

下,每天开机4小时左右,放置于场中的花卉可提前或迟滞开花时间8—16天.提前或迟滞由高压静电场的正负决定,正电场促进植物生长,可促使花卉花期提前,而负高压静电场则推迟开花时间.

由于高压静电场促进植物生长,主要是加快其新陈代谢,对有叶植物加快其光合作用,与施加化学肥料有明显的区别,经过静电场促长的植物枝叶和果实,均没有成份改变,食用时口感也没有变化.目前还未发现有通过高压静电场促进植物生长后,植物枝叶和果实发生成份改变的报道或文章.

任何事物都有其发展规律,只要探寻到这个规律,按规律办事,就能促进其发展.植物生长也是有规律的,它需要阳光、空气和水,需要一定的温度、湿度和物理环境,需要氮、磷、钾各种养分,也需要电场,但这种需要是有“度”的,切不能过“度”.通过不断的探寻和试验,总结出高压静电场促进植物生长的规律,紧紧把握住这个规律,就能创造出奇迹来.21世纪是生物工程世纪,在生物工程中包含着大量的物理问题,物理工作者是可以大有作为的.静电生

物工程是生物工程的一个重要组成部分,面临着巨大的机遇和挑战,有着光辉灿烂的未来.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 马峰等.现代静电科学技术研究.西安:西安出版社,1999.188—210[ MA Feng *et al.* A Research of Modern Electrostatic Science and Technology. Xi'an: Xi'an Press, 1999. 188—210 (in Chinese) ]
- [ 2 ] 中国物理学会静电专业委员会.静电学术报告会论文集'87.北京,1987.290—314[ Electrostatics Committee of Chinese Physical Society. Proceedings of Conference on Electrostatics' 87. Beijing, 1987. 290—314 (in Chinese) ]
- [ 3 ] 王宁会,吴彦.静电基础及其应用技术.大连:大连理工大学出版社,1996.230—240,245—255[ WANG Ning Hui, WU Yan. Electrostatics Foundations and its Technique of Application. Dalian: Dalian University of Technology Press, 1996. 230—240, 245—255 (in Chinese) ]
- [ 4 ] 鲍重光.静电技术原理.北京:北京理工大学出版社,1993 [ BAO Chong-Guang. The Principle of Dielectric Technology. Beijing: Beijing University of Technology Press, 1993 (in Chinese) ]

## 防静电阻燃聚丙烯材料制备方法的研究\*

马 峰 翟学军

(西北纺织工学院基础课部 西安 710048)

**摘 要** 进行了以氧化锌晶须为导电性添加剂改善聚丙烯-阻燃物质复合体系防静电性能的试验.发现当氧化锌晶须的含量在10%—12%时,复合材料的表面电阻率和摩擦静电电压分别降至最低值 $10^9\Omega$ 和250V左右,表明该添加剂可使聚丙烯获得良好的防静电性能,且与阻燃物质相兼容.认为氧化锌晶须提高复合体系导电性能的微观机理可归结为网络导电、隧道效应和尖端放电等作用.

**关键词** 氧化锌晶须,聚丙烯-阻燃物质,防静电

### A STUDY OF PREPARATION OF THE POLYPROPYLENE WITH ANTISTATIC FEATURES AND FIRE RETARDANCY

MA Feng ZHAI Xue-Jun

(Northwest Institute of Textile Science and Technology, Xi'an 710048)

**Abstract** ZnO crystal whisker ( $ZnO_w$ ) has been used as the conducting additive in the experiment to improve the antistatic features of polypropylene-retardancy material in a compound system. It has been found that the surface resistivity and electrostatic voltage had dropped to the lowest value of  $10^9\Omega$  and 250V respectively, when

\* 陕西省自然科学基金资助项目

1999-12-06收到初稿,2000-03-27修回

ZnO<sub>w</sub> content is 10 %—12 % .It indicates that the additive not only can make polypropyrene getting excellent anti-static ability but also can be compatible with fire retardancy material .The micromechanism for the increasing conducting ability of compound system of ZnO<sub>w</sub> in the result of net work conduction ,tunnel effect and point discharge .

**Key words** ZnO crystal whisker , polypropyrene-fire retardancy , antistatic

## 1 引言

聚丙烯(PP)是质优价廉、用途广泛的塑料品种之一。但PP属高绝缘的易燃材料,其制品在使用中易积聚大量静电导致火花放电而引发燃爆灾害事故;同时PP遇到包括静电放电火花在内的各种明火时可被点燃,并迅速燃烧酿成火灾。这些都大大限制了PP在诸如石化、采矿、电子、装饰材料等领域的应用。为此,开展对PP的防静电、阻燃改性并使二者有效兼容的研究具有重要意义。虽可利用防静电剂和阻燃剂对PP进行改性处理,但同为有机物质的这两种助剂有可能发生削弱各自功能的不良作用,所以制品的防静电、阻燃性能往往不能令人满意。至于以碳黑作为导电物质加入PP-阻燃物质复合体系虽可取得较好效果<sup>[1]</sup>,但碳黑的添加比率需要很高,制品的机械性能会因此下降,且其呈现的全黑色在许多应用场合是不适宜的。

由于以上原因,作者采用新型导电材料——氧化锌晶须(ZnO<sub>w</sub>)作为添加剂,加入PP-阻燃物质体系,着重进行提高复合体系导电性即防静电性能的试验。顺便指出,ZnO<sub>w</sub>用于聚合物的防静电处理已有一些报道<sup>[2,3]</sup>,但对非极性的等规PP,特别是对PP-阻燃物质的复合体系进行此类试验尚属鲜见。

## 2 试验

### 2.1 试验材料

采用西南交通大学等单位研制的ZnO<sub>w</sub>。其外观为白色蓬松粉末状,由向三维空间延伸的四根针状单晶组成。针状单晶体的根部平均直径为0.5—0.8μm,针体平均长度为20—50μm,针间夹角约109°。ZnO<sub>w</sub>的固有电阻率仅为7.14Ω·cm<sup>[3,4]</sup>。

PP-阻燃物质复合体系的基体聚合物是工业用等规PP。阻燃物质由阻燃剂ZR-1和协效剂EA-1复配而成,前者是含溴量大于60%的高分子化合物,后者则是呈粉末状的铈的氧化物。为增强非

极性的PP大分子的亲合力,应用了改性处理剂和偶联剂。复合体系中还加入了少量稳定剂及增塑剂。

### 2.2 试样制备

先将经改性剂处理过的PP料与阻燃剂ZR-1、协效剂EA-1按一定比例混合、搅拌,制成PP-阻燃物质复合体系;再将ZnO<sub>w</sub>按不同重量比加入该体系,在搅拌、混合过程中喷入偶联剂及其他助剂,制成ZnO<sub>w</sub>含量各不相同的ZnO<sub>w</sub>/PP-阻燃物质混合料,最后将混合料按一定工艺条件在热压机上压片成型,得到ZnO<sub>w</sub>重量百分含量(wt%)为4%—16%的一系列复合材料试样。从每一种试样上截取尺寸为100mm×100mm的试片,以备测试用。

### 2.3 性能测试

按照GB1410-89《固体绝缘材料表面电阻率试验方法》测量各试片的表面阻率ρ<sub>s</sub>。采用仪器为ZC-36型超高阻计、G88-1B型数字兆欧表和同轴三电极系统。测试条件为:温度22.0℃、相对湿度51%、测试电压500V。作出lgρ<sub>s</sub>随ZnO<sub>w</sub>的重量百分含量(wt%)变化的曲线如图1所示。另按照SJ/T10694-1996《电子产品制造防静电系统测试方法》测量各试片的摩擦静电位U。使用仪器为YG-341型静电电位计,所用摩擦体为纯涤纶织物。测试条件为温度19.0℃、相对湿度55%。作出试片的静电位U随ZnO<sub>w</sub>的wt%变化的曲线如图2所示。用

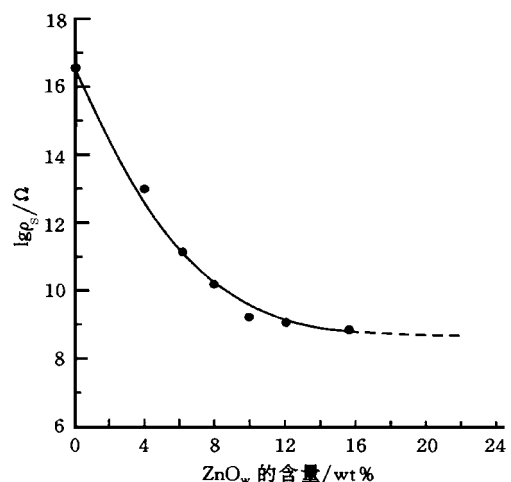


图1 试样表面电阻率与ZnO<sub>w</sub>含量的关系

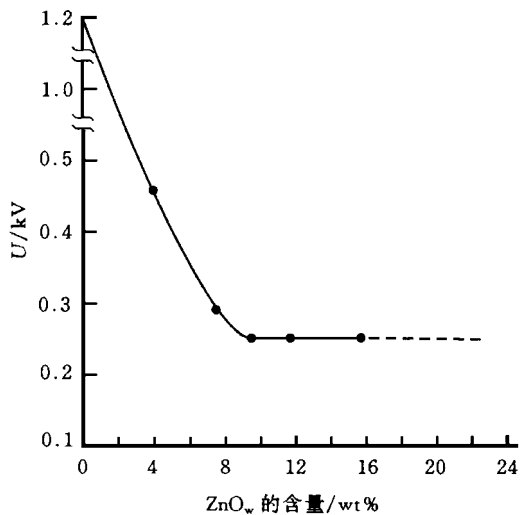


图2 试样摩擦静电位与 ZnO<sub>w</sub> 含量的关系

$\rho_s$  和  $U$  可较全面地评价试样的防静电性能。

为评价试样的阻燃性能,参考 MT141 - 86《煤矿井下用塑料假网顶检验规范》中酒精灯火焰燃烧试验的方法,测量各试样的有焰续燃时间和无焰续燃时间.试验设备由医用酒精灯和计时器组成;试验条件为酒精灯的火焰高度取 32 mm、火焰温度取 750—800 °C,图 3 给出试样的有焰续燃时间  $t$  与 ZnO<sub>w</sub> 的 wt % 之间的关系。

### 3 对结果的分析

#### 3.1 ZnO<sub>w</sub> 的防静电效果

由图 1 和图 2 看出,在 PP - 阻燃物质复合体系中添加 ZnO<sub>w</sub>, 使其表面电阻率  $\rho_s$  和摩擦静电位  $U$  都有明显下降,特别当 ZnO<sub>w</sub> 的含量在 10 wt %—12 wt % 时,  $\rho_s$  和  $U$  分别降至最小值  $10^9 \Omega$  和 250 V 左右. GB12158 - 90《防止静电事故通用导则》指出,对爆炸性危险较低的场所,固体表面电阻率低于  $10^{11} \Omega$  时不会因静电积累引起危害;文献[5]认为,工业生产中可能引起静电放电引燃的最低静电位在 300 V 以上.可见,以 ZnO<sub>w</sub> 为导电添加剂可有效地改善 PP - 阻燃物质的导电性能,满足一般场合的防静电需要。

值得指出的是,为获得相同的防静电性能, ZnO<sub>w</sub> 的添加量要比通常使用的金属粉或碳黑少得多.对于多数聚合物,仅当掺入的金属粉或碳黑的含量分别高达 40 %—45 % 或 20 %—30 % 时才能满足防静电的需要<sup>[6]</sup>.此外,以 ZnO<sub>w</sub> 作为添加剂可保持基体聚合物的原色,这也是碳黑所不及的。

#### 3.2 ZnO<sub>w</sub> 与阻燃物质的兼容性

考察图 3 可看出,尽管各试样的 ZnO<sub>w</sub> 含量不同,但它们的有焰续燃时间却大致相同,且都在合格范围内(小于 12s).这表明,所添加的 ZnO<sub>w</sub> 对 PP - 阻燃物质体系的阻燃性能并无不良影响,即导电性物质与阻燃物质不会发生削弱彼此功能的不良作用,它们能够很好地相容。

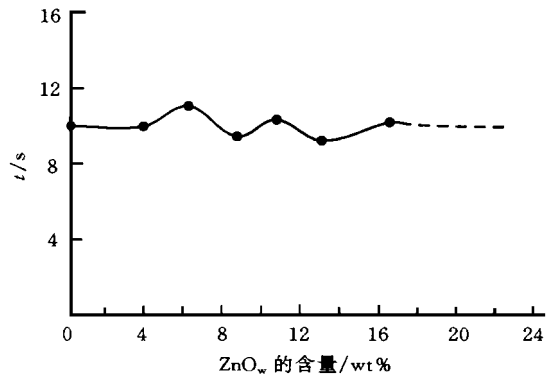


图3 试样有焰续燃时间与 ZnO<sub>w</sub> 含量的关系

#### 3.3 临界含量的存在

由图 1 和图 2 的曲线可知,复合材料的表面电阻率  $\rho_s$  和静电位  $U$  并不随着 ZnO<sub>w</sub> 含量的增加而线性下降.当 ZnO<sub>w</sub> 含量小于 10 wt %—12 wt % 时,  $\rho_s$  和  $U$  随含量的增加而急剧下降;但当大于这一重量百分比时,  $\rho_s$  和  $U$  的下降趋于平缓,或基本维持某一定值.与曲线这一转折点对应的重量百分比(10 wt %—12 wt %)称为 ZnO<sub>w</sub> 的临界含量.临界含量的存在具有重要意义,它指明了为使 PP - 阻燃物质复合体系获得最佳防静电性能所需要的 ZnO<sub>w</sub> 的最小添加量。

### 4 微观解释

ZnO<sub>w</sub> 赋予 PP - 阻燃物质复合体系防静电性能(亦即提高其导电性)的微观机理可归结为网络导电、隧道效应和尖端放电等作用。

#### 4.1 网络导电

Bueche 在解释掺入聚合物中的碳黑存在临界含量时,曾提出无限网链理论.该理论认为,碳黑在聚合物中的含量达到某一临界值时,相邻粒子间的范德瓦耳斯力或其他结合力的强度就足以克服粒子间的排斥作用而使它们相互连接起来,从而形成网链,为载流子的转移提供通道.基于类似的机制, ZnO<sub>w</sub> 也能在聚合物中形成导电网络,且因 ZnO<sub>w</sub> 呈三维针状结构,针长达数十微米,这就比球形导电颗粒更容易相互接触,形成有效的三维导电网络.照此

推理,在其他条件相同时,  $ZnO_w$  的临界含量应比碳黑或金属粉的临界含量低得多,而实验的确证实了这一点。

#### 4.2 隧道效应

应当指出,当  $ZnO_w$  含量较低(低于临界值)时,即使其具有长针状结构,亦不足以形成连续接触的网链组织.此时,复合材料试样中的任何两个相互靠近的晶须针尖之间都存在不导通的势垒.设质量为  $m$ ,能量为  $E$ (小于势垒高度  $u_0$ )的载流子从左方射向势垒,则按量子力学原理,粒子将有一定几率穿过势垒,此即隧道效应,如图4所示。

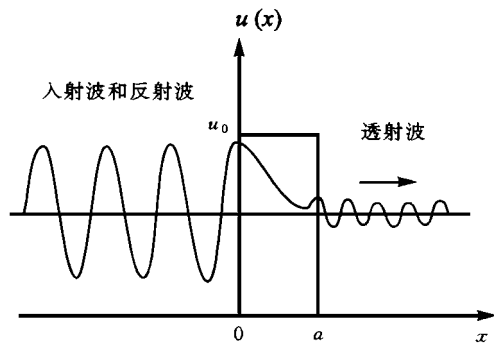


图4 隧道效应

载流子借隧道效应通过将它们分开的势垒,从一晶须到另一晶须跳跃式地传导,从而使复合体系仍可表现出一定的导电性.可以求出载流子穿过势垒的贯穿系数为<sup>[7]</sup>

$$\eta = \exp\left\{-\frac{4\sqrt{2m}(u_0 - E)}{h}\right\}, \quad (1)$$

式中  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  为普朗克常量,  $a$  为势垒宽度。

上式表明,粒子的贯穿系数  $\eta$  随势垒宽度  $a$  的增大呈指数衰减.设载流子为电子,并设  $u_0 - E = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ ,可按(1)式估算  $\eta$  与  $a$  的关系如表1所示.由表1可见,当相邻晶须(针尖)间势垒较窄时(如只有零点几个 nm),隧道效应很显著,对复合材料的导电性能起主要作用.据此也可以解释,何以在  $ZnO_w$  含量较低,明显不足以形成导电网链时,试样却仍可呈现出较好的导电性。

表1 贯穿系数  $\eta$  与势垒宽度  $a$  的关系

$a/\text{nm}$	$\eta$	$a/\text{nm}$	$\eta$
0.1	0.36	0.5	0.0061
0.2	0.13	0.6	$3.9 \times 10^{-5}$
0.3	0.047	2.0	$1.0 \times 10^{-9}$
0.4	0.017		

#### 4.3 尖端放电

复合体系中的  $ZnO_w$  的固有电阻率仅为  $7.14 \Omega\cdot\text{cm}$ ,已很接近导体,且其结构又呈细长针状,故对试样施加直流测试电压后,晶须尖端处有很高的电荷密度,并在附近激发强电场而使聚合物介质局部击穿.这些局部击穿区域的出现相当于减小了晶须间的势垒宽度,从而使隧道效应变得明显.所以,即使试样中的  $ZnO_w$  含量很低,以致相邻晶须间势垒过宽,隧道效应本应极微弱时,试样仍会具有一定的导电性,这一点从图1中可得到证实。

### 5 结论

(1) 将  $ZnO_w$  按临界含量添加于 PP-阻燃物质复合体系,可使复合材料获得良好的防静电性能,且能与阻燃物质相兼容。

(2) 预先对非极性的 PP 进行某种弱极性化处理,可提高复合体系的防静电效果。

(3)  $ZnO_w$  提高 PP-阻燃物质复合体系导电性能的机理,可归结为网络导电、隧道效应及尖端放电等作用。

### 参 考 文 献

- [1] 马峰,薛兵,张捷民等.光子学报,1998,27( Z3 ):82[ MA Feng, XUE Bing, ZHANG Jie-Min *et al.* Acta Photonica Sinica, 1998, 27( Z3 ):82(in Chinese) ]
- [2] 李树尘,马峰,卢昌颖等.功能材料,1995,26(增刊):308[ LI Shu-Chen, MA Feng, LU Chang-Ying *et al.* Functional Materials, 1995, 26(Supplement):308(in Chinese) ]
- [3] 李树尘,许基清,陈长青.静电,1997,12(4):49[ LI Shu-Chen, XU Ji-Qing, CHEN Chang-Qing. Electrostatics, 1997, 12(4):49(in Chinese) ]
- [4] 周祚万,彭万明,卢昌颖.静电,1998,13(2):54[ ZHOU Zu-Wan, PENG Wan-Ming, LU Chang-Ying. Electrostatics, 1998, 13(2):54(in Chinese) ]
- [5] 孙可平,宋广成.工业静电.北京:中国石化出版社,1994. 31—32[ SUN Ke-Ping, SONG Guang-Cheng. Industrial Electrostatics. Beijing: China Petrochemical Industry Press, 1994. 31—32(in Chinese) ]
- [6] 赵择卿.高分子材料抗静电技术.北京:纺织工业出版社,1991. 194—195[ ZHAO Ze-Qing. The Antistatic Technology of Heavy Polymers. Beijing: Textile Industry Press, 1991. 194—195(in Chinese) ]
- [7] 周世勋.量子力学.上海:上海科学技术出版社,1991. 49—50[ ZHOU Shi-Xun. Quantum Mechanics. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1991. 49—50(in Chinese) ]