

# 多级拉伸挤出对纳米有机蒙脱土/高密度聚乙烯复合材料形态结构及性能的影响

徐国敏, 薛斌, 韦良强, 于杰, 杨照, 秦舒浩\*

(国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550022)

**摘要:** 采用多级拉伸挤出工艺和传统挤出工艺制备了纳米有机蒙脱土/高密度聚乙烯(OMMT/HDPE)复合材料, 利用广角X射线衍射(WAXD)、TEM、DSC和小角X射线散射(SAXS)等手段对比研究了两种不同工艺制备OMMT/HDPE复合材料的形态结构和性能。结果表明: 多级拉伸挤出作用能够细化OMMT的颗粒尺寸, 促进OMMT在HDPE基体中的分散; 随多级拉伸挤出次数的增加, OMMT的分散性越好, OMMT颗粒的长径比增加, 从而使OMMT/HDPE复合材料的初始成核速率和结晶速率明显提高, 诱导复合材料形成取向串晶(Shish-kebab)结构, 显著提高OMMT/HDPE复合材料的拉伸强度; 当OMMT: HDPE分别为1: 100和5: 100时, 多级拉伸挤出OMMT/HDPE复合材料的拉伸强度相对于传统挤出OMMT/HDPE复合材料的拉伸强度分别提高了50%和356%。

**关键词:** 多级拉伸挤出; 纳米有机蒙脱土; 高密度聚乙烯; 复合材料; 形态结构; 结晶

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2018)07-1822-10

## Effect of multistage stretching extrusion on morphology and property of organic nano montmorillonite/high density polyethylene composites

XU Guomin, XUE Bin, WEI Liangqiang, YU Jie, YANG Zhao, QIN Shuhao\*

(National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550022, China)

**Abstract:** Organic nano-montmorillonite/high density polyethylene (OMMT/HDPE) composites were prepared by multistage stretching extrusion and traditional extrusion process. The morphological structure and property of the two different OMMT/HDPE composites were comparatively studied by wide-angle X-ray diffraction (WAXD), TEM, DSC, small-angle X-ray scattering (SAXS) and so on. The results indicate that multistage stretching extrusion shows great effect on refining particle size of OMMT and promoting dispersion of OMMT in HDPE matrix. With increasing of the number of layer multiplying elements (LMEs), the dispersion of OMMT is gradually improved and the length-to-diameter ratio of OMMT aggregation is also increased, leading to the enhanced initial nucleation rate and crystallization rate of OMMT/HDPE composites, inducing the formation of oriented shish-kebab structures in OMMT/HDPE composites. Accordingly, the tensile strength of OMMT/HDPE composites prepared by multistage stretching extrusion is greatly enhanced. When the mass ratio of OMMT: HDPE is 1: 100 and 5: 100, the tensile strength of OMMT/HDPE composites prepared by multistage stretching extrusion increases about 50% and 356% compared to that of OMMT/HDPE composites prepared by traditional extrusion process.

**Keywords:** multistage stretching extrusion; organic nano-montmorillonite; high density polyethylene; composites; morphology; crystallization

收稿日期: 2017-07-20; 录用日期: 2017-10-10; 网络出版时间: 2017-11-14 17:24

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171114.006>

基金项目: 国家自然科学基金(51303032; 51473186)

通讯作者: 秦舒浩, 博士, 研究员, 研究方向为聚合物基复合材料 E-mail: qinshuhao@163.com

引用格式: 徐国敏, 薛斌, 韦良强, 等. 多级拉伸挤出对纳米有机蒙脱土/高密度聚乙烯复合材料形态结构及性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(7): 1822-1831.

XU Guomin, XUE Bin, WEI Liangqiang, et al. Effect of multistage stretching extrusion on morphology and property of organic nano montmorillonite/high density polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(7): 1822-1831 (in Chinese).

聚合物基复合材料在加工成型过程中所经历的流场和热历史对材料最终的形态结构和性能有重要影响, 研究流场对聚合物基复合材料形态结构和性能的影响是高分子领域研究的热点之一。

多级拉伸挤出是近年发展起来的一种新型挤出加工技术, 这种技术仅需在传统的一台或两台挤出机口模处连接若干个分割-叠合单元即可实现。当聚合物熔体流经分割-叠合单元时, 首先在垂直于流动方向上被分成两部分, 然后一部分熔体向上流动并向水平扩张, 而另一部分熔体向下流动并同时水平扩张, 最后两股熔体在分割-叠合单元出口处重新合并<sup>[1-2]</sup>。这种特殊的流道结构, 使聚合物熔体在流经分割-叠合单元时受到强烈的拉伸和剪切作用, 通过调控分割-叠合单元的个数, 即可调控聚合物熔体在加工过程中受到的剪切-拉伸强度<sup>[3-4]</sup>, 从而使聚合物熔体在加工过程中所经历的流场和热历史显著区别于传统挤出工艺, 因此材料的最终形态结构和性能也将显著不同于传统挤出工艺制备的复合材料。

Lei 等<sup>[5-6]</sup>、Yang 等<sup>[7]</sup> 和迟晓红等<sup>[8]</sup> 通过对比研究传统挤出工艺和多级拉伸挤出工艺制备纳米有机蒙脱土/聚丙烯(OMMT/PP)复合材料的形态及结晶行为和结晶结构时发现, 多级拉伸挤出工艺较强的应力场能够细化 OMMT 的颗粒尺寸, 显著提高 OMMT 在 PP 基体中的分散, 使 OMMT 沿挤出方向取向。结晶性能研究结果表明, 多级拉伸挤出作用能够提高纯 PP 的结晶度, 显著增加 PP 中  $\beta$  晶型的份额; 但对 OMMT/PP 复合体系, 多级拉伸挤出作用对其结晶行为和结晶结构的影响非常复杂, 取决于复合材料具体的配方组成、OMMT 在基体中的颗粒尺寸、取向状态等因素, 因此, 大量类似的研究仍需在不同的 OMMT/聚合物复合体系中进行。

本文以 OMMT/高密度聚乙烯(HDPE)为研究对象, 分别采用多级拉伸挤出工艺和传统挤出工艺制备 OMMT/HDPE 纳米复合材料, 并对比研究两种不同工艺制备 OMMT/HDPE 复合材料的聚集态结构、结晶行为和结晶结构, 进一步深入探讨多级拉伸挤出作用对层状无机粒子/聚合物复合材料形态结构和性能的影响, 以期为层状无机粒子/聚合物复合材料的结构设计和性能调控提供理论指导。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

高密度聚乙烯(HDPE), 商品名为 5200B, 熔融指数为 0.3~0.5 g/10 min, 北京燕山石油化工有限公司; 纳米有机蒙脱土(OMMT), 商品名 I.31PS, 有机处理剂主要成份为  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{NH}_2$ , 美国微粉公司。

### 1.2 OMMT/HDPE 复合材料的制备

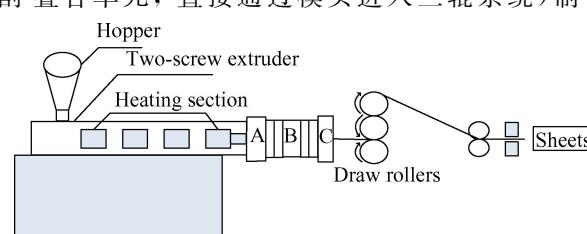
熔融挤出前, 将 OMMT 于 90℃ 真空下干燥 12 h, 去除水分。将干燥后的 OMMT 与 HDPE 按表 1 配方混合均匀, 然后将混合物料在南京杰亚挤出装备有限公司生产的 TE-20 型同向双螺杆挤出机上熔融挤出(主机螺杆转速为 250 r/min, 各加热段温度分别为 150℃、200℃、205℃、210℃、215℃ 和 205℃), 并牵引至切粒机上造粒, 制得不同 OMMT 含量的 OMMT/HDPE 复合材料。

表 1 不同纳米有机蒙脱土(OMMT)含量的 OMMT/高密度聚乙烯(HDPE)复合材料配方

Table 1 Compositions of organic nano-montmorillonite/high density polyethylene(OMMT/HDPE) composites with different OMMT contents

No.	Mass ratio / %	
	OMMT	HDPE
1	0	100
2	1	100
3	3	100
4	5	100

将制备好的物料在 90℃ 的真空干燥箱中干燥 12 h 后, 部分采用图 1 所示自主设计的多级拉伸挤出系统(该多级拉伸挤出系统由双螺杆挤出机、连接器、分割-叠合单元、模头、三辊机、牵引系统等部分组成, 分割-叠合单元的工作原理如文献[9]所述)进行熔融共混挤出制备 OMMT/HDPE 复合材料。另一部分采用传统挤出工艺(熔体不经过分割-叠合单元, 直接通过模头进入三辊系统)制备



A—Connector; B—Layer multiplying elements; C—Die

图 1 多级拉伸挤出系统示意图

Fig. 1 Schematic of multistage stretching extrusion system

OMMT/HDPE 复合材料。本论文设定的分割-叠合单元的个数分别为 0、3、6 个, 片材的厚度均控制在  $(0.6 \pm 0.1)$  mm 左右。多级拉伸挤出过程中, 双螺杆挤出机螺杆转速为 250 r/min, 各加热段温度分别为 180℃、220℃、230℃、235℃、240℃、240℃, 分割-叠合单元温度为 235℃。

### 1.3 性能测试与表征

#### 1.3.1 OMMT 的分散性能

采用德国 Burker 公司生产的 D8 ADVANCE 型广角 X 射线衍射仪(WAXD)进行测试。采用 Cu 靶  $K\alpha$  射线辐射, 入射波长  $\lambda = 0.154$  nm, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描范围为  $2\theta = 1^\circ \sim 40^\circ$ , 扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ 。

将所制备的 OMMT/HDPE 复合材料沿挤出方向冷冻超薄切片, 然后采用 JEM200CX 型 TEM 观察 OMMT 在 HDPE 基体中的分散分布情况, 电子加速电压为 120 kV。根据 TEM 图像, 采用 Nano Measure 软件分析 OMMT/HDPE 复合材料中 OMMT 的颗粒尺寸, 计算 OMMT 颗粒的长径比。

#### 1.3.2 DSC 分析

采用美国 TA 公司生产的 Q10 型差示扫描量热仪进行测试。在  $N_2$  气氛下, 以  $10^\circ/\text{min}$  的升温速率从 40℃ 加热至 180℃, 随后再以同样的速率降温至 40℃, 分别记录样品升温和降温过程曲线。

OMMT/HDPE 复合材料中 HDPE 的结晶度 ( $X_c$ ) 通过下式计算得到:

$$X_c = \frac{\Delta H}{(1-x)\Delta H_{100}} \quad (1)$$

式中:  $\Delta H$  为 DSC 熔融曲线中熔融峰的面积, 即熔融热焓;  $x$  为纳米 OMMT 在 OMMT/HDPE 复合材料中所占的质量比;  $\Delta H_{100}$  为 100% 纯 HDPE 完全结晶(即 100% 结晶)时的熔融热焓,  $\Delta H_{100}$  值为 293 J/g<sup>[10]</sup>。

#### 1.3.3 小角 X 射线散射(SAXS)分析

为获得 OMMT/HDPE 复合材料晶区的结构特征, 采用德国 Burker AXS GmbH NanoSTAR SAXS 对 OMMT/HDPE 复合材料进行测试。以 Cu- $K\alpha$  为射线源, 波长为 0.154 nm, 电压为 50 kV, 电流为 0.6 mA, 采用 Vantec-2000 二维面探测器收集样品的散射信号, 积分后得到一维 SAXS 曲线。

#### 1.3.4 动态力学性能

采用美国 TA 公司 DMA2980 动态力学分析仪进行测试。试验中采用拉伸模式,  $N_2$  气氛, 样品尺寸:  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ (长  $\times$  宽), 测试温度:  $-100 \sim 100^\circ\text{C}$ , 升温速度:  $5^\circ/\text{min}$ , 测试频率: 1 Hz, 振幅:  $10\text{ }\mu\text{m}$ 。

#### 1.3.5 拉伸性能

采用深圳新三思材料检测有限公司的 CMA6104 型万能试验机, 按照 GB/T 1040.3—2006<sup>[11]</sup> 进行拉伸性能测试, 拉伸速率为 200 mm/min, 取 5 根样条实验数据的平均值作为测试结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 OMMT/HDPE 复合材料的形态结构

图 2 为多级拉伸挤出工艺和传统挤出工艺制备 OMMT/HDPE 复合材料的 WAXD 曲线。可知, 多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料的衍射峰强均低于传统挤出工艺制备 OMMT/HDPE

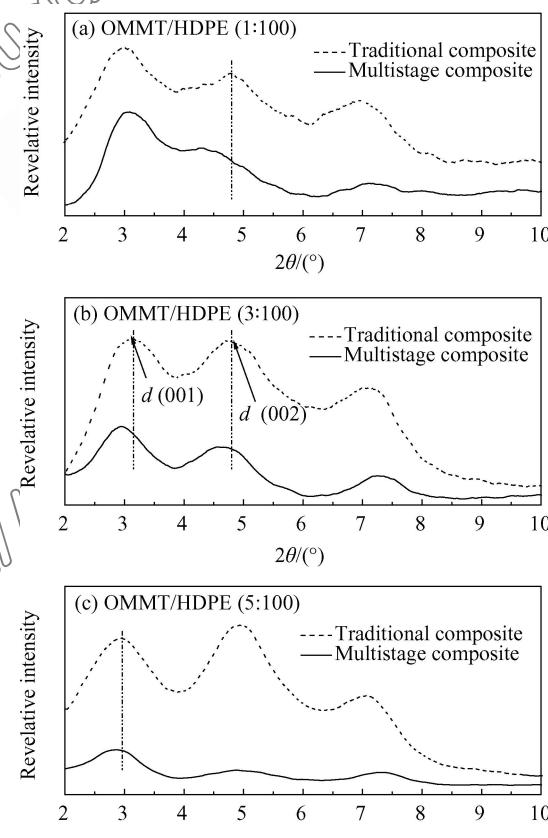


图 2 多级拉伸挤出工艺和传统挤出工艺制备 OMMT/HDPE 复合材料的广角 X 射线衍射(WAXD)曲线

Fig. 2 Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) curves of OMMT/HDPE composites prepared by multistage stretching extrusion process and traditional extrusion process

复合材料的衍射峰强, 且 OMMT 的  $d(001)$  或  $d(002)$  晶面对应的衍射峰向小角方向偏移, 说明多级拉伸挤出工艺制备的 OMMT/HDPE 复合材料中 OMMT 的分散性相对较好, 表明多级拉伸挤出作用有利于改善 OMMT 在 HDPE 基体中的分散。表 2 为对应两种不同工艺制备 OMMT/HDPE 复

合材料中 OMMT 的晶面间距。可见, 多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料中 OMMT 的  $d(001)$  和  $d(002)$  晶面间距均大于传统挤出 OMMT/HDPE 复合材料中相应的晶面间距, 表明 OMMT 的分散性相对较好, 进一步验证多级拉伸挤出作用有利于提高 OMMT 在 HDPE 基体中的分散。

表 2 多级拉伸挤出工艺和传统挤出工艺制备 OMMT/HDPE 复合材料的 WAXD 结果

Table 2 WAXD results of OMMT/HDPE composites prepared by multistage stretching extrusion process and traditional extrusion process

Samples	$2\theta_1$				$2\theta_2$				$d_2$	
	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M
OMMT/HDPE(1 : 100)	2.97	2.91	2.97	3.03	4.90	4.76	1.80	1.85		
OMMT/HDPE(3 : 100)	3.15	3.00	2.80	2.93	4.80	4.66	1.84	1.89		
OMMT/HDPE(5 : 100)	2.93	2.87	3.02	3.07	4.94	4.90	1.79	1.83		

Notes: T—Composite prepared by traditional extrusion process; M—Composite prepared by multistage stretching extrusion process;  $\theta_1$ —Diffraction peak position of  $d(001)$  crystal surface;  $d_1$ —Interplanar crystal spacing of  $d(001)$ ;  $\theta_2$ —Diffraction peak position of  $d(002)$ ;  $d_2$ —Interplanar crystal spacing of  $d(002)$ 。

为直观获得 OMMT 在 HDPE 中的分散情况, 采用 TEM 进一步表征 OMMT/HDPE 复合材料。图 3 为 OMMT/HDPE(5 : 100) 复合材料的 TEM 不同放大倍数图像, 图中浅灰色区域为 HDPE 基体, 黑色条形片或黑色丝状物为 OMMT 颗粒。由图 3(a) 和图 3(c) 可知, 多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料中 OMMT 的颗粒尺寸明显小于传

统挤出 OMMT/HDPE 复合材料中 OMMT 的颗粒尺寸, 进一步验证多级拉伸挤出工艺可以细化 OMMT 的颗粒尺寸, 促进 OMMT 在 HDPE 基体中的分散。图 3(d) 为多级拉伸挤出 OMMT/HDPE(5 : 100) 复合材料 TEM 放大照片。可以看到, OMMT 被剥离成丝状, 表明部分 HDPE 分子链插层进入 OMMT 片层间。

图 4 和表 3 分别为不同份数分割-叠合单元 (LEM) 制备 OMMT/HDPE(5 : 100) 复合材料的 TEM 图像和对应图像计算得到的 OMMT 颗粒的长径比。由图 4 可知, 随多级拉伸挤出次数的增加, OMMT 的颗粒尺寸逐渐减小, 颗粒的长径比增加。从表 3 可见, 传统挤出 OMMT/HDPE 复合材料中, OMMT 颗粒的长径比约为 3.76, 随 LEM 个数分别增加至 3 个和 6 个, OMMT 颗粒的长径比分别增加至 6.09 和 19.55。这是因为随 LEM 个数的增加, 聚合物熔体在加工过程中被分割-叠合的次数越多, OMMT 颗粒被剥离细化的次数也越多, 受到的剪切-拉伸作用越强<sup>[5-7]</sup>, 所以 OMMT 的颗粒尺寸减小, 在 HDPE 基体中的分散性越好, 颗粒的长径比增加。

由此可知, 多级拉伸挤出作用能够细化层状无机粒子的颗粒尺寸, 促进层状无机粒子在聚合物基体中的分散。随多级拉伸挤出次数的增加, 层状无机粒子的分散性越好, 颗粒的长径比增加。

## 2.2 OMMT/HDPE 复合材料的结晶性能

图 5 为多级拉伸挤出工艺和传统挤出工艺制备

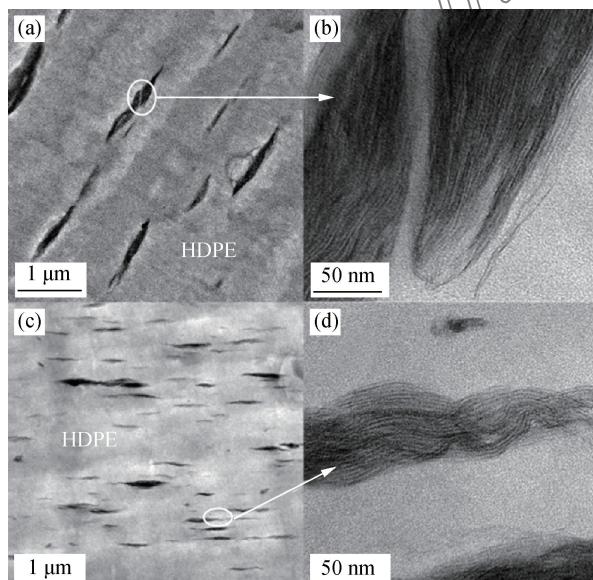


图 3 多级拉伸挤出工艺和传统挤出工艺制备 OMMT/HDPE (5 : 100) 复合片材 TEM 图像

Fig. 3 TEM images of OMMT/HDPE (5 : 100) nanocomposites prepared by multistage stretching extrusion and tradition extrusion process ((a), (b) Traditional extrusion composite; (c), (d) Multistage stretching extrusion composite)

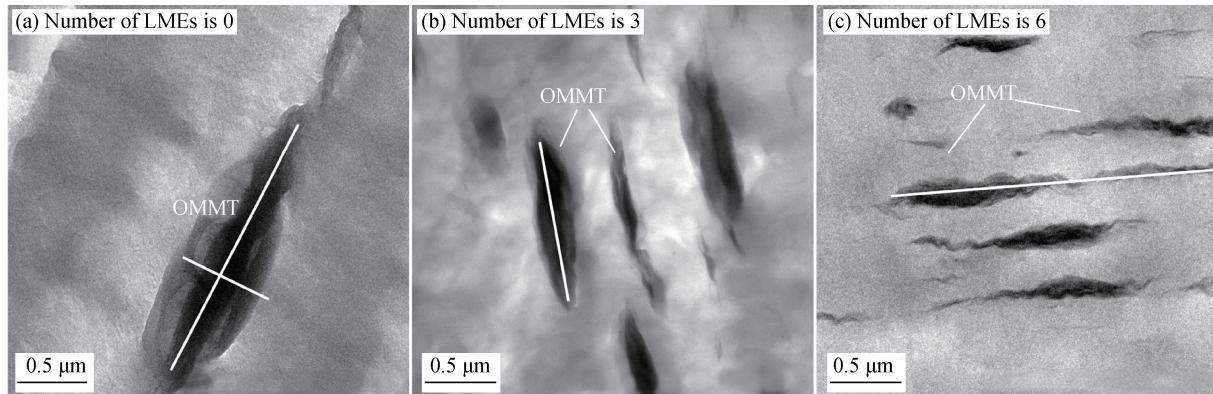


图 4 不同个数 LMEs 制备 OMMT/HDPE (5 : 100) 复合材料的 TEM 图像

Fig. 4 TEM images of OMMT/HDPE (5 : 100) composites prepared with different numbers of LEMs

表 3 不同个数分割-叠合单元 (LMEs) 制备 OMMT/HDPE (5 : 100) 复合材料中 OMMT 颗粒的长径比

Table 3 Draw ratio of OMMT aggregates in OMMT/HDPE (5 : 100) composites prepared by different numbers of layer multiplying elements (LMEs)

Number of layer multiplying elements	$L/\mu\text{m}$	$D/\mu\text{m}$	$L/D$
0	1.730	0.460	3.76
3	1.035	0.170	6.09
6	1.408	0.072	19.55

Notes:  $L$ —Length;  $D$ —Diameter.

纯 HDPE 及 OMMT/HDPE 复合材料的 DSC 非等温结晶曲线, 表 4 为结晶参数, 其中,  $S_i$  主要反映体系结晶过程中的初始成核速率, 其绝对值越大, 则初始成核速率越快;  $t_{1/2}$  表示结晶一半所需要的时间, 表征样品结晶过程中结晶速率的大小, 其值越小, 结晶速率越快, 其值越大, 结晶速率越慢;  $T_0 - T_c$  表示结晶过程的总速率, 其值越小, 表明结晶速率越快<sup>[12]</sup>。从图 5 和表 4 可以看出, 多级拉伸挤出 HDPE 和 OMMT/HDPE 复合材料的  $T_c$  相对于传统挤出 HDPE 和 OMMT/HDPE 复合材料的  $T_c$  均向高温方向偏移, 且  $S_i$  明显相对较高,  $t_{1/2}$  和  $T_0 - T_c$  相对较小, 说明多级拉伸挤出 HDPE 和 OMMT/HDPE 复合材料结晶相对容易, 材料的初始成核速率和总结晶速率均高于传统挤出 HDPE 和 OMMT/HDPE 复合材料。

图 6 为对应两种不同工艺制备的 HDPE 和 OMMT/HDPE 复合材料 DSC 熔融曲线, DSC 结果见表 4。可见, 两种工艺制备的 HDPE 和 OMMT/HDPE 复合材料熔点变化不明显, 但熔融焓变化规律不同, 说明两种工艺制备的 HDPE 和 OM-

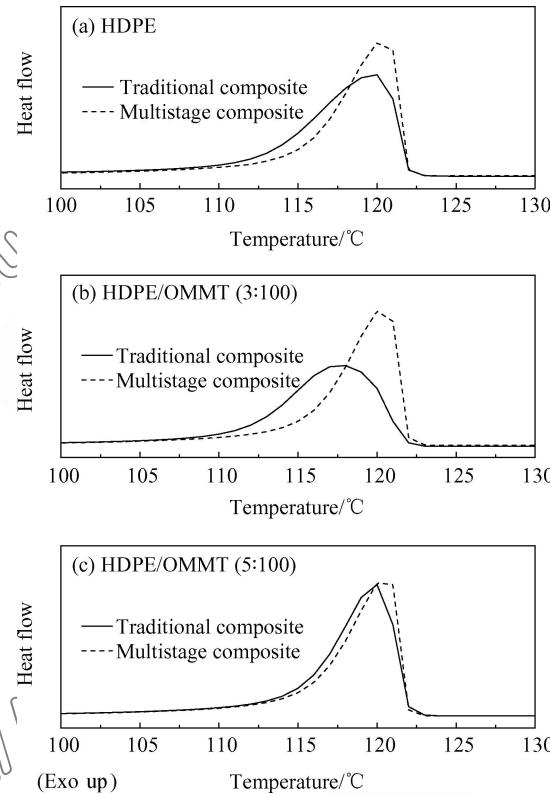


图 5 多级拉伸挤出工艺和传统挤出工艺制备 HDPE 及 OMMT/HDPE 复合材料 DSC 结晶曲线

Fig. 5 DSC crystallization curves of HDPE and OMMT/HDPE composites prepared by multistage stretching extrusion process and traditional extrusion process

MT/HDPE 复合材料中片晶的尺寸相同, 但结晶度不同。从表 4 可见, 多级拉伸挤出 HDPE 的结晶度  $X_c$  大于传统挤出 HDPE 的  $X_c$ ; 而对 OMMT/HDPE 复合材料体系, 多级拉伸挤出工艺制备的复合材料  $X_c$  相当于或略低于传统挤出工艺制备的复合材料  $X_c$ , 与 Lei 等<sup>[5-6]</sup> 和 Yang 等<sup>[7]</sup> 的研究结果

表 4 多级拉伸挤出工艺和传统挤出工艺制备 HDPE 及 OMMT/HDPE 复合材料 DSC 结果

Table 4 DSC results of HDPE and OMMT/HDPE composites prepared by multistage stretching extrusion process and traditional extrusion process

Sample		$T_m/^\circ\text{C}$	$H_{mf}/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c/\%$	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$S_i$	$t_{1/2}/\text{min}$	$(T_0 - T_c)/^\circ\text{C}$
HDPE	T	132.6	191.3	67.2	121.6	118.9	2.93	0.67	2.7
	M	132.3	195.0	68.5	121.7	120.4	10.08	0.38	1.3
OMMT/HDPE (3 : 100)	T	133.1	202.8	69.2	121.7	119.8	5.10	0.49	1.9
	M	133.3	203.8	69.6	121.7	120.4	12.53	0.39	1.3
OMMT/HDPE (5 : 100)	T	132.2	198.5	71.1	121.7	119.9	6.30	0.51	1.8
	M	132.3	196.9	70.6	121.6	120.6	15.90	0.46	1.0

Notes:  $T_c$ —Temperature of crystallization peak;  $T_0$ —Onset temperature of crystallization peak;  $S_i$ —Initial slope of crystallization peak;  $t_{1/2}$ —Half time of crystallization;  $T_m$ —Melting temperature;  $H_{mf}$ —Melting enthalpy;  $X_c$ —Degree of crystallinity.

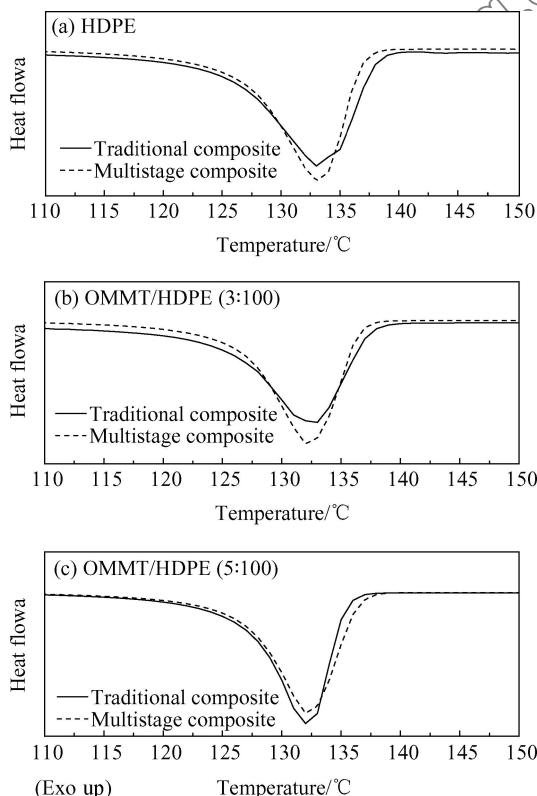


图 6 多级拉伸挤出工艺和传统挤出工艺制备 HDPE 及 OMMT/HDPE 复合材料 DSC 熔融曲线

Fig. 6 DSC melting curves of HDPE and OMMT/HDPE composites prepared by multistage stretching extrusion and traditional extrusion process

一致。

由此可知, 多级拉伸挤出作用可以促进 OMMT/HDPE 复合材料结晶, 提高复合材料的初始成核速率和结晶速率。这是因为多级拉伸挤出作用可以促进 HDPE 分子链取向<sup>[3]</sup>, 提高 OMMT 在 HDPE 中的分散, 降低 HDPE 的结晶位垒<sup>[13]</sup>, 所以多级拉伸挤出复合材料的初始成核速率相对较高; 另一方面, 多级拉伸挤出工艺能够使部分

HDPE 分子链插层进入 OMMT 片层间, 降低 HDPE 分子链的运动能力, 使 HDPE 分子链排入晶格困难, 因此多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料的结晶度略有降低<sup>[14]</sup>。

图 7 为多级拉伸挤出工艺和传统挤出工艺制备 OMMT/HDPE(5 : 100)复合材料的一维 SAXS 曲线。可以看到, 所制备的 OMMT/HDPE 复合材料均呈现明显的散射峰, 表明 OMMT/HDPE 复合材料中均形成了有序堆叠的取向片晶结构。此外, 可以看到, 多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料的散射峰强度明显高于传统挤出 OMMT/HDPE 复合材料, 说明多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料中片晶的份额相对较多<sup>[15]</sup>。图 8 分别为传统挤出工艺和多级拉伸挤出工艺制备 OMMT/HDPE(5 : 100)复合材料的二维 SAXS 图像。可知, 传统挤出 OMMT/HDPE 复合材料呈现沿赤道方向延伸的菱形散射图像, 表明体系中主要形成平行于挤出方向的骨架网络核串晶结构<sup>[16-17]</sup>; 而多级拉伸挤

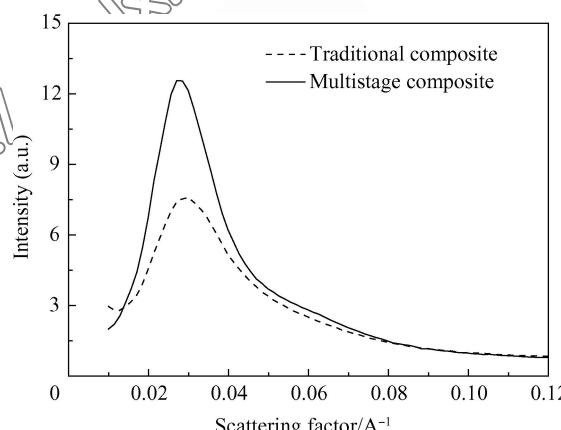


图 7 多级拉伸挤出和传统挤出工艺制备 OMMT/HDPE(5 : 100)复合材料一维小角 X 射线散射(SAXS)曲线

Fig. 7 1D small-angle X-ray scattering (SAXS) curves of OMMT/HDPE (5 : 100) prepared by multistage stretching extrusion and traditional extrusion process

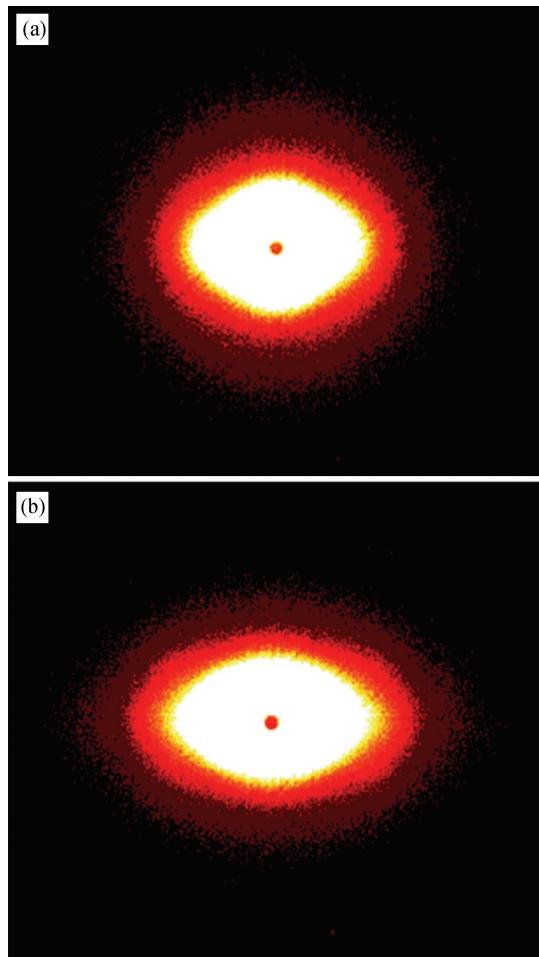


图 8 传统挤出工艺(a)和多级拉伸挤出工艺(b)制备 OMMT/HDPE (5 : 100)复合材料二维 SAXS 图像

Fig. 8 2D SAXS images of OMMT/HDPE

(5 : 100) prepared by traditional process (a) and multistage stretching extrusion process (b)

出 OMMT/HDPE 复合材料呈现沿赤道方向延伸的椭球形散射图像,且各项异性更为明显,表明体系中主要形成平行于挤出方向的纤维状(Shish)核串晶结构<sup>[16-17]</sup>。

由于聚合物分子链具有很高的构象熵,结晶过程除了受到温度控制外,还极大地依赖于分子链的构象,因此,流动场对聚合物的结晶动力学、结晶结构及形态有显著的影响。大量的研究表明,流动场的存在可以使聚合物的成核速率提高几个数量级,不同强度的外场可以诱导聚合物形成不同形态结构的晶体,随着外场强度的增加,可诱导聚合物形成形变球晶、椭球球晶、串晶、伸直链晶体等<sup>[18-20]</sup>。据此,提出多级拉伸挤出和传统挤出工艺条件下,OMMT/HDPE 复合材料的形核及最终形成的晶体形态结构如图 9 所示。多级拉伸挤出工艺

条件下,流经分割-叠合单元的 OMMT/HDPE 复合材料熔体会受到强烈的剪切-拉伸应力作用<sup>[3-7]</sup>,使 HDPE 分子链被直接拉伸为困束状结构,这些困束状结构在熔融挤出过程中逐渐融合形成 shish 核<sup>[16]</sup>。在冷却结晶过程中,HDPE 分子链以这些 shish 核为中心,外延生长片晶(kebab)形成串晶(Shish-kebab)结构(如图 9(a)所示)。而传统挤出工艺条件下,OMMT/HDPE 复合材料熔体受到的拉伸作用相对较小,熔融挤出过程中,只有少量 HDPE 分子链取向伸展,从而只能形成骨架网络核结构<sup>[16]</sup>。在冷却结晶的过程中,HDPE 分子链以骨架网络核为中心外延生长片晶形成骨架网络核 kebab 结构(如图 9(b)所示)。

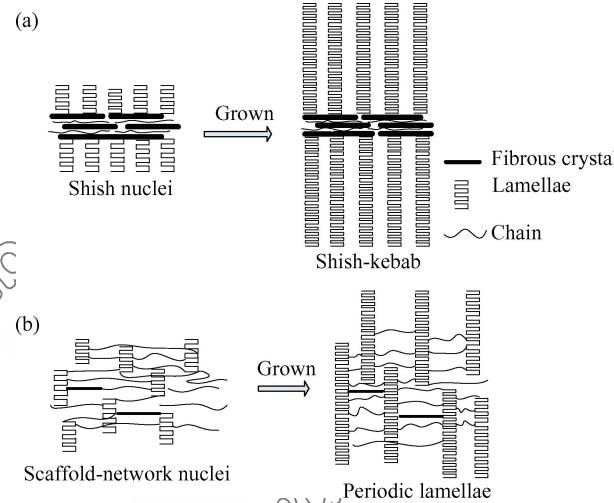


图 9 多级拉伸挤出工艺和传统挤出工艺条件下 OMMT/HDPE 复合材料的形核及最终长大形成的结晶结构示意图

Fig. 9 Schematic of formation of nucleation and the final structure of the crystals induced by multistage stretching extrusion process((a) Multistage stretching extrusion; (b) Traditional process)

### 2.3 OMMT/HDPE 复合材料的力学性能

图 10 为多级拉伸挤出工艺和传统挤出工艺制备的不同 OMMT 含量 OMMT/HDPE 复合材料取向方向的拉伸强度和断裂标伸应变。由图 10(a)可知,多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料的拉伸强度显著大于传统挤出 OMMT/HDPE 复合材料的拉伸强度,且随 OMMT 含量的增加,多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料的拉伸强度逐渐提高;而传统挤出 OMMT/HDPE 复合材料的拉伸强度随 OMMT 含量的增加先增加后降低。当 OMMT : HDPE 分别为 1 : 100 和 5 : 100 时,多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料的拉伸强度分别

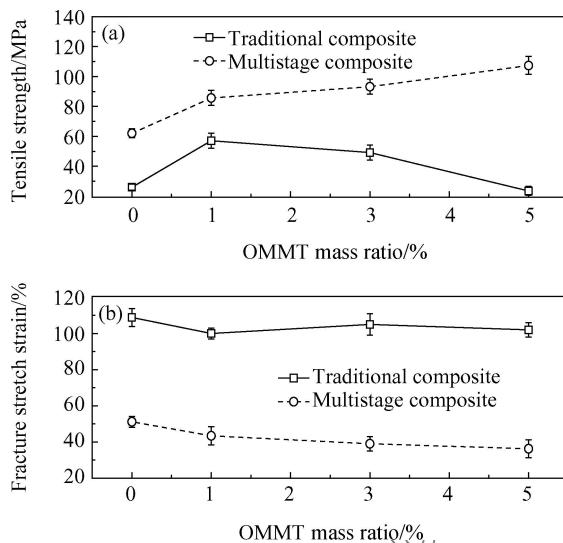


图 10 不同工艺制备 HDPE 及不同 OMMT 含量 OMMT/HDPE 复合材料的拉伸性能

Fig. 10 Tensile properties of neat HDPE and OMMT/HDPE composites with different OMMT contents prepared by different process

为 85.67 MPa 和 107.38 MPa, 与 OMMT : HDPE 分别为 1 : 100 和 5 : 100 的传统挤出 OMMT/HDPE 复合材料的拉伸强度 57.13 MPa 和 23.54 MPa 相比, 分别提高了 50% 和 356%。结合 WAXD 和 TEM 结果可知, 多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料中, OMMT 的分散性明显优于传统挤出 OMMT/HDPE 复合材料, 且有部分 HDPE 分子链插层进入 OMMT 片层间, 降低分子链的运动能力, 有助于提高 OMMT/HDPE 复合材料的拉伸强度。另外, 图 11 和图 12 分别为多级拉伸挤出工艺和传统挤出工艺制备 OMMT/HDPE(5 : 100) 复合材料的 SEM 图像和 DMA 损耗模量曲线。从图 11(a) 和图 11(b) 可见, 多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料中 OMMT 与 HDPE 基体的界面粘结明显优于传统挤出 OMMT/HDPE 复合材料; 此外, 从图 12 可以看到, 多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料的 DMA 损耗模量也相对较大, 进一步表明 OMMT 与 HDPE 的相互作用相对较大<sup>[21]</sup>, 界面性能相对较好, 因此多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料的拉伸强度显著优于传统挤出 OMMT/HDPE 复合材料。

由图 10(b) 可见, 与拉伸结果相对应, 多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料的断裂标伸应变显著低于传统挤出 OMMT/HDPE 复合材料, 且随 OMMT 含量的增加, 断裂标伸应变逐渐减小, 表

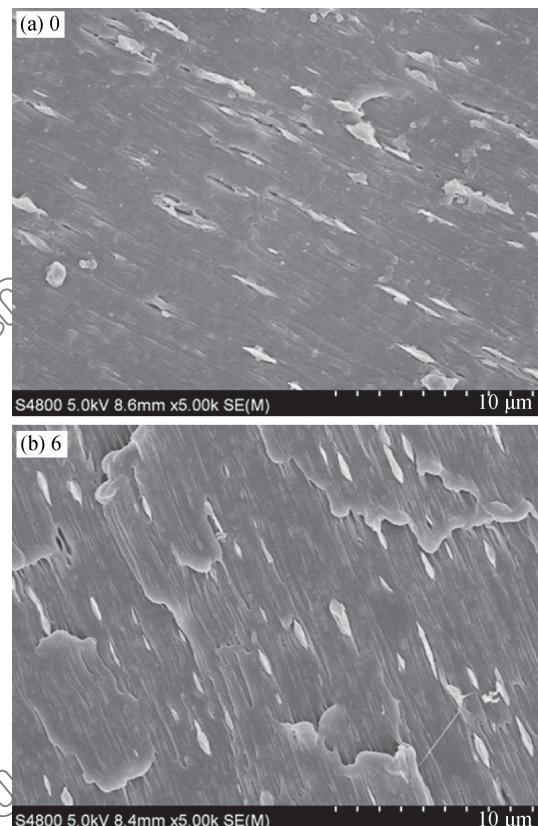


图 11 不同个数 LEMs 制备 OMMT/HDPE(5 : 100) 复合材料的 SEM 图像

Fig. 11 SEM images of OMMT/HDPE (5 : 100) composites prepared by different numbers of LEMs

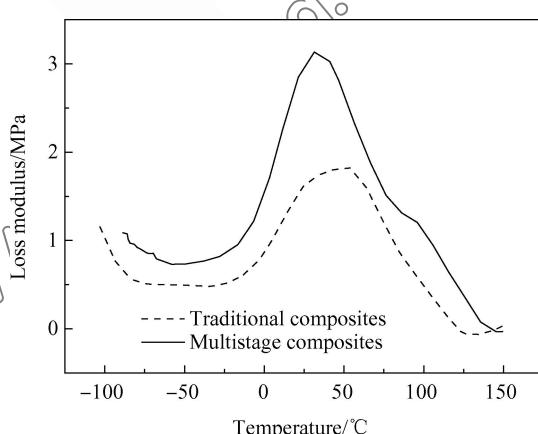


图 12 不同工艺制备 OMMT/HDPE (5 : 100) 复合材料的损耗模量曲线

Fig. 12 Loss modulus versus temperature curves of OMMT/HDPE (5 : 100) composites prepared by different process

明多级拉伸挤出作用对 OMMT/HDPE 复合材料具有明显的增强作用。

图 13 为不同个数 LEMs 制备的 HDPE 及

OMMT/HDPE(5 : 100)复合材料取向方向的拉伸强度和断裂标伸应变。可见, 随 LEMs 个数的增加, 所制备 HDPE 及 OMMT/HDPE 复合材料的拉伸强度也增加, 断裂标伸应变降低。当 LEMs 的个数为 6 个时, HDPE 及 OMMT/HDPE 复合片材的拉伸强度(65.83 MPa 和 107.38 MPa)相对于 0 个时的拉伸强度(26.00 MPa 和 47.00 MPa)分别提高了 153% 和 128%, 进一步验证多级拉伸挤出作用对 OMMT/HDPE 复合材料具有明显的增强作用。结合 TEM 结果可知, 随多级拉伸挤出次数的增加, OMMT 的分散性逐渐提高, OMMT 颗粒的长径比增加。此外, 从 SAXS 分析结果可知, 多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料中主要形成沿挤出方向取向的 shish 核, 且随多级拉伸挤出次数的增加, 形成的 shish 核数量逐渐增多, 故多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料的拉伸强度显著增加<sup>[22]</sup>。

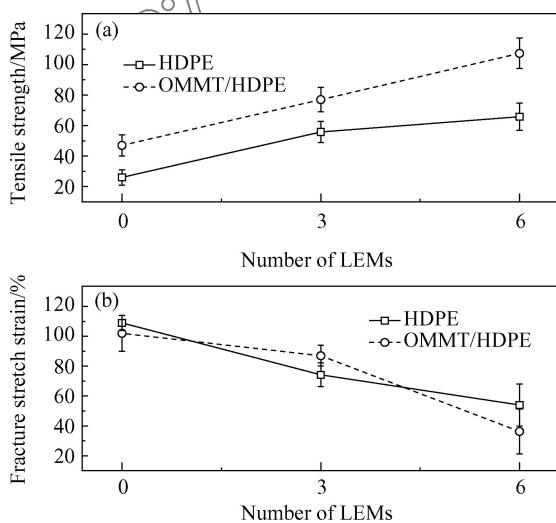


图 13 不同个数 LEMs 制备 HDPE 及 OMMT/HDPE(5 : 100) 复合材料取向方向的拉伸性能

Fig. 13 Tensile properties of neat HDPE and OMMT/HDPE (5 : 100) composites prepared by different numbers of LEMs

### 3 结 论

(1) 多级拉伸挤出作用能使部分高密度聚乙烯(HDPE)分子链插层进入有机蒙脱土(OMMT)片层间, 细化 OMMT 的颗粒尺寸, 促进 OMMT 在 HDPE 基体中的分散。随多级拉伸挤出次数的增加, OMMT 颗粒的横向尺寸逐渐减小, 径向尺寸逐渐增加。当分割-叠合单元(LEMs)的个数从 0 个分别增加至 3 个和 6 个时, OMMT 的长径比从 3.76 分别增加至 6.09 和 19.55。

(2) 多级拉伸挤出作用能够促进 OMMT/HDPE 复合材料结晶, 提高复合材料的初始成核速率和结晶速率, 诱导 OMMT/HDPE 复合材料形成取向串晶(Shish-kebab)结构。

(3) 多级拉伸挤出作用对 OMMT/HDPE 具有明显的增强作用, 当 OMMT : HDPE 分别为 1 : 100 和 5 : 100 时, 多级拉伸挤出 OMMT/HDPE 复合材料的拉伸强度相对于传统挤出 OMMT/HDPE 复合材料的拉伸强度分别提高了 50% 和 356%。随多级拉伸挤出次数的增加, OMMT/HDPE 复合材料的拉伸强度逐渐提高, 以 6 个 LEMs 制备的 HDPE 及 OMMT/HDPE 复合材料的拉伸强度相对于传统挤出工艺制备的 HDPE 及 OMMT/HDPE 复合材料的拉伸强度分别提高了 153% 和 128%。

### 参 考 文 献:

- [1] XIAO X, WEN M, LI J, et al. Structure and properties of electrically conducting composites consisting of alternating layers of pure polypropylene and polypropylene with a carbon black filler[J]. Polymer, 2008, 49(22): 4861-4870.
- [2] 王明, 郭少云. 微纳多层功能复合材料的制备新技术[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(11): 83-87.
- [3] WANG M, GUO S Y. Stratified functional composites with micrometer or nanometer scale thickness prepared by a new processing technology[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(11): 83-87 (in Chinese).
- [4] HE G S, LI J, ZHANG F S, et al. Effect of multistage tensile extrusion induced fiber orientation on fracture characteristics of high density polyethylene/short glass fiber composites [J]. Composites Science and Technology, 2014, 100(21): 2-9.
- [5] GAN L, QIU F, HAO Y B, et al. Shear-induced orientation of functional graphene oxide sheets in isotactic polypropylene [J]. Journal of Material Science, 2016, 51(11): 5185-5195.
- [6] LEI F, YANG S, GUO S Y, et al. Exfoliation of organic montmorillonite in iPP free of compatibilizer through the multistage stretching extrusion[J]. Polymer Bulletin, 2014, 71(12): 3261-3273.
- [7] LEI F, YU H N, YANG S, et al. Analysis of crystalline structure and morphology of isotactic polypropylene under the coexistence of organic montmorillonite particles and shear flow[J]. Polymer, 2016, 82: 274-284.
- [8] YANG S, YU H, LI J, et al. Structural evolution and toughening mechanism of  $\beta$ -transcrystallinity of polypropylene induced by the two-dimensional layered interface during uniaxial stretching[J]. ACS Omega, 2017, 2(3): 814-827.

- [8] 迟晓红, 俞利, 郑杰, 等. 蒙脱土/聚丙烯复合材料结晶形态及耐电树枝化特性[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 76-84.  
CHI X H, YU L, ZHENG J, et al. Crystallization morphology and electrical tree resistance characteristics of montmorillonite/polypropylene composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(1): 76-84 (in Chinese).
- [9] QIU F, WANG M, HAO Y B, et al. The effect of talc orientation and transcrystallization on mechanical properties and thermal stability of the polypropylene/talc composites [J]. *Composites Part A*, 2014, 58(58): 7-15.
- [10] JULIEN G, THIERRY C, PATRICE M. Analysis of the influence of the injection molding process on the crystallization kinetics of a HDPE[J]. *Journal of Applied Polymer*, 2017, 134(1): 44239.
- [11] 中国国家标准化管理委员会. 塑料拉伸性能的测定第3部分: 薄膜和薄片的试验条件: GB/T 1040.3—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.  
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of tensile properties Part 3: Test conditions for films and sheets: GB/T 1040.3—2006 [S]. Beijing: China Standards Press, 2007 (in Chinese).
- [12] 马传国, 容敏智, 章明秋. 纳米碳酸钙及其表面处理对等规聚丙烯结晶行为的影响[J]. 高分子学报, 2003(3): 382-386.  
MA C G, RONG M Z, ZHANG M Q. Influence of nano-CaCO<sub>3</sub> and surface modification on the crystallization behavior of isotactic polypropylene [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2003 (3): 382-386 (in Chinese).
- [13] BUSHMAN A C, MCHUGH A J. A continuum model for the dynamics of flow-induced crystallization[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1996, 34(14): 2393-2407.
- [14] HUANG H. Effect of pan-milling stress on crystal structures of high density polyethylene[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2000, 18(4): 363-367.
- [15] MACHADOA G, KINAST E J, SCHOLTEN J D, et al. Morphological and crystalline studies of isotactic polypropylene plastically deformed and evaluated by small-angle X-ray scattering, scanning electron microscopy and X-ray diffraction [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(3): 700-713.
- [16] 刘栋. 流动场诱导交联聚丙烯结晶: 点核-串晶核转变机理[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.  
LIU D. Flow-induced crystallization of cross-linked polyethylene: From point-nuclei to shish[D]. Hefei: China Science and Technology University, 2015 (in Chinese).
- [17] 赵佰金. 流动场诱导聚合物结晶[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010.  
ZHAO B J. Flow induced crystallization of polymers[D]. Hefei: China Science and Technology University, 2010 (in Chinese).
- [18] HOUSMANS J W, PETERS G W M, MEIJER H E H. Flow-induced crystallization of propylene/ethylethylene random copolymers[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 98(3): 693-705.
- [19] KEUM J K, BURGER C, ZOU F, et al. Probing nucleation and growth behavior of twisted kebabs from shish scaffold in sheared polyethylene melts by in situ X-ray studies[J]. *Polymers*, 2007, 48(15): 4511-4519.
- [20] DUFFO P, MONASSE B, HAUDIN J. Cast film extrusion of polypropylene thermomechanical and physical aspects[J]. *Polymer Engineering*, 1991, 10(1-3): 151-230.
- [21] 曾汉民, 容敏智, 章明秋. 聚合物多相复合体系的结构和内耗行为特征[J]. 高分子通报, 1998(2): 1-9.  
ZENG H M, RONG M Z, ZHANG M Q. Analysis of internal friction features and structure for polymer blends and composites[J]. *Polymer Bulletin*, 1998 (2): 1-9 (in Chinese).
- [22] PAN Y M, SHI S Y, XU W Z, et al. Wide distribution of shish-kebab structure and tensile property of micro-injection-molded isotactic polypropylene microparts: A comparative study with injection-molded macroparts[J]. *Journal of Materials Scienc*, 2014, 49(3): 1041-1048.