

PP&PE 杂化材料用水性抗静电涂料的研制

王学龙¹, 王文全², 李超宇¹, 张全伟¹, 马艳青¹, 刘岳麟¹, 田继斌¹, 宋欢欢¹

(1.中昊北方涂料工业研究设计院有限公司,兰州 730101; 2.陕西飞机工业有限责任公司,陕西 汉中 723200)

摘要:以自制烯烃改性磺酸盐型水性聚氨酯为主体树脂,引入高 T_g 值水性氯化聚丙烯树脂作为改性树脂,通过添加复合导电颜填料和单壁碳纳米管,制备了PP&PE杂化材料用功能型水性抗静电涂料。该产品以水分分散介质,施工工艺简单,常温即可固化,是节能环保型产品;固化后形成的涂层在PP&PE杂化材料上附着力突出,机械强度高,具有持久、稳定的低电阻($\leq 10^5 \Omega$)特性,可有效增加基材表面硬度和抗划伤能力,增强其耐候性,能够及时有效地消除材料表面的静电积累,防止静电火灾和静电爆炸的发生,保障生产经营安全。

关键词: PP&PE 杂化; 塑料; 水性; 抗静电; 导电

中图分类号:TQ633 文献标志码:A 文章编号:1007-9548(2024)08-0001-04

Development of Water-based Antistatic Coatings for PP&PE Hybrid Materials

WANG Xue-long¹, WANG Wen-quan², LI Chao-yu¹, ZHANG Quan-wei¹, MA Yan-qing¹,
LIU Yue-lin¹, TIAN Ji-bin¹, SONG Huan-huan¹

(1.North Paint & Coatings Industry Research and Design Institute Co., Ltd. of China Haohua, Lanzhou 730101, China;

2.Shaanxi Aircraft Industry Co., Ltd., Hanzhong 723200, Shaanxi, China)

Abstract: This product uses self-made olefin modified sulfonate water-based polyurethane as the main resin, and introduces water-based chlorinated polypropylene resin with high T_g value as the modified resin. The water-based antistatic coatings for PP&PE hybrid materials were prepared by adding composite conductive pigment filler and single-wall carbon nanotubes. The product with water dispersion medium, the construction process is simple, can be cured at room temperature, energy saving and environmental protection products; The coating material formed after curing has outstanding adhesion on the PP&PE hybrid material, high mechanical strength, and durable and stable low resistance ($\leq 10^5 \Omega$) characteristics, which can effectively increase the surface hardness and scratch resistance of the substrate, enhance its weather resistance, timely and effectively eliminate the accumulation of static electricity on the surface of the material, and prevent the occurrence of electrostatic fire and electrostatic explosion, ensure the safety of production and operation.

Key words: PP&PE hybrid; plastics; water-based; antistatic; conduction

0 引言

PP&PE 杂化材料作为一种新型的改性材料,由于

其具有密度低、强度高、耐腐蚀性突出、耐热优异等优点,在航空、航天、电子等领域具有非常广阔的应用前景;在包装行业,PP&PE 杂化材料是替代现有纸质包装材料最理想的产品,可实现高达上百次的周转需求,环保性能突出。但由于非金属材料的电绝缘特性,由它制成的各种制件在存放、运输、使用过程中极易产生静电,并不断积累而产生一系列不良后果,严重时会发生火灾、爆炸或破坏其包装的高端电子元器件等,危害生

收稿日期:2024-05-22

基金项目:兰州市科技计划项目 2023-3-70。

作者简介:王学龙(1990—),男,本科,工程师,主要从事特种涂料、迷彩涂料、防腐涂料、水性涂料的研究和应用工作。E-mail:465308058@qq.com。

产经营的安全性。

消除非金属制件静电的方式一般有两种：一是在制品注塑过程中加入防静电粉体或防静电剂，这种方式往往会因防静电添加剂加量过大而严重影响制品本身的结构强度；二是在制品表面涂覆一层防静电涂料，这种方式相对较为容易实现，也是目前最常采用的技术手段。

由于 PP&PE 杂化基材表面能低，极性基团极少，传统涂层材料在其表面难以持久附着，满足环保要求的水性产品更是少之又少。当前市场中，有少量产品可满足附着力的要求，此类产品往往以溶剂型树脂为基础，加入大量乳化剂和有机助溶剂后再进行乳化，体系中含有大量的有机溶剂，是“假水性”产品，且大量乳化剂的加入使得其耐水性差，固含量较低，仅有 30% 左右，不易制得高固含量产品，由其制备的水性抗静电涂层产品单道施工漆膜厚度低，抗静电及防护效果差，一次施工太厚易出现流挂，多道施工又会严重影响产品的生产周期。因此，为进一步提高 PP&PE 杂化材料的性能，拓宽其应用领域，保障生产经营安全，有必要研制一种具有高固含量、附着力突出、抗静电性能优异的 PP&PE 杂化材料用低电阻水性功能涂料产品。

2021 年末，国务院印发《“十四五”节能减排综合工作方案》，以习近平新时代中国特色社会主义思想为指导，深入贯彻习近平生态文明思想，部署了十大重点工程，其中在“挥发性有机物综合整治工程”方面，要求推进原辅材料 and 产品源头替代工程，实施全过程污染物治理。以涂料、包装印刷等行业为重点，推动使用低挥发性有机物含量的涂料、油墨等，深化石油化工等行业挥发性有机物污染治理，全面提升废气收集率、治理设施同步运行率和去除率，到 2025 年，溶剂型工业涂料使用比例降低 20 个百分点。上述政策意味着未来几年我国以水性涂料为首的环境友好型涂料市场份额将大幅提升 20 个百分点，对整个涂料行业升级和绿色发展起到了积极的推进作用。

本文研制的水性抗静电防护涂料以水为分散介质，含有极少量的 VOC，符合国家节能减排和绿色环保等相关政策，大大降低了对环境的危害，真正实现了绿色、节能、环保；涂层防护性能突出，附着力持久，具有极低的表面电阻，能够及时消除产品在生产、运输、贮存、施工过程中产生的静电积累，杜绝静电火灾及爆炸等危害的发生，具有十分重要的意义^[1]。

1 试验部分

1.1 主要原料和仪器

1.1.1 主要原料

磺酸盐型聚酯多元醇，自制；端羟基丁二烯，国产；

三羟甲基丙烷，日本三菱；异佛尔酮二异氰酸酯，科思创；水性氯化聚丙烯树脂，国产；成膜助剂，国产；润湿分散剂、消泡剂、基材润湿剂、流平剂，毕克；流变助剂，海明斯；导电炭黑，国产；导电云母，国产；单壁碳纳米管，国产；其他颜填料，国产。

1.1.2 主要仪器

电子天平，上海浦春计量仪器有限公司；电热鼓风干燥箱，上海一恒科学仪器有限公司；搅拌砂磨分散多用机、篮式砂磨机，标格达精密仪器有限公司；刮板细度计，上海现代环境工程技术有限公司；MINI test 600B/FN 涂层测厚仪，德国；流挂仪，昆山广测；VC385 表面电阻测试仪，西安胜利仪器有限责任公司；高低温试验箱、人工气候老化箱，重庆华盛试验仪器有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 制备高固含量烯炔改性磺酸盐型水性聚氨酯树脂

先合成一种磺酸盐型聚酯多元醇，加入一定量的端羟基丁二烯、三羟甲基丙烷、聚氨酯催化剂与溶剂，混合均匀，再加入异佛尔酮二异氰酸酯，待自放热结束后，缓慢升温至 60 °C 保温反应 4 h，再升温至 80 °C 保温反应 2 h，待 NCO 含量达到理论值时，即可得到端 NCO 基团的预聚物。

在合成好的预聚物中加入丙酮或甲乙酮等助溶剂降低预聚物黏度，以含有磺酸盐基团的二胺扩链剂与三乙烯四胺进行复合扩链，再加入水进一步制备成水分散体。通过减压蒸馏的工艺，抽出分散体体系中存在的助溶剂和多余水分，制成高固含量烯炔改性磺酸盐型水性聚氨酯树脂。

1.2.2 制备水性浆

称取配方量的去离子水、水性消泡剂和水性润湿分散剂于容器中，搅拌均匀，再加入长效型导电颜料，搅拌至目视无明显结块，研磨分散至细度 $\leq 30 \mu\text{m}$ ，过滤制得水性导电浆；称取配方量的去离子水、水性消泡剂和水性润湿分散剂于容器中，再加入颜料、填料，搅拌至目视无明显结块，研磨分散至细度 $\leq 30 \mu\text{m}$ ，过滤制得水性色浆。为了保证颜料的充分展色性，尽可能制备各种颜料的单色浆。

1.2.3 制备色漆

将水性氯化聚丙烯树脂加入拉缸中搅拌均匀，在搅拌状态下加入成膜助剂，并缓慢加入适量的去离子水，适当降低体系的黏度，中速搅拌 20 min，再加入自制的高固含量烯炔改性磺酸盐型水性聚氨酯树脂搅拌均匀，中速搅拌 20~30 min，加入水性导电浆、水性色浆、消泡剂、基材润湿剂、流平剂，再在搅拌状态下加入

导电云母粉和水性单壁碳纳米管,中高速搅拌 30 min,最后加入流变助剂,中速搅拌 20 min,过滤即可制得 PP&PE 杂化材料用水性抗静电涂料。

1.3 施工方法

将 PP&PE 杂化材料用水性抗静电涂料加入容器中,再加入一定量的去离子水进行稀释,过滤消泡即可进行刷涂或喷涂。

1.4 性能检测

涂料按照相关要求性能检测。

2 结果与讨论

2.1 基料树脂的选择

2.1.1 水性氯化聚丙烯树脂

PP&PE 杂化基材由于表面能低,极性基团极少,传统涂料在其表面难以附着。水性氯化聚丙烯树脂因其含有大量规整的烯烃结构,和 PP、PE 结构具有高度的相似性,所以在 PP&PE 杂化基材上具有优异的附着力,但其成本较贵,且 T_g 较高,在应用过程中需要加入 30%左右的成膜助剂,大量成膜助剂的加入不符合水性涂料的低 VOC 的环保要求。因此,单纯使用水性氯化聚丙烯树脂并不能满足本产品的要求。

2.1.2 端羟基丁二烯含量对磺酸盐型水性聚氨酯树脂性能的影响

自制的高固含量烯烃改性磺酸盐型水性聚氨酯树脂,因在树脂分子链段同时引入磺酸盐亲水基团和烯烃结构,一方面利用磺酸盐基团的亲水性高、离子化程度高的特点,提高了水性树脂的固含量;另一方面利用烯烃和 PP&PE 杂化材料结构的相似性,附着力相对传统树脂有了明显提升。端羟基丁二烯含量对磺酸盐型水性聚氨酯树脂性能的影响见表 1。

表 1 端羟基丁二烯含量对磺酸盐型水性聚氨酯树脂性能的影响

项目	1	2	3	4	5	6
端羟基丁二烯含量/%	0	2	4	6	8	10
划格法附着力/级	5	5	4	3	3	3
耐人工气候老化 $\Delta E(1000\text{ h})$	1.76	2.11	2.41	2.87	3.84	5.49

由表 1 可以看出,随着树脂中引入的端羟基丁二烯的含量的增加,不断增加的烯烃结构链段和 PP&PE 杂化基材相似程度也越来越高,附着力由从 5 级增加到 3 级,之后再无明显变化,这是由磺酸盐型水性聚氨酯树脂的主体结构特性所决定的。但随着端羟基丁二烯的含量的增加,耐人工气候老化性能处于一直下降的状态,这是由于烯烃结构中的碳碳双键不稳定,容易断裂、氧化,引入过多的端羟基丁二烯会严重影响涂层的耐候性。综合考虑,本文研究决定端羟基丁二烯的含

量为 5%左右^[2-3]。

2.1.3 高固含量烯烃改性磺酸盐型水性聚氨酯树脂和水性氯化聚丙烯树脂比例的确定

复配使用自制的高固含量烯烃改性磺酸盐型水性聚氨酯和水性氯化聚丙烯树脂,可在满足附着力要求的情况下,有效降低成膜助剂的加量,降低涂料的成本。水性氯化聚丙烯树脂加量对附着力和成膜助剂加量的影响见表 2。

表 2 水性氯化聚丙烯树脂加量对附着力和成膜助剂加量的影响

项目	1	2	3	4	5	6	7
高固含量烯烃改性磺酸盐型水性聚氨酯树脂/%	100	80	65	50	30	15	0
水性氯化聚丙烯树脂/%	0	20	35	50	70	85	100
成膜助剂加量/%	0	6	10.5	15	21	25.5	30
划格法附着力/级	3	3	2	1	1	1	0

由表 2 可以看出,随着水性氯化聚丙烯树脂加量的增大,成膜助剂加量逐渐增大,附着力出现上升的趋势。综合考虑,本文研究决定水性氯化聚丙烯树脂和高固含量烯烃改性磺酸盐型水性聚氨酯树脂的加量比例为 1:1 左右,成膜助剂加量为 15%左右。

2.2 导电材料的选择

涂料中常用的导电材料有导电金属粉体、抗静电助剂、导电颜填料等。其中导电金属粉体加入涂料体系中往往会显现出金属色,且较活泼的金属粉体并不能直接加入水性涂料体系,通常需要经过包膜处理,但包膜处理会严重影响导电金属粉体的导电性能;惰性金属粉体可以直接加入水性涂料体系中,但此类金属粉体价格非常昂贵,会大大增加涂料产品的成本。抗静电助剂加入涂料中,漆膜表面电阻一般为 $10^7\sim 10^8\ \Omega$,最低仅可达 $10^6\ \Omega$,只能用在对抗静电要求不高的产品体系中,不能实现较低表面电阻的要求,且抗静电助剂多为离子型产品,加入水性涂料中极易破坏体系的稳定性,造成黏度增大,甚至导致破乳或胶化。

导电颜填料一般为自身导电的材料,或者经表面处理、半导体掺杂处理的材料,如导电炭黑、导电钛白、导电云母等,此类导电材料耐候性佳,使用复合导电颜填料和水性单壁碳纳米管,既能实现涂层长效的低电阻性能,又可以满足涂层浅色的要求,制成的漆膜表面电阻最低可达到 $10^3\ \Omega$,表面电阻可调节的范围较为宽泛。

2.3 颜基比对漆膜表面电阻的影响

研究发现,在复合导电颜填料和其他着色颜料比例确定的条件下,制成的漆膜表面电阻会随着颜基比

的变化呈现表 3 的规律。

表 3 颜基比(P/B)对漆膜表面电阻的影响

项目	1	2	3	4	5	6	7
P/B	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.5	1.8
表面电阻/ Ω	10^9	$10^6 \sim 10^7$	10^6	$10^5 \sim 10^6$	10^5	10^4	10^3

由表 3 可以看出,在颜基比较低的情况下,漆膜的表面电阻较高,几乎处于绝缘的状态。随着颜基比的提高,漆膜表面电阻也不断下降,导电性能越来越好。这是由于颜基比较低时,漆膜中导电颜填料比例较少,被树脂和非导电的颜料同时包裹,在漆膜中几乎没有导电通路;随着颜基比的提高,漆膜中的导电颜填料比例增大,不断出现搭接,导电通路也不断增多,形成了导电网络^[4]。

2.4 干膜厚度对漆膜表面电阻的影响

试验表明,干膜的厚度对漆膜表面电阻也有着较

大的影响,结果见表 4。

表 4 干膜厚度对漆膜表面电阻的影响(P/B=1)

项目	1	3	4	5	6
平均干膜厚度/ μm	10~15	20~25	30~35	40~45	50~55
表面电阻/ Ω	$10^6 \sim 10^7$	$10^5 \sim 10^6$	$10^4 \sim 10^5$	10^4	10^3

由表 4 可以看出,随着干膜厚度的增加,表面电阻出现明显的下降趋势。这是因为漆膜较薄时,单位表面内漆膜中的导电通路较少;漆膜较厚时,单位导电表面内导电通路数量明显增多,形成了较为丰富密集的立体空间导电网络,降低了表面电阻。

2.5 流变助剂对涂料性能的影响

水性涂料由于水的蒸发潜能较高,挥发速度慢,竖面施工过程中更容易出现流挂、流坠等漆膜弊病。本文复配使用了中高剪切黏度的流变助剂和低剪切黏度的流变助剂,并对其加量进行了研究,结果见表 5。

表 5 流变助剂对涂料性能的影响

项目	1	2	3	4	5	6
中高剪切黏度流变助剂/%	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5
低剪切黏度流变助剂/%	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
贮存稳定性(30 d)	硬沉底	软沉底,易搅匀	软沉底,易搅匀	无沉底	无沉底	无沉底
流挂性(湿膜厚度)/ μm	25	50	75	75	100	125
流平性	容易流平	容易流平	容易流平	适中	适中	难流平

由表 5 可以看出,低剪切黏度流变助剂加量越大,涂料的贮存稳定性和抗流挂性能越好,但流平性越差;中高剪切黏度流变助剂加量越大,流平性变好,但贮存稳定性和抗流挂性能越差。因此,平衡低剪切黏度流变助剂和中高剪切流变助剂的加量,对施工性和贮存稳定性都有一定帮助。本文研究决定,低剪切黏度流变助剂和中高剪切黏度流变助剂比例为(1~2):1,总量控制在 3%~4%,一方面保证了涂料的贮存稳定性,另一方面解决了施工过程中流平和流挂的矛盾^[5-6]。

2.6 综合性能检测

PP&PE 杂化材料用水性抗静电涂料性能指标见表 6。

3 结语

本研究利用自主合成的高固含量烯烃改性磺酸盐型水性聚氨酯树脂结构与 PP&PE 杂化基材的相似性,复配使用水性氯化聚丙烯树脂,达到了产品的附着力要求,提高了产品的固含量和耐水性。研究表明,导电材料的种类、导电颜填料的的比例以及漆膜厚度对漆膜

的表面电阻也有很大的影响。

表 6 特种塑料包装材料用水性抗静电涂料性能指标

项目	技术指标	检验标准
容器中状态	搅拌后均匀无硬块	目测
低温稳定性	不变质	GB/T 9755
贮存稳定性(30 d)	无异常	GB/T 6753
漆膜外观及颜色	黑色或其他深色	目测
表干时间/h	≤ 1	GB/T 1728
实干时间/h	≤ 8	GB/T 1728
划格法附着力(1 mm)/级	1	GB/T 9286
铅笔硬度	$\geq H$	GB/T 6739
表面电阻/ Ω	$10^3 \sim 10^5; 10^5 \sim 10^9$	HG/T 4569
耐水性(24 h)	无异常	GB/T 1733
耐人工气候老化(1 000 h)	$\Delta E \leq 3$	GB/T 14522
高低温冲击 (-55 $^{\circ}\text{C}/24 \text{ h}$ 和 70 $^{\circ}\text{C}/48 \text{ h}$)	表面电阻和 附着力符合要求	GJB 150A

本文研制的产品既有效赋予了 PP (下转第 8 页)