

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.04.007

碳纳米管对聚碳酸酯导电及加工性能的影响

叶恩洲

(深圳市飞墨科技有限公司,广东深圳 518100)

摘要:以不同长径比和比表面积的五种碳纳米管 (CNT) 与聚碳酸酯 (PC) 复合,制备导电塑料,观察 CNT 在 PC 中的分散情况。发现 CNT 的长径比越大,导电塑料的体积电阻率越小,加工难度越大,单壁碳纳米管 (SWCNT) 长径比过大,在 PC 中更容易缠绕团聚,导电塑料的体积电阻率反而上升;在 PC 中添加不同质量分数的多壁碳纳米管阵列 (A-MWCNT),发现 A-MWCNT 质量分数为 1% 时,导电塑料的体积电阻率为 $16.0 \Omega \cdot \text{cm}$,导电性能远超导电炭黑,其添加量越多,体积电阻率越小,但导电塑料越难加工,当添加质量分数为 15% 时,体积电阻率下降已不明显;将 A-MWCNT 与 PC 复合制备 A-MWCNT 导电塑料母粒,利用导电塑料母粒与 PC 复合制备 A-MWCNT 质量分数为 1% 的 PC 导电塑料,与直接混合制备的 A-MWCNT 质量分数为 1% 的导电塑料相比,其体积电阻率下降 48.5%,平衡扭矩下降 25%,力学性能损失较少。

关键词:导电塑料;聚碳酸酯;多壁碳纳米管;碳纳米管阵列;单壁碳纳米管;母粒

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)04-0036-05

Effects of Carbon Nanotubes on Conductivity and Processing Properties of Polycarbonate

Ye Enzhou

(Shenzhen Faymo Technology Co., Ltd., Shenzhen 518100, China)

Abstract : Five kinds of carbon nanotubes (CNT) with different aspect ratios and specific surface areas were compounded with polycarbonate (PC) to prepare conductive plastics, and the dispersion of CNT in PC was observed. It is found that the larger the aspect ratio of CNT, the smaller the volume resistivity of the conductive plastic is, and the more difficult to process. Single-walled carbon nanotubes (SWCNT) with large aspect ratio are more likely to be entangled and agglomerated in PC, and the volume resistivity of conductive plastics increases. Multi-walled carbon nanotube array tubes (A-MWCNT) with different mass fractions are added to PC, and it is found that when the mass fraction of A-MWCNT is 1%, the volume resistivity of the conductive plastic is $16.0 \Omega \cdot \text{cm}$, and the conductivity far exceeds that of the conductive carbon black. The more it is added, the smaller the volume resistivity is, but the more difficult it is to process the conductive plastic, when the added mass fraction is 15%, the volume resistivity does not decrease significantly. The A-MWCNT conductive plastic masterbatch was prepared by compounding A-MWCNT with PC. The PC conductive plastic with A-MWCNT mass fraction of 1% was prepared by compounding the conductive plastic masterbatch with PC. Compared with the conductive plastic prepared by direct mixing with a mass fraction of 1% A-MWCNT, its volume resistivity decreases by 48.5%, the equilibrium torque decreases by 25%, and the loss of mechanical properties are less.

Keywords : conductive plastic ; polycarbonate ; multi-walled carbon nanotube ; carbon nanotubes array ; single-walled carbon nanotubes ; masterbatch

导电塑料应用广泛,作为一种抗静电、电磁屏蔽材料,已大量应用于半导体、计算机、通信电缆,煤矿,石油化工以及汽车等领域^[1-4]。根据其导电机理不同,导电塑料分为本征型导电塑料和填充型导电

塑料。本征型导电塑料是指高分子自身或经过掺杂之后具有导电能力的塑料^[5];填充型导电塑料本身不具有导电能力,经过与导电填料复合加工之后而具备导电能力,目前,90%以上的导电塑料为填充

通信作者: 叶恩洲,工程师,主要从事碳材料与导热材料的研究开发工作

收稿日期: 2022-01-19

引用格式: 叶恩洲. 碳纳米管对聚碳酸酯导电及加工性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(4):36-40.

Ye Enzhou. Effects of carbon nanotubes on conductivity and processing properties of polycarbonate[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4):36-40.

型导电塑料^[6]。导电填料一般可选择金属填料、碳材料或金属与碳材料的复合材料:金属填料包括金属纤维、金属片等;碳材料则有导电炭黑、碳纤维、导电石墨、碳纳米管以及石墨烯等;金属与碳材料的复合材料有镀镍碳纤维、银包炭黑以及镍包炭黑等^[7]。金属填料存在密度大、价格贵、难加工、易腐蚀等缺点。在导电塑料中,导电填料一般以碳材料为主,目前导电炭黑与碳纤维为其中用量最大的两种,但是导电炭黑含量过高会降低塑料的力学性能,含量低又达不到导电的效果^[8],而碳纤维材料价格高昂且高端材料基本依赖进口。碳纳米管(CNT)与传统导电填料导电炭黑相比,在电性能和力学性能方面优势明显,在导电塑料中的添加量仅为炭黑的三分之一到五分之一。并且,随着CNT的制备规模扩大与成本降低,将对CNT在导电塑料中的应用产生显著利好^[9]。

CNT作为一种长径比大的一维纳米材料,在导电塑料中容易形成导电网络,将CNT与塑料进行复合制备导电/抗静电塑料的研究工作已有诸多报道,荀学斌^[8]分别选取聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚甲醛(POM)三种不同工程塑料与CNT复合,添加CNT的质量分数为1%~3%,制备了抗静电级别导电工程塑料,且保持材料原有力学性能不受损害;向萌等^[11]采用高含量的CNT与尼龙6(PA6)复合制备PA6导电塑料母粒,并研究不同成型工艺下导电塑料母粒对PA6导电性能的影响,发现较直接加入CNT,以母粒稀释的方式可有效降低CNT在PA6中的渗透阈值。但CNT自身特性对导电塑料性能影响的研究还较少。笔者选取五种CNT[三种多壁碳纳米管(MWCNT)、一种多壁碳纳米管阵列(A-MWCNT)以及一种单壁碳纳米管(SWCNT)]与PC进行复合制备导电塑料,研究CNT长径比、比表面积对PC导电性能和加工性能的影响,CNT含量对PC导电及加工性能影响,并制备CNT与PC的导电塑料母粒,以导电塑料母粒制备导电塑料,为CNT在导电塑料中规模化应用打下基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

MWCNT:MCN1101(平均管径7~15 nm,平均管长5~10 μm ,长径比333~1428,比表面积180~230 m^2/g),MCN2101(平均管径10~20 nm,平均管长5~10 μm ,长径比250~1000,比

表面积180~240 m^2/g),MCN3101(平均管径50~100 nm,平均管长5~10 μm ,长径比50~200,比表面积50~80 m^2/g),深圳市飞墨科技有限公司;

A-MWCNT:MCN4101,平均管径6~10 nm,平均管长30~60 μm ,长径比3000~10000,比表面积230~280 m^2/g ,深圳市飞墨科技有限公司;

SWCNT:平均管径1.6 nm,平均管长10~20 μm ,长径比6250~12500,比表面积800~1600 m^2/g ,俄罗斯OCSiAl公司;

PC:PC-110V,台湾奇美实业股份有限公司;

导电炭黑:VXC-72R,美国卡博特化工有限公司;

聚氧化烯基类分散剂:AD-3172M,日油株式会社;

碳酸钙(CaCO_3):粒径为1.3 μm (10000目),广东森新工贸有限公司。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪:RM-200C型,哈尔滨哈普电气技术有限公司;

热压机:R32022015型,武汉启恩科技发展有限公司;

四探针测试仪:RTS-8型,北京佳航博创科技有限公司;

高阻计:ATI-212型,北京中航鼎力仪器设备有限公司;

万能拉力试验机:AI-7000-MU1型,高铁科技股份有限公司;

摆锤式冲击试验机:ZBC7000-B型,深圳三思试验设备有限公司;

双束扫描电子显微镜(SEM):FEI Scios型,赛默飞世尔科技公司。

1.3 试样制备

(1)导电塑料母粒试样的制备。

将转矩流变仪升温至250 $^{\circ}\text{C}$,设置转速30 r/min,依次投入一定量的PC、聚氧化烯基类分散剂、 CaCO_3 及CNT[MWCNT(MCN1101),MWCNT(MCN2101),MWCNT(MCN3101),A-MWCNT或SWCNT],一起搅拌10 min,并记录扭矩稳定后的平衡扭矩,停止搅拌,取出密炼好的导电塑料,清理转矩流变仪。然后将导电塑料在热压机上压制成片,热压工艺为:250 $^{\circ}\text{C}$ 预热10 min,30 MPa热压10 min,排气一次,冷压5 min。使用刀模切割成测试所需的五种测试试样。

(2) 直接混合制备导电塑料试样。

将一定量的 PC 与 CNT, 或一定量的 PC 与 CNT、聚氧化烯基类分散剂和 CaCO_3 直接混合制备成导电塑料, 然后, 按照“导电塑料母粒试样的制备”中的方法制备测试试样。

(3) 利用导电塑料母粒制备导电塑料试样。

将一定量的 PC 与导电塑料母粒混合, 然后, 按照“导电塑料母粒试样的制备”中的方法制备测试试样。

1.4 性能测试

平衡扭矩测试: 采用转矩流变仪进行测试, 待物料全部投完之后, 记录其稳定后的平衡扭矩;

体积电阻率 (ρ) 测试: 按照 JJG 508-2004 和 ASTM D257-1999, 分别采用四探针测试仪与高阻计进行测试, ρ 小于 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 时使用四探针测试仪测试, 大于 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 时使用高阻计测试;

拉伸强度测试: 按照 ISO 527-1-2012, 采用万能拉力机进行测试;

缺口冲击强度测试: 按照 ISO 180-2000, 采用摆锤式冲击试验机进行测试, A 型缺口;

SEM 测试: 将试样掰断并对断面进行喷金处理, 采用 SEM 观察试样断面的微观形貌, 即观察 CNTs 在 PC 中的分散情况。

2 结果与讨论

2.1 CNT 对 PC 导电塑料性能的影响

(1) 不同长径比及比表面积 CNT 对 PC 导电塑料导电及加工性能的影响。

将 MWCNT, A-MWCNT 及 SWCNT 分别与 PC 在转矩流变仪中于 250°C 进行密炼, 添加 CNTs 质量分数为 10%, 聚氧化烯基类分散剂质量分数为 2%, CaCO_3 质量分数为 1%, 研究不同长径比及比表面积 CNT 对导电塑料导电和加工性能的影响, 结果见表 1。

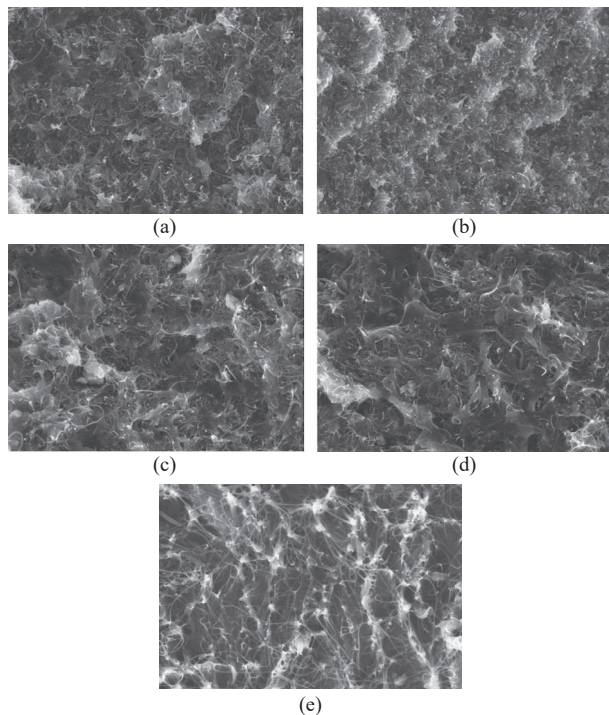
表 1 添加不同长径比和比表面积 CNT 的五种 PC 的导电及加工性能

试样	长径比	比表面积 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	平衡扭矩 / $(\text{N} \cdot \text{m})$	$\rho / (\Omega \cdot \text{cm})$
MWCNT (MCN3101)	50 ~ 200	50 ~ 80	32.6	443
MWCNT (MCN2101)	250 ~ 1000	180 ~ 240	60.1	1.68
MWCNT (MCN1101)	333 ~ 1428	180 ~ 230	70.8	0.54
A-MWCNT	3000 ~ 10000	230 ~ 280	76.6	0.52
SWCNT	6250 ~ 12500	800 ~ 1600	88.8	10.7

由表 1 可知, 随着 CNT 长径比与比表面积的增加, CNT 与 PC 在转矩流变仪中的平衡扭矩增大。平衡扭矩直接反映材料的加工难易程度, 平衡扭矩越大, 说明 CNT 在 PC 中越难以分散。MWCNT (MCN3101) 的长径比最小, 比表面积亦最小, 在 PC 中分散较为容易, 其平衡扭矩最小; 而 SWCNT 的长径比最大, 比表面积亦最高, SWCNT 在 PC 中容易缠结难以打开, 加工最困难。在比表面积接近的情况下, 长径比对加工有较大影响, 长径比越大, CNT 之间越容易缠结, 加工时平衡扭矩越大, 例如: MWCNT (MCN2101) 的比表面积略大于 MWCNT (MCN1101), 其长径比小于 MWCNT (MCN1101), 但其平衡扭矩小于 MWCNT (MCN1101)。导电填料的形态, 尤其是长径比对复合型导电塑料的导电性能有显著的影响。导电填料的长径比越大, 其导电性能越好^[10]。当 MWCNT, A-MWCNT 与 PC 复合时, 随着 CNT 长径比的增加, CNT 与 PC 复合的导电塑料体积电阻率越低; 而 SWCNT 则因其长径比过大、表面能高而导致团聚缠结严重^[11], 在 PC 中难以分散, 导致导电塑料的导电性能下降, 体积电阻率反而高于与 PC 复合的 MWCNT (MCN2101)。

(2) 不同 CNT 在 PC 中的分散情况。

五种 PC 试样断面的 SEM 照片如图 1 所示。



a—MWCNT (MCN1101); b—MWCNT (MCN2101); c—MWCNT (MCN3101); d—A-MWCNT; e—SWCNT

图 1 五种试样断面的 SEM 照片

由图1可看到五种CNT在PC中的分散情况, MWCNT (MCN1101), MWCNT (MCN2101), MWCNT (MCN3101) 及 A-MWCNT 在PC中明显可见, CNT之间搭接紧密, 但存在可见团聚现象, 部分MWCNT (MCN3101) 及 A-MWCNT 被PC包裹不可见; MWCNT (MCN1101) 及 A-MWCNT 的平均管长较长, 可见CNT中有部分贯穿多个区域, 有助于提高材料的导电能力; MWCNT (MCN2101) 及 MWCNT (MCN3101) 的平均管长较短, 会导致CNT接触电阻较大; SWCNT在PC中明显可见, 平均管长较长, 但SWCNT之间相互缠绕严重, 不利于SWCNT导电性能的发挥。

2.2 A-MWCNT质量分数对PC导电及加工性能的影响

不加入任何分散剂与助剂, 将不同质量分数A-MWCNT直接与PC在转矩流变仪中于250℃进行密炼, 不同质量分数A-MWCNT的PC导电塑料的体积电阻率及平衡扭矩如图2所示。

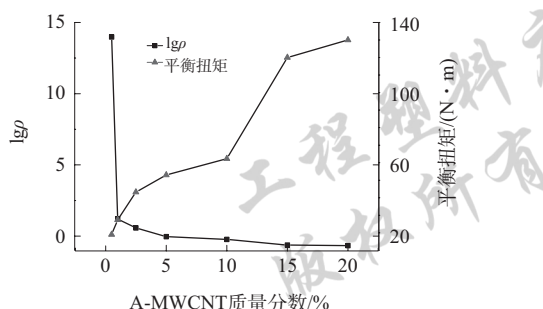


图2 不同质量分数A-MWCNT的PC导电塑料的体积电阻率及平衡扭矩

由图2可知, 随着A-MWCNT在PC中质量分数的增加, A-MWCNT与PC复合的导电塑料的体积电阻率逐渐下降, 当A-MWCNT添加质量分数为1%时达到导电渗透阈值, 材料从绝缘达到导电级别^[12], A-MWCNT添加质量分数达到5%时, 电阻率下降逐渐平缓; 随着A-MWCNT添加量的逐渐增加, 平衡扭矩逐渐增大, 当A-MWCNT添加质量分数为10%时, 平衡扭矩达到72.3 N·m, 加工难度加大^[13], 且体积电阻率在添加质量分数为15%时已无明显增益。由于A-MWCNT的高长径比, 与传统颗粒导电材料导电炭黑相比, 在低添加量下更容易在PC中形成导电网络^[14]: 当在PC中添加质量分数为5%的导电炭黑时, 材料的体积电阻率高达 $8.516 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, 平衡扭矩为36.5 N·m, 而添加质量分数1%的A-MWCNT(仅为导电炭黑五分之一)时, 材料的体积电阻率仅为 $16.0 \Omega \cdot \text{cm}$, 平

衡扭矩为37.4 N·m, 说明A-MWCNT相比于传统导电炭黑, 在导电塑料领域无论是从成本还是性能上更具有优势, 且不增加加工难度。

2.3 A-MWCNT导电塑料母粒对PC性能的影响

将质量分数10%的A-MWCNT, 20%的聚氧化烯基类分散剂及10%的CaCO₃与PC在转矩流变仪中于250℃进行密炼, 制备A-MWCNT导电塑料母粒, 然后将导电塑料母粒与PC按质量比1:9进行密炼, 压制成片, 制备A-MWCNT质量分数为1%的导电塑料试样, 测试其性能, 同时在PC中直接混合质量分数1%的A-MWCNT, 2%的聚氧化烯基类分散剂及1%的CaCO₃, 制备导电塑料试样, 测试其性能, 结果见表2。

表2 利用导电塑料母粒制备A-MWCNT质量分数为1%的试样与直接混合制备A-MWCNT质量分数为1%试样的性能对比

项目	利用导电塑料母粒制备试样	直接混合制备试样
平衡扭矩/(N·m)	21.0	28.0
体积电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	10.3	20.0
拉伸强度/MPa	53.4	47.6
缺口冲击强度/($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	55.7	50.1

由表2可知, 将A-MWCNT通过母粒的形式加入到PC中制备PC导电塑料, 不仅避免了加工过程中粉尘飘扬的问题, 还更容易分散加工^[15-16], 平衡扭矩降低25%, A-MWCNT的分散性更好, 其体积电阻率降低48.5%, 拉伸强度和缺口冲击强度亦有不同程度提升。

3 结论

研究了不同长径比和比表面积CNT对PC导电塑料导电及加工性能的影响, 结果表明, CNT长径比越大, 其导电性能越好, 但加工难度越大, 当长径比过大时, CNT在PC基体中难以分散, 导致导电塑料的体积电阻率反而下降; CNT的添加量对导电塑料导电和加工性能的影响也较大, 添加量越多, 导电塑料的导电性能越好, 但加工难度越大, 且当CNT添加质量分数为15%时, 体积电阻率下降已不明显, 且加工困难。由于CNT的长径比大, 其导电性能远超过导电炭黑, 添加量更少, 无论是成本还是性能CNT均更具优势。将制备的A-MWCNT导电塑料母粒添加到PC中制备导电塑料, 较直接混合制备导电塑料, 其体积电阻率降低48.5%, 平衡扭矩降低25%, 且力学性能损失较少, 避免了直接添加CNT造成的粉尘飘扬问题, 为CNT塑料母粒的应用提供了理论基础。

参考文献

- [1] 陈勇,官建国,谢洪泉.导电塑料的研究进展[J].弹性体,2008(2):75-81.
Chen Yong, Guan Jianguo, Xie Hongquan. Development advances of conductive plastics[J]. China Elastomerics, 2008(2):75-81.
- [2] 张忠峰,王克俭.电磁屏蔽及抗静电包装塑料及应用[J].塑料包装,2019,29(3):1-5,10.
Zhang Zhongfeng, Wang Kejian. Electromagnetic shielding and antistatic packaging plastics and their applications[J]. Plastics Packaging, 2019, 29(3):1-5, 10.
- [3] Dr Amarasekera J. Conductive plastics for electrical and electronic applications[J]. Reinforced Plastics, 2005, 49(8):38-41.
- [4] 王光华,董发勤,司琼.电磁屏蔽导电复合塑料的研究现状[J].材料导报,2007(2):22-25.
Wang Guanghua, Dong Faqin, Si Qiong. The Present research state of electromagnetic shielding and conductive composite plastic[J]. Materials Review, 2007, 21(2):22-25.
- [5] 薛书凯.高分子材料抗静电技术与应用[J].化学推进剂与高分子材料,2005(6):18-22,26.
Xue Shukai. Antistatic technique and application of the polymer materials[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2005(6):18-22, 26.
- [6] 杨明锦,陆长征.结构型与复合型导电塑料研究进展[J].塑料,2005(3):15-18.
Yang Mingjin, Lu Changzheng. Developing advances of electrical conductive polymers and composites[J]. Plastics, 2005(3):15-18.
- [7] Sharma D, Sharma R C. Advances in conductive polymers[J]. Plastics, 1998, 34(8):1 053-1 060.
- [8] 荀学斌.基于碳纳米管的抗静电工程塑料的性能[D].深圳:深圳大学,2018.
Gou Xuebin. The properties of antistatic engineering plastics modified by carbon nanotube[D]. Shenzhen:Shenzhen University, 2018.
- [9] de Volder M F L, Tawfick S H, Baughman R H, et al. Carbon nanotubes:Present and future commercial applications[J]. Science, 2013, 339(6119):535-539.
- [10] 何益艳,吴雪艳,杜仕国.复合型导电塑料中导电填料的开发现状与发展[J].塑料科技,2004(3):50-53.
He Yiyang, Wu Xueyan, Du Shiguo. Status quo and development of conductive filler in conductive composite plastics[J]. Plastics Science and Technology, 2004(3):50-53.
- [11] 向萌,舒颖,刘佳鸿,等.高含量碳纳米管母粒在PA6中的应用[J].塑料工业,2014,42(5):103-106,111.
Xiang Meng, Shu Ying, Liu Jiahong, et al. Application of high content carbon nanotube masterbatches in PA6[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(5):103-106, 111.
- [12] 李振宇,薛闵,刘晓东,等.导电塑料的研发及应用进展[J].塑料科技,2013,41(2):96-101.
Li Zhenyu, Xue Min, Liu Xiaodong, et al. Progress on research and development of conductive plastic and its application[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(2):96-101.
- [13] 叶振兴.高性能玻璃纤维增强PA10T/PA66复合材料的制备及其性能研究[D].广州:华南理工大学,2020.
Ye Zhenxing. Study on preparation and properties of high performance glass fiber reinforced PA10T/PA66 composites[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2020.
- [14] Zhang H L, Zhang Y, Zhang X G, et al. Urchin-like nano/micro hybrid anode materials for lithium ion battery[J]. Carbon, 2006, 44(13):2 778-2 784.
- [15] 施明,杨育农,郑成.抗静电剂在塑料制品中的研究应用进展[J].合成材料老化与应用,2012,41(1):42-47.
Shi Ming, Yang Yunong, Zheng Cheng. Research and application of antistatic agent in plastic[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2012, 41(1):42-47.
- [16] 何金名.基于母粒法制备抗静电聚乙烯/炭黑/尼龙6复合材料的研究[D].湘潭:湘潭大学,2017.
He Jinming. Preparation of polyethylene (PE)/carbon black(CB)/nylon 6 (PA6) antistatic composites based on masterbatch method[D]. Xiangtan:Xiangtan University, 2017.
- [17] Islam M S, Talib Z A, Azad A K, et al. Chemical modifications and properties of coir fibers biocomposites[M]//Agricultural Biomass Based Potential Materials. [S. l.]:Springer, Cham, 2015:491-505.
- [18] 付瑶,李壮,曹国喜. PBS/竹粉复合材料的力学性能研究[J].化工新型材料,2016,44(4):134-136.
Fu Yao, Li Zhuang, Cao Guoxi. Research on PBS/bamboo powder composite material[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(4):134-136.
- [19] 陈杰.木薯渣/PBS可生物降解复合材料的制备与性能研究[D].南宁:广西大学,2018.
Chen Jie. Preparation of cassava residues/PBS biodegradable composites and its performance research[D]. Nanning:Guangxi University, 2018.
- [20] 孙炳新,韩春阳,张佰清,等.聚丁二酸丁二醇酯滑石粉填充改性研究[J].包装工程,2018,39(5):105-109.
Sun Bingxin, Han Chunyang, Zhang Baiqing, et al. The modification of PBS by talc filling[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(5):105-109.
- [21] 尹玉霞,楚云松.改性植物纤维增强PBAT复合材料的性能研究[J].塑料科技,2021,49(10):17-20.
Yin Yuxia, Chu Yunsong. Study on properties of modified plant fiber reinforced PBAT composites[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(10):17-20.
- [22] 曹贤武,金圣桥,何光建. PBS/咖啡渣生物可降解材料的研究[J].现代塑料加工应用,2021,33(3):5-7.
Cao Xianwu, Jin Shengqiao, He Guangjian. Study on PBS/coffee grounds biodegradable material[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2021, 33(3):5-7.