复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 36 卷 第 11 期 11 月 2019 年
Vol. 36 No. 11 Nov 2019

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20190320.002

基于空间限域强制组装法制备短切碳纤维-碳纳米管/聚二甲基硅氧烷导电复合材料性能

范晓静，吴大鸣*，高小龙，黄尧，石梦阳，高孔超
（北京化工大学 机电工程学院，北京 100029）

摘　要： 采用空间限域强制组装(SCFNA)法制备短切碳纤维-碳纳米管/聚二甲基硅氧烷(SCF-CNTs/PDMS)导电复合材料，研究 SCFNA 方法制备 SCF-CNTs/PDMS 复合材料对断面形态变化、导电性能和力学性能的影响。结果表明，通过 SCFNA 制备的 SCF-CNTs/PDMS 导电复合材料得到了密实有效的导电网络，由于缩短了导电填料之间的距离，实现了在低浓度填料下增大复合材料的导电性能和力学性能。在填料总量不变的前提下，SCF/PDMS 复合材料中添加少量的 CNTs，SCF 与 CNTs 之间能形成较好的协同作用。并发现 SCF 质量分数为 8wt%、CNTs 质量分数为 2wt%的 SCF-CNTs/PDMS 复合材料与 SCF 质量分数为 10wt%的 SCF/PDMS 复合材料相比，其导电性能提高了 33%，力学性能提高了 144%；在 SCF/PDMS 复合材料中添加较多的 CNTs，由于 CNTs 之间发生团聚现象，SCF-CNTs/PDMS 复合材料的导电性能和力学性能均有所下降。SCF 质量分数为 5wt%、CNTs 质量分数为 5wt%的 SCF-CNTs/PDMS 复合材料随着密炼转速由 40 r/min 逐步增加到 80 r/min，CNTs 团聚现象有所改善，但是由于扭矩的增大，SCF 受到的剪切作用力增大，SCF 大部分被搅碎，在导电复合材料中，SCF 起主要连接导电网络的作用。因此，SCF 质量分数为 5wt%、CNTs 质量分数为 5wt%的 SCF-CNTs/PDMS 复合材料导电性能反而随着密炼转速的提高而降低。

关键词： 复合材料；空间限域；强制组装；电导率；导电网络；力学性能
中图分类号： TB332　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2019)11-2552-09

Properties of short carbon fiber-carbon nanotubes/polydimethylsiloxane conductive composites prepared by spatial confining forced network assembly method

FAN Xiaojing, WU Daming*, GAO Xiaolong, HUANG Yao, SHI Mengyang, GAO Kongchao
(School of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The short carbon fiber-carbon nanotubes/polydimethylsiloxane (SCF-CNTs/PDMS) conductive composites were prepared by spatial confining forced network assembly (SCFNA) method. The influence of SCF-CNTs/PDMS composites prepared by SCFNA method on the morphology, electrical conductivity and mechanical properties of the sections was studied. The results show that a dense and effective conductive network is obtained by preparing the SCF-CNTs/PDMS conductive composites by SCFNA method. The electrical conductivity and mechanical properties of the SCF-CNTs/PDMS composite are increased with low concentration fillers due to the shortened distance between the conductive fillers. Add a small amount of CNTs to SCF/PDMS with the same amount of filler, a good synergy between SCF and CNTs can be formed. The performance of SCF-CNTs/PDMS composite (the mass fraction of SCF is 8wt%, the mass fraction of CNTs is 2wt%) is found to be 33% higher in conductive properties and 144% higher in mechanical properties than the SCF/PDMS composite (the mass fraction of SCF is 10wt%).

收稿日期： 2018-12-20；**录用日期：** 2019-02-06；**网络出版时间：** 2019-03-21 17:29
网络出版地址： https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190320.002
基金项目： 基于强制组装-锚固法制备高灵敏度柔性传感器(JD1810)
通讯作者： 吴大鸣，博士，教授，博士生导师，研究方向为高分子材料性能研究及加工工艺　E-mail：wudaming@vip.163.com

引用格式： 范晓静，吴大鸣，高小龙，等. 基于空间限域强制组装法制备短切碳纤维-碳纳米管/聚二甲基硅氧烷导电复合材料性能[J]. 复合材料学报，2019，36(11)：2552-2560.
FAN Xiaojing, WU Daming, GAO Xiaolong, et al. Properties of short carbon fiber-carbon nanotubes/polydimethylsiloxane conductive composites prepared by spatial confining forced network assembly method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(11): 2552-2560 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

More CNTs have been added to SCF/PDMS composite. Due to the agglomeration between CNTs, the electrical and mechanical properties of the SCF-CNTs/PDMS composites decrease; as the mixing speed gradually increases from 40 r/min to 80 r/min, the CNTs agglomeration phenomenonin in the SCF-CNTs/PDMS composite (the mass fraction of SCF is 5wt%, the mass fraction of CNTs is 5wt%) is improved. Due to the increase of torque, the shearing force of the SCF is increased, and most of the SCF is crushed. In conductive composites, SCF acts as a primary connection to the conductive network. Therefore, the conductivity of SCF-CNTs/PDMS composite (the mass fraction of SCF is 5wt%, the mass fraction of CNTs is 5wt%) decreases with the increase of the mixing speed.

Keywords: composites; spatial confining; forced assembly; electrical conductivity; conductive network; mechanical properties

聚合物基导电复合材料是在基体聚合物中加入导电聚合物或导电填料，采用物理或化学方法复合后，得到具有一定力学性能和导电性能的多相复合材料[1-4]。作为一种新型的功能材料，聚合物基导电复合材料具有密度小、易加工、耐腐蚀、可大面积成膜及电导率可在十多个数量级的范围内进行调节等特点[5-6]。由于导电复合材料性能比较独特，在电子器件、汽车、航空航天器、生物医学器件、传感器、电磁屏蔽材料、抗静电材料等方面有广泛的应用需求[7-12]。

导电复合材料制备的关键在于导电材料在聚合物基体中形成连续紧密的导电网络，使复合材料具备导电功能[13-15]。目前形成导电网络的方法有导电填料自组装法[16]、双连续相法[17]和相分离法[18]。其中应用范围最广泛的是导电填料自组装法，其适用于多种材料，具有工艺简单、设备通用性强等优点。但通过这种方法形成导电网络后，复合材料的导电性能的提高仍然有限。其原因主要在于形成网络的导电填料间的间距无法控制，导致因填料间的夹层树脂厚度过大而大大降低了复合材料的导电性能[19]。

为了解决这一问题，Gao 等[20]和 Wu 等[21]提出了一种有效减小导电粒子平均间距的网络构建方法——空间限域强制组装(SCFNA)法，该方法的关键在于对自组装网络进行限域压缩，即至少在一个几何维度上，将试样压缩到小于自组装网络网线的平均直径 h_m 以下，自组装网络被强制压缩，图 1 为导电网络的自由压缩和强制压缩示意图。试样厚度大于 h_m 时的压缩称为自由压缩，此时的压缩只会使自组装网络发生摆动，不能提高网络密实度；试样在厚度小于 h_m 时的压缩称为空间限域压缩，此时自组装网络已失去摆动的自由度，网络上的导电粒子在相互间团聚力和外加载荷的联合作用下越压越紧密，而其间的聚合物流体(熔体)很容易“被挤走”，网络被强制压实。该方法突破传统的自组装导电网络构建模式，通过机械压缩方法，对共混体系进行空间限域挤压和界面微纳米机械组装，从而对功能分散相施加远大于自组装作用力的“强制组装力”，实现了导电网络的密实化，有效提高了复合材料的导电性能，图 2 为自组装法和 SCFNA 法工艺流程示意图。Gao 等[20]采用空间限域强制组装法制备的碳纤维/聚二甲基硅氧烷复合材料的导电渗流阈值仅为 0.15wt%，远低于同行业相关报道的导电渗流阈值。

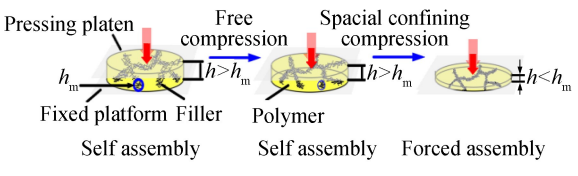


图 1 导电网络的自由压缩和强制压缩示意图

Fig. 1 Schematic diagram of free compression and forced compression of a conductive network

本实验选用聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为聚合物基体，以短切碳纤维(SCF)和碳纳米管(CNTs)为导电填料，采用 SCFNA 法制备了 SCF-CNTs/PDMS 高性能柔性导电复合材料。图 3 为采用 SCFNA 法制备可以挤压变形的 SCF-CNTs/PDMS 柔性复合材料。实验研究结果表明：通过 SCFNA 法制备的 SCF-CNTs/PDMS 导电复合材料中，SCF 和 CNTs 两种导电填料相对于一种导电填料而言不但具有良好的协同作用，两种导电填料之间

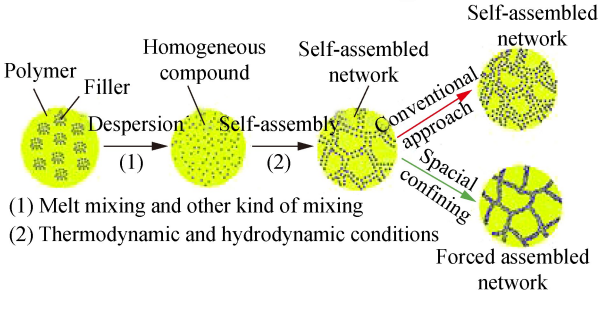


图 2 自组装法和空间限域强制组装(SCFNA)法工艺流程示意图[21]

Fig. 2 Schematic diagram of self-assembly method and spatial confining forced network assembly (SCFNA) process

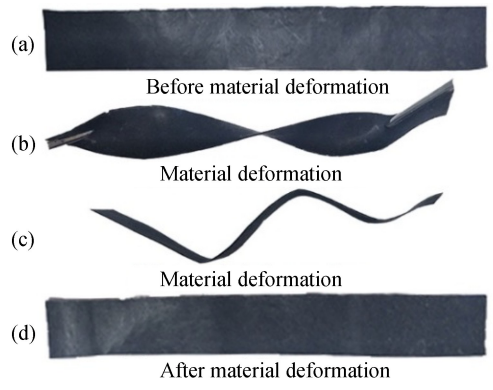


图 3　SCFNA 法制备短切碳纤维-碳纳米管/聚二甲基硅氧烷(SCF-CNTs/PDMS)柔性复合材料外观

Fig. 3　Appearance of short carbon fiber-carbon nanotubes/polydimethylsiloxane(SCF-CNTs/PDMS) flexible composite by SCFNA method

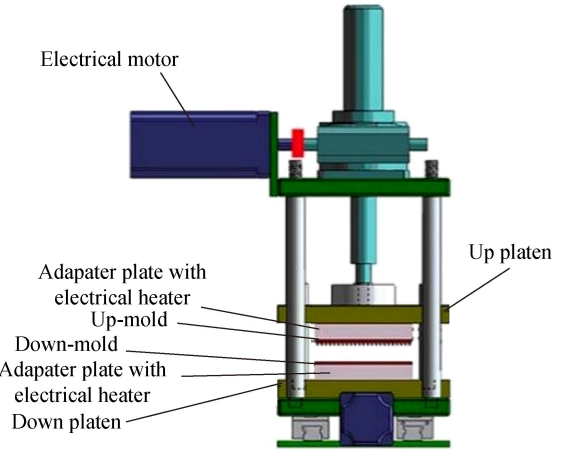


图 4　SCFNA 热压设备

Fig. 4　SCFNA hot-press equipment

还形成了较为完整的导电网络。CNTs 纳米填料对相邻碳纤维缝隙具有填充作用，可以进一步提高 SCF/PDMS 复合材料的导电性能和力学性能，从而得到性能更加优异的导电复合材料。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

聚二甲基硅氧烷(PDMS)，牌号：SYLGARD 184 SILICONE ELASTOMER，美国道康宁公司，密度为 1.03 g/cm^3，固化温度范围为 25～150℃。八甲基环四硅氧烷(PDMS 固化剂)，基本组份与固化剂按 10∶1 质量比共混使用。短切碳纤维(SCF)，直径为 7 μm，长度为 4 mm，日本东丽公司生产，电导率约为 2.6×10^4 S/m。碳纳米管(CNTs)，苏州第一元素纳米技术公司，管径为 50～90 nm，长度为 5～10 μm，体电阻率＜35 mΩ·cm。

根据空间限域强制组装(SCFNA)原理，设计了一套 SCFNA 压印设备，如图 4 所示。设备采用伺服电机提供压力，一套可编程逻辑控制器(PLC)控制系统，可对模板压力、压缩速度和位移进行调整。模具有光滑表面模具和微结构阵列模具。其技术参数为：最大压力为 50 kN；压缩速度为 0.005～0.5 mm/s；压缩精度为±3 μm；平板模具温度控制精度为±1℃，范围为室温～220℃；有效工作面积为 160 mm×80 mm。

1.2　复合材料制备

空间限域强制组装(SCFNA)法制备复合材料试样主要分三个步骤。

(1) 首先获得 SCF/PDMS、CNTs/PDMS、SCF-CNTs/PDMS 均相的物料体系。在对 SCF、CNTs 和 PDMS 进行混合前，先将 SCF 和 CNTs 放置于真空干燥机(型号 DZF-6050，巩义市予华仪器)中，100℃干燥 1 h 除湿，利用电子天平(型号 RP20002C，常州锐品精密仪器)根据实验方案配比不同浓度的 SCF/PDMS、CNTs/PDMS、SCF-CNTs/PDMS 混合料。其中 SCF 和 CNTs 填料总浓度都为 10wt%。表 1 为配置的不同质量分数的 SCF-CNTs/PDMS 复合材料。将配好的物料放入到 HAAKE MiniLab 密炼机(Polylab 型，美国赛默飞世尔公司)中进行密炼，转速为40 r/min，温度为 30℃，时间为 10 min。为了更好地观察 SCF 和 CNTs 的分散情况，同时配置 5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS 物料，用转速分别为 40 r/min、60 r/min、80 r/min 进行密炼。然后将充分密炼的复合材料在常温下按照质量比 PDMS∶PDMS 固化剂＝10∶1 的配比，在混合料中加入 PDMS 固化剂。将其放入真空干燥箱中，在常温下抽真空 10～15 min 左右，以便去除体系中的气泡。

表 1　SCF-CNTs/PDMS 复合材料的配方

Table 1　Composition of SCF-CNTs/PDMS composite

SCF/wt%	CNTs/wt%	PDMS/wt%
10.00	0	90.00
8.00	2.00	90.00
7.14	2.86	90.00
6.00	4.00	90.00
5.00	5.00	90.00
4.00	6.00	90.00
2.86	7.14	90.00
2.00	8.00	90.00
0	10.00	90.00

Notes: SCF—Short carbon fiber; CNTs—Carbon nanotubes; PDMS—Polydimethylsiloxane.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

(2) 对 SCF/PDMS、CNTs/PDMS、SCF-CNTs/PDMS 均相体系物料进行机械压缩，完成导电填料的自组装成网。将一定量的混合物料放置于两个平板模具中，将模具温度升到 120℃，在压印设备中以一定速度进行自组装压缩，使两个平板模具间距为 2 mm，保压 1 min。

(3) 对形成的自组装网络进行强制组装。将试样从厚度 2 mm 分别压缩至特定厚度，将混合物料在 120℃下固化 10 min，取出冷却，获得所需不同厚度 100 μm、200 μm、300 μm、400 μm 的样品。

1.3 测试与表征

采用 SEM 观察 SCF 和 CNTs 在基体中的分散和分布情况。将需要观察的样品进行制样，由于 PDMS 具有较好的韧性，因此采用液氮脆断，对试样断面进行喷金处理，采用日本日立公司 S4700 型 SEM 观察试样断面情况。

复合材料试样的体积电导率测试采用美国 Keithley 公司四针测试系统(4200-SCS)，样品尺寸为 20 mm×10 mm，测试环境为常温。实验数据分别连续采取同一浓度和厚度的 10 个样品进行测量，取其平均值。

复合材料薄片的拉伸性能采用电子万能材料拉伸试样机测试。根据 GB/T 1040.1—2006[32]，试样尺寸选为 150 mm×20 mm×0.4 mm。根据要求加载样品，试验速度为5 mm/min，测试结果可得出材料拉伸强度。实验数据分别连续采取同一浓度和厚度的 5 个样品进行测量，取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 SCF-CNTs/PDMS 复合材料形态变化

图 5 为 SCF-CNTs/PDMS 导电复合材料断面的 SEM 图像。由图 5(a)可以看出，在强制组装过程中，网络已经失去摆动的自由度，SCF 在相互间团聚力和机械外力的作用下搭接形成密实的导电网络。由图 5(b)可以看到，一部分 CNTs 比较均匀地分散到 SCF 之间的空隙中，强化了 SCF 之间的网络，两种导电填料具有一定程度的协同效应；另一部分 CNTs 单独存在于聚合物基体中，亦形成了一定的导电网络。即 SCF 和 CNTs 两种导电填料各自在聚合物基体中搭接形成导电通路，使 SCF-CNTs/PDMS 复合材料电导率提高。由图5(c)可以看到，随着 SCF 的减少，纤维之间搭接形成导电网络的机会亦减少，且随着 CNTs 的增多，纳米级填料容易发生团聚，两种填料协同作用减弱。由图 5(d)～5(g)可以看到，随着 CNTs 逐渐增多，相互之间团聚现象更加严重，又由于 SCF 逐渐变少，纤维之间搭接的机会大大降低，因此 SCF-CNTs/PDMS 复合材料导电性能也随之降低。由图 5(h)可以看出，纯 CNTs 团聚现象更为严重，且由于导电填料为纳米级别，大大减少了粒子之间搭接形成导电网络的机会，因此 10wt%CNTs/PDMS 复合材料的电导率很低。

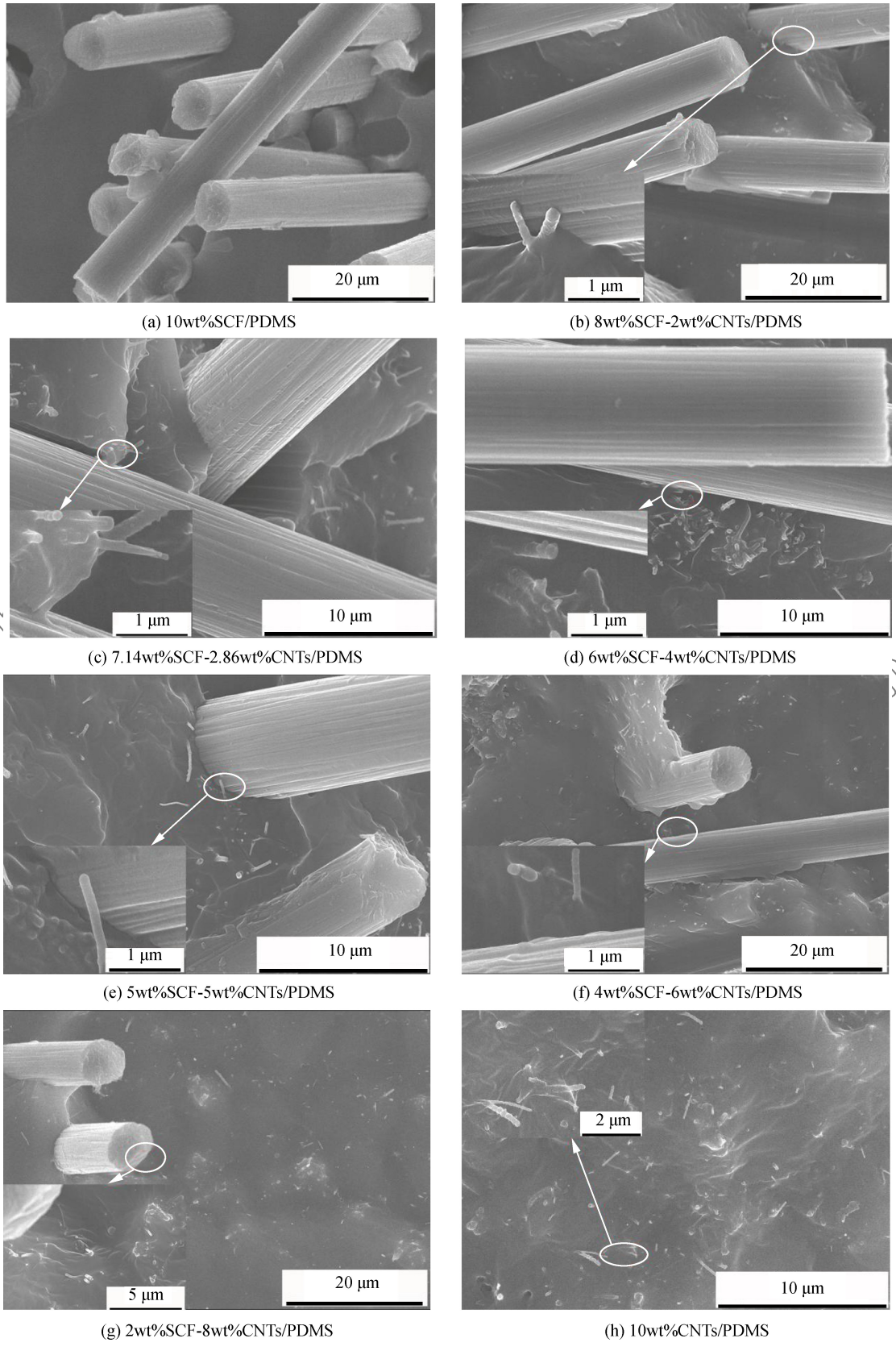
图 6 为不同转速制备的 5wt% SCF-5wt% CNTs/PDMS 导电复合材料断面的 SEM 图像。可知，在同一密炼时间下，当密炼转速为 40 r/min 时，SCF 的长度较长，SCF 在 PDMS 基体中容易搭接成网，但 CNTs 容易发生团聚现象。随着密炼转速的增大，CNTs 团聚现象有所改善，分散比较均匀，但由于剪切力也随之增大，SCF 的长度过短，SCF 在 PDMS 基体中不易搭接成网络。因此当转速不同时，5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS 复合材料的导电性能也会受到一定的影响。

2.2 SCF-CNT/PDMS 复合材料的导电性能

表 2 为 SCF/PDMS、CNTs/PDMS、SCF-CNTs/PDMS 导电复合材料的电导率。图 7 为 SCFNA 法制备的 SCF-CNTs/PDMS 复合材料厚度与电导率的变化曲线。可知，对于 SCF-CNTs/PDMS 复合材料，随着压缩厚度从 400 μm 降低到 300 μm，复合材料的电导率变化不是很大，从 300 μm 降低到 100 μm，电导率快速成倍增加，说明 SCFNA 法可以强化填料之间的协同作用。但 CNTs/PDMS 复合材料随着厚度的减小电导率增大不明显，这是由于纳米级 CNTs 粒子在 PDMS 基体中发生团聚，没有搭接形成紧密连续的导电网络，因此电导率较低。

图 8 为 SCFNA 法制备的 SCF-CNTs/PDMS 复合材料填料浓度比与电导率的变化曲线。可见，加入适量 CNTs 可以提高 SCF/PDMS 复合材料的电导率；尤其当其中质量分数比为 SCF∶CNT＝4∶1 时，8wt%SCF-2wt%CNTs/PDMS 复合材料的导电性最好，且随着厚度的减小，电导率不断增大。这是由于 CNTs 可以缠绕并多点接触不同 SCF，加入适量 CNTs 可以提高两种填料之间的协同作用，在聚合物基体中一部分纳米级别的 CNTs 粒子出现在 SCF 导电网络上，起到了填料缝隙填充作用，强化了导电网络，提高了复合材料的电导

http://hclxb.buaa.edu.cn



(a) 10wt%SCF/PDMS　(b) 8wt%SCF-2wt%CNTs/PDMS

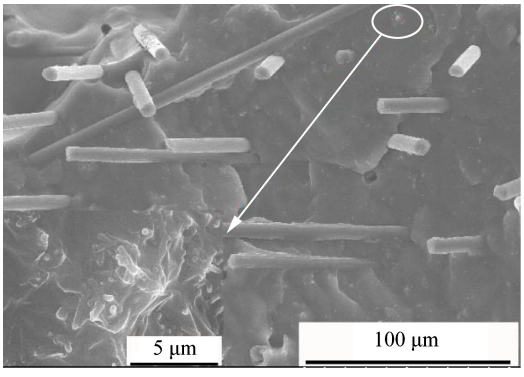
(c) 7.14wt%SCF-2.86wt%CNTs/PDMS　(d) 6wt%SCF-4wt%CNTs/PDMS

(e) 5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS　(f) 4wt%SCF-6wt%CNTs/PDMS

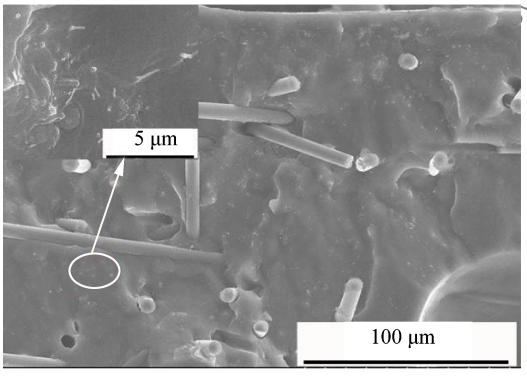
(g) 2wt%SCF-8wt%CNTs/PDMS　(h) 10wt%CNTs/PDMS

图 5　SCFNA 法制备的 SCF-CNTs/PDMS 导电复合材料断面的 SEM 图像

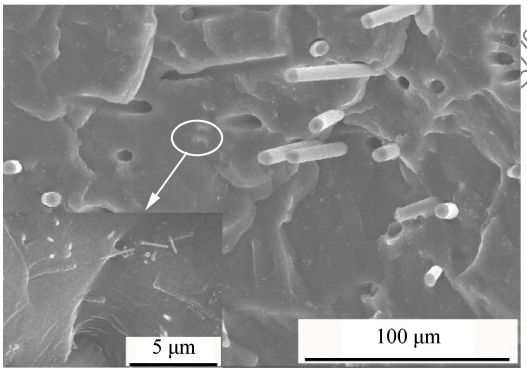
Fig. 5　SEM images of cross-section of SCF-CNTs/PDMS conductive composites prepared by SCFNA method



(a) 5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS (40 r/min)



(b) 5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS (60 r/min)



(c) 5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS (80 r/min)

图 6　SCFNA 法不同转速制备的 5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS 导电复合材料断面的 SEM 图像

Fig. 6　SEM images of cross-section of 5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS conductive composites prepared by SCFNA method at different mixing speed

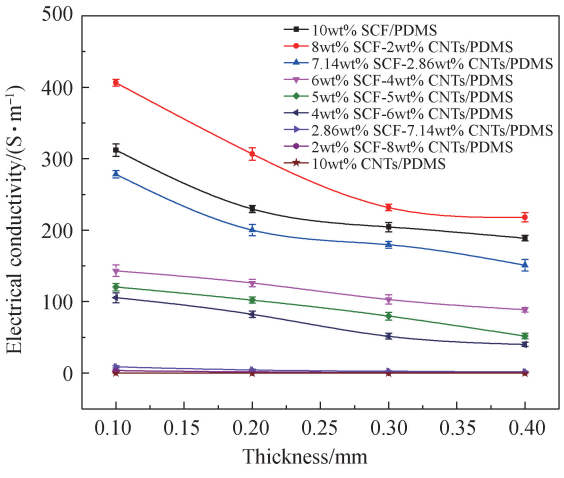


图 7　SCFNA 法制备的 SCF-CNTs/PDMS 复合材料厚度与电导率的变化

Fig. 7　Variation of thickness and electrial conductivity of SCF-CNTs/PDMS composites prepared by SCFNA method

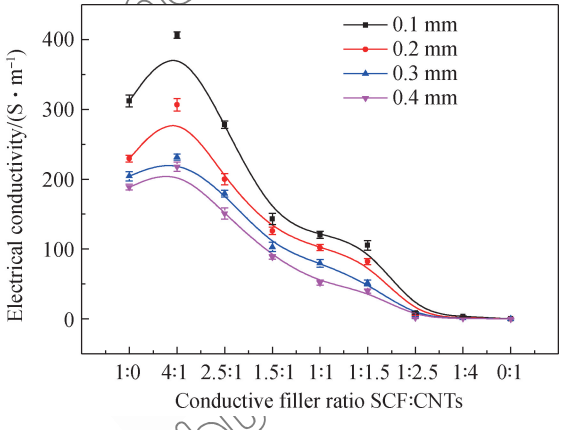


图 8　SCFNA 法制备的 SCF-CNTs/PDMS 复合材料填料质量比与电导率的变化曲线

Fig. 8　Variation curves of filler mass ratio and electrical conductivity of SCF-CNTs/PDMS composites prepared by SCFNA method

率，如图 5(b)所示；另外大部分单独存在于 PDMS 基体中，形成了 CNTs 导电网络，即 SCF 和 CNTs 各自在 PDMS 基体中形成了导电网络，因此，8wt%SCF-2wt%CNTs/PDMS 复合材料比 10wt% SCF/PDMS 复合材料的电导率提高了 33%。当 SCF-CNTs/PDMS 复合材料中总填料的质量分数不变时，随着 CNTs 在其中所占的质量分数比重不断增大，复合材料的导电性不断下降。主要是由于 SCF 之间搭接成网络的机会减少且 CNTs 容易发生团聚。发现在 SCF 含量为 2.86wt%乃至更低时，SCF-CNTs/PDMS 复合材料的导电性随 SCF 浓度变化并不大，导电性能逐渐趋于稳定。

图 9 为 SCFNA 法制备的 5wt% SCF-5wt% CNTs/PDMS 复合材料厚度与电导率的变化曲线。可知，在相同组分和同一密炼时间下，5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS 复合材料的电导率随着转速的增大而降低。当密炼转速为 40 r/min 时，5wt% SCF-5wt%CNTs/PDMS 复合材料的电导率较密炼转速为 80 r/min 时提高了 33%。图 10 是 SCFNA 法制备的 5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS 复合材料

http://fhclxb.buaa.edu.cn

表 2　SCFNA 法制备的 SCF/PDMS、CNTs/PDMS、SCF-CNTs/PDMS 复合材料的电导率

Table 2　Electrical conductivity of SCF/PDMS, CNTs/PDMS and SCF-CNTs/PDMS composites prepared by SCFNA method

Mass fraction of SCF/wt%	Mass fraction of CNTs/wt%	Electrical conductivity/(S·m^{-1})							
		0.4 mm	SD	0.3 mm	SD	0.2 mm	SD	0.1 mm	SD
10.00	0	188.78	3.92	204.46	6.57	229.56	4.86	312.10	8.69
8.00	2.00	218.13	6.53	231.80	4.46	306.65	8.85	406.40	4.64
7.14	2.86	151.05	7.94	179.60	4.77	200.12	7.78	278.20	5.32
6.00	4.00	88.62	3.28	103.10	6.56	126.10	5.29	143.24	8.09
5.00	5.00	51.96	3.57	79.78	5.43	102.26	4.21	120.45	5.14
4.00	6.00	40.21	2.89	51.62	3.97	82.34	4.35	105.52	6.87
2.86	7.14	1.68	0.35	2.54	0.69	4.34	1.08	8.80	1.36
2.00	8.00	0.87	0.09	1.12	0.15	1.68	0.22	3.64	0.68
0	10.00	0.03	0.01	0.04	0.01	0.05	0.01	0.26	0.10

Note: SD—Standard deviation of electrical conductivity.

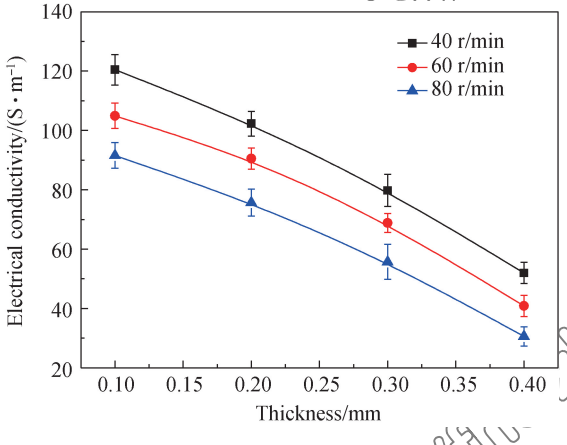


图 9　SCFNA 法制备的 5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS 复合材料厚度与电导率的变化曲线

Fig. 9　Variation curves of thickness and electrical conductivity of 5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS composites prepared by SCFNA method

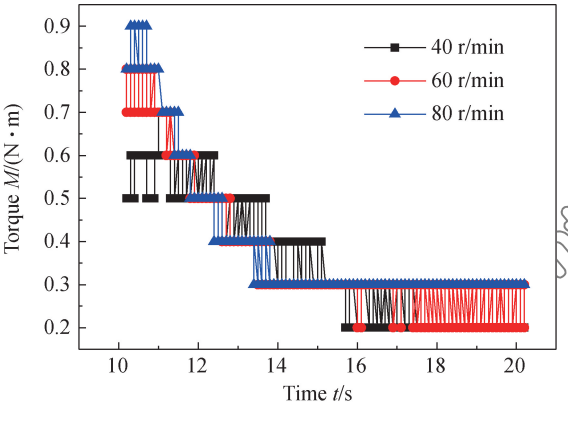


图 10　SCFNA 法制备的 5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS 复合材料时间与扭矩的变化曲线

Fig. 10　Variation curves of time and torque of 5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS composites prepared by SCFNA method

时间与扭矩的变化曲线。可知，当螺杆转速为 40 r/min 以上时，碳纤维长径比被哈克密炼机较大的剪切力破坏严重，长度为 4 mm 左右的 SCF 大部分被搅碎。虽然随着转速的增大，CNTs 团聚现象减少，CNTs 和 SCF 分散越来越好，但在 5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS 复合材料导电性能中 SCF 主要起连接导电网络作用，当 SCF 长度过短时，搭接成网络的机会减少，纳米级颗粒 CNTs 只是起到协同作用。因此随着转速的增大，5wt%SCF-5wt%CNTs/PDMS 复合材料的导电性能有所下降。

2.3　SCF-CNTs/PDMS 复合材料的力学性能

图 11 为 SCFNA 法制备的 SCF-CNTs/PDMS 复合材料填料质量比与屈服应力的变化曲线。图 12 为 SCFNA 法制备的 SCF-CNTs/PDMS 复合材料应力与应变的变化曲线。可知，加入适量 CNTs 能提高 SCF/PDMS 复合材料的导电性，亦能提高 SCF/PDMS 复合材料的力学性能。表 3 为 SCFNA 法制备的 SCF/PDMS、CNTs/PDMS、SCF-CNTs/

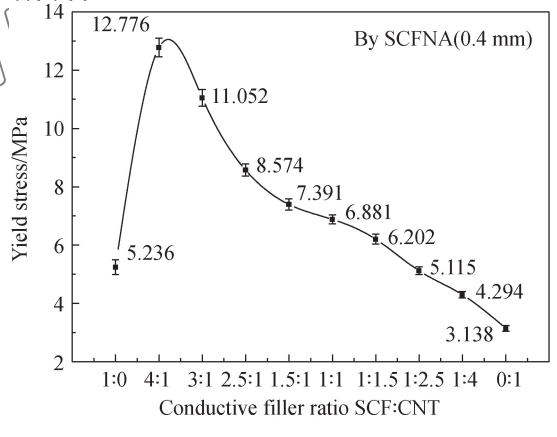


图 11　SCFNA 法制备的 SCF-CNTs/PDMS 复合材料填料质量比与屈服应力的变化曲线

Fig. 11　Variation curves of filler mass ratio and yield stress of SCF-CNTs/PDMS composites prepared by SCFNA method

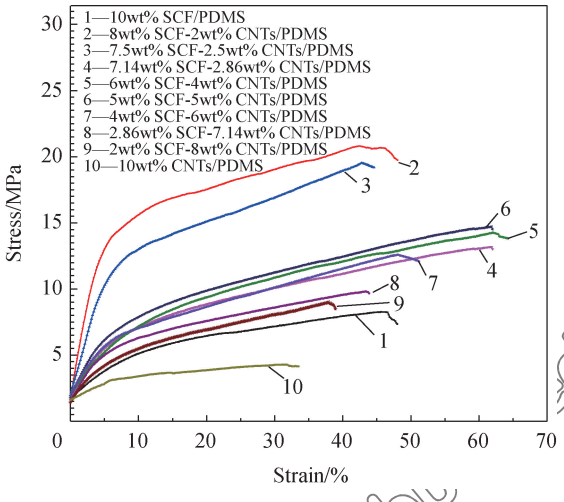


图 12　SCFNA 法制备的 SCF-CNTs/PDMS 复合材料应力与应变的变化曲线

Fig. 12　Variation curves of stress and strain of SCF-CNTs/PDMS composites prepared by SCFNA method

PDMS 复合材料的屈服应力。可知，对比 SCF/PDMS 和 SCF-CNTs/PDMS 复合材料，随着 CNTs 含量的增加，屈服应力呈先增大后减小的趋势。8wt% SCF-2wt% CNTs/PDMS 复合材料的屈服应力较 10wt% SCF/PDMS 复合材料提高了 144%。因为在加入适量 CNTs 情况下，CNTs 能比较好的分散到 PDMS 和 SCF 中，但随着 CNTs 含量的增加，SCF-CNTs/PDMS 复合材料中 CNTs 的不均匀分散和团聚现象导致材料内部出现较多的应力集中点，不利于应力的转移，所以 SCF-CNTs/PDMS 复合材料的屈服应力有所下降。尤其在 10wt% CNTs/PDMS 复合材料中，CNTs 之间团聚现象最严重，因此屈服应力最低。

3　结　论

采用一种构建有效导电网络的新方法——空间限域强制组装(SCFNA)法制备短切碳纤维-碳纳米管/聚二甲基硅氧烷(SCF-CNTs/PDMS)柔性高导电复合材料。

(1) SEM 观察 SCFNA 法制备的 SCF/PDMS、SCF-CNTs/PDMS、CNTs/PDMS 复合材料断面上导电网络中 SCF 和 CNTs 的分布形态演化过程证明，SCF 和 CNTs 两种导电填料具有一定的协同作用。

(2) SCF 质量分数为 8wt%、CNTs 质量分数为 2wt% 的 SCF-CNTs/PDMS 复合材料的导电性能与 SCF 质量分数为 10wt% 的 SCF/PDMS 复合材料相比，电导率最高提高了 33%。当密炼转速为 40 r/min 时，SCF 质量分数为 5wt%、CNTs 质量分数为 5wt% 的 SCF-CNTs/PDMS 复合材料的导电性能最好，电导率比密炼转速为 80 r/min 时最高提高了 32%。

(3) 加入适量 CNTs 可以增强 SCF-CNTs/PDMS 复合材料的力学性能，SCF 质量分数为 8wt%、CNTs 质量分数为 2wt% 的 SCF-CNTs/PDMS 复合材料比 SCF 质量分数为 10wt% 的 SCF/PDMS 复合材料的屈服应力提高了 144%，在实际工程应用中具有更广泛的用途。

表 3　SCFNA 法制备 SCF/PDMS、CNTs/PDMS、SCF-CNTs/PDMS 复合材料的屈服应力

Table 3　Yield stress of SCF/PDMS、CNTs/PDMS and SCF-CNTs/PDMS composite prepared by SCFNA method

SCF∶CNTs (mass ratio)	1∶0	4∶1	3∶1	2.5∶1	1.5∶1	1∶1	1∶1.5	1∶2.5	1∶4	0∶1
σ/MPa	5.236	12.776	11.052	8.574	7.391	6.881	6.202	5.115	4.294	3.138
SD	0.252	0.316	0.281	0.206	0.189	0.156	0.175	0.134	0.112	0.097

Notes: σ—Yield stress; SD—Standard deviation.

参考文献：

[1] 龚文化，曾黎明. 聚合物基导电复合材料研究进展[J]. 化工新型材料，2002，30(4)：38-40.
GONG W H，ZENG L M. Progress of polymer matrix conductive composites[J]. New Chemical Materials，2002，30(4)：38-40 (in Chinese).

[2] 宋正辉，陈世鹏，黄超，等. 碳基聚丙烯导电复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料科技，2015，43(6)：55-60.
SONG Z H，CHEN S P，HUANG C，et al. Study on properties of carbon-based polypropylene conductive composites and its preparation[J]. Plastics Science and Technology，2015，43(6)：55-60 (in Chinese).

[3] KASGOZ A，AKIN D，AYTEN A I，et al. Effect of different types of carbon fillers on mechanical and rheological properties of cyclic olefin copolymer (COC) composites[J]. Composites Part B：Engineering，2014，66(4)：126-135.

[4] ALOQLA F M，SAPUAN S M. Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications：Feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry[J]. Journal of Cleaner Production，2014，66(3)：347-354.

[5] 郑林宝，王延相，陈纪强，等. CF-CNTs 多尺度增强体的制

备及 CF-CNTs/环氧树脂复合材料力学性能[J]. 复合材料学报，2017，34(11)：2428-2436.
ZHENG L B，WANG Y X，CHEN J Q，et al. Preparation of CF-CNTs multiscale reinforcement and mechanical properties of CF-CNTs/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2017，34(11)：2428-2436 (in Chinese).

[6] CAO Z，WEI B. Fragmented carbon nanotube macrofilms as adhesive conductors for lithium-ion batteries[J]. ACS Nano，2014，8(3)：3049-3059.

[7] DENG H B，LIN L，SUN Y，et al. Activity and stability of perovskite-type oxide $LaCoO_3$ catalyst in lignin catalytic wet oxidation to aromatic aldehydes process[J]. Energy & Fuels，2009，23(1)：19-24.

[8] MA Y Q，WU D K，ZHANG W，et al. Investigation of PI3K/PKB/mTOR/S6K1 signaling pathway in relationship of type 2 diabetes and alzheimer's disease[J]. International Journal of Clinical & Experimental Medicine，2015，8(10)：18581-18590.

[9] TANG G Q，JIANG Z G，LI X F，et al. Electrically conductive rubbery epoxy/diamine-functionalized graphene nanocomposites with improved mechanical properties[J]. Composites Part B：Engineering，2014，67：564-570.

[10] 付豪，陈俊林，王凯，等. 热处理对碳纤维/聚酰胺 6 复合材料界面结晶及力学性能的影响[J]. 复合材料学报，2018，35(4)：815-822.
FU H，CHEN J L，WANG K，et al. Effects of heat treatments on the interfacial crystalization and mechanical properties of carbon fiber/polyamide 6 composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2018，35(4)：815-822 (in Chinese).

[11] LI E Y，MARZARI N. Improving the electrical conductivity of carbon nanotube networks：A first-principles study[J]. ACS Nano，2011，5(12)：9726-9736.

[12] ROH E，HWANG B U，KIM D，et al. Stretchable，transparent，ultrasensitive，and patchable strain sensor for human-machine interfaces comprising a nanohybrid of carbon nanotubes and conductive elastomers[J]. ACS Nano，2015，9(6)：6252-6261.

[13] SUZUKI K，YATAKA K，OKUMIYA Y，et al. Rapid-response，widely stretchable sensor of aligned MWCNT/elastomer composites for human motion detection[J]. ACS Sensors，2016，1(6)：817-825.

[14] WANG H L，HAO Q L，YANG X J，et al. A nanostructured graphene/polyaniline hybrid material for supercapacitors[J]. Nanoscale，2010，2(10)：2164-2170.

[15] BEKVAROVA E，THOSTENSON E T，YU A，et al. Multiscale carbon nanotube carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites[J]. Langmuir，2007，23(7)：3970-3974.

[16] TKALYA E，GHISLANDI M，OTTEN R，et al. Experimental and theoretical study of the influence of the state of dispersion of graphene on the percolation threshold of conductive graphene/polystyrene nanocomposites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2014，6(17)：15113-15121.

[17] QI X Y，YAN D，JIANG Z G，et al. Enhanced electrical conductivity in polystyrene nanocomposites at ultra-low graphene content[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2011，3(8)：3130-3133.

[18] MAO C，ZHU Y T，JIANG W. Design of electrical conductive composites：tuning the morphology to improve the electrical properties of graphene filled immiscible polymer blends[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2012，4(10)：5281-5286.

[19] CHANG C M，LIU Y L. Electrical conductivity enhancement of polymer/multiwalled carbon nanotube (MWCNT) composites by thermally-induced defunctionalization of MWCNTs[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2011，3(7)：2204-2208.

[20] GAO X L，HUANG Y，LIU Y，et al. Improve delectrical conductivity of PDMS/SCF composite sheets with bolting cloth prepared by a spatial-confining forced network assembly method[J]. RSC Advances，2017，7(24)：14761-14768.

[21] WU D M，GAO X L，SUN J Y，et al. Spatial confining forced network assembly for prepration of high-performance conductive polymeric composites[J]. Composites Part A：Applied Science & Manufacturing，2017，102：88-95.

[22] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 拉伸性能的测定 第 1 部分：总则：GB/T 1040.1—2006[S]. 北京：中国标准出版社，2007.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics：Determination of tensile properties Part 1：General principles：GB/T 1040.1—2006[S]. Beijing：China Standards Press，2007 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn