

镀镍石墨填充液体硅橡胶导电复合材料的制备及性能研究

邹锐^{1,2}, 邹华^{1,2}, 田明^{1,2}, 张立群^{1,2}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室, 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:以乙烯基液体硅橡胶(LSiR)为基体、以镀镍石墨(NCG)为导电填料制备LSiR导电复合材料,研究NCG、稀释剂甲苯和偶联剂用量对导电复合材料性能的影响。结果发现:当NCG用量为280份时,复合材料的体积电阻率可降至 $0.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下;经甲苯稀释后,复合材料的性能不受影响,胶料的粘度降低;偶联剂A187可有效提高复合材料的铝基材附着力,当其用量为20份时,NCG/LSiR复合材料的综合性能最优。

关键词:导电液体硅橡胶;镀镍石墨;体积电阻率;粘度;铝基材附着力

中图分类号:TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)03-0153-04

电子、电器设备在工作时向空间辐射大量不同波长和频率的电磁波,易形成新的环境污染和电磁波干扰^[1]。高导电橡胶复合材料(体积电阻率 $\leq 0.1\ \Omega \cdot \text{cm}$)不仅具有良好的电磁屏蔽功能,而且还兼有橡胶材料的高弹性,在电磁屏蔽领域得到了广泛的应用。

液体硅橡胶具有耐高低温性能优良、相对分子质量及粘度较小、填充量大、易混炼、可现场成型等优点,通过含氢硅油中的Si—H键与乙烯基硅橡胶中的乙烯基在铂催化剂催化下发生加成反应而交联,无小分子副产物、无腐蚀,交联结构易控制、可深层硫化、硫化产品收缩率小,加工成型工艺方便、容易实现自动化、生产周期短、效率高^[2-3]。现场成型导电液体硅橡胶采用单、双组分包装,便于储存,现场点胶成型使用灵活方便,广泛应用于小尺寸的电磁密封衬垫。

国外关于高导电液体硅橡胶复合材料的研究已经非常成熟^[4-7],而国内的研究还较少^[8-9]。本工作以乙烯基液体硅橡胶为基体、镀镍石墨(NCG)为导电填料制备液体硅橡胶(LSiR)导电复合材料,并对其性能进行研究,以期为此类功能

橡胶复合材料的开发提供基础数据。

1 实验

1.1 主要原材料

端乙烯基LSiR,相对分子质量为6万,粘度为 $5\ 500\ \text{mPa} \cdot \text{s}$,南通矽利康橡塑材料有限公司产品;镀镍石墨,牌号为2805,美国Sulzer Metco公司产品;含氢硅油C25B和铂催化剂C25A,日本信越化学公司产品;气相法白炭黑,牌号为德固赛R974,北京安特普纳科贸公司提供;偶联剂A137(辛基三乙氧基硅烷)、A187(Y-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷)和VTPS(乙烯基三叔丁过氧基硅烷),化学纯,国药集团化学试剂北京有限公司产品。

1.2 试验配方

LSiR 100,白炭黑 30,铂催化剂C25A 1.5,含氢硅油C25B 6,NCG 变量,偶联剂变品种、变量。

1.3 主要设备和仪器

Typ557-1302型哈克流变仪,德国Thermo Haake公司产品;25 t平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;CMT 4104型电子拉力机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;MR-C3型无转子硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;QJ84型直流电桥,上海正阳仪表厂产品;XNR-

作者简介:邹锐(1988—),男,贵州遵义人,北京化工大学在读博士研究生,主要从事导电硅橡胶复合材料的配方设计与性能研究。

400B 型熔体流动速率仪,承德市金建检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

在常温下,将 LSiR、硫化剂 C25B、铂金催化剂 C25A 加入高速搅拌机中搅拌预混合 5 min,混合后将混合物倒入哈克流变仪中,依次加入白炭黑和经偶联剂预处理的 NCG,在 30 ℃ 下混炼 40 min,转子转速为 60 r · min⁻¹,混炼结束后取出(将经稀释剂稀释的混合物置于通风橱中,在高速搅拌机上边搅拌边加入甲苯稀释剂,混合均匀),得混炼胶。混炼胶在通风橱中放置 12 h 后采用平板硫化机进行硫化,硫化条件为 150 ℃ × 20 min。

1.5 测试分析

(1)混炼胶停放 2 h 后采用无转子硫化仪测定硫化性能,硫化温度为 150 ℃。

(2)胶料的流动速率采用熔体流动速率仪进行测试,温度为 30 ℃,负荷为 45.25 N。

(3)硫化胶的密度、邵尔 A 型硬度、拉伸性能、压缩永久变形、体积电阻率和铝基材附着力分别按 GB/T 533—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶密度的测定》、GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》、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》、GB 1683—1981《硫化橡胶恒定形变压缩永久变形的测定方法》、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》和 GB/T 7760—2003《硫化橡胶或热塑性橡胶与硬质板材粘合强度的测定》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 NCG 用量

NCG 用量对 NCG/LSiR 胶料加工性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出:随着 NCG 用量的增大,胶料的 M_L 总体呈增大趋势,流动速率减小,这说明胶料的粘度增大,加工性能变差;胶料的 M_H 和 M_H—M_L 均减小;胶料的焦烧时间和正硫化时间没有明显的变化。

表 1 NCG 用量对 NCG/LSiR 复合材料加工性能的影响

项 目	NCG 用量/份				
	220	250	280	320	370
t ₁₀ /min	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
t ₉₀ /min	0.53	0.52	0.52	0.48	0.48
M _L /(dN · m)	2.99	2.97	3.02	3.33	3.45
M _H /(dN · m)	11.58	10.88	10.83	9.86	7.91
M _H —M _L /(dN · m)	8.59	7.91	7.81	6.53	4.46
流动速率/(g · min ⁻¹)	3.27	3.10	2.72	0.70	0.28

注:未用甲苯进行稀释,偶联剂 A137 的用量为 NCG 的 5%。

表 2 所示为 NCG 用量对 NCG/LSiR 复合材料物理性能和导电性能的影响。

表 2 NCG 用量对 NCG/LSiR 复合材料物理性能和导电性能的影响

项 目	NCG 用量/份				
	220	250	280	320	370
邵尔 A 型硬度/度	70	71	72	73	78
拉伸强度/MPa	3.0	2.6	2.1	2.1	2.0
拉断伸长率/%	298	287	246	136	77
压缩永久变形 ¹⁾ /%	36	38	39	44	52
体积电阻率/(Ω · cm)	0.334	0.293	0.063	0.026	0.015

注:1)试验条件为 72 h × 100 ℃,压缩率为 30%。其余注同表 1。

从表 2 可以看出,随着 NCG 用量的增大,NCG/LSiR 复合材料的硬度和压缩永久变形增大,拉伸强度和拉断伸长率减小,体积电阻率降低,即物理性能变差,导电性能提高。这说明复合材料在达到所要求的导电性能的前提下,应尽可能降低导电填料的用量以获得较好的物理性能。

由于 NCG 用量为 280 份时,复合材料的体积电阻率已降至 0.1 Ω · cm 以下,因此在后续研究中 NCG 用量固定为 280 份。

2.2 稀释剂甲苯用量

表 3 所示为稀释剂甲苯用量对 NCG/LSiR 复合材料物理性能和导电性能的影响。

从表 3 可以看出:随着稀释剂甲苯用量的增大,胶料的流动速率增大,粘度减小,加工性能明显改善;复合材料的硬度、拉伸强度和导电性能并未受到明显影响;复合材料的压缩永久变形增大,这可能是在硫化过程中甲苯尚未完全脱除的缘故,该问题应特别注意。

加入甲苯可有效地改善胶料的加工性能,当甲苯用量为 60 份时,胶料的流动速率已明显提

表 3 稀释剂甲苯用量对 NCG/LSiR 复合材料物理性能和导电性能的影响

项 目	甲苯用量/份			
	30	40	50	60
流动速率/(g·min ⁻¹)	13.9	21.5	36.1	73.0
邵尔 A 型硬度/度	71	72	71	70
拉伸强度/MPa	2.1	2.1	2.5	2.3
拉断伸长率/%	274	275	339	313
压缩永久变形 ¹⁾ /%	50	54	55	58
体积电阻率/(Ω·cm)	0.046 8	0.033 8	0.036 4	0.038 0

注:偶联剂 A137 用量为 14 份。
高,可实现现场成型。

2.3 偶联剂品种

在制备现场成型导电液体硅橡胶时,加入硅烷偶联剂,一方面可提高导电填料在橡胶基体中的分散,加强填料-橡胶的界面作用;另一方面还可以提高复合材料在成型硫化时与铝基材的附着力。表 4 所示为偶联剂品种对 NCG/LSiR 胶料性能的影响。

表 4 偶联剂品种对 NCG/LSiR 胶料性能的影响

项 目	偶联剂品种			
	空白	A137	VTPS	A187
硫化仪数据				
t ₁₀ /min	0.3	0.3	1.3	0.3
t ₉₀ /min	0.45	0.47	2.78	0.48
M _L /(dN·m)	5.23	4.41	2.50	3.04
M _H /(dN·m)	19.75	14.10	7.29	11.07
M _H —M _L /(dN·m)	14.52	9.69	4.79	8.03
邵尔 A 型硬度/度	79	72	53	74
拉伸强度/MPa	2.7	2.5	1.8	2.5
拉断伸长率/%	125	441	419	156
压缩永久变形 ¹⁾ /%	51	63	73	45
体积电阻率/(Ω·cm)	0.070 6	0.041 0	7.096 3	0.022 8
铝基材附着力 ²⁾ /(N·cm ⁻¹)	4.81	4.66	18.80	10.00

注:1)同表 2 注 1);2)破坏均发生在粘合面。偶联剂用量均为 8 份。

从表 4 可以看出,添加几种偶联剂的复合材料与铝基材附着力大小依次为偶联剂 VTPS、偶联剂 A187、偶联剂 A137。这是因为硅烷偶联剂的结构由两部分组成,即水解性基团和有机基团。硅烷偶联剂通过水解性基团与铝基材表面的活性基团(如羟基)作用,而同时通过有机基团与橡胶基体作用将复合材料与铝基材连接起来获得附着效果^[10-11]。因此,在硅烷偶联剂分子中,水解性基团水解作用相差不大时,偶联剂对提高硫化橡胶

附着力效果的影响主要取决于偶联剂分子中所带的有机基团能否与橡胶基体之间形成强的相互作用。

偶联剂 A137,VTPS 和 A187 分子中所含的有机基团分别为辛基、双键和环氧基,辛基无法与橡胶基体之间发生相互作用;而碳-碳双键在铂催化剂作用下可以通过加成反应与橡胶基体形成稳定的化学键作用;环氧基和醚键等高活性的极性基团很容易与体系中的白炭黑以及橡胶基体中的 Si—O—Si 形成氢键。也就是说,偶联剂 VTPS 与基体间可形成化学键,偶联剂 A187 与基体间可形成氢键,而偶联剂 A137 与基体间无相互作用。因而导致对铝基材附着力的增强效果为偶联剂 VTPS>偶联剂 A187>偶联剂 A137。

尽管偶联剂 VTPS 对提高硫化胶与铝基材的附着力效果最明显,但由于其含有大量双键,消耗了本应该硫化橡胶基体的硫化剂,导致复合材料的硫化程度下降,物理性能变差,压缩永久变形增大、导电性能变差。偶联剂 A137 可有效改善填料分散,提高复合材料的导电性能,但起不到提高附着力的作用,而偶联剂 A187 在不影响硫化胶物理性能和导电性能的前提下,有效地提高了硫化胶的铝基材附着力,综合性能最优。

2.4 偶联剂用量

偶联剂 A187 用量对 NCG/LSiR 复合材料性能的影响如表 5 所示。

表 5 偶联剂 A187 用量对 NCG/LSiR 胶料性能的影响

项 目	偶联剂 A187 用量				
	4	8	12	16	20
硫化仪数据					
t ₁₀ /min	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
t ₉₀ /min	0.47	0.48	0.48	0.50	0.52
M _L /(dN·m)	3.62	3.04	3.50	2.66	3.43
M _H /(dN·m)	14.11	11.07	9.51	5.75	5.25
M _H —M _L /(dN·m)	10.49	8.03	6.01	3.09	1.82
流动速率/(g·min ⁻¹)	157	166	177	214	266
邵尔 A 型硬度/度	73	74	70	68	65
拉伸强度/MPa	3.3	2.5	2.1	1.9	1.9
拉断伸长率/%	140	156	337	360	387
压缩永久变形 ¹⁾ /%	34	45	52	59	62
体积电阻率/(Ω·cm)	0.027 2	0.022 8	0.028 2	0.018 2	0.023 5
铝基材附着力 ²⁾ /(N·cm ⁻¹)	9.1	10.0	10.2	13.7	29.2 ³⁾

注:1)和 2)同表 4 注 1)和 2),3)为复合材料断裂。

从表5可以看出:随着偶联剂 A187 用量的增大,胶料的焦烧时间和正硫化时间变化不大,但由于 A187 的阻隔效应导致胶料的硫化程度有一定的下降;复合材料的硬度和拉伸强度减小,拉伸伸长率和压缩永久变形增大;体积电阻率没有发生明显改变。由于偶联剂 A187 的作用,复合材料对铝基材的附着力逐渐增大,当偶联剂 A187 的用量为 20 份时,复合材料各项性能都已经达到了国外同类产品的水平。

3 结论

(1)随着 NCG 用量的增大,NCG/LSiR 复合材料的物理性能降低,导电性能提高;当 NCG 用量为 280 份时,复合材料的体积电阻率低至 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

(2)甲苯作为稀释剂可有效降低 NCG/LSiR 胶料的粘度,提高加工性能,且未显著影响复合材料的物理性能和导电性能。当甲苯用量为 60 份时,胶料的流动速率明显增大,可实现现场成型。

(3)偶联剂 A187 在不影响复合材料各项性能的前提下,可有效改善复合材料的铝基材附着力,其用量为 20 份时所得硫化橡胶综合性能最优,可达到国外同类产品水平。

参考文献:

- [1] 邹华,赵素合,田明,等. 功能硅橡胶在电磁屏蔽领域的应用现状及进展[J]. 特种橡胶制品,2008,29(5):49-53.
- [2] 刘丽萍,钱黄海,刘国林,等. 高温硫化加成硅橡胶进展[J]. 材料工程,2010(8):92-96.
- [3] 黄勇,陈善勇,刘俊红,等. 导电复合橡胶用导电填料的应用研究进展[J]. 云南化工,2009,36(5):47-51.
- [4] Don L, Michael L. Electrically Conductive Silicone Compositions[P]. USA:USP 6 017 587,2000-01-25.
- [5] Osamu M, Kazumi N. Addition Reaction-Curing Electrically Conductive Silicone Composition and Method for the Preparation Thereof[P]. USA:USP 5 932 145,1999-08-03.
- [6] Syuuichi A, Tsutomu N. Electrically Conductive Liquid Silicone Rubber Composition[P]. USA:USP 6 469 090B2,2002-10-22.
- [7] Sujatha N, Michael L. Electrically Conductive Silicones and Method of Manufacture Thereof [P]. USA: USP 6 902 688B2,2005-01-07.
- [8] 王文云. 单组分室温可固化高导电硅橡胶组合物[P]. 中国:CN 1775862A,2006-05-24.
- [9] 柴莹,贾付云. 一种热固化现场成型高导电硅橡胶组合物及其应用[P]. 中国:CN 101624471A,2010-01-13.
- [10] 黄家益. 硅烷偶联剂[J]. 化工新型材料,1993,21(1):28-29.
- [11] 杜仕国. 硅烷偶联剂的性能与应用[J]. 河北化工,1994(4):35-39.

收稿日期:2013-09-07

Preparation and Properties of Electrically Conductive Liquid Silicone Rubber Composites Filled with Nickel Coated Graphite

ZOU Rui, ZOU Hua, TIAN Ming, ZHANG Li-qun

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

Abstract: By using liquid silicone rubber (LSiR) as matrix, nickel coated graphite (NCG) as electrically conductive filler, the NCG/LSiR composites were prepared, and the effects of addition levels of NCG, diluting agent toluene and coupling agent on the properties of the composites were investigated. The results showed that, when the addition level of NCG was 280 phr, the volume resistivity of the composite dropped to less than $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$. The properties of the composite prepared by using toluene as dilution solvent were unaffected, but the viscosity of the compound was reduced. Addition of coupling agent A187 could improve the adhesion of the composite to aluminum substrate, and the optimum addition level was 20 phr.

Key words: electrically conductive liquid silicone rubber; nickel coated graphite; volume resistivity; viscosity; adhesion to aluminum substrate