

发展与动态

纳米粒子在微孔发泡聚合物中应用的研究进展*

郭安福^{1,2}, 徐 婕², 李剑峰², 李方义²

(1. 聊城大学机械与汽车工程学院, 山东 聊城 252059; 2. 山东大学机械工程学院, 山东 济南 250061)

摘要: 微孔发泡聚合物是一种发展迅速的新型发泡材料, 因其具有质量轻、环境友好、渗透性好等优点, 具有极其广阔的应用领域。同时, 纳米粒子对微孔发泡聚合物的气泡成核、气泡生长、气泡定型等影响非常显著。因此, 纳米粒子对微孔发泡聚合物泡孔形貌调控机理的相关研究, 成为近年来国内外学者研究的热点。介绍了聚合物纳米复合材料的制备方法, 包括间歇式釜压发泡、连续挤出发泡和注塑成型发泡; 然后分析了纳米粒子在微孔发泡聚合物中的添加方法, 包括原位聚合法、插层法、直接混合法; 综述了纳米粒子对微孔发泡聚合物体系的影响; 最后对微孔发泡聚合物的研究方向和应用前景进行了展望。

关键词: 微孔发泡; 微孔聚合物; 纳米粒子; 泡孔成核; 泡孔生长

中图分类号: TQ327.9; TB383 文献标志码: A 文章编号: 1001-9456(2017)05-0076-05

Progress in Application of Nanoparticle on Microcellular Polymer Foaming Process

GUO Anfu^{1,2}, XU Jie², LI Jianfeng², LI Fangyi²

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059, China;

2. School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan, Shandong 250061, China)

Abstract: Microcellular foam polymer which is a new type of foam material has the extremely broad application fields, because of its advantages of light quality, environmentally friendliness, permeability. At the same time, the nanoparticles have very significant effect on the bubble nucleation and bubble growth. As a result, the research on the regulation mechanism between the nanoparticles and the morphology of microcellular foam polymer have become a hotspot in recent years. The application of nanoparticle in microcellular polymer forming process is introduced. To begin with, the preparation of several microcellular polymer is analyzed. In addition, the adding methods of nanoparticle in the preparation of microcellular polymer are summarized. Moreover, the influence mechanism of nanoparticles on the forming process is discussed based on the numerous research results. Finally, the foreground of research and application of the microcellular polymer is expected.

Keywords: microcellular foaming; microcellular polymer; nanoparticle; cell nucleation; cell growth

泡沫塑料是指以树脂为基体, 其内部具有大量气泡的微孔材料, 可以视为以气体为填料的复合材料。泡沫材料具有质轻、隔热、比强度高、价格低廉等优点, 在日用品、包装、运输业等领域都具有广泛的应用^[1-6]。据报道^[7], 近年来我国泡沫塑料的产量每年仍以约10%的速度增长。

为解决泡沫塑料力学性能差的问题, 美国麻省理工大学的Suh教授于20世纪80年代提出了微孔发泡聚合物的概念, 即泡孔直径在1~10 μm之间、泡孔密度在10⁹~10¹²个/cm³之间的热塑性高分子材料^[8-10]。与传统泡沫塑料相比, 微孔发泡聚合物有3个主要优点: 1) 微孔泡沫可以在极大地减少材料用量的同时提高了材料的某些力学性能, 其相对密度为0.03~0.95; 疲劳寿命和缺口冲击强度与纯聚合物相比, 最高可提高

5倍; 2) 可利用环境友好的气体作为发泡剂, 如二氧化碳和氮气等; 3) 微孔泡沫具有一些传统泡沫所不具备的特殊性能, 如可用于分离、过滤等。

微孔发泡聚合物是一种发展迅速的新型发泡材料, 具有极其广阔的应用领域, 被誉为“21世纪的新型材料”。微孔发泡聚合物的研究涉及了包括高分子化学、聚合物流变学、物理化学、机械制造等学科的相关知识, 处在学科的边缘交叉地带, 具有极其广阔的理论研究前景。微孔发泡聚合物的泡孔密度、泡孔直径和泡孔尺寸分布等泡孔形貌对产品的性能具有极其重要的影响^[11-14]。在超临界发泡过程中, 影响泡孔形貌的因素很多, 包括发泡工艺条件、聚合物基体性质、纳米添加剂、聚合物共混改性、外加力场等。其中, 因纳米粒子具有相当大的相界面面积,

* 收稿日期: 2016-12-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51305239); 山东省自然科学基金项目(ZR2013EEQ010)。

作者简介: 郭安福(1978-), 男, 副教授, 主要研究方向为微孔发泡聚合物成型技术。E-mail: guoanfu@163.com。

具有许多宏观物体所不具有的特殊的物理化学特性,对微孔发泡聚合物的气泡成核、气泡生长等影响最为显著。因此,研究纳米粒子对微孔发泡聚合物泡孔形貌的调控机理成为近年来国内外学者研究的热点。

文章从纳米复合材料的制备方法、纳米粒子的添加方法、纳米粒子对聚合物体系的影响等三方面综述了纳米粒子在微孔发泡聚合物中应用的研究进展。

1 聚合物纳米复合材料的制备方法

目前,间歇式釜压发泡、连续挤出发泡和注塑成型发泡是制备聚合物纳米复合材料最常用的 3 种方法^[15-17]。

1.1 间歇式发泡

间歇式发泡一般是在高压反应釜中进行,给待发泡的试样提供一定高温高压的密闭环境,让 CO_2 和 N_2 等气体逐渐扩散溶解到聚合物基体中;经过一定时间后,气体在聚合物中的吸收达到饱和,然后通过改变温度或者压力,使溶解在聚合物中的气体达到过饱和状态而溢出。气体在溢出的过程中会产生大量的气泡核,气泡核逐渐长大形成泡孔;最后,聚合物经过冷却定型,形成的泡孔结构被保持在聚合物内部。

间歇式发泡分为升温法和快速降压法 2 种。升温法是将聚合物/气体饱和体系的形成和发泡过程分开,分别对不同阶段的压力、温度和时间等工艺条件参数进行调节,过程比较复杂,生产周期较长。快速降压法是由 Goel 等^[18-19]提出来的,在高温高压的条件下,将试样保温保压一段时间,使 CO_2 或者 N_2 在聚合物试样中的吸收达到饱和,然后突然降低压力,使体系产生热力学不稳定,诱导泡孔成核,促使泡孔长大,最后经过冷却使泡孔定型。快速降压法^[20]是用来研究聚合物自身的发泡性质及工艺参数,如时间、温度、压力和降压速率对泡孔尺寸、泡孔密度和泡孔形貌的影响。间歇式釜压发泡具有较低的加工温度,没有螺杆剪切作用,所以能保证较高的熔体强度,在发泡的过程中较容易产生高倍率和高闭孔率的泡孔^[21]。此外,间歇式釜压发泡所需的设备比较简单,投资规模小,但是由于无法进行连续生产,所以在商业应用中受到了限制。

1.2 连续挤出发泡

连续挤出发泡是将聚合物粒料或粉料放入料斗,进入挤出机,在料筒和挤出机前段经熔融塑化,经熔融塑化的物料被送到挤出机中部,注入 CO_2 气体,使 CO_2 和聚合物熔体形成两相混合物^[22],经过螺杆的剪切作用,从而提高 CO_2 扩散入聚合物熔体的速度,使 CO_2 完全溶解在聚合物熔体中,形成聚合物/ CO_2 均相体系。然后均相体系被输送到挤出机机头,经特定的成核喷嘴,压力迅速降低,使体系中 CO_2 达到过饱和状态,从熔体中析出,气泡开始成核和生长,最后经过冷却使泡孔定型,得到聚合物发泡材料。

1.3 注塑成型发泡

注塑成型发泡^[23-24]是先将原料从料筒加入,送入挤出机的前段,在高温条件及螺杆剪切的作用下使物料塑化熔融,然后通过注气装置向挤出机内通入 CO_2 ,在螺杆的剪切和输送作用下,

CO_2 扩散、渗透、溶解进熔体中,并与熔体形成均相体系,此时聚合物熔体/ CO_2 均相体系被输送到扩散室,由于温度突然升高致使 CO_2 在熔体中的溶解度迅速下降,使体系达到过饱和状态,开始成核。在这个过程中,体系应具有较高的压力,防止气孔核在充模过程中提前发生膨胀。微孔注射发泡成型技术是目前应用比较广泛的微孔发泡材料制备方法。注塑成型发泡技术的关键问题是如何较好地控制发泡剂的注入,使聚合物和发泡剂形成均相体系,然后通过注塑成型释放压力,得到聚合物发泡制品。

2 纳米粒子的添加方法

目前,常见的纳米粒子包括:蒙脱土、纳米二氧化硅、纳米碳纤维等。纳米粒子加入到聚合物中的方法有:原位聚合法、插层法和直接混合法^[25]。

2.1 原位聚合法

原位聚合法是一类最简单、最具有代表性的复合材料制备方法。一般是将无机分子前驱体和有机分子制成混合溶液,直接加入水和催化剂使无机前驱体发生缩聚,随后加入氧化剂引发原位聚合,所得原料经后续干燥处理,即得到有机-无机纳米复合材料,这样得到的材料一般为纳米尺度复合材料。该方法的优点是由于聚合物单体分子较小,黏度低,容易使表面改性后的无机纳米粒子均匀分散并在复合材料中保持分散均匀,使粒子的纳米特性完好无损。同时,在原位填充过程中只经过一次聚合成型,不需要热加工,避免了由此产生的降解,从而保持了基体各种性能的稳定。缺点是这种工艺需要专用的分散设备,制造工艺相对比较繁琐,成本较高。

2.2 插层法

插层法是将聚合物或单体插层于层状结构的无机物填料中,使片层间距增大,在随后的聚合物加工过程中被剥离成纳米片层,均匀分散于聚合物基体中,从而得到纳米复合材料。为了使聚合物分子链能够插入到蒙脱土的片层间,一般需要对蒙脱土进行表面有机化处理,采用有机阳离子去改变蒙脱土片层的极性,降低蒙脱土片层的表面能,以增加两相间的亲和性,常用的有机阳离子(插层剂)有十二~十八烷基胺盐、苄基胺盐、十二~十八烷基(苄基)季铵盐、吡啶类衍生物和其他能形成长碳链有机阳离子的有机化合物。由于此类有机化合物分子较大,可改变蒙脱土层间的结构,使层间距扩大,削弱片层间作用力,有利于插层反应的进行。

2.3 直接混合法

直接混合法是制备聚合物纳米复合材料最直接的方法。将无机纳米颗粒或超微粉直接分散于有机基体中制备得到纳米复合材料。一般认为粒子间相互作用的总位能为排斥位能与引力位能之和。直接混合法主要采用物理或化学方法对纳米粒子表面进行改性,从而适当降低纳米粒子的引力位能或增大粒子的排斥位能,这样有助于减弱它的团聚能力,有利于其在聚合物中的分散。因此,常采用表面活性剂、偶联剂、表面覆盖、化学处理和接枝等方法对纳米粒子进行处理,以提高纳米粒子在基质材料中的分散性、相容性和稳定性。此外,常采用高速、长时间的机械搅拌以及超声波等方式来提高纳米粒子在基体材料中的分

散效果。直接混合法的优点是纳米粒子的种类、形态、尺寸可以选择控制,方法简单、经济、易于实现工业化;缺点是极易团聚,必须通过必要的化学预分散或物理机械分散方法,才能分散纳米粒子团聚体。

3 纳米粒子对聚合物体系的影响

3.1 纳米粒子在发泡过程中的作用机理

塑料的微孔发泡过程一般要经历 2 个阶段,成核阶段和气泡生长阶段。气泡的成核是指溶解了气体的聚合物产生相分离形成泡核的过程,气泡的成核可以分为均相成核和非均相成核。发生在均相体系中的成核过程被称为均相成核,由于在气泡的成核过程中气体分子要越过一定的能垒,当体系中存在填料或者除聚合物和气体以外的其他杂质时,在液-固两相交界面的势能较低,气体容易在此交界处成核,这种成核过程称为异相成核。与未加入纳米粒子的体系相比,纳米粒子可作为成核剂改善泡孔形貌,在发泡过程中能够提供大量的成核点,起到异相成核的作用,从而提高泡孔密度,减小泡孔直径。

纳米粒子除了可以给体系中提供大量的交界面以外,纳米粒子对气体还有一定的阻隔作用。这种作用有利于防止气泡的逃逸,也利于加固泡孔壁的力学性能。纳米添加剂要作为发泡的理想成核剂必须同时满足以下 4 个条件^[26-27]: 1) 理想的成核剂与聚合物基体必须具有比较弱的相互作用,其曲率半径要大于临界成核尺寸的半径; 2) 必须有均匀的粒子尺寸和表面性质,若成核剂的尺寸分布不均匀,表面性质较差则会导致最终的泡孔尺寸分布变宽,甚至可能出现泡孔尺寸的双峰分布; 3) 必须均匀地分散在聚合物基体中,团聚现象会显著降低成核剂的成核效率; 4) 必须在聚合物基体中大量存在,保证异相成核占绝对优势,否则多种成核方式的共存会导致发泡材料的泡孔尺寸分布变宽。

3.2 纳米粒子的表面改性

纳米粒子粒径小,表面能大,因此容易发生团聚,影响它在聚合物中均匀分散,致使复合材料的性能变差。为了增加纳米粒子与聚合物的界面结合力,提高纳米粒子的分散能力,需要对纳米粒子的表面进行改性。主要是降低粒子的表面能态,消除粒子的表面电荷,提高粒子与有机相的亲和力,减弱粒子的表面极性等。

一般而言,纳米材料的表面改性大致可分为以下 6 种^[17-28]:

1) 表面覆盖改性方法主要利用表面活性剂覆盖于粒子表面,赋予粒子表面新的性质,常用的表面改性剂有硅烷偶联剂、钛酸酯类偶联剂、硬脂酸、有机硅等;

2) 机械化学改性法是一种运用粉碎、摩擦等机械应力的方法对粒子表面进行激活,以改变其表面晶体结构和物理化学结构,这种方法使分子晶格发生位移,内能增大,在外力的作用下活性的粉末表面与其他物质发生反应、附着,以达到表面改性的目的;

3) 外膜改性法主要是在粒子表面均匀地包覆了一层其他物质的膜,使粒子表面性质发生了变化;

4) 局部活性改性法主要是在化学反应的粒子表面接枝带有不同功能基团的聚合物,使之具有新的功能;

5) 高能量表面改性法主要利用高能电晕放电、紫外线、等离子射线等对粒子表面改性;

6) 沉淀反应进行改性法主要利用有机或无机物在粒子表面沉淀一层包覆物,以改变其表面性质。

3.3 纳米粒子对发泡过程的影响

3.3.1 纳米粒子对微孔发泡聚合物泡孔形态的影响

Zhai 等^[29]用逐步升温法研究了纳米 SiO_2 /聚碳酸酯(PC) 复合材料的发泡行为,发现在 PC 中引入 SiO_2 纳米粒子,不仅可以增大泡孔密度,减小泡孔直径,还可以增加成核速率,减小泡孔生长速率,使最终的泡孔尺寸分布变窄。Urbanczyk 等^[30]研究聚苯乙烯共聚聚丙烯腈(SAN)/纳米黏土复合材料的发泡行为,发现在逐步升温法中,纳米黏土的加入符合一般规律,起到异相成核的作用,泡孔密度增加 2 个数量级,泡孔直径显著降低。陈斌艺等^[31]研究了聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的微孔发泡性能,泡孔形态分析表明:蒙脱土在发泡过程中起成核剂的作用,增加了材料的泡孔密度,减小了泡孔尺寸。Ito 等^[32]发现,在聚丙烯(PP)中加入纳米黏土,可增强体系的熔体强度,增加熔体对气体的包裹能力,减小气体逃逸出聚合物的速率,一定程度上抑制了泡孔破裂。曹贤武等^[33]采用熔融共混法,直接制备了聚丁二酸丁二醇酯(PBS)/埃洛石纳米管(HNT)复合材料,结果表明:HNT 在 PBS 中起到了异相成核的作用,提高了 PBS 基体的结晶温度和结晶度。Hwang 等^[34-36]研究了 PLA/OMMT 纳米复合材料的注塑微孔发泡行为,结果表明:随着纳米黏土含量的增加,复合材料的泡孔结构趋于更加规整; SiO_2 粒子的引入改善了泡孔结构,而且纳米粒子的改善效果大于微米级粒子,同样,纳米粒子体系黏度的提高也大于微米级粒子;黏土含量增加,泡孔直径减小,泡孔密度增大。

3.3.2 纳米粒子对微孔发泡聚合物力学性能的影响

Ramesh 等^[37]对聚丙烯/纳米滑石粉、聚丙烯/纳米二氧化硅和聚丙烯/纳米黏土进行了研究,得出纳米成核剂可以提高泡沫弯曲强度的结论。余鹏等^[38]以硅烷偶联剂改性的滑石粉作为填料制备了 PS/Talc 复合材料,随着 Talc 含量的增加,拉伸强度、冲击强度以及断裂伸长率出现先增加后减小的趋势,同时,弯曲强度下降,弯曲模量增加。张京发等^[39]将短切聚酯纤维(PET 纤维)作为增强材料添加到回收聚苯乙烯(PS)中,采用热压方式制备聚苯乙烯/木粉复合材料,并使用偶氮二甲酰胺(AC)发泡剂对其进行发泡处理,探讨 PET 纤维的长度和添加量对聚苯乙烯/木粉发泡复合材料力学性能的影响,结果表明:当 PET 纤维添加量为 6%、纤维长度为 4 mm 时,能显著改善复合材料的综合力学性能。Omar 等^[40]研究了纳米粒子尺寸在不同压缩速率条件下对微孔发泡聚合物静态和动态压缩性能的影响,结果表明:微孔发泡聚合物的抗拉强度、屈服强度、硬度等力学性能受纳米粒子尺寸的影响非常明显。

3.3.3 微孔发泡聚合物的气泡长大、破裂的模型及计算

严庆光等^[41]基于细胞模型建立了气泡非等温生长问题的

数学模型,研究非等温条件下气泡生长情况的变化和不同工艺参数对气泡生长的影响。结果表明:冷却过程中亨利系数的增大和扩散系数的减小是导致气泡生长速度降低的主要因素。胡彪等^[42]基于泰勒泡孔形变理论,分析了微孔发泡注塑成型过程中气泡的形变及临界破裂条件,以聚丙烯和氮气为研究对象,采用正交实验对泡孔临界破裂尺寸与表面粗糙度之间的关系进行了分析。结果表明:泡孔临界破裂尺寸与表面粗糙度属于同一数量级,并呈正相关关系。

4 结论和展望

近三十年,微孔发泡聚合物发展很快且已取得一些重要成果,但是笔者认为采用纳米粒子调控微孔形貌仍然是本领域的研究热点。一方面,虽然已经有较多关于纳米添加剂对微孔发泡过程影响方面的实验研究,但是目前还处于定性研究阶段,所得到的结论只有:增强异相成核、促进气泡生长、抑制气泡破裂等。这样的结果尚难以建立纳米粒子和微孔发泡过程的定量关系,从而不能为实现泡孔形貌的可控性提供理论支持。另一方面,国内外学者采用自由模型模拟法、逐步升温法和实验方法等,研究了纳米粒子对微孔发泡聚合物的泡孔尺寸、泡孔密度、尺寸分布和表面粗糙度等结构形貌的调控机制。虽然有些研究得出了诸如纳米粒子可以提高制品的发泡倍率、改善泡孔形貌、提高制品的力学性能等结论,但至今没有形成完整的可控性理论体系。因此,揭示纳米粒子对微孔发泡聚合物泡孔形貌的影响机制,建立纳米粒子和泡孔形貌间的定量关系,实现材料的性能预测显得尤为重要。

近年来,汽车轻量化、高速列车、国产大飞机等项目的全面实施给微孔发泡聚合物带来了良好的发展机遇。在石油紧缺的国际背景下,微孔发泡聚合物材料的开发利用具有更加广阔的应用前景,可以预见在不久的将来,微孔发泡聚合物必将得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] FARRELL A E, PLEVIN R J, TURNER B T et al. Ethanol can contribute to energy and environmental goals [J]. *Science*, 2006, 311 (5760): 506 - 508.
- [2] LANG A, KOPETZ H, PARKER A. Biomass energy holds big promise [J]. *Nature*, 2012, 488 (7413): 590 - 591.
- [3] GROSS R A, KALRA B. Biodegradable polymers for the environment [J]. *Science*, 2002, 297 (5582): 803 - 807.
- [4] ZHAO J, WANG X, ZENG J, et al. Biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) by aspergillus versicolor [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90 (1): 173 - 179.
- [5] 黄海兵, 张佳彬, 吕蕾, 等. 生物质纤维/塑料复合材料微孔发泡技术的应用和发展现状 [J]. *林业科技*, 2015 (3): 49 - 51.
- [6] 张平, 周南桥, 黄目张, 等. 不同聚丙烯材料共混的微孔发泡成型研究 [J]. *塑料*, 2007, 36 (5): 1 - 7.
- [7] 中国石油和化学工业协会. 2012 年 08 月泡沫塑料制品产量 [J]. *中国石油和化工经济数据快报*, 2012 (18): 73.
- [8] PARK C B, BALDWIN D F, SUH N P. Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1995, 35 (5): 432 - 440.
- [9] MAHEO L, VIOT P. Impact on multi-layered polypropylene foams [J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2013, 53 (3): 84 - 93.
- [10] OKOLIEOCHA C, BECKERT F, HERLING M, et al. Preparation of microcellular low-density PMMA nanocomposite foams: Influence of different fillers on the mechanical, rheological and cell morphological properties [J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 118: 108 - 116.
- [11] ZHOU C, WANG P, LI W. Fabrication of functionally graded porous polymer via supercritical CO₂ foaming [J]. *Composites Part B Engineering*, 2011, 42 (2): 318 - 325.
- [12] RUIZ J, VIOT P, DUMON M. Microcellular foaming of polythylmethacralate in a bath supercritical CO₂ process: effect of microstructure on compression behavior [J]. *Journal Applcation Poly Science*, 2010 (118): 320.
- [13] 吴晓丹, 彭玉成, 国明成. 微孔发泡过程的气泡成长动力学模型 [J]. *轻工机械*, 2005, 23 (2): 22 - 26.
- [14] 郝明洋, 王昌银, 蒋团辉, 等. 无机纳米填料影响聚合物微孔发泡材料发泡行为研究进展 [J]. *塑料工业*, 2014, 42 (8): 7 - 11.
- [15] REIGNIER J, TATIBOUËT J, GENDRON R. Batch foaming of poly(ϵ -caprolactone) using carbon dioxide: Impact of crystallization on cell nucleation as probed by ultrasonic measurements [J]. *Polymer*, 2006, 47 (14): 5012 - 5024.
- [16] LIANG J, GUO Z, FANG J, et al. Fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy [J]. *Chemistry Letters*, 2007, 36 (3): 416 - 417.
- [17] 谷元. 粉粒体表面改性技术及其应用 [J]. *化工进展*, 1994 (1): 33 - 41.
- [18] GOEL S K, BECKMAN E J. Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon-dioxide. 1: Effect of pressure and temperature on nucleation [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2004, 34 (14): 1137 - 1147.
- [19] GOEL S K, BECKMAN E J. Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon-dioxide. 2: Cell-growth and skin formation [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2004, 34 (14): 1148 - 1156.
- [20] GUO Q, WANG J, PARK C B et al. A microcellular foaming simulation system with a high pressuredrop rate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45 (18): 6153 - 6161.
- [21] 刘有鹏, 吕明福, 郭鹏, 等. 釜式法制备聚丙烯发泡珠粒研究进展 [J]. *合成树脂及塑料*, 2012, 29 (6): 44 - 48.
- [22] HAN X, KOELLING K W, TOMASKO D L, et al. Continuous microcellular polystyrene foam extrusion with supercritical CO₂ [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2002, 42 (11): 2094 - 2106.
- [23] CHANDRA A, GONG S, YUAN M et al. Microstructure and crystallography in microcellular injection-molded polyamide-6 nanocomposite and neat resin [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2005, 45 (1): 52 - 61.
- [24] YUAN M, TURNG L, GONG S, et al. Study of injection molded microcellular polyamide-6 nanocomposites [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2004, 44 (4): 673 - 686.
- [25] COLTON J S, SUH N P. The nucleation of microcellular thermoplastic

- foam with additives ,Part II: Experimental results and discussion [J]. Polymer Engineering & Science ,1987 ,27(7) : 493 – 499.
- [26] 陈少杰 ,张教强 ,郭银明. 纳米复合材料制备方法的研究进展 [J]. 玻璃钢/复合材料 ,2008(5) : 41 – 46.
- [27] SPITAE L P ,MACOSKO C W ,MCCLURG R B. Block copolymer micelles for nucleation of microcellular thermoplastic foams [J]. Macromolecules ,2004 ,37(18) : 6874 – 6882.
- [28] MCCLURG R B. Design criteria for ideal foam nucleating agents [J]. Chemical Engineering Science ,2004 ,59(24) : 5779 – 5786.
- [29] ZHAI W ,YU J ,WU L ,et al. Heterogeneous nucleation uniformizing cell size distribution in microcellular nanocomposites foams [J]. Polymer ,2006 ,47(21) : 7580 – 7589.
- [30] URBANCZYK L ,CALBERG C ,DETREMBLEUR C ,et al. Batch foaming of SAN/clay nanocomposites with scCO₂: A very tunable way of controlling the cellular morphology [J]. Polymer ,2010 ,51(15) : 3520 – 3531.
- [31] 陈斌艺 ,黄岸 ,王元盛 ,等. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的制备及其微孔发泡性能 [J]. 塑料 ,2013 ,42(2) : 19 – 22.
- [32] ITO Y ,YAMASHITA M ,OKAMOTO M. Foam processing and cellular structure of polycarbonate-based nanocomposites [J]. Macromolecular Materials and Engineering ,2006 ,291(7) : 773 – 783.
- [33] 曹贤武 ,朱景 ,伍巍 ,等. PBS/埃洛石纳米管复合材料的制备与性能 [J]. 塑料 ,2013 ,42(2) : 46 – 49.
- [34] HWANG S S ,HSU P P. Effects of silica particle size on the structure and properties of polypropylene/silica composites foams [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry ,2013 ,19(4) : 1377 – 1383.
- [35] HWANG S S ,LIU S ,HSU P P ,et al. Morphology , mechanical , and rheological behavior of microcellular injection molded EVA-clay nanocomposites [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer ,2012 ,39(3) : 383 – 389.
- [36] HWANG S S ,HSU P P ,YEH J ,et al. The mechanical/thermal properties of microcellular injection-molded poly-lactic-acid nanocomposites [J]. Polymer Composites ,2009 ,30(11) : 1625 – 1630.
- [37] RAMESH N S ,LEE S T. Do nanoparticles really assist in nucleation of fine cells in polyolefin foams [J]. Cellular Polymers ,2005 ,24(5) : 269 – 277.
- [38] 余鹏 ,陈斌艺 ,王彬彬 ,等. PS/Talc 复合材料的制备及其超临界 CO₂ 挤出发泡 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版) ,2015(7) : 20 – 27.
- [39] 张京发 ,黄浪 ,吕多军 ,等. PET 纤维增强聚苯乙烯/木粉发泡复合材料力学性能分析 [J]. 林业科技 ,2014 ,39(4) : 29 – 32.
- [40] OMAR M F ,AKIL H M ,AHMAD Z A. Particle size-dependent on the static and dynamic compression properties of polypropylene/silica composites [J]. Materials & Design ,2013 ,45: 539 – 547.
- [41] 严庆光 ,范金 ,宋维平. 微孔发泡气泡非等温长大过程的数值模拟 [J]. 材料科学与工艺 ,2013 ,21(3) : 74 – 79.
- [42] 胡彪 ,胡广洪. 微孔发泡注塑成型制品表面粗糙度与表面气泡破裂形变行为的关系 [J]. 上海交通大学学报 ,2016 ,50(8) : 1300 – 1306.
- (本文编辑 WY)

(上接 68 页)

- [3] 方立 ,周晓东 ,吴忠泉 ,等. 连续玻璃纤维增强聚丙烯复合板材的性能研究 [J]. 工程塑料应用 ,2012 ,40(12) : 1215 – 1215.
- [4] HEIDER D ,PIOVOSO M J ,JR J W G. Application of a neural network to improve an automated thermoplastic tow-placement process [J]. Journal of Process Control ,2002 ,12(1) : 101 – 111.
- [5] 齐俊伟 ,李安然 ,黄志军 ,等. 关于若干工艺参数对铺带质量影响的研究 [J]. 玻璃钢/复合材料 ,2011(4) : 46 – 50.
- [6] SONMEZ F O ,AKBULUT M. Process optimization of tape placement for thermoplastic composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing ,2007 ,38(9) : 2013 – 2023.
- [7] PITCHUMANI R ,GILLESPIE J W ,LAMONTIA M A. Design and optimization of a thermoplastic tow-placement process with in-situ consolidation [J]. Journal of Composite Materials ,1997 ,31(3) : 244 – 275.
- [8] GROUVE W J B ,WARNET L L ,RIETMAN B ,et al. Optimization of the tape placement process parameters for carbon-PPS composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing ,2013 ,50: 44 – 53.
- [9] 龚颖 ,张佐光 ,顾钦卓 ,等. 热压工艺参数对单向复合材料层板密实状态的影响 [J]. 复合材料学报 ,2006 ,23(1) : 12 – 16.
- [10] VAIDYA U K ,CHAWLA K K. Processing of fibre reinforced thermoplastic composites [J]. International Materials Reviews ,2008 ,53(4) : 185 – 218.
- [11] 陈杰 ,张娉 ,周天睿 ,等. 连续 GF 增强 PP 层合板铺放成型工艺参数研究 [J]. 工程塑料应用 ,2015 ,41(5) : 43 – 48.
- [12] 崔为勇. 平面铺放的铺放头设计及仿真 [D]. 武汉: 武汉理工大学 ,2007.
- [13] KHAN M A ,MITSCHANG P ,SCHLEDJEWSKI R. Identification of some optimal parameters to achieve higher laminate quality through tape placement process [J]. Advances in Polymer Technology ,2010 ,29(2) : 98 – 111.
- [14] 黄文宗 ,孙容磊 ,张鹏 ,等. 基于响应曲面法的自动铺放工艺参数分析与优化 [J]. 玻璃钢/复合材料 ,2013(5) : 37 – 44.
- [15] 徐建平 ,周润娟. 响应曲面法优化复合凝聚剂的制备工艺 [J]. 环境工程学报 ,2012 ,6(9) : 3063 – 3067.
- (本文编辑 WY)

核 心 期 刊 欢 迎 投 稿