UV 激光刻蚀 BOPP 薄膜包装特性研究

宋倩,张蕾

(天津科技大学,天津 300222)

摘要:目的 研究UV激光刻蚀双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜后分子结构的变化,分析UV激光刻蚀对 薄膜结构及透氧、透湿和力学性能等包装性能的影响,以便更好应用于食品包装领域。方法 通过 激光扫描显微镜分析、红外光谱分析和拉曼光谱分析,研究不同刻蚀深度薄膜表面形貌及内部分子 结构变化。结果 红外光谱无变化,说明无新的非极性键产生,拉曼光谱出现荧光,在1613 cm⁻¹处的 特征峰说明 C=C 双键出现;激光刻蚀处理可以提高薄膜透氧和透湿性能,且随刻蚀深度增加而增 加,薄膜正向氧气透过性大于反向,反向水蒸气透过性大于正向;薄膜机械性能下降,刻蚀线方向与 拉伸方向垂直时,其力学性能下降要大于刻蚀线方向与拉伸方向平行。结论 在使用UV激光刻蚀 薄膜进行包装设计时须考虑薄膜方向以及刻蚀线方向。

关键词: UV 激光刻蚀; 拉曼光谱; 双向拉伸聚丙烯; 性能

中图分类号: TB484.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2014)23-0068-06

Packaging Characteristics of UV Laser Pretreated BOPP Film

SONG Qian, ZHANG Lei

(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: Objective To study the changes in the molecular structure of the biaxially oriented polypropylene (BOPP) films after UV laser etching, and to analyze the effects of laser etching on the film structure and packaging performance such as oxygen permeability, moisture and mechanical properties, targeted for better applications in food packaging. **Methods** The surface morphology of the film and the changes in the internal molecular structure at different etching depth were studied by laser scanning microscopy, infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. **Results** The unchanged infrared spectra excluded the generation of a new non–polar bond, while appearance of the fluorescence characteristic peak at 1613 cm⁻¹ in Raman spectroscopy indicated the occurrence of C=C double bond. Laser etching process could improve the oxygen permeability and water vapor permeability of the film, and the performance was improved with the increasing etching depth. The oxygen permeability of the film was greater in the forward direction than in the reverse direction, while it was the opposite for the water vapor permeability. The mechanical performance of the film was decreased, when the etching line direction was perpendicular to the stretching direction, the decrement was larger as compared to the value measured when the tensile direction was parallel to the etching line direction. **Conclusion** When UV laser pretreated films are used for packaging design, the direction of the film and the etching line should be considered.

KEY WORDS: UV laser etching; Raman spectroscopy; BOPP; performance

双向拉伸聚丙烯(biaxially oriented polypropylene, BOPP)薄膜是一种非常重要的软包装材料。因其无 色、无嗅、无味和无毒,并具有较高的拉伸强度、冲击强 度、刚性、强韧性和良好的透明性而得到广泛应用凹。

UV 激光刻蚀薄膜是指用 UV 激光对薄膜进行激 光刻蚀处理,改变薄膜内部分子结构,刻蚀部分缩短

收稿日期:2014-07-25 作者简介:宋倩(1987—),女,天津人,天津科技大学硕士研究生,主攻包装材料与包装技术。 气体通过薄膜的距离,从而改变薄膜的透氧、透湿性能。目前,对薄膜进行打孔处理较多,主要有机械打孔、化学试剂造孔和激光打孔等。UV激光在材料改性中的应用主要为辐照改性、材料润湿性能改性和相容性改性等¹²⁻⁴¹,激光刻蚀主要有CO₂激光、UV激光和飞秒激光等,刻蚀对象主要是硬质高分子材料¹⁵⁻⁷¹,使用UV激光刻蚀"薄膜"研究较少。

用红外、拉曼光谱分析UV刻蚀后薄膜分子结构 变化,研究UV刻蚀对薄膜透氧性能、透湿性能以及力 学性能等包装特性的影响^[8—9]。包装材料的透氧和透 湿率的大小应适应被包物对氧气和水蒸气的要求。 在薄膜上打坑能够提高透氧和透湿率。打坑薄膜为 呼吸类水果蔬菜和微波烹调食品(微波加热时有水蒸 气产出的)等包装提供了适宜的透氧和透湿率,拓宽 了包装材料的应用范围。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验材料:BOPP,延边激频塑化科技有限公司。 具体见表1。

表1 实验材料

 Tab.1 Experimental materials

 試样编号
 薄膜厚度/μm
 刻蚀深度/μm

 P₀
 30
 0

 P₁
 30
 25

 P₂
 30
 18

实验仪器:激光扫描显微镜,VK-X系列3D,基恩 士(中国)有限公司;傅里叶变换红外光谱仪,Thermo fisher Nicolet iS5;激光共聚焦拉曼光谱仪器,LabRAM Aramis,Horiba Jobin Yvon(HJY);千分手式薄膜测厚 仪,CH-1-S,上海六菱仪器厂;气体分析仪(check mate9900),丹麦PBI-Dansensor A/S公司;气体渗透测 试仪,GDP-C,德国Brugger;薄膜透氧仪MXB800-10, 国家农产品保鲜工程技术研究中心;电子分析天平 0.0001g,AB204-S,METTLER TOLEDO;恒温恒湿试验 机,ETHV-1000170-3H,巨孚仪器工业股份有限公司; 透湿杯,承德市科承试验机有限公司;扫描式电子显 微镜,SU-1510,日本高新技术公司;电子万能试验机, 3369,美国Instron公司。

1.2 方法

1) UV 激光刻蚀薄膜形貌观察及参数测量。将不同规格的 UV 激光刻蚀薄膜用激光扫描显微镜(VK-X 系列 3D)进行激光扫描分析,观察薄膜刻蚀形貌,记录刻蚀深度、半径和数量等加工参数。

2) UV 激光刻蚀薄膜微观结构分析。将待测样品 制成 5 mm 宽的试样,用液氮进行冷却脆断,断面取刻 蚀位置,将试样脆断面朝上,用导电胶固定在"U型"试 验台上进行喷金预处理,置于扫描电子显微镜中观察 打坑部分与非打坑部分的形貌特征。

3) 红外光谱分析。将待测试样使用红外光谱进 行定性分析,数据间隔扫描为0.482 cm⁻¹。

4) 拉曼光谱分析。将待测试样使用激光共聚焦 拉曼光谱仪器进行定性分析,实验条件为 633 nm 激 发。

5) 透氧性能测定。由于薄膜进行 UV 激光打坑 后透氧量大幅度增加,GB/T 1037-2000 中规定的仪 器无法测量,故使用国家农产品保鲜工程技术研究 中心生产的薄膜透氧仪 MXB800-10 进行测量, 很多 高透膜都是用该仪器进行测量。取100 mm × 100 mm 的试样,实验共5组(P_0 , P_1 , P_1' , P_2 , P_2')。每组3个平 行试样。将试样放在气体样品室与扫气室之间,并 通过密封圈保证仪器密封性能,从样品口注入氧气, 同时打开样品室的排气口排出气体,当注入的氧气 达到体积分数为95%左右时,关闭进气口和出气口。 每隔一段时间使用气体分析仪测定氧气体积分数 C (%),以及取样前压力(kPa)、取样后压力(kPa)及时 间t(d)。由于薄膜进行UV激光刻蚀后气体扩散方 向有正(与打坑方向一致,P₁和P₂)、反(与打坑方向相 反,P₁[']和P₂['])2个方向,因此2个方向应分别测量其 透氧量。

6) 透湿性能测定。按照GB/T 1038—88《塑料薄 膜和片材透水蒸气性试验方法(杯式法)》,将干燥剂 (无水CaCl₂)放入透湿杯,试样放在透湿杯正中,加上 杯环,用导正环固定好位置,压上上盖,取下导正环将 熔融石蜡注入透湿杯的凹槽中,待石蜡凝固取下压盖 和杯台,称量透湿杯。实验共5组(P₀,P₁,P₁['],P₂,P₂[']), 每组取3个平行试样,将试样同时放入调好温度、湿度 的恒温恒湿箱(温度(38±0.6)℃,相对湿度(90± 2)%),16h后从箱中取出,放入处于(23±2)℃环境下 的干燥器中,平衡30min后进行称量。直到前后2次 质量增量相差不大于5%时,方可结束实验。与透氧 性能测定一样,透湿性能也应测定正(P₁,P₂)、反(P₁', P₂')2个方向。

7)力学性能检测。拉伸性能按照GB/T 1040.3— 2006测试,每组试样不少于5个,测试结果取其平均 值。分别在薄膜纵、横2个方向上取样,因薄膜纵、横 机械方向与激光刻蚀线方向的关系有2种,故设定为 与打坑线方向平行(Parallel direction)和与打坑线方向 垂直(Vertical direction)2种。2个方向薄膜打坑位置 分别位于试样正中间,测试结果与空白样(未进行打 坑处理)进行对比。

2 结果与讨论

2.1 显微镜形貌分析

薄膜表面经过UV激光刻蚀后的形貌特征见图 1。图1a为UV激光刻蚀处理BOPP薄膜的宏观形貌, 图1b、图1c为基恩士激光扫描显微镜下的薄膜UV激 光刻蚀部分扫描图像,放大倍数分别为200倍和1000 倍。图1d为图1c剖面实际示意图,放大倍数为1000 倍。见图1,薄膜宏观形貌呈一条虚线,分布均匀。每 一小段微观形貌见图1b—d,可知激光刻蚀部分并未 穿透薄膜,而是形成小"坑","坑"底部不齐整,边缘有 火山口出现,与图1b中个别坑周围的白色亮圈相对 应,在图1c中可观察到"坑"边缘有裂痕及白色阴影向 四周扩散呈减弱趋势,这是由于激光刻蚀薄膜时首先 出现裂痕及小范围的洞,随脉冲数量增加,裂痕和小





Fig.1 Images of UV laser pretreated BOPP film

洞逐渐扩大,直至形成烧蚀区域^[10]。未能达到材料烧 蚀阈值部分则留下了裂痕及火山口的堆积现象,能量 向四周递减。"坑"底部不均匀则是由于能量向纵向传 递的过程中逐渐递减所致。

2.2 微观表面结构分析

UV激光刻蚀薄膜扫描电镜图像见图2。图2a为 UV激光刻蚀薄膜表面结构图像(200倍),图2b和图2c 为同一薄膜试样的不同位置扫描图像(2000倍),图2b 为未受UV激光刻蚀处理,图2c为受UV激光刻蚀处理 部分。图2b由于未经处理,可以看到试样平整,但是 周围有个别小颗粒滴状物,这是由于UV激光对薄膜 进行刻蚀处理时由于温度升高,部分聚合物碎片溅射 造成的;图2c能明显看到UV激光冲击薄膜的痕迹,表 面结构凹凸不平,有褶皱,个别位置有空洞出现,这是 由于薄膜吸收UV激光能量,在将光能转化为热能的 过程中,聚合物表面发生熔化、汽化,大量高速振动能



图2 UV激光刻蚀BOPP薄膜扫描电镜图像

Fig.2 Scanning electron microscopic images of UV laser pretreated BOPP film

71

积累使高分子材料主链断裂改变了高分子内部结构, 聚合物碎片一部分溅射到薄膜表面,另一部分随空气 逸出造成的¹⁹。

2.3 光谱分析

通过UV激光刻蚀薄膜微观形貌分析,可知激光 刻蚀薄膜内部结构发生变化,为了研究是否有新物质 生成,使用红外光谱来分析刻蚀部分部分特征吸收 峰,通过与未刻蚀部分薄膜红外光谱的对比,几组试 样光谱并无明显变化。一方面是由于红外光谱是由 红外光子与分子振动、转动的量子化能级共振产生吸 收而产生的特征吸收光谱曲线。需要分子内部有一 定的极性,也就是说存在分子内的电偶极矩。在光子 与分子相互作用时,通过电偶极矩跃迁发生了相互作 用。对于没有极性的分子或者对称性的分子,红外光 谱不明显。另一方面由于红外光斑照射直径为1 cm, 而刻蚀半径仅为微米级,刻蚀部分表面积太小,实验 结果不明显。拉曼光谱机理是电四极矩或者磁偶极 矩跃迁,并不需要分子本身带有极性,因而比较适合 那些没有极性的对称分子的检测。不同规格 UV 激光 刻蚀BOPP薄膜红外光谱见图3。

为了进一步分析刻蚀部分微观结构变化,使用拉 曼光谱分析,见图4。空白薄膜无荧光产生(基线为直 线),经过UV激光处理的PP薄膜具有强烈的荧光。 激发波长分别是532 nm和633 nm的拉曼光谱,对比 发现,选择恰当激发波长有助于屏蔽荧光,更好的观 察谱带位置。局部放大激发波长633 nm拉曼光谱见 图5。图5 a中,在1613 cm⁻¹位置有拉曼吸收峰存在, 这表明通过UV激光刻蚀,被刻蚀部分出现C=C,最 大吸收波长红移,因而出现荧光。根据荧光烈发射荧 光是通过π-π跃迁过程吸收辐射完成的,UV激光刻 蚀PP,表面有可能出现共轭小分子,引起荧光^[11-12]。

拉曼光谱位于2800~3000 cm⁻¹的拉曼谱峰归属为 CH₃和CH₂中C—H键的伸缩振动峰;800~1500 cm⁻¹的 谱峰一般是C—C键的伸缩振动峰和C—H的弯曲振 动峰;200~550 cm⁻¹是C链骨架摇摆振动峰。谱带具 体归属:位于2884 cm⁻¹的是PP中CH₃中C—H的对称 伸缩振动;位于809 cm⁻¹的是CH₂的不对称伸缩振动、 C—C和C—CH的对称伸缩振动;位于842 cm⁻¹的是 CH₂不对称伸缩振动和C—CH₃的对称伸缩振动;位于 974 cm⁻¹的是CH₃的不对称伸缩振动和碳链上C—C键



图3 不同规格UV激光刻蚀BOPP薄膜红外光谱

Fig.3 Infrared spectra of UV laser etched BOPP films with different specifications



Fig.4 Raman spectra at different excitation wavelengths

的对称伸缩振动;位于998 cm⁻¹的是CH₃的不对称伸缩







振动、CH2的弯曲振动和CH的摇摆振动^[13]。

位于974 cm⁻¹和998 cm⁻¹以及位于809 cm⁻¹和842 cm⁻¹的2组谱峰相对强度与PP结晶度有关^[14],结晶度 较高的试样在809 cm⁻¹和974 cm⁻¹的谱峰强度较大,位 于842 cm⁻¹和998 cm⁻¹强度较小^[13]。可以推知,随着烧 蚀深度的增加,化学键断裂更加彻底,无定形区增加, 结晶区域减小。

2.4 气体透过性能分析

不同刻蚀深度的UV激光刻蚀薄膜在透氧透湿上 也有很大的不同,见图6。其中,薄膜正向透氧、透湿 分别为P₁,P₂,薄膜反向透氧透湿分别为P₁,P₂。随 着刻蚀深度的增加,薄膜的透氧量、透湿量均增加,2 种刻蚀深度透氧量分别提高了21.7倍和32.1倍,透湿 量分别提高了85%和98%,这是由于UV激光刻蚀部 分减小了薄膜厚度,缩短了气体透过薄膜的距离,透 氧、透湿量随之增大;薄膜氧气正向透过量大于反向, 水蒸气反向透湿量却大于正向,主要是由于氧气和水 蒸气的性质不同,一方面数据显示刻蚀部分对氧气、 水蒸气提升量相差较大,这说明刻蚀薄膜厚度的降低 对于水蒸气来说没有氧气敏感。另一方面激光刻蚀 会改变薄膜的表面能^{115]},表面能将直接影响薄膜表面 部分扩散的趋势,由于刻蚀部分空间狭小,水蒸汽的 堆积会影响其透过薄膜,而非刻蚀部分由于水蒸气浓 度降低,通过量也随之降低;反向透过水蒸气分布均 匀,刻蚀部分亲水性增强,通过路径变短,故正向水蒸 气的透过性会小于反向水蒸气的透过性。



图6 不同规格 BOPP 薄膜透氧、透湿性能

Fig.6 Oxygen and water vapor permeability of BOPP films with different specifications

2.5 力学性能

通过对薄膜横、纵2个方向做拉伸,即刻蚀线方向 与拉伸方向平行(Parallel,简称P)、刻蚀线方向与拉伸 方向垂直(Vertical,简称V)。测试结果见图7,随着薄 膜表面受到UV激光刻蚀深度增加,力学性能逐渐下 降。当刻蚀线方向与拉伸方向平行时力学性能下降 并不明显,分别为16.5%和22.5%,当刻蚀线与拉伸方





Fig.7 Mechanical properties of UV laser etched BOPP films

向垂直时力学性能下降明显,分别为28.9%和 30.9%。随刻蚀深度的增加,垂直方向下降大于平行 方向,这是由于平行方向只有1个孔径影响拉伸强度, 而对于垂直方向为一排孔径影响拉伸强度,刻蚀深度 的影响有叠加效果所致。

3 结语

双向拉伸聚丙烯薄膜通过UV激光刻蚀后薄膜表 面形成小"坑"结构,若干小坑形成肉眼所观察到的刻 蚀虚线;通过拉曼光谱可知,聚合物分子结构发生变 化,拉曼光谱出现明显的荧光,在1613 cm⁻¹处出现吸 收光谱,有C=C双键产生;UV激光刻蚀后,薄膜透 氧、透湿性能具有大幅度提高,但薄膜正向氧气透过 性能大于反向,薄膜反向水蒸气透过性能大于正向; 不同刻蚀深度对薄膜力学性能也有影响,随着刻蚀深 度的降低薄膜力学性能下降,且拉伸方向与刻蚀线平 行的力学性能的下降小于拉伸方向与刻蚀线垂直。

激光刻蚀薄膜一方面减小了薄膜厚度,另一方面 改变分子的内部结构,共同作用提高了薄膜的透氧、 透湿性能。此外,由于透氧、透湿方向的差异,在使用 UV激光刻蚀薄膜进行包装设计时,应注意薄膜正反 面的使用,以及刻蚀线与包装主要拉伸方向的关系。

参考文献:

[1] 孟宪宝. 双向拉伸聚丙烯的发展及应用现状[J]. 河北化工, 2009(2):16—18.

MENG Xian-bao. Biaxially Oriented Development and Application of Polypropylene[J]. Hebei Chemical, 2009(2):16—18.

- [2] 李小佳. UV 光引发 PET 薄膜表面蛋白质接枝改性[D]. 广州:华南理工大学,2011.
 LI Xiao-jia. UV Light Initiator Protein Grafted PET Film Surface[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [3] 王素焕,刘建国,吕铭,等.脉冲紫外激光改性对聚碳酸酯 表面润湿性能的影响[J].光电工程,2013(7):77—82.
 WANG Su-huan, LIU Jian-guo, LYU Ming, et al. Affect the Performance of Pulsed UV Laser Modification of Wetting[J]. Opto-electronic Engineering,2013(7):77—82.
- [4] 储彬,于辉,张灵敏,等.紫外准分子激光照射对生物材料
 改性影响[J].激光杂志,2010(5):40—41.
 CHU Bin, YU Hui, ZHANG Ling-min, et al. Ultraviolet

Excimer Laser Irradiation Influence on Biological Material Modification[J]. Laser Magazine, 2010(5):40-41.

[5] 陈彬. 飞秒激光诱导晶体形成及其机理的研究[D]. 上海: 上海大学,2006.

CHEN Bin. Femtosecond Laser-induced Crystal Formation and Its Mechanism[D]. Shanghai: Shanghai University, 2006.

[6] 王宏杰,郭文刚,董兆辉,等.激光刻蚀技术的应用[J]. 红外 与激光工程,2004(5):469—472.
WANG Hong-jie, GUO Wen-gang, DONG Zhao-hui, et al. Application of Laser Etching Technology[J]. Infrared and La-

ser Engineering, 2004(5): 469-472.

- [7] 张颖,王志,王世昌.高分子膜结构对气体传递的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2004(4):24—27.
 ZHANG Ying, WANG Zhi, WANG Shi-chang. Affect the Structure of the Polymer Membrane Gas Transmission[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2004(4):24— 27.
- [8] 陈美娟,王靖岱,蒋斌波,等.利用拉曼光谱检测乙丙共聚物中乙烯含量[J].光谱学与光谱分析,2011(3):709—713.
 CHEN Mei-juan, WANG Jing-dai, JIANG Bin-bo, et al. Use of Raman Spectroscopy to Detect Ethylene Content Ethyl-ene-propylene Copolymer[J]. Spectroscopy and Spectral, 2011 (3):709—713.
- [9] 赵淑芳. 脉冲激光刻蚀聚合物及其光致发光性能研究[D].
 哈尔滨:黑龙江大学,2007.
 ZHAO Shu-fang. Pulsed Laser Etched Polymer and Photoluminescence Properties of[D]. Harbin: Heilongjiang University, 2007.
- BAUDACH S, BONSE J, KRUGER J, et al. Ultrashort Pulse Laser Ablation of Polycarbonate and Polymethylmethacrylate
 [J]. Applied Surface Science, 2000, 154:555-560.
- [11] LIU Ai-hua, ZHANG Yun-hai, MAN Bao-yuan, et al. Surface Modification and Ablation of Polytetrafluorethylene by Excimer Laser Irradiatio[J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26 (7): 1037—1076.
- [12] LISETH G T, METTE M L. Vibrational Microspectroscopy of Food: Raman vs FT-IR[J]. Trends in Food Science and Technology, 2003, 14(1):50-57.
- [13] 李建梅.聚丙烯产品的拉曼光谱表征研究[J].石油化工, 2010(39):665—666.

LI Jian-mei. Raman Spectroscopy Characterization of Polypropylene[J]. Petrochemical Technology, 2010 (39) : 665— 666.

[14] ARRUEBARRENA B M, HENDRA P J, JUDKINS M. The (下转第83页) 加后降低的趋势,并在电晕功率为86.7,92.692,89.5 W时分别取得最大值。电晕处理可提高单瓦楞钙塑 纸板的性能,指出电晕处理的必要性,为单瓦楞钙塑 纸板的生产提供一定的参考依据。

参考文献:

- 郭彦峰,付云岗,马宴苹.折叠型双瓦楞纸板衬垫动态缓冲 特性的试验研究[J]. 包装工程,2008,29(2):1—3.
 GUO Yan-feng, FU Yun-gang, MA Yan-ping. Experimental Research on Dynamic Cushioning Property of Folded-type Double-wall Corrugated Paperboard Cushion[J]. Packaging Engineering,2008,29(2):1—3.
- [2] 王冬梅.蜂窝纸板压缩破坏机理研究[J].包装工程,2006, 27(1):37—39.

WANG Dong-mei. Compression Breakage Properties Research on the Honeycomb Fibreboard[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(1):37—39.

- [3] 贺丹华,王双飞,黄崇杏,等. 蜂窝/E形瓦楞复合纸板的缓冲特性的研究[J]. 包装工程,2008,29(2):15—16.
 HE Dan-hua, WANG Shuang-fei, HUANG Chong-xing, et al. Research on the Cushion Properties of Honeycomb/E Corrugated Composite Cardboard[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(2):15—16.
- [4] 崔玉琴,石莲.挤出成型生产钙塑瓦楞纸板[J].塑料科技, 2001(2):33—34.
 CUI Yu-qin, SHI Lian. Calcium Plastic Corrugated Board Production by Means of Extrusion[J]. Plastics & Technology, 2001(2):33—34.
- [5] 熊慧文,孙剑. 钙塑瓦楞板及其生产方法:中国, CN102700 213A[P]. 2012-06-07.
 XIONG Hui-wen, SUN Jian. Calcium Plastic Corrugated Board and Production Methods: China, CN102700213A [P].2012-06-07.
- [6] WANG Zhao-xia, GAO De, XU Wen-cai. Effects of Coupling Agents on the Mechanical Properties of Calcium Carbonate-plastic Composite Packaging Materials[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 200: 321–324.
- [7] 王召霞,许文才,高德,等.钙塑双螺杆挤出机工作参数对

(上接第73页)

Raman Spectra of Oriented Isotacic Polypropylene[J]. Spectrochim Acta PartA, 1995, 51(12):2117-2124.

[15] 杨迎春,管自生,冯文辉,等. 激光刻蚀 sol-gelTiO2薄膜的

片材拉伸强度影响研究[J]. 包装工程,2012,33(13):1—4. WANG Zhao-xia, XU Wen-cai, GAO De, et al. Research on Effect of Operating Parameters of Calcium Carbonate-plastic Twin-screw Extruder on Tensile Strength of Sheet Material[J]. Packaging Engineering,2012,33(13):1—4.

- [8] ALBANO C, ICHAZO M. Effects of Coupling Agents on Mechanical and Morphological Behavior of the PP/HDPE Blend with Two Different CaCO₃[J]. European Polymer Journal, 2002,38:2465—2475.
- [9] 冯军,高德.单瓦钙塑板性能的实验研究[J].包装工程, 2013,34(11):43—45.
 FENG Jun, GAO De. Experimental Study on Properties of Calcium Plastic Composite Corrugated Board[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(11):43—45.
- [10] 何伟德. 浅谈电晕处理工艺[J]. 塑料,2000,29(2):42-43.
 HE Wei-de. Discussion on the Corona Treatment[J]. Plastic, 2000,29(2):42-43.
- [11] 王斌,金志浩,丘哲明,等. 电晕处理对高性能PBO纤维的表面性能及其界面粘接性能的影响[J]. 复合材料学报,2003,20(4):101—106.

WANG Bin, JIN Zhi-hao, QIU Zhe-ming, et al. Effect Corona Treatment on the Surface and Interfacial Adhesion Properties of High Performance Poly (PBO) Fibre[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(4):101-106.

- [12] PRIORYL R, CECH V, BALKOVA R, et al. Functional Interlayers in Multiphase Materials[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174(1):858-862.
- [13] 戚东涛,陶继志,王秀云.电晕处理对超高分子量聚乙烯纤 维表面性能的影响[J].材料科学与工艺,2006,14(5): 535-537.

QI Dong-tao, TAO Ji-zhi, WANG Xiu-yun. Effect of Corona Discharge Treatment on the Surface Properties of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Fiber[J]. Materials Science & Technology,2006,14(5):535-537.

- [14] PAN Z W, DAI Z R, WANG Z L. Nanobelts of Semiconducting Oxides[J]. Science, 2001, 291(5510): 1947–1949.
- [15] WANG Dong-mei. Cushioning Properties of Multi-layer Corrugated Sandwich Structures[J]. Journal of Sandwich Structures and Materials, 2009, 11(1):57—66.

浸润性研究[J]. 化学学报,2002(10):1773—1777.

YANG Ying-chun, GUAN zi-sheng , FENG Wen-hui, et al. The Infiltration of Laser Etching of Sol-gel TiO_2 Thin Films on [J]. Chemical Journal, 2002(10): 1773—1777.