

# Ag/Ni/玻璃微珠填充硅橡胶性能

刘玉凤 徐勤涛 韩建龙 于名讯 刘兵

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

**文 摘** 采用自制的导电填料 Ag/Ni/玻璃微珠制备了导电硅橡胶, 对其形貌进行了表征, 对其导电性能、电磁屏蔽效能、力学性能进行了研究。结果表明, Ni 的存在使 Ag/Ni/玻璃微珠填充硅橡胶在低频的屏蔽效能有所增强, 填充体积分数为 56% 时, 导电硅橡胶导电性良好, 10 kHz ~ 6 GHz 屏蔽效能达 70.6 ~ 98.8 dB, 力学性能良好。

**关键词** 玻璃微珠, 导电硅橡胶, 电磁屏蔽效能

中图分类号: TB33

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2017.05.009

## Properties of Silicone Rubber Filled With Ag/Ni/Glass Microsphere

LIU Yufeng XU Qintao HAN Jianlong YU Mingxun LIU Bing

(Institute 53 of China North Industries Group Corporation, Jinan 250031)

**Abstract** The conductive silicone rubber were prepared with the conductive filler of Ag/Ni/glass microsphere. The morphology of conductive silicone rubber was characterized. The electrical property, electromagnetic shielding property and mechanical property of conductive silicone rubber were studied. The results illustrated that the shielding effectiveness of silicone rubber with Ag/Ni/glass microsphere increased in low frequency due to the presence of nickel, the electric conductivity and mechanical property of conductive silicone rubber were excellent and the electromagnetic shielding effectiveness was (70.6 to 98.8) dB in frequency of 10kHz to 6GHz when the volume fraction of filler was 56%.

**Key words** Glass microsphere, Conductive silicone rubber, Electromagnetic shielding effectiveness

### 0 引言

电磁干扰会影响信息系统和灵敏设备的正常工作, 电磁泄漏还会威胁到电子信息安全, 并且电磁辐射也会危及人类健康<sup>[1-3]</sup>。因此采取有效措施减少电磁辐射强度, 降低磁辐射污染具有十分重要的意义。

由于导电橡胶不但具有橡胶制品的高弹性、高韧性及良好的密封性的特点, 并且化学稳定性好, 电阻率可在较大范围内调节, 从而使得导电橡胶作为电磁屏蔽衬垫、密封圈等产品在抗静电制品、微波吸收、电磁屏蔽、敏感元件等方面都获得了广泛的应用<sup>[4-7]</sup>。

导电橡胶是将导电或导磁性填料添加到绝缘的

橡胶基料中, 从而达到导电或导磁的目的<sup>[8-12]</sup>。导电性橡胶在屏蔽过程中是以反射损耗为主, 适合于高频电磁波条件下使用, 导磁性橡胶以吸收损耗为主, 适用于低频电磁波条件下使用。为了使电磁屏蔽材料在低频高频均有良好的屏蔽性能, 就要求其填料不仅具有良好的导电性, 还要具有一定的磁性。

本文采用导电导磁轻质的 Ag/Ni/玻璃微珠作为导电填料制备了导电硅橡胶, 研究了导电填料对导电硅橡胶导电性能和屏蔽效能的影响, 并对其力学性能进行了测试。

### 1 实验

#### 1.1 原料

收稿日期: 2017-04-14

第一作者简介: 刘玉凤, 1988 年出生, 硕士, 主要从事电磁屏蔽材料的研究工作。E-mail: liuyufeng06@163.com

甲基乙烯基硅橡胶:韩国海龙硅橡胶有限责任公司,型号 Base-30u;2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷(简称双-2,5):天津阿克苏诺贝尔过氧化物有限公司;导电填料(Ag/玻璃微珠、Ni/玻璃微珠、Ag/Ni/玻璃微珠):自制。

### 1.2 样品制备

利用双辊开炼机将一定量的硅橡胶生胶与一定量的双-2,5 硫化剂充分混合,然后加入一定量的导电填料(Ag/玻璃微珠、Ni/玻璃微珠或 Ag/Ni/玻璃微珠),薄通 10~12 次,得到混炼胶。将混炼胶在平板硫化机上 175℃ 条件下硫化 10 min。将硫化后的导电橡胶置于烘箱中 176℃ 条件下二段硫化 4 h。

### 1.3 性能测试

采用 QUANTA200 型 SEM 对导电橡胶的切面形貌进行观察。采用 SDY-5 型双电测四探针测试仪对导电硅橡胶的体积电阻率进行测试。采用法兰同轴法(GJB 6190—2008)对导电硅橡胶的电磁屏蔽效能进行测试。采用 LX-A 型邵氏硬度计(GB/T531.1—2008)对导电橡胶的邵氏(A)硬度进行测试。采用 REGER 型拉伸试验机(GB/T528—2009)对导电橡胶的拉伸强度和扯断伸长率进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 导电橡胶形貌分析

Ag/Ni/玻璃微珠填充硅橡胶的断面形貌如图 1 所示。其中导电填料的填充体积分数为 56%,可以看出,Ag/Ni/玻璃微珠在硅橡胶中相互接触,分布均匀,形成了三维网状结构。

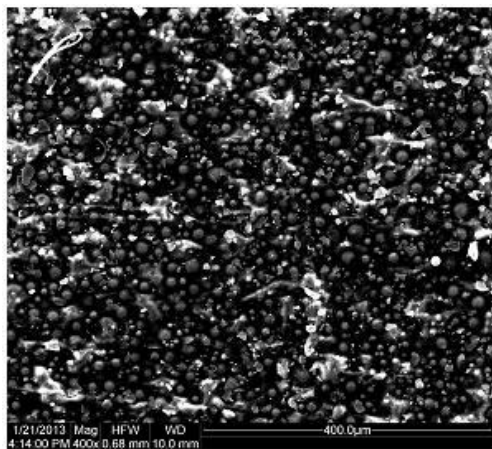


图 1 导电硅橡胶断面的 SEM 图像

Fig.1 Fracture surface of conductive silicone rubber

### 2.2 填料种类对导电硅橡胶导电性和电磁屏蔽效能

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2017 年 第 5 期

## 的影响

不同填料填充的导电硅橡胶的体积电阻率结果见表 1。其中导电填料的填充量体积分数均为 56%。可以看出,填料填充体积分数相同时,导电硅橡胶的体积电阻率大小顺序和填充粉体的体积电阻率大小顺序一致。一般金属粉体填充的导电橡胶的导电机理属于逾渗理论,即,导电粉体在橡胶基体中可以相互接触或者导电粉体之间的间隙很小(<1 nm)时,在外电场作用下形成导电通路,从而使硅橡胶具有导电性质。当填料的体积分数一致时,导电橡胶中形成的导电通路的数量也大体一样,此时导电橡胶的导电性主要取决于填充粉体的体积电阻率。

表 1 导电填料和硅橡胶的体积电阻率

Tab.1 Volume electrical resistivity of conductive filler and conductive silicone rubber

填料	填料体积电阻率	橡胶体积电阻率
	$/10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$	$/\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$
Ag/玻璃微珠	12.0	13.0
Ni/玻璃微珠	22.4	30.0
Ag/Ni/玻璃微珠	6.64	9.60

导电硅橡胶的电磁屏蔽效能与频率的关系曲线如图 2 所示,其中导电填料的填充量体积分数均为 56%。

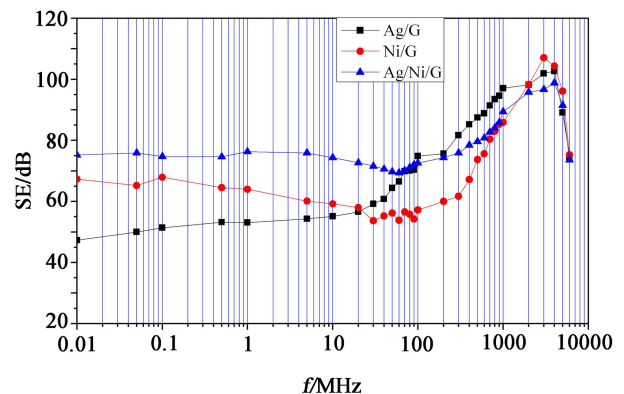


图 2 导电硅橡胶的电磁屏蔽效能

Fig.2 Electromagnetic shielding effectiveness of conductive silicone rubber

图 2 可知,在 10 kHz~6 GHz Ag/玻璃微珠填充的硅橡胶的电磁屏蔽效能几乎是随频率的升高而增加的,在低频波段,其屏蔽效能三者中处于最低,在 10 kHz 处最低为 47.3 dB,而在高频波段,其屏蔽效

能为三者中最高,最高可达到 102.7 dB;Ni/玻璃微珠填充的硅橡胶的屏蔽效能在低频处比较高,在 66.5 dB 左右,然后呈先降低再增高的趋势,最低为 53.7 dB,最高达到 107.1 dB;Ag/Ni/玻璃微珠填充的硅橡胶的屏蔽效能在 10 kHz ~ 300 MHz 频率范围内波动不大,稳定在 74.6 dB 左右,在 300 MHz 以上,开始有所上升,最高达到 98.8 dB。

根据 Schelkunoff 电磁屏蔽理论,材料的屏蔽效能可用式(1)表示:

$$SE = R + A + B \quad (1)$$

当  $A > 10$  dB 时,  $B$  可以忽略不计,式(1)可以简化为:

$$SE = R + A \quad (2)$$

$$R = 168 - 10 \lg(f\mu/\sigma) \quad (3)$$

$$A = 1.31t\sqrt{f\mu\sigma} \quad (4)$$

式中,  $\mu$  为屏蔽材料的相对磁导率,  $\sigma$  为屏蔽材料的相对电导率,  $f$  为电磁波频率,  $t$  为屏蔽材料的厚度。

由图 2 可看出,填料不同时导电橡胶的屏蔽效能随频率的变化趋势不同。在低频波段,电磁波的磁场分量占主导,由式(3)(4)可知,屏蔽材料对电磁波的衰减主要靠吸收损耗,反射损耗次之。一般而言,材料的磁导率越大,吸收损耗越大,在低频的电磁屏蔽性越好,所以在低频波段(9 kHz ~ 20 MHz),Ag/玻璃微珠填充的硅橡胶因为没有磁性,不能对电磁波进行有效的吸收,从而使得其电磁屏蔽效能较弱,而另两者依靠其所含有的 Ni 对电磁波的吸收,使其具有较好的电磁屏蔽效能。而在中高频波段(20 MHz 以上)电磁波磁场分量逐渐减弱,电场分量逐渐增强,此时屏蔽材料对电磁波的衰减主要靠反射损耗。由式(3)可知,材料的电导率越大,反射损耗越大。所以在此波段 Ag/玻璃微珠和 Ag/Ni/玻璃微珠填充的硅橡胶屏蔽效果较好。Ni/玻璃微珠填充硅橡胶在 30 ~ 200 MHz 波段之所以有下降趋势,是因为在此波段电磁波磁场分量逐渐向电场分量转变,因 Ni/玻璃微珠填充硅橡胶电导率较低,对电磁波的反射损耗较小,同时随着频率的增大,磁性材料的磁导率呈现降低趋势,导致其对电磁波的吸收损耗降低。

由此说明,含有 Ni 成分的导电粉体可以提高导电硅橡胶在低频的屏蔽效能。

### 2.3 填充量对导电硅橡胶导电性和电磁屏蔽效能的影响

Ag/Ni/玻璃微珠的填充体积分数分别为 20%、40%、48% 和 56% 时得到的导电硅橡胶的体积电阻率分别为  $4.80 \times 10^3$ 、 $1.10$ 、 $8.30 \times 10^{-2}$  和  $9.60 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。导电高分子的逾渗曲线示意图如图 3 所示。

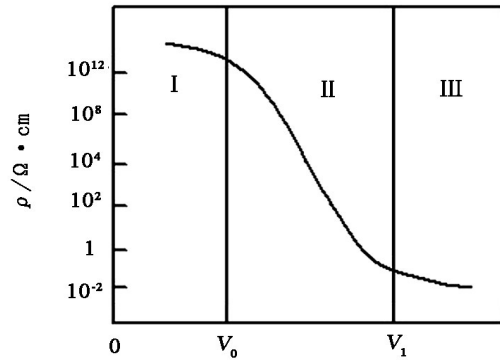


图 3 导电高分子的逾渗曲线

Fig. 3 Percolation threshold curve of conductive polymer

由图 3 可以看出,随着导电填料添加体积分数的增大,导电高分子的体积电阻率逐渐下降。当填料达到逾渗体积分数  $V_0$  后,导电高分子体积电阻率下降幅度较大,当填料达到饱和体积分数  $V_1$  后,导电高分子体积电阻率下降幅度变缓慢。

以 Ag/Ni/玻璃微珠为填料的导电硅橡胶,填充量为 20% 时,导电硅橡胶体积电阻率很大,达到  $4.80 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ ,而当填充量为 40% 时,导电硅橡胶体积电阻率为  $1.10 \Omega \cdot \text{cm}$ ,下降了三个数量级,而填充量 48% 以后,橡胶的体积电阻率下降幅度变缓慢。说明填充量为 20% 时,橡胶导电性处于逾渗曲线的第 II 区域,也就是导电通路逐渐形成的区域,在此阶段,随着填充量的增大,体积电阻率下降幅度较大。填充量为 48% 时,橡胶导电性进入逾渗曲线的第 III 区域,此时橡胶中导电通路已基本形成,随着填充量的继续增加,重叠导电通路增多,橡胶体积电阻率下降,但是下降幅度比较缓和。

Ag/Ni/玻璃微珠的填充体积分数分别为 40%、48%、56% 时得到的导电硅橡胶的电磁屏蔽效能随频率的变化关系曲线如图 4 所示。可以看出,随着 Ag/Ni/玻璃微珠填充量的增大,导电硅橡胶的电磁屏蔽效能逐渐增大,但是随频率的变化趋势没有发生变化,填充量为 56vol% 时,导电硅橡胶的电磁屏蔽效能在 70.6 ~ 98.8 dB,比填充量 48% 时高近 30 dB。

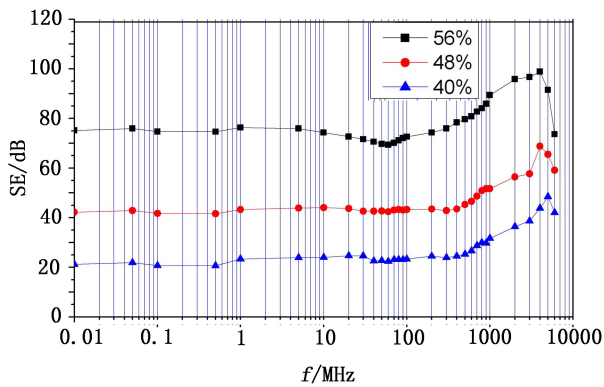


图4 导电硅橡胶的电磁屏蔽效能

Fig. 4 Electromagnetic shielding effectiveness of conductive silicone rubber

## 2.4 导电硅橡胶力学性能

以 Ag/Ni/玻璃微珠为填料,填充体积分数为 56% 得到的导电硅橡胶的拉伸强度、扯断伸长率和邵氏(A)硬度的测试结果见表 2。

表 2 导电硅橡胶的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of conductive silicone rubber

填料	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	邵氏(A)硬度
Ag/Ni/玻璃微珠	3.2	238	62

由表 2 看出, Ag/Ni/玻璃微珠填充硅橡胶在导电性、电磁屏蔽效能优秀的情况下,力学性能也较好。

## 3 结论

(1) 由电镜照片看出 Ag/Ni/玻璃微珠在硅橡胶中相互接触,分布均匀,形成三维网状结构;

(2) Ag/Ni/玻璃微珠填充硅橡胶中由于 Ni 的存在,使其在低频也有很好的屏蔽效能。随着 Ag/Ni/玻璃微珠填充量的增加,导电硅橡胶的体积电阻率逐渐下降,屏蔽效能逐渐增大,填充量为 56vol% 时,其

屏蔽效能达 70.6 ~ 98.8 dB,力学性能良好;

(3) Ag/Ni/玻璃微珠填充硅橡胶作为电磁屏蔽材料可以满足轻量化、屏蔽频带宽、屏蔽效能好的要求。

## 参考文献

- [1] 湖北省电磁兼容学会. 电磁兼容性原理及应用[M]. 北京:国防工业出版社,1996:15.
- [2] 刘顺华,郭辉进. 电磁屏蔽与吸波材料[J]. 功能材料与器件学报,2002,8(3):213-217.
- [3] 崔升,沈晓冬,袁林生,等. 电磁屏蔽和吸波材料的研究进展[J]. 电子元件与材料,2005,24(1):57-61.
- [4] SHERMAN R D. Electron transport processes in conductor filled polymers[J]. Polymer Engineering & Science, 1983, 23(1):36-46.
- [5] AVROM I M. Electrical Conduction in Carbon Black Composites[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1986, 59(3): 432 - 454.
- [6] 杨绪迎,吴文彪,陈运熙. 导电橡胶在电磁屏蔽领域中的应用研究[J]. 特种橡胶制品,2007,28(6):53-57.
- [7] 刘玉凤,于名讯,尤丛赋,等. 电磁屏蔽橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业,2013,60(2):119-125.
- [8] 雷海军,翟广阳,宫文峰. 导电填料对电磁屏蔽橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2008,29(2):30-33.
- [9] 孙建生,杨丰帆,徐勤涛,等. 偶联剂改性镀银铝粉填充型电磁屏蔽硅橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2011,58(8): 479-483.
- [10] 于海蔚,仲俞凯,梁培亮,等. 镀镍铜粉填充型电磁屏蔽硅橡胶性能研究[J]. 安全与电磁兼容,2011,23(2):73-75.
- [11] YAN R C, ZHU Z H, SONG H, et al. Study on mechanical and electromagnetic shielding properties of carbon fibers/butyl rubber composite films [J]. Advanced Materials Research. 2011,307:848-851.
- [12] 郭巍,吴行,郑振忠,等. 导电炭黑/天然橡胶力学和导电性能研究[J]. 绝缘材料,2011,44(1):58-60.