



导电炭黑的应用

谢万飞 刘敏 李安

(中橡集团炭黑工业研究设计院 四川自贡 643000)

1 概述

随着经济发展和技术进步,对导电性功能高分子材料的需求显著增长,而且其应用领域不断扩展,日益受到人们广泛的关注。

从经济性和易生产性考虑,微粒填充型导电高分子复合材料的研究开发日趋活跃。作为导电高分子复合材料的导电性填料有:炭黑、碳纤维、石墨、金属粉末、金属纤维、玻纤等。在众多的导电性填料中,炭黑由于其密度小,成本低,在分子材料中易分散加工,还可以通过选择不同的品种、填充量及加工方法,在一定范围内获得任意导电性的优点,因而成为高分子材料的主要导电性填料,得到最为广泛的应用。本文着重讨论分子材料用导电炭黑的应用及选择的一般原则。

2 导电炭黑的种类

目前,市售导电炭黑按其生产方法和原料油的不同分为:以乙炔气裂解生产的乙炔炭黑,以原料油不完全燃烧裂解生产的油炉法导电炭黑,伴随重油造气产生的副产炭黑。而大量应用于分子材料导电剂的为炉法导电炭黑。为此,世界各

大炭黑生产商都开发生产了适用于不同领域以及具有不同导电能力的炉法导电炭黑系列产品。部分炭黑生产商的主要炉法导电炭黑牌号见表1。

多年来,中橡集团炭黑工业研究设计院一直致力于炉法导电炭黑的研发,开发生产了一系列炉法导电炭黑产品,且兼顾了成本和性能的平衡,应用于不同的领域,其导电炭黑的典型分析性能列于表2。

3 导电炭黑的应用领域

导电高分子材料既能保持本身的柔软性、密度小且易加工,又能通过选择适当的导电炭黑品

表1 部分炭黑生产商的主要炉法导电炭黑牌号

生产商	牌号
卡博特公司	Vulcan P, Vulcan XC-72, BP2000, BP2, BP7
德固萨公司	Printex L, L6, XE2
哥伦比亚公司	Reven 14, 16, 975, SC, C
三菱化成公司	3030#, 3150#, 3250#, 3750#, 3950#
东海碳公司	4300#, 4400#, 4500#, 5500#
乐喜公司	40B1, 40B2
炭黑院	V1, V4, V7, SL10, SL15, SL20, SL30, SL36

表2 中橡集团炭黑工业研究设计院导电炭黑的典型分析性能

牌号	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	DBP吸收值(100g)/ cm^3	挥发分/%	灰分/%	水分/%	pH值
SL10	53	199	0.50	0.20	0.42	6.7
SL15	113	124	0.6	0.20	0.70	7.8
SL20	135	138	0.70	0.20	0.60	7.1
SL30	325	144	0.70	0.21	0.64	6.9
SL36	806	199	1.80	0.26	2.90	6.4
V1	145	123	0.80	0.30	0.90	7.9
V4	212	115	0.70	0.40	1.5	7.8
V7	306	116	1.0	0.5	2.0	8.0

种、填充量和混合分散方法来调节其体积电阻率,广泛应用于各工业领域。一般根据其体积电阻率的大小分为防静电、半导电和导电三类。各类用途的体积电阻率列于表3。

炭黑填充型导电高分子材料主要作为防静电、半导电用途,其应用实例列于表4。

表3 高分子材料各类用途的体积电阻率

类别	防静电	半导电	导电
体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	$10^4 \sim 10^7$	$10^0 \sim 10^4$	$10^{-3} \sim 10^0$

表4 炭黑填充型导电高分子材料应用实例

用途类型	应用实例
防静电 ($10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)	静电消除器,防静电输送带,防静电胶板,防静电箱、中空板,防静电管,医用橡胶制品,地毯,复印机辊,印刷机辊,电子元件包装薄膜,防爆电缆
导电 ($10^0 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$)	电缆屏蔽料,面状发热体,导电薄膜,弹性电极,印刷电路,导电油墨、涂料及粘剂

中橡集团炭黑工业研究设计院的系列产品成功应用于电缆屏蔽料、锂电池的电极材料、导电涂料、导电粘结剂、防静电周转箱、防静电中空板、防静电轮胎、防静电胶板、复印机和印刷机胶辊、面状发热体等用途,并在新型工程塑料作为导电性赋予剂试用,逐步得到试用用户的接受。

4 导电性的影响因素

4.1 炭黑性能的影响

将炭黑填充到高分子材料中,都会降低其体积电阻率,其降低程度取决于炭黑粒子性能及其填充量。炭黑重量一定时,原生粒子越细以及由此形成的原生聚集体越小,在给定的高分子材料体积内聚集体分布更多,这将使聚集体间的距离更小,电子在其穿过基料的通路上更容易从一个聚集体跃迁到另一个聚集体上。即当炭黑的其他特性相同时,其原生粒子越细,原生聚集体越小,高分子混合物的体积电阻率就越低。

炭黑聚集体开放、发达的程度是一个重要的因素。结构越高或聚集体形状越不规则,在高

分子混合物中形成网络的能力就越强,产生电子通路的可能性就越大。即随着炭黑结构的增加,高分子混合物的体积电阻率将减小。

炭黑的表面性能也显著影响其导电性赋予能力。炭黑含有少量的氢和氧,它们是以官能团的形式存在于炭黑中,这些官能团的作用相当于电子陷阱,会阻碍 π 电子的移动,从而降低导电性。

随着对炭黑填充高分子材料导电性研究的深入,赋予高导电性的炭黑基本性能必须是粒径小,比表面积大,结构高度发达,俘获 π 电子的杂质少,石墨化程度高和具有多孔性。

此外,炭黑的填充量对高分子材料的导电性有较大的影响,通常随着炭黑填充量的增加而增强,但是,其导电性不会随着炭黑填充量的增加而成比例地无限增大。低填充量时几乎不产生导电效果。在某个浓度下,炭黑填充的高分子材料的电阻急剧减小而呈现导电性,这个浓度称为临界浓度或渗透域。高分子材料中,炭黑含量的多少,直接影响到导电网络的形成,要赋予高分子材料导电性,其炭黑含量必须达到临界浓度。不同的导电炭黑在同一高分子材料中的临界浓度不同。

中橡集团炭黑研究设计院几种导电炭黑应用的推荐填充量列于表5。

表5 导电炭黑应用的推荐填充量

牌号	防静电	半导电
SL10	—	32%~40%
SL20	20%~25%	25%~30%
SL30	12%~18%	18%~22%
SL36	8%~12%	—

4.2 高分子材料的影响

高分子化合物作为复合导电材料的基质,无疑是影响炭黑导电能力发挥的一个重要因素。

一般情况下,极性低、熔融粘度低、结晶程度高的高分子材料比较容易导电化。其原因涉及到炭黑表面的极性、熔融混合时炭黑结构较难被破坏、炭黑容易结晶部分排斥形成链状等。例如,聚乙烯、聚丙烯等比较容易导电化。即对于同一种炭黑,在一定的填充量下,高结晶树脂赋予的导电性约高于低结晶树脂。橡胶的

种类不同,其炭黑复合材料的导电效果也有差异。容易获得导电性的顺序为:三元乙丙橡胶、氯丁橡胶、天然橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶。此外,由于硅酮橡胶的可塑性比其他橡胶高得多,炭黑的结构很难被破坏,从这个意义来说,硅酮橡胶适合大量用做导电橡胶材料。

4.3 加工条件的影响

炭黑填充到高分子材料中,受加工条件影响,造成炭黑的分散状态和结构破坏程度的不同,致使其导电性出现很大的差异。高分子材料本身的可塑性在加工时直接影响炭黑的结构破坏。如果预先提高高分子材料的可塑性,加工时剪切力变小,可形成保护性加工,抑制炭黑结构的破坏,防止电阻增大。随着混炼时间的延长,电阻率不断下降到最低值后又有所增加,因此,炭黑在分子材料的分散过程应避免分散不足或分散过度,以达到最佳分散状态。

在导电塑料成型时,成型方法、温度、压力等影响电阻率。对导电性影响由大到小的顺序为:注射成型、挤出成型、压延成型、加压成型。对于导电橡胶,硫化条件、胶料的老化和存放时间等会影响导电性。加压硫化、延长硫化时间会使电阻率较低。

5 导电炭黑的选择

一般来说,各应用领域均要求电性能满足应用的情况下,具有良好的加工分散性能,对高分子材料的物理机械性能影响较小,而且性价比好。导电炭黑的选择,应根据产品的最终用途来决定。这里,根据我院导电炭黑的应用试验及用户使用情况简要介绍应用时对导电炭黑的选择。

炭黑填充高分子材料按其导电性分为防静电和半导体类,按其形态分为导电塑料、导电弹性体、导电涂料和导电浆料。

对于防静电塑料,通常选择比表面积大的导电炭黑,SL30、SL36 可以以较低的填充量赋予符合要求的导电性,从而使熔融粘度较低,胶料的流动性较好,对其物理机械性能影响较小,但成本较高。SL30、SL36 已成功应用于

PP 防静电周转箱、板及其制品,EVA 发泡中空板。SL30 的分散性比 SL36 好,满足相同导电性其填充量相对较大,用户可根据加工设备及加工工艺进行选用。

对于防静电弹性体,特别是以 EPDM 为基质的印刷机、复印机用低硬度胶辊,宜选择 SL36,其较低的填充量使对胶料硬度的影响降至最低,已能满足应用要求。由于 V 系列炭黑比 SL 系列炭黑对橡胶的补强性好,用户可根据其制品的导电性能及物理机械性能要求,选用 V1、V4、V7 炭黑。V4 在防静电轮胎,V1 在防静电胶板中已得到应用。

对于半导体弹性体,尤其是以 EVA 为基质的半导体屏蔽料,SL15、SL20 能满足要求,SL10 也能单独或与其他炭黑混用满足要求,用户可根据自身的加工工艺来进行选择。SL10 的分散性好,挤出成缆性优良,表面光滑,但其电性能对加工混炼条件较敏感。SL15 兼顾分散性和导电性,成功用于电缆内屏蔽料。SL20 导电性好,分散性适宜,内、外屏蔽料均可使用,其价格相对较高。以硅橡胶为基质的导电橡胶,由于可大量填充炭黑,加工混炼时对炭黑的结构破坏较小,主要以结构贡献导电性的 SL10,适合于该用途。

对于导电涂料、浆料,V7 以其优良的导电赋予性和较低吸液量,对涂料、浆料的流动性影响小,而且成膜性较好,达到该用途的目的。

6 结语

使用导电炭黑作为高分子材料的填充剂时,除了有目的地改变其导电性之外,还会出现粘度增大、冲击强度降低等伴随现象。这些伴随现象大都能通过选择适当的炭黑或改善配方使其降低到可以接受的程度。

另外,在导电炭黑填充的导电高分子材料中,必须特别注意炭黑导电网络的重现性,导电炭黑制造者和导电高分子材料制造者双方应相互合作,共同商讨能充分发挥炭黑性能的混炼和成型加工条件,谋求双方获益。随着科技的进步,导电高分子材料和导电炭黑在其中应用的前景会更加广阔。