镀银镍粉/硅橡胶高导电复合材料的制备及性能研究

许　亭[1],邹　华[1*],廖　坤[2],张继阳[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.北京北化新橡特种材料科技股份有限公司,北京　100029)

摘要:研究镀银镍粉体积分数对镀银镍粉/硅橡胶高导电复合材料性能的影响。结果表明:随着镀银镍粉体积分数增大,复合材料的邵尔A型硬度增大,拉断伸长率快速减小,体积电阻率减小并出现明显逾渗现象;当镀银镍粉体积分数为0.44时,复合材料具有良好的导电稳定性和优异的电磁屏蔽效能,但耐电化学腐蚀性能较差。

关键词:镀银镍粉;硅橡胶;导电稳定性;电磁屏蔽效能;耐电化学腐蚀性能

中图分类号:TQ333.93;TQ330.38^{+}7　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1000-890X(2018)00-0000-05

高导电橡胶复合材料由于兼具橡胶的高弹性和密封性以及金属的导电性,广泛应用于军用和民用电子电气设备中需要电磁屏蔽密封的场合,对防止电磁波信息泄密、电磁波干扰和电磁环境污染等具有重要意义。以硅橡胶为基体的导电复合材料具有良好的加工成型性能、优异的耐高低温性能、耐候性能及良好的导电性能,受到广泛关注[1]。为了获得具有良好导电性能和屏蔽性能的硅橡胶复合材料,通常在硅橡胶中添加导电性能较好的金、银和镍等金属粉体[2-3],但此类复合材料存在成本高、密度大等缺点。复合导电填料因密度相对较小、成本适中和导电性能好而受到极大关注[4-5]。

本工作选用镀银镍粉为复合导电填料,研究不同体积分数镀银镍粉填充硅橡胶的物理性能和导电性能,制备综合性能优异的高导电硅橡胶复合材料,并对其导电稳定性、电磁屏蔽性能和耐电化学腐蚀性能进行研究。

1　实验

1.1　主要原材料

硅橡胶,牌号110-2,中昊晨光化工研究院产品;乙烯基三乙氧基硅烷,牌号WD-20,湖北武大有机硅新材料股份有限公司产品;硫化剂双25,牌号Enox®101,江苏强盛功能化学股份有限公司产品;助交联剂TAIC,上海顿美新材料科技有限公司产品;镀银镍粉,牌号SN7440,美国Novamet公司产品。

1.2　试验配方

硅橡胶　100,镀银镍粉　变量(体积分数分别为0.177,0.222,0.263,0.3,0.334,0.417,0.44和0.462),硫化剂双25　3;助交联剂TAIC　2。

1.3　主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm开炼机和25 t平板硫化机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;MR-C3型无转子硫化仪,北京环峰机械制造厂产品;DHG-9246A电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司产品;CMT-4104型微控电子万能试验机,深圳新三思计量技术公司产品;QJ84型直流电桥,上海正阳仪表厂产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;XL-30型场发射扫描电镜(SEM),美国FEI公司产品。

1.4　试样制备

(1)混炼胶的制备。在开炼机上依次加入硅橡胶、镀银镍粉、助交联剂和硫化剂,混炼,制得镀银镍粉/硅橡胶混炼胶。

(2)硫化胶的制备。胶料分两段硫化,一段硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为175 ℃/15

作者简介:许亭(1991—),女,河南商丘人,北京化工大学硕士研究生,主要从事耐电化学腐蚀电磁屏蔽橡胶。

*通信联系人(1950394025@qq.com)

MPa×15 min;二段硫化在烘箱中进行,硫化条件为150 ℃×3.5 h。

1.5 测试分析

(1)物理性能。硬度按照GB/T 531.1—2008进行测定;100%定伸应力和拉伸强度按照GB/T 528—2009进行测试;撕裂性能按照GB/T 529—2008进行测试,采用直角形试样。

(2)SEM分析。试样用液氮冷冻折断,断面经喷金处理后采用SEM观察其微观形态。

(3)填料网络结构。采用RPA2000橡胶加工分析仪对混炼胶进行应变扫描,条件为:温度 60 ℃,频率 1 Hz,应变范围 0.28%~400%。

(4)导电性能。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。

(5)电磁屏蔽效能。由中国计量科学研究院按照文NIM-ZY-2000-05-EMC-细则-06(材料屏蔽效能作业指导书)进行测试。

(6)耐腐蚀试验。试样为30 mm直径的圆胶片,装配于耐电化学腐蚀试验装置(如图1所示),放置在GJB 150.11A—2009规定的盐雾环境中,连续喷雾24 h后,在温度为15~35 ℃、相对湿度为50%的条件下干燥24 h,48 h为一个周期,试验共进行3个周期(144 h)。

2 结果与讨论

2.1 镀银镍粉体积分数的影响

2.1.1 物理性能

镀银镍粉体积分数对镀银镍粉/硅橡胶复合材料物理性能的影响如表1所示。

从表1可以看出,随着镀银镍粉体积分数增大,复合材料的密度、邵尔A型硬度逐渐增大,拉断伸长率快速减小。分析认为,镀银镍粉属于微米

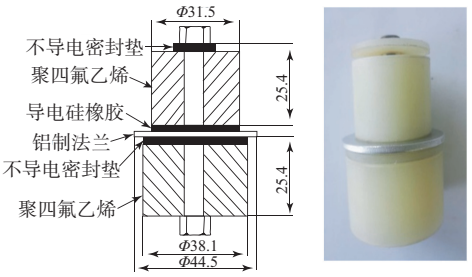


图1 耐电化学腐蚀试验装置示意

填料,不具备补强功能,从复合材料的拉伸强度、撕裂强度看,其变化较小;随着镀银镍粉体积分数增大,复合材料的弹性变差,应力集中点增多,在拉伸过程中更容易产生缺陷而断裂,拉断伸长率快速减小。

2.1.2 导电性能

镀银镍粉体积分数对镀银镍粉/硅橡胶复合材料体积电阻率的影响如图2所示,R为体积电阻率。

从图2可以看出:当镀银镍粉体积分数为0.222时,复合材料还处在绝缘体范围;随着镀银镍粉体积分数增大,复合材料的体积电阻率迅速减小;在镀银镍粉体积分数为0.334时,复合材料的体积电阻率较体积分数为0.222时下降了近12个数量级,达到0.57 Ω·cm,该点是材料由绝缘体转变为导体的转折点,即逾渗值点[6];当镀银镍粉体积分数达到0.412时,复合材料的体积电阻率又下降了2个数量级,仅为0.006 5 Ω·cm,进一步增大镀银镍粉体积分数(达到0.462),复合材料的体积电阻率变化不大,这说明镀银镍粉体积分数达到0.412时,橡胶基体内导电粒子已经形成较为完善的导电网络,进一步增大镀银镍粉质量分数对复合材料导电性能的提高作用不大,反而会增大其密度和硬度。

2.1.3 导电网络结构

不同体积分数镀银镍粉填充硅橡胶复合材料

表1 镀银镍粉体积分数对镀银镍粉/硅橡胶复合材料物理性能的影响

项 目	镀银镍粉体积分数×10^2							
	17.7	22.2	26.3	30.0	33.4	41.7	44.0	46.2
密度/(Mg·m^{-3})	2.14	2.45	2.70	2.95	3.04	3.46	4.09	4.20
邵尔A型硬度/度	42	46	50	54	56	71	77	80
100%定伸应力/MPa	0.9	1.0	1.4	1.5	1.5	2.3	2.1	2.4
拉伸强度/MPa	2.1	2.2	2.3	2.2	2.1	2.7	2.1	2.4
拉断伸长率/%	307	300	284	272	266	200	155	115
撕裂强度/(kN·m^{-1})	7	8	8	8	8	10	9	9

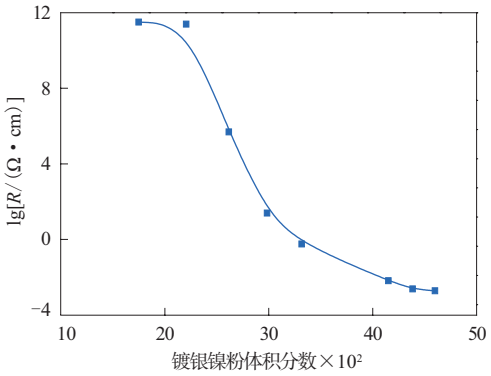


图2　镀银镍粉体积分数对镀银镍粉/硅橡胶复合材料体积电阻率的影响

的SEM照片如图3所示。

从图3可以看出：当镀银镍粉体积分数为0.222时，填料粒子基本独立分散在橡胶基体中，彼此间被大量橡胶隔断，未形成金属粒子的导电通路，此时复合材料处于绝缘状态；当镀银镍粉体积分数增大到0.334时，粒子间距减小到电子可以跃迁的距离，在橡胶基体内形成导电网络，复合材料成为导体；进一步增大镀银镍粉体积分数至0.412，填料粒子形成的导电网络网格更加密集，导电通路量接近最大值，复合材料导电性能进一步增强；之后继续增大镀银镍粉质量分数，由于原有粉体形成的导电网络网格已经非常密集，受到剩余空间限制，导电网格密度无明显增加，复合材料的导电性能宏观上变化很小。

2.1.4　填料网络结构

镀银镍粉体积分数对镀银镍粉/硅橡胶复合材料填料网络结构的影响如图4所示，G'为储能模量，ε为应变。

从图4可以看出：随着应变增大，复合材料显示出典型的Payne效应[7]，即储能模量随着应变的增大迅速下降；在小应变下，随着镀银镍粉质量分数增大，储能模量逐渐增大，说明填料-填料间相互作用增强，形成的填料网络结构和导电网络完善，复合材料的导电性能较好。

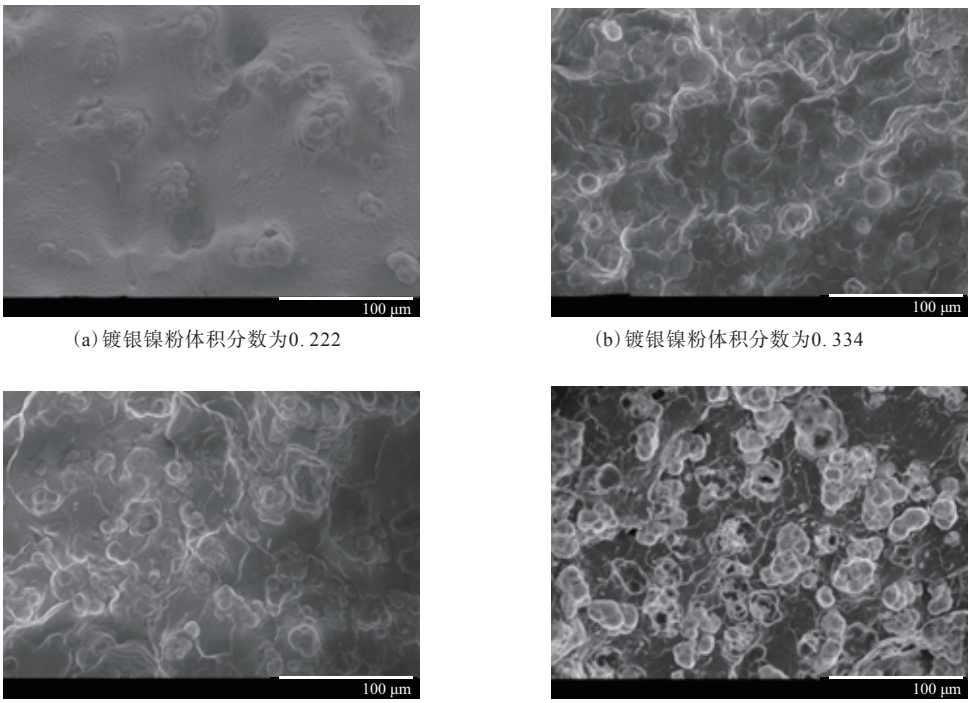
通过对比镀银镍粉体积分数对复合材料性能的影响，发现当镀银镍粉体积分数为0.44时，复合材料的物理性能和导电性能优异。

2.2　导电稳定性

2.2.1　储存时间

储存时间对镀银镍粉/硅橡胶复合材料导电稳定性的影响如图5所示。

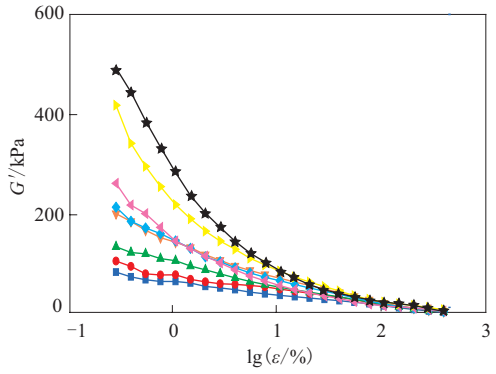
从图5可以看出，随着储存时间延长，复合材料的体积电阻率呈先上升后逐渐趋于稳定的趋



(a) 镀银镍粉体积分数为0.222　(b) 镀银镍粉体积分数为0.334

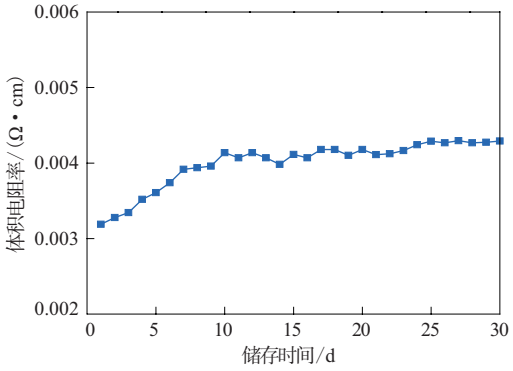
(c) 镀银镍粉体积分数为0.412　(d) 镀银镍粉体积分数为0.462

图3　不同体积分数镀银镍粉填充硅橡胶复合材料的SEM照片



镀银镍粉质量分数：■—0.177；●—0.222；▲—0.263；▼—0.3；◆—0.334；◀—0.417；▶—0.44；★—0.462。

图4 镀银镍粉体积分数对镀银镍粉/硅橡胶复合材料填料网络结构的影响



镀银镍粉体积分数为0.44。

图5 储存时间对镀银镍粉/硅橡胶复合材料导电稳定性的影响

势，数值波动范围在0.001 Ω·cm以内，这说明复合材料具有良好的导电稳定性。

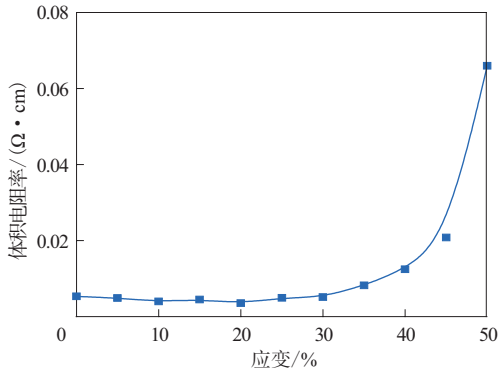
2.2.2 应变

将试样拉伸到指定伸长率后，稳定60 min，测试体积电阻率，结果如图6所示。

从图6可以看出：在应变不超过30%时，随着应变增大，复合材料的体积电阻率变化不大，均在0.006 Ω·cm以下，材料可保持较好的导电稳定性；当应变超过35%后，体积电阻率迅速增大，当应变达到50%时，体积电阻率已经达到0.06 Ω·cm以上。

2.3 电磁屏蔽效能

电磁屏蔽效能与导电性能具有一定的正相关性[8]。镀银镍粉/硅橡胶复合材料的电磁屏蔽效能

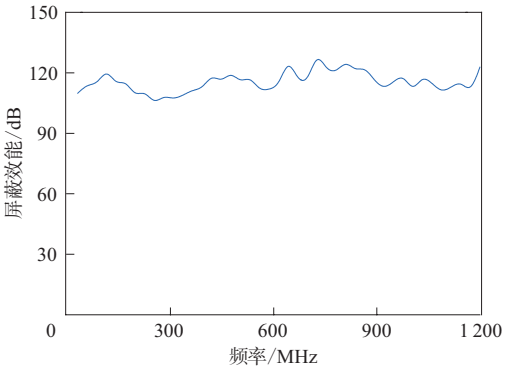


注同图5。

图6 应变对镀银镍粉/硅橡胶复合材料体积电阻率的影响

测试结果如图7所示。

从图7可以看出，在30～1 200 MHz频率范围内，复合材料的电磁屏蔽效能均在100 dB以上，这说明复合材料具有优异的电磁屏蔽效能。



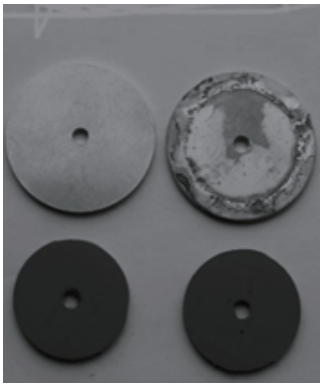
注同图5。

图7 镀银镍粉/硅橡胶复合材料的电磁屏蔽效能

2.4 耐电化学腐蚀性能

盐雾测试后的试样用硝酸清洗，观察试验前后复合材料与铝合金试件表面的光洁程度，结果如图8所示。

从图8可以看出，与复合材料接触的铝制法兰试验后表面腐蚀程度明显，出现明显的凹槽，说明铝制法兰发生腐蚀程度较大，复合材料的耐电化学腐蚀性能较差。分析认为，两种不同的金属与电解质溶液接触产生电位差，电位较低的金属失去电子而被氧化腐蚀，腐蚀程度与金属之间的电势差有直接关系，金属铝和银之间的电势差较大，因此复合材料的耐电化学腐蚀性能较差。



左边一列为盐雾前试样，右边一列为盐雾后试样。

图8　盐雾试验前后复合材料与铝合金试件表面的光洁程度照片

3　结论

（1）随着镀银镍粉体积分数增大，复合材料的邵尔A型硬度增大，拉断伸长率快速减小，体积电阻率减小并出现明显逾渗现象，当镀银镍粉体积分数达到0. 334时，复合材料由绝缘体转变为导体。

（2）当镀银镍粉体积分数为0. 44时，复合材料具有较好的导电稳定性和优异的电磁屏蔽效能，但耐电化学腐蚀性能较差。

参考文献：

[1] 赵陈超，章基凯. 硅橡胶及其应用[M]. 北京：化学工业出版社，2015.

[2] 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.

[3] 许亭，邹华，黄德明，等. 电磁屏蔽橡胶复合材料的研究进展及应用[J]. 特种橡胶制品，2017，38（1）：67-72.

[4] 黄勇，陈善勇，刘俊红. 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.

[5] 王祖华，亓峰. 橡胶复合材料的导电性能及稳定性研究进展[J]. 橡胶工业，2017，64（6）：370-374.

[6] 张继阳，邹华，田明. 镀银玻璃微珠/硅橡胶导电复合材料逾渗值的研究[J]. 特种橡胶制品，2007，28（1）：19-23.

[7] 王梦蛟. 填料-弹性体相互作用对填充硫化胶滞后损失、湿摩擦性能和磨耗性能的影响[J]. 轮胎工业，2007，27（10）：579-584.

[8] 彭浩. 兼具导电及电磁屏蔽功能的聚烯烃复合材料的制备[D]. 广州：华南理工大学，2012.

收稿日期：2017-08-16

Preparation and Properties of Silver-coated Nickel Powder/Silicone Rubber High Conductive Composites

XU Ting[1]，*ZOU Hua*[1]，*LIAO Kun*[2]，*ZHANG Jiyang*[2]

（1. Beijing University of Chemical Technology，Beijing　100029，China；2. Beijing Beihuaxinxiang Special Material Technology Co. ，Ltd，Beijing 100029，China）

Abstract：The effect of the volume fraction of silver-coated nickel powder on the properties of silver-coated nickel powder/silicone rubber high conductive composite was investigated. The results showed that，with the increase of the volume fraction of silver-coated nickel powder，the Shore A hardness of composites increased，the elongation at break decreased rapidly，the volume resistivity decreased and obvious percolation occured. When the volume fraction of silver-coated nickel powder was 0. 44， the composites had good conductivity stability and excellent electromagnetic shielding effectiveness，but the electrochemical corrosion resistance was poor.

Key words：silver-coated nickel powder；silicone rubber；conductivity stability；electromagnetic shielding effectiveness；electrochemical corrosion resistance