

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.020

一种非离子型抗静电剂的制备及应用研究

郝晓俊,朱宏,袁桂生

(华南师范大学化学与环境学院,广州 511400)

摘要:以极性马来酸酐(MAH)为桥联剂,将二乙醇胺(DEA)接枝到聚丙烯蜡(PPW)上,制得一种新型的抗静电剂(PPW-g-DEA)。研究了催化剂用量、反应物配比、反应温度和反应时间对合成产物性能的影响。利用傅立叶变换红外光谱仪、热重分析仪对PPW, PPW-g-MAH, PPW-g-DEA的结构进行了表征,并对抗静电剂的抗静电性能进行了测试。结果表明,合成反应的最佳反应条件为:PPW与DEA的物质的量之比为1:1.2,催化剂的质量分数为0.2%,反应温度为140~145℃。利用PPW-g-DEA制得的聚丙烯薄膜具有良好的抗静电性能。

关键词:非离子型抗静电剂;聚丙烯蜡;二乙醇胺;马来酸酐

中图分类号:TQ327.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)05-0089-04

Preparation and Application of a Non-ionic Antistatic Agent

Hao Xiaojun, Zhu Hong, Yuan Guisheng

(Chemistry and Environment School of South China Normal University, Guangzhou 511400, China)

Abstract: A non-ionic antistatic agent of PPW-g-DEA was prepared by grafting diethanolamine (DEA) onto polypropylene wax (PPW) under using maleic anhydride(MAH) as coupling, and the effect of reaction conditions such as the amount of catalyst, ratio of reactants, reaction temperature and reaction time on the product performance were studied. The structure of PPW, PPW-g-MAH and PPW-g-DEA were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analyzer, moreover, the antistatic properties of antistatic agent were determined. The results show that the optimum experimental conditions of PPW-g-DEA are with temperature of 145~150℃, the molar ratio of PPW:DEA=1:1.2 and mass fraction of catalyst of 0.2%. The PPW-g-DEA-containing polypropylene film has good antistatic properties.

Keywords: non-ionic antistatic agent; polypropylene wax; diethanolamine; maleic anhydride

聚丙烯(PP)是一种半结晶性聚合物,因其具有良好的耐热性、耐化学药品性、无毒、易于回收等特点而得以广泛应用^[1]。但是在诸多应用中,当出现摩擦、剥离或感应时,将会导致制品表面积累静电荷,甚至当静电引起电晕放电或火花放电时还会导致着火或爆炸^[2]。为了改善PP的抗静电性能,通常采用添加非离子型抗静电剂的办法^[3-4]。虽然非离子型抗静电剂的抗静电性能没有离子型抗静电剂好,但是其热稳定性优异,一般不影响聚合物的加工性能^[5-6]。此外,PP的化学改性主要是指共聚接枝、交联等,通过改变PP的分子结构以达到改性目的^[7]。关于马来酸酐(MAH)对PP的接枝改性,已有文献报道^[8-10]。目前非离子型抗静电剂多是由大分子与大分子或小分子与小分子反应制得的。笔者利用小分子二乙醇胺(DEA)对聚丙烯蜡(PPW)进行改性制备高分子非离子型抗静电剂,反应分两步进行:第一步,采用熔融接枝法在聚丙烯蜡(PPW)

上接枝MAH(PPW-g-MAH);第二步,利用PPW-g-MAH中的MAH为桥联剂,接枝小分子DEA,制得PPW-g-DEA,原理是利用MAH上的羧基与DEA的氨基进行酰胺化反应。所制备PPW-g-DEA具有良好的抗静电性能,应用前景广阔。

1 实验部分

1.1 原材料

PPW:53NC共聚,韩国Coschem公司;

MAH:分析纯,上海科丰化学试剂有限公司;

DEA:工业级,天津市大茂试剂厂;

甲烷磺酸:质量分数99%,上海晶纯试剂有限公司。

1.2 仪器、设备

热重(TG)分析仪:STA 409 PC型,德国

联系人:朱宏,博士,研究员,长期从事精细化工及功能高分子材料的研究

收稿日期:2013-02-18

Netzsch 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: IR Prestige-21 型, 日本岛津仪器有限公司;

数字超高阻微电阻仪: EST121 型, 大连林海科技有限公司;

开炼机: PL-2000-6 型, 德国布拉本德公司;

硫化机: Q1400X5700 型, 郑州鑫和机器制造有限公司。

1.3 试样制备

(1) PPW-g-MAH 的制备。

称取 50 g PPW 加入带有机机械搅拌器的 250 mL 四口烧瓶中, 通入氮气, 开动搅拌器 (转速约为 60 r/min), 油浴升温到 195 °C, 待 PPW 全部熔融后, 于 30 min 后加入 5 g MAH, 待 MAH 熔融后, 开始滴加引发剂。从引发剂滴加完毕到反应结束大约 1 h。反应结束后, 换上减压装置, 开始减压蒸馏, 以除去未反应的 MAH, 2 h 后停止反应。趁热把产物倒入乙醇中, 得到大量棉丝状白色沉淀, 浸泡过夜, 用布氏漏斗抽滤得粗产物, 继续用乙醇浸泡, 重复上述步骤 3~4 次, 产物放入烘箱中 70 °C 干燥至恒重, 得到 PPW-g-MAH。

(2) PPW-g-MAH 的纯化。

将得到的 PPW-g-MAH 在 70 °C 下真空干燥 5 h, 产物表层部分未反应的 MAH 单体因升华被除去。将经干燥处理过的 1 g 左右的 PPW-g-MAH 放入烧瓶中, 加入 70 mL 二甲苯加热回流 2 h, 使其全部溶解, 然后再将热溶液立刻倒入未加热的同样体积的丙酮中, 并反复用丙酮洗涤以除去未反应的单体及副产物, 沉析, 然后以丙酮为溶剂用布氏漏斗抽提滤饼, 在 70 °C 下真空干燥至恒重。

(3) 非离子型抗静电剂 PPW-g-DEA 的制备。

称取 5 g PPW-g-MAH (接枝率为 6.41%) 和一定量的 DEA 置于 500 mL 圆底烧瓶中, 加入少量催化剂甲烷磺酸, 再加入 120 mL 二甲苯, 在氮气保护下电磁搅拌, 145 °C 恒温反应 3 h。之后将反应液冷却到 100 °C 左右倒入大量乙醇中, 得到白色棉絮状沉淀, 产物用乙醇浸泡多次, 以除去游离的 DEA, 用布氏漏斗抽滤, 将滤饼置于 70 °C 烘箱中干燥至恒重。

(4) 抗静电 PP 试样制备。

利用合成的 PPW-g-DEA 与 PP 母粒混合 (其中抗静电剂的质量分数为 15%), 在开炼机中混炼, 然后经硫化机压片加工制备膜片, 膜片厚度为

4.992 mm。膜片制备工艺参数为: 开炼机的螺杆转速为 20~30 r/min, 前滚温度为 165~175 °C, 后滚温度为 155~165 °C, 硫化机温度为 180 °C。

1.4 性能测试与表征

(1) 酸值的测定^[11]。

称取 1 g 纯化 PPW-g-MAH, 置于 250 mL 单口烧瓶中, 加入 80 mL 二甲苯, 加热回流至试样完全溶解。然后, 在室温下立即以 0.1 mol/L 的 KOH 标准溶液 (溶剂为乙醇) 滴定, 用酚酞作指示剂, 当滴定接近终点时, 剧烈摇动烧瓶, 以溶液出现淡粉红色保持 15 s 为终点, 同时进行空白试验。试样酸值按下式计算:

$$\text{酸值} = 56.1(V - V_0)C / m$$

式中: V —滴定试样消耗的 KOH 标准溶液的体积, mL; m —试样的质量, g; V_0 —空白试验消耗的 KOH 标准溶液的体积, mL; 56.1—KOH 的摩尔质量, g/mol; C —KOH 标准溶液的物质的量浓度, mol/L。

(2) 羟值的测定。

羟值按 GB/T 7383-1997 测试。

(3) FTIR 分析。

将经过后处理的试样在 100~105 °C 下干燥恒重后, 采用 KBr 压片法制样, 进行 FTIR 分析。

(4) TG 分析。

将 5~10 mg 试样分别在流速为 40 mL/min 的氮气保护下, 以 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 升温至 800 °C, 得到其 TG 曲线。

(5) 表面电阻率按 GB 1410-1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 PPW, PPW-g-MAH 和 PPW-g-DEA 的 FTIR 谱图

图 1 为 PPW, PPW-g-MAH 和 PPW-g-DEA 的 FTIR 谱图。聚马来酸酐在 926 cm^{-1} 和 1235 cm^{-1} 处有特征吸收峰, 并且在 1790 cm^{-1} 附近会出现两个重叠的吸收峰, 可以用来判断接枝产物中 MAH 在 PPW 长链上的接枝方式^[12]。从图 1 可以看出, PPW-g-MAH 在 1792 cm^{-1} 处存在酸酐特征吸收峰, 这表明接枝产物中含有 MAH。而在 926 cm^{-1} 和 1235 cm^{-1} 处并没有出现聚马来酸酐的特征吸收峰, 且在 1790 cm^{-1} 处也没有出现分裂的双峰, 可以判断出实验中接枝到 PPW 主链上的 MAH 不是以聚马来酸酐的形式而是以单体形式存在的。从图 1 可以看出, 对于 PPW-g-DEA, 1571 cm^{-1} 附近是酰胺

键中特征谱带特征吸收峰; 1454 cm^{-1} 处为亚甲基变形的特征吸收峰, 1156 cm^{-1} 处为 DEA 中的伯醇伸缩振动峰, 由此表明 DEA 已成功接枝到 PPW 上。

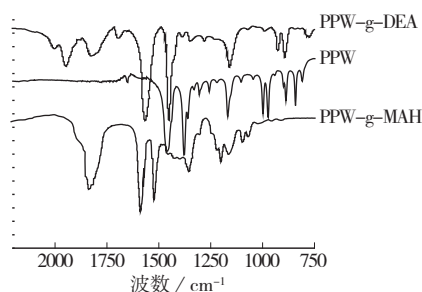


图1 PPW, PPW-g-MAH 和 PPW-g-DEA 的 FTIR 谱图

2.2 PPW, PPW-g-MAH 和 PPW-g-DEA 的 TG, DTG 曲线

图2和图3分别为 PPW, PPW-g-MAH 和 PPW-g-DEA 的 TG 和 DTG 曲线。

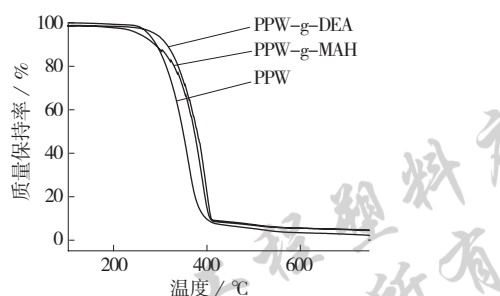


图2 PPW, PPW-g-MAH 和 PPW-g-DEA 的 TG 曲线

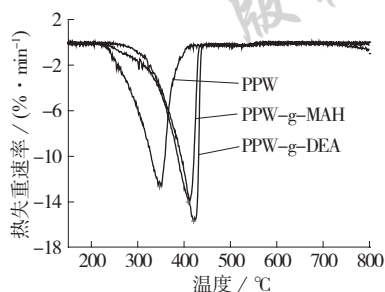


图3 PPW, PPW-g-MAH 和 PPW-g-DEA 的 DTG 曲线

从图2可以看出, PPW, PPW-g-MAH 和 PPW-g-DEA 的初始分解温度基本一致, 这是由于接枝单体 (MAH, DEA) 对整个接枝物 (PPW-g-MAH、PPW-g-DEA) 的分子量没有太大的影响。相同条件下, 物质最快热失重速率所对应的温度越高, 物质越稳定。

从图3可以明显看出, PPW, PPW-g-MAH 和 PPW-g-DEA 的最快热失重速率所对应的温度分别为 346.937 , 409.033 , $420.404\text{ }^{\circ}\text{C}$, 表明接枝 DEA 后 PPW 的热稳定性提高, 而且在 $234.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PPW-g-

DEA 的质量保持率为 98%, 说明其具有优异的热稳定性。无论是 PPW-g-MAH 还是 PPW-g-DEA, 热分解温度都在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 均能达到一般的加工和使用要求, 均可以作为 PP 的大分子改性剂使用^[13]。

2.2 抗静电剂的合成条件对抗静电性能的影响

(1) 原材料配比。

从 PPW 与 DEA 的反应机理可以看出, 整个过程伴随酰胺化和酯化两种反应。PPW-g-DEA 非离子型抗静电剂性能的优劣取决于极性羟基的含量, 羟基含量越高, 抗静电剂性能越优, 因此, PPW-g-DEA 分子结构要求尽可能减少酯化反应。表1列出 PPW 与 DEA 的物质的量之比对 PPW-g-DEA 非离子型抗静电剂性能的影响。由表1明显看出, 随着 DEA 用量的增加, 酸值降低, 这是因为无论是进行酰胺化还是酯化反应, PPW-g-MAH 中的羧基都会减少; 随着 DEA 用量的增加, 羟值升高, 配比变为 $1:1.2$ 时是因为以酰胺化反应为主而升高, 配比为 $1:1.5$ 时是因为过量的 DEA 提供了羟基, 从而使得羟值升高; 表面电阻率由 $8.87 \times 10^{13}\text{ }\Omega$ 变为 $1.32 \times 10^{12}\text{ }\Omega$, 说明酯化反应相对于酰胺化反应比较困难。之后变为 $1.67 \times 10^{12}\text{ }\Omega$ 时, 是因为过量的 DEA 不利于酰胺化反应的进行, 相应的抗静电性能降低。从表1可以看出, 当 PPW-g-MAH 与 DEA 的物质的量之比为 $1:1.2$ 时, 抗静电性能最佳。

表1 原材料配比对抗静电剂性能的影响

PPW-g-MAH, DEA 的物质的量之比	酸值 (以 KOH 计)/(mg·g ⁻¹)	羟值 (以 KOH 计)/(mg·g ⁻¹)	膜表面电 阻率/ Ω
1:1.0	11.97	277.21	8.87×10^{13}
1:1.2	8.35	303.17	1.32×10^{12}
1:1.5	7.64	309.92	1.67×10^{12}

注: 纯 PP 的表面电阻率为 $5.06 \times 10^{17}\text{ }\Omega$, PP 膜中 PPW-g-DEA 质量分数为 15%, 下同。

(2) 催化剂。

表2列出催化剂用量对抗静电剂性能的影响。

表2 催化剂用量对抗静电剂性能的影响

催化剂质量 分数/%	酸值 (以 KOH 计)/(mg·g ⁻¹)	羟值 (以 KOH 计)/(mg·g ⁻¹)	膜表面电 阻率/ Ω
0	11.87	310.31	6.26×10^{13}
0.1	10.31	306.58	3.96×10^{12}
0.2	8.05	294.19	5.47×10^{12}
0.5	13.74	286.85	8.35×10^{12}

由表2可知, 当催化剂的质量分数由 0.2% 增加到 0.5% 时, 酸值相应的升高, 这是因为过量的催化剂甲烷磺酸的影响; 当催化剂质量分数由 0 增加到 0.2%, 酸值相应降低; 当催化剂质量分数由 0 增加到 0.5% 时, 羟值相应降低, 这主要都是因为催化剂对 PPW-g-MAH 与醇胺结构中的羟基的酯化反

应催化作用明显,产品中的酯含量增加,因此,减少了合成产物中极性官能团羟基的数量。与无催化剂体系相比,用质量分数 0.2% 催化剂合成的产物中游离酸含量减少,对提高抗静电剂的热稳定性有益。因此,选择催化剂用量为 0.2%。

(3) 温度。

表 3 列出反应温度对抗静电剂性能的影响。由表 3 可知,在其他条件不变的情况下,提高反应温度,产品的酸值和羟值随之降低,说明在 140 ~ 150 °C 温度区间以酰胺化反应为主,过量的 PPW-g-MAH 难以通过酰胺化消耗。当反应温度提高到 170 ~ 180 °C 区间时,过量的 PPW-g-MAH 通过酯化反应消耗,损失了部分羟基基团,使得产品的膜表面电阻率比 140 ~ 150 °C 低。因此,最佳合成温度为 140 ~ 150 °C。

表 3 反应温度对抗静电剂性能的影响

温度 / °C	酸值 (以 KOH 计)/(mg · g ⁻¹)	羟值 (以 KOH 计)/(mg · g ⁻¹)	膜表面电阻 率 / Ω
110 ~ 120	13.12	304.37	3.04×10^{14}
140 ~ 150	7.68	297.64	1.41×10^{12}
170 ~ 180	7.31	285.29	6.89×10^{13}

3 结论

(1) 以 MAH 为桥联剂把小分子 DEA 接枝到大分子 PPW 上制得 PPW-g-DEA 非离子型抗静电剂,所得抗静电剂具有良好的抗静电性能、热稳定性能。

(2) PPW-g-DEA 非离子型抗静电剂结构中极性官能团数量的多少即羟基数量的多少,是影响其抗静电性能的重要因素,控制反应中的酯化反应将有利于保持合成产物结构中的羟基官能团数量,提高抗静电效果。

参考文献

- [1] 王向东,刘本刚,张玉霞,等.不同聚丙烯发泡体系的挤出发泡为研究[J].中国塑料,2006,20(11):76-81.
Wang Xiangdong, Liu Bengang, Zhang Yuxia, et al. Extrusion foaming behavior of different polypropylene foaming systems[J]. China Plastics, 2006, 20(11):76-81.
- [2] 刘方,孙浩.新型复合抗静电剂配方的研究[J].中国塑料,2003,17(3):36-39.
Liu Fang, Sun Hao. Study on new composite anti-static formulation[J]. China Plastics, 2003, 17(3):36-39.
- [3] 李国昌,王运华. HDPE 吹塑专用料的抗静电改性及其应用[J]. 工程塑料应用,2009,37(1):48-50.
Li Guochang, Wang Yunhua. The antistatic modification and application of polyethylene special material[J]. Engineering plastics application, 2009, 37(1):48-50.
- [4] 刘素芳. 抗静电剂的生产与发展[J]. 聚合物与助剂,2008,(4):5-7.
Liu Sufang. Synthesis and development of antistatic agent[J]. Polymer & additives, 2008, (4):5-7.
- [5] 黄良仙,安秋风,李临生. 抗静电剂及其在工业领域的应用[J]. 日用化学工业,2004,34(5):308-311.
Huang Liangxian, An Qiufeng, Li Linsheng. Antistatic agent and its applications in industry fields[J]. China surfactant detergent & cosmetics, 2004, 34(5):308-311.
- [6] 王雅珍,李栋,朱清梅,等. 聚丙烯抗静电剂的研究现状及发展趋势[J]. 塑料工业,2008,36(7):55-56.
Wang Yazhen, Li Dong, Zhu Qingmei, et al. Current situation of study and development trend of PP antistatic agent [J]. China Plastic Industry, 2004, 34(5):308-311.
- [7] 原京龙,赵伟,王丽. 聚丙烯改性研究进展[J]. 塑料科技,2008,36(1):94-97.
Yuan Jinglong, Zhao Wei, Wang Li. Research progress of polypropylene modification[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(1):94-97.
- [8] 韩伟恒,吴海萍,殷德树,等. 聚丙烯接枝马来酸酐热稳定性能的研究[J]. 中国塑料,2009,23(1):91-94.
Han Weiheng, Wu Haiping, Yin Deshu, et al. Thermal stability of polypropylene-graft-maleic anhydride[J]. China Plastics, 2009, 23(1):91-94.
- [9] 陈立军,陈丽琼,张欣宇,等. 马来酸酐接枝聚丙烯的方法及其发展[J]. 合成树脂及塑料,2006,23(6):68-71.
Chen Lijun, Chen Liqiong, Zhang Xinyu, et al. Methods of grafting maleic anhydride onto polypropylene and their development[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2006, 23(6):68-71.
- [10] 张心亚,傅和青,黄洪,等. 聚丙烯熔融接枝马来酸酐和苯乙烯的研究[J]. 高校化学工程学报,2006,20(1):109-114.
Zhang Xinya, Fu Heqing, Huang Hong, et al. Melt-grafting of maleic anhydride and styrene onto polypropylene[J]. Journal of Chemical Engineering, 2006, 20(1):109-114.
- [11] Gaylord N G, Mehta M, Kumar V, et al. High density polyethylene-g-maleic anhydride preparation in presence of electron donors[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 38(2):359-371.
- [12] 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定[M]. 成都:四川大学出版社,1981:55-156.
Wang Zhengxi. Infrared spectra analysis and identification of Polyme[M]. Chengdu: Sichuan University Press, 1981:55-156.
- [13] 傅和青,黄洪,张心亚,等. 马来酸酐熔融接枝聚丙烯及降解机理研究[J]. 高校化学工程学报,2007,21(5):809-813.
Fu Heqing, Huang Hong, Zhang Xinya, et al. The research of maleic anhydride grafted polypropylene and degradation mechanism[J]. Journal of Chemical Engineering Colleges and Universities, 2007, 21(5):809-813.