

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.01.001

半芳香族耐高温尼龙 PA6T/6I 基 LDS 功能材料制备及性能

杨汇鑫^{1,2}, 杨硕¹, 徐显骏², 姜苏俊², 麦杰鸿²

(1. 金发科技股份有限公司企业技术中心, 广州 510663; 2. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519050)

摘要: 采用半芳香族耐高温尼龙聚对苯二甲酸/间苯二甲酸己二胺 (PA6T/6I) 为树脂基体, 铜铬氧化物为激光镭射助剂, 制备了 PA6T/6I 基的激光直接成型 (LDS) 功能材料。采用扫描电子显微镜对激光镭射助剂分散状态及 LDS 功能材料注塑器件的表面形貌进行了表征, 使用热失重分析仪、差示扫描量热仪对 LDS 功能材料的热失重行为、熔融结晶性能进行了表征, 研究了激光镭射助剂添加量对 LDS 功能材料的力学性能、热稳定性、化学镀性能的影响, 同时研究了 PA6T/6I 熔融结晶性能和注塑模具温度对于注塑器件表面、外观的影响。结果表明, 偶联剂的添加有利于改善激光镭射助剂在 PA6T/6I 树脂基体中的分散, 其中环氧类的偶联剂 KBM-403 处理后的 LDS 镭射助剂分散效果最佳。激光镭射助剂添加量的增加, 会造成 LDS 功能材料拉伸强度、弯曲强度、冲击强度及初始分解温度降低。激光镭射助剂添加量在 8% 时, 预镀铜上镀时间和镀层覆盖时间最短, 化学镀效果最佳。当注塑模具温度为 175℃ 时, 玻纤增强 PA6T/6I 基 LDS 功能材料注塑器件的外观最佳。

关键词: 5G; 激光直接成型; 聚对苯二甲酸/间苯二甲酸己二胺; 分散性; 热稳定性; 化学镀

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)01-0001-06

Preparation and Performance of Semi-aromatic Heat-resistant Nylon PA6T/6I for Laser Direct Structuring Applications

Yang Huixin^{1,2}, Yang Shuo¹, Xu Xianjun², Jiang Sujun², Mai Jiehong²

(1. National-certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co., Ltd., Guangzhou 510663, China;

2. Zhuhai Vantec Specialty Engineering Plastics Co., Ltd., Zhuhai 519050, China)

Abstract: Semi-aromatic high-temperature nylon with function of Laser direct structuring (LDS) were prepared by using polyterephthalic acid/diphenylhexylenediamine (PA6T/6I) as resin matrix and copper-chromium oxide as laser activate particles (LAPs). The dispersion of LAPs and surface morphology of the composites were characterized by scanning electron microscope, and the crystallization behavior and thermal decomposition behavior were investigated by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analyzer, respectively. The mechanical properties, thermal stability and electroless plating properties of LDS function composites were investigated respect to the contents of LAPs. Further, the effect of matrix crystallization behavior on appearance of molding devices was studied, as well as the injection molding temperature. The results revealed that the dispersion of LAPs was highly improved by adding epoxy-type coupling agent KBM-403, which was beneficial to the dispersion of LAPs. Unfortunately, the tensile strength, flexural strength, impact strength and initial decomposition temperature of composites reduced with the increase of LAPs content. However, excellent electroless plating effect were achieved by adding 8% LAPs, which shortened the plating time and coating time during pre-copper plating. By adjusting the injection molding temperature to 175℃, the molding device made of glass fiber reinforced PA6T/6I composites with LDS function showed best appearance.

Keywords: 5G; laser direct structuring; PA6T/6I; dispersion; thermal stability; electroless plating

基金项目: 广东省科技计划项目 (2020B1212070020)

通信作者: 麦杰鸿, 主要从事特种工程塑料开发与应用研究 E-mail: maijiehong@kingfa.com.cn

收稿日期: 2020-10-26

引用格式: 杨汇鑫, 杨硕, 徐显骏, 等. 半芳香族耐高温尼龙 PA6T/6I 基 LDS 功能材料制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(1):1-6.

Yang Huixin, Yang Shuo, Xu Xianjun, et al. Preparation and performance of semi-aromatic heat-resistant nylon PA6T/6I for laser direct structuring applications[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1):1-6.

随着 5G 时代的到来,通信传输速率和信号强度提高,5G 可提供更高体验速率,更大带宽,低时延和高可靠的信息交互能力,在移动互联网、物联网、车联网等应用场景中逐渐普及。目前 5G 基站及无线通讯终端的多天线阵列和大规模天线阵列逐渐向轻薄化、小型化趋势发展^[1-4],因此对 5G 天线使用材料的多制程、多功能集成性能提出了更高要求。

激光直接成型 (LDS) 技术,即在特殊结构的三维模塑器件上,利用激光镭射、无电化学镀制造三维电路板的技术。LDS 功能材料及技术在 5G 天线领域的应用,可使天线体积明显缩小、线路设计更加灵活,可用于制造设计复杂、结构轻薄的天线与结构集成的功能件^[4-5]。

目前 LDS 功能材料的树脂基体可以分为两类,一类是普通工程塑料,加工温度较低、成型容易、尺寸变化小,但是不适合表面封装 (SMT) 制程,这些材料包括聚碳酸酯 (PC)、PC/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 合金、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 等^[6]。另外一类是特种工程塑料,加工温度高,力学性能优异,适合 SMT 制程,这些材料包括聚酰胺 PA6T, PA10T,热致液晶聚合物 (LCP) 等。PA6T 和 PA10T 属于耐高温尼龙,加工温度超过 300℃,力学强度高,耐热性优异,适合用到 SMT 焊接的结构和功能集成件。LCP 加工温度约为 350℃,熔体黏度低、流动性好、介电性能优异,适合薄壁成型、SMT 制程、介电性能要求高的天线等结构和功能集成件。目前,普通工程塑料基体的 LDS 功能材料开发已经非常成熟,产品应用广泛,但因不耐高温、无法 SMT 焊接使应用领域受到限制,适用于 SMT 制程的特种工程塑料基 LDS 功能材料的开发,因技术门槛高、应用高端、市场回报率高而备受关注^[5-8]。

PA6T 是在一定的聚合条件下由对苯二甲酸和己二胺经缩聚而制得,但纯 PA6T 熔点为 370℃,高于其分解温度 (350℃左右),不能熔融加工,因此实际应用的 PA6T 一般是 PA6T 与其它组分单元的共聚物,PA6T 与其它组分单元共聚使熔点降至 280~320℃,便于成型加工。PA6T/6I 是由对苯二甲酸、间苯二甲酸和己二胺经缩聚制得的 PA6T 与 PA6I 的共聚物,与其它类型 PA6T 共聚物相比,PA6T/6I 有熔点高 (320℃左右)、耐高温、易加工、耐化学药品腐蚀、刚性高、强度高、吸水率低等特点而得到广泛应用^[9-13]。

笔者主要开发了可适用于 SMT 制程的半芳香

族耐高温尼龙 PA6T/6I 基 LDS 功能材料,并针对开发中遇到的 LDS 激光镭射助剂分散问题,激光镭射助剂对材料力学、热稳定性的劣化及无电化学镀上镀性能影响问题, LDS 材料模塑制品表面外观问题进行了详细研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6T/6I: 金发科技股份有限公司;

LDS 镭射助剂: 铜铬氧化物, 湖南巨发科技有限公司;

玻纤: E7CS10-03-534, 单纤维直径 (10.0 ± 1.0) μm , 短切长度 (3.0 ± 1.0) mm, 中国巨石股份有限公司;

抗氧剂: Irganox1098, BASF 公司;

偶联剂: KBM-603, N-2 氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷 (氨基类); KBM-1003, 乙烯基三甲氧基硅烷 (乙烯基类); KBM-403, (3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷 (环氧类); KBM-503, 3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (甲基丙烯酰氧基); KBM-1403, p-苯乙基三甲氧基硅烷 (苯乙基类), 信越化学工业株式会社。

1.2 仪器及设备

真空烘箱: ZKGT-6053 型, 深圳市澳德玛电子科技有限公司;

双螺杆挤出机: STS Mc 11 型, 科倍隆 (南京) 机械有限公司;

注塑机: KM420C 型, 克劳斯玛菲机械 (浙江) 有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC 200F3 型, 德国 Netzsch 公司;

热重 (TG) 分析仪: TG 209 F3 型, 德国 Netzsch 公司;

电子力学试验机: UTM4104 型, UTM6103 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-3400 型, 日本株式会社日立制作所。

1.3 试样制备

(1) PA6T/6I 的共混改性。

首先将 PA6T/6I 树脂放于 120℃ 真空烘箱中干燥 4 h。然后将干燥好的 PA6T/6I 树脂、玻纤、LDS 镭射助剂、抗氧剂、偶联剂通过双螺杆挤出机混合均匀, 挤出机各段温度依次为 250, 330, 330, 320, 300, 300, 300, 300, 310, 320℃; 螺杆转速

500 r/min; 喂料量: 500 kg/h。其中不同样品配方见表 1、表 2。进一步通过注塑机(温度设置 320℃)注塑制成符合 ISO 标准的力学性能测试样条以及 60 mm×60 mm×1 mm 的测试样板。

表 1 不同偶联剂改性 PA6T/6I 基 LDS 功能材料配方 %

样品编号	PA6T/6I	镭射助剂	抗氧剂	偶联剂				
				KBM-603	KBM-1003	KBM-403	KBM-503	KBM-1403
1 [#]	79.7	20	0.3	0	0	0	0	0
2 [#]	78.7	20	0.3	1	0	0	0	0
3 [#]	78.7	20	0.3	0	1	0	0	0
4 [#]	78.7	20	0.3	0	0	1	0	0
5 [#]	78.7	20	0.3	0	0	0	1	0
6 [#]	78.7	20	0.3	0	0	0	0	1

表 2 不同 LDS 镭射助剂含量 PA6T/6I 基 LDS 功能材料配方 %

样品编号	PA6T/6I	镭射助剂	玻纤	抗氧剂	偶联剂	KBM-403
7 [#]	68.7	0	30	0.3		1
8 [#]	64.7	4	30	0.3		1
9 [#]	60.7	8	30	0.3		1
10 [#]	56.7	12	30	0.3		1
11 [#]	52.7	16	30	0.3		1

(2) LDS 工艺。

使用 LPKF 激光机在注塑成型的 60 mm×60 mm×1 mm 样板表面按照设置的镭射参数进行激光镭射。之后将经过激光镭射过的工件放入化学镀铜药水中,药水中的金属铜有选择性地沉积在激光扫描过的区域,形成金属薄膜,激光没有扫描过的区域则没有金属薄膜沉积,从而形成金属化的图案^[5]。

1.4 性能测试与表征

SEM 分析: 对样品进行喷金处理,高真空条件下采用 SEM 进行观察。

力学性能: 拉伸性能依据 ISO 527-1/-2-2012 测试,拉伸速率 10 mm/min; 弯曲性能依据 ISO 178-2010 测试,弯曲速率 2 mm/min; 缺口冲击强度依据 ISO 180/1A-2000 测试,测试条件为 23℃,A 型缺口。

TG 分析: 载气气氛为氮气,升温速率 20℃/min,测试温度范围 50~500℃。

DSC 分析: 载气气氛为氮气,以 20℃/min 速率升温至 290℃,恒温 4 min,然后以 20℃/min 速率降温至 30℃,恒温 2 min 后再升温至 370℃。

2 结果与讨论

2.1 LDS 激光镭射助剂分散问题

要实现材料的 LDS 功能,在配方设计中需要添加较高含量的 LDS 镭射助剂,由于该功能助剂为无

机金属氧化物,与树脂基体的相容性极差^[3],若其分散不均会对后续激光镭射后的表面状态和化学镀的上镀速率、上镀均匀性造成影响,因此,保证 LDS 镭射助剂在 PA6T/6I 基体树脂中的分散极其重要。

在无机填料填充改性塑胶产品中,添加偶联剂,通过偶联剂的无机基团部分与填料表面的活性基团发生键合,有机相部分与聚合物基体相容,从而在无机填料和聚合物基体间起到“偶联”作用^[14-15],添加偶联剂是提高无机填料与聚合物的相容性及增强其在聚合物中分散性的重要手段。选取了多种类型的偶联剂处理 LDS 镭射助剂,机理如图 1 所示,经过熔融共混加工,对缺口冲击测试后的样条断面进行 SEM 测试,观察到的形貌如图 2 所示。

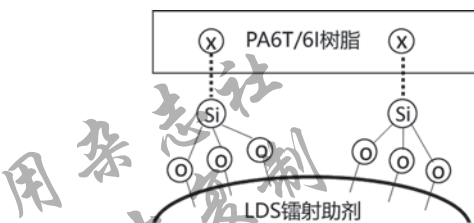
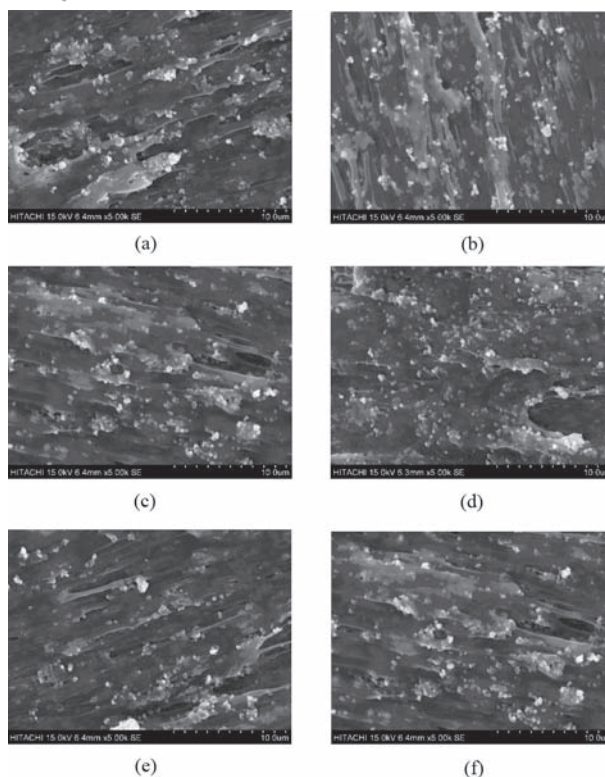


图 1 偶联剂改善界面机理图



偶联剂类型: a—不添加; b—KBM-603; c—KBM-1003; d—KBM-403; e—KBM-503; f—KBM-1403

图 2 不同偶联剂处理 LDS 镭射助剂分散状态 SEM 形貌

从图 2a 可以看出,在添加大量的 LDS 镭射助剂条件下,若不添加偶联剂,缺口冲击样条断面中 LDS 镭射助剂团聚现象严重。从图 2b~图 2f 可以看出,添加偶联剂有利于改善 LDS 镭射助剂团聚的现象,但不同类型偶联剂的效果不同,其中环氧类的偶联剂 KBM-403 处理后的 LDS 镭射助剂分散效果最佳。

2.2 LDS 激光镭射助剂对 PA6T/6I 基 LDS 功能材料性能的影响

在 LDS 功能材料中 LDS 镭射助剂添加量大,不仅对分散有影响,同时在熔融挤出、注塑等工艺过程中会对树脂基体产生催化降解作用,导致材料的力学性能、热稳定性迅速劣化^[3],因此选择合适的 LDS 镭射助剂添加量,研究其对于 LDS 功能材料的力学性能、热稳定性及化学镀性能影响极其重要。

表 3 列出不同 LDS 激光镭射助剂添加量时 PA6T/6I 基 LDS 功能材料的力学性能数据。从表中可以看出,随着 LDS 激光镭射助剂添加量的增加,PA6T/6I 基 LDS 功能材料的拉伸强度、弯曲强度及冲击强度显著降低,当 LDS 激光镭射助剂添加量达到 16% 时,拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度、无缺口冲击强度分别降低了 45.5%、49.8%、78.9% 和 63.1%。

表 3 不同 LDS 镭射助剂添加量 LDS 功能材料的力学性能

样品编号	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	无缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
7 [#]	180	275	10 300	12.8	48.6
8 [#]	145	248	10 900	9.6	38.9
9 [#]	118	205	11 386	5.1	29.5
10 [#]	105	187	12 580	3.9	20.7
11 [#]	98	138	14 390	2.7	17.9

图 3 为不同 LDS 镭射助剂添加量的 LDS 功能材料的 TG 曲线。从图中可以看出,随着 LDS 激光镭射助剂添加量的增加,材料的初始分解温度显著降低,说明 LDS 激光镭射助剂严重影响了材料的热稳定性。

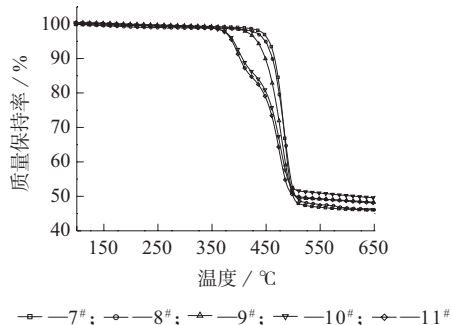


图 3 不同 LDS 镭射助剂添加量 LDS 功能材料的 TG 曲线

在 LDS 功能材料中,镭射助剂经过激光活化后作为化学镀液中金属离子开始沉积上镀的源头,为了实现 LDS 功能,必须要添加激光镭射助剂, LDS 激光镭射助剂的添加量对于 LDS 材料在化学镀、预镀铜环节的镀层开始上镀时间及镀层覆盖时间存在直接的影响。LDS 镭射助剂添加量与预镀铜开始上镀时间和镀层覆盖时间关系如图 4 所示。从图中可以看出,不添加 LDS 助剂,无法实现无电化学镀。当 LDS 镭射助剂添加量为 4% 时,30 min 后才开始上镀,且 70 min 镀层才能将激光镭射区域完全覆盖,预镀铜时间太长,严重影响生产效率。当 LDS 镭射助剂添加量为 8% 时,10 min 后就可以上镀,且 30 min 镀层就可以完全覆盖激光镭射区域。当 LDS 镭射助剂添加量增加至 12%,16% 时,预镀铜的开始上镀时间及镀层完全覆盖时间反而延长,这是因为 LDS 激光镭射助剂添加量过高时,材料对于激光吸收能力增强,激光镭射区域树脂在强激光镭射下容易碳化,碳化物会将活化的 LDS 镭射助剂包裹住,影响了其作为预镀铜“种子”源头的效果。

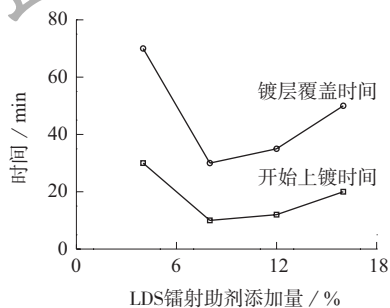


图 4 不同 LDS 镭射助剂添加量 LDS 功能材料上镀时间曲线

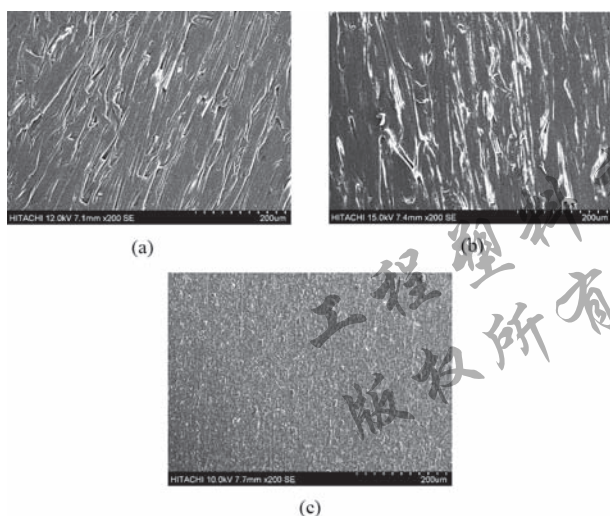
2.3 PA6T/6I 基 LDS 材料注塑产品外观影响因素

玻纤增强的 PA6T/6I 基 LDS 功能材料,提升了材料的力学强度及热变形温度,对于模塑器件的强度及耐热性有极大的促进作用。但高含量的玻纤及 LDS 镭射助剂的添加,容易导致注塑后模塑器件表面粗糙,出现“浮纤”等问题,造成产品外观不良同时会影响后续的激光镭射及化学镀,因此在开发玻纤增强 PA6T/6I 基 LDS 材料时,必须要解决制品“浮纤”及外观粗糙等问题。

要改善注塑器件外观,通常的做法是在注塑材料配方中加入相容剂、分散剂和润滑剂等添加剂,包括马来酸酐接枝相容剂、脂肪酸类润滑剂等。通过这些添加剂来改进玻纤与树脂间的相容性,提高分散相的均匀性,增加界面粘结强度,减少玻纤与树脂的分离,从而改善玻纤外露、表面粗糙的问题^[16-17]。

但玻纤增强的 PA6T/6I 基 LDS 材料注塑温度高达 320 ~ 350℃,超过大多数助剂的分解温度,在注塑加工过程中助剂易分解,无法达到预期效果,同时,助剂分解产生瓦斯气,会在注塑过程中造成困气、烧焦等异常。

在研究中发现,注塑模具温度对于玻纤增强 PA6T/6I 基 LDS 功能材料注塑器件的表面形貌及外观有显著影响。不同模具温度条件下,玻纤增强 PA6T/6I 基 LDS 材料注塑器件表面形貌 SEM 照片如图 5 所示。从图中可以看出,当模具温度设置为 125℃时,注塑器件表面粗糙,玻纤外露。当模具温度升至 150℃时,注塑器件表面“浮纤”明显减少,同时粗糙度改善。当模具温度升至 175℃时,注塑器件表面致密光滑,无“浮纤”现象。



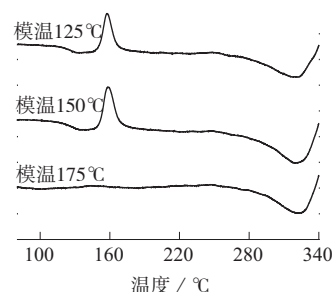
a—模温 125℃; b—模温 150℃; c—模温 175℃

图 5 不同模具温度条件下制品表面 SEM 形貌

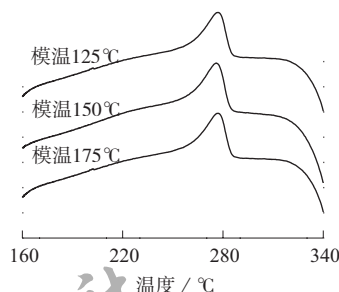
图 6 是玻纤增强 PA6T/6I 基 LDS 功能材料在不同模具温度条件下的模塑制品熔融结晶曲线。从图中可以看出, PA6T/6I 树脂结晶速率慢,模具温度低 (125, 150℃) 时,在 155℃左右出现冷结晶峰,说明材料结晶是不完善的。这就造成塑胶熔体在接触较低温度的模具型面时,质量轻、冷凝快的玻纤因“喷泉”效应由内部向外表流动,被瞬间冻结,同时 PA6T/6I 树脂结晶速率慢,结晶收缩大,所以玻纤不能及时被熔体充分包围,就会外露而形成“浮纤”^[16-17]。当模具温度升至 175℃时,155℃左右的冷结晶峰消失,说明 PA6T/6I 结晶完善,结晶收缩小,熔体可将玻纤包围,所以制品表面光滑致密。

3 结论

(1) 偶联剂的添加有利于改善 LDS 镭射助剂在



(a)



(b)

a—熔融曲线; b—结晶曲线

图 6 不同模具温度条件下制品 DSC 曲线

PA6T/6I 树脂基体中团聚的现象,其中环氧类的偶联剂 KBM-403 处理后的 LDS 镭射助剂分散效果最佳。

(2) 随着 LDS 激光镭射助剂添加量的增加,材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度及初始分解温度显著降低,说明 LDS 激光镭射助剂严重影响了材料的力学性能和热稳定性。

(3) LDS 镭射助剂添加量在 8%~12% 时,预镀铜阶段的开始上镀时间和镀层覆盖时间较短,化学镀效果较佳。

(4) 注塑模具温度对于玻纤增强 PA6T/6I 基 LDS 功能材料结晶性能及注塑器件的表面形貌和外观有显著影响,175℃的模具温度注塑制得的模塑器件表面效果最佳。

参考文献

- [1] 李岩,崔继荣. 5G 通信用化工新材料国内外市场现状及未来发展重点分析[J]. 化学工业,2020,38(2):29-33.
Li Yan, Cui Jirong. Current state and development priority of advanced chemical materials for 5G communication industry[J]. Chemical Industry, 2020, 38(2):29-33.
- [2] 魏新启,王玉,王峰,等. 5G 大规模阵列天线印制电路板失效研究[J]. 电子工艺技术,2020,40(1):57-62.
Wei Xinqi, Wang Yu, Wang Feng, et al. Study on the failure of PCB with 5G massive MIMO antenna[J]. Electronics Process Technology, 2020, 40(1):57-62.

- [3] 曹艳霞,赖华林,叶远锋,等. 激光直接成型功能塑料的研究进展[J]. 工程塑料应用,2020,48(3):139-144.
Cao Yanxia, Lai Hualin, Ye Yuanfeng, et al. Review of laser-direct-structuring functional plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2020,48(3):139-144.
- [4] Ji Yao, Bai Yun, Liu Xiaobo, et al. Progress of liquid crystal polyester (LCP) for 5G application[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research,2020,3(4):160-174.
- [5] 曾祥斌,杨汇鑫,龙杰明,等. 碱式磷酸铜的合成及其 LDS 功能研究[J]. 塑料工业,2016,44(2):34-38.
Zeng Xiangbin, Yang Huixin, Long Jieming, et al. Study on synthesis of copper hydroxyphosphate and its properties of laser direct structuring[J]. Plastics Industry,2016,44(2):34-38.
- [6] 何晓东,廖永江. 耐低温高抗冲阻燃 PC 基 LDS 材料研制[J]. 工程塑料应用,2020,48(8):23-27.
He Xiaodong, Liao Yongjiang. Development of low temperature impact resistant and flame retardant of PC based LDS materials[J]. Engineering Plastics Application,2020,48(8):23-27.
- [7] 何晓蕾. 激光直接成型技术及其配套材料的研究与开发[D]. 南京:南京信息工程大学,2018.
He Xiaolei. The laser direct structuring and the research of related materials[D]. Nanjing:Nanjing University of Information Science & Technology,2018.
- [8] 刘欢. LDS 材料的制备配方优化、性能及应用研究[D]. 成都:四川师范大学,2018.
Liu Huan. Study of the preparation, formula optimization, performance and application of LDS materials[D]. Chengdu:Sichuan Normal University,2018.
- [9] 杨汇鑫,阎昆,麦杰鸿,等. 半芳香族耐高温尼龙 PA6T/10T 的合成及应用[J]. 工程塑料应用,2019,47(2):1-6.
Yang Huixin, Yan Kun, Mai Jiehong, et al. Synthesis and application of semi-aromatic heat-resistant nylon PA6T/10T[J]. Engineering Plastics Application,2019,47(2):1-6.
- [10] 叶少勇,柴海博,龙杰明,等. 成核剂和 PA66 对可激光焊接 PA6T/6I 增强复合材料性能的影响[J]. 塑料工业,2019,47(4):147-151.
Ye Shaoyong, Chai Haibo, Long Jieming, et al. Effect of nucleating agent and PA66 on properties of laser weldable glass fiber reinforced PA6T/6I composites[J]. China Plastics Industry, 2019,47(4):147-151.
- [11] 李远远,胡国胜,张静婷,等. PA6T 共聚物的研究进展[J]. 化工新型材料,2019,47(4):9-12.
Li Yuanyuan, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Advance in research of PA6T copolymer[J]. New Chemical Materials,2019,47(4):9-12.
- [12] 曹凯凯,伍威,甘顺昌,等. PA6-PA6T/6I 合金的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(8):7-11.
Cao Kaikai, Wu Wei, Gan Shunchang, et al. Preparation and properties of nylon 6-nylon 6T/6I alloys[J]. Engineering Plastics Application,2018,46(8):7-11.
- [13] 张其,王孝军,张刚,等. 碳纤维增强尼龙 PA6T/66 共聚物复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料工业,2015,43(4):124-126.
Zhang Qi, Wang Xiaojun, Zhang Gang, et al. Preparation and properties of carbon fiber reinforced PA6T/66 composites[J]. Plastics Industry,2015,43(4):124-126.
- [14] 李辉. 玻璃微珠/间苯二酚甲醛复合中空球的制备及热转化研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2017.
Li Hui. Preparation and thermal conversion of hollow glass microspheres/resorcinol formaldehyde composite hollow spheres[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology,2017.
- [15] 兰志威. 聚乙烯支化结构对无机填料在聚乙烯基体中分散性的影响[D]. 湘潭:湘潭大学,2017.
Lan Zhiwei. Effect of polyethylene branching structure on dispersion of inorganic filler in polyethylene matrix[D]. Xiangtan:Xiangtan University,2017.
- [16] 严志云,谢鹏程,丁玉梅,等. 注射成型典型缺陷形成的原因及解决措施[J]. 模具制造,2010(3):60-69.
Yan Zhiyun, Xie Pengcheng, Ding Yumei, et al. Analysis of common defects in the injection molding products and the solving measures[J]. Die & Mould Manufacture,2010(3):60-69.
- [17] 杨军,张汝英. 汽车把手面盖表面浮纤解决方案[J]. 工程塑料应用,2009,37(5):38-41.
Yang Jun, Zhang Ruying. Solution to surfaceglass fiber revealed phenomena of car handle cover[J]. Engineering Plastics Application,2009,37(5):38-41.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一投稿网址为 www.epa1973.net,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账户汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)