

# 导电橡胶电阻率稳定性研究

马晓兵 叶永富\*

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

**摘要** 研究了乙炔炭黑和超导炭黑填充天然橡胶(NR)、丁腈橡胶(NBR)和三元乙丙橡胶(EPDM)胶料的基本电性能和物理机械性能。实验结果表明,胶料电阻率在老化后均有不同程度的下降;测试环境温度发生变化时,胶料电阻率随着热能的吸收呈下降趋势。

**关键词** 导电橡胶,电阻率

导电橡胶是通过把导电性物质,如炭黑、金属粉或金属丝及碳纤维等复合分散到橡胶中而制得。导电橡胶复合材料生产的主要要求,是使之获得稳定的电阻率。因此,电阻率稳定性的研究是非常必要的。

许多论文研究了炭黑填充导电橡胶加工条件对电阻率的影响<sup>[1-3]</sup>。本文将探讨乙炔炭黑和超导炭黑填充NR,NBR和EPDM胶料的基本导电特性,以及老化和测试环境温度对胶料电阻率的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

乙炔炭黑,北京长辛店电磁厂产;超导炭黑,河北邯郸炭黑厂产;NR和NBR,国产;EPDM,进口。

### 1.2 试验配方

配方1:NR 100;氧化锌 5;硬脂酸 1;防老剂 2;促进剂 0.8;硫黄 2;软化剂 变量;导电填料 变量。

配方2:NBR-26 100;氧化锌 5;硬脂酸 1;防老剂 2;促进剂 1.2;硫黄 2;软

化剂 变量;导电填料 变量。

配方3:EPDM 100;氧化锌 5;硬脂酸 1;防老剂 2;促进剂 2;硫黄 2;软化剂 变量;导电填料 变量。

### 1.3 主要设备和试验仪器

开炼机、平板硫化机、烘箱、摆锤式拉力试验机、硬度计、电阻率测试仪。

### 1.4 物理机械性能及电阻率测定

拉伸性能按国标GB528-82方法在摆锤式拉力试验机上进行;硬度按GB531-83方法测定;电阻率按GB2439-81方法测定;老化试验按GB3512-83方法进行,条件为70℃×72h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乙炔炭黑和超导炭黑填充NR,NBR和EPDM胶料的导电性及物理机械性能

#### 2.1.1 导电性

导电橡胶多为复合型导电高分子材料,这种材料一般存在着渗流阈值现象,即随着导电粒子含量的增加,开始时电导率提高极少,但当加入的导电粒子达到某一数量后,

\* 现在化工部生产协调司橡胶处工作(邮编100723)。

POM in the blend, the tensile strength increased, the apparent viscosity decreased, the processibility, electric insulation, aging resistance and oil resistance improved significantly.

**Keywords** NBR, POM, blend, peroxide, dynamic vulcanization

电导率就发生一个跳跃, 剧增十几个数量级以上。换句话说, 在超过此阈值之后, 它就成为导电材料了。一般认为这一阈值相当于复合物材料粒子开始形成导电通路的临界值。不同导电粒子在同一种橡胶中, 同一种导电粒子在不同橡胶中, 胶料的渗流阈值均不相同。

图 1 示出乙炔炭黑和超导炭黑填充 NR, NBR 和 EPDM 时填料用量与电阻率的关系。在填充同一种橡胶时, 超导炭黑填充胶料的渗流阈值均小于乙炔炭黑填充胶料的, 且前者的平坦区电阻率值亦低于后者。例如, NR 胶料电阻率出现剧减现象时, 超导炭黑和乙炔炭黑的用量分别是 40 和 70 份, 平坦区电阻率值分别是 7 和  $17\Omega \cdot \text{cm}$ ; NBR 胶料

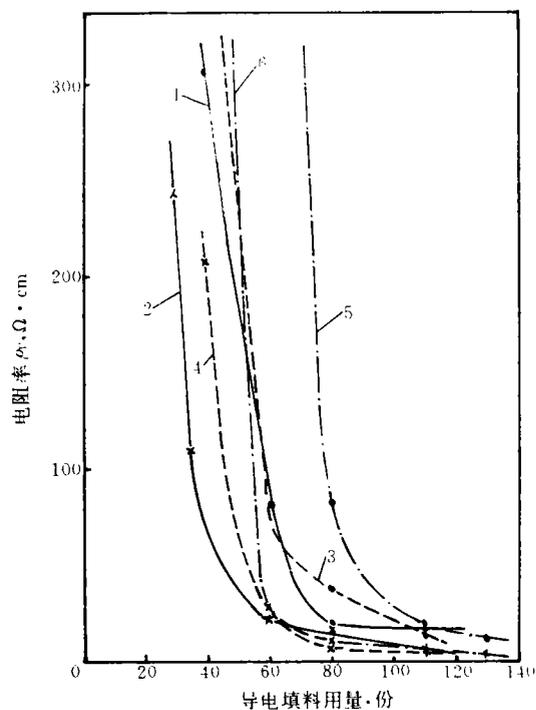


图 1 乙炔炭黑和超导炭黑填充 NR, NBR 和 EPDM 胶料电阻率随炭黑用量的变化

1—NR/乙炔炭黑; 2—NR/超导炭黑; 3—NBR/乙炔炭黑;  
4—NBR/超导炭黑; 5—EPDM/乙炔炭黑;  
6—EPDM/超导炭黑

电阻率出现剧减现象时, 超导炭黑和乙炔炭黑的用量分别是 50 和 70 份, 平坦区电阻率值分别是 5 和  $20\Omega \cdot \text{cm}$ ; EPDM 胶料电阻率出现剧减现象时, 超导炭黑和乙炔炭黑的用量分别是 60 和 80 份, 平坦区电阻率值分别是 6 和  $15\Omega \cdot \text{cm}$ 。复合型导电高分子材料的导电机理有两种: 一种是隧道效应, 即当把非常薄 (10nm 以下) 的非导体夹在导体中时, 在电场作用下, 电子仅需越过非常低的势垒而移动; 另一种是粒子导电, 即粒子是通过接触的导电粒子链来导电的, 因此粒子之间接触电阻与接触数是决定导电的因素。目前大多数人认为隧道导电机理起主要作用<sup>[4]</sup>。与乙炔炭黑相比, 超导炭黑具有较小的粒径和较大的比表面积, 易于形成导电隧道或导电粒子链, 因而表现出较好的导电特性。

在用同一种炭黑填充的胶料中, EPDM 胶料的电阻率明显高于 NR 和 NBR 胶料。EPDM 是主链上不含双键的完全饱和的结构, 在电场作用下, 产生移动电荷数较少, 故其导电性相应较弱; NR 和 NBR 均为非饱和型结构, 且分别存在相对活跃的  $\alpha$ -次甲基基团和—CN 基团, 因而其导电性相应较强。

### 2.1.2 物理机械性能

图 2—5 分别示出乙炔炭黑和超导炭黑填充 NR, NBR 和 EPDM 胶料老化后硬度、扯断伸长率、拉伸强度和扯断永久变形随填料用量的变化。

硬度随着填料用量的增加而增加。填料用量相同时, 硬度是 NBR > EPDM > NR。

扯断伸长率和拉伸强度在填料增加到一定用量后呈下降趋势。在填料用量相同时拉伸强度基本是 NBR/超导炭黑 > NBR/乙炔炭黑 > EPDM/超导炭黑 > EPDM/乙炔炭黑和 NR/乙炔炭黑 > NR/超导炭黑。

其原因一方面是乙炔炭黑和超导炭黑补强性较弱, 另一方面是由补强机理所决定的。补强的本质是粒子与弹性分子链相互发生作用<sup>[5]</sup>。含胶率降到一定程度必然会削弱这种

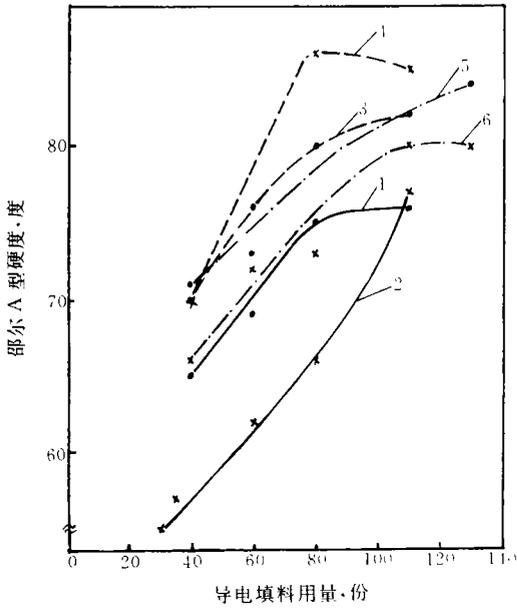


图2 硫化胶硬度随炭黑用量的变化  
图注同图1

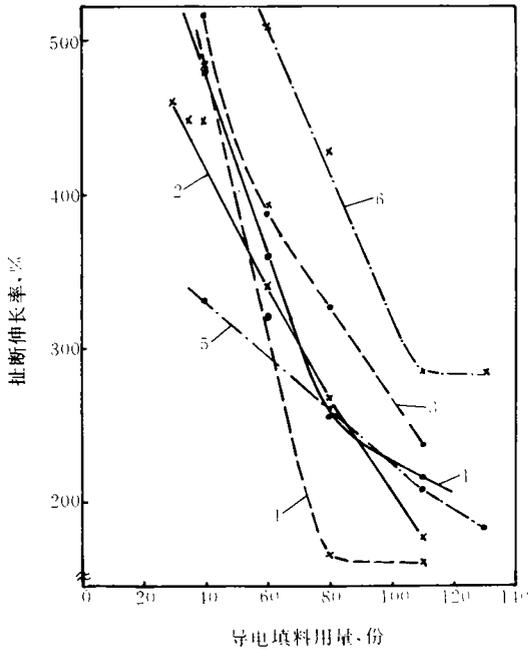


图3 硫化胶扯断伸长率随炭黑用量的变化  
图注同图1

相互作用。因此,在保证所要求的电阻率前提下,应把填料用量控制在最低量。

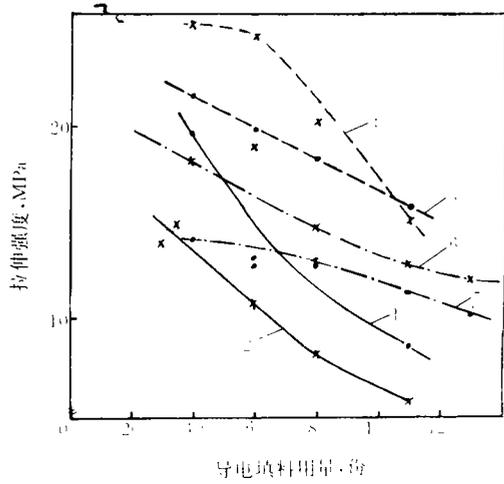


图4 硫化胶拉伸强度随炭黑用量的变化  
图注同图1

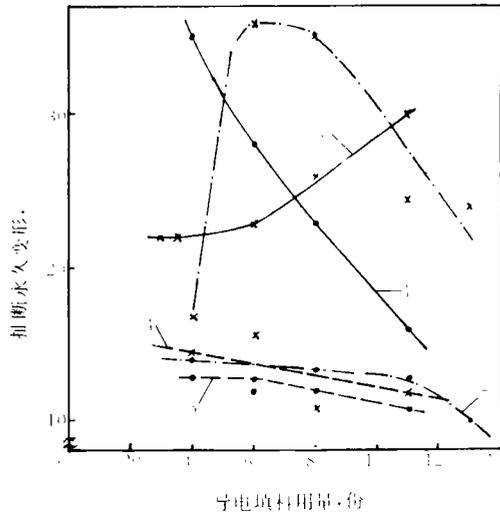


图5 硫化胶扯断永久变形随炭黑用量的变化  
图注同图1

扯断永久变形呈无规律状态。

### 2.2 老化对电阻率的影响

从图6—8可以看出,经过70℃×72h热空气老化后,乙炔炭黑和超导炭黑填充NR、NBR和EPDM胶料的电阻率均有所下降。

橡胶老化现象实质上是橡胶受氧、光、热等作用,引发产生各种游离基,接着按游离基

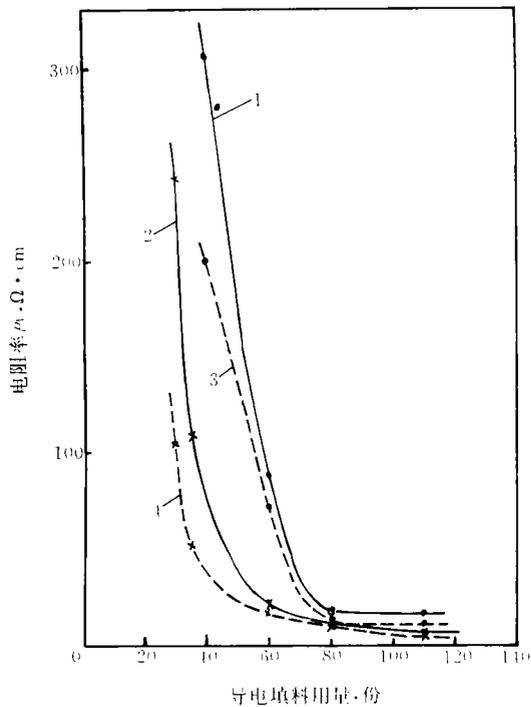


图 6 乙炔炭黑和超导炭黑填充 NR 胶料老化前后电阻率对比

1—老化前 NR/乙炔炭黑; 2—老化前 NR/超导炭黑; 3—老化后 NR/乙炔炭黑; 4—老化后 NR/超导炭黑

历程进行变化的现象。变化过程中会导致橡胶分子链裂解或交联等结构变化。游离基的产生提高了胶料导电性,降低了胶料电阻率。EPDM 是饱和型高分子结构,抗老化性能优异,因此其胶料电阻率的下降幅度明显小于 NR 和 NBR 胶料。

### 2.3 测试环境温度对电阻率的影响

试验采用连续变化温度,每个测温点恒温 5min 的方法进行。

环境温度对 NR 胶料电阻率的影响如图 9 所示。图 9 表明,在升温阶段,电阻率初始值略有升高,随即呈明显下降趋势。这种下降趋势一直延续至降温阶段。这可以解释为,初始升温时,橡胶体积膨胀,分子间距增大,隧道效应或导电粒子接触机会减少,从而使得电阻率增加。随着升温继续,胶料不断吸

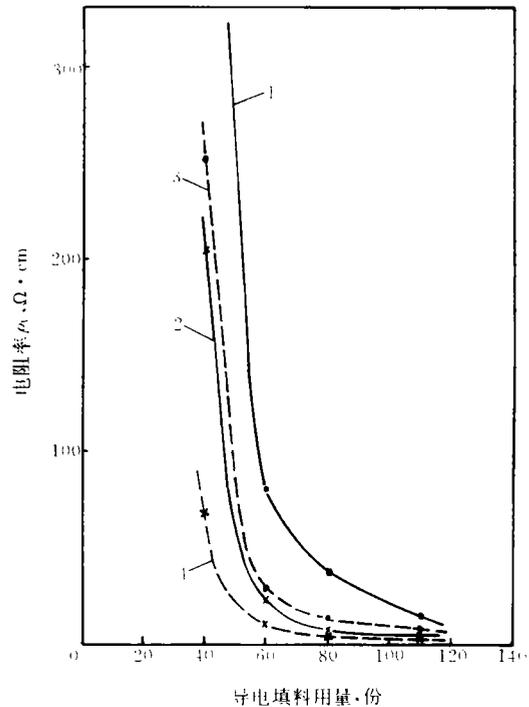


图 7 乙炔炭黑和超导炭黑填充 NR 胶料老化前后电阻率对比

1—老化前 NR/乙炔炭黑; 2—老化前 NR/超导炭黑; 3—老化后 NR/乙炔炭黑; 4—老化后 NR/超导炭黑

收热能,胶料半导体特性得到充分体现。半导体导电载流子的出现直接与热运动相关联。随着温度的升高,半导体产生导电载流子数目增多,电阻率下降。这与金属导电特性相反。由于橡胶热容大,吸热和放热较慢,而恒温时间又短(5min),故虽然环境温度已由升温转为降温阶段,电阻率仍呈下降趋势。由此可知,胶料电阻率随着热能吸收而下降。

### 3 结论

(1) 超导炭黑填充 NR, NBR 和 EPDM 胶料的电阻率低于乙炔炭黑填充胶料。在用同一种炭黑填充的胶料中, NR 和 NBR 胶料的电阻率低于 EPDM 胶料。

(2) 乙炔炭黑和超导炭黑的补强性能均较差。在保证所需电阻率的前提下,应把填料用量控制在最低量。

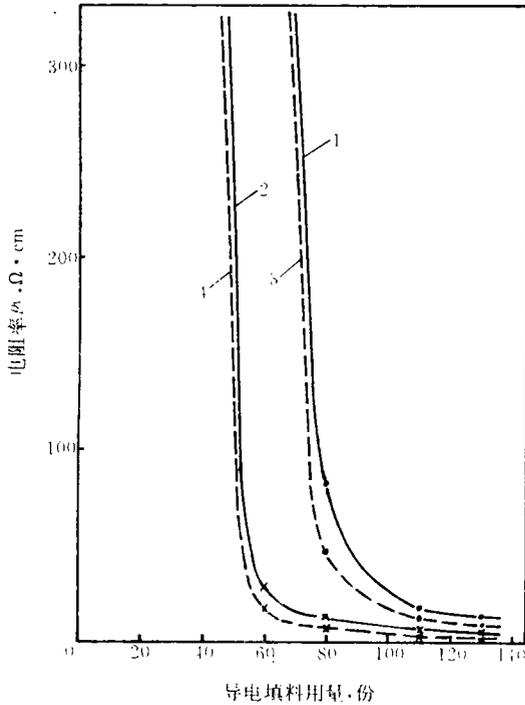


图8 乙炔炭黑和超导炭黑填充 EPDM 胶料老化前后电阻率对比

1—老化前 EPDM/乙炔炭黑;2—老化前 EPDM/超导炭黑;3—老化后 EPDM/乙炔炭黑;4—老化后 EPDM/超导炭黑

(3)老化后胶料电阻率有明显变化。乙炔炭黑和超导炭黑填充 NR,NBR 和 EPDM 胶料的电阻率均有不同程度的下降。其中 EPDM 胶料变化最小,电阻率稳定性较好。

(4)测试环境温度对胶料电阻率影响较

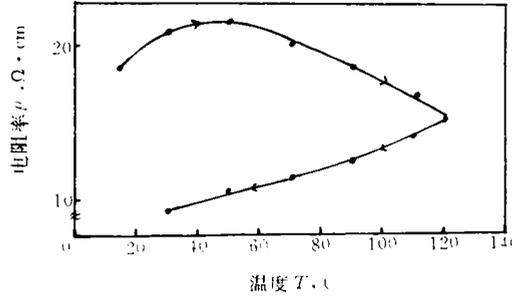


图9 测试环境温度对 NR 胶料电阻率的影响

试片编号:D111-01,邵尔 A 型硬度 68 度,恒温 5min

配方:NR 100;硬脂酸 1;氧化锌 5;硫黄 2;促进剂 0.8;防老剂 2;乙炔炭黑 120;软化剂 60

大。随着胶料热能的吸收,电阻率呈下降趋势。

参考文献

- 1 Pramanik P K. *et al.* Effect of some processing parameters on the resistivity of conductive nitrile rubber composites. *Plastics, Rubber and Composite Processing and Application*,1992;17(3):179—185
- 2 孟宪德等. 导电性丁腈橡胶的研究. *特种橡胶制品*. 1990;(2):5
- 3 王有道等. 炭黑填充导电丁腈橡胶. *特种橡胶制品*. 1994;(1):6
- 4 雀部博之. 曹镛等译. 导电高分子材料. 北京:科学出版社,1989:218--228
- 5 J. B. 道奈 *et al.* 王梦蛟等译. 炭黑. 北京:化学工业出版社,1982:251

收稿日期 1995-03-27

Study on Stability of Electrical Resistivity of Conductive Rubber

Ma Xiaobing and Ye Yongfu

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

**Abstract** The electric and physical properties of NR,NBR or EPDM compounds filled with acetylene black and super conductive black were studied. The test results showed that the electrical resistivity of the compounds decreased to different degrees after aging; the electrical resistivity decreased with the absorption of heat energy when the temperature of the test atmosphere changed.

**Keywords** conductive rubber,electrical resistivity