

导电橡胶的压敏性和热敏性研究^{*}

万 影 朱泉^{山尧}

(武汉工业大学材料科学与工程学院 430070)

闻荻江

(苏州大学化学化工学院 215006)

摘要 研究了用炭黑 N293、N330 和 N550 作导电填料的 NR、NBR 和 EPDM 导电橡胶的压敏性和热敏性。结果得出,用高结构、小粒径的炭黑 N293 作导电填料的 NR、NBR 和 EPDM 导电橡胶,压敏性和热敏性均差;用中等结构、较大粒径的炭黑 N550 作导电填料的 NR 和 EPDM 导电橡胶,压敏性较好,热敏性较差;用中等结构、中等粒径的炭黑 N330 作导电填料的 NBR 导电橡胶压敏性较好,在一定压力范围内热敏性也较好。

关键词 导电橡胶,压敏性,热敏性,NR,NBR,EPDM

与其它导电材料相比,导电橡胶由于具有原材料易得、生产工艺较简单、成本较低和电阻率调节范围较大等优点,已成为应用十分广泛的复合材料^[1]。而导电橡胶在不同外部作用力(如压力、拉力)、温度和电压下表现出的一些特殊效应,如压敏效应、拉敏效应、热敏效应和电压开关效应等^[2,3],也日益受到重视。

导电橡胶的压敏性是指导电橡胶的电阻(电阻率)在外部作用力下发生显著变化(一般是高阻态→低阻态的转变)的性质,导电橡胶的热敏性是指导电橡胶的电阻(电阻率)随温度变化发生急剧变化的性质。本课题研究了以炭黑 N293、N330 和 N550 为导电填料的 NR、NBR 和 EPDM 导电橡胶的压敏性和热敏性。

1 实验

1.1 原材料

NR, 3[#] 烟胶片,海南产品;NBR, 牌号 Nipol N41, 日本瑞翁公司产品;EPDM, 牌号 Vistalon 4608, 美国埃克森公司产品;炭黑 N293、N330 和 N550, 主要特征值见表 1, 上海卡博特化工有限公司产品;硫黄、促进剂、防老剂和增塑剂等,工业级;硬脂酸和氧化锌,化学纯级。

柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)覆铜箔

^{*} 国家教委博士点基金资助项目。

作者简介 万影,男,40 岁。副教授。工学博士。主要从事高分子复合材料及生物医学材料的教学与研究工作。已发表论文 40 余篇。

表 1 3 种炭黑的特征值			
项 目	炭黑		
	N293	N330	N550
DBP 吸油值/(m ³ ·g ⁻¹)	1.30	1.02	1.15
CTAB 比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	114	83	42
吸碘值(mg·g ⁻¹)	145	82	43
平均粒径/nm	20~25	26~30	40~48
pH 值	7.0±0.5	6.5±0.5	6.5±0.5

基板,PET 厚 35 μm,铜箔厚 18 μm,苏州高利达特种复合材料有限公司产品。

- 1.2 胶料配方
- NR 导电橡胶胶料配方:NR 100;氧化锌 5;硬脂酸 1;防老剂 4010NA 2;硫黄 2;促进剂 DM 0.8;增塑剂 DBP 5;炭黑 变品种、变量。
- NBR 导电橡胶胶料配方:NBR 100;氧化锌 4;硬脂酸 1;防老剂 4010NA 2;硫黄 2;促进剂 TMTD 1.2;增塑剂 DOP 8;石蜡 2;炭黑 变品种、变量。
- EPDM 导电橡胶胶料配方:EPDM 100;氧化锌 5;硬脂酸 1;防老剂 AW 2;硫黄 1.5;促进剂 TMTD 1.5;促进剂 M 0.5;环烷油 20;炭黑 变品种、变量。
- 1.3 试样制备

胶料在开炼机上混炼,混炼工艺为:生胶塑炼均匀后,加入炭黑、硫化剂和各种配合剂;加料完毕后,混炼 7.5 min 并薄通 5 次下片,胶片厚约 2 mm。

按图 1 所示的电极分布在 PET 基板上刻蚀出电路,电极宽 1 mm,电极间距 5 mm。裁

取适当尺寸的混炼胶片与 PET 电路板热压成整体, 热压条件为: 压力 10 MPa, 时间 5 min, 温度 70 ℃。热压后将电极外围的余胶切除, 即得未硫化试样[厚(1±0.1) mm]。

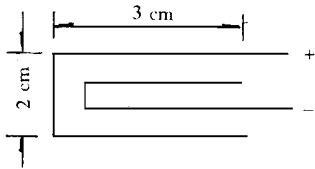


图 1 PET电路板的电极分布图

试样硫化在平板硫化机上进行, 硫化条件(0.2~0.3 MPa)为: NR 胶料试样 (135±1) ℃× t_{90} ; NBR 胶料试样 (140±1) ℃× t_{90} ; EPDM 胶料试样 (150±1) ℃× t_{90} 。

1.4 电阻测试

(1)在室温(20 ℃)条件下, 在试样上施加正压力, 用单双臂电桥测量垂直于施力方向的电阻和压力。

(2)在升温速率为 2 ℃·min⁻¹的条件下, 在试样上施加正压力, 用数字万用表测量垂直于施力方向的电阻和温度, 并用 SX-40 型扫描电镜观察试样中炭黑的分布状况。

1.5 设备与仪器

SK-160B 型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; SZ400-ZD 型平板硫化机, 陕西兴平橡胶机械厂产品; LH-2 型硫化仪, 青岛橡胶设备厂产品; QJ-44 型单双臂电桥, 上海电工仪器厂产品; 6801A 型数字式测温仪(测温范围为 0~400 ℃, 误差为 ±1.5%), 深圳胜利仪器有限公司产品; SX-40 型扫描电镜, 日本理学公司产品。

2 结果与讨论

2.1 导电橡胶的压敏性

要使导电橡胶具有一定的压敏性, 最重要的是控制炭黑的用量。根据通道导电理论、隧道导电理论^[4]和压敏效应机理^[5]可以得出, 室温电阻(R)较大的复合材料(内部基本未形成导电通路), 有可能获得较好的压敏性。但 R 过大会导致复合材料工作时功率过小, 无实用价值。一般来说, 压敏性较好的实用导电橡胶, 在未施加压力状态下的 R 在 $10^2 \sim 10^7 \Omega$ 之间。

图 2 为 NR/炭黑 N293、NBR/炭黑 N293

和 EPDM/炭黑 N293 体系的压敏性曲线。从图 2 可以看出, 3 种体系的压敏性曲线平坦, 即 3 种体系的压敏性均很差; 在炭黑用量相同的情况下, NR/炭黑 N293 和 EPDM/炭黑 N293 体系的 R 较大, NBR/炭黑 N293 体系的 R 较小。

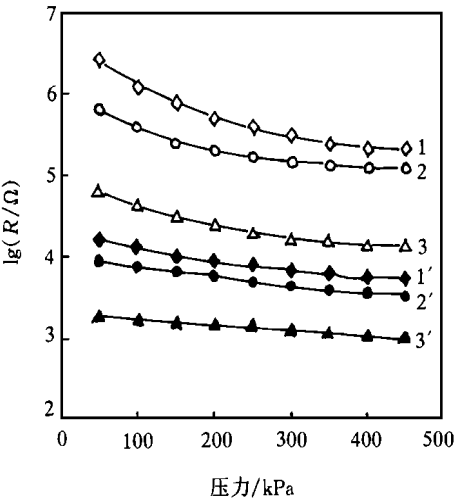


图 2 3 种橡胶/炭黑 N293 体系的压敏性曲线
1—NR/炭黑 N293(30 份)体系; 1'—NR/炭黑 N293(40 份)体系; 2—EPDM/炭黑 N293(30 份)体系; 2'—EPDM/炭黑 N293(40 份)体系; 3—NBR/炭黑 N293(30 份)体系; 3'—NBR/炭黑 N293(40 份)体系

3 种体系的压敏性差源于炭黑 N293 的性质。从表 1 看出, 炭黑 N293 为高结构、小粒径的中性炭黑, 这决定了它极易形成聚集体结构, 因此在一定的加工条件下, 炭黑 N293 一方面难于分散, 另一方面由于形成大量聚集体而使体系的导电网络密度较大(见图 3)。当施加一定正压力时, 这 3 种体系的导电网络密度变化不大, 即 3 种体系的压敏性差。

NR/炭黑 N293、NBR/炭黑 N293 和 EPDM/炭黑 N293 体系的导电性差别主要源于橡胶与炭黑的极性差异。由于 NR 和 EPDM 为非极性橡胶, NBR 为极性橡胶, 炭黑 N293 为非极性炭黑, 因此, NR/炭黑 N293 和 EPDM/炭黑 N293 体系为极性差异小的体系, NBR/炭黑 N293 体系为极性差异大的体系。同时橡胶与炭黑的极性相近时, 两相的亲合性大, 界面剩余能少, 炭黑易于分散^[6], 因而当炭黑用量相同时, 极性差异大的体系导电性好。

图 3~5 为 EDPM/炭黑 N293、NR/炭黑 N550 和 NBR/炭黑 N330 体系的扫描电镜(SEM)照片, 图 6 和 7 为 NR/炭黑 N550、EPDM/炭黑 N550 和 NBR/炭黑 N330 体系的压敏性曲线。从图 6 和 7 看出, 3 种体系的压

敏性均较好,在 49~196 kPa 压力范围内, NR/ 炭黑 N550(55 和 65 份), EPDM/ 炭黑 N550(55 和 65 份)和 NBR/ 炭黑 N330(50 和 60 份)体系的 R 变化幅度达 $10^2 \sim 10^3 \Omega$ 。这与炭黑 N550 和 N330 的性质有关。由于炭黑 N550 为粒径大、CTAB 比表面积小(表面光滑)和吸碘值小(颗粒内部孔洞少)的中性炭黑,在橡胶基体中不仅分散性好、形成聚集体的几率小,而且聚集体内所包含的炭黑粒子数也相对较少(见图

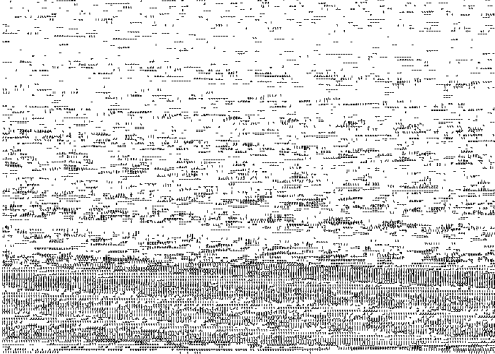


图 3 EPDM/ 炭黑 N293(40 份)体系的 SEM 照片

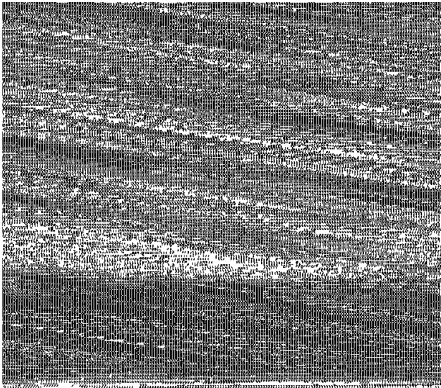


图 4 NR/ 炭黑 N550(65 份)体系的 SEM 照片

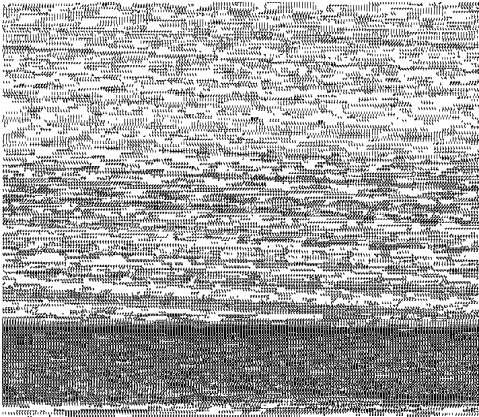


图 5 NBR/ 炭黑 N330(60 份)体系的 SEM 照片

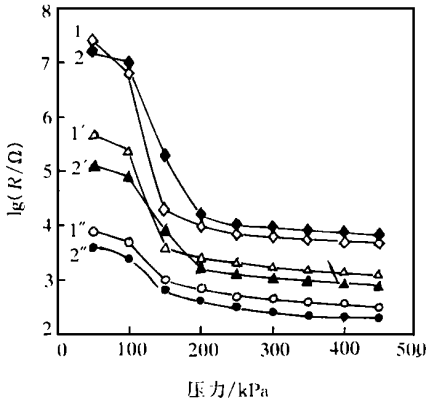


图 6 NR/ 炭黑 N550 和 EPDM/ 炭黑 N550 体系的压敏性曲线

1—NR/ 炭黑 N550(55 份)体系; 1'—NR/ 炭黑 N550(65 份)体系; 1''—NR/ 炭黑 N550(75 份)体系; 2—EPDM/ 炭黑 N550(55 份)体系; 2'—EPDM/ 炭黑 N550(65 份)体系; 2''—EPDM/ 炭黑 N550(75 份)体系

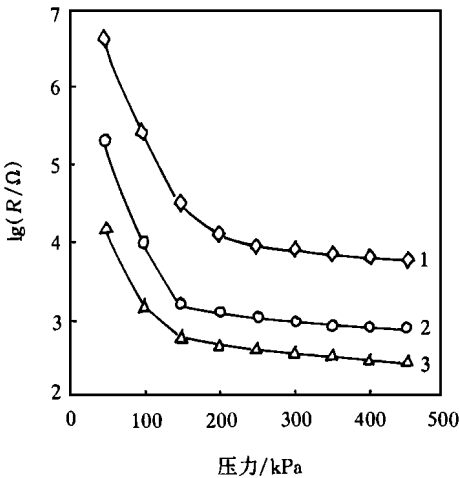


图 7 NBR/ 炭黑 N330 体系的压敏性曲线
1—炭黑 N330 50 份; 2—炭黑 N330 60 份; 3—炭黑 N330 70 份

4),因而在未施加压力状态下, NR/ 炭黑 N550 和 EPDM/ 炭黑 N550 体系的导电通道密度小, R 较大;在施加压力状态下,由于体积变形,未导通部分的聚集体相互接触而使 R 显著减小。根据炭黑 N330 的 DBP 吸油值、CATB 比表面积、吸碘值及粒径等可以得出,由炭黑 N330 形成的导电网络导电性较差(图 5 也证明了这一点),因此 NBR/ 炭黑 N330 体系也显示出较好的压敏性。

2.2 导电橡胶的热敏性

对于聚合物/炭黑复合材料,在未施加压力的状态下,要获得具有一定的升阻比(最大电阻率与室温电阻率的比值)的热敏性,必须将复合材料中的炭黑用量控制在某一临界值(渗滤阈值)附近,而且炭黑用量越接近临界值,复合材料的升阻比越大、开关性[在温度发生微小变化时电阻率(电阻)发生急剧变化的性质]越好。由于具有较好热敏效应的聚合物/炭黑复合材料的聚合物基体通常是结晶性聚烯烃,因此对橡胶/炭黑体系来说,即使其炭黑的用量接近临界值,也难以获得较好的热敏性^[7]。然而,在施加压力状态下,即使橡胶/炭黑体系的炭黑用量不接近临界值,由于外力和形变等的作用,体系中炭黑的分布、导电通道和导电隧道的密度及分布状态可能恰好与该体系的炭黑用量临界值对应的渗滤状态等效,从而显示出热敏性。

试验中还考察了导电橡胶被施加正压力时在压力垂直方向上的热敏性。试验条件为: R 为 $10^2 \sim 10^6 \Omega$; 压力为 $49 \sim 441 \text{ kPa}$; 温度为 $20 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 。试验得出:

(1)NR/炭黑 N293、EPDM/炭黑 N293 和 NBR/炭黑 N293 体系不显热敏性。

(2)NR/炭黑 N550 和 EPDM/炭黑 N550 体系的热敏性差,如图 8 和 9 所示(在压力为 $196 \sim 441 \text{ kPa}$ 范围内不显热敏性,因此图中没有这一压力范围的试验点)。从图 8 和 9 可以看出,NR/炭黑 N550 和 EPDM/炭黑 N550 体系的最大升阻比不到 10,而且几乎不显开关性。

(3)NBR/炭黑 N330 体系显示较好的热敏性,如图 10 所示。从图 10 看出,NBR/炭黑 N330 体系的升阻比在 $10^2 \sim 10^3$ 之间,而且在适当压力下显示出较好的开关性。但当炭黑用量较大(70 份)和压力较高(196 kPa)时,在高温区 NBR/炭黑 N330 体系的电阻随着温度的升高而减小。

导电橡胶在室温时的导电性能主要由炭黑粒子形成的三维导电通道和部分弱连接炭黑粒子间的隧道效应共同决定。随着温度的升高,炭黑粒子的体积可以认为近似不变,而基体热膨胀产生的热应力致使导电粒子间的导电链中断,同时,原有导电隧道间距和势垒增大,使隧道电流中断,导致导电橡胶的内部渗流过程减

缓、体积电阻率逐渐增大^[8]。在这个过程中,隧道间距随温度升高而呈指数规律增大,隧道电流密度 $j(\epsilon)$ 满足下列关系式^[9]:

$$j(\epsilon)=j_0\exp(-\alpha\omega)$$
$$\alpha=-\frac{\pi\chi}{2}\left(\frac{|\epsilon|}{\epsilon_0}-1\right)^2$$

式中 j_0 , χ 和 ϵ_0 为常数, ϵ 为电压, ω 为隧道宽度, α 为电压在隧道上分压的二次函数。从上式看出, $j(\epsilon)$ 是随 ω 的增大呈指数规律减小的,因此橡胶/炭黑体系是否具有大的升阻比与其内部的隧道密度和分布有重要关系。与炭黑 N293 相比,炭黑 N330 结构性较低,聚集体的

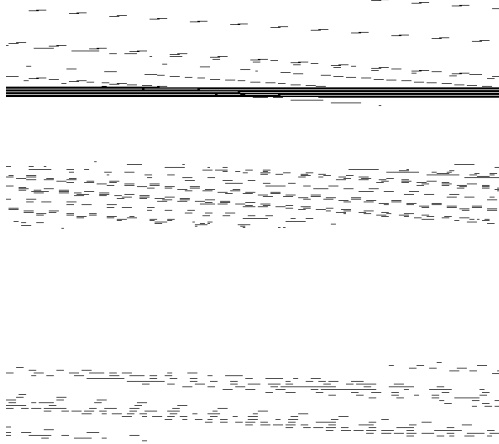


图 8 NR/炭黑 N550 体系的热敏性
◇—炭黑 N550 65 份,压力 98 kPa; ○—炭黑 N550 65 份,压力 147 kPa; △—炭黑 N550 65 份,压力 196 kPa; ◆—炭黑 N550 75 份,压力 98 kPa; ●—炭黑 N550 75 份,压力 147 kPa; ▲—炭黑 N550 75 份,压力 196 kPa

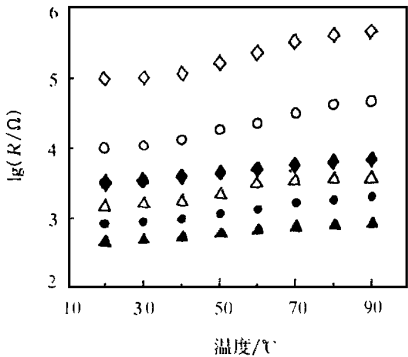


图 9 EPDM/炭黑 N550 体系的热敏性
注同图 8

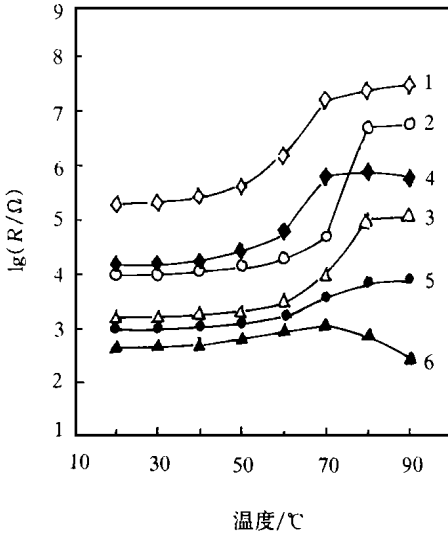


图 10 NBR/ 炭黑 N330 体系的热敏性

1—炭黑 N330 60 份, 压力 49 kPa; 2—炭黑 N330 60 份, 压力 98 kPa; 3—炭黑 N330 60 份, 压力 147 kPa; 4—炭黑 N330 70 份, 压力 49 kPa; 5—炭黑 N330 70 份, 压力 98 kPa; 6—炭黑 N330 75 份, 压力 147 kPa

尺寸较小(聚集体内包含的炭黑粒子数少), 不易形成导电网络(见图 5)。事实上, 当炭黑 N330 的用量达到 60 份时, NBR/ 炭黑 N330 的 R 达到 $4 \times 10^5 \Omega$ 。由此可以得出, 在适当压力作用下, NBR/ 炭黑 N330 体系因其压敏性使得炭黑呈隧道密度较大的分布状态, 因而体系呈现较好的热敏性。NBR/ 炭黑 N330 体系在某一压力范围内好的开关性则与其外部条件(压力、温度)和内在性质(炭黑用量和分布决定的隧道密度和分布)有关, 这些因素共同作用使体系的导电状态恰好处于未施加压力时炭黑用量临界值对应的导电状态。

当聚合物/炭黑复合材料处在较高的温度环境中时, 一方面基体发生热膨胀, 导致复合材料中炭黑粒子的间距和电阻增大; 另一方面, 复合材料中的炭黑粒子热振动加剧, 能量增大, 发射电子的能力增强, 自由电子越过隧道势垒的动能增大, 导致电阻减小, 这两方面作用的结果使得复合材料的热敏性曲线出现峰值^[10]。图 10 所示的 NBR/ 炭黑 N330 体系的热敏性曲线正体现了这一点。从图 10 可以看出, 当炭黑用量较高(70 份)、压力较大(196 kPa)时, 在高温

区内, 热激发使体系的电阻随温度的升高而减小。

3 结论

(1)用高结构、粒径小的炭黑 N293 作导电填料的 NR, NBR 和 EPDM 导电橡胶, 压敏性和热敏性均差。

(2)用中等结构、粒径较大的炭黑 N550(用量 55 和 65 份)作导电填料的 NR 和 EPDM 导电橡胶, 压敏性较好, 热敏性较差。

(3)用炭黑 N330(用量 60 和 70 份)作导电填料的 NBR 导电橡胶具有较好的压敏性, 在一定压力范围内热敏性也较好。但当炭黑 N330 的用量及压力较大时, 在高温区内, 其电阻随温度升高而减小。

参考文献

- 1 Tejraj M A, Patrick E C. Electrical resistivity of carbon-black-loaded rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, 1990, 63 (9): 451
- 2 Sau K P, Chali T K, Khastgir D. Conductive rubber composites from different blends of ethylene-propylene-diene rubber and nitrile rubber. *Journal of Material Science*, 1997, 32(11): 5 717
- 3 Karasek L, Sumita M. Characterization dispersion state of filler and polymer-filler interaction in rubber-carbon black composites. *Journal of Material Science*, 1996, 31(1): 281
- 4 宫本启象. 复合体系导电材料の导电机构. *日本ゴム協会誌*, 1985, 58(9): 561
- 5 霍玉云, 关锐峰, 曾庆东. 感压导电弹性体的研究 III 感压导电机理. *特种橡胶制品*, 1991, 12(2): 18
- 6 坂本龙治. カーボン分散系导电性ゴム. *日本ゴム協会誌*, 1985, 58(9): 588
- 7 万影, 闻获江. 炭黑/SBS/橡胶复合材料的电学性能. *功能高分子学报*, 1998, 11(1): 65
- 8 Camona F, Mouney C. Temperature-dependent resistivity and conduction mechanism in carbon particle-filled polymer. *Journal of Material Science*, 1992, 27(4): 1 322
- 9 Slupkowski T. Electrical conductivity of polymers modified with conductive powders. *International Polymer Science and Technology*, 1986, 13(6): 80
- 10 El-Mansy M K. Investigation of electrical conductivity behavior of carbon black loaded NR/SBR rubber composites. *International Polymer Science and Technology*, 1986, 13 (7): 1

收稿日期 1999-02-03

Study on Pressure-sensitivity and Thermo-sensitivity of Conductive Rubber

Wan Ying and Zhu Quanyao
(Wuhan University of Technology 430070)
Wen Dijiang
(Suzhou University 215006)

Abstract The pressure-sensitivity and thermo-sensitivity of NR, NBR and EPDM were investigated by using N293, N330 and N550 carbon blacks as the conductive fillers. The results showed that both the poor pressure-sensitivity and the poor thermo-sensitivity for NR, NBR and EPDM conductive rubbers were obtained by using N293 with high structure and small particle size as the conductive filler; the better pressure-sensitivity and the poor thermo-sensitivity for NR and EPDM conductive rubbers were obtained by using N550 with medium structure and greater particle size; the better pressure-sensitivity and the better thermo-sensitivity under certain pressure for NBR conductive rubber were obtained by using N330 with medium structure and medium particle size.

Keywords conductive rubber, pressure-sensitivity, thermo-sensitivity, NR, NBR, EPDM

国外简讯 9 则

△2 月 2 日印度政府下令禁止按以前的许可进口 NR, 以稳定其国内市场价格和确保小种植园主有较好的收益。

IRJ, [39], 50(1999)

△1998 年斯里兰卡橡胶总产量为 10. 42 亿 kg, 比 1997 年减少 1. 058 亿 kg, 即下降 1. 5%。

IRJ, [39], 50(1999)

△由于需求疲软, 印度 NR 价格一直低迷, 除禁止进口 NR 外, 印度计划将 NR 用于铺路, 以扩大 NR 消费, 稳定市场价格。用橡胶铺路虽然成本比沥青高 35 %, 但考虑到减少了维修费用和延长了公路使用寿命, 其长远经济效益优于沥青。

IRJ, [39], 50(1999)

△柬埔寨允许国有橡胶种植园拥有某种程度自治权, 在其橡胶工业私有化进程中迈出了第一步。柬埔寨的政策是最终实现所有橡胶种植园私有化。

IRJ, [39], 50(1999)

△日本瑞翁将在其 Tokuyama 厂建一套新装置, 使其 NBR 胶乳产量翻了一番。该装置可在年内投产, 因为据预测市场对耐油橡胶手套

的需求将增长。新装置总投资约 250 万美元。

ERJ, 181[2], 8(1999)

△印度将重新审视其橡胶工业研究与开发投入, 印度研究开发投入仅占其产值的 1%, 而发达国家此项费用要占其产值的 5% ~ 7%。印度橡胶制品出口额为 2. 94 亿美元, 仅为该国总出口额的 1%, 因而增长空间巨大。

ERJ, 181[2], 9(1999)

△预计 1999 年北美和欧洲合成橡胶需求量增幅将低于 1998 年。其中北美 1999 年合成橡胶需求量将增长 1. 4 %, 增至 506 万 t, 而 1998 年增长了 33. 5%。

RPN, 1999-02-22, P4

△据世界银行预测, 1999 年 NR 价格将增长 9. 1 %, 2000 年将增长 8. 3 %, 2001 ~ 2005 年将放慢速度, 增长 4. 8 %, 而 2006 ~ 2010 年只增长 1. 8%。

RPN, 1999-02-22, P4

△有粉外科手术手套易戴, 但易造成污染, 留下手术后遗症, 于是无粉手套应运而生, 但在手湿的情况下, 这种手套不易戴上。为此 Safe-skin 公司推出一种带润滑剂的无粉手套, 解决了无粉手套不易戴的问题。

RPN, 1999-04-19, P9