

文章编号: 1006-9941(2013)05-0684-04

## 硝化棉的抗静电性能

李怡<sup>1</sup>, 李兆乾<sup>1</sup>, 黄洪驰<sup>2</sup>, 裴重华<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学非金属复合与功能材料国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010; 2. 四川省东材科技集团股份有限公司, 四川 绵阳 621010)

**摘要:**以硝化棉作为原料,选择碳系导电填料,通过液相共混复合法,制备了抗静电硝化棉薄膜。用高阻计和静电感度测试仪、电子万能试验机及场发射扫描电子显微镜分别表征了抗静电硝化棉薄膜的抗静电性能、力学性能以及微观形貌。结果表明,当添加1%的碳系导电填料时,抗静电硝化棉薄膜的表面电阻率和体积电阻率分别为:  $2.2 \times 10^9 \Omega$  和  $7.5 \times 10^9 \Omega \cdot m$ ,相比纯硝化棉,分别降低了6个数量级和3个数量级。其静电火花感度为2.31 J,相比纯硝化棉,增大了14%,显示最佳抗静电性能。力学性能参数有所提高,说明导电填料的加入,不会削弱硝化棉本身的力学性能。制品内部形成的均匀导电网络会使静电荷消散。

**关键词:**材料科学; 硝化棉; 抗静电性能; 导电填料; 薄膜; 复合材料

中图分类号: TJ55; TB34

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.025

## 1 引言

硝化棉,即纤维素硝酸酯或者硝酸纤维素,是一种重要的高分子含能材料,可在固体推进剂和发射药中作为重要能源部分及粘合剂。然而,硝化棉的绝缘特性使得它容易产生并积累静电,会带来燃爆风险<sup>[1-2]</sup>。据统计,在火炸药行业每年因静电问题引发的安全事故比例高达20%。而其重要组分硝化棉导电能力差,是其产生静电的主要原因之一,提高硝化棉的导电能力就可为解决固体推进剂和发射药的静电问题奠定基础。目前,解决高分子材料静电问题所采用的主要方法为:①使用导电装置消除静电;②增加空气湿度;③聚合物改性;④聚合物表面处理;⑤添加导电填料<sup>[3-4]</sup>;⑥使用抗静电剂。但硝化棉的抗静电研究尚未见报道。显然,安装导电装置和增加空气湿度不适合应用于硝化棉的导电性改善;而改性处理会改变硝化棉分子组成,影响燃烧性能;表面处理及抗静电剂只能改善硝化棉表层导电效果,不能从材料内部进行改善。只有添加导电填料是一种简单有效,应用普遍

的抗静电方法。研究发现,碳系导电填料<sup>[5]</sup>具有显著的导电性能,且其作为一种可燃物质掺入也不会降低硝化棉的能量。因此,本研究以硝化棉为原料,选择碳系导电填料,采用液相共混复合法,成功制备出抗静电硝化棉薄膜,并对其抗静电性能进行表征。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

硝化棉(二号强棉,含氮量为11.9%~12.4%),泸州北方化学工业有限公司;丙酮(AR),成都市科龙化工试剂厂;碳系导电填料(纯度90%),北京塑化贸易有限公司;分散剂(CP),西陇化工股份有限公司。

Ultra 55型场发射扫描电子显微镜,Carl Zeiss SMT Pteltd; ZC36型高阻计,上海精密科学仪器有限公司;JGY-50 III型静电感度测试仪,213所;QJ-210A型电子万能试验机,上海倾技仪器仪表有限公司。

### 2.2 实验过程

室温下,称取5 g干燥的硝化棉加入到150 mL丙酮中,磁力搅拌24 h,制成均匀的硝化棉溶液;再将0.1%~1.5%的碳系导电填料及0.1%的分散剂,加入50 mL有机溶剂中磁力搅拌24 h,得均匀的导电填料分散液;将此分散液加入到硝化棉溶液中,磁力搅拌5 h,再在30 °C下真空干燥8 h,得碳系导电填料掺入量不同的抗静电硝化棉薄膜样品。

收稿日期: 2013-01-10; 修回日期: 2013-03-23

基金项目: 生物质材料教育部工程研究中心开放基金资助课题(09zxk12)

作者简介: 李怡(1987-),女,硕士研究生,主要从事火炸药抗静电的研究。e-mail: peichonghua@swust.edu.cn

通讯联系人: 裴重华(1986-),男,教授,主要从事纳米复合材料的研究。e-mail: peichonghua@swust.edu.cn

### 3 结果与讨论

#### 3.1 抗静电性能分析

测试 2.2 节所得样品的表面电阻率和体积电阻率, 结果见表 1。由表 1 可知, 当碳系导电填料的掺入量为 0.4% 时, 所得抗静电硝化棉薄膜的表面电阻率和体积电阻率大幅度降低, 表面电阻率降低至  $3.7 \times 10^{10} \Omega$ , 符合“GJB2527-1995 弹药防静电要求”(即: 表面电阻率小于  $1.0 \times 10^{11} \Omega$  或者体积电阻率小于  $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ )。这表明: 仅添加少量的碳系导电填料, 就可以使抗静电硝化棉薄膜达到较好的抗静电效果。当碳系导电填料掺入量达到 1.0% 时, 硝化棉的表面电阻率和体积电阻率分别为  $2.2 \times 10^9 \Omega$  和  $7.5 \times 10^9 \Omega \cdot m$ , 比纯硝化棉分别降低 6 个数量级和 3 个数量级, 达到最小值。继续增大导电填料的掺入量, 样品电阻率反而会逐渐升高。这是因为添加量越大, 碳系导电填料越容易在整个体系中发生团聚现象, 破坏导电网络的形成, 从而影响抗静电硝化棉薄膜的导电性能。

表 1 碳系导电填料掺入量对抗静电硝化棉薄膜电阻率的影响

Table 1 Effect of carbon series conductive filler content on electrical resistivity of antistatic nitrocellulose

conductive filler content /%	surface resistivity / $\Omega$	volume resistivity / $\Omega \cdot m$
0	$2.0 \times 10^{15}$	$1.5 \times 10^{12}$
0.1	$5.7 \times 10^{14}$	$9.0 \times 10^{11}$
0.2	$9.2 \times 10^{13}$	$4.6 \times 10^{11}$
0.3	$7.0 \times 10^{12}$	$9.2 \times 10^{10}$
0.4	$3.7 \times 10^{10}$	$6.2 \times 10^{10}$
0.5	$2.4 \times 10^{10}$	$7.5 \times 10^{10}$
0.6	$5.3 \times 10^9$	$1.2 \times 10^{12}$
0.7	$6.4 \times 10^9$	$8.7 \times 10^{11}$
0.8	$7.7 \times 10^9$	$9.6 \times 10^{10}$
0.9	$3.7 \times 10^9$	$4.3 \times 10^{10}$
1.0	$2.2 \times 10^9$	$7.5 \times 10^9$
1.1	$3.7 \times 10^9$	$8.8 \times 10^9$
1.2	$4.8 \times 10^9$	$9.3 \times 10^9$
1.3	$5.9 \times 10^9$	$9.7 \times 10^9$
1.4	$7.7 \times 10^9$	$8.3 \times 10^9$
1.5	$8.4 \times 10^9$	$9.3 \times 10^9$

为进一步研究所得抗静电硝化棉薄膜的抗静电性能, 采用静电感度测试仪测试了所得样品的静电火花感度, 结果见表 2。由表 2 可知, 碳系导电填料的掺入量从 0.1% 增加到 1.0% 时, 样品的静电火花感度

逐渐增大, 说明抗静电硝化棉薄膜对静电的敏感程度逐渐降低, 表明其抗静电性能有所提高, 在碳系导电填料掺入量为 1.0% 时, 其静电火花感度为 2.31 J, 达到最大值, 较硝化棉原料增大 14%。再逐渐增大碳系导电填料掺入量到 1.5%, 样品的静电火花感度又逐渐降低, 这与表 2 结果相符。

表 2 碳系导电填料掺入量对抗静电硝化棉薄膜静电火花感度的影响

Table 2 Effect of carbon series conductive filler content on electrostatic spark sensitivity of antistatic nitrocellulose membrane

conductive filler content /%	$V_{50}$ /kV	$W_{50}$ /J
0	4.30	2.03
0.1	4.31	2.06
0.2	4.35	2.09
0.3	4.43	2.16
0.4	4.47	2.19
0.5	4.45	2.17
0.6	4.49	2.20
0.7	4.48	2.18
0.8	4.33	2.12
0.9	4.46	2.15
1.0	4.52	2.31
1.1	4.28	2.00
1.2	3.82	1.85
1.3	2.90	1.51
1.4	2.75	1.33
1.5	2.83	1.37

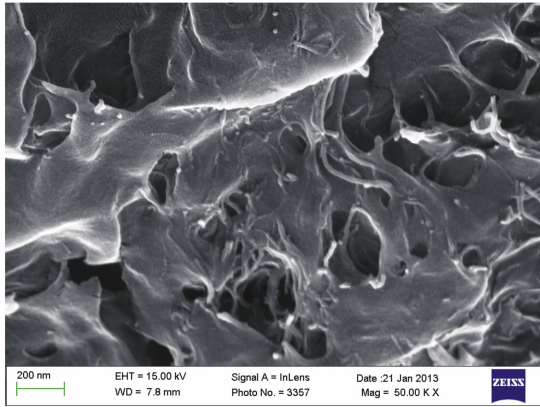
#### 3.2 抗静电硝化棉薄膜的截面微观形貌

为了解碳系导电填料在硝化棉基体中的分散情况, 采用扫描电子显微镜观察了碳系导电填料掺入量分别为 0.4%、1.0% 和 1.5% 时的样品, 结果如图 1 所示。从图 1 可见, 碳系导电填料在片层状的硝化棉基体中形成了一定的纤维状导电网络, 碳系导电填料为 1.0% 时(图 1b)形成的穿叉碳系导电网络较碳系导电填料为 0.4% (图 1a) 和 1.5% (图 1c) 时更为完整均匀。这进一步验证了表 1 的实验结果。

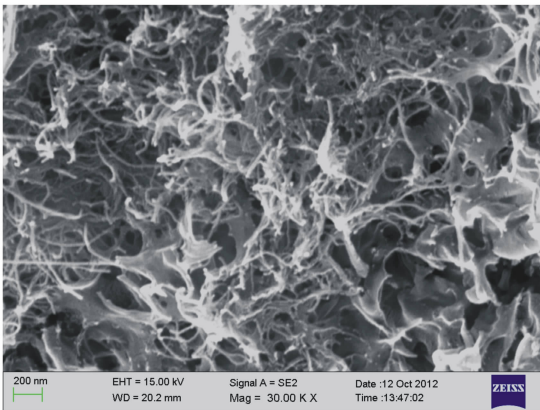
#### 3.3 抗静电硝化棉薄膜的力学性能分析

所得抗静电硝化棉薄膜的力学性能测试结果见表 3。由表 3 可知, 在开始添加碳纳米管时, 抗静电硝化棉薄膜的各项力学性能参数都呈现增大趋势, 当碳系导电填料的掺入量达到 1.0% 时, 抗静电硝化棉薄膜的各项力学性能最佳, 继续增加碳系导电填料掺入

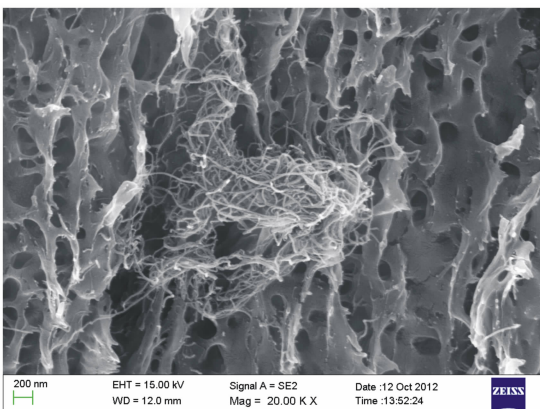
量到 1.5% 时, 所得硝化棉复合材料的各项力学性能参数则逐渐下降, 这与碳系导电填料在硝化棉基体中的分散情况有关, 随着碳系导电填料不断增多, 其相互纠缠团聚, 反而削弱了抗静电硝化棉薄膜的力学性能。这可从图 1b 和图 1c 中清晰观察到。



a. 0.4% conductive filler



b. 1.0% conductive filler



c. 1.5% conductive filler

图 1 抗静电硝化棉薄膜的截面扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of section of antistatic nitrocellulose membrane with different contents of conductive filler

表 3 碳系导电填料掺入量对抗静电硝化棉薄膜力学性能的影响

Table 3 Effect of carbon series conductive filler contents on mechanical properties of antistatic nitrocellulose membrane

conductive filler content / %	yield strength / MPa	tensile strength / MPa	modulus / MPa	breaking elongation / %
0	6.21	15.24	130.68	450.77
0.1	6.33	15.29	130.80	451.01
0.2	6.27	15.20	130.03	450.86
0.3	6.25	15.31	130.79	449.99
0.4	6.34	15.25	130.66	450.88
0.5	6.25	15.28	130.71	449.75
0.6	6.28	15.35	130.74	451.06
0.7	6.23	15.25	130.45	450.62
0.8	6.21	15.22	129.98	449.99
0.9	6.43	15.40	130.79	449.96
1.0	6.51	15.37	131.05	450.75
1.1	6.16	15.27	131.00	450.32
1.2	6.13	15.24	130.55	450.41
1.3	6.09	15.20	130.51	449.97
1.4	6.06	15.17	129.98	449.80
1.5	6.04	15.02	129.96	449.85

## 4 结 论

碳系导电填料掺入量为 1.0% 时, 所得抗静电硝化棉薄膜的表面电阻率和体积电阻率分别为  $2.2 \times 10^9 \Omega$  和  $7.5 \times 10^9 \Omega \cdot m$ , 比纯硝化棉分别降低 6 个数量级和 3 个数量级。其静电火花感度为 2.31 J, 相比于硝化棉原料, 增大了 14%。且抗静电硝化棉薄膜的力学性能有所增强, 表明添加碳系导电填料不会削弱硝化棉原材料的力学性能。说明该方法能够有效解决硝化棉的静电积累问题, 有望大大改善火药因静电而引起的安全性问题。

## 参考文献:

- [1] Knauer J A. Technical investigation of 11 January 1985 Pershing II motor fire[R]. Army Missile Command Redstone Arsenal Alabama, 1986.
- [2] WU Yu-jin, YE Yan-mian. Safety problem sinsolin dpropellant mixing[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1998, 21(4): 51-53.
- [3] Kalaitzidou K, Fukushima H, Lawrence T. A route for polymer nanocomposites with engineered electrical conductive and percolation threshold [J]. *Materials*, 2010, 3: 1089-1091.
- [4] WU Meng, JIN Chuan-gui, DUAN Hao-wei, et al. Electromagnetic shielding effectiveness of conductive composite filler composed of metal nickel powders and conductive polyaniline [J]. *Journal of Anhui University of Technology*, 2010, 27(3): 257-261.
- [5] L L Wang, BENG Kang Tay, Kye Yak See, et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon based materials prepared by screen printing [J]. *Carbon*, 2009, 47(8): 1905-1910.

## Improvement of Antistatic Ability of Nitrocellulose

LI Yi<sup>1</sup>, LI Zhao-qian<sup>1</sup>, HUANG Hong-chi<sup>2</sup>, PEI Chong-hua<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China ; 2. Sichuan Em Technology Co.,Ltd, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** A kind of antistatic nitrocellulose (NC) membrane was successfully prepared via the liquid phase mixing complex method using NC as raw materials and selecting carbon series conductive filler to NC. The antistatic performance, mechanical property and microstructure of antistatic NC membrane were characterized by high resistance meter, static sensitivity tester, electronic universal testing machine and field emission scanning electron microscope, respectively. The results show that when 1.0% conductive filler is added, the surface resistivity and volume resistivity of the antistatic NC membrane are  $2.2 \times 10^9 \Omega$  and  $7.5 \times 10^9 \Omega \cdot m$ , respectively. Compared with unmodified NC, the surface resistivity and volume resistivity of the antistatic NC membrane are reduced by 6 orders of magnitude and 3 orders of magnitude, respectively. The electrostatic spark sensitivity of the antistatic NC membrane is 2.31 J. Compared with unmodified NC the electrostatic spark sensitivity of the antistatic NC membrane is increased by 14%, revealing that the antistatic NC membrane has better antistatic performance. The mechanical property parameters of the antistatic NC membrane are improved, showing that the addition of conductive filler does not degrade the mechanical property of NC. The formation of interlaced conductive networks in the products is conducive to the electrostatic charge dissipate.

**Key words:** materials science; nitrocellulose; antistatic performance; conductive filler; membrane; composite materials

**CLC number:** TJ55; TB34

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.025