

导电硅橡胶导电性和电热性的研究

黄 英, 李郁忠, 周传友, 冯 雷
(西北工业大学 化工系, 陕西 西安 710072)

摘要: 对乙炔炭黑作导电填料的导电硅橡胶的导电性和电热性进行了研究。结果表明 由乙炔炭黑用量和渗滤阈可以预测和控制导电硅橡胶的体积电阻率; 导电硅橡胶的电阻-温度变化规律符合隧道效应理论模型; 导电硅橡胶的电压-电流特性呈非线性欧姆性, 且乙炔炭黑用量越大, 电压-电流特性的非线性欧姆性越显著; 发热量与热损耗量达到平衡时, 导电硅橡胶的表面温度可维持 140 ℃, 导电硅橡胶可作面状发热体使用; 在满足导电性能的前提下, 为保证导电硅橡胶良好的物理性能, 应控制乙炔炭黑用量。

关键词: 导电橡胶; 硅橡胶; 乙炔炭黑; 导电性; 发热性

中图分类号: TQ333. 93; TQ330. 38⁺¹ 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2002)02-0077-06

复合型导电高分子材料已发展成为一种新型功能性材料, 在抗静电、电磁屏蔽、导电、自动控制和正温度系数 (Positive Temperature Coefficient, 简称 PTC) 材料及面状发热体等方面有广阔的应用前景, 市场需求量正不断增大。近年来, 在以橡胶为基体的导电高分子材料——导电橡胶的研究中, 重点探讨了导电橡胶的导电性和拉敏性等问题^[1~3], 而对导电橡胶的电阻率与导电填料用量和渗滤阈值的关系、温度场下电阻-温度关系、电压-电流特性、非线性欧姆性及电热性等则很少涉及。

在试验基础上, 本课题对导电硅橡胶电阻率与乙炔炭黑用量和渗滤阈值的关系、电阻-温度关系、电压-电流特性、非线性欧姆性及电热性进行了研究, 目的是为导电橡胶的合理利用提供依据。

1 实验

1.1 原材料

甲基乙烯基硅橡胶 (MVQ), 牌号 110, 山东莱州金泰化工厂产品; 乙炔炭黑, 工业级, 焦作炭黑厂产品; 其余均为橡胶工业常用原材料。

1.2 试验配方

MVQ 100; 乙炔炭黑 30~40; 过氧化物 1; 三氧化二铁 5; 其它 8。

1.3 仪器和设备

SL-45 型热硫化成型机, 上海第一橡胶机械厂产品; SK-1608 型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; TM 902C 型触点式温度计, 深圳市经腾威实业有限公司产品; DT890B+ 型数字万用表, 深圳市胜利仪器有限责任公司产品; 101-2 型恒温干燥箱, 上海实验仪器总厂产品; JWY-30E 型直流稳压电源, 石家庄无线电四厂产品; 交流变压器 (输出电压 0~250 V), 上海电压调整器厂产品。

1.4 导电橡胶的制备

胶料在开炼机上于室温下混炼, 混炼工艺为: MVQ 塑炼后分批加入乙炔炭黑, 乙炔炭黑加完后打包 3~5 次, 加入其它组分; 胶料混炼均匀后出薄片待用。

试样预埋导电电极后硫化。一段硫化条件为: $(170 \pm 5)^\circ\text{C}/20\text{ MPa} \times 15\text{ min}$ 。一段硫化试样冷压定型后制成 $85\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 的试样。试样二段硫化在烘箱内进行, 硫化条件为: 常温升至 150°C , 保温 1 h; 再升至 200°C , 保温 4 h。

1.5 性能测试

(1) 体积电阻率测试按 GB/T 1410—83 标准进行。

(2) 电阻-温度关系试验: 将试样置于恒温干燥箱内, 在升温速率为 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、测温点恒温 20 min 的条件下, 记录电阻和温度变化值, 并绘

作者简介: 黄英 (1961-), 女, 江西丰城人, 西北工业大学副教授, 硕士, 从事功能高分子材料的教学和科研工作。

出电阻-温度变化曲线。

(3)电压-电流特性试验:恒温下瞬时加压,测试通过试样的电流。

(4)电热性试验:在不同电压下,用触点式温度计测定试样不同部位的温度并取平均值,绘出试样通电时间-表面温度关系曲线。

(5)物理性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 体积电阻率与乙炔炭黑用量的关系

导电硅橡胶体积电阻率与乙炔炭黑用量的关系如图 1 所示。从图 1 可以看出,乙炔炭黑用量小于 30 份时,导电硅橡胶的体积电阻率随乙炔炭黑用量的增大而缓慢减小。这主要是因为乙炔炭黑用量小于 30 份时,乙炔炭黑粒子间的距离较大,即乙炔炭黑粒子间的接触很少,橡胶主要靠较远距离的电子跃迁导电;但电子跃迁需要冲破自身势垒的限制,当乙炔炭黑粒子距离较大时,电子突破势垒较困难,因此橡胶的体积电阻率减小缓慢。当乙炔炭黑用量超过 30 份时,乙炔炭黑粒子间的距离缩小到几十纳米或乙炔炭黑粒子呈接触状态,即形成导电网络,因而橡胶的导电性迅速提高,体积电阻率迅速减小。当乙炔炭黑用量为 37 份时,橡胶出现渗滤现象(橡胶的导电网络趋于饱和,宏观导电性大幅度提高,体积电阻率达到最小)。当乙炔炭黑用量大于 40 份时,乙炔炭黑粒子间的弹性体基体减少,同时由于乙炔炭黑的集聚作用,乙炔炭黑粒子在弹性体基体中分布的不均匀性增强,因此新增的乙炔炭黑粒子对导电网络已无多大贡献,故随着乙炔炭黑用量增大,橡胶的体积电阻率略增大。导电硅橡胶体积电阻率与

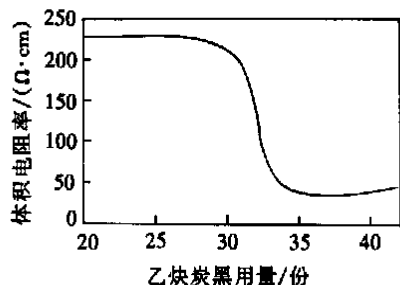


图 1 导电硅橡胶体积电阻率与乙炔炭黑用量的关系
室温下测试,取多个试样平均值

乙炔炭黑用量和渗滤阈值(出现渗滤现象时导电组分的临界用量)的关系式为:

$$\rho = a(W - W_c)^s \quad (1)$$

式中, ρ 为导电硅橡胶体积电阻率, W 为乙炔炭黑用量, W_c 为乙炔炭黑渗滤阈值, $W > W_c$, a 和 s 为常数。

图 2 所示为导电硅橡胶体积电阻率与乙炔炭黑用量的对数关系。由图 2 可以计算得出, $a = 36.88$, $s = -0.0474$ 。多次试验结果证明,方程式(1)能够比较准确地反映导电硅橡胶体积电阻率与乙炔炭黑用量的关系,其线性相关因数为 0.98。同时,采用方程式(1)可以设计体积电阻率一定的导电硅橡胶。

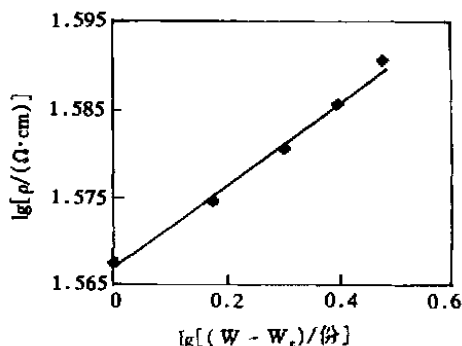
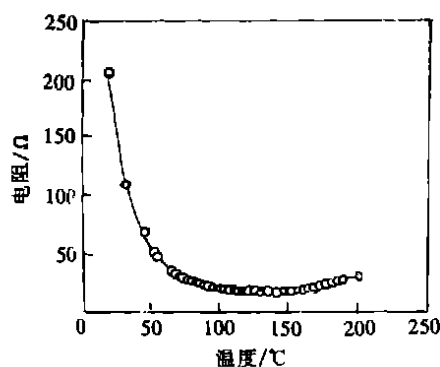


图 2 导电硅橡胶体积电阻率与乙炔炭黑用量的对数关系
注同图 1

2.2 电阻-温度特性

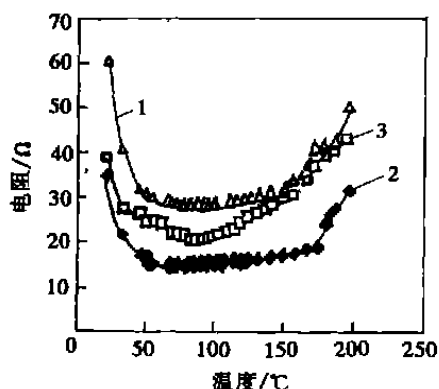
导电硅橡胶电阻-温度特性如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着温度升高,橡胶的电阻先是明显减小,后又有一定增大。导电橡胶电阻随温度变化的机理可用导电橡胶的导电通道学说、隧道效应理论和场致发射理论等导电原理解释。据文献^[4,5]报道,导电复合材料导电性的研究理论主要是隧道效应理论,而隧道效应理论模型的真实性和否呈线性关系来检验^[6]。导电硅橡胶 $\lg \sigma$ 与 $V^{-1/3}$ 的关系如图 4 所示。从图 4 可以得出,导电硅橡胶的导电机理符合隧道效应理论。

温度场对导电橡胶产生两方面的作用,一方面是升温产生热扰动,使导电粒子间隙间的电场发生变化;另一方面是弹性体基体热膨胀,使导电



(a)

乙炔炭黑用量 30 份



(b)

1—乙炔炭黑用量 33 份; 2—乙炔炭黑用量 37 份;
3—乙炔炭黑用量 40 份

图 3 导电硅橡胶的电阻-温度特性

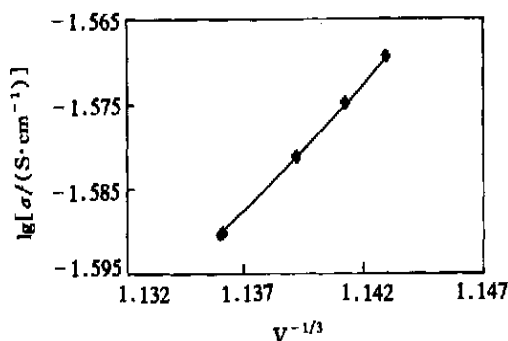


图 4 导电硅橡胶 $\lg \sigma$ 与 $V^{-1/3}$ 的关系

粒子间间距增大, 影响橡胶电导率。根据隧道效应理论的基本公式, 可以得到导电橡胶电导率与温度的关系式:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\omega M}{\theta + N}\right) \quad (2)$$

式中, θ 为导电橡胶温度, σ_0 为导电橡胶起始温

度电导率, ω 为导电粒子间间距, M 和 N 为正常数。从式(2)可知, 导电橡胶的电导率与导电粒子间间距有关。在升温初期, 导电粒子的动能增大, 电子越过势垒的能力提高, 同时导电填料和弹性体大分子易取向极化, 因此橡胶的电导率增大、电阻减小, 橡胶呈现负温度系数(Negative Temperature Coefficient, 简称 NTC)效应。随着温度进一步升高, 弹性体基体的快速膨胀对导电橡胶的导电性影响大于温度的作用, 占主导地位, 即炭黑粒子间间距增大使橡胶的电导率减小、电阻增大, 橡胶呈弱 PTC 效应。

一般来说, 导电橡胶的电阻除与导电填料用量有关外, 还与导电填料粒子间的接触电阻有关。乙炔炭黑用量对导电硅橡胶电阻-温度特性的影响如图 3 所示。从图 3(a)可以看出, 当乙炔炭黑用量较小时, 在升温初期, 在电场作用下, 电子越过势垒的能力迅速提高, 橡胶的电阻迅速减小; 在升温后期, 电子越过势垒的能力受到弹性体基体膨胀等因素的影响, 呈现弱 PTC 效应。从图 3(b)可以看出, 乙炔炭黑用量较大时, 导电网络已基本形成, 电子越过势垒的能力随温度变化虽有所改变, 但效果并不明显。

2.3 电压-电流特性

导电硅橡胶的电压-电流特性如图 5 所示。

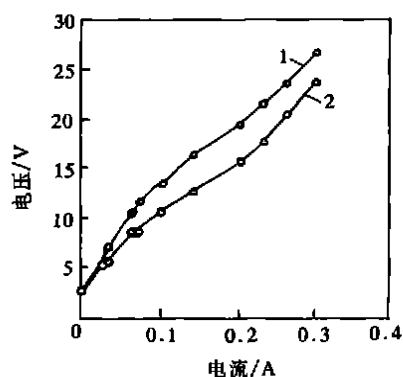
导电硅橡胶的电压-电流关系为^[7]:

$$I = AU^B \quad (3)$$

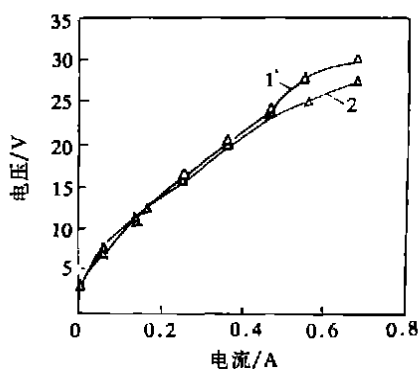
式中, I 为电流, U 为电压, A 和 B 为常数。对于线性欧姆性导电硅橡胶, A 为电导, $B=1$; 对于非线性欧姆性导电硅橡胶, $B>1$, A 与橡胶的电导有关。表 1 示出了非线性欧姆性导电硅橡胶在交流和直流电流下的 A 和 B 值, 这些值均用回归分析法求得。

从表 1 看出, 随着乙炔炭黑用量增大, A 和 B 值呈增大趋势, 这说明乙炔炭黑用量增大一方面使橡胶的导电能力增强, 另一方面使橡胶的非线性欧姆性导电因素增多。乙炔炭黑用量大于 30 份时, 电压-电流特性呈非线性欧姆性; 且乙炔炭黑用量越大, 跃迁的电子数量越多, 电压-电流特性的非线性欧姆性越显著。

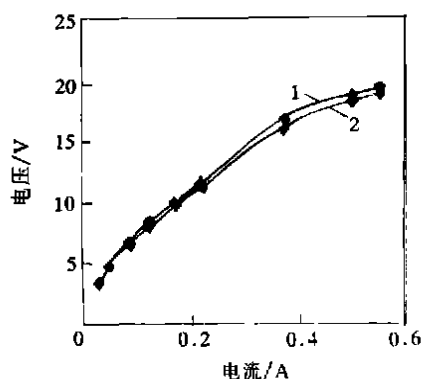
从表 1 还可以看出, 导电硅橡胶在直流电流下的导电性高于在交流电流下的导电性。原因可



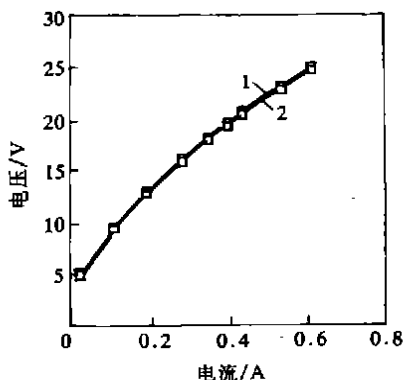
(a) 乙炔炭黑用量 30 份



(b) 乙炔炭黑用量 33 份



(c) 乙炔炭黑用量 37 份



(d) 乙炔炭黑用量 40 份

图 5 导电硅橡胶的电压-电流特性

1—交流电流; 2—直流电流

表 1 非线性欧姆性导电硅橡胶的 A 和 B 值

炭黑用量/份	交流电流		直流电流	
	A/S	B	A/S	B
30	1.63×10^{-3}	1.60	1.74×10^{-3}	1.70
33	1.73×10^{-3}	1.77	1.94×10^{-3}	1.78
37	2.58×10^{-3}	1.80	2.80×10^{-3}	1.79
40	1.78×10^{-3}	1.81	2.00×10^{-3}	1.80

能是,在直流电流下,电子的定向运动能使乙炔炭黑粒子积聚较大能量,因而电子易于跃过势垒;在交流电流下,电子的变向运动会使乙炔炭黑粒子损耗部分积聚能量,因而电子难于跃过势垒,宏观表现为橡胶的体积电阻率较大,电导率较小。

2.4 电热性

导电硅橡胶表面温度-通电时间关系如图 6 所示。从图 6 可以看出,在通电初期,导电硅橡胶的表面温度随通电时间的延长而上升,在通电时

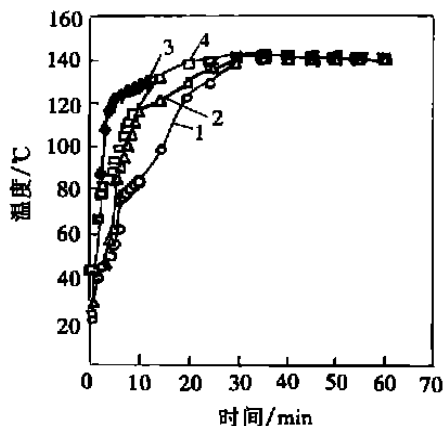


图 6 导电硅橡胶的表面温度-通电时间关系

乙炔炭黑用量: 1—30 份; 2—33 份; 3—37 份;

4—40 份。电压为 25~35 V

间为 25~30 min 时,橡胶表面温度达到 140 °C;再延长通电时间,橡胶表面温度不变。将通电时

间持续至 2 000 h 以上, 导电硅橡胶恒温性良好, 无异常现象。

从图 6 还可以看出, 乙炔炭黑用量不同, 导电硅橡胶的升温速度和维持 140 °C 恒定温度所需的电压也不同。一般来说, 乙炔炭黑用量越大, 橡胶的升温速度越快, 维持恒温所需的电压越小。这是由于乙炔炭黑用量越大, 形成的导电通道数目越多, 橡胶的电流值和发热量越大, 升温速度越快。通电到一定时间, 导电硅橡胶的发热量与热损耗量会达到平衡, 即导电硅橡胶表面温度会达到定值(140 °C)。因此, 导电硅橡胶可以作面状发热体使用。

2.5 物理性能

导电硅橡胶物理性能与乙炔炭黑用量的关系如图 7 所示。从图 7 可以看出, 随着乙炔炭黑用量增大, 导电硅橡胶的邵尔 A 型硬度提高, 拉伸强度和扯断伸率先增大后减小。这主要是乙炔炭黑用量较高时, 橡胶内部会形成微团状乙炔炭黑聚集相, 该聚集相会影响硫化时橡胶三维网络的形成, 削弱乙炔炭黑粒子与弹性体分子链的相互作用, 故在保证橡胶电性能的前提下, 应适当控制乙炔炭黑用量。

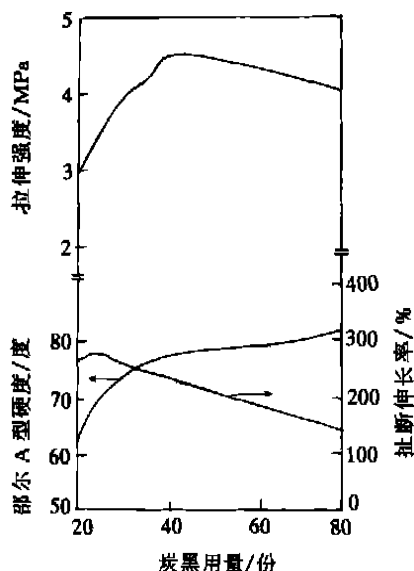


图 7 乙炔炭黑用量对导电硅橡胶物理性能的影响

3 结论

(1) 由乙炔炭黑用量和渗滤阈值可以预测导电硅橡胶的体积电阻率。

(2) 乙炔炭黑用量对导电硅橡胶电阻-温度关系有影响。导电硅橡胶的电阻-温度变化规律符合隧道效应理论模型。

(3) 导电硅橡胶的电压-电流特性呈非线性欧姆性, 且乙炔炭黑用量越大, 电压-电流特性的非线性欧姆性越显著。

(4) 乙炔炭黑用量影响导电硅橡胶的电热性。发热量与热损耗量达到平衡时导电硅橡胶的表面温度可维持 140 °C。导电硅橡胶可作面状发热体使用。

(5) 在满足电性能的前提下, 为保证导电硅橡胶具有良好的物理性能, 应控制乙炔炭黑用量。

参考文献:

- [1] Ji Yunfeng, Chi Mingchan. Carbon black-filled immiscible blends of poly(vinylidene fluoride) and high density polyethylene: Electrical properties and morphology[J]. Polymer Engineering and Science, 1998, 38(10): 1 649-1 657.
- [2] Sau K P, Chaki T K, Khastgir D. Carbon fibre filled conductive composites based on nitrile rubber(NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend[J]. Polymer, 1998, 39(15): 6 461-6 471.
- [3] Pumendub J, Chaudhuri S, PAL A K, et al. Electrical conductivity of short carbon fiber reinforced polychloroprene rubber and mechanism of conduction[J]. Polymer Engineering and Science, 1992, 32(6): 448-456.
- [4] Sheng P, Sichel E K, Gittleman J I. Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites[J]. Phys. Rev. Lett., 1978(40): 1 197-1 200.
- [5] 谢泉, 罗蛟莲, 黄宏伟, 等. 填充粒子对复合型导电硅橡胶电阻温度特性的影响[J]. 功能高分子学报, 1999, 12(4): 414-418.
- [6] Lušek K, Bohumil M, Shigeo A, et al. Percolation Concept: Polymer-filler gel formation, electrical conductivity and dynamic electrical properties of carbon-black-filled rubber[J]. Polymer Journal, 1996, 28(2): 121-126.
- [7] 张雄伟, 黄锐, 蔡碧华, 等. LDPE/CPE/炭黑三相复合导电体系电学性能[J]. 功能高分子学报, 1995, 8(1): 48-54.

收稿日期: 2001-08-30

Study on electrical conductivity and electroheat property of electrical conductive silicone rubber

HUANG Ying, LI Yu-zhong, ZHOU Chuan-you, FENG Lei

(Northwest University of Technology, Xi'an 710072, China)

Abstract: The electrical conductivity and electroheat property of electrical conductive silicone rubber filled with acetylene black were investigated. The results showed that the volume resistivity of electrical conductive silicone rubber could be predicted and controlled by the additional level and threshold of acetylene black; the volt-ampere performance of electrical conductive silicone rubber was non-linear ohmic, and the non-linear ohmic characteristics was more remarkable as the additional level of acetylene black increased; the surface temperature of electrical conductive silicone rubber could be kept at 140 °C and the electrical conductive silicone rubber could be used as a plane-like heat generator; and the additional level of acetylene black should have been controlled to ensure both the satisfactory electrical conductivity and good physical properties of electrical silicone rubber.

Keywords: electrical conductive rubber; silicone rubber; acetylene black; electrical conductivity; heat generation

2004 年国际橡胶会议协办资助单位征求启事

根据国际橡胶会议组织委员会的安排, 2004 年将再次在中国召开国际会议(IRC2004)。这是继 '92IRC 之后, 中外橡胶界交流与合作的又一次盛会, 是展示中国橡胶工业实力和水平的极好机会。2001 年 12 月 9 日, 在北京召开了有各方面代表参加的 IRC2004 筹备工作第一次会议。会议认为, IRC2004 及其展览会是橡胶行业的一件大事, 从现在起, 一定要周密计划, 踏实工作, 动员全行业的力量, 把筹备工作做好, 把会议开好、开成功。会议决定由中国化工学会橡胶专业委员会、中国橡胶工业协会和中国合成橡胶工业协会共同承办, 为解决会议筹备经费问题, 决定在行业内征求 IRC2004 协办资助单位。现将协办有关事宜说明如下:

一、作为 IRC2004 协办资助单位, 原则上是国内外知名的、经济实力比较强或发展潜力较大的橡胶企业及相关企业。

二、协办单位根据各单位的实际情况, 提供一定的资助费用, 资助最低金额为人民币 3 万元。欢迎经济实力比较强的大中型企业给予更多的资助。

三、根据资助金额的实际情况, 将资助金额大的企业吸收为 IRC2004 组织委员会成员, 直接参与筹备工作; 对所有资助单位, 在 IRC2004 会议专刊和论文集中列出资助单位名单。

四、资助金额 5 万元以上的单位, 负责安排一页广告。

五、赠送 IRC2004 论文集一套, 纪念品一件。

六、根据资助金额多少免 1~3 人的会议注册费。

有意参与协办资助的单位请于 2002 年 3 月 15 日前与中国化工学会橡胶专业委员会秘书处联系; 资助款 2002 年 5 月底以前汇至北京橡胶工业研究设计院。