

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

宁南英^{1,2}, 刘苏亭³, 赵柔^{1,2}, 邹华^{1,2}, 于冰^{1,2}, 田明^{1,2*}, 张立群^{1,2}

1. 北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029;
2. 北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029;
3. 潍坊职业学院化学工程学院, 潍坊 262737

* 联系人, E-mail: tianm@mail.buct.edu.cn

2018-08-25 收稿, 2018-09-26 修回, 2018-09-29 接受, 2018-11-02 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2015CB654700, 2015CB654704)、国家杰出青年科学基金(51525301)和国家自然科学基金(51521062)资助

摘要 采用少量炭黑(CB)和少量碳纳米管(CNTs)并用, 通过调控CB和CNTs在甲基乙烯基硅橡胶(PMVS)基体中的网络结构, 成功制备了低导电填料下高弹性、高导电性、高循环拉伸导电稳定性的PMVS-CB-CNTs导电橡胶复合材料. 当1.8%(体积百分比, 下同)CB和1.2% CNTs并用时, 复合材料体积电阻率降低至 $271\ \Omega\ \text{cm}$, 30%拉伸应变下的体积电阻率(R/R_0)为2.1, 10次循环拉伸再回复后其 R/R_0 低至1.3. CNTs是原位生长在层状双氢氧化物表面而制备的碳管阵列(CNTA), 其与橡胶混炼加工时易于解离成单根分散碳管, 不易缠结, 且其高长径比有利于低填料量下获得高导电性; 而CB的各向同性能够使复合材料拉伸回复后形成新的导电通路. 由于所用CNTs具有纳米弹簧效应, 复合材料保持了良好的弹性和柔顺性. 进一步研究了复合材料在拉伸应变过程中的导电性的变化和循环拉伸导电稳定性, 以及拉伸应变下导电网络结构变化和拉伸前后的填料网络结构变化, 探明了复合材料导电网络结构与导电性及导电稳定性的关系. 结果表明, 低含量CB和CNTs可在橡胶基体中形成较强的双导电网络结构; 拉伸时, CNTs作为桥梁连接单个的CB粒子及其聚集体, 导电网络破坏较小; 经循环拉伸再回复后, CB和CNTs又可回复形成较强的双导电网络结构, 因此该复合材料电导性较高, 且单次拉伸和循环拉伸导电稳定性均较好.

关键词 导电橡胶复合材料, 导电网络结构, 导电性, 导电稳定性, 碳纳米管, 炭黑

导电橡胶复合材料(CEC)是在高绝缘的橡胶基体中掺杂导电粒子复合制备的, 兼具导电粒子的高导电性及橡胶材料的高弹性、高柔顺性和良好的密封性能, 因而在电磁屏蔽、吸波、传感等方面应用广泛^[1]. 近几年, 随着柔性机器人、可穿戴电子器件、生物工程等领域的发展, 具有柔顺性、高弹性、大形变下保持高导电稳定性的可拉伸导电橡胶复合材料引起了越来越多的关注^[2,3]. 提高导电橡胶复合材料的导电性, 通常需要填充大量的导电填料, 导致材料

的柔顺性和弹性大大降低, 加工性能变差, 成本提高. 如何尽可能地降低导电填料的填充量, 获得高导电性和高导电稳定性的同时, 保持导电橡胶复合材料的柔顺性和高弹性是关键. 常用导电填料包括银、铜等金属导电填料^[4], 镀镍石墨、镀银玻璃微珠、镀镍铜粉等复合金属填料以及炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管等碳系填料^[5,6]. 金属导电填料电导性高但价格昂贵密度大, 而复合金属通常需要添加较大用量(30%~50%(体积百分比, 下同)), 才能获得较高的电

引用格式: 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. 科学通报, 2018, 63: 3677–3686

Ning N Y, Liu S T, Zhao R, et al. Design and preparation of carbon black/carbon nanotubes/silicone elastomer composites with high elasticity and high electrical conductivity stability (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3677–3686, doi: 10.1360/N972018-00875

导性. 炭黑(CB)为球形填料, 各向同性, 且价廉、密度低, 是目前使用量最大、应用最为广泛的一种导电填料^[6]. 碳纳米管(CNTs)具有较大的长径比, 可显著降低导电阈值, 且研究发现CNTs具有纳米弹簧效应, 因而可保持CEC的高弹性和柔顺性^[7].

大量研究发现使用两种及以上的导电填料可产生协同作用, 降低复合材料的导电阈值, 在较低的导电填料用量下, 获得具有高导电性能的复合材料^[8-12]. CB和CNTs由于各自优异的特性成为目前较广泛研究的协同导电填料. 例如, Ma等人^[13]发现CB/CNTs/环氧树脂复合材料具有双导电网络结构, 认为CNTs的高长径比有利于形成更多导电通路, 而CB的加入可填充CNTs之间的空隙, 从而降低导电阈值, 2.0 wt%(重量百分比)CB/0.4 wt% CNT/环氧树脂复合材料的电导率约为 $10^4 \Omega \text{ cm}$. Thappong等人^[14]研究了CB和CNTs并用对天然橡胶(NR)复合材料导电性的影响, 发现4份CNTs的加入可明显改善40份CB在100份NR基体中的分散, 但CNTs在NR中仍然团聚较严重, 最终所得40份CB/4份CNTs/100份NR复合材料的体积电阻率为 $5.3 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$, 而CB/NR复合材料的体积电阻率为 $5.2 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$. Xu等人^[15]研究发现35份CB并用4份CNTs, 所得CB/CNTs/NR复合材料导电性为 $1.2 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$, 比单纯加入35份CB的复合材料体积电阻率($1.1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$)降低了4个数量级. Ye课题组^[16]采用2.5份CB和1份CNTs协同提升硅橡胶复合材料的导电性, 发现复合材料的体积电阻率降低至 $5.2 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$, 在50%拉伸应变下, 其体积电阻率比值(R/R_0 , R 为拉伸状态下的电阻率, R_0 为初始未拉伸电阻率)低至2左右. 然而, 当前制备CNTs与CB导电橡胶复合材料的难点在于CNTs容易发生缠结, 难以在聚合物基体中分散均匀, 特别是在剪切力较小的弹性体基体中, 因此难以形成良好的导电网络结构, 即便导电填料含量较高时, 复合材料的导电性能也不够理想, 其体积电阻率多为 $10^4 \sim 10^5 \Omega \text{ cm}$. 制备较高弹性、较高导电性和高导电稳定性的低导电填料含量(低成本)橡胶复合材料极少见报道. 此外, 微观导电网络结构与宏观导电性及导电稳定性能之间的关联尚缺乏系统深入的研究, 导电稳定性机制仍不清晰.

本文采用低含量CB和低含量CNTs协同制备CB/CNTs/甲基乙烯基硅橡胶(PMVS)(PMVS-CB-CNTs)导电橡胶复合材料. 通过固定CB含量为1.8%,

协同添加少量CNTs(0~1.2%)制备PMVS-1.8CB-yCNTs复合材料; 另一方面, 固定CNTs含量为1.2%, 协同添加少量CB(0~1.8%)制备PMVS-xCB-1.2CNTs复合材料. 通过CB和CNTs网络结构调控, 力争制备低导电填料下高弹性、高导电性、高导电稳定性的导电橡胶复合材料. 研究这些复合材料在拉伸应变过程中的导电性的变化和循环拉伸导电稳定性, 采用橡胶加工分析仪(RPA)研究应变下导电网络结构变化, 采用透射电子显微镜(TEM)研究复合材料拉伸前后的填料网络结构变化, 研究并探明复合材料网络结构与导电性及导电稳定性的关系. 所用CNTs是采用化学气相沉积法原位生长在带正电荷的层状双氢氧化物(LDH)基体表面制备的碳纳米管阵列(CNTA)^[17]. CNTA呈电负性, 相互之间无物理缠结, 松散排列^[17], 在双辊混炼的作用下很容易被解离成单根碳管(CNT), 在橡胶基体中可形成良好的分散. 解离后CNTs在橡胶基体中呈弯曲状态, 随复合材料的拉伸而取向, 拉伸回复后又能恢复弯曲状态而呈现“纳米弹簧”效应, 有利于保持橡胶复合材料的高弹性^[18].

1 材料和方法

(i) 主要原料. CNTA(FloTube™ 7000, 纯度>93%, 密度 2.1 g/cm^3)购买自中国天奈科技有限公司, CB(EC600-J, 密度 1.8 g/cm^3)购买自阿克苏诺贝尔, 甲基乙烯基硅橡胶(PMVS, 110-2, 密度 0.98 g/cm^3)由合盛硅业股份有限公司提供. 其他助剂包括硫化剂2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)(双-2,5, 阿克苏诺贝尔有限公司), 助硫化剂三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC, 湖南浏阳化工厂)和硅烷偶联剂 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$).

(ii) 制备方法. 采用机械共混法制备PMVS-CB-CNTs复合材料, 具体制备方法如下: (1) 使用双辊开炼机, 将PMVS与CB和CNTs及各种加工助剂(其中100份PMVS基体中添加1.0份双-2,5和1.0份TAIC; KH570的添加量是CNTA添加量的0.05倍)混炼均匀, 得到混炼胶. 其中, 导电填料的添加顺序为先加入CB(0~1.8%), 再加入CNTs(0~1.2%), 有助于提高体系的黏度, 促进CNTs的分散. (2) 混炼胶停放8 h后, 使用平板硫化机进行一段硫化, 硫化条件为 170°C , T_{90} , 硫化压力为10 MPa. (3) 使用电热鼓风干燥箱将平板硫化后的样品进行二段硫化, 硫化条件为 200°C ,

2 h, 制得PMVS- x CB- y CNTs复合材料(x 为CB的添加量, y 为CNTs的添加量)。

(iii) 样品的测试与表征. 使用邵氏硬度计, 按照国家标准(GB/T531-1999)进行硬度测试. 采用拉伸试验机(CMT4104, 深圳新三思材料检测有限公司), 按照国家标准(GB/T528-1998)对橡胶复合材料的拉伸强度、断裂伸长率等进行测试, 样品为哑铃状, 厚度 2 ± 2 mm, 拉伸速率 500 ± 5 mm/min. 采用拉伸试验机进行拉伸回复测试, 测试过程中以500 mm/min将样条拉伸至50%的应变, 再以-500 mm/min的速率使样条回复至0%的应变, 得到拉伸回复曲线, 对拉伸回复曲线中的闭合部分进行积分可以计算得到滞后损失. 每个样品测试5个样条, 取平均值。

对电阻值 $>10^4$ Ω 的样品, 使用高阻计(PC68, 上海精密科学仪器有限公司)进行体积电阻率测试. 对电阻值 $<10^4$ Ω 的样品, 使用数字直流电桥(QJ84, 上海正阳仪表厂)进行测试. 测量5次, 取平均值. 采用数字电源表(Keithley 2450, 美国吉时利仪器公司)测试样品在拉伸应变下和拉伸循环过程中的电阻值. 测试厚度为 2 ± 2 mm的哑铃状样品, 测试区域初始长度为20 mm, 样品在拉力机上夹紧, 拉伸试验机和数

字电源表同时与电脑连接进行实时记录。

采用橡胶加工分析仪(RPA, RPA-2000, 美国ALPHA公司)研究复合材料填料间的相互作用和填料网络结构. 测试频率1 Hz, 硫化温度170 $^{\circ}\text{C}$, 降温至60 $^{\circ}\text{C}$ 后在0.28%~400%的应变范围内进行扫描测试. 采用透射电子显微镜(TEM, H-800-1, 日本Hitachi公司)观察拉伸前后填料粒子在复合材料中的分散情况及网络结构, 样品采用冷冻切片制样。

2 结果与讨论

2.1 PMVS-CB-CNTs复合材料的力学性能和弹性

PMVS-CB-CNTs复合材料的力学性能如图1所示. 在相同的CB含量(1.8%)下, 随着CNTs含量从0提高至1.2%, 复合材料的拉伸强度和硬度均明显提高, 而断裂伸长率逐渐降低, 如图1(a)所示. 同样地, 在相同的CNTs含量(1.2%)下, 复合材料拉伸强度和硬度均随CB含量增多逐渐提高, 而断裂伸长率逐渐降低, 如图1(b)所示. 例如, PMVS-1.8CB-1.2CNTs复合材料的硬度和拉伸强度分别提高至43和1.12 MPa, 满足可拉伸导电材料的使用要求, 表明CNTs和CB的

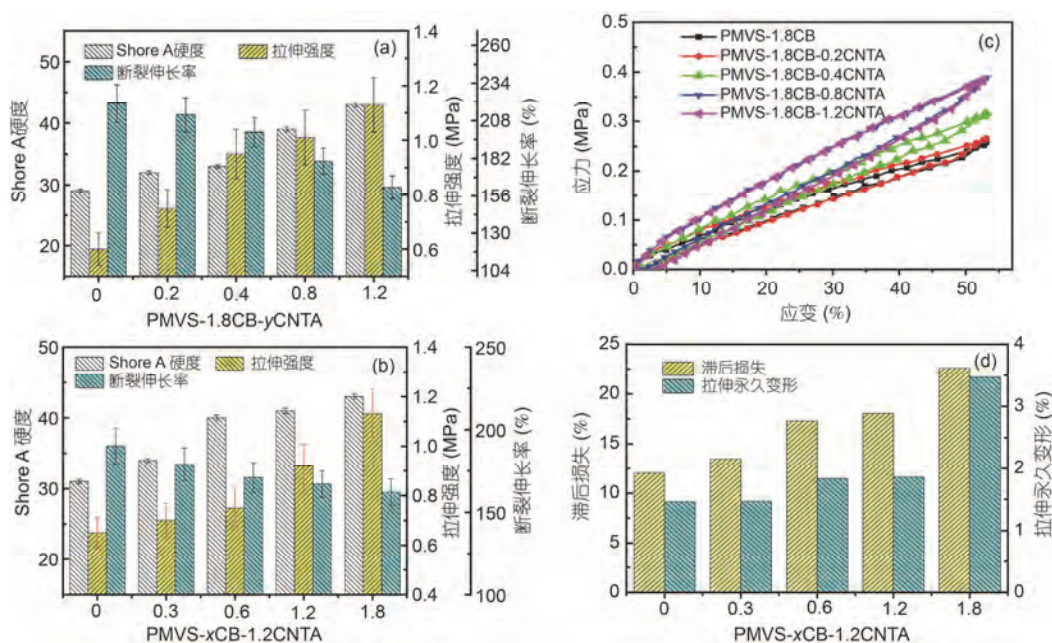


图1 (网络版彩色)PMVS-1.8CB- y CNTs(a)和PMVS- x CB-1.2CNTs(b)复合材料的邵氏硬度A、拉伸强度和断裂伸长率; PMVS- x CB-1.2CNTs复合材料的循环应力-应变曲线(c)和对应的滞后损耗(d). 其中, x 代表CB含量分别为0, 0.2%, 0.4%, 0.8%, 1.2%; y 代表CNTs含量分别为0, 0.3%, 0.6%, 1.2%, 1.8%

Figure 1 (Color online) Shore A hardness, tensile strength and elongation at break of PMVS-1.8CB- y CNTs (a) and PMVS- x CB-1.2CNTs (b) composites; (c) cyclic stress-strain curves of PMVS- x CB-1.2CNTs composites and (d) the corresponding hysteresis losses, where x represents the contents of CB is 0, 0.2%, 0.4%, 0.8%, 1.2%, respectively, and y represents the contents of CNTs is 0, 0.3%, 0.6%, 1.2%, 1.8%, respectively

加入有利于提高复合材料的力学强度. 这主要是由于硅烷偶联剂KH570改性CNTs(其反应原理如文献[22])与PMVS基体之间形成了良好的界面结合, 且低含量CB和CNTs在PMVS基体中均分散较均匀(2.4节). 此外, 尽管复合材料的断裂伸长率随CB和CNTs含量增多而降低, 所有复合材料的断裂伸长率均大于150%, 远远高于导电复合材料的使用应变.

我们进一步研究了复合材料的滞后损失和拉伸永久变形以表征其弹性. 滞后损失和拉伸永久变形越小表明弹性越大, 如图1(c)和(d)所示. 图1(c)是PMVS- x CB-1.2CNTs复合材料的拉伸循环曲线, 鉴于导电复合材料的使用应变通常小于30%, 我们选取50%的应变. 对拉伸循环曲线中的闭合部分进行积分, 可以计算得到复合材料的滞后损失; 回复曲线中应力为0 MPa时所对应的应变即为拉伸永久变形, 所得结果如图1(d)所示. 当CNTs含量固定为1.2%时, 可以看出复合材料的滞后损失和拉伸永久变形随CB含量的增加而增大. 但是, 所有复合材料的滞后损失均小于0.25, 拉伸永久变形小于4%, 表明导电复合材料保持了较高的弹性. 这主要归功于填料含量较低, 且CNTs具有“纳米弹簧”效应. 此前的研究^[1,7,18]发现具有较高长径比的CNTs在橡胶基体中呈弯曲形态, 当复合材料受到外加应力发生形变时, CNTs可随基体的拉伸而逐渐伸长, 并且随着复合材料形变的回复, CNTs又能恢复弯曲形态, 这种“纳米弹簧”效应有利于保持复合材料的高弹性.

2.2 PMVS-CB-CNTs复合材料的导电性能

PMVS-1.8CB- y CNTs和PMVS- x CB-1.2CNTs复合材料的体积电阻率分别如图2(a)和(b)所示. 当只添加

1.8%CB(约3.4份)或1.2%CNTs(约1.5份)时, 硅橡胶的体积电阻率即可达到 $10^4 \Omega \text{ cm}$ 数量级, 所需填料量远低于文献[16]报道. 这主要是因为双辊混炼过程中阵列碳管很容易被解离成单根CNT, 在橡胶基体中形成良好的分散, 且保留了较高的长径比; 此外, CB在PMVS基体中分散均匀, 易于相互搭接构成导电通路, 详见2.4节. 在相同的CB含量下(1.8%), 随着CNTs含量增加至0.4%, 复合材料体积电阻率缓慢降低; 而当CNTs含量增加至0.8%时, 复合材料的体积电阻率显著降低至 $847 \Omega \text{ cm}$, 表明此时已达到阈渗(图2(a)). 进一步增大CNTs含量至1.2%, 复合材料体积电阻率进一步降低至 $271 \Omega \text{ cm}$. 在相同的CNTs含量下(1.2%), 随CB含量增加至0.6%, 复合材料的体积电阻率逐渐缓慢降低; 当CB含量为1.2%时, 体积电阻率显著降低至 $919 \Omega \text{ cm}$, 此时达到阈渗值, 如图2(b)所示. 显然, 对于同等总填料用量, CNTs部分替代CB, 复合材料体积电阻率更低, 电导性更好. 例如, PMVS-1.8CB体积电阻率为 $1.3 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$, 而PMVS-0.6CB-1.2CNTs复合材料(总填料量为1.8%)的体积电阻率为 $2.3 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$, 主要因为CB为各向同性纳米粒子, 易于在基体中自组装为CB聚集体, 这些聚集体相互连通才能形成导电通路(2.4节), 因此需要大量的CB才能形成导电通路^[19]; 而PMVS-1.8CB复合材料中CB量较少, 导电网络结构较弱, 电导性较低. 然而, 具有高长径比的CNTs只需较少的添加量就能相互搭接构成导电网络结构. CB与CNTs并用, CNTs易于将CB及其聚集体连接到一起, 形成更多导电通路, 因而提高复合材料电导性. 在相同填料量下, 并用CNTs较多的复合材料的电导率更高. 其中PMVS-1.2CB-1.8CNTs复合材料的体积电阻率

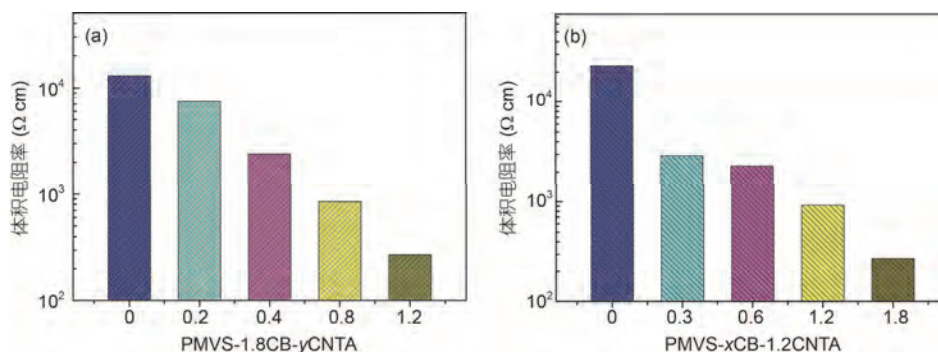


图2 (网络版彩色)PMVS-1.8CB- y CNTs(a)和PMVS- x CB-1.2CNTs(b)复合材料的体积电阻率

Figure 2 (Color online) Volume resistivity of PMVS-1.8CB- y CNTs (a) and PMVS- x CB-1.2CNTs (b) composites

降低至271 $\Omega \text{ cm}$, 远低于其他同等总填料用量的导电橡胶复合材料^[14,15].

2.3 PMVS-CB-CNTs复合材料的导电稳定性

通过测量相对电阻值 R/R_0 (R_0 为初始电阻率, R 为拉伸状态下的电阻率)以定量地衡量PMVS-CB-CNTs复合材料的单次拉伸导电稳定性. R/R_0 越接近于1, 表明导电稳定性越高. 如图3(a)和(b)所示, 对于所有复合材料, 随着拉伸应变的增加(0~120%), R/R_0 均逐渐增大, 主要源于导电网络结构在拉伸过程中被逐渐破坏. 在相同拉伸应变下, 随着填料总量的增加, 复合材料的 R/R_0 逐渐降低, 表明导电网络结构增强, 复合材料的导电稳定性提高. 图3(a)是固定CB的含量为1.8%, 添加不同含量CNTs的复合材料在不同拉伸应变下的 R/R_0 变化曲线图. 从图中可看出, 相同应变下, 复合材料 R/R_0 值随着CNTs的含量增加而逐渐降低, 表明导电稳定性逐步提高, 导电网络结构不断完善; 当CNTs含量为1.8%(总填料量3.0%)时达到稳定. 图3(b)是固定CNTs的含量为1.2%, 添加不同含量CB的复合材料在不同拉伸应变下的 R/R_0 变化曲线图. 随着0.3% CB的加入, 复合材料导电稳定性明显提高, 当CB含量为0.6%时趋于稳定, 继续增加CB用量(1.2%~1.8%), 导电稳定性提高缓慢, 表明复合材料在较低的总填料量(0.6% CB+1.2% CNTs=1.8%)时已经形成了较为完善的导电网络结构. 鉴于导电橡胶复合材料一般在低应变(<30%)下使用, 拉伸应变为30%时复合材料的 R/R_0 值见表S1. 从表中可看出, 单纯加入1.8% CB的复合材料在30%应变时, 其 R/R_0 高达12, 表明复合材料单次拉伸导电稳定性较差; 添加0.2% CNTs后, 其 R/R_0 显著降低至5, 表明拉伸稳定性显著提高. 进一步提高CNTs含量, R/R_0 进一步降

低, 表明复合材料具有更好的单次拉伸导电稳定性. 此外, 所有PMVS- x CB-1.2CNTs复合材料在应变为30%时, $R/R_0 < 4$. 尤其是PMVS-1.2CNTs-1.8CB, 其 R/R_0 低至2.1, 表现出良好的单次拉伸导电稳定性. 单次拉伸应变为60%时, 复合材料的 R/R_0 值见表S1, 可以得出类似结论.

我们进一步研究了复合材料的循环拉伸导电稳定性. 每次拉伸时应变为60%, 进行10个拉伸-回复周期, 如图S1(a)所示. 通过记录 R/R_0 随时间的变化, 研究复合材料循环拉伸导电稳定性(图S1(b)~(f)和S2). 图S1(b)~(f)是PMVS-1.8CB- y CNTs复合材料在循环拉伸作用下导电性能变化曲线图. 在没有加入CNTs时, 复合材料在循环拉伸作用下的 R/R_0 峰值在25~30浮动. 加入0.2% CNTs后, 初始拉伸周期下复合材料的 R/R_0 峰值为30, 随着拉伸周期次数增多, 其 R/R_0 峰值逐渐降低. 而PMVS-1.8CB-0.4CNTs中也能观察到类似实验现象. 这主要是因为PMVS-1.8CB-0.2CNTs和PMVS-1.8CB-0.4CNTs填料量较少, 导电网络结构不稳定, 在循环拉伸作用下, CNTs逐渐发生取向^[20], 连接CB粒子及CB聚集体, 形成更加完善的导电网络结构, 导致其在多次循环拉伸作用下 R/R_0 逐渐减小. 随着CNTs含量进一步增大, 复合材料 R/R_0 峰值整体降低, 且循环拉伸稳定性提高. 这是因为此时复合材料导电网络结构显著增强, 导电网络受到拉伸作用影响较小, 导电稳定性大大提高. PMVS-1.8CB-1.2CNTs复合材料的 R/R_0 峰值稳定在6~7. 此外, 所有PMVS-1.8CB- y CNTs复合材料在每次拉伸作用再回复后, 其 R/R_0 值可回复到1~1.5(表S1). 其原因详见2.4节.

图S2是固定CNTs含量为1.2%, 添加不同含量CB的复合材料在循环拉伸作用下的导电性能变化曲

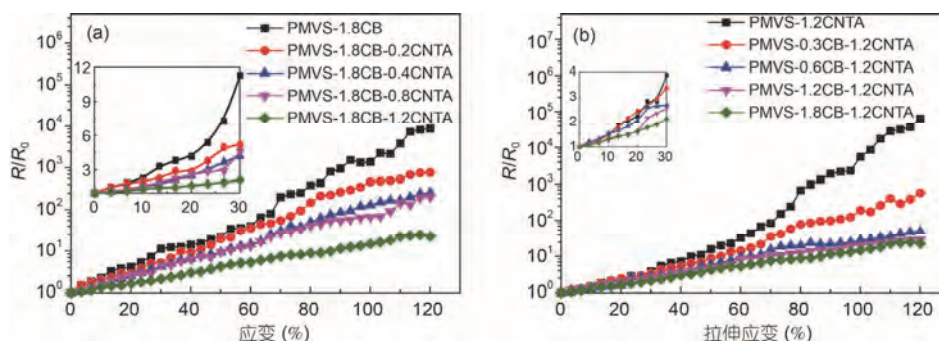


图3 (网络版彩色)PMVS-1.8CB- y CNTs(a)和PMVS- x CB-1.2CNTs(b)复合材料在拉伸应变作用(0~120%和0~30%)下 R/R_0 的变化

Figure 3 (Color online) R/R_0 under different tensile strains (0~120% and 0~30%) of PMVS-1.8CB- y CNTs (a), and PMVS- x CB-1.2CNTs (b) composites

线图. 结果表明, 没有加入CB时, 复合材料的 R/R_0 峰值在第1次拉伸时较低(32.6), 随拉伸周期增多而逐渐提高至1950, 主要是因为拉伸作用下CNTs发生取向并聚集(2.4节), 导电网络结构逐渐破坏. 加入0.3% CB后, 前两个拉伸周期复合材料的 R/R_0 峰值较之未加CNTs的复合材料显著下降, 主要是由于CB与CNTs连接, 形成更强导电网络. 在第3次拉伸周期后, R/R_0 峰值又显著增大到约900, 直至第10个拉伸周期, 其 R/R_0 峰值保持在约980. 这主要源于第3次拉伸周期后, 复合材料的网络结构已破坏. 加入0.6% CB后, 复合材料的 R/R_0 最高值先显著下降到17, 然后在第2和3个拉伸周期下, 其 R/R_0 最高值又逐渐增大到40; 进一步增大拉伸周期数, 其 R/R_0 最高值在30~40波动, 表明该复合材料导电网络结构依然不稳定. 而进一步增大CB含量至1.2%和1.8%, 在10个拉伸循环下, 复合材料的 R/R_0 峰值稳定在6~7, 具有良好的导电循环稳定性. 此外, PMVS- x CB-1.2CNTs复合材料经每次拉伸再回复后的 R/R_0 见表S1. 由此可见, PMVS-1.2CNTs复合材料拉伸回复后 R/R_0 值仍然高达9~40, 随着CB含量增多, 其拉伸回复后 R/R_0 值降低; 但只有CB含量增大至1.2%和1.8%时, 其拉伸回复后 R/R_0 值才降至2以下. 其原因详见2.4节.

2.4 PMVS-CB-CNTs复合材料的微观结构及其与导电性能的关系

我们进一步研究了PMVS-CB-CNTs复合材料的储能模量随剪切应变的变化曲线(Payne效应)以表征其填料网络结构及其随应变的变化, 如图4所示. Payne效应即材料储能模量随着应变的增加而下降($\Delta G = G_0' - G_\infty'$), Payne效应越强(ΔG 越大)表明复合材料填料网络结构越强^[21]. 对于PMVS-1.8CB- y CNTs

及PMVS- x CB-1.2CNTs复合材料, 均可看出随着导电填料总含量的增大, ΔG 增大, 表明复合材料的填料网络结构增强(图4(a)和(b)). 例如, PMVS-1.2CB-1.8CNTs复合材料的 $G_0' \approx 510$, G_∞' 降低至17, 说明该复合材料具有较强的填料网络结构. 此外, 所有复合材料在较小应变时储能模量随应变变化较小, 表明复合材料填料网络结构在低应变时变化较小; 而当应变增加到一定值时, 其储能模量显著下降, 表明此时填料网络结构被明显破坏. 对于PMVS-1.8CB, 在应变约3%时即出现储能模量随剪切应变明显下降; 而PMVS-1.8CB-0.2CNTs在应变15%时其储能模量随剪切应变增大而显著下降; CNTs含量增大至0.4%时, 储能模量突降点提高至应变为40%时; CNTs含量进一步增大至0.8%和1.2%时, 储能模量突降点提高至应变为75%时, 如图4(a)所示. 这主要是因为CB为各向同性, 在拉伸应变下CB粒子易于团聚, 粒子间距增大, 网络结构易于被破坏, 因而单次拉伸稳定性较低. 随着CNTs含量增大, 由于高长径比CNTs可作桥梁连接CB及其团聚体, 因此破坏其网络结构所需应变增大, 而较低应变(30%)下单次拉伸导电稳定性显著提高, 如图3(a)和表S1所示.

对于PMVS-1.2CNTs, 其储能模量突降点发生在应变约40%时; 并用0.3% CB时, 复合材料储能模量突降点提高至应变为53%. 进一步增大CB含量至0.6%~1.8%时, 复合材料储能模量突降点提高至应变为75%. 显然, 破坏PMVS-1.2CNTs网络结构比破坏PMVS-1.8CB所需应变更高. 这是因为CNTs具有较高的长径比, 低应变作用下, 复合材料网络结构破坏较小, 单次拉伸稳定性较好, 如表S1所示. 随着CB含量增大, 复合材料导电网络结构进一步增强, 破坏其网络结构所需应变进一步增大. 而低应变(30%)作

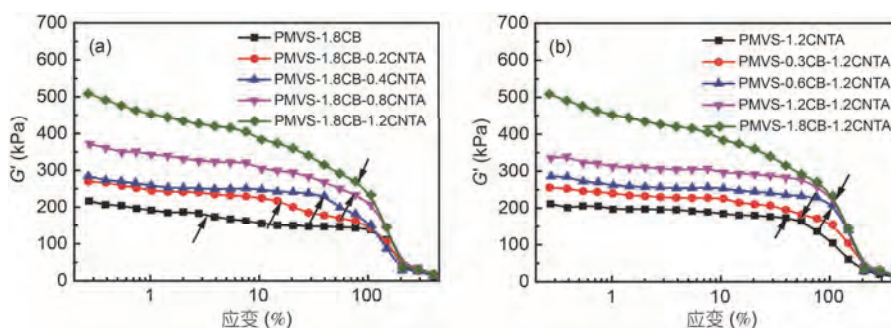


图4 (网络版彩色)PMVS-1.8CB- y CNTs(a)和PMVS- x CB-1.2CNTs(b)复合材料的储能模量随剪切应变变化曲线

Figure 4 (Color online) Storage modulus as a function of shear strain of PMVS-1.8CB- y CNTs (a) and PMVS- x CB-1.2CNTs (b) composites

用下,复合材料网络结构破坏更小,单次拉伸稳定性更好,如图3(b)和表S1所示。

为探明复合材料弹性、导电性及拉伸循环导电稳定性与微观结构关系,采用TEM表征了PMVS-1.8CB, PMVS-1.2CNTs及PMVS-1.8CB-1.2CNTs 3种复合材料拉伸前及循环拉伸10次再回复后的导电网络结构(图5);其网络结构在拉伸前后变化示意图如图6所示。由图5(b), (b'), (c)和(c')可看出,大部分CNTs在拉伸前后均呈弯曲状态,可作为纳米弹簧,保持复合材料较高的弹性。图5(a)和(a')是PMVS-1.8CB复合材料在拉伸前后的TEM照片,表明拉伸前复合材料中CB分散较均匀,形成导电网络结构,但CB粒子各向同性且含量较少,粒子间距较大,网络结构较弱,导电性较低。当拉伸至60%应变时,CB在拉伸方向取向排列并聚集成葡萄串结构,聚集体之间间距增大,复合材料导电网络结构被明显破坏,如图6(a)所示。因此,复合材料的电导性在拉伸过程中明显降低,单次拉伸稳定性较低,如图3(a)和表S1所示。经拉伸循环测试再回复后,由于CB的各向同性,复合材料中CB葡萄串聚集体又相互连接形成新的导电通路,如图5(a')所示。因此,当复合材料拉伸循环后回复至初始状态,其 R/R_0 回复到1~1.2(表S1),表明导电性基本回复,循环拉伸稳定性较好。

图5(b)和(b')表明,拉伸前CNTs在PMVS基体中分散较均匀,由于CNTs长径比较大,较少量(1.2%)CNTs就能相互搭接构成较强导电网络结构,其电导性比PMVS-1.8CB更高。当拉伸至60%应变,CNTs在拉伸方向上产生取向排列,导电通路明显破坏,如图6(b)所示。随着拉伸循环次数增多,其导电网络进一步破坏,因此其电导性在循环拉伸中急剧降低,如图S2(a)所示。这是由于CNTs具有各向异性,在拉伸作用时CNTs取向排列并逐渐聚集,且随着循环拉伸次数增加,CNTs的聚集程度提高。去除应变回复后,CNTs无法像CB一样形成新的导电通路,如图5(b')所示,因此电导性也不能完全恢复(表S1),循环拉伸导电稳定性较低。

从图5(c)和(c')可以看出,CB和CNTs在橡胶基体中形成了双导电网络结构,CNTs作为桥梁,连接了单个的CB粒子及CB聚集体,整体形成较强的导电网络结构。因此,该复合材料电导性较高。拉伸时,尽管CNTs和CB沿拉伸方向取向,CNTs作为桥梁连接CB及其聚集体,导电网络破坏较小,如图6(c)所示。经循环拉伸再回复后,CB和CNTs在基体中又回复形成较强的双导电网络结构,如图5(c')所示。因此该复合材料电导性较高,且单次拉伸和循环拉伸导电稳定性均较好。

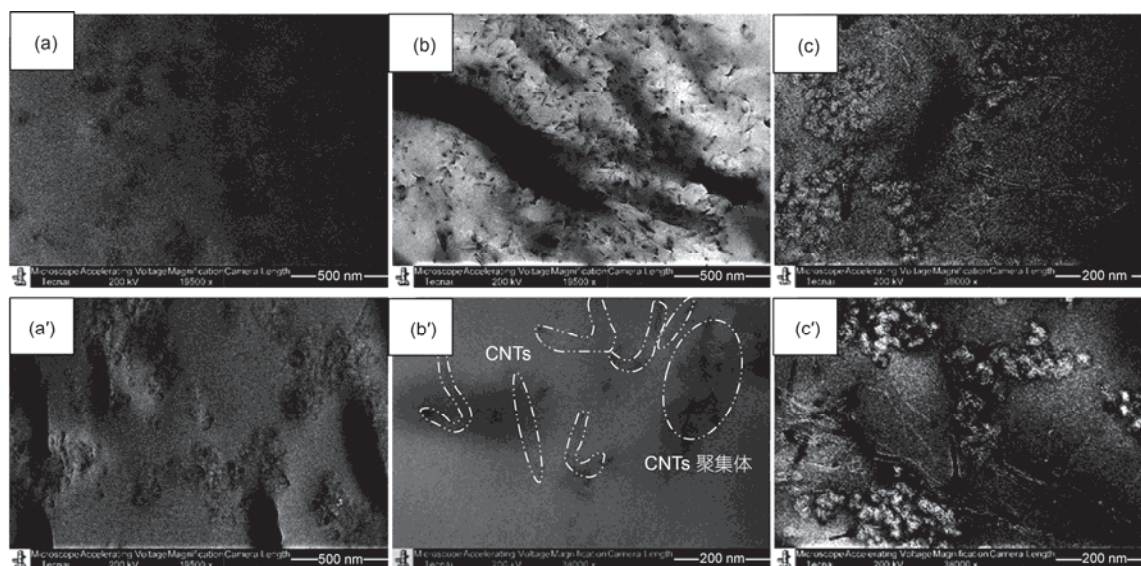


图5 (网络版彩色)PMVS-1.8CB((a), (a')), PMVS-1.2CNT((b), (b'))和PMVS-1.8CB-1.2CNTs((c), (c'))复合材料拉伸前及循环拉伸10次再回复后的TEM图。(a), (b), (c) 拉伸前;(a'), (b'), (c') 循环拉伸10次再回复后

Figure 5 (Color online) TEM micrographs of PMVS-CB-CNTs composites before stretching and after 10 times of stretch-release cycles and then recovery. (a), (a') PMVS-1.8CB; (b), (b') PMVS-1.2CNTs; (c), (c') PMVS-1.8CB-1.2CNTs

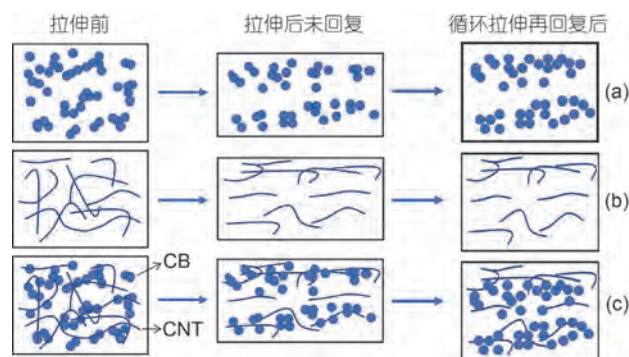


图6 (网络版彩色)PMVS-1.8CB(a), PMVS-1.2CNTs(b)和PMVS-1.8CB-1.2CNTs(c)复合材料拉伸前、拉伸后未回复及循环拉伸再回复后填料网络结构变化示意图

Figure 6 (Color online) Schematic representation of filler networks structure before stretch, after stretch and after 10 times of stretch-release cycles and then recovery. (a) PMVS-1.8CB; (b) PMVS-1.2CNTs; (c) PMVS-1.8CB-1.2CNTs

3 结论

通过少量CB和CNTs并用,同时调控其在PMVS基体中的网络结构,制备了低导电填料下高弹性、高导电性、高循环拉伸导电稳定性的PMVS-CB-CNTs导电橡胶复合材料。当1.8% CB和1.2% CNTs并用时,复合材料体积电阻率降低至 $271\ \Omega\ \text{cm}$, 30%拉伸应变下的 R/R_0 为2.1, 10次拉伸循环再回复后其 R/R_0 为1.3。

由于所用CNTs具有纳米弹簧效应,复合材料保持了良好的弹性和柔顺性。通过研究复合材料在拉伸应变过程中的电导性变化、循环拉伸导电稳定性和拉伸应变下导电网络结构变化及拉伸前后的填料网络结构变化,探明了复合材料导电网络结构与导电性及导电稳定性的关系。CB具有各向同性,含量低时网络结构较弱,导电性较低,且拉伸时易聚集成葡萄串结构,复合材料导电网络结构被破坏,单次拉伸稳定性较低。但经循环拉伸再回复后,复合材料中CB葡萄串聚集体又易于相互连接形成新的导电通路,因而循环拉伸导电稳定性较好。CNTs具有高的长径比,低含量时就能相互搭接构成较强导电网络结构,导电性较高;低应变拉伸作用下,复合材料网络结构破坏较小,单次拉伸稳定性较好。但在循环拉伸过程中CNTs逐渐沿拉伸方向取向并聚集,且拉伸再回复后无法像CB一样回复网络结构,因此其循环拉伸导电稳定性较低。低含量CB和CNTs可在橡胶基体中形成较强导电网络结构,其中CNTs作为桥梁,连接单个CB粒子及CB聚集体。拉伸时,CNTs仍然作为桥梁连接CB及其聚集体,导电网络破坏较小。经循环拉伸再回复后,CB和CNTs在基体中又可回复形成较强的导电网络结构。因此该复合材料电导性较高,且单次拉伸和循环拉伸导电稳定性均较好。

参考文献

- 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. *Compos Sci Technol*, 2016, 136: 46–52
- Wagner S, Bauer S. Materials for stretchable electronics. *MRS Bull*, 2012, 37: 207–213
- Trung T Q, Lee N E. Recent progress on stretchable electronic devices with intrinsically stretchable components. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603167
- Park M, Im J, Shin M, et al. Highly stretchable electric circuits from a composite material of silver nanoparticles and elastomeric fibres. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 803
- Liu S, Sun H, Ning N, et al. Aligned carbon nanotubes stabilized liquid phase exfoliated graphene hybrid and their polyurethane dielectric elastomers. *Compos Sci Technol*, 2016, 125: 30–37
- Ning N, Liu S, Shao Q, et al. Conductivity stability and its relationship with the filler network structure of elastomer composites with combined fibrous/layered nickel-coated fillers. *RSC Adv*, 2014, 4: 32482–32489
- Liu J, Lu Y L, Tian M, et al. The interesting influence of nanosprings on the viscoelasticity of elastomeric polymer materials: Simulation and experiment. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 1156–1163
- Liu P, Huang Y, Liu C, et al. Enhanced electrical conductivity and mechanical stability of flexible pressure-sensitive GNPs/CB/SR composites: Synergistic effects of GNPs and CB. *J Mater Sci*, 2015, 30: 3394–3402
- Yang B, Chen G S, Li J, et al. Multi-wall carbon nanotubes enhanced conductive behaviors of CB/PP electrical conductive composites (in Chinese). *Acta Mater Compos Sin*, 2009, 26: 41–46 [杨波, 陈光顺, 李姜, 等. 多壁碳纳米管增强炭黑/聚丙烯导电复合材料导电行为. *复合材料学报*, 2009, 26: 41–46]
- Song Y, Liu L, Tian M, et al. Conductivity of carbon nanotubes/silica/carbon black reinforced SSBR nanocomposites (in Chinese). *China*

- Rubber Ind, 2016, 63: 517–521 [宋洋, 刘力, 田明, 等. 碳纳米管/白炭黑/炭黑补强溶聚丁苯橡胶纳米复合材料导电性能的研究. 橡胶工业, 2016, 63: 517–521]
- 11 Sun Y, Bao H, Guo Z, et al. Modeling of the electrical percolation of mixed carbon fillers in polymer-based composites. *Macromolecules*, 2008, 42: 459–463
 - 12 Shi Y, Gao W, Lu He, et al. Carbon-nanotube-incorporated graphene scroll-sheet conjoined aerogels for efficient hydrogen evolution reaction. *ACS Sust Chem Eng*, 2017, 5: 6994–7002
 - 13 Ma P, Liu M, Zhang H, et al. Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2009, 1: 1090–1096
 - 14 Thaptong P, Sirisinha C, Thepsuwan U, et al. Properties of natural rubber reinforced by carbon black-based hybrid fillers. *Polym Plast Technol*, 2014, 53: 818–823
 - 15 Xu J, Li S, Li Y, et al. Preparation, morphology and properties of natural rubber/carbon black/multi-walled carbon nanotubes conductive composites. *J Mater Sci*, 2016, 27: 9531–9540
 - 16 Witt N, Tang Y, Ye L, et al. Silicone rubber nanocomposites containing a small amount of hybrid fillers with enhanced electrical sensitivity. *Mater Design*, 2013, 45: 548–554
 - 17 Zhao M Q, Zhang Q, Huang J Q, et al. Hierarchical nanocomposites derived from nanocarbons and layered double hydroxides-properties, synthesis, and applications. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 675–694
 - 18 Ning N, Ji L, Zhang L, et al. High elasticity and conductivity of elastomer composites with arrayed carbon nanotubes as nanosprings. *Compos Sci Technol*, 2015, 118: 78–84
 - 19 Sumfleth J, Adroher X C, Schulte K. Synergistic effects in network formation and electrical properties of hybrid epoxy nanocomposites containing multi-wall carbon nanotubes and carbon black. *J Mater Sci*, 2009, 44: 3241
 - 20 Liu S, Tian M, Zhang L, et al. Tailoring dielectric properties of polymer composites by controlling alignment of carbon nanotubes. *J Mater Sci*, 2016, 51: 2616–2626
 - 21 Zhang S. Study on the design, preparation, and properties of energy-saving tire tread composite (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014 [张帅. 节能胎面胶及其纳米复合材料的结构设计、制备与性能研究. 博士学位论文. 北京: 北京化工大学, 2014]
 - 22 Chen Y, Zhao M M, Yu X W, et al. Preparation and application of KH570 modified nano-SiO₂ (in Chinese). *Electroplat Finish*, 2014, 33: 783–787 [陈姚, 赵苗苗, 于欣伟, 等. KH570 改性纳米 SiO₂ 的制备及应用. 电镀与涂饰, 2014, 33: 783–787]

补充材料

表 S1 PMVS-CB-CNTs 复合材料 30% 和 60% 拉伸应变下及拉伸再回复后的 R/R_0 值

图 S1 PMVS-1.8CB- γ CNTs 复合材料的循环拉伸导电稳定性

图 S2 PMVS- α CB-1.2CNTs 复合材料的循环拉伸导电稳定性

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “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”

Design and preparation of carbon black/carbon nanotubes/silicone elastomer composites with high elasticity and high electrical conductivity stability

Nanying Ning^{1,2}, Suting Liu³, Rou Zhao^{1,2}, Hua Zou^{1,2}, Bing Yu^{1,2}, Ming Tian^{1,2*} & Liqun Zhang^{1,2}

¹State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

²Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

³Department of Chemical Engineering, Weifang Vocational College, Weifang 262737, China

* Corresponding author, E-mail: tianm@mail.buct.edu.cn

Conductive elastomer composites (CECs) with high elasticity, flexibility and sealability of elastomers and the high electrical conductivity of conductive fillers have been widely used in electromagnetic interference shielding, microwave absorbing, stretchable electronics and sensors. To achieve high electrical conductivity, the commonly used fillers are metal powders, metal-coated inorganic particles and carbon black (CB). High filler content is usually required to effectively improve the conductivity, resulting in low elasticity, low flexibility, and poor processability, all of which limit the applications of CECs. Earlier works reported the synergistic effect of two kinds of fillers with different geometrical dimensions, among which CB and carbon nanotubes (CNTs) are two promising candidate that have been widely studied. However, CNTs are easily entangled and aggregated in elastomer matrix with low viscosity, resulting in unsatisfactory conductivity (mostly 10^4 – 10^5 Ω cm). Moreover, little attention has been paid on CECs with high elasticity, high electrical conductivity stability filled with low filler contents (low cost) for stretchable electronics and strain sensors. The relationship between conductive network and electrical conductivity as well as electrical conductivity stability is still not clear.

In this study, we designed and prepared CB/CNTs/polymethylvinylsiloxane (PMVS) composites with good elasticity, high electrical conductivity and good electrical conductivity stability by tailoring the filler network structure of the composites with a low content of CB and CNTs in PMVS matrix. The composite with 1.8 vol% of CNTs and 1.2 vol% of CB showed high elasticity, low volume resistivity (271 Ω cm), and high electrical conductivity stability. CNTs used in this study were carbon nanotube arrays (CNTA) that were *in situ* synthesized on single-layered double hydroxide (LDH) nanosheets by chemical vapor deposition method. The negatively charged CNTs with a loose structure showed no physical entanglement, which can be well dissociated into many single CNTs and dispersed uniformly in PMVS matrix during mechanical shearing. The high aspect ratio of CNTs can help to obtain high conductivity at low filler content, whereas the isotropy of CB helps to rebuild up the new conductive network after tensile strain. On the other hand, these CNTs are curved in the elastomer matrix, become oriented during stretching, and can curve again after recovery, and thus act as nanosprings. The high elasticity of the CNTs nanosprings leads to high elasticity of the PMVS-CB-CNTs composites. We further studied the relationship between conductive network and electrical conductivity as well as electrical conductivity stability of PMVS-CB-CNTs composites. The results showed that CB and CNTs can form a strong dual conductive network at low filler contents, leading to a high conductivity. When stretching, CNTs act as bridges to connect CB and CB aggregations together, maintaining the strong conductive network and thus high electrical conductivity stability under tensile strain. After tensile recovery, CB and CNTs can reform a strong conductive network, leading to high electrical stability during tensile-release cycles.

conductive elastomer composites, conductive network, conductivity, electrical stability, carbon nanotube, carbon black

doi: 10.1360/N972018-00875