

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.002

聚酰胺6扩链改性及其超临界CO₂模压发泡研究

陈鹏鹏¹, 许志美¹, 胡冬冬¹, 刘涛¹, 赵玲^{1,2}

(1. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237; 2. 新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

摘要:以扩链剂 KL-E4370、抗氧化剂 1010 对线型尼龙 6 (PA6) 进行改性, 制备出具有高熔体强度的改性 PA6 材料。采用固态发泡的发泡方法, 通过超临界 CO₂ 模压发泡制备相应发泡材料。通过差示扫描量热仪, 流变仪来表征改性材料的可发泡性, 并通过扫描电子显微镜来观测发泡材料的泡孔形貌。探究不同工艺条件对 PA6 泡沫泡孔结构的影响, 分析了不同泡孔结构对发泡材料力学性能的影响。在饱和压力为 10~20 MPa、发泡温度为 223~231℃ 的范围内制备的 PA6 泡沫泡孔直径在 18.3~143.6 μm 之间, 泡孔密度为 $7.42 \times 10^6 \sim 1.75 \times 10^9$ 个/cm³, 发泡倍率为 5.6~22.4。所得 PA6 泡沫的拉伸强度为 1.5~5.8 MPa, 断裂伸长率为 22%~51%, 压缩强度为 0.03~2.47 MPa。

关键词: 聚酰胺 6; 扩链; 模压发泡; 泡孔形貌; 力学性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0008-07

Chain Extension Modification and Mold Foaming Process with Supercritical CO₂ of Polyamide 6

Chen Pengpeng¹, Xu Zhimei¹, Hu Dongdong¹, Liu Tao¹, Zhao Ling^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Xin Jiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Linear PA6 was modified with chain extender KL-E4370 and antioxidant 1010 to prepare modified PA6 materials with high melt strength. The foams were prepared by supercritical CO₂ mold foaming process with the methods of semi-solid-state foaming. The foamability of the modified materials was characterized by differential scanning calorimetry and rheological test, and the cell morphologies of the foams were observed by scanning electron microscope. The effects of different process conditions on the cell structure were explored, and the effects of different cell structures on the mechanical properties of foamed materials were analyzed. The PA6 foams with cell sizes ranging from 18.3–143.6 μm, cell density ranging from $7.42 \times 10^6 \sim 1.75 \times 10^9$ cell/cm³, and expansion ratio from 5.6–22.4 were obtained by controlling the saturation pressure in the range of 10 to 20 MPa and foaming temperature 223–231 °C. The range of the tensile strength of the PA6 foams was 1.5–5.8 MPa, the range of the elongation at break was 22%–51%, and the range of the compressive strength was 0.03–2.47 MPa.

Keywords: polyamide 6; chain extension; mold foaming; cell morphology; mechanical property

聚酰胺 6 (PA6) 由己内酰胺聚合而成, 具有耐磨、耐油、耐腐蚀和加工性能好等优点^[1], 广泛应用于汽车行业, 电子电器等领域, 目前对其发泡材料的研究越来越多。传统的线型 PA6 分子链是线型的, 熔融态时熔体强度、弹性模量极低, 无剪切变稀和挤出胀大行为。所以纯 PA6 的泡孔壁在气泡生长过程中产生的拉伸力下容易破裂^[2-3], 难以制得性能良好的发泡材料。通常需要经过改性, 才能制备得

到良好的 PA6 发泡材料。PA6 分子链末端的氨基和羧基在一定条件下都是反应性的, 由于其固有的化学功能, PA6 是一种适合改性的聚合物材料^[4-6]。目前如何制得高性能化的 PA6 是研究的热点, 许多化学处理方法, 如链延长, 已用来对 PA6 进行改性。M. Buccella 等^[7-8]利用 1,1'-羰基双己内酰胺制备了 PA6 改性材料, 并进行了动态流变特性和热力学性能分析。结果表明, 环氧基团与 PA6 的端氨基和

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFB0302200)

通信作者: 许志美, 教授, 工学博士, 主要从事超临界流体发泡聚合物工程化基础研究 E-mail: zhmxu@ecust.edu.cn

收稿日期: 2021-02-02

引用格式: 陈鹏鹏, 许志美, 胡冬冬, 等. 聚酰胺 6 扩链改性及其超临界 CO₂ 模压发泡研究 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4):8–14.

Chen Pengpeng, Xu Zhimei, Hu Dongdong, et al. Chain extension modification and mold foaming process with supercritical CO₂ of polyamide 6[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):8–14.

端羧基的反应活性都很高。Xu Menglong 等^[9]使用改性剂 1,1'-间苯二甲酰二己内酰胺(IBC),2,2'-双(2-噁唑啉)(BOZ)和环氧型扩链剂 KL-E4370 以及 IBC 和 BOZ 组合对 PA6 进行了改性。以超临界 CO₂ 为发泡剂进行了间歇熔融发泡实验,验证了改性 PA6 的发泡性能。

模压发泡主要采用的是固态发泡,可以加工较厚板材,制备一些挤出和注塑无法加工的材料。模压发泡制得的发泡板材,泡孔精细均匀,直径小,力学性能优异,在包装、风电、交通运输等领域具有广泛的应用^[10]。研究表明,对于结晶性聚合物来说,固态发泡过程可以弥补聚合物熔体强度不足的缺点,实现因局部晶体区域的存在而得到发泡倍率高、泡孔直径小的发泡材料。然而由于晶体区域的存在,发泡温度窗口很窄^[11-12]。Hou Junji 等^[13]研究了聚丙烯(PP)在不同 CO₂ 压力下的晶体熔化行为,发现 PP 固态发泡温度窗口很窄,在 6℃左右。PA6 是一种半结晶聚合物,同时还存在吸水性大、高温下易热降解的问题,发泡温度区间可能也很狭窄,固态发泡生产 PA6 泡沫板材较为困难。目前国内外极少有关于 PA6 模压发泡的研究。

笔者将 PA6 与环氧基扩链剂苯乙炔-甲基丙烯酸缩水甘油酯(KL-E4370),抗氧剂 1010 共混改性得到长支链的改性 PA6。选用 CO₂ 气体为发泡剂对其进行模压发泡研究,对得到的发泡材料进行泡孔形貌分析以及力学性能测试,探究不同工艺条件对改性 PA6 固态发泡的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6 原料: Ultramid B3S 级,熔点为 220℃,密度为 1.13 g/cm³,BASF 化学公司;

苯乙炔-甲基丙烯酸缩水甘油酯: KL-E4370(EP),山西省化工研究所;

抗氧化剂: 1010,纯度 98%,上海贤鼎生物科技有限公司;

CO₂: 纯度 ≥ 99.99%,上海思灵气体有限公司。

1.2 主要设备及仪器

模压发泡机: 150T 型,陕西威迪科技有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-20 型,南京杰恩特机电有限公司;

油压热压机: ZH105F-10T 型,上海铸恩实业有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-204HP 型,德国

Netzsch 有限公司;

流变仪: HAAKE MARS II 型,美国 Thermo Scientific TM 公司;

场发射扫描电镜: Nova NanoSEM 450 型,美国 FEI 公司;

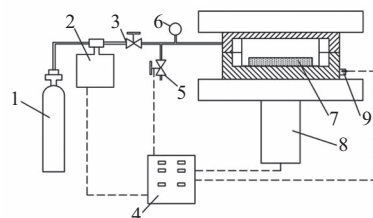
双立柱万能材料试验机: Instron 3367 型,英国 Instron 有限公司。

1.3 PA6 扩链改性

将 PA6 原料颗粒置于鼓风烘箱中,在 85℃下干燥 12 h。然后将其放置于真空烘箱中,在 85℃下真空干燥 12 h。将 PA6、EP 扩链剂及抗氧剂 1010 经不同比例均匀混合,加入双螺杆挤出机混炼后挤出得到扩链剂含量分别为 0,1.0%,2.0%,3.0%,4.0%的改性 PA6 材料,抗氧剂 1010 含量均为 0.5%。挤出机喂料转速为 10 r/min,主机转速为 200 r/min,从进料口至机头温度分别为 190,230,235,235,235℃,其中机头温度为 235℃,熔体温度为 220℃。挤出产物经冷水冷却后进入切粒机中造粒。然后将干燥后的改性 PA6 粒料经过热压机制成直径 60 mm,厚度为 6 mm 的圆形样品。

1.4 模压发泡过程

将制得的改性 PA6 样品放入模压发泡机腔体内,进行合模操作。通入 CO₂ 气体置换空气。加压充入 CO₂,进行高温高压饱和。饱和一段时间后,快速泄压释放腔内气体,得到 PA6 泡沫材料。开模后迅速取出发泡材料,将其放入定型机内冷却定型。冷却定型后,将得到的泡沫材料根据力学性能测试内容进行裁割,制成标准测试样条。



1—CO₂ 钢瓶; 2—气体增压装置; 3—截止阀; 4—显示和控制系统;
5—泄压电磁阀; 6—压力表; 7—PA6 样品; 8—压机; 9—温度测量装置

图1 模压发泡装置简图

1.5 性能测试

(1) 流变测试。

采用流变仪测试 PA6 在氮气保护下的动态剪切流变行为。在 250℃下测定样品的复数黏度、储能模量和损耗模量与角频率的关系。

(2) DSC 测试。

采用 DSC 仪测试 PA6 的熔融和结晶特性。

测试时通入氮气保护,将PA6样品从室温加热到250℃,速度为10℃/min。保温5 min以消除PA6样品的热历史,再以10℃/min的速度冷却到100℃,得到PA6样品的熔融结晶曲线。

(3) 发泡形貌表征。

将PA6发泡材料置于液氮中淬断,然后进行喷金处理。用场发射扫描电子显微镜来观测材料泡孔形貌和结构。发泡材料的平均泡孔直径与泡孔密度通过Image-Pro Plus软件进行分析。

(4) 发泡材料倍率测试。

用排水法测定PA6泡沫的表观密度并计算得到其发泡倍率。发泡材料密度 ρ_f 计算公式: $\rho_f = [m_1 / (m_1 - m_2)] \times \rho_w$, m_1 为泡沫样品在空气中的质量, m_2 为材料在水中的质量, ρ_w 为水常温常压下的密度。

发泡材料的发泡倍率: $R_v = \rho / \rho_f$, R_v 为材料的发泡倍率, ρ 为未发泡原材料的密度。

(5) 力学性能测试。

将模压发泡得到的PA6泡沫裁成符合要求的标准样条或样块,按照各自的标准进行拉伸力学性能和压缩力学性能测试。

拉伸性能测试:依据ISO 1926-2009标准,对PA6发泡材料进行拉伸测试。拉伸速度设为5 mm/min。

压缩性能测试:依据ISO 844-2014标准,对PA6发泡材料进行压缩测试。将试样置于下压板中心位置,手动调整上压板高度使其下端与试样上表面刚好接触。上压板的下压速度设为2 mm/min。

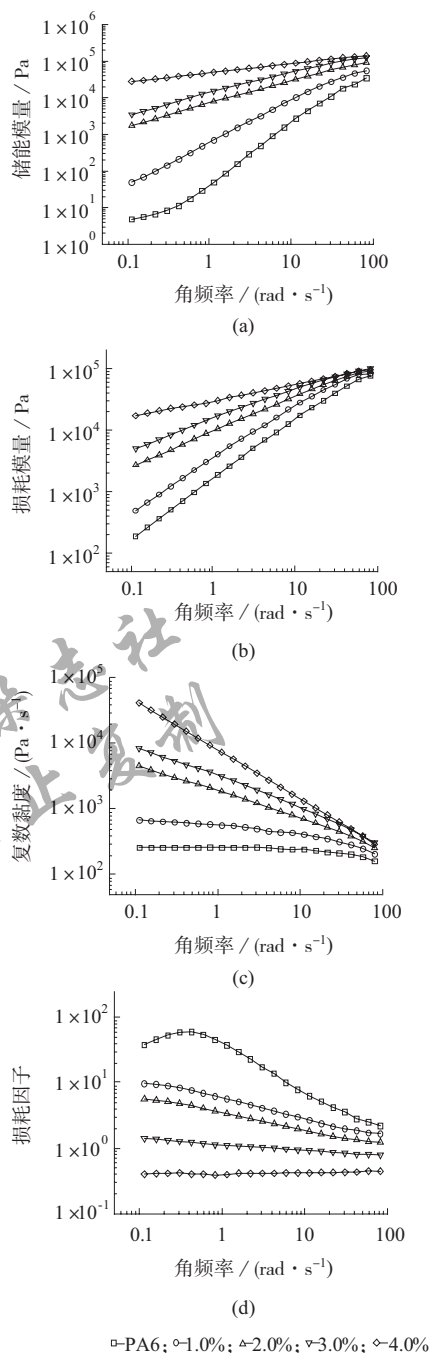
2 结果与讨论

2.1 流变行为分析

为探究PA6的扩链改性效果,进行小振幅振荡流场下的剪切流变表征。图2显示了纯PA6和改性PA6的剪切流变测试结果。

聚合物材料的动态剪切流变性质对分子链的变化十分敏感^[14],且动态剪切流变行为是影响聚合物发泡性能的关键因素^[3]。通过动态剪切流变测试可以验证改性PA6扩链反应的发生和长支链的存在,分析改性对PA6发泡性能的影响。

如图2a、图2b所示,随着改性剂含量的增加,聚合物的储能模量和损耗模量均上升,说明改性后材料的弹性和黏性增强且改性剂含量越高增强越明显。从图2c可知,相比纯PA6,改性PA6的复数黏度增大且具有明显的剪切稀化行为。分析原因为EP扩链剂改性的改性PA6能够形成具有少量梳



a—储能模量; b—损耗模量; c—复数黏度; d—损耗因子

图2 纯PA6和不同含量扩链剂改性PA6的流变测试结果
状或树状链的长链支化拓扑结构^[15]。改性剂含量越高,剪切变稀的现象越明显,说明长支链的含量越多。如图2d所示,在整个频率范围内,改性PA6的损耗因子小于纯PA6的损耗因子,且改性剂含量越高损耗因子越小,这表明改性PA6具有更高的熔体黏弹性和良好的发泡性。

2.2 改性PA6熔融结晶行为分析

图3为纯PA6和改性PA6样品的熔融结晶曲

线。从图3中看出,随着EP改性剂含量的增加,熔融峰的范围变化不大,熔程略微变宽,分析是改性扩链后相对分子质量分布变宽导致的;结晶峰随着改性剂含量的增加逐渐左移且结晶峰范围变小,分析是扩链反应后PA6中自由的氨基和羧基含量下降,导致聚合物链的分子间氢键密度下降,从而部分阻碍了PA6的结晶过程。

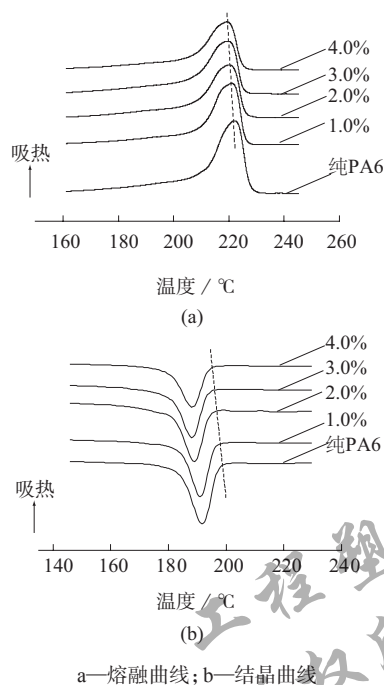
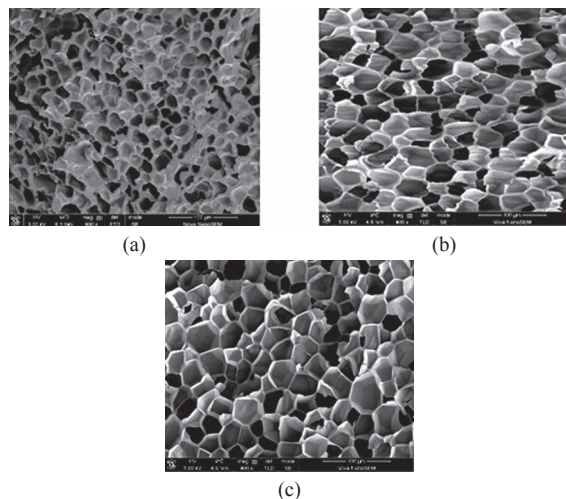


图3 纯PA6和不同含量扩链剂改性PA6的熔融和结晶曲线

2.3 模压发泡结果分析

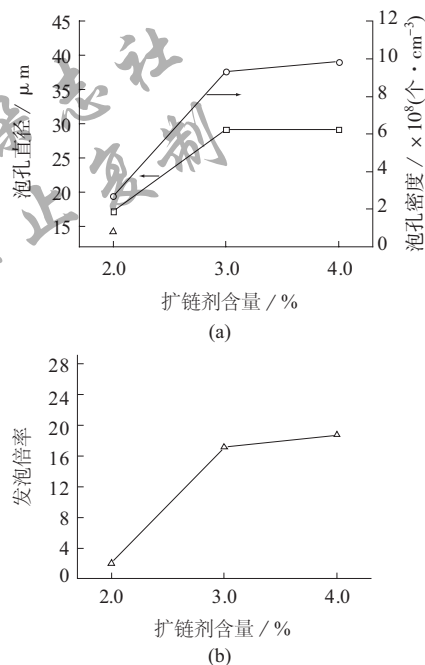
(1) 改性剂EP含量的影响。

固定发泡温度、发泡压力、饱和时间分别为225℃、15 MPa、60 min,选用改性剂含量为0, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0%的PA6进行模压发泡,考察了不同改性剂含量对于发泡结果影响。图4为不同改性剂含量PA6泡沫泡孔形貌图。图5为不同改性剂含量的泡孔直径、泡孔密度、发泡倍率图。由图4和图5可知,当改性剂含量低于2.0%时,无法制得良好微孔发泡材料;当改性剂为4.0%, PA6泡沫板材平均泡孔直径为29 μm,泡孔密度 9.84×10^8 个/cm³,发泡倍率达到19.1,发泡性能优异;改性剂含量超过4.0%, PA6经过挤出机会发生交联反应,难以取料用于后续加工。改性后长链支化使得泡孔生长时分子链间缠结作用增强,聚合物熔体强度增强,能更好支撑泡孔生长;改性剂含量越高,改性过程中产生支链越多,发泡效果越好。以下发泡实验均选用改性剂含量为4.0%的PA6样品。



改性剂含量: a—2.0%; b—3.0%; c—4.0%

图4 不同改性剂含量的PA6泡沫泡孔形貌



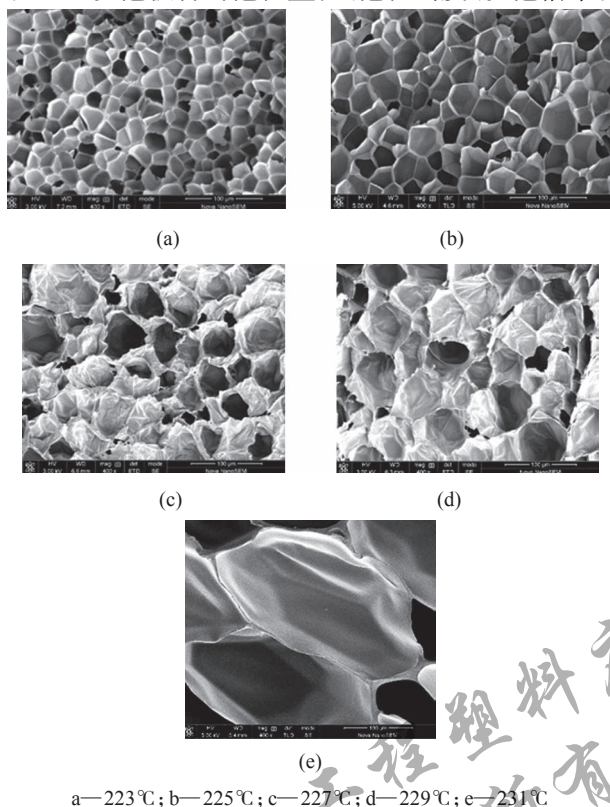
a—泡孔直径、泡孔密度; b—发泡倍率

图5 不同扩链剂含量时PA6泡孔直径、泡孔密度、发泡倍率

(2) 温度的影响。

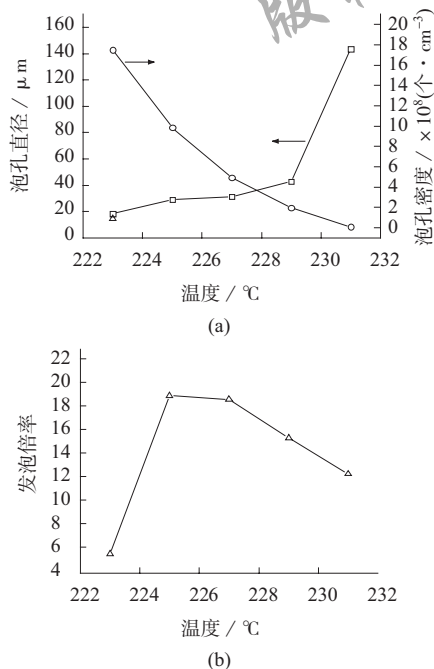
为研究发泡温度对PA6微孔发泡行为的影响,固定发泡压力为15 MPa,饱和时间为60 min,发泡温度范围为223~231℃。图6为不同发泡温度下PA6的发泡形貌图。从图6看出,随着温度增大,泡孔直径逐渐变大,当温度超过225℃时泡孔出现严重的褶皱破裂现象。在较低温度发泡,CO₂在聚合物均相体系中的溶解度大,体系的黏度与玻璃化所需压力降低,成核效率和成核密度提高,泡沫表现出小的泡孔平均直径和高泡孔密度^[16]。当温度升高,均相体系熔体强度下降,CO₂在体系中的溶解度降

低,加速气体逃逸至已成核泡孔中,最终导致泡孔密度下降,泡孔平均直径增大。图7为不同发泡温度下 PA6 发泡板材的泡孔直径、泡孔密度、发泡倍率。



a—223℃; b—225℃; c—227℃; d—229℃; e—231℃

图6 不同发泡温度下泡孔形貌



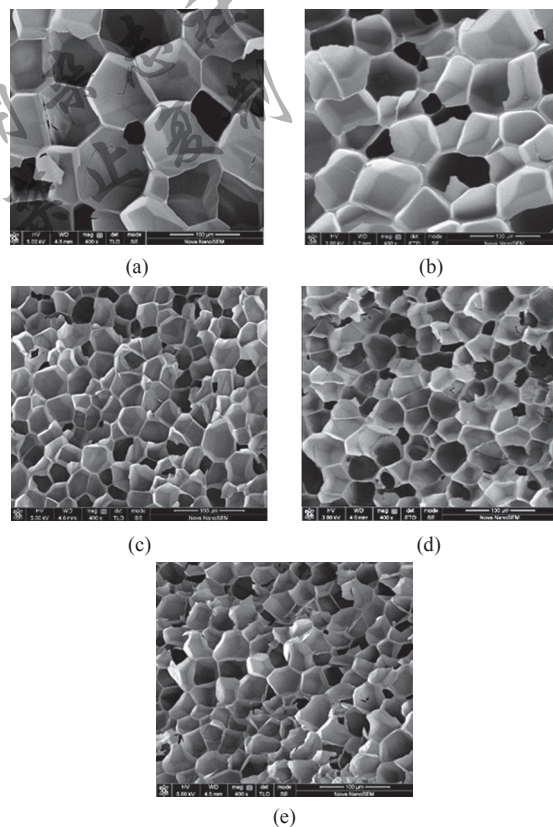
a—泡孔直径、泡孔密度; b—发泡倍率

图7 不同发泡温度下的泡孔直径、泡孔密度、发泡倍率

由图7可知,平均泡孔直径在 18.3 ~ 143.6 μm 范围内变化,泡孔密度在 $7.42 \times 10^6 \sim 1.75 \times 10^9$ 个/cm³ 范围内变化。当温度低于 223℃,聚合物基体中存在结晶区阻碍泡孔生长难以发泡;当温度为 225℃时,泡孔小且均匀,发泡倍率最大,达到 19.1 倍;当温度继续升高,PA6 晶区逐渐消失同时高温引起的热降解导致材料的熔体强度下降,出现泡孔收缩褶皱现象,发泡倍率下降。

(3) CO₂ 饱和和压力的影响。

图8为不同压力条件下 PA6 的发泡形貌图。PA6 试样在 10 ~ 20 MPa 的超临界 CO₂ 压力条件下完全饱和,发泡温度为 225℃,饱和时间为 60 min。从图8看出,所有的微孔材料都显示出均匀分布的多边形泡孔形态和明显的泡壁结构。随着压力增大,泡孔直径逐渐变小,泡孔变得密集且均匀。



a—10 MPa; b—12 MPa; c—15 MPa; d—18 MPa; e—20 MPa

图8 不同 CO₂ 压力下发泡泡孔形貌图

CO₂ 饱和压力对平均泡孔直径、泡孔密度的影响曲线如图9所示。由图9可知,随着 CO₂ 饱和压力增大,所得 PA6 泡沫的泡孔直径逐渐变小,泡孔密度逐渐增大,发泡倍率逐渐增大。根据均相泡孔成核理论^[17],在泄压过程中,聚合物/气体均相体系泡核内外压差越大,形成泡核的自由能垒越低,

因此形成的泡孔更多,而泡孔尺寸趋于更小。在 10 ~ 20 MPa 的压力范围内发泡,所得 PA6 泡沫的平均泡孔直径在 27.6 ~ 77.2 μm 之间,泡孔密度在 $4.3 \times 10^7 \sim 1.23 \times 10^9$ 个/ cm^3 之间,发泡倍率为 16.0 ~ 22.4。

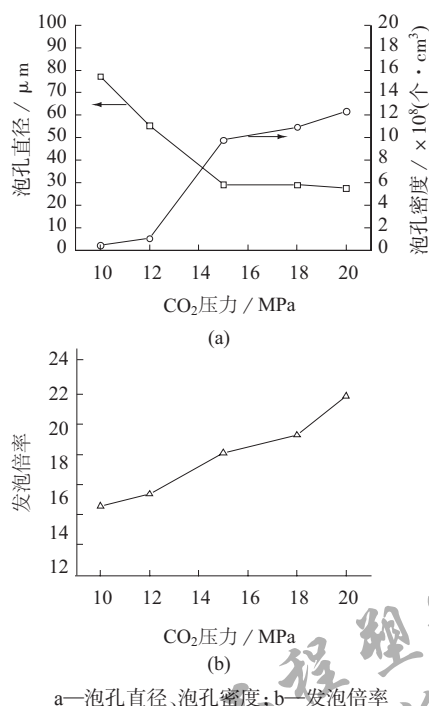


图9 不同CO₂压力下的泡孔直径、泡孔密度、发泡倍率

2.4 力学性能分析

选用ISO 1926-2009测试标准,将PA6泡沫制成标准样条测试材料的拉伸强度。图10是拉伸测试结果,随着温度升高,PA6泡沫的拉伸强度下降,断裂伸率先增大后减小;随着CO₂压力的升高拉伸强度不断下降,断裂伸长率减小。R. C. Cammarata^[18]提出的经典表面应力公式指出,聚合物泡沫泡孔直径越小,分布越密集,就能有效阻止拉伸时聚合物内部裂纹的扩展,材料的拉伸性能会增强。随着发泡温度升高,PA6泡沫的平均泡孔直径不断增大。大泡孔使得材料的拉伸强度下降,延伸性增强,断裂伸长率增大。温度升高出现的泡孔破裂以及褶皱会进一步降低材料的拉伸强度。当温度达到231℃时,泡孔缺陷增多导致材料更容易断裂。随着压力的升高,PA6泡沫的平均泡孔直径不断减小。按照经典表面应力公式,材料的拉伸强度应该增强,但CO₂压力升高后材料的发泡倍率增大,泡孔壁变薄,同时表观密度下降,最终导致拉伸强度降低,断裂伸长率减小。如图10所示,PA6泡沫的拉伸强度为1.5~5.8 MPa,断裂伸长率为22%~51%。

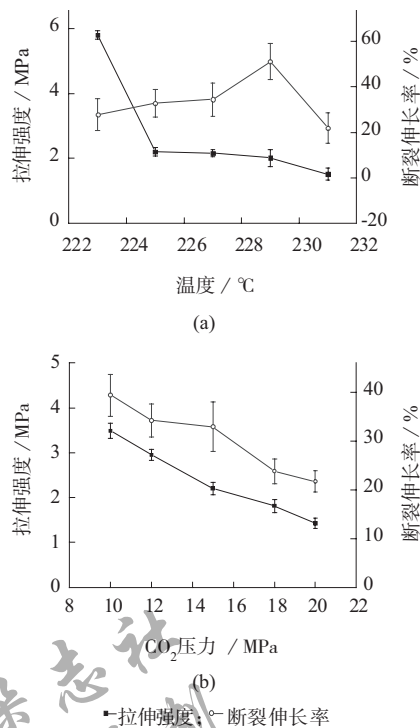


图10 PA6发泡材料的拉伸强度

选用ISO 844-2014测试标准,测试发泡材料的压缩性能。图11是压缩测试结果。如图11所示,随着温度升高,PA6泡沫的压缩强度下降;随着CO₂压力的增大压缩强度变化不大。随着发泡温度升高,PA6泡沫的平均泡孔直径不断增大,温度过

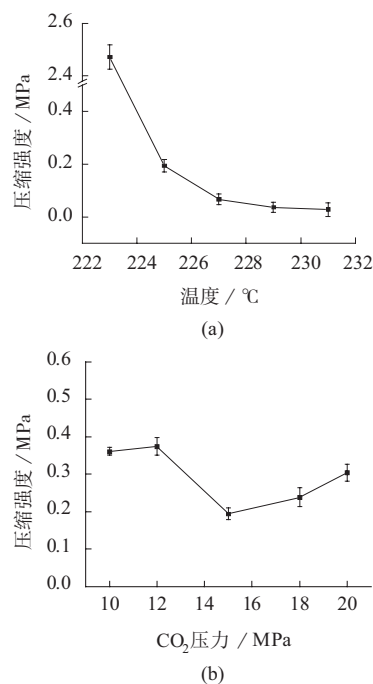


图11 PA6发泡材料的压缩强度

高会出现泡孔破裂塌陷,使得材料的压缩强度下降;随着 CO₂ 压力的增大,PA6 泡沫的发泡倍率增大,表观密度下降,同时材料的平均泡孔直径变小,压缩强度呈先下降后上升的变化趋势。如图 11 所示,PA6 泡沫压缩强度为 0.03 ~ 2.47 MPa。

3 结论

(1) PA6 改性后,长支链结构提高了其熔体强度,使其具备一定的发泡能力。改性剂含量低于 2.0%,难以通过固态发泡得到 PA6 发泡材料;改性剂含量高于 4.0%,交联现象严重,影响后续加工。

(2) PA6 模压发泡发泡温度区间狭窄。温度过低材料的发泡倍率低;温度过高则泡孔直径变大且出现泡孔收缩褶皱现象,同时发泡倍率下降;随着压力的增大,PA6 泡沫泡孔直径变小,泡孔密度和发泡倍率增大。

(3) 在饱和压力为 10 ~ 20 MPa、发泡温度为 223 ~ 231 °C 的范围内制备的 PA6 泡沫泡孔直径在 18.3 ~ 143.6 μm 之间,泡孔密度为 $7.42 \times 10^6 \sim 1.75 \times 10^9$ 个/cm³,发泡倍率为 5.6 ~ 22.4。所得 PA6 泡沫的拉伸强度为 1.5 ~ 5.8 MPa,断裂伸长率为 22% ~ 51%,压缩强度为 0.03 ~ 2.47 MPa。

参考文献

- [1] 邓如生,魏运方,陈步宁. 聚酰胺树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社材料科学与工程出版中心,2002.
Deng Rusheng, Wei Yunfang, Chen Buning. Polyamide resin and its application[M]. Beijing: Materials Science and Engineering Publishing Center of Chemical Industry Press,2002.
- [2] Stange J, Münstedt H. Rheological properties and foaming behavior of polypropylenes with different molecular structures[J]. Journal of Rheology,2006,50(6):907-923.
- [3] Auhl D, Stange J, Münstedt H, et al. Long-chain branched polypropylenes by electron beam irradiation and their rheological properties[J]. Macromolecules,2004,37(25):9465-9472.
- [4] Ruppert M, Landfester K, Ziener U. Anionic polymerization of cyclic ester and amide in miniemulsion: Synthesis and characterization of poly(ε-caprolactone) and poly(ε-caprolactone-co-ε-caprolactam) nanoparticles[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,2010,48(22):4929-4937.
- [5] Kudva R A, Keskkula H, Paul D R. Properties of compatibilized nylon 6 / ABS blends: Part I. Effect of ABS type[J]. Polymer,2000,41(1):225-237.
- [6] Tanrattanakul V, Sungthong N, Raksa P. Rubber toughening of nylon 6 with epoxidized natural rubber[J]. Polymer Testing,2008,27(7):794-800.
- [7] Buccella M, Dorigato A, Pasqualini E, et al. Chain extension behavior and thermo-mechanical properties of polyamide 6 chemically modified with 1,1'-carbonyl-bis-caprolactam[J]. Polymer Engineering & Science,2014,54(1):158-165.
- [8] Buccella M, Dorigato A, Pasqualini E, et al. Thermo-mechanical properties of Polyamide 6 chemically modified by chain extension with polyamide / polycarbonate blend[J]. Journal of polymer research,2012,19(8):9935.
- [9] Xu Menglong, Yan Haichao, He Quanjin, et al. Chain extension of polyamide 6 using multifunctional chain extenders and reactive extrusion for melt foaming[J]. European Polymer Journal,2017,96:210-220.
- [10] 吴申康. 模压发泡板材成型方法及理论研究[D]. 北京: 北京化工大学,2016.
Wu Shenkang. The forming board method of compression molding and its theoretical research[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2016.
- [11] Jiang Xiulei, Liu Tao, Xu Zhimei, et al. Effects of crystal structure on the foaming of isotactic polypropylene using supercritical carbon dioxide as a foaming agent[J]. The Journal of Supercritical Fluids,2009,48(2):167-175.
- [12] Chen Yichong, Xia Chengzhi, Liu Tao, et al. Application of a CO₂ pressure swing saturation strategy in PP semi-solid-state batch foaming: Evaluation of foamability by experiments and numerical simulations[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2020,59(11):4924-4935.
- [13] Hou Junji, Zhao Guoqun, Wang Guilong, et al. Ultra-high expansion linear polypropylene foams prepared in a semi-molten state under supercritical CO₂[J]. The Journal of Supercritical Fluids,2019,145:140-150.
- [14] Wang Xiyuan, Weng Yunxuan, Wang Wen, et al. Modification of poly(propylene carbonate) with chain extender ADR-4368 to improve its thermal, barrier, and mechanical properties[J]. Polymer Testing,2016,54:301-307.
- [15] 韩翔宇. 分子结构与异相成核剂对 PA6 微孔注塑发泡性能和发泡制品力学性能的影响[D]. 上海: 华东理工大学,2020.
Han Xiangyu. Effect of molecular structure and heterogeneous nucleating agent on the foaming properties of PA6 microcellular injection molding and the mechanical properties of foamed products[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology,2020.
- [16] Ding Jie, Shangguan Junnan, Ma Weihua, et al. Foaming behavior of microcellular foam polypropylene / modified nano calcium carbonate composites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2013,128(6):3639-3651.
- [17] Colton J S, Suh N P. The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations[J]. Polymer Engineering & Science,1987,27(7):485-492.
- [18] Cammarata R C. Surface and interface stress effects in thin films[J]. Progress in Surface Science,1994,46(1):1-38.