

# 高分子半导体材料的研制

姚明明 欧阳国盛

(山东建筑材料工业学院应用化学系, 济南 250022)

吴道虎 李 瑶

(湖北省宜昌市 550<sup>#</sup>信箱 710 研究所 443003)

**摘要** 在以 CR 为主体材料的高分子半导体材料中, 并用 10~30 份氯化聚乙烯, 可改善材料的物理性能、耐热性能和加工性能。导电物质选用具有一定协同效应的导电炉黑和导电石墨并用, 其用量以 40~70 份为宜; 加工混炼时, 在满足工艺性能的同时, 应尽量缩短混炼时间、增大交联密度, 使导电物质均匀分散。

**关键词** 高分子半导体材料, CR, 氯化聚乙烯, 并用

广泛用于各种计算机、电子测试设备和其它电子产品的塑料工业机箱, 具有制造方便、价廉、美观、质量轻等优点, 但也存在抗电磁兼容性差的缺点。解决这一问题的途径有: ①为使机箱具有半导体性能, 在塑料中添加导电物质, 但这会使塑料的抗冲击、流变等特性降低; ②在机箱内侧加一层磁屏蔽层。可采用金属、金属/高分子或高分子材料作屏蔽层, 后 2 种屏蔽材料更经济。高分子半导体材料是在高分子材料中添加一定量的导电材料, 使其在高分子的交联网状结构中形成一定数目的三维导电通道(或导电桥), 其导电机理与导电材料完全不同。通常, 高分子材料为电绝缘体, 为获得良好的导电性能, 必须加入一定量的导电物质, 如金属粉末、导电炉黑、导电石墨等, 使它们在高分子材料的网状结构中形成导电通道。其中导电炭黑的用量与高分子半导体材料的导电性能密切相关。炭黑用量太小, 则无法形成导电通道, 传导电流; 若在整个导电通道稳定形成后, 再增大炭黑用量, 高分子材料的导电性能也不会有较大的提高。因此, 研制半导体材料的关键是选择导电物质和与之相匹配的、稳定的高分子材料, 并合理确定导电物质的用量。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

CR, 牌号 CR3211, 重庆长寿化工厂产品;

氯化聚乙烯, 牌号 CPE401, 山东潍坊化工厂产品; 活化硫化胶粉, 中国科学院低温技术实验中心提供; 铜抑制剂, 天津合成材料研究所产品; 均匀剂 Z-210, 北京橡胶工业研究设计院产品; 导电炉黑、细粒子石墨、补强剂、填充剂和软化剂等均为通用工业品。

### 1.2 基本配方

胶料的基本配方为: CR 100; 氯化聚乙烯 10~30; 氧化锌+氧化镁 13~14; 硫化助剂 (NA-22 等) 2.0~4.2; 防焦剂 3~4; 防老剂 1~2; 铜抑制剂 1~3; 导电炭黑(导电炉黑+导电石墨) 40~70; 白色填料(水洗陶土等) 30~70; 硫化胶粉 30~40; 补强剂 40~80; 加工助剂(含增塑剂等) 10~25; 其它 10~24。

### 1.3 仪器与设备

Φ160 mm × 320 mm 双辊开炼机, BE-2000A 型电子拉力试验机, SH-401B 型电子热空气箱, 140 t 电加热平板硫化机, WFG-型电阻率测试仪和 LHY-2 型微电流测试仪。

### 1.4 混炼工艺及流程

胶料在 Φ160 mm × 320 mm 双辊开炼机上混炼。CR 首先在炼胶机上塑炼, 薄通数次后加氯化聚乙烯, 再薄通、打三角包和平包数次, 此时混炼温度在 40~50 °C 范围内, 以增强混炼的剪切力。然后再加入硫化胶粉, 待完全混入后薄通、打三角包和平包数次后将混炼胶在室温条件下静放 1 d, 再加入其余配合剂进行混炼。导电炉黑和导电石墨在混炼过程中易产生静电, 在混炼时可与白色填料一起加入, 并和液

作者简介 姚明明, 男, 31 岁。副教授。主要从事功能高分子材料的研究工作。获省部级科技进步奖 3 项。已发表论文 12 篇。

体增塑剂交替加入。最后加入硫化助剂和硫化剂,混炼后的胶料在室温条件下存放 1~2 d 后方可加压、加温硫化。炼胶机的前后辊速比为 1:(1.5~1.2),混炼温度为 60~70 °C。

混炼胶采用 140 t 电加热平板硫化机,在 150 °C/120 MPa 条件下硫化 10~15 min,所得硫化胶室温下存放 1~2 d 后进行物理和电气性能试验。

混炼及测试操作工艺流程为:CR 和氯化聚乙烯  $\xrightarrow{\text{硫化胶粉+各种辅助配合剂}}$  混炼胶  $\xrightarrow{\text{导电炭黑+导电石墨}}$  导电橡胶  $\rightarrow$  加压硫化  $\rightarrow$  切片  $\rightarrow$  测试  $\rightarrow$  包装。

### 1.5 性能测试

胶料的物理性能和电气性能的测试均按相应国家标准进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 主体材料的选择

为了使高分子材料较容易地获得导电性能,一般选用 CR、氯磺化聚乙烯、氯化聚乙烯等含有氯元素的高分子材料作主体材料。从屏蔽层所要求的体积电阻率、使用要求等因素综合考虑,决定选用 CR 作为主体材料。试验结果表明,在 CR 中加入一定量的导电炭黑和导电石墨后,其加工性能、物理性能和耐热性能(炭黑中含有铜等金属杂质,导致橡胶在高温下降解,材料的耐热性能下降)均大幅度下降。因此,为提高材料的物理性能和耐热性能,改善材料的加工工艺,在配方中并用一定量的氯化聚乙烯。为进一步降低生产成本,在不影响并用

胶加工性能和物理性能的前提下,再填充一定量的活化硫化胶粉,以使其与并用胶有良好的相容性,形成稳定均匀的“海-岛”结构,硫化胶粉最好选用 80~100 目的 CR 硫化胶粉。

### 2.2 导电材料用量的确定

导电物质的结构及其用量是决定高分子半导体材料导电率的决定因素。因此,配方的关键是合理选择导电物质及其用量。导电物质一般有金属粉末、导电炉黑、导电石墨等。金属粉末中,由于铜、铝粉末易被氧化,铜及其化合物也极易使橡胶老化,不能保证在 CR 分子中形成稳定的导电通道,可靠性差,故不宜采用;而镍粉、金粉、银粉等金属粉末价格昂贵。因此,比较经济的方法是添加性能价格比较高的导电炉黑和导电石墨。导电炉黑和导电石墨的用量对材料导电性能的影响见表 1。

从表 1 可知,导电石墨由于其片状的晶体结构,在 CR 分子链中较易形成导电通道,添加导电石墨后的 CR 导电性能较好,但加工性能和耐热老化性能较差;导电炉黑由于其粒径较小,虽易被 CR 分子链所包容,但炉黑粒子间形成导电通道链的可能性较小,形成的导电通道易随外界的条件变化而不稳定,但加工性能和耐热老化性能较好。二者具有互补和协同效应,这种协同效应在配方中很重要,其机理可理解为:这两种不同结构和粒径的炭黑和石墨在混炼时各自的分散性能会有所改善,相互接触面积也会有所增大,达到互补效果,从而改善单一品种炭黑的导电性能,提高工艺性能。

### 2.3 填料及其用量的确定

在配方中加入一定量的导电炉黑和导电石

表 1 导电炉黑和导电石墨用量对材料导电性能的影响

项 目	配 方 编 号					
	1	2	3	4	5	6
导电炉黑用量/份	20	30	40	50	60	0
导电石墨用量/份	50	40	30	20	0	60
邵尔 A 型硬度/度	82	79	72	69	89	60
拉伸强度/MPa	7.3	8.7	9.4	11.3	13.2	6.6
扯断伸长率/%	250	280	330	340	300	200
100 °C×7 d 热空气老化后						
拉伸强度变化率/%	-20.3	-14.6	-13.2	-9.4	-8.9	-20.9
扯断伸长率变化率/%	-19.3	-16.2	-15.3	-14.3	-13.9	-19.4
电气性能(20 °C, 50 Hz)						
体积电阻率×10 <sup>3</sup> /(Ω·cm)	2.89	2.34	2.12	1.89	1.23	2.95
加工工艺	一般	较好	好	好	差	差

墨,降低了橡胶的加工性能和物理性能。为此,要添加一定量的填料和补强剂。试验结果表明,水洗陶土可明显改善CR填充导电炭黑后的加工工艺,但用量不宜超过50份,否则会降低材料的导电性能;填充补强剂可选择LEE白滑粉,用量以30份左右为宜。炭黑种类不同,对材料的导电性能的影响也不同,其中混气炭黑的影响最大,可导致橡胶的加工性能和耐热老化性能降低。高耐磨炭黑和半补强炭黑对橡胶的加工性能和耐热老化性能的影响较小,有助于提高橡胶的导电性能,用量以30~50份为宜。

#### 2.4 其它配合剂的选择

添加4~8份橡胶均匀剂WB222和Z-210,可使导电炭黑和导电石墨在橡胶中均匀分散,有助于提高橡胶的物理性能和导电性能;导电炭黑和导电石墨的加入会降低CR的加工安全性,可选择硫化助剂HVA-2(N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺),以提高CR的加工安全性;加工助剂选择易分散的高温稳定性好的液体软化剂WB350(一种复合型的酯类加工助剂);炭黑中混有许多的金属杂质,加入2~7份铜抑制剂

可提高材料的耐热老化性能。

#### 2.5 加工工艺对高分子材料导电性能的影响

在混炼过程中,机械剪切应力的作用会破坏导电炭黑和导电石墨的结构,引起炭黑粒子重排,减小相互接触的面积,从而导致CR的导电性能下降。因此,在满足加工工艺性能的同时,应尽量缩短混炼时间。

硫化程度越高、交联密度越大,所形成的三维导电通道越稳定、通道数越多,CR的导电性能也就越好。因此,应保证CR充分硫化。

### 3 结语

(1)在以CR为主体材料的配方中并用10~30份氯化聚乙烯,可改善CR因添加导电炭黑和导电石墨而引起的对物理性能、耐热性能和加工性能的不良影响;

(2)导电物质选择协同效应较好的导电炭黑和导电石墨并用;

(3)加工混炼时,在满足工艺性能的同时,应尽量缩短混炼时间、提高交联密度,使导电物质均匀分散。

收稿日期 1998-08-31

### 1999年《橡胶市场》征订启事

《橡胶市场》由化工部橡胶工业信息总站主办,是一份全面反映橡胶工业市场动态的综合信息刊物。该刊适应市场经济的需要,及时向订户提供有关投资市场、橡胶及助剂市场、骨架材料市场、设备和仪器市场、产品市场、技术市场等有实用价值的信息,是联系生产、经营与用户的桥梁及纽带。

《橡胶市场》设有方针政策、国内外最新价格动态、海外消息、贸易机会、供求天地、中外合资、市场预测、网员之窗、产品市场、新品动态、调剂余缺、技术转让、行业动态、经营策略、标准信息、信息服务、专利精选等栏目,其突出特点是针对性强、信息快、比较实用!是厂长、经理、营销人员以及科技人员的得力助手。欢迎订阅。

《橡胶市场》为半月刊,每月1日和15日出版,全年收工本费200.00元(含邮费)。

#### 订阅办法:

1、单位及个人均可订阅,份数不限,订款1次付清。

2、订阅者请按订单要求详细填写,字迹请务必工整、清晰,以免邮递失误。订单第一联订户留存作报销用;第二、三联请寄回我站,供记帐和发行之用。

3、订费由银行汇款,请汇至北京橡胶工业研究设计院,开户银行:北京市工商银行海淀支行永定路分理处。帐号:033008-79。

邮局汇款请汇至化工部橡胶工业信息总站。

详细地址:北京西郊半壁店北京橡胶工业研究设计院内;联系人:赏琦;邮政编码:100039;电话:(010)68182211-2150;传真:(010)68164371。

化工部橡胶工业信息总站  
《橡胶市场》编辑部