

高导电硅橡胶材料的性能

王帮武¹ 刘小艳¹ 朱巍¹ 张寅¹ 赵光辉²

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 中国人民解放军驻国营二一一厂军事代表室,北京 100076)

文 摘 首先通过平行对比了三种填充不同导电填料的硅橡胶材料的拉伸强度、扯断伸长率、恒定压缩永久形变、导电性及屏蔽性能,优选出镀银铝粉作导电填料;考察了镀银铝粉用量对硅橡胶材料的拉伸强度、伸长率、压变、微观形貌、导电性能的影响,最终确定镀银铝粉的填充体积分数为 55%;结合导电橡胶制品对使用寿命的需求,进一步深入研究了导电硅橡胶材料在自然平贮老化及高温加速老化下的导电性能。结果表明:随老化时间的延长,体积电阻率不断增大,导电性能减弱。自然平贮老化 60 d 后,材料的体积电阻率基本不变;900 d 后,体积电阻率由初始值 $4.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 增大至 $7.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。150℃ 老化 30 d 后,体积电阻率由初始值增大至 $9.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。填充镀银铝粉的导电硅橡胶材料在两种条件下老化后均能保持高的导电性;高温加速老化对导电性能的影响大于自然平贮老化。

关键词 导电硅橡胶,镀银铝粉,体积电阻率,平贮老化,高温老化

中图分类号: TQ333

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2017.01.009

Properties of High Conductive Silicone Rubber

WANG Bangwu¹ LIU Xiaoyan¹ ZHU Wei¹ ZHANG Yin¹ ZHAO Guanghui²

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Military Delegate Department of Rocket Army Stationed in 211 Factory, Beijing 100076)

Abstract First, the silver coated aluminum powder was selected as the optimal conductive filler by testing the mechanical strength, elongation ratio, compression set, electronic conductive properties and shielding effectiveness of three silicone rubber with different fillers parallel. Then the volume fraction of silver coated aluminum powder was fixed as 55% through investigating the effect of silver coated aluminum powder content on the mechanical strength, elongation ratio, compression set, micro-morphology and conductive properties of rubbers. Based on the demand of rubber products for long service life, the conductive properties of these rubbers were investigated thoroughly after ageing at environmental temperature and humidity and elevated temperature accelerated testing separately. The result showed that with the ageing time increased, the volume resistivity increased implying electronic conductivity weakened. The volume resistivity was almost not affected after initial 60 days ageing at environmental temperature and humidity, then increased from $4.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ to $7.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ after 900 days ageing. The volume resistivity increased to $9.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ after ageing at 150℃ for 30 days. The result also indicated that the silver coated aluminum powder/silicone rubber can retain the electronic conductive properties after ageing at two conditions. The ageing effect of elevated temperature accelerated testing was more significant than natural storage ageing.

Key words Electronic conductive silicone rubber, Silver coated aluminum powder, Volume resistivity, Natural storage ageing, Elevated temperature accelerated ageing

0 引言

硅橡胶是目前最常见的弹性体材料,根据具体用

收稿日期:2016-10-16

第一作者简介:王帮武,1975 年出生,高级工程师,主要从事高性能橡胶及胶黏剂材料的研究工作。E-mail: bangwu@sina.com

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2017 年 第 1 期

— 47 —

途,可通过添加不同的填料粒子制备出系列功能性硅橡胶材料,如导电硅橡胶、导热硅橡胶、耐高温硅橡胶、耐辐射硅橡胶等^[1-2]。导电硅橡胶材料由于具备成型工艺性良好、导电性能可调、成本较低廉等特点,广泛应用于军用装备、电子电器、汽车等领域^[3]。常用的导电填料主要有炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管等碳系材料,以及银粉、镍粉、铜粉等金属粉体^[4-6]。随着表面镀层技术的发展,目前国内外已开发出镀银玻璃微珠、镀银铝粉、镀银铜粉、镀镍石墨等复合型导电填料^[7-10],由于易填充、导电性好、耐老化和成本适中,逐渐引起科研人员的极大关注与深入研究。

国内外已有不少期刊报道了填充表面覆盖金属镀层填料的导电橡胶的结构与性能。耿新玲等^[9]在硅橡胶生胶中填充了不同份数的镀银镍粉,研究了镍粉用量对硅橡胶硫化胶结构与性能的影响。张继阳等^[10]通过研究硫化时间、硫化温度、交联剂和助交联剂用量对镀银铝粉/硅橡胶材料导电性能及力学性能的影响。另有文献^[7]报道了硅烷偶联剂对镀银铝粉的表面改性及镀银铝粉用量对填充型硅橡胶导电复合材料的性能影响,通过多个配方试验得出硅烷偶联剂 A-151 的改性效果最好。

目前国外对金属粉体填充的高导电硅橡胶材料已有成熟的产品,国内在航天、航空、兵器、电子等领域重要部位对高导电高屏蔽密封制品需求的引领下开展了一系列深入研究。本文通过研究系列导电填料填充的硅橡胶材料的结构与性能,优选出最佳填料品种及用量,进一步深入研究该导电硅橡胶对环境的适应能力。

1 试验

1.1 主要原材料

硅橡胶混炼胶母胶,自制;镀银玻璃微珠、镀银铝粉、镀镍石墨,平均粒径为 25 μm,国产。

1.2 试样制备

按配方比例准备低苯基硅橡胶生胶 120、金属镀层填料(镀银玻璃微珠、镀银铝粉、镀镍石墨)、羟基硅油、双二五及其余组份,在开炼机上于室温下进行混炼胶炼制。首先将硅橡胶生胶放置辊上,待生胶完全包辊后,分批次加入金属镀层填料,加完后再缓慢加入硫化剂等其余组份,混炼均匀后,于最小辊距下薄通 3~5 次,最后将炼制均匀的混炼胶出片。试样模压温度为 170℃,时间 1 h,后处理温度为 200℃,时间 4 h。

镀银玻璃微珠、镀银铝粉及镀镍石墨三种填料的填充体积分数均为 50%,对应的硫化胶试样分别标记为 S-微珠、S-铝粉、S-石墨。

1.3 性能测试

硫化胶试样的拉伸强度、扯断伸长率根据 GB/T 528—2009 进行测试,拉伸试验机为 WD40025,拉伸速率为 500 mm/min;邵尔 A 硬度根据 GB/T 531.1—2008 进行测试,采用 GT-GS-HB 油压式硬度计测试,测试温度(23±2)℃;体积电阻率根据 GB/T 2439—2001 进行测试;恒定压缩永久形变根据 GB/T 7759—1996 进行测试,测试条件为 100℃×48 h,压缩比为 25%;电磁屏蔽效能根据 GJB 6190—2008 进行测试;断面形貌由扫描电子显微镜(SEM,LEICA 公司,S440)观察。

2 结果与讨论

2.1 导电填料品种

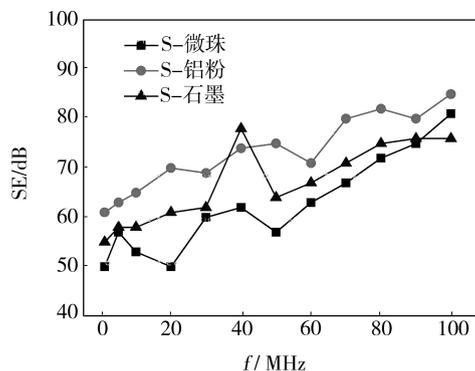
硫化后的 S-微珠、S-铝粉及 S-石墨试样在相同条件下的各项性能如表 1 所示。由表 1 可知,填充相同体积分数不同填料品种的三种硅橡胶材料的邵尔 A 硬度、扯断伸长率差异较小,其中 S-铝粉的拉伸强度高于其他两种,且体积电阻率最小,仅为 0.094 Ω·cm,S-微珠及 S-石墨的体积电阻率分别为 0.32 和 0.28 Ω·cm,比 S-铝粉的体积电阻率高出约 3 倍;S-微珠的恒定压缩永久变形则高于其他两种材料。

表 1 填充不同填料品种硅橡胶材料的力学性能

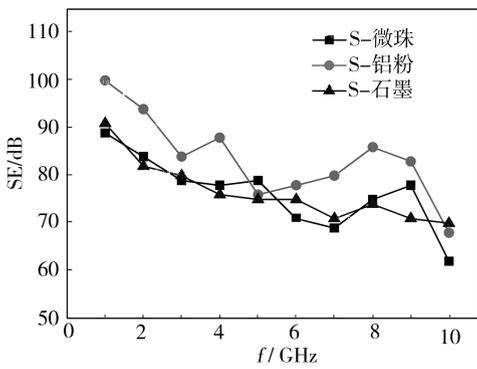
Tab.1 Mechanical properties and compression set of silicone rubber composites with various fillers

试样 编号	邵尔 A 硬度	拉伸强度 /MPa	扯断伸长 率/% (100℃×48h,压 25%)	压缩永久变形 /%	体积电阻率 /Ω·cm
S-微珠	65	2.89	115	9.75	0.32
S-铝粉	68	3.64	120	8.56	0.094
S-石墨	67	3.21	123	8.52	0.28

S-微珠、S-铝粉及 S-石墨试样的电磁屏蔽效能如图 1 所示。



(a) 中频段



(b) 高频段

图1 填充不同填料品种硅橡胶材料的电磁屏蔽效能

Fig.1 Shielding effectiveness of silicone rubbers with various fillers

由图1可知,在中频段和高频段,S-铝粉的屏蔽效能值均高于其他两种材料,这与三种硅橡胶材料的体积电阻率测试结果相符合。因此优选镀银铝粉作为导电填料填充到硅橡胶基体中。

2.2 镀银铝粉填充量

优选镀银铝粉作导电填料填充到硅橡胶生胶中,填料的体积分数分别设定为10%、20%、30%、40%、45%、50%、55%、58%和60%,制得的导电硅橡胶材料试样分别标记为S10-铝粉、S20-铝粉、S30-铝粉、S40-铝粉、S45-铝粉、S50-铝粉、S55-铝粉、S58-铝粉和S60-铝粉。

2.2.1 力学性能

填充不同用量镀银铝粉制备的硅橡胶材料的力学性能如表2所示。由表2可知,随着镀银铝粉填充量的增大,硅橡胶材料的邵尔A硬度由43增大至85,拉伸强度由1.84 MPa增大至4.34 MPa,扯断伸长率则由251%减小至95%。分析认为,镀银铝粉的填充量较小时,硅橡胶基体所占体积分数较大,因此硫化胶的邵尔A硬度较小,补强效果因镀银铝粉体积分数的增大明显增强,拉伸强度逐渐增大,且由于硅橡胶自身的黏弹特性使得材料的扯断伸长率也较大。随着镀银铝粉填充量的继续增大,硅橡胶基体所占体积分数逐渐减小,邵尔A硬度和拉伸强度增大,扯断伸长率降低。当镀银铝粉的填充体积分数 $\geq 50\%$ 时,硅橡胶基体所占比例已经很少,增多的粒子对补强效果无多大贡献,硫化胶变硬变脆并逐渐丧失橡胶的高弹特性,邵尔A硬度和拉伸强度增幅均很小。由表2还可知,硅橡胶材料的压缩永久变形先降低后增大,材料弹性的整体变化趋势为随镀银铝粉填充量的增大逐渐变差,这与材料的扯断伸长率变化趋势基本一

致。综合考虑表2中的力学性能,初步得出镀银铝粉较佳的填充体积分数为50%~55%。

表2 邵尔A硬度、拉伸强度、扯断伸长率及压缩永久变形与镀银铝粉填充量的关系

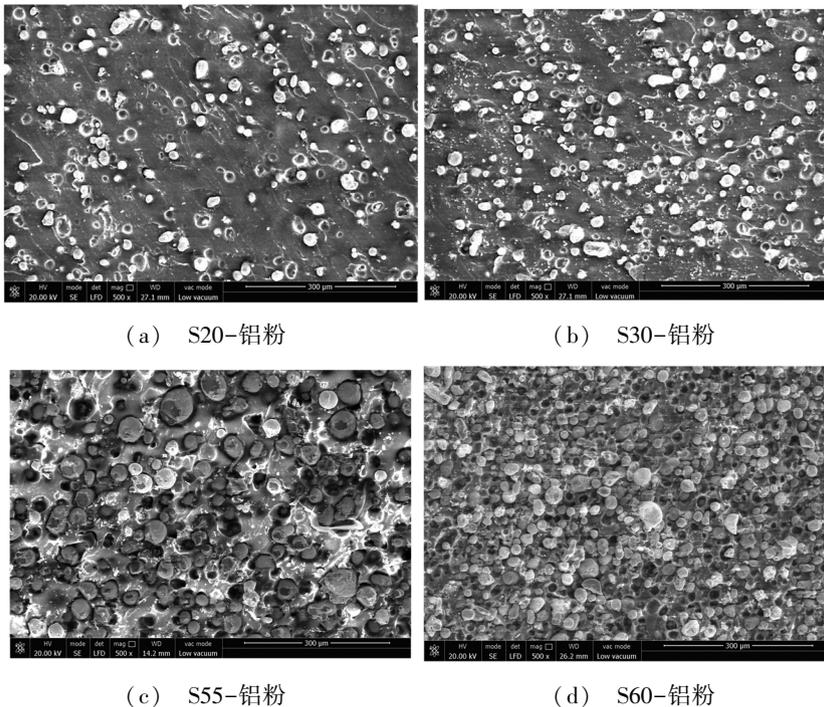
Tab.2 Relationship between silver coated aluminum powder content and material properties

试样编号	邵尔A硬度	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	压缩永久变形 (100°C×48h,压25%)/%
S10-铝粉	43	1.84	251	15.4
S20-铝粉	55	2.89	184	12.4
S30-铝粉	58	3.18	162	13.2
S40-铝粉	61	3.24	135	19.8
S45-铝粉	70	3.51	125	22.1
S50-铝粉	76	3.64	113	21.2
S55-铝粉	81	4.28	117	21.5
S58-铝粉	84	4.25	105	25.8
S60-铝粉	85	4.34	95	26.7

2.2.2 微观形貌

图2为四种填充镀银铝粉硅橡胶材料的断面形貌。由图2可知,当镀银铝粉填充体积分数较小时,如S20-铝粉试样,断面上的镀银铝粉粒子整体分布较均匀,但粒子间的相互接触基本不存在,电子跃迁极其困难,互相分散开的镀银铝粉颗粒部分包裹在硅橡胶基体内,因此较难观察到完整的球形颗粒。图2(b)S30-铝粉试样断面上单位面积的镀银铝粉颗粒数目较S20-铝粉增多,少部分粒子形成接触,但此时导电通路仍未形成。随着镀银铝粉填充量的增大,如S55-铝粉试样,大部分球状镀银铝粉粒子互相接触并形成较完整的导电通路,电子的跃迁行为容易实现,可推断该材料具备较好的导电性能。

另外,由S55-铝粉试样的断面形貌图可知,由于镀银铝粉颗粒含量较多,相互接触的粒子互相拥挤使得间隙变得很小,导电粒子呈紧密堆积状态,形成三维多层次导电网络结构,同时被挤出的球形粒子“飘浮”于材料表面,可观察到的橡胶基体明显减少。进一步加大镀银铝粉填充量,如S60-铝粉60试样,单位面积上的镀银铝粉颗粒数目明显提高,接触的粒子相互拥挤使得球形颗粒直径相对减小,橡胶基体很难被观察到,同时完全接触的粒子相互搭接使导电通路完整形成。



(a) S20-铝粉 (b) S30-铝粉
(c) S55-铝粉 (d) S60-铝粉

图2 导电硅橡胶材料的SEM照片

Fig.2 SEM of conductive silicone rubber

2.2.3 导电性能

填充不同用量镀银铝粉制备的硅橡胶材料的体积电阻率测试结果如图3所示。

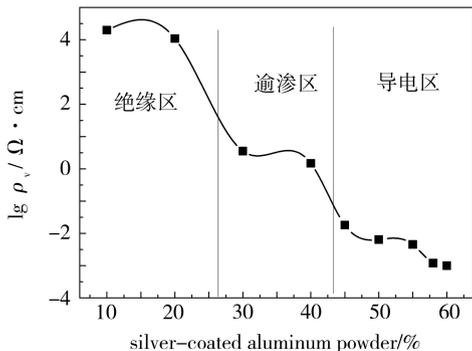


图3 导电硅橡胶材料的体积电阻率

Fig.3 Volume resistivity of silicone rubber composites

由图3可知,当镀银铝粉体积分数<30%时,材料的体积电阻率在 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级,为绝缘体;结合图2(a)可知,此时镀银铝粉粒子间几乎不接触,难以实现电子跃迁,材料不导电。随着镀银铝粉填充量的增大,粒子相互接触的比例增大,此时材料可以靠内部较远距离的电子跃迁来实现导电,但由于电子跃迁需突破自身势垒的限制,因此材料的导电性能略差,位于图3逾渗区的S30-铝粉和S40-铝粉试样的体积电阻率分别为 3.56 和 $1.47 \Omega \cdot \text{cm}$ 。当镀银铝粉填充量继续增大使得材料内部导电粒子完全接触,导电通路完全形成,此时电子跃迁极其容易,材料导电性能大幅度提升。位于图3导电区的S58-铝粉和S60-铝粉试样的体积电阻率分别低至 1.2×10^{-3} 和 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,其特性接

近于金属材料,为良导体。由图3数据还可知,当镀银铝粉的体积分数>45%时,材料的体积电阻率下降非常明显,均在 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级,此时继续增大镀银铝粉的填充量对电子跃迁无多大贡献,反而使橡胶基体所占体积分数减小,胶料硬度增大,伸长率减小,弹性变差,从而可能影响采用该材料制品的密封性能。因此,综合材料的拉伸强度、扯断伸长率、邵尔A硬度、恒定压缩永久变形及导电性能,确定镀银铝粉较佳的填充体积分数为55%。

2.3 耐老化性能

以S55-铝粉为对象,图4为S55-铝粉试样在环境温度下平贮不同时间后的体积电阻率,以试样在硫化后当天测试的体积电阻率为基点作对比。

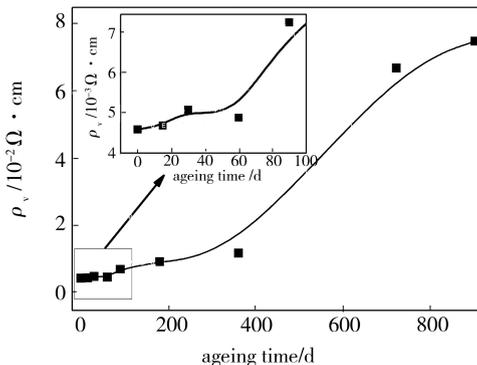


图4 S55-铝粉试样平贮老化不同时间后的体积电阻率

Fig.4 Volume resistivity of S55-(aluminum powder) under natural storage ageing

由图4可知,试样在平贮了60d后,体积电阻率
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2017年 第1期

仅由初始的 $4.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 增大至 $4.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 变化几乎可以忽略不计, 即材料的导电性能基本没有发生变化。将平贮时间延长至 720 d 和 900 d, 试样的体积电阻率分别为 6.7×10^{-2} 和 $7.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 变化较为明显, 但此时仍 $< 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$, 即材料仍保持高的导电特性。说明在平贮老化条件下, 镀银铝粉表面的镀银层氧化速率缓慢, 硅橡胶材料导电性能较稳定。

S55-铝粉试样在 150°C 高温烘箱中分别老化了 1、3、5、7、15 和 30 d 后的体积电阻率测试结果如图 5 所示, 同样以未老化的数值作对比。由图 5 可知, 试样在 150°C 下老化 7 d 后, 体积电阻率呈直线状增大, 由初始值 4.6×10^{-3} 增大至 $8.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 变化较明显; 高温老化 15 d 和 30 d 后的体积电阻率分别为 9.1×10^{-2} 和 $9.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 变化较小。一方面表明热空气老化加速了镀银铝粉表面镀银层的氧化, 使得材料的导电性能下降。另一方面, 试样在 150°C 热空气下老化 30 d 后的体积电阻率仍小于 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$, 说明材料在经历高温长时间后仍能够保持高的导电特性。结合图 4 和图 5, 并根据温度加速与平贮的粗略对应关系可知, 高温加速老化对 S55-铝粉试样导电性能的影响大于自然平贮老化, 说明填充镀银铝粉的硅橡胶材料具备良好的抗氧化性, 可以在较长时间内满足导电的应用需求。

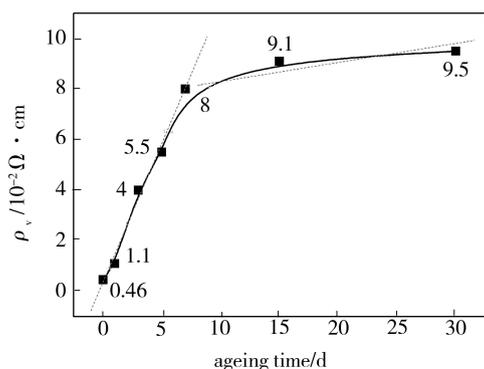


图 5 S55-铝粉试样在 150°C 下老化不同时间后的体积电阻率

Fig.5 Volume resistivity of S55-(aluminum powder) after ageing at 150°C

3 结论

(1) 填充相同体积分数镀银玻璃微珠、镀银铝粉和镀镍石墨的导电硅橡胶材料各项性能中, 邵尔 A 硬度和扯断伸长率差异很小, S-铝粉试样的拉伸强度和电磁屏蔽效能高于其他两种, 且体积电阻率约为其他两种材料的 $1/3$, 因此优选了镀银铝粉作为导电填料填充到硅橡胶中。

(2) 随着镀银铝粉填充量的增大, 材料的邵尔 A 硬度、拉伸强度及恒定压缩永久变形增大, 扯断伸长率逐渐减小; 橡胶基体中镀银铝粉粒子相互接触面积增大, 材料的体积电阻率明显降低, 并逐渐由绝缘体宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2017 年 第 1 期

转变为半导体, 最终成为良导体。综合导电硅橡胶材料的邵尔 A 硬度、拉伸强度、扯断伸长率、恒定压缩永久变形及导电性能, 确定镀银铝粉的较佳填充体积分数为 55%;

(3) 随老化时间的延长, 硅橡胶材料的体积电阻率呈增大趋势, 自然平贮老化 900 d 后, 体积电阻率由初始值 $4.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 增大至 $7.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 150°C 老化 30 d 后, 体积电阻率由初始值增大至 $9.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 材料保持了高导电性能; 根据体积电阻率变化曲线的增长趋势及温度加速与平贮的基本对应关系可知, 高温加速老化对导电性能的影响大于自然平贮老化。

参考文献

- [1] ZHANG Jie, ZHANG Shengyou, FENG Shengyu, et al. The correlativity of positive temperature coefficient effects in conductive silicone rubber [J]. *Polymer International*, 2005, 54: 1175-1179
- [2] CHIU Hsientang, SUKACHONMAKUL Tanapon, WANG Chenhao, et al. Fabrication and characterization of silicon-based ceramic/aluminum nitride as thermally conductive hybrid filler in silicone rubber composite [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 147: 11-16.
- [3] XING S M, WANG Y L. Synthetic technology and products application of silicone [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 580.
- [4] SHANG Songmin, GAN Lu, YUEN Chunwah, et al. Carbon nanotubes based high temperature vulcanized silicone rubber nanocomposite with excellent elasticity and electrical properties [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing (Incorporating Composites and Composites Manufacturing)*, 2014, 66: 135-141.
- [5] WANG Rui, YANG Hui, WANG Jingling, et al. The electromagnetic interference shielding of silicone rubber filled with nickel coated carbon fiber [J]. *Polymer Testing*, 2014, 38: 53-56.
- [6] WANG Luheng, DING Tianhuai, WANG Peng. Influence of carbon black concentration on piezoresistivity for carbon-black-filled silicone rubber composite [J]. *Carbon*, 2009, 47 (14): 3151-3157.
- [7] 郑威, 张紫萧, 邹华, 等. 挤出型镀银铝粉/硅橡胶导电复合材料的制备与性能研究 [J]. *橡胶工业*, 2009, 56: 533-537.
- [8] 彭祖雄, 张海燕, 陈天立, 等. 镀银玻璃微珠/碳纤维填充导电硅橡胶的电磁屏蔽性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(1): 88-91.
- [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: 417-419.
- [10] 张继阳, 邹华, 田明, 等. 硫化对镀银铝粉/甲基乙烯基硅橡胶导电复合材料性能的影响 [J]. *合成橡胶工业*, 2007, 30(6): 463-466.