

BR/NR 并用导电橡胶配方设计

傅万森 于立明 刘宗伟 李桂云

(辽宁省阜新市橡胶总厂研究所 123000)

摘要 采用 BR/NR 并用作为导电橡胶的主体材料, 以中超耐磨炭黑作为填充剂进行配方设计。结果证明, 当 BR/NR 并用比为 70/30, 中超耐磨炭黑用量为 100 份时, 胶料的综合物理性能较好, 达到导电橡胶的导电性能要求。用此配方生产出的导电制品, 使用效果良好, 且制品耐磨、耐老化, 导电性能稳定。

关键词 导电橡胶, BR, NR, 并用

导电橡胶是以橡胶为主体材料, 与炭黑、金属粉末等具有导电性的填料混炼均匀后, 再经过压片、硫化等工序制成, 其应用范围较广。我们根据导电橡胶性能要求, 对原材料的选择、配方的设计和加工工艺等进行了改进。本文简要介绍 BR/NR 并用导电橡胶配方设计。

1 原材料的选择

1.1 生胶的选择

传统配方普遍采用 NBR 作为导电橡胶的主体材料, 认为 NBR 导电性能好(其体积电阻率为 $10^2 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$; NR, BR 和 SBR 均为 $10^{10} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$), 是制造导电橡胶的理想材料。大量试验证明, 导电橡胶的导电性能在很大程度上取决于补强剂炭黑的品种和用量, 又因为 NBR 价格比其它通用橡胶稍高(1997 年 1 月市场价格为: NBR 2.048 万元 $\cdot \text{t}^{-1}$, NR 1.4 万元 $\cdot \text{t}^{-1}$, BR 1 万元 $\cdot \text{t}^{-1}$, SBR 1.1 万元 $\cdot \text{t}^{-1}$), 所以采用 BR/NR 并用来替代 NBR。BR 和 NR 的溶解度参数相近, 分子结构又十分相似(都属于二烯类橡胶), 具有较好的相容性, 易于共混均匀。BR 的分子结构排列比较规整, 有很好的弹性和耐磨性, 符合导电橡胶所需要的弹性和耐磨

性的要求, 且对油类和补强剂的亲合性好(在 BR 中可大量填充油类软化剂和炭黑, 胶料的物理性能无明显下降), 这一点很适合用高填充炭黑补强, 以增大在胶料中单位体积内炭黑粒子的数目, 从而形成炭黑链状结构, 使交织联接更多的导电通路。BR/NR 并用, 正是利用 NR 的优良综合性能来弥补 BR 拉伸强度低、耐撕裂性能差以及加工工艺性能不良的弱点, 以满足导电橡胶的各种性能要求。

通过试验, 从导电橡胶物理性能、导电性能、加工工艺性能以及配方成本来考虑, 确定 BR 用量为 70 份, NR 为 30 份。

1.2 硫化体系的选择

硫化体系主要采用硫黄硫化体系, 由硫黄、噻唑类促进剂 M 和 DM、秋兰姆类促进剂 TMTD、活性剂氧化锌和硬脂酸组成。经过试验调整, 当各组分用量(份)为: 硫黄 2; 促进剂 DM 0.5; 促进剂 M 0.3; 促进剂 TMTD 0.2; 氧化锌 5; 硬脂酸 1.5 时, 胶料在混炼加工过程中不易焦烧, 硫化速度较快, 交联密度大, 硫化胶的物理性能较好。

1.3 补强填充剂的选择

由于采用 BR/NR 并用作为导电橡胶的主体材料, 为使胶料获得更好的物理性能和导电性能, 需在 BR/NR 中加入较高用量的炭黑。因主要是靠炭黑链在 BR/NR 中形成导电通路来导电, 而所设计的导电橡胶配方

中主体材料导电性又较差,所以选择炭黑品种很关键,所选炭黑要求既是补强剂又是导电性好的填料。为此,我们选择了结构较高的中超耐磨炭黑,并进行了中超耐磨炭黑的变量试验。试验结果如表1所示。

表1 中超耐磨炭黑对 BR/NR 并用橡胶导电性能的影响

项 目	中超耐磨炭黑用量/份				
	80	90	100	110	120
表面电阻/ Ω	1 000	600	140	60	30
拉伸强度/MPa	14.3	13.8	13.1	11.6	9.5
扯断伸长率/%	450	410	385	335	310
邵尔 A 型硬度/度	67	70	74	78	82

注:1)基本配方:NR 30;BR 70;促进剂 M 0.3;促进剂 DM 0.5;促进剂 TMTD 0.2;硫黄 2.0;氧化锌 5.0;硬脂酸 1.5;防老剂 RD 2.0;芳烃油 40。2)硫化条件:150 $^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ min}$ 。3)表面电阻值用万用表测量。下同。

从表1可以看出,在 BR/NR 中加入中超耐磨炭黑,随炭黑用量的增大,胶料中炭黑粒子也相应增多,从而形成了一个连续的导电链状结构,导电性能明显提高。这证实了导电橡胶的导电性能主要取决于中超耐磨炭黑的用量。但随着炭黑用量的增大,胶料的硬度也提高,拉伸强度和扯断伸长率逐渐降低。综合胶料的物理性能,当中超耐磨炭黑用量为100份时,胶料的综合性能较好。

1.4 软化剂的选择

BR/NR 并用导电橡胶中加入了大量的中超耐磨炭黑,虽然导电性能满足了导电橡胶使用要求,但给混炼加工工艺带来了困难。因此,必须在胶料中加入适当的软化剂,而此软化剂既要满足生胶与各种配合剂混炼均匀性要求,又不能破坏炭黑链导电结构的导电性能。

对软化剂芳烃油、松焦油、古马隆树脂和磷酸三甲苯酯等进行等量对比试验。为了使试验有较准确的可比性,尽量使其在加工工艺条件相同的情况下进行,被选用的软化剂用量均为45份。

软化剂品种对 BR/NR 并用导电橡胶的导电性能的影响见表2。

表2 软化剂品种对 BR/NR 并用导电橡胶导电性能的影响

软化剂品种	表面电阻/ Ω
芳烃油	150
松焦油	330
古马隆树脂	400
磷酸三甲苯酯	210

注:基本配方:NR 30;BR 70;促进剂 M 0.3;促进剂 DM 0.5;促进剂 TMTD 0.2;硫黄 2.0;氧化锌 5.0;硬脂酸 1.5;防老剂 RD 2.0;中超耐磨炭黑 100。

由表2可以看出,在 BR/NR 中加入不同的软化剂,对导电橡胶的导电性能的影响较大。其中古马隆树脂对导电橡胶电阻值影响较大,不适合用作导电橡胶的软化剂;芳烃油对导电橡胶电阻值影响较小,优于磷酸三甲苯酯和松焦油,故确定芳烃油为 BR/NR 并用导电橡胶的软化剂。

1.5 防老剂的选择

为了增强 BR/NR 并用导电橡胶的耐老化性能,在胶料中加入防老剂 RD,但不能加入石蜡,因石蜡在胶料中易迁移到橡胶表面形成防护膜,虽然起到了阻止导电橡胶老化的作用,但影响导电性能。防老剂 RD 可有效抑制导电橡胶的老化速度,防止橡胶老化,并较容易在胶料中分散,可改善未硫化胶的流动性,而对 BR/NR 并用导电橡胶的导电性能没有明显的影响。

2 优选配方

经过大量的配方试验,优选出综合性能较好的配方。具体配方如下:NR 30;BR 70;促进剂 M 0.3;促进剂 DM 0.5;促进剂 TMTD 0.2;硫黄 2.0;氧化锌 5.0;硬脂酸 1.5;防老剂 RD 2.0;中超耐磨炭黑 100;芳烃油 45。优选配方的硫化特性和物理性能如下: t_{10} 5 min, t_{90} 7 min, 表面电阻 150 Ω , 拉伸强度 12.9 MPa, 扯断

伸长率 395%，邵尔 A 型硬度 68 度。

经过对优选配方的复试，证实其导电性能和物理性能稳定，满足了导电橡胶的性能要求。将此配方应用于生产中，胶料的加工工艺性能、流动性较好，硫化后的导电橡胶制品表面光滑，无外观质量缺陷。胶料硫化时间短，生产效率高。用优选配方胶料生产的导电橡胶制品使用 1 年多来，效果良好，且耐磨，耐老化，导电性能稳定。

收稿日期 1997-06-10

橡胶新型填料——纳米 SiO_2

纳米材料是晶粒尺寸在纳米级的晶粒材料，它有常规粗晶粒材料所不具备的一些特性，如量子尺寸效应、表面界面效应和特殊的光、电特性及非线性电阻现象等。它已得到工业化国家的广泛重视，成为 90 年代国际基础研究的新方向之一。去年年底，舟山市普陀升兴纳米材料公司与中国科学院固体物理研究所合作，成功地开发出纳米材料家族的重要一员——纳米 SiO_2 ，使我国成为继美、英、日、德后第 5 个能批量生产此产品的国家。

纳米 SiO_2 的应用十分广泛，几乎涉及到原所有应用 SiO_2 粉体的行业。如原必须用 SiO_2 粉料作填料的制品，在不改变其原工艺流程的同时，而改用纳米 SiO_2 作填料，制品的各项性能都会大幅度提高，可使制品提档升级。

常规的 SiO_2 粉料是橡胶的常用填料，而纳米 SiO_2 不仅具有补强作用，还可赋予橡胶材料特殊性能。例如，通过控制纳米 SiO_2 的颗粒尺寸可制备对不同波长光波敏感性不同的橡胶，既可制备抗紫外线辐射橡胶，又可制备红外反射橡胶；也可利用纳米 SiO_2 高介电特性制备绝缘性能好的橡胶。一般而言，添加纳米 SiO_2 的橡胶材料的强度、弹性和耐磨性等性能均明显优于普通橡胶。因此，添加纳米 SiO_2 是橡胶改性和扩大使用范围的一

3 结语

BR/NR 并用可以用作导电橡胶的主体材料，以中超耐磨炭黑为 BR/NR 并用导电橡胶的补强剂和导电填料，其制品综合性能好，导电性能较稳定；芳烃油在 BR/NR 并用导电橡胶中对导电性能影响较小。用 BR/NR 并用生产导电橡胶制品可获得较好的经济效益。

个重要途径。

纳米 SiO_2 在密封胶和粘合剂中亦有应用。在纳米 SiO_2 表面涂敷一层有机材料，使之具有疏水特性，这种纳米 SiO_2 添加到粘合剂和密封胶中能很快形成一种网络结构，抑制胶体流动，提高固化速率和粘合效果，同时增加其密封性。

(舟山市普陀升兴纳米材料开发有限公司
刘景春供稿)

XY-4S1800B 和 XY-F4S1800B 橡胶四辊压延机组

大连橡胶塑料机械厂研制的 XY-4S1800B 和 XY-F4S1800B 橡胶四辊压延机组是大型轮胎厂轮胎生产线上的关键设备，可用于大型工程车、载重汽车和轿车斜交轮胎、子午线轮胎纤维帘布的双面一次连续贴胶。

该机组可配置在年产 100 万 ~ 200 万套的轮胎生产线上，生产效率高。由于大量采用新技术、新工艺、新材料，凡国内尚不过关的元件均采用进口配置，因此，整机传动平稳，噪声低，压延制品精度高，能耗低，性能可靠，操作方便。与国外同类产品相比，各项技术性能指标均达到 90 年代初的国际先进水平。该机组既可替代进口产品，满足国内用户需要，也可打入国际市场，出口创汇。

(摘自《中国化工报》，1997-07-08)