

高介电常数丙烯酸树脂弹性体的制备



高新华¹,王经文¹,魏蕾¹,任华²

1.南京航空航天大学,江苏 南京 210016

2.南京大学,江苏 南京 210093

摘要:本文通过向丙烯酸树脂弹性体(ARE)中添加改性石墨烯来提高弹性体的介电常数。首先,利用聚苯乙烯阳离子微球(PS-DMC)和氧化石墨烯(GO)在水溶液中分别带正、负电荷的性质,将PS-DMC通过静电相互作用吸附到石墨烯表面,之后加入水合肼还原氧化石墨烯得到的杂化填料PS@RGO,最后PS@RGO填料与ARE基体通过溶液铸膜法制备复合材料PS@RGO/AE。作为对比,未改性的石墨烯(RGO)与ARE基体的复合材料RGO/AE采用同样的方法制备。经过介电性能测试发现,在逾渗阈值之前相比于RGO/AE,PS@RGO/AE具有更高的介电常数和更低的介电损耗。这是因为PS作为间隔物抑制了石墨烯片层的团聚,减少了漏电流的发生从而降低了复合材料的介电损耗。而且PS@RGO杂化填料与ARE基体具有更好的相容性和更多的界面,从而提高了微电容器效应与界面极化效应,进而提高复合材料的介电常数。PS@RGO/AE复合材料能够在低的驱动电场下获得大的驱动应变,更适应于航空航天智能材料与结构中的驱动/传感/发电器件、微机电系统(MEMS)以及人工肌肉的设计与制造。

关键词:丙烯酸树脂弹性体; 石墨烯; 聚苯乙烯; 介电性能; 驱动器

中图分类号:V257

文献标识码:A

DOI: 10.19452/j.issn1007-5453.2021.06.010

介电弹性体能在外加电场的作用下产生形状和大小的变化,广泛应用于航空、航天智能材料与结构中的驱动/传感/发电器件、微机电系统(MEMS)以及人工肌肉等领域^[1-6]。常用介电弹性体材料包括硅橡胶、聚氨酯、丙烯酸树脂弹性体(ARE)等。其中,ARE因具有能量密度高、电刺激应变大、电击穿强度高优点被越来越多研究者关注。应用于航空航天智能材料与结构中的驱动器件时(驱动机理见图1),驱动应变的大小关系到驱动器性能的好坏。驱动应变的大小可由Pelrine^[7]提出的公式计算得出:

$$s = \frac{\epsilon\epsilon_0}{Y} E^2 \quad (1)$$

式中: s 为驱动应变, E 为电场强度; Y 为弹性模量; ϵ, ϵ_0 分别为介电常数和真空电容率。从式(1)中得知,在较小的电场强度下想要获得更大的驱动应变,需要从提高材料介电常数和降低弹性模量这两个方面入手。根据逾渗理论,向介电弹性体材料中填充高导电填料是目前最合适的提高介电常数的方法。石墨烯是一种由单层碳原子堆积排列的蜂窝状二维碳纳米材料,具有超共轭结构,因此电子迁移率极高

($2 \times 10^5 \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$),而且具有大的表面积($2630 \text{m}^2/\text{g}$),这些独特的性质无疑对提高介电弹性体的介电常数是有利的^[8-9]。Wen^[10]等使用石墨烯填充到PVDF基体中制备了PVDF/xGnPs复合材料,当石墨烯体积分数为1.01%时,复合材料的介电常数高达200,是聚合物基体的20倍,介电损耗为0.48。由于石墨烯与聚合物基体相容性较差且片层之间存在范德华力作用,因此在基体中容易团聚造成较大的介电损耗而且影响驱动器件的使用寿命,而且填料的团聚也不利于提高复合材料的介电常数。因此,对石墨烯进行改性从而提高它与基体的相容性减少团聚至关重要。

在本研究中,使用自制的聚苯乙烯阳离子微球(PS-DMC)通过静电自组装作用吸附到氧化石墨烯(GO)表面之后进行化学还原制备杂化填料PS@RGO。将不同含量的PS@RGO杂化填料与丙烯酸树脂弹性体(ARE)通过溶液铸膜法制备具有高介电常数的复合材料薄膜PS@RGO/AE。这种高介电常数复合材料更加适用于航空、航天智能材料与结构中的驱动器件设计。

收稿日期:2020-10-30; 退修日期:2021-02-20; 录用日期:2021-03-25

基金项目:国家自然科学基金(21174063);航空科学基金(2018ZF52068)

引用格式: Gao Xinhua, Wang Jingwen, Wei Lei, et al. Preparation of high dielectric constant acrylic resin elastomer[J]. Aeronautical Science & Technology, 2021, 32(06): 71-78. 高新华,王经文,魏蕾,等. 高介电常数丙烯酸树脂弹性体的制备[J]. 航空科学技术, 2021, 32(06): 71-78.

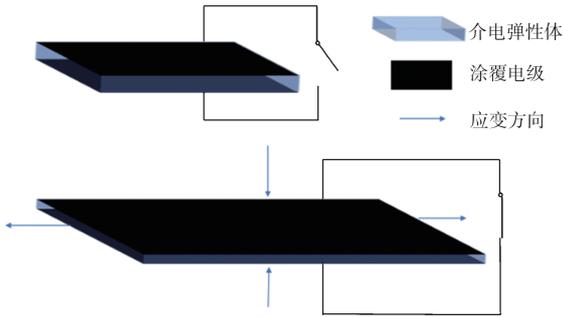


图1 介电弹性体驱动机理示意图

Fig.1 Schematic diagram of the driving mechanism of the dielectric elastomer

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料有苯乙烯(使用前通过去除阻聚剂进行纯化)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC,使用前进行纯化处理以去除阻聚剂)、偶氮二异丁氰(分析纯)、甲醇(分析纯)、天然石墨、高锰酸钾(分析纯)、硫酸(98%,分析纯)、过氧化氢(30%,分析纯)、水合肼(分析纯)、丙烯酸羟乙酯(分析纯)、丙烯酸正丁酯(分析纯)、过氧化苯甲酰(使用前经过重结晶处理)、甲苯(分析纯,使用前通过真空蒸馏进行纯化以去除杂质)。

1.2 聚苯乙烯阳离子微球的制备

通过分散聚合的方法将苯乙烯单体与DMC阳离子单体共聚来制备在水溶液带正电荷的聚苯乙烯阳离子微球(PS-DMC)。反应在一个配备冷凝回流装置,磁力搅拌装置,油浴加热装置的三口烧瓶中进行。将5mL苯乙烯、0.0906gDMC加入到混有40mL甲醇和10mL水的溶液中,磁力搅拌5min,随后将0.0906g引发剂偶氮二异丁氰加入到反应体系中并升温至80°C。反应在氮气氛围下磁力搅拌4h,反应结束后,得到的产物在烧杯中密封保存^[10]。

1.3 PS@RGO的制备

通过改进的Hummers法来制备石墨烯。2g石墨粉加入到装有46mL浓硫酸的单口烧瓶中,在冰浴中磁力搅拌30min。缓慢加入6g高锰酸钾并搅拌2h后,将反应体系升温至35°C并磁力搅拌4h。然后,92mL去离子水缓慢加入到反应体系使得温度保持在95°C以下。最后,依次加入280mL去离子水和20mL双氧水来终止反应并得到亮黄色浆料。产物经过盐酸溶液(质量分数为5%)和去离子水多次洗涤使得PH接近7,最后,洗涤后的沉淀经过离心(8000转)、透析(3~5天)、超声(2h)、冷冻干燥处理后得到氧化石

墨烯(GO)^[11-12]。GO重新分散到去离子水中,加入水合肼后升温至95°C,在氮气氛围下磁力搅拌4h,反应产物经过抽滤、水洗得到还原氧化石墨烯(RGO)。称取200mg GO加入到200mL去离子水中,并进行超声、磁力搅拌使其完全分散在水中。200mg PS-DMC加入到GO水分散液中,随后磁力搅拌20min。然后升温至95°C并加入140mg水合肼,在氮气氛围下持续反应4h。对反应产物抽滤,并用去离子水洗涤,得到的沉淀在60°C下真空烘干即可得到PS@RGO。

1.4 复合材料薄膜的制备

丙烯酸树脂的制备采用自由基聚合法,具体步骤见参考文献[13]。复合材料薄膜的制备采用溶液铸膜法。首先,0.2g丙烯酸树脂加入到1mL甲苯中磁力搅拌10min使其完全溶解。随后向溶液中加入不同体积分数的PS@RGO杂化填料并磁力搅拌2h。最后,将混合均匀的分散液滴加到载玻片上,转移至烘箱60°C干燥8h然后在真空烘箱中60°C干燥12h。复合材料薄膜命名为aPS@RGO/AE,a表示填料的体积分数,分别为0.61%,1.21%,1.82%,2.13%,2.43%,2.73%。作为对比,未改性的还原氧化石墨烯(RGO)与ARE的复合材料薄膜以相同的方法制备。

1.5 测试与表征

使用Nicolet iS50光谱仪(Thermo Fisher)测试GO,RGO,PS-DMC和PS@RGO的红外光谱(FT-IR)以证明其成功制备。红外样品的制备采用溴化钾压片法。使用多用途X射线衍射仪(Ultima IV)记录RGO和PS@RGO的X射线衍射图谱(XRD)表征改性前后石墨烯片层间距的变化,测试范围为5°~40°。使用透射电子显微镜(TEM,JEM-2100)观察RGO和PS@RGO的微观结构。TEM样品制备:将适量的粉末样品充分分散于乙醇中,然后使用移液枪将其滴到铜网上,并在红外光下充分干燥。使用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6510)观察RGO/AE,PS@RGO/AE复合材料的微观形貌,判断填料在基体中的分散程度。SEM样品制备:将待测薄膜样品置于液氮中脆断,并对薄膜断面喷金。RGO/AE和PS@RGO/AE复合材料的介电常数和介电损耗使用HP4294A精密阻抗分析仪(安捷伦)记录,电场频率范围为10²~10⁶Hz。测试之前在薄膜样品上涂覆直径为3mm的圆形导电碳浆电极。复合材料的介电常数根据以下公式计算:

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \quad (2)$$

式中:C, ε_0 ,d,S分别为复合材料电容、真空电容率、被测薄

膜厚度以及复合材料电极面积。

2 结果与讨论

2.1 RGO与PS@RGO填料的化学表征

为了证明GO, RGO以及PS@RGO成功制备, 红外表征是必要的。如图2所示, 在 3418cm^{-1} , 1725cm^{-1} , 1631cm^{-1} , 1386cm^{-1} , 1223cm^{-1} 处出现的特征峰是由GO上的功能基团-OH伸缩振动, -COOH的C-O伸缩振动, C-C伸缩振动, -COOH的C-O伸缩振动以及C-O-C伸缩振动引起的。RGO的红外光谱曲线中, -OH振动峰明显减弱, C-O伸缩振动和C-C伸缩振动峰几乎消失, 证明在水合肼作用下, GO被成功还原。相比RGO的红外光谱曲线, PS@RGO在 759cm^{-1} , 697cm^{-1} 处新出现两个尖锐的特征峰归因于苯环上C-H键的变形振动, 在 1447cm^{-1} 、 1489cm^{-1} 处出现的特征峰归因于苯环骨架面内的C-C键振动, 3029cm^{-1} 处出现的特征峰归因于苯环上C-H键的对称伸缩振动, 2921cm^{-1} 处出现的特征峰归因于苯乙烯的 CH_2 上C-H键的对称伸缩振动, 这些特征峰也在PS-DMC的红外光谱曲线中出现, 证明聚苯乙烯微球成功吸附在石墨烯片层表面。

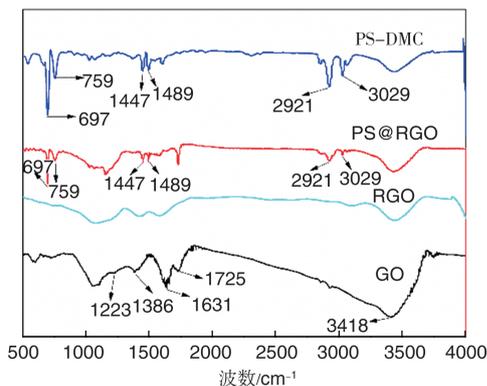


图2 GO, RGO, PS-DMC和PS@RGO的红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of PS-DMC, GO, RGO, and PS@RGO

2.2 RGO与PS@RGO填料的微结构

通过布拉格方程(式(3))计算XRD晶面间距可以得到石墨烯的片层间距:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (3)$$

式中: $n=1$, λ 为铜的入射波长(1.540562 \AA , $1 \text{ \AA} \approx 0.1 \text{ nm}$)。如图3所示, RGO的XRD图谱中, 在 $2\theta=24.1$ 处出现了宽衍射峰, 经过计算得到其晶面间距为 3.703 \AA , 接近于天然石墨的晶面间距(3.39 \AA)。比较RGO与PS@RGO的XRD图谱发现, 聚苯乙烯微球吸附到石墨烯表面后, 衍射峰从 24.1 位移

到 19.4 处, 经过计算晶面间距扩大至 4.57 \AA 。这是由于石墨烯表面吸附聚苯乙烯微球后, 聚苯乙烯作为间隔物使得石墨烯片层之间层间距扩大, 而且聚苯乙烯与石墨烯之间存在的 π - π 相互作用还能扰乱石墨烯片层的范德华力, 这些对于减少石墨烯的团聚现象都是有利的。

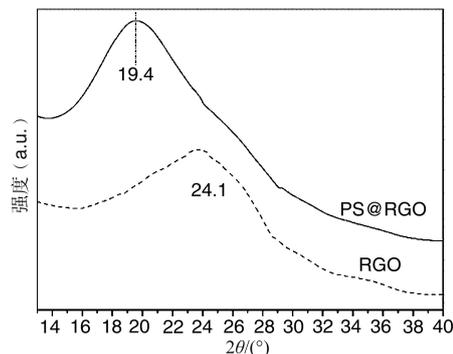


图3 RGO和PS@RGO的XRD图谱

Fig. 3 XRD spectra of RGO and PS-RGO

为了判断石墨烯经过改性后团聚现象是否减少, RGO以及PS@RGO的TEM图像也是必要的。如图4所示, 从RGO的TEM图像可以看出未改性石墨烯片层堆垛在一起, 呈现出多层的结构。这是由于未改性石墨烯片层之间存在范德华力, 片层之间倾向于团聚。从PS@RGO的TEM图像中可以看到球状物吸附在石墨烯表面, 从边缘处可以看到更少层甚至单层的石墨烯片层。也就是说, 聚苯乙烯微球成功地吸附在石墨烯表面, 充当间隔物增大了片层层间距使得石墨烯剥离开来。更重要的是, PS与石墨烯存在 π - π 相互作用减弱了石墨烯之间的范德华力, 这也对抑制石墨烯团聚有积极作用。改性后团聚现象的减少以及PS作为绝缘层吸附在石墨烯表面, 这些都有利于减小复合材料的介电损耗。

2.3 RGO/ARE与PS@RGO/ARE复合材料的微结构

为了更直观地观察RGO和PS@RGO填料在ARE基体中

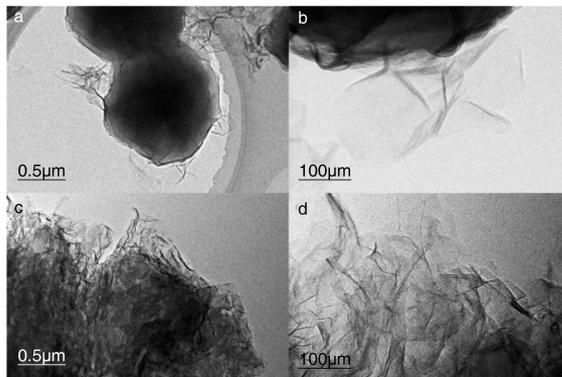


图4 PS@RGO (a, b)和RGO (c, d)的TEM照片

Fig. 4 TEM images of PS-RGO (a, b) and RGO (c, d)

的分散性,复合材料的SEM断面图是至关重要的。如图5所示,由于石墨烯片层间范德华力的作用,而且RGO与ARE基质之间的相容性较差,RGO在基质中呈不规则的块状,有明显的团聚现象,填料在基体中分散不均匀。但是,PS@RGO在基质中呈现出非常薄的片层状,均匀分散且没有明显的团聚现象。一方面,PS微球充当绝缘层将石墨烯片层隔离开,并且PS和RGO之间的 π - π 相互作用也削弱了石墨烯片层之间的范德华力,因此减少了片层团聚倾向。另一方面,ARE基体中含有苯乙烯,这可能导致PS@RGO与ARE基体的相容性优于RGO,因此在基体中的分散性更好。

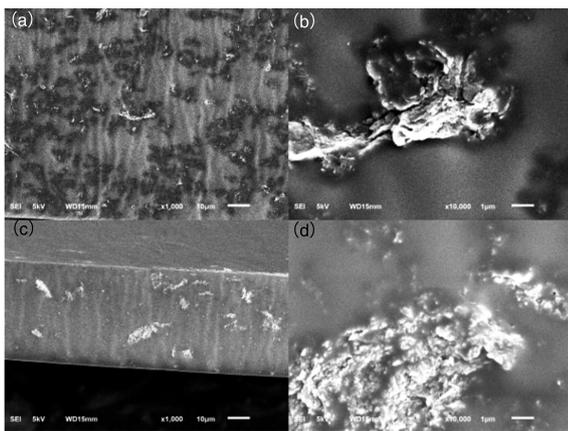


图5 PS@RGO/ARE (a, b) 和RGO/ARE (c, d) 的断面SEM照片

Fig. 5 SEM images of fracture surfaces of PS@RGO/ARE (a, b) and RGO/ARE (c, d)

2.4 RGO/ARE与PS@RGO/ARE复合材料电性能表征

图6为不同体积分数填料的RGO/ARE和PS@RGO/ARE复合材料的介电常数随频率变化曲线。两种复合材料变化趋势类似,介电常数随频率的增加而减小。众所周知,材料的介电常数与各种极化(包括界面极化、取向极化以及电子极化等)有关。界面极化与取向极化所需时间较长,对介电常数贡献大,电子极化则相反^[13]。在低频时,极化都能跟上频率的变化,界面极化占主导地位,因此复合材料具有高的介电常数。高频时,电荷来不及在界面聚集,偶极子反转也跟不上频率变化,因此界面极化与取向极化对介电常数的贡献大大减小,此时电子极化占主导地位,介电常数较低^[14]。

图7为RGO/ARE与PS@RGO/ARE复合材料的介电常数随填料含量的变化。随着导电填料的增加,复合材料的介电常数先缓慢增加,到达临界点时介电常数呈指数型增加,继续添加导电填料介电常数非增反减,这是因为此时复合材料已经成为导体。根据逾渗理论,这个临界点为复合

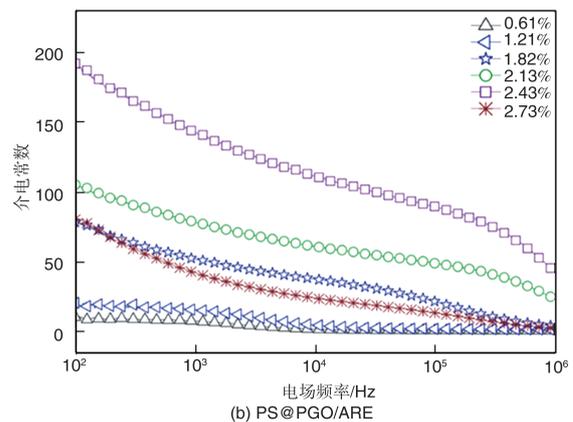
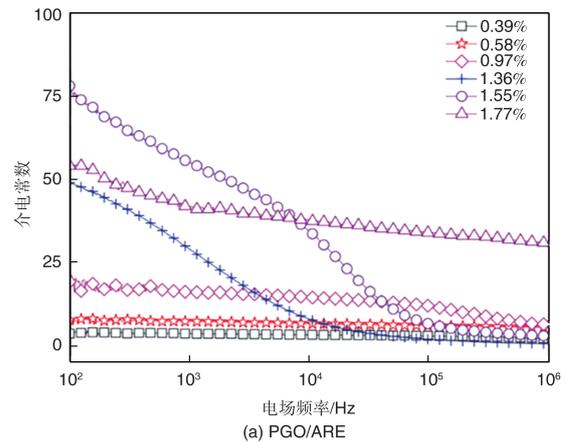


图6 不同填料含量RGO/ARE和PS@RGO/ARE复合材料的介电常数

Fig. 6 Dielectric constant of RGO/ARE and PS@RGO/ARE composites with different filler content

材料的逾渗阈值。逾渗阈值可以根据下列公式拟合得到。

$$\varepsilon \propto \varepsilon_m (f_c - f) \quad f < f_c \quad (4)$$

式中: ε 为复合材料介电常数; ε_m 为基体介电常数; f_c 为复合材料逾渗阈值; f 为填料体积分数^[15]。如图8所示,经过拟合得到RGO/ARE与PS@RGO/ARE复合材料的逾渗阈值分别为1.58%与2.46%。对比两种复合材料在逾渗阈值附近的介电常数发现,当电场频率为100Hz时,2.43% PS@RGO/ARE复合材料的介电常数(192)是1.55% RGO/ARE复合材料(81)的2.37倍,这是由以下原因造成的。

(1) 微电容器效应^[16]

相邻两个石墨烯纳米片与它们之间的绝缘介质形成一个微电容器,微电容器数量越多,复合材料的电容越大,介电常数也就越高。一方面,ARE基体中含有苯乙烯,因此PS@RGO与ARE基体有更好的相容性。相比RGO,PS@RGO可以更均匀地分散在基体中,导电填料分散性越

好,微电容器的数量越多。另一方面,PS作为绝缘介质避免了石墨烯片层的相互接触,提高了复合材料的逾渗阈值,因此更多的导电填料可以被加入到基体中,进而形成更多的微电容器结构。

(2) 麦克斯韦极化效应^[17]

当填料和基体之间的电导率存在较大差异时,电荷将在界面处聚集而导致界面极化,从而提高复合材料的介电常数。在PS@RGO/ARE复合材料中,除了存在RGO-ARE界面之外,还存在PS-RGO界面和PS-ARE界面,它们的界面类型和数量都比RGO/ARE复合材料多。因此与RGO/ARE相比,PS@RGO/ARE复合材料表现出更强的麦克斯韦极化效应。PS@RGO/ARE复合材料具有更高的介电常数能够确保在应用于航空航天智能材料与结构中的驱动器设计时,在更低的驱动电压下获得更大的驱动应变。

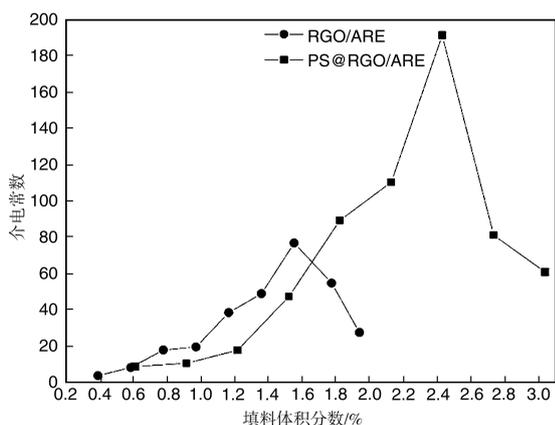


图7 RGO/AE和PS@RGO/AE介电常数随填料含量变化曲线
Fig. 7 Dielectric constant of RGO/ARE and PS@RGO/ARE change curve with filler content

图9为不同体积分数填料的RGO/ARE和PS@RGO/ARE复合材料的介电损耗与电场频率的关系。两种复合材料的介电损耗的变化趋势几乎相似。随着电场频率的增加,介电损耗呈先下降后上升的趋势。极化弛豫损耗和电导损耗是复合材料介电损耗的主要原因。当电场频率较低时(100Hz附近),取向极化和界面极化跟得上电场频率的变化,此时几乎不存在介电弛豫现象,而无功电流与频率呈负相关,导致介电损耗随频率增加而下降。当电场频率增加到 10^5 Hz附近时,由于复合材料内部阻力的存在,电荷在界面处的聚集和偶极子取向更加困难。此时,取向极化和界面极化几乎跟不上频率的变化,而引起介电弛豫现象,介电损耗随之增加。另外,填料含量接近逾渗阈值时,在100Hz和1000Hz电场频率下,体积分数2.43% PS@RGO/ARE复合材

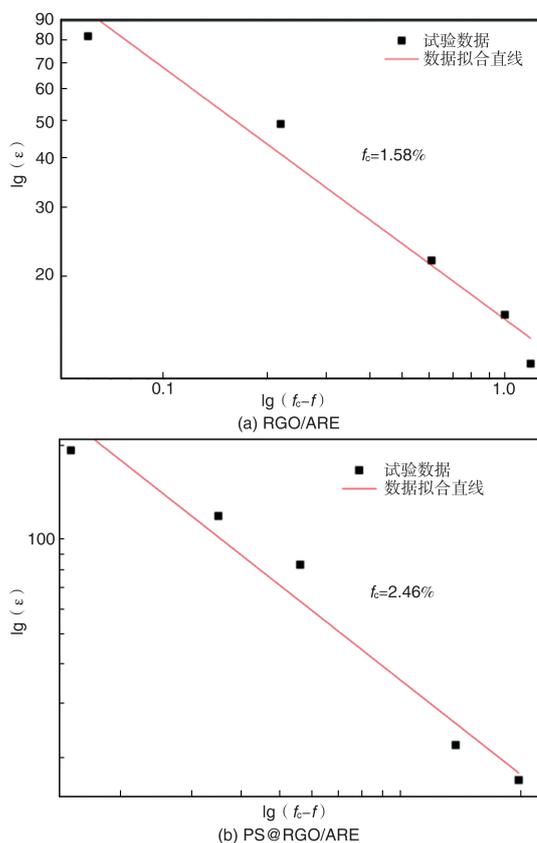


图8 RGO/ARE与PS@RGO/ARE介电常数逾渗阈值拟合图

Fig. 8 The percolation threshold of RGO/ARE and PS@RGO/ARE obtained by fitting dielectric constant

料的损耗分别为0.29和0.14,分别是1.55% RGO/ARE复合材料的0.25%和0.18倍。众所周知,复合材料内部漏电流带来的导电损耗在介电损耗中占主导地位。而漏电流与材料的内部导电网络的形成密切相关。因此,介电损耗与填料在基体中的分散密切相关,分散性越好,漏电损耗越小。PS@RGO与ARE基体良好的相容性导致PS@RGO在基质中的均匀分散。另外,PS作为绝缘层增加了石墨烯片层的层间距并抑制了片层之间的漏电流现象。因此,PS@RGO/AE复合材料的介电损耗小于RGO/ARE。

2.5 RGO/ARE与PS@RGO/ARE复合材料的力学性能

弹性模量是影响驱动器驱动应变的另一个重要因素。图10为RGO/ARE和PS@RGO/ARE复合材料的弹性模量随填料含量的变化。两种复合材料的弹性模量都随着填料含量的增加而增加。值得注意的是,PS@RGO/ARE复合材料的弹性模量高于RGO/ARE。一方面,填料的加入阻碍了分子链的运动并增加了弹性模量。另一方面,填料相当于基体中的物理交联点。PS@RGO与ARE基体的相容性更

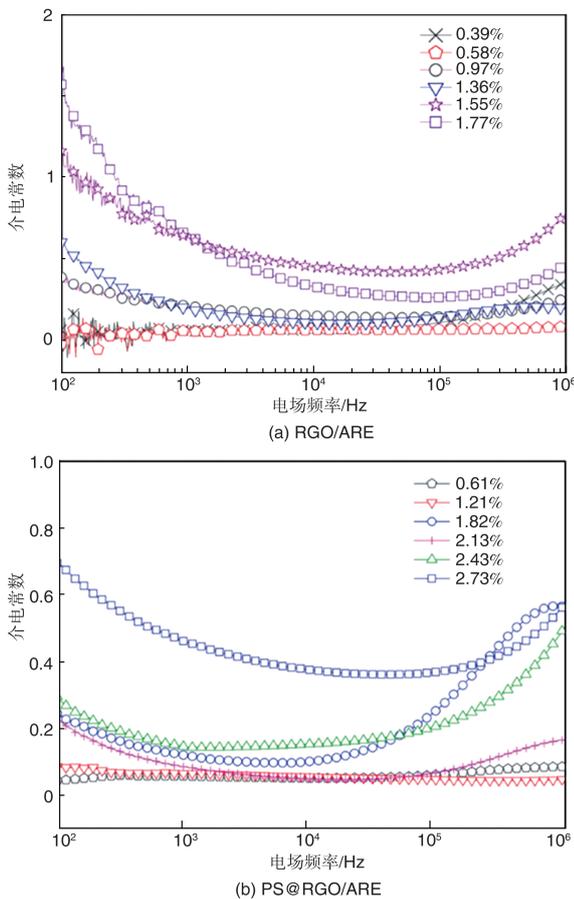


图9 不同填料含量 RGO/ARE 和 PS@RGO/ARE 复合材料的介电损耗

Fig. 9 Dielectric loss of RGO/ARE and PS@RGO/ARE change curve with filler content

好,因此PS@RGO与ARE基体具有更强的物理交联作用,这导致PS@RGO/ARE复合材料的弹性模量高于RGO/ARE。添加导电填料后,复合材料的弹性模量仍然较低(2.43% PS@RGO/ARE的弹性模量为4.52MPa),因此仍然适用于航空、航天智能材料与结构领域。

动态力学分析是研究聚合物分子链运动的有效手段,而分子链运动与复合材料中填料的分布有着密切关系。图11分别展示了ARE, 1.55% RGO/ARE, 2.43% PS@RGO/ARE的机械阻尼和相对刚度随温度的变化曲线。如图11所示,随着温度的升高,材料的机械阻尼出现两个损耗峰,相对刚度在对应温度区间也呈现两次不同程度的下降。这两个转变分别对应聚合物不同的分子运动过程。在 -50°C 附近对应的转变为次级转变,在这一过程中,聚合物的小分子基团,链节首先解冻而能够自由运动,刚度有所下降并伴随着损耗峰的出现。随着温度继续升高,聚合物的分子链也能够自由运

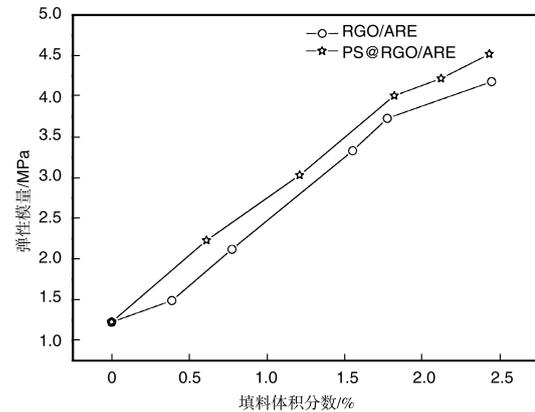


图10 RGO/ARE和PS@RGO/ARE复合材料的弹性模量
Fig. 10 Elastic modulus of RGO/ARE and PS@RGO/ARE composites

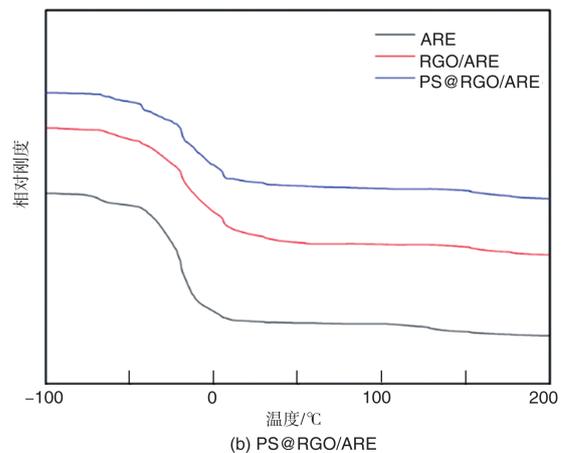
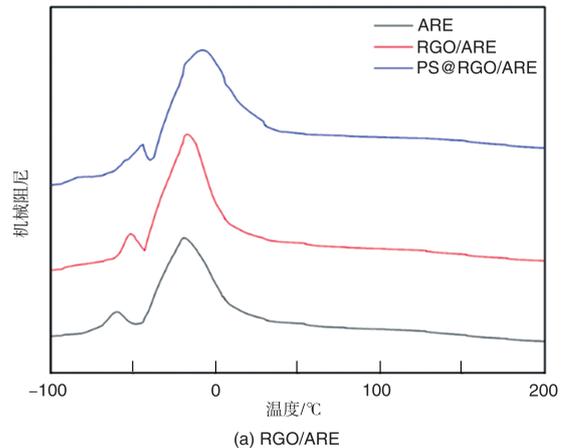


图11 ARE, 1.55% RGO/ARE和2.43% PS@RGO/ARE 动态力学分析图

Fig. 11 Dynamic mechanical analysis of ARE, 1.55% RGO/ARE and 2.43% PS@RGO/ARE

动,刚度进一步下降并伴随大的损耗峰出现,对应温度为玻璃化转变温度 T_g ,这一过程为主转变(玻璃化转变)。由图11

可知, ARE, 1.55% RGO/ARE, 2.43% PS@RGO/ARE 的次级转变温度分别为 -58.3°C , -51.2°C , -45.6°C 。ARE, 1.55% RGO/ARE, 2.43%PS@RGO/ARE 的玻璃化转变温度分别为 -19.4°C , -15.8°C , -8.4°C 。复合材料的转变温度均高于纯聚合物基体转变温度, 这是由于填料的加入阻碍了小分子基团以及聚合物分子链的自由运动。值得注意的是, PS@RGO/ARE 复合材料的转变温度高于 RGO/ARE。填料相当于基体中的物理交联点, PS@RGO 与 ARE 基体的相容性更好, 因此 PS@RGO 与 ARE 基体具有更强的物理交联作用, 使得基团以及分子链的运动更加困难。

3 结论

利用静电力将 PS-DMC 吸附到石墨烯表面上制备了 PS@RGO 杂化填料, 并采用溶液铸膜的方法制备了 PS@RGO/ARE 复合材料。PS-DMC 不仅可以用作绝缘层减少石墨烯片层的漏电流, 还可以改善 PS@RGO 杂化填料在 AE 基体中的分散性。当填料含量接近渗滤阈值时, 在 100 Hz 频率下 PS@RGO/ARE 复合材料的介电常数和损耗分别是 RGO/ARE 复合材料的 2.40 和 0.25 倍。我们认为 PS@RGO 在 ARE 基体中均匀的分散以及更多界面的形成增强了微电容器效应和麦克斯韦极化效应, 从而提高了复合材料的介电常数。PS@RGO/ARE 复合材料具有良好的介电和力学性能, 适用于航空、航天智能材料与结构中的驱动/传感/发电器件、MEMS 以及人工肌肉的设计与制造。 **AST**

参考文献

- [1] 陶世嘉, 刘茜, 卢婷婷. 电致变形硅橡胶的制备及其性能 [J]. 合成树脂及塑料, 2019, 36(6):19.
Tao Shijia, Liu Qian, Lu Tingting. Preparation and properties of electro-deformed PDMS [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2019, 36(6):19. (in Chinese)
- [2] 李开省. 电动飞机核心技术研究综述 [J]. 航空科学技术, 2019, 30(11):8-17.
Li Kaisheng. Summary of research on core technology of electric aircraft [J]. Aeronautical Science & Technology, 2019, 30(11):8-17. (in Chinese)
- [3] 苏雅璇, 林晓辉, 周志东. 柔性电致伸缩聚合物薄膜结构的稳定性分析 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2017, 56(5): 633-639.
Su Yaxuan, Lin Xiaohui, Zhou Zhidong. Stability analysis of the flexible electrostrictive polymer thin film structure [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2017, 56(5): 633-639. (in Chinese)
- [4] 严中温, 刘武, 梁贺龙, 等. 仿生纤毛 MEMS 矢量流速传感器的结构设计及仿真分析 [J]. 航空科学技术, 2020, 31(2):72-76.
Yan Zhongwen, Liu Wu, Liang Helong, et al. Structural design and simulation analysis of biomimetic hair mems vector flow sensor [J]. Aeronautical Science & Technology, 2020, 31(2): 72-76. (in Chinese)
- [5] Zhou F H, Yang X X, Xiao Y H, et al. Electromechanical analysis and simplified modeling of dielectric elastomer multilayer bending actuator [J]. AIP Advances, 2020, 10:055003.
- [6] Elena P, Sergiu S, Dorina M O. Electrically driven artificial muscles using novel polysiloxane elastomers modified with nitroaniline push-pull moieties [J]. ACS Applied Material Interfaces, 2020, 12: 23432-23442.
- [7] Pelrine R, Kornbluh R, Pei Q, et al. High-speed electrically actuated elastomers with strain greater than 100% [J]. Science, 2000, 287: 836-839.
- [8] Allen M J, Tung V C, Kaner R B. Honeycomb carbon: a review of graphene [J]. Chemical Reviews, 2010, 110: 132-145.
- [9] Shin K Y, Hong J Y, Lee S, et al. Evaluation of antiscratch properties of graphene oxide/polypropylene nanocomposites [J]. Journal of Material Chemical, 2012, 22: 7871-7879.
- [10] Wen F, Xu Z, Tan S, et al. Chemical bonding-induced low dielectric loss and low conductivity in high-k poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/graphene nanosheets nano composites [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(19): 9411-9420.
- [11] Zhang F. Preparing of monodisperse and cation-charged polystyrene particles stabilized with polymerizable quarternary ammonium by dispersion polymerization in a methanol-water medium [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 334: 13-21.
- [12] Wu S Q, Wang J W, Shao J, et al. Building a novel chemically modified polyaniline/thermally reduced graphene oxide hybrid through π - π interaction for fabricating acrylic resin elastomer-based composites with enhanced dielectric property [J]. ACS Applied Material Interfaces, 2017, 9: 28887-28901.
- [13] Shao J, Wang J W, Liu D N, et al. A novel high permittivity percolative composite with modified MXene [J]. Polymer,

2019, 174: 86-95.

[14] 朱佑祥. 硅橡胶复合弹性体的制备与性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019.

Zhu Youxiang. Preparation and performance of silicone rubber composite elastomer[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.

[15] Dash B K, Achary P G R, Nayak N C. Dielectric relaxation behaviour of ethylene-vinyl acetate-exfoliated graphene nanoplatelets (xGnP) composites [J]. Journal of Material Science: Material in Electronic, 2015, 26: 7244-7254.

[16] Shaobo Tu, Qiu Jiang, Junwei Zhang, et al. Enhancement of

dielectric permittivity of Ti₃C₂T_x MXene/Polymer composites by controlling flake size and surface termination[J]. ACS Applied Material Interfaces, 2019, 11: 27358-27362.

[17] Jana M, Saha S, Khanra P, et al. Non-covalent functionalization of reduced graphene oxide using sulfanilic acid azocromotrop and its application as a supercapacitor electrode material[J]. Journal of Material Chemical A, 2015, 3: 7323-7331.

[18] Su Q, Pang S, Alijani V, et al. Composites of graphene with large aromatic molecules [J]. Advance Material, 2009, 21: 3191-3195.

(责任编辑 王为)

Preparation of High Dielectric Constant Acrylic Resin Elastomer

Gao Xinhua¹, Wang Jingwen¹, Wei Lei¹, Ren Hua²

1. Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China

2. Nanjing University, Nanjing 210093, China

Abstract: In this study, we added modified graphene filler into the matrix to increase the dielectric constant of acrylic resin elastomer (ARE). Firstly, Polystyrene cationic microspheres (PS-DMC) is adsorbed onto the graphene surface through electrostatic interaction, then hybrid filler PS@RGO obtained by reducing graphene oxide with hydrazine hydrate, and finally we prepared PS@RGO/ARE composites by using solution casting method. As a comparison, RGO/ARE composites were prepared by using the same method. The results of dielectric test show that PS@RGO/ARE has a higher dielectric constant and lower dielectric loss than RGO/ARE composite. The origin of good dielectric performance of PS@RGO/ARE is that PS acts as a spacer to inhibit the agglomeration of graphene sheets, reducing the occurrence of leakage current and the dielectric loss of the composites. In addition, the PS@RGO hybrid filler has better compatibility and more interfaces with the ARE matrix, which improves the microcapacitor effect and interface polarization effect, thereby the dielectric constant of the PS@RGO/ARE composites is higher. PS@RGO/ARE composite can obtain large driving strain under low driving electric field, so it is more suitable for the design and manufacturing of driving/sensing/power generation devices, MEMS and artificial muscles in aerospace smart materials and structures.

Key Words: acrylic resin elastomer; graphene; polystyrene; dielectric performance; actuator

Received: 2020-10-30, Revised: 2021-02-20, Accepted: 2021-03-25

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(21174063), Aeronautical Science Foundation of China (2018ZF52068)