

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.010

石墨烯对再生 PVDF 复合材料性能的影响

谭寿再¹, 刘彪², 李建钢¹, 卢恩尧¹, 林嘉定¹, 史智²

(1. 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; 2. 五邑大学智能制造学部, 广东江门 529030)

摘要:利用新型非对称同向双螺杆挤出机制备再生聚偏氟乙烯(PVDF)/石墨烯复合材料,通过扫描电子显微镜、差示扫描量热仪、同步热分析仪、电阻率测试仪、电子万能试验机等手段对复合材料结构和性能进行表征测试。结果表明,石墨烯在 PVDF 基体中分散均匀,未见明显的团聚现象;在实验范围内,复合材料的导电性能随着石墨烯含量的增加而提高,添加 5% 质量分数石墨烯的复合材料体积电阻率为 $8.98 \times 10^8 \Omega \cdot \text{m}$, 表面电阻率为 $1.18 \times 10^{12} \Omega$, 电导率由不加石墨烯时的 $2.34 \times 10^{-14} \text{ S/m}$ 提高到 $1.68 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ 。复合材料试样的拉伸强度在石墨烯质量分数 3% 时有最大值 30.2 MPa, 比未加石墨烯的 PVDF 提高了 22.6%, 断裂伸长率则提高了 80%。石墨烯能提高复合材料的热稳定性能, 添加 5% 石墨烯试样的最大降解温度为 383℃, 比未加石墨烯的 PVDF 提高了 16.1℃。

关键词: 石墨烯; 聚偏氟乙烯; 复合材料; 电性能; 力学性能

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)08-0048-06

Effect of Graphene on Performance of Recycled PVDF Composites

Tan Shouzai¹, Liu Biao², Li Jiangang¹, Lu Enyao¹, Lin Jiading¹, Shi Zhi²

(1. Advanced Research Center for Polymer Processing Engineering of Guangdong Province, Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300, China; 2. School of Intelligent Manufacturing, Wuyi University, Jiangmen 529030, China)

Abstract: The recycled polyvinylidene fluoride(PVDF) / graphene composites were prepared by a new asymmetric co-rotating twin-screw extruder. The structure and the performance of the composites were characterized and tested by means of scanning electron microscope, differential scanning calorimeter, simultaneous thermal analyzer, resistivity tester and electronic universal testing machine. The results showed that graphene was evenly dispersed in PVDF matrix and no obvious agglomeration was observed. Within the scope of the experiment, the conductivity of PVDF / graphene composites increased with the increase of graphene content. The volume resistivity was $8.98 \times 10^8 \Omega \cdot \text{m}$, along with the surface resistivity of $1.18 \times 10^{12} \Omega$, and the conductivity increased from $2.34 \times 10^{-14} \text{ S/m}$ to $1.68 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ when the content of graphene was 5%. The maximum tensile strength of the composite samples reached 30.2 MPa when graphene was added at 3% content, 22.6% higher than that of PVDF without graphene, and 80% higher for elongation at break. Graphene could also improve the thermal stability of the composites. The maximum degradation temperature of 5% graphene samples was 383℃, 16.1℃ higher than that of PVDF without graphene.

Keywords: graphene; polyvinylidene fluoride; composite; electrical property; mechanical property

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种具有良好化学稳定性、热稳定性和突出介电性能的高分子聚合物材料,在机械、化工、电子、纺织、生物化学等领域得到广泛的应用^[1-3],如制作介电材料、各种电池隔膜、光伏电池保护膜等^[4-7]。随着 PVDF 制品的应用增多,其

使用过程的废弃物、加工剩余的边角废料等给环境造成严重的影响。PVDF 含有氟元素,一般的填埋、燃烧会对环境造成二次污染,因此,研究 PVDF 的废料再生利用,对于可持续发展的国家战略是十分重要的。

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: gztanzaizai@qq.com

收稿日期: 2019-06-06

引用格式: 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.

石墨烯是一种层状结构的纳米材料,在提高聚合物复合材料的力学、电学、阻燃和热学性能等方面具有明显的结构优势,对其研究成为了新材料领域的前沿课题之一^[8-13]。聚合物基石墨烯复合材料的常用制备方法主要有溶液共混、熔融共混和原位聚合方法^[14-15]。石墨烯的表面效应及范德华力使其与聚合物复合容易产生团聚问题,也不易与聚合物相容,使得复合材料的性能不能完全发挥出来,为改善石墨烯在聚合物基体中的分散性和界面性质,需要对石墨烯表面进行修饰。如胡亚东等^[16]以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和1-乙烯基-3-乙基咪唑溴盐(IL)为单体合成共聚物P[MMA-IL],用于修饰石墨烯,并通过溶液共混、热压法制备PVDF/PMMA, PVDF/P[MMA-IL], PVDF/PMMA/石墨烯和PVDF/P[MMA-IL]/石墨烯复合薄膜。林晨等^[17]使用金属离子配位的方法对PMMA/氧化石墨烯熔融复合材料进行了增强,并采用直接熔融法和母料法制备了复合材料。结果发现,母料法制备的复合材料拥有优异的力学和热学性能,纳米材料分散均匀性优于直接熔融法的样品。引入金属离子进行配位之后,复合材料的拉伸弹性模量提升29.6%,拉伸强度提升31.8%,最大热失重温度提升26℃。张学锋等^[11]采用溶剂预分散法处理石墨烯,以双螺杆共混挤出法制备石墨烯改性抗静电塑料,研究了石墨烯含量变化对乙烯-辛烯共聚物、高密度聚乙烯、聚丙烯(PP)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料电性能和力学性能的影响。

徐百平教授发明的新型非对称同向双螺杆挤出机技术是将非对称效应引入到聚合物共混挤出加工过程中,使熔融物料在非对称螺杆中不断地挤压和拉伸,增强对共混体系的分散和均化作用,从而实现物料的高效混合,使得所加工共混材料的分散相颗粒粒径更小,分布更均匀^[18-21]。笔者以回收工业生产光伏电池背板保护PVDF废膜为基材,利用新型非对称同向双螺杆挤出机,采用熔融共混法制备PVDF/石墨烯复合材料,并进一步研究石墨烯对复合材料性能的影响。

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;

石墨烯:ZY004,深圳市图灵进化科技有限公司;

硅烷偶联剂:KH-550,南京创世化工助剂有限公司;

十二烷基苯磺酸钠:分析纯,天津市鼎盛鑫化工有限公司;

乙撑双硬脂酸酰胺:分析纯,山东济宁塑料助剂厂;

液体石蜡: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,螺杆直径35 mm,长径比15,广东高校高分子材料加工工程技术开发中心;

新型非对称同向双螺杆挤出机: SHJ-5×32型,长径比32,螺杆转速比2:1,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,张家港格兰器械有限公司;

塑料注射成型机: GJ110E II型,震德塑料机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT4202型,美特工业系统(中国)有限公司;

液晶塑料摆锤冲击试验机: ZBC7251-B型,美特工业系统(中国)有限公司;

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;

电阻率测试仪: EST121型,北京华晶汇科技有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-7900F型,日本电子公司。

1.3 试样制备

(1) 废膜回收造粒。

将PVDF废膜清洗、干燥,用带附螺楞的单螺杆挤出机进行熔融挤出、水冷拉条、切粒。挤出工艺如下:加热温度205~215℃,模口温度210℃。

(2) 再生PVDF/石墨烯复合材料制备。

先将PVDF回收粒料在80℃的恒温箱中干燥24 h,然后按表1配方(质量分数)分别称量已干燥的PVDF粒料、石墨烯和其它助剂,逐一加入高速混合机中混合,混合时间10 min;将混合好的各组物料加入新型同向非对称双螺杆挤出机挤出,制备再生PVDF/石墨烯复合材料。挤出机的螺杆转速比为2:1,其中高速螺杆转速为55 r/min,各

区间温度设置为 170~215℃。挤出的复合材料经冷水槽冷却、吹干、切粒。粒料在 80℃ 下烘干 4 h, 用注塑机注塑测试试样, 注塑工艺条件如下: 料筒温度 200~210℃, 喷嘴温度 190℃。

表 1 再生 PVDF/石墨烯复合材料实验配方 %

试样 编号	PVDF	石墨烯	十二烷基 苯磺酸钠	硅烷偶 联剂	乙撑双硬 脂酸酞胺	液体 石蜡
GP0	100	0	0	0	0	0
GP1	91	1	3	1	2	2
GP2	90	2	3	1	2	2
GP3	89	3	3	1	2	2
GP4	88	4	3	1	2	2
GP5	87	5	3	1	2	2

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试, 拉伸速度为 50 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1843-2008 测试, 试样规格为 80 mm×10 mm×4 mm, A 型缺口;

电阻率按 GB/T 1410-2006 测试, 圆形板状试样;

SEM 分析: 试样在液氮淬断, 端面喷金, 扫描拍照;

热重分析: 氮气氛围下, 起始温度 50℃, 按 10℃/min 升温速率升至 600℃;

DSC 分析: 在氮气保护下, 先以 40℃/min 速率快速升温至 220℃, 恒温 3 min, 以消除热历史。然后以 10℃/min 速率降温至 40℃, 恒温 3 min, 再以 10℃/min 速率的升温至 220℃。根据试样熔融过程的热效应按下式计算 PVDF 的结晶度 (X_c)。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w\Delta H_m^*} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m^* ——PVDF 完全结晶熔融焓, 104.5 J/g;

ΔH_m ——DSC 测试得到的熔融焓;

w ——PVDF 在复合材料中的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯对复合材料力学性能的影响

图 1 为不同石墨烯含量再生 PVDF/石墨烯复合材料试样的拉伸性能测试结果。由图 1 可见, 随着石墨烯含量的增加, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均表现出先提高后降低的趋势。当石墨烯添加量为 3% 时, 拉伸强度有最大值 30.2 MPa, 比未添加石墨烯时拉伸强度提高了 22.6%, 断裂伸长率则提高了 80%。

图 2 为不同石墨烯含量复合材料的缺口冲击强

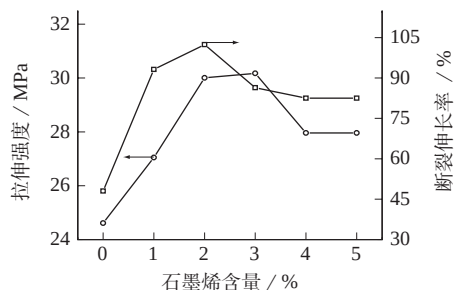


图 1 不同石墨烯含量复合材料的拉伸性能

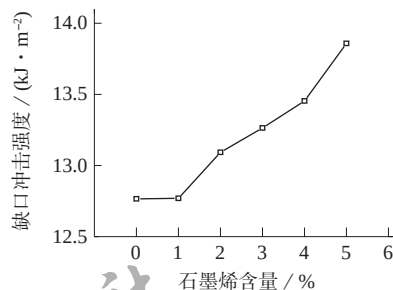
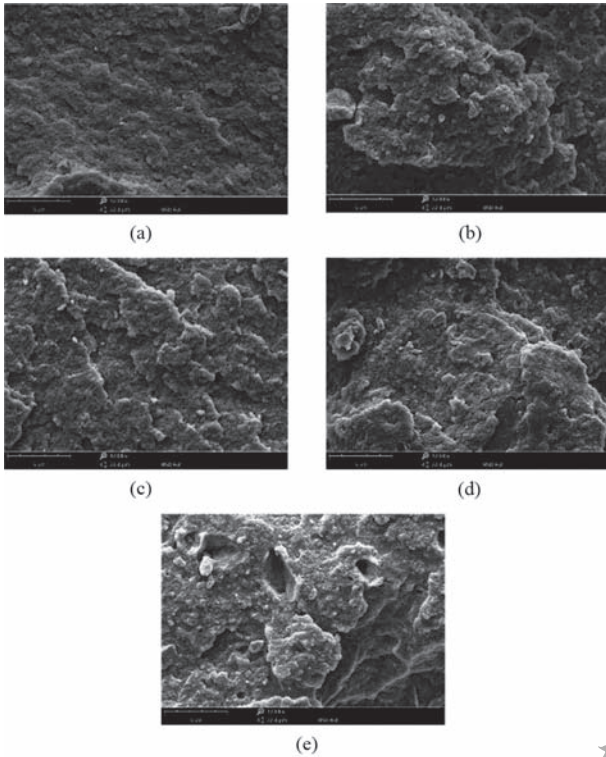


图 2 不同石墨烯含量复合材料的冲击强度

度曲线。由图 2 可见, 在实验范围内, 试样的缺口冲击强度随着石墨烯添加量的增加而提高。当石墨烯加入 5% 时, 试样的冲击强度为 13.9 kJ/m², 比纯 PVDF 增加了 8.6%。这是因为石墨具有较高的强度, 在外力作用下, 石墨烯的变形远小于 PVDF 基体, 在复合材料内部形成应力集中点。根据无机粒子的增强增韧机理^[22-23], 当试样受到拉伸力或冲击能的作用而发生形变时, 石墨烯粒子周围产生应力使之与基体的界面脱粘形成空洞, 诱导基体形变而耗散大量能量, 有效阻止外力作用下产生的银纹或裂纹的生长, 从而提高其拉伸强度和缺口冲击强度。

图 3 为复合材料试样经液氮淬断的断面 SEM 照片。如图 3 所示, 石墨烯与 PVDF 基体树脂界面模糊, 石墨烯与基体形成了良好的界面作用, 未见明显的团聚现象。可见采用新型同向非对称双螺杆挤出机对于多组分聚合物混合分散有比较好的效果。

由断面形态可以进一步分析复合材料的宏观性能变化。图 3a 石墨烯含量 1% 时, 石墨烯添加量少, 断面相对平滑, 石墨烯对 PVDF 基体的增强效应比较弱。由图 3b~图 3d 可看出, 石墨烯含量为 2%~4% 时, 试样断面出现明显的阶梯状, 凹凸不平, 显示韧性的断裂特征。图 3e 石墨烯含量为 5% 时, 断面出现石墨烯被拔出的凹坑, 这是石墨烯添加量大造成少量团聚的原因, 故其拉伸强度呈现降低趋势, 但石墨烯脱离基体需要消耗更多的冲击能量, 其宏观表现为冲击强度提高。

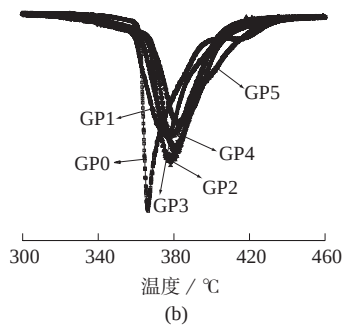
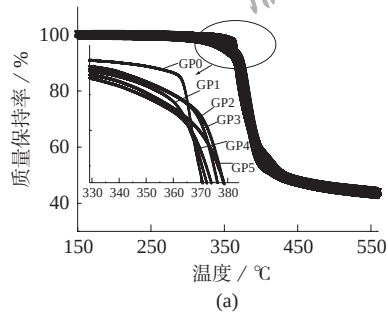


石墨烯含量: a—1%; b—2%; c—3%; d—4%; e—5%

图3 不同石墨烯含量复合材料试样的 SEM 照片

2.2 石墨烯对复合材料热学性能的影响

图4为PVDF/石墨烯复合材料热重分析结果。由于含石墨烯的复合材料试样配方中添加了8%的助剂,受热时助剂先行分解,故起始降解温度都比纯

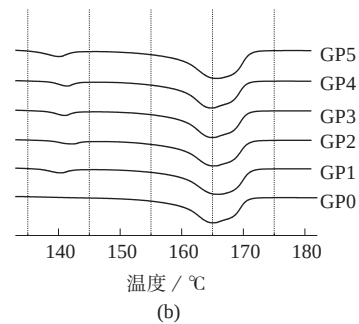
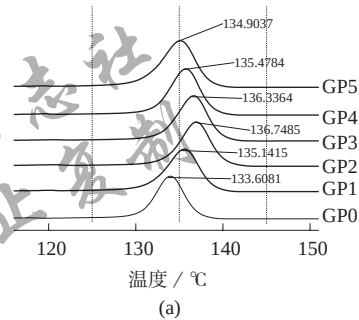


a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图4 PVDF/石墨烯复合材料的 TG 和 DTG 曲线

PVDF 的低。但从 DTG 曲线可看到,复合材料试样的最大分解速率温度明显高于 PVDF 的最大分解速率温度,而且随着石墨烯含量增加而提高。其中添加 5% 石墨烯的试样最大分解速率温度为 383 °C,比未加石墨烯的 PVDF 提高了 16.1 °C,说明石墨烯能提高复合材料热稳定性。这是因为石墨烯具有良好的导热性能和大的比表面积,在复合材料中分散均匀的石墨烯形成一定程度的覆盖网络,起到隔离热源和向外传导热量的作用^[24],同时石墨烯也限制了 PVDF 分子链段的运动,因此,提高了复合材料的热稳定性。

图5是复合材料试样的 DSC 曲线,表2为相应的熔融峰温度(T_m)、结晶峰温度(T_c),熔融焓(ΔH_m),结晶焓(ΔH_c),结晶度(X_c)数据。



a—结晶曲线; b—熔融曲线

图5 PVDF/石墨烯复合材料的 DSC 曲线

表2 DSC 测试特征峰值和结晶度

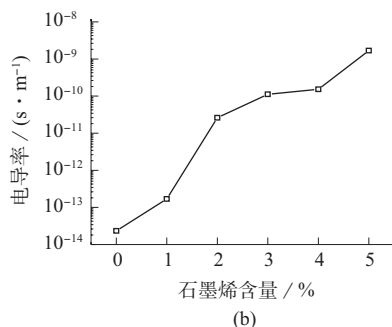
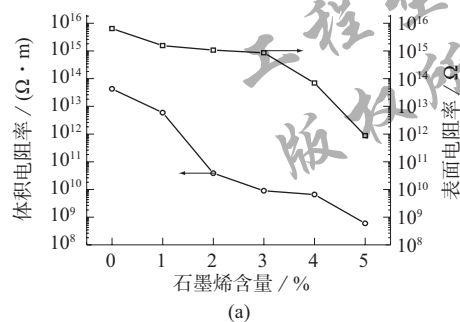
试样	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
GP0	165.1	20.5	133.6	27.6	26.4
GP1	166.3	20.4	135.1	28.2	29.7
GP2	165.5	21.5	136.7	26.3	28.0
GP3	165.3	21.7	136.3	27.9	30.0
GP4	164.8	25.2	135.5	30.4	33.1
GP5	165.7	23.7	134.9	30.3	33.3

由图5a和表2可见,复合材料试样的结晶峰温度比 PVDF 提高 1~3 °C,结晶度略有提高。这是因为石墨烯在基体中起到异相成核剂的作用。由图5b 熔融曲线发现,添加石墨烯的复合材料试样出现两个熔融峰。其中一个小峰在 140~141 °C,另一个

主峰出现在 166℃ 左右,与 PVDF 的熔融温度相当。这是因为复合材料中石墨烯呈层状结构,在某维度限制了 PVDF 基体的分子链运动,导致 PVDF 结晶速度不一致,结晶不完全的结果,导致升温时部分尺寸细小且结构不完整的晶粒先发生熔融,而部分尺寸大、结构完整的晶粒后熔融^[24]。

2.3 石墨烯对复合材料导电性能的影响

图 6 是复合材料电阻率和电导率测试结果。由图 6 可见,随着石墨烯含量的增加,试样的体积电阻率和表面电阻率都降低,电导率升高。添加 5% 石墨烯,复合材料试样的导电性能最好,电导率由不加石墨烯时的 $2.34 \times 10^{-14} \text{ S/m}$ 提高到 $1.68 \times 10^{-9} \text{ S/m}$,体积电阻率为 $8.98 \times 10^8 \Omega \cdot \text{m}$,表面电阻率为 $1.18 \times 10^{12} \Omega$ 。这是因为石墨烯有良好的导电性能,在复合材料中基体形成导电链的结果。但石墨烯呈层状结构,基体导电网络的形成与其成型方法、排列方式直接相关。故表现出石墨烯添加量 2% 时,体积电阻率就由 $4.27 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ 快速降低至 $3.84 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$,下降了 3 个数量级,而表面电阻率则在石墨烯大于 4% 时降低明显。



a—电阻率曲线; b—电导率曲线

图 6 PVDF/石墨烯复合材料的电阻率和电导率曲线

3 结论

(1) 当石墨烯质量分数小于 5% 时,采用新型非对称同向双螺杆挤出机制备再生 PVDF/石墨烯复合材料,石墨烯在基体中分散均匀,由 SEM 照片观

察,未见明显的团聚现象。

(2) 石墨烯对 PVDF 基体具有增强增韧的效果。添加 3% 石墨烯的复合材料试样的拉伸强度有最大值 30.2 MPa,比未加石墨烯的 PVDF 提高了 22.6%,断裂伸长率提高了 80%。在实验范围内,随着石墨烯含量的增加,复合材料的缺口冲击强度随着提高。

(3) 石墨烯能提高再生 PVDF/石墨烯复合材料的热稳定性,添加 5% 石墨烯的复合材料试样的最大分解速率温度为 383℃,比未加石墨烯的 PVDF 提高了 16.1℃;在复合材料中,石墨烯具有一定的成核剂作用,使复合材料的冷结晶温度提高 1~3℃,但石墨烯也限制了 PVDF 的完全结晶,熔融曲线出现不完全结晶的两个熔融峰。

(4) 石墨烯能提高复合材料的导电性能,添加 5% 石墨烯的复合材料试样电导率由不加石墨烯时的 $2.34 \times 10^{-14} \text{ S/m}$ 提高到 $1.68 \times 10^{-9} \text{ S/m}$,体积电阻率和表面电阻率随着石墨烯含量增加而降低。

参考文献

- [1] 范文春,张博文,俞虹,等.聚偏氟乙烯树脂合成技术与应用进展[J].化工生产与技术,2016,23(5):15-21.
Fan Wenchun, Zhang Bowen, Yu Hong, et al. Technology and application progress of polyvinylidene fluoride (PVDF) resin[J]. Chemical Production and Technology, 2016, 23(5):15-21.
- [2] 吴伟,尹晓刚,王野,等.聚偏氟乙烯 β 相结晶的研究进展[J].化工新型材料,2016,44(6):34-36.
Wu Wei, Yin Xiaogang, Wang Ye, et al. Progress in β crystalline of ethylene polyvinylidene fluoride[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(6):34-36.
- [3] 李海洋,郭飞,石颖,等.溶液共混法制备 PVDF/PMMA/MMT 复合材料及其结构表征[J].南京工程学院学报:自然科学版,2016,14(2):45-48.
Li Haiyang, Guo Fei, Shi Ying, et al. Preparing composites PVDF/PMMA/MMT using solution blending and its structural characterization[J]. Journal of Nanjing Institute of Technology: Natural Science Edition, 2016, 14(2):45-48.
- [4] 张颖,马玉录,谢林生.基于聚偏氟乙烯/石墨的换热板片材料的制备及导热性能研究[J].中国塑料,2018,32(9):31-37.
Zhang Ying, Ma Yulu, Xie Linsheng. Preparation and thermal conduction performance of poly(vinylidene fluoride)/graphite composites as heat-exchanger sheet materials[J]. China Plastics, 2018, 32(9):31-37.
- [5] 程文才,张庆印.聚偏氟乙烯膜的应用研究进展[J].化工新型材料,2018,46(3):7-11.

- Cheng Wencai, Zhang Qingyin. Advance in applied research on PVDF membrane[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(3):7-11.
- [6] 陈林, 郭怡, 黄欢, 等. 聚偏氟乙烯 / 酸化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.
- [7] 朱永军, 黄安荣, 罗筑, 等. 聚偏氟乙烯 / 钛酸钡高介电复合材料制备与研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2014, 26(3):20-23.
- Zhu Yongjun, Huang Anrong, Luo Zhu, et al. Preparation and study of PVDF / BaTiO₃ high dielectric composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2014, 26(3):20-23.
- [8] 武斌, 韩蓉, 谢君. 石墨烯制备技术研究进展 [J]. 化工新型材料, 2019, 47(4):23-26, 30.
- Wu Bin, Han Rong, Xie Jun. Progress and research for preparation of graphene[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(4):23-26, 30.
- [9] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons[J]. Nature, 2009, 458:872-876.
- [10] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3):902-907.
- [11] 张学锋, 高斌, 任业伟, 等. 石墨烯改性抗静电塑料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(4):37-42.
- Zhang Xuefeng, Gao Bin, Ren Yewei, et al. Preparation and properties of graphene modified antistatic plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4):37-42.
- [12] Ha H W, Choudhury A, Kamai T, et al. Effect of chemical modification of graphene on mechanical, electrical and thermal properties of polyimide / graphene nanocomposites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(9):4 623-4 630.
- [13] Balandin A A, Ghosh S, Teweldebrhan D, et al. Extremely high thermal conductivity of graphene:prospects for thermal management applications in silicon nanoelectronics[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92:151911.1-151911.3.
- [14] 洪晓东, 陆玉刚, 梁兵, 氧化石墨烯的改性及其聚合物复合材料的进展 [J]. 化工新型材料, 2017, 45(3):1-3.
- Hong Xiaodong, Lu Yugang, Liang Bing. Progress in functionalized graphene and polymer / graphene composites[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(3):1-3.
- [15] 陈宇强, 肖小亭, 张婧婧, 等. 聚丙烯 / 石墨烯微片纳米复合材料的导电导热性能 [J]. 塑料, 2016, 45(5):57-59.
- Chen Yuqiang, Xiao Xiaoting, Zhang Jingjing, et al. Electrical and thermal conductivity of polypropylene / graphene nanoplatelet nano composite[J]. Plastics, 2016, 45(5):57-59.
- [16] 胡亚东, 徐佩, 罗霄, 等. P[MMA-IL] 修饰石墨烯协同调控 PVDF 复合物结晶与介电行为 [J]. 高分子学报, 2017(5):766-784.
- Hu Yadong, Xu Pei, Luo Xiao, et al. Effect of graphene modified by P[MMA-IL] on the crystallization and dielectric behavior of PVDF composite film[J]. Acta Polymerica Sinica, 2017(5):766-784.
- [17] 林晨, 谢续明. 熔融法制备金属离子配位的氧化石墨烯 / 聚甲基丙烯酸甲酯复合材料及其性能研究 [J]. 高分子学报, 2019, 50(2):170-178.
- Lin Chen, Xie Xuming. Preparation of GO / PMMA nanocomposites with significantly increased properties through metal ion coordination[J]. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(2):170-178.
- [18] 喻慧文, 徐百平, 谭寿再, 等. 自洁型非对称同向双螺杆挤出机混合分析 [J]. 中国塑料, 2014, 28(8):66-71.
- Yu Huiwen, Xu Baiping, Tan Shouzai, et al. Analysis of mixing performance in a intermeshing co-rotating asymmetric twin-screw extruder[J]. China Plastics, 2014, 28(8):66-71.
- [19] Luo J S, Xu B P, Yu H W, et al. Thermoplastic polyurethane / polypropylene blends in a co-rotating non-twin screws extruder[J]. Fibers & Polymers, 2015, 16(1):95-104.
- [20] 喻慧文, 徐百平, 庄文柳, 等. 非对称双螺杆制备 ABS / PUR-T / HNTs 阻燃复合材料的性能 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(2):7-11.
- Yu Huiwen, Xu Baiping, Zhuang Wenliu, et al. Properties of ABS / PUR-T / HNTs flame retardant composites prepared by asymmetric twin screws[J]. Engineering Plastics Applications, 2017, 45(2):7-11.
- [21] Xu Baiping, Liu Yao, He Liang, et al. Numerical study of mixing dynamics inside the novel elements of a corotating nontwin screw extruder[J]. Advances in Polymer Technology, 2017(1):1-19.
- [22] Lee C, Wei X, Kysa R J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321:385-388.
- [23] 尹朝清, 刘乐文, 张爽爽. 刚性粒子 / POE 对聚丙烯的协同增韧机制 [J]. 塑料, 2019, 48(1):53-57.
- Yin Chaoqing, Liu Lewen, Zhang Shuangshuang. Synergistic toughening mechanism of PP by blending rigid particles and POE. [J]. Plastics, 2019, 48(1):53-57.
- [24] 林海波, 沈剑辉, 向艳慧, 等. PVDF / 石墨烯复合材料熔融制备工艺及其性能研究 [J]. 功能材料, 2014, 45(S2):158-163.
- Lin Haibo, Shen Jianhui, Xiang Yanhui, et al. Study on methods and properties of PVDF / graphene composites by melt blending[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(S2):158-163.