

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.03.020

原位聚合 PUR/纳米 TiO₂ 复合材料及其光催化性能

李伟超,邓攀,赵精密,解林坤,柴希娟

(西南林业大学,云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室,昆明 650224)

摘要:以聚氨酯(PUR)泡沫作为载体,利用纳米 TiO₂ 表面丰富的羟基与二苯基甲烷二异氰酸酯中的异氰酸根反应,通过原位聚合制备了 PUR/纳米 TiO₂ 复合材料。以亚甲基蓝(MB)为模拟污染物,研究了 PUR 孔径、纳米 TiO₂ 的添加量对 PUR/纳米 TiO₂ 复合材料光催化性能的影响。FTIR 分析结果显示, PUR/纳米 TiO₂ 复合材料在 653 cm⁻¹ 附近出现 Ti—O 的吸收峰,说明 TiO₂ 成功连接到了 PUR 的分子链段上。SEM 分析结果显示,负载了纳米 TiO₂ 的 PUR 表面粗糙度增加,有利于 MB 的吸附,且 TiO₂ 无脱落现象。TG/DTG 分析结果显示,纳米 TiO₂ 的加入有利于提高 PUR 的热稳定性。当纳米 TiO₂ 用量为其它试剂总质量的 2.00% 时, PUR/纳米 TiO₂ 复合材料最大失重速率温度从纯 PUR 的 324.97℃ 升高至 333.97℃。当 PUR 泡沫的孔径为 4.2 mm、纳米 TiO₂ 用量为其它试剂总质量的 2% 时, PUR/纳米 TiO₂ 复合材料光催化降解 MB 的效果较优,降解 120 min 时的降解率为 52.29%,且易于从溶液中回收,表现出较纳米 TiO₂ 粉体不可比拟的易回收性。

关键词:原位聚合; 纳米 TiO₂; 聚氨酯; 光催化性能

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)03-0112-05

PUR/Nano TiO₂ Composites Prepared by In-situ Polymerization and Its Photocatalytic Performance

Li Weichao, Deng Pan, Zhao Jingmi, Xie Linkun, Chai Xijuan

(Yunnan Provincial Key Laboratory of Wood Adhesives and Glued Products, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: Polyurethane (PUR) foam acting as the carrier, the PUR/nano TiO₂ composites were prepared by in-situ polymerization, in which the abundant hydroxyl groups of nano TiO₂ can react with isocyanato of diphenylenethane diisocyanate. Taking methylene blue (MB) as simulated contaminant, the effects of the PUR foam pore size and the amount of nano TiO₂ on the photocatalytic properties of PUR/nano TiO₂ composites were investigated. FTIR analysis results show that the absorption peak of Ti—O is found at about 653 cm⁻¹ in PUR/nano TiO₂ composite, indicating that TiO₂ is successfully linked to the polymer chain segment of PUR. The results of SEM analysis show that the surface roughness of PUR/nano TiO₂ composite increase, which is beneficial for MB to be adsorbed onto PUR. None exfoliated TiO₂ is found in solution. The results of TG/DTG show that the addition of nano TiO₂ can improve the thermal stability of PUR. The maximum weight loss rate temperature of PUR/nano TiO₂ composite increase from 324.97℃ of pure PUR to 333.97℃ when the amount of nano TiO₂ is 2.00% of the total mass of other reagents. When the PUR pore size is 4.2 mm, the dosage of nano TiO₂ is 2% of the total mass of other reagents, the photocatalytic efficiency PUR/nano TiO₂ composite for MB is better, the degradation rate can reach 52.29% at 120 min, it is easy to be recycled from solution and shows unparalleled recyclability performance than nano TiO₂ powder.

Keywords: in-situ polymerization; nano-TiO₂; polyurethane; photocatalytic performance

将纳米颗粒填充到聚合物中对其进行改性和功能化是拓宽聚合物应用领域的一种有效措施^[1-2]。原位聚合技术是先把无机纳米粒子均匀分散在聚合物单体或低聚体中,在二者混合过程中,无机粒子通

过其表面活性官能团的物理或化学接枝作用而连接到高分子链上,然后高分子再进行聚合,从而得到分散性好、结合强度高的聚合物/无机纳米粒子复合材料^[3-4]。

基金项目:国家自然科学基金项目(31660179),云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室开放基金项目(201502)

通讯作者:柴希娟,副教授,主要从事光催化材料及生物降解材料的开发和应用研究 E-mail: xjchai@126.com

收稿日期: 2018-01-10

引用格式: 李伟超,邓攀,赵精密,等. 原位聚合 PUR/纳米 TiO₂ 复合材料及其光催化性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(3): 112-116.

Li Weichao, Deng Pan, Zhao Jingmi, et al. PUR/nano TiO₂ composites prepared by in-situ polymerization and its photocatalytic performance[J].

Engineering Plastics Application, 2018, 46(3): 112-116.

纳米 TiO₂ 因其光催化活性高、化学性质稳定,在污染物治理等领域被广泛用作光催化剂,展现出广阔的应用前景^[5]。但粉体 TiO₂ 存在难分离和难回收的问题,薄膜 TiO₂ 又存在比表面积较小、光催化效率低的缺陷。对 TiO₂ 进行半导体复合和固定负载化是解决上述问题的有效手段^[6]。

聚氨酯(PUR)泡沫因其比表面积大、吸附能力强、力学性能优良、成型工艺简单等优点,在环保领域的应用正受到广泛关注^[7]。美国环保局(USEPA)将其列为废水处理的一项新兴材料^[8]。毛宁等^[9]将 PUR 泡沫改性后用于吸附废水中重金属离子,吸附效果显著;J. D. Chow 等^[10]将 PUR 作为吸附材料基材,制备了新型 PUR 泡沫吸附材料,用于吸附城市垃圾处理中产生的飞灰、烟气中的二恶英。然而国内外将 PUR 泡沫作为光催化载体的研究则相当有限。任典君等^[11]采用液相沉积法制备 PUR 泡沫负载 TiO₂,用于降解双酚 A,效果显著。陶磊等^[12]以自制竹粉基 PUR 泡沫为载体,采用液相法制备了竹粉基 PUR 泡沫负载 Cu₂O。结果表明,Cu₂O 可牢固地粘附在竹粉基 PUR 表面,且具有良好的可重复利用性,重复使用 4 次后,亚甲基蓝(MB)的降解率仍达 82.9%。笔者采用原位聚合法制备了结构紧密的纳米 PUR/纳米 TiO₂ 复合材料,考察了其模拟废水 MB 溶液的降解性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

水溶性硅油:分析纯,济宁恒泰化工有限公司;

二月桂酸二丁基锡:分析纯,阿达玛斯试剂有限公司;

三乙胺:分析纯,天津市光复精细化工研究所;

聚乙二醇(PEG):PEG800,分析纯,天津市盛奥化学试剂有限公司;

二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):工业级,烟台万华聚氨酯有限公司;

锐钛型纳米 TiO₂:分析纯,成都华夏试剂有限公司;

MB 溶液:浓度为 10 mg/L,自制;

实验用水为蒸馏水。

1.2 主要仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6700F 型,日本电子公司;

紫外-可见分光光度计:UV-2250 型,北京瑞利分析仪器公司;

紫外灯:OEM-PZ-B22-500W,上海昭关照明实业有限公司;

光学显微镜:ICC50 HD,德国徕卡公司;

热重(TG)分析仪:TG 209 F3,德国 Netzsch 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Varian Scimitar 1000 型,美国瓦里安公司。

1.3 试样制备

将 PEG 10 g、三乙胺 0.2 g、二月桂酸二丁基锡 0.1 g、水溶性硅油 0.435 g、发泡剂水(分别为 PEG 质量的 1.00%,1.55%,2.10%,3.65%)及锐钛型纳米 TiO₂(分别取上述试剂总质量的 1.00%,2.00%,3.00%,4.00%,5.00%,6.00%)依次加入反应器中,充分混合均匀后,再加入 12 g 的 MDI 后,迅速搅拌约 5~15 s,自由发泡成型,30 min 后脱模,得到 PUR/纳米 TiO₂ 复合材料,放于常温下稳定 12 h 后备用。

1.4 性能测试

光催化降解实验:取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的 MB 溶液,在其中放入 TiO₂ 投加量相当于 0.005 g 的 PUR/纳米 TiO₂ 复合材料(规格为 1 cm×1 cm×0.5 cm)。先于黑暗处静态吸附 1 h 后,置于波长为 245 nm 的紫外灯下,紫外灯距液面的垂直距离为 20 cm,进行光催化反应,每隔 20 min 取少量上清液,经纳米过滤头过滤后使用紫外-可见分光光度计在最大吸收波长 664 nm 处测定 MB 溶液的吸光度,按式(1)计算降解率(η):

$$\eta = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 , A_1 ——分别为光照前后 MB 在 664 nm 处的吸光度。

PUR/纳米 TiO₂ 复合材料泡孔孔径测量:将 4 种不同孔径的 PUR/TiO₂ 复合材料进行切片(规格为 1 cm×1 cm×0.1 cm),用光学显微镜对样品进行观察,测量每个样品光学显微照片中的 50 个孔,取平均值。

FTIR 分析:在 FTIR 仪上进行测定,扫描次数为 32 次,扫描范围为 400~4000 cm⁻¹。

SEM 分析:用 SEM 对样品进行形貌观察。

TG 及 DTG 分析:用 TG 仪对样品进行分析,温度范围为 0~500℃,升温速率为 10℃/min,氮气流速为 20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 发泡剂用量对 PUR/纳米 TiO₂ 复合材料泡孔孔径的影响

PUR/纳米 TiO₂ 复合材料泡孔孔径的大小影

响光的透过率,较高的光透过率有利于光催化剂吸收光,生成光生空穴和光生电子。因此,发泡剂水的用量很大程度上决定 PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料泡孔的孔径。改变发泡剂水的用量分别为 PEG 的 1.00%, 1.55%, 2.10%, 3.65%, 纳米 TiO_2 用量为其它试剂总质量的 2.00%, 制备的 PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料泡孔的孔径列于表 1。

表 1 不同发泡剂用量下 PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料泡孔的孔径

样品编号	水的用量 / %	泡孔直径 / mm
1 [#]	1	0.6
2 [#]	1.55	1.1
3 [#]	2.10	2.7
4 [#]	3.65	4.2

由表 1 可知,增加水的用量, PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料泡孔的孔径增大。然而实验中发现,当水的用量超过 4.00% 后, PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料泡孔的孔径过大,易导致复合材料泡沫体塌陷。

2.2 泡孔孔径对 PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料光催化性能的影响

以上述 4 种孔径的 PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料为光催化剂,其用量按照 0.1 g TiO_2 分散在 100 mL 10 mg/L 的 MB 溶液中,对 MB 进行降解,其光催化降解曲线如图 1 所示。

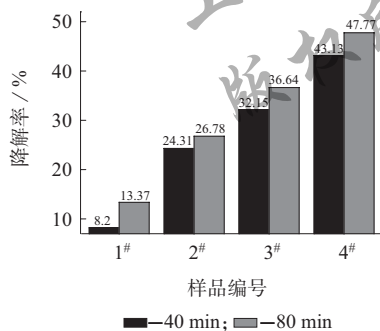


图 1 不同泡孔孔径下 PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料的光催化降解性能

由图 1 可以看出,随着 PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料泡孔孔径的增大, PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料对 MB 的降解率呈现升高的趋势。当泡孔孔径为 4.2 mm 时,复合材料光催化 MB 的降解率最高,40 min 时为 43.13%,80 min 时为 47.77%。这主要是因为大孔径具有更好的光透过性,良好的光透过性利于光催化剂吸收光生成光生空穴和光生电子,因此光催化效率提高^[13]。

2.3 TiO_2 用量对 PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料光催化性能的影响

保持水的用量为 PEG 的 3.65%, 改变纳米 TiO_2 用量分别为其它试剂总质量的 1.00%, 2.00%,

3.00%, 4.00%, 5.00%, 6.00%, 制备 PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料,用于降解 10 mg/L 的 MB 溶液,其光催化降解性能曲线如图 2 示。

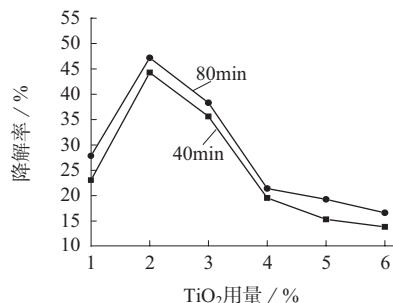


图 2 不同纳米 TiO_2 用量下 PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料的光催化降解性能

从图 2 可以看出,当降解时间为 40 min 和 80 min 时, PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料的光催化降解率在 TiO_2 用量为 2% 时达到最大值,分别为 44.27% 和 47.77%。这是因为,纳米 TiO_2 的添加量越少越有利于 TiO_2 在 PUR 中均匀分散。当纳米 TiO_2 填充量过多时,纳米 TiO_2 易于在 PUR 中团聚,故纳米 TiO_2 的添加量并非越多越好。

2.4 光催化对比实验

以纯纳米 TiO_2 , 4[#] 样品及按照制备 4[#] 样品方法制备的纯 PUR 作为光催化材料,对 10 mg/L 的 MB 进行光催化降解实验,对比结果如图 3 所示。

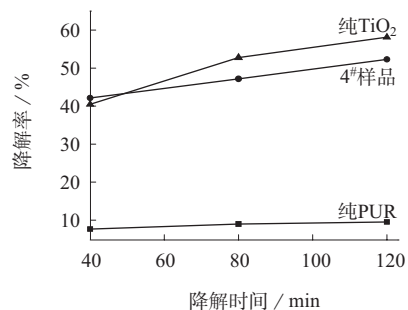


图 3 纯 TiO_2 , PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料及纯 PUR 光催化降解对比实验结果

由图 3 可以看出,当降解时间为 80 min 和 120 min 时, PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料对 MB 的光催化降解率分别为 47.19%, 52.29%, 均略低于纯纳米 TiO_2 的降解率 (58.13%), 但仍表现出较高的降解率。然而,相对于纯纳米 TiO_2 , PUR/ 纳米 TiO_2 复合材料为块体,易于从溶液中取出,表现出纳米 TiO_2 不可比拟的易回收性。此外,未负载纳米 TiO_2 纯 PUR 对 MB 的降解率最低。这是由于 PUR 泡沫本身丰富的泡孔结构和大的比表面积为 MB 在其表面富集提供了条件。

2.5 SEM 分析

4[#] 样品及按照制备 4[#] 样品方法制备的纯 PUR 的 SEM 照片如图 4 所示。

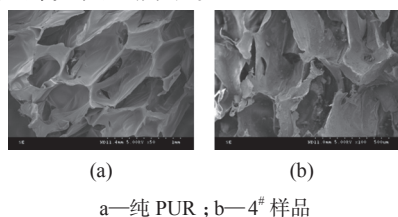


图 4 纯 PUR 及 4[#] 样品的 SEM 照片

由图 4 可以看出,未负载纳米 TiO₂ 的纯 PUR 表面较光滑,而负载了纳米 TiO₂ 的 4[#] 样品,由于部分纳米 TiO₂ 暴露在 PUR 表面,故表面粗糙度增大,更有利于 MB 在 PUR 泡沫体上吸附。光降解 MB 完成后,承载 PUR/ 纳米 TiO₂ 复合材料的溶液无脱落的纳米 TiO₂ 颗粒,说明原位聚合得到的 PUR/ 纳米 TiO₂ 复合材料中 TiO₂ 和 PUR 之间结合牢固。

2.6 FTIR 分析

图 5 为纯纳米 TiO₂, 4[#] 样品及按照制备 4[#] 样品方法制备的纯 PUR 的 FTIR 谱图。

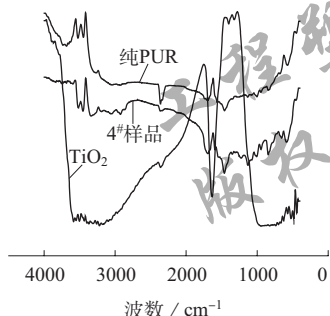


图 5 纳米 TiO₂, 4[#] 样品及纯 PUR 的 FTIR 谱图

由图 5 可以看出,在 500~700 cm⁻¹ 处的吸收峰为纳米 TiO₂ 中 Ti—O 键的伸缩和弯曲振动峰,是 TiO₂ 的特征振动吸收峰。1635 cm⁻¹ 和 1402 cm⁻¹ 处为纳米 TiO₂ 表面吸附水分子 H—O—H 键之间的弯曲振动吸收峰。3500 cm⁻¹ 附近的宽峰是纳米 TiO₂ 表面羟基的伸缩振动吸收峰。故纳米 TiO₂ 表面丰富的羟基为与—NCO 原位聚合反应提供了条件。

与纯 PUR 相比,4[#] 样品除在 3519,3448,1689 cm⁻¹ 等处出现了 PUR 的典型吸收峰外,还在 653 cm⁻¹ 附近出现 Ti—O 的吸收峰^[14],说明纳米 TiO₂ 成功连接到了 PUR 的分子链段上。

2.7 TG 及 DTG 分析

4[#] 样品及纯 PUR 的 TG 及 DTG 曲线如图 6 所示。

由图 6 可见,4[#] 样品的最大失重速率温度为

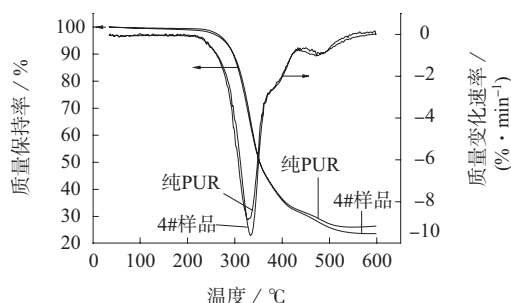


图 6 4[#] 样品及纯 PUR 的 TG 及 DTG 曲线

333.97℃,高于纯 PUR 的 324.97℃。说明添加纳米 TiO₂ 提高了 PUR 的热稳定性。这是因为纳米 TiO₂ 在聚合反应过程中不仅起了成核剂的作用,且纳米 TiO₂ 表面含有丰富的羟基,易与其表面缠绕的聚合物大分子形成氢键,而克服氢键需消耗能量^[15],故添加纳米 TiO₂ 后 PUR 的热稳定性有所提高。

3 结论

(1) FTIR 分析结果显示,4[#] 样品在 653 cm⁻¹ 附近出现 Ti—O 的吸收峰,说明纳米 TiO₂ 成功连接到了 PUR 的分子链段上。SEM 分析表明,4[#] 样品的表面粗糙度增加,有利于 MB 在 PUR 泡沫体上吸附。光降解 MB 后,溶液中无脱落的 TiO₂ 颗粒,说明 TiO₂ 与 PUR 的结合强度高。

(2) 在 TiO₂ 用量为其它试剂总质量的 2%、发泡剂水的用量为 3.65% 时,采用原位聚合法制备的 PUR/ 纳米 TiO₂ 复合材料泡体的孔径为 4.2 mm,热稳定性有所提高,光催化降解 10 mg/L 的 MB 的效果最好,在 120 min 时的降解率达到 52.29%。

(3) PUR/ 纳米 TiO₂ 复合材料的光催化降解能力略低于纳米 TiO₂,但 PUR/ 纳米 TiO₂ 复合材料块体易于从溶液中回收,表现出较纳米 TiO₂ 粉体不可比拟的易回收性。

参考文献

- [1] Saeb M R, Najafi F, Bakhshandeh E, et al. Highly curable epoxy / MWCNTs nanocomposites: An effective approach to functionalization of carbon nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259:117–125.
- [2] Oh W C, Ko W B, Zhang Fengjun. The functionalization and preparation methods of carbon nanotube-polymer composites: A review[J]. Elastomers and Composites, 2010, 45(2):80–86.
- [3] Zheng Sixun, Huang Jinyu, Li Jin, et al. Phase behavior and properties of poly(methyl methacrylate) / poly(vinyl acetate) blends prepared via in situ polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 69(4):675–684.
- [4] Huo Lixia, Li Tao, Guo Jinshan. Preparation and characterization of polyhydroxyurethane / attapulgite nanocomposites via in-situ

- surface-initiated polymerization[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2010, 47(5): 457-460.
- [5] Aghighi A, Haghighat F. Evaluation of nano-titanium dioxide (TiO_2) catalysts for ultraviolet photocatalytic oxidation air cleaning devices[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(3): 1622-1629.
- [6] Zheng Meiqin, Xu Chengzhi, Hu Hui, et al. A modified homogeneous surface diffusion model for the fixed-bed adsorption of 4,6-DMDBT on $\text{Ag-CeO}_x/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [J]. RSC Advances, 2016(114):doi:10.1039/C6RA23967F.
- [7] 李彦敏, 刘晓宁, 徐炎华, 等. 新型疏水性高吸油软质聚氨酯泡沫的制备及其吸油性能[J]. 高校化学工程学报, 2014(4): 837-843.
- Li Yanmin, Liu Xiaoning, Xu Yanhua, et al. Preparation of a novel hydrophobic polyurethane foam and its oil adsorption properties[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2014, 28(4): 837-843.
- [8] 耿佳, 冯芳, 孔丹, 等. 壳聚糖改性聚氨酯载体处理高氨氮废水的研究[J]. 材料导报, 2013, 27(2): 116-120.
- Geng Jia, Feng Fang, Kong Dan, et al. Study on chitosan modified polyurethane foams carrier for treatment of wastewater containing strong ammonium[J]. Materials Review, 2013, 27(2): 116-120.
- [9] 毛宁, 周林成, 李彦锋. 聚氨酯泡沫材料用于环境中金属离子监测及污染物去除的研究进展[J]. 化学通报, 2011, 74(9): 797-802.
- Mao Ning, Zhou Lincheng, Li Yanfeng. Application of polyurethane foam in metal ions monitoring and wastewater treatment[J]. Chemistry, 2011, 74(9): 797-802.
- [10] Chow J D, Chai W L, Yeh C M, et al. Recycling and application characteristics of fly ash from municipal solid waste incinerator blended with polyurethane foam[J]. Environ Eng Sci, 2008, 25(4): 461-474.
- [11] 任典君, 王荣昌, 夏四清. 微波辅助液相沉积法制备 TiO_2 薄膜光催化性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(6): 989-994.
- Ren Dianjun, Wang Rongchang, Xia Siqing. Photocatalytic degradation activity of TiO_2 films prepared by microwave assisted liquid phase deposition[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(6): 989-994.
- [12] 陶磊, 柴希娟. 竹粉基聚氨酯负载 Cu_2O 复合材料制备及光降解亚甲基蓝[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(7): 25-29.
- Tao Lei, Chai Xijuan. Preparation of BPUF/ Cu_2O composite and its degradation MB in aqueous solution[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(7): 25-29.
- [13] Liu Weimin. Foam-structured Activated Carbon-ceramic as TiO_2 supports for photocatalytic degradation of phenol[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2013, 29(2): 314-318.
- [14] 王珊, 黄怡, 杨亚婷. 绿色合成法制备聚氨酯/纳米二氧化钛杂化复合材料及其荧光性能初探[J]. 理化检验: 化学分册, 2010, 46(4): 411-414.
- Wang Shan, Huang Yi, Yang Yating. Green synthesis of hybrid material of polyurethane/ TiO_2 composite and a preliminary study on its fluorescence property[J]. Physical Testing and Chemical Analysis: Part B: Chemical Analysis, 2010, 46(4): 411-414.
- [15] 王红研, 陈艳丽, 于洁玫. 纳米 TiO_2 改性聚氨酯弹性体的制备及性质[J]. 济南大学学报: 自然科学版, 2014, 28(3): 175-178.
- Wang Hongyan, Chen Yanli, Yu Jiemei. Preparation and Properties of Polyurethane Modified by Nano TiO_2 [J]. Journal of University of Jinan: Science and Technology, 2014, 28(3): 175-178.
-
- (上接第86页)
- [8] 吴晋, 李国富, 邱梦宁, 等. 轿车左前灯灯座本体注塑模具结构设计[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(10): 70-75.
- Wu Jin, Li Guofu, Qiu Mengning, et al. Structure design of injection mold for left headlight holder of cars[J]. Engineering Plastics Applications, 2017, 45(10): 70-75.
- [9] 顾嘉琦, 胡宇宣, 郭永环, 等. 基于均匀试验设计的温控器上盖注塑模具工艺参数优化[J]. 塑料科技, 2017, 45(8): 67-70.
- Gu Jiaqi, Hu Yuxuan, Guo Yonghuan, et al. Optimization of process parameters of injection mold for thermostat upper cover based on uniform experimental design[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(8): 67-70.
- [10] 于盛睿, 曾兰玉. 基于 CAE 技术的复杂形面特征塑料件的翘曲变形诊断与优化[J]. 中国塑料, 2016, 30(10): 77-80.
- Yu Shengrui, Zeng Lanyu. Analysis and optimization of warpage defect in injection-molded parts with complicated shapes based on CAE technology[J]. China Plastics, 2016, 30(10): 77-80.
- [11] 王金水, 魏爱思, 杨大成. 基于 Moldflow 的汽车外饰件成型缺陷分析与优化设计[J]. 中国塑料, 2016, 30(4): 102-107.
- Wang Jinshui, Wei Aisi, Yang Dacheng. Analysis of molding defects and optimization design for automotive exterior parts based on moldflow[J]. China Plastics, 2016, 30(4): 102-107.
- [12] 杨素华, 肖国华, 平平. 轴套盖内环槽抽芯机构及注塑模具结构设计[J]. 中国塑料, 2017, 31(11): 130-136.
- Yang Suhua, Xiao Guohua, Bian Ping. Structure design of core-pulling mechanisms and injection moulds for axle covers[J]. China Plastics, 2017, 31(11): 130-136.
- [13] 王得胜, 王秉昱. 汽车副仪表板注塑模设计[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(10): 76-81.
- Wang Desheng, Wang Bingyu. Design of injection mold for auxiliary console of automobile[J]. Engineering Plastics Applications, 2017, 45(10): 76-81.
- [14] 武宁宁, 张学峰, 张燕莉. 复杂锥度体塑料件径向多侧抽芯注塑模设计[J]. 塑料, 2017, 46(5): 107-110.
- Wu Ningning, Zhang Xuefeng, Zhang Yanli. Complex taper body plastic radial multi side core pulling mould design[J]. Plastics, 2017, 46(5): 107-110.
- [15] 徐超辉, 刘华刚, 王井玲. 特种量杯多向斜顶成型注塑模具设计[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(9): 84-87.
- Xu Chaohui, Liu Huagang, Wang Jingling. Injection mold design for special measuring cup with multidirectional angle lifter[J]. Engineering Plastics Applications, 2017, 45(9): 84-87.