

目前国内外抗静电聚氨酯弹性体研究进展*

周向东, 刘朋生

(湘潭大学 高分子材料研究所, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 抗静电聚氨酯弹性体材料是一种非常重要的功能材料, 其用途非常广泛, 根据其组成可分为复合型和共混型两种。笔者讨论了它们的部分抗静电机理、当前存在的主要问题、国内外研究与开发现状及其发展趋势。

关键词: 抗静电; 聚氨酯弹性体; 功能高分子材料; 复合材料; 聚合物共混物; 纳米

中图分类号: TQ334.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-3174(2002)03-0049-07

近年来, 世界聚氨酯工业已进入了“稳定发展”和“高新技术开发”时期。高性能聚氨酯弹性体, 除具有良好的耐磨性之外, 还有很高的硬度、强度和相当好的韧性, 其应用领域非常广阔, 主要应用于汽车、建筑、矿山、开采、机械、铺装材料、防水材料、节能、轻工、电子和航天等方面。聚氨酯弹性体的体积电阻率一般介于 $10^{13} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间^[1], 具有良好的电绝缘性, 但在使用过程中经摩擦时容易产生静电, 静电放电以及电磁波干扰将引起一系列灾害。这些积累在制品表面的静电, 可能给成型操作带来困难, 影响产品质量; 也可能由于吸尘严重难于净化而影响制品的外观和在超净化环境(如手术室、计算机室、精密仪器室等)中的应用; 或者在录音、录像时产生杂音和杂波。尤为严重的是, 当静电积累到一定程度时就会产生静电放电现象。在电子行业中, 静电放电会使各种精密仪器、精密电子元器件被击穿而报废; 在炸药、煤矿、石油、化工、纺织等行业中, 静电放电可能引起易燃易爆物起火或爆炸, 造成巨大的恶性事故。美国 1981 年的统计表明^[2], 仅电子

工业因静电积聚或放电造成的损失就超过一百亿美元。鉴于以上原因, 国外从 60 年代末就已对聚氨酯弹性体的抗静电问题进行了研究, 陆续开发了一些抗静电剂或导电填料, 到目前取得了一定的成果并部分产业化^[3]。但是, 至今全面系统的研究开发仍然不足^[4]。国内对聚氨酯弹性体抗静电问题的研究始于 80 年代末, 而且进展不大^[5], 这方面的报道也较少。据大量文献资料报道^[6~11], 目前聚氨酯弹性体抗静电除采取将制品接地、使用必要的抗静电器材和提高环境湿度等一般手段外, 最有效的措施是赋予制品一定的抗静电性能, 使一经产生的静电荷尽快泄掉。根据组成特征, 抗静电聚氨酯弹性体材料分为复合型和共混型两种, 前者以低分子导电物质为改性剂, 而后者则含有导电性高分子。

1 复合型抗静电聚氨酯弹性体材料

1.1 添加抗静电剂

抗静电剂是添加在材料内部或涂敷于材料表面, 防止或减轻静电积聚的一类化学助剂。工业上使用的多属表面活性剂, 分子中含有亲水基团和亲油基团, 具有不断向聚合物表面迁移的能力。在材料表面, 亲油基团与聚合物结合, 亲水基团则

收稿日期: 2001-10-09

作者简介: 周向东(1965-), 男, 湖南邵阳人, 在读博士生, 主要从事功能高分子材料研究与开发工作, 已发表学术论文 10 余篇。

* 湖南科委基金项目 (97JK1016-3)

面向空气排列在聚合物表面,形成肉眼看不到的水膜层(吸湿作用),成为电荷向空气传导的通路。吸附的水分还为离子型抗静电剂提供了电离的条件。另外,抗静电剂的平滑性有助于降低材料的摩擦系数,减少静电积聚的可能性^[12]。

在添加量较低(质量分数为 0.1%~4%)的情况下,就表现出较好的抗静电效果,加之对基材原有性能影响较小且便于操作,使用抗静电剂已成为最常用的抗静电方法。适用制造矿业用品、家电部件和包装材料。另一方面,抗静电剂一般仅能使表面电阻率降至 $10^8 \sim 10^{10}$,作为低分子改性剂,抗静电效果受环境温度、湿度影响大,耐用性比较差^[13];材料的热变形温度也有所下降。因此,耐用耐热、适用面广和功能性强抗静电剂已成为国内外竞相研究开发的目标。

聚氨酯所用的抗静电剂主要是阳离子型表面活性剂——季铵盐,该类抗静电剂对聚氨酯具有较强的附着力和适宜的互溶性,其闪点高,毒性小,但热稳定性偏低^[6]。对于内部添加型季铵盐类抗静电剂使用前需进行干燥,即在 75~80℃ 下干燥 4h,或在 55~60℃ 下干燥 12~15h。抗静电剂的加入量通常为 0.1~3.0 份,应在材料合成或制品加工成型之前加入。对于双组分或多组分的泡沫塑料、浇注型弹性体和涂料,应将此抗静电剂加入到反应体系的惰性组分中,如低聚物多元醇、胺或醇类扩链剂中,而对于单组分浇注型弹性体、热塑和混炼型弹性体,在成型之前加入到胶液或胶料中^[14]。由于季铵盐类抗静电剂的热稳定性与其它抗静电剂相比偏低,最好制品加工成型温度不超过 180℃,在迫不得已的情况下,在此温度也不要超过 0.5h^[6]。

英国 ABM 化学品公司生产的抗静电剂 Catafor PU 是内部添加型季铵盐类抗静电剂,结构不详,它是一种质量分数为 80% 的 1,4-丁二醇溶液,加入量为 2% (质量分数) 左右,在聚氨酯橡胶传送带中的抗静电效果良好且稳定。此外,Catafor PU 以 3% (质量分数) 加入量用于微孔聚氨酯弹性体中,制造生产安全用鞋,1 周后测试,表面电阻率稳定在 10^7 左右,优于英国 BS2050 (5×10^7) 和德国 DIN48430 (10^8) 标准^[15~16]。日本花王石碱公司采

用一系列季铵盐类抗静电剂,试图改善聚氨酯泡沫的抗静电性。此聚氨酯泡沫所用配方(质量份数):甘油聚氧化丙烯醚三元醇(MW3000) 100;水 4.5;F-11 10.0;辛酸亚锡 0.3;硅油(L-520) 2.0;季铵盐($[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3]CH_3SO_4^-$) 5.0;TDI-80 56.0。所得泡沫材料试样,体积电阻率在 1 天和 7 天之后,分别为 $1.8 \times 10^7 \Omega \cdot cm$ 和 $1.5 \times 10^7 \Omega \cdot cm$,具有很好的抗静电性能^[17~18]。此外,在类似的聚氨酯泡沫座垫配方中,引入 0.5~5.0 份的季铵盐 $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3]ClO_4^-$,所得泡沫材料感应电压为 0,而无此抗静电剂者为 7000~8000V。德国 Semperit 公司自 70 年代以来采用一系列季铵盐类抗静电剂改善聚氨酯泡沫材料抗静电性能,此聚氨酯泡沫塑料配方为:A 组份:预聚物中 NCO 质量分数为 18.8%,由聚己二酸酯二元醇(MW2000)和 MDI 合成 100 份;B 组份:聚己二酸酯二元醇(MW2000) 86.77 份;1,4-丁二醇 15.79 份;Dabco 0.36 份;硅油 0.5 份;F-11 37.20 份;导电炉黑(Corax L) 0.96 份;抗静电剂 $[C_{11}H_{23}CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2C_2H_5]C_2H_5SO_4^-$ 7.2 份。所得泡沫塑料试样,表面电阻率为 $2 \times 10^9 \sim 10^{10}$,具有良好的抗静电性能^[19]。SH-105 是我国上海市合成洗涤剂厂生产的活性季铵盐类抗静电剂,我国济南市第五三所已成功地将 SH-105 用于矿山单轨吊驱动轮聚氨酯橡胶外衬材料中,解决了制品的抗静电难题。选择 SH-105 加入量 3%,既能保证硬度、拉伸强度和摩擦系数指标要求,又能使抗静电性能优于德国同类产品指标 (8×10^{11})^[15]。

目前,季铵盐类抗静电剂在聚氨酯中的应用技术研究还不够充分,具体品种不多及其选择仍有一定的盲目性。应当根据聚氨酯原料、配方、加工工艺和应用领域的不同,开发相应的新品种,研究它的作用机理和使用方法,以此提高聚氨酯的抗静电性和耐久性以及对外界环境条件的适应性,这是当前重要的研究课题。

1.2 填充炭黑

炭黑本身的体积电阻率为 $0.1 \sim 10.2 \Omega \cdot cm$,是天然的半导体。当分散于聚合物基体材料中的炭黑粒子直接接触时,可形成链状导电通路;而孤立的粒子或聚集体基本上不参与导电,当孤立粒子或聚集体的间隙为几十纳米时(中间为聚合物

隔层),因热振动而被激活的电子则越过隔层势垒而到达相邻粒子上,形成较大的隧道电流。若粒子间的内部电场很强,电子同样能跃过隔层势垒,产生场致发射电流,树脂隔层相当于内部分布电容^[20~21]。在填充量和外加电压较低时,隧道效应起主要作用;填充量低但外加电压较高时,场致发射机理较显著;当填充量达到一定的临界值后,导电网络渐趋饱和,材料的宏观导电性能显著提高,接触导电的作用更明显。继续追加炭黑的电阻率变化不大^[22]。

炭黑价廉易得,导电性能持久稳定,它是目前应用最广、消耗量最大的导电填料。但由于填充量比较大,基材的物理机械性能变差,且制品的外观只能局限为黑色^[23]。所以,改善炭黑的结构特性,提高改性效果,降低填充量是国内外研究的热点。经高温(如 1 500)或钛酸酯类偶联剂处理过的炭黑,表面化学性质改善,改性效果得到提高^[6]。与陶土、滑石粉或钛白粉等惰性填料混用,改性效果显著改善,可获得正的协同效应。向填充体系中加入高级脂肪胺类分散剂或适当的表面活性剂,能防止炭黑粒子聚集,提高其均匀分散性^[24~25]。Mearthane 制造公司在炭黑/PU 体系中加入质量分数为 1%~3%的分散剂,材料的体积电阻率达到 $10^5 \sim 10^{12}$.cm,且其它物理性能基本不变。炭黑与聚合物的化学接枝物可作为抗静电母料与其它聚合物共混,导电网络的稳定性提高,共混物的抗静电性能显著改善^[26]。荷兰的 Zwolle 在低模量聚酯-醚型聚氨酯弹性体中,加有炭黑,使表面电阻可达 $10^7 / \text{cm}^2$,静态电荷损失率为 0.02^[27]。总之,作为理想的导电炭黑必须具有以下基本特性:结构发达;粒度小;表面积大(细孔多);捕捉电子的不纯物质少(杂质少);可进一步石墨化。在上述特性中,尤其值得注意的是粒度、表面积、杂质三项,它们是决定炭黑导电性好坏的关键^[28]。

至今,尽管炭黑填充塑料的研究已进行较多,但填充聚氨酯的研究还很少且一些影响因素的试验数据还很缺乏。目前的研究主要以解释为主,这跟缺少可行的实验方法有关,有待进一步加强;随着纳米技术的进步,纳米级炭黑及其与其它填

料的复合物填充聚氨酯等高分子材料将更有利于抗静电性的提高和其它性能的改善,还将出现一些新的特性,其研究前景广阔。

1.3 填充金属材料

金属是一种优良的导体,70 年代开始用于制造导电塑料。进入 80 年代后才应用于聚氨酯工业,在电子设备外壳、导电涂料、承插件和传输带等方面获得应用^[29~30]。当金属粒子在聚合物中紧密接近时,电子跃过树脂隔层(约 10nm 厚)而形成导电通路(跃迁导电机理)。若金属粒子直接接触并形成贯穿材料内部空间的连续网络时,金属本身即为导体(带导机理)。其实,金属粒子间的直接接触并不多见,即一般填充材料主要通过跃迁机理导电,而且粒子直径越大,跃迁机理越重要。金属填充型导电高分子材料的导电性能不仅取决于填料的种类与数量,还与填料的形状有关^[31]。据此,将其分为四种情况进行介绍:

1.3.1 填充金属粉末

用金属粉末作为填料,在与高分子基体共混时,可以实现较好的混合均匀性。但金属粉末易被氧化,降低电导率。为此,人们考虑到了对金属粉末进行表面处理,如在金属表面形成金属卤化物(如 CuI)可防止金属氧化而降低电导性。在填充 Cu 粉和 Ni 粉的导电聚氨酯胶状物中加入 PVA,也能提高填料的抗氧化能力^[32]。另外,树脂固化条件对导电性的影响也较大。如镍粉填充聚氨酯材料在磁场中固化时电导率,比无磁场作用的固化产物高出 4 个数量级^[33]。国内的张伯生对金属粉末填充的聚氨酯导电涂料进行了深入的研究,详细讨论了各种因素对导电涂料导电性能的影响,包括高聚物分子量、极性、溶剂的用量、挥发性、溶解性以及固化条件等^[34]。

1.3.2 填充金属纤维

金属纤维较金属粉末而言,有较长的长径比和接触面积,因此,在相同的填充量的情况下,金属纤维易形成导电网络,其电导率也较高^[35]。近年来,国内外对金属纤维填充材料的研究发展迅速。如日本的宇部兴产公司开发了黄铜纤维填充 PA6、ABS、PPE、PU 等;美国 Wilson 微纤公司开发了不锈钢纤维填充 PU,填充量为 2%(体积分数)

时,体积电阻率为 10^{-1} cm,屏蔽效果 40dB^[36]。对金属纤维填充聚氨酯等高分子材料体系,我国研究得较晚。但近几年,也开始了大量的研究工作。如成都科大就黄铜纤维、不锈钢纤维填充体系作了不少研究工作。范五一等人研究了钢纤维含量和长径比对复合材料导电性能、力学性能和导热性能的影响。经研究表明,不锈钢填充量体积分数为 6%~9%时,体积电阻率下降 5~6 个数量级。随钢纤维含量的增加,复合材料的缺口冲击强度有所下降,长径比大者下降少,树脂不同,钢纤维含量对复合材料拉伸强度的影响不同^[37~40]。

1.3.3 填充合金

在金属粉末体系中,金、银具有高的导电性,且不需要进行抗氧化处理,是很好的导电填料。但由于其价格昂贵,作为填料使用经济性差。铜粉、铝粉、锡粉等金属粉末,价格较便宜,但高温混合以及加工过程中易氧化,降低电导性。为综合两者的优点,在铜、铝等粉末上镀上或涂覆一层银,从而降低价格,而电导率与纯金银相当。如 Potters 公司 (Parsippany N.J) 提供的银涂覆的铜和铝颗粒,具有高的电导率^[41]。近几年,以增强树脂与填料相容性,提高导电性为目的,一些可与树脂熔融共混的低熔点合金得到迅速发展。如锌/锡合金可用于聚碳酸酯、PBT/ABS 和聚丙烯;锌、铝合金适用于 PEEK、PU 等^[42]。国内关于用金属合金填充高分子材料的研究还很少。湖北工学院化工系采用低熔点合金填充 HDPE、PP、PU、LDPE,研究了第三组份对共混体系力学性能、电性能、流变性能及微观形态的变化,效果较好^[43]。

1.3.4 填充其它复合填料

新型复合填料包括镀金属粉末、颗粒、纤维及镀金属云母片等一类材料。这一类填料可以降低成本。同时克服了用纯金属作填充料时造成复合材料密度明显增大的缺点,但制备这一类新型填料,提高镀层质量是一个很大的难题,镀层不牢固,在共混时,易造成镀层脱落,降低使用效果。如日本的东邦人造丝公司用化学气相沉积法在碳纤维上镀镍,与 PU 树脂共混,制备了性能优良的屏蔽材料^[41]。国内在这方面的研究有吉林大学

张丽芳等人对镀金属聚丙烯纤维 (PAN) 和碳纤维进行广泛深入的研究^[44~45]。但未见新型复合材料改性 PU 的报道。

综合上述四种情况,提高金属填充高分子材料的导电性能和改善复合材料的综合性能,是金属填充型导电高分子材料研究的重大方向。随着纳米技术的发展,用纳米金属材料改性聚氨酯等高分子材料的抗静电性及其它性能具有广泛的研究价值,是重大的研究课题。

1.4 使用其它填料

金属氧化物和无机盐填充的导电材料以其特殊的改性效果而倍受关注。青岛化工学院的李树尘等将 ZnO 晶须加入聚氨酯制得的涂料,表面电阻率由 10^{15} 降低至 10^9 ,具有较好的抗静电性^[46]。淮南矿业学院利用氧化锌或氧化硅等半导体粉末填充的塑料制品是明显的电压敏感材料^[47]。硼酸铝须晶和氧化锌针状结晶是日本三井金属矿业公司开发的两种树脂专用抗静电填料,质轻且导电性较好,填充量仅为普通导电填料的 $1/4 \sim 1/3$ ^[48]。

使用金属氧化物和无机盐作抗静电填料,主要存在导电性不够理想和材料物理机械性能下降的问题。采用纳米金属氧化物和无机盐作抗静电填料,将会得到一定的改善和特殊的效果,是该方面非常重要的研究课题。

2 共混型抗静电聚氨酯弹性体材料

疏水性聚合物与亲水性聚合物或本征导电高分子的共混物,可以克服一般复合型抗静电材料机械性能下降的缺点,而且具有较好的永久性抗静电性能,是新一代抗静电高分子材料。

2.1 与亲水性聚合物的共混物

含 $-\text{COONa}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{PO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 等官能团的乙烯基聚合物因含强极性基团,抗静电效果良好,含 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 等官能团的乙烯基聚合物也有较好的抗静电能力。它们均可作为亲水性聚合物与聚氨酯构成抗静电的共混物。例如,日本三洋化成工业公司研制了以聚醚为主的特殊嵌段共聚物,与 ABS、极性的 NaClO_4 和

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的复合物,该复合物在室温下为液体,与 PMMA、PA、PU 等相容性好,抗静电能力持久^[49]。日本 Bridgestone 公司研制了在聚氨酯树脂中均匀分布的亲水性聚合物,使聚氨酯材料具有均匀而较高的抗静电性,其体积电阻率为 $8 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$,表面电阻为 $1.4 \times 10^9 \Omega$ ^[50]。国内上海交通大学杨兵等以聚二氧戊环为增塑剂,通过低聚醚硫酸盐与聚醚聚氨酯的混合,制备了一系列新型的聚醚聚氨酯/低聚醚硫酸盐(PU/SPEO)电解质,该体系的离子电导率在 60 °C 下达到 10^{-5} S/cm ^[51]。华中理工大学化学系采用三羟甲基丙烷(TMP)作交联剂与聚乙二醇(PEO-1540)和甲苯二异氰酸酯(TDI)反应,得到了具有较好力学性能 of 交联型聚醚聚氨酯(PEU),该聚合物与 LiClO_4 的络合物具有较高的室温电导率($1.87 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$)^[52]。

从目前国内外研究情况来看,亲水性聚合物对聚氨酯的作用与前述低分子型抗静电剂相同,但其耐用性能相对要好,故又称为永久性抗静电剂,只是存在与聚氨酯的相容性较差和使聚氨酯力学性能下降的问题。因此,开发永久性抗静电剂新品种和相关的相容剂以及探讨共混工艺控制技术是该方面非常重要的研究课题。

2.2 与本征导电高分子的共混物

本征导电高分子是经电聚合方法合成的以共轭双链为主链的聚合物,经掺杂处理加入流动电荷载体后具有导电性,成为“有机金属”,如聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚对苯撑和聚喹啉等。美国康涅狄格州立大学利用吡咯或 N-甲基吡咯在聚氨酯弹性体泡沫里进行原位气相聚合,制得的聚氨酯弹性体抗静电性良好,其电导率介于 $10^{-7} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ ^[53]。美国纽约州立大学化学系通过三步法合成了聚吡咯/聚氨酯共混物,该共混物具有好的机械强度和电导性(电导率为 0.2 S/cm)。具体方法为:首先以十二烷基硫酸钠水溶液为连续相,以聚氨酯的氯仿溶液为分散相,得到一种浓的胶状乳化物;其次通过化学氧化法制备很细的聚吡咯粉末分散的悬浮液(电导率大约为 1.6 S/cm);最后将两者混合经抽滤即可得产物,通过 FTIR 和扫描电子显微镜分析表明,在聚吡咯

和聚氨酯间存在化学作用^[54]。台湾工程学院采用电化学聚合法制备了 PPY/PU 复合聚合物,该复合物膜的电导率分布范围为 $10^{-4} \sim 1 \text{ S/cm}$ 且其机械性能得到较大改善^[55]。国内大陆目前未见这方面的报道。

虽然本征导电高分子材料的研究已取得重大进展,但由于这类材料本身刚度大、难熔、难溶、成型困难、电导率分布范围较窄及成本较高,因此其实用价值尚很有限^[56]。在聚氨酯等高分子材料中加入本征导电高分子,经过分散复合、层积复合等方式处理后得到的复合物,既具有导电功能,同时又具有高分子材料的许多优异特性,可在较大范围内根据需要调节材料的电学和力学性能,并且成本较低。因此,这方面还有很多研究课题值得我们去研究,具有深远的意义。

3 展望

随着纳米技术的不断发展,抗静电聚氨酯等高分子材料研究与开发将存在以下发展趋势:

(1) 低分子抗静电剂及浓缩母料的耐用性和耐热性仍是今后进一步研究的课题内容;导电性炭黑、金属填料的新品种、新的复合工艺、新的导电机理和相应设备将不断出现,提高改性效果、降低使用量和改善材料的综合性能是研究与开发的最主要目标,有可能出现新理论;金属氧化物和无机盐填料的发展潜力很大,将出现效果更好的新品种,有关导电机理的研究也应列入有关计划。

(2) 永久性抗静电剂品种将会增加,相容剂和共混工艺控制是理论研究和新品种共混物开发的重点,聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩最有可能成为对抗静电共混物具有实际价值的本征导电高分子。

(3) 对合成聚氨酯的单体、扩链剂以及聚氨酯进行抗静电接枝改性,是制备耐用性和耐热性抗静电聚氨酯的新思路,也是重要的研究课题。

(4) 综合运用几种抗静电材料和方法对聚氨酯进行抗静电改性,是改善材料综合性能的重要途径,研究潜力很大。

参 考 文 献:

- [1] 朱玉麟,等. 聚氨酯用季铵盐类抗静电剂[J]. 聚氨酯工业, 1994, (4): 11.

- [2] 孙酣经. 功能高分子材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990, 54 - 94.
- [3] Peter Thomos. Elastic Antistatic Polyurethane Coupling element [P]. 德国专利: 1910445, 1969.
- [4] Naber B. Permanent antistatic additives 's new development [J]. Plaste Kautschuk, 1981, 28(1): 4.
- [5] 杜瑛君, 等. 聚氨酯矿用单轨吊驱动轮外衬[J]. 工程塑料应用, 1991, (9): 28.
- [6] 赵择卿. 高分子材料抗静电技术[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1991.
- [7] 傅明源, 等. 聚氨酯弹性体及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [8] 赵文元, 等. 功能高分子材料化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [9] Donald A. Seanor. Electrical Properties of Polymers[M]. 纽约: Academic Press, INC. 1982.
- [10] 王良才. 简单高效的橡胶静电消除法[J]. 橡胶工业, 1994, (1): 68 - 70.
- [11] 张福强. 抗静电高分子材料研究进展[J]. 高分子材料, 1995, 2(4): 34 ~ 37.
- [12] Tadashi. Polymeric antistatic agents for Plastics[J]. Plast Comp., 1985, 8(2): 74.
- [13] 黄锐, 等. 塑料抗静电的原理及其应用[J]. 现代塑料加工应用, 1993, (1): 34 - 35.
- [14] Szenfelder H. Antistatic agent and antistatic resin composition[J]. Plaste Kautschuk, 1987, 34(10): 382 - 385.
- [15] Davies B. Antistatic polymer blends[J]. Pigm Resin Technol, 1988, 17(2): 7 - 9.
- [16] Lerner A. Selecting the best antistant for your application[J]. J. Cell Plast., 1985, 21(1): 31 - 32.
- [17] Yamazaki Yoshihiro. Additive for production of polyurethane [P]. 日本专利: JP4-298517, 1992.
- [18] 宣美福. 聚氨酯塑料的抗静电剂[J]. 黎明化工, 1993, (2): 11 - 13.
- [19] Michael P. Antistatic Polyurethane Foam [P]. 德国专利: 2423116, 1975 - 21 - 09.
- [20] 浅田泰司. 抗静电剂在塑料中的应用[J]. ポリマ 4 ダイジ エスト, 1984, 36(7): 21 - 24.
- [21] Sichel E K. Antistatic thermoplastic resin compositions[J]. J. Electr. Mater, 1982, 11(4): 699 - 701.
- [22] Goto Chinya. Antistatic agent composition [P]. 日本专利: JP62-257943, 1987 - 11 - 10.
- [23] Bitiner Gerherd (DE). Antistatic or electrically conductive thermoplastic Polyurethanes: process for their preparation and their use [P]. 美国专利: 4526952, 1985 - 07 - 02.
- [24] Yuko Ikede. Antistatic surfaces[J]. Plast. Comp., 1988, 11(2): 37 - 38.
- [25] Miwako. Conductive Polyurethane foam[J]. Rubber Chem. Tech., 1981, 54(4): 820 - 823.
- [26] 杨富祥. 接技炭黑及其应用[J]. 炭黑工业, 1992, (3): 37 - 39; 1992, (4): 44; 1992, (5): 22.
- [27] 萧定方. 近期国内外聚氨酯弹性体的进展[J]. 弹性体, 1995, 5(2): 49 - 53.
- [28] 黄兴. 炭黑填充型导电塑料的研究与应用[J]. 塑料科技, 2001, (3): 4 - 8.
- [29] 高恭, 等. 导电涂料[J]. 涂料工业, 1990, (5): 41 - 43.
- [30] Patrick. Antistatic belts[J]. Adhes. Age, 1994, 37(2): 10 - 12
- [31] Bhattacharga S K. 金属填充聚合物的性能和应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992. 16 - 25.
- [32] kishimoto. Synthesis of surface conductive polyurethane [J]. Inter. Polym. Sci. Tech., 1986, 13(6): 80 - 84.
- [33] Duchet. Electrically conductive polymer with fillers. [J]. Inter. Polym. Sci. Tech., 1986, 13(2): 40 - 42.
- [34] 张柏生. 高聚物和填料的极性对复合体系导电特性的影响[J]. 塑料, 1996, (2): 29 - 31.
- [35] Pativich A. T. Antistatic Plastics[J]. Modern Plastics Inter 1987, (2): 48 - 50.
- [36] 王跃波. 金属填充导电高分子材料研究进展[J]. 化工新型材料, 1981, (1): 34 - 37.
- [37] 范五一, 等. 切屑法铜纤维填充复合材料性能的研究[J]. 塑料科技, 1993, (4): 7 - 9.
- [38] 范五一, 等. 铜纤维长径比的分布对复合材料性能的影响[J]. 现代塑料加工应用, 1996, 8(3): 7 - 9.
- [39] 范五一. 表面改性对不锈钢纤维/HPPE 复合材料性能的影响[J]. 高分子材料与工程, 1997, 13(2): 104 - 106.
- [40] 王宏军. 国外粉末导电填料/聚合物导电复合材料近期研究开发的特点[J]. 化工进展, 1990, (6): 36 - 39.
- [41] Osamu. Conductive polymer composites [J]. Plastics Technology, 1986, (7): 91 - 93.
- [42] Chen. Antistatic thermoplastic resin composition [J]. Eng. News, 1986, 64(5): 20 - 22.
- [43] 杨宇红. 低熔点合金填充 PP、PU 的性能研究[D]. 湖北工学院硕士论文, 1997, 5 - 20.
- [44] 张丽芳, 等. 聚丙烯腈纤维导电填料的制备与性能研究[J]. 材料导报, 1996, (2): 76 - 78.
- [45] 张丽芳, 等. ABS 表面化学镀 Cu/Ni 的电磁屏蔽功能[J]. 吉林大学自然科学学报, 1996, (1): 94 - 96.
- [46] 李树尘, 等. ZnO/ 聚氨酯涂料抗静电性能的研究[J]. 静电, 1996, 11(4): 23 - 25.
- [47] Cheng Zu; Xue-Rong Li. Antistatic Pressure - sensitive Plastics [P]. 中国专利: CN 1040387.
- [48] 邹盛欧. 超高强度聚乙烯纤维的加工与应用[J]. 塑料科技, 1993, (4): 51 - 53.
- [49] 丹羽伸之. 塑料用永久性抗静电剂[J]. ブウスタツクス, 1990, 44(1): 61 ~ 63
- [50] Fei-Feng He, Yamamoto. Conductive Polyurethane Foam and its Manufacture [P]. 美国专利: 5591482 11997 - 01 - 07.
- [51] 杨兵, 等. 聚醚聚氨酯/低聚醚硫酸盐电解质的导电性能

- [J]. 应用化学,2001,18(1):52-55.
- [52] 刘皓,等.交联型聚醚聚氨酯的表征、力学性能及其碱金属盐络合物的导电性能[J].高分子材料科学与工程,1994,(5):103-105.
- [53] YuePing Fu;R. A. Weiss. Conductive elastomeric foams prepared by insitu vapor phase polymerization of pyrrole[J]. Polymer Engineering and Science,1998,38(5):857-859.
- [54] Eli Ruckenstein, Jyfr Heng chen. Polypyrrole conductive composites prepared by coprecipitation [J]. Polymer,1991,32(7):1230-1232.
- [55] H.-T CHIU. The processing and mechanical properties of polypyrrole/polyurethane alloy films[J]. Journal of Applied Electrochemistry,1992,(22):528-530.
- [56] 雀部博之. 导电高分子材料[M]. 北京:科学出版社,1989,32-51.

Research progress of antistatic polyurethane elastomers at home and abroad

ZHOU Xiang-dong, LIU Peng-sheng

(Institute of Polymer Materials, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The antistatic polyurethane elastomers are very important functional materials and they have extensive uses. They are divided into two types such as composite and blend according to their components. The Way to synthesize antistatic polyurethane, primary antistatic mechanism, main problems at present, research and development situation, advances, etc. Of antistatic polyurethane elastomers, are discussed in this paper. By the use of development of nano-technology, some new thoughts about antistatic polyurethane are mentioned.

Key words: antistatic; polyurethane elastomer; functional material; composite; Polymer mixture; nano

国外简讯

三国缔结天然橡胶合作协议

世界橡胶消耗量动态

中图分类号: TQ 332 文献标识码: D

中图分类号: TQ 332;TQ 333 文献标识码: D

据“Rubber Industry Report,2002,59”报道,截至2002年1月底,世界橡胶消耗量连续12个月递减。北美地区是最先跌入消费谷底的地区,2001年跌幅也最大。2002年1月,世界NR和SR消耗继续从高峰跌达2000年末的水平。其中NR的跌幅为4.1%,SR的跌幅为3.6%,同时,亚太地区有望增加橡胶消耗量,增量至少高于北美地区和欧盟。(赵玉中)

据“European Rubber Journal,2002,2(184):11”报道,2002年1月,印度尼西亚,马来西亚,泰国三国开始他们的联合计划去支撑天然橡胶(NR)的价格,具体做法为:消减4%的NR消费量并减少10%的出品量。该决定遵循三方缔结的橡胶合作协议,其目的是2002年橡胶总消耗量减少155 kt,2003年减少200 kt。上述三国总理也都同意建立一个三方橡胶国际组织,该组织是一个管理委员会,该三方橡胶管理委员会代表印度尼西亚、马来西亚、泰国。(赵玉中)