

炭黑用量对硅橡胶基力敏复合材料性能的影响

吴菊英, 黄渝鸿, 郭 静, 张 凯, 衣志勇

(中国工程物理研究院 总体工程研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:以炭黑为导电功能填料制备炭黑/甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)力敏复合材料,研究炭黑用量对复合材料硫化特性、拉伸性能、压缩应力松弛性能、电性能和压阻性能的影响。结果表明:炭黑用量为11~16份时,炭黑/MVQ复合材料电性能达到逾渗阈值。随着炭黑用量的增大,炭黑/MVQ复合材料拉伸强度先增大后减小,最后趋于稳定,而压缩松弛率呈减小趋势。炭黑用量为11份时炭黑/MVQ复合材料的压阻重复性较好。适宜的炭黑用量为10~12份。

关键词:甲基乙烯基硅橡胶;炭黑;力敏复合材料;压阻性能;压阻重复性

中图分类号:TQ333.93;TQ330.38⁺1;TQ336.8

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2012)05-0276-06

随着材料科学的发展,炭黑由最初的单一的补强剂发展为电磁波屏蔽材料^[1-2]、抗静电材料^[3]、敏感材料等功能填料。炭黑/甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)复合材料既具有硅橡胶所特有的优异耐热性能、耐寒性能、抗辐照性能、柔顺性和耐老化性能,又具有金属的导电性和压阻特性。因此可在一些苛刻条件下作为力敏传感器的敏感材料使用。目前,硅橡胶类敏感材料已在无人控制器、面状智能加热器、力敏传感器、触觉传感器、化学敏传感器等领域得到应用^[4-9]。

炭黑用量和表面化学特性及其在硅橡胶基材中的分散情况都影响炭黑/MVQ复合材料的压阻性能及压阻稳定性^[10]。本工作以MVQ为基体材料、导电炭黑为功能填料制备炭黑/MVQ力敏复合材料,研究炭黑用量对其性能的影响,并根据试验结果优选适宜的炭黑用量。

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ(牌号110-2)、硫化剂双25和多乙烯基硅油,中昊晨光化工研究院产品;气相法白炭黑,

德国Wacker公司产品;特导电炭黑,山东临淄华光化工厂产品。

1.2 基本配方

MVQ 100,特导电炭黑 0~20,白炭黑 10,多乙烯基硅油 2.25,硫化剂双25 2。

1.3 主要设备和仪器

SK-160B型两辊开炼机、QLB450×450平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;P3555C型圆盘式硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;DB-211型电热鼓风恒温箱,成都电烘箱厂产品;CSS-3901D型电子蠕变松弛试验机,长春试验机研究所有限公司产品。

1.4 试样制备

采用机械共混法将生胶在开炼机上塑炼3 min,依次加入多乙烯基硅油、白炭黑、导电炭黑和硫化剂,充分混炼并薄通3~5次得到混炼胶。采用硫化仪测定胶料硫化特性。

胶料采用专用模具在平板硫化机上硫化,一段硫化条件为145℃/13.5 MPa×1.5 h,卸压自然冷却至室温后进行二段硫化,条件为(150±1)℃×1 h+(180±1)℃×1 h+(200±1)℃×4 h。

1.5 性能测试

采用专用裁刀制备试样,试样表面用无水乙醇进行清洁处理,然后置于50℃的电热鼓风恒温箱中真空干燥12 h进行性能测试。

基金项目:中国工程物理研究院科学技术发展基金资助项目(2009A0302018)

作者简介:吴菊英(1969—),女,四川仁寿人,中国工程物理研究院高级工程师,硕士,主要从事高分子功能材料的应用研究工作。

1.5.1 硫化特性

采用硫化仪测定胶料的硫化曲线,确定胶料的最小转矩(M_L)、最大转矩(M_H)、焦烧时间(t_{s2})和正硫化时间(t_{90}),计算硫化速度指数(V_c),公式为 $V_c = 100/(t_{90} - t_{s2})$ 。

1.5.2 物理性能

物理性能按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》采用电子拉力试验机进行测试,最大负荷为 500 N,拉伸速率为 $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.5.3 应力松弛

采用电子蠕变松弛试验机测试复合材料的压缩应力松弛。试验条件为:压缩应力 200 N,压缩时间 2 h,压缩率 3%。

1.5.4 压阻性能

采用电子蠕变松弛试验机,利用自制专用夹具以 $2 \text{ N} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率进行匀速加载,采用数采系统自动采集加载-卸载过程中的应力和电阻(R)值。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

炭黑用量对炭黑/MVQ 胶料硫化特性的影响如图 1 所示。

从图 1(a)可以看出,随着炭黑用量的增大,炭黑/MVQ 胶料的 M_H 增大。炭黑对硅橡胶具有补强作用,随着炭黑用量的增大,胶料的硬度和模量增大,从而导致转矩增大。 $M_H - M_L$ 可表征胶料的交联程度。从图 1(a)还可以看出,随着炭黑用量的增大,炭黑/MVQ 胶料的 $M_H - M_L$ 增大,与 M_H 变化趋势类似,即先缓慢增大,然后急速增大,最后趋于平稳。从图 1(b)可以看出,炭黑在一定用量范围内,可以缩短胶料焦烧时间,降低硫化速率,这是由于炭黑粒子的表面效应及其表面含氧基团对橡胶硫化的延缓作用所致。

炭黑用量对炭黑/MVQ 胶料交联程度的影响包含两方面:①由于逾渗效应,在一定炭黑用量范围内,随着炭黑用量的增大,材料网络结构快速增强,使 V_c 增大;②炭黑空壳和高比表面积结构可吸附一定量的过氧化物硫化剂、炭黑表面的醌

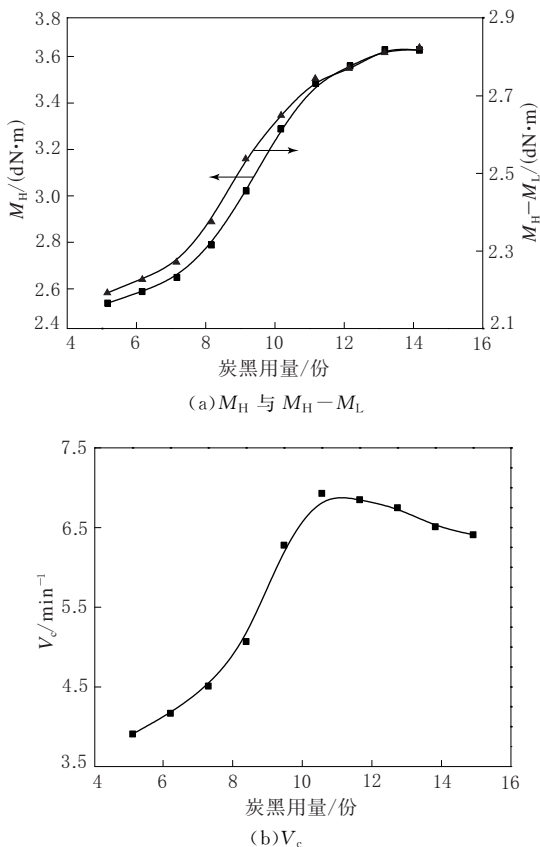


图 1 炭黑用量对炭黑/MVQ 胶料硫化特性的影响
基等含氧基团,从而消耗一定量的活性自由基,因此随着炭黑用量的增大,对硫化产生不利影响。上述两方面的综合作用对炭黑/MVQ 胶料交联程度造成影响。

2.2 电性能

炭黑用量对炭黑/MVQ 复合材料电性能的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,炭黑在 MVQ 基体中的逾渗

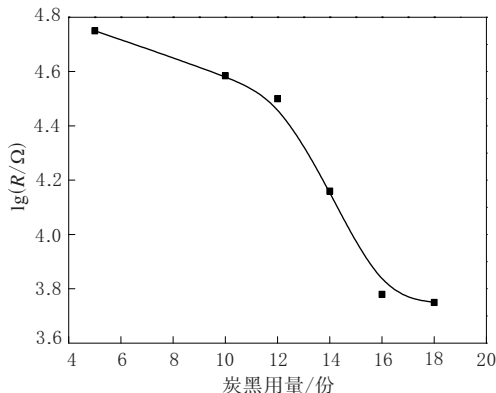


图 2 炭黑用量对复合材料电性能的影响

阈值区间为 11~16 份。

2.3 拉伸性能

炭黑用量对炭黑/MVQ 复合材料拉伸性能的影响如图 3 所示。

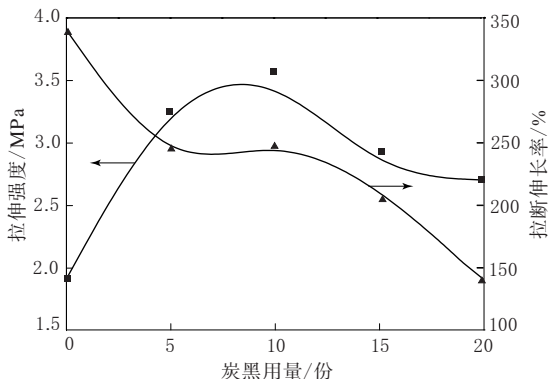


图3 炭黑用量对复合材料拉伸性能的影响

从图3可以看出:当炭黑用量小于7.5份时,随着炭黑用量的增大,炭黑/MVQ 复合材料拉伸强度增大;当炭黑用量大于7.5份时,随着炭黑用量的增大,炭黑/MVQ 复合材料拉伸强度缓慢减小后趋于稳定。

从图3还可以看出:当炭黑用量小于5份时,随着炭黑用量的增大,炭黑/MVQ 复合材料拉断伸长率减小;当炭黑用量为5~11份时,随着炭黑用量的增大,炭黑/MVQ 复合材料的拉断伸长率几乎没有变化;随着炭黑用量的进一步增大,炭黑/MVQ 复合材料的拉断伸长率减小。

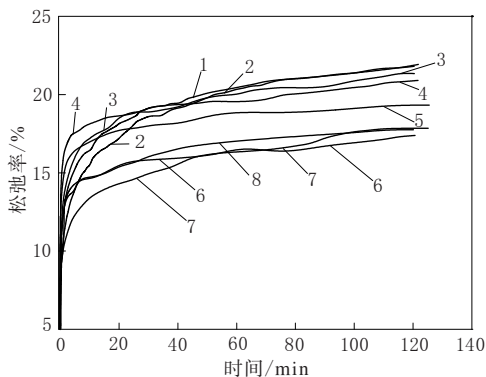
炭黑/MVQ 复合材料的拉伸性能与电性能均存在逾渗阈值,即复合材料的拉断伸长率和电阻的突变均发生在相同的炭黑用量范围。虽然导致两种物理现象的机理截然不同,但依然存在关联。导电通路的形成是导电粒子聚集时接触或靠近形成网络的结果,导电网络提供了传递电子的通路,却也是细小孔隙和裂缝的起源,并容易发展成破坏性的尺寸。因此,在保证炭黑/MVQ 复合材料电性能的前提下,应适当控制炭黑的用量。

2.4 应力松弛性能

聚合物及其复合材料的物理性能随时间变化的现象统称为力学松弛。而压缩应力松弛则是指在恒定温度和恒定应变的条件下,材料压缩应力随时间的延长而逐渐减小的现象。这一现象反映了高聚物及其复合材料内部分子的运动情况。复

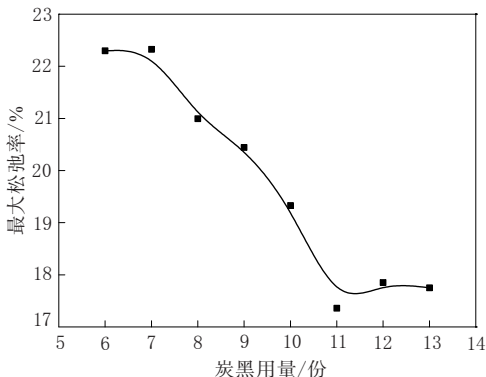
合材料处于初始压缩阶段时,高分子链构象不平衡,随着时间的延长,其构象将逐渐趋于平衡,也就是链段将顺着外应力的作用方向延展,以减小或消除内部应力。对硅橡胶而言,由于其玻璃化温度远低于室温,因此在常温下硅橡胶分子链段运动时受到的内摩擦力很小,应力松弛速率较快。对硅橡胶基复合材料而言,随着基体中填料用量的增大,填料粒子之间及填料粒子与硅橡胶基体之间的内摩擦力增大,复合材料松弛率减小。

炭黑用量对炭黑/MVQ 复合材料压缩应力松弛曲线的影响如图4所示。



炭黑用量/份:1—6;2—7;3—8;4—9;
5—10;6—11;7—12;8—13。

(a) 松弛率-时间关系曲线



(b) 最大松弛率-炭黑用量关系曲线

图4 炭黑用量对复合材料压缩应力松弛曲线的影响

从图4(a)可以看出,当压缩时间相同时,随着炭黑用量的增大,炭黑/MVQ 复合材料的压缩松弛率呈减小趋势。当压缩时间在10 min 以内时,随着时间的延长,炭黑/MVQ 复合材料的松弛率迅速增大;当压缩时间超过10 min 时,随着压缩时间的延长,炭黑/MVQ 复合材料松弛率变

化不大,并逐渐趋于稳定。

从图 4(b)可以看出:随着炭黑用量的增大,在 120 min 压缩时间内炭黑/MVQ 复合材料最大压缩应力松弛率逐渐减小;当炭黑用量大于 11 份时,随着炭黑用量的增大,炭黑/MVQ 复合材料的最大压缩应力松弛率降幅减小。

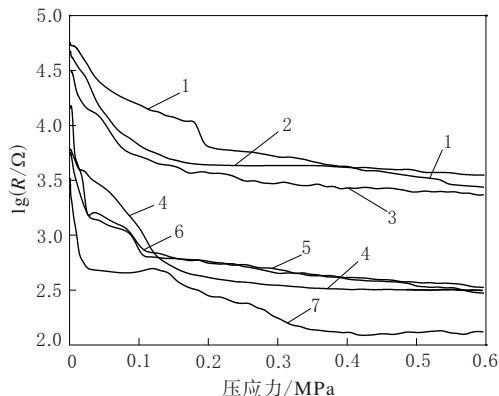
分析认为,随着炭黑用量的增大,炭黑/MVQ 复合材料中硅橡胶含量减小,同时填料粒子与基体橡胶之间发生物理和化学作用,橡胶分子链对填料粒子的缠结和吸附作用使橡胶分子及链段活动受阻,分子链相对滑移较困难。因此,适量加入炭黑既可对橡胶起补强作用又能改善复合材料的应力松弛性能。但如果炭黑用量过大,既影响复合材料的硫化特性,又增大复合材料的硬度和模量,对其应力敏感性和压阻稳定性造成不利影响。综合考虑,炭黑用量为 11~12 份较合适。

2.5 压阻性能

图 5 所示为炭黑用量对炭黑/MVQ 复合材料压阻性能的影响(初始电阻为 R_0 , t 时刻的电阻为 R_t)。

从图 5(a)可以看出,当炭黑用量大于 10 份时,随着压应力的增大,炭黑/MVQ 复合材料的 R 值明显减小,当炭黑用量为 10~14 份时,炭黑/MVQ 复合材料电阻与压应力的线性相关性较好。结合炭黑的电逾渗性能、炭黑/MVQ 复合材料的硫化特性、填料-填料相互作用、压阻性能等试验结果,认为炭黑用量为 10~14 份是导电网络趋于形成、填料网络及填料-橡胶作用较强的范围,此时复合材料的物理性能较好,因此其压阻性能的线性相关性也较好。

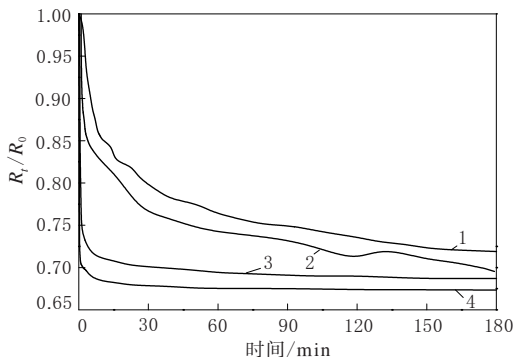
从图 5(b)可以看出,随着时间的延长,不同炭黑用量的炭黑/MVQ 复合材料电阻蠕变率的变化趋势与电阻相似,即随着时间的延长,炭黑/MVQ 复合材料的电阻蠕变率减小,且蠕变几乎都发生在试验初期的几分钟内,但其变化过程是不一样的。炭黑用量为 11 和 15 份的炭黑/MVQ 复合材料电阻蠕变主要发生在前 100 s 内,且很快达到平衡,进一步延长时间,其电阻蠕变率几乎不变。而当炭黑用量为 5 和 8 份时,炭黑/MVQ 复合材料的电阻蠕变主要发生在试验的前 2 min 内,且随着时间的进一步延长,其电阻蠕变率呈缓



炭黑用量/份:1—5;2—8;3—9;4—10;5—12;6—14;7—18。

时间为 120 min。

(a) $\lg R$ -压应力关系曲线



炭黑用量/份:1—5;2—8;3—11;4—15。

初始压应力为 0.75 MPa。

(b) 电阻蠕变率(R_t/R_0)-时间关系曲线

图 5 炭黑用量对复合材料压阻性能的影响

慢减小趋势,直至 200 min 试验结束。

在恒定的压应力下,随着时间的延长,炭黑/MVQ 复合材料电阻呈非线性下降,不同炭黑用量的炭黑/MVQ 复合材料均呈现典型的电阻蠕变行为。分析认为,在压应力作用下,MVQ 基体发生形变,变形的橡胶迫使炭黑在应力方向上取向,炭黑粒子网络发生破坏再形成的过程,一方面,炭黑粒子之间的间距缩小,导电通路数目增大,电阻下降;另一方面,随着时间的延长,新的炭黑-炭黑接触不断形成,电阻率进一步下降。这两方面作用的趋势和结果都具有一致性,因此力敏导电复合材料的电阻呈现出明显的时间依赖性。

当炭黑用量较大时,在恒定的压应力下,随着时间的延长,炭黑/MVQ 复合材料中炭黑-炭黑接触易于发生,炭黑粒子多,当硅橡胶基体发生形变时,炭黑粒子网络易于形成且数目较大。因此,

在蠕变试验初期,炭黑用量大的复合材料电阻值急剧减小,且在较短的时间内电阻值趋于稳定。而当炭黑用量较小时,炭黑/MVQ 复合材料中炭黑粒子链在恒定压应力作用下破坏再形成的几率小,炭黑粒子间距的变化导致炭黑-炭黑接触数目与几率不及炭黑用量大的复合材料。因此,随着时间的延长,炭黑用量小的炭黑/MVQ 复合材料电阻的下降幅度远小于炭黑用量大的复合材料,且蠕变行为呈现出一个缓慢的过程。

2.6 压阻重复性

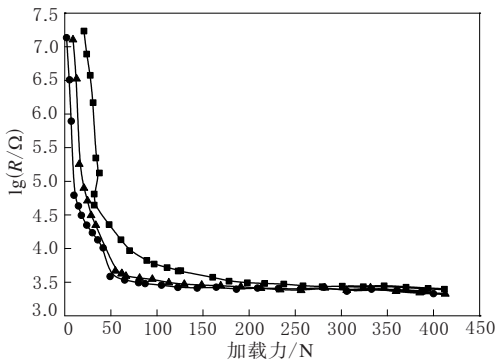
不同炭黑用量的炭黑/MVQ 复合材料的压阻重复性曲线如图 6 所示。

从图 6(a)~6(d)可以看出,忽略各图中第 1 次加载过程的压阻曲线,对比第 2 次以后的各条曲线,炭黑用量为 11 份的炭黑/MVQ 复合材料的压阻重复性最好,炭黑用量为 13 份的炭黑/MVQ 复合材料次之,炭黑用量为 5 和 18 份的炭黑/MVQ 复合材料较差。

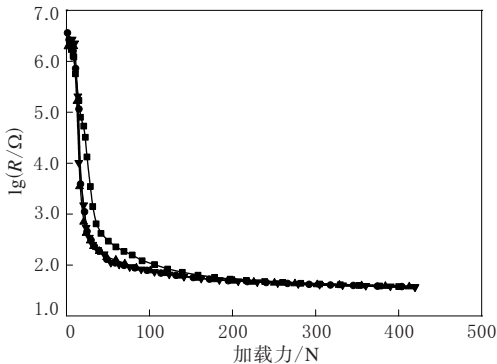
采用导电逾渗理论和导电粒子链的相关理论分析上述压阻重复性差别的原因。当炭黑用量较小时,复合材料中生成不连续的炭黑-橡胶三维网络结构,在连续的加载-卸载过程中,由于炭黑用量较小,在压应力作用下,硅橡胶分子链的运动及炭黑粒子本身的运动导致炭黑粒子间距变化及炭黑聚集体破坏,起初炭黑与橡胶之间的平衡难以重现,因此,复合材料压阻的重复性较差。随着炭黑用量的增大,炭黑用量达到逾渗阈值范围,在此用量下生成发达的炭黑-橡胶三维网络结构体,复合材料中炭黑粒子形成聚集体几率与数目增大,在重复外力的作用下,炭黑粒子间距的变化、聚集体破坏后形成较易发生,电阻在循环外力作用下重复性较好。当炭黑用量进一步增大至大于形成逾渗网络的最大用量时,易于形成高度发达的炭黑-橡胶三维网络结构,但由于硅橡胶对炭黑粒子的“包容”量是有限的,过多的炭黑粒子在基体橡胶中易发生堆积,导致体系电阻下降,但这种物理堆积易被破坏,在循环外力作用下,其发生的位移难以恢复,导致复合材料压阻重复性变差。

3 结论

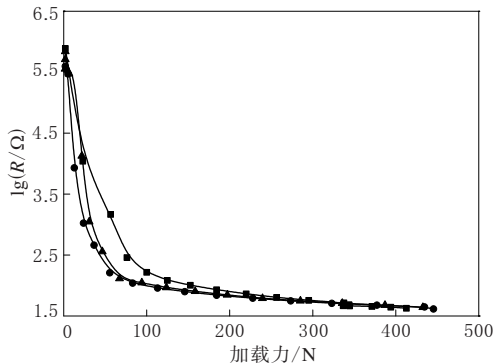
(1)炭黑用量为11~16份时,炭黑/MVQ复



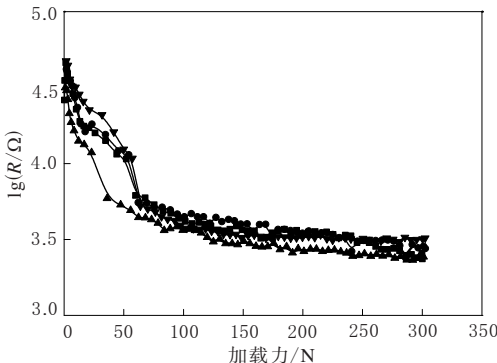
(a)炭黑用量为 5 份



(b)炭黑用量为 11 份



(c)炭黑用量为 13 份



(d)炭黑用量为 18 份

加载次序: ■—第 1 次; ▲—第 2 次; ●—第 3 次; ▼—第 4 次。

图 6 压应力对复合材料压阻重复性的影响

合材料电性能达到逾渗阈值。

(2)随着炭黑用量的增大,炭黑/MVQ 复合材料拉伸强度先增大后减小,最后趋于稳定;拉伸伸长率先减小后趋于稳定,最后继续减小。

(3)当压缩时间相同时,随着炭黑用量的增大,炭黑/MVQ复合材料的压缩松弛率呈减小趋势。随着时间的延长,炭黑/MVQ复合材料的松弛率先迅速增大后逐渐趋于稳定。炭黑用量为11份的炭黑/MVQ复合材料的压阻重复性较好。综合考虑,炭黑用量为10~12份时,炭黑/MVQ复合材料的综合性能较好。

参考文献:

- [1] Mohanraj G T, Chaki T K, Chakraborty A, et al. AC Impedance Analysis and EMI Shielding Effectiveness of Conductive SBR Composites[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2006, 46(10): 1342-1349.
- [2] 邹华, 赵素合, 田明, 等. 功能硅橡胶在电磁屏蔽领域的应用现状及进展[J]. *特种橡胶制品*, 2008, 29(5): 49-53.
- [3] Iabal A, Frommann L, Saleem A, et al. The Effect of Filler Concentration on the Electrical, Thermal, and Mechanical Properties of Carbon Particle and Carbon Fiber-reinforced Poly(styrene-co-acrylonitrile) Composites[J]. *Polymer Composites*, 2007, 28(2): 186-197.
- [4] Pramanik P K, Khastgir D, De S K, et al. Pressure-sensitive Electrically Conductive Nitrile Rubber Composites Filled with

Particulate Carbon Black and Short Carbon Fibre[J]. 1990, 25(9): 3848-3853.

- [5] Beebea D J, Hsiehb A S, Radwin R G, et al. A Silicon Force Sensor for Robotics and Medicine [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 1995, 50(1/2): 55-65.
- [6] Lous G M, Cornejo I A, McNulty T F, et al. Fabrication of Piezoelectric Ceramic/Polymer Composite Transducers Using Fused Deposition of Ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(1): 124-128.
- [7] Zhang Q M, Wang H, Zhao J, et al. A High Sensitivity Hydrostatic Piezoelectric Transducer Based on Transverse Piezoelectric Mode Honeycomb Ceramic Composites [J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 1996, 43(1): 36-42.
- [8] Ding Ti H, Wang P, Gao G. Fabrication Process and Electrical Behavior of a Novel Flexible Force Sensor[A]. *Proceedings of Pacific Rim Workshop on Transducers and Micro/Nano Technologies*. Xiamen: 2002-07.
- [9] Geng X C, Zhang Q M. Evaluation of Piezocomposites for Ultrasonic Transducer Applications——Influence of the Unit Cell Dimensions and the Properties of Constituents on the Performance of 2-2 Piezocomposites[J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 1997, 44(4): 857-872.
- [10] Lax F. Models Proposed to Explain the Electrical Conductivity of Mixtures Made of Conductive and Insulating Materials [J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28(2): 285-301.

收稿日期: 2011-11-02

Effect of Addition Level of Carbon Black on Properties of Force-sensitive Composite Based on Silicone Rubber

WU Ju-ying, HUANG Yu-hong, GUO Jing, ZHANG Kai, YI Zhi-yong

(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Using carbon black as conductive functional filler, the carbon black/MVQ force-sensitive composite was prepared, and the effects of addition level of carbon black on curing behavior, tensile property, compression stress relaxation, electrical conductivity and pressure resistance were investigated. The results showed that, when the addition level of carbon black was 11~16 phr, the electrical conductivity of composite reached percolation threshold. As the addition level of carbon black increased, the tensile strength of composite increased at first, then decreased, and finally kept stable, the compression relaxation rate tended to decrease. The repeatability of pressure resistance was better when the addition level of carbon black was 11 phr. Therefore, the proper addition level of carbon black was 10~12 phr.

Key words: MVQ; carbon black; force-sensitive composite; pressure resistance characteristic; repeatability of pressure resistance