

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.11.003

耐高温抗静电 PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的制备与性能

张伟,胡祖明,于俊荣,王彦,诸静

(东华大学材料科学与工程学院,纤维材料改性国家重点实验室,上海 201620)

摘要:采用改进 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO)并通过水合肼还原制备还原氧化石墨烯(RGO),利用 RGO 对聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)/聚苯砒对苯二甲酰胺(PSA)复合薄膜进行抗静电性能改性;通过扫描电子显微镜(SEM)、表面电阻率和体积电阻率、热失重(TG)、介电常数和介电损耗、力学性能对复合薄膜进行了分析测试。结果表明,通过 SEM 发现, RGO 与 PMIA 和 PSA 的相容性良好, RGO 被包埋在高分子基体中形成海参状结构;当 RGO 质量分数为 2% 时, PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的体积电阻率为 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, 相比 PMIA/PSA 复合薄膜下降了 10 个数量级, 表面电阻率为 $10^9 \Omega$, 下降了 8 个数量级, 达到了抗静电薄膜的要求;通过 TG 测试表明, RGO 有利于提高复合薄膜的热分解温度和热稳定性;当 RGO 质量分数为 0.5% 时, PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的拉伸强度达到 116.34 MPa, 比 PMIA/PSA 薄膜提高了 33.72%, 断裂伸长率达到 137%, 比改性前提高了 70%;随着 RGO 含量的增加, 介电常数增大, 介电损耗较小, 薄膜绝缘性能降低。

关键词:聚间苯二甲酰间苯二胺;聚苯砒对苯二甲酰胺;石墨烯;抗静电性;热稳定性

中图分类号: TQ432.19 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)11-0013-06

Preparation and Properties of PMIA/PSA/RGO Composite Membranes with High Temperature Resistant and Antistatic

Zhang Wei, Hu Zuming, Yu Junrong, Wang Yan, Zhu Jing

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Material Science and Engineering,

Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract : Graphene oxide (GO) was prepared by modified Hummers method and reduced graphene oxide (RGO) was prepared by hydrazine hydrate reduction method. The antistatic properties of poly(m-phenylene isophthalamide (PMIA) / polyphenylsulfone terephthalamide (PSA) composite membranes were modified by RGO. The composite membranes were characterized by SEM, surface and volume resistivity, TG, dielectric constant, dielectric loss and mechanical properties. The results show that RGO has good compatibility with PMIA and PSA by SEM, and RGO was embedded in the polymer body to form sea cucumber-like structure. When the RGO mass fraction is 2%, the volume resistivity is $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, which is reduced by 10 orders of magnitude, and the surface resistivity is $10^9 \Omega$, which is reduced by 8 orders of magnitude, compared with pure PMIA/PSA composite membrane, meeting the requirements of antistatic membranes. TG test show that RGO is beneficial to improve the thermal decomposition temperature and thermal stability of the composite membranes. When the mass fraction of RGO is 0.5%, the tensile strength reaches 116.34 MPa, which is 33.72% higher than the unmodified one, and the elongation at break reaches 137%, which is 70% higher than the pure PMIA/PSA membrane. With the increase of RGO content, the dielectric constant of the membrane increases, the dielectric loss is small, and the insulating properties of the membranes are lowered.

Keywords : poly(m-phenylene isophthalamide) ; polyphenylsulfone terephthalamide ; thermal stability ; antistatic ; graphene

基金项目:上海市国际交流合作项目 (16160731302)

通讯作者:胡祖明,教授,博士生导师,主要从事高分子材料成形工艺、理论及复合材料研究 E-mail : hzm@dhu.edu.cn

收稿日期: 2019-09-12

引用格式:张伟,胡祖明,于俊荣,等. 耐高温抗静电 PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(11) : 13-18, 24.

Zhang Wei, Hu Zuming, Yu Junrong, et al. Preparation and properties of PMIA/PSA/RGO composite membranes with high temperature resistant and antistatic[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11) : 13-18, 24.

聚间苯二甲酰间苯二胺 (PMIA) 具有优良的热力学性能、绝缘性能、耐溶剂性能,被广泛应用于航空航天、军工、电子通讯等领域;聚苯砒对苯二甲酰胺 (PSA) 是我国具有自主知识产权并已实现产业化生产的耐高温纤维,与 PMIA 有着许多相似之处;但目前对 PMIA 和 PSA 的研究都仅仅局限在传统的纤维领域或分离膜上,对两种聚合物干法膜的制备与研究少之又少^[1-2];笔者研究发现,PMIA 和 PSA 这两种聚合物能够很好地进行互补,因此研究开发性能优异的 PMIA/PSA 复合薄膜具有重要的市场应用价值。

如今已进入高速发展的信息化时代,微电子行业迅猛发展,电子电路板日益集成化,主机板上高密度的电子元器件、紧凑的布线、甚至广泛使用的表面贴装式元件,都易导致电路板被静电损坏^[3];与此同时,整个地球充斥着各种频率、波长的电磁波,不仅这些电磁波会对未经屏蔽的敏感性电子元件、电路板、通讯设备等产生不同程度的干扰,造成数据失真、通信紊乱,并且电磁感应和摩擦产生的静电也会对各种敏感电子元件、精密仪器仪表、大型化工产品设备等造成毁灭性的破坏,经济损失将难以预估。

而 PMIA 和 PSA 因其良好的绝缘性能易导致材料表面积累电荷,静电的积累易导致燃烧、爆炸和电路、仪器损伤等后果,所以如何消除 PMIA/PSA 复合薄膜表面积累的静电电荷成为研究人员亟需解决的问题^[4-6]。因此对 PMIA/PSA 复合薄膜进行抗静电性能改性,解决 PMIA/PSA 复合薄膜的安全隐患,才能营造更安全、高效的生产生活环境。

常用的方法是添加导电填料,但是一般的导电填料存在诸多问题:铁、铜、铝等易被氧化;而导电性更好的银、金价格十分昂贵,生产成本将大大提高,难以实现工业化生产。而被认为是未来革命性材料的石墨烯具有优异的电学、力学特性,在电极材料、能源环境、生物医药临床检测和药物传递等方面具有重要的应用前景,被广泛应用到多种材料的抗静电性能的改性中。

针对以上情况,笔者利用还原氧化石墨烯 (RGO) 对 PMIA/PSA 复合薄膜进行抗静电性能改性,通过场发射透射电镜 (TEM) 测试、场发射扫描电子显微镜 (SEM) 测试、热失重 (TG) 及表面电阻率和体积电阻率、介电常数、力学性能等对 PMIA/PSA/RGO 复合薄膜进行分析。最后发现 RGO 对 PMIA/PSA 复合薄膜的抗静电改性效果良好,制备

出的耐高温抗静电薄膜有望用于电子封装领域中。

1 实验部分

1.1 主要原料

PMIA 浆液: PMIA 质量分数为 15.6%, 相对分子质量为 1.4×10^5 , 圣欧芳纶 (江苏) 股份有限公司;

PSA 浆液: PSA 质量分数为 15.5%, 相对分子质量为 1.2×10^5 , 上海特安纶纤维有限公司;

N, N-二甲基乙酰胺 (DMAC): 分析纯, 使用前用 4A 分子筛除水, 上海凌峰化学试剂有限公司;

石墨粉: 41.6 μm (325 目), 纯度为 99.95%, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司;

浓硫酸: 分析纯, 质量分数为 95.0%~98.0%, 国药集团化学试剂有限公司;

浓硝酸: 分析纯, 质量分数 $\geq 85.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司;

高锰酸钾: 分析纯, 质量分数 $\geq 99.5\%$, 上海凌峰化学试剂有限公司;

过氧化氢: 分析纯, 质量分数 $\geq 30.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司;

盐酸: 分析纯, 质量分数 36.0%~38.0%, 国药集团化学试剂有限公司;

氨水: 分析纯, 质量分数 25%~28%, 上海凌峰化学试剂有限公司;

水合肼: 分析纯, 质量分数 $\geq 85.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

超声波清洗器: SK3310HP 型, 上海科导超声仪器有限公司;

台式高速离心机: TG16-WS 型, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;

冷冻干燥机: FD-1A-50 型, 北京博医康实验仪器有限公司;

可调节式涂膜器: KJ-KTTM 型, 东莞科健检测仪器有限公司;

测厚仪: CH-1-S 型, 上海六菱仪器厂;

TEM: JEM-2100F 型, 日本日立公司;

SEM: SU8010 型, 日本日立公司;

TG 分析仪: TG209 F1 Iris 型, 德国 Netzsch 公司;

激光拉曼 (Raman) 光谱仪: InVia Reflex 型, 英国雷尼绍公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D/max-2550 VB+ / PC 型, 日本理学公司;

宽频介电阻抗谱仪: Concept 40 型, 德国 Novocontrol 公司;

高绝缘电阻测试仪: ZC90G 型, 上海迪一仪表有限公司;

微机控制电子万能试验机: C44.104 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.3 样品制备

(1) 氧化石墨烯(GO)的制备。

GO 通过改进 Hummers 法制备^[7], 具体制备过程如下: 将装有 3 g 石墨粉的 1000 mL 三口烧瓶放入 5℃ 的水浴装置中, 缓慢加入 40 mL 浓硝酸和 360 mL 浓硫酸对石墨粉进行酸化, 酸化时间为 30 min; 接着向反应体系中缓慢加入 18 g 高锰酸钾, 同时将反应体系的温度变化控制在 5℃ 以内; 再将装置温度升至 50℃ 并反应 12 h; 反应结束后, 将混合物缓慢倒入 400 mL 的去离子水中, 控制温度的在 95~100℃; 逐滴滴加过氧化氢直至反应体系变为金黄色后离心出黄色固体; 分别用 10% 稀盐酸和去离子水进行反复洗涤, 直至黄色固体物变成红棕色黏稠状、上清液变成中性为止。最后将红棕色黏稠状物体冷冻干燥 24 h 后备用。

(2) RGO 的制备。

将 200 mg GO 溶解于 100 mL 的去离子水中并超声 30 min 后得到稳定的深红褐色 GO 水溶液, 逐滴滴加氨水至溶液 pH 值变为 7~8; 随后向碱性溶液中加入 0.32 mL 水合肼^[8], 将反应体系升温至 95℃ 反应 6 h; 最后用无水乙醇和去离子水反复多次洗涤, 再冷冻干燥 24 h 后得到产物。

(3) PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的制备^[9]。

将一定量 RGO 溶解于 DMAC 中并超声一定时间, 得到稳定的黑色溶液; 向三口烧瓶中加入一定量 PMIA/PSA (质量比 8/2) 浆液, 在 50℃ 下机械搅拌一段时间后加入 RGO 溶液, 继续搅拌 24 h 后真空脱泡待用; 取适量浆液倒在玻璃板上, 用刮膜器刮出 400 μm 的膜层后, 将玻璃板放入 100℃ 鼓风干燥箱中 48 h, 取出自然冷却到室温, 最后放入 60℃ 的水浴恒温振荡器中水洗 12 h, 取出烘干; 制备 RGO 质量分数分别为 0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 3%, 4% 的 PMIA/PSA/RGO 复合薄膜。

1.4 性能测试与表征

TEM 测试: 将样品的水溶液滴于铜网上后烘干, 观察样品的形貌并拍照。

Raman 测试: 将样品分散到乙醇中滴于载玻

片上后烘干, 激光器波长选择 532 nm, 功率选择 10%, 扫描范围为 500~2000 nm。

XRD 测试: 扫描范围为 5°~60°, 扫描速度为 0.02°/s, 采用铜 K_α 射线光源。

SEM 测试: 将薄膜裁剪成一定大小后用环氧树脂包埋, 固化后再用液氮脆断, 观察薄膜的断面形貌。

表面电阻率和体积电阻率测试: 按照 GB/T 1410-2006 测试, 试验直流电压为 100 V, 施加电压持续时间 1 min。

力学性能测试: 按照 GB/T 1040.1-2006 测试, 将薄膜裁剪成 10 mm 宽的测试样条, 拉伸速率为 5 mm/min。

TG 测试: 保护气和吹扫气为氮气, 流量为 10 mL/min, 升温速率为 10℃/min, 温度为 150~800℃。

介电常数和介电损耗测试: 采用宽频介电阻抗谱仪测试, 频率范围为 10²~10⁶ Hz, 常温测试。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

GO 和 RGO 的 TEM 照片如图 1 所示。

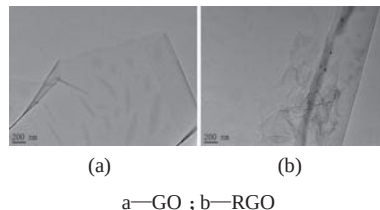


图 1 GO 和 RGO 的 TEM 照片

由图 1 可以看出, GO 在视野中近乎透明, 表明 GO 的厚度非常薄, GO 的片层大小均在几百纳米~1 μm 之间, 并且由于单层 GO 的内在热应力以及结构上的缺陷导致 GO 表面存在些许褶皱。而 RGO 中由于含氧官能团大大减少, 层与层之间由于范德华力作用极容易发生团聚, 所以 RGO 存在大量褶皱, 呈轻纱状半透明片状结构, 片层明显重叠。

2.2 Raman 分析

GO 和 RGO 的 Raman 光谱图如图 2 所示。

由图 2 可以看出, GO 在 1346 cm⁻¹ (D 峰) 处和 1587 cm⁻¹ (G 峰) 处表现出两个强度高并且非常明显的特征峰, 其分别对应于 sp³ 杂化碳原子或者是缺陷密度和 sp² 杂化碳原子^[11]。与 GO 相比, RGO 的 D 峰比 G 峰略强, 且 D 峰与 G 峰的峰强度比值即 I_D/I_G 从 0.918 增加到 1.06, 表明 RGO 在还原之后同时也引入了更多的缺陷和残余基团。

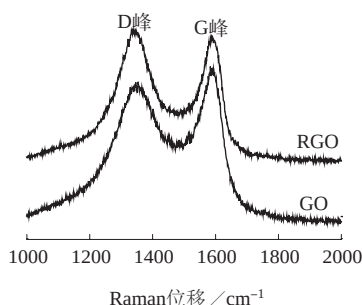


图2 GO和RGO的Raman光谱图

2.3 XRD 分析

XRD 可以反映出 GO 的合成、还原过程中晶体结构变化情况,GO 和 RGO 的 XRD 谱图如图 3 所示。

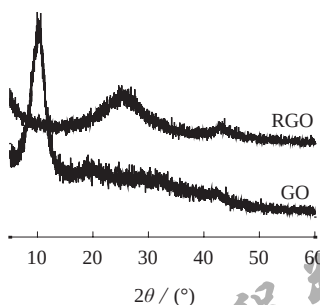


图3 GO和RGO的XRD谱图

从图3可知,GO的衍射峰出现在 $2\theta=10.77^\circ$ 处,对应于GO的(001)晶面,由布拉格方程可知,GO的层间距为0.812 nm,片层间距增大,这是由于经 KMnO_4 强氧化后引入大量含氧官能团造成的^[12];经水合肼还原后,RGO在 $2\theta=25.62^\circ$ 和 43.88° 出现两个衍射峰,其中 43.88° 处的峰强度更小,这两个峰分别代表RGO的(002)晶面和(100)晶面,而(001)晶面的峰完全消失,由此可以说明GO被有效还原^[13],并且还原之后得到的RGO晶体结构更差。

2.4 TG 分析

GO和RGO的TG曲线如图4所示。由图4可知,GO的最大分解温度在 190°C 左右, 900°C 时GO的质量保持率为24.9%^[14];而 900°C 时RGO的质量保持率为57.2%,说明通过水合肼还原后,GO中大量的易分解含氧官能团被除去,RGO的热稳定性相对于GO有明显的提高。

2.5 SEM 分析

PMIA/PSA/RGO复合薄膜的断面SEM照片如图5所示。

由图5可以看出,RGO质量分数分别为0.5%,1%时,其断面形貌比较接近。实验发现,当RGO质量分数超过2%后RGO发生团聚,形貌也较为类

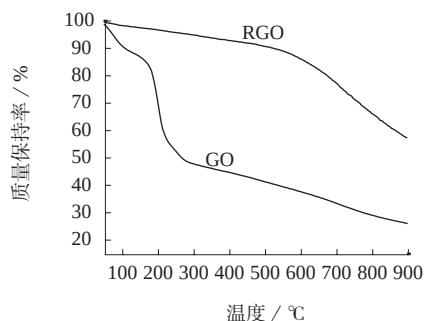
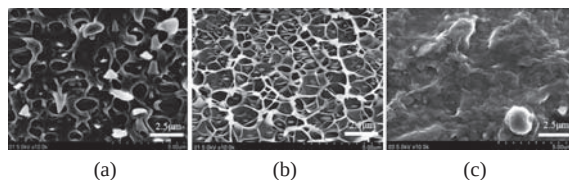


图4 GO和RGO的TG曲线



RGO质量分数:a—0%;b—0.5%;c—2%

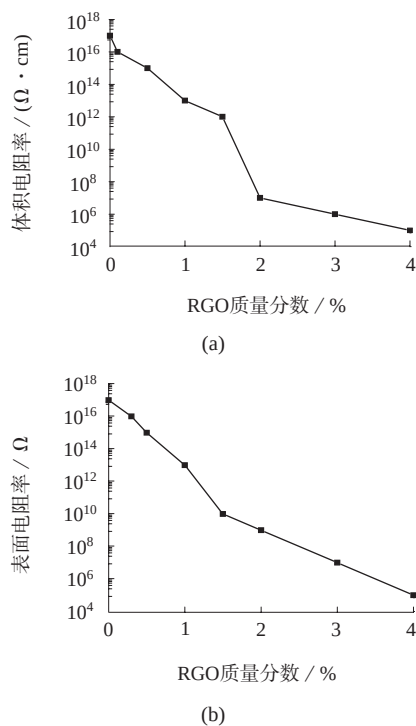
图5 PMIA/PSA/RGO复合薄膜的断面SEM照片

似。因此通过RGO质量分数分别为0%,0.5%,2%时PMIA/PSA/RGO复合薄膜的SEM照片说明薄膜的形貌结构。PMIA/PSA复合薄膜的断面形貌结构为微米级的小孔并且空洞结构较为均匀,这可能是由于PMIA和PSA主体在溶剂挥发过程中,两种高分子脱除溶剂的作用力不同导致出现了大小均匀的空洞结构。当RGO质量分数为0.5%时,PMIA/PSA/RGO薄膜结构中出现了许多纳米级的白点并且均匀地分布在孔洞结构中,将其放大后发现,这种纳米级的小孔成海参状,边缘为针刺状,应该是RGO被包埋在高分子主体中,在溶剂挥发过程中形成的海参状结构;而当RGO质量分数为2%时,已无PMIA/PSA薄膜中的空洞结构,可能是由于RGO发生团聚,多层堆叠在一起造成的。

2.6 体积电阻率和表面电阻率分析

PMIA/PSA/RGO复合薄膜的体积电阻率和表面电阻率曲线如图6所示。

由图6a可知,随着RGO含量的增加,PMIA/PSA/RGO复合薄膜的体积电阻率随之下降^[15-16]。当RGO含量较少时,薄膜的体积电阻率变化并不明显;当RGO含量继续增大时,导电通路逐渐形成,体积电阻率迅速下降,当RGO质量分数达到2%时,薄膜的体积电阻率为 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$,达到复合薄膜抗静电等级的要求,相对于未加RGO时的 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 下降了10个数量级;但当RGO含量继续增大时,复合薄膜的体积电阻率下降速度减缓,RGO质量分数达到4%时,体积电阻率降至 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$,相



a—体积电阻率; b—表面电阻率

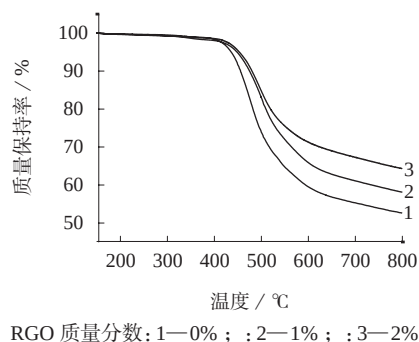
图6 PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的体积电阻率和表面电阻率曲线对于 RGO 质量分数为 2% 时,导电性能提高并不明显,说明 RGO 含量达到一定程度时发生了团聚,多层 RGO 堆叠在一起,导电性能下降,因此继续增大 RGO 含量对改善复合薄膜的抗静电性能意义并不显著。

由图 6b 可知,随着 RGO 含量的增加,PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的表面电阻率随之下降^[17-19],并基本呈现出一个线性结果。当 RGO 质量分数为 2% 时,复合薄膜的表面电阻率为 $10^9 \Omega$,相对于未加 RGO 时下降了 8 个数量级,满足抗静电性能的要求,因此 RGO 对改善 PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的抗静电性能有良好的效果。

2.7 热性能分析

由于 RGO 含量与 PMIA/PSA/RGO 复合薄膜性能之间存在明显的梯度规律,故 PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的 TG 曲线、应力-应变曲线、介电常数和介电损耗曲线只给出 RGO 质量分数为 0%~2% 时的曲线。加入 RGO 有利于提高 PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的热分解温度^[20]。PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的 TG 曲线如图 7 所示。

由图 7 可知,PMIA/PSA 薄膜的热分解温度为 475.4℃,当 RGO 质量分数为 1% 时,热分解温度为 494.4℃,RGO 质量分数为 2% 时的热分解温度



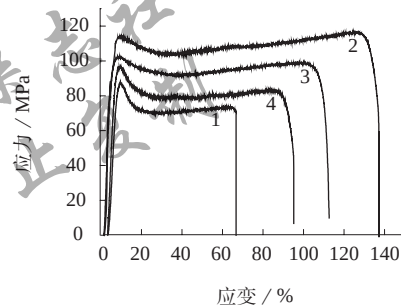
RGO 质量分数: 1—0%; 2—1%; 3—2%

图7 PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的 TG 曲线

达到 499.7℃,随着 RGO 含量的增加,热分解温度也随之提高,残余质量增加,热稳定性提高。

2.8 力学性能分析

PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的应力-应变曲线如图 8 所示。



RGO 质量分数: 1—0%; 2—0.5%; 3—1%; 4—2%

图8 PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的应力-应变曲线

由图 8 可以看出,PMIA/PSA 复合薄膜和 PMIA/PSA/RGO 复合薄膜在拉伸过程中都发生了屈服。PMIA/PSA 复合薄膜的拉伸强度为 87.00 MPa,断裂伸长率为 67%,断裂功最小;随着 RGO 含量的增加,复合薄膜的拉伸强度先增大后减小,但 RGO/PMIA/PSA 复合薄膜的强度都高于 PMIA/PSA 复合薄膜的强度;当 RGO 质量分数为 0.5% 时,拉伸强度最高,达到 116.34 MPa,比 PMIA/PSA 复合薄膜提高了 33.72%,断裂伸长率最大为 137%,比改性前提高了 70%,表明 RGO 在基体中分散性良好,RGO 和 PMIA,PSA 之间的界面相互作用良好;随着 RGO 含量继续增加,拉伸强度降低,断裂伸长率降低,当 RGO 质量分数为 1% 时,RGO/PMIA/PSA 复合薄膜的拉伸强度达到 102.41 MPa,RGO 质量分数为 2% 时,拉伸强度相对 RGO 质量分数 1% 时有所下降,可能是由于 RGO 含量过高发生了团聚,多层 RGO 堆叠在一起形成应力集中缺陷,导致拉伸过程中微裂纹扩展造成薄膜力学性能下降。

2.9 介电性能分析

PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的介电常数和介电损耗曲线如图9所示。

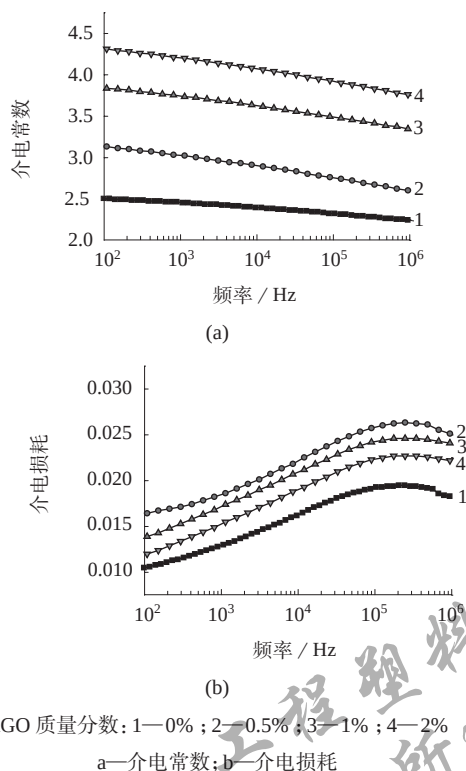


图9 PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的介电常数和介电损耗曲线

由图9可知, RGO 的加入有利于提高 PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的介电性能。随着 RGO 含量的增加, PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的介电常数增大, 而介电损耗也保持在比较小的范围内, 基本介于 0.1~0.25 之间, 这表明 RGO 降低了 PMIA/PSA 复合薄膜的绝缘性能, 因此, PMIA/PSA/RGO 复合薄膜有望应用到工程领域中。

3 结论

利用 RGO 对 PMIA, PSA 浆液进行抗静电性能改性, 采用刮涂法制备出 PMIA/PSA/RGO 复合薄膜。结果表明, 通过 TEM 发现, 改进 Hummers 法可以制备出单层 GO, 通过 Raman, XRD, TG 测试证明, 水合肼能有效还原 GO; 通过 SEM 发现, PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的形貌结构与 PMIA/PSA 薄膜的形貌结构有所不同, RGO 被包埋在高分子基体中, 在溶剂挥发过程中形成了海参状结构; TG 测试表明, 随着 RGO 含量的增加, 热分解温度增大, 热稳定性提高; 介电常数测试表明, RGO 能提高薄膜的介电常数, 介电损耗较小, 绝缘性下降; RGO 对 PMIA/PSA 复合薄膜的抗静电性有着明显的改

善, 当 RGO 质量分数为 2% 时, PMIA/PSA/RGO 复合薄膜的体积电阻率由 PMIA/PSA 复合薄膜的 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 降至 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, 下降了 10 个数量级, 表面电阻率为 $10^9 \Omega$, 下降了 8 个数量级, 满足抗静电薄膜的要求并有望应用于电子封装领域中。

参考文献

- [1] 董锋, 王航, 滕士英, 等. 芳纶纳米纤维膜的宏量制备及其高温过滤性能 [J]. 上海纺织科技, 2018, 46(1):10-14, 31.
Dong Feng, Wang Hang, Teng Shiyong, et al. Scale-up preparation of Kevlar nanofiber membrane and its high temperature filtration performance [J]. Shanghai Textile Science and Technology, 2018, 46(1):10-14, 31.
- [2] 张凯. 聚间苯二甲酰间苯二胺中空纤维膜及复合膜的制备和应用 [D]. 天津: 天津工业大学, 2019.
Zhang Kai. Preparation and application of poly(m-phenylene isophthalamide) hollow fiber membrane and composite membrane [D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2019.
- [3] 王刚, 张伟峰, 李卫国. 浅谈静电放电对微机继电保护装置的影响及解决方法 [J]. 电工技术, 2019(14):34-35.
Wang Gang, Zhang Weifeng, Li Weiguo. A brief talk on effect of electrostatic discharge on microcomputer-based relay protection device and its solution [J]. Electrical Engineering, 2019(14):34-35.
- [4] 杨海杰, 耿宏章, 李春刚, 等. 碳纳米管抗静电薄膜的制备及性能测试研究 [J]. 材料保护, 2016, 49(S1):90-92.
Yang Haijie, Geng Hongzhang, Li Chungang, et al. The preparation and study of antistatic properties of carbon nanotube films [J]. Materials Protection, 2016, 49(S1):90-92.
- [5] 苏义军, 郑玉婴. 聚氨酯/还原氧化石墨烯-聚对苯二胺薄膜的制备与性能 [J]. 中国塑料, 2018, 32(9):57-63.
Su Yijun, Zheng Yuying. Preparation and properties of polyurethane/reduced graphene oxide-poly(p-phenylene diamine) film [J]. China Plastics, 2018, 32(9):57-63.
- [6] 肖东升, 郑玉婴, 欧忠星. 功能化石墨烯/聚乙烯复合材料薄膜的制备及表征 [J]. 功能材料信息, 2017, 14(2):44-49.
Xiao Dongsheng, Zheng Yuying, Ou Zhongxing. Preparation and characterization of modified graphene/polyethylene composite films [J]. Journal of Functional Materials, 2017, 14(2):44-49.
- [7] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide [J]. ACS Nano, 2010, 4 (8):4806-4814.
- [8] 任小孟, 王源升, 何特. Hummers 法合成石墨烯的关键工艺及反应机理 [J]. 材料工程, 2013(1):1-5, 44.
Ren Xiaomeng, Wang Yuansheng, He Te. Key processes and mechanism for preparing graphene by Hummers method [J]. Journal of Materials Engineering, 2013(1):1-5, 44.
- [9] 高元元, 李静, 胡祖明, 等. PMIA/蒙脱土纳米复合薄膜的制备与性能研究 [J]. 合成纤维工业, 2018, 41(2):16-21.

(下转第 24 页)

- [9] 刘成林,周传健,赵新新,等.有机硅改性酚醛树脂的研究进展[J]. 有机硅材料,2014,28(5):395-402.
Liu Chenglin, Zhou Chuanjian, Zhao Xinxin, et al. Research progress on silicone-modified phenolic resin[J]. Silicone Material, 2014, 28(5):395-402.
- [10] 郭亚军,胡立红,周永红.有机硅改性酚醛树脂的研究进展[J]. 化工新型材料,2018,46(10):5-9.
Guo Yajun, Hu Lihong, Zhou Yonghong. Research progress on phenolic resin modified with silicon[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(10):5-9.
- [11] 张文涛,李昊,罗振华,等.硅氧烷改性线性酚醛的合成与性能研究[J]. 高分子通报,2014(10):77-85.
Zhang Wentao, Li Hao, Luo Zhenhua, et al. Preparation and properties of novolac resin modified by siloxane[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2014(10):77-85.
- [12] 郭安儒,李杰,刘畅,等.有机硅改性硼酚醛树脂的研制[J]. 高等学校化学学报,2016,37(12):2 284-2 290.
Guo Anru, Li Jie, Liu Chang, et al. Research on silicone-modified boric phenolic resin[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2016, 37(12):2 284-2 290.
- [13] 易德莲,欧阳兆辉,伍林,等.硼硅双改性酚醛树脂的合成与性能[J]. 中国胶粘剂,2008,17(1):12-15.
Yi Delian, Ouyang Zhaohui, Wu Lin, et al. Synthesis and properties of boron-and-silicon-containing phenolic resin[J]. China Adhesives, 2008, 17(1):12-15.
- [14] 姚海松,刘伟区,侯孟华,等.改性有机硅/邻甲酚醛环氧树脂复合体系研究[J]. 材料工程,2005(12):8-12,16
Yao Haisong, Liu Wei-qu, Hou Menghua, et al. Properties of modified polysiloxane / O-cresol formaldehyde epoxy resin composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2005(12):8-12, 16.
- [15] 王作堯,彭进,张琳琪,等.聚酰胺改性硼酚醛树脂的制备与性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(9):24-28.
Wang Zuoyao, Peng Jin, Zhang Linqi, et al. Preparation and properties of BPF modified by PA[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):24-28.
- [16] 师建军,孔磊,左小彪,等.酚醛/SiO₂双体系凝胶网络结构杂化气凝胶的制备与性能[J]. 高分子学报,2018(10):1 307-1 314.
Shi Jianjun, Kong Lei, Zuo Xiaobiao, et al. Preparation of PR / SiO₂ hybrid phenolic aerogel with bi-component gel networks[J]. Acta Polymerica Sinica, 2018(10):1 307-1 314.
-
- (上接第18页)
- Guo Yuanyuan, Li Jing, Hu Zuming, et al. Preparation and properties of PMIA / montmorillonite nanocomposite films[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2018, 41(2):16-21.
- [10] 王彦. 石墨烯的制备及其在聚合物复合材料中的应用[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
Wang Yan. Synthesis of graphene and its application in polymer composites[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2012.
- [11] Huang Xiaolu, Hu Nantao, Gao Rungang, et al. Reduced graphene oxide-polyaniline hybrid: Preparation, characterization and its applications for ammonia gas sensing[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(42):22 488-22 495.
- [12] Kang Shuai, Qiao Shiya, Hu Zuming, et al. Interfacial polymerized reduced graphene oxide covalently grafted polyaniline nanocomposites for high-performance electromagnetic wave absorber[J]. Journal of materials science, 2019, 54(8):6 410-6 424.
- [13] Zhang Jiali, Gao Jian, Song Qi, et al. N-substituted carboxyl polyaniline covalent grafting reduced graphene oxide nanocomposites and its application in supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2016, 199:70-79.
- [14] Kumar N A, Choi H J, Shin Y R, et al. Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors[J]. ACS Nano, 2012, 6(2):1 715-1 723.
- [15] 欧忠星,郑玉婴,肖东升,等.功能化改性还原氧化石墨烯-碳纳米管/热塑性聚氨酯复合材料膜的制备及性能[J]. 复合材料学报,2016,33(3):486-494.
Ou Zhongxing, Zheng Yuying, Xiao Dongsheng, et al. Preparation and properties of functional modification reduced graphene oxide-carbon nanotubes/thermoplastic polyurethane composite films[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2016, 33(3):486-494.
- [16] 胡楠,赵丽娟,范靖,等.水性丙烯酸树脂/氧化石墨烯抗静电涂层的制备及性能研究[J]. 塑料工业,2015,43(8):91-94.
Hu Nan, Zhao Lijuan, Fan Jing, et al. Preparation and properties characterization of waterborne acrylic resin/graphene oxide antistatic coating[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(8):91-94.
- [17] 张学锋,高斌,任业伟,等.石墨烯改性抗静电塑料的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(4):37-42.
Zhang Xuefeng, Gao Bin, Ren Yewei, et al. Preparation and properties of graphene modified antistatic plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4):37-42.
- [18] 李娜,薛培华,栾晓波,等.石墨烯/PVC抗静电复合材料性能的研究[J]. 聚氯乙烯,2017,45(5):30-32.
Li Na, Xue Peihua, Luan Xiaobo, et al. Study on properties of graphene/PVC antistatic composites[J]. Polyvinyl Chloride, 2017, 45(5):30-32.
- [19] 夏雪梅,龚维,何颖,等.聚烯烃抗静电/导电复合材料的研究进展[J]. 工程塑料应用,2015,43(7):127-131.
Xia Xuemei, Gong Wei, He Ying, et al. Research progress of antistatic/conductive polyolefine composite[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(7):127-131.
- [20] 高微,尹吉勇,赵志凤,等. PET/石墨烯复合材料的制备及热稳定性与抗静电性能[J]. 黑龙江科技大学学报,2019,29(3):365-369.
Gao Wei, Yin Jiyong, Zhao Zhifeng, et al. Preparation of PET / graphene composites and thermal stability, antistatic properties[J]. Journal of Heilongjiang University of Science and Technology, 2019, 29(3):365-369.