

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.02.003

ABS/CNTs 复合材料的制备及其应用性能

杨森¹, 赵耀辉¹, 徐淑权¹, 白焘¹, 仕双云¹, 孟祥颖²

(1. 西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2. 北京交通大学物理科学与工程学院, 北京 100044)

摘要: 为了制备武器装备贮运防护用抗静电材料, 采用熔融共混法制备了抗静电丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS)/碳纳米管(CNTs)复合材料, 研究了复合材料的微观形貌、电学性能、力学性能、热稳定性及其与装备涂层的相容性等。结果表明, 较低含量的CNTs在ABS基体中分散较好, 随着CNTs含量增加, CNTs相互接触形成导电网络, 表面电阻率急剧下降, 呈现典型的渗流现象, 其中CNTs质量分数为4%的ABS/CNTs复合材料表面电阻率在 $10^9 \sim 10^{10} \Omega$ 范围内, 具备抗静电功能; 当CNTs含量进一步增加时, CNTs之间相互团聚, 其表面电阻率仅略有降低。热氧化老化后ABS/CNTs复合材料表面电阻率几乎不变, 常用的乙醇和丙酮试剂擦拭对其表面电阻率几乎无影响, 乙酸乙酯擦拭后其表面电阻率略有下降。CNTs在ABS基体中起到增强的作用, 随着CNTs含量增加, ABS/CNTs复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量提高, 但断裂伸长率和缺口冲击强度有所降低。CNTs提高了复合材料热稳定性, 制备的抗静电ABS/CNTs复合材料与某装备涂层具备良好的相容性, 满足装备贮运过程中的防护要求。

关键词: 碳纳米管; 抗静电; 力学性能; 相容性

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)02-0015-06

Preparation and application performances of ABS/CNTs composites

YANG Sen¹, ZHAO Yaohui¹, XU Shuquan¹, BAI Tao¹, SHI Shuangyun¹, MENG Xiangying²

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

2. School of Physical Science and Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract : Antistatic acrylonitrile-butadiene-styrene plastic (ABS)/carbon nanotube (CNTs) composites used for the protection of equipment storage and transportation were prepared by melt blending method, their morphology, electrical, mechanical, and thermal properties were investigated, the compatibility between the composite and coatings of equipment was also explored. The results show that the CNTs with lower content is well dispersed in the ABS matrix, with the content of CNTs increasing, CNTs contacts with each other to form a conductive network, then the surface resistivity decreases sharply, and a typical percolation phenomenon is observed. Good antistatic performance is evident at 4 wt% CNTs loading, the composite exhibits a surface resistivity in the range of $10^9 \Omega$ to $10^{10} \Omega$. With the content of CNTs further increasing, agglomeration of CNTs is found, and the surface resistivity decreases slightly. Thermal oxidation, acetone and ethanol wiping treatment have little influence on the surface resistivity, however the surface resistivity decreases slightly after ethyl acetate wiping treatment. CNTs plays a reinforcing role in the ABS matrix, with the content of CNTs increasing, the tensile strength, flexural strength and flexural modulus increase, however, the elongation at break and notched impact strength decrease. The prepared ABS/CNTs composites show good thermal stability and compatibility with the coatings of equipment, and can satisfy the application requirement of equipment storage and transportation.

Keywords : carbon nanotube ; antistatic ; mechanical property ; compatibility

静电作用会造成导弹、战斗部、电火工品等武器装备内部电子元器件受损、作战功能受到影响^[1], 甚至会引起火灾爆炸等安全事故^[2], 因此与武器装

备直接接触的贮运防护材料必须具有良好的抗静电性能。此外武器装备具有使用次数少、贮存周期长的特点, 在长达数年的贮存期内, 贮运防护材料

通信作者: 杨森, 硕士, 工程师, 主要研究方向为聚合物改性

收稿日期: 2023-12-20

引用格式: 杨森, 赵耀辉, 徐淑权, 等. ABS/CNTs 复合材料的制备及其应用性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(2): 15-20.

YANG Sen, ZHAO Yaohui, XU Shuquan, et al. Preparation and application performances of ABS/CNTs composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(2): 15-20.

可能会造成装备金属外壳发生腐蚀、与涂层发生化学反应等问题^[3],这会影响装备贮存的安全性,因此贮运防护材料必须兼具良好的相容性。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)具有优异的加工性能和力学性能^[4],可用于制备武器装备贮存和运输环节的防护构件,但其自身为绝缘材料,表面电阻率通常大于 $10^{15} \Omega$,为此可通过ABS与导电材料共混复合,制备兼具目标功能和性能的复合材料。ABS常用的抗静电改性材料有炭黑、导电高分子等,但均存在添加量高且需要辅以大量加工助剂的问题^[5],而抗氧剂、增塑剂等各类助剂在长贮存期间可能会迁移和渗出,从而影响材料与装备间的相容性^[6]。碳纳米管(CNTs)是一种高长径比的一维纳米碳材料,具有极为突出的导电性能^[7],将CNTs引入ABS中,可以极大减少导电剂和加工助剂的使用量,有望制备相容性、抗静电等各项性能满足要求的装备贮运防护材料。因此,笔者采用CNTs对ABS进行改性,制备了一种抗静电ABS/CNTs复合材料,着重剖析了CNTs含量对复合材料电学性能、力学性能和热稳定性的影响规律,并考察了其在工程化应用过程中电学稳定性、相容性等性能,为贮运防护材料的工程化应用提供数据支撑。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS: PA-757, 中国台湾奇美实业股份有限公司;

CNTs: GT-210, 山东大展纳米材料有限公司;

乙撑双硬脂酰胺: EB-FF, 日本花王公司;

抗氧剂: 1010, 巴斯夫(中国)有限公司。

1.2 主要仪器和设备

混色机: GLT-100型, 深圳市昕泰升机械设备有限公司;

双螺杆挤出机: JSH-B35型, 南京棉亚机械制造有限公司;

鼓风干燥箱: CS101-3EB, 重庆四达试验设备有限公司;

注塑机: MA500 II, 宁波海天股份有限公司;

扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS): Regulus8100, 日本日立公司;

透射电子显微镜(TEM): Tecnai G2 F30, 美国FEI公司;

表面电阻测试仪: ATI-212, 北京航天纵横检测

仪器有限公司;

电子万能试验机: Z1.0型, 德国Zwick/Roell集团公司;

冲击试验机: HIT50P, 德国Zwick/Roell集团公司;

热重(TG)分析仪: TGA2 (LF), 美国梅特勒-托利多公司;

多连接温湿度控制单元: WSZ65, 重庆银河试验仪器有限公司。

1.3 试样制备

首先将CNTs和乙撑双硬脂酰胺分散剂按照质量比5:1进行简单的机械混合, 再将它们与ABS和抗氧剂(质量分数为0.4%)一起加入到混色机中进行搅拌混合, 然后加入到双螺杆挤出机中进行熔融共混和挤出造粒, 挤出机机头温度为 190°C , 其余段温度控制在 $160\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。将造好的粒子在烘箱中以 80°C 干燥4 h, 制得CNTs质量分数为2%, 3%, 4%, 5%, 6%的ABS/CNTs复合材料。同时作为对比, 将纯的ABS经双螺杆挤出、造粒和干燥。最后将制备的材料粒料由注塑机成型加工为标准测试样条, 成型温度为 $180\sim 220^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 测试与表征

采用SEM-EDS观察CNTs的微观形貌并测试元素含量。将ABS/CNTs复合材料注塑样条在液氮中浸泡30 min后脆断, 断面喷金后利用SEM-EDS观察CNTs分散情况。

采用TEM观察CNTs微观形貌, 加速电压300 kV。

表面电阻率参考GB/T 31838.3-2019测试。

拉伸性能按照GB/T 1040.2-2006测试, 拉伸速率 50 mm/min 。

冲击性能按照GB/T 1043.1-2008测试, 摆锤能量1 J。

弯曲性能按照GB/T 9341-2008测试, 速度 2 mm/min 。

采用TG分析仪在氮气氛围下对材料热稳定性进行测试, 升温速率 10°C/min 。

相容性测试参考GB/T 16265-2008, 试验温度 39°C , 相对湿度96%, 时长72 h。

2 结果与讨论

2.1 CNTs微观形貌及其分散性分析

CNTs微观形貌和元素分析如图1所示。从图1

可以看出,CNTs管径分布均匀,直径为10~20 nm,具有较高的长径比,无明显的颗粒状杂质。其表面以碳元素为主,其质量分数达到95.66%,另外含有极少量的氧元素,其质量分数为4.34%,这可能是制备时残留微量试剂所致^[8]。CNTs在自然状态下处于弯曲状态,相互缠结为团聚体。

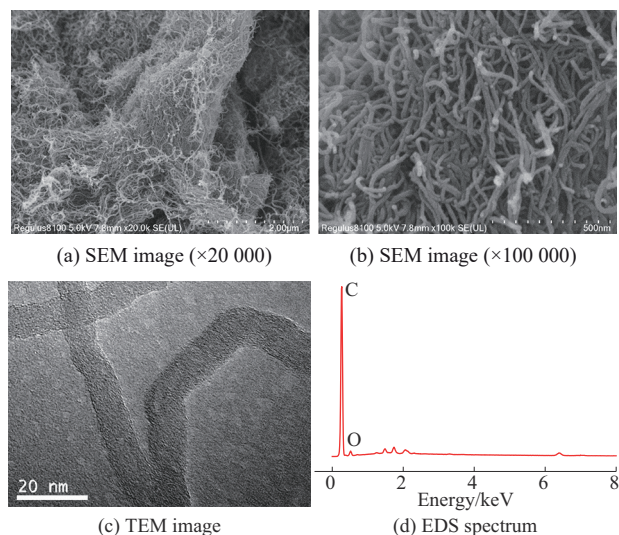


图1 CNTs微观形貌及元素分布

Fig. 1 Microscopic morphology and element distribution of CNTs

图2为不同CNTs含量的ABS/CNTs复合材料断面微观形貌。从图2可以看出,液氮脆断能够较完整的还原出CNTs在ABS基体中的分散情况,在低浓度下,CNTs在ABS基体中分散较为均匀,随着CNTs含量增加,断面中观察到的CNTs越来越密集,当CNTs质量分数增加至6%时,可观察到明显的团聚现象。CNTs含量较低时,CNTs之间相互独立,不能够形成导电通路,当CNTs质量分数超过4%时,CNTs分布于整个断面,管与管之间相互接触,有利于导电通路的形成。

2.2 ABS/CNTs复合材料电学性能分析

图3为不同CNTs含量的ABS/CNTs复合材料表面电阻率测试结果。由图3可知,CNTs质量分数为2%的ABS/CNTs复合材料表面电阻率与纯的ABS几乎一致,大于 $10^{15} \Omega$,处于绝缘态。随着CNTs含量增加,复合材料表面电阻率急剧下降,其中CNTs质量分数为4%的ABS/CNTs复合材料表面电阻率降低至 $10^9 \Omega$,满足静电防护要求,当CNTs质量分数增加至5%后,其表面电阻率已经小于 $10^5 \Omega$,导电性能显著提升。当CNTs质量分数由2%增加至5%时,复合材料表面电阻率由 $10^{15} \Omega$ 骤降至 $10^5 \Omega$,呈现典型的渗流现象^[9]。这是由于CNTs含量

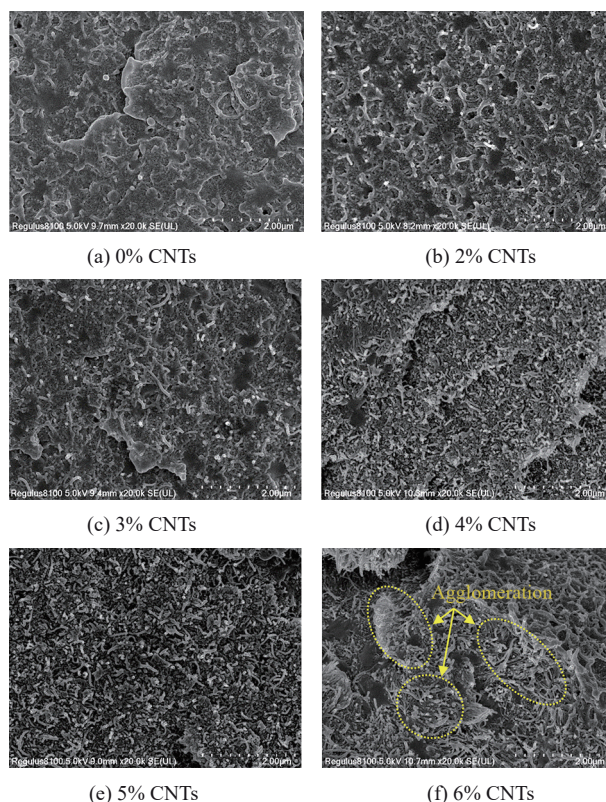


图2 不同CNTs质量分数的ABS/CNTs复合材料断面微观形貌

Fig. 2 Fracture surface morphology of ABS/CNTs composites with different mass fractions of CNTs

较低时,CNTs无规分布于基体中,管之间保持相互独立,随着CNTs含量增加,管之间距离减小,甚至相互接触,通过电阻隧穿形成导电通道或形成导电簇连通的电子运输结构^[10],从而具备抗静电功能;当CNTs含量超过渗流阈值时,管之间相互接触、聚集,进而形成三维导电网络,此时,再进一步增加CNTs含量,复合材料电阻率下降不明显,反而会出现CNTs团聚的问题。

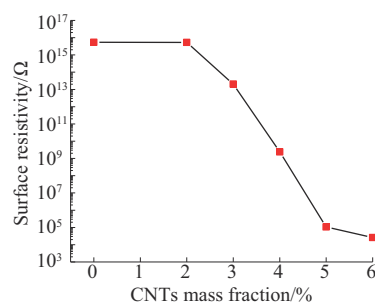


图3 不同CNTs含量的ABS/CNTs复合材料表面电阻率

Fig. 3 Surface resistivity of ABS/CNTs composites with different contents of CNTs

CNTs质量分数为4%的ABS/CNTs复合材料表面电阻率在 $10^9 \sim 10^{10} \Omega$ 范围内,具备良好的抗静电

功能,对其在 70 ℃条件下开展热氧老化加速试验,在热氧老化不同时间段将样品取出冷却至室温后对其表面电阻率进行测试,结果如图 4 所示。由图 4 可知,在热氧老化过程期间,复合材料表面电阻率始终维持在 $10^9 \sim 10^{10} \Omega$ 范围,无明显的上升或者下降趋势。这表明 CNTs 在热氧老化加速试验过程中未发生迁移或渗出,复合材料的抗静电性能在实际长期使用时不会发生衰减。

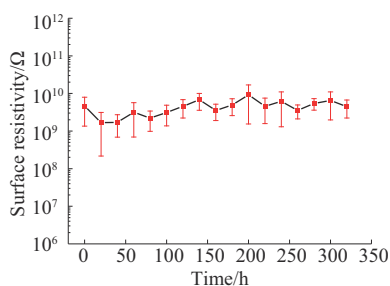


图 4 CNTs 质量分数为 4% 的 ABS/CNTs 复合材料热氧老化后的表面电阻率

Fig. 4 Surface resistivity of ABS/CNTs composite with 4% (mass fraction) CNTs after heat-oxygen aging

乙醇、丙酮和乙酸乙酯为装备生产常涉及的溶剂,将棉布蘸溶剂后对 CNTs 质量分数为 4% 的 ABS/CNTs 复合材料试片进行擦拭,考察 CNTs 是否迁移,测试结果如图 5 所示。由图 5 可知,使用乙醇、丙酮擦拭后,ABS/CNTs 复合材料表面电阻率无明显的上升或者下降趋势,说明 CNTs 没有从树脂基体中发生迁移,其抗静电性能主要通过形成导电网络传递电荷。但是经乙酸乙酯擦拭后的 ABS/CNTs 复合材料表面电阻率下降了一个数量级,这是由于乙酸乙酯对 ABS 有一定的溶解性,表层溶解的 ABS 树脂被物理擦拭分离,导致表层电阻率下降,因此,在实际使用时应避免接触乙酸乙酯溶剂。

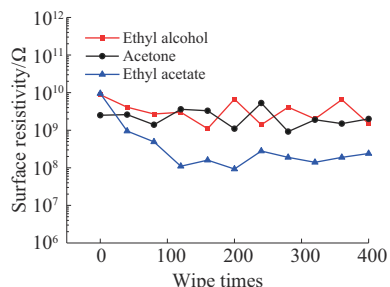
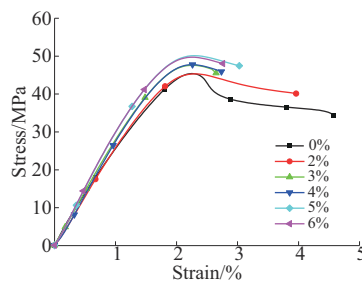


图 5 CNTs 质量分数为 4% 的 ABS/CNTs 复合材料经不同溶剂擦拭后的表面电阻率

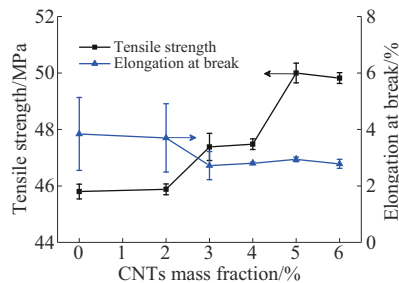
Fig. 5 Surface resistivity of ABS/CNTs composite with 4% (mass fraction) CNTs wiped by different solvents

2.3 ABS/CNTs 复合材料力学性能分析

图 6 为不同 CNTs 含量的 ABS/CNTs 复合材料拉伸性能测试结果。由图 6 可知,纯 ABS 及 ABS/CNTs 复合材料呈现相似的断裂行为,均达到屈服后再断裂。纯 ABS 拉伸屈服强度为 45.8 MPa, ABS/CNTs 复合材料拉伸屈服强度总体上随着 CNTs 含量增加而增加,其中 CNTs 质量分数为 5% 的复合材料拉伸屈服强度最高,达到 50.0 MPa,这是由于 CNTs 自身具有极高的强度,在断裂过程中起到应力传递作用,起到增强的作用^[11]。但 ABS/CNTs 复合材料断裂伸长率总体上随着 CNTs 含量增加而降低,这是 CNTs 影响 ABS 在拉伸过程中分子链迁移所致^[12-13]。



(a) Stress-strain curves with different mass fractions of CNTs



(b) Tensile strength and elongation at break

图 6 不同 CNTs 含量的 ABS/CNTs 复合材料拉伸性能

Fig. 6 Tensile properties of ABS/CNTs composites with different contents of CNTs

图 7 为不同 CNTs 含量的 ABS/CNTs 复合材料缺口冲击强度测试结果。由图 7 可知,纯 ABS 缺口冲击强度达到 18.2 kJ/m^2 , ABS/CNTs 复合材料缺口冲击强度随着 CNTs 含量的增加而降低,这样的现象是由于 CNTs 限制断裂过程中 ABS 分子链的移动,部分团聚的 CNTs 还起到了应力集中效应,导致其冲击韧性下降^[14]。

图 8 为不同 CNTs 含量的 ABS/CNTs 复合材料弯曲性能测试结果。由图 8 可知,随着 CNTs 含量增加,ABS/CNTs 复合材料弯曲强度和弯曲弹性模量均增加,弯曲强度由 70.3 MPa 提升至 79.4 MPa,弯

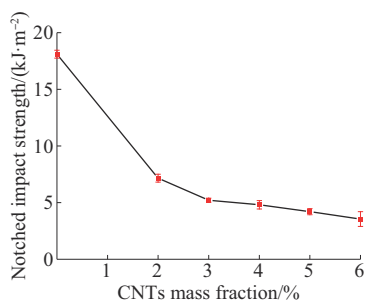


图7 不同CNTs含量的ABS/CNTs复合材料缺口冲击强度

Fig. 7 Notched impact strength of ABS/CNTs composites with different contents of CNTs

曲弹性模量由 2 586.8 MPa 提升至 3 178.2 MPa, 这表明引入CNTs后能够显著ABS树脂的刚度, 可有效降低防护构件在实际使用中受到外力作用后产生的形变。

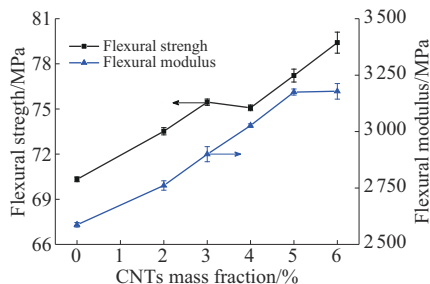


图8 不同CNTs含量的ABS/CNTs复合材料弯曲性能

Fig. 8 Flexural properties of ABS/CNTs composites with different contents of CNTs

2.4 ABS/CNTs 复合材料热稳定性分析

图9为不同CNTs含量的ABS/CNTs复合材料在氮气氛围下的TG测试结果。由图9可知, 纯ABS和ABS/CNTs复合材料的TG曲线基本一致, 热降解均一步完成, 说明CNTs并未改变ABS的热降解行为。但随着CNTs含量增加, ABS/CNTs复合材料分

解温度和最大分解速率温度有所提高, 这表明CNTs抑制了ABS的热降解, 研究表明CNTs能够猝灭热降解过程中的含氧基团, 所形成的三维网络提高了复合材料的热稳定性能^[15]。ABS/CNTs复合材料残碳率随着CNTs含量增加而增加, 这是由于CNTs的分解温度达到 700 °C^[16], 残炭主要成分为未分解的CNTs。

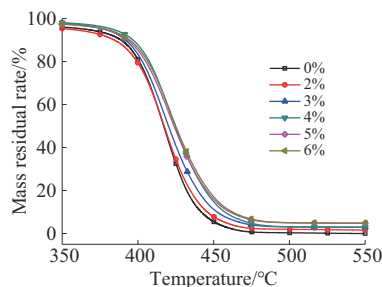


图9 不同CNTs质量分数的ABS/CNTs复合材料TG曲线

Fig. 9 TG curves of ABS/CNTs composites with different mass fractions of CNTs

2.5 ABS/CNTs 复合材料相容性分析

图10为CNTs质量分数为4%的ABS/CNTs复合材料试片与涂层试片相容性测试结果, 试片金属基材和涂层与某产品实际状态保持一致。测试过程中, ABS/CNTs复合材料试片与涂层试片在高湿、恒温环境中放置72 h, 从而使水分子能够进入到材料与涂层试片之间, 促进ABS/CNTs复合材料与涂层试片相互作用。试验结束后, 由图10看出, ABS/CNTs复合材料试片与涂层试片无粘连、外观无变化, 装备试片无锈蚀, 表明ABS/CNTs复合材料中CNTs、分散剂及ABS不与装备表面有机涂层发生物理或者化学反应, 所制备的抗静电复合材料与某产品具备良好的相容性。

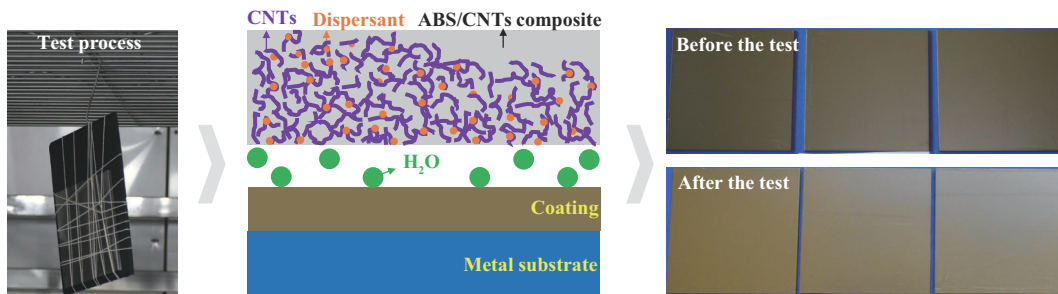


图10 ABS/CNTs复合材料与装备涂层试片相容性测试结果

Fig. 10 Test results of compatibility between ABS/CNTs composite and coating of equipment

3 结论

(1) 采用熔融共混法将CNTs分散到ABS基体中, 制备了装备贮运防护用ABS/CNTs抗静电复合材料。CNTs含量较低时, 其在ABS基体中分散较

好, 随着CNTs含量增加, 观察到明显的团聚现象。

(2) ABS/CNTs复合材料呈现典型的渗流现象, 当CNTs质量分数由2%增加至5%时, 复合材料表面电阻率由 $10^{15} \Omega$ 骤降至 $10^5 \Omega$, 形成导电网络, 其

中CNTs质量分数为4%的ABS/CNTs复合材料表面电阻率在 $10^9 \sim 10^{10} \Omega$ 范围内,具备良好的抗静电功能。

(3) CNTs在ABS基体中不会发生迁移,热氧化以及乙醇和丙酮擦拭对ABS/CNTs复合材料的表面电阻率影响不大,乙酸乙酯对ABS有溶解性,导致其表面电阻率有所降低。

(4) CNTs对ABS起到增强作用,随着CNTs含量增加,ABS/CNTs复合材料拉伸屈服强度、弯曲强度和弯曲弹性模量上升,但是断裂伸长率和缺口冲击强度呈现下降的趋势。

(5) CNTs提高了ABS树脂的热稳定性,分解温度随着CNTs含量的增加而增加。所制备的ABS/CNTs复合材料与某装备具有良好的相容性,满足工程化应用要求。

参考文献

- [1] 张恒翔,蔡建,邱莎莎.功能高分子材料在军用包装中的应用[J].包装工程,2011,32(23):60-62.
ZHANG Hengxiang, CAI Jian, QIU Shasha. Application of functional high molecular material in military packaging[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(23):60-62.
- [2] 马辉,高绪勇,杨士亮.野战弹药防静电包装设计[J].包装工程,2005,26(5):145-146.
MA Hui, GAO Xuyong, YANG Shiliang. Anti-static packing design of ammunition on the condition of field operations[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(5):145-146.
- [3] 高志华.聚醚复合型抗静电ABS材料对铜腐蚀的研究[J].上海塑料,2014(2):22-24.
GAO Zhihua. Study on copper corrosion resulted from polyether composite antistatic ABS materials[J]. Shanghai Plastics, 2014(2):22-24.
- [4] Díez-Pascual A M, Gascón D. Carbon nanotube buckypaper reinforced acrylonitrile-butadiene-styrene composites for electronic applications[J]. ACS Applied Materials & Interface, 2013, 5(22):12 107-12 119.
- [5] 杨虎林,李便花,孔俊峰.火工品用新型防静电软塑包装材料研究[J].火工品,2008(4):45-48.
YANG Hulin, LI Bianhua, KONG Junfeng. Research on new anti-static plastic packing materials for pyrotechnics[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2008(4):45-48.
- [6] 徐焕翔,蔡颖颖,唐雁煌,等.高分子助剂析出的原因及预防研究[J].塑料工业,2017,45(3):134-137.
XU Huanxiang, CAI Yingying, TANG Yanhuang, et al. Causes of migration of polymer additives and the prevention study[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(3):134-137.
- [7] PENG Bo, JIANG Yunlong, ZHU Aiping. A novel modification of carbon nanotubes for improving the electrical and mechanical properties of polyethylene composites[J]. Polymer Testing, 2019, 74:72-76.
- [8] 梁绍磊,史乐,李广芬,等.改性Hummer法制备高羧基化多壁碳纳米管及其性能研究[J].功能材料,2016,47(9):207-215.
LIANG Shaolei, SHI Le, LI Guangfen, et al. Properties of functional multiwalled carbon nanotube with ultra-higher content of carboxylic groups prepared by modified Hummers[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(9):207-215.
- [9] Al-SALEH M H, GELVES G A, SUNDARARAJ U. Carbon nanofiber/polyethylene nanocomposite: Processing behavior microstructure and electrical properties[J]. Materials and Design, 2013, 52:128-133.
- [10] 秦艳丽,徐海萍,代秀娟,等.改性碳纳米管/高密度聚乙烯复合材料正温度系数性能[J].上海第二工业大学学报,2018,35(2):117-122.
QIN Yanli, XU Haiping, DAI Xiujuan, et al. Study on positive temperature coefficient properties of modified nanotubes/high-density polyethylene composites[J]. Journal of Shanghai Polytechnic University, 2018, 35(2):117-122.
- [11] 陈卫祥,陈文录,徐铸德,等.碳纳米管特性及其高性能的复合材料[J].复合材料学报,2001,18(4):1-5.
CHEN Weixiang, CHEN Wenlu, XU Zhude, et al. Characteristics of carbon nanotubes and high-quality composites[J]. Acta Materialiae Composite Sinica, 2001, 18(4):1-5.
- [12] KURUP S N, ELLINGFORD C, WAN Chaoying. Shape memory properties of polyethylene/ethylene vinyl acetate/carbon nanotube composites[J]. Polymer Testing, 2020, 81. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2019.106227.
- [13] LUGOLOOBI I, WANG Yating, ZHAO Lunyu, et al. Rigid and conductive lightweight regenerated cellulose/carbon nanotubes/acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites constructed via a Pickering emulsion process[J]. Journal of applied Polymer Science, 2021, 139(16). DOI:10.1002/app.51964.
- [14] LUNA C B B, FERREIRA E D S B, SIQUEIRA D D, et al. Electrical nanocomposites of PA6/ABS/ABS-MA reinforced with carbon nanotubes (MWCNT) for antistatic packaging[J]. Polymer Composites, 2022, 43:3 639-3 658.
- [15] KONSTANTOPOULOS G, MAROULAS P, DRAGATOGLI-ANNIS D A, et al. The effect of interfacial resistance and crystallinity on heat transfer mechanism in carbon nanotube reinforced polyethylene[J]. Materials and Design, 2021, 199. DOI:10.1016/j.matdes.2020.109420.
- [16] COSTA P, SILVA J, ANSON-CASAOS A, et al. Effect of carbon nanotube type and functionalization on the electrical, thermal, mechanical and electromechanical properties of carbon nanotube/styrene-butadiene-styrene composites for large strain sensor applications[J]. Composites:Part B, 2014, 61:136-146.