

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.03.005

半芳香族耐热性共聚酰胺的合成及性能

刘冰肖¹, 吴京¹, 崔泽华¹, 柴亚基¹, 吴晨阳¹, 尚妍¹, 王玉龙^{1,2}

(1. 太原工业学院, 太原 030051; 2. 中北大学, 太原 030051)

摘要:以癸二胺、己二胺和对苯二甲酸为主要原料,通过一步熔融缩聚法合成了半芳香族共聚酰胺聚对苯二甲酰癸二胺/己二胺(PA10T/6T),采用核磁共振碳谱确认了其结构。在此基础上,通过差示扫描量热仪、X射线衍射仪和热重分析仪对其熔融温度、结晶温度、晶体生长方式、结晶活化能、结晶度以及热稳定性进行了测试分析研究。结果显示,PA10T/6T具有较宽的加工窗口,当PA6T链段的物质的量分数达到10%,30%和50%时,PA10T/6T熔融温度较PA10T分别下降了10.97,37.41,7.8℃;PA6T链段的引入并没有改变聚合物的晶体生长方式且对聚合物的热稳定性没有明显影响;随着PA6T链段含量的增加,聚合物的结晶温度、熔融温度、结晶活化能的绝对值以及结晶度均呈先降低后升高的趋势,这是聚合物分子链结构和聚合物晶体完整性综合影响的结果。

关键词:半芳香族聚酰胺;聚对苯二甲酰癸二胺;熔融缩聚;结晶活化能

中图分类号:TQ323.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)03-0027-05

Synthesis and Properties of Semi-aromatic Heat Resistant Copolyamide

Liu Bingxiao¹, Wu Jing¹, Cui Zehua¹, Chai Yaji¹, Wu Chenyang¹, Shang Yan¹, Wang Yulong^{1,2}

(1. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030051, China; 2. North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Semi-aromatic copolyamide of poly(p-benzoyldecanediamine/hexanediamine) (PA10T/6T) were synthesized by one-step melt polycondensation with using decanediamine, hexanediamine and terephthalic acid as raw materials. Its structure was confirmed by ¹³C-NMR. On this basis, the melting temperature, crystallization temperature, crystal growth mode, crystallization activation energy, crystallinity and thermal stability were measured by differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis and X-ray diffractometer. The results are as follows, PA10T/6T has a wider processing window. When the molar addition of PA6T segment reaches 10%, 30% and 50%, the melting temperature of the polymer decreases by 10.97, 37.41, 7.8℃ compared with that of PA10T, respectively. The introduction of PA6T segment does not change the crystal growth mode of the polymer and has no obvious effect on the thermal stability of the polymer. With the increase of PA6T segment content, the crystallization temperature, melting temperature, the absolute value of crystallization activation energy and crystallinity of the polymer first decrease and then increase, which is the result of the comprehensive influence of polymer molecular chain structure and polymer crystal integrity.

Keywords: semi-aromatic polyamide; PA10T; melt polycondensation; crystallization activation energy

聚酰胺分子链规整好,分子间氢键作用较强,具有良好的物理力学性能和化学稳定性^[1-2]。脂肪族聚己内酰胺(PA6)和聚己二酰己二胺(PA66)已被广泛应用于汽车工业和电子领域^[3-4]。但随着表面贴装(SMT)等技术的发展,其耐热性已经难以满足市场的需求^[5-6]。全芳香族聚酰胺具有卓越的耐热性,但其熔融温度远高于热分解起始温度,无法进

行熔融加工成型^[7-8]。半芳香族聚酰胺是由脂肪族二胺和芳香族二酸或芳香族二酸和脂肪族二胺反应缩聚而成,相较于脂肪族和全芳香族聚酰胺,其具有良好的耐热性且可进行熔融加工成型^[9-11]。

目前,聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)的共聚物是应用最为广泛的半芳香族耐热性聚酰胺,但其由于链段相对较短,酰胺基密度较大,导致尺寸稳定

基金项目:山西省“1331工程”重点学科建设计划项目

通信作者:刘冰肖,讲师,博士,主要从事聚合物合成及改性研究 E-mail: bxliunuc@163.com

收稿日期:2021-01-05

引用格式:刘冰肖,吴京,崔泽华,等.半芳香族耐热性共聚酰胺的合成及性能[J].工程塑料应用,2021,49(3):27-31,37.

Liu Bingxiao, Wu Jing, Cui Zehua, et al. Synthesis and properties of semi-aromatic heat resistant copolyamide[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3): 27-31, 37.

性较差,限制了其在电子电器领域进一步应用。聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10T) 的分子链段较 PA6T 更长,尺寸稳定性更好,且其主要原料癸二胺来自于蓖麻油,属于生物基材料,近年来受到广泛关注^[12-13]。但 PA10T 的起始分解温度与熔融温度相距较近,在熔融成型过程中容易发生分解影响其性能^[14]。研究表明,将半芳香族聚酰胺与脂肪族聚酰胺共聚或向分子链中引入—O—或—S—等柔性链段可适当降低聚合物熔点,来拓宽其加工窗口^[8,15]。而通过向 PA10T 链段中引入半芳香族链段来改变聚合物晶体结构,进而调节其加工窗口尚无系统研究。

笔者以癸二胺、己二胺和对苯二甲酸为主要原料,通过熔融缩聚法将 PA6T 链段引入 PA10T 分子主链中,合成了具有较宽加工窗口、较低成本的聚对苯二甲酰癸二胺/己二胺 (PA10T/6T)。在此基础上,进一步分析研究了 PA6T 链段含量对聚合物熔融温度、结晶温度、晶体生长方式、结晶活化能、结晶度以及热分解温度的影响规律,为 PA10T/6T 的合成、加工与应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

癸二胺:化学纯,无锡殷达尼龙有限公司;

己二胺:化学纯,上海麦克林生化科技有限公司;

对苯二甲酸:化学纯,上海麦克林生化科技有限公司;

苯甲酸:化学纯,天津凯通化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

聚合反应釜: XSF-10 型,威海行雨化工机械有限公司;

核磁共振仪: AVANCE III HD 型,德国 Bruker 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型,美国 TA 公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: TD3700 型,丹东通达科技有限公司;

热重 (TG) 测试仪: SDTQ600 型,美国 TA 公司。

1.3 试样制备

将己二胺、癸二胺、对苯二甲酸、适量去离子水和分子量调节剂苯甲酸按表 1 所示的配方分别加入到 10 L 的高温高压聚合釜中,使用 N₂ 置换釜内空气 3 次后,开始加热,随着温度的升高,压力逐渐上升,当聚合釜内压力达到 2.0 MPa 时,维持压力稳定。继续升温至 280℃,保温保压 2 h,随后缓慢

放气至常压,并抽真空使相对真空度至 -0.09 MPa, 30 min 后得到聚合物。合成过程中的升温程序如图 1 所示。

表 1 PA10T/6T 的合成配方

样品编号	己二胺物质的量	癸二胺物质的量	对苯二甲酸物质的量
PA10T	0	2.2	2.2
PA10T/6T-0.05	0.11	2.09	2.2
PA10T/6T-0.1	0.22	1.98	2.2
PA10T/6T-0.2	0.44	1.76	2.2
PA10T/6T-0.3	0.66	1.54	2.2
PA10T/6T-0.4	0.88	1.32	2.2
PA10T/6T-0.5	1.10	1.10	2.2

注: PA10T/6T-0.05 表示 PA10T/6T 中 PA6T 链段物质的量分数为 5%,其余类同。

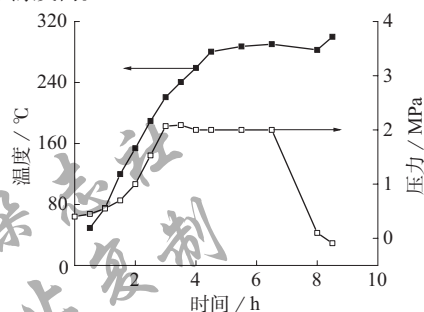


图 1 聚合反应实时温度、压力-时间图

1.4 测试与表征

核磁共振碳谱 (¹³C-NMR) 测试: 以氘代三氟乙酸为溶剂,对聚合物结构进行表征确认。

DSC 测试: 称取适量样品放入坩埚,然后在 N₂ 氛围下 (氮气流速为 40 mL/min),以 40℃/min 的速率升温至 320℃,保温 5 min,然后分别以 5, 10, 20, 40℃/min 的速率降温至 30℃,在 30℃保温 5 min,再以 10℃/min 的速率升温至 320℃,记录 DSC 曲线。

XRD 测试: 将聚合物制成块状样品,分别置于 XRD 仪中,扫描范围为 5~50°,速度为 6°/min。

TG 测试: 称取适量样品,在 N₂ 氛围下,以 10℃/min 的升温速率由常温升温至 700℃,记录 TG 曲线。

2 结果与讨论

2.1 ¹³C-NMR 分析

图 2 为 PA10T 和 PA10T/6T 的 ¹³C-NMR 谱图。图 2 中,化学位移 (δ)=170.9 附近的峰为羰基上的碳原子所对应的峰 (位置 1); δ=134.4 附近的峰为与羰基相连的苯环上碳原子所对应的峰 (位置 2); δ=134.2 附近的峰为 PA10T/6T 中 PA6T 与羰基相连的苯环上碳原子所对应的峰 (位置 2'); δ=125.7 附近的峰为苯环邻位的碳原子所对应的峰 (位置 3); δ=41.6 附近的峰为与酰胺基的 N 原子连接的亚

甲基上碳原子所对应的峰(位置4); $\delta=41.1$ 附近的峰为 PA10T/6T 中 PA6T 与酰胺基的 N 原子连接的亚甲基上碳原子所对应的峰(位置4'); $\delta=25\sim30$ 范围内的峰为其余亚甲基上碳原子所对应的峰(位置5)。综上所述,各个出峰位置均能与 PA10T 和 PA10T/6T 的结构相对应,证明得到的产物分别为 PA10T 和 PA10T/6T。

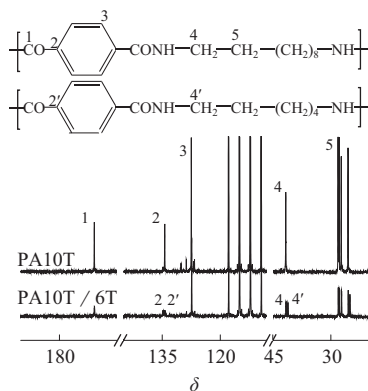


图2 PA10T 和 PA10T/6T 的 ^{13}C -NMR 谱图

2.2 DSC 分析

图3和图4分别为 PA10T 和 PA10T/6T 的熔融和结晶曲线(其中降温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)。从图3可以看出,当 PA6T 链段物质的量分数不超过 10% 时,聚合物的熔融曲线呈现双峰现象,这是半结晶性聚合物的共性现象,较高和较低温度的峰分别是由相对完美的晶体和半结晶性聚合物的重结晶和再结晶行为造成的^[3]。而当 PA6T 链段物质的量分数超过 10% 时,双峰消失,这是由于随着 PA6T 链段含量增加,聚合物分子链规整性变差,结晶相对

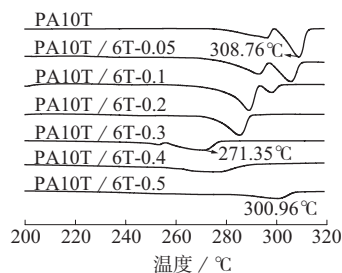


图3 PA10T 和 PA10T/6T 的熔融曲线

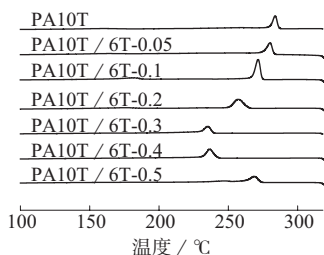


图4 PA10T 和 PA10T/6T 的结晶曲线

不完善所致。

从图3和图4还可以发现,当 PA6T 链段含量相对较低时,随着 PA6T 链段含量的增加,聚合物的结晶温度和熔融温度逐渐降低,当 PA6T 链段物质的量分数达到 30% 时,结晶温度和熔融温度均最低,但当 PA6T 链段含量继续增加时,聚合物结晶温度和熔融温度又出现增加的趋势。这是因为,在 PA6T 链段含量较小时,PA6T 链段的加入破坏了 PA10T 链段的规整性,PA6T 链段作为聚合物的晶体缺陷存在,因此造成共聚物的结晶温度和熔融温度均有所下降,这与目前很多的共聚改性的相关研究结果一致^[16-17]。而当 PA6T 链段物质的量分数大于 30% 时,聚合物结晶温度和熔融温度又开始升高,尤其是当其 PA6T 链段的物质的量分数达到 50% 时,聚合物的结晶温度和熔融温度均有较大的提升。这可能是因为随着 PA6T 链段含量的进一步增加,PA6T 链段逐渐作为分子主链存在,聚合物分子链规整性又相对变好。另一方面,PA6T 链段的分子链较 PA10T 更短,因此 PA6T 链段的引入也会使聚合物分子链中刚性苯环的密度增大。当 PA6T 链段含量较小时,其对聚合物性能的影响较小,随着 PA6T 链段含量的增加,其影响变得显著。

2.3 Jeziorny 法分析

假设结晶温度是常数,非等温结晶的初级阶段可采用 Avrami 方程来描述^[18]:

$$\lg[-\ln(1-X_t)] = n \lg t + \lg Z_t \quad (1)$$

式(1)中, X_t 为相对结晶度, n 为 Avrami 指数, t 为某一相对结晶度所对应的时间, Z_t 为结晶速率常数。

考虑到结晶过程的非等温特性,在 Jeziorny 法中, Z_t 被修正为如下:

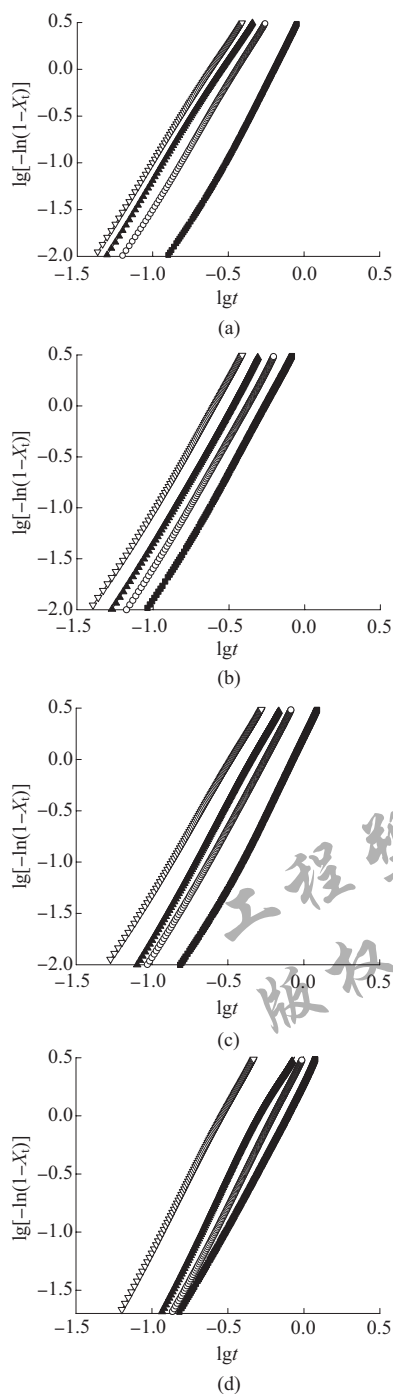
$$\lg Z_c = \lg Z_t / \Phi \quad (2)$$

式(2)中, Z_c 为修正后的结晶速率常数; Φ 为降温速率。

图5为 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\lg t$ 的关系曲线,Avrami 指数 n 值可通过拟合直线斜率得到,列于表2。表2显示,PA10T 和 PA10T/6T 的 Avrami 指数均介于 2 和 3 之间,说明 PA6T 链段的引入并没有改变聚合物的晶体生长方式。

2.4 结晶活化能计算与分析

在相变过程中,活化能是很重要的参数之一,它可以反映相变势垒。聚合物的非等温结晶活化能可用 Kissinger 方程进行计算^[19],如式(3)所示:



降温速率: ■—5°C/min; ○—10°C/min; ▲—20°C/min; ▽—40°C/min

a—PA10T; b—PA10T/6T-0.1;

c—PA10T/6T-0.3; d—PA10T/6T-0.5

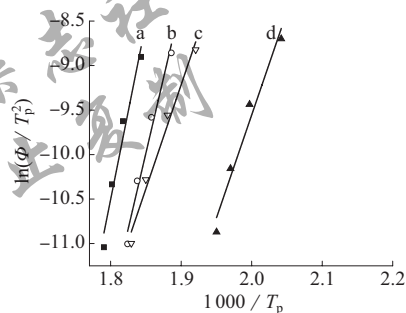
图5 $\lg[-\ln(1-X)]$ 对 $\lg t$ 的关系曲线

表2 由 Jeziorny 法计算得到的 PA10T 和 PA10T/6T 的 Avrami 值

降温速率 / ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	PA10T	PA10T/6T-0.1	PA10T/6T-0.3	PA10T/6T-0.5
5	2.42	2.51	2.26	2.12
10	2.34	2.44	2.45	2.27
20	2.47	2.40	2.48	2.39
40	2.47	2.42	2.34	2.39

$$\frac{d[\ln(\Phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R} \quad (3)$$

式(3)中, R 为常数(8.314), E 为活化能, T_p 为结晶温度。以 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,如图6所示,根据拟合直线的斜率可计算得到 E 值,结果列于表3。从图6可以看出,拟合直线均具有较高的相关系数,表明 Kissinger 法适合被用来计算聚合物的结晶活化能。如表3所示,当 PA6T 链段物质的量分数不超过 30% 时,聚合物的结晶活化能绝对值呈逐渐降低的趋势,而当 PA6T 链段的物质的量分数达到 50% 时,其结晶活化能绝对值略高于 PA6T 链段物质的量分数为 30% 时的值。这也是因为当 PA6T 链段含量较少时,其对聚合物分子链的规整性造成了较大影响,而当 PA6T 含量较大时,其较强的运动能力使聚合物排列变得相对容易。



a—PA10T; b—PA10T/6T-0.1;

c—PA10T/6T-0.3; d—PA10T/6T-0.5

图6 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 的关系曲线

表3 由 Kissinger 法计算得到的 PA10T 和 PA10T/6T 的

样品编号	结晶活化能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
PA10T	-329.61
PA10T/6T-0.1	-281.28
PA10T/6T-0.3	-192.47
PA10T/6T-0.5	-194.30

2.5 XRD 分析

图7为 PA10T 和 PA10T/6T 的 XRD 图。从图7可以看出,不同 PA6T 链段含量的聚合物衍射峰位置基本在 21° 附近。当 PA6T 链段物质的量分数不超过 30% 时, XRD 峰高度逐渐降低,峰宽略有变窄,而当 PA6T 链段物质的量分数达到 50% 时,其高度和宽度较 PA10T/6T-0.3 又有所升高和变宽。上述现象表明,当 PA6T 链段含量较小时,随着 PA6T 链段含量的增加,聚合物的结晶度逐渐下降,而当 PA6T 链段含量继续增大时,聚合物的结晶度又有所上升,这与上述熔融温度、结晶温度和结晶活

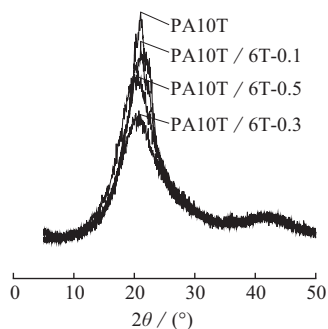
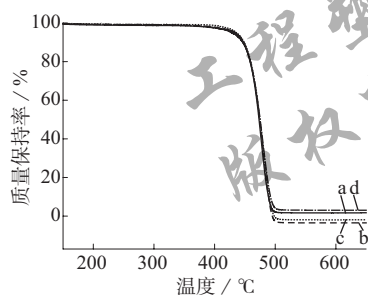


图7 PA10T和PA10T/6T的XRD图

化能的结果一致。

2.6 TG分析

图8为PA10T和PA10T/6T的TG曲线,不同PA6T链段含量的聚合物热分解5%温度、热分解95%温度分别列于表4。同时,表4也列出了根据图3得到的熔融温度。从表4可见,与PA10T相比,PA10T-0.1,PA10T/6T-0.3和PA10T/6T-0.5的熔融温度分别下降了10.97,37.41,7.8℃,而热分解温度均未出现明显降低,说明PA6T链段的引入并没有影响聚合物的热稳定性,同时还使PA10T/6T具有比PA10T更宽的加工窗口。



a—PA10T; b—PA10T/6T-0.1;
c—PA10T/6T-0.3; d—PA10T/6T-0.5

图8 PA10T和PA10T/6T的TG曲线

表4 PA10T和PA10T/6T的热分解温度和熔融温度/℃

样品编号	T_m	T_1	T_2
PA10T	308.76	433.60	491.46
PA10T/6T-0.1	297.79	436.90	493.12
PA10T/6T-0.3	271.35	432.33	497.69
PA10T/6T-0.5	300.96	428.55	492.65

注: T_m 为熔融温度, T_1 为热分解5%温度, T_2 为热分解95%温度。

3 结论

(1) 通过一步熔融缩聚法合成了半芳香族共聚酰胺PA10T/6T,采用 ^{13}C -NMR确认了合成聚合物的结构。

(2) 相较于PA10T,PA10T/6T的加工窗口更宽,当PA6T链段的物质的量分数达到10%,30%和50%时,PA10T/6T的熔融温度分别下降了10.97,37.41,7.8℃。

(3) 随着PA6T链段含量的增加,PA10T/6T的熔融温度、结晶温度、结晶活化能的绝对值以及结晶度均先降低后升高,这是聚合物分子链结构和聚合物晶体完整性综合影响的结果。

参考文献

- [1] Zhang Gang, Yan Guangming, Ren Haohao, et al. Effects of a trans- or cis-cyclohexane unit on the thermal and rheological properties of semi-aromatic polyamides[J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(1):44-53.
- [2] Radlamaier V, Heckel C, Winnacker M, et al. Effects of thermal cycling on polyamides during processing[J]. Thermochimica Acta, 2017, 648:44-51.
- [3] Feng Wutong, Wang Pingli, Zou Guangji, et al. Synthesis and characterization of semiaromatic copolyamide 10T/1014 with high performance and flexibility[J]. Designed Monomers & Polymers, 2018, 21(1):33-42.
- [4] Yuan Dongbang, Gao Yanfang, Guo Zhaoxia, et al. Improved thermal conductivity of ceramic filler-filled polyamide composites by using PA6/PA66 1:1 blend as matrix[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(40).DOI:10.1002/app.45371.
- [5] Cao Min, Zhang Chuanghui, 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.
- [6] Zhang Chuanghui. Progress in semicrystalline heat-resistant polyamides[J]. e-Polymers, 2018, 18(5):373-408.
- [7] Hsiao S H, Lin K H, et al. Synthesis and properties of electroactive aromatic polyimides with methyl- or trifluoromethyl-protecting triphenylamine units[J]. High Performance Polymers, 2017, 29(5):544-555.
- [8] Zhang Gang, Yan Guangming, Yu Ting, et al. Semiaromatic polyamides containing carboxyl unit: Synthesis and properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(33):9275-9284.
- [9] 王忠强,胡国胜,张静婷,等. 熔融聚合耐高温聚酰胺的非等温结晶动力学研究[J]. 材料导报, 2018, 31(6):161-170.
Wang Zhongqiang, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Study on the non-isothermal crystallization kinetics of high-temperature resistant polyamides prepared by melt polymerization[J]. Materials Reports, 2018, 31(6):161-170.
- [10] Gohil J M, Ray P. A review on semi-aromatic polyamide TFC membranes prepared by interfacial polymerization: Potential for water treatment and desalination[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 181:159-182.
- [11] Yan Guangming, Zhang Gang, Ren Haohao, et al. Synthesis and characterization of semi-aromatic polyamides with dicyclohexane units[J]. RSC Advances, 2016, 6(80):76490-76497.

(下转第37页)

- [4] Ohno H. Molten salt type polymer electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(10):1 407–1 411.
- [5] Hamed M, Herlogsson L, Crispin X, et al. Fiber-embedded electrolyte-gated field-effect transistors for e-textiles[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(5):573–577.
- [6] Choi J H, Xie Wei, Gu Yuanyan, et al. Single ion conducting, polymerized ionic liquid triblock copolymer films: High capacitance electrolyte gates for n-type transistors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(13):7 294–7 302.
- [7] Thiburce Q, Poecarelli L, Mecerreyes D, et al. High performance photolithographically-patterned polymer thin-film transistors gated with an ionic liquid / poly(ionic liquid) blend ion gel[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(23):1 813–6 585.
- [8] Thomas E M, Popere B C, Fang Haiyu, et al. Role of disorder induced by doping on the thermoelectric properties of semi-conducting polymers[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(9):2 965–2 972.
- [9] Mahlamb M M, Malefsete T J, Mamba B B, et al. β -Cyclodextrin-ionic liquid polyurethanes for the removal of organic pollutants and heavy metals from water: Synthesis and characterization[J]. *Journal of Polymer Research*, 2010, 17(4):589–600.
- [10] Juliana C, Miron L F O, Ferreira V H C, et al. Characterization of the aroma profile of novel Brazilian wines by solid-phase microextraction using polymeric ionic liquid sorbent coatings[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410:4 749–4 762.
- [11] Pacheco-Fernandez I, Trujillo-Rodriguez M J, Kuroda K, et al. Zwitterionic polymeric ionic liquid-based sorbent coatings in solid phase microextraction for the determination of short chain free fatty acids[J]. *Talanta*, 2019, 200:415–423.
- [12] Matandabuzo M, Ajibade P A. Vinyl pyridinium polymeric ionic liquid functionalized carbon nanotube composites as adsorbent for chromium(VI) in aqueous solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 296.D0I:10.1016/j.molliq.2019.111778.
- [13] Bara J E, Lessmann S, Gabriel C J, et al. Synthesis and performance of polymerizable room-temperature ionic liquids as gas separation membranes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(16):5 397–5 404.
- [14] Ying Ting, Su Qian, Shi Zijie, et al. Polymeric ionic liquid grafted on silica for efficient conversion of CO₂ into cyclic carbonates[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149:2 647–2 655.
- [15] Xie Ye, Zhang Zhaofu, He Jingling, et al. CO₂ cycloaddition reactions catalyzed by an ionic liquid grafted onto a highly cross-linked polymer matrix[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(38):7 255–7 258.
- [16] Nykaza J R, Rishon B, Meek K M, et al. Polymerized ionic liquid diblock copolymer as an ionomer and anion exchange membrane for alkaline fuel cells[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 154:119–127.
- [17] 王俊豪, 沈越, 金妮, 等. 三嵌段聚合离子液体共聚物 PMMA-b-PBMA-b-PILs 的合成及表征[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(3):128–133.
- Wang Junhao, Shen Yue, Jin Ni, et al. Synthesis and characterization of PMMA-b-PBMA-b-PILs triblock ionic liquid copolymer[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(3):128–133.
- [18] Green M D, Choi J, Winey K I, et al. Synthesis of imidazolium-containing ABA triblock copolymers: Role of charge placement, charge density, and ionic liquid incorporation[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(11):4 749–4 757.
- [19] Lai J T, Filla D, Shea R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents[J]. *Macromolecules*, 2002, 35:6 754–6 756.
- [20] Soo P P, Huang Biying, Chiang Y M, et al. Rubbery block copolymer electrolytes for solid-state rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(1):32–37.
-
- (上接第 31 页)
- [12] 孙学科, 高红军, 麦堪成, 等. 基于 PA10T 的生物基耐高温聚酰胺的合成[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(2):1–5, 16.
- Sun Xueke, Gao Hongjun, Mai Kancheng, et al. Synthesis of bio-based heat-resistant polyamides based on PA10T[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(2):1–5, 16.
- [13] Wang Zhongqiang, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of nylon 10T and nylon 10T / 1010 copolymers: Effect of sebacic acid as a third comonomer[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25(7):963–970.
- [14] Wen X J, Qi X W, Yi Q F, et al. Flame retardancy and mechanical properties of poly(decamethylene terephthalamide) filled with metal phosphinates[J]. *Polymer Science*, 2016, 58(6):750–758.
- [15] Zhang Cailiang, Wan Li, Gu Xueping, et al. A study on a prepolymerization process of aromatic-contained polyamide copolymers PA(66-co-6T) via one-step polycondensation[J]. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2015, 9(5):512–521.
- [16] Sun Xueke, Mai Kaicheng, Zhang Chuanghui, et al. Nonisothermal crystallization kinetics of bio-based semi-aromatic polyamides[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2017, 130(1):1–10.
- [17] 师文博. 耐高温共聚酰胺 10T / 1010 的合成与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2016.
- Shi Wenbo. Study on properties and synthesis of high temperature resistant copolyamide 10T / 1010[D]. Taiyuan: North University of China, 2016.
- [18] Mandelkern L. Methods of experimental physics [M]. New York: Academic Press, 1980:81–105.
- [19] Blaine R L, Kissinger H E. Homer Kissinger and the Kissinger equation[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 540(14):1–6.