

镀镍填料/甲基乙烯基硅橡胶导电复合材料的制备与性能研究

颜莎妮^{1,2}, 邹 华^{1,2}, 张立群^{1,2}, 田 明^{1,2*}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:采用镀镍石墨(NCG)和镀镍碳纤维(NCF)并用填充甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)制备导电复合材料,并对其进行导电性能、导电稳定性、硫化特性和物理性能进行研究。结果表明:与 NCG/MVQ 复合材料相比,NCG/NCF/MVQ 复合材料能以较小填料用量达到相同的体积电阻率,且物理性能更好;NCG/NCF/MVQ 复合材料的导电稳定性下降。

关键词:甲基乙烯基硅橡胶;镀镍石墨;镀镍碳纤维;导电稳定性

中图分类号:TQ333.93;TQ330.1⁺2;TQ336.8 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)11-0645-05

随着科学技术的发展,电子设备产生的电磁波充斥着社会环境,带来了电磁干扰、电磁环境污染、重要信息泄露等问题,因此电磁屏蔽系统在电子设备中应运而生。电子器材的外壳接缝处和空隙处是电磁泄露的主要途径,将柔软性好的电磁屏蔽材料填充在设备的孔隙处不仅能起到环境密封作用,还能有效防止电磁泄露。导电橡胶具有优异的耐候性、相对较小的密度以及特有的弹性等,可任意弯曲、裁剪,在电磁屏蔽密封系统中应用较为普遍^[1-4]。

制备高导电橡胶复合材料主要通过填充金属材料或镀金属粉体来实现,镀金属材料不仅保持了金属导电性,而且与金属相比,能大大减小复合材料的质量并降低成本^[5-8]。随着镀金属技术的发展,近年来开发的镀银铝粉、镀镍石墨、镀银玻璃微珠等金属复合导电粉体按形状可分为镀导电金属颗粒填料、镀导电金属片状填料和镀导电金属纤维。采用镀导电金属颗粒填料制备导电橡胶,因其填充量较大,会严重影响物理性能,尤其是压缩永久变形,且密封性能变差^[9]。采用高长径比的镀导电金属纤维填料制备导电橡胶,不仅

填充量明显减小而且能获得高导电性^[10],但由于高长径比填料的补强效果,会导致导电橡胶的弹性变差。导电纤维在混炼过程中很难混入和分散均匀,且容易断裂,从而影响导电性能的稳定性。为此,人们希望在导电橡胶制备过程中既能减小导电填料用量,又能形成导电通路,不仅能改善导电橡胶的弹性和加工性能,还能降低成本。

本工作采用镀镍石墨(NCG)和镀镍碳纤维(NCF)并用填充甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)制备导电复合材料,并对其导电性能、硫化特性、物理性能和导电稳定性进行研究,以期为制备低压缩变形高导电橡胶复合材料提供基础数据。

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ,牌号 110-2,中昊晨光化工研究院产品。硫化剂双 25,江苏强盛化工有限公司产品。偶联剂 A-151(乙烯基三乙氧基硅烷),化学纯,北京化学试剂公司产品。NCG,牌号 E-FILL2701,镍质量分数为 0.6,密度为 $4.0 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$;NCF,牌号 E-FILL2901,镍质量分数为 0.67,密度为 $3.8 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,加拿大 Sulzer Metco 公司产品。

1.2 试验配方

MVQ 100,偶联剂 A-151 3,硫化剂双 25 2,导电填料 变品种、变量。

基金项目:教育部长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0807)

作者简介:颜莎妮(1988—),女,湖北仙桃人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事电磁屏蔽导电橡胶的研究。

* 通信联系人

1.3 设备和仪器

XK-160 型开炼机,上海橡胶机械一厂产品;25 t 平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;CMT4104 型电子拉力机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;QJ84 型数字直流电桥,上海正阳仪表厂产品;DHG-9246A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司产品;RZH-1001 型热老化箱,天津天宇实验仪器有限公司产品;MR-C3 型无转子硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;XL-30 型环境扫描电子显微镜(SEM),美国 FEI 公司产品。

1.4 试样制备

先将镀镍填料与偶联剂于常温下干混(对填料进行表面改性),然后将 MVQ、改性导电填料和硫化剂依次加入开炼机混炼均匀。混炼胶一段硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为 170 ℃/10 MPa×20 min;二段硫化在电热鼓风干燥箱中进行,硫化条件为 200 ℃×2 h。硫化胶于室温下放置至少 16 h 后再进行测试。

1.5 测试分析

采用硫化仪测定混炼胶的硫化特性。复合材料的拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试。体积电阻率(ρ_v)按照 GB/T 2439—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 导电性能和耗散性能电阻率的测定》进行测试,采用老化(老化箱,150 ℃×48 h)后与老化前 ρ_v 的比值表征导电稳定性,其值越接近 1,导电稳定性越好。压缩永久变形按照 GB/T 7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定》。试样经液氮淬断后采用 SEM 对其横截面进行观察。

2 结果与讨论

2.1 导电逾渗现象

导电填料用量对 MVQ 复合材料 ρ_v 的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出:当 NCF 用量小于 10 份时,复合材料的 ρ_v 高达 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$,当 NCF 用量增大到 60 份左右时, ρ_v 下降了 14 个数量级,这表明复合材料由绝缘体变为良导体,其内部形成了完

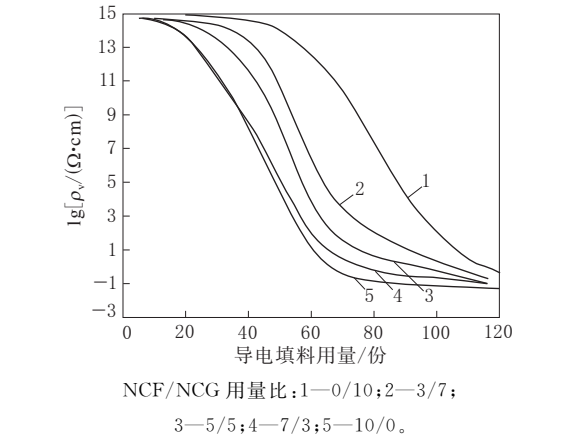


图 1 导电填料用量对 MVQ 复合材料 ρ_v 的影响

整的导电网络,该转变区域称为逾渗区。NCG 逾渗区在 10~60 份之间,由此可知 NCF/MVQ 复合材料的逾渗现象先于 NCG/MVQ 复合材料。随着 NCF/NCG 并用比的增大,逾渗现象发生时的导电填料用量越小,且越来越靠近 NCF 单独填充 MVQ 复合材料的逾渗区。从图 1 还可以看出,当 ρ_v 为 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 时,导电填料并用体系的用量小于单独填充 NCG 的用量,即 NCF 与 NCG 并用能在一定程度上减小填料用量以达到与单独填充 NCG 相同的 ρ_v 。

2.2 NCF/NCG 并用比

固定导电填料用量为 100 份,研究 NCF/NCG 并用比对 MVQ 复合材料性能的影响。

2.2.1 导电稳定性

NCF/NCG 并用比对 MVQ 复合材料 ρ_v 的影响如表 1 所示。

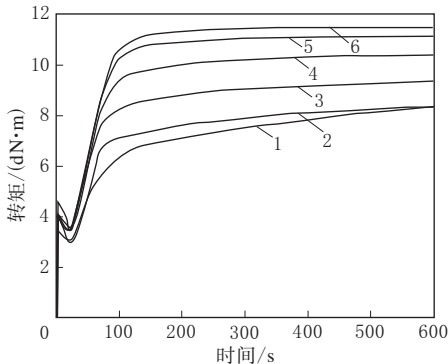
从表 1 可以看出,随着 NCF/NCG 并用比的增大,MVQ 复合材料的 ρ_v 呈减小趋势。经过热老化后,随着 NCF/NCG 并用比的增大,复合材料的 ρ_v 依然呈减小趋势,而导电稳定性与填料用量的关系无明显变化规律。与 NCG/MVQ 复合材料相比,NCF/MVQ 复合材料的导电稳定性明

项 目	NCF/NCG 并用比					
	0/100	20/80	40/60	60/40	80/20	100/0
$\rho_v/(\Omega \cdot \text{cm})$	74.03	1.21	1.33	0.34	0.10	0.04
热老化后 $\rho_v/(\Omega \cdot \text{cm})$	88.88	2.52	3.62	0.95	0.24	0.13
导电稳定性	1.20	2.08	2.72	2.79	2.40	3.25

显较差。在 NCF/NCG 并用体系中,当两者用量接近时,复合材料的导电稳定性下降。

2.2.2 硫化特性

NCF/NCG 并用比对 MVQ 复合材料硫化特性的影响如图 2 所示。



NCF/NCG 用量比:1—0/100;2—20/80;3—40/60;
4—60/40;5—80/20;6—100/0。

图 2 NCF/NCG 并用比对 MVQ 复合材料
硫化特性的影响

从图 2 可以看出,6 组胶料的焦烧时间和正硫化时间都比较相近,这是由于橡胶和硫化剂种类及其用量均未变,导致胶料在焦烧阶段和热硫化阶段的曲线斜率一致,硫化速率相同。最小和最大转矩随着 NCF/NCG 并用比的增大而增大,且达到平坦硫化曲线时得到的转矩也呈现增大趋势,这主要和填料体系有关,且转矩越大,胶料的剪切模量、硬度、定伸应力越大。从图 2 还可以看出,NCF 用量越大,达到最大交联密度后的转矩就越大,这说明 NCF 增大了胶料的硬度。

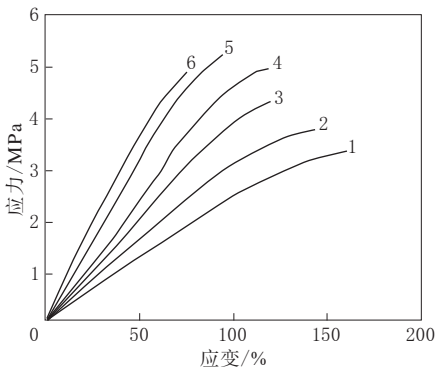
2.2.3 物理性能

NCF/NCG 并用比对 MVQ 复合材料应力-应变曲线的影响如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着 NCF/NCG 并用比的增大,复合材料的拉伸应力-应变曲线越陡。

NCF/NCG 并用比对 MVQ 复合材料物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,随着 NCF/NCG 并用比的增大,MVQ 复合材料的 100%定伸应力和拉伸强度增大,拉断伸长率减小。这是由于碳纤维自身的高强度、高模量及其在基体中的取向排列,使复合材料具有较好的物理性能。

随着 NCF/NCG 并用比的增大,复合材料的



注同图 2。

图 3 NCF/NCG 并用比对 MVQ 复合材料
应力-应变曲线的影响

表 2 NCF/NCG 并用比对 MVQ 复合材料
物理性能的影响

项 目	NCF/NCG 并用比					
	0/100	20/80	40/60	60/40	80/20	100/0
100%定伸应力/MPa	2.6	3.3	3.8	4.8	—	—
拉伸强度/MPa	3.5	4.0	4.2	4.8	5.1	5.0
拉断伸长率/%	170	151	124	122	99	90
回弹值/%	49	48	50	46	47	48
压缩永久变形 ¹⁾ /%	34.9	33.5	30.2	29.9	28.1	21.2

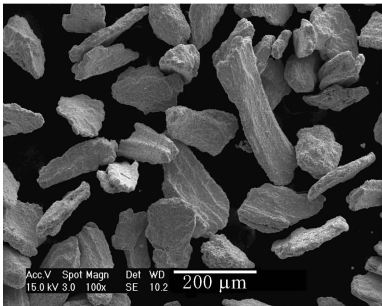
注:1)150℃×48 h,压缩率为 30%。

弹性变化很小,压缩永久变形减小。这是由于 NCF 增大了橡胶强度,在一定程度上使复合材料的刚性增大,同时因为填料总量不变,填料并用比对胶料的弹性几乎无影响,从而减小了复合材料的变形。随着 NCF 用量的增大,这种趋势越明显,压缩永久变形越小。

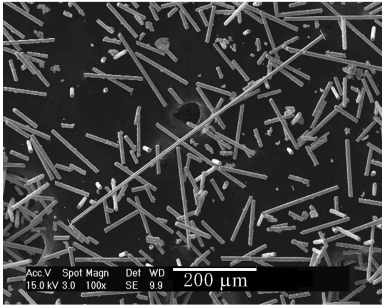
2.3 微观结构

NCG 和 NCF 混炼前后的 SEM 照片如图 4 所示。

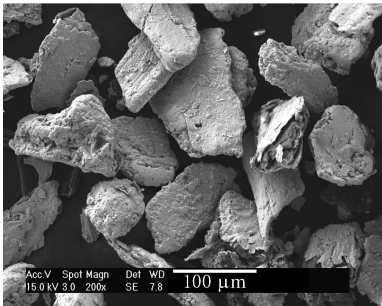
从图 4(a)和(b)可以看出,导电填料表面金属包覆均匀、基本无缺陷,且 NCF 长径比明显较 NCG 大。从图 4(c)和(d)可以看出,采用甲苯溶解混炼胶得到混炼后的 NCG 和 NCF 均有不同程度的金属剥落,而 NCF 的断裂和金属层剥落情况较 NCG 严重。这是由于 NCF 在混炼过程中断裂较多,导致 NCF 的断面显露,断面露出的碳纤维几乎不导电,在热老化条件下导电粒子距离增大^[11-12],即使纤维端面接触也不再形成连贯的导电通路,因而热老化后,NCF/MVQ 复合材料的 ρ_v 较 NCG/MVQ 复合材料增幅明显,表现出



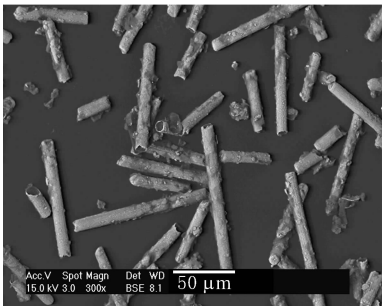
(a)NCG



(b)NCF



(c)NCG混炼后



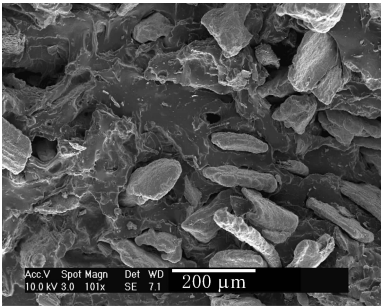
(d)NCF混炼后

放大倍数:a和b—100;c—200;d—300。

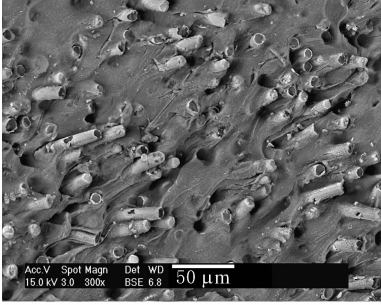
图4 NCG和NCF混炼前后的SEM照片

较差的导电稳定性。

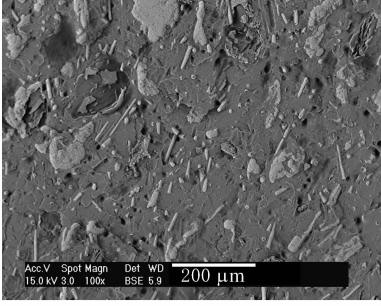
NCG/MVQ, NCF/MVQ 和 NCG/NCF/MVQ 复合材料的 SEM 照片如图 5 所示。



(a)NCG/MVQ复合材料



(b)NCF/MVQ复合材料



(c)NCG/NCF/MVQ复合材料

放大倍数:a—100;b—300;c—100。导电填料用量为 100 份，其中 NCG/NCF 并用比为 50/50。

图5 NCG/MVQ,NCF/MVQ 和 NCG/NCF/MVQ 复合材料的 SEM 照片

从图 5 可以看出,NCG 在 MVQ 中的分散较随意,由于 NCG 粒子形状不规则,其相互接触的几率较大,较容易形成导电通路。NCF 形状规则,长径比较大,在混炼过程中受机械力作用产生取向,从而复合材料的物理性能较好,且更容易搭接形成导电网络,因此 NCF/MVQ 复合材料的逾渗阈值较 NCG/MVQ 复合材料小。

从图 5 还可以看出,NCG 与 NCF 并用后,纤维起到了搭接导电网络的作用,从而使复合材料的逾渗区前移。但当 NCF 和 NCG 用量相近时,两种填料粒子相互摩擦的机会增多,NCF 受剪切

力作用造成更大程度地断裂或金属层剥落,从而使复合材料的导电稳定性下降。

3 结论

(1)NCG 或 NCF 填充 MVQ 均可制得体积电阻率小于 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 的高导电复合材料,且 NCF/MVQ 复合材料的逾渗阈值明显小于 NCG/MVQ 复合材料。当 NCG 和 NCF 并用时,则形成以 NCG 为节点、NCF 为桥梁的导电网络。与单一填充 NCG 相比,NCG/NCF 并用体系能减小复合材料的导电逾渗阈值。

(2)随着 NCF/NCG 并用比的增大,复合材料的拉伸强度增大,压缩永久变形减小,表现出较好的物理性能。

(3)经热老化后,NCF 和 NCG 导电粒子的间距增大,NCG/NCF/MVQ 复合材料的导电稳定性下降。

参考文献:

- [1] Dishovsky N. Rubber Based Composites with Active Behavior to Microwaves[J]. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy,2009,44(2):115-122.
- [2] Shtarkova R,Dishovsky N. Elastomer-based Microwave Absorbing Materials[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2009,41(2):163-174.
- [3] 杨绪迎,吴文彪,陈运熙. 导电橡胶在电磁屏蔽领域中的应用研究[J]. 特种橡胶制品,2007,28(6):53-57.
- [4] 陈晓燕,董发勤,张伟,等. 电磁屏蔽复合材料研究进展[J].

化工新型材料,2009,37(7):5-7.

- [5] Jung Ju Kim,Hyo Won Lee,Vikram V Dabhade,et al. Electromagnetic Interference Shielding Characteristic of Silver Coated Copper Powder[J]. Metals and Materials International,2010,16(3):469-475.
- [6] Hu Y J,Zhang H Y,Li F,et al. Investigation into Electrical Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Silicone Rubber Filled with Ag-coated Cenosphere Particles[J]. Polymer Testing,2010,29(5):609-612.
- [7] Brian W Callen,Claudia E Johnston. Stability of Nickel-Graphite Conductive Filler in Silicone Elastomer for EMI Shielding Applications [EB/OL]. (2010-06-18) [2011-07-17]. http://www.interferencetechnology.com/no_cache/technologies/filters/articles/features-single/article/stability-of-nickel-graphite-conductive-filler-in-silicone-elastomer-for-emi-shielding-applications.html.
- [8] 邹华,赵素合,田明,等. 功能性硅橡胶在电磁屏蔽领域的应用现状及进展[J]. 橡胶科技市场,2008,9(5):49-53.
- [9] 耿新玲,苏正涛,钱黄海,等. 镀银镍粉填充型导电硅橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2006,53(7):417-419.
- [10] 郭红霞,罗柏平,李永卿,等. 柔性导电硅橡胶复合材料的制备及其压阻性能[J]. 电子元件与材料,2010,29(2):4-6.
- [11] El-Tantawy F. New Double Negative and Positive Temperature Coefficients of Conductive EPDM Rubber TiC Ceramic Composites[J]. European Polymer Journal,2002,38(2):567-577.
- [12] Bishay I K,Abd-El-Messieh S L,Mansour S H. Electrical, Mechanical and Thermal Properties of Polyvinyl Chloride Composites Filled with Aluminum Powder[J]. Materials and Design,2011,32(1):62-68.

收稿日期:2012-05-17

Preparation and Properties of Nickel-coated Fillers/Silicone Rubber Conductive Composites

YAN Sha-ni,ZOU Hua,ZHANG Li-qun,TIAN Ming

(Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029,China)

Abstract: The conductive silicone rubber composites filled with nickel-coated graphite (NCG) and nickel-coated carbon fiber (NCF) were prepared, and the electrical conductivity, conductive stability, curing behavior and physical properties of composites were investigated. The results showed that, compared with NCG/MVQ composite, the NCG/NCF/MVQ composite possessed the same volume resistivity with less addition level of conductive fillers and better physical properties. The conductive stability of NCG/NCF/MVQ composite was decreased.

Key words: MVQ; nickel-coated graphite; nickel-coated carbon fiber; conductive stability