

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.05.008

挤出级改性 PA6 的研究

张伟, 吴玉成, 孙圳, 袁锦瑶

(南京立汉化学有限公司, 南京 211102)

摘要: 以高黏尼龙 6 (PA6) 为基体, 加入增韧剂、增塑剂, 成功制备了低弯曲弹性模量挤出级改性 PA6。研究表明, 在聚乙烯接枝马来酸酐 (PE-g-MAH) 增韧 PA6 中, 加入增塑剂己内酰胺, 大幅改善了 PA6 的柔顺性。当己内酰胺用量为 12.5 份、PE-g-MAH 用量为 12 份时, 增韧 PA6 的弯曲强度及弯曲弹性模量分别达到 15.3 MPa 和 600 MPa, 而悬臂梁缺口冲击强度高达 109.4 kJ/m², 从而使增韧 PA6 保持了一定的刚性, 同时还具有橡胶的柔顺性。差示扫描量热分析表明, 加入己内酰胺并没有破坏 PA6 分子内部的氢键, 反而增加了 PA6 分子链段重排的能力, 使其规整度进一步增加, 当己内酰胺用量从 0 份增加至 10 份时, PA6 的结晶度从 34.21% 提高到 40.58%。

关键词: 尼龙 6; 聚乙烯接枝马来酸酐; 己内酰胺; 弯曲弹性模量; 柔顺性

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)05-0040-05

Study on Extrusion Grade Modified PA6

Zhang Wei, Wu Yucheng, Sun Zhen, Yuan Jinyao

(Nanjing Lihan Chemical Co., Ltd., Nanjing 211102, China)

Abstract : The extrusion grade modified nylon 6 (PA6) with low flexural modulus was prepared by the high viscosity PA6 resin as matrix and the addition of toughener and plasticizer. The results show that the flexibility of the polyethylene grafted anhydride (PE-g-MAH) toughening PA6 was greatly improved by the addition of plasticizer caprolactam. When the contents of caprolactam and PE-g-MAH are 12.5 phr and 12 phr respectively, the flexural strength and flexural modulus of the PA6 reach 15.3 MPa and 600 MPa respectively, and the Izod notched impact strength is as high as 109.4 kJ/m², so that the modified PA6 retains certain rigid, meanwhile has the flexibility of rubber. DSC analysis shows, the addition of caprolactam does not destroy the PA6 internal hydrogen bonding, on the contrary, increases the rearrangement ability of molecular chain and regularity, so the crystallinity of nylon 6 increases from 34.21% to 40.58% when the content of caprolactam increases from 0 phr to 10 phr.

Keywords : nylon 6; polyethylene grafted anhydride; caprolactam; flexural modulus; flexibility

尼龙 6 (PA6) 是一种半结晶性高聚物, 其分子主链中重复出现的酰胺基团是一个带极性的基团, 基团上的氢能与另一个酰胺基团的链段上的羰基结合成牢固的氢键。由于其分子链上酰胺基团浓度较高, 因而具有较高的力学性能, 它与铸铁、铜、铝等金属材料相比, 虽然比刚性尚逊于金属, 但比强度则高于金属, 因而可以作为代替金属的材料而得到广泛应用^[1]。

正由于 PA6 的高刚性, 高黏 PA6 常通过挤出成型方法生产 PA6 棒材等, 广泛应用于化工机械、防腐设备等领域。但在某些应用场合, PA6 的高刚性却成为妨碍它应用的关键因素, 如液压油管用的 PA6 棒芯材。由于该 PA6 棒是作为液压油管的芯轴使用, 因此, 在连续生产过程中不能将其进行分段切割, 而是象电缆线一样缠绕在绞盘上。但正是由

于 PA6 的高刚性, PA6 棒无法像电缆线那样任意弯曲而进行缠绕。因此, 必须对现有的高刚性挤出级 PA6 进行增韧改性^[2-5], 降低其刚性, 提高其柔顺性, 从而满足该行业对 PA 棒的生产需求。

目前, 增韧 PA6 的方法主要有两种, 一种为物理共混增韧^[6-8], 另一种为化学反应增容增韧^[9-11]。物理共混增韧是通过 PA6 与增韧改性剂共混, 来提高 PA6 的加工性能和缺口冲击强度的改性方法。化学反应增容增韧是通过化学反应如接枝、嵌段、共聚、交联等, 在基体分子中引进新的柔性链段, 改变 PA6 基体的分子结构, 从而提高它的韧性的改性方法^[12]。虽然这两种方法均能提高 PA6 的冲击强度,

联系人: 张伟, 硕士, 主要从事工程塑料、特种工程塑料的改性及其合金化研究

收稿日期: 2017-03-03

改善其韧性,但增韧处理后的 PA6 棒材还是无法像电缆线一样缠绕在绞盘上。因此,仅对 PA6 进行增韧处理仍无法满足液压油管行业对 PA 棒的技术要求。另外,李齐方等^[13]对增塑型增韧 PA11 的性能进行了研究,发现 PA11 的柔顺性与苯甲酸酯类及苯磺酰胺类增塑剂的增塑效率有关,并根据超韧 PA11 的断裂形态分析提出了“多重裂延”的超韧断裂机理。

笔者通过在高黏 PA6 的基础上引入增韧剂聚乙烯接枝马来酸酐,并通过适量增塑剂的加入,成功制备了低弯曲弹性模量高冲击强度的挤出级 PA6 材料,从而使该材料同时兼具一定的刚性与橡胶的柔顺性。用该材料制备出的尼龙棒材可以成功包覆钢丝,且可以缠绕在绞盘上进行连续性生产操作,现已批量生产应用于该行业。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: BL2340,挤出级,巴陵石化有限公司;

聚乙烯接枝马来酸酐 (PE-g-MAH): GL606,南京驰雅塑胶有限公司;

聚烯烃弹性体接枝马来酸酐 (POE-g-MAH): LYIM-1826,上海朗裕实业有限公司;

三元乙丙橡胶接枝马来酸酐 (EPDM-g-MAH): MNY-2,南京锦天塑胶有限公司;

戊内酰胺: 试剂级,上海沃凯化学试剂有限公司;

己内酰胺: 工业级,南京帝斯曼东方化工有限公司;

抗氧剂: THANOX 1098, THANOX 168,天津利安隆新材料股份有限公司;

滑润剂 EBS: EBA-60,晋一化工科技(无锡)有限公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机: SHJ-40 型, $L/D=40$, 南京广达化工装备有限公司;

注塑机: HMK880-F5 型, 宁波海明塑料机械有限公司;

万能电子拉力试验机: CMT6104 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

悬臂梁冲击试验仪: XJU-5.5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Pyris1 DSC 型, 美国

Perkin Elemer 公司。

1.3 试样制备

按表 1 配方, 将 PA6、增韧剂、增塑剂及其它助剂于高速搅拌机中高速混合, 然后加入双螺杆挤出机, 挤出、冷却、造粒。双螺杆挤出机一到八区的加工温度分别为 180, 235, 240, 245, 245, 240, 240 °C 及 235 °C, 挤出机机头温度为 230 °C, 粒料经注塑机注塑成 ISO 标准试样待检, 注塑温度控制在 240 ~ 250 °C。

表 1 增韧 PA6 配方

配方 编号	PA6	PE-g- MAH	POE-g- MAH	EPDM-g- MAH	戊内 酰胺	己内 酰胺	其它 助剂
1 [#]	82	18					0.7
2 [#]	82		18				0.7
3 [#]	82			18			0.7
4 [#]	88	12					0.7
5 [#]	80.5	12			7.5		0.7
6 [#]	80.5	12				7.5	0.7

注: 其它助剂指抗氧剂 THANOX 1098、THANOX168 及滑润剂 EBS, 其用量分别为 0.1, 0.1, 0.5 份。

1.4 性能测试与表征

(1) 力学性能测试。

拉伸性能按 ISO 527-2012 测试, 测试速率为 10 mm/min;

弯曲性能按 ISO 178-2010 测试, 测试速率为 2 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按 ISO 180-2000 测试。

(2) DSC 测试。

在氮气气氛下, 以 10 °C/min 的升温速率从 50 °C 升至 300 °C, 测试 PA6 的熔融焓。PA6 结晶度按式 (1) 计算^[14]:

$$X_c = \frac{\Delta H_{\text{exp}}}{\Delta H^0} \times \frac{1}{w_f} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c ——PA6 的结晶度;

ΔH_{exp} ——混合物中 PA6 的熔融焓;

ΔH^0 ——PA6 结晶度为 100% 时的熔融焓, 取值 190 J/g^[15];

w_f ——PA6 在混合物中所占的比例。

2 结果与讨论

2.1 不同增韧剂对 PA6 弯曲弹性模量的影响

PA6 是一种半结晶性材料, 为了使其具有类似橡胶的柔顺性, 选取了不同组分的增韧剂对其进行增韧处理, 以期得到较低弯曲弹性模量的 PA6, 其性能测试结果列于表 2。

表2 不同增韧剂增韧 PA6 的力学性能

项目	纯 PA6	1 [#]	2 [#]	3 [#]
拉伸强度 / MPa	75	48.2	46.6	43.2
弯曲强度 / MPa	110	50.7	47.2	43.8
弯曲弹性模量 / MPa	2370	1570	1460	1410
悬臂梁缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	4.5	31.4	75.3	80.3

从表2、表1可以看出,添加一定量的增韧剂确实可降低PA6的刚性。添加增韧剂的PA6的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量均大幅降低,且悬臂梁缺口冲击强度大幅度提高,尤其是3[#]配方,其效果最为明显,拉伸强度从纯PA6的75 MPa降低到43.8 MPa,弯曲弹性模量从纯PA6的2370 MPa降低到1410 MPa,特别是弯曲强度,从纯PA6的110 MPa降低到43.8 MPa,降低60.2%,且悬臂梁缺口冲击强度从纯PA6的4.5 kJ/m²增加到80.3 kJ/m²,提高1684.4%。不同增韧剂的增韧效果依次为:EPDM-g-MAH > POE-g-MAH > PE-g-MAH。综合来看,增韧剂的添加一定程度上降低了PA6的刚性,改善了PA6的柔顺性,但是效果不甚理想。

2.2 不同增塑剂对增韧 PA6 弯曲弹性模量的影响

增韧剂虽一定程度上改善了PA6的柔顺性,但是效果不佳。因此,必须在此基础上进一步添加增塑剂以改善其柔顺性。考虑到增韧剂的含量与PA6流动性的关系以及在实际应用中改性PA6的黏度和流动性对挤出工艺的影响以及生产成本等各种因素,以12份PE-g-MAH增韧PA6,考察不同增塑剂对PE-g-MAH增韧PA6弯曲弹性模量的影响,结果列于表3。

表3 添加不同增塑剂的 PE-g-MAH 增韧 PA6 的力学性能

项目	4 [#]	5 [#]	6 [#]
拉伸强度 / MPa	51.2	48.2	47.5
弯曲强度 / MPa	58.3	26.2	20.8
弯曲弹性模量 / MPa	1670	1050	900
悬臂梁缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	23.1	65.2	71.9

从表3、表1可以看出,增塑剂戊内酰胺及己内酰胺的加入,均使增韧PA6的拉伸强度有所下降,但变化不大,拉伸强度分别从51.2 MPa降低到48.2 MPa和47.5 MPa。而弯曲强度和弯曲弹性模量均大幅度下降,弯曲弹性模量从1670 MPa分别降低到1050 MPa和900 MPa,分别下降37.1%和46.1%;弯曲强度从58.3 MPa分别降低到26.2 MPa和20.8 MPa,分别下降55.1%和64.3%。此外,材料的悬臂梁缺口冲击强度从23.1 kJ/m²提高到65.2 kJ/m²及71.9 kJ/m²,分别提高182.3%和211.3%。因此,增塑剂戊内酰胺及己内酰胺的加

入,均明显地降低了PE-g-MAH增韧PA6的弯曲强度及弯曲弹性模量,提高了材料的悬臂梁缺口冲击强度,从而使该改性PA6不仅具有一定的刚性,还具有类似橡胶材料一样的柔顺性,且己内酰胺的增塑效果优于戊内酰胺。

从本质上说,戊内酰胺及己内酰胺均属于低分子量单体,其作用机理主要是通过戊内酰胺或己内酰胺分子插入到PA6的分子链之间,降低了PA6分子链之间的相互作用力,增加了分子链的移动性,从而使PA6的塑性增加,因此PE-g-MAH增韧PA6的柔顺性大幅提高。但是由于戊内酰胺与己内酰胺在分子结构中的差异,导致熔点相差较大。戊内酰胺的熔点在38~40℃,己内酰胺的熔点在68~71℃。由于采用的是搅拌混料,戊内酰胺更易于在搅拌中因摩擦热而熔化,进而影响其在PA6中分散的均匀性,从而表现出其增塑效果低于己内酰胺。因此在实际生产中,更倾向于选用己内酰胺作为PA6的增塑剂。

2.3 增塑剂含量对 PA6 性能的影响

由于己内酰胺的高熔点及低成本等因素,其更适合作为PA6的增塑剂。比较不同用量的己内酰胺对12份PE-g-MAH增韧PA6力学性能的影响,如图1及图2所示。

从图1及图2可以看出,增塑剂己内酰胺的加

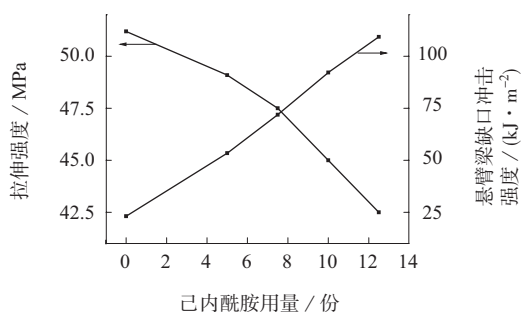


图1 不同己内酰胺用量下增韧 PA6 的拉伸强度和悬臂梁缺口冲击强度

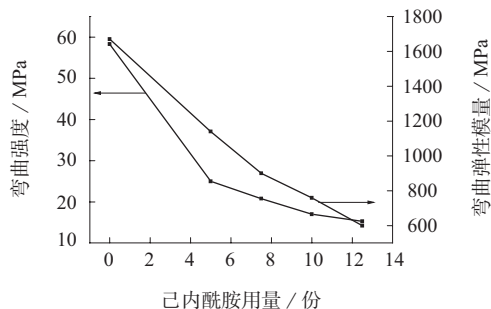


图2 不同己内酰胺用量下增韧 PA6 的弯曲强度和弯曲弹性模量

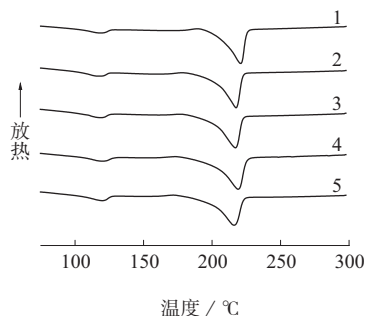
入,极大地影响了 PE-g-MAH 增韧 PA6 的力学性能。悬臂梁缺口冲击强度从未添加己内酰胺时的 23.1 kJ/m²,急剧上升到己内酰胺用量为 5 份时的 53.4 kJ/m²,直至己内酰胺用量为 12.5 份时的 109.4 kJ/m²,提高 373.6%。当己内酰胺用量从未添加增至 7.5 份时,弯曲强度和弯曲弹性模量下降幅度明显,弯曲强度由 58.3 MPa 下降到 20.8 MPa,弯曲弹性模量则由 1670 MPa 下降到 900 MPa。当己内酰胺用量超过 7.5 份时,弯曲强度和弯曲弹性模量下降趋势减缓。当己内酰胺用量为 12.5 份时,其弯曲强度及弯曲弹性模量分别为 15.3 MPa 和 600 MPa。

这与前面所述的己内酰胺本质上是低分子增塑剂有关。当己内酰胺加入后,由于其本身即是 PA6 聚合时的单体,有着相同的单体结构,因此其更容易进入到 PA6 分子链中,且其分子中的酰胺基团可以与 PA6 分子链上的羟基与胺基发生反应,削弱了 PA6 分子链间的作用力,使分子链段的运动变得更容易,从而使 PE-g-MAH 增韧 PA6 变得更柔顺。这可从弯曲强度、弯曲弹性模量及悬臂梁缺口冲击强度的变化幅度反映出来。另一方面,随着己内酰胺用量的增加,拉伸强度则从未添加己内酰胺时的 51.2 MPa 下降到己内酰胺用量为 12 份时的 42.5 MPa,其下降幅度没有弯曲强度及弯曲弹性模量明显,表明己内酰胺的加入,并没有破坏分子链段之间的氢键,更没有因此降低 PA6 的结晶度,从而使材料始终保持着一定的刚性。此外,正是由于己内酰胺自身是低分子物质,强度低,因而随着己内酰胺用量的增加,PE-g-MAH 增韧 PA6 的拉伸强度逐渐降低。

2.4 增塑剂用量对 PA6 结晶度的影响

为了进一步考察增塑剂用量对 PE-g-MAH 增韧 PA6 中 PA6 结晶度的影响,对不同己内酰胺用量的 PE-g-MAH 增韧 PA6 进行了 DSC 分析,结果如图 3 所示,并对材料中的 PA6 的结晶度进行计算,结果列于表 4。

从图 3 和表 4 可以看出,随着己内酰胺用量的增加,DSC 曲线中 PE-g-MAH 的熔融峰值与 PA6 的熔融峰值有相互靠近的趋势,表明己内酰胺的添加较好地改善了 PA6 与 PE-g-MAH 之间的相容性。这主要是由于加入的己内酰胺的增塑效果,使得相界面层的 PA6 分子链段的活动能力不断得到提高,加大了 PA6 分子链段中的酰胺基团与 PE-g-MAH



己内酰胺用量: 1—0 份; 2—5 份; 3—7.5 份; 4—10 份; 5—12.5 份

图 3 不同己内酰胺用量下 PE-g-MAH 增韧 PA6 的 DSC 升温曲线

表 4 不同己内酰胺用量下 PE-g-MAH 增韧 PA6 的 DSC 测试数据

己内酰胺 用量 / 份	PE-g-MAH 熔融峰值 / °C	PA6 熔融 峰值 / °C	PA6 熔融焓 / (J · g ⁻¹)	结晶度 / %
0	117.44	220.85	57.1947	34.21
5	116.13	217.53	58.5711	37.14
7.5	117.66	217.08	59.1542	38.68
10	119.38	219.12	60.1378	40.58
12.5	119.42	216.15	57.2100	39.88

中 MAH 基团的反应几率,从而进一步改善了两相界面的粘合力,使其相容性得到提高。从表 4 中还可以看出,己内酰胺的加入,一定程度上提高了 PE-g-MAH 增韧 PA6 中 PA6 的结晶度,其结晶度从未添加己内酰胺时的 34.21% 提高到己内酰胺用量为 10 份时的 40.58%,但随着其用量的增加,PA6 的结晶度基本维持在 40% 左右。可见,己内酰胺的加入,并没有打破 PA6 分子内部的氢键,使其结晶度下降。相反,正因为其加入,PA6 分子内部链段的活动能力加强,使得其分子链段重排,规整度进一步增加,从而使 PA6 的结晶度进一步提高。但随着己内酰胺用量的进一步增加,分子链段重排增加的比例不断降低,因而使其结晶度最终维持在一定水平上。

3 结论

(1) 用增韧剂 PE-g-MAH, POE-g-MAH, EPDM-g-MAH 增韧 PA6,一定程度上改善了 PA6 的柔顺性。当添加 PE-g-MAH, POE-g-MAH 或 EPDM-g-MAH 用量为 18 份时,增韧 PA6 的悬臂梁缺口冲击强度分别达到 31.4, 75.3, 80.3 kJ/m²,但对改善 PA6 的柔顺性效果不理想。

(2) 在 PE-g-MAH 增韧 PA6 中,戊内酰胺、己内酰胺的加入使增韧 PA6 的弯曲强度、弯曲弹性模量均大幅降低。当戊内酰胺或己内酰胺的用量为 7.5 份时,增韧 PA6 的弯曲弹性模量分别从未添加时的 1670 MPa 降低到 1050 MPa 和 900 MPa,分别下降 37.1% 和 46.1% 而弯曲强度分别从未添加时的

58.3 MPa 降低到 26.2 MPa 和 20.8 MPa,分别下降 55.1% 和 64.3%。而悬臂梁缺口冲击强度从未添加时的 23.1 kJ/m^2 提高到 65.2 kJ/m^2 及 71.9 kJ/m^2 ,分别提高 182.3% 和 211.3%。因此,戊内酰胺、己内酰胺增塑剂的加入,较好地改善了 PE-g-MAH 增韧 PA6 体系的柔顺性。

(3) 用 12 份 PE-g-MAH 增韧 PA6,当己内酰胺用量从 0 份增加至 12 份时,增韧 PA6 的弯曲强度、弯曲弹性模量分别由 58.3 MPa 和 1670 MPa 降低到 15.3 MPa 和 600 MPa,而悬臂梁缺口冲击强度则由 23.1 kJ/m^2 提高到 109.4 kJ/m^2 ,因而材料的柔顺性得到进一步提高,从而使 PE-g-MAH 增韧 PA6 保持一定的刚性及橡胶的柔顺性。

(4) 增塑剂己内酰胺的加入并没有破坏 PA6 分子内部的氢键,使其结晶度降低,反而增加了 PA6 分子链段重排的能力,使其规整度进一步增加。当己内酰胺用量从 0 份增加至 10 份时,PA6 的结晶度从 34.21% 提高到 40.58%。

参考文献

- [1] 王安富,龚云表. 工程塑料手册[M]. 上海:上海科学技术出版社, 2003.
Wang Anfu, Gong Yunbiao. Manual of engineering plastics[M]. Shanghai:Shanghai Science and Technology Press, 2003.
- [2] 王萍丽,孔壮志,季君晖. POE-g-MAH 对尼龙 6 的增韧改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(4): 73-75.
Wang Pingli, Kong Zhuangzhi, Ji Junhui. Structure and mechanical properties of nylon-6 toughened by POE-g-MAH[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(4): 73-75.
- [3] 仪海霞,李继刚,徐勤福,等. 聚烯烃接枝系列产品对尼龙 6 的增韧研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(2): 52-54.
Yi Haixia, Li Jigang, Xu Qinfu, et al. Study on grafting polyolefin toughened to nylon6[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(2): 52-54.
- [4] 齐阳城,李昌鸿,汤俊杰,等. 增韧剂橡胶粒子对尼龙 6 冲击性能的影响[J]. 塑料工业, 2015, 43(4): 114-118.
Qi Yangcheng, Li Changhong, Tang Junjie, et al. Influence of rubber particle of toughening agent on the impact strength of nylon 6[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(4): 114-118.
- [5] 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.
- [6] Kroll M, Langer B, Grellmann W. Toughness optimization of elastomer-modified glass-fiber reinforced PA6 materials[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 127(1): 57-66.
- [7] Kim J G, Lee J, Son Y G. Toughening of nylon 6 with a ethylene-octene copolymer grafted with maleic anhydride and styrene[J]. Mater Lett, 2014, 126: 43-47.
- [8] 邵会菊,秦舒浩,张纯,等. 接枝 POE 增韧尼龙 6 的性能[J]. 塑料, 2012, 41(5): 21-23.
Shao Huiju, Qin Shuhao, Zhang Chun, et al. Property of POE graft copolymer / PA6 blends[J]. Plastics, 2012, 41(5): 21-23.
- [9] 冯清正,孟为明,贾维强,等. 聚酰胺 6 / 聚乙二醇共聚物的合成及力学性能研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(7): 181-186.
Feng Qingzeng, Meng Weiming, Jia Weiqiang, et al. Study on the synthesis and mechanical property of polyamide / polyethylene glycol copolymers[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(7): 181-186.
- [10] 刘艳丽,郭子民,刘思,等. 封端剂对 PA6 / PEG 嵌段共聚物的影响研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(2): 20-23.
Liu Yanli, Guo Zimin, Liu Si, et al. Study on effect of sealing reagents on PA6 / PEG block copolymerization[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(2): 20-23.
- [11] 雷景新,郭东阳,高峻,等. 聚酰胺弹性体的合成及结构与性能分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(2): 100-104.
Lei Jingxin, Guo Dongyang, Gao Jun, et al. Synthesis, structure and properties of nylon elastomer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(2): 100-104.
- [12] Mohammed H A, Uttandaraman S. Processing microstructure property relationship in conductive polymer nanocomposites[J]. Polymer, 2010, 51(12): 2740-2747.
- [13] 李齐方,金日光,冯威,等. 增塑型超韧尼龙 6 的力学性能和增塑机理[J]. 材料研究学报, 2000, 14(3): 265-270.
Li Qifang, Jin Riguang, Feng Wei, et al. Mechanical properties and toughening mechanism of plasticizing type super toughening nylon 11[J]. China Journal of Materials Research, 2000, 14(3): 265-270.
- [14] 文涛,石璞,赵田,等. 纳米 ZnO 改性 PLA / PBS 及其发泡体系的性能[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(1): 17-22.
Wen Tao, Shi Pu, Zhao Tian, et al. Properties of nano-ZnO modified PLA / PBS composite and foaming system[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(1): 17-22.
- [15] 王兵辉,熊玉竹,吴胜学,等. 退火对 PA6 结晶和拉伸性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(1): 55-60.
Wang Binghui, Xiong Yuzhu, Wu Shengxue, et al. Effect of annealing on crystallinity and tensile properties of PA6[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(1): 55-60.