

纳米粒子改性 LDPE 透明薄膜的制备及其 紫外线屏蔽性能研究

吴宇涛¹ 卢立新^{1,2*} 潘 嘹^{1,2} 卢莉璟^{1,2}

(1.江南大学机械工程学院,无锡 214122;2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室,无锡 214122)

摘 要 使用粒径不同的纳米粒子 TiO_2 、 ZnO 对低密度聚乙烯(LDPE)进行改性,通过双螺杆挤出设备得到纳米 TiO_2 、 ZnO 改性 LDPE 母粒,使用共挤流延设备制备了厚度 $(40 \pm 2) \mu\text{m}$ 的改性 LDPE 薄膜,研究了不同粒径纳米粒子对改性 LDPE 薄膜紫外屏蔽性能的影响。通过紫外分光光度计、透明度-雾度测量仪、扫描电子显微镜、差示扫描量热仪等对改性前后的 LDPE 薄膜进行表征。结果表明,用不同粒径纳米粒子改性的 LDPE 薄膜,其屏蔽紫外线的效果存在明显差异;纳米粒子平均粒径 50nm 的改性 LDPE/纳米 TiO_2 薄膜在波长 280~380nm 条件下,紫外线光谱透射比小于 30%,透光度大于 80%,机械性能较优;纳米粒子平均粒径 30nm 的改性 LDPE/纳米 ZnO 薄膜具有较强的紫外线屏蔽效果。

关键词 纳米粒径,透光度,紫外线屏蔽,低密度聚乙烯薄膜

Preparation and properties of transparent UV-Resistant LDPE films modified by nanoparticles

Wu Yutao¹ Lu Lixin^{1,2} Pan Liao^{1,2} Lu Lijing^{1,2}

(1.School of Mechanical Engineering,Jiangnan University,Wuxi 214122;2.Jiangsu
Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment & Technology,Wuxi 214122)

Abstract The LDPE films $(40 \pm 2 \mu\text{m})$ were modified with nano-particles TiO_2 and ZnO with different particle sizes in the twin-screw extrusion equipment. The effects of inorganic metal oxide fillers with different particle sizes on the UV resistance of LDPE films were investigated. The LDPE films before and after modification were characterized by UV spectrophotometer, transparency-haze measuring instrument, scanning electron microscope and DSC. The results show that the LDPE films modified with nano-particles with different particle diameters have obvious differences in the effect of shielding ultraviolet rays. The films modified with nano- TiO_2 (50nm) have higher UV shielding effect at a wavelength of 280~380nm, light transmittance over 80%, excellent mechanical properties. The film modified with nano- ZnO (30nm) has a strong ultraviolet shielding effect.

Key words particle size, transmittance, UV-resistant, LDPE films

透明食品包装材料可以使商品具有良好的展示效果,深受广大消费者的喜爱。但是紫外线易透过透明食品包装材料,造成食品质量下降。为了屏蔽紫外线,在包装材料加工过程中常添加抗紫外线吸收剂,以降低紫外光透过率,提高材料的防紫外线性能^[1]。贾兆阳等^[1]采用有机抗紫外线吸收剂对低密度聚乙烯(LDPE)薄膜进行改性,有效提高了 LDPE 薄膜的紫外线屏蔽性能,但有机抗紫外线吸收剂易随时间降解,逐渐丧失功能特性。艾连峰等^[2]采用纳米金属氧化物粉末对薄膜进行改性,氧化锌

(ZnO)、二氧化钛(TiO_2)和氧化铁红等无机紫外线屏蔽剂主要是利用反射、折射和吸收作用屏蔽紫外线,并且不会发生降解,效果较为持久。纳米粒子有很高的化学稳定性、热稳定性、非迁移性且无味、无毒、无刺激性,使用更为安全。

纳米 TiO_2 、 ZnO 的折光率高,对紫外线的散射能力强,所以对紫外线屏蔽能力强,是使用最多的无机抗紫外线屏蔽剂^[3-4],广泛应用于各类产品,并逐步取代了一些有机抗紫外线吸收剂^[5]。本研究使用不同粒径的纳米 TiO_2 、 ZnO 对 LDPE 进行改性,通

基金项目:国家重点研发计划课题(2016YFD0400701)

作者简介:吴宇涛(1994-),男,硕士研究生,研究方向为包装材料。

联系人:卢立新(1966-),男,博士,教授,博士生导师,从事食品包装技术与安全、包装系统与装备等研究工作。

过共挤流延机制备薄膜,研究了不同粒径纳米粒子在 LDPE 基膜中的分散性,考察了纳米粒子对改性 LDPE 薄膜光学性能、力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

纳米 ZnO(平均粒径 30nm、平均粒径 60nm、平均粒径 90nm),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;纳米 TiO₂(平均粒径 5~10nm、平均粒径 25nm、平均粒径 50nm、平均粒径 100nm),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;LDPE100AC,埃克森美孚公司;白油,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

真空干燥箱(DZF-6050 型),上海一恒公司;高速混合机(LMX5-VS 型)、双螺杆挤出机(LTE16-40 型)、5 层共挤流延机(LMCR-300 型),LABTECH 工程有限公司;扫描电子显微镜(SEM, 1510 型),日本日立株式会社;差示扫描量热仪(DSC,DSCQ2000 型),美国沃特世公司;微机控制电子万能材料试验机(E43-104 型),MTS 系统公司;透光度-雾度测定仪(WGT-S 型),上海精科公司;紫外分光光度计(UV-1800 型),日本岛津公司。

1.2 改性 LDPE 薄膜的制备

称取一定量 LDPE 放入高速混合机中,按质量比分别加入一定量不同粒径纳米 TiO₂、ZnO,使用白油作为分散剂,经高速混合机混合均匀,于 185℃ 通过双螺杆挤出机造粒,制得高浓缩纳米 TiO₂、ZnO 改性 LDPE 母粒。

在 190℃ 条件下,使用共挤流延机分别制备 LDPE 基膜、改性 LDPE/纳米 TiO₂ 薄膜、改性 LDPE/纳米 ZnO 薄膜,3 种薄膜的厚度均为(40±2)μm。

1.3 分析与测试

使用差示扫描量热仪对纳米 TiO₂、ZnO 改性 LDPE 母粒进行测试并计算改性 LDPE 结晶度^[6],计算方法见式(1):

$$X_{ch} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, X_{ch} 为聚合物的结晶度,%; ΔH_f 为聚合物的熔融热焓,J/g; ΔH_f^0 为结晶度 100%时聚合物的熔融热焓,J/g。

将 LDPE 基膜及改性 LDPE 薄膜进行低温脆断,得到完整截面。使用扫描电子显微镜观察纳米 TiO₂、ZnO 在薄膜中的分散性。

按照 GB/T 2410—2008《透明塑料透光率和雾

度的测定》测试 LDPE 基膜及改性 LDPE 薄膜的透光度和雾度。

使用紫外分光光度计测试改性 LDPE 薄膜的紫外线透过率;按照 GB/T 2680—1994^[7] 计算改性 LDPE 薄膜的紫外线光谱透射比。

按照 GB/T 1040.3—2006《塑料拉伸性能的测定》测试 LDPE 基膜及改性 LDPE 薄膜的拉伸模量和断裂伸长率,测试条件:薄膜厚度(40±2)μm,宽度 15mm,拉伸速度为 100mm/min,夹具间的初始距离为 50mm。

结晶度测试、拉伸试验、透光度及雾度试验、紫外线透过率测试中分别使用 5 组平行试样,使用 origin 软件对测试结果进行数据分析和处理。

2 结果与讨论

2.1 纳米粒子改性对 LDPE 结晶度的影响

通常聚合物结晶度越大,材料的密度、强度、硬度和刚度越大,尺寸的稳定性、耐热性和耐化学性也越好,薄膜阻隔性能越好;但材料弹性、断裂伸长率、抗冲击强度和透光性等降低。

使用差示扫描量热仪测试不同粒径纳米 TiO₂、ZnO 改性 LDPE 母粒的熔融焓,取 287.3J/g 作为结晶度 100% 时 LDPE 的熔融焓^[6],计算改性 LDPE 的结晶度。LDPE、改性 LDPE 母粒的结晶度及熔融温度见表 1。

表 1 LDPE、改性 LDPE 母粒的结晶度及熔融温度

薄膜样品	纳米粒子粒径/nm	结晶度/%	结晶温度/℃
LDPE	—	25.73	96.01
LDPE/纳米 TiO ₂	5~10	26.21	97.40
	25	26.33	97.28
	50	26.99	98.04
	100	25.99	97.76
LDPE/纳米 ZnO	30	26.03	97.45
	60	26.34	97.60
	90	24.65	96.64

注:纳米粒子粒径指平均粒径,下同。

由表 1 可知,纳米 TiO₂、ZnO 提高了 LDPE 的结晶度,这是由于纳米 TiO₂、ZnO 在体系中的分散性较好,有一定的成核作用。所以,添加适量的纳米 TiO₂、ZnO 对 LDPE 进行改性,可以提高 LDPE 的结晶度和结晶温度。

2.2 SEM 分析

LDPE 基膜、改性 LDPE 薄膜截面 SEM 图见

图 1。从图可知:平均粒径 25nm、50nm 的纳米 TiO_2 在 LDPE 基膜中分散较为均匀,平均粒径 100nm 的纳米 TiO_2 在基膜中分散不均匀,出现大量团聚现象;纳米 ZnO 在 LDPE 基膜中分散较为均匀。小粒径纳米粒子在 LDPE 基膜中分散比较均匀,是因为小粒径纳米 TiO_2 和 ZnO 具有较大的比表面积,使得纳米粒子与 LDPE 基膜粘连紧密,作为分散相的纳米粒子尺寸小且分布广,大量细小的纳米粒子粘附在 LDPE 基体,这样纳米粒子在 LDPE 基体中极易浸润,作为分散相的纳米粒子与 LDPE 基体相互渗透,从而提高纳米粒子在 LDPE 基体中的分散性能。而平均粒径 100nm 的纳米 TiO_2 比表面积缩小,纳米粒子分散性变差,因此团聚严重。

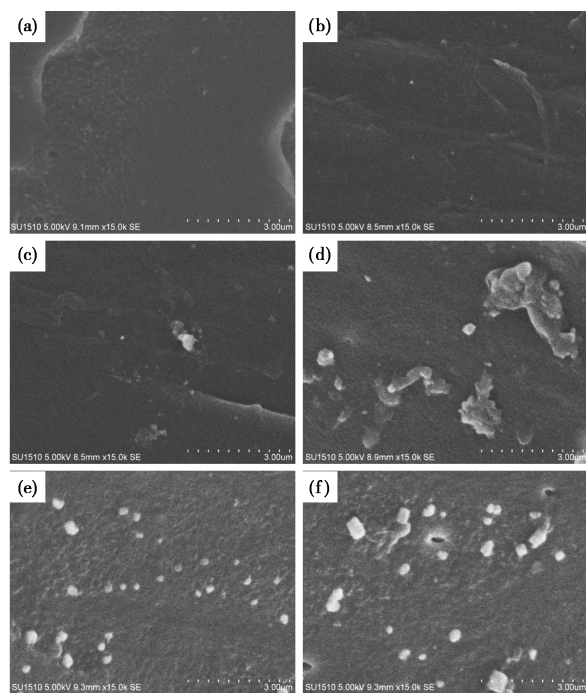


图 1 LDPE 基膜、改性 LDPE 薄膜截面 SEM 图
[(a)LDPE 基膜;(b)LDPE/纳米 TiO_2 薄膜(平均粒径 25nm);
(c)LDPE/纳米 TiO_2 薄膜(平均粒径 50nm);(d)LDPE/纳米
 TiO_2 薄膜(平均粒径 100nm);(e)LDPE/纳米 ZnO 薄膜
(平均粒径 30nm);(f)LDPE/纳米 ZnO 薄膜(平均粒径 60nm)]

2.3 纳米粒子对改性 LDPE 薄膜光学性能的影响

2.3.1 透光度和雾度分析

透光度和雾度是表征薄膜光学性能的 2 个重要参数^[4]。薄膜透光度高、雾度小,则薄膜的外观越透明。LDPE 基膜及改性 LDPE 薄膜样品的透光度和雾度见表 2。由表可知:添加纳米 TiO_2 、 ZnO 后,LDPE 基膜的透光度均下降,雾度整体呈升高趋势;添加纳米 ZnO 的改性 LDPE 薄膜其光学性能明显

优于添加纳米 TiO_2 的改性薄膜。粒径较小的纳米 TiO_2 在 LDPE 基膜中分散性良好;而平均粒径 90nm 的纳米 TiO_2 在 LDPE 基膜中发生团聚,当团聚体的直径大于可见光波长时,就会阻止可见光的透过,导致薄膜透光度下降、透明性变差。Li 等^[5]的研究表明,改性 LDPE 结晶程度增强后,纳米复合薄膜中的球晶粒子得到细化,有利于提高复合薄膜的透光率。改性 LDPE 薄膜中,纳米 TiO_2 的团聚效应占主导地位,因此降低了 LDPE/纳米 TiO_2 薄膜的透光度。不同粒径的纳米 ZnO 团聚效应均较弱,且存在异化成核的效果,因此 LDPE/纳米 ZnO 薄膜透光度和雾度变化不明显^[8-9]。

表 2 LDPE 基膜及改性 LDPE 薄膜样品的透光度和雾度

薄膜样品	纳米粒子粒径/nm	透光度/%	雾度/%
LDPE	—	91.63	10.05
LDPE/纳米 TiO_2	5~10	88.40	31.46
	25	83.00	35.96
	50	84.00	29.56
	100	82.60	40.90
LDPE/纳米 ZnO	30	90.25	13.82
	60	90.55	12.39
	90	91.10	8.88

2.3.2 紫外线屏蔽效果研究

改性 LDPE/纳米 TiO_2 薄膜、改性 LDPE/纳米 ZnO 薄膜在不同波长下的紫外线透过率分别见图 2、图 3。按照 GB/T 2680—1994 将玻璃材料的紫外线透射比替换为实验制备的改性 LDPE 薄膜的透过率,根据紫外线透射比对改性 LDPE 薄膜的防紫外线性能进行评价。LDPE 基膜及改性 LDPE 薄膜样品的紫外线光谱透射比见表 3。结合图 2、图 3 和表 3 可知,在改性 LDPE 薄膜的防紫外线性能评价中,紫外线光谱透射比越小,薄膜防紫外线性能越好。在质量分数相同的条件下,不同的纳米粒子其屏蔽紫外线能力存在差异,这是因为纳米 TiO_2 、 ZnO 屏蔽紫外线的机理比较复杂,散射作用和吸收作用共同决定其紫外线屏蔽性能。而当纳米粒子直径小于 $120\mu\text{m}$ 时,其直径远小于紫外线波长,因此纳米粒子的散射作用不明显;此时,纳米 TiO_2 、 ZnO 对紫外线的屏蔽作用主要是由吸收作用决定的。而这 2 种纳米粒子折射率不同,金红石型纳米 TiO_2 的折射率为 2.71,纳米 ZnO 的折射率为 2.03。纳米 TiO_2 的折射率大于纳米 ZnO ,更容易吸收紫外线,故纳米 TiO_2 对紫外线的屏蔽作用优于纳米 ZnO ^[10]。

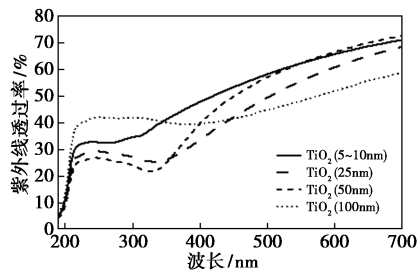


图 2 改性 LDPE/纳米 TiO_2 薄膜在不同波长下的紫外线透过率

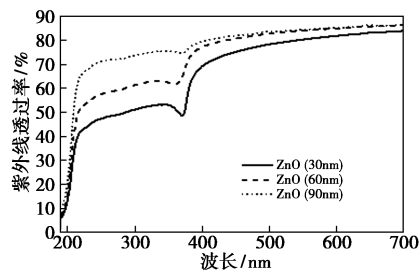


图 3 改性 LDPE/纳米 ZnO 薄膜在不同波长下的紫外线透过率

表 3 LDPE 基膜及改性 LDPE 薄膜样品的紫外线光谱透射比

薄膜样品	纳米粒子粒径/ nm	紫外线光谱透射比/%	
		280~380nm	190~490nm
LDPE	—	81.89	77.79
LDPE/纳米 TiO_2	5~10	38.45	40.10
	25	26.88	30.79
	50	25.11	32.11
	100	40.88	39.23
LDPE/纳米 ZnO	30	51.88	55.70
	60	62.69	64.24
	90	74.66	72.35

用粒径不同的纳米粒子对 LDPE 进行改性后,改性薄膜的紫外线屏蔽能力也不同;纳米 ZnO 粒径越小,改性 LDPE/纳米 ZnO 薄膜紫外线屏蔽效果越好。这可能是由于随着纳米 ZnO 粒径的减小,处于表面的原子数量越来越多,表面原子比例增加、比表面积增大,悬挂键增多,增强了纳米 ZnO 的活性,界面极化和多重散射都成为重要的吸收机制^[11]。同时,随着纳米 ZnO 粒径的减小,晶体周期的边界条件被破坏得更严重,纳米 ZnO 的电子能级发生更多分裂,从而导致新的光吸收效应^[12]。

结合改性 LDPE 薄膜透光度和雾度测试结果可知,纳米 ZnO 虽然阻隔紫外线的效果不如纳米 TiO_2 ,但纳米 ZnO 可见光透过性较好,可作为补强材料对改性 LDPE/纳米 TiO_2 薄膜进行补强。

2.4 纳米粒子对改性 LDPE 薄膜力学性能的影响

LDPE 基膜及改性 LDPE 薄膜样品的力学性能见表 4。由表可知,纳米 TiO_2 的加入增强了改性 LDPE/纳米 TiO_2 薄膜的力学性能,薄膜的拉伸模量和断裂伸长率都有一定程度的提高。这可能是因为加入纳米 TiO_2 后,纳米 TiO_2 与 LDPE 之间形成了氢键,且纳米 TiO_2 在聚合物中起到异向成核作用,提高了聚合物的结晶性能,从而提高了改性 LDPE/纳米 TiO_2 薄膜的拉伸模量。加入纳米 ZnO 后,改性 LDPE/纳米 ZnO 薄膜呈现了不同的拉伸性能;加入平均粒径 30nm 的纳米 ZnO 后,改性 LDPE/纳米 ZnO 薄膜具有较高的模量,断裂伸长率也有明显提高;而加入平均粒径 60nm、90nm 的纳米 ZnO 后,改性 LDPE/纳米 ZnO 薄膜模量降低,断裂伸长率降低,表现出韧性增强,这可能是因为加入粒径较大的纳米 ZnO 破坏了 LDPE 的结晶,起到了增韧的作用^[13]。

表 4 LDPE 薄膜、改性 LDPE 薄膜样品的力学性能

薄膜样品	纳米粒子 粒径/nm	拉伸模量/MPa		断裂伸长率/%	
		纵向	横向	纵向	横向
LDPE	—	99.75	146.46	122.31	69.72
LDPE/纳米 TiO_2	5	108.28	152.64	170.38	89.64
	25	103.48	151.03	158.48	67.11
	50	107.84	161.98	151.79	69.24
	100	102.82	150.57	142.24	53.41
LDPE/纳米 ZnO	30	105.62	172.42	156.24	75.53
	60	95.59	118.20	157.83	112.44
	90	91.12	116.25	142.00	102.33

3 结论

(1) 纳米 ZnO 、 TiO_2 在 LDPE 基膜中分散较好,保持了纳米粒子原有的特性。改性 LDPE 薄膜的紫外线屏蔽能力有不同程度的增强,改性 LDPE/纳米 ZnO 薄膜的透光度基本不变。

(2) 不同的纳米粒子对紫外线的屏蔽能力不同,纳米 TiO_2 更容易改善 LDPE 薄膜的紫外线屏蔽能力,但是用其改性的 LDPE 薄膜透明性明显低于用纳米 ZnO 改性的薄膜。

(3) 不同粒径的纳米粒子其紫外线屏蔽能力不同,纳米 TiO_2 平均粒径为 50nm 时,改性 LDPE/纳米 TiO_2 薄膜具有最优的紫外线屏蔽性能;纳米 ZnO 平均粒径为 30nm 时,改性 LDPE/纳米 ZnO 薄膜具有较强的紫外线屏蔽性能,同时透光度较高,雾度低,并具有最高的拉伸模量和较高的断裂伸长率。

参考文献

- [1] 贾兆阳,韩永生.屏蔽紫外线 LDPE 透明包装薄膜的光学设计[J].包装工程,2009,30(4):40-41.
- [2] 艾连峰,郭春海,葛世辉,等.食品包装材料 HDPE 中 4 种紫外吸收剂的迁移规律研究[J].包装工程,2011,32(13):4-7.
- [3] 王许云,王兆波,王新.LLDPE/LDPE/纳米 TiO₂ 复合薄膜的性能[J].合成树脂及塑料,2004,21(6):43-45.
- [4] 陈建军,王智宇,钱国栋,等.均匀分散纳米二氧化钛的制备及其紫外线屏蔽性能[J].材料保护,2003,36(11):7-9.
- [5] Li S H, Toprak M S, Jo Y S, et al. Bulk synthesis of transparent and homogeneous polymeric hybrid materials with ZnO quantum dots and PMMA[J]. Advanced Materials, 2007, 19(24):4347-4352.
- [6] 李锦花,陈丹超,马明.透明食品包装材料防紫外性能的检测与评价[J].包装工程,2012,33(9):10-12;32.
- [7] GB/T 2680—1994 建筑玻璃可见光透射比、太阳光直接透射比、太阳能总透射比、紫外线透射比及有关窗玻璃参数的测定[S].北京:中国标准出版社.
- [8] 刘淑梅,曹阳根.注射压力对 LDPE 塑件结晶度的影响[J].上海工程技术大学学报,2009,23(1):28-31.
- [9] 房春燕,曾舒,魏凤琴,等.纳米 ZnO/聚乙烯薄膜和纳米 TiO₂/聚乙烯薄膜紫外屏蔽性能的比较[J].塑料工业,2008,36(7):46-49.
- [10] Lu X H, Khim L S. A statistical experimental study of the injection molding of optical lenses[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 113(1/2/3):189-195.
- [11] Sun D Z, Sue H J, Miyatake N. Optical properties of ZnO quantum dots in epoxy with controlled dispersion[J]. Journal of Physical Chemistry: C, 2008, 112(41):16002-16010.
- [12] 袁吉仁,李要球,邓新华.颗粒粒径和形貌对纳米 ZnO 光吸收性能的影响[J].河北理工大学学报:自然科学版,2007,29(4):133-135.
- [13] 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构[M].北京:科学出版社,2002.
- 收稿日期:2018-11-21
修稿日期:2020-01-02
- ~~~~~
- (上接第 63 页)
- [11] Terán-Escobar G, Pampel J, Caicedo J M, et al. Low-temperature, solution-processed, layered V₂O₅ hydrate as the hole-transport layer for stable organic solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(10):3088-3098.
- [12] Wang H Q, Li N, Guldal N S, et al. Nanocrystal V₂O₅ thin film as hole-extraction layer in normal architecture organic solar cells [J]. Organic Electronics, 2012, 13(12):3014-3021.
- [13] Stubhan T, Li N, Luechinger N A, et al. High fill factor polymer solar cells incorporating a low temperature solution processed WO₃ hole extraction layer[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(12):1433-1438.
- [14] 王传坤,张星,唐颖,等.钙钛矿太阳能电池中 ZnO 电子传输层应用进展[J].人工晶体学报,2018,47(12):2669-2674.
- ~~~~~
- (上接第 67 页)
- [5] Liu Qi, Zhu Zhiyong, Yang Xiaomin, et al. Temperature-sensitive porous membrane production through radiation co-grafting of NIPAAm on/in PVDF porous membrane[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76:707-713.
- [6] 谢锐.温度响应与分子识别型智能核孔膜的制备与性能研究[D].成都:四川大学,2007.
- [7] 谢锐,褚良银,陈文梅,等.聚 N-异丙基丙烯酰胺接枝核孔膜微观结构及温敏响应特性[J].化工学报,2005,56(11):2212-221.
- [8] Li P F, Ju X J, Chu L Y, et al. Thermo-responsive membranes with cross-linked poly(N-isopropyl-acrylamide) hydrogels inside porous substrates[J]. Chemical Engineering and Technology, 2006, 29(11):1333-1339.
- [9] 丁孟贤.聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料[M].北京:科学出版社,2006,1-75.
- [10] 杨婷婷,周竹欣,张艺,等.光致发光聚酰亚胺研究进展[J].高分子学报,2017(3):411-428.
- [15] Upama M B, Elumalai N K, Mahmud M A, et al. Enhanced electron transport enables over 12% efficiency by interface engineering of non-fullerene organic solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 187:273-282.
- [16] Lin Z, Chang J, Zhang C, et al. Low temperature aqueous solution-processed Li doped ZnO buffer layers for high performance inverted organic solar cells [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(25):6169-6175.
- [17] Liu X, Li X, Li Y, et al. High-performance polymer solar cells with PCE of 10.42% via Al-doped ZnO cathode interlayer[J]. Advanced Materials, 2016, 28(34):7405-7412.
- [18] Song J, Zheng E, Liu L, et al. Magnesium-doped zinc oxide as electron selective contact layers for efficient perovskite solar cells[J]. ChemSusChem, 2016, 9(18):2640-2647.
- 收稿日期:2019-08-29
- ~~~~~
- [11] 张永明.聚酰亚胺薄膜的渗透性研究及应用进展[J].中国胶粘剂,2016(5):51-55.
- [12] 李越,高会元,李媛媛,等.聚酰亚胺基 CO₂ 分离膜的研究进展[J].化工新型材料,2015,43(9):27-29.
- [13] 卢汝烽,胡继文,张干伟,等.一种以聚酰亚胺为主链的分子刷合成与表征[J].高分子学报,2012(3):239-249.
- [14] Chen B K, Chiu T M, Tsay S Y. Synthesis and characterization of polyimide/silica hybrid nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(1):382-393.
- [15] Sun J, Hu J, Liu G, et al. Efficient synthesis of well-defined amphiphilic cylindrical brushes polymer with high grafting density: interfacial & “click & ” chemistry approach[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2011, 49(5):1282-1288.
- [16] 虞鑫海.含酚羟基聚酰亚胺薄膜的研制[J].绝缘材料,2009,42(5):1-10.
- [17] 汪称意,赵辉鹏,李光,等.一种高可溶、高光学透明含氟聚酰亚胺的合成与表征[J].化学学报,2010,68(5):449-452.
- 收稿日期:2018-12-13