

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.09.003

微注射成型 PP/MWCNTs 复合材料的性能

李萌崛¹, 陈德平¹, 王平², 陈莹¹, 郭丹¹, 廖婷婷¹

(1. 成都工业学院材料与环境工程学院, 成都 611730; 2. 成都工业学院网络与通信工程学院, 成都 611730)

摘要: 利用微注射成型制备聚丙烯/多壁碳纳米管 (PP/MWCNTs) 复合材料, 获得特征尺寸 (微试样的厚度) 为 100 μm 试样, 对其微观结构、取向程度、导电性能、电磁屏蔽效能和拉伸性能进行表征和分析。结果发现, 随着 MWCNTs 含量增加, PP/MWCNTs 复合材料试样的“皮芯结构”逐渐消失, 并且试样的芯层区域出现大量的取向结构。当 MWCNTs 质量分数由 0.5% 增加到 5.0% 时, PP/MWCNTs 复合材料试样的 Herman 参数从 0.4873 增加至 0.6816, 电导率从 3.26×10^{-5} S/cm 增加至 1.35×10^{-1} S/cm, 拉伸强度从 33.45 MPa 增加至 36.40 MPa, 拉伸弹性模量从 1023.82 MPa 增加至 1303.39 MPa, 断裂伸长率从 275.23% 降低至 159.33%, 电磁屏蔽效能从 16.02 dB 增加至 24.70 dB, 在电磁屏蔽中吸收损耗占据主导地位。

关键词: 微注射成型; 聚丙烯; 多壁碳纳米管; 导电性能; 电磁屏蔽效能; 取向

中图分类号: TQ314.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)09-0014-06

Properties of PP/MWCNTS Composites by Micro Injection Molding

Li Mengjue¹, Chen Deping¹, Wang Ping², Chen Ying¹, Guo Dan¹, Liao Tingting¹

(1. School of Materials and Environmental Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu 611730, China;

2. School of Network & Communication Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu 611730, China)

Abstract: The polypropylene/multi-walled carbon nanotubes (PP/MWCNTs) composite samples with the thickness of 100 μm were obtained by micro-injection molding. The micro-structure, degree of orientation, electrical conductivity, electromagnetic shielding efficiency and tensile property of PP/MWCNTs composite samples were characterized and analyzed. The results show that that the “skin core structure” of PP/MWCNTs composite sample gradually disappears, and a large number of oriented structures appeared in the core layer region of PP/MWCNTs composite sample with the increase of MWCNTs content. As the mass fraction of MWCNTs increases from 0.5% to 5.0%, the Herman parameter of PP/MWCNTs composite sample increases from 0.4873 to 0.6816, and the conductivity increases from 3.26×10^{-5} S/cm to 1.35×10^{-1} S/cm. At the same time, the tensile strength increases from 33.45 MPa to 36.40 MPa, the tensile elastic modulus increases from 1023.82 MPa to 1303.39 MPa, the elongation at break decreases from 275.23% to 159.33%, and the electromagnetic shielding effectiveness increases from 16.02 dB to 24.70 dB. The absorption loss plays a dominant role in electromagnetic shielding.

Keywords: micro injection molding; polypropylene; multi-walled carbon nanotubes; conductivity; electromagnetic shielding effectiveness; orientation

随着注射成型技术的发展,其制品的大小以及流道的特征尺寸逐步向着微米级方向发展^[1-3]。微米级注射成型能够满足工业产品在微型化、集成化、功能化和智能化方向发展的需求^[4]。流道特征尺寸降低至微米级的同时,成型加工环境如注塑压力、注塑时间、熔体剪切速率、剪切应力等也呈现数量级增

长^[5-6]。高剪切应力、高温梯度诱导熔体分子沿流动方向定向排布,从而对其制品的微观结构及宏观力学性能产生影响^[6]。

导电聚合物 (CPC) 因其质量轻、耐腐蚀和加工性能优异在电磁屏蔽领域具有广阔应用前景。一般来说, CPC 的电磁屏蔽机理主要包括反射损耗、吸

基金项目: 成都工业学院校级科研项目 (2019ZR005)

通信作者: 陈德平, 博士, 研究方向为凝聚态物理及成型装备

收稿日期: 2022-06-14

引用格式: 李萌崛, 陈德平, 王平, 等. 微注射成型 PP/MWCNTs 复合材料的性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(9):14-19.

Li Mengjue, Chen Deping, Wang Ping, et al. Properties of PP/MWCNTS composites by micro injection molding[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(9):14-19.

收损耗及屏蔽体内部多次反射损耗^[7-8]。影响 CPC 电磁屏蔽效能的因素包括:导电填料填充量^[9-10]、填料粒子在基体中的分散^[11-12]及加工环境^[13-14]等。Zhang 等^[13]利用多壁碳纳米管(MWCNTs)在 PP 基体中形成偏析结构,提高了复合材料的导电性能和电磁屏蔽效能。Yu 等^[15]研究了厚度为 400 μm 的流道中剪切诱导熔体分子形成取向结构,获得具有更高导电性能和电磁屏蔽效能的 CPC 材料。

笔者利用注射成型方式制备 PP/MWCNTs 复合材料微试样,在微流道厚度特征尺寸仅为 100 μm 的条件下,诱导不同 MWCNTs 含量的 PP/MWCNTs 复合材料形成取向结构,对其动态流变行为、微观结构、取向程度、导电性能、电磁屏蔽效能和拉伸性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP:T30S,中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司;

MWCNTs:TNSM0,外径为 10~20 nm,长度为 1.5 μm ,中国科学院成都有机化学有限公司;

二甲苯、乙醇:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

十二烷基苯磺酸钠(SDBS):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪:RTOM-55/20 型,广州普同实验分析仪器有限公司;

注塑机:FANUC S2000i 15B 型(电动),日本发那科公司;

动态流变仪:HR-2 型,美国 TA 仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7610F 型,日本电子株式会社;

二维广角 X 射线衍射(2D-WAXD)仪:Bruker DX-1000 Discover 型,美国布鲁克公司;

双电测四探针测试仪:RTS-9 型,广州四探针科技有限公司;

矢量网络分析仪:N5247A 型,美国安捷伦科技有限公司;

拉力试验机:HZ1004 型,东莞市力显仪器科技有限公司。

1.3 试样制备

采用溶液-熔融共混的方法,制备不同 MWCNTs 含量的 PP/MWCNTs 复合材料。为了避

免赘述,以制备 MWCNTs 质量分数为 1.0% 的 PP/MWCNTs 复合材料为例,简述其制备过程。制备过程如下:(1)将 49.5 g PP,0.5 g MWCNTs,300 mL 二甲苯及 50 mg SDBS 配制成 PP/MWCNTs/二甲苯分散液,分散温度为 120 $^{\circ}\text{C}$,分散时间为 12 h;(2)将 PP/MWCNTs/二甲苯分散液滴入乙醇(温度为 -20 $^{\circ}\text{C}$)中获得絮状沉淀,随后进行抽滤和真空干燥,干燥温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,干燥时间为 24 h;(3)将干燥物在转矩流变仪中进行熔融共混,熔融温度为 190 $^{\circ}\text{C}$,转速为 50 r/min,共混时间为 10 min。按照上述方法制备 MWCNTs 质量分数分别为 0.5%,3.0%,5.0% 的 PP/MWCNTs 复合材料。

对 PP/MWCNTs 复合材料进行微注射成型。微注塑模具为可更换式微流道模具,微流道厚度特征尺寸为 100 μm 。将 PP/MWCNTs 复合材料通过注塑机注射成型,熔体温度为 190 $^{\circ}\text{C}$,模具温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,将 MWCNTs 质量分数分别为 0.5%,1.0%,3.0% 和 5.0% 的注塑试样分别标记为 PPM05,PPM10,PPM30 和 PPM50。

1.4 性能测试及表征

动态流变行为测试:选用平板夹具,炉具控温。试样直径为 25 mm,测试温度为 190 $^{\circ}\text{C}$,夹具间隙为 1.7 mm。动态频率扫描范围为 0.01~100 rad/s,稳态剪切速率扫描范围为 0.1~100 s^{-1} 。

SEM 测试:对 PP/MWCNTs 复合材料试样的微观泡孔形态进行表征。照射的位置是沿熔体的流动方向。在照射之前,需将试样在液氮中掰断并进行刻蚀处理。测试电压为 10 kV。

2D-WAXD 测试:放射源为 Cu K α ,X 射线波长为 0.154 nm,电压为 40 kV,曝光时间为 300 s。

电导率测试:按照 GB/T 15662-1995,采用双电测四探针测试仪测试试样的体积电阻率,体积电阻率的倒数即为电导率。

电磁屏蔽效能测试:在 X 波段频率范围(8.2~12.4 GHz)内,按照 ASTM D55568-2014,采用矢量网络分析仪进行测试。

拉伸性能测试:按照 ASTM D1621-2010,采用拉力试验机进行测试,拉伸速率为 1 mm/min,每组至少测试 5 个试样并取平均值。

2 结果与讨论

2.1 动态流变行为分析

不同 MWCNTs 含量的 PP/MWCNTs 复合材料的动态流变行为如图 1 所示。

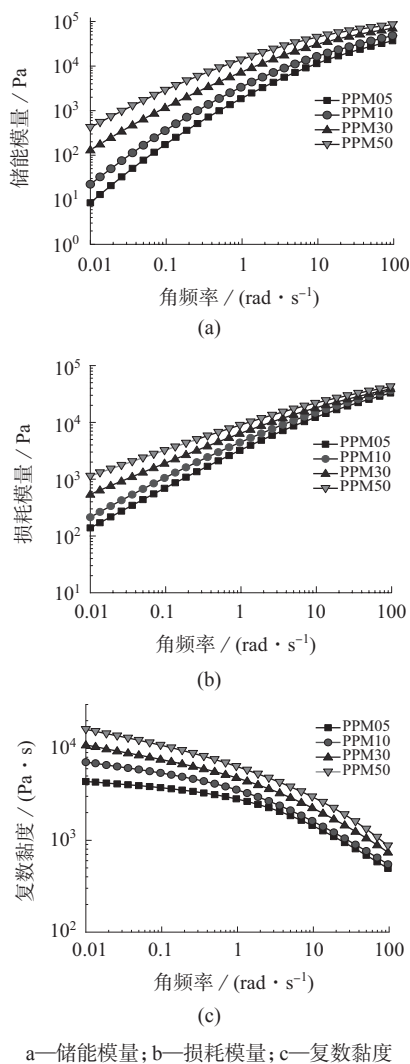
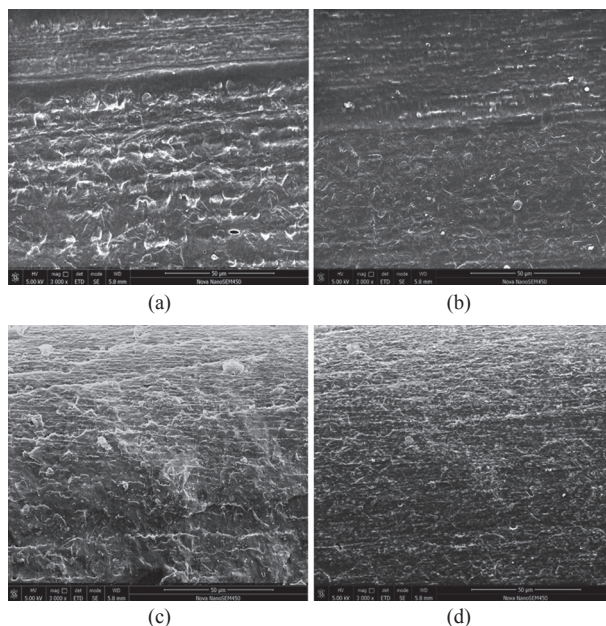


图1 不同MWCNTs含量的PP/MWCNTs复合材料的动态流变行为

由图1a和图1b可以看出,随着角频率的增加,PP/MWCNTs复合材料的储能模量和损耗模量逐渐增大。这是由于增加角频率,缩短了PP熔体链段的松弛时间,提高了熔体的弹性和黏性。随着MWCNTs含量的增加,PP/MWCNTs复合材料的储能模量和损耗模量也逐渐增大。这是由于MWCNTs含量较高时,MWCNTs与MWCNTs和聚合物与MWCNTs的相互作用增强,形成互连或网络状结构,从而限制了PP链段的移动。由图1c可以看出,随着角频率的增加,PP/MWCNTs复合材料的复数黏度表现出典型的“剪切变稀”现象,即在低频区域复数黏度基本保持不变,随着角频率的增加,复数黏度显著降低。复数黏度曲线可划分为左侧的牛顿平台区和右侧的剪切变稀区。随着MWCNTs含量的增加,左侧牛顿平台的复数黏度增大,且牛顿平台向低频区迁移。

2.2 微观结构分析

对注射成型所得PP/MWCNTs复合材料试样进行微观结构分析,沿试样熔体流动方向切片后的SEM照片如图2所示。



a—PPM05 ; b—PPM10 ; c—PPM30 ; d—PPM50

图2 不同MWCNTs含量的PP/MWCNTs复合材料试样的SEM照片

由图2a可以看出,当MWCNTs质量分数为0.5%时,试样PPM05呈现出典型的“皮芯结构”,皮层区域微观结构沿着流动方向取向,而芯层区域取向程度有所降低。随着MWCNTs含量的增加,试样的“皮芯结构”逐渐消失,但芯层区域中依然存在着大量的取向结构。导致该现象的原因为:一方面,注射成型中微流道厚度的特征尺寸仅为100 μm,熔体在注塑过程中受到了极强的剪切作用,诱导熔体形成高度取向的结构;另一方面,随着MWCNTs含量的增加,PP/MWCNTs形成了互连或网络状结构,阻碍了PP链段的移动,使其取向结构得以保持。

2.3 取向程度分析

为了对取向程度进行定量分析,对PP/MWCNTs复合材料试样进行2D-WAXD分析,结果如图3所示。

由图3可以看出,不同MWCNTs含量的PP/MWCNTs复合材料试样的2D-WAXD谱图呈现出近似完整的Debye圆环,从内环到外环分别对应 α (110), α (040), α (130)和 α (111)晶面。随着MWCNTs含量的增加,Debye圆环变成间断、不连续的圆弧,并且圆弧长度不断缩短,圆弧中部出现高

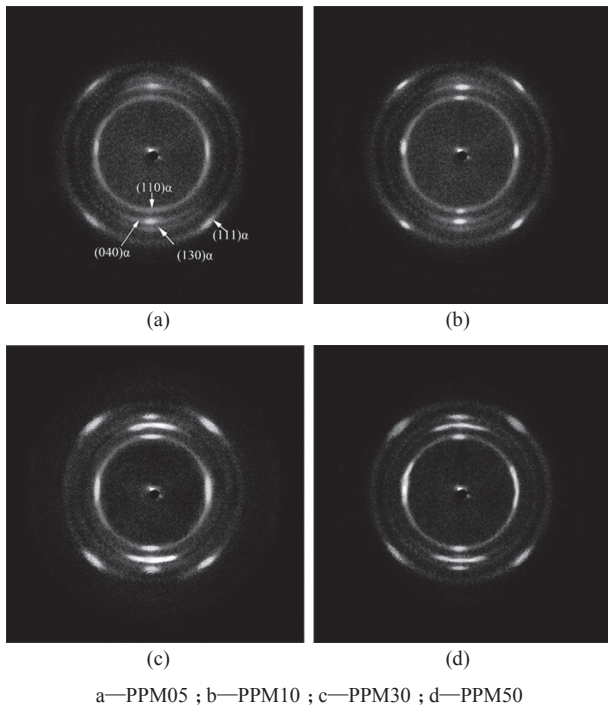


图3 不同MWCNTs含量的PP/MWCNTs

复合材料试样的2D-WAXD谱图

亮区域,说明试样的取向度逐渐增加。

对不同MWCNTs含量的PP/MWCNTs复合材料试样的2D-WAXD谱图中的 α (040)晶面进行分析计算,获得PP/MWCNTs复合材料试样 α (040)晶面的Herman参数(f)^[2],结果见表1。

表1 PP/MWCNTs复合材料试样 α (040)晶面的 f

项目	PPM05	PPM10	PPM30	PPM50
f	0.4873	0.5381	0.6289	0.6816

通常情况下, $f=-0.5$ 时,晶面 α (040)与流动平面相互垂直成 90° ;当 $f=1$ 时,晶面 α (040)与流动平面相互平行;当 $f=0$ 时,晶面 α (040)与流动平面之间的关系是自由取向的。由表1可以看出,当MWCNTs质量分数由0.5%增加到5.0%时,PP/MWCNTs复合材料试样 α (040)晶面的 f 从0.4873增加至0.6816,说明在PP/MWCNTs复合材料试样中, α (040)晶面沿流动平面的取向程度增大。随着MWCNTs含量的增加,PP/MWCNTs复合材料试样的取向程度相应增大。

2.4 导电性能分析

不同MWCNTs含量的PP/MWCNTs复合材料试样的电导率如图4所示。

由图4可以看出,当MWCNTs质量分数由0.5%增加到5.0%时,PP/MWCNTs复合材料试样的电导率从 3.26×10^{-5} S/cm增加至 1.35×10^{-1} S/cm。在微流道厚度特征尺寸为100 μm 注塑环境下,

当MWCNTs质量分数为5.0%时,PP/MWCNTs复合材料试样的电导率大于 1.0×10^{-1} S/cm,说明试样内部已经形成了高效的导电网络。

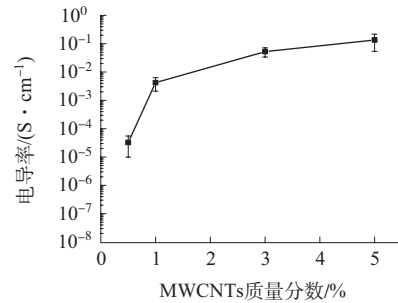


图4 不同MWCNTs含量的PP/MWCNTs复合材料试样的电导率

2.5 电磁屏蔽效能分析

在X波段频率范围(8.2~12.4 GHz)内,对PP/MWCNTs复合材料试样的电磁屏蔽效能进行研究。X波段频率范围是现代通信技术中常选用的电磁波波段。不同MWCNTs含量的PP/MWCNTs复合材料试样在X波段频率范围内的电磁屏蔽效能如图5所示,不同MWCNTs含量的PP/MWCNTs复合材料试样的平均电磁屏蔽效能、平均吸收损耗、平均反射损耗结果见表2。

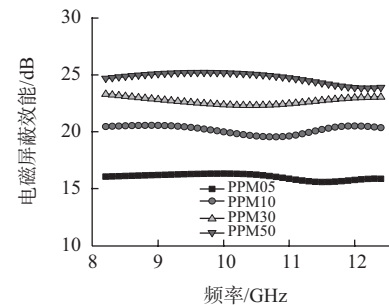
图5 不同MWCNTs含量的PP/MWCNTs
复合材料试样的电磁屏蔽效能

表2 不同MWCNTs含量的PP/MWCNTs复合材料试样的

平均电磁屏蔽效能、平均吸收损耗和平均反射损耗 dB

样品编号	平均吸收损耗	平均反射损耗	平均电磁屏蔽效能
PPM05	11.23	4.78	16.02
PPM10	14.49	5.69	20.18
PPM30	16.69	6.05	22.74
PPM50	18.31	6.39	24.70

由表2可以看出,PPM05, PPM10, PPM30和PPM50试样的平均电磁屏蔽效能分别为16.02, 20.18, 22.74, 24.70 dB。PPM10, PPM30和PPM50的平均电磁屏蔽效能高于20 dB,满足商业级电磁屏蔽材料的需求。

PP/MWCNTs复合材料试样的电磁屏蔽效能主要由吸收损耗和反射损耗组成。由表2可以看出,PP/MWCNTs复合材料试样的平均吸收损

耗高于平均反射损耗,在电磁屏蔽中占据主导地位。当MWCNTs质量分数由0.5%增加到5.0%时,PP/MWCNTs复合材料试样的平均吸收损耗从11.23 dB增加至18.31 dB。吸收损耗与电导率的关系如下:

$$SE_A = 8.7t(\pi f \mu \sigma)^{1/2} \quad (1)$$

式中: SE_A ——吸收损耗;

t ——样品厚度;

f ——X波段的频率;

μ ——磁导率;

σ ——电导率。

由式(1)可知,吸收损耗与电导率呈正相关。由表2可以看出,当MWCNTs质量分数由0.5%增加到5.0%时,PP/MWCNTs复合材料试样的平均吸收损耗由11.23 dB增加至18.31 dB,而电导率从 3.26×10^{-5} S/cm增加至 1.35×10^{-1} S/cm。PP/MWCNTs复合材料试样中的MWCNTs含量越高,其电导率越大,越有利于增加吸收损耗。

2.6 拉伸性能分析

不同MWCNTs含量的PP/MWCNTs复合材料试样的拉伸性能如图6所示。

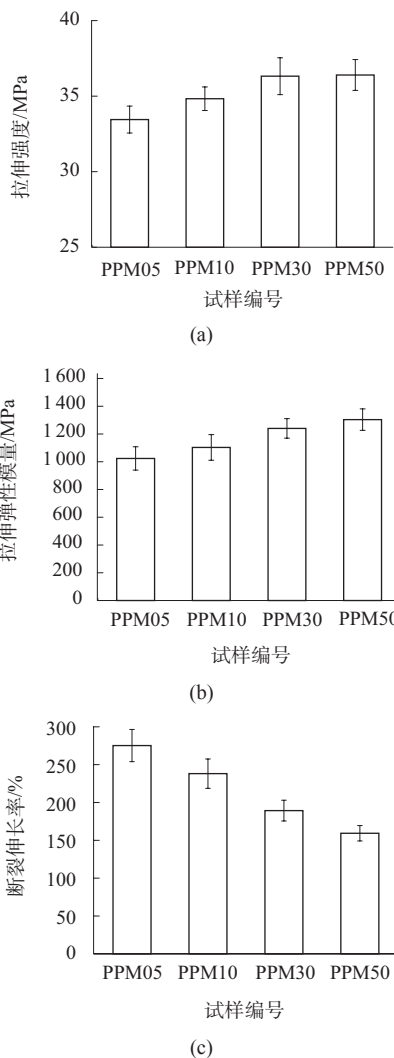
由图6可以看出,当MWCNTs质量分数由0.5%增加到5.0%时,PP/MWCNTs复合材料试样的拉伸强度从33.45 MPa增加至36.40 MPa,拉伸弹性模量从1023.82 MPa增加至1303.39 MPa。PP/MWCNTs复合材料拉伸强度和拉伸弹性模量与试样的取向程度有关。随着MWCNTs含量的增加,PP/MWCNTs复合材料试样的取向程度增大,导致PP/MWCNTs复合材料试样的拉伸强度和拉伸弹性模量相应增加。

当MWCNTs质量分数由0.5%增加到5.0%时,PP/MWCNTs复合材料试样的断裂伸长率从275.23%降低至159.33%。这是因为MWCNTs加入限制了PP链段的运动,使PP/MWCNTs复合材料试样在拉伸过程中所能承受的形变量相应减少,导致PP/MWCNTs复合材料试样的断裂伸长率降低。

3 结论

利用微注射成型(流道厚度特征尺寸为100 μm)制备PP/MWCNTs复合材料,研究试样的微观结构、取向程度、导电性能、电磁屏蔽效能和拉伸性能,得出如下结论:

(1) 动态流变行为分析表明,随着MWCNTs含



a—拉伸强度; b—拉伸弹性模量; c—断裂伸长率

图6 不同MWCNTs含量的PP/MWCNTs复合材料试样的拉伸性能

量的增加,PP/MWCNTs复合材料牛顿平台的复数黏度增大,且牛顿平台向低频区迁移。

(2) 微观结构分析发现,试样具有典型的“皮芯结构”。随着MWCNTs含量的增加,“皮芯结构”逐渐消失,芯层区域中出现大量的取向结构。

(3) 取向表征分析显示,随MWCNTs含量的增加,PP/MWCNTs复合材料试样 α (040)晶面的 f 从0.4873增加至0.6816。

(4) 导电性能分析发现,当MWCNTs质量分数由0.5%增加到5.0%时,PP/MWCNTs复合材料试样的电导率从 3.26×10^{-5} S/cm增加至 1.35×10^{-1} S/cm。

(5) 电磁屏蔽效能分析发现,当MWCNTs质量分数由0.5%增加到5.0%时,PP/MWCNTs复合材料试样的平均电磁屏蔽效能从16.02 dB增加至24.70 dB。平均吸收损耗高于平均反射损耗,在电

磁屏蔽中占据主导地位。

(6) 拉伸性能分析显示,当 MWCNTs 质量分数由 0.5% 增加到 5.0% 时,PP/MWCNTs 复合材料试样的拉伸强度从 33.45 MPa 增加至 36.40 MPa,拉伸弹性模量从 1 023.82 MPa 增加至 1 303.39 MPa,但断裂伸长率从 275.23% 降低至 159.33%。

参考文献

- [1] 张杨,刘晓东,孟杏,等.工艺参数对微注射成型等规聚丙烯拉伸性能的影响[J].工程塑料应用,2014,42(2):47-51.
Zhang Yang, Liu Xiaodong, Meng Xing, et al. Influence of processing conditions on tensile properties of micro injection molded isotactic polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(2):47-51.
- [2] Jin Ming, Jin Biqiang, Xu Xiang, et al. Effects of ultrahigh molecular weight polyethylene and mould temperature on morphological evolution of isotactic polypropylene at micro-injection moulding condition[J]. Polymer Testing, 2015, 46:41-49.
- [3] 庄俭,陈寿楷,许红,等.微注射压缩成型柔性基底微针工艺参数研究[J].中国塑料,2018,32(12):80-85.
Zhuang Jian, Chen Shoukai, Xu Hong, et al. Study on process parameters of micro-injection compression molding for microneedles with flexible substrate[J]. China Plastics, 2018, 32(12):80-85.
- [4] 向章,王爱国,王龙,等.微注射成型 PP/ABS 共混物相形态[J].中国塑料,2015,29(5):20-24.
Xiang Zhang, Wang Aiguo, Wang Long, et al. Phase morphology of microinjection molded PP/ABS blends[J]. China Plastics, 2015, 29(5):20-24.
- [5] Zhao Xingtong, Liao Tao, Yang Xiao, et al. Mold temperature and molar mass-dependent structural formation in micro-injection molding of isotactic polypropylene[J]. Polymer, 2022, 248. DOI:10.1016/j.polymer.2022.124797.
- [6] Li Yecan, Li Chaoqin, Zhao Shuai, et al. Facile fabrication of highly conductive and robust three-dimensional graphene/silver nanowires bicontinuous skeletons for electromagnetic interference shielding silicone rubber nanocomposites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 119:101-110.
- [7] 张欢,陈杰,王美发,等.金属化碳纤维对 PC/ABS 电磁屏蔽塑料性能的影响[J].工程塑料应用,2021,49(8):14-18,42.
Zhang Huan, Chen Jie, Wang Meifa, et al. Effects of metallized carbon fiber on performances of PC/ABS electromagnetic shielding plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8):14-18, 42.
- [8] 白世建,康念军,罗静云,等.聚偏氟乙烯/石墨烯发泡复合材料制备及电磁屏蔽性能[J].工程塑料应用,2022,50(2):14-20.
Bai Shijian, Kang Nianjun, Luo Jingyun, et al. Preparation and electromagnetic shielding properties of PVDF/GNPs foaming composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):14-20.
- [9] Qing Yuchang, Mu Yang, Zhou Yingying, et al. Multiwalled carbon nanotubes-BaTiO₃/silica composites with high complex permittivity and improved electromagnetic interference shielding at elevated temperature[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(10):2 229-2 237.
- [10] 宋剑斌,梁善庆,张明昕,等.CNT 基木塑复合材料的力学性能、电磁屏蔽性能[J].工程塑料应用,2017,45(8):15-19.
Song Jianbin, Liang Shanqing, Zhang Mingxin, et al. Mechanical and electromagnetic interference shielding effectiveness of CNT based wood plastics composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(8):15-19.
- [11] Jang D, Yoon H N, Seo J, et al. Improved electromagnetic interference shielding performances of carbon nanotube and carbonyl iron powder (CNT@CIP)-embedded polymeric composites[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 18:1 256-1 266.
- [12] 王明,郑志才,肖亚超,等.不同纤维对苯并噁嗪树脂基复合材料电磁屏蔽性能的影响[J].工程塑料应用,2019,47(7):124-128.
Wang Ming, Zheng Zhicai, Xiao Yachao, et al. Effects of different fibers on electromagnetic shielding properties of benzoxazine resin matrix composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7):124-128.
- [13] Zhang Yunpeng, Zhou Changge, Sun Wenjun, et al. Injection molding of segregated carbon nanotube/polypropylene composite with enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical performance[J]. Composites Science and Technology, 2020, 197. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108253.
- [14] Li Yang, Lan Xiaoqin, Wu Fei, et al. Steam-chest molding of polypropylene/carbon black composite foams as broadband EMI shields with high absorptivity[J]. Composites Communications, 2020, 22. DOI:10.1016/j.coco.2020.100508.
- [15] Yu Feilong, Deng Hua, Zhang Qin, et al. Anisotropic multilayer conductive networks in carbon nanotubes filled polyethylene/polypropylene blends obtained through high speed thin wall injection molding[J]. Polymer, 2013, 54(23):6 425-6 436.