

新型有机/无机复合紫外吸收剂的制备及其在PVC中的应用

张晓丹, 姚旭, 徐世爱

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要: 将全波段紫外吸收剂聚苯并咪唑(PBI)与纳米二氧化硅(SiO_2)复配制备了有机/无机复合紫外吸收剂, 用于提高聚氯乙烯(PVC)的紫外老化性能。为了增强纳米 SiO_2 与PBI之间的相互作用, 先用硅烷偶联剂 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷对纳米 SiO_2 改性得到 MSiO_2 , 然后将PBI涂覆到 MSiO_2 表面得到复合填料(PBI@MSiO_2), 最后将填料与PVC通过溶剂共混制备复合材料。使用紫外-可见分光光度计和万能拉伸试验机等对复合材料的紫外吸收性能和力学性能等进行了表征和对比分析。结果表明, PBI@MSiO_2 粒子不仅显著改善了复合材料的紫外吸收性能, 还改善了复合材料的力学性能。

关键词: 聚氯乙烯; 聚苯并咪唑; 纳米二氧化硅; 全波段紫外吸收剂; 紫外吸收剂

中图分类号: TB324

文献标志码: A

Preparation of Novel Organic/Inorganic Composite UV Absorber and Its Application in PVC

ZHANG Xiaodan, YAO Xu, XU Shiai

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A novel organic/inorganic composite UV absorber was prepared by combination of nano silica (SiO_2) with panchromatic UV absorber polybenzimidazole (PBI), which was used to improve UV resistance of poly(vinyl chloride) (PVC). In order to improve the compatibility between nano SiO_2 and PBI, silane coupling agent γ -aminopropyltriethoxysilane was used to modify nano SiO_2 (MSiO_2), then MSiO_2 was coated by PBI (PBI@MSiO_2). PVC/ PBI@MSiO_2 composites were prepared by melt blending, the UV absorption, mechanical properties, morphology and thermal stability of the composites were investigated and compared. The results show that PVC/ PBI@MSiO_2 composites show excellent UV absorption performance and good mechanical properties.

收稿日期: 2018-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(21764011); 青海省重点研发与转化计划基金(HZ-2017-803); 上海航天科技创新基金(SAST2017-064); 青海省千人计划基金; 青海省昆仑学者基金

作者简介: 张晓丹(1991-), 女, 河南濮阳人, 硕士生, 主要研究方向为全波段紫外吸收剂。E-mail: 1964285156@qq.com

通信联系人: 徐世爱, E-mail: saxu@ecust.edu.cn

Key words: poly(vinyl chloride); polybenzimidazole; nano SiO₂; panchromatic UV absorber; UV absorber

PVC具有优良的绝缘性能,可用于制造插座、插头、开关、电缆、电缆保护管,也可以用来生产凉鞋、雨衣、玩具、汽车内饰等。但是,PVC耐候性较差,在室外使用时,会迅速老化、色变,导致性能下降,影响使用寿命。室外环境下,阳光中的紫外线是导致PVC光老化和性能下降的最主要因素。为了延长PVC的室外使用寿命,长期以来,人们想方设法改善PVC材料的抗紫外性能,在这方面已有大量的文献报道^[1-3]。

改善PVC抗紫外老化性能最方便、最普遍的方法,就是在PVC中加入各种光稳定剂。无机光稳定剂在紫外光区具有强烈吸收能力,而且对紫外光具有极强的散射和屏蔽作用,能够阻止紫外光进入高分子材料内部,从而有效延缓高分子材料的光降解过程^[4-5]。在高分子材料中,还广泛使用有机类光稳定剂^[6],很多有机光稳定剂已经实现了商业化生产,常见的牌号有UV-9、UV-326、UV-T等,其中紫外吸收剂类使用范围最为广泛。

无论是传统的无机或者有机光稳定剂,往往只能吸收特定波长范围内的紫外线,而不能完全屏蔽所有波长的紫外线。很多人尝试通过将多种光稳定剂进行复配来协同提高聚合物的抗紫外性能^[7-9]。但是,复配也仅能有限扩展吸收紫外线的波长范围,并不能实现对紫外线的全波段吸收。如果能合成出一种在整个紫外波段对紫外线完全吸收的新型光稳定剂,对于制备具有优良抗紫外性能的PVC制品,具有十分重要的意义。

最近,我们在研究燃料电池质子交换膜的过程中,合成了各种不同结构的聚苯并咪唑(PBI)^[10-13],实验发现这些聚苯并咪唑能够完全吸收紫外线,在整个紫外波段区域,紫外线的透过率几乎为零^[10]。我们将PBI加入到PVC中制成共混膜,发现共混膜能吸收整个波段的紫外线^[14],说明PBI是一种理想的全波段紫外吸收剂。但是PBI是一种刚性高分子,其熔点太高,不能通过溶剂共混加工,只能用溶剂浇铸的方法制备共混膜,这大大限制了其应用。

为了解决上述问题,本文将PBI涂覆到纳米SiO₂粒子表面,为了增加两者之间的相互作用,先用硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)对纳米SiO₂进行改性(MSiO₂)。将PBI复配的纳米SiO₂(PBI@SiO₂)和MSiO₂(PBI@MSiO₂)通过溶剂共混加入到PVC中,制备PVC复合材料。通过紫外-可见分光光度计(UV-vis)、万能拉伸试验机、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析仪(TGA)以及动态热机械分析(DMA)对PVC/SiO₂、PVC/MSiO₂、PVC/(PBI@SiO₂)和PVC/(PBI@MSiO₂)复合材料的各种性能进行了测试与表征。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

PVC树脂,SG-5型,东莞市丹盛塑胶原料有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;五氧化二磷(P₂O₅),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;甲基磺酸(MSA),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;四氨基联苯(DAB),分析纯,上海帝埃碧化学科技有限公司;4,4'-二

羧基二苯醚 (DCDPE), 分析纯, 常州市阳光药业有限公司; 碳酸氢钠 (NaHCO_3), 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 疏水气相纳米 SiO_2 , 上海麦克林生化科技有限公司; γ -氨丙基三乙氧基硅烷, KH550, 南京品宁偶联剂有限公司; 对苯二甲酸二辛酯, 上海屹慧化工有限公司; 硬脂酸甘油酯, 上海帝润化工有限公司; 丙烯酸酯类共聚物, 上海磊胜化工有限公司; 石蜡, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 PBI 的制备

在 100 mL 的三口圆底烧瓶中加入 MSA (25 mL)、 P_2O_5 (3.7 g) 以及物质的量相等的 DAB (5 mmol) 和 DCDPE (5 mmol), 氮气保护下, 140°C 反应 3 h。然后, 将得到的红棕色黏稠产物倒入去离子水中, 水洗至中性, 再用质量分数 5% 的 NaHCO_3 水溶液浸泡 48 h。最后, 将产物用去离子水浸泡 48 h, 100°C 真空干燥至少 24 h, 制备得到 PBI ($M_w=487\,558$), PBI 的 GPC 谱图见图 1 所示。反应方程式如图 2 所示。

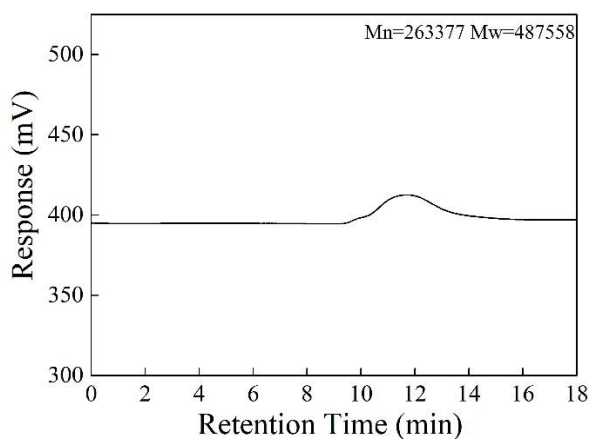


图 1 PBI 的 GPC 谱图

Fig. 1 GPC spectrum of PBI

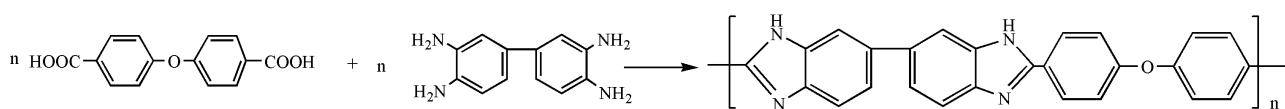


图 2 PBI 合成的流程图

Fig. 2 Synthesis of PBI

1.3 MSiO₂ 的制备

称取一定质量的纳米 SiO_2 分散在溶剂 DMF 中, 再添加 KH550 质量分数为 6 % 的水解液, 边超声边搅拌 5 h, 之后将混合溶液倾入去离子水中, 静置 24 h, 过滤得到 MSiO₂, 于 120°C 干燥 48 h 至恒重, 研磨成粉状备用。

1.4 PBI@SiO₂ 和 PBI@MSiO₂ 复合粒子的制备

称取一定质量的 PBI 和 SiO_2 于溶剂 DMF 中, 边超声边搅拌 5 h, 得到 PBI/ SiO_2 分散液, 然后将其倾入去离子水中, 静置 24 h, 过滤得到产物。将产物置于烘箱中 120°C 干燥 48 h, 然后研磨成粉状得 PBI@ SiO_2

复合粒子。采用相同的方法制备了 PBI@MSiO₂ 复合粒子。

1.5 PVC 复合材料的制备

在 PVC 树脂基体中添加 2 phr (phr 为每 100 份树脂中添加的份数) 有机锡热稳定剂, 4 phr 对苯二甲酸二辛酯增塑剂, 4 phr 丙烯酸酯类共聚物 (ACR) 抗冲剂, 0.6 phr 硬脂酸甘油酯, 0.4 phr 石蜡润滑剂和不同含量的无机粒子 (SiO₂、MSiO₂、PBI@SiO₂ 和 PBI@MSiO₂), 用双辊混炼机混炼均匀 (170 °C, 50 r/min), 制备了填料质量分数分别为 2%、6%、10% 和 14 % 的 PVC 复合材料。将混炼后的物料用平板硫化机在 170 °C、20 MPa 的条件下, 压制成厚度约 0.1 mm 的薄片。

1.6 测试与表征

将薄片裁成哑铃型样条, 在型号为 E43.103 的万能拉伸试验机 (中国美特斯工业系统有限公司) 上进行拉伸性能测试, 拉伸速率为 3 mm/min; 每组样品至少测定 5 次, 计算均值和标准偏差。采用型号为 UV-2550 的紫外-可见分光光度计 (日本岛津公司) 测定复合薄的紫外吸收性能, 测定波长范围为 200~800 nm; 采用型号为 LUV-II 的紫外老化试验箱 (东莞市万江伟达仪器有限公司) 进行紫外加速老化试验, 采用型号为 S-4800 的场发射扫描电子显微镜 (日本日立公司) 观察复合材料的冷冻断面形貌, 观察前对样品进行喷金处理; 采用型号为 HCT-3 的热重分析仪 (北京恒久科学仪器厂) 测定复合材料的热稳定性 (氮气气氛, 温度范围为 80~600 °C, 升温速率为 10 °C/min); 采用型号为 Q800 的热机械分析仪 (美国 TA 公司) 对纯 PVC 和 PVC 复合材料的热机械性能进行测试 (扫描频率 1 Hz, 温度范围 40~120 °C, 升温速率为 3 °C/min)。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

由图 3 可以看出, 随着填料添加量 (质量分数) 的增加, PVC 复合材料的屈服强度均呈现先升高后降低的趋势, 当填料添加量为 6 % 时, PVC/SiO₂ 和 PVC/(PBI@SiO₂) 复合材料的屈服强度均达到最大值, 分别为 60.7 MPa 和 61.8 MPa, 但随着填料质量分数的继续增加, 无机粒子在 PVC 基体中发生聚集 (图 4 (a) 和 (c)), PVC 复合材料的屈服强度下降^[15-17]。MSiO₂ 填料的添加使 PVC 复合材料的屈服强度明显高于未改性的 PVC/SiO₂ 复合材料。这是由于硅烷偶联剂 KH550 中的烷氧基水解后生成的硅羟基与纳米 SiO₂ 表面的羟基发生缩合反应, 从而使纳米 SiO₂ 表面接上含有氨基的极性有机链, 增强了与极性 PVC 分子链之间的相互作用, 从而提高了纳米 SiO₂ 与 PVC 之间的界面相容性^[18-21]。当填料 PVC/(PBI@MSiO₂) 的质量分数为 6% 时, 复合材料的屈服强度达到最大值 (63.3 MPa), 较 PVC/SiO₂、PVC/(PBI@SiO₂) 和 PVC/MSiO₂ 复合材料提高了 0.1~2.6 MPa, 具有最优异的力学性能。

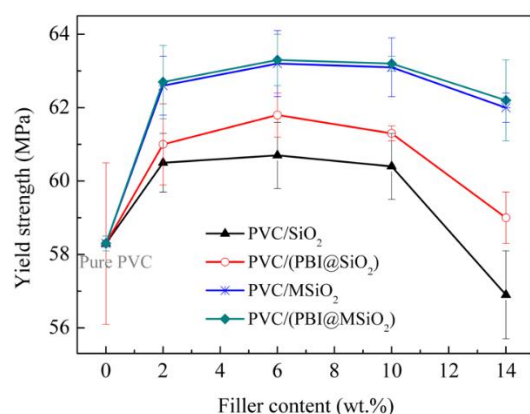


图 3 PVC/SiO₂、PVC(PBI@SiO₂)、PVC/MSiO₂ 和 PVC/(PBI@MSiO₂)复合材料的屈服强度

Fig. 3 Yield strength of PVC/SiO₂, PVC/(PBI@SiO₂), PVC/MSiO₂ and PVC/(PBI@MSiO₂) composites

2.2 断面形貌分析

通过对样品冷冻断面的形貌分析，可以直接观察到改性前后无机粒子在基体中的分散状况。图4为不同PVC复合材料（填料质量分数均为6%）冷冻断面的SEM图。从图4（a）可以看出，SiO₂纳米粒子在基体PVC中的分散并不均匀，且有大量的团聚体，说明SiO₂粒子与PVC之间的相互作用较弱。而改性后的MSiO₂纳米粒子在PVC基体中分散均匀（图4（b）），且没有清晰的介面，说明SiO₂纳米粒子经KH570改性后，在表面引入了氨基，增强了与基体之间的相互作用。对比图4（a）与图4（c），可以看出，纳米SiO₂粒子经PBI涂覆后，在PVC中的分布比较均匀。这是由于PBI与PVC之间的相容性较好^[14]，当PBI涂覆到表面时，可以改善SiO₂粒子在PVC中的分散性；但仍可观察到有少量团聚体（如圆圈所示），这可能是由于纳米SiO₂粒子与PBI之间缺乏相互作用，因此在涂覆过程中，部分纳米SiO₂粒子发生团聚。然而，先经KH570改性、再用PBI涂覆后的PBI@MSiO₂粒子在基体中的分散又变得极为均匀，且粒子与基体紧密结合，相介面模糊（图4（d））。这是由于MSiO₂纳米粒子表面的氨基与PBI之间存在氢键相互作用，因此，在涂覆PBI的过程中，MSiO₂纳米粒子不会发生团聚，涂覆PBI的MSiO₂粒子（PBI@MSiO₂），则由于PBI与PVC之间良好相容性而均匀分散在基体中^[16, 19-21]。因此，复合材料的形貌结构与表现出的力学性能完全一致。

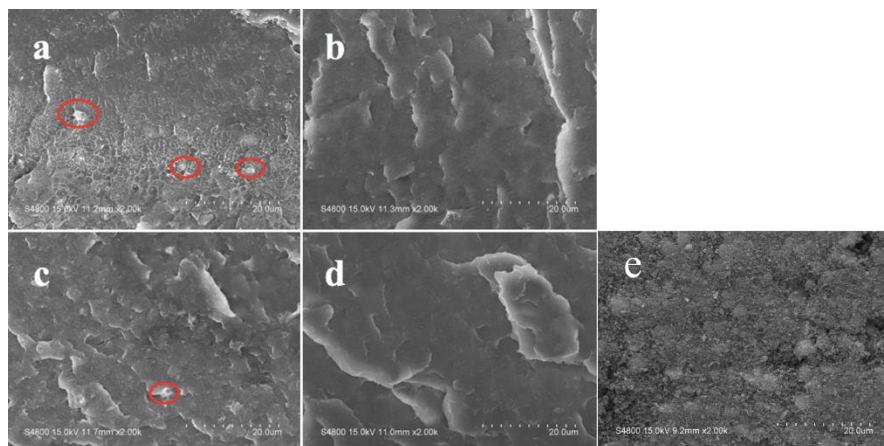


图 4 PVC/SiO₂ (a)、PVC/MSiO₂ (b)、PVC/(PBI@SiO₂) (c)、PVC/(PBI@MSiO₂) (d) 复合材料冷冻断面的SEM照片（所有复合材料中填料的质量分数均为6 %）和纯SiO₂(e)的SEM照片

Fig. 4 SEM images of cryo-fractured surfaces for PVC/SiO₂ (a), PVC/MSiO₂ (b), PVC/(PBI@SiO₂) (c), PVC/(PBI@MSiO₂) (d) composites with a filler loading of 6 % and pure SiO₂ (e)

2.3 紫外吸收性能

图 5 为纯 PVC 和填料质量分数为 6 % 时不同 PVC 复合材料的 UV-vis 吸收光谱图，由图可知，就有效吸收紫外线的波长范围（220~400 nm）和吸收强度而言，纯 PVC 最弱，PVC/MSiO₂ 与 PVC/SiO₂ 大体相当，PVC/(PBI@MSiO₂) 与 PVC/(PBI@SiO₂) 也大体相当。但是，与未复配 PBI 的 PVC/MSiO₂ 和 PVC/SiO₂ 复合材料相比，PVC/(PBI@MSiO₂) 和 PVC/(PBI@SiO₂) 复合材料有效吸收紫外线的波长范围明显加宽，吸收强度也显著增强，特别是在 280~400 nm 的范围内效果最为明显。如在波长 375 nm 处，PVC/PBI@SiO₂ 和 PVC/(PBI@MSiO₂) 的吸收率高达 99 %，而 PVC/SiO₂ 和 PVC/MSiO₂ 仅分别为 92 % 和 93 %。PBI 分子中的咪唑环具有大的 π 键共轭结构，由于芳香环中 π - π^* 转换，以及醚键和咪唑环中 n- π 转换，使得 PBI 具有极强的紫外吸收性能，几乎能完全吸收 400 nm 以下的紫外光，是一种全波段紫外吸收剂^[10, 18]。我们在前期研究中，通过溶液共混制备了 PVC/PBI 膜，发现仅加入质量分数为 1 % 的 PBI，共混膜就能完全吸收 400 nm 以下的紫外线，而且共混膜保持透明，说明 PBI 与 PVC 具有良好的相容性^[14]。图 5 的紫外吸收光谱说明，将 PBI 涂覆到纳米 SiO₂ 表面，再通过溶体共混制备的 PVC 复合材料，依然保持了优异的紫外吸收性能。

对复合材料进行紫外加速老化测试（辐照条件：500 W 高压汞灯，平均辐照强度 5.5 W/m²，辐照温度 50 °C，辐照时间 200 h），图 6 为纯 PVC 和 PVC/(PBI@MSiO₂)-6 经紫外辐照 200 h 后的数码照片。从图中可以看出，纯 PVC 经紫外辐照 200 h 后颜色明显变黄，而 PVC/(PBI@MSiO₂)-6 经紫外辐照 200 h 后颜色变化较小，同样证明 PBI@MSiO₂ 可以有效改善 PVC 的耐紫外性能。

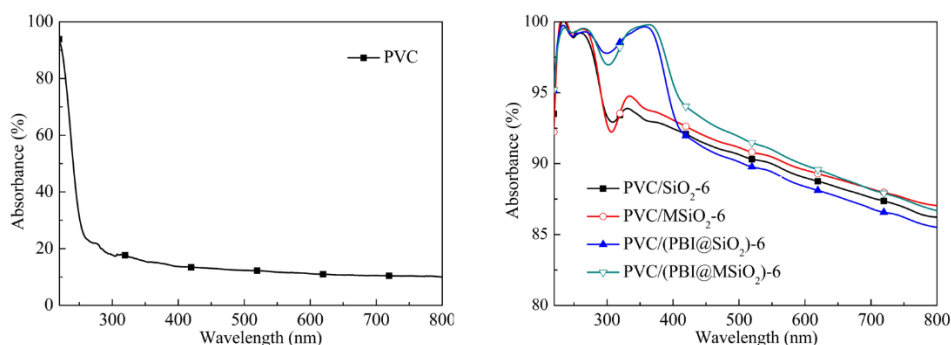


图 5 纯 PVC、PVC/SiO₂、PVC/MSiO₂、PVC/(PBI@SiO₂) 和 PVC/(PBI@MSiO₂) UV-Vis 光谱图（所有复合材料中填料质量分数均为 6 %）

Fig. 5 UV-vis absorption spectrum of pure PVC and PVC/SiO₂, PVC/MSiO₂, PVC/(PBI@SiO₂),

PVC/(PBI@MSiO₂) composites with a filler loading of 6 %

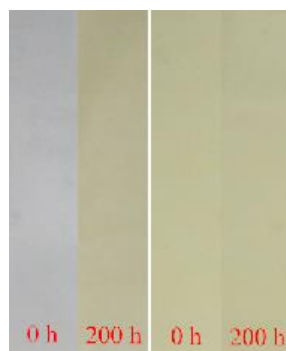


图 6 纯PVC和PVC/(PBI@MSiO₂)复合材料在紫外辐照200 h前后数码照片

Fig. 6 Digital photographs of pure PVC and PVC/(PBI@MSiO₂) composites with a filler loading of 6 % before and after 200 h of UV radiation

2.4 热稳定性能

图7为纯PVC及填料质量分数为6 %的复合材料的热失重曲线。与纯PVC相似，PVC复合材料的热分解也分为两个阶段。第一阶段的初始分解温度均在230 °C附近，高于纯PVC约34 °C，且热分解速率明显小于纯PVC（表1）。复合材料第二阶段的开始分解温度约为440 °C，与纯PVC相近。但在440~600 °C的温度范围内，PVC复合材料的热失重明显低于纯PVC，且残炭率较高（表1）。综上所述，加入各种改性或未改性SiO₂粒子之后，PVC复合材料的热稳定性有所改善，起始分解温度显著提高。这一方面是由于填料中纳米SiO₂和聚合物PBI本身具有优异的热稳定性，可以减缓PVC基体的热降解^[15-16]，另一方面是由于MSiO₂能够增强填料与PBI或PVC基体之间的相互作用，从而使PVC复合材料的热稳定性提高^[20, 21]。PVC/SiO₂-6、PVC/MSiO₂-6、PVC/(PBI@SiO₂)-6和PVC/(PBI@MSiO₂)-6复合材料在600 °C处的残炭率分别比纯PVC高出11%~15 %。综上，填料的添加均有效提高了PVC的热稳定性。

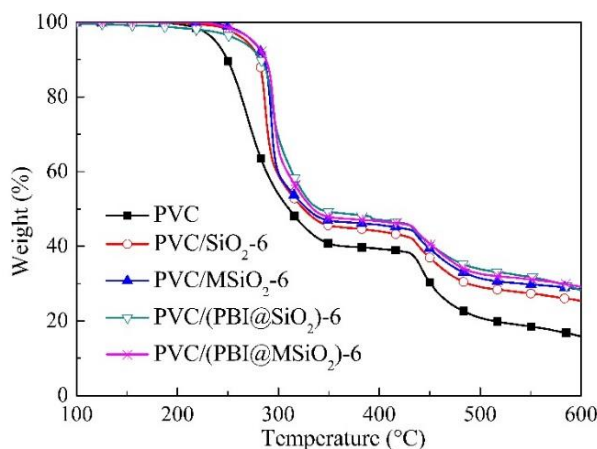


图 7 纯PVC和PVC复合材料（填料质量分数均为6%）的TGA曲线

Fig. 7 TGA plots of pure PVC and PVC composites with a filler loading of 6 %

表1 纯PVC及其复合材料（填料质量分数均为6%）的热分解温度和在600 °C时的残炭率

Table 1 Decomposition temperature of pure PVC and PVC composites with a filler loading of 6 % and Char residue at the temperature of 600 °C

	The first stage			The second stage			Char residue/600 °C/%
	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{end}} / ^\circ\text{C}$	$T'_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T'_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T'_{\text{end}} / ^\circ\text{C}$	
Pure PVC	196	268	355	440	455	515	15
PVC/SiO ₂	230	286	360	440	452	506	26
PVC/MSiO ₂	230	290	360	440	452	506	30
PVC/(PBI@SiO ₂)	230	294	360	440	452	506	30
PVC/(PBI@MSiO ₂)	230	296	360	440	452	506	30

2.5 玻璃化转变温度

表2为通过DMA损耗因子测得的纯PVC及其复合材料（填料质量分数为6%）的玻璃化转变温度（ T_g ），可以看出复合材料的 T_g ，比纯PVC高约3~6 °C。此外，先用KH570改性的纳米SiO₂填充的PVC复合材料，与对应的未改性纳米SiO₂填充的PVC复合材料相比，具有相对较高的 T_g ，证明了MSiO₂与PVC基体之间存在较强的相互作用，使PVC的链段运动受到阻碍，从而使 T_g 升高^[20-22]。无论是改性还是未改性的纳米SiO₂，用PBI涂覆后制备的PVC复合材料， T_g 也略有升高，这主要是因为PBI是刚性分子，具有极高的 T_g 值（通常在400 °C），而且PBI与PVC之间的相容性较好^[14]，限制了PVC的分子运动。

表 2 纯PVC及其复合材料（填料质量分数均为6%）的 T_g 值

Table 2 Glass transition temperature of pure PVC and its composites with a filler loading of 6%

Samples	PVC	PVC/SiO ₂	PVC/MSiO ₂	PVC/(PBI@SiO ₂)	PVC/(PBI@MSiO ₂)
$T_g / ^\circ\text{C}$	78	81	83	82	84

3 结 论

（1）PBI的添加有效提高了PVC复合材料的综合紫外吸收性能，尤其在波长为375 nm处，添加有PBI的PVC复合材料的紫外吸收高达99 %。MSiO₂结构中的-NH₂借助 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁互相共轭，产生出新的吸收带，其波长不仅比原吸收波长更宽，吸收强度也优于PVC/SiO₂复合材料。通过PBI与纳米SiO₂粒子的复配，制备了一种新型的全波段紫外吸收剂，加入到PVC之后，所制备的复合材料具有较强的紫外吸收，而且有效吸收紫外线的波长范围显著加宽，几乎能完全吸收400 nm以下的紫外线。

（2）先用KH550对纳米SiO₂粒子进行表面改性，能显著改善SiO₂粒子与PVC以及PBI之间的相容性，对应的复合材料表现出更佳的力学性能。具高分子量的大分子链PBI的添加进一步提高了PVC复合材料的屈服强度。随着填料质量分数的增加，PVC复合材料的屈服强度先升高后降低。当PBI@MSiO₂的质量分数为6 %时，PVC

复合材料的屈服强度达最大值为63.3 MPa。

(3) 加入填料后, 复合材料的初始热分解温度显著提高, 比PVC高出约34 °C。此外, 复合材料的 T_g 值也比纯PVC约高出3~6 °C, 其中, 改性后的纳米SiO₂增强了其与PBI和基体PVC之间的界面相互作用, 使得PVC/(PBI@MSiO₂)复合材料具有最高的 T_g 值以及最好的热稳定性。

参考文献:

- [1] ZHANG X F, PI H, GUO S Y. Photostabilizing efficiency of ultraviolet light stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) against photo-oxidation [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2013, 53(2): 378-388.
- [2] RABIE S T, NADA A A. Methyl methacrylate/2-hydroxyethyl methacrylate/-hydroxyphenyl maleimide terpolymer as novel photostabilizer for rigid poly(vinyl chloride) [J]. *Polymer Bulletin*, 2013, 70(7): 1959-1976.
- [3] GHAEBI MEHMANDOUST S, ALIZADEH R, BABALUO A A. Kinetic study of the poly(vinyl chloride)/titanium dioxide nanocomposites photodegradation under accelerated ultraviolet and visible light exposure [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, 25(8): 799-808.
- [4] 刘天群, 赵迪, 李雪婷, 等. 包覆紫外线吸收剂奥克立林的纳米胶囊的制备及其性能 [J]. *功能高分子学报*, 2018 (2): 175-180.
- [5] LI M, LI G, JIANG J, *et al.* Ultraviolet Resistance and Antimicrobial Properties of ZnO in the Polypropylene Materials: A Review [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31(4): 331-339.
- [6] BRAUN D, RABIE S T, KHAIRELDIN N Y, *et al.* Preparation and evaluation of some benzophenone terpolymers as photostabilizers for rigid PVC [J]. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2011, 17(3): 147-155.
- [7] LIU Y X, LIU Y Y, LIN J J, *et al.* UV-protective treatment for Vectran® fibers with hybrid coatings of TiO₂/organic UV absorbers [J]. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 2014, 28(18): 1773-1782.
- [8] QI L, DING Y F, DONG Q X, *et al.* UV Photodegradation of Polypropylene Thick Bars Containing Rutile-type TiO₂ Nanorods [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2014, 32(7): 834-843.
- [9] SHI Q F, GAO J Y, ZHAO D D, *et al.* Synergism effect between modified carbon black and organic ultraviolet absorber in polymer matrix for ultraviolet protection [M]// *Journal of Applied Polymer Science*. 2010: 2566-2572.
- [10] 梁乃强, 房建华, 郭晓霞, 谢一凡. 聚苯并咪唑-锂盐-聚乙二醇单甲醚共混全固态聚合物电解质的制备及性能[J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(2): 168-174.
- [11] YUE Z Y, CAI Y B, XU S A. Phosphoric acid-doped cross-linked sulfonated poly(imide-benzimidazole) for proton exchange membrane fuel cell applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 501: 220-227.
- [12] YUE Z Y, CAI Y B, XU S A. Proton conducting sulfonated poly (imide-benzimidazole) with tunable density of covalent/ionic cross-linking for fuel cell membranes [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 286: 571-579.

- [13] YUE Z Y, CAI Y B, XU S A. Phosphoric acid-doped organic-inorganic cross-linked sulfonated poly(imide-benzimidazole) for high temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(24): 10421-10429.
- [14] 张晓丹. 全波段紫外吸收剂的合成及其对聚氯乙烯(PVC)老化性能的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- [15] 周超, 陈丹丹, 张侃, 等. 新型热固化型紫外光吸收剂的制备及其在PBO纤维上的应用[J]. 功能高分子学报, 2015, 28(3): 319-324.
- [16] 杜鸿雁. 纳米二氧化硅/PVC 复合材料结构与性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004.
- [17] 徐守芳, 陈雪花, 李春忠. MMA 接枝改性 PVC/CaCO₃ 纳米复合材料的力学性能 [J]. 功能高分子学报, 2005, 18(3): 378-382.
- [18] SCHNEIDER P M, FOWLER W B. Band Structure and Optical Properties of Silicon Dioxide [J]. Physical Review Letters, 1976, 36(8): 425-428.
- [19] QIAN W, SHEN C H, GAO S J, *et al.* Phosphonic acid functionalized siloxane crosslinked with 3-glycidoxypolytrimethoxysilane grafted polybenzimidazole high temperature proton exchange membranes [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017.
- [20] 顾元松, 陈莉, 陈苏. 纳米二氧化硅复合材料的研究进展 [J]. 南京工业大学学报(自科版), 2003, 25(4): 107-110.
- [21] SOMBATSOMPOP N, CHAOCHANCAIKUL K. Average mixing torque, tensile and impact properties, and thermal stability of poly(vinyl chloride)/sawdust composites with different silane coupling agents [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 96(1): 213-221.
- [22] [22] KRONGAUZ V V, LEE Y P, BOURASSA A. Kinetics of thermal degradation of poly(vinyl chloride) [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2011, 106(1): 139-149.