

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.11.005

高强度低翘曲 PA6 板材专用料研制

黄锋¹,董鑫²,聂丹¹,郭红枫¹,高福欣³

(1. 余姚中国塑料城塑料研究院有限公司,浙江余姚 315400; 2. 宁波舜宇车载光学技术有限公司,浙江余姚 315400;
3. 北方材料科学与工程研究院有限公司,济南 250031)

摘要:以聚酰胺 6 (PA6) 作为树脂基体,以玻璃纤维 (GF) 和马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) 为改性助剂制备了 GF 增强增韧 PA6。研究了 GF 种类,结晶抑制剂和耐翘曲矿粉填料对材料力学性能、收缩率和翘曲度的影响。结果表明,采用扁平 GF 与常规 GF 增强,两种材料的力学性能基本相似,但是扁平 GF 独特的矩形横截面结构,使其横向和纵向收缩率更小,相比常规 GF 增强增韧材料分别降低 33.3% 和 37.7%。添加结晶抑制剂 CaCl_2 可以降低材料的收缩率,但是材料的熔点、流动性和力学性能都大幅下降,材料流动性恶化出现了一系列注塑工艺缺陷。扁平 GF 复配两种矿粉填料高厚径比云母粉和实心玻璃微珠均能降低材料的横向和纵向收缩率和翘曲度,其中高厚径比云母粉的综合效果最好,拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和简支梁缺口冲击强度分别为 105 MPa, 165 MPa, 7.5 GPa 和 11 kJ/m²,翘曲度从 2.38 降低为 1.71。

关键词:低翘曲;收缩率;扁平玻璃纤维;增强增韧尼龙 6

中图分类号:TQ327.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2019)11-0025-05

Preparation of High Strength and Low Warpage PA6 Plate Materials

Huang Feng¹, Dong Xin², Nie Dan¹, Guo Hongfeng¹, Gao Fuxin³

(1. Yuyao Plastics City of China Research Institute, Yuyao 315400, China; 2. Ningbo Sunny Automotive Optech Co., Ltd, Yuyao 315400, China; 3. China North Material Science and Engineering Technology Group Corporation, Jinan 250031)

Abstract: The reinforced and toughened nylon 6 (PA6) plate materials were prepared using glass fiber (GF) and maleic anhydride grafted polyethylene-octene elastomer (POE-g-MAH) as additives. The influence of GF types, crystallization inhibitor and inorganic fillers on the mechanical properties, shrinkage and warpage of PA6 were investigated. The results show that both of common GF and flat GF can strengthen mechanical properties approximately. PA6 reinforced with flat GF exhibits lower shrinkage rate than common GF due to its special rectangle cross section. The horizontal and vertical shrinkage rate on different flow directions decrease by 33.3% and 37.7%. With the addition of crystallization inhibitor CaCl_2 , the shrinkage rate decreases obviously, but the melt point, flow rate and mechanical properties decline. A series of injection molding defects appear on account of low flow rate. Two kinds of inorganic fillers high aspect ratio mica powder and solid glass micro-sphere were used to prevent deformation of shrinking. Comparing with solid glass micro-sphere, flat GF reinforced PA6 composite with mica powder exhibits better comprehensive properties. The tensile strength, flexural strength, bending elastic modulus and Charpy notched impact strength are 105 MPa, 165 MPa, 7.5 GPa and 11 kJ/m² respectively. The warpage decreases from 2.38 to 1.71.

Keywords: low warpage; shrinkage rate; flat glass fiber; reinforced and toughened nylon 6

注塑板材对材料的选择要求很高,与挤出成型不同,注塑板材对尺寸的精密要求也非常严格,材料本身收缩率不仅要小,而且横、纵收缩率差异也要小,以此来确保板材的平整性,便于装配。因此,大

部分的注塑板材选择结晶度很低材料,主要以硬质聚氯乙烯 (PVC) 为主^[1]。PVC 是一种价廉而且易得的原材料^[2]。近有客户反应,选用 PVC 作为马路斜坡垫板材料时,发现板材制品表面易刮花,耐

通讯作者:黄锋,硕士,主要从事工程塑料改性及应用研究 E-mail: hf3450@163.com

收稿日期:2019-08-26

引用格式:黄锋,董鑫,聂丹,等. 高强度低翘曲 PA6 板材专用料研制 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(11): 25-29.

Huang Feng, Dong Xin, Nie Dan, et al. Preparation of high strength and low warpage PA6 plate materials[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11): 25-29.

磨性不足,而且承载强度低,大型车辆通过时易出现裂痕,将材料换成聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二酯(PC/PBT)合金后也不能满足其性能要求,因此委托开发一种玻纤增强级低翘曲、高韧性的注塑板材专用料。

玻璃纤维(GF)增强尼龙(PA)具有极高的强度、优异的耐磨性和良好的尺寸稳定性,被广泛应用于汽车、电动工具、机械等领域^[3]。但是市售的普通GF增强PA虽然力学性能、耐磨性符合斜坡垫板要求,但是在注塑过程中,GF会沿着流体流动方向定向排列,诱导PA沿着GF周围结晶,限制了流动方向上的树脂收缩,使得横向(流动方向)收缩率小于纵向(垂直于流动方向)收缩率,制品翘曲十分严重^[4]。针对这种情况,常用的改善手段主要是优化模具结构设计和选择抗翘曲填料。从模具结构上主要是通过优化冷却水路设计平衡冷却,合理化浇口设计确保压力分布均匀和制品初始结构预设反变形补偿设计^[5]。从填料选择上考虑,通常选择扁平GF^[6-7]、云母粉^[8]、硅灰石^[9]、滑石粉^[10]、玻璃微珠^[11]等矿物填料,减少体系的各向异性,改善翘曲。

目前,着重围绕GF增强PA6板材的翘曲改善鲜有报道,笔者对此进行了研究并提出了一种综合性思路。选择PA6作为树脂基体,以马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)作为增韧剂,通过侧喂料添加短切GF,采用熔融共混方法制备短切GF增强增韧PA6材料,探讨了GF种类对改性PA6材料力学性能、硬度及翘曲变形等性能的影响,为了进一步改善翘曲,研究了结晶抑制剂氯化钙及对称性高的矿物填料的影响,制备了综合性能优异的高强度、低翘曲PA6板材专用料,性能指标满足客户要求。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6:YH800,岳阳巴陵石化化工化纤有限公司;

POE-g-MAH:N413,宁波能之光新材料有限公司;

常规短切GF:ECS-301CL,直径10 μm,重庆国际复合材料有限公司;

扁平GF:ECS-301HP-3-M4,横截面长28 μm,宽7 μm,扁平比为4:1,重庆国际复合材料有限公司;

无水氯化钙:化学纯,天津市致远化学品有限

公司;

高厚径比云母粉:GM-5,粒径48 μm,使用前用1.5%的偶联剂KH560活化处理,滁州格锐矿业有限公司;

实心玻璃微珠:Microperl 050-20-215,使用前用1.5%的偶联剂KH560活化处理,法国Sovitic公司;

乙撑双硬脂酸酰胺(EBS):EB-FF,日本花王公司;

抗氧剂:B215,巴斯夫高桥特性化学品(上海)有限公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机:CTE-35型,南京科倍隆机械有限公司;

注塑机:YH-30型,宁波海天机电有限公司;

电子万能试验机:CMT5205型,美斯特工业系统有限公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-50型,承德市世鹏检测设备有限公司;

硬度计:XHR-150型,上海材料试验厂;

同步热分析仪:1100LF,梅特勒-托利多有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Phenom Pro X型,复纳科学仪器(上海)有限公司。

1.3 试样制备

将PA6于100℃下鼓风干燥4 h,再与称量好的增韧剂、抗氧剂、润滑剂以及其它助剂按照表1的比例在高混机中混合均匀,经双螺杆挤出机共混造粒得到改性PA6颗粒。其中,双螺杆挤出机一到九区的温度分别是210,245,245,240,240,230,230,240,240℃,机头温度为250℃,GF由侧喂料口按比例加入,双螺杆挤出机转速为250~300 r/min。

表1 GF增强增韧PA6板材专用料配方 份

材料	试样编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
PA6	82	82	79	77	62	62
POE-g-MAH	3	3	3	3	3	3
常规GF	15					
扁平GF		15	15	15	15	15
无水氯化钙			3	5		
云母粉					20	
实心玻璃微珠						20
EBS	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

将制得的GF增强增韧PA6颗粒在120℃鼓风干燥箱中干燥4 h,经注塑机制成标准样条,注塑温

度为 240 ~ 250℃。

1.4 性能测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试,拉伸速率 10 mm/min;

弯曲性能按照 GB/T 9341-2008 测试,弯曲速率为 2 mm/min;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试, A 型缺口,缺口深度为 2 mm;

洛氏硬度按 GB/T 3398.2-2008 测试;

收缩率按 GB/T 15585-1995 测试,分别测量横向收缩率和纵向收缩率;

熔体流动速率 (MFR) 按 GB/T 3682-2018 测试,测试条件为 265℃ / 2.16 kg;

DSC 测试: 试样量为 5 mg, 氮气气氛, 升温速率为 20℃ / min, 温度范围为 50 ~ 260℃;

SEM 分析: 将试样在液氮中冷冻脆断, 表面喷金后, 用 SEM 观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 GF 种类对材料性能的影响

不同种类 GF 增强增韧 PA6 的性能列于表 2。

表 2 不同种类 GF 增强增韧 PA6 的性能

项目	试样编号	
	1 [#]	2 [#]
GF 种类	常规	扁平
拉伸强度 / MPa	98	94
弯曲强度 / MPa	115	108
弯曲弹性模量 / GPa	3.56	3.51
简支梁缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	18	16
洛氏硬度	113	113
横向收缩率 / %	0.27	0.18
纵向收缩率 / %	0.69	0.43
ΔR	2.55	2.38

注: ΔR 为纵向收缩率和横向收缩率之比, 用来表示材料的翘曲变形程度。

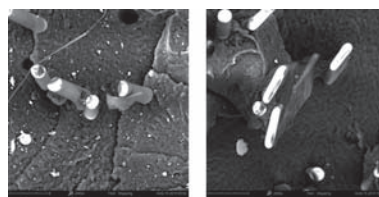
由表 2 可以看出, 选用不同种类的 GF 进行增强, 材料的力学性能基本相同。这是由于这两种 GF 本身已经被偶联剂处理, PA6 可以很好地与之相容共混, 因此都能显著增强材料的力学性能。图 1 为不同种类 GF 增强增韧 PA6 断面的 SEM 照片。由图 1 可知, 常规 GF 横截面近似为圆形, 直径约为 10 μm , 横截面积约为 78.5 μm^2 ; 而扁平 GF 的横截面为矩形, 长约 28 μm , 宽约 7 μm , 横截面积约为 196 μm^2 , 是常规 GF 的 2.5 倍^[12]。因此, 常规 GF 相对更细, 定向排列程度更高, 在力学性能上表现得更加出色。而在收缩率上, 由于扁平 GF 具有扁平的横截面结构, 不利于 GF 在注塑过程中沿

着流动方向排布, 因此在取向度上低于常规 GF, 材料的翘曲变形得到改善。为了直观显示材料的翘曲变形程度, 笔者使用纵向收缩率和横向收缩率之比 (ΔR) 来表征^[13], 如 (1) 式所示:

$$\Delta R = \frac{R_v}{R_h} \quad (1)$$

式中: R_v ——纵向收缩率;

R_h ——横向收缩率。



(a) 常规 GF; (b) 扁平 GF

图 1 不同种类 GF 增强增韧 PA6 断面的 SEM 照片

材料发生翘曲的直接原因是纵向收缩率和横向收缩率不一致所致, 两者的差值越大, 翘曲变形越严重^[14]。从表 2 可以看出, 扁平 GF 增强材料的横、纵收缩率明显小于常规 GF 增强材料, 其中横向收缩率由常规 GF 增强材料的 0.27% 下降为 0.18%, 降幅为 33.3%; 纵向收缩率由 0.69% 下降为 0.43%, 降幅为 37.7%, 纵向收缩率和横向收缩率之差也从 0.42% 下降为 0.25%, 降幅为 40.5%, 各个收缩率指标降幅明显。但是对于制品的翘曲而言, 比较的是材料横向和纵向收缩率相对差值大小, 而扁平 GF 增强材料的纵向收缩率与横向收缩率之差为 0.25%, 所得制品依然存在严重翘曲。因此单单凭借扁平 GF, 其降低翘曲的效果有限, ΔR 仅从常规 GF 增强材料的 2.55 降低为扁平 GF 增强材料的 2.38。

2.2 结晶抑制剂对材料性能的影响

材料出现翘曲变形另一主要原因是材料本身结晶的复杂性。为进一步改善 PA6 材料的翘曲度, 笔者通过添加结晶抑制剂氯化钙来减少 PA6 的结晶^[15]。氯化钙是一种路易斯酸, 它会与 PA6 分子链上的酰胺基发生络合配位, 这种多配位体的形成增加了 PA6 分子链缠结, 阻碍了其规整排列, 使得结晶度大幅度下降。不同氯化钙用量下 GF 增强增韧 PA6 的 DSC 曲线如图 2 所示, 相应材料的性能列于表 3。

由图 2 和表 3 可知, 加入氯化钙后, PA6 的熔点大幅度下降。当分别加入 3 份和 5 份氯化钙时, 材料的熔点从未加入氯化钙时的 219℃ 分别降至

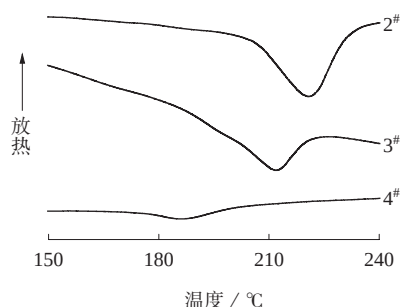


图2 不同氯化钙用量下 GF 增强增韧 PA6 的 DSC 曲线

表3 不同氯化钙用量的 GF 增强增韧 PA6 的性能

项目	试样编号		
	2 [#]	3 [#]	4 [#]
氯化钙含量 / 份	0	3	5
熔点 / °C	219	208	186
MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	19	6	3
简支梁缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	16	11	8
横向收缩率 / %	0.18	0.03	0.03
纵向收缩率 / %	0.43	0.28	-0.02

208 °C 和 186 °C, 结晶峰面积也大幅下降; 当加入 5 份氯化钙时材料接近无定型态。随着 PA6 结晶度的下降, 材料的横向和纵向收缩率也明显下降, 特别是纵向收缩率还出现负值, 负值表示材料出现了膨胀现象。这是由于结晶速度下降使得材料在开模后未完全冷却凝固, 在内压作用下出现膨胀。加入氯化钙后, 氯化钙和 PA6 形成交联缠结的多配位体大幅度降低了 PA6 的流动性。当分别加入 3 份和 5 份氯化钙时, PA6 的 MFR 从未加入氯化钙时的 19 g / (10 min) 分别降至 6 g / (10 min) 和 3 g / (10 min), 这会引起一系列严重的欠注、鼓包等注塑工艺缺陷。结晶性聚合物随着结晶度的下降, 增强剂 GF 的增强作用也大幅度下降, 由于缺少了晶格的束缚, GF 容易随着 PA6 基体的屈服而被拔出失效, 抵抗外界破坏的能力大幅减弱, 因此加入结晶抑制剂氯化钙后, 材料的力学性能发生恶化, 导致 PA6 材料的简支梁缺口冲击强度降低。当分别加入 3 份和 5 份氯化钙时, 材料的简支梁缺口冲击强度从未加入氯化钙时的 16 kJ / m² 分别降至 11 kJ / m² 和 8 kJ / m², 最终失去了 GF 增强的作用, 因此对于该 GF 增强 PA6 增强体系, 不适宜加入结晶抑制剂氯化钙。

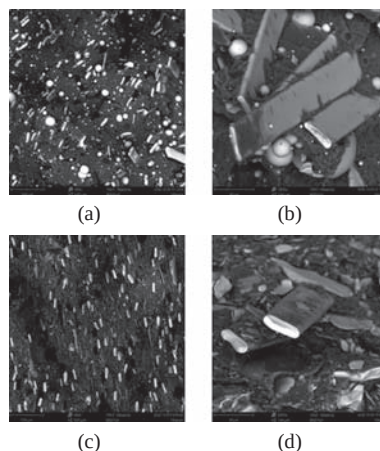
2.3 填料种类对材料性能的影响

无机填料能提高复合材料的尺寸稳定性。笔者选用高厚径比的云母粉和高流动性几何对称的实心玻璃微珠作为抗翘曲填充剂。表 4 给出了扁平 GF 复配云母粉和实心玻璃微珠对材料力学性能和收缩率的影响。从表 4 数据可以看出, 两种抗翘曲填

充剂各有优势, 这是由它们的结构决定的。由图 3 扁平 GF 复配不同抗翘曲填料试样断面的 SEM 照片可以看出, 实心玻璃微珠具有标准的球状结构, 在 PA6 基体中极易流动分散, 根据无机刚性粒子增韧机理^[16], 无机粒子具有应力集中效应, 可以吸收冲击能, 提高材料的韧性。从表 4 可以看出, 添加实心玻璃微珠的 6[#] 试样的简支梁缺口冲击强度达到 16 kJ / m², 大于添加云母粉的 5[#] 试样。相反的是, 对于力学强度指标拉伸强度和弯曲强度和刚性指标弯曲弹性模量, 添加实心玻璃微珠的 6[#] 试样只有 89 MPa, 127 MPa 和 4.7 GPa, 明显低于添加云母粉的 5[#] 试样的 105 MPa, 165 MPa 和 7.5 GPa。这是由于云母粉为纵横面较大的片状填料 (见图 3c、图 3d), 有利于补强, 提高了材料的强度和刚性。在收缩率控制方面, 与纯扁平 GF 增强增韧 PA6 (2[#] 试样) 相比, 两种抗翘曲填料均能进一步降低材料的横向和纵向收缩率和翘曲度。对比之下, 扁平 GF 复配云母粉的材料综合性能更优异, 材料的性能完全符合客户要求的注塑板材性能指标 (见表 5), 生产的产品得到客户的认可。

表4 不同种类填料的 GF 增强增韧 PA6 的性能

项目	试样编号		
	2 [#]	5 [#]	6 [#]
填料		高厚径比云母粉	实心玻璃微珠
拉伸强度 / MPa	94	105	89
弯曲强度 / MPa	108	165	127
弯曲弹性模量 / GPa	3.51	7.5	4.7
简支梁缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	16	11	16
洛氏硬度	113	100	110
横向收缩率 / %	0.18	0.07	0.09
纵向收缩率 / %	0.43	0.12	0.16
ΔR	2.38	1.71	1.77



a—实心玻璃微珠, 放大 500 倍; b—实心玻璃微珠, 放大 2000 倍;
c—云母粉, 放大 500 倍; d—云母粉, 放大 2000 倍

图3 扁平 GF 复配不同抗翘曲填料试样断面的 SEM 照片

表 5 客户要求的注塑板材性能指标

性能	指标
拉伸强度	≥ 80 MPa
弯曲强度	≥ 100 MPa
弯曲弹性模量	≥ 3.5 GPa
洛氏硬度	≥ 90
成型收缩率	$\leq 0.4\%$
成品外观 (目测)	水平放置无翘曲

3 结论

(1) 常规 GF 和扁平 GF 均能显著增强 PA6 的力学性能,其中扁平 GF 增强材料的横、纵向收率分别为 0.18% 和 0.43%,相比常规 GF 增强材料,分别降低 33.3% 和 37.7%。

(2) 添加氯化钙能抑制 PA6 结晶,显著降低收缩率,但是材料流动性和力学性能恶化,出现注塑工艺缺陷,故在 GF 增强 PA6 中,不适宜加入氯化钙。

(3) 扁平 GF 复配高厚径比云母粉和实心玻璃微珠均能制备高强度低翘曲的改性 PA6,综合比较,15 份扁平 GF 复配 20 份云母粉的材料综合性能最优异,拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和简支梁缺口冲击强度分别为 105 MPa、165 MPa、7.5 GPa 和 11 kJ/m²,横、纵向收率分别为 0.07% 和 0.12%,翘曲度 ΔR 为 1.71,制备的材料满足客户要求的性能指标。

参考文献

- [1] 关玥,贾明印,薛平. PVC 复合板材的研究进展 [J]. 塑料, 2018, 47(2):79-83.
Guan Yue, Jia Mingyin, Xue Ping. Research on progress of PVC composite sheet[J]. Plastics, 2018, 47(2):79-83.
- [2] 李学锋,袁亚,黄大华,等. 硬质 PVC 复合改性界面研究进展 [J]. 高分子通报, 2016(8):12-17.
Li Xuefeng, Yuan Ya, Huang Dahua, et al. Study on the interfacial modification of rigid PVC[J]. Polymer Bulletin, 2016(8):12-17.
- [3] 郑骏驰,吴超,孟征,等. PA6 / GF 复合材料力学性能改进研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(5):137-143.
Zheng Junchi, Wu Chao, Meng Zheng, et al. Research progress on mechanical properties improvement of polyamide 6 / glass fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):137-143.
- [4] 张强,郭建鹏,孟成铭,等. 高表面低翘曲玻纤增强 PA 复合材料的制备和性能研究 [J]. 塑料工业, 2011, 39(11):32-34.
Zhang Qiang, Guo Jianpeng, Meng Chengming, et al. Preparation and properties study of GF reinforced pa composite with low warpage and better surface[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(11):32-34.
- [5] 王秀梅,翟豪瑞. 基于 CAE 技术的翘曲分析及反变形补偿设计 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(5):77-80.
Wang Xiumei, Zhai Haorui. Warpage analysis and anti-deformation compensation design based on CAE technology[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5):77-80.
- [6] 何勇,彭珂,曾庆文,等. 高强度低翘曲 PA66 复合材料的研究 [J]. 玻璃纤维, 2016(6):1-4.
He Yong, Peng Ke, Zeng Qingwen, et al. The research of high strength and low warpage PA66 composite[J]. Fiber Glass, 2016(6):1-4.
- [7] 何勇,彭珂,曾庆文. 扁平玻纤对 PA66 复合材料性能的影响 [J]. 玻璃纤维, 2017(1):17-19, 35.
He Yong, Peng Ke, Zeng Qingwen. The influence of flat glass fiber on PA66 composite[J]. Fiber Glass, 2017(1):17-19, 35.
- [8] 王庭慰,张军,邵英光. 云母在尼龙 6 中的增强作用 [J]. 中国塑料, 2002(8):42-45.
Wang Tingwei, Zhang Jun, Shao Yingguang. Reinforcement of mica to polyamide 6[J]. China Plastics, 2002(8):42-45.
- [9] 马英哲,孙雪楠. 玻纤增强硅灰石改性 PA6 力学性能的实验研究 [J]. 盐科学与化工, 2018, 47(7):29-31.
Ma Yingzhe, Sun Xuenan. Experimental research on the mechanical properties of wollastonite modified nylon PA6 was enhanced by glass fiber[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2018, 47(7):29-31.
- [10] 陈俊,胡建华,张译方,等. 滑石粉-玻纤协同增强尼龙复合材料 [J]. 广东化工, 2018, 45(9):33-35.
Chen Jun, Hu Jianhua, Zhang Yifang, et al. Synergistic reinforcing effects of PA6 composites filled with talc and glass fiber[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(9):33-35.
- [11] 李跃文. 玻璃纤维增强尼龙 6 的研究进展 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2015(11):85-89.
Li Yuewen. Research development of glass fibre reinforced nylon 6 composites[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2015(11):85-89.
- [12] 陈洋,刘劲松. 异形玻璃纤维及其研究进展 [J]. 玻璃纤维, 2017(2):29-33.
Chen Yang, Liu Jinsong. Non-circular glass fiber and its research progress[J]. Fiber Glass, 2017(2):29-33.
- [13] 廖家志,成国庆,郝源增,等. 低翘曲玻纤增强 PET 复合材料的制备和性能研究 [J]. 中国塑料, 2002(7):37-39.
Liao Jiazhi, Cheng Guoqing, Hao Yuanzeng, et al. Preparation and properties of glass fiber reinforced PET with low warpage[J]. China Plastics, 2002(7):37-39.
- [14] 李海梅,刘永志,申长雨,等. 注塑件翘曲变形的 CAE 研究 [J]. 中国塑料, 2003(3):53-58.
Li Haimei, Liu Yongzhi, Shen Changyu, et al. Study on the warpage of injection molded parts by CAE[J]. China Plastics, 2002(7):37-39.
- [15] 张敏,许恩惠,李诚,等. CaCl₂ 用量对 PA6 / CaCl₂ / GF 共混物聚集态结构及性能影响研究 [J]. 塑料工业, 2014, 42(1):99-103.
Zhang Min, Xu Enhui, Li Cheng, et al. The effect of CaCl₂ content on aggregation structure and properties of PA6 / CaCl₂ / GF blends[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(1):99-103.
- [16] 许军,马静,丁会利. 工程塑料 PA6 增韧改性的研究进展 [J]. 塑料工业, 2015, 43(12):1-4.
Xu Jun, Ma Jing, Ding Huili. Study progress in toughening engineering plastics nylon 6[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(12):1-4.