

Doi:10.3969/j.issn.1003-5060.2011.10.003

碳纳米管/炭黑并用导电橡胶的制备与性能研究

张玉刚¹, 黄英^{1,2}, 廉超¹, 葛运建²

(1. 合肥工业大学 电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230009; 2. 中国科学院 合肥智能机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要:文章基于溶液共混法,制成了一种新型的碳纳米管/炭黑/硅胶多相复合材料。实验利用 TEM、压阻测试平台等手段表征和分析了碳纳米管的功能化、添加比例对复合材料性能的影响。实验结果表明:功能化可以有效改善碳纳米管的表面特性,进而改善其在聚合物中的分散性;不同维度纳米材料(碳纳米管/炭黑)的并用会在橡胶体系中形成“葡萄串”结构,远程导电网络和近程导电网络相互补充,有助于增强导电网络的稳定性,提高复合材料的电学和热学稳定性。功能化碳纳米管与炭黑的体积比为 4:21 时制备的复合材料具有良好的电学和温度稳定性,压阻线性较好,可以满足柔性触觉传感器的制作需要。

关键词:碳纳米管;炭黑;并用;导电橡胶;触觉传感器

中图分类号:TP212.1 文献标识码:A 文章编号:1003-5060(2011)10-1452-05

Preparation and property of conductive rubber co-filled by carbon nanotubes and carbon black

ZHANG Yu-gang¹, HUANG Ying^{1,2}, LIAN Chao¹, GE Yun-jian²

(1. School of Electronic Science and Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Based on the method of solution blending, the carbon nanotubes/carbon black co-filled conductive rubber were prepared. The samples were characterized by TEM and piezoresistive tester, and the effects of the functionalization and filler proportion of carbon nanotubes on the properties of the composite material were investigated. The experimental results show that the functionalized carbon nanotubes have better dispersivity in polymers due to their improved surface properties. The synergy of carbon nanotubes and carbon black particles forms a grape-like structure in the rubber system and the long-distance and short-distance conductive networks can complement each other, consequently enhancing the stability of the conductive network and the electrical and thermal stability of the composite material. When the filler proportion of functionalized carbon nanotubes and carbon black is 4:21, the optimal electrical and temperature stability and piezoresistive linearity of the composite material can be obtained, which satisfies the manufacturing requirements of the flexible tactile sensor.

Key words: carbon nanotube; carbon black; co-filling; conductive rubber; tactile sensor

导电橡胶是以聚合物材料为基体,添加各种导电填料(炭黑、石墨、金属粒子等)作为分散相制成的具有导电功能的复合材料。在合适的填料和填充比例下,导电橡胶的电阻率表现出压力敏感

性,其原理是:外部压力改变了橡胶中导电粒子的分布,从而改变了材料的电阻率。压敏导电橡胶在具有聚合物材料各种优点的同时又具有优良的导电能力和压力敏感性,目前广泛应用于开关材

收稿日期:2011-06-01;修回日期:2011-07-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(60672024);国家 863 高技术研究发展计划资助项目(2007AA04Z220)和合肥工业大学科学研究发展基金资助项目(2011HGXJ1074)

作者简介:张玉刚(1978—),男,安徽淮北人,合肥工业大学博士生;

黄英(1960—),女,安徽合肥人,合肥工业大学教授,硕士生导师。

料、屏蔽材料和力敏传感器材料^[1-2]。

近年来,国内外学者对压敏导电橡胶作了大量研究。文献[3]研究了压力敏感导电橡胶的制备方法和物理特性;文献[4]研究了炭黑/硅橡胶复合材料的微观结构、压力-电阻及温度-电阻特性及导电机理,研究表明加入纳米 SiO₂ 可提高复合材料的压阻线性;文献[5]研究了可用于敏感皮肤的炭黑硅橡胶的静态力学松弛特性。从国内外研究现状来看,炭黑填充型导电橡胶的研究占据了很大比重,应用于导电橡胶的炭黑粒径多处于纳米区间(1~100 nm),纳米尺度的分散相以近似分子的尺度水平与基体分子链相互作用构成复合材料,各组成材料的协同作用使其具有优异的力学和电学性能。

炭黑填充型导电橡胶用于压力传感器也有不足之处,主要表现在:① 炭黑颗粒极易团聚,形成的导电网络分布不均匀,影响导电橡胶的电学稳定性和重复性;② 导电橡胶的压阻效应容易受环境温度的影响;③ 聚合物基体使复合材料具有柔韧性的同时也会带来较大的弛豫时间和蠕变。这些表现使得压敏导电橡胶在稳定性和可靠性方面难以达到实用要求,而当前呈现的多种新型高性能导电填料以及填料的并用有望解决这一难题。

碳纳米管属于一维纳米材料,长径比大、比强度高、韧性好、密度低,同时具有优良的电学和热学性质,作为填料与橡胶复合后,能使复合材料的各项性能得到较大幅度的提高^[6-9]。本文基于溶液共混法,制成了一种新型的碳纳米管/炭黑/硅胶多相复合材料,并利用 TEM、压阻测试平台等手段表征和分析了碳纳米管的功能化、添加比例等对复合材料压阻特性、弛豫特性、温度特性的影响。

1 实 验

1.1 实验原料与仪器

(1) 实验原料。多壁碳纳米管(MWCNTs),中科院成都有机化学有限公司,化学气相沉积法制备,管径 20~30 nm,纯度>90%,SSA 大于 380 m²/g,长径比大于 500;硝酸(HNO₃),65%~68%,分析纯;硫酸(H₂SO₄),95%~98%,分析纯;蒸馏石脑油(Naphtha);GD-401RTV 单组分室温硫化硅橡胶(中昊晨光);CB3100 导电炭黑(瑞士 SPC 化学公司)。

(2) 仪器。上海生析超声仪器有限公司 FS-150 型超声波分散仪器;苏南实验仪器厂 GDW-100 高低温实验箱;台湾固纬 GDM-8145 数字万

用表;Hitachi H-800 型透射电子显微镜。

1.2 碳纳米管的功能化

取 0.200 g 碳纳米管放入烧杯中,加入 20 mL 混酸溶液(H₂SO₄ 与 HNO₃ 按照 3:1 的比例),50 W 超声处理 1 h。处理后的碳纳米管溶液用大量去离子水进行稀释放入离心机,3 500 转离心 10 min,倒掉上层清液,重复离心多次,直至上层清液 pH 为中性。将沉淀下来的碳纳米管置于干燥箱中 150 °C 干燥 20 min。

1.3 压敏导电橡胶的制备

样品制备采用溶液共混法,在石脑油溶液中超声分散处理后的碳纳米管,10 min 后加入炭黑,超声分散 20 min 后加入液体硅胶共混搅拌 30 min,将混合物倒入模具,室温条件下自然固化成型。成型后实验样品直径为 25.0 mm,厚度为 2.0 mm。

样品组分见表 1 所列,炭黑与碳纳米管总的添加体积分数为 25%。

表 1 样品成分及配比 %

样品编号	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
炭黑	25	21	17	0
碳纳米管	0	4	8	25

注:各样品中液体硅胶质量均为 1.20 g。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管透射电镜分析

碳纳米管经混酸处理前后的 TEM 照片,如图 1 所示。

由图 1a 可以看出,混酸处理前,碳纳米管团聚十分严重,多以微米级的团块形式存在,右上角的插图显示了碳纳米管封口良好,表面较光滑。图 1b 为经混酸处理后的碳纳米管 TEM 照片,照片显示:碳纳米管的团聚情况明显改善,能够看到较多单根的碳纳米管及少量碎片,右上角的插图显示碳纳米管端口被打开。

综合分析可知,混酸氧化和超声分散改变了碳纳米管的表面形态,提高了碳纳米管的分散性,分散性的提高可以改善其与聚合物基体的结合能力^[10-11]。

2.2 导电橡胶的压阻特性

实验测试了材料的初始电阻率、压力-电阻变化关系及各样品压阻线性拟合优度,具体结果如图 2 所示,见表 2 所列。

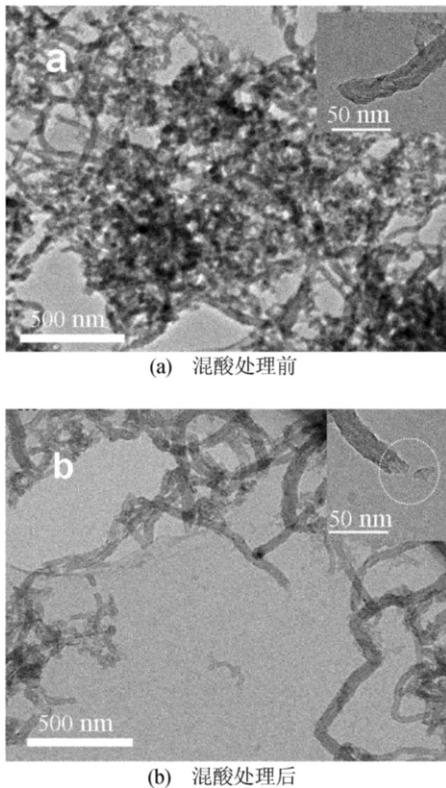


图 1 碳纳米管经混酸处理前后的 TEM 照片

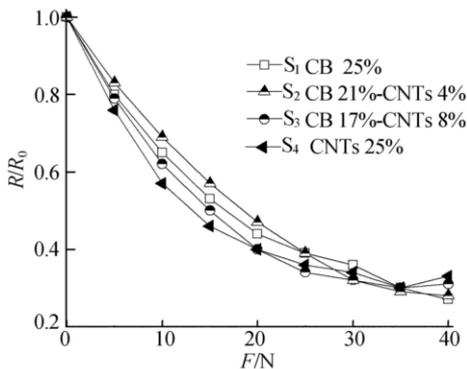


图 2 导电橡胶的压力-电阻率关系

表 2 各样品的初始电阻及拟合优度

样品编号	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
初始电阻/kΩ	65.5	73.1	82.0	100.4
线性优度 R ²	0.894	0.923	0.821	0.795

由表 2 可以看出, 添加了碳纳米管的样品 S₂、S₃、S₄ 的初始电阻相比于单一的炭黑/硅胶体系 S₁ 都有所上升; 且碳纳米管填充份数越多, 体系的初始电阻上升越明显。分析原因如下: 碳纳米管在修饰的过程中, 受到了混酸腐蚀和超声波剪切力的作用, 导致其导电性能受到了一定的影响, 由于体系的总填充体积不变, 所以碳纳米管加入越多, 体系的初始电阻就越大。碳纳米管具有大长径比和高表面活性, 填充比例较大时团聚严

重, 并将一部分炭黑粒子“吸纳”到团聚体附近, 填料的有效填充比进一步下降, 这也是其初始电阻较大的一个可能原因。

从图 2 可以看出, 初始阶段, 各样品电阻随压力的增加而减小, 呈现 NPC 效应。在一定的压力范围内, 复合体系的电阻和压力成线性相关; 不同的样品, 线性度和线性区间不同。实验采用最小二乘法对各样品的压阻数据进行了线性拟合, 从表 2 可以看出: 以炭黑为填料的样品 S₁ 在 5~25 N 的受力区间内线性较好。用了少量碳纳米管的样品 S₂ 的压阻线性最好, 线性拟合优度达到了 0.923, 且其线性变化区间为 5~30 N, 较其他样品略大, 在继续加压至 40 N 时, 材料没有出现明显的 PPC 效应(电阻随压力增加而增加), 可以很好地满足压力传感器应用的需要。填充了较多碳纳米管的样品 S₃ 的拟合优度和线性区间相比于 S₂、S₁ 样品有所降低, 全部为碳纳米管填充的样品 S₄ 的拟合优度和线性区间最小, 且在压力加载曲线的后段出现了明显的 PPC 效应。

从图 2 还可以看出, 4 个样品在 35 N 压力下的相对电阻较为接近。这主要是由于此压力下, 材料中接触导电网络形成已经趋于饱和, 此时的电阻相对变化主要取决于填料和基体的体积比, 由于各样品的填料总体积比相同, 因此呈现出接近一致的相对电阻变化。

由此可见, 添加碳纳米管对材料的压阻线性有较大的改善, 这主要是由于碳纳米管与炭黑协同作用, 可以形成如图 3 所示的“葡萄串”结构^[12-13], 具有大长径比的纤维状的碳纳米管在炭黑团聚体之间起到了“桥梁”的作用, 远程导电网络和近程导电网络相结合, 大大增强了导电网络的稳定性及导电通路构建的可持续能力, 这可以使导电通路在相当大的压力范围持续稳定地增多, 从而提高材料压阻特性曲线的线性度和线性区间, 进入 PPC 区间的压力阈值也较高。

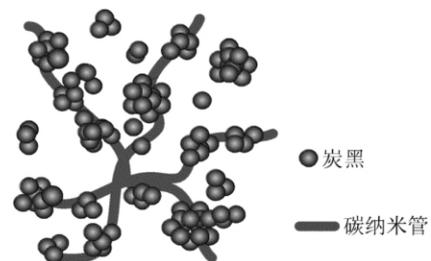


图 3 炭黑和碳纳米管的协同效应

继续增大碳纳米管的添加量, 碳纳米管聚集

的可能性增大,这一增强效果反而有所减弱。

2.3 导电橡胶的弛豫特性

弛豫(Relaxation)是指对系统施加外力后系统性能响应滞后的现象,材料学中常根据材料弛豫时间的长短来判断材料的品质。图 4 所示为碳纳米管含量不同的样品在 15 N 的定压力下,其电阻率随时间变化的曲线。从中可以看出,复合材料的电阻率在外力作用下,存在明显的弛豫现象:各样品的电阻均随时间推移而逐渐减小,经过一定时间后才能逐渐稳定下来。图 4 中,填充了碳纳米管的样品 S₂、S₃、S₄ 的弛豫曲线明显比只填充了炭黑的弛豫曲线平缓,且复合材料的电阻率趋于稳定所需的时间,随着复合材料中 CNTs 含量的增多而缩短。这主要是由于刚性较大的纤维状的碳纳米管可与柔性的橡胶大分子链相互缠绕,在材料内部形成了更为稳定的力学和电学网络,应力可以迅速而均匀地传递到材料各处,应变稳定时间大大缩短,一定程度上阻止了由于橡胶分子链发生滑动、折叠、扭转等运动带来的蠕变。同时,碳纳米管含量增大时,硅橡胶的硬度增加,弹性下降,在相同外力作用下形变较小,导电通道数目变化相对较小,因而复合材料电阻率的弛豫现象不明显。

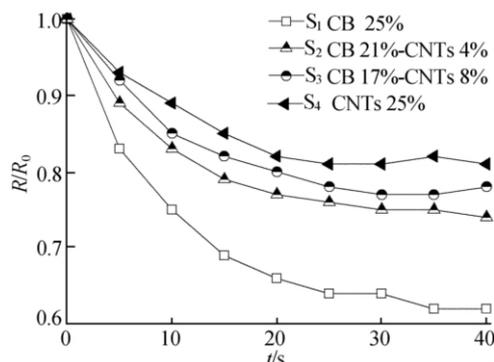


图 4 15 N 定压力下各样品的弛豫曲线

2.4 导电橡胶的温度特性

导电橡胶的电阻率随温度上升而上升的行为称为电阻正温度系数(positive temperature coefficient,简称 PTC)效应,反之则称为电阻负温度系数(negative temperature coefficient,简称 NTC)效应。

根据文献[14-15]的隧道效应理论,复合材料电阻率随温度变化的关系如下:

$$\rho = \rho_0 \exp[T_1 / (T + T_0)] \quad (1)$$

$$T_1 = \omega A \epsilon_0^2 / 8\pi\kappa \quad (2)$$

$$T_0 = 2T_1 / \pi\chi\omega \quad (3)$$

其中, $\chi = \sqrt{2mV_0/h^2}$, m 为电子质量; $\epsilon_0 = 4V_0/e\omega$; e 为电子电量; κ 为玻尔兹曼常量; V_0 为势垒高度; ω 为炭黑粒子之间的平均间隙; A 为炭黑粒子之间的电容。

由分析可知,导电橡胶的电阻率主要受 ω 和 T 的共同影响。温度升高,橡胶材料粒子间距 ω 增大,电阻率上升;另一方面,温度的升高又使炭黑粒子间发生隧穿效应(热扰动)的几率上升,这会引引起电阻率的下降。在这一过程中,如果热膨胀起主导作用则材料表现出 PTC 特性,如果热扰动起主导作用则材料则表现出 NTC 特性。

导电橡胶的电阻-温度特性,如图 5 所示。

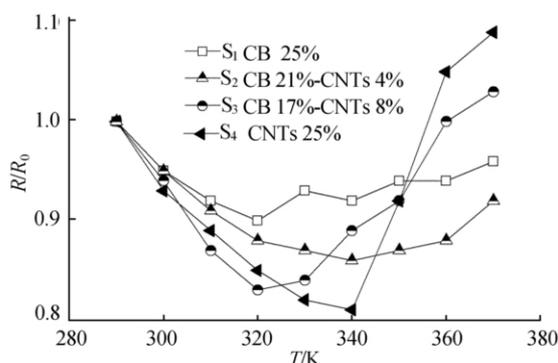


图 5 导电橡胶的电阻-温度特性

由图 5 可以看出,初始升温阶段,导电橡胶的电阻率在随着温度的增加而减小,呈现典型的 NTC 效应。在 340 K 附近,材料的电阻率开始随着温度的增加而增加,呈现典型的 PTC 效应。原因分析如下:在温度上升的初始阶段,由于碳纳米管/硅橡胶复合材料的基体材料为交联橡胶,内部存在交联网络结构,具有很好的耐热性能,在较宽的温度范围内材料的变形量很小,故复合材料的膨胀作用有限。在这一阶段,热扰动占主导作用,材料呈现 NTC 效应。温度上升至 340 K 之后,复合材料体积发生明显膨胀^[16],填料体积分数相对下降较大,而隧道电流的增加不明显,因此材料表现出了不同程度的 PTC 效应。

碳纳米管/炭黑并用体系远程导电网络比纯炭黑填充体系更为完善,具有较大长径比的碳纳米管分散在炭黑粒子之间,当温度升高,炭黑的近程导电网络受到破坏时,碳纳米管可以在炭黑粒子间起到桥接作用,形成远程导电,一定程度上稳定了导电网络。同时,纤维状的碳纳米管与胶体大分子链相互缠绕,能够一定程度上抑制基体的

膨胀,使导电网络因基体膨胀导致的破坏程度降低,因此填料并用体系 S_2 样品的 PTC 效应不明显。碳纳米管的填充量较大的样品 S_3 、 S_4 在温度较低阶段,由于其碳纳米管发射电子能力强于炭黑,所以产生的隧道电流相对纯炭黑样品 S_1 更大,电阻率下降较快。在较高的温度下,聚合物基体的分子链受热膨胀松弛,失去束缚的碳纳米管会重新分布,很容易发生大规模团聚,这会导致填料有效体积迅速降低,因此它们的 PTC 效应较为明显。

3 结束语

本文采用碳纳米管与炭黑并用制作并研究了一种新型压力敏感导电橡胶。碳纳米管具有独特的结构及良好的电学和机械性能,碳纳米管和聚合物高分子之间的相互作用可引起协同效应,明显改变聚合物的结构;当碳纳米管与炭黑粒子并用时会在橡胶体系中形成“葡萄串”结构,近程网络和远程网络的协同互补作用有助于增强导电网络的稳定性,进而对材料的电学和热学稳定性产生有利的影响;但是应合理控制炭黑和碳纳米管的配比,碳纳米管添加量较大时,团聚严重,对材料性能的改善作用减弱。对比发现:碳纳米管、炭黑的填充体积比为 4:21 时,材料的压阻线性度高、线性范围大、弛豫相对较小、温度稳定性较高,是一种性能优良的压力敏感材料,可用于制备性能优良的柔性触觉传感器。

[参 考 文 献]

- [1] 胡闻珊,黄英,王敏. 机器人敏感皮肤的研究进展[J]. 合肥工业大学学报:自然科学版,2006,29(12):1624-1626,1638.
- [2] Engel J, Chen J, Liu C. Development of polyimide flexible tactile sensor skin[J]. Journal of Micromechanics and Micro-engineering,2003,13(3):359-366.
- [3] Mahmoud W E, Ei-Lawindy A M Y, Ei Erati M H, et al. Butadiene acrylonitrile rubber loaded fast extrusion furnace black as a compressive strain and pressure sensors[J]. Sensors and Actuators A: Physical,2007,136(1):229-233.
- [4] 黄英,张玉刚,仇怀利,等. 柔性触觉传感器用导电橡胶的纳米 SiO_2 改性技术[J]. 仪器仪表学报,2009,30(5):9-12.
- [5] Wang Luheng, Ding Tianhuai, Wang Peng. Effects of instantaneous compression pressure on electrical resistance of carbon black filled silicone rubber composite during compressive stress relaxation[J]. Compos Sci Technol,2008,68:3448-3450.
- [6] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter[J]. Nature,1993,363:603-605.
- [7] Treacy M M, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. Nature,1996,381:678-680.
- [8] 张春山,邵曼君. 碳纳米管及其研究进展[J]. 化工新型材料,2004,32(7):1-5.
- [9] 黄德超,黄德欢. 碳纳米管材料及应用[J]. 物理学进展,2004,24(3):274-288.
- [10] 孙晓霞,王春华. 碳纳米管中晶格波的研究[J]. 合肥工业大学学报:自然科学版,2010,33(7):1086-1089.
- [11] 谢泉,刘让苏,徐仲榆,等. 石墨、炭黑及白炭黑在橡胶中的微观结构分析[J]. 电子显微学报,1998,17(2):172-175.
- [12] 黎沙泥,许向. 碳纳米管的表面修饰及其在聚合物中的应用[J]. 工程塑料应用,2004,32(10):70-72.
- [13] 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[J]. 复合材料学报,2009,29(4):41-46.
- [14] 范壮军,王垚,罗国华,等. 碳纳米管和炭黑在橡胶体系增强的协同效应[J]. 新型炭材料,2008,23(2):150-151.
- [15] Sheng P, Sichel E K, Gittleman J I. Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinyl chloride composites [J]. Physical Review Letters, 1978, 40(18):1197-1200.
- [16] Sheng P. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials [J]. Physical Review B, 1980, 21(6):2180-2195.

(责任编辑 张秋娟)