

导电炭黑/三元乙丙橡胶电磁屏蔽复合材料的性能研究

赵宜武¹, 邹 华¹, 田 明^{1,2*}, 张立群^{1,2}, 李淑环³

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 纳米材料先进技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029; 3. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:以三元乙丙橡胶(EPDM)为基体、导电炭黑为导电填料,并添加增塑剂,制备可挤出加工的炭黑/EPDM 电磁屏蔽复合材料,研究炭黑和增塑剂的品种和用量对复合材料性能的影响。结果表明:添加结构度高、粒径小的导电炭黑有利于形成导电网络;随着炭黑用量的增大,复合材料的体积电阻率逐渐降低,当炭黑用量达到 18 份时,可以得到体积电阻率小于 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 的导电橡胶复合材料;添加 20 份石蜡油时,能有效降低胶料的门尼粘度。

关键词:炭黑;三元乙丙橡胶;复合材料;导电性能;电磁屏蔽效能

中图分类号: TQ333. 4; TQ330. 38⁺1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)01-0005-05

随着近代科学技术的发展,电子、电气、通信技术获得了广泛的运用和普及,这些设备在运行时,会产生各种不同频率的电磁辐射,人们在日常生活得到便利的同时,也正遭受着越来越严重的健康威胁。部分电磁设备在运行过程中,也会在不同程度上受到外界电磁波的干扰,造成设备不能正常运行^[1]。因此,需要对电磁波进行屏蔽。导电橡胶具备橡胶特有的高弹性和导电性,能够有效地实现电磁密封。目前常用的导电填料包括炭系、金属系和复合金属导电填料三大类,其中,导电炭黑的导电稳定性好,成本低,能提高橡胶材料的耐磨性能,且对橡胶有良好的补强作用,成为市场上常用的导电填料之一^[2]。

三元乙丙橡胶(EPDM)以其优异的耐低温性能、耐候性能、耐老化性能和耐腐蚀性能等成为应用较为广泛的橡胶基体材料^[3]。在某些场合,对电磁屏蔽要求较低,炭黑填充 EPDM 导电复合材料既能达到使用要求,同时又能大幅降低成本,因此具有较高的使用价值和较好的市场前景。

本工作以 3 种导电炭黑为导电填料制备炭黑/EPDM 电磁屏蔽复合材料,研究炭黑结构及

用量对复合材料性能的影响,并尝试加入增塑剂石蜡油,以期降低混炼胶的门尼粘度,使材料具备挤出加工的可行性。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号 4703,荷兰 DSM 公司产品;炭黑 VXC-72 和炭黑 BP-2000,美国卡博特化工有限公司产品;炭黑 EC-600JD,日本狮王株式会社产品;石蜡油,牌号 N6030,广州聚烽化工有限公司产品。

1.2 试验配方

EPDM 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 1.5,促进剂 CZ 1,促进剂 TMTD 0.5,炭黑变品种、变量。

1.3 试验设备和仪器

XK-160 型两辊开炼机,上海橡胶机械一厂产品;MR-C3 型无转子硫化仪、QJ84 型直流电桥和 M38100 型门尼粘度计,北京环峰化工机械实验厂产品;25 t 平板硫化机,上海橡胶机械制造厂产品;CMT-4104 型微控电子万能试验机,深圳新三思材料检测有限公司产品;XY-1 型橡胶硬度计,上海化工机械四厂产品。

作者简介:赵宜武(1989—),男,湖北孝感人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事电磁屏蔽复合材料的研究。

* 通信联系人

1.4 试样制备

将 EPDM 置于开炼机上进行塑炼,包辊后依次加入硫化活性剂、炭黑、增塑剂和硫化剂等,混匀薄通 10 次后下片。胶料采用平板硫化机进行硫化,硫化条件为 170 ℃/15 MPa×*t*₉₀,硫化胶停放 16 h 后进行性能测试。

1.5 性能测试

胶料的门尼粘度按 GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第 1 部分:门尼粘度的测定》进行测试;硫化特性按 GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,温度为 170 ℃;拉伸性能按 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》进行测试;撕裂性能按 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,直角形试样;体积电阻率按 GB/T 2439—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 导电性能和耗散性能电阻率的测定》进行测试;电磁屏蔽性能由中国计量科学研究院按文件 NIM-ZY-2000-05-EMC-细则-06(材料屏蔽效能作业指导书)进行测试。

2 结果与讨论

2.1 炭黑理化性质

目前,橡胶的导电机理有 3 种:导电通路理论^[4]、隧道效应理论^[5-6]和场致发射理论^[7]。其中,导电通路理论得到了广泛的认同,该理论认为导电填料在橡胶基体中通过相互接触形成导电通路,从而使材料具有导电功能。从理论上分析,炭黑的粒径越小(比表面积越大),结构度越高(DBP 吸油值越大),越容易相互接触形成导电通路。3 种炭黑的比表面积和 DBP 吸油值如表 1 所示。

表 1 炭黑结构参数对比

项 目	炭黑牌号		
	VXC-	BP-	EC-
	72	2000	600JD
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	254	1 500	1 400
DBP 吸油值/(L·kg ⁻¹)	1.92	3.30	5.10

从表 1 可以看出:炭黑 BP-2000 和 EC-600JD 的比表面积远大于炭黑 VXC-72;炭黑 EC-600JD 的 DBP 吸油值最大,说明其具有最高的结构度,

且远大于另外两种炭黑。

2.2 炭黑结构的影响

2.2.1 硫化特性

3 种导电炭黑填充 EPDM 胶料的门尼粘度和硫化特性如表 2 所示。

表 2 3 种导电炭黑填充 EPDM 胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	炭黑牌号		
	VXC-72	BP-2000	EC-600JD
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	86	256	271
<i>t</i> ₁₀ /min	1.8	1.9	1.3
<i>t</i> ₉₀ /min	6.8	21.8	17.2
<i>M</i> _L /(dN·m)	17.61	54.32	65.92
<i>M</i> _H /(dN·m)	54.68	70.09	80.56
Δ <i>M</i> /(dN·m)	37.07	15.77	14.64

注:炭黑用量均为 40 份。

从表 2 可以看出,与炭黑 VXC-72/EPDM 胶料相比,炭黑 BP-2000 和 EC-600JD 填充的 EPDM 胶料硫化时间较长,硫化速度较慢,且最大与最小转矩差值较小,说明炭黑 BP-2000 和 EC-600JD 填充的 EPDM 复合材料交联密度较小,硫化程度较低。分析认为,由于炭黑 BP-2000 和 EC-600JD 颗粒度极小,比表面积较大,结构度较高,容易吸附硫化剂和促进剂,从而降低胶料的硫化特性。同时,炭黑 BP-2000 和 EC-600JD 填充的 EPDM 胶料门尼粘度也远高于炭黑 VXC-72/EPDM 胶料,表明填充颗粒度小、结构度高的导电炭黑还会大幅提高胶料的门尼粘度。

2.2.2 物理性能和导电性能

3 种导电炭黑填充 EPDM 复合材料的物理性能和导电性能如表 3 所示,应力-应变曲线如图 1 所示。

从表 3 可以看出,炭黑 VXC-72, BP-2000 和 EC-600JD 填充 EPDM 复合材料的体积电阻率依次减小,炭黑 EC-600JD/EPDM 复合材料的导电性能最好。这是因为炭黑 VXC-72 的粒径较大,比表面积较小,结构度较低,粒子之间接触点较少,不容易形成良好的导电通路,因此炭黑 VXC-72/EPDM 复合材料的导电性能最差。炭黑 EC-600JD 的比表面积与炭黑 BP-2000 相当,但前者的结构度较高,因此,导电粒子之间更容易相互搭

表 3 3 种导电炭黑填充 EPDM 复合材料的物理性能和导电性能

项 目	炭黑牌号		
	VXC-72	BP-2000	EC-600JD
邵尔 A 型硬度/度	74	88	94
拉伸强度/MPa	17.6	24.2	19.2
拉断伸长率/%	318	308	144
体积电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	>100	6.24	0.71

注:同表 2。

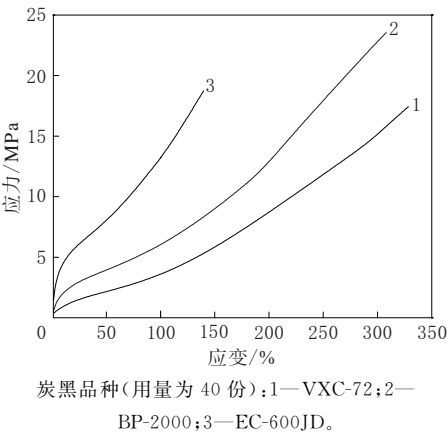


图 1 导电炭黑填充 EPDM 复合材料的应力-应变曲线

接,形成导电通路,在相同用量的情况下,容易形成更加完善的导电网络。

从表 3 和图 1 还可以看出,炭黑 EC-600JD/EPDM 复合材料的邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力较大,拉断伸长率较小,而炭黑 BP-2000/EPDM 复合材料的拉伸强度最大。

2.3 炭黑用量的影响

2.3.1 导电性能

导电炭黑 EC-600JD 用量对复合材料导电性能的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出:随着炭黑 EC-600JD 用量的增大,复合材料的体积电阻率逐渐减小;当炭黑用量为 10 份时,复合材料的体积电阻率出现逾渗现象;当炭黑用量低于 10 份时,复合材料的体积电阻率随着炭黑用量的增大而缓慢降低;当炭黑用量为 10~15 份时,复合材料的体积电阻率随着炭黑用量的增大而急剧下降,当炭黑用量为 15 份时,复合材料的体积电阻率降至 $30 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下;当炭黑用量大于 15 份时,随着炭黑用量的增大,复合材料的体积电阻率缓慢降低,填充 18 份导电

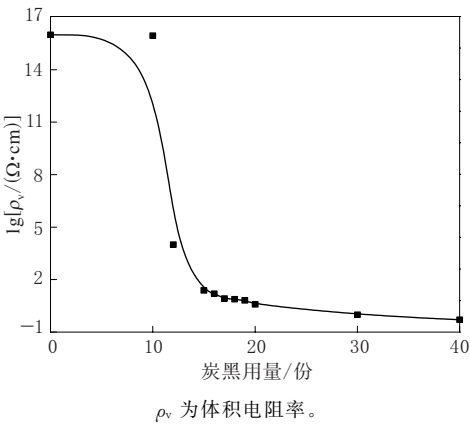


图 2 导电炭黑 EC-600JD 用量对复合材料导电性能的影响

炭黑可得到体积电阻率小于 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 的导电复合材料。

2.3.2 物理性能

炭黑 EC-600JD 用量对复合材料物理性能的影响如表 4 所示。

表 4 炭黑 EC-600JD 用量对复合材料物理性能的影响

项 目	炭黑 EC-600JD 用量/份						
	10	12	15	18	20	30	40
邵尔 A 型硬度/度	68	72	76	79	81	91	96
拉伸强度/MPa	7.1	9.9	13.8	18.2	17.9	21.5	22.6
拉断伸长率/%	201	278	297	250	232	174	144

从表 4 可以看出,随着炭黑 EC-600JD 用量的增大,复合材料的邵尔 A 型硬度和拉伸强度逐渐增大,拉断伸率先增大后减小。这是因为导电炭黑粒径较小,比表面积较大,结构度较高,对橡胶分子链产生较强烈的吸附作用,形成了大量的物理交联点,提高了复合材料的硬度和强度。但过多的物理交联点在材料拉伸的过程中会减弱分子链的取向,可能在局部提前发生断裂形成应力集中点,从而降低复合材料的拉断伸长率。

2.3.3 电磁屏蔽性能

炭黑 EC-600JD 用量对复合材料电磁屏蔽性能的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出,随着炭黑 EC-600JD 用量的增大,复合材料的电磁屏蔽性能逐渐提高,这是因为炭黑用量较大时,材料的导电性能提高,对电磁波的反射和吸收能力更强。当炭黑用量为 20

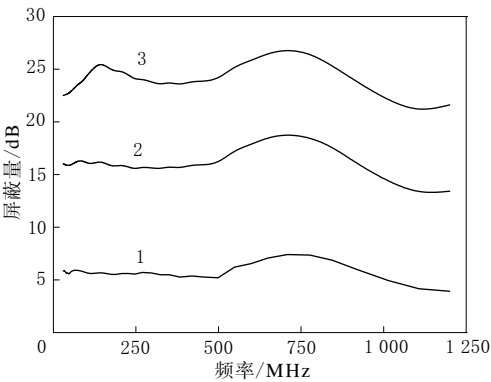


图3 导电炭黑 EC-600JD 用量对复合材料电磁屏蔽性能的影响

份时,屏蔽量最高可达 26.89 dB,能满足常规电磁屏蔽要求。

2.4 增塑剂的影响

2.4.1 增塑剂品种的影响

导电复合材料在挤出硫化时对混炼胶的粘度有一定的要求,粘度过高会造成挤出困难,甚至无法挤出。添加炭黑 BP-2000 和 EC-600JD 胶料的门尼粘度远高于添加炭黑 VXC-72 胶料,这是因为高导电炭黑具有极小的粒径、极大的比表面积和较高的结构度,对橡胶分子链产生强烈的吸附,阻碍橡胶分子链的相对运动,从而大幅提高了胶料的门尼粘度,因此,需要使用合适的增塑剂对混炼胶的加工粘度进行调节。在导电复合材料配方基础上分别添加 10 份矿物油增塑剂石蜡油和环烷油。表 5 所示为增塑剂品种对导电复合材料性能的影响。

从表 5 可以看出,两种矿物油增塑剂对炭黑/EPDM 胶料的硫化性能、物理性能和导电性能的影响差别不大,但石蜡油填充复合材料的门尼粘度远低于环烷油,因此石蜡油的增塑效果更好。

2.4.2 增塑剂用量的影响

石蜡油用量对炭黑 EC-600JD/EPDM 胶料性能的影响如表 6 所示。

从表 6 可以看出,随着增塑剂石蜡油用量的增大,复合材料的邵尔 A 型硬度和拉伸强度逐渐减小,拉断伸长率逐渐增大。这是因为小分子石蜡油填充到橡胶中增大了分子链间的距离,并且对分子链运动起到润滑作用,同时也减弱了炭黑对分子链的束缚,分子链的运动变得更加

表 5 增塑剂品种对 EC-600JD/EPDM 胶料性能的影响

项 目	增塑剂	
	石蜡油	环烷油
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	93	114
硫化仪数据		
t_{10}/min	1.3	1.3
t_{90}/min	12.6	7.6
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	8.62	10.09
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	34.71	37.23
$\Delta M/(\text{dN}\cdot\text{m})$	26.09	27.14
硫化胶性能		
邵尔 A 型硬度/度	69	72
100%定伸应力/MPa	2.8	3.0
300%定伸应力/MPa	11.8	12.8
拉伸强度/MPa	13.6	13.9
拉断伸长率/%	322	300
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	46	43
体积电阻率/($\Omega\cdot\text{cm}$)	12.3	13.1

注:炭黑 EC-600JD 用量为 15 份。

表 6 石蜡油用量对 EC-600JD/EPDM 胶料性能的影响

项 目	石蜡油用量/份				
	0	5	10	15	20
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	150	133	113	105	89
硫化仪数据					
t_{10}/min	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3
t_{90}/min	11.2	4.9	7.9	5.1	5.2
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	49.25	40.22	43.30	34.43	33.29
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	14.57	12.33	13.19	9.76	10.41
$\Delta M/(\text{dN}\cdot\text{m})$	34.68	27.89	30.11	24.67	22.88
硫化胶性能					
邵尔 A 型硬度/度	79	76	76	74	73
100%定伸应力/MPa	5.4	4.3	4.3	3.7	2.3
300%定伸应力/MPa	—	16.9	13.8	12.6	8.8
拉伸强度/MPa	18.2	17.9	15.3	16.1	15.2
拉断伸长率/%	250	324	328	382	563
体积电阻率/($\Omega\cdot\text{cm}$)	7.55	7.00	6.88	7.61	7.66

注:炭黑 EC-600JD 用量为 18 份。

容易。

从表 6 还可以看出,随着石蜡油用量的增大,胶料的门尼粘度逐渐降低,当石蜡油用量达到 20 份时,胶料的门尼粘度大幅下降,基本能够运用挤出的手段进行加工。

3 结论

(1)炭黑 EC-600JD 是一种较理想的导电填料,其粒径越小,结构度越高,越有利于填料形成导电网络,提高复合材料的导电性能。

(2)随着导电炭黑 EC-600JD 用量的增大,复合材料的导电性能会出现一个逾渗区间,在此区间内复合材料的体积电阻率会随着炭黑用量的增大急剧下降;当炭黑用量为 18 份时,能够得到体积电阻率小于 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 的导电橡胶复合材料。

(3)随着炭黑 EC-600JD 用量的增大,复合材料的电磁屏蔽性能提高,当炭黑用量为 20 份时,屏蔽效能可达 26.89 dB。

(4)石蜡油是炭黑 EC-600JD/EPDM 导电复合材料较为理想的增塑剂,其用量为 20 份时能够大幅降低复合材料的门尼粘度,使复合材料有望进行挤出加工。

参考文献:

[1] 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.

[2] 代坤,许向斌,李忠明,等. 复合型导电橡胶的研究进展[J]. 广东橡胶,2004(8):4-9.

[3] 冯永宝,秋泰,李晓云,等. 炭黑铁/三元乙丙橡胶复合材料的吸波性能[J]. 材料科学与工艺,2008,16(4):589-592.

[4] Ruschan G R, Yoshikawa S, Newnham R E. Resistivities of Conductive Composites[J]. Journal of Applied Physics,1992,72(3):953-959.

[5] Sumita M, Szkata K, Asai S, et al. Dispersion of Filler and the Electrical Conductivity of Polymer Blends Filled with Carbon Black[J]. Polym. Bull.,1991,25(2):265-270.

[6] Zhang M Q, Yu G. Two Step Percolation in Polymer Blends Filled with Carbon Black[J]. Macromolecules,1998,31(9):6724-6726.

[7] Medalia A I. Electrical Conduction in Carbon Black Composites[J]. Rubber Chemistry and Technology,1986,59(3):432-454.

收稿日期:2014-07-27

Study on Properties of Conductive Carbon Black/EPDM Electromagnetic Shielding Composites

ZHAO Yi-wu¹, ZOU Hua¹, TIAN Ming¹, ZHANG Li-qun¹, LI Shu-huan²

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The electrical conductive carbon black/EPDM electromagnetic shielding composites which could be processed by extrusion were prepared using EPDM as matrix and conductive carbon black as conductive filler. The influence of type and addition level of carbon black and plasticizer on the properties of the obtained composites was investigated. It was found that the electrical conductivity of the composites was improved by using electrically conductive carbon black with higher structure and smaller particle size. As the addition level of conductive carbon black increased, the volume resistivity of the composites decreased. When the addition level of conductive carbon black was 18 phr, the volume resistivity of the composite was less than $10 \Omega \cdot \text{cm}$. By adding 20 phr of paraffin oil, the Mooney viscosity of the composite could be reduced effectively.

Key words: carbon black; EPDM; composite; electrical conductivity; electromagnetic shielding property

一种抗冲击减震橡胶

中图分类号:TQ336.4⁺2 文献标志码:D

由宁国市顺达密封件制造有限公司申请的专利(公开号 CN 104017250A, 公开日期 2014-09-03)“一种抗冲击减震橡胶”, 涉及的抗冲击减震橡胶配方为: 丁腈橡胶 100, 高补强炭黑 75~88, 氧化锌 2~8, 甲基丙烯酸锌 1~8, 石

蜡 1~10, 增塑剂 3~8, 加工助剂 1~10, 防老剂 1~10, 硫化剂 1~8, 促进剂 0.5~4。该配方采用高补强炭黑, 可以有效减少橡胶材料分子链空间间隙; 加入少量石蜡, 使橡胶分子链更加柔顺; 增大硫化剂用量, 显著改善了橡胶的交联性能, 提高了橡胶的耐热性能。

(本刊编辑部 赵 敏)