

复合型导电 PP 的生产

吴宏安 徐锡丽

(余姚市中发工程塑料有限公司, 余姚 315400)

摘要 以适当型号的聚丙烯(PP)为基体树脂、导电炭黑为填料,添加适量的分散剂、偶联剂、抗冲改性剂等相关助剂,以经过改造的双螺杆挤出机制得复合型导电PP。考察了原料配方、生产工艺对导电PP性能的影响。性能测试结果表明,生产的导电PP电阻率低、力学性能良好。最后介绍了导电PP的应用。

关键词 聚丙烯 导电炭黑 复合材料 电阻率 力学性能 生产

聚丙烯(PP)是一种原料来源广泛、综合性能较好、应用较普遍、价格相对低廉的通用塑料。但PP的电气绝缘性能较强,体积电阻率高达 $10^{12} \sim 10^{15}$ 数量级($\Omega \cdot \text{cm}$),成型后产品在使用中易聚集静电,在一些特定的领域如电子电气元器件生产贮运中会对产品产生损伤和危害,为此需将PP改性,使其体积电阻率降低至某一定值范围内即 $10^2 \sim 10^3$ 数量级($\Omega \cdot \text{cm}$)来满足使用要求。

防止PP带电、去除静电较经济且容易控制掌握的方法是采用导电炭黑填充PP掺混挤出,用这种工艺制得的就是复合型导电PP,一种赋予了低电阻率同时兼有良好力学性能和加工性能的功能性改性塑料^[1,2]。

复合型导电塑料与结构型导电塑料相比具有导电性能稳定持久、原材料来源充足、工艺可控程度较好、易于工业化连续生产、无毒无腐蚀、制造成本较低等特点。

余姚市中发工程塑料有限公司选择适当型号的PP为基体树脂,采用结构性高、比表面积大、表面官能团少的导电炭黑为填料,并添加相关助剂,采用经过改造的双螺杆挤出机开发出复合型导电PP,以满足市场需求。

1 原辅材料及设备仪器

生产导电PP首先要选择适当熔体流动速率(MFR)并有较好力学性能的PP作为基体树脂,同时对导电炭黑的品级也有必要进行筛选,此外各种助剂如分散剂、偶联剂、抗冲改性剂的配合也是必不可少的。生产导电PP用原辅材料见表1。

生产导电PP的主要设备为双螺杆挤出机,考虑到导电炭黑在加料过程中的特殊性,在不影响混炼塑化效能和单位时间产量的同时有必要对双螺杆挤出机进行改造,即在双螺杆挤出机的适当位置增设强制加料口。生产导电PP所需设备及仪器见表

2。

表 1 导电 PP 用原辅材料

名 称	规格或型号	生产厂家
PP 粒料	1700 J640 H3400、M1500	燕山石化公司 扬子石化公司 韩国现代公司
导电 炭黑	XC605、XC305 40B1、40B2	美国卡博特公司 德国德固萨公司
分散剂	工业级	市售
硅烷偶联剂	工业级	市售
抗冲改性剂	工业级	市售

表 2 生产导电 PP 所需设备及仪器

名 称	规格或型号	生产厂家
双螺杆挤出机	SHJ - 70	上海化工机械四厂
高速搅拌机	SJ - 700	常州东方塑机厂
数字微欧姆计	PC9D	上海安标电子有限公司
热变形温度测定仪	XWB - 300	承德试验机厂
冲击试验机	UJ - 40	承德试验机厂
拉力试验机	LJ - 250	广州试验机厂
熔体流动速率测定仪	XR - 400	吉林大学科教仪器厂
注塑机	SE100/80NB	宁波塑料机械厂

2 导电 PP 生产配方确定

导电PP是在PP中添加一定量导电炭黑经掺混挤出制成的,导电性能的优劣除取决于导电炭黑本身的性能外,还与PP基体树脂的性能及导电炭黑在基体中的分散状态有密切关系。此外导电PP的力学性能、加工性能也与PP基体树脂相关联。而PP是一种牌号品级众多的热塑性通用塑料,按其参与聚合的单体不同有均聚物和共聚物两类,两类PP的强度和韧性有着的显著差别,而同一类PP又因MFR及分子量的差别在性能上有所不同。为此选择几种不同MFR的均聚PP(1700、H3400)和共聚PP(J640、M1500)进行比较。

导电炭黑本身的性能是决定导电PP导电性能

的关键,影响导电炭黑性能的主要因素是其结构性、酸碱性和比表面积。结构性可用吸油值(DBP)来定量表征,当 DBP > 1.2 mL/g 时为高结构性,有利于导电炭黑在 PP 中形成导电网络。酸碱性可用 pH 值来表征,pH 为弱碱性或中性时有利于导电炭黑在 PP 中的迁移。比表面积用 m^2/g 来计量,比表面积越大,导电炭黑粒子越小,单位体积内就更易形成导电通道。为此选择了几种不同的导电炭黑进行试验。在前期试验的基础上,将 PP 与导电炭黑的质量比初步定为 65/35,导电 PP 主要原料配方确定试验数据见表 3。

表 3 导电 PP 主要原料配方确定试验数据

编号	PP 料粒	导电炭黑	体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	缺口冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
1	1700	XC605	5.24×10^2	4.80
2	1700	XC305	6.46×10^2	4.85
3	1700	40B1	9.15×10^3	4.90
4	1700	40B2	8.30×10^3	4.85
5	H3400	XC605	3.65×10^3	5.20
6	H3400	XC305	4.20×10^3	5.25
7	H3400	40B1	6.15×10^3	5.00
8	H3400	40B2	5.72×10^3	5.00
9	J640	XC605	8.10×10^2	5.45
10	J640	XC305	8.62×10^2	5.60
11	J640	40B1	9.30×10^2	5.00
12	J640	40B2	9.15×10^2	5.20
13	M1500	XC605	4.15×10^2	5.85
14	M1500	XC305	4.60×10^2	5.75
15	M1500	40B1	6.26×10^2	4.35
16	M1500	40B2	5.55×10^2	4.50

从表 3 可看出,在添加同量导电炭黑的情况下,13 号和 14 号配方导电性能改善较大,同时力学性能也较好。由此可采用 PP M1500 为基体树脂,考虑到成本因素导电炭黑选用 XC305 较适宜。为了达到客户所要求的导电性能即体积电阻率为 $1.50 \times 10^2 \sim 2.50 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$,有必要在导电炭黑的添加量上进行调整。以 14 号配方为基础,配方调整结果列于表 4。

表 4 导电 PP 配方调整结果

编号	M1500/XC305 质量比	体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	缺口冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
14	65/35	4.60×10^2	5.75
17	64/36	3.68×10^2	5.62
18	63/37	2.86×10^2	5.60
19	62/38	2.25×10^2	5.45
20	61/39	1.68×10^2	4.80
21	60/40	1.50×10^2	4.15

由表 4 可看出,随着导电炭黑添加量的增加,材料电阻率明显下降,导电炭黑添加量为 38% (19 号配方) 时导电性能已达到客户要求。故将导电 PP 基本配方确定为 PP M1500 占 62%、导电炭黑 XC305 占 38%,再添加少量偶联剂、分散剂及抗冲改性剂即可。

3 导电 PP 生产工艺

3.1 预混处理

为了使比表面积大的导电炭黑在 PP 中有较好的分散状态,形成均匀分布的导电通道和网络,同时也为了提高其加工流动性,需对导电炭黑进行预混处理。这种预混处理要注意掌握适当的时间和强度,以防过度使得导电炭黑的高结构性遭受损坏。

预混处理步骤为将称量好的导电炭黑 XC305 与硅烷偶联剂、分散剂、抗冲改性剂置入高速搅拌机内,按中速 - 高速 - 中速的顺序搅拌 4 ~5 min,从出料口放出部分处理好的导电炭黑待用,得 A 料。此后再往搅拌机中倒入 PP M1500,在中速下搅拌 2 min 即可放出备用,得 B 料。

3.2 挤出工艺

用双螺杆挤出机能否生产性能良好的导电 PP 与双螺杆挤出机各组合元件构成及螺杆的长径比有一定的关联,其基本要求是螺杆组合既要有适当程度的混炼塑化效能但又不能过于强烈,长径比不宜过大,以防止导电炭黑在强剪切作用下性能变劣。

导电炭黑的下料均匀稳定性是一个需认真解决的问题。若全部导电炭黑与 PP 从同一下料口加入会造成下料困难甚至堵塞下料口等问题,其结果是导电炭黑不能与 PP 均匀分散并熔融共混,而使得产品导电性能不稳定。解决的方法是将 B 料从双螺杆挤出机标准物料加入口送入,而将 A 料单独从专门设置的强制加料口加入,以使得导电炭黑按一定程序依次均匀加入并分布于 PP 熔体中顺利挤出,从而得到质量稳定的导电 PP。

双螺杆挤出机的工艺设置条件中温度是重要的参数之一。温度设定偏高虽有利于熔体流动性增加、提高塑化能力,但也可能引起 PP 基体树脂热氧化降解,同时也不利于导电炭黑及其它助剂的均匀扩散,削弱与 PP 的相互作用,并破坏在 PP 中的导电通道。温度设定过低则熔体流动性变差,设备负荷增大,导电炭黑在 PP 基体树脂中分布不均匀,甚至发生团聚,产生类似“海 - 岛”的孤立结构。

螺杆转速是另一重要的工艺参数。转速设定过

高时整个导电 PP 预混物料体系在机筒中停留时间过短,不能很好地使熔融、混炼、剪切、脱挥、塑化、挤出体现应有的功效作用,导电炭黑难以在 PP 中形成导电网络,由此生产的产品的导电性能难以保证。转速设定过低则会使导电 PP 预混物料体系在机筒中停留时间过长,这既会增加能耗影响产量,也会使导电炭黑的结构遭受高温剪切下的破坏。

表 5 给出了挤出工艺对导电 PP 性能的影响。

表 5 挤出工艺对导电 PP 性能的影响

编号	挤出机各段设定温度 /℃	螺杆转速 / r · min ⁻¹	体积电阻率 / Ω · cm	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²
22	175 / 185 / 195 / 200 / 205 / 195	235	3.92 × 10 ²	5.26
23	175 / 185 / 195 / 200 / 205 / 195	250	2.26 × 10 ²	4.65
24	175 / 185 / 195 / 200 / 205 / 195	275	6.55 × 10 ²	4.38
25	180 / 185 / 198 / 205 / 210 / 205	235	3.30 × 10 ²	4.70
26	180 / 185 / 198 / 205 / 210 / 205	250	2.18 × 10 ²	5.70
27	180 / 185 / 198 / 205 / 210 / 205	275	5.16 × 10 ²	4.25
28	190 / 195 / 205 / 210 / 215 / 210	235	4.78 × 10 ²	5.45
29	190 / 195 / 205 / 210 / 215 / 210	250	6.35 × 10 ²	5.65
30	190 / 195 / 205 / 210 / 215 / 210	275	7.15 × 10 ²	3.85

从表 5 可看出,26 号工艺的参数设定较为合理,以该工艺生产的导电 PP 的体积电阻率较低且力学性能良好,可以此来指导导电 PP 的生产。

4 产品检测

以 19 号配方、26 号工艺设定条件生产导电 PP。产品取样后于 90 ~95℃ 鼓风干燥 1 h 左右,用注塑

机成型为待测试样。平衡 48 h 后按有关标准检测性能,导电 PP 的性能见表 6。

表 6 导电 PP 的性能

项 目	数据	检测标准
体 积 电 阻 率 /Ω · cm	2.20 × 10 ²	GB/T 1410 - 1989
缺 口 冲 击 强 度 /kJ · m ⁻²	5.60	GB/T 1043 - 1993
拉 伸 强 度 /MPa	29	GB/T 1040 - 1992
弯 曲 强 度 /MPa	40	GB/T 9341 - 1988
热 变 形 温 度 /℃ (1.82 MPa)	128	GB/T 1634 - 1979
熔 体 流 动 速 率 /g · (10 min) ⁻¹	8.6	GB/T 3682 - 1989
成 型 收 缩 率 /%	0.6 ~0.8	GB/T 15585 - 1995

5 产品应用

导电 PP 已被用在电子、电气、通讯、煤矿、油田、建筑等行业来生产防静电周转箱、防静电元器件盒、防静电托盘、防爆电器外壳及零部件、防静电地板、电子设备屏蔽外壳、中空板、瓦楞板、防静电片材、自动工作传输承载带、导电精密电位器及滑轨等产品,市场前景良好。

6 结语

导电 PP 是一种生产成本较经济、综合性能良好的新型复合材料,在配方筛选和工艺参数优化的基础上,可进行导电 PP 的工业化生产,并可根据不同客户的使用要求来调节生产出系列化产品。

参 考 文 献

1 邓毅. 导电炭黑在塑料中的应用. 中国塑料, 2001, 15(4): 7
2 赵幸, 王立新. 复合型导电塑料的发展. 塑料科技, 2002(2): 47

PRODUCTION OF COMPOUND CONDUCTIVE POLYPROPYLENE

Wu Hongan, Xu Xili

(Yuyao Zhongfa Engineering Plastics Co. Ltd., Yuyao 315400, China)

ABSTRACT The compound conductive polypropylene(PP) was produced with advanced twin-screw extruder. It used PP as basic resin and conductive carbon black as filler, and proper additives such as dispersant, coupling agent and impact modifier were added. The effects of formula and production process on the properties of PP were studied. The testing results showed that the conductive PP had low resistivity and good mechanical properties. The application of conductive PP was also briefly described.

KEYWORDS polypropylene, conductive carbon black, composite, resistivity, mechanical property, production

附聚法制 ABS 树脂中试技术通过鉴定

由兰州石化公司石化研究院研制完成的“附聚法制 ABS 树脂中试开发研究”项目,目前通过了技术鉴定。

附聚法制 ABS 技术是目前世界 ABS 生产中最先进的合成方法,也是 ABS 树脂生产厂家努力开发的主要目标。兰州石化公司引进的 ABS 树脂生产装置中,存在 ABS 生产效率低、能耗高,新品种、新牌号少,以及 ABS 树脂本身组成、结构、性能、牌号及应用领域等方面的差距。近年来,兰州石化研究院针对这些问题通过对小粒径聚丁二烯胶乳的合成、附聚剂的合成,用附聚剂附聚放大小粒径乳液丁二烯橡胶

(EBR),接枝苯乙烯、丙烯腈到 EBR 分子主链上,凝聚、干燥制备 ABS 接枝粉,掺混、造粒制备 ABS 树脂及树脂性能指标测试 7 方面进行技术攻关,终于在附聚法的关键技术上取得突破,形成了许多具有自主知识产权的专有技术。

该院开发的附聚法制 ABS 树脂技术,经小试研究、中试放大表明,该技术有效缩短了合成周期,附聚技术灵活、适用范围宽、工艺平稳、过程易于控制、产品性能稳定且重复性好。利用该技术生产的 ABS 树脂具有含胶量高、外观及着色性好等特点。利用现有的处理装置可以实现生产中三废的达标排放。
(曹建明)