

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.08.002

含六元脂环耐高温聚酰胺 PA10T / 10C 合成与表征

姜苏俊^{1,2}, 常欢¹, 张传辉², 曹民², 阎昆^{1,2}

(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: 半芳香耐高温聚酰胺被广泛应用于 LED 支架材料, 但耐紫外光老化性能差的缺点限制了其在大功率高端 LED 支架材料领域的推广。为进一步提高半芳香耐高温聚酰胺的耐紫外光老化性能, 在聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10T) 的基础上, 以 1,4-环己烷二甲酸取代对苯二甲酸, 制备了含六元脂环的生物基聚酰胺 PA10T / 10C 系列聚合物, 红外和核磁共振谱检测结果表明成功制备了目标产物。热性能和力学性能测试结果表明, 由于六元脂环对分子链规整性和刚性的双重作用, 导致 PA10T / 10C 系列聚合物的熔融和结晶温度、拉伸强度和弯曲强度等力学性能随着六元脂环含量高呈现出先下降后上升的趋势。光学性能分析结果表明, 随着六元脂环含量提高, 聚合物的透光率逐渐升高, 由钛白粉填充改性后的聚合物具备优异的初始反射率, 并且其紫外光老化后的反射率显著提高, 特别适用于 LED 反射支架领域。

关键词: 耐高温聚酰胺; PA10T / 10C; 结构表征; 性能测试

中图分类号: TQ317.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)08-0010-06

Synthesis and Characterization of High Temperature Polyamide PA10T / 10C Containing Six-membered Alicyclic

Jiang Sujun^{1,2}, Chang Huan¹, Zhang Chuanhui², Cao Min², Yan Kun^{1,2}

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

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

Abstract: Semi-aromatic high temperature polyamide is widely used in LED reflective materials, but the poor resistance to UV aging limits its promotion in the field of high-power LED reflective field. In order to improve the UV aging resistance of semi-aromatic high temperature resistant polyamide, a series of bio-based six membered alicyclic polyamide PA10T / 10C polymers based on PA10T were synthesized by replacing terephthalic acid with 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid. The results of infrared and nuclear magnetic carbon spectroscopy showed that the target products were successfully prepared. Thermal and mechanical properties test results show that due to the effect of six membered alicyclic unit on the regularity and rigidity of the molecular chain, the melting and crystallization temperatures, tensile and flexural strengths of PA10T / 10C decrease at first and then increase with the increase of the amount of six membered alicyclic units. Optical performance analysis showed that the light transmittance of the polymers increases as the amount of the six-membered alicyclic ring increases. The modified polymers filled with titanium dioxide have excellent initial reflectance, and the reflectance after UV aging is significantly improved, making them especially suitable for LED reflective field.

Keywords: high temperature polyamide; PA10T / 10C; structure characterization; performance testing

LED 具有高可靠性、发光功率高、功耗低、相应速度快、寿命长、价格低、色彩丰富等优点, 是继煤气照明、白炽灯和荧光灯之后的新一代主流照明技术。目前 LED 已经广泛地应用于路灯、室内照明、背光

显示屏、汽车前照灯、景观灯等领域。用作 LED 支架的材料主要有半芳香耐高温聚酰胺 (PPA) 和耐高温聚酯 (对苯二甲酰环己基二甲酯, PCT)。金发科技股份有限公司开发的聚对苯二甲酰癸二胺

基金项目: 珠海市引进创业团队项目 (ZH01110405170037PWC)

通讯作者: 阎昆, 博士, 主要研究方向为特种工程塑料 E-mail: yankun@kingfa.com.cn

收稿日期: 2020-05-21

引用格式: 姜苏俊, 常欢, 张传辉, 等. 含六元脂环耐高温聚酰胺 PA10T / 10C 合成与表征 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(8):10-15.

Jiang Sujun, Chang Huan, Zhang Chuanhui, et al. Synthesis and characterization of high temperature polyamide PA10T / 10C containing six-membered alicyclic[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):10-15.

(PA10T)^[1] 和日本可乐丽株式会社开发的聚对苯二甲酰壬二胺 (PA9T)^[2], 不仅保留了传统聚酰胺优异的力学性能、耐摩擦性能、耐有机溶剂等特点, 而且因为引入苯环, 其耐热温度大幅度提高、吸水率明显降低^[3-4], 是应用于 LED 反射支架的主流 PPA 材料。然而, 由于 PPA 材料的耐光老化性能较差, 所以目前 PPA 材料只能用于小功率 LED 产品。PCT 材料因其分子链中含有大量的脂肪族六元环, 对于短波长光吸收较少, 具有优异的耐光老化性能, 在中大功率 LED 产品上具有明显优势^[5-7]。但是相比于 PPA 材料, PCT 材料的结晶度较低, 力学强度较差, 无法应用于 LED 软灯带等需要材料具有优异力学性能的领域。随着人们对生活品质要求的提高, 用于氛围灯的高端 LED 软灯带需求量不断增大, 其要求 LED 支架材料同时兼具耐光老化性能与力学强度, 然而目前市面上的 PPA 与 PCT 产品均无法满足要求。

受到 PCT 等含有六元脂环聚酯的启发, 开始有学者研究在聚酰胺中引入六元脂环, 以提高材料的耐热性、透光性与抗光老化性能。F. S. Bühler 等^[8] 使用二 (4-氨基-3-甲基环己烷基) 甲烷和 4,4'-二氨基二环己基甲烷, 与十二烷二酸进行聚合, 制备了一系列含六元脂环的高透明度聚酰胺。由于所用单体具有较大的空间位阻和不对称性, 导致产物的分子链规整性受到破坏, 结晶能力大幅度降低。日本旭化成公司^[9-13] 深入研究了 1,4-环己烷二甲酸的顺反构型对聚酰胺性能的影响, 并分别以 1,4-环己烷二甲酸、己二酸、癸二酸、十二烷二酸、己二胺、2-甲基戊二胺为单体, 成功制备了一系列熔点在 250~350℃ 的聚酰胺产品, 具有优异的综合性能。日本可乐丽公司^[14-18] 开发出了基于 1,4-环己烷二甲酸、1,9-壬二胺、2-甲基-1,8-辛二胺的 PA9C 产品, 其具备优异的耐热性与耐光老化性能, 并且吸水率较低, 已作为商品化产品应用于高端 LED 反射支架领域, 但价格昂贵。国内关于含六元脂环的聚酰胺研究起步较晚, 郑州大学^[19] 以两种脂环族二元胺 4,4'-二氨基-二环己基甲烷和 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基-二环己烷、碳原子数为 10~14 的长碳链脂肪族二元羧酸为单体, 制备了含六元脂环的透明聚酰胺, 并对其熔融结晶行为进行了研究。但是其分子链规整性低, 结晶性能较差, 无法应用于多模穴、快速成型的 LED 反射支架领域。

为弥补国内适用于 LED 反射支架的含六元脂

环的聚酰胺材料的缺失, 笔者以 1,4-环己烷二甲酸、对苯二甲酸为二元酸, 生物基单体癸二胺为二元胺, 制备了含六元脂环的生物基聚酰胺 PA10T/10C, 并对其进行了表征和改性研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

1,10-癸二胺: 纯度 >99.5%, 无锡殷达尼龙有限公司;

对苯二甲酸: 纯度 99.99%, 英国石油化学公司;

苯甲酸、次亚磷酸钠: 分析纯, 广州化学试剂厂;

1,4-环己烷二甲酸: 纯度 >99.5%, 北京佰源化工有限公司;

六氟异丙醇 (HFIP): 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

氘代氯仿 (CDCl₃): 分析纯, 美国 Sigma-Aldrich 公司;

钛白粉: RCL-69, 澳洲美礼联化工公司。

1.2 主要设备与仪器

20 L 不锈钢反应釜: GSH/20-6.0 型, 威海化工机械有限公司;

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;

乌氏黏度计: NWC-4 型, 上海思尔达科学仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: TENSOR27 型, 德国 Bruker 公司;

超导脉冲傅立叶变换核磁共振波谱 (NMR) 仪: AVANCE III 500 型, 德国 Bruker 公司;

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

透光率/雾度测试仪: WGT-S 型, 上海申光仪器仪表有限公司;

同向双螺杆挤出机: TSE-40D 型, 南京瑞亚福斯特高聚物装备有限公司;

注塑机: HTF80W2 型, 宁波海天塑机集团有限公司;

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

电子万能试验机: UTM4104, UTM6103 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

冲击试验机: BPI-5.5STAC 型, 美国 Zwick/Roell 公司;

全自动色差计: SC-80C 型,北京康光光学仪器有限公司;

紫外老化箱: HD-E802 型,东莞市海达仪器有限公司。

1.3 PA10T/10C 聚合与改性

(1) 聚合反应。

以合成 10T 和 10C 单元比例为 90/10 的聚合物为例,在 20L 不锈钢反应釜中加入 3000 g 对苯二甲酸,345 g 1,4-环己烷二甲酸,3595 g 1,10-癸二胺,7.0 g 次亚磷酸钠催化剂和 3022 g 去离子水。对反应釜进行至少三次氮气置换。然后对反应釜进行搅拌升温,待温度达到 220℃后停止升温,恒温搅拌 40 min。之后开始排水,并控制反应釜温度恒定在 220℃。排水量达到 1960 g 后,打开底阀放料,得到产物。将产物至于 50L 的真空转鼓中,真空度设为 30 Pa,以 20℃/min 的升温速率进行升温。在温度达到 265℃时进行取样测试,根据黏度结果判断终点。

通过调节对苯二甲酸和 1,4-环己烷二甲酸的用量控制 10T 和 10C 单元比例,制得 10T/10C 比例分别为 100/0,90/10,75/25,50/50,25/75,0/100 的 PA10T/10C 系列聚合物。

(2) 改性加工。

首先将 PA10T/10C 树脂于 80℃真空烘箱中干燥 48 h。然后将干燥好的 60% 的 PA10T/10C 树脂、40% 的 TiO₂ 通过双螺杆挤出机混合均匀。

1.4 性能测试

相对黏度测试: 配制 (25±0.01)℃ 的 98% 的浓硫酸,按 GB 12006.1-1989 测量浓度为 0.25 g/dL 产物的相对黏度。

端基含量测试: 将 0.5 g 产物与 45 mL 苯酚/3 mL 无水甲醇配制溶液,用标定的盐酸标准溶液滴定端氨基含量;0.5 g 产物与 50 mL 邻甲酚配制溶液,用标定的 KOH-乙醇溶液滴定端羧基含量。

红外测试: 溴化钾压片法,用 FTIR 仪测试。

核磁共振分析: 将 5~10 mg 样品溶于 HFIP/CDCl₃(体积比 3/1) 中,用 NMR 仪进行测试。

TG 分析: 15 mg 样品,测试温度 30~750℃,升温速率 20℃/min,仪器自动记录升温过程样品质量变化。

DSC 分析: 按照 GB/T 19466-2004,测试温度 30~350℃,升降温速率 20℃/min,测试产物的熔点和结晶温度。

力学性能测试: 拉伸性能按 ISO527-2:2012 测试,拉伸速率 10 mm/min;弯曲性能按 ISO 178:2010 测试,弯曲速率 2 mm/min;缺口冲击强度按 ISO 180/1A:2000 测试。试验温度均为温度 23℃。

反射率测试: 利用全自动色差计,将改性后的材料注塑成为 60 mm×60 mm×1.0 mm 的方板,初始反射率直接测试出方板在波长 460 nm 处的反射率数值。将试样放置于 60℃温度下和 8 支 40W 紫外灯照射下老化 10 天,然后测试出方板在波长 460 nm 处的老化反射率数值。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

(1) 相对黏度和端基含量。

1,4-环己烷二甲酸单体的反应活性较高,化学性质稳定,因此在聚合反应过程中具有较高的反应速率,且发生热分解的可能性较低,与对苯二甲酸类似。PA10T/10C 系列聚合物采用与主流 PA10T 聚合工艺相同的预聚合+固相增黏聚合方式,聚合过程参见实验部分。得到的 PA10T/10C 系列聚合物的端基含量和相对黏度见表 1。

表 1 PA10T/10C 系列聚合物的端基含量和相对黏度

配方编号	10T/10C 单元比例	氨基含量/ (mol·t ⁻¹)	羧基含量/ (mol·t ⁻¹)	相对黏度
1 [#]	100/0	48	71	2.160
2 [#]	90/10	42	80	2.172
3 [#]	75/25	45	86	2.151
4 [#]	50/50	39	75	2.182
5 [#]	25/75	42	79	2.121
6 [#]	0/100	51	83	2.153

(2) 红外吸收光谱。

图 1 为 PA10T/10C 系列聚合物的红外吸收谱图。3300 cm⁻¹ 处为酰胺键的 N—H 伸缩振动吸收峰;2923 cm⁻¹ 和 2852 cm⁻¹ 处为—CH₂—对称和不对称伸缩振动的吸收峰;1637 cm⁻¹ 处为酰胺特征吸收带 I, C=O 伸缩振动吸收峰;1538 cm⁻¹ 处为酰胺特征吸收带 II, C—N 的伸缩振动。以上为酰胺键的特征吸收峰,说明聚合产物为聚酰胺。1297 cm⁻¹ 处为苯环中双键的振动吸收峰,932 cm⁻¹ 处为六元脂环上—CH₂—的摇摆振动峰,从图 1 可以看到,随着 PA10T/10C 中六元脂环含量提高,1297 cm⁻¹ 处峰强度逐渐下降,932 cm⁻¹ 处峰强度逐渐提高。在 1[#] 配方中,聚合物为纯 PA10T 时,932 cm⁻¹ 处的吸收峰消失;在 6[#] 配方中,聚合物为纯 PA10C 时,1297 cm⁻¹ 处的吸收峰消失。这一规

律性变化与 PA10T/10C 系列聚合物中六元脂环含量的变化相吻合,证实聚合物制备成功。

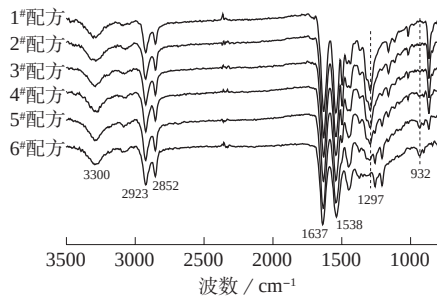
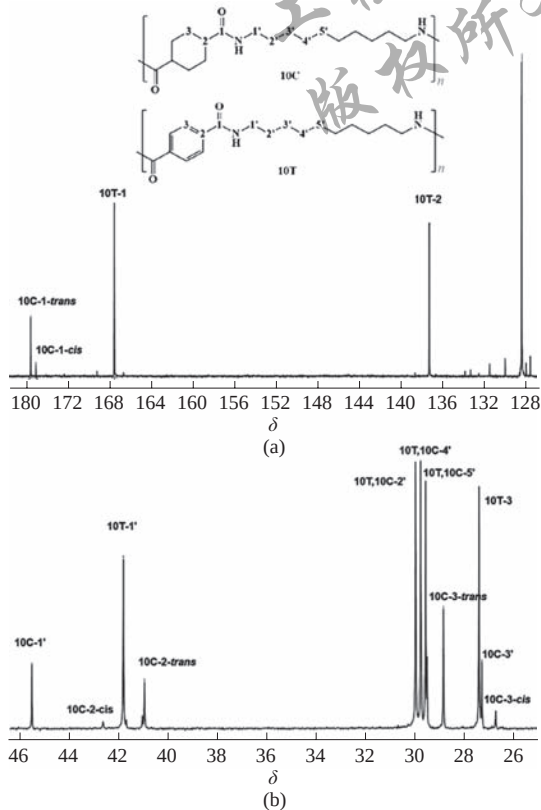


图1 PA10T/10C 系列聚合物的红外光谱

(3) 核磁共振谱。

为了进一步确认 PA10T/10C 系列聚合物的结构,对其进行了核磁碳谱分析,由于系列聚合物在核磁碳谱中的特征吸收峰保持一致,因此仅以 3[#] 实验方案中的 PA10T/10C(75/25) 聚合物为例进行分析,结果见图 2。参考半芳香族聚酰胺的核磁碳谱分析文献^[19],结合 PA10T/10C 聚合物中碳原子的化学环境,可对谱图中的出峰进行逐一归属。从图 2 可以看出,PA10T/10C 聚合物结构单元中的每一个碳原子,均能在谱图中找到相应出峰。



δ 范围: a—128~180; b—26~46

图2 PA10T/10C (75/25) 聚合物核磁共振谱

值得注意的是,PA10T/10C 聚合物分子链中的六元脂环结构存在顺反异构,如图 2 所示,在 $\delta=179.77$ 和 $\delta=179.23$ 位置出现了两个与六元脂环相连的 C=O 碳原子峰,分别为反式结构和顺式结构的 C=O 碳出峰^[20]。对两个峰进行积分可知,PA10T/10C (75/25) 聚合物分子链中,顺式和反式结构的比例为 16/84。B. Vanhaecht 等^[20-21] 研究发现,含有六元脂环的单体在聚合过程中存在异构化现象,即顺反结构比例在聚合过程中会发生改变。这一过程主要受聚合反应温度的影响,相同的聚合温度条件下,最终产物的顺反结构比例大致相同。

PA10T/10C 聚合物分子链中 10T 结构单元的 C=O 碳原子 (10T-1) 出峰位置为 $\delta=170.99$ 。对该峰进行积分,并与 10C 结构单元的 C=O 碳原子 (10C-1-trans 和 10C-1-cis) 峰积分值进行比较可知,PA10T/10C (75/25) 聚合物中实际的 10T 与 10C 结构单元比例为 73/27,与设计比例接近,确认聚合物制备成功。

2.2 热性能

(1) 热稳定性。

PA10T/10C 系列聚合物的热分解曲线见图 3, 95% 和 90% 质量保持率温度见表 2。可以看出,PA10T/10C 系列聚合物的热分解曲线与 PA10T 相同,失重 5% 和 10% 温度分别达到 440℃ 和 450℃ 以上。说明分子链中六元脂环的含量对聚合物的热分解情况没有影响,制备的 PA10T/10C 系列聚合物均具有优异的耐热性能。

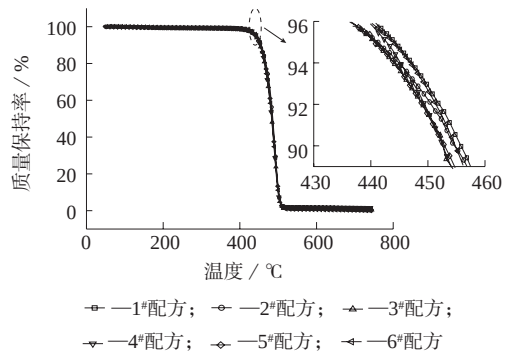


图3 PA10T/10C 系列聚合物的热分解曲线

表2 PA10T/10C 系列聚合物的热稳定性能

配方编号	失重 5% 温度	失重 10% 温度
1 [#]	444	456
2 [#]	441	454
3 [#]	441	452
4 [#]	441	453
5 [#]	442	453
6 [#]	444	455

(2) 熔融与结晶性能。

PA10T/10C 系列聚合物的熔融结晶曲线见图 4。从图 4 可以看出, PA10T/10C 系列聚合物的熔融曲线上有两个熔融峰, 对应两个熔融温度。温度较高的熔融温度 T_{m1} 随着六元脂环含量提高出现先下降后上升的趋势: 纯 PA10T 的 T_{m1} 为 316.0℃, 随着六元脂环含量提高, T_{m1} 逐渐降低, 当 PA10T/10C 比例为 75/25 时, T_{m1} 达到最小值 303.5℃, 之后随着六元脂环含量提高, T_{m1} 逐渐升高, 当为纯 PA10C 时, T_{m1} 达到最大值 335.2℃。与熔融温度的变化情况类似, 结晶温度 T_c 也存在随着六元脂环含量提高出现先下降后上升的趋势, 同样在 PA10T/10C 比例为 75/25 时, T_c 达到最小值。熔融温度、结晶温度与熔融焓 (ΔH_m) 值见表 3, 从表 3 可以看出, 随着六元脂环含量的提高, 聚合物的熔融焓 ΔH_m 值逐渐降低。产生这种现象的原因是, 对于 PA10T/10C 共聚物, 六元脂环的引入会破坏原有均聚 10T 链段的熔融结晶行为, 导致在一定的含量

范围内出现熔融温度和结晶温度下降。当六元脂环的含量继续提高, 10C 链段对熔融温度和结晶温度的影响逐渐占主导, 六元脂环的刚性大于苯环, 分子链段的活动能力降低, 因此熔融温度和结晶温度开始逐渐提高。当聚合物为纯 PA10C 时, 熔融温度和结晶温度达到最大值。熔融焓方面, 由于六元脂环存在顺反异构行为, 相对于苯环, 六元脂环的分子链段对称性和规整性明显降低, 所以随着六元脂环含量的提高, 熔融焓持续下降。

2.3 力学性能

PA10T/10C 系列聚合物的力学性能见表 4。随着六元脂环含量提高, 聚合物的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量呈现出先下降后上升的趋势, 与熔融结晶温度的变化趋势相同。这是因为虽然六元脂环刚性大于苯环, 但少量六元脂环的加入, 会导致原有均聚 10T 链段的有序结晶结构被破坏, 所以拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量出现下降。当六元脂环含量继续提高时, 其刚性的影响逐渐开始占主导, 所以拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量开始上升。与拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量的变化趋势不同, 断裂伸长率和缺口冲击强度随着六元脂环含量提高逐步降低。这是因为引入刚性的六元脂环后, 链段的活动能力下降, 受到拉伸和冲击时聚合物表现出脆性。

表 4 PA10T/10C 系列聚合物的力学性能

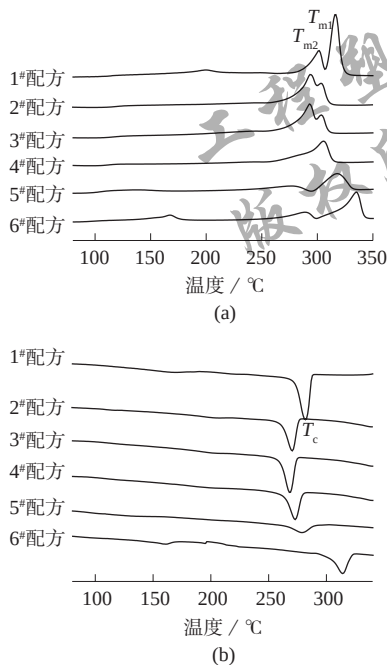
配方编号	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)
1 [#]	83	15	101	2405	9.7
2 [#]	76	10	94	2243	8.2
3 [#]	65	8	87	1948	6.9
4 [#]	72	5	91	2282	5.3
5 [#]	77	6	95	2385	4.7
6 [#]	85	5	100	2493	3.4

2.4 光学性能

PA10T/10C 系列聚合物的透光率和雾度见表 5。可以看出, 随着六元脂环含量的提高, 聚合物的透光率逐渐提高, 雾度逐渐降低。这是因为相对于苯环, 六元脂环的顺反异构行为会导致分子链段对称性和规整性降低, 聚合物的结晶度下降, 非晶区域

表 5 PA10T/10C 系列聚合物及改性后的颜色数据

配方编号	聚合物透光率	聚合物雾度	改性后初始反射率	改性后老化反射率
1 [#]	37.6	95.1	95.18	72.46
2 [#]	44.8	94.8	95.22	74.63
3 [#]	48.9	92.6	95.29	76.32
4 [#]	61.7	74.1	95.62	80.17
5 [#]	66.5	69.6	95.71	82.25
6 [#]	67.7	67.9	95.80	83.98



a—熔融曲线; b—结晶曲线

图 4 PA10T/10C 系列聚合物的熔融结晶曲线

表 3 PA10T/10C 系列聚合物的熔融结晶数据

配方编号	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
1 [#]	316.0	301.2	281.6	56.7
2 [#]	303.8	294.4	270.3	48.9
3 [#]	303.5	292.5	268.7	46.5
4 [#]	305.5	273.1	273.1	37.8
5 [#]	317.9	280.1	278.6	35.6
6 [#]	335.2	288.8	313.8	29.7

增大。当光线通过聚合物时,在晶区界面会发生反射和折射,而在非晶区大部分光可以直接通过,所以非晶区域增大会导致聚合物的透明性提高。

将 PA10T/10C 系列聚合物与钛白粉通过双螺杆挤出机共混挤出后注塑成方板,其初始反射率和紫外光老化后反射率数值见表 5。从表 5 可以看出,随着 PA10T/10C 系列聚合物中六元脂环含量提高,其改性后的色板初始反射率轻微提高,而紫外光老化后的反射率显著提高。这是因为聚合物的透明度随六元脂环的含量提高,经过钛白粉填充改性之后,材料更接近钛白粉本身的颜色,受树脂颜色的干扰更少,因而具有更高的初始反射率。在紫外光老化条件下,分子链中的苯环可形成共轭体系,导致聚合物的能隙变窄,对于短波长光吸收多,加剧材料老化^[22],进而颜色加深,反射率下降。然而,随着六元脂环含量提高,苯环含量降低,聚合物对于短波长光吸收减少,并且由于六元脂环独特的空间异构现象,破坏了聚合物分子的共平面性^[22],导致吸收光的波长向短波方向移动,同时吸收强度进一步降低,所以材料具有更优异的耐光老化性能,老化反射率更高。

3 结论

(1) 在 PA10T 的基础上,以 1,4-环己烷二甲酸取代对苯二甲酸,制备了含六元脂环的生物基聚酰胺 PA10T/10C。红外和核磁共振谱检测结果表明成功合成了目标产物。

(2) 在一定含量范围内,六元脂环的加入破坏了分子链的规整度和结晶性,然而随着六元脂环含量继续提高,其刚性特征逐渐占主导,因此 PA10T/10C 系列聚合物的熔融和结晶温度、力学性能随六元脂环含量提高,呈现出先下降后上升的趋势。

(3) 随着六元脂环含量提高,聚合物的透光率逐渐升高,雾度逐渐下降。经由钛白粉填充改性后聚合物具备优异的初始反射率,并且紫外光老化后的反射率显著提高,特别适用于 LED 反射支架领域。

参考文献

- [1] 张传辉,曹民,姜苏俊,等.一种半芳香共聚酰胺树脂和由其组成的聚酰胺模塑组合物:CN106336508A[P].2017-01-18.
Zhang Chuanhui, Cao Min, Jiang Sujun, et al. Semi-aromatic copolyamide resin and polyamide model composition comprising same:CN106336508A[P].2017-01-18.
- [2] Kozo T, Takaharu S, Shimon K. Polyamide composition for reflective plate, reflective plate, light-emitting device comprising said reflective plate, and illumination device and image display device comprising said light-emitting device:EP,2644656A1[P].2013-10-02.
- [3] Fink J K. High performance polymers 12——Poly(phthalamide)s[M]. New York:William Andrew Publishing, 2008:391-422.
- [4] Kemmish D J. Practical guide to high performance engineering plastics3——Semi-aromatic polyamides (polyphthalamides)[M]. Shropshire:iSmithers, 2011:47-56.
- [5] Alessandro B, Glenn P D, Glenn W C, et al. Polyester compositions with improved whiteness:WO,2015091119a1[P].2015-06-25.
- [6] Gon K T, Moo P C, Jin J Y, et al. Polyester resin composition having improved mechanical properties and moldability:US, 10468568B2[P].2015-03-31.
- [7] Kaoru O, Hideto O, Hiroki E, et al. Resin composition for reflective material, and reflective panel including same:EP, 3163332A1[P].2017-05-03.
- [8] Bühler F S, Hala R. Transparent, amorphous polyamide moulding compounds and use thereof:US, 9403942B2[P].2016-08-02.
- [9] Shinji I, Kazunori T, Yu N. Copolymer polyamide:EP,2662397A1[P].2013-11-13.
- [10] Shinji I, Kazunori T, Yu N. Polyamide and polyamide composition:EP2687555A1[P].2014-01-22.
- [11] Yasukazu S, Teruaki S, Hiroki M, et al. Polyamide, polyamide composition and method for producing polyamide:EP2270067A1[P].2011-01-05.
- [12] Shinji I, Koichi N, Yu N. Polyamide, polyamide composition, and molded article:EP,2871201A1[P].2015-05-13.
- [13] Shinji E, Kazunori T, Yu N. Copolymer polyamide:WO, 2012093722A1[P].2012-07-12.
- [14] Hideaki T. Polyamide resin:WO,2014042098A1[P].2014-03-20.
- [15] Kensuke K, Hideaki T, Go T. Polyamide resin composition and molded article thereof:WO2016098812A1[P].2016-06-23.
- [16] Nobuhiro O, Hideaki T. Polyamide resin composition:WO, 2014051120A1[P].2014-04-03.
- [17] Kozo T, Takaharu S, Shimon K. Polyamide composition for reflective plate, reflective plate, light-emitting device comprising said reflective plate, and illumination device and image display device comprising said light-emitting device:EP,2644656A1[P].2013-10-02.
- [18] Kozo T, Hideharu M, Ryu K. Reflector for led and light-emitting device equipped with same:WO,2011027562A1[P].2011-03-10.
- [19] Zhang C, Cao M, Jiang S, et al. Quick analysis of composition of semi-aromatic copolyamide via ¹³C NMR study[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2019, 1(24):40-53.
- [20] Vanhaecht B, Teerenstra M, Suwier D, et al. Controlled stereochemistry of polyamides derived from cis / trans-1, 4-cyclohexanedicarboxylic acid[J]. Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry, 2001, 39:833-840.
- [21] Vanhaecht B, Rimez B, Willem R, et al. Influence of stereochemistry on the thermal properties of partially cycloaliphatic polyamides[J]. Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry, 2002, 40(12):1962-1971.
- [22] Clayden J, Greeves N, Warren S G. Organic chemistry[M]. New York:Oxford University Press, 2001.