

# 电-热平衡态下不同电阻率-温度效应的导电硅橡胶的直流电流-电压特性

DC Current-Voltage Characteristics in the Electrical-Thermal Equilibrium State for Conductive Silicone Rubber with Different Resistivity-Temperature Effects

张 洁, 冯圣玉 (山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

ZHANG Jie, FENG Sheng-yu (School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

**摘要:** 研究了不同电阻率-温度效应的导电硅橡胶在电-热平衡态下的直流电流-电压特性。结果表明, 具有不同电阻率-温度效应的导电硅橡胶在一定的电压范围内对欧姆定律的偏离趋势不同。主要原因是通电后自发热现象引起导电硅橡胶温度升高, 使其产生不同的电阻率变化趋势所致。

**关键词:** 导电硅橡胶; 直流电流-电压特性; 电阻率-温度效应

**中图分类号:** TQ332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2003) 04-0024-03

**Abstract:** DC current-voltage characteristics in the electrical-thermal equilibrium state for conductive silicone rubber with different resistivity-temperature effects were studied. The results indicate that in certain voltage range the deviation trend of current-voltage relation from Ohm's law for conductive silicone rubber with different resistivity-temperature effects is different. This is because that self-heating behavior of the conductive silicone rubber results in its different resistivity changing trend.

**Key words:** conductive silicone rubber; DC current-voltage characteristics; resistivity-temperature effect

导电硅橡胶除了具有优异的耐高温、低温及耐候性等特性外, 还因为硅橡胶的生胶粘度低, 与导电填料炭黑的亲和力小, 因此具有在保存中电阻变化小、混炼后电阻增加少、性能稳定等特点, 现在已经成为用量最大的导电橡胶。它的最大市场是键用接点材料。此外, 它还可用来制造加热元件、印刷机的转移滚筒以及应用在电缆末端以防止电晕放电的弹性偏转器等等。另外, 由于硅橡胶自身具有生理惰性, 因而导电硅橡胶在医疗方面也得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>。就导电硅橡胶而言, 目前的理论研究远滞后于应用研究。为了使导电硅橡胶得到更好的应用与发展, 有必要对它的性能做深入细致的研究。

直流电流-电压特性和电阻率-温度效应是复合型导电高分子材料重要的电性能。目前对这两方面的研究主要集中在以结晶或半结晶性高分子材料为基体的导电高分子材料上<sup>[3-12]</sup>, 关于导电硅橡胶的研究报道则较少<sup>[13-14]</sup>。我们在 0~46V 的直流电压范围内对导电硅橡胶的电流-电压特性的研究发现, 当电压达到一定值后, 电流-电压关系开始偏离欧姆定律, 推

测这种偏离可能是由导电硅橡胶的自发热行为导致导电硅橡胶的温度变化引起的。而我们对于导电硅橡胶的电阻率-温度效应的研究发现, 炭黑的种类和填充量决定了在一定的温度范围内电阻率可能随温度的升高而升高, 呈现正温度系数效应; 也可能随温度的升高而下降, 呈现负温度系数效应。如果对于导电硅橡胶的电流-电压关系偏离欧姆定律的原因的推测是正确的, 那么在电流-电压特性和电阻率-温度效应之间应该存在某种联系。然而对导电硅橡胶的电-热平衡态下的直流电压-电流特性和电阻率-温度效应之间关系的研究目前尚未见报道。本工作旨在探讨这种联系以推动导电硅橡胶的理论研究。因此根据近期对导电硅橡胶的研究, 选择了电阻率-温度效应有着显著差异的四个不同配方的导电硅橡胶作为研究对象。

## 1 实验

### 1.1 材料

甲基乙基硅橡胶生胶 (分子量 58 万; 乙烯基摩尔含量, 0.15%), 山东省医疗器械研究所出品。

VXC-72 导电炭黑, BP2000 超导电炭黑, 卡博特上海分公司出品。

2, 5-双 (叔丁基过氧化) -2, 5-二甲基己烷 (双 2, 5), 天津阿克苏诺贝尔过氧化物有限公司出品。

两种导电炭黑的主要物理指标见表 1。

表 1 导电炭黑的物理性质

Table 1 Physical properties of conductive carbon blacks

导电炭黑 种类	N <sub>2</sub> 比表面积 / (m <sup>2</sup> /g)	粒径 / nm	邻苯二甲酸二丁酯吸油值 / (mL/100g)
BP2000	1475	15	330
VXC-72	254	30	178

### 1.2 导电硅橡胶的制备

导电硅橡胶配方见表 2。材料在开炼机上混匀后, 于平板硫化机上在 9.8 MPa / 170 下硫化 20min, 并在 190 下二段硫化 3h<sup>[15, 16]</sup>, 待测试样尺寸约为 8.0cm × 2.5cm × 0.15cm。

表 2 导电硅橡胶配方 (质量分数, %)

Table 2 Formula of conductive silicone rubber (mass fraction, %)

硅橡胶	100	100	100	100
BP2000 超导电炭黑	10	15	—	—
VXC-72 导电炭黑	—	—	30	40
双 2, 5	1.5	1.5	1.5	1.5

在一段硫化过程中将铜电极预埋入试样中以消除接触电阻。

### 1.3 实验方法

试样电阻采用上海正阳仪表厂生产的 QJ83 型直流电桥测量, 测试方法为四探针法。测试电流范围为 25 μA 到 100 mA, 满足电流在试样内的电功消耗小于 1W<sup>[17]</sup>。电阻率根据公式 (1) 计算:

$$\rho = RS/d$$

(1)

其中  $\rho$  是电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ),  $R$  是电阻 ( $\Omega$ ),  $S$  是试样的截面积 ( $\text{cm}^2$ ),  $d$  是厚度 ( $\text{cm}$ )。

直流电流-电压特性按照 V-A 法测定<sup>[4]</sup>。电压变化范围为 0~46 V。电阻率-温度特性在 30~200 温度范围内将导电硅橡胶置于电加热烘箱内测量, 控制升温速率为 5 /min。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 导电硅橡胶的电阻率-温度效应

图 1 给出了 BP2000 超导电炭黑填充量分别是 10%和 15% (质量分数, 下同) 时的电阻率-温度曲

线, 可以看出在 30~200 温度范围内, 所得导电硅橡胶电阻率呈现明显的负温度系数。选择 VXC-72 导电炭黑填充量分别为 30%和 40%, 此时导电硅橡胶电阻率以正温度系数为主 (见图 2)。Aneli 等人<sup>[18]</sup>认为在导电硅橡胶的升温过程中存在两个相互竞争过程: 第一个是硅橡胶和炭黑体积膨胀系数不匹配<sup>[19]</sup>引起炭黑聚集体间隙增大而导致电阻率增大; 第二个是升温引起炭黑粒子的电子热激发活性提高而导致电阻率减小。

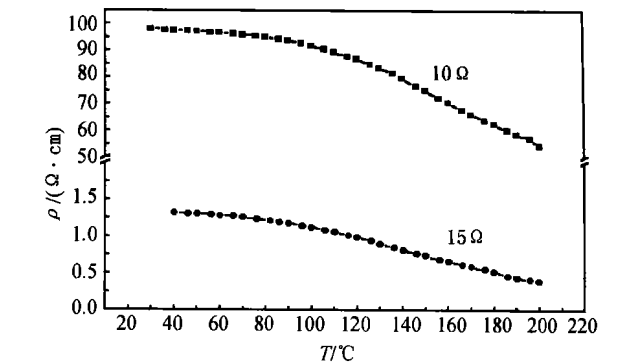


图 1 BP2000 超导电炭黑填充的导电硅橡胶的电阻率-温度曲线

Fig. 1 Resistivity-temperature curves of conductive silicone rubber filled with BP2000 super conductive carbon blacks

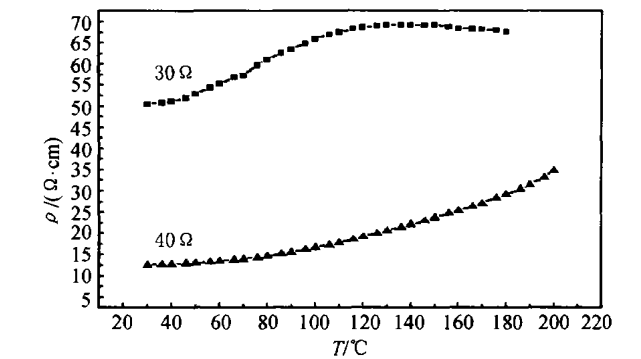


图 2 VXC-72 导电炭黑填充的导电硅橡胶的电阻率-温度曲线

Fig. 2 Resistivity-temperature curves of conductive silicone rubber filled with VXC-72 conductive carbon blacks

炭黑结构的边缘有大量的自由电子存在<sup>[18]</sup>, 而且从表 1 可以看出 BP2000 超导电炭黑的比表面积远远大于 VXC-72 导电炭黑的比表面积, 这就意味着 BP2000 超导电炭黑比相同质量的 VXC-72 导电炭黑有着更多的自由电子可以在升温过程中被激发。我们所研究的两种浓度的 BP2000 超导电炭黑填充的导电硅橡胶在升温过程中呈现电阻率负温度系数是因为上述第二个过程占据主导地位所致, 而用 30%和 40% VXC-72 导电炭黑填充的导电硅橡胶则以上述第一个过程为主而呈现电阻率正温度系数。当然, 除了炭黑的种类, 炭黑的填充浓度也是一个决定导电硅

橡胶的电阻率-温度效应的重要因素。

## 2.2 电-热平衡态下导电硅橡胶的直流电流-电压特性及其与电阻率-温度效应关系

具有不同电阻率-温度效应的导电硅橡胶的直流电流-电压特性应该有所不同,即在一定电压范围内对于欧姆定律的偏离趋势应该是相反的。图3给出了VXC-72 导电炭黑填充量在30%时通过导电硅橡胶的电流随通电时间变化而变化的情况。可以看出,当加载的电压较小(如小于15V)时,电流大小与通电时间无关。当加载的电压较大(如30V以上)时,电流随通电时间而减小直到稳定在某一数值。这是因为当材料的自发热功率与其向环境散热功率相当时,材料达到电-热平衡态,电流和电阻均不再发生变化<sup>[8]</sup>。在电-热平衡态下研究导电硅橡胶的直流电流-电压特性较起始态下更具有实际意义。

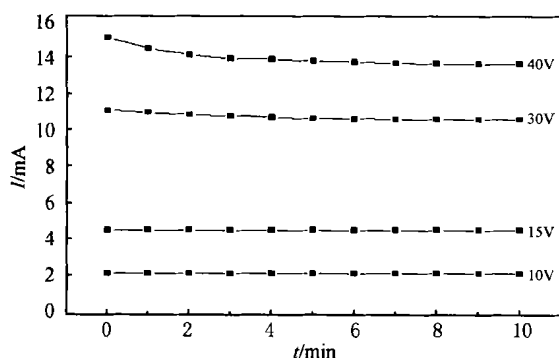


图3 填充30% VXC-72 导电炭黑的导电硅橡胶的电流-时间关系

Fig. 3 Current-time relation for conductive silicone rubber filled with 30 % VXC-72 conductive carbon blacks

图4和5给出了电-热平衡态下导电硅橡胶的直流电流-电压特性。在加载电压较小的情况下,电流-电压成直线关系,符合欧姆定律。这是因为此时通过导电硅橡胶的电流较小,自发热现象微弱,不足以引起试样的温度明显变化,因而电阻率是恒定的。随着加载电压的增大,流过试样的电流随之增加,自发热现象变得显著,引起试样温度升高,从而使得试样的电阻率发生变化,偏离欧姆定律。具有不同的电阻率-温度效应的导电硅橡胶对欧姆定律的偏离情况不同,且与我们的预测吻合。BP2000 超导电炭黑填充的导电硅橡胶呈现电阻率负温度系数,在实验中所加载的直流电压范围内,如果其电流-电压关系对欧姆定律的偏离主要是由自发热现象引起的,那么随着加载电压增大,自发热现象导致试样温度升高,电阻率应该是减小的。由图4和5可以看出,当电压超过一定数值后,电流值位于电流-电压线性关系以上,表明电阻率是随电压增加而减小的。这说明上述对于导电硅橡胶

的电流-电压关系在一定的加载电压范围内对欧姆定律的偏离的原因的推测是正确的。而具有电阻率正温度系数的VXC-72 导电炭黑填充的导电硅橡胶在电压超过一定数值后,其电流-电压关系对欧姆定律的偏离趋势恰好与具有电阻率负温度系数的BP2000 超导电炭黑填充的导电硅橡胶相反(见图4和5)。这正是由两类导电硅橡胶所具有的不同的电阻率-温度效应引起的。

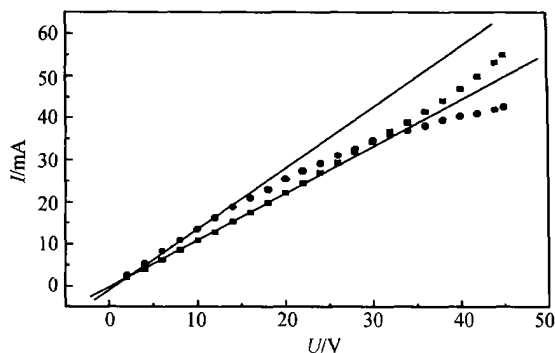


图4 填充10% BP2000 超导电炭黑和30% VXC-72 导电炭黑的导电硅橡胶的电流-电压特性  
( ) VXC-72 30%; ( ) BP2000 10%

Fig. 4 Current-voltage characteristics for conductive silicone rubber filled with 10% of BP2000 super conductive carbon blacks and 30 % of VXC-72 conductive carbon blacks, respectively

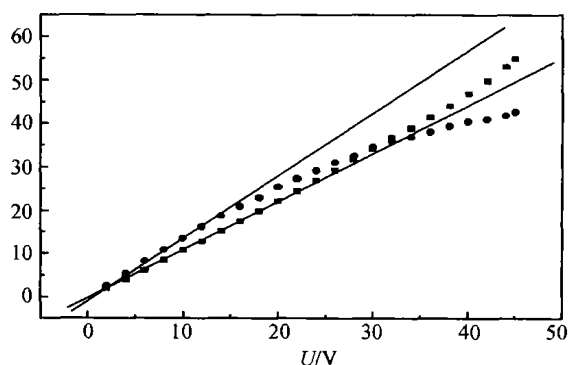


图5 填充15% BP2000 超导电炭黑和40% VXC-72 导电炭黑的导电硅橡胶的电流-电压特性  
( ) VXC-72 40%; ( ) BP2000 15%

Fig. 5 Current-voltage characteristics for conductive silicone rubber filled with 15% of BP2000 super conductive carbon blacks and 40% of VXC-72 conductive carbon blacks, respectively

## 3 结论

在所研究的直流电压范围内,具有不同电阻率-温度效应的导电硅橡胶在电-热平衡态下其电流-电压关系对欧姆定律的偏离趋势是不同的。通过对两种电

(下转第9页)

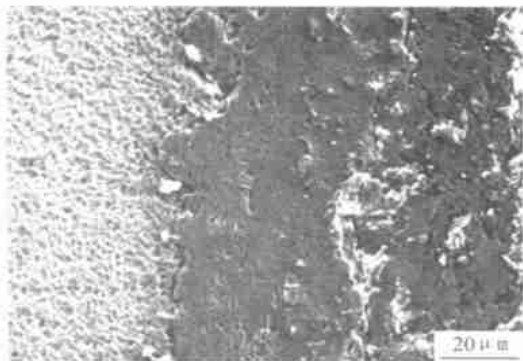


图6 热震试验后 Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的断面形貌 (SEM)

Fig. 6 Cross micrograph of Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> graded coating after thermal shock test

### 3 结论

(1) 采用等离子喷涂方法可制得没有明显组织突变和宏观界面的 Fe<sub>3</sub>Al 金属间化合物-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷梯度涂层。

(2) Fe<sub>3</sub>Al 金属间化合物作为钢基体上喷涂陶瓷涂层的过渡底层具有良好的效果, Fe<sub>3</sub>Al 的引入及涂层成分的梯度化显著提高涂层结合强度, 涂层中的纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 区域显微硬度不比一定成分的 Fe<sub>3</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷复合材料区域高。

(3) Fe<sub>3</sub>Al 的引入及涂层成分的梯度化缩小了层间的成分差异和由此造成的热膨胀系数的差异, 缓解了层间产生的热应力, 从而使涂层的抗热震能力增强。

#### 参考文献

- [1] 周玉. 陶瓷材料学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1997, 382-453.
- [2] M V 斯温. 陶瓷的结构与性能[M]. 郭景坤, 等译. 北京: 科学出版社, 1998.
- [3] L Pranevicius. Plasma spray deposition of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings doped with metal oxides: catalytications[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 123: 122-128.
- [4] L. Dumitrescu, F. Maury. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings on stainless steel from Al metal-organic chemical vapor deposition and thermal treatments [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125: 419-423.
- [5] 杨元政, 刘正义, 庄育智. 等离子喷涂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷涂层的结构与组织特征[J]. 兵器材料科学与工程. 2000, 23 (3): 7-11.
- [6] V K Sikka, S Viswanathan, C G McKamey. Development and commercialization status of Fe<sub>3</sub>Al-based intermetallic alloys [A]. Proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics [C], 1993: 483-491.
- [7] 尹衍升, 施忠良, 刘俊友. 铁铝金属间化合物[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1996, 1-3.
- [8] 孙康宁. Fe<sub>3</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的制备与组织性能研究[D]. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 1999: 10.

- [9] 向兴华, 陈康年, 刘正义, 等. 等离子喷涂 ZrO<sub>2</sub>-NiCoCrAlY 梯度涂层的成分分布与力学性能 [J]. 复合材料学报, 2000, 17 (1): 89-92.
- [10] 陈孟成, 吴凤筠, 沈文雁, 等. 陶瓷热障涂层和热循环试验研究 [J]. 材料工程, 1999, 4: 9-12.

基金项目: 国家 863 计划 (2002AA332100); 国家自然科学基金资助项目 (50242008)

收稿日期: 2001-12-20; 修订日期: 2002-10-20

作者简介: 张景德 (1965-), 男, 博士, 副教授, 联系地址: 济南市经十路 73 号 山东大学南校区材料学院 (250061)。

\* \* \* \* \*

(上接第 26 页)

性能之间关系的研究, 证明了在一定的电压范围内导电硅橡胶电流-电压关系的非线性特性主要是由自发热现象引起的导电硅橡胶温度升高而引起不同的电阻率变化趋势而导致。

#### 参考文献

- [1] 朱树新等. 导电性高分子材料[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1981. 334.
- [2] 崔部博之. 导电高分子材料[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 361.
- [3] A A Hashem. J Appl Polym Sci, 1992, 45: 1733-1741.
- [4] 苏洪钎, 等. 化学物理学报, 1989, 2 (2): 151-158.
- [5] 董晓武, 等. 高分子材料科学与工程, 1992, (6): 89-92.
- [6] 张雄伟, 等. 功能高分子学报, 1995, 8 (1): 48-54.
- [7] B Poulart, J P Issi Polym. 1983, 24: 841-845.
- [8] 宋义虎, 等. 功能高分子学报, 2000, 13 (1): 37-40.
- [9] 朴建辉, 等. 高等学校化学学报, 1992, 13 (9): 1278-1281.
- [10] H Tang, J H Piao, H L Yang. J Appl Polym Sci, 1993, 48: 1795-1800.
- [11] C Klason, J Kubat. J Appl Polym Sci, 1975, 19: 831-845.
- [12] M Narkis, A Ram, F Flashner. Polym Eng Sci, 1978, 18 (8): 649-653.
- [13] K G Princy, R Joseph, C S Kartha. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 1043-1050.
- [14] 黄英, 等. 橡胶工业, 2002, 49 (2): 77-81.
- [15] 冯圣玉, 等. 合成橡胶工业, 1987, (10): 32-36.
- [16] 陈剑华, 等. 高分子材料科学与工程, 1987, (6): 38-42.
- [17] GB2439-2001, 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[S].
- [18] D N Aneli, G M Topchishvili. Int Polym Sci Technol, 1986, 13 (9): 91-92.
- [19] 朱敏. 橡胶化学与物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 306.

基金项目: 教育部高等学校骨干教师资助计划项目 (教计司 2000 (65)-24)。

收稿日期: 2003-01-25

作者简介: 张洁 (1969-), 女, 讲师, 博士研究生, 联系地址: 山东济南山东大学化学与化工学院 (250100)。