

导电炭黑/杜仲橡胶复合材料导电性能和电磁屏蔽性能的研究

戚 敏, 方庆红*

(沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:采用机械共混法制备导电炭黑EC-600JD(简称导电炭黑)/杜仲橡胶复合材料,研究导电炭黑用量对复合材料导电性能和电磁屏蔽性能的影响。结果表明:随着导电炭黑用量的增大,复合材料的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高,Payne效应增强,电导率和电磁屏蔽效能增大,导电炭黑粒子在橡胶基体中形成导电通路直至形成三维导电网络;当导电炭黑用量为20份时,复合材料的最大电磁屏蔽效能达到33.2 dB,可满足一般工业或者商业用电子设备要求;当导电炭黑用量为25份时,复合材料的电导率达到 $330 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

关键词:杜仲橡胶;导电炭黑;复合材料;导电性能;电磁屏蔽性能

中图分类号:TQ332.2;TQ330.38[†] **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-04

近年来,电子、电信、电气产业迅速发展,在为人们工作和生活提供便利的同时,其产生的电磁辐射对人体造成不同程度的损害^[1]。电磁屏蔽橡胶具有质量小、弹性和耐腐蚀性好、价格便宜等优点,是一种比较理想的电磁屏蔽材料。

目前,电磁屏蔽橡胶的主体材料一般为天然橡胶、硅橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶等^[2-3]。赵鹏飞等^[4]研究了超导电炭黑(SCCB)/天然橡胶复合材料的导电性能和电磁屏蔽性能,结果表明,复合材料的导电性能遵循三维导电逾渗行为,且当SCCB质量分数为0.3时,复合材料的电导率和电磁屏蔽效能分别为 $3.87 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 和4.91 dB。刘小艳等^[5]采用经偶联剂表面处理的导电炭黑作为补强剂和导电填料,制备了导电炭黑/硅橡胶复合材料,研究表明,当改性导电炭黑质量分数为0.25和0.30时,复合材料的电磁屏蔽效能在22 dB以上。J. Abraham等^[6]采用机械共混法制备了离子性液体改性碳纳米管/丁苯橡胶复合材料,碳纳米管在复合材料中分散良好且形成三维导电网络,添加10份碳纳米管的复合材料在18 GHz频率下的最大电磁屏蔽效能达到35.06 dB。

杜仲橡胶为可再生天然高分子材料,主要成

分为反式1,4-聚异戊二烯,其分子是天然橡胶分子的同分异构体。杜仲橡胶分子结构微观有序,常温下分子链折叠堆集而结晶,其晶体主要有 α 和 β 两种晶型^[7-9]。杜仲橡胶具有抗撕裂、耐疲劳、耐磨、耐酸碱、绝缘和形状记忆等性能好以及滞后损失低的特点,广泛应用于航空航天、船舶和汽车等领域,因此开展杜仲橡胶的应用研究具有重要意义。

本工作采用机械共混法制备导电炭黑/杜仲橡胶复合材料,研究导电炭黑用量对复合材料导电性能和电磁屏蔽性能的影响,以期对杜仲橡胶基电磁屏蔽材料开发提供借鉴。

1 实验

1.1 主要原材料

杜仲橡胶,数均相对分子质量为190 000,结晶度为30%,湘西老爹生物有限公司产品;导电炭黑EC-600JD(简称导电炭黑),水分质量分数为0.005,挥发分质量分数为0.01,灰分质量分数为0.000 5,粒径为 $125 \mu\text{m}$,吸碘值为 $740 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,DBP吸收值为 $480 \times 10^{-5} \sim 510 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$,pH值为8~10,上海卡吉特化工科技有限公司产品。

1.2 试验配方

杜仲橡胶 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4010NA 2,促进剂NOBS 1.2,硫黄 3,导电炭黑 变量。

作者简介:戚敏(1989—),女,山东滨州人,沈阳化工大学在读硕士研究生,主要从事电磁屏蔽橡胶的研究。

*通信联系人(fqh80@126.com)

1.3 主要设备和仪器

XK-160型双辊开炼机,上海双翼橡胶机械有限公司产品;XLB型平板硫化机,青岛亚东橡胶集团有限公司产品;UR-2030SD型硫化仪,优肯科技股份有限公司产品;SU8010型扫描电镜(SEM),日本日立公司产品;XHS型邵氏硬度计,营口市材料试验机有限公司产品;Instron 3365型拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;RPA8000型橡胶加工分析仪,高铁检测仪器有限公司产品;RTS-5型低阻仪,广州四探针科技有限公司产品;E8267D型矢量网分析仪和E4407B型频谱分析仪,是德科技(中国)有限公司产品。

1.4 试样制备

杜仲橡胶在双辊开炼机(辊温为65℃)上塑炼,在薄通10次、均匀包辊后,适当增大辊距,先依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂和导电炭黑,再加入促进剂和硫黄,吃料完毕后打三角包5~7次,辊距调整为2~3 mm,出片。胶料停放24 h后先在硫化仪上测试硫化特性,然后在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃/30 MPa $\times$ t_{90} 。

1.5 测试分析

(1) SEM分析:采用SEM观察复合材料的断面,复合材料用液氮脆断,断面进行喷金处理。

(2) 物理性能:硬度按GB/T 531.1—2008测试,拉伸性能和撕裂强度分别按GB/T 528—2009和GB/T 529—2008测试,拉伸速度均为500 mm $\cdot$ min⁻¹,撕裂强度测试采用直角形试样。

(3) 动态力学性能:采用橡胶加工分析仪测试,应变为1%~200%,频率为1 Hz。

(4) 电导率:采用低阻仪测试,从硫化胶片上裁取直径为3 mm的圆形试样。

(5) 电磁屏蔽效能:按GJB 6190—2008,采用矢量网分析仪测试(同轴法),试样尺寸为140 mm $\times$ 3 mm,测试频率为30 MHz~1.5 GHz,每个试样测试3次,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 导电炭黑分布状态

导电炭黑/杜仲橡胶复合材料断面的SEM照片如图1所示。

从图1可以看出:导电炭黑用量为5~10份时,橡胶基体中导电炭黑粒子较少,分散均匀,未形成完整的导电通道,电子跃迁比较困难;导电炭黑用量为15~20份时,橡胶基体中导电炭黑粒子较多,分散较均匀,形成一定量的导电通道;导电炭黑用量达到25份后,橡胶基体中部分导电炭黑集聚成

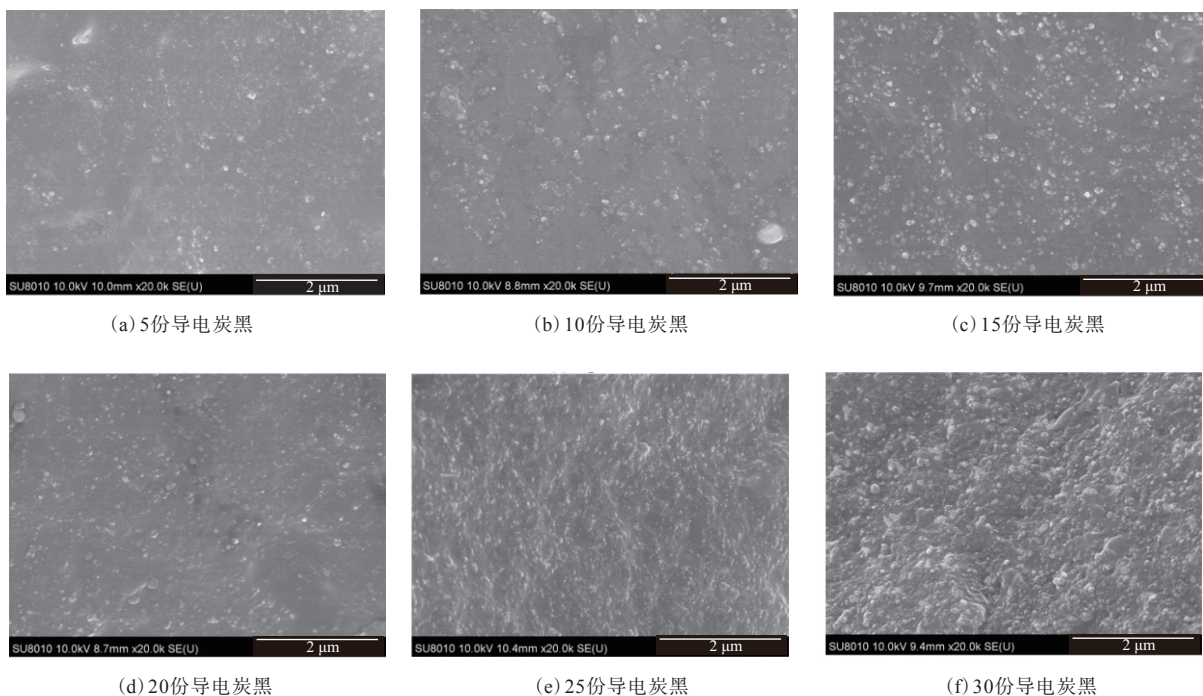


图1 导电炭黑/杜仲橡胶复合材料断面的SEM照片

团,导电炭黑粒子间间隙较小,形成三维导电网络,有助于载流子传输,复合材料的导电性能提高。

2.2 物理性能

导电炭黑/杜仲橡胶复合材料的物理性能如表1所示。

项 目	导电炭黑用量/份					
	0	5	10	15	20	25
邵尔A型硬度/度	55	65	71	75	78	82
300%定伸应力/MPa	5.0	5.6	7.3	11.1	14.4	15.8
拉伸强度/MPa	20.0	15.5	19.1	20.5	22.0	19.5
拉断伸长率/%	590	510	610	575	470	375
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52	59	63	67	71	72

从表1可以看出,随着导电炭黑用量的增大,复合材料的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高,这是由于导电炭黑与杜仲橡胶大分子链形成化学键合,橡胶大分子链的相对滑移变得困难,复合材料的刚性增加,抵抗变形和能够承受应力的能力增强。

2.3 动态力学性能

Payne效应是指橡胶材料在所测应变范围内储能模量(G')的变化($\Delta G'$),可表征填料的分散性。 $\Delta G'$ 越大,Payne效应越强,填料-填料和填料-橡胶间网络结构破坏越大,填料分散性越差;在大应变(30%)下, G' 越大,网络结构越稳定。导电炭黑/杜仲橡胶复合材料的 G' 与应变的关系如图2所示。

从图2可以看出:导电炭黑用量不超过20份时,应变较小时复合材料的 $\Delta G'$ 较小,填料-填料和填料-橡胶间网络结构未破坏或破坏不大;应变达到一定值(10%),复合材料的 $\Delta G'$ 增大,其网络

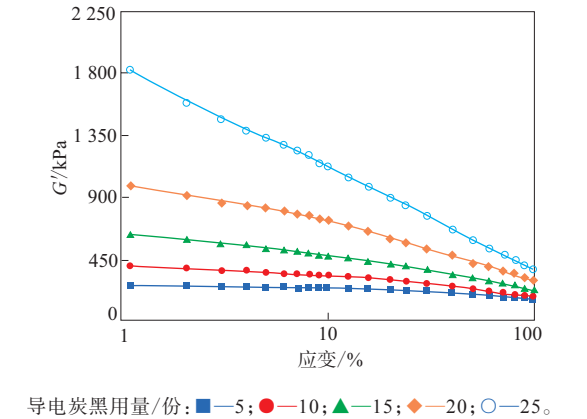


图2 导电炭黑/杜仲橡胶复合材料的 G' -应变曲线

结构破坏速度大于重建速度;应变继续增大,复合材料的 $\Delta G'$ 减小,其网络结构破坏与重建速度趋于平衡。导电炭黑用量较大(25份)时,复合材料的 $\Delta G'$ 随着应变增大而显著减小。

从图2还可以看出:导电炭黑用量大的复合材料 $\Delta G'$ 增大,Payne效应增强,导电炭黑分散性变差;但大应变下,炭黑用量大的复合材料 G' 较大,填料-填料和填料-橡胶间网络结构,即三维导电网络趋于稳定,复合材料的导电性能提高。

2.4 导电性能

杜仲橡胶本征电导率很小,为绝缘体;而导电炭黑粒子在橡胶中容易相互搭接形成完善的导电通路。导电炭黑/杜仲橡胶复合材料的电导率如表2所示。

表2 导电炭黑/杜仲橡胶复合材料的电导率 $S \cdot m^{-1}$			
导电炭黑用量/份	电导率	导电炭黑用量/份	电导率
0	1×10^{-13}	15	76.9
5	0.6	20	200
10	22.7	25	330

从表2可以看出:复合材料的电导率随着导电炭黑用量增大而增大,这符合与填料浓度相关的导电逾渗规律;当导电炭黑用量小于15份时,复合材料的电导率较小;当导电炭黑用量为15~25份时,复合材料的电导率较大,比杜仲橡胶的电导率增大15个数量级。

2.5 电磁屏蔽性能

导电炭黑/杜仲橡胶复合材料的电磁屏蔽效能如图3所示。

从图3可以看出:随着电磁波频率的增大,复合材料的电磁屏蔽效能发生变化,这是由于复合

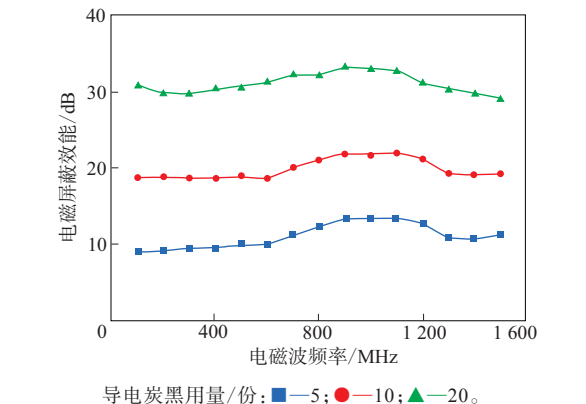


图3 导电炭黑/杜仲橡胶复合材料的电磁屏蔽效能

材料中不规则的导电网络导致的^[10];随着导电炭黑用量的增大,复合材料的电磁屏蔽效能增大;当导电炭黑用量为20份时,复合材料的最大电磁屏蔽效能为33.2 dB,可以满足一般工业或商业用电子设备要求。

进一步分析可知,导电炭黑/杜仲橡胶复合材料的电磁屏蔽性能与导电炭黑在橡胶基体形成的导电通道密切相关,导电炭黑用量越大,导电通道越完善,复合材料的导电性能越好,电磁屏蔽效能就越大。

3 结论

(1)随着导电炭黑用量的增大,导电炭黑/杜仲橡胶复合材料的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高,Payne效应增强;大应变下,导电炭黑用量大的复合材料 G' 较大。

(2)随着炭黑用量的增大,导电炭黑/杜仲橡胶复合材料的电导率增大,橡胶基体中导电炭黑粒子形成导电通道,直至形成三维导电网络;当导电炭黑用量为25份时,复合材料的电导率达到 $330 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,比杜仲橡胶的电导率增大15个数量级。

(3)随着导电炭黑用量的增大,导电炭黑/杜仲橡胶复合材料的电磁屏蔽效能增大;当导电炭黑用量为20份时,复合材料的最大电磁屏蔽效能达到33.2 dB。

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] Al-Ghamdi A A, Al-Turki Y. Electromagnetic Shielding Properties of Graphene/Acrylonitrile Butadiene Rubber Nanocomposites for Portable and Flexible Electronic Devices[J]. Composites. Part B: Engineering, 2016, 88: 212-219.
- [3] 赵宜武,邹华,田明,等.导电炭黑/三元乙丙橡胶电磁复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2015,62(1):5-10.
- [4] 赵鹏飞,李德军,吴婷婷,等.超导电炭黑/NR复合材料电磁性能的研究[J].特种橡胶制品,2015,36(5):1-5.
- [5] 刘小艳,吴福迪,王帮武,等.低压缩永久变形导电炭黑/硅橡胶复合材料的制备与性能[J].复合材料学报,2015,32(4):925-932.
- [6] Abraham J, Mohammed A P, Xavier P, et al. Investigation Into Dielectric Behaviour and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Conducting Styrene Butadiene Rubber Composites Containing Ionic Liquid Modified MWCNT[J]. Polymer, 2017, 112: 102-115.
- [7] 朱峰,岳红,祖恩峰,等.杜仲胶对三元共混硫化胶性能的影响[J].西安理工大学学报,2006,22(1):99-101.
- [8] Baboo M. Study on Thermal and Mechanical Properties of Cis- and Trans-polyisoprene Blends Implanted by Carbon Ions[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2011, 269(21): 2479-2486.
- [9] Mahesh Baboo, Kananbala Sharma, Saxena N S. Viscosity, Glass Transition and Activation Energy of Solid Cis-polyisoprene and Trans-polyisoprene Blends[J]. Phase Transitions, 2011, 84(11-12): 901-907.
- [10] Al-Saleh M H, Saadeh W H, Sundararaj U. EMI Shielding Effectiveness of Carbon Based Nanostructured Polymeric Materials: A Comparative Study[J]. Carbon, 2013, 60(12): 146-156.

收稿日期:2017-12-14

Conductivity and Electromagnetic Shielding Property of Conductive Carbon Black/Eucommia Ulmoides Gum Composites

QI Min, FANG Qinghong

(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Conductive carbon black EC-600JD (CCB) /eucommia ulmoides gum composites were prepared by mechanical blending. The effects of CCB amount on the conductivity and electromagnetic shielding property of the composites were investigated. The results showed that, when the amount of CCB increased, the hardness, modulus, tensile strength and tear strength of the composite increased, the Payne effect was strengthened, the conductivity and electromagnetic shielding effectiveness were larged, and conductive pathways for conductive carbon black in rubber matrix formed up to three-dimensional conductive network. When the CCB amount was 20 phr, the electromagnetic shielding effectiveness of the composites reached 33.2 dB which could met the requirements of electronic equipments for common industry and business. When the CCB amount was 25 phr, the conductivity of the composites reached $330 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Key words: eucommia ulmoides gum; conductive carbon black; composite; conductivity; electromagnetic shielding property