

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.007

膨化石墨填充 PC/ABS 共混物的性能研究^{*}张毅¹, 洪若瑜^{1,2}

(1. 福州大学石油化工学院, 福州 350108; 2. 苏州大学材料与化学化工学部, 江苏苏州 215123)

摘要:以膨化石墨(EG)作为导电填充物,加入相容剂,采用熔融共混方法制备了聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)共混物,研究了EG以及破碎后的膨化石墨(TEG)的添加量对PC/ABS共混物的形貌、电阻率、拉伸强度、缺口冲击强度以及热稳定性的影响。结果表明,EG经过研磨、超声破碎后颗粒更小,在基体中分布得更均匀,与基体的相容性更好。TEG对PC/ABS共混物的导电能力、拉伸强度、冲击强度的提升更加明显,添加了TEG的PC/ABS共混物的热稳定性得到了较大提升。

关键词:膨化石墨; PC/ABS共混物; 形貌分析; 热稳定性

中图分类号: TQ327.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0030-04

Study on Properties of PC/ABS Blends Filled with Expanded Graphite

Zhang Yi¹, Hong Ruoyu^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: Expanded graphite (EG) acted as conductive filler, PC/ABS blend was prepared with compatibilizer by melt blending method. EG was milled and ultrasonicated to prepare treated expanded graphite (TEG). The effect of EG and TEG addition on morphology, resistivity, tensile strength, impact strength and thermal stability were investigated. The results show that the particle size of TEG is smaller after mill and sonification. TEG has better compatibility and dispersibility in the composite matrix. The conductivity, tensile strength, impact strength and thermal stability are significantly improved by the addition of TEG.

Keywords: expanded graphite; PC/ABS blend; morphology analysis; thermal stability

聚碳酸酯(PC)是一种热塑性工程塑料,具有良好的力学性能和热学性能,但是由于其加工条件较高且熔融流动性较差,所以在一定程度上限制了PC的广泛应用。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)由于其价廉易得以及良好的加工性能和拉伸性能,是工程上常用的一种材料。从二者的物理性能可以看出,两组分具有非常好的相容性,这为二者共混提供了先决条件^[1]。将PC和ABS共混形成PC/ABS共混物集合了二者的优良性能^[2-3],从而使其在汽车、计算机等行业得到了广泛的应用。

近些年来,尤其是随着纳米粉体材料的不断发展,纳米粉体对PC/ABS改性得到了广泛研究^[4-5]。纳米粉体对PC/ABS的改性主要是增强其力学性能、抗静电性能和热稳定性等,例如, Sun Yao等^[6]将碳纳米管(CNT)添加到PC/ABS中制备出具有良好的导电型PC/ABS/CNT复合材料; Chen Jie等^[7]将炭黑和CNT添加到PA6/ABS中,研究发现炭黑和CNT能够增强其力学性能和热稳定性。

但是由于炭黑的导电性比CNT差,而CNT的价格又相对昂贵,所以选择另一种粉体——石墨作为改性材料。石墨价廉易得,导电性能远高于CNT和炭黑,而且石墨具有良好的润滑性,能够与聚合物良好地相容。选择石墨作为聚合物的改性剂具有一定的经济价值。许鹏学等^[8]将石墨添加到聚氨酯内,研究结果表明,石墨能够提高聚氨酯的力学性能和导电性能。

膨化石墨(EG)除了具备天然石墨本身的优良性能外,由于其特殊的微观结构,使其还具有良好的回弹性和低的应力松弛率^[9],应用于工业材料上,表现出成本低、寿命长、耗能少等优点。

^{*} 国家自然科学基金项目(21246002),福建省闽江学者奖励计划项目(闽高教[2010]117号),江苏省自然科学基金项目(BK2011328),科技部创新基金项目(11C26223204581)

联系人: 洪若瑜, 博士, 研究员, 主要从事纳米粉体和纳米杂化材料研究

收稿日期: 2015-04-07

笔者将 EG 作为 PC/ABS 的改性粉体,加入相容剂^[10],采用熔融共混的方法制备 PC/ABS/EG 共混物。首先对 PC/ABS/EG 共混物的形貌进行分析,考察 EG 在 PC/ABS 共混物内的分散状况;其次考察 EG 对 PC/ABS 共混物的导电性能、力学性能和热稳定性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: 108U, 镇江奇美化工有限公司;

ABS: PA-707K, 镇江奇美化工有限公司;

相容剂: 600A, 宁波能之光新材料有限公司;

可膨化石墨: 青岛天和达石墨有限公司。

1.2 主要设备和仪器

密炼机: SU-70B 型, 常州苏研科技有限公司;

四探针测试仪: RTS-9 型, 广州四探针科技有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4700 型, 日本日立公司;

万能试验机: WDT-20 型, 深圳市凯强利试验仪器有限公司。

1.3 试样制备

可膨化石墨先经高温烧制成 EG^[11], 制备的 EG 分成两类, 一类未经处理, 一类经过砂磨机研磨 (转速为 800 r/min) 后, 再经超声 (1200 W) 破碎。PC 和 ABS 按 7:3 的比例和两类 EG 分别按特定的比例, 并加入 PC/ABS 相容剂 600A 密炼混合, 制备 PC/ABS/EG 共混物。按 EG 在 PC/ABS 中所占的比例 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 将 PC/ABS/EG 共混物标记为 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 5[#], 6[#], 7[#], 8[#]。

1.4 性能测试

SEM 测试: 制备的样品在液氮中冷断后对断面进行喷金, 进行 SEM 测试;

体积电阻率测试: 采用四探针法测量;

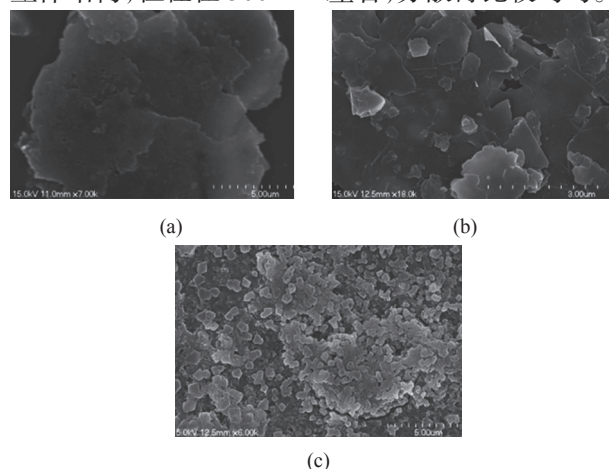
拉伸强度、缺口冲击强度分别根据 GB/T 1040-1992, GB/T 1043-1993 进行测试, 实验重复五次取平均值。

2 结果讨论

2.1 形貌分析

图 1 为可膨化石墨以及 EG 在破碎前、后的 SEM 图片。图 1a 为可膨化石墨, 从图中可以看出, 可膨化石墨为无规则的片状结构, 粒径大约 5 μm 左右, 表面平整光洁; 图 1b 为 EG 的无规则片状结构, 从图中可以看出石墨片的层与层之间有一定

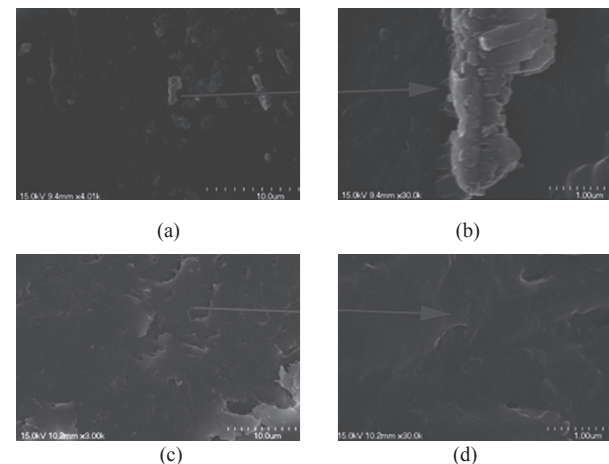
程度的剥离。图 1c 为经过研磨破碎超声分散后的 EG, 从图中可以看出, 破碎后的 EG 呈比较规则的立体结构, 粒径在 500 nm 左右, 分散得比较均匀。



a—可膨化石墨; b—EG; c—破碎后 EG

图 1 可膨化石墨、EG 以及破碎后 EG 的 SEM 图

图 2 为将 EG 和破碎后的 EG (TEG) 添加到 PC/ABS 共混物中的 SEM 图。其中, 图 2a 和 2c 为 10 μm EG 破碎前后图片, 图 2b 和 2d 为 1 μm EG 破碎前后图片。从图 2a 可以看出, EG 颗粒嵌入在共混物内, 由于石墨颗粒较大, 在共混物中比较突兀, 与共混物的衔接不紧密。从图 2c 可以看到, 因为 TEG 颗粒更小, 能够均匀分散在共混物基体中, 颗粒与基体紧密地结合在一起, 没有缝隙。



a, c—破碎前、后 10 μm EG; b, d—破碎前、后 1 μm EG

图 2 EG 添加到 PC/ABS 基体中的 SEM 图

2.2 电学分析

石墨拥有着比炭黑、CNT、碳纤维等炭族填充物更优良的导电性能, 炭黑、CNT 由于粒径为纳米级别, 表面能太高, 容易团聚, 如何均匀地分散在共混物中一直是个难题。石墨由于表面能相对较小, 团聚得非常轻微, 因此在共混物中的分散性能更好。

一般来说,对于同一种颗粒,颗粒分散得越均匀,排列得越规整,共混物的导电性就越好。石墨由于是片状、长条形颗粒,在基体中更容易形成导电网络。因此破碎后的 EG 比破碎前的 EG 填充到共混物中导电性能更佳。图 3 为 EG 和 TEG 添加到共混物中的电阻率随添加量的变化趋势图。

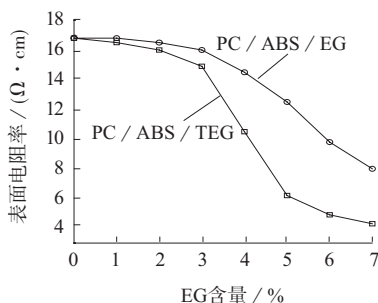


图 3 共混物电阻率随 EG, TEG 添加量的变化趋势图

从图 3 中可以看出, TEG 添加到共混物中,使其电阻率得到了明显的降低,导电性能大幅提升。从图 3 还可看出,颗粒粒径较大的 EG 添加到共混物中,共混物的电阻率降低得不明显,这是由于颗粒较大,同等添加量下填充在基体中不利于导电网络的形成。TEG 的添加量从 3% 提升到 5% 时,共混物的电阻率降低了 9 个数量级。

2.3 力学分析

图 4、图 5 分别为 EG/TEG 在不同添加量下的 PC/ABS 共混物的拉伸强度和缺口冲击强度。曲线图能够直观反应出拉伸强度、冲击强度随添加量的变化趋势,柱形图能够直观地比较出 EG 和 TEG 对共混物的增强效果。冲击强度和拉伸强度都随着填充物添加量的增加先增加后减小。

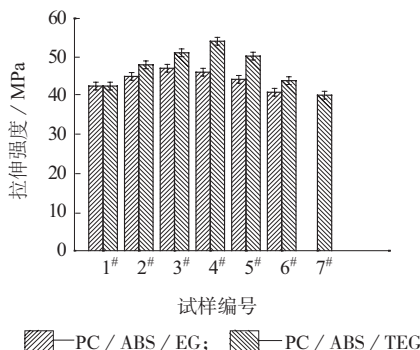


图 4 共混物拉伸强度随 EG, TEG 添加量的变化趋势图

从图 4 可以看出,随着 EG 的加入,共混物的拉伸强度从 42.53 MPa 增加到添加量为 2% 时的 47.14 MPa,增幅为 10.8%;而随着 TEG 的加入,共混物的拉伸强度最大增加到添加量为 3% 时的 54.22 MPa,增幅达到 27.5%。这是因为 EG 在共混

物中的兼容性不如破碎后的小颗粒膨化石墨,故而增强效果比较差。

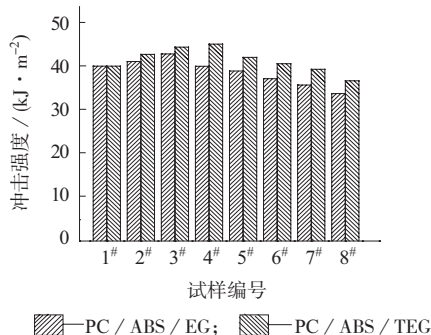


图 5 共混物冲击强度随 EG 添加量的变化趋势图

从图 5 可以看出,随着 EG 的加入,共混物的冲击强度从 41.03 kJ/m² 增加到 43.9 kJ/m²,增幅为 7%;而 TEG 的加入能使其冲击强度最大达到 46.5 kJ/m²,增幅达 13.3%。TEG 对共混物拉伸强度的提高优于对冲击强度的提高。

2.4 TG 分析

图 6 为 TEG 的加入对共混物热稳定性的影响。从图 6 可以看出,共混物的分解过程都是一步降解,降解的温度区间在 380~420℃ 之间。100℃ 之前有大约 2.5% 的质量损失,应为自由水的挥发。未添加 EG 的 PC/ABS 共混物的降解温度为 396℃,添加了 5% TEG 的共混物其降解温度提高到 408℃,提高了 12℃,共混物的热稳定性得到了极大提升。在 600℃ 时,PC/ABS 已经降解完,而此时 PC/ABS/TEG 的残余量仍有 8% 左右,到 750℃ 仍有 5% 的残余量。

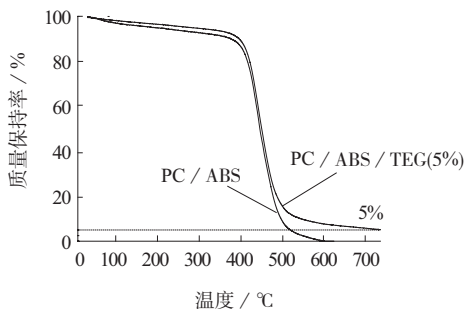


图 6 TEG 的加入对 PC/ABS 共混物热稳定性的影响

3 结论

通过熔融共混的方法分别将未作处理的 EG 和经过研磨超声破碎的膨化石墨 (TEG) 添加到 PC/ABS 共混物中,对制备的共混物的形貌、电阻率、拉伸强度、缺口冲击强度以及热稳定性进行了研究。结果表明, TEG 相对于 EG 在共混物中的分布更为均匀,与共混物的相容性更好,对共混物性能的提升更为明显。TEG 的添加量从 3% 提升到 5% 时,共

混物的电阻率降低了 9 个数量级;当添加量为 5% 时,共混物的降解温度提高了 12℃;TEG 的加入使共混物的拉伸强度提高了 27.5%,冲击强度提高了 13.3%,比 EG 对共混物的拉伸强度、冲击强度的提升分别高了 16.7 和 6.3 个百分点。

参考文献

- [1] 司丽,赖逸云.PC/ABS 共混改性的研究[J].工程塑料应用,2004,32(11):8-10.
Si Li, Lai Yiyun. Study on the modification of PC/ABS blends[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(11):8-10.
- [2] 田立斌,刘敏江.PC/ABS 合金研究进展[J].工程塑料应用,2002,30(3):52-54.
Tian Libin, Liu Minjiang. Research progress of ABS/PC alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(3):52-54.
- [3] 罗筑,刘一春,于杰,等.PC/ABS 合金的增韧研究[J].塑料工业,2001,29(5):15-16.
Luo Zhu, Yujie. Study on toughening of PC/ABS blend[J]. China Plastics Industry, 2001, 29(5):15-16.
- [4] Monemian S, Hassan Jafari S, Ali Khonakdar H, et al. Dynamic-mechanical analysis of MWNTs - filled PC/ABS blends[J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 54(11):2 696-2 706.
- [5] Wei Ping, Tian Guohua, Yu Haizhuo, et al. Synthesis of a novel organic-inorganic hybrid mesoporous silica and its flame retardancy application in PC/ABS[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(5):1 022-1 029.
- [6] Sun Yao, Guo Zhaoxia, Yu Jian. Effect of ABS rubber content on the localization of MWCNTs in PC/ABS blends and electrical resistivity of the composites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2010, 295(3):263-268.
- [7] Chen Jie, Du Xuechong, Zhang Wenbin, et al. Synergistic effect of carbon nanotubes and carbon black on electrical conductivity of PA6/ABS blend[J]. Composites Science and Technology, 2013, 81:1-8.
- [8] 许鹏学,潘肇琦,杲云.聚氨酯/石墨导电复合材料的结构与性能表征[J].中国塑料,2004,18(4):43-46.
Xu Pengxue, Pan Zhaoqi, Gao yun. Structure and property characterization of polyurethane/graphite conductive composites[J]. China Plastics, 2004, 18(4):43-46.
- [9] 曹梦竺,阳应华,王兴涌.膨胀石墨的研究与应用现状[J].炭素技术,2003(4):34-36.
Cao Mengzhu, Yang Yinghua, Wang Xingyong. The study and application of expanded graphite[J]. Carbon Techniques, 2003(4):34-36.
- [10] 陈耀庭,朱志翔,张发铨.PC/ABS 合金新型高效相容剂[J].塑料工业,2013, (S01):90-92.
Chen Yaoting, Zhu Zhixiang, Zhang Farao. Research of new highly effective compatibilizer of PC/ABS alloy[J]. China Plastics Industry, 2013, (S01):90-92.
- [11] 黄光平,洪若瑜,李洪钟,等.PMMA/石墨导电复合材料的制备与表征[J].化学研究与应用,2008,20(7):848-853.
Huang Guangping, Hong Ruoyu, Li Hongzhong, et al. Preparation and characterization of PMMA/graphite conductive composite[J]. Chemical Research and Application, 2008, 20(7):848-853.

印度有望成为亚太地区 PE 需求增长最快的市场

聚乙烯(PE)是由乙烯聚合而成的聚合物,产品发展至今已有 60 年左右历史,全球聚乙烯产量居五大泛用树脂之首。聚乙烯泡沫板厂家预测,未来十年,印度有望成为亚太地区 PE 需求增长最快的市场。其 PE 泡沫板市场需求量将由目前的 360 万 t 增至 820 万 t。

鉴于当前市场走势,普氏首席石化市场分析师 Jim Foster 说道:“若不出意外,2023 年印度将成为亚太地区仅次于中国的第二大 PE 泡沫板进口国。”

Jim Foster 指出,2023 年印度 PE 泡沫板逆差将达 340 万 t,这远高于非洲和欧洲任何一个国家的预期数值。尽管当前中国方面对 PE 的市场需求依旧大大超出印度,但未来十年印度市场的发展速度将十分惊人。2013~2023 年期间,其对 PE 的需求力度将不断加大,这有助于解决全球 PE 产能过剩问题。

种类方面:未来几年,在塑料片材领域应用广泛的 PE-HD 需求力度将进一步加大。至 2023 年,其在印度市场上的需求量有望突破 400 万 t;在此期间,印度 PE-LLD 的市场需求将增至 300 万 t 以上;十年之后,PE-LD 在印度市

场上的年消耗量将达 120 万 t。

供求关系方面:因下游终端产品需求旺盛,目前 PE 泡沫板厂家总体 PE 市场供给偏紧。其三大乙烯裂解装置正在如火如荼建设之中。据悉,印度信实工业产能为 95 万 t/a 的乙烯生产装置将于 2015 年第四季度正式投产运营。而印度石油天然气公司及印度巴拉特公司的大型乙烯生产装置建设项目也将分别于 2015 年及 2018 年竣工。届时将有效缓解印度 PE 市场走紧问题。(中国聚合物网)

欧洲议会出台新法案限制塑料袋使用

出于环保目的,欧洲议会通过一项限制塑料袋使用的新法案。该法案主要针对限制使用目前在欧盟范围内广泛使用的厚度小于 0.05 mm 的“轻薄型”塑料袋。

因为这样的塑料袋不仅很难回收再利用,而且经常对海洋和河流造成污染。根据新法规规定,欧盟有两个途径实现其目标:一是到 2019 年轻薄型塑料袋人均消费量每年减少至 90 个,至 2025 年减少到 40 个;或者确保到 2018 年零售商不得向消费者免费提供轻薄型塑料袋。批评者认为上述规定缺乏操作性,而且欧盟成员国应有权自行决定此类塑料袋的减少使用计划。(中国塑料机械网)