

新型高导电高温硫化硅橡胶研制

杨晓东, 李洪春, 刘清宝, 陈江军
(西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

摘 要: 常规导电硅橡胶通常以硅橡胶为基胶, 填充常规导电填料, 通过高温硫化而成。常规导电橡胶具有导电性能、抗屏蔽性能、耐高低温性能^[1]。此外, 导电硅橡胶还具有工艺性能良好, 适宜加工结构复杂的导电橡胶制品, 但是常规导电硅橡胶因其体积电阻率超过 $500 \Omega \cdot \text{cm}$, 使其应用范围受到极大限制。为了研制高导电硅橡胶材料, 采用甲基乙烯基硅橡胶为基胶, 研究了不同导电填料对硅橡胶导电性能及力学性能影响。实验表明, 当甲基乙烯基硅橡胶中填充 EH200 时, 导电胶的导电性能最优; 继续又研究了 EH200 添加量变化对导电胶导电性能影响, 实验表明, 当 EH200 添加 30 份时, 导电胶体积电阻率为 $51 \Omega \cdot \text{cm}$, 拉伸强度 6.8 MPa , 综合性能优异。

关键词: 导电填料; 导电机理; 体积电阻率

中图分类号: V25-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2016) 02-0064-05

Development of a new high-conductivity vulcanized silicone rubber cured at high temperature

YANG Xiaodong, LI Hongchun, LIU Qingbao, CHEN Jiangjun
(Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: The conventional conductive silicone rubber is based on silicone rubber, which is filled with a conventional conductive filler and cured at high temperature. Conventional conductive rubber has conductive, anti-shielding and high/low-temperature resistant properties. In addition, the conductive silicone rubber also has good processing property, suitable for processing the conductive rubber products with complex structure. However, the application of the conventional conductive silicon rubber is extremely restricted because its volume resistivity is higher than $500 \Omega \cdot \text{cm}$. In order to develop high-conductivity silicon rubber material, the methyl vinyl silicone rubber is used as basic rubber to study the influence of different kinds of fillers on conductive property and mechanical properties of silicone rubber. The experiment result shows, when EH200 is filled into the methyl vinyl silicone rubber, the conductive performance of conductive rubber is best. And then the influence of the additive amount of EH200 on conductive performance of conductive rubber was studied. The experiment result shows the volume resistance of conductive rubber can reach $51 \Omega \cdot \text{cm}$, tensile

收稿日期: 2015-11-03; 修回日期: 2015-12-24

作者简介: 杨晓东 (1985—), 男, 硕士, 工程师, 研究领域为特种橡胶研制及密封结构设计

strength is 6.8MPa, and the comprehensive properties of the material is fine when 30 units of EH200 are filled in the rubber.

Keywords: conductive filler; conductive mechanism; volume resistance

0 引言

按照导电性能区分, 不同种类的材料可划分为导体、半导体和绝缘体三大类, 具体通过材料体积电阻率区分, 高于 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 称为绝缘体, 低于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 称为导体, 介于两者之间的称为半导体, 如低于 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 又称为高导电材料。橡胶作为传统意义上的绝缘材料, 既要保持橡胶高弹性特性, 又要实现其导电性能, 技术难度大^[1]。

导电橡胶在军工、电子、医疗等领域有极其广泛的应用。

我国研制导电橡胶起步晚, 国内仅少数科研单位研制导电橡胶材料, 且研制的导电橡胶体积电阻率主要在 $2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间。

导电橡胶的导电性主要通过填料协同配合实现。炭黑作为橡胶的重要补强剂, 其种类和用量对橡胶制品物理性能有显著影响。选择炭黑时, 需要兼顾炭黑的补强作用和橡胶本身的性质。导电炭黑品种很多, 通常认为, 炭黑粒径越小、比表面积越大, 容易形成导电网络; 但是粒径过小的炭黑容易聚集, 反而难以分散, 从而影响了导电网络的形成^[2-4]。

随着科学技术的发展, 用户对产品性能的要求越来越高, 为了满足高端产品对高导电橡胶产品的需要, 我们通过对导电填料筛选, 优化配方, 成功制备出体积电阻率不大于 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 高导电硅橡胶。

1 实验部分

1.1 原材料

基胶: 甲基乙烯基硅橡胶, 乙烯基摩尔分数为 0.1%~0.15%, 南京东爵公司生产。

导电填料: 乙炔炭黑 1, 焦作炭黑厂生产; 乙炔炭黑 2, 淄博炭黑厂生产; 导电炭黑 (VXC-72R, BP2000), 美国卡博特公司生产; EH200,

德国生产。

硫化剂: 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷, 简称双二五, 阿克苏诺贝尔公司生产。

1.2 实验设备

开炼机, 上海化工机械厂制造; 全自动平板硫化机, 磐石油压制造; 电子万能试验机, 深圳三思制造; 体积电阻率测试仪, 德国制造。

1.3 实验方法

1.3.1 混炼

按一定比例将硅橡胶、导电填料、硫化剂等进行混炼加工后得片状胶料。配方混炼均使用开炼机混炼, 然后出片。

1.3.2 硫化

采用压力为 100 t 的全自动平板硫化机。

一段硫化条件: $165 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$;

二段硫化条件: $200 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C} \times 4 \text{ h}$ 。

1.4 性能测试

力学性能测试通过电子万能试样机; 体积电阻率测试通过体积电阻率测试仪。

2 结果与讨论

2.1 导电炭黑导电机理及物理性能讨论

2.1.1 导电炭黑导电机理

导电复合材料导电机理如图 1 所示 (图中圆圈代表导电炭黑颗粒)。这个电路模型可以简单地描述导电复合材料的导电机理: 相互接触的导电填料组成连续导电通道, 类似于可以导电的电阻 R, 而部分接触的导电填料的情况比较复杂, 可以看作相互并联或串联的电阻 R 和电容 C; 而没有相互接触的导电填料分散在树脂中, 相当于电容 C。当温度低、承载电压小时, 材料完全依赖于电阻 R 导电; 当温度较高或承载电压较大时, 材料则不仅通过电阻 R 导电, 也可通过电容两级放电而导电。

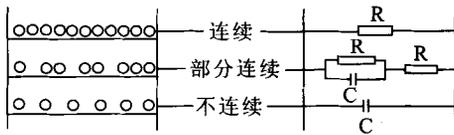


图1 填充型导电材料的导电机理

Fig. 1 Conductive mechanism of filled conductive material

因此, 导电炭黑填充型导电复合材料存在着导电通路、隧道效应和电场发射这3种导电机理。复合材料的导电性是这3种导电机理综合作

用的结果。在填料用量少、外加电压较低时, 由于填料粒子间距较大, 形成导电通道的几率较小, 这时隧道效应起主要作用; 在填料用量少、但外加电压较高时, 电场发射机理变得显著; 而随着导电填料填充量的增加, 粒子间距相应缩小, 则形成链状导电通道的几率增大, 导电性能增强。

2.1.2 不同导电炭黑物理性能对比分析

乙炔炭黑 1、乙炔炭黑 2、VXC-72R、BP2000 和 EH200 的主要物理性能列于表 1。

表 1 不同导电填料物理性能对比

Tab. 1 Comparison of physical properties of different conductive fillers

项目	乙炔炭黑 1	乙炔炭黑 2	VXC-72R	BP2000	EH200
粒径/nm	500	300	40	15	30
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	20	70	260	1500	700
DBP 吸油值/(mL·100g ⁻¹)	140	120	160	330	80

导电能力宏观上与导电炭黑的粒径、比表面积、吸油值密切相关: 如果导电炭黑的粒径越小, 则导电胶的导电性能越好; 如果导电炭黑的比表面积越大, 则导电胶的导电性能越好; 如果导电炭黑 DBP 吸油值过大, 添加量超过临界值, 这在一定程度上会吸附胶料配方中的硫化剂, 导致延迟硫化, 或者硫化程度不完全等现象, 反而影响导电胶的导电性能^[5-7]。

从表中 1 可看出, 这五种导电炭黑无论是粒径, 比表面积, 还是 DBP 吸油值都有较大差异。其中 BP2000 粒径最小, 比表面积最大, DBP 吸油值最大; EH200 粒径较小, 比表面积较大, DBP 吸油值最小; 其他 3 种导电炭黑 DBP 吸油值都在 100 mL/100 g~200 mL/100 g 之间, 吸油值适中。从 5 种导电炭黑的 3 种物理性能对比分析后可知, BP2000 与 EH200 导电性能较好。

2.2 不同导电炭黑对导电胶力学性能及导电性能影响

2.2.1 不同导电炭黑填充导电胶力学性能对比

以乙炔炭黑 1、乙炔炭黑 2、VXC-72R、

BP2000 和 EH200 5 种导电填料作为导电胶填充, 设计配方如表 2。

从表 2 可知, 5 种配方中, 仅 BP2000 填充的导电胶未硫化, 其它 4 种均完全硫化。配方 1 和配方 2 拉伸强度低, 这是因乙炔炭黑粒径较大, 在导电胶体系中增大了硅橡胶分子间距离, 导致拉伸强度降低; 配方 4 中, BP2000 导电炭黑 DBP 吸油值过大, 吸收配方体系中的硫化剂, 参与硫化的硫化剂极大减少, 最终导致宏观上硅橡胶未硫化现象^[8-9]; 配方 3 与配方 5 力学性能均较好, 其中 EH200 填充的配方 5 力学综合性能更好, 拉伸强度可达 6.8 MPa。

2.2.2 不同导电炭黑填充导电胶导电性能对比

随着硅橡胶体系中导电炭黑含量的增加, 导电胶体积电阻率急剧下降, 如图 2 所示。当达到临界值后, 逐步趋向平缓, 几乎以一个恒定指数变化。其中当导电炭黑添加份数达到 30 份时, 在硅橡胶基体中形成导电通路, 体积电阻率分别达到最低值。5 种导电填料填充硅橡胶体系中, EH200 填充的硅橡胶体积电阻率最低。

表 2 不同导电填料的导电橡胶配方

Tab. 2 Conductive rubber formulations of different conductive fillers

配方	1	2	3	4	5
甲基乙烯基硅橡胶	100	100	100	100	100
乙炔炭黑 1	30	-	-	-	-
乙炔炭黑 2	-	30	-	-	-
VXC-72R	-	-	30	-	-
BP2000	-	-	-	30	-
EH200	-	-	-	-	30
双二五	2	2	2	2	2
硫化条件	一段 165 °C±2 °C×20 min; 二段 200 °C±2 °C×4 h				
硫化情况	硫化	硫化	硫化	硫化	硫化
硬度	52	55	55	-	50
拉伸强度/MPa	3.0	2.8	6.0	-	6.8
扯断伸长率/%	8	8	8	-	6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	15	17	18	-	19

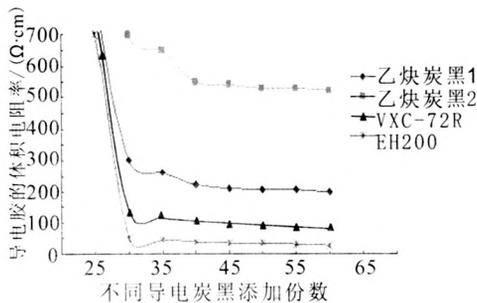


图 2 不同导电填料填充的导电胶体积电阻率随导电炭黑添加量变化关系

Fig. 2 Variation of volume resistivity of conductive rubber filled with different conductive fillers with the filling amount of conductive carbon black

2.3 EH200 添加份数对导电胶力学性能及导电性能影响

经过对 5 种导电填料的对比, EH200 的力学性能及导电性能均较好。为了进一步研究导电橡胶导电性能及拉伸强度随 EH200 添加量变化关系, 又开展了导电胶与 EH200 添加量实验。

2.3.1 EH200 添加份数对导电胶力学性能影响

EH200 导电胶的拉伸强度随着 EH200 导电炭黑份数的增加逐渐降低, 如图 3 所示。当添加份数小于 30 份时, 拉伸强度变化较小, 这是因为 EH200 导电炭黑分散在硅橡胶基体中填充了分子之间的空隙, 未曾扩大硅橡胶分子间距, 当添加量超过 30 份后, EH200 导电炭黑失去了足够的填充空间, 从而增大了硅橡胶分子间距。最终导致导电胶的拉伸强度较大幅度降低^[10]。

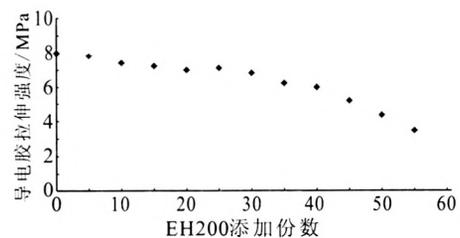


图 3 导电橡胶拉伸强度随 EH200 添加量变化关系
Fig. 3 Variation of tensile strength of conductive rubber with filling amount of EH200

2.3.2 EH200 添加份数对导电胶导电性能影响

随着 EH200 导电填料添加量增加, 导电胶体积电阻率呈现降低的态势; 当添加量达到 30 份时, 导电胶体积电阻率降到 $51 \Omega \cdot \text{cm}$; EH200 添加量继续增加时, 导电胶体积电阻率基本趋于稳定, 如表 3 所示。

表 3 导电炭黑 EH200 填充的导电橡胶体积电阻率随导电炭黑添加量变化关系

Tab. 3 Variation of volume resistivity of conductive rubber with filling amount of conductive carbon black EH200

EH200 添加份数	0	10	20	30	40	50	60
体积电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm})$	1 012	107	104	51	48	43	40

3 结论

用 EH200 导电炭黑作为硅橡胶的导电填料制得的高导电硅橡胶其拉伸强度可达 6.8 MPa, 体积电阻率可达到 $51 \Omega \cdot \text{cm}$ 等级。该导电胶已成功应用于航天防静电产品中, 综合性能良好, 可推广到军工电磁屏蔽领域。

参考文献:

- [1] 耿新玲, 刘君, 任玉柱, 等. 导电硅橡胶研究进展[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 283-288.
- [2] 刁广照. 超导电炭黑填充硅橡胶的制备与性能[D]. 济南: 山东大学, 2007.
- [3] 田乃林. 导电高分子材料的研究与应用现状[J]. 承德石油高等专科学校学报: 自然科学版, 2003 (3): 19-22.
- [4] 李英, 赵地顺. 导电高分子材料[J]. 河北科技大学学报: 自然科学版, 2000, 21(2): 9-12.
- [5] 叶明泉, 贺丽丽, 韩爱军. 填充复合型导电高分子材料导电机理及导电性能影响因素研究概况[J]. 化工新型材料, 2008, 36(11): 13-15.
- [6] 李周, 潘慧铭. 导电硅橡胶的制备与性能优化设计[J]. 有机硅材料, 2005, 19(4): 4-6.
- [7] 冀勇斌, 李铁虎, 王小宪, 等. 导电高分子材料及应用[J]. 材料学报, 2005 (19): 274-276.
- [8] 陶兆庆. EMI 和 RFI 屏蔽用导电橡胶材料[J]. 世界橡胶工业, 2002, 29(3), 48.
- [9] 李鹏, 刘顺华, 陈光峻. 二次渗滤现象对镍基导电硅橡胶屏蔽性能的影响[J]. 物理学报: 自然科学版, 2005, 7(54): 3333.
- [10] 周柞万, 卢昌颖. 复合型导电高分子导电性能影响因素研究概况[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 5-7.
- [11] 马海瑞, 姜潮, 金冰. 全氟醚橡胶低温密封性能和工艺研究[J]. 火箭推进, 2010, 36(3): 45-48.
Ma Hairui, Jiang Chao, Jin Bing. Study on perfluoroether rubber cryogenic sealing properties and technics[J]. Journal of rocket propulsion, 2010, 36(3): 45-48.
- [12] 李洪春, 姜潮, 朱峰. 金属半膜橡胶防热层粘接技术研究[J]. 火箭推进, 2013, 39(2): 46-51.
LI Hongchun, JIANG Chao, ZHU Feng. Technology to bond metal semisphere diaphragm to rubber heat insulation layer[J]. Journal of rocket propulsion, 2013, 39 (2): 46-51.

(编辑: 陈红霞)