

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.02.022

尼龙6/丙烯酸酯橡胶热塑性弹性体非等温结晶动力学

景铮, 陈恒杰, 胡红兵, 刘生鹏, 樊庆春

(武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 武汉 430205)

摘要:采用动态硫化法制备尼龙6/丙烯酸酯橡胶热塑性弹性体(PA6/ACM TPE),通过差示扫描量热仪研究了PA6和PA6/ACM TPE在5种不同冷却速率下的结晶过程,并分别用Jezirony法、Ozawa法以及Mo法分析了PA6和PA6/ACM TPE的非等温结晶动力学。结果显示,冷却速率越大,PA6和PA6/ACM TPE结晶峰的峰形变宽,半高宽变大,初始结晶温度和结晶峰温度降低,半结晶时间缩短;Jezirony法和Mo法均可分析PA6和PA6/ACM TPE的非等温结晶行为,而Ozawa法不适用;Jezirony法分析得出PA6和PA6/ACM TPE的Avrami指数(n)在2.0~3.0之间,且PA6/ACM TPE的修正后的结晶速率常数(Z_c)比PA6的大,说明随着降温速率的增加,结晶速率提升,结晶时间缩短;Mo法研究表明PA6/ACM TPE的结晶动力学参数 $[F(T)]$ 比PA6的小,PA6/ACM TPE的结晶速率高于PA6的结晶速率,说明添加ACM相加速了PA6的结晶过程。

关键词: 丙烯酸酯橡胶; 尼龙6; 热塑性弹性体; 非等温结晶动力学; Jezirony法; Ozawa法; Mo法

中图分类号: TQ334.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)02-0129-07

Non-isothermal Crystallization Kinetics of Polyamide 6 / Acrylic Rubber Thermoplastic Elastomer

Jing Zheng, Chen Hengjie, Hu Hongbing, Liu Shengpeng, Fan Qingchun

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology,

Key Laboratory of Green Chemical Engineering Process of Ministry of Education, Wuhan 430205, China)

Abstract : The polyamide 6 / acrylic rubber thermoplastic elastomer (PA6 / ACM TPE) was prepared by dynamic vulcanization method, and differential scanning calorimeter was used to study the crystallization process of PA6 and PA6 / ACM TPE at five different cooling rates. The non-isothermal crystallization kinetics of PA6 and PA6 / ACM TPE were analyzed by Jezirony method, Ozawa method and Mo method. The results show that with the increase of cooling rate, the crystallization peaks of PA6 and PA6 / ACM TPE become wider, and the half-height width increases, the initial crystallization temperature and the crystallization peak temperature decrease, the half-crystallization time is shorten. The non-isothermal crystallization behaviors of the PA6 and PA6 / ACM TPE can be analyzed by the Jezirony method and the Mo method, Ozawa method is not applicable. The results of Jezirony method show that Avrami index (n) of PA6 and PA6 / ACM TPE is between 2.0–3.0, and the corrected crystallization rate constant (Z_c) of PA6 / ACM TPE is larger than that of PA6, which shows that with the increase of cooling rate, the crystallization rate is increased and the crystallization time is shorten. The results of Mo method show that the crystallization kinetic parameters $[F(T)]$ of PA6 / ACM TPE is smaller than that of PA6, the crystallization rate of PA6 / ACM TPE is higher than that of PA6, which shows that the addition of ACM phase accelerates the crystallization process of PA6.

Keywords : acrylate rubber ; polyamide 6 ; thermoplastic elastomer ; non-isothermal crystallization kinetics ; Jezirony method ; Ozawa method ; Mo method

热塑性弹性体(TPE)是在硫化体系以及高温、高剪切力的作用下,将高含量的橡胶相剪切成细小的交联颗粒并分散在塑料相基体中,呈现出独特的

“海-岛”型结构的一种具有实用价值的聚合物共混材料^[1]。正是这种特殊的结构,使其同时具有橡胶出色的力学性能及塑料的加工性能。丙烯酸酯橡

通信作者: 樊庆春, 博士, 副教授, 主要从事精细化工、高分子改性方面的研究 E-mail: fanwangle@163.com

收稿日期: 2020-11-26

引用格式: 景铮, 陈恒杰, 胡红兵, 等. 尼龙6/丙烯酸酯橡胶热塑性弹性体非等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(2): 129–135.

Jing Zheng, Chen Hengjie, Hu Hongbing, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 6 / acrylic rubber thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 129–135.

胶 (ACM) 是一种具有功能性的工程型橡胶弹性体, 其主链中含有完全饱和的碳链和极性很强的侧链酯基, 因此具有出色的耐高温、耐油浸、耐老化及耐臭氧等性能^[2]。尼龙 6 (PA6) 是一种应用广泛、性能出色的工程塑料^[3]。其不仅具有出色的耐油、耐热性能, 而且在熔融状态下出色的流动性也使其适用作为 TPE 材料中的塑料相。采用动态硫化的方法, 将 ACM 和 PA6 置于密炼机内熔融共混制备的 TPE, 不仅同时具备两相出色的性能, 而且控制了成本, 在耐油浸、耐高温材料研究领域得到了广泛的应用^[4]。

对聚合物结晶行为的研究, 主要是围绕温度、时间以及分子结构对聚合物结晶快慢和晶体结构的影响而展开的。等温结晶动力学研究主要是在恒定结晶温度下展开的, 以减弱冷却速率对结晶过程的影响。然而, 在实际制备和生产过程中, 加工条件基本上都是在一定温度范围内进行的。所以, 在不同温度条件下, 对聚合物结晶行为的研究更为实用, 也更具有实际生产意义^[5-6]。将 PA6 与橡胶弹性体共混, 研究其结晶行为是当下热门课题之一, 如马立峰等^[7]通过动态硫化将 PA6 与三元乙丙橡胶 (EPDM) 共混, 研究其结晶行为。随着 ACM 在汽车领域的广泛应用, 将 ACM 与 PA 共混的研究也开始受到关注, 笔者用 PA6 与 ACM 共混制备 PA6/ACM TPE, 并对 PA6 和 PA6/ACM TPE 的非等温结晶行为进行研究, 选用 Jeziorny 法^[8]、Ozawa 法^[9]以及 Mo 法^[10]对其结晶行为进行了分析和对比。

1 实验部分

1.1 主要原料

ACM: ACM2012, 江西九江杜威橡胶科技有限公司;

PA6: YH800, 湖南岳化化工股份有限公司;

硬脂酸: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

升华硫: 化学纯, 天津市天力化学试剂有限公司;

油酸钠: PX-N98, 淄博鹏鑫化工科技有限公司;

抗氧剂: 1010, 天津利安隆新材料股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

分析天平: AR224CN 型, 美国奥豪斯公司;

转矩流变仪: RM-200A 型, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC 200 F3 型, 德国

Netzsch 仪器制造有限公司。

1.3 试样制备

将剪成条状的 ACM 和 PA6 粒料于 80℃ 干燥箱中恒温干燥 8 h。设置转矩流变仪参数为 230℃, 80 r/min。将 65 份 ACM 加入转矩流变仪中。在开始阶段, 加入 1 份硬脂酸、1 份抗氧剂, 共混 1 min, 紧接着加入 25 份 PA6, 再熔融共混 3 min, 加入 2 份油酸钠和 0.2 份升华硫, 动态硫化 16 min。动态硫化结束后取出 PA6/ACM TPE 样品, 剪粒。

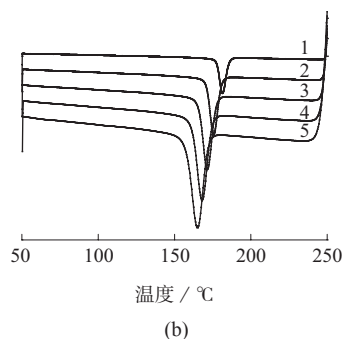
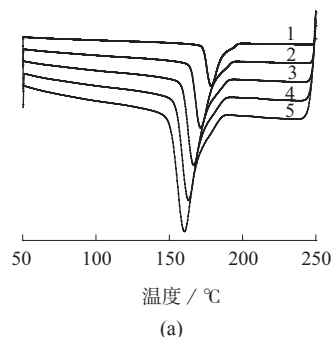
1.4 性能测试

取约 6 mg PA6 和 PA6/ACM TPE 样品置于密闭的铝坩埚中, 在 N₂ 氛围保护下, 以 50℃/min 升温速度将温度升至 250℃, 恒定温度 5 min 以消除热历史。之后分别以 5, 10, 15, 20, 25℃/min 速率冷却至 50℃, 得到 DSC 相关原始数据。

2 结果与讨论

2.1 不同冷却速率对 PA6 和 PA6/ACM TPE 非等温结晶的影响

在不同冷却速率下, 对 PA6 和 PA6/ACM TPE 的 DSC 数据进行分析, 其 DSC 曲线如图 1 所示, 相应数据列于表 1。其中 φ 表示冷却速率, T_0 表示初始结晶温度, T_p 表示结晶峰温度, ΔW 表示结晶峰半宽, $t_{1/2}$ 表示半结晶时间。



冷却速率: 1—5℃/min; 2—10℃/min; 3—15℃/min;
4—20℃/min; 5—25℃/min
a—PA6; b—PA6/ACM TPE

图1 不同冷却速率下 PA6 和 PA6/ACM TPE 的非等温曲线

表1 PA6 和 PA6 / ACM TPE 在不同冷却速率下的结晶参数

样品	$\varphi /$ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	$T_0 /$ $^{\circ}\text{C}$	$T_p /$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta W /$ $^{\circ}\text{C}$	$t_{1/2} /$ s
PA6	5	197.8	178.7	8.21	3.56
	10	194.8	171.5	10.0	2.01
	15	191.7	166.8	11.1	1.54
	20	190.3	163.3	11.6	1.17
	25	188.8	160.4	12.2	1.05
PA6 / ACM TPE	5	190.3	181.4	4.8	2.10
	10	185.5	175.7	5.8	1.07
	15	184.0	171.5	6.7	0.81
	20	181.3	168.0	7.6	0.69
	25	178.3	165.0	8.4	0.55

由图1可以看出,在不同的冷却速率条件下,PA6与PA6 / ACM TPE的非等温曲线均呈现一个结晶峰,且随着冷却速率的提升,PA6与PA6 / ACM TPE非等温曲线的结晶峰的峰形变宽, ΔW 变大, T_0 和 T_p 均向低温区域移动,这一趋势说明冷却速率的提升会影响PA6的结晶行为。这是因为过高的冷却速率会降低PA6分子链的活动能力,使PA6没有足够时间去堆砌排列,导致其在较低温度区域形成晶体,即 T_0 和 T_p 降低^[11]。由于分子链活动能力较弱,加大了分子链进入晶格的难度,需要较宽的温度范围才能使其达到平衡,导致其结晶峰峰形变宽^[12]。

从表1可以看出,在相同的冷却速率条件下,PA6 / ACM TPE非等温曲线的 $t_{1/2}$ 比PA6的短, ΔW 比纯PA6的小,表明PA6 / ACM TPE的结晶速率比PA6大。这是因为ACM在PA6 / ACM TPE中起到了一定的成核作用,加快了PA6分子结晶。

2.2 不同冷却速率对相对结晶度的影响

在非等温结晶动力学分析过程中,时间(t)的相对结晶度 $X(t)$ 可以通过式(1)计算求得。

$$X(t) = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH_c}{dT} dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \frac{dH_c}{dT} dT} \quad (1)$$

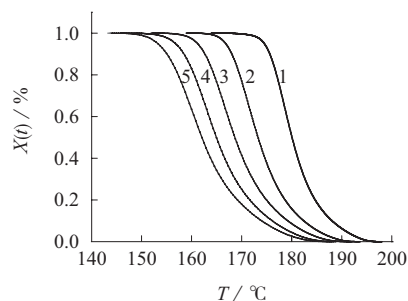
式中: T ——任意时间 t 所对应的温度;

T_∞ ——完成结晶所对应的温度;

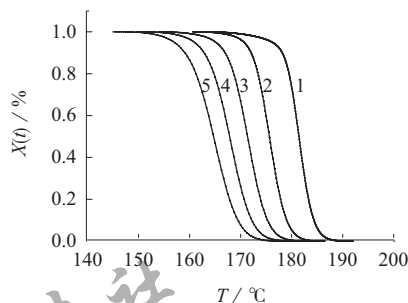
H_c ——热焓。

通过计算、作图可以得到不同冷却速率下PA6和PA6 / ACM TPE的 $X(t)$ 与 T 的关系曲线,如图2所示。

从图2可以明显看出,PA6和PA6 / ACM TPE的曲线都有3个结晶阶段,随着温度降低, $X(t)$ 先缓慢增长,然后迅速增长,最后趋于平缓。且在初期,PA6的 $X(t)$ 变化比PA6 / ACM TPE缓慢。这是因



(a)



(b)

冷却速率: 1—5 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$; 2—10 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$; 3—15 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$;
4—20 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$; 5—25 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$
a—PA6; b—PA6 / ACM TPE

图2 不同冷却速率下PA6和PA6 / ACM TPE
非等温结晶过程中 $X(t)$ 随 T 变化的曲线

为PA6 / ACM TPE中添加的ACM相能够促进晶核形成和晶体的生长。

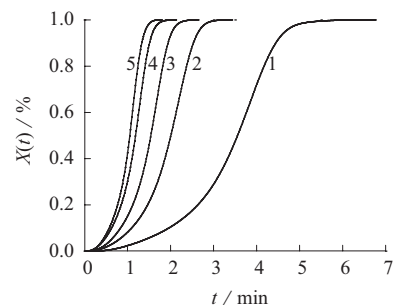
在非等温结晶动力学分析过程中,结晶时间(t)可以用式(2)表示:

$$t = \frac{|T_0 - T|}{\varphi} \quad (2)$$

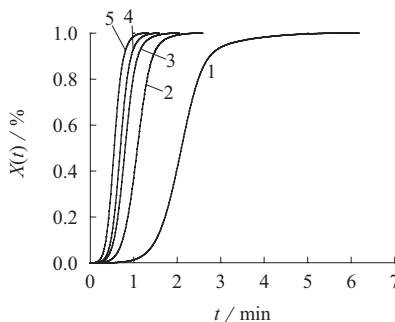
结合式(2)和图2所对应的数据可以得到相对结晶度 $X(t)$ 与 t 的关系曲线如图3所示。

从图3可以看出,曲线呈正“S”型,且随着冷却速率的提升,整个结晶过程所需要的时间逐渐缩短。在结晶初始阶段,PA6 / ACM TPE的 $X(t)$ 的变化值比PA6的大。这是因为PA6 / ACM TPE中添加的橡胶相和其它配合物有助于晶核的形成,提高了其在初始阶段的结晶速率;在结晶生长阶段, $X(t)$ 呈指数形增长;在结晶末期,由于分子链在晶体中运动受到限制,以及受到了空间位阻效应的影响, $X(t)$ 增长变慢,曲线也趋于平缓。

从表1也可看出,当冷却速率从5 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 提升至25 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 时,PA6的 $t_{1/2}$ 从3.56 min缩短至1.05 min,PA6 / ACM TPE的 $t_{1/2}$ 从2.10 min缩短至0.55 min,说明PA6和PA6 / ACM TPE的结晶速率明显提升^[13-15]。



(a)



(b)

冷却速率: 1—5 °C/min; 2—10 °C/min; 3—15 °C/min;
4—20 °C/min; 5—25 °C/min
a—PA6; b—PA6/ACM TPE

图3 不同冷却速率下 PA6 和 PA6/ACM TPE
非等温结晶过程中 $X(t)$ 随 t 变化的曲线

2.3 非等温结晶动力学分析

(1) Jeziorny 法分析。

Jeziorny 法是将 Avrami 方程式 (3)^[16] 直接应用于分析聚合物非等温结晶过程,并通过参数 Z_t 进行修正。

$$X(t) = 1 - \exp(-Z_t t^n) \quad (3)$$

式中: n ——Avrami 指数;

Z_t ——结晶速率常数。

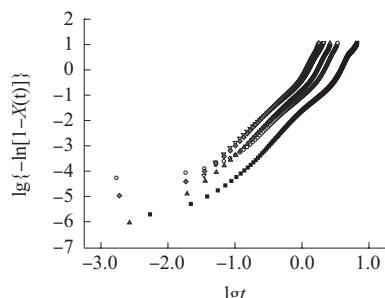
对式 (3) 两边取对数得式 (4):

$$\lg\{-\ln[1-X(t)]\} = n \lg t + \lg Z_t \quad (4)$$

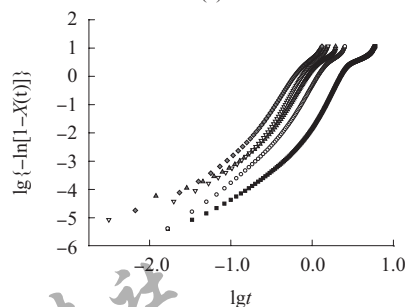
在非等温结晶条件下,以 $\lg t$ 为 X 轴, $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 为 Y 轴作图,得到不同冷却速率下 PA6 和 PA6/ACM TPE 的 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 与 $\lg t$ 的关系曲线,如图 4 所示。对坐标点进行线性拟合可以得到斜率即 Avrami 指数 n 以及截距 $\lg Z_t$ 。但是考虑到指数 n 与参数 Z_t 是随着 φ 的变化而变化,Jeziorny 法用 φ 对 Z_t 进行了修正,得到方程式 (5), Z_c 为修正后的结晶速率常数。

$$\lg Z_c = \frac{\lg Z_t}{\varphi} \quad (5)$$

从图 4 可以看出,在相同冷却速率下 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$



(a)



(b)

图4 不同冷却速率下 PA6 和 PA6/ACM TPE 的
 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 与 $\lg t$ 的关系曲线

$X(t)$ 与 $\lg t$ 的关系曲线大致分为三个阶段,第一阶段为晶球快速生长,第二阶段出现二次结晶行为,最后阶段晶球继续生长。出现二次结晶行为是因为在第一次结晶之后,为了补充结晶过程中晶体结构的缺陷,减少晶体内部残留的分子链而发生的二次结晶行为^[17]。对第一阶段各点进行线性分析,得到的相关参数列于表 2。

表2 不同冷却速率下 Jeziorny 法分析得到非等温结晶动力学参数

样品	$\varphi / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	n	$\lg Z_t$	Z_c
PA6	5	2.24	-1.78	0.44
	10	2.29	-1.09	0.78
	15	2.32	-0.86	0.88
	20	2.44	-0.47	0.95
	25	2.24	-0.43	0.96
PA6/ACM TPE	5	2.29	-2.05	0.39
	10	2.83	-0.87	0.82
	15	2.26	-0.70	0.89
	20	2.07	-0.66	0.93
	25	2.44	-0.15	0.99

注:表中数据为第一阶段即晶球快速生长数据。

从表 2 可以看出, PA6 和 PA6/ACM TPE 的 n 均在 2.0~3.0 之间,与 PA6 的 n 相比, PA6/ACM TPE 的 n 明显增大。说明在结晶过程中,加入 ACM 相对晶体的成核过程和晶球的生长机理产生了影响。PA6/ACM TPE 的 Z_c 普遍比 PA6 的大,且 Z_c

随着 φ 的提升而增大,说明添加 ACM 相以及提高 φ 都能提高晶体的结晶速率,结晶过程所需时间也就缩短。这与前述分析结果一致。

(2) Ozawa 法分析。

Ozawa 分析法考虑到 φ 会对结晶行为产生影响,把非等温结晶设想为由众多无限小的等温结晶。Ozawa 方程为:

$$1 - X(t) = \exp\left[-\frac{K(T)}{\varphi^m}\right] \quad (6)$$

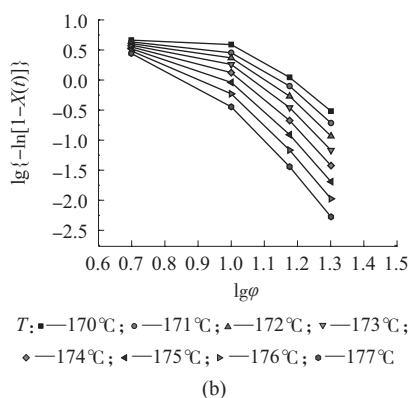
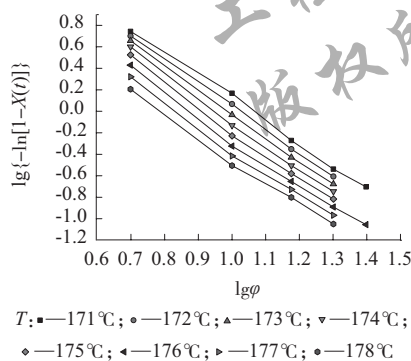
式中: $K(T)$ ——关于温度的函数,表示晶体结晶快慢的参数,跟晶体成核、生长等行为相关;

m ——Ozawa 指数。

将方程式 (6) 两边取对数得式 (7):

$$\lg\{-\ln[1 - X(t)]\} = \lg K(T) - m \lg \varphi \quad (7)$$

在不同温度 T 下,对 $\lg\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 与 $\lg\varphi$ 作图,得到 PA6 与 PA6 / ACM TPE 的 $\lg\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 与 $\lg\varphi$ 关系曲线,如图 5 所示。从图 5 可以看出,PA6 的 $\lg\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 与 $\lg\varphi$ 有一定的线性关系,但是对于 PA6 / ACM TPE 则没有呈现出线性关系。这是由于不同的 φ 影响了晶核的形成以及晶体的密度而导致的。故 Ozawa 法不可用于描述分析 PA6 和 PA6 / ACM TPE 的非等温结晶动力学。



a—PA6 ; b—PA6 / ACM TPE

图 5 不同温度下 PA6 和 PA6 / ACM TPE 的 $\lg\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 与 $\lg\varphi$ 的关系曲线

(3) Mo 法分析。

Mo 分析法^[18]是考虑到 φ 与 t 之间的关系,对 Avrami 方程和 Ozawa 方程进行研究后,提出的新非等温结晶动力学方程,如式 (8) 所示:

$$\lg Z_t + n \lg t = \lg K(T) - m \lg \varphi \quad (8)$$

将式 (8) 进一步处理得式 (9):

$$\lg \varphi = \lg F(T) - \alpha \lg t \quad (9)$$

式 (9) 中, $F(T) = [K(T)/Z_t]^{1/m}$ 为结晶动力学参数,表示在单位结晶时间内达到一定 $X(t)$ 所需的 φ ,其数值的大小与晶体结晶速率的快慢成反比; α 为 Avrami 指数和 Ozawa 指数之比。

在不同 $X(t)$ 下,对 $\lg\varphi$ 与 $\lg t$ 关系作图,得到 PA6 与 PA6 / ACM TPE 的 $\lg\varphi$ 与 $\lg t$ 关系曲线,如图 6 所示。由图 6 可看出,在同一 $X(t)$ 下,PA6 和 PA6 / ACM TPE 的各点呈现出良好的线性关系,说明采用 Mo 法可用于分析 PA6 和 PA6 / ACM TPE 的非等温结晶动力学。通过直线的截距和斜率可以得出 $F(T)$ 和 α ,结果列于表 3。

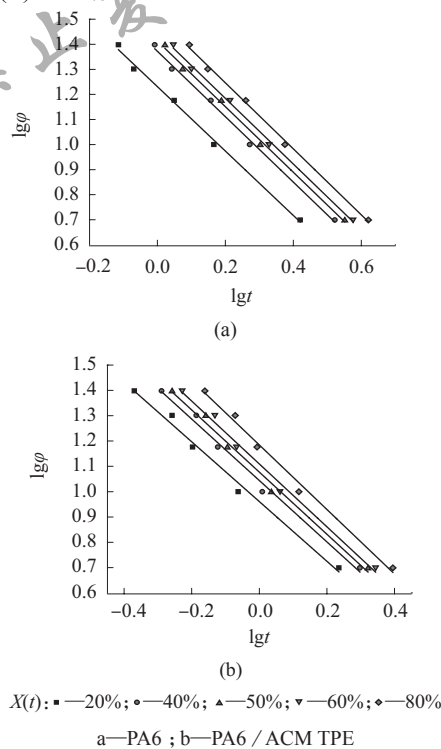


图 6 不同 $X(t)$ 下 PA6 和 PA6 / ACM TPE 的 $\lg\varphi$ 与 $\lg t$ 的关系曲线

表 3 不同 $X(t)$ 下 Mo 法分析得到的 PA6 和 PA6 / ACM TPE 的 α 和 $F(T)$

样品	参数	$X(t)/\%$				
		20	40	50	60	80
PA6	α	1.28	1.31	1.37	1.31	1.32
	$F(T)$	1.23	1.37	1.41	1.45	1.51
PA6 / ACM TPE	α	1.18	1.21	1.23	1.24	1.27
	$F(T)$	0.96	1.04	1.08	1.11	1.18

从表3可知,在不同 $X(t)$ 下, α 变化不大。随着 $X(t)$ 的增加, $F(T)$ 增大,说明需要的 φ 越大。PA6/ACM TPE的 $F(T)$ 在0.96~1.18之间,PA6的 $F(T)$ 在1.23~1.51之间,说明PA6/ACM TPE的结晶速率比PA6大^[19],添加ACM加速了PA6的结晶过程。

3 结论

(1) 随着 φ 的提升,PA6和PA6/ACM TPE的结晶峰均向低温区域移动,峰形变宽, ΔW 变大, T_0 和 T_p 降低, $t_{1/2}$ 缩短。PA6/ACM TPE的结晶速率高于PA6。

(2) 通过三种不同的方法分析PA6和PA6/ACM TPE非等温条件的结晶过程。结果发现,Jeziorny法适用于分析PA6和PA6/ACM TPE非等温条件结晶的初始阶段,PA6和PA6/ACM TPE的 n 均在2.0~3.0之间,PA6/ACM TPE的 Z_c 比PA6的大。说明添加ACM影响PA6成核过程和晶球生长,提高了PA6分子的结晶速率。Ozawa法不适用于分析PA6和PA6/ACM TPE非等温条件的结晶动力学。Mo法则适用于分析PA6和PA6/ACM TPE的非等温结晶过程。PA6/ACM TPE的 $F(T)$ 在0.96~1.18之间,而PA6的 $F(T)$ 在1.23~1.51之间,PA6/ACM TPE的 $F(T)$ 明显比PA6大,说明单位时间内达到某一 $X(t)$,PA6/ACM TPE所需的结晶速率比PA6大,即添加ACM相加速了PA6的结晶过程。

参考文献

- [1] Ning Nanying, Li Shangqing, Wu Hanguang, et al. Preparation, microstructure, and microstructure-properties relationship of thermoplastic vulcanizates (TPEs): A review[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 79:61-97.
- [2] 季行行,李诚亮,史新妍. 丙烯酸酯橡胶/聚乳酸阻尼材料的性能[J]. 青岛科技大学学报:自然科学版,2018,39(4):86-90.
Ji Xingxing, Li Chengliang, Shi Xinyan. Performance of acrylic rubber / polylactic acid damping material[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2018, 39(4):86-90.
- [3] Huang Huan, Yan Lei, Guo Yi, et al. Morphological, mechanical and thermal properties of PA6 nanocomposites co-incorporated with nano- Al_2O_3 and graphene oxide fillers[J]. Polymer, 2020, 188. doi:10.1016/j.polymer.2019.122119122119.
- [4] 邱贤亮,游德军,周彦豪,等. 聚酰胺类热塑性弹性体的研究进展[J]. 橡胶工业,2012,59(3):187-191.
Qiu Xianliang, You Dejun, Zhou Yanhao, et al. Research progress of polyamide thermoplastic elastomers[J]. Rubber Industry, 2012, 59(3):187-191.
- [5] 许世华,房铁群,王清文. 木粉/低熔点尼龙6复合材料的非等温结晶动力学[J]. 复合材料学报,2020,37. doi:10.13801/j.cnki.fhclxb.20200902.002.
Xu Shihua, Fang Yiqun, Wang Qingwen. Non-isothermal crystallization kinetics of wood flour / low melting point nylon 6 composites [J]. Journal of Composite Materials, 2020, 37. doi:10.13801/j.cnki.fhclxb.20200902.002.
- [6] 何敏. 反应性微凝胶/尼龙6共混物的相态结构与性能[D]. 武汉: 武汉工程大学,2015.
He Min. Phase structure and properties of reactive microgel / nylon 6 blends [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2015.
- [7] Ma Lifeng, Yang Wei, Guo Hui. Effect of cross-linking degree of EPDM phase on the morphology evolution and crystallization behavior of thermoplastic vulcanizates based on polyamide 6 (PA6) / ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) blends[J]. Polymers, 2019, 11(9). doi:10.3390/polym11091375.
- [8] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19:1 142-1 144.
- [9] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. Polymer, 1971, 12:150-158.
- [10] Liu Tianxi, Mo Zhishen, Wang Shang, et al. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone)[J]. Polym Eng Sci, 1997, 37(3):568-575.
- [11] 潘宇,姜立忠,赵振伦,等. 不同硬度热塑性聚酰胺弹性体非等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用,2020,48(10):110-115.
Pan Yu, Jiang Lizhong, Zhao Zhenlun, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of TPPE with different hardness[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10):110-115.
- [12] Yang S H, Cha S H, Kim J I, et al. Change of thermal properties of polyamide-6,6 / glass fiber composite by the addition of nigrosine[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(12):5 083-5 094.
- [13] 刘波,宗孟静子,刘志红,等. 环氧化三元乙丙橡胶对PBT/GF复合材料非等温结晶动力学的影响[J]. 华东理工大学学报:自然科学版,2020,46(2):219-226.
Liu Bo, Zong Mengjingzi, Liu Zhihong, et al. Influence of epoxidized ethylene propylene diene rubber on nonisothermal crystallization kinetics of PBT / GF composite[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2020, 46(2):219-226.
- [14] 常欢,叶南彪,闫昆,等. 原位共聚耐高温尼龙非等温结晶动力学研究[J]. 塑料工业,2019,47(1):106-111.
Chang Huan, Ye Nanbiao, Yan Kun, et al. Study on non-isothermal crystallization kinetics of in-situ copolymerization of high temperature resistant nylon[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(1):106-111.
- [15] Aitha S, Vasanthan N. Effect of cellulose nanocrystals on crystallization, morphology and phase transition of polyamide 6[J]. Composite Interfaces, 2019, 27:371-384.

- [16] 陶齐,傅光华,王天晴,等. 聚丙烯/超支化聚酯酰胺共混物的等温结晶动力学[J]. 合成树脂及塑料, 2020, 37(1):88-92.
Tao Qi, Fu Guanghua, Wang Tianqing, et al. Isothermal crystallization kinetics of polypropylene/hyperbranched polyester amide blends[J]. Synthetic Resins and Plastics, 2020, 37(1):88-92.
- [17] 汪子健,孟寒,邵如,等. 热塑性聚酯弹性体 TPEE 的非等温结晶动力学[J]. 弹性体, 2020, 30(1):17-21.
Wang Zijian, Meng Han, Shao Ru, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of TPEE[J]. China Elastomerics, 2020, 30(1):17-21.
- [18] Papageorgiou D G, Papageorgiou G Z, Bikiaris D N, et al. Crystallization and melting of propylene-ethylene random copolymers. Homogeneous nucleation and nucleating agents[J]. European Polymer Journal, 2013, 49:1 577-1 590.
- [19] 周仕龙,向萌,杨菁菁,等. PP/PA6/SiO₂ 纳米复合材料的非等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(3):115-120.
Zhou Shilong, Xiang Meng, Yang Jingjing, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of PP/PA6/SiO₂ nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):115-120.

=====

(上接第 122 页)

- Composites, 2018, 39(34):E2 006-E2 015.
- [12] Li Shineng, Gu Aijuan, Liang Guozheng, et al. A facile and green preparation of poly(glycidyl methacrylate) coated aramid fibers[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(18):8 960-8 968.
- [13] Wang Yifan, Sun Jun, Dai Lixing. The synthesis and solubility of a wholly aromatic polyamide containing para-and meta-substituted phenylene rings[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 320: 488-494.
- [14] Li Yang, Luo Zhu, Yang Le, et al. Influence of polyamide acid-coating reaction on the properties of aramid fibre[J]. Polymer, 2019, 178.doi:10.1016/j.polymer.2019.121550.
- [15] Wang Ben, Duan Yugang, Zhang Jingjing. Titanium dioxide nanoparticles-coated aramid fiber showing enhanced interfacial strength and UV resistance properties[J]. Materials & Design, 2016, 103:330-338.
- [16] 唐国平. 含杂环的芳香族共聚酯酰胺纤维在热处理过程中的结构与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2013.
Tang Guoping. Study on structure and properties of heterocyclic aramid fiber with heat treatment[D]. Shanghai:Donghua University, 2013.
- [17] 张素凤,李鹏辉,刘媛,等. 热压温度对芳纶 1414 纤维/1313 浆粕复合纸微区结合特征的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(5):1 003-1 008.
Zhang Sufeng, Li Penghui, Liu Yuan, et al. Effect of hot pressing temperature on inter-binding feature between para-aramid fiber and meta-aramid fibrils in composite paper[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(5):1 003-1 008.
- [18] Jin Zhong, Luo Zhu, Yang Shirun, et al. Influence of complexing treatment and epoxy resin coating on the properties of aramid fiber reinforced natural rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(25).doi:10.1002/app.42122.

=====

(上接第 128 页)

- [11] Andrzejewski J, Cheng J, Anstey A, et al. Development of toughened blends of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) for 3D printing applications:Compatibilization methods and material performance evaluation[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2020, 8(17):6 576-6 589.
- [12] Nakayama D, Wu Feng, Mohanty A K, et al. Biodegradable composites developed from PBAT/PLA binary blends and silk powder:compatibilization and performance evaluation[J]. ACS Omega, 2018, 3(10):12 412-12 421.
- [13] Racha A, Khalid L, Abderrahim M, et al. Rheological, morphological and interfacial properties of compatibilized PLA/PBAT blends[J]. Rheologica Acta, 2014, 53(7):501-507.
- [14] Wang Xin, Peng Shaoxian, Chen Hao, et al. Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by in-situ reactive compatibilization[J]. Composites Part B:Engineering, 2019, 173.doi:10.1016/j.compositesb. 2019.107028.
- [15] 辜婷. PLA/PBS 共混体系结构及性能的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
Gu Ting. Study on the structure and properties of PLA/PBS blend system[D]. Guiyang:Guizhou University, 2018.
- [16] 张妍洁,吴栓庆,钟勇星,等. 多元环氧扩链剂对 PLA 增强 PBAT 性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2):7-11, 15.
Zhang Yanjie, Wu Shuanqing, Zhong Yongxing, et al. Effect of multi-functional epoxy chain extender on properties of reinforced PBAT blend[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):7-11, 15.
- [17] Xu Xiaodong, Dai Jinfeng, Ma Zhewen, et al. Manipulating inter-phase reactions for mechanically robust, flame-retardant and sustainable polylactide biocomposites[J]. Composites Parts B, 2020, 190.doi:10.1016/j.compositesb.2020.107930.
- [18] Li Xin, Ai Xue, Pan Hongwei, et al. The morphological, mechanical, rheological, and thermal properties of PLA/PBAT blown films with chain extender[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(6):1 706-1 717.