

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.10.020

不同硬度热塑性聚酰胺弹性体非等温结晶动力学

潘宇¹,姜立忠¹,赵振伦²,韩振兴¹,叶红¹

(1. 北京旭阳科技有限公司,北京 100070; 2. 沧州旭阳化工有限公司,河北沧州 061113)

摘要:采用差式扫描量热仪研究了三种不同硬度牌号的热塑性聚酰胺弹性体(TPAE)在不同降温速率下的非等温结晶行为过程。结果表明,随着降温速率的提高,结晶峰向低温移动,结晶峰变宽;另外,TPAE硬度增加,结晶焓绝对值得到明显提升,结晶峰温度总体升高。Jeziorny法研究显示,随着降温速率变快,结晶速率提高,结晶时间缩短。低硬度牌号3010SN01的TAPE结晶以二维生长为主;中硬度牌号4510SN01的TAPE在结晶初期以多维生长为主,末期以二维生长为主;高硬度牌号6510SN01的TAPE结晶以多维生长为主。Mo法模型显示结晶速率总体上随着相对结晶度的提高以及硬度的增加而增大。用Kissinger法计算出牌号为3010SN01,4510SN01,6510SN01的TAPE的结晶活化能分别为-29.46,-101.62,-69.82 kJ/mol。

关键词:热塑性聚酰胺弹性体;非等温结晶动力学;Mo法;Jeziorny法;结晶活化能

中图分类号:TQ334.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2020)10-0110-06

Non-isothermal Crystallization Kinetics of TPAE with Different Hardness

Pan Yu¹, Jiang Lizhong¹, Zhao Zhenlun², Han Zhenxing¹, Ye Hong¹

(1. Beijing Risun Science and Technology Limited, Beijing 100070, China; 2. Cangzhou Risun Chemical Limited, Cangzhou 061113, China)

Abstract: Differential scanning calorimeter was used to study the non-isothermal crystallization behavior of three different hardness grades of thermoplastic polyamide elastomer (TPAE) at different cooling rates. It is found that with the increase of cooling rate, the crystallization peaks move to low temperature and become wider, in addition, with the increase of TPAE hardness, the absolute values of crystallization enthalpy are improved obviously and the crystallization peak temperatures are increased in total. The results of Jeziorny method show that with the increase of cooling rate, the crystallization rates are increased and the crystallization times are shorten. The crystal growth of TAPE of low hardness grade 3010SN01 is mainly two-dimensional growth, TAPE of medium hardness grade 4510SN01 is mainly multi-dimensional growth in the initial stage and two-dimensional growth in the final stage, TAPE of high hardness grade 6510SN01 is mainly multi-dimensional growth. The model of Mo method shows that crystallization rates increase with the increase of relative crystallinity and hardness in total. The crystallization activation energy of TPAE of 3010SN01, 4510SN01, 6510SN01 calculated by the Kissinger method are -29.46, -101.62, -69.82 kJ/mol respectively.

Keywords: thermoplastic polyamide elastomer; non-isothermal crystallization kinetics; Mo method; Jeziorny method; crystallization activation energy

热塑性聚酰胺弹性体(TPAE)是一种以聚酰胺为硬段、聚醚为软段的嵌段聚合物,是近年来热塑性弹性体家族中发展研究比较快的新成员^[1-2]。作为高性能的合成热塑性弹性体材料,兼具塑料和橡胶的特性,具有优良的加工性和优异的力学及热学特性,其模量高、强度大、耐磨性能高、耐溶剂性优良,且随着软硬段比例的调节硬度范围宽(邵氏硬度

75A~80D),又具备良好的柔韧性能和较宽的高低温使用范围,尤其是在高温下仍能保持很好的使用性能,使其成为现在备受追捧的热塑性弹性体材料^[3-4]。

TPAE不同的性能特点可被广泛应用于不同行业领域^[5],如其低温曲挠性能好的特点可被用于室外运动器械,弹性恢复率高的特点可被用于鞋材和轨道交通,而耐腐蚀性好和力学性能高的特点可被

通信作者:姜立忠,博士,高级工程师,主要从事高分子材料合成和应用开发工作 E-mail: jianglz@risun.com

收稿日期:2020-07-20

引用格式: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 TPAE with different hardness[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10): 110-115.

用于管材和线缆^[6]。TPAE 的结晶会影响材料本身的透明性、力学性能、加工性能等,所以研究 TPAE 的结晶动力学过程,有助于为 TPAE 产品的后期应用开发提供理论基础^[7-8]。

为进一步研究 TPAE 中聚酰胺硬段和聚醚软段对其结晶过程的影响,笔者使用差式扫描量热(DSC)仪,根据程序升温降温,测试了邵氏 D 硬度分别为 30,45,65 的三种产业化 TPAE 的非等温结晶动力学过程,通过修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法和修正 Ozawa 方程的 Mo 法分别研究 TPAE 非等温结晶动力学,计算 TPAE 的结晶活化能,探究其实际生产加工过程中结晶行为的变化^[9-10]。

1 实验部分

1.1 主要原料

TPAE: Risun RIPolym-E 3010SN01(邵氏 D 硬度 30), Risun RIPolym-E 4510SN01(邵氏 D 硬度 45), Risun RIPolym-E 6510SN01(邵氏 D 硬度 65), 沧州旭阳化工有限公司。

1.2 主要仪器和设备

DSC 仪: DSC200F3 型,德国耐驰仪器公司。

1.3 测试与表征

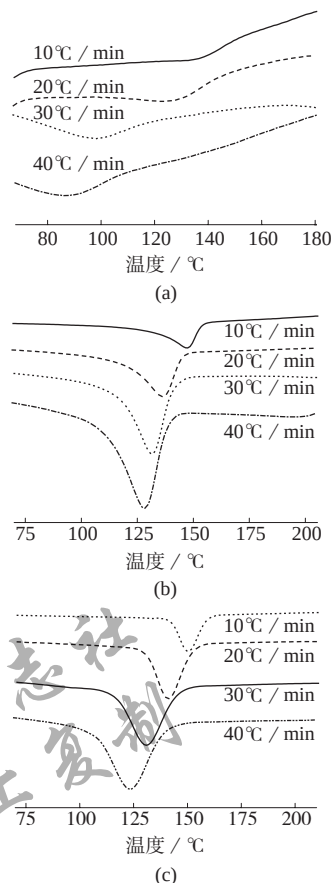
取三种不同牌号的 TPAE,分别称取 5~10 mg,放置在坩埚中,然后在 100 mL/min 的氮气保护下,从室温升至 240℃,升温速度 10℃/min,恒温 10 min 消除热历史,再分别以 10,20,30,40℃/min 的降温速率降温至 25℃,获取相关数据。

2 结果与讨论

2.1 不同温度下 TAPE 的非等温结晶曲线

对三种不同牌号的 TPAE 进行 DSC 分析,获得不同降温速率下的非等温结晶曲线,如图 1 所示。从图 1 可以看出,伴随降温速率的提高,三种 TPAE 的结晶峰都向低温区移动,这是因为 TAPE 的大分子链进入晶格会有一定的弛豫时间,冷却速率的增加使链段很难及时进入晶格,表现出聚合物在低温区结晶。同时结晶峰更宽,是因为聚合物链段在较短的时间活动能力大幅减弱,结晶热效应在更低温度才能表现,需要较宽的温度范围才能达到结晶平衡。低硬度牌号的 TAPE 由于软段含量较多,分子链卷曲缠绕更容易阻碍聚酰胺硬段的规整结晶,聚合物很难有时间规整堆砌,结晶完善程度差^[11]。

表 1 汇总三种不同牌号 TPAE 在非等温结晶过程的起始结晶温度(T_0)、结晶峰温度(T_p)、结晶焓(ΔH_c)以及 T_p 对应的时间(t_{max})等一系列非等温结



TAPE 牌号: a—3010SN01; b—4510SN01; c—6510SN01

图 1 不同牌号 TPAE 在不同降温速率下的非等温结晶曲线

表 1 不同降温速率下不同牌号 TPAE 的非等温结晶动力学参数

TAPE 牌号	降温速率 / ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	T_0 / $^{\circ}\text{C}$	T_p / $^{\circ}\text{C}$	ΔH_c / ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	t_{max} / min
3010SN01	10	150.5	136.0	-4.10	1.45
	20	143.9	128.1	-2.10	0.79
	30	114.7	98.1	-1.61	0.55
	40	104.8	87.2	-1.03	0.44
4510SN01	10	153.7	147.1	-25.16	0.66
	20	144.8	136.2	-26.34	0.43
	30	140.7	131.6	-32.27	0.30
	40	138.5	128.0	-33.51	0.26
6510SN01	10	159.0	150.4	-49.21	0.86
	20	152.6	141.2	-51.65	0.57
	30	145.3	130.9	-51.88	0.48
	40	139.1	123.4	-52.44	0.39

晶动力学参数。从表 1 可以看出,伴随降温速率的增加,三种 TAPE 的 T_0 , T_p 和 t_{max} 呈现下降趋势。随着冷却的加快,TAPE 在高温区很难有充足的时间形成晶核,这导致 T_0 降低,同时 t_{max} 相应逐渐递减,也说明成核速率影响结晶总速率^[12]。

从表 1 数据还可看出,高硬度牌号 TAPE 的 T_0 和 T_p 总体上高于低硬度牌号 TAPE。随着 TAPE 硬度增加, ΔH_c 绝对值明显提升,且相对于低硬度牌号 3010SN01 的 TAPE,中高硬度牌号 4510SN01,

6510SN01 的 TPAE, 其 ΔH_c 绝对值随降温速率提高而逐渐增加, 这是因为在 TPAE 中聚酰胺硬段链节规整度较高、结晶能力强, 而低硬度牌号 3010SN01 的 TPAE 中聚醚软段含量较高, 其链节增添了柔顺性和弹性, 但打破了整体结晶, 硬段与软段嵌段且分子链相互穿插, 使硬段分子链很难进行规整的排列, 大大降低了聚合物结晶性, 也说明在 TPAE 中以聚酰胺为主的硬段在结晶过程中起主要作用。

2.2 不同降温速率对 TPAE 相对结晶度的影响

某一时刻 t 对应的相对结晶度 $X(t)$ 可以用式 (1) 进行计算。

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

式 (1) 中, T_∞ 为结晶完成时的温度, T 为时刻 t 对应的结晶温度, H_c 为某温度段区间的结晶焓。根据式 (1), 获得三种牌号 TPAE 非等温结晶过程的 $X(t)-t$ 曲线, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 三

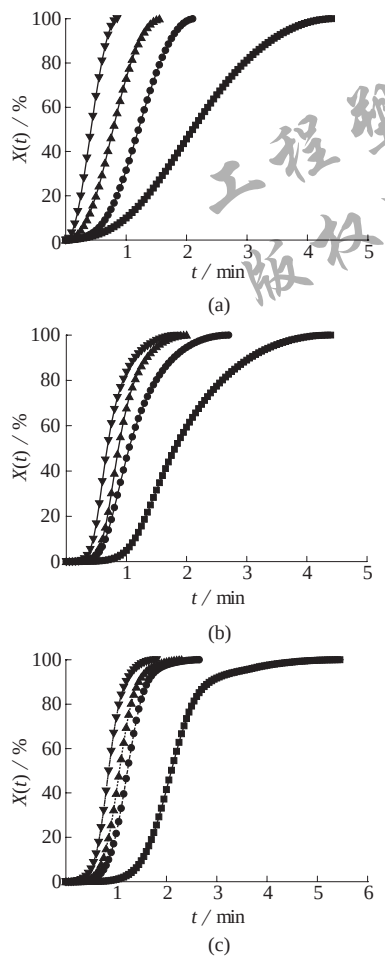


图 2 不同降温速率下不同牌号 TPAE 的 $X(t)-t$ 曲线

种牌号 TPAE 的 $X(t)-t$ 曲线皆呈 S 形, 表现出 TPAE 开始时段晶核产生不易, 结晶速度很缓; 中间生长期, 晶体生长速度较快, 相对结晶度随时间快速增加; 在末期时段, 温度降低高分子链段运动受阻, 晶体生长速率再次变慢。同时伴随降温速率加快, 晶体生长速率加快, TPAE 半结晶周期缩短。

2.3 Jeziorny 法研究 TPAE 非等温结晶动力学

高聚物的结晶过程分为晶核的形成及晶体生长两个阶段。

高聚物结晶动力学常根据 Avrami 方程进行描述:

$$1-X(t)=\exp(-Z_t \cdot t^n) \quad (2)$$

式 (2) 中, Z_t 是结晶速率常数, n 是 Avrami 指数, 与成核及生长方式有关, 反应聚合物结晶过程中成核和晶体生长机理。对于均相成核, 球晶三维生长、盘状二维生长及针状一维生长对应的 n 值分别为 4, 3, 2, 异相成核时自由度相应减 1。通常由于高聚物结晶过程非常复杂, 包含不同维度同时生长、链段之间相互交叉纠缠, n 值常不是整数^[13-14]。

对式 (2) 两边取对数后得到式 (3):

$$\lg\{-\ln[1-X(t)]\}=\lg Z_t+n\lg t \quad (3)$$

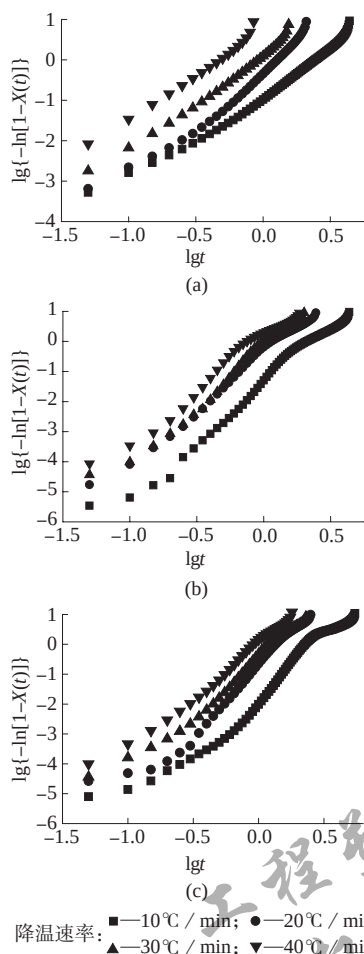
$$\lg Z_c=\lg Z_t/\phi \quad (4)$$

式 (4) 中, Z_c 是 Jeziorny 修正后的非等温结晶速率常数, ϕ 为降温速率。

将三种牌号 TPAE 的 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 作散点图, 并进行线性拟合, 如图 3 所示。拟合直线的截距和斜率分别为 $\lg Z_t$ 和 n , 进而可以得到三种牌号 TPAE 对应不同结晶温度的 Z_t , Z_c 及 n 的值。

由图 3 可以看出, TPAE 结晶整个阶段非常繁琐, 晶体生长方式不单以一种方式进行, 散点曲线大致可分为两个阶段, 结晶初期和结晶末期, 两段各自有线性关系, 线性关系拟合后参数可见表 2。结晶初期阶段完成后, 为了减少晶体内部结构缺陷, 残留在晶体内部的无定型分子链会进行有序化的过程, 所以结晶末期线性关系有偏离^[15]。

从表 2 可以看出随着降温速率变快, Z_t , Z_c 值随之变大, 即结晶速率提高。同时, 降温速率变快, 结晶时间缩短, 使高分子链段没有充足时间进入晶格规整排列, 易导致结晶不完善。低硬度牌号 3010SN01 的 TPAE, 随着降温速率的变化, 呈现结晶初期 n 值小于结晶末期 n 值, 但变化不明显, 主要在 2~3 范围区间, 说明晶体生长方式主要以二维生长为主。中硬度牌号 4510SN01 的 TPAE, 结晶初期



TAPE 牌号: a—3010SN01; b—4510SN01; c—6510SN01

图3 不同降温速率下不同牌号TPAE的 $\lg[-\ln(1-X(t))]-\lg t$ 关系曲线

表2 不同降温速率下不同牌号TPAE的非等温结晶行为参数

TAPE 牌号	降温速率 / ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	n_1	Z_{t1}	Z_{c1}	n_2	Z_{t2}	Z_{c2}
3010SN01	10	2.02	0.92	0.99	2.19	0.38	0.91
	20	2.10	0.56	0.97	3.04	0.59	0.97
	30	2.17	0.99	1.00	3.11	0.87	0.99
	40	2.18	1.25	1.01	2.59	1.33	1.01
4510SN01	10	4.28	0.25	0.87	2.24	0.48	0.93
	20	3.97	0.69	0.98	2.42	0.86	0.99
	30	4.10	0.82	0.99	2.32	1.07	1.00
	40	4.24	1.58	1.01	1.87	1.28	1.01
6510SN01	10	2.37	0.08	0.77	5.68	0.13	0.82
	20	4.36	0.42	0.96	2.49	0.55	0.97
	30	3.48	0.49	0.98	4.66	0.72	0.99
	40	3.27	0.79	0.99	3.07	1.09	1.01

注: n_1 , Z_{t1} , Z_{c1} 为结晶初期的各个相应参数; n_2 , Z_{t2} , Z_{c2} 为结晶末期的各个相应参数。

n 值大于结晶末期 n 值,说明结晶初期生成晶核时过程较为复杂呈现多维生长状态,可能同时包含了均相成核和异相成核,随着晶体生长,维度降低末期以二维生长为主。高硬度牌号 6510SN01 的 TP AE, 结晶初期和结晶末期 n 值多位于 3~5 范围内,说明晶体生长方式比较复杂,以多维结晶为主。

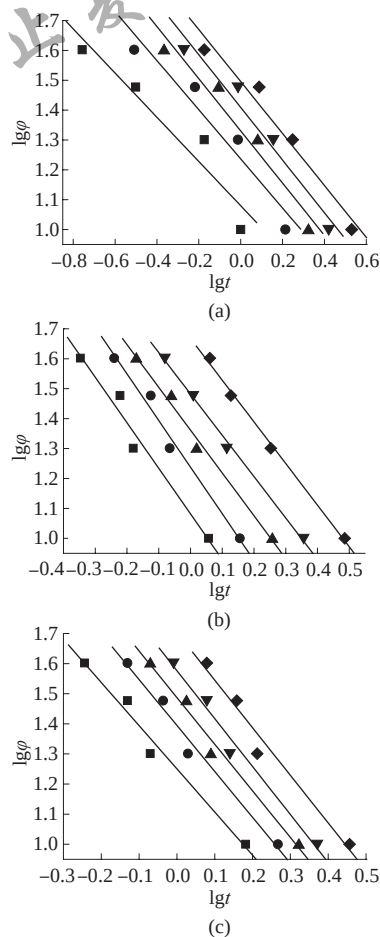
2.4 Mo 法研究 TP AE 非等温结晶动力学

上述 Avrami 模型考虑的是相对结晶度和结晶时间之间的关系,而在实际结晶过程中,对于相对结晶度,不仅要考虑结晶时间的影响,也要考虑结晶温度的影响。而 Ozawa 方程是高分子非等温结晶过程的另一种模型,考虑的是相对结晶度和降温速率之间的关系^[16]。莫志深等^[16]通过对 Avrami 模型和 Ozawa 方程进行深入研究后,得出结晶动力学方程式 (5):

$$\lg \phi = \lg F(T) - \alpha \lg t \quad (5)$$

式 (5) 中, $F(T)$ 表示结晶速率的快慢,反映达到某一结晶度必须选取的冷却速率值,值越小结晶速率越快; $\alpha = n/w$, n 是 Avrami 指数, w 是 Ozawa 指数。在同一相对结晶度下,以 $\lg \phi$ 对 $\lg t$ 作图,斜率为 $-\alpha$,截距为 $\lg F(T)$ ^[17],拟合曲线见图 4,根据拟合数据计算 $F(T)$ 和 α 值,汇总见表 3。

从图 4 可以看出,不同硬度牌号的 TP AE 根据 Mo 法拟合曲线,均适用于研究非等温结晶过程。



相对结晶度: ■—10%; ●—30%; ▲—50%; ▼—70%; ◆—90%

TAPE 牌号: a—3010SN01; b—4510SN01; c—6510SN01

图4 不同相对结晶度下不同牌号TPAE的 $\lg \phi - \lg t$ 拟合曲线

表3 不同相对结晶度下不同牌号TPAE的 $F(T)$ 值和 α 值

相对结晶度 / %	3010SN01		4510SN01		6510SN01	
	$F(T)/$ (K·min ⁻¹)	α	$F(T)/$ (K·min ⁻¹)	α	$F(T)/$ (K·min ⁻¹)	α
10	2.41	1.3	2.95	1.5	3.50	1.4
30	3.39	1.3	3.46	1.5	4.02	1.5
50	4.01	1.3	3.90	1.4	4.44	1.5
70	4.62	1.3	4.40	1.4	4.81	1.6
90	5.26	1.2	5.31	1.4	5.80	1.6

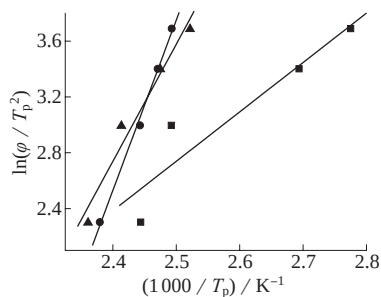
表3中每个牌号的TPAE的 α 值在不同相对结晶度时较为接近,说明在不同相对结晶度下,Avrami指数与Ozawa指数比值近似。 $F(T)$ 随着相对结晶度的提高而上升,表现伴随结晶度的提高,需要更高的降温速率,结晶时间变短。另外,随着硬度的增加,TPAE的 $F(T)$ 总体呈增大趋势,即结晶速率降低,这可能与聚合物体系中聚酰胺硬段含量增加有关,聚酰胺硬段活动能力较聚醚软段较差,完成结晶需要更多的时间。

2.5 TPAE非等温结晶活化能

结晶活化能与高分子材料的结晶难易有相关性,通过Kissinger方程计算TPAE的非等温结晶活化能 $\Delta E^{[18]}$:

$$\frac{d[\ln(\phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (6)$$

式(6)中, R 为气体常数。图5是不同牌号TPAE非等温结晶过程中的 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线,斜率即为 $\Delta E/R$ 。通过线性拟合,计算出牌号为3010SN01的TAPE的 $\Delta E=-29.46$ kJ/mol,牌号为4510SN01的TAPE的 $\Delta E=-101.62$ kJ/mol,牌号为6510SN01的TAPE的 $\Delta E=-69.82$ kJ/mol。



TAPE牌号: ■—3010SN01; ●—4510SN01; ▲—6510SN01

图5 不同牌号的TPAE的 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线

3 结论

(1) 通过DSC数据分析,随着降温速率提升,三种牌号TPAE的结晶峰均逐渐向低温方向移动,同时结晶峰变宽,TPAE的 T_0 , T_p 和 t_{max} 逐渐下降;随着硬度的上升,即TAPE中聚酰胺硬段含量的增加, T_p 总体呈升高趋势, ΔH_c 绝对值也得到明显提升。

(2) Jeziormy法适用于TPAE的非等温结晶动力学研究,随着降温速率变快, Z_t , Z_c 值随之变大,结晶速率提高,但结晶时间缩短,易导致结晶不完善。牌号为3010SN01的TAPE结晶主要以二维生长为主;牌号为4510SN01的TAPE结晶初期呈现多维生长,结晶末期以二维生长为主;牌号为6510SN01的TAPE结晶初期和结晶末期以多维生长为主。

(3) Mo法同样适用于TPAE的非等温结晶动力学研究, $F(T)$ 总体上随着相对结晶度以及硬度的提高而增大,表明结晶速率总体上随着相对结晶度以及硬度的提高而降低。

(4) Kissinger方程计算牌号为3010SN01, 4510SN01, 6510SN01的TAPE的 ΔE 分别为-29.46, -101.62, -69.82 kJ/mol。

参考文献

- [1] 文彦飞. 尼龙6系列热塑性弹性体[J]. 化工新型材料, 2000, 28(5):11-13.
Wen Yanfei. The nylon 6 serial thermoplastic elastomer[J]. New Chemical Materials, 2000, 28(5):11-13.
- [2] 葛景新, 郭东阳, 高俊, 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 & Engineering, 2014, 30(2):100-104.
- [3] Ren X L, Ren J Z, Li H, et al. Poly(amide-6-b-ethylene oxide) multilayer composite membrane for carbon dioxide separation[J]. Int J Greenh Gas Con, 2012, 8:111-120.
- [4] 汪卫斌, 张正华, 徐伟箭. 聚酰胺类热塑性弹性体的合成与发展现状[J]. 化工新型材料, 2003, 31(11):23-25.
Wang Weibin, Zhang Zhenghua, Xu Weijian. Synthesis and development status of thermoplastic polyamide elastomer[J]. New Chemical Materials, 2003, 31(11):23-25.
- [5] Huo L, Dong C X. Effect of block molecular weight on the mechanical properties of PA1010-b-PEG segmented block copolymers[J]. Advanced Materials Research Vols, 2012, 512-515:2127-2130.
- [6] 李维忠, 黄猛, 彭军, 等. 尼龙66基聚醚酯酰胺弹性体合成与表征[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(3):26-29.
Li Weizhong, Huang Meng, Peng Jun, et al. Synthesis and characterization of poly(ether ester amide)elastomer based on PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(3):26-29.
- [7] 朱平, 董侠, 王笃金. 长碳链聚酰胺基热塑性弹性体研究进展[J]. 高分子通报, 2016(9):171-181.
Zhu Ping, Dong Xia, Wang Dujin. Research progress of long

- carbon chain polyamide based thermoplastic elastomers[J]. Polymer Bulletin, 2016(9):171–181.
- [8] 霍丽,郭林. PA1212-b-PEG 嵌段共聚物的合成和非等温结晶动力学研究[J]. 广州化工, 2012, 40(13):77–81.
- Huo Li, Guo Lin. Research of PA1212-b-PEG block copolymer synthesis and non-uniform temperature crystallization dynamics[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(13):77–81.
- [9] 喻祖圣. 辛酸亚锡引发的乙交酯开环聚合研究[D]. 上海:华东理工大学, 2018.
- Yu Zusheng. The study of ring-opening polymerization of glycolide initiated with tin octoate[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2018.
- [10] Lin Z D, Guan Z X, Xu B F, et al. Crystallization and melting behavior of polypropylene in β -PP / polyamide 6 blends containing PP-g-MA[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(2):692–697.
- [11] 潘宇. 癸二胺的合成工艺及其应用研究[D]. 太原:中北大学, 2014.
- Pan Yu. The synthesis and application of decane diamine from sebacic acid[D]. Taiyuan:North University of China, 2014.
- [12] 雷青娟,王志强. 尼龙 11 / HGB 复合材料的非等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(1):96–100.
- Lei Qingjuan, Wang Zhiqiang. Non-isothermal crystallization kinetics of nylon 11 / hollow glass bead composite[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(1):96–100.
- [13] Liu X, Wu Q. Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6 / clay nanocomposites[J]. Eur Polym J, 2002, 38:1 383–1 389.
- [14] 常欢,叶南彪,王善文,等. 生物基耐高温 PA10T10F 的合成及非等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9):109–115.
- Chang Huan, Ye Nanbiao, Wang Shanwen, et al. Synthesis and non-isothermal crystallization kinetics of bio-based high temperature resistant polyamide PA10T10F[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9):109–115.
- [15] 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.
- [16] 莫志深. 一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法[J]. 高分子学报, 2008(7):656–660.
- Mo Zhishen. A method for the non-isothermal crystallization kinetics of polymers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2008(7):656–660.
- [17] 付鹏,杨绍辉,曹凯凯,等. 半芳香尼龙 6T / 66 的合成和非等温结晶动力学研究[J]. 高分子通报, 2010(1):71–76.
- Fu Peng, Yang Shaohui, Cao Kaikai, et al. Synthesis and non-isothermal crystallization kinetics of semi-aromatic nylon 6T / 66[J]. Polymer Bulletin, 2010(1):71–76.
- [18] 王文志,李瑞雪,刘宝玉,等. 聚对苯二甲酰十碳二胺的制备和非等温结晶动力学研究[J]. 广州化学, 2009, 34(1):1–6.
- Wang Wenzhi, Li Ruixue, Liu Baoyu, et al. Preparation and study on non-isothermal crystallization kinetics of poly(decamethyleneterephthalamide)[J]. Guangzhou Chemistry, 2009, 34(1):1–6.

(上接第 105 页)

- [6] 王波,杨亮. 外螺纹接头注塑模具设计[J]. 塑料工业, 2010, 38(10):32–34.
- Wang Bo, Yang Liang. Design of injection mould for male screw adaptor[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(10):32–34.
- [7] 李忠文,张洪伟. 注塑模具设计方法与经验[M]. 沈阳:辽宁科学技术出版社, 2009.
- Li Zhongwen, Zhang Hongwei. Injection mold design methods and experience[M]. Shenyang:Liaoning Science and Technology Publishing House, 2009.
- [8] 张维合. 注塑模具设计实用手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2011.
- Zhang Weihe. Practical handbook of injection mold design[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2011.
- [9] 俞芳芳,刘琼,林丽钦. PET 吹塑瓶坯热流道模具设计[J]. 福建工程学院学报, 2006, 4(4):459–460.
- Yu Fufang, Liu Qiong, Lin Liqin. Design of hot runner injection mold for PET bottle base[J]. Journal of Fujian University of Technology, 2006, 4(4):459–460.
- [10] 林权,陈丽军,黄章鹏. 基于变动指数法优化注塑模冷却水路[J]. 现代塑料加工应用, 2019, 31(4):56–59.
- Lin Quan, Chen Lijun, Huang Zhangpeng. Optimization of injection mold cooling water path based on variable index method[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2019, 31(4):56–59.