

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.08.016

正交试验法优化铂催化液体硅橡胶导电发泡材料

梁家宇,王帅,戚嵘嵘

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要: 液体硅橡胶(LSR)除了具有硅橡胶的优势,还具有良好的流动性,易于加工,绝缘性限制了其在电子领域的应用。目前已有许多导电固体硅橡胶的研究,但国内关于导电 LSR 的研究较少,且都有一些共性问题,比如导电填料过多、硬度太高、密度过大等。为了降低铂催化 LSR 的导电填料添加量,并降低其密度和硬度,采用乙炔炭黑(CB)作为导电填料并将材料进行发泡,制备 LSR 导电发泡材料。但是,铂催化 LSR 还有无法使用常规含氮有机发泡剂以避免铂中毒的问题,因此需要采用其他发泡方法。因而采用羟基硅油(Si-OH)和水作为化学及物理发泡剂,蒙脱土(MMT)作为补强剂,为了得到综合性能良好的硅橡胶导电发泡材料,利用正交试验法,并进行单因素方差分析,研究了 Si-OH, CB, MMT 和水对材料发泡和力学性能及电导率的影响。结果表明,正交试验法可快速得到 CB/LSR 导电发泡最优配比:当 LSR 质量分数为 56.1%, Si-OH 为 28.1%, CB 为 7%, MMT 的质量分数为 5.3%, 水的质量分数为 3.5% 时,制备的发泡材料电导率为 3.36×10^{-6} S/m, 液体硅橡胶比纯 LSR 提高了 9 个数量级,密度为 0.67 g/cm^3 , 相比纯 LSR 降低了 43%, 邵 C 硬度为 36, 比纯 LSR 降低了 33%。

关键词: 液体硅橡胶; 导电; 发泡; 正交试验; 炭黑

中图分类号: TQ333.93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)08-0110-07

Optimization of platinum catalyzed liquid silicone rubber conductive foam by orthogonal experiment

LIANG Jiayu, WANG Shuai, QI Rongrong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Liquid silicone rubber (LSR) not only has the advantages of silicone rubber, but also has good fluidity and is easy to process. However, its insulation properties limit its application in the electronic field. At present, there have been many studies on conductive solid silicone rubber, but there is relatively less research on conductive LSR, and there are still some common problems, such as excessive conductive fillers, high hardness, and high density. In order to reduce the amount of conductive filler, also reduce its density and hardness, acetylene carbon black (CB) was used as the conductive filler and the material was foamed to prepare conductive LSR foam. However, platinum catalyzed LSR cannot use conventional nitrogen-containing organic foaming agents to avoid platinum poisoning, so other foaming methods need to be used. Hydroxy silicone oil (Si-OH) and water were used as chemical and physical foaming agents, and montmorillonite (MMT) as a reinforcing agent. In order to obtain a silicone rubber conductive foam with good comprehensive performance, the orthogonal experimental method was used and one-way analysis of variance was conducted to study the effects of hydroxy silicone oil, CB, MMT and water on foaming, mechanical properties, and electrical conductivity of the material. The results show that the orthogonal experimental method can quickly obtain the optimal ratio of CB/LSR conductive foam: when LSR content is 56.1 wt%, Si-OH is 28.1 wt%, CB is 7 wt%, MMT is 5.3 wt%, water is 3.5 wt%, the electrical conductivity of the prepared foam material is 3.36×10^{-6} S/m, which is 9 orders of magnitude higher than pure LSR, with density of 0.67 g/cm^3 , 43% decrease compared to pure LSR, Shore C hardness of 36, and 33% decrease compared to pure LSR.

Keywords: liquid silicone rubber; electrical conductivity; foaming; orthogonal; carbon black

基金项目: 上海交通大学绍兴研究院开放自助项目(JDSX2022054)

通信作者: 戚嵘嵘, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子改性

收稿日期: 2024-06-05

引用格式: 梁家宇, 王帅, 戚嵘嵘. 正交试验法优化铂催化液体硅橡胶导电发泡材料[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(8): 110-116.

LIANG Jiayu, WANG Shuai, QI Rongrong. Optimization of platinum catalyzed liquid silicone rubber conductive foam by orthogonal experiment[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8): 110-116.

液体硅橡胶(LSR)除了具备硅橡胶本身的特性,比如优异的力学柔性能、耐高低温、低拉伸弹性模量等优点,且具有良好的流动性,硫化速度快,可在室温下硫化也可高温加速硫化,易于加工,因此,在柔性传感技术中得到了广泛的应用。近年来,硅橡胶发泡材料质量轻、高柔韧性、优越的绝缘性能以及对施加压力的高度敏感性等独特的性能,使硅橡胶发泡材料在制造柔软、灵活和可穿戴压力传感器和人机界面等方面具有优势,但是其绝缘性限制了其在柔性传感器方面的应用。为了提高硅橡胶的电导率,通常需要添加导电填料。乙炔炭黑具有价格低、易混入、导电性能稳定、且对硅橡胶制品力学性能提升大等优点,而成为应用最为成功的导电填料之一。炭黑(CB)由于粒子较小,彼此可由范德华力聚集在一起,因此常见的结构为聚集体,聚集体的粒子越多,结构性越高,则可形成的导电网络就越大,导电性就越好。另外,CB的比表面积大,彼此间易接触生成导电通路,因此电导性好。然而,一般需要CB添加量10%以上^[1],才能达到导电逾渗阈值。然而过多的填料使密度和硬度提高,不利于在柔性传感器方面的应用。为了降低材料的密度和硬度,可以利用发泡来实现。已经有研究显示发泡不仅可以降低材料密度和硬度,还可以降低渗透阈值^[1-3]。然而,在铂催化固化系统LSR中,如使用常用的偶氮类发泡剂会发生“铂中毒”而导致硅橡胶无法固化,因此需利用其他手段进行发泡。

目前,为了降低硅橡胶的密度得到多孔或发泡材料,常采用牺牲模板法。Chen等^[4]将氯化钠直接分散在聚二甲基硅氧烷(PDMS)前驱体液中,用3D打印技术制成样品,最后再将样品浸泡于水中溶解出氯化钠后,制备了超容量的吸油的多孔硅橡胶材料。Zhang等^[5]通过氯化钠牺牲模板法制备了一种基于聚多巴胺功能化碳纳米管(PDA-CNT)/PDMS的灵活和多功能的温度/压力/负载复合泡沫传感器。Wu等^[6]采用氯化钠牺牲模板法并添加石墨烯作为导电填料制备了工作范围宽、高灵敏度、快速响应能力和长期工作稳定性的柔性压力传感器。Wu等^[7]以涂有碳纳米纤维(CNFs)的糖颗粒为模板,得到多孔PDMS/碳纳米纤维复合材料(p-PDMS/CNF),该材料具有稳定的压阻性能,且响应时间快。Zhai等^[8]利用糖颗粒作为牺牲模板,制备了一种基于炭黑/PDMS的多孔泡沫传感器,实现了非常高的

线性工作范围、良好的响应稳定性、快速的响应时间和优越的耐久性。Li等^[9]以镍骨架材料作为牺牲模板,制得导电多孔硅橡胶材料,并发现其对各种压力和拉伸有稳定的稳态响应,能实时监测人体运动和脉搏以及关节运动。

也有研究采用多孔模具制备多孔硅橡胶材料。Jing等^[10]利用PDMS将石墨烯固定在三聚氰胺泡沫骨架上,制备了一种基于石墨烯/PDMS的海绵压阻传感器。制备的压阻传感器具有高弹性、高灵敏度、宽响应范围和高稳定性,可用于检测血压、心跳和人体运动,包括手指弯曲、肘部运动和膝蹲。Davoodi等^[11]将硅橡胶倒入3D打印的多孔模具后直接制得多孔硅橡胶材料,并用石墨烯浸覆或掺杂石墨烯纳米片在多孔硅橡胶上,得到的材料具有超过12个月的长期电阻持久性、较高应变恢复性,并在循环变形、温度与湿度方面表现出稳健的响应性。

然而牺牲模板法有工序复杂、且无法完全溶解洗出模板等问题,而多孔模具制备法又存在模具制作复杂、材料形状有限制等问题,因而都有局限性。因此也有研究者利用化学发泡法制备多孔硅橡胶,如Verdejo等^[12]用化学法将LSR发泡,并添加CNT制备了阻燃硅橡胶发泡材料,其极限氧指数随着CNT含量的增加而提升,由于CNT通过发泡过程中气体-聚合物界面的表面张力而能够很好分散,故即使极低的质量分数(0.5%)下也达到自灭火等级。他们也采用石墨烯制备了具有良好的稳定性和散热效率的硅橡胶发泡材料^[13]。之后又通过将CNT与石墨烯复配制备了具有隔音功能的硅橡胶发泡材料^[14]。Zhang等^[15]利用化学法在铂的催化下,使得LSR产生氢气而发泡,并利用乙烯基三乙氧基硅烷,通过简单的自组装反应,合成了由多壁碳纳米管(MWNTs)和氧化石墨烯(GO)组成的功能纳米碳基填料(FG-M)。与单填料体系(GO/SF和MWNTs/SF)相比,FG-M能有效改善复合材料的电、热和力学性能。当FG-M-2体积分数为20%时,材料体积电阻率和热导率分别为 $8.56 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $0.548 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。然而FG-M添加量过高不利于加工,也不利于获得低密度发泡复合材料,且MWNTs和GO价格比较高,不利于工业上降低生产成本。

LSR主要含有含氢硅油和乙烯基硅油,因此,如添加羟基硅油(Si-OH),当催化剂铂加入到混合物中时,Si-OH中的硅醇基团和含氢硅油中的Si-H

基团之间发生缩聚和多加成反应,生成氢气从而发泡。在这个反应中形成的新的硅氧烷键成为硅橡胶中的聚合物网络。在交联反应中形成的气态挥发性产物作为发泡剂。因此,交联反应和化学发泡反应在此过程中是同时进行的。水可以作为物理发泡剂,把水加入至聚合物中后,当升温至100 °C后,水蒸发即自然形成泡孔。Marl等^[9]利用水作为发泡剂,研究发泡LSR的注射成型工艺,当添加质量分数为3%的水时,材料密度可以降低40%,硬度也降低。结果也发现,工艺参数和模具温度对材料硬度有决定性的影响,因为他们对泡孔尺寸有显著的影响。蒙脱土(MMT)是一种水合的铝硅酸盐矿物,由于其片层状结构,因此具有良好的吸附性能和气液阻隔性能,前期的工作表明MMT对于硅橡胶发泡而言是很好的补强材料,可以降低气体溢散,促使泡孔生长。因此笔者采用Si-OH和水作为化学以及物理发泡剂,辅以MMT作为发泡助剂以提高气液阻隔性,帮助泡孔生长。

目前已有较多的固体硅橡胶发泡研究,但是关于铂催化体系的LSR导电发泡复合材料的研究较少。为了实现铂催化的LSR既有导电功能又可以成功发泡,笔者采用结合化学和物理发泡法发泡,并将价格低廉的乙炔炭黑作为导电填料制备硅橡胶导电发泡材料,并利用正交试验^[17-19]法进行工艺优化,以期得到泡孔分布均匀、兼具柔性及导电性的硅橡胶发泡材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

LSR: NL6040D, A组分(乙烯基硅油、气硅、铂催化剂、助剂), B组分(含氢硅油、乙烯基硅油、气硅、抑制剂), 上海迈图高新材料有限公司;

Si-OH: DT-IG501-5000, 黏度5 000 mPa·s, 山东大易化工有限公司;

乙炔炭黑(CB): ENSACO250G, 粒径4.5 μm, 吸油值1.9 mL/g, 比表面积65 m²/g, 广州凯茵化学公司;

MMT: 浙江华特黏土有限公司。

1.2 仪器及设备

精密电动搅拌机: LJD-400W, 常州苏瑞仪器有限公司;

非介入式材料混合机: ZYMC-200V, 深圳市中毅科技有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: SFG-02.300, 上海林频仪器股份有限公司;

拉力试验机: SR-20KN, 东莞市顺瑞检测设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): Nova Nano 450, 美国FEI公司;

邵氏C型硬度计: HLX-AC, 南京苏测计量仪器有限公司;

高绝缘电阻测量仪: ZC-90G, 上海太欧电子仪器公司。

1.3 试样制备

将Si-OH(A), CB(B), MMT(C)及水(D)4个因素分为3个水平, 见表1, 设计正交试验方案共分为9组试验, 分别计算各组所需要的原材料质量。将CB在75 °C下干燥5 h, 按照表2正交实验配方表, 将CB, MMT均匀混合后, 加入16 g低黏度的Si-OH和水中, 利用电动搅拌机混合, 再加入双组份LSR于混合机中混合均匀。之后倒入聚四氟乙烯模具中。放入电热恒温鼓风干燥箱阶梯式升温固化, 50°C固化30 min, 120°C固化1 h, 150°C固化3 h, 得到9组样品后, 冷却至室温备用。

表1 影响因素水平表

Tab. 1 Level of affect factors

Level	Factors			
	A	B	C	D
1	4	1	1	1
2	8	2	1.5	2
3	12	2.5	2	3

Note: Liquid silicone rubber is 16 g.

表2 正交试验配方

Tab. 2 Formula of orthogonal experiment

Samples	g			
	A	B	C	D
1 [#]	4	2	2	2
2 [#]	4	1	1	1
3 [#]	4	2.5	1.5	3
4 [#]	8	1	2	3
5 [#]	8	2	1.5	1
6 [#]	8	2.5	1	2
7 [#]	12	1	1.5	2
8 [#]	12	2	1	3
9 [#]	12	2.5	2	1

1.4 测试与表征

(1)电导率(σ)测试: σ 是体积电阻率(ρ)的倒数。 ρ 由高绝缘电阻测量仪测量。将样片制成5 cm×5 cm的方块。测试电压为500 V。体积电阻(R)可以

直接被测得,材料的 ρ 可以用以下公式计算。

$$\rho = \frac{R \times S}{t} \quad (1)$$

式中: S 为电极有效面积,数值为 21.24 cm^2 ; t 为样片厚度,cm。

(2)拉伸性能表征:根据GB/T528-2009以10 mm/min的拉伸速度进行拉伸性能测试。每样条标距50 mm;标距间宽度25 mm。

(3)密度表征:根据GB/T 533-1991测得材料密度。

(4)硬度测试:将泡沫试样裁剪成 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 的方块试样,根据标准ISO 2439-1980,通过邵氏C硬度计测试泡沫样品的硬度,该测试需要在样品5个不同的部位进行测试,最后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

为了研究发泡效果,将正交试验制得的9个样品进行SEM分析,如图1所示,可以看出,当CB含量较高(图1c、图1f、图1i)时,泡孔少,泡壁厚,发泡不均匀,可能是由于CB多导致体系黏度过大,使泡孔生长困难。

Si-OH黏度低,加入体系中可以帮助降低体系黏度,使填料能够更好地分散,同时Si-OH能与含氢硅油缩合反应产生氢气发泡,因此也是发泡剂。如果Si-OH含量低(图1a、图1c)时,也是泡孔少,泡壁厚,发泡不均匀,这是由于Si-OH少,产气量少,不利于发泡。随着Si-OH含量增加,泡孔生长较好(图1g、图1h、图1i)。但如果CB含量较高,又会使得体系黏度增加而限制泡孔生长,如图1i。因此Si-OH含量多且CB含量少的7#样品(图1g),发泡最均匀,泡壁薄,泡孔紧密分布。这是由于此时Si-OH含量多,增加产气量,又能降低熔体黏度,气泡扩散阻力较小,从而生成形貌优异的泡孔。水的含量也相对较多,水蒸发后形成泡孔,增加泡孔数量。此时填料含量又相对较少,不会提高熔体黏度,从而抑制泡孔扩散和生长。然而,泡孔太大或过多会影响材料电导率和力学性能,因此,结合其他性能要求,5#样品为最优发泡配比,此时LSR质量分数为56.1%,Si-OH质量分数为28.1%,CB质量分数为7%,MMT质量分数为5.3%,水质量分数为3.5%,泡孔大小虽不如7#样品的泡孔大,但也有有一定的泡孔数量,同时也能保持良好的力学性能及电导率。

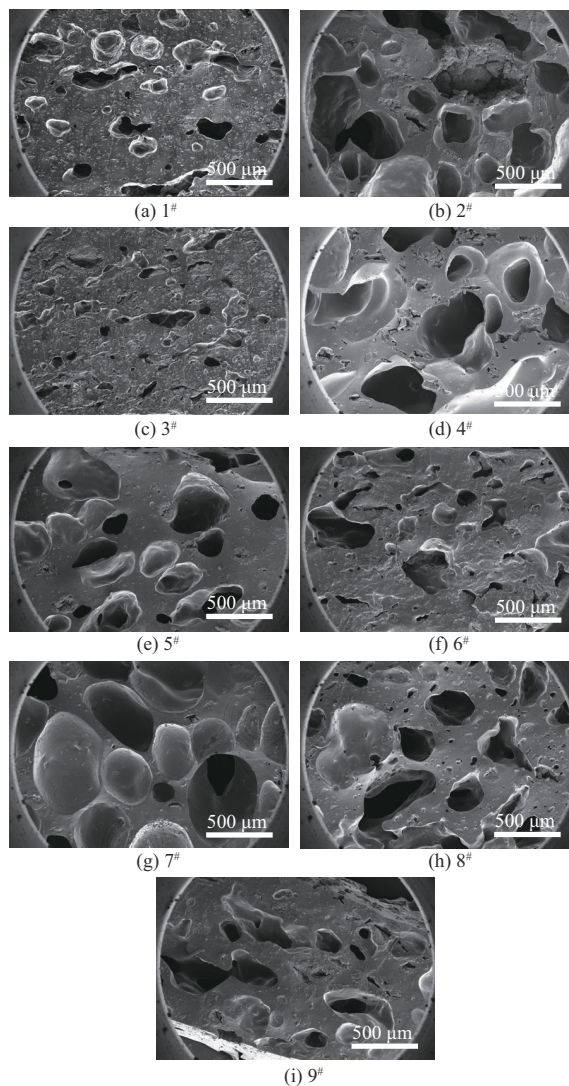


图1 CB/MMT/LSR发泡材料的SEM图

Fig. 1 SEM image of CB/MMT/LSR foam

2.2 发泡效果分析

为了测试了发泡材料的发泡性能,表3为正交试样9个样品的硬度、密度和发泡倍率。其中,将样品的发泡密度除以纯LSR的密度即可得到发泡倍率。结果表明,样品7的发泡倍率最高约为3,此时密度仅 0.39 g/cm^3 ,硬度为9。如综合考虑发泡、电导率和力学性能,5#样品为最优发泡配比,此时密度为 0.67 g/cm^3 ,硬度为36,发泡北路达1.76。利用单因素方差分析4个因素对材料密度及硬度的影响,结果见表4和表5。 F 值是组间平均方差和组内平均方差的比值,当组间方差远大于组内方差时, F 值也就会比较大。 F 值只反映了模型的相对优劣,而不能确定模型的显著性,因此需要使用 P 值(显著性)来判断结果的显著性。一般 F 值越大, P 值越小,就认为组间的特征差别大,显著性越大。从单因素

方差分析可知密度的显著性大小(表4):水<MMT<Si-OH<CB。水作为物理发泡剂,蒸发后自然形成泡孔。而MMT由于其片层状结构具有气液阻隔性,可避免气体溢散,帮助泡孔生长,所以对密度也有较大影响。Si-OH和含氢硅油缩合应产生氢气,能帮助泡孔成核从而降低密度。CB作为导电和补强填料,随着含量增加会使密度增高。而硬度的显著性大小顺序为(表5):水<MMT<CB<Si-OH。水、MMT和Si-OH影响硬度的原理和上面影响密度的原理一致,而CB的补强作用可以提高材料硬度。

表3 发泡材料的性能

Tab. 3 Properties of foaming material

Samples	Hardness Shore C	Density/(g·cm ⁻³)	Foaming ratio
LSR	47	1.18	-
1 [#]	54	0.87	1.36
2 [#]	31	0.56	2.11
3 [#]	55	0.87	1.36
4 [#]	21	0.48	2.46
5 [#]	36	0.67	1.76
6 [#]	37	0.78	1.51
7 [#]	9	0.39	3.03
8 [#]	25	0.65	1.82
9 [#]	30	0.78	1.51

表4 密度单因素检验结果

Tab. 4 One-way ANOVA result of density

Factors	Sum of squares	Degree of freedom	Mean squares	F value	Significance
Si-OH	0.04	2.00	0.02	0.67	0.55
CB	0.18	2.00	0.09	11.02	0.01
MMT	0.01	2.00	0.00	0.09	0.91
Water	0.00	2.00	0.00	0.00	1.00

表5 硬度单因素检验结果

Tab. 5 One-way ANOVA result of hardness

Factors	Sum of squares	Degree of freedom	Mean squares	F value	Significance
Si-OH	976.89	2.00	488.44	3.81	0.09
CB	742.89	2.00	371.44	2.22	0.91
MMT	24.22	2.00	12.11	0.04	0.96
Water	2.89	2.00	1.44	0.01	1.00

2.3 电导率分析

表6为正交试验9个样品的体积电阻率和电导率。通过正交试验,可以得知,当CB质量分数>5.9%,电导率可以达10⁻⁶S/cm。综合发泡、密度硬度以及力学性能考量,5[#]样品为最优综合性能配比,此时CB质量分数为7%,电导率为3.36×10⁻⁶S/cm。利用单因素方差分析(表7)可以看出,材料电导率的显著性大小:水<CB<Si-OH<MMT。水作为物理发泡剂蒸发后形成泡孔,泡孔能使CB集中于泡壁,但泡孔里为空气无法导电,因此如果泡孔太大反而会增

加材料电阻。CB具有电导性,因此添加量多的样品电导率较高。综上可知,发泡和导电需达到平衡,才能使材料兼具发泡和导电两种特性。MMT和Si-OH如前文所述,MMT具有气液阻隔性,能够促进泡孔生长,但是泡孔存在能促进导电填料集中,但泡孔太多或太大反而会增加导电填料彼此间距离,导致电导率降低。Si-OH能与含氢硅油缩合反应产生氢气,因此对泡孔生长影响较大,和MMT原理一样,泡孔数量和尺寸均会影响电导率。

表6 样品的体积电阻和电导率

Tab. 6 Volume resistivity and electrical conductivity of the sample

Samples	CB/%	Volume resistivity/(Ω·cm)	Electrical conductivity/(S·cm ⁻¹)
LSR	0	6.60×10 ¹⁴	1.56×10 ⁻¹⁵
1 [#]	7.7	1.98×10 ⁵	5.04×10 ⁻⁶
2 [#]	4.3	5.69×10 ¹⁰	1.76×10 ⁻¹¹
3 [#]	9.25	2.51×10 ⁵	3.99×10 ⁻⁶
4 [#]	3.3	1.48×10 ¹¹	6.76×10 ⁻¹²
5 [#]	7	2.97×10 ⁵	3.36×10 ⁻⁶
6 [#]	8.5	2.26×10 ⁵	4.43×10 ⁻⁶
7 [#]	3.1	8.00×10 ¹⁴	1.25×10 ⁻¹⁵
8 [#]	5.9	4.58×10 ⁵	2.18×10 ⁻⁶
9 [#]	7.46	2.87×10 ⁵	3.48×10 ⁻⁶

表7 电导率单因素检验结果

Tab. 7 One-way ANOVA result of electrical conductivity

Factors	Sum of squares	Degree of freedom	Mean squares	F value	Significance
Si-OH	58.02	2.00	29.01	1.78	0.31
CB	9.13	2.00	9.13	0.37	0.57
MMT	86.01	2.00	43.01	6.15	0.09
Water	2.76	2.00	1.38	0.04	0.96

为了考察材料在柔性传感器中的应用,尝试将9[#]样品与电池和灯泡进行导电应用组装,然后观察灯泡在原始状态和拉伸及扭曲状态的情况,如图2

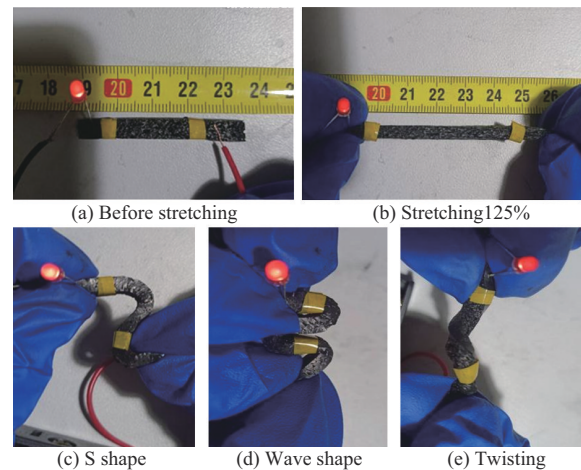


图2 样品应用测试图

Fig. 2 Application testin of the sample

所示,可以看出,原始状态(图 2a)小灯泡就可以亮灯,说明 9[#]样品具有很好的导电性,如将其拉伸 125%后(图 2b)、弯折成 S 型(图 2c)和波浪型(图 2d)以及扭转(图 2e),发现改变任何形状仍然能保持导电使得灯泡发亮,说明该样品有很好的柔性,且改变形状不影响导电。

2.4 力学性能分析

为了更进一步研究硅橡胶的力学性能,表 8 给出了正交试验样品的力学性能。泡孔能提高材料的断裂伸长率,但泡孔尺寸太大又会降低拉伸强度。比如发泡效果最好的 7[#]样品,断裂伸长率大 227%,但拉伸强度仅 0.15 MPa。因此,如需同时满足发泡、导电及力学性能,5[#]样品为最优配比,此时拉伸强度为 0.45 MPa,断裂伸长率为 198%。再利用单因素方差分析 4 个因素对材料拉伸强度与断裂伸长率的影响,结果见表 9 和表 10。

表 8 发泡材料的力学性能

Tab.8 Mechanical properties of foaming material

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
LSR	1.1	479
1 [#]	0.9	113
2 [#]	0.5	185
3 [#]	0.4	51
4 [#]	0.25	170
5 [#]	0.45	198
6 [#]	0.4	108
7 [#]	0.15	227
8 [#]	0.3	180
9 [#]	0.25	74

表 9 拉伸强度单因素检验结果

Tab.9 One-way ANOVA result of tensile strength

Factors	Sum of squares	Degree of freedom	Mean squares	F value	Significance
Si-OH	0.21	2.00	0.10	3.58	0.10
CB	0.11	2.00	0.05	1.15	0.38
MMT	0.03	2.00	0.01	0.23	0.80
Water	0.04	2.00	0.02	0.37	0.71

表 10 断裂伸长率单因素检验结果

Tab.10 One-way ANOVA result of elongation at break

Factors	Sum of squares	Degree of freedom	Mean squares	F value	Significance
Si-OH	3730.89	2.00	1865.44	0.44	0.66
CB	21849.56	2.00	10924.78	8.85	0.02
MMT	3069.56	2.00	1534.78	0.35	0.72
Water	602.89	2.00	301.44	0.06	0.94

由表中数据可以看出,拉伸强度的显著性大小(表 9): MMT<水<CB<Si-OH。MMT 除了有气液阻隔性,也具有补强效果。水虽然没有补强作用,但

由于其蒸发形成泡孔,因此对拉伸强度影响比 CB 大。断裂伸长率的显著性大小为(表 10):水<MMT<Si-OH<CB;这与密度分析结果相似,因为发泡效果越好,泡孔多使得密度低,相对的拉伸强度和断裂伸长率就低。

3 结论

以 CB 为导电填料,以 Si-OH 和水作为发泡剂,并以蒙脱土作为发泡改性剂,通过正交试验法可以快速得到 CB/MMT/LSR 的最优发泡配比,成功制备了兼具柔性与导电性的导电发泡 LSR。结果表明:

(1)当 LSR 质量分数为 49.2%, Si-OH 的质量分数为 36.9%, CB 的质量分数为 3.1%, MMT 的质量分数为 4.6%, 水的质量分数为 6.2% 时,制备的发泡材料邵 C 硬度为 9,具有最低密度为 0.39 g/cm³,相比纯 LSR 降低了 67%,但此时电导率为 1.25×10⁻¹⁵S/m。

(2)综合密度、硬度、导电性能及力学性能,则 5[#]样品为最优配比,此时 LSR 的质量分数为 56.1%, Si-OH 的质量分数为 28.1%, CB 的质量分数为 7%, MMT 的质量分数为 5.3%, 水的质量分数为 3.5% 时,制备得材料电导率为 3.36×10⁻⁶ S/m,比纯 LSR 提高了 9 个数量级,密度为 0.67 g/cm³,相比纯 LSR 降低了 43%,邵 C 硬度为 36,比纯 LSR 降低了 33%。

(3)利用单因素方差分析了各因素对 LSR 发泡性能的影响,发现对于密度和断裂伸长率:水<MMT<Si-OH<CB;对于硬度:水<MMT<CB<Si-OH;对于导电性能:水<CB<Si-OH<MMT;对于拉伸强度:MMT<水<CB<Si-OH。

参考文献

- [1] 闫永思. 低密度聚乙烯导电发泡材料的研究[D]. 上海:上海交通大学,2020.
YAN Yongsi. Preparation and study of conductive low-density polyethylene composite foam[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2020.
- [2] 贾亚兰,张文焕,刘涛,等. 导电硅橡胶泡沫材料的制备与性能研究[J]. 功能材料,2020,51(3):3 056-3 065.
JIA Yalan, ZHANG Wenhuan, LIU Tao, et al. Preparation and properties of conductive silicone rubber foam[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(3):3 056-3 065.
- [3] YAN Liwei, ZHANG Hao, ZHOU Shengtai, et al. Improving ablation properties of liquid silicone rubber composites by in situ construction of rich - porous char layer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(11). DOI: 10.1002/app.48382.
- [4] CHEN Qiyi, ZHAO Jiayu, REN Jingbo, et al. 3D Printed Multifunctional, Hyperelastic Silicone Rubber Foam[J]. Advance Functional Materials, 2019, 29. DOI: 10.1002/adfm.201900469.

- [5] ZHANG Cuifen, SONG Shiqiang, LI Qianglan, et al. One-pot facile fabrication of covalently cross-linked carbon nanotube/PDMS composite foam as a pressure/temperature sensor with high sensitivity and stability[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(42): 153 37–15 345.
- [6] WU Kaiqiang, LI Xingyang. Wearable pressure sensor for athletes' full-range motion signal monitoring[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(10). DOI:10.1088/2053-1591/abbcc.
- [7] WU Shuying, ZHANG Jin, LAdANI Raj B, et al. Novel electrically conductive porous PDMS/carbon nanofiber composites for deformable strain sensors and conductors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(16): 14 207–14 215.
- [8] ZHAI Wei, XIA Quanjun, ZHOU Kangkang, et al. Multifunctional flexible carbon black/polydimethylsiloxane piezoresistive sensor with ultrahigh linear range, excellent durability and oil/water separation capability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 373–382.
- [9] LI Yunxia, HAN Dongyan, JIANG Changjun, et al. A facile realization scheme for tactile sensing with a structured silver nanowire-PDMS composite[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(3). DOI: 10.1002/admt.201800504.
- [10] JING Zhu, ZHANG Qiang, CHENG Yongqiang, et al. Highly sensitive, reliable and flexible piezoresistive pressure sensors based on graphene-PDMS@ sponge[J]. *Journal of micromechanics and microengineering*, 2020, 30(8). DOI: 10.1088/1361-6439/ab948f.
- [11] DAVOODI E, MONTAZERIAN H, HAGHNAZ R, et al. 3D-Printed ultra-robust surface-doped porous silicone sensors for wearable biomonitoring[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(2):1 520–1 532.
- [12] VERDEJO R, BARROSO-BUJANS F, RODRIGUEZ- PEREZ M A, et al. Carbon nanotubes provide self- extinguishing grade to silicone-based foams[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18 (33): 3 933–3 939.
- [13] VERDEJO R, BARROSO-BUJANS F, RODRIGUEZ- PEREZ M A, et al. Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(19) 2 221–2 226.
- [14] VERDEJO R, SAIZ-ARROYO C, CARRETERO- GONZALEZ J, et al. Physical properties of silicone foams filled with carbon nanotubes and functionalized graphene sheets[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(9): 2 790–2 797.
- [15] ZHANG Yulong, ZANG Chongguang, JIAO Qingjie. Electrical, thermal, and mechanical properties of silicone foam composites filled with carbon - based nanofillers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(39). DOI: 10.1002/app.49191.
- [16] MARL S, RUPPEL A, HARTUNG M, et al. Liquid silicone rubber foams made with water as blowing agent[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2022, 24(1): 382–391.
- [17] 方少明,程瑜,白宝丰,等. 缩合型硅橡胶发泡配方优化及保温性能研究[J]. *郑州轻工业学院学报*, 2014, 29(2): 1–4.
- FANG Shaoming, CHENG Yu, BAI Baofeng, et al. Optimization of foaming formulae and heat saving properties of hydroxyl-terminated silicone[J]. *Journal of Zhengzhou University of Light Industry*, 2014, 29(2): 1–4.
- [18] 肖建斌,王伟,杨庆华,等. 用正交试验法研究硅橡胶的导电性能[J]. *青岛化工学院学报*, 2002, 23(1): 56–58.
- XIAO Jianbin, WANG Wei, YANG Qinghua, et al. Study on the conductivity of silicone rubber by orthogonal testing design[J]. *Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology*, 2002, 23(1): 56–58.
- [19] 雷卫华,田野,马玉珍. 正交试验方法在硅橡胶/EPDM泡沫中的研究[J]. *弹性体*, 2002, 12(5): 26–29.
- LEI Weihua, TIAN Ye, MA Yuzhen. Study of silicone rubber/EPDM foam by orthogonal testing[J]. *China Elastomerics*, 2002, 12(5): 26–29.

(上接第109页)

- [12] MATHIAZHAGAN N, SIVAKUMAR, N K, PALANIYAPPAN S, et al. A topological approach for optimizing the dimensional properties of various bioinspired periodic type honeycomb latticed carbon fiber reinforced glycol - modified poly (ethylene terephthalate) composite materials[J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(6): 5 068–5 083.
- [13] TYAGI B, RAJ A., SAHAI A, et al. Enhancing compressive strength in polymer composites utilized for application of foot prostheses[J]. *Journal of Polymer Research*, 2024, 31(2): 1–21.
- [14] XU W L, LU Z L, TIAN G Q, et al. Fabrication of of single-crystal superalloy hollow blade based on integral ceramic mold[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2019, 271: 615–622.
- [15] 陶云亚,薛伟鹏,唐洪飞,等. 激光增材制造技术在涡轮叶片中的应用[J]. *燃气涡轮试验与研究*, 2016, 29(6):44–50, 55.
- TAO Yunya, XUE Weipeng, TANG Hongfei, et al. Application of laser additive manufacturing technology in turbine blade and vane [J]. *Gas Turbine Experiment and Research*, 2016, 29(6):44–50, 55.