

多巴胺表面改性反应时间对镀银玻璃微球 及导电硅橡胶性能的影响

李润源 王建月 王姝瑛 于焕光 侯杰

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

摘 要 利用聚多巴胺(PDA)优异的黏结性能对镀银玻璃微球(SiO_2/Ag)进行表面改性,在不影响导电硅橡胶的导电性的前提下,提高导电硅橡胶的力学性能。结果表面,PDA改性能够提高 SiO_2/Ag 在硅橡胶中的分散性,控制反应时间能够实现PDA层厚度可控,从而实现导电硅橡胶导电性可控。改性反应时间为8 h时, SiO_2/Ag 填充的导电硅橡胶的Payne效应,损耗角正切($\tan\delta$),正硫化时间(T_{90}),静态接触角达到最小,拉伸强度最大,电学性能符合应用标准。

关键词 镀银玻璃微球,多巴胺,表面改性,导电硅橡胶,分散性

中图分类号:TB3

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2018.02.003

Effect of Dopamine Surface Modification Time on Properties of Silver Coated Silica Microsphere and Conductive Silicone Rubber

LI Runyuan WANG Jianyue WANG Shuying YU Huanguang HOU Jie

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

Abstract The surface modification of silver coated silica microsphere (SiO_2/Ag) was carried out by using excellent bonding properties of polydopamine (PDA) to improve the mechanical properties of conductive silicone rubber without affecting the conductivity of conductive silicone rubber. The results show that PDA surface modification can improve the dispersion of SiO_2/Ag in silicone rubber. By controlling the reaction time, controllable thickness of PDA layer can be achieved so that controlling the conductive silicon rubber conductivity can be achieved. The Payne's effect, loss angle of tangent ($\tan\delta$), optimum curing time (T_{90}), contact angle and tensile strength of conductive silicone rubber filled with modified SiO_2/Ag reach the optimum state when the PDA coating time is 8 h and electrical performance meets application standards.

Key words Silver coated silica microsphere, Dopamine, Surface modification, Conductive silicone rubber, Dispersibility

0 引言

镀银玻璃微球(SiO_2/Ag)既具有银的高导电性同时又赋予粒子密度低、力学性能好、成本低等特点,因此近些年来成为制备电磁屏蔽(EMI)和射频干扰(RFI)的重要填料。使用 SiO_2/Ag 填充的导电硅橡胶成本和重量明显减小,广泛应用于精密仪表设备,航空工业以及射线屏蔽系统。

制备导电硅橡胶最常用的方法是将导电填料直接填充入硅橡胶当中,工艺与传统的熔融共混相类似,在外界机械力的作用下,实现导电填料在橡胶中的分散。这种方法的优点是导电填料的制备过程和橡胶的制备过程分开进行,有利于保证导电填料的形态完整和控制粒子尺寸,缺点是导电填料在填充橡胶时易于发生团聚,分散不均匀^[1]。因此导电填料在

收稿日期:2017-08-14

第一作者简介:李润源,1989年出生,硕士,主要从事橡胶加工、硫化工艺的研究。E-mail:lirunyan2006@163.com

填充前需要对其进行表面处理以达到良好的分散效果。大多数的导电填料呈极性,具有亲水性,而橡胶多是憎水的,因此在与橡胶进行复合时,导电填料难以被橡胶润湿,无法均匀分散,导致填料粒子与橡胶间黏结力差,电子跃迁受到限制,从而影响导电橡胶的力学性能和电学性能。

周红军等^[2]通过在纳米 SiO₂ 表面接枝聚丙烯酸(PAA),聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)和聚丙烯酸丁酯(PBA)等物质提高了纳米 SiO₂ 在 PP 中的分散性和相容性,从而改善了纳米 SiO₂/PP 的拉伸和抗冲等机械性能。何继辉等^[3]利用硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂对无机抗菌载银粉末进行了表面改性,改性后的抗菌银粉末在 PP 中分散均匀,相容性提高,力学性能得以改善。李焱等^[4]使用电晕对超高分子量聚乙烯(UHMWPE)进行表面处理,所得的纤维与 SEBS 树脂的黏结强度明显提高。唐恩凌等^[5]则综述了低温等离子体法对无机填料粒子的表面改性,低温等离子体能够快速、高效、无污染的对无机材料表面

进行改性。

聚多巴胺(PDA)具有优异的黏结性能,可以在湿润的环境下黏结在各种有机无机材料的表面,包括典型抗污材料如聚四氟乙烯(PTFE)等材料的表面。PDA 在与基体形成很强的共价和非共价相互作用的同时,参与黏结反应的完成。多巴胺(DOPA)自聚合过程中生成的儿茶酚基团很容易发生氧化还原生成醌类结构,儿茶酚与醌类结构之间的可逆反应是黏结与交联反应的关键^[6]。本文利用 PDA 优异的黏结性和润湿性对 SiO₂/Ag 进行表面改性,控制 PDA 包覆层的厚度,在不损害 SiO₂/Ag 电学性能的同时提高其在甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)中的分散性和相容性,改善力学性能。通过控制 PDA 厚度从而实现 SiO₂/Ag 的电阻率可控,提供了一种制备介电材料的新思路^[7]。

1 实验

1.1 原材料

原材料见表 1。

表 1 原材料

Tab. 1 Raw Materials

实验原料	简称	生产厂家
镀银玻璃微球	SiO ₂ /Ag	实验室制备
多巴胺	DOPA	AlfaAesar
Tris	Tris	AlfaAesar
乙醇	Ethanol	北京化学试剂厂
盐酸	HCl	北京化学试剂厂
甲基乙烯基硅烷	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

1.2 实验步骤

PDA 改性 SiO₂/Ag 和导电橡胶的制备过程如图 1 所示, SiO₂/Ag 经过碱性 DOPA 溶液的浸泡在其表

面形成 PDA 层,之后将改性的 SiO₂/Ag 填充入 MVQ 制备导电硅橡胶。

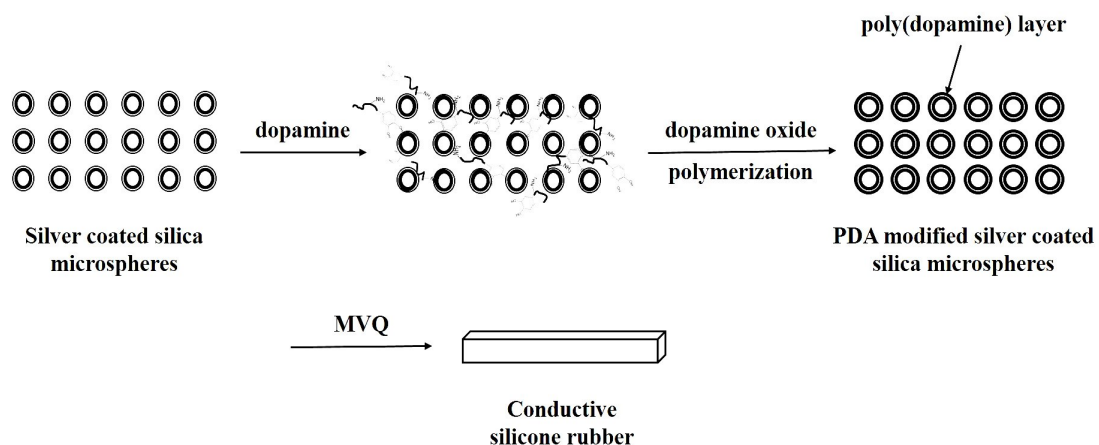


图 1 PDA 改性 SiO₂/Ag 及导电硅橡胶的制备过程

Fig. 1 Schematic illustration of produces for preparation of PDA modified SiO₂/Ag and the fabrication of conductive silicone rubber

具体步骤如下:

(1) 配制 2 g/L 的 DOPA 溶液 2.5 L, 在特定实验 (2 g/L DOPA 溶液) 中每 50 mL DOPA 溶液加入 0.06 g Tris。将溶液的 pH 调节至 8.5, 将 SiO_2/Ag 添加到上述溶液中, 室温下搅拌 4 ~ 12 h。反应后将获得的 PDA 改性的 SiO_2/Ag 用去离子充分清洗后置于 60 °C 的真空干燥箱中彻底干燥。

(2) 将步骤 (1) 中的 PDA 改性的 SiO_2/Ag 与偶联剂 A151 在常温下混合, 然后将 MVQ、PDA 改性的 SiO_2/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 \times 10 MPa \times 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 \times 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。

1.3 表征方法

1.3.1 扫描电子显微镜 (SEM)

改性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。复合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。

1.3.2 X 射线多晶衍射仪 (WAXD)

改性微球的结晶结构由德国布鲁克 AXS 有限公司生产的 D8 ADVANCE X 射线多晶衍射仪表征。仪器使用 Cu 靶 X 光管, 射线波长为 0.154 056 nm。配备有 LynxEye 一维阵列探测器, 采用光学编码技术的 θ/θ 立式测角仪。2 θ 扫描范围为 5° ~ 90°, 分辨率为 0.000 1°。

1.3.3 X 射线光电子能谱 (XPS)

改性微球的表面元素组成由美国 Thermo Electron 公司生产的 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征。用导电双面胶粘贴在样品池中, 样品室中的压强保持在 7.5×10^{-10} Pa 或者更低水平。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 $\pm 5\%$ 以内。

1.3.4 接触角测试仪 (Contact Angle Measurement)

导电硅橡胶的静态接触角通过静态液滴法 (25 °C, 相对湿度 50%) 测得, 在样品上滴 2 μL 的去离子水, 伸缩测角仪 (OCA15EC, Dataphysics, Germany) 检测水与样品间的接触角。显微镜放大倍数为

23 倍, 配备有刻度为 1° 的分角器。每个样品测试时在表面的不同位置滴取 15 滴水, 测得该样品的平均静态接触角。

1.3.5 导电硅橡胶的加工测试设备

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 PDA 改性反应时间对 SiO_2/Ag 性能的影响

DOPA 在碱性溶液 (pH 8.5) 中发生自聚合反应生成 PDA 沉积在 SiO_2/Ag 表面。AFM 分析显示, PDA 层的厚度与浸泡时间正相关, 在反应 24 h 后达到最大值 50 nm^[6]。本文中, PDA 层的厚度是改性的关键, 既要保证 PDA 有一定的厚度达到改性的目的, 又要控制厚度防止 PDA 层过厚阻碍电子的跃迁。观测不同 PDA 改性反应时间的 SiO_2/Ag 的表面形貌, 图 2 显示, 未改性的 SiO_2/Ag 的表面粗糙度较大 [图 2(a)], 随着反应时间由 4 h 增加到 6 h [图 2(b)(c)], SiO_2/Ag 表面银粒子间的缝隙逐渐被 PDA 所覆盖, 粗糙度逐渐减小。反应时间为 8 h 时 [图 2(d)], SiO_2/Ag 表面被 PDA 所包覆, 继续增加反应时间至 12 h [图 2(e)(f)], PDA 层的厚度进一步增厚, 表面逐渐变得光滑。通过控制反应时间可以控制 PDA 层的厚度, 达到改善 SiO_2/Ag 表面性能同时不影响其电学性能的目的。

不同改性反应时间的 SiO_2/Ag 的 WAXD 测试结果见图 3。表明, 反应时间由 4 h 增加到 12 h [图 3(②~⑥)], 表面沉积的 PDA 层对 SiO_2/Ag 表面的银晶体结构并未产生影响, WAXD 图中位于 2 θ 等于 38.2°、44.4°、64.6°、77.4° 和 81.6° 处的 5 个 Ag 特征峰与未改性的 SiO_2/Ag 表面的 Ag 特征峰 (图 3①) 保持一致。这 5 处衍射峰对应于 Ag 面心立方结晶的 (1 1 1)(2 0 0)(2 2 0)(3 1 1) 和 (2 2 2) 5 个晶面。

SiO_2/Ag 表面的 PDA 层随着反应时间的增加而增厚, 因此推测 SiO_2/Ag 表面银含量随反应时间的增加而减少。XPS 测试 SiO_2/Ag 表面银含量的结果如图 4 所示, 随着反应的时间增加, 微球表面的 PDA 厚度增厚, XPS 能探测到的 Ag 信号随之减小, 银表面银含量下降。

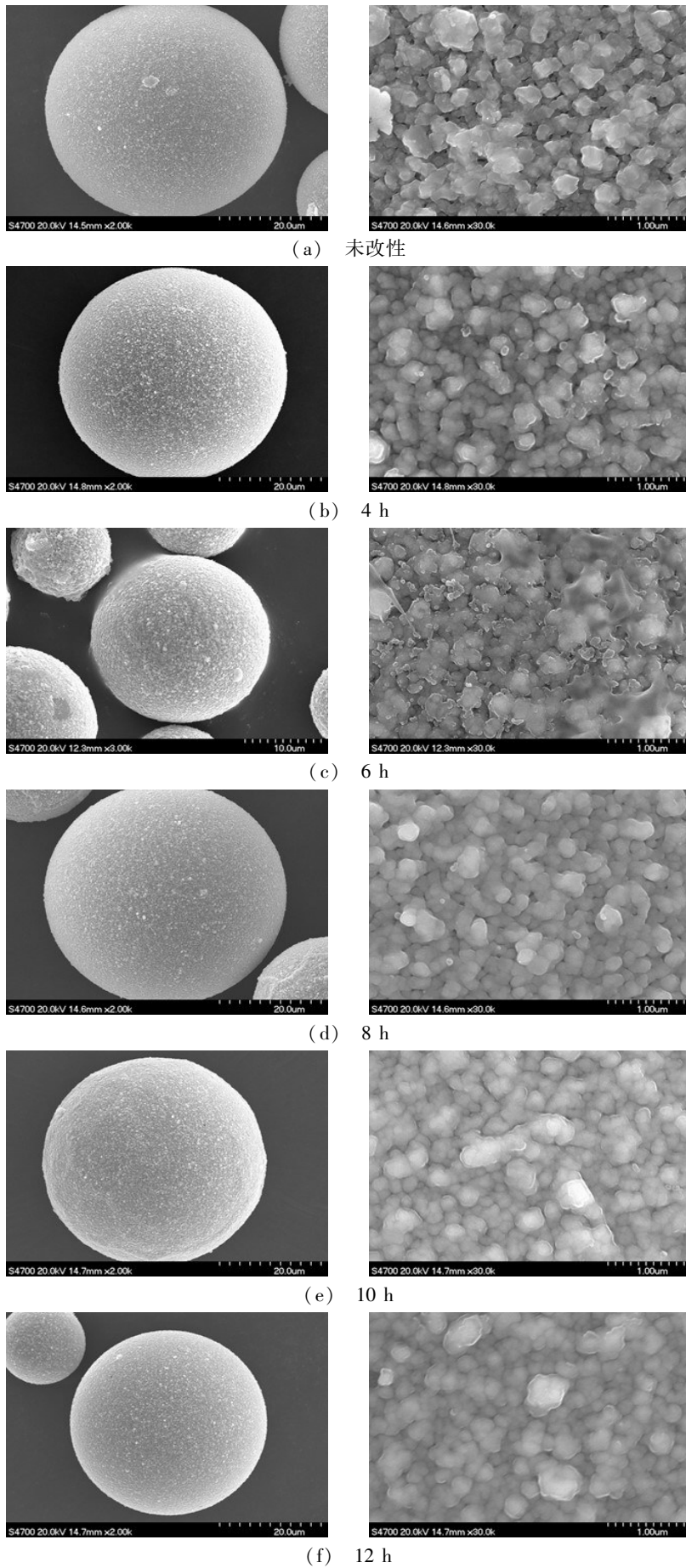


图2 PDA 改性 SiO_2/Ag 的 SEM 图
 Fig. 2 SEM images of PDA modified SiO_2/Ag

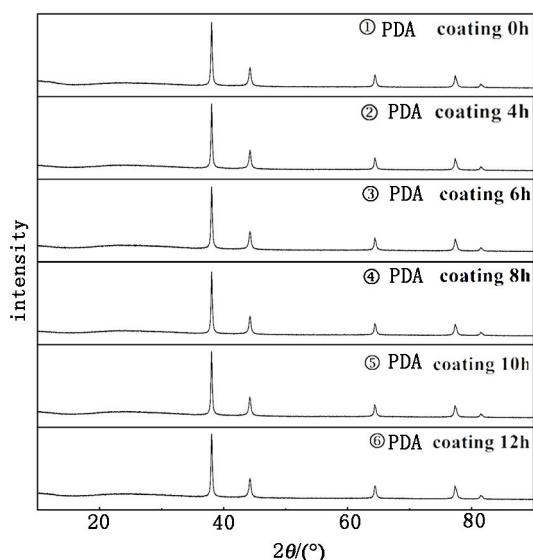


图3 PDA 改性 SiO_2/Ag 的 WAXD 衍射谱图
Fig. 3 XRD patterns of PDA modified SiO_2/Ag

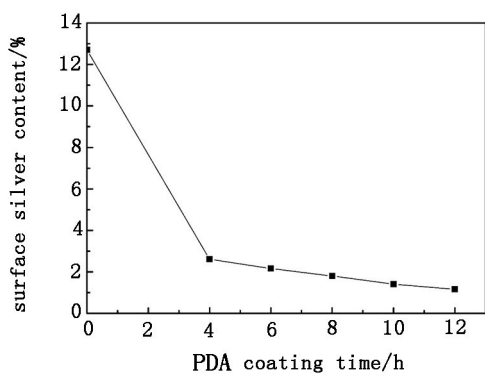


图4 PDA 改性 SiO_2/Ag 的表面银含量
Fig. 4 Surface silver content of PDA modified SiO_2/Ag

表面银含量的变化直接影响 SiO_2/Ag 填充导电硅橡胶的体积电阻率, SiO_2/Ag 在 MVQ 中实现良好分散和相容的同时, 需对导电硅橡胶的电学性能损害降到最低。图 5 显示了改性的 SiO_2/Ag 填充导电硅橡胶的体积电阻率随反应时间的变化。

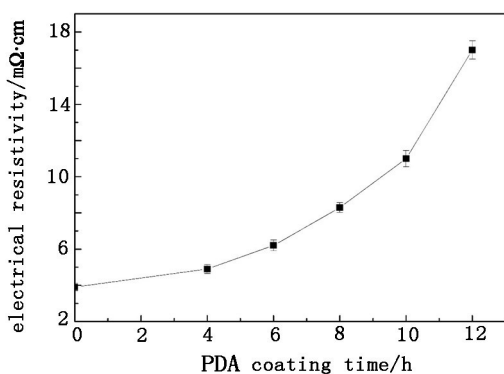


图5 PDA 改性反应时间对导电硅橡胶体积电阻率的影响
Fig. 5 Effect of PDA coating time on the electrical resistivity of conductive silicone rubber

从图 5 中可以看出导电硅橡胶的体积电阻率随反应时间的增加而增加, 当反应时间达到 8 h 时, 导电硅橡胶的体积电阻率达到 $8.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, 继续增加反应时间导电硅橡胶的体积电阻率将超过军用标准 ($10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, MIL-G-83528), 反应时间增加到 12 h 时, 导电硅橡胶的体积电阻率达到最大值 $17 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 。因此考虑到反应时间对导电硅橡胶电学性能的影响, PDA 改性反应时间应小于 8 h。

2.2 PDA 改性反应时间对导电硅橡胶性能的影响

导电硅橡胶的 RPA 测试可以表征 SiO_2/Ag 在 MVQ 中的分散性, 从而表征不同厚度 PDA 层对 SiO_2/Ag 在橡胶中的分散性和相容性的影响, 探索适宜的 PDA 改性反应时间。图 6 显示 5 种不同改性反应时间的 SiO_2/Ag 填充导电硅橡胶的储能模量 (G') 随应变增加的变化。5 种导电硅橡胶的储能模量均随应变的增加而下降, 这是由于橡胶的储能模量依赖于所施加的应变, 随着应变的增加, 填料之间的相互作用力和网络结构遭到破坏, 储能模量随之下降, 这种现象被称作 Payne 效应。

橡胶的储能模量随应变的增加下降的越缓慢, 说明填料粒子在橡胶中分散的越均匀, 填料网络结构越理想, Payne 效应越小。观察图 6 中的 5 条储能模量-应变曲线, 发现当反应时间为 4 h 时, 曲线斜率最大, Payne 效应最强, 粒子在橡胶中的分散最差, 延长反应时间至 6 h, 发现曲线斜率有所减小, Payne 效应减弱, 两种改性的粒子在 MVQ 中的分散都较差。当反应时间为 10 h 时, 曲线斜率较小, 粒子分散较好, 但当反应时间延长至 12 h 时, 曲线斜率反而增大, Payne 效应增大, 粒子分散性较 8 h 时减弱。当反应时间为 8 h 时, 曲线斜率和 Payne 效应达到最小, SiO_2/Ag 在 MVQ 中的分散最好。出现以上现象的主要原因是由于当 PDA 改性反应时间小于 8 h 时, PDA 层厚度过薄, 达不到提高粒子在橡胶中的分散性和相容性的改性目的, SiO_2/Ag 在 MVQ 中的分散不理想; 当反应时间大于 8 h 时, PDA 的厚度过厚, 出现独立的界面相, PDA 界面相与 MVQ 相均为极性, 相容性好, 不利于 SiO_2/Ag 料在 MVQ 中的流动, 且厚度越大, 越不利于 SiO_2/Ag 的分散, Payne 效应越大。因此, 当反应时间为 8 h 时, PDA 厚度达到最佳, 即不影响导电硅橡胶的电学性能, 又提高了 SiO_2/Ag 的分散性与相容性, 改性效果最理想。

图 7 显示 5 种不同改性反应时间的 SiO_2/Ag 填充导电硅橡胶的损耗角正切 ($\tan\delta$) 随应变增加的变化。与 G' 随应变增加的变化相似, 反应时间为 4 h

时,导电硅橡胶的 $\tan\delta$ 最大,能量损耗最大,这是由于填料网络的破坏重组造成的。增加反应时间导电硅橡胶的 $\tan\delta$ 有所减小,能量损耗减小。当反应时间为 8 h 时,导电硅橡胶的 $\tan\delta$ 达到最小,能量损耗最小,进一步证实了当改性反应时间为 8 h 时,PDA 厚度达到最佳,即不影响导电硅橡胶的电学性能,又提高了 SiO_2/Ag 的分散性与相容性,改性效果最理想。

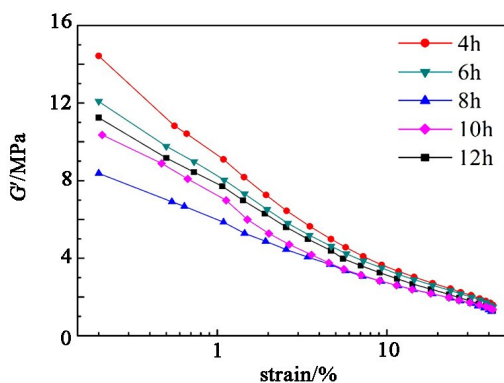


图 6 导电硅橡胶的 G' -应变图

Fig. 6 G' -strain diagram of conductive silicone rubber

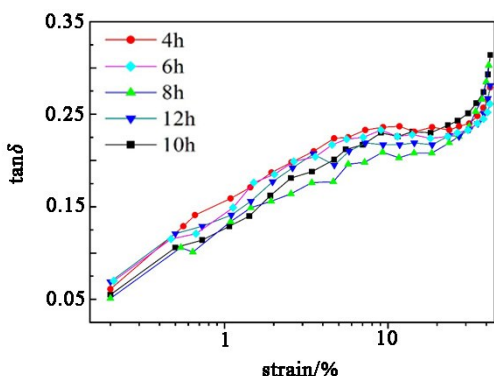


图 7 导电硅橡胶的 $\tan\delta$ -应变图

Fig. 7 $\text{Tan}\delta$ -strain diagram of conductive silicone rubber

不同改性反应时间 SiO_2/Ag 填充的导电硅橡胶的力学性能同样也会受到 SiO_2/Ag 在橡胶中的分散性影响。如图 8 所示,5 条曲线为未经改性的 SiO_2/Ag 和不同反应时间的 SiO_2/Ag 填充的导电硅橡胶的应力-应变曲线。可以看出,未经改性的 SiO_2/Ag 填充的导电硅橡胶的应力-应变曲线的斜率最小,力学性能最差。随着反应时间的增加(4 ~ 12 h),曲线的斜率逐渐增大,导电硅橡胶的力学性能逐步改善。在反应时间为 8 h 时,导电硅橡胶的力学性能达到最高。说明 SiO_2/Ag 在 MVQ 中得到良好的分散,与 MVQ 相容性好,实验结果与 RPA 测试结果相一致。

采用 SEM 对 PDA 改性反应时间为 8 h 的 SiO_2/Ag 在导电硅橡胶中的分散程度进行考察。将样条浸泡在液氮中然后脆断,SEM 观察其断面。从图 9 中

可以看出 SiO_2/Ag 在导电硅橡胶中均匀分散,并未出现空洞或掉落。经过混炼、硫化后的 SiO_2/Ag 表面银层完整,与橡胶黏结紧密。良好的分散和黏结保证了导电硅橡胶具有优异的力学性能。SEM 数据进一步证实了反应时间为 8 h 时, SiO_2/Ag 在导电硅橡胶中的分散达到最佳。金属银对橡胶的硫化过程有延迟作用,通过 PDA 改性, SiO_2/Ag 表面的银层被 PDA 层所覆盖,PDA 层的存在阻隔了银与橡胶基体的直接接触,因此银对橡胶硫化的延迟作用会相应的减弱。

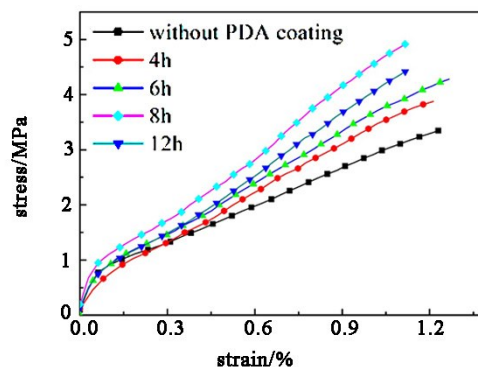


图 8 导电硅橡胶的应力-应变图

Fig. 8 Stress-strain diagram of conductive silicone rubber

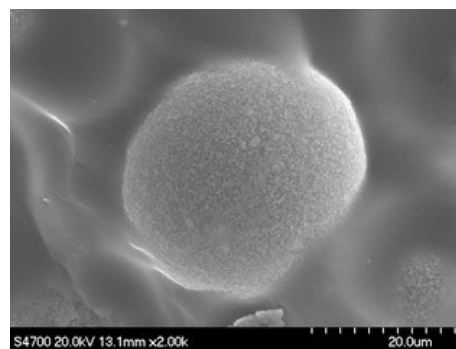
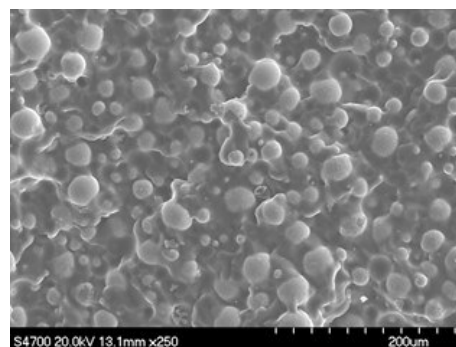


图 9 导电硅橡胶断面的 SEM 图

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

图 10 显示不同改性反应时间 SiO_2/Ag 填充导电硅橡胶的正硫化时间(T_{90})变化,可以看出,随着反应时间的增加,导电硅橡胶的 T_{90} 减小,在反应时间为 8 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018 年 第 2 期

h 时达到最小,继续增加反应时间, T_{90} 不再发生明显变化。

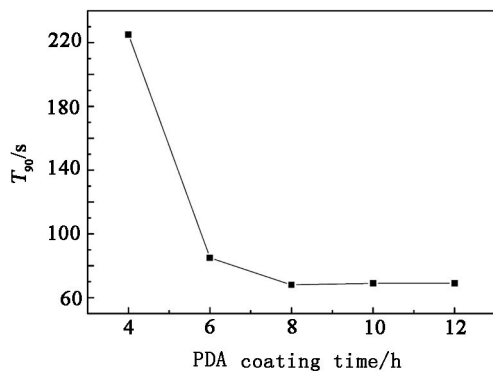
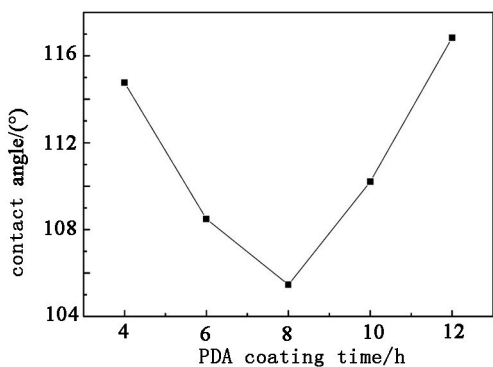


图 10 T_{90} -PDA 改性时间图

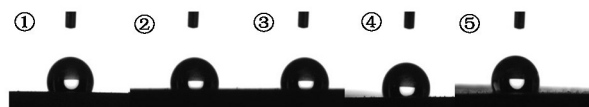
Fig. 10 Effect of PDA coating time on T_{90}

PDA 中含有一OH、 -NH_2 等极性亲水基团,因此 PDA 所包覆的表面具有很好的润湿性能,通过测试不同改性反应时间 SiO_2/Ag 填充的导电硅橡胶的表面静态接触角,表征改性 SiO_2/Ag 对导电硅橡胶表面润湿性能的影响。

导电硅橡胶表面静态接触角图见图 11,从图 11 (a)中看出,随着反应时间的增加,导电硅橡胶表面静态接触角呈现先下降后上升的趋势,并且在反应时间为 8 h 时达到最小,润湿性能最好。这种现象也是由于改性 SiO_2/Ag 在橡胶基体中的分散性和相容性引起的。图 11(b)①~⑤是反应时间分别为 4、6、8、10、12 h 的改性 SiO_2/Ag 填充导电硅橡胶的表面静态接触角照片。静态接触角结果表明,反应时间为 8 h 时, SiO_2/Ag 在导电硅橡胶中均匀分散,导电硅橡胶的润湿性能最佳。



(a)



(b)

图 11 导电硅橡胶表面静态接触角图

Fig. 11 Effect of PDA coating time on static contact angle

3 结论

PDA 层的厚度随反应时间的增加而增加,PDA 层的增厚导致表面探测到银含量的下降,电阻率随之上升,但 SiO_2/Ag 表面的 PDA 层并不影响银的晶体结构。反应时间为 8 h 时,导电硅橡胶的电阻率为 $8.3 \Omega \cdot \text{cm}$,经 PDA 改性的 SiO_2/Ag 填充导电硅橡胶的 Payne 效应、 $\tan\delta$ 、 T_{90} 、静态接触角达到最小时,拉伸强度最大。

参考文献

- [1] 李波,王华林,翟林峰,等. 无机纳米粒子的表面改性及其在聚合物填充改性中的应用进展[J]. 材料导报, 2004,18(S2):173-180.
- [2] 周红军. 表面接枝对纳米 SiO_2/PP 复合材料性能的影响[J]. 仲恺农业工程学院学报,2010,23(4):20-23.
- [3] 何继辉,马文石,谭绍早,等. 超细无机载银抗菌粉体的表面改性研究[J]. 塑料工业,2004,32(9):51-54.
- [4] 李焱,李常胜,黄献聪. 电晕处理对 UHMWPE 纤维的性能影响[J]. 合成纤维工业,2010,33(3):36-38.
- [5] 唐恩凌,张静,刘明石. 低温等离子体技术在材料表面改性中的应用[J]. 电工材料,2008,3:38-41.
- [6] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel - inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. Science, 2007,318 (5849): 426-430.
- [7] YANG D, TIAN M, WANG W C, et al. Controllable dielectric and electrical performance of polymer composites with novel core/shell-structured conductive particles through biomimetic method[J]. Electrochimica Acta, 2013,87(1): 9-17.