

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.07.012

添加异相成核剂作用下MIM/IMD成型界面鼓包缺陷抑制方法

于盛睿¹, 邱黎明¹, 滑海涛¹, 祝博恒¹, 姜燕¹, 何利楠¹, 李青洲¹, 董春法¹, 罗伟², 刘晓敏³, 周华民⁴

[1. 景德镇陶瓷大学机械电子工程学院, 江西景德镇 333403; 2. 无锡晟隆精密科技有限公司, 江苏无锡 214101;

3. 博思半导体(江西)有限公司, 江西景德镇 333036; 4. 华中科技大学材料成形与模具技术全国重点实验室, 武汉 430074]

摘要: 微孔发泡模内表面装饰复合成型(MIM/IMD)是制备高表观质量、轻量化聚合物制品的重要成型方法,装饰膜与聚合物基体之间的可靠黏结是该工艺成功的关键。然而,装饰膜的阻隔特性导致成型过程中气体逃逸困难,易积聚于膜-基界面,形成鼓包缺陷并降低界面黏结强度,严重制约MIM/IMD工艺应用。针对上述问题,本文分析MIM/IMD成型过程中泡孔的动态演变规律,揭示鼓包缺陷形成机制,提出通过引入异相成核剂纳米碳酸钙(nano-CaCO₃)抑制鼓包缺陷、增强界面黏结强度的新方法。该方法利用nano-CaCO₃的异相成核作用,提高泡孔成核密度、缩减泡孔尺寸,从而限制充模阶段熔体流动前沿泡孔的过度生长,减轻熔体坍塌与气体逸散,从而抑制鼓包缺陷的形成。以nano-CaCO₃含量为变量开展成型试验,通过对比不同含量下MIM/IMD制品的泡孔形貌、表面质量、鼓包覆盖率、结晶度及力学性能,验证提出方法的有效性。结果表明,nano-CaCO₃质量分数从0%增至6%,泡孔由不均匀的分层结构转变为细密均匀分布,平均泡孔直径从99.08 μm减小至48.55 μm,泡孔密度提升251.1%。泡孔结构的优化显著抑制了充模阶段的熔体坍塌与气体释放,使得未覆膜侧表面粗糙度从0.805 μm降至0.412 μm,覆膜侧鼓包覆盖率从7.12%降至0%,缺陷得以消除。同时,nano-CaCO₃诱导β晶形成,使基体结晶度由42.53%提升至54.25%,协同泡孔细化将MIM/IMD制件的界面剥离强度与拉伸强度分别提升23.1%和17.9%,为MIM/IMD工艺中膜-基界面鼓包缺陷的消除提供了基于成核剂调控的缺陷抑制机理与调控方法。

关键词: 微孔发泡; 模内表面装饰; 鼓包缺陷; 异相成核剂; 表观质量

中图分类号: TQ320.66+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)07-0101-15

A novel method for suppression of bulge defect at molding interface in microcellular injection molding process combined with in-mould decoration via heterogeneous nucleating agents

YU Shengrui¹, QIU Liming¹, HUA Haitao¹, ZHU Boheng¹, JIANG Yan¹, HE Linan¹, LI Qingzhou¹, DONG Chunfa¹, LUO Wei²,
LIU Xiaomin³, ZHOU Huamin⁴

[1. School of Mechanical and Electronic Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, China; 2. Wuxi Bright Precision Technology Co., Ltd, Wuxi 214101, China; 3. Bosi Semiconductor (Jiangxi) Co., Ltd., Jingdezhen 333036, China; 4. State Key Lab of Material Processing and Die & Mold Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China]

Abstract: Microcellular injection molding combined with in-mold decoration (MIM/IMD) is an important molding method for producing lightweight polymer products with high surface quality. Reliable adhesion between the decorative film and the polymer substrate is critical to the success of this process. However, the sealing property of the decorative film makes it difficult for gas to escape during molding. The gas tends to accumulate at the film-substrate interface, causing bulge defects and reducing the interface bonding strength, which severely limits the application of MIM/IMD process. To address the above issues, the dynamic evolution behavior of cells during MIM/IMD molding process was analyzed in this study, the formation mechanism of bulge defects was revealed, and a novel method of introducing nano-calcium carbonate (nano-CaCO₃) as a heterogeneous nucleating agent to suppress

基金项目: 国家自然科学基金项目(52565037, 52065029), 江西省自然科学基金重点项目(20262BAC250093, 20212ACB204013), 江西省职业早期青年科技人才培养项目(20244BCE52208)

通信作者: 于盛睿, 博士研究生, 教授, 博士生导师, 研究方向为聚合物先进成型与创新设计、仿生设计与制造

收稿日期: 2026-05-05

引用格式: 于盛睿, 邱黎明, 滑海涛, 等. 添加异相成核剂作用下MIM/IMD成型界面鼓包缺陷抑制方法[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(7): 101-115.

YU Shengrui, QIU Liming, HUA Haitao, et al. A novel method for suppression of bulge defect at molding interface in microcellular injection molding process combined with in-mould decoration via heterogeneous nucleating agents[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(7): 101-115.

bulge defects and enhance the interface bonding strength was proposed. This method utilized the heterogeneous nucleation effect of nano- CaCO_3 to increase the nucleation density and reduce the cell size. Thus, excessive growth of cells at the melt flow front during the filling stage was restricted, melt collapse and gas escape were alleviated, thereby suppressing the formation of bulge defects. Molding experiments were conducted with nano- CaCO_3 content as the variable. The effectiveness of the proposed method was verified by comparing the cell morphology, surface quality, bulge coverage ratio, crystallinity, and mechanical properties of MIM/IMD parts with different contents of nano- CaCO_3 . The results show that as mass fraction of nano- CaCO_3 increases from 0wt% to 6wt%, the cell structure transforms from a non-uniform layered structure to a fine and uniformly distributed structure. The average cell diameter decreases from 99.08 μm to 48.55 μm , while the cell density increases by 251.1%. The optimized cell structure significantly suppresses melt collapse and gas release during the filling stage. Consequently, the surface roughness of the undecorated side decreases from 0.805 μm to 0.412 μm , and the bulge coverage ratio on the decorated side decreases from 7.12% to 0%, indicating complete elimination of the defects. Meanwhile, nano- CaCO_3 induces the formation of β -crystals, increasing the crystallinity of the matrix from 42.53% to 54.25%. Together with cell refinement, the interfacial peel strength and tensile strength of MIM/IMD parts are improved by 23.1% and 17.9%, respectively. Defect suppression mechanism and process control approach based on nucleating-agent regulation for eliminating bulge defects at the film-substrate interface in MIM/IMD process were provided in this study.

Keywords: microcellular foaming; in-mould decoration; bulge defect; heterogeneous nucleating agent; surface quality

微孔发泡模内表面装饰复合成型(MIM/IMD)是使用处于超临界流体(SCF)状态的物理发泡剂通过微孔发泡注射成型(MIM)与模内表面装饰成型(IMD)一步集成于一幅模具、一个工序注塑高表观质量、轻量化聚合物产品的新型工艺方法。其中物理发泡剂[一般为氮气(N_2)或二氧化碳(CO_2)]是指在高压下,以SCF状态注入聚合物熔体,并仅通过物理状态变化在熔体内部生成大量微米级泡孔结构的气体物质。与传统MIM相比,MIM/IMD工艺充模前在模具型腔表面嵌入装饰膜,使高温熔体在型腔内直接与表面装饰膜贴合,一次成型出高表观质量、轻量化聚合物产品,在汽车内饰件、电子产品外观件等领域具有广阔的应用前景^[1-2]。然而,MIM/IMD成型中由于具有密闭性装饰膜的嵌入,会在聚合物熔体与模具型腔之间形成物理阻隔,使得熔体发泡过程中从破裂泡孔释放的气体无法通过与模具排气系统的连通被排出,易在膜-基界面聚集形成鼓包缺陷,显著降低界面黏结强度,严重制约了该工艺的进一步工程应用^[3]。

在MIM成型领域,为解决MIM工艺中气体聚集带来的界面问题,现有研究多通过减缓表层熔体的冷却速率予以克服。例如,Dong等^[4]发现通过提高模具温度,延缓表层熔体固化,促使滞留于界面的气体重新溶解,可消除MIM制件表面气泡痕。此外,Chen等^[5]通过在模具型腔表面引入隔热膜,减缓表层热量散失以改善表面质量。然而维持较高模具温度会导致泡孔过度长大、并延长成型周期。另一方面,为了从根本上抑制充模阶段熔体前沿的气

体释放,Ren等^[6]采用气体反压技术,通过在型腔预充高压气体降低发泡体系的过饱和度,抑制熔体流动前沿中的泡孔破裂与气体析出。然而,较高气体反压环境显著降低成核率与泡孔密度,削弱制品的减重率^[7]。更关键的是,型腔内的预充高压气体极易破坏装饰膜在模具中的定位与贴合,导致无法直接应用于MIM/IMD工艺。

上述方法均未触及鼓包缺陷产生的关键环节,即充模阶段熔体流动前沿泡孔的破裂行为。进一步分析表明,熔体前沿的大尺寸泡孔在喷泉效应和剪切作用下发生破裂,释放的气体是界面困气的直接来源。据此推断降低泡孔破裂、减少气体释放量是抑制鼓包缺陷形成的核心思路。受当前有关异相成核剂的研究启发:异相成核剂可在聚合物熔体中提供大量异相成核位点,显著降低泡孔成核能垒,从而大幅提高成核密度、减小泡孔尺寸并改善泡孔均匀性^[8-9];而泡孔尺寸的细化能够增强熔体前沿的结构稳定性,降低泡孔在流场中的破裂概率^[10]。为此,若在MIM/IMD熔体中添加异相成核剂,通过提高成核密度、细化泡孔尺寸,从而提升熔体内部的整体含气量,则在一定的发泡倍率下,从破裂熔体中释放至膜-基界面的受困气体势必减少。这正是本文的立论基础与方法依据。然而,现有研究多聚焦于成核剂对泡孔形态与制品力学性能的影响,尚未系统揭示成核剂在MIM/IMD成型体系中如何通过调控泡孔破裂行为进而影响界面气体释放与鼓包缺陷形成的机制。具体而言,成核剂含量与泡孔尺寸、泡孔破裂概率、界面气体释放量以及鼓包

体积的定量关系仍不明确。

针对上述问题,本文以纳米碳酸钙(nano- CaCO_3)为异相成核剂,系统研究 MIM/IMD 成型中异相成核剂含量对泡孔结构、表面粗糙度、鼓包缺陷覆盖率及力学性能的影响;揭示异相成核剂对细化泡孔、抑制熔体前沿泡孔破裂、减少界面气体释放进而消除鼓包缺陷的作用机制,为 MIM/IMD 工艺中膜-基界面鼓包缺陷的消除提供可行的技术方案与理论依据。

1 异相成核剂对 MIM/IMD 泡孔结构与鼓包缺陷的影响机制

1.1 鼓包缺陷形成机理

MIM/IMD 工艺原理与鼓包缺陷形成机理如图 1 所示。图中用浅蓝、橘红颜色分别定性表示聚合物基体处于低温的玻璃态、高温的黏流态,深蓝色表示表面覆膜。如图 1a 所示,MIM/IMD 成型工艺过程包括四个阶段。

阶段(I):覆膜定位。在模具开模状态,利用静电发生器将装饰膜吸附于模具型腔,模具动、定模闭合。

阶段(II):熔体注射。聚合物原料由注塑机料斗进入料筒后,在螺杆旋转塑化及外部加热器加热作用下由玻璃态转变为黏流态,并从尾部输送至料筒前端;与此同时利用微孔发泡控制系统,对 N_2 或 CO_2 加热与加压,加热温度与压力要求达到临界温度和压力之上,以使其达到 SCF 状态,成为 SCF 流体,通过图 1a 中的 SCF 注入器被注入料筒中在聚合

物熔体中迅速溶解并扩散,且与熔体充分塑炼混合形成均相体系。接着,在螺杆驱动下被注入模具型腔,均相体系进入型腔后温度和压力骤降,热力学性质变得不稳定,使得 SCF 流体处于过饱和状态,从而在熔体内部的过饱和点处形成泡孔成核点,经过成核、长大,最终在熔体内部形成大量的微米级泡孔结构^[1]。在此过程中,发泡熔体与嵌入型腔的装饰膜接触并产生分子间紧密熔合。

阶段(III):冷却固化。发泡熔体与装饰膜接触并熔合后,在模具型腔内逐步冷却定型。

阶段(IV):开模取件。模具动、定模开启并顶出塑件,取出基体内部含有大量微米级泡孔、表面覆膜装饰的 MIM/IMD 制品。

MIM/IMD 成型中鼓包缺陷的形成机理如图 1b 所示:在上述(II)熔体注射阶段,由于温度和压力的骤降,泡孔在发泡熔体内经历成核、长大过程。由于熔体流动前锋与尚未充填的低压型腔区域相连接,该区域为发泡熔体中压力最低的区域,泡孔核在充填过程中优先生长并持续长大形成泡孔。此外,由于喷泉效应,流动前锋处的熔体由中心向模壁侧翻转,在内部熔体的泡孔体积膨胀及熔体剪切作用的双重效应下,前锋发泡熔体的厚度逐渐被减薄,强度相应被降低;此时熔体前锋中的泡孔随着熔体前锋的翻转不断向模壁侧迁移,在近模壁区域发生拉伸变形,在此过程中,泡孔体积不断膨胀,从而使强度逐渐降低的熔体发生坍塌、破裂,内部膨胀气体也随之从熔体前锋中释放、迁移至膜-基界面

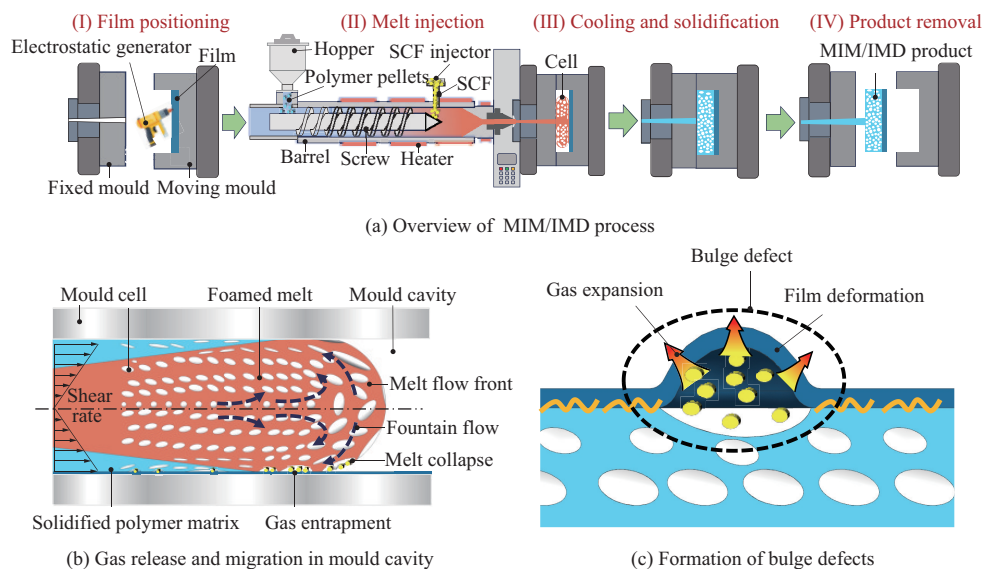


图1 鼓包缺陷形成机理

Fig. 1 Formation mechanism of bulge defects

区域。与此同时聚合物熔体与装饰膜发生界面黏结,气体受困于膜-基界面。如图1c所示,在阶段(IV):开模取件,MIM/IMD塑件由模具顶出系统自型腔中顶出,原受型腔壁支撑的薄膜失去模具钢的约束,膜-基界面的被困气体因外部压力骤降向薄膜侧膨胀,使失去约束的薄膜发生塑性变形向外部凸起,从而在膜-基界面形成鼓包缺陷。

1.2 异相成核剂对鼓包缺陷的抑制机制

基于1.1节MIM/IMD鼓包缺陷形成机理的解析,可知鼓包缺陷形成的根本原因在于:充填过程中熔体流动前沿泡孔破裂释放的气体受困于膜-基界面无法逃逸,脱模后受困气体向外膨胀而形成。因此,抑制鼓包缺陷产生的关键在于减少气体向膜-基界面的释放和积聚。根据这一思路,涉及的潜在可行方法主要有以下3个。

(1)降低SCF注入比例。降低SCF注入比例可以减少熔体中的气体含量,从而降低充填过程中的气体释放量。但该方法会降低发泡倍率,与制品的轻量化需求相矛盾,在实际应用中受限^[12]。

(2)提升熔体强度。提升熔体强度可增强泡孔

侧壁力学稳定性,减少泡孔破裂及气体释放。引入异相成核剂是一种有效方法,其作为刚性颗粒在熔体中形成微观约束结构,限制链段运动并分担变形载荷,从而提高熔体抗变形能力^[13]。

(3)细化内部泡孔结构。充模过程中熔体流动前沿的泡孔破裂与泡孔结构密切相关。致密且均匀分布的泡孔结构可限制泡孔过度拉伸变形,降低侧壁破裂概率,从而减少气体释放量^[14]。研究表明^[9],在聚合物基体中引入异相成核剂可提供大量成核位点并降低成核能垒,从而形成高密度、小尺寸且分布均匀的泡孔结构。

基于上述分析,添加异相成核剂可同时提升熔体强度与细化泡孔结构,达到抑制泡孔破裂的目的,从而减少充填过程中的气体释放。因此,本文提出添加异相成核剂的方法策略,图2为添加异相成核剂抑制鼓包缺陷形成的原理图。

如图2a所示,根据经典成核理论,气泡核的形成需要克服成核自由能垒。在未添加成核剂的均相成核过程中,均相成核所需要的临界吉布斯自由能 ΔG_{hom} 的计算见公式(1)^[15]。

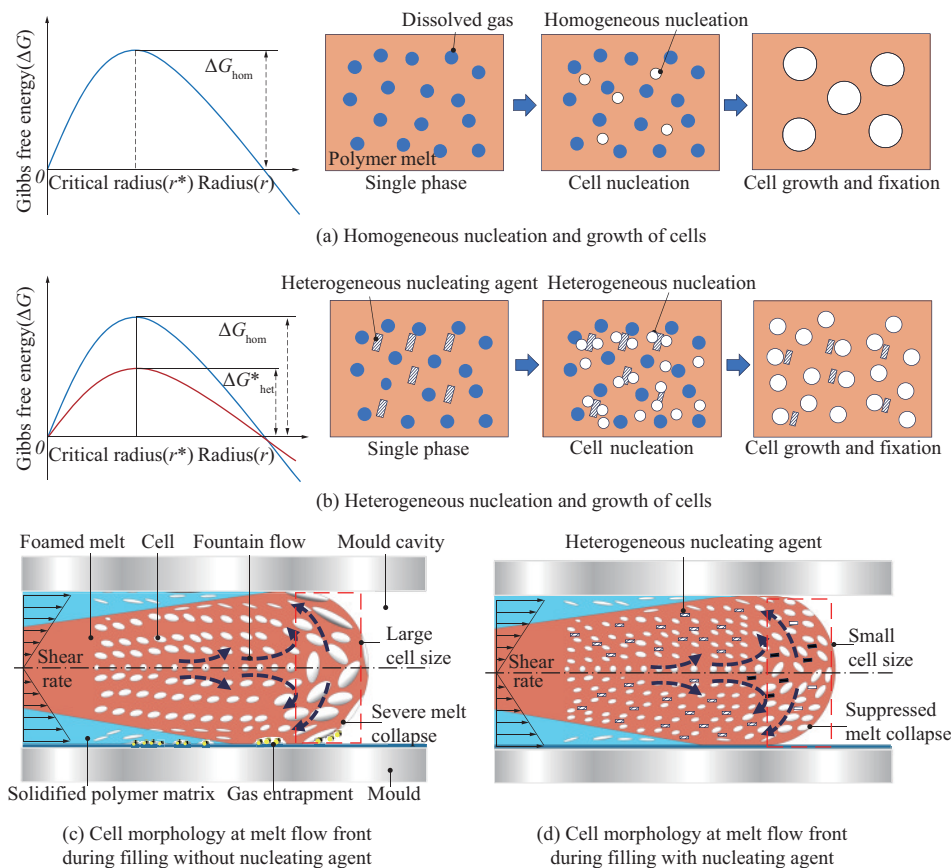


图2 成核剂对鼓包缺陷的抑制机制

Fig. 2 Mechanism of bugle defect suppression by nucleating agents

$$\Delta G_{\text{hom}} = \frac{16\pi\gamma_{\text{bp}}^3}{3\Delta p^2} \quad (1)$$

式中: γ_{bp} 为界面张力; Δp 为气体过饱和度。

均相成核需要体系提供足够高的气体过饱和度以克服较高的能垒,导致成核密度较低,形成的泡孔尺寸较大且分布不均匀。而如图2b所示,纳米成核剂颗粒的引入为体系提供了异相成核位点,显著降低了成核自由能垒。异相成核所需要的临界吉布斯自由能 ΔG_{het} 的计算见式(2)^[15]。

$$\Delta G_{\text{het}} = \frac{16\pi\gamma_{\text{bp}}^3}{3\Delta p^2} S(\theta_c) \quad (2)$$

式中: θ_c 为界面接触角; $S(\theta_c)$ 为关于聚合物、气体、成核剂接触角的函数,且 $0 < S(\theta_c) < 1$,因此 $\Delta G_{\text{het}} < \Delta G_{\text{hom}}$ 。

在相同过饱和度条件下,异相成核使得气泡能够在更多位点同时生成,大幅提高了成核密度。由于体系内溶解的SCF总量基本恒定,成核密度的提高必然导致分配至单个泡孔的气体体积相应减少,从而有效限制泡孔尺寸扩张。此外,成核剂在熔体中均匀分散保证了成核位点的空间均匀性,降低局部泡孔过度长大的概率。因此,异相成核剂能够促进熔体内部生成高密度、小尺寸及分布均匀的泡孔结构。

上述泡孔结构的改善,对于抑制充模阶段流动前沿的熔体坍塌具有决定性作用。在充模阶段,受喷泉效应影响,熔体流动前沿区域的泡孔受剪切与拉伸应力作用,向模壁方向迁移并发生形变。如图2c所示,对于未添加成核剂的体系,熔体内部形成的泡孔尺寸较大。大尺寸泡孔在流场拉伸过程中,会导致泡孔周围的聚合物熔体厚度减薄,显著降低该区域的局部熔体强度。当此类强度较低的熔体迁移至流动前沿时,难以抵抗高剪切与拉伸应力的共同作用,熔体发生坍塌,导致内部气体释放并积聚、受困于膜-基界面,最终形成鼓包缺陷。与之相对,如图2d所示,添加异相成核剂后形成的高密度、小尺寸泡孔结构可有效维持熔体连续性,并分散流动前沿的剪切与拉伸应力,从而降低熔体坍塌及泡孔破裂的概率。相较于图2c中未添加成核剂的体系,该微观结构的变化显著增强熔体强度,从而减少熔体坍塌与泡孔破裂的概率。

综上所述,异相成核剂通过降低成核能垒,显著提高了成核密度,使泡孔尺寸减小并均匀分布。这种优化的泡孔结构大幅增强了熔体流动前沿的

抗变形与抗破裂能力,从根本上减少了气体向膜-基界面的释放,避免了界面高压气体的积聚,最终达到抑制并消除鼓包缺陷的目的。

2 试验设计

为进一步验证提出方法的有效性与正确性,开展不同成核剂含量下MIM/IMD工艺成型试验,以等厚矩形板和拉伸样条为研究对象试制成型样条,对其性能展开测试分析,包括样条的泡孔形貌、泡孔结构、表面粗糙度、鼓包覆盖率、晶体结构及力学性能。

2.1 主要原材料

聚丙烯(PP):FPC75,沙特基础工业公司;

高纯度氮气(N_2):纯度99.9%,浮梁深冷技术有限公司(用于制备SCF状态的物理发泡剂);

PP材质装饰膜:厚度为0.1 mm,浙江中域科技股份有限公司;

nano- CaCO_3 :纯度99.9%、粒径为50 nm,上海乃欧纳米科技有限公司(材料已由厂家进行硬脂酸表面处理,硬脂酸用量为1%,无需额外偶联剂,可直接使用)。

需要说明的是,nano- CaCO_3 是一种高效异相成核剂,相比常规微米级成核剂(如微米级 CaCO_3 或玻璃微珠),其纳米级粒径和较大的比表面积能提供丰富成核位点,有效增加泡孔成核密度、减小泡孔尺寸并改善均匀性;相比其他高成本的纳米成核剂(如纳米 SiO_2 或 TiO_2),nano- CaCO_3 成本更低,便于大规模应用。基于上述原因,本文选择nano- CaCO_3 作为异相成核剂^[16]。

2.2 主要仪器及设备

全电动注射成型机:J180ADS-180U,螺杆直径为40 mm,日本制钢所;

微孔发泡控制系统:FPC-BII,控制压力为0-35 MPa,北京中拓模塑科技有限公司;

模温机:STM-607W,最高设置温度为100 °C、控温精度为 ± 0.5 °C,信易电热机械股份有限公司;

静电发生器: BEST-JDFS,深圳贝斯特有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): SU-8010,日本日立公司;

白光干涉仪: AM-70000,板石智能科技(深圳)有限公司;

高分辨率数码相机: R50 RF18-150STM,日本

佳能公司;

广角X射线衍射(WAXD)仪:Bruker D8 Advance,波长为 $1.5418 \text{ \AA}$ 、扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,德国布鲁克AXS有限公司;

万能材料试验机:B-6018DZ,载荷精度为 $\pm 5\%$,苏州拓航仪器设备有限公司。

2.3 材料配比及工艺参数设置

为探究异相成核剂含量对MIM/IMD成型样条鼓包缺陷的影响规律,根据材料供应商推荐和工艺经验,在保证异相成核剂能够在聚合物基材中均匀分布、不出现团聚现象的前提下,分别将0%、2%、4%、6%质量分数的nano- CaCO_3 添加入PP基体中制备试验样条。此外,为保证试制样条可在同一尺度下进行对比分析,在相同的工艺条件下进行成型试验,设置成型条件为:熔体温度 200°C 、模具温度 35°C 、注射速度 150 mm/s 、注射压力 120 MPa 、SCF注入比例0.5%、冷却时间 30 s 。

2.4 样条制备

采用上述试验材料、成型装置、材料配比及工艺参数制备试验样条,选定本课题组设计开发的一模十一腔模具中的等厚矩形板与拉伸样条,如图3所示。其中,等厚矩形板的尺寸为 $113 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$ 、拉伸样条的尺寸为 $165 \text{ mm} \times 19 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$,分别符合ASTM D3330-18、ASTM D638-14 Type I标准,装饰膜的几何形状及尺寸与所用成型样条保持一致。等厚矩形板用于泡孔形貌、泡孔结构、表面粗糙度、鼓包覆盖率及界面剥离强度的对比分析,拉伸样条用于拉伸强度的对比分析。此外,为便于表征测试和结果分析,定义表面贴合装饰膜、在去除该装饰膜后的样条表面为覆膜侧、未贴合装饰膜的样条表面为未覆膜侧,如图3中的局部放大图所示。需要说明的是,该模具通过合理设计各试样体积、流道长度和浇口尺寸,确保了熔体

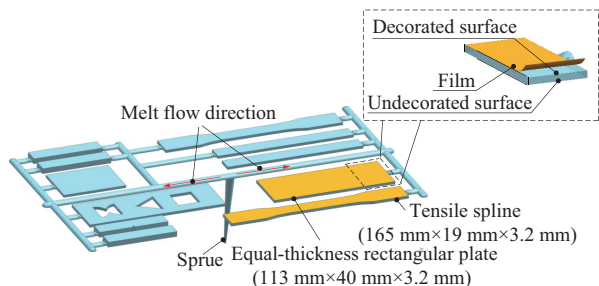


图3 成型样条在模具中的排布及几何尺寸

Fig. 3 Arrangement and geometric dimensions of molded splines in the mould

流动的平衡性。

2.5 测试与表征

2.5.1 泡孔形貌

采用SEM对样条截面(包括垂直和平行熔体流动方向截面)泡孔形貌进行观测,观测样品从图4中等厚矩形板的中心处制备,尺寸为 10 mm (长) $\times 10 \text{ mm}$ (宽) $\times 3.2 \text{ mm}$ (厚),将样品用液氮浸泡 30 min 后,以长度和宽度方向为对称中心对其进行脆断,分别获得垂直和平行熔体流动方向的样品截面,对其表面喷金处理,并进行SEM形貌观测。

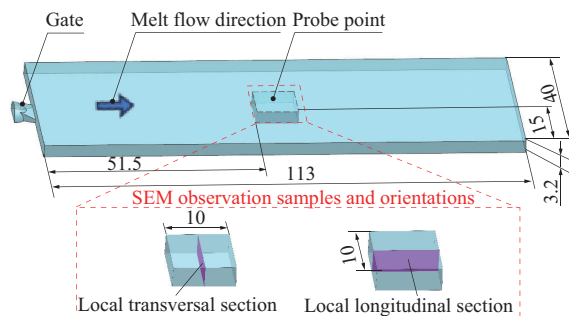


图4 等厚矩形板样条几何模型及SEM观测样品取样

Fig. 4 Geometric model of equal-thickness rectangular plate spline and sampling of SEM observation samples

2.5.2 泡孔结构

采用图像分析软件ImageJ对2.5.1节中观测到的泡孔形貌进行定量分析,选取的截面与2.5.1节保持一致。垂直熔体流动方向以泡孔尺寸和泡孔密度作为定量指标,分别通过给定区域内的平均泡孔直径、给定区域内单位体积的泡孔数量计算。泡孔直径(D)、泡孔密度(N)的计算公式见式(3)、式(4)^[17]。

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (3)$$

$$N = \left(\frac{n}{A} \right)^{3/2} \left(\frac{\rho_s}{\rho_f} \right) \quad (4)$$

式(3)中: d_i 为给定区域内第 i 个泡孔的直径; n 为给定区域内泡孔数量;式(4)中: A 为给定区域的面积; n 为泡孔数量; ρ_s 为未发泡样条密度; ρ_f 为发泡样条密度。其中 ρ_s 、 ρ_f 按照ISO 1183-2019标准采用排水法测量^[17]。

平行熔体流动方向以泡孔偏斜角(θ)和泡孔长径比(l)为定量指标。 θ 值由ImageJ软件直接测量, l 值计算公式见式(5)^[18]。

$$l = \frac{m}{n} \quad (5)$$

式中: m 为泡孔的长轴长度; n 为泡孔的短轴长度。

2.5.3 表面粗糙度

采用白光干涉仪对MIM/IMD样条未覆膜侧面三维形貌进行观测,并通过MountainsMap V11.0软件对三维表面形貌数据进行分析,得到表面粗糙度的二维云图及三维算术平均高度(S_a)。MIM/IMD成型过程中,流动前沿处泡孔在剪切与拉伸作用下被拉长并逐渐变薄,最终发生破裂。在喷泉效应作用下,破裂泡孔翻转至覆膜侧的膜-基界面或未覆膜侧的聚合物-模具钢界面,形成不规则表面轮廓,导致表面粗糙度增加^[19]。因此,表面粗糙度可用于表征泡孔破裂程度,粗糙度越大,说明泡孔破裂越严重。

2.5.4 鼓包覆盖率

定义鼓包覆盖率(R)作为评价样条鼓包缺陷程度指标,为覆膜表面出现鼓包缺陷的覆膜区域在样条的覆膜贴合面上的投影面积与理想条件下无缺陷的覆膜表面面积的比值, R 值越大,鼓包缺陷越严重。 R 的计算公式见式(6)。

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n S_i}{S_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中: S_i 为覆膜表面出现的第*i*个鼓包缺陷在样条覆膜贴合面上的投影面积; n 为覆膜表面出现鼓包缺陷的总数; S_0 为理想条件下无缺陷的覆膜表面的面积。

其中 S_i 的统计计算由数码相机采集表面覆膜的图像(图5a),将该图像导入ImageJ软件通过绘制各鼓包缺陷的轮廓(图5b),统计求和计算各黑色投影区域面积得到(图5c)。为减少试验误差,每组试验以5个样条的平均值作为试验结果。需要说明的是,本文采用鼓包覆盖率只是鼓包缺陷的近似表征,是在成型样条覆膜贴合面的投影平面上进行考察,忽略了厚度方向的影响,更准确的表达应该是从三维角度考察鼓包缺陷,通过精确测量鼓包缺陷的困气体积进行定量表征。由此造成的体积维度的偏差不会影响不同异相成核剂含量作用下对样条产生鼓包缺陷的影响趋势分析与结果判断,且在实际中偏差较小,测量方便、代价较小,故在本文选用。

2.5.5 WAXD 分析

采用WAXD仪测试样条的晶体结构。测试样品从等厚矩形板中心位置处制备(图4),样品尺寸为10 mm(长)×10 mm(宽)×3.2 mm(厚),对样品从覆膜

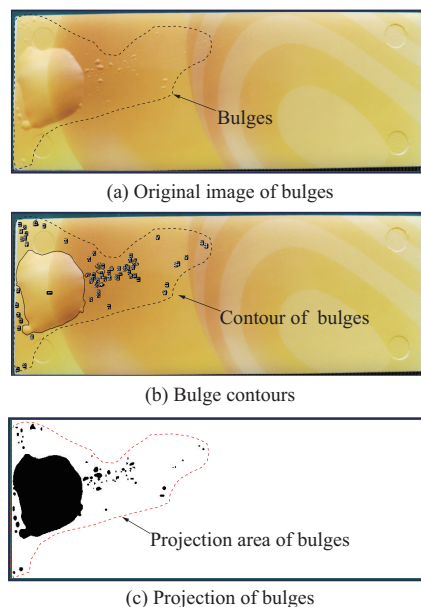


图5 鼓包区域的处理过程

Fig. 5 The processing of projected bulge area

侧沿厚度方向进行衍射扫描。根据WAXD测试图谱,采用MDI Jade 6.5软件对其进行扣除背底、平滑处理、分峰拟合。在拟合过程中,为保证结果的精确度,将拟合的残差控制在10%以下,得到样条的WAXD衍射图谱。根据处理后的衍射图谱,分别采用式(7)至式(9)计算样条的结晶度 X_c 、晶粒尺寸 D 和 β 晶相对含量^[20]。

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\% \quad (7)$$

式中: X_c 为衍射结晶度; I_c 为结晶部分的衍射积分强度; I_a 为非结晶部分的衍射积分强度。

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

式中: D 为晶粒尺寸; k 为谢乐常数; λ 为衍射射线波长; β 为衍射波峰的半高宽; θ 为衍射角。

$$K_\beta = \frac{A_\beta(300)}{A_\beta(300) + A_\alpha(110) + A_\alpha(040) + A_\alpha(130)} \times 100\% \quad (9)$$

式中: $A_\beta(300)$ 为晶面(300)的衍射峰面积; $A_\alpha(110)$ 、 $A_\alpha(040)$ 、 $A_\alpha(130)$ 分别为晶面(110)、(040)、(130)的衍射峰面积。

2.5.6 力学性能测试

采用万能材料试验机进行界面剥离强度、拉伸强度测试。其中,界面剥离强度表征膜-基界面黏结强度,按照ASTM D3330-18标准进行90°剥离试验,剥离速率为25 mm/min;拉伸强度按照ASTM D638-14标准进行测试,标距为115 mm,控制速度

为 30 mm/min。所有测试均重复 5 次并取平均值作为最终结果。

3 结果与讨论

3.1 泡孔形貌

图 6 和图 7 分别为不同 nano-CaCO₃ 含量下 MIM/IMD 成型样条垂直、平行熔体流动方向泡孔形貌。可以看出,泡孔形貌以样条厚度中心线为对称中心向两侧依次分布芯层、过渡层和皮层,呈现明显的分层结构;但不同 nano-CaCO₃ 含量下 MIM/IMD 成型样条芯层与过渡层之间泡孔形貌存在较大差异,具体分析如下。

(1) 垂直熔体流动方向。

图 6a 至图 6d 分别为含 0%、2%、4% 和 6% 的 nano-CaCO₃ 成型样条垂直熔体流动方向泡孔形貌。可以看出,当 nano-CaCO₃ 质量分数为 0% 时,芯层区

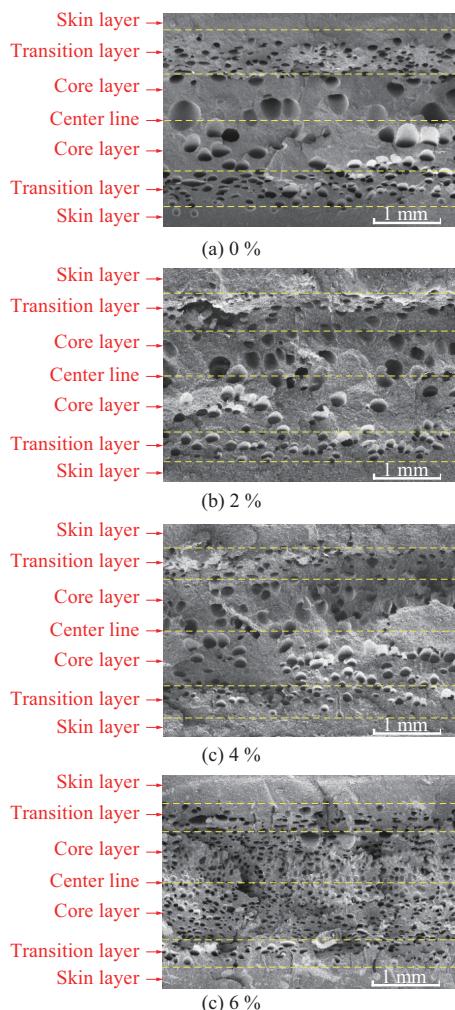


图 6 不同 nano-CaCO₃ 质量分数时 MIM/IMD 样条垂直熔体方向的泡孔形貌

Fig. 6 Cell morphology of MIM/IMD splines perpendicular to melt flow at different nano-CaCO₃ mass fractions

域泡孔分布稀疏且尺寸较大,过渡层泡孔分布密集且尺寸较小,皮层几乎没有泡孔分布。整体泡孔尺寸差异显著,并且分布不均匀。当 nano-CaCO₃ 质量分数增加至 4% 时,芯层与过渡层的泡孔差异逐渐减小,分布趋于均匀,泡孔破裂现象减少;当 nano-CaCO₃ 质量分数达到 6% 时,泡孔形貌发生显著改善,芯层与过渡层的泡孔形貌几乎没有差异,泡孔分布均匀且致密。其原因为:成型过程中型腔内存在显著的温度梯度和剪切流场,靠近模具型腔壁附近的过渡层区域冷却速率快,熔体黏度迅速上升,限制了泡孔的长大;而芯层区域冷却缓慢,泡孔具有较长的生长时间,泡孔尺寸大,在成型样条内部形成明显的分层结构。此外, nano-CaCO₃ 弥散分布于熔体内部,形成数量多且均匀分布的泡孔成核点,较多的泡孔成核点限制了泡孔长大的空间;同时, nano-CaCO₃ 粒子具有一定的刚性^[21],能够有效提高熔体强度,从而减少泡孔破裂,最终形成尺寸小、破裂少且分布均匀的泡孔形貌。

(2) 平行熔体流动方向。

图 7a 至图 7d 分别为 0%、2%、4% 和 6% 的 nano-CaCO₃ 成型样条平行熔体流动方向泡孔形貌。可以看出,当 nano-CaCO₃ 质量分数为 0% 时,沿平行熔体流动方向泡孔形貌取向显著,产生明显拉伸,呈椭圆形态,且变形泡孔主要分布于芯层区域。随着 nano-CaCO₃ 质量分数增加至 4%,泡孔变形程度逐渐减弱,变形泡孔逐渐向近过渡层区域迁移,芯层泡孔几乎没有变形。尤其是 nano-CaCO₃ 质量分数为 6% 时,泡孔沿熔体流动方向的取向分布显著减弱,形状基本为圆形。其原因为:成型过程中的剪切流场、泡孔与熔体之间的摩擦使泡孔沿流动方向发生拉伸变形,导致泡孔呈现明显的流动取向特征。此外, nano-CaCO₃ 的加入,由于其粒子表面具有较低的表面粗糙度,能够增大分子链间的相对滑移,从而改善熔体流动性,使得成型过程中变形泡孔数量减少。

上述泡孔微观形貌的演变规律验证了 1.2 节中异相成核机理的正确性: nano-CaCO₃ 引入的大量异相成核位点显著提升了成核率。泡孔分布更加均匀,平行流动方向上泡孔取向程度与变形量降低,证明添加异相成核剂能够有效约束充填过程中泡孔的过度生长与变形,从而抑制流动前沿的泡孔破裂与熔体坍塌。

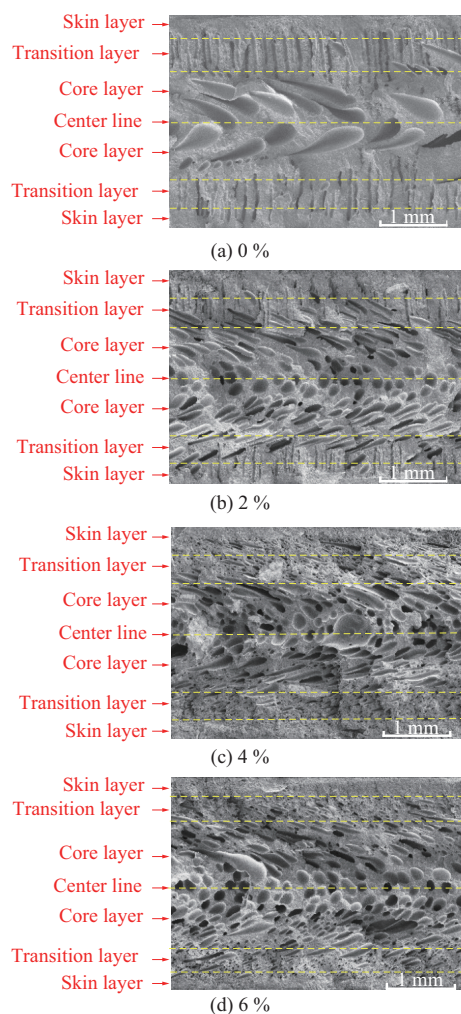


图7 不同nano-CaCO₃质量分数时MIM/IMD样条平行熔体方向泡孔形貌

Fig. 7 Cell morphology of MIM/IMD splines parallel to the melt flow at different nano-CaCO₃ mass fractions

3.2 泡孔结构

为进一步说明不同 nano-CaCO₃ 含量对 MIM/IMD 样条泡孔结构的影响,对不同 nano-CaCO₃ 含量下成型样条泡孔结构进行统计分析,图 8 至图 10 分别为不同 nano-CaCO₃ 含量下 MIM/IMD 成型样条垂直熔体流动方向泡孔结构、泡孔尺寸分布和平行熔体流动方向泡孔结构。可以看出,不同 nano-CaCO₃ 含量对样条的泡孔尺寸、密度、分布以及变形程度产生较大影响,具体分析如下。

(1) 垂直熔体流动方向。

图 8 为不同 nano-CaCO₃ 质量分数时 MIM/IMD 成型样条泡孔尺寸和泡孔密度。如图 8 所示,当 nano-CaCO₃ 质量分数为 0%、2%、4%、6% 时,平均泡孔直径分别为 99.08、93.54、81.81、48.55 μm ,其标准差分别为 8.12、7.51、7.02、4.11 μm 。可以看出,随着

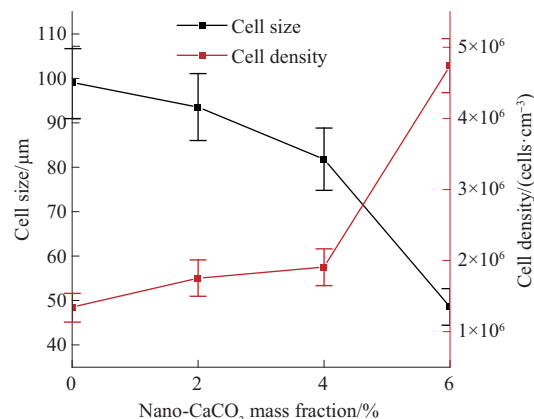


图8 不同 nano-CaCO₃ 质量分数时 MIM/IMD 样条泡孔密度与泡孔尺寸

Fig. 8 Cell density and cell size of MIM/IMD splines at different nano-CaCO₃ mass fractions

nano-CaCO₃ 含量的逐渐增加,成型样条泡孔尺寸逐渐减小(由 0% 增至 6% 时,其泡孔尺寸减小 51.0%)。当 nano-CaCO₃ 质量分数为 0%、2%、4%、6% 时,泡孔密度分别为 1.35×10^6 、 1.75×10^6 、 1.91×10^6 、 4.74×10^6 个/cm³,其标准差分别为 2.01×10^5 、 2.55×10^5 、 2.58×10^5 、 3.80×10^5 个/cm³。可以看出,随着 nano-CaCO₃ 含量的逐渐增加,样条泡孔密度逐渐增大(由 0% 增至 6% 时,其泡孔密度提高约 251.1%)。上述结果表明 nano-CaCO₃ 能够促进泡孔成核,细化泡孔尺寸,提升泡孔密度。

为了更清楚地说明不同 nano-CaCO₃ 含量对 MIM/IMD 样条泡孔尺寸分布的影响,对不同 nano-CaCO₃ 含量下样条泡孔尺寸分布进行统计,如图 9 所示。由图 9a 至图 9c 可知,当 nano-CaCO₃ 质量分数为 0%、2% 和 4% 时,泡孔尺寸主要集中在 30~150 μm ,分别占泡孔总数的 86.55%、85.62% 和 92.37%。由图 9d 可知,当 nano-CaCO₃ 质量分数增加到 6% 时,泡孔尺寸主要集中在 0~90 μm ,占泡孔总数的 97.63%。由此看出,随着 nano-CaCO₃ 含量的增加,样条泡孔尺寸分布更趋于集中,泡孔尺寸差异逐渐减小。其原因为:未添加 nano-CaCO₃ 时,熔体中成核点较少,气体易向单个泡孔集中扩散并发生合并,形成大尺寸泡孔;加入 nano-CaCO₃ 后,可增加成核点并降低成核能垒,提高泡孔成核密度,使气体被快速分散消耗,从而限制泡孔长大,最终形成尺寸更小、分布更均匀的泡孔结构。

(2) 平行熔体流动方向。

图 10 为不同 nano-CaCO₃ 含量下 MIM/IMD 成型样条泡孔偏移角(θ)和泡孔长径比(l)统计图。如

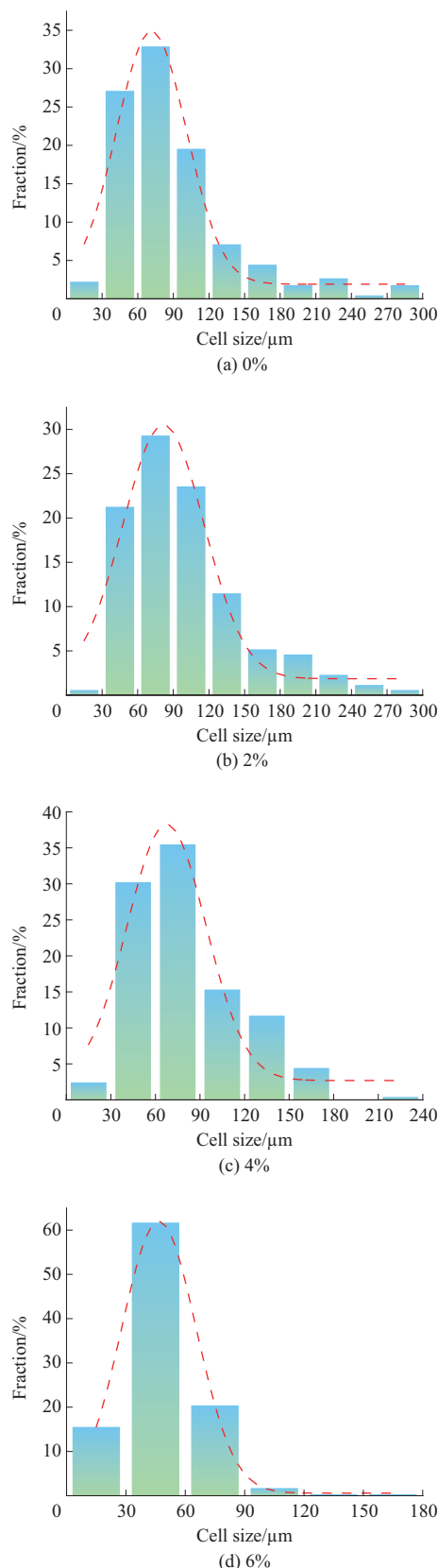


图9 不同 nano- CaCO_3 质量分数时 MIM/IMD 样条泡孔尺寸分布直方图

Fig. 9 Cell size distribution histograms of MIM/IMD splines at different nano- CaCO_3 mass fractions

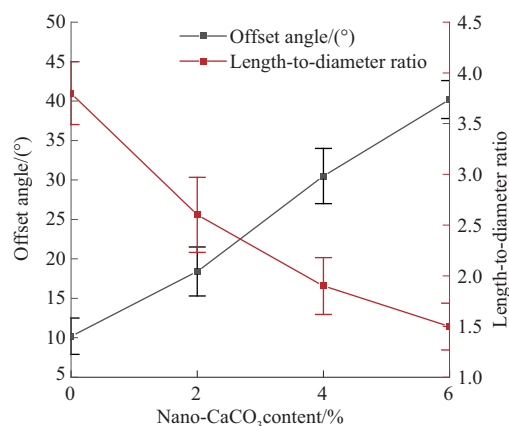


图10 不同 nano- CaCO_3 质量分数时 MIM/IMD 样条平行熔体方向泡孔结构

Fig. 10 Cellular structure of MIM/IMD splines parallel to melt flow at different nano- CaCO_3 mass fractions

图10所示,当 nano- CaCO_3 质量分数分别为 0%、2%、4%、6% 时, θ 值分别为 10.2° 、 18.4° 、 30.5° 、 40.2° , 其标准差分别为 2.32° 、 3.11° 、 3.53° 、 2.41° 。可以看出,随着 nano- CaCO_3 含量增加, θ 值逐渐增大(由 0% 增至 6% 时,其 θ 值提高了 294.1%)。

当 nano- CaCO_3 质量分数分别为 0%、2%、4%、6% 时, l 值分别为 3.8、2.6、1.9 和 1.5, 其标准差分别为 0.41、0.67、0.52 和 0.22。可以看出,随着 nano- CaCO_3 含量增加, l 值逐渐降低(由 0% 提升至 6% 时, l 值降低了 60.5%)。上述结果表明,随着 nano- CaCO_3 含量增加,泡孔变形程度逐渐减小。原因为:在未添加 nano- CaCO_3 时,较少的泡孔数量为泡孔产生拉伸变形提供了足够的空间,导致泡孔产生较大的变形和破裂;但因 nano- CaCO_3 的加入产生的较高成核密度增大了泡孔之间的相互约束,从而限制泡孔在流动方向上的拉伸变形,最终形成变形程度小、近似为圆形的泡孔结构。

通过上述泡孔结构的定量分析,证明了第 1.2 节关于改善泡孔结构的相关论述,即通过添加异相成核剂能够大幅提高成核密度,使熔体中溶解的气体均匀扩散至泡孔核内,有效限制熔体充填过程中泡孔的生长与变形,从而抑制泡孔壁因过度拉伸减薄而发生破裂。

3.3 表面粗糙度

图 11 和图 12 分别为不同 nano- CaCO_3 质量分数时 MIM/IMD 成型样条未覆膜侧表面三维形貌和表面粗糙度云图,可以看出,不同 nano- CaCO_3 含量下样条的表面形貌及粗糙度之间具有一定差异。

图 11a 至图 11d 分别为含 0%、2%、4%、6% 的

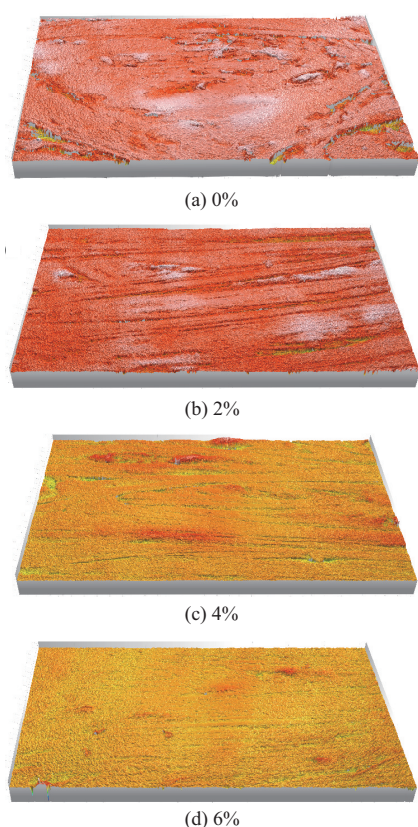


图11 不同nano-CaCO₃质量分数时MIM/IMD样条未覆膜侧表面三维形貌

Fig. 11 Three-dimensional surface morphology of undecorated side for MIM/IMD splines at different nano-CaCO₃ mass fractions

nano-CaCO₃的成型样条未覆膜侧表面三维形貌,可以看出,当nano-CaCO₃质量分数为0%时,样条表面呈现明显的凹凸不平特征,表面起伏较大;但随着nano-CaCO₃含量的逐渐增加,其表面平整度得到显著改善。如图12a至图12d所示,当nano-CaCO₃质量分数为0%、2%、4%和6%时,未覆膜侧 S_a 分别为0.805、0.722、0.543、0.412 μm 。可以看出,随着nano-CaCO₃含量增加,未覆膜侧 S_a 值逐渐减小(质量分数由0%提升至6%,其 S_a 值下降48.8%)。上述结果表明,nano-CaCO₃的加入能使未覆膜侧表面更加平整,进而映射出膜-基界面处泡孔破裂数量的减少。原因为:未添加nano-CaCO₃时,熔体内部泡孔数量少、尺寸大且分布不均匀,致使流动前沿的泡孔受到较大的拉伸力,拉伸过程中泡孔侧壁逐渐变薄,甚至产生破裂;在喷泉效应的作用下,破裂泡孔被翻转至近模具型腔表面区域或膜-基界面处,最终导致成型样条表面粗糙度增加。然而,加入nano-CaCO₃后,泡孔数量密度增大,且发泡熔体的强度提高,使得泡孔侧壁的力学强度得到改善;同时,较多

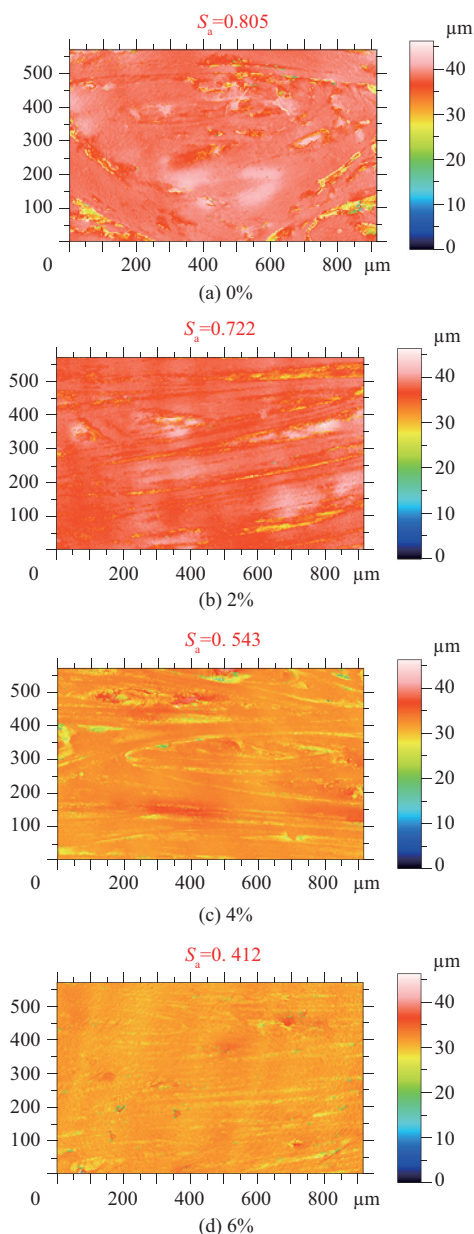


图12 不同nano-CaCO₃质量分数时MIM/IMD样条未覆膜侧表面粗糙度

Fig. 12 Surface roughness of undecorated side for MIM/IMD splines at different nano-CaCO₃ mass fractions

的泡孔数量可以有效地分散单个泡孔受到的拉伸力,限制泡孔的变形程度,从而减少泡孔破裂现象。因此,随着nano-CaCO₃含量增加,成型样条的表面粗糙度逐渐得到改善。

未覆膜侧表面粗糙度随成核剂含量增加而显著下降,证明熔体充填过程中泡孔破裂行为受到抑制。该结果验证了1.2节机理分析中关于增强熔体结构稳定性论述的正确性,即在nano-CaCO₃异相成核作用下生成的细密泡孔结构能够有效分散流场应力,减少充填过程中的熔体坍塌与泡孔破裂的概

率,从而减少积聚于界面的气体总量。

3.4 鼓包缺陷

图13为不同 nano- CaCO_3 含量下 MIM/IMD 样条鼓包缺陷形貌及定量分析。图13a为样条覆膜侧表面质量、图13b为采用2.5.4节方法提取的鼓包缺陷投影面积图、图13c为统计计算的鼓包覆盖率(R)。由图13c可知,当 nano- CaCO_3 质量分数为0%、2%、4%和6%时, R 值分别为7.12%、4.31%、1.1%和0%,其标准差分别为0.53%、0.37%、0.12%和0%。可以看出,随着 nano- CaCO_3 含量的增加,成型样条鼓包缺陷逐渐减轻;当 nano- CaCO_3 质量分数增加至6%时,其鼓包缺陷被消除。上述结果表明, nano- CaCO_3 的加入能够有效抑制 MIM/IMD 样条鼓包缺陷的产生。原因为:当未添加 nano- CaCO_3 时,充填

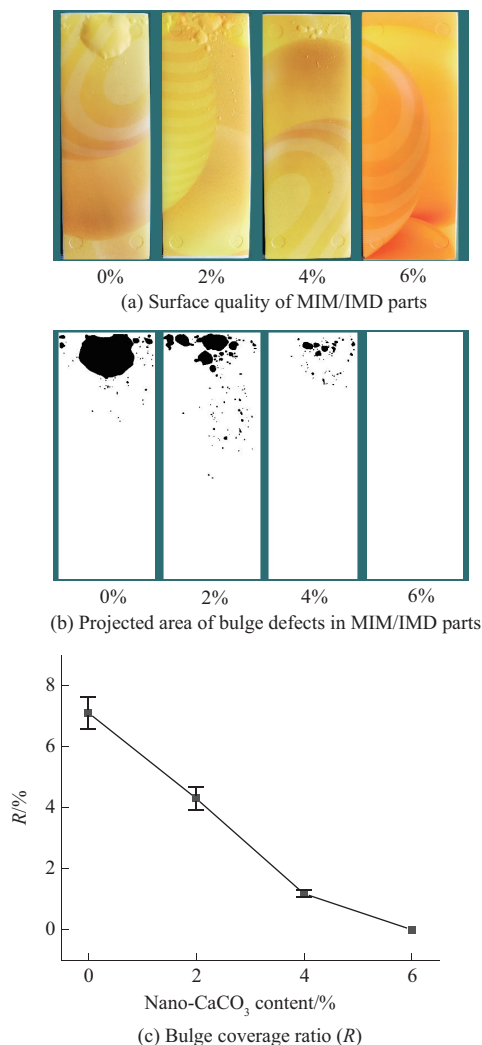


图13 不同 nano- CaCO_3 质量分数时 MIM/IMD 样条鼓包缺陷形貌及定量分析

Fig. 13 Morphology and quantitative analysis of bulge defects for MIM/IMD splines at different nano- CaCO_3 mass fractions

过程中熔体流动前沿泡孔成核密度较低,形成的尺寸泡孔在流动剪切作用下易发生破裂,释放大体积气体;由3.3节表面粗糙度分析可知,覆膜侧熔体表层存在严重的泡孔破裂现象,导致界面气体聚集程度高,最终形成大面积鼓包缺陷。但随着 nano- CaCO_3 含量的增加,泡孔尺寸逐渐减小、分布更加均匀,泡孔抵抗拉伸变形的能力增强,泡孔破裂行为显著减弱,使得样条鼓包缺陷覆盖率相应下降。特别是 nano- CaCO_3 质量分数为6%时,内部形成的高密度泡孔结构显著提高了泡孔稳定性,熔体流动前沿和膜-基界面处泡孔破裂数量大幅减少,致使界面处气体释放体积和压力下降至不足以引发鼓包缺陷,从而实现鼓包缺陷的消除。

综上所述,鼓包覆盖率由7.12%降至0%,证明了1.2节提出的异相成核剂对鼓包缺陷的抑制机理的正确性,以及通过添加 nano- CaCO_3 抑制 MIM/IMD 工艺中界面鼓包缺陷方法的有效性。

3.5 晶体结构

图14为不同 nano- CaCO_3 质量分数时 MIM/IMD 样条 WAXD 谱图。可以看出, α 晶的特征晶面分别为(110)、(040)、(130),对应的波峰衍射角 2θ 分别为 14.1° 、 16.8° 和 18.5° ; β 晶的特征晶面为(300),对应的波峰衍射角 2θ 为 16.1° 。

根据图14,采用2.5.5中的方法分别对结晶度、晶粒尺寸、 β 晶相对含量进行定量分析,得到不同 nano- CaCO_3 质量分数时 MIM/IMD 样条的晶体结构参数,见表1。由表1可知,当 nano- CaCO_3 质量分数分别为0%、2%、4%和6%时,结晶度分别为42.53%、46.59%、50.21%和54.25%,晶粒尺寸分别为28.13、27.08、25.26、23.95 nm, β 晶相对含量分别为7.13%、8.51%、9.84%和9.87%。可以看出,随着 nano- CaCO_3 含量增加,成型样条结晶度和 β 晶相对

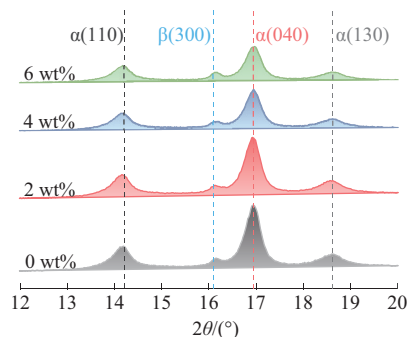


图14 不同 nano- CaCO_3 质量分数时 MIM/IMD 样条 WAXD 衍射谱图

Fig. 14 WAXD pattern of MIM/IMD splines at different nano- CaCO_3 mass fractions

含量逐渐提高,晶粒尺寸逐渐减小(由0%增加至6%时,结晶度和 β 晶相对含量分别提升27.6%、38.4%,晶粒尺寸减小14.9%)。上述结果表明,nano- CaCO_3 的加入能够为晶体提供更多的异相成核点,提高结晶速率,并细化晶粒尺寸。原因为:在未添加 nano- CaCO_3 的聚合物熔体中,结晶主要依靠均相成核,成核密度较低,导致结晶度相对较低。但 nano- CaCO_3 的加入能够作为异相成核剂,在结晶过程中提供了大量成核位点,降低了结晶成核的能垒,促进了结晶成核密度的提高,使更多的聚合物分子链参与结晶,从而提高结晶度;由于成核密度的提高限制了单个晶体的生长空间,相邻晶体在生长过程中更早发生碰撞,从而限制了晶粒的进一步长大,导致晶粒尺寸下降; β 晶相对含量的提升表明 nano- CaCO_3 对 β 晶的形成具有明显的诱导作用,这是因为 nano- CaCO_3 表面所提供的异相成核界面在几何结构与表面能方面与 β 晶晶格具有更好的匹配性,从而优先降低 β 晶成核的自由能垒。

表1 不同 nano- CaCO_3 比例下MIM/IMD样条晶体结构参数

Tab. 1 Crystalline structure parameters of MIM/IMD splines at different nano- CaCO_3 contents

Nano- CaCO_3 mass fraction/%	X_c /%	D /nm	k_β /%
0	42.53	28.13	7.13
2	46.59	27.08	8.51
4	50.21	25.26	9.84
6	54.25	23.95	9.87

Notes: X_c is crystallinity; D is crystal size; k_β is relative content of β crystal.

3.6 力学性能

图15为不同 nano- CaCO_3 质量分数时MIM/IMD样条的力学性能,其中图15a、图15b分别为样条的拉伸和剥离强度测试结果。如图15a所示,当 nano- CaCO_3 质量分数为0%、2%、4%和6%时,拉伸强度分别为15.18、16.12、16.24、17.89 MPa,其标准差分别为0.25、0.23、0.21、0.27 MPa。可以看出,随着 nano- CaCO_3 含量的增加,样条的拉伸强度逐渐提高(由0%提升至6%时,拉伸强度提升了17.9%)。原因为:未添加 nano- CaCO_3 的成型样条内部泡孔尺寸大,在拉伸载荷作用下易产生应力集中,较大的泡孔间距导致承载截面减小,降低了样条的承载能力。但 nano- CaCO_3 的加入提高了成型样条的结晶度和 β 晶相对含量,使强度和韧性得到改善。此外,随着 nano- CaCO_3 含量的增加,泡孔尺寸减小,分布

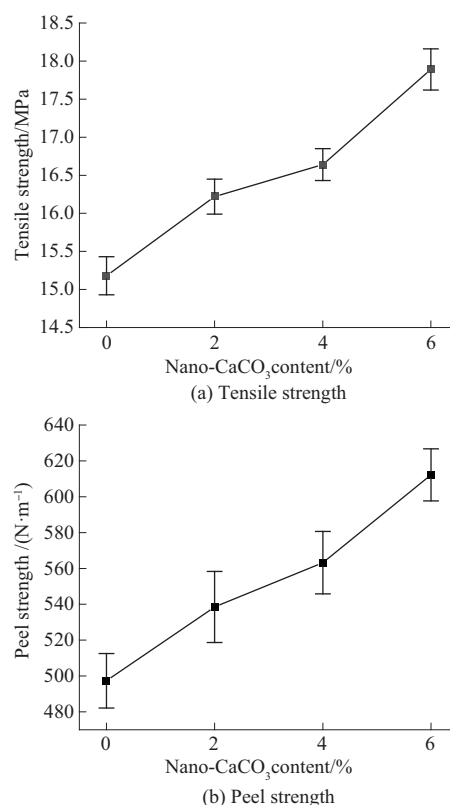


图15 不同 nano- CaCO_3 质量分数时MIM/IMD样条的力学性能

Fig. 15 Mechanical properties of MIM/IMD splines at different nano- CaCO_3 mass fractions

得更加均匀,有效分散了拉伸应力,减少了应力集中现象,从而提高了MIM/IMD样条的拉伸强度。

如图15b所示,当 nano- CaCO_3 质量分数为0%、2%、4%和6%时,界面剥离强度分别为497.3、538.5、563.2、612.2 N/m ,标准差分别为15.21、19.86、17.44、14.57 N/m 。可以看出,随着 nano- CaCO_3 含量的增加,样条的界面剥离强度逐渐得到改善(由0%增加至6%,界面剥离强度提升23.1%),这表明 nano- CaCO_3 的加入能够改善膜-基界面的结合强度。原因为:未添加 nano- CaCO_3 的样条膜-基界面处的泡孔易发生破裂,破坏了熔体表面的结构完整性,从而在界面处产生鼓包缺陷,减小了膜-基界面的接触面积,最终削弱了界面结合强度。然而,随着 nano- CaCO_3 含量的增加,泡孔尺寸减小,泡孔破裂大幅减少,熔体表层完整性提高,表面粗糙度降低,鼓包缺陷得到抑制,在这些因素共同作用下使膜-基界面的有效接触面积和结合均匀性得到改善,从而显著提升了膜-基界面的剥离强度。

4 结论

(1)对于测试样条的微观形貌,添加 nano- CaCO_3

能够在聚合物熔体中提供大量异相成核点,降低了成核能垒。当 nano- CaCO_3 质量分数从 0% 增至 6% 时,平均泡孔直径由 99.08 μm 降至 48.55 μm (降幅达 51.0%),泡孔密度提升 251.1%。制品截面泡孔由不均匀分层结构转变为高度致密均匀分布,且流动前沿的泡孔拉伸变形导致的破裂得到有效抑制。

(2)对于测试样条的表观质量,随着 nano- CaCO_3 质量分数由 0% 增加至 6%,未覆膜侧 S_d 从 0.805 μm 降至 0.412 μm (降幅达 48.8%),鼓包缺陷覆盖率由 7.12% 降至 0%。

(3)对于测试样条的结晶行为,成核剂的引入降低了结晶能垒,添加 6% 质量分数的 nano- CaCO_3 ,相较于未添加 nano- CaCO_3 时,制品的结晶度从 42.53% 提升至 54.25%。同时,nano- CaCO_3 对 β 晶的生成表现出明显的诱导作用,其相对含量由 7.13% 增加至 9.87%。

(4)对于测试样条的力学性能,相较于未添加 nano- CaCO_3 时,添加 6% 质量分数的 nano- CaCO_3 的制品的拉伸强度从 15.18 MPa 提升至 17.89 MPa(增幅达 17.9%)。此外,由于鼓包缺陷被抑制、界面有效接触面积增加,膜-基界面剥离强度由 497.3 N/m 提升至 612.2 N/m(增幅达 23.1%)。

(5)本文提出的添加异相成核剂抑制界面鼓包缺陷的方法,为 MIM/IMD 工艺中界面缺陷的消除提供解决方案,具有良好工程应用前景,可为汽车内饰件、电子产品外观件等高表观质量、高性能要求的轻量化聚合物产品制造提供借鉴与指导。

参考文献

- [1] GUO W, YANG Q, MAO H J, et al. A combined in-mold decoration and microcellular injection molding method for preparing foamed products with improved surface appearance[J]. *Polymers*, 2019, 11(5). DOI:10.3390/polym11050778.
- [2] YU S R, KONG W J, XU L, et al. Cellular distribution and warpage deformation in double-sided in-mold decoration combined with microcellular injection molding process[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2023, 317. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2023.117982.
- [3] YU S R, ZHANG T Y, XU L, et al. A novel bionic dual-layer decorative membrane approach for suppressing interfacial defects in combined in-mold decoration and microcellular injection molding [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 717. DOI:10.1016/j.colsurfa.2025.136889.
- [4] DONG G W, ZHAO G Q, ZHANG L, et al. Morphology evolution and elimination mechanism of bubble marks on surface of microcellular injection-molded parts with dynamic mold temperature control [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(3): 1 089–1 101.
- [5] CHEN J X, CHI W K, DANG K F, et al. Improving appearance quality of injection molded microcellular parts through mold coating of PTFE and zirconia[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(33). DOI:10.1002/app.50828.
- [6] REN J P, LIN L, JIANG J, et al. Effect of gas counter pressure on the surface roughness, morphology, and tensile strength between microcellular and conventional injection-molded PP parts[J]. *Polymers*, 2022, 14(6). DOI:10.3390/polym14061078.
- [7] 褚建忠. 模内负压对超临界微发泡产品表面质量的影响[J]. *现代塑料加工应用*, 2019, 31(1): 54–56.
CHU Jianzhong. Effect of in-mold negative pressure on the surface quality of super-critical microcellular products[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2019, 31(1): 54–56.
- [8] WANG J J, ZHANG Y, SUN J F, et al. Controllable fabrication of multi-modal porous PLGA scaffolds with different sizes of SPIONs using supercritical CO_2 foaming[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(23). DOI:10.1002/app.52287.
- [9] MAHDAVI M, YOUSEFZADE O, GARMABI H. A simple method for preparation of microcellular PLA/calcium carbonate nanocomposite using super critical nitrogen as a blowing agent: Control of microstructure[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2018, 37(8):3 017–3 026.
- [10] 王滨, 蒋顶军. 填充剂对聚丙烯微发泡材料性能和表观质量的影响[J]. *塑料*, 2018, 47(6):58–61.
WANG Bin, JIANG Dingjun. Effects of fillers on properties and appearance quality of polypropylene microcellular material[J]. *Plastics*, 2018, 47(6):58–61.
- [11] 王惠添, 殷莎, 陈正伟, 等. 微孔发泡注塑技术研究进展[J]. *中国塑料*, 2021, 35(10):154–165.
WANG Huitian, YIN Sha, CHEN Zhengwei, et al. Research progress in microcellular foam injection molding technology[J]. *China Plastics*, 2021, 35(10):154–165.
- [12] LEE J, TURNER L S, DOUGHERTY E, et al. A novel method for improving the surface quality of microcellular injection molded parts[J]. *Polymer*, 2011, 52(6):1 436–1 446.
- [13] PAN J J, ZHANG D, WU M, et al. Impacts of carbonaceous particulates on extrudate semicrystalline polyethylene terephthalate foams: Nonisothermal crystallization, rheology, and infrared attenuation studies[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(35):15 586–15 597.
- [14] WANG G L, ZHAO G Q, ZHANG L, et al. Lightweight and tough nanocellular PP/PTFE nanocomposite foams with defect-free surfaces obtained using in situ nanofibrillation and nanocellular injection molding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 1–11.

- [15] 刘亚. 碳材料增强聚丙烯超临界 N_2 下的结晶行为及其微孔发泡注塑成型研究[D]. 济南: 山东大学, 2023.
- LIU Ya. Study of crystallization behavior under supercritical N_2 and microcellular foaming injection molding of carbon materials reinforced polypropylene[D]. Jinan: Shandong University, 2023.
- [16] MAO H J, HE B, GUO W, et al. Effects of nano- $CaCO_3$ content on the crystallization, mechanical properties, and cell structure of PP nanocomposites in microcellular injection molding[J]. *Polymers*, 2018, 10(10). DOI:10.3390/polym10101160.
- [17] YU S R, HUA H T, XU L, et al. Effects of combined azodicarbonamide and supercritical N_2 foaming injection molding on cellular structure and mechanical properties of lightweight polypropylene products[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2025, 65(7):3 573–3 594.
- [18] SUN J W, LI Q, JIANG Y F, et al. Lightweight and high impact toughness PP/PET/POE composite foams fabricated by in situ nanofibrillation and microcellular injection molding[J]. *Polymers*, 2023, 15(1). DOI:10.3390/polym15010227.
- [19] ZHANG L, ZHAO G Q, DONG G W, et al. Bubble morphological evolution and surface defect formation mechanism in the microcellular foam injection molding process[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(86): 70 032–70 050.
- [20] YU S R, HUA H T, XU L, et al. Effects of fiber content on crystallization behavior and mechanical properties for fiber-reinforced microcellular injection molding combined with in-mold decoration process[J]. *Materials & Design*, 2025, 254. DOI: 10.1016/j.matdes.2025.114054.
- [21] 陈飞, 李昊东, 喻敏, 等. 工艺参数与纳米 SiO_2 含量对MIM成型聚合物产品泡孔结构及力学性能影响[J]. *中国塑料*, 2025, 39(10):39–48.
- CHEN Fei, LI Haodong, YU Min, et al. Effects of process parameters and nano- SiO_2 content on cellular structure and mechanical properties of MIM polymer products[J]. *China Plastics*, 2025, 39(10):39–48.

(上接第100页)

- [15] KIRCHHOFF J, GHATTAS O, TEHRANI M. Resin percolation and intimate contact in fast processing of thermoplastic composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2024, 182. DOI:10.1016/j.compositesa.2024.108145.
- [16] RAPS L, CHADWICK A R, VOGGENREITER H F. Effect of geometry-induced triangular gap and overlap defects on *in-situ* AFP-manufactured structures[J]. *Composite Structures*, 2025, 373. DOI:10.1016/j.compstruct.2025.119556.
- [17] RAJASEKARAN A, SHADMEHRI F. Steering of carbon fiber/PEEK tapes using hot gas torch-assisted automated fiber placement[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2023, 36(4):1 651–1 679.
- [18] FEREIDOUNI M, VAN HOA S. In-situ consolidation of thermoplastic composites by automated fiber placement: Characterization of defects[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2025, 38(2):471–511.
- [19] KHERADPISHEH M, HOJJATI M. In-plane and out-of-plane deformations in automated fiber placement employing micromechanics method[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 170. DOI:10.1016/j.compositesa.2023.107543.
- [20] 靳子昂, 韩振宇, 项宇, 等. 变角度自动铺丝制造缺陷特性及影响因素的研究进展[J]. *机械工程学报*, 2022, 58(23):164–177.
- JIN Ziang, HAN Zhenyu, XIANG Yu, et al. Research progress on defect characteristics and influencing factors of variable angle fiber placement[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2022, 58(23):164–177.