

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.011

CTBN 增韧环氧树脂微孔发泡研究^{*}

樊勋, 张广成, 李建通, 张鸿鸣

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129)

摘要: 研究了液体端羧基丁腈橡胶 (CTBN) 增韧高分子量环氧树脂 (EP, 牌号 CYD-014U) 的超临界二氧化碳 (SC-CO₂) 微孔发泡及其泡孔结构, 通过差示扫描量热 (DSC)、动态热力学分析 (DMA) 和扫描电子显微镜 (SEM) 分别研究了不同含量 CTBN 共混体系的热性能、动态模量、断面形貌和不同发泡条件下的泡孔结构。研究发现, 当 CTBN 含量从 0% 增加到 30% 时, EP/CTBN 体系的玻璃化转变温度持续下降, 其 DSC 测试结果从 98.44℃ 下降至 81.89℃。SEM 观察断面和气体传质发现, CTBN 含量增加基体塑化, 出现两相结构, 体系气体吸附量增加, 解吸速率加快。CTBN 含量为 10%~15% 时, 经 60℃/12 MPa/72 h 气体饱和以及 110℃ 发泡 10~15 s, 泡孔尺寸为 1~2 μm, 泡孔密度为 $5.60 \times 10^{10} \sim 6.28 \times 10^{10}$ 个/cm³; 随着发泡时间增加, 泡孔经历成核、生长、聚并三个阶段, 泡孔尺寸增加, 泡孔密度先增后降。

关键词: EP/CTBN 共混体系; 超临界 CO₂; 橡胶分相; 泡孔生长; 泡孔形貌

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0053-06

Study on Microcellular Foaming of CTBN Toughened Epoxy Resin

Fan Xun, Zhang Guangcheng, Li Jiantong, Zhang Hongming

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: The conditions and cell structures of microcellular foams using supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) technology based on high molecular weight epoxy resin (CYD-014U) modified with carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile copolymer (CTBN) were researched. Differential scanning calorimeter (DSC), dynamic thermal mechanical (DMA) and scanning electron microscope (SEM) were used to analyze the thermal property, dynamical modulus and morphologies of fracture surface and cells. It is found that as the contents of CTBN increases the temperature of glass transition measured by DSC persistently decreases, from 98.44 °C to 81.89 °C. SEM fracture surface shows plastic deformation of epoxy resin matrix and rubber phase separation appears when CTBN concentration increases. The CO₂ absorbed concentration improves and desorption speed accelerates as rubber contents increases. The cell diameter and cell density are from 1 μm and 5.60×10^{10} cells/cm³ to 2 μm and 6.28×10^{10} cells/cm³ during the 10%–15% CTBN concentration when the samples are placed in autoclave at 60 °C, 12 MPa, 72 h and foams 10 s to 15 s at 110 °C. For the epoxy resin toughened with 15% CTBN, as foaming time is up, the bubble periods can be divided into cell nucleation, cell growth and cell collection, and it can be concluded that the cell diameter is increased and the cell density is improved and then reduced.

Keywords: EP/CTBN system; supercritical carbon dioxide; rubber phase separation; bubble growth; cell morphology

微孔聚合物是指泡孔尺寸为 1~10 μm、泡孔密度为 $10^9 \sim 10^{12}$ 个/cm³ 的多孔聚合物材料, 具有密度低、韧性好、疲劳寿命长、热稳定性好、介电常数低等优点^[1-2]。超临界二氧化碳 (SC-CO₂) 具有临界条件温和 (临界温度 $T_c=31.05$ °C, 临界压力 $P_c=7.38$ MPa), 扩散系数高、环保无毒、廉价和不燃等优点, 是当前制备微孔聚合物理想的发泡剂^[3]。

目前, 对聚合物微孔发泡材料的研究主要集中在热塑性聚合物^[4-6]。与之相比, 热固性聚合物具有更高的强度、模量和耐热性, 特别是环氧树脂 (EP),

在涂料、电子封装、高性能复合材料、纳米复合材料和环保材料等方面有着重要应用^[7]。EP 固化物交联密度高, 完全固化后很难进行 SC-CO₂ 发泡, 因此需要选择分子量高、交联点间距离长、预固化度合理的 EP 才能进行微孔发泡^[8]。

液体端羧基丁腈橡胶 (CTBN) 对 EP 的增韧改

^{*} 西北工业大学研究生创新创业种子基金项目 (Z2017200)

联系人: 张广成, 教授, 博士生导师, 主要从事高性能聚合物泡沫材料研究

收稿日期: 2017-01-26

性已相当成熟^[9-14],通过CTBN增韧EP,可降低基体刚性、增加SC-CO₂吸附,有利于泡孔成核及微孔发泡。

笔者以CTBN增韧牌号为CYD-014U的EP为基体,2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MZ)为固化剂制备试样,采用SC-CO₂固态间歇法制备EP/CTBN共混体系微孔发泡材料,研究了共混体系的热性能、气体传质、基体塑化、橡胶分相和微孔发泡行为。

1 实验部分

1.1 原材料

高分子量EP:CYD-014U,分子量1428~2000,岳阳石化公司;

2E4MZ:纯度96%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

CTBN:40℃黏度≤20 Pa·s,平均分子量2500~3500,丙烯腈含量13%~17%,兰州石化公司;

CO₂气体:纯度99.99%,西安长特气体有限责任公司。

1.2 仪器及设备

超临界流体泵:S10SNXP1型,美国SSI公司;

微型高压反应釜:NS-100H-C726型,安徽科磊机械科技有限公司;

热压机:R-3221型,武汉启恩科技发展有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC1型,瑞士Mettler-Toledo公司;

动态力学分析(DMA)仪:TQ800型,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):VEGA 3 LMH型,捷克Tescan公司。

1.3 试样制备

EP, CTBN和2E4MZ分别溶于二氯甲烷,将EP和CTBN溶液混合磁力搅拌2 h后加入2E4MZ溶液,经旋蒸得到EP/CTBN/2E4MZ粘稠状混合物,其中,EP和2E4MZ质量比20:1,CTBN相对于整体含量为0%,5%,10%,15%,20%和30%。混合物于35℃抽真空,干燥24 h得到粉状混合物。取适量粉末状混合物于模具中,在温度110℃、压力30 MPa下用热压机压制1 h得到预固化片材,后于烘箱中150℃固化4 h。

1.4 试样发泡

片材试样置于微型高压釜,由超临界流体泵通

入气体, IPT可编程高精度控温仪(厦门宇电主控方案)精确控温进行SC-CO₂饱和,保压条件60℃/12 MPa/72 h,经30 s释放气体,得到CO₂饱和试样。试样经不同时间恒温油浴发泡后置于25℃蒸馏水冷却,得微孔发泡材料。

1.5 性能测试与结构表征

DSC测试:采用DSC仪测试EP/CTBN体系的固化温度和固化产物玻璃化转变温度(T_g),升温区间50~200℃,升温速率10℃/min,测试过程氮气保护。

DMA测试:采用DMA仪测试共混体系的储能模量和损耗模量,温度范围为30~200℃,升温速率5℃/min,振动频率为1 Hz,简支梁三点弯曲加载,液氮冷却。

气体吸附与解吸附:试样气体饱和前,采用分析天平(精度0.01 mg)准确称量试样质量 M_1 ;饱和泄压后迅速将试样置于分析天平称量质量 M_2 。CO₂气体饱和吸附量 M (%)按照(1)式计算。

$$M = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\% \quad (1)$$

解吸附试验:气体饱和试样置于分析天平测量不同解吸附时间后的气体剩余量,气体浓度对时间平方根作图,得到解吸附曲线;根据Fick扩散理论, t_d 时刻气体含量与解吸附时间平方根近似成正比,解吸附系数 D_d (m²/s)可由(2)式计算。

$$D_d = \frac{\pi}{16} \left(\frac{l}{M_\infty} \right)^2 \left(\frac{\Delta M_d}{\Delta \sqrt{t_d}} \right) \quad (2)$$

式中: l 为试样厚度,m; M_∞ 为零解吸附时间CO₂含量,mg/g; t_d 为解吸附时间,s; M_d 为 t_d 时刻气体含量,mg/g。

SEM分析:采用SEM观察共混体系断面形貌和泡孔结构。测试前试样液氮冷却脆断,90 s喷金处理。采用Image Pro Plus 6.0泡孔分析软件统计SEM照片中一定区域内至少100个泡孔。泡孔平均直径 d (μm)、泡孔密度 N_f (个/cm³)按式(3)、式(4)计算。

$$d = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i^3 \right)^{1/3} \quad (3)$$

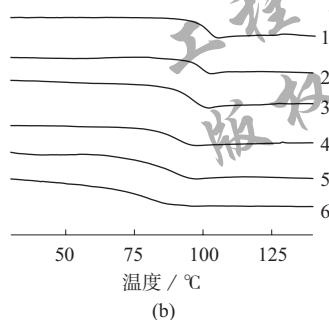
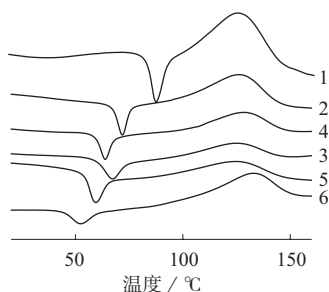
$$N_f = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{2/3} \quad (4)$$

式中: d_i , M , A , n 分别表示电镜照片中统计的泡孔直径(μm)、放大倍率,照片实际面积(cm²)和泡孔数量(个)。

2 结果与讨论

2.1 EP/CTBN 共混体系热分析

图 1 为不同 CTBN 含量体系的 DSC 升温曲线,得出的 T_g 数据见表 1。由图 1a 可看出,CTBN 对基体固化温度影响不大,固化放热峰峰顶温度约 120℃;由于 CTBN 和 EP 反应,固化峰强度明显减小,橡胶含量大于 5% 时,CTBN 和 EP 反应达到“饱和”峰强度不再改变,故试样热压条件为 120℃,0.5 h。由图 1b 和表 1 可知,共混体系的 T_g 随着 CTBN 含量的增加依次递减, T_g 从 98.44℃ 下降至 81.89℃。由于 SC-CO₂ 对基体增塑使 T_g 降低 20~30℃^[15],故设置 SC-CO₂ 保压时的温度为 60℃。



CTBN 含量: 1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%; 5—20%; 6—30%

a—未固化体系; b—完全固化体系

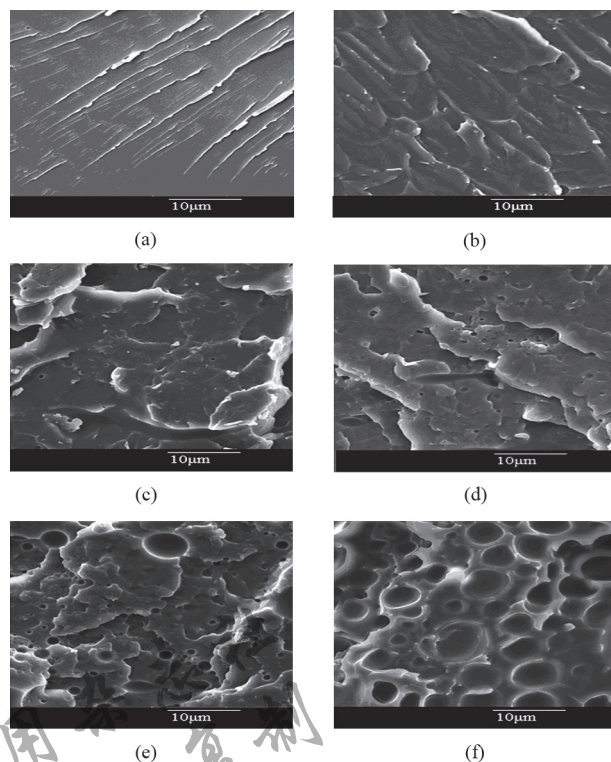
图 1 不同 CTBN 含量体系 DSC 升温曲线

表 1 不同 CTBN 含量 EP/CTBN 共混体系 T_g 值

项目	CTBN 含量 / %					
	0	5	10	15	20	30
$T_g / ^\circ\text{C}$	98.44	97.32	96.54	90.97	89.85	81.89

2.2 EP/CTBN 共混体系断面分析和气体传质

图 2 为不同 CTBN 含量共混体系断面 SEM 照片。纯 EP 基体断面脆性断裂,裂纹沿一定方向扩展;5% CTBN 含量时,基体由脆转韧,发生塑性变形,CTBN 含量越高,塑性变形越明显;CTBN 含量为 10% 时,断面出现由于橡胶分相产生的刻蚀空洞;CTBN 含量越大,分相越明显,30% CTBN 含量时,基体变形严重。



CTBN 含量: a—0%; b—5%; c—10%; d—15%; e—20%; f—30%

图 2 不同 CTBN 含量未发泡材料断面 SEM 照片

CO₂ 气体饱和吸附曲线如图 3 所示,CTBN 含量为 0~20% 时,气体饱和吸附量正相关于 CTBN 含量,橡胶塑化 EP 基体,利于气体渗入;当 CTBN 含量高于其在 EP 中的“溶解度”时(大约 3% 橡胶含量^[16]),CTBN 分相,相界面存贮气体;CTBN 比 EP 更容易吸附 CO₂ 气体,导致气体吸附量增加。CTBN 含量为 30% 时,橡胶相团聚,导致有效界面减小,在基体中互相“搭接”形成通道,CO₂ 外泄,吸附量明显下降。CO₂ 气体解吸附曲线如图 4 所示,初期(见图右上曲线),随着 CTBN 含量增加,解吸附速率增加;时间延长,解吸附速率降低,气体溢出缓慢,10% CTBN 时,气体剩余量最高。综上,共混体系中由于基体塑性变形和 CTBN 分相产生相界

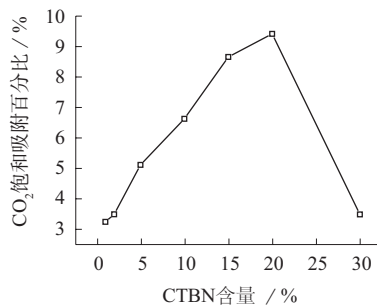
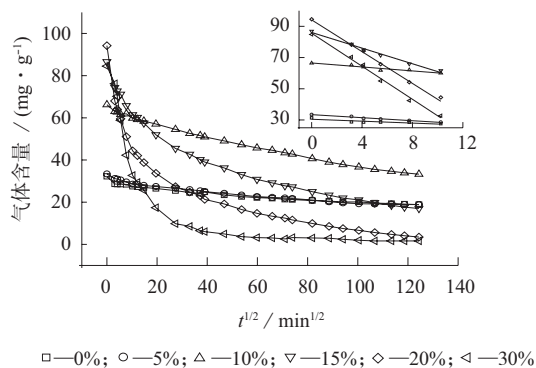


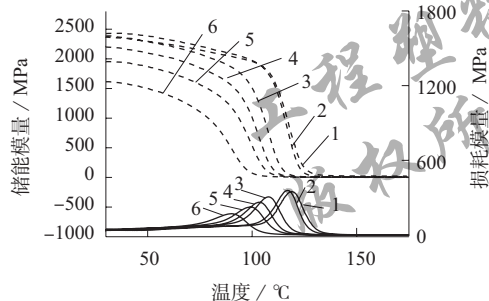
图 3 不同 CTBN 含量体系 CO₂ 气体吸附曲线

图4 不同CTBN含量体系CO₂气体解吸附曲线

面都有利于吸附更多的CO₂, 10%~20% CTBN含量的基体气体吸附量较纯EP体系相比, 增加3倍左右, 10% CTBN含量时, 气体吸附/解吸附最佳。

2.3 EP/CTBN共混体系储能模量与泡孔结构

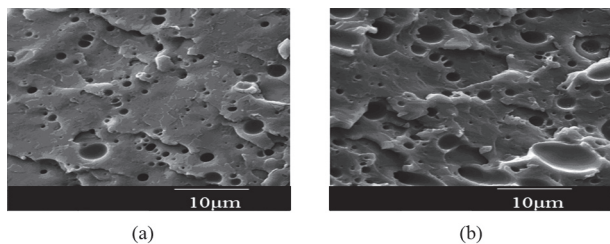
图5为不同CTBN含量体系DMA曲线。由图5可知, 温度升高, 共混体系储能模量下降, 对CTBN含量为5%, 10%和30%的基体(110℃对应储能模量分别为1600, 500, 10 MPa)于110℃发泡10 s, 其SEM断面如图6所示。



---- 储能模量; —— 损耗模量

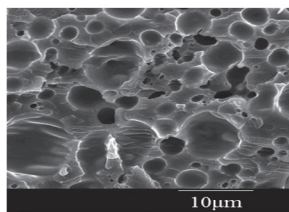
CTBN 含量: 1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%; 5—20%; 6—30%

图5 不同CTBN含量体系DMA曲线



(a)

(b)



(c)

CTBN 含量: a—10%; b—15%; c—30%

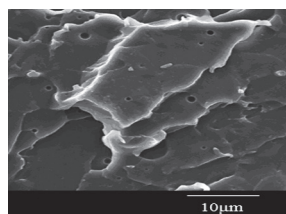
图6 不同CTBN含量体系110℃发泡10 s照片

可以看出, 储能模量为1600 MPa时, 基体刚硬, 对CO₂束缚明显, 泡孔在基体中均匀成核、生长, 泡孔零散分布, 形貌为球形; 与此相反, 储能模量为10 MPa时, 基体表现“柔软”, 气体容易膨胀, 泡孔聚并、坍塌, 泡孔生长不规则, 泡孔形貌褶皱; 当储能模量为500 MPa时, 泡孔稠密分散, 小程度聚并, 泡孔形貌为椭球形。由此可见, EP/CTBN共混体系泡孔结构和泡孔形貌与基体刚性关系密切, 对刚硬的基体材料, 泡孔难于生长; 对“柔软”的基体, 泡孔形貌较难控制, 基体刚性合适, 可得到分布均一的泡孔结构。

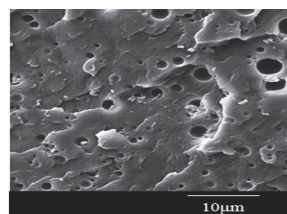
2.4 EP/CTBN共混体系泡孔结构分析

(1) 不同CTBN含量泡孔结构。

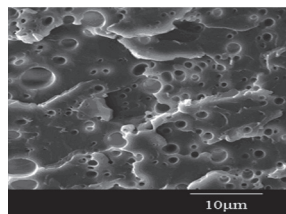
图7为EP/CTBN共混体系于110℃发泡15 s时, 不同CTBN含量体系SEM照片, 其泡孔参数见表2。可以看出, CTBN含量为0%时, 升温发泡时气体在基体中均相成核生长, 气体扩散困难, 基体中几乎没有泡孔结构。5% CTBN含量时, CTBN与EP反应, 交联网络中存在CTBN软链, 如图8所示, 此时CO₂气体富集在CTBN分子链处; 此外, 由于CTBN和EP反应产物具有羰基结构, 羰基作为电子给体, CO₂作为电子受体, 形成类似于配位键的



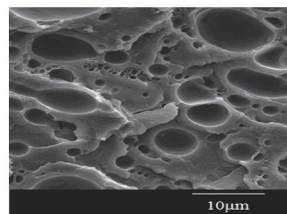
(a)



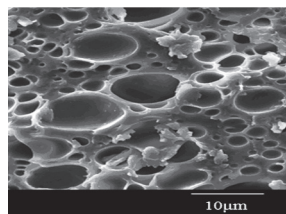
(b)



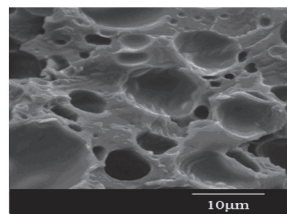
(c)



(d)



(e)



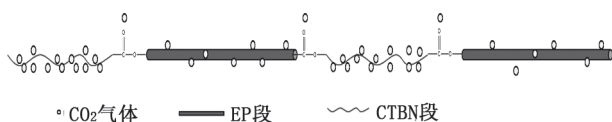
(f)

CTBN 含量: a—0%; b—5%; c—10%; d—15%; e—20%; f—30%

图7 不同CTBN含量, 110℃, 15 s发泡SEM断面照片

表 2 不同 CTBN 含量下泡孔尺寸及泡孔密度

CTBN 含量 / %	泡孔尺寸 / μm	泡孔密度 / ($\text{个} \cdot \text{cm}^{-3}$)
0		
5	0.82	2.48×10^{10}
10	1.07	6.28×10^{10}
15	1.41	5.60×10^{10}
20	1.49	1.97×10^{10}
30	2.70	0.495×10^{10}

图 8 CTBN 增韧环氧树脂“软”“硬”分子链 CO_2 吸附示意图

特殊作用^[18-19],有利于吸附 CO_2 ,5% CTBN 增韧的基体硬度较小,泡孔生长均匀,形貌规整,泡孔尺寸约为 $0.82 \mu\text{m}$ 。CTBN 含量为 10% 时,橡胶相分相,在相界面贮存大量 CO_2 气体,受热时气体在界面成核,成核气泡产生高压进一步降低成核能垒,使气体成核更易发生^[20],泡孔尺寸 $1.07 \mu\text{m}$,泡孔密度 $6.28 \times 10^{10} \text{个} / \text{cm}^3$ 。CTBN 含量 15% 时,泡孔在基体内均匀分散、规则生长,形貌呈球形。

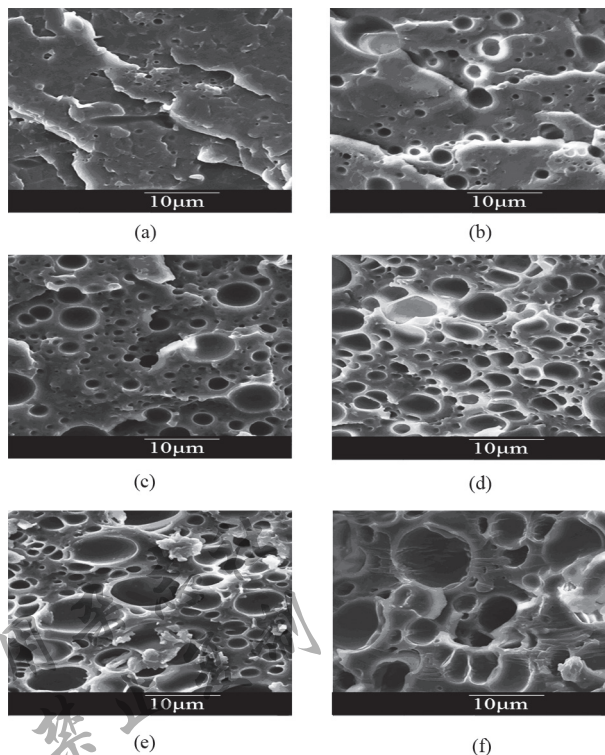
CTBN 含量为 20% 和 30% 时,橡胶相增多, CO_2 气体由溶解度、化学势高的橡胶相向 EP 相扩散,界面处形成浓度梯度,成为泡壁破裂的驱动力^[21]。CTBN 含量 20% 时,发泡过程泡壁变薄,泡壁处 EP 和 CTBN 界面的浓度梯度驱使泡壁出现裂纹, CO_2 沿泡壁裂纹外泄,造成泡孔破裂,CTBN 含量 30% 时在泡壁出现了条纹状的褶皱。

泡孔统计显示,随着 CTBN 含量增加,泡孔平均尺寸从 $0.82 \mu\text{m}$ 增至 $2.70 \mu\text{m}$,泡孔密度先增后降,CTBN 含量为 10% 时泡孔尺寸和泡孔密度为 $1.07 \mu\text{m}$ 和 $6.28 \times 10^{10} \text{个} / \text{cm}^3$ 。

(2) 不同发泡时间对孔结构影响。

15% CTBN 含量共混基体系于 110°C 发泡不同时间,泡孔断面 SEM 照片如图 9 所示。随着发泡时间增加,泡孔变化分为成核、生长和聚并三个阶段。0~5 s 时,基体出现初期成核、生长的小泡孔;5~15 s 时,泡孔生长,在基体中均匀分散,呈规整的球形结构;20 s 时,泡孔合并,由球形转变为椭球形,30 s 时,泡孔聚并、塌陷,泡壁出现波浪形的褶皱。不同发泡时间泡孔尺寸和密度如表 3 所示。由表 3 可看出,随着发泡时间增加,泡孔尺寸增加,泡孔密度先增后降,泡孔尺寸由 $0.53 \mu\text{m}$ 增至 $3.29 \mu\text{m}$,泡孔密度在 $0.517 \times 10^{10} \sim 6.07 \times 10^{10} \text{个}$

$/\text{cm}^3$ 之间;发泡 10 s 泡孔尺寸和泡孔密度达到最佳,为 $1.07 \mu\text{m}$ 和 $6.07 \times 10^{10} \text{个} / \text{cm}^3$ 。



发泡时间: a—0 s; b—5 s; c—10 s; d—15 s; e—20 s; f—30 s

图 9 15% CTBN 体系不同发泡时间泡孔结构

表 3 不同发泡时间泡孔尺寸及泡孔密度

发泡时间 / s	泡孔尺寸 / μm	泡孔密度 / ($\text{个} \cdot \text{cm}^{-3}$)
0	0.53	4.71×10^{10}
5	1.01	5.24×10^{10}
10	1.07	6.07×10^{10}
15	1.41	5.60×10^{10}
20	2.15	1.95×10^{10}
30	3.29	0.517×10^{10}

通过对共混体系 CTBN 含量及发泡时间研究,可以发现,泡孔成核生长发生在低含量 CTBN 体系,或发泡起始阶段,尺寸 $<1 \mu\text{m}$;泡孔生长阶段,泡孔密度增加,尺寸为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$;发泡后期,泡孔聚并使泡孔尺寸增大、密度减小。要得到发泡良好的微孔材料应选取 CTBN 含量在 10%~15% 的体系,发泡时间控制在 10~15 s,发泡温度控制在 110°C 。

3 结论

(1) 通过 DSC 研究,确定试样预固化条件为 120°C 固化 0.5 h;高压釜保压温度为 60°C 。CTBN 含量从 0% 增加到 30% 时,EP/CTBN 体系的 T_g 持续下降,其 DSC 法测定的结果从 98.44°C 下降至 81.89°C 。

(2) CTBN 含量增加,基体由脆变韧,发生塑

性变形,10% CTBN 含量时出现分相结构;随着 CTBN 含量提高,CO₂ 气体吸附量增加,解吸附速率加快,10% 含量时吸附/解吸附效果最优。

(3) 共混体系微孔发泡的泡孔结构和泡孔形貌与基体刚性关系密切,对于刚硬的基体,泡孔分散均匀,结构规整;对于“柔软”的基体,泡孔易于成核生长,形貌较难控制,基体刚性适当,可得到分散均一的泡孔结构。

(4) 泡孔成核发生在低含量 CTBN 体系中,或发泡起始阶段,尺寸 <1 μm;泡孔生长阶段,泡孔密度增加,泡孔尺寸为 1~2 μm;发泡后期,泡孔聚并使泡孔尺寸增大、密度减小。CTBN 含量 10%~15% 之间,发泡温度 110℃,发泡时间 10~15 s,泡孔结构良好。

参考文献

- [1] Bao JinBiao, Liu Tao, Zhao Ling et al. Oriented foaming of polystyrene with supercritical carbon dioxide for toughening[J]. Polymer, 2012, 53(25):5 982-5 993.
- [2] Chen Limeng, Deniz Rende, Linda S, et al. Polymer nanocomposite foams[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013(12):3 837-3 850.
- [3] Cooper Andrew I. Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Materials Chemistry, 2000, 10(2):207-234.
- [4] Gong P J, Buahom P, Tran M P, et al. Heat transfer in microcellular polystyrene / multi-walled carbon nanotube nanocomposite foams[J]. Carbon, 2015, 93:819-829.
- [5] Ma Zhonglei, Zhang Guangcheng, Yang Quan, et al. Mechanical and dielectric properties of microcellular polycarbonate foams with unimodal or bimodal cell-size distributions[J]. Journal of Cellular Plastics, 2014, 51(3):307-327.
- [6] Li Ruosong, Dan Zeng, Qi Pan, et al. Response surface optimization for producing microcellular polymethyl methacrylate foam using supercritical CO₂[J]. Journal of Cellular Plastics, 2015, 51(5-6):471-487.
- [7] Auvergne R, Caillol S, David G, et al. Biobased thermosetting epoxy:Present and future[J]. Chemical Reviews, 2013, 114(2):1 082-1 115.
- [8] Ito A, Semba T, Taki T, et al. Effect of the molecular weight between crosslinks of thermally cured epoxy resins on the CO₂-bubble nucleation in a batch physical foaming process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(12):1-8.
- [9] Zhang Jianing, Deng Shiqiang, Wang Yulong, et al. Role of rigid nanoparticles and CTBN rubber in the toughening of epoxies with different cross-linking densities[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2016, (80):82-94.
- [10] Sprenger S, Kothmann M H, Altstaedt V. Carbon fiber-reinforced composites using an epoxy resin matrix modified with reactive liquid rubber and silica nanoparticles[J]. Composites Science and Technology, 2014, 105:86-95.
- [11] Ochi M, Takahide Morishita T, Shinobu Kokufu S, et al. Network chain orientation in the toughening process of the elastomer modified mesogenic epoxy resin[J]. Polymer, 2001, 42 (24):9 687-9 695.
- [12] Zhou Hengshi, Xu Shiai. A new method to prepare rubber toughened epoxy with high modulus and high impact strength[J]. Materials Letters, 2014, 121:238-240.
- [13] Zewde B, Pitliya P, Karim A, et al. Synergistic effect of functionalized carbon nanotubes and micron-sized rubber particles on the mechanical properties of epoxy resin[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2016(2):542-548.
- [14] Wise C W, Cook W D, Goodwin A A. CTBN rubber phase precipitation in model epoxy resins[J]. Polymer, 2000, 41 (12):4 625-4 633.
- [15] Mijayan P P, Pionteck J, Huczko A, et al. Liquid rubber and silicon carbide nanofiber modified epoxy nanocomposites:Volume shrinkage, cure kinetics and properties[J]. Composites Science and Technology, 2014, 102:65-73.
- [16] Ma Zhonglei, Zhang Guangcheng, Yang Quan, et al. Microcellular foams of glass-fiber reinforced poly(phenylene sulfide) composites generated using supercritical carbon dioxide[J]. Polymer Composites, 2015, 37(8):2 527-2 540.
- [17] Leung S N, Wong A, Guo Q P, et al. Change in the critical nucleation radius and its impact on cell stability during polymeric foaming processes[J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(23):4 899-4 907.
- [18] Tomasko D L, Li Hongbo, Liu Dehua, et al. A review of CO₂ applications in the processing of polymers[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(25):6 431-6 456.
- [19] Kajiya D, Imanishi M, Saitow K I. Solvation of Esters and ketones in supercritical CO₂[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2016, 120(4):785-792.
- [20] Jia Pin, Hu Jie, Zhai Wentao, et al. Cell morphology and improved heat resistance of microcellular poly(L-lactide) foam via introducing stereocomplex crystallites of PLA[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(9):2 476-2 488.
- [21] Lee M, Tzoganakis C, Park C B. Effects of supercritical CO₂ on the viscosity and morphology of polymer blends[J]. Advances in Polymer Technology, 2000, 19(4):300-311.