



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102498595 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 13

(21) 申请号 201080033482. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 07. 14

H01M 4/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/62 (2006. 01)

09009472. 3 2009. 07. 22 EP

H01M 4/66 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/004283 2010. 07. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02011/009549 DE 2011. 01. 27

(71) 申请人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 S·福格尔 J·瓦格纳

C·富桑格尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

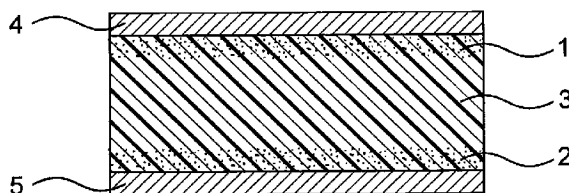
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 9 页

(54) 发明名称

生产可伸缩电极的方法

(57) 摘要

本发明涉及可伸缩电极的生产方法。在这里，导电碳颗粒被加入包含弹性体的表面层中。这些碳颗粒尤其可以是碳纳米管。在该方法中，在溶剂中未团聚的具有大于或等于 0.3nm 至小于或等于 3000nm 的平均颗粒直径的碳颗粒的配制剂作用于包含弹性体的表面层。该溶剂能够造成包含弹性体的表面层溶胀。如此安排作用时间，使得它不足以使弹性体转移入溶液中。任选地，还施加另一个导电层。本发明还涉及如此可获得的可伸缩电极及其用途。



1. 用于生产具有包含导电碳颗粒的表面层的可伸缩电极的方法,包括以下步骤:

(A) 提供具有 $\geq -130^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g 的弹性体,和其中此外在该弹性体内,应力 σ 在应变增大时没有减小;

(B) 提供在溶剂内具有 $\geq 0.3\text{nm}$ 至 $\leq 3000\text{nm}$ 的平均颗粒直径的未团聚的碳颗粒的配制剂,该溶剂能够造成该弹性体的表面层溶胀;

(C) 使该弹性体的表面层接触该碳颗粒的配制剂;

(D) 让该碳颗粒的配制剂作用于该弹性体的表面层一段时间,该段时间不足以使该弹性体转移入溶液;和

(E) 结束该碳颗粒的配制剂对该弹性体的表面层的作用。

2. 根据权利要求1的方法,还包括以下步骤:

(F) 将额外的导电层施加到在步骤(B)至(E)中获得的包含导电碳颗粒的表面层上,其中,所获得的额外的导电层在该表面层伸展时先于该表面层破损或开裂。

3. 根据权利要求1的方法,其中在步骤(D)中,其中该碳颗粒的配制剂对该弹性体的表面层的作用在使用超声波和/或热的情况下进行。

4. 根据权利要求1的方法,其中,所述碳颗粒选自以下组,该组包括碳纳米管、单壁的碳纳米管、多壁的碳纳米管、碳纳米角、碳纳米洋葱、富勒烯、石墨、石墨烯、碳纤维、炭黑和/或导电炭黑。

5. 根据权利要求1的方法,其中,所述溶剂选自以下组,该组包括甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、甘油、氢醌、丙酮、乙酸乙酯、三氯乙烯、三氯乙烷、三氯甲烷、二氯甲烷、环己酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮、苯、甲苯、氯苯、苯乙烯、聚酯多元醇、聚醚多元醇、甲乙酮、乙二醇一丁醚、二乙二醇、上述溶剂的混合物和/或上述溶剂与水的混合物。

6. 根据权利要求1的方法,其中,所述弹性体选自以下组,该组包括聚丙烯酸酯、丙烯酸酯橡胶、聚丙烯腈、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚酰胺、聚酰胺-酰亚胺、聚酯、聚醚醚酮、聚醚酯、聚乙烯、乙丙橡胶、乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、氟硅酮、全氟烷氧基聚合物、(天然)橡胶、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物、腈、烯烃、聚磷腈、聚丙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚氨酯、聚氯乙烯、聚氟乙烯和/或硅酮。

7. 根据权利要求1的方法,其中,至少在步骤(D)中,该弹性体的表面层部分通过掩膜被覆盖。

8. 可伸缩电极,其包括具有根据权利要求1至7之一的方法能获得的包含导电碳颗粒的表面层(1)的弹性体,其中,该弹性体具有 $\geq -130^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g ,和其中此外在该弹性体中,应力 σ 在应变增大时没有减小。

9. 根据权利要求8的电极,其中,在该表面层(1)内包含的碳颗粒存在于所述表面下最深 $\leq 10\mu\text{m}$ 的深度。

10. 根据权利要求8的电极,其中,在包含碳颗粒的表面层(1)的弹性体材料中的碳颗粒以 ≥ 0.1 重量%至 ≤ 10 重量%的含量存在。

11. 根据权利要求8的电极,具有 $\geq 10^{-3}$ 欧姆厘米至 $\leq 10^8$ 欧姆厘米的表面层(1)的电

阻率。

12. 根据权利要求 8 的电极,具有包含导电碳颗粒的第一 (1) 和第二 (2) 表面层,其中所述的第一 (1) 和第二 (2) 表面层彼此对置设置并且通过弹性体层 (3) 相互分隔。

13. 根据权利要求 8 的电极,还包括设置在包含导电碳颗粒的表面层 (1) 上的额外的导电层 (4),其中该额外的导电层 (4) 在该表面层 (1) 伸展时先于该表面层破损或开裂。

14. 根据权利要求 13 的电极,其中,该额外的导电层 (4) 包含金、银、铜、铟锡氧化物、掺氟氧化锡 (IV)、掺铝氧化锌、掺铟氧化锡 (IV) 和 / 或聚 (3,4- 亚乙基二氧基噻吩)。

15. 根据权利要求 8 的电极用作机电换能器、机电促动器和 / 或机电传感器的用途。

生产可伸缩电极的方法

[0001] 本发明涉及生产可伸缩电极的方法。在这里,导电碳颗粒被加入包含弹性体的表面层。这些碳颗粒尤其可以是碳纳米管。而且,本发明涉及根据本发明可获得的可伸缩电极以及这种电极的用途。

[0002] 碳纳米管(CNT)因其非凡的性能而众所周知。这例如其强度是钢的大约 100 倍,其导热性能是金刚石的大约两倍,其热稳定性在真空下直至高达 2800°C,其导电性能可以是铜的导电性能的许多倍。但是,这种由于结构而引起的特征在分子层面上只有在以下情况才可实现,成功地实现了碳纳米管的均匀分布并且在管和介质之间产生尽量多的接触,就是说,它与介质相容并因而可以稳定分散。此外,关于导电性能需要在管上形成任选均匀的网络,在网络中碳纳米管在理想情况下仅在端头相互接触。在此情况下,碳纳米管应尽可能单独地,就是说不结成团块地,没有对齐排列地,以能够刚好形成这样的网络的浓度存在,所述网络表现为导电性能取决于碳纳米管的浓度而突然增大(渗滤阈值)。

[0003] 在承受机械载荷时没有改变或仅略微改变其导电性能的导电材料可被用于例如时髦用语“智能衬材”、柔性显示器元件、可伸缩电路、植入物、义体、微电子机械系统(MEMS)和介电弹性体促动器的用途。在这样用途中起作用的机械应变可达到从小于 5%至超过 200%的范围。

[0004] 迄今常见的可伸缩电极生产方法受限于弹性体的选择,该弹性体满足所需要的机械要求,并且受限于事后用导电材料来处理。该材料例如可以是导电炭黑或金属粉末,其包埋在液态基材中被刷涂到弹性体表面上。在溶剂蒸发后,在电极上留下薄层导电材料。在 Journal of Optoelectronics and Advanced Materials(光电构件和前沿材料)(2007,9, 3585-3591)中 S. R. Ghaffarian 等人的公开文献中有不同方法的探讨。

[0005] 伴随该方法出现的问题是显而易见的。电极可能因为机械载荷而用旧并且它从根本上具有不同于载体弹性体的机械伸缩能力。后者导致弹性较小的电极在承受机械载荷时更早开裂。这样的开裂表现为导线断开并且可能总体上造成这种可伸缩双层电极的功能性的丧失。通过将导电材料施加至预伸长的弹性体上的变型,人们确实可以获得在预伸长范围的百分之几的电极伸长量,而没有损失导电性能。但是,具有电极材料的弹性体的涂层如导电银总是造成不希望有的弹性模量增大,就是说,导致可伸缩电极的机械性能的损失。这可能根据用途和材料甚至导致载体弹性体的刚性在达到电极材料渗滤阈值之前已经超出容限范围。

[0006] 在最近的工作中,例如 E. Smela 等人在公开出版物 Advanced Materials(前沿材料)2007,19,2629-2633 中报道,可伸缩电极可通过金属盐与可辐射硬化的弹性体前体化合物的混合、硬化和用还原溶液还原来获得。

[0007] 当人们想要通过碳纳米管的使用来使得材料例如能导电时,对碳纳米管的成功加工必须考虑两个方面:碳纳米管团聚体的完全打散(Aufbrechen)和散束(Entbündeln)和抑制碳纳米管再团聚的明显趋势(在老化过程或者在加工这样的分散体成成品材料的过程中在同一介质中)。碳纳米管加工的难点立足于碳纳米管表面的疏水特性和近似一维结构的大的长径比。

[0008] 如果现在要避免呈集束和 / 或团聚体形式的碳纳米管在其相互排列中有最小能量, 则其必须提高其与周围介质的相容性。但在此情况下需注意, 碳纳米管的化学共价官能化可以实际上改善其与聚合物材料的相容性。这例如表现在提高的 (热) 长期稳定性和没有再团聚。但是, 通过表面改性, 管的离域 π 电子体系被打破, 并因此每个单独的管的导电性能随官能化程度而降低。

[0009] 碳纳米管例如通过分散添加剂的非共价官能化是化学共价改性且使管与介质相容的替代方式。但此时需注意, 该措施针对每种新型材料, 无论弹性体原料或制剂, 需要在各自的分散添加剂的化学物质和浓度方面做出新的优化而从来不可能有万能解决方法。

[0010] 最后要注意的是, 填料和还有碳纳米管的每次加工也在以下方面蕴藏着风险, 即, 有可能得到新的性能如导电性, 但同时可能削弱许多其它性能如机械性能。这尤其在碳纳米管被加入在未发泡的、致密的和 / 或弹性的体系中时是关键。在分散过程中未能被完全打散的剩余团聚体例如在致密的成型件中成为潜在断裂点 (Sollbruchstelle)。机械性能比如例如冲击韧性和断裂强度可以通过这样的团聚体被削弱。现在, 当意图通过添加碳纳米管使致密的材料能导电时, 根据迄今为止的现有技术, 碳纳米管必须均匀分布到该材料的整个体积上, 从而超过渗滤阈值并且同时不再存在剩余团聚体。

[0011] 该做法已经因为粘度显著增大而常常以失败告终, 粘度增大由超过渗滤阈值需要的碳纳米管浓度造成。此外, 利用该方法无法排除且不能没有困难地阻止均匀分散的碳纳米管在弹性体加工过程中再聚成团。

[0012] 关于碳纳米管在 (热塑性) 聚氨酯中的加工, 文献公开了许多研究, 其中, 首先将成品聚合物完全溶解在有机溶剂中, 接着, 将纳米管分散在聚合物溶液中, 并且如此获得的基于聚氨酯 / 溶剂的纳米管分散体被拉成薄膜或浇注到模具中。此方法中的最后步骤总是大量溶剂的漫长蒸发。

[0013] 一个可能的替代方式是以下措施, 不是全部的聚合物基材, 而是只有与表面紧邻的材料层具有颗粒。为避免上述的溶剂消耗缺陷、粘度增大缺陷和对聚合物基材的机械性能的不利影响, 这样的做法是符合期望的。

[0014] W02008/150867A2 公开将颗粒包埋入基材的方法。在此方法中, 在基材的至少一部分上施加流体, 所述流体包含大量颗粒, 颗粒的至少一个特征尺寸在约 0.1nm 至约 1cm 的范围。该施加如此进行: 直至基材软化到这样的程度, 即, 大多数颗粒至少部分包埋在基材的软化区域内。随后, 使基材的至少一部分硬化, 从而至少一个颗粒稳固包埋在基材中。据称, 使用热能有利于颗粒包埋。没有具体描述碳颗粒如碳纳米管在弹性体内的包埋。该专利申请中的多个例子涉及银纳米颗粒在聚氯乙烯中的包埋。

[0015] 因此, 还存在对生产具有在弹性体表面中加入导电性碳颗粒的可伸缩电极的改进方法的需要。对于这种功能化的弹性体表面的生产方法也是期望的, 该弹性体表面在反复拉伸和负荷解除情况下没有完全丧失导电性能。

[0016] 因此, 本发明建议一种生产具有包含导电碳颗粒的表面层的可伸缩电极的方法, 包括以下步骤:

[0017] (A) 提供具有从大于或等于 -130°C 至小于或等于 0°C 的玻璃化转变温度 T_g 的弹性体, 其中此外在该弹性体内, 应力 σ 在应变增大时没有减小;

[0018] (B) 提供在溶剂内的具有大于或等于 0.3nm 至小于或等于 3000nm 的平均颗粒直径

的未团聚的碳颗粒的配制剂,该溶剂能够造成该弹性体表面层溶胀;

[0019] (C) 使该弹性体的表面层接触该碳颗粒的配制剂;

[0020] (D) 使该碳颗粒的配制剂作用于该弹性体的表面层一段时间,该段时间不足以使该弹性体转移入溶液;和

[0021] (E) 结束该碳颗粒的配制剂在该弹性体的表面层上的作用。

[0022] 本发明意义上的导电颗粒首先是由非绝缘体的材料构成的所有颗粒。通常,导电性小于 10^{-8}S/m 的物质被称为绝缘体。这些颗粒被加入包含弹性体的表面层中,这意味着不一定只有表面本身覆有颗粒,而是紧接在表面下的材料容纳颗粒。据此,在本发明范围内,与两维表面不同,该术语“表面层”意味着三维材料层,其包含作为其边界的表面。该表面层相对于相关物体的内部至少如此划界:即表面层包含这些导电颗粒。

[0023] 在步骤 (A) 中提供弹性体。与本发明相关的弹性体是形状稳定但可弹性变形的塑料。在此预定,所述弹性体的玻璃化转变温度 T_g 为 $\geq -130^\circ\text{C}$ 至 $\leq 0^\circ\text{C}$ 。玻璃化转变温度可以根据标准 DIN EN ISO 6721-1 来确定并且也可以在 $\geq -80^\circ\text{C}$ 至 $\leq -10^\circ\text{C}$ 或者在 $\geq -78^\circ\text{C}$ 至 $\leq -30^\circ\text{C}$ 的范围。还预定,弹性体内的应力 σ 在应变增大时不减小。这是指在电极的预期使用温度时的应力 σ 行为。这尤其意味着,在应力应变曲线中该应力 σ 曲线没有局部峰值。换句话说,弹性体没有在应力应变曲线中显示出屈服点。特别合适的弹性体具有随着应变递增而逐渐增大的应力 σ ,但在应力应变曲线中没有显示出屈服点。有利的是,弹性体内的应力 σ 在应变增大时没有减小。

[0024] 合适的弹性体可以(不局限于此)具有根据 ISO 868 ≥ 20 至 ≤ 100 的肖氏 A 硬度。该塑料可以在承受拉力和压力时弹性变形并且具有 $\geq 10\text{kPa}$ 至 $\leq 60\text{MPa}$ 的根据 DIN53504 的抗拉强度。在加载后,塑料又尽量回复至其未变形的初始形状。良好的弹性体只显示出残余小的拉伸,没有在长期承受机械载荷下显示出显著的蠕变。蠕变趋势根据 DIN EN 10291 优选 $\leq 20\%$,更优选 $\leq 5\%$ 。

[0025] 步骤 (B) 包括提供未团聚的碳颗粒的配制剂。这意味着这些颗粒独立地存在于溶剂内或者至少如此少地团聚,使得该配制剂是稳定的。在这种情况下,在稳定的配制剂中,在室温下经过至少 1 天、优选 1 周或者 4 周时间的存放没有出现碳颗粒的絮凝(Ausflockung)或者沉淀析出。为了生产这样的配制剂,碳颗粒的现有团聚体可以通过例如借助超声波的能量输入、研磨工艺或高剪切力被破碎。最后据此选择溶剂,即,它不仅能形成碳颗粒的配制剂,而且能使弹性体表面溶胀。

[0026] 平均颗粒直径也可可为 $\geq 1\text{nm}$ 至 $\leq 1000\text{nm}$ 或 $\geq 3\text{nm}$ 至 $\leq 100\text{nm}$ 的范围。该确定例如可借助扫描电子显微镜或动态光散射进行。

[0027] 该溶剂可以是含水的或不含水的溶剂。在后者情况下优选是极性非质子性溶剂。通过这种方式,该溶剂可以良好地与弹性体内的柔性链段域交互作用。术语“不含水的”意味着在溶剂中未加入额外的水,但不排除技术上不可避免的痕量水,例如 ≤ 5 重量%、优选 ≤ 3 重量%且更优选 ≤ 1 重量%的量。

[0028] 如果溶剂是含水溶剂,则这些碳颗粒通过加入表面活性剂或其它表面活性物质被解团聚并保持在分散体中。

[0029] 这些碳颗粒可在溶剂中例如以 ≥ 0.01 重量%至 ≤ 20 重量%、 ≥ 0.1 重量%至 ≤ 15 重量%或 ≥ 0.04 重量%至 ≤ 5 重量%的浓度存在。

[0030] 包含弹性体的表面层与在步骤 (C) 中的碳颗粒配制剂的接触自然在弹性体表面上进行。

[0031] 在随后的步骤 (D) 中,碳颗粒的配制剂作用于该表面层。不被某个理论束缚地,假设此时该弹性体表面因溶剂而溶胀,在表面层内形成复数个孔,碳颗粒可迁移到这些孔中。在水性或含水溶剂的情况下,如果在聚合物中有亲水区域将有利于弹性体的溶胀。这些颗粒例如可以渗入表面层中直至 $\leq 10\ \mu\text{m}$ 、 $\leq 1\ \mu\text{m}$ 或 $\leq 0.3\ \mu\text{m}$ 的深度。

[0032] 如此选择作用时间,使得表面层的弹性体没有转移入溶液中。在此同样包括了技术上无法避免的溶解过程,在此,例如弹性体的 ≤ 1 重量%、 ≤ 0.1 重量%或者 ≤ 0.01 重量%进入溶剂。但是,本发明方法恰好不是聚合物首先均匀溶解并随后与纳米颗粒一起通过去除溶剂而在基质中获得成品颗粒的方法。相反,如此选择作用时间,使得可以发生聚合物表面的溶胀。合适的作用时间的例子是 ≥ 1 秒至 ≤ 360 分钟,优选 ≥ 1 分钟至 ≤ 90 分钟,更优选 ≥ 3 分钟至 ≤ 10 分钟。

[0033] 步骤 (E) 最后包括碳颗粒配制剂对表面层作用的结束。因此就是说,碳颗粒配制剂又与表面层分离。随后,可以冲洗表面层,以除去附着的配制剂。这尤其可以如此完成,具有待改性的表面层的弹性体物体从浸渍浴中被取出。随后,该物体例如可以用丙酮冲洗。

[0034] 有利的是在步骤 (E) 后紧接着干燥步骤,在干燥步骤中,位于溶胀的表面层内的溶剂被除去,其中弹性体内的孔闭合且碳颗粒被封闭在聚合物中。

[0035] 本发明方法提供以下可能性,为了生产可伸缩电极,有目的地使弹性体物体的表面层具有导电的表面。因为根据本发明来选择在方法中被功能化的弹性体,所以该电极也适用于周期性负载情况。在方法中,物体形状没有因溶解而破坏,从而成品成型件也可被处理。因为颗粒富集在该物体的近表面区域内,所以总体上需要较少量来获得导电的弹性体表面。最后,与基于溶液的方法不同,不必除去大量的溶剂以获得最终的改性聚合物。也可以将碳颗粒浓度保持在这样的区域内,在所述区域内没有出现技术上不利的粘度增大。

[0036] 根据本发明的生产可伸缩电极的方法的另一个有利方面是随后要通过静电粉末涂覆上漆或者要电镀处理弹性体成型件。表面层内的导电颗粒在此导致改善的静电粉末施加。另一个用途涉及用于准备电泳涂漆的弹性体成型件的处理。它也可以获得导电的电极材料或者电容器。而且,电子构件或者电缆包皮可以具有抗静电涂层。

[0037] 在本发明方法的一个实施方式中,该方法还包括以下步骤:

[0038] (F) 将额外的导电层施加到在步骤 (B) 至 (E) 中获得的包含导电碳颗粒的表面层上,其中所获得的额外的导电层在表面层伸展时先于表面层破损或开裂。

[0039] 所述在步骤 (F) 中的额外的导电层例如可以是导电漆、导电膏、金属层或者导电聚合物层。金属的例子是金、银、铜和 / 或锡。导电聚合物的例子是聚噻吩,尤其是常被称为 PEDOT 或 PEDT 的聚 (3,4- 亚乙二氧基噻吩)。金属施加例如可通过气相化学沉积、气相物理沉积或者溅射来进行。在此优选溅射金。导电聚合物的施加可以借助聚合物溶液和随后进行的溶剂蒸发来进行。其它可能用于附加层的材料是铟锡氧化物 (ITO)、掺氟氧化锡 (IV) (FTO)、掺铝氧化锌 (AZO) 和 / 或掺铟氧化锡 (IV) (ATO)。

[0040] 额外的导电层可以具有 (但不限于此) $\geq 10\text{nm}$ 至 $\leq 10\ \mu\text{m}$ 的或者 $\geq 20\text{nm}$ 至 $\leq 1\ \mu\text{m}$ 的厚度。

[0041] 如此选择额外的导电层的材料,该附加层在表面层伸展时首先破损或开裂。由此

有利的是,因破损或开裂的层接触包含碳颗粒的表面层,整个系统的导电性能没有突然丧失,而是还保持了一定程度的导电性。换句话说,可伸缩电极的功率密度随着时间因负载而降低,但没有完全消失。该性能在弹性体受到周期伸展和卸载且在整个时间里都需要导电性时是尤其有利的。

[0042] 在本发明方法的优选实施方式中,在步骤(D)中发生碳颗粒配制剂在使用超声波和/或热的情况下作用于弹性体的表面层。利用超声波和/或热的能量输入一方面抑制颗粒团聚的形成并且因此实现了在溶液中的较高颗粒浓度。此外,加速了颗粒进入弹性体-表面层。有利的是,在使用超声波时,频率为 $\geq 20\text{kHz}$ 至 $\leq 20\text{MHz}$,并且与之无关地,溶剂内的功率密度为 1W/l 至 $\leq 200\text{W/l}$ 。当在作用过程中使用热时,温度例如可以而为 $\geq 30^\circ\text{C}$ 至 $\leq 200^\circ\text{C}$,优选 $\geq 40^\circ\text{C}$ 至 $\leq 150^\circ\text{C}$ 。

[0043] 所用的碳颗粒可以在紧接其生产于表面上后没有被进一步共价功能化。这意味着,这些颗粒在其表面上没有携带通过进一步反应步骤而共价结合的其它官能团。尤其避免使用氧化剂如硝酸、过氧化氢、高锰酸钾和硫酸或这些物质的可能的混合物,用于碳颗粒的功能化。使用非共价功能化颗粒的优点是,该表面的 π -电子体系未被破坏并因此可不受限制地贡献导电性能。

[0044] 在本发明方法的另一实施方式中,这些碳颗粒选自以下组,该组包括碳纳米管、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、碳纳米角、碳纳米洋葱、富勒烯、石墨、石墨烯、碳纤维、炭黑和/或导电炭黑。这些颗粒可以除增强导电性能外还改善表面层的机械性能如弹性和冲击韧性。

[0045] 本发明意义上的碳纳米管是所有的单壁或多壁的,圆柱型、卷轴型、多卷轴型的或具有洋葱结构的碳纳米管。优选采用圆柱型、卷轴型、多卷轴型或其混合形式的多壁碳纳米管。如果所述碳纳米管具有 ≥ 5 、优选 ≥ 100 的长度外径比是有利的。

[0046] 与已经提及的、已知仅有一层连贯的或者断续的石墨烯层的卷轴型碳纳米管不同,也存在由许多石墨烯层构成的碳纳米管结构,其叠摺合并并卷绕存在。人们此时提到的是多卷轴型。DE102007044031A1描述了这种碳纳米管,参见该文献的全文。该结构相较于简单的卷轴型碳纳米管相当于如同多壁圆柱形的碳纳米管(圆柱形MWNT)的结构相较于单壁圆柱型碳纳米管(圆柱形SWNT)。

[0047] 与洋葱状结构时不同,在碳纳米管内的单独的石墨烯层或者石墨层就横截面来看显然无中断地连贯地从碳纳米管中心一直延伸到外边缘。这例如可以实现在管骨架中更好更快地插入其它材料,因为与具有简单的卷轴结构的碳纳米管(Carbon(碳)1996,34,1301-3)或者具有洋葱状结构的CNTs(Science(科学)1994,263,1744-7)相比,更多开放边缘提供作为插入物的插入区。

[0048] 该碳颗粒优选为非共价功能化的多壁碳纳米管,其直径为 $\geq 3\text{nm}$ 至 $\leq 100\text{nm}$ 。这里,该直径为纳米管的平均直径。它也可以在 $\geq 5\text{nm}$ 至 $\leq 80\text{nm}$ 的范围内,和有利地在 $\geq 6\text{nm}$ 至 $\leq 60\text{nm}$ 的范围内。纳米管的长度首先不受限制。但它例如可以在 $\geq 1\mu\text{m}$ 至 $\leq 100\mu\text{m}$ 的范围内,有利地在 $\geq 10\mu\text{m}$ 至 $\leq 30\mu\text{m}$ 的范围内。

[0049] 在本发明方法的另一实施方式中,溶剂选自以下组,该组包括甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、甘油、氢醌、丙酮、乙酸乙酯、三氯乙烯、三氯乙烷、三氯甲烷、二氯甲烷、环己酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮、苯、

甲苯、氯苯、苯乙烯、聚酯多元醇、聚醚多元醇、甲乙酮、乙二醇一丁醚、二乙二醇、上述溶剂的混合物和 / 或上述溶剂与水的混合物。

[0050] 该溶剂以特殊方式融合了形成团聚少的或没有团聚的含碳颗粒溶液并且在适当选择聚合物的同时导致弹性体表面的溶胀的能力。上述溶剂的混合物涉及这样的情况,其中该溶剂以期望的质量含量也可溶解在水中。

[0051] 包含弹性体的表面层与碳颗粒配制剂的接触尤其可以通过浸渍、涂覆、印刷、刷涂、喷涂和 / 或浇注来实现。通过浸入浸渍槽中,例如可以容易地彻底处理该物体。也可以容易地实现用于生产如此处理的聚合物膜的连续工艺。弹性体物体的印刷,例如以丝网印刷方法,可以制造弹性体物体上的导电结构如线路。

[0052] 在本发明方法的另一实施方式中,该弹性体选自以下组,该组包括聚丙烯酸酯、丙烯酸酯类橡胶、聚丙烯腈、(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)共聚物、(丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯)共聚物、聚酰胺、聚酰胺-酰亚胺、聚酯、聚醚醚酮、聚醚酯、聚乙烯、乙丙橡胶、(乙烯-四氟乙烯)共聚物、(乙烯-乙酸乙烯酯)共聚物、(乙烯-乙醇)共聚物、氟硅酮、全氟烷氧基聚合物、(天然)橡胶、(甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)共聚物、(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯)共聚物、腈类、烯烃、聚磷腈、聚丙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚氨酯、聚氯乙烯、聚氟乙烯和 / 或硅酮。

[0053] 在本发明方法的另一实施方式中,至少在步骤(D)中,该弹性体的表面层部分被掩膜遮盖。通过掩模遮盖该表面的局部区域并露出其它区域。通过这种方式,可以制造在弹性体表面上的导电结构如线路之类等。

[0054] 根据本发明所获得的弹性体表面例如可以具有从 $\geq 10^{-3}$ 欧姆厘米到 $\leq 10^8$ 欧姆厘米的表面层电阻率。所述电阻率可以根据标准 ASTM D 257 来确定。该电阻优选在 ≥ 1 欧姆厘米至 ≤ 1000000 欧姆厘米的范围内,更优选在 ≥ 10 欧姆厘米至 ≤ 100000 欧姆厘米的范围内。计算电阻率 ρ 所需要的层厚可以从样品横截面的电子显微镜照片中得到。

[0055] 本发明同样涉及可伸缩电极,其包括具有可通过本发明方法获得的包含导电碳颗粒的表面层的弹性体,其中该弹性体具有 $\geq -130^\circ\text{C}$ 至 $\leq 0^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g ,此外其中在该弹性体内应力 σ 在应变增大时没有减小。关于弹性体和合适的弹性体的实施方式,为了避免重复,参见本发明方法的说明。

[0056] 根据本发明的可伸缩电极例如可用在弹性体成型件中,其随后应通过静电粉末涂覆或电泳涂漆被上漆或者应被电镀。其它例子是具有抗静电涂层的通用电子元构件或电缆包皮。以下还要给出特别优选的用途。

[0057] 本发明电极的一个实施方式中,该表面层内的碳颗粒存在于表面下方直至 $\leq 10\mu\text{m}$ 的深度。

[0058] 在计算渗入深度时,额外的导电层未被考虑在内。如上所述,该表面层包含弹性体。该表面层内的颗粒有利地形成网络,从而出现导电性能。这些颗粒也可以在表面下最深至 $\leq 5\mu\text{m}$ 或 $\leq 1\mu\text{m}$ 地存在。根据本发明,也包含这样的物体,其包括配备有碳颗粒的弹性体表面层并且还具有其它材料。它例如可以是日用品,其至少部分具有弹性体-表面,其中,在该表面或者弹性体-表面层中加入了导电碳颗粒。

[0059] 在本发明电极的另一实施方式中,这些碳颗粒在包含其的表面层弹性体材料中以 ≥ 0.1 重量%至 ≤ 10 重量%的含量存在。该含量也可以在 ≥ 0.5 重量%至 ≤ 4 重量%或者

≥ 1 重量%至 ≤ 5 重量%的范围内。就是说,最后由此给出表面层中的碳颗粒的含量。在物体内的从此不再考虑的弹性体材料的表面层的界限由弹性体区域内的碳颗粒至此存在的最低(最内)线构成。在所给出的区域内,可超过碳颗粒的渗滤阈值,因此导电性能得以显著改善。

[0060] 在本发明电极的另一个实施方式中,电极具有 $\geq 10^{-3}$ 欧姆厘米至 $\leq 10^8$ 欧姆厘米的表面层电阻率。电阻率可以根据标准 ASTM D 257 来确定。该电阻优选在 ≥ 1 欧姆厘米至 ≤ 1000000 欧姆厘米、更优选在 ≥ 10 欧姆厘米至 ≤ 100000 欧姆厘米的范围内。

[0061] 在本发明电极的另一实施方式中,所述碳颗粒是未功能化的多壁碳纳米管,其直径为 $\geq 3\text{nm}$ 至 $\leq 100\text{nm}$ 。直径在此为纳米管平均直径。它也可在 $\geq 5\text{nm}$ 至 $\leq 80\text{nm}$ 的范围内,有利地在 $\geq 6\text{nm}$ 至 $\leq 60\text{nm}$ 的范围内。纳米管长度首先未被限制。但它例如可以在 $\geq 1\mu\text{m}$ 至 $\leq 100\mu\text{m}$ 的范围内,有利地在 $\geq 10\mu\text{m}$ 至 $\leq 30\mu\text{m}$ 的范围内。

[0062] 在本发明电极的另一个实施方式中具有包含导电碳颗粒的第一和第二表面层,其中所述第一和第二表面层彼此对置排列且通过一个弹性体层相互分隔开。由生产方法决定,第一和第二表面层与分隔的电绝缘弹性体连接成一体。通过这样的由介电材料分隔的两个导电层的布置,可以实现弹性的电容器。接着,直接在第一和/或第二表面层上设置已如上所述的额外的导电层。

[0063] 在本发明电极的又一个实施方式中,电极包括设置在包含导电碳颗粒的表面层上的额外的导电层,其中该额外的导电层在表面层伸展时先于表面层破损或开裂。

[0064] 额外的导电层例如可以是导电漆、导电膏、金属层或者导电聚合物层。金属的例子是贵金属、铜和/或锡。额外的导电层可以(但不局限于此)具有 $\geq 10\text{nm}$ 至 $\leq 50\mu\text{m}$ 的厚度或者 $\geq 20\text{nm}$ 至 $\leq 10\mu\text{m}$ 的厚度。额外的导电层的材料如此选择,使得该附加层在表面层伸展时首先破损或开裂。由此有利的是,通过破损或者开裂的层与包含碳颗粒的表面层的接触,整个体系的导电性能没有突然丧失,而是还保留一定程度导电性能。换句话说,虽然可伸缩电极的功率密度随着时间因负载而减少,但没有完全消失。当该弹性体遇到周期伸展和卸载并且在整个时间里需要导电性能时,此性能是尤其有利的。

[0065] 该额外的导电层最好包含金、银、铜、铟锡氧化物、掺氟氧化锡(IV)、掺铝氧化锌、掺铟氧化锡(IV)和/或聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)。金例如可以通过溅射来涂覆。聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)通常被称为 PEDOT 或者 PEDT 并且可以施加所述聚合物的配制剂。

[0066] 本发明的弹性体物体可以作为载体材料与包含导电碳颗粒的弹性体-表面层的复合物存在。载体材料的例子是陶瓷、金属,但也可以是其它聚合物像聚碳酸酯或聚烯烃。因此,例如可以在金属成型件上首先涂覆弹性体,随后,使弹性体-表面层具有碳颗粒和额外的导电层。

[0067] 本发明还涉及本发明电极作为机电换能器、机电促动器和/或机电传感器的用途。于是,电极内的弹性体是电活性聚合物且尤其是介电弹性体。

[0068] 根据以下的工作实施例并结合附图来进一步说明本发明,其中:

[0069] 图 1 示出具有多层结构的电极布置;

[0070] 图 2、3 和 4 示出针对不同的弹性体样品在应变下的导电性能测量;

[0071] 图 5a、5b、6a、6b、7a 和 7b 示出不同的弹性体样品的扫描电子显微镜照片;

[0072] 图 1 示意性示出具有多层结构的本发明电极布置。从弹性体工件出发,将碳颗粒比如例如碳纳米管加入弹性体的上表面层 (1) 和下表面层 (2)。这些颗粒在各层 (1,2) 中以线或点来表示。人们看到,这些颗粒具有在表面层中有限的渗入深度。在表面层 (1,2) 上分别有额外的导电层 (4,5)。所述表面层 (1,2) 通过没有颗粒的弹性体层 (3) 相互分隔。因为生产方法,该电极就表面层 (1,2) 而言总还是一体构成的并且这些表面层以材料锁合方式与没有颗粒的层 (3) 连接。所示的电极能够在尺寸适当的情况下例如用作薄膜状的电容器或者电活性聚合物 (EAP)。

[0073] 工作实施例

[0074] 该工作实施例涉及两种弹性体 E1 和 E2 的功能化。弹性体 E1 是热塑性聚氨酯 (DESMOPAN® 3380A, Bayer MaterialScience AG (拜耳材料科学股份公司)),具有根据 ISO 868 的 80 的肖氏硬度 ShoreA 和 -35°C 的玻璃化转变温度 T_g 。弹性体 E2 是聚氨酯,其由通过用二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (Desmodur® 44MFlakes, Bayer MaterialScience AG (拜耳材料科学股份公司)) 预先加长 P0 基聚醚多元醇 (Acclaim® 6300, Bayer MaterialScience AG (拜耳材料科学股份公司)) 所获得的预聚物来生产,该预聚物随后与聚四亚甲基醚二醇 ($M = 2000\text{g/mol}$) 交联。弹性体 E2 的玻璃化转变温度 T_g 为 -65°C 。

[0075] 实施例中提及的碳颗粒是呈多壁碳纳米管形式的拜耳材料科学股份公司的碳纳米管 (CNT),其商品名为 BAYTUBES® C150P。其它类型的碳颗粒是呈导电炭黑形式的炭黑 (Ketjenblack 600)。

[0076] 作为涂覆剂使用的 PEDOT 是 HCStarck 公司的聚 (3,4-亚乙基二氧基噻吩),其商品名是 Clevios P®。它以在去离子水中 0.3 重量%的配制剂形式存在。

[0077] 浸渍溶液通过用超声波喷枪超声波处理在溶剂中的给定量的碳颗粒来产生并且立即使用。这里,超声波频率为 20kHz,功率密度为 300W/kg。

[0078] 为了将弹性体表面功能化,样品被完全浸入浸渍配制剂中并且借助超声波在超声浴中处理给定时间。在取出之后,该表面用丙酮短暂冲洗,在室温下完全干燥,随后用肥皂水溶液擦洗干净。

[0079] 任选的这样 CNT 功能化弹性体的涂覆在第二步骤中通过金的气化沉积 (Cressington 公司的 Sputter Coater 108auto 型装置) 或者通过在所述的含 PEDOT 溶液中浸渍 20 秒来进行。施加的金层是不透明的并且有金属光泽。因此,取超过 10nm 的层厚。

[0080] 在经过如此处理的弹性体上,根据标准 ASTM D 257 测量表面电阻和体积电阻。此外,测量表面电阻随机应变的变化。为此,从弹性体中冲压出矩形棒以进行类似于 DIN53504 的拉伸试验,并且夹子配备有对于拉伸试验机电绝缘的且对于样品导电的触点。利用 Keithley 公司的常规的万用表,型号 2400,在缓慢进行的拉伸试验 (拉伸速度 1 毫米/分钟) 中连续测量样品的电阻并且在第二步中力-变形曲线与电阻测量值在每次测量的时间标识上同步。

[0081] 试验条件和所获得的结果在以下表中列出。

[0082]

弹性体	样品	填料	C[重量%]	溶剂	作用时间[分钟]
E1	a	-	0	丙酮	60
E1	b	CNT	0.05	丙酮	30
E1	c	炭黑	0.05	丙酮	10
E1	d	CNT/炭黑	0.05/0.05	丙酮	10
E1	e	CNT	0.5	丙酮	10
E2	a	-	0	丙酮	10
E2	b	CNT	0.05	丙酮	3
E2	c	炭黑	0.05	丙酮	3
E2	d	CNT/炭黑	0.025/0.025	丙酮	3

[0083]

弹性体	样品	体积电阻 [欧姆厘米]	表面电阻 R [欧姆每平方]	电阻率 ρ [欧姆厘米]*
E1	a	4.0×10^{12}	7.3×10^{14}	2.2×10^{10}
E1	b	4.2×10^8	7.7×10^5	2.3×10^1
E1	c	2.6×10^8	1.7×10^6	5.1×10^1
E1	d	2.8×10^8	1.3×10^6	3.9×10^1
E1	e	2.9×10^8	3.9×10^5	1.2×10^1
E2	a	1.9×10^{11}	8.0×10^{13}	2.4×10^9
E2	b	3.6×10^9	7.6×10^6	2.3×10^2
E2	c	5.7×10^8	4.2×10^5	1.3×10^1
E2	d	3.5×10^8	3.6×10^5	1.1×10^1

[0084] *:表面层的电阻率,根据 $\rho = Rxd$ 来计算,其中层厚 $d = 0.3 \mu m$

[0085] 试验结果如图 2、3 和 4 所示。

[0086] 图 2 显示了弹性体 E1e 的不同变型方案的力 F(左边 y 轴)或样品拉伸试棒的电阻 R(右边 y 轴)与应变 D(x 轴)的依赖性。测量曲线 100 和 110 涉及变形过程中的力。曲线 100 是近似覆盖延伸的两条曲线的叠加。其中一条曲线涉及没有其它涂层的弹性体 E1e 样品,另一曲线涉及具有金层的弹性体 E1e 样品。在大约 275%应变情况下,涂有金的样品 E1e 的测量中断,如可以从在此应变之上的曲线 100 变细所看到。从该曲线走向中得知附加金层对弹性体的机械性能没有影响。测量曲线 110 涉及具有额外的 PEDOT 层的弹性体 E1e 样品。

[0087] 曲线 120、130 和 140 表示弹性体 E1e 的不同样品的电阻 R 与变形 D 的曲线。曲线 120 涉及涂覆有金的样品。在这里,在大约 275%应变下测量也中断。曲线 130 涉及没有其它涂层的弹性体 E1e。最后,曲线 140 涉及涂覆有 PEDOT 的弹性体 E1e 样品。能清楚看到,弹性体 E1e 具有在变形下未消失的导电性能,该导电性能可以利用附加导电表面层在一定变形范围内明显进一步得到改善。

[0088] 图 3 再次在测量曲线 210 中显示弹性体 E1e 与力 F(左边 y 轴)的关系。粗略估计表明电阻在大约 230%的测量应变范围内增大了约 10 的二次方。

[0089] 图 4 涉及未被处理的、未用碳颗粒功能化的弹性体 E1 的样品,其也未浸泡在丙酮内(就像 E1a 样品时那样)。该图显示了在测量曲线 310 中两面溅射有金的弹性体 E1 样品的应变 D(x 轴)与力 F(左 y 轴)的关系和在测量曲线 300 中的电阻 R(右 y 轴)的关系。在弹性体内未加入 CNT 层的情况下,溅射有金的样品的导电性在变形时已经在小变形下丧失。

[0090] 图 5a、5b、6a、6b、7a 和 7b 显示本发明的不同样品的扫描电子显微镜(REM)照片。它们是用 FEI 公司的 ESEM Quanta 400 型扫描电子显微镜制作的。

[0091] 图 5a 显示弹性体 E2b 样品的表面的 REM 照片。图 5b 显示该样品的放大照片。图 6a 显示弹性体 E2c 样品的表面的 REM 照片,图 6b 显示该样品的放大照片。图 7a 相应显示弹性体 E2d 样品的表面的 REM 照片,图 7b 显示该样品的放大 REM 照片。

[0092] 在 REM 照片中能看到,颗粒即碳纳米管和 / 或炭黑颗粒包埋在聚合物基质中并且封闭在其中。该表面显示出最多一个由于颗粒造成的浮凸结构。松开的纳米管端只是偶然突出于聚合物基材之外。就是说,这些颗粒总体上牢固也埋入聚合物表面中。

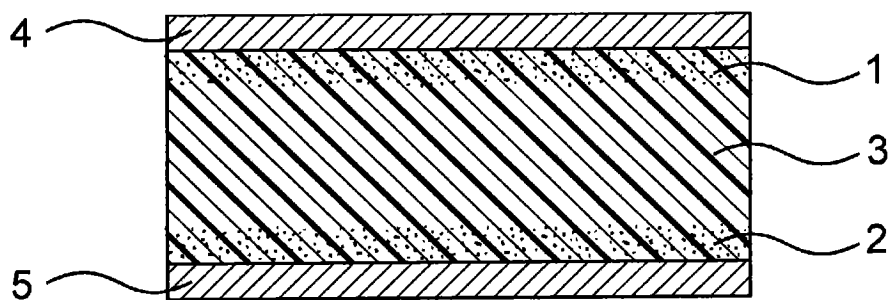


图 1

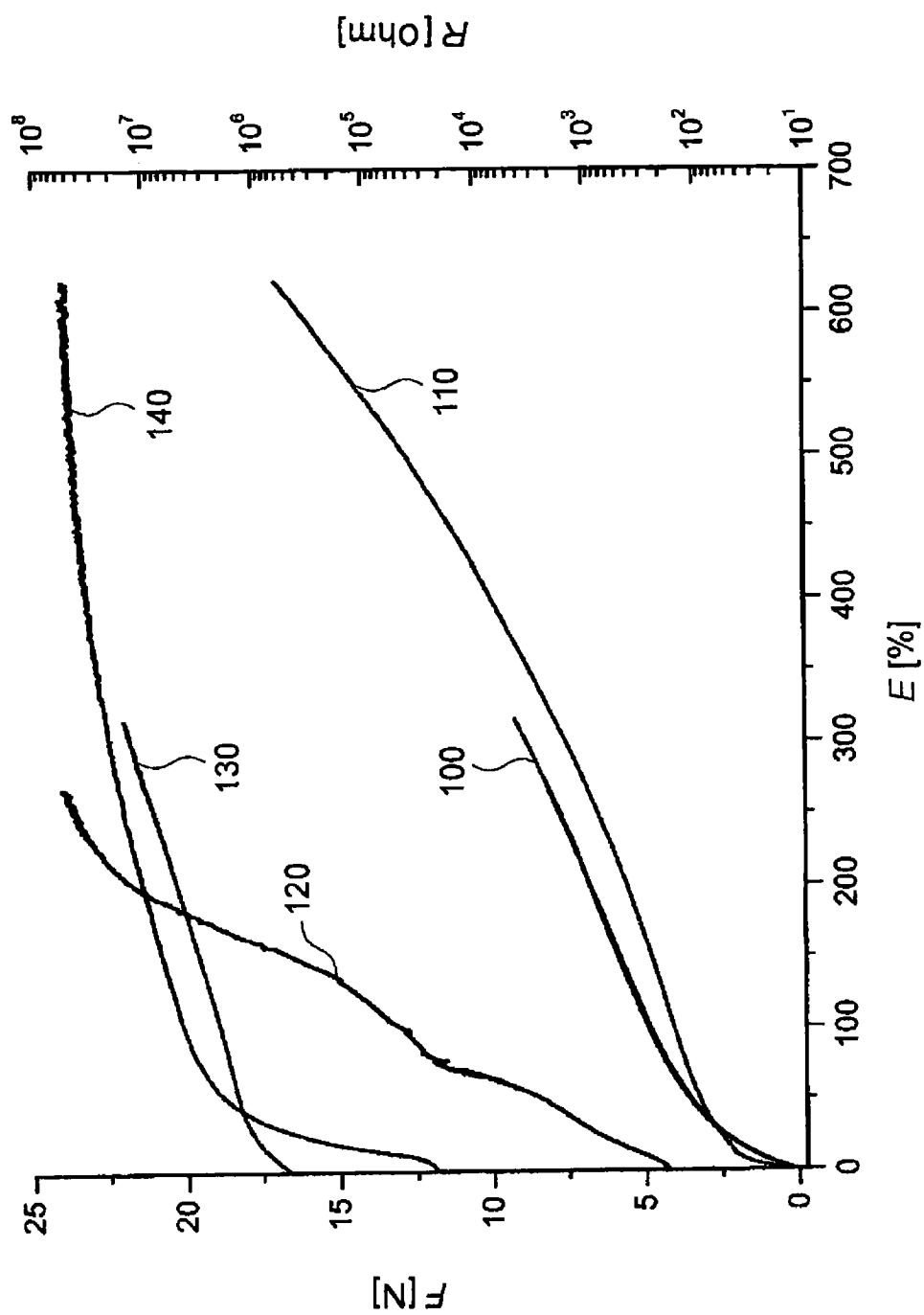


图 2

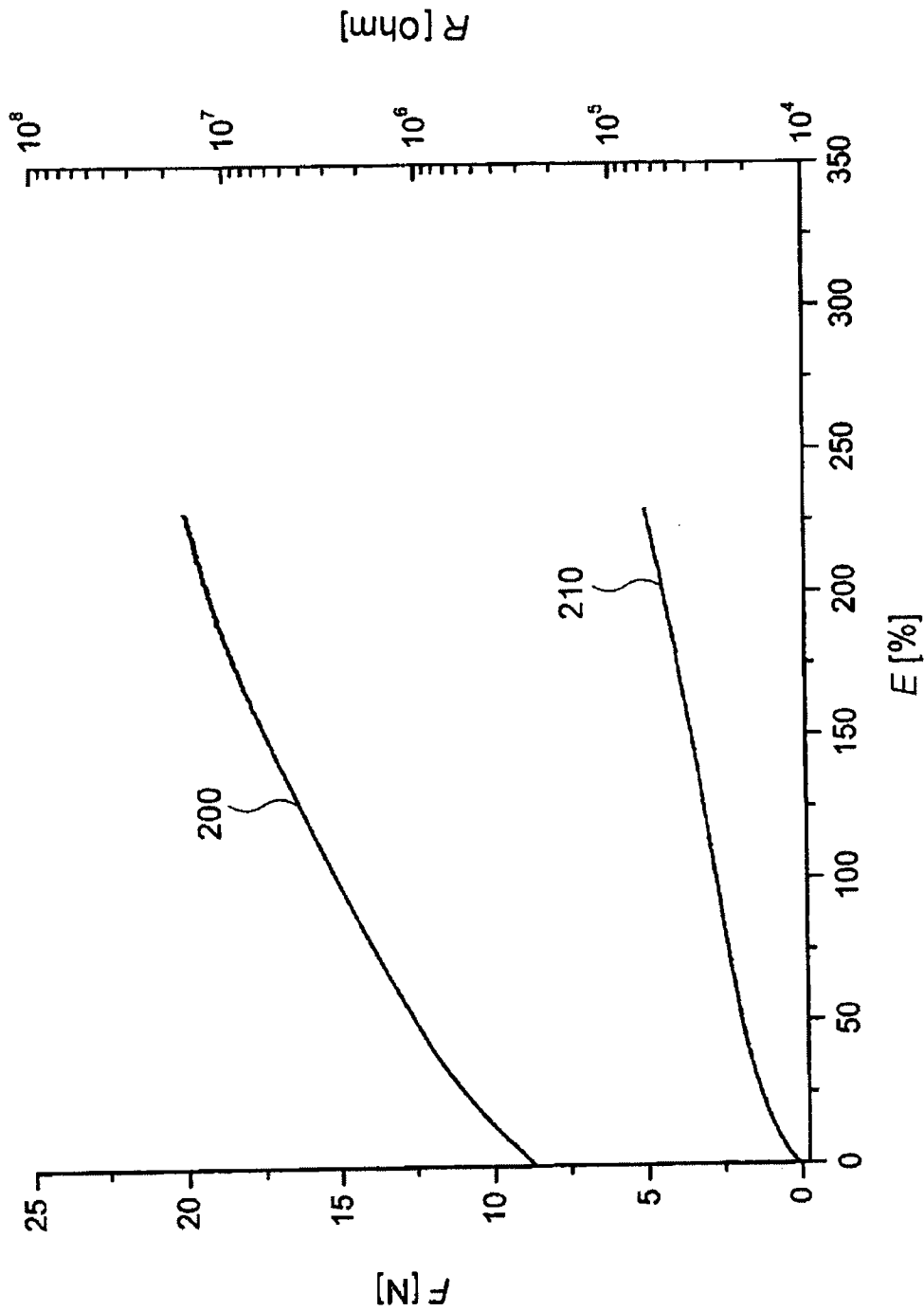


图 3

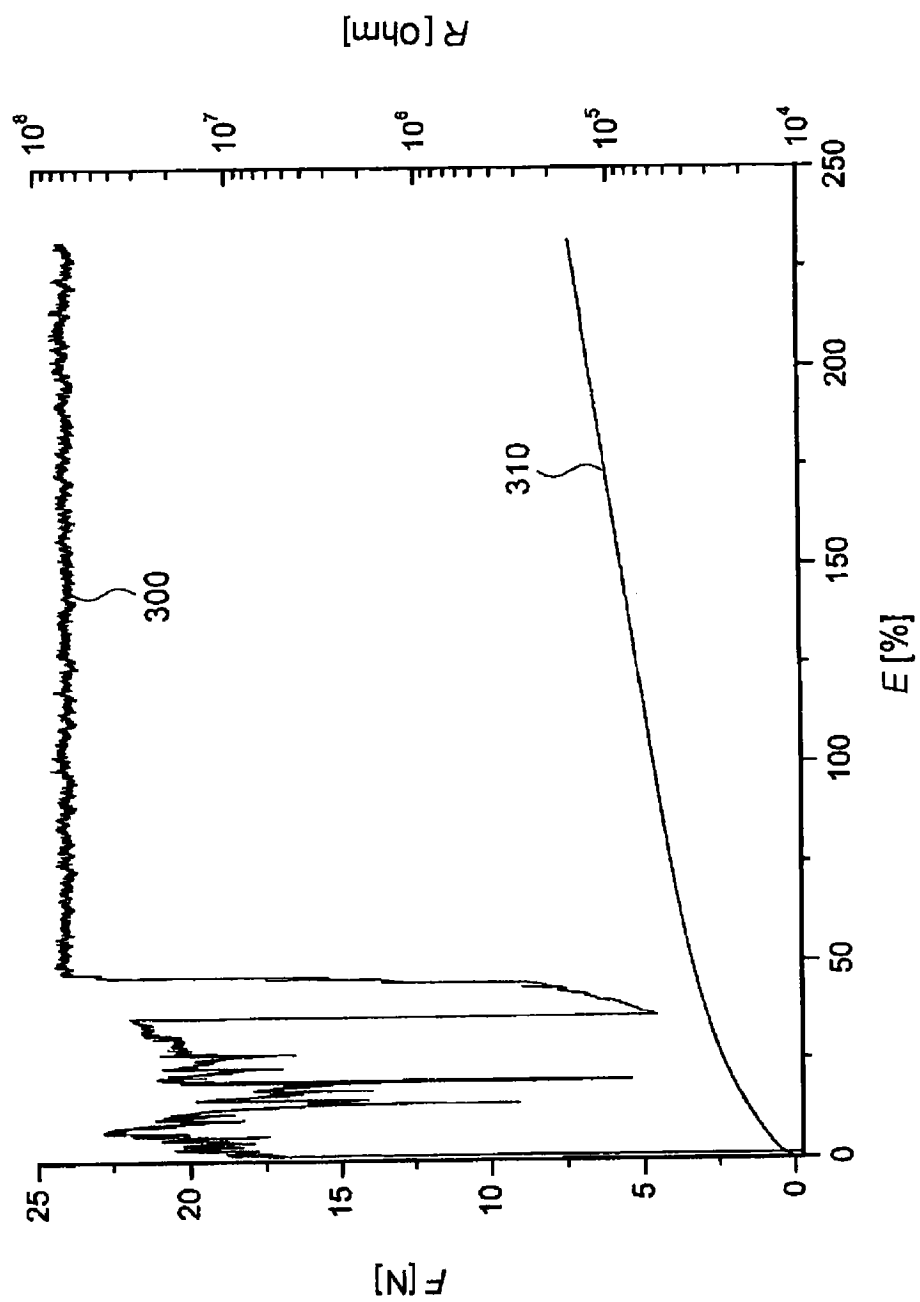


图 4

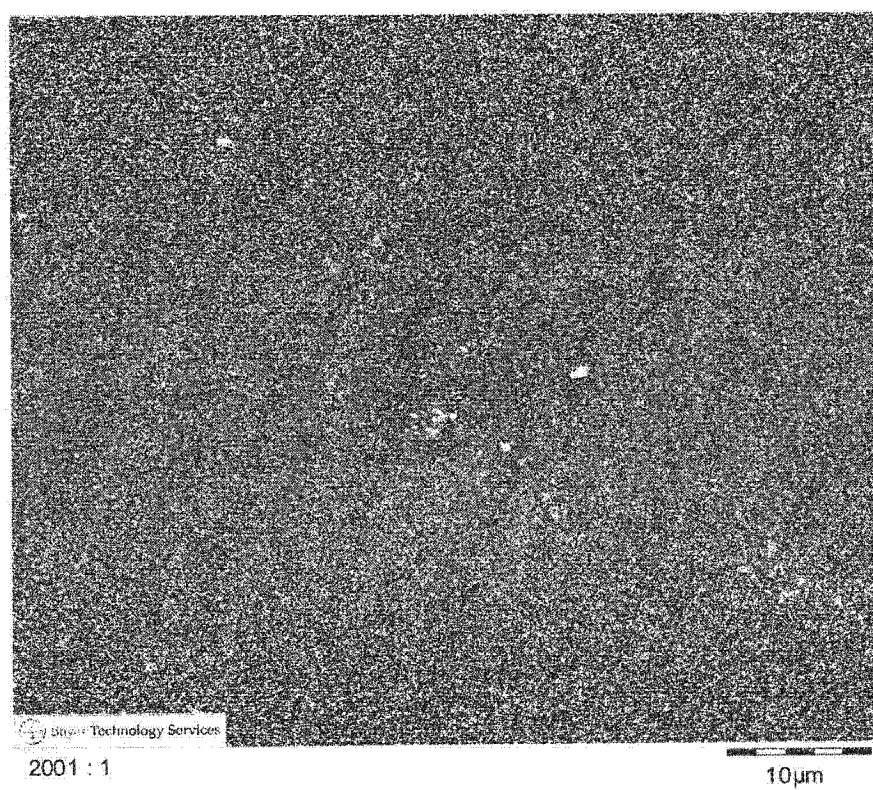


图 5a

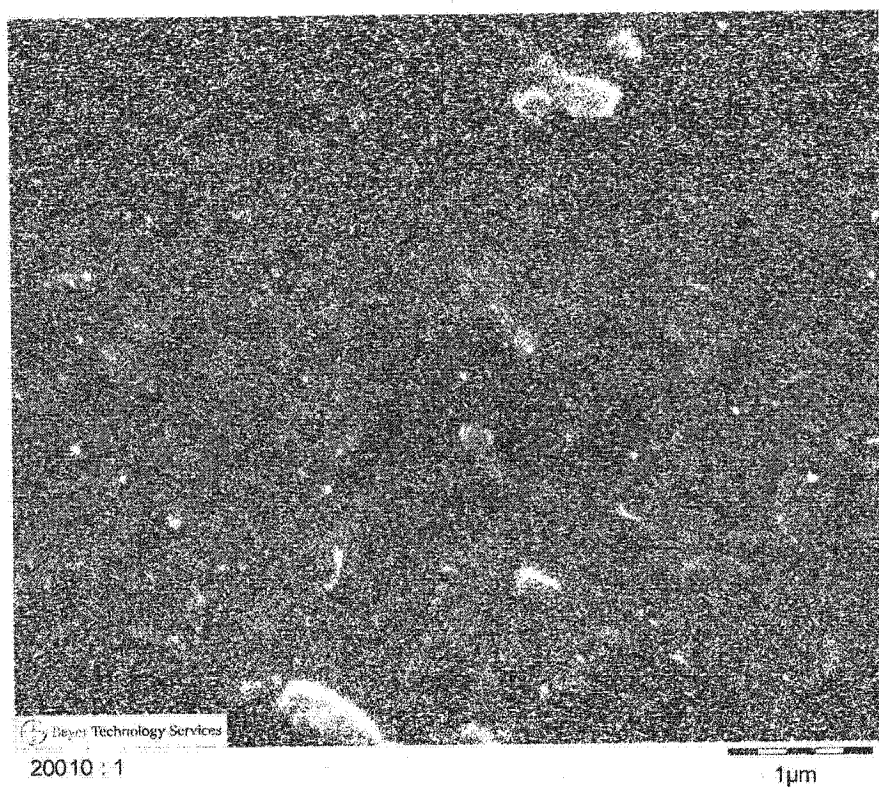


图 5b

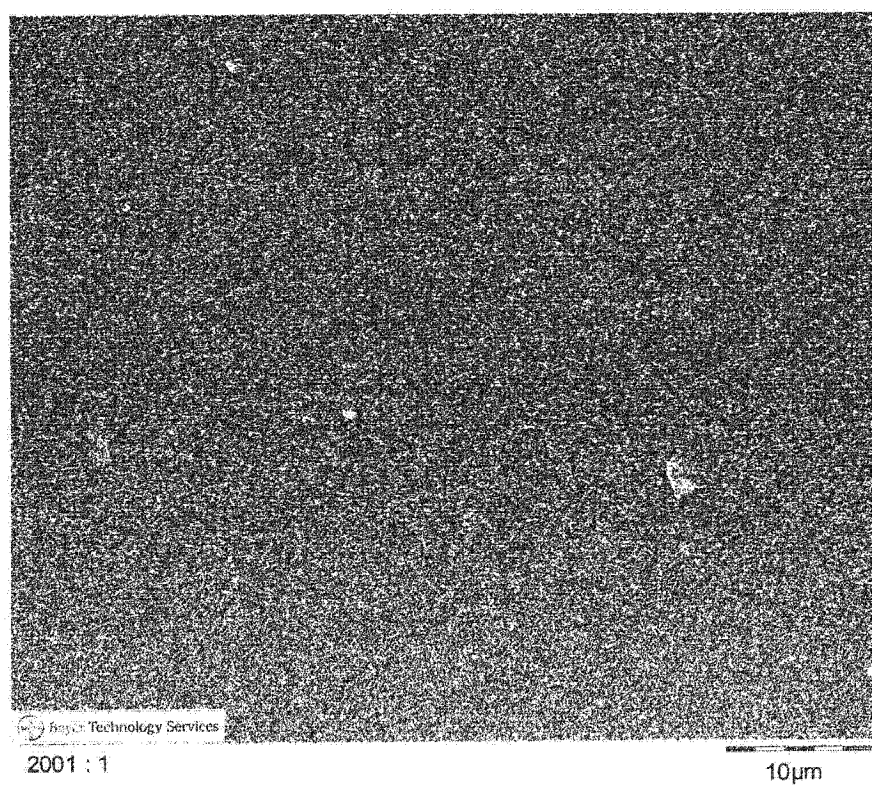


图 6a

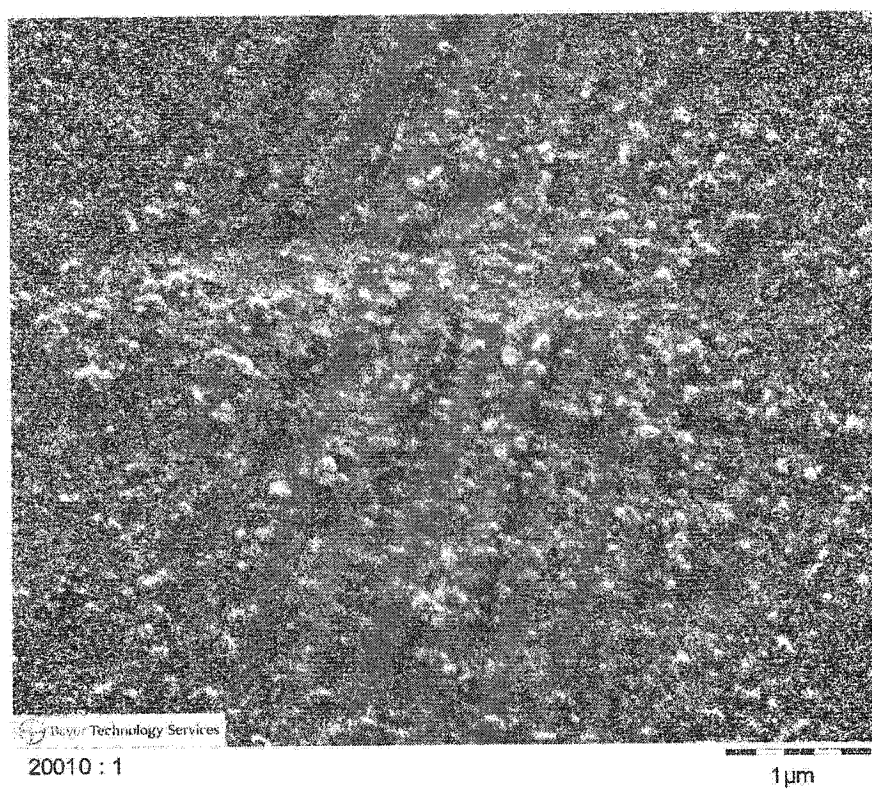


图 6b

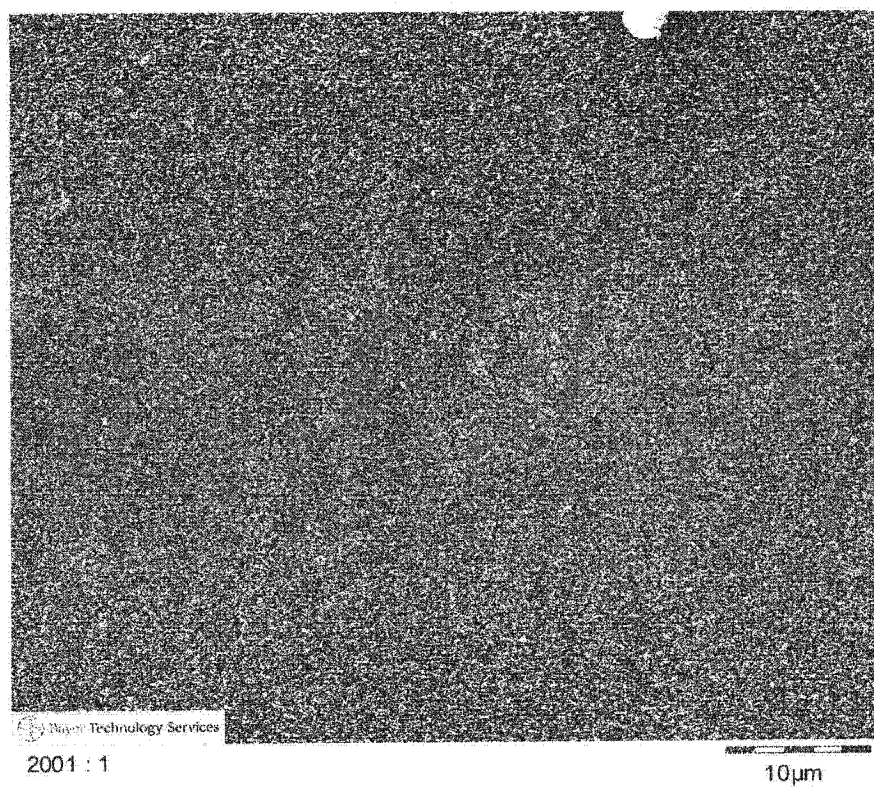


图 7a

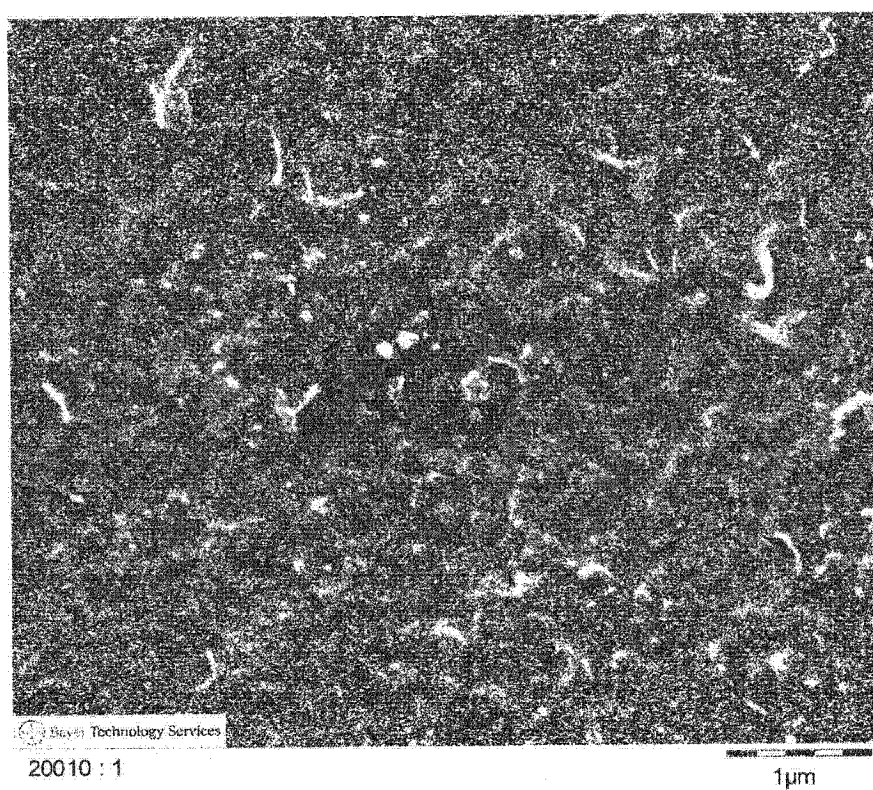


图 7b