第 16 卷 第 2 期 复 合 材 料 学 报 Vol 16 No. 2
1999 年 5 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA May 1999

# 一种有机结晶物对丁腈橡胶/炭黑复合材料电性能的影响

万 影 闻荻江
(武汉工业大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070) (苏州大学 化学化工学院, 苏州 215006)

**摘 要** 将一种低分子量有机结晶物加入到丁腈橡胶/炭黑复合体系中制备导电复合材料。实验得出, 其电阻率随温度的变化呈不同强度的正温度系数(PTC)效应。讨论了低分子量有机结晶物对复合材料室温电阻率及 PTC 效应的影响。

**关键词** 有机结晶物, 丁腈橡胶/炭黑复合材料, 电性能
**中图分类号** TB332; TQ333.7

导电性高分子材料通常可分为两大类: 结构型导电聚合物和复合型导电高分子材料。前者由于成本高、稳定性差等原因尚未进入实用阶段[1]; 后者由于成本相对较低、工艺较简单并具有某种程度的可调节性而受到重视[2]。在对导电高分子复合材料的导电机理进行研究的同时, 人们对它的一个重要性能: 电阻率-温度之间的关系也进行了广泛研究, 并已开发出一类有重要应用价值的 PTC(正温度系数)功能材料。但是具有 PTC 效应的导电高分子复合材料多以结晶性聚烯烃为基体, 因为以非结晶性聚合物为基体所得到的导电高分子材料没有 PTC 效应或很弱[3]。本文中通过向非结晶性基体中加入低分子量有机结晶物的方法制备了丁腈橡胶/炭黑复合材料, 并讨论了有机结晶物对复合材料室温电阻率和 PTC 强度的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 原料和制样

丁腈橡胶(NBR, Nipol N41)(日本), 导电炭黑(N550)(卡博特化工有限公司), 低分子量有机晶体 A(化学纯, 熔点~72℃)(天津化学试剂二厂), 白炭黑(工业一级, 理化性质与 N550 相近)(马鞍山白炭黑厂), 硫化剂、促进剂、溶剂等均为市售化学纯级。

将生胶、炭黑、晶体 A 及各种配合剂等按重量比用开炼机混炼均匀。取定量混炼胶用溶剂溶解成一定粘度液体在已粘好铜箔电极的载波片上成涂层薄膜样品。另取制备液于薄铝板(Φ60 mm)上成薄膜样品, 两种样品平均膜厚约 0.2 mm。仿上述方法, 在载玻片上制备含白炭黑和不含炭黑的相同配比的样品, 平均膜厚约 0.04 mm。室温放置待溶剂挥发且样品成均匀平滑干膜。四种样品于 143℃±1.0℃、常压下硫化 20 min。

### 1.2 电阻率测试

室温电阻率低于 $10^4$ Ω·cm, 用四探针法直接测试(测试装置为组装); 电阻率高于 $10^4$

收修改稿、初稿日期: 1998-02-20, 1997-10-29。教育部博士点基金资助(9549702)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Ω·cm、低于 $10^8$ Ω·cm, 用数字万用表测得电阻后再将电阻换算为电阻率; 电阻率高于 $10^8$ Ω·cm, 取圆形试样用 ZC-36 型高阻仪测定。测定电阻率-温度曲线时, 试样置于恒温装置中(±1℃), 升温速率 2℃/min, 用数字万用表测定。数据处理为平均值。

### 1.3　晶体形态及分布测试

用 ORTHOPLAN-POL (LEITZ 公司, 德国) 偏光显微镜正交偏光观察不含炭黑样品及含有不同白炭黑含量样品中晶粒形态及分布, 放大倍数为 500。一个样品在不同位置摄照片 5 张, 选出分布、形态、粒径近于平均值的一张。

## 2　结果与讨论

### 2.1　有机晶体 A 的形态及分布

未硫化且不含炭黑样品的显微偏光照片显示其中晶粒形态为部分米粒状和部分针状, 见图 1。硫化但不含炭黑的样品显微偏光照片见图 2。由图 2 知, 硫化样品中晶粒形态发生了变化。由全部实验样品照片结果得出: 当晶体 A 含量小于 8 wt% 时, 样品中晶粒形态均为不规则多面体, 粒径差别大, 分布不均匀(图 2(a)); 当晶体 A 含量为 8～12 wt% 时, 样品中晶粒形态多数为不规则多面体, 但粒径差逐渐减小, 分布渐趋均匀(图 2(b)); 当晶体 A 含量大于 12 wt% 时, 样品中晶体易形成树枝状, 分布又成为不均匀(图 2(c))。样品中晶粒形态的这种变化是基体应力作用的结果。丁腈橡胶硫化成为交联结构的过程中, 在晶体 A 含量较少的情况下, 由于硫化温度高于晶体 A 的熔点, 在 A 由

图 1　未硫化样品中晶粒的正交偏光显微照片

Fig. 1　Perpendicular polarizing microscope photograph of crystal particles in the unvulcanized proof sample

(a) Content of crystal A is 7.5 wt%　(b) Content of crystal A is 10.2 wt%　(c) Content of crystal A is 12.7 wt%

图 2　硫化样品中晶粒形态及分布的正交偏光显微照片

Fig. 2　Perpendicular polarizing microscope photographs for the formation and distribution of crystal particles in the vulcanized proof samples

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

熔融态降温结晶过程中,A 受到基体无序性应力的作用必然由原来的有序状(米粒状和针状)发展为无序多面体形态。另外,对于含有炭黑的样品过度混炼将导致复合材料导电性下降和 PTC 效应丧失[4],因此,对应的不含炭黑的样品也只能规定相同的混炼时间。在规定的混炼时间内,晶体A 含量少的样品中晶粒分布不均匀,而晶体A 含量多的样品中晶粒分布相对较均匀。当晶体A 在基体中含量超过一定值后,在基体不规则应力作用下,熔融态的A 易在小晶种引导下形成无规的大晶体,如树枝状或杂散分布的纤维状。为了考察添加导电炭黑且经硫化后样品中晶粒的形态、分布和平均粒径,借用含有白炭黑且经硫化的样品(样品中白炭黑填充率与对应样品中导电炭黑的填充率相同)的正交显微偏光照片,结果填充白炭黑样品中晶粒的形态、分布和平均粒径与在不含炭黑且经硫化样品中的情形基本相同。只是成为树枝状或纤维状晶体对应的晶体A 的含量大于 15 wt%。由于含白炭黑样品中白炭黑的填充率都是与含导电炭黑样品中导电炭黑的填充率完全对应的,因此,这间接得出图 2 的结果也可用于说明含有导电炭黑的样品中晶体A 的分布及形态。

## 2.2 晶体A 对复合材料室温电阻率的影响

在NBR/N 550 中加入不同含量的晶体A,其室温电阻率随炭黑含量的变化见图 3。晶体A 含量较少时,电阻率曲线变化平缓,无明显渗滤阀值;晶体A 含量逐渐增大,电阻率曲线逐渐变得陡直;晶体A 含量达 10.7 wt% 时,存在明显的渗滤阀值。另外可看到,在相同的炭黑填充率下,随晶体A 的增加,复合材料的电阻率减小。在橡胶基体中加入晶体A 后,可以认为基体相当于一种部分结晶的聚合物,而且随晶体A 含量的不同,基体相当于不同结晶度的聚合物,因此含有晶体A 的NBR/N 550 的导电行为应与由结晶性聚合物基体制备的导电复合材料的导电行为相似。对于部分结晶性聚合物基体,炭黑粒子通常分布于其中的非晶相区域[5],可以推知在含有晶体A 的NBR/N 550 中,炭黑也分布于晶粒之外的区域。当晶体A 含量较少时不足以影响炭黑粒子的分布,炭黑粒子在基体中的分布也较均匀。此时按导电网络理论[6],导电通道数随炭黑填充率的增加不明显。由图 2,当晶体A 含量较大时,复合材料中晶粒分布较均匀,晶粒粒径差别减小,可供炭黑粒子填充的空间减少,形成空间导电网络的几率增大。因此在相同的炭黑填充率下,复合材料的电阻率下降。同时,由于导电通道在更少的空间内形成,炭黑填充率的较小变化可引起导电通道数的较大变化,因此电阻率-炭黑含量曲线变化陡直。

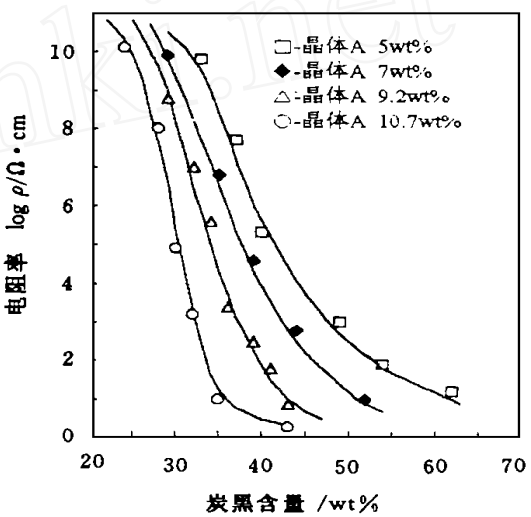


图 3 室温电阻率随炭黑含量的变化关系

Fig. 3 Dependence of the resistivity of NBR/N 550 on the carbon black filling fraction

## 2.3 晶体A 对复合材料电阻率-温度特性的影响

图 4 为NBR/N 550 未填充晶体A 时的 $\rho$-$T$ 特性曲线。尽管炭黑填充率较小时 (—△— 37.4 wt%) $\rho$ 随 $T$ 增加稍有增加,但此时其室温电阻率已达 $10^5\ \Omega\cdot$cm。因此欲通过减小炭黑填充率的方法来提高 PTC 强度(最大电阻率 $\rho_{max}$ 与室温电阻率 $\rho_{rt}$ 之比)即使可行也会因输出功率太小而无实用价值。实验得出,即使进一步减小炭黑填充率,未填充晶体A 的NBR/N 550 仍不显 PTC 性。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

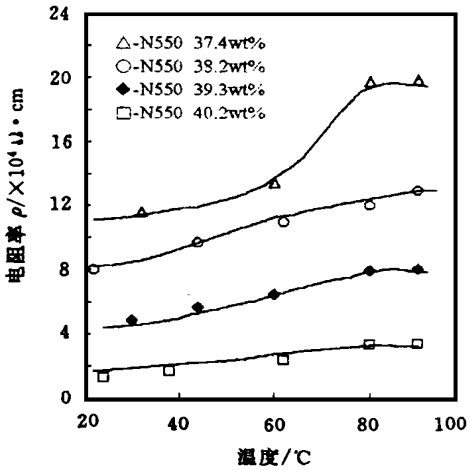


图 4　NBR/N 550 的 ρ-T 曲线

Fig. 4　Dependence of resistivity for NBR/N 550 on the temperature (Crystal A is excluded)

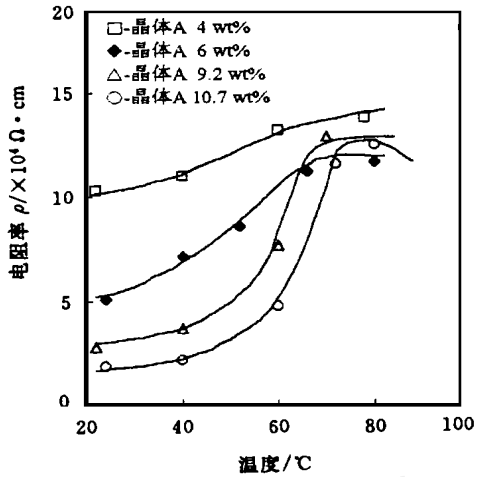


图 5　NBR/N 550(含有晶体A)的 ρ-T 曲线

Fig. 5　Dependence of resistivity for NBR/N 550 on the temperature (Crystal A is included)

图 5 是NBR/N 550 填充不同含量晶体A 后的 ρ-T 特性曲线(N 550 分别为: —□—42 wt%, —◆—39 wt%, —△—36.4 wt% 和—○—31.7 wt%)。对于炭黑/结晶性聚合物复合材料, 只有在渗滤区域附近才有可能获得一定强度的PTC 效应[7]。实验得出这一结论也适合于填充晶体A 的NBR/N 550。由图 3, 晶体A 含量较大时有明显渗滤区域, 图 5 指出与之对应的情形存在较大的 PTC 强度。但图 5 同时指出, 当晶体A 的填充率超过某一临界值时, NBR/N 550 伴有NTC(负温度系数)现象。聚合物/炭黑复合材料室温时的导电性主要来自部分渗滤电流和很小的隧道电流[8]; 随着温度的升高(低于晶体A 的熔点), 炭黑颗粒的体积可认为近似不变, 聚合物基体产生的热应力使复合材料中的导电链被部分中断或成为弱连接, 复合材料的电阻率逐渐增大; 当温度升高到晶体A 的熔点附近时, 晶粒开始熔融, 整个基体的体积发生大的膨胀。与此同时, 由于晶粒的熔化, 使原来处于非晶相的炭黑粒子或聚集体可以进入被晶粒占有的体积中, 炭黑粒子在原来非晶相体积中的浓度降低, 粒子或聚集体之间的间距增大, 使常温下形成的导电回路大量断路, 此时的导电性主要来自隧道电流和场致发射电流。由于隧道电流和场致发射电流都远小于渗滤电流, 因此在晶体A 的熔点附近复合材料的电阻率急剧上升。至于电阻率达到峰值后出现的NTC 现象则与炭黑粒子的附聚效应有关。炭黑粒子的附聚作用是由炭黑本身的性质决定的, 即使在炭黑的分散体系、甚至高粘度体系中也会发生再附聚现象[9]。当温度超过晶体A 的熔点后, 由于晶体A 的熔融, 被热应力断链而分离的炭黑粒子易于流动而再聚集成链, 使复合材料的导电性得以改善而产生NTC 现象。为防止NTC 现象, NBR/N 550 中晶体A 的填充率应控制在 10 wt% 以下。

## 3　结　　论

(1) 在相同的炭黑填充率下, NBR/N 550 复合材料的室温电阻率随低分子量有机晶体A 含量(小于某一上限值)的增加而降低。

(2) NBR/N 550 复合材料中未填充晶体A 时不显 PTC 性; 适量填充晶体A 并控制其含量在一定范围内, NBR/N 550 复合材料的 PTC 强度随晶体A 含量的增加而增大。

(3) 晶体A 的填充率大于 10 wt%, NBR/N 550 复合材料可能产生NTC 现象。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

## 参 考 文 献


1 Tang Hao, Piao Jianhui, Chen Xinfang, *et al*. electrical behavior of carbon black-filled polymer composites: effect of interaction between filler and matrix. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51: 1159

2 Carmona F, Mouney C. Temperature-dependent resistivity and conduction mechanism in carbon particle-filled polymers. *J Mater Sci*, 1992, 27: 1322

3 Sumita M. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. *Polymer Bulletin*, 1991, 25: 265

4 Shin'nosuke M, Togashi E. The conduction mechanism of polymer-filled particles. *J Appl Polym Sci*, 1985, 30: 2743

5 Medalia A I. Electrical conduction in carbon black composites. *Rub Chem Technol*, 1986, 59: 432

6 Slupkowski T. Electrical conductivity of polymers modified with conductive powders. *Inter Polym Sci Technol*, 1986, 13: 80

7 Tejraj M A, Patrick E C. Electrical resistivity of carbon-black-loaded rubbers, *Rubber Chem Technol*, 1990, 63: 451

8 坂本龙治. カーボン分散系导电性ゴム. 日本ゴム协会志, 1985, 58: 588

9 Van Drumpt J D. Developments in conductive carbon blacks. *Plast Compounding*, 1988 (Mar/Apr): 37


# INFLUENCES OF A KIND OF ORGANIC CRYSTAL ON THE CONDUCTIVE PROPERTIES OF CARBON BLACK-FILLED BUTADIENE NITRILE RUBBER COMPOSITES


Wan Ying Wen Dijiang*

(Institute of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)



**Abstract** Conductive polymeric composites were prepared from Carbon Black (CB), Nitrile Butadiene Rubber (NBR) and a kind of organic crystal. The relationship between the resistivity of NBR/CB (N550) composite and temperature exhibits PTC (Positive Temperature Coefficient) phenomenon to some extent. Some influences of organic crystal on the resistivity of composites at room temperature and PTC effect of the composites were investigated in detail.



**Key words** organic crystal, NBR/CB composites, conductive properties


© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net