

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.07.002

再生聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇 共聚酯的制备及其固相缩聚

向国栋¹, 官军², 王灿¹, 姚玉元¹, 吕维扬¹, 王秀华¹

(1. 浙江理工大学, 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018; 2. 浙江佳人新材料有限公司, 浙江绍兴 312000)

摘要: 为了研究废弃聚酯纺织品的高值化再生利用, 以废弃聚酯纺织品通过化学法再生制得的高纯度再生对苯二甲酸二甲酯(DMT)单体为主要原料, 采用酯交换法通过熔融缩聚合成了再生聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇共聚酯(PETG)切片, 并对其进行了固相缩聚。采用差示扫描量热(DSC)仪、X射线衍射(XRD)仪、核磁共振氢谱仪和荧光光谱仪等分析仪器对固相缩聚前后的切片性能进行了表征测试。结果表明, 再生PETG的熔点约为215 °C; 再生PETG切片中1,4-环己烷二甲醇(CHDM)的实际共聚比为13.9%。随着固相缩聚反应温度的升高或反应时间的增加, PETG的特性黏度增加, 但增速逐渐变得趋缓, 且切片的特性黏度与时间的平方根呈线性关系; 选择合适的反应条件; 固相缩聚后的PETG样品, 其DSC升温曲线的熔融峰从低温向高温方向移动, XRD谱图上出现三个衍射峰且愈发尖锐, 强度增强, 结晶程度增加, 端羧基含量降低; 当固相缩聚反应温度高于200 °C时, 切片会发生一定程度的热降解且切片 b 值升高。

关键词: 再生聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯; 固相缩聚; 特性黏度; 端羧基含量

中图分类号: O631.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)07-0007-06

Preparation and Solid-State Polycondensation of Regenerated Polyethylene Terephthalate-1,4-Cyclohexanedimethanol Copolyester

Xiang Guodong¹, Guan Jun², Wang Can¹, Yao Yuyuan¹, Lyu Weiyang¹, Wang Xiuhua¹

(1. Laboratory of National Local and Joint Engineering of Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Jiaren New Materials Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

Abstract : To study the high value recycling of waste polyester textiles, the regenerated polyethylene terephthalate-1,4-cyclohexanedimethanol copolyester (PETG) chips were synthesized by melt polycondensation using transesterification method (DMT) with the high-purity regenerated dimethyl terephthalate (DMT method) monomer obtained from waste polyester textiles through chemical regeneration as the main raw material. Differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy (¹H-NMR), and fluorescence spectroscopy were used to characterize and test the performance of the slices before and after solid-state polycondensation. The results show that the melting point of regenerated PETG is about 215 °C. The actual copolymerization ratio of 1,4-cyclohexanedimethanol (CHDM) in regenerated PETG chips is 13.9%; with the increase of solid state polycondensation temperature or reaction time, the intrinsic viscosity of PETG increases, but the growth rate gradually becomes slower, and the intrinsic viscosity of chips is linear with the square root of time; select appropriate reaction conditions; after solid-phase polycondensation, the melting peak of the DSC heating curve of the PETG sample shifts from low temperature to high temperature, three diffraction peaks appear on the XRD spectrum, and become increasingly sharp, strength was enhanced, crystallinity and carboxyl end group content were increased; when the solid-phase polycondensation reaction temperature is above 200 °C, a certain degree of thermal degradation occurs in the chips and the b value of the chips increases.

Keywords : regenerated polyethylene terephthalate-1,4-cyclohexanedimethanol copolyester ; solid-state polycondensation ; intrinsic viscosity ; carboxyl end group content

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目(2022C01197)

通信作者: 王秀华, 教授级高级工程师, 主要研究方向为高分子材料改性加工

收稿日期: 2023-05-16

引用格式: 向国栋, 官军, 王灿, 等. 再生聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇共聚酯的制备及其固相缩聚[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 7-12.

Xiang Guodong, Guan Jun, Wang Can, et al. Preparation and solid-state polycondensation of regenerated polyethylene terephthalate-1,4-cyclohexanedimethanol copolyester[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 7-12.

自20世纪50年代聚对苯二甲酸乙二醇酯工业化生产以来,其以卓越的综合性能,广泛应用于纤维、瓶片和工业丝等领域^[1-2]。然而,随着PET产品的大量使用,废旧PET纺织品的积累量逐年增加,而PET材料难以降解的特点不仅会破坏生态环境,也产生了巨大的资源浪费问题。如何高效地对废旧PET纺织品进行可循环、无害的高值化回收利用,已成为当前PET行业的热点问题。在现有回收利用方法中,物理法和化学法是两种主要方法。物理法是通过将废旧PET产品高温熔融后进行造粒,该过程不会破坏PET的化学结构。然而,物理法对原料纯度要求较高,且只能实现降级利用,无法实现真正的闭环回收^[3-4]。

废旧聚酯纺织品的化学回收方法包括水解、甲醇醇解、乙二醇醇解和氨解等^[5-7]。乙二醇醇解法可使PET在低温低压下发生化学键断裂,生成对苯二甲酸乙二醇酯(BHET)。这种方法反应条件温和,但是BHET的分离提纯比较困难。浙江佳人新材料有限公司在此工艺基础上将醇解生成的BHET再与甲醇进行酯交换反应,经多次离心、重结晶后制得高纯度再生对苯二甲酸二甲酯(DMT)^[8-10]。但目前再生DMT多用于制备常规再生PET切片。

聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇共聚酯(PETG)是在常规PET中引入1,4-环己烷二甲醇(CHDM)第三单体制备而成。目前国内外对原生PETG共聚酯已有较多报道^[11-13],而有关再生PETG合成和固相缩聚的研究报道较少。PETG共聚酯中又以含10%物质的量比的CHDM比较常见,故笔者以高纯度再生DMT为主要原料,首先通过熔融缩聚合成了CHDM物质的量比为10%(CHDM占总醇的物质的量比)的再生PETG切片,再对其进行固相缩聚,探讨了固相缩聚反应温度、反应时间对切片相关性能的影响,旨在为再生PETG共聚酯的合成及固相增黏工艺提供一定参考。

1 实验部分

1.1 原材料

再生DMT:纯度99.8%,浙江佳人新材料有限公司;

无水乙醇:分析纯,湖州双林化学科技有限公司;

三氧化二锑:分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司;

苯酚、1,1,2,2-四氯乙烷、氢氧化钾、乙二醇:分析纯,上海麦克林化学试剂有限公司;

溴酚蓝:PH3.0 (yellow)-PH4.6 (lavender),上海麦克林化学试剂有限公司;

1,4-环己烷二甲醇:99%,上海麦克林化学试剂有限公司;

磷酸三苯酯:98%,上海麦克林化学试剂有限公司;

无水乙酸锌:99.99%,上海麦克林化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

3L聚合釜:GSH-3型,山东威海行雨化工机械有限公司;

微量样品蒸馏仪:B-585型,瑞士步琪有限公司;

乌氏黏度计:0.84 mm,浙江台州椒江玻璃仪器厂;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC1型,瑞士Mettler-Toledo公司;

核磁共振波谱仪:FTNMR Digital型,瑞士BURKER公司;

X射线衍射(XRD)仪:EXOLORER型,美国Thermo公司;

荧光光谱仪:FLUOROMAX-4C-L型,美国HORIBA公司。

1.3 再生PETG的制备

在3 L的聚合釜中加入再生DMT, EG, CHDM(醇与酸的物质的量比2.5:1, CHDM占总醇的物质的量比为10%)及酯交换催化剂 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ (质量分数为0.01%),在常压、釜内温度180~200℃条件下进行酯交换反应,1.5~3 h后酯交换反应结束;然后加入缩聚催化剂(Sb_2O_3)(质量分数为0.02%)和稳定剂(磷酸三苯酯TPP)(质量分数为0.04%),升高釜内温度至260~280℃,开始缓慢抽真空,约1 h后进入高真空状态,保持转速不变,当功率上升至一定值时,出料切粒。再生PETG的制备过程如图1所示。通过对实际特性黏度测试,对出料功率进行微调。

合成的共聚酯的主要性能指标见表1。

1.4 固相缩聚

将上述熔融缩聚制得的再生PETG切片在100℃下进行真空干燥12 h后,在微量样品蒸馏仪中分别在170, 180, 190, 200℃下进行固相缩聚3,

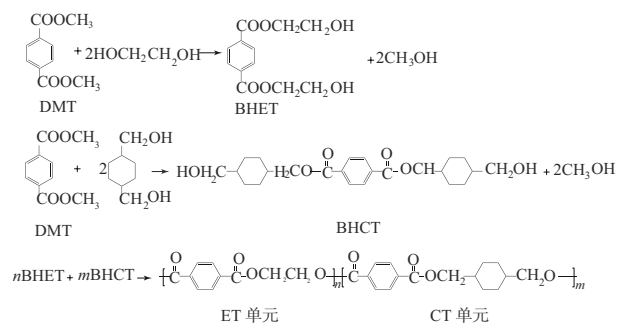


表1 合成的再生PETG样品的主要性能指标

样品	CHDM的 投料比/%	特性黏度/ (dL·g ⁻¹)	端羧基含 量/(mol·t ⁻¹)	玻璃化转变 温度/°C	熔点/ °C
再生 PETG	10	0.623	25	79	215

注:CHDM的投料比为CHDM占总醇的物质的量比

6,9,12 h后得到固相缩聚切片,并进行相关测试。

1.5 测试与表征

(1)特性黏度测试。

按照 GB/T 14190-2017 测试切片特性黏度,其中苯酚与1,1,2,2-四氯乙烷的质量比为1:1。

(2)端羧基含量测试。

按照 GB/T 14190-2017 测试样品的端羧基含量,采用方法A(容量滴定法)。

(3)热性能测试。

采用DSC仪测试样品的热性能,测试过程通入氮气;流速为50 mL/min;升温速率为10 °C/min;升温范围:25~280 °C。

(4)核磁共振氢谱(¹H-NMR)测试。

称取5~10 mg干燥后的样品,以氘代三氟乙酸作为溶剂溶于核磁管中,待样品完全溶解后进行测试。测试条件为400 MHz。

(5)XRD测试。

采用XRD仪测试样品的结晶性能,测试时使用Cu靶;工作电压为40 kV;电流为100 mA;扫描角度范围为3°~90°;扫描速度为3 (°)/min。

(6)色相测试。

按照 GB/T 14190-2017 测试样品的*b*值,采用方法A(干燥粉碎法)。

(7)荧光发射光谱测试。

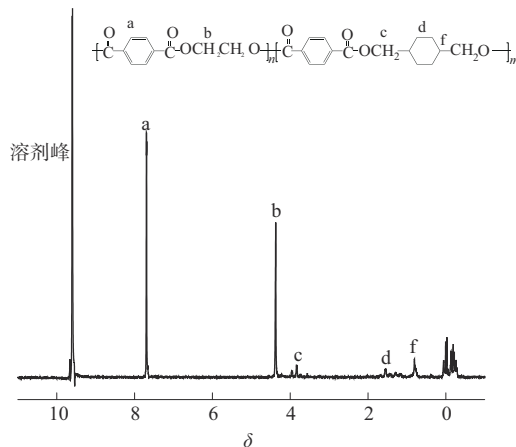
采用荧光光谱仪测试样品的热降解性能;激发光波长为365 nm;发射光波长范围为380~600 nm。

2 结果与讨论

2.1 ¹H-NMR 测试

图2是固相缩聚前再生PETG原料的¹H-NMR

图,根据图2可知,在苯环上的氢质子峰(a峰)和乙二醇亚甲基上的氢质子峰(b峰)的 δ 分别在7.69和4.37处。此外, δ 为3.96,3.84的特征峰对应1,4-环己烷二甲醇中与羟基相连的亚甲基上的反式和顺式氢质子峰(c峰), δ 为0.77~1.74的特征峰为1,4-环己烷二甲醇中环己烷环上的氢(d峰)。

图2 再生PETG的¹H-NMR谱图

同时对¹H-NMR上的各个质子峰进行了积分计算,得出b峰的面积 I_b 为10.83,c峰的面积 I_c 为1.75,通过计算得出CHDM投料比为10%时(CHDM占总醇的物质的量比)PETG共聚酯中CHDM的实际共聚比为13.9%,这是因为:一方面CHDM的沸点比EG高,在合成过程中EG更容易挥发^[14],而且EG更容易发生副反应生成DEG,所以实际上参加反应的EG的量要低于投料时的EG的量;另一方面,CHDM上的羟基电负性更强,更容易和DMT发生亲核反应。

2.2 再生PETG的特性黏度

图3为再生PETG样品的特性黏度与反应时间、温度之间的关系。由图3表明,随着反应时间的增加,PETG的特性黏度在相同温度下逐渐增大。此外,在相同反应时间下,随着反应温度的升高,PETG的特性黏度也逐渐增加。

在固定反应时间为9 h时,研究不同反应温度对PETG共聚酯特性黏度的影响,结果表明,随着反应温度的升高,PETG共聚酯的特性黏度从0.64 dL/g分别上升至0.72,0.78,0.86和0.95 dL/g。这是因为反应温度的增加增强了分子链中端基的活动性和反应产物的扩散性,促进了反应的进行。

同时,固定反应温度为190 °C时,反应时间分别为3,6,9 h和12 h时,PETG的特性黏度也随着反应

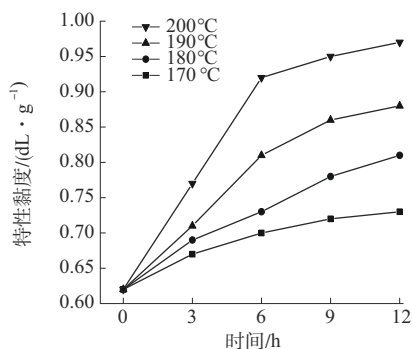


图3 不同反应温度下再生PETG的特性黏度与反应时间的关系

时间的增加而逐渐增大,但增长速度会逐渐变得缓慢,这是因为反应速率受到化学反应速率和副产物扩散速率两个因素的影响,反应前期主要由动力学控制,反应后期则受到小分子副产物扩散速率的影响。反应进行到特定时间后,曲线逐渐变得趋缓最后会变平,特性黏度不再增长,此时降解变成了主要反应。所以,在达到最大特性黏度有一个最佳时间供参考。

图4为不同反应温度下PETG共聚酯的特性黏度与固相缩聚反应时间(t)的平方根($t^{1/2}$)的关系曲线。从图4可以看出,特性黏度与反应时间的平方根呈线性正比关系^[15-16],因此,可根据目标特性黏度的要求进行方程拟合选择合适的反应条件。

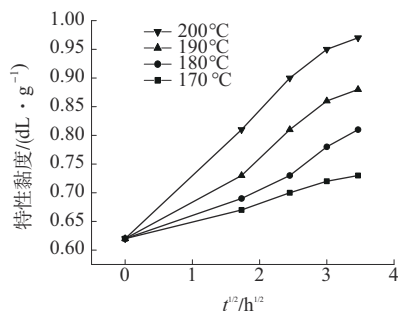


图4 不同反应温度下再生PETG特性黏度与时间的平方根的关系

2.3 再生PETG的熔点

图5为在不同温度下进行9 h固相缩聚反应后,再生PETG的升温DSC曲线。通过分析图5可以发现,PETG的熔融峰面积随着固相缩聚反应温度的增加而增加,在反应温度增加的情况下,样品的熔融峰由低温向高温移动,熔点升高。这是因为PETG在固相缩聚过程中会形成结晶,而在较低的反应温度下,结晶形成的晶粒结构并不完善,因此在DSC测试温度超过反应温度时,形成的不完善结晶会被破坏。因此,随着反应温度的升高,DSC测试的熔融峰从低温向高温方向移动,即样品固相缩

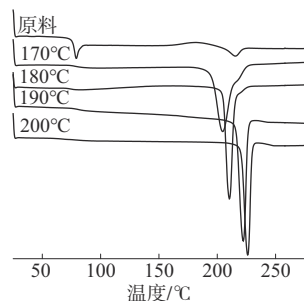


图5 不同温度下反应9 h后再生PETG的DSC升温曲线

聚的温度越高,熔融峰温度越高。

图6为再生PETG共聚酯在190 °C的温度下反应不同时间后切片的DSC升温曲线。从图6可以看出,随着反应时间的增加,切片的熔融峰从低温不断地向高温移动。即反应时间的增加与反应温度的提高表现出相同的热性能,进一步验证了时温等效原理。

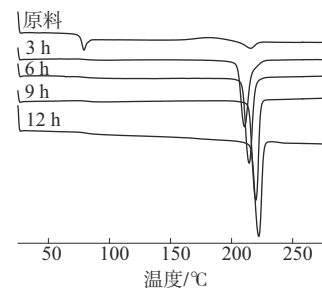


图6 在190 °C下反应不同时间后再生PETG的DSC升温曲线

2.4 再生PETG的结晶性能

图7为不同温度下增黏9 h后切片的XRD谱图。从图7看出,增黏前原料切片的XRD谱图只有一个馒头峰,说明此时固相缩聚前样品的结晶度较低。增黏后的样品在 2θ 为 17.5° , 22.5° , 26.0° 处呈现三个衍射峰,随着反应温度的增加,这些峰变得更尖锐,表明PETG共聚酯的结晶度增强。图8示出了同一温度下增黏不同时间后切片的XRD谱图,由图8也可以看出,随着增黏时间的增加,衍射峰越来越尖锐,结晶度增加,在190 °C下反应12 h的积分面积与在200 °C下反应9 h的积分面积基本相等也证明了时温等效。而结晶对传质的影响极大,在固相缩聚过程中随着结晶度增加,反应速率降低,这是因为端基的活动性和扩散受到了阻碍,这也解释了上述特性黏度增速变得趋缓的原因。同时,特性黏度或分子量也会影响结晶,随着特性黏度或分子量的增加,聚合物分子链的活动性降低,结晶速率减小。

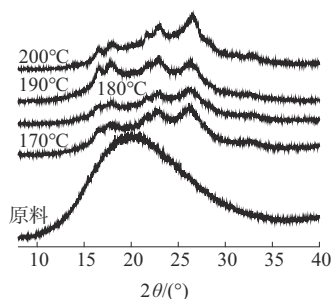


图7 在不同温度下增黏9 h后再生PETG的XRD谱图

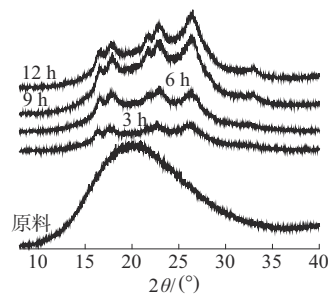


图8 在190 °C下增黏不同时间后再生PETG的XRD的谱图

2.5 再生PETG的端羧基含量

图9和图10分别是PETG在190 °C下反应不同时间和在不同温度下增黏9 h后样品的端羧基含量。从图9可以看出,在同一个温度下,端羧基含量随着反应时间的增加而下降。从图10中同样可以看出,在同一反应时间下,增黏温度分别在170, 180, 190 °C和200 °C时,样品的端羧基含量分别为23.75, 18.75, 16.5 mol/t和14 mol/t,说明随着反应温度的增加,切片的端羧基含量在下降。这是因为随

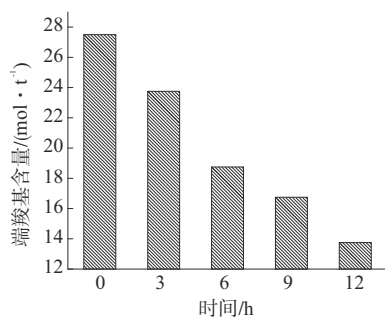


图9 在190 °C下增黏不同时间后再生PETG的端羧基含量

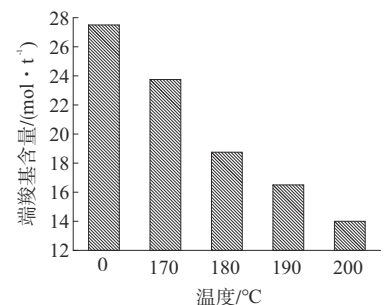


图10 在不同温度下增黏9 h后再生PETG的端羧基含量

着反应温度的增加,固相缩聚的反应程度越大,特性黏度增加,切片内部发生的反应会消耗端羧基的含量。但随着反应时间的增加,端羧基含量下降速率减缓,这与时间对特性黏度的影响规律相似。

2.6 再生PETG的色相

表2列出在不同温度下增黏12 h后再生PETG的 b 值,根据表2的数据可得,随着反应温度的升高,样品的 b 值增加。此外,当固相缩聚反应温度高于180 °C时,再生PETG共聚酯切片会出现泛黄现象,随着反应温度的提高,泛黄程度越明显。引入CHDM第三单体会破坏分子链段的规整性,从而使PETG的热稳定性下降,导致样品的 b 值升高。同时,在相同反应温度下,延长反应时间也会导致PETG的外观发生颜色变化。因此,在PETG固相缩聚工艺中,除了考虑特性黏度外,还需要注意颜色和外观的变化趋势^[15]。

表2 在不同温度下增黏12 h后再生PETG的 b 值

样 品	处理温度/°C				
	0	170	180	190	200
再生PETG	8.5	8.6	9.1	9.4	11.3

为进一步探究再生PETG在不同温度下增黏12 h后色相变化的原因,对4组样品进行了荧光光谱测试,测试结果如图11所示。结果表明,当反应温度升高时,荧光发射光谱最大发射波长向大波长方向移动,同时光强也增加^[17],产生这种现象的原因是聚合物中乙烯酯基含量的增加,而乙烯酯基是由二酯键断裂降解产生的,表明了再生PETG在高温下发生了热降解反应,尤其在200 °C下更为明显。因此在进行PETG固相缩聚反应时,建议选择190 °C以下较低的反应温度。

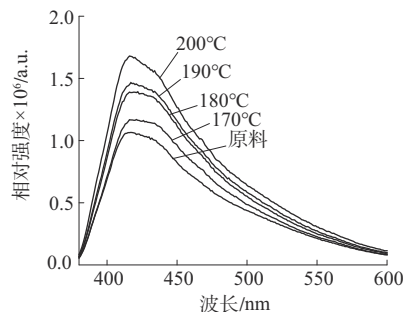


图11 在不同温度下反应12 h后再生PETG的荧光发射光谱

3 结论

利用再生DMT单体通过酯交换法合成了再生PETG切片,并对再生PETG进行了固相增黏,研究了不同反应温度、时间对其性能的影响,主要结论

如下:

(1)对合成的再生PETG进行了¹H-NMR测试,投料物质的量占比为10%的CHDM共聚后实际占比为13.9%,因此,可以根据目标CHDM含量适当调整投料比。

(2)对再生PETG切片在真空条件下进行固相缩聚反应,得到相应反应条件下的切片。随着反应温度或时间延长,PETG切片的特性黏度增大,其中特性黏度与反应时间的平方根成线性正比关系,因此可以根据所需特性黏度选择适当的反应条件;增黏后的样品会在DSC升温曲线上出现熔融峰,随着反应温度或时间的增加,熔融峰位置从低温向高温移动;PETG样品的XRD衍射峰强度和结晶度随着反应温度或时间的增加而增强;反应温度的升高或时间的延长会导致PETG样品的端羧基含量下降,同时 b 值会随之升高,切片表面开始泛黄,这表明PETG有热降解趋势,因此反应温度不应超过200℃。

参考文献

- [1] Gupta M, Bandi S A, Mehta S, et al. Decolorization of colored poly (ethylene terephthalate) bottle flakes using hydrogen peroxide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 107(5): 3 212–3 220.
- [2] Mancini S D, Schwartzman J, Nogueira A R, et al. Additional steps in mechanical recycling of PET[J]. Journal of Cleaner Production, 2010, 18(1): 92–100.
- [3] 甘胜华, 李红彬, 李现顺, 等. 国内外废旧纺织品回收利用现状及展望[J]. 合成纤维, 2016(9): 42–46.
Gan Shenghua, Li Hongbin, Li Xianshun, et al. Current situation and prospect of waste textile recycling at home and abroad[J]. Synthetic Fiber, 2016(9): 42–46.
- [4] 王家伟, 陈延明, 李良, 等. 废旧聚酯化学回收研究进展[J]. 塑料科技, 2022, 50(8): 108–113.
Wang Jiawei, Chen Yanming, Li Liang, et al. Research progress in chemical recovery of waste polyester[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(8): 108–113.
- [5] 牛振怀, 侯文生, 史晟, 等. 亚临界水中废旧聚对苯二甲酸乙二醇酯的水解[J]. 精细化工, 2015, 32(2): 126–132.
Niu Zhenhuai, Hou Wensheng, Shi Sheng, et al. Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate in subcritical water[J]. Fine Chemicals, 2015, 32 (2): 126–132.
- [6] 胡园超. 废聚酯醇解制备阳离子染料可染再生聚酯[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2019.
Hu Yuanchao. Preparation of cationic dyeable regenerated polyester by alcoholysis of waste polyester[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2019.
- [7] 王勇. 废聚酯的乙二醇/二甘醇联合醇解与低熔点共聚酯制备[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2021.
Wang Yong. Preparation of waste polyester by ethylene glycol/diethylene glycol combined alcoholysis and low melting point copolyester[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2021.
- [8] 曾正, 胡红梅, 郝克倩, 等. 乙二醇添加量对聚酯降解产物的影响[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2020, 46(1): 53–59.
Zeng Zheng, Hu Hongmei, Hao Keqian, et al. The effect of ethylene glycol addition on polyester degradation products[J]. Journal of Donghua University (Natural Science Edition), 2020, 46(1): 53–59.
- [9] 余新健, 徐允武, 叶建荣, 等. 废旧聚酯纺织品化学法循环再生技术探讨[J]. 合成纤维工业, 2018, 41(4): 34–37.
Yu Xinjian, Xu Yunwu, Ye Jianrong, et al. Discussion on chemical recycling technology of waste polyester textiles[J]. Synthetic Fiber Industry, 2018, 41(4): 34–37.
- [10] 余新健, 叶建荣, 徐允武, 等. 废旧涤纶纺织品的化学解聚工艺[J]. 合成纤维, 2018, 47(6): 34–36.
Yu Xinjian, Ye Jianrong, Xu Yunwu, et al. Chemical depolymerization process for waste polyester textiles[J]. Synthetic Fiber, 2018, 47(6): 34–36.
- [11] 邹海霞, 喻爱芳, 李文刚, 等. PETG的制备及性能研究[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2004, 30(6): 1–5.
Zou Haixia, Yu Aifang, Li Wengang, et al. Study on the preparation and properties of PETG[J]. Journal of Donghua University (Natural Science Edition), 2004, 30(6): 1–5.
- [12] 邹海霞, 喻爱芳. 新型共聚酯—PETG[J]. 合成纤维, 2004, 33(1): 16–18.
Zou Haixia, Yu Aifang. A new type of copolyester —PETG [J]. Synthetic Fiber, 2004, 33(1): 16–18.
- [13] 王娜, 李光, 江建明. PET-PCT共聚酯的制备及其热性能研究[J]. 合成纤维工业, 2008, 31(1): 4–8.
Wang Yuan, Li Guang, Jiang Jianming. Preparation and thermal properties of PET-PCT copolyesters[J]. Synthetic Fiber Industry, 2008, 31(1): 4–8.
- [14] 袁效东. 不同催化体系制备PET及其共聚酯性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017.
Yuan Xiaodong. Study on the properties of PET and its copolyesters prepared by different catalytic systems[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2017.
- [15] 向国栋, 高庆文, 邓倩倩, 等. 阳离子染料易染改性聚酯的固相缩聚工艺与性能[J]. 纺织学报, 2019, 40(4): 21–25.
Xiang Guodong, Gao Qingwen, Deng Qianqian, et al. Solid state polycondensation process and properties of cationic dyeable modified polyester[J]. Journal of Textile, 2019, 40(4): 21–25.
- [16] 谢尔斯. 现代聚酯[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 201.
Shers. Modern polyester[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 201.
- [17] 周博秘, 刘景山. 静电纺丝技术制备掺Tb-(3+)的LaF₃/LaOF复合纳米纤维与表征[J]. 重庆教育学院学报, 2011, 24(6): 79–81.
Zhou Bomi, Liu Jingshan. Preparation of Tb-(3+) doped LaF₃ by electrospinning_3/LaOF composite nanofibers and their characterization[J]. Journal of Chongqing Institute of Education, 2011, 24(6): 79–81.