

# 多巴胺修饰法镀银玻璃微球的表征 及其在导电硅橡胶中的应用

李润源 王帮武 陈风波 刘小艳 朱巍

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**摘 要** 通过多巴胺修饰对玻璃微球的预处理和银的还原反应,批量制备了镀银玻璃微球( $\text{SiO}_2/\text{PDA}/\text{Ag}$ ),进行了X射线光电子能谱(XPS)、广角X射线衍射(WAXD)、扫描电子显微镜(SEM)等测试。结果表明,镀银玻璃微球的银含量稳定,表面银层均匀、连续、致密。与国外进口镀银玻璃微球的SEM对比实验显示,镀银玻璃微球表面粗糙度更大,有利于达到逾渗效应。镀银玻璃微球在甲基乙烯基硅橡胶中的应用实验结果显示,镀银玻璃微球在经过混炼后银层保持完好,在硅橡胶中分散均匀且黏结紧密。使用镀银玻璃微球制备的导电硅橡胶的力学和电学性能显示,拉伸强度为2.54 MPa,扯断伸长率为122.3%,体积电阻及老化后电阻分别为3.9和9.0  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

**关键词** 多巴胺,镀银,玻璃微球,导电硅橡胶

中图分类号:TB3

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2017.05.002

## Characterization of Silver Coated Silica Microsphere Through Dopamine-Assisted Functionalization and the Applied Evaluation of Conductive Silicone Rubber

LI Runyuan WANG Bangwu CHEN Fengbo LIU Xiaoyan ZHU Wei

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** The bulk production of silver coated silica microsphere ( $\text{SiO}_2/\text{PDA}/\text{Ag}$ ) was realized by dopamine-assisted functionalization and subsequent electroless plating. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and scanning electron microscope (SEM) results show that the silver layer on the surface of silica microsphere was homogenous, continuous and compact with stable silver contents. The surface of  $\text{SiO}_2/\text{PDA}/\text{Ag}$  microsphere was much rougher than the one imported from U. S. The roughness will facilitate the electron tunneling effect of particles. The  $\text{SiO}_2/\text{PDA}/\text{Ag}$  microsphere maintains its intactness and strongly adheres to ethyl vinyl silicone rubber after the blending with silicone rubber. The mechanical and electrical characterizations of conductive silicone rubber show that tensile strength is 2.54 MPa, elongation at rupture is 122.3%, volume resistivity before and after thermal aging is 3.9 and 9.0  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ .

**Key words** Dopamine, Silver plating, Silica microsphere, Conductive silicone rubber

### 0 引言

镀银玻璃微球近些年来成为国内外研究的热点,它在催化、电磁、微电子、光电子及航空航天等领域有着广泛的应用。银粒子具有高导电(1.586  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )、高导热[408  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ]、高反射率、化学稳定

性好等优异性能<sup>[1]</sup>,其中导电和导热性能常温下是金属中最好的,且不易氧化,即使表面发生氧化对其导电和导热性能影响不大,因此银粒子常被用作粉体导电填料制备导电材料。但是金属银密度大,在使用中易于发生沉降,填充成本高,这些缺点极大的限制

收稿日期:2017-05-05

第一作者简介:李润源,1989年出生,工程师,主要从事特种橡胶加工工艺的研究。E-mail:liry@703.calt.casclirunyan2006@163.com

了银粒子的广泛应用。

玻璃微球是一种新型材料,由硼硅酸盐加工而成,具有耐高温、蠕变低、较高的强度、耐化学腐蚀、密度小等优点,广泛应用于航空、建筑、橡胶及电子产业<sup>[2]</sup>。通过银与玻璃微球的结合制备的既具有高导电壳层又具有低密度内核的镀银玻璃微球成为一种新型高性能导电填料。

到目前为止,文献报道过很多种制备镀银玻璃微球的方法,这其中包括磁控溅射法、原位化学还原法、自组装法、电镀法以及化学镀法<sup>[3]</sup>。化学镀相比其他方法而言,因其具有能够在微小区域形成均匀镀层,能够应用在非金属材料表面,对金属材料形状无限制,成本低,所涉及的设备简单等优点而应用广泛。因为无机材料表面没有催化反应活性,因此在化学镀之前需进行预处理。传统的化学镀预处理方法包括粗化、敏化和活化。玻璃微球经过洗涤除油后用氢氟酸溶液进行粗化处理,对玻璃微球表面造成一定的腐蚀,以便提供基体与镀层之间良好的结合力。粗化后的玻璃微球浸泡在含有  $\text{Sn}^{2+}$  离子溶液中敏化,敏化后的玻璃微球经过水洗置于贵金属的盐溶液中,如  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{HAuCl}$ 。贵金属离子被  $\text{Sn}^{2+}$  离子还原生成催化反应活性中心完成活化过程。吸附于金属材料表面的贵金属离子能够催化诱发金属盐溶液中的还原反应,从而在金属材料表面形成金属镀

层<sup>[4]</sup>。传统的化学镀预处理方法过程复杂,所使用的氢氟酸等试剂有毒有害难于后处理,贵金属活化溶液价格昂贵,所制备的金属镀层的厚度和均匀性也难以控制,更为重要的是金属镀层与本体材料之间的结合力较差,受到外力时镀层易于剥落。因此很多新的方法如接枝聚合法、层层自组装法、等离子处理法、Langmuir-Blodgett 沉积法、自组装单层法等方法<sup>[5-9]</sup>被用于化学镀的预处理,然而这些方法因为过程设备复杂,对基体材料形状与大小有要求等缺点而限制应用。由于镀银玻璃微球及导电硅橡胶的制备对技术和设备的要求高,因此国内的镀银玻璃微球及导电硅橡胶市场长时间被 Potters<sup>®</sup>、Chomerics<sup>®</sup> 等国外企业所垄断。

为了提供一种通用,简便同时能够提高金属镀层与无机基体材料的结合力的化学镀预处理方法,本文介绍了一种使用多巴胺对玻璃微球表面进行功能化修饰进而化学镀制备镀银玻璃微球的新型方法。实现了镀银玻璃微球的批量制备,与国外同类产品的性能对比结果显示达到或超过其作为导电填料的使用标准,使得结束国外公司在这一领域的产业垄断更进一步。

## 1 实验

### 1.1 原材料

原材料见表 1。

表 1 原材料

Tab. 1 Raw Materials

原材料	简称	生产厂家
玻璃微球	Silica microsphere	秦皇岛秦皇玻璃微球有限公司
多巴胺	DOPA	Alfa Aesar
Tris	Tris	Alfa Aesar
葡萄糖	Glucose	Alfa Aesar
聚乙烯吡咯烷酮	PVP	Alfa Aesar
乙醇	Ethanol	北京化学试剂厂
盐酸	HCl	北京化学试剂厂
氨水	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	北京化学试剂厂
硝酸银	$\text{AgNO}_3$	国药集团化学试剂有限公司
甲基烯基硅烷	MVQ	中昊晨光化工研究院
2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷	硫化剂-双 2,5	江苏强盛化工厂
乙烯基三乙氧基硅烷	偶联剂 A151	北京化学试剂厂
进口镀银玻璃微球	S3000-S4M	美国 Potters 公司

### 1.2 实验步骤

镀银玻璃微球 ( $\text{SiO}_2/\text{PDA}/\text{Ag}$ ) 及导电硅橡胶的制备过程如图 1 所示,玻璃微球经过碱性多巴胺溶液的浸泡在其表面形成聚多巴胺功能层,之后进行银的

还原反应,得到的镀银玻璃微球填充入 MVQ 制备导电硅橡胶,具体步骤如下。

(1) 玻璃微球 ( $\text{SiO}_2$ ) 分别经过乙醇和去离子水超声清洗 30 min 后放入 60℃ 的真空干燥箱干燥。

(2) 配制 2 g/L 的多巴胺溶液 2.5 L, 在特定实验 (2 g/L 多巴胺溶液) 中每 50 mL 多巴胺溶液加入 0.06 g Tris。将溶液的 pH 调节至 8.5, 将步骤 (1) 中的玻璃微球添加到上述溶液中, 室温下搅拌 24 h。反应后将获得的多巴胺修饰玻璃微球 ( $\text{SiO}_2/\text{PDA}$ ) 用去离子水充分清洗后置于 60°C 的真空干燥箱中彻底干燥。

(3) 配制 20 g/L 的  $\text{AgNO}_3$  溶液 2 L, 将氨水加入  $\text{AgNO}_3$  溶液中, 溶液由无色逐渐变为深棕色, 继续添加氨水直至溶液再一次变无色, 在溶液中加入 0.25% 的 PVP 充分搅拌溶解。将步骤 (2) 中的  $\text{SiO}_2/\text{PDA}$  加入到上述溶液中, 活化 30 min。

(4) 配制 40 g/L 的葡萄糖溶液 2 L, 加入到镀银液 (3) 中进行还原反应, 反应持续 2 h。反应后将获得的镀银玻璃微球 ( $\text{SiO}_2/\text{PDA}/\text{Ag}$ ) 用去离子水充分清洗后置于 60°C 的真空干燥箱中彻底干燥。

(5) 将步骤 (4) 中的  $\text{SiO}_2/\text{PDA}/\text{Ag}$  与偶联剂 A151 在常温下混合, 然后将 MVQ、 $\text{SiO}_2/\text{PDA}/\text{Ag}$  和硫化剂双 2,5 按顺序加入开炼机中充分混炼。使用平板硫化机在 170°C × 10 MPa × 20 min 条件下对混炼胶进行一段硫化, 电热鼓风干燥箱在 200°C × 2 h 的条件下进行二段硫化。在测试性能前, 硫化后的胶片常温下搁置 8 h 以上。

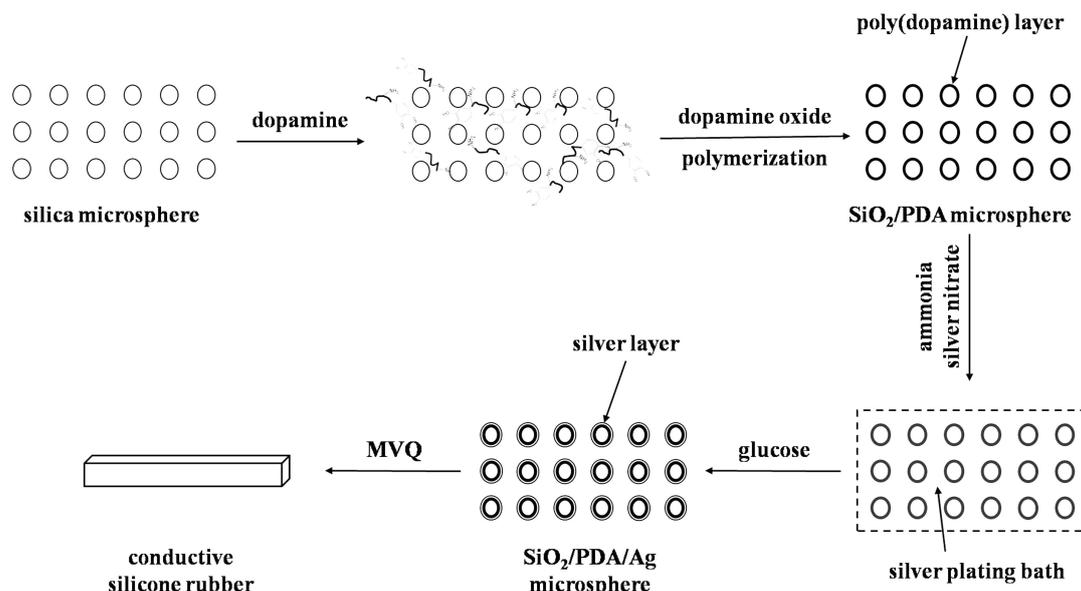


图 1 镀银玻璃微球及导电硅橡胶的制备示意图

Fig. 1 Schematic illustration of procedure for preparation of silver coated silica microsphere ( $\text{SiO}_2/\text{PDA}/\text{Ag}$ ) and the fabrication of conductive silicone rubber

### 1.3 表征方法

#### 1.3.1 X 射线光电子能谱 (XPS)

镀银玻璃微球的表面元素组成由美国 Thermo Electron 公司生产的 XPS 表征。镀银玻璃微球用导电双面胶粘贴在样品池中, 样品室中的压力保持在  $1.33 \times 10^{-6}$  Pa 或者更低。为了减少表面放电所带来的误差, 所有测试的结合能均以 C 1s (—CH) 284.6 eV 为基准测定。在分峰处理中, Gaussian 的半峰宽 (FWHM) 均与所有组分的指定峰宽保持一致。表面元素的化学计量由各组分的峰面积比获得, 误差在 ± 5% 以内。

#### 1.3.2 广角 X 射线多晶衍射仪 (WAXD)

镀银玻璃微球的结晶结构由德国布鲁克 AXS 有限公司生产的 D8 ADVANCE 广角 X 射线多晶衍射仪表征。仪器使用 Cu 靶 X 光管, 射线波长  $1.54056 \times 10^{-10}$  m。配有 LynxEye 一维阵列探测器, 采用光学

编码技术的  $\theta/\theta$  立式测角仪。2 $\theta$  扫描范围为 5° ~ 90°, 分辨率为  $10^{-4}^\circ$ 。

#### 1.3.3 扫描电子显微镜 (SEM)

镀银玻璃微球的表面形貌由日本日立公司生产的 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜观测。镀银玻璃微球用导电双面胶粘贴在样品池中, 在测试前需在样品表面喷涂大约 20 nm 的铂金薄层。SEM 在加速电压为 20 kV, 测试电压为 200 kV 的条件下测试。

#### 1.3.4 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)

镀银玻璃微球的表面基团组成由美国 Thermo Fisher 公司生产的 Tensor 27 系统 2000 傅里叶变换红外光谱仪表征。测试前将镀银玻璃微球与 KBr 粉末均匀混合后压制成圆薄片, 光谱在红外光波长 4 000 ~ 600  $\text{cm}^{-1}$  的范围内测得。每条谱线是由 32 次分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$  的扫描叠加后测得。

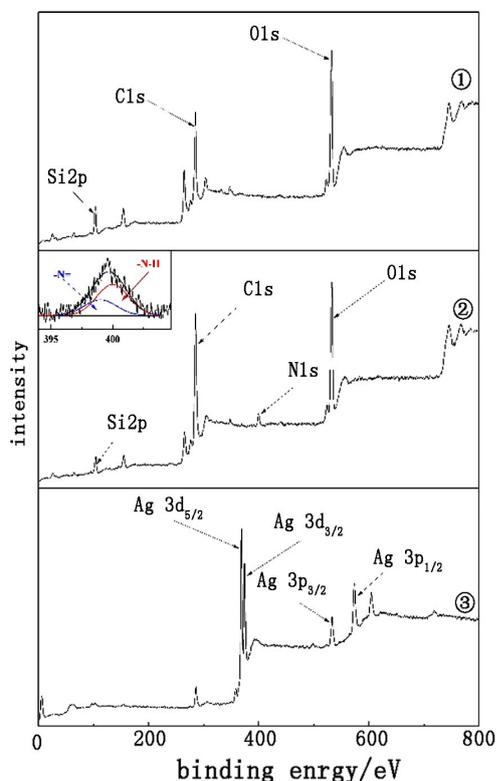
#### 1.3.5 导电硅橡胶加工设备

实验中使用的橡胶加工设备包括:开放式炼胶机, XK-160, 上海橡胶机械一厂; 盘式硫化仪, P3555B2, 北京环峰化工机械实验厂; 平板硫化仪, 25 t, 上海橡胶机械厂; 电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9246A, 上海精宏实验设备有限责任公司; 微控电子万能测试机, CMT4104, 深圳新三思计量技术公司; 热老化箱, RZH-1001, 天津天宇实验仪器有限公司; 数字直流电桥, QJ84, 上海正阳仪表厂。

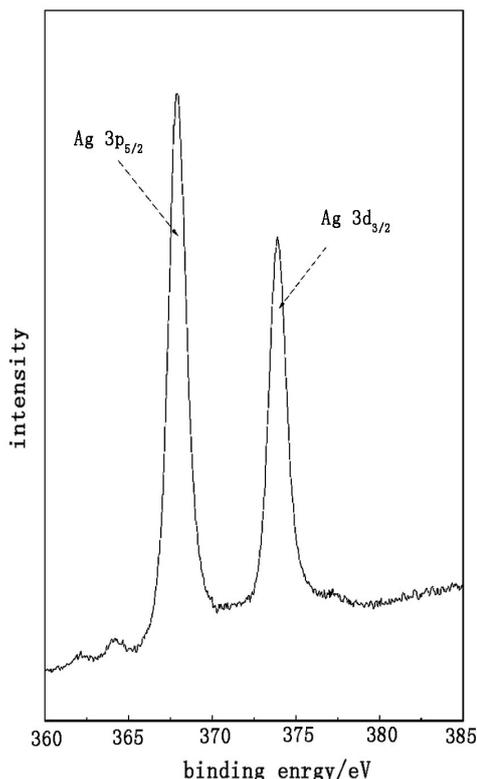
## 2 结果与讨论

### 2.1 多巴胺修饰法镀银玻璃微球的表征

空白玻璃微球和镀银玻璃微球的表面化学组成用 XPS 进行表征。图 2 为玻璃微球的 XPS 谱图。空白玻璃微球的宽谱图曲线①中包含 Si 2p、C 1s 和 O 1s 峰。经过多巴胺修饰之后, 曲线②与曲线①相比出现了 N 1s 峰, SiO<sub>2</sub>/PDA 微球即使经过去离子水多次冲洗, N 1s 峰依然存在。由曲线②中的插图可以看出, SiO<sub>2</sub>/PDA 微球 N 1s 峰由结合能为 399.5 eV 的—NH 类基团和结合能为 398.5 eV 的—N=H 类基团所组成。—NH 类基团是由多巴胺所引入的, 而—N=H 类基团是在多巴胺的氧化自聚合过程中生成的吡啶类物质带来的。这说明玻璃微球被多巴胺聚合生成的聚多巴胺所包裹。曲线②中依然能够检测出 Si 2p 峰, 说明玻璃微球表面的聚多巴胺厚度小于 XPS 的探测深度(大约 7.5 nm)。



①空白玻璃微球②多巴胺修饰后的玻璃微球(插图为 N 1s 峰);③镀银玻。  
(a) 玻璃微球的 XPS 宽谱图



(b) 镀银玻璃微球的 Ag<sub>3d</sub> 峰图

图 2 微球的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of microsphere

聚多巴胺表面的儿茶酚基团和含 N 基团具有很强的金属离子络合作用, 若加入还原剂, 将在基体表面形成均匀、致密且连续的金属层。该实验中, 银氨镀液是 Ag<sup>+</sup> 的来源, 葡萄糖用作还原剂, PVP 用作分散剂来提高银层在无机材料表面的均匀性。整个化学镀的过程不需要使用 Pd<sup>2+</sup> 和 Sn<sup>2+</sup> 等传统预处理试剂, 从而提高效率减少污染。在曲线③中观测到在位于 370 eV 的结合能处存在银的特征峰。图 2(b) 表明 Ag 3d 峰可以分为 Ag 3d<sub>5/2</sub> 和 Ag 3d<sub>3/2</sub>, 它们分别位于 368.0 和 374.0 eV 的结合能处。这表明存在于镀银玻璃微球表面的银是以单质存在的。

玻璃微球及镀银玻璃微球的晶体结构用 WAXD 进行表征。图 3 是玻璃微球的 WAXD 衍射图。曲线①在 2θ 为 23° 处出现了一个宽泛的衍射峰, 表明空白玻璃微球不具有结晶结构。曲线②呈现出与曲线①相似的衍射峰, 说明包裹在玻璃微球表面的聚多巴胺为无定形结构。从曲线③中看出, 在 2θ 为 38.2°、44.4°、64.6° 和 77.6° 处出现了四个特征峰, 分别对应于银金属面心立方(FCC)的(1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) 和 (3 1 1) 晶面(PCPDS Card No. 4 - 783)。结果表明沉积在聚多巴胺表面的银为单质态, 并没有氧化

银、卤化银和其他杂质存在。

空白玻璃微球和镀银玻璃微球的表面形貌用 SEM 进行观测。图 4(a) 是空白玻璃微球的电镜图片,可以看出空白玻璃微球表面光滑。经过多巴胺的修饰之后,从图 4(b) 观察到玻璃微球表面的粗糙度增加,这是由于聚多巴胺在玻璃微球表面发生自聚合造成的。图 4(c) 是镀银玻璃微球图片,看出  $\text{SiO}_2/\text{PDA}$  微球表面被银层所覆盖,银层分布均匀且连续。图 4(d) 是空白玻璃微球直接沉积银 ( $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ ) 的图片,图片显示玻璃微球表面存在银颗粒,但并不连续。扫描电镜结果表明玻璃微球表面的聚多巴胺层能够促进银离子的吸附进而增加银层的沉积量,所得的银层连续且致密。

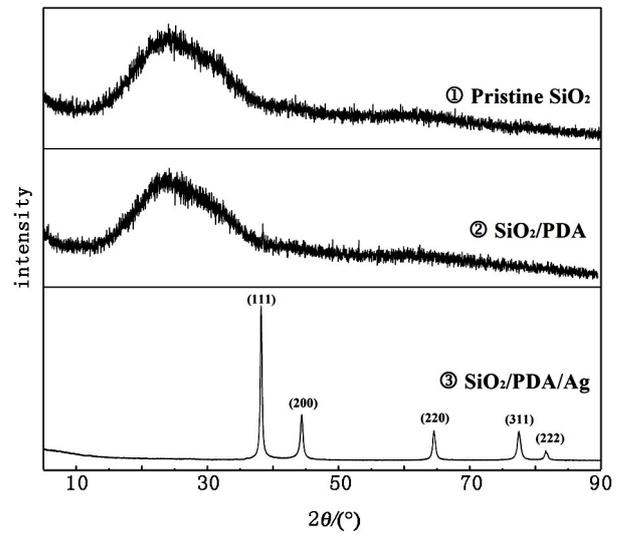
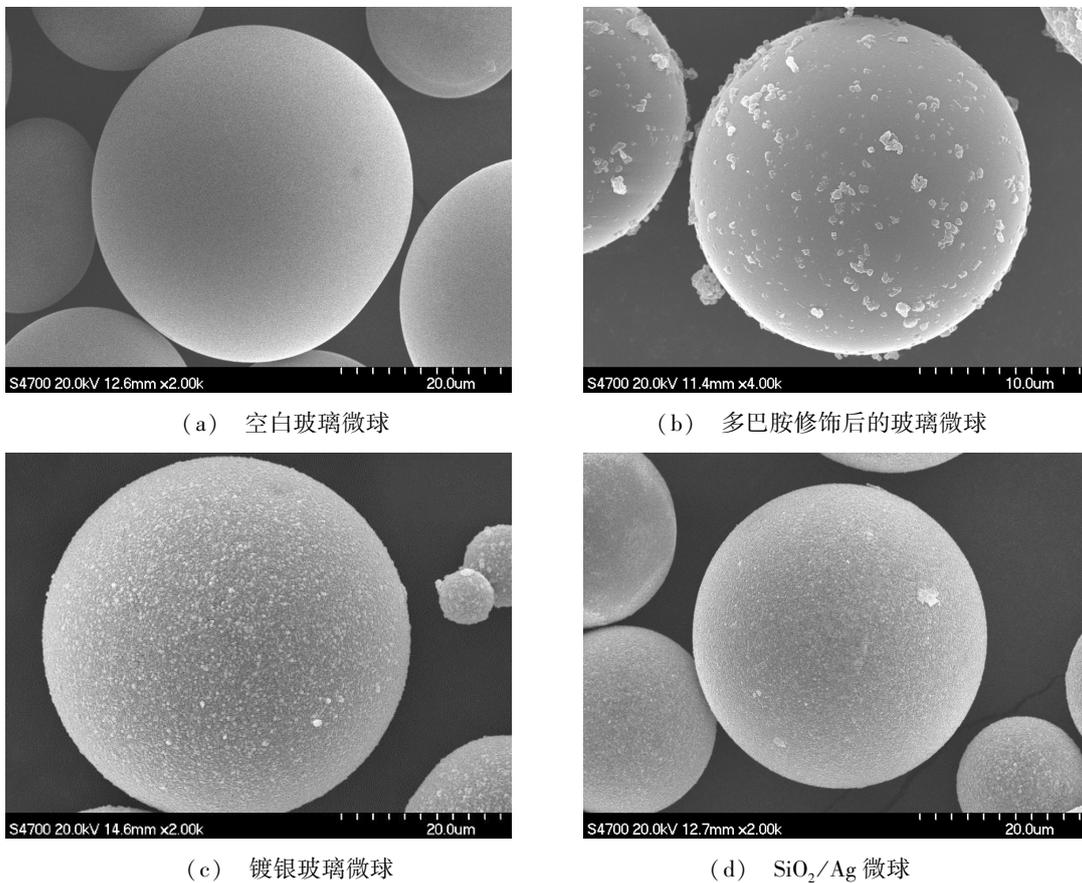


图 3 微球的 WAXD 衍射谱图

Fig. 3 WAXD patterns of microsphere



(a) 空白玻璃微球

(b) 多巴胺修饰后的玻璃微球

(c) 镀银玻璃微球

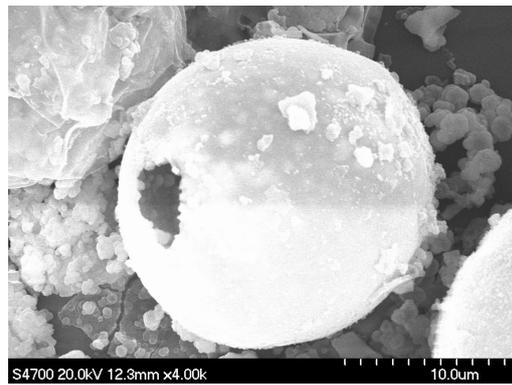
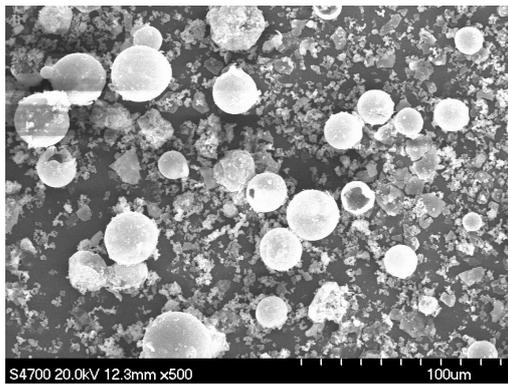
(d)  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  微球

图 4 玻璃微球的扫描电镜图片

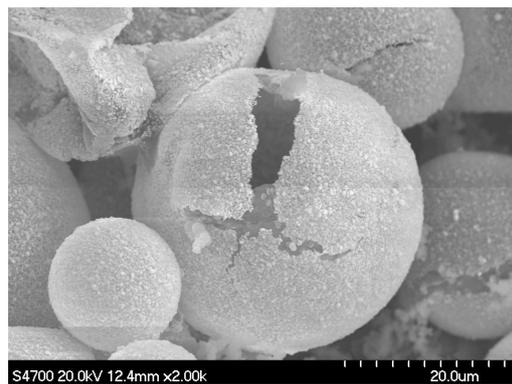
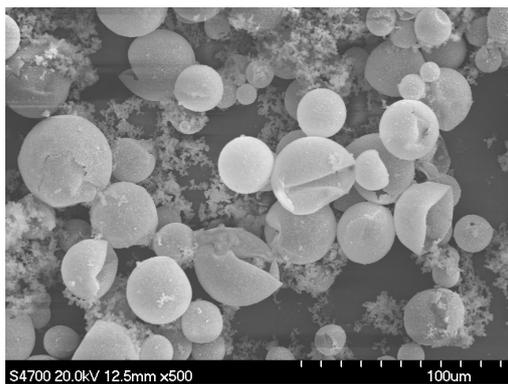
Fig. 4 SEM images of microsphere

利用聚多巴胺包覆的玻璃微球做前驱体,可以制备出聚多巴胺空心微球和银空心微球。如图 5(a) 所示,首先将聚多巴胺包覆的玻璃微球置于 8% 的氢氟酸溶液中浸泡 6 h,祛除内核  $\text{SiO}_2$  得到聚多巴胺空心微球。聚多巴胺空心微球可以广泛用于复合材料、药物缓释、生物活性保护层等<sup>[10]</sup>。将聚多巴胺空心微

球加入银氨镀液中,在葡萄糖的还原作用下,可以在聚多巴胺空心微球表面形成银层,得到银空心微球 ( $\text{PDA}/\text{Ag}$ ) [图 5(b)]。银空心微球在生物活性试剂 (蛋白质、酶或者 DNA) 的保护层、填料、涂层、催化反应、纳米反应器、色谱分析和生物大分子的释放系统等领域都有广泛应用<sup>[11]</sup>。



(a) 聚多巴胺空心微球



(b) 银空心微球

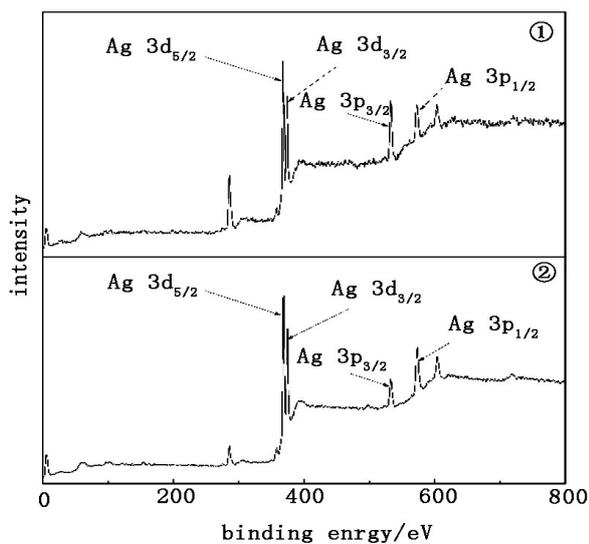
图5 空心微球的扫描电镜图片

Fig.5 SEM images of hollow microsphere

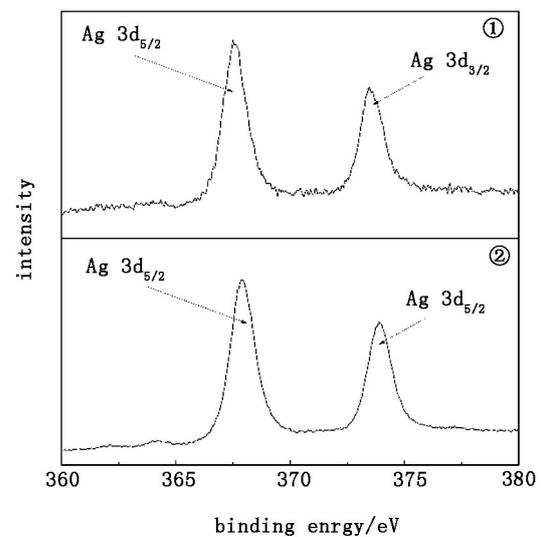
## 2.2 多巴胺修饰法镀银玻璃微球与进口镀银玻璃微球的对比

图6 对多巴胺修饰法批量制备的镀银玻璃微球与美国 Potters<sup>®</sup>公司生产的镀银玻璃微球的表面元

素进行对比,其中图6(a)曲线①②为两种镀银玻璃微球的宽谱,图6(b)曲线①和②为两种镀银玻璃微球的 Ag 3d 峰。



(a) XPS 宽谱图



(b) Ag 3d 峰图

①批量制备;②美国 Potters<sup>®</sup>公司生产。

图6 镀银玻璃微球的 XPS 谱图

Fig.6 XPS spectra of silver coated silica microsphere

通过对两种样品的 XPS 测试发现,两种镀银玻璃微球的表面元素组成相同,银均以单质态存在。WAXD 的测试结果进一步证明了这一结论,从图 7 可以看出,两种样品呈现出相同的衍射峰。

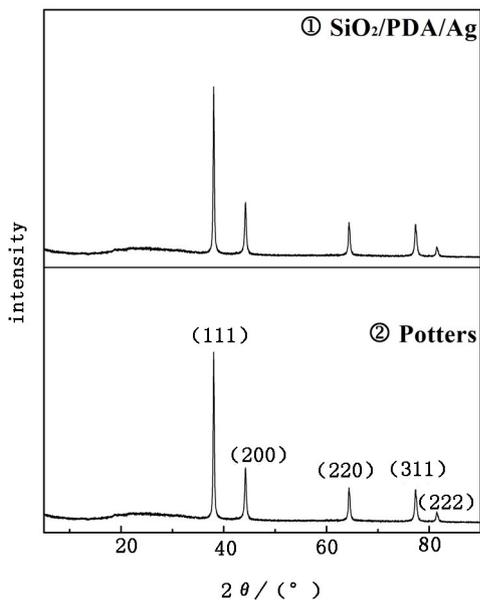
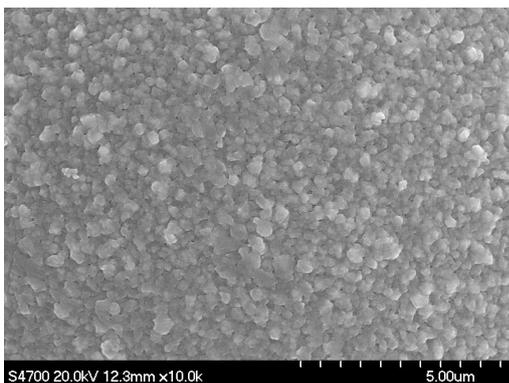
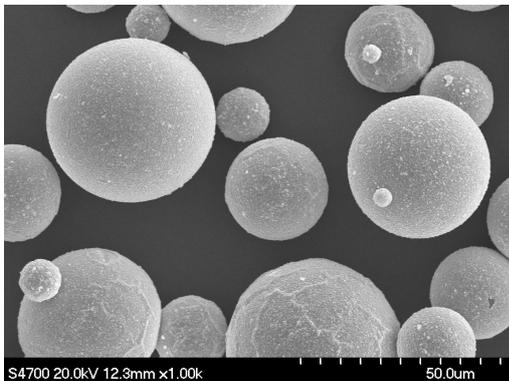


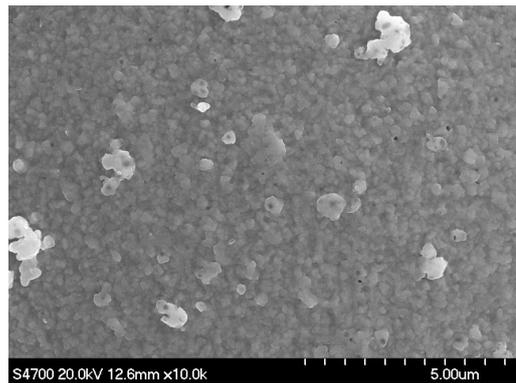
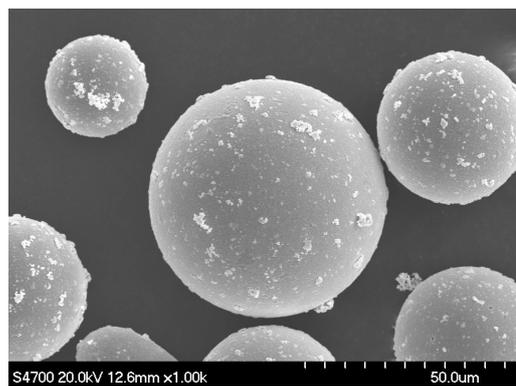
图 7 镀银玻璃微球的 WAXD 衍射谱图

Fig. 7 WAXD patterns of silver coated silica microsphere

由图 8 可见,两种样品的表面均被连续、致密的银粒子所覆盖,图 8(a)中微球表面较(b)粗糙度大。粗糙度的增加有利于导电粒子在橡胶材料中达到逾渗效应的逾渗值<sup>[12]</sup>。



(a) 批量制备



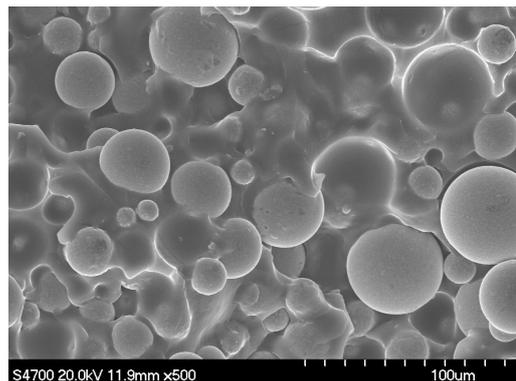
(b) 美国 Potters®公司生产

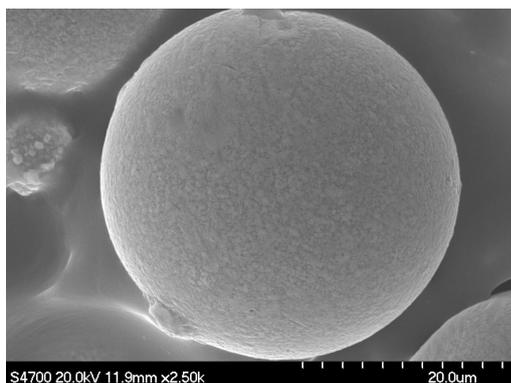
图 8 镀银玻璃微球的扫描电镜图片

Fig. 8 SEM images of silver coated silica microsphere

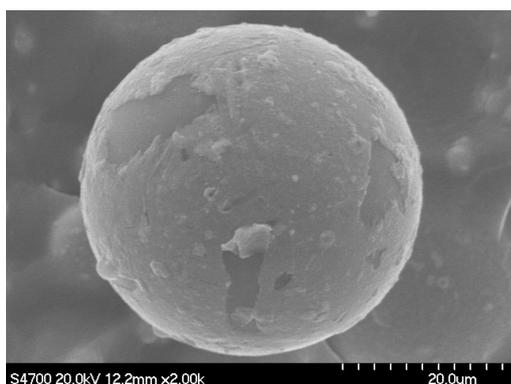
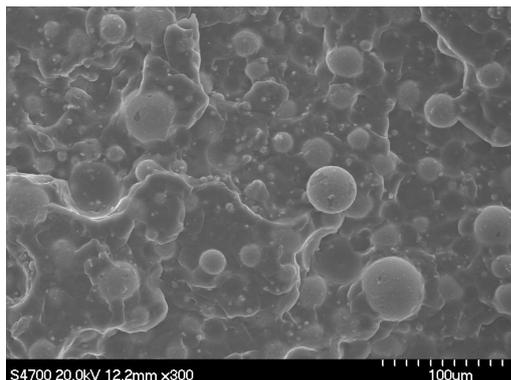
### 2.3 多巴胺修饰法镀银玻璃微球制备的导电硅橡胶的应用评价

分别将多巴胺修饰法制备的镀银玻璃微球和美国 Potters®公司生产的镀银玻璃微球与 MVQ 进行复合,制备导电硅橡胶。用液氮对两种复合材料样条进行浸泡后脆断,SEM 观测横截面图像以表征微球在 MVQ 中的分散和银层的强度。从图 9(a)中看出多巴胺修饰法制备的镀银玻璃微球在 MVQ 中分散均匀,脆断后粒子并未从 MVQ 中掉落,银层在经过混炼、硫化后依然完好,未出现银层剥落现象,表明银层与玻璃微球之间有良好的结合力。图 9(b)显示美国 Potters®公司生产的镀银玻璃微球在 MVQ 中也有较好分散,但镀银玻璃微球在经过混炼、硫化后出现了银层剥落现象。





(a) 批量制备的镀银玻璃微球填充



(b) 美国 Potterm's®公司生产的镀银玻璃微球填充

图 9 导电硅橡胶的脆断断面扫描电镜图像

Fig. 9 Cross-sectional SEM images of conductive silicone rubber

以上现象进一步说明聚多巴胺功能层不仅能够络合  $Ag^+$ , 而且充当玻璃微球与银层之间的粘结层, 提供良好的粘结力。

将多巴胺修饰法制备的镀银玻璃微球与 MVQ 的混炼胶置于甲苯溶剂中,  $60^\circ C$  的条件下搅拌 60 h, 使 MVQ 充分溶解, 去离子水洗涤镀银玻璃微球。SEM 观察(图 10)经过混炼和溶剂处理后的镀银玻璃微球表面银层完好, 进一步说明了银层与玻璃微球之间良好的结合力。

镀银玻璃微球表面化学基团的变化用 FTIR 表征。吸收曲线①~③呈现出相似峰形, 但④却出现了

两处新的吸收峰, 分别是位于官能团区  $2964\text{ cm}^{-1}$  处的饱和  $-C-H$  伸缩振动峰和位于指纹区  $1261\text{ cm}^{-1}$  的  $-C-H$  弯曲振动峰, 两处吸收峰是由 MVQ 中的甲基所带来的。说明即使经过长时间溶解和去离子水彻底清洗, 镀银玻璃微球表面依然存有 MVQ, 表明 MVQ 与镀银玻璃微球之间良好的粘结性。

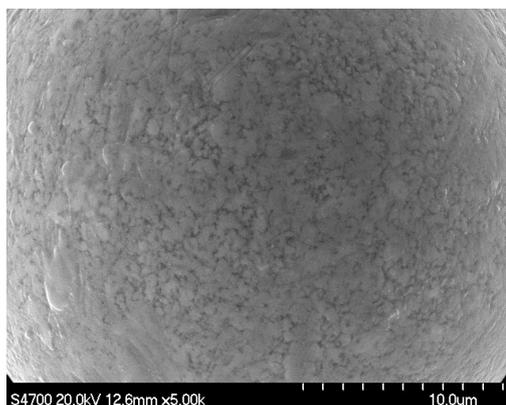
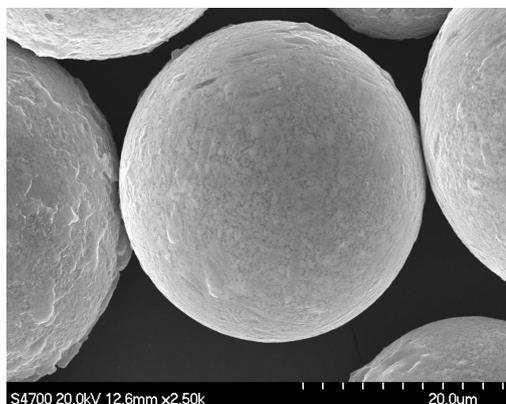
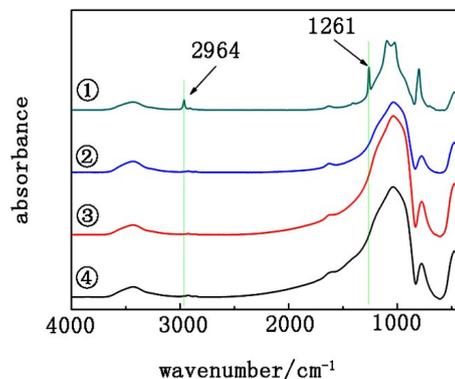


图 10 批量制备的镀银玻璃微球经填充 MVQ 混炼后的扫描电镜图片

Fig. 10 SEM images of  $SiO_2/PDA/Ag$  microsphere after the blending with MVQ



①经过填充 MVQ 和甲苯溶解的镀银玻璃微球; ②镀银玻璃微球; ③多巴胺修饰后的玻璃微球; ④空白玻璃微球。

图 11 微球红外光谱图

Fig. 11 Infrared spectra of microspheres

导电硅橡胶的力学和电学性能是其应用的关键。表 2 列出了多巴胺修饰法制备的镀银玻璃微球填充

的导电硅橡胶的力学性能和电学性能。

表 2 导电硅橡胶的力学性能及电学性能

Tab. 2 Mechanical and electrical properties of conductive silicone rubber

密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	硬度 Shore A	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	压缩永久变形 /%	体积电阻 / $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$	老化后体积电阻 / $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$	平均屏蔽效能 /dB
1.84	71	2.54	122.3	28	3.9	9.0	>80

### 3 结论

通过多巴胺修饰成功实现了对玻璃微球的预处理,经过化学镀可以在玻璃微球表面形成均匀,连续且致密的银层,聚多巴胺层不仅能够络合银氨镀液中的  $\text{Ag}^+$ ,并且能增强玻璃微球与银层之间的黏结强度。多巴胺修饰法批量制备的镀银玻璃微球,与国外同类产品相比,银层与玻璃微球间粘结更加紧密,在甲基乙烯基硅橡胶中分散均匀且与硅橡胶的结合牢固。使用批量制备的镀银玻璃微球填充制备导电硅橡胶,其拉伸强度为 2.54 MPa,扯断伸长率为 122.3%,体积电阻及老化后体积电阻分别为 3.9 和 9.0  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

#### 参考文献

[1] 胡传群,曾黎明,周建钢,等. 镀银玻璃微球粉体的制备及应用[J]. 化工新型材料,2008,36(11):105-107.

[2] 陈天立,张海燕,郭慕思,等. 镀银空心玻璃微珠导电填料制备工艺的研究[J]. 材料研究与应用,2008,2(4):248-250.

[3] WANG W C, JIANG Y, LIAO Y, et al. Fabrication of silver-coated silica microspheres through mussel-inspired surface functionalization[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 358 (2): 567-574.

[4] 秦铁男,马立群,刘敏基,等. 非金属材料表面化学镀中活化工艺的改进及发展方向[J],中国表面工程. 2010,23(1):69-74.

[5] LOVE J C, ESTROFF L A, KRIEBEL J K, et al. Self-

assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology[J]. Chemical Reviews, 2005, 105 (4): 1103-1169.

[6] BENOIT D, CHAPLINSKI V, BRASLAU R, et al. Development of a universal alkoxyamine for "living" free radical polymerizations[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121 (16): 3904-3920.

[7] REINA A, JIA X T, HO J, et al. Few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. Nano Letters, 2009,9(1): 30-35.

[8] LI X L, ZHANG G Y, BAI X D, et al. Highly conducting graphene sheets and langmuir-blodgett films[J]. Nature Nanotechnology, 2008,3(9): 538-542.

[9] TANG Z Y, WANG Y, PODSIADLO P, et al. Biomedical applications of layer-by-layer assembly: From biomimetics to tissue engineering[J]. Advanced Materials, 2006,18(24): 3203-3224.

[10] AGRAWAL M, GUPTA S, STAMM M. Recent developments in fabrication and applications of colloid based composite particles[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011,21(3): 615-627.

[11] LIU J, LIU F, GAO K, et al. Recent developments in the chemical synthesis of inorganic porous capsules[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009,19(34): 6073-6084.

[12] 颜莎妮,邹华,张立群,等. 镀镍填料/甲基乙烯基硅橡胶导电复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业,2012,59(11):645-649.