

石墨/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 导电 3D 打印复合耗材的制备与性能研究

李前进^{1,2} 诸葛祥群² 赵俊³ 于文海³ 田伟³ 罗鲲^{1,2*}

(1.广西有色金属隐伏矿床勘查及材料开发协同创新中心,桂林 541004;

2.广西有色金属清洁冶炼与综合利用高校重点实验室,桂林理工大学,桂林 541004;

3.中联西北工程设计研究院有限公司,西安 710077)

摘 要 以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)高胶粉、苯乙烯-丙烯腈(SAN)高胶粉和石墨鳞片粉为主要原料,通过熔融共混法制备出不同石墨鳞片粉含量的 3D 打印复合耗材。结果表明,随着石墨粉含量的增加,复合耗材的导电性明显提高,拉伸强度、弯曲强度和显微硬度也明显增强,但断裂延展率和冲击强度有所下降。当石墨粉含量达到 30%时,复合材料的综合性能较好,可用以制成导电 3D 打印耗材。

关键词 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,苯乙烯-丙烯腈,石墨,3D 打印,复合材料

Fabrication and property of conductive graphite/ABS composite 3D printing material

Li Qianjin^{1,2} Zhuge Xiangqun² Zhao Jun³ Yu Wenhai³ Tian Wei³ Luo Kun^{1,2}

(1.Collaborative Innovation Center for Exploration of Hidden Nonferrous Metal Deposits and Development of New Materials in Guangxi,Guilin 541004;

2.Guangxi Key Laboratory of Universities for Clean Metallurgy Comprehensive Utilization of Nonferrous Metal Resource,Guilin University of Technology,Guilin 541004;

3.China United Northwest Institute for Engineering Design & Research Co.,Ltd.,Xi'an 710077)

Abstract Conductive 3D composite printing material were fabricated by melt blending using acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS),styrene-acrylonitrile (SAN) and graphite powders as primary raw materials.The results showed that the conductivity of composites increased with increasing of graphite content,and the tensile strength,bending strength as well as micro-penetration hardness were also improved with the increase of graphite content.However,the impact strength and extension at break of composites decreased with increasing of graphite content.The optimized content of graphite powders was determined as 30wt%,which can be used to fabricate conductive graphite/ABS composite 3D printing material.

Key words ABS,SAN,graphite,3D printing,composite material

熔融沉积成型(FDM)技术属于快速成型与制造技术中的一种,其原理是将热塑性聚合物制成丝状耗材,利用步进电机将耗材挤出到 3D 打印机的喷头内,加热到一定温度使其熔化;同时,喷头沿着计算机设计打印件的截面轮廓轨迹运动,将熔化的耗材挤出,耗材凝固并逐层堆积,最终打印出立体的制件或演示模型^[1]。

热塑性苯乙烯-丙烯腈-丁二烯工程塑料(ABS)耗材是最常用的 FDM 打印耗材之一^[2]。ABS 耗材 3D 打印的制件具有强度高、韧性好、耐冲击、绝缘性能好、抗腐蚀、耐低温、打印质量稳定且容易出丝和着色等优点。一般地,将 ABS 高胶粉、丙烯腈-苯乙烯共聚物(SAN)、内部润滑剂、抗氧化剂等按照一定比例混合,经过熔融共混后可以得到性能优异的

基金项目:广西科技计划项目(桂科攻 14122007-15);陕西省科技统筹创新工程计划项目(2015KTCQ01-51)

作者简介:李前进(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为 3D 打印新材料。

联系人:罗鲲(1966-),男,教授,博士研究生导师。

通用级 ABS 工程塑料^[3-4]。ABS 打印耗材既可以由 ABS 塑料颗粒直接制备,也可以由 ABS 高胶粉和 SAN 高胶粉等通过熔融反应制备。ABS 耗材使用时打印温度为 210~240℃,打印机底板需要加热,因为这种材料遇冷收缩特性明显。在温度场不均匀的情况下,ABS 与加热板接触位置会发生翘曲、开裂甚至局部脱落,不同打印机底板加热的温度不同^[5]。

为了赋予 ABS 打印制件一定的功能性,需要对 ABS 打印耗材进行改性,加入功能性填料进行共混改性是常见的改性方法^[6-8]。对于制备导电 3D 打印耗材,使用的填料一般包括碳系材料和金属粉末等。碳系填料一般包括炭黑、石墨、短切碳纤维、石墨烯和纳米碳管等,与金属粉末相比其比重轻、成本低但导电性略差^[9-11]。Jyoti 等^[12-13]通过双螺杆熔融共混制备了多壁碳纳米管(MWNTs)与 ABS 的复合材料。研究发现,当 MWNTs 添加量为 10% (wt,质量分数,下同)时,复合材料的导电率可达 $3.3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。Sharma 等^[14]采用无溶剂混合后热压制备了还原氧化石墨烯-MWNTs/ABS(rGO-MWNTs/ABS)复合材料。结果发现,添加 10% rGO 和 1% MWNTs 时,复合材料的电导率为 $3.01 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 。Shrivastava 等^[15]采用原位聚合法制备了 MWNTs/ABS 复合材料,其导电渗流阈值可低至 0.2%(体积分数)。与石墨烯、MWNTs 相比,石墨粉填料具有明显的价格优势。本研究采用熔融共混法制备了石墨粉/ABS 导电复合 3D 打印耗材,并研究了石墨粉含量对复合打印材料导电性能和力学性能的影响,基于优化条件制成了石墨/ABS 导电 3D 打印耗材。目前尚未见到相关报道。

1 实验部分

1.1 原料

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 ABS 高胶粉(HR-181),韩国锦湖公司;苯乙烯-丙烯腈(SAN)塑胶(80HF-ICE),台化塑胶公司;鳞片石墨(50 目),青岛腾盛达碳素机械有限公司;抗氧化剂(1010),山东佰仟化工有限公司;内部润滑剂(528),深圳市龙岗区永琳塑料助剂厂;以上试剂均直接使用。

1.2 石墨粉/ABS 复合材料 3D 打印耗材的制备

石墨/ABS 导电 3D 打印耗材由双螺杆挤出机(TLE-16-40 型,迈可诺技术有限公司)熔融共混制备。将 50 目石墨鳞片、SAN 塑胶粉碎后过筛,作为原料备用。将 ABS 高胶粉、SAN 塑胶粉和石墨鳞

片粉在 80℃ 烘箱干燥 12h,按石墨粉质量分数为 5%、10%、20%、30% 和 40%,称取石墨粉、ABS 高胶粉、SAN 塑胶粉及其他的添加剂,混合均匀后采用双螺杆挤出机进行共混挤出,挤出时控制双螺杆转速 15~25r/min,进料口压力为 40~50MPa,出料口压力为 20~40MPa,双螺杆挤出温度设置见表 1。

表 1 双螺杆机挤出温度设置

	1 段	2 段	3 段	4 段	5 段	6 段	7 段
温度/℃	190	195	200	210	215	220	225

1.3 表征分析

打印耗材用液氮冷却后折断,断口喷金后用场发射扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)和激光共聚焦显微拉曼光谱仪(Thermo Fisher Scientific DXR 型, $\lambda = 532 \text{ nm}$,美国热电公司)分析复合材料成分以及石墨在 ABS 基体中的分布情况;制备复合材料样条用于材料力学性能测试,将不同石墨含量的混合原料用同向双螺杆挤出造粒,再用注塑成型机(WZS10D 型,上海新硕精密机械有限公司)制成样品,每组样品制备 5 个样条,按国标 GB/T 1040—92 在万能材料试验机(W9W-20 型,济南天辰试验机控制有限公司)上进行拉伸试验,按国标 GB/1449—2005 在万能材料试验机上进行弯曲试验;按照国标 GB/T 1043—93 在摆锤冲击试验机(TCJ-GL23 型,吉林省泰和试验机有限公司)上进行无缺口冲击测试;所有测试样品的显微硬度在材料显微硬度测试仪(MH-6 型,上海恒金精密机械厂)上进行测试;采用四电极方法测试复合 3D 打印材料的电阻率,材料体电阻率依照式 1 计算:

$$\rho = RS/L = US/IL \quad (1)$$

式中, ρ 为样品的体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$; $U(\text{V})$ 和 $R(\Omega)$ 分别为测试电流 $I(\text{A})$ 下通过一定长度 $L(\text{cm})$ 样品所产生的电压和电阻; S 为测试样品横截面积, cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 石墨/ABS 复合 3D 打印耗材的导电性能

石墨粉含量对石墨/ABS 导电 3D 打印耗材电导率的影响见图 1。纯 ABS 的体积电阻率为 $9.43 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$,属于绝缘材料。由图可知,随着石墨粉的加入,复合材料的体积电阻率明显下降。当石墨粉含量为 10% 和 20% 时,复合材料的体积电阻率分别为 1.54×10^{12} 和 $7.42 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。当石墨粉含量达到 30% 时,复合材料的体积电阻率达到了 $1.73 \times$

$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, 可用于防静电材料; 当石墨粉含量为 40% 时, 对应的体积电阻率为 $4.91 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, 具备了一定的导电能力。该实验结果表明, 只有石墨添加量较大时, 石墨/ABS 复合材料内部才能形成导电网络, 达到导电渗流阈值^[16-18]。

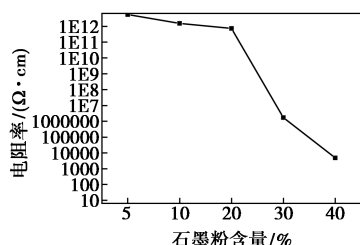


图 1 石墨粉含量对石墨/ABS 导电 3D 打印耗材体积电阻率的影响

2.2 石墨/ABS 复合材料的力学性能

石墨粉含量对石墨/ABS 复合材料力学性能的影响见图 2。

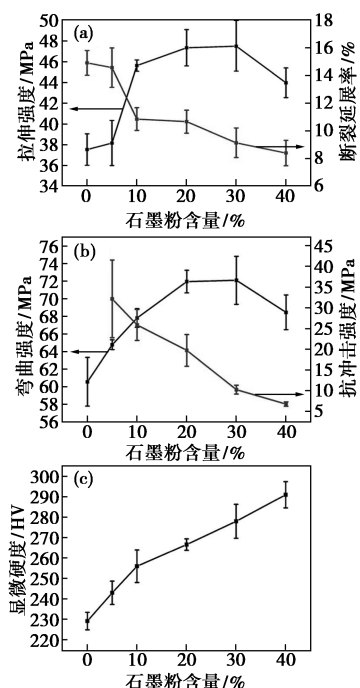


图 2 石墨粉含量对石墨/ABS 复合材料力学性能的影响

[(a) 拉伸强度和断裂延伸率; (b) 弯曲强度和抗冲击强度; (c) 显微硬度]

由图 2(a) 可知, 随石墨粉含量的增加, 复合材料的拉伸强度逐渐提高。当石墨粉含量为 30% 时, 拉伸强度达到最大, 由无石墨添加时的 36.9MPa 提高到 48.0MPa, 提高幅度达 29.9%, 表明石墨粉与 ABS 基体界面结合较好, 能够承担一定的拉应力载荷; 但是, 石墨粉含量为 40% 时, 拉伸强度有所降低, 其原因可能与石墨粉添加过多, ABS 基体的连

续性受到破坏有关。且随着石墨粉含量的增加, 复合材料的断裂延伸率逐渐变小, 韧性变差。

由图 2(b) 可知, ABS 的弯曲强度由无石墨添加的 60.6MPa 提高到石墨粉含量为 30% 时的 72.1MPa, 提高幅度达 16.0%。且随着石墨粉含量的提高, 复合材料的抗冲击强度显著下降, 韧性明显变差。

显微硬度是一种压入硬度, 反映材料局部抵抗硬物压入其表面的能力。对四棱锥形的金刚石压头加载压入被测物体, 根据所加负荷及压入凹坑对角线长度, 计算得出被测物质的显微硬度值。由图 2(c) 可知, 随着石墨粉含量的增加, 复合材料的显微硬度逐渐增大, 由无石墨添加的 229.1HV 提高到石墨粉含量 40% 时的 291.0HV, 提高幅度为 27.0%。

2.3 石墨/ABS 导电复合 3D 打印耗材的成分与结构

石墨粉含量对复合材料拉曼光谱的影响见图 3。由图可知, 无石墨粉添加时, 2250cm^{-1} 处为脂肪腈 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰; 1450 和 1580cm^{-1} 处为苯环骨架的环伸缩振动峰, 1196 和 1001cm^{-1} 处为单取代苯环的环呼吸振动峰; 1145cm^{-1} 处是由苯环与碳链原子间的伸缩振动引起, 而 1030cm^{-1} 处与苯环内碳原子间对称伸缩振动有关; 622cm^{-1} 处为单取代苯环内碳原子间弯曲振动峰; 1666cm^{-1} 处为反式聚丁二烯中的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰^[19]。石墨粉含量由 5% 逐渐增至 40% 的过程中, 在 1360 、 1580 和 2710cm^{-1} 左右有 3 个特征峰, 分别对应于非晶无序化石墨 D 峰、有序石墨结构 (sp^2) 的 G 峰和 2D 峰^[20], 且峰值随着石墨粉含量的增加而增大。随着石墨粉含量的增加, 1450 、 1580 和 1666cm^{-1} 处的 3 个峰逐渐过渡为 1580cm^{-1} 处的峰值, 这表明石墨粉与基体之间存在一定的相互作用, 正是这种相互作用导致了力学性能的改变。

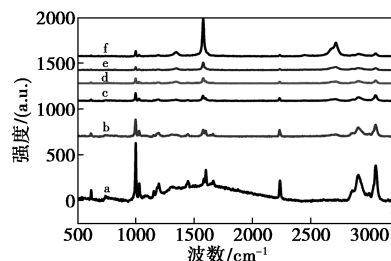


图 3 石墨粉含量对复合材料拉曼光谱的影响
(a: 纯 ABS; b: 5%; c: 10%; d: 20%; e: 30%; f: 40%)

复合材料的微观结构可以显著地影响其导电性能与力学性能。复合材料拉伸断口的 SEM 图见图 4, 图中颜色较深的是 ABS 基体, 颜色较浅的是石

墨。由图可知,随着石墨粉含量的增加,复合材料中由石墨粉形成的网络愈来愈密集。当石墨粉含量达到 30% 时,导电网络初步形成;当石墨粉含量为 40%,导电网络已经完全形成。这与复合材料导电性测量结果相吻合。另一方面,随着石墨粉含量的增加,拉伸断口“韧窝”逐渐增多,其中石墨粉含量为 20% 和 30% 时,复合材料断面上“韧窝”数量较多,而当石墨粉含量达到 40% 时断口“韧窝”大部分消失,表明复合以脆性断裂为主。截面形貌的这些变化与复合材料的力学性能测量结果相吻合。综合考虑复合材料的导电性和力学性能,选择石墨粉含量 30% 的复合材料制成了石墨/ABS 导电功能 3D 打印复合耗材,使用过程中导电 ABS 耗材运行稳定,可以制成所需各种形状的打印件。

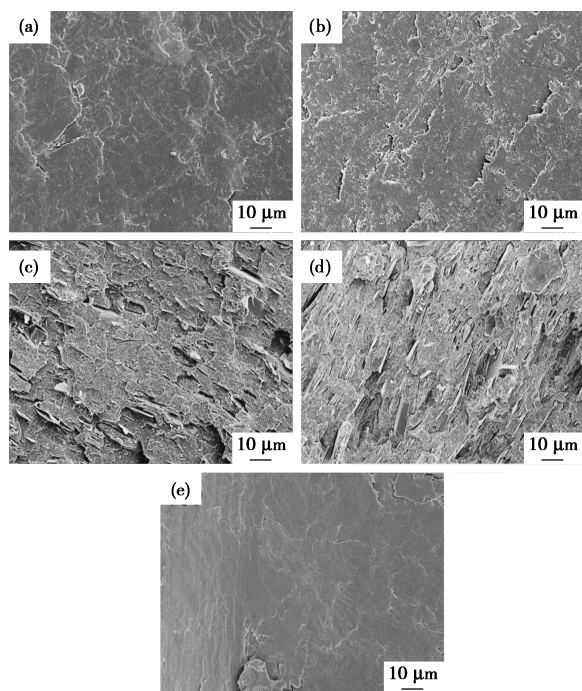


图 4 复合材料拉伸断口的 SEM 图($\times 1000$)
[石墨粉含量:(a)5%;(b)10%;(c)20%;(d)30%;(e)40%]

3 结论

以 ABS 高胶粉、SAN 高胶粉和鳞片石墨为主要原料,通过熔融共混法制备出具有优良导电性和力学性能的导电功能 3D 打印复合耗材。研究结果显示,随着石墨粉含量的增加,复合材料的导电性明显提高,拉伸强度、弯曲强度和显微硬度也明显增强,但断裂延展率和冲击强度有所下降。石墨粉含量过高会破坏基体树脂的连续性和均一性,导致复合材料的韧性下降。当石墨粉含量达到 30% 时,复合材料的综合性能相对最好,可用以制成导电 3D

打印耗材。下一步将在平衡石墨/ABS 导电 3D 打印耗材导电性与力学性能的前提下,进一步提高耗材的导电性,为低成本制备导电功能 FDM 打印耗材寻求更好的解决方案。

[致谢:感谢材料协同创新中心项目(002401107011)对论文发表的全力支持和帮助。]

参考文献

- [1] 陈硕平,易和平,罗志虹,等.高分子 3D 打印材料和打印工艺[J].材料导报,2016,30(7):54-59.
- [2] 诸葛祥群,岑发源,成天耀,等.MWNTs/ABS 导电 3D 打印复合耗材的制备与性能.塑料,2017,46(2):62-66.
- [3] Kuo C C, Liu L C, Teng W F, et al. Preparation of starch/acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS) biomass alloys and their feasible evaluation for 3D printing applications[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 86: 36-39.
- [4] Han Y, Lach R, Grellmann W. Effects of rubber content and temperature on unstable fracture behavior in ABS materials with different particle sizes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(1): 9-20.
- [5] Lee C H, Lee S K, Kang S W, et al. Impact strength in ABS-PPO blends compatibilized with styrene-acrylonitrile-glycidyl methacrylate terpolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 73(5): 841-852.
- [6] Zhong W, Li F, Zhang Z, et al. Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling[J]. Materials Engineering, 2001, 301(9): 125-133.
- [7] 方禄辉,孙东成,曹艳霞,等.SBS 对 3D 打印 ABS 性能的影响[J].工程塑料应用,2015,43(9):54-63.
- [8] 魏宏辉,徐米乐,魏天浩,等.一种 3D 打印材料的制备方法:中国,201510275913.9[P].2015-08-19.
- [9] 马艳红,郑保忠,韦良强,等.聚合物/碳纳米管复合材料的研究进展[J].塑料,2013,42(5):1-4.
- [10] 刘文亮,季铁正,丁阳,等.聚合物/碳纳米管导电复合材料研究进展[J].中国塑料,2008,22(9):8-12.
- [11] 金晓冬,孙军,谷晓昱,等.碳纳米管表面改性在阻燃尼 6 中的应用[J].塑料,2015,44(1):16-18.
- [12] Jyoti J, Basu S, Singh B P, et al. Superior mechanical and electrical properties of multiwall carbon nanotube reinforced acrylonitrile butadiene styrene high performance composites[J]. Composites Part B Engineering, 2015, 83: 58-65.
- [13] Jyoti J, Singh B P, Arya A K, et al. Dynamic mechanical properties of multiwall carbon nanotube reinforced ABS composites and their correlation with entanglement density, adhesion, reinforcement and C factor[J]. RSC Advances, 2016, 56(6): 3997-4006.
- [14] Sharma S K, Gupta V, Tandon R P, et al. Synergic effect of graphene and MWCNT fillers on electromagnetic shielding properties of graphene-MWCNT/ABS nanocomposites[J]. RSC Advances, 2016, 6(22): 18257-18265.

(下转第 79 页)