



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103160128 A

(43) 申请公布日 2013.06.19

(21) 申请号 201310123737.8

C08K 7/00 (2006.01)

(22) 申请日 2013.04.10

C08K 3/04 (2006.01)

B29C 35/02 (2006.01)

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15 号

(72) 发明人 田明 纪连杰 张立群 邹华
宁南英 冯予星

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

代理人 张慧

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

C08L 83/07 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

C08K 13/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶材料及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶材料及制备方法,属于导电硅橡胶材料技术领域。该橡胶是在有机硅橡胶基体内填加具有不同形状系数的导电填料,保证在低用量的导电填料下形成网络通路制备而成。其组成包括:硅橡胶 100 质量份,硫化剂 1~15 质量份,助硫化剂 0 或 1~8 质量份,炭黑 5~15 质量份,碳纳米管 0.5~5 质量份。本发明材料在保证较低的压缩永久变形和硬度下赋予了材料较高的导电性。并且制备工艺简单、成本较低。通过对材料的电学和力学性能测试,保证了该导电硅橡胶具有如下性能:邵 A 硬度 ≤ 50 , 25% 恒定压缩永久变形 $\leq 10\%$ ($100^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$), 瞬时回弹性能 $\geq 60\%$, 体积电阻率 $\leq 50 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

1. 一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶,其特征在于,该导电硅橡胶是在硅橡胶基体内填加两种具有不同形状系数的碳系纳米导电填料制备而成的,其组成包括:硅橡胶 100 质量份,硫化剂 1 ~ 15 质量份,助硫化剂 0 或 1 ~ 8 质量份,炭黑 5 ~ 15 质量份,碳纳米管 0.5 ~ 5 质量份。

2. 按照权利要求 1 的一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶,其特征在于,所述的炭黑为颗粒状并且含有树枝状支链结构,比表面积 $1400 \sim 1500\text{m}^2/\text{g}$,吸油值为 $480 \sim 510\text{ml}/100\text{g}$ 。

3. 按照权利要求 1 的一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶,其特征在于,所述的碳纳米管为长度为 $50 \sim 100\mu\text{m}$,管径 $6 \sim 8\text{nm}$ 。

4. 按照权利要求 1 的一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶,其特征在于,所述的硅橡胶可以是高温硫化型硅橡胶或加成型室温硫化硅橡胶。

5. 按照权利要求 4 的一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶,其特征在于,高温硫化型硅橡胶可以是甲基乙烯基硅橡胶、甲基苯基乙烯基硅橡胶和二甲基硅橡胶中的一种。

6. 按照权利要求 1 的一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶,其特征在于,当硅橡胶采用高温硫化型硅橡胶时,硫化剂为:2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷,助硫化剂为三烯丙基异三聚氰酸酯;硅橡胶采用加成型室温硫化硅橡胶时,硫化剂为含 A、B 两种组分的双组份铂金硫化剂,并且不需要添加助硫化剂。

7. 按照权利要求 6 的一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶,其特征在于,双组份铂金硫化剂,其中 A 组分含有有机硅聚合物,B 组分含有氯铂酸络合物。

8. 权利要求 1 的一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶的制备方法,其特征在于,在生胶基体中加入炭黑,以提高体系的粘度,之后加入阵列碳纳米管,从而使阵列碳纳米管在高剪切力下达到均匀分散,然后依次加入助硫化剂、硫化剂,硫化使混炼胶在低填料填充量下形成网络通路。

9. 按照权利要求 8 的方法,其特征在于,采用高温硫化型硅橡胶时,将导电填料与基体混炼均匀后,依次加入助硫化剂和硫化剂,所得混炼胶经停放、返炼,然后放到模具中经一段硫化成型,硫化温度 $160^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$,硫化时间为 $10 \sim 20\text{min}$,然后进行二段硫化,硫化温度 200°C ,时间 $2 \sim 3\text{h}$ 。

10. 按照权利要求 8 的方法,其特征在于,采用加成型室温硫化硅橡胶时,将硅橡胶与导电填料、硫化剂搅拌均匀,在 $30^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ 经 $5\text{min} \sim 12\text{h}$ 硫化。

一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于导电硅橡胶材料技术领域,具体地说涉及一种具有极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 导电橡胶的主要作用是密封和防电磁泄漏,因此良好的导电性,以及较低的硬度和压变是导电橡胶复合材料所必备的性能。硅橡胶具有优异的耐热老化性和耐候性,并且分子链柔性很大,链间相互作用力弱,使其硫化后具有很大的柔性和弹性。这些独特的性能使得硅橡胶在制备导电橡胶领域得到了广泛的应用。目前,我国对导电橡胶的研究较其他发达国家还处于初级阶段,很难制备出综合性能优异的导电硅橡胶。

[0003] 对导电硅橡胶的研究基本是在硅橡胶生胶基体中添加导电剂来满足导电性能的要求。所用导电剂如:炭黑、石墨、银、铜、镍之类的金属等。单一的填料填充往往会因为填充量过大,导致基体材料力学性能损失也过大,特别是弹性,引起密封效果大大降低,防电磁泄漏性能下降,使获得的极高导电性优势削弱,并且成本也随之增大。但是填充量较低又很难使得填料在基体中形成导电通路。张继阳等在[特种橡胶制品,2007,28(1):19-23]研究了镀银玻璃微珠填充硅橡胶的电学和力学性能,虽然在高填料填充量下可以达到很好的导电性,但此时硬度和压缩永久变形都过大,并且低填充量下导电通路并未形成,混炼胶导电性较差。采用两种具有不同形状系数的导电填料协同填充硅橡胶可以降低填料的填充量。田明,颜莎妮等申请公布发明专利 No. CN102604388A 采用改性镀金属纤维和改性镀金属颗粒或石墨烯并用填充硅橡胶,但体系逾渗值较大,要达到很好的导电性,需要增大填料的填充量,这就造成混炼胶硬度和压缩永久变形均偏大,并且填料需改性,使得制备工艺复杂,成本增大。

发明内容

[0004] 本发明目的就在于克服现有技术中的不足之处,从而提供一种硬度较低、弹性较好、并且成本相对较低的导电硅橡胶。

[0005] 本发明主要通过以下技术方案来实现。

[0006] 一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶,其特征在于,该导电硅橡胶是在硅橡胶基体内添加两种具有不同形状系数的碳系纳米导电填料制备而成的,通过纳米填料较高的比表面积,保证在低填料填充量下形成导电网络通路,并维持混炼胶的压缩永久变形在一个极低的范围内。其组成包括:硅橡胶 100 质量份,硫化剂 1 ~ 15 质量份,助硫化剂 0 或 1 ~ 8 质量份,炭黑 5 ~ 15 质量份,碳纳米管 0.5 ~ 5 质量份。

[0007] 所述的炭黑为颗粒状并且含有树枝状支链结构,比表面积 1400 ~ 1500m²/g,吸油值为 480 ~ 510ml/100g。

[0008] 所述的碳纳米管为长度为 50 ~ 100 μm,管径 6 ~ 8nm,但加入的原始形式为阵列碳纳米管,此类碳纳米管在基体中具有良好的分散性能,保证在低添加量下使混炼胶具有

优异的导电性能。

[0009] 所述的硅橡胶可以是高温硫化型硅橡胶或加成型室温硫化硅橡胶,其中高温硫化型硅橡胶可以是甲基乙基硅橡胶、甲基苯基乙基硅橡胶和二甲基硅橡胶中的一种。

[0010] 当硅橡胶采用高温硫化型硅橡胶(即热硫化型硅橡胶)时,硫化剂为 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷;硅橡胶采用加成型室温硫化硅橡胶时,硫化剂为含 A、B 两种组分的双组份铂金硫化剂,优选其中 A 组分含有有机硅聚合物,B 组分含有氯铂酸络合物。并且不需要添加助硫化剂。

[0011] 当硅橡胶为高温硫化型硅橡胶时,助硫化剂为三烯丙基异三聚氰酸酯。当硅橡胶为加成型室温硫化硅橡胶时,不需要添加助硫化剂。

[0012] 一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶的制备方法,其特征在于,在生胶基体中先加入炭黑,以提高体系的粘度,之后加入阵列碳纳米管,从而使阵列碳纳米管在高剪切力下达到均匀分散,然后依次加入助硫化剂、硫化剂,硫化使混炼胶在低填料填充量下形成网络通路。

[0013] 加入助硫化剂、硫化剂的混炼胶经停放、返炼,然后放到模具中经一次硫化成型。

[0014] 采用高温硫化型硅橡胶(即热硫化型硅橡胶)时,将导电填料与基体混炼均匀后,依次加入助硫化剂和硫化剂,所得混炼胶经停放、返炼,然后放到模具中经一段硫化成型,硫化温度 $160^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$,硫化时间为 $10 \sim 20\text{min}$,然后进行二段硫化,硫化温度 200°C ,时间 $2 \sim 3\text{h}$ 。

[0015] 采用加成型室温硫化硅橡胶时,将硅橡胶与导电填料、硫化剂搅拌均匀,在 $30^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 经 $5\text{min} \sim 12\text{h}$ 硫化。

[0016] 与现有技术相比,本发明采用两种具有不同形貌和性质的导电填料填充硅橡胶基体,增大了填料的形状因数。并且由于硅橡胶具有较低的粘度,通过先加入炭黑提高体系的粘度,从而使阵列碳纳米管在高剪切力下达到均匀分散,保证了混炼胶在低填料填充量下形成更多的导电通路网络进而降低填料的填充量。使得制备的混炼胶具有极低的压缩永久变形,良好的回弹性以及较低的硬度,并且具有优异的导电性能。并且制备工艺简单、成本较低。

[0017] 本发明按 GB/T2439-2001 测体积电阻并计算体积电阻率;按 GN/T7759-1996 进行压缩永久变形测试;按 GB/T23651-2009 进行邵 A 硬度测量;按 GB/T1681-2009 进行回弹性测试。

[0018] 通过对材料的电学和力学性能测试,保证了该导电硅橡胶具有如下性能:邵 A 硬度 ≤ 50 , 25% 恒定压缩永久变形 $\leq 10\%$ ($100^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$), 瞬时回弹性能 $\geq 60\%$, 体积电阻率 $\leq 50 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

具体实施方式

[0019] 下面结合实施例进一步说明本发明,但本发明并不限于以下实施例。

[0020] 实施例 1:

[0021] 一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶材料,其原料组分及质量份数为:

[0022] 甲基乙基硅橡胶 100g

[0023] 炭黑 6g

[0024] 碳纳米管 0.5g

[0025] 助硫化剂 TAIC 2g

[0026] 硫化剂双-2,5 3g

[0027] 复合材料制备方法：在双辊开炼机上依次加入甲基乙烯基硅橡胶、炭黑混炼 10min，然后依次加入阵列碳纳米管、助硫化剂、硫化剂再混炼 5min。用 25t 平板硫化机进行一段硫化，硫化温度 170℃，硫化压力 10MPa，硫化时间 10min。然后在电热鼓风干燥箱中进行二段硫化。硫化温度 200℃，硫化时间 2h。测试结果为：邵 A 硬度 42，25% 恒定压缩永久变形 6% (100℃ × 24h)，瞬时回弹性能 66%，体积电阻率 24.8 Ω · cm。

[0028] 实施例 2：

[0029] 一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶材料，其原料组分及质量份数为：

[0030] 甲基乙烯基硅橡胶 100g

[0031] 炭黑 8g

[0032] 碳纳米管 2g

[0033] 助硫化剂 TAIC 3g

[0034] 硫化剂双-2,5 5g

[0035] 按实施例 2 制备方法进行混炼、测试。测试结果为：邵 A 硬度 47，25% 恒定压缩永久变形 7% (100℃ × 24h)，瞬时回弹性能 69%，体积电阻率 4.3 Ω · cm。

[0036] 实施例 3：

[0037] 一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶材料，其原料组分及质量份数为：

[0038] 甲基乙烯基硅橡胶 100g

[0039] 炭黑 10g

[0040] 碳纳米管 1.5g

[0041] 助硫化剂 TAIC 4g

[0042] 硫化剂双-2,5 6g

[0043] 按实施例 2 制备方法进行混炼、测试。测试结果为：邵 A 硬度 50，25% 恒定压缩永久变形 9% (100℃ × 24h)，瞬时回弹性能 62%，体积电阻率 2.9 Ω · cm。

[0044] 实施例 4：

[0045] 一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶材料，其原料组分及质量份数为：

[0046] 加成型室温硫化硅橡胶 100g

[0047] 炭黑 5g

[0048] 碳纳米管 5g

[0049] 铂金硫化剂(日本信越公司 C-19) 组分 A 0.7g，组分 B 1.6g

[0050] 复合材料制备方法：先在硅橡胶中加入炭黑搅拌至均匀，然后依次加入碳纳米管、铂金硫化剂组分 B、组分 A 再混炼 5min。用 25t 平板硫化机进行硫化，硫化温度 120℃，硫化压力 10MPa，硫化时间 10min。测试结果为：邵 A 硬度 39，25% 恒定压缩永久变形 4% (100℃ × 24h)，回弹性能 74%，体积电阻率 1.8 Ω · cm。

[0051] 实施例 5：

[0052] 一种极低压缩变形低硬度的导电硅橡胶材料，其原料组分及质量份数为：

[0053] 双组份缩合型硅橡胶 100g

[0054] 炭黑 15g

[0055] 碳纳米管 0.5g

[0056] 铂金硫化剂 组分 A 1.0g, 组分 B 2.0g

[0057] 按实施例 4 制备方法进行混炼、测试。测试结果为 :邵 A 硬度 45, 25% 恒定压缩永久变形 6 (100℃ × 24h), 瞬时回弹性能 70%, 体积电阻率 $2.7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0058] 压缩永久变形 6%

[0059] 对比例 1 :

[0060] 变换导电填料添加顺序, 先填加碳纳米管, 再加入炭黑。按上述实施例 2 同样制得混炼胶。测试结果为 :邵 A 硬度 49, 25% 恒定压缩永久变形 9% (100℃ × 24h), 瞬时回弹性能 62%, 体积电阻率 $212.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0061] 对比例 2 :

[0062] 变换导电填料添加顺序, 先填加碳纳米管, 再加入炭黑。按上述实施例 4 同样制得混炼胶。测试结果为 :邵 A 硬度 43, 25% 恒定压缩永久变形 6% (100℃ × 24h), 回弹性能 70%, 体积电阻率 $99.6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。