2000,49(6):1191-1195.
- [27] 谢泉,罗姣莲,干福熹.自然老化对导电硅橡胶线性特性的影响[J].合成橡胶工业,2000,23(1):41-43.
- [28] 谢泉,刘让苏,彭平,等.炭黑/硅橡胶复合型导电橡胶的导电特性[J].湖南大学学报(自然科学版),2002,29(2):68-72.
- [29] Princy K G, Laikov G E. Studies on Conductive Silicone Rubber Compound[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69:1043-1050.
- [30] Ghosh P, Chakrabarti A. Conducting Carbon Black Filled EPDM Vulcanizates: Assessment of Dependence of Physical and Mechanical Properties and Conducting Character on Variation of Filler Loading[J]. European Polymer Journal, 2000, 36(5):1043-1054.
- [31] Das N C, Chaki T K, Khastgir D. Effect of Processing Parameter Applied Pressure and Temperature on the Electrical Resistivity of Rubber-based Conductive Composites[J]. Carbon, 2002, 40(6):807-816.
- [32] 黄英,李郁忠,周传友,等.导电硅橡胶导电性能和电热性的研究[J].橡胶工业,2002,49(2):77-82.
- [33] 黄英,黄钰,高峰,等.填充炭黑对柔性触觉传感器用导电硅橡胶性能的影响[J].功能材料,2010,41(2):225-227.
- [34] 刁广照.超导电炭黑填充硅橡胶的制备与性能[D].济南:山东大学,2007:32-38.
- [35] Wang L H, Ding T H, Peng W. Effects of Conductive Phase Content on Critical Pressure of Carbon Black Filled Silicone Rubber Composite[J]. Sensors & Actuators A:Physical, 2007, 135(2):587-592.
- [36] 焦冬生,任宗文,刘君,等.乙炔炭黑填充导电硅橡胶的研究[J].材料工程,2007,10(10):11-13.
- [37] 张继华,任灵,王立峰,等.炭黑填充导电硅橡胶的结构与性能[J].宇航材料工艺,2011,41(2):79-82.
- [38] 廖波,周国庆,万腾飞,等.导电硅橡胶复合材料压缩敏感性研究[J].功能材料,2012,43(2):196-199.
- [39] 张凯,吴菊英,黄渝鸿,等.炭黑用量对硅橡胶压阻材料性能的影响[J].电子元件与材料,2012(2):22-25.
- [40] Wu X L, Lu J. The Impact of the Conductive Filler on the Dielectric Properties of Force-sensitive Conductive Silicone Rubber[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 271-272:297-300.
- [41] 卢军,朱增福,党新安.炭黑/铜粉填充导电硅橡胶的研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2015,33(2):64-68.
- [42] 卢军,王翠云.炭黑/铝银粉填充导电硅橡胶的性能研究[J].中国塑料,2016(8):34-38.
- [43] Mondal S, Ganguly S, Das P, et al. Effect of Thermal-air Ageing Treatment on Mechanical Properties and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Low-cost Nano-structured Carbon Filled Chlorinated Polyethylene[J]. Materials Science and Engineering B:2017, 225:140-149.
- [44] 雷海军,翟广阳,宫文峰.导电填料对电磁屏蔽橡胶性能的影响[J].特种橡胶制品,2008,29(2):30-33.
- [45] 邹华,赵素合,谢丽丽,等.镀镍石墨/硅橡胶导电复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2008,55(2):85-87.
- [46] Soltani R, Katbab A A. The Role of Interfacial Compatibilizer in Controlling the Electrical Conductivity and Piezoresistive Behavior of the Nanocomposites Based on RTV Silicone Rubber/Graphite Nanosheets[J]. Sensors & Actuators A Physical, 2010, 163(1):213-219.
- [47] 向辉.镀镍石墨导电硅橡胶的制备和性能研究[J].弹性体,2014,24(1):27-30.
- [48] Sau K P, Chaki T K, Khastgir D. Carbon Fibre Filled Conductive Composites Based on Nitrile Rubber (NBR), Ethylene Propylene Diene Rubber (EPDM) and Their Blend[J]. Polymer, 1998, 39(25):6461-6471.
- [49] 刘贵林.碳纤维银/铜功能粒子及其柔性导电膜的制备及性能研究[D].太原:中北大学,2016.
- [50] Song Z, Xia Z, Nie J, et al. Improving the Electrical and Electromagnetic Shielding Properties of Conductive Silicon Rubber Filled with Ni-coated Carbon Fibre by Magnetic Field[J]. Plastics Rubber & Composites, 2016, 45(5):224-228.
- [51] Huang P, Xia Z, Cui S. 3D Printing of Carbon Fiber-filled Conductive Silicon Rubber[J]. Materials and Design, 2018, 142:11-21.
- [52] Jiang M, Dang Z, Xu H. Enhanced Electrical Conductivity in Chemically Modified Carbon Nanotube/Methylvinyl Silicone Rubber Nanocomposite[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(12):4924-4930.
- [53] Das A, Stöckelhuber K W, Jurk R, et al. Modified and Unmodified Multiwalled Carbon Nanotubes in High Performance Solution-Styrene-Butadiene and Butadiene Rubber Blends[J]. Polymer, 2008, 49(24):5276-5283.
- [54] 张玉刚,黄英,刘彩霞,等.人工皮肤用碳纳米管/硅胶压敏材料研究[J].华中科技大学学报(自然科学版),2011,39(s2):306-308.

- [55] Ata S, Kobashi K, Yumura M, et al. Mechanically Durable and Highly Conductive Elastomeric Composites from Long Single-walled Carbon Nanotubes Mimicking the Chain Structure of Polymers[J]. Nano Letters, 2012, 12 (6) : 2710.
- [56] Jia L C, Yan D X, Yang Y, et al. High Strain Tolerant EMI Shielding Using Carbon Nanotube Network Stabilized Rubber Composite[J]. Advanced Materials Technologies, 2017, 2 (7) : 1700078.
- [57] Krainoi A, Kummerlöwe C, Nakamontri Y, et al. Influence of Critical Carbon Nanotube Loading on Mechanical and Electrical Properties of Epoxidized Natural Rubber Nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2018, 66: 122–136.
- [58] Capezza A, Andersson R L, Strom V, et al. Preparation and Comparison of Reduced Graphene Oxide and Carbon Nanotubes as Fillers in Conductive Natural Rubber for Flexible Electronics[J]. ACS Omega, 2019, 4: 3458–3468.
- [59] Wang L, Wang W, Ye F, et al. Enhanced Electrical and Mechanical Properties of Rubber/Graphene Film through Layer-by-layer Electrostatic Assembly[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 90: 457–464.
- [60] Dong B, Zhang L, Wu Y. Highly Conductive Natural Rubber–Graphene Hybrid Films Prepared by Solution Casting and In Situ Reduction for Solvent-Sensing Application[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51 (23) : 10561–10573.
- [61] Li Y, Xu F, Lin Z, et al. Electrically and Thermally Conductive Underwater Acoustically Absorptive Graphene/Rubber Nanocomposites for Multifunctional Applications[J]. Nanoscale, 2017, 9 (38) : 14476–14485.
- [62] Li C, Yang Z, Tang Z, et al. A Scalable Strategy for Constructing Three-dimensional Segregated Graphene Network in Polymer via Hydrothermal Self-assembly[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 363: 300–308.
- [63] Li Y, Li C, Zhao S, et al. Facile Fabrication of Highly Conductive and Robust Three-dimensional Graphene/Silver Nanowires Bicontinuous Skeletons for Electromagnetic Interference Shielding Silicone Rubber Nanocomposites[J]. Composites: Part A, 2019, 119: 101–110.
- [64] 陈克正, 王德平, 张志琨. 纳米导电纤维和导电炭黑并用填充硅橡胶复合材料电性能 [J]. 材料研究学报, 1999, 13 (3) : 323–327.
- [65] 刘卓典, 周国庆, 廖波. 混合导电填料力敏传感复合材料的阻温特性研究[J]. 仪表技术与传感器, 2012 (11) : 28–30.
- [66] 丁雪娇. 高导电橡胶的制备及其性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2015.
- [67] 牟雪婷, 谢泉, 肖清泉, 等. 石墨和石墨烯填充导电硅橡胶的拉敏特性研究[J]. 电子元件与材料, 2015 (7) : 24–27.
- [68] 宁南英, 刘苏亭, 赵柔, 等. 高弹性高导电稳定性炭黑/碳管/硅橡胶复合材料的设计与制备[J]. 科学通报, 2018, 63: 3677–3686.
- [69] Xu P J, Zhang R, Zhang N, et al. Marangoni Interface Self-assembly Hybrid Carbon Nano-network for Transparent Conductive Silicone Rubber[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 129: 26–31.

收稿日期: 2019-05-11

Research Progress of Carbon Material/Rubber Conductive Composites

LI Yang¹, LI Deming², YANG Minghao³

(1. The Second Military Representative Office of the Navy in Shenyang, Shenyang 110021, China; 2. Shenyang Municipal Market Supervision Service and Administrative Law Enforcement Center, Shenyang 110048, China; 3. Liaoning Research Institute of Light Industry Co., Ltd, Shenyang 110036, China)

Abstract: Two kinds of conductive mechanism of conductive composites, percolation theory and quantum tunneling effect, were introduced. The research progress of conductive rubber composites prepared by using carbon materials as conductive fillers, such as carbon black, graphite, carbon fiber, carbon nanotubes and graphene, was reviewed. New carbon materials such as carbon nanotubes and graphene could provide rubber composites better physical properties, electrical and thermal conductivity, and opened up new fields for rubber functionalization and diversification. The combination of various carbon materials could reduce the amount of filler and improve the electrical conductivity of conductive rubber, which was one of the development trends of conductive rubber composites.

Key words: carbon material; conductive rubber; carbon black; graphite; carbon fiber; carbon nanotube