

纳米导电纤维与导电炭黑并用填充硅橡胶胶料的流变性能^{*}

陈克正 袁怿明 张志琨

(青岛化工学院纳米材料研究所 266042)

摘要 考察了纳米导电纤维(Nano-F)/导电炭黑填充硅橡胶胶料的流变性能。结果表明,在低剪切速率下,Nano-F 的各向异性增加了硅橡胶分子链缠结点,阻碍其在流场中的取向,提高了胶料的表观粘度;在高剪切速率下,Nano-F 的取向有助于硅橡胶分子链的取向运动,可降低胶料的表观粘度,改善胶料的加工性能。

关键词 纳米导电纤维,导电炭黑,硅橡胶,流变性能

纳米导电纤维(Nano-F)是由纳米铜粒子催化乙炔聚合反应制得的一种新型导电填料^[1,2]。用其填充硅橡胶发现,Nano-F 对硅橡胶硫化无影响,且其填充的硅橡胶胶料具有硬度低、弹性好和扯断永久变形小的特点,但其导电性能不如导电炭黑;同时发现采用 Nano-F/导电炭黑并用填充的硅橡胶具有最佳的物理性能与导电性能综合平衡性^[3],因而有希望在导电橡胶方面得到应用。本试验考察了 Nano-F 和导电炭黑并用填充硅橡胶胶料的流变性能。

1 实验

1.1 主要原材料

VMQ-100 型甲基乙烯基硅橡胶,平均相对分子质量为 50 万~70 万,山东莱州金泰化工厂产品;导电炭黑,山东省淄博市华光化工厂产品,基本参数为:粒径 33 nm, BET 比表面积 $1\ 080\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, DBP 吸收值 $5.86\ \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, pH 值 6.5, 体积电阻率

$0.27\ \Omega \cdot \text{cm}$; 沉淀法白炭黑,基本参数为:二氧化硅质量分数 ≥ 0.90 ,水分质量分数 ≤ 0.08 , pH 值 5.5~7.5,视密度 $80 \sim 150\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, DBP 吸收值 $2\ \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 青岛泡花碱厂产品; Nano-F、过氧化二异丙苯(硫化剂 DCP)均为工业级产品。

1.2 主要仪器与设备

XK-160 型 101.4 mm 开炼机; XLY-II 型毛细管流变仪; JEL-2000EX 透射电子显微镜。

1.3 基本配方

甲基乙烯基硅橡胶 100; 沉淀法白炭黑 20; 导电炭黑 10; 硫化剂 DCP 5; Nano-F 变量(分别为 0, 10, 15, 20 和 25 份)。

1.4 试样制备

将 Nano-F、导电炭黑放于干燥炉中在 $110 \sim 130\ ^\circ\text{C}$ 下加热 2 h, 然后在室温下放置 6 h, 在 XK-160 型开炼机上加入硅橡胶, 包辊后加入导电填料。待分散均匀后捣胶数次, 加入硫化剂 DCP, 薄通 5 次, 压片放置过夜待用。

1.5 性能测试

流变试验在 XLY-II 型毛细管流变仪上进行, 毛细管长径比为 20/1, 未做出口校正。试样用钨酸浸泡, 切片, JEL-2000EX 透射电子显微镜下进行 TEM 观察。

^{*}山东省科委资助项目。

作者简介 陈克正,男,32岁。副教授。金属材料专业博士毕业。现为青岛化工学院纳米材料研究所纳米金属与合金研究室主任。获国家发明二等奖和山东省自然科学二等奖各 1 项。已发表论文 20 余篇,申请国家专利 4 项。

2 结果与讨论

2.1 流变性能

在 80 和 100 °C 下, 导电炭黑用量为 10 份时, 不同 Nano-F 用量的 Nano-F/ 导电炭黑并用填充硅橡胶胶料的剪切应力 τ 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系及表观粘度 η_a 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系见图 1 和表 1。

由图 1 可知, Nano-F/ 导电炭黑并用填

表 1 Nano-F/ 导电炭黑并用填充硅橡胶胶料在 80 和 100 °C 时的表观粘度与剪切速率的对数值

试样编号	80 °C		100 °C	
	$\ln(\dot{\gamma}/s^{-1})$	$\ln[\eta_a/(Pa \cdot s)]$	$\ln(\dot{\gamma}/s^{-1})$	$\ln[\eta_a/(Pa \cdot s)]$
1	3.34	8.85	5.37	6.82
	7.43	4.98	7.53	4.77
	8.09	4.21	7.79	4.62
	8.41	4.18	8.94	3.65
	—	—	—	—
2	1.61	10.80	4.85	7.34
	4.44	8.06	5.85	6.45
	7.44	5.15	7.81	4.60
	8.20	4.43	9.19	3.31
	—	—	—	—
3	3.68	8.91	5.93	6.48
	4.81	7.68	7.87	4.63
	8.98	3.77	8.80	3.79
	—	—	9.59	3.04
	—	—	—	—
4	3.23	9.18	5.87	6.54
	4.21	8.29	7.25	5.25
	5.33	7.26	8.49	4.10
	7.98	4.69	9.23	3.44
	—	—	—	—
5	1.04	10.33	5.32	7.09
	3.90	8.60	5.72	6.78
	4.91	7.68	7.12	5.47
	5.10	7.53	8.82	3.85
	—	—	—	—

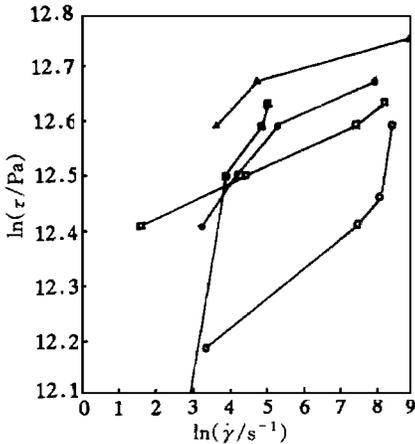
注: Nano-F 用量: 1—0 份; 2—10 份; 3—15 份; 4—20 份; 5—25 份。

充的硅橡胶胶料为典型的假塑性流体, 且随着 Nano-F 用量的增大, 胶料的表观粘度增大。由图 1 还可知, 在低剪切速率下, Nano-F/ 导电炭黑胶料剪切应力-剪切速率关系曲线的斜率均大于单用导电炭黑胶料曲线的斜率, 随着剪切速率的增大, 单用导电炭黑胶料的剪切应力-剪切速率关系曲线的斜率逐渐大于 Nano-F/ 导电炭黑胶料曲线的斜率。从表 1 中也能看出类似的变化趋势, 即当剪切速率增大至一定值时, Nano-F/ 导电炭黑胶料的表观粘度接近或低于单用导电炭黑胶料的表观粘度。

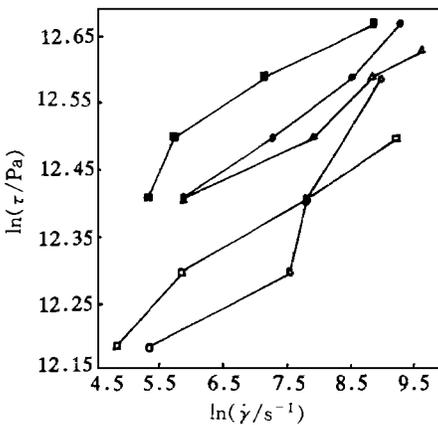
2.2 理论分析

上述试验结果与 Nano-F 和导电炭黑两种填料本身的结构形态以及其在流场中对硅橡胶分子链取向运动的影响有关。

(1) 导电炭黑。导电炭黑是一种类球状



(a) 80 °C



(b) 100 °C

图 1 Nano-F/ 导电炭黑并用填充硅橡胶胶料的 $\ln(\tau/Pa) - \ln(\dot{\gamma}/s^{-1})$ 关系曲线

Nano-F 用量: ○—0 份; □—10 份; △—15 份;
●—20 份; ■—25 份

纤线形炭黑聚集体, 结构高, 其结构中的空隙可以吸留大量的硅橡胶分子, 使其与橡胶分子链产生很强的相互作用, 阻碍硅橡胶分子链在流场中的取向, 使其流动阻力增大; 当剪切速率较高时, 炭黑聚集体结构被破坏, 形成比表面积大、表面活性更高的小导电炭黑粒子, 与硅橡胶分子链的相互作用更强, 进一步阻碍硅橡胶分子链取向, 使其流动阻力进一步增大。

(2) Nano-F. Nano-F 是一种截面直径为几十到几百纳米、长度为几到几十微米的纤维, 其与硅橡胶的相互作用远远低于导电炭黑。由于 Nano-F 的各向异性, 使硅橡胶分子链在低剪切速率时由于缠结点增多, 阻碍了其在流场中的取向运动, 使其流动阻力增大; 在高剪切速率下, Nano-F 在流场中的取向有助于硅橡胶分子链的取向, 降低了流动阻力。由流变试验前后的 Nano-F/导电炭黑并用填充硅橡胶胶料的 TEM 照片(见图 2)可看出这一点。

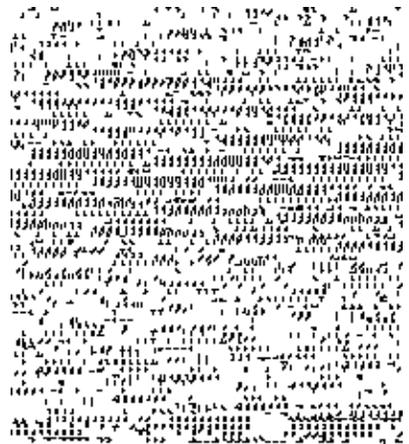
另外, 由挤出物的外表观察可以看出, 单用导电炭黑填充硅橡胶胶料的挤出物表面粗糙, 并伴有熔体破裂现象。随着 Nano-F 的加入和用量的增大, 胶料的挤出物外观逐渐改善, 表面光滑度增大, 以填充 25 份 Nano-F 的挤出物外观为最佳, 这也说明 Nano-F 的易取向性有助于硅橡胶分子链的取向, 使得硅橡胶分子链在流场中由紊流流动转变为层流流动, 从而使得挤出物的外观得以改善。因此加入 Nano-F 有利于提高导电炭黑填充硅橡胶的加工性能。

3 结论

Nano-F/导电炭黑并用填充硅橡胶胶料, 在低剪切速率下, Nano-F 的各向异性增加了硅橡胶分子链缠结点, 阻碍了其在流场中的取向, 提高了胶料的表观粘度; 在高剪切速率下, Nano-F 的取向有助于硅橡胶分子链的取向运动, 可降低胶料的表观粘度, 改善



(a)流变试验前



(b)流变试验后

图 2 流变试验前后的 Nano-F/导电炭黑并用填充硅橡胶胶料的 TEM 照片

胶料的加工性能。因此, Nano-F 的加入可改善导电炭黑填充硅橡胶的加工性能, Nano-F/导电炭黑并用填充硅橡胶可作为一新型的导电橡胶使用。

致谢 本工作得到了青岛化工学院橡胶工程学院吴其晔教授的帮助, 在此表示感谢。

参考文献

- 1 张志琨, 崔作林, 陈克正, 等. 纳米铜和纳米导电纤维的结构. 科学通报, 1995, 40(20): 13
- 2 陈克正, 张志琨, 崔作林, 等. 纳米纤维状微结构乙炔聚合物的相变研究. 物理化学学报, 1997, 13(4): 311
- 3 宁英沛, 卢祥来, 张志琨, 等. 纳米导电纤维填充硅橡胶

的性能. 合成橡胶工业, 1995, 18(6): 332

don; Newnes-butter-Worth, 1975. 247

4 Boonstra B B. Rubber Technology and Manufacture. Lon-

收稿日期 1998-05-16

Rheological Properties of Silicone Rubber Compound Filled with Conductive Nano-fibre and Conductive Carbon Black

Chen Kezheng, Qiu Yiming and Zhang Zhikun

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract The rheological properties of silicone rubber compound filled with conductive nano-fibre(Nano-F)/conductive carbon black were investigated. The results showed that the entanglement points in the molecular chains of silicone rubber increased by the anisotropy of Nano-F at low shearing rate, which hindered the orientation of rubber molecular chains and resulted in a higher apparent viscosity of compound; the orientation of Nano-F at high shearing rate was beneficial to the orientation of silicone rubber molecular chains, which resulted in a lower apparent viscosity of compound and thus an improved processibility of compound.

Keywords conductive nano-fibre, conductive carbon black, silicone rubber, rheological properties

上海申联重庆中南橡胶有限公司揭牌

上海申联重庆中南橡胶有限公司今日揭牌。这是在全国管带行业率先跨地区合作、实施长江流域东西部经济联动发展战略的上海胶带股份有限公司的又一杰作。

上海胶带股份有限公司是同行业首家、也是目前唯一的一家上市公司,具有 50 多年的发展史,在同行业中有着重要的地位,其骆驼牌胶带及各类橡胶制品在国内享有较高声誉。

近年来,该公司以发展壮大为目的,以兼并、联合为手段,抓住了推行承包责任制、产品结构调整、股份制改造及东西部地区经济合作 4 次发展机遇,成功地兼并、收购了上海、武汉、南昌及重庆等地的 10 家亏损企业,逐步实现了市区向郊区、上海向外地的梯度转移。在企业规模上,由原先一家 800 多人的中型企业,发展为总资产 8 亿元,年销售额 4 亿多元的跨地区、跨行业的大型企业。

中南橡胶厂是一个曾在行业中有很大影响和较高地位的原化工部重点企业,主要生产输送带、传动带、普通胶管、钢丝编织胶管、橡胶工业制品等产品,年最高销售额一度达到 1.5 亿元。进入 90 年代后,这家企业在体制和机制上适应不了市场经济的要求,市场萎缩,效益滑坡,亏损严重,在资不抵债的情况下,于 1997 年 1 月宣布破产。

为使国有资产发挥应有的作用,并带动地区经济的发展,上海华谊(集团)公司和上海胶带股份有限公司共同投资收购了破产后的重庆中南橡胶厂,经资产重组后成立了新企业,由上海胶带股份有限公司托管,更名为上海申联重庆中南橡胶有限公司。

一些人士对此活动给予了高度评价,认为“骆驼”的成功,必将为发挥上海的龙头作用,实现优势互补,带动整个长江流域的经济发展起到良好的示范作用。

(摘自《中国化工报》,1998-05-16)