

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2016.01.002

高氯酸锂改性丁腈橡胶抗静电性能研究

谭井华, 赵胜球, 熊宇风, 汪文涛, 刘亦武, 刘跃军

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用熔融共混法, 制备丁腈橡胶/高氯酸锂(NBR/LiClO₄)抗静电复合材料, 研究LiClO₄的用量对复合材料硫化性能、力学性能及电性能的影响。结果表明: LiClO₄对NBR的硫化起到了促进作用, 提高了其交联密度; NBR的力学强度随着LiClO₄用量的增加而提高; LiClO₄的加入降低了NBR的体积电阻率和表面电阻率, 使其由绝缘材料转变为抗静电材料。当LiClO₄的用量为40份时, NBR复合材料的体积电阻率、表面电阻率分别达 $1.1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $2.0 \times 10^9 \Omega$ 。

关键词: 丁腈橡胶; 高氯酸锂; 抗静电性能; 体积电阻率; 表面电阻率

中图分类号: TQ333.7

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2016)01-0008-06

Antistatic Properties of Butadiene-Acrylonitrile Rubber Modified by Lithium Perchlorate

TAN Jinghua, ZHAO Shengqiu, XIONG Yufeng, WANG Wentao, LIU Yiwu, LIU Yuejun

(Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The butadiene-acrylonitrile rubber/lithium perchlorate (NBR/LiClO₄) antistatic composites have been prepared by melt-compounding method. The effects of LiClO₄ content on the vulcanization properties, mechanical properties and electric properties of NBR were studied. The results showed that LiClO₄ promoted the vulcanization reaction and increased the crosslink density of NBR. The mechanical properties of NBR have been improved with the increasing in LiClO₄ content. The addition of LiClO₄ reduced the volume resistivity and surface resistivity of NBR, which turned the insulating materials into antistatic materials. When the content of LiClO₄ was 40 phr, the volume resistivity and surface resistivity of NBR were $1.1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ and $2.0 \times 10^9 \Omega$, respectively.

Key words: butadiene-acrylonitrile rubber; lithium perchlorate; antistatic; volume resistivity; surface resistivity

0 引言

科技的不断发展以及电子、电气、通讯产业的迅

速崛起, 推动了导电材料的快速发展, 并使抗静电材料应用到现代社会的各个领域。橡胶是一种弹性

收稿日期: 2015-08-26

基金项目: 湖南省科技计划基金资助项目(2014GK3101, 2015GK3025), 湖南省教育厅科学研究基金资助项目(14C0345, 14C0344), 湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目(湘教通[2015]269-313)

作者简介: 谭井华(1985-), 女, 湖南株洲人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事功能包装材料及聚合物固体电解质方面的教学与研究, E-mail: tanjinghua032@126.com

通信作者: 刘亦武(1982-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事功能包装材料及功能/高性能高分子材料合成与改性方面的教学与研究, E-mail: liuyiwu5615@163.com

好、绝缘性佳、不透水和空气的材料,其应用前景较为广阔,在包装、交通、建筑、机械、电子等众多行业均有应用。由于橡胶拥有高弹性和黏弹性,故其具有抗震阻尼的性能,因而在产品内衬防震缓冲包装领域有着广泛的应用。但橡胶是电绝缘材料,在使用过程中,特别是在电子类产品、易燃易爆类产品的内衬防震缓冲包装中,电荷容易聚积而产生静电累积,对各种敏感性电子元件、仪器仪表等产生高压放电,从而使所包装的商品遭到破坏;同时也易造成吸尘和电击,甚至产生火花导致爆炸等,严重制约了其在包装领域的应用^[1-2]。因此,为拓宽其在包装领域的应用,研制和开发具有抗静电功能的橡胶材料具有重要意义。

丁腈橡胶(nitrile butadiene rubber, NBR)是一种强极性、非结晶性材料。NBR侧链上氰基($-\text{CN}$)的氮原子轨道上有一对孤对电子,可以使其作为给电子基与金属离子产生相互作用,降低其体积电阻率^[3-4];同时,NBR具有一系列优异的综合性能,如优异的耐油性能、耐热性能及耐磨性能等^[5-6]。因此,NBR常被作为抗静电橡胶材料的首选。

目前,制备NBR基抗静电材料的方法主要有添加炭黑^[7]、碳纤维^[8]、碳纳米管^[9]、石墨^[10]等黑色导电填料,或者添加抗静电剂。但是,前一类方法制备的复合材料为黑色,不适用于浅色及对卫生、清洁要求高的场合,后一类方法制备的复合材料的抗静电性能对环境湿度依赖性较强,并且其抗静电性能随着使用时间的延长而减弱。因此,研究浅色、抗静电性能优良、对环境无依赖的永久性抗静电NBR材料具有重要意义。

以聚合物为基体,通过将聚合物与合适的金属盐复合,制备聚合物固体电解质的研究已有大量报道^[11-12]。其中,常用的聚合物为含有配位能力较强且空间位置适当的极性给电子基团的聚合物,已报道的橡胶基聚合物有NBR、环氧化天然橡胶(epoxidized natural rubber, ENR)、氯醇橡胶、硅橡胶等;常用的金属盐为锂盐,如高氯酸锂 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiPF_4 、 LiAsF_6 等。Zhang Q.等^[13]通过溶液共混流延成膜法,制备了NBR/ LiClO_4 聚合物固体电解质膜,研究了NBR中的一CN与 LiClO_4 的物质的量之比对电解质电化学性能的影响。W. A. Gazotti等^[14]利用共聚型氯醇橡胶与 LiClO_4 ,制备了聚合物电解质,并研究了体系中环氧乙烷结构单元含量和锂盐含量对聚合物电解质电化学及热力学性质的影响。 LiClO_4 具有易制备和纯化、价格低廉等优点,其在聚合物固体电解质中有着广泛的应用,但是利用 LiClO_4 来制备抗静电复合材

料还鲜见文献报道。基于此,本文选择NBR为基体,通过熔融共混法,制备了NBR/ LiClO_4 复合材料,并研究 LiClO_4 对NBR电性能、硫化性能和力学性能等的影响,分析NBR/ LiClO_4 复合材料的抗静电机理。

1 实验

1.1 实验原料

NBR, N220S, 丙烯腈质量分数为41%, 日本JSR公司;

LiClO_4 , 分析纯, 南京泰业化工有限公司;

硫化剂过氧化二异丙苯(dicumyl peroxide, DCP), 纯度为99%, 南京东德化工科技公司。

1.2 基本配方

以一定质量的NBR设定为100份, 其他物质相对其进行设定, 硫化剂DCP为1.5份, LiClO_4 为变量(0~40份, 递增)。

1.3 仪器与设备

HAAKE转矩流变仪, XSS-300型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

无转子硫化仪, MDR-2000型, 上海德杰仪器设备有限公司;

平板硫化机, XLB-400型, 上海橡胶机械一厂;

电子万能试验机, CMT4104型, 深圳市新三思材料检测公司;

邵尔A型硬度计, LX-A型, 长沙华银试验仪器有限公司;

数字超高阻测量仪, ZC36型, 上海精密科学仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR), Nicolet 380型, 美国热电-尼高力仪器公司。

1.4 试样制备

混炼: 将NBR生胶加入HAAKE转矩流变仪混合室中, 混炼3 min至转矩稳定; 再加入 LiClO_4 , 混炼15 min; 然后加入硫化剂DCP, 混炼5 min。混炼起始温度控制在60℃左右, 转子转速为40 r/min。混炼胶在开炼机上下片, 室温下停放24 h后, 于开炼机上再次返炼。

硫化: 混炼胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $170^\circ\text{C} \times t_{90}$, 其中, t_{90} 为最佳硫化时间, min。

制膜: 采用与试样混炼过程相同的工艺, 不添加DCP, 分别制备纯NBR和NBR/ LiClO_4 共混物(LiClO_4 为40份), 得到胶料, 并置于两片聚酯膜间, 在平板硫化机上压片, 制得薄膜试样, 压片条件为 $170^\circ\text{C} \times$

t_{90} 。将薄膜从聚酯膜上揭下, 备用。

1.5 性能测试

采用无转子硫化仪, 按照GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定第1部分: 门尼粘度的测定》中的方法, 测试复合材料的硫化特性。

采用电子万能试验机, 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; 采用邵尔A型硬度计, 按照GB/T 531—1999《橡胶邵尔A硬度试验方法》中的方法, 测试试样的邵尔A硬度。

采用数字超高阻测量仪, 按照ASTM D 257—2007《绝缘材料直流阻抗或导电性的标准试验方法》中的方法, 测试复合材料的体积电阻率和表面电阻率, 试样厚度为1 mm。

采用傅立叶变换红外光谱仪, 测定试样的全反射红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 LiClO_4 用量对复合材料硫化性能的影响

170 °C条件下, NBR/ LiClO_4 混炼胶的硫化曲线见图1, 表1是对应NBR/ LiClO_4 混炼胶的硫化参数。其中: t_{s1} 是第一焦烧点时间, min; t_{s2} 是第二焦烧点时间, min; t_{90} 是最佳硫化时间, min; M_H 和 M_L 分别是最大与最小扭矩, $\text{dN} \cdot \text{m}$; ΔM ($\Delta M = M_H - M_L$) 是扭矩差值, $\text{dN} \cdot \text{m}$; CRI ($CRI = 100/(t_{90} - t_{s2})$) 是硫化速度指数, $\text{dN} \cdot \text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 。CRI表征混炼胶的硫化速度, CRI指数值越大, 代表硫化速度越快, 反之则越慢。

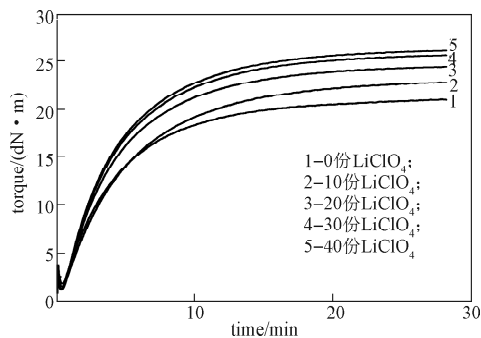


图1 不同 LiClO_4 含量 NBR/ LiClO_4 混炼胶的硫化曲线
Fig. 1 Vulcanization curves of NBR/ LiClO_4 compounds with different LiClO_4 contents

结合图1和表1可以看出, LiClO_4 的加入延长了复合材料NBR/ LiClO_4 的 t_{s1} 和 t_{s2} , 这表明 LiClO_4 的加入使得复合材料的焦烧时间延长, 这对操作安全性是有利的。随着 LiClO_4 含量的增加, t_{90} 不断下降, CRI

指数不断上升, 这表明 LiClO_4 对 NBR 的硫化具有促进作用, 这是因为金属锂离子会使 NBR 的不饱和双键产生极化, 从而使其硫化速度加快^[15]。随着 LiClO_4 用量的增加, NBR/ LiClO_4 的 M_H 和 ΔM 呈增大趋势, 这表明 LiClO_4 的加入使 NBR 的交联密度增大。以上分析表明, 在 NBR 中添加 LiClO_4 能够提高 NBR 的交联效率和交联密度, 同时, LiClO_4 在硫化过程中起了助交联剂的作用。

表1 不同 LiClO_4 含量 NBR/ LiClO_4 混炼胶的硫化参数
Table 1 Vulcanization characteristics of NBR/ LiClO_4 compounds with different LiClO_4 contents

| LiClO_4 用量/份 | $t_{s1}/$ min | $t_{s2}/$ min | $t_{90}/$ min | $M_L/$ ($\text{dN} \cdot \text{m}$) | $M_H/$ ($\text{dN} \cdot \text{m}$) | $\Delta M/$ ($\text{dN} \cdot \text{m}$) | $CRI/$ ($\text{dN} \cdot \text{m} \cdot \text{min}^{-1}$) |
|--------------------------|------------------|------------------|------------------|--|--|---|--|
| 0 | 0.43 | 0.57 | 10.50 | 1.13 | 20.90 | 19.77 | 10.07 |
| 10 | 0.54 | 1.20 | 10.16 | 1.06 | 22.74 | 21.68 | 11.16 |
| 20 | 0.55 | 1.23 | 9.30 | 1.12 | 24.29 | 23.17 | 12.39 |
| 30 | 1.00 | 1.33 | 9.10 | 1.15 | 25.51 | 24.36 | 12.87 |
| 40 | 1.11 | 2.01 | 8.68 | 1.03 | 26.02 | 24.99 | 15.00 |

2.2 LiClO_4 用量对复合材料力学性能的影响

LiClO_4 用量对 NBR/ LiClO_4 复合材料 100% 定伸应力与 300% 定伸应力、拉伸强度以及撕裂强度的影响如图2~3所示。

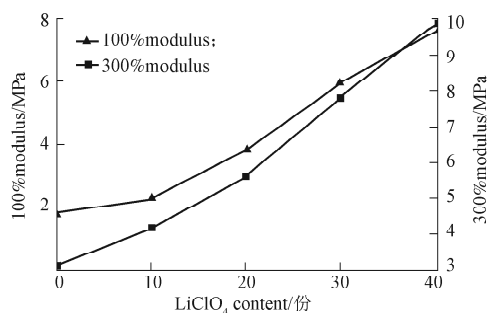


图2 LiClO_4 用量对复合材料 100%, 300% 定伸应力的影响
Fig. 2 Effect of LiClO_4 content on the 100% modulus and 300% modulus of NBR/ LiClO_4 composites

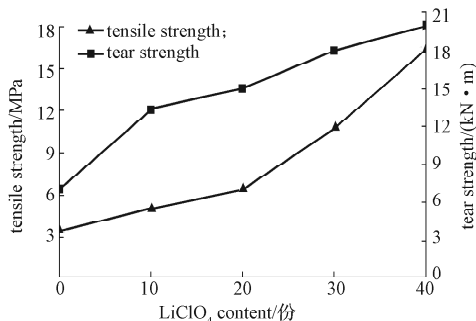


图3 LiClO_4 用量对复合材料拉伸强度和撕裂强度的影响
Fig. 3 Effect of LiClO_4 content on the tensile strength and tear strength of NBR/ LiClO_4 composites

由图2和3可以看出, 随着 LiClO_4 用量的增加, NBR/ LiClO_4 复合材料的 100% 定伸应力、300% 定伸应力、

拉伸强度和撕裂强度均呈不断上升的趋势。当 LiClO_4 的用量为 40 份时, NBR/ LiClO_4 复合材料的 100% 定伸应力、300% 定伸应力、拉伸强度和撕裂强度分别为 7.6 MPa, 9.8 MPa, 16.3 MPa, 20.0 kN/m, 相对于纯 NBR 分别提高了 317%, 216%, 362% 和 186%。这表明 LiClO_4 的加入使得 NBR 的力学性能得到了大幅度提高。这是因为 LiClO_4 是一种刚性粒子无机填料, 其在 NBR 中充当了增强剂的作用, 并且 NBR 分子链上的氰基与 LiClO_4 的锂离子发生络合作用, 提高了 NBR 基体和 LiClO_4 增强剂之间的界面结合力; 同时, 由于 LiClO_4 的添加提高了 NBR 的硫化程度, 所以 LiClO_4 用量越多, NBR/ LiClO_4 复合材料的力学强度越大。

LiClO_4 用量对 NBR/ LiClO_4 复合材料的断裂伸长率和硬度的影响见图 4。由图 4 可看出, 随着 LiClO_4 用量的增加, NBR/ LiClO_4 复合材料的断裂伸长率呈先上升后下降的趋势, 而其硬度则呈不断上升的趋势。这是因为断裂伸长率与柔韧性成正比^[16], LiClO_4 是一种刚性粒子无机填料, 加入过多的 LiClO_4 会使 NBR/ LiClO_4 复合材料的断裂伸长率降低, 而硬度提高。

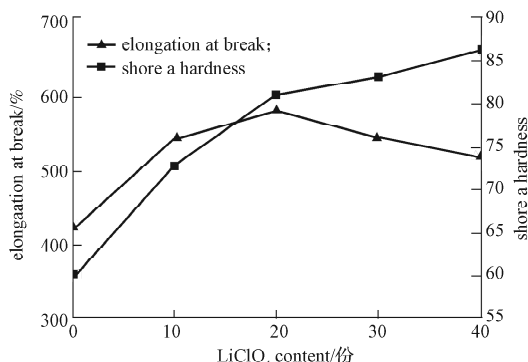


图 4 LiClO_4 用量对复合材料断裂伸长率和硬度的影响
Fig. 4 Effect of LiClO_4 content on the elongation at break and shore a hardness of NBR/ LiClO_4 composites

2.3 LiClO_4 用量对复合材料抗静电性能的影响

图 5 所示为 LiClO_4 用量对 NBR/ LiClO_4 复合材料体积电阻率和表面电阻率的影响。由图 5 可看出, 纯 NBR 的体积电阻率为 $3.9 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 表面电阻率为 $9.0 \times 10^{11} \Omega$ 。而抗静电材料的体积电阻率范围为 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 表面电阻率范围为 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12} \Omega$ ^[17]。由此可见, 纯 NBR 的体积电阻率不满足抗静电要求。在 NBR 中添加 LiClO_4 , 复合材料 NBR/ LiClO_4 的体积电阻率和表面电阻率不断下降, 其中, 体积电阻率数量级在 $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间, 表面电阻率数量级在 $10^9 \sim 10^{10} \Omega$ 之间。当 LiClO_4 的用量为 40 份时, NBR/ LiClO_4 复合材料的体积电阻率、表面电阻率分别为 $1.1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $2.0 \times 10^9 \Omega$, 这使得 NBR 体积电阻率和表面电阻率下降了 2~3 个数量级, 具有

优异的抗静电性能。另外, 随着 LiClO_4 用量的增加, NBR 的颜色无大的变化, 复合材料呈现浅色, 适用于浅色应用场合。

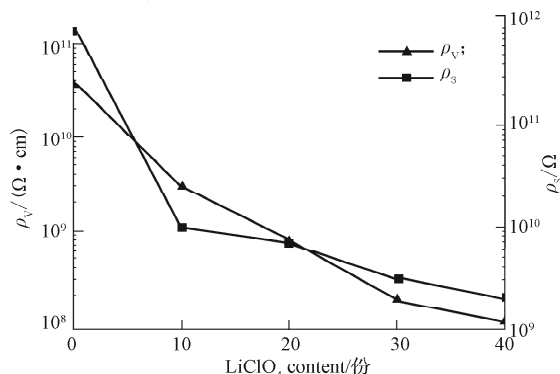


图 5 LiClO_4 用量对复合材料体积电阻率和表面电阻率的影响

Fig. 5 Effect of LiClO_4 content on the volume resistivity and surface resistivity of NBR/ LiClO_4 composites

2.4 NBR/ LiClO_4 复合材料抗静电机理分析

NBR 是一种强极性橡胶, 其分子链侧链中含有极性的氰基 ($-\text{CN}$), 氰基中的氮原子轨道上有一对孤对电子, NBR 中的氰基可作为给电子基与具有空轨道的 Li^+ 产生相互作用, 形成高分子络合物^[18], 因此, NBR 中的氰基可以和 LiClO_4 解离出的 Li^+ 之间发生络合反应。为了验证这种相互作用, 对纯 NBR、NBR/ LiClO_4 共混物进行红外光谱测试。

图 6 所示为纯 NBR 和 NBR/ LiClO_4 共混物的红外光谱图。

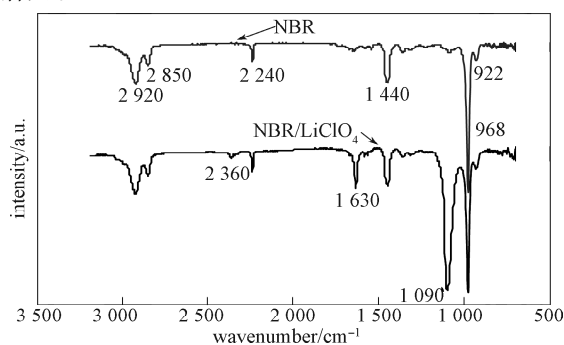


图 6 NBR 和 NBR/ LiClO_4 共混物的红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of NBR and NBR/ LiClO_4 composites

由图 6 可知, NBR 红外光谱中 $2850, 2920 \text{ cm}^{-1}$ 处分别是亚甲基的不对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰, 1440 cm^{-1} 处为亚甲基的变形振动峰; 2240 cm^{-1} 处为 $-\text{CN}$ 伸缩振动峰; 968 cm^{-1} 处为反式 $\text{C}=\text{CH}-$ 振动峰; 922 cm^{-1} 处为乙烯基 ($>\text{C}=\text{CH}_2$) 振动峰。NBR/ LiClO_4 共混物中 1090 cm^{-1} 处为自由离子状态的单离子 ClO_4^- 的伸缩振动峰, 1630 cm^{-1} 处为 LiClO_4 分子结晶水特征吸收峰, 2240 cm^{-1} 处为 $-\text{CN}$ 基团伸缩振动峰, 而在 2360 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰,

由此证实 NBR 中的一 CN 基团与 Li^+ 之间发生了络合作用^[13]。

聚合物电解质是金属盐溶解于聚合物基体中而形成的聚合物-金属盐化合物体系。通常含有配位能力较强且空间位置适当的极性给电子基团的聚合物可以作为聚合物电解质的基体材料,其中,研究较多的聚合物电解质基体材料主要有聚环氧乙烷 (polyethylene oxide, PEO)、聚丙烯腈 (polyacrylonitrile, PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA)、聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物等。

通常认为,聚合物的溶剂化能力是决定该类聚合物-金属盐体系电性能的重要因素之一。增加聚合物分子中极性键的数量和强度,或当聚合物分子中含有能与金属阳离子形成配位键的给电子基团时,聚合物的溶剂化能力会显著提高,这有利于体系中盐的解离,从而使体系体积电阻率降低^[19]。NBR 分子链侧链中含有极性的氰基,氰基中的氮原子轨道上有一孤对电子,能与具有空轨道的 Li^+ 离子产生相互作用^[20]。结合这一理论,在 NBR 基体中添加 LiClO_4 ,处于高弹态的 NBR 基体可视为一种不流动的液体,作为载流子的 LiClO_4 ,因 NBR 的强极性以及氰基与 Li^+ 间产生的相互作用而溶解和解离,形成高分子络合物。在电场的作用下,随着聚合物链段的热运动,电解质的 Li^+ 与氰基上的 N 原子发生解离,再与其他链段发生络合。在这种络合-解离-再络合的过程中, Li^+ 实现了定向移动,起到转移电荷的作用。也就是说,未添加 LiClO_4 时, NBR 中没有可以发生定向迁移的载流子,因此纯 NBR 是绝缘体;而加入 LiClO_4 之后,由于极性一 CN 与 Li^+ 之间的络合作用而使得 LiClO_4 发生解离形成阳离子 Li^+ 和阴离子 ClO_4^- ,而在外电场作用下, Li^+ 借助于 NBR 分子链的热运动,通过与氰基上的 N 原子之间的络合-解离作用形成定向迁移,形成电流,降低了 NBR 的体积电阻率和表面电阻率,因此, NBR/ LiClO_4 复合材料转变为抗静电材料。

Li^+ 离子沿 NBR 主链迁移示意图如图 7^[21]所示。

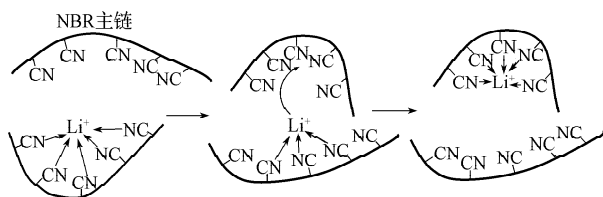


图 7 Li^+ 离子沿 NBR 主链迁移示意图

Fig. 7 The ion transfer model along NBR backbone

红外光谱分析证实,在 NBR 中添加 LiClO_4 可与

NBR 产生配合作用,因而降低了 NBR 的体积电阻率和表面电阻率,使其由绝缘材料转变为抗静电材料。

3 结论

1) LiClO_4 对 NBR 的硫化具有促进作用,并且提高了 NBR 的交联效率和交联密度,其在硫化过程中起到了助交联剂的作用。

2) LiClO_4 的加入增强了 NBR 的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和硬度,断裂伸长率呈现先增大后减小的趋势。

3) 在 NBR 中添加 LiClO_4 ,可降低 NBR 的体积电阻率和表面电阻率,使其由绝缘材料转变为抗静电材料。NBR 的一 CN 基团与 Li^+ 间的络合作用,使得 LiClO_4 易于在 NBR 中溶解和解离,形成高分子络合物。

在 NBR 基体中添加 LiClO_4 制备的抗静电复合材料,其导电实质是在 NBR 基体中形成内在固有的导电通路,通过 Li^+ 沿 NBR 侧链氰基迁移达到导电目的,其防静电性能优良、持久,对环境依赖性小,并且 NBR/ LiClO_4 复合材料为浅色,这种综合性能优良的 NBR/ LiClO_4 抗静电复合材料,在抗静电包装领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 赵光贤. 抗静电和抗静电橡胶[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(4): 22-24.
ZHAO Guangxian. Antistatic and Antistatic Rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 2006, 27(4): 22-24.
- [2] 陈国华, 翁文桂. 高分子材料抗静电技术[J]. 塑料, 2000, 29(4): 31-34.
CHEN Guohua, WENG Wengui. Polymer Antistatic Technology[J]. Plastics, 2000, 29(4): 31-34.
- [3] MARWANTA E, MIZUMO T, OHNO H. Improved Ionic Conductivity of Nitrile Rubber/ $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ Composites by Adding Imidazolium-Type Zwitterion[J]. Solid State Ionics, 2007, 178(3/4): 227-232.
- [4] FORSYTH M, Macfarlane D R, HILL A J. Glass Transition and Free Volume Behaviour of Poly(Acrylonitrile)/ LiCF_3SO_3 Polymer-in-Salt Electrolytes Compared to Poly(Ether Urethane)/ LiClO_4 Solid Polymer Electrolytes[J]. Electro-Chimica Acta, 2000, 45(8/9): 1243-1247.
- [5] WANG X P, HUANG A M, JIA D M, et al. From Exfoliation to Intercalation-Changes in Morphology of HNBR/Organoclay Nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(9): 2784-2789.
- [6] TAN J H, WANG X P, TAI J J, et al. Novel Blends of Acrylonitrile Butadiene Rubber and Polyurethane-Silica

- Hybrid Networks[J]. Express Polymer Letters, 2012, 6(7): 588-600.
- [7] 刘宏伟, 金人海, 栾丽娜, 等. 乙炔炭黑填充氢化丁腈橡胶的导电性研究[J]. 特种橡胶制品, 2014, 35(1): 57-59.
- LIU Hongwei, JIN Renhai, LUAN Lina, et al. The Conductivity of Hydrogenated Acrylonitrile Butadiene Rubber Filled with Acetylene Carbon Black[J]. Special Purpose Rubber Products, 2014, 35(1): 57-59.
- [8] 高峰, 姚穆, 霍群力. 短碳纤维增强丁腈橡胶复合材料的电性能研究[J]. 西北纺织工学院学报, 1998, 12(2): 103-105.
- GAO Feng, YAO Mu, HUO Qunli. Electrical Properties of Short Carbon Fiber/Nitrile Butadiene Rubber(SCF/NBR) Composites[J]. Journal of Northwest Institute of Textile Science and Technology, 1998, 12(2): 103-105.
- [9] 许图远, 王松, 卢咏来, 等. 碳纳米管/橡胶复合材料的研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(6): 489-494.
- XU Tuyuan, WANG Song, LU Yonglai, et al. Progress in Research of Carbon Nanotubes/Rubber Composites[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2011, 34(6): 489-494.
- [10] 刘德伟, 杜续生, 张宏书, 等. 丁腈橡胶/膨胀石墨导电纳米复合材料的制备和性能[J]. 精细化工, 2005, 22(7): 485-488.
- LIU Dewei, DU Xusheng, ZHANG Hongshu, et al. Preparation and Characterization of NBR/Expanded Graphite Conductive Nanocomposites[J]. Fine Chemicals, 2005, 22(7): 485-488.
- [11] KUO P L, WU C A, LU C Y, et al. High Performance of Transferring Lithium Ion for Polyacrylonitrile-Interpenetrating Crosslinked Polyoxyethylene Network as Gel Polymer Electrolyte[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(5): 3156-3162.
- [12] MA X G, HUANG X L, GAO J D, et al. Compliant Gel Polymer Electrolyte Based on Poly(Methylacrylate-CO-Acrylonitrile)/Poly(Vinyl Alcohol) for Flexible Lithium-Ion Batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 115(1): 216-222.
- [13] ZHANG Q, REN W T, YU H Y, et al. Studies on Conductivity of Acrylonitrile-Butadiene Rubber/ LiClO_4 Composite and Its Modification by Adding Epoxy Resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(4): 2340-2345.
- [14] GAZOTTI W A, SPINACE M A, GIROTTO E M, et al. Polymer Electrolytes Based on Ethylene Oxide-Epichlorohydrin Copolymers[J]. Solid State Ionics, 2000, 130(3/4): 281-291.
- [15] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 54-56.
- YANG Qingzhi. Practical Rubber Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 54-56.
- [16] 解娜, 焦清介, 臧充光, 等. LDPE-Ni/多晶铁纤维电磁屏蔽包装材料研究[J]. 包装工程, 2006, 27(1): 10-12.
- XIE Na, JIAO Qingjie, ZANG Chongguang, et al. Study on the Properties of LDPE-Nickel/Crystal Iron Fiber Electromagnetic Shielding Packaging Material[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(1): 10-12.
- [17] DUJARDIN E, EBBESEN T W, KRISHNAN A, et al. Purification of Single-Shell Nanotubes[J]. Advanced Materials, 1998, 10(8): 611-613.
- [18] BUSHKOVA O V, POPOV S E, YAROSLAVTSEVA T V, et al. Ion-Molecular and Ion-Ion Interactions in Solvent-Free Polymer Electrolytes Based on Amorphous Butadiene-Acrylonitrile Copolymer and LiAsF_6 [J]. Solid State Ionics, 2008, 178(35/36): 1817-1830.
- [19] 王云普, 郭小芳, 顾生玖. 聚合物固体电解质基体的研究进展[J]. 高分子通报, 2006(2): 30-31.
- WANG Yunpu, GUO Xiaofang, GU Shengjiu. Advances in Matrix of Solid Polymer Electrolytes[J]. Polymer Bulletin, 2006(2): 30-31.
- [20] 张倩. 丁腈橡胶复合物抗静电性能及丁腈橡胶基聚合物固体电解质材料的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- ZHANG Qian. Study on the Antistatic Properties of Nitrile Rubber and the Nitrile Rubber Based Solid Polymer Electrolyte[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2010.
- [21] MEYER W H. Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries[J]. Advanced Materials, 1998, 10(6): 439-448.

(责任编辑: 徐海燕)