

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.014

填充型导电复合材料注塑工艺对导电性的影响

陈彤¹,薛平¹,韩宇²,郑启涛¹,金恒义¹

[1. 北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029; 2. 星宇盈辉(北京)科技有限公司,北京 100124]

摘要:以镀镍碳纤维(NiCF)和镀镍石墨粉为导电填料,制备一种聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯填充型导电复合材料,分析了注塑机螺杆转速、注塑压力和保压压力对复合材料导电性能的影响。结果表明,螺杆转速和注塑压力过高或过低时,复合材料的导电性都较差。当保压压力小于 64 MPa 时,复合材料的导电性能随保压压力的升高而提高;当保压压力超过 64 MPa 时,其对材料的导电性几乎没有影响。同时还研究了注塑工艺对复合材料中纤维长度和微观结构的影响。

关键词:镀镍碳纤维;螺杆转速;保压压力;注塑压力;体积电阻率;导电性能

中图分类号:TQ322.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)10-0059-05

Effect of Injection Molding Process Parameters of Filled Conductive Composites on Conductivity

Chen Tong¹, Xue Ping¹, Han Yu², Zheng Qitao¹, Jin Hengyi¹

(1. Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing Xingyuyinghui Technology Co., Ltd., Beijing 100124, China)

Abstract : The filled conductive composites were prepared by adding nickel-coated carbon fiber/nickel-graphite powder into PC/ABS. The effects of screw speed, injection pressure and packing pressure on the conductivity of the composites were studied. The results show that when screw speed or injection pressure is too high or too low, the conductivity of the composites was worse. When the packing pressure is less than 64 MPa, the conductivity of composites will increase with packing pressure increasing. When the packing pressure exceeds 64 MPa, it has almost no effect on the conductivity of composites. At the same time, the effects of injection molding process parameters on the fibers length and their microscopic structures of the composites were studied.

Keywords : nickel-coated-carbon-fibre ; screw speed ; packing pressure ; injection pressure ; volume resistivity ; conductivity

填充型导电复合材料相对于本征型导电高分子材料和金属材料有着显著的优越性^[1-2],如易加工成型、能设计成各种复杂形状、导电性能持久稳定等^[3]。笔者以聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)为基体树脂,采用具有良好强度和刚度、较小密度及优异导电性的镀镍碳纤维(NiCF)和镀镍石墨粉为导电填料^[4-5],通过包覆共挤制备导电复合材料颗粒。其中,NiCF充当“桥梁”作用,将镀镍石墨粉连接起来,在PC/ABS基体中形成导电网络,使材料具有导电性^[6]。影响填充型复合材料导电性的因素主要有导电填料的含量、导电纤维的长径比及导电填料的分散性等^[7],笔者主要研究注塑工艺参数如螺杆转速、注塑压力和保压压力对复合材料中纤维长度、微观结构以及导电性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PC/ABS : CY9640,东莞市常平汇富塑胶原料

经营部;

NiCF : 12K × 1400M, E-Song EMC 有限公司;

镀镍石墨粉: 粒度 30 μm(500 目),星宇盈辉(北京)科技有限公司。

1.2 设备及仪器

单螺杆挤出机: 30 × 25 型,上海三垒塑料机械制造有限公司;

牵引机: DO-750 型,上海威联挤出机械有限公司;

注塑机: TTI-90F2 型,东华机械有限公司;

切粒机: LQ-60 龙门型,泰州市科飞橡塑机械有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: SFG-02.400 型,黄石市

联系人: 薛平, 博导, 研究员, 主要研究方向为超高分子量聚乙烯成型加工、木塑复合材料挤出成型技术与设备、其它新材料的成型设备及技术等

收稿日期: 2014-07-28

恒来医疗器械有限公司;

数字万用电表测量计:VC9807A+型,深圳胜利仪表公司;

马弗炉: SX-5-12型,天津市泰斯特仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-4700型,日本Hitachi公司;

光学显微镜: JTVMS-1510T型,上海皆准仪器设备有限公司。

1.3 复合材料制备

采用单螺杆挤出机和共挤包覆机头,制备 NiCF 和石墨粉质量分数分别为 30%,15% 的 PC/ABS 复合材料线材,并同步裁切成 10 mm 左右的复合材料颗粒。通过改变注塑机螺杆转速、注塑压力及保压压力工艺参数,注射成型得到不同的复合材料测试样条。

1.4 性能测试

体积电阻率(ρ)采用数字式万用表测量;

横断面微观结构采用 SEM 观察并拍照;

纤维长度及分散情况采用光学显微镜观察、拍照及测量。

2 结果与讨论

2.1 注塑机螺杆转速对复合材料导电性能的影响

图 1 示出注塑机螺杆转速对复合材料体积电阻率 ρ 的影响。

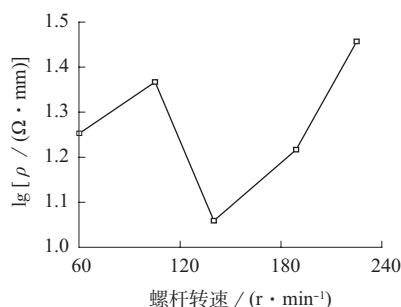
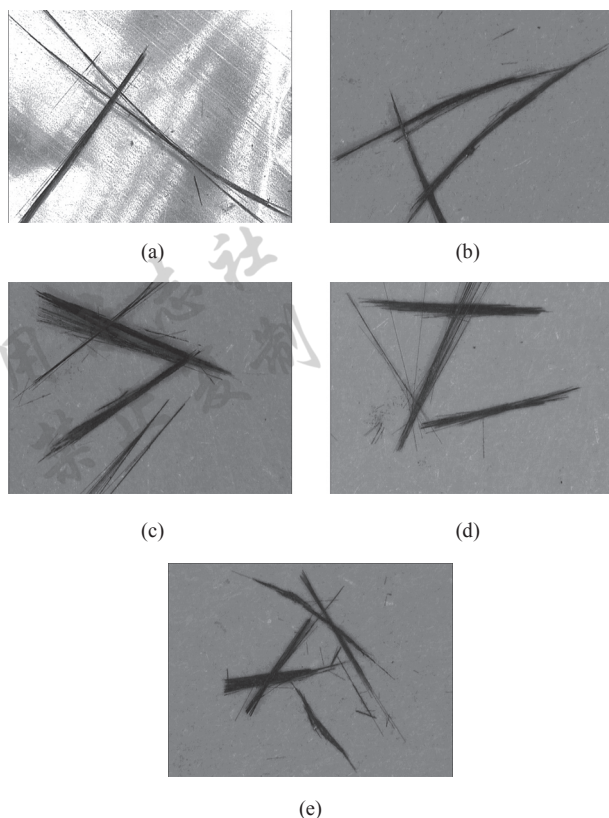


图 1 螺杆转速对复合材料体积电阻率 ρ 的影响

从图 1 可以看出,复合材料的体积电阻率随着螺杆转速的增加呈先降低后增加的总体趋势。螺杆转速在 60~140 r/min 范围内时,材料的体积电阻率总体呈下降趋势,但在螺杆转速为 105 r/min 时,电阻率较之前有所升高;螺杆转速超过 140 r/min 后,复合材料的体积电阻率随着转速的增加呈上升趋势,即复合材料的导电性逐渐变差;复合材料的体积电阻率在螺杆转速为 140 r/min 时最小,为 11.46 $\Omega \cdot \text{mm}$ 左右,即此时材料的导电性能最优。

产生上述现象的主要原因是:螺杆转速对纤维在注塑样品中的长度和分散情况有影响。图 2 为长度一定的复合材料颗粒经不同螺杆转速剪切后,通过光学显微镜拍摄的喷嘴处剩余 NiCF 的图像;经过软件测量计算得到了剩余 NiCF 的平均长度,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着螺杆转速升高,剩余 NiCF 长度不断减小,这主要是因为转速越高,螺杆对纤维的剪切作用越强,最终导致纤维长度逐渐变短。



a—60 r/min ; b—105 r/min ; c—140 r/min ;
d—189 r/min ; e—225 r/min

图 2 不同转速下经螺杆剪切后喷嘴处的 NiCF 光学显微镜照片

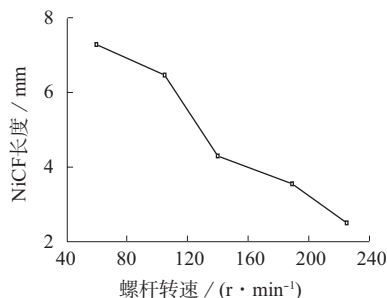
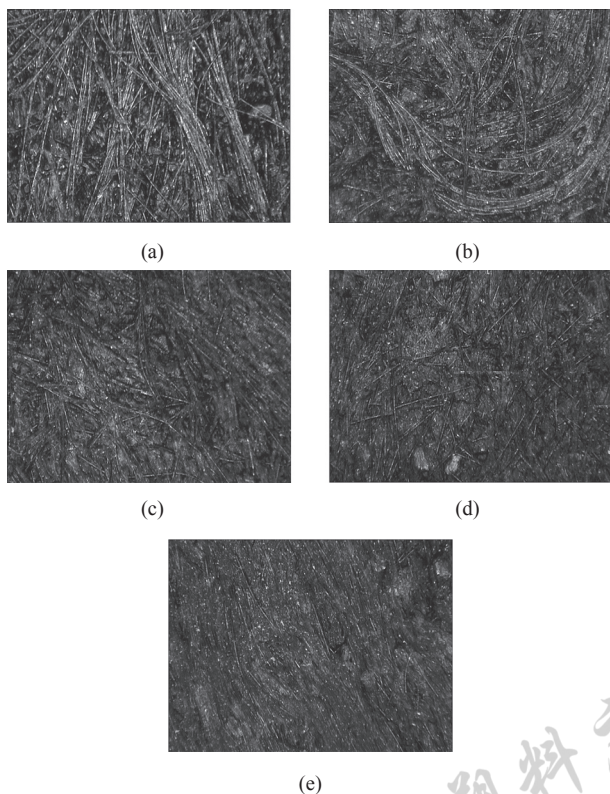


图 3 不同转速下喷嘴处 NiCF 的长度

图 4 是长度一定的复合材料粒料在不同转速下经螺杆剪切后,在光学显微镜下拍摄的 NiCF 在注塑样品中分散情况的图像。从图 4 可以看出,随着

螺杆转速的升高, NiCF 在样品中的分散性变优。



a—60 r/min ; b—105 r/min ; c—140 r/min ;
d—189 r/min ; e—225 r/min

图4 不同转速下注射样品中 NiCF 的分散情况

图1中螺杆转速从60 r/min增加到105 r/min时,材料的体积电阻率呈增加趋势,主要是因为此时纤维长度变短,同时纤维的分散性虽有所改善,但变化幅度较小,不能明显改善纤维团聚,样品中仍会出现大量的如图4b所示的纤维团聚现象,对导电通路的形成产生不利影响,所以两者的综合作用最终导致体积电阻率上升。螺杆转速在105~140 r/min范围内时,如图3所示,随着螺杆转速的增加,纤维长度逐渐减小,但在纤维含量相同的情况下,纤维长度变短,会使纤维数目增多,同时在此过程中,如图4b,4c所示,纤维的分散程度也得到很大的改善,所以两者的综合作用使样品中导电通路增多且导电网络的完整性越来越好。因此,螺杆转速在105~140 r/min范围内时,材料的体积电阻率呈下降趋势。螺杆转速大于140 r/min后,虽然纤维分散性得到进一步提高,但此时大部分纤维长度过短,即使纤维数目增多,也无法搭接形成导电通路,如图4d,4e所示。此外,从图4d,4e还可以看到,石墨粉较均匀地分散在样品中,但与纤维相比,石墨粉的长径比过小,在导电网络的形成中只起辅助作用,所以

此时即使石墨粉和纤维分散性得到提高,但由于纤维长度过短,材料的导电性仍变差。

2.2 注塑压力对复合材料导电性能的影响

图5示出注塑压力对复合材料体积电阻率 ρ 的影响。从图5可以看出,注塑压力小于85 MPa时,随着注塑压力的增加,复合材料的体积电阻率逐渐下降,即导电性逐渐变好;注塑压力超过85 MPa后,材料的电阻率随着注塑压力的增加呈上升趋势,即导电性变差。

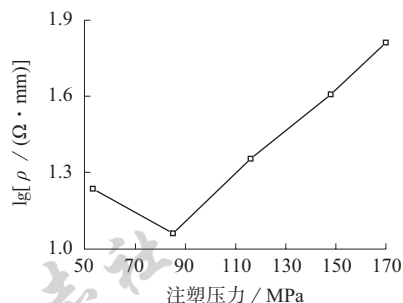


图5 注塑压力对复合材料体积电阻率 ρ 的影响

产生上述现象的原因主要有两方面:(1)随着注塑压力的增加,如图6所示,纤维长度逐渐减小,且纤维的分散性逐渐变好;(2)随着注塑压力的增加,注塑样品内部纤维取向情况发生变化^[8]。当注塑压力低于85 MPa时,随着注塑压力的增加,熔体内部剪切强度增强,纤维分散性变好和纤维数目增多是主导因素,同时纤维沿着流动方向的取向不是很严重,这都有利于导电网络的形成,因此材料的电阻率呈下降趋势,导电性逐渐变好。当注塑压力高于85 MPa时,随着注塑压力的增加,纤维沿流动方向的取向和长度的减小是主导因素,即内部熔体的流动速度进一步升高,剪切作用逐渐增强,致使纤维沿流动方向的取向越来越严重^[9],如图7所示,不利于导电网络的形成,且纤维进一步变短,过短的纤维长度不利于导电通路的搭接,所以在此过程中由于纤维取向和纤维长度的综合作用导致材料的导电性逐渐变差。

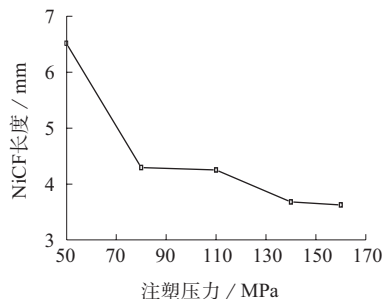
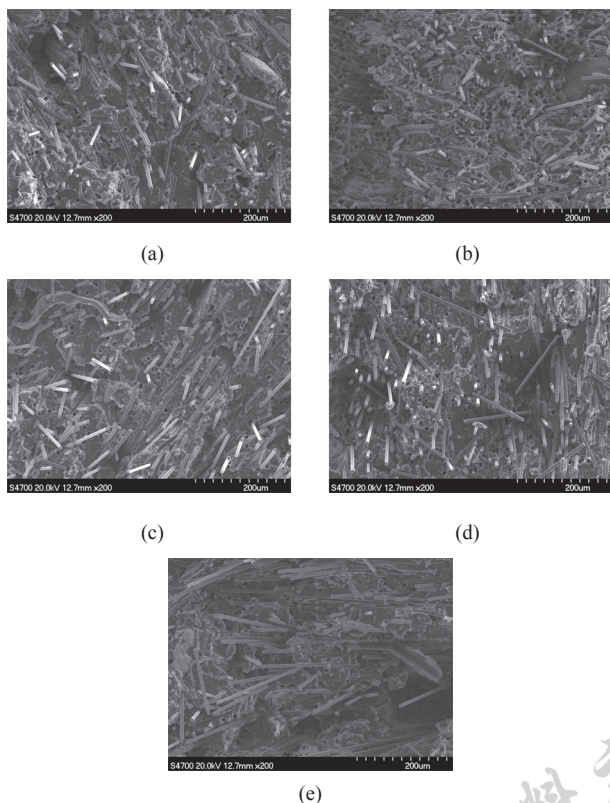


图6 不同注塑压力下喷嘴处 NiCF 的长度



a—53 MPa ; b—85 MPa ; c—116 MPa ; d—148 MPa ; e—170 MPa

图7 不同注塑压力下样品的断面 SEM 照片

2.3 保压压力对复合材料导电性能的影响

图8示出保压压力对复合材料体积电阻率 ρ 的影响。从图8可以看出,当保压压力小于64 MPa时,复合材料的体积电阻率随着保压压力的增加而减小;保压压力大于64 MPa之后,随着保压压力的增加,复合材料的电阻率几乎不变。

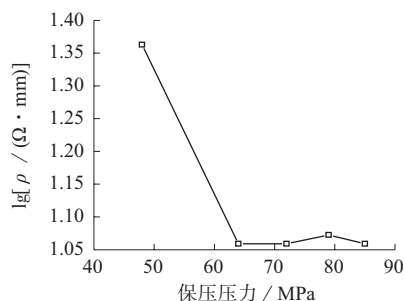
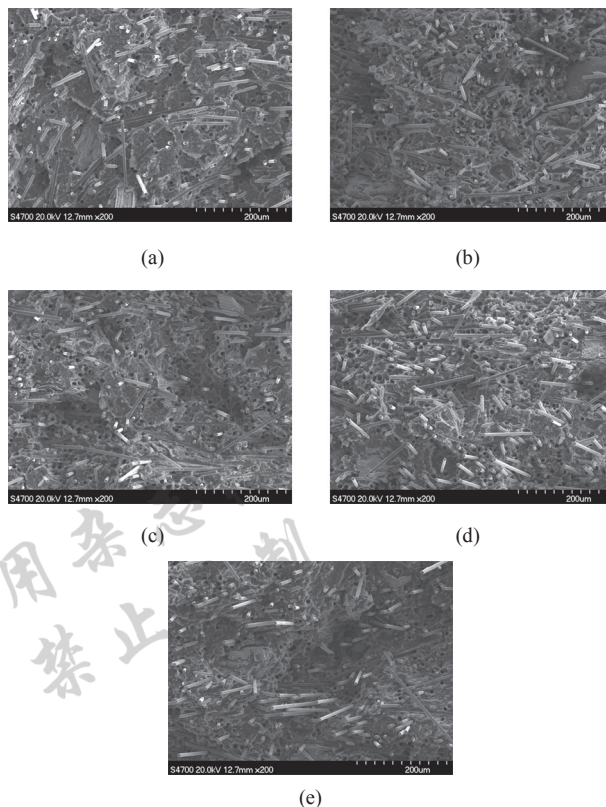


图8 保压压力对复合材料体积电阻率 ρ 的影响

产生上述现象的原因是:保压压力对制品起到补缩作用,在填充等量NiCF和镀镍石墨粉的条件下,随着保压压力的升高,样品中石墨粉和NiCF的含量会在微观上有所增加,且样品会越致密,如图9所示,这会大大增加纤维与纤维之间,以及纤维与石墨粉之间的接触几率,进一步形成更多的导电通路,使导电网络更完善,样品的导电性能更好。但是当

保压压力增大到一定值后,样品足够致密,此时继续增大保压压力并不会使导电填料的含量增加,且样品的致密性也不会改变,所以此时保压压力几乎不对材料的导电性能产生影响。



a—48 MPa ; b—64 MPa ; c—72 MPa ; d—79 MPa ; e—85 MPa

图9 不同保压压力下样品的断面 SEM 照片

3 结论

(1) 在现有实验条件下注塑时,螺杆转速过低或过高都不利于导电网络的形成。螺杆转速在60~140 r/min范围内时,材料的体积电阻率总体呈下降趋势,螺杆转速超过140 r/min后,材料的体积电阻率随着转速的增加呈上升趋势,即复合材料的导电性变差。

(2) 注塑压力低于85 MPa时,注塑压力越大,材料导电性能越好;注塑压力高于85 MPa时,注塑压力越大,复合材料的导电性能越差。

(3) 保压压力低于64 MPa时,随着保压压力的增加,复合材料中越易形成导电通路,导电网络更完善,复合材料的导电性能越好;保压压力超过64 MPa后,保压压力对材料的导电性几乎没有影响。

参考文献

- [1] 成永峰. 填充型导电高分子材料加工及其性能研究[D]. 郑州:

- 河南理工大学,2012.
- Cheng Yongfeng. Research on process and properties of conductive filled polymer[D]. Zhengzhou:Henan University of Technology, 2012.
- [2] Chen Chunsheng, Chen Weiren, Chen Shiachung, et al. Optimun injection molding processing condition on EMI shielding effectiveness of stainless steel fiber filled polycarbonate compsite[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2008, 35:744-749.
- [3] 马少康. 填充导电高分子材料注塑制品电磁屏蔽效能的实验研究与模拟 [D]. 郑州:河南理工大学,2012.
- Ma Shaokang. Experimental study and simulation on electromagnetic shielding effectiveness of filled conductive polymer materials injection products[D]. Zhengzhou:Henan University of Technology, 2012.
- [4] Tzeng Shinshyong, Chang Fayen. EMI shielding effectiveness of metal-coated carbon fiber-reinforced ABS composites[J]. Materials Science and Engineering, 2011, 302:258-267.
- [5] Amarasekera D J. Conductive plastics for electrical and electronic applications[J]. Reinforced Plastics, 2005, 55(10):38-41.
- [6] 单燕飞. 碳纤维 / 镍粉 / 聚丙烯电磁屏蔽复合材料的制备及其性能研究 [D]. 广东:华南理工大学,2012.
- Shan Yanfei. Research on preparation and properties of carbon fiber / nickel / PP electromagnetic shielding composites[D]. Guangdong:South China University of Technology, 2012.
- [7] 杨洁, 张号, 王杏, 等. 导电纤维对填充型复合导电塑料导电性能的影响 [J]. 河南化工, 2008, 25(9):5-7.
- Yang Jie, Zhang Hao, Wang Xing, et al. Influence of conductive fiber on conductive properties of filled type composite conductive plastics[J]. Henan Chemical Industry, 2008, 25(9):5-7.
- [8] Tiisanen J, Vlasveld D, Vuorinen J. Review on the effects of injection moulding parameters on the electrical resistivity of carbon nanotube filled polymer parts[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72:1 741-1 752.
- [9] 邱斌, 陈锋. 注塑成型中的纤维取向 [J]. 现代塑料加工应用, 2005, 17(2):51-52.
- Qiu Bin, Chen Feng. Fiber orientation in injection moulding[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2005, 17(2):51-52.

欢迎订阅 2014 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊 / 光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2014 年定价 15 元 / 期,全年 180 元。目前杂志社尚有部分 1986 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2014 年定价 15 元 / 期,全年 90 元。目前杂志社尚有部分 1992 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2013 年底共 41 卷 290 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2013 年底

共 22 卷 96 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位:济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账 号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>