

PET 抗静电复合材料的性能研究

陈珂 熊传溪 舒本勤 尚雪梅 董丽杰

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要 以 PET 为基体树脂, 研究了 3 种不同类型的抗静电剂与 PET 熔融共混制备的抗静电复合材料的力学性能、抗静电性能及微观形态。结果表明, 含磺酸盐及聚醚的复合抗静电母料和聚醚型复合抗静电母料均可显著提高 PET 的抗静电性能, 当两种母料的质量分数均为 3% 时, 可使 PET 复合材料的表面电阻率均降低 6 ~7 个数量级, 而对复合材料的力学性能影响不大; 非离子型表面活性剂的改性效果较差。

关键词 抗静电剂 PET 表面电阻率 力学性能 抗静电机理

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是一种具有较高熔融温度和玻璃化转变温度的半结晶聚合物, 在纤维及非纤维领域都有广泛的应用。PET 在非纤维领域的一项重要应用是制作薄膜, 用作电子、电器等行业的包装材料^[1-2]。由于 PET 膜透明性好, 耐高温冲洗, 可应用于感光胶片; PET 用作光盘基材也是一个很有潜力的应用市场。此外, PET 片材可用作液晶面板、介面卡、连接器、硬碟驱动元件等, 且应用呈逐年上升的趋势。

由于 PET 本身的绝缘性能, 在接触和摩擦过程中容易产生和聚集静电荷。静电问题给 PET 的加工应用带来很多麻烦。静电荷的存在使 PET 制品在存储和使用中其表面易吸附尘埃, 影响外观效果; 在加工表面积较大的 PET 制品如薄膜时, 静电荷产生的力极大地干扰了加工过程的进行, 阻碍薄膜收卷; 在 PET 用于电子、电器等产品的应用中, 当静电荷容量达到一定值时, 还会因为放电而引发不安全事故。解决聚合物材料抗静电问题的方法很多, 其中加入抗静电剂以提高其抗静电性能的方法应用最为广泛。聚合物材料的抗静电性能与所添加的抗静电剂的性质、用量及其与聚合物之间的相容性有关。此外, 聚合物材料的成型加工工艺条件及环境情况也是影响材料抗静电性能的重要因素^[3]。

笔者以 PET 为基体树脂, 在其中加入不同类型的抗静电剂制备了 PET 抗静电复合材料片材, 考察了抗静电剂的品种及用量对复合材料抗静电性能、力学性能的影响, 并研究了抗静电剂在基体树脂中的分散效果与作用机理。

1 实验部分

1.1 原材料

PET: 特性粘度 $[\eta] = 0.8 \text{ dL/g}$, 远纺工业(上海)有限公司;

含磺酸盐及聚醚的复合抗静电母料: Tas 1125C, 苏卡诺有限公司;

聚醚型复合抗静电母料: KS-I, 金斯达环保科技有限公司(东莞)有限公司;

以非离子型表面活性剂为主的复合抗静电剂: HBS-204P, 浙江临安永盛塑料化工有限公司。

1.2 设备及仪器

转矩流变仪: RM-200A 型, 哈博电气制造公司;

微型注模机: WZM-I 型, 吉林大学科教仪器厂;

电子万能试验机: CMT5504 型, 新三思集团;

冲击试验机: XJU-275 型, 承德试验机厂;

高阻计: ZC36 型, 上海精密科学仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): S-4800 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

分别将 PET 与 3 种抗静电剂按一定配比在转矩流变仪中密炼, 在转子转速 40 r/min 下密炼 10 min, 制得抗静电复合材料。用微型注模机将材料注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

表面电阻率按 GB/T 1410-1989 测试;

SEM 观察: 将试样在液氮中脆断, 表面喷金, 观察断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 抗静电剂的作用机理与加工性能

抗静电剂是指涂敷于材料表面或掺杂在内部以

防止或减少静电荷聚集的助剂。按其分子结构可分为表面活性剂和高分子型抗静电剂两大类。抗静电剂的作用机理: 一是在材料表面形成导电层, 从而降低其表面电阻率, 使已经产生的静电荷迅速泄漏; 二是赋予材料表面一定的润滑性, 减小摩擦系数, 从而抑制或减少静电荷的产生^[4]。选择抗静电剂首先要考虑其与树脂的相容性, 一般要求两者的溶解度参数适当。若两者相容性太好, 抗静电剂分子的迁移难以进行, 材料表面损失的抗静电剂不能及时得到补充, 难以发挥作用; 而相容性太差又造成加工困难, 抗静电剂会大量析出, 制品外观性能下降, 析出的抗静电剂会很快损失, 同样其抗静电性能难以维持持久。

由于塑料制品在成型加工时添加的抗静电剂量很小, 特别是使用颗粒或粉状抗静电剂时, 很难使其均匀分布在制品中, 导致制品表面的抗静电性能不均匀而影响使用效果。抗静电浓缩母料是在载体树脂中加入百分之几至百分之十几的抗静电剂而制成的颗粒状物, 以其分散性好(均匀)、易操作而具有发展前途, 国外很多公司对抗静电浓缩母料的研制应用十分感兴趣, 已有大量研究成果并在工业上应用。使用时将母料与基础树脂混合, 然后加工成制品, 这样抗静电剂在制品中分散较均匀, 制品表面性能较一致。还应注意成型加工中要有适当的添加量才能使抗静电剂向制品表面迁移后在其表面均匀分布、形成厚度达若干个分子层的导电层, 也就是说导电层的抗静电剂必须达到一定浓度才表现出抗静电效果。

2.2 抗静电剂种类和含量对 PET 抗静电性能的影响

图 1 为抗静电剂含量对 PET 复合材料表面电阻率的影响。由图 1 可知, 随着抗静电剂含量的增加, PET 复合材料的表面电阻率呈下降趋势, 其中添加 Tas 1125C 和 KS-I 母料使 PET 复合材料的表面电阻率降幅更大, 当质量分数均为 3% 时, 材料的表

面电阻率分别为 $4.61 \times 10^8 \Omega$ 和 $3.74 \times 10^9 \Omega$ 。当抗静电母料添加到一定量时, 材料的表面电阻率变化趋缓, 若再进一步增加, 其表面电阻率反而有少许上升。

一般聚合物材料中导带和价带之间的能隙很大, 使其具有电绝缘性, 表面电阻率很高, 在加工和使用过程中, 易积累电荷而产生静电。笔者所用的 Tas 1125C 是一种含有磺酸盐及聚醚的两亲性离子聚合物, 具有导电功能, 或其分子彼此连接或紧密靠近, 形成一种贯穿整个复合材料的连续网络, 使体系导电能力增强。

从图 1 还可以看出, Tas 1125C 与 KS-I 母料改性 PET 的抗静电性能都存在一个最佳添加量, 即其质量分数均为 4%。随着添加量的增加, 由于抗静电剂分子与 PET 的相容性变差, 在 PET 基体内部开始聚集, 形成“海-岛”结构而难以迁移到制品表面, 使材料的表面电阻率增加^[5]。

HBS-204P 是一种以非离子型表面活性剂为主的复合抗静电剂, 添加到 PET 中迁移到表面时, 抗静电剂中的羟乙基、叔丁基等亲水基团的表面能较大, 在试样表面往往相互团聚, 降低了试样的整体表面能, 因此形成宏观均匀、微观孤立的一个个小岛; 分子中的吸水基团吸附环境的水分后, 形成以小岛为中心的小液膜。这些小液膜相互连通后形成完整的液膜, 导致表面电阻率下降^[6]。但是添加过量时, 则出现抗静电剂从材料中渗出现象, 反而使材料的表面电阻率上升。

2.3 抗静电剂对 PET 力学性能的影响

对抗静电剂或母料的基本要求是在降低表面电阻率的同时, 保持基体树脂的各项力学、热学、光学性能基本不变。因此既要求抗静电剂或母料在基体树脂的加工成型温度下有足够的热稳定性, 又要求抗静电剂或母料的用量尽量少。

图 2 为 PET 的拉伸强度与抗静电剂含量的关系曲线。由图 2 可知, 随着抗静电母料 Tas 1125C 添加量的增加, PET 的拉伸强度缓慢增大, 当其质量分数为 3% 时, 材料的拉伸强度由未添加 Tas 1125C 时的 60.7 MPa 增加到 65.8 MPa。在高温下将 Tas 1125C 与 PET 共混, 可以增加复合材料的粘弹性, 吸收拉伸能量, 防止裂纹的进一步发展, 从而使材料的拉伸强度增加^[7]; 随着 KS-I 母料的增加, PET 的拉伸强度基本不变, 说明 KS-I 母料的加入基本没有影响 PET 的拉伸强度。而 HBS-204P 的加入

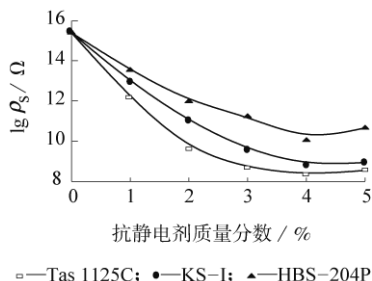


图 1 PET 的表面电阻率与抗静电剂含量的关系曲线

使 PET 的拉伸强度明显降低,在其质量分数为 3% 时,拉伸强度下降了 10%。

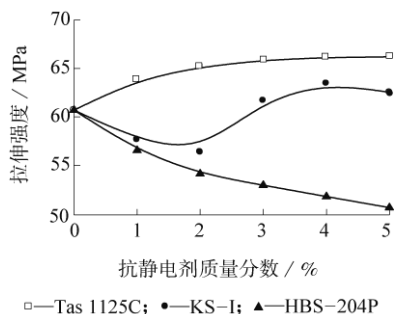


图 2 PET 的拉伸强度与抗静电剂含量的关系曲线

图 3 为 PET 的缺口冲击强度与抗静电剂含量的关系曲线。从图 3 可以看出,随着抗静电剂添加量的不断增加,体系的缺口冲击强度随之下降。这是因为在外力作用下,分散在 PET 中的低相对分子质量的抗静电剂颗粒会引发应力集中现象,含量越大,应力集中现象越显著,从而导致材料的冲击性能变差。由图 3 还可以看出, Tas 1125C 和 KS-I 两种抗静电母料对 PET 缺口冲击强度的影响较小,在降低 PET 表面电阻率的同时,仍然保持了冲击性能基本不变;而 HBS-204P 则使 PET 的缺口冲击强度显著下降。

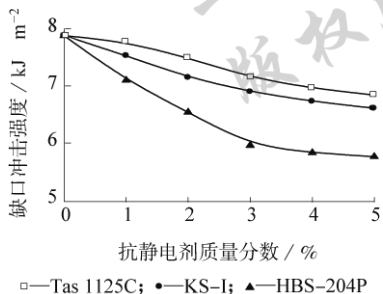


图 3 PET 的缺口冲击强度与抗静电剂含量的关系曲线

2.4 抗静电剂在 PET 基体中的分散状态

图 4 为质量分数为 3% 的抗静电剂在 PET 中分散的 SEM 照片(其中白色物为抗静电剂颗粒,深的底色为 PET 基体)。由图 4 可见, Tas 1125C 和 KS-I 两种抗静电母料在 PET 基体中的分散很均匀,颗粒尺寸约为 1 μm ,没有出现团聚或局部过分集中现象,界面粘结较好;而 HBS-204P 在 PET 基体中以团聚体的形式存在,分散性较差。这也证明了图 1~图 3 显示的结果。由于 Tas 1125C 和 KS-I 母料在 PET 基体中有良好的分散性,与 PET 有一定的相容性,有助于在材料内部形成连续导电网络,或在其表面形成导电层,显著降低了复合材料的表面电阻率,具有良好的抗静电性能,同时保持了 PET 的各

项力学性能基本不变;而 HBS-204P 在 PET 中分散不均匀,影响了 PET 的抗静电性能,同时使力学性能变差。

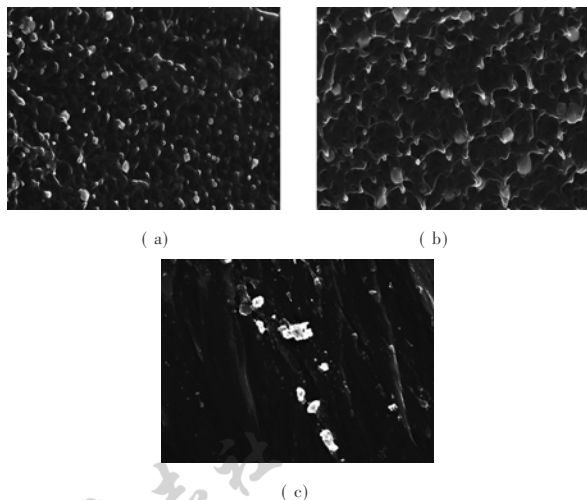


图 4 抗静电剂在 PET 中分散的 SEM 照片

3 结论

(1) 选择抗静电剂时应考虑抗静电剂与树脂基体的相容性及其在树脂中的分散性和成型加工工艺条件。

(2) Tas 1125C 和 KS-I 两种抗静电母料对 PET 具有良好的抗静电效果,分别添加质量分数为 3% 的抗静电母料,可使材料的表面电阻率降低 6~7 个数量级,同时保持 PET 各项力学性能基本不变。

(3) 使用抗静电母料有一最佳添加量,超过该值,由于与 PET 的相容性变差和渗出作用,使材料的抗静电性能反而下降。

参考文献

- [1] Kobayashi T, Wood B A, Takemura A, et al. Antistatic performance and morphological observation of ternary blends of poly(ethylene terephthalate), poly(ether esteramide), and Na-neutralized poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers[J]. Journal of Electrostatics, 2006, 64: 377-385.
- [2] Konagaya S, Abe K, Ishihara H. Conductive polymer composite PET film with excellent antistatic properties[J]. Plastics Rubber and Composites, 2002, 31(5): 201-204.
- [3] 李志学. 国内外塑料用抗静电剂发展综述[J]. 现代塑料加工应用, 1993, 5(4): 38-42.
- [4] Wang Guoquan, Zeng Peng. Electrical conductivity of poly(vinyl chloride) plastisol-short carbon fiber composite[J]. Polymer Engineering and Science, 1997, 37(1): 96-100.
- [5] 丁运生, 王僧山, 余章普, 等. 咪唑基离子液体对聚丙烯抗静电性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 12(6): 99-101.

- [6] 刘慧杰. 非离子型复合抗静电剂在聚丙烯薄膜中的应用[J]. 当代化工, 2006, 35(6) : 371 – 374.
- [7] 周世一, 雷景新, 孙中武, 等. 新型软质抗静电聚氯乙烯材料的研究[J]. 化学学报, 2006, 64(10) : 979 – 982.

STUDY ON PROPERTIES OF PET ANTISTATIC COMPOSITES

Chen Ke, Xiong Chuanxi, Shu Benqin, Shang Xuemei, Dong Lijie

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

ABSTRACT The mechanical properties, antistatic mechanism and morphology of the composites prepared by means of blending PET with three kinds of antistatic agents were investigated. The results indicated that the blending of PET with Tas 1125C and KS – I could increase the antistatic property of PET markedly. The surface resistivity of the composites was reduced by 6 – 7 orders of magnitude and the mechanical properties had a little change compared to that of pure PET when antistatic substance content was 3% .

KEYWORDS antistatic agent, PET, surface resistivity, mechanical property, antistatic mechanism

欢迎订阅 2008 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24 – 42, 24 – 138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 23 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2008 年定价 10.0 元/期, 全年 120 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 5 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2008 年定价 10.0 元/期, 全年 60 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2007 年底共 35 卷 218 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2007 年底共 16 卷 59 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐 号: 1602001229014425546

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~ 1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~ 1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
合 计	189		800(优惠)	900(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~ 1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	60(单册)
合 计	65		350(优惠)	380(优惠)