

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.05.009

再生 PVDF / 蒙脱土纳米复合材料制备与性能

谭寿再, 孙永红, 林嘉定, 卢恩尧

(广东轻工职业技术学院, 广东省高分子材料先进加工工程研究中心, 广州 510300)

摘要: 通过新型非对称双螺杆挤出机制备再生聚偏氟乙烯 (PVDF) / 蒙脱土 (MMT) 纳米复合材料, 采用傅里叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪、热重分析仪、扫描电子显微镜 (SEM)、转矩流变仪和万能电子试验机等对材料进行表征测试, 研究 MMT 含量对复合材料结构和性能的影响。结果表明, MMT 对复合材料的结晶行为有一定的影响, 添加 MMT 后复合材料的熔融温度、结晶温度和结晶度都有提高, 添加 1% MMT 复合材料的熔融温度和结晶温度分别比未加 MMT 的再生 PVDF 提高 1℃ 和 0.94℃; 再生 PVDF / MMT 复合材料的降解温度随着 MMT 含量增加而降低, 失重 50% 的温度反而随 MMT 含量增加而升高; SEM 发现, MMT 以 100~200 nm 的片状分散在 PVDF 基体中, 随着 MMT 含量增加, 出现 MMT 团聚、脱落现象; 在实验范围内, 随着 MMT 含量的增加, 复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度随之提高, 添加 5% MMT 复合材料的拉伸强度比未添加 MMT 的提高 33.5%, 缺口冲击强度提高 29.7%; 转矩流变实验发现, 适量的 MMT 增加了复合材料加工时的剪切作用, 降低了熔体塑化平衡扭矩。

关键词: 聚偏氟乙烯; 蒙脱土; 复合材料; 再生; 性能

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)05-0046-06

Preparation and Properties of Recycled PVDF / MMT Nanocomposites

Tan Shouzai, Sun Yonghong, Lin Jiading, Lu Enyao

(Advanced Research Center for Polymer Processing Engineering of Guangdong Province, Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300, China)

Abstract : In order to study the effects of montmorillonite (MMT) contents on the structure and properties of recycled polyvinylidene fluoride (PVDF) / MMT nanocomposites, FTIR, DSC, TGA, SEM, torque rheometer and universal electronic tester were used to conduct characterization test on the samples of the composites, which were made from a new type of asymmetric twin-screw extruder. The results show that, MMT can affect the crystallization behavior of the composites, adding MMT results in the increase of melting temperature, crystallization temperature and crystallinity, the melting temperature and crystallization temperature of the composite with 1 wt% MMT are 1 °C and 0.94 °C higher than the PVDF recycled materials without MMT, respectively. The degradation temperature of recycled PVDF / MMT composites decreases with the increase of MMT content, and the temperature of 50% weight-loss increases with the increase of MMT content. Also, SEM finds that MMT is distributed in PVDF matrix in sheets of 100~200 nm, with the increase of MMT, MMT becomes aggregated and shredded. Within the experimental range, as MMT content increases, the tensile strength and notched impact strength of the composites increase, the tensile strength of the composite with 5 wt% MMT is increased by 33.5% and the notched impact strength is increased by 29.7% compared with the non-added MMT. The results of torque rheological experiments show that, the MMT nano-particles with appropriate amount can increase the processing shear effect of the composites and reduce the melt plasticizing equilibrium torque.

Keywords : polyvinylidene fluoride ; montmorillonite ; composite ; recycle ; property

聚偏氟乙烯 (PVDF) 具有优良的力学性能、化学稳定性和介电性能, 在化工、电子、环境工程等方面得到广泛应用^[1-3], 可用于制作各类防腐、储能、电

子器件和过滤元件, 以及各种高性能薄膜, 如电池隔膜、光伏电池保护膜、水油分离膜、超滤膜等^[4-5]。但是, 加工、使用后的 PVDF 废弃物对环境也造成不

基金项目: 广东省科技计划项目 (2016A010103046), 广东高校工程中心建设滚动项目 (2013 CXZDB004)

通讯作者: 谭寿再, 高级工程师, 主要研究方向为高分子材料及功能化 E-mail : gztanzai@qq.com

收稿日期: 2020-02-27

引用格式: 谭寿再, 孙永红, 林嘉定, 等. 再生 PVDF / 蒙脱土纳米复合材料制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5) : 46-51.

Tan Shouzai, Sun Yonghong, Lin Jiading, et al. Preparation and properties of recycled PVDF / MMT nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5) : 46-51.

良的影响。PVDF 是由 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 结构单元组成的结晶性聚合物,常用的填埋、燃烧等处理方式不仅浪费资源,而且燃烧产生的氟化氢气体等对环境造成二次污染。随着国家对可持续发展和环境保护的重视,研究废旧 PVDF 的再生利用显得十分重要。

蒙脱土 (MMT) 是一种纳米级层状结构硅酸盐,常用于聚合物的增强改性和功能化改性^[6-7]。S. T. Bee 等^[8]、张建耀等^[9]在阻燃聚合物中添加适量的 MMT,可以提高阻燃剂在基体中的分散性和界面粘合作用,有机化 MMT (OMMT) 对复合材料的阻燃效果具有协同作用,材料的阻燃性和力学性能得到提高。也有文献介绍了 MMT 与聚合物间的相容性以及 MMT 的成核作用,以提高聚合物的综合性能^[10-12]。王翔宇等^[13]研究了聚乳酸 (PLA)/聚(己二酸丁二酯-对苯二甲酸丁二酯) (PBAT)/OMMT 复合材料的制备工艺对复合材料结构和性能的影响,发现 OMMT 能改善 PLA 与 PBAT 之间的相容性,降低 PBAT 分散相尺寸,两步法工艺 OMMT 对 PLA 和 PBAT 两相增容效果及分散相的均匀性均优于一步法,OMMT 与 PBAT 协同增韧 PLA 效果明显。已有研究表明,要实现层状 MMT 对聚合物的改性效果,获得高性能的复合材料,关键是使 MMT 在聚合物基体中能够分散均匀和充分剥离,通常采用对 MMT 进行有机化处理的方式将其制成 OMMT,然后再添加到聚合物中,同时辅助增容剂以增加 MMT 与聚合物基体的相容性。而笔者利用自主研发的新型非对称同向双螺杆挤出机的高效混合效应^[14-15],对再生 PVDF/MMT 混合物料不断地挤压和拉伸,使 MMT 在加工过程中被剥离成纳米尺寸并均匀分散到聚合物基体中,制备了高性能的再生 PVDF/MMT 纳米复合材料,为废旧 PVDF 的再生利用研究提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF:工业废膜,佛山易事达电容材料有限公司;

MMT:DK1N,浙江华特膨润土公司;

液体石蜡:SH/T0417-92,山东安捷高科消毒科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

单螺杆挤出机:SJ-35 型,螺杆长径比 15,广东高校高分子材料加工工程技术开发中心;

高速混合机:SHR-10A 型,张家港格兰机械有

限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:101-4-BC 型,上海跃进医疗器械厂;

真空干燥箱:DFZ-6030A 型,上海一恒科技有限公司;

新型同向非对称双螺杆挤出机:SHJ-5×32 型,广东高校高分子材料加工工程技术开发中心;

塑料注射成型机:CJ110E-II 型,震德塑料机械厂有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:Nicolet-6700 型,美国 Nicolet 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:Q2000 型,美国 TA 仪器公司;

同步热分析仪:SDT Q600 型,美国 TA 仪器公司;

扫描电子显微镜 (SEM):JSM-7900F 型,日本电子公司;

转矩流变仪:Polyab QC 型,塞默飞世尔科技(中国)有限公司;

电子万能试验机:CMT4202 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

复合冲击试验机:HIT-2492 型,承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 按文献 [15] 通过单螺杆挤出机对 PVDF 废膜进行回收造粒,粒料在 80℃ 恒温箱中干燥 24 h 待用。

(2) 分别称取含量 (质量分数) 为 1%,3%,5% 的 MMT, PVDF 回收料和 2% 的液体石蜡,加入高速混合机中混合均匀,混合时间 10~15 min。

(3) 采用新型同向非对称双螺杆挤出机对混合好的物料挤出造粒,挤出机各段区间温度设置为 170~215℃,混合粒料在 80℃ 的恒温箱中干燥 24 h。

(4) 注塑测试试样,注塑机料筒温度 200~210℃,喷嘴温度 190℃。

1.4 测试与表征

FTIR 表征:挤出粒料在 80℃ 真空干燥 24 h,采用衰减全反射 (ATR) 法,扫描范围为 500~4000 cm^{-1} ;

DSC 分析:按文献 [15] 设定测试升降温条件并计算相关结晶度;

TG 分析:氮气氛围,起始温度 50℃,以 10℃/min 的升温速度升温至 600℃,样品质量 10 mg 左右;

SEM表征:取冲击试样在液氮淬断,端面喷金,扫描拍照;

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试,拉伸速率为 50 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试,试样规格为 80 mm×10 mm×4 mm, A 型缺口;

转矩流变实验:采用 Roller 转子,加入复合材料粒料 50 g,设定密炼温度为 215℃,转子转速 50 r/min,密炼时间 10 min。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 是不同 MMT 含量的再生 PVDF/MMT 复合材料的 FTIR 谱图。

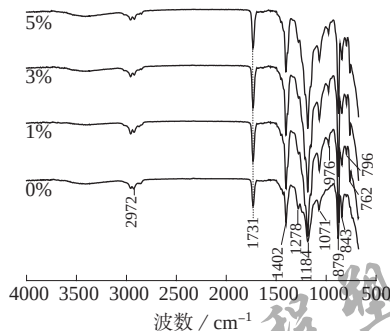


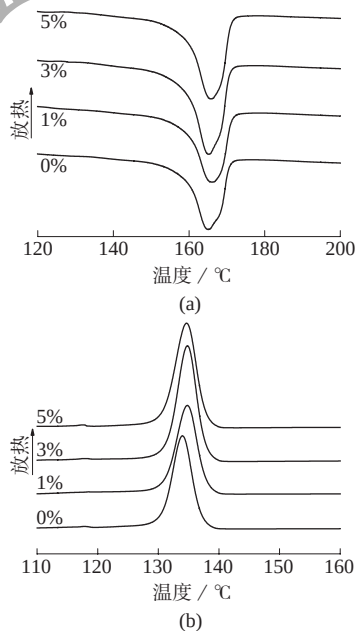
图 1 不同 MMT 含量的再生 PVDF/MMT 复合材料的 FTIR 谱图

图 1 中,1402 cm⁻¹ 处是 —CH₂ 的变形摇摆振动峰,879 cm⁻¹ 处是 C—C 骨架振动峰,1184, 1071 cm⁻¹ 处是 C—F 的伸缩振动吸收峰。其中 1402,1071,879 cm⁻¹ 处是 α 和 β 晶共有的特征吸收带,1184,976,796,762 cm⁻¹ 处 (CF₂ 弯曲和骨架弯曲) 是 α 晶特征吸收带,843 cm⁻¹ 处吸收峰为 β 和 γ 晶型的共有峰,1278 cm⁻¹ 处 (CF 面外变形) 为 β 晶特征吸收峰^[16]。从图 1 可见,再生 PVDF 与再生 PVDF/MMT 复合材料的 FTIR 谱图差别不大,都存在 α 和 β 晶型的特征吸收带,对比峰强度,以 α 晶型为主;添加 MMT 的复合材料在 976,796,762 cm⁻¹ 处的 α 晶型吸收峰强于未添加 MMT 的回收 PVDF 的吸收峰。因为 α 晶型主要是由于熔融后降温过程中的热成核作用生成^[17],在已知多种晶型中 α 相构象主链势能最低,为热力学最稳定形式^[18]。再生 PVDF 料和再生 PVDF/MMT 复合材料都是通过熔融共混的方法制备的,其 α 晶体生成也是由熔融后降温过程中的热成核作用导致的,所以再生 PVDF 料和复合材料均以 α 晶体为主。但加入 MMT 有一定的成核剂作用,促进了晶体的形成,故复合材料的 α 吸收峰强于未

添加 MMT 的。β 晶型的存在是由于 PVDF 光伏膜在成型时添加有聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 改性组分,在谱图中 2972 cm⁻¹ 位置对应 PMMA 分子亚甲基伸缩振动峰,1731 cm⁻¹ 对应 PMMA 羰基 C=O 的伸缩振动峰,PMMA 和 MMT 的存在引导 β 晶型形成^[19]。

2.2 热性能分析

图 2 是不同 MMT 含量的再生 PVDF/MMT 复合材料 DSC 曲线,相应测试数据见表 1。由图 2 和表 1 可见,添加 MMT 的复合材料试样的熔融温度和结晶温度有所提高,过冷度降低,结晶度增大。添加 1% MMT 复合材料的熔融温度和结晶温度分别比未加 MMT 的 PVDF 回收料提高了 1℃ 和 0.94℃。说明 MMT 起到异相成核剂的作用,提高了复合材料的结晶速率并缩短结晶时间。但由于 MMT 与 PVDF 间的相互作用,一方面在 PVDF 基体的异相成核效应形成较多的晶核,加快结晶速度,另一方面 MMT 阻碍 PVDF 分子链段运动,限制晶体进一步的生长,导致复合材料整体结晶度不高。



a—升温曲线; b—降温曲线

图 2 不同 MMT 含量的再生 PVDF/MMT 复合材料的 DSC 曲线

表 1 不同 MMT 含量的再生 PVDF/MMT 复合材料的 DSC 数据

MMT 含量 / %	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$
0	165.10	21.85	133.87	27.65	26.46	31.23
1	166.10	22.14	134.81	27.70	27.33	31.29
3	165.24	22.84	134.80	27.11	27.30	30.44
5	165.35	22.13	134.49	27.27	28.06	30.86

注: T_m 为熔融峰温度, T_c 为结晶峰温度, ΔH_m 为熔融焓, ΔH_c 为结晶焓, X_c 为结晶度, ΔT 为过冷度 ($\Delta T = T_m - T_c$)。

图 3 是不同 MMT 含量的再生 PVDF/MMT 复合材料的 TG 和 DTG 曲线,表 2 是对应的特征温度。由图 3 可见,复合材料的降解温度随 MMT 含量的增加而降低。添加 5% MMT 复合材料的失重 10% 温度为 358.31 °C,比未添加 MMT 再生 PVDF 的 366.97 °C 降低了 8.66 °C;添加 5% MMT 复合材料的最大降解温度为 360.65 °C,比未添加 MMT 再生 PVDF 的 366.4 °C 降低了 5.75 °C。但半寿温度(失重率为 50% 的温度)反而随着 MMT 含量增加而升高,添加 5% MMT 复合材料的半寿温度为 495.45 °C,比未添加 MMT 再生 PVDF 的 434.48 °C 提高了 60.97 °C。因为添加 MMT 的复合材料中加了 2% 液体石蜡润滑剂,在受热中先行降解导致初期降解温度较低,另外,MMT 含量较高时在基体中出现团聚现象,影响 MMT 与 PVDF 界面间的粘合作用,导致降解温度下降。但随着温度升高,PVDF 降解而致使 MMT 在基体的含量增大,积聚的 MMT 起到隔热的作用,阻隔 PVDF 进一步降解,反而提高材料后期的热稳定性。

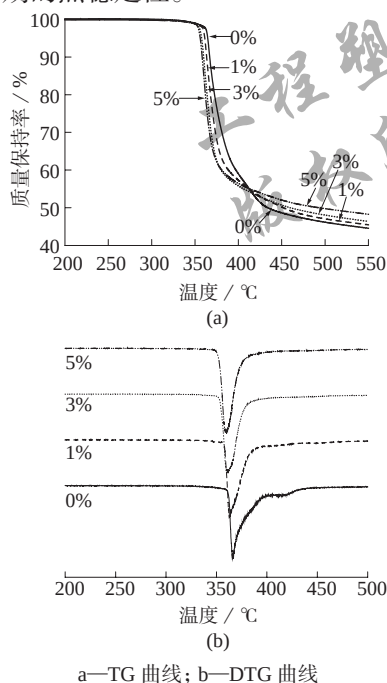


图 3 不同 MMT 含量的再生 PVDF/MMT 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

表 2 不同 MMT 含量的再生 PVDF/MMT 复合材料的降解温度

MMT 含量 / %	T_{10} / °C	T_{max} / °C	T_{50} / °C
0	366.97	366.4	434.48
1	363.39	363.7	451.55
3	359.94	362.47	460.88
5	358.31	360.65	495.45

注: T_{10} 为失重 10% 的温度, T_{max} 为最大降解温度,即失重速率最大的温度, T_{50} 为失重 50% 的温度。

2.3 MMT 在 PVDF 基体中的分散状态分析

图 4 为不同 MMT 含量的再生 PVDF/MMT 复合材料冲击试样在液氮淬断的端面 SEM 照片。由图 4 可见, MMT 在 PVDF 基体中分散均匀, 大部分 MMT 以 100~200 nm 尺度的片状呈现, 大小不一, PVDF 插入 MMT 层间并将它包覆, 但随着 MMT 的含量增加, 出现部分粒子团聚、脱落现象。

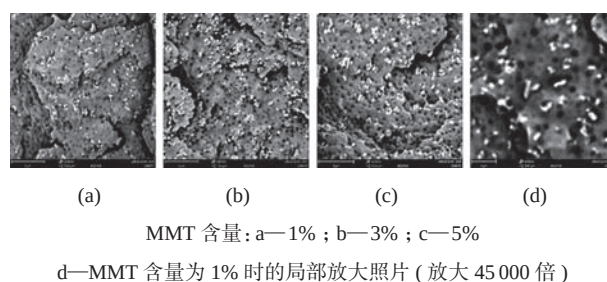


图 4 不同 MMT 含量的再生 PVDF/MMT 复合材料冲击试样的断面 SEM 照片

2.4 加工性能分析

图 5 是不同 MMT 含量的再生 PVDF/MMT 复合材料的转矩流变仪实验结果。

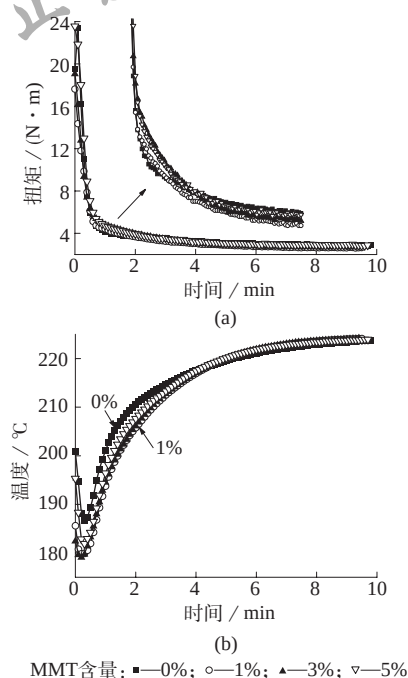


图 5 不同 MMT 含量的再生 PVDF/MMT 复合材料的流变曲线

由图 5a 可见, 未添加 MMT 的再生 PVDF 料的加料峰扭矩比添加 MMT 的高, 随后材料熔融塑化, 扭矩迅速降低, 1 min 后再生 PVDF 料的扭矩比添加 1% MMT 的扭矩降低 0.6 N·m; 材料完全塑化, 扭矩平衡时再生 PVDF 料的扭矩比添加 1% MMT 的高 0.3 N·m。这是因为含 MMT 的复合材料中

加有 2% 液体石蜡润滑剂,润滑性提高,故加料段扭矩较低;当材料完全塑化后,分散在 PVDF 基体中的 MMT 增加了材料间的剪切作用,提高摩擦热,降低了 PVDF 分子链间的内聚力,促进分子链的解缠,使得体系的黏度降低,塑化扭矩从而降低。从图 5b 温度与时间的变化关系曲线看出,加料段材料熔融吸收大量热量,故材料的温度均先快速降低,然后随材料的熔化和剪切作用,料温逐渐回升至平衡温度。4.5 min 后材料完全塑化,扭矩达到平衡时,因剪切作用不同,未添加 MMT 的再生 PVDF 料温低于添加 MMT 的温度。

2.5 力学性能分析

图 6 是不同 MMT 含量的再生 PVDF/MMT 复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度。由图 6 可见,拉伸强度随着 MMT 含量增加而增大,当 MMT 含量为 5% 时,拉伸强度从未添加 MMT 的 24.8 MPa 增加到 33.1 MPa,提高了 33.5%,随后增加趋缓;复合材料试样的缺口冲击强度随 MMT 含量增加而增加,当 MMT 含量为 5% 时,缺口冲击强度为 11.89 kJ/m²,比未添加 MMT 的提高了 29.7%。由此可见,适量的 MMT 对复合材料试样具有增强和增韧效果。因为 MMT 以无机纳米形态分散于 PVDF 基体,一方面起到成核剂作用,增加了晶体数量;另一方面刚性 MMT 纳米粒子限制了分子链的运动,在整体上对材料起到了增强作用。当试样受到拉伸力或冲击能的作用时,MMT 粒子可以诱导基体形变而耗散大量能量,阻止外力作用下产生的银纹或裂纹的扩展,从而改善材料的韧性。

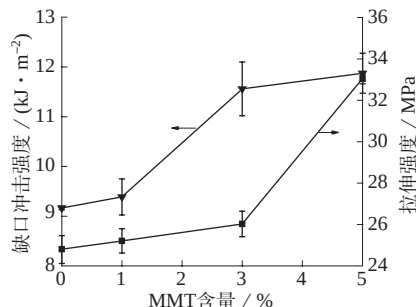


图 6 不同 MMT 含量的再生 PVDF/MMT 复合材料力学性能

3 结论

(1) FTIR 表明,再生 PVDF 与添加 MMT 的复合材料都存在 α 晶型和 β 晶型的晶体结构,添加 MMT 的复合材料的 α 晶型吸收峰强于未添加 MMT 的吸收峰。

(2) 与未加 MMT 的再生 PVDF 料相比,添加

MMT 复合材料的熔融温度和结晶温度均有提高,过冷度降低。添加 1% MMT 复合材料的熔融温度和结晶温度比未加 MMT 的 PVDF 再生料分别提高了 1℃ 和 0.94℃,结晶度随 MMT 添加量的增加而略有提高。

(3) 复合材料失重 10% 的温度和最大降解温度随 MMT 含量增加而降低,添加 5% MMT 复合材料失重 10% 的温度为 358.31℃,比未添加 MMT 的降低了 8.66℃;添加 5% MMT 复合材料的最大降解温度为 360.65℃,比未添加 MMT 的降低了 5.75℃;半寿温度反而随着 MMT 含量的增加而升高,添加 5% MMT 复合材料的半寿温度为 495.45℃,比未添加 MMT 的提高了 60.97℃。

(4) 适量 MMT 可以增加复合材料的加工剪切作用,降低熔体塑化平衡扭矩;SEM 照片显示,MMT 以 100~200 nm 的片状分散在 PVDF 基体中,随 MMT 含量增加,MMT 出现部分团聚、脱落现象。

(5) 复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度随 MMT 含量的增加而提高。添加 5% MMT 复合材料的拉伸强度为 33.1 MPa,比未添加 MMT 的提高了 33.5%;添加 5% MMT 复合材料的缺口冲击强度为 11.89 kJ/m²,比未添加 MMT 的提高了 29.7%。

参考文献

- [1] 陆柯宇. PVDF 材料在应用和研究上的最新进展[J]. 有机氟工业, 2017, 177(4):60-62.
Lu Keyu. The latest developments of PVDF materials in the application and research[J]. Organo-Fluorine Industry, 2017, 177(4):60-62.
- [2] 陈林, 郭怡, 黄欢, 等. 聚偏氟乙烯-酸化多壁碳纳米管复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1):38-43.
Chen Lin, Guo Yi, Huang Huan, et al. Preparation and properties of PVDF / MWCNTs-COOH composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1):38-43.
- [3] Lei Y L, Luo Y J, Chen F, et al. Sulfonation process and desalination effect of polystyrene / PVDF semi-interpenetrating polymer network cation exchange membrane[J]. Polymer, 2014, 6(7):1914-1928.
- [4] 李鑫, 吕方, 葛亚娟, 等. PVDF 薄膜功能化改性及应用[J]. 塑料, 2018, 47(1):57-59, 63.
Li Xin, Lyu Fang, Ge Yajuan, et al. Functional Modification and application of PVDF film[J]. Plastics, 2018, 47(1):57-59, 63.
- [5] 吴艳, 向艳慧, 徐意, 等. 超临界 CO₂ 诱导相分离法制备石墨烯改性 PVDF 膜的研究[J]. 中国塑料, 2019, 33(6):60-66.
Wu Yan, Xiang Yanhui, Xu Yi, et al. Study on graphene-modified PVDF membrane fabricated by supercritical CO₂-induced phase

- separation[J]. China Plastics, 2019, 33(6):60–66.
- [6] 胡智, 李娟, 薛斌, 等. 聚合物/纳米黏土复合材料的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2018, 35(6):96–103.
Hu Zhi, Li Juan, Xue Bin, et al. Research progress on polymer / nano-clay composites[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(6):96–103.
- [7] 何小芳, 王慧元, 霍国洋, 等. 蒙脱土改性聚丙烯纳米复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(3):143–145.
He Xiaofang, Wang Huiyuan, Huo Guoyang, et al. Progress on polypropylene nanocomposites materials modified by montmorillonite[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(3):143–145.
- [8] Bee S T, Lim K S, Sin L T, et al. Interactive effect of ammonium polyphosphate and montmorillonite on enhancing flame retardancy of polycarbonate / acrylonitrile butadiene styrene composites[J]. Iranian Polym J, 2018, 27:899–911.
- [9] 张建耀, 陈敏. 有机蒙脱土协同氢氧化镁阻燃聚丙烯绝缘料的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2017, 45(12):5–9.
Zhang Jianyao, Chen Min. Study on preparation and properties of organic montmorillonite and magnesium hydroxide flame retardant polypropylene insulating material[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(12):5–9.
- [10] Priya L, Jog J P. Intercalated poly(vinylidene fluoride) / clay nanocomposites: Structure and properties[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2003, 41(1):31–38.
- [11] Lin Jiangjen, Chan Yingnan, Lan Yifen. Hydrophobic modification of layered clays and compatibility for epoxy nano-composites[J]. Materials, 2010, 3:2 588–2 605.
- [12] 李世杰, 张英伟, 王文志, 等. 蒙脱土改性超支化聚酰胺 6 纳米复合材料的结晶与流变性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6):59–65.
Li Shijie, Zhang Yingwei, Wang Wenzhi, et al. Crystallization and rheological properties of montmorillonite modified hyperbranched polyamide 6 nanocomposites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(6):59–65.
- [13] 王翔宇, 张玉霞. 制备工艺对 PLA / PBAT / OMMT 三元复合材料微观结构与性能的影响[J]. 中国塑料, 2019, 33(9):32–37.
Wang Xiangyu, Zhang Yuxia. Effect of preparation process on microstructure and properties of PLA / PBAT / OMMT ternary composites[J]. China Plastics, 2019, 33(9):32–37.
- [14] Xu B P, Wang M G, He L, et al. Self-cleaning plasticizing venting and extruding apparatus by co-rotating non-twin multi-screws and method thereof:US9174380B2[P]. 2015-11-03.
- [15] 谭寿再, 刘彪, 李建钢, 等. 石墨烯对再生 PVDF 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8):48–53.
Tan Shouzai, Liu Biao, Li Jiangang, et al. Effect of graphene on performance of recycled PVDF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):48–53.
- [16] Cai Xiaomei, Lei Tingping, Sun Doheng, et al. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR[J]. RSC Advances, 2017, 7:15 382–15 389.
- [17] Ma W Z, Zhang J, Chen S J, et al. Crystallization behavior and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride)(PVDF) / poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN) blends[J]. Colloid & Polymer Science, 2008, 286(10):1 193–1 202.
- [18] 李震, 卢青针, 尹原超, 等. 热老化对聚偏氟乙烯结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6):45–49.
Li Zhen, Lu Qingzhen, Yin Yuanchao, et al. Influence of thermal aging on structure and properties of polyvinylidene fluoride[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(6):45–49.
- [19] 纪波印, 石娜. PVDF / PMMA / TiO₂ 共混膜的结晶行为研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(8):83–86.
Ji Boyin, Shi Na. Study on the crystallization behavior of PVDF / PMMA / TiO₂ membrane[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(8):83–86.
- hydrotalcite on the properties of MCA / PA6 flame retardant[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(1):96–99.
- [14] 贾义军, 赵春梅, 毕立, 等. 电子电器用 MCA 阻燃 PA66 的研制[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(10):64–67.
Jia Yijun, Zhao Chunmei, Bi Li, et al. Development of MCA flame retardant PA66 for electronic appliance[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(10):64–67.
- [15] 蔡永源. 现代阻燃技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
Cai Yongyuan. Handbook of modern flame retardant technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [16] 马悦. 次磷酸铝协效体系阻燃聚酰胺 6 的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016.
Ma Yue. Research of flame retardant polyamide 6 composites with synergistics system based on aluminum hypophosphite[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2016.

(上接第 38 页)

- [11] 程宝发, 朱祥东, 何琪, 等. 无卤阻燃 PA6 复合材料的阻燃性能及热分解动力学研究[J]. 塑料科技, 2019, 47(9):5–9.
Cheng Baofa, Zhu Xiangdong, He Qi, et al. Study on flame retardant property and thermal decomposition kinetics of halogen-free flame retardant PA6 composites[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(9):5–9.
- [12] 董文杰, 童嘉琦, 岳琴. 尼龙基 MCA 母粒的制备及其在阻燃尼龙的应用[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(11):40–45.
Dong Wenjie, Tong Jiaqi, Yue Qin. Preparation of nylon based MCA masterbatch and its application in flame retardant nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(11):40–45.
- [13] 杨海民, 李函坚, 林经萍, 等. 水滑石对 MCA 阻燃 PA6 性能的影响[J]. 塑料工业, 2020, 48(1):96–99.
Yang Haimin, Li Hanjian, Lin Jingping, et al. Effect of