



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107383880 A

(43)申请公布日 2017. 11. 24

(21)申请号 201710637724.0

C08K 5/14(2006.01)

(22)申请日 2017.07.31

C08K 5/5419(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

(71)申请人 湖北工业大学

地址 430068 湖北省武汉市洪山区南李路
28号

(72)发明人 张荣 胡圣飞 刘清亭

(74)专利代理机构 武汉帅丞知识产权代理有限公司 42220

代理人 朱必武 周瑾

(51)Int.Cl.

C08L 83/04(2006.01)

C08L 83/06(2006.01)

C08L 83/07(2006.01)

C08K 7/24(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种基于部分交联法制备低填料含量柔性
导电复合材料的方法

(57)摘要

本发明提供一种基于部分交联法制备低填料含量柔性导电复合材料的方法,该导电复合材料可用于电热材料、柔性导体等领域。首先按照硅橡胶与交联剂计量比,加入部分交联剂,在一定温度下将其部分交联;然后将部分交联的硅橡胶溶于己烷中,同时加入一定量的碳纳米管或者石墨烯等碳材料,超声得到均匀分散的溶液,在热台上加热该溶液除去己烷,然后再加入剩余交联剂,混合均匀后倒入四氟乙烯模具,真空脱泡,然后交联成型,得到硅橡胶导体;本发明制备的硅橡胶导体在碳纳米管含量为0.5wt%时,室温电阻率低至 $0.8\Omega\text{m}$,且断裂伸长率达到300%,相对电阻率变化最大可达1276%;当碳纳米管的含量低至0.1wt%,该硅橡胶导体最大应变量可达332%。

1. 一种基于部分交联法制备低填料含量柔性导电复合材料的方法, 其特征在于, 包括以下制备步骤:

1) 称取硅橡胶和交联剂, 先将交联剂总用量的5%~20%的交联剂加入硅橡胶中, 混合均匀后倒入四氟乙烯模具, 同时抽真空除去气泡, 真空度为0.06MPa, 然后在60℃下交联0.5~2h, 得到部分交联硅橡胶;

所述硅橡胶是聚二甲基硅氧烷, 甲基乙烯基硅橡胶或甲基苯基乙烯基硅橡胶;

所述交联剂为羟基硅油, 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷, 过氧化二异丙苯或甲基三乙酸氧基硅烷。

2) 将上述部分交联硅橡胶溶解于己烷, 随后加入0.01~2g碳纳米管, 超声30~120min, 获得均匀分散的溶液, 将该溶液在热台上加热2h除去己烷, 热台温度为50℃;

3) 在步骤2) 加热后的溶液中加入剩余的80%~95%的交联剂, 混合均匀后倒入四氟乙烯模具, 同时抽真空除去气泡, 真空度为0.06MPa, 然后在20~100℃下交联0.5~10h, 交联成型得到低填料含量的柔性硅橡胶导体。

2. 根据权利要求1所述的基于部分交联法制备低填料含量柔性导电复合材料的方法, 其特征在于, 步骤1) 中硅橡胶和交联剂的重量比为10:1。

3. 根据权利要求1所述的基于部分交联法制备低填料含量柔性导电复合材料的方法, 其特征在于, 步骤1) 中所述硅橡胶为聚二甲基硅氧烷。

4. 根据权利要求1或2或3所述的基于部分交联法制备低填料含量柔性导电复合材料的方法, 其特征在于, 步骤2) 的超声分次进行规律为超声5分钟, 停3分钟。

5. 根据权利要求1或2或3所述的基于部分交联法制备低填料含量柔性导电复合材料的方法, 其特征在于, 所述碳纳米管的直径范围为2~30nm, 长度为0.5~100μm。

6. 根据权利要求1或2或3所述的基于部分交联法制备低填料含量柔性导电复合材料的方法, 其特征在于, 用石墨烯替换所述碳纳米管。

一种基于部分交联法制备低填料含量柔性导电复合材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及基于聚合物基导电复合材料及其制备方法,具体涉及一种基于部分交联法制备低填料含量柔性导电复合材料的方法,属于复合材料领域。

背景技术

[0002] 聚合物基导电复合材料具有柔性好、加工简易等特点,具有广泛的应用。其中目前广泛应用的聚合物基柔性导体。制约聚合基导电复合材料制备和应用的因素包括:填料用量多,这将严重影响聚合物材料的加工性与应用性能。

[0003] 中国发明专利CN104558777A公开了一种低含量天然石墨/聚合物电磁屏蔽复合材料的制备方法,其首先将天然石墨与超高分子量聚乙烯(UHMWPE)高速混合,将天然石墨包覆至UHMWPE表面,然后采用热压的方式将包覆了天然石墨的UHMWPE热压成型,得到具有隔离导电网络的天然石墨/聚合物导电电磁屏蔽材料,石墨含量可低至0.5wt%时可实现导电性。中国发明专利CN103087386A采用类似的方式,先将氧化石墨烯与UHMWPE颗粒共混,然后高温热压成型,利用热压成型的高温实现氧化石墨烯的还原,制备了低填充的石墨烯/UHMWPE导电复合材料,中国发明专利CN103102571A公布以碳纳米管导电填料制备了具有双隔离导电网络结构的导电复合材料,首选将碳纳米管与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共混,然后与UHMWPE粒子共混,最后热压成型,导电填料含量低。

[0004] 在以上的制备方法中,均是通过热压成型,这样导电粒子分布在颗粒界面,但是聚合物颗粒,特别是高熔融粘度的UHMWPE颗粒间粘接力弱,使得材料的力学性能差,限制了其应用。因此开发出一种填料含量低且材料力学性能优异的聚合物基导电复合材料是当前亟待解决的问题。

[0005] 有鉴于此,本发明提出一种基于部分交联法制备低填料含量柔性导电复合材料的方法,以解决上述问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有产品的不足,提供一种基于部分交联法制备低填料含量柔性导电复合材料的方法,该方法制备的硅橡胶导体电阻率低,且填料含量低,力学性能好,且该制备方法操作简单,该方法简单,操作方便,成本低,易于工业化。

[0007] 为了达到上述目的,本发明所采用的技术方案是:一种基于部分交联法制备低填料含量柔性导电复合材料的方法,包括以下制备步骤:

1) 称取硅橡胶和交联剂,先将交联剂总用量的5%~20%的交联剂加入硅橡胶中,混合均匀后倒入四氟乙烯模具,同时抽真空除去气泡,真空度为0.06MPa,然后在60℃下交联0.5~2h,得到部分交联硅橡胶;

所述硅橡胶是聚二甲基硅氧烷,甲基乙烯基硅橡胶或甲基苯基乙烯基硅橡胶;

所述交联剂为羟基硅油,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷,过氧化二异丙苯或

甲基三乙酸氧基硅烷；

2) 将上述部分交联硅橡胶溶解于己烷,随后加入0.01~2g碳纳米管,超声30~120min,获得均匀分散的溶液,将该溶液在热台上加热2h除去己烷,热台温度为50℃;

3) 在步骤2) 加热后的溶液中加入剩余的80%~95%的交联剂,混合均匀后倒入四氟乙烯模具,同时抽真空除去气泡,真空度为0.06MPa,然后在20~100℃下交联0.5~10h,交联成型得到低填料含量的柔性硅橡胶导体。

[0008] 进一步的,步骤1) 中硅橡胶和交联剂的重量比为10:1。

[0009] 进一步的,步骤1) 中所述硅橡胶为聚二甲基硅氧烷。

[0010] 进一步的,步骤2) 的超声分次进行规律为超声5分钟,停3分钟。

[0011] 进一步的,所述碳纳米管的直径范围为2~30nm,长度为0.5~100μm。

[0012] 进一步的,用石墨烯替换所述碳纳米管。

[0013] 本发明的有益效果是:

1、利用部分交联的方式将部分硅橡胶先交联,交联后的在溶剂中不能溶解,形成占位粒子,有利于降低碳纳米管或石墨烯的用量;

2、前期部分交联中交联密度小,后期的继续交联可以形成主要基体,提高整体界面作用力,进而提高材料的力学性能;

3、该方法制备的复合材料的电阻率低,填料含量低、低至0.1wt%;力学性能好、最大应变达332%;

4、该方法简单,操作方便,成本低,易于工业化。

具体实施方式

[0014] 为了更好的理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0015] 本发明首先将加入一部分交联剂对硅橡胶进行部分交联,然后将其溶解在溶剂中同时加入导电填料分散均匀后,除去溶剂加入剩下的一部分的交联剂使硅橡胶完全交联成型。

[0016] 具体步骤为:

1) 称取10g硅橡胶,加入0.05~0.20g的交联剂(占交联剂总用量的5%~20%),混合均匀后倒入四氟乙烯模具,同时抽真空20min除去气泡,真空度为0.06MPa,然后在60℃下交联0.5~2h,得到部分交联硅橡胶;

所述硅橡胶是聚二甲基硅氧烷,甲基乙烯基硅橡胶或甲基苯基乙烯基硅橡胶;

所述交联剂为羟基硅油,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷,过氧化二异丙苯或甲基三乙酸氧基硅烷;

2) 将上述部分交联硅橡胶溶解于40ml己烷中,随后加入0.01~2g碳纳米管,超声作用30~120min,在获得均匀分散的溶液后,在热台上加热2h除去己烷,热台温度为50℃;

所述碳纳米管的直径范围为2~30nm,长度为0.5~100μm;

3) 在步骤2) 的溶液中加入剩下的加入0.80~0.95g的交联剂(占交联剂总用量的80%~95%),混合均匀后倒入四氟乙烯模具,同时抽真空20min除去气泡,真空度为0.06MPa,然后在20~100℃下交联0.5~10h,交联成型得到低填料含量的柔性硅橡胶导体。

[0017] 实施例一

称取10g聚二甲基硅氧烷和0.05g交联剂羟基硅油在60℃下固化2h,然后将其溶于己烷中,随后加入0.05g直径10~15nm,长度20~40μm碳纳米管,然后在超声波细胞破碎仪中超声60min,超声分次进行;在获得均匀分散的溶液后,在热台上加热2h除去己烷,热台温度为50℃;随后加入0.95g交联剂羟基硅油,混合均匀后倒入四氟乙烯模具,同时抽真空20min除去气泡,真空度为0.06MPa,然后在100℃下0.5h交联成型,得硅橡胶导体。超声分次进行规律为超声5分钟,停3分钟。

[0018] 实施例二

称取10g聚二甲基硅氧烷和0.2g交联剂2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷在60℃下固化0.5h,然后将其溶于己烷中,随后加入0.01g直径2~5nm,长度0.5~10μm碳纳米管,然后在超声波细胞破碎仪中超声60min,超声分次进行;在获得均匀分散的溶液后,在热台上加热2h除去己烷,热台温度为50℃;随后加入0.8g交联剂2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷,混合均匀后倒入四氟乙烯模具,同时抽真空20min除去气泡,真空度为0.06MPa,然后在20℃下10h交联成型,得硅橡胶导体。超声分次进行规律、为超声5分钟,停3分钟。

[0019] 实施例三

称取10g甲基苯基乙烯基硅橡胶和0.1g交联剂过氧化二异丙苯在60℃下固化1h,然后将其溶于己烷中,随后加入2g直径20~30nm,长度80~100μm碳纳米管,然后在超声波细胞破碎仪中超声60min,超声分次进行;在获得均匀分散的溶液后,在热台上加热2h除去己烷,热台温度为50℃;随后加入0.9g交联剂过氧化二异丙苯,混合均匀后倒入四氟乙烯模具,同时抽真空20min除去气泡,真空度为0.06MPa,然后在100℃下2h交联成型,得硅橡胶导体。超声分次进行规律为超声5分钟,停3分钟。

[0020] 实施例四

称取10g聚二甲基硅氧烷和0.15g交联剂甲基三乙酸氧基硅烷在60℃下固化1h,然后将其溶于己烷中,随后加入0.5g 100~200nm石墨烯,然后在超声波细胞破碎仪中超声60min,超声分次进行;在获得均匀分散的溶液后,在热台上加热2h除去己烷,热台温度为50℃;随后加入0.85g交联剂甲基三乙酸氧基硅烷,混合均匀后倒入四氟乙烯模具,同时抽真空20min除去气泡,真空度为0.06MPa,然后在100℃下2h交联成型,得硅橡胶导体。超声分次进行规律为超声5分钟,停3分钟。

[0021] 对比例一

称取10g甲基乙烯基硅橡胶聚二甲基硅氧烷解于40ml己烷中,搅拌加速聚二甲基硅氧烷的溶解,随后加入0.5g直径10~15nm,长度20~40μm碳纳米管,然后在超声波细胞破碎仪中超声60min,超声分次进行;在获得均匀分散的溶液后,在热台上加热2h除去己烷,热台温度为50℃;随后加入0.5g交联剂羟基硅油,混合均匀后倒入四氟乙烯模具,同时抽真空20mm除去气泡,真空度为0.06MPa,然后在100℃下0.5h交联成型,得混杂填料的柔性硅橡胶导体。超声分次进行规律为超声5分钟,停3分钟。

[0022] 表1各实施例的电阻率和在拉伸或弯曲下的电阻率

样品编号	室温电阻率 ($\Omega \cdot m$)	填料含量 (wt%)	最大应变 (%)	相对电阻率变 化 (%)
实施例一	0.8	0.5	305	1276
实施例二	39	0.1	332	950
实施例三	0.67	20	260	832
实施例四	3.2	5	296	760
对比例一	10	5	214	563

[0023] 从表1中可以看出,当采用直接溶液共混时(对比例一),填料含量高达5wt%,电阻率为 $10 \Omega \cdot m$ 作用,其最大伸长率约为210%;而采用部分交联法制备的填料含量可低至0.1%,且拉伸伸长率均高于直接共混法。

[0024] 上述实施例对本发明做了详细说明。当然,上述说明并非对本发明的限制,本发明也不仅限于上述例子,相关技术人员在本发明的实质范围内所作出的变化、改型、添加或减少、替换,也属于本发明的保护范围。