

碳系导电填料的导电橡胶研究进展

王 婷, 陈 宏, 秦 锴, 姜云平, 于 森

(北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要: 阐述导电橡胶的导电机理(主要为导电通路、隧道效应和电场发射理论), 介绍炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨和石墨烯等碳系导电填料在导电橡胶中的应用研究进展。各类碳系导电填料单用或并用的导电橡胶可用于制备防静电材料、电磁屏蔽材料、吸波材料、高压电缆、光电子器件和分子导线等。

关键词: 碳系导电填料; 导电橡胶; 导电机理; 电磁屏蔽材料

中图分类号: TQ330.38⁺1/⁺2/⁺3

文章编号: 1000-890X(2019)06-0475-05

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.06.0475

随着社会的发展和技术的进步, 电子设备及其他领域产生的电磁辐射和静电给环境带来了一定的危害, 而导电高分子材料能够有效地降低或消除电磁干扰、电磁辐射及静电^[1]。导电高分子材料主要分为结构型和复合型两大类。结构型导电高分子材料是聚合物本身或其经过改性处理而具有导电功能的材料; 复合型导电高分子材料是填充导电填料的高分子材料经过混炼和硫化制成的功能性复合材料^[2]。导电填料的种类、电阻率、用量等是影响导电橡胶导电性能的主要因素。本文主要介绍填充碳系导电填料的导电橡胶的研究进展。

1 导电橡胶的导电机理

经过几十年的不断探索, 确定的导电橡胶的导电机理主要有: 导电通路、隧道效应和电场发射理论^[3-5]。

(1) 导电通路理论。该理论最为经典, 其认为在橡胶中添加一定量的导电填料, 填料粒子分散在橡胶中形成链锁, 填料粒子的 π 电子依靠链锁传递效应形成导电通路。影响橡胶导电性能的最主要因素是填料用量: 当填料用量较小时其无法形成通路, 当填料用量达到一定值时橡胶才具备导

电性能。

(2) 隧道效应理论。导电填料粒子在没有形成导电通路的情况下橡胶也具有一定的导电性能, 这是隧道效应理论的基础。该理论认为聚合物将导电填料粒子隔离, 导电填料粒子间不能相互接触, 导电填料粒子中自由电子的定向运动受到阻碍, 但当导电填料用量达到一定值时, 导电填料粒子间的间距减小到一定程度, 电子可穿过导电填料粒子隔离层阻碍, 即产生隧道效应, 从而使橡胶具有导电性能。

(3) 电场发射理论。该理论认为橡胶基体中两个相邻的导电填料粒子之间存在一定的电位差, 当其距离小于一定值时, 导电填料粒子间因产生强电场而发生电子发射, 形成导电填料粒子间的电子定向流动, 进而在橡胶基体内形成导电通路。

2 碳系导电填料在导电橡胶中的应用

导电橡胶常用的碳系导电填料有炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨和石墨烯等^[6-7]。

2.1 炭黑

炭黑是天然的半导体材料, 其体积电阻率为 $0.5 \sim 20.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 。其中乙炔炭黑和导电炭黑的导电性能较好。影响炭黑导电性能的主要因素是粒径、比表面积和结构等^[8]。炭黑粒径越小, 比表面积越大, 结构越高, 炭黑粒子间越容易形成导电通路, 导电性能越好。但炭黑粒径越小, 越容易发

作者简介: 王婷(1981—), 女, 山西晋城人, 北京橡胶工业研究设计院有限公司高级工程师, 硕士, 主要从事橡胶助剂新产品的研发和性能评价工作。

E-mail: wtc8185@163.com

生聚集,从而导致其导电性能下降,因此炭黑粒径应控制在一定范围内^[9-10]。

炭黑由于价格较低、导电性能稳定、补强性能较好而在导电橡胶中广泛应用^[11]。

戚敏等^[12]对导电炭黑/杜仲橡胶复合材料的导电性能进行了研究,结果表明随着导电炭黑用量的增大,导电炭黑粒子在橡胶基体中形成导电通路,直至形成三维导电网络;当导电炭黑用量为20份时,复合材料的最大电磁屏蔽效能达到33.2 dB;当导电炭黑用量为25份时,复合材料的电导率达到 $330 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

潘琦俊等^[13]通过加入20~30份炭黑N220、5~15份乙炔炭黑及其他配合剂制备的导电橡胶拉伸强度达到21 MPa以上,其易于与金属粘合,在电压为500 V时导电橡胶与金属的最大分型处表面电阻不大于500 k Ω ,该导电橡胶适用于生产导电橡胶衬套和减震橡胶制品等。

2.2 碳纤维

碳纤维是有机纤维在惰性气体中经高温碳化制备,具有优良的导电、导热及电磁屏蔽性能等。碳纤维具有较大的长径比,在适当用量和工艺条件下其在橡胶中具有桥接作用,可使橡胶获得较好的导电性能和力学性能^[14-15]。

左哲伟等^[16]研究了填充碳纤维的硅橡胶的导电性能,结果表明碳纤维可提高硅橡胶的导电性能;随碳纤维长度的增大,导电硅橡胶的渗滤阈值减小,渗滤区间变窄。

2.3 碳纳米管

碳纳米管是由单层或多层石墨片卷曲而成的,呈无缝纳米级管状壳层结构^[17],具有高强度(钢强度的100倍)、大长径比(10^3 数量级)、大比表面积($400 \sim 3\,000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)及良好的导电性能。碳纳米管在橡胶中具有极小的渗滤阈值(质量分数 $0.001 \sim 0.01$)^[18-25]。

张培亭等^[26]研究了填充碳纳米管的硅橡胶的导电性能,结果表明碳纳米管用量从2份增大到8份时导电硅橡胶的表面电阻逐渐降低,导电性能提高;碳纳米管用量从6份增大到8份时导电硅橡胶的表面电阻降低幅度较小。

李帅臻等^[27]研究了填充碳纳米管和炭黑的导电聚氨酯弹性体的制备及性能,结果表明当单用

碳纳米管时,导电聚氨酯弹性体的渗滤阈值(质量分数)为0.022;当碳纳米管/炭黑并用时,导电聚氨酯弹性体的渗滤阈值(质量分数)增大到0.028;碳纳米管单用或与少量炭黑并用,均可有效降低聚氨酯弹性体的体积电阻率并提高其强度性能。

2.4 石墨

石墨是一种碳元素单质,呈六边形层状结构,结构中每个碳原子均可以放出一个可自由移动的电子,因此石墨是一种优良的导电材料。但石墨具有自润滑性,与橡胶相容性较差,影响胶料的加工性能和物理性能。石墨常与其他导电填料并用以改善橡胶的导电性能和力学性能等。

牟雪婷等^[28]进行了石墨和石墨烯对硅橡胶导电性能影响的研究,结果表明随着石墨用量的增大,硅橡胶的导电性能较大改善;当石墨/石墨烯并用时,硅橡胶的体积电阻率明显降低,即石墨/石墨烯并用可显著提高硅橡胶的导电性能。

翟俊学等^[29]在三元乙丙橡胶(EPDM)中填充石墨和炭黑,结果表明石墨能够显著提高EPDM的导电性能。尤晓明等^[30]将石墨与其他导电填料并用,当石墨用量为2~5份时所制备的导电橡胶具有良好的导电性能及强度性能。

2.5 石墨烯

石墨烯是单层碳原子通过 sp^2 杂化紧密堆积而形成的二维蜂窝状晶格结构碳纳米材料,是目前发现的最薄材料。与碳纳米管、石墨等其他碳系导电填料相比,石墨烯独特的结构使其具有优异的性能:单层石墨烯片层的理论厚度仅有 $0.335\,4 \text{ nm}$,比表面积约为 $2\,630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,面密度仅为 $0.77 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$,拉伸强度可达130 GPa,热导率为 $3\,000 \sim 5\,000 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,电导率可达 $10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,透光率为97.7%,电磁屏蔽性能极好^[31-40]。

尽管由于成本高、分散性差、易团聚等不足导致石墨烯的实际使用价值远低于理论价值,但其仍为目前研究的热点材料。

王玉朋等^[41]以石墨烯为导电填料,将其填充到硅橡胶中制备了硅橡胶/石墨烯复合材料,并研究了复合材料的性能。结果表明填充少量的石墨烯,复合材料就具有较好的导电性能;当石墨烯质量分数达到0.015以上时,复合材料的体积电阻率较低;石墨烯渗滤阈值(质量分数)为0.019。

3 碳系导电填料填充的导电橡胶的应用

3.1 抗静电材料

生产和生活中常常发生静电现象,在特定条件下如不能及时将物体内静电导出,极易引起静电灾害。在橡胶中填充导电填料制备的抗静电材料电阻率小,可迅速放电,防止静电积聚^[42-44]。

轮胎的滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能之间一直存在着矛盾关系。将白炭黑部分或全部替代炭黑应用于胎面胶中可以在很大程度上解决轮胎抗湿滑性能与滚动阻力之间的矛盾,使轮胎抗湿滑性能提升的同时滚动阻力降低。然而由于白炭黑的特性,胎面胶填充白炭黑的轮胎导静电性能大幅下降,这极大的影响了轮胎的安全性能及使用寿命。为此进行了大量的研究,解决方向主要集中在两个方面:(1)在胎面胶中添加导电聚合物或特殊导电材料;(2)胎面组合改变,如单独制备导电胶条,在胎面挤出时将导电胶条与胎面胶复合挤出等^[45-46]。通过在胎面胶中填充导电填料和在胎面复合挤出时置入导电胶条,可提高轮胎的抗静电、环保、安全等性能。

刘良春等^[47]等制备了抗静电实心轮胎,即在胶料中加入乙炔炭黑等抗静电填料,使得轮胎在不降低耐磨性能、耐老化性能、拉伸性能和弹性等的条件下具有优异的抗静电性能,轮胎的表面电阻最小为 $0.8 \times 10^3 \Omega$,体积电阻率最小为 $0.6 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

3.2 电磁屏蔽材料

近年来日益增多的电子设备的电磁辐射不仅影响了机械装备的正常运行,还对人体健康造成不良影响。电磁屏蔽材料是通过其对电磁波的反射和吸收来限制电磁波从一侧空间向另一侧空间传播而降低和消除电磁干扰的。碳系导电填料由于来源广和质量小、有利于提高胶料强度性能和耐介质性能等优点,其在电磁屏蔽材料中的应用研究一直比较活跃^[48]。

赵宜武等^[49]进行了导电炭黑/EPDM电磁屏蔽复合材料的电磁屏蔽性能的研究,结果表明小粒径、高结构的导电炭黑EC-600JD的导电性能优于导电炭黑VXC-72和BP-2000;对于体积电阻率,炭黑EC-600JD在复合材料中的渗流阈值为10份;当EC-600JD用量为20份时,复合材料的电磁屏蔽

性能最好。

3.3 其他应用

碳系导电填料填充的导电橡胶的其他应用还有:具有隐身功能的吸波材料,具有电阻应变效应的压敏导电材料,具有优异导电性能、屏蔽性能、密封性能及力学性能的导电衬垫^[50]。

导电橡胶还可用于电子设备密封件^[51]、高压电缆、医疗器械、光电子器件、分子导线和分子器件等的制备,市场前景广阔。

4 结语

填充碳系导电填料导电橡胶一直是橡胶工业研究的重点课题。随着对导电橡胶制品的多样性要求及技术指标的提高,碳系导电填料单用或并用已不能完全满足市场需要。现在及未来,碳系导电填料将与金属导电填料、导电聚合物等通过不同的形式和工艺并用,以提升导电橡胶的各项性能,开阔导电橡胶的应用领域。

参考文献:

- [1] 田紫阳. 电磁屏蔽用导电橡胶制备工艺的研究[D]. 北京:北京工业大学,2016.
- [2] 牟雪婷. 复合导电橡胶的制备及导电性能的研究[D]. 贵阳:贵州大学,2016.
- [3] Medalia A I. Electrical Conduction in Carbon Black Composites[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1986, 59(3): 432-454.
- [4] Voet A. Temperature Effect of Electrical Resistivity of Carbon Black Filled Polymers[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1981, 54(1): 42-50.
- [5] 章明秋,曾汉民. 导电性高分子复合材料[J]. 工程塑料应用, 1991, 19(2): 50-57.
- [6] 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.
- [7] 周建萍,丘克强,傅万里. 抗静电高分子复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(10): 60-61.
- [8] 李莹,王仕峰,张勇,等. 炭黑填充复合型导电聚合物的研究进展[J]. 塑料, 2005, 34(2): 7-10.
- [9] 黄勇,陈善勇,刘俊红. 导电复合橡胶用导电填料的应用研究进展[J]. 云南化工, 2009, 36(5): 47-48.
- [10] 聂恒凯. 橡胶材料与配方[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [11] 翁国文. 实用橡胶配方技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2008.
- [12] 戚敏,方庆红. 导电炭黑/杜仲橡胶复合材料导电性能和电磁屏蔽性能的研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(8): 890-893.
- [13] 潘琦俊,杨建辉. 导电橡胶[P]. 中国:CN 102363654, 2012-12-12.
- [14] 龚文化,曾黎明. 聚合物基导电复合材料研究进展[J]. 化工新型

- 材料,2002,30(4):38-40.
- [15] 张洪雁,曹寿德,王景鹤.高性能橡胶密封材料[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [16] 左哲伟,夏志东,聂京凯,等.碳纤维填充对导电硅橡胶压阻效应及电阻蠕变行为的影响[J].材料导报,2016,30(S2):440-447.
- [17] Baughman R H, Zakhidov A A, Deheer W A. Carbon Nanotubes the Route toward Applications[J]. Science, 2002, 297: 787-792.
- [18] Verdejo R, Lopez-Manchado M A, Valentini L. Carbon Nanotube Reinforced Rubber Composites[J]. Rubber Nanocomposites: Preparation Properties and Applications, 2010, 27: 147-168.
- [19] Gang S, Zhong W H, Yang X P, et al. Processing and Material Characteristics of a Carbon-nanotube Reinforced Natural Rubber[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2007, 292(9): 1020-1026.
- [20] Perez L D, Zuluaga M A, Kyu T, et al. Preparation Characterization and Physical Properties of Multiwall Carbon Nanotube/Elastomer Composites[J]. Polymer Engineering & Science, 2009, 49(5): 866-874.
- [21] McClory C, Chin S J, McNally T. Cheminform Abstract: Polymer/Carbon Nanotube Composites[J]. ChemInform, 2009, 40(52): 238.
- [22] Santos S X, Cavalheiro T G, Christopher M A B. Analytical Potentialities of Carbon Nanotube/Silicone Rubber Composite Electrodes: Determination of Propranolol[J]. Electroanalysis, 2010, 22(23): 2776-2783.
- [23] TaeMin K, Kim G H. Uncross-linked Polypropylene (PP)/Ethylene-Propylene-Diene (EPDM)/Multi Walled Carbon Nanotube (MWCNT) and Dynamically Vulcanized PP/EPDM/MWCNT Nanocomposites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(12): 2273-2278.
- [24] Cho B M, Kim G H. Effect of the Processing Parameters on the Surface Resistivity of Acrylonitrile-Butadiene Rubber/Multiwalled Carbon Nanotube Nano-composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(1): 555-561.
- [25] 黄旭,许向彬,王旭.碳纳米管填充导电橡胶的研究进展[J].合成橡胶工业,2009,32(4):339-344.
- [26] 张培亭,高洪,程超,等.碳纳米管在硅橡胶中的应用研究[J].特种橡胶制品,2016,37(2):41-43.
- [27] 李帅臻,李斌,李覃,等.碳系填料对聚氨酯弹性体导电性能的影响[J].功能材料,2017,48(8):08079-08081.
- [28] 牟雪婷,谢泉肖,清泉,等.石墨和石墨烯填充导电硅橡胶的拉敏特性研究[J].电子元件与材料,2015,34(7):24-27.
- [29] 翟俊学,董凌波,赵树高.石墨/炭黑/EPDM复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2011,58(10):591-595.
- [30] 尤晓明,李洋,张国栋,等.导电橡胶[P].中国:CN 103665876, 2015-10-28.
- [31] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Film[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [32] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [33] Terrones M, Martin O, Gonzalez M, et al. Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites: Achievements and Challenges[J]. Advanced Materials, 2011, 23(44): 5203-5310.
- [34] Zhang Y B, Tang T T, Girit C, et al. Direct Observation of a Widely Tunable Band Gap in Bilayer Graphene[J]. Nature, 2009, 459(7248): 820-823.
- [35] Wang G, Yang J, Park J, et al. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112: 8192-8195.
- [36] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [37] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior Thermal Conductivity of Single Layer Graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [38] Wu J, Wojciech P, Klaus M. Graphenes as Potential Material for Electronics[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(3): 718-747.
- [39] Rao C N R, Sood A K, Voggu R, et al. Some Novel Attributes of Graphene[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(2): 572-580.
- [40] Liu P B, Huang Y, Wang L, et al. Hydrothermal Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Co₃O₄ Composites and the Excellent Microwave Electromagnetic Properties[J]. Materials Letters, 2013, 107: 166-169.
- [41] 王玉朋,安瑞冰,贾守玉,等.硅橡胶/石墨烯复合材料的制备及性能研究[J].泰山医学院学报,2017,38(1):52-54.
- [42] 董慧民,钱黄海,程丽君,等.石墨烯/橡胶导电纳米复合材料的研究进展[J].材料工程,2017,45(3):17-27.
- [43] 胡树,郭辉,陈祥超,等.硅橡胶静电耗散材料的研究进展[J].弹性体,2018,28(3):76-81.
- [44] 丁芳.塑料薄膜抗静电性能的研究和测试[J].中国化工贸易,2012,21(11):86.
- [45] 王云兰,张艳芬.轮胎电荷消散装置专利技术综述[J].科技与企业,2016(5):198.
- [46] 张瑾,郭紫琪,李晓文.轮胎电荷消散专利技术综述[J].科技视界,2018(8):118-120.
- [47] 刘良春,王恒宜,李俊荣.具有抗阻燃和抗静电的实心轮胎及其制备[P].中国:CN 107987324, 2018-05-04.
- [48] 张东升,刘正锋.碳系填充型电磁屏蔽材料的研究进展[J].材料导报,2009,23(8):14.
- [49] 赵宜武,邹华,田明华,等.导电炭黑/三元乙丙橡胶电磁屏蔽复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2015,62(1):5-9.
- [50] 胡岚.导电橡胶衬垫在光通信设备中的应用[J].轻工科技,2016(8):73.
- [51] 马建章,高驰名.导电橡胶在电子设备密封设计中的应用[J].无线电工程,2015,45(6):74-77.

Research Progress of Conductive Rubber with Carbon-based Conductive Filler

WANG Ting, CHEN Hong, QIN Kai, JIANG Yunping, YU Miao

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd., Beijing 100143, China)

Abstract: The conductive mechanism of conductive rubber, particularly, conductive path, tunnel effect and electric field emission theory, was described. The research progress of application of carbon-based conductive fillers such as carbon black, carbon fiber, carbon nanotube, graphite and graphene in conductive rubber was introduced. Conductive rubber prepared by single carbon filler or combined use of various carbon fillers could be used to prepare antistatic material, electromagnetic shielding material, microwave absorbing material, high voltage cable, optoelectronic device and molecular wire, etc.

Key words: carbon-based conductive filler; conductive rubber; conductive mechanism; electromagnetic shielding material

中橡启动印度炭黑项目扩产 总部位于中国台湾的中国橡胶公司为加速其国际化布局,近日启动了在印度的炭黑扩产计划,其中新增15万t年产能的一期工程将在2020年年底前完成。

中橡公司在印度古吉拉特邦的阿默达巴德(Ahmedabad)工厂目前的年产能力为8.5万t。由于看好未来印度炭黑市场惊人的发展潜力,将扩大该厂产能,最终建成年产45万t的生产基地。这项扩产计划拟分为3期完成,这次新增15万t年产能即为该扩产项目中的一期工程。

该公司目前炭黑总年产能约为79万t,在世界炭黑产能排行榜中名列第6位;在美国、印度、中国大陆及中国台湾均设有生产基地。除印度工厂之外,该公司在中国台湾的高雄工厂拥有11万t年产能,岛内炭黑市场占有率近60%;在中国大陆设有3家工厂,合计年产能28.5万t;在美国的3家工厂合计年产能为31万t。

中橡公司近年在实施国际化经营战略的同时,也积极贯彻绿色环保理念。其研究团队持续开发高性能炭黑品种,以满足节能低滚动阻力轮胎、高洁净橡胶制品、高细度纤维以及高黑度塑料制品的需求。

(摘自《中国化工报》,2019-03-28)

书讯 为回顾中国橡胶工业改革开放走过40周年的成就,纪念中国化工学会橡胶专业委员会

成立40周年,在迎来建国70周年华诞之际,中国化工学会橡胶专业委员会携手《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》编辑部,邀请近百位老领导、老专家和一线科技人员,编纂了《改革开放40年中国橡胶工业科技发展报告》(以下简称《报告》),并于2019年4月16日在杭州国际博览中心举办的“中国橡胶工业科技创新发展论坛暨中国化工学会橡胶专业委员会40周年纪念”活动中隆重发布。

《报告》汇集了老领导、老专家和知名学者、企业家代表的题词、寄语,概述了40年来中国橡胶工业科技发展的整体面貌,涵盖轮胎、力车胎、胶管胶带、橡胶制品、胶鞋、乳胶制品、废橡胶利用、天然橡胶、合成橡胶、炭黑和白炭黑、橡胶助剂、骨架材料、橡胶机械和智能制造、科研院所的技术创新、部分高等院校的教育和科研创新、创新发展方向和战略探讨共16章,并收录纪念橡胶专业委员会成立40周年的两份特别文稿以及展现科技创新平台和成果的3份附录文件。《报告》力求反映改革开放40年来中国橡胶工业科技创新的整体状况和总体趋势,对未来科技创新发展趋势提出了建议和希望,内容充实、图文并茂,具有重大历史和现实意义,颇具收藏价值。

《报告》采用A4尺寸,正文320页,每本定价1 000元(含邮费,可开发票),数量有限,欲购从速。凡需购买的读者请与本刊编辑部联系。

(本刊编辑部)