

镀镍石墨/三元乙丙橡胶导电复合材料的性能研究

赵宜武¹, 邹 华^{1*}, 田 明^{1,2}, 张立群^{1,2}, 李淑环³

(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 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029; 3. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 研究镀镍石墨(NCG)用量对NCG/三元乙丙橡胶(EPDM)导电复合材料性能的影响, 遴选出最佳硅烷偶联剂, 研究其用量对复合材料导电稳定性的影响。结果表明, 随着NCG用量的增大, 复合材料的体积电阻率逐渐降低, 当NCG用量超过240份时, 复合材料的体积电阻率降至 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。A137是一种有效的硅烷偶联剂, 当其用量为9份时, 复合材料的各项性能较好。

关键词: 镀镍石墨; 三元乙丙橡胶; 导电橡胶; 体积电阻率

中图分类号: TQ330.38; TQ333.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)12-0709-04

随着现代科学技术的发展, 电子电信、电气及通讯产业在人们的生活中得到深度普及, 在为人们生活提供便利的同时, 其产生的电磁辐射也可能对人体造成不同程度的损害^[1]。导电材料能够对电磁波进行有效的屏蔽, 导电橡胶复合材料以其特有的高弹性和导电性, 能够在制件的连接缝、通孔或间隙对电磁辐射进行吸收、反射和损耗, 从而减轻或消除电磁波对人体的损害。传统的导电橡胶主要以硅橡胶为基体, 而三元乙丙橡胶(EPDM)基导电橡胶相对硅橡胶, 具有气密性好、耐碱性高、强度大且成本相对较低的特点, 因此EPDM基导电橡胶复合材料在某些特定领域有着不可替代的作用。相对银粉等高导电金属, 镀镍石墨(NCG)虽然导电性能稍差, 但其电磁屏蔽性能却相差不大^[2], 且成本低、耐老化、密度适中^[3], 因此, NCG作为一种导电填料得到了快速发展。

本工作研究NCG用量对EPDM导电复合材料性能的影响, 遴选出最佳硅烷偶联剂, 并研究其用量对复合材料各项性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号4703, 荷兰DSM公司产品; NCG,

牌号2701, 美国Sulzer Metco公司产品; 硅烷偶联剂KH-550(γ -氨丙基三乙氧基硅烷)、偶联剂Si69和硅烷偶联剂A137(辛基三乙氧基硅烷), 国药集团化学试剂北京有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

XK-160型两辊开炼机, 上海橡胶机械一厂有限公司产品; 25 t平板硫化机, 上海橡胶机械制造厂产品; MR-C3型无转子硫化仪和M3810C型门尼粘度计, 北京环峰化工机械实验厂产品; CMT-4104型微控电子万能试验机, 深圳新三思材料检测有限公司产品; XY-1型邵尔A型硬度计, 上海化工机械四厂产品。

1.3 试样制备

用开炼机进行混炼, 先对生胶进行塑炼, 然后依次加入硫化活性剂、NCG、硅烷偶联剂、硫化剂等, 混合均匀后下片。

用平板硫化机进行硫化, 硫化条件为 $170^\circ\text{C}/15 \text{ MPa} \times t_{90}$, 硫化后存放16 h进行性能测试。

1.4 性能测试

各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 NCG用量的影响

2.1.1 加工性能和硫化特性

导电填料用量是影响复合材料性能的重要因素^[4]。NCG用量对复合材料加工性能和硫化特性

作者简介: 赵宜武(1989—), 男, 湖北孝感人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事电磁屏蔽橡胶复合材料的研究。

*通信联系人

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 t_{90} 呈现出逐渐减小的趋势,这是由于NCG表面的金属镍具有良好的导热作用,NCG用量越大,胶

料传热越快,同时橡胶相也分散得越开,两因素共同作用使得硫化剂和橡胶基体能够更加充分均匀地受热,发生交联反应,因此 t_{90} 缩短。从表1还可以看出,随着NCG用量的增大,混炼胶的门尼粘度迅

表1 NCG用量对复合材料加工性能和硫化特性的影响

项 目	NCG用量/份									
	100	140	180	220	240	260	280	300	340	380
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	97	117	124	143	151	162	166	174	194	211
t_{10}/min	1.62	1.67	1.35	1.30	1.18	1.18	1.03	1.12	1.08	0.98
t_{90}/min	3.95	3.85	3.50	3.15	3.10	3.50	3.03	3.03	3.02	2.80
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	26.4	30.5	32.4	34.2	36.3	41.9	39.4	39.5	40.2	42.9
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	7.0	8.3	8.8	9.9	10.1	12.2	12.7	13.1	14.4	17.3
$\Delta M/(\text{dN} \cdot \text{m})$	19.5	22.3	21.6	24.3	26.2	29.7	26.7	26.4	25.8	25.6

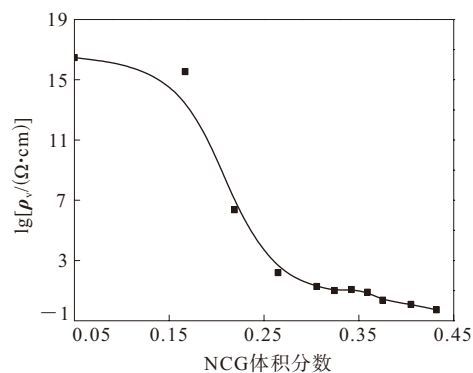
注:配方其余组分及用量为EPDM 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 1.5,促进剂CZ 1,促进剂TMTD 0.5。

速增大,使得胶料加工性能变差。

2.1.2 导电性能

导电填料用量是复合材料导电性能的决定性因素之一。NCG体积分数对复合材料体积电阻率(ρ_v)的影响如图1所示。

从图1可以看出,随着NCG用量的增大,硫化胶的体积电阻率先缓慢减小,然后急剧减小,到一定程度后降幅趋缓,最后趋于稳定,这个过程验证了逾渗理论的导电机理。在NCG用量较小时,材料的体积电阻率较高,这是由于填料孤立地存在着,没能形成有效的导电通路;随着导电填料用量的进一步增大,导电通路开始形成并迅速增加,并逐渐形成导电网络,硫化胶的体积电阻率迅速降低;之后,硫化胶的体积电阻率随填料用量的增大缓慢下降,是由于这时导电网络已经形成,再继续增大填料用量,只能在已有的导电网络上进行修



注同表1。

图1 NCG体积分数对复合材料体积电阻率的影响
整与完善,因此体积电阻率降幅趋缓。

2.1.3 物理性能

NCG用量对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NCG用量的增大,硫化

表2 NCG用量对复合材料物理性能的影响

项 目	NCG用量/份									
	100	140	180	220	240	260	280	300	340	380
邵尔A型硬度/度	65	69	73	78	80	82	83	84	87	89
100%定伸应力/MPa	1.8	1.8	2.2	2.6	2.7	3.3	3.5	3.7	3.9	4.1
300%定伸应力/MPa	2.2	2.2	2.8	2.7	3.0	3.5	—	—	—	—
拉伸强度/MPa	2.4	2.6	2.9	3.0	3.1	3.3	3.5	3.8	4.0	4.2
拉断伸长率/%	341	328	321	319	316	312	255	230	181	118

注:同表1。

胶的邵尔A型硬度和拉伸强度逐渐增大,拉断伸长率减小。这是由于填料粒子对橡胶分子链有一定的物理吸附作用,对材料起到了补强的效果,但随着填料用量的增大,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,因此拉断伸长率逐渐减小。

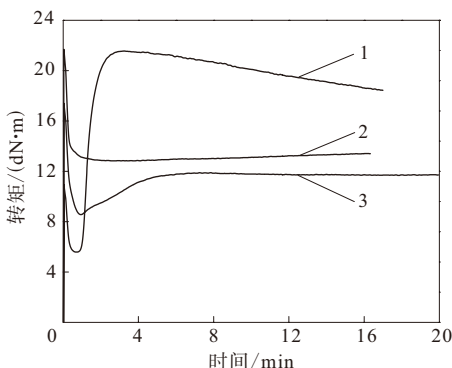
此外,硫化胶硬度随NCG用量的增大而增大,表明使用过多导电填料会使材料加工变得困难。

2.2 偶联剂的影响

2.2.1 偶联剂种类的影响

2.2.1.1 硫化特性

NCG为无机刚性粒子,基体EPDM为有机材料,二者相容性较差,因此需要使用偶联剂对材料进行处理^[5]。3种偶联剂对复合材料硫化特性的影响如图2所示。



偶联剂种类:1—A137;2—KH-550;3—Si69。配方为EPDM 100,NCG 300,偶联剂 15,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 1.5,促进剂CZ 1,促进剂TMTD 0.5。

图2 3种偶联剂对复合材料硫化性能的影响

从图2可以看出,KH-550的加入使得混炼胶几乎不能硫化,Si69也会降低材料的硫化程度且延长硫化时间,而将A137加入混炼胶,不但能够缩短材料的硫化时间,还能保持一个较大的转矩差,保证复合材料的硫化程度。分析认为,KH-550中含有极性基团—NH₂,会与促进剂TMTD中的氮原子产生氢键,进而吸附促进剂TMTD,使得硫化难以进行;而A137并没有对胶料硫化过程产生影响的基团,因此它的加入不影响材料的硫化特性。

2.2.1.2 导电性能

偶联剂种类对复合材料导电性能的影响如表3所示。

从表3可以看出,加入Si69后复合材料的导电

表3 偶联剂种类对复合材料
体积电阻率的影响 Ω·cm

停放时间/d	空白	硅烷偶联剂	
		Si69	A137
1	2.32	38.3	2.71
2	4.56	43.2	3.10
3	7.62	83.3	3.47
10	9.04	122.2	3.35

注:配方同图2。

性能急剧变化,而加入A137后复合材料的初始体积电阻率虽略有上升,但导电性能稳定,没有产生大的波动。这是由于A137一端的辛基是一较长的非极性基团,它与同样非极性的橡胶分子链有良好的物理相容性,因此能与基体结合,另一端的硅氧烷基能与NCG以范德华力进行连接,即A137起到了填料与基体之间的桥梁作用,促进了填料在基体中的分散,也增强了导电网络的稳定性。

2.2.1.3 物理性能

偶联剂种类对复合材料物理性能的影响如表4所示。

表4 偶联剂种类对复合材料物理性能的影响

项 目	空白	硅烷偶联剂	
		Si69	A137
邵尔A型硬度/度	84	70	76
100%定伸应力/MPa	3.3	—	1.8
300%定伸应力/MPa	—	—	1.9
拉伸强度/MPa	3.4	1.7	2.0
拉断伸长率/%	276	80	426

注:同表3。

从表4可以看出,Si69的加入大幅降低了复合材料的物理性能,而A137的加入虽然使复合材料的强度有一定程度的降低,但并不影响材料的实际使用,在维持导电性能稳定的前提下,还能使复合材料的硬度保持在一个合理的水平。

2.2.2 偶联剂A137用量的影响

2.2.2.1 加工性能和硫化特性

A137用量对复合材料加工性能和硫化特性的影响如表5所示。

从表5可以看出,随着A137用量的增大,混炼胶的门尼粘度逐渐降低,胶料的硫化速率增大,转

表5 A137用量对复合材料加工性能和硫化性能的影响

项 目	A137用量/份			
	0	3	9	15
门尼粘度[ML(1+				
4) 100 ℃]	167	140	120	83
t_{10}/min	1.12	1.17	1.23	1.07
t_{90}/min	3.03	2.53	2.42	1.97
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	39.53	29.28	24.74	21.56
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	12.26	8.76	7.82	5.58
$\Delta M/(\text{dN} \cdot \text{m})$	27.27	20.52	16.92	15.98

注:配方其余组分及用量为EPDM 100,NCG 300,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 1.5,促进剂CZ 1,促进剂TMTD 0.5。

矩差减小。这是由于小分子的偶联剂在橡胶分子链中起润滑作用,减小了大分子间的摩擦,且一定程度上增加了分子链之间的距离,使得分子链间相对运动容易发生。

2.2.2.2 导电性能和物理性能

A137用量对复合材料导电性能和物理性能的影响如表6所示。

表6 A137用量对复合材料导电性能和物理性能的影响

项 目	A137用量/份			
	0	3	9	15
体积电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	2.32	1.56	0.75	2.71
邵尔A型硬度/度	84	82	78	76
100%定伸应力/MPa	3.3	2.4	1.9	1.8
300%定伸应力/MPa	—	2.5	1.9	1.9
拉伸强度/MPa	3.4	2.7	2.1	2.0
拉断伸长率/%	276	406	477	426

注:同表5。

从表6可以看出,随着A137用量的增大,复合材料的体积电阻率先降低后升高,这是由于一定量的偶联剂可以在导电填料和基体橡胶间起到桥梁的作用,使得二者间的相容性提高,有利于导电填料在基体中形成完善且稳定的导电网络,随着偶联剂用量的进一步增大,可能会使填料粒子表面形成一定厚度的膜,阻隔了电子在导电填料粒子之间的传输,进而影响了复合材料的导电性能。

从表6还可以看出,随着A137用量的增大,复

合材料的硬度和拉伸强度均呈现逐渐降低的趋势,这是由于偶联剂产生了很强的增塑作用导致的。

3 结论

(1) 随着NCG用量的增大,复合材料的拉伸强度增大,拉断伸长率降低,体积电阻率减小,当NCG用量超过240份时,复合材料的体积电阻率可以降至 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

(2) A137是NCG/EPDM体系的一种有效硅烷偶联剂,它的加入一方面能够降低混炼胶的门尼粘度,另一方面能改善导电填料与基体之间的相容性,进而提高复合材料的导电稳定性。

(3) 随着A137用量的增大,复合材料的体积电阻率先降低后升高,A137的最佳用量为9份。

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] Kalinoski, John P. Corrosion-resistant, Form-in-place EMI Shielding Gasket[P]. USA:USP 5 910 524, 1999-06-08.
- [3] 邹华,赵素合,谢丽丽,等. 镀镍石墨/硅橡胶导电复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业,2008,55(2):85-87.
- [4] 孙业斌,邹华,王鑫,等. 镀镍石墨/MVQ复合材料的导电稳定性研究[J]. 橡胶工业,2010,57(10):590-593.
- [5] 何益艳,张吉才,杜仕国,等. 偶联剂在橡胶中的应用[J]. 弹性体,2002,12(4):55-59.

收稿日期:2015-06-26

Properties of Nickel Coated Graphite/EPDM Electrically Conductive Composite

ZHAO Yi-wu¹, ZOU Hua¹, TIAN Ming¹, ZHANG Li-qun¹, LI Shu-huan²

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The influence of the content of nickel coated graphite(NCG) on the properties of NCG/EPDM electrically conductive composite was studied, the effective silane coupling agent was selected, and the effect of its content on the electrically conductive stability of the composite was investigated. The results showed that with the increase of addition level of NCG, the volume resistivity of the composite decreased. When the addition level of NCG was more than 240 phr, the volume resistivity could be reduced to $10 \Omega \cdot \text{cm}$. It was found that A137 was an effective silane coupling agent and the properties of the composite were better when the addition level of A137 was 9 phr.

Key words: nickel coated graphite; EPDM; electrically conductive rubber; volume resistivity