



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110358309 B

(45)授权公告日 2020.09.11

(21)申请号 201810338081.4

C08K 5/17(2006.01)

(22)申请日 2018.04.11

C08G 77/392(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110358309 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2019.10.22

CN 103214707 A,2013.07.24

CN 105131218 A,2015.12.09

(73)专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

Frederikke B. Madsen et al..The

Current State of Silicone-Based Dielectric Elastomer Transducers.

(72)发明人 田明 刘美玉 宁南英 张立群 孙海斌

《Macromolecular Rapid Communications》.2016,第37卷(第5期),第378-413页.

(74)专利代理机构 北京知舟专利事务所(普通合伙) 11550

代理人 周媛

Gen LinWang et al..Preparation of  $\pi$ -conjugated truxene/silicone dielectric elastomers with large actuated strain at low electric field.《Materials Letters》.2016,第169卷第157-159页.

(51)Int.Cl.

C08L 83/08(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08K 5/14(2006.01)

审查员 欧阳检

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种硅胶/碳纳米管介电弹性体复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种硅胶/碳纳米管介电弹性体复合材料及其制备方法,属于介电弹性体复合材料。所述复合材料由以下原料制备得到:羧基接枝改性硅橡胶100重量份、多苯环化合物0.5~5重量份、阵列碳纳米管0.5~5重量份、交联剂0.1~1重量份和催化剂0.1~1重量份,其中羧基接枝改性硅橡胶是通过在硅橡胶上接枝含羧基的有机小分子而得到。本发明能够在低填充量下大幅度提高复合材料的介电常数,同时没有显著提高其弹性模量和介电损耗。

1. 一种硅胶/碳纳米管介电弹性体复合材料,其特征在於所述复合材料是由包括以下组分的原料制备得到,以重量份数计:

羧基接枝改性硅橡胶	100 份;
多苯环化合物	0.5~5 份;
阵列碳纳米管	0.5~5 份;
催化剂	0.1~1 份;
交联剂	0.1~1 份;

其中,所述羧基接枝改性硅橡胶是通过在硅橡胶上接枝极性有机小分子而得到,硅橡胶的乙烯基含量为0.5%~5%;

所述多苯环化合物为5,5,10,10,15,15-六乙基-2,7,12-三氨基-三聚茛。

2. 根据权利要求1所述的硅胶/碳纳米管介电弹性体复合材料,其特征在於所述复合材料是由包括以下组分的原料制备得到,以重量份数计:

羧基接枝改性硅橡胶	100 份;
多苯环化合物	0.5~3 份;
阵列碳纳米管	0.5~2 份;
催化剂	0.1~0.5 份;
交联剂	0.1~0.5 份。

3. 根据权利要求1所述的介电弹性体复合材料,其特征在於:

所述硅橡胶为甲基乙烯基硅橡胶、甲基乙烯基苯基硅橡胶、甲基乙烯基三氟丙基硅橡胶中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的介电弹性体复合材料,其特征在於:

所述极性有机小分子选自巯基丙酸或巯基乙酸。

5. 根据权利要求1所述的介电弹性体复合材料,其特征在於:

所述羧基接枝改性硅橡胶的羧基接枝率为0.5%~5%。

6. 根据权利要求1所述的介电弹性体复合材料,其特征在於:

所述阵列碳纳米管长度为50~100 $\mu\text{m}$ ,管径为6~8nm。

7. 根据权利要求1所述的介电弹性体复合材料,其特征在於:

所述催化剂选自N,N'-二环己基碳酰亚胺、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐中的至少一种。

8. 一种根据权利要求1~7之任一项所述的硅胶/碳纳米管介电弹性体复合材料的制备方法,其特征在於包括以下步骤:

步骤1、将羧基接枝改性硅橡胶溶于溶剂中,通过搅拌形成均匀的硅胶溶液a;

步骤2、将多苯环化合物加入到溶液a中,加入催化剂,加热到30~65 $^{\circ}\text{C}$ ,反应3~8h,发生缩合反应,经过干燥、纯化得接枝多苯环化合物的改性硅胶b;

步骤3、将硅胶b塑炼,加入所述阵列碳纳米管和交联剂,混炼均匀后硫化,得到所述硅胶/碳纳米管介电弹性体复合材料。

9.根据权利要求8所述的硅胶/碳纳米管介电弹性体复合材料的制备方法,其特征在于:

步骤3中,混炼均匀后出片停放7~9h再进行硫化,硫化温度为150~180℃,硫化时间为1~2min。

## 一种硅胶/碳纳米管介电弹性体复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于介电材料领域,进一步的,涉及一种硅胶/碳纳米管介电弹性体复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 介电弹性体(dielectric elastomer, DE)为电活性聚合物。对DE施加外界电场时,由于Maxwell应力的作用,DE会产生平面方向的扩张和厚度方向的压缩,将电能转换为机械能;当撤去外加电场时,DE又能恢复到原始的形状和体积。DE具有电致形变大、响应时间快、介电损耗小、弹性能量密度高、转换效率高等优点,被广泛应用于人工肌肉、假肢器官、微型航空器、传感器(如盲人触摸屏)、平面扩音器等领域。但是大多数介电弹性体材料室温不结晶,极性小,介电常数较低,往往导致需要非常高的驱动电压才能达到实际应用的应变要求,严重阻碍了介电弹性体的应用,因此如何提高介电弹性体的介电常数成为该研究领域的一大挑战。

[0003] 中国专利申请“介电弹性体材料及其制备方法”(专利申请号200810064238.5)提出了采用弛豫型铁电陶瓷材料和硅橡胶溶液混合制成介电弹性体,其介电常数可以达到80-360。美国宾州大学通过溶液法向聚二氟乙烯-聚三氟乙烯(PVDF-TrFE)中添加铌镁酸铅(PMN)陶瓷粉末,当添加的陶瓷粉末的体积分数为50%时,复合材料的介电常数可以提升到200,但是陶瓷粉末和橡胶基体之间的相容性差,大量陶瓷粉末的加入使得复合材料的脆性增大,模量明显提升,降低了材料的韧性,需要施加很高的驱动电压才能够获得大的电致形变,限制了复合材料的应用。

[0004] 中国专利申请“含有碳纳米管的高介电复合材料及其制备方法”(专利申请号:03104776.9)提出了采用碳纳米管CNT、钛酸钡BaTiO<sub>3</sub>和有机聚偏氟乙烯(PVDF)制成的复合材料,其介电常数可以高达450。但是由于介电常数的提高主要是依赖于BaTiO<sub>3</sub>,然而大量BaTiO<sub>3</sub>的填充,导致填料分散困难。而普通CNTs具有高度缠结、难分散的缺点,只能以聚集态型杂乱无章的分散于聚合物中,对提高介电性能不利。为了解决碳管在聚合物中的分散问题,通常对碳管进行表面化学改性和表面包覆有机层。专利“一种碳纳米管/聚合物高介电常数复合薄膜的制备方法”(专利申请号:200810018851.3)先对碳纳米管进行酸化、胺化或者等离子表面改性处理,然后利用溶液浇铸法制备碳纳米管/聚合物复合薄膜。专利高介电性能聚芳醚酮/聚苯胺-碳纳米管复合材料及其制备方法(专利申请号:201110233290.0)采用聚苯胺包覆的碳纳米管提高其在聚芳醚酮中的分散性。这些方法可以使碳纳米管在聚合物中获得良好的分散,但也对碳管本身的完整结构造成一定破坏,要么影响碳管的介电性能,要么弱化界面极化效应,因此需要较高的碳管添加量才能获得高的介电常数。

### 发明内容

[0005] 本发明的思想和创新点体现在:首先在硅胶上引入多苯环结构,产生界面极化,增

加改性硅胶的介电常数;其次采用一维取向的阵列碳纳米管,通过双辊开炼机剪切在橡胶中形成良好的分散,并且通过与苯环间的 $\pi$ - $\pi$ 堆积效应,进一步增加其均匀分散性,从而进一步提高复合材料的介电常数。

[0006] 本发明的目的之一是提供一种硅胶/碳纳米管介电弹性体复合材料,由包括以下组分的原料制备得到,以重量份数计:

	羧基接枝改性硅橡胶	100 份;
	多苯环化合物	0.5~5 份; 优选 0.5~3 份;
[0007]	阵列碳纳米管	0.5~5 份; 优选 0.5~2 份;
	催化剂	0.1~1 份; 优选 0.1~0.5 份;
	交联剂	0.1~1 份; 优选 0.1~0.5 份。

[0008] 其中,所述羧基接枝改性硅橡胶是通过在硅橡胶上接枝带有羧基极性官能团的有机小分子而得到,优选所述羧基接枝改性硅橡胶的羧基接枝率为0.5%~5%。

[0009] 所述硅橡胶的乙烯基含量为0.5%~5%,硅橡胶优选自甲基乙烯基硅橡胶、甲基乙烯基苯基硅橡胶、甲基乙烯基三氟丙基硅橡胶中的至少一种。

[0010] 所述极性有机小分子优选巯基丙酸、巯基乙酸中的至少一种。

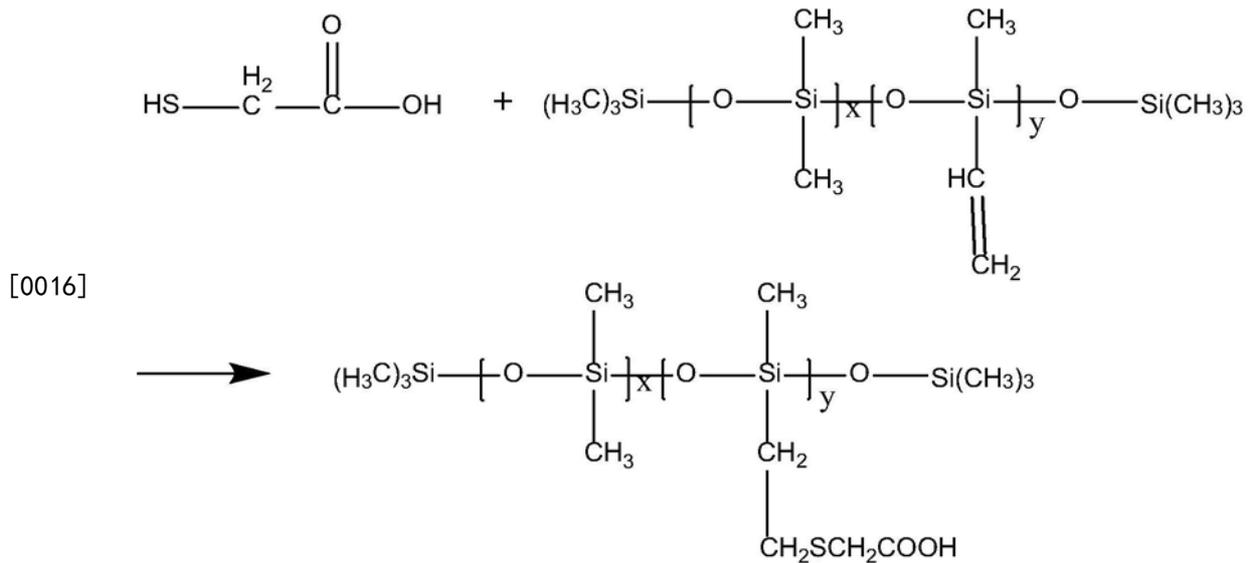
[0011] 所述羧基接枝改性硅橡胶可采用现有技术中的方法制备得到,优选可利用点击化学(一种提高弹性体介电性能的方法,专利申请号201510462798.6),在紫外灯光照的条件下在橡胶侧基上接枝极性有机小分子。

[0012] 具体采用以下步骤制备:

[0013] 取硅橡胶100份、光引发剂1~3份、极性有机小分子300~500份,将硅橡胶溶于溶剂中,向硅橡胶溶液中加入极性有机小分子,通氮气3~5分钟后加入光引发剂,在功率为100~500W紫外灯下光照2min~2h,得到所述羧基接枝改性硅橡胶。

[0014] 所述光引发剂选自本领域常用的光引发剂,优选苯偶酰衍生物(如:安息香二甲醚,DMPA)、二烷氧基苯乙酮、苯偶姻(Benzoin)及其衍生物等。

[0015] 以巯基乙酸为例,硅胶接枝极性小分子的反应式如下:



[0017] 所述阵列碳纳米管长度为50~100 $\mu\text{m}$ ,管径为6~8nm,优选长度为70~90 $\mu\text{m}$ ,管径为6~7nm。

[0018] 与普通碳管相比,阵列碳纳米管具有一维取向排列的特点,通过开炼机剪切,碳纳米管束的阵列结构被破坏,分离出的单根碳纳米管均匀分散在聚合物基体中,得到分散良好的碳纳米管复合材料。

[0019] 所述多苯环化合物为具有多苯环结构的化合物,优选5,5,10,10,15,15-六乙基-2,7,12-三氨基-三聚茛(化合物A),可采用现有技术中的方法制备得到(Lin T C,Tsai B K,Huang T Y,et al.Synthesis and two-photon absorption properties of truxene-cored chromophores with functionalized pyrazine units fused as the end-groups [J].Dyes&Pigments,2015,120(28):99-111.)。

[0020] 所述催化剂选自本领域常用的催化剂,优选N,N'-二环己基碳酰亚胺(DCC)、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC)中的至少一种。

[0021] 所述交联剂选自本领域常用的过氧化物交联剂,优选过氧化二苯甲酰(BPO)、过氧化二异丙苯(DCP)或2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(双2,5)中的至少一种。

[0022] 本发明的目的之二是提供一种硅胶/碳纳米管介电弹性体复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0023] 步骤1、将羧基接枝改性硅橡胶溶于溶剂中,通过搅拌形成均匀的硅胶溶液a;

[0024] 步骤2、将多苯环化合物加入到溶液a中,加入催化剂,加热到30~65 $^{\circ}\text{C}$ ,反应3h~8h,发生缩合反应,经干燥、纯化后得到接枝多苯环化合物的改性硅胶b;

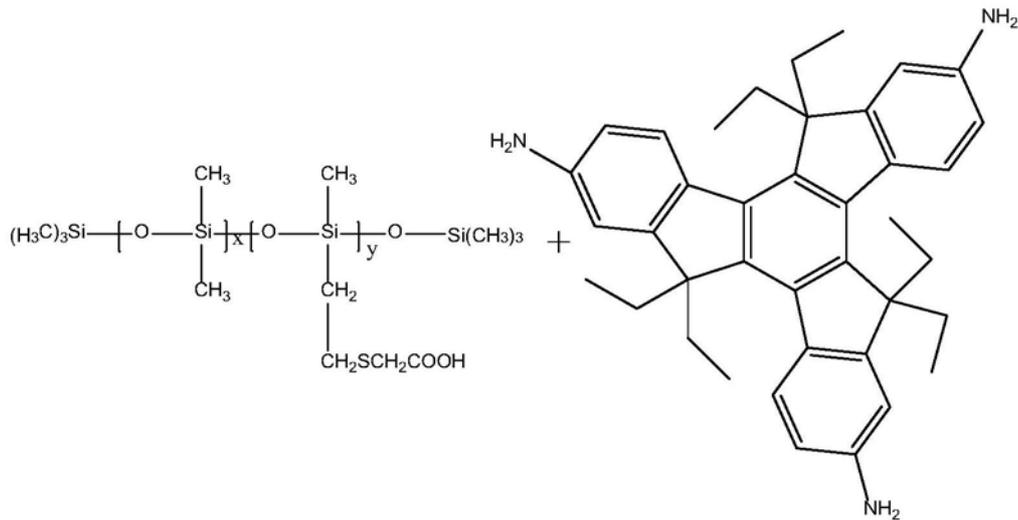
[0025] 步骤3、将硅胶b塑炼,加入所述阵列碳纳米管和交联剂,混炼均匀后硫化,得到所述硅胶/碳纳米管介电弹性体复合材料。

[0026] 优选的,步骤3具体步骤如下:在室温下,将硅胶b在双辊开炼机上塑炼,加入阵列碳纳米管和交联剂,混炼均匀后出片停放7~9h,根据预先测定的硫化温度(150 $^{\circ}\text{C}$ ~180 $^{\circ}\text{C}$ )和硫化时间(1~2min)在平板硫化机上进行硫化,得到低含量碳纳米管的硅胶/碳纳米管介电弹性体复合材料。

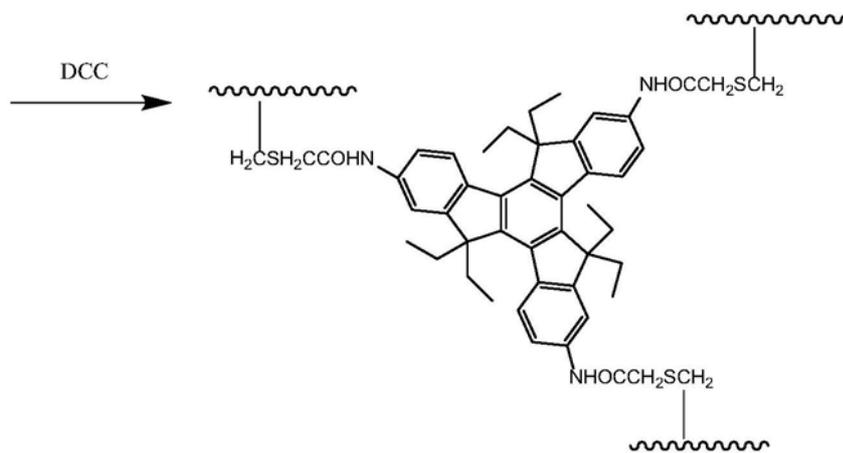
[0027] 所述溶剂优选四氢呋喃、苯、甲苯、氯仿、乙酸乙酯等溶解度参数值相近的溶剂,其用量均为常规用量,或根据实际情况的要求进行调整。优选的所述溶剂的用量以100重量份

羧基接枝改性硅橡胶为计,溶剂200~500份。

[0028] 羧基接枝改性硅橡胶与化合物A的反应式如下所示:



[0029]



[0030] 相较于传统的弹性体与碳管直接进行共混而言,本发明在硅橡胶弹性体上引入多苯环结构化合物,由于具有大 $\pi$ 键电子共轭效应,电子可以在大 $\pi$ 键上游离,而硅胶具有绝缘性,那在多苯环化合物与硅胶之间就形成界面极化,之后加入阵列碳纳米管,通过碳管的六元环与苯环产生的 $\pi$ - $\pi$ 堆砌效应增加碳管分散的均匀性,从而可以提高复合材料介电常数。

[0031] 本发明能够获得良好分散的复合材料,在低填充量下大幅度提高复合材料的介电常数,同时没有显著提高其弹性模量和介电损耗。

### 具体实施方式

[0032] 下边结合实施例,对本发明做进一步详细说明。

[0033] 本发明实施例中所用原料均为市售。

[0034] 相关性测试说明:

[0035] 硅胶/碳纳米管介电弹性体复合材料的介电性能测定方法,包括以下步骤:选取厚度为1mm,直径为2cm的介电弹性体电极试片,用丙酮清洗表面;采用Novocontrol宽频介电阻抗谱仪,在室温下,按照硫化橡胶的介电常数及介电损耗角正切的参考标准GB/T 1693-2007,测试 $10^{-1}$ - $10^7$ Hz的频率范围内的介电常数与介电损耗。测试结果见表1。

[0036] 在室温条件下,使用深圳SANS公司的拉力机(CMT4104)以50mm/min的拉伸速率对复合材料样条进行拉伸试验,测量弹性模量及断裂伸长率。其中复合材料膜片被裁减成测试区为20mm\*4mm的哑铃型样条,膜厚0.5mm左右,将应变前5%对应的应变数据进行线性拟合得到弹性模量。参照GB/T528-2009标准测试橡胶复合材料的模量和断裂伸长率。相关测试数据见表1。

[0037] 实施例1:

[0038] (1) 称取100重量份乙烯基含量为5%的甲基乙烯基硅橡胶放入在锥形瓶中,并加入500份四氢呋喃(THF)作为溶剂;待硅橡胶充分溶解后加入400份巯基乙酸,待巯基乙酸充分溶解后通氮气4min后加入光引发剂(安息香二甲醚)3份,之后将锥形瓶置于紫外灯下(功率为100W)光照8min,将反应后的硅胶溶液用去离子水进行絮胶;随后将絮出的硅胶再次溶于500份四氢呋喃中,反复进行三次,尽量将接枝改性硅胶中的巯基乙酸等小分子去除干净;之后将得到的硅胶在50℃下在真空干燥箱中干燥72h,得到较为纯净的羧基接枝率为4.5%左右的甲基乙烯基硅橡胶。

[0039] (2) 将4份三聚茛加入到无水四氢呋喃中,搅拌成悬浮液后在冰浴的条件下缓慢加入14份浓度为2.4M n-BuLi的正己烷溶液,在室温下反应30min后,将13份溴乙烷滴加到上述体系,室温下反应4h后,再滴加14份浓度为2.4M n-BuLi的正己烷溶液,而后再滴加13份溴乙烷到上述溶液中,滴加完毕后室温反应8h以上,把反应液倒入水中用二氯甲烷萃取后,用无水硫酸钠干燥除溶剂,粗产品通过硅胶色谱柱纯化,得到5,5,10,10,15,15-六乙基-三聚茛(化合物B);向化合物B的1,2-二氯乙烷溶液中加入0.2份浓硝酸,将所得混合溶液在冰水浴中搅拌20min,此时溶液变为浅棕色,将反应混合物倒入冰水混合物中,并用NaOH调pH至中性,然后用乙酸乙酯萃取,无水硫酸钠干燥,真空除去溶剂,粗产品通过硅胶色谱柱纯化,得到5,5,10,10,15,15-六乙基-2,7,12-三硝基-三聚茛(化合物C);将2份的化合物C与4份氯化锡二水合物在乙酸乙酯中混合,搅拌混合液并加热回流8h,用在冰浴中用饱和碳酸氢钠淬灭,过滤后用乙酸乙酯萃取,并用无水硫酸钠干燥,真空除去溶剂,粗产品通过硅胶色谱柱纯化,得到化合物A。

[0040] (3) 将100重量份羧基接枝率为4.5%的甲基乙烯基硅橡胶溶于500份四氢呋喃溶液中,向其中加入0.5份化合物A,加入0.5份DCC催化剂,并在50℃下搅拌反应3h,用无水硫酸钠干燥,真空除去溶剂,粗产品通过硅胶色谱柱纯化得到接枝化合物A的硅胶。

[0041] (4) 在室温下,将接枝化合物A的硅胶在双辊开炼机上塑炼,逐渐加入0.5份长度为70μm左右、管径为6nm左右的阵列碳纳米管和0.5份DCP交联剂,混炼均匀后出片停放7h,在平板硫化机上进行硫化,硫化温度为160℃,硫化时间为1min,得到低含量碳纳米管的硅胶介电弹性体复合材料。

[0042] 进行相关测试,测试结果见表1。

[0043] 实施例2:

[0044] 制备方法及测试方法同实施例1,但与实施例1不同的是:步骤(3)中加入1份化合物A,加热回流4h。测试结果见表1。

[0045] 实施例3:

[0046] 制备方法及测试方法同实施例1,但与实施例1不同的是:步骤(3)中加入2份化合物A,加热回流6h。测试结果见表1。

[0047] 实施例4:

[0048] 制备方法及测试方法同实施例3,但与实施例3不同的是:步骤(4)中加入1份碳纳米管。测试结果见表1。

[0049] 实施例5:

[0050] 制备方法及测试方法同实施例3,但与实施例3不同的是:步骤(4)中加入2份碳纳米管。测试结果见表1。

[0051] 对比例1:

[0052] 制备方法及测试方法同实施例1,但与实施例1不同的是:将步骤(1)中100份的羧基接枝率为4.5%的甲基乙烯基硅橡胶直接在开炼机上进行塑炼,然后加入0.5份DCP交联剂,硫化后得到硅胶基介电弹性体材料。测试结果见表1。

[0053] 对比例2:

[0054] 制备方法及测试方法同实施例1,但与实施例1不同的是:将步骤(3)中100份的接枝化合物A的硅橡胶直接在开炼机上进行塑炼,然后加入0.5份DCP交联剂,硫化后得到硅胶基介电弹性体材料。测试结果见表1。

[0055] 对比例3:

[0056] 制备方法及测试方法同实施例1,但与实施例1不同的是:将步骤(1)中100份的羧基接枝率为4.5%的甲基乙烯基硅橡胶直接在开炼机上进行塑炼,然后加入0.5份碳纳米管和0.5份DCP交联剂,硫化后得到硅胶介电弹性体材料。测试结果见表1。

[0057] 表1实施例与对比例的性能比较

	介电常数 ( $10^3\text{Hz}$ )	介电损耗 ( $10^3\text{Hz}$ )	弹性模量 (MPa)
实施例 1	22	0.13	0.38
实施例 2	28	0.17	0.42
实施例 3	35	0.21	0.49
[0058] 实施例 4	48	0.36	0.72
实施例 5	63	0.52	0.96
对比例 1	5	0.02	0.23
对比例 2	11	0.04	0.28
对比例 3	13	0.11	0.36

[0059] 由表1中的数据分析可知:对羧基接枝改性的硅胶通过化学反应接枝三聚茛或者物理共混添加碳纳米管后,介电常数出现明显提升,而介电损耗和弹性模量变化不大。添加相同份数碳纳米管的硅胶,随着硅胶接枝化合物A的接枝量的增加,复合材料的介电常数在不断提升的,这是由于接枝了化合物A后,在硅胶和苯环之间产生了界面极化,从而使得介电常数增加;另一方面,碳纳米管和苯环化合物之间的 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用增加的碳纳米管的分散

性,使得均质复合材料的介电常数进一步提升。固定化合物A的用量,添加不同份数的碳纳米管后,复合材料的介电常数进一步提升。虽然化合物A具有平面刚性结构,但是由于接枝量并不多,所以介电损耗和弹性模量变化并不大,模量依然小于1MPa。