

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.025

纳米 SiO₂ 对环氧树脂微胶囊填充型自修复材料的性能影响

张伦亮, 万里鹰

(南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘要: 为改善环氧树脂微胶囊填充型自修复复合材料力学性能, 通过加入无机纳米粒子对其进行增韧改性。采用高剪切分散、超声分散和偶联剂偶合的方法, 使 Nano-SiO₂ 与环氧树脂发生化学键合; 用红外分析仪、电子万能试验机 and 扫描电子显微镜等手段对 Nano-SiO₂ 改性环氧树脂的结构以及添加 Nano-SiO₂ 对自修复复合材料的力学性能、修复率和表面形貌等进行了分析。结果表明: Nano-SiO₂ 与环氧树脂通过化学键结合在一起, 形成 Si—O—C 键和 Si—O—Si 键的无机—有机骨架; Nano-SiO₂ 含量为 8%, 填充微胶囊含量为 10% 时, 环氧树脂微胶囊填充型自修复复合材料的力学性能表现为最佳, 修复率达到 94.6%。

关键词: 微胶囊; 自修复复合材料; 纳米二氧化硅; 修复率; 增韧改性

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)08-0118-06

Effect of Nano-SiO₂ on Properties of Epoxy Resin Microcapsule Filled Self-Repairing Composites

Zhang Lunliang, Wan Liying

(School of Material Science & Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract : In order to improve the mechanical properties of epoxy resin microcapsule filled self-repairing composites, it was toughened-modification by adding inorganic nano-particles. The nano-SiO₂ was chemically bonded to the epoxy resin by using high shear dispersion, ultrasonic dispersion and coupling agent. The infrared analyzer, the electronic universal testing machine and the scanning electron microscope have been used to analyze the structure of nano-SiO₂ modified epoxy resin and the mechanical properties, repairing ratio and surface morphology of the self-repairing composites by adding nano-SiO₂ particles. The results show that nano-SiO₂ and epoxy resin are bonded together by chemical bonds of Si—O—C bond and Si—O—Si bond and form the inorganic-organic network structures. When the nano-SiO₂ content is 8%, and the filling microcapsule content is 10%, the mechanical properties of epoxy resin microcapsules filled self-repairing composites are optimal, and the repairing ratio reach 94.6%.

Keywords : microcapsule ; self-healing composite ; nano-SiO₂ ; repairing ratio ; toughening modification

聚合物基复合材料使用过程中易受到外力载荷、冲击等因素的影响, 基体材料内部会产生微裂纹, 从而导致复合材料使用寿命减短和力学性能下降^[1]。因此, 具有自修复能力的新型聚合物基复合材料备受研究者们广泛关注^[2]。S. R. White 等^[3]首次将微胶囊技术应用于环氧树脂基复合材料, 并成功制备了壁材为脲醛树脂(UF)、包覆芯材为双环戊二烯单体(DCPD)微胶囊(DCPD-UF), 将其与固化剂填充到同一复合材料中, 当复合材料基体内部产生微裂纹时, 微胶囊破裂, 从破裂微胶囊中流出的修复液受毛细管虹吸作用而迅速填满裂缝, 与基体中

催化剂接触发生交联聚合反应, 高度交联的聚合物将微裂纹表面粘合, 达到修复目的。

近年来, 微胶囊型自修复技术先后出现了多种芯材修复体系, 如环氧树脂型微胶囊修复体系^[4], 聚二甲基硅氧烷微胶囊修复体系^[5]及其它微胶囊自修复体系^[6]。其中, 环氧树脂微胶囊型修复体系填充到环氧树脂基体的性能研究备受人们关注。环氧树脂固化物存在着质脆、易开裂和韧性差等缺点^[7], 环氧树脂的传统增韧方法主要是通过加入橡胶弹性体^[8]和热塑性树脂^[9-10]进行改性, 这些增韧方法使韧性提升的同时降低了固化产物的弹性模量和耐热

基金项目: 上海航天科技创新基金项目 (SAST2016053)

通讯作者: 万里鹰, 副教授, 主要从事智能自愈修复材料及液晶高分子的研究 E-mail: wlygood@nchu.edu.cn

收稿日期: 2019-06-02

引用格式: 张伦亮, 万里鹰. 纳米 SiO₂ 对环氧树脂微胶囊填充型自修复材料的性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8):118-123.

Zhang Lunliang, Wan Liying. Effect of nano-SiO₂ on properties of epoxy resin microcapsule filled self-repairing composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):118-123.

性,还增加了环氧树脂黏度,不利于实际加工操作。无机纳米粒子改性环氧树脂^[11-12]不但能有效地将无机物的刚性、尺寸稳定性与聚合物材料加工性以及介电性结合在一起,而且还具备操作工艺简单、性能可设计性等优点。

环氧树脂基复合材料引入微胶囊型修复体系,解决了基体开裂问题,但造成其力学性能大幅度下降。在此基础上,笔者借助偶联剂起搭桥作用,将Nano-SiO₂与环氧树脂发生键结,在不影响自修复复合材料修复效果的前提下,其力学性能得到较大的改善。图1为Nano-SiO₂改性环氧树脂微胶囊填充型自修复复合材料的修复示意图。Nano-SiO₂通过偶联剂与环氧树脂基体发生化学键结合,在环氧树脂基体中加入环氧树脂微胶囊和2-甲基咪唑固化剂,当自修复复合材料受到外载荷,材料内部会产生裂纹,当裂纹遇到Nano-SiO₂粒子时,裂纹会发生终止或者转变成多条微裂纹,裂纹穿过环氧树脂微胶囊,修复液从破裂的微胶囊中流出并且迅速填充整条裂缝,与潜伏型固化剂接触发生交联聚合反应,填补了微裂纹,使材料得以修复。

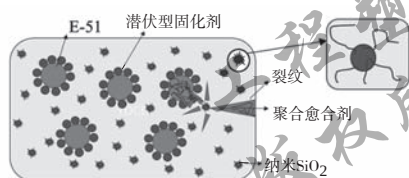


图1 Nano-SiO₂改性环氧树脂微胶囊自修复复合材料的修复示意图

1 实验部分

1.1 主要原材料

Nano-SiO₂: 粒径(30±5) nm,纯度>99.9%,赢创德固赛有限公司;

双酚A型环氧树脂:E-51,工业级,蓝星新材料无锡树脂厂;

偶联剂:KH-550,分析纯,萨恩化学技术有限公司;

二乙烯三胺、2-甲基咪唑:分析纯,阿拉丁股份有限公司;

去离子水、环氧树脂微胶囊:自制;

无水乙醇、丙酮:分析纯,西陇科学股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:IRPrestige-21型,日本岛津公司;

电子万能试验机:MDEL型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-4700型,日本日立公司;

简支梁冲击试验机:XXJ-50型,承德市科承试验机有限公司。

1.3 Nano-SiO₂改性环氧树脂的制备

称取一定量SiO₂(30 nm,>99.9%),加入丙酮和偶联剂,在常温条件下超声2 h后倒入80℃的环氧树脂中,经高速剪切30 min后放置在140℃,350 r/min的条件下反应1 h;将所得的产物放置在70℃,抽真空条件下2 h除去残余的丙酮溶液。

1.4 环氧树脂微胶囊填充型自修复复合材料制备

(1) 修复试样的制备。

修复性能参考E. N. Brown等^[14]提出的梯形双悬臂梁(TDCB)测试方法。

①称取32 g环氧树脂,加入环氧树脂微胶囊(5%,10%,15%,20%,25%)和潜伏型固化剂2-甲基咪唑(用于后期储藏在微胶囊中修复剂固化),搅拌均匀后抽真空至无气泡,加入二乙烯三胺固化剂,倒入TDCB模具,常温条件下固化24 h,得到环氧树脂填充型自修复复合材料的修复试样;经测试得到最佳修复率时微胶囊的含量。

②称取32 g经丙酮稀释的Nano-SiO₂改性环氧树脂(SiO₂含量为2%,4%,6%,8%,10%,12%,下同),加入最佳含量值的微胶囊以及固化剂2-甲基咪唑,搅拌均匀后放置在70℃,抽真空条件下2 h除去残余的丙酮溶液;加入二乙烯三胺,倒入TDCB模具,常温条件下固化24 h,得到Nano-SiO₂粒子改性自修复复合材料的修复试样。

(2) 拉伸、弯曲和冲击试样的制备。

拉伸试样尺寸参考GB/T 1042.2-2006规定的方法,模塑制备75 mm长的I型试样。弯曲试样尺寸参考GB/T 9341-2008规定的方法,模塑制备80 mm×10 mm×4 mm的试样;冲击试样参考GB/T 2567-2008中II型小试样的尺寸制作,模塑制备80 mm×10 mm×4 mm的试样。称取一定质量经丙酮稀释的不同含量Nano-SiO₂改性环氧树脂,加入最佳含量值的环氧树脂微胶囊,搅拌均匀后放置在70℃,抽真空条件下2 h除去残余的丙酮溶

液,加入二乙烯三胺固化剂,倒入模具,常温条件下固化 24 h,得到 Nano-SiO₂ 粒子改性自修复复合材料的拉伸、弯曲试样和冲击试样。

1.5 性能测试

采用 FTIR 仪,测定 Nano-SiO₂ 粒子改性环氧树脂的特征官能团,以干燥的 KBr 压片法进行测试。

采用 SEM 对自修复复合材料断面微观结构进行分析,测试前对试样断裂面进行喷金处理。

采用电子万能试验机对自修复复合材料的拉伸、弯曲强度进行测试,拉伸及弯曲速率为 2 mm/min。

采用简支梁冲击试验机对试样进行冲击强度测试。修复率测定采用 TDCB 试样,采用电子万能试验机进行拉伸测试,其拉伸速率为 0.5 mm/min,修复率(η)根据 TDCB 试样前后断裂时拉伸载荷的变化值来评估试样修复能力,其计算公式如下:

$$\eta = P_{c1} / P_{c0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, P_{c0} 为初始 TDCB 试样的拉伸断裂载荷, P_{c1} 为修复后 TDCB 试样的拉伸断裂载荷。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂微胶囊含量对自修复复合材料修复性能的影响

将填充不同含量环氧树脂微胶囊的自修复复合材料 TDCB 试样通过电子万能试验机测得相应的初始拉伸载荷,将断裂后的 TDCB 试样在 120℃ 条件下放置 2 h 进行固化。待修复后试样冷却至室温时,进行二次拉伸测试。表 1 为不同含量环氧树脂微胶囊自修复复合材料的两次拉伸载荷变化及修复率数据。从表 1 中得知,当填充的微胶囊含量为 10% 时,自修复复合材料的修复率达到最大值,为 94.2%。

表 1 自修复复合材料修复率测试数据

微胶囊含量/%	P_{c0}/N	P_{c1}/N	$\eta/\%$
0	210.2	—	—
5	172.3	83.2	48.2
10	183.1	172.3	94.2
15	200.8	140.1	70.0
20	160.2	104.1	63.7
25	143.2	86.5	60.4

2.2 Nano-SiO₂ 改性环氧树脂的结构表征

图 2 为 Nano-SiO₂ 改性 E-51 型环氧树脂前后

的 FTIR 谱图。由图 2 可知,两条红外光谱图中的 3508 cm⁻¹ 处为羟基特征吸收峰,1067 cm⁻¹ 处为苯环特征吸收峰,915 cm⁻¹ 处为环氧基特征吸收峰。环氧树脂改性过程中,苯环未参与反应,反应前后结构不变,以苯环吸收峰为参比,则有红外光谱图中环氧基吸收峰的相对强度为 A_{915} / A_{1067} ,羟基吸收峰的相对强度为 A_{3508} / A_{1067} ,得到各吸收峰相对强度大小,见表 2。

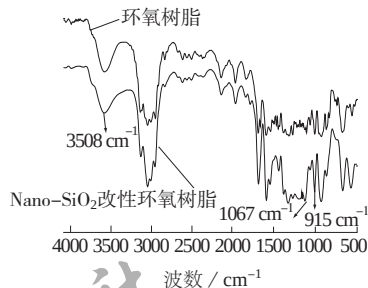


图 2 纯环氧树脂和 Nano-SiO₂ 改性环氧树脂的 FTIR 谱图

表 2 Nano-SiO₂ 改性环氧树脂前后红外光谱中不同吸收峰相对强度

吸收峰值相对强度	E-51 型环氧树脂	Nano-SiO ₂ 改性环氧树脂
A_{915} / A_{1067}	0.98	0.75
A_{3508} / A_{1067}	2.58	2.90

由表 2 可知,红外光谱图 Nano-SiO₂ 改性环氧树脂中的环氧基吸收峰的相对强度小于纯环氧树脂中的环氧基吸收峰的相对强度,这是因为在环氧树脂改性反应过程,环氧树脂中的部分环氧基发生开环与 Nano-SiO₂ 表面活性 Si—OH 发生反应。Nano-SiO₂ 改性环氧树脂在 1066 cm⁻¹ 处产生了新的硅氧碳键 (Si—O—C) 特征吸收峰,这是因为环氧树脂上的羟基和 Nano-SiO₂ 表面的硅醇基发生缩合反应,产生了 Si—O—C 键,使环氧树脂形成了无机—有机的骨架,达到了改性目的。

从以上数据分析可知,改性环氧树脂中环氧基吸收峰的相对强度为 2.90,大于纯环氧树脂中环氧基吸收峰的相对强度,这是因为 Nano-SiO₂ 表层硅醇基 (Si—OH) 以及氨基和环氧基反应产生的羟基,使得改性环氧树脂中的羟基数也相应地增加,如图 3 所示。

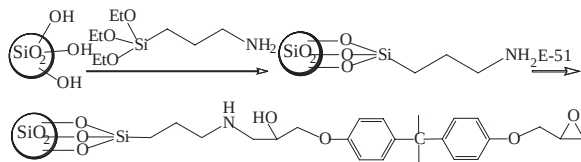


图 3 Nano-SiO₂ 改性环氧树脂示意图

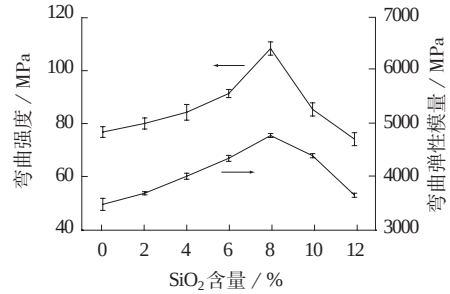
2.3 Nano-SiO₂ 含量对环氧树脂微胶囊填充型自修复复合材料力学性能的影响

表 3 为不同含量 Nano-SiO₂ 改性自修复复合材料 (微胶囊含量为 10%) 的力学性能。其中,弯曲强度、拉伸强度每组数据测五个试样,冲击强度每组数据测十个试样并分别求平均值。图 4 为不同含量 Nano-SiO₂ 改性环氧自修复复合材料的力学性能。

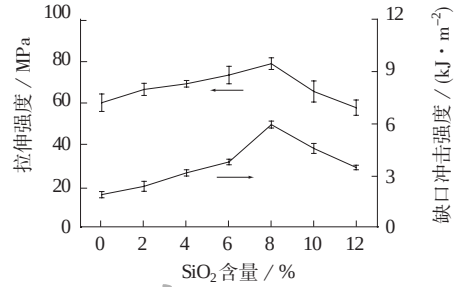
表 3 不同含量 Nano-SiO₂ 改性自修复复合材料的力学性能

Nano-SiO ₂ 含量 / %	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	拉伸强度 / MPa
0	76.88	3485.25	1.86	59.81
2	80.12	3694.19	2.34	66.23
4	84.31	4014.37	3.12	68.92
6	91.37	4350.27	3.75	73.15
8	108.29	4780.40	5.91	78.67
10	85.42	4400.18	4.53	65.22
12	74.21	3657.02	3.43	57.47

由表 3 和图 4 可知, Nano-SiO₂ 改性自修复复合材料弯曲强度、冲击强度及拉伸强度等呈现出先上升后下降变化趋势。当 Nano-SiO₂ 含量为 8% 时, 环氧自修复试样弯曲强度、弯曲弹性模量、冲击强度和拉伸强度分别为 108.29 MPa, 4780.40 MPa, 5.91 kJ/m² 及 78.67 MPa, 达到最佳。



(a)



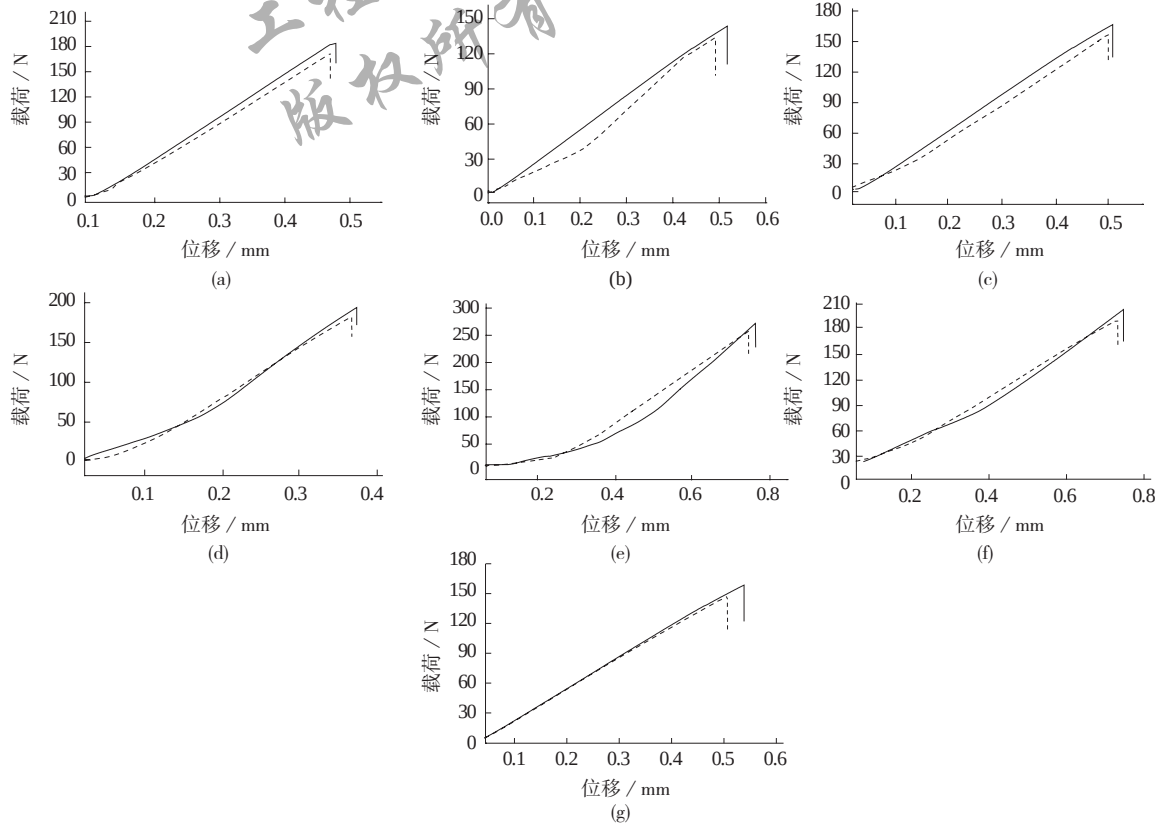
(b)

a—弯曲性能; b—拉伸及缺口冲击强度

图 4 不同含量纳米 Nano-SiO₂ 改性环氧自修复复合材料的力学性能

2.4 Nano-SiO₂ 改性环氧树脂微胶囊填充型自修复复合材料的修复率

图 5 为加入不同含量 Nano-SiO₂ 改性自修复复合材料 TDCB 试样力学测试的载荷—位移图。



a—0; b—2%; c—4%; d—6%; e—8%; f—10%; g—12%

图 5 不同含量 Nano-SiO₂ 改性环氧微胶囊自修复复合材料的载荷—位移图

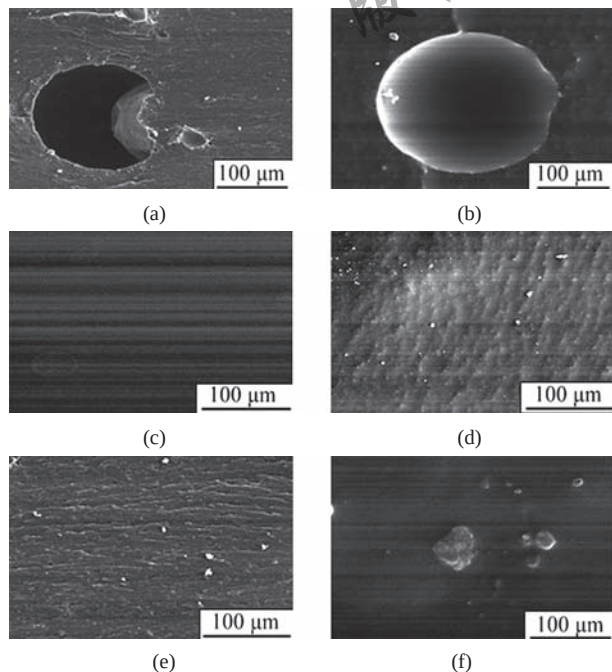
由图5可知,改变 Nano-SiO₂ 含量,每组 TDBC 试样修复前后的载荷和位移值变化较小,且断裂类型均相同,这表明 Nano-SiO₂ 含量的变化对环氧树脂微胶囊填充型自修复复合材料的修复率不会产生影响。表4为 Nano-SiO₂ 改性自修复复合材料的修复率,每组试样填充环氧树脂微胶囊含量均为10%。从表4可以看出,当加入 Nano-SiO₂ 含量由0%增加至12%时,自修复复合材料的修复率变化不大,修复率稳定在92.8%~94.6%区间内,平均修复率达93.8%。

表4 不同含量 Nano-SiO₂ 改性环氧自修复复合材料的修复率

Nano-SiO ₂ 含量 / %	P_{C0} / N	P_{C1} / N	$\eta / \%$
0	183.1	172.3	94.2
2	141.9	132.3	93.2
4	164.3	154.7	94.1
6	195.9	184.4	94.3
8	263.2	249.2	94.6
10	191.8	178.1	92.8
12	158.9	148.8	93.7

2.5 Nano-SiO₂ 改性环氧树脂微胶囊填充型自修复复合材料的断裂形貌

图6为填充微胶囊含量为10%,不同 Nano-SiO₂ 含量时自修复复合材料的断面形貌图。从图6可看出,环氧树脂为连续相, Nano-SiO₂ 粒子为分散相, SiO₂ 粒子被紧密地包覆在环氧树脂基体材料中,两相形成致密的界面。



a, b—修复前后裂纹;

Nano-SiO₂ 含量: c, d, e, f—0%, 4%, 8%, 12%

图6 不同 Nano-SiO₂ 含量时环氧自修复复合材料的断面形貌

图6a和图6b是 Nano-SiO₂ 为8%含量 TDBC 试样修复前的断面形貌图。图6a中的凹坑是由于裂纹的扩展导致环氧树脂微胶囊发生破裂而产生的内部形貌,微胶囊的囊壁与环氧树脂基体材料形成的界面致密,表明微胶囊与基体材料结合紧密。图6b为试样修复后的断面形貌图,由图6b可知,凹坑与裂纹都被填充,这是因为破裂微胶囊流出的修复液在虹吸的作用下填充了整个断裂界面,遇到填充在基体材料中的潜伏型固化剂时发生交联固化,填补了裂缝,达到修复的目的。

图6c为纯环氧树脂 TDBC 试样,其断裂界面非常光滑平整,表现出脆性断裂行为。图6d~图6f为 Nano-SiO₂ 改性自修复复合材料 TDBC 试样修复前的断面形貌图,其断裂面呈现出很多片状不平整的凹槽,说明改性后的自修复复合材料由脆性断裂转变为韧性断裂。随着 Nano-SiO₂ 含量的增加, TDBC 试样断裂形貌的球形凹槽数量增加且表面粗糙程度变大,自修复复合材料的韧性得到较大的改善。由图6e、图6f可知, Nano-SiO₂ 含量为12%时的团聚较大,而含量为8%时纳米粒子能较均匀分散在环氧树脂基体中,对环氧树脂起到更好的改善效果。

3 结论

(1) 借助偶联剂的搭桥作用,成功地在环氧树脂中引入了 Si—O—C 键,将 Nano-SiO₂ 与环氧树脂通过化学键结合在一起,形成无机-有机骨架。

(2) 当环氧树脂微胶囊含量为10%, Nano-SiO₂ 含量为8%时, Nano-SiO₂ 改性环氧树脂微胶囊填充型自修复复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量、冲击强度和拉伸强度等力学性能比未改性的自修复复合材料在各项力学性能上得到较大的改善,此外,其修复率达到94.6%。

参考文献

- [1] 马立敏,张嘉振,岳广全,等. 复合材料在新一代大型民用飞机中的应用[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2):317-322.
Ma Limin, Zhang Jiazhen, Yue Guangquan, et al. Application of composites in new generation of large civil aircraft[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2015, 32(2):317-322.
- [2] Huynh T P, Haick H. Self-healing, fully functional, and multiparametric flexible platform[J]. Advanced Materials, 2016, 28(1):138-143.
- [3] White S R, Scottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic Healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 409(15):794-797.

- [4] Zhang Pengfei, Li Guoqiang. Advances in healing-on-demand polymers and polymer composites[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 57(1):32–63.
- [5] Yuan Li, Liang Guozheng, Xie Jieqiang, et al. Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde)microcapsules filled with epoxy resins[J]. Polymer, 2006, 47(15):5 338–5 349.
- [6] Yang Jinglei, Keller M W, Moore J S, et al. Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers[J]. Macromolecules, 2008, 41(24):9 650–9 655.
- [7] Deng Shiqiang, Djukic L, Paton R, et al. Thermoplastic epoxy interactions and their potential applications in joining composite structures-A review[J]. Composites Part A, 2015, 68(1):121–132.
- [8] 何跃, 蒋团辉, 刘阳夫, 等. 橡胶粒子对微发泡聚丙烯复合材料发泡行为与力学性能的影响 [J]. 材料工程, 2017, 45(2):80–87.
He Yue, Jiang Tuanhui, Liu Yangfu, et al. Effect of rubber particles on foaming behavior and mechanical properties of microcellular polypropylene composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(2):80–87.
- [9] He Hongwei, Zhang Zheng, Wang Jianlong, et al. Compressive properties of nano-calcium carbonate / epoxy and its fiber composites[J]. Composites Part B:Engineering, 2013, 45(1):919–924.
- [10] 李艳, 符金玉, 冯刚, 等. 超支化聚己内酯对环氧树脂的增韧作用 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(1):41–44.
Li Yan, Fu Jinyu, Feng Gang, et al. Toughening effect of hyperbranched polycaprolactone on epoxy resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(1):41–44.
- [11] 付昆昆, 郑百林, 张佳宁, 等. 基于纳米压痕法的埃洛石纳米管 / 环氧复合材料力学性能表征 [J]. 复合材料学报, 2015, 32(1):32–38.
Fu Kunkun, Zheng Bailin, Zhang Jianing, et al. Mechanical properties of halloysite nanotube / epoxy composites based on nanoindentation method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1):32–38.
- [12] Strachota A, Rodzen K, Ribot F, et al. Tin-based “super-POSS” building blocks in epoxy highly improved oxidation resistance[J]. Polymer, 2014, 55(16):3 498–3 515.
- [13] Salam H, Yu Dong, Davies I J, et al. The effects of material formulation and manufacturing process on mechanical and thermal properties of epoxy/clay nanocomposites[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 87(5):1 999–2 012.
- [14] Brown E N, Sotto N R, White S R. Fracture testing of a self-healing polymer composite[J]. Experimental Mechanics, 2002, 42(4):372–379.
-
- (上接第 117 页)
- polyethylene in liquid paraffin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(5):2 782–2 788.
- [7] Velikova M. Study of the effect of the nature of catalyst systems on the molecular structure and properties of ultra-high molecular weight polyethylene [J]. European Polymer Journal, 2001, 37(6):1 255–1 262.
- [8] Lippits D R, Rastogi S, Mezari B, et al. Heterogeneous distribution of entanglements in the polymer melt and its influence on crystallization [J]. Macromolecules, 2007, 234(4):1 004–1 010.
- [9] Wunderlich B. Thermal Analysis [M]. New York:Academic Press, 1990.
- [10] 吕荣侠, 何流, 胡平, 等. 分子量对聚乙烯结晶性能的影响 [J]. 塑料, 1994(2):8–14.
Lyu Rongxia, He Liu, Hu Ping, et al. Effect of molecular weight on the crystalline properties of polyethylene[J]. Plastics, 1994(2):8–14.
- [11] Avrami M. Kinetics of phase change. i general theory[J]. The Journal of Chemical Physics, 1939, 7(12):1 103–1 112.
- [12] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19(78):1 142–1 144.
- [13] Allegra G, Corradini P, Elias H G, et al. Definitions of terms relating to crystalline polymers (Recommendations 1988)[J]. Pure and Applied Chemistry, 2009, 61(4):769–785.
- [14] 温笑菁, 易庆峰, 麦杰鸿, 等. 聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10) 的结晶动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014(1):72–77.
Wen Xiaojing, Yi Qingfeng, Mai Jiehong, et al. Crystallization kinetics of poly (decamethylene terephthalamide)(PA10T)[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014(1):72–77.
- [15] Xu Guoyong, Zhuang Yonglong, Xia Ru, et al. Carbon nanotubes induced non-isothermal crystallization of ultrahigh molecular weight polyethylene with reduced chain entanglements[J]. Materials Letters, 2012, 89(25):272–275.
- [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):656–661.
Mo Zhishen. A method for the non-isothermal crystallization kinetics of polymers [J]. Acta Polymerica Sinica, 2008(7):656–661.
- [17] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. Polymer, 1971, 12(71):150–158.