

# 碳纳米管对三种有机抗静电剂性能的改进

Enhancing Antistatic Ability of Three Organic  
Antistatic Agent by Carbon Nanotubes

马 强<sup>1</sup>, 周 峰<sup>1</sup>, 田 秋<sup>2</sup>, 唐亚平<sup>1</sup>, 李辰砂<sup>1</sup>, 卢伟哲<sup>1</sup>, 田 丰<sup>3</sup>

(1 清华大学, 北京 100084;

2 哈尔滨工程大学, 哈尔滨 150001;

3 黑河出入境检验检疫局, 黑河 164300)

MA Qiang<sup>1</sup>, ZHOU Feng<sup>1</sup>, TIAN Qiu<sup>2</sup>, TANG Ya-ping<sup>1</sup>,

LI Chen-sha<sup>1</sup>, LU Wei-zhe<sup>1</sup>, TIAN Feng<sup>3</sup>

(1 Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2 Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

3 Heihe Entry & Exit Inspection & Quarantine Bureau, Heihe 164300, China)

**摘要:** 通过碳纳米管来改进有机抗静电剂的性能, 用于聚合物抗静电纤维。碳纳米管分散在有机抗静电剂载体 PR86, TS40 和 TS51 中制成复合抗静电剂 CNTs/PR86, CNTs/TS40 和 CNTs/TS51, 与聚丙烯(PP)混纺制备 CNTs/PR86/PP 纤维, CNTs/TS40/PP 纤维和 CNTs/TS51/PP 纤维。通过对摩擦静电荷的测试结果表明, 含碳纳米管的有机抗静电剂相对于纯有机抗静电剂更进一步提高了丙纶纤维的抗静电能力。

**关键词:** 碳纳米管; 纤维; 摩擦静电荷; 有机抗静电剂

**中图分类号:** TB32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 04-0024-04

**Abstract:** Carbon nanotubes were used in modifying three organic antistatic agents. The friction charges were measured to exhibit the antistatic ability of polymer fibers. Organic antistatic filler grains: CNTs/PR86, CNTs/TS40 and CNTs/TS51, prepared by dispersing CNTs in organic antistatic carrier, was cospun with polymer to prepare composite antistatic fibers. It is indicate that CNTs further improved the antistatic ability of organic antistatic agents in PP fibers compared to pure organic agent.

**Key words:** carbon nanotubes; fibers; friction charges; antistatic agent

碳纳米管(CNTs)是1991年日本NEC公司的Iijima<sup>[1]</sup>用电弧法制备C60时,在阴极沉淀物中发现的。这种中空管状物的直径只有0.7~30nm,所以称作碳纳米管。由于碳纳米管独特的结构、纳米级的尺寸、高的有效的比表面积和可呈现导体的性质,使其具有许多潜在的应用价值<sup>[2]</sup>,在工程材料的纳米增强相、半导体材料、催化剂载体等方面均被人们寄予厚望。围绕碳纳米管在电学方面的应用的研究已成为20世纪90年代材料研究领域的重要课题<sup>[3]</sup>。

涤纶、丙纶等合成纤维虽有许多优良性能,但它们的共同缺点是静电性强。使用中易吸尘、缠绕、电击,会给精密电子仪器、计算机带来故障,也给纺织加工带来困难。

由于内部抗静电剂相对于外部抗静电剂具有耐久性的优点而成为优先的选择<sup>[4]</sup>。传统的利用内部抗静电剂的抗静电纤维,主要依据四种抗静电机理:

(1) 在聚合物中加入多量导电粉末(如碳黑或金属粉末),纺制成纤维<sup>[5]</sup>; (2) 将聚合物与无机盐共混纺丝,靠渗到纤维表面的无机盐的吸湿潮解来达到使摩擦产生的电荷耗散的结果<sup>[6,7]</sup>; (3) 将聚合物与若干种有机大分子物质共混纺丝,这些大分子有机物含有朝向纤维表面的极性基团,因此能在纤维表面吸湿形成一个导电层,使表面电阻降低,促进静电荷的消散。当在纤维表面的一层具有表面活性的抗静电剂由于摩擦或洗涤损失后,相同成分的内部抗静电剂会从纤维内部缓慢渗出,在纤维表面形成一个抗静电剂的新层,继续保持纤维的抗静电性<sup>[8]</sup>; (4) 将聚合物与特定有机大分子共混纺丝,摩擦所产生的静电荷产生电磁场,使分散在聚合物纤维内的不连续的抗静电剂相极化,当极化达到一定程度,抗静电剂分散相之间的极化放电使电荷释放,达到抗静电的效果<sup>[9,10]</sup>。

由于碳纳米管具有纳米级的直径、比较优越的导

电性和化学稳定性,使其应用于聚合物抗静电纤维成为可能。利用碳纳米管改进聚合物纤维的抗静电效果,就应该结合上述四种抗静电机理中的一种或几种。就第一种机理来说,需要将碳纳米管直接混纺入有机纤维内,为形成分散粒子(碳纳米管)之间的导电通路,分散在纤维内的相邻的碳纳米管之间的平均距离应该小于1nm,经过计算得出所需加入的碳纳米管质量分数(下同)需大于15%。如此多的碳纳米管含量使得聚合物纤维丧失了可纺性。对于第二种机理,其缺点是无机盐的加入会影响到聚合物纤维的手感和外观,且无机盐渗出纤维之外会腐蚀设备的金属外壳,此种方法一般不常使用。

本工作基于第三种和第四种抗静电机理:有机抗静电剂载体与聚合物共混纺丝制取的抗静电纤维,在细观上有机抗静电剂与聚合物纤维基体处于相分离状态,使纤维内部结构一般呈“海-岛”结构。靠伸向纤维表面的极性基团的吸湿或纤维内部“岛”相之间的极化放电来使摩擦静电耗散,如此制得的抗静电纤维可以极大地减少添加物的用量,耐久性好。

选择三种内部有机抗静电剂:PR86, TS40 和 TS51,聚合物纤维则选择聚丙烯纤维,又叫丙纶纤维。PR86 是依靠第四种抗静电机理达到丙纶纤维的抗静电效果,TS40 和 TS51 则依靠第三种机理达到丙纶纤维的抗静电效果,但 TS40 为液态抗静电剂,TS51 为固态。本工作将碳纳米管分别混入这三种有机抗静电剂内制备成三种复合抗静电剂,复合抗静电剂与聚丙烯共混纺丝制取具有海岛型内部结构的丙纶纤维。

通过对摩擦静电荷的测试,对比了含碳纳米管的复合抗静电剂与相应的纯抗静电剂对丙纶纤维的抗静电效果,从而研究碳纳米管在改进有机内部抗静电剂的性能方面的作用。

## 1 实验方法

采用丙烯催化裂解法制备的碳纳米管,用氢氟酸和硝酸进行处理,去除其中硅藻土和金属催化剂粒子,即获得碳纳米管原始粉体。其透射电镜照片如图1所示,碳纳米管的直径在30~40 nm。

透射电镜所用仪器为 JEOL-200CX 透射电镜仪。

模型纺丝机:本实验室自备,由XRZ 熔体流动速率仪(吉林大学科教仪器厂),单孔喷丝板,JB50-D 型增力电动搅拌机(上海标本模型厂)组成;

复合抗静电剂(CNTs/PR86)母粒的制备:用抗静电剂载体PR86(90%)与碳纳米管(10%)经过水浴、溶混、干燥、最后研磨即可造粒,碳纳米管的含量为该种抗静电母粒的10%。纺丝制备抗静电纤维:按一定比例称取纯PP和抗静电母粒,混匀放入模型

纺丝机纺丝,并拉伸纤维到一定倍数。纺丝条件:温度227~230℃,卷绕速度200m/min。



图1 所制备的原始碳纳米管的透射电镜照片(TEM)

Fig. 1 A transmission electric microscopy (TEM) of carbon nanotubes

拉伸与定型:拉伸温度65℃,拉伸倍数4,定型温度120℃,定型时间15min。

抗静电剂在纺丝后与基体聚合物发生相分离,抗静电剂形成微纤状的“岛”(或称分散相),纤维基体聚合成“海”(或称连续相)，“岛”沿纤维轴向排列取向,分布在“海”相中,其透射光学显微照片,如图2。

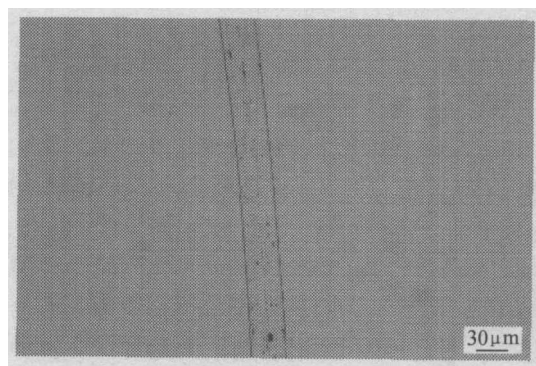


图2 聚丙烯与复合抗静电剂(CNTs/PR86)纺制的抗静电纤维的透射光学显微镜照片(TOM)

Fig. 2 Transmission optical microscope (TOM) of the states of polypropylene fiber cospun with composite antistatic agent, CNTs/PR86

本工作将摩擦静电荷作为纤维抗静电性能的衡量指标。

纤维摩擦静电电压的测定:将QF2292型数字式静电电压表(国营前锋无线电仪器厂)垂直于桌面放置,然后取一定量纤维理顺压平置于桌面,使纤维与静电电压表测试面相距4cm,用羊毛布沿一个方向摩擦十次,迅速置于静电电压表下面,读取第一个数据。

纤维摩擦静电荷的测定：用 EST111 型数字电荷仪来检测纤维的摩擦静电荷量，以表征纤维的抗静电性能。称 4g 纤维，充分打乱，在纯羊毛织物上均匀摩擦 10 次后，迅速将纤维放入电荷仪法拉第筒中，记录数据。如此重复多次，从而得到稳定的统计结果。

相互对比数据要在同一天，同一时刻检测统计，以保证环境因素造成的检测结果偏差不会太大。

## 2 实验结果及分析

表 1 显示了直接与碳纳米管混纺的聚丙烯纤维的抗静电效果。对于纯碳纳米管填充的聚丙烯纤维，在碳纳米管的含量为 0%~3% 的范围内，摩擦静电荷基本未改变，表明少量碳纳米管粉体直接添加到丙纶纤维里不会产生抗静电效果。如前所述，它是依靠分散在聚合物基体内的粒子的接触或微距离隧道效应来传递电荷，只有碳纳米管的分布密度足够高才能形成导电通路，传递释放电荷，达到抗静电的效果，理论计算表明所需的碳纳米管的添加量得达到 15% 以上。

表 1 直接添加 CNTs 对 PP 纤维抗静电性能的影响

Table 1 Antistatic abilities of PP fibers directly filled with CNTs, ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{RH} = 39\%$ )

CNTs content / %	0.00	0.10	0.50	2.00	3.00
Friction static electric charge/nC	-253.3	-245.9	-214.5	-242.4	-233.6

图 3—5 分别显示了与纯有机抗静电剂 PR86, TS40, TS51 和包含碳纳米管与抗静电剂 PR86, TS40, TS51 混合的复合抗静电剂 (CNTs/PR86, CNTs/TS40, CNTs/TS51) 混纺的聚丙烯纤维的摩擦静电荷的测试结果。对于与抗静电剂 PR86 或复合抗静电剂 CNTs/PR86 共混纺制的丙纶纤维，抗静电原理是通过邻近的“岛”相之间的极性大分子极化放电过程而实现。当进行摩擦时，纤维带电产生电场，在此电场作用下，由有机抗静电剂形成的“岛”相内发生有限的电荷流动，使“岛”产生极化而具有极性，当极化到一定程度时，“岛”与“岛”之间将产生放电而使电荷消失。

图 3 显示，对于与纯有机抗静电剂 PR86 混纺的丙纶纤维，具有一定的抗静电效果，摩擦静电荷随填充母粒的含量的增加而下降，PR86 含量为 3.00 % 时，纤维的摩擦静电荷量已从初期的 250nC 左右降为 80.2nC。对于与含碳纳米管和有机抗静电剂 PR86 的复合抗静电剂 (CNTs/PR86) 混纺的丙纶纤维，抗静电能力相对于与纯 PR86 混纺的丙纶纤维又有大幅度提高，添加了 CNTs 的曲线始终在无 CNTs 曲线之

下，CNTs/PR86 含量为 1.50 % 的纤维的摩擦静电荷量已经在 80.2nC 之下。为获得相同静电荷量，加入少量的 CNTs，PR86 抗静电剂的加入量至少减少一半。由于碳纳米管具有优异的导电性能，分散在抗静电剂载体中后，改进了“岛”相周围的电场的分布，促进了电子的传递和“岛”相的极化，使放电更顺利。

图 4 和图 5 显示，分别与纯抗静电剂 TS40 和

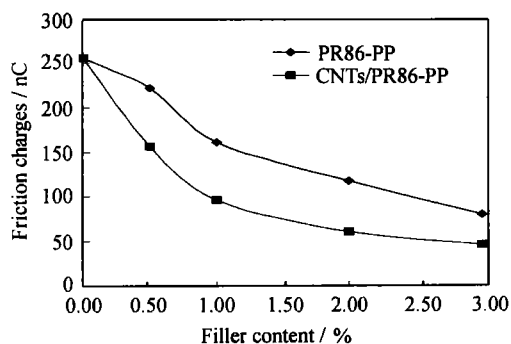


图 3 添加 PR86 的纤维 (PR86-PP) 和 CNTs/PR86 的纤维 (CNTs/PR86-PP) 的摩擦静电荷的比较

Fig. 3 Friction static charges of PP fibers filled with different fillers, ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{RH} = 30\%$ )

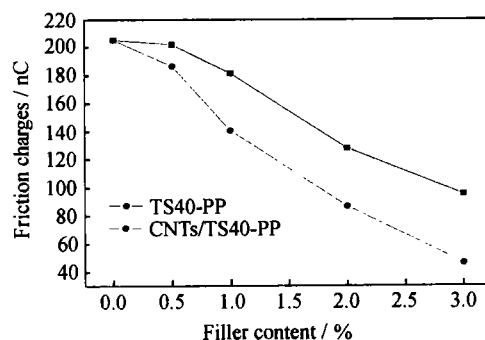


图 4 TS40-PP 纤维和 CNTs/TS40-PP 纤维抗静电性能的比较

Fig. 4 The friction static electric charge of TS40-PP and CNTs/TS40-PP ( $T = 19.5^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{RH} = 30\%$ )

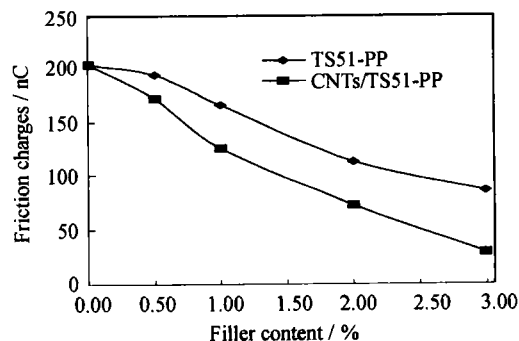


图 5 TS51-PP 纤维和 CNTs/TS51-PP 纤维抗静电性能的比较

Fig. 5 The friction static electric charge of TS51-PP and CNTs/TS51-PP ( $T = 23^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{RH} = 31\%$ )

TS51 共混纺制的丙纶纤维的摩擦静电荷也比未纯丙纶纤维显著减小,当 TS40 和 TS51 的添加量达到 3% 时,摩擦静电荷分别由纯丙纶纤维的 205.3 nC 下降到 95.2 nC 和 85.6 nC。添加了 CNTs/TS40, CNTs/TS51 的抗静电剂的 PP 纤维的摩擦静电荷量进一步减少,当 CNTs/TS40 的含量为 3.00 % 时,纤维的摩擦静电荷量仅为 46.2 nC,当 CNTs/TS51 的含量为 3.00 % 时,纤维的摩擦静电荷量仅为 29.43 nC。

这说明,对于依靠伸展于纤维表面之外的极性基团的吸湿作用来释放摩擦静电荷的内部抗静电剂的抗静电原理,CNTs 的存在同样提高了抗静电性能。这可能是由于 CNTs 通过改善抗静电剂周围的电场的分布,促进了抗静电剂的基团在纤维表面形成的导电层的电荷消散过程,提高了 PP 纤维的抗静电性能。图 4, 5 显示,对于常温下是液态和固态的二种有机抗静电剂 TS40 和 TS51, CNTs 同样会促进它们的对丙纶纤维的抗静电效果,在抗静电剂的含量从 0.00 % ~ 3.00 % 范围变化的过程中,两个曲线的垂直间距增大。这说明在此范围内,随着总 CNTs 含量的增加,其促进抗静电性能的效果也越来越好。

上述实验结果表明,直接填充碳纳米管的丙纶纤维在添加量较少时不具备抗静电能力,添加三种有机抗静电剂的丙纶纤维有一定的抗静电能力。添加含碳纳米管的复合抗静电剂的丙纶纤维的抗静电能力在母粒添加量较少时就达到了优异的抗静电性能,而其中的碳纳米管在丙纶纤维中的含量更微小,这是由于碳纳米管在复合抗静电剂中的含量只有 10%。由此可见,利用碳纳米管改进聚合物纤维的抗静电性能,利用不同的机理可以产生不同的抗静电效果。

图 2 的与复合抗静电剂混纺的丙纶纤维的透射光学显微镜图片显示,纤维的直径大约 30  $\mu\text{m}$ ,由抗静电剂形成的“岛”相的直径可能小于 1  $\mu\text{m}$ 。碳纳米管之所以能自由地分散在如此小直径的“岛”相里,就是借助于它们的纳米级的直径。

另外,对于那些属于零维的纳米粒子导体,各个方向的曲率都很大,易导致其与有机抗静电剂的界面结合较差,而且其自身也比较容易团聚,容易导致复合抗静电剂在聚合物纤维中分布不均,随着复合抗静电剂含量的提高,不但抗静电效果受到严重影响,甚至影响到纤维的可纺性。碳纳米管为线性纳米材料,长径比远远大于复合材料中增强纤维的长径比至少为 20 的限制,因此与有机抗静电剂介质界面结合性相对较好,还能起到很好的传递基体内应力和阻断基体内微裂纹的作用。另外,在聚合物纤维的纺织喷丝过程中碳纳米管比较容易沿轴向很好地排列<sup>[11]</sup>。这些因素使得含碳纳米管的有机抗静电剂可以均匀分布在聚合物纤维里,即保证优异的抗静电性能,而且不

会影响到纤维的可纺性。

对于复合抗静电剂,考虑到不影响丙纶纤维的色泽,使得纤维应用面不缩小,在达到一定的抗静电要求时,母粒添加量不宜过多。

### 3 结论

(1) 碳纳米管直接纺入丙纶纤维中不能有效改善纤维的抗静电能力,但碳纳米管分散到有机抗静电剂载体内再混纺入丙纶纤维中,则体现出卓越的抗静电性能,纤维的摩擦静电荷相对于与纯有机抗静电剂混纺的丙纶纤维大幅度下降,而所需添加量则大幅度减少。说明利用不同的抗静电作用机理,将产生不同的抗静电效果。

(2) 碳纳米管由于具有纳米级的直径和可呈现导体的性质,在抗静电聚合物纤维方面应用前景广阔。

#### 参考文献

- [1] Iijima S. Helical Microtubes of Graphitic Carbon [J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [2] Avouris P, Hertel T, Martel R, Schmidt T, Shea H R, Walkup R E. Carbon nanotubes: nanomechanics, manipulation, and electronic devices [J]. *Applied Surface Science*, 1999, 141 (3-4): 201-209.
- [3] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules [J]. *Phys Rev Lett*, 1992, 68 (2): 1579-1581.
- [4] Ward J, Simmons R, Chatham P. Internal anti-static agents for engineering plastics [A]. *Annual Technical Conference - ANTEC* [C]. *Conference Proceedings*, 1998 Soc Plast Eng, 1998. 1782-1786.
- [5] Johnson K. Antistatic agents: Technology and Applications [M]. Park Ridge, NJ: Noyes Data Corp, 1972.
- [6] Mishima A, Yasunao K. Method for Manufacture of Sintered Metals with Film-coated Particles for Inhibition of Diffusion [P]. JP: JP9713102, 1997.
- [7] Kawamoto N, Ishida K. Electrically Conductive Materials and Antistatic Bodies using Them [P]. JP: JP90253506, 1990.
- [8] Kamiryo E, Mikami T. Antistatic Compositions Containing Diglycerin Fatty acid Monoesters for Propylene Polymers [P]. JP: JP03273, 1997.
- [9] Monte S J. Antistat doesn't need moisture for electron transfer [J]. *British Plastics and Rubber*, 1996, 11 (7): 50-57.
- [10] 高绪珊, 童彦. 导电纤维与抗静电纤维 [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1991.
- [11] Haggenueller R, Gommans H H, Rinzler A G, Fischer J E, Winey K I. Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 330 (3-4): 219-225.

收稿日期: 2003-01-11; 修订日期: 2003-10-18

作者简介: 马强 (1979-), 男, 研究生, 研究方向: 纳米材料自组装及应用性能, 联系地址: 清华大学核能技术设计研究院 李辰砂转 (102201)。