

# 聚并苯纳米颗粒与聚丙烯复合制备 新型抗静电阻燃材料

林琳, 王存国, 张萍, 杨蕾, 肖红杰, 李炳海, 李大鹏, 赵强  
(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042)

**摘要** 用聚并苯纳米颗粒作为新型导电填料代替导电炭黑和石墨等, 制备出具有抗静电阻燃性能的纳米聚并苯/聚丙烯复合材料. 测定了复合材料的渗流转变区, 讨论了纳米聚并苯含量对复合材料体积电阻率和表面电阻率的影响. 实验结果表明, 所制备复合材料的渗流转变发生在纳米聚并苯质量分数为 16.7% ~ 28.6% 范围内, 当纳米聚并苯含量为 28.6% 时, 体积电阻率下降至  $2.09 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ . 另外, 阻燃性能研究结果表明, 当纳米聚并苯质量分数为 23.1% 时, 复合材料在空气中可以自熄, 因而可应用于矿井中抗静电阻燃塑料管道.

**关键词** 聚并苯纳米颗粒; 聚丙烯; 电阻率; 抗静电性能; 阻燃性能

**中图分类号** O631.2      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2008)06-1276-06

高分子材料的体积电阻率非常高(约  $10^{10} \sim 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>[1]</sup>, 作为非电气绝缘材料, 其表面一经摩擦就容易产生静电, 静电积累会给煤矿生产带来严重的安全隐患, 由于煤矿生产中对井下聚合物材料的抗静电性能和阻燃性能有严格的要求, 因而矿用塑料制品必须进行抗静电处理, 而长久有效的手段之一就是制备复合型抗静电塑料. 复合型导电塑料是指经过物理改性后具有一定导电性能的塑料. 一般以聚合物为基体, 加入各种抗静电剂、导电填料或亲水性聚合物等复合而成. 添加导电填料, 可以降低聚合物的电阻率<sup>[2~4]</sup>. 通常在矿井下使用的高分子材料中, 既要添加大量的导电剂如石墨和炭黑等来降低其电阻率, 又要添加大量的复合阻燃剂来提高材料的阻燃性能. 上述填料虽然能够达到煤矿安全生产的要求, 但却大大增加了混炼和成型等工艺的复杂性, 而且增加了生产成本. 此外, 大量填料和助剂的使用会导致高分子复合材料的力学性能下降.

1977年 Chiang 等<sup>[5]</sup>发现聚乙炔膜经掺杂可以具有类似金属的导电率, 随后导电聚合物作为一种新型功能高分子材料获得了巨大的发展<sup>[6~8]</sup>, 已从实验室基础理论发展到二次电池和电容器等具体应用<sup>[9,10]</sup>. 大量研究结果表明, 由热固性酚醛树脂热裂解制备的聚并苯导电材料(Polyacenic semiconductor materials, PAS), 具有质量轻, 比表面积大, 电导率可随裂解温度变化而进行调节等优点, 因而已成为导电聚合物的重要研究课题之一, 并率先在二次电池方面实现了商品化<sup>[11]</sup>. 孙海珠等<sup>[12]</sup>用宏观尺度的聚并苯粉末与聚乙烯复合, 研究了室温下复合材料的电阻率变化规律.

本文在以前工作的基础上<sup>[13,14]</sup>, 采用一步法制备出聚并苯纳米颗粒, 并用该材料作为新型导电填料代替导电炭黑和石墨等填充剂, 制备出了具有抗静电性能和阻燃性能的新型复合材料, 测定了该复合材料的渗流转变区及力学性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

苯酚, 烟台三和化学试剂有限公司; 甲醛, 烟台三和化学试剂有限公司; 氯化锌, 天津市瑞金特化

收稿日期: 2007-09-28.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20674043)、山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(批准号: 2005BS09002)和教育部留学归国人员科研启动基金资助.

联系人简介: 王存国, 男, 博士, 教授, 主要从事功能高分子理论与应用研究. E-mail: cunguow@yahoo.com

学品有限公司; 聚丙烯(S1003), 北京燕山石油化工有限公司.

D/Max-VB 型 X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司; Magna 750 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; JSM-6700F 型扫描电子显微镜, 日本 JEOL 公司; TG209 型热重-差热分析记录仪, 德国 NETZSCH 公司; SZT-2000 型数字式四探针测试仪, 上海虹运检测有限公司; SK24-1 微电脑控制管式炉, 山东省龙口市电炉制造厂; AI-7000S 型电子拉力试验机, 高铁科技股份有限公司; PC68 型数字高阻计, 上海精密科学仪器有限公司; JF-3 型氧指数测定仪, 南京市江宁区分析仪器厂; XQLB-350 \* 350 型 25 吨平板硫化机, 青岛亚东橡胶有限公司; PLE - 331 型转矩流变仪, 德国 Brabender 公司.

## 1.2 酚醛树脂的合成

将 1 mol 苯酚与 1.2 mol 甲醛(质量分数 37%) 混合均匀, 加入 4 ~ 6 mL 氨水, 置于 70 °C 回流搅拌 3 h, 然后滴加稀盐酸使反应体系的 pH 值介于 4 ~ 6 之间, 再继续加热 2 ~ 4 h 后得到橙色水溶性的酚醛树脂.

## 1.3 聚并苯纳米颗粒的制备

将一定量发泡剂( $ZnCl_2$ ) 溶解于上述酚醛树脂中, 于 70 °C 烘箱中固化 24 h, 在  $N_2$  气保护下置于管式电炉中, 在不同温度(400 ~ 1100 °C) 下进行热裂解, 达到预定温度后保温 3 h, 自然冷却到室温, 裂解产物经洗涤、干燥、粉碎和过筛等处理后, 得到粒径为 30 ~ 50 nm 的黑色聚并苯颗粒.

## 1.4 复合材料制备

将一定量聚并苯纳米颗粒和聚丙烯(燕山石化 S1003) 按一定比例在密炼机中混炼 30 min, 取出后在平板硫化机上热压成型并保压 10 min, 再经 10 MPa 冷压处理 10 min, 得到 2 mm 厚的片状复合物试样. 将该试样分别裁成哑铃形标准拉伸试样(参照 ASTM D638) 和圆形电阻测试样片(直径 10 cm).

## 1.5 表征

将模具中的纳米聚并苯颗粒在  $10 \times 10^4$  Pa 压力的作用下压成片状试样, 然后在 SZT-2000 型数字式四探针测试仪上测试其电导率.

当电阻率值小于  $2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  时, 用 SZT-2000 型数字式四探针测试仪测试其电阻率; 当电阻率值大于  $2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  时, 用 PC68 型数字高阻计(上海精密科学仪器有限公司) 分别测试纳米聚并苯/聚丙烯复合材料的表面电阻和体积电阻. 然后用  $\rho_v = R_v(S/d)$  和  $\rho_s = R_s[2\pi/lg(D_2/D_1)]$  换算成表面电阻率和体积电阻率,  $S$  为电极的底面积,  $d$  为试样的厚度,  $\rho_v$  为体积电阻率,  $R_v$  为体积电阻,  $D_1$  为测量电极直径,  $D_2$  为环电极内直径,  $\rho_s$  为表面电阻率,  $R_s$  为表面电阻.

在电子拉力试验机(台湾高铁公司) 上测试其拉伸强度和断裂伸长率(拉伸速度 25 mm/min).

在空气中测试复合材料(2 mm × 10 mm × 10 mm) 的燃烧速率. 在 JF-3 型氧指数测定仪中进行复合材料氧指数的测定, 试样规格[长 120 mm, 宽(6.5 ± 0.5) mm, 厚(3.0 ± 0.5) mm].

# 2 结果与讨论

## 2.1 结构表征

图 1 为聚并苯纳米颗粒的 XRD 谱, 由图 1 可见, 样品在 24° 和 44° 附近出现强度不等的两个非晶峰. 从石墨的 XRD 谱可知, 在 20° ~ 24° 附近的峰为石墨的(002)带, 而 44° 附近的峰为石墨的(100)及(101)带. 由不同温度下的热裂解产物的 XRD 结果可知, 随着碳化处理温度( $T_p$ ) 的升高, (002) 衍射峰逐渐变窄, 峰强度变强,  $2\theta$  逐渐增大, 渐次向石墨的(002) 峰位置靠近, 该变化反映了酚醛树脂裂解过程中内部微观结构的演变行为. 峰宽变窄, 说明碳化样品石墨化程度增加. 峰位向高角度方向移动则预示着碳化样品在  $d(002)$  方向上的分子间作用力增大, 微晶面层间距减小. 以上研究结果表

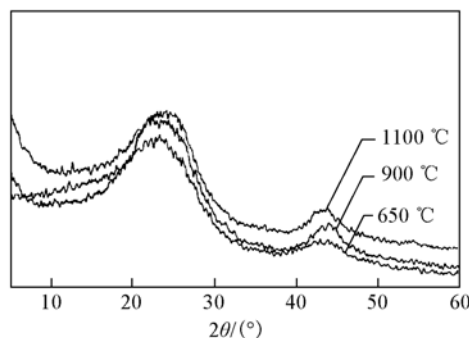


Fig. 1 XRD patterns for nanoparticles of PAS by pyrolysis of PF resin(1100 °C)

明,随着  $T_p$  的增加,酚醛树脂裂解碳的微晶逐渐变得规整有序.

图2为加入氯化锌固化的酚醛树脂的热失重曲线,70~100℃之间的失重为水溶性酚醛树脂固化后树脂分子间的自由水蒸发所致.随着温度的升高,发生分子间脱水,失重越来越明显,在350~550℃之间,失重最大达55%,在此区间开始发生分子内脱水和脱氢反应,高于800℃后,样品的质量变化趋于减缓,说明样品主要发生分子内脱氢反应,因而热失重变化幅度减小.随着微量脱氢反应的进行,聚并苯的共轭程度逐渐增大,因而样品的电导率随着裂解温度的升高仍然逐渐增大,但变化的幅度已逐渐减弱.整个裂解过程如Scheme 1所示.以上说明随着裂解温度的升高,酚醛树脂先发生分子间脱水,然后发生分子内脱水和脱氢反应,最后形成具有共轭结构的聚并苯纳米颗粒.

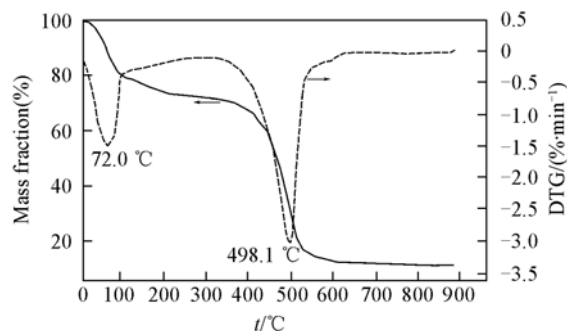
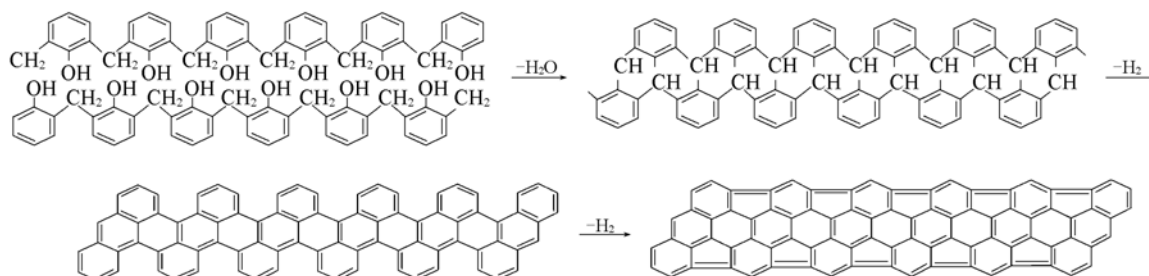


Fig. 2 Thermogravimetric analysis of PF resin doped with  $ZnCl_2$



Scheme 1 Pyrolysis process of phenolic resin

图3是聚并苯纳米颗粒的扫描电镜照片.可见样品均呈现球形和椭球形,粒径大约为30~50 nm,由于该纳米颗粒具有较大的表面吸附能,颗粒间发生轻微的团聚,因而在制备纳米聚并苯/聚丙烯复合材料时,至少要在密炼机中混炼30 min,使聚并苯纳米颗粒在复合材料中分散均匀.



Fig. 3 SEM image of PAS nanoparticles

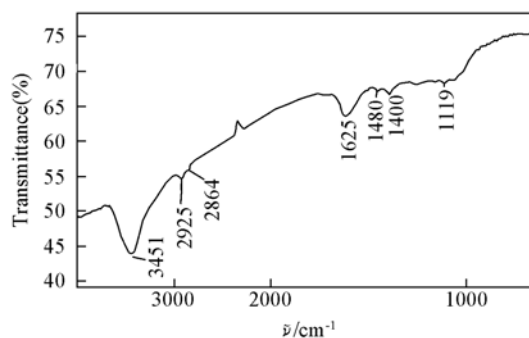


Fig. 4 IR spectrum of PAS ( $t_p = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ )

图4是在1100℃下热裂解产物的红外光谱.可见酚核上的—OH在 $3451\text{ cm}^{-1}$ 伸缩振动特征吸收峰及—CH<sub>2</sub>( $\nu_{\text{as}} 2925$ ,  $\nu_{\text{s}} 2864$ ,  $\delta_{\text{s}} 1480\text{ cm}^{-1}$ )处的吸收峰随着 $T_p$ 升高逐渐减弱.这些结果表明,酚醛树脂在高温裂解时先发生分子间脱水和环化过程,进一步发生分子内脱氢,使碳化程度进一步加大,形成多并苯结构.而且由图4可见,尽管裂解温度达到1100℃,但在 $3451\text{ cm}^{-1}$ 处仍然存在酚羟基的吸收峰,说明酚醛树脂在裂解过程中脱羟基并不彻底,所制备的聚并苯实际上是一系列由多个苯环构成的同系物碎片,共轭程度随着裂解温度的升高而增加,但不能使所有的苯环达到完美的全部共轭相连的程度.共轭程度越高,聚并苯的导电性能越好,所制备的复合材料中聚并苯的添加量就相应减少.

## 2.2 聚并苯纳米颗粒的电导率

表1为不同裂解温度下制备的纳米聚并苯材料的电导率.可见,随着裂解温度的升高,材料的电导率逐渐增大,当裂解温度达到1100℃时,电导率可达到95 S/cm.实验发现,当裂解温度在600~700℃范围时,材料的电导率发生突跃,由 $10^{-4}\text{ S/cm}$ 增加到1 S/cm.结合XRD, IR和TGA测试结果

可知,在这一温度范围,主要发生分子间脱水和分子内脱水反应,并伴有少量的分子内脱氢反应,表明聚并苯共轭骨架开始形成,因而 $\pi$ 电子的离域性增大,导电性能增加.另外由表1数据可见,裂解温度不同,材料的电导率值也不同,说明聚并苯导电材料的电导率的大小可由不同裂解温度来控制,这是该导电聚合物与导电聚乙炔和聚苯胺等不同之处.下文所用的复合材料中填加的聚并苯纳米颗粒和表征样品均为在1100℃时制备的最大电导率的裂解产物.

**Table 1 Conductivities of nano-polyacenic semiconductor materials(PAS) at different temperatures**

$t_p/^\circ\text{C}$	500	550	600	650	700	800	900	1000	1100
$\sigma/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	$4.6 \times 10^{-6}$	$7.8 \times 10^{-5}$	$9.3 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-2}$	7.2	13	78	85	95

### 2.3 复合材料的电阻率

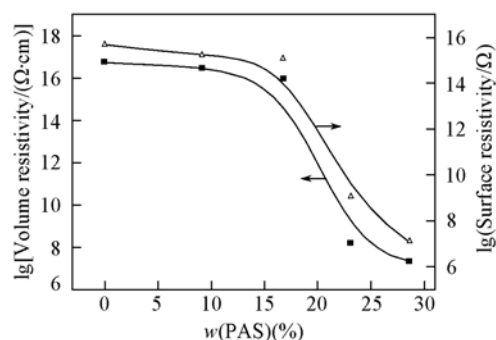
纳米聚并苯/聚丙烯复合材料的室温电阻率随聚并苯含量的变化如图5所示.随着复合材料中聚并苯纳米颗粒含量的增加,复合材料体积电阻率和表面电阻率都逐渐降低,特别是当复合材料中聚并苯的质量分数为16.7%~28.6%时,电阻率下降幅度最大,体积电阻率从 $8.69 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ (聚并苯质量分数16.7%)下降到 $2.09 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ (聚并苯质量分数28.6%),下降幅度达到7个数量级,这一区域被称为渗流转变区.当聚并苯含量超过28.6%以后,复合材料的体积电阻率和表面电阻率的变化均趋于平缓.

导电填料在基体中形成连续的导电网络所需要的临界用量称为复合材料的渗流阈值.以聚丙烯为基体,用聚并苯纳米颗粒为导电填料制备的复合抗静电材料的渗流阈值在23%左右;应宗荣等<sup>[15]</sup>用8%的膨胀石墨和25%的可膨胀石墨为填料时,石墨/聚丙烯抗静电复合材料的导电网络才能基本形成.

从图5可见,当纳米聚并苯颗粒添加量较少时,纳米聚并苯在聚丙烯基体中均匀分散,相邻的聚并苯颗粒之间距离较大,电子在复合体系中移动时仍会遇到绝缘体基质而受到阻碍,因而体积电阻率较高;随着纳米聚并苯在复合材料中的添加量的增加,相邻的聚并苯颗粒之间的距离减小,甚至出现聚并苯纳米颗粒之间的接触,通过隧道效应<sup>[12,16]</sup>或电子跃迁在复合材料中形成导电通路.由于聚并苯颗粒是无定形结构的类石墨碳,粒径小,比表面积可达到 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上,因而与聚丙烯复合时,两种粒子之间的表面吸附能比较大,使聚并苯纳米颗粒在聚丙烯中均匀分散,粒子之间的间距变得较小,使导电载流子的迁移变得更加容易,因而在聚并苯含量较低的情况下,纳米聚并苯/聚丙烯复合材料可以形成导电网络,从而使复合材料电阻率大大降低,具有导电性.

### 2.4 复合材料的阻燃性能

在复合材料中添加的聚并苯纳米颗粒为酚醛树脂在1100℃裂解得到的类石墨结构的硬碳,由于氢元素含量很低,并且本身无毒,受热时不会生成有毒和腐蚀性气体,并能大大降低发烟量,对热和氧有较好的热稳定性.纯聚丙烯在燃烧时流滴、黑烟且成炭率为0,而纳米聚并苯/聚丙烯复合材料在空气中燃烧时,无黑烟、不流滴、成炭,有效地改善了聚丙烯的燃烧行为.表2是该复合材料在空气中的燃烧情况.从表2可见,随着复合材料中聚并苯纳米颗粒含量的增多,复合材料的阻燃性能越来越好,甚至可以自熄,这是由于燃烧发生后,复合材料中的聚丙烯分解燃烧,但由于聚并苯具有无定形的类石墨结构,难以燃烧,并且有大量的微孔,可吸附聚丙烯不完全燃烧产生的碳黑微粒并形成碳层,起到了抑制燃烧的作用.随着复合材料中纳米聚并苯含量的增加,碳层的致密程度也相应增加,进一步延缓和阻隔了



**Fig. 5 Volume resistivity and surface resistivity of the composite**

**Table 2 Combustion rate of the composites materials in air**

$w(\text{PAS})(\%)$	Length of sample/mm	Burning time/s
0	10	27
9.1	10	34
16.7	10	43
23.1	10	Difficult to burn
28.6	10	Difficult to burn

凝聚相分解产生的可燃气体渗透到气相中的速度,因此燃烧生成热便大幅度减小,当燃烧传递给聚合物的热量难以维持火焰所需要的聚合物的降解速率时,火焰就会熄灭。

图6为该复合材料的氧指数测试结果。可见随着聚并苯纳米颗粒含量的增加,复合材料的氧指数不断增强,说明添加聚并苯纳米颗粒可以极大地改善聚丙烯的阻燃性能。我们认为,这是由于复合材料燃烧时,难燃的聚并苯纳米颗粒使燃烧着的聚合物表面形成厚的保护碳层,减少了气相和凝聚相之间的传质和传热,即抑制了聚合物分解出来的可燃物向气相的传递,即降低了两相之间热量和聚合物分解产生的丙烯等可燃物的传递效率,减少了向火焰输送的燃料量,并且降低了火焰对聚合物的加热效率,减少了氧气向凝聚相的扩散,减缓了凝聚相的分解速度,从而降低了聚合物的可燃性。

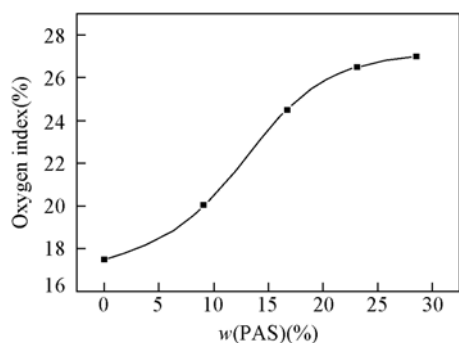


Fig. 6 Effect of the content of PAS on limiting oxygen index of the composite

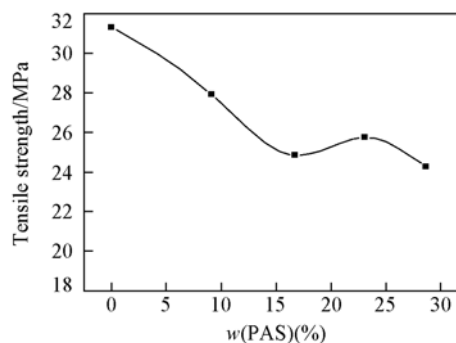


Fig. 7 Mechanical properties of the polyacene/polypropylene composite materials

## 2.5 复合材料的拉伸性能

图7为纳米聚并苯/聚丙烯复合材料的拉伸性能测试结果。可见,随着复合树脂中聚并苯纳米颗粒含量的增加,复合材料的拉伸强度总体上呈现逐渐降低的趋势。复合材料中聚并苯作为分散相,实际上是被分割在基体树脂构成的连续相中,在聚并苯颗粒之间充满基体树脂,但在受力截面上基体树脂的面积必然小于纯树脂构成的材料。在外力作用下基体树脂从聚并苯颗粒表面被拉开,由于承受外力的总面积减小,所以复合材料的拉伸强度较纯聚丙烯体系有所下降。当该复合材料中聚并苯添加量为23.1%时,拉伸强度仍保持在25.7 MPa,可以满足矿井等应用领域对复合材料力学性能的要求。

## 3 结 论

以聚并苯纳米颗粒为导电填料与聚丙烯共混制备出新型复合材料,并对其进行了测试与表征。研究表明,该复合材料同时具有抗静电和阻燃性能。抗静电性能测试结果表明,聚并苯质量分数在16.7%~28.6%之间为复合材料的渗流转变区。当复合材料中聚并苯纳米颗粒质量分数为23.1%时,体积电阻率为 $1.61 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ,达到了抗静电塑料的要求;当聚并苯质量分数为28.6%时,体积电阻率可达到 $2.09 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外,随着纳米聚并苯含量的增加,复合材料在空气中的燃烧速度逐渐减慢,当纳米聚并苯的添加量达到23.1%时,该复合材料可以自熄。

## 参 考 文 献

- [1] Sasabe H.; Translated by CAO Yong(曹镛), YE Cheng(叶成), ZHU Dao-Ben(朱道本). Conducting Polymer Materials(导电高分子材料)[M], Beijing: Science Press, 1989
- [2] Abdel-Bary E. M., Amin M. H., Hassan H. J. Polym. Chem. Edition[J], 1979, **17**: 2163—2172
- [3] Miyasaka K., Watanabe K., Jojima E., *et al.* J. Material Science[J], 1982, **77**: 1610—1616
- [4] Yamabe T., Tanaka K., Ohzeki K. Synth. Met. [J], 1984, **9**: 41—52
- [5] Chiang C. K., Fincher C. R., Heeger A. J., *et al.* Physics Rev. Lett. [J], 1977, **39**: 1098—1101
- [6] Su W. P., Schrieffer J. R., Heeger A. J. Phys. Rev. Letter[J], 1979, **42**: 1698—2110
- [7] Bredas J. L., Street G. B. Acc. Chem. Res. [J], 1985, **18**: 309—315
- [8] Kivelson S., Chapman O. L. Phys. Rev. B[J], 1983, **28**(12): 7236—7243
- [9] MacDiarmid A. G. Synth. Met. [J], 2002, **125**: 11—22
- [10] Heeger A. J. Synth. Met. [J], 2002, **125**: 23—42

- [11] Yata S., Hato Y.. *Synth. Met.* [J], 1995, **73**: 273—277
- [12] SUN Hai-Zhu(孙海珠), TONG Cui-Yan(佟翠艳), ZHANG Wei(张巍), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2004, **25**(6): 1153—1155
- [13] ZHANG Xi-Yan(张喜艳), XIE De-Min(谢德民), WANG Rong-Shun(王荣顺), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 1991, **12**(9): 1275—1277
- [14] Wang C. G., Wang R. S., Su Z. M., *et al.*. *Synth. Met.* [J], 2001, **119**: 451—452
- [15] YING Zong-Rong(应宗荣), HU Yuan(胡媛), CHEN Hui(陈辉), *et al.*. *China Plastics(中国塑料)* [J], 2006, **20** (11): 62—65
- [16] Kane E.. *J. Appl. Phys.* [J], 1961, **32**: 83—91

## Preparation of Antistatic and Flame Retarding Material by Polypropylene Composites Filled with Conductive Polyacenic Semiconductor Material

LIN Lin, WANG Cun-Guo\*, ZHANG Ping, YANG Lei, XIAO Hong-Jie, LI Bing-Hai,  
LI Da-Peng, ZHAO Qiang

(*Key Laboratory of Rubber-plastics(Qingdao University of Science and Technology),  
Ministry of Education, Qingdao 266042, China*)

**Abstract** Nano-particles of polyacenic semiconductor material(PAS) were used as a novel filler instead of carbon black and graphite to prepare PAS/polypropylene(PP) composite, which has antistatic and flame retarding properties. The percolation threshold of PAS/PP composites was confirmed and the phenomenon of percolation threshold was investigated. The effects of content of PAS in the composite on volume resistivity and surface resistivity were discussed in detail. The result of resistivity test shows that the composites were in percolation threshold, when the mass fraction of PAS was between 16.7% and 28.6%. When the mass fraction was 28.6%, the volume resistivity decreased to  $2.09 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ . In addition, flame-retarding property was studied too. Experimental result shows that PAS/PP composites could flame out after ignition in the air when the mass fraction of PAS was more than 23.1%.

**Keywords** Nano-particle of polyacenic semiconductor material; Polypropylene; Resistivity; Antistatic property; Flame retarding property

(Ed.: W, Z)