

二次渗滤现象对镍基导电硅橡胶屏蔽性能的影响^{*}

李 鹏 刘顺华[†] 陈光昀

(大连理工大学材料科学与工程系,大连 116023)

(2004 年 9 月 10 日收到,2004 年 12 月 9 日收到修改稿)

通过对镍粉填充 RTV 硅橡胶的电阻率的测量确定了镍基导电硅橡胶的渗滤值点.在此基础上添加不同含量的炭黑,发现了有别于单一导电填料填充两相体系的渗滤值规律,即二次渗滤现象.根据导电机理模型推测了二次渗滤现象产生的原因,并对实验结果进行了拟合.同时针对高导电硅橡胶的屏蔽性能,发现可用 Schelkunoff 理论较好地描述其屏蔽效果.结合二次渗滤现象,分析了其对屏蔽性能的影响.

关键词:镍粉,渗滤阈值,二次渗滤现象,导电机理

PACC:7280T,8000,8120T

1. 引 言

渗滤是一种广泛存在的物理现象,人们对各种渗滤现象进行了大量研究.液体可以借扩散及渗滤过程穿过无序的介质,烟在房间内的扩散为渗滤,水被吸进黏土内为渗滤,涂料、印染工艺过程都伴随着一定的渗滤过程.除此之外,要数导电粒子填充聚合物的渗滤行为被研究得最多了^[1-4].在聚合物基体中掺入导电的炭黑粒子可以制成复合型导电高分子材料,该复合物的电导率在一定炭黑(CB)浓度范围内的变化是不连续的;当炭黑浓度达到一定值时电导率会发生突变,表明此时炭黑粒子在聚合物基体中的分散状态发生了突变^[5],即炭黑粒子在聚合物基体中形成了连续的导电链——导电渗滤网络.此时炭黑粒子的临界体积分数被称为渗滤阈值.一般地,渗滤阈值的大小不仅依赖于炭黑和聚合物基体的类型,而且依赖于炭黑在聚合物基体中的分散状况和聚合物基体的形态^[6-8].此外,不同导电填料在聚合物基体中也会表现出形式各异的渗滤现象.

关于复合型导电高分子材料的导电机理,国内外也曾提出过多种模型^[9-17],并针对导电相含量、温度等因素进行过具体计算,能较好地解释实验结果.但均是以单一导电填料为基础的两相体系,针对两种或两种以上添加物的三相或多相体系,至今尚未

见相关报道.本文在实验的基础上,对镍粉、炭黑共同填充的复合型导电硅橡胶的导电机理及电阻率计算进行了研究,发现了有别于单一导电填料填充两相体系的渗滤值规律,即出现二次渗滤现象.并结合对其屏蔽性能的研究,分析了二次渗滤现象对橡胶屏蔽性能的影响.

2. 实 验

2.1. 原材料选择

选用 GMX331D 型液体硅橡胶作为基胶(黏度 8—12mPa·s),中蓝晨光化工研究所生产;交联剂为正硅酸乙酯,催化剂为二月桂酸二丁基锡,天津大茂化学试剂厂生产;导电填料为 FNi-2 型镍粉(Ni ≥ 99%,粒度 5000 目)及 N234 型中超耐磨炭黑(ISAF),稀释剂为环己烷.

2.2. 样品制备

将导电填料与液体硅橡胶混合,再加入交联剂、催化剂,搅拌至均匀为止,然后装模.待完全硫化后,将样品制成长 100 ± 1mm,宽 20 ± 0.5mm,厚 2 ± 0.1mm 条形样品待测.

本文制备了两组样品.

第一组:导电填料为镍粉,重量百分比(镍粉占

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50371012)和辽宁省科学技术基金(批准号 20032125)资助的课题.

[†] E-mail: Liush@dlut.edu.cn

橡胶基体)分别为 50% ,100% ,150% ,200% ,210% ,220% ,230% ,240% ,250% 和 260% .

第二组 在上述 200% 的导电硅橡胶的基础上添加炭黑 ,其重量百分比(炭黑占橡胶基体)分别为 10% ,20% ,30% ,40% ,50% 和 60% .

2.3. 样品的测量

室温体积电阻率的测定 :电阻率高于 $10^8 \Omega\text{cm}$ 时 ,用 ZC-36 型高阻仪测定 ;电阻率低于 $10^8 \Omega\text{cm}$ 而高于 $10^4 \Omega\text{cm}$ 时 ,用 GMX-8055 型数字万用表测定 ;电阻率低于 $10^4 \Omega\text{cm}$ 时 ,用四探针法直接测定 . 测量均在 25°C 下恒温进行 .

屏蔽性能的测试 :采用美国惠普公司生产的 HP8753D 网络矢量分析仪和远场同轴测试装置共同组成法兰同轴测试系统 ,测试频段为 $3\text{MHz}—1.5\text{GHz}$.

3. 理论分析

3.1. 量子力学的隧道效应

由 Sheng 等人^[9,11,12]的量子涨落隧道效应导电理论 ,我们假设导电粒子间隙的统计平均值为 ω ,则表现出的隧道电流密度 $J(e)$ 与 ω 的关系为

$$J(e) = J_0 \exp[-\pi x \alpha (|e|/e_0 - 1)^2/2] , \quad (1)$$

$$|e| < e_0 ,$$

$J(e)$ 是间隙电压为 e ,间隙当量电导率为 J_0 时的隧道电流密度 ; ω 为间隙宽度 ; $x = (4\pi m V_0/h^2)^2$ (其中 m 为 1 个电子的质量 , h 为普朗克常数 , V_0 为势垒) ; $e_0 = W_0/e\alpha$ (e 为一个电子的电荷) .

3.2. 渗流理论

Sherman 等人^[10]则根据以上计算结果 ,并结合渗流理论的计算公式 ,给出电阻率的计算公式

$$\rho = [2^{1/2} W h^2 l / 3 m^{1/2} \varphi^{1/2} e^2 a_{cl}] \times (1 - ZV/2f) \exp[T_1 / (T + T_0)] \quad (2)$$

$$T_1 = 2 a_{cl} \varphi_0^2 / \pi e^2 W k , \quad (3)$$

$$T_0 = [2^{1/2} a_{cl} h \varphi^{3/2} / \pi^2 e^2 W^2 m^{1/2} k] . \quad (4)$$

将上述表达式中的常数代入 ,电子质量取其有效质量 m^* ,则有

$$\rho = [2.11 + 10^{-3} W l (m^*/m)^{1/2} \varphi^{1/2} a_{cl}] \times (1 - ZV/2f) \exp[T_1 / (T + T_0)] . \quad (5)$$

3.3. 基于隧道效应的导电机理模型

以导电填料填充聚合物的两相体系为基础 ,Sherman 等人^[10]给出了规则填料在基体中的分布模型(如 Ni 等) ,而汤浩等人^[18]则建立了炭黑在分子基体中的分布模型 .

基于以上事实 ,针对我们的实验结果提出了炭黑填充镍基硅橡胶三相体系的导电机理 ,如图 1 所示 .

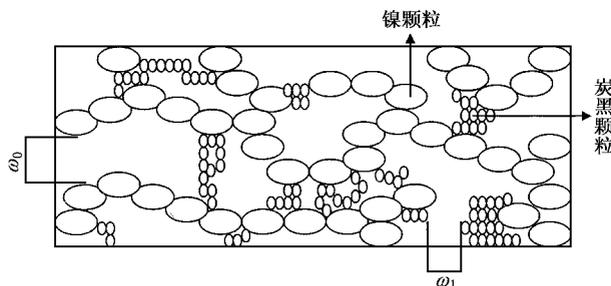


图1 炭黑分布在镍基硅橡胶中的导电机理

对于添加单一导电粒子的两相体系 ,其电阻率的计算公式为

$$\rho = \rho_0 \exp[T_1 / (T + T_0)] . \quad (6)$$

当温度 T 极高时 , $T_1 / (T + T_0)$ 可看作趋近于零 ,基体中的热振动十分剧烈使得导电粒子处于较高的场致发射状态 ,粒子的间隙不再成为束缚量子效应的壁垒 . 因此这时 ρ 可近似看作等同于复合材料中导电粒子自身的电阻率 ,设其为 ρ_{Ni} . 另一方面 ,在室温下 $T_0 \gg T$,于是式(6)可化为

$$\rho = \rho_{Ni} \exp[\pi^2 (2m^* \varphi)^2 W l / h] . \quad (7)$$

从(7)式可以看出复合材料的电阻率取决于基体中所含导电粒子的导电性以及粒子之间的间距 W . 从上述观点出发 ,可以导出两种(或两种以上)导电粒子填充聚合物的多相体系的电阻率计算方法或原则 . 首先见图 2 ,图 2 为炭黑在镍基硅橡胶中的分布模型图 .

由图 2 可以知道在添加炭黑之前镍颗粒均匀分布在橡胶基体中 ,而在加入炭黑后 ,由于炭黑颗粒较镍小 ,因此可近似看作镍颗粒分布在以炭黑为主的基体中 . 这种分布产生了两种变化 : 1) 镍颗粒之间的间隙由于炭黑的添加而变得更为紧密 ,从而使其彼此的连接性得到改善 ; 2) 同时当温度极高时 ,复合材料的电阻率却仍以导电性好的镍颗粒为准 ,这就造成了(7)式的一种微观变化 ,在 ρ_{Ni} 不变的前提下 ,

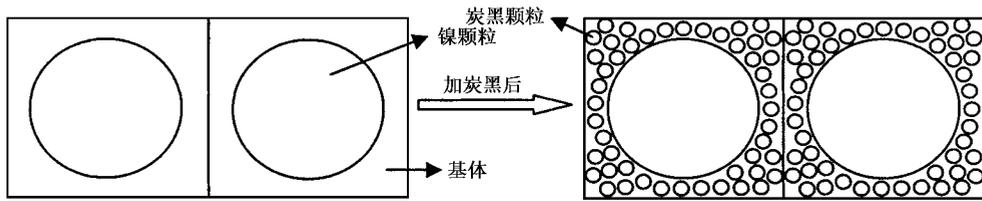


图2 炭黑分布在硅橡胶中的模型图

整体的导电性可以通过颗粒间距 W 的进一步缩小而提高。

而颗粒间距 W 可以由 Polley^[19] 提出的粒子均匀分布模型得出

$$L = [\pi d_A^3 \rho_c / 100 / 6] \sqrt{[(W + d_A)^3 - \pi d_A^3 / 6]} \rho_p, \quad (8)$$

式中 $d_A = 6 / A \rho_c$; L 为填充物配合量 (phr); W 为导电粒子间距 (nm); ρ_c, ρ_p 分别为导电粒子和高聚物密度 (g/ml); A 为导电粒子比表面积 (m^2/g); d_A 为导电粒子直径 (nm). 通过 (7) 和 (8) 式即可对导电橡胶电阻率的实验结果进行拟合.

3.4. 阻值与屏蔽效应的关系

根据 Schelkunoff 理论^[20] 屏蔽效应的总和 S 为:

$$S(\text{dB}) = R + A + B, \quad (9)$$

式中 R 为反射损失 (dB), A 为吸收损失 (dB), B 为屏蔽材料的内部反射 (dB). 当 $A > 10\text{dB}$ 时, B 可以忽略不计. (1) 式就变为

$$S(\text{dB}) = R + A. \quad (10)$$

当屏蔽材料的比磁导率为 μ_r 、比电导率 α_r 、频率为 f (Hz) 以及屏蔽材料厚度为 t (cm) 时, 可以把 R 和 A 改写为

$$R = 168 - 10 \log(\mu_r f / \alpha_r) \text{ (dB)}, \quad (11)$$

$$A = 1.31 t \sqrt{f \cdot \mu_r \cdot \alpha_r} \text{ (dB)}. \quad (12)$$

若比磁导率 μ_r 取为 1, 用电阻率 ρ_B 来代替比电导率 α_r , 频率单位用 MHz, 则

$$S(\text{dB}) = 50 - 10 \log(f \cdot \rho_B) + 1.7 t \sqrt{f / \rho_B}. \quad (13)$$

但当 A 小于 10dB 时需考虑 B 的存在. 此时 B 为

$$B = 20 \log(1 - e^{-2A/8.686}) \approx 20 \log(1 - 10^{-0.1A}). \quad (14)$$

利用 (13) 和 (14) 式可以求出固定频率下屏蔽效应的电阻率依赖关系, 阻值的大小直接决定了屏蔽效果的好坏.

4. 结果与讨论

4.1. 二次渗滤现象的发现

图 3 为填充镍粉及炭黑的渗滤曲线图, 从中可以看出, 电阻率随镍含量的增加而呈现反 S 形. 说明镍基橡胶的导电机理同样符合导电通道学说.

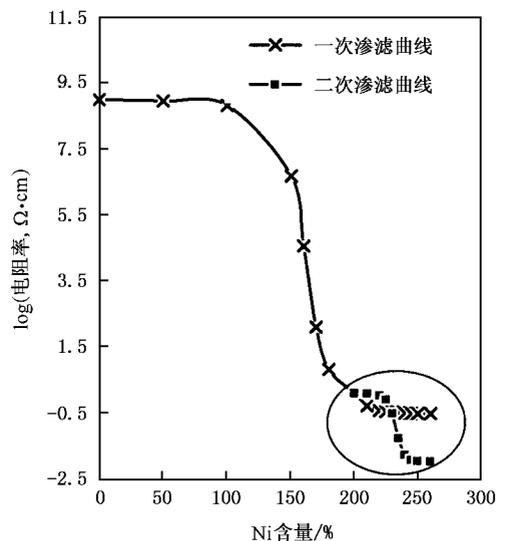


图3 体积电阻率与镍粉及炭黑含量的关系(一次渗滤曲线: 镍填充液体硅橡胶; 二次渗滤曲线: 炭黑填充镍基硅橡胶)

图 4 表明在添加 200 份镍粉的基础上分别再加入镍粉及炭黑, 渗滤曲线会呈现不同的走向. 由图 3 可知, 镍粉的份数在 100 份以下时电阻率变化较小, 超过 100 份时电阻率 ρ 产生突变, 直至镍份添加量到 200 份左右电阻率 ρ 又趋向稳定. 说明可将电阻率突变的下限定为 200 份(称为渗滤值点), 此时导电网络基本形成. 在此基础上继续添加镍粉对导电网络的进一步完善没有帮助. 而添加炭黑则由于 N234 型炭黑自身的高结构、低密度特点, 促进了导电网络的扩展与完善, 因此产生了如图 4 所示的二次渗滤现象.

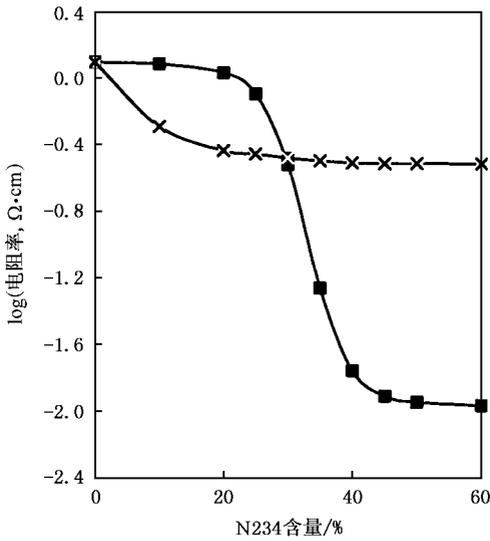


图 4 体积电阻率与镍粉及炭黑含量的关系(图 3 圆圈内的局部放大效果图)

二次渗滤现象的形成一方面是由于镍粉的单一导电机理所致(镍粉粒子只有紧密接触形成导电通道才能导电);另一方面也是由于炭黑以辅助身份参与导电网络的扩展,形成了以镍粉导电网络为骨架,以炭黑粒子为辅助的立体复合导电体系。

4.2. 阻值对屏蔽效果的影响

图 5 为橡胶的屏蔽效果在 1500MHz 下随其电阻率的变化关系,其中点为实测数据,实线为按照方程(13)和(14)基于实测点拟合的曲线,从中可以看出 Schelkunoff 理论较好地描述了屏蔽值和电阻率的变化关系。在图中屏蔽值出现了类似于渗滤现象的突变,在 $10^2 \Omega\text{cm}$ 以下随着电阻率的降低,屏蔽效果(shielding effectiveness)迅速增加,在 $1\Omega\text{cm}$ 左右已达到 40dB 以上。这充分说明了屏蔽值对电阻率的依赖关系。同时表明在一定的结构设计下可以获得我们想要的屏蔽效果。

图 6 为镍基导电橡胶的屏蔽性能与镍粉含量的关系,其中点为实测数据,实线为按照方程(13)和(14)基于实测点拟合的曲线。由前述可知,电阻率随镍含量的增加而呈现反 S 形渗滤曲线;而图 5 显示屏蔽值随电阻率的增加也呈现出类似曲线。因此说镍基导电橡胶的屏蔽性能与镍含量的关系是这两种作用的叠加。从图 6 中可以看出,随镍含量的增加,电阻率降低,而屏蔽值近似呈正 S 形曲线且曲线较为平缓。这说明屏蔽值对电阻率的依赖归根结底是对填料填充量即对导电粒子空间网络结构的

依赖。

4.3. 二次渗滤现象对屏蔽效果的影响

由图 3 和图 4 表明了二次渗滤现象的存在,但它的重要性只有通过屏蔽效果才能充分反映出来。我们已经知道,屏蔽值与 $\log\rho$ 呈反 S 形渗滤曲线,其渗滤阈值在 $10^2 \Omega\text{cm}$ 左右。当电阻率小于 $10^2 \Omega\text{cm}$ 时,屏蔽性能急剧提高,这正说明了二次渗滤现象存在的意义。因为虽然二次渗滤不像一次渗滤那样可以使电阻率有急剧的降低,但它的起始点已经在 $10^2 \Omega\text{cm}$ 以下,因此说只要这时的电阻率稍有变化,其屏蔽值即会大幅提高。正如图 5 所示,电阻率从 $10^{-1} \Omega\text{cm}$ 降到 $10^{-2} \Omega\text{cm}$,屏蔽值却几乎从 50dB 提高到 100dB。

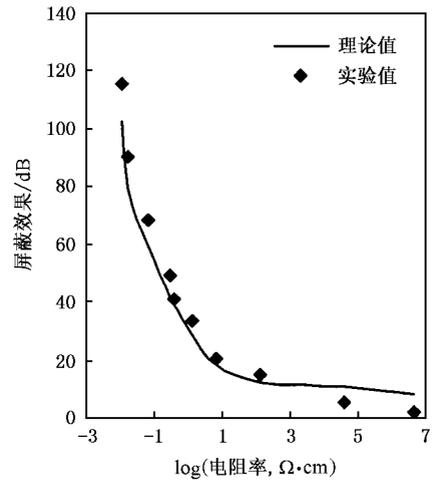


图 5 屏蔽效果与 $\log\rho$ 的关系

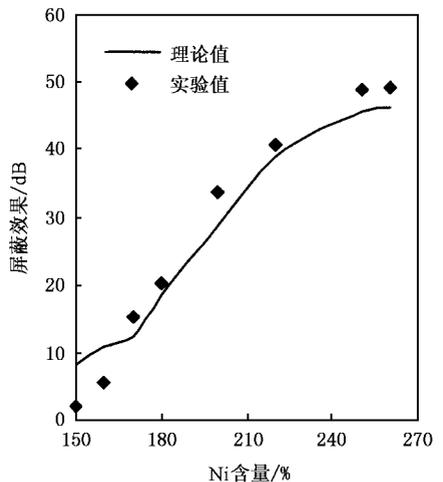


图 6 屏蔽效果与镍粉含量的关系

5. 结 论

1. 在镍基导电橡胶的基础上填充 N234 型炭黑,经导电机理研究与电阻率测定发现了有别于渗滤规律的二次渗滤现象.

2. 采用 Schelkunoff 理论可较好地描述导电橡胶

的屏蔽效果,其屏蔽值随着阻值的改变产生了类似于渗滤现象的突变;在 $10^2 \Omega\text{cm}$ 以下随着电阻率的降低,屏蔽效果迅速增加.

3. 二次渗滤现象的存在对橡胶屏蔽性能的提高有重要意义,当橡胶电阻率从 $10^{-1} \Omega\text{cm}$ 降到 $10^{-2} \Omega\text{cm}$ 时,其屏蔽值从 50dB 提高到 100dB 以上.

- [1] Carmona F, Barreau F and Delhaes P 1980 *Phys. Lett.* **41** L 534
- [2] Bao K D and Yin G J 1995 *Acta. Phys. Sin.* **44** 451 (in Chinese)
[包科达, 尹光俊 1995 物理学报 **44** 451]
- [3] Xu H and Song H P 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 1798 (in Chinese)
[徐 慧, 宋 璞 2002 物理学报 **51** 1798]
- [4] Xu Y S 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 626 (in Chinese) [许友生 2003 物理学报 **52** 626]
- [5] Miyasaka K, Wantanabe K and Jojima E 1982 *J. Mater. Sci.* **17** 1610
- [6] Sumita M, Asai S and Miyadera N 1986 *Colloid. Polym. Sci.* **264** 212
- [7] Karasek L and Sumita M 1996 *J. Mater. Sci.* **31** 281
- [8] Long Y Z *et al* 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 175 (in Chinese) [龙云泽 等 2003 物理学报 **52** 175]
- [9] Sheng P, Sichel E K and Gittleman J I 1978 *Phys. Rev. Lett.* **40** 1197
- [10] Sherman R D, Middleman L M and Jacobs S M 1983 *Polym. Eng. Sci.* **23** 26
- [11] Sichel E K, Gittleman J I and Sheng P 1978 *Phys. Rev. B* **18** 5712
- [12] Sheng P *et al* 1980 *Phys. Rev. B* **21** 2180
- [13] Xie Q, Liu R S and Xu Z Y 1997 *J. Mater. Res.* **11** 559 (in Chinese) [谢 泉, 刘让苏, 徐仲榆 1997 材料研究学报 **11** 559]
- [14] Xie Q, Liu R S and Xu Z Y 1998 *Polym. Mater. Sci. Technol.* **14** 94 (in Chinese) [谢 泉, 刘让苏, 徐仲榆 1998 高分子材料科学与工程 **14** 94]
- [15] Xie Q, Luo J L and Gan F X 2000 *Acta. Phys. Sin.* **49** 1191 (in Chinese) [谢 泉, 罗姣莲, 干福熹 2000 物理学报 **49** 1191]
- [16] Li H J *et al* 2001 *Chin. J. Chem. Phys.* **14** 211 (in Chinese) [李宏建 等 2001 化学物理学报 **14** 211]
- [17] Yan S L *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 1066
- [18] Tang H 1992 Ph. D. thesis (Jilin : Jilin University) (in Chinese) [汤浩 1992 学位论文 (吉林 : 吉林大学)]
- [19] Polley M H and Boonstra B B S T 1957 *Rubb. Chem. Tech.* **30** 170
- [20] Schelkunoff S A 1964 电磁波论 (岩波书店) p321

Influence of double-percolation phenomenon on shielding effectiveness of Ni-based conductive silicone rubber^{*}

Li Peng Liu Shun-Hua Chen Guang-Yun

(Department of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

(Received 10 September 2004 ; revised manuscript received 9 December 2004)

Abstract

By measuring the electrical resistivity of RTV silicone rubber with Ni powder, the percolation threshold of Ni-based conductive silicone rubber was determined. When N234 was filled in Ni-based conductive silicone rubber, double-percolation phenomenon was found other than percolation law. After fitting of the experimental results, the mechanism of the double-percolation phenomenon was presumed. As for the shielding effectiveness of high conductive silicone rubber, the result shows that it can be described well with the Schelkunoff theory. The influence of double-percolation phenomenon on shielding effectiveness of the rubber was investigated.

Keywords : nickel powder, percolation threshold, double-percolation phenomenon, conductive mechanism

PACC : 7280T, 8000, 8120T

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50371012) and the Science and Technology Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 20032125).