

微注塑聚丙烯/埃洛石纳米管复合材料制品的结构和性能^{*}

黄汉雄^{**} 吴 泽 关伟盛 汪 斌

(华南理工大学 塑料橡胶装备及智能化研究中心 聚合物成型加工工程教育部重点实验室 广州 510640)

摘 要 采用微注塑(MIM)分别成型厚度为 0.7 mm 的聚丙烯(PP)制品及其与埃洛石纳米管(HNT)的复合材料制品(μ -PP 和 μ -PP/HNT),采用普通注塑(CIM)成型厚度为 3.5 mm 的 PP 制品(m-PP),研究了制品力学性能与晶体结构之间的关系以及 HNT 对制品力学性能和热稳定性的影响.结果表明,与 m-PP 制品相比, μ -PP 制品的拉伸强度和储能模量(40 ℃)分别提高 67% 和 48%,这是由于 μ -PP 制品的结晶度(76.7%)和剪切层厚度(占制品半壁厚的 57.8%)明显较高所致.少量(2 phr)HNT 的加入可进一步提高 μ -PP 制品的拉伸强度、储能模量和热稳定性,这主要得益于 HNT 能均匀分散于 PP 基体中.虽然 μ -PP 和 μ -PP/HNT 制品 β 晶含量(20.0% 和 26.3%)显著高于 m-PP 制品 β 晶含量(8.5%),但前两种制品的断裂伸长率却明显较低,这表明该 2 种制品中因分子链取向所致的韧性降低效应明显强于 β 晶的增韧效应.

关键词 微注塑,埃洛石纳米管,结晶形态,力学性能,热稳定性

近年来,随着 3C(计算机、通讯和消费电子)行业的迅速发展,塑料制品呈现微型化趋势^[1,2].微注塑(MIM)因生产效率高和成本低等优点而成为微制品的主要成型方法之一^[3].目前,对 MIM 的研究还主要集中在模具结构优化、微流道中熔体填充行为和制品表面质量等方面,而对 MIM 制品微观结构方面的研究相对较少.与普通注塑(CIM)相比,MIM 过程中熔体受到的剪切速率和温度梯度更大,且冷却速率也更高,这导致 MIM 制品呈现不同于 CIM 制品的独特结晶形态^[4-7].例如,Zhang 等^[7]通过对比研究 CIM 和 MIM 聚丙烯(PP)制品的结晶形态发现,MIM PP 制品的剪切层中形成了高度取向的串晶(shish-kebab)结构,剪切层厚度占制品半壁厚的比例比 CIM PP 制品的大,且 MIM PP 制品中 β 晶的含量明显比 CIM PP 制品中的高.加入纳米粒子可进一步调控 MIM 制品的结晶形态从而改善其力学性能.如 Abbasi 等^[8]采用 MIM 制备 PP/多壁碳纳米管(MWCNT)复合材料,发现 MWCNT 在微制品内高度取向而提高其力学性能,且高度取向的晶体结构提高了制品的导电性.

埃洛石纳米管(HNT)具有与 MWCNT 相似的纳米管状结构,而其价格远比 MWCNT 的低,且更

易在聚合物基体中分散^[9].研究表明,HNT 可提高某些聚合物(如 PP)的热稳定性和力学性能^[10-12],还可作为成核剂诱导 PP 形成 β 晶型^[13]和诱导尼龙 6(PA6)形成 γ 晶型^[14].因此,近年来,不少学者对聚合物/HNT 纳米复合材料的制备和性能进行了研究,但制备方法主要局限于 CIM,鲜见采用 MIM 制备聚合物/HNT 纳米复合材料制品并研究其结构和性能方面的报道.

本文采用 MIM 制备厚度为 0.7 mm 的 PP 和 PP/HNT 纳米复合材料制品,采用 CIM 制备厚度为 3.5 mm 的 PP 制品,对比研究 MIM 和 CIM 流场以及 HNT 对制品结晶形态、力学性能和热稳定性的影响.

1 实验部分

1.1 原料和设备

PP,F401,粉末状,熔体流动速率 2.5 g/10min (2.16 kg,230 ℃),中国石化扬子石油化工有限公司;HNT,Premium Plus A D,平均直径约 80 nm,长径比约(10~30):1,新西兰 Imerys Tableware Asia Limited;抗氧剂,1010,巴斯夫(汽巴)有限公司.

双螺杆挤出机,TSE-35A,螺杆直径 35 mm,

^{*} 2013-04-02 收稿,2013-05-14 修稿;高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20120172110001)资助.

^{**} 通讯联系人,E-mail:mmhuang@scut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13116

长径比 40:1,南京瑞亚高聚物装备有限责任公司;精密注塑机, KM80SP180CX, 德国 Krauss-Maffei 公司.

1.2 样品制备

将 PP 粉料和 0.05 phr 抗氧剂以及 PP 粉料、0.05 phr 抗氧剂和 2 phr HNT 分别在高速混合机中搅拌均匀后,分别加入双螺杆挤出机中挤出制

备 PP 和 PP/HNT 粒料;粒料在 80 ℃下真空干燥 10 h 后,采用精密注塑机,按表 1 的工艺参数制备尺寸为 120 mm×20 mm×0.7 mm 的 PP 和 PP/HNT 微制品(分别记为 μ -PP 和 μ -PP/HNT)以及尺寸为 120 mm×20 mm×3.5 mm 的 PP 制品(记为 m-PP),见图 1.

Table 1 Molding conditions used in preparing μ -PP, μ -PP/HNT and m-PP parts

Temperature		Injection stage		Packing stage	
Melt (℃)	Mold (℃)	Speed (mm/s)	Pressure (MPa)	Time (s)	Pressure (MPa)
210	120	220	120	1	70

1.3 样品测试与表征

如图 1 所示,在制品中部取一边长约 8 mm 的正方形试样,采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance,德国 BRUKER)和同步热分析仪(STA, STA449C,德国 NETZSCH)分别进行晶体结构和热失重分析;采用超薄切片机(RM2235,德国 LEICA)在上述试样上沿流动方向切取厚度约 10 μ m 的薄片,通过偏光显微镜(POM, Axioskop 40 POL,德国 CEISS)和差示扫描量热仪(DSC, Netzsch 204,德国 NETZSCH)分别进行结晶形态观察和晶体结构分析;利用 SEM(Nova nanoSEM 430,荷兰 FEI)在上述试样沿流动方向的脆断面上观察 HNT 在 PP 基体中的微观结构;在制品中部切取一块尺寸为 50 mm×11 mm 的矩形试样,采用高级旋转流变仪(Bohlin Gemini 200,英国 Malvern)进行动态力学热分析(DMTA);利用裁刀在制品中段裁剪哑铃型样条,采用电子拉力机

(tensiTECH,美国 Tech Pro Inc.)在室温下进行拉伸性能测试.

2 结果与讨论

2.1 力学性能

所制备 3 种制品(μ -PP、 μ -PP/HNT 和 m-PP)的应力-应变曲线如图 2 所示.由图可见,m-PP 制品呈现典型的韧性断裂行为,其拉伸强度约为 32.6 MPa,断裂伸长率高达 550%.而 μ -PP 和 μ -PP/HNT 制品则呈现脆性断裂行为,断裂伸长率仅分别为 12.8%和 9.8%;与 m-PP 制品相比, μ -PP 制品的拉伸强度大幅提高至 54.4 MPa,且加入 2 phr HNT 后,拉伸强度进一步提高至 57.2 MPa.图 3 显示的是 3 种制品在高弹态下的储能模量随温度变化的曲线.可见,在所测试的温度范围内, μ -PP 制品的储能模量要明显比 m-PP 制品的高,加入 2 phr HNT 可进一步提高 μ -PP 制品的储能模量,尤其在低温区域(40~60 ℃).

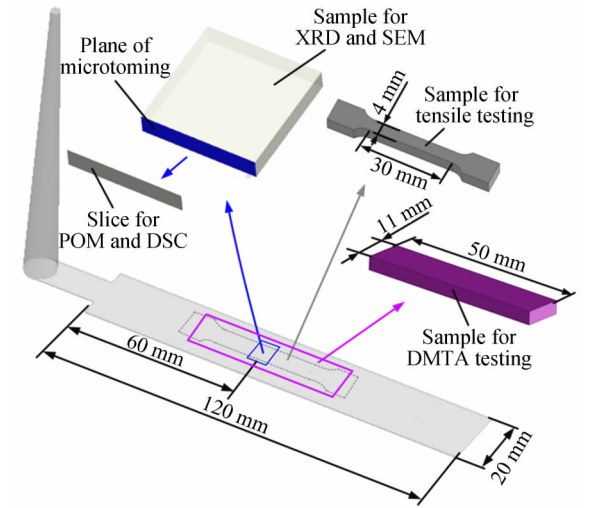


Fig. 1 Schematic of molded parts and sample preparation for various measurements

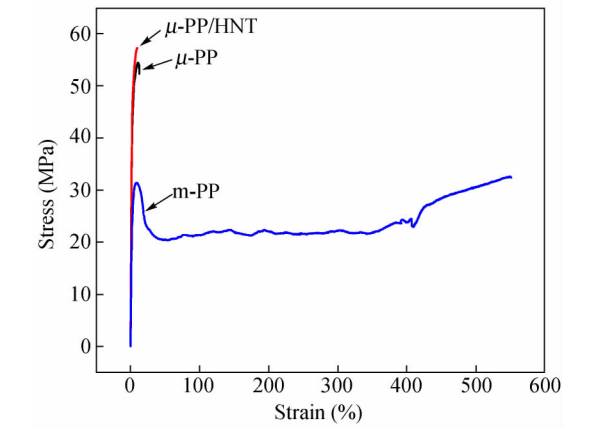


Fig. 2 Stress-strain plots of μ -PP, μ -PP/HNT and m-PP parts

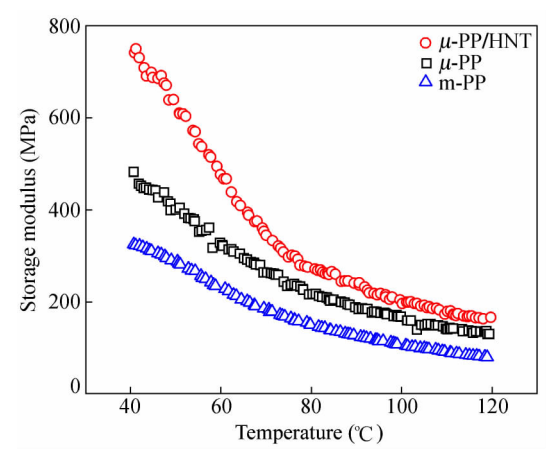


Fig. 3 Storage modulus curves of μ -PP, μ -PP/HNT and m-PP parts

2.2 热稳定性

从 μ -PP 和 μ -PP/HNT 制品在氮气气氛中的热失重曲线上获得热分解温度,列于表 2。 μ -PP 制品的初始分解温度($T_{5\%}$)为 411.5 $^{\circ}\text{C}$, μ -PP/HNT 制品的 $T_{5\%}$ 增加至 427.5 $^{\circ}\text{C}$;相对于 μ -PP 制品, μ -PP/HNT 制品的失重 10% 温度($T_{10\%}$)和最大失重速率温度(T_{max})分别提高 13.2 K 和 8.1 K. 可见,HNT 可在一定程度上改善 μ -PP 制品的热稳定性.

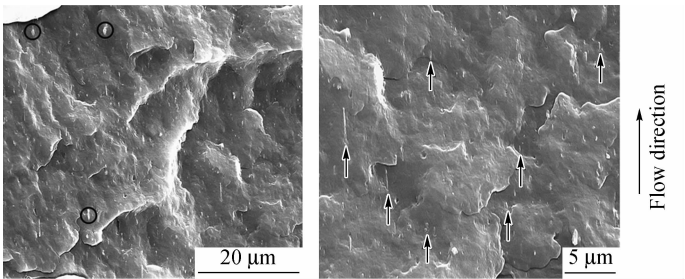


Fig. 4 SEM micrographs of μ -PP/HNT part at different magnifications

图 5 是 μ -PP 和 m-PP 制品壁厚方向上的 POM 照片. 由图 5(a)可见, μ -PP 制品中处于表面和芯部之间的一个较宽的区域呈现强烈的双折射效应,表明该区域形成了高度取向的晶体结构;而 m-PP 制品并未呈现明显的双折射效应. 由图 5(b)可发现,从制品的表面至芯部,按结晶形态可分为 3 层,即皮层、剪切层和芯层. 两种制品在壁厚方向上呈多层次结晶形态的原因简述如下. 充模过程中,熔体与模壁接触时会迅速形成一层很薄的凝固层,即皮层;剪切层是熔体充模过程中的强剪切诱导分子链高度取向形成取向结晶的结果;芯层熔体受到的剪切作用较弱,且温度较高,因此不易形成取向结构,而主要形成球晶. 由图 5

Table 2 TGA data of μ -PP and μ -PP/HNT parts tested in nitrogen

Part	Temperature at 5% weight loss ($^{\circ}\text{C}$)	Temperature at 10% weight loss ($^{\circ}\text{C}$)	Temperature at maximum weight loss rate ($^{\circ}\text{C}$)
μ -PP	411.5	426.6	465.6
μ -PP/HNT	427.5	439.8	473.7

2.3 微观结构

如上述,所制备 3 种制品的力学性能存在明显差别,这是它们内部不同的微观结构所导致的. 因此,需对 HNT 在 μ -PP/HNT 制品中的分散状况和 3 种制品的晶体结构进行研究.

图 4 所示为 μ -PP/HNT 制品脆断面的 SEM 照片. 由图 4(a)可见,HNT 较均匀地分散在 PP 基体中,只存在少数 HNT 团聚体(图中圆圈标示),这是因为 HNT 所含的极性羟基基团少,本文所采用的双螺杆结构能产生较强的分散混炼流场,且加入的 HNT 含量(2 phr)低. 由图 4(b)的高倍 SEM 照片可见,多数 HNT 以单根的形式(图中箭头标示)分散在 PP 基体中,且因 MIM 过程中的强剪切作用而明显沿流动方向取向. 类似的现象在 MIM PP/MWCNT 纳米复合材料制品中也有发现^[8].

(b)可估算 μ -PP 和 m-PP 制品各层的厚度及其占制品半壁厚的百分比,结果列于表 3. 由表 3 可见,虽然 m-PP 制品剪切层厚度比 μ -PP 制品的略大,但后者剪切层占制品半壁厚的百分比为 57.8%,是前者的 3.7 倍.

Table 3 Comparison of layer thicknesses and their percentages to half part thickness in μ -PP and m-PP parts

Part	Layer	Thickness (μm)	Layer thickness percentage (%)
μ -PP	Skin	19.2	5.6
	Shear	202.6	57.8
	Core	128.2	36.6
m-PP	Skin	55.2	3.1
	Shear	276.2	15.8
	Core	1417.6	81.1

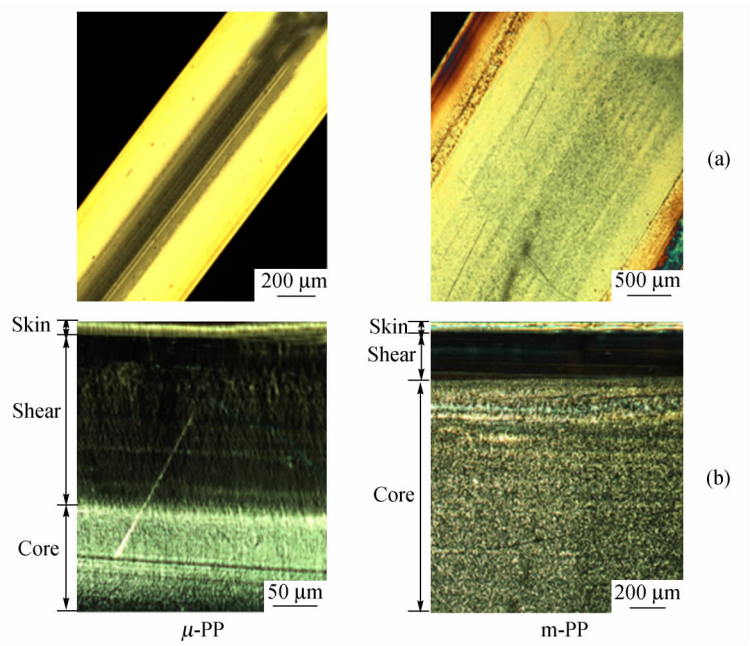


Fig. 5 POM micrographs of μ -PP and m-PP parts with different angles between polarizer and flow direction: (a) 45° and (b) 180°

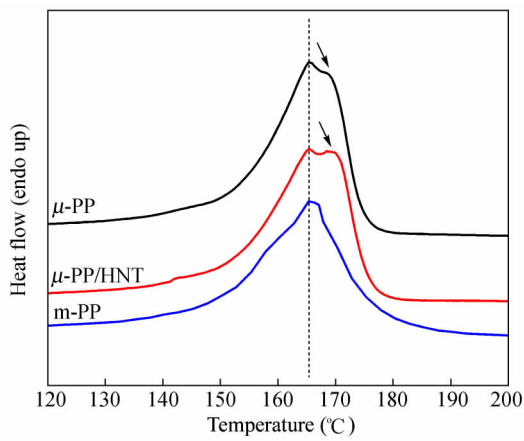


Fig. 6 DSC melting curves of μ -PP, μ -PP/HNT and m-PP parts

图 6 所示为 μ -PP、 μ -PP/HNT 和 m-PP 3 种制品的 DSC 熔融曲线. 可见, 3 种制品中都存在 α 晶熔融主峰 (图中虚线标示), 其位于 $165\text{ }^\circ\text{C}$. 有意义的是, μ -PP 和 μ -PP/HNT 制品的熔融曲线在 167 至 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 之间都还存在一个强度较高的肩峰 (图中箭头标示), 据文献^[15] 可知, 该峰由 shish 伸直链晶体的熔融引起, 这间接表明 μ -PP 和 μ -PP/HNT 制品的剪切层形成了高含量的 shish-kebab 结构.

图 7(a) 所示的是 μ -PP、 μ -PP/HNT 和 m-PP 3 种制品的 XRD 曲线. 由图 7(a) 可见, 3 种制品除在 $2\theta = 14.1^\circ$ 、 17.0° 和 18.5° 处出现特征衍射峰外, 还在 $2\theta = 16.1^\circ$ 处出现一个衍射峰. 这表明 3

种制品中均形成 α 和 β 的混合晶型. 对图 7(a) 中的 XRD 曲线进行分析可算出制品总的结晶度 (X_c) 和 β 晶型的相对含量 (K_β), 结果如图 7(b) 所示. μ -PP 制品的 X_c 和 K_β 分别为 76.7% 和 20.0% , 与 m-PP 制品的相比分别提高 0.9 倍和 1.4 倍; 而 μ -PP/HNT 制品的 X_c 为 73.6% , K_β 则增加至 26.3% , 可见少量 HNT 的加入即可提高 μ -PP 制品的 K_β . μ -PP 制品的 X_c 明显高于 m-PP 制品的 X_c 主要是因两方面所致^[7]. 一是 MIM 过程中熔体所受的强剪切可诱导 PP 分子链沿流动方向高度取向, 促进晶核形成和晶体生长; 二是与 CIM 相比, MIM 模腔的表面积与体积之比明显较大, 熔体与模腔壁接触面积更大, 异相成核作用更为明显. β 晶为亚稳态晶型, 其形成与熔体温度、温度梯度、冷却速率和剪切作用有关^[16]. MIM 过程中 PP 熔体因受到强剪切作用而形成取向的 α 晶核, 这种取向的 α 晶核可诱导 β 晶核的形成; 此外, 在 $105 \sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内 β 晶型比 α 晶型的生长速率高^[17,18], 而本文所采用的模具温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$. 因此, μ -PP 制品中形成了高含量的 β 晶型. HNT 的加入使 μ -PP 制品的 K_β 进一步增加的原因是 HNT 对 PP 具有 β 成核作用. 值得注意的是, Guo 等^[13] 采用 CIM 制备 PP/HNT 纳米复合材料时, 发现加入高于 10 phr 的 HNT 才可诱导 β 晶成核与生长, 而本文采用 MIM 在低含量 (2 phr)

HNT 下就明显提高了 μ -PP 制品的 K_β . 综上所述, MIM 的流场、温度场和 HNT 的加入三者协同诱导 β 晶成核与生长.

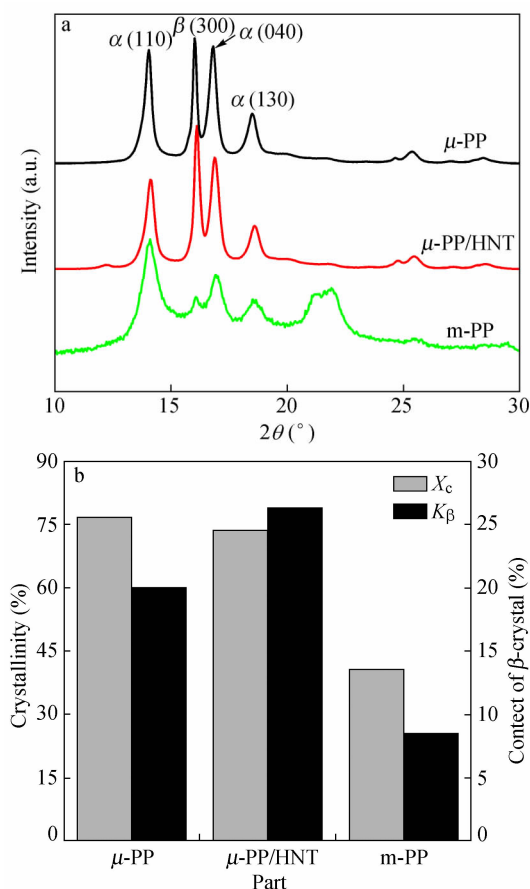


Fig. 7 (a) XRD spectra, (b) crystallinity and β -crystal content of μ -PP, μ -PP/HNT and m-PP parts

2.4 力学性能-微观结构关系的分析

对注塑聚合物制品, 结晶度和剪切层厚度占制品半壁厚的比例都会显著影响其力学性能^[19, 20], 两者的增加都能明显提高制品的拉伸强度和模量^[21, 22], 但会降低其韧性^[7]. 由图 7(b) 和表 3 可知, μ -PP 制品的结晶度和剪切层厚度占制

品半壁厚的百分比相对于 m-PP 制品分别提高 0.9 倍和 2.7 倍, 且由 DSC 测试结果 (见图 6) 可知, 剪切层形成了高含量的 shish-kebab 结构, 这两方面使 μ -PP 制品的拉伸强度和储能模量 (40 $^{\circ}\text{C}$) 比 m-PP 制品的分别提高 67% (图 2) 和 48% (图 3). 值得注意的是, 虽然 μ -PP 制品的 K_β 明显比 m-PP 制品的高 (图 7b), 但是, 对比 2 种制品的断裂伸长率可知, μ -PP 制品韧性明显比 m-PP 制品的低. 这表明 μ -PP 制品中因分子链高度取向所致的韧性降低效应要明显强于 β 晶型所引起的韧性增加的效应.

纳米填料对聚合物复合材料力学性能的增强主要取决于填料本身的形状、长径比、表面特性及其在基体中的分散状态等. MIM 过程中, 熔体所受的强剪切作用使部分高长径比的 HNT 在 PP 基体中较均匀地沿流动方向排列 (图 4). 一方面, 分散均匀的 HNT 可明显减少制品在外力作用下的应力集中点; 另一方面, 取向的 HNT 对 PP 基体起有效增强作用. 因此, μ -PP/HNT 制品的拉伸强度相对于 μ -PP 提高 5.1%.

3 结论

MIM 过程中, 聚合物熔体受到强烈剪切和快速冷却的共同作用, 促使 μ -PP 制品的剪切层厚度占制品半壁厚百分比、结晶度和 β 晶含量相对于 m-PP 制品明显增加, 前两者的增加赋予 μ -PP 制品更高的储能模量和拉伸强度. 低含量 (2 phr) HNT 的加入即可进一步提高 μ -PP 制品的储能模量和拉伸强度, 并明显改善热稳定性. 虽然 μ -PP 和 μ -PP/HNT 制品 β 晶含量明显高于 m-PP 制品 β 晶含量, 但前两种制品的断裂伸长率却明显较低, 表明该 2 种制品中因分子链取向所致的韧性降低效应明显强于 β 晶的增韧效应.

REFERENCES

- Chen C S, Chen T J, Chien R D, Chen S C. Int Commun Heat Mass, 2007, 34(4): 448 ~ 455
- Moon J S, Lee J M, Lee S H, Choi B H. J Appl Polym Sci, 2012, 127(3): 1466 ~ 1474
- Guan W S, Huang H X, Wu Z. J Micromech Microeng, 2012, 22(11): 115003
- Giboz J, Spoelstra A B, Portale G, Copponnex T, Meijer H E H, Peters G W M, Mele P. J Polym Sci Pol Phys, 2011, 49(20): 1470 ~ 1478
- Kamal M R, Chu J, Dourdori S, Hrymak A. Plast Rubber Compos, 2010, 39(7): 332 ~ 341
- Giboz J, Copponnex T, Mele P. J Micromech Microeng, 2009, 19: R1 ~ R12
- Liu F H, Guo C, Wu X, Qian X Y, Liu H, Zhang J. Polym Advan Technol, 2012, 23(3): 686 ~ 694
- Abbasi S, Carreau P J, Dourdori A. Polym Eng Sci, 2011, 51(5): 992 ~ 1003

9 Du M L,Guo B C,Jia D M. Polym Int,2010,59(5):574~582

10 Lecouvet B,Sclavons M,Bourbigot S,Devaux J,Bailly C. Polymer,2011,52(19):4284~4295

11 Liu M X,Guo B C,Lei Y D,Du M L,Jia D M. Appl Surf Sci,2009,255(9):4961~4969

12 Liu M X,Guo B C,Zou Q L,Du M L,Jia D M. Nanotechnology,2008,19:205709

13 Liu M X,Guo B C,Du M L,Chen F,Jia D M. Polymer,2009,50(13):3022~3030

14 Guo B C,Zou Q L,Lei Y D,Du M L,Liu M X,Jia D M. Thermochim Acta,2009,484(1-2):48~56

15 Guan W S,Huang H X,Wang B. J Polym Sci Polym Phys,2013,51(5):358~367

16 Cermak R,Obadal M,Ponizil P,Polaskova M,Stoklasa K,Heckova J. Eur Polym J,2006,42(9):2185~2191

17 Varga J,Ehrenstein G W. Polymer,1996,37(26):5959~5963

18 Lotz B. Polymer,1998,39(19):4561~4567

19 Viana J C,Cunha A M,Billon N. Polymer,2002,43(15):4185~4196

20 Viana J C. Polymer,2004,45(3):993~1005

21 Sousa R A,Reis R L,Cunha A M,Bevis M J. J Appl Polym Sci,2003,89(8):2079~2087

22 Kalay G,Sousa R A,Reis R L,Cunha A M,Bevis M J. J Appl Polym Sci,1999,73(12):2473~2483

STRUCTURE AND PROPERTIES OF PP/HNT NANOCOMPOSITE
PARTS PREPARED BY MICRO-INJECTION MOLDING

Han-xiong Huang, Ze Wu, Wei-sheng Guan, Bin Wang

(Center for Polymer Processing Equipment and Intellectualization, The Key Laboratory of Polymer Processing
Engineering of the Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Polypropylene (PP) and PP/halloysite nanotube nanocomposite parts of 0.7 mm thickness (μ -PP and μ -PP/HNT) were molded *via* micro-injection molding (MIM), and PP part of 3.5 mm thickness (m-PP) was molded *via* conventional injection molding (CIM). The relationship between mechanical properties and crystal structures and the influence of HNT on mechanical properties and thermal stability of the molded parts were investigated. Compared with the m-PP part, the tensile strength and storage modulus (40 °C) of μ -PP part were increased by 67% and 48%, respectively, due to its significantly higher crystallinity (76.7%) and shear layer thickness percentage (57.8%). The addition of a low content (2 phr) of HNT further increased the tensile strength, storage modulus and thermal stability of μ -PP parts. This was mainly ascribed to the good dispersion of HNT in PP matrix. Although the contents of β crystal in both μ -PP and μ -PP/HNT parts (20% and 26.3%) were significantly higher than those of m-PP part, the elongations at break of the former two parts were obviously lower than those of the latter one. This indicated that the effect of toughness decrease caused by molecular orientation was stronger than the toughening effect of the β crystal for both μ -PP and μ -PP/HNT parts.

Keywords Micro-injection molding, Halloysite nanotube (HNT), Crystal morphology, Mechanical property, Thermal stability