

HDPE 吹塑专用料的抗静电改性及其应用

李国昌

王运华

(海军驻西安弹药专业军事代表室,西安 710043) (中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要 研究了各种不同抗静电剂对高密度聚乙烯(HDPE)吹塑专用料抗静电性能、力学性能及成型加工性能的影响,最终选择了抗静电母料作为 HDPE 吹塑专用料的抗静电剂。应用测试表明,抗静电母料改性 HDPE 吹塑专用料的抗静电性能优异且综合性能良好,完全满足某弹药部件的使用要求。

关键词 高密度聚乙烯 母料 抗静电

高密度聚乙烯(HDPE)是重要的五大通用塑料之一,因其综合性能优良、生产工艺稳定可靠、原料来源丰富及成本较低,其应用范围日渐扩大,已广泛应用于食品、汽车、药品、化工、矿山、包装等领域,在军工方面也有较大用途,如手榴弹把、炮弹闭气环、军用车辆零部件、弹药部件等。由于 HDPE 材料表面电阻率高,静电荷不易导出,易产生静电引力或斥力、电震或电击、甚至产生电火花而造成严重事故。由 HDPE 吹塑专用料制备的某弹药部件在装药、运输、存储及使用过程中均易产生静电,存在着较大的安全隐患,因此开展 HDPE 吹塑专用料的抗静电改性研究十分必要。笔者研究了各种不同抗静电剂对 HDPE 吹塑专用料抗静电性能、力学性能及成型加工性能的影响,制备了可满足使用要求、抗静电性能优异且综合性能良好的 HDPE 吹塑专用料,在该弹药部件上的应用效果良好。

1 实验部分

1.1 主要原料

HDPE: 北京燕山石化公司;

纳米导电粉(ATO 粉): 上海华东理工大学技术化学物理所;

有机醇、酯类抗静电剂: 市售;

炭黑类、碳纤维类、聚酰胺类导电型抗静电剂: 市售;

抗静电改性母料: 自制。

1.2 主要设备、仪器

高速搅拌机: SHR-100A 型,江苏白熊集团公司;

双螺杆挤出机: TSE 27 型,德国 Leistritz 公司;

液压机: Y/TD71-45 型,天津市天锻瑞丰压力机制造有限公司;

电子式材料试验机: Sintech 2/DL 型,美国 MTS 公司;

流变性能测试仪: RHEOCORD90 型,德国哈克公司;

熔体流动速率(MFR)仪: 6841 型,意大利 CEAST 公司;

电阻率测试仪: Keithley 65 型,美国 Keithley 公司。

1.3 试样制备

将 HDPE、抗静电剂或抗静电改性母料等按照一定的配比在高速搅拌机中混合均匀后,经双螺杆挤出机挤出、造粒,然后在液压机上模压成片材,并用裁刀制取标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试;

表面电阻率按 GB/T 1410-1989 测试。

流变性能测试: 测试温度 210℃。

2 结果与讨论

2.1 有机醇、酯类抗静电剂对 HDPE 吹塑专用料性能的影响

依据聚合物的静电产生机理,通过对聚合物静电导出、泄漏的分析,得出提高聚合物抗静电性能最适宜的措施是增加聚合物的电导率^[1],即降低其电阻率。有机醇、酯类抗静电剂是工程塑料材料常用的抗静电剂,其分子自塑料制品内部向表面迁移,并在塑料制品表面形成均匀的抗静电分子层^[2-3],它是一类抗静电效果较好的内部抗静电剂。

根据内部抗静电剂的作用机理,并通过对不同类型抗静电剂之间匹配作用的分析,最终采用了 4 种有机醇、酯类抗静电剂(分别标示为 a、b、c、d),按照不同配比进行了 HDPE 吹塑专用料抗静电复合配方的优化试验,以达到添加少量的抗静电剂就能获

得 HDPE 材料最佳抗静电性能的目的。其部分抗静电配方及其性能检测结果如表 1 所示。

表 1 有机醇、酯类抗静电剂对 HDPE 吹塑专用料性能的影响

配方	抗静电剂质量分数/%				总计	表面电阻率/ 10 ¹⁰ Ω	拉伸强度 保持率/%	断裂伸长率 保持率/%
	a	b	c	d				
1 [#]	0.15	0.315	0.035	1	1.5	1.8	94.87	94.72
2 [#]	0.6	1.26	0.14	0	2	1.6	98.48	100.11
3 [#]	0.6	0.7	0.7	0	2	24.0	73.23	72.10
4 [#]	0.6	1.26	0.14	0	2	1.6	62.22	60.12
5 [#]	1.2	1.96	0.84	0	4	1.6	68.16	69.18
6 [#]	0.3	0.63	0.07	3	4	6.4	68.25	70.13

由表 1 可以看出,不同种类的抗静电剂不仅对降低 HDPE 的表面电阻率有很大差异,而且由于各种抗静电剂之间的匹配作用,对抗静电剂的总体添加量、抗静电性能也有较大的影响^[4]。其中 1[#]和 2[#]改性配方制得的 HDPE 的表面电阻率可满足使用要求,而且对 HDPE 力学性能的影响相对较小。为进一步考核有机醇、酯类抗静电剂对 HDPE 吹塑专用料综合使用性能的影响,在 210℃ 条件下进行了纯 HDPE 和 1[#]、2[#]两种抗静电 HDPE 体系流变性能的对比试验,试验结果见图 1。

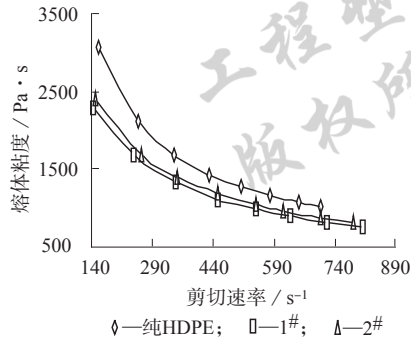


图 1 纯 HDPE 和 1[#]、2[#]体系的熔体粘度对比

由图 1 可以看出,1[#]、2[#]两种抗静电 HDPE 体系的粘度下降幅度较大,过低的粘度将导致 HDPE 熔体强度降低,低熔体强度的 HDPE 在吹塑过程中将无法被成型为型坯。因此,有机醇、酯类抗静电剂虽然能赋予 HDPE 良好的抗静电性能,但对 HDPE 基体的流变性能影响较大,成型工艺性能变差,不适宜在 HDPE 吹塑专用料中使用。

2.2 ATO 粉对 HDPE 吹塑专用料性能的影响

上海华东理工大学技术化学物理所研制的纳米导电粉——ATO 粉在吹塑 PE 薄膜方面已经取得了较好的应用效果,加入质量分数 5% 的 ATO 粉后,可使 PE 薄膜的表面电阻率达到 1 × 10¹⁰ ~ 1 × 10¹¹ Ω。ATO 粉由于掺杂效应而含有较高的载流子浓度,与 PE 混合后在 PE 基体中形成了电荷载流子导出通

道,从而提高了 PE 薄膜的电导率,有利于静电电荷的导出。因此选用此种纳米导电粉进行了 HDPE 抗静电改性的试验研究。表 2 所示为 ATO 粉的质量分数为 5% 时,ATO 粉改性 HDPE 材料的抗静电性能和力学性能。

表 2 ATO 粉改性 HDPE 材料的抗静电性能和力学性能

项 目	数 据
表面电阻率/10 ¹⁰ Ω	1.2
MFR 变化率/%	75
拉伸强度保持率/%	100.76
断裂伸长率保持率/%	31.26

由表 2 可以看出,ATO 粉虽然在薄膜中的应用比较成功,但是将其应用于 HDPE 吹塑专用料时,则会大幅度降低 HDPE 材料的断裂伸长率。这主要是因为 ATO 粉在混合过程中分散状态欠佳,与 HDPE 的界面结合较差,ATO 粉不是真正以纳米级粒子与 HDPE 晶粒的相界面互相偶联,而是发生了团聚现象,以较大尺寸的粒子存在于 HDPE 晶相中,不但不利于提高载流子浓度,反而使 HDPE 晶相出现缺陷,使 HDPE 材料的力学性能尤其是断裂伸长率受到了比较严重的损害^[1,5]。由此可以看出,纳米导电粉在高分子材料中的分散技术是制约其在抗静电高分子领域应用的“瓶颈”。一旦此项技术获得突破,其应用前景将十分广阔。

2.3 导电型抗静电剂对 HDPE 吹塑专用料性能的影响

选用炭黑、碳纤维、聚酰胺等 3 种导电型抗静电剂,考察了它们对 HDPE 吹塑专用料性能的影响,结果如表 3 所示。

表 3 导电型抗静电剂对 HDPE 吹塑专用料性能的影响

抗静电剂	抗静电剂质量分数/%	表面电阻率/10 ¹⁰ Ω	MFR 变化率/%	拉伸强度保持率/%	断裂伸长率保持率/%
炭黑	0.5	2.0	12.5	101.14	49.73
碳纤维	5	2.4	17.5	96.88	77.02
聚酰胺	10	4.0	57.5	99.09	24.93

由表 3 可以看出,3 种导电型抗静电剂改性的 HDPE 基本能满足 HDPE 吹塑专用料的抗静电性能使用要求,但是材料的断裂伸长率损失严重,不能满足 HDPE 吹塑专用料的力学性能使用要求。

2.4 抗静电母料对 HDPE 吹塑专用料性能的影响

抗静电母料是一种将适宜的抗静电剂加入到一种载体树脂中进行共混而制成的抗静电剂。将母料与基体树脂再共混而制成抗静电高分子材料,是一种较好的抗静电改性方法。这是因为,抗静电母料中的抗静电剂经过 2 次共混,其更容易在基体树脂

中达到均匀分散;并且在共混的过程中抗静电剂低分子较易通过流动性较好的载体树脂迁移到基体树脂材料表面,形成有效的抗静电剂分子层,从而将静电电荷导走。

表 4 列出了自制的 6 种不同类型的抗静电母料(分别编号为 I、II、III、IV、V、VI)对 HDPE 材料的抗静电改性结果。

表 4 抗静电母料对 HDPE 吹塑专用料性能的影响

母料编号	抗静电母料质量分数 /%	表面电阻率/ $10^{10}\Omega$	MFR 变化率 /%	拉伸强度保持率 /%	断裂伸长率保持率 /%
I	3	200.0	-2.5	82.97	70.50
I	6	48.0	-7.5	82.61	79.84
II	3	1.6	37.5	74.51	78.11
II	6	130.0	135	77.25	92.46
III	0.5	81.0	12.5	82.19	77.62
III	1	90.0	22.5	79.33	75.31
IV	1	150.0	-17.5	80.41	56.69
IV	1.5	96.0	-5.0	81.72	47.06
V	0.5	240.0	11.5	80.13	60.28
V	1	120.0	20.5	77.88	77.23
VI	3	1.6	2.5	88.62	88.42
VI	6	6.3	0	87.79	82.77

从表 4 可以看出,抗静电母料具有较好的抗静电效果,不同种类的抗静电母料均可使 HDPE 的表面电阻率得到较大幅度的降低且最大程度地保持了 HDPE 的断裂伸长率。但是,当 HDPE 的表面电阻率降低到 $1\times 10^{11}\sim 1\times 10^{12}\Omega$ 时,即使再增加母料的添加量,HDPE 吹塑专用料的表面电阻率不再明显降低。

在 HDPE 吹塑专用料配方的优化试验过程中,曾以高填充量的抗静电母料进行了 HDPE 抗静电改性试验,结果显示 HDPE 材料的表面电阻率并没有得到明显的降低,结果如表 5 所示。因此改善 HDPE 材料的抗静电性能并不能单纯靠增加抗静电母料用量的办法来实现。

表 5 抗静电剂用量对 HDPE 吹塑专用料性能的影响

母料编号	抗静电母料质量分数 /%	表面电阻率/ $\times 10^{10}\Omega$
I	3	200.0
I	6	48.0
I	9	50.0
III	0.5	81.0
III	1	90.0
III	1.5	96.0
VI	3	1.6
VI	6	6.3
VI	9	2.0

通过对上述不同种类抗静电母料配方优化试验

及其相应的对比试验研究,在综合考虑 HDPE 吹塑专用料的抗静电性能和力学性能、熔体流动性能的基础上,得出抗静电母料 VI 是 HDPE 吹塑专用料较佳的抗静电改性剂。

2.5 HDPE 抗静电吹塑专用料的应用效果测试

将抗静电母料 VI 与 HDPE 共混制得 HDPE 抗静电吹塑专用料,然后将其吹塑成某弹药部件样品,用外包装膜将其包装好,进行了外包装膜剥离测试和装药试验。结果显示,在外包装膜剥离过程中产生的最大放电能量不超过 1 mJ,装药过程中产生的最大放电能量为 0.18 mJ。而发射药的最小静电点火能不小于 43 mJ。由此可见,无论是在与外包装膜剥离过程中还是在装药过程中,其所产生的最大静电放电能量均小于装药的最小点火能(相差 40 倍以上)。

另外,抗静电母料 VI 对 HDPE 基体材料的力学性能没有太大的影响,且从 HDPE 的 MFR 上可以看出,抗静电母料 VI 的熔体流动性能基本与 HDPE 基体材料相吻合。因此,所研制 HDPE 抗静电吹塑专用料完全满足安全使用的要求。

3 结论

通过研究各种不同类型抗静电剂对 HDPE 吹塑专用料性能的影响,得出以抗静电母料 VI 作为 HDPE 的内部抗静电剂较为适宜的结论,其不仅在用量较少(质量分数为 3%)的情况下就能达到良好的抗静电性能($10^{10}\Omega$),而且对 HDPE 基体材料的力学性能和成型加工性能基本无影响。经装药和外包装膜剥离测试,由抗静电母料 VI 改性的 HDPE 抗静电吹塑专用料完全满足某弹药部件安全使用的可靠性能要求。

参考文献

[1] 华东理工大学技术物理研究所.超细颗粒制备科学与技术[M].上海:华东理工大学出版社,1996.

[2] Travers J P, Genoud F, Menardo C, et al. Polyaniline: A material still under discussion[J]. Synthetic Metals, 1990, 35(1 - 2): 159 - 168.

[3] Comack K R, Jozefowicz M E, Ginder J M, et al. Thermal process for orientation of polyaniline films[J]. Macromolecules, 1991, 24(14): 4 157 - 4 161.

[4] Yany C Y, Cao Y, Smith P, et al. Morphology of conductive solution-processed blends of polyaniline and PMMA[J]. Synthetic Metals, 1993, 53(3): 293 - 301.

[5] Xiong Gang, Wang Xin, Lu Lude, et al. Preparation and characterization of Al₂O₃ - TiO₂ composite oxide nanocrystals[J]. J Solid State Chem, 1998, 141(1): 70 - 77.

THE ANTISTATIC MODIFICATION AND APPLICATION OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE
BLOW MOLDING SPECIAL MATERIAL

Li Guochang

(Navy in Xi'an Ammunition Speciality Military Representative Office, Xi'an 710043, China)

Wang Yunhua

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT Effects of different antistatic agents on the antistatic property, mechanical property and processing property of high density polyethylene(HDPE) blow molding special material were studied. Antistatic master batch was selected as the antistatic agent of HDPE blow molding special material. Application test indicated that HDPE blow molding special material modified by antistatic master batch had excellent antistatic property and good comprehensive property, it could entirely meet the requirment of ammunition part.

KEYWORDS high density polyethylene, master batch, antistatic

欢迎订阅 2009 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、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2009 年定价 12 元/期, 全年 144 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 项省部委级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2009 年定价 12 元/期, 全年 72 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 2008 年底共 36 卷 230 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 2008 年底共 17 卷 65 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 85878057
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)
2009	12	12	144	144(单册)
合计	201		900(优惠)	1000(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	66
2009	6	12	72	72(单册)
合计	71		400(优惠)	450(优惠)