

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.10.028

多孔结构聚酰亚胺基介电材料研究进展

杨煜培,莫钦,熊林颖,张雅峰,赵国强,王恒鑫,黄婉芮,彭娅

(西华大学材料科学与工程学院,成都 610039)

摘要: 简要介绍了聚酰亚胺作为特种工程材料的特性,以及在微电子领域中作为绝缘封装材料使用的性能要求。从孔洞方向出发,综述了近年内国内外关于制备具有多孔结构的低介电常数聚酰亚胺材料的常用几种方法,主要包括引入不稳定相作为成孔模板剂、与多孔填料复合以及静电纺丝工艺,并对今后关于进一步制备高性能超低介电常数聚酰亚胺材料的方法作出了预测及展望。

关键词: 聚酰亚胺; 多孔结构; 低介电常数; 绝缘材料; 进展

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)10-0157-05

Research Progress on Polyimide-based Dielectric Materials with Porous Structure

Yang Yupei, Mo Qin, Xiong Linying, Zhang Yafeng, Zhao Guoqiang, Wang Hengxin, Huang Wanrui, Peng Ya

(School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract : It was introduced concisely that the characteristics of polyimide as a special engineering material and the performance requirements as an insulating packaging material in the field of microelectronics. From the perspective of pores, several used commonly methods for preparing low-dielectric constant polyimide materials with porous structure at home and abroad in recent years were reviewed, which included introducing unstable phases as pore-forming template agents, compounding with porous fillers and adopting electrostatic spinning process. In addition, the methods of preparing further high-performance ultra-low dielectric constant polyimide materials were predicted and prospected.

Keywords : polyimide ; porous structure ; low dielectric constant ; insulating material ; progress

随着科学技术的巨大进步,人们正迈向信息化时代,因而微电子领域的发展尤为重要^[1]。由于集成电子器件逐渐微小化,芯片上布线间距越来越小,两相邻的导线之间由于电容耦合和交叉干扰作用所造成的信号迟滞大幅度增加。故而开发出介电常数更低的绝缘材料的需求与日俱增^[2-3]。但是除了介电常数这一参数外^[4],现代微电子工业中绝缘封装材料还应具有450℃以上的热稳定性,以保证高温下对金属化过程稳定;同时还应具有优良的力学性能,以防止薄膜裂纹的产生和发展;另外还应具有吸水率低、耐腐蚀性好、对各种基体(金属、陶瓷等)粘性好等综合性能^[5-6]。在众多绝缘材料中聚酰亚胺(PI)是少数能满足上述要求的材料之一。PI是一种以酰亚胺环为重复单元的特种工程塑料,在介电常数较低的同时兼具优良的力学性能、耐热性、耐腐蚀性、自熄性等综合性能,基本能够满足微电子领域中绝缘材料的

使用要求^[7-9]。然而随着器件中集成度的提高,现在大多数商品化的PI薄膜的介电常数已无法达到要求,如杜邦公司开发的Kapton薄膜在测试频率为1 MHz下的介电常数为3.2~3.6^[10],故而开发出具有更低介电常数的PI材料成为了当前材料科学领域中重要的课题之一。与具有低介电常数的物质复合是降低材料介电常数的有效方法。其中空气具有自然界最低的介电常数(约1.0),当PI与空气形成两相体系后会显著降低介电常数值^[11]。实施这一途径主要是通过材料引入纳米孔洞或介孔结构,其中孔洞的孔径大小及分布是实施这一途径的关键^[12-14]。在近年研究中,研究者通过一系列方法制备了孔洞分布均匀、孔径大小可控的多孔PI膜。

笔者分析了近年来国内外在多孔PI绝缘材料方面的研究,综述其制备方法,主要包括:引入不稳定组分为成孔模板剂、引入多孔填料进行复合、静电纺丝工艺等,并对其优势与

基金项目: 四川省教育厅重点项目(12ZA15),教育部“春晖计划”科研项目(Z2010093),“西华杯”大学生创新创业项目(2020136)

通信作者: 彭娅,教授,主要从事高分子材料合成与性能研究 E-mail: pengyar@163.com

收稿日期: 2020-07-15

引用格式: 杨煜培,莫钦,熊林颖,等. 多孔结构聚酰亚胺基介电材料研究进展[J]. 工程塑料应用,2020,48(10): 157-161.

Yang Yupei, Mo Qin, Xiong Linying, et al. Research progress on polyimide-based dielectric materials with porous structure[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10): 157-161.

不足之处作出了评述,以及对未来微电子行业用PI材料的发展作出了展望。

1 引入不稳定组分为成孔模板剂制备多孔PI

1.1 以聚酰胺酸(PAA)为基体引入

通过引入成孔模板剂来获得多孔材料是由来已久的一种方法^[15],不稳定组分是指在一定情况下如受热易挥发或者分解转化为气体逸出的物质。将不稳定组分作为成孔模板剂引入到PI前体PAA基体中形成复合体系,之后通过一定手段除去该组分是常见的制孔方法。

(1) 物理引入。

将易挥发(超临界流体等)或者易分解(聚苯乙烯、聚乙二醇等)的物质先与PAA混合搅拌,使其均匀分散在PAA中,然后在热亚胺化阶段中利用升温除去该物质以得到PI多孔膜。

李晓文等^[16]利用超临界二氧化碳发泡技术,在PAA合成中结合二氧化碳发泡技术成功制备了多孔PAA,然后经加热除去而得到多孔PI。通过扫描电子显微镜(SEM)观察到薄膜内部孔径为微米级(约为2 μm)。在相同温度下,随着发泡时间增加,泡孔尺寸增大,而在一定温度范围内,随着发泡温度上升,泡孔孔径变小且孔径分布均匀,孔隙率增加,薄膜密度下降,此时拉伸强度和拉伸弹性模量也随之下降。当密度为0.75 g/cm^3 时,薄膜介电常数降至2.21。

Ma Sude等^[17]为降低PI介电常数,将聚苯乙烯纳米球作为制孔剂引入到PAA薄膜中,然后通过热分解脱除后得到多孔PI膜。由于聚苯乙烯的表面能较高,导致其在基体中分布不均,当在薄膜中制孔剂质量分数为10%时,材料介电常数下降最为明显,降至2.08,此时孔径增大,可能与薄膜内部孔洞坍塌有关。

Lv Pengxia等^[18]将热不稳定聚乙二醇混合到PAA基体中然后加热去除得到一系列不同孔隙率的多孔PI膜,研究了混入的聚乙二醇比例对材料综合性能的影响。由于聚乙二醇少量热分解产物在薄膜内部起增塑作用,因此多孔PI的玻璃化转变温度(T_g)低于普通PI,随着使用温度升高,材料的模量起初会降低后由于交联作用反而增加。随着聚乙二醇质量分数增加到20%(孔隙率增加到16.47%),PI膜的介电常数下降了34.86%,吸水率无明显变化。

(2) 化学引入。

化学引入是指将受热易分解的物质(聚氧化丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚内酯等)通过接枝等反应引入到PAA分子主链或侧链上,然后在热亚胺化阶段使其分解产生气泡得到多孔PI。

Ju Junping等^[19]将聚己内酯(PCL)引入到含氟PAA(FPAA)中形成含有PCL嵌段的FPAA共聚物,再通过热处

理亚胺化并除去PCL嵌段以制备多孔PI膜。结果表明,随着PCL的分解,在聚合物内部能形成均匀孔洞。该法能有效降低材料介电常数,其从PI致密膜的2.82降至纳米多孔PI膜的2.10,此时孔隙率为32%。

G. D. Fu等^[20]将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)通过热引发接枝共聚在PAA侧链上,然后经由热亚胺化的同时侧链PMMA受热分解形成纳米空气孔,制备的纳米孔PI膜可保存完好的PI骨架,孔隙率为5%~20%,孔径为5~15 nm。与其它纳米孔PI膜相比孔更小,孔径分布更均匀。对于孔隙率为20%左右的纳米孔PI薄膜,介电常数接近2.1。

K. R. Cater等^[21]以含氟单体为原料制备PAA基体材料,通过氨基官能化合成了带氨基端的聚(环氧丙烷)低聚物并将其引入到PAA主链中形成三元嵌段共聚物,然后热亚胺化除去氧化乙烯嵌段得到多孔PI膜。之后对其进行测试表征,发现该类材料在光学测试法下介电常数为2.3,同时兼具良好的力学能和耐热性。

1.2 以PI为基体引入

以PI为基底材料,采用易挥发或易刻蚀的材料作为模板剂,按照需求浸润在基材中,然后通过化学或者物理方法除去PI基材中的模板剂以得到一系列孔隙结构可调的多孔材料。

(1) 微乳液滴模板法。

微乳液法是近年发展的制备有序空洞结构的新颖方法,微乳液是指两种或两种以上互不相溶液体经混合乳化后,分散液滴的直径为5~100 nm的体系^[22]。将液相微乳液滴在高湿度环境下均匀混合在PI溶液中,随着有机溶剂和水完全挥发,最终可以形成有序蜂窝状多孔结构,且孔洞形貌可以由PI浓度、成膜温度及环境湿度进行调节。

王雪飞等^[23]将双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)溶解在二氯甲烷中,再与水混合制备出油包水微乳液,然后将其与PI混合并经挥发得到多孔PI。SEM发现孔结构在PI中以有序的蜂窝状规整排列,并且由于孔结构的存在,使得材料介电常数显著降低,同时吸水率降低,并且在高温下其多孔结构不会坍塌,具有优良的耐热性。

Ma Yingyi等^[24]以二氯硅烷、去离子水、PI溶液得到微乳液,利用水相微乳液作为孔形成的模板制备多孔PI膜,并系统研究了影响孔洞形成的工艺条件。该法设备简单以及制孔均匀,可以准确控制孔隙率。SEM和光学显微镜表明,PI膜中存在大量以蜂窝状排列的均匀有序的纳米孔,孔径随PI浓度增大和环境湿度降低而减小。通过调节工艺条件,在PI浓度为0.6 mol/mL ,温度35 $^{\circ}\text{C}$,湿度53%时,所得薄膜具有很低介电常数(2.38)。同时,所有薄膜的介电损耗都远低于纯PI膜。

Xu Le 等^[25]以十二烷基苯磺酸(DBSA)为表面活性剂,环己烷为油相,将上述两种物质与PI溶液混合得到微乳液并进一步制备出具有三明治结构的多孔PI膜。孔结构主要分布在薄膜两侧,且与单层薄膜相比(单层薄膜以孔结构为主体),该三明治结构中的孔隙是以涂层形式涂覆在两侧且对称性很好,因此反而会提高力学性能,同时两侧孔结构的疏水性使得薄膜的耐水性提高,相同湿度下的介电损耗也更低。三层结构的介电常数下降幅度更大,吸水率、拉伸强度、拉伸弹性模量均有提高。显然,该研究不仅提供了一种制备新型多孔PI薄膜的新方法,改善了介电性能、耐水性和力学性能,也为其它功能材料的开发提供了思路。

(2) 刻蚀模板法。

刻蚀模板法是指在形成含无机纳米粒子为成孔模板的PI薄膜后,通过酸碱等化学方法使纳米粒子转化为气体逸出,从而除去内部的无机粒子得到多孔膜,目前该方法以刻蚀二氧化硅(SiO_2)为主。 SiO_2 是一种酸性氧化物,常温下为坚硬固体,其性质稳定,但容易在氢氟酸(HF)的作用下转化为气体物质^[26],这就给了刻蚀法的可能性。

贾红娟等^[27]采用原位聚合制备PI/纳米 SiO_2 复合薄膜,然后经由HF刻蚀得到多孔PI膜。在 SiO_2 引入较少(质量分数<6%)时,孔径分布均匀,介电常数降低的同时力学性能下降不明显,但当质量分数超过9%时,由于团聚现象刻蚀后形成大孔结构使薄膜力学性能下降明显。

T. Yoo 等^[28]将 SiO_2 与PAA均匀混合后经热亚胺化得到PI/ SiO_2 复合膜, SiO_2 的质量分数分别为5%,7.5%,10%,12.5%,然后用HF刻蚀 SiO_2 以除去杂质得到多孔结构的PI泡沫。经HF刻蚀后发现,样品中孔径的大小受 SiO_2 含量影响,分布在100~400 nm。介电性能分析发现,在混合 SiO_2 未经刻蚀情况下,材料的介电常数逐渐增加,但经HF刻蚀后,由于 SiO_2 颗粒转变为纳米孔洞,随 SiO_2 含量增加材料的介电常数显著下降,最低可达1.86。

Wang Qihua 等^[29]以 SiO_2 微球作为模板剂,先与PI前驱体PAA均匀混合经热亚胺化制备PI/ SiO_2 复合薄膜,然后经HF刻蚀 SiO_2 后得到一系列不同孔隙的多孔PI膜。研究了多孔PI薄膜的内部微观结构及其与力学性能和介电性能的关系。结果表明,所制备的多孔膜具有表面有序、中间致密、底部互联的多孔结构,且孔径直径可调,其可由 SiO_2 微球直径所控制。在孔隙率为37%时可以将材料的介电常数从4.11降至2.57,下降幅度达37%,但此时力学性能下降。

引入不稳定组分作为成孔模板来制备多孔PI是20世纪90年代就开始研究的一种经典方法,此法由于在制备过程中操作简单、无需使用复杂昂贵的设备受到了广泛研究,可以根据选用模板剂的结构及性质来控制成孔结构、尺寸,

同时其制备过程简单易行,重现性好。但是也存在不可避免的缺点,在成孔阶段时该组分挥发可能会引起环境污染,且容易造成这些组分的残留,不能完全去除从而影响材料性能,同时在形成孔隙率越大的同时其材料内部越容易形成彼此贯通的空隙结构,使其易发生坍塌,造成力学性能受损,因此通过引入不稳定组分再经分解制备的多孔材料无法在保障热力学性能的情况下形成高孔隙率。

2 引入多孔填料复合制备多孔PI

多孔填料是指具有多孔结构的物质,主要包括多孔 SiO_2 微球、沸石、分子筛、多孔聚倍半硅氧烷(POSS)等。通过将其与PI复合形成复合多孔材料后,填料可以在材料内部充当骨架支撑作用,使其在引入较高孔隙率后仍具有优异的力学性能。

2.1 PI/无机多孔填料复合材料

无机多孔填料通常具有更高的强度,更耐高温,但由于其表面仅有少量活性官能团,为使其与基体材料分散均匀,常需要进行表面改性以提高分散性^[30]。无机多孔填料可以以超微粉的形式引入到基体中,或者以某种前驱体形式与PAA共混再转化为相应的无机相。

Hong Zhou 等^[31]分别将不同含量的平均粒径为20~50 nm氨基官能化的 SiO_2 中空球(SHS)掺入到由均苯四甲酸二酐(PMDA)和ODA聚合成的PI中,研究表明,SHS纳米粒子在PI膜中分散均匀,改性后分散性好。PI复合膜的介电常数从3.41降至2.09,但当SHS的质量分数高于10%时,由于团聚作用使材料介电常数开始增加。

S. S. Park 等^[32]分别将粒径1.5 μm 的具有封闭空隙的中空硅球(AHS)和胺改性中空硅球(PHS)与PI共混得到具有多孔结构的有机/无机杂化材料。未经改性的AHS在基体中团聚严重,无法进一步使用,而经改性的PHS能均匀分散在基体中。研究表明,PI/PHS体系中,在加入质量分数5% PHS后,材料介电常数降低至1.86,同时复合膜的吸水率也随之降低。

S. Kurinchyselvan 等^[33]为了解决分子筛(MCW-41)粘结性差、不易粘合的特点,将3-氨基三甲氧基硅烷(3-APIMS)处理MCW-41得到氨基功能化的FMCW-41纳米多孔填料,然后将其均匀分散在PAA溶液中,经80~300℃热亚胺得到PI/FMCW-41复合薄膜,透射电子显微镜显示纳米粒子在聚合物中以六边形排列。添加FMCW-41的质量分数分别为1%,3%,5%,7%,10%,在质量分数1%~7%中,随孔隙率增加介电常数呈下降趋势,FMCW-41改性PI的最佳质量分数为7%,在1 MHz下介电常数为2.21。但当其超过7%时,由于PI基体中纳米粒子团聚作用介电常数反而增加。

2.2 PI/POSS 复合材料

POSS 是一种具有三维空间笼状结构的物质,其内部有无机硅和氧骨架,兼具有有机与无机物的特性,且其分子表面含有大量的活性官能团,可与各种有机官能团进行功能化反应,因此较易与树脂基体化学键进行合成,形成均一的物质^[34]。相比于传统有机/无机杂化材料,该类复合材料由于表面化学键合作用而使界面粘接性更强,因此力学性能不会受到太大影响,同时填料内部一系列均匀的孔洞结构可以明显降低材料的介电常数。

Huang Chao 等^[35]采用喹啉作为催化剂在低温下通过固化工艺合成出 PI/POSS 复合材料。该材料在未添加 POSS 时介电常数较高(为 3.44),拉伸强度可达 148 MPa。而随着 POSS 的引入,材料中由于存在纳米空气孔洞,使得其介电常数下降明显,当加入 POSS 质量分数为 10% 时介电常数下降到 2.60,此时力学性能有略微降低,但不影响复合材料的使用。

A. Wahab 等^[36]通过直接氢化硅烷反应合成了表面具有 8 个羟基的 POSS (POSS-OH),并与 PI 复合得到 PI/POSS-OH 杂化膜。形貌分析表明,POSS 纳米颗粒在 PI 基体中分散均匀,说明两者具有良好的相容性,随着体系中 POSS-OH 质量分数从 0% 增加到 10%,复合膜的介电常数从 3.36 降低至 2.33,同时线膨胀速率和吸水率也更低。

H. Birtane 等^[37]成功制备了一系列以 PI/[3-(2-氨基)氨基]丙基-庚异丁基取代 POSS (NH₂-POSS) 的纳米复合材料。研究了 PI 纳米复合材料的结构、热电学性能。通过 SEM 观察发现大部分纳米粒子在 PI 基体中分散均匀,结合紧密,但当含量太高时,容易出现团聚体。材料的水接触角也随 NH₂-POSS 加入而略有增加,疏水性得到一定的改善。重要的是,材料介电常数起初随 NH₂-POSS 加入降低明显,但当其含量增多时,介电常数反而增加,这可能是由于 NH₂-POSS 团聚引起的,从而影响了电介质的分布使介电常数增加,这与 SEM 结果相一致。

利用与多孔填料复合的方法可以在降低介电常数的同时尽可能保持其它综合性能,此外更难能可贵的是,由于填料本身的疏水性,复合后还能进一步降低材料吸水率,使其在高湿度的环境下仍然能具有优异的介电性能。但是随着多孔填料含量的增加,由于粒子表面缺少邻近配位原子,能量不稳定,故很容易团聚在一起而增大相分离尺寸,使介电常数反而增加,同时力学性能也会下降。因此对多孔填料进行表面改性以提高填料在基体间的分散性也是当前低介电常数 PI 的重要研究课题之一。

3 静电纺丝工艺制备多孔 PI

近年来,研究者报道了一些新型制备多孔低介电常数

PI 的工艺(静电纺丝)。这类方法制得的材料表面结构不同于传统方式,具有更大的比表面积,使得材料密度降低,因而材料介电常数下降。

静电纺丝是一种能够高效、简便、快速地生成纳米纤维的方法,将聚合物溶解在溶剂中,然后聚合物溶液在强电场中进行喷射纺丝^[38],同时电纺过程中,随着喷射流的高速震荡,射流被迅速拉细,射流中的液相(溶解聚合物的溶剂)也迅速挥发去除后在纤维内部或表面形成多孔结构。

Liu Jieyu 等^[39]通过静电纺丝技术制备了 PAA 纤维胶,经过 80, 160, 350℃ 热亚胺化得到 PI 纤维膜。在相对湿度为 50%, 1 MHz 频率下测量两个不同厚度样品的介电常数,分别为 1.53 和 1.56,处于超低介电常数材料水平。

Chen Fei 等^[40]通过将氟化 PI 与静电纺丝工艺相结合,成功制备了一批具有低吸水率和超低介电常数的 PI 纤维(介电常数仅为 1.43),由于强极性氟原子的引入,能够减弱电荷的传递,因此该纤维介电常数低于单纯电纺工艺制备的纤维。该研究预示了未来制备超低介电常数 PI 的一种新方法,即在电纺工艺的基础上结合其它改性手段。

利用静电纺丝技术制备多孔低介电常数 PI 材料是近年新兴的一种方法,该法的优势在于成孔过程中不需要外加模板剂,凭借本身的溶剂快速挥发得到孔洞结构,且所得到的材料介电常数较常规方法更低,已达到超低介电常数范围,同时电纺过程简单易行,孔隙结构和分布能由电纺参数进行调控。但是同上述的微乳液滴模板法相似,只能由 PI 溶液作为电纺基体使其实际应用受到限制。

4 结语

众多国内外研究者在制备低介电常数 PI 材料上做出了巨大贡献,为今后生产更高集成度的半导体器件奠定了基础。通过在薄膜中引入孔洞结构是降低其介电常数的有效途径,但是该方法受到制孔难易程度、孔隙大小以及均匀性影响,使得不同孔隙结构的薄膜性能相差甚大,基于此研究者利用引入不稳定组分或与多孔填料复合等方法制得了一系列孔径可调、孔隙均一的 PI 薄膜。通常在不考虑其它性能的情况下,薄膜的介电常数可以降低至 2.2 以下得到超低介电常数材料,但会对其它性能造成严重的不利影响。研究发现具有三明治结构(多孔部分分布在两侧)的多孔 PI 不受这一限制,反而在合适孔隙率下介电常数下降更为明显,力学性能有所提高,这似乎为今后的研究提供了一种新方案。笔者认为可联合孔洞结构和三明治结构在不影响其它性能的情况下得到超低介电常数 PI 材料,使其能够满足微电子工业的应用条件,然而这还需要众多研究者的不懈努力,不断推进高性能低介电常数 PI 材料制备方法的研究进度,并进一步促进微电子领域的发展,更好地服务于人们的生产和生活。

参考文献

- [1] Shi Jidong, et al. *Advanced Materials*, 2020, 32(5).doi:10.1002/adma.201901958.
- [2] Kim J Y, et al. *Polymer Journal*, 2016, 48(7):829–834.
- [3] Liu Leipeng, et al. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 2016, 84:292–298.
- [4] Pang Wenbo, et al. *National Science Review*, 2020, 7(2):342–354.
- [5] Ji Deyang, et al. *Advanced Materials*, 2019, 31(15).doi:10.1002/adma.201806070.
- [6] Qiu Guorong, et al. *Polymer International*, 2020, 69(5):485–491.
- [7] Xia Shengji, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280:720–727.
- [8] Wang Zhenhe, et al. *High Performance Polymers*, 2020, 32(1):91–102.
- [9] Liu Meihong, et al. *Separation and Purification Technology*, 2017, 173:135–143.
- [10] 贝润鑫,等. 绝缘材料, 2016, 49(8):1–11.
Bei Runxin, et al. *Insulating Materials*, 2016, 49(8):1–11.
- [11] 丁孟贤. 聚酰亚胺化学结构与性能的关系及材料 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2017:232–233.
Ding Mengxian. The relationship between polyimide chemical structure and properties and materials[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2017:232–233.
- [12] Xu Zixiao, et al. *Advanced Materials*, 2016, 28(10):1981–1987.
- [13] Fan Wei, et al. *Composites Science and Technology*, 2018, 156:186–191.
- [14] 宋顺喜,等. 陕西科技大学学报, 2020, 38(2):1–5.
Song Shunxi, et al. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2020, 38(2):1–5.
- [15] Ouyang Wenzhu, et al. *Carbon*, 2013, 62:501–509.
- [16] 李晓文,等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(6):136–141.
Li Xiaowen, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014, 30(6):136–141.
- [17] Ma Sude, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(3):414–418.
- [18] Lv Pengxia, et al. *Acs Applied Polymer Materials*, 2019, 1(10): 2597–2605.
- [19] Ju Junping, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 404:36–41.
- [20] Fu G D, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(21):6723–6730.
- [21] Carter K R, et al. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(1):213–221.
- [22] 孙成仁. 电场强化酯交换反应制备生物柴油的初步研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
- Sun Chengren. Research of enhancing transesterification to produce biodiesel under electric field[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.
- [23] 王雪飞,等. 绝缘材料, 2019, 52(10):30–34.
Wang Xuefei, et al. *Insulating Materials*, 2019, 52(10):30–34.
- [24] Ma Yingyi, et al. *Chemistry-an Asian Journal*, 2018, 13(14): 1836–1841.
- [25] Xu Le, et al. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(7):5952–5960.
- [26] 边慧敏,等. 硅酸盐通报, 2020, 39(6):1975–1979.
Bian Huimin, et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39(6):1975–1979.
- [27] 贾红娟,等. 功能材料, 2011, 42(9):1646–1648, 1652.
Jia Hongjuan, et al. *Journal of Functional Materials*, 2011, 42(9):1646–1648, 1652.
- [28] Yoo T, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(11). doi:10.1002/app.45982.
- [29] Wang Qihua, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 389(1):99–105.
- [30] 吕祥勇. 基于荧光-LSCM 技术对聚丙烯中碳酸钙填料分散性研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2020.
Lyu Xiangmeng. Study on dispersion of calcium carbonate filler in polypropylene thought fluorescence-LSCM technology[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2020.
- [31] Hong Zhou, et al. *Materials Science and Engineering: B Advanced Functional Solid-state Materials*, 2016, 203:13–18.
- [32] Park S S, et al. *Composite Interfaces*, 2016, 23(8):831–846.
- [33] Kurinchyselvan S, et al. *High Performance Polymers*, 2016, 28(7):842–853.
- [34] 杨胜,等. 航空材料学报, 2019, 39(3):10–24.
Yang Sheng, et al. *Journal of Aeronautical Materials*, 2019, 39(3):10–24.
- [35] Huang Chao, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(12).doi:10.1002/mame.201900505.
- [36] Wahab A, et al. *Journal of Polymer Science Part A*, 2008, 46(17):5887–5896.
- [37] Birtane H, et al. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2019, 56(3):245–252.
- [38] 王增喜,等. 化纤与纺织技术, 2019, 48(3):18–22.
Wang Zengxi, et al. *Chemical Fiber & Textile Technology*, 2019, 48(3):18–22.
- [39] Liu Jieyu, et al. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, 28(2):215–219.
- [40] Chen Fei, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(6):951–957.