

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.02.021

光敏聚对苯二甲酸乙二酯材料制备及性能

杨娟¹, 李琳^{2,3}, 王启强¹, 韩文静¹, 杜海峰¹

(1. 绵阳职业技术学院, 四川绵阳 621000; 2. 四川轻化工大学材料科学与工程学院, 四川自贡 643000;

3. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川自贡 643000)

摘要:以聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 为基材, 通过有机-无机原位反应法将改性后的 CaCO_3 基质稀土光敏离子 ($\text{CaCO}_3\text{:Eu}^{3+}\text{-G}$) 引入, 制备出具有高效发光防伪功效的 PET 复合膜和纤维。采用扫描电子显微镜、激光粒度分析仪、X 射线衍射仪、荧光分光光度计、原子力显微镜等对样品的表观形貌和性能进行了表征、测试, 结果表明: 光敏粒子平均粒径由 $1.6\ \mu\text{m}$ 减小至 $1.2\ \mu\text{m}$ 、分布变窄, 且在波长 $610\ \text{nm}$ 左右发射 Eu^{3+} 特征红光, 量子效率提高了 57%。当加入改性后的光敏离子含量为 2% 时, 聚合反应时间从 120 min 降低至 90 min, 纤维力学性能提高。制备的光敏 PET 薄膜、纤维在紫外光激发下能够发出特征红光, 具有较为理想的防伪可靠性和时效性, 可应用于包装、标签以及纺织品的防伪。

关键词: 光敏; 聚对苯二甲酸乙二酯; 薄膜; 纤维; 防伪

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)02-0123-05

Preparation and Properties of Photosensitive Polyethylene Terephthalate Materials

Yang Juan¹, Li Lin^{2,3}, Wang Qiqiang¹, Han Wenjing¹, Du Haifeng¹

(1. Mianyang Polytechnic, Mianyang 621000, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

3. Sichuan province Key Laboratory for Corrosion and Protection of Material, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Polyethylene terephthalate (PET) composite films and fibers with high luminescence and anti-fabrication efficiency were prepared by introducing modified rare earth photosensitive ions ($\text{CaCO}_3\text{:Eu}^{3+}\text{-G}$) into PET substrates through organic-inorganic in-situ reaction method. The apparent morphology and properties of the samples were characterized and tested by scanning electron microscopy, laser particle size analyzer, X-ray diffraction, fluorescence spectrophotometer and atomic force microscope. The results show that the average particle size of the photosensitive particles decrease from $1.6\ \mu\text{m}$ to $1.2\ \mu\text{m}$, and the distribution became narrow. The Eu^{3+} characteristic red light is emitted at $610\ \text{nm}$, and the quantum efficiency increased by 57%. When the content of modified photosensitive ions is 2%, the polymerization time is reduced from 120 min to 90 min. The mechanical properties of fiber are improved. The photosensitive film and fiber can emit characteristic red light under the excitation of ultraviolet light, which has ideal reliability and timeliness of anti-counterfeiting and can be used in the anti-counterfeiting of packaging, labels and textiles.

Keywords: photosensitive; polyethylene terephthalate; film; fiber; anti-counterfeiting

随着社会经济飞速发展, 商品交易日益频繁, 为杜绝不法分子与不良商家的假冒伪劣产品, 需要有适当的防伪手段, 以保护自己的合法权益不受侵害。随着聚酯薄膜在包装领域应用日益增多, 以聚

酯薄膜为基材的防伪技术也逐渐得到广泛应用^[1-3]。目前, 以聚酯薄膜为基材的防伪技术主要是激光全息防伪技术和核微孔膜防伪技术^[4]。激光全息防伪技术是指采用激光全息制版技术或模压复制技术,

基金项目: 四川省教育厅自然科学重点项目 (18ZA0271), 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目 (2021CL07), 绵阳职业技术学院校级重点科研项目 (MZY1902)

通信作者: 杨娟, 讲师, 主要研究方向为聚合物基复合材料的制备及性能研究

收稿日期: 2021-12-02

引用格式: 杨娟, 李琳, 王启强, 等. 光敏聚对苯二甲酸乙二酯材料制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(2):123-127, 137.

Yang Juan, Li Lin, Wang Qiqiang, et al. Preparation and properties of photosensitive polyethylene terephthalate materials[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):123-127, 137.

在商品上印制特殊的文字、图像等标识信息进行防伪,主要应用于某些证券、文件等,应用相对广泛,但存在易仿制等隐患^[4-5]。核微孔膜防伪是一种新兴的防伪手段,其原理是利用重离子加速器或反应堆的辐射功能将聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜击穿,形成具有特定文字或图案的防伪标识微孔结构。当涂上有色颜料时,防伪图案即显现出来,达到防伪的效果^[6]。这项技术采用国家专控的重离子辐射设备,技术源头得到了良好的控制,不足之处是必须使用专用设备,主要应用于国家高端防伪产品,在现阶段普通产品适用性不强^[7]。

笔者以稀土离子 Eu^{3+} 为激活剂和发光中心, CaCO_3 为载体,抗水解整合型钛酸酯偶联剂,通过原位改性技术制备出光敏 PET 材料,利用扫描电子显微镜(SEM)、激光粒度分析仪、X射线衍射仪(XRD)、荧光分光光度计、原子力显微镜(AFM)对光敏粒子及其薄膜、纤维复合物进行表征、测试,结果表明: Eu^{3+} 的引入能够加快 PET 聚合速度,经钛酸酯偶联剂改性后,无机光敏粒子 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 在 PET 基体中的分散性与相容性得到明显改善,纤维力学性能提高,光敏特性突出。所制备的防伪薄膜与纤维在紫外光激发下能够发出特征红光,具有较为理想的防伪可靠性和时效性,能够有效地应用于 PET 包装材料、标签材料以及纺织品的防伪,也为 PET 薄膜的防伪技术探索了新的途径,具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

对苯二甲酸(PTA): 酸值 (675 ± 2) mg KOH/g, 灰分 ≤ 8 mg/kg, 工业级, 中国石化扬子石油化工有限公司;

工业用乙二醇(EG): 纯度 99.8%, 中国石化扬子石油化工有限公司;

氧化铕、硝酸、抗水解整合型钛酸酯偶联剂[二(二异辛基磷酰基)钛酸乙二酯]、三氧化二锑、四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四酯、磷酸三苯酯: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高分辨冷场发射扫描显微镜: Ultra55 型, 德国 Carl zeiss NTS GmbH 公司;

纳米粒度分析仪: 3000HS 型, 英国马尔文公司;

XRD 仪: Dmax-RB 型, 日本理学公司;

荧光分光光度计: F-7000 型, 日本 HITACHI 公司;

SEM: TM-1000 型, 日本日立公司;

AFM: SPA-300HV 型, 日本精工公司。

1.3 试样制备

(1) 光敏 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ -G 粒子的制备。

首先利用氧化铕与浓硝酸制备一定浓度的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 然后将其缓慢添加于 CaCO_3 的制备过程中, 经离子晶格取代生成 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粒子^[8], 再在生成的 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 浆料中加入 2% 的钛酸酯偶联剂, 于 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 条件下搅拌反应 1 h 后得到 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ -G 粒子, 经抽滤, 洗涤, 干燥, 研磨即得到所需样品。光敏 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ -G 粒子制备过程如图 1 所示。

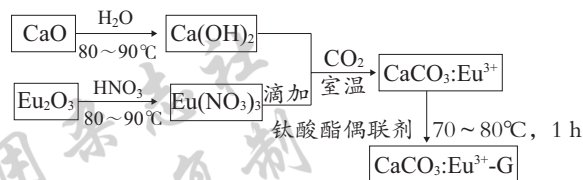


图1 光敏 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ -G 粒子制备路线图

(2) 光敏 PET/ $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ -G 的制备。

在反应釜中加入 PTA、EG、催化剂等其他助剂充分搅拌混合, 在温度为 $250 \sim 255^\circ\text{C}$ 、压力为 $0.3 \sim 0.4$ MPa 下进行酯化反应, 待出水完毕, 压力降为常压, 酯化率达到 95% 以上后, 加入一定量的 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ -G 粉体。之后升温至 $275 \sim 285^\circ\text{C}$, 真空压力 ≤ 30 Pa 进行缩聚反应, 反应功率达到预定值后, 停止搅拌, 出料、切粒、干燥即得光敏 PET/ $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ -G 复合材料, 再经双向拉伸工艺得到具有防伪功能的 PET 薄膜, 或经熔融纺丝得到具有防伪功能的 PET 纤维, 制备过程如图 2 所示。双向拉伸挤出薄膜片工艺为: 挤出机输送段温度 $240 \sim 260^\circ\text{C}$, 熔融塑化段温度 $265 \sim 285^\circ\text{C}$, 均化段温度 $270 \sim 280^\circ\text{C}$, 模头温度 $275 \sim 280^\circ\text{C}$, 铸片急冷辊温度 $18 \sim 25^\circ\text{C}$ 。熔融纺丝纵向拉伸工艺条件为: 预热温度 $50 \sim 70^\circ\text{C}$, 拉伸温度 $75 \sim 85^\circ\text{C}$, 冷定型温度 $30 \sim 60^\circ\text{C}$, 拉伸比 $3.2 \sim 3.5$ 。

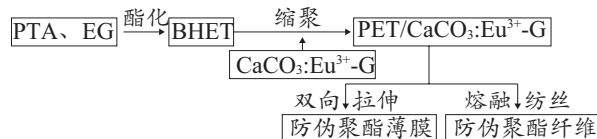


图2 防伪 PET/ $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ -G 材料制备路线图

1.4 性能测试

SEM 测试: 将干燥后的样品置于载玻片上, 在

加速电压为 10 kV 的条件下进行测试,观察样品的外观形貌和微球粒径分布;

纳米粒度测试:以乙醇为分散介质,样品形貌选择非球形进行测试;

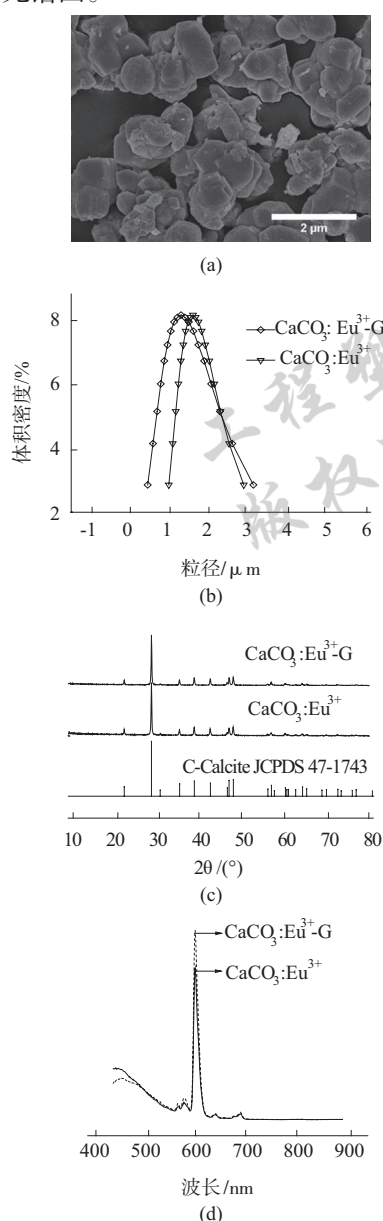
XRD 测试:样品扫描角度范围为 $3^\circ \sim 80^\circ$,分辨率为 0.037° ,最小步长: 0.0001° ;

荧光分光光度分析测试:在室温下以 150 W 氙灯作为激发光源,激发光波长为 383 nm。

2 结果与讨论

2.1 光敏粒子性能分析

图 3 为光敏粒子形貌、粒径分布图、XRD 图与荧光发射光谱图。



a—光敏粒子形貌;b—粒径分布图;c—XRD 图;d—荧光发射光谱图

图 3 光敏粒子形貌、粒径分布、XRD 与荧光发射光谱图

图 3c 最下面的一条谱线代表方解石型 CaCO_3 标准谱线,说明经改性前后的 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粒子晶型均为方解石型,与标准卡片完全对应。

由图 3a、图 3b 可知,通过碳化法制备得到的光敏 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}\text{-G}$ 粒子表面光滑,形貌多为立方体和椭圆形。对比钛酸酯偶联剂改性前后,平均粒径由 $1.6\ \mu\text{m}$ 减小至 $1.2\ \mu\text{m}$,粒径分布范围明显缩小,表明通过表面有机改性, $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粒子团聚情况得到改善,有利于其在高分子基体中的分散。由图 3c 可知,经改性前后的 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粒子晶型均为方解石型,与标准卡片完全对应,表明 Eu^{3+} 的掺杂与钛酸酯偶联剂的改性对 CaCO_3 粉体的晶体结构没有影响。图 3d 为改性前后两种粒子在激发波长为 383 nm 下的发射光谱图,由图 3d 可知,两种粒子在相同的激发波长与相同 Eu^{3+} 掺杂浓度下,钛酸酯偶联剂改性没有改变发射峰位置和形状,均在波长为 610 nm 左右发射 Eu^{3+} 特征红光,其发射光谱主要由波长为 576, 588, 610 nm 发射峰组成,其分别归属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁,为典型的 Eu^{3+} 的发射光谱峰型^[9-10]。但改性后发射峰强度有所提高,原因是位于钛酸酯偶联剂表面层的氧空位、羟基等具有一定的紫外线吸收性能,增强了紫外激发能量,使得发射强度提高^[11]。

为进一步分析两种光敏粒子荧光性能,衰减时间与量子效率分别根据下式计算^[12]。

$$\tau = (A_r + A_{nr})^{-1} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{A_r}{A_r + A_{nr}} \quad (2)$$

式中: τ 为衰减时间, η 为量子效率; A_r 与 A_{nr} 分别为辐射与非辐射跃迁效率, A_r 可以通过对每个 $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=0 \sim 4)$ 跃迁效率求和而获得:

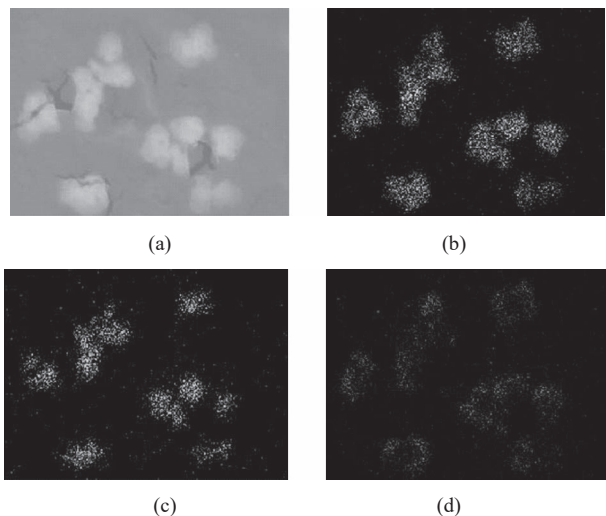
$$A_r = \sum A_{0j} = A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04} \quad (3)$$

$$A_{0j} = A_{01} \left(\frac{I_{0j}}{I_{01}} \right) \left(\frac{V_{01}}{V_{0j}} \right) \quad (4)$$

A_{01} 是 $^5\text{D}_0$ 和 $^7\text{F}_1$ 能级之间的自发发射系数,为 $50\ \text{s}^{-1}$ 。 I_{0j} 表示 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 跃迁的发射强度,而 V_{0j} 表示发射线的波数。根据衰减时间测试与计算得知, Eu^{3+} 的量子效率对于 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 为 28.6%, 对于 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}\text{-G}$ 为 44.9%, 证明钛酸酯偶联剂与 Eu^{3+} 之间发生了有效能量转移,量子效率提高了 57%。

为进一步定量分析 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}\text{-G}$ 光敏粒子结构,采用场发射扫描电镜能谱面扫方法,得到如图 4 所示元素分布结果。从图 4 可看出, Ca, Eu, T_i 元素在光敏粒子中均匀分布,表明 Eu^{3+} 成功掺杂进入

CaCO_3 晶格,钛酸酯偶联剂对 CaCO_3 表面成功改性。测试结果表明,光敏粒子 Eu , T_i 元素质量含量分别为 1.89% 与 0.82%,与理论值相当。 Ca 元素含量为 36.1%。



a—光敏粒子 SEM 图; b, c, d— Ca^{2+} , Eu^{3+} , Ti^{2+} 能谱面扫图

图4 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}\text{-G}$ 光敏粒子 SEM 图及能谱面扫图

2.2 光敏粒子原位复合 PET 性能分析

分别将两种光敏粒子 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 与 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}\text{-G}$ 与 PET 进行原位复合,经缩聚制备得到 $\text{PET}/\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 与 $\text{PET}/\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}\text{-G}$ 光敏复合切片,其基本物性指标见表 1。由表 1 可以看出,添加 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 与 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}\text{-G}$ 光敏粒子后, PET 缩聚时间从普通 PET 切片的 120 min 分别降低至 105 min 与 90 min,同时熔点、特性黏度有所降低,端羧基含量及 b 值有所升高,表明稀土 Eu^{3+} 与所使用的钛系改性剂对 PET 聚合反应有一定的催化效果,能加快 PET 合成反应速率,但不影响 PET 的基本物性^[13]。同时,对比两种光敏复合 PET 切片,钛酸酯偶联剂改性后, PET 特性黏度有所提高、端羧基含量有所降低,表明偶联剂改性使无机粒子、钛酸酯和聚合物三者发生了一定程度的交联。

表 1 三种 PET 切片物性指标对比

切片类型	光敏粒子含量 / %	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	特性黏度 / $(\text{dl} \cdot \text{g}^{-1})$	端羧基 / $(\text{mol} \cdot \text{t}^{-1})$	L 值	b 值	缩聚时间 / min
纯 PET	0	262.0	0.613	12.6	55	2.0	120
$\text{PET}/\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$	2	260.7	0.612	16.5	54	2.8	105
$\text{PET}/\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}\text{-G}$	2	261.4	0.619	10.0	54	3.5	90

注: L 值与 b 值代表聚酯切片的色度, L 值表示黑白(或者亮暗),其值越大表示偏白(或偏亮), b 值表示黄蓝,其值越大表示偏黄。

图 5 为 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 与 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}\text{-G}$ 两种粒子与 PET 原位复合制备的两种光敏 PET 切片发射光谱图。由图 5 可知,所制备的光敏 PET 切片在紫外光激发下,能够发出特征荧光,且钛酸酯偶联剂改性后发光强度更高,具有更加优异的防伪特性。

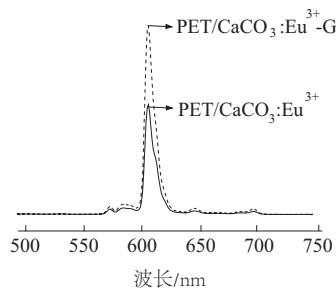
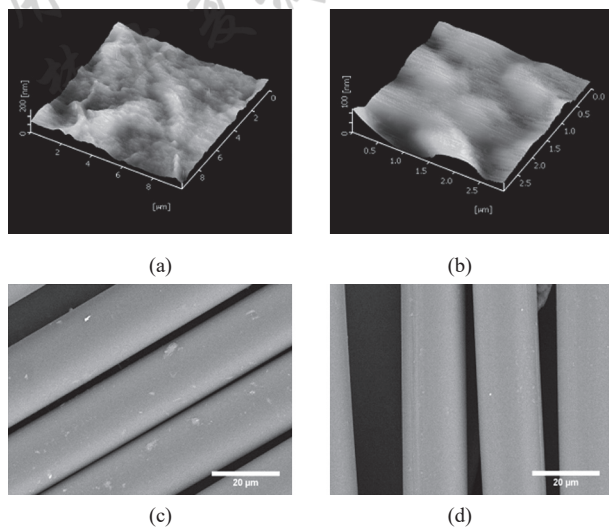


图 5 光敏粒子原位复合 PET 发射光谱图

2.3 防伪 PET 薄膜与纤维性能分析

图 6 分别为防伪 PET 薄膜 AFM 图与纤维 SEM 图, AFM 三维图中表面凸出的高度即表征光敏粒子聚集体的大小,高度越高即说明聚集体的垂直尺寸越大,在 PET 基体中分散越不均匀^[14-15]。



a, b— $\text{PET}/\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{PET}/\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}\text{-G}$ 薄膜 AFM 图;
c, d— $\text{PET}/\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{PET}/\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}\text{-G}$ 纤维 SEM 图

图 6 PET 薄膜 AFM 图及 PET 纤维 SEM 图

由图 6a、图 6b 对比可知,钛酸酯偶联剂改性前,防伪 PET 薄膜表面粗糙度大,聚集体尺寸达数微米。经改性后,防伪 PET 薄膜中光敏粒子分散较好、聚集体尺寸明显减小,表面平整度与光滑度得到明显改善,表明所使用的钛酸酯偶联剂能够增强无机 CaCO_3 与 PET 基体的相容性,改善其分散特性^[16]。图 6c、图 6d 为两种光敏粒子制备的防伪 PET 纤维 SEM 图,由图可以看出,钛酸酯偶联剂改性前,光敏粒子在纤维中形成的聚集体尺寸较大,分散不均匀

且有明显孔洞出现,经改性后,光敏粒子与 PET 基体接触紧密,分散均匀且无明显孔洞出现,表明有机改性使得无机光敏粒子与 PET 基体相容性增加,有利于减小纺丝压力与细旦防伪 PET 纤维的开发^[17]。

表 2 为利用光敏粒子制备的防伪 PET 纤维和纯 PET 切片制备的 DTY 纤维力学性能对比。由表 2 可以看出,光敏粒子的加入使纤维伸长率不同程度降低,光敏粒子经钛酸酯偶联剂改性前,纤维强度有所减低,改性后,纤维强度有所增强。表明分散均匀的 CaCO_3 的引入具有增强作用,而形成较大团聚体后由于缺陷增多,强度降低。条干均匀度是反应纤维粗细均匀程度的指标,其值越大,纤维均匀程度越差。

表 2 防伪 PET 纤维力学性能

切片类型	线密度 / D	伸长率 / %	强度 / (cN · dtex ⁻¹)	条干均匀度 / %
纯 PET 纤维	75	24.1	3.20	0.35
PET/ CaCO_3 : Eu^{3+} 纤维	75	22.6	3.16	0.58
PET/ CaCO_3 : Eu^{3+} -G 纤维	75	23.4	3.37	0.39

表 2 表明,与纯 PET 纤维相比,光敏粒子有机改性前,条干均匀度由 0.35% 增大至 0.58%,这是由于纺丝熔体中大的团聚体的存在,造成纺丝压力波动,从而增加条干不匀率。而经改性后,条干均匀度无明显变化。这表明:采用原位聚合法制备 PET/ CaCO_3 : Eu^{3+} -G 切片,不仅具有防伪功能,还能提高纤维力学性能,同时不影响其纺丝特性。

图 7 为由 PET/ CaCO_3 : Eu^{3+} -G 制备的 PET 薄膜与纤维荧光发射光谱图。由图 7 可知,经熔融高温处理后,薄膜与纤维仍表现出优异的荧光特性且与原始光敏粒子一致,表明利用 Eu^{3+} 为发光源, CaCO_3 为掺杂基质,钛酸酯偶联剂为改性剂,采用原位聚合法制备光敏 PET/ CaCO_3 : Eu^{3+} -G 有较为理想的防伪可靠性和时效性,能够有效地应用于防伪 PET 薄膜与纤维,最终实现 PET 包装材料、标签材料以及纺织品的防伪。

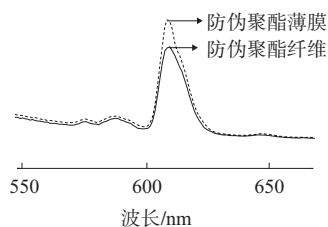


图 7 PET/ CaCO_3 : Eu^{3+} -G 薄膜及纤维发射光谱图

3 结论

利用 Eu^{3+} 为发光源, CaCO_3 为掺杂基质,抗水解螯合型钛酸酯偶联剂为改性剂,采用原位聚合法制备光敏 PET/ CaCO_3 : Eu^{3+} -G,再经双向拉伸与熔融纺丝制备防伪 PET 薄膜与纤维。结果表明:经钛酸酯偶联剂改性后,无机光敏粒子平均粒径减小,粒径分布范围变窄,且在 PET 基体中的分散性与相容性得到明显改善; Eu^{3+} 的引入能够加快 PET 聚合速度,纤维力学性能提高,光敏特性突出。所制备的防伪薄膜与纤维在紫外光激发下能够发出特征红光,具有较为理想的防伪可靠性和时效性,能够有效地应用于 PET 包装材料、标签材料以及纺织品的防伪,且市场应用广泛,极大地提升了 PET 材料的附加值与市场应用价值。

参考文献

- [1] Chalissery D, Pretsch T, Staub S, et al. Additive manufacturing of information carriers based on shape memory polyester urethane[J]. *Polymers*, 2019, 11(6):1-19.
- [2] 成晓燕, 马海燕. 成纤 PET 改性研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2020, 48(6):222-225.
Cheng Xiaoyan, Ma haiyan. Research development on modification of PET[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(6):222-225.
- [3] 汤方明, 王宁, 杨涛, 等. 化学纤维新材料发展趋势与专利分析 [J]. *合成纤维工业*, 2020, 43(1):67-71.
Tang Fangming, Wang Ning, Yang Tao, et al. Development trend and patent analysis of new chemical fiber materials[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2020, 43(1):67-71.
- [4] 苏良昱. 计算机激光全息防伪技术在烟包印刷中的应用 [J]. *激光杂志*, 2015, 36(8):51-53.
Su Liangyu. Application of computer laser holographic anti-counterfeiting technology in cigarette pack printing[J]. *Laser Journal*, 2015, 36(8):51-53.
- [5] Chalissery D, Pretsch T, Staub S, et al. Additive manufacturing of information carriers based on shape memory polyester urethane[J]. *Polymers*, 2019, 11(6):1-19.
- [6] 梁海英, 鞠微, 吴振东, 等. 核微孔膜防雾霾口罩滤片的研制 [J]. *中国原子能科学研究院年报*, 2016(1):89.
Liang Haiying, Juwei, Wu Zhendong, et al. Development of nuclear microporous membrane anti-fog mask filter[J]. *Annual Report of China Institute of Atomic Energy*, 2016(1):89.
- [7] 林雯. 重离子辐照核微孔膜监视系统的研制 [D]. 衡阳: 南华大学, 2014.
Lin Wen. Development of nuclear microporous membrane monitoring system for heavy ion irradiation[D]. Hengyang: University of South China, 2014.
- [8] Liu Min, Kang Ming, Chen Kexu, et al. Synthesis and luminescent

(下转第 137 页)

- [10] Lih Y, Ye T Q, Zhang L, et al. Bio-filler from waste shellfish shell: Preparation, characterization and its effect on the mechanical properties on polypropylene composites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 217/218:256–262.
- [11] Pan Hongwei, Li Zonglin, Yang Jia, et al. The effect of MDI on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) blends[J]. *RSC Advances*, 2018(8):4 610–4 623.
- [12] 刘振涛, 严伟, 王奎, 等. PBAT/磷石膏复合薄膜的制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(1):25–29.
Liu Zhentao, Yan Wei, Wang Kui, et al. Preparation and properties of PBAT/phosphogypsum composite films [J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(1):25–29.
- [13] 颜齐达, 赵珊, 阳范文, 等. PLA/PBAT 共混体系的制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(11):36–41.
Yan Qida, Zhao Shan, Yang Fanwen, et al. Preparation and properties of PLA /PBAT blends[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47 (11):36–41.
- [14] 刘逸涵, 边俊甲, 潘宏伟, 等. 铝酸酯改性碳酸钙提高聚乳酸的韧性和生物降解性 [J]. *塑料科技*, 2020, 48(5):60–65.
Liu Yihan, Bian Junjia, Pan Hongwei, et al. Aluminate modified calcium carbonate to improve toughness and biodegradability of polylactic acid[J]. *Plastics Science and Technology*, 2020, 48 (5):60–65.
- [15] 肖仙英, 郑焱嵩, 胡健, 等. 纳米碳酸钙在造纸涂料应用中的探索 [J]. *黑龙江造纸*, 2001(4):18–21.
Xiao Xianying, Zheng Chisong, Hu Jian, et al. Exploration on the application of nano calcium carbonate in papermaking coatings[J]. *Heilongjiang Pulp & Paper*, 2001(4):18–21.
- [16] 郝冬冬, 丁永红, 闫秋羽. 偶联剂处理滑石粉填充聚乙烯薄膜的研究 [J]. *包装工程*, 2020, 41(3):145–149.
Hao Dongdong, Ding Yonghong, Yan Qiuyu. Polyethylene film filled with talc modified by coupling agent[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(3):145–149.
- [17] 龚丽. 回收聚酯在木塑复合材料中的应用 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2011.
Gong Li. Application of recycled polyester in wood plastic composites [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2011.
- [18] 钟生缘, 杨序平. 改性木质素 /PBAT 复合材料的制备及其性能 [J]. *西南科技大学学报*, 2019, 34(2):8–13.
Zhong Shengyuan, Yang Xuping. Preparation and properties of modified lignin /PBAT composites[J]. *Journal of Southwest University of Science and Technology*, 2019, 34(2):8–13.
- [19] 李发勇, 陈骏东, 谢东. 聚乙烯醇 / 聚己二酸对苯二甲酸丁二酯复合材料的制备与性能 [J]. *塑料科技*, 2021, 49(2):5–8.
Li Fayong, Chen Jundong, Xie Dong. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49(2):5–8.
-
- (上接第 127 页)
- properties of $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ phosphors with core-shell structure[J]. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 2018. DOI:10.1007/s00339-018-1668-4.
- [9] Yu X, Xu X, Jiang T, et al. Tunable color emitting of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$, Tb phosphors for light emitting diodes based on energy transfer[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2013, 139(1):314–318.
- [10] Naresh V, Buddhu S. Energy transfer based enhanced red emission intensity from $(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}):\text{LFBCd}$ optical glasses[J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 137:15–21.
- [11] 张巧凤, 李果, 江金强, 等. 线形多羟基聚酯的制备及其簇聚诱导发光性能 [J]. *应用化学*. 2021, 38(8):938–945.
Zhang Qiaofeng, Li Guo, Jiang Jinqiang, et al. Preparation and luminescent properties of linear multi-hydroxy polyester[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(8):938–945.
- [12] 孙欣欣. 掺杂稀土的负载型固体碱制备及其催化聚酯材料的醇解反应研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
Sun Xinxin. Preparation of supported solid base with rare-earth metal introduced and its catalytic performance in polyester alcoholysis[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2019.
- [13] 袁小红, 魏取福, 陈东生, 等. 涤纶机织物基纳米金属薄膜的 AFM 分析和紫外线防护性能 [J]. *化工新型材料*, 2015, 43(5):140–143.
Yuan Xiaohong, Wei Qufu, Chen Dongsheng, et al. AFM analysis and anti-ultraviolet property of nano-structured metal thin film deposited on the surface of polyester weave fabric[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(5):140–143.
- [14] 李圣军, 张守运, 孙燕琳, 等. 光谱发热阻燃抗菌复合功能 PET 纤维的生产工艺研究 [J]. *合成纤维工业*, 2021, 44(2):23–27.
Li Shengjun, Zhang Shouyun, Sun Yanlin, et al. Study on production technology of light warming flame retardant antibacterial composite functional PET fiber[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2021, 44(2):23–27.
- [15] 宋明根, 刘岩, 姬洪, 等. 高强抗紫外 PET 工业丝的生产试验与表征 [J]. *合成纤维工业*, 2021, 44(2):6–11.
Song Minggen, Liu Yan, Ji Hong, et al. Production test and characterization of high-strength ultraviolet-resistant PET industrial yarn[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2021, 44(2):6–11.
- [16] Cui, Ling S. Comparison of dyeing properties between PPT and PET fiber[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1089:3–6.
- [17] 富慧中, 西鹏, 杨龙, 等. 具有高效防雾与光能转换功能的聚对苯二甲酸乙二醇酯复合膜的制备与性能 [J]. *高分子材料科学与工程*. 2020, 36(11):145–151.
Fu Huizhong, Xi Peng, Yang Long, et al. Preparation and properties of polyethylene terephthalate composite film with efficient anti-fog and light energy conversion functions[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2020, 36(11):145–151.