

提高现场成型液体硅橡胶导电复合材料流动性的方法研究

邹锐^{1,2}, 田明^{1,2}, 张立群^{1,2}, 邹华^{1,2*}

(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 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 研究现场成型液体乙烯基硅橡胶(LSiR)导电复合材料中导电填料镀镍石墨的逾渗行为, 探索在不影响产品导电性能和物理性能前提下对有效提高现场成型LSiR导电复合材料流动性能的方法。结果表明: 镀镍石墨用量的逾渗值为100~150份, 其在200份左右时开始形成完善的导电填料网络; 以甲基硅油作为增塑剂能在一定程度上提高LSiR导电复合材料产品的流动速率, 但同时使复合材料的物理性能和导电性能大幅下降; 以挥发性有机溶剂作为稀释剂可在不影响复合材料导电性能和物理性能的前提下有效提高其流动速率。

关键词: 液体硅橡胶; 现场成型; 导电复合材料; 流动速率; 挥发性有机溶剂

中图分类号: TQ333.93 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)11-0656-05

电磁污染不仅影响人体健康, 而且易引起电磁干扰, 从而造成电磁机密信息的泄漏^[1]。高导电橡胶复合材料(体积电阻率 $\leq 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$)兼具高导电性能和高弹性, 其可作为电磁屏蔽材料, 广泛应用于导电壳体、手机电脑等电子设备的粘结点和接缝处^[2]。

采用双组分包装、高温加成硫化的现场成型(form in place)液体硅橡胶导电复合材料具有硫化彻底、无小分子副产物、交联结构易控制、硫化产品收缩率小、加工成型工艺方便、容易实现自动化、生产周期短等优点^[3-4], 成为导电硅橡胶领域的一个新的研究热点。

制备具有高导电性能和较好物理性能的液体硅橡胶导电复合材料需向液体硅橡胶基体中加入大量的导电填料和补强填料, 这必然会导致产品流动性能的恶化, 无法实现现场成型。因此, 如何在保证产品导电性能和物理性能的前提下提高产品的流动性能就成为制备现场成型液体硅橡胶导电复合材料的一个难点。

本工作主要研究导电填料镀镍石墨在液体硅

橡胶导电复合材料中的逾渗行为及如何在保证产品导电性能和物理性能的前提下有效地提高产品的流动性能, 实现现场成型。

1 实验

1.1 主要原材料

液体乙烯基硅橡胶(LSiR), 相对分子质量为6万, 粘度为5 500 mPa·s, 南通矽利康橡塑材料有限公司产品; 镀镍石墨(NCG), 牌号2805, 瑞士Sulzer Metco公司产品; 硫化剂含氢硅油C25B和铂催化剂C25A, 日本信越化学株式会社产品; 气相法白炭黑, 牌号德固赛R974, 北京安特普纳科贸公司提供; γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(偶联剂A187), 化学纯, 北京化学试剂有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

TNRV050型行星式搅拌器, 无锡东元电机有限公司产品; MR-C3型无转子硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; 25 t平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; XY型邵尔A型硬度计, 上海化工机械四厂产品; CMT 4104型电子拉力机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品; QJ84型直流电桥, 上海正阳仪表厂产品; XNR-400B型熔体流动速率仪, 承德市金建检测仪器有限公司产品。

作者简介: 邹锐(1988—), 男, 贵州遵义人, 北京化工大学在读博士研究生, 主要从事导电硅橡胶复合材料的配方设计与性能研究。

* 通信联系人

1.3 试样制备

将 LSiR、硫化剂 C25B、铂催化剂 C25A、白炭黑、经硅烷偶联剂预先处理的 NCG、硅油或有机溶剂加入行星式搅拌器中, 室温下混炼 30 min, 转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。混炼胶在通风橱中放置 12 h 后采用平板硫化机进行硫化, 硫化条件为 $150^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ 。

1.4 性能测试

(1) 硫化特性。混炼胶停放 2 h 后采用无转子硫化仪测定硫化特性, 硫化温度为 150°C 。

(2) 硫化速率。胶料的流动速率采用熔体流动速率仪进行测试, 温度为 30°C , 负荷为 45.25 N。

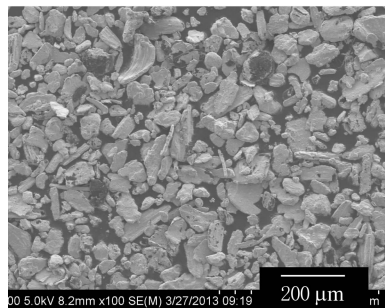
(3) 物理性能。硫化胶的密度、邵尔 A 型硬度、拉伸性能、体积电阻率和铝基材附着力分别按 GB/T 533—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 密度的测定》、GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性

橡胶 第 1 部分: 邵氏硬度计法(邵尔硬度)》、GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》、GB/T 2439—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 导电性能和耗散性能电阻率的测定》和 GB/T 7760—2003《硫化橡胶或热塑性橡胶与硬质板材粘合强度的测定》进行测试。

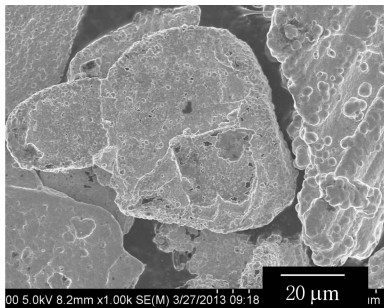
2 结果与讨论

2.1 NCG 的微观结构

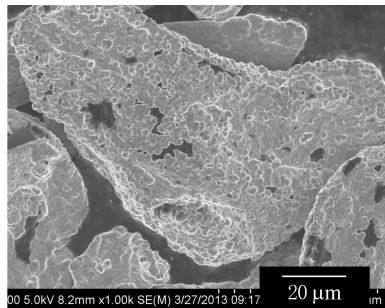
导电填料的微观形貌和粒径对硫化胶的导电性能有较大的影响, 通常导电填料的长径比越大越容易形成导电通路, 例如片状的导电填料形成导电通路时的逾渗值比球形的导电填料低很多。同样, 导电填料的结构性越高, 比表面积越大, 也越容易形成导电网络^[5]。本研究选用 NCG 的镍质量分数为 0.75, 片状, 平均粒径为 $50 \mu\text{m}$ 。NCG 的扫描电子显微镜(SEM)照片如图 1 所示。



(a) 放大 100 倍



(b) 放大 1 000 倍



(c) 放大 1 000 倍

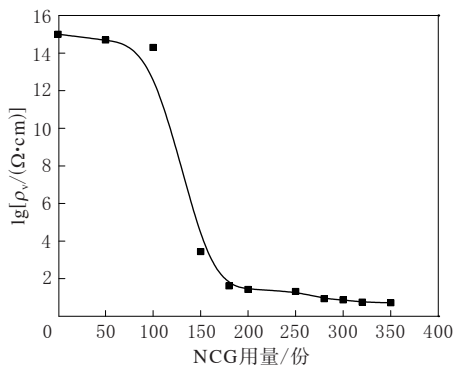
图 1 NCG 的 SEM 照片

2.2 NCG 用量对硫化胶导电性能的影响

图 2 所示为 NCG 用量对 LSiR 复合材料体积电阻率(ρ_v)的影响。

从图 2 可以看出: 未添加 NCG 的复合材料为绝缘体, 体积电阻率非常大; 随着 NCG 用量的增大(小于 100 份), 复合材料的体积电阻率并未明显下降, 这是因为在体系中虽然填料用量增大, 但有效导电通路的数量却并未明显增加; 当 NCG 用量超过 100 份后, 复合材料的体积电阻率开始急剧下降, 这即为逾渗现象, NCG 用量的逾渗值为 100~150 份之间; 当 NCG 用量达到 200 份后, 复合材料的体积电阻率小幅减小, 这是因为导电填料网络已经完善, 因此继续增大导电填料用量

并不能再显著提高体系中有效导电通路的数量。



基本配方: LSiR 100, 铂催化剂 C25A 1.5,
硫化剂 C25B 6, NCG 变量。

图 2 LSiR 复合材料的 $\lg \rho_v$ -NCG 用量关系曲线

2.3 流动性能

2.3.1 甲基硅油增塑剂的影响

要制备具有优良导电性能和较好物理性能的 LSiR 导电复合材料,必须向 LSiR 基体中加入大量导电填料和补强填料,这必然会导致产品粘度显著增大。要使得产品能够现场成型,必须向体系中加入小分子增塑剂或稀释剂以提高产品的流动性能。本研究先采用甲基硅油增塑剂以提高产品的流动速率,并以瑞典诺兰特公司(牌号为 no-lato 8813)镀镍石墨填充 LSiR 导电复合材料的性能(流动速率 121 g·min⁻¹,邵尔 A 型硬度 69 度,拉伸强度 2.3 MPa,拉断伸长率 422%,体积电阻率 0.012 Ω·cm,铝基材附着力 23.8 N·cm⁻¹)为指标。甲基硅油用量对 LSiR 复合材料物理性能和流动性能的影响如表 1 所示。

表 1 甲基硅油用量对 LSiR 复合材料物理性能和流动性能的影响

项 目	甲基硅油用量/份		
	0	70	165
流动速率/(g·min ⁻¹)	2.9	19.1	26.7
密度/(Mg·m ⁻³)	2.18	2.12	2.12
邵尔 A 型硬度/度	72	56	48
拉伸强度/MPa	2.0	1.2	0.8
拉断伸长率/%	240	247	236
体积电阻率/(Ω·cm)	0.079	0.170	0.231

注:基本配方为 LSiR 100,NCG 280,白炭黑 30,偶联剂 A187 20,铂催化剂 C25A 1.5,硫化剂 C25B 6,甲基硅油变量。

从表 1 可以看出,随着甲基硅油用量的增大,复合材料的流动速率增大,但与国外 nolato 8813 产品相比还有很大的差距,无法实现现场成型,如果要进一步提高产品的流动速率,则需向体系中继续增大甲基硅油的用量。但随着甲基硅油用量的增大,复合材料的物理性能恶化且体积电阻率增大。这是由于甲基硅油在体系中仅起增塑剂的作用,既不与其他组分发生反应,又不能从体系中除去,从而导致复合材料物理性能变差。此外,甲基硅油充斥在导电填料粒子与粒子之间以及导电填料粒子与基体橡胶之间,阻碍了导电填料粒子之间的相互接触,破坏了导电填料网络,导致复合材料的体积电阻率显著增大。因此,可以认为采用甲基硅油作为增塑剂以提高产品流动速率的方

法不可行。

2.3.2 稀释剂的影响

以挥发性有机溶剂正癸烷为稀释剂研究复合材料的物理和流动性能。表 2 所示为挥发性有机溶剂稀释剂正癸烷用量对 LSiR 复合材料物理性能和流动性能的影响。

表 2 正癸烷用量对 LSiR 复合材料物理性能和流动性能的影响

项 目	正癸烷用量/份			
	30	40	50	60
流动速率/(g·min ⁻¹)	15	34	93	144
密度/(Mg·m ⁻³)	2.2	2.1	2.2	2.1
邵尔 A 型硬度/度	59	56	54	52
拉伸强度/MPa	2.1	1.9	2.2	1.9
拉断伸长率/%	454	415	417	459
体积电阻率/(Ω·cm)	0.013	0.017	0.016	0.012

注:基本配方为 LSiR 100,NCG 280,白炭黑 30,偶联剂 A187 20,铂催化剂 C25A 1.5,硫化剂 C25B 6,正癸烷变量。

从表 2 可以看出,随着稀释剂正癸烷用量的增大,LSiR 胶料的流动速率迅速增大,当正癸烷用量达到 50 份时,胶料的流动速率已经接近 no-lato 8813 的水平,可实现现场成型,而同时复合材料的物理性能和导电性能并未受到影响。

由于甲基硅油的相对分子质量相对于小分子溶剂较大,且甲基硅油无法溶解橡胶基体,在体系中以低聚物的形式充斥在导电填料粒子-粒子间和橡胶基体-填料粒子间,起增塑剂的作用,因此会损害复合材料的物理性能和导电性能。而小分子有机溶剂对橡胶基体具有良好的溶解性(一般采用能溶解基体的有机溶剂作稀释剂),在体系中扮演溶剂的角色,其在降低混炼胶粘度的同时并不会影响基体的物理性能,也不会充斥在填料粒子之间阻碍导电填料粒子相互搭接,因此可以在不影响复合材料物理性能和导电性能的前提下提高产品的流动速率。

采用挥发性有机溶剂作为稀释剂提高混炼胶的流动速率是可行方案。而选择合适的有机溶剂作为稀释剂则要综合考虑有机溶剂的毒性、对基体的溶解性和挥发性等因素。

可用作导电硅橡胶复合材料稀释剂的有机溶剂主要包括以下几类^[6-11]:(1)芳香烃包括甲苯、

二甲苯、三甲基、四甲苯、*n*-十二烷基苯、环己基苯等；(2)直链烷烃或环烷烃包括 *n*-癸烷、异癸烷、正辛烷、环辛烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、烷烃混合溶剂等；(3)酯类包括邻苯二甲酸二乙酯等；(4)醚类包括苯甲醚、苯乙醚、二丁基乙醚等；(5)有机硅化合物包括四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、苯基三甲基硅烷等。本研究选用了常用有机溶剂正己烷、甲苯、正辛烷和正癸烷作为稀释剂，其性质如表 3 所示。稀释剂品种对 LSiR 胶料性能的影响如表 4 所示。

表 3 几种有机溶剂的性质

项 目	正己烷	甲苯	正辛烷	正癸烷
相对分子质量	86.17	92.14	114.22	142.29
沸点/℃	68.74	110.6	125.8	174.1
饱和蒸气压/kPa	13.33	4.89	1.33	0.13
	(15.8℃)	(30.0℃)	(19.2℃)	(16.5℃)
毒性	低毒	低毒	刺激	吸入有害

表 4 稀释剂品种对 LSiR 胶料性能的影响

项 目	稀 释 剂			
	正己烷	甲苯	正辛烷	正癸烷
硫化仪数据				
t_{10}/min	0.30	0.32	0.35	0.38
t_{90}/min	0.45	0.52	0.55	0.63
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.10	1.80	1.69	1.43
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	14.81	9.27	6.26	3.92
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	11.71	7.47	4.57	2.49
流动速率/ $(\text{g}\cdot\text{min}^{-1})$	23	74	105	144
密度/ $(\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$	2.2	2.2	2.2	2.1
邵尔 A 型硬度/度	70	66	63	52
拉伸强度/MPa	2.1	2.1	2.0	2.0
拉断伸长率/%	327	437	371	459
体积电阻率/ $(\Omega\cdot\text{cm})$	0.019	0.024	0.016	0.012
铝基材附着力/ $(\text{N}\cdot\text{cm}^{-1})$	20.5	26.5	18.1	20.4

注：基本配方为 LSiR 100，NCG 280，白炭黑 30，偶联剂 A187 20，铂催化剂 C25A 1.5，硫化剂 C25B 6，有机溶剂 60。

从表 4 可以看出：添加几种稀释剂的 LSiR 胶料的焦烧时间和正硫化时间均没有明显差别，这说明采用不参加反应的有机溶剂作稀释剂不会影响胶料的硫化性能；随着有机溶剂饱和蒸气压的减小，胶料的最小转矩、最大转矩和最大与最小转矩之差都明显减小。

从表 4 还可以看出，添加不同稀释剂的 LSiR

复合材料的拉伸强度、拉断伸长率、体积电阻率、铝基材附着力均相差不大，但随着有机溶剂饱和蒸气压的减小，复合材料的硬度减小，流动速率增大。有机溶剂的饱和蒸气压越小，其挥发能力越弱，因此被用作稀释剂时越不容易从产品中挥发出来，产品的流动速率就越大。在硫化过程中，有机溶剂受热后从体系中挥发出来，而有机溶剂的饱和蒸气压越小，从体系中挥发出来的就越少，残留在体系中的有机溶剂就越多，从而使复合材料的硬度减小。

考虑到产品的环境友好性及保质期应尽量长且能现场成型，应选择一种毒性小且饱和蒸气压适中的有机溶剂作为稀释剂。综合比较几种有机溶剂的性质和试验结果，可以发现，其在物理性能和导电性能上没有明显差别，但硬度和流动速率不同。

对比国外同类产品，以正己烷作为稀释剂，复合材料的各项性能优异且毒性小，但流动速率过小，无法实现现场成型；正癸烷毒性小且以正癸烷作为稀释剂的复合材料在满足物理性能和导电性能的前提下有较高的流动速率，但其硬度过小；甲苯和正辛烷作为稀释剂得到的 LSiR 导电复合材料综合性能较好，各项性能均基本达到国外产品水准，但甲苯毒性过大，而正辛烷则毒性较低，因此最终认为正辛烷是 4 种有机溶剂中制备导电复合材料最为合适的稀释剂，而其他与正辛烷具有相当的饱和蒸气压且毒性小的有机溶剂也可作为稀释剂使用。当然，也可以采用多种有机溶剂混合使用作为稀释剂。

综合产品各方面性能的需求，作为稀释剂使用的有机溶剂应按照以下标准进行选择：(1)环境友好，毒性越小越好。(2)能溶解硅橡胶基体。(3)不与体系中的其他组分反应，且不影响硫化反应。(4)挥发性适中。挥发性差，难以从体系中脱离，会大量残留在体系中，从而在一定程度上影响材料的某些性能；挥发性太好，则混炼胶的粘度难以长时间保持在较低水平，从产品保质期角度考虑，稀释剂不能挥发过快。

3 结论

(1)导电填料 NCG 用量的逾渗值为 100～

150份,其用量达到200份后形成完善的导电填料网络。

(2)以甲基硅油作为增塑剂可在一定程度上提高产品的流动速率,但同时导致复合材料的物理性能和导电性能显著下降。

(3)以挥发性有机溶剂作为稀释剂,可在不影响复合材料物理性能和导电性能的前提下有效提高产品的流动速率。稀释剂的选择标准为毒性小、能溶解基体、不参加反应、具有合适的饱和蒸气压。正辛烷毒性小且饱和蒸气压适中,以正辛烷作为稀释剂制备的液体硅橡胶导电复合材料性能较好,可达国外同类产品水平。

参考文献:

- [1] 尚明昆,梁丹丹.浅谈电磁辐射与环境污染[J].思茅师范高等专科学校学报,2009,25(6):22-23.
- [2] 王作龄.导电橡胶制品[J].制品与工艺,2000,3(4):13-17.
- [3] 刘丽萍,钱黄海,刘国林,等.高温硫化加成硅橡胶进展[J].

材料工程,2010,8:92-96.

- [4] 王春华.液体硅橡胶[J].特种橡胶制品,2005,26(1):55-58.
- [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] Don L, Michael L. Electrically Conductive Silicone Compositions[P]. USA:USP 6 017 587,2000-01-25.
- [7] Ryoto S, Kazumin N. Electrically Conductive Silicone Rubber Composition[P]. USA:USP 7 537 712B2,2009-05-26.
- [8] Syuuchi A, Tsutomu N. Electrically Conductive Liquid Silicone Rubber Composition[P]. USA:USP 6 469 090B2,2002-10-22.
- [9] Osamu M, Kazumi N. Addition Reaction-curing Electrically Conductive Silicone Composition and Method for the Preparation Thereof[P]. USA:USP 5 932 145,1999-08-03.
- [10] Sujatha N, Michael L. Electrically Conductive Silicones and Method of Manufacture Thereof [P]. USA:USP 6 902 688B2,2005-01-07.
- [11] Hideki K, Mitsuo H. Electrically Conductive Silicone Rubber Compositions[P]. USA:USP 4 500 447,1985-02-19.

收稿日期:2014-05-07

Improvement on Flowability of Formed-in-Place Conductive LSR Composite

ZOU Rui, TIAN Ming, ZHANG Li-qun, ZOU Hua

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The percolation behavior of conductive filler nickel coated graphite (NCG) in liquid silicone rubber (LSiR) conductive composites for formed in place application was investigated, and the methods of improving the flowability of the LSiR composite without affecting its conductive properties and physical properties were investigated. The results indicated that, the conductive percolation value of NCG was 100~150 phr, and a complete conductive filler network began to form in the composites when the addition level of NCG reached 200 phr. The flow rate of the LSiR conductive composites increased to some extent when methyl silicone oil was used as plasticizer, while the conductive and physical properties of the composites were damaged seriously. In contrast, the flow rate of the composites increased effectively without damage to conductive property and physical properties of the composites when volatile organic solvents were used as diluent.

Key words: liquid silicone rubber; forming in place; conductive composite; flow rate; volatile organic solvent

欢迎订阅 2015 年《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志