

ABS/羟基多壁碳纳米管复合材料的热性能和介电性能研究

宋波^{1,2*}, 陈腾渊²

(1. 江门职业技术学院, 广东 江门 529090;

2. 广东天雄新材料科技股份有限公司, 广东 佛山 528522)

摘要:利用熔融共混法制备了 ABS/羟基多壁碳纳米管(OH-MWCNTs)复合材料并研究了其热性能和介电性能。结果表明, OH-MWCNTs 提高了 ABS 的热稳定性、储能模量、玻璃化转变温度和维卡软化点。OH-MWCNTs 质量分数为 2% 时, 复合材料 5% 的质量损失温度提高了 6.4℃, 储能模量增加了 19.9%, 玻璃化转变温度提高了 3.4℃, 维卡软化点提高了 3.3℃; OH-MWCNTs 质量分数为 4% 时, 5% 质量损失温度提高了 10.9℃, 储能模量增加了 27.1%, 玻璃化转变温度提高了 4.8℃, 维卡软化点提高了 5.6℃。OH-MWCNTs 提高了 ABS 的介电常数, 但同时增加了介质损耗因数。在低频时复合材料的介电常数较大、介质损耗因数较小; 在高频时复合材料的介电常数较小、介质损耗因数较大。

关键词: ABS; 羟基多壁碳纳米管; 热性能; 介电性能

中图分类号: TQ325.12; TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)12-0160-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.12.033

Study on thermal and dielectric properties of ABS/OH-MWCNTs composites

SONG Bo^{1,2*}, CHEN Teng-yuan²

(1. Jiangmen Polytechnic, Jiangmen 529090, China;

2. Guangdong Tianxiong New Materials Technology Co., Ltd., Foshan 528522, China)

Abstract: ABS/hydroxy multi walled carbon nanotubes (OH-MWCNTs) composites are prepared by melt blending method, and their thermal and dielectric properties are studied. It is shown that OH-MWCNTs have improved the thermal stability, storage modulus, glass transition temperature and Vicat softening point of ABS. As the content of OH-MWCNTs is 2%, the 5% weight loss temperature of the composite increases by 6.4℃, its storage modulus increases by 19.9%, glass transition temperature increases by 3.4℃, and Vicat softening point increases by 3.3℃; As the content of OH-MWCNTs is 4%, the 5% weight loss temperature of the composite increases by 10.9℃, its storage modulus increases by 27.1%, glass transition temperature increases by 4.8℃, and Vicat softening point increases by 5.6℃. OH-MWCNTs have increased ABS's dielectric constant, also increased its dielectric loss. At low frequency, the dielectric constant of the composite is larger and the dielectric loss factor is smaller. At high frequency, the dielectric constant of the composite is smaller and the dielectric loss factor is larger.

Key words: ABS; OH-MWCNTs; thermal properties; dielectric properties

碳纳米管是一种轻质的一维碳材料, 具有独特的结构(长径比、手性等), 为理想的纳米填料^[1-2]。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(ABS) 是用途极为广泛的通用塑料, 利用碳纳米管填充 ABS 的研究与应用已有不少报道^[3-5]。由于相容性关系, 碳纳米管在聚合物基体中很难有效分散。常通过功能化来改善碳纳米管在聚合物中的相容性, 如通过采用强氧化剂对碳纳米管进行深度表面处理, 将羧基(—COOH)、羟基(—OH)、氨基(—NH₂) 等活性基

团引入到碳纳米管的端口和管壁^[3-4]。研究表明, 功能化对复合材料性能影响较大, 如 Yang 等^[8] 的研究表明, 添加 SWNTs 均会降低材料的活化能, 使 ABS 体系变得不稳定, 在更低温度下开始热解。丁永红等^[9] 的实验结果表明, 当 MWCNTs—COOH 质量分数为 1% 时, 复合材料初始分解温度和最大分解温度分别提高了 22.69℃ 和 27.90℃。由于羟基化碳纳米管填充 ABS 的研究还未见报道, 对于碳纳米管对 ABS 改性的热性能和介电性能的研究还不

收稿日期: 2020-02-12; 修回日期: 2020-10-27

基金项目: 广东省科技创新战略专项资金(纵向协同管理方向)项目(江科[2018]352号); 广东省绿色高性能新材料研发工程技术中心项目(江科[2019]131号); 广东省江门市基础与应用基础研究重点项目(江财工[2019]190号)

作者简介: 宋波(1969-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事高分子材料成型加工研究, 通讯联系人, sb8099@126.com。

充分。笔者利用熔融共混法将工业化的羟基多壁碳纳米管(OH-MWCNTs)改性ABS制备复合材料,并对材料热性能和介电性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

ABS757,台湾奇美实业股份公司生产;OH-MWCNTs,羟基质量分数 $>2.48\%$,外径为 $10\sim 30\text{ nm}$,内径为 $5\sim 10\text{ nm}$,长度为 $10\sim 30\text{ }\mu\text{m}$,江苏碳纤维科技有限公司生产^[10]。

1.2 主要仪器与设备

同向双螺杆挤出机,SHJ-20型,江苏南京杰亚挤出装备有限公司生产;注塑机,YY-20型,湖北武汉怡扬塑料机械有限公司生产;热重分析仪,DTG-60型,日本岛津公司生产;动态热机械分析仪,DMA1型,瑞士梅特勒-托利多公司生产;热变形维卡温度测定仪,JH-300型,承德金和检测仪器设备厂生产;数显Q表,WY2853A型,上海无线电仪表厂生产。

1.3 试样制备

首先将ABS在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下热风干燥 2 h 。将干燥后的ABS和OH-MWCNTs按质量比混合好,在同向双螺杆挤出机中造粒,各段温度分别为 150 、 170 、 190 、 $220\text{ }^\circ\text{C}$,螺杆转速为 $80\sim 100\text{ r/min}$ 。粒料经热风干燥后,再在 $220\sim 230\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内通过注塑机注塑成样条。

1.4 性能测试

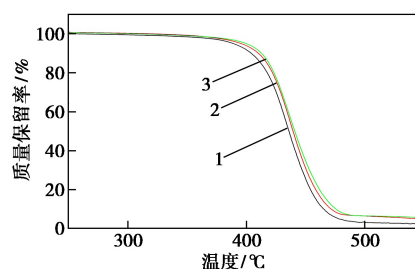
热失重性能按GB/T 27761—2011中所述的方法进行测定^[11],氮气保护,升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$;动态热力学性能分析:单悬臂梁,振动频率为 1 Hz ,升温速度为 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$,试样尺寸为 $20\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$;维卡软化温度按GB/T 1663—2000中所述的方法进行测定^[12],试样尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$,B120法测试;交流介电性能用Q表分别将样品在 10 Hz 、 1 MHz 、 10 MHz 频率下进行测试,结果为3次求平均。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

不同羟基多壁碳纳米管质量分数的ABS/OH-MWCNTs复合材料的热重分析如图1所示。

从图1中可以看出,各热重曲线形状基本一致,随着OH-MWCNTs质量分数的增加,材料的热失重



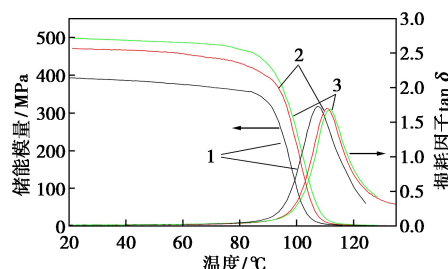
1—ABS;2—ABS/MWCNT 2%;3—ABS/MWCNT 4%

图1 不同OH-MWCNTs质量分数ABS/OH-MWCNTs复合材料的TG曲线

曲线右移,说明OH-MWCNTs并没有影响ABS的热降解模式,但提高了热分解温度。一般以材料5%质量损失为特征温度^[13],纯ABS质量损失5%时的温度为 $388.6\text{ }^\circ\text{C}$,含2%碳纳米管质量损失5%时的温度则为 $395.0\text{ }^\circ\text{C}$,提高了 $6.4\text{ }^\circ\text{C}$;含4%碳纳米管质量损失5%时的温度提高到 $399.5\text{ }^\circ\text{C}$,提高了 $10.9\text{ }^\circ\text{C}$;说明OH-MWCNTs的加入抑制了ABS的热降解,提高了复合材料的热稳定性。

2.2 动态热机械测试

不同OH-MWCNTs质量分数的ABS/OH-MWCNTs复合材料的动态热力学性能测试结果如图2所示。



1—ABS;2—ABS/MWCNT 2%;3—ABS/MWCNT 4%

图2 不同OH-MWCNTs质量分数ABS/OH-MWCNTs复合材料的DMA曲线

储能模量反映了材料的刚性,从图2中可看到,OH-MWCNTs质量分数高,复合材料的储能模量 E' 也高。在室温($25\text{ }^\circ\text{C}$)下,OH-MWCNTs质量分数为2%和4%时,复合材料储能模量分别提升了 19.9% 和 27.1% 。表明OH-MWCNTs具有较强的增强作用。

损耗因子 $\tan\delta$ 峰温度对应于聚合物的玻璃化转变温度。从图2中可以看出,随着羟基多壁碳纳米管质量分数的增加, $\tan\delta$ 曲线右移, $\tan\delta$ 峰温度变大。纯ABS对应温度为 $107.2\text{ }^\circ\text{C}$,在OH-MWCNTS

质量分数为 2% 时温度为 110.6℃, 提高了 3.4℃; 在 OH-MWCNTs 质量分数为 4% 时温度为 112.0℃, 提高了 4.8℃。表明羟基多壁碳纳米管和 ABS 间存在较强的界面作用力限制了 ABS 链段的运动, 提高了 ABS 的玻璃化转变温度^[14-15]。其原因是碳纳米管表面的羟基与 ABS 分子链上的—CN 间形成氢键, 使其与 ABS 间形成较强的作用力, 限制了 ABS 分子链的活动, 提高了玻璃化转变温度。

2.3 耐热性能

维卡软化点可以反映复合材料的耐热性能, ABS/OH-MWCNTs 维卡软化点随 OH-MWCNTs 质量分数的变化曲线如图 3 所示。

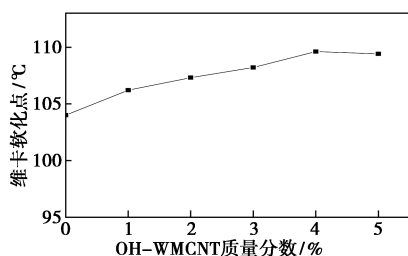


图 3 ABS/OH-MWCNTs 维卡软化温度随 OH-MWCNTs 质量分数的变化曲线

从图 3 中可以看出, 复合材料的维卡软化点随 OH-MWCNTs 质量分数的增加而增加, 在 OH-MWCNTs 质量分数为 2% 时提高了 3.3℃; OH-MWCNTs 质量分数为 4% 时提高了 5.6℃。进一步说明 OH-MWCNTs 与 ABS 间存在较强的界面相互作用, 限制了 ABS 链段的热运动, 从而使 ABS 耐热性能得到提高, 这一点与上述玻璃化转变温度的提升相一致。

2.4 介电性能测试

ABS/OH-MWCNTs 介电常数随 OH-MWCNTs 质量分数的变化曲线如图 4 所示。

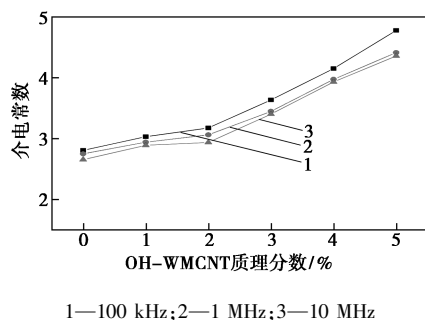


图 4 不同 OH-MWCNTs 质量分数 ABS/OH-MWCNTs 复合材料的介电常数

由图 4 可知, 在相同测试频率下, 复合材料的介

电常数均随 OH-MWCNTs 质量分数的增加而增大。以 1 MHz 为例, 当 OH-MWCNTs 质量分数为 4% 时, ABS/OH-MWCNTs 复合材料的介电常数为 3.97, 较纯 ABS 提高了 44.4%。

ABS/OH-MWCNTs 介质损耗因数 $\tan \delta$ 随 OH-MWCNTs 质量分数的变化曲线如图 5 所示。

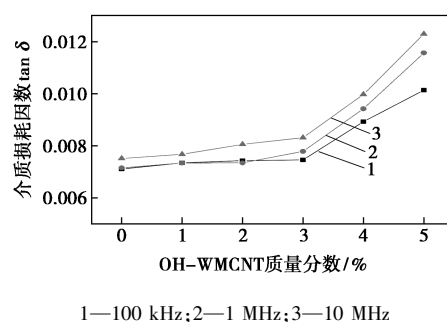


图 5 不同 OH-MWCNTs 质量分数 ABS/OH-MWCNTs 复合材料的介质损耗因数曲线

从图 5 中可以看出, 介质损耗因数随 OH-MWCNTs 质量分数的增加而增大, 在 OH-MWCNTs 质量分数为 3% 以上时上升幅度较快。介质损耗因数增加的主要原因可以用“微电容器”理论来解释^[16], 导电的 OH-MWCNTs 被均匀地分散到 ABS 基体中形成超薄的微电容器结构, OH-MWCNTs 质量分数越高, 形成的“微电容器”也越多, 介质损耗因数也就越高。在 OH-MWCNTs 质量分数为 4% 以上时上升幅度较快, 其原因是有一部分碳纳米管在 ABS 基体中形成导电通道, 产生漏电流, 造成较大的介质损耗因数。

从图 4、图 5 还可以看出, 在低频时复合材料的介电常数较大、介质损耗因数较少; 在高频时则复合材料的介电常数较小、介质损耗因数较大。原因是因为在较高的频率下, 材料内部的极化滞后于电场频率的变化越多, 产生较大的介电松弛^[17], 导致随着电场频率的升高, 复合材料的介电常数减小, 介质损耗因数增加。

3 结论

(1) OH-MWCNTs 提高了 ABS 的热稳定性。含质量分数 2% 羟基碳纳米管时, 材料 5% 质量损失温度提高了 6.4℃; 含质量分数 4% 碳纳米管时, 材料 5% 质量损失温度提高了 10.9℃。

(2) OH-MWCNTs 能提高 ABS 的储能模量和玻璃化转变温度。在室温下, OH-MWCNTs 质量分数

为2%时,复合材料储能模量和玻璃化转变温度分别增加了19.9%和3.4℃;OH-MWCNTs质量分数为4%时分别增加了27.1%和4.8℃。

(3)复合材料的维卡软化点随OH-MWCNTs质量分数的增加而提高,在OH-MWCNTs质量分数为2%和4%时分别提高了3.3℃和5.6℃。

(4)OH-MWCNTs提高了ABS的介电常数,但同时增加了介质损耗因数。

参考文献

- [1] De Volder M F L, Tawflick S H, Baughman R H, *et al.* Carbon nanotubes: Present and future commercial applications [J]. *Science*, 2013, 339(6119): 535-539.
- [2] Deng H, Lin L, Ji M, *et al.* Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials [J]. *Prog Polym Sci*, 2014, 39(4): 627-655.
- [3] 李前进, 蓝嘉昕, 诸葛祥群, 等. MWNTs/ABS 导电 3D 打印复合耗材的制备及其性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2020, 48(1): 274-279.
- [4] 周亮, 李冬梅, 杨迎. ABS/碳纳米管纳米复合材料的研究进展 [J]. *中国塑料*, 2010, 24(3): 1-10.
- [5] Dul Sithiprumnea, Fambri Luca, Pegoretti Alessandro. Filaments production and fused deposition modelling of ABS/carbon nanotubes composites [J]. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 2018, 8(1): 49-73.
- [6] Jogi B F, Mayur Sawant, Madan Kulkarni, *et al.* Dispersion and performance properties of carbon nanotubes (CNTs) based polymer composites: A review [J]. *J of Encapsulation and Adsorption Sci*, 2012, 2(4): 69-78.
- [7] Mittal G, Dhand V, Rhee K Y, *et al.* A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites [J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, 21: 11-25.
- [8] Yang S Y, Castilleja J R, Barrera E V, *et al.* Thermal analysis of an acrylonitrile-butadiene-styrene/SWNT composite [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 83: 383-388.
- [9] 丁永红, 杨景红, 郭亮. 多壁碳纳米管表面羧基化及其阻燃 ABS 的性能 [J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(3): 1-6.
- [10] 宋波. 羟基多壁碳纳米管改性 PA6 性能研究 [J]. *塑料科技*, 2017, 45(9): 34-36.
- [11] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 27761—2011 热重分析仪失重和剩余量的试验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012-05-01.
- [12] 国家质量技术监督局. GB/T 1633—2000, 热塑性塑料维卡软化温度 (VST) 的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004-04-01.
- [13] 杨海冬, 王德志, 冯浩, 等. 石墨微片/硼粉对环氧树脂体系性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(7): 56-61.
- [14] 宋波. ABS/多层石墨烯纳米复合材料性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2016, 44(1): 211-212.
- [15] 薛东, 刘芹, 雷文, 等. 动态力学分析方法在塑木复合材料研究中的应用 [J]. *高分子通报*, 2013, (7): 73-76.
- [16] Liang G D, Tjong S C. Electrical properties of low-density polyethylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites [J]. *Mater Chem & Phys*, 2006, 100: 132-137.
- [17] 黄安荣, 韦良强, 孙静, 等. 多壁碳纳米管含量对聚丙烯/多壁碳纳米管介电复合材料性能的影响研究 [J]. *化工新型材料*, 2018, 46(3): 58-61, 66. ■
- [11] FeRey G, Laroche M, Serre C, *et al.* Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$ ($M = Al^{3+}, Cr^{3+}$), MIL-53 [J]. *Chemical Communications*, 2003, (24): 2976.
- [12] Xu Guohai, Zhang Xiaoguang, Guo Peng, *et al.* MnII-based MIL-53 analogues: Synthesis using neutral bridging μ_2 -ligands and application in liquid-phase adsorption and separation of C_6-C_8 aromatics [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 3656-3657.
- [13] Devic T, Horcajada P, Serre C, *et al.* Functionalization in flexible porous solids: effects on the pore opening and the host-guest interactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(3): 1127-1136.
- [14] Guillou N, Bourrelly S, Llewellyn P L, *et al.* Location of CO_2 during its uptake by the flexible porous metal organic framework MIL-53 (Fe): A high resolution powder X-ray diffraction study [J]. *Crystr Eng Comm*, 2015, 17: 422-429.
- [15] Gordon J, Kazemian H, Rohani S, *et al.* Rapid and efficient crystallization of MIL-53(Fe) by ultrasound and microwave irradiation [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2012, 162(6): 36-43.
- [16] Patil D V, Rallapalli P B S, Dangi G P, *et al.* MIL-53(Al): An efficient adsorbent for the removal of nitrobenzene from aqueous solutions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(18): 10516-10524.
- [17] Nguyen M T H, Nguyen Q T. Efficient refinement of a metal-organic framework MIL-53(Fe) by UV vis irradiation in aqueous hydrogen peroxide solution [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014, 288: 55-59.
- [18] Franck Millange, Nathalie Guillou, Manuela E Medina, *et al.* Selective sorption of organic molecules by the flexible porous hybrid metal organic framework MIL-53 (Fe) controlled by various host-guest interactions [J]. *Chemical Materials*, 2010, 22: 4237-4245.
- [19] He Z, Yang Y, Bai P, *et al.* Metal-organic framework MIL-53(Cr) as a superior adsorbent: Highly efficient separation of xylene isomers in liquid phase [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 77: 262-272. ■

(上接第 159 页)