

• 研究论文 •

## 新型软质抗静电聚氯乙烯材料的研究

周世一 雷景新\* 孙中武 李启满

(四川大学高分子研究所高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

**摘要** 合成了一种长链季铵盐类化合物, 将其用作抗静电剂添加到软质聚氯乙烯(PVC)材料中, 测试了材料的表面电阻、力学性能, 并采用扫描电子显微镜测试研究了其结构. 结果表明: 随成长链季铵盐的添加量增大, PVC材料的表面电阻率降低, 较小的添加量(4.5%)即可使材料的表面电阻率降低至  $3.0 \times 10^8 \Omega$  以下, 达到了煤矿行业对高分子材料抗静电性能的要求. 在上述抗静电 PVC材料中添加一定量的聚氧化乙烯(PEO), 可以降低抗静电材料对环境湿度的依赖性, 并提高 PVC材料的力学性能和抗静电性能.

**关键词** 季铵盐; 软质聚氯乙烯; 表面电阻率; 抗静电性; PEO

## Study on Novel Soft Poly(vinyl Chloride) with Antistatic Property

ZHOU, Shi-Yi LEI, Jing-Xin\* SUN, Zhong-Wu LI, Qi-Man

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065)

**Abstract** A quaternary ammonium salt compound with a long chain of 12 carbon atoms was synthesized and used as an antistatic agent to be added into plasticized poly(vinyl chloride) (PVC), and the structure and properties of such PVC materials were studied by surface resistivity, mechanical property and scanning electronic microscope tests. The results show that with the content of the synthetic compound increasing, the surface resistivity of PVC materials was decreased. When the content of the synthetic compound reached 4.5%, the surface resistivity of PVC materials was reduced below  $3.0 \times 10^8 \Omega$ . When a small amount of poly(ethylene oxide) was added, the surface resistivity of PVC materials was not sensitive to atmospheric humidity and was further reduced, and the tensile strength and break elongation of PVC, however, were improved.

**Keywords** quaternary ammonium salt; plasticized poly(vinyl chloride); surface resistivity; antistatic performance; poly(ethylene oxide)

聚氯乙烯(PVC)是一种量大、价廉的通用高分子材料, 其软质制品具有类似橡胶的粘弹特性, 是橡胶理想的替代品, 可以广泛应用在化工、煤炭、电子、计算机和无线电通讯业等领域. 然而软质 PVC材料表面电阻率高达  $10^{14} \sim 10^{17} \Omega$ , 容易产生静电, 可导致化工库、油库、煤矿等起火爆炸和电子元器件失效等事故<sup>[1]</sup>. 添加抗静电剂是提高高分子材料抗静电性能最常用的方法, 但现有抗静电剂普遍存在效果差、对环境湿度依赖性强

的缺点, 在湿度较低的情况下, 难以长期达到表面电阻率在  $3.0 \times 10^8 \Omega$  以下的煤矿用高分子材料抗静电要求. 本文采用市场易购的原料, 合成了一种  $C_{12}$  长链季铵盐类化合物, 具有合成工艺简便、合成物成本低的特点. 将所合成的长链季铵盐用作抗静电剂与高吸水性树脂聚氧化乙烯(PEO)一并添加到 PVC树脂中, 制得了抗静电性能优良、对环境湿度依赖性低、综合力学性能好的软质 PVC材料, 国内外未见类似报道.

\* E-mail: jxlei@scu.edu.cn

Received September 21, 2005; revised November 21, 2005; accepted January 23, 2006.

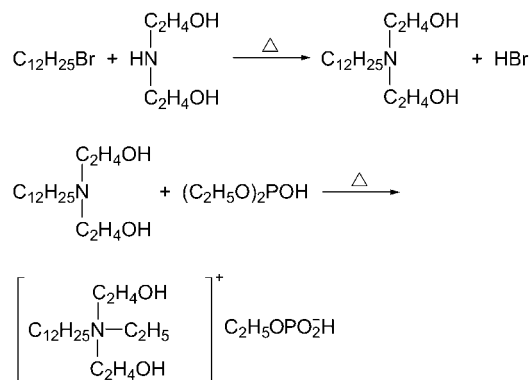
## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PVC 树脂, SG-2 型, 四川金路树脂厂生产; 邻苯二甲酸二辛酯(DOP), 齐鲁石化公司生产; 复合稳定剂, 重庆助剂厂生产; PEO ( $\overline{M}_n = 1 \times 10^5$ ), 上海吉臣化工厂生产; 溴代十二烷(化学纯), 上海试剂一厂生产; 亚磷酸二乙酯(分析纯), 南开大学精细化学实验厂生产; 二乙醇胺(分析纯), 成都科龙化工试剂厂生产.

### 1.2 抗静电剂的合成

抗静电剂的合成: 将溴代十二烷、二乙醇胺和溶剂按比例加入到装有搅拌、温度计、冷凝管的三口瓶内, 在搅拌、回流温度下反应一定时间后, 冷却至室温, 并加入亚磷酸二乙酯, 再加热至回流温度反应一定时间. 反应方程式如下:



### 1.3 抗静电软质 PVC 材料的制备

在 PVC 树脂中加入一定量的合成抗静电剂, PEO, DOP 和复合稳定剂, 机械搅拌混合后, 在温度为  $(145 \pm 5)^\circ\text{C}$  下采用上海橡胶机械厂产 SK-160R 型双辊混炼机混合 10 min. 基本配方如下: PVC 树脂 100 份, DOP 55 份, 复合稳定剂 4 份, 抗静电剂为基体树脂总量的 3%~9% (变量), PEO 为基体树脂总量的 5%~10% (变量). 在温度为  $155 \sim 160^\circ\text{C}$  下采用上海西玛伟力橡塑机械厂产 HP63 型平板硫化机将混炼的 PVC 材料压制成  $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的片材备用.

### 1.4 分析测试

采用上海远中电子仪器厂产 ZC-90 绝缘电阻测试仪测定材料表面电阻率, 电压为 250 V. 样品经液氮淬冷断裂, 断面喷金后采用日本 JEOL 公司产 JEOLJSM-5900LV 型扫描电镜观察断面形貌, 加速电压为 20 kV. 采用美国产 Instron 4302 型万能材料试验机, 按照 GB1040-79 实验标准进行拉伸测试, 拉伸速度为 100 mm/min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 抗静电剂含量和储存时间对 PVC 材料电性能的影响

由图 1 和图 2 可以看出, 随合成抗静电剂添加量的增大, PVC 材料表面电阻率减小. 当储存时间为 0 h (刚成型加工完) 的试样经水洗后较未水洗试样表面电阻大, 随储存时间延长, 试样表面电阻率下降. 经水洗后的试样储存 30 d 后, 表面电阻率达到一平衡值, 在抗静电剂添加量为 3%~9% 的范围内, PVC 材料表面电阻率均可降低至  $10^7 \sim 10^8 \Omega$ , 与未添加合成抗静电剂的软质 PVC 对比, 表面电阻率下降量高达  $10^6$  数量级, 具有很好的抗静电性, 能完全满足煤矿行业对材料抗静电性能的要求. 其抗静电机理如图 3<sup>[2]</sup> 所示, 在合成的季铵盐抗静电剂分子结构中同时含有长的碳链和极性离子基团, 长碳链结构可与 PVC 分子链缠结, 使抗静电剂分子与 PVC 基体具有较好的相容性, 极性离子基团具有很好的亲水性. 材料表面的抗静电剂既与 PVC 基体结合紧密, 又能吸附空气中的水分, 在材料表面形成一层导电水分子膜<sup>[3-5]</sup>, 增大了材料表面导电性能, 降低了材料的表面电阻率. 经水洗后, 部分表面抗静电剂分子被洗而脱离材料, 表面抗静电剂含量降低, 故水洗后材料表面电阻率增大. 水洗后材料本体抗静电剂浓度高于材料表面抗静电剂浓度, 形成浓度梯度, 材料内部的抗静电剂分子将渐渐向表面迁移, 直至建立新的浓度平衡<sup>[7]</sup>, 表面抗静电剂含量得到补充, 故材料表面电阻率随储存时间增大而降低.

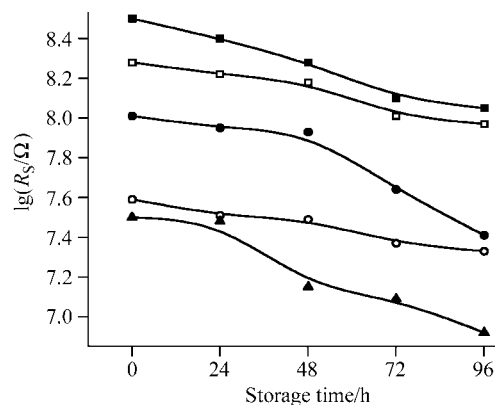


图 1 不同抗静电剂含量的 PVC 材料的表面电阻率与储存时间的关系

抗静电剂含量: ■—3%; □—4.5%; ●—6%; ○—7.5%; ▲—9%

Figure 1 Surface resistivity of PVC materials with different antistatic agent content vs. storage time

Antistatic agent content: ■—3%; □—4.5%; ●—6%; ○—7.5%; ▲—9%

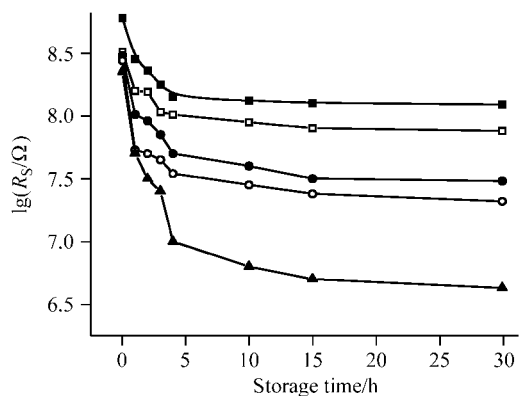


图2 水洗后不同抗静电剂含量的 PVC 材料表面电阻率与储存时间的关系曲线

抗静电剂含量: ■—3%; □—4.5%; ●—6%; ○—7.5%; ▲—9%

Figure 2 Surface resistivity of the washed PVC materials with different antistatic agent content vs. storage time

Antistatic agent content: ■—3%; □—4.5%; ●—6%; ○—7.5%; ▲—9%

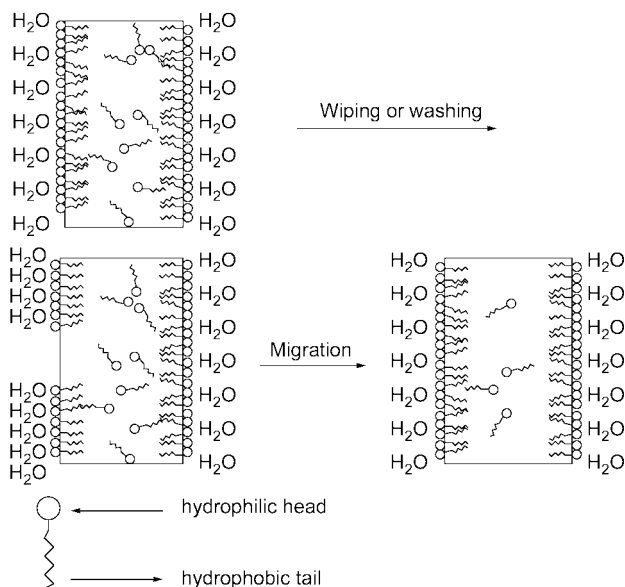


图3 聚合物内部抗静电剂的迁移

Figure 3 Migration of internal antistatic additive in a polymeric matrix

## 2.2 PEO 含量对电性能的影响

由图 4 可见, 在相同的抗静电剂添加量(4.5%)下, 随 PEO 的加入, PVC 试样的表面电阻率下降. 在 65% 的湿度条件下, 少量(4.5%)合成抗静电剂的加入可使 PVC 材料表面电阻率降低至  $3.0 \times 10^8 \Omega$  以下, 满足煤矿安全使用要求. 常用的阴离子和阳离子型抗静电剂是依靠吸附空气中的水分降低材料表面电阻率, 因此湿度对这类抗静电材料的表面电阻率即抗静电性能影响严重. 由表 1 所列实验数据可见, 在相对湿度降至 50% 时, 未添加 PEO 时 PVC 材料的表面电阻率升高至  $5.0 \times 10^8 \Omega$ , 高于煤矿安全标准, 但当添加 5% 和 10% PEO 后, 表面电阻

率分别降至  $2.0 \times 10^8$  和  $1.0 \times 10^8 \Omega$ , 分别下降了 60% 和 80%, 均能达到煤矿安全要求. PEO 是一种常用的高吸水性树脂, 可以吸收自身重量的几百甚至上千倍重量的水分, 在 PVC 材料中起到了储水、蓄水的作用. 当环境湿度较高时, PVC 基体中的 PEO 相吸收空气中的水分, 而当环境湿度下降时, 缓慢释放水分, 保证了 PVC 材料中表面抗静电剂能吸附充分的水分子形成水分子导电膜, 从而达到降低材料表面电阻率的作用. 采用 PEO 与合成抗静电剂复配, 成功克服了离子型抗静电剂对环境湿度的依赖性, 在国内外文献上尚未见到类似的报道.

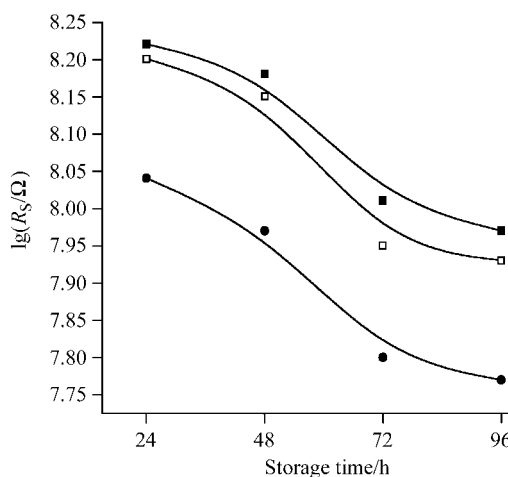


图4 添加 PEO 后 PVC 材料表面电阻率与储存时间的关系曲线

湿度: 65%, 抗静电剂含量: 4.5%. PEO 含量: ■—0%; □—5%; ●—10%

Figure 4 Surface resistivity of PVC materials with different PEO content vs. storage time

Humidity: 65%, antistatic agent content: 4.5%, PEO content: ■—0%; □—5%; ●—10%

表1 在湿度为 50% 时 PEO 含量对 PVC 材料表面电阻率的影响(抗静电剂添加量: 4.5%)

Table 1 Effect of PEO content on surface resistivity of PVC materials at 50% humidity (antistatic agent content: 4.5%)

PEO 含量/%	0	5	10
表面电阻/ $\Omega$	$5 \times 10^8$	$2.0 \times 10^8$	$1.0 \times 10^8$

由图 5 可见, 在抗静电 PVC 基体中 PEO 类似球形状分散, 随 PEO 含量增大分散相间间距减小, 对环境中水分的吸收和缓释能力愈强, 故可使 PVC 材料表面电阻率愈低, 与表 1 所列实验数据一致.

## 2.3 PEO 含量对抗静电 PVC 材料力学性能的影响

由表 2 所列的实验数据可见, 随着 PEO 的加入量增大, 抗静电 PVC 材料的拉伸强度和断裂伸长率增大. 当 PEO 添加量达到 10% 时, 抗静电 PVC 材料的拉伸强度由未添加 PEO 时的 8.2 MPa 增加到 11.3 MPa, 提高了

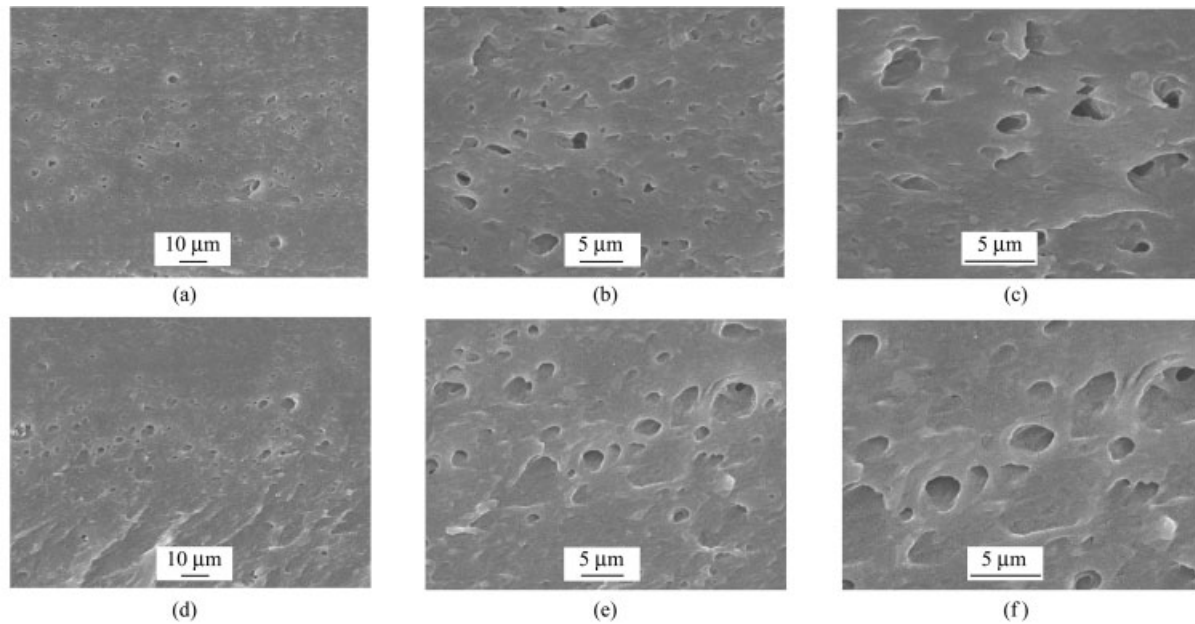


图5 不同 PEO 含量 PVC 材料样品淬断断面的扫描电镜照片

Figure 5 SEM photos for the fracture sections of samples with different PEO content of PVC materials

(a) PEO 5% ( $\times 1000$ ); (b) PEO 5% ( $\times 3000$ ); (c) PEO 5% ( $\times 5000$ ); (d) PEO 10% ( $\times 1000$ ); (e) PEO 10% ( $\times 3000$ ); (f) PEO 10% ( $\times 5000$ )

37.3%; 断裂伸长率由 140.0% 增加到 249.1%，提高了 77.9%。由于 PEO 又是一种具有热塑性的非离子型线性高分子聚合物，在高温下将其与 PVC 材料共混，可以增加材料的粘弹性，吸收拉伸能量，防止裂纹的进一步发展，从而使材料的拉伸强度和断裂伸长率显著增加。由以上实验结果可见，PEO 的加入不仅能提高 PVC 材料的抗静电性能，而且能改善其力学性能。

表2 PEO 含量对 PVC 抗静电材料力学性能的影响(抗静电剂添加量: 4.5%)

Table 2 Effect of PEO content on mechanical properties of PVC materials (antistatic agent content: 4.5%)

PEO 含量/%	0	5	10
拉伸强度/MPa	8.2	8.3	11.3
断裂伸长率/%	140.0	157.7	249.1

### 3 结论

添加合成的长链季铵盐类抗静电剂能显著地降低软质 PVC 材料的表面电阻率，使 PVC 材料具有明显的抗静电性能。当添加合成抗静电剂 4.5% 时，PVC 材料表面电阻率降低至  $3.0 \times 10^8 \Omega$  以下，达到国内外煤矿行业

对材料抗静电性能的要求。随存放时间的增加，抗静电剂分子逐渐向表面迁移，使 PVC 材料的表面电阻率逐渐减小，并在 30 d 左右趋于稳定值。PEO 的加入，可大大降低 PVC 材料抗静电性能对环境湿度的依赖性，并显著提高材料的抗静电性能和力学性能。

### References

- Zhao, Z.-Q. *Antistatic Technology of Polymer Materials*, Textile Industry Press, Beijing, **1991**, pp. 50~54 (in Chinese).  
(赵择卿, 高分子材料抗静电技术, 纺织工业出版社, 北京, **1991**, pp. 50~54.)
- Markus, C. G. *Plast. Addit. Compd.* **1999**, 89, 20.
- Doris, E. *Additives* **1999**, 7, 28.
- Zhu, Y.-L.; Wang, S.-R. *Polyurethane Ind.* **1994**, (4), 11 (in Chinese).  
(朱玉璘, 王淑荣, 聚氨酯工业, **1994**, (4), 11.)
- Zheng, W.-G.; Lu, X.-H.; Wong, S.-C. *Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91, 2781.
- Maria, O.; Stanislav, K. *Synth. Met.* **1996**, 81, 49.
- Wang, T.-C.; Li, B.-X. *Polyvinyl Chloride* **1997**, (5), 5 (in Chinese).  
(王土才, 李宝霞, 聚氯乙烯, **1997**, (5), 5.)

(A0509213 LI, L. T.; ZHENG, G. C.)