

炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料的制备研究

徐婷婷,刘 茜*,陶世嘉,卢婷婷

(上海工程技术大学 纺织服装学院,上海 201620)

摘要:硅橡胶介电弹性体因其模量低、应变响应速度快、回弹速率高及温度适应范围广等优点在介电弹性体研究领域广受关注,具有十分广阔的应用前景。但其存在介电常数低、电致变形量小的缺点。针对此问题,本研究以硅橡胶为基体,以炭黑为填料,通过将炭黑质量分数变化范围控制在 0%~20%,厚度变化控制在 0.5mm~2mm,制备了炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料,并对其力学性能和介电性能进行测试。结果表明:在硅橡胶基体中添加炭黑填料,通过改变加入的炭黑质量分数,提高了介电常数,并使介电损耗保持在一个较低范围。在控制材料厚度时发现,厚度为 1.5mm 时,复合材料的断裂强度较大,同时弹性模量相对较低,这有利于材料发生变形。

关键词:硅橡胶;炭黑;介电弹性体;介电性能;模量

电活性聚合物是一种通过改变自身大小或形状来响应外界刺激的聚合物,分为电子型电活性聚合物和离子型电活性聚合物^[1,2]。介电弹性体属于电子型电活性聚合物,最重要的特性是电致变形性,在外加电场下,材料内部电荷重新排布,接近同一电极的材料表面形成相互排斥的同性电荷,使材料在宏观上表现为横向扩张;同时,在材料纵向方向上形成相互吸引的异性电荷,使材料在宏观上表现为纵向压缩,此过程将电能转换为机械能,撤去电场后这一过程可逆^[3]。介电弹性体具有变形大、快响应速度、高机电转换效率的优点,在驱动器、传感器及其它机电转换领域具有十分广阔的前景。BarCohen 等研发了人工肌肉手臂(见图 1a),Jung 等研发了机器人手指(见图 1b),Carpi 等制备了可穿戴电子设备,为用户提供虚拟环境中电子导航期间的触觉反馈(见图 1c),Matysek 等用介电弹性体材料开发了一款振动触觉阵列器件(见图 1d)^[4]。

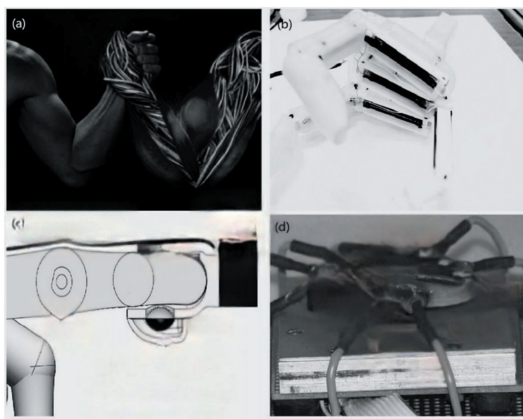


图 1 介电弹性体在不同领域中的应用

(a) 人工肌肉;(b) 机械手指;(c) 虚拟触控电子设备;(d) 触觉领域器件

Figure 1 Application of dielectric elastomer in different fields

(a) artificial muscles; (b) mechanical fingers; (c) virtual touch electronic equipment; (d) tactile devices

介电弹性体基体的种类很多,现阶段最常用的有三种:硅橡胶、聚氨酯弹性体和丙烯酸树脂弹性体^[5~7]。张子婧等^[8]以硅橡胶为基体,以硅烷化多壁碳纳米管为填料制备的复合材料,在 10kHz 时介电

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.05.010

收稿:2020-00-00;修回:2020-00-00;

* 通讯联系人:刘茜(1978-),女,副教授,博士,研究方向为功能纺织材料。E-mail:liuqianfangzhi@126.com.

常数达到 5.02,相比纯硅橡胶提高了 57%,介电损耗低于 0.01;郭文文等^[9]以聚氨酯为基体,以绝缘性氮化硼与导电性碳纤维为复合填料制备的复合材料,在 1kHz 时介电常数达到 16.73,介电损耗低于 0.125;赵琪^[10]等将液态金属填充进三维的聚氨酯海绵,再与硅橡胶复合制备的复合材料,在 1kHz 时介电常数达到 25,介电损耗低于 0.2。

硅橡胶由于具有模量低、应变响应速度快、回弹速率高及温度适应范围广等优点而成为目前最有应用前景的介电弹性体材料^[11~13],但硅橡胶介电常数很低(3 左右)、电致变形量小。影响介电弹性体电致变形的主要因素是材料的弹性模量和介电常数,电致变形与弹性模量成反比,与介电常数成正比。降低薄膜厚度可以减小介电弹性体的弹性模量。在硅橡胶基体中添加填料,可以有效提高硅橡胶及其复合材料介电常数^[14]。目前常用的填料有三类:金属填料、无机填料和有机填料,其中最常用的是无机填料,加入填料分数较少便能提高介电常数。Romasanta 等^[15]向硅橡胶中填充石墨烯,当石墨烯的含量为 2% 时,复合材料的介电常数达到 23(1kHz 频率下);王银林等^[16]向硅橡胶中填充多壁碳纳米管,当多壁碳纳米管填充量为 0.0125% 时,复合材料的介电常数达到 4.38(50Hz 频率下)。炭黑是无机填料中的一种,由平行的层状平面束微晶构成,其层间的无序性使其在复合材料中容易形成导电结构链,从而有利于形成大量的微电容结构,从而表现提高复合材料的介电常数,而且炭黑价格低廉、化学稳定性优良,在胶料基质中具有良好的分散性^[17]。因此本文选择在硅橡胶中填充炭黑填料,通过改变加入的炭黑质量分数和控制材料厚度制备低弹性模量、高介电常数的炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料。

1 实验

1.1 实验材料

BD-656A 和 BD-656B 加成型液体硅橡胶,杭州包尔得新材料科技有限公司;导电炭黑,粒径 30~45nm,比表面积 120~130m²/g,南京先丰纳米有限公司。

1.2 试样制备

试样制备流程图如图 2 所示。



图 2 炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料制备流程图
Figure 2 Flow chart of preparation of carbon black/silicone rubber dielectric elastomer composite

将硅橡胶 BD-656A 和硅橡胶 BD-656B 按照 1 : 10 的比例倒入同一烧杯中,放在 85-2 型恒温磁力搅拌器上搅拌 30min,进行充分混合。根据所需百分比使用天平称取炭黑质量,加入混合后的硅橡胶溶液中,继续放在磁力搅拌器上搅拌 30min,进行充分混合。将混合充分的溶液放到 KQ-700B 型超声波清洗器中震荡 30min 保证均匀分散。取出烧杯静置、沉淀后将烧杯中的溶液均匀倒入水平放置的直径为 75mm 的培养皿中。将培养皿放入温度设置为 110℃ 的烘箱中烘 30min,烘干后取出,完整揭下烘干的膜得到所制样品。

渗流理论表明,材料中导电填料的含量达到渗流阈值后,出现渗流现象,材料由绝缘体向导体发生转变,介电常数提高^[18]。炭黑含量在一定范围内对介电常数的提高具有较大作用,超过逾渗值时有反弹作用。因此选定炭黑质量分数范围为 0%~20%,试样过薄或过厚对拉伸变形影响较大且都不利于应用,因此通过在培养皿外画出刻度线,倒入混合液时严格控制在刻度线上,将厚度控制在 0.5mm、1mm、1.5mm、2mm。

1.3 性能测试

使用 Instron1185 万能材料试验机对炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料进行力学性能测试,得到拉伸

断裂强度和弹性模量;使用 TH2826A 介电常数测试仪对其进行介电性能测试,得到介电常数和介电损耗。探讨炭黑含量和材料厚度对其力学性能和介电性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 不同炭黑质量分数和厚度下介电弹性体复合材料的介电性能

介电性能是指物质分子中的束缚电荷对外加电场的响应特性,通常用介电常数和介电损耗来表示。介电损耗包括极化损耗和电导损耗两部分,在高频($>10\text{kHz}$)下,一部分极化跟不上电场方向变化,出现滞后效应,导致极化损耗变大;在低频($<10\text{Hz}$)下,载流子有足够的时间移动引起电导损耗^[19]。为减小以上两种情况下因频率引起的介电损耗,本研究将频率定在 1kHz 。介电弹性体的电致变形与介电常数成正比,因此要提高介电常数,同时使介电损耗保持一个较低范围。不同炭黑质量分数和厚度下的介电常数变化如图 3 所示,介电损耗变化如图 4 所示。

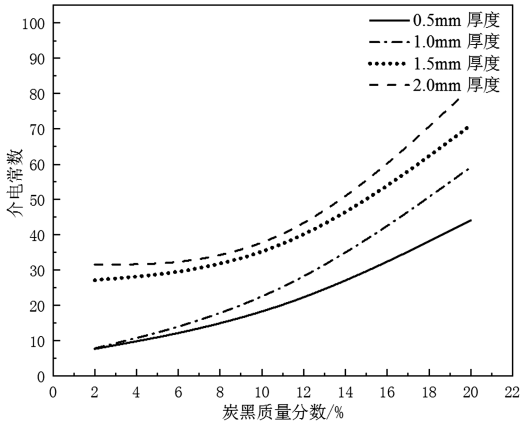


图 3 不同炭黑质量分数和厚度下介电常数变化

Figure 3 Dielectric constant change under different carbon black mass fraction and thickness

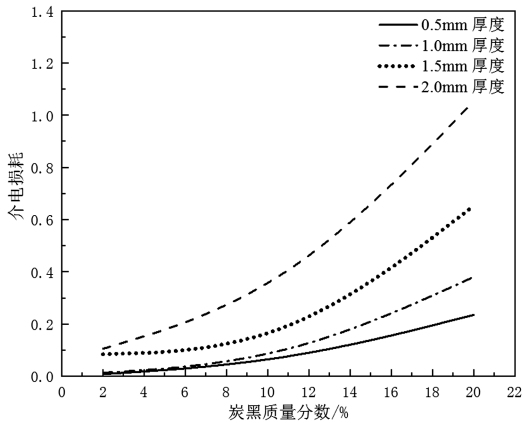


图 4 不同炭黑质量分数和厚度下介电损耗变化

Figure 4 Dielectric loss changes under different carbon black mass fraction and thickness

在图中可以看出:在 1kHz 频率下,当炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料中炭黑质量分数不变时,介电常数随着复合材料厚度的增加而增加。当炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料厚度不变时,介电常数随着材料中炭黑质量分数的增加而增加。当炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料中炭黑质量分数小于 11% 时,复合材料中所形成的微电容器数量相对较少,彼此间距离比较大,导致介电常数增加缓慢。当复合材

料中炭黑质量分数超过 11% 时,介电常数增加较快。这是因为低炭黑含量下存在的自由电荷较少,随着炭黑质量分数提高,在复合材料中越容易形成导电结构链,形成电流通路,使硅橡胶由绝缘体变成导体。炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料处于绝缘体和导体的过渡状态,导致介电性能产生变化,引起介电常数增加^[20]。当炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料中炭黑质量分数为 20% 时,每个厚度下的介电常数都达到最大值。介电常数增加导致介电损耗相应增加,但整体低于 1.1。当炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料厚度为 2mm,炭黑质量分数为 20% 时,介电常数达到最大值 81.65,此时介电损耗也为最大值 1.56。将介电常数和介电损耗结合可以得出,当炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料厚度为 1.5mm,炭黑质量分数为 11% 时,复合材料介电常数相对较大,介电损耗相对较低,此时介电性能较好。

2.2 不同炭黑质量分数和厚度下介电弹性体复合材料的力学性能

力学性能是指材料在不同环境下,承受各种外加载荷时所表现出的力学特征。断裂强度是物体开始发生断裂或破坏时的强度,断裂强度大,材料刚性增加,耐用性好,但弹性模量变大。弹性模量是衡量介电弹性体薄膜能否应用于驱动器的重要指标。普通硅橡胶的弹性模量为 0.24MPa^[21]。因介电弹性体的电致变形与弹性模量成反比,所以要求在保证材料具有高断裂强度的同时,维持弹性模量处于较低范围。不同炭黑质量分数和厚度下,断裂强度变化如图 5 所示,弹性模量变化如图 6 所示。

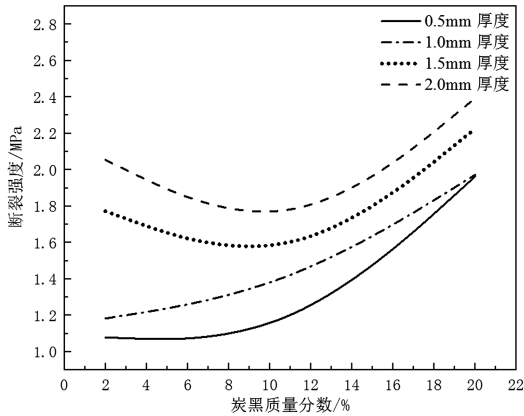


图 5 不同炭黑质量分数和厚度下断裂强度变化

Figure 5 Change of fracture strength under different carbon black mass fraction and thickness

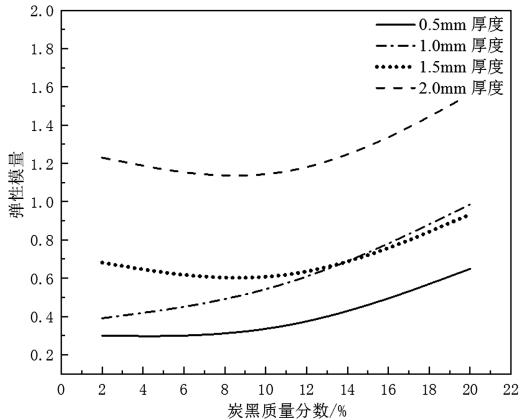


图 6 不同炭黑质量分数和厚度下弹性模量变化

Figure 6 Elastic modulus changes under different carbon black mass fraction and thickness

当炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料厚度为 0.5mm 和 1mm 时,随着炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料中炭黑质量分数的增加,断裂强度缓慢增加,最大分别达到 1.96MPa 和 1.97MPa;弹性模量也缓慢

增加,最大分别达到 0.65 和 0.98。炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料中炭黑质量分数增加导致的以上结果主要有两方面的原因:第一,炭黑质量分数增多,易与硅橡胶之间形成物理键,增加了强力;第二,硅橡胶在炭黑粒子表面形成结构吸附层,产生有滑动作用的补强效果,使得强力提高,弹性模量变大。当炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料厚度为 1.5mm 和 2mm 时,断裂强度和弹性模量均随着炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料中炭黑质量分数的增加先减小后增大。复合材料厚度为 1.5mm 时,在炭黑质量分数为 9%左右出现拐点,断裂强度由 1.77MPa 降低到 1.43MPa,随后又增加到 2.22MPa;弹性模量由 0.68 降低到 0.53,随后又增加至 0.93。当复合材料厚度为 2mm 时,在炭黑质量分数为 10%左右出现拐点,断裂强度由 2.05MPa 降低到 1.56MPa,随后又增加到 2.39MPa;弹性模量由 1.23 降低到 1.04,随后又增加至 1.56。当炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料厚度为 1.5mm 和 2mm,断裂强度和弹性模量出现先减小后增大的主要原因是:当炭黑刚填充进去时,硅橡胶能够很好地吸附在炭黑表面,但由于在相同的体积下,复合材料厚度较大,导致内部炭黑粒子分散间距较大,在炭黑质量分数小于 9%左右时,炭黑与橡胶分子之间的结合力均比较小,交联作用较弱,表现为断裂强度下降、弹性模量减小;当炭黑质量分数大于 9%左右时,内部炭黑粒子与硅橡胶间分散间距减小,结合力增加,交联作用增强,黏度增加,使其断裂强度增加,弹性模量随之增加。将断裂强度和弹性模量相结合可以看出,当炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料厚度为 1.5mm,炭黑质量分数为 11%时,断裂强度相对较大,弹性模量相对较低。

结合介电性能和力学性能,随着炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料中炭黑质量分数和复合材料厚度增加,其介电性能提高,介电常数增加,介电损耗保持较低范围;同时力学性能提高,断裂强度提高,弹性模量处于较低范围。当炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料厚度为 0.5mm,炭黑质量分数小于 11%时,介电常数和弹性模量增加较缓慢;炭黑质量分数大于 11%时,介电常数和弹性模量相对增加较快。当炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料厚度为 1.5mm 和 2mm 时,介电常数相对较大,弹性模量先减小后增加,最小值分别为 0.53 和 1.04。当炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料厚度为 2mm 时,介电常数出现最大值 81.65,此时弹性模量为 1.56。当炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料厚度为 1.5mm,炭黑质量分数为 11%时,复合材料相对具有高介电常数和低弹性模量的优点,介电常数为 31.72,弹性模量为 0.52。

3 总结

本文研究了以硅橡胶为基体,以炭黑为填料,通过将炭黑质量分数变化范围控制在 0%~20%,厚度变化控制在 0.5mm~2mm,制备了炭黑/硅橡胶介电弹性体复合材料,对其力学性能和介电性能进行测试。实验结果表明,在硅橡胶基体中添加炭黑填料,通过改变炭黑质量分数,提高了介电常数,使介电损耗保持一个较低范围。通过控制材料厚度,提高了断裂强度,使弹性模量保持一个较低范围。在本研究的基础上,可以解决硅橡胶自身介电常数低、电致变形量小的问题,使得硅橡胶介电弹性体复合材料电致变形性能提高,有望在柔性驱动器、仿生柔性机器人、下一代智能医疗器件以及绿色能源采集领域得到广泛应用。

参考文献:

- [1] Wei M, Gao Y, Li X. Polym Chem Uk, 2017, 8(1):127~143.
- [2] Ning C, Zhou Z, Tan G. Prog Polym Sci, 2018, 81:144~162.
- [3] 姚洋. 低电压下大电致形变聚氨酯介电弹性体的设计与制备. 北京:北京化工大学, 2015.
- [4] 邵警. 丙烯酸树脂基复合材料的制备及介电性能研究. 南京:南京航空航天大学, 2019.
- [5] Dang Z M, Xia J Y, Zha J W. Mater Lett, 2011, 65(23/24):3430~3432.
- [6] Buckley C P, Prisacariu C, Martin C. Polymer, 2010, 51(14):3213~3224.
- [7] Kofod G, SommerLarsen P, Kornbluh R. J Intel Mat Syst Str, 2003, 14(12):787~793.
- [8] 张子靖, 刘畅, 李如会, 吴崇刚, 龚兴厚, 胡涛. 复合材料学报, 2020, (3):1~9.
- [9] 郭文文, 徐焕辉, 葛肖, 刘仿军, 游峰. 塑料工业, 2018, 46(11):99~103, 136.

[10] 赵琪. 液态金属/硅橡胶功能性弹性体复合材料的制备及性能研究. 北京:北京化工大学,2018.

[11] LÖWE C, ZHANG X Q, KOVACS G. Adv Eng Mater,2005,7(5):361~367.

[12] Madsen F B, Daugaard A E, Hvilsted S. Macromol Rapid Comm,2016,37(5):378~413.

[13] TIUBIAN U, SOROCEANU A, VARGANICI C D. Compos Part B Eng,2016,93:236~243.

[14] 卢婷婷,刘茜,辛三法. 高分子通报,2019,11:40~46.

[15] Romasanta L J, Hernandez M, Lopez-Manchado M A. Nanoscale Res Lett,2011,6:508.

[16] 王根林. 高介电常数复合弹性体的制备及其在柔性传感器领域的应用. 扬州:扬州大学,2017.

[17] 黄英,黄钰,高峰. 功能材料,2010,41(2):225~227.

[18] Nan C W, Shen Y, Ma J. Annu Rev Mater Sci,2010,40(1):131~151.

[19] 韩霄. 高介电硅橡胶材料的制备与研究. 广州:华南理工大学,2019.

[20] 苏崎,虞益军. 世界橡胶工业,2009,36(9):27~30.

[21] 张飞翔. 高电致形变介电弹性体复合材料的设计与可控制备. 杭州:浙江大学,2017.

Study on Preparation of Carbon Black/Silicone Dielectric Elastomer Composite

XU Ting-ting, LIU Qian* , TAO Shi-jia, LU Ting-ting

(School of Textiles and Fashion , Shanghai University of Engineering Science , Shanghai 201620 , China)

Abstract:Silicone rubber dielectric elastomer has attracted wide attention in the field of dielectric elastomer research due to its low modulus, fast strain response, high rebound rate, and wide temperature adaptability. They have very broad application prospects. However, it has the disadvantages of low dielectric constant and small amount of electric deformation. In response to this problem, this study uses silicone rubber as the matrix and carbon black as the filler. The carbon black/silicone rubber is prepared by controlling the variation range of the carbon black mass fraction within 0%~20% and the thickness variation within 0.5mm~2mm. Dielectric elastomer composite material, and test its mechanical and dielectric properties. The results show that adding carbon black filler to the silicone rubber matrix increases the dielectric constant and keeps the dielectric loss in a relatively low range by changing the mass fraction of the added carbon black. When controlling the thickness of the material, it is found that when the thickness is 1.5mm, the fracture strength of the composite material is relatively large, while the elastic modulus is relatively low, which is conducive to the deformation of the material.

Key words:Silicone Rubber; Carbon black; Dielectric elastomer; Dielectric properties; Modulus