

包覆型导电密封圈的制备与性能研究

严英占^{1*}, 吴点宇², 董春雨², 杨晓炯², 王昕²

¹中国电子科技集团公司信息科学研究院, 北京

²中国电子科技集团公司第三十三研究所, 山西 太原

收稿日期: 2023年11月28日; 录用日期: 2024年1月17日; 发布日期: 2024年1月24日

摘要

以不同硬度的硅橡胶作为芯层材料, 纯银粉填充硅橡胶作为外层包覆导电材料, 设计并制备了包覆型结构导电密封圈。并测试了密封圈的导电性能、硬度、密度、力学性能、电磁屏蔽性能, 分析了各项性能随芯层材料硬度的变化趋势。结果表明, 与均质导电密封圈相比, 包覆型导电密封圈具有较低的硬度和密度、较高的拉伸强度和可压缩性, 但导电性能和电磁屏蔽性能有所降低, 且降低幅度随着芯层材料硬度的降低而增大。当芯层材料硬度为50时, 密封圈的硬度为57, 拉伸强度为2.77 MPa, 25%压缩力降低39.5%, 体积电阻0.74 mΩ, 屏蔽效能 ≥ 50 dB (200 kHz~18 GHz), 具有均衡的各项性能。

关键词

包覆型, 导电, 电磁屏蔽, 密封圈

Preparation and Performance Study of Cladded Conductive Sealing Ring

Yingzhan Yan^{1*}, Dianyu Wu², Chunyu Dong², Xiaojiong Yang², Xin Wang²

¹Information Science Academy of China Electronics Technology Group Corporation, Beijing

²The 33rd Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan Shanxi

Received: Nov. 28th, 2023; accepted: Jan. 17th, 2024; published: Jan. 24th, 2024

Abstract

A conductive sealing ring with a cladded structure was designed and prepared using silicone rubber with different hardness as the core material and pure silver powder-filled silicone rubber as the outer coating conductive material. The conductivity, hardness, density, mechanical properties, and electromagnetic shielding performance of the sealing ring were tested. The trend of various properties with the hardness of the core material was analyzed. The results show that compared

*通讯作者。

文章引用: 严英占, 吴点宇, 董春雨, 杨晓炯, 王昕. 包覆型导电密封圈的制备与性能研究[J]. 材料科学, 2024, 14(1): 38-44. DOI: 10.12677/ms.2023.141006

with homogeneous conductive sealing rings, cladded conductive sealing rings have lower hardness and density, higher tensile strength and compressibility, but their conductivity and electromagnetic shielding performance are reduced, and the degree of decrease increases with the decrease in core material hardness. When the hardness of the core material is 50, the hardness of the sealing ring is 57, the tensile strength is 2.77 MPa, the 25% compression force is reduced by 39.5%, the volume resistance is 0.74 m Ω , the shielding efficiency is ≥ 50 dB (200 kHz~18 GHz), and it has balanced performance.

Keywords

Cladded, Conductive, Electromagnetic Shielding, Sealing Ring

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

导电密封圈是一类兼具有导电性和环境密封性的功能器件，主要以硅橡胶为基体材料，经金属导电填料掺杂后模压硫化制备而成，应用于电子信息设备的缝隙连接部位，提供良好的电磁防护和环境密封功能[1] [2] [3]。其中以纯银粉[4]、石墨镀镍粉[5]、镀银金属粉体[6] [7] [8]等为导电填料填充硅橡胶制备的导电密封圈已实现工业化应用，其体积电阻率 $\leq 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ ，同时兼具有硅橡胶耐高低温、耐腐蚀的特点，已广泛应用于航空航天、汽车工业、消费电子、军事通讯等需要进行电磁防护的领域。

然而对于金属填料填充的均质导电密封圈而言，由于大量导电填料的加入(导电填料的含量通常在60%~90 wt%之间)，使其存在的问题愈显突出，主要体现在：(1) 硬度高，可压缩性差。均质导电橡胶材料的邵氏 A 硬度达 70 以上，使其难以压缩[9] [10]；(2) 力学强度低。金属导电填料与橡胶基体之间的界面结合力较差，导致密封圈的拉伸强度和撕裂强度大幅度下降[11] [12]；(3) 密度高。大量金属导电填料的加入使导电橡胶材料的密度增大至 2.0 g/cm^3 以上，难以满足一些设备的轻量化要求[13]。

鉴于此，本文设计并制备了一种具有包覆型结构的导电密封圈。其中芯层采用硅橡胶材料，其具有的低硬度可赋予产品良好的柔韧性和高度的可压缩性，导电包覆层采用金属型导电填料掺杂硅橡胶材料，经硫化成型后可赋予密封圈良好的电连续性能，安装在电子信息设备的缝隙连接部位，可实现优异的电磁屏蔽和环境密封功能。与均质导电密封圈相比，包覆型导电密封圈在保证良好的导电性能的同时，具有更好的可压缩性，同时可有效减少导电填料填充量，从而节约原材料成本，降低产品质量，有利于设备的轻量化要求。

2. 试验过程

2.1. 原材料

硅橡胶芯层材料采用甲基乙烯基硅橡胶混炼胶，邵氏 A 硬度分别为 30、40、50、60；外层包覆导电材料基体为甲基乙烯基硅橡胶，邵氏 A 硬度为 30，导电金属填料为纯银粉，-320 目；硫化剂为双二五，纯度 $\geq 95\%$ 。

2.2. 导电密封圈的制备

包覆型导电密封圈的制备流程如图 1 所示，本文中制备的导电密封圈为 O 形，其内径为 45 mm，截

面直径为 3.55 mm，导电包覆层厚度为 0.5 mm。首先采用开炼机按照配方分别炼制芯层硅橡胶混炼胶和外层导电硅橡胶混炼胶。将硅橡胶混炼胶铺入芯层成型模具中并在平板硫化机中初步模压定型，其次将导电混炼胶放入预成型模具中，并在平板硫化机中预成型，最后将初步模压定型的硅橡胶芯层放入预成型的导电包覆层中，闭合模具在平板硫化机中进行复合模压成型，模压条件为温度 160℃，时间 10 min，压力 10 MPa，模压成型完成后取出制品。同时作为对比，采用模压成型的方法制备均质导电密封圈，并在同等条件下进行性能测试。

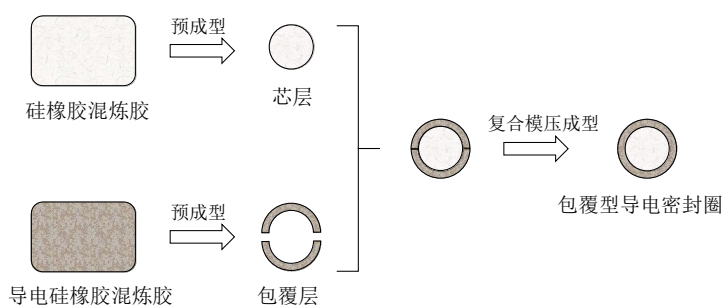


Figure 1. Schematic diagram of the preparation process of cladded conductive sealing ring
图 1. 包覆型导电密封圈的制备过程示意图

2.3. 性能测试

采用宽带电阻表测试密封圈的体积电阻；采用微机控制电子万能试验机测试样品的拉伸和压缩性能，其中拉伸性能测试样品由密封圈截取，长度为 80 mm，其中试验长度为 20 mm，压缩性能测试样品为整件密封圈；采用电子天平称量密封圈重量；采用屏蔽室法测试密封圈的电磁屏蔽效能。

3. 实验结果与分析

3.1. 体积电阻

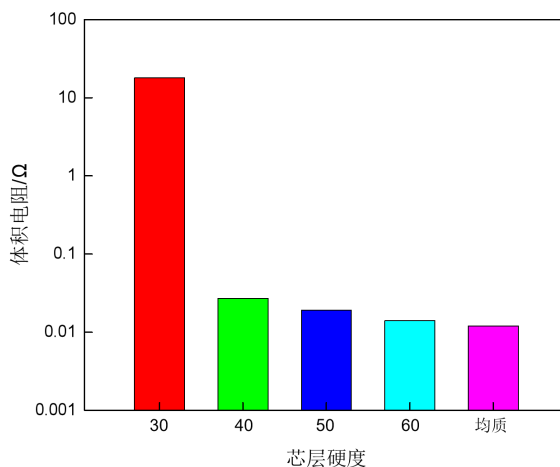


Figure 2. The volume resistance of conductive sealing ring
图 2. 导电密封圈的体积电阻

包覆型导电密封圈的体积电阻如图 2 所示。从图中可以看出，与均质导电密封圈相比，包覆型导电密封圈的体积电阻呈现不同程度的增大，且随着芯层硬度的降低，密封圈的体积电阻进一步增大，当芯

层硬度为 60 时, 包覆型导电密封圈体积电阻为 0.014 Ω , 电阻的增长率为 16.7%, 当芯层硬度降低为 30 时, 体积电阻急剧增大至 18 Ω , 其主要原因包括两个方面: 一是硅橡胶芯层的存在降低了导电粒子在密封圈中的含量, 经计算, 当包覆层厚度为 0.5 mm 时, 密封圈中导电银粉的质量分数为 19.3%, 而均质导电密封圈中导电银粉的体积分数为 40.2%; 二是在复合模压成型过程中, 过低的芯层硬度无法对导电包覆层施加足够的压力, 导致导电粒子之间难以紧密接触形成连续稳定的导电网络结构, 从而宏观表现为导电性能的下降。

3.2. 电磁屏蔽性能

电磁屏蔽效能反映了材料对电磁波的衰减能力, 依据谢昆诺夫(S. A. Schelkunoff)平面波电磁传输理论, 屏蔽材料对电磁波的衰减主要包括反射损耗、吸收损耗和多次反射损耗, 而对于界面阻抗不匹配的高导电性屏蔽材料, 反射损耗是该类型材料主要的屏蔽机制, 其大小可表示为:

$$SE_A = 131.43t\sqrt{f\mu_r\sigma_r} \quad (1)$$

式中, SE_A 为材料的反射损耗屏蔽效能, dB; f 为电磁波频率, Hz; μ_r 和 σ_r 分别为屏蔽材料的相对磁导率和相对于铜的电导率; t 为屏蔽材料的厚度, m。从上述公式中可以看出, 材料电导率的提升有利于材料反射损耗屏蔽效能的增加。

屏蔽导电密封圈的电磁屏蔽性能如表 1 所示。从表中可以看出, 均质导电密封圈的电磁屏蔽效能较好, 在 10 MHz~10 GHz 频率范围内的屏蔽效能达到 70 dB 以上, 这主要得益于复合材料中大量导电填料相互连接形成的导电网络结构。当采用包覆型结构时, 密封圈的电磁屏蔽性能出现不同程度的降低, 且随着硅橡胶芯层硬度的降低, 密封圈的电磁屏蔽性能进一步下降, 主要因为在复合模压成型过程中, 由于低硬度硅橡胶芯层的存在导致导电包覆层受到的压力降低, 从而使其导电性下降, 最终导致电磁屏蔽性能降低。当硅橡胶芯层的硬度为 50 时, 密封圈在 10 MHz~10 GHz 频率范围内的屏蔽效能达到 60 dB 以上, 可满足一般电子设备的电磁防护要求。

Table 1. The electromagnetic shielding performance of conductive sealing ring

表 1. 导电密封圈的电磁屏蔽性能

		均质		包覆型		
芯层硬度(邵氏 A)		/	30	40	50	60
电磁屏蔽效能(dB)	10 MHz	75	43	55	64	68
	100 MHz	111	75	89	94	102
	1 GHz	97	36	66	77	85
	10 GHz	75	25	54	65	71

3.3. 拉伸性能

导电密封圈的拉伸性能如图 3 所示。从图中可以看出, 与包覆型导电密封圈相比, 均质导电密封圈的拉伸强度较低, 仅为 0.98 MPa, 主要因为在均质导电密封圈中, 掺杂的大量金属粒子与硅橡胶的界面结合力较差, 在二者界面处产生了大量的微小空隙, 从而显著影响了密封圈的力学强度。对于包覆型导电密封圈而言, 在其拉伸过程中, 首先观察到导电包覆层的开裂, 随着伸长率的增加芯层硅橡胶出现裂纹直至拉断, 整个拉伸过程示意图如图 4 所示, 表明高强度的芯层硅橡胶对密封圈起到了良好的增强作用。同时对于不同硬度的芯层硅橡胶而言, 高强度的硅橡胶中填充有较高含量的补强填料白炭黑, 可显著增大芯层的力学强度, 进而对密封圈表现出更为明显的增强效果, 因此包覆型导电密封圈的拉伸强

度随着芯层硬度的增加而增加，芯层硬度为 30 时，密封圈拉伸强度为 1.98 MPa，当芯层硬度为 60 时，密封圈拉伸强度为 2.75 MPa，而其扯断伸长率变化不大，均达到了 800% 以上。

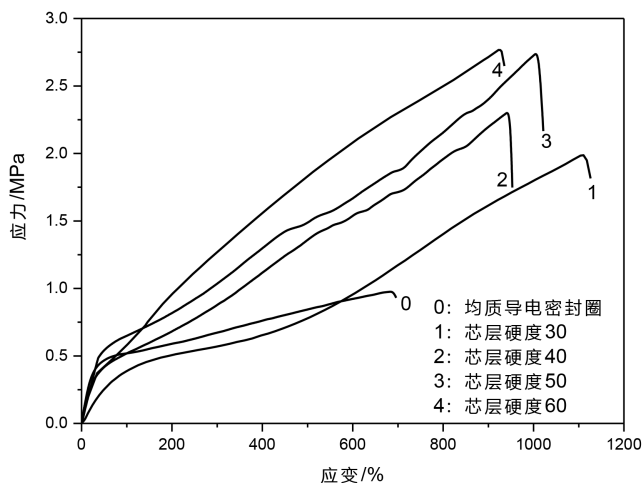


Figure 3. The tensile properties of conductive sealing ring
图 3. 导电密封圈的拉伸性能

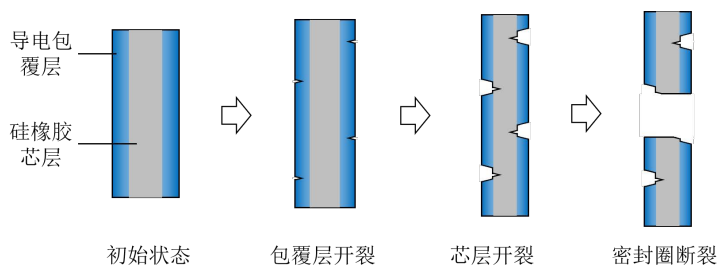


Figure 4. Schematic diagram of the stretching process of conductive sealing ring
图 4. 导电密封圈的拉伸过程示意图

3.4. 压缩性能

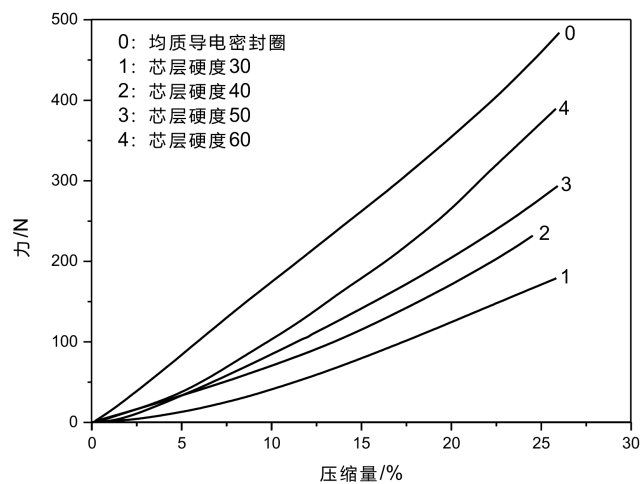


Figure 5. The compression performance of conductive sealing ring
图 5. 导电密封圈的压缩性能

密封圈的压缩性能如图 5 所示。从图中可以看出, 与包覆型导电密封圈相比, 均质导电密封圈在同等压缩量条件下具有最大的压缩力, 其压缩力为主要因为在导电橡胶材料中加入了大量的金属粒子从而表现出过高的硬度使其难以压缩, 当压缩量为 25% 时, 均质导电密封圈的压缩力为 458 N。当采用包覆型结构时, 由于芯层硅橡胶的硬度较低, 导致密封圈整体的硬度下降, 从而使其更易于压缩, 同时随着芯层硅橡胶硬度的降低, 密封圈的压缩力呈现下降趋势。当芯层硬度为 60 时, 包覆型密封圈的 25% 压缩量时的压缩力为 372 N, 当芯层硬度为 30 时, 包覆型密封圈的 25% 压缩量时的压缩力为 171 N 表现出更优的可压缩性。

3.5. 重量

单件导电密封圈的重量如表 2 所示。从表中可以看出, 均质导电密封圈由于加入了大量的金属粒子, 导致其重量为 7.4 g。当采用包覆型结构时, 单件密封圈中所含的金属粒子大量减少, 从而使密封圈的重量降低至 4.6 g 左右, 降幅为 38%, 同时可以看出包覆型导电密封圈的重量与芯层硬度的关系不大, 该结果于理论计算一致。

Table 2. The weight of conductive sealing ring

表 2. 导电密封圈的重量

	均质		包覆型		
芯层硬度(邵氏 A)	/	30	40	50	60
重量(g)	7.4	4.5	4.6	4.6	4.6

4. 结论

通过复合模压成型工艺制备了包覆型导电密封圈, 并对其性能进行了研究, 主要结论包括:

1) 当采用包覆型结构时, 硅橡胶芯层的存在一方面降低了导电粒子的体积分数, 另一方面在复合模压成型过程中无法对导电包覆层施加足够的压力, 导致密封圈的导电性、电磁屏蔽性能下降。当芯层硬度为 50 时, 密封圈在 10 MHz~10 GHz 频率范围内的屏蔽效能达到 60 dB 以上, 可满足一般电子设备的电磁防护要求。

2) 在包覆型结构中, 硅橡胶芯层起到了力学增强的作用, 密封圈的拉伸强度提升, 同时软质芯层降低了密封圈的整体硬度, 从而表现出更优的可压缩性。

与均质导电密封圈相比, 单件包覆型导电密封圈中的导电粒子含量显著降低, 从而显著减小了密封圈的重量, 有利于安装设备的轻量化需求。

参考文献

- [1] 向辉. 镀镍石墨导电硅橡胶密封圈的制备和研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.
- [2] 陶兆庆. EMI 和 RFI 屏蔽用导电橡胶材料[J]. 世界橡胶工业, 2002(3): 47-50.
- [3] 袁汉钦, 铁清木, 赵唯贤, 等. 基于层状结构设计的显示器用高导电性硅橡胶研究[J]. 光电子技术, 2023, 43(3): 255-260.
- [4] 李彦奎, 张锐, 张贵恩, 等. 高导电率金属填充型高导电硅橡胶研究[J]. 当代化工研究, 2018(1): 23-24.
- [5] 赵宜武, 邹华, 田明, 张立群, 李淑环. 镀镍石墨/三元乙丙橡胶导电复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2015, 62(12): 709-712.
- [6] 郑威. 基于镀银铝粉的挤出——连续硫化型镀银铝粉/硅橡胶导电复合材料的制备与性能[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2015.

- [7] 金鑫, 张丰, 王群. 镀银聚酯纤维导电橡胶的性能研究[J]. 安全与电磁兼容, 2015(5): 41-43.
- [8] 陈闯, 陈慧玉, 孙友谊, 等. 导电橡胶用玻纤/银核壳结构复合粒子的制备[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(6): 19-22.
- [9] 虞东霖, 邹华, 宁南英. 硅橡胶基高导电复合材料的制备及其性能研究[J]. 橡胶工业, 2023, 70(7): 483-489.
- [10] 毛宏达, 邹华, 田明. 空间级电磁屏蔽橡胶复合材料研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2023, 44(3): 72-78.
- [11] 韩阳阳, 杨晓炯, 张贵恩, 等. 导电橡胶力学性能和耐高温性能研究[J]. 中国塑料, 2023, 37(3): 24-29.
- [12] 杜雨倩. 基于填料杂化策略制备高性能导电天然橡胶纳米复合材料[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, 2023.
- [13] 许宝中, 张凯, 熊岩松, 等. 高性能发泡导电硅橡胶的制备[J]. 合成橡胶工业, 2023, 46(3): 187-192.