

超高频段轮胎橡胶电性能研究

宋廷强¹, 张伟², 马连湘²

(1. 青岛科技大学 信息科学技术学院, 山东 青岛 266061; 2. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:试验研究炭黑种类和用量等对超高频(UHF)频段轮胎橡胶电性能的影响。结果表明:炭黑种类对橡胶复合材料的电阻率影响较小,但对介电性能影响较大;炭黑用量越高,橡胶复合材料的介电常数(ϵ)和损耗因子($\tan\delta$)越大。橡胶复合材料介电性能与工作频率关系明显,在UHF频段,随着频率的升高,橡胶复合材料的 ϵ 和 $\tan\delta$ 下降明显。温度对橡胶复合材料的介电性能有一定的影响,但当频率超过2 GHz时,对 $\tan\delta$ 影响较小。

关键词:轮胎;橡胶复合材料;电性能;介电性能;炭黑;超高频

中图分类号: TQ336.1⁺1; TQ330.38⁺1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)04-0197-05

射频标识(RFID)轮胎通常是把超高频(UHF) RFID模块和天线组成的电子标签在硫化时植入轮胎内部,用以记录轮胎的标识信息^[1],植入RFID模块的读取距离受芯片所处介质环境的影响^[2]。

在UHF频段,RFID天线与轮胎橡胶直接接触。由于炭黑等组分的影响,轮胎不同橡胶部件所具有的导电与介电性能不同,而由橡胶、炭黑及其他原材料组成的复合材料的导电与介电性能会对植入其中的RFID天线产生影响,损耗射频传输能量,改变射频芯片与天线的匹配关系,缩短RFID电子标签的读取距离。为了实现植入橡胶复合材料中的RFID天线与芯片的阻抗匹配,需要获得工作频段下橡胶复合材料的导电性能与介电参数,用以设计及仿真RFID天线的结构参数^[3]。

UHF RFID的频带为860~960 MHz,不同的国家会稍有差异^[4],而在一些轮胎TPMS应用中,所用频率会高达2.4 GHz^[5]。炭黑是一种半导体,本征电阻率为0.01~0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$,它不仅资源丰富、导电性能持久稳定,而且可以大幅调整材料的导电性能($1 \sim 1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$),并能保持聚合物的特点^[6]。由于橡胶复合材料的介电参数测量十分复杂,因此研究UHF频段下炭黑用量与橡胶复合材料介电特性的关系显得十分重要。

在高频(一般小于10 MHz)范围对橡胶复合材

料的导电与介电性能的研究已有许多报道^[7-11],但目前少有文献涉及UHF频段。随着物联网技术的发展,UHF RFID橡胶复合材料植入的应用会越来越广泛^[12]。本工作借助射频阻抗分析仪,测试不同硫化胶的导电与介电参数,主要研究炭黑的种类和用量对橡胶复合材料介电参数的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号SMR10[#],马来西亚产品;炭黑N330和N660,上海卡博特化工有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100,硬脂酸 1.5,防老剂RD 2.5,增塑剂 3,防焦剂 0.08,硫黄 1.98,促进剂CZ 1.3,炭黑 变品种、变量,氧化锌 变量。

1.3 试样制备

将NR塑炼2 min,加入氧化锌、硬脂酸、增塑剂和防焦剂,吃料后两边各三刀,打两次三角包;缓慢加入炭黑,吃料后再两边各三刀,打两次三角包;加入防老剂RD、促进剂CZ,两边各三刀,打两次三角包;最后加硫黄,两边各三刀,打两次三角包后薄通下片。

胶料采用硫化特性测定仪测试硫化曲线,采用XLB型平板硫化机进行硫化,硫化条件为160 $^{\circ}\text{C} \times 15 \text{ min}$ 。制得直径为20 mm、厚度为2 mm的试样。

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2013FL011);青岛市科技计划基础项目(13-1-4-135-jch)

作者简介:宋廷强(1971—),男,山东兖州人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事计算机应用及射频标识系统设计研究工作。

1.4 性能测试

硫化胶的导电性能根据GB/T 1692—2008《硫化橡胶 绝缘电阻率的测定》,利用PC68型数字高阻计进行测定;介电参数采用安捷伦E4991A型射频阻抗/材料分析仪进行测试,在频率为3 GHz内稳定测量硫化胶的交流阻抗和阻抗角。

2 结果与讨论

2.1 导电性能

2.1.1 炭黑种类和用量的影响

在氧化锌用量为3份的情况下,橡胶复合材料的体积电阻率(ρ_v)和表面电阻率(ρ_s)与炭黑用量的关系曲线分别如图1和2所示。

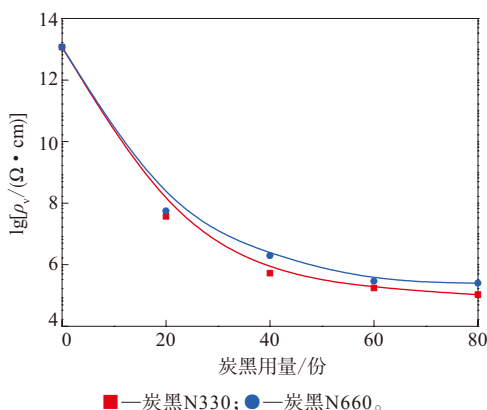


图1 体积电阻率与炭黑用量的关系曲线

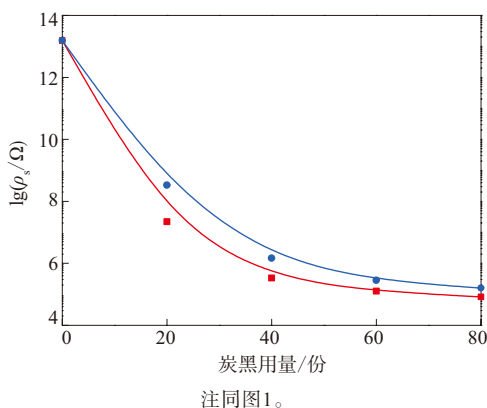


图2 表面电阻率与炭黑用量的关系曲线

由图1和2可以看出,在炭黑用量相同的情况下,炭黑N330与N660橡胶复合材料的体积电阻率和表面电阻率均接近,差别甚微,但炭黑用量对橡胶复合材料导电性能的影响明显。当炭黑用量小

于20份时,由于炭黑粒子较少,橡胶复合材料的体积电阻率及表面电阻率均较大。当炭黑用量增大到40份时,炭黑网络形成趋于稳定,导电性增强的趋势减弱,因此电阻率的下降趋于平缓。

2.1.2 氧化锌用量的影响

橡胶复合材料中的小料起促进硫化等作用。由于小料用量较小,通常认为其对橡胶复合材料的导电性能影响很小。但氧化锌是橡胶硫化体系中重要的活性剂,可使促进剂活性增强,减小促进剂用量,缩短硫化时间。本工作在炭黑N330为15份、N660为35份的情况下,研究了氧化锌用量对橡胶复合材料体积电阻率和表面电阻率的影响,结果如图3所示。

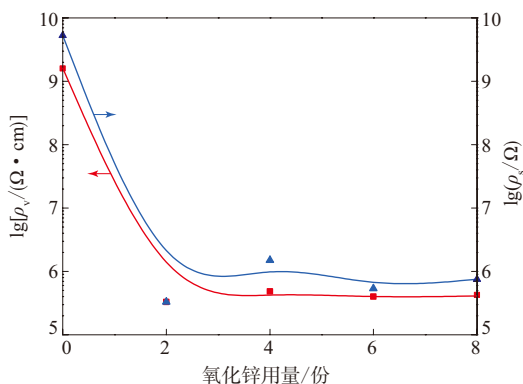


图3 电阻率与氧化锌用量的关系曲线

由图3可以看出:当氧化锌用量为零时,胶料硫化不充分,其体积电阻率和表面电阻率均很大;氧化锌用量为2~8份时,其体积电阻率和表面电阻率均变化不大,说明氧化锌作为活性剂,其用量对橡胶复合材料的电阻率影响不大。

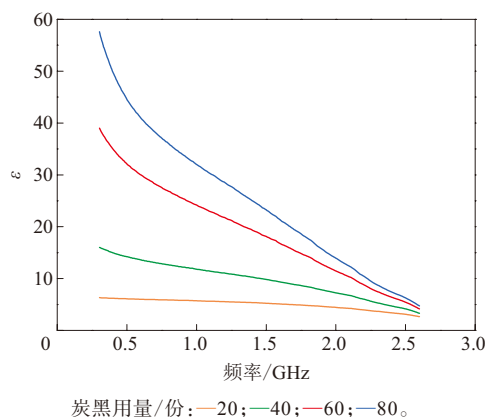
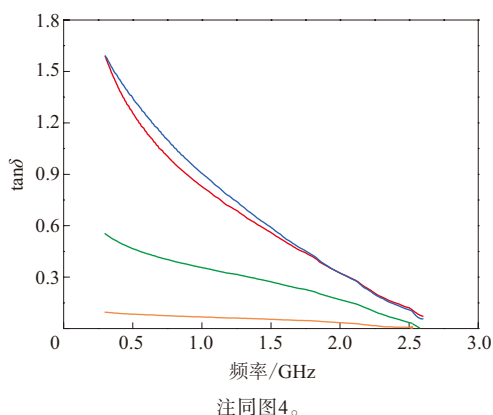
2.2 介电性能

2.2.1 炭黑种类和用量的影响

在氧化锌用量为3份的情况下,橡胶复合材料在不同炭黑N330用量下的介电常数(ϵ)和损耗因子($\tan\delta$)随频率的变化曲线分别如图4和5所示。

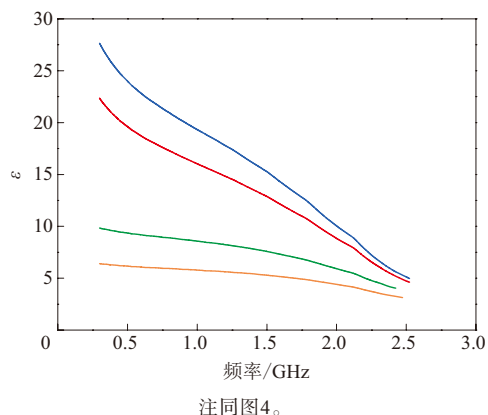
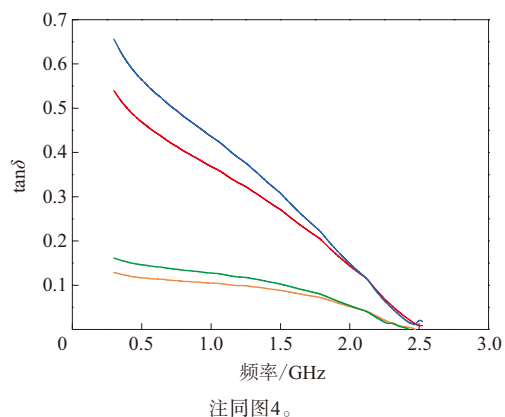
由图4和5可以看出,随着炭黑N330用量增大, ϵ 和 $\tan\delta$ 有增大的趋势。在同一炭黑用量下,随着频率的增大, ϵ 和 $\tan\delta$ 逐渐减小。

随着频率的增大, ϵ 呈下降趋势,表明橡胶复合材料在外电场作用下极化程度随着频率的增大而降低,特别是在超高频段下,该现象更明显。 $\tan\delta$ 同样随着频率的升高呈下降趋势。

图4 不同炭黑N330用量下 ε 与频率的关系曲线图5 不同炭黑N330用量下 $\tan \delta$ 与频率的关系曲线

橡胶复合材料在不同炭黑N660用量下的 ε 和 $\tan \delta$ 随频率的变化曲线分别如图6和7所示。

分别对比图4与6及图5与7可以发现, 炭黑N660橡胶复合材料的 ε 和 $\tan \delta$ 与炭黑N330橡胶复合材料具有相同的变化趋势。由于炭黑N330和N660具有不同的粒径和比表面积, 在相同炭黑用

图6 不同炭黑N660用量下 ε 与频率的关系曲线

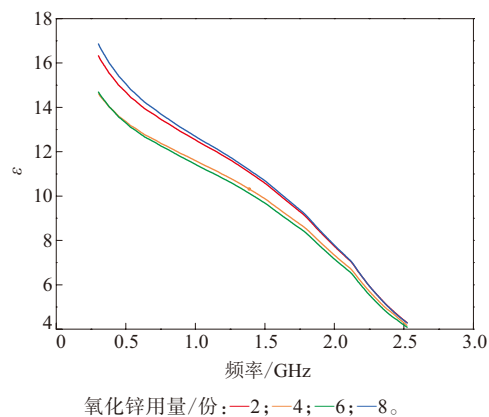
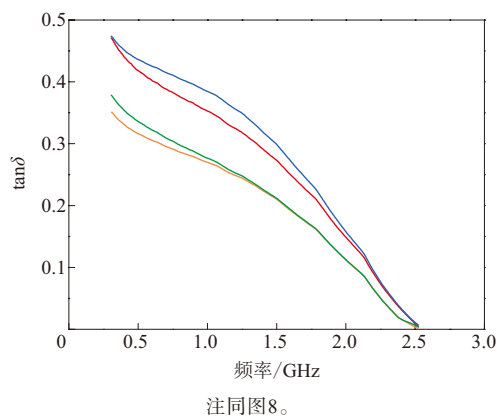
注同图4。

图7 不同炭黑N660用量下 $\tan \delta$ 与频率的关系曲线

量和相同频率下, 炭黑N660橡胶复合材料具有较低的 ε 和 $\tan \delta$ 。

2.2.2 氧化锌用量的影响

在炭黑N330用量为20份的情况下, 氧化锌用量对橡胶复合材料的 ε 和 $\tan \delta$ 随频率变化的影响分别如图8和9所示。

图8 不同氧化锌用量下 ε 与频率的关系曲线

注同图8。

图9 不同氧化锌用量下 $\tan \delta$ 与频率的关系曲线

由图8和9可以看出,当氧化锌用量变化时,橡胶复合材料的 ε 和 $\tan\delta$ 的差别不大,且当氧化锌用量为2和8份时,胶料的 ε 和 $\tan\delta$ 分别近似相等,而氧化锌用量为4和6份时,胶料的 ε 和 $\tan\delta$ 也分别近似相等,且微小于氧化锌用量为2和8份时的数值。氧化锌为活性剂,用量很低,起促进硫化的作用,在一定频率下,由于氧化锌用量不同,使橡胶的硫化程度不同,导致橡胶复合材料的 ε 和 $\tan\delta$ 有一定的差别,但差别微小。

2.3 温度的影响

本工作还研究了温度对橡胶复合材料介电性能的影响。炭黑N330用量为60份,氧化锌用量为3份,其他组分和用量不变。当改变温度和频率时,得到温度和频率对橡胶复合材料 $\tan\delta$ 的影响,如图10所示。

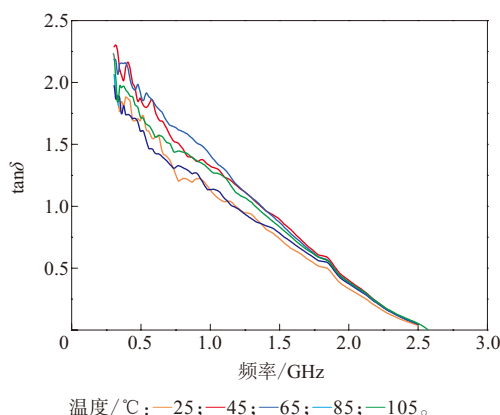


图10 不同温度下 $\tan\delta$ 与频率的关系曲线

由图10可以看出,温度对 $\tan\delta$ 影响不大,但在相同温度下, $\tan\delta$ 随着频率的增大呈下降趋势。当频率低于1.5 GHz时, $\tan\delta$ 受温度影响较大,但在2 GHz以上频段受影响较小,橡胶复合材料的 $\tan\delta$ 值变得很小,在0.4以下。

3 结论

(1) 炭黑种类和用量对橡胶复合介电性能的影响明显,随着炭黑用量的增大,橡胶复合材料的 ε 和 $\tan\delta$ 有增大的趋势。当炭黑用量不变时,随着频率的增大,橡胶复合材料的 ε 和 $\tan\delta$ 逐渐减小。由此可以建立轮胎橡胶的 ε 和 $\tan\delta$ 与频率的对应关系,从而为UHF RFID天线设计提供基础数据,并可以为轮胎RFID植入提供指导。

(2) 炭黑种类对橡胶复合材料导电性能的影响不明显,但其用量对导电性能的影响明显。

(3) 氧化锌用量对橡胶复合材料的导电性能和介电性能影响不大, ε 和 $\tan\delta$ 随着频率的增大呈递减趋势。

(4) 橡胶复合材料的介电性能也受温度的影响。当频率低于1.5 GHz时, $\tan\delta$ 受温度影响较大,但频率超过2 GHz时,温度对 $\tan\delta$ 的影响较小。

参考文献:

- [1] Basat S, Tentzeris M M, Laskar J. Design and Development of a Miniaturized Embedded UHF RFID Tag for Automotive Tire Applications[A]. 2006 IEEE International Workshop on Antenna Technology Small Antennas and Novel Metamaterials[C]. Lake Buena Vista, Florida, USA:IEEE,2006:160-163.
- [2] Dobkin D M, Weigand S M. Environmental Effects on RFID Tag Antennas[A]. 2005 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest[C]. Long Beach, Ca, USA:IEEE,2005:135-138.
- [3] Grosinger J, Mayer L, Mecklenbr F, et al. Determining the Dielectric Properties of a Car Tire for an Advanced Tire Monitoring System[A]. 2009 IEEE 70th Vehicular Technology Conference Fall (VTC 2009-Fall) [C]. Anchorage, Alaska, USA:IEEE,2009:1-5.
- [4] Deleruyelle T, Pannier P, Egels M, et al. An RFID Tag Antenna Tolerant to Mounting on Materials[J]. Antennas and Propagation Magazine,2010,52(4):14-19.
- [5] Rajalakshmi D, Sanoj C S, Vijayaraj N. Design and Optimization of Printed Dipole Antenna for Wireless Sensor Communication at 2.4 GHz[A]. 2013 International Conference on Computer Communication and Informatics (ICCCI) [C]. Coimbatore, India:IEEE,2013:1-5.
- [6] 刘杰,张萍,赵树高. 炭黑填充复合材料电性能的研究[J]. 青岛科技大学学报,2004,25(2):157-159.
- [7] 高利,宋国君,彭智,等. 顺丁橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的介电性能研究[J]. 特种橡胶制品,2010,31(3):11-15.
- [8] 王雁冰,黄志雄,张联盟. 导电炭黑/氯化丁基橡胶力学和电性能的研究[J]. 粘接,2007,28(3):15-17.
- [9] 杨谷湧. 硅橡胶与氟橡胶共混胶的介电性能研究[J]. 世界橡胶工业,2010,37(3):14-18.
- [10] Eszter G, Manfred K. Effect of Carbon Black Deactivation on the Mechanical and Electrical Properties of Elastomers[J]. Macromolecular Materials and Engineering,2012,297:914-922.
- [11] Makled M H. Dielectric Properties of High Coercivity Barium Ferrite-Natural Rubber Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2012,126(1):969-973.
- [12] Song T Q, Liu W B, Ma L X. Experimental Research on RFID Tag Implanted in Tire[J]. Applied Mechanics and Materials,2013,411-414:1637-1640.

收稿日期:2015-10-12

Study on Electrical Property of Tire Rubber in UHF Band

SONG Tingqing, ZHANG Wei, MA Lianxiang

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: In ultra high frequency (UHF) band, the effect of the type and addition level of carbon black on the electric property of tire rubber was investigated experimentally. The results showed that, the electric resistivity of rubber composite was only slightly affected by the type of carbon black and the dielectric property was affected greatly, while the permittivity (ϵ) and $\tan\delta$ increased with the increase of the addition level of carbon black. The dielectric property of rubber composite highly depended on the operating frequency, and in the UHF band, ϵ and $\tan\delta$ tended to decrease with the increase of frequency. Temperature change could influence the dielectric parameters of rubber composite, but had less influence on $\tan\delta$ when frequency was over 2 GHz.

Key words: tire; rubber composite; electrical property; dielectric property; carbon black; ultra high frequency

乙丙橡胶新牌号打破国外垄断

中图分类号: TQ333.4 文献标志码: D

2016年2月27日, 吉林石化研究院开发的新牌号乙丙橡胶J-5105在吉林石化有机合成厂乙丙橡胶C线上生产出合格产品, 标志着该新牌号产品工业化成功, 打破了国外产品的垄断, 填补了国产乙丙橡胶在汽车海绵密封条生产领域的空白。

乙丙橡胶J-5105产品主要用于生产汽车海绵密封条, 其性能指标与国外产品相当, 具有较高的亚乙基降冰片烯(ENB)含量(质量分数大于0.08)、中等乙烯含量(质量分数为0.55), 加工应用时表现出良好的挤出尺寸稳定性、较快的硫化速度、良好的弹性、较佳的制品外观等特点。同时, 乙烯质量分数比国外产品略高, 增强了胶料的填充性和制品的挺性, 降低了制品的成本。

此次乙丙橡胶J-5105产品的工业化试生产经过3天的调试和稳定运行, 生产的100多吨产品将于近期供下游厂家使用。

2013年以来, 吉林石化研究院不断加大新产品开发力度, 用时两年完成了J-5105产品的小试、

中试, 并通过了专家验收。J-5105中试产品在下游厂家开展的应用试验取得了非常好的效果。用户表示, 将采用定制生产的方式购买该产品。

据了解, 在乙丙橡胶新产品开发中面临两大难点。一是乙丙橡胶生产工艺流程长, 又涉及聚合、催化剂、气液平衡、水洗等许多技术上的复杂问题。二是由于受到技术封锁, 乙丙橡胶生产技术迟迟难以升级, 在国外茂金属催化体系已成为主流的时候, 国内仍然采用钒催化体系。这次开发的汽车海绵密封条用乙丙橡胶J-5105产品, 其本身难度就较大, 而现有钒催化体系又有ENB含量低、竞聚率低的特点, 增加了开发的难度。

据统计, 2014年我国汽车领域乙丙橡胶的用量占乙丙橡胶总产量的41%, 由此可以预见用来生产汽车海绵密封条的乙丙橡胶的市场规模。吉林石化研究院总工程师蔡小平博士认为, 目前有很多高端产品的市场还被国外企业所占据, 而吉林石化生产的乙丙橡胶J-5105产品在生产前就获得了下游厂家订单。这充分证明了国内石化产品市场还有相当大的潜力可挖, 科技创新仍大有可为。

(摘自《中国化工报》, 2016-03-02)