

沥青基短切碳纤维/导电炭黑/丁腈橡胶复合材料的结构与性能研究

张东霞,程俊梅,赵树高*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究导电炭黑VXC72及沥青基短切碳纤维(CF)用量对丁腈橡胶(NBR)物理性能、导热及导电性能的影响。结果表明,随着导电炭黑VXC72用量的增大,NBR胶料和CF/NBR复合材料的拉伸强度、撕裂强度、定伸应力和热导率逐渐增大,体积电阻率逐渐降低,而且CF/NBR硫化胶的50%、100%定伸应力和热导率比NBR硫化胶有不同程度提高。当导电炭黑VXC72用量相同时,随着CF用量的增大,复合材料的拉伸强度、撕裂强度和拉伸伸长率先减小后增大,热导率基本呈线性增加,体积电阻率明显降低。

关键词:丁腈橡胶;导电炭黑;沥青基短切碳纤维;热导率;导电性能

中图分类号:TQ332.6;TQ330.38⁺³ **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)08-0469-06

随着电子行业的发展,对新型导电材料种类和功能的要求越来越高,因此对导电橡胶^[1-4]的研究也越来越多。丁腈橡胶(NBR)是一种通用极性橡胶,常用作导电橡胶的基体材料。导电炭黑、石墨、碳纤维等材料较常见,适用范围广,且导电性持久,因此经常应用于填充型导电橡胶的研究。导电炭黑导电性能优良,密度小,在橡胶中易于分散,填充橡胶加工性能好,而且其高结构度对橡胶基体有很好的补强作用。碳纤维具有高比强度、高比模量、高导热及高导电等优异的综合性能,成为近年来的研究热点。碳纤维补强复合材料已成为航空、汽车及体育用品等领域中高端材料的首选^[5]。本工作研究导电炭黑VXC72和沥青基短切碳纤维(CF)的用量对NBR物理性能和导电、导热性能的影响,期望得到综合性能相对理想的NBR复合材料。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号2907,中国石化兰州石化公司产品;导电炭黑VXC72,BET比表面积为 $254 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,DBP吸油值为 $1.74 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,卡博特化工有限公司

作者简介:张东霞(1989—),女,河北邢台人,现就职于赛轮金宇集团有限公司,硕士,主要从事橡胶配方性能研究工作。

*通信联系人

产品;沥青基短切碳纤维(CF),长约6 mm,直径约 $10 \mu\text{m}$,日本三菱化学公司产品。

1.2 试验配方

NBR 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 1.5,促进剂NS 1.5,促进剂TMTD 0.2,导电炭黑VXC72 变量,CF 变量。

1.3 主要仪器和设备

BL-6175-BL型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;HS-100T-RTMO型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;Z005型橡胶电子拉力试验机,德国Zwick公司产品;JSM7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品;DTC-300型导热测定仪,美国TA公司产品;PC68型数字高阻计,上海精密科学仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 CF表面臭氧改性

将一定量CF平铺在培养皿中,放入臭氧老化箱并预热15 min,理论臭氧体积分数为 500×10^{-6} ,温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度为50%,处理时间为2.5 h。

1.4.2 试样制备

NBR在开炼机上塑炼后,依次加入导电炭黑VXC72、硫黄、活性剂、促进剂和CF,混炼均匀后取向下片。取上述混炼胶样品在硫化仪上测得正硫

化时间 t_{90} ,在电热平板硫化机上硫化成型,硫化温度为150℃。沿平行于压延方向(CF取向方向)裁样测定硫化胶的物理性能。

1.5 测试分析

分别按照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》和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)》测定试样的拉伸性能和撕裂强度(直角形试样),拉伸速率为500 mm·min⁻¹;按GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》测定硫化胶的邵尔A型硬度。

按照ASTM E 1530—2006《用保护的热流计技术评定材料的耐热热性能的测试标准》测定试样的热导率,将厚度约为2 mm的硫化试片裁成直

径为50 mm的圆形试样进行测试。

按照GB/T 1410—2006《材料体积电阻率和表面电阻率试验方法》测定试样的体积电阻率,将厚度约为2 mm的硫化试片裁成直径为10 mm的圆形试样进行测试。

取试样拉伸断面,用导电胶带固定在样品台上,以铂金为靶材对待测试样进行镀膜,选择合适的条件用SEM观察导电炭黑VXC72和CF在NBR中的分散及其与基体胶的界面结合状态。

2 结果与讨论

2.1 导电炭黑VXC72用量的影响

2.1.1 物理性能

导电炭黑VXC72用量对NBR胶料和CF/NBR复合材料物理性能的影响如表1所示。

表1 导电炭黑VXC72用量对NBR和CF/NBR复合材料物理性能的影响

项 目	NBR胶料				CF/NBR复合材料			
	20	30	40	50	20	30	40	50
导电炭黑VXC72用量/份	20	30	40	50	20	30	40	50
邵尔A型硬度/度	63	68	74	78	63	67	71	78
50%定伸应力/MPa	1.2	1.5	1.9	2.6	1.7	2.1	2.7	3.3
100%定伸应力/MPa	1.8	2.2	3.3	5.0	2.4	3.0	3.9	5.0
300%定伸应力/MPa	5.7	8.2	13.8	19.4	5.1	8.0	11.9	15.9
拉伸强度/MPa	8.1	14.2	19.5	19.7	7.5	12.1	13.8	16.7
拉断伸长率/%	390	436	394	303	373	402	336	315
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	54	57	67	32	43	45	46

注:CF用量为5份。

从表1可以看出,随着导电炭黑VXC72用量的增大,NBR胶料和CF/NBR复合材料的拉伸强度、撕裂强度、定伸应力和邵尔A型硬度均逐渐增大,拉断伸长率则先增大后减小。此外,导电炭黑VXC72用量相同时,CF/NBR复合材料的拉伸强度、撕裂强度、拉断伸长率和300%定伸应力略低于NBR胶料的值,但50%和100%定伸应力则高于后者。这可能是由于CF与NBR基体间的相互作用较弱造成的,当CF/NBR复合材料承受外力时,应力不能由NBR基体通过界面区域有效地传递给CF而导致界面首先被破坏,致使拉伸强度降低;低变形率下的模量升高是因为CF作为高模量的填料加入到橡胶中,在低应变时可以显现CF本身的高模量,在高应变时复合材料处于拉伸状态,橡胶基体能够发生大形变,刚性的CF与橡胶基体间的粘结破坏,导致性能降低。

2.1.2 热导率

CF主要是原丝经过高温处理后形成的石墨微晶结构,其热导率可达800 W·(m·K)⁻¹[6]。同时有研究^[7]表明,导电炭黑VXC72的结构度较高,聚集体之间的距离较小,容易形成导热通路,因此导电炭黑VXC72填充的橡胶复合材料的导热性能优异。橡胶复合材料导热性能的提高必然对其抗热氧化性能或使用寿命具有积极作用,因此有必要研究两种填料并用时橡胶复合材料的导热性能。导电炭黑VXC72用量对NBR胶料和CF/NBR复合材料热导率的影响如图1所示。

从图1可以看出,随着导电炭黑VXC72用量的增大,NBR胶料和CF/NBR复合材料的热导率均明显增大,但前者增大趋势呈“S”形,而后者基本呈线性增大。当导电炭黑VXC72用量低于40份时,CF/NBR复合材料的热导率明显大于NBR胶料,

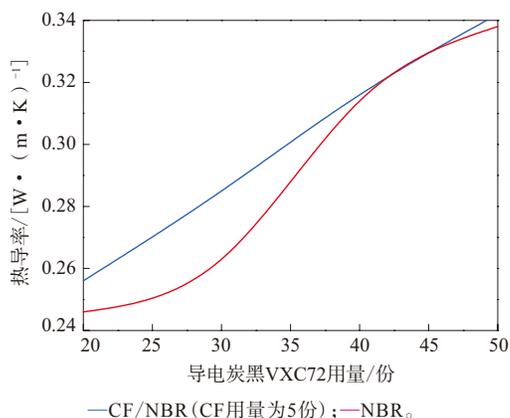


图1 导电炭黑VXC72用量对NBR胶料和CF/NBR复合材料热导率的影响

之后两者基本相同。这或许是因为导电炭黑VXC72用量低于40份时,NBR基体中不能形成有效的填料网络即导热通路,因此热导率增加缓慢,而在40份左右时导电炭黑VXC72开始接触形成连续的填料网络,有利于热量的传递,因此热导率迅速提高,继续增加导电炭黑VXC72用量使导热网络更加完善,热导率缓慢增加;而加入5份CF后,微米级一维的CF在纳米级导电炭黑VXC72形成的导热网络中可以起到连接纳米粒子的桥梁作用,逐渐形成更连续紧密的导热网络,使复合材料的导热通路加强。这说明导电炭黑VXC72/CF并用的填料体系对NBR复合材料热导率的提高效果优于导电炭黑VXC72单一填充体系,而且这种优势在导电炭黑VXC72用量低时更为明显。

2.1.3 体积电阻率

导电炭黑VXC72用量对NBR胶料和CF/NBR复合材料体积电阻率的影响如图2所示。

从图2可以看出,随着导电炭黑VXC72用量的增大,NBR胶料和CF/NBR复合材料的体积电阻率呈现相同的变化规律,即先迅速降低,当导电炭黑VXC72用量不低于30份时基本不变。当导电炭黑VXC72用量较低(20份)时,NBR胶料的体积电阻率较高,表现为绝缘性质(一般体积电阻率大于 $108 \Omega \cdot \text{cm}$ 的即称为绝缘材料),此时导电炭黑VXC72在NBR中没有形成导电通路;但当导电炭黑VXC72用量大于20份时,NBR胶料的体积电阻率急剧降低,曲线上出现突变区,继续增大导电炭黑VXC72用量,曲线下降趋势又变得较为平缓,这种现象称为渗流现象,其中临界导电炭黑

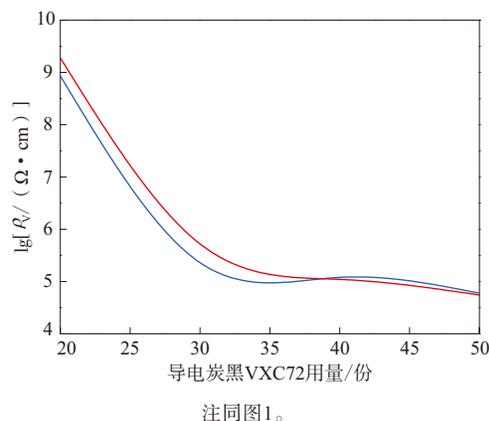


图2 导电炭黑VXC72用量对NBR和CF/NBR复合材料体积电阻率(ρ_v)的影响

VXC72用量称为渗流阈值^[8]。从图2可以看出,导电炭黑VXC72在NBR中的渗流阈值约为30份。在导电炭黑VXC72用量较低时,加入的CF可以在导电网络形成前或形成初期起到桥梁作用,从而提高NBR的导电性,但是当导电炭黑VXC72网络较密后,CF的桥梁作用变得不明显,此时对复合材料的电导率基本无影响。

2.1.4 SEM分析

不同导电炭黑VXC72用量的NBR胶料和CF/NBR复合材料的SEM照片如图3所示。从图3(a)~(d)可以看出,导电炭黑VXC72在NBR胶料中分散都比较均匀,但当导电炭黑VXC72用量为20份时,颗粒平均间距较大、孤立且不连续,此时NBR基体作为连续相,对材料的导热和导电性能起主导作用,因此导电炭黑VXC72对于材料的导热和导电性能提高不明显。随着导电炭黑VXC72用量的增大,导电炭黑VXC72聚集体间距逐渐减小,并开始接触形成连续通路,导电、导热性能优异的导电炭黑VXC72网络开始发挥作用,此时材料的导电、导热性能提高。当导电炭黑VXC72用量不低于40份时,新加入的导电炭黑VXC72参与到已形成的填料网络结构中使其更加完善紧密,但填料网络结构已经形成,进一步密集化对性能的改善效果没有网络结构形成前明显,因此材料的热导率增加减慢,体积电阻率不再下降。

从图3(e)~(h)可以看出,CF的长径比较大,添加到橡胶基体中可在导电炭黑VXC72填料网络中起到桥梁作用,有利于橡胶基体中热量和电子的传递,改善复合材料的导热和导电性能。

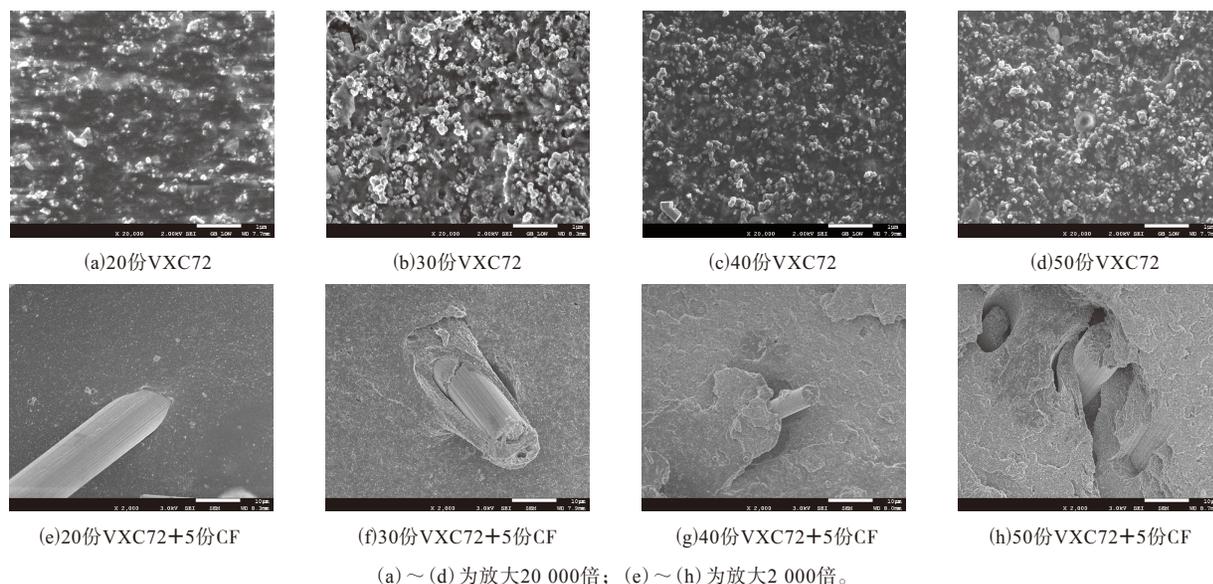


图3 不同导电炭黑VXC72用量的NBR胶料和CF/NBR复合材料的SEM照片

2.2 CF用量的影响

2.2.1 物理性能

CF用量对导电炭黑VXC72/NBR复合材料物理性能的影响如表2所示。

表2 CF用量对导电炭黑VXC72/NBR复合材料物理性能的影响

项 目	CF用量/份					
	0	5	10	15	20	25
邵尔A型硬度/度	68	67	71	71	75	76
50%定伸应力/MPa	1.5	2.1	2.9	3.7	4.1	5.0
100%定伸应力/MPa	2.2	3.0	3.7	5.3	5.5	5.7
300%定伸应力/MPa	8.2	8.0	8.0	8.2	8.4	8.5
拉伸强度/MPa	14.2	12.1	10.1	12.7	13.0	11.7
拉断伸长率/%	436	402	365	430	428	382
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	54	43	44	46	46	44

注:导电炭黑VXC72用量为30份。

由表2可以看出,随着CF用量的增大,CF/NBR复合材料的拉伸强度、撕裂强度和拉断伸长率呈先减小后增大的变化趋势,CF用量约为10份时出现最低值。这是由于CF用量低时,NBR基体受力能发生局部大形变,CF与基体的结合破坏,导致拉伸强度下降;随着CF用量的增大,CF之间能够搭接成网络结构,此时复合材料内应力趋于均匀,拉伸强度增大。随着CF用量的增大,CF/NBR复合材料的50%、100%定伸应力和硬度明显增大,但300%定伸应力基本不变。加入25份CF能使复合材料的50%和100%定伸应力分别提高230%和

160%左右,这与CF的高模量有关。

2.2.2 热导率

研究CF用量对导电炭黑VXC72/NBR复合材料热导率的影响,结果显示,随着CF用量的增大,复合材料的热导率基本呈线性增加。这主要是因为CF作为热的良导体可以大幅度提高复合材料的热导率,为实际生产中需要高导热的橡胶制品提供了参考。

2.2.3 体积电阻率

研究CF用量对导电炭黑VXC72/NBR复合材料体积电阻率的影响,结果显示,单独填充30份导电炭黑VXC72即可在NBR基体中基本形成导电通路,NBR复合材料的体积电阻率已经可以满足抗静电制品的要求。随着CF用量的增大,复合材料的体积电阻率先缓慢降低,CF用量大于20份后显著下降,而当CF用量为25份时,复合材料的体积电阻率几乎可以达到导体的标准。由于本次体积电阻率的测试仪器只适用于半导体或者不良导体的测试,因此该值仅供参考。

2.2.4 SEM分析

不同CF用量的导电炭黑VXC72/NBR复合材料的SEM照片如图4所示。从图4可以看出,CF分散较为均匀,沿拉伸方向具有一定的取向度,CF用量越大,相邻CF之间的间距越小,越容易相互搭接形成网络,有助于热量和电子的传递,从而有助于复合材料导热和导电性能的提高。

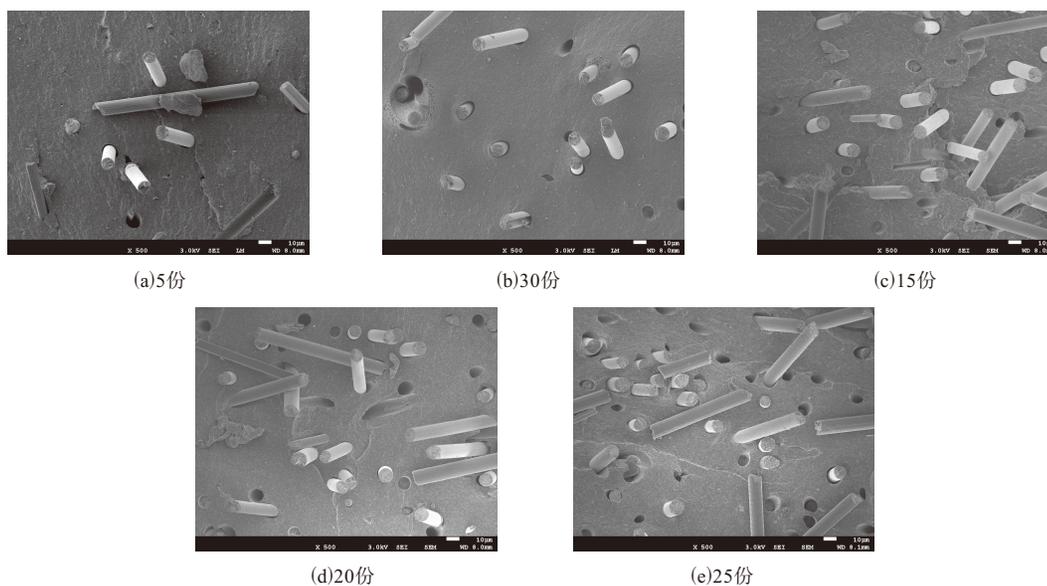


图4 不同碳纤维用量的VXC72/NBR复合材料的SEM照片

3 结论

(1) 随着导电炭黑VXC72用量的增大,NBR和CF/NBR复合材料的物理性能和热导率逐渐增大,体积电阻率逐渐下降。导电炭黑VXC72用量相同时,CF/NBR复合材料的物理性能稍低于NBR胶料,热导率在VXC72用量低于40份时明显优于后者,但两者体积电阻率相差不大。

(2) 随着CF用量的增大,导电炭黑VXC72/NBR复合材料的拉伸强度、撕裂强度和拉断伸长率先减小后增大,在CF用量约为10份时出现最低值;热导率基本呈线性增加;体积电阻率明显降低。

(3) SEM照片显示,CF分散均匀,与NBR基体界面结合良好,CF用量越大,越容易相互搭接形成导热导电的填料网络。

参考文献:

[1] C. Das N K, Chaki T, Khastgir D, et al. Electromagnetic Interference

Shielding Effectiveness of Conductive Carbon Black and Carbon Fiber-Filled Composites Based on Rubber and Rubber Blends[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2001, 20(3): 226-236.

[2] Mahapatra S P, Sridhar V, Tripathy D K. Impedance Analysis and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Conductive Carbon Black Reinforced Microcellular EPDM Rubber Vulcanizates[J]. *Polymer Composites*, 2008, 29(5): 465-472.

[3] 赵志正. 导电橡胶用新牌号炭黑[J]. *世界橡胶工业*, 2005, 32(5): 9-11.

[4] 曾敏, 伍江涛, 冯猛, 等. 碳系填料在聚合物基导电复合材料中的应用[J]. *橡胶工业*, 2010, 57(6): 378-382.

[5] 钱伯章. 国内外碳纤维应用领域、市场需求以及碳纤维产能的进展(3)[J]. *高科技纤维与应用*, 2010, 35(2): 9-33.

[6] 赵稼祥. 日本三菱化学公司沥青基碳纤维的进展——国外碳纤维进展之六[J]. *高科技纤维与应用*, 2001, 26(3): 10-14.

[7] 宋君萍. 2种导电炭黑VXC72复合橡胶体系的热性能研究[J]. *弹性体*, 2012, 22(4): 19-24.

[8] Lux F. Model Proposed to Explain the Electrical Conductivity of Mixtures Made of Conductive and Insulating Materials[J]. *Journal of Materials Science*, 1993(2): 285-301.

收稿日期: 2016-02-26

Structure and Properties of Chopped Pitch-Based Carbon Fiber/Conductive Carbon Black/NBR Composite

ZHANG Dongxia, CHENG Junmei, ZHAO Shugao

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of the addition level of conductive carbon black VXC72 and chopped pitch-based

carbon fiber (CF) on the mechanical properties, thermal and electrical conductivity of NBR were investigated. The results showed that, with the increase of the addition level of VXC72, the tensile strength, tear strength and thermal conductivity of both VXC72/NBR compound and CF/VXC72/NBR composites increased, while the volume resistivity decreased gradually; while the modulus at 50% elongation, modulus at 100% elongation and thermal conductivity of CF/VXC72/NBR vulcanizate were higher than those of VXC72/NBR vulcanizates, respectively. For the same addition level of VXC72, with the increase of the addition level of CF, the tensile strength, tear strength and elongation at break of the composite first decreased and then increased, while the thermal conductivity almost increased linearly, and volume resistivity decreased significantly.

Key words: NBR; conductive carbon black; chopped pitch-based carbon fiber; thermal conductivity; electrical conductivity

蒂坦发布农机Contractor子午线轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年5月11日报道:

蒂坦国际公司推出新型Contractor农机子午线轮胎,如图1所示。该轮胎的极高屈挠设计允许种植户在降低充气压力40%下承受标准负荷,降低土壤压实度。



图1 Contractor农机子午线轮胎

3个附加规格的Contractor子午线轮胎正在开发中。

相对于传统斜交轮胎,子午线轮胎允许在低温下运行,可延长使用寿命。

“市场上绝大部分的农机轮胎为斜交轮胎,但将子午线结构应用于农机轮胎中有很多好处。”蒂坦和固特异农业轮胎公司农用产品经理Scott Sloan说,“农机具多年来变得更重,并且已经超过标准斜交轮胎规格在充气压力高很多情况下的负载能力。另外,种植户穿梭于农场间的距离更长、负载增加,他们期望一款能在降低压力的同时提

供更好公路性能和更高负载能力的轮胎,这些正是Contractor子午线轮胎所提供的。”

Contractor子午线轮胎具有与固特异FS24农机轮胎相同的胎面设计。蒂坦称,曲折条形花纹设计可确保在光滑路面上使用,同时在侧滑出现时提供出色的稳定性。大接地面积和圆形轮廓可在农田中提供高通过性能、低压实度和最小地面干扰。

Contractor子午线轮胎有VF280/70R15和VF320/70R15两个规格可供选择。这些轮胎的性能比传统斜交轮胎卓越。

VF280/70R15:负载2 304 kg(5 080磅),充气压力400 kPa(58 psi),取代传统的11L-15。

VF320/70R15:负载2 576 kg(5 680磅),充气压力359 kPa(52 psi),取代传统的12.5L-15。

(孙斯文摘译 吴秀兰校)

改性橡胶防护蜡

中图分类号:TQ330.38⁺2 文献标志码:D

由大连隆星新材料有限公司申请的专利(公开号 CN 104672581A,公开日期 2015-06-03)

“改性橡胶防护蜡”,提供了一种改性橡胶防护蜡的制备工艺:原油减压精馏(280~295℃)后经糠醛精制(200~215℃)、酮苯脱蜡(溶剂丙酮与甲苯的体积比为80:20)、加氢精制得改性橡胶防护蜡。该改性橡胶防护蜡在胶料中使用具有良好的耐臭氧和耐天候老化性能,从而可延长产品的使用寿命,可用于子午线轮胎、斜交轮胎及要求耐老化性能好的其他橡胶制品。

(本刊编辑部 赵敏)