

# 新型定向导电橡胶的制备与性能研究

董春雨 王月祥\* 张贵恩

(中国电子科技集团公司第三十三研究所,太原 030006)

**摘 要** 通过对金属丝进行定向排布并采用浇注成型工艺制备了具有定向导电功能的橡胶基复合材料。通过扫描电镜对材料的微观结构进行表征,并测试了材料的密度、硬度、拉伸性能、导电性能和电磁屏蔽性能。结果表明:所制备的定向导电橡胶在平行金属丝排布方向的体积电阻率为  $0.07\Omega\cdot\text{cm}$ ,在多频段的电磁屏蔽效能  $\geq 80\text{dB}$ ,同时其拉伸性能、密度与传统填充型导电橡胶相比具有一定优越性,可作为定向导电衬垫应用于一维电磁屏蔽场合。

**关键词** 定向金属丝,浇注成型,导电橡胶,电磁屏蔽

## Preparation and property of novel directional conductive rubber

Dong Chunyu Wang Yuexiang Zhang Guien

(No.33 Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan 030006)

**Abstract** The rubber-based composite with directional conductive function was prepared by the orientation of the wires and cast molding. The microstructure of the material was characterized by SEM, and the density, hardness, tensile properties, electrical conductivity and electromagnetic shielding effectiveness were tested. The results showed that the volume resistivity of rubber paralleled to wire was  $0.07\Omega\cdot\text{cm}$ , and the electromagnetic shielding effectiveness was  $\geq 80\text{dB}$  within multiple frequency bands, and its tensile properties and density possessed certain advantages compared with the traditional filled conductive rubber. The novel rubber composite can be used as a directional conductive gasket for one-dimensional electromagnetic shielding.

**Key words** oriented wire, cast molding, conductive rubber, electromagnetic shielding

传统导电橡胶产品由橡胶基体材料和导电填料(包括金属银粉、炭黑、镀银铝粉、镀镍石墨粉等)及其他助剂复合而成<sup>[1-5]</sup>。其中金属系填料填充型导电橡胶由于电性能优良(体积电阻率可达  $10^{-2} \sim 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ )而在电子通讯、航空航天等高端领域得到广泛应用<sup>[6-7]</sup>。然而对于该类型导电橡胶,其中的金属系填料在空气或高温环境中易发生氧化反应,使导电橡胶的电性能随使用时间的延长而降低。同时由导电微粒相互搭接形成的导电网络存在不连续点,使其导电性难以达到金属级别。且其各向同性的导电性能难以满足单向导电需求场合的应用。另外,由于大量导电填料的加入(导电填料的质量含量通常在  $60\% \sim 90\%$  之间),使填充型导电橡胶存在强度低、密度大、硬度高和成本高等缺点<sup>[8-10]</sup>。鉴于此,本研究设计并制备了一种新型定向金属丝填充的导电橡胶。通过定向排布金属丝并对其进行改性处理,再将其与液体硅橡胶复合硫化成型制备导电硅橡胶,所得制品具有各向异性的导电性能、较高的

物理力学性能和较低的密度,平行于金属丝排布方向具有优异的电磁屏蔽性能,在单向导电需求领域具有巨大的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

双组分液体硅橡胶(CX-635A、CX635B),广州辰矽新材料科技有限公司;金属丝(Monel 400 蒙乃尔丝,丝径  $0.1\text{mm}$ ),东莞市兰宇钢铁有限公司;双组分硅胶处理剂(CL-T100),深圳市康利邦科技有限公司。

喷枪(PQ-2 型),河东区鲁平气动工具批发商行;烘箱(TH-06-300B 型),赛普斯天宇实验设备责任有限公司;真空分散机(DISPERMAT VE10 型),翁开尔有限公司;注胶机(XYD-ZK350H 型),深圳市欣音达科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM, SU8010 型),日本电子株式会社;橡胶密度计(MH-300A 型),厦门雄发仪器仪表有限公司;橡胶硬度计

作者简介:董春雨(1991-),男,硕士,工程师,从事新型电磁防护导电橡胶复合材料的研究。

联系人:王月祥。

(LX-A 型),沧州市欧谱检测仪器有限公司;电子万能试验机(UTM5305 型),深圳三思纵横科技股份有限公司;宽带电阻电压表(HG1942A 型),天津市中环集众科技有限公司。

### 1.2 定向导电橡胶的制备

将双组分硅胶处理剂按照 1:1 混合均匀,并将其装入喷枪中。采用排丝机将金属丝固定于工装(工装为  $300\text{mm} \times 400\text{mm} \times 0.8\text{mm}$  的金属框),金属丝间距  $0.8\text{mm}$ ,并用处理剂对其进行喷涂改性处理,喷涂压力  $0.2\text{MPa}$ ,喷涂时间  $30\text{s}$ ;喷涂完成后将

金属丝工装置于  $135^\circ\text{C}$  烘箱中烘干  $20\text{min}$ 。再将工装叠合放于浇注模具中,叠合厚度为  $30\text{cm}$ ;按照比例分别称取 A、B 组分硅橡胶,将 A、B 组分胶料分别投入浇注专用桶中待用;将浇注机与模具有效连接后;开启浇注机,使 A、B 组分硅橡胶在螺纹型进料管中混合均匀并将胶料浇注于模具中,浇注时间  $30\text{min}$ ;浇注完毕后将硅橡胶在室温下硫化成型  $48\text{h}$ 。硫化完成后将复合橡胶材料取出;将复合材料置于裁切机,按要求进行切割。新型定向导电橡胶的制备流程图见图 1。

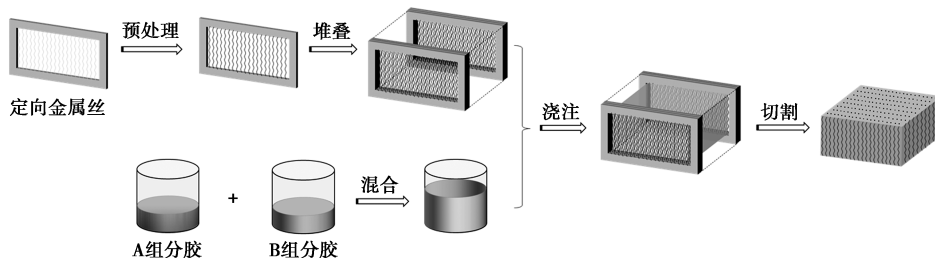


图 1 定向导电橡胶制备示意图

### 1.3 定向导电橡胶的表征及性能检测

采用 SEM 观察样品断面的微观形态,横截面制样采用拉断形式,测试前对样品表面进行喷金处理;采用橡胶密度计测试产品的密度;依据 GB/T 531.1—2008,采用橡胶硬度计测量样品的硬度,样品尺寸为  $60\text{mm} \times 60\text{mm} \times 6\text{mm}$ ;依据 GB/T 528—2009 测试哑铃 II 型标样的拉伸强度和扯断伸长率;依据 SJ 20673A—2016 测试样品的电阻,样品为  $\Phi 14.5\text{mm}$ ,厚度  $2.5\text{mm}$  的圆片,并依据式(1)计算样品的体积电阻率。

$$\rho = \frac{R \cdot s}{l} \quad (1)$$

式中, $\rho$  为体积电阻率,  $\Omega \cdot \text{cm}$ ;  $R$  为电阻,  $\Omega$ ;  $s$  为测试样品的横截面积,  $\text{cm}^2$ ;  $l$  为测试样品的厚度,  $\text{cm}$ 。

依据 GB/T 12190—2009 进行屏蔽效能测试。裁取 4 个尺寸为  $(150 \pm 2)\text{mm} \times (15 \pm 1)\text{mm} \times (2 \pm 0.2)\text{mm}$  的长条试样,将 4 个试样拼成正方形,拐角

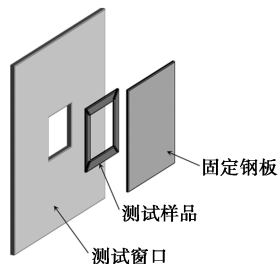


图 2 屏蔽效能测试安装示意图

部位用导电胶粘接,再用螺钉将正方形试样同钢板紧固于测试窗口上,安装示意图见图 2。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌表征

图 3 为新型定向导电橡胶的形貌表征图片。由图 3(a)—(b)可知,材料表面的凸点均为金属丝的切割断点,反映了金属丝在橡胶基体中的定向排列结构,同时切割过后的样品表面平整,金属丝在橡胶基体中均匀分布。由图 3(c)可知,金属丝断面较平整,在切割过程中未发生金属丝与橡胶基体的脱离现象。由图 3(d)可知,金属丝在橡胶基体中呈波浪

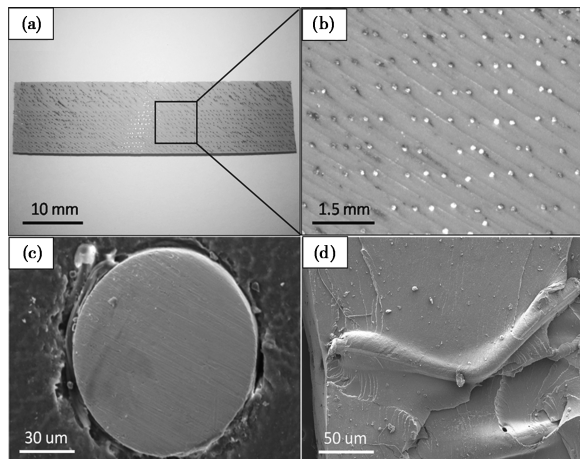


图 3 定向导电橡胶形貌表征图

[(a)—(b)横切面数码图片;(c)横切面 SEM 图;  
(d)拉断面 SEM 图]

形定向排列,实现了橡胶复合材料的定向导电功能,且金属丝的波浪形结构有利于其与橡胶基体之间结合力的提高,同时可以看出金属丝表面有橡胶层粘附,表明了金属丝与橡胶基体之间良好的结合性。

## 2.2 密度

采用橡胶密度计测得材料的密度为  $1.18 \text{ g/cm}^3$ 。在传统填充型导电橡胶材料中,由于大量导电功能填料的加入,使得材料密度较高。例如美国固美丽公司生产的铝镀银导电橡胶产品密度为  $2.00 \pm 0.25 \text{ g/cm}^3$ 。与传统填充型导电橡胶材料相比,新型定向导电橡胶的密度大幅降低,主要原因为在该材料中,只需向橡胶中植入较低含量的定向金属丝便可实现材料金属级别的定向导电功能,因此该新型材料可作为轻质导电橡胶衬垫材料应用。

## 2.3 硬度

硫化橡胶硬度直接反映了橡胶分子的交联程度,且与材料的拉伸强度等力学性能有一定的相关性。硬度越大,表明橡胶分子的交联程度越大,材料强度越高。测定材料的邵氏 A 硬度为 51。与纯硅橡胶的硬度(邵氏 A 硬度 34)相比,新型定向导电橡胶的硬度产生较大提高,主要原因为定向金属丝作为硬质材料与橡胶基体良好结合,当硬度计压针压入产品时,压应力通过金属丝与橡胶之间的剪切力传递至金属丝上,从而对橡胶基体起到支撑作用,提高产品硬度,其作用示意图见图 4。

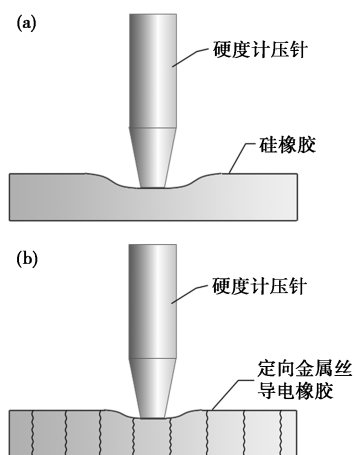


图 4 定向金属丝对产品硬度的影响示意图  
[(a)纯硅橡胶;(b)定向导电橡胶]

## 2.4 拉伸性能

测试了材料垂直于定向金属丝排列方向的拉伸性能,测得拉伸强度为  $3.4 \text{ MPa}$ ,扯断伸长率为  $316\%$ 。与橡胶基体材料(拉伸强度  $8.8 \text{ MPa}$ ,扯断伸长率  $551\%$ )相比,新型定向导电橡胶的拉伸性能

降低。观察拉伸断面发现,试样均在金属丝部位断裂,分析原因为,在拉伸过程中,刚性金属丝与柔性橡胶的相界面处产生应力集中现象,致使这些部位成为材料破坏的薄弱环节,从而降低了材料的拉伸性能。而与传统填充型导电橡胶相比,由于金属丝含量相对较少,新型定向导电橡胶的拉伸性能表现出明显的优势。

## 2.5 导电性能

良好的导电性是实现复合橡胶材料电磁屏蔽功能的关键。一般情况下,材料的体积电阻率越小,电导率越高,反射能力越强<sup>[11]</sup>。在平行于定向金属丝方向上,测得材料电阻为  $11 \text{ m}\Omega$ ,测试试样为  $\Phi 14.5 \text{ mm}$ ,厚度  $2.5 \text{ mm}$  的圆片,依据式(1)计算得到材料的电阻率为  $7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ,表现出良好的导电性。与传统填充型导电橡胶相比,新型定向导电橡胶中所含金属丝的连续性实现了电流在金属丝方向上的直接传导,避免了粒子型导电填料相互搭接形成导电通路时所产生的接触电阻的影响,从而使材料电阻与金属丝相当。新型定向导电橡胶与传统填充型导电橡胶的等效电路图见图 5。

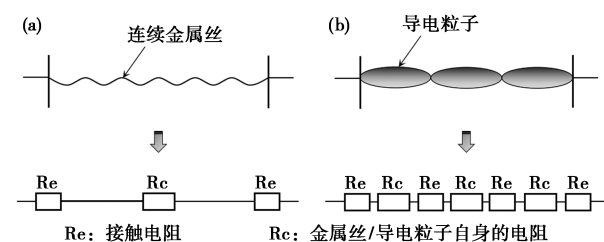


图 5 定向导电橡胶(a)和填充型导电橡胶(b)的导电机理模型图

## 2.6 电磁屏蔽性能

采用屏蔽室法测试了材料的电磁屏蔽性能,测试结果见表 1。由表 1 可知,新型定向导电橡胶在多频段范围内具有优异的电磁屏蔽效能。其中当电磁波频率为  $100 \text{ kHz}$  时,材料的屏蔽效能高达  $115 \text{ dB}$ ,远高于一般填充型导电橡胶在该频段的屏蔽值。分析原因为定向的蒙乃尔丝具有较高的磁导率,可利用其低磁阻通路有效分流干扰磁场,阻止内部磁场向外扩散,从而实现新型定向导电橡胶对低频段电磁波的高效屏蔽。

表 1 定向导电橡胶电磁屏蔽性能测试结果

| 频率/MHz  | 0.1 | 10.0 | 1000.0 | 10000.0 |
|---------|-----|------|--------|---------|
| 屏蔽效能/dB | 115 | 91   | 112    | 80      |

将新型定向导电橡胶的电性能、力学性能与相

关文献中的研究结果进行对比,结果见图6。由图可知,与传统填充型导电橡胶相比,新型定向导电橡胶具有较优且均衡的综合性能,电导率为  $7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ,表现出金属级导电性,同时力学性能优势明显。56%(体积分数)镀银镍玻珠/硅橡胶虽然具有最优的导电性,但由于导电填料加入过多,导致导电橡胶的拉伸强度和扯断伸长率大幅降低,同时硬度急剧增大。100份镀镍碳纤/硅橡胶具有较优的导电性及拉伸强度,但扯断伸长率降幅明显,表现出较差的柔韧性。50份乙炔炭黑/硅橡胶虽具有均衡的力学性能,但由于导电填料较低的固有电导率,使导电橡胶的电性能难以达到金属级别。在其他填充型导电橡胶中,材料的电性能因导电填料种类及含量的不同而存在差异,但由于大量导电填料的加入,使材料的力学性能产生不同程度的降低。

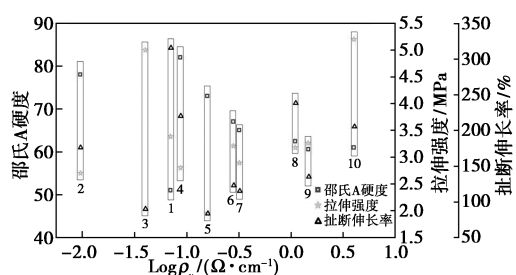


图6 新型定向导电橡胶与传统填充型导电橡胶的综合性能对比图

(1:本工作;2:56vol%镀银镍玻珠/硅橡胶<sup>[12]</sup>;3:100份镀镍碳纤/硅橡胶<sup>[13]</sup>;4:75%镍/硅橡胶<sup>[14]</sup>;5:200份镀银玻珠/硅橡胶<sup>[15]</sup>;6:50vol%镀镍石墨/硅橡胶<sup>[16]</sup>;7:50vol%镀银玻珠/硅橡胶<sup>[16]</sup>;8:40vol%镀银镍玻珠/硅橡胶<sup>[12]</sup>;9:200份镀银铝粉/硅橡胶<sup>[17]</sup>;10:50份乙炔炭黑/硅橡胶<sup>[18]</sup>)

### 3 结语

将液体硅橡胶浇注于定向金属丝的定型模腔中,通过硫化成型制备了新型定向导电橡胶复合材料。与传统填充型导电橡胶相比,只需向橡胶中植入较低含量的定向金属丝便可实现橡胶复合材料金属级别的定向导电功能。在平行与金属丝方向上,材料的体积电阻率为  $7 \times 10^{-2} / \Omega \cdot \text{cm}$ ,且在多频段具有优异的电磁屏蔽性能,尤以低频段为优,高达115dB。物理性能测试结果表明,材料的密度为  $1.18 \text{g/cm}^3$ ,邵氏A硬度为51,拉伸强度为3.4MPa,扯断伸长率为316%,具有均衡的综合性能及一定

的优越性。可作为定向导电橡胶衬垫应用于航空航天、电子通讯等需要定向电磁防护的领域。

### 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] 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):58-65.
- [3] 苑博.电磁屏蔽用导电橡胶的制备及性能评价[D].北京:北京工业大学,2013.
- [4] 丁雪娇.高导电橡胶的制备及其性能研究[D].南京:南京航空航天大学,2015.
- [5] 柳学义,陈闯,杨艳宇.炭黑填充型硅橡胶复合材料的制备及其性能研究[J].绝缘材料,2012,45(1):15-18.
- [6] 陈天立.电磁屏蔽复合材料的制备及性能研究[D].广州:广东工业大学,2009.
- [7] Zou H, Zhang L, Tian M, et al. Study on the structure and properties of conductive silicone rubber filled with nickel-coated graphite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(5): 2710-2717.
- [8] 赵宜武.EPDM基导电橡胶复合材料的制备及性能研究[D].北京:北京化工大学,2014.
- [9] 王一龙,官建国,章桥新,等.复合导电橡胶的制备及性能[J].武汉理工大学学报,2008,30(10):1-4.
- [10] 赵丽琼.炭黑填充型导电硅橡胶导电特性研究[D].昆明:昆明理工大学,2012.
- [11] 孔祥依.短碳纤维表面化学镀镍及其复合材料屏蔽性能研究[D].太原:太原科技大学,2011.
- [12] 李昌林,马瑞廷,姚俊.导电玻璃微珠填充电磁屏蔽硅橡胶的研究[J].沈阳理工大学学报,2017,36(2):68-73.
- [13] 颜莎妮,邹华,张立群,等.镀镍填料/甲基乙烯基硅橡胶导电复合材料的制备与性能研究[J].橡胶工业,2012,59(11):645-649.
- [14] 雷海军,宫文峰,武晶,等.金属填料对高导电硅橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2005,52(11):667-669.
- [15] 陈闯.导电橡胶复合材料的制备与性能研究[D].太原:中北大学,2012.
- [16] 王帮武,刘小艳,朱巍,等.高导电硅橡胶材料的性能[J].宇航材料工艺,2017(1):47-51.
- [17] 刘小艳,王帮武,朱巍,等.镀银铝粉/导电硅橡胶复合材料的制备与性能[J].弹性体,2017,27(1):36-41.
- [18] 焦冬生,任宗文,刘君,等.乙炔炭黑填充导电硅橡胶的研究[J].材料工程,2007(10):11-13.

收稿日期:2018-12-07