

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.10.028

半芳香族尼龙研究进展

王宝生, 诸葛炯, 张友强, 王旭华

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要: 简述了半芳香尼龙的基本定义、合成路线和结构特点, 介绍了几种半芳香尼龙的主要性能特点及发展。从合成方法的角度, 简述了半芳香尼龙的国内外发展概况和主要产品类型, 同时简要回顾了半芳香族尼龙国内外研究进展与成果。因为半芳香尼龙具有优异的耐热性能、耐老化性能、尺寸稳定性能等, 其应用的领域十分广阔, 具有较大的发展潜力。提出了半芳香尼龙的研究开发将会促进耐高温材料行业的进步与发展, 推动电子、电器、汽车工业的发展。

关键词: 半芳香族尼龙; 性能特点; 发展概况; 应用领域

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** **文章编号:** 1001-3539(2022)10-0159-05

Research and Development of Semi-Aromatic Nylon

Wang Baosheng, Zhuge Jiong, Zhang Youqiang, Wang Xuhua

(Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract: The basic definition, synthetic route and structural characteristics of semi-aromatic nylon were briefly described, and the main performance characteristics of semi-aromatic nylon were introduced. The domestic and foreign development and main product types of semi-aromatic nylon were reviewed from the perspective of synthetic method, meanwhile, the research progress and achievements of semi-aromatic nylon at home and abroad in recent years were briefly introduced. Because semi-aromatic nylon has excellent heat resistance, aging resistance, size stability and so on, its application field is very broad, and has great development potential. It was proposed that the research and development of semi-aromatic nylon will promote the progress and development of the high temperature resistant material industry and promote the development of the electronics, electrical appliances and automobile industries.

Keywords: semi-aromatic nylon; performance characteristics; development general situation; application field

尼龙(聚酰胺)是含有一CONH结构的缩聚型高分子化合物, 它是由二元酸和二元胺经过缩聚反应制得的。尼龙具有优异力学性能、热性能以及化学性能, 是工程塑料中品种最多、产量最大、用途最广的树脂^[1]。

根据二元酸和二元胺中碳原子数不同, 可以制得不同种类的尼龙, 其中脂肪族尼龙占绝大多数。但由于结构上的原因, 这些尼龙存在使用温度较低, 同时环境湿度较大时, 因吸水会导致力学性能下降等缺点, 限制了其应用领域。因此具有良好耐高温性能, 同时具有较好尺寸稳定性和力学性能的半芳香族尼龙是目前高温尼龙的研究热点^[2-3]。

1 半芳香族尼龙的性能特点

半芳香族尼龙是由脂肪族二胺或二酸与带芳香环的二酸或二胺, 经缩聚而制得^[4-5]。在其分子主链段中含有芳香

环, 其主要结构单元如下^[6]:

由于芳香环的存在, 使得半芳香尼龙具有优良的性能

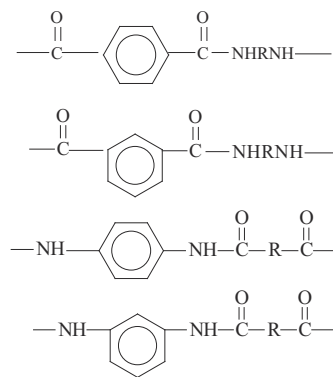


图1 半芳香族尼龙主要结构单元(R为脂肪族链)

通信作者: 王宝生, 高级工程师, 主要研究方向为塑料材料改性及加工

收稿日期: 2022-08-05

引用格式: 王宝生, 诸葛炯, 张友强, 等. 半芳香族尼龙研究进展[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(10): 159-163.

Wang Baosheng, Zhuge Jiong, Zhang Youqiang, et al. Research and development of semi-aromatic nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10): 159-163.

特点^[7-8]:

- (1) 优异的耐热性能,玻璃化转变温度(T_g)达到100℃以上。
- (2) 变形性、收缩性、蠕变性小,尺寸比较稳定。
- (3) 力学性能均优于一般脂肪族尼龙。
- (4) 疲劳强度大。
- (5) 具有优良的耐热老化性能及较好的尺寸稳定性。
- (6) 具有较低吸水率,而且在吸水后对产品尺寸及力学性能影响较小。
- (7) 电绝缘性能优良,还有出色的耐电弧性及漏电痕迹性。
- (8) 具有较好的耐溶剂和耐腐蚀性能。
- (9) 线膨胀系数小,低翘曲,有良好的加工性能。

2 半芳香族尼龙的发展概况

2.1 国外概况

国外对于半芳香尼龙的合成以及改性进行了大量的研究工作。

20世纪50年代Lum等以间苯二甲胺和己二酸为原料通过缩聚反应合成了结晶性聚酰胺树脂MXD6,作为一种结晶性半芳香尼龙,初期主要用于生产纤维,在工业上,MXD6主要用于包装材料和代替金属作工程结构材料,具有吸水率低,热变形温度高,拉伸强度、弯曲强度高,收缩率小以及优良的气体阻隔性等性能^[9]。

聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)^[10-11]是由日本三井化学公司开发成功的,具有高熔点310℃、高热变形温度(约290℃)、高刚性、高强度、吸水率低、优良的耐化学品性以及优良的流动性和尺寸稳定性。这些优良性能使得PA6T可用于表面黏着技术(SMT)用电子连接器,可取代铝铸件金属部件,可在汽油或高温引擎油环境下使用。

聚对苯二甲酰壬二胺(PA9T)^[12]是通过壬二胺和对苯二甲酸熔融缩聚制备而成的,PA9T的 T_g 较高,可以达到125℃,并且它具有高的结晶性,这些特性使得PA9T在高温环境下具有较高的强度和良好的韧性。同时它还具有低翘曲、耐腐蚀、高尺寸稳定性及极低吸水性,其吸水率只有0.17%,是所有尼龙中最低的^[13]。

在合成半芳香族尼龙的过程中,添加另一种或多种共聚单体,可得到半芳香族共聚尼龙,用于改善半芳香族尼龙的某些性能^[14]。荷兰DSM公司以对苯二甲酸与四亚甲基二胺和六亚甲基二胺为原料通过共聚,制备出了含有四亚甲基对苯二酰胺单元和含有六亚甲基对苯二酰胺单元的半芳香族聚酰胺^[14]。它的熔点高达290℃,同时还具有高尺寸稳定性和良好的力学性能。德国BASF公司采用一种共聚酰胺、粒状或纤维状填料、聚合物弹性体以及常规添加剂、助剂等制备的半芳香尼龙其熔点为290~340℃,结晶度可达到40%以上, T_g 大于130℃^[15]。日本可乐丽公司开发的一种聚酰胺组合物PA9M-T^[16-18]是在PA9T的原料的基础上增加辛二胺进行共聚制得的。PA9M-T具有良好的力学性能、耐热性能

和结晶性能,其可熔融模塑的温度范围较宽,模塑性较好,可以承受SMT过程,此外还具有较好的表面洁滑性和抗震性,可用作工业品和日常用品的模塑材料^[9]。日本三井化学公司开发的半芳香共聚酰胺^[19]是以带有苯环的二酸、脂肪二胺以及内酰胺或者氨基酸为主要原料共聚制备的。它具有良好的力学性能和耐热性能,其 T_g 为70~150℃,熔点260~360℃,此外还具有良好的耐摩擦性、阻燃性和低吸水率。在用于制作连接器、精密电子元件等方面有着广泛的应用前景。杜邦开发的Zytel HTN51G、52G和54G三个系列是属于PA6T的改性产品是属于半芳香族尼龙^[20]。ZytelHTN相比于其他系列的HTN具有更高的强度、抗水解性、耐化学品性和耐热性,该系列长期使用温度在150℃左右,热变形温度可达280℃,能在高热高湿环境下保持良好的力学性能。同时,该系列回焊能力突出,SMT兼容性较好,电气性能优越。

20世纪末至21世纪初,随着科技的飞速发展,塑料市场对耐热尼龙类工程塑料的需求不断增长,相关数据表示此类尼龙塑料用量每年以15%~25%的速度增长。为了与时俱进,当时有大量国外相关生产企业纷纷扩大了自己的产能,增建了各式新的生产装置,积极改进半芳香族尼龙性能、扩展其应用领域。EMS Grivory公司将其位于瑞士的Grivory HT PA6T聚合和配混产能扩大一倍,于2007年底完成。美国杜邦公司在2005年宣布在新加坡建造Zytel HTN PA6T的新工厂,产能15 000 t,并于2009年投入运营。与此同时,各公司不断开发半芳香尼龙的新牌号,如杜邦公司开发的Zytel HTN系列^[21]。美国阿莫科,日本三井化学等企业也开始增加产能及产量,从而满足耐热尼龙市场的需求。日本可乐丽公司生产的PA9T一直是在日本出售极好的半芳香型尼龙材料,2010年第二阶段扩产后,可乐丽的PA9T纯树脂的产量达到12 500 t/a。

Papaspyrides等^[22]通过热重分析法,比较了不同对苯二甲酸酯基半芳族盐直接固相缩聚反应,研究了二胺亚甲基链段长度的增加对聚合的影响,记录到的重量减轻归因于水和二胺蒸发的结合。在不同对苯二甲酸酯基半芳族盐直接固相缩聚反应中,一些二胺总是损失到气相中,因此,所形成聚合物的分子量受到酸和胺端基不平衡的限制。较短的链二胺转化为较长的链二胺,显著降低了二胺的挥发性,允许更多的二胺进入聚合物晶格,从而产生更高的最终相对分子质量的聚酰胺。热重曲线表明,随着二胺长度的增加和挥发性的降低,可获得更高的分子量。

Wolffs等^[23]探索了不使用聚合溶剂以及利用二羧酸进行聚合的可能性,发现了未来生产交替共聚酰胺的新途径,合成的新型半芳香族生物基共聚酰胺PA 4T/4Y和PA 6T/6Y是采用疏水性生物基二元羧酸癸二酸、十八烷二酸或氢化二聚脂肪酸($Y = C_{10}, C_{18}$ 或 C_{36})与对苯二甲酸T交替共聚制成的。具体是采用逐步合成方法,首先制备直链C4或C6二胺的对苯二甲酸二胺4T4或6T6,然后用上述脂肪族二元酸制备固体盐,并进行固态后缩合。在缩聚过程中避免了

对苯二甲酰胺部分的转酰胺基反应,从而防止了聚酰胺的无规化。尤其是二氨基丁烷基的PA 4T/4Y 共聚酰胺表现出严格的交替性质,导致聚合物的高结晶度和高熔点。当加热熔融状态的聚合物时,此时互锁原理不再阻止对苯二甲酰胺部分的氨基转移,特殊的交替特征变得特别明显,从而导致分子链无规化以及聚合物熔点和结晶度的降低。

Tamboli 等^[24]对芳香族二酸进行改性,在分子链间引入了1,3,5-s-三嗪杂环和亚甲基间隔基团,通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振等技术对其进行了表征。通过山崎磷酸化方法聚合这种二酸和各种芳香族二胺,其产率较为可观。X射线衍射表明,所有这些聚酰胺都是无定形的,具有出色的溶解性,并且容易溶解在酰胺型极性非质子极性溶剂中。热重分析和差示扫描量热法分析表明。这些聚合物显示出良好的热稳定性, T_g 为143~223℃,失重温度约为426~455℃。同时这些聚酰胺也具有有良好的阻燃性与胶态稳定性。

2.2 国内概况

21世纪初,国内在半芳香尼龙的研究方面鲜有报道^[25]。2000年以后,郑州大学工程塑料研究室,合成了一系列的新型长碳链半芳香尼龙,以石油发酵方法生产的长碳链脂肪族二元胺是其合成成功的关键。高丽君等^[26]以对苯二甲酸和十二碳二元胺为单体制备出了聚对苯二甲酰十二碳二胺(PA12T),并研究了其热降解过程与机理。裴晓辉等^[27-28]制备出了聚4,4'-二羧基联苯酮十二碳二胺和聚4,4'-二羧基联苯醚十二碳二胺等,并研究了它们的一些基本的物理和化学性能(结晶、热降解等)。

上海杰事杰新材料有限公司发明了一种合成高韧性半芳香尼龙的方法^[29],通过在合成半芳香尼龙的过程中添加长碳链的脂肪族尼龙树脂(1%~40%)进行共聚,制备了高韧性的半芳香尼龙。弯曲弹性模量可达300 MPa以上,缺口冲击强度高达100 J/m,断裂伸长率在6%以上,但由于其是共聚制得,拉伸强度仅为40 MPa左右。2006年,上海杰事杰新材料股份有限公司自主研究开发了一种高性能聚酰胺树脂HPN系列(生产能力为1 000t/a),并正式试车投产^[30],杰事杰HPN系列产品的成功面世正式结束了国内耐高温尼龙市场完全被少数国外跨国公司垄断的局面,在中国改性塑料发展历史上留下了浓墨重彩的一笔。

金发科技股份有限公司从2006年开始研发聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)^[31-36],2009年,成功推出牌号为Vicnyl的PA10T产品,其年产可达1 000 t,其超低的吸水率,优良的耐热性,优良的耐化学性能,耐无铅焊锡温度高达280℃,具有更好的尺寸稳定性和注塑加工性能。金发公司PA10T产品的成功商业化,不仅填补了我国自主研发高温尼龙新材料上的空白,也使得该公司成为了国内第2个拥有耐高温尼龙工业化技术的单位。

近年来,国内也对半芳香尼龙进行了更深入的研究探索。

曹民等^[37]合成了半芳香族耐高温尼龙聚对苯二甲酰十二烷二胺(PA12T)。其聚合单体为1,12-十二烷二胺和对苯二甲酸,溶剂为去离子水。最优反应条件为245℃,0.07的封端剂比例,排水比例为25%,通过预聚合加固相增黏方法制得。并通过傅里叶变换红外光谱等对产物进行了表征。制得的PA12T具有较高的熔点与结晶温度,热稳定性能良好,还具有较好的力学性能,可用于一般工程塑料应用领域。

杨汇鑫等^[38]合成了半芳香族耐高温尼龙聚对苯二甲酰己/癸二胺(PA6T/10T)。其聚合单体为己二胺,癸二胺和对苯二甲酸,聚合工艺为预聚合/固相增黏。使用红外光谱,核磁共振谱等对合成的树脂进行了结构表征。然后使用玻璃纤维对PA6T/10T增强改性,与传统的玻璃纤维增强聚(对苯二甲酰/己二酰)己二胺(PA6T/66)相比,两者力学性能差异不大,但是前者的热稳定性和耐老化性能得到明显提升。

李建伟等^[39]合成了耐高温尼龙——聚对苯二甲酰戊二胺—共—己二胺(PA5T/6T)共聚物。聚合单体为生物基戊二胺、己二胺和对苯二甲酸,聚合工艺为预聚合与固相增黏。在聚合过程中,通过低温和排水比例的配合,大幅削弱了戊二胺脱氨环化副反应。与传统耐高温尼龙PA5T/66相比,生物基耐高温尼龙PA5T/6T有良好的力学性能,同时也有较高的玻璃化转变温度和热滞留保持率。

我国的半芳香族尼龙在产量和性能方面与国外发达国家相比仍还存在着差距,尤其是在产品的深度开发上。国内现有的合成技术,产品种类及各项理化性能都有希望进一步提高。

3 半芳香族尼龙的应用

半芳香尼龙因其优良耐热的性能,易加工性,特别适合生产各种耐热部件、薄壁产品,其产品在汽车和电子电气等领域应用广泛^[40-41]。

3.1 汽车领域

汽车工业的发展离不开轻量化、低油耗、降低有害气体排放这些标准。为了达到这些标准,提高汽车发动机燃烧室的燃烧温度,可使燃油燃烧更充分,以有效降低一氧化碳排放量及油耗,但这将会导致发动机工作温度的提高,因此对汽车发动机及附近所使用塑料材料的耐热性能也需要进一步提高^[42-43]。与此同时,汽车工业为了满足轻量化和环保的要求,以耐高温塑料来替代无法回收的热固性塑料以及发动机附近的燃油系统、冷却系统、排气系统等金属零部件。随着半芳香族尼龙不断发展,半芳香族尼龙由于具有良好的力学性能、耐高温、耐腐蚀、质量小等优点,因此,越来越多的半芳香尼龙应用于汽车机罩、油箱、油管等燃油系统部件、汽车传动系、底盘与热控制部件、中间冷却器罐、滚动轴承保持架、发动机支架和要求低摩擦系数的滑动部件等^[44]。另外由于半芳香尼龙具有抗蠕变性、抗疲劳强度,还可用于传感器、连接器、开关以及油过滤器外壳等。半芳香尼龙还可代替聚苯硫醚、聚醚醚铜等材料用于气缸、活塞推杆的制造。如德国大众公司用半芳香尼龙Zytel HTN PPA制造加热器循环

阀,克莱斯勒公司用半芳香尼龙材料生产发动机谐振器。杜邦公司用65%玻璃纤维和矿物混杂增强的半芳香尼龙制造燃油系统的节流阀体、液压控制元件,油过滤器、油泵及冷却系统的部件。阿莫科公司用名为Amodel的半芳香尼龙制造汽车恒温器外壳、启动齿轮等部件。可乐丽公司用PA9T制造汽车齿轮、轴承及燃料管路等部件。

3.2 电子电气领域

21世纪以来,工业发达国家的电子电气产品发展方向为小型化、轻量化、薄壁化、高性能化、集成高密度化和低成本化,一些高新技术开始应用于产品生产。比如在电路板两面安装芯片和电子元件,更多地采用表面安装技术^[45],但所用材料必须耐流焊锡200℃以上的高温,并在270~280℃维持45~75 s。密集型插针需要漏电性能很高的材料,同时,电子产品的使用环境也对材料的耐热性能提出更高的要求。半芳香尼龙具有良好的耐热性、漏电性以及较高的耐回流焊温度,因此半芳香尼龙是电子产品相关部件的理想材料,可用于连接器、接插件、线圈骨架等。例如用杜邦公司Zytel HTN可生产双面可插入的连接器;用阿莫科公司的半芳香尼龙可以生产各种连接器,印刷电路板,线圈骨架,各种敏感元件等。还可以利用半芳香尼龙的耐热、低翘曲性能作为铝电解电容器座板,利用其耐热耐焊锡性能作为LED盖,利用其热变形温度、冲击强度高性可作为高亮度电源部件。

3.3 其他应用

由于半芳香尼龙的耐热性好,并兼具优良坚固性和染色性,在经纤化后,可作为衣料及工业用纤维材料^[46]。

半芳香尼龙也是良好的复合材料基体,在LED行业主要应用于LED支架,具体应用于LED显示屏上的黑料和应用于中低功率LED照明的白料。均要求树脂具有良好的稳定性、耐热性和高流动性。黑料为50%以上矿物填充型,对树脂颜色则基本无要求,白料为钛白粉增白加矿物增强型,要求树脂颜色白,且高温无明显黄变。而以半芳香尼龙为基体生产的填充增强复合材料,很好满足了以上要求。

由于半芳香尼龙具有耐热性、高强度、高刚性、尺寸稳定性、吸水率低、耐化学药品、耐油、低线膨胀系数和优良的电绝缘性等性能,可用于生产割草机发动机的绝缘子,机械轴承的保持架,空气压缩机阀片,油田抽油杆用导轨、扶正器,抽水机管件,连接件,阻隔薄膜等^[47-49]。

最近使用半芳香族尼龙制成的过滤膜进行水处理也是一大研究热点。Khan等^[50]研究了来自Film Tec Corporation的两种市售过滤膜对生物污染的过滤效果。一种是聚酰胺芳族反渗透(RO)(BW30)薄膜,另一种为半芳香族纳米过滤(NF270)膜。将膜样本固定在可移动的试样上,并在连续流动的情况下放置于含有机碳的本地微生物的水中。生物膜形成后,取出膜样本进行分析。分析结果表明,NF膜比RO膜更耐生物污染,且清洁后NF膜的初始化学特征得到更好的恢复,有望循环利用。Giagnorio等^[51]在评估了三种广泛使用的商业纳滤膜——NF90膜、NF270膜与Hydra70膜对饮用

水中铬的去除效果。Cr(VI)截留率会受到铬的形态、进料溶液的化学性质和不同膜的分离机制影响。其中,NF90膜在进料液的高离子强度下也保持非常高的污染物截留率。同时,与NF270膜相比,NF90膜暴露于Cr(VI)时不易降解,选择性损失很小。

4 结语

21世纪以来,随着科技的发展,市场对材料的耐高温性能和耐高温材料的功能化提出了新要求,相关从业者在对半芳香尼龙的共聚改性以及新型的半芳香尼龙的合成方面做了大量工作,促进了耐高温材料行业的进步与发展。半芳香尼龙具有许多优异性能,例如:优良的耐高温性;高温下的高刚性;良好的韧性;突出的耐化学药品性;优异的流动性;低廉的材料价格;注塑制品不产生飞边,不需要后加工;制品从PA6,PA66或聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)材料转换为半芳香尼龙材料时,基本不需要修改模具等,尤其在各种要求耐高温的场合中具有广阔的应用前景。半芳香尼龙的研究开发将会进一步推动电子、电器、汽车工业的发展。

参考文献

- [1] 王萍丽,等.化工新型材料,2016,44(6):233-239.
Wang Pingli, et al. New Chemical Materials, 2016, 44(6):233-239.
- [2] 魏运方,等.国际化工信息,2001(2):10-13.
Wei Yunfang, et al. Global Chemical Information, 2001(2):10-13.
- [3] 陈瑞峰.化学工业,2012,30(12):23-25.
Chen Ruifeng. Chemical Industry, 2012, 30(12):23-25.
- [4] 李小伟,等.化工新型材料,2009,37(8):38-40.
Li Xiaowei, et al. New Chemical Materials, 2009, 37(8):38-40.
- [5] 李远远,等.化工新型材料,2019,47(4):9-12.
Li Yuanyuan, et al. New Chemical Materials, 2019, 47(4):9-12.
- [6] 黄如注.化工新型材料,1994,22(6):14-17.
Huang Ruzhu. New Chemical Materials, 1994, 22(6):14-17.
- [7] 杨冬,等.广州化工,2019,47(2):31-33, 77.
Yang Dong, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(2):31-33, 77.
- [8] 王义亮,等.塑料科技,2013,41(3):90-95.
Wang Yiliang, et al. Plastics Science and Technology, 2013, 41(3):90-95.
- [9] 裴晓辉.新型半芳香聚酰胺的合成与表征[D].郑州:郑州大学,2005.
Pei Xiaohui. Synthesis and characterization of new semi-aromatic polyamides[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2005.
- [10] Ballistreri A, et al. Macromolecule, 1986, 19(11):2 693-2 699.
- [11] Kudo K, et al. J Appl Polym Sci, 1992, 44(9):1 625-1 629.
- [12] 翟羽伸.化工新型材料,1999,27(1):14-16.
Zhai Yushen. New Chemical Materials, 1999, 27(1):14-16.
- [13] 王文志.高分子量PA12T、PA13T的合成与表征[D].郑州:郑州大学,2006.
Wang Wenzhi. Synthesis and characterization of high molecular weight PA12T, PA13T[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2006.

- [14] DSM有限公司. CN00813887.7[P]. 2002-12-11.
DSM Co. Ltd. CN00813887.7[P]. 2002-12-11.
- [15] 德国BASF公司. CN95105614.X[P]. 1996-11-20.
BASF Co. Ltd. CN95105614.X[P]. 1996-11-20.
- [16] 可乐丽股份有限公司. CN94119297.0[P]. 1995-08-16.
Kuraray Co. Ltd. CN94119297.0[P]. 1995-08-16.
- [17] 可乐丽股份有限公司. CN98114849.2[P]. 1999-06-23.
Kuraray Co. Ltd. CN98114849.2[P]. 1999-06-23.
- [18] 可乐丽股份有限公司. CN03143861.X[P]. 2003-06-20.
Kuraray Co. Ltd. CN03143861.X[P]. 2003-06-20.
- [19] 三井石油化学工业株式会社. CN961912898[P]. 1997-12-03.
Mitsui Chemicals, Incorporated. CN961912898[P]. 1997-12-03.
- [20] 佚名. 电器制造, 2008(8):38.
None. Electrical Manufacturing, 2008(8):38.
- [21] Heller A. Modern Plastics International, 2001, 31(7):43-44.
- [22] Papaspyrides C D. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2016, 54(16):2 493-2 506.
- [23] Wolffs M. Polymer International, 2021, 70(5):546-554.
- [24] Tamboli A B. Designed Monomers And Polymers, 2020, 23(1):93-105.
- [25] 冯美平,等. 工程塑料应用, 2002, 30(2):58-60.
Feng Meiping, et al. Engineering Plastics Application, 2002, 30(2):58-60.
- [26] 高丽君,等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6):129-132.
Gao Lijun, et al. Polymeric Materials Science & Engineering, 2002, 18(6):129-132.
- [27] 裴晓辉,等. 塑料工业, 2005, 33(1):7-9.
Pei Xiaohui, et al. China Plastics Industry, 2005, 33(1):7-9.
- [28] 裴晓辉,等. 郑州大学学报:理学版, 2005, 37(1):68-71.
Pei Xiaohui, et al. Journal of Zhengzhou University: Natural Science Edition, 2005, 37(1):68-71.
- [29] 上海杰事杰新材料有限公司. CN03116483.8[P]. 2004-10-20.
Shanghai jieshijie New Material Co. Ltd. CN03116483.8[P]. 2004-10-20.
- [30] 佚名. 塑料工业, 2006, 34(3):67.
None. China Plastics Industry, 2006, 34(3):67.
- [31] 曹民,等. CN101463130B[P]. 2009-06-24.
Cao Min, et al. CN101463130B[P]. 2009-06-24.
- [32] 罗湘安,等. CN101492534B[P]. 2009-07-29.
Luo Xiang'an, et al. CN101492534B[P]. 2009-07-29.
- [33] 罗湘安,等. CN101503512A[P]. 2009-08-12.
Luo Xiang'an, et al. CN101503512A[P]. 2009-08-12.
- [34] 罗湘安,等. CN101759852A[P]. 2010-06-30.
Luo Xiang'an, et al. CN101759852A[P]. 2010-06-30.
- [35] 龙杰明,等. CN102153857A[P]. 2011-08-17.
Long Jieming, et al. CN102153857A[P]. 2011-08-17.
- [36] 曹民,等. 石油化工, 2008, 37(7):714-717.
Cao Min, et al. Petrochemical Technology, 2008, 37(7):714-717.
- [37] 曹民,等. 工程塑料应用, 2016, 44(11):1-6.
Cao Min, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11):1-6.
- [38] 杨汇鑫,等. 工程塑料应用, 2019, 47(2):1-6.
Yang Huixin, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2):1-6.
- [39] 李建伟,等. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(9):23-31.
Li Jianwei, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2021, 37(9):23-31.
- [40] 袁绍彦,等. 中国塑料, 2009, 23(10):6-9.
Yuan Shaoyan, et al. China Plastics, 2009, 23(10):6-9.
- [41] 黄文蕊,等. 化工进展, 2022, 41(1):336-342.
Huang Wenrui, et al. Chemical Progress, 2022, 41(1):336-342.
- [42] 张传辉,等. 工程塑料应用, 2012, 40(11):95-100.
Zhang Chuanhui, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(11):95-100.
- [43] 易庆锋,等. 工程塑料应用, 2009, 37(11):80-82.
Yi Qingfeng, et al. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11):80-82.
- [44] 樊晓东. 化工时刊, 2004, 18(8):58-60.
Fan Xiaodong. Chemical Industry Times, 2004, 18(8):58-60.
- [45] 谈思铭. 化工新型材料, 2002, 30(6):52-53.
Tan Siming. New Chemical Materials, 2002, 30(6):52-53.
- [46] 陈广新. 聚酰胺6-聚酰胺6T共聚物及其纤维的制备及表征[D]. 上海: 东华大学, 2018.
Chen Guangxin. The preparation and characterization of polyamide 6-polyamide 6t copolymers and fibers[D]. Shanghai: Donghua University, 2018.
- [47] 王启,等. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(12):136-141.
Wang Qi, et al. Polymer materials science and engineering, 2017, 33(12):136-141.
- [48] 孙晓光. MXD6/PB共混材料的制备与阻隔性能研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015.
Sun Xiaoguang. Study on the preparation and barrier properties of MXD6/PB blends[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2015.
- [49] 张永刚,等. 高压电器, 2020, 56(11):27-33.
Zhang Yonggang, et al. High Volt Appar, 2020, 56(11):27-33.
- [50] Khan M M T. Biofouling, 2011, 27(2):173-183.
- [51] Giagnorio M. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(25):25 294-25 305.
-
- (上接第158页)
- [43] 刘万双,等. 纺织导报, 2016(5):48-52.
Liu Wanshuang, et al. China Textile Leader, 2016(5):48-52.
- [44] 林荣会,等. 青岛理工大学学报, 2018, 39(6):97-103.
Lin Ronghui, et al. Journal of Qingdao University of Technology, 2018, 39(6):97-103.
- [45] 吴飞. 塑料工业, 2018, 46(8):14-17.
Wu Fei. China Plastics Industry, 2018, 46(8):14-17.