

MWNTs/ABS 导电 3D 打印复合耗材的制备及其性能研究

李前进¹ 蓝嘉昕¹ 诸葛祥群² 李德贵¹ 刘 通² 罗志虹¹ 郜天宇³ 罗 鲲^{2*}

(1.桂林理工大学材料科学与工程学院,桂林 541004;2.常州大学材料科学与工程学院,常州 213614;
3.深圳市纳米港有限公司,深圳 518100)

摘 要 为强化导电 3D 打印耗材的力学性能,采用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)对多壁碳纳米管(MWNTs)进行预包覆处理,再熔融共混法制备出 MWNTs/ABS 导电复合材料。研究发现,ABS 预包覆处理改善了 MWNTs 与 ABS 基体之间的界面结合,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和屈服强度明显改善,但表面包覆也使 MWNTs 之间的电阻升高,使得复合材料的体积电阻率随预包覆 ABS 沉积量的加大而上升。采用 ABS 用量为 1%(wt,质量分数)条件下预包覆处理制得的 MWNTs/ABS 复合材料具有较好的性能,拉伸强度 55.73MPa,弯曲强度 86.00MPa,屈服强度 54.55MPa,冲击强度 1.52J/m²,体积电阻率 20.31Ω·cm,并将 MWNTs/ABS 加工成综合性能较好的 MWNTs/ABS 导电 3D 打印耗材,该耗材不仅具有优良的力学性能和导电性,而且打印过程流畅,可用于电子功能器件的设计和 3D 打印。

关键词 3D 打印,多壁碳纳米管,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯,导电耗材

Study on fabrication and property of MWNTs/ABS conductive composite filament for 3D printing

Li Qianjin¹ Lan Jiabin¹ Zhuge Xiangqun² Li Degui¹ Liu Tong² Luo Zhihong¹
Gao Tianyu³ Luo Kun²

(1.College of Materials Science and Engineering,Guilin University of Technology,Guilin 541004;
2.School of Materials Science and Engineering,Changzhou University,Changzhou 213614;
3.Shenzhen Nanotech Port Co.,Ltd.,Shenzhen 518100)

Abstract In order to strengthen the mechanical properties of conductive 3D printing filaments, the MWNTs pre-coated with ABS were employed to fabricate MWNTs/ABS conductive composites by melt blending method. It was noticed that the ABS coating significantly improved the interface bonding between MWNTs and ABS, where the tensile strength, bending strength and yield strength of the composites were improved obviously, but the surface coating also increased the electric resistance between MWNTs, and subsequently enlarged the volume resistivity of the composites with the loading of the ABS deposits on MWNTs. The MWNTs with 1wt% ABS coating were selected to produce the MWNTs/ABS filaments, it had good properties, tensile strength was 55.73MPa, bending strength was 86.00MPa, yield strength was 54.55MPa, impact strength was 1.52J/m², volume resistivity was 20.31Ω·cm, which exhibited a good combination of mechanical properties, electrical conductivity and printing performance. The filaments were prospective to be applied on the design and 3D printing of various electronic devices.

Key words 3D printing, multi-walled carbon nanotube, acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS), conductive filament

3D 打印(3D printing)是一种新型快速成型技术,它以数字模型文件为基础,运用熔融沉积(FDM)、光固化、激光烧结或电子束烧结等手段,通

过逐层打印的方式来构造物体的技术^[1-2]。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)是 FDM 打印最常用的材料之一,其打印制件具有强度高、耐低温、抗腐蚀、绝缘性

基金项目:广西科技计划重点研发项目(桂科 AB17292017)

作者简介:李前进(1992-),硕士,研究领域为导电 3D 打印材料及应用。

联系人:罗鲲(1966-),教授,博士生导师,研究领域为纳米碳材料及其应用。

能好、打印质量稳定且着色均匀等优点^[3]。加入功能性填料还可赋予 ABS 打印制件一定的功能性。对 ABS 打印耗材进行共混改性是常用的方法^[4-5]。其中,加入碳纳米管可以使 ABS 具有良好的导电性和导热性能,同时也可以显著改善 ABS 的力学性能。

碳纳米管是由类石墨的六角形网格卷绕而成的管状物,一般分为单壁碳纳米管或多壁碳纳米管(MWNTs)。MWNTs 管径从纳米级直至微米级^[6-8],具有大长径比、低密度、高强度、高模量、高导电和高导热等优异性能,已实现批量化生产,广泛应用于高分子材料改性^[9-12],也被陆续应用于金属材料的强化^[13]。但是,碳纳米管具有表面惰性且易于团聚,难于在 ABS 基体中均匀分散,与 ABS 的界面结合也较弱,这些都影响了碳纳米管对 ABS 的增强效果和复合材料的导电性。本课题组在前期研究中^[14],找到了实现 MWNTs 在 ABS 基体均匀分布的方法,MWNTs 加入量为 10%(wt,质量分数,下同)条件下复合材料的导电性最好。但使用时发现,该 3D 打印材料长时间连续打印时容易堵塞打印头,其原因是部分 MWNTs 未能与 ABS 基体有效结合,打印时脱落并逐渐累积在打印头处,发生打印送丝故障。本研究采用溶液共混法对 MWNTs 进行 ABS 预包覆,强化 MWNTs 与 ABS 基体的界面结合。结果显示,MWNTs/ABS 复合材料的力学性能显著增强,MWNTs 脱落堵塞喷头的问题得到改善,但预包覆处理后复合打印材料的导电性略有下降。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

ABS 高胶粉(HR-181),韩国锦湖公司;苯乙烯-丙烯腈塑胶(SAN,80HF-ICE),中国台化塑胶公司;MWNTs(直径 15~25nm),深圳纳米港有限公司;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。

超声仪(SB2200-T 型),上海奥特赛恩斯仪器公司;磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;高速离心机(CR22G 型),日本日立公司;高速粉碎机(GH-10DY 型),北京英特塑料机械总厂;同向双螺杆挤出机(TLE 16-40 型),泰国 Labtech Engineering Co.Ltd.;电热恒温鼓风干燥箱(BAO-80A 型),施都凯仪器设备有限公司;微型单螺杆挤丝机(WSJXT-12 型),上海新硕公司;场发射扫描电子显微镜(FESEM,S-4800 型),日本日立公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,IRTracer-100 型),日本岛津公司;

万能材料试验机(W9W-20 型),济南天辰试验机制造有限公司;摆锤冲击试验机(TCJ-GL23 型),吉林省泰和试验机有限公司。

1.2 MWNTs/ABS 复合材料的制备

1.2.1 MWNTs 的预包覆处理

称取 0.075g、0.15g、0.3g、0.6g 和 0.9g 的 ABS 高胶粉,分别加入 300mL 丙酮中,采用超声仪(SB2200-T 型,上海奥特赛恩斯仪器公司)超声溶解,再加入 15g 的 MWNTs,超声震荡 30min,再采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)磁力搅拌 30min 后,采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)离心分离,沉积物采用恒温干燥箱(BAO-80A 型,施都凯仪器设备有限公司)80℃干燥至恒重,得到预包覆 MWNTs 样品,依照 ABS 所占总材料用量分别为 0.5%(wt,质量分数,下同)、1%、2%、4%、6%,分别命名为 ABS-0.5%、ABS-1%、ABS-2%、ABS-4% 和 ABS-6%。作为参照,将 15g 的 MWNTs 直接加入 300mL 丙酮中,采用超声仪(SB2200-T 型,上海奥特赛恩斯仪器公司)超声震荡 30min,再采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)磁力搅拌 30min 后,采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)离心分离,沉积物采用恒温干燥箱(BAO-80A 型,施都凯仪器设备有限公司)80℃干燥至恒重,命名为 ABS-0。用研钵将上述样品磨成细粉备用。

1.2.2 MWNTs/ABS 复合材料的制备

称取 ABS 高胶粉 33.75g, SAN 塑胶粉 101.25g(即保持 ABS:SAN 的配合比为 1:3),此外,添加预包覆 MWNTs 样品(MWNTs 分别添加 ABS-0、ABS-0.5%、ABS-1%、ABS-2%、ABS-4% 和 ABS-6%)15g,添加内部润滑剂和抗氧化剂各 6g,各样品总质量为 150g。把称量好的样品采用高速粉碎机(GH-10DY 型,北京英特塑料机械总厂)高速混合,采用恒温干燥箱(BAO-80A 型,施都凯仪器设备有限公司)80℃干燥 12h。混合料采用同向双螺杆挤出机(TLE 16-40 型,泰国 Labtech Engineering Co.Ltd.)进行熔融共混,控制挤出双螺杆转速 30~45r/min,进料口压力为 50~60MPa,出料口压力为 20~40MPa。挤出丝经水冷后造粒,采用恒温干燥箱(BAO-80A 型,施都凯仪器设备有限公司)80℃干燥 12h,制得的样品根据 ABS 用量的不同,分别记为 MWNTs/ABS-0、MWNTs/ABS-0.5%、MWNTs/ABS-1%、MWNTs/ABS-2%、MWNTs/ABS-4% 和 MWNTs/ABS-6%,备用。将

制得的复合材料颗粒注塑成标准测试样条,用于力学性能及其他测试,每组样品准备 5 组平行样。

1.2.3 MWNTs/ABS 导电 3D 打印耗材的制备

选择 MWNTs/ABS-1% (ABS 用量为 1%) 作为制备导电 3D 打印耗材。采用高速混合机 (GH-10DY 型,北京英特塑料机械总厂)与 ABS 高胶粉、SAN 塑胶粉、内部润滑剂和抗氧化剂混合均匀后,采用电热恒温鼓风干燥箱 (BAO-80A 型,施都凯仪器设备有限公司)80℃干燥 12h,采用同向双螺杆挤出机 (TLE 16-40 型,泰国 Labtech Engineering Co. Ltd.)共混挤出造粒 (条件同前),得到复合材料颗粒。复合材料颗粒采用微型单螺杆挤丝机 (WSJXT-12 型,上海新硕公司)制备出 MWNTs/ABS 导电 3D 打印耗材。

1.3 样品的测试

采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, S-4800 型,日本日立公司)观察样品的形貌及 MWNTs 在 ABS 基体中的分布情况,拉伸样条断口经喷金处理。采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, IRTracer-100 型,日本岛津公司)对包覆前后 MWNTs 表面的组成进行测试。按照国标 (GB/T 1040—92),采用万能材料试验机 (W9W-20 型,济南天辰试验机制造有限公司)对样品的拉伸强度进行测试。按照国标 (GB 9341—2000),采用万能材料试验机 (W9W-20 型,济南天辰试验机制造有限公司)对样品的弯曲强度进行测试。按照国标 (GB/T 1043—93),采用摆锤冲击试验机 (TCJ-GL23 型,吉林省泰和试验机有限公司)对样品的冲击性能进行测试。

采用四电极方法测试复合材料的体积电阻率。材料体电阻率依照式 (1) 计算。

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

式中, ρ 为样品的体电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$; U 为测试电流 I (A) 条件下,通过一定长度 L (cm) 样品所产生的电压, V; R 为测试电流 I (A) 条件下,通过一定长度 L (cm) 样品所产生的电阻, Ω ; S 为样品的横截面积, cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 FESEM 分析

进行预包覆处理的目的是使 MWNTs 表面均匀沉积 ABS,进而改善熔融共混过程中 MWNTs 与 ABS 基体的相容性,改善界面结合。

ABS 预包覆前后 MWNTs 的 FESEM 图见图 1。从图 1(a) 可以看出,由于未添加 ABS,图中仅为

MWNTs 的形貌。从 1(b) 可以看出,由于 ABS 加入量太少,MWNTs/ABS-0.5% 样品中 MWNTs 没有被 ABS 充分包覆。从图 1(c) 可以看出,ABS 加入量为 1% 条件下,MWNTs 之间的空隙被 ABS 膜覆盖。从图 1(f) 可以看出,在 ABS 包覆量为 6% (wt,质量分数,下同) 条件下,ABS 已经将 MWNTs 完全包覆。

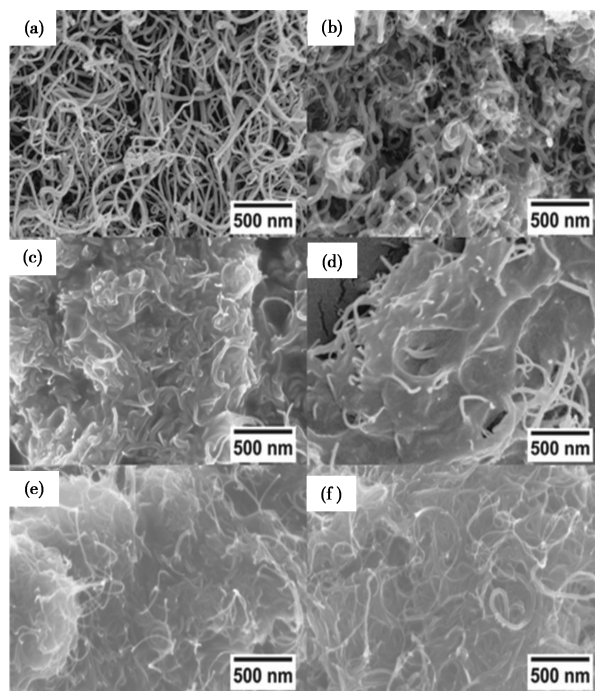


图 1 ABS 预包覆前后 MWNTs 的 FESEM 图
[(a) ABS-0; (b) ABS-0.5%; (c) ABS-1%; (d) ABS-2%;
(e) ABS-4%; (f) ABS-6%]

2.2 FT-IR 分析

样品的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,纯 MWNTs 在 3426cm^{-1} 和 1630cm^{-1} 处出现 2 个吸收峰,可认为与 MWNTs 吸附的水有关^[15-16];在 1384cm^{-1} 和 705cm^{-1} 处的峰对应 C—H 的弯曲振动峰和单取代苯 C—H 变形振动峰^[17];纯 ABS 的特征峰出现在 2237cm^{-1} 处,应为不饱和共轭腈 (即丙烯腈) 的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动特征峰^[18-20],其在 3027cm^{-1} 和 3062cm^{-1} 处的峰为聚苯乙烯苯环上的 C—H 伸缩振动峰,在 $2000\sim 1660\text{cm}^{-1}$ 处呈现苯环特有的波状吸收带,而在 1602cm^{-1} 、 1583cm^{-1} 、 1493cm^{-1} 和 1453cm^{-1} 处为苯环骨架振动峰,在 966cm^{-1} 处吸收峰对应于 1,4-反式聚丁二烯中 $\text{C}=\text{C}$ —H 的面外弯曲振动峰^[21-22],与此对应,采用 ABS-0.5% 预包覆量处理的 MWNTs/ABS-0.5% 复合材料样品的谱线中同时包含了 2 种物质的特征峰,表明 ABS 已经沉积在 MWNTs 表面,也验证了

FESEM 的观察结果。

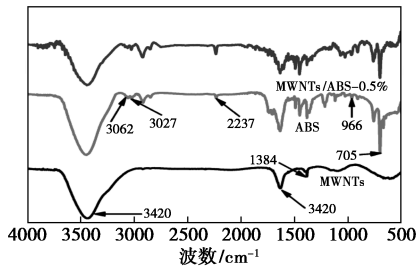


图 2 样品的 FT-IR 谱图

2.3 MWNTs/ABS 复合材料的力学性能分析

MWNTs/ABS 复合材料的拉伸强度曲线见图 3。从图可以看出,随着 ABS 包覆量增加(包覆量分别为 ABS-0、ABS-0.5%、ABS-1%、ABS-2%、ABS-4% 和 ABS-6%),MWNTs/ABS-0、MWNTs/ABS-0.5%、MWNTs/ABS-1%、MWNTs/ABS-2%、MWNTs/ABS-4% 和 MWNTs/ABS-6% 的拉伸强度分别为 48.53MPa、51.97MPa、55.73MPa、56.34MPa、53.98MPa 和 53.67MPa,显然,所有进行预包覆处理的 MWNTs 与 ABS 形成复合材料的拉伸性能均明显高于未进行预处理的 MWNTs,ABS 包覆量为 1% 的 MWNTs/ABS-1% 的拉伸强度为 55.73MPa,在 ABS 预包覆量为 2% 条件下,MWNTs/ABS-2% 复合材料的拉伸强度最大达到 56.34MPa,较未预包覆样品的拉伸强度提高 16.1%。

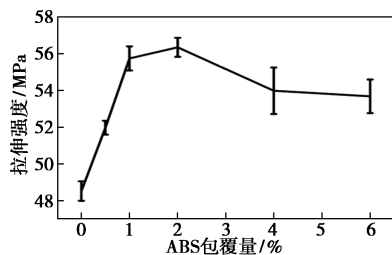


图 3 MWNTs/ABS 复合材料的拉伸强度曲线图

MWNTs/ABS 复合材料的弯曲强度曲线见图 4。从图可以看出,MWNTs/ABS 复合材料的弯曲强度的趋势与拉伸强度一样,ABS 包覆量为 1%

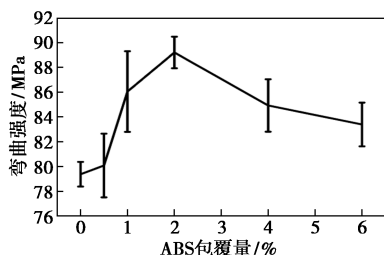


图 4 MWNTs/ABS 复合材料的弯曲强度曲线图

条件下,制得的 MWNTs/ABS-1% 的弯曲强度为 86.00MPa,在 ABS 预包覆量为 2% 条件下,MWNTs/ABS-2% 的弯曲强度最大达到 89.22MPa,与未包覆处理的 MWNTs/ABS-0 的弯曲强度 79.39MPa 相比,提高了 12.4%。

MWNTs/ABS 复合材料的屈服强度曲线见图 5。从图可以看出,随着 ABS 预包覆量的增加,MWNTs/ABS 复合材料的屈服强度呈先增大再减小态势,MWNTs/ABS-1% 的屈服强度为 54.55MPa,MWNTs/ABS-2% 的屈服强度最高达到 55.04MPa,与未包覆处理的 MWNTs/ABS-0 屈服强度为 49.99MPa 相比,屈服强度提高了 10.1%。

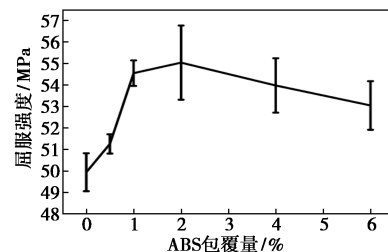


图 5 MWNTs/ABS 复合材料的屈服强度曲线图

MWNTs/ABS 复合材料的冲击强度曲线见图 6。从图可以看出,随着 ABS 预包覆量的增加,各复合材料的冲击强度呈先快速下降后又缓慢增长态势,MWNTs/ABS-0、MWNTs/ABS-0.5%、MWNTs/ABS-1%、MWNTs/ABS-2%、MWNTs/ABS-4% 和 MWNTs/ABS-6% 的冲击强度分别为 2.54J/m²、1.78J/m²、1.52J/m²、1.33J/m²、1.39J/m² 和 1.47J/m²,ABS 包覆量为 1% 条件下,制得的 MWNTs/ABS-1% 的冲击强度为 1.52J/m²,在 ABS 预包覆量为 2% 条件下,MWNTs/ABS-2% 的冲击强度最小为 1.33J/m²。上述结果显示,预包覆处理对 MWNTs/ABS 的力学性能产生显著影响,其中拉伸强度、弯曲强度和屈服强度明显提高,但材料韧性(冲击强度)有所下降。这表明 ABS 预包覆处理显著提高了 MWNTs 与 ABS 基体的界面结合,提高了复合材料受力时 MWNTs 的应力载荷,

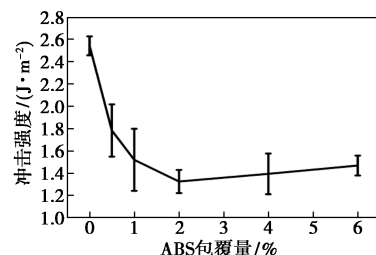


图 6 MWNTs/ABS 复合材料的冲击强度曲线图

但 MWNT 用量较高条件下, MWNTs 的断裂可能引发复合材料内部裂纹快速扩展, 导致整个材料脆性断裂。

2.4 体积电阻率分析

MWNTs/ABS 复合材料的体积电阻率曲线见图 7。从图 7 可以看出, 随着 ABS 预包覆量的增加, 各复合材料的体积电阻率呈先快速增长后又缓慢增长态势, MWNTs/ABS-0、MWNTs/ABS-0.5%、MWNTs/ABS-1%、MWNTs/ABS-2%、MWNTs/ABS-4% 和 MWNTs/ABS-6% 的体积电阻率分别为 $1.80\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $12.33\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $20.31\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $58.99\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $64.55\Omega\cdot\text{cm}$ 和 $86.42\Omega\cdot\text{cm}$, ABS 包覆量为 1% 的 MWNTs/ABS-1% 的体积电阻率为 $20.31\Omega\cdot\text{cm}$, MWNTs/ABS-6% 的体积电阻率最高达到 $86.42\Omega\cdot\text{cm}$ 。这说明 ABS 预包覆处理既可以起到均匀覆盖 MWNTs 表面, 起到改善相容性和界面结合的作用, 也会增大 MWNTs 间电子传递阻抗, 导致 MWNTs/ABS 复合材料内部导电网络电子电阻加大。

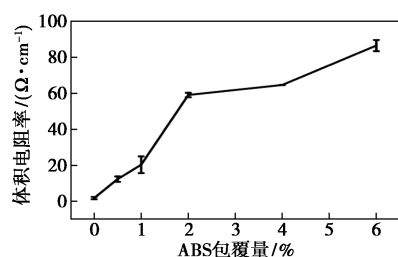


图 7 MWNTs/ABS 复合材料的体积电阻率曲线图

2.5 复合材料拉伸断口的 FESEM 分析

MWNTs/ABS 复合材料断口的 FESEM 图见图 8。从图 8(a) 可以看出, 未进行预包覆处理的 MWNTs/ABS-0 中 MWNTs 在 ABS 基体中呈均匀分布, 在局部放大的图中 (见图 8 插图) 可见部分 MWNTs 表面没有 ABS 树脂沉积物, 说明部分 MWNTs 界面结合较差, 容易在打印熔融过程中出现脱落。从图 8 其他图可以看出, 经 ABS 预包覆处理的各复合材料中的 MWNTs 在 ABS 基体均匀分布。从图 8(c) 的插图中可以看出, MWNTs/ABS-1% 经 ABS 预包覆处理的 MWNTs 之间有 ABS 隔开, 说明 MWNTs 与 ABS 相容性得到改善, 但也不可能增大 MWNTs 构成的内部导电网络的阻抗; 此外, 经 ABS 预包覆处理复合材料的拉伸断口表面凹凸不平, 可以看到多处韧窝和 MWNTs 局部拔出的空洞, 显示 MWNTs 对 ABS 的增强作用。从图 8(f) 的插图中可以看出, MWNTs/ABS-6% 的断口有

多处 MWNTs 断头, 断口也较为平整, 呈现一定程度脆性断裂特征。上述观察结果与力学性能和导电性能研究结果相互印证。

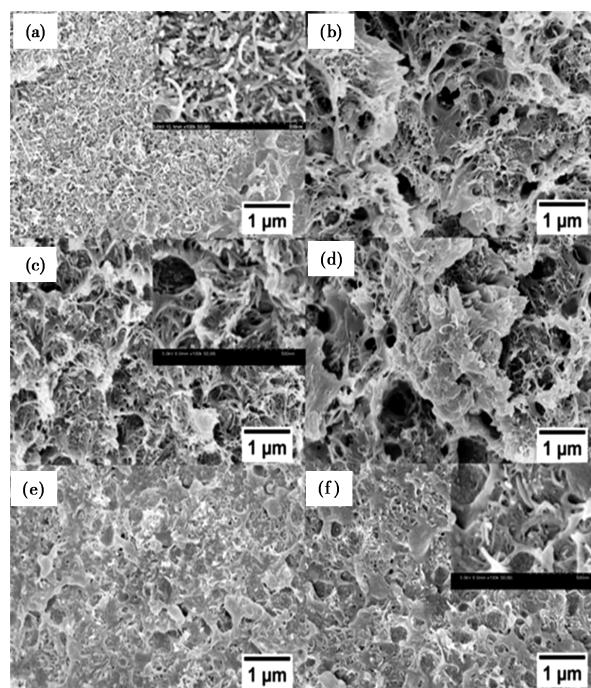


图 8 MWNTs/ABS 复合材料断口的 FESEM 图
[(a) ABS-0; (b) ABS-0.5%; (c) ABS-1%; (d) ABS-2%;
(e) ABS-4%; (f) ABS-6%]

2.6 MWNTs/ABS 导电 3D 打印耗材打印效果分析

综合分析上述研究结果, 选择了力学性能和导电性能均较好的 ABS-1% 制得 MWNTs/ABS-1% 导电 3D 打印耗材。打印耗材的形貌对比图见图 9。从图 9(a) 可以看出, 采用相同方法制备的普通 ABS 打印耗材, 其表面比较光滑但不导电。从图 9(b) 可以看出, 经过 ABS-1% 预包覆处理的 MWNTs/ABS-1% 导电 3D 打印耗材较均匀, 直径稳定在 1.70mm 左右, 与纯 ABS 打印耗材相比其表面略为粗糙, 实测 MWNTs/ABS-1% 导电 3D 打印耗材的体积电阻率为 $20.31\Omega\cdot\text{cm}$ 。

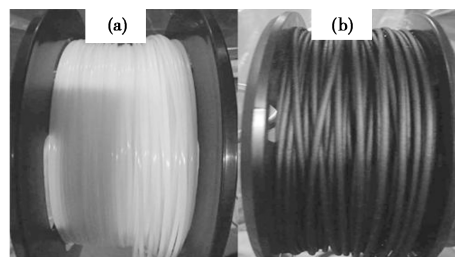


图 9 打印耗材的形貌对比图
[(a) 纯 ABS 打印耗材; (b) MWNTs/ABS-1% 导电 3D 打印耗材]

采用纯 ABS 打印耗材和 MWNTs/ABS-1% 导

电 3D 打印耗材打印相同的图案进行对比, 结果见图 10。从图 10(b)可以看出, MWNTs/ABS-1% 导电 3D 打印耗材的打印效果与纯 ABS 打印耗材 [见 10(a)] 的打印效果相同, 能够反映出精细, 打印过程顺畅连续, 可以满足熔融沉积成型 (FDM) 桌面打印要求, 有望作为功能性 3D 打印耗材进入市场, 满足电子、电工和电磁防护功能器件创新设计需求。

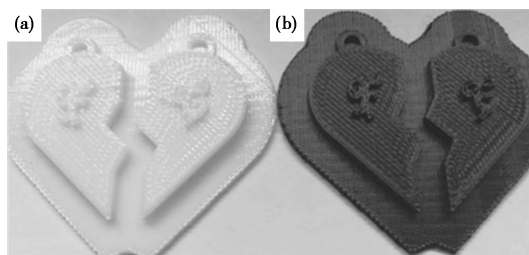


图 10 不同打印耗材打印的制品对比图

[(a) 纯 ABS 打印耗材的制品;

(b) MWNTs/ABS-1% 导电 3D 打印耗材的制品]

3 结论

采用 ABS 对 MWNTs 进行预包覆处理, 改善了 MWNTs 与 ABS 基体之间的相容性与界面结合, MWNTs/ABS 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和屈服强度明显增强, 但冲击强度有所下降。此外, 随着预包覆 ABS 沉积量增加, MWNTs/ABS 复合材料的电阻率明显升高, 说明预包覆 ABS 使 MWNTs 之间形成一定隔离, 导电阻抗加大, 采用 ABS 用量为 1% 预包覆处理制得的 MWNTs/ABS 具有较好的性能, 拉伸强度 55.73MPa, 弯曲强度 86.00MPa, 屈服强度 54.55MPa, 冲击强度 1.52J/m², 体积电阻率 20.31Ω·cm, 并成功将 MWNTs/ABS 加工成综合性能较好的 MWNTs/ABS 导电 3D 打印耗材, 该耗材不仅具有优良的力学性能和导电性, 而且打印过程流畅, 样品结构精细, 有望发展成为桌面 FDM 打印的功能耗材。

参考文献

- [1] 孙聚杰. 3D 打印材料及研究热点[J]. 丝网印刷, 2013(12): 34-39.
- [2] 唐通鸣, 陆燕, 聂富强, 等. 新型 3D 打印材料 ABS 的制备及性能研究[J]. 现代化工, 2015, 35(7): 50-52.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Zhong W, Li F, Zhang Z, et al. Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling[J]. Materials Science and Engineering(A), 2001, 301: 125-133.
- [6] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [7] Ajayan P M. Nanotubes from carbon[J]. Chemical Reviews, 1999, 99(7): 1787-1799.
- [8] 沈曾民, 杨子芹, 郝宁, 等. 碳纳米管/ABS 树脂基复合材料的力学性能和雷达波吸收性能的研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(3): 25-29.
- [9] 刘广华, 宋国君, 王立, 等. ABS/碳纳米管复合材料性能的研究[J]. 科技信息, 2014(5): 55-56.
- [10] Ma H Y, Tong L F, Xu Z B, et al. Synergistic effect of carbon nanotube and clay for improving the flame retardancy of ABS resin[J]. Nanotechnology, 2007, 18(37): 375-380.
- [11] Jin L, Bower C, Zhou O. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(9): 1197-1199.
- [12] Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(26): 3842-3844.
- [13] Kuzumaki T, Miyazawa K, Ichinose H, et al. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite[J]. Journal of Materials Research, 1998, 13(9): 2445-2449.
- [14] 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[J]. 塑料, 2017, 46(2): 62-66.
- [15] Jiang L, Gao L, Sun J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 260(1): 89-94.
- [16] 周小平, 余腊妹, 郭乔辉, 等. 多壁碳纳米管的表面修饰及其在溶剂中的分散性[J]. 化工新型材料, 2009, 38(6): 61-62.
- [17] 桑超, 郭琨, 罗鲲, 等. 多壁碳纳米管绿色表面功能化方法的研究[J]. 广东化工, 2015, 42(10): 10-12.
- [18] 黄立本, 张立基, 赵旭涛, 等. ABS 树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 193-206.
- [19] McCullough J, Yadavalliv K. Surface modification of fused deposition modeling ABS to enable rapid prototyping of biomedical micro devices[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213(6): 947-954.
- [20] 王梅, 韩小燕. 一种 ABS 合金塑料的鉴定[J]. 塑料科技, 2012, 40(10): 83-86.
- [21] 刘荣仲, 刘俊松. 用红外光谱鉴定塑料成分[J]. 塑料科技, 2008, 36(6): 72-77.
- [22] 陈涛, 于晓, 贾茹, 等. 常见 3D 打印用 ABS 树脂的成分和拉伸性能分析[J]. 塑料科技, 2015, 43(7): 89-93.

收稿日期: 2018-08-15

修稿日期: 2019-10-17