

浸渍吸附聚合法合成聚氨酯/聚苯胺抗静电材料^{*}

邓建国 贺传兰 王建华

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

摘要 用浸渍吸附聚合法合成了聚氨酯/聚苯胺抗静电复合材料。研究了复合材料的结构、聚苯胺含量对复合材料抗静电性能的影响, 并探讨了复合材料的抗静电稳定性。结果表明, 浸渍吸附合成的聚氨酯/聚苯胺复合材料, 保持了聚氨酯的力学性能, 同时也赋予材料抗静电性能, 但其抗静电稳定性较差。

关键词 浸渍吸附聚合 抗静电 聚氨酯 聚苯胺

聚氨酯(PUR)材料具有多孔性、密度小、比强度高、耐冲击性好等优良的物理力学性能, 是理想的包装用材料, 可用作多种产品的包装, 尤其是贵重物品如电子元件、光学仪器、医疗设备、精密仪器仪表及军事器械等的包装。然而 PUR 材料和其它高分子材料一样具有电绝缘性, 静电积累效应显著, 其材料本身的表面电阻率一般为 $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15} \Omega^{[1]}$, 这就使其在使用过程中会因摩擦而产生很高的静电电压。如果包装物是电子元件、集成电路或易爆产品, 较高的静电电压将造成产品的损坏。因此, 人们对用作此类产品包装的 PUR 材料提出了抗静电要求。一般认为, 当包装材料的体积电阻率降低到 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 以下时, 它就易于向环境泄漏表面的静电荷, 避免对被包装物产生静电危害^[2]。

目前提高聚合物抗静电的方法主要有: 添加炭黑、金属、金属氧化物、无机盐等抗静电剂^[3~6]及与亲水性聚合物或本征导电聚合物共混等^[7,8]。添加抗静电剂是最常用的赋予材料抗静电性能的方法。但是, 若只是简单地将抗静电剂与 PUR 共混, 不可避免地存在抗静电耐久性问题, 另一方面, 抗静电剂一般仅能使材料的表面电阻率降至 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10} \Omega$, 作为低分子改性剂, 抗静电剂的效果受环境温度、湿度的影响较大, 耐用性较差, 材料的热变形温度也有所降低^[9]。虽然 PUR 与无机导电粉末共混有一定的抗静电效果, 但大多存在改性材料的力学性能下降、抗静电性能不均匀及不稳定等问题, 因而探索新的稳定性好的抗静电包装材料具有重要的现实意义。

笔者首先制备 PUR 泡沫塑料, 并用 PUR 胶液对其表面进行改性, 使 PUR 基体表面形成一层均匀的 PUR 胶膜, 然后采用苯胺单体浸渍吸附, 通过加入氧化剂过硫酸铵 $[(NH_4)_2S_2O_8]$, 使吸附在 PUR 表面的苯胺单体聚合形成聚苯胺导电膜, 从而赋予

PUR 泡沫塑料抗静电性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚醚三元醇: 330N, 羟值 $33.5 \sim 36.5 \text{ mg KOH/g}$, 酸值不大于 0.05 mg KOH/g , 水分不大于 0.05% , 山东烟台宇田化工有限责任公司;

改性多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI): 异氰酸根($-NCO$)含量为 $27\% \sim 29\%$, 酸值(以 HCl 计)不大于 0.1% , 粘度(25°C)为 $0.1 \sim 0.2 \text{ Pa} \cdot s$, 山东烟台宇田化工有限责任公司;

三乙烯二胺: A-33, 为含 33% 三乙烯二胺的一缩乙二醇溶液;

乙二醇: 分析纯, 市售;

苯胺: 分析纯, 经减压蒸馏于 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 下保存待用, 成都化学试剂厂;

$(NH_4)_2S_2O_8$: 分析纯, 上海化学试剂公司;

十二烷基苯磺酸钠: 分析纯, 天津化学试剂一厂;

HCl: 分析纯, 成都化学试剂四厂。

1.2 设备与仪器

扫描电子显微镜(SEM): S360 型, 英国剑桥仪器有限公司;

恒压电导测试仪: HDV-TC 型, 上海理达仪器厂。

1.3 试样制备

(1) PUR 泡沫塑料的制备: 按一定配比, 在一塑料烧杯中准确称量聚醚三元醇、乙二醇、三乙烯二胺等组分, 搅拌均匀, 作为 A 组分; 在另一烧杯中称一定量的改性 PAPI, 作为 B 组分。将两组分保温在 $30 \sim 35^\circ\text{C}$, 备用。当模温预热到 60°C 左右时, 将 B

^{*} 中国工程物理研究院科学技术基金资助课题(20020863)

收稿日期: 2004-07-15

组分倒入 A 组分中, 搅拌均匀, 然后迅速倒入模具里, 闭模, 在室温下熟化至规定时间后脱模。

(2) PUR 泡沫塑料的表面处理: 将线性 PUR 胶液加入少量的甲苯稀释后, 用喷枪喷涂于 PUR 泡沫塑料表面, 静置晾干后于 80℃ 干燥 2 h, 置于干燥箱中, 待用。

(3) PUR/聚苯胺抗静电材料的制备: 取苯胺酸性溶液、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、线性 PUR 配制了 PUR 水乳液 (浸渍液), 将清洗过的经表面处理的泡沫塑料片材插入浸渍液中, 在 5℃ 下搅拌, 反应 60 ~120 min (片材表面薄膜成绿色) 后, 取出片材, 用 1 mol/L 的 HCl 溶液冲洗, 浸泡 20 min, 再冲洗后晾干即可。

1.4 性能测试

表面电阻率按 GB/T 1410 - 1989 测试;
用 SEM 观察抗静电材料的形貌。

2 结果与讨论

2.1 浸渍液种类对抗静电材料的影响

为使浸渍液中的苯胺单体更好地吸附于 PUR 泡沫塑料表面, 笔者选用与 PUR 泡沫性质相近的 PUR 胶液作为浸渍液。实验发现, 选择常用的丙酮、乙酸乙酯和 *N,N'*-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂的 PUR 胶液作浸渍液会造成泡沫体溶胀, 若长时间浸泡, 会使泡沫体强度降低, 甚至造成泡沫体破坏, 而用 PUR 水乳液浸渍时不会导致泡沫体溶胀。本试验选用经非离子表面活性剂乳化而成的 PUR 水乳液作为抗静电泡沫塑料的浸渍液, 苯胺单体可很

好地分散于 PUR 乳液中并吸附在 PUR 基体表面, 抗静电效果较好。

2.2 苯胺浸渍反应条件的选择

反应温度越高, 反应速度越快, 胶膜的饱和厚度 (反应到一定程度不再增长时的厚度) 越薄。在 0 ~ 25℃ 范围内聚苯胺薄膜的电导率基本不受影响。以 HCl 作反应介质时发现温度大于 40℃ 时成膜困难, 而且聚苯胺与 PUR 泡沫塑料的粘附性明显下降。通过反复试验和总结, 用浸渍聚合法制备聚苯胺透明导电薄膜的最佳条件为: 苯胺单体浓度为 0.04 ~0.2 mol/L, 氧化剂为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 苯胺单体与氧化剂之比为 1 : (1 ~1.5), 反应介质为 1.10 mol/L 的 HCl, 反应温度为 0 ~25℃。

2.3 浸渍时间对试样表面电阻率的影响

经表面处理的 PUR 泡沫塑料片材在浸渍液中的浸渍时间对其表面电阻率的影响为, 随着浸渍时间的延长, 抗静电材料的表面电阻率不断下降。当浸渍时间超过 120 min 后, 延长浸渍时间对材料表面电阻率影响不大。而在苯胺浓度为 0.005 mol/L 的浸渍液中, 随着浸渍时间的延长, 材料的表面电阻率下降到 10^{10} 数量级就不再下降, 这可能是由于苯胺单体的含量太小, 在材料表面很难形成完整的导电膜。当苯胺单体的浓度升高到 1.02 mol/L 后, 材料的表面电阻率很快就下降到 10^3 数量级, 但浸渍时间超过 120 min 后, 表面电阻率随浸渍时间延长的降幅减小, 见表 1。

表 1 浸渍时间对抗静电材料表面电阻率的影响

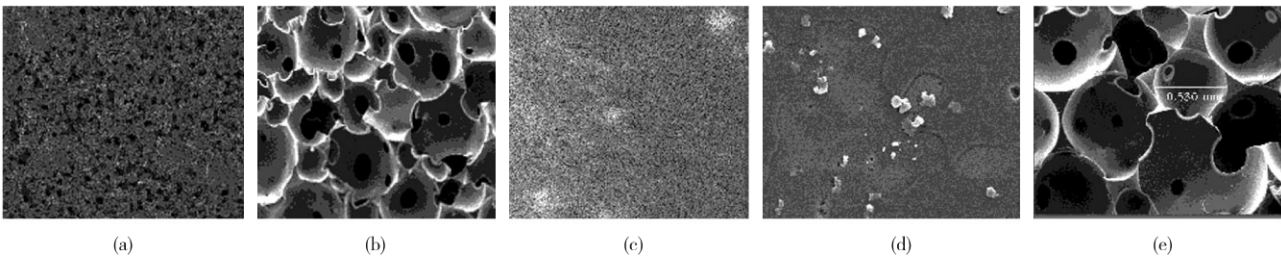
项 目	浸渍时间 /min					
	0	15	30	60	120	240
表面电阻率 ¹⁾ /Ω	1.15×10^{14}	1.14×10^{12}	2.36×10^{11}	1.55×10^{11}	1.46×10^{10}	1.26×10^{10}
表面电阻率 ²⁾ /Ω	1.15×10^{14}	3.42×10^{12}	5.89×10^9	6.62×10^7	8.37×10^3	2.12×10^3

注: 1) 苯胺浓度为 0.005 mol/L; 2) 苯胺浓度为 1.02 mol/L。

2.4 抗静电材料的结构

图 1 是 PUR 泡沫塑料及 PUR/聚苯胺抗静电材料形貌的 SEM 照片。由图 1a 可看出, 在自结皮的

PUR 泡沫塑料表面有不均匀的缺陷, 如孔洞、裂纹等, 这与自结皮 PUR 泡沫塑料本身的工艺有关。图 1b 是 PUR 泡沫塑料内部的泡孔结构, 其泡孔多为



a—PUR 泡沫表面; b—PUR 泡沫内部; c—喷涂处理的 PUR 泡沫表面; d—浸渍处理的 PUR 泡沫表面; e—浸渍处理的 PUR 泡沫内部

图 1 PUR 泡沫塑料及 PUR/聚苯胺抗静电材料形貌的 SEM 照片

开孔结构,这也与其它文献报道的 PUR 泡孔结构相一致。为了改善 PUR 泡沫塑料表面性能,笔者采用 PUR 胶液的稀释液对其表面进行喷涂,使其表面得到明显改善,见图 1c。经喷涂的 PUR 泡沫塑料表面相对平整,同时 PUR 分子链上的一OH 基团也可以与苯胺单体中的 N—H 键相互作用,有利于苯胺单体的吸附。由图 1d 可看出,经苯胺吸附并引发聚合后,PUR 泡沫塑料表面形貌完全不同于 PUR 胶所形成的形貌图,局部表面非常平整光滑,说明已经聚合成一层聚苯胺导电膜。但是,在一些局部区域仍然存在一些缺陷,一部分聚苯胺以微粒的形式存在于导电膜的表面,这可能是 PUR 泡沫塑料的表面胶层处理不均匀所致。由图 1e 可知,PUR/聚苯胺抗静电材料的内部几乎没有聚苯胺,这是因为喷涂的 PUR 胶层阻碍了苯胺单体的渗入,这也为保持泡沫塑料的尺寸稳定性提供了可靠的保障。

2.5 聚苯胺含量对抗静电材料导电性的影响

从 PUR/聚苯胺抗静电材料的结构可知,喷涂的 PUR 胶层使苯胺单体很难渗入 PUR 内部,从而使 PUR/聚苯胺抗静电材料的体积电阻率没有太大

的变化,但其表面电阻率却变化很大,见表 2。当聚苯胺含量为 0.12% 时,抗静电材料的表面电阻率下降到 10^5 数量级,但是再进一步提高聚苯胺含量时,抗静电材料的表面电阻率并没有明显地变小,这主要是因为 PUR 泡沫塑料表面形成一层聚苯胺导电膜后,增加聚苯胺的含量,只是增加导电膜的厚度,并不能大大降低导电膜的表面电阻率。

2.6 PUR/聚苯胺抗静电材料的抗静电稳定性

表 3 为 PUR/聚苯胺抗静电材料在空气、水中的表面电阻率。由表 3 可看出,随着时间的增加,其表面电阻率增加很快,这主要是因为表面导电膜容易吸附一层水膜,易导致聚苯胺的掺杂剂 HCl 从分子链中脱除,形成不导电的本征态聚苯胺,从而失去抗静电性能。当将试样置于空气中(温度约 25℃,湿度 65%) 30 d 后,基本失去了抗静电性能。当将试样在水中浸泡 1 h,其抗静电性能已经大大降低了,当浸泡 3 h 后,其基本失去了抗静电性能。因此,这种方法所制备的 PUR/聚苯胺抗静电材料的应用受到了相当大的限制,这一缺点可以用聚合物有机酸作为掺杂剂来解决。

表 2 PUR/聚苯胺抗静电材料的表面电阻率和体积电阻率与聚苯胺含量的关系

项 目	聚苯胺含量 / %							
	0	0.12	0.26	0.68	1.10	1.28	1.52	1.57
表面电阻率 / Ω	8.26×10^{15}	4.26×10^5	2.14×10^3	1.37×10^3	1.29×10^3	1.18×10^3	1.21×10^3	1.06×10^3
体积电阻率 / $\Omega \cdot \text{m}$	5×10^{13}	4.98×10^{13}	5.13×10^{13}	5.06×10^{13}	4.87×10^{13}	5.12×10^{13}	4.93×10^{13}	

表 3 PUR/聚苯胺抗静电材料在空气、水中的抗静电稳定性

项 目	空中放置时间 / d					水中浸泡时间 / h				
	0	1	10	30	60	0	1	3	5	12
表面电阻率 / Ω	2.14×10^3	3.01×10^3	7.16×10^9	4.32×10^{12}	6.75×10^{13}	2.14×10^3	5.17×10^8	6.36×10^9	2.82×10^{13}	7.43×10^{13}

注:聚苯胺的含量为 0.26%。

3 结论

采用浸渍吸附聚合法合成了 PUR/聚苯胺抗静电材料。该材料保持了 PUR 材料良好的力学性能,同时又赋予材料抗静电性能。浸渍吸附最佳的反应条件为:苯胺单体的浓度为 0.04 ~0.2 mol/ L,氧化剂为过硫酸铵,苯胺单体与氧化剂之比为 1 : (1 ~ 1.5),反应的介质为 1.10 mol/ L 的盐酸,反应温度为 0 ~25℃。

参 考 文 献

1 朱玉璘,王淑荣.聚氨酯用季铵盐类抗静电剂.聚氨酯工业,1994,9(4):11
2 杨有启.静电安全技术.北京:化学工业出版社,1983.191
3 张洪娟.抗静电软质聚氨酯泡沫的研制.聚氨酯工业,2002,17

(2):35

4 田春蓉,周秋明,王建华,等.抗静电半硬质聚氨酯整皮泡沫的研制.塑料工业,2003,31(12):55
5 田春蓉,赵秀丽,邱应明,等.半硬质聚氨酯整皮泡沫塑料抗静电性能研究.四川兵工学报,2001,22(4):13
6 周向东,刘朋生.目前国内外抗静电聚氨酯弹性体研究进展.弹性体,2002,12(3):49
7 Liao D C, Hsieh K H, Chern Y C, et al. Interpenetrating polymer networks of polyaniline and maleimide-terminated polyurethanes. Synthetic Metals, 1997, 87(1):61
8 李永明,万梅香.浸渍聚合法制备透明导电聚苯胺研究.高分子学报,1998(2):177
9 黄锐.塑料抗静电的原理及其应用.现代塑料加工应用,1993,5(1):34

SYNTHESIS OF POLYURETHANE/POLYANILINE ANTISTATIC COMPOSITE BY DIPPING-ABSORBING POLYMERIZATION METHOD

Deng Jianguo, He Chuanlan, Wang Jianhua

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT The polyurethane/polyaniline antistatic composite was prepared by dipping-absorbing polymerization method. The composite structure and the influences of polyaniline content on antistatic properties were studied. The antistatic stability of composite was also discussed. The results showed that the composite prepared by dipping-absorbing polymerization method maintained the mechanical properties of polyurethane, and had antistatic properties, while the stability of antistatic was bad.

KEYWORDS dipping-absorbing polymerization, antistatic, polyurethane, polyaniline

国产氟树脂高端化发展迫在眉睫

经过 50 年的发展,我国氟树脂的生产和加工体系已初具规模,应用也遍及国民经济各行各业。目前我国氟树脂在数量上足以满足市场需求,但在质量和品种上,特别是在高端应用领域与进口产品之间存在的差距却是不可忽视的。

低端产能严重过剩 近年来国内氟树脂生产规模增长迅速,2003 年聚四氟乙烯(PTFE)的生产能力已达到 3.6 万 t,产量为 1.79 万 t,同比增长 30%,而目前国内消费市场的增长率只有不足 10%。表面上看我国氟树脂的生产能力已经过剩,但过剩生产能力全部集中在低端产品,而且国产的氟树脂大多稳定性差,产品发展极不平衡,在一些高技术领域的产品严重短缺。但现在仍在扩大低端产品生产能力,盲目的、低水平的扩张和低价竞争的结果,使企业损失的不仅仅是合理的利润,而且更重要的是会丧失必要的研发投入和未来市场的竞争力。

高端产品大量进口 我国氟树脂又面临高中档产品不足的尴尬局面。如在国际上聚偏氟乙烯(PVDF)是产销量排第二位的品种,而我国的产量只有 300 t/a,只占世界总产量的 1%左右。目前我国这类高品级的产品还主要依靠进口来满足国内市场,由于市场为国外公司所独占,有的品种每吨竟卖到几千美元甚至上万美元。国外几家大公司瞄准巨大的中国市场,特别是看好中国的萤石储量占全球总量 50%的这独一无二的资源优势,正在以独资、合资等多种方式在我国生产和销售氟树脂,这给国内企业造成了更大的市场压力。

国内企业积极应对 面对上述现实情况,国内相关企业正在积极努力,力争使我国的氟树脂工业进入一个更高的发展层次。上海三爱富新材料股份有限公司经多年来技术上的储备与积累已顺利地进入汽车行业,目前正准备进军 IT 行业。由于 IT 行业对高档氟树脂的用量很大,对产品的要求也很高,特别是以前对高清洁度,重视不够,现准备用 3 年的时间攻克这一难关。中昊晨光化工研究院将氟树脂开发的重点放在 PTFE 的改性上,他们最新开发的 CGF201 粒料,流动性好、易于加工,可采用自动模压成型工艺,大幅度提高生产效率,目前主要出口到国际市场。与此同时,该研究院为了更好地满足客户个性化的需求,通过调整聚合工艺和后处理工艺不断地开发出多种 PTFE 乳液的新牌号,也在加强

特种含氟塑料如(四氟乙烯/全氟丙基乙烯基醚)共聚物、全氟(乙烯/丙烯)共聚物的研究开发。

我国的氟树脂工业必须向高端产品进军才有出路——这已成为业界人士的一个共识。而且在已有的装置和规模基础上,只要有关企业和部门坚持不懈,把握世界上氟树脂的发展潮流,采用先进技术对现有装置进行改造,建立创新机制,加快高新技术与新产品的开发步伐,一定会实现跨越式发展。

(钟华)

塑料零部件企业面临重新“洗牌”

从 2004 年 10 月 1 日开始,我国将实施《缺陷汽车产品召回管理规定》,这将对提供汽车零部件的塑料加工企业产生深远影响。

汽车召回是指由于汽车设计和制造等原因所造成的对人身安全、环保等有潜在威胁问题及在投放市场时不符合法律和标准的缺陷汽车或部件,厂家要无条件地收回汽车或部件产品修正缺陷。汽车工业是国家工业的综合体现,它的上万个零部件来自各个行业。我国塑料企业为汽车提供的保险杠、结构件、防爆膜、轮胎、安全气囊密封件等零部件随着汽车轻量化进程将越来越多地出现在汽车上。然而,由于部分塑料企业因资金不足制约投资,致使设备老化、技术落后、工艺陈旧,不仅增加了生产成本,而且不能保证产品质量稳定可靠,这也为汽车安全埋下隐患,成为其可能被召回的理由之一。汽车召回制度将迫使塑料行业的汽车零部件供应商重新“洗牌”。

对于众多的中小型塑料汽车零部件生产厂商来说,召回制度的推行无疑会对其生存发展构成威胁,众多的中小型企业由于资金实力相对较弱、技术含量相对较低,将难以承受汽车召回所导致的相关维修费用。但对优势塑料企业来说,该制度的推行则有助于推广客户至上的经营理念,打造汽车塑料部件企业的品牌形象,从而扩大市场占有率。

从整体看,虽然汽车召回制度的实施会对某些塑料厂家的经营产生不利影响,但这一制度的实施将加速我国汽车行业的优胜劣汰步伐,有助于优化行业布局,促进我国汽车质量的提高,增强整个民族汽车产业的核心竞争力。因此,召回制度的推出有利于规范汽车塑料配件行业的准入标准,促使厂家建立更加严格的质量监控体系,提高我国汽车工业的竞争水平和促进市场机制的完善。

(阿华)