

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.013

尼龙 6 反应注射成型厚度效应的数值模拟

沈春银,丁焰强,沈晓华,周云飞,谢涵广,戴干策

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室,上海 200237)

摘要:对尼龙 6 反应注射成型加工进行了数值模拟,考察了三维模腔的厚度对加工过程中体系温度、转化率及结晶度的影响。结果表明,体系的温度、转化率及结晶度存在厚度效应。入模初期表层温度较高,约 24 s 后呈现由表面层向中心层的逐渐递增分布;体系各层升温高至极值后呈现由表面层向中心层转化率递增、结晶度递减分布。片材厚度增大会使体系的极值温度升高、升至峰值温度的时间延迟、峰温变宽甚至出现高温平台期;厚度变化不影响单体聚合完全所需时间,但中心层的转化率最大上升速率出现的时间相应地延迟,由 2 mm 时的约 40 s 增至 10 mm 时的约 72 s。表面层的结晶度不受厚度影响,但中心层结晶时间随厚度增大而显著延长,由 2 mm 时的约 238 s 延长至 10 mm 时的约 491 s。

关键词:数值模拟;厚度效应;尼龙 6;反应注射成型

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0063-08

Numerical Simulation of Thickness Effect in Reaction Injection Molding Process of Nylon 6

Shen Chunyin, Ding Yanqiang, Shen Xiaohua, Zhou Yunfei, Xie Hanguang, Dai Gance

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : The numerical investigations of reaction injection molding of nylon 6 were presented. The effects of thickness in three-dimension mold cavity on the system temperature, monomer conversion and polymer crystallization were studied, and the thickness effect was revealed. The results show that the system temperature appears the distribution of increasing from surface layer to middle layer thereafter about 24 seconds injection with higher surface temperature in the initial stage. The distribution takes on increasing for conversion and decreasing for crystallinity from surface layer to middle layer after the temperature experiences the maximum. The increasing of sheet thickness causes the maximum temperature elevation, time lag for the maximum upcoming with widen peaks and even engendering a high temperature platform. Although the thickness variation has little effect on the totally time of monomer converting to polymer, the emerging time of middle layer maximum conversion rising rate delays, from about 40 seconds of 2 mm thickness to about 72 seconds of 10 mm thickness. There is no effect of thickness on surface layer crystallinity, but remarkably prolongs the crystallization time for the middle layer, from about 238 seconds of 2 mm thickness to about 491 seconds of 10 mm thickness.

Keywords : numerical simulation ; thickness effect ; nylon 6 ; reaction injection molding

聚合物及其复合材料的成型加工,依据聚合物的性质可分为纯物理的和含有化学反应的加工成型,前者多以热塑性聚合物为主,后者则以热固性聚合物居多。单体或低聚物进行浸渍复合与成型同时完成的反应加工技术,在流动与浸渍方面具有很大的潜在优势,如液相模塑成型技术(LCM)。LCM 是

一种低成本的先进聚合物基复合材料成型技术,虽然是针对热固性树脂而开发的材料加工技术,但对热塑性树脂也有典型应用,如尼龙(PA)6 的反应注射成型(RIM)^[1]。

随着航空航天、风电能源、轨道交通等科学技术的发展,复合材料构件逐步由小型化向大型化、超

基金项目: 国家自然科学基金项目(21376086)

通讯作者: 沈春银,博士,副研究员,主要研究方向为热塑性复合材料 E-mail: ichuny@ecust.edu.cn

收稿日期: 2018-09-15

引用格式: 沈春银,丁焰强,沈晓华,等. 尼龙 6 反应注射成型厚度效应的数值模拟[J]. 工程塑料应用,2018,46(12):63-70,78.

Shen Chunyin, Ding Yanqiang, Shen Xiaohua, et al. Numerical simulation of thickness effect in reaction injection molding process of nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):63-70, 78.

大型化发展,对性能的要求也从非承力结构向主承力结构与功能件延伸,如 Airbus A380 与 Boeing 787 超大型飞机的机身机翼、长度 100 m 以上的风力发电机涡轮复合材料叶片等^[2-3]。尽管这类复合材料的应用目前多为热固性树脂基体,但热塑性复合材料则因密度低、易存储、可回收等特点,大有后来居上的趋势。这类复合材料构件尺寸的不断增大,使其尺寸效应越来越不容忽视。其典型的厚度尺寸效应表现为残余应力、力学性能缺陷和复杂的失效模式等,而这些均与加工成型过程中的温度分布、反应程度分布等密切相关。

T. E. Twardowski 等^[4]采用实验和数值模拟方法研究了厚度大于 50 mm、多达 400 层的复合材料在厚度方向的温度梯度和固化度分布,发现固化度对准确预测温度分布有重要影响;模具采用单侧加热方式时峰值温度首先在表面附近产生,然后向中心区域发展。T. A. Bogetti 等^[5-6]对 25.4 ~ 76.2 mm 厚的聚酯/玻纤热固性复合材料进行了二维数值模拟。研究结果表明,固化过程中在厚度方向存在温度梯度和固化度分布不均的情况,固化中产生的残余应力和翘曲会影响制件的质量与服役性能。谭华等^[7]采用有限元法对厚度 25.4 mm 的热固性树脂基复合材料成型固化过程进行了三维瞬态数值分析,耦合了模腔加热和固化反应热的影响,计算得到固化过程中复合材料内温度及固化度分布。郭战胜等^[8]基于非线性内热源的热传导方程,建立了用于分析复合材料制造过程中温度场变化的三维有限元模型,对 10 mm 和 20 mm 厚度的热固性复合材料进行了一维数值模拟,考察了构件内部固化过程中的温度场和固化度场,得到了随厚度增加构件内部的温度梯度增大、局部过热状况加剧的结论。

与热固性树脂的 LCM 不同,热塑性 PA6 的 RIM 加工过程中除了聚合反应还有聚合物的结晶。S. A. Iobst^[9]研究了绝热条件下己内酰胺的活性阴离子聚合动力学及其结晶行为,探讨了活化体系对聚合速率的影响,发现模腔壁温影响结晶开始的时间及其速度。D. L. Wilfong 等^[10]亦发现,当聚合温度高于相应熔融结晶温度时,其结晶难以发生。J. Nagy 等^[11]结合经典 Malkin 动力学模型和 CFD,研究发现 ϵ -己内酰胺阴离子聚合体系的流动会造成前期转化率分布不均匀,并进一步影响后期反应。K. H. Lee^[12]等对 PA6 的 RIM 进行了数值模拟与工程因素分析,发现注射温度对出模时间的影响还

与制品厚度相关,提高注射温度对于薄壁件可缩短时间,厚壁件则需延长脱模时间。

尽管 PA6 的 RIM 数值模拟研究已较多,但大多数是针对二维模腔,且同时考虑反应及其结晶的模拟研究较少。笔者结合能量守恒方程,反应动力学方程以及结晶动力学方程,并耦合模腔加热、反应及结晶放热,利用 MATLAB 软件对 PA6 RIM 充模后的聚合及结晶行为进行了数值模拟,探讨制件厚度对反应加工过程的温度分布、反应程度及结晶分布的影响,为 PA6 的 RIM 工程控制提供理论依据。

1 模型与模拟计算

基于阴离子聚合机理,将含催化剂的己内酰胺 A 组分与含活化剂的己内酰胺 B 组分先预热后高速撞击混合并快速注入恒温模腔内,再经高温聚合成型为 PA6 RIM 制品。平面 XY 方向尺寸为 60 mm × 60 mm ~ 1200 mm × 1200 mm,厚度 Z 向尺寸范围为 2 ~ 10 mm。计算域为三维结构的六面体,如图 1 所示。

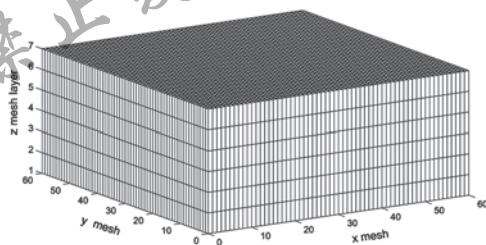


图1 数值模拟所采用的模腔及其三维网格划分示意图

根据反应加工所涉及的传热、反应和结晶过程,作如下假设进行简化:①树脂密度、热传导系数及比热恒定为常数;②物料注入模迅速(完全浸渍),其在腔内运动速度为零,即无流动过程;③由于高分子链段相较单体移动能力困难,故其扩散可忽略;④模腔壁温恒定为常数;⑤为显示厚度方向的参数变化,对计算结果中厚度尺寸进行放大处理。

模型方程、网格划分与离散方法、边界条件设置、网格无关化及模型验证等可参阅文献[13]。考虑了反应放热和结晶放热^[14]两个内热源,即模拟为三维非稳态且有内热源(反应和结晶放热)的热传递过程,故能量守恒方程如式(1)。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{c_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{H_r}{c_p} \frac{\partial \beta}{\partial t} + \frac{H_c}{c_p} \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (1)$$

式中 k 为热传导系数; c_p 为比热; H_r 为反应热; H_c

为结晶热; x, y, z 为空间变量; β 为转化率; α 为结晶度。

采用补充边界节点代数方程的方法^[15],由壁面传热、相邻单元的导热及内部反应和结晶放热的能量衡算,得到各边界面条件,温度等左界面边界条件示例如式(2)。模拟所用基本参数如表1所示。

$$T_{(1,j,l)}^{p+1} = \left\{ \frac{dydz}{dx} T_{(2,j,l)}^p + \frac{dxdy}{2dz} [T_{(1,j,l+1)}^p + T_{(1,j,l-1)}^p] + \frac{dxdz}{2dy} [T_{(1,j+1,l)}^p - T_{(1,j-1,l)}^p] + \frac{adydz}{k} T_w + \frac{H_r \rho dx dy dz}{2k dt} [\beta_{(1,j,l)}^{p+1} - \beta_{(1,j,l)}^p] + \frac{H_c \rho dx dy dz}{2k dt} [\alpha_{(1,j,l)}^{p+1} - \alpha_{(1,j,l)}^p] \right\} / \left(\frac{dydz}{dx} + \frac{dxdy}{dz} + \frac{dxdz}{dy} + \frac{adydz}{k} \right) \quad (2)$$

式中 T 为体系温度; a 为壁面与内部树脂的传热系数; k 为热传导系数; dx, dy, dz 为离散后节点间距; T_w 为模腔壁面温度; P 为迭代时间步数即过程进行时间; 下标为网格坐标。

表1 RIM 尼龙6模拟所用基准参数

参数	数值
反应速率常数 / ($\times 10^6 \text{ s}^{-1}$)	1.0
反应热 / ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)	138 070
结晶热 / ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)	190 000
热传导系数 / ($\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$)	0.230 3
传热系数 / ($\text{W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{K})^{-1}$)	1 500
密度 / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1 130
比热 / ($\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$)	2 803.3
注射温度 / $^{\circ}\text{C}$	130
模腔温度 / $^{\circ}\text{C}$	150
平衡结晶度 / %	40
几何尺寸 $X, Y, Z/\text{mm}$	300, 300, 3

2 结果与讨论

2.1 反应加工过程的参数分布特征

将模腔置于直角坐标系的第一象限内,确定计算域的坐标原点为片材部件的左下角点,并按 Z 向的计算网格节点所构成的面,对片材部件进行分层。 Z 向按 0.5 mm 的步长离散,计算时包含模腔对物料的传热面,因此 Z 向的计算网格面数量为 $2Z+1$ 层。第1层及第 $2Z+1$ 层为片材表面层,第 $Z+1$ 层为中心层,设定计算域面内中心点为采样点。

将低黏度反应物料经混合后迅速注入模腔内,在设定的模腔温度条件下完成反应和结晶过程并得到所需的材料部件。由于模腔温度的设定及其结构设计,意味着在片材部件的上下表面和周边都存在换热面和热源,模腔包含6个换热面。图2~图4为PA6反应加工体系20~120 s时段的温度、转化率及结晶度分布演变云图。在反应加工的初期(前20 s),为反应的进行提供必要的热源,以促使反应和结晶的进行,此阶段片材表面或外周的温度及转化率较高,结晶度较低。这是因为片材部件外周面在150 $^{\circ}\text{C}$ 的模腔壁面的换热作用下,获得了较高的反应温度、有利于单体迅速聚合转化;与外部相比,内部的温度起点为注射温度130 $^{\circ}\text{C}$,转化率较低;此阶段的整体结晶行为均很弱。

由图2可见,随着反应加工(聚合与结晶)的进行,中心温度逐渐升高,且温度会在越过极值后逐渐下降,如60 s时中心温度为165 $^{\circ}\text{C}$ 左右,而80 s时则降至158 $^{\circ}\text{C}$ 左右;在反应加工的后期,反应和结

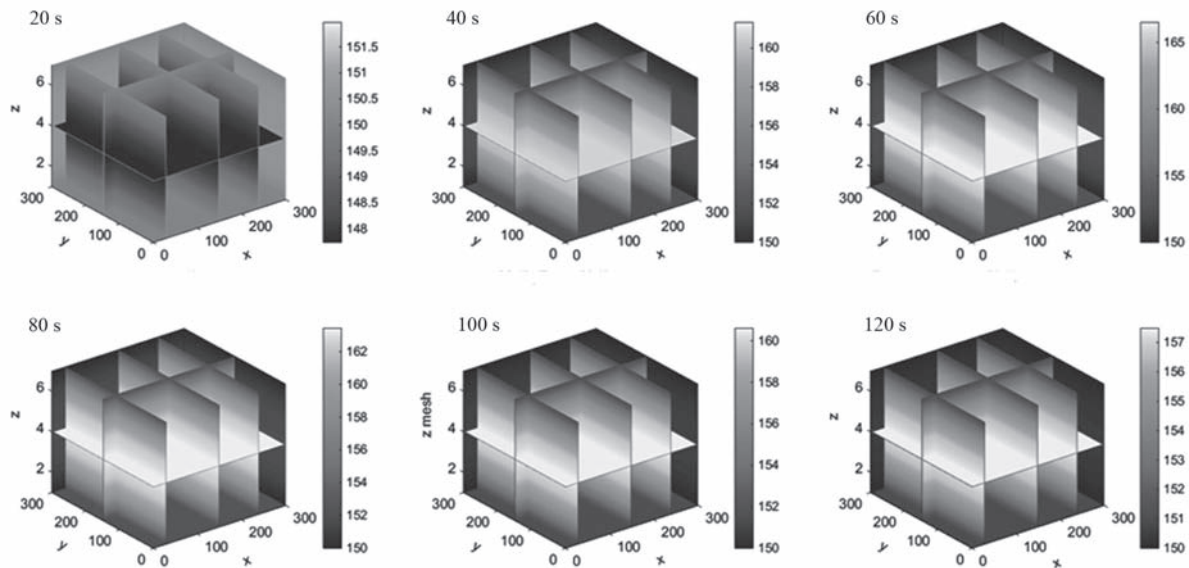


图2 PA6反应加工体系20~120 s时段的温度分布云图

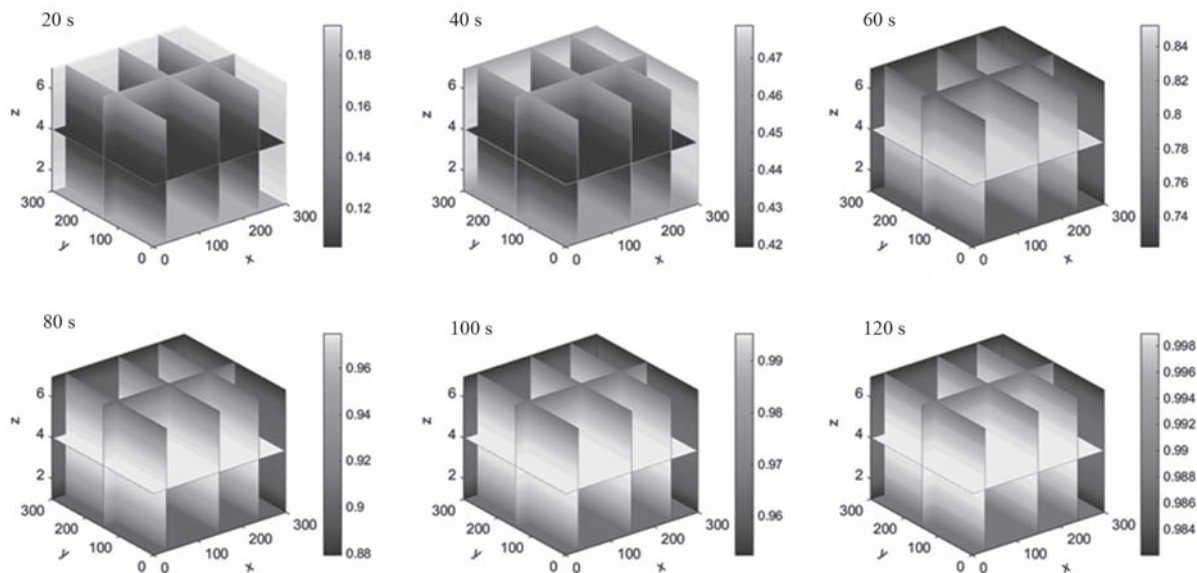


图3 PA6反应加工体系 20 s~120 s 时段的转化率分布云图

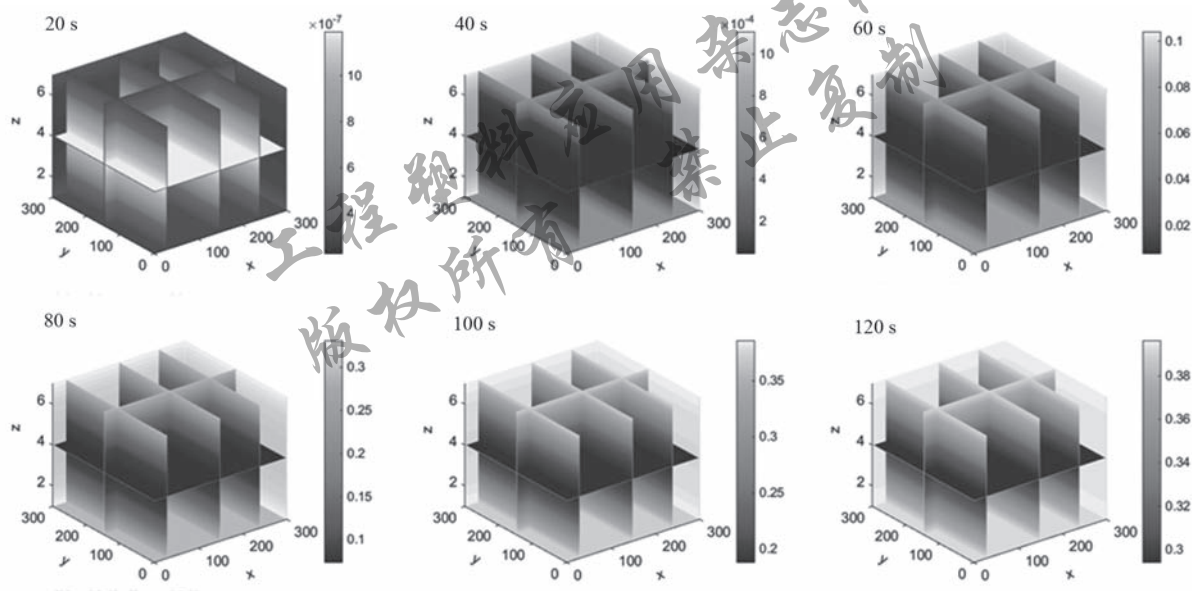


图4 PA6反应加工体系 20 s~120 s 时段的结晶度分布云图

晶放出的热量则会通过模腔壁面逐渐移除,体系温度趋向于壁面温度。

由图3可见,转化率随着过程的进行而不断提高,但片材外周区域与内部区域的转化率始终存在差异。在中心温度达到极值之前,外部区域的转化率高于内部区域的转化率,在此之后则内部区域的转化率有更快的增长并转而超过外部区域的转化率。这是与温度的变化规律相一致的,因为温度升高有利于加快单体聚合转化;一旦体系的温度超过了模腔壁温,则体系会通过模腔壁面向外传热而使聚合速率下降;内部区域因为还有较多的热量积累使其仍具有较高的温度,从而利于单体的进一步聚合

转化。

由图4可见,体系的结晶度随着过程的进行亦不断提高。除充模初期外,片材外部区域的结晶度均高于内部区域的结晶度,这也是与体系温度和转化率变化规律相一致的。因为温度升高有利于加快单体聚合,但结晶的晶核形成和晶粒生长速度则下降,从而使结晶的完成需要更多的时间,因此外部的低温区有更高的结晶度,能在较短的时间内达到平衡结晶度。

2.2 片材厚度效应

(1) 厚度方向上的参数变化。

PA6的反应加工过程首先是混合物料注入

模,然后在模腔中发生聚合反应、聚合物结晶及冷却定型等。聚合、结晶及定型的关键因素除工艺条件外,主要为片材结构尺寸中的厚度。

片材厚度不同,在反应放热、片材传热和模腔壁面导热的共同作用下,片材内部的各点反应温度会随反应的进程而变化。将3 mm厚的片材以0.5 mm为间隔分为包括上下表面的7层进行采样,其中第1层(L1)及第7层(L7)、第2层(L2)及第6层(L6)、第3层(L3)及第5层(L5)为对称面,第4层(L4)为中心层,故仅以第1~4层表述其变化特征,结果如图5所示。体系的温度先以物料注射温度(片材内部)或接近模腔壁面的温度(片材表层)为起点开始快速上升,反应一段时间后达到极大峰值,然后以较快的速率下降到一定温度后,再缓慢下降至模腔壁面温度的水平。反应初期,壁面的温度较高、中心温度较低,但在22.4~24 s后由于反应放热而发生逆转,内部温度高于壁面温度。由于模腔结构的对称性,以片材中心面为轴对称面的上下片材的反应温度变化相同。

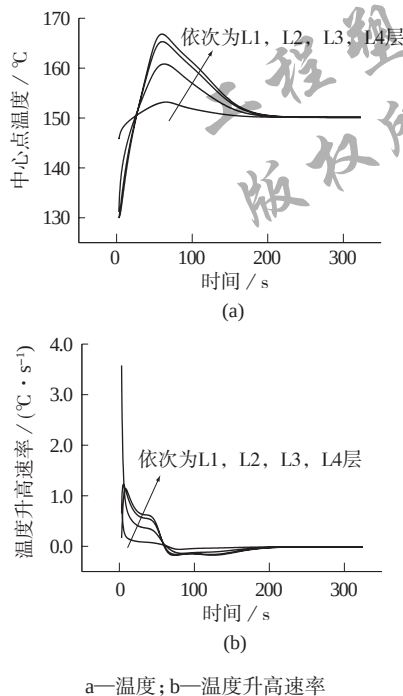


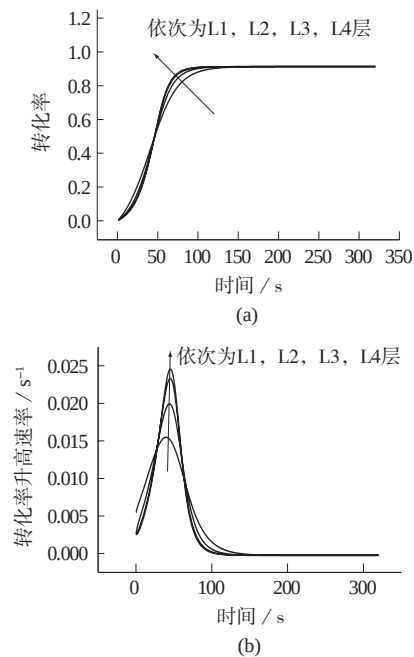
图5 片材内厚度方向(不同层中心点)的反应温度变化:

图5a表明,中心层中心点的极值反应温度最高,并逐渐向壁面递减。图5b显示各层的温度上升速率表现为:表面层在入模初期经短暂快速升温至接近壁面温度;近表层区域(L2)则有一个急剧的升温过程,但时间跨度很小,然后升温速率逐渐衰减;其它各内层则相似,经过短暂的快速升温后其升温

速率衰减,达到极值温度后温升速率快速衰减为负值即温度开始下降,最后温度变化速率趋向于0,体系温度逐渐趋向于模腔壁温。

由图5还可发现,内部各处的温度变化趋势相同,其反应温度呈单峰型变化。体系极大值反应温度出现在物料注射入模后的57.2~62.8 s:表层中心的极值温度为153.05℃,时点为62.8 s;第二层中心极值温度为160.63℃,时点为60.4 s;第三层中心极值温度为165.08℃,时点为57.8 s;中心层中心点极值温度为166.58℃,时点为57.2 s。

厚度方向反应转化率采样结果如图6所示。由图6a可见,各层的反应转化率有相似的变化趋势,均出现先较快速上升,后上升趋势逐渐减缓,最终趋向于完全转化(转化率达到1.0)。表面层与内层的转化率变化都存在拐点,在该拐点前,靠近表面层的转化率较高;而在此拐点后则靠近芯层的转化率提高。由图6b可见,由表面层中心点至中心层中心点的转化率上升最快速率分别约为0.0156/s(时点40.2 s),0.0201/s(时点44.8 s),0.0234/s(时点45.8 s)及0.0247/s(时点45.8 s)。



a—转化率;b—转化率升高速率

图6 片材内厚度方向(不同层中心点)的转化率变化

PA6单体聚合后发生的结晶行为,因片材Z向空间位置的不同会有不同的温度及转化率,从而导致其结晶行为也会产生差别,厚度方向结晶度采样结果如图7所示。图7a表明,物料在模腔中经过约50 s之后开始结晶,表现为结晶度由表面层向中心

层递减,表面层首先达到 PA6 的平衡结晶度;越接近中心层,达到平衡结晶度所需的时间越长。由图 7b 可知,表面层中心点至中心层中心点结晶速率增长最快的时间点分别为 66.8, 77.0, 91.4 s 和 96.8 s, 其对应的结晶度上升最快速率分别约为 0.0128, 0.00793, 0.00628, 0.00603 /s, 由表面层至中心层呈现结晶速率逐渐减缓的趋势。

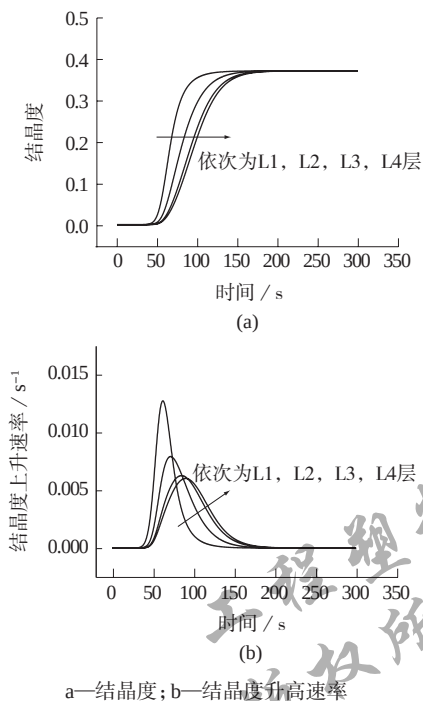
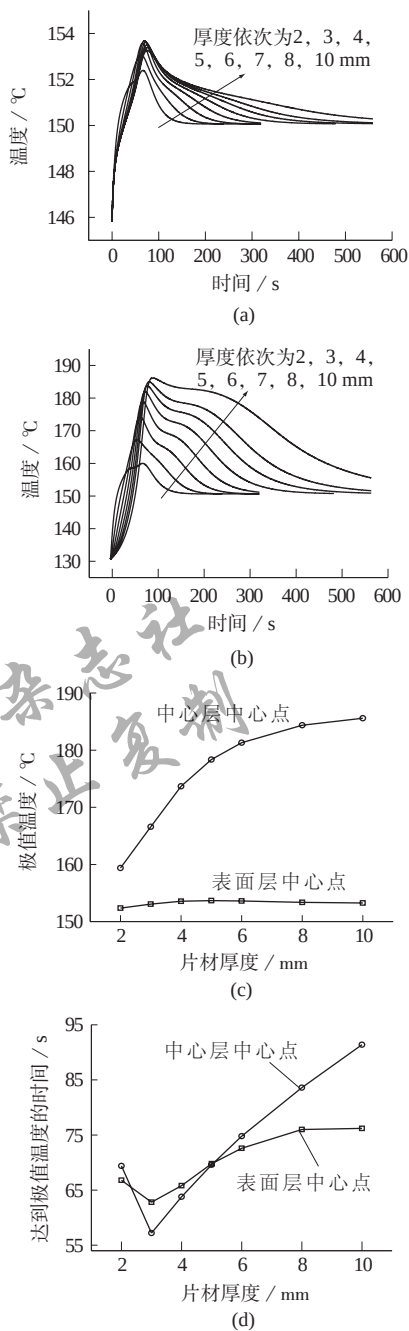


图7 片材内厚度方向(不同层中心点)的结晶度变化特征

(2) 片材厚度对加工参数的影响。

上述研究表明,片材部件的表面层与内部区域的反应温度、转化率及结晶行为均存在差异,这是与反应加工体系内部的换热包含了物料内部及物料与壁面两个方面是密切相关的。进一步探讨片材部件的厚度对反应加工过程参数的影响,图8为片材部件厚度对体系反应温度的影响。图8a的结果表明,表面层的峰值温度与中心层的峰值温度受片材部件的厚度影响不完全相同:2~10 mm范围内随厚度的增大,升温曲线的峰宽逐渐增大;图8c显示表面层中心点的峰值温度先逐渐增大,在5 mm时趋于稳定,超过5 mm后略有下降。由图8b可见,中心层中心点的峰值温度则呈上升趋势,厚度大于5 mm之后峰值温度增大的趋势减缓(图8b,图8c)。峰宽增大的原因除了厚度增大导致的热阻增大外,还与结晶滞后并有热量释放有关。除2 mm厚片材外,各层中心点温度随厚度的增大,峰值出现的时间逐渐滞后;对比可以发现,厚度3 mm时,各



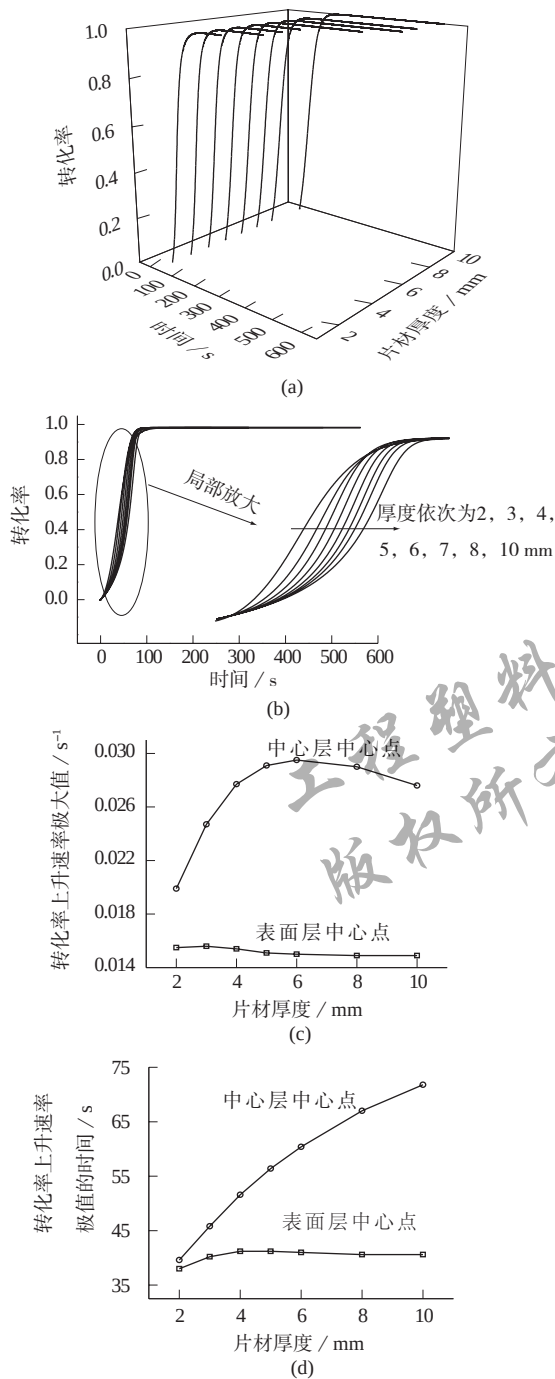
a—表面层;b—中心层;c—极值温度;d—极值温度的时间点

图8 厚度尺寸对表层及中心层反应温度的影响

层中心点达到极值温度所耗时间最短(图8d)。厚度5 mm时达到极值温度所需时间为69.6 s,与文献[16]中的70 s一致。

片材部件厚度对转化率的影响如图9所示。图9表明,厚度对表面层中心点转化率的影响很小(图9a);中心层中心点转化率升高的极大值由厚度2 mm时的0.020/s逐渐增大至6 mm时的0.029/s,之后又缓慢下降(图9b、图9c),但呈现转化率上升速率极值的时点则逐渐延迟,由2 mm时的约

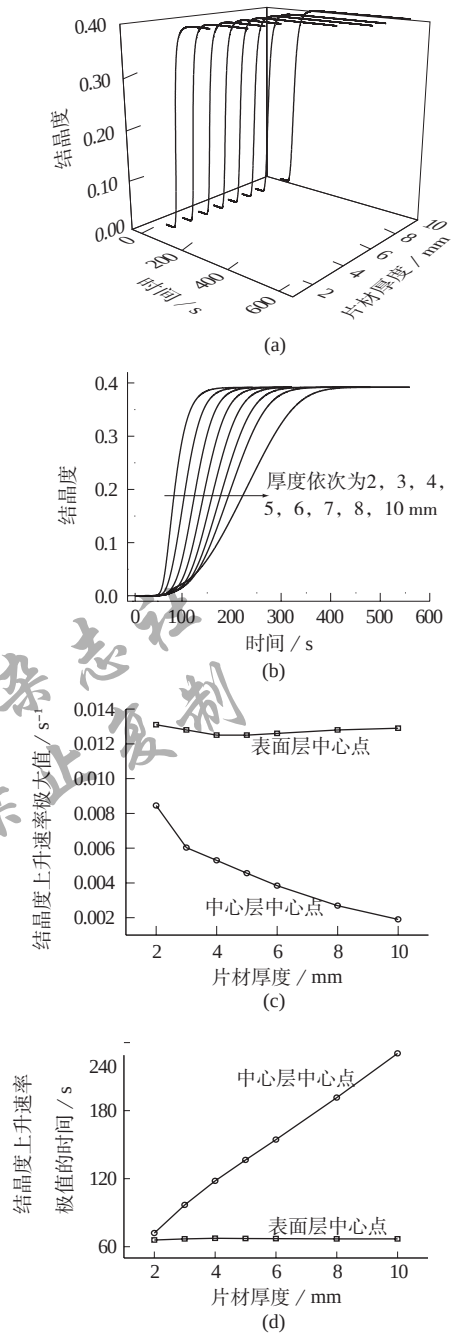
40 s 增至 10 mm 时的约 72 s (图 9d)。厚度变化 (2 ~ 10 mm) 对单体完全转化聚合所需时间没有明显影响,均约为 238 s。



a—表面层中心点的转化率; b—中心层中心点的转化率;
c—转化率上升速率极大值; d—转化率上升速率极值的时间点

图9 厚度尺寸对表层及中心层转化率的影响

图 10 为片材部件厚度尺寸对体系结晶行为的影响。由图 10a 可知, 表面层结晶度不受厚度的影响。图 10b 表明中心层结晶行为受厚度的影响较大。在中心区域, 厚度由 2 mm 增大至 10 mm 时



a—表面层; b—中心层;

c—结晶率上升速率极大值; d—结晶率上升速率极值的时间点

图10 厚度尺寸对表层及中心层结晶度的影响

体系的结晶是逐渐滞后的; 起始结晶时间推迟、体系达到平衡结晶度所需时间逐渐延长; 片材厚度 8 ~ 10 mm 时, 前期有一个结晶速率的较快增长、曲线呈现双峰, 但此时的结晶度并不高。进一步比较结晶度增大速率及其达到速率最大值所需的时间, 由图 10c、图 10d 可见: 不同厚度的片材, 其表面层的结晶度增大速率最大值约为 0.013 / s (图 10c),

达到最大结晶度增速的时间点在充模后约 67 s (图 10d)。中心层的结晶度增大速率则随厚度增大而逐渐下降,达到最大增速所需的时间由厚度 2 mm 的 72 s 增大至厚度 10 mm 时的 230 s;结晶减慢使加工过程耗时增大,由 238 s 延长至 491 s。

(3) 片材平面尺寸对加工过程对影响。

在反应加工物料体系的组分、反应活性确定的条件下,若模腔结构一定、物料充模均匀,则只要体系的温度特征一致,体系的转化率和结晶行为就会保持相同。图 11 示出片材平面尺寸对反应加工体系温度的影响。由图 11 可看出,片材的平面尺寸由 60 mm × 60 mm 增大至 1200 mm × 1200 mm 的情况下,体系表层及中心层的温度变化规律均完全一致。由此可见,在保证充模条件均匀一致的加工环境中,平面尺寸的增大没有明显影响。

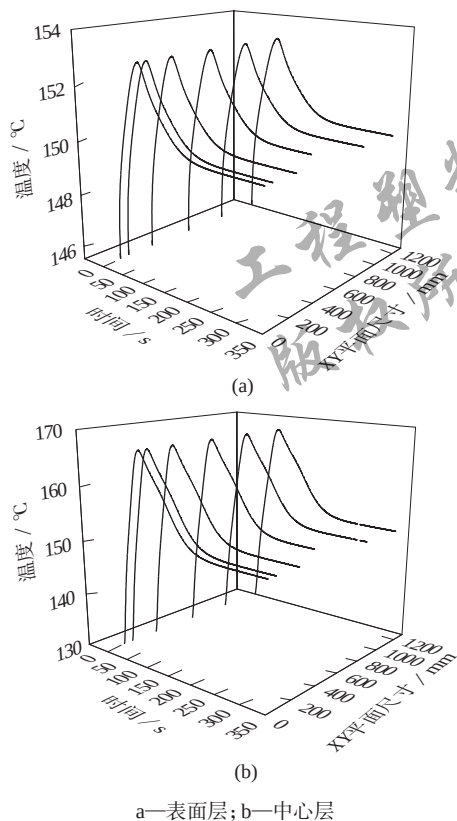


图 11 片材平面尺寸对反应加工体系温度的影响

3 结论

(1) 加工过程中由于片材内部存在热阻以及与模腔壁面间的传热,片材内部的厚度方向存在温度、转化率和结晶度分布,并随加工过程的进行而逐渐变化。物料入模初期,片材外周区域的温度及单体转化率较高,结晶度较低;随温度的升高并达到极值之后分布发生逆转,外周区域的温度及转化率较

低,而结晶度则较高。

(2) 厚度 3 mm 的片材在物料入模约 24 s 后,内部区域的温度会逐渐高于表面温度,各层温度由中心层向表面层逐渐递减;在约 50 s 之前单体转化率由表面层向中心层递减,50 s 之后则转变为递增趋势;结晶诱导期过后表面层的结晶速度快于内部区域,并向中部区域呈减慢趋势。

(3) 随片材厚度的增大,体系的极值温度升高、升温曲线分布变宽、升至峰值温度所需的时间延长;10 mm 厚度的片材还会出现约 200 s 的高温时段;中心层中心点的转化率上升速率在厚度 6 mm 时达到最大,但所需时间会逐渐增大,由 2 mm 时的约 40 s 增至 10 mm 时的约 72 s;表面层的结晶度几乎不受厚度的影响,而中心层达到平衡结晶度的时间则随厚度的增大显著延长,由 2 mm 时的 238 s 延长至 10 mm 时的约 491 s。

(4) 片材的平面尺寸变化,在充模各处均匀的前提下对加工过程没有影响。

参考文献

- [1] Lin D, Ottino J, Thomas E. A kinetic study of the activated anionic polymerization of ϵ -caprolactam[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1985, 25(18):1 155-1 163.
- [2] 陈绍杰. 浅谈空客 A380 的复合材料应用[J]. *高科技纤维与应用*, 2008, 33(4):1-4.
Chen Shaojie. Application of composites materials in A380[J]. *Hi-tech Fiber & Appl*, 2008, 33(4):1-4.
- [3] 马振基, 林育锋. 复合材料在风力发电上的应用发展[J]. *高科技纤维与应用*, 2005, 30(4):5-8.
Ma Zhenji, Lin Yufeng. Applications and developments of composite materials in wind electricity generation[J]. *Hi-tech Fiber & Appl*, 2005, 30(4):5-8.
- [4] Twardowski T E, Lin S E, Gell P H. Curing in thick composite laminates: Experiment and simulation[J]. *J Compos Mater*, 1993, 27(3):216-250.
- [5] Bogetti T A, Gillespie J W. Two-dimensional cure simulation of thick thermosetting composites[J]. *J Compos Mater*, 1991, 25(3):239-273.
- [6] Bogetti T A, Gillespie J W. Process-induced stress and deformation in thick-section thermoset composite laminates[J]. *J Compos Mater*, 1992, 26(5):626-660.
- [7] 谭华, 晏石林. 热固性树脂基复合材料固化过程的三维数值模拟[J]. *复合材料学报*, 2004, 21(6):167-172.
Tan Hua, Yan Shilin. Three-dimensional simulation of curing process for thermoset composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004, 21(6):167-172.

(下转第 78 页)

- 167.
- Liu Hailiang, Wang Shiqian, Xiao Chang Fa, et al. Preparation and microstructure control of thermally induced phase separation poly (vinylidene fluoride) porous membrane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(3):161-167.
- [6] Thompson C J, Chase G G, Yarin A L, et al. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model[J]. Polymer, 2007, 48:6913-6922.
- [7] 李蒙蒙, 朱琰, 仰大勇, 等. 静电纺丝纳米纤维薄膜的应用进展[J]. 高分子通报, 2010(9):42-51.
- Li Mengmeng, Zhu Ying, Yang Dayong, et al. Progress in applications of electrospun nanofibrous membranes[J]. Polymer Bulletin, 2010(9):42-51.
- [8] 宋贝贝, 龚文正, 李宗蔚, 等. 工艺参数对静电纺 PPESK 微纳米纤维膜性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(11):44-47.
- Song Beibei, Gong Wenzheng, Li Zongyu, et al. Effect of processing parameters on properties of electrospun PPESK micro-nano fiber film[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11):44-47.
- [9] 黄华锟, 吴会军. 静电纺 PVDF 亚微米纤维的直径调控与热辐射性能[J]. 功能材料, 2017, 48(3):3011-3016.
- Huang Huakun, Wu Huijun. Preparation and thermal radiation properties of electrospun PVDF submicro-fibrous thermal insulation materials[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(3):3011-3016.
- [10] 耿磊, 武刚, 刘少清. 响应面分析法优化藏红花口服液配方参数及其抗疲劳效果研究[J]. 食品科技, 2018(2):156-160.
- Geng Lei, Wu Gang, Liu Shaoqing. Optimization on formula parameters of Crocus sativus oral liquid by response surface methodology and its anti-fatigue function[J]. Food Science and Technology, 2018(2):156-160.
- [11] 余小翠, 刘高峰. 响应面分析法在中药提取和制备工艺中的应用[J]. 中药材, 2010, 33(10):1651-1655.
- Yu Xiaocui, Liu Gaofeng. Application of response surface methodology in extraction and preparation of traditional Chinese medicine[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2010, 33(10):1651-1655.
- [12] Bezerra M A, Santelli R E, Oliveira E P, et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry[J]. Talanta, 2008, 76(5):965-977.
- [13] 王丽丽, 高忠涛, 杜冰, 等. 基于响应面法优化生物酶洗毛工艺[J]. 毛纺科技, 2010(7):13-14.
- Wang Lili, Gao Zhongtao, Du Bing, et al. Enzymatic wool scouring optimization by response surface methodology[J]. Wool Textile Journal, 2010(7):13-14.
- [14] Deitzel J M, Kleinmeyer J D, Hirvonen J K, et al. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers[J]. Polymer, 2001, 42(19):8163-8170.
- ~~~~~
- (上接第 70 页)
- [8] 郭战胜. 厚截面树脂基复合材料制造过程中的热化学和残余应力研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2004.
- Guo Zhansheng. Study of thermo-chemical and residual stresses in the manufacturing process of thick section resin matrix composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2004.
- [9] Iobst S A. Polymerization and crystallization behavior of anionic nylon 6[J]. Polymer Engineering & Science, 1985, 25(7):425-430.
- [10] Wilfong D L, Pommerening C A, Gardlund Z G. Separation of polymerization and crystallization processes for nylon-6[J]. Polymer, 1992, 33(18):3884-3888.
- [11] Nagy J, Reith L, Fischlschweiger M, et al. Modeling the influence of flow phenomena on the polymerization of ϵ -caprolactam[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 111(5):85-93.
- [12] Lee K H, Kim S C. Engineering analysis of reaction injection molding process of nylon 6[J]. Polymer Engineering & Science, 1988, 28(7):477-484.
- [13] 沈春银, 丁焰强, 周云飞, 等. 尼龙 6 反应注射成型的数值模拟与工程分析[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(8):63-70.
- Shen Chunyin, Ding Yanqiang, Zhou Yunfei, et al. Numerical simulation and engineering analysis of reaction injection molding process of nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8):63-70.
- [14] 张永, 周华龙, 王丰, 等. 尼龙 66 与尼龙 6 及其共混物的熔融与结晶行为[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(6):86-89.
- Zhang Yong, Zhou Hualong, Wang Feng, et al. Melting and crystallization behaviors of nylon 66 and nylon 6 and their blends[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(6):86-89.
- [15] 陶文铨. 数值传热学[M]. 2 版. 西安: 西安交通大学出版社, 2001.
- Tao Wenquan. Numerical heat transfer(second edition)[M]. 2nd ed. Xi'an: Xi'an Jiao Tong University Press, 2001.
- [16] Lee K H, Kim S C. Engineering analysis of reaction injection molding process of nylon 6[J]. PES, 1988, 28(7):477-484.