

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.11.001

具有抗氧功能封端剂对耐高温 PA6T/66 性能影响

李建伟¹, 朱国富², 王道波¹, 曹民², 姜苏俊², 黄险波¹, 张传辉²

(1. 金发科技股份有限公司企业技术中心, 广州 510663; 2. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519050)

摘要: 采用工业上成熟的预聚合+固相增黏工艺, 将五种封端剂(苯甲酸、乙酸、硬脂酸、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸和四甲基哌啶胺)用于制备聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)和聚己二酰己二胺(PA66)的共聚物。通过核磁共振表征发现, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸在预聚排水阶段排出, 无法实现封端效果; 苯甲酸、乙酸、硬脂酸和四甲基哌啶胺成功封端。通过差示扫描量热测试发现, 不同封端剂和用量对聚合物熔点影响不大。通过对产物进行热失重和毛细管热滞留表征发现, 具有抗氧功能的封端剂四甲基哌啶胺热失重拐点温度更高, 热滞留保持率高达 69%, 可显著改善 PA6T/66 的热稳定性; 且封端剂用量越多, 热滞留保持率越高。通过对聚合物色板的 Lab 值测试发现, 相对于其它封端剂, 使用四甲基哌啶胺封端的聚合物色板烘烤前后白度值更高, 且封端剂用量越多, 经烘烤前后色板颜色更白, 可有效改善 PA6T/66 树脂的颜色。

关键词: 封端剂; PA6T/66; 热稳定性; 颜色

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)11-0001-07

Effects of End-capping Agents with Antioxidant Function on Performances of Heat Resistant Nylon PA6T/66

Li Jianwei¹, Zhu Guofu², Wang Daobo¹, Cao Min², Jiang Sujun², Huang Xianbo¹, Zhang Chuanhui²

(1. National-certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co., LTD., Guangzhou 510663, China;

2. Zhuhai Vantique Specialty Engineering Plastics Co.Ltd., Zhuhai 519050, China)

Abstract: Copolymers of polyhexamethylene terephthalamide (PA6T) and polyhexamethylene adipamide (PA66) were prepared by industrially mature prepolymerization+solid-state-polymerization technology with five different end-capping agents (benzoic acid, acetic acid, stearic acid, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid and 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine). Characterizations by NMR carbon spectroscopy found that 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid was discharged during the prepolymerization stage, and the end-capping effect can not be achieved. Benzoic acid, acetic acid, stearic acid and 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine were successfully blocked. Differential scanning calorimetry tests results show that different end-capping agents and dosage has little effect on the melting point of the polymer. Through the thermal weight loss and capillary thermal retention characterization of the product, the end-capping agent 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine with antioxidant function has a higher inflection point of heat loss, and the thermal retention rate is as high as 69%. It can significantly improve the thermal stability of PA6T/66. The more the amount of blocking agent, the higher the heat retention retention rate. Through the Lab value test of polymer swatches, it is found that compared with other blocking agents, blocked with 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine polymer have higher whiteness values before and after baking. The more the amount of capping agent, the more the color is improved. Therefore, it can effectively improve the color of PA6T/66 resin.

Keywords: end-capping agent; PA6T/66; thermal stability; color

基金项目: 广东省科技计划项目 (2020B1212070020)

通信作者: 张传辉, 高级工程师, 主要从事特种聚酰胺研究 E-mail: zhangchuanhui@kingfa.com.cn

收稿日期: 2020-09-01

引用格式: 李建伟, 朱国富, 王道波, 等. 具有抗氧功能封端剂对耐高温尼龙 PA6T/66 性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(11):1-7.

Li Jianwei, Zhu Guofu, Wang Daobo, et al. Effects of end-capping agents with antioxidant function on the performances of heat resistant nylon PA6T/66[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):1-7.

分子链具有重复结构单元酰胺基(—CONH—)的高聚物被称为聚酰胺(PA),其具有优异的力学性能、自润滑性、耐磨性、耐溶剂性等,被广泛应用于各种领域,是目前使用量最大的工程塑料之一。PA按聚合的重复单元可分为脂肪族、半芳香族和芳香族三大类^[1-4]。半芳香族PA既具有全芳香族PA的高熔点和耐热性,同时也具有脂肪族PA的良好熔体加工能力而备受关注,成为近年来国内外学者们研究的热点^[4-7]。

目前,半芳香族PA主要有以下几个系列:三井公司通过高温高压溶液法制备的PA6T/66系列具有良好阻燃性和耐热性,可有效改善注塑对模具的污染,使产品外观精美^[8];由可乐丽研发的PA9T系列具有较好耐热性^[9];三菱公司制备的MXD6, PXD10系列^[10];帝斯曼公司的PA4T系列^[11];金发科技独立开发PA10T系列^[12]以及世界各大公司如巴斯夫、旭化成、通用电器公司、阿科玛等都有自己的半芳香族PA产品,且都具有各自的优势^[13-14]。

尽管全球具有较多种类半芳香族PA,但PA6T类高温PA具有成本低廉、吸水率适中等特点,成为目前市场占有率最高的耐高温PA材料^[2,15]。而纯PA6T熔点(370℃)高于其分解温度,无使用价值^[16]。所以目前常用于降低PA6T熔点的方法是与熔点较低的PA66共聚,使共聚物熔点降至280~320℃,让PA6T成为有价值的材料^[17]。

在制备PA6T/66共聚物时,需高温高压环境。在此环境下,高聚物较易与空气中的氧气发生氧化,破坏分子链结构,出现产物颜色发黄,性能下降等情况,严重影响产品的使用^[18]。而过多的加入无机抗氧剂又会导致抗氧剂析出、电击穿等问题^[19]。因此笔者主要从封端剂出发,使用不同的封端剂对PA6T/66进行封端,研究其对PA6T/66热稳定性的影响;进一步研究了具有抗氧功能的封端剂四甲基哌啶胺含量对PA6T/66热稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

对苯二甲酸(PTA):精制,纯度为99.99%,扬子石化—巴斯夫有限责任公司;

己二胺:工业级,纯度为98.5%,河南神马尼龙化工有限责任公司;

己二酸(AA):精制,纯度为99.99%,扬子石化—巴斯夫有限责任公司;

次磷酸钠:分析纯,广州化学试剂厂;

苯甲酸(BA):分析纯,广州化学试剂厂;

四甲基哌啶胺(TEMP):分析纯,广州化学试剂厂;

乙酸(AcOH):分析纯,广州化学试剂厂;

硬脂酸(SA):分析纯,广州化学试剂厂;

3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸:UV-612,分析纯,广州化学试剂厂;

六氟异丙醇:分析纯,百灵威化学技术有限公司。

1.2 主要设备及仪器

核磁共振(NMR)分析仪:AVANCEIII500型,德国Bruker公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:Netzsch-DSC 200F3型,德国Netzsch公司;

热重(TG)分析仪:Netzsch-TG 209 F3型,德国Netzsch公司;

自动黏度仪:IVS300型,杭州中望科技有限公司;

全自动电位滴定仪:ZD-2型,上海仪电科学仪器股份有限公司;

毛细管流变仪:Dynisco-LCR7000型,晴思贸易上海有限公司;

全自动色差计:SC-80C型,北京康光光学仪器有限公司。

1.3 不同封端剂及含量的PA6T/66合成

将计量好的物料加入到20 L压力釜中,固定PA6T/66的物质的量比为54/46,其中固定加入2‰(总质量)的1098抗氧剂及1‰(总质量)的次亚磷酸钠催化剂。在制备不同种类的封端剂封端PA6T/66时,封端剂用量固定为PTA物质的量的0.03倍,当以端羧基封端时胺羧比为1.025,以端氨基封端时胺羧比为0.995,目的是使反应体系中氨基量高于羧基1%,以弥补反应过程中氨基的损失。同样在制备不同含量TEMP封端的PA6T/66时,胺羧比也符合此计量方式,其中1[#]为PTA物质的量的0.015倍,2[#]为PTA物质的量的0.020倍,以此类推;加料完成后,抽真空、充氮气置换气体后,加热到预定温度,并通过移去形成的水而保持压力恒定。反应完成后,卸压至常压得到预聚物。预聚物在转鼓中于245℃固相增粘,增粘2 h后可得到PA6T/66高聚物。

1.4 性能测试

采用乌氏黏度计在(25±0.01)℃的98%的浓硫酸中测量浓度为1 g/dL的PA6T/66高聚物的相对黏度 η_r 。

用全自动电位滴定仪滴定合成聚合物端氨基含量。取 0.5 g 聚合物 (0.05 g 预聚物), 加苯酚 50 mL, 加热回流, 观察试样完全溶解后, 冷却至室温, 用已标定的盐酸标准溶液滴定端氨基含量。

用全自动电位滴定仪滴定合成聚合物端羧基含量。取 0.5 g 聚合物 (0.05 g 预聚物), 加邻甲酚 50 mL, 回流溶解, 用已标定的 KOH-乙醇溶液滴定端羧基含量。

采用超导脉冲傅立叶变换核磁共振谱仪测试 PA6T/66 样品的核磁碳谱图, 溶剂为氘代氯仿和六氟异丙醇 1:1 混合用来溶解样品。

采用 DSC 分析仪测试 PA6T/66 样品的熔点和结晶温度, 氮气气氛, 流速为 50 mL/min。以 20 °C/min 速率升温至 350 °C, 保持 2 min, 然后以 20 °C/min 速率冷却到 50 °C, 再以 20 °C/min 速率升温至 350 °C。

采用 TG 分析仪测试 PA6T/66 试样的热分解性能, 氮气气氛, 流速为 20 mL/min, 以 20 °C/min 速率升温至 750 °C。

使用毛细管流变仪测试 PA6T/66 试样的热稳定性。取一定量样品放入流变仪毛细管内, 待温度升至 325 °C 后, 恒温 5 min, 恒定剪切速率为 1000 /s, 开始测量样品黏度, 并每隔 15 s 记录一次。在第 9 次取样后, 停止取样并恒温 900 s。恒温结束后以同样条件继续取样 9 次, 并记录黏度。其中 5 min 熔体黏度取自前 9 次所记录黏度的平均值, 15 min 熔体黏度取自后 9 次所记录黏度的平均值。

用全自动色差计测试 PA6T/66 产物色板的 Lab 值。

2 结果与讨论

2.1 聚合反应研究

(1) 不同封端剂及 TEMP 用量的 PA6T/66 制备。

目前工业生产 PA6T/66 的主要工艺有预聚熔融法、预聚后双螺杆挤出增黏法以及预聚后固相增黏三种工艺。其中预聚后固相增黏的方法因产物颜色好, 设备相对简单而被广泛使用。因此笔者也采用预聚合后固相增黏的方法来制备 PA6T/66。预聚后固相增黏的方法使用封端剂来控制分子量是不可少的。目前主要的封端剂按封端官能团可分为胺类封端剂和酸类封端剂。而在大部分工业生产中使用的酸类封端剂为 BA^[20] 和 SA。因此笔者选用的酸类封端剂为 BA、SA、AcOH 和 UV-612, 选用胺类封端剂为 TEMP。其中, AcOH 和 TEMP 为液态,

其余三种为固态。

笔者较全面地研究不同类别封端剂对 PA6T/66 性能的影响, 并研究了综合性能较好的 TEMP 封端剂用量对 PA6T/66 性能的影响。合成的 PA6T/66 的预聚物及增黏后的端基黏度数据见表 1。

表 1 端基、黏度测试

封端剂	封端剂用量	预聚端基 / (mol · t ⁻¹)		增黏后端基 / (mol · t ⁻¹)		相对黏度
		氨基	羧基	氨基	羧基	
BA	0.030	1965	1896	64	93	2.043
AcOH	0.030	1909	1860	84	97	2.160
SA	0.030	1949	2040	65	103	2.280
UV-612	0.030	2048	1834	59	95	2.627
TEMP	0.030	1866	2041	134	97	2.048
TEMP	0.015	2146	1917	160	94	2.344
TEMP	0.020	1923	1894	123	95	2.213
TEMP	0.025	1953	1906	129	94	2.158
TEMP	0.035	1887	1864	131	92	1.932

由表 1 可见, 在固定 PA6T/66 物质的量比及胺羧比的情况下, 预聚物的端胺羧基相接近, 均处于 1800~2100 mol/t 之间, 所得预聚物聚合度相近。说明在固定配方和工艺的情况下, 预聚物的分子量相近, 能得到相对稳定的预聚物。因氨单体易挥发, 损失较多, 所以一般情况下, 增黏后氨基会低于羧基。而以 TEMP 封端的聚合物氨基含量较高, 这是因为, TEMP 封端后, 其分子结构上的叔氨基也会被盐酸中和从而增加氨基含量, 导致 TEMP 封端的增黏产物氨基含量较高。从表 1 中以不同含量 TEMP 封端的 PA6T/66 的端基黏度数值可以看出, 随着封端剂用量的增加, 增黏后高聚物的相对黏度逐渐减小。这是因为, 随着封端剂量的增加, 不参与扩链反应的端基增加, 导致分子量减小, 分子间的相合作用减弱, 从而使相对黏度减小。在实际生产中, 黏度太大和太小都会增加生产的难度, 因此黏度在 2.0~2.3 之间为最佳。从表 1 可见, 以 UV-612 封端的 PA6T/66 其黏度较高, 分子量较大。这是因为在预聚合排水阶段, 以 UV-612 封端有明显的黄色晶体物质析出, 分析原因是因为 UV-612 不易被接入主链, 反而较易再排水阶段被水带出体系, 从而未对主链起到封端作用, 导致分子量增大。

(2) 核磁碳谱分析。

图 1 是不同封端剂及羧基封端的 ¹³C NMR 图。图 1a 标注了 PA66/6T 的碳原子峰归属, 图 1b 标注了 PTA 及 AA 封端的碳原子峰归属, 图 1c 标注了 TEMP 封端的碳原子峰归属, 图 1d 标注了 BA 封端的碳原子峰归属, 图 1e 标注了 AcOH 封端的碳原子峰归属, 图 1f 标注了 SA 封端的碳原子峰归属。

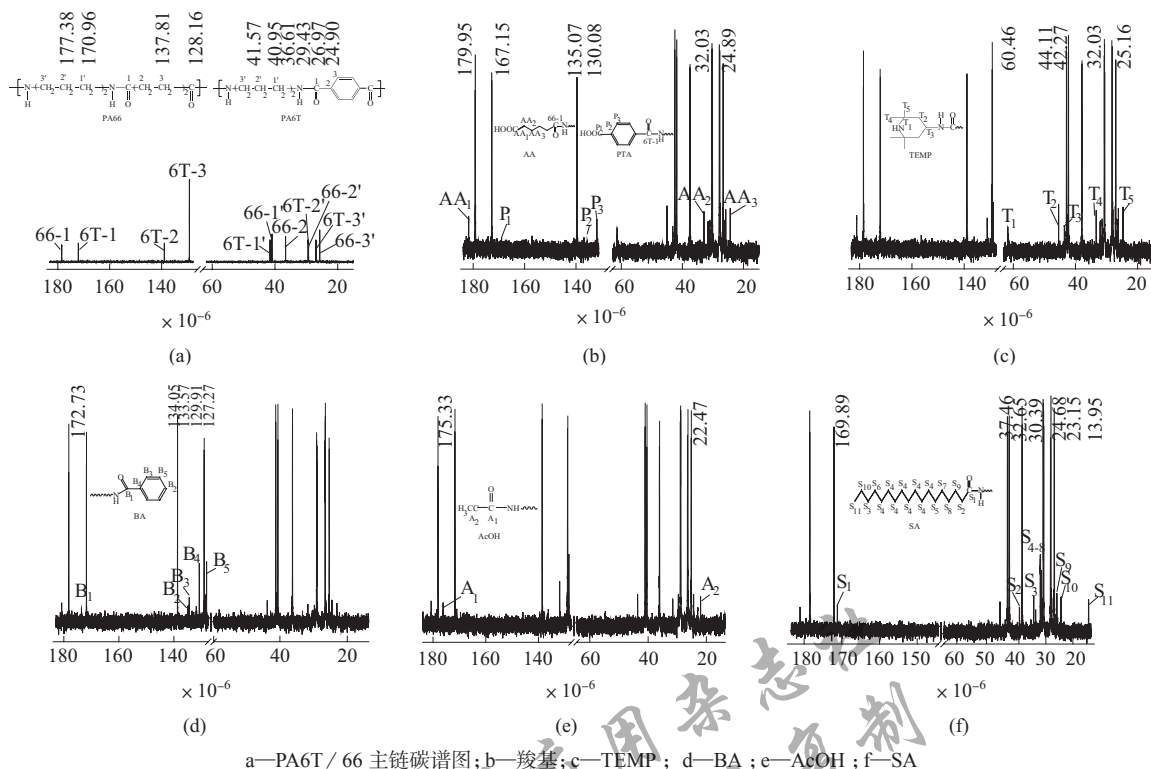


图1 PA6T/66 主链碳谱图及不同封端剂碳谱图

从图1可以看出,过量的羧基会起到封端作用,这是因为,由表1中可知,体系中羧基会过量,氨基含量较低,从而会有过量羧基对主链起到封端作用。从图1可见,不同封端剂已接入主链起到封端作用。

(3) 封端剂种类及用量对 PA6T/66 熔点影响。

不同封端剂及 TEMP 用量对 PA6T/66 熔点的影响见图2。

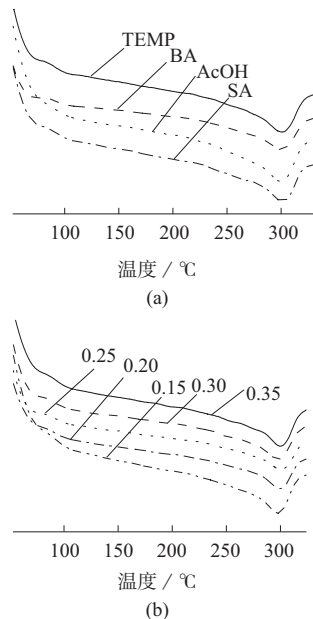


图2 不同封端剂及 TEMP 不同含量的 PA6T/66 的 DSC 曲线

表2为不同封端剂及用量时 PA6T/66 的 DSC 参数值。

表2 不同封端剂的 PA6T/66 的 DSC 值

封端剂	封端剂用量	熔点/℃	冷结晶温度/℃	结晶峰宽/℃
BA	0.030	302.9	265.2	21.2
AcOH	0.030	301.2	264.8	22.9
SA	0.030	301.4	263.0	20.9
TEMP	0.030	304.0	264.5	29.2
TEMP	0.015	303.3	261.9	26.7
TEMP	0.020	304.4	264.7	26.9
TEMP	0.025	303.3	269.4	27.1
TEMP	0.035	305.0	264.7	30.3

从 DSC 曲线和表2的 DSC 参数值可以发现,不同的封端剂对 PA6T/66 的熔点影响较小。这是因为少量的封端剂对分子链主链的柔顺性影响较小,更不会改变 PA6T/66 的晶型,所以不同封端剂对 PA6T/66 的熔点和结晶温度影响较小^[21]。

2.2 性能表征

(1) 不同封端剂对 PA6T/66 性能影响。

① TG 分析。

表3为不同封端剂的 PA6T/66 的 TG 值。

表3 不同封端剂的 TG 值

封端剂	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	拐点温度/℃	质量保持率/%
TEMP	418.0	470.9	486.6	3.20
BA	405.1	470.4	480.0	2.65
AcOH	412.6	470.7	480.1	2.60
SA	415.4	470.4	480.4	2.53

从表 3 可见,以 TEMP 为封端剂的高聚物,失重 5%($T_{5\%}$)及拐点温度均较高。分析原因是因为,高聚物受热分解时,按照键能大小,其最先分解的是末端封端剂,然后是主链之间的酰胺键,最后是主链的碳碳键被破坏形成环状结构从而形成碳黑。因此,以 TEMP 作为封端剂的失重 5% 较高,此阶段为高聚物的封端剂解封反应,说明相较于其他封端剂,TEMP 封端的解封需要更多能量,键能更大,封端作用更强。

图 3 为不同封端剂封端的 PA6T/66 的 TG 曲线。

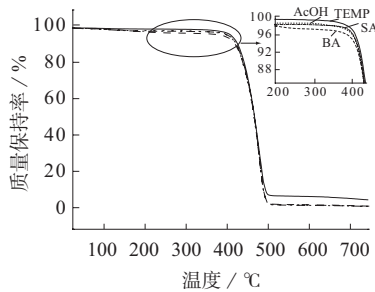


图 3 不同封端剂时 PA6T/66 的 TG 曲线

由图 3 可见,失重 50% 的温度相近,是因为此时主链之间的酰胺键分解,因此不同封端剂对其影响不大。而以 TEMP 封端的 PA6T/66 的拐点温度明显高于其他封端剂,这是因为,TEMP 分子链中带有叔氨基结构,在与酰胺键受热时会生成受阻胺官能团,从而消耗主链因受热产生的烷基自由基,使主链更稳定,分解就需要更高温度,使拐点温度更高。

② 热滞留。

表 4 为不同封端剂的 PA6T/66 的热滞留数据。

表 4 不同封端剂的热滞留测试

封端剂	熔体黏度/(Pa·s)		保持率/%
	5min	20min	
TEMP	35	24	69
BA	32	11	34
AcOH	32	13	41
SA	36	15	42

从表 4 热滞留保持率数据可见,以 TEMP 封端的 PA6T/66 在经过 900 s 的热滞留后,保持率明显高于其它封端剂封端的产物。这是因为,在高温状态下,热氧化会使 PA6T/66 的主链发生降解断链,而以四甲基哌啶胺封端的主链,由于受阻哌啶基能缠绕在分子链上,受阻胺官能团具有捕获自由基和分解氢过氧化物能力,并且具有再生功能^[22],所以使 PA6T/66 热氧稳定性提高。而相对黏度的变化反应了相对分子质量的变化,因此四甲基哌啶

胺具有一定的抗氧剂功能,加入主链可以使分子链更加稳定,不易发生链段降解断裂^[23]。所以具有抗氧功能的 TEMP 封端剂能有效提高 PA6T/66 的热滞留保持率。

③ 颜色。

表 5 是不同封端剂封端产物色板的 Lab 值。

表 5 不同封端剂的 Lab 值

封端剂	烘烤前			烘烤后		
	L	a	b	L	a	b
TEMP	88.90	2.67	-0.12	84.64	3.54	0.49
BA	84.32	1.76	3.54	83.53	4.91	7.69
AcOH	86.97	2.85	3.07	84.35	3.64	5.63
SA	85.63	2.32	3.78	83.84	3.98	3.96

从表 5 可以看出,以 TEMP 封端的高聚物在烘烤前后白度较好,其 L 值均较大。这是因为,在制备 PA6T/66 的过程中,预聚物会经历一段时间的高温烘烤,而具有抗氧剂功能的 TEMP 在烘烤时,会与空气中的氧气反应生成氮氧自由基,从而抑制主链的降解,使其产物的色板颜色更白。

(2) TEMP 封端剂用量对 PA6T/66 性能影响。

① TG 分析。

图 4 为不同 TEMP 用量时 PA6T/66 的 TG 曲线。

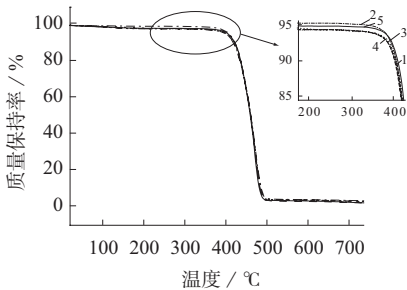


图 4 不同 TEMP 用量时 PA6T/66 的 TG 曲线

表 6 表示了不同 TEMP 含量的 PA6T/66 的 TG 相应值。

表 6 不同 TEMP 用量时 PA6T/66 的 TG 值

编号	封端剂用量	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	拐点温度/ $^{\circ}\text{C}$	质量保持率/%
1 [#]	0.015	416.2	469.0	478.1	3.11
2 [#]	0.020	417.5	470.0	482.5	3.45
3 [#]	0.025	416.8	469.3	483.8	3.05
4 [#]	0.030	418.0	470.9	486.6	3.20
5 [#]	0.035	416.2	469.5	487.0	3.36

从表 6 可以看出,随着封端剂含量的增加,对失重 5% ($T_{5\%}$)、失重 50% ($T_{50\%}$) 时的温度以及质量保持率基本没有影响,而其拐点温度呈上升趋势。这是因为随着 TEMP 的含量增加,受阻胺官能团含量增加,从而使主链更加稳定不易发生链段降解断裂,

所以使其拐点温度增加了。

② 热滞留。

表7是不同TEMP含量的PA6T/66的热滞留值。

表7 不同TEMP用量的PA6T/66的热滞留测试

编号	封端剂用量	熔体黏度/(Pa·s)		保持率/%
		5 min	20 min	
1 [#]	0.015	40	19	48
2 [#]	0.020	39	22	56
3 [#]	0.025	37	22	59
4 [#]	0.030	35	24	69
5 [#]	0.035	34	25	74

由表7可见,随着TEMP含量的增加,热滞留保持率逐渐增加,这是因为,随着TEMP含量的增加,TEMP受热分解的氮氧基含量相对增加,具有抗氧作用的官能团增加,使主链更加稳定,不易发生链段降解断裂,从而使分子量的保持率更高,高聚物的相对黏度也就有更好的保持率。因此随着TEMP用量的增加,PA6T/66的热滞留保持率逐渐增加。

③ 颜色

表8是不同TEMP含量的PA6T/66的Lab值。

表8 不同TEMP含量的PA6T/66的Lab值

编号	封端剂用量	烘烤前			烘烤后		
		L	a	b	L	a	b
1 [#]	0.015	85.34	-3.81	-1.06	83.06	-3.41	-0.34
2 [#]	0.020	85.83	-3.79	-0.17	83.36	-3.28	0.76
3 [#]	0.025	86.43	-4.07	-0.49	83.95	-3.54	1.96
4 [#]	0.030	88.90	2.67	-0.12	84.64	3.54	0.49
5 [#]	0.035	89.03	-3.98	0.98	84.89	-3.79	1.17

从表8可知,随着封端剂TEMP含量的增加,烘烤前后的L值逐渐增加,且烘烤后L值增加更加明显。这是因为,随着TEMP含量的增加,聚合物中由TEMP分解产生受阻胺含量增加,从而阻止了分子链的降解,使产物色板L值更大,颜色更白。

3 结论

(1) 通过核磁碳谱分析可知,TEMP,BA,AcOH,SA均可作为PA6T/66的封端剂,能有效控制高聚物黏度。

(2) 通过TG、热滞留、Lab值分析可知,使用具有抗氧功能的TEMP作为PA6T/66的封端剂,可以有效提高产物的热分解温度及热滞留保持率;且能有效提高产物色板的白度值。所以TEMP可以有效改善PA6T/66的热稳定性,使产物颜色更白。

(3) 从预聚和增黏后的端基黏度以及性能参数分析可知,最佳的封端剂是具有抗氧功能的四甲基哌啶胺,最佳使用量是在0.020~0.030,此时产物相

对黏度在2.0~2.3之间,产物热稳定性和颜色均较好。

参考文献

- [1] 彭治汉,施祖培.塑料工业手册[M].北京:化学工业出版社,2001.
Peng Zhihan, Shi Zupei. Handbook of plastic industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [2] 张传辉,彭也,焦蓓,等.耐高温PA6T共聚物的合成与表征[J].工程塑料应用,2013,41(5):14-20.
Zhang Chuanhui, Peng Ye, Jiao Qian, et al. Synthesis and characterization of heat-resistant PA6T copolymers[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(5): 14-20.
- [3] 福本修,施祖培.聚酰胺树脂手册[M].北京:中国石化出版社,1994.
Fu Benxiu, Shi Zupei. Polyamide resin handbook[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1994.
- [4] Sibikin Ilya, Karger-Kocsis József. Toward industrial use of anionically activated lactam polymers: Past, present and future[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2018, 1(1): 48-60.
- [5] Wang Wenzhi, Wang Xianwen, Li Ruixue, et al. Environment-friendly synthesis of long chain semiaromatic polyamides with high heat resistance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(4): 2036-2042.
- [6] Cao Min, Zhang Chuanhui, He Bo, et al. Synthesis of 2, 5-furandicarboxylic acid-based heat-resistant polyamides under existing industrialization process[J]. Macromolecular Research, 2017, 25(7): 722-729.
- [7] 李远远,胡国胜,张静婷,等. PA6T共聚物的研究进展[J].化工新型材料,2019,47(4):15-18.
Li Yuanyuan, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Advance in reserarch of PA6T copolymer[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(4): 15-18.
- [8] 张美林,岳文斌,郎绪志,等.半芳香族聚酰胺特种工程塑料的发展与应用现状[J].中国塑料,2020,34(5):115-122.
Zhang Meilin, Yue Wenbin, Lang Xuzhi, et al. The development and application status of semi-aromatic polyamide special engineering plastics[J]. China Plastics, 2020, 34(5): 115-122.
- [9] Meiping F, Lei W. A new heat-resisting polyamide PA9T[J]. Engineering Plastics Application, 2002.
- [10] 黑濑英之,筱原克巳,菊地稔,等.聚酰胺的制造方法:CN101591433A[P]. 2009-12-02.
Hideyuki Kurose, Katsumi Shinohara, Minoru Kikuchi, et al. Manufacturing method of polyamide: CN101591433A[P]. 2009-12-02.
- [11] Royal DSM N V. DSM announces opening of PA4T market development plant[J]. Popular Plastics & Packaging, 2008, 12(1): 1-2.

- [12] 张传辉,蔡彤旻,袁绍彦,等.一种 PA10T 聚酰胺树脂及由其组成的聚酰胺组合物:103087310A[P].2016-08-17.
Zhang Chuanhui, Cai Tongmin, Yuan Shaoyan, et al. A PA10t polyamide resin and its polyamide composition:103087310A[P]. 2016-08-17.
- [13] Sasaki Yukiyoishi, Sakata Norio, Sakuma Teruaki, et al. Polyamide copolymer and molded product:US0178876A[P]. 2012-12-07.
- [14] 王萍丽,任中来,邹光继,等.半芳香族聚酰胺的发展与应用研究[J].化工新型材料,2016,44(6):233-234+239.
Wang Liping, Ren Zhonglai, Zou Guangji, et al. Research on the development and application of semi-aromatic polyamides[J]. New Chemical Materials, 2016,44(6):233-234+239.
- [15] 张红荣,魏运方.高性能半芳香族尼龙工程塑料的性能及应用进展[J].精细化工中间体,2002,32(6):1-4.
Zhang Hongrong, Wei Yunfang. The properties of high-performance semi-aromatic nylon engineering plastics and progress in application[J]. Fine Chemical Intermediates, 2002, 32(6):1-4.
- [16] 李小伟,种国双.耐高温尼龙的研究进展[J].化工新型材料,2009,37(8):38-40.
Li Xiaowei, Zhong Guoshuang. Research progress of high temperature resistant nylon[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(8):38-40.
- [17] 马建民,宋诗文,郭健.新型耐热尼龙[J].现代塑料加工应用,2003,15(2):41-44.
Ma Jianmin, Song Shiwen, Guo Jian. New heat-resistant nylon[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2003, 15(2):41-44.
- [18] 郭熙桃,赵耀明,宁平.胺类改性剂对尼龙 6 热氧稳定性性能的影响[J].塑料工业,2005(1):48-50.
Guo Xitao, Zhao Yaoming, Ning Ping. Effect of amine modifiers on thermal stability of nylon 6[J]. Plastic Industry, 2005(1):48-50.
- [19] 陈桂吉,陆佳琦,朱春龙.抗氧化剂 1010 在聚烯烃材料注塑过程中的析出性研究[J].上海塑料,2018,184(4):14-19.
Chen Guiji, Lu Jiaqi, Zhu Chunlong. Research on precipitation of antioxidant 1010 in polyolefin materials injection process[J]. Shanghai Plastics, 2018, 184(4):14-19.
- [20] 马英哲,姚利,郭鹏杰,等.不同封端剂对尼龙 6 切片粘度及端氨基的影响[J].盐科学与化工,2018,47(8):16-19.
Ma Yingzhe, Yao Li, Guo Pengjie, et al. Effects of different end-capping agents on the viscosity and amino-termination of nylon 6 chips[J]. Salt Science and Chemical Technology, 2018, 47(8):16-19.
- [21] 龙俊元,李光吉,李超,等.PA6 在紫外光老化中的变色与结构变化[J].塑料工业,2010,38(12):47-51.
Long Junyuan, Li Guangji, Li Chao, et al. Changes in the discoloration and structures of PA6 during the course of ultraviolet aging[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(12):47-51.
- [22] 付伟强,王锐,张辉,等.四甲基哌啶胺对 PA6 抗紫外光老化和热氧稳定性的影响[J].北京服装学院学报:自然科学版,2014,34(3):15-21.
Fu Weiqiang, Wang Rui, Zhang Hui, et al. Influence of 4-amino-2, 2,6,6-tetramethylpiperidine on the UV light aging and thermal oxidation stability of PA6[J]. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology: Natural Science Edition, 2014, 34(3):15-21.
- [23] 张经瀚,朱志国,王锐,等. SEED 改性 PA6 的合成及结构性能研究[J].合成纤维工业,2014,37(3):6-9.
Zhang Jinghan, Zhu Zhiguo, Wang Rui, et al. Synthesis and structural properties of SEED modified PA6[J]. Synthetic Fiber Industry, 2014, 37(3):6-9.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2019 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 20 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 400 元/套。

2. 2000~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2019 年 20 本《论文集》的全部内容外,还包括约 4000 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址:山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮 编:250031

电 话:(0531)85878223 85878057 85878278

传 真:(0531)85947355

银行汇款

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.net>