

导电炭黑在 NBR 中的应用研究

张新惠 蔡洪光 李柏林

(中国科学院长春应用化学研究所 130022)

摘要 对导电炭黑(CSF)作为 NBR 的填料时,其填充量、硫化时间和增塑剂用量等因素对 NBR/CSF 混炼胶加工性能和硫化特性及硫化胶物理性能和电性能的影响进行了研究,并与乙炔炭黑(ACET)进行了对比。结果表明,随着 CSF 用量的增大,混炼胶的炭黑结合 NBR 量、门尼粘度[ML(1+4)100 °C]、屈服强度和拉伸强度均增大,扯断伸长率和挤出膨胀率降低,挤出物外观变优,焦烧时间和正硫化时间延长,硫化速度放慢,硫化胶的物理性能有所降低,导电性能提高,硫化胶体积电阻率随硫化时间延长和施加负荷的增大而降低,随温度升高和增塑剂 DOP 用量增大而升高。NBR/CSF 混炼胶的结合橡胶量、门尼粘度和混炼胶应力-应变性能及硫化胶导电性能等均高于 NBR/ACET 混炼胶。

关键词 导电炭黑,乙炔炭黑,NBR,电性能

近年来国内对导电橡胶的研究比较活跃^[1~6]。导电炭黑(CSF)的价格仅为乙炔炭黑(ACET)的一半,而其导电性优于 ACET,是一种有前途的导电炭黑。本试验对 CSF 作为 NBR 的填料时,其填充量和其它一些因素对 NBR/CSF 混炼胶加工性能和硫化胶的物理性能及电性能等的影响进行了探讨。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,兰州化学工业公司产品,丙烯腈质量分数为 26%;CSF,吉林长山化肥厂产品,基本参数为:DBP 吸收值 $1.83 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,比表面积 $262 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,灰分质量分数 0.3%,电阻率 $0.3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$;ACET,焦作炭黑厂产品,基本参数为:DBP 吸收值 $2.83 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,比表面积 $59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,灰分质量分数 0.2%,电阻率 $0.3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$;其余原材料均为市售工业品。

1.2 试样制备

基本配方为:NBR 100,硬脂酸 2,氧

化锌 4,防老剂 1,促进剂 1,硫黄 1.5,炭黑 变量。用 $\Phi 160 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$ 双辊炼胶机混炼,用 100 t 电热平板硫化机硫化,硫化条件(压力为 10 MPa)为 $150 \text{ }^\circ\text{C} \times 40 \text{ min}$ 。

1.3 性能测试

混炼胶中炭黑结合 NBR 质量分数(G)及硫化胶表观交联密度(V_r)分别按文献[7]和[8]所述方法测定。用 LH-1 型硫化仪于 $147 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测定胶料的硫化特性。硫化胶体积电阻率(ρ)按 GB 11210-89 测定。

2 结果与讨论

2.1 炭黑用量对性能的影响

2.1.1 混炼胶加工性能

NBR/CSF 用量比为 100/(40~70)时,胶料包辊性良好,混炼胶均一性优于 NBR/ACET 混炼胶,出片光滑平整。炭黑用量对混炼胶加工性能的影响见图 1。

由图 1 可知,随着炭黑用量增大,炭黑结合橡胶质量分数增大,而 CSF 结合 NBR 的能力明显高于 ACET。这与 CSF 的结构度(DBP 吸收值)较高和比表面积较大有关。CSF 比 ACET 对 NBR 有更强的吸附力,使 NBR 分子链间的物理交联较多,因而 NBR/CSF 混炼胶的门尼粘度值、屈服强度和拉伸

作者简介 张新惠,女,57岁。研究员。1964年毕业于中国科技大学高分子物理专业。已取得获部级以上奖励科技成果 7 项、国家发明专利 1 项,发表论文 50 余篇。

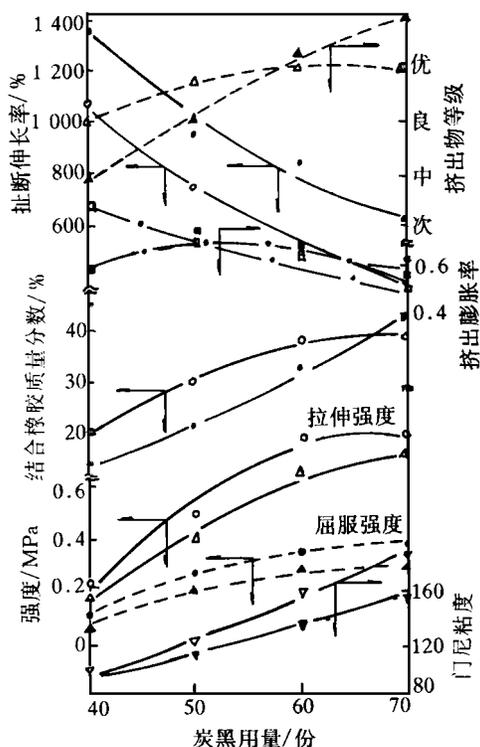


图 1 炭黑用量对混炼胶加工性能的影响
空心符号—CSF; 实心符号—ACET

强度等均明显高于 NBR/ACET 混炼胶, 即 NBR/CSF 混炼胶挺性较好。炭黑结合橡胶愈多, 橡胶分子链被炭黑聚集体保护起来的就愈多, 则在剪切力或拉伸力作用下难以产生变形^[7], 因此, 挤出膨胀率较小, 挤出物表面光滑, 挤出物外观得到改善。

2.1.2 硫化特性

炭黑用量对胶料硫化特性的影响见图2。

由图2可知, 随着炭黑用量增大, NBR/CSF 胶料的焦烧时间(t_{10})和正硫化时间(t_{90})均有所延长, 硫化速度 $[(t_{90} - t_{10})^{-1}]$ 放慢。NBR/ACET 的正硫化时间基本不变, 但焦烧时间缩短。NBR/CSF 胶料的焦烧时间和正硫化时间比 NBR/ACET 胶料长(40份炭黑时相反), 而硫化速度稍低于后者。两种胶料的最大转矩均随炭黑用量增大而增大, 其中 NBR/CSF 胶料高于 NBR/ACET 胶料, 这与结合橡胶质量分数较高相吻合。

2.1.3 硫化胶电性能

炭黑用量对硫化胶电性能的影响见图2。

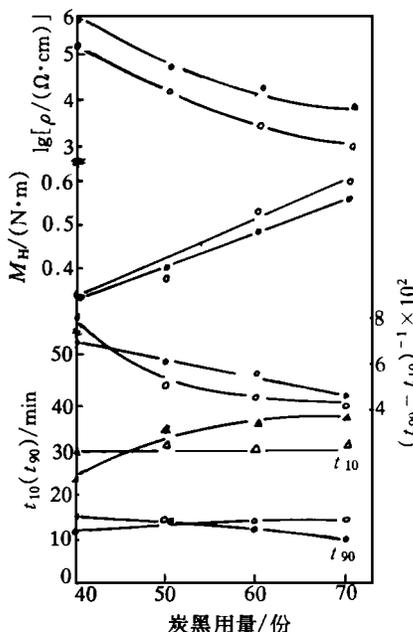


图 2 炭黑用量对混炼胶硫化特性和硫化胶电性能的影响
注同图 1

图 2 表明, 随着炭黑用量的增大, 硫化胶的 ρ 值减小, 导电性提高。NBR/CSF 硫化胶导电性提高的程度明显高于 NBR/ACET 硫化胶, 而且填充量越大, 二者相差越大, 说明 CSF 的导电性优于 ACET。

2.1.4 硫化胶的物理性能

两种胶料硫化胶物理性能见表 1。

由表 1 可知, 随着炭黑用量增大, 硫化胶拉伸强度和扯断伸长率下降, 硬度、压缩升温、磨耗量和密度增大。NBR/CSF 硫化胶的拉伸强度和耐磨性稍逊于 NBR/ACET 硫化胶, 二者密度基本相同。

2.2 其它因素对硫化胶性能的影响

2.2.1 增塑剂

为了改善硫化胶的耐低温性能及加工性能, 在配方中添加适量的增塑剂 DOP。增塑剂用量对 NBR/CSF 硫化胶物理性能的影响见图 3。

表1 硫化胶的物理性能

项 目	配 方 编 号			
	1	2	3	4
NBR/CSF 硫化胶				
炭黑用量/份	40	50	60	70
拉伸强度/MPa	19.1	18.3	17.6	17.8
扯断伸长率/%	954	686	495	461
邵尔 A 型硬度/度	73	80	84	87
压缩升温/°C	—	67	66	74
磨耗量/[$\text{cm}^3 \cdot (1.61 \text{ km})^{-1}$]	0.38	0.49	0.69	0.86
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.16	1.20	1.23	1.24
NBR/ACET 硫化胶				
炭黑用量/份	40	50	60	70
拉伸强度/MPa	20.7	20.2	19.1	19.5
扯断伸长率/%	976	726	631	469
邵尔 A 型硬度/度	72	77	82	85
压缩升温/°C	—	66	66	69
磨耗量/[$\text{cm}^3 \cdot (1.61 \text{ km})^{-1}$]	0.32	0.37	0.47	0.59
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.18	1.20	1.23	1.24

图3表明,随着DOP用量的增大,硫化胶的300%定伸应力和拉伸强度降低,而扯断伸长率、扯断永久变形和 ρ 值增大。换言之,添加增塑剂DOP可降低硫化胶的硬度,但其拉伸强度和导电性均有所损失,增塑剂DOP用量为30份时, ρ 值增加约5000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

2.2.2 硫化时间

硫化时间对NBR/CSF硫化胶电性能的影响见图4。

图4表明,随着硫化时间延长,硫化胶 V_r 增大,硫化胶 ρ 值和定长电阻值明显减小,即 ρ 值随 V_r 增大而减小,表明硫化胶导电性随表观交联密度的增大而变优。硫化时间为10~20min时, ρ 值减小最迅速,与其 V_r 增大得较多相吻合。

2.2.3 温度

温度对NBR/CSF硫化胶电性能的影响见图5。

由图5可知,当CSF用量为40~60份时,硫化胶的 ρ 值在高于70°C后均有所增大,随着CSF用量的增大,硫化胶的 ρ 值对

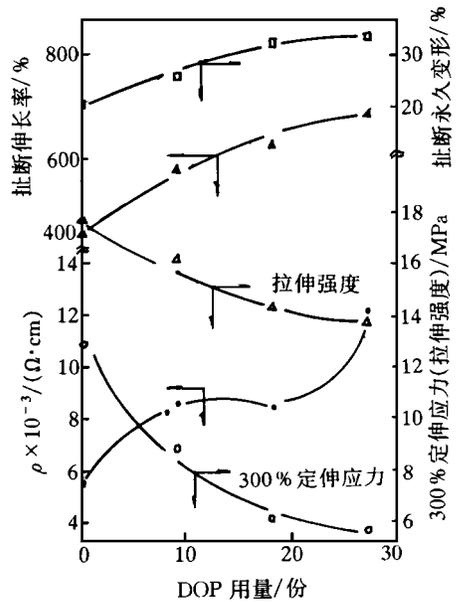


图3 增塑剂用量对NBR/CSF硫化胶电性能的影响

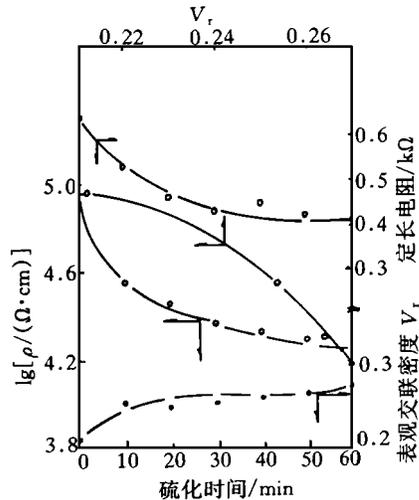


图4 硫化时间对NBR/CSF硫化胶电性能的影响
温度趋于不敏感。由于NBR和CSF粒子的热膨胀因数不同,故温度升高时橡胶分子链膨胀程度远大于CSF粒子,致使CSF粒子间隙增大,因此 ρ 值增大。

2.2.4 压力

导电橡胶的导电性是由于导电填料粒子相互接触或接近,受压时形成导电通路的结果。受压大小必然影响硫化胶的导电性能。施加负荷对NBR/CSF硫化胶电性能的影响

见图 6。

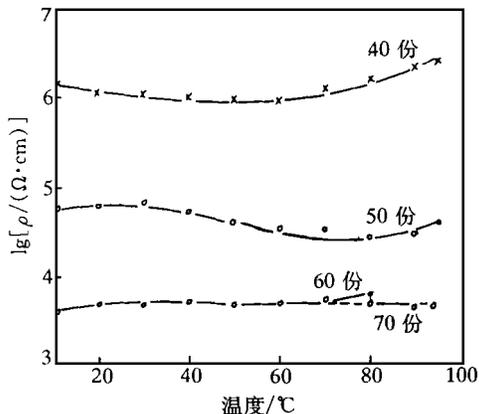


图 5 温度对 NBR/CSF 硫化胶电性能的影响

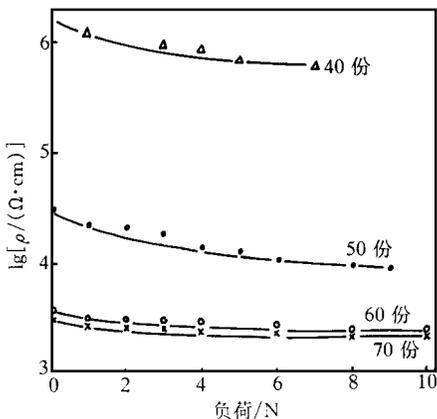


图 6 负荷对 NBR/CSF 硫化胶电性能的影响

由图 6 可知, 随硫化胶所受压力增大, 硫化胶 ρ 值减小, CSF 用量越小, 硫化胶 ρ 值减小越明显。这是因为 CSF 用量小时, 硫化胶的弹性大, 受压后压缩变形, 同时, 导电粒子间距较大, 受压时导电粒子间距缩小得较多, 粒子相互接近的程度提高较大, 故 ρ 值减小较多。相反, 则硫化胶弹性小, 导电粒子间基本处于相互接触状态, 已形成导电通路, 对压力不敏感。

2.2.5 停放时间

停放时间对硫化胶电性能的影响见表 2。

由表 2 可知, 室温下, NBR/CSF 硫化胶 ρ 值随硫化胶停放时间延长变化甚微, 说明

表 2 停放时间对硫化胶 ρ 值的影响 $\Omega \cdot \text{cm}$

停放时间/月	CSF 用量/份			
	40	50	60	70
0	1.06×10^6	6.36×10^4	4.32×10^3	1.44×10^3
1	0.96×10^6	4.70×10^4	5.40×10^3	2.24×10^3
6	1.20×10^6	3.96×10^4	2.96×10^3	1.65×10^3
8	1.47×10^6	4.62×10^4	3.78×10^3	2.59×10^3
10	1.11×10^6	3.24×10^4	3.16×10^4	1.69×10^3

其导电性相当稳定。

3 结论

(1) 采用 CSF 制备的 NBR 硫化胶, 其导电性随 CSF 用量增大、硫化时间延长及负荷增大而提高; 随增塑剂 DOP 用量增大和温度升高而降低; 受停放时间的影响很小。

(2) 炭黑用量增大时, 混炼胶炭黑结合 NBR 的质量分数、门尼粘度、屈服强度和拉伸强度均增大; 挤出膨胀率下降, 挤出物外观变优; 焦烧时间和正硫化时间延长, 硫化速度稍有降低。

(3) NBR/CSF 混炼胶的加工性能和硫化胶的导电性能均高于 NBR/ACET 胶料, 而 CSF 价格不到 ACET 的一半, 因此 CSF 是一种有前途的导电炭黑。

参考文献

- 1 金 浩. 导电橡胶研究、开发及应用. 橡胶标准化与技术 1988(6): 25
- 2 霍玉云, 关锐锋, 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
- 3 孟宪德, 刘毓真, 段予忠, 等. 导电丁腈橡胶的研究. 特种橡胶制品, 1990, 11(2): 5
- 4 叶恒青, 航空定点跳伞导电橡胶靶的研制. 特种橡胶制品, 1992, 13(3): 35
- 5 张 军, 张九田. 导电丁腈橡胶的研究. 橡胶工业, 1992, 39(5): 271
- 6 杨遂芳. 航空轮胎胎面胶防静电性能的改进. 特种橡胶制品, 1993, 14(1): 25
- 7 张新惠, 刘亚东. 炭黑结合橡胶对天然橡胶性能的影响. 应用化学, 1985, 2(4): 47
- 8 刘亚东. 硫化胶交联密度的测定. 橡胶工业, 1983, 30(3): 16

Application of Conductive Carbon Black to NBR Compound

Zhang Xinhui, Cai Hongguang and Li Bailin

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences 130022)

Abstract The effect of loading level, cure time and plasticizer level on the processibility and cure characteristics of NBR compound filled with a new type of conductive carbon black CSF and its vulcanizate physical properties and electric property was studied and compared with that of acetylene black (ACET) compound and vulcanizate. The results showed that the black-bound rubber contents, Mooney viscosity [ML(1+4)100 °C], yield strength and tensile strength increased, the elongation at break and extrusion die swelling decreased, the extrudate appearance improved, the scorch time and optimum cure time were longer, the cure rate slowed down, the physical properties of the vulcanizate decreased and the electrical property improved as the CSF loading level increased; the electric volume resistivity of vulcanizate decreased as the cure time and the applied load increased, and increased as the temperature and the level of plasticizer DOP increased. The black-bound rubber, Mooney viscosity and stress-strain properties of the CSF compound and its vulcanizate conductivity improved when compared with those of ACET compound and vulcanizate.

Keywords conductive carbon black, acetylene black, NBR, electric property

国外简讯 8 则

△荷兰 Dunlop-Enerka 公司今夏推出一种奶牛用的橡胶水床, 不仅使奶牛更舒适, 而且便于牛栏清扫。

RPN, 1997-05-12, P4

△日本本田汽车公司已成为日本第 1 家采用热塑性弹性体 Santoprene 作门窗密封条的汽车公司。采用这种密封条不再需要将多个部件组合成一个密封件。

RPN, 1997-05-12, P4

△固特异新雇佣 125 名工程师和科学家, 并投资 2 600 万美元扩大它在北美和欧洲的研究开发中心。

RPN, 1997-06-02, P3

△道康宁公司计划投资 1 000 万美元在中国上海松江建一座开发硅酮技术和生产硅酮为原材料的产品的工厂。该厂主要产品有乳化硅油和密封剂。

RPN, 1997-06-02, P6

△美国联合碳化物公司正在欧洲寻找一家工厂生产其新一代气相法 EPDM。该公司在美国得克萨斯州锡得里夫特厂的某一个新型 EPDM 厂的试生产中出现了一些故障, 工业化生产尚未成功。

RPN, 1997-06-09, P3

△到 2001 年北美热塑性弹性体年增长率将为 6.4%, 届时总用量将达 63.56 万 t。

RPN, 1997-06-09, P3

△世界上仅次于卡博特的第 2 大炭黑公司——德国萨花费 2 350 万美元购买了它尚未拥有的葡萄牙 Carbogal 公司 97.4% 的股份, 使其在欧洲的炭黑产量增加 3.5 万 t。

RPN, 1997-06-09, P4

△德国 BTR 防振系统 (AVS) 集团公司通过近几年一系列的兼并和扩大, 已成为世界上该行业最大的生产商, 1996 年销售额达到 5.7 亿美元。

RPN, 1997-06-09, P4