

乙炔炭黑填充 VMQ/EPDM 共混导电橡胶的流变性能和结构分析

陈福林 岑 兰 周彦豪

(广东工业大学材料科学与工程系 510090)

李建华 彭浩焜

(广州第六橡胶厂 510160)

摘要 用孟山都流变仪测定了不同共混比的甲基乙烯基硅橡胶(VMQ)/EPDM 共混混炼胶的流变性能;用网笼法测定了炭黑在共混体系两相中的比例;研究了薄通次数对共混硫化胶体积电阻率的影响;用透射电镜观察了硫化胶的形态。根据试验结果得出:适当并用比和炭黑填充量的 VMQ/EPDM 共混硫化胶具有高导电性的原因是:两相粘度相差较大,共混体系为明显的“海-岛”结构,而且炭黑在共混体系两相中的浓度不同;具有高导电性及其加工稳定性的 VMQ/EPDM 共混导电橡胶的最佳并用比例为 80/20—70/30。

关键词 乙炔炭黑,硅橡胶,EPDM,导电橡胶,共混,流变性能

填充炭黑的导电橡胶由于具有成本低、加工成型容易等优点而广泛用于制造各种各样的工业或民用导电橡胶制品。但在通常情况下,由于炭黑的结构特点使其在加工过程中结构发生无重复性的变化,以致制品的导电性能不稳定。而在实际生产过程中,一些工艺操作条件,如混炼时间、混炼薄通次数等难以准确控制,使制品的使用性能,特别是电性能存在明显的批次性。所以探讨提高填充炭黑的导电橡胶的电性能稳定性的途径已受到人们的重视,并见到有文献报道^[1]。

作者^[2]以前介绍了为制造电热橡胶膜片所研制的乙炔炭黑填充 VMQ/EPDM 共混胶料,该胶料具有不寻常的高导电性以及炭黑填充量小、易加工、电性能加工稳定性好等特点,但对其原因及机理还未进行深入的探讨。本文通过一系列试验,对该混炼胶及其硫化胶的结构进行了研究,找到了这种填充炭黑共混导电橡胶体积电阻率极低、电性能加工稳定性好的原因及机理。这将对有关炭黑作为导电填料的导电复合材料的研究开发以及如何提高制品的导电性能及其加工稳定性

具有理论和实际的指导意义。

1 实验

1.1 原材料

所用的原材料与文献 2 介绍的相同。

1.2 基本配方

测定炭黑在共混体系两相中的比例所用胶料并用的 EPDM 以 EPDM 母炼胶代替,用量以 EPDM 并用量不变为准。EPDM 母炼胶配方如下:EPDM 100;氧化锌 5.0;硬脂酸 2.0;促进剂 0.5;硫黄 1.5。其余配合剂品种(除过氧化物外)及用量以及其它试验所用胶料的基本配方与文献 2 介绍的相同。测定炭黑在共混体系两相中的比例所用的胶料和测定流变性能所用的胶料中均不加入过氧化物。

1.3 混炼和硫化工艺

用 XK160×320 型开炼机混炼和出片。EPDM 或 EPDM 母炼胶首先与 VMQ 混炼均匀,再加入小料和炭黑。吃粉完毕后以 0.3mm 左右的辊距薄通。一般胶料薄通 5 次,而用来研究薄通次数对硫化胶体积电阻

率的影响所需的胶料再继续薄通5和10次,然后出片硫化。硫化在25t平板硫化机上进行,条件为 $160\text{C} \times 8\text{min}$ 。二次硫化在 180C 的烘箱内进行,时间为30min。

1.4 试验方法

1.4.1 混炼胶流变性能的测定

混炼胶流变性能用孟山都流变仪测定。试样为不加过氧化物的混炼胶。挤出温度取40和 160C ;毛细管直径为1.93mm(0.0789英寸);长径比为16/1;预热时间为3.0min;松弛时间为0.25min;剪切速率为10,30,100和 300s^{-1} 。

1.4.2 炭黑在共混体系两相中比例的测定

将重量为1g(精确到0.0001g)的不加过氧化物、炭黑填充量为40份的VMQ/EPDM共混硫化胶剪成细小的颗粒放入100目铜网做成的网笼中,在室温下用分析纯乙酸乙酯浸泡24h,再经 $50\text{C} \times 1\text{h}$ 真空干燥后称量。重复上述步骤,直到得到恒重。

1.4.3 硫化胶体积电阻率的测定

硫化胶体积电阻率的测定参照GB1692—81进行。

1.4.4 透射电镜分析

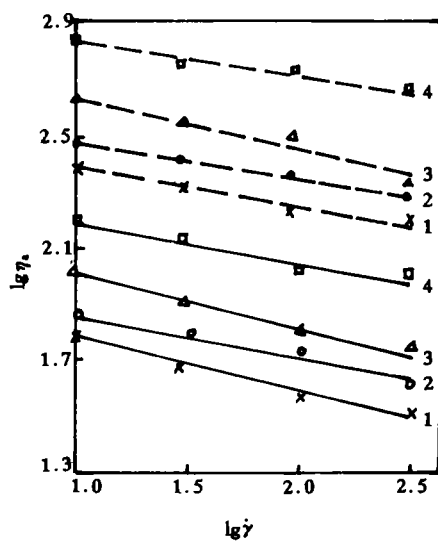
采用日本JEM-100CX电镜。将硫化胶试样冷冻超薄切片,放在铜网上镀金后观察。

2 结果与讨论

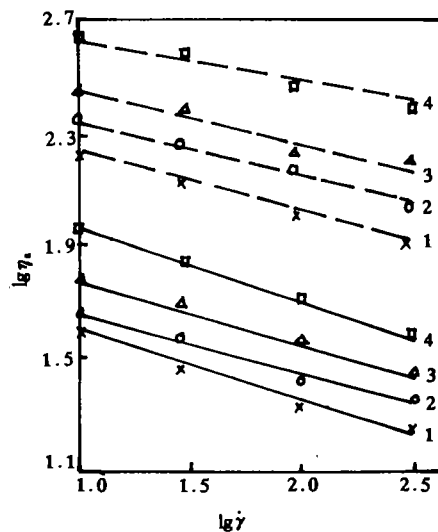
2.1 VMQ/EPDM 共混比对混炼胶流变性能的影响

橡胶作为非牛顿流体的显著标志是表观粘度(η_a)随剪切速率($\dot{\gamma}$)的增大而下降。由于混炼胶的流动按 $\tau_a = k\dot{\gamma}^n$ (τ_a 为剪切应力, k 和 n 为常数)和 $\eta_a = \tau_a / \dot{\gamma}$ 变化,所以将 η_a 和 $\dot{\gamma}$ 取对数作图,结果如图1所示。

从图1可以看出,所有混炼胶的 η_a 均随 $\dot{\gamma}$ 的增大而降低。在挤出温度、炭黑用量和 $\dot{\gamma}$ 相同的情况下, η_a 随EPDM用量的增大而升高。而当VMQ/EPDM并用比为80/20和70/30时, η_a 与纯VMQ的 η_a 相差不大;当EPDM达



(a) 挤出温度为 40C



(b) 挤出温度为 160C

图1 不同共混比的混炼胶的剪切速率与表观粘度的关系

1—100/0; 2—80/20; 3—70/30; 4—60/40。

--- 未填充炭黑; — 填充40份炭黑

到40%时, η_a 骤然增大。

η_a 体现了在一定 $\dot{\gamma}$ 、一定温度下,胶料流动的难易程度, η_a 越大,胶料的粘度越大,流动越困难。与EPDM相比,VMQ分子链的柔顺性大,分子链之间的相互作用力弱,分子链运

动更容易。因此,当 EPDM 用量增大时,共混体系的 η_s 逐渐上升。

很多研究表明,VMQ/EPDM 共混体系为不相容体系^[3]。在 EPDM 用量小于 30% 时,共混体系为明显的“海-岛”结构,其中 VMQ 为连续相,EPDM 为分散相,这时 η_s 主要体现了 VMQ 相的粘度,因此,其 η_s 与纯 VMQ 的相差不大。当 EPDM 用量达到 40% 时,共混体系为“交错”结构,体现了 VMQ 和 EPDM 两相的粘度,所以其 η_s 急剧上升。

共混体系的粘度与在混炼等加工过程中炭黑结构受破坏的程度成正比^[4],也就是与体积电阻率成正比。上述 VMQ/EPDM 共混比为 80/20,70/30 和 60/40 混炼胶的流变性能变化趋势与其填充相同用量的炭黑硫化胶的体积电阻率的变化趋势^[2]有很好的对应关系。

2.2 炭黑在共混体系两相中的比例

硫黄硫化体系对 EPDM 有硫化效果,而对 VMQ 无效。因此,通过对硫黄硫化共混硫化胶作抽提试验可以粗略地了解炭黑在共混体系两相中的分配情况。

为简便起见,假设在硫黄硫化共混硫化胶中 EPDM 与 VMQ 之间无化学交联作用,并忽略除橡胶、炭黑外其它配合剂的影响以及 VMQ 和 EPDM 二者密度差别的影响。另外,通过对炭黑填充纯 VMQ 的混炼胶和填充纯 EPDM 的硫化胶作类似的抽提试验证明,炭黑与 VMQ 生成的凝胶含量很小,可以忽略不计;存在于 EPDM 硫化胶中的炭黑不会被抽提出来。这样,在共混体系 EPDM 相中炭黑与 EPDM 的实际比值可由下式计算:

$$\text{炭黑/EPDM 实际比值} = (y - ax) / ax$$

式中 y ——抽提后的重量,g;

x ——抽提前重量,g;

a ——EPDM 并用份数与胶料配方总份数之比。

将试验测到的 x 和 y 以及由相应的胶料配方(乙炔炭黑用量为 40 份)计算出的 a 代

入上式,得到结果如下:当 VMQ/EPDM 共混比分别为 80/20,70/30 和 60/40 时,则炭黑与 EPDM 实际比值相应为 17.7/100, 14.5/100 和 33.1/100。

如果假定炭黑均匀分散在共混体系中,并忽略界面中炭黑的影响,则无论哪一相中,当炭黑用量为 40 份时,炭黑与橡胶的理论比值为 40/100。

而从得到的结果可以看出,在共混体系中,炭黑与 EPDM 之实际比值比理论值小。很显然,共混体系中炭黑在两相中的浓度是不同的:在 EPDM 相中的浓度小,在 VMQ 相中的浓度大;而在共混比为 80/20,70/30 时这种情况更明显。这与体系的相结构以及 EPDM 与 VMQ 的粘度相差较大有关。

在胶料混炼时,EPDM 与 VMQ 首先混炼至宏观均匀,然后加入炭黑等配合剂。EPDM 用量小于 30% 时,EPDM 为分散相,作为“硬粒子”分散在 VMQ 中,在剪切力作用下,EPDM“粒子”大部分只在 VMQ 相中滑动,不再受剪切力的破坏。在相同的剪切力作用下,炭黑首先进入粘度较小的 VMQ 相中,从而使 VMQ 相中炭黑的浓度较大。当 EPDM 用量达到 40% 时,共混体系为“交错”结构,EPDM 承受较大的剪切力,一部分炭黑就会被带入 EPDM 相中,使炭黑浓度与 EPDM 用量较小时相比相对较大。

炭黑填充硫化胶的体积电阻率与炭黑在共混体系两相中的分配不均有很密切的关系。形象地说,设 VMQ 相的电阻为 R_1 , EPDM 相的电阻为 R_2 ,两相之间的界面电阻为 R_3 ,如果共混体系为明显的“海-岛”结构,则可以把共混体系的总电阻 R 看成是 R_1 , R_2 和 R_3 的并联电阻,即

$$1/R = 1/R_1 + 1/R_2 + 1/R_3$$

在任何情况下,总有: $R < R_1$, $R < R_2$, $R < R_3$ 。也就是说,共混硫化胶的体积电阻率比炭黑密度较大的 VMQ 相的体积电阻率还小。所以,当 EPDM 用量为 20%—30% 时,其共

混硫化胶的体积电阻率极小^[2]。显然,相同填充量的炭黑填充纯 VMQ 硫化胶中的炭黑浓度比上述 VMQ 相中的炭黑浓度小,且不存在共混“海-岛”结构独有的上述电阻效应,所以其体积电阻率比相同炭黑填充量的共混硫化胶的体积电阻率大^[2]。至于 VMQ/EPDM 为 60/40 时的硫化胶体积电阻率较大^[2]的原因,除了由于其共混体系的粘度较大引起炭黑结构的破坏程度较大外,还有可能是由于体系为“交错”结构,其总电阻不仅仅是 R_1 , R_2 和 R_3 的并联电阻,还有部分是三者的串联电阻。

可见,要使共混体系中 VMQ 相炭黑浓度较大,则 EPDM 用量要达到一定值;但 EPDM 用量较大时,共混体系的粘度较大,而且会形成“交错”结构,反而使导电性降低。从上述结果分析,VMQ/EPDM 共混比为 (80—70)/(20—30) 为宜。

综上所述,VMQ/EPDM 为 (80—70)/(20—30) 的填充炭黑硫化胶的高导电性^[2]的原因是:两相粘度相差较大,共混体系为明显的“海-岛”结构,而且炭黑在共混体系两相中的浓度不同。

2.3 薄通次数对硫化胶体积电阻率的影响

图 2 为薄通次数与填充 40 份炭黑硫化胶的体积电阻率的关系。从图 2 可以看出,当 EPDM 用量为 20% 和 30% 时,随着薄通次数的增加,体积电阻率开始几乎不变,超过 10 次后则逐渐升高。当 EPDM 用量为 40% 时,体积电阻率随薄通次数的增加而直线上升。这是因为在薄通等加工过程中,炭黑的结构容易受到剪切力的破坏,体系的粘度越大,薄通次数越多,炭黑结构被破坏的程度越大,从而使硫化胶的体积电阻率升高。但当 EPDM 用量为 20% 和 30% 时,体系的粘度较低,所以炭黑结构受破坏的程度较小,而且其 VMQ 相的炭黑浓度较高,当薄通次数较少时,被破坏的炭黑导电通道容易被重新接通。因此,其硫化胶的体积电阻率受加工的影响相对较

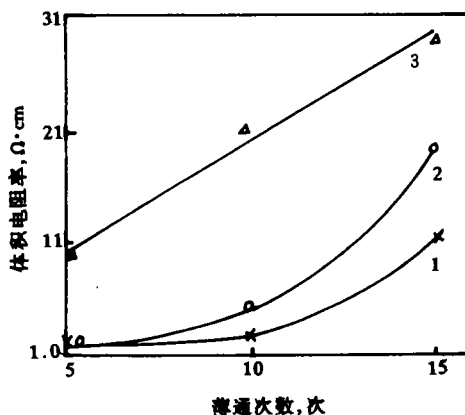


图 2 薄通次数与硫化胶体积电阻率的关系

1—80/20; 2—70/30; 3—60/40

小,从而显示出较高的电性能加工稳定性。

2.4 电镜分析

图 3(a) 和 (b) 分别为填充 40 份炭黑的 VMQ/EPDM (70/30 和 60/40) 的硫化胶的透射电镜照片。从照片中可以看出,前者为明显的“海-岛”结构,后者为“交错”结构,这证实了上述的推测。图 3(c) 为 VMQ/EPDM 并用比是 70/30、薄通 10 次后的硫化胶电镜照片。对照图 3 的 (a) 和 (c),二者无明显差别,说明薄通多次后,并用比为 70/30 的胶料仍保持相对稳定的“海-岛”结构。

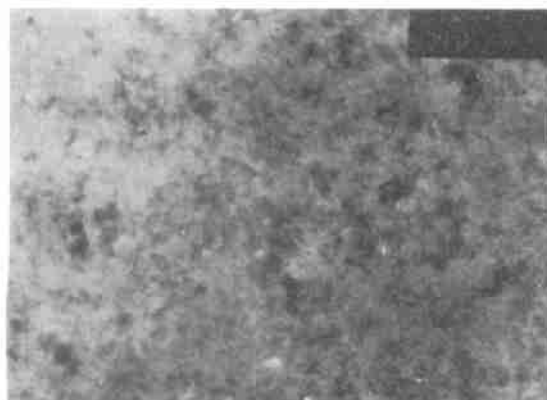
从材料学原理知道,材料的结构决定着材料的性能。要保持导电橡胶的电性能稳定,从电镜分析结果看,并用比为 80/20 和 70/30 的胶料在多次薄通后仍维持原来的相结构。这从结构上证实了上述导电橡胶的电性能加工稳定性好。

3 结论

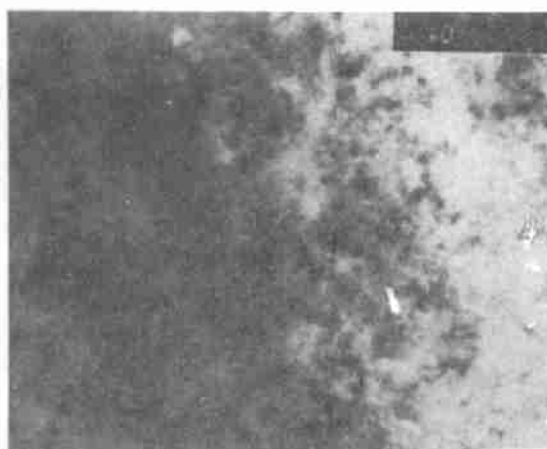
(1) 在 VMQ/EPDM 共混体系中,EPDM 的用量越大,共混混炼胶的粘度越大;在 EPDM 达到 40% 时,粘度骤然增加。

(2) 炭黑在共混体系两相中的浓度不同,在 EPDM 相中的浓度较小,在 VMQ 相中的浓度较大。

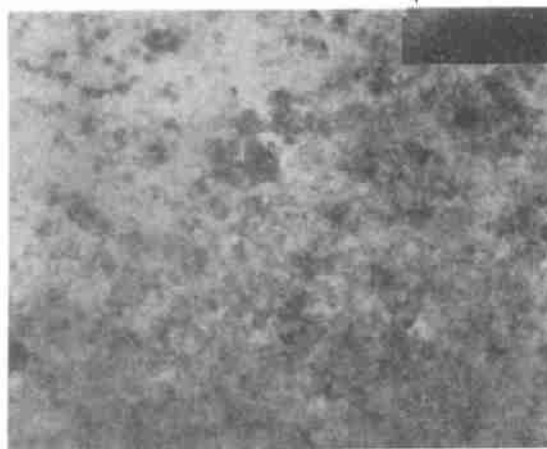
(3) 在 EPDM 用量为 30% 时,共混体系



(a) 共混比为 70/30



(b) 共混比为 60/40



(c) 共混比为 70/30, 再薄通 5 次后

图 3 硫化胶的透射电镜照片

为明显的“海-岛”结构;用量为 40% 时,共混体系为“交错”结构。

(4) 在 EPDM 用量为 30% 时,共混导电橡胶的电性能加工稳定性良好;经数次薄通后,相结构仍保持稳定。

(5) 填充炭黑的适当并用比的 VMQ/EPDM 共混硫化胶的高导电性及其加工稳定性的原因是:作为连续相的 VMQ 粘度较小,相结构为明显的“海-岛”结构以及炭黑在两相中的浓度不同。

(6) 具有高导电性及其加工稳定性的 VMQ/EPDM 共混导电橡胶的最佳并用比为 80/20—70/30。

4 结语

本文系统研究了填充炭黑的 VMQ/EPDM 共混导电橡胶的结构与导电性能的关系,这些研究结果对填充炭黑的导电复合材料的研究开发具有一定的理论和实际指导意义。例如,为了获得高导电性及其加工稳定性的填充炭黑导电橡胶,在确定胶料配方时,可以选择两种(或两种以上)粘度有一定差别的橡胶基体并用,并使粘度较小的橡胶用量大些(以形成连续相);在混炼时,橡胶基体首先共混至宏观均匀,最后加入炭黑(以降低机械剪切力对炭黑结构的破坏程度),这样,在相同炭黑用量情况下,共混硫化胶的导电性能肯定比单一硫化胶的导电性能高得多。

参考文献

- 1 Овсепьянчикова Н. Я. и др. 李美霞译. 提高橡胶电性能稳定性的途径. 橡胶译丛, 1995, (5): 15
- 2 陈福林等. 乙炔炭黑填充 VMQ/EPDM 共混胶的导电性能及电热橡胶膜片的研制. 橡胶工业, 1996, 43(2): 89
- 3 王迪珍等. EPDM/VMQ 共混工艺研究. 合成橡胶工业, 1996, 19(3): 171
- 4 浅田泰司. 王金鉴译. 导电炭黑的基本特性. 橡胶译丛, 1985, (3): 37

收稿日期 1996-08-01

Rheological Properties and Structure Analysis of VMQ/EPDM Conductive Blends Filled with Acetylene Carbon Black

Chen Fulin, Cen Lan and Zhou Yanhao

(Guangdong University of Technology 510090)

Li Jianhua and Peng Haokun

(Guangzhou No. 6 Rubber Factory 510160)

Abstract The rheological properties of VMQ/EPDM compounds with different blending ratio were determined by Monsanto rheometer; the proportions of carbon black in two phases of blends were determined by net-cage extraction; the influence of mill run number on the bulk resistance of blend vulcanizates was investigated; the morphology of vulcanizates was studied by TEM. The results showed that the VMQ/EPDM vulcanizates with proper blending ratio and carbon black level possessed high conductivity because of their obvious "sea-island" structure with quite different viscosity and carbon black proportion in two phases of blends; the VMQ/EPDM blends with a blending ratio of 80/20—70/30 showed the optimum conductivity and processibility.

Keywords acetylene carbon black, silicone rubber, EPDM, conductive rubber, blend, rheology

无锡振华干燥设备厂 为您提供

※ G242B 型帘子布织机:适用于织造棉、涤纶、芳纶等各种轮胎用帘子布、子口布, 织物工艺特征金属型两页综框织物组织。

※ JLX 系列帘子线绳浸胶机:能适应各种品种的浸胶,年产量可根据用户要求设计。

※ J1800-D 帆布浸胶机:是浸胶、烘干、定型、卷布为一体的生产设备,帆布浸胶后广泛用于橡胶行业。

请认准“神畅”商标

厂址:无锡市西门外阳山镇
厂长:杨国社 手机:9606732

邮编:214155
电挂:9244

电话:(0510)3691758 3691767
传真:(0510)3691767

