

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.04.026

羧酸类助剂对滑石粉填充 PC 性能的影响

杨燕,李明昆

(金发科技股份有限公司,广州 510000)

摘要:通过熔融共混法制备了滑石粉填充聚碳酸酯(PC)材料,考察了滑石粉对PC韧性、刚性、热性能等性能的影响规律。结果表明,碱性滑石粉对PC有明显的催化降解作用,降低了PC的热分解温度及玻璃化转变温度并使其冲击性能显著降低,因此降低滑石粉对PC的催化降解作用是提高滑石粉填充PC材料性能的关键。为此自制了一种含有长链烷烃和羧酸、马来酸酐及丙烯酸酯类基团的羧酸类助剂,该助剂可与PC发生一定反应,但主要通过与滑石粉的酸碱反应达到保护PC、减少PC降解程度的目的。当助剂质量分数为0.5%时,制得了刚韧平衡的质量分数25%滑石粉填充PC材料,其悬臂梁缺口冲击强度达到180 J/m,弯曲弹性模量达到6490 MPa,能够满足电子产品薄壁化设计要求。

关键词:聚碳酸酯;滑石粉;填充;羧酸基;助剂;降解;韧性;刚性

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)04-0133-06

Effects of Carboxyl Acid Type Agent on Performances of Talcum Powder Filling PC

Yang Yan, Li Mingkun

(Kingfa Sci & Tech Co. Ltd., Guangzhou 510000, China)

Abstract: Talcum powder filling polycarbonate (PC) material were prepared by melt-blending method, the influences of talcum powder on PC toughness, rigidity and thermal performances were investigated. The results show that the alkaline talcum powder has a obvious catalytic degradation effect for PC, so the thermal decomposition temperature and glass transition temperature of PC were reduced and the impact performance is significantly decreased. Thereby reducing the catalytic degradation effect of talcum powder on PC is the key to improve the performances of talcum powder filling PC material. Therefore, a kind of carboxyl acid type agent containing long chain alkane and carboxylic acid, maleic anhydride and acrylic ester groups were prepared by self. The agent can be reacted with PC, but it is mainly reacted with talcum powder through the acid-base reaction, which can protect PC and reduce the degradation degree of PC. When the mass fraction of the agent is 0.5%, a 25% talcum powder filling PC material with an appropriate balance between rigidity and toughness is gained, which's Izod notched impact strength is 180 J/m and flexural modulus is 6490 MPa. This material can meet the requirements of thin-wall electronic products.

Keywords: polycarbonate; talcum powder; filling; carboxyl acid; agent; degradation; toughness; rigidity

滑石粉填充聚碳酸酯(PC)材料由于具有高刚性低翘曲的特点,广泛应用于笔记本、电视及办公自动化等电子产品领域,但其存在韧性较低的缺陷。随着电子产品不断追求轻薄化设计理念,产品对塑料材料的性能提出了更高的要求,需要相应塑料材料在具有高刚性的同时其韧性满足装配及使用要求,因此研究提高滑石粉填充PC材料韧性的方法,对于扩大其应用范围、满足更高的使用要求具有重

要的意义。

矿物填充聚合物材料性能依赖于两相表界面性质和矿物填料分散程度^[1-3]。调整合适的界面结合强度及改善矿物填料分散状况是提高性能的关键。大量文献表明利用偶联剂和表面活性剂对矿物进行表面处理,能够提高矿物的分散性,增加其与树脂基体的界面结合力,从而提高材料的性能^[4-6]。

但是,PC在碱性条件易降解,而滑石粉表面呈

通讯作者: 杨燕,硕士,高级工程师,主要从事工程塑料高性能研究 E-mail: yangyan_job@sina.com

收稿日期: 2018-02-01

引用格式: 杨燕,李明昆. 羧酸类助剂对滑石粉填充PC性能的影响[J]. 工程塑料应用,2018,46(4):133-138,150.

Yang Yan, Li Mingkun. Effects of carboxyl acid type agent on performances of talcum powder filling PC[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4): 133-138, 150.

碱性,在280℃高温下加工PC时,PC会因为滑石粉的存在发生严重降解^[7-11],使材料物性急剧下降;另一方面,滑石粉的引入会在PC中形成大量缺陷和应力集中点,造成材料韧性的严重降低,使制件在使用过程中抗冲击破坏的能力大幅下降。

根据笔者前期的工作,采用常规的偶联剂及表面处理剂,包括磷酸酯、钛酸酯、硅烷偶联剂进行表面处理,虽然可以改善滑石粉与PC两者之间的界面结合力,提高滑石粉粒子在PC中的均匀分散性,其效果不明显,冲击强度只能提高10%,不能达到材料的应用要求。此外,通过添加核壳型增韧剂,虽然可使韧性提高,但材料刚性大幅下降。为此,笔者根据滑石粉的碱性特征,自制了一种羧酸类助剂,首先考察了滑石粉对PC力学性能和热性能的影响规律,然后通过加入自制的助剂,保护PC,降低滑石粉的负面影响,同时改善滑石粉的分散状态和界面粘结性能,从而制备了刚韧平衡的滑石粉填充PC材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

PC:S-2000F,三菱化学股份有限公司;

羧酸类助剂:带有长链烷烃,包含丙烯酸酯、马来酸酐、羧酸等基团,分子量1500,酸值为60 mgKOH/g,140℃的黏度为150 mPa·s,自制;

滑石粉:HTPULtra5L,平均粒径约2 μm,艾海薏米有限公司;

抗氧化剂:PEP-36,科莱恩化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机:SHR-100A型,江苏张家港市科达机械有限公司;

双螺杆挤出机:TSE-40A型,长径比为40/1,扭矩8.5,南京瑞亚高聚物装备有限公司;

精密注塑机:B-920型,浙江海天注塑机有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:ZR21452型,美斯特工业系统(中国)有限公司;

万能电子拉力试验机:BT2-FR020TEW-A50型,德国ZWICK-Roell公司;

冲击试验机:HIT5.5P型,德国ZWICK公司;

热重(TG)分析仪:TG 209F3型,德国耐驰公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 209F3型,德国耐驰公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR

spectrometer型,德国Bruke公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400N型,天美(中国)科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

先将PC在100℃下干燥24 h,再将一定比例的PC、滑石粉、羧酸类助剂、抗氧化剂加入高速混合机中(抗氧化剂质量分数为0.3%),混合均匀后,再使用双螺杆挤出机挤出造粒,挤出温度为240~260℃,主机转速为750 r/min。

将粒料于100℃下干燥4 h,由注塑机注塑成标准试样,注射温度为280℃,保压压力为6 MPa。

1.4 性能测试与结构表征

(1) 力学及流动性能测试。

弯曲弹性模量按ASTM D790-2010测试,测试速率2 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按ASTM D256-2010测试,能量2.75 J,速度3.5 mm/s;

MFR按ASTM D1238-2010测试,测试条件为260℃,2.16 kg。

(2) FTIR表征。

通常,PC的降解程度可用羟基指数和羰基指数进行表征,羟基指数为FTIR谱图中羟基吸收峰面积与内标峰面积的比值,羰基指数为FTIR谱图中碳酸酯基吸收峰面积与内标峰面积的比值。内标峰为不受降解作用影响的基团吸收峰。在PC的FTIR谱图中,3650 cm⁻¹处为O—H伸缩振动峰,1774 cm⁻¹处为碳酸酯基团的C=O伸缩振动峰,而3060 cm⁻¹处的苯环C—H伸缩振动吸收峰及1507 cm⁻¹处的苯环C=C吸收峰不受降解影响,可以作为内标峰^[11]。

羟基指数= A_{3650}/A_{3060} ,其中 A_{3650} 和 A_{3060} 分别表示3650 cm⁻¹处和3060 cm⁻¹处的峰面积,羟基指数越高表示降解越严重;羰基指数= A_{1774}/A_{1507} ,其中 A_{1774} 和 A_{1507} 分别表示1774 cm⁻¹处和1507 cm⁻¹处的峰面积,羰基指数越低表示降解越严重。考虑到滑石粉本身在3650 cm⁻¹处有吸收,因此以羰基指数表征PC的降解程度。

(3) 热性能测试。

采用DSC仪测试材料的玻璃化转变温度(T_g),测试条件为升温速率20℃/min,升温范围23~300℃。

采用TG分析仪测试材料的初始分解温度、最大分解温度和700℃质量保持率。测试条件为氮气

保护,氮气流速 20 mL/min,升温速率 20℃/min,温度测试范围 40~700℃。

(4) SEM 表征。

将试样冲击断面喷金后,用 SEM 观察试样的微观形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 滑石粉对 PC 性能的影响

将不同滑石粉含量的注塑试样在 240℃下压成薄片,压片时间为 50 s,观察其外观形貌,具体如图 1 所示。由图 1 可见,随着滑石粉含量增加,团聚白纹增多,同时,气泡气孔含量增加,在滑石粉质量分数为 40% 时,片材完全破裂脆化,这表明滑石粉可能对 PC 具有一定的催化降解作用。

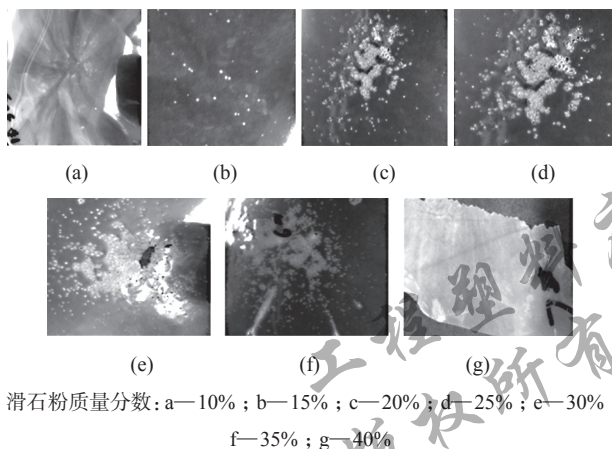


图 1 不同滑石粉含量的注塑试样高温压片后的外观形貌

为了验证滑石粉对 PC 的催化降解情况,分别采用羰基指数、热分解温度及 T_g 等对滑石粉填充 PC 材料的降解程度进行评价,结果分别如图 2 和图 3 所示。由图 2 可见,随着滑石粉含量增加,羰基指数虽然有反复波动,但总体呈降低趋势,表明 1774 cm^{-1} 处的吸收峰强度有所降低,即碳酸酯基团的数量相对减少,因此可以推测滑石粉的加入使 PC 发生了降解。由图 3 可见,随着滑石粉含量增加,材料的 T_g 总体呈降低趋势,表明 PC 分子链段更容易运动,间接说明降解产生的小分子物质增多,其增塑作用导致 T_g 降低。在滑石粉质量分数为 40% 时, T_g 有所上升,这可能是因为高含量的滑石粉在一定程度上限制了 PC 分子链的运动,从而导致 T_g 有小幅提升。此外,滑石粉的加入总体上降低了 PC 的初始分解温度,使其热稳定性下降,且随着滑石粉含量增加,PC 树脂的初始热分解温度降低幅度增大,这可能是因为滑石粉含量增加,催化降解 PC 的活性点增多,使更多的 PC 分子链催化降解,从而降

低了 PC 的热稳定性。另外,也可看出,不同滑石粉含量下 700℃ 质量保持率均超过了滑石粉的含量,表明 PC 在加工过程中可能因降解产生了炭化物质,这些物质在 TG 测试过程中残留下来,从而使 700℃ 质量保持率高于滑石粉的含量。综合以上各个测试结果,可以认为,滑石粉的存在会使 PC 发生严重的降解。

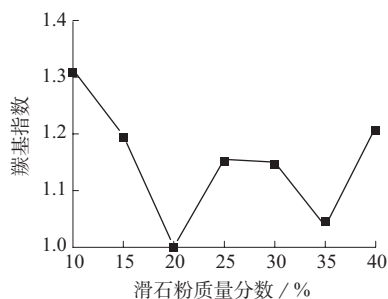
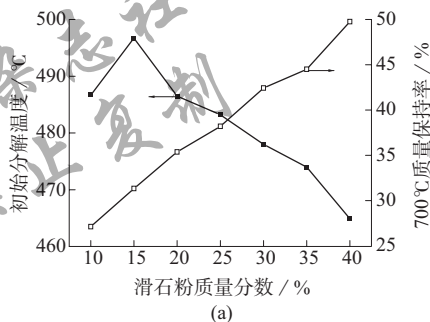
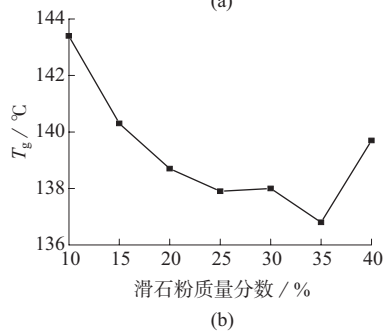


图 2 不同滑石粉含量的填充 PC 材料羰基指数



(a)



a—TG 测试结果; b—DSC 测试结果

图 3 不同滑石粉含量的填充 PC 材料热性能

为了进一步证明滑石粉的加入使 PC 发生了严重降解,考察了滑石粉含量对 PC 力学性能和流动性的影响,结果如图 4 和图 5 所示。从图 4 可见,随着滑石粉含量的提高,弯曲弹性模量升高,冲击强度下降明显。同时从图 5 可见,在滑石粉含量较低的情况下, MFR 随滑石粉含量增加急剧提高,在滑石粉质量分数超过 30% 后有所下降,这可能是由于高含量滑石粉在一定程度上限制了 PC 分子链运动的缘故。通常,粉体填料的加入会导致树脂流动性变差,但向 PC 中添加滑石粉后 MFR 急剧提高,表明碱性的滑石粉催化 PC 降解产生了小分子物质,其

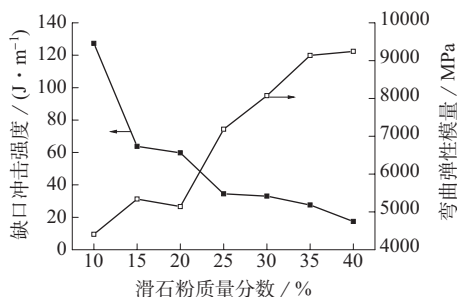
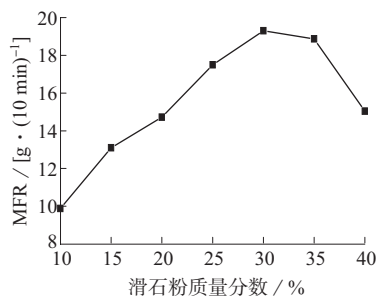


图4 不同滑石粉含量的填充PC材料力学性能

图5 不同滑石粉含量的填充PC材料MFR
具有增塑作用,从而提高了材料的流动性。

为了进一步研究滑石粉对PC韧性的影响机理,利用SEM观察了不同滑石粉含量注塑试样的冲击断面,如图6所示。从图6可见,较低滑石粉含量的试样断面表现出明显韧性断裂特征,基体呈连续状态,随着滑石粉含量的增加断面转变为脆性断裂特征,基体连续性逐渐被破坏。当滑石粉质量分数为10%时,断面存在明显的空洞,填料沿两相界面脱出,冲击能量的吸收与空洞化有非常紧密的关系,当滑石粉与树脂间产生的空洞越多,消耗的能量越多,材料的韧性就会越好;当滑石粉质量分数为15%时,出现脆性断裂特征,空洞数量变少,填料颗粒平均粒径为2~3 μm,滑石粉出现团聚,应力集中造成冲击性能急剧下降;当滑石粉质量分数为20%~25%时,基体树脂连续性被破坏,对应宏观冲击性能继续大幅下降;当滑石粉质量分数高于35%时,基体树脂连续性完全被破坏,填料与树脂分离程度较大,缺口冲击强度降低到滑石粉质量分数为10%时的13%左右。

综上所述,滑石粉的加入可导致PC的缺口冲击强度下降明显,这主要归因于碱性滑石粉对PC具有明显的催化降解作用。因此,提高滑石粉填充PC材料韧性的关键是降低滑石粉对PC的催化降解作用,其次是提高滑石粉的分散性。当滑石粉质量分数超过25%后,树脂连续性被破坏,因此,选择滑石粉质量分数为25%的填充PC材料进行进一步研究。

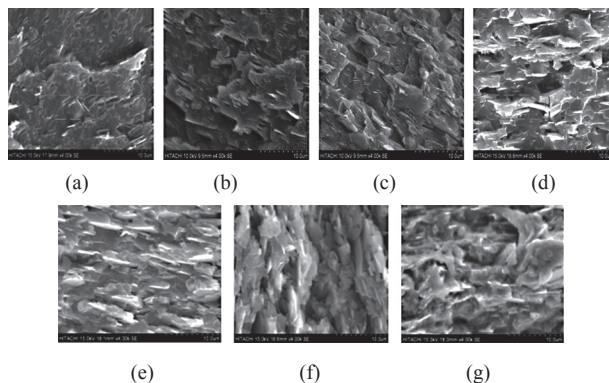
滑石粉质量分数: a—10%; b—15%; c—20%; d—25%; e—30%;
f—35%; g—40%

图6 不同滑石粉含量的填充PC材料注塑试样冲击断面SEM照片

2.2 羧酸类助剂对滑石粉填充PC材料性能的影响

(1) 羧酸类助剂对力学性能和流动性的影响。

为了中和滑石粉的碱性、降低其催化降解作用,自制了一种含丙烯酸酯、马来酸酐、羧酸等基团的羧酸类助剂,该助剂为酸性物质且带有有机长链,其可通过酸碱作用,降低滑石粉的催化降解作用,同时还可通过酸碱反应提高界面强度。界面强度决定了能量的传递程度,化学键理论认为,界面粘结是通过化学键的建立而实现,可反应官能团通过化学结合提高界面强度;另一方面,该助剂黏度较低,可提高其在材料中的扩散速度,从而改善滑石粉在PC中的分散性。

图7和图8分别示出自制羧酸类助剂含量对滑石粉质量分数为25%的填充PC材料力学性能和MFR的影响。从图7可以看出,该助剂明显提高了材料的冲击性能,这主要归因于助剂有效保护了PC,起到降低降解的作用。该助剂有以下两个明显的优点:首先,其黏度小利于扩散,与粉体浸润好;其次酸值高,酸碱反应活性高、反应速度快。这从图8的MFR变化可以得到印证。从图8可以观察到助剂的加入明显降低了材料的流动性,减少小分子的产生数量,降低小分子的内增塑作用,从而使MFR明显降低。当助剂含量较高时,MFR基本趋于稳定,这可能是因为随着助剂含量的进一步提高,反应达到饱和,流动性趋于稳定。

从图7也能够看到随着助剂含量的增加,弯曲弹性模量略有下降,但这比常规增韧剂对刚性的影响幅度小得多^[12-15],结合冲击性能提高的优势,可以认为助剂质量分数为0.5%时材料的综合性能更好,此时材料的缺口冲击强度达到180 J/m,弯曲弹性模量为6490 MPa,达到了刚韧平衡的要求。

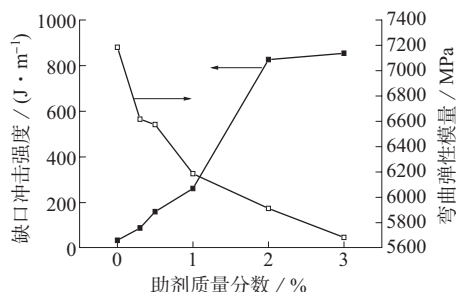


图7 不同助剂含量的滑石粉填充 PC 材料力学性能

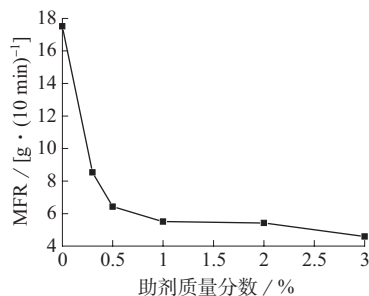


图8 不同助剂含量的滑石粉填充 PC 材料 MFR

综上所述,羧酸类助剂可有效保护 PC,降低碱性滑石粉的降解作用,明显提高冲击性能,使材料能够达到刚韧平衡。但对于羧酸类助剂的反应机理尚不明确,故需进一步的详细讨论。

(2) 机理研究。

为了进一步明确羧酸类助剂与滑石粉及 PC 的反应作用机理,设计了如表 1 所示的材料配方,按相同工艺经挤出、注塑制备标准试样,考察羧酸类助剂是通过与 PC 树脂反应,提高热稳定性来提高性能;还是通过与滑石粉酸碱反应,降低滑石粉的降解作用来提高性能。

表 1 羧酸类助剂反应机理实验的材料配方 (质量分数) %

原 料	材料编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
PC	100	99.5	75	74.5
滑石粉			25	25
羧酸类助剂		0.5		0.5

采用 DSC 和 TG 测试了 1[#]~4[#] 材料的热性能,从获得的 DSC 曲线和 TG 曲线中得到了相关数据,同时利用 FTIR 表征了 1[#]~4[#] 材料的结构,从中得到了 4 种材料的羰基指数,如表 2 所示。从表 2 可见,羧酸类助剂对纯 PC 的 T_g 基本无影响,加入滑石粉的 3[#] 材料 T_g 明显降低,而加入助剂的 4[#] 材料 T_g 明显上升,接近纯 PC 的 T_g ,这归因于助剂与滑石粉产生了反应,降低了滑石粉对 PC 的降解,分解产生的小分子少,从而使 T_g 较 3[#] 材料提高了近 9℃。

此外,从表 2 的 TG 数据看到,在非填充 PC 材料 (1[#] 和 2[#]) 中,加入助剂后 PC 的初始分解温度与

最大分解温度均明显提高,表明助剂的加入可以提高 PC 的热稳定性,但也可看出羰基指数有所下降,说明助剂与 PC 有一定的反应,从而对 PC 的碳酸酯基团产生一定的影响。而在填充 PC 材料 (3[#] 和 4[#]) 中,加入滑石粉后材料的热分解温度下降,这与图 3 的测试结果一致,加入助剂后,材料的热分解温度进一步下降,但羰基指数有所提升,且最大分解温度与初始分解温度的差值明显变大。根据上述结果,可以推测助剂在滑石粉填充 PC 材料中的作用机理^[9]:在碱性条件下,PC 受热分解,异亚丙基链的断裂及 PC 的醇解/水解是主要路径,而加入羧酸类助剂后,一方面,其可与 PC 作用,促进 PC 分子内的酯交换反应,导致碳酸酯键重排及异亚丙基歧化,生成具有支链等结构的产物,材料结构规整性变差,故初始分解温度及最大分解温度降低;另一方面,助剂与滑石粉通过酸碱化学反应以稳定的离子键形成强的化学交联结构,减弱了 PC 在加工中的降解程度,提高了材料的羰基指数,并使 PC 在 TG 测试中的热分解速率降低,从而使材料达到最大分解温度时的温差变大。

表 2 1[#]~4[#] 材料的热性能数据及羰基指数

项 目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$T_g / ^\circ\text{C}$	151.3	151.2	140.0	148.7
$T_{ID} / ^\circ\text{C}$	509.6	526.4	507.3	476.5
$T_{MD} / ^\circ\text{C}$	531.5	542.7	513.4	500.5
$\Delta T / ^\circ\text{C}$	21.9	16.3	6.1	24.0
羰基指数	1.264	1.023	1.055	1.090

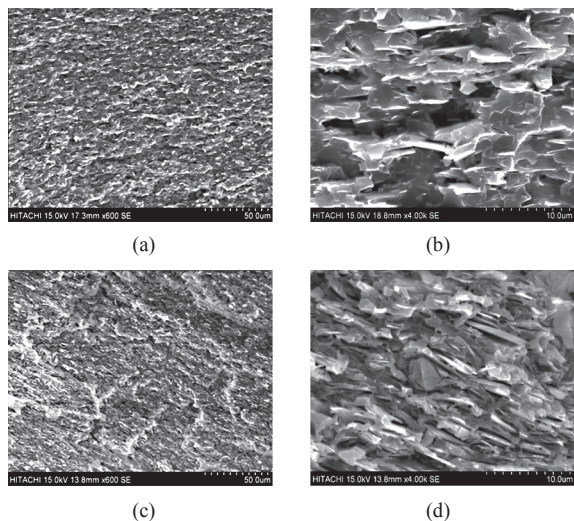
注: T_{ID} 为初始分解温度, T_{MD} 为最大分解温度, $\Delta T = T_{MD} - T_{ID}$ 。

为了进一步证明助剂具有降低滑石粉催化降解的作用,对 1[#]~4[#] 材料的分子量及其分布进行了测试,结果如表 3 所示。由表 3 可以看到,向纯 PC 中加入羧酸类助剂,材料的分子量基本没有变化,结合羰基指数的结果,可以认为助剂与 PC 发生了一定的反应;加入滑石粉后,PC 的分子量降低,分布变宽,表明 PC 发生了降解;继续添加助剂后,填充材料的分子量变大,基本与 PC 分子量相同,且分布也相应变窄,这直接说明自制的羧酸类助剂降低了滑石粉对 PC 的降解,使低分子量部分减少。

表 3 1[#]~4[#] 材料的分子量及分布

材料编号	重均分子量	多分散系数
1 [#]	49 880	2.120
2 [#]	49 965	2.115
3 [#]	35 991	3.176
4 [#]	49 080	2.610

此外,通过 SEM 考察了 3[#] 和 4[#] 材料冲击断面的微观形态,如图 9 所示。由图 9 可以看出,羧酸类助剂提高了滑石粉的分散程度,提高了界面结合性



a—3[#] 材料,放大 600 倍; b—3[#] 材料,放大 4000 倍;
c—4[#] 材料,放大 600 倍; d—4[#] 材料,放大 4000 倍

图9 3[#]和4[#]材料冲击断面SEM照片

能。这一方面,有利于冲击能量的传递,另一方面,滑石粉与PC界面的脱粘需要吸收更多的能量,从而提升了滑石粉填充PC材料的整体韧性,这由图7的冲击性能测试结果得到了验证。

综上所述,自制的羧酸类助剂既可与滑石粉发生反应,也可与PC发生反应,但其主要与滑石粉发生酸碱反应,降低滑石粉对PC的催化降解,从而提高了材料的韧性。

3 结论

(1) 滑石粉的加入会导致PC的严重降解,使其MFR明显上升,而热稳定性、 T_g 和韧性明显下降,其中,材料的冲击性能下降显著,因此提高滑石粉填充PC材料韧性的关键是降低PC的降解。

(2) 自制的羧酸类助剂能够显著提高滑石粉填充PC的冲击性能,当其质量分数为0.5%时,质量分数为25%滑石粉填充PC材料的悬臂梁缺口冲击强度可达180 J/m,弯曲弹性模量为6490 MPa,能够兼顾刚韧平衡,满足电子电器客户要求。

(3) 羧酸类助剂主要通过和滑石粉的反应,降低其对PC的催化降解,有效保护了PC,改善了滑石粉的分散性及其与PC的界面结合,从而得到了综合性能较好的滑石粉填充PC材料。

参考文献

[1] 戴苍松,郑实,袁博. 超细滑石粉填充PC/ABS合金力学性能研究[J]. 塑料工业,2009,37(4):64-68.
Dai Cangsang, Zheng Shi, Yuan Bo. Research on mechanical properties of fine talc in the polycarbonate/ABS blends[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(4):64-68.

[2] 罗恒,徐国平,郭建兵,等. 矿物增强PC/ABS合金的制备及性能研究[J]. 塑料工业,2011,39(6):18-21.
Luo Heng, Xu Guoping, Guo Jianbing, et al. Preparation and properties of mineral reinforced PC/ABS alloy[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(6):18-21.

[3] 夏英,张锋锋,任庆龙,等. 矿物纤维增强PP/EVA复合材料力学性能的研究[J]. 现代塑料加工应用,2016,28(3):1-4.
Xia Ying, Zhang Fengfeng, Ren Qinglong, et al. Mechanic properties of mineral fiber reinforced PP/EVA composites[J]. Modern Plastic Processing and Applications, 2016, 28(3):1-4.

[4] 袁庆丰,杨郑,徐琼楠,等. 偶联剂改性填料对SEBS/PP复合材料性能的影响[J]. 武汉工程大学学报,2017,39(1):49-53.
Yuan Qingfeng, Yang Zheng, Xu Qiongnan, et al. Effect of coupling agents modified fillers on properties of SEBS/PP composites[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(1):49-53.

[5] 何丽红,周超,李力,等. 硅烷偶联剂表面改性二氧化钛粒子超疏水性能[J]. 精细化工,2014(9):1061-1064.
He Lihong, Zhou Chao, Li Li, et al. Superhydrophobicity of surface-modified TiO₂ with silane coupling agent[J]. Fine Chemicals, 2014(9):1061-1064.

[6] 陈亚东,张慧波,彭振博. 改性滑石粉及其对聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 工程塑料应用,2007,35(9):17-20.
Chen Yadong, Zhang Huibo, Peng Zhenbo. Modification of fine talc power and the effect on properties of polyurethane elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(9):17-20.

[7] Katajisto J, Pakkanen T T, Pakkanen T A, et al. Ab initio study on thermal degradation reactions of polycarbonate[J]. Journal of Molecular Structure:THEOCHEM, 2003, 634:305-310.

[8] 限明,刘念才,徐祥铭. 聚碳酸酯在催化剂作用下的降解反应[J]. 上海交通大学学报,1999,33(5):1301-1306.
Wei Ming, Liu Niancai, Xu Xiangming. Degradation reaction of polycarbonate in the presence of catalyst[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 1999, 33(5):1301-1306.

[9] 周文君,杨辉,方晨鹏. 聚碳酸酯的热降解[J]. 化工进展,2007,26(1):23-36.
Zhou Wenjun, Yang Hui, Fang Chenpeng. Thermal degradation of polycarbonate[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(1):23-36.

[10] Feng Jie, Hao Jianwei, Du Jianxin, et al. Using TGA/FTIR TGA/MS and cone calorimetry to understand thermal degradation and flame retardancy mechanism of polycarbonate filled with solid bisphenol A bis(diphenyl phosphate) and montmorillonite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(4):605-614.

[11] 王克强,黄红红. 聚碳酸酯的分子量分布与热降解[J]. 石油化工,1997,26(11):750-754.
Wang Keqiang, Huang Honghong. Molecular weight distribution and thermal degradation of polycarbonate[J]. Petrochemical, 1997, 26(11):750-754.

- [20] 毕鸿章. 高科技纤维与应用, 2013(6):68.
Bi Hongzhang. Hi-Tech Fiber & Application, 2013(6):68.
- [21] 张国利, 等. 天津工业大学学报, 2015(2):1-5.
Zhang Guoli, et al. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2015(2):1-5.
- [22] 王召召. 复合材料热压罐 / 真空辅助 (VARI) 组合工艺设计与结构性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2016.
Wang Zhaozhao. Study on structure and properties of the composite manufactured by autoclave / VARI technology and its design[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [23] 刘亚男, 等. 航空制造技术, 2018(4):74-77.
Liu Yanan, et al. Aeronautical Manufacturing Technology, 2018(4):74-77.
- [24] 赵伟超, 等. 中国胶粘剂, 2017, 26(7):28-31.
Zhao Weichao, et al. China Adhesives, 2017, 26(7):28-31.
- [25] Kelly P A. Journal of the Textile Institute, 2011, 102(8):689-699.
- [26] 郭启微, 等. 纺织学报, 2008, 29(5):42-45.
Guo Qiwei, et al. Journal of Textile Research, 2008, 29(5):42-45.
- [27] 金天国, 等. 复合材料学报, 2015, 32(3):840-847.
Jin Tianguo, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(3):840-847.
- [28] 刘刚, 等. 复合材料学报, 2015, 32(4):1194-1200.
Liu Gang, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4):1194-1200.
- [29] 杨金水, 等. 复合材料学报, 2011, 28(6):1-7.
Yang Jinshui, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(6):1-7.
- [30] Jiang Jianjun, et al. Applied Composite Materials, 2017, 24(3):625-642.
- [31] Wang Changchun, et al. Applied Composite Materials, 2015, 22(4):363-375.
- [32] 周雷敏, 等. 高科技纤维与应用, 2013, 38(2):57-61.
Zhou Leimin, et al. Hi-Tech Fiber & Application, 2013, 38(2):57-61.
- [33] 刘强, 等. 航空制造技术, 2014(15):58-62.
Liu Qiang, et al. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014(15):58-62.
- [34] 徐志明. 电气自动化, 2018, 40(1):88-91.
- [35] Xu Zhiming. Electrical Automation, 2018, 40(1):88-91.
- [36] 王绍凯, 等. 玻璃钢 / 复合材料, 2014(9):76-84.
Wang Shaokai, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2014(9):76-84.
- [37] 张朝晖, 等. 航空制造技术, 2013(15):51-54.
Zhang Chaohui, et al. Aeronautical Manufacturing Technology, 2013(15):51-54.
- [38] 李林. 航空制造技术, 2017(11):105-109.
Li Lin. Aeronautical Manufacturing Technology, 2017(11):105-109.
- [39] 黄当明, 等. 航空制造技术, 2017(4):97-100.
Huang Dangming, et al. Aeronautical Manufacturing Technology, 2017(4):97-100.
- [40] 文立伟, 等. 南京航空航天大学学报, 2015, 47(5):637-649.
Wen Liwei, et al. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2015, 47(5):637-649.
- [41] 王永军, 等. 航空制造技术, 2015(14):38-43.
Wang Yongjun, et al. Aeronautical Manufacturing Technology, 2015(14):38-43.
- [42] Solano J. JEC Composites Magazine, 2012, 49(72):44-46.
- [43] 刘亚威. 大飞机, 2014(7):106-107.
Liu Yawei. Jetliner, 2014(7):106-107.
- [44] 李培旭, 等. 玻璃钢 / 复合材料, 2016(8):99-104.
Li Peixu, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2016(8):99-104.
- [45] 冯军. 航空制造技术, 2009(22):38-42.
Feng Jun. Aeronautical Manufacturing Technology, 2009(22):38-42.
- [46] 高艳秋, 等. 帽型壁板整体结构 RFI 成型工艺研究 [C]// 第 17 届全国复合材料学术会议 (复合材料制造技术与设备分论坛) 论文集. 北京: 中国复合材料学会, 2012:606-608.
Gao Yanqiu, et al. Research on RFI molding process of hat wall slab structure[C]//Proceedings of the 17th national conference on composite materials (composite material manufacturing technology and equipment sub forum). Beijing: Chinese Society for Composite Materials, 2012:606-608.
- [47] Yin Pumin. Beijing Review, 2015(47):28-29.
- [48] 吴兴世, 等. 百年潮, 2016(4):4-11.
Wu Xingshi, et al. Hundred Year Tide, 2016(4):4-11.
- [49] blens[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(9):25-27.
- [50] 季根忠, 刘维民, 齐陈泽, 等. 刚性粒子增韧聚合物机理研究 [J]. 高分子通报, 2005(1):50-54.
Ji Genzhong, Liu Weiming, Qi Chenze, et al. Study on toughening mechanism of polymer toughened by rigid organic particles[J]. Polymer Bulletin, 2005(1):50-54.
- [51] 李玉林, 何培新. 高分子合金增韧机理的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5):26-30.
Li Yulin, He Peixin. Advances in studies on toughening mechanisms of polymer alloys[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2002, 18(5):26-30.
- [52] 郭宝华, 徐晓琳, 徐军. MBS 对聚碳酸酯的增韧作用及其增韧机理的探讨 [J]. 橡塑技术与装备, 2006, 32(7):23-27.
Guo Baohua, Xu Xiaolin, Xu Jun. Discussion of MBS vs the toughening function of polycarbonate and its toughening mechanism[J]. China Rubber/Plastics Technology & Equipment, 2006, 32(7):23-27.
- [53] 陆波, 李鹏. ACR 对 PC 和 PC / ABS 合金的增韧研究 [J]. 塑料工业, 2010, 38(9):25-27.
Lu Bo, Li Peng. Study on ACR toughening PC and PC / ABS

(上接第 138 页)

26(11):750-754.