

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.07.006

聚丙烯材料抗静电性能研究

李晟,雷亮,李振华,谢正瑞,杨波,罗忠富

(金发科技股份有限公司,塑料改性与加工国家工程实验室,广州 510663)

摘要:采用熔融共混法制备抗静电聚丙烯(PP)材料,通过表面电阻率测试研究了抗静电剂含量、聚烯烃弹性体(POE)含量、滑石粉含量、成核剂含量、PP树脂类型和润滑剂类型对PP材料抗静电性能的影响,并开发了抗静电PP材料。研究结果表明,采用低结晶度PP、增加抗静电剂含量、增加POE含量、减少滑石粉含量、减少成核剂含量、添加脂肪酰胺类润滑剂可降低PP材料的表面电阻率,提高抗静电性能。并制得了抗静电PP材料,应用在汽车门板、仪表板和立柱等零部件上。

关键词:聚丙烯;抗静电;表面电阻率;防尘;塑料改性

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)07-0031-04

Research on Antistatic Property of Polypropylene Materials

Li Sheng, Lei Liang, Li Zhenhua, Xie Zhengrui, Yang Bo, Luo Zhongfu

(Kingfa Sci. & Tech. Co., Ltd., National Engineering Laboratory for Plastics Modification and Processing, Guangzhou 510663, China)

Abstract : The antistatic polypropylene (PP) materials were prepared by means of melt blending. The effects of the amount of antistatic agent, polyolefin elastomer, talc and nucleating agent, and the type of polypropylene resin and lubricant on the antistatic property of PP materials were investigated. The results indicated that the surface resistivity of PP materials could be reduced and the antistatic performance was improved by adopting low crystallinity polypropylene, increasing antistatic agent content, increasing elastomer content, reducing talc content, reducing nucleating agent content, and adding amide lubricant. The prepared antistatic PP materials are applied in automotive door panel, dashboard and pillar.

Keywords : polypolyene ; antistatic ; surface resistivity ; dustproof ; plastic modification

聚丙烯(PP)是一种半结晶性聚合物,具有优良的力学性能、耐热性、耐化学品性及易成型性,已广泛用于汽车、家电和建筑等行业^[1-5]。PP由于分子极性小,吸水性差,具有很强的电绝缘性(表面电阻率高达 $10^{16} \sim 10^{18} \Omega$),在生产和使用过程中因摩擦、剥离或感应过程会使制品表面产生及积累静电,从而产生静电危害,如吸尘、放电、击穿,甚至燃烧或爆炸。在北方的冬季,由于天气干燥、灰尘较多,汽车制件注塑完成后放置期间表面会吸附大量的灰尘。首先,这些灰尘干布几乎擦不掉,只能用湿布来擦,耗费大量的人力、物力;其次,擦拭后的制件很快会重新吸附灰尘,吸附速度非常快;第三,静电导致包装袋内的物料无法完全倒出,会吸附在包装袋

内壁。因此,抗静电车用PP材料已成为塑料改性领域中的重要方向之一。

人们对PP材料的抗静电性能已进行了一些研究,通过添加小分子型抗静电剂、高分子型抗静电剂和导电填料等来提高PP的导电性能使其达到防尘抗静电程度^[6-11]。目前以添加小分子型抗静电剂为主。小分子型抗静电剂含有亲水基团和亲油基团,作用机理如图1所示。抗静电剂作用过程分为四个阶段:(1)阶段1,在挤出过程中,抗静电剂均匀地分布在PP材料中。(2)阶段2,挤出后,抗静电剂开始向表面迁移。(3)阶段3,抗静电剂在表面形成一层亲水基团向外、亲油基团向内的分子层。(4)阶段4,表层亲水基团吸附空气中的水,形成导电层,消除静

通讯作者:李晟,硕士,主要研究方向为汽车PP材料开发 E-mail: lisheng@kingfa.com.cn

收稿日期:2018-04-16

引用格式:李晟,雷亮,李振华,等.聚丙烯材料抗静电性能研究[J].工程塑料应用,2018,46(7):31-34,40.

Li Sheng, Lei Liang, Li Zhenhua, et al. Research on antistatic property of polypropylene materials[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(7):31-34, 40.

电。也就是说小分子抗静电剂与树脂不完全相容,从树脂内部迁移到树脂表面,其亲水基团与空气中的水结合后形成一个水薄层,起到疏导静电荷的作用,从而降低塑料的表面电阻率。

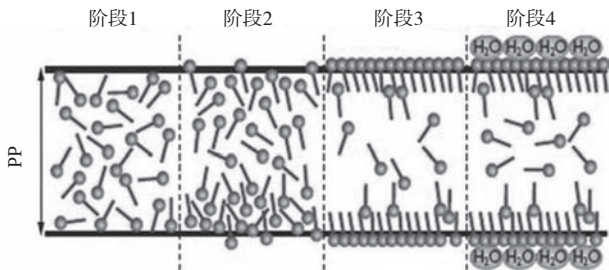


图1 小分子型抗静电剂作用机理

丁运生等^[12]研究表明小分子型抗静电剂含量越高,材料的表面电阻率越低,小分子型抗静电剂与PP经高速搅拌混合比冷辊混合得更均匀,材料的表面电阻率更低,成型冷却速度快时,材料的表面电阻率更低。张红武等^[13]研究表明随环境湿度的增加和时间的延长,PP抗静电性能明显提高。刘伟等^[14]研究了抗静电剂含量对PP材料性能的影响,结果表明随着抗静电剂含量的增加,PP材料的拉伸强度和表面硬度降低。

目前的研究主要集中在抗静电剂对材料的抗静电性能和力学性能的影响,而PP材料组分对抗静电剂的抗静电效果的影响涉及较少。因此,笔者将探究PP材料主要组分(抗静电剂、PP树脂、弹性体、滑石粉、成核剂、润滑剂)对材料抗静电效果的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP-1, PP-2, PP-3: 中国石油化工股份有限公司茂名分公司;

聚烯烃弹性体 (POE): 陶氏化学公司;

滑石粉: 5 μm (3000目), 广西桂林桂广滑石粉有限公司;

抗静电剂: A4-88, 浙江佳华精化股份有限公司;

成核剂: TMP-6, 山西省化工研究所(有限公司);

乙撑双硬脂酰胺 (EBS) 润滑剂: 美国龙沙公司;

色粉: M717, 美国卡博特公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: SHJ-30型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: HTF86/TJ型, 海天塑机集团有限公司;

数字高阻计: PC68型, 上海精密科学仪器有限公司。

1.3 样品制备

按比例称量物料、色粉等, 混合均匀后在190~220℃条件下在双螺杆挤出机上挤出造粒、干燥, 然后在210~220℃条件下注塑成100 mm×100 mm×3 mm的方板, 样板在温度23℃、相对湿度50%条件调节48 h后进行评估。

1.4 测试表征

表面电阻率按GB/T 1410-2006进行测试。

2 结果与讨论

2.1 抗静电剂含量对抗静电效果的影响

以PP-2为基体树脂, 加入10%的POE和10%的滑石粉, 考察抗静电剂含量对PP材料表面电阻率的影响, 结果见表1。由表1可见, 随着抗静电剂含量的增加, PP材料的表面电阻率逐渐降低。这是因为抗静电剂含量越高, 在PP材料中的浓度越高, 向PP表面迁移得越多, 从而在PP材料表面形成一层抗静电剂的亲水基团, 亲水基团吸附环境中的水形成均一、连续的水层, 使得PP材料的表面电阻率逐渐下降。当抗静电剂含量较高时(>0.8%), PP材料的表面电阻率变化不大, 这是因为PP材料表面抗静电剂已经达到了饱和, 再增加抗静电剂含量也不会降低表面电阻率。当材料的表面电阻率不超过 $10^{12} \Omega$ 数量级时, 材料可达到防尘效果。因此, 当抗静电剂含量 $\geq 0.6\%$ 时, PP材料达到防尘抗静电效果。

表1 不同抗静电剂含量PP材料的表面电阻率

抗静电剂含量/%	表面电阻率/ Ω
0	3.5×10^{16}
0.2	8.3×10^{15}
0.4	6.2×10^{14}
0.6	7.6×10^{12}
0.8	5.8×10^{11}
1.0	4.2×10^{11}

2.2 PP树脂结晶度对抗静电效果的影响

不同结晶度PP树脂的DSC曲线如图2所示。PP-1, PP-2和PP-3的结晶度分别为63.2%, 52.2%和46.3%。

在抗静电剂含量为0.6%的基础上, 选择不同PP树脂, 考察PP树脂结晶度对PP材料表面电阻率的影响, 结果如表2所示。由表2可见, 随着PP

结晶度的降低,PP材料的表面电阻率也逐渐下降。这是因为抗静电剂是沿着非晶区向表面迁移的,PP结晶度越低,非晶区越多,抗静电剂向表面迁移的路径越多,迁移的含量越高,因此使得PP材料表面电阻率越低。PP晶体对抗静电剂的迁移有一定的阻隔作用,因此PP结晶度高时,抗静电剂的迁移能力下降,导致材料表面抗静电剂含量降低,表面电阻率较高。

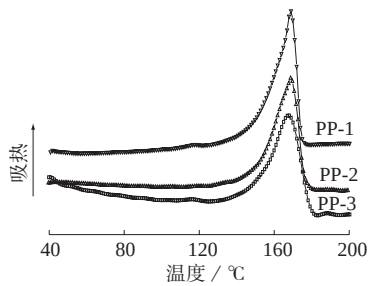


图2 PP-1, PP-2 和 PP-3 的 DSC 曲线

表 2 不同 PP 结晶度时材料的表面电阻率

PP 类型	PP 结晶度 / %	表面电阻率 / Ω
PP-1	63.2	4.8×10^{13}
PP-2	52.2	7.6×10^{12}
PP-3	46.3	2.5×10^{12}

2.3 弹性体 POE 含量对抗静电效果的影响

弹性体作为车用 PP 材料常用增韧剂,能有效提高 PP 材料韧性,一般选择 POE。在以 PP-2 为基体树脂,添加 0.6% 抗静电剂的基础上,考察了 POE 含量对 PP 材料表面电阻率的影响,结果如表 3 所示。由表 3 可见,随着 POE 含量的增加,PP 材料的表面电阻率逐渐降低。这是因为 POE 结晶度低,非晶区多。当 PP 材料中的 POE 含量越高时,PP 材料中的非晶区越多,抗静电剂向表面迁移的路径越多,使得材料表面抗静电剂含量越高,表面电阻率越低。

表 3 不同 POE 含量 PP 材料的表面电阻率

POE 含量 / %	表面电阻率 / Ω
0	7.9×10^{13}
5	1.7×10^{13}
10	7.6×10^{12}
20	8.7×10^{11}
30	6.5×10^{11}

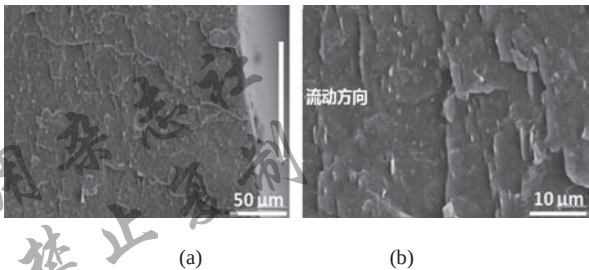
2.4 滑石粉含量对抗静电效果的影响

滑石粉主要成分为水合硅酸镁,作为填料可提高制品的硬度、刚性、尺寸稳定性、耐蠕变性;与其他填料相比具有润滑性,可减少成型设备和模具的磨损,可用于加工大型和平面制品材料。滑石粉是车用 PP 材料中常用且用量较大的增强填料。滑石粉含量对 PP 材料表面电阻率的影响如表 4 所示。

由表 4 可见,随着滑石粉含量的增加,PP 材料的表面电阻率逐渐增大。这是因为一方面滑石粉具有一定的吸油性,吸附一部分抗静电剂;另一方面滑石粉为片层结构,沿着流动方向取向,如图 3 所示,在树脂基体中具有一定的阻隔的作用,限制了抗静电剂的迁移路径,使得迁移的难度提高^[15-16]。这两个方面均使得向表面迁移的抗静电剂减少,PP 材料表面电阻率增大。

表 4 不同滑石粉含量 PP 材料的表面电阻率

滑石粉含量 / %	表面电阻率 / Ω
0	8.2×10^{11}
10	7.6×10^{12}
20	2.2×10^{13}
30	8.7×10^{13}



a—放大 1000 倍; b—放大 5000 倍

图 3 滑石粉在注塑样品中的分布情况

2.5 成核剂含量对抗静电效果的影响

PP 优点众多,但也存在一些不足之处,如球晶颗粒大,使得其脆化温度高,耐冲击性差,高温刚性不足。在 PP 中加入少量成核剂能加快结晶过程,增加成核密度,赋予制品良好的力学性能,提高其刚性。目前,在 PP 中加入成核剂已成为常用的改性方法。在以 PP-2 为基体树脂,加入 10% POE 和 10% 滑石粉的基础上,考察了成核剂含量对 PP 材料表面电阻率的影响,结果如表 5 所示。由表 5 可见,随着成核剂含量的增加,PP 材料的表面电阻率逐渐增大。这是因为成核剂促进了 PP 的结晶,PP 结晶度提高,非晶区减少,从而减少了抗静电剂迁移的路径,增大了晶体对抗静电剂迁移的阻隔作用,因此抗静电剂向材料表面迁移的含量降低,PP 材料的表面电阻率增大。

表 5 不同成核剂含量 PP 材料的表面电阻率

成核剂含量 / %	表面电阻率 / Ω
0	7.6×10^{12}
0.1	9.2×10^{12}
0.2	2.8×10^{13}
0.3	7.3×10^{13}
0.4	9.2×10^{13}

2.6 润滑剂类型对抗静电效果的影响

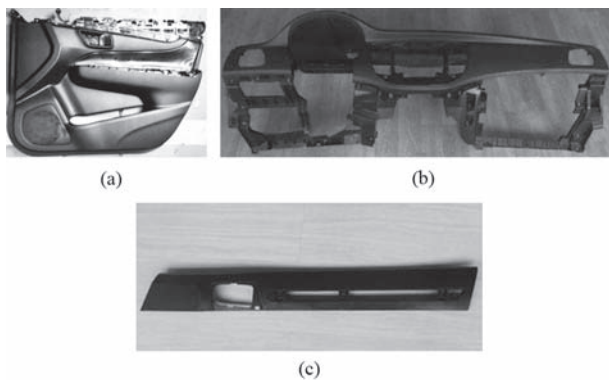
高分子材料在成型加工时,存在熔融聚合物分子间的内摩擦和聚合物熔体与加工设备表面间的外摩擦。常添加润滑剂来减少这两类摩擦。常用的润滑剂主要包括脂肪酸及其酯类、脂肪酰胺类、脂肪酸盐类等。在以 PP-2 为基体树脂,加入 10% POE, 10% 滑石粉和 0.2% 润滑剂的基础上,考察了这三类润滑剂对 PP 材料表面电阻率的影响,结果如表 6 所示。由表 6 可见,添加脂肪酰胺类润滑剂可降低 PP 材料的表面电阻率,而添加脂肪酸及其酯类和脂肪酸盐类润滑剂则提高 PP 材料的表面电阻率。这可能是因为脂肪酰胺类润滑剂中的酰胺基团极性较大,易向 PP 材料表面迁移,且酰胺自身也具有一定的吸水性,因此使得材料表面电阻率降低。而脂肪酸及其酯类和脂肪酸盐类润滑剂与 PP 和抗静电剂相容性较好,从而一定程度上限制了抗静电剂向材料表面的迁移,从而使得 PP 材料的表面电阻率增大。

表 6 不同润滑剂类型时 PP 材料的表面电阻率

润滑剂类型	表面电阻率 / Ω
不加润滑剂	7.6×10^{12}
脂肪酸及其酯类	2.6×10^{13}
脂肪酰胺类	8.7×10^{11}
脂肪酸盐类	3.6×10^{12}

2.7 应用情况

基于以上研究,制得了抗静电 PP 材料,该材料已成功应用在门板、仪表板和立柱等汽车零部件上,如图 4 所示。



a—门板; b—仪表板; c—立柱

图 4 抗静电 PP 应用在汽车部分零部件照片

3 结论

(1) 随着抗静电剂含量的增加, PP 材料表面电阻率逐渐降低;

(2) PP 树脂结晶度越低, PP 材料表面电阻率越

低;

(3) 随着 POE 含量的增加, PP 材料的表面电阻率逐渐降低;

(4) 随着滑石粉含量的增加, PP 材料的表面电阻率逐渐增大;

(5) 添加成核剂, PP 材料的表面电阻率增大;

(6) 添加脂肪酰胺类润滑剂可降低 PP 材料表面电阻率。

参考文献

- [1] 吴国峰,雷亮,杨波,等. 车用聚丙烯材料线性膨胀系数的影响因素分析[J]. 工程塑料应用,2017,45(3):134-137.
Wu Guofeng, Lei Liang, Yang Bo, et al. Analysis on influence factors of linear expansion coefficient of automotive polypropylene materials[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(3):134-137.
- [2] 杨波,苏娟霞,姚程,等. 耐划伤剂对车用聚丙烯材料耐划伤和散发性能的影响[J]. 工程塑料应用,2017,45(6):105-109.
Yang Bo, Su Juanxia, Yao Cheng, et al. Effects of anti-scratch additives on scratch resistance and emission lever of polypropylene composite for automobile[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(6):105-109.
- [3] Zhang K, Jiang L, Luo P, et al. Effect of melt flow on morphology and linear thermal expansion of injection-molded ethylene-propylene-diene terpolymer / isotactic polypropylene blends[J]. Polymer International, 2015, 64(9):1 225-1 234.
- [4] Li Q, Chen Y, Song X, et al. Synthesis of phosphorus-containing flame-retardant antistatic copolymers and their applications in polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(12):41 677.
- [5] Gu S, Liu H, Li X, et al. Interfacial designing of PP / GF composites by binary incorporation of MAH-g-PP and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide:Towards high strength composites with excellent antistatic performance[J]. Composites Science and Technology, 2018, 156:247-253.
- [6] 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.
- [7] 胡志. 抗静电无卤阻燃矿用电器外壳材料聚丙烯的研制[J]. 工程塑料应用,2014,42(8):31-34.
Hu Zhi. Preparation of halogen-free flame retarded antistatic polypropylene for shell of mine-used electrical equipment[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(8):31-34.
- [8] 刘苏芹,徐洪波,吕召胜,等. 抗静电聚丙烯电机塑料风叶的研制[J]. 工程塑料应用,2007,35(5):48-50.

(下转第 40 页)

- [13] 韩海山,孙占英,沈春银,等. 剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用,2009,37(5):21-25.
Han Haishan, Sun Zhanying, Shen Chunyin, et al. Preparation and properties of sisal fiber reinforced PP composite[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(5):21-25.
- [14] 郭亚,孙晓婷. 黄麻纤维的性能及应用[J]. 成都纺织高等专科学校学报,2016,33(2):178-181.
Guo Ya, Sun Xiaoting. Properties and applications of jute fiber[J]. Journal of Chengdu Textile College, 2016, 33(2):178-181.
- [15] 郭昌盛,林海涛,蒋芳. 黄麻纤维的性能及其改性技术研究进展[J]. 成都纺织高等专科学校学报,2017,34(1):210-214.
Guo Changsheng, Lin Haitao, Jiang Fang. Jute fiber's property and its research progress in modification technologies[J]. Journal of Chengdu Textile College, 2017, 34(1):210-214.
- [16] 张荫楠,王春红,马崇启. 苧麻纤维/玻璃纤维混杂增强聚丙烯树脂基复合材料的制备与力学性能分析[C]// 玻璃钢/复合材料学术年会,2012:63-67.
Zhang Yinnan, Wang Chunhong, Ma Chongqi. Research on ramie / glass fiber reinforced polypropylene composites[C]// Annual Conference on FRP / Composites, 2012:63-67.
- [17] Ray D, Sarkar B K, Rana A K, et al. Impact fatigue behaviour of vinylester resin matrix composites reinforced alkali jute treated fibers[J]. Composites, 2002(33):233-241.
- [18] 杨亚洲,佟金,马云海,等. 改性黄麻纤维和酚醛树脂复合材料的力学性能[J]. 吉林农业大学学报,2009,31(6):788-792.
Yang Yazhou, Tong Jin, Ma Yunhai, et al. Study on modification of jute fibers and mechanical properties of phenolic resin matrix composites reinforced with jute fibers[J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2009, 31(6):788-792.
- [19] 刘婷,陆绍荣,王一靓,等. 剑麻纤维/玻璃纤维混杂增强聚丙烯复合材料的结构与性能[J]. 塑料,2010(3):63-65.
Liu Ting, Lu Shaorong, Wang Yiliang, et al. The structure and property of sisal and glass fibers hybrid reinforced polypropylene[J]. Plastics, 2010, 39(3):63-65.
- [20] 刘晓辉,戴干策. 麻纤维/玻璃纤维混杂增强聚丙烯复合材料的性能研究[J]. 塑料工业,2007,35(6):35-38,49.
Liu Xiaohui, Dai Gance. Study on property of jute(sisal) fiber / glass fiber hybrid reinforced PP[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(6):35-38, 49.
- [21] 王定,王春红,陈祯,等. 天然纤维增强聚丙烯基复合材料的制备及静、动态力学性能研究[J]. 塑料工业,2017,45(1):108-112.
Wang Ding, Wang Chunhong, Chen Zhen, et al. Preparation and static and dynamic mechanical properties research of natural fiber reinforced polypropylene composites[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(1):108-112.
- [22] 朱帅甫,吴海宏,张显果,等. 碳纤维/碳纳米管混杂填充聚合物复合材料导热性能研究[J]. 塑料科技,2015,43(8):28-32.
Zhu Shuaifu, Wu Haihong, Zhang Xiangguo, et al. Study on thermal conductivity of polymer composites filled with carbon-fiber / carbon-nanotube[J]. Plastics Technology, 2015, 43(8):28-32.
- [23] 陶国良,蒋必彪. 碳纤维/聚丙烯复合材料的研究[J]. 常州大学学报:自然科学版,1999(3):9-12.
Tao Guoliang, Jiang Bibiao. A study on CF / PP composite material[J]. Journal of Changzhou University: Natural Science Edition, 1999(3):9-12.

(上接第34页)

- Liu Suqin, Xu Hongbo, Lyu Zhaosheng, et al. Preparation of antistatic PP motor blower fans[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(5):48-50.
- [9] Zheng A, Xu X, Xiao H, et al. Antistatic modification of polypropylene by incorporating tween / modified tween[J]. Applied Surface Science, 2012, 258:8861-8866.
- [10] Chow W S, Tham W L. Effects of antistatic agent on the mechanical, morphological and antistatic properties of polypropylene / organo-montmorillonite nanocomposites[J]. eXPRESS Polymer Letters, 2009, 3(2):116-125.
- [11] Xu X, Xiao H, Guan Y, et al. Permanent antistatic polypropylene based on polyethylene wax polypropylene wax-grafting sodium acrylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(1):83-90.
- [12] 丁运生,陈大为,王僧山,等. 制备工艺对抗静电聚丙烯抗静电性能影响的研究[J]. 中国塑料,2004,18(7):32-34.
Ding Yunsheng, Chen Dawei, Wang Sengshan, et al. Effects of preparation processes on antistatic property of antistatic polypropylene[J]. China Plastics, 2004, 18(7):32-34.
- [13] 张红武,夏鹏,倪忠斌,等. 抗静电聚丙烯的制备[J]. 广州化工, 2011, 39(3):85-87.
Zhang Hongwu, Xia Peng, Ni Zhongbin, et al. Preparation of antistatic polypropylene[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(3):85-87.
- [14] 刘伟,王向东,许国志. 不同抗静电剂对聚丙烯抗静电性能和力学性能的影响[J]. 中国塑料,2010,24(4):39-43.
Liu Wei, Wang Xiangdong, Xu Guozhi. Effects of antistatic agents on antistatic and mechanical properties of polypropylene[J]. China Plastics, 2010, 24(4):39-43.
- [15] 毛超英,黄亚江,李光宪. 聚合物/层状纳米填料阻隔复合薄膜研究进展[J]. 中国塑料,2015,29(10):7-13.
Mao Chaoying, Huang Yajiang, Li Guangxian. Review on the high barrier polymer films enhanced by nanoplatelets[J]. China Plastics, 2015, 29(10):7-13.
- [16] Picard E, Vermogen A, Gerard J F, et al. Influence of the compatibilizer polarity and molar mass on the morphology and the gas barrier properties of polyethylene / clay nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008, 46(23):2593-2604.