

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.012

热固性树脂半固化片树脂流动度研究

高枢健, 金霞, 张伟, 张立欣

(中国电子科技集团公司第四十六研究所, 天津 300220)

摘要: 采用聚丁二烯、丙酮、陶瓷粉填料和其他助剂, 制得胶液, 用偶联剂处理过的玻璃布在胶液中浸渍后, 在 70℃干燥脱溶剂, 在 140℃继续烘烤 10 min, 得到半固化状态的预浸片。将浸渍片按固定的尺寸裁切后即得到所需的热固性树脂半固化片。对半固化片关键指标之一的树脂流动度的影响因素及调控方法进行了较为详细的讨论。结果表明, 在良好界面改性的同时, 当陶瓷粉配比中球角比越小、烘道温度越高时, 半固化片的树脂流动度越低, 相反则流动度越大, 流动度调整范围可从 0.7% 到 20.5%。通过对相关影响因子的合理调控, 就能得到满足不同使用要求的半固化片, 满足不同情况下多层板的设计加工要求。

关键词: 热固性树脂; 半固化片; 树脂流动度; 界面改性

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0066-05

Study on Resin Fluidity of Thermosetting Resin Prepreg

Gao Shujian, Jin Xia, Zhang Wei, Zhang Lixin

(The 46th Research Institute of CETC, Tianjin 300220, China)

Abstract : By using polybutadiene, acetone, ceramic powder filler and other additives, the prepreg was prepared. After dipping the glass cloth treated with coupling agent in the glue, the prepreg was dried and desolved at 70 °C and baked at 140 °C for 10 min. The impregnated sheet is cut according to the fixed size to obtain the required thermosetting resin semi-cured sheet. The influencing factors and control methods of resin fluidity, one of the key indicators of prepreg, were discussed in detail. The results show that under good interface modification, the lower the ball angle ceramic powder ratio and the higher temperature are, the lower resin fluidity of the prepreg is. On the contrary, the higher resin fluidity is. The adjustment range of fluidity is from 0.7% to 20.5%. Through the reasonable control of the relevant influence factors, the prepreg to meet the requirements of different use was got, thus to meet the design and processing requirements of multilayer board under different conditions.

Keywords : thermosetting resin ; semi-cured sheet ; resin fluidity ; interface modification

信息电子行业的飞速发展,促进了微波复合介质基板的广泛应用。随着数字电路不断向高速化、高频化、智能化的转变,传统单层布线电路板已经不能满足应用要求^[1-4]。作为高频覆铜板制造的基础材料、多层板设计的重要组成部分,粘结片材料也越来越受到众多企业的重视,其结构和性能决定了最终产品的性能指标及可加工型^[5]。

粘结片材料从树脂体系的角度来分,可分为热塑性树脂体系粘结片材料和热固性树脂体系粘结片材料^[6-7]。鉴于热固性树脂基板良好的可加工性,成品率高,而且成本较低,所以相应搭配使用的各种热

固性树脂体系粘结片材料也被广泛的开发出来,尤其涉及到多层化设计及加工问题,热固性树脂体系粘结片材料则成为不可或缺的一部分。

热固性树脂体系粘结片材料,也叫做热固性树脂半固化片,在制作多层板的过程中,将其放置在覆铜板中间,定位装夹得到待压多层板,然后按照一定运行程序在层压机中压制成型,即可制得多层板。这就要求热固性树脂半固化片在相应的温度下具有一定的树脂流动度,在设定温度下借助于均匀稳定压力流动的树脂能够很好地填充到基板的微观凹槽中,经冷却后固化成为一个多层板整体。因此树脂

通信作者: 高枢健, 硕士, 工程师, 主要从事复合材料研发工作 E-mail: 1552047130@qq.com

收稿日期: 2021-01-26

引用格式: 高枢健, 金霞, 张伟, 等. 热固性树脂半固化片树脂流动度研究 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4):66-70, 93.

Gao Shujian, Jin Xia, Zhang Wei, et al. Study on resin fluidity of thermosetting resin prepreg[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):66-70, 93.

流动度是热固性树脂半固化片一项重要的指标参数,制得的半固化片树脂流动性过大,会导致流胶严重,导致电气性能下降,同时给清理上也带来相当的麻烦;半固化片树脂流动性过小,也会使树脂分布不均匀,在固化过程中树脂会难以向纤维中渗透,导致孔隙过多,也无法满足粘结板材的使用要求^[8-9]。所以稳定且合适的树脂流动度是半固化片能够良好加工应用的基础,笔者对陶瓷粉填充的热固性树脂半固化片的制造工艺流程进行了简单的介绍,对其树脂流动度的调整优化进行了较为详细的讨论。

1 实验部分

1.1 主要原材料

玻纤布:2116,郑州佑安玻纤新材料有限公司;

聚丁二烯:北京燕山石油化工有限公司;

球形 SiO₂ 陶瓷粉:SiO₂,介电常数 3.8,平均粒径 15 μm,纯度 99%;

角型 SiO₂ 陶瓷粉:平均粒径 15 μm,安徽鑫磊粉体科技公司;

硅烷偶联剂:纯度 99%,天津风船试剂有限公司;

丙酮,无水酒精,交联剂:市售。

1.2 主要设备及仪器

湿法混合设备:TDPPM-120L 型,奎特(上海)机电科技有限公司;

中温立式上胶机:南通凯迪自动机械有限公司;

高温层压机:ZMD400-H 型,中国电子科技集团公司第四十六研究所与杭州某工厂共同研制;

扫描电子显微镜(SEM):SUPRA 55 VP 型,德国蔡司公司;

网络分析仪:N5230C 型,美国安捷伦科技公司;

热机械(TMA)测试仪:Q400 型,美国 TA 公司;

流动度测试仪:MRF-2.0E 型,临安丰源电子有限公司。

1.3 胶液的制备

在室温将聚丁二烯、丙酮按一定的比例称量放入湿法混合设备中并搅拌均匀。然后加入陶瓷粉填料和其他助剂,待搅拌均匀后即制备得到混合胶液。

1.4 半固化片的制备

(1) 玻纤布的处理。

玻璃纤维布经过加热预处理,去掉表面石蜡。将热处理后得到的玻纤布在硅烷偶联剂表面改性液

中浸渍,风干后在 110~120℃下烘烤 10 min。其中,硅烷偶联剂表面改性液为经过无水乙醇稀释过的。

(2) 浸渍。

将搅拌均匀后的混合胶液经一定孔径的纱布过滤,得到待浸渍胶液,并倒入干净的浸渍槽中,用偶联剂处理过的玻璃布在胶液中浸渍后,在 70℃干燥脱溶剂,在 140℃继续烘烤 10 min,得到半固化状态的预浸片。根据所需预浸片不同树脂含量的要求,可以进行多次浸胶。最后将达到预定要求的浸渍片收卷待用。

(3) 裁切。

将通过传统浸渍的方法获得的浸渍片,按固定的尺寸裁切后即得到所需的热固性树脂半固化片。具体的工艺流程为:原材料→机械混合→湿法浸渍→烘干→裁切。

1.5 性能测试

(1) SEM 分析。

采用发射扫描电镜对试样进行微观形貌分析。

(2) 介电性能测试。

按照 GB4722-1984 标准,采用网络分析仪配合带状线测试仪测试试样的介电常数、介质损耗因数,测试频率 8~12 GHz,工作压力 350 kg,试样尺寸为 90 mm×90 mm,最终测试数据为在相同条件下三个试样的测试平均值。

(3) 吸水率测试。

按照 GJB1651-1993 进行测试,试样尺寸为 60 mm×80 mm,最终测试数据为在相同条件下三个试样的测试平均值。

(4) 树脂流动度测试。

依据 IPC-TM-650 2.3.17D 半固化片的树脂流动百分度的测试方法,试样尺寸为 4 块 100 mm×100 mm 半固化片,测试条件为 171℃,1.4 MPa。

2 结果与讨论

2.1 填料配比

该粘结膜是由陶瓷粉填充的热固性树脂基半固化片,其组分中陶瓷粉的种类和含量影响着最终半固化片的树脂流动度。图 1 为不同陶瓷粉配比的半固化片的介电常数及树脂流动度。由图 1 可以看出,随着球型陶瓷粉和角型陶瓷粉配比的变化,半固化片的树脂流动度也相应的发生变化。当陶瓷粉配比中球型陶瓷粉占比多时,最终半固化片的树脂流动度偏大,相应的角型陶瓷粉占比多时,树脂流动度

偏小。这主要原因是,当球型陶瓷粉堆砌在一起时,陶瓷粉之间接触面相对光滑,较为规整的结构使其在受到外力作用时更易从树脂基体上滑落,因此发生滑移的摩擦阻力相对更小、滑移更为容易,导致最终半固化片的树脂流动度更大^[10-11]。相反,平均粒径相当的角型陶瓷粉之间的比表面积更大,吸油量大,发生滑移的摩擦阻力更大,发生滑移相对更加困难,导致最终半固化片的树脂流动度更小。

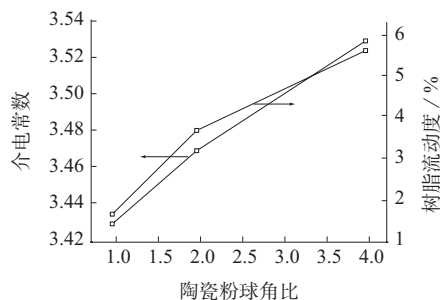
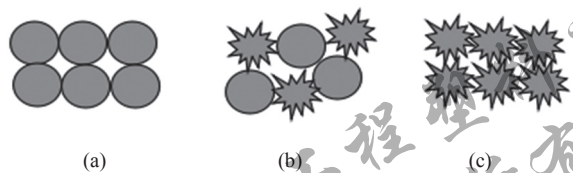


图1 不同陶瓷粉配比的半固化片介电常数及树脂流动度

图2是不同类型陶瓷粉相互堆砌示意图。



堆砌方式: a—球型; b—球、角型; c—角型

图2 球型和角型陶瓷粉相互堆砌示意图

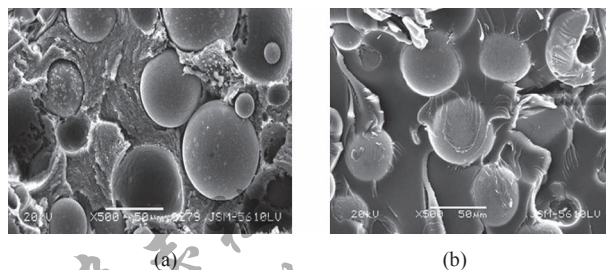
另外,除了不同种类填料的配比,陶瓷粉填料的粒径及其分布也会对半固化片的树脂流动度产生影响。根据以上结论,在整体调整半固化片参数指标时,可以通过调整陶瓷粉的组分和配比,在半固化片介电常数不发生大的波动的同时,优化调整半固化片的树脂流动性,来满足后续的使用要求。

2.2 界面改性

(1) 界面改性原理。

填料颗粒在树脂基中的分散情况以及填料与树脂基间的粘结性的好坏都会对复合材料的最终性能产生影响^[12],因此通过对玻纤布以及陶瓷粉填料的改性,改善树脂与玻纤布、树脂与填料之间的界面,可以影响半固化片的树脂流动度和介电性能。图3为采用未改性与改性的陶瓷粉填料制得试样的断面SEM图。从图3断面照片可以看出,采用未改性陶瓷粉的试样中,陶瓷粉有轻微的团聚现象,树脂并未紧密包裹在陶瓷粉的周围,两者之间的界面清晰,结合不好。而采用改性后陶瓷粉的试样中,陶瓷粉与树脂之间界面模糊,结合紧密。主要原因在于

增强材料与有机树脂性质差异较大,固液润湿性差,在界面上容易产生孔隙,导致结合性差,严重影响介电性能(如介质损耗、吸水率等)。采用硅烷偶联剂进行改性,经过偶联剂的水解和化学键联,在陶瓷粉和树脂、玻纤布和树脂之间形成分子桥,能够有效提高界面强度,改善介电性能指标。各相关生产厂商往往重视对陶瓷粉填料的改性,而对玻纤布的改性过程重视程度不够,导致最终制得的产品介电性能仍有待提高。图4为硅烷偶联剂改性玻纤布过程原理示意图。



a—未改性陶瓷粉; b—改性陶瓷粉

图3 未改性与改性陶瓷粉制得复合材料试样断面SEM图

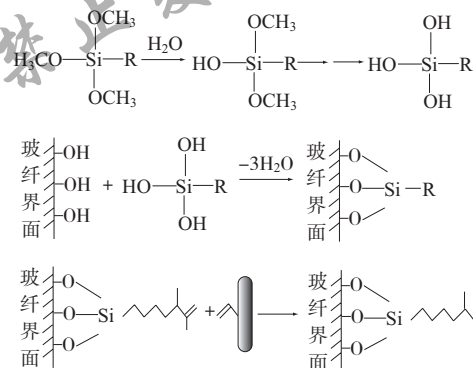


图4 硅烷偶联剂改性玻纤布过程原理示意图

(2) 偶联剂的影响。

由于偶联剂改善了树脂与玻纤布之间的界面,增大了两者之间的结合力,最终也影响了半固化片的树脂流动度。实验结果证实,当玻纤布未改性时,制得的半固化片树脂流动度为9.2%,板材吸水率为0.15%。而通过硅烷偶联剂改性玻纤布后制得的半固化片树脂流动度为5.6%,板材吸水率为0.06%。

这是由于玻纤布的主要成分含有 SiO_2 ,其表面富含羟基,具有较强的极性和亲水性。而有机树脂的极性较弱,呈现很强的疏水性,两者是极性不同的物质,界面结合性不好。若润湿性不好,会在界面上产生孔隙,而且玻纤布中含有的少量碱金属及其氧化物也会吸湿,不仅降低了树脂与玻纤布之间的结合强度,也降低了产品的介电性能,造成基板高介质

损耗和高吸水性。因此经过硅烷偶联剂将无机材料表面做有机基团的改性后,使硅烷偶联剂中的有机基团与无机颗粒表面以化学键的形式连接起来,将有机基团接枝于无机材料表面,搭起无机物质和有机物之间相互连接的桥梁,减弱树脂与玻纤布之间的界面效应,阻止水份沿界面入侵,改善了有机物与无机物之间的粘结性,提高界面的结合强度,使得半固化片树脂流动度降低,基板吸水率也减小,满足材料在低传输损失性等方面的客观使用要求。

需要指出的是,改性过程中偶联剂的用量也必须得到关注,这对增强材料表面分子桥均匀键联效果有较大影响。玻纤布上硅烷偶联剂的被覆量也并非越高越好,当被覆量太高时,反而会因偶联剂吸附层数较多导致脱落而影响改性效果,因此具体用量应以实际改性效果合理把握^[13-14]。

2.3 烘道温度

浸渍是半固化片制造中关键的一道工序,它对半固化片的厚度均匀性、介电性能及此后的加工工艺特性都会产生重要的影响。

浸渍的烘干过程分为两步,首先需要去除浆料中自带的溶剂,因此第一段烘道温度设定在 70℃,主要用于除去半固化片中溶剂。而在第二段烘道,需要同时考察不同烘干温度对含有聚丁二烯等热固性碳氢树脂半固化片状态的影响,见表 1,其中分别选择上胶机烘道温度 120,130,140,150℃以考察烘干后半固化片状态。

表 1 不同烘干温度对半固化片状态影响结果

上胶机烘道温度 / °C	半固化片颜色	半固化片状态描述
120	乳白	很黏,收卷后难以重新打开
130	乳白	很黏,收卷后难以重新打开
140	接近乳白	微黏,收卷后可以重新打开
150	黄色	变硬变脆,容易被撕开

当烘道温度为 120℃和 130℃时,溶剂虽已挥发,但烘干后的半固化片很黏,收卷后难以重新打开,推测原因应为温度较低时,自由基交联剂未能实现可被观察到的链引发过程,交联固化反应未实现或反应程度过低,聚丁二烯等高分子原料仍表现其原有的黏稠属性;当烘道温度为 150℃时,烘干后的半固化片已颜色发黄且变得硬、脆,可被撕开,推测原因应为自由基交联剂在较高温度下分解加剧、半衰期缩短,启动链引发反应^[15]。由于聚丁二烯等热固性碳氢树脂的交联聚合反应的本质为自由基聚合反应,链增长反应为快反应,可在几秒内完成,即

便位阻等因素可影响烯键打开的反应速率,但半固化片通过烘道的几分钟时间足以完成自由基交联聚合过程,此时的半固化片已基本实现固化,难以相互粘结,无法在后续的工序中使用。当烘道温度为 140℃时,经烘干后的半固化片呈现出接近乳白色和稍黏的状态,收卷后可再次被打开,推测原因在该温度下自由基引发剂可以分解实现链引发反应,但由于温度较低其半衰期较长,所实现的链引发反应程度较低,加之位阻因素影响链增长反应速率,半固化片通过烘道的几分钟时间仅可以实现聚丁二烯等热固性碳氢树脂的部分交联固化反应,即半固化反应,半固化片仍保留有部分黏性和反应性,可用于后续的加工工序。因此,该配方中半固化片最佳烘干温度应选取 140℃附近的温度点,半固化片不会发生黏连,收卷后可以再次打开,结合强度较好(如图 5 所示)。经进一步微调,能得到满足各种树脂流动度要求的半固化片(如图 6 所示)。由图 6 可以看出,随着烘道温度的不断升高,半固化片半固化反应程度不断加深,树脂流动度不断减小。



图 5 表面状态良好的半固化片收卷图

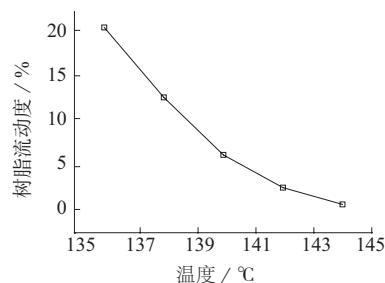


图 6 不同烘干温度时半固化片树脂流动度

2.4 挥发分含量

在生产过程中发现,不同挥发分含量的半固化片的树脂流动度也有所不同。在浸渍过程中,即使在相同的烘道温度下,如果改变烘道内的风量或者空气循环方式,就会改变半固化片内部挥发分蒸发排出效率,影响半固化片挥发分含量,进而影响半固化片树脂流动度,见表 2。

表2 不同烘道风量对半固化片状态影响结果

上胶机烘道 温度/℃	上胶机烘道风量/ (m ³ ·h ⁻¹)	半固化片状态描述	半固化片树脂 流动度/%
140	200	接近乳白,手感发黏	15
140	400	接近乳白,手感微黏	7.7
140	600	接近乳白,手感微黏	4.6
140	800	接近乳白,手感发干	0.7

由表2可以看出,在上胶机烘道温度不变的情况下,随着烘道风量的增大,半固化片树脂流动度逐渐减小。这是因为,当烘道风量较小时,半固化片中残留的小分子物质或溶剂排出不彻底及时,残留量较大,导致半固化片表面发黏,树脂流动度偏大,后续加工时内部的孔隙缺陷也较大。相反,当烘道风量相对较大时,半固化片中残留的溶剂等物质能够及时排出,内部挥发分含量较低,使得半固化片表面黏度下降,树脂流动度降低,内部更加密实,致密度较高。烘道风量过大时,过多的氧气也会促进多烯结构发生交联和降解反应,加速恶化材料,降低半固化片树脂流动度,减少其使用寿命^[16-17]。在具体生产过程中,应根据产品性能指标要求,选择合适大小的风量,使半固化片的树脂流动度和挥发分含量满足要求即可,也要避免因风量过大导致上胶机烘道温度与设定温度偏差抖动过大。

2.5 多层板压制程序

通过调节配方和工艺参数可以得到不同树脂流动度要求的半固化片,最终在制备多层板时根据压制程序不同,半固化片反映出的树脂流动度也不同。作为粘结片的生产供应厂商,应该结合自身粘结片的特点,为用户提供合适的多层板压制工艺,让粘结片在设定的温度下具备相应的树脂流动度,并且保持稳定的电性能,保证多层板后续设计加工的稳定性。

3 结论

通过对制备过程中原材料配比、界面改性、烘道温度等工艺的分析,研究了不同工艺条件对半固化片树脂流动度的影响。

结果表明,通过硅烷偶联剂对无机材料表面进行改性,可提高无机材料和有机树脂的界面相容性,使得半固化片树脂流动度降低,基板吸水率也减小。在良好界面改性的同时,当陶瓷粉配比中球角比越小、烘道温度越高、风量越大时,半固化片的树脂流动度越低,流动度调整范围可从0.7%到20.5%,能满足各种加工条件下对半固化片树脂流动性的要求。

参考文献

- [1] 张续柱,王严杰.改性环氧覆铜板高电性能的研究[J]. 纤维复合材料,2002(1):33-34.
Zhang Xuzhu, Wang Yanjie. Study on the high electric property of modified epoxy copperplate[J]. Fiber Reinforced Composites, 2002(1):33-34.
- [2] 霍刚.热固性聚苯醚树脂在高频印制电路板上的应用[J]. 中国塑料,2005(5):14-22.
Huo Gang. Application of thermosetting polyphenylene oxide resin in high frequency printed circuit board[J]. China Plastics, 2005(5):14-22.
- [3] 祝大同.覆铜板用新型材料的发展[J]. 印制电路信息, 2001(12):7-11.
Zhu Datong. Development of new materials for CCL[J]. Printed Circuit Information, 2001(12):7-11.
- [4] 龚永林.压印图形的PCB制造技术[J]. 印制电路信息, 2006(11):28-29.
Gong Yonglin. Imprint patterning technique for PCB fabrication[J]. Printed Circuit Information, 2006(11):28-29.
- [5] 崔洁,杨维生.多层微波印制板制造工艺及装联技术研究[J]. 电子机械工程,2014,4(30):54-57.
Cui jie, Yang weisheng. Study on manufacturing and assembly technologies of multilayer microwave printed circuit board[J]. Electro-Mechanical Engineering, 2014, 4(30):54-57.
- [6] 杨维生.微波多层化构建之热固性粘结片压合技术[J]. 印制电路信息,2017(3):43-50.
Yang Weisheng. The thermosetting adhesive technology of the microwave multilayer printed circuit board[J]. Printed Circuit Information, 2017(3):43-50.
- [7] 杨维生.高频多层PCB用粘结片现状与展望[J]. 覆铜板资讯, 2016(5):17-21.
Yang Weisheng. Current situation and prospect of adhesive for high frequency multilayer PCB[J]. CCL Information, 2016(5):17-21.
- [8] 曾光龙.层压板、覆铜板基板白边角成因与预防措施[J]. 覆铜板资讯,2006(2):17-24.
Zeng Guanglong. The causes and prevention of laminate white edges/corners[J]. CCL Information, 2006(2):17-24.
- [9] 曾正华.层压内在缺陷的原因分析及对策[J]. 印制电路信息, 2002(8):42-45.
Zeng Zhenghua. Cause analysis and countermeasures of internal defects in lamination[J]. Printed Circuit Information, 2002(8):42-45.
- [10] Chen Yung-Chih, Lin Hsueh-Chen, Lee Yu-Der. The effects of filler content and size on the properties of PTFE / SiO₂ composites[J]. Journal of Polymer Research, 2003, 10(4):247-258.

(下转第93页)

- [6] 王建玲,张丹,王永瑛. 显微镜筒注射模具设计[J]. 塑料,2020,49(5):143-146.
Wang Jianling, Zhang Dan, Wang Yongying. The design of injection mold for microscope tube[J]. Plastics, 2020, 49(5):143-146.
- [7] 胡清根,邹彩平,陈弛文. 复读机面壳注塑模具设计[J]. 工程塑料应用,2020,48(7):91-94,99.
Hu Qinggen, Zou Caiping, Chen Chiwen. Design of injection mould for rereading machine surface shell[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7):91-94, 99.
- [8] 何冰强,廖春玲,肖国权. 套管接头注塑模具设计[J]. 塑料科技,2013(1):93-95.
He Bingqiang, Liao Chunling, Xiao Guoquan. Design of injection mold for casing joint[J]. Plastics Science and Technology, 2013(1):93-95.
- [9] 张维合. 香水瓶盖内螺纹自动脱模注塑模设计[J]. 工程塑料应用,2014,42(6):57-60.
Zhang Weihe. Design of injection mold with internal thread automatic demoulding for perfume bottle cap[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(6):57-60.
- [10] 丁海,王英姿,翟德梅. 内外螺纹接头模具设计[J]. 塑料科技,2014(6):97-99.
Ding Hai, Wang Yingzi, Zhai Demei. Design on mould for internal and external screw adaptor[J]. Plastics Science and Technology, 2014(6):97-99.
- [11] 林权. 含锥螺纹分段螺纹的双头螺纹转接头注塑模设计[J]. 工程塑料应用,2015,43(4):62-67.
Lin Quan. Injection mold design of double threaded connector with both taper thread and segmented thread[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(4):62-67.
- [12] 郭辰光,尚泽民,李源,等. 果汁机滤杯注塑模具设计[J]. 工程塑料应用,2016,44(1):88-91.
Guo Chenguang, Shang Zemin, Li Yuan, et al. Design of injection mold for fruit juice machine's filter cup[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):88-91.
- [13] 许聪艳. 内螺盖注射模脱模机构优化设计[J]. 模具工业,2020,46(2):59-65.
Xu Congyan. Optimized design of demoulding mechanism in injection mould for inner thread cap[J]. Die & Mould Industry, 2020, 46(2):59-65.
- [14] 赵利平,张宁,王树勋,等. 基于自动旋转脱螺纹的红酒瓶盖注塑模具设计[J]. 现代塑料加工应用,2018,30(1):60-63.
Zhao Liping, Zhang Ning, Wang Shuxun, et al. Red wine bottle cap injection mold design based on the automatic rotating thread technology[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2018, 30(1):60-63.
- [15] 贾林玲. 一种内外螺纹同步脱模的抽芯机构及模具设计[J]. 塑料科技,2016,44(8):75-79.
Jia Linling. Core pulling mechanism and die design of internal and external thread synchronization stripping[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(8):75-79.
-
- (上接第70页)
- [11] Ahmad F N, Jaafar M, Palaniandy S, et al. Effect of particleshape of silica mineral on the properties of epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(2):346-353.
- [12] Bose S, Mahanwar P A. Effect of particle size of filler on properties of nylon-6[J]. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2004, 3(1):23-31.
- [13] 马学艳,王刚,杨桂军,等. 复合改性纳米 TiO₂ 的抗紫外性能及其应用[J]. 工程塑料应用,2017(1):101-106.
Ma Xueyan, Wang Gang, Yang Guijun, et al. UV resistant properties of composite modified nano titanium dioxide and its application[J]. Engineering Plastics Application, 2017(1):101-106.
- [14] 陈桂兰,罗伟东,刘法谦,等. 偶联剂对玻纤增强 ABS 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用,2002,6(30):6-8.
Chen Guilan, Luo Weidong, Liu Faqian, et al. Effect of coupling agent on properties of glass fiber reinforced ABS composites[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 6(30):6-8.
- [15] 颜善银,介星迪,王小兵,等. 原位红外光谱法研究聚丁二烯树脂的固化反应[J]. 印制电路信息,2020(10):9-11.
Yan Shanyin, Jie Xingdi, Wang Xiaobing, et al. Study on curing reaction of polybutadiene resin by in situ infrared spectroscopy[J]. Printed Circuit Information, 2020(10):9-11.
- [16] Minsker K S, Zailov G E. Achievements and research tasks for poly(vinyl chloride)aging and stabilization[J]. Journal of vinyl and additive technology, 2001, 7(4):222-234.
- [17] Wang Desong, Shi Lei, Luo Qingzhi, et al. An efficient visible light photocatalyst prepared from TiO₂ and polyvinyl chloride[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(5):2136-2145.