

正应力支配下混合顺序对 PA6/HDPE/ CNTs 体系结构及性能的影响

Microstructure and properties of PA6/HDPE/
CNTs blends of different mixing sequences
under normal stress dominated flow field

殷小春^{1,2}, 尹有华^{1,2}, 成 迪^{1,2}, 杨智韬^{1,2}

(1 华南理工大学 聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510640;

2 华南理工大学 聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 广州 510640)

YIN Xiao-chun^{1,2}, YIN You-hua^{1,2}, CHENG Di^{1,2}, YANG Zhi-tao^{1,2}

(1 National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer

Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2 Key Laboratory of Polymer Processing Engineering of Ministry of Education,

South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

摘要: 利用自行研制的叶片式混炼装置, 实现了正应力支配下聚合物复合体系的熔融共混。实验研究了混合顺序以及混合时间对高密度聚乙烯(HDPE)/尼龙 6(PA6)/碳纳米管(CNTs)共混物的微观结构、流变特性、热性能及宏观力学性能的影响。结果表明: 正应力支配作用能在短混合时间内实现 PA6 粒子和 CNTs 的均匀分散, 分散效率高; 相比于将 HDPE, PA6, CNTs 三者同时共混或者是先将 PA6 与 CNTs 混炼制成母料, 再与 HDPE 共混这两种混合顺序, 先将 HDPE 与 CNTs 混炼制成母料, 再与 PA6 共混制得的共混物中分散相 PA6 粒径最小, 分散更均匀, 共混物的热性能以及力学性能更好。

关键词: 正应力支配; 碳纳米管; 高密度聚乙烯; 尼龙 6; 混合顺序

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000254

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)02-0087-07

Abstract: Melt blending method dominated by normal stress for polymer-based composite was realized via a self-developed vane mixer. Effects of mixing sequences and mixing time on the microstructure, rheological properties, thermal properties and tensile strength of PA6/HDPE/CNTs ternary blend were experimentally investigated. SEM results show that the normal stress flow field can realize the uniform dispersion of PA6 and CNTs in a short time. Compared with the other two mixing sequences, the blend of the mixing sequence that HDPE and CNTs are firstly mixed to form the masterbatch, and then the masterbatch is mixed with PA6 (HDPE/CNTs+PA6) has the smallest PA6 particle size; DSC results show that X_c is significantly affected by the mixing sequence; mechanical properties show that the better tensile strength is obtained when the mixing sequence is HDPE/CNTs+PA6 and proper mixing time can further improve the tensile strength of the blend. The results aforementioned indicate that the normal stress flow field provides enough energy for the CNTs to overcome the energy barrier of the HDPE/PA6 two-phase interface and migrate into the PA6 phase, which proves that the normal stress flow field has higher dispersion efficiency.

Key words: normal stress dominated; carbon nano-tubes (CNTs); high-density polyethylene (HDPE); polyamide 6 (PA6); mixing sequence

熔融共混可以实现聚合物共混体系各组分间性能优势互补, 是制备新型材料的有效方法之一。然而大

部分聚合物共混体系各组元之间是不相容的, 其界面结合力差, 影响载荷的有效传递, 使共混材料的综合品

质非但没有改善反而有所下降。HDPE 具有优良的韧性、电绝缘性和良好的加工性能,在工农业中被广泛使用,然而其较低的强度、易老化、不防油等缺点限制了其使用范围;与 HDPE 相比,PA6 防油性好、不易老化,具有较高的机械强度。将 PA6 与 HDPE 共混,不仅能提高 HDPE 的机械强度,改善其抗油性能和抗老化能力,还能提高 PA6 的韧性和加工性能^[1]。但 HDPE 和 PA6 的分子链化学结构差别大、极性不同,因而相容性较差,两相之间的界面结合力较弱,提高 PA6 和 HDPE 之间的相容性是实现共混物具有高强度、高韧性、既防油又防水特性的有效途径。

国内外学者研究发现在不相容聚合物共混体系中添加碳纳米管能有效改善共混物中分散相的相形态,当碳纳米管大量存在于两相界面上时,可有效提高不相容相的界面结合力,从而提高共混物的性能^[2-3]。目前,制备高性能的聚合物共混体系所用的方法主要包括熔融共混和溶液共混,溶液共混所用溶剂往往需要挥发出去且具有毒性,有一定安全隐患,同时工艺流程复杂,不利于产业化生产,而熔融共混由于其加工设备成熟,工艺简单,得到了广泛应用^[4]。在高分子材料熔融共混加工中,根据物料在装置中所受应力情况可将共混设备分为正应力支配和剪切应力支配两种类型^[5],其中,正应力支配的设备中熔体流动方向与其速度梯度方向基本平行。剪切应力支配的混炼装置如转子密炼机、双螺杆挤出机等被很多学者用来进行聚合物复合体系熔融共混研究,Hu 等^[6]采用反应性挤出法在双螺杆挤出机中制备了 HDPE/PA6 共混物,研究原位增容 HDPE/PA6 不相容共混物对其断裂伸长率以及冲击强度的影响;Piah 等^[7]用 Haake Rheomix 600 型密炼机制备 NR / HDPE / MK 生物复合材料,研究了 MK 作为填料对共混物微观结构和力学性能的影响。众所周知,聚合物成型加工过程中通常是剪切流动和拉伸流动同时存在的熔体流动,已有研究表明,相同形变速率下拉伸流动相比剪切流动具有更高的混合效率与更好的效果^[8]。因此,有学者尝试改变设备的结构参数来强化拉伸形变的作用,从而设计出更高效的混合装置,王小林^[9]开发了一种拉伸-剪切可变的流变仪,研究了改变偏心距等参数对拉伸-剪切复杂流场强度和比例的影响;另有学者采用正应力支配的混合装置进行熔融共混研究,Jia 等^[10]用叶片挤出机熔融共混聚氨酯(TPU)和聚丙烯(PP)制得 TPU/PP 共混物,研究了不同加工工艺对 TPU/PP 共混物热稳定性以及力学性能的影响。然而,该叶片挤出机中拉伸流场的强度与混炼时间不能同时控制。

目前,在正应力支配作用下 CNTs 在 HDPE/PA6 体系中的分散性能及其影响因素方面的相关研究还鲜有文献提及。本研究利用自行研制的正应力支配的叶片式混炼装置,实现拉伸流场的强度与混炼时间可同时调控,通过改变混合顺序熔融共混制得 PA6/HDPE/CNTs 共混物,分析正应力支配作用下混合顺序和混合时间对 CNTs 在 HDPE/PA6 体系中分散规律及其对制品性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

多壁碳纳米管(MWCNTs): 牌号 JCMT-95-40-15,纯度 $\geq 95\%$,直径 5~15 nm,长度 10~20 μm ,吉仓纳米科技有限公司;高密度聚乙烯(HDPE): 牌号 5000 s,密度 0.949~0.953 g/cm^3 ,中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司;聚酰胺 6(PA6): 牌号 BL2340-H,密度 1.156 g/cm^3 ,中国石油化工股份有限公司巴陵分公司;浓硝酸:分析纯,广州化学试剂厂。

1.2 实验方案

1.2.1 碳纳米管的预处理

称取 15 g 多壁碳纳米管(MWCNTs)于 500 mL 的圆底烧瓶中,加入 350 mL 的 HNO_3 ,超声分散 10 min,然后在 80 $^\circ\text{C}$ 下搅拌 3 h,搅拌速率为 350 r/min,再用蒸馏水稀释混合溶液,使其接近中性。将稀释后的溶液真空过滤,把剩余固体置于 100 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥 10 h,得到氧化多壁碳纳米管。为叙述方便,氧化多壁碳纳米管统一简写为 CNTs。

1.2.2 共混物制备

混合过程中所用共混设备为叶片式混炼装置,理论容积为 50 mm^3 ,聚合物成型加工工程教育部重点实验室自主研制,其结构及工作原理在参考文献[11]中已详细论述。转子转速恒定为 30 r/min,混合温度恒定为 250 $^\circ\text{C}$,混合时间分别为 30,60,120,240 s,共混物总质量为 50 g,其中 HDPE,PA6,CNTs 三者之间的组分比恒定为 78.5 : 20 : 1.5。3 种混合顺序分别为:(1)先将 PA6 与 CNTs 共混制得 PA6/CNTs 母料,再将 PA6/CNTs 母料和 HDPE 共混,代号为 PA6/CNTs+HDPE;(2)HDPE,PA6 和 CNTs 三者同时共混,代号为 HDPE/PA6/CNTs;(3)先将 HDPE 与 CNTs 共混制得 HDPE/CNTs 母料,再将 HDPE/CNTs 母料和 PA6 共混,代号为 HDPE/CNTs+PA6。

1.2.3 试样制备

将不同混合顺序下制得的共混物自然冷却后切

粒、干燥。从中取一部分直接用于差示扫描量热分析以及热重分析;用平板硫化机制成厚度为 1 mm 薄板(压力 12 MPa、温度 250 ℃、模压时间 6 min),然后裁得哑铃型样条用于力学性能测试(GB/T 1040. 2—2006);用圆形裁刀裁得直径为 25 mm 的圆形试样用于流变性能测试;用剪刀裁得长宽尺寸为 40 mm×10 mm 的方形样条用于脆断制备扫描电镜测试试样。

1.3 测试与表征

1.3.1 力学性能测试

采用 104B 型万能测试仪,将制好的哑铃型样条按照 GB/T 1040. 2—2006 标准测试,拉伸速率为 5 mm/min,测试温度为 25 ℃。每组样品测试 5 个样条。

1.3.2 流变性能测试

将制好的直径为 25 mm 的圆形试样,采用 MCR302 型平行板旋转流变仪,测试温度为 190 ℃,角频率分别为 0.01,0.1,1,10,100 rad/s,记录各试样在各个频率下的实验数据。

1.3.3 扫描电子显微镜(SEM)

将制好的方形样条置于液氮中浸泡 30 min,取出后迅速脆断处理,将脆断面进行喷金处理后采用 QUANTA250 型扫描电子显微镜观察样品断面的微观形态。

1.3.4 差示扫描量热分析(DSC)

使用 DSC204C F1 型差示扫描量热仪,从准备好的干燥粒料上取 4~6 mg 作为测试样品,气流流速设为 50 mL/min,在氮气气氛下以 10 K/min 的速率从 30 ℃升温到 250 ℃,保温 3 min 以消除热历史,然后再以 10 K/min 的速率降温至 30 ℃,再次保温 3 min 后以 10 K/min 的速率升温到 250 ℃。共混物的熔融温度和熔融热焓通过二次升温曲线得到,结晶温度则通过降温曲线测量得到。聚合物结晶度 X_c 的计算公式为^[12]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times \varphi} \times 100\%$$

式中: ΔH_m 是通过 DSC 测试中的二次熔融曲线实测得到的聚合物熔融焓; ΔH_m^0 是 HDPE 或者 PA6 完全结晶时的熔融焓; φ 是 HDPE 或者 PA6 在样品中的质量分数。本工作采用 HDPE 和 PA6 的 ΔH_m^0 分别为 293 J/g 和 190 J/g^[3]。

1.3.5 热重分析(TGA)

采用 TG209 F3 型热重分析仪来分析共混物的热稳定性。从准备好的干燥粒料中取 5 mg 作为测试样品,将其置于坩埚中,实验起始温度为 30 ℃,在氮气环境下以 10 K/min 的速率升温到 600 ℃。记录实验过

程中样品的质量变化、残留质量和失重起始温度等数据,分析不同混合顺序对共混物热稳定性的影响。

2 结果与讨论

2.1 不同混合顺序对复合体系微观结构的影响

图 1 为不同混合顺序及不同混合时间下共混物的扫描电镜图。从图 1 看出,PA6/HDPE 两相呈现出典型的“海-岛”结构,PA6 组分作为分散相呈现出“岛”的样貌。与 HDPE 相比,PA6 和 CNTs 极性相近,亲和力较强,且 PA6 黏度低,因此在混合过程中,CNTs 更倾向于分布在 PA6 相中。如图 1(a)所示,随着混合时间增加,PA6/CNTs+HDPE 共混物的相界面和分散相的粒径基本没有变化,这是因为在共混初期 CNTs 就几乎全部进入 PA6 相并在其中形成网络结构,该网络结构能帮助 PA6 抵抗共混过程中拉伸流场的破碎作用,减弱分散相粒子的形变程度,降低粒子破碎概率;从图 1(b)观察到,随着混合时间增加,HDPE/PA6/CNTs 共混物的分散相在基体中分散更均匀且粒径不断减小,同时分布在两相界面上的 CNTs 数量越来越少,相界面也越来越明显。这是由于混合时间增加,越来越多的 CNTs 分散在 PA6 相中,导致在相界面起桥接作用的 CNTs 数量减少,从而使界面缠结程度降低,但相比 PA6/CNTs+HDPE 共混物,进入 PA6 相中的 CNTs 还不足以形成网络结构以抵抗拉伸流场的破碎作用;与其他两种混合顺序比较,图 1(c)中 HDPE/CNTs+PA6 共混物分散相 PA6 在基体中分散更均匀且粒径减小的幅度和速度更大。这是因为在该混合顺序下随着混合时间增加,CNTs 大量分布于基体以及相界面上,一方面,存在于两相界面上的 CNTs 将 PA6 粒子包裹起来,防止 PA6 粒子之间相互团聚形成大颗粒;另一方面,由于只有少量的 CNTs 进入 PA6 相,无法在其中形成网络结构,以抵抗拉伸流场的破碎作用。通过比较相同混合时间下 3 种混合顺序共混物的微观形态发现,混合时间为 120 s 时,PA6/CNTs+HDPE 共混物分散相 PA6 粒径大,相界面几乎没有 CNTs 存在,两相间界面明显;HDPE/PA6/CNTs 共混物分散相 PA6 粒径较小,相界面有少量 CNTs 存在,两相间有部分缠结;而 HDPE/CNTs+PA6 共混物分散相 PA6 粒径很小,相界面有大量 CNTs 存在,两相间有大量缠结(图 1(c)中已标记)。总而言之,在混合顺序 HDPE/CNTs+PA6 下,分散相粒径最小且在基体中分散最均匀,同时 CNTs 能大量分布于 HDPE/PA6 两相界面达到显著的增容效果^[13]。

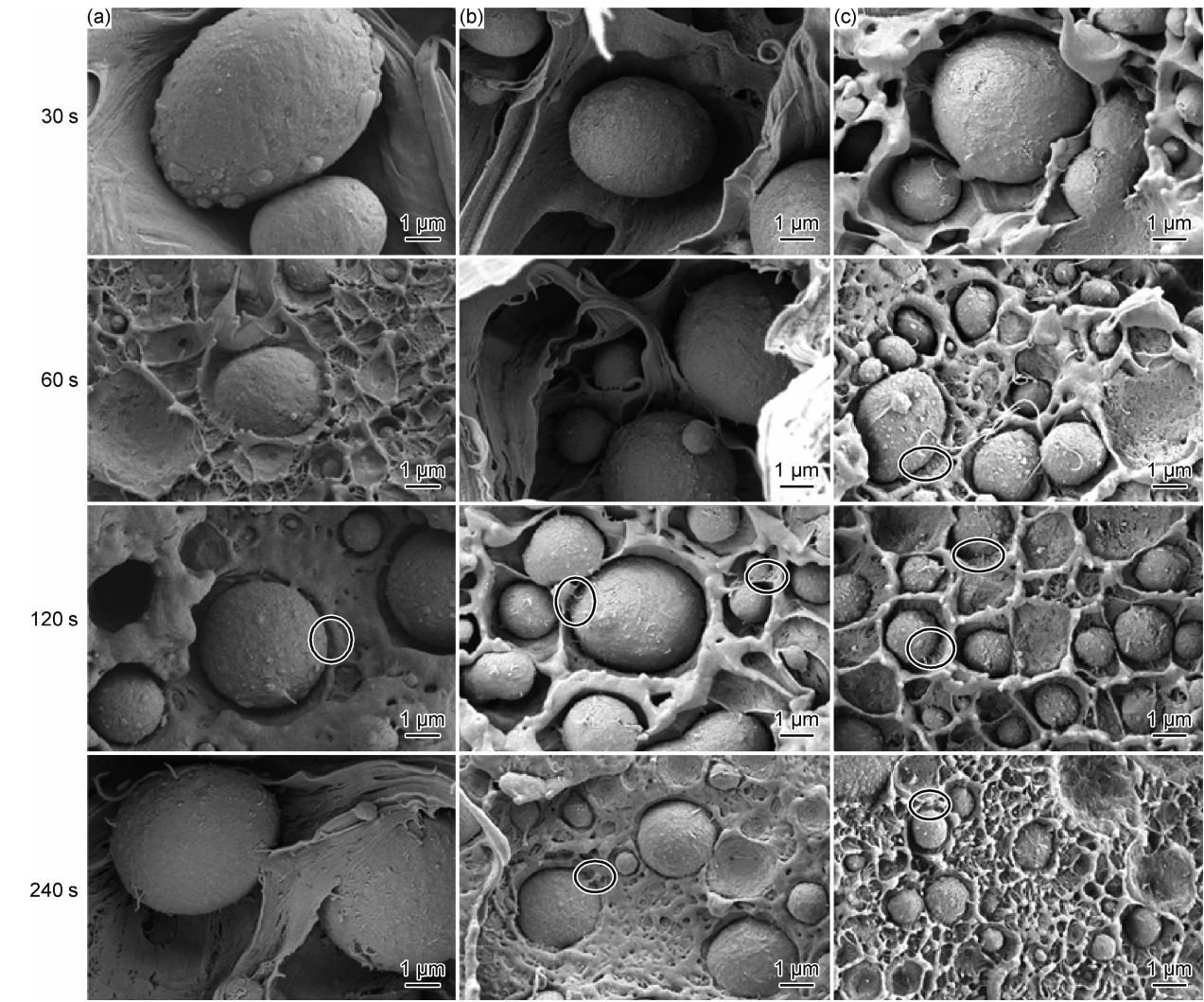


图 1 在不同混合条件下制备的共混物的扫描电镜图
(a)PA6/CNTs+HDPE;(b)HDPE/PA6/CNTs;(c)HDPE/CNTs+PA6
Fig. 1 SEM images of blends prepared under different mixing conditions
(a)PA6/CNTs+HDPE;(b)HDPE/PA6/CNTs;(c)HDPE/CNTs+PA6

2.2 混合顺序对共混物流变性能的影响

通过 SEM 图已清楚观察了 CNTs 在共混物中的分散,但这只是局部区域的分散情况,因此有必要通过流变实验对 CNTs 在整个共混物的分散情况进行进一步表征。图 2 为不同混合顺序共混物的流变性能曲线。从图 2(a)看到,低频段 3 种共混物的复数黏度从低到高分别为 PA6/CNTs + HDPE, HDPE/PA6/CNTs,HDPE/CNTs+PA6。由前面微观结构分析可知,PA6/CNTs+HDPE 共混物,CNTs 几乎全部进入 PA6 相,相界面明显(图 1(a)),CNTs 和 PA6 粒子对基体分子链的阻碍作用很小;而对于 HDPE/CNTs+PA6 混合物 CNTs 大量分布在基体及相界面上,HDPE/PA6 相界面结合力强,同时 PA6 相的粒径小且在基体中均匀分散(图 1(c)),CNTs 和 PA6 粒子对 HDPE 基体的分子链起到了双重阻碍作用。值得指

出的是,黏度的增加会引起共混过程拉伸流场的作用增强,从而使分散相 PA6 粒子更容易发生形变,粒径变小,这正好和前面 SEM 观测结果相吻合。从图 2 (b)可看出,低频段 3 种共混物的储能模量从低到高分别为 PA6/CNTs + HDPE, HDPE/PA6/CNTs, HDPE/CNTs+PA6。这是由于共混物的储能模量与 CNTs 在基体中的分布情况、分散相的粒径、分散相在基体中分布是否均匀密切相关,因此图 2(b)中的结果同样与前述微观结构分析的结论吻合。

2.3 混合顺序对共混物热性能的影响

图 3 为不同混合顺序共混物中 HDPE 和 PA6 的结晶和熔融曲线,表 1 为不同混合顺序共混物的热性能参数,包括结晶度(X_c)、结晶温度(T_c)和熔融温度(T_m)。从表 1 看出,相比于其他两种混合顺序的共混物,PA6/CNTs+HDPE 共混物中 HDPE 的结晶度最

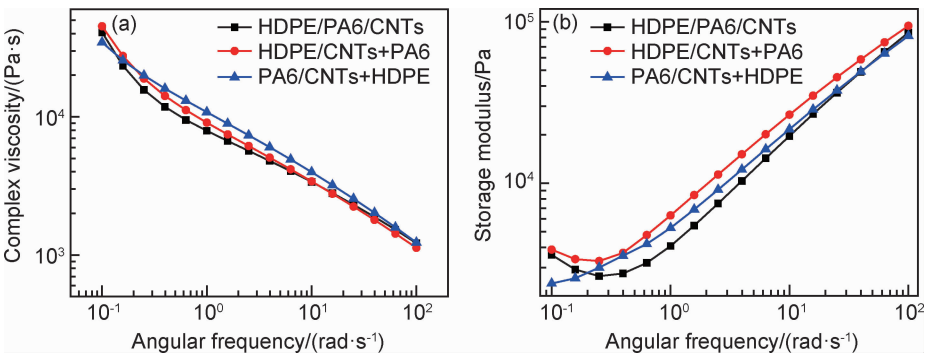


图 2 混合顺序对混合时间为 60 s 的共混物流变性能的影响
(a)复数黏度;(b)储能模量
Fig. 2 Effects of mixing sequence on blends' rheological properties under mixing time of 60 s
(a)complex viscosity;(b)storage modulus

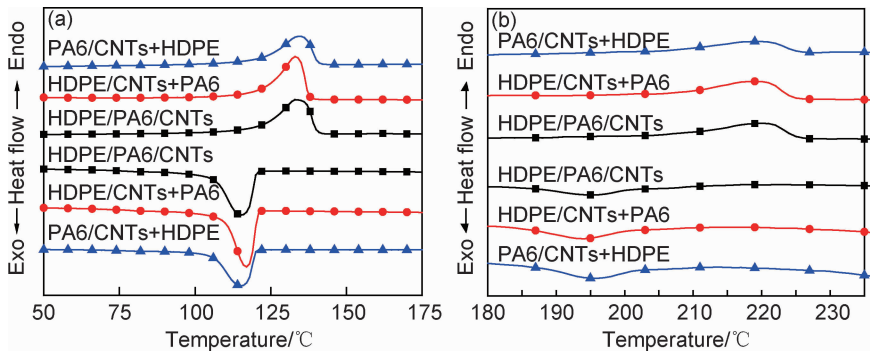


图 3 混合时间为 60 s 时 HDPE 和 PA6 在不同混合顺序下共混物中的 DSC 曲线
(a)HDPE;(b)PA6
Fig. 3 DSC curves of HDPE and PA6 in blends of different mixing sequences under mixing time of 60 s
(a)HDPE;(b)PA6

低,仅为 57.65%。这是由于 CNTs 和 PA6 粒子都可作为异相成核点诱导 HDPE 结晶^[14-15],然而对于 PA6/CNTs+HDPE 共混物,CNTs 绝大多数分布于 PA6 相中,在基体及相界面上分布的 CNTs 数量少(图 1(a)),CNTs 异相成核诱导 HDPE 结晶的作用微弱,同时共混过程中分散相 PA6 粒子由于 CNTs 在相界面上阻隔作用小,相互团聚形成大颗粒,减少了诱导结晶的异相成核点;对于分散相 PA6 的结晶度,由低到高分别是 PA6/CNTs + HDPE, HDPE/PA6/CNTs, HDPE/CNTs + PA6,其中 HDPE/CNTs + PA6 共混物中 PA6 的结晶度为 30%。由前述分析可

知,分散相中 CNTs 的量达到一定程度后,CNTs 能在其中形成网络结构,使分散相 PA6 的结晶度下降。此外,从图 3 看出,混合顺序对共混物中 HDPE 和 PA6 的熔融结晶行为影响不显著。

2.4 混合顺序对共混物热稳定性的影响

共混物热稳定性与多种因素有关,如结晶度、微观结构等^[16],由前述分析可知 3 种混合顺序共混物的内部微观结构、结晶度都有较明显的差异,因此其热稳定性也应该有较大差别。表 2 为不同混合顺序共混物的热稳定性参数,包括热失重率为 10% 的温度($T_{10\%}$)和热失重率为 50% 的温度($T_{50\%}$)。图 4 为不同混合顺序共混物的热重曲线。然而由表 2 和图 4 可看出,HDPE/CNTs+PA6 共混物的 $T_{10\%}$ 和 $T_{50\%}$ 分别为 427.2 °C 和 468.9 °C,相比其他两种混合顺序仅略有提高,这种提高甚至可认为是在实验误差范围内。这一结果可能是以下两方面因素相互竞争引起的:在该混合顺序下,一方面 CNTs 大量分布于两相界面,CNTs 对两相起到增容作用,进而对 HDPE 和 PA6 分

表 1 混合顺序对混合时间为 60 s 的共混物热性能的影响

Table 1 Effect of mixing sequence on thermal properties of blends under mixing time of 60 s

Sample	HDPE			PA6		
	$X_c/\%$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
HDPE/PA6/CNTs	68.49	115.2	133.2	29.90	193.9	220.2
HDPE/CNTs+PA6	68.40	116.9	133.1	30.00	195.6	219.3
PA6/CNTs+HDPE	57.65	115.2	134.6	26.05	194.9	219.5

子链降解产物的挥发能形成有效的阻碍,降低了共混物的分解速率;另一方面,CNTs 在 HDPE 和 PA6 任意一相内部都不能形成碳网络结构,无法对两相内部分子链起到热阻隔作用,导致共混物热稳定性降低。

表 2 混合顺序对混合时间 60 s 时共混物失重率的影响

Table 2 Effect of mixing sequence on mass loss rate of blends under mixing time of 60 s

Sample	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$
PA6/CNTs+HDPE	423.4	466.5
HDPE/PA6/CNTs	425.8	467.8
HDPE/CNTs+PA6	427.2	468.9

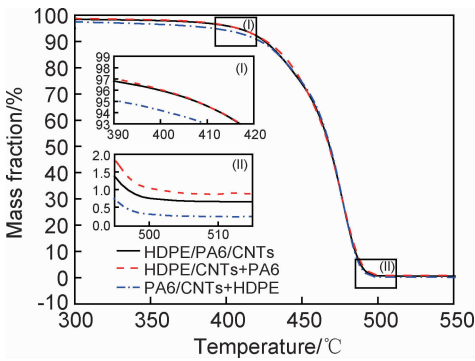


图 4 混合时间为 60 s 时不同混合顺序下共混物热重分析曲线

Fig. 4 TGA curves of blends of different mixing sequences under mixing time of 60 s

2.5 混合顺序对共混物拉伸强度的影响

图 5 为不同混合顺序共混物的力学性能图,展示了 3 种混合顺序共混物在不同混合时间下的拉伸强度。总体上比较,3 种混合顺序共混物的拉伸强度从低到高分别为:PA6/CNTs + HDPE, HDPE/PA6/CNTs, HDPE/CNTs+PA6。这是由于在 PA6/CNTs + HDPE 混合顺序下,混炼初期 CNTs 就大量分布在 PA6 相并过早形成网络结构阻碍了 PA6 的结晶,使 PA6 相的模量较低,同时在两相界面基本没有 CNTs 分布(图 1(a)),CNTs 桥接 HDPE/PA6 两相的作用十分微弱,相界面结合力差;对于 HDPE/CNTs+PA6 共混物,分散于两相界面的 CNTs 能增加 HDPE 和 PA6 分子链之间的缠结,使界面结合力增强。外力作用下,CNTs 能利用其自身超高的强度将裂纹两端拉住以抑制裂纹在两相界面的产生和扩展从而改善共混物的力学性能。此外,从图 5 观察不同混合时间下 HDPE/CNTs+PA6 共混物的拉伸性能发现,混合时间为 120 s 时共混物拉伸强度最高,随着混合时间增加,拉伸强度降低。这是因为在混合时间为 120 s 时,HDPE/CNTs+PA6 共混物分散相 PA6 的粒径较小并均匀分散在 HDPE 基体中,同时大量 CNTs 分布于

HDPE 基体以及 HDPE/PA6 相界面上,相界面缠结程度高(图 1(c)),CNTs 和 PA6 粒子都起到了异相成核促进 HDPE 相结晶的作用。受外载荷作用时,载荷在 CNTs 的引导下均匀分布于两相及相界面,极大地减少了应力集中区域;而随着混合时间增加,CNTs 不断迁入 PA6 相,界面结合力减弱,同时 HDPE 基体发生了降解。总而言之,CNTs 在共混物中的分散情况会影响材料的拉伸强度,不同混合顺序通过影响 CNTs 在共混物中的分散,得到共混物的拉伸强度差异明显。综合比较,混合时间为 120 s 的 HDPE/CNTs + PA6 共混物拉伸强度最高,为 26 MPa,混合时间为 30 s 的 PA6/CNTs + HDPE 共混物拉伸强度最低,为 20.5 MPa。

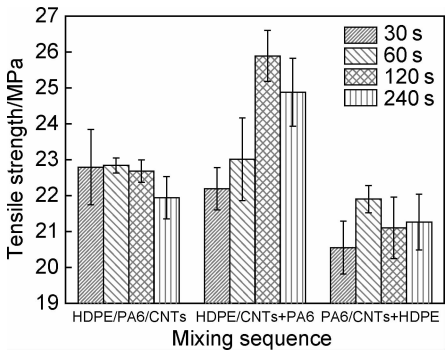


图 5 不同混合顺序下共混物的拉伸强度

Fig. 5 Tensile strength of blends prepared under different mixing sequences

3 结论

(1)不同混合顺序影响 CNTs 在 HDPE/PA6 体系中的分散情况,得到共混物的微观结构和性能有明显差别。

(2)混合顺序对共混物热性能有较大影响,HDPE/CNTs+PA6 共混物的热性能最好;现有实验范围内 HDPE/CNTs+PA6 共混物拉伸强度最高可达 26 MPa,适当的混合时间可进一步提高共混物的拉伸强度。

(3)正应力流场为 CNTs 提供了足够的能量,使其能克服 HDPE/PA6 两相界面的能垒得以迁徙进入 PA6 分散相,实现其在 HDPE/PA6 体系中的分散,证明了正应力流场具有更高的分散效率。

参考文献

[1] AGRAWAL P, RODRIGUES A W B, ARAUJO E M, et al. Influence of reactive compatibilizers on the rheometrical and mechanical properties of PA6/LDPE and PA6/HDPE blends[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(2): 496-502.

[2] NAYAK G C, SAHOO S, DAS S, et al. Compatibilization of poly-

- etherimide/liquid crystalline polymer blend using modified multi-walled carbon nanotubes and polyphosphazene as compatibilizers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(1): 629-637.
- [3] 向芳明. 碳纳米管改性不相容共混物 HDPE/PA6 的研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2011.
- XIANG F M. Modification of immiscible HDPE/PA6 blends using carbon nanotubes[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2011.
- [4] 黄星. 共混改性制备抗菌性耐污染聚醚砜超滤膜的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- HUANG X. Study on preparation of ultrafiltration membrane with antibacterial and anti-fouling performance by blend modification[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [5] 余忠伟. 体积拉伸式塑料混炼装置开发及其在不同黏度差别体系中应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- YU Z W. Development of a plastic compounder by volume extension and its application on process of different viscosity blends[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [6] HU G H, SUN Y J, LAMBLA M. Devolatilization: a critical sequential operation for *in situ* compatibilization of immiscible polymer blends by one-step reactive extrusion[J]. Polymer Engineering and Science, 2010, 36(5): 676-684.
- [7] PIAH M R M, BAHARUM A, ABDULLAH I. Mechanical properties of bio-composite natural rubber/high density polyethylene/mengkuan fiber (NR/HDPE/MK) [J]. Polymers & Polymer Composites, 2016, 24(9): 767-773.
- [8] TADMOR Z, GOGOS C G. Principles of polymer processing[M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.
- [9] 王小林. 偏心圆筒中拉伸-剪切流动比例的调节方法与原理[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- WANG X L. The method and principle of regulating the ratio of extensional-shear flow between eccentric cylinders[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [10] JIA S K, QU J P, LIU W F, et al. Thermoplastic polyurethane/polypropylene blends based on novel vane extruder: a study of morphology and mechanical properties[J]. Polymer Engineering and Science, 2014, 54(3): 716-724.
- [11] YIN X C, YU Z W, ZENG W B, et al. The design and performance of a vane mixer based on extensional flow for polymer blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(9): 41551.
- [12] SARASINI F, TIRILLO J, SERGI C, et al. Effect of basalt fibre-hybridisation and sizing removal on mechanical and thermal properties of hemp fibre reinforced HDPE composites[J]. Composite Structures, 2018, 188: 394-406.
- [13] 马鹏飞, 王鑫, 李栋辉, 等. 聚合物共混物增容技术及其发展[J]. 材料工程, 2019, 47(2): 26-33.
- MA P F, WANG X, LI D H, et al. Progress of compatibilization methods in polymer blends[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(2): 26-33.
- [14] HUANG T, YANG J H, ZHANG N, et al. Crystallization of poly(L-lactide) in the miscible poly(L-lactide)/poly(vinyl acetate) blend induced by carbon nanotube[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75(6): 2641-2655.
- [15] 孙莉莉, 钟艳莉. 碳纳米纤维/高密度聚乙烯复合材料结晶行为和介电性能的研究[J]. 材料工程, 2013(4): 17-22.
- SUN L L, ZHONG Y L. Crystallization and dielectric properties of carbon nanofiber/high-density polyethylene composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2013(4): 17-22.
- [16] RUIZ-RUBIO L, VILAS J L, RODRIGUEZ M, et al. Thermal behavior of H-bonded interpolymer complexes based on polymers with acrylamide or lactame groups and poly(acrylic acid): influence of N-alkyl and α -methyl substitutions[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 109: 147-153.

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(2017A030313270, 2018A030313275); 广东省科技计划项目(2017B090901038); 广东省特支计划项目(2015TX01X151); 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ23004307)

收稿日期: 2019-03-21; **修订日期:** 2019-07-04

通讯作者: 杨智韬(1981—), 男, 副教授, 博士, 主要从事高分子材料加工装备以及高分子材料改性研究, 联系地址: 广东省广州市天河区华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心(510640), E-mail: meizyng@scut.edu.cn

(本文责编: 解 宏)