

抗静电高分子复合材料研究进展

周建萍 丘克强

傅万里

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083) (浙江大学材料与化学工程学院, 杭州 310027)

摘要 介绍抗静电高分子复合材料的研究概况, 重点阐述目前提高高分子材料抗静电性能所采取的 4 种主要方法: 添加导电填料法、添加抗静电剂法、与结构型导电高分子材料共混法和涂层法。分析了这些方法改进高分子材料的抗静电性能的特点, 并介绍其应用情况。指出抗静电高分子复合材料的发展趋势。

关键词 高分子复合材料 抗静电 氧化锌晶须 研究进展

高分子材料具有优异的综合性能, 被广泛应用于交通运输、电子电气、国防工业等各个领域。但高分子材料体积电阻率很大(约在 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$), 在使用过程中易产生并带上静电, 存在潜在的危害。

抗静电复合材料是指具有一定导电性能的复合材料, 导电高分子复合材料是抗静电复合材料的一类典型代表。高分子材料的抗静电性能可以通过复合的方法进行改善, 从而制备出抗静电高分子复合材料。与传统材料相比, 抗静电高分子复合材料具有密度小、易成型、电阻率可调节等特点, 并可以通过分子设计或复合制备多种多样的材料, 应用领域已远超出电子工业。

近年来, 随着航空和电子工业的飞速发展, 相关的抗静电技术引起了人们的重视, 抗静电复合材料的开发也越来越受关注^[1]。笔者概述了抗静电高分子复合材料的研究现状, 重点介绍了提高高分子材料抗静电性能的 4 种主要方法, 并展望了抗静电高分子复合材料的应用及发展趋势。

1 高分子材料抗静电性能的改善研究

根据体积电阻率(ρ)的大小, 通常可将高分子材料分为绝缘体($\rho > 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$)、半导体($\rho = 1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$)和导体($\rho < 1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)三大类。一般来说, 当高分子材料的 ρ 在 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 时, 即可满足材料抗静电性能的要求。自 20 世纪 60 年代以来, 人们对如何提高高分子材料的抗静电性能进行了广泛的研究, 逐渐形成了 4 种典型的复合改性方法。

1.1 添加导电填料法

这类方法通常是将各种无机导电填料掺入高分子材料基体中。目前用该技术制得的抗静电高分子复合材料具有很高的使用价值, 其中不少在国外已经实现商品化。这类方法中所使用的无机导电填料主要是碳系填料和金属类填料。

(1) 碳系填料 主要包括炭黑、石墨、碳纤维和碳管 4 大类。该类填料的最大缺点是本身为黑色、添加量大, 其制品颜色深、可调性差。其中炭黑由于价格低廉、性能稳定而使用最为广泛。严冰等^[2]以普通的聚氨酯泡沫为基体, 炭黑为导电粉体, 经自由发泡制成了一种新型的导电材料。该材料的 ρ 为 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 具有多孔、密度小及加工简便、施工方便、成型条件要求低等特点, 可用作抗静电材料

及制造多孔金属的基体等。王亚琴等^[3]用炭黑与丁苯橡胶及天然橡胶制成了炭黑/丁苯橡胶/天然橡胶复合材料(CB/SBR/NR), 研究了该材料抗静电性能与橡胶的组成、炭黑的种类和添加量、混炼时间的关系, 并通过扫描电子显微镜(SEM)观察炭黑在橡胶中的分散状态。结果表明, 橡胶的组成、炭黑的种类和添加量、混炼时间可以影响炭黑在橡胶中的分散, 从而影响复合材料的抗静电性能。谈晓宏等^[4]在聚丙烯(PP)中加入表面活性剂和导电炭黑, 结果发现, PP 中同时加入表面活性剂和导电炭黑, 在基本保持 PP 原有的力学性能的同时, 能大大提高其抗静电性能, 得到了抗静电性能较好的 PP 塑料。刘浩等^[5]则研究了聚乙烯(PE)/炭黑抗静电复合材料在矿用塑料制品中的应用。他们在试验的基础上探讨了抗静电剂及其含量、制品厚度、存放时间和环境相对湿度对 PE 抗静电性能的影响, 并对其原因进行了详细的分析。刘方等^[6]也对高密度聚乙烯的抗静电性能进行了研究。马峰等^[7]研究了 PP/乙炔炭黑复合材料的抗静电阻燃性能。

碳纤维、碳管填充的制品虽然有较好的力学性能, 但成本较高, 因而实际应用不多, 仅用于对强度要求较高的航空航天及静电复印等高科技领域。

(2) 金属类填料 主要包括金属粉末(Ag、Cu、Al、Ni 等)、金属纤维(铜纤维、铝纤维、不锈钢纤维及合金纤维等)和金属氧化物(SnO、CuO、ZnO_w等)。采用金属粉末作为导电填料加入聚合物基体中制备抗静电高分子复合材料是早期主要采用的方法。但采用金属粉末填充时存在添加量大、易发生热氧化和对基体老化有催化作用等缺点, 其较大的加入量对基体的力学性能也产生较大的影响, 产品性能不稳定。采用金属纤维填充时, 由于纤维状填料彼此接触几率更大, 因此在填充量很少的情况下便可获得较高的导电率, 但是金属纤维在加工时易折断, 也容易发生氧化, 同时价格也较高。采用常规的金属氧化物(如 SnO、CuO)填充时虽然不存在使用过程中由于发生氧化而导致材料性能下降的可能, 但同样存在添加量大、影响材料力学性能等缺点。

近年来, 人们研制了氧化锌晶须(ZnO_w), 它具有独特的

立体四针状结构和特有的半导体性能,被认为是一种性能优良的抗静电填料。采用 ZnO_w 作为抗静电添加剂,具有添加量少、效果稳定持久、各向同性和颜色可调的优点,在抗静电高分子复合材料中的应用具有诱人的前景,因而其相关的研究也引起了人们的广泛兴趣^[8~10]。日本松下公司最先成功开发出 ZnO_w 产品,并对其在抗静电复合材料中的应用进行了系列研究,开发了一批抗静电高分子复合材料。表 1 列出了松下公司开发的 ZnO_w 系列抗静电高分子复合材料的性能数据。

表 1 ZnO_w 抗静电复合材料的抗静电效果

基体树脂	表面电阻率/ Ω	体积电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$
PP	$1\times10^3\sim1\times10^5$	$1\times10^{-1}\sim1\times10^2$
PS	$1\times10^6\sim1\times10^{11}$	
ABS		
PC		
PBT	$1\times10^3\sim1\times10^5$	$1\times10^{-1}\sim1\times10^2$
PPS	$1\times10^3\sim1\times10^8$	
PPE	$1\times10^3\sim1\times10^5$	

在国内,周祚万等^[11~13]利用自制的 ZnO_w 制备了橡胶基抗静电复合材料,发现当 ZnO_w 的填充量为 20% 时,复合材料表面电阻率达到 $1.7\times10^{10}\Omega$ 。他们还研究了 ZnO_w 的抗静电机理及聚氯乙烯/ ZnO_w 抗静电复合材料的性能,当 ZnO_w 含量仅为 5% 时,复合材料的表面电阻率就可达到 $1\times10^{10}\Omega$ 以下,可以满足一般抗静电性的需要。

马峰等^[14]进行了以 ZnO_w 为导电性添加剂改善阻燃 PP 复合材料抗静电性能的试验,发现当 ZnO_w 的含量在 10% ~ 12% 时,复合材料的表面电阻率和摩擦静电电压分别降至 $1\times10^9\Omega$ 和 250 V 左右,可使 PP 获得良好的抗静电性能,且与阻燃物质相兼容。他们认为 ZnO_w 晶须提高复合材料导电性能的微观机理可归结为网络导电、隧道效应和尖端放电等作用。

采用纳米级的无机导电粉末进行填充是当前制备聚合物基抗静电复合材料的另一个发展趋势。基于量子效应、小尺寸效应、表面效应和量子隧道效应的某些金属氧化物纳米粒子具有优异的导电性能(ρ 为 $1\sim10\Omega\cdot\text{cm}$)、阻燃性能、透明性(粒径为几十纳米,小于可见光波长)及高强度、高韧性等良好的力学性能,是传统的抗静电阻燃添加材料无法比拟的。张捷民等^[15]利用纳米 SnO 、 ZnO 作导电填料添加到聚烯烃材料中,探讨了金属氧化物纳米粒子提高聚合物导电和阻燃性能的微观机理,分析了纳米粒子在聚合物中分散和团聚能力的适度平衡及相容性问题。

1.2 添加抗静电剂法

根据抗静电剂分子的差异,可分为有机小分子抗静电剂和永久性抗静电剂(主要是亲水性高聚物)两大类。

有机小分子抗静电剂^[16]是一类具有表面活性剂特征结构的有机物质,可分为阳离子型、阴离子型、非离子型和两性离子型 4 大类。阳离子型抗静电剂的抗静电性能优良,但耐

热性差,对皮肤有害,一般用作外部涂敷;阴离子型抗静电剂的耐热性和抗静电效果都较好,但与基体树脂的相容性差,对制品的透明性有影响;非离子型抗静电剂的相容性和耐热性能良好,对制品性能影响不大,但用量相对较大;两性离子型兼有阴离子型和阳离子型两种抗静电剂的特点,其抗静电效果类似于阳离子型,但耐热性不如非离子型。根据添加方式不同,这类抗静电剂可分为外涂型和内加型两类。其中外涂型抗静电剂是通过刷涂、喷涂或浸涂等方法涂敷于制品表面,见效快,适用广,但易因摩擦或洗涤而脱落,因此只能提供短期的抗静电效果。目前,这一类抗静电剂大都趋向于采用内加的方法,以确保耐摩擦,耐洗涤,效果持久。

永久性抗静电剂^[17]是一类分子量大的亲水性高聚物,它们与基体树脂有较好的相容性,因而效果稳定、持久、性能好。这类永久抗静电剂的研究成为当前抗静电复合材料领域的重要方向。

李鑫等^[18]以高分子型聚乙二醇衍生物为抗静电剂对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)纤维进行抗静电改性研究。结果表明,这类高分子型抗静电剂与 PET 有较好的相容性,对纤维的物理化学性能影响较小,而且还能改善 PET 的吸湿性、易染性、抗起毛起球性等,是较为理想的纤维用抗静电剂。刘美华等^[19]则研究了几种制备抗静电聚酰胺纤维的方法。他们重点研究了在纤维表面涂覆表面活性剂、用亲水性高分子聚合物与聚酰胺 6 共混纺丝等方法,并指出采用多种方法配合使用,可获得满意的抗静电效果。

1.3 与结构型导电高分子材料共混

这类结构型导电高分子材料主要包括聚苯胺、聚乙炔、聚吡 α 、聚对苯撑、聚 吩、聚 喹、聚对苯硫醚等共轭性高分子。这些高分子由于结构中含有共轭双键, π 电子可以在分子链上自由运动,载流子迁移率很大,因而这类材料具有高电导率。从根本上讲,这类导电高分子材料本身就可以作为抗静电材料,但由于这类高分子一般分子刚性大、难溶难熔、成型困难、易氧化和稳定性差,无法直接单独应用,因而一般只是作为导电填料,与其它高分子基体进行共混,制成抗静电复合材料。较之采用无机导电填料来说,这类方法制备的抗静电高分子复合材料具有较好的相容性,效果更好,更持久。

M. Omastova 等^[20]利用聚吡咯作为导电填料,分别与 PE、PP 和聚甲基丙烯酸甲酯进行共混制备抗静电复合材料,发现采用不同方法制备的复合材料的电导率相差可达 10^7 数量级。试验表明,当聚吡咯的添加量在 0.25% ~ 17% 时,复合材料的 ρ 在 $1\times10^1\sim1\times10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$,满足材料抗静电性能的要求。

潘玮等^[21]采用现场吸附聚合合法制备聚苯胺/涤纶导电纤维。采用此法制得的导电纤维具有较高的聚苯胺含量和优良的电导率,其与普通纤维的嵌交织物具有较好的抗静电性和电磁屏蔽性能。

Yoshiro 等^[22]则利用含有 Li_2O 的高导电丁基橡胶微粒

作为导电填料,制备了抗静电性能良好的电子封装材料。

1.4 涂层法^[23]

这类方法是导电填料和基体材料一起配制成抗静电涂料,涂敷于高分子材料制品表面的一种改性方法。如最近陕西合阳源源化工有限责任公司^[24]成功开发了一种油田、化工、交通、航空等行业用的各种管道、贮罐及金属构件的防腐、抗静电涂料。该产品是由环氧树脂、导电材料和各种助剂制成的超强防腐抗静电涂料,具有良好的抗静电性,并能抵抗各种介质的腐蚀,力学性能高、抗渗透性优异,满足各种恶劣腐蚀条件、力学强度高的防腐抗静电要求。林莉萍^[25]针对电子行业产品包装中的静电问题,对塑料包装材料用的抗静电涂料进行了研究,确定了基本满足要求的透明抗静电涂料配方。

采用涂层法进行改性的优点是抗静电效果好,改性成本低;缺点是涂层与基体树脂粘结牢固度不高,易发生脱层,因而效果难以持久。

2 抗静电高分子复合材料的应用及发展趋势

抗静电高分子复合材料的研究经历了一个非常活跃、发展迅速的时期,国外现已进入实用化阶段。而在国内,由于种种原因,在抗静电塑料方面的研究还远远落后于发达国家,开展这方面研究工作的单位不多,许多品种的抗静电塑料的研究和应用基本上还处于空白。近几年来,随着我国工业、特别是电子工业的迅速发展,对具有抗静电、消除静电性能的产品需求十分迫切,同时也开始有要求用塑料代替金属制品进行电磁屏蔽的用户出现;另一方面,随着抗静电技术和抗静电材料的开发研究的不断深入,抗静电材料的应用日益广泛,尤其在电子、建筑、汽车及航天航空技术等方面都有极为重要的实用价值,如计算机、电视机等电子产品的静电防护、电子仪器塑料壳体、超净化室计算机房地板的静电消散,石油输送管道、煤气管、抗静电矿用管及医疗器械的防静电等方面都要用到各种类型的抗静电材料。今后,抗静电复合材料的研究方向将集中在以下几个方面:(1)努力提高复合材料的导电性,降低导电填料的填充量,降低成本。(2)开发新型导电填料或者抗静电剂。如采用本身含有可电离

离子基团的聚合物固体电解质(聚电解质)作为导电填料来提高复合材料的导电性能可望成为抗静电复合材料的一个新的发展方向。(3)在保证抗静电效果的同时,开发其它应用功能,如阻燃性能等。

3 结语

当前,我国工业的发展为抗静电复合材料的研究和开发带来了良好的社会环境,为该材料的开发应用提供了很好的发展机会。抗静电高分子复合材料具有很大的市场潜力,其研究开发是一项值得大力投入的工作。

参考文献

1 张雄伟,等.功能材料,1994,25(6):493
2 严冰,等.化工新型材料,2002,30(9):26
3 王亚琴,等.矿业安全与环保,2002(5):15
4 谈晓宏,等.绝缘材料通讯,1997(1):10
5 刘浩,等.煤炭科技,2001(2):12
6 刘方,等.盐城工学院学报,2000,13(4):13
7 马峰,等.纺织高校基础科学学报,1998(4):353
8 周祚万,等.化工新型材料,2001,29(9):45
9 Mitsumasa. EP 05024823A. 1992-03-03
10 Yoshinaka, et al. US 5183594. 1993-02-02
11 彭卫明,等. CN 123056A. 1999-10-06
12 周祚万,等.西南交通大学学报,1998,33(2):179
13 Zhou Zuowan. Journal of Electrostatics, 2003(57):347
14 马峰,等.物理,2000(9):552
15 张捷民,等.西安工程科技学院学报,2002,16(3):260
16 Anon. Modern Plastic, 1992,69(9):815
17 宣兆龙,等.塑料工业.1999,27(5):40
18 李鑫,等.高分子材料科学与工程,2002,18(5):50
19 刘美华,等.合成纤维工业,2002,25(2):49
20 Omastova M. Synthetic Metals, 1999(102):1251
21 潘玮,等.合成纤维,2002(1):30
22 Yoshiro, et al. Journal of Electrostatics, 2002(55):299
23 王晓丽,等.化工新型材料,2000,28(10):17
24 李红生,等.精细石油化工,2001(6):36
25 林莉萍.新技术新工艺,2001(7):47

ADVANCE IN THE RESEARCH OF POLYMERIC ANTISTATIC COMPOSITES

Zhou Jianping, Qiu Keqiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Fu Wanli

(College of Materials and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

ABSTRACT The general situation of the research of the polymeric antistatic composites was presented. Four kinds of methods, namely, addition of conductive fillers, addition of antistat, blending with structural conductive polymers and coating, were expatiated in details. The antistatic performance characteristics of the polymeric composites modified with these methods were analyzed and their application was introduced. The trend of the development of the polymeric antistatic composites was pointed out.

KEYWORDS polymeric composite, antistatic, zinc oxide whisker, research progress

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告