

聚甲基乙烯基硅氧烷/炭黑复合体系的电阻弛豫行为*

陈永良¹ 宋义虎¹ 郑 强^{1,2**} 章明秋³

(¹浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027) (²国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心 贵阳 550025)

(³中山大学材料科学研究所 广州 510275)

摘 要 考察了聚甲基乙烯基硅氧烷/炭黑(CB)复合交联体系在恒定压应力作用下以及完全卸载后的导电行为,发现电阻在恒定压应力作用下及完全卸载后均随时间非线性下降,呈现典型的电阻弛豫行为.根据电阻弛豫时间以及最大电阻弛豫幅度,分析了导电网络结构变化与电阻弛豫之间的关联,讨论了炭黑含量对电阻弛豫的影响.结果表明,在恒定压应力 2~4 MPa 下,电阻弛豫具有两个与 CB 含量无关的弛豫时间,对应不同尺寸导电网络的结构变化.完全卸载后,基体形变回复造成导电网络发生结构弛豫,弛豫时间随 CB 含量增大而延长.

关键词 聚甲基乙烯基硅氧烷, 炭黑, 弛豫, 电阻特性

硅橡胶具有优异的抗疲劳特性和耐热性^[1],其填充类导电硫化胶的导电行为对应力、温度等外场的变化具有敏感响应^[2,3],适于制造形状复杂、结构细小的温度、应力敏感器件或大型电磁屏蔽及电热元件^[4].在单轴压力作用下,高分子导电复合材料的电阻具有明显的压力依赖性,呈现压阻(piezoresistivity)行为^[5,6].我们的前期研究^[7,8]发现,炭黑(carbon black, CB)填充聚甲基乙烯基硅氧烷[poly(methyl vinyl siloxane), PMVS]复合交联体系的导电行为遵循统计渗流理论,电阻对温度、应力等均具有明显的依赖性.另一方面,该体系在恒温或恒压下均呈现电阻弛豫现象.本文讨论 CB/PMVS 体系在恒定压应力作用下以及完全卸载后电阻随时间的变化,分析力学刺激对材料内部导电网络结构及宏观导电行为的影响.

1 实验部分

1.1 原料

PMVS, $M_n = 580000$, $M_w = 675000$, 乙烯基含量 0.08%~0.10%, 杭州金石化工有限公司提供;纳米级二氧化硅(SiO_2), 平均粒径 = 20 nm, 比表面积 = 280 m^2/g , 杭州亚东新型材料厂提供;CB(牌号 VXC605), 平均粒径 = 25 nm, 卡博特公司产品;结构控制剂二苯基二羟基硅烷, 杭州金石化工有限公司提供;硫化剂过氧化二异丙苯(DCP), 市

售.

1.2 试样制备

将 PMVS、结构控制剂、 SiO_2 、CB 依次加入 Hakke 转矩流变仪(Rheoflizer PolyLab)中,在室温下混炼 30 min 后,将混炼料在 160℃下进行 2 h 热处理,冷却后在 Hakke 转矩流变仪内加入 DCP 并室温混炼 10 min,然后在平板硫化机上热压成型((160±5)℃, 10 MPa, 20 min),并将两铜网电极分别热压于两相对面上.卸压并自然冷却至室温脱模,得到一段硫化样品.然后对复合体系进行二段硫化((200±5)℃, 4 h),使体系形成一个相当完整的交联网络,并进一步除却硫化剂分解所产生的小分子产物.

1.3 电阻弛豫行为测定

采用 CMT-4204 万能试验机(深圳新三思材料检测有限公司生产)进行蠕变实验,同时用自制微机控制电阻测量系统记录电阻-时间($R-t$)数据.采用位移控制方式加载(上试样台保持不动,而下压头以速率 0.5 mm/min 移动,卸载速率与加载速率相同).首先对样品进行 2 次 500 N 的预压缩,以消除样品的力历史.随后分别加载至 2 MPa、3 MPa 和 4 MPa,立即记录 R 随时间变化,并保持应力不变;4000 s 后快速卸载至 0 MPa,并记录 R 随时间的变化,过程延续 4000 s.

* 2004-11-03 收稿,2005-01-10 修稿;国家自然科学基金重点项目(项目号 50133020)和国家杰出青年科学基金(基金号 50125312)及国家自然科学基金(基金号 50373037)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 恒定压应力下的电阻弛豫行为

图 1(a) 为 CB 质量分数 $\varphi = 25\%$ 体系的 R 在应力 σ 作用下随时间 t 的变化曲线. 在 2 次预压缩及压缩过程中, 体系呈现典型的电阻正压力系数 (positive pressure coefficient of resistance, PPCR) 效应. 在恒定 σ 下静置过程中, R 随 t 非线性降低, 呈现典型的弛豫现象. 在卸载过程中, R 先迅速增大, 呈现电阻负压力系数 (negative pressure coefficient of resistance, NPCR) 效应, 然后转变为 PPCR 效应. 完全卸载后, R 随 t 继续降低, R 回复值小于卸载前的值.

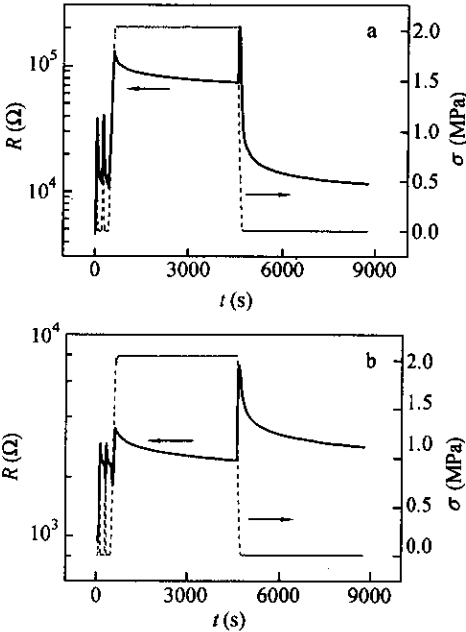


Fig. 1 Resistance R and apparent stress σ versus time t for CB filled PMVS vulcanites
a) $\varphi = 25\%$; b) $\varphi = 30\%$

图 1(b) 为 $\varphi = 30\%$ 体系 R 在 σ 作用下随时间 t 的变化曲线. 与 $\varphi = 25\%$ 体系相比, 该体系在完全卸载静置后 R 回复的程度较小, 回复值大于卸载前的值. 显然, R 回复值取决于基体含量. 基体含量越高, 压缩后复合体系形变回复能力越大, 因而 R 回复越大.

实验结果表明, $\varphi = 20\%$ 体系的 R - t 曲线类似于图 1(a), 而 $\varphi = 35\%$ 与 40% 体系的 R - t 曲线则类似于图 1(b). 另外, 不同 φ 的体系在恒定压应力 3 MPa、4 MPa 以及卸载后的 R - t 曲线均与 2 MPa 时的结果相似. 下文将结合数据拟合来讨论 CB

含量及恒定压应力水平对导电行为的影响.

在单轴压力下, 导电网络可能发生的变化有, 一是基体与填料粒子在 σ 作用下发生横向滑移而导致导电网络局部破坏; 二是导电粒子在 σ 方向上进一步相互靠近而产生新的导电通路. 若忽略材料体积收缩, 导电网络的破坏和重组是产生压阻效应的主要原因. 在预压缩及压缩过程中, 样品轴向厚度减小, 原本脆弱的导电链断裂, 导致 R 增大呈现 PPCR 效应. 在施加 σ 之初, PMVS 链段来不及发生蠕变. 在恒定 σ 作用下, PMVS 网链的蠕变促使 CB 粒子发生重排、重新接触, 进而形成新的导电通路, R 因而逐渐降低. 前期研究发现^[7], 由于 CB 粒子在 σ 作用下发生滑移, 该体系经加载-卸载压缩循环后发生不可回复的塑性形变, 且塑性形变幅度随 φ 增大而增大. 然而, 完全卸载后, 基体弛豫可以使形变发生部分回复, 并引起 CB 粒子发生滑移, 导致原本在 σ 作用下受到破坏的导电网络重新形成, R 逐渐降低. 因此, 瞬间力学刺激 (包括加载或卸载) 的效果以渗流网络的局部破坏为主, 而在恒定 (σ 包括 $\sigma = 0$) 下, 渗流网络的重新形成或回复过程占据主导地位, 宏观上表现为 R 随 t 逐渐降低. 由于压缩导致复合体系发生塑性变形^[7], 回复 R 通常高于压缩前的初始值.

2.2 弛豫时间

以图 2(a) 为例, 在先不考虑温度变化这一因素时, 于恒定压应力 $\sigma = 2$ MPa 作用下, 电阻弛豫过程可以表示为

$$\frac{R_t}{R_0} = \frac{R_\infty}{R_0} + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \tag{1}$$

其中 R_0 、 R_t 与 R_∞ 分别为蠕变时间 0、 t 与无穷大时的电阻. τ_1 、 τ_2 为弛豫时间, 反映材料内部结构对外部环境刺激的响应速度, 而 A_1 、 A_2 为分别与 τ_1 、 τ_2 相对应的常数, 表示在恒定压应力作用下相对电阻可以发生的最大变化程度. 另外, 式 (1) 也可以描述完全卸载后的电阻回复过程, 如图 2(b) 所示. 在给定 t 下, 相对电阻 R_t/R_0 大致随 φ 增大而增大, 但也存在例外情况 (如图 2 中 $\varphi = 40\%$ 体系). 式 (1) 对于描述恒定压应力 $\sigma = 3$ MPa、4 MPa 以及卸载后的电阻变化情况也是有效的.

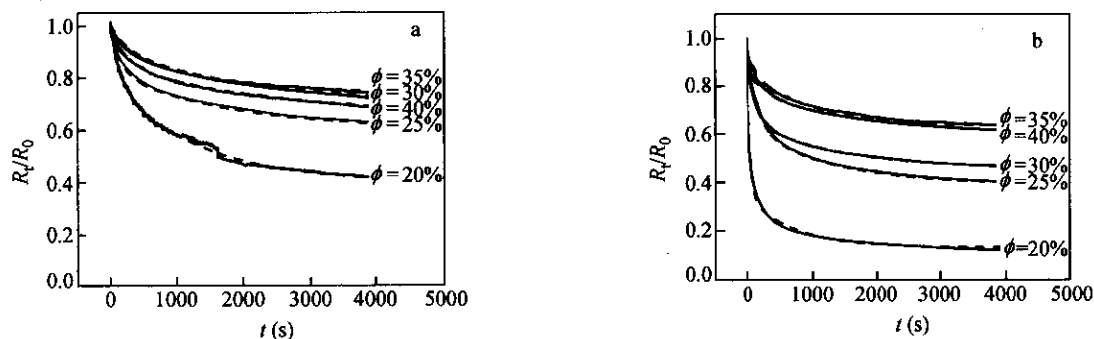


Fig. 2 Relative resistance R_t/R_0 as a function of time t for CB filled PMVS vulcanites under constant $\sigma = 2$ MPa (a) and $\sigma = 0$ (b)

The solid curves are the measured data and the dashed ones are calculated according to Eq. (1).

式(1)说明,电阻弛豫及回复取决于两个过程.如图3(a)所示,在恒定 σ 下,松弛时间 τ_1 与 τ_2 分别约为200 s与2000 s,均不随 ϕ 以及 σ 大小而显著变化.在恒定 σ 作用下,基体弹性变形首先使相互邻近的粒子接触形成导电通路.这可以对应导电长链附近的孤立CB粒子经近程迁移参与渗流网络,使渗流网络的微观结构进一步完善.另一方面,基体蠕变导致较远的孤立粒子发生长

程滑移,附在导电长链上而进一步形成附加导电通路.显然, τ_1 与CB粒子近程滑移所导致的附加导电通路的形成有关,而 τ_2 则反映了基体链段弛豫所引起的CB粒子长程滑移对导电网路的贡献.在恒定 σ 作用下,由于交联基体蠕变导致的导电网路的破坏与CB粒子横向滑移所形成的新导电通路相抵,使得 τ_1 与 τ_2 均为常数.

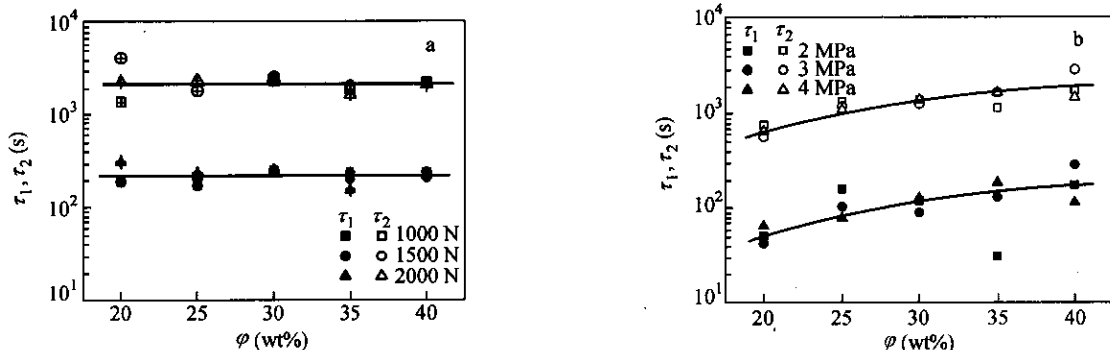


Fig. 3 Relaxation times τ_1 and τ_2 as a function of ϕ for CB filled PMVS vulcanites under constant σ (a) and $\sigma = 0$ (b)

卸载瞬间,基体首先发生形变的弹性回复,而导电粒子的运动滞后于基体形变回复速度,使得轴向导电通道数量骤然降低,复合体系呈现显著的NPCR效应.随压应力进一步降低,原来发生横向平面取向的CB粒子重新在轴向方向聚集,出现PPCR效应.完全卸载($\sigma = 0$)后,基体链段继续回复,一方面使残余形变减小,另一方面造成导电粒子滑移进而在轴向方向产生新的导电通路,因而材料呈现电阻弛豫行为.此时, τ_1 与 τ_2 反映了渗流网络经受力学刺激后趋向于新的平衡结构的响应速度.随基体含量降低,复合体系形变回复能力降低,因而CB粒子重排以及导电网路局部结构变化的速率降低.这表现为 τ_1 与 τ_2 随CB含量

增大而升高,如图3(b)所示.

2.3 弛豫幅度

图4给出 A_1 与 A_2 随 ϕ 的变化.根据前面的讨论, A_1 与 A_2 分别表示CB粒子近程与远程滑移所引起的相对电阻的最大变化.由图4(a)可见,在恒定 σ 作用下, A_1 与 A_2 随 ϕ 增大而减小,且CB粒子近程滑移对渗流网络结构变化的贡献小于远程滑移.由图4(b)可见,当 $\phi < 30\%$ 时,基体具有较高的形变回复能力,渗流网络的结构弛豫以CB粒子近程滑移即局部结构调整为主.当 $\phi > 35\%$ 时,CB粒子远程滑移对渗流网络结构回复的贡献略大于近程滑移.

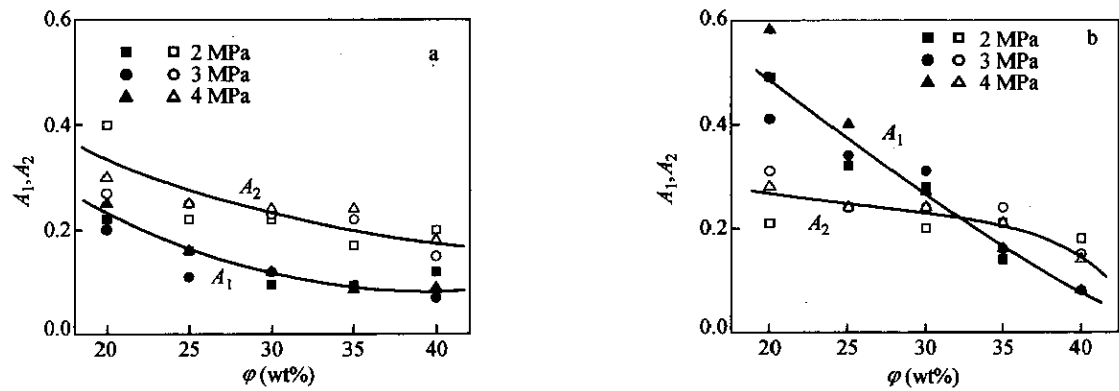


Fig. 4 Parameters A_1 and A_2 as a function of ϕ for CB filled PMVS vulcanites under constant σ (a) and $\sigma = 0$ (b)

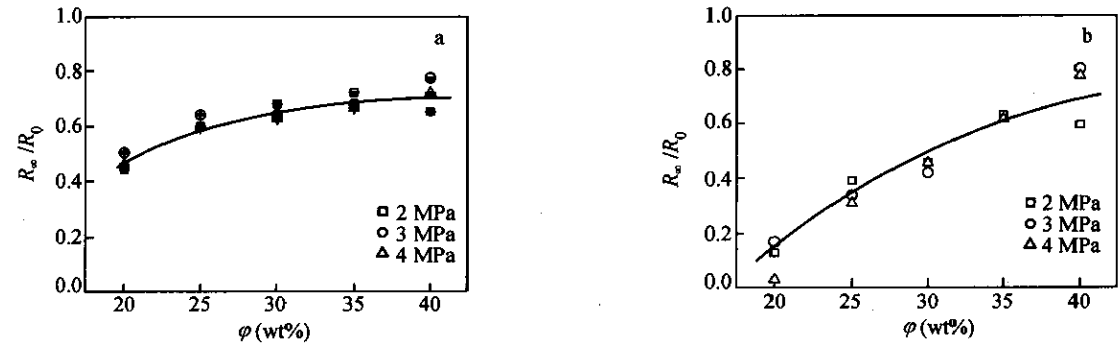


Fig. 5 Relative resistance R_∞/R_0 as a function of ϕ for CB filled PMVS vulcanites under constant σ (a) and $\sigma = 0$ (b)

$R_\infty/R_0 = 1 - (A_1 + A_2)$ 体现了力学平衡条件下的最大电阻弛豫程度.如图 5(a)所示,在恒定 σ 下,相对电阻 R_∞/R_0 随 ϕ 增大而增加,且与 σ 关系不大.这表明电阻弛豫幅度随 ϕ 增大而降低.图 5(b)说明, $\sigma = 0$ 下的 R_∞/R_0 与 ϕ 的关系曲线与恒定压应力下的结果相似,但 ϕ 对 R_∞/R_0 变化的影响较恒定压应力下的变化更显著.由此可知,无论外加压应力存在与否,力学刺激后的电阻弛

豫程度随 ϕ 增大而降低.当 ϕ 较低时,加载或卸载容易造成导电网络发生大范围的结构变化.一旦应力恒定时,受到损伤的导电网络在基体蠕变的驱动下发生部分修复.显然,基体所占比例越高,复合材料力学蠕变行为越显著.因而 CB 粒子间距以及导电网络结构变化越明显, R_∞ 与 R_0 之间的差别越大.

REFERENCES

1 Zhang J, Feng S Y, Ma Q Y. J Appl Polym Sci, 2003, 89: 1548 ~ 1554
2 Feng J, Chan C. Polym Eng Sci, 1998, 38: 1649 ~ 1657
3 Sau K P, Chaki T K, Khastgir D. Polym, 1998, 39: 6461 ~ 6471
4 Bigg D M, Merik W, Stutz D E. Polym Test, 1985, 5: 169 ~ 181
5 Pramanik P K, Khastgir D, De S K. J Mater Sci, 1990, 25: 3848 ~ 3853
6 Carmona P, Canet R, Delhaes P. J Appl Phys, 1987, 61: 2550 ~ 2557
7 Chen Yongliang(陈永良), Song Yihu(宋义虎), Zheng Qiang(郑强). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2004, 49(21): 2167 ~ 2172
8 Chen Yongliang(陈永良), Song Yihu(宋义虎), Zheng Qiang(郑强), Zhang Mingqiu(章明秋). Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报), 2005, 26(5): 952 ~ 955

RESISTIVITY RELAXATION OF CARBON BLACK FILLED POLY(METHYL VINYL SILOXANE) VULCANITE

CHEN Yongliang¹, SONG Yihu¹, ZHENG Qiang^{1,2}, ZHANG Mingqiu³

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550025)

(³ Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Conduction behaviors of carbon black (CB) filled poly(methyl vinyl siloxane) (PMVS) vulcanites in loading and unloading processes were investigated. The results revealed that the resistance decreased with time after loading under constant stress and also after unloading, exhibiting a typical relaxation behavior. According to the resistance relaxation time and the most extent of resistance relaxation, relationships between the structure change of conductive network and the resistance relaxation were analyzed. Simultaneously, the effect of CB content on resistance relaxation was discussed. It was found that under 2 ~ 4 MPa stress, two relaxation times were detected independent of the content of CB, which were related to the structure change of conductive networks in different dimension. After unloading the recovery of matrix deformation resulted in the occurrence of structure relaxation, and the relaxation times increased with the content of CB.

Key words Poly(methyl vinyl siloxane), Carbon black, Relaxation, Resistance characteristic