

炭黑填充导电硅橡胶的结构与性能

张继华 任 灵 王立峰 赵云峰

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 采用 SEM、TGA 等表征了炭黑填充导电硅橡胶的性能及结构,并研究其导电机理。结果表明,乙炔炭黑含量对导电硅橡胶的力学性能有明显影响。含量超过 45 phr 后,其体积电阻率变化不明显,炭黑在橡胶内部形成“球簇”和“簇链”结构,因而炭黑的增多,增加了“导电通路”,降低橡胶的体积电阻率;导电硅橡胶的最佳耐热性填充量为 50 phr,此时随温度的增加,其拉伸强度下降;在 100℃ 下长期老化后的导电性能下降。

关键词 硅橡胶,乙炔炭黑,导电,性能

Structure and Properties of Electric Conducting Silicon Rubber Filled With Carbon Black

Zhang Jihua Ren Ling Wang Lifeng Zhao Yunfeng

(Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Electric conducting silicon rubber was prepared by filling acetylene carbon black into the rubber. The structures of the conducting rubbers were characterized by SEM and TGA. Then their conducting mechanism was investigated in detail. The results show that the content of carbon black obviously affects mechanical properties of the conducting silicon rubber. But the change of volume resistivity is not obvious when the carbon black content is beyond 45 phr. The structure of “grain/cluster” and “chain/cluster” formed in the conducting rubber. Therefore, the “electric channels and tunnels” increased and the volume resistivity decreased. The content of 50 phr is the optimal quantity of thermal-resistance for the silicon rubber. With the increase of temperature, the tensile strength of conducting rubbers with 50 phr carbon black decreased gradually. After aging at the temperature of 100℃, the conducting property of silicon rubber reduced.

Key words Silicon rubber, Acetylene carbon black, Electric conducting, Property

0 引言

随着工业的发展,静电和电磁信号的危害已经越来越引起人们的注意。而导电硅橡胶材料具有导电性好、弹性高、耐高低温、无毒环保、耐侯性好等特点,因而广泛应用于航空航天、船舶、计算机等电子设备中^[1]。

目前,导电复合型硅橡胶按所填充的添加物,可分为碳系、金属、金属氧化物、介电质和表面金属镀层的微粉等;按照其在橡胶内的结构可分为颗粒状、片状、纤维状和网状等。而炭黑是最常用的导电填料,具有优良的导电性能和对橡胶有补强作用,成为应用

最广泛的一种导电硅橡胶的添加物^[2-3]。

使用不同种类、型号的炭黑,或将其并用,或将炭黑与其他导电填料并用等是提高导电硅橡胶导电性能的重要方法。吴石山等用华光特 HG24 型导电炭黑和乙炔炭黑并用,并用硅烷偶联剂对其表面进行预处理,制得综合性能良好的导电硅橡胶^[4]。焦冬生等研究了不同配方因素对导电炭黑填充硅橡胶的导电性能影响,研制出体积电阻率不大于 $4.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 的导电硅橡胶^[5]。杨绪迎等研究了不同炭黑种类填充的硅橡胶,结果表明填充乙炔炭黑硅橡胶的性能优于填充 N234 和 N293 炭黑的硅橡胶^[6]。肖建斌等通过

收稿日期:2010-12-15

作者简介:张继华,1978 年出生,博士,高级工程师,从事橡胶的配方和产品的研制。E-mail: zjhcca@iccas.ac.cn

改变白炭黑、乙炔炭黑、过氧化二异丙苯和氧化铁的用量,以正交实验设计法对硅橡胶的导电性以及综合性能进行研究,发现乙炔炭黑对导电性的影响显著,而电阻率随交联剂用量的增加而增大^[7]。谢泉等测试了炭黑填充复合型导电硅橡胶的电阻率,并根据电机模型推出计算电阻率的理论表达式,试验与理论结果非常吻合^[8]。

出于应用需要,一些研究者更多地关心到导电橡胶的使用行为。Princy 等采用乙炔炭黑、炉黑及耐磨炭黑制备导电橡胶,研究了三种橡胶体系的电阻与温度特性^[9]。张洁等研究不同炭黑填充导电硅橡胶在电-热平衡态下的直流电流-电压特性,发现通电后,硅橡胶温度升高,其电阻率同时发生变化^[10]。王鹏等发现添加有机溶剂和 SiO₂ 纳米粉可以有效地提高炭黑分布的均匀程度和提高炭黑/硅橡胶复合材料的弹性模量,改善硅橡胶的压阻性能^[11]。因此,炭黑填充导电硅橡胶的性能与结构的关系已经受到越来越多研究者的关注^[12-13]。

本文通过研究导电硅橡胶的断面形貌、热失重及在高温老化条件下其导电性能和力学性能的变化,综合分析其结构与性能,旨在为导电硅橡胶的应用提供研究基础。

1 实验

1.1 主要原料

甲基乙烯基硅橡胶(MVQ,110-2B),中蓝晨光化工研究院;乙炔炭黑,北京市欣弈瑞化工厂;硫化剂及三氧化二铁为市购。

1.2 混炼和成型

在硅橡胶中,加入小料,开炼机混炼,打三角包、薄通出片,直至混炼均匀,下片。一段硫化 160℃/120 min,二段硫化:200℃/4 h。

1.3 测试与表征

硬度按 GB/T 531—1999,由袖珍硬度计(台湾 GOTECH,GT-GS-HS)测试;拉伸应力应变性能按 GB/T528—1998,由电子拉力机(MTS, QTest/10)测试。

恒压永久变形按 GB/T 1683—1981 测试。

导电性能按 GB/T3048.2—94 测试。

热失重性能由美国 P. E. 公司的 TGA 分析仪测定,扫描温度速率为 10℃/min。

断面形貌由扫描电子显微镜(SEM)观察(LEICA 公司,S440),扫描电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 不同含量乙炔炭黑导电硅橡胶的力学和电性能

选择炭黑质量份数分别为 45、50 和 70 phr 的导电硅橡胶为研究对象。表 1 为填充不同含量乙炔炭黑硫化硅橡胶的力学和导电性能。

表 1 不同乙炔炭黑含量硫化硅橡胶的力学和导电性能

Tab.1 Mechanical and electric properties of silicon rubber with various content of carbon black

乙炔炭黑含量 /phr	邵氏 A 硬度	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	扯断永久变形 /%	恒压永久变形 (100℃×24h)/%	体积电阻率 /Ω·cm
45	56	4.7	388	4.0	20.3	6.78
50	60	5.5	370	8.0	43.2	4.69
70	68	3.7	249	12	54.3	2.56

表 1 可以看出,随乙炔炭黑含量的增加,硅橡胶的硬度随之提高,拉伸强度出现了先增加后减小的趋势,而扯断伸长率则降低。同时由于含胶量的降低,其恒压永久变形值明显下降。但随着炭黑含量的增加,体积电阻率下降。此外,在实验中发现,乙炔炭黑的最大填充量只能达 80 phr,该橡胶体积电阻率约 1 Ω·cm。

2.2 SEM 分析

图 1 是不同乙炔炭黑含量导电硅橡胶的液氮脆断断面照片。可知,炭黑在硅橡胶内部分布不均匀,呈现“球链”排布方式。由图中箭头可知,随着炭黑含量的增加,没有炭黑占据的橡胶相面积逐渐减小。

放大 SEM 图。可知,在橡胶内部球链炭黑排布中,穿插了成簇状的形态^[8]。在炭黑含量为 70 phr 的导电硅橡胶中这种“炭黑簇”的形态增加,说明过量的炭黑不能再以“球链”的形态排布,只能互相堆集成为球状的簇。这样局部的“炭黑簇”,既不会破坏橡胶内部的“球链”结构,而且减小了炭黑颗粒间的距离,形成更多的“导电通路”。

图 3 是炭黑在硅橡胶内部的导电机理示意图。按照“阈渗”理论,导电填料形成“导电通路”的数量是影响橡胶导电性能的重要因素。可知,随炭黑的增加,“球链”排布结构和“导电通路”增多,造成硅橡胶导电性能的提高。因此随炭黑增加,“球链”排布结构和“导电通路”增多,造成硅橡胶导电性能的提高。

图 2 是炭黑含量为 50 phr 的导电硅橡胶断面的

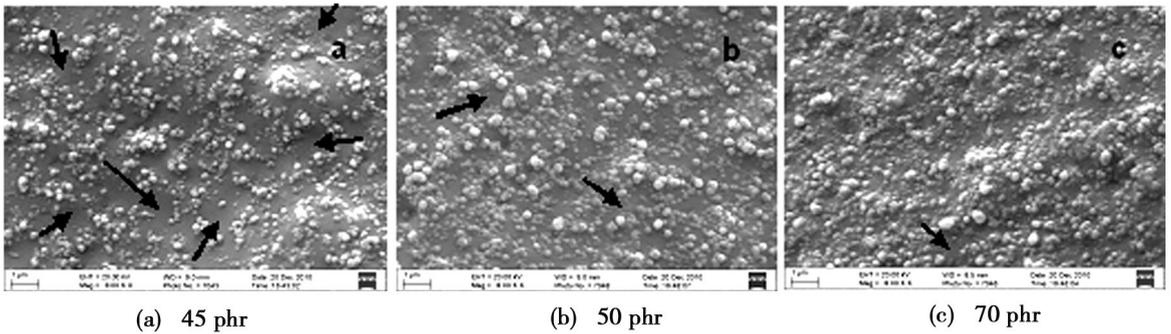


图1 不同乙炔炭黑含量导电硅橡胶的脆断SEM照片(图中箭头方向为无炭黑的橡胶相)

Fig.1 SEM images of brittle-fractured conducting silicon rubber filled with various content of carbon black

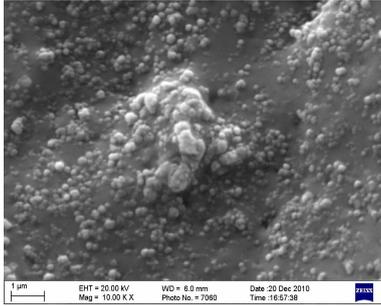


图2 炭黑含量为50 phr 导电硅橡胶的SEM图

Fig.2 SEM images of conducting silicon rubber with carbon black content of 50 phr

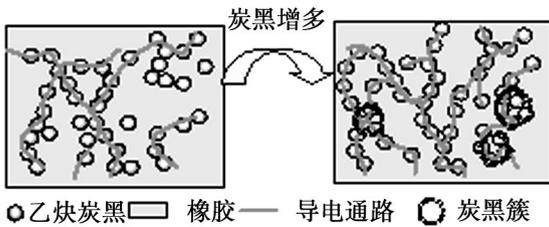


图3 导电硅橡胶的导电机理示意图

Fig.3 Schematic conducting mechanism of conducting silicon rubbers

2.3 TGA 分析

图4 是不同炭黑含量的导电硅橡胶的失重和温度关系图。由图可知,不同炭黑含量的硅橡胶呈现较好的耐热性能,在400℃下均未发生分解,因此,甲基乙烯基硅橡胶是决定整个材料耐热性能的关键。

表2 为从图1 中采集到的热分解特征参数。由表可知,与45 和70 phr 炭黑含量硅橡胶相比,50 phr 炭黑含量的硅橡胶具有最高的初始热分解温度。在700℃内,45 和50 phr 炭黑含量硅橡胶只有一次热分解,而70 phr 炭黑含量的硅橡胶却发生两次分解。不同炭黑含量硅橡胶的一次热分解温度(T_{p1})大致相同,均在约480℃。

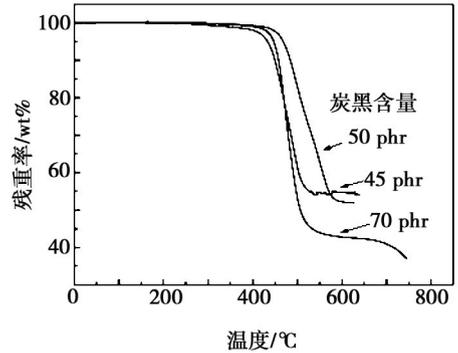
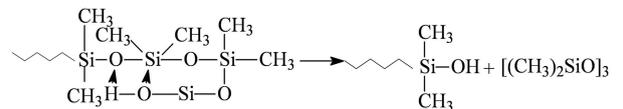


图4 不同乙炔炭黑含量导电硅橡胶的失重和温度关系
Fig.4 Relation of weight loss versus temperature of electrically conductive silicon rubber with various content of carbon black

表2 不同乙炔炭黑含量硅橡胶的热分解特征参数
Tab.2 Thermal decomposition parameters of silicon rubber with various content of carbon black

炭黑含量/phr	起始热分解温度/℃	热分解峰温度 T_{p1} /℃	热分解峰温度 T_{p2} /℃	热分解平衡温度/℃	700℃热残重率/%
45	427.7	488.2	-	511.1	55.8
50	460.0	484.5	-	575.6	51.9
70	447.8	486.8	555.8	514.6	42.1

通常,在高温热空气作用下,甲基乙烯基硅橡胶的破坏原因主要有两个^[14]:一是硅氧链上的有机侧基被氧化,形成硅羟基,并放出甲醛和甲酸;二是大分子链上的硅羟基引起硅氧主链热重排降解,通常会造成连续降解,使聚合物分子量降低,引起严重失重:



而炭黑对硅橡胶的耐热性影响较为复杂,一方面,添加炭黑可增加硅橡胶的导热性,使硅橡胶更易受热分

解;另一方面,炭黑表面的羟基等基团可抑制硅羟基的出现,同时增加物理交联点,提高硅橡胶的耐热性能。而过量的炭黑,在橡胶内部容易形成“球簇”(图3),减弱炭黑表面基团和物理交联点,因此,存在一最优炭黑含量,使硅橡胶的耐热性能达到最佳。由表2和图4可知,50 phr 含量是导电硅橡胶的最佳炭黑填充量。

图5是炭黑填充量为50 phr的硅橡胶在300、500和700℃下残重率随时间变化的曲线。由图可知,导电硅橡胶在300℃几乎不分解,呈现良好的耐热性能;而在500和700℃硅橡胶均快速分解。

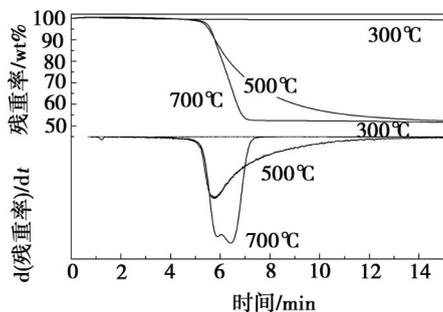


图5 在不同温度下导电硅橡胶随时间变化的热失重曲线

Fig. 5 Thermal weight loss properties of conducting silicon rubber at various temperatures when time increases

表3为图5采集的不同温度下导电硅橡胶的热分解特征参数。可以看出,导电硅橡胶在500℃只发生一次分解,而在700℃发生二次分解。究其原因,由于500℃硅橡胶的侧基氧化和主链分解缓慢,因此,在DTG曲线上互相交叠,只出现一个分解峰;而在700℃两种反应均较剧烈,故呈现两个热分解温度。

表4 50 phr 炭黑含量的硅橡胶在100℃空气老化常规力学和电性能

Tab. 4 Mechanical and electronic properties of silicon rubber with 50 phr content of carbon black

老化时间/d	邵氏 A 硬度	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	扯断永久变形/%	体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$
4	59	5.1	334	7.8	4.49
8	59	5.0	383	6.5	4.55
12	61	5.9	268	6.5	4.52
22	63	6.2	231	7.5	5.01
29	63	6.0	247	5.7	5.36
50	63	6.0	231	7.3	5.43
70	64	6.0	233	5.3	5.45
250	65	5.7	347	7.2	6.01

表4是50 phr 炭黑含量的硅橡胶在100℃老化后的常规力学和电性能。对比表1可知,在100℃下导电硅橡胶随时间的延长老化拉伸强度和扯断伸长率均呈现先降低后上升的趋势,而体积电阻率则呈现增加趋势:与未老化的导电硅橡胶相比,老化250 d

表3 不同温度下50 phr 炭黑含量硅橡胶的热分解特征温度出现的时间

Tab. 3 Thermal decomposition parameters of silicon rubber with 50 phr content of carbon black at various temperature

温度/ $^{\circ}\text{C}$	起始热分解/ min	热分解峰 t_{p1}/min	热分解峰 t_{p2}/min	热分解平衡/ min
300	-	-	-	-
500	5.0	5.7	-	14
700	5.1	5.8	6.4	7.4

2.4 高温力学性能

对硅橡胶在高温环境下力学性能方面的研究,研究者往往关注其在不同高温环境下的力学性能变化及在高温长时间老化后其性能变化。因此,分别研究了导电硅橡胶在不同温度下的力学性能和在100℃下长期老化后的力学和导电性能。

图6为炭黑含量50 phr 导电硅橡胶在不同温度下的拉伸强度。可知,随着温度的提高,导电硅橡胶的拉伸强度逐渐降低。虽然硅橡胶在300℃以下不分解,但由于温度的增加,分子链间的距离加大,橡胶拉伸强度下降。

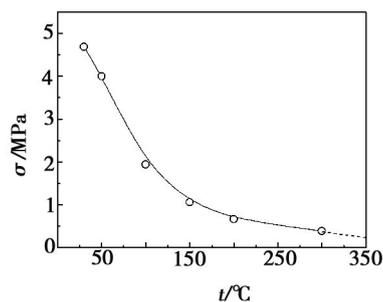


图6 50 phr 乙炔炭黑含量导电硅橡胶的拉伸强度—温度关系曲线

Fig. 6 Tensile strength versus temperature plot of conducting silicon rubber with 50 phr content of carbon black

的硅橡胶体积电阻率增加了28.1%。究其原因,可能是长时间分子热运动的作用,造成硅橡胶内部的“球簇”结构加剧,可形成导电通路的“球链”结构减少造成的^[8]。

(下转第86页)