

研究简报

CNTs/ABS 复合材料流变及拉伸性能研究

张堃, 辛勇*

(南昌大学机电工程学院, 南昌 330031)

摘要:以碳纳米管(CNTs)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)为原料,通过熔融共混法制备 CNTs/ABS 复合材料,利用旋转流变仪研究其流变行为、拉伸试验机研究其拉伸性能,并得出部分适宜的加工工艺以期今后实际生产提供参考。结果表明:复合材料的黏度随温度的上升而下降,且有明显的剪切变稀行为;CNTs 的加入会提高复合材料的流动性;CNTs 能降低复合材料的储能模量、损耗模量、复数黏度,当 CNTs 含量为 1%(wt)时均为最低,此时复合材料的可塑性最好;复合材料的拉伸强度先随 CNTs 含量增加而增加,在超过 3%(wt)后未现明显影响;断裂伸长率随 CNTs 含量增加而表现为先提高后降低,3%(wt)时达到峰值。

关键词:碳纳米管; 熔融共混; 流变行为; 拉伸强度

引言

现如今,作为五大通用塑料之一的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS),具有原料易得、综合性能良好、价格便宜等优势^[1]。在汽车工业、装备制造等行业,生产汽车仪表盘、散热格栅、中等载荷齿轮、电子元器件外壳等产品中有着广泛应用^[2~4]。但 ABS 产品耐候性较差,使用过程中易因摩擦而产生噪音^[5],从而降低产品的使用寿命并影响客户体验,继而制约企业的后续发展。因此,在提升 ABS 塑料产品性能方面的方法研究成为近年来的一大热点问题。

随着对纳米材料研究的逐渐深入,利用蒙脱土、纳米氧化硅、碳纳米管(CNTs)等填充改性聚合物的方法已得到广泛应用^[6~8]。其中,CNTs 作为具有纳米级径向尺寸、微米级轴向尺寸的一维量子材料,因其具有优异的力学、导电、摩擦等性能,被较多的应用于塑料零部件的增强制造^[9~11]。较其它填充料而言,仅需少量 CNTs 就可以显著地提升 ABS 塑料的力学性能,从而在改善塑料零部件品质的同时达到轻量化的效果。刘广华等^[12]研究了不同牌号的 CNTs 对 ABS 塑料的力学、热解性能、电学性能的提升现象,发现在 CNTs 含量为 3%(wt)的情况下,复合材料的拉伸强度提高了约 26%~52%;王伟伟等^[13]通过研究发现,随着 CNTs 含量的增加,CNTs/ABS 复合材料的电阻率逐渐降低;Luis 等^[14]从理论角度提出了一个基于微机械的三维公式,用来分析 CNTs 复合材料的摩擦学响应,发现填充料的波纹度及团聚效应会对材料造成叠加影响。

目前,国内外学者对 CNTs 增强 CNTs/ABS 复合材料的机械性能、功能特性研究较为深入,但较少涉及 CNTs 加入 ABS 后复合材料的加工工艺对其性能的影响。随着 CNTs 的加入,复合材料的流变性能将会改变,若在实际生产中不能找到更为合适的加工工艺,则易使零部件产生缺陷、增加废品率,从而违背了材料改性的提质增效初衷。因此,本文将通过研究 CNTs/ABS 复合材料在不同条件下的流变性

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.03.006

收稿:2020-10-15;修回:2021-04-28;

基金项目:国家自然科学基金(51365038);

作者简介:张堃(1996-),男,南昌大学机电工程学院硕士研究生,主要研究方向为碳纳米管改性聚合物的性能研究;

* 通讯联系人:辛勇(1958-),男,二级教授,博士研究生导师,工学博士(后),享受国务院特殊津贴专家,主要从事聚合物微纳结构精密成型技术方面的研究。E-mail:xinyong_sh@163.com.

能,结合不同 CNTs 含量下复合材料的拉伸性能进行综合分析,得到较为合理的加工工艺参数,并为今后的实际生产提供一定的参考。

1 实验及方法

1.1 实验原料

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS),台湾兴业(宁波)有限公司,型号 15E1;
碳纳米管(CNTs),中国科学院成都有机化学有限公司,型号 TNIMI,纯度 $>95\%$,长度 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$,外径 $5\text{nm}\sim 15\text{nm}$,比表面积 SSA 为 $220\text{m}^2/\text{g}\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 。

1.2 仪器设备

表 1 实验仪器
Table 1 Laboratory apparatus

仪器名称	型号	厂家
真空干燥箱	101 型	天津市宏诺仪器有限公司
混炼机	HL-200	吉林大学科教仪器厂
粉碎机	QL-300	杭州星标机械有限公司
海天注塑机	MA1600 II-540	海天集团
HAAKE 旋转流变仪	MARS 60	赛默飞世尔科技(中国)有限公司
微机控制电子万能试验机	CMT6104	美特斯工业系统(中国)有限公司
扫描电子显微镜	Quanta200FEG03040702	美国 FEI 公司

1.3 试样制备

将 CNTs 及 ABS 分别放置在真空干燥箱中干燥 6h,温度设定为 95°C 。干燥结束后,按 CNTs 质量占比为 $1\%(\text{wt})$ 、 $3\%(\text{wt})$ 、 $5\%(\text{wt})$ 分别称取 CNTs 及 ABS,并置于容器内充分混合。将混合后的材料加入混炼机中,在 230°C 环境下,以 $90\text{r}/\text{min}$ 的速度混炼 20min,混炼结束后,将复合材料取出,利用粉碎机制备粒料。

1.4 实验操作

- 1.4.1 流变实验 将不同 CNTs 含量($0\%(\text{wt})$ 、 $1\%(\text{wt})$ 、 $3\%(\text{wt})$ 、 $5\%(\text{wt})$)的复合材料粒料放置在旋转流变仪试验台上,测试得到复合材料黏度与剪切速率($1\text{Hz}\sim 400\text{Hz}$)、温度(220°C 、 230°C 、 240°C 、 250°C)的关系及复合材料的储能模量、损耗模量、复数黏度随频率的变化曲线。
- 1.4.2 拉伸实验 将已制备好的粒料分别加入注塑机中制备标准拉伸样条,设定熔体温度为 250°C ,注射压力 130MPa ,保压压力 100MPa ,螺杆转速 $60\text{rad}/\text{min}$,注射时间 5s ,保压时间 10s 。利用拉伸试验机以 $1\text{mm}/\text{min}$ 的速度(GB/T 1040. 2-2006)对制备好的样条进行拉伸实验,得到相应的应力应变曲线。
- 1.4.3 断面形貌观察 将拉伸实验结束后的试样制备成约 $0.2\text{mm}\times 0.5\text{mm}$ 大小的块状试样,利用扫描电子显微镜对其断面进行扫描观察。

2 结果与讨论

2.1 旋转流变实验结果分析

在注塑成型阶段,能使复合材料的黏度最大程度降低、流动性最大程度提高的工艺即为最优加工工艺。而温度、CNTs 含量、剪切速率均是重要影响因素,因此本节将分别讨论上述三个变量对复合材料加工工艺的影响。

2.1.1 温度对复合材料黏度-剪切速率曲线的影响 图 1 为温度对复合材料黏度-剪切速率的影响曲线。由该图可知,对于复合材料而言,温度越高,黏度则越低,其中 240°C 、 250°C 时黏度降低最为明显。一方

面是因为在高温下,复合材料的分子链运动较为剧烈;另一方面,则是因温度的升高增大了分子之间的空隙,各分子间运动所产生的摩擦力降低,两者的共同作用使分子的流动性增加,即表现为黏度降低。

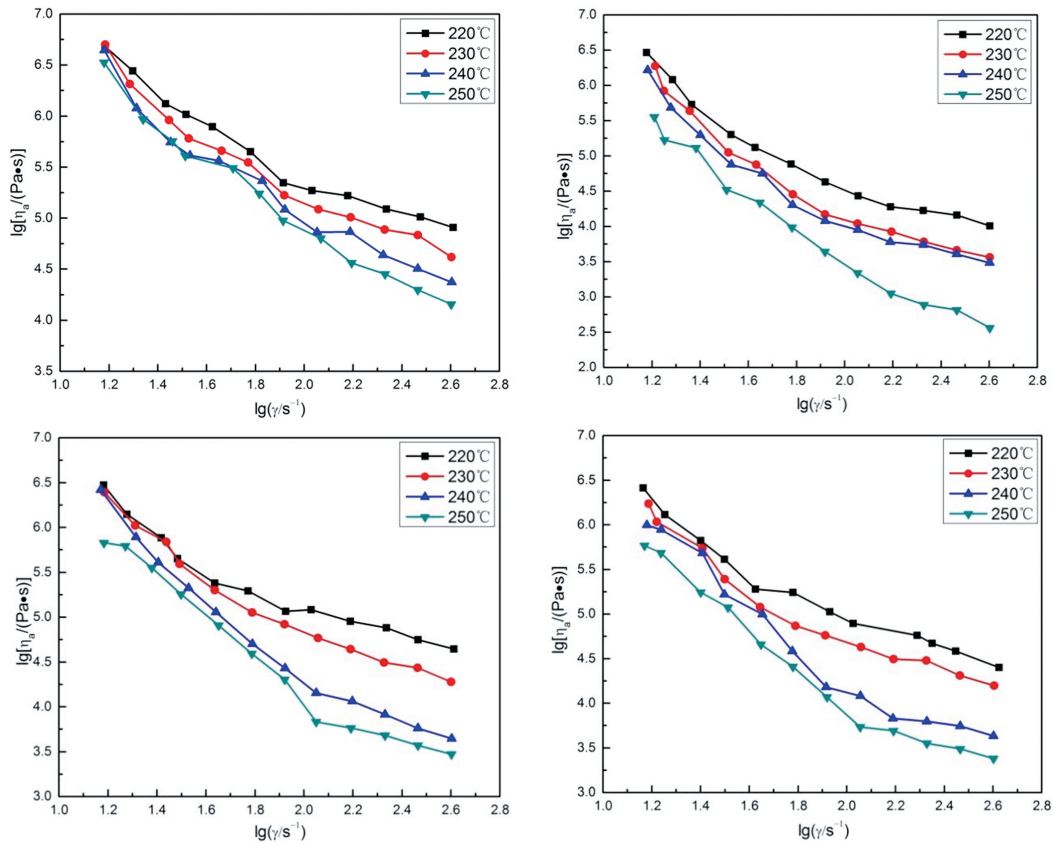


图 1 不同 CNTs 含量的复合材料在不同温度下黏度-剪切速率曲线:

(a)0%;(b)1%;(c)3%;(d)5%

Figure 1 Viscosity-shear rate curves of composites with different temperatures at different CNTs contents:

(a)0%;(b)1%;(c)3%;(d)5%

故实际生产中,选择 240℃~250℃ 的注塑温度有利于复合材料的成型,降低废品率。

2.1.2 CNTs 含量对复合材料黏度-剪切速率曲线的影响 图 2 为 CNTs 含量对复合材料的黏度-剪切速率影响曲线。由于 CNTs 具有润滑效应^[15],它的加入使得复合材料分子在受剪切力后更易产生相互运动,从而表现出添加了 CNTs 的复合材料黏度较纯 ABS 更低,流动性要优于纯 ABS 材料。此外,1%(wt)CNTs 含量下的复合材料黏度要低于其它比例的复合材料,而 3%(wt)、5%(wt)两种含量下的黏度数值位于纯 ABS 及 1%(wt)含量之间。这是因为一方面随着 CNTs 含量的增加,其团聚现象也愈发严重,从而影响了 CNTs 对分子运动的润滑效果;另一方面,当 CNTs 含量较高时,会在 ABS 基体中形成复杂的网络结构,进而提高分子链运动所需的能量,限制分子链的运动,故 3%(wt)、5%(wt)含量下复合材料的黏度要高于 1%(wt)含量。

综上可得,当 CNTs 含量为 1%(wt)时,复合材料的流动性最好。

2.1.3 剪切速率对复合材料黏度的影响 由图 1、图 2 可知,在剪切速率试验范围内,复合材料的黏度随剪切速率的提高而下降,即出现剪切变稀现象,表现为假塑性流体。这是因为随着剪切速率的提高,因剪切力场所引起的材料分子间定向运动逐渐多于原先的随机运动^[16],使各分子的无规则卷曲状态发生改变,更易出现解缠结现象,减小运动阻力,从而降低了材料的黏度。

同时,各复合材料的黏度-剪切速率曲线均呈非线性关系,即在低频区间内,黏度对于剪切速率的变

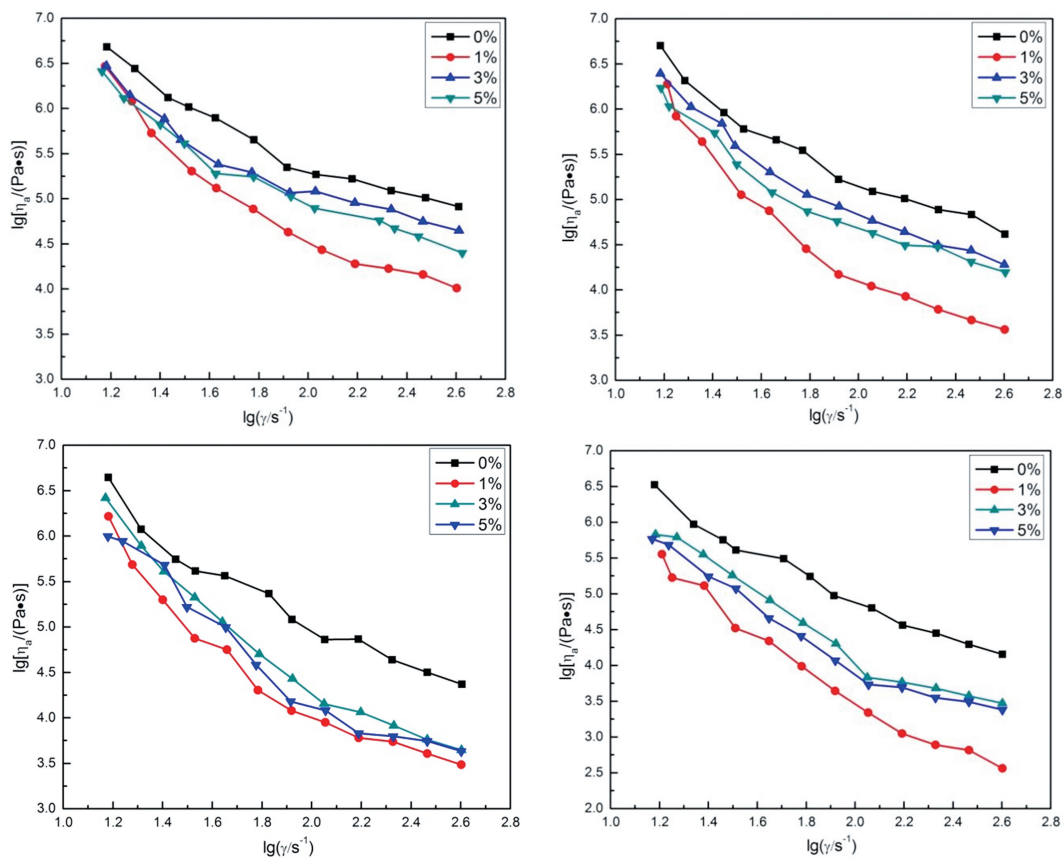


图 2 不同温度下不同 CNTs 含量复合材料的黏度-剪切速率曲线：
(a) 220℃；(b) 230℃；(c) 240℃；(d) 250℃

Figure 2 Viscosity-shear rate curves of composite materials with different CNTs content at different temperatures：
(a) 220℃；(b) 230℃；(c) 240℃；(d) 250℃

化更为敏感,在图中表现为曲线斜率更大;当速率超过 100Hz 后,复合材料的黏度下降速率也逐渐趋缓。Gebhard^[17]认为这是由于复合材料内各分子随着剪切速率的继续上升而逐渐达到最佳取向位置,拉伸量也接近常值,故黏度将逐渐趋向恒定值。

综上,在实际生产中,选择较高的注射速率以增大材料所受的剪切力场有利于复合材料的注塑成型。

2.2 震荡流变实验结果分析

2.2.1 复合材料的储能模量 图 3 为复合材料的储能模量随频率变化曲线。可以得出,在实验频率范围内,各复合材料储能模量均明显低于纯 ABS。这是因为 CNTs 的加入破坏了原 ABS 各分子之间的缠结^[18];同时因 CNTs 具有润滑效应,且并未与 ABS 分子进行有效的结合,使得复合材料分子受到的摩擦力降低,运动能力增强,故材料在受到剪切作用后更易产生相对运动,继而抵抗变形恢复原有状态的能力减弱。

但对于添加了 CNTs 的复合材料而言,随着 CNTs 含量上升,CNTs 之间、CNTs 与 ABS 大分子之间形成了更多的网络结构,使得复合材料抵抗形变的能力增加;同时,CNTs 的团聚现象也会随其含量的增加而更为明显,使得 CNTs 对分子链运动的减摩效果受到影响,阻碍了分子的相互运动,增加了复合材料的抗形变能力,继而表现出其储能模量会随 CNTs 含量的增加而增加。

2.2.2 复合材料的损耗模量 由图 4 可知,低频状态下,损耗模量对频率的变化更为敏感。由于 CNTs 具有润滑效应,使得原有大分子在受力发生解缠结时所需消耗的能量降低,即表现为复合材料的损耗模量低于纯 ABS。但同储能模量类似,对于已添加了 CNTs 的复合材料而言,随着 CNTs 含量的增加,因

相互连接的 CNTs 网络逐渐形成,导致 5%(wt)的复合材料解缠结所需能量要大于 3%(wt)及 1%(wt),即表现为损耗模量随 CNTs 含量增加而逐渐上升。

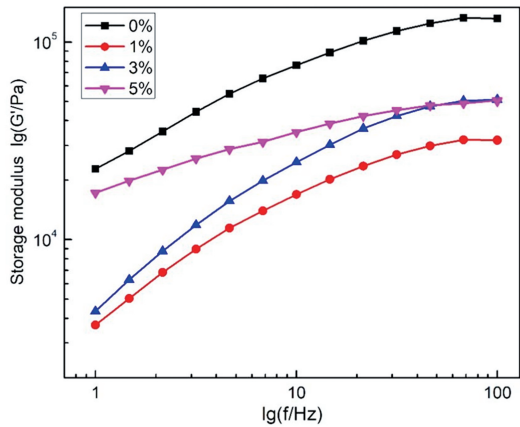


图 3 不同 CNTs 含量下频率-储能模量曲线
Figure 3 Frequency-storage modulus curve under different CNTs contents

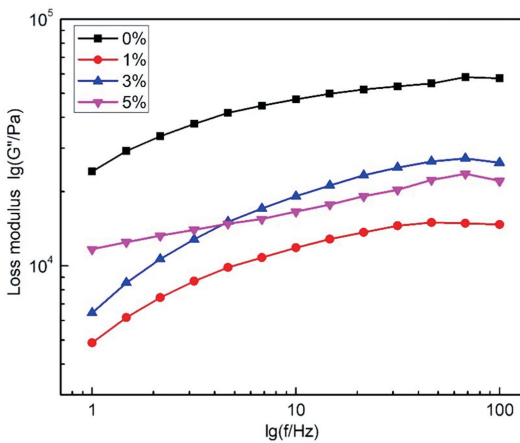


图 4 不同 CNTs 含量下频率-损耗模量曲线
Figure 4 Frequency-loss modulus curve under different CNTs contents

2.2.3 复合材料的复数黏度 图 5 为复合材料的复数黏度变化曲线。由该图可知,与纯 ABS 相比,复合材料的复数黏度均有不同程度的降低。而根据公式

$$\eta^* = \frac{[G'^2 + G''^2]^{\frac{1}{2}}}{f}$$

(1)

其中, G' 为储能模量, G'' 为损耗模量, f 为频率。
可知,复数黏度随着储能模量及损耗模量的变化而变化,实验结果与公式相吻合。
此外,在低频区间,当 CNTs 含量为 1%(wt)时,复数黏度仅约为纯 ABS 的 1/5;而 CNTs 含量增加到 5%(wt)后,复数黏度数值已提升至纯 ABS 的 3/5。随着频率的增加,复合材料继续在剪切力的作用下进行解缠结,分子拉伸接近常量,复杂的网络结构逐渐解体,使得不同 CNTs 含量的复数黏度逐渐接近,趋于一致。

2.3 拉伸实验结果及断面形貌分析

由图 6 可知,当 CNTs 含量为 1%(wt)时,拉伸强度较纯 ABS 有略微提高;当含量增加到 3%(wt)时,复合材料的拉伸强度较纯 ABS 材料提高了约 55%,增强效果非常明显;而当 CNTs 含量为 5%(wt)时,拉伸强

度却与 3%(wt)几乎一致。图 7 为不同 CNTs 含量下复合材料的断裂伸长率。不难发现,随着 CNTs 含量的增加,断裂伸长率也随之上升,在 CNTs 含量为 3%(wt)时达到最高点,为 4.29%;之后断裂伸长率却随 CNTs 含量的增加而降低。图 8 为不同 CNTs 含量下的复合材料拉伸试样在拉伸实验结束后的照片。

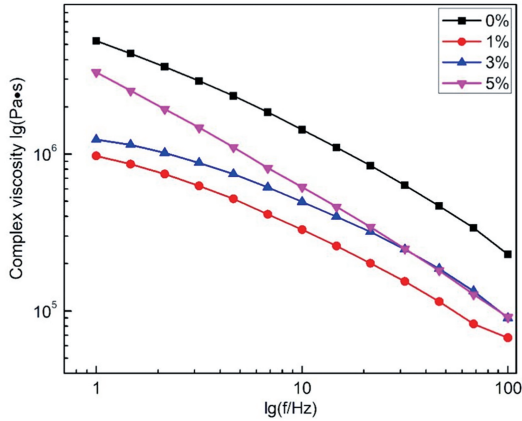


图 5 不同 CNTs 含量下频率-复数黏度曲线

Figure 5 Frequency-complex viscosity curve under different CNTs contents

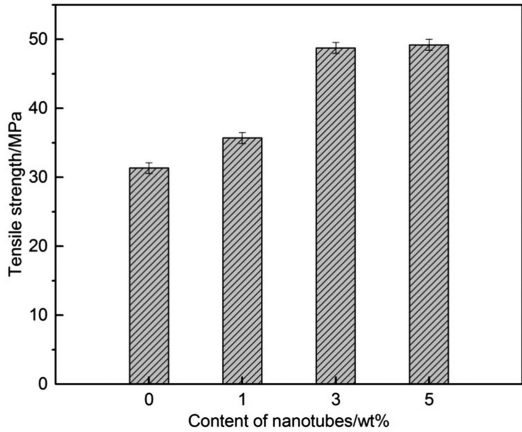


图 6 不同 CNTs 含量下复合材料的拉伸强度

Figure 6 Tensile strength of composites with different CNTs contents

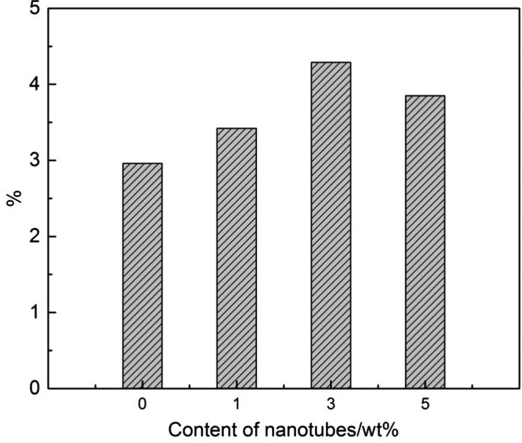


图 7 不同 CNTs 含量下复合材料的断裂伸长率

Figure 7 Elongation at break of composites with different CNTs contents



图 8 拉伸断裂标准样条
Figure 8 Tensile fracture standard spline

图 9 为不同 CNTs 含量下复合材料的拉伸试样断面形貌。由于 1%(wt)的 CNTs 仅能使复合材料的小部分区域得到增强,因此对于整个断面而言,依旧产生了较大较深的断裂痕迹,故拉伸强度及断裂伸长率较纯 ABS 仅略微提高。当含量增加到 3%(wt),CNTs 之间开始形成较 1%(wt)下更复杂的网络结构,从而较好地改善了同一平面内的应力分布,使得断面形貌较 1%(wt)时更为平整,也未观察到团聚现象

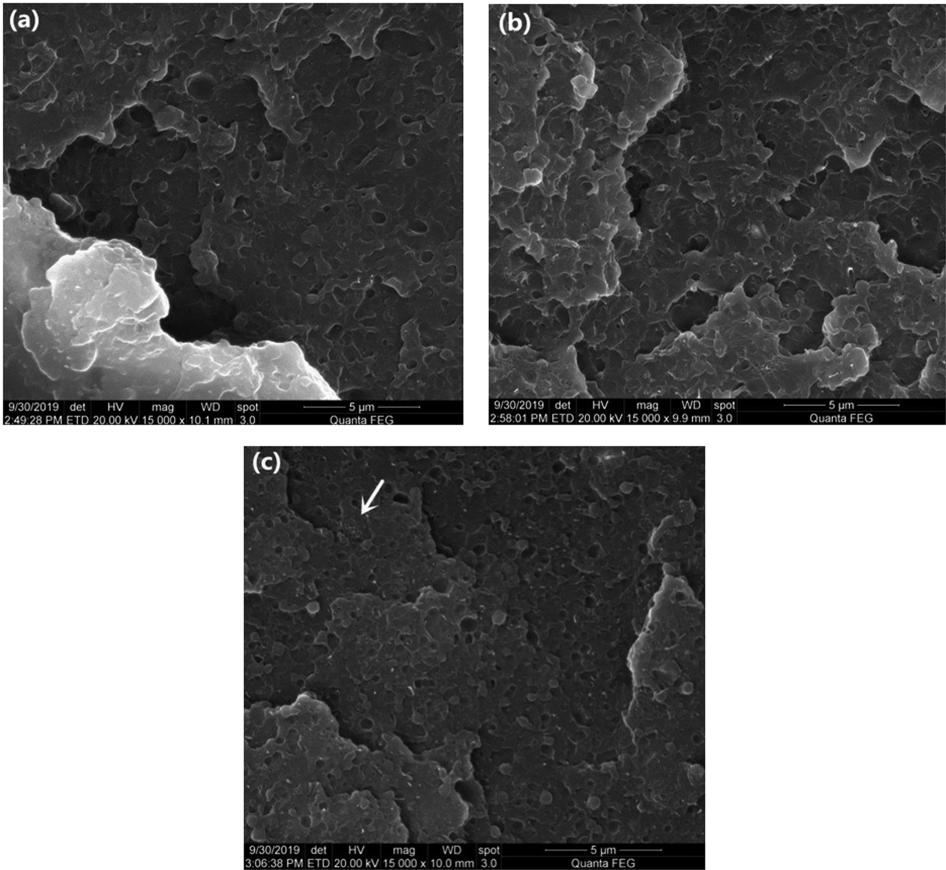


图 9 不同 CNTs 含量下复合材料拉伸试样断面形貌：
(a)1%；(b)3%；(c)5%

Figure 9 Cross-section morphology of composite tensile specimens with different CNTs contents：
(a)1%；(b)3%；(c)5%

象的出现,因此拉伸强度及断裂伸长率有了显著的提升。而当 CNTs 含量增加到 5%(wt),同一平面内 CNTs 密度显著增加,使得未获改善的部分被分割成较小区域。因此在试样受拉断裂后,仅在较小尺度下的未获改善区域产生了更多的细微孔洞,但对于整个断面而言,却因受力更加均匀而形成数量较少且深度较浅的沟壑,使得断面形貌较其它试样更为平整。然而,随着 CNTs 含量的增加,团聚逐渐成为影响分散的主要因素。因此,在 CNTs 含量为 5%(wt)的复合材料断面图中,有较为明显的团聚现象出现。这种现象会影响其力学性能,即与 3%(wt)含量的复合材料相比,拉伸强度并未明显提高,断裂伸长率却更低。团聚现象随 CNTs 含量增加而逐渐明显的结果与旋转流变实验结果也相呼应。

3 结 论

通过流变实验、拉伸实验研究了温度、CNTs 含量对 CNTs/ABS 复合材料的流变性能及拉伸性能的影响,并综合分析得出了部分较为合理的加工条件,结论如下:

(1)CNTs/ABS 复合材料的黏度随温度的升高而下降,且表现出明显的剪切变稀行为。注塑温度在 240℃~250℃、剪切速率高于 100s⁻¹ 时,复合材料更易成型;

(2)CNTs 的加入降低了 CNTs/ABS 复合材料的黏度、储能模量、损耗模量及复数黏度,且当含量为 1%(wt)时效果最为明显,此时复合材料的可塑性最强,最易于加工成型;

(3)CNTs 的加入使得 CNTs/ABS 复合材料的拉伸强度及断裂伸长率均有一定程度提升,当含量为 3%(wt)时效果最好,拉伸强度提高了约 55%,断裂伸长率提高了约 45%,在制造对力学性能有较高要求的零件时,3%(wt)CNTs 含量最优。

参考文献:

[1] 陈光. 新材料概论. 北京:国防工业出版社,2013,71.

[2] Jaidev K, Suresh S, Gohatre O K, Smita M. Waste Management Research. 2020, 38(3):312~321.

[3] 田永,韦俊. 汽车实用技术,2013,6:79~83.

[4] Olivera S, Muralidhara H B, Venkatesh K. J Mater Sci, 2016, 51(8):3657~3674.

[5] Rojsatean J, Larpsuriyakul P, Prakymoramans N, Thanomjittr D, Kaewket S, Singsom T, Srinun D. Tribology Int,2017,109:229~237.

[6] Gul S, Kausar A, Muhammad B, Jabeen S. Polym Plast Technol Eng, 2016,55(7):684~703.

[7] Ribeiro S, Rafaela M, Meira, Daniela M, Correia, Carmen R, Ribeiro C, Baleizão C, Senentxu L M. Composites Part B,2020, 185:1~12.

[8] 曲建俊,李显凌,宋宝玉. 摩擦学学报,2005,25(4):333~337.

[9] 赫玉欣,周梦阳,吴东阳,陈秋宇,张丽,要博涵. 复合材料学报, <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200610.003>.

[10] 贾康,苏坤梅,李振环. 化工进展. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2020-2074>.

[11] 蔡艳芝,王源,成来飞,任璇璇,李璇. 复合材料学报. 2020,37(11):227~238.

[12] 刘广华,宋国君,王立. 科技信息,2014,5:55~56.

[13] 王恒伟. 改性碳纳米管增强 ABS 复合材料的制备与性能. 哈尔滨:黑龙江大学,2016.

[14] Luis R T, Enrique G M, Andrés Sáez. Composites Part B,2018,154:117~127.

[15] 刘畅,成会明,碳纳米管. 北京:化学工业出版社,2018,22.

[16] 沈新元. 高分子材料加工原理. 北京:中国纺织出版社,2009,140~154.

[17] Gebhard S. A Practical Approach to Rhedogy and Rheometry. 北京:石油工业出版社,2009.

[18] 付顺成,陈怡安,李晓光,杨其. 塑料工业,2016,44(9):128~140.

Study on Rheological and Tensile Properties of CNTs/ABS Composites

ZHANG Kun, XIN Yong*

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract:Using carbon nanotubes (CNTs) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) to produce the CNTs/ABS composite materials by melt blending method. The rheological behavior of the CNTs/ABS composite was studied by rotary rheometer and the tensile properties was studied by tensile testing machine. The suitable processing parameters can be analyzed by experimental results in order to provide reference for factories in the future. The results show that the viscosity of the composites decreases with the increase of temperature, and the shear thinning behavior is obvious. The addition of CNTs can improve the fluidity of composites. CNTs can reduce the energy storage modulus, loss modulus and complex viscosity of the composites. When the content of CNTs is 1%(wt), all the values are the lowest, and the plasticity of the composites is the best; the tensile strength of the composite material increases with the rise of the CNTs content, and it is hardly affected by the continuous increase of the CNTs content after 3%(wt); the elongation at break varies increase at first and then decrease with the rise of the content of CNTs, and reaching the peak at 3%(wt).

Key words:Carbon nanotube; Melt blending; Rheological behavior; Tensile strength