

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.01.005

预辐照接枝法提高 PVDF 的紫外线吸收性能

董莉^{1,2},熊征蓉¹,刘向东¹,杨宇明¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022; 2. 中国科学技术大学, 合肥 230026)

摘要:采用有机合成方法制备反应型紫外线吸收剂 2-羟基-4-(3-甲基丙烯酸酯基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮(BPMA)。利用制得的 BPMA,以聚偏氟乙烯(PVDF)粉体为基材,进行预辐照接枝反应,制得 PVDF-g-BPMA。预辐照实验中 PVDF 的辐照剂量为 15 kGy,在流变仪中的熔融接枝反应温度为 190℃,反应时间为 6 min,转速为 50 r/min。通过核磁共振氢谱、傅里叶变换红外光谱、差示扫描量热、广角 X 射线衍射以及紫外-可见光谱等对 PVDF-g-BPMA 进行结构表征与紫外线吸收性能测试。结果表明, BPMA 成功接枝到 PVDF 上,接枝率达 7.04%。接枝后 PVDF 的结晶度降低,但晶型未发生改变。相比于未接枝的 PVDF, PVDF-g-BPMA 薄膜在 280~340 nm 波长内的紫外光透过率降至 0.27% 以下,表现出优异的紫外线吸收性能,同时与 PVDF/BPMA 复合膜相比,其经乙醇抽提 48 h 后的紫外线吸收性能没有明显变化,表明 PVDF 预辐照接枝 BPMA 有效防止了紫外线吸收剂在 PVDF 内的外迁移。

关键词:聚偏氟乙烯;预辐照接枝;2-羟基-4-(3-甲基丙烯酸酯基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮;紫外线吸收;耐迁移

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)01-0023-06

Study on Pre-irradiation Grafting Method to Improve Ultraviolet Absorption Property of PVDF

Dong Li^{1,2}, Xiong Zhengrong¹, Liu Xiangdong¹, Yang Yuming¹

(1. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Reactive ultraviolet absorber 2-hydroxy-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)benzophenone (BPMA) was prepared through organic synthesis. Polyvinylidene fluoride (PVDF) powder was chosen as the base material, and grafted with the synthesized BPMA through pre-irradiation grafting polymerization method for preparing PVDF-g-BPMA. In the experiment of pre-irradiation, the radiation dose of PVDF was 15 kGy and melt grafting reaction was carried out at a temperature of 190℃ for 6 min with rotational speed of 50 r/min in rheometer. The structure and ultraviolet absorption property of PVDF-g-BPMA were characterized by ¹H-NMR, FTIR, DSC, WAXD and UV-vis. The results demonstrate that BPMA is successfully grafted into PVDF powder and the grafting ratio reaches 7.04%. After grafting, the crystallinity of PVDF powder decreases, but the crystal form is not changed. Compared with the ungrafted PVDF, the UV transmittance of PVDF-g-BPMA film decreases to less than 0.27% in the wavelength range of 280~340 nm, which shows excellent ultraviolet absorption property through graft polymerization. What's more, compared with the PVDF/BPMA composite film, the ultraviolet absorption property of PVDF-g-BPMA film has no obvious change after extracted by alcohol for 48 h, which indicates that pre-irradiation grafting method is an effective method to prevent migration of ultraviolet absorber in PVDF.

Keywords: polyvinylidene fluoride; pre-irradiation grafting; 2-hydroxy-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)benzophenone; ultraviolet absorption; migration resistance

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种广泛应用于汽车、能源、航空、电子、化学工业等领域的高分子材料,具有优异的加工性、抗疲劳性、耐候性、耐沾污性、耐化学品性以及优良的电学、光学性能。目前对于 PVDF 的改性有很多研究,但对于提高其紫外线吸收性能未见相关报道。高分子材料在户外使用时,易被阳光中的紫外线激发,发生一系列光化学反应,导致分子结构破坏且性能降低,最后失去使用价值。

紫外线吸收剂能有效地防止或延缓这类现象的发生,延长材料的使用寿命。因此,提高 PVDF 的紫外线吸收性能具有重要的意义。对于 PVDF 的改性方法主要有溶液处理^[1-3]、接枝处理^[4-10]、共混处理^[11]、气体处理^[12]等。

联系人:杨宇明,研究员,博士生导师,主要研究方向为高分子复合材料的表面与界面

收稿日期:2016-10-29

二苯甲酮类紫外线吸收剂是一种应用广泛的光屏蔽剂^[13-15],已有多品种商品化。其作用机理主要是通过分子间氢键作用,分子受紫外线辐照时吸收能量,发生共振且氢键被破坏,然后将紫外光能转化为较低的振动能并释放。小分子紫外线吸收剂在应用中易受外界环境影响发生迁移。因此,需要将紫外线吸收剂接枝到聚合物中^[14-15]或制备高分子型紫外线吸收剂^[16]。相对于其它方法,采用预辐照接枝方法可在分子链上产生自由基,进一步引发反应型小分子紫外线吸收剂的接枝反应,反应后具有较高的接枝率;且其具有反应易操作、实验条件易控制、对环境污染小、可大规模生产等优点。同时,反应过程中不需要引发剂,可以得到除单体均聚物外较纯净的接枝聚合物,单体不直接辐照,能够减少单体均聚反应。

笔者以文献[16]和[17]为参照,以2,4-二羟基二苯甲酮(UV-0)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为原料制备可聚合型的二苯甲酮类紫外线吸收剂——2-羟基-4-(3-甲基丙烯酸酯基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮(BPMA)。将⁶⁰Co- γ 射线预辐照过的PVDF与BPMA在微量混合流变仪中进行熔融接枝反应制备PVDF-g-BPMA。这类研究目前尚未见有关文献报道。实验测试结果表明,PVDF接枝BPMA后具有优异的紫外线吸收性能,有利于增加PVDF作为防护层材料的应用。同时,论述了一种除制备大分子紫外线吸收剂以外也能有效防止紫外线吸收剂迁移的实验方法,这对于在其它材料上的应用有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF: Solef 6010, Solvay 特种聚合物有限公司;

UV-0, GMA: 分析纯,阿拉丁试剂公司;

氢氧化钠(NaOH)、无水硫酸镁(MgSO₄)、浓硫酸、无水乙醇、乙酸乙酯、甲苯: 分析纯,北京化工厂;

石油醚: 分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

二甲基乙酰胺(DMAc): 分析纯,西陇化工股份有限公司;

硅胶: 200~300目,精制型,青岛海洋化工厂分厂。

1.2 主要仪器与设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Bruker Vertex

70型,德国Bruker公司;

热重(TG)分析仪: TGA7型,美国Perkin-Elmer公司;

差示扫描量热(DSC)仪: STARe System型,瑞士Mettler Toledo公司;

核磁共振波谱(NMR)仪: Bruker AV 400型,德国Bruker公司;

广角X射线衍射(WAXD)仪: D8 Advance型,德国Bruker公司;

紫外可见分光光度计: UV 3600型,日本岛津公司;

离子色谱(IC)仪: ICS-1000型,美国Dionex公司;

微量混合流变仪: Minilab CTW5型,德国Thermor Fisher公司。

1.3 BPMA的合成

参照文献[16]和[17]的方法,将UV-0(8.56 g, 40 mmol)和GMA(6.24 g, 44 mmol)同时放入250 mL三口圆底烧瓶中,通氮气保护,室温下磁力搅拌均匀后,加入NaOH(0.124 g, 3.1 mmol)作催化剂,温度设置80℃开始加热,通冷凝水搅拌反应7 h后停止,得到黄色粘稠液体。温度降至室温后加入甲苯溶解,用配置的1%稀硫酸洗涤除去NaOH后加MgSO₄搅拌20 h,抽滤除MgSO₄,将滤液旋蒸,得到粘稠液体,采用硅胶柱分离目标产物。洗脱液为乙酸乙酯和石油醚,体积比为1:3。将分离出的黄色晶体置于50℃真空烘箱中干燥48 h得到纯净BPMA 8.45 g,产率为59%。图1为BPMA的合成路线。

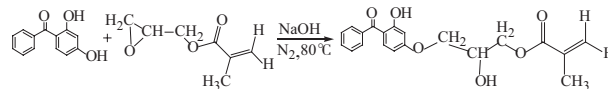


图1 BPMA的合成路线

1.4 预辐照接枝

将PVDF装入袋中,密封;将该袋放入钴源内,用⁶⁰Co- γ 射线辐照,辐照剂量为15 kGy。辐照后低温保存待用。

将4.8 g预辐照的PVDF和1.2 g BPMA置于微量混合流变仪中进行反应。温度为190℃,转速50 r/min,时间6 min。将反应后粗产物溶解于DMAc中,再用无水乙醇沉淀,离心,重复进行3次后,在索氏提取器中用无水乙醇抽提除去未反应的BPMA。将抽提后产物置于70℃真空烘箱中干燥48 h,进行表征。

1.5 性能测试与结构表征

¹H-NMR 测试:分别取 5 mg BPMA 及 10 mg PVDF-g-BPMA,用 NMR 仪进行分析,溶剂为氘代二甲亚砜。

TG 分析:空气气氛,升温速率 10℃/min,温度范围为 30~800℃。

FTIR 测试:将 PVDF 及 PVDF-g-BPMA 溶液涂膜制成厚度为 40 μm 的薄膜进行测试,测试波数范围为 500~4000 cm⁻¹,分辨率 2 cm⁻¹,全反射模式。

DSC 测试:将 6 mg 试样置于氧化铝样品锅中,在氮气氛围下采用二次升温法,以 10℃/min 升降温速率对接枝前后 PVDF 进行测试。

IC 测试:将接枝前后 PVDF 进行 F 元素含量测试。

WAXD 测试:将 PVDF 及 PVDF-g-BPMA 溶液涂膜制成薄膜进行测试,Cu 靶,测试角度 10°~50°。

紫外线吸收性能表征:将制得的 PVDF 及 PVDF-g-BPMA 薄膜(40 μm)进行紫外-可见光(UV-vis)透过率测试,扫描间隔 1 nm,扫描范围 200~800 nm。

耐迁移性能测试:将制备的 PVDF/BPMA 复合膜及 PVDF-g-BPMA 膜(厚度 40 μm)以乙醇为溶剂分别抽提 48 h 进行紫外线吸收性能测试。

2 结果与讨论

2.1 辐照接枝工艺探讨

辐照接枝实验过程中辐照剂量、熔融接枝温度、反应时间、转速等实验条件均对 PVDF 粉体的接枝有重要影响。辐照剂量过高会引起材料本身的降解;剂量过低不能产生足够的自由基,限制 BPMA 在 PVDF 分子链的接枝反应。接枝温度过低时 PVDF 不能完全熔融,影响反应发生;温度过高,材料在接枝过程中颜色变深、发生降解。随着反应时间的不断增加有更多的 BPMA 接枝到 PVDF 分子链,但由于受 BPMA 含量的限制,当继续增加反应时间时接枝率不再增加。转速影响 BPMA 与 PVDF 混合效果及反应速率,但高转速对应的剪切力随之增加,会造成材料的破坏。

为此,通过设计一系列对比实验对产物接枝率进行测试、对比,最终确定最佳实验条件为:辐照剂量 15 kGy,温度 190℃,转速 50 r/min,时间 6 min。

接枝率的测试方法主要有称重法、滴定法、¹H-NMR 谱图、FTIR 谱图、元素分析等方法。笔者

通过 IC 测定 F 元素的方法求算接枝率。计算公式如下所示。

$$\text{接枝率} = (19 - 32W_F) / 32W_F$$

式中: W_F ——F 元素的质量分数。

PVDF 中 F 元素的含量为 61.29%,通过最佳实验条件制备的 PVDF-g-BPMA 的 F 元素含量为 55.47%,F 含量降低。计算可知,PVDF 的 BPMA 接枝率为 7.04%。

2.2 BPMA 的结构与性能表征

(1) ¹H-NMR 分析。

图 2 为 BPMA 分子的 ¹H-NMR 谱图。从图 2 可以看出,化学位移 $\delta=12$ 处的吸收峰属于 UV-0 的羟基质子; $\delta=7.43 \sim 7.72$ 处的吸收峰为苯环氢化学位移($H_1, H_2, H_3, H_4, H_5, H_6$); $\delta=6.58 \sim 6.62$ 处的吸收峰属于苯环氢化学位移(H_7, H_8); $\delta=6.12, 5.73, 5.49$ 的吸收峰分别为双键氢及羟基的化学位移; $\delta=4.07 \sim 4.24$ 处吸收峰属于 H_g, H_h, H_k ; $\delta=1.92$ 处的吸收峰为甲基氢化学位移。¹H-NMR 的分析测试结果证明合成产物为目标产物。

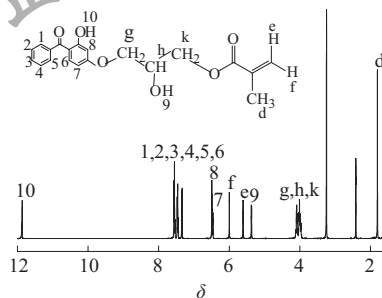


图2 BPMA 的¹H-NMR 谱图

(2) TG 分析。

图 3 为 BPMA 在空气气氛下的 TG 曲线。由图 3 可知,BPMA 在 230℃ 开始发生降解,降解主要分为两个阶段:第 1 阶段降解温度为 375℃,主要为苯环上支链的降解;第 2 阶段降解温度为 550℃,主要为苯环的降解,最终降解物残余质量分数为 1.4%。可以看出,在 190℃ 下进行接枝反应避免了 BPMA 的降解。

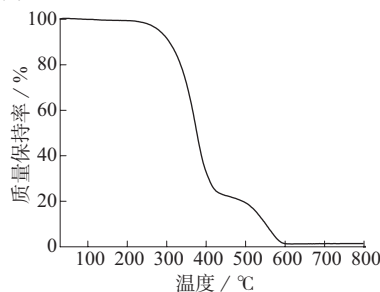


图3 空气气氛下 BPMA 的 TG 曲线

2.3 PVDF 接枝前后的结构表征

(1) $^1\text{H-NMR}$ 分析。

为验证反应后 BPMA 是否接枝到 PVDF 分子链以及接枝产物抽提后是否仍有残余 BPMA,进行了 $^1\text{H-NMR}$ 测试,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,接枝产物 PVDF-g-BPMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中出现了 BPMA 的特征峰(图中各个峰的编号与图 2 一致),证明接枝成功;谱图中 $\delta=6.12$ 及 5.73 处没有出现双键不饱和氢的吸收峰,证明无水乙醇抽提后没有残余未反应的 BPMA。

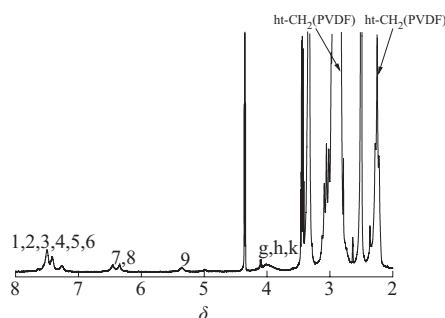


图 4 PVDF-g-BPMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

(2) FTIR 分析。

PVDF 接枝 BPMA 前后的 FTIR 谱图如图 5 所示。由图 5 可知, PVDF 在 2921 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应 CH_2 不对称及对称伸缩振动; 1390 cm^{-1} 处对应 C-H 弯曲振动, $1090\sim 1257\text{ cm}^{-1}$ 处对应 C-F 伸缩振动。PVDF-g-BPMA 的 FTIR 谱图上出现新的吸收峰, 在 1742 cm^{-1} 附近对应 BPMA 酯基 C=O 伸缩振动, $169, 1230\text{ cm}^{-1}$ 处对应 C-O-C 伸缩振动; 3024 cm^{-1} 附近出现苯环的 C-H 伸缩振动, 700 cm^{-1} 附近对应苯环的面外变形振动。以上测试结果证明接枝成功。

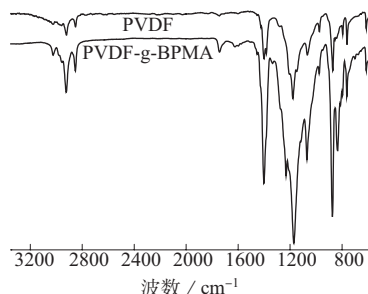


图 5 PVDF 接枝前后的 FTIR 谱图

(3) WAXD 分析。

图 6 为 PVDF 接枝前后的 WAXD 曲线。由图 6 可知, 该类型 PVDF 为 α 晶型。图 6 中 $2\theta=17.7^\circ, 18.4^\circ, 20.1^\circ$ 和 26.6° 的峰分别对应 PVDF 的 α 晶型的 (100), (020), (110) 和 (111) 晶面。对

比发现 PVDF 接枝 BPMA 后衍射峰相对强度减小, 但位置没有发生改变。这说明预辐照 PVDF 与 BPMA 在微量混合流变仪中发生熔融接枝反应后, PVDF 的结晶度下降, 但晶型并没有发生改变。

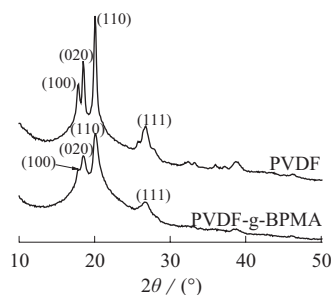


图 6 PVDF 接枝前后的 WAXD 曲线

(4) DSC 分析。

图 7 为 PVDF 接枝前后的 DSC 二次升温曲线。由图 7 分析可知, PVDF 在 170.8°C 有一明显的熔融峰, PVDF-g-BPMA 的熔融峰出现在 169.7°C , PVDF 接枝前后熔点均在 170°C 左右, 没有明显变化。PVDF 的熔融焓为 66.3 J/g , PVDF-g-BPMA 的熔融焓为 60.9 J/g , 经相关公式计算, PVDF 的结晶度为 63.3% , 分析可知其为半结晶型, PVDF-g-BPMA 的结晶度为 58.2% 。以上表明, 接枝 BPMA 没有明显改变 PVDF 分子链的柔顺性和链间的相互作用, 从而使熔点几乎不变; 而结晶度由接枝前的 63.3% 降至 58.2% , 表明接枝影响了 PVDF 分子链的对称性及规整性。

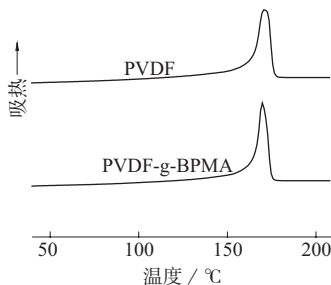


图 7 PVDF 接枝前后的 DSC 二次升温曲线

2.4 PVDF 接枝前后的紫外线吸收性能

(1) 紫外线吸收性能分析。

图 8 为 PVDF 及 PVDF-g-BPMA 膜 (厚度为 $40\text{ }\mu\text{m}$) 的 UV-vis 透过率光谱图。由于 BPMA 具有优异的紫外线吸收性能, 故接枝后 PVDF 的紫外线性能明显提高。由图 7 可知, PVDF 接枝 BPMA 后在紫外光区的透过率发生明显变化; 接枝后制成的薄膜在 $200\sim 360\text{ nm}$ 波长范围内的透过率降至 1% 以下, 吸光度达到 2; 在对材料老化影响较大的 $280\sim 340\text{ nm}$ 波长范围内薄膜的透过率降至 0.27% ,

吸光度为 2.57。根据 Lowry 等的观点^[18],当膜的紫外光区透过率在 1% 以下、吸光度在 2 以上时,可认为实现了膜在紫外光区的全部吸收。

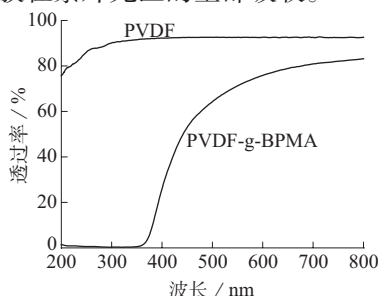
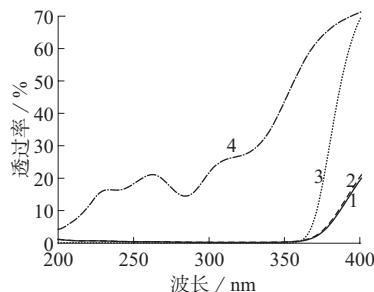


图 8 PVDF 接枝前后的 UV-vis 透过率光谱图

(2) 耐迁移性能分析。

紫外线吸收剂从材料中迁移对于材料的抗老化性能有重要影响,通过乙醇抽提实验对 PVDF-g-BPMA 膜及由相同工艺制备的 PVDF/BPMA 复合膜 (BPMA 质量分数为 7.04%) 的耐迁移性能进行研究。

采用乙醇对 PVDF/BPMA 复合膜及 PVDF-g-BPMA 膜 (厚度 40 μm) 抽提 48 h, 研究了抽提前后两种膜的紫外线光透过率对比情况, 结果如图 9 所示。由图 9 分析可知, 乙醇抽提前后 PVDF-g-BPMA 膜在紫外光区的透过率没有明显变化, 而将 BPMA 直接加入 PVDF 中制备的复合膜经过抽提后紫外线吸收性能明显降低, 吸收范围减小, 膜在 300 nm 处的透过率增加至 21.69%, 不能实现紫外线的全部吸收。结果证明, 与制备的 PVDF/BPMA 复合膜相比, 通过辐照接枝的方法制备的 PVDF-g-BPMA 膜更能有效地防止 BPMA 的迁移。



3,4—PVDF/BPMA 复合膜抽提前、后的紫外光透过率曲线

图9 PVDF/BPMA 复合膜及 PVDF-g-BPMA 膜

2.5 接枝过程分析

预辐照 PVDF 接枝 BPMA 的反应过程如图 10 所示。将 PVDF 进行辐照剂量为 15 kGy 的 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线辐照,在 CH_2 上产生自由基,进一步引

发 BPMA 的熔融接枝。由于 γ 射线的能量较高, 在 CF_2 上也有产生自由基的可能, 但与 C-H 相比, C-F 键能要强很多。因此, 在 PVDF 预辐照的过程中, CH_2 上产生自由基的几率大于 CF_2 , 占据主要地位; BPMA 与预辐照 PVDF 接枝过程中主要是 CH_2 上自由基与 BPMA 中双键的反应。

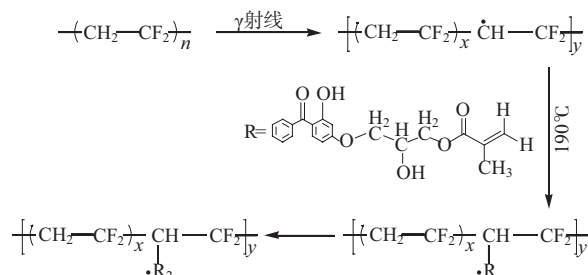


图 10 PVDF 接枝 BPMA 的反应过程

由接枝过程分析可知,同样机理可以实现其它反应型紫外线吸收剂在 PVDF 的接枝。可以通过有机合成的方法制备反应型二苯甲酮类、肉桂酸类、苯并三唑类等紫外线吸收剂,然后应用上述的预辐照接枝的方法对 PVDF 进行改性,提高其紫外线吸收性能,该方法具有广泛的应用性。

3 结论

(1) $^1\text{H-NMR}$, FTIR 结果表明通过预辐照接枝的方法成功将 BPMA 接枝到 PVDF 分子链中。

(2) WAXD, DSC 测试结果显示接枝反应后 PVDF 仍为 α 晶型, 并且分子链的柔顺性和链间的相互作用没有明显改变, 只是结晶度有所降低。

(3) 紫外线透过率测试结果证明 BPMA 与预辐照 PVDF 的熔融接枝反应可以有效提高 PVDF 的紫外线吸收性能, 反应后制成的薄膜在对材料老化影响较大的 280~340 nm 波长范围内, 实现了对紫外线的全部吸收。

(4) 耐迁移实验证明 PVDF 接枝 BPMA 后,经乙醇抽提 48 h,其紫外线吸收性能均未发生明显变化,而 PVDF/BPMA 复合膜的紫外线吸收性能明显降低,这表明利用预辐照接枝的方法有效地避免了紫外线吸收剂在 PVDF 内的外迁移。

参考文献

- [1] Liu Jie, Shen Xiang, Zhao Yiping, et al. Acryloylmorpholine-grafted PVDF membrane with improved protein fouling resistance[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(51):18 392-18 400.
- [2] 冯霞, 郭艳芬, 赵义平, 等. 凝固浴温度对 PVDF-g-PNIPAAm 温度敏感膜成膜过程与性能影响 [J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(6):1 424-1 430.

- Feng Xia, Guo Yanfen, Zhao Yiping, et al. Influence of coagulant temperature on the membrane formation process and properties of PVDF-g-PNIPAAm temperature-sensitive membranes[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(6):1 424–1 430.
- [3] Zheng Zhenrong, Gu Zhenya, Huo Ruiting, et al. Fabrication of self-cleaning poly (vinylidene fluoride)membrane with micro / nanoscaled two-tier roughness[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(2):1 268–1 274.
- [4] Cai Tao, Yang Wenjing, Neoh K G, et al. Poly(vinylidene fluoride) membranes with hyperbranched antifouling and antibacterial polymer brushes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(49):15 962–15 973.
- [5] Arslantas A, Sinirlioglu D, Eren F, et al. An investigation of proton conductivity of PVDF based 5-aminotetrazole functional polymer electrolyte membranes (PEMs) prepared via direct surface-initiated AGET ATRP of glycidyl methacrylate (GMA)[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(5):1–11.
- [6] Zhao Guili, Chen Weining. Enhanced PVDF membrane performance via surface modification by functional polymer poly(N-isopropylacrylamide) to control protein adsorption and bacterial adhesion[J]. Reactive and Functional Polymers, 2015, 97:19–29.
- [7] 吉玉玲, 李林繁, 于洋, 等. 粉体 PVDF 辐射接枝苯乙烯[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2009, 27(2):79–83.
- Ji Yuling, Li Linfan, Yu Yang, et al. Radiation grafting of styrene into PVDF powder[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2009, 27(2):79–83.
- [8] Zhu Liping, Yu Jingzhen, Xu Yotyi, et al. Surface modification of PVDF porous membranes via poly (DOPA) coating and heparin immobilization[J]. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces, 2009, 69(1):152–155.
- [9] Sui Yan, Gao Xueli, Wang Zhining, et al. Antifouling and antibacterial improvement of surface-functionalized poly (vinylidene fluoride) membrane prepared via dihydroxyphenylalanine-initiated atom transfer radical graft polymerizations[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 394:107–119.
- [10] Ma Haiying, Yang Yuming. Rheology, morphology and mechanical properties of compatibilized poly(vinylidene fluoride)(PVDF) / thermoplastic polyurethane (TPU) blends[J]. Polymer Testing, 2008, 27(4):441–446.
- [11] Xue Song, Yin Geping. Proton exchange membranes based on poly(vinylidene fluoride)and sulfonated poly(ether ether ketone)[J]. Polymer, 2006, 47(14):5 044–5 049.
- [12] Park Y W, Inagaki N. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) film by remote Ar, H₂, and O₂ plasmas[J]. Polymer, 2003, 44(5):1 569–1 575.
- [13] Suzuki T, Kitamura S, Khota R, et al. Estrogenic and antian-drogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2005, 203(1):9–17.
- [14] Olsson S, Johansson M, Westin M, et al. Grafting of 2-hydroxy-4 (2,3-epoxypropoxy)-benzophenone and epoxidized soybean oil to wood:Reaction conditions and effects on the color stability of Scots pine[J]. Polymer degradation and stability, 2012, 97(9):1 779–1 786.
- [15] Ge Feijie, Huang Yun, Luo Yu, et al. Macromolecular chain structure design, synthesis and analysis of poly (L-lactide) linking ultraviolet absorbing groups[J]. RSC Advances, 2014, 4(108):63 118–63 127.
- [16] Zhao Yi, Dan Yi. Preparation and characterization of a high molecular weight UV-stabilizer based on a derivative of 2, 4-dihydroxybenzophenone and its application in polymer materials [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(3):2 203–2 211.
- [17] Zhao Yi, Dan Yi. Synthesis and characterization of a polymerizable benzophenone derivative and its application in styrenic polymers as UV-stabilizer[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(10):4 541–4 551.
- [18] Li Neng, Chen Yuhe, Bao Yongjie, et al. Evaluation of UV-permeability and photo-oxidisability of organic ultraviolet radiation-absorbing coatings[J]. Applied Surface Science, 2015, 332:186–191.
- (上接第 11 页)
- Li Lei, Zhou Jian, Wu Chengxu, et al. Properties and microstructure of ABS / TPU Alloy[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2010, 22(6):21–24.
- [5] 王亚飞, 赵静, 蔡学明, 等. 聚丙烯 / 埃洛石纳米管复合材料的力学及阻燃性能 [J]. 中国塑料, 2016, 30(8):39–42.
- Wang Yafei, Zhao Jing, Cai Xueming, et al. Mechanical and flame retardancy properties of polypropylene / holloysisite composites[J]. China Plastics, 2016, 30(8):39–42.
- [6] Chen Xilei, Liu Lei, Zhuo Jinlong, et al. Influence of iron oxide green on smoke suppression properties and combustion behavior of intumescent flame retardant epoxy composites[J]. J Therm Anal Calorim, 2015, 119(1):625–633.
- [7] Wei Ping, Hao Jianwei, Du Jianxin, et al. An investigation on synergism of an intumescent flame retardant based on silica and alumina[J]. Journal of Fire Sciences, 2003, 21(1):17–28.
- [8] Yi Jiangsong, Liu Yi, Cai Xufu. The synergistic effect of adjuvant on the intumescent flame-retardant ABS with a novel charring agent[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 113(2):753–761.
- [9] Huang N H, Chen Z J, Wang J Q, et al. Synergistic effects of sepiolite on intumescent flame retardant polypropylene[J]. eXPRESS Polymer Letters, 2010, 4(12):743–752.
- [10] Wang Jincheng, Chen Yuehui. Flame-retardant mechanism resulting from an intumescent system[J]. Journal of Fire Sciences, 2005, 23(1):55–74.