

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.05.006

# ABS/碳纳米管抗静电复合材料的制备与表征<sup>\*</sup>

周洪福<sup>1</sup>,王向东<sup>1</sup>,刘国胜<sup>2</sup>,温变英<sup>1</sup>,叶志殷<sup>1</sup>,马春梅<sup>3</sup>

(1.北京工商大学材料与机械工程学院,北京 100048; 2.北京市公安消防总队丰台区支队,北京 100039;

3.北京首钢实业有限公司,北京 100043)

**摘要:**通过微乳液聚合的方法将聚苯胺(PANI)接枝到酸化碳纳米管表面,再将原始碳纳米管、酸化碳纳米管、PANI接枝碳纳米管及纯PANI分别添加到丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)中。运用红外光谱、X射线衍射、透射电子显微镜对不同阶段的碳纳米管进行了表征;扫描电子显微镜观察发现,PANI接枝碳纳米管在ABS基体中的分散性优于原始碳纳米管;电性能结果表明,在相同添加量的情况下,PANI接枝碳纳米管与其他填料相比,抗静电效果最佳。

**关键词:**多壁碳纳米管;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料;聚苯胺;抗静电性能

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)05-0026-04

## Preparation and Characterization of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer/Multi-Walled Carbon Nanotubes Antistatic Composite

Zhou Hongfu<sup>1</sup>, Wang Xiangdong<sup>1</sup>, Liu Guosheng<sup>2</sup>, Wen Bianying<sup>1</sup>, Ye Zhiyin<sup>1</sup>, Ma Chunmei<sup>3</sup>

(1.School of Materials and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2.Detachment of Fengtai District, Headquarter of Beijing Fire Service, Beijing 100039, China;

3.Beijing Shougang Industry Limited Company, Beijing 100043, China)

**Abstract:** The polyaniline (PANI) was grafted onto the surface of acid-treated multi-walled carbon nanotubes(MWCNTs) by an micro-emulsion polymerization. Then the pristine MWCNTs, acid-treated MWCNTs, PANI grafted MWCNTs, and pure PANI were added into the ABS resin by the melt processing method, respectively. The MWCNTs of different stage were characterized by the FTIR, XRD, and TEM. The SEM photos demonstrated that the dispersibility of the PANI grafted MWCNTs in ABS were better than that of pristine MWCNTs. The electrical property confirmed that in the same loading of fillings in the ABS resin, the antistatic property of PANI grafted MWCNTs was the best.

**Keywords:** multi-walled carbon nanotubes; acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer; polyaniline; antistatic property

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)是一种强度高、韧性好、易于加工成型的热塑性高分子材料,广泛应用于汽车、电子电器、建筑等领域。但由于ABS自身的高绝缘性使得其表面极易积累静电(体积电阻率约为 $4 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ ),导致产生吸尘、电击现象,甚至产生火花放电等现象<sup>[1-2]</sup>。因此,对于ABS抗静电的处理已经引起了很多专家和研究人员的重视。目前,对于高分子材料进行抗静电处理的方法有很多,总的来看,可以分为两类:①加入导电填料,比如,碳黑、碳纳米管(MWCNTs)、铜粉等<sup>[3-5]</sup>。②加入抗静电剂或导电高分子,比如,十六烷基三甲基溴化铵、聚苯胺(PANI)、聚醚酯酰胺等<sup>[6]</sup>。但是这两类改性方法又都存在着各自的缺点:导电填料容易团聚,分散困难,形成导电网络所需的填料含量较高,成本增加;抗静电剂或导电高分子由于

迁移作用,会随着时间的增长而向材料外表面迁移、流失,抗静电持久性差。

基于以上分析,笔者将PANI接枝到MWCNTs上,以实现二者在结构上的结合,在作用上的协同效应。通过PANI在MWCNTs表面的包覆,可以提高MWCNTs在ABS基体中的分散性,同时,MWCNTs对PANI高分子链有固定作用,可防止其迁移流失。

### 1 实验部分

#### 1.1 原材料

ABS:0215A,吉林石化公司合成树脂厂;

<sup>\*</sup>北京市自然科学基金项目(KZ201110011014);北京工商大学青年教师科研启动基金项目(QNJ2011-49)

联系人:周洪福,主要从事纳米材料和泡沫材料的研究

收稿日期:2012-04-03

MWCNTs: 9000, 北京天奈科技有限公司;

苯胺: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

对苯甲磺酸、过硫酸铵、丙酮、无水乙醇: 分析纯, 北京化工厂。

## 1.2 仪器、设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nexus 670 型, 美国 Thermo Nicolet 公司;

透射电子显微镜 (TEM): H-800-1 型, 日本日立公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: Rigaku D/max 2400 型, 日本理学公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Hitachi S-4700 型, 日本日立公司。

## 1.3 实验步骤

由于 MWCNTs 尺寸非常小, 比表面能比较高, 易团聚, 为了提高 MWCNTs 的分散性, 用强氧化性酸对其处理是一个较有效的方法<sup>[7]</sup>。笔者利用这一点, 先将 MWCNTs 进行硝酸氧化, 再将其分散到微乳液中对其进行高分子接枝。

### (1) 浓硝酸处理 MWCNTs

将 1.0 g 的原始 MWCNTs (p-MWCNTs) 和 20 mL 浓硝酸加入到单口烧瓶中, 超声分散 30 min 后, 于 110 ℃ 回流 1 h, 抽滤干燥, 得到羧基化 MWCNTs (o-MWCNTs)。

### (2) 掺杂 PANI 修饰 o-MWCNTs

将 0.10 g 的 o-MWCNTs 分散在 20 g 二甲苯中; 然后, 再加入 60 mL 的去离子水和 2 g 对甲苯磺酸, 形成微乳液; 在冰浴条件下加入 0.5 g 苯胺单体; 最后, 再滴入 40 mL 质量分数为 0.03 g/mL 的过硫酸铵溶液, 反应 10 h, 洗涤烘干得到掺杂 PANI 接枝的 MWCNTs (PANI-MWCNTs)<sup>[8]</sup>。

### (3) ABS 抗静电复合材料的制备

按照表 1 的配比制备一系列 ABS/填料抗静电复合材料样品。具体方法如下: 将填料、ABS 按照配比在高速混合机高速混合 10 min, 再将混合物加入到哈克密炼机中, 于 190 ℃ 下以 60 r/min 混合 15 min, 取出后压片成型。

表 1 抗静电复合材料的制备配方

| 编号             | 填料种类        | 填料质量/g | ABS 质量/g |
|----------------|-------------|--------|----------|
| 1 <sup>#</sup> | 无           | 0      | 10       |
| 2 <sup>#</sup> | p-MWCNTs    | 0.1    | 10       |
| 3 <sup>#</sup> | o-MWCNTs    | 0.1    | 10       |
| 4 <sup>#</sup> | PANI        | 0.1    | 10       |
| 5 <sup>#</sup> | PANI-MWCNTs | 0.1    | 10       |

## 1.4 性能测试

采用 FTIR 仪分析不同阶段 MWCNTs 的表面官能团;

采用 TEM 观察不同阶段 MWCNTs 的形貌;

采用 XRD 仪对样品进行连续记谱扫描;

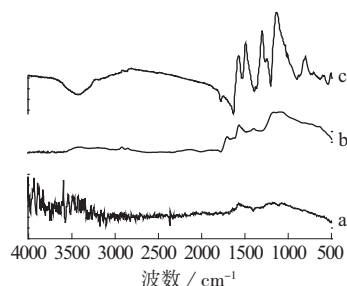
采用 SEM 观察 MWCNTs 在 ABS 基体中的分散情况;

体积电阻率按 GB 1410-1989 测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

图 1 示出不同 MWCNTs 的 FTIR 谱图。从图 1 中的 a 曲线可以看出, 在 1560 cm<sup>-1</sup> 出现了 MWCNTs 的红外活性量子振动峰<sup>[9]</sup>。经过浓硝酸处理以后, 发现图 1 中的 b 曲线在 1710, 1090 cm<sup>-1</sup> 处出现了羧基伸缩振动峰<sup>[10]</sup>。表明 MWCNTs 经过酸化后在其表面出现羧基基团。从图 1 中的 c 曲线可以看出, 在 1569, 1491, 1298, 1131, 1244 cm<sup>-1</sup> 处分别出现了醌型环的 C—C 振动峰、苯环的 C—C 振动峰、C—N 的振动峰、醌型环上的 C—H 的振动峰、环上的碳氢键的振动峰、苯环和醌环上的 C—H 振动峰。另外, 在 1043 cm<sup>-1</sup> 处出现了对苯甲磺酸掺杂 PANI 后的 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 基团的峰值。综上所述, PANI 已经接枝到了 MWCNTs 表面<sup>[11-14]</sup>。



a—p-MWCNTs; b—o-MWCNTs; c—PANI-MWCNTs

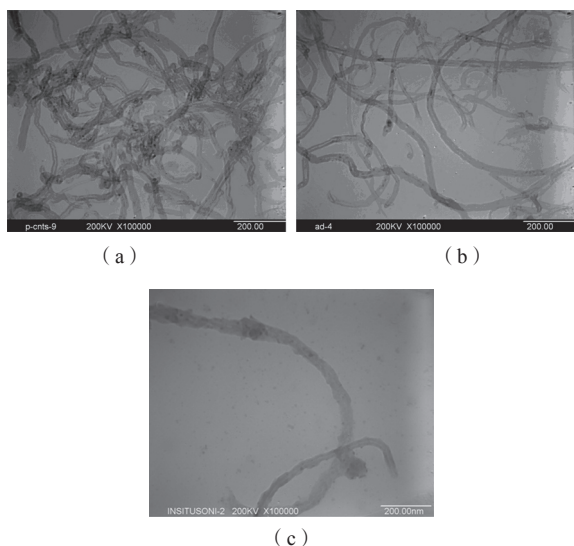
图 1 不同 MWCNTs 的 FTIR 谱图

### 2.2 TEM 观察

为观察酸处理及接枝前后 MWCNTs 形貌的变化, 分别对它们做了 TEM 表征, 如图 2 所示。

从图 2a 可看出, p-MWCNTs 有着很严重的团聚现象; 经过酸化以后 (见图 2b), 团聚明显减轻; 从图 2a、图 2b 可看出, MWCNTs 的管壁和管腔非常清晰, 轮廓鲜明。经接枝 PANI 后 (见图 2c), MWCNTs 的直径增加, 表面变得很模糊, 结合 FTIR 分析, 可以知道 MWCNTs 表面接枝上了 PANI。经氮甲基吡咯烷酮煮 72 h 后抽滤洗涤称重, 发现质量无明显下降, 表明 PANI 在 MWCNTs 表面是化学接

枝而非物理包覆。

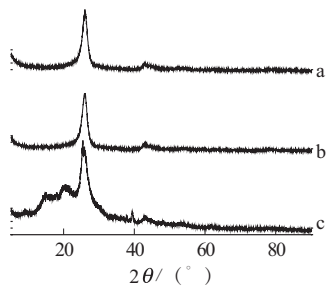


a—p-MWCNTs; b—o-MWCNTs; c—PANI-MWCNTs

图2 不同阶段 MWCNTs 的 TEM 照片

## 2.3 XRD 分析

图3示出不同MWCNTs的XRD谱图。从图3a可以看出,在 $2\theta=25.92^\circ, 42.78^\circ$ 处出现两个峰值,其对应MWCNTs的(002),(110)晶面的衍射峰值<sup>[15]</sup>。经过酸化后(见图3b),发现没有其他新峰出现,并且原来的峰值没有变化,说明浓硝酸酸化1h的过程中,MWCNTs的晶格结构没有被损坏。在图3c中,在 $2\theta=14.8^\circ, 20.6^\circ, 25.1^\circ$ 和 $26.5^\circ$ 处出现了4个PANI的特征峰。其分别对应PANI的(011),(020),(200)和(121)等4个晶面。表明PANI已经接枝到MWCNTs表面。其中,(200)的峰值明显强于(020)峰值,表明PANI已经被高度掺杂<sup>[16]</sup>。



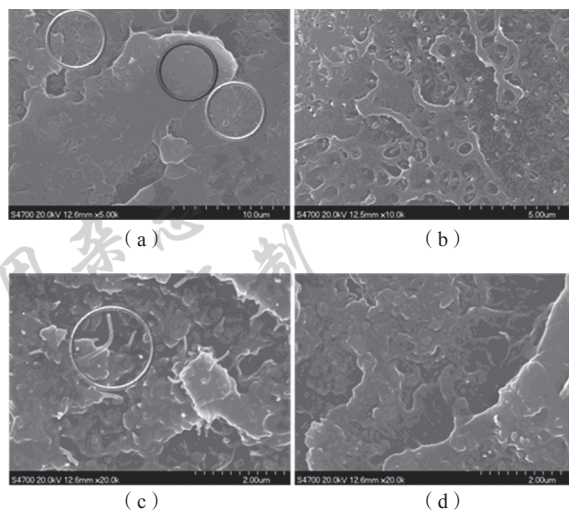
a—p-MWCNTs; b—o-MWCNTs; c—PANI-MWCNTs

图3 不同 MWCNTs 的 XRD 谱图

## 2.4 SEM 观察

图4示出不同MWCNTs填充ABS复合材料断面的SEM照片。从图4a看出,由于MWCNTs自身的比表面能较高,造成其分散较差,出现大量团聚的MWCNTs(浅色圈所指之处)出现,以及无碳管区(深色圈所指之处)。而从图4b看到,MWCNTs

很均匀地分散在ABS中,这是由于PANI的接枝使得其表面与ABS有更好的相容性,所以分散很好。分散性越好,越有利于导电网络的形成,复合材料的逾渗阈值越低,抗静电效果越佳。从图4c看到,很多MWCNTs从基体中拔出(浅色圈所指之处),表明MWCNTs与ABS基体的界面结合性很差,会影响复合材料的电学和力学性能。而在图4d中看到,大量的MWCNTs断裂于ABS基体中,这主要是由于MWCNTs表面PANI的接枝,使得两者界面的结合性能改善,对其力学电学性能的提高有很大帮助。



a, c—p-MWCNTs 复合材料(低倍,高倍);

b, d—ABS/PANI-MWCNTs 复合材料(低倍,高倍)

图4 不同 MWCNTs 填充 ABS 复合材料断面的 SEM 照片

## 2.5 复合材料的导电性讨论

图5示出不同填料填充ABS复合材料的体积电阻率。由图5可以看出,添加不同填料的复合材料(填料质量分数为1%)的体积电阻率不同,其中加入p-MWCNTs的体积电阻率达到了 $1.283 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ;这是由于p-MWCNTs自身的缠绕团聚比较严重,在ABS基体中的分散效果不好,造成MWCNTs之间的搭接相对较少,导电通路形成比较困难,所以其体积电阻率偏大。加入经过酸化的MWCNTs的体积电阻率也在这个数量级,但是略有改善;这是因为酸化以后的MWCNTs的缠结现象与p-MWCNTs相比有所减轻(由TEM分析可知)。其在ABS基体中的分散状况也得到了改善。填入相同含量的MWCNTs, o-MWCNTs之间的搭接变得比较容易,导电网络的形成概率增加。由于掺杂PANI本身就具有导电性,并且高分子分子链间的搭接比p-MWCNTs和o-MWCNTs容易,所以加入纯PANI后的复合材料体积电阻率有明显的下降,达到

$10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  数量级,加入 PANI-MWCNTs 后,复合材料的体积电阻率下降得最多,达到了  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  数量级。通过对比可以看出, PANI-MWCNTs 对 ABS 的体积电阻率的改善最为明显。这主要是由于复合材料中导电网络的形成方式发生了变化,由单纯的 MWCNTs 间的搭接转变成了如下 3 种搭接方式:① MWCNTs 之间的搭接;② MWCNTs 与 PANI 高分子链的搭接;③ PANI 高分子链之间的搭接。复合材料中导电通路的增多,必然会带来体积电阻率的下降,抗静电性能因此得到提高。

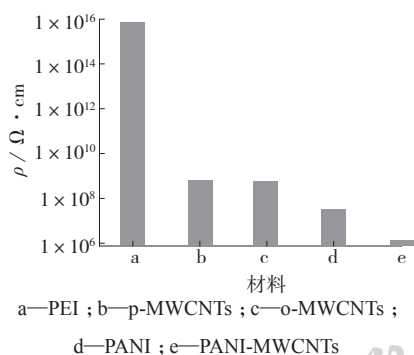


图5 不同填料填充的 ABS 复合材料的体积电阻率曲线

### 3 结论

采用微乳液聚合法将 PANI 接枝到 o-MWCNTs 表面,并通过熔融共混法将其分散到 ABS 基体中,制得体积电阻率为  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  的 ABS/MWCNTs 复合材料。PANI 在 MWCNTs 表面的包覆,在一定程度上缓解了 MWCNTs 在 ABS 基体中的团聚,同时,使得复合材料导电网络的形成方式增多,提高了 ABS 的抗静电性能。

#### 参考文献

- [1] 唐颂超,蒋丽霞,周达飞.抗静电 PC/ABS 合金材料的研究[J].工程塑料应用,2000,28(1):4-6.
- [2] 赵光,朱旭东,周玉丽,等.抗静电聚(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)材料的制备[J].塑料,2011,40(3):76-79.
- [3] Qu R, Gerhardt R A, Marrett C, et al. Assessment of percolation and homogeneity in ABS / carbon black composites by electrical measurements [J]. Composites : Part B, 2003, 34 : 607-614.
- [4] Khare R A, Bhattacharyya A R, Kulkarni A R, et al. Influence of multiwall carbon nanotubes on morphology and electrical

conductivity of PP / ABS blends [J]. Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, 2008, 46 : 2286-2295.

- [5] 温变英,叶志殷.ABS/Cu 粉导电复合材料性能研究[J].现代塑料加工应用,2010,22(1):13-17.
- [6] Fu Y, Wang J, Zhao G, et al. Preparation and properties of poly ( ether-ester-amide ) / poly ( acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene ) antistatic blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122 : 12-18.
- [7] Chen J, Hamon M A, Hu H, et al. Solution properties of single-walled carbon nanotubes [J]. Science, 1998, 282 : 95-98.
- [8] Makeiff D A, Huber T. Microwave absorption by polyaniline-carbon nanotube composites [J]. Synthetic Metals, 2006, 156 : 497-505.
- [9] Jeevananda T, Siddaramaiah, Kim N H, et al. Synthesis and characterization of polyaniline-multiwalled carbon nanotube nanocomposites in the presence of sodium dodecyl sulfate. Polymer for Advanced Technology, 2008, 19 ( 12 ) : 1754-1762.
- [10] Mawhinney D B, Naumenko V, Kuznetsova A, et al. Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes : ozone oxidation at 298 K [J]. Journal of American Chemical Society, 2000, 122 ( 10 ) : 2383-2384.
- [11] Quillard S, Louarn G, Lefrant S, et al. Vibrational analysis of polyaniline : A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases [J]. Physical Review B, 1994, 50 ( 17 ) : 12496-12508.
- [12] Furukawa Y, Ueda F, Hyodo Y, et al. Vibrational Spectra and Structure of Polyaniline [J]. Macromolecules, 1988, 21 ( 5 ) : 1297-1305.
- [13] Du X S, Xiao M, Meng Y Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline / graphite nanocomposites [J]. European Polymer Journal, 2004, 40 ( 7 ) : 1489-1493.
- [14] Phang S W, Hino T, Abdullah M H, et al. Applications of polyaniline doubly doped with p-toluene sulphonic acid and dichloroacetic acid as microwave absorbing and shielding materials [J]. Material Chemistry and Physics, 2007, 104 ( 2-3 ) : 327-335.
- [15] Cao H, Zhu M, Li Y J. Decoration of carbon nanotubes with iron oxide [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179 ( 4 ) : 1208-1213.
- [16] Lu X, Mao H, Chao D, et al. Ultrasonic synthesis of polyaniline nanotubes containing  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179 ( 8 ) : 2609-2615.

#### 朗盛提高聚酰胺和聚酯单丝价格

由于能源和原材料成本的持续大幅攀升,自 2012 年 4 月 1 日起,朗盛子公司 Perlon-Monofil 将在全球范围内提高其合成纤维单丝的价格。根据产品应用领域和等级的不同,每千克涨幅不低于 0.20 欧元。

此外,朗盛半结晶产品业务部自 2012 年 4 月 1 日起,在

欧洲、中东和非洲上调其杜力顿(聚酰胺 6 和 66)系列产品的价格,提价幅度为每千克 0.15 欧元。

Perlon-Monofil 是朗盛公司半结晶产品业务部(SCP)的五个业务单元之一。它生产各种系列的聚酰胺和聚酯单丝,以 Perlon、Atlas 和 Bayco 品牌进行销售,产品应用广泛。

(中聚网)