

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.11.006

# 微纳层叠共挤制备 PVDF/PA11 原位微纤高介电复合材料

朱永军<sup>1,2,3</sup>, 韦良强<sup>3</sup>, 李凌洲<sup>1,2</sup>, 王廷<sup>1,2</sup>, 康冬雪<sup>1,2</sup>, 刘诗<sup>1,2</sup>, 雷勇<sup>1,2</sup>

(1. 湖北合聚高分子材料有限公司, 湖北荆州 434100; 2. 武汉合聚塑化新材料有限公司, 武汉 430000;

3. 贵州大学国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550025)

**摘要:** 采用微纳层叠多层共挤技术, 制备了聚偏氟乙烯 (PVDF)/ 聚酰胺 (PA)11 复合材料, 实现了 PA11 原位成纤, 研究了 PA11 含量对复合材料结构与性能的影响。结果表明, 随着 PA11 含量增加, 复合材料中微纤含量增大, 微纤直径变小, 微纤彼此缠结的倾向增大, 尺寸变得均一; PA11 微纤是 PVDF 的异相成核剂, 可提高复合材料的结晶度; PA11 质量分数低于 15% 时, PVDF 相有双熔融峰现象, PA11 质量分数在 15% 及以上时, PVDF 相的双熔融峰现象消失。PA11 微纤可以提高复合材料的介电常数, 且 PA11 质量分数为 10% 时, 复合材料的介电常数最大, 达到 54.21, 较 PVDF 提高了 61.53%; 复合材料的介电损耗略有提高, 但仍能满足使用要求; PA11 微纤还可以提高复合材料的拉伸强度和断裂伸长率, 但使弹性模量降低。

**关键词:** 聚偏氟乙烯; 聚酰胺 11; 原位微纤; 微纳多层共挤; 介电复合材料

**中图分类号:** TQ325.4; TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)11-0033-06

## PVDF/PA11 In-situ Microfiber High Dielectric Composites Prepared by Micro/nano-layer Co-extrusion

Zhu Yongjun<sup>1,2,3</sup>, Wei Liangqiang<sup>3</sup>, Li Lingzhou<sup>1,2</sup>, Wang Ting<sup>1,2</sup>, Kang Dongxue<sup>1,2</sup>, Liu Shi<sup>1,2</sup>, Lei Yong<sup>1,2</sup>

(1. Hubei Heju Polymer Materials Co., Ltd., Jingzhou 434100, China; 2. Wuhan Heju New Chemical Materials Co., Ltd., Wuhan 430000, China;

3. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** Micro-nano multilayer coextrusion technology was used to prepare poly (vinylidene fluoride) (PVDF)/polyamide (PA) 11 composites and obtain PA11 in-situ micro-fiber. Effect of PA11 micro-fiber on structures and properties of PVDF/PA11 composites was researched. The results showed that with the increasing content of PA11, the content of micro-fiber increased; diameter of micro-fiber became slightly smaller; tendency of micro-fiber entangling each other and size uniformity increased. PA11 micro-fiber was heterogeneous nucleation agent of PVDF phase, and could improve the degree of crystallinity. When micro-fiber content was less than 15wt%, there was a double endothermic peaks of PVDF; when micro-fiber content was not less than 15wt%, the double melting peaks disappeared. PA11 micro-fiber increased dielectric constant of composites; when the content of PA11 was 10wt%, dielectric constant reached a maximum of 54.21, an increase by 61.53%; dielectric loss of composites increased, but not large enough; PA11 microfiber could improve the tensile strength and elongation at break of the composites, but decreased the elastic modulus.

**Keywords:** poly (vinylidene fluoride); polyamide 11; in-situ micro-fiber; micro-nano multilayer coextrusion; dielectric composite

传统方法制备的高介电材料有陶瓷介电材料、聚合物基陶瓷介电复合材料, 以及高温拉伸后的聚合物全有机介电薄膜等材料<sup>[1-5]</sup>。而陶瓷介电材料成型加工温度高、介电损耗大、易脆, 限制了其作为

高介电常数材料的使用; 为了获得较高的介电常数, 聚合物/陶瓷介电复合材料中需要加入较高含量的陶瓷填料, 但同时其介电损耗也会增加; 聚合物全有机介电复合材料具有较高的击穿强度和较低的介

**基金项目:** 湖北省揭榜制科技项目 (鄂科技发资 [2020]24 号)

**通信作者:** 雷勇, 工程师, 主要研究方向为聚合物结构与性能、聚合物共混改性

**收稿日期:** 2021-08-18

**引用格式:** 朱永军, 韦良强, 李凌洲, 等. 微纳层叠共挤制备 PVDF/PA11 原位微纤高介电复合材料 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(11): 33-38.

Zhu Yongjun, Wei Liangqiang, Li Lingzhou, et al. PVDF/PA11 in-situ microfiber high dielectric composites prepared by micro/nano-layer co-extrusion[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11): 33-38.

电损耗,但是通常介电常数并不高,经高温拉伸后,虽然介电常数提高,但是容易造成薄膜破裂,介电损耗较大、力学性能较差<sup>[6-13]</sup>。

受李蕊等制备聚偏氟乙烯(PVDF)/聚酰胺(PA)11介电复合材料的启发<sup>[14-15]</sup>,实验引进先进的微纳层叠共挤技术,以PA11为分散相,PVDF为基体,实现PA11原位成纤,研究了原位成纤对PVDF/PA11介电复合材料性能的影响。在多层挤出机的A、B两台挤出机中加入相同的PVDF/PA11共混母粒,研究PA11在PVDF基体中的相形态(球状、椭球状、棒状、扁平状、纤维等相形态中的一种或多种组合)对复合材料结构与性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

PVDF:FR907,上海3F公司;

PA11:BESN P20,法国阿科玛公司。

### 1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机:CTE-20型,科倍隆科亚机械有限公司;

微纳多层挤出机:自组装;

扫描电子显微镜(SEM):KYKY-2800B型,北京中科科仪技术发展有限责任公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q10型,美国TA公司;

微机控制电子万能试验机:WDW-10C型,上海华龙测试仪器公司;

液晶式摆锤冲击试验机:ZBC-4B型,深圳市新三思计量技术有限公司;

介电损耗测试装置:WY916型,上海无仪电子设备有限公司。

### 1.3 试样制备

(1) PVDF/PA11母粒制备。

将原料烘干后,按PVDF/PA11质量比分别为100/0.95/5.90/10.85/15.80/20混合均匀,加入双螺杆挤出机中,在190~240℃下熔融挤出、造粒,然后母粒烘干、备用。

(2) PVDF/PA11复合材料制备。

在微纳多层共挤装置的挤出机A和B中按照质量比1/1分别加入相同配比的PVDF/PA11母粒,经过倍增器微纳层叠作用后,熔体经过热拉伸作用(牵引速度快于压延辊的速度,且此时熔体温度较高),冷却成型后,裁剪制备介电薄膜。

### 1.4 性能测试及表征

微观形貌分析:先将试样在液氮中低温淬断,

然后将淬断面浸泡于60℃的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,边超声边刻蚀,以除掉基体相PVDF,再于室温、超声条件下用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤刻蚀掉的断面,并于50℃的条件下干燥12h,最后将处理好的试样断面真空镀金后,用SEM观察复合材料中的两相结构以及分散相的相形态。

DSC分析:氮气氛围,升降温速率10℃/min,温度范围20~240℃。PVDF相、PA11相的结晶度 $X_{c1}$ 、 $X_{c2}$ 分别按式(1)、式(2)计算<sup>[12]</sup>。

$$X_{c1} = \frac{\Delta H_m \times 100}{x(\Delta H_{100\%})_{\alpha} + y(\Delta H_{100\%})_{\beta}} \quad (1)$$

式中: $x$ 、 $y$ 分别表示PVDF相的 $\alpha$ 晶型与 $\beta$ 晶型的含量,可以用多峰Gauss拟合分峰法计算; $(\Delta H_{100\%})_{\alpha}$ 和 $(\Delta H_{100\%})_{\beta}$ 分别表示PVDF相的 $\alpha$ 晶型与 $\beta$ 晶型100%结晶时的熔融焓,其值分别为93.04 J/g和103.4 J/g。

$$X_{c2} = \frac{\Delta H_m \times 100}{(\Delta H_m)_{100\%} \times w_{PA11}} \quad (2)$$

式中: $(\Delta H_m)_{100\%}$ 表示PA11相百分之百结晶时的熔融焓,其值为225.85 J/g; $w_{PA11}$ 表示PA11相在复合材料中的质量分数。

介电性能按GB/T 1409-2006在25℃,1 MHz条件下用Q表法测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌分析

图1是PA11加工过程中的相形态示意图。PA11在PVDF基体中相形态演变过程如下:①PVDF/PA11经过双螺杆预混,PA11在PVDF基体中为球形;②PVDF/PA11共混母粒分别加入多层挤出机的A、B两台挤出机中,经过再次共混,PA11在PVDF基体为球形;③经过1~2个层分配器挤出后,层厚度减小,拉伸比增大,PA11在PVDF

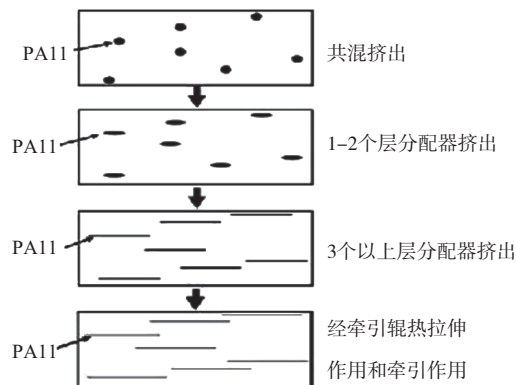
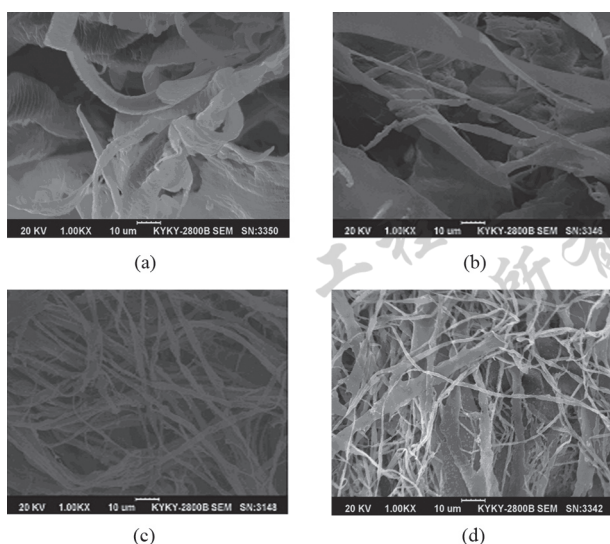


图1 PA11加工过程在PVDF中的相形态示意图

基体中为椭球状、棒状或扁平状;④经过3个以上的层分配器挤出后,层厚度减小幅度较大,拉伸比增大较为明显,PA11在PVDF基体中为纤维状;⑤经牵引辊的热拉伸作用和牵引作用,层厚度继续减小,拉伸比进一步增大,PA11在PVDF基体中为纤维状,且纤维的长径比增大。

图2是PVDF/PA11多层复合材料的微观形貌照片。从图2可以看出,经微纳多层共挤技术后,PA11在复合材料中以纤维状形态存在,纤维的直径均达到微米级。图2a、图2b中PA11含量较少,纤维直径较大,为3~6  $\mu\text{m}$ ,尺寸不均一,这是由于分散相含量较少,形成的微纤较少,微纤之间的相互作用现象并不明显。图2c、图2d中PA11含量较多,纤维直径较小,为2~3  $\mu\text{m}$ ,尺寸相对均一,这是由于分散相含量较多,形成的微纤较多,复合材料中形成的PA11微纤之间相互作用增强。



PA11 质量分数: a—5%; b—10%; c—15%; d—20%

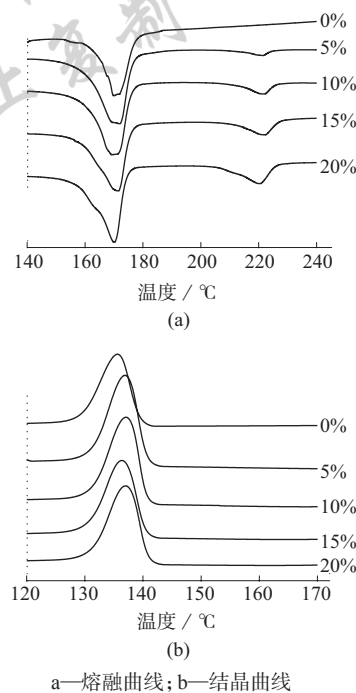
图2 不同PA11含量PVDF/PA11复合材料的微观形貌

当分散相在复合材料中以微纤形态存在时,可以增大其与基体相间的接触面积,使得两相间界面作用较好<sup>[14-15]</sup>。采用微纳多层共挤技术后,PVDF/PA11复合材料中形成了PA11原位微纤,主要与

设备中倍增器内部的多个分层叠加单元以及复杂的流道有关<sup>[16-18]</sup>。PA11含量较少时,微纤相与基体相之间的相互作用较弱;随着PA11含量增加,微纤相与基体相之间的相互作用增强。

## 2.2 DSC 分析

图3是不同组分PVDF/PA11复合材料的DSC曲线。表1为复合材料的DSC数据,其中 $T_m$ 为熔融温度, $\Delta H_m$ 为熔融焓, $T_c$ 为结晶温度, $\Delta H_c$ 为结晶焓, $X_c$ 为结晶度。由图3a可知,PVDF相的熔融峰在165~170 $^{\circ}\text{C}$ ,PA11相的熔融峰在220 $^{\circ}\text{C}$ 左右。当PA11质量分数在15%以下时,复合材料中PVDF相有很明显的双熔融峰现象,即PVDF的 $\alpha$ 晶型和 $\beta$ 晶型共存。较低温度下的吸热峰对应PVDF的 $\alpha$ 晶型的熔融温度,较高温度的小吸热峰对应PVDF的 $\beta$ 晶型的熔融温度<sup>[17]</sup>。当PA11质量分数在15%及以上时,复合材料中PVDF相的双熔融峰现象消失。



a—熔融曲线; b—结晶曲线

图3 不同PA11含量PVDF/PA11复合材料的DSC曲线

表1 PVDF/PA11复合材料的DSC数据

| 成分     | PA11 质量分数 / % | 晶型含量 / %                            | $T_m / ^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ | $T_c / ^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ | $X_c / \%$ |
|--------|---------------|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|------------|
| PVDF 相 | 0             | 39.20( $\alpha$ ), 60.80( $\beta$ ) | 169.61, 171.95           | 36.09                                         | 135.60                   | 37.46                                         | 36.33      |
|        | 5             | 59.40( $\alpha$ ), 40.60( $\beta$ ) | 169.20, 172.08           | 39.18                                         | 136.90                   | 46.93                                         | 40.29      |
|        | 10            | 54.51( $\alpha$ ), 45.49( $\beta$ ) | 169.48, 171.47           | 38.09                                         | 137.08                   | 46.35                                         | 38.89      |
|        | 15            |                                     | 171.58                   | 33.59                                         | 136.35                   | 43.15                                         | 38.22      |
|        | 20            |                                     | 170.15                   | 33.48                                         | 137.05                   | 42.54                                         | 40.47      |
| PA11 相 | 5             |                                     | 221.42                   | 2.087                                         |                          |                                               | 36.96      |
|        | 10            |                                     | 221.93                   | 4.684                                         |                          |                                               | 41.48      |
|        | 15            |                                     | 222.21                   | 7.095                                         |                          |                                               | 41.89      |
|        | 20            |                                     | 220.61                   | 10.16                                         |                          |                                               | 44.99      |

当 PA11 质量分数低于 15% 时,随着 PA11 含量的增加,α 晶型的熔融温度先降低后升高,β 晶型的熔融温度先升高后降低。这是因为 PA11 含量较少时,形成的少量微纤相与基体相之间的相互作用比较弱,对 PVDF 相的影响也比较小。当 PA11 含量继续增加后,PVDF 相只有一个吸热峰,即两种晶型的熔融峰重合,而两种晶型的熔融峰本身比较接近。而双熔融峰现象消失后,PVDF 相的熔融温度降低,这是因为 PA11 含量较多时,微纤相与基体相之间的相互作用较强。

此外,复合材料中形成 PA11 微纤后,PVDF 相的结晶峰温度增大,但是变化不大;PA11 微纤促进了 PVDF 相结晶,PVDF 相的结晶度升高;PA11 原位微纤使 PVDF 的熔融峰变宽。因此 PA11 原位微纤对 PVDF 相起异相成核作用。

### 2.3 介电性能分析

#### (1) 介电常数。

表 2 为 PVDF 与 PVDF/PA11 复合材料的介电性能。由表 2 可知,随着 PA11 含量增加,复合材料的介电常数先增大后减小。当 PA11 质量分数为 10% 时,复合材料的介电常数最大,达到 54.21,与纯的 PVDF 相比,提高了 61.53%。

表 2 PVDF/PA11 复合材料的介电性能数据

| PA11 质量分数 / % | 介电常数  | 介电损耗   |
|---------------|-------|--------|
| 0             | 33.56 | 0.0601 |
| 5             | 53.43 | 0.1207 |
| 10            | 54.21 | 0.1295 |
| 15            | 53.49 | 0.1145 |
| 20            | 45.24 | 0.0926 |

当 PA11 质量分数不高于 10% 时,介电常数增大。这是因为:① PA11 含量较少,复合材料中 PA11 微纤含量较少,PVDF 的 β 晶型含量较高,C—F 极性偶极子含量较高,少量的 PA11 微纤促进了 C—F 极性偶极子的取向;② PA11 中含有极性酰胺基团,增加了极性偶极子的含量,少量微纤之间的相互作用较弱,对酰胺基团偶极子的影响较小;③ PA11 形成微纤后,促进了分子链沿挤出方向排列,促进了酰胺基团的偶极子极化作用。

当 PA11 质量分数高于 10% 时,介电常数减小。这是因为:① PA11 含量较高,复合材料中有高含量的 PA11 微纤,微纤之间彼此交叉,PVDF 的 β 晶型含量较低,C—F 极性偶极子含量较低,高含量的 PA11 微纤抑制了 C—F 极性偶极子的取向;② PA11 中含有极性酰胺基团,虽然增加了极性偶

极子的含量,但是微纤之间彼此交叉,对酰胺基团偶极子的影响较大,酰胺基团极性偶极子取向相对困难<sup>[15]</sup>。

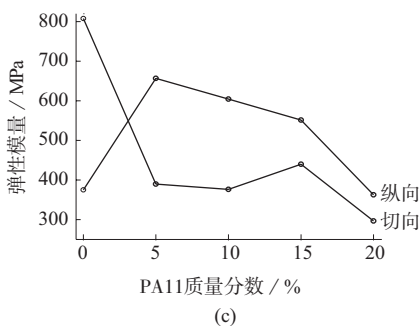
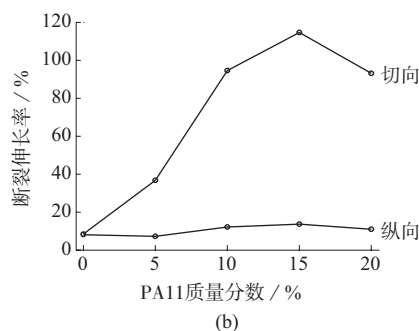
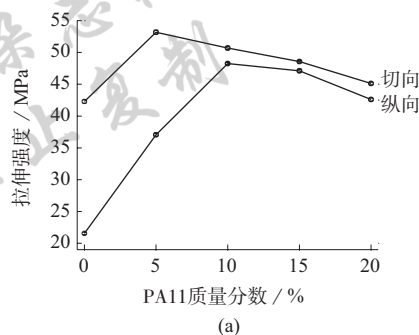
#### (2) 介电损耗。

从表 2 还可以看出,添加 PA11 后,与纯 PVDF 相比,复合材料的介电损耗略有上升。这是因为:①添加 PA11 后,极性增大,介电损耗增加;②添加的 PA11 相形成了微纤,共混体系中的极性偶极子更易取向,同时基体相和分散相本身的介电损耗较小,因此复合材料的介电损耗略有上升<sup>[12]</sup>。

### 2.4 拉伸性能分析

#### (1) 拉伸强度。

PVDF/PA11 复合材料拉伸性能与 PA11 含量之间的关系如图 4 所示。从图 4a 可知:①复合材料的切向拉伸强度高于纵向拉伸强度,说明复合材料的切向和纵向存在一定的各向异性;②随着 PA11



a—拉伸强度;b—断裂伸长率;c—弹性模量

图 4 复合材料的拉伸性能

含量增加,复合材料的拉伸强度具有先增大后减小的特点;③当 PA11 质量分数为 5% 时,切向拉伸强度达到最大值,与纯 PVDF 相比提高了 25.73%;当 PA11 质量分数为 10% 时,纵向的拉伸强度达到最大值,与纯 PVDF 相比提高了 123.94%;当含量继续增加时,切向和纵向拉伸强度均下降很明显;④当 PA11 质量分数高于 10% 时,复合材料的切向和纵向拉伸强度比较接近。

当 PA11 含量较低时,随着 PA11 含量增加,复合材料的拉伸强度提高,这是因为:① PA11 的拉伸强度高于 PVDF 的拉伸强度,且二者在物理上有一定的相容性;②复合材料中存在少量的 PA11 微纤增加了 PVDF 基体的结晶度,在一定程度上也可以增加复合材料的拉伸强度。当 PA11 含量继续增加时,复合材料的拉伸强度降低,切向和纵向拉伸强度比较接近,是因为一方面二者的相容性较差;另一方面 PA11 微纤的尺寸较小,含量较多,并且微纤之间彼此缠结的倾向变大。

#### (2) 断裂伸长率。

断裂伸长率在一定程度上可以衡量材料的韧性。从图 4b 可知:①复合材料切向的断裂伸长率明显高于纵向,纵向断裂伸长率较小且相差不大;②随着 PA11 含量增加,切向断裂伸长率先增大后减小;③当 PA11 质量分数为 15% 时,切向断裂伸长率达到最大值 114.7%,较 PVDF 提高了 12.49 倍。

切向断裂伸长率较高是由于沿挤出方向(切向)形成了 PA11 微纤,当材料受到外力作用时可以吸收更多的能量。切向断裂伸长率先增大后减小是因为随着 PA11 含量的增加,PA11 微纤的含量增加,微纤尺寸减小,微纤之间彼此缠结的倾向增大。

#### (3) 弹性模量。

从图 4c 可知:①复合材料的切向弹性模量降低,纵向弹性模量有一定上升;②随着 PA11 含量增加,切向弹性模量总体呈下降趋势,纵向弹性模量先增大后减小;当 PA11 质量分数为 5% 时,纵向弹性模量最大。复合材料的切向弹性模量与纯 PVDF 相比降低是因为复合材料中引入了柔性酰胺键基团,且 PA11 形成微纤后,增大了与基体之间的接触面积,降低了刚性。

### 3 结论

(1) 采用微纳多层共挤技术,PA11 在 PVDF 基体中实现原位成纤。随着 PA11 含量的增加,微纤含量增多,微纤直径变小,微纤彼此缠结的倾向增

大。

(2) PA11 微纤可以促进 PVDF 异相成核,同时提高复合材料的结晶度;PA11 质量分数低于 15% 时,PVDF 相有双熔融峰现象,PA11 质量分数高于 15% 时,PVDF 相的双熔融峰现象消失。

(3) 复合材料中形成 PA11 微纤后,提高了复合材料的介电常数,且 PA11 质量分数为 10% 时,复合材料的介电常数最大,达到 54.21,与纯 PVDF 相比,提高了 61.53%;复合材料的介电损耗虽有所增加,但仍能满足使用要求。

(4) PA11 微纤可以提高复合材料的拉伸强度和断裂伸长率,但使弹性模量降低。

#### 参考文献

- [1] 张慧,衡婷婷,房正刚,等.高储能陶瓷/聚偏氟乙烯复合电介质的研究进展[J].复合材料学报,2021,38(7):2107-2122.  
Zhang Hui, Heng Tingting, Fang Zhenggang, et al. Research progress of high energy storage ceramics / polyvinylidene fluoride composite dielectrics[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(7):2107-2122.
- [2] 管清华,刘程林,焦志伟,等.基于微纳层叠的 PET/PA6 双向拉伸薄膜的制备与性能研究[J].塑料科技,2019,47(3):1-4.  
Guan Qinghua, Liu Chenglin, Jiao Zhiwei, et al. Preparation and properties of PET / PA6 biaxially stretched films based on micro / nano lamination[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(3):1-4.
- [3] 韦良强,黄安荣,孙静,等.iPP/PET 原位微纤复合材料的超临界二氧化碳发泡行为[J].高分子材料科学与工程,2018,34(7):66-71.  
Wei Liangqiang, Huang Anrong, Sun Jing, et al. Isotactic polypropylene / polyethylene terephthalate in situ microfibrillar composites foams using supercritical CO<sub>2</sub>[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(7):66-71.
- [4] 黄亮,杨卫民,林承友,等.聚合物交替多层聚碳酸酯/聚甲基丙烯酸甲酯近红外高反膜的设计[J].激光与光电子学进展,2019,56(4):188-194.  
Huang Liang, Yang Weimin, Lin Chengyou, et al. Design of polycarbonate / polymethyl methacrylate polymer multilayer alternating films with high reflectivity in near-infrared region[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(4):188-194.
- [5] 程相英,尹训茜.聚合物基复合电介质材料的研究进展[J].绝缘材料,2019,47(3):7-11.  
Cheng Xiangying, Yin Xunqian. Research progress of polymer based composite dielectric materials[J]. Insulating Materials, 2019, 47(3):7-11.
- [6] Dang Z M, Yu Y F, Xu H P, et al. Study on microstructure and

- dielectric property of the BaTiO<sub>3</sub> / epoxy resin composites[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(1):171-177.
- [7] Li R, Xiong C X, Kuang D L, et al. Polyamide 11 / poly(vinylidene fluoride) blends as novel flexible materials for capacitors[J]. Macromolecular Rapid Communication, 2008, 29(2):1 449-1 454.
- [8] Ruokolainen J, Brinke G, Ikkala O. Supramolecular polymeric materials with hierarchical structure-within-structure morphologies [J]. Advanced Materials, 1999, 11(9):777-780.
- [9] Nam P H, Okamoto M, Kotaka T, et al. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene / clay nanocomposites [J]. Polymer, 2001, 42(23):9 633-9 640.
- [10] Liu R Y F, Lara T E B, Hiltner A, et al. Polymer interphase materials by forced assembly[J]. Macromolecules, 2005, 38(11): 4 819-4 827.
- [11] 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):83-86.  
Wang Ming, Guo Shaoyun. Stratified functional composites with micrometer or nanometer scale thickness prepared by a new processing technology[J]. Application of Engineering Plastics, 2008, 36(11):83-86.
- [12] Mendes S F, Costa C M, Caparros C, et al. Effect of filler size and concentration on the structure and properties of poly(vinylidene fluoride) / BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(3):1 378-1 388.
- [13] Rao Yang, Qu Jianmin, Marinis Tom, et al. A precisen numerical prediction of effective dielectric constant for polymer-ceramic composite based on effective-medium theory[J]. IEEE Transactions on Components and Packing Technologies, 2000, 23(4):680-683.
- [14] Li Rui, Xiong Chuanxi, Kuang Dongliang, et al. Polyamide 11 / poly(vinylidene fluoride) blends as novel flexible materials for capacitors[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2008, 29(17):1 449-1 454.
- [15] 李蕊. 基于 PVDF 的全有机介电材料制备、结构与性能 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.  
Li Rui. Preparation, structure and properties of all organic dielectric materials based on PVDF[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.
- [16] 王国全. 聚合物共混改性原理与应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006:20-31.  
Wang Guoquan. Principle and application of polymer blending modification. Beijing: China Light Industry Press, 2006:20-31.
- [17] Mendes S F, Costa C M, Sencadas V, et al. Effect of the ceramic grain size and concentration on the dynamical mechanical and dielectric behavior of poly(vinylidene fluoride) / Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> composites[J]. Applied Physics A, 2009, 96(4):899-908.
- [18] 黄安荣, 韦良强, 秦舒浩, 等. 微纳叠层制备 HDPE / PA6 原位成纤复合材料的形态及性能 [J]. 塑料工业, 2013, 41(7):27-30.  
Huang Anrong, Wei Liangqiang, Qin Shuhao, et al. Morphology and properties of HDPE / PA6 in-situ fibrous composites prepared by micro / nano-lamination[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(7):27-30.

## 本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一投稿网址为 [www.epa1973.net](http://www.epa1973.net),本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账户汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)