

# 炭黑/碳纳米管填充硅橡胶的制备及压阻性能研究

常梦茹<sup>1</sup> 李英琳<sup>2</sup> 徐磊<sup>1,3\*</sup> 王春红<sup>1</sup>

(1.天津工业大学纺织学院,天津 300387;2.齐鲁工业大学艺术学院,济南 250353;  
3.青岛即发集团研究院,即墨 200366)

**摘 要** 采用静电组装技术,制备“葡萄串”结构的炭黑(CB)/多壁碳纳米管(MWCNT)(CB/MWCNT)纳米复合材料,并以其作为导电填料,经混炼、压延和硫化后,制备柔性导电硅橡胶(SR)复合材料。分别以透射电子显微镜,扫描电子显微镜和压力-电阻测试研究不同配合比和掺量的 CB 和 MWCNT 的组装效果、分散状态和压阻特性。结果表明,CB 和 MWCNT 的体积配合比为 3:2 条件下,静电组装效果最好,静电组装形成的“葡萄串”结构,可以提高 CB/MWCNT/SR 的导电性和压阻特性,CB/MWCNT/SR 的渗流阈值为 22%,施加 25N 压力条件下,电阻率下降约 30%,CB/MWCNT/SR 表现出良好的压阻特性。

**关键词** 炭黑,碳纳米管,硅橡胶,静电组装,压阻特性

## Preparation and piezoresistive property of silicone rubber filled CB/MWCNT

Chang Mengru<sup>1</sup> Li Yinglin<sup>2</sup> Xu Lei<sup>1,3</sup> Wang Chunhong<sup>1</sup>

(1.Textile Institute of Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387;  
2.Academy of Arts of Qilu University of Technology,Jinan 250353;  
3.Research Institute of Qingdao Jifa Group,Jimo 200366)

**Abstract** Carbon black/multi-walled carbon nanotubes (CB/MWCNT) nanocomposites with “grape string” structure were prepared by electrostatic assembly technique and then used as conductive filler. The flexible conductive silicone rubber (SR) composites were prepared by mixing, rolling and vulcanizing. The assembly effect, dispersion state and piezoresistive property of CB and MWCNT with different ratio and dosage were studied by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and pressure-resistance test, respectively. The results showed that the electrostatic assembly effect was best when the volume ratio of CB and MWCNT were 3:2. The “grape string” structure formed by electrostatic assembly can improve the conductivity and piezoresistive characteristics of CB/MWCNT/SR. The percolation threshold of CB/MWCNT/SR was 22%. The resistivity of CB/MWCNT/SR decreased about 30% when the pressure was 25N. And the piezoresistive characteristics of CB/MWCNT/SR were excellent.

**Key words** carbon black, multi-wall carbon nanotube, silicon rubber, electrostatic assembly, pressure-resistance characteristic

硅橡胶(SR)具有优异的电绝缘性、高弹性、灵活性以及环境稳定性,作为一个典型的聚合物材料,在对柔软度有要求、对压力敏感的材料中应用广泛<sup>[1-2]</sup>。炭黑(CB)作为传统的导电填料<sup>[3-4]</sup>,因其添加量大,会使力学性能等有所减弱。由于多壁碳纳米管(MWCNT)具有良好的力学和电学性能等,是可以替代传统材料的智能材料<sup>[5-6]</sup>。CB 和 MWCNT 的微观结构差别很大,但两者都可以作为导电填料

添加到 SR 基体中,并且都具有压力-电阻特性。CB 和 MWCNT 共同作为导电填料,可以实现每个填料的优点<sup>[7]</sup>。然而,CB 和 MWCNT 极易团聚、在 SR 中分布不均,从而影响导电性。所以,改善 CB 和 MWCNT 在 SR 中的分散非常重要。

表面活性剂可以降低表面张力、减少表面能等,能在表面或界面进行规则排列,在纳米材料的制备中应用广泛。所以,使用表面活性剂修饰 CB 和

基金项目:国家自然科学基金(51303131)

作者简介:常梦茹(1992-),女,硕士,主要研究方向为智能可穿戴纺织品。

联系人:徐磊(1983-),男,博士,讲师,主要从事智能可穿戴纺织品研究。

MWCNT,可以使两者的分散性有所改善并且结构不会被破坏<sup>[8-9]</sup>。静电组装<sup>[10-11]</sup>是通过非化学键的静电作用力,自发形成一种有序结构的技术,其具有介质环保、结构均匀稳定的优点<sup>[12]</sup>。使用表面活性剂对CB和MWCNT进行修饰,使其分别带负、正电荷,基于电荷中异性相吸的定律,静电组装成CB/MWCNT,分散性和导电性可以得到良好的改善<sup>[13]</sup>。因此,将静电组装的CB/MWCNT添加到SR基体中有望提高CB和MWCNT的分散性和复合材料的导电性。

本研究采用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)分别对CB和MWCNT进行表面修饰,通过静电组装制备CB/MWCNT纳米复合材料,并以其作为导电填料,SR作为柔性基体,经混炼、压延和硫化后,制得柔性导电CB/MWCNT/SR复合材料。通过对CB/MWCNT/SR的测试、分析,研究CB/MWCNT在SR中的分散状况,研究分析CB与MWCNT的不同配合比和掺量对CB/MWCNT/SR的导电性和压阻特性的影响,探讨CB/MWCNT/SR作为压力敏感材料用于传感器领域的可行性。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

CB(粒径30nm),美国CABOT公司;MWCNT(直径20~40nm),中国科学院成都有机化学有限公司;SDBS,天津市巴斯夫化工有限公司;CTAB,天津博迪化工股份有限公司;辛烷基苯酚聚氧乙烯醚-10(OP-10),天津开发区乐泰化工有限公司;SR,冀州宏光伟业橡胶厂。

超声波仪(VGT-1990QT型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;真空烘箱(DZF-6050型),上海新苗医疗器械制造有限公司;双棍炼胶机(LX-A型),宝轮精密检测仪器有限公司;平板硫化机,实验室自制;鼓风烘箱(GZX-GF101-1-S-II型),上海贺德实验设备有限公司;透射电子显微镜(TEM,H-7650型),日本HITACHI公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6510型),美国IEOL公司;四探针电阻率测定仪(RTS-8型),上海麦聚瑞电子仪器有限公司;万能强力机(INSTRON-5969型),美国英斯特公司。

### 1.2 样品的制备

静电组装CB/MWCNT:称取一定量的CB加入SDBS与OP-10的复配剂,称取一定量的MWCNT加

入CTAB与OP-10的复配剂,均采用超声波仪(VGT-1990QT型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声分散30min。随后按CB与MWCNT分别为1:4、2:3、1:1、3:2和4:1的体积配合比分别进行静电组装,即制得不同配合比的CB/MWCNT复合导电填料。

制备CB/MWCNT/SR:将SR采用双棍炼胶机(LX-A型,宝轮精密检测仪器有限公司)包辊后,加入静电组装的CB/MWCNT复合导电填料,薄通数次,出片,放置24h。采用平板硫化机(实验室自制)进行一段硫化,硫化温度170℃,时间10min,采用鼓风烘箱(GZX-GF101-1-S-II型,上海贺德实验设备有限公司)进行二次硫化,温度200℃,时间2h,即制得CB/MWCNT/SR。

### 1.3 样品的测试

采用透射电子显微镜(TEM,JEM-2010型,日本电子光学公司)观察CB/MWCNT的静电组装效果。采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6510型,美国IEOL公司)观察CB/MWCNT在SR基体中的分散情况,采用液氮脆断。采用四探针电阻率测定仪(RTS-8型,上海麦聚瑞电子仪器有限公司)对样品进行电阻和压阻测试,采用万能强力机(INSTRON-5969型,美国英斯特公司)设置压力。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CB/MWCNT的TEM分析

CB与MWCNT的体积配合比为3:2条件下,CB/MWCNT的TEM图见图1。从图可以看出,CB与MWCNT进行了很好的静电组装,MWCNT就像“葡萄梗”连接起CB,CB就像“葡萄粒”均匀的吸附在MWCNT周围,形成良好的“葡萄串”结构,并且CB和MWCNT没有团聚现象,分散很均匀,所以表面带有不同电荷的CB和MWCNT可以静电组装形成“葡萄串”结构,且体积配合比在3:2条件下的分散效果与组装效果最好。

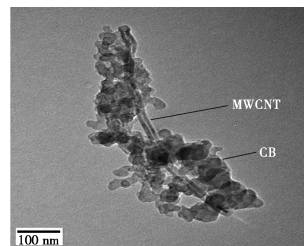


图1 CB/MWCNT的TEM图

### 2.2 CB/MWCNT/SR的SEM分析

在CB/MWCNT用量为22%(体积分数,下同)

条件下, CB/MWCNT/SR 的 SEM 图见图 2。从图可以看出, CB 和 MWCNT 都较均匀地分散在 SR 基体中, 这是由于 CB/MWCNT 静电组装成的“葡萄串”结构在 SR 中的作用, 改善了未处理的 CB 和 MWCNT 在 SR 中容易团聚的现象。CB 和 MWCNT 在 SR 中的均匀分散是相当重要的, 因为分散均匀的 CB 和 MWCNT 可以使 CB/MWCNT/SR 的导电性最大化。

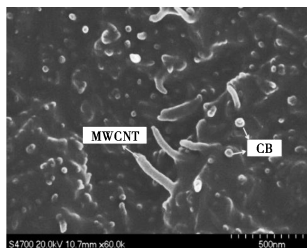


图 2 CB/MWCNT/SR 的 SEM 图

### 2.3 静电组装配合比对导电性的影响

CB 与 MWCNT 配合比不同对 CB/MWCNT/SR 导电性的影响见图 3。从图可以看出, 保持导电填料的总体积分数不变, 改变 CB 与 MWCNT 静电组装的配合比, 可以改变 CB/MWCNT/SR 的导电性, 随着静电组装配合比变化, CB/MWCNT/SR 的电阻呈变化态势, 在 CB:MWCNT 的体积配合比为 3:2 条件下, CB/MWCNT/SR 的电阻最小, 为 3.6k $\Omega$ 。这主要是因为 CB 和 MWCNT 在基体中分别可以近程导电和远程导电, 而静电组装形成的“葡萄串”结构中大长径比的 MWCNT 在 CB 和 CB 间起连接作用, 可以使远距离导电网络与近距离导电网络相结合, 从而使导电网络的构建、稳定和导电路径的可持续性都有所提高。其结果就是, CB/MWCNT/SR 的导电性增强, 电阻降低, 但是继续增大配合比, 电阻反而增加, 因为 CB 和 MWCNT 团聚的可能性增大, 静电组装效果不好, 导致导电网络分布不均, 因此静电组装的配比不宜太高。所以, CB 和 MWCNT 的静电组装比例为 3:2 时形成稳定

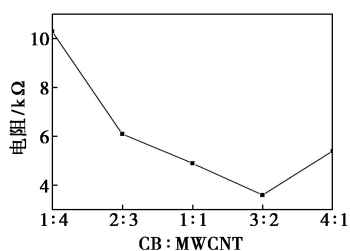


图 3 CB 与 MWCNT 配合比不同对 CB/MWCNT/SR 导电性的影响

的“葡萄串”结构, 可以使导电网络实现均匀稳定, 从而提高 CB/MWCNT/SR 的导电性。

### 2.4 CB/MWCNT 用量对导电性的影响

CB/MWCNT 用量对 CB/MWCNT/SR 导电性的影响见图 4。从图可以看出, 在 CB/MWCNT 用量为 15% 条件下, CB/MWCNT/SR 电阻很大; 随着 CB/MWCNT 用量的增加, CB/MWCNT/SR 的电阻明显减小, 在 CB/MWCNT 用量增加至 22% 条件下, CB/MWCNT/SR 的电阻急剧下降至 5.2k $\Omega$ , 导电性提高, 进一步增加 CB/MWCNT 用量, 电阻还有所下降, 但变化不明显。因为在 CB/MWCNT 用量较小条件下, 不导电的 SR 阻碍了导电的 CB、MWCNT 之间的接触, 因此电阻相对较高, 而 CB/MWCNT 在基体中增加到一定的量时, 导电的 CB、MWCNT 之间接触的可能性大大增加, 形成导电网络, 所以 CB/MWCNT/SR 的电阻呈迅速下降态势。然而, 继续增加 CB/MWCNT 用量, CB/MWCNT/SR 中的导电网络趋于稳定, 因此导电性不会有很大变化。随着 CB/MWCNT 添加量增加, CB/MWCNT/SR 的电阻变化可分为绝缘区、渗流区和导电区 3 个区域。CB/MWCNT/SR 的压阻特性发生在渗流区, CB/MWCNT/SR 的渗流阈值为 22%。

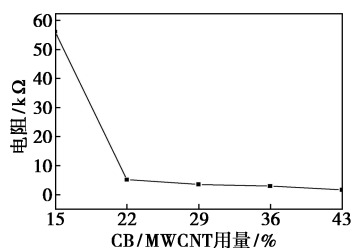


图 4 CB/MWCNT 用量对 CB/MWCNT/SR 导电性的影响

### 2.5 CB/MWCNT/SR 的压阻特性分析

在 CB 与 MWCNT 的体积配合比为 3:2, CB/MWCNT 用量为 22%, CB/MWCNT/SR 的压阻特性曲线见图 5。从图可以看出, 随着压力的增加, CB/MWCNT/SR 的电阻率 ( $R/R_0$ ) 呈直线下降的趋势, 因为在 CB/MWCNT 用量为 22%, 即在逾渗阈值附近条件下, CB/MWCNT 通过静电组装形成的“葡萄串”结构, 可以在 SR 基体中形成导电通道 (见图 6), 此时施加一定的外力使导电通道的构建速度比被破坏的速度大, 电阻降低, 在施加 25N 的压力条件下, 电阻率下降约 30%, CB/MWCNT/SR 表现出良好的压阻特性。

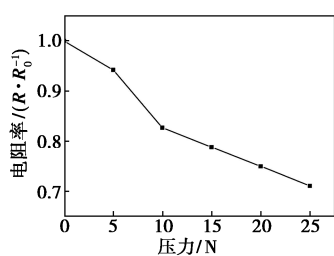


图 5 CB/MWCNT/SR 的压阻特性曲线图

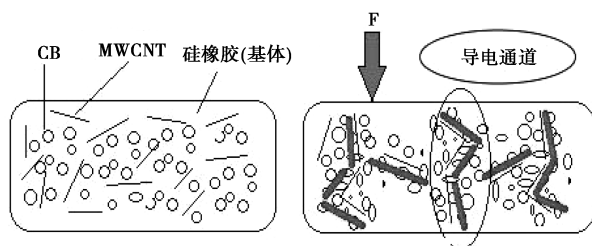


图 6 导电通道示意图

### 3 结论

(1) 采用 SDBS 和 CTAB 分别处理 CB 和 MWCNT 后,带有负、正电荷的 CB 和 MWCNT 可以静电组装形成稳定的“葡萄串”结构,成功制得 CB/MWCNT/SR,且在 CB 与 MWCNT 的体积配比为 3:2 条件下,静电组装效果最好。

(2) 静电组装的 CB/MWCNT 可以均匀分散在 SR 基体中,“葡萄串”结构中大长径比的 MWCNT 在 CB 与 CB 间起连接作用,使远程导电网络与近程导电网络相结合,导电网络的构建、稳定和导电路径的可持续性都有所提高,CB/MWCNT/SR 的导电性得到提高。

(3) CB/MWCNT/SR 的渗流阈值为 22%,且 CB/MWCNT 的掺量在逾渗阈值附近,施加 25N 压力条件下电阻率下降约 30%,CB/MWCNT/SR 表现出良好的压阻特性。

(4) CB/MWCNT/SR 可用于制备柔软度良好的压阻材料。

### 参考文献

[1] Xu P, Wang X, Hu Y, et al. Piezoresistive properties of nanocomposites based on silicone rubber and ionic liquid-function-

alized carbon black[J]. Materials Letters, 2016, 182(1): 218-222.

[2] Zha J, Li W, Zhang J, et al. Influence of the second filler on the positive piezoresistance behavior of carbon nanotubes/silicone rubber composites[J]. Materials Letters, 2014, 118(3): 161-164.

[3] 廖波. 炭黑/硅橡胶导电敏感复合材料可重复性试验研究[J]. 传感技术学报, 2014, 27(9): 1164-1168.

[4] 仇月仙, 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.

[5] 卢聚贤, 李超芹. 硅橡胶/多壁碳纳米管复合材料的结构与性能研究[J]. 弹性体, 2016, 26(1): 9-12.

[6] 耿胜男, 王鹏, 丁天怀. 多壁碳纳米管/硅橡胶复合材料压敏元件特性[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2012, 52(8): 1081-1084.

[7] Witt N, Tang Y, Ye L, et al. Silicone rubber nanocomposites containing a small amount of hybrid fillers with enhanced electrical sensitivity[J]. Materials & Design, 2013, 45(1): 548-554.

[8] Peng X, Yuan Y, Wang H, et al. Aqueous stability and mobility of C<sub>60</sub> complexed by sodium dodecyl benzene sulfonate surfactant[J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 42(4): 89-96.

[9] Bohnenberger T, Rafailovic L D, Weilach C, et al. Thin films from functionalized carbon nanotubes using the layer-by-layer technique[J]. Thin Solid Films, 2014, 551(4): 68-73.

[10] Liu Y, Shi K, Zhitomirsky I. New colloidal route for electrostatic assembly of oxide nanoparticle-carbon nanotube composites[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2014, 446(5): 15-22.

[11] Han B, Zhang L, Sun S, et al. Electrostatic self-assembled carbon nanotube/nano carbon black composite fillers reinforced cement-based materials with multifunctionality[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2015, 79(1): 103-115.

[12] 陶宇, 沈娟娟, 李树白, 等. 碳纳米管/CeO<sub>2</sub> 静电自组装制备及其抗紫外线性能[J]. 纺织学报, 2014, 35(10): 7-11.

[13] 卢浩, 李英琳, 徐磊. 静电组装法制备 CB/CNTs 复合材料及性能表征[J]. 化工新型材料, 2015, 43(8): 63-65.

收稿日期: 2017-09-07

修稿日期: 2018-10-26