

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.12.003

对苯二甲酸改性热塑性聚酰胺弹性体的合成与表征

石坤, 兰建武, 黄夏, 古隆, 郑威

(四川大学轻纺与食品学院, 成都 610065)

摘要: 采用熔融缩聚法, 以 ϵ -己内酰胺 (CPL), 对苯二甲酸 (PTA) 和聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG) 为原材料合成了一系列具有酰胺结构的 PTA 改性热塑性聚酰胺 (PA) 弹性体 (TPAE)。其中 PTA 是用来代替传统己二酸作为分子量控制剂。采用乌氏黏度计测试了 PTA 改性 TP AE 的特性黏度, 通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 确定 PTA 改性 TP AE 的分子结构, 通过差示扫描量热 (DSC) 法、热重 (TG) 分析仪测试分析了 PTA 改性 TP AE 的热性能, 采用 X 射线衍射 (XRD) 仪表征了 PTA 改性 TP AE 的结晶性能, 同时还测试了 PTA 改性 TP AE 纤维的力学性能。通过 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 分析表明, 成功合成了 PTA 改性的 TP AE。DSC 分析结果表明, 合成的 PTA 改性的 TP AE 最低熔点为 96.1°C , 而最高可达到 193.5°C 。TG 分析结果表明, 当 PTA 改性 TP AE 中 PA 硬链段含量高于 35% 时, PTA 改性 TP AE 的起始分解温度 (失重 5%) 均高于 369°C 。XRD 分析结果显示, 随着 PTA 改性 TP AE 中 PA 硬链段含量的增加, 即 PTA 含量的下降, PTA 改性 TP AE 的结晶性能相应增加。由力学性能数据可知, 合成的 PTA 改性的最大断裂伸长率为 1 123.1%, 最大断裂强度为 0.901 cN/dtex 。

关键词: 聚酰胺; 热塑性弹性体; 对苯二甲酸; 己内酰胺; 熔融缩聚

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)12-0014-06

Synthesis and Characterization of Thermoplastic Polyamide Elastomers Modified with Terephthalic Acid

Shi Kun, Lan Jianwu, Huang Xia, Gu Long, Zheng Wei

(College of Light Industry & Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : Thermoplastic polyamide (PA) elastomers (TPAE) modified with terephthalic acid (PTA) were synthesized with ϵ -caprolactam (CPL), PTA and polytetramethylene-oxide glycol (PTMG) through a one-step melt polymerization. PTA was used as the molecular weight control agent to replace the traditional adipic acid. Intrinsic viscosity and chemical structure were investigated by means of ubbelohde viscometer, FTIR and $^1\text{H-NMR}$. The thermal properties were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TG) analysis. X-ray diffraction (XRD) results characterized the crystalline structure of the TP AE-modified by PTA. Meanwhile, the mechanical properties were tested. The results of FTIR and $^1\text{H-NMR}$ show that the TP AE modified by PTA are successfully synthesized. The results of DSC show that the minimum melting temperature is 96.1°C and the maximum is 193.5°C . The TG results indicate that the 5% weight loss temperature is above 369°C when the PA hard segment content higher than 35%. XRD results show that the crystallization of the TP AE increases with the content of PA hard segments increase. Moreover, the largest breaking strength and elongation at break are 0.901 cN/dtex and 1 123.1%, respectively.

Keywords : polyamide ; thermoplastic elastomer ; terephthalic acid ; caprolactam ; melt polycondensation

热塑性聚酰胺 (PA) 弹性体 (TPAE) 是一种新型的热塑性弹性体材料, 具有优良的韧性, 耐磨性, 耐疲劳性, 耐寒、热性以及加工成型性等特点, 与传统的聚醚酯、聚氨酯热塑性弹性体相比, 具有成型性更好、密度小、低压缩蠕变及高伸长率等特点, 是一种良好的可制备弹性纤维的材料, 在工业和商业方面得到了广泛的应用^[1-6]。TPAE 是由高熔点的结晶性 PA 作为硬链段以及非结晶性低熔点的聚醚或聚酯作为软链段交替构成, 且软、硬链段之间的混合自由能大于零, 从而形成交替分布的嵌段共聚

物。常用的硬链段材料为聚酰胺 6 (PA6), 聚酰胺 66 (PA66) 以及芳香族 PA 等, 同时软链段可选用不同分子量的聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG)、聚乙二醇 (PEG)、聚丙二醇 (PPG) 以及双端羟基的脂肪族聚酯等^[7-11]。选择不同的软硬链段材料、不同的聚合度以及不同的软硬链段配比, 可以制备各种不同性能的 TP AE。

联系人: 兰建武, 教授, 主要从事高性能纤维、聚醚酯弹性体的开发与研究

收稿日期: 2016-09-16

S. Fakirov 等^[9]以己二酸通过 ε -己内酰胺 (CPL) 的水解开环合成羧基封端的 PA6 低聚物,然后将低聚物与不同分子量的 PEG 进行缩聚反应,结果表明,对于聚合物性能的影响,PA6 嵌段的含量比聚醚嵌段长度要大得多。Fan Xiaodong 等^[12]发现,PA 的性能很大程度上取决于所使用的二元胺的灵活性和分子量,且短链二元胺能增强聚合物的物理性能。Yi Chunwang 等^[11]研究了己二酸含量以及二元羧基封端的 PA6 端氨基的含量对聚合物平均分子量的影响,结果发现,当己二酸含量控制在 15% 时,所合成的聚合物有高的熔点、低的玻璃化转变温度和优良的力学性能,而且,他们还发现,最终聚合物的热和力学性能很大程度上受氨基含量的影响。

目前常用的方法是利用 CPL 和二元羧酸反应,氨基己酸作为开环剂制备双端羧基的 PA 预聚体,所以二元羧酸的加入一方面能够作为封端剂使 PA 预聚体末端都为羧基,另一方面,二元羧酸也是 PA 预聚体的分子量控制剂。因二元羧酸也会作为分子链的一部分存在于 PA 弹性体中,所以其种类除了影响聚合反应外,也影响着聚合物的性能。传统方法中通常以己二酸作为分子量控制剂,但在其作用下,CPL 的转化率较低,使得未反应的原材料残余较多;若采用对苯二甲酸 (PTA) 作为封端剂则可以提高原材料的转化率,从而减少原材料的回收,也可在一定程度上提高聚合物的相对分子量^[13]。

笔者以 CPL, PTA, PTMG 为原材料,氨基己酸为开环剂,采用熔融缩聚法合成以 PTA 改性的 TP AE,并通过控制 PTA 的量来控制弹性体中 PA 硬链段的分子量,以制备不同性能的 PTA 改性 TP AE,分析 PA 硬链段分子量大小对于 PTA 改性 TP AE 性能的影响,并研究改性后 TP AE 的热性能和力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTMG, PTA, CPL 及间甲酚、钛酸四丁酯:分析纯,成都科龙化工试剂厂;

6-氨基己酸:分析纯,阿拉丁(中国)有限公司。

1.2 主要仪器及设备

核磁共振 (NMR) 仪: Bruker AV II -400 MHz 型,瑞士 Bruker 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC-60 型,日本岛津公司;

热失重 (TG) 分析仪: DTG-60(H) 型,日本岛津公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Tracer 100 型,日本岛津公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: X-pert 型,荷兰飞利浦公司;

小型单孔熔融纺丝机、纤维拉伸仪: 实验室自制;

纤维电子强力仪: YG001A 型,太仓纺织仪器厂;

乌氏黏度计: 口径 1 mm,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 PTA 改性 TP AE 的合成

在容量为 100 mL 的玻璃三颈瓶中分别加入 PTA, CPL, PTMG 及 6-氨基己酸。按表 1 中 PTA 和 CPL 的物质的量之比加入 PTA 和 CPL, PTMG 与 PTA 的物质的量之比为 1.0~1.2:1, 6-氨基己酸为 CPL 质量的 3%~4%。首先,向反应体系中通入氮气,时间约 5 min,使得氮气置换出反应体系中的空气,确保整个反应过程在氮气气氛下进行。随后,停止通入氮气,使反应体系开始缓慢升温至 160℃,并于 160℃ 温度下保持 30 min,让反应体系中的 CPL 在 6-氨基己酸的条件下进行充分的开环反应。然后向反应体系中加入催化剂钛酸丁酯(不超过样品总质量的 1%),再升温至 250℃,并保持 1.5 h。待三颈瓶内无明显反应现象后开始减压聚合,随着反应时间的增加,聚合物的黏度逐渐增大,待聚合物熔体有明显的爬杆效应后,高温出料并立刻倒入冷水中,得到 PTA 改性 TP AE,具体反应方程式如图 1 所示。

表 1 PTA 改性 TP AE 的物性参数及宏观物理表现

编号	CPL 与 PTA 物质的量之比	PA 硬链段分子量	PA 硬链段含量 / %	特性黏度 / (dL · g ⁻¹)	宏观物理表现
P-1	2 : 1	392	28.0	1.010	浅黄透明, 纺丝性能欠佳
P-2	2.5 : 1	448	30.9	1.081	浅黄透明, 纺丝性能欠佳
P-3	3 : 1	505	33.5	1.013	浅黄透明, 纺丝性能一般
P-4	3.5 : 1	561	35.9	1.112	浅黄透明, 纺丝性能好
P-5	4.5 : 1	674	40.3	1.075	浅黄半透明, 纺丝性能好
P-6	5 : 1	731	42.2	1.108	浅黄半透明, 纺丝性能好
P-7	7 : 1	957	48.9	1.045	浅黄不透明, 纺丝性能一般

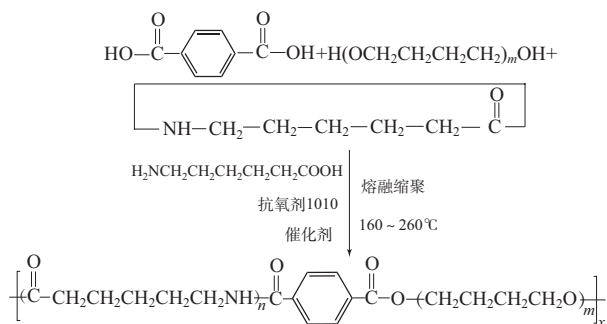


图1 PTA改性TPAE的合成反应方程式

为了更好地进行对比分析,在TPAE结构设计上,合成了含有不同分子量PA硬链段的PTA改性TPAE,其PA硬链段分子量大小分别是392,448,505,561,674,731及957,为了方便对比分析,将该系列PTA改性TPAE分别命名为P-1, P-2, P-3, P-4, P-5, P-6,和P-7。PTA改性TPAE的物性参数和宏观表现见表1。

1.4 PTA改性TPAE纤维的制备

用实验室自制的单孔熔融纺丝机进行熔融纺丝实验,纺丝温度为180~220℃,然后对初生纤维在60℃下用自制的拉伸仪进行热拉伸,拉伸倍数为1,2,3,4,5倍,拉伸完成后在60℃下进行热定型处理,得到后拉伸处理的纤维,待用。

1.5 性能测试

FTIR分析: 采用KBr压片制样,测量范围为400~4000 cm⁻¹,光谱分辨率为4 cm⁻¹;

¹H-NMR分析: 溶剂为氘代二甲基亚砜和氘代氯仿(CDCl₃)混合溶剂(体积比为1:9),以四甲基硅烷为内标做参比;

DSC分析: 测量范围为50~300℃,升温速率为10℃/min,氮气气氛;

TG分析: 测量范围为50~600℃,升温速率为10℃/min,氮气气氛;

XRD分析: 用显微熔点仪将PTA改性TPAE压制成0.5 mm的薄膜样品,使用Ni滤波片以及Cu靶,扫描范围为5°~60°,扫描速度为2°/min;

纤维力学性能测试: 拉伸速度为60 mm/min;

特性黏度测试: 在30℃条件下测试浓度为0.5 g/dL的间甲酚溶液的特性黏度。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

系列PTA改性TPAE的FTIR谱图如图2所示。由图2可以看出,在3300 cm⁻¹处为酰胺基

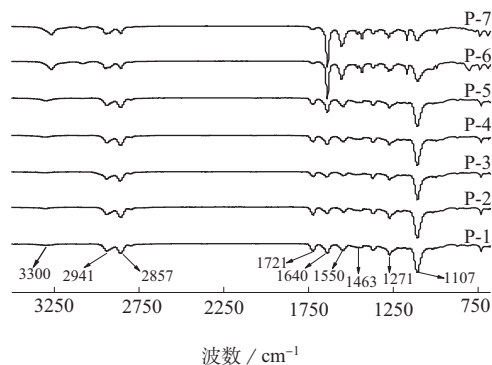
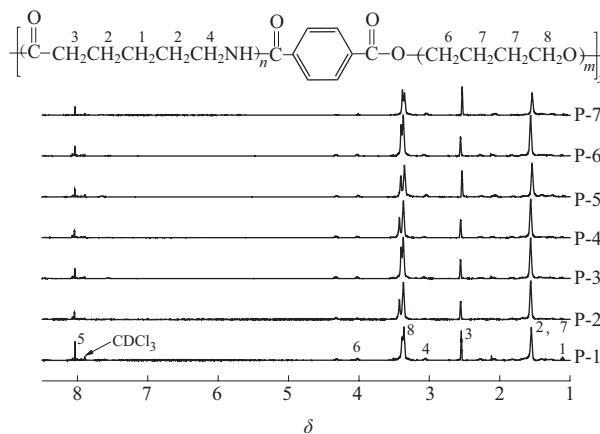


图2 PTA改性TPAE的FTIR谱图

团中N—H键的伸缩振动吸收峰^[14],在1640 cm⁻¹处为酰胺基中C=O伸缩振动峰^[8];同时,在1550 cm⁻¹和1463 cm⁻¹处分别是N—H弯曲振动耦合和C—N伸缩振动吸收峰^[3]。在1721 cm⁻¹和1271 cm⁻¹处分别是羰基C=O和酯基—COO—的特征吸收峰,表示聚酰胺酸末端—COOH键与聚醚的—OH键结合形成了酯基^[15]。在2941 cm⁻¹和2857 cm⁻¹处是PTMG上的亚甲基(C—H)的对称和不对称振动吸收峰;此外,在1107 cm⁻¹处还出现了PTMG的特征吸收峰^[16]。表明,PTA被引入到了TPAE中。

2.2 ¹H-NMR分析

图3为PTA改性TPAE的¹H-NMR谱图,图中所显示的特征峰对应PTA改性TPAE化学式中相应的氢。

图3 PTA改性TPAE的¹H-NMR谱图

由图3可知,在δ=8.069处为封端剂PTA苯环5位上的C—H特征峰;δ=1.550处的特征峰对应2和7位亚甲基上氢的化学位移;图中1位为δ=1.279处为PA6链段中羧基γ位亚甲基质子的特征峰,此外,δ=2.540和δ=3.064对应的是3和4位

的化学位移^[14];在 $\delta=3.304\sim 3.480$ 处是8位亚甲基上的质子峰,在 $\delta=4.327$ 为6位亚甲基上的特征质子峰^[17]。而在 $\delta=7.951$ 处显示的是 CDCl_3 的特征峰^[18]。由此可知,聚合物化学式中各类氢的特征峰均在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中显示,且结合上述的FTIR分析,可以得出聚合物的化学分子结构和预想中的分子结构一致,表示PTA改性TPAE的合成成功。

2.3 DSC 分析

PTA改性TPAE的DSC曲线如图4所示。

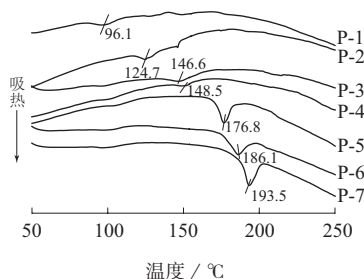


图4 PTA改性TPAE的DSC曲线

由图4可以看到,在PTMG分子量不变的情况下,随着PTA改性TPAE中PTA含量的减少,即PA硬链段分子量的增加,PTA改性TPAE的熔融温度相应增加,向高温区移动,具体的熔融温度为: P-7(193.5 °C) > P-6(186.1 °C) > P-5(176.8 °C) > P-4(148.5 °C) > P-3(146.6 °C) > P-2(124.7 °C) > P-1(96.1 °C),导致熔融温度变化趋势的原因是:随着PTA含量的减少,即PA硬链段分子量的增加,PTA改性TPAE中的酰胺基团增加,使得PTA改性TPAE的热性能得到一定的提升,表现为PTA改性TPAE的熔融温度增大;另一方面,随着PTA改性TPAE中PA硬链段长度的增加,邻近酰胺基团的分子间形成氢键的可能性也会相应增加,从而使得氢键的数量增加,也会导致PTA改性TPAE的熔点提高^[19]。

2.4 TG 分析

PTA改性TPAE的TG曲线如图5所示,其相应的热分解特征参数见表2。

总体而言,PTA改性TPAE的热分解温度在300 °C以上,但PA硬链段含量较少($< 35\%$)的P-1, P-2和P-3在300 °C之前有少量的分解,可能的原因是材料体系中残留有少量的水分和小分子的物质;当温度达到340 °C左右时, P-1, P-2和P-3出现了5%的失重,标志着PTA改性TPAE大分子的热分解开始,而随着PA硬链段含量的增加, P-4, P-5, P-6和P-7的失重5%的热分解开始温度升高

至369 °C以上。由此可知,随着PTA改性TPAE中聚酰胺的分子量增加,其硬链段的含量增加,从而促使了材料的热稳定性随之增加。这可能是由于随着强极性的酰胺键含量增加,使得分子之间的相互作用力大大增加,从而导致其热稳定性能增大。由此可知,当PA硬链段含量增加到35%后,PTA改性TPAE的热稳定性能得到了明显提高。

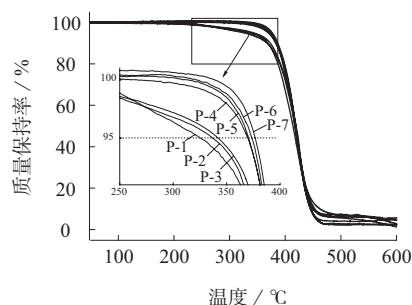


图5 PTA改性TPAE的TG曲线

表2 PTA改性TPAE的热降解特征参数

编号	$T_5\%$ / °C	$T_{20\%}$ / °C	$T_{50\%}$ / °C	500 °C时的质量保持率 / %	T_m / °C
P-1	325.5	390.4	417.1	7.45	96.1
P-2	340.3	386.8	414.0	6.93	124.7
P-3	343.5	391.4	419.6	5.58	146.6
P-4	369.8	397.8	418.5	2.17	148.5
P-5	370.5	397.2	418.8	2.76	176.8
P-6	373.5	395.5	417.7	6.18	186.1
P-7	376.5	398.9	418.7	4.02	193.5

注: $T_5\%$, $T_{20\%}$, $T_{50\%}$ 分别代表PTA改性TPAE热失重率为5%, 20%和50%时对应的温度; T_m 表示PTA改性TPAE的熔融温度。

2.5 XRD 分析

PTA改性TPAE的XRD曲线如图6所示。

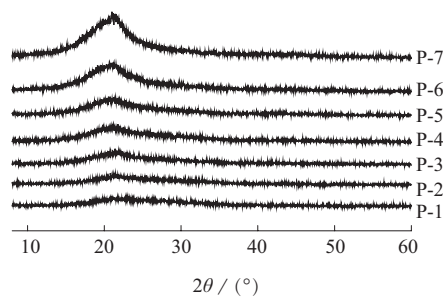


图6 PTA改性TPAE的XRD曲线

由图6可以得知,随着PTA含量的降低,PTA改性TPAE的衍射峰强度逐渐增加。由于衍射峰的强度主要取决于微晶的尺寸和晶粒数目,而在低含量PTA时,PA硬链段的含量高,PTA改性TPAE中PA硬链段的结晶完善,结晶含量高,所以衍射峰的强度高,相反地,PA硬链段含量低时,软段的含量大,导致硬链段结晶不完善,从而使得晶粒数目和结晶的含量下降。

2.6 力学性能分析

表3为PTA改性TPAE纤维的力学性能。

表3 PTA改性TPAE的力学性能

编号	断裂强度/(cN·dtex ⁻¹)	断裂伸长率/%
P-1	0.134	1 123.1
P-2	0.178	1 020.0
P-3	0.548	901.9
P-4	0.602	871.1
P-5	0.698	790.3
P-6	0.844	741.6
P-7	0.901	515.4

从表3可以看出,随着PTA含量的减小,即PA硬链段含量的增加,PTA改性TPAE的断裂强度由0.134 cN/dtex逐渐增加到0.901 cN/dtex,相反地,随着PTA含量的减小,PTA改性TPAE的断裂伸长率从1 123.1%逐渐下降到515.4%。这是由于分子内酰胺键的增加,大分子极性增加,刚性较大,在受到拉伸作用时其分子不易伸展,分子间的滑移较小,宏观表现为断裂强度大,断裂伸长率小^[20]。这说明PTA的含量对于PTA改性TPAE的力学性能有很大的影响,可以通过控制PTA的含量来决定PTA改性TPAE的力学性能。

3 结论

(1) 通过FTIR和¹H-NMR测试表明,采用一定物质的量之比的PTA, CPL, PTMG,可以合成PTA改性TPAE。

(2) 通过DSC分析可知,PTA改性TPAE熔融温度的变化比较大,最低为96.1℃,而最高可达到193.5℃,且随着体系中PA硬链段含量的增加,即PTA含量的下降,PTA改性TPAE的熔融温度逐渐增大。由TG测试结果可知,当体系内硬链段含量高于35%时,PTA改性TPAE的起始分解温度均高于369℃,且随着PA硬链段含量的增加,改性TPAE的热稳定性有所增加。

(3) XRD测试结果显示,随着PTA改性TPAE中PA硬链段含量的增加,即PTA含量的下降,PTA改性TPAE的结晶性能相应增大。

(4) 对PTA改性TPAE的纤维的力学性能测试分析表明,随着PA硬链段含量的增加,即PTA含量的减少,纤维的强度增大,断裂伸长率反而减小。其最大断裂伸长率为1 123.1%,最大断裂强度为0.901 cN/dtex。

参考文献

[1] Liu Mingyong, Li Kaifeng, Yang Shaohui, et al. Synthesis and ther-

mal decomposition of poly(dodecamethylene terephthalamide)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(3): 369-376.

[2] 张英伟,王文志,杨克俭,等.多嵌段共聚酯酰胺弹性体的制备及性能研究[J].塑料工业,2013,41(2):16-19.

Zhang Yingwei, Wang Wenzhi, Yang Kejian, et al. Synthesis and characteristics of multi-block copolymer polyamide elastomer[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(2): 16-19.

[3] 雷景新,郭东阳,高俊,等.聚酰胺弹性体的合成及结果与性能分析[J].高分子材料科学与工程,2014,30(2):100-104.

Lei Jingxin, Guo Dongyang, Guo Jun, et al. Synthesis, structure and properties of nylon elastomer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(2): 100-104.

[4] Hsiao Sheng-Huei, Leu Wen-Tsuen. Synthesis and properties of novel aromatic poly(ester-amide)s derived from 1,5-bis(3-aminobenzoyloxy)naphthalene and aromatic dicarboxylic acids[J]. Polymer International, 2005, 54: 392-400.

[5] 肖勤莎,罗毅.聚酰胺系热塑性弹性体[J].合成橡胶工业,1998,21(6):372-375.

Xiao Qinsha, Luo Yi. Thermoplastic polyamide Elastomer[J]. China Synthetic Rubber Industry, 1998, 21(6): 372-375.

[6] 邱贤亮,游德军,岑兰,等.聚酰胺类热塑性弹性体的研究进展[J].橡胶工业,2012,59(3):187-190.

Qiu Xianliang, You Dejun, Qin Lan, et al. The research progress of polyamides thermoplastic elastomer[J]. Rubber Industry, 2012, 59(3): 187-190.

[7] Wang Wenzhi, Huang Anmin, Liu Aixue, et al. Synthesis and characterization of long chain semiaromatic polyamides based on undecanediamine[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater, 2012, 27: 689-693.

[8] 刘思,李艳玲,李忠银,等.PEG含量对PA6/PEG嵌段共聚物结果与性能的影响研究[J].塑料工业,2014,42(1):95-98.

Liu Si, Li Yanling, Li Zhongyin, et al. Effect of PEG contents on the structure and property of PA6/PEG block copolymer[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(1): 95-98.

[9] Fakirov S, Goranow K, Bosvelieva E, et al. Multiblock poly(ether-ester-amide)s based on polyamide-6 and poly(ethylene glycol), 1. Effect of polyether segment length on the properties of poly(ether-ester-amide)s with various polyamide / polyether ratios[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1992, 193(9): 2391-2404.

[10] Peyravi M, Aredestani M A, Babaluo A A, et al. Synthesis and characterization of nanostructured-segmented block copolyether-anide based on nylon6 and poly(ethylene oxide)[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2010, 28(4): 597-605.

[11] Yi Chunwang, Peng Zhihan, Wang Huaping, et al. Synthesis and characteristics of thermoplastic elastomer based on polyamide-6[J]. Polymer International, 2011, 60(12): 1728-1736.

[12] Fan Xiaodong, Deng Yulin, John W, et al. Synthesis and char-

- acterization of polyamide resins from soy-based dimer acids and different amides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68:305-314.
- [13] 刘艳丽,郭子民,刘思,等.封端剂对 PA6 / PEG 嵌段共聚合的影响研究[J].塑料工业,2013,41(2):20-23.
- Liu Yanli, Guo Zimin, Liu Si, et al. Study on effect of sealing reagents on PA6 / PEG block copolymerization[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(2):20-23.
- [14] 王国建,薛冰.聚醚酰胺嵌段共聚物的合成及表征[J].工程塑料应用,2009,37(6):56-60.
- Wang Guojian, Xue Bing. Synthesis and characterization of poly(ether-block-amide)[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(6):56-60.
- [15] Huang Xia, Lin Shaojian, Shang Jiaojiao, et al. Mechanical, thermal, and ultraviolet resistance properties of poly(ether-ester) / cerium oxide (CeO₂) composite fibers[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2014, 33(13):1 207-1 215.
- [16] Lin Shaojian, Shang Jiaojiao, Lan Jianwu. Mechanical properties and thermal degradation kinetics of a novel thermally stable thermoplastic poly(ester-ether) elastomer containing N'N-bis(2-carboxymethyl) pyromellitimide Unit[J]. Journal of Macromolecular Science:Part A, 2013, 50(10):1 060-1 069.
- [17] 黄勇,周涛,张爱民.脂肪族聚醚酯热塑性弹性体的合成与性能[J].高分子材料科学与工程,2014,30(2):105-109.
- Huang Yong, Zhou Tao, Zhang Aimin. Synthesis and properties of biodegradable aliphatic poly(ether-ester)s thermoplastic elastomers[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(2):105-109.
- [18] 郑让,马宁,张群朝,等.不同 1,4-丁二醇含量聚醚酯 PBT / PTMG 的制备和性能[J].材料研究学报,2013,27(2):149-156.
- Zheng Xuan, Ma Ning, Zhang Qunchao, et al. Preparation and properties of PBT / PTMG block poly(ether ester) with different molar ratio of BDO[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2013, 27(2):149-156.
- [19] 王豪健.聚酰胺 6 型热塑性弹性体的合成及结构性能研究[D].上海:东华大学,2010.
- Wang Haojian. Study on the preparation and structure-property of thermoplastic polyamide-6 elastomer[D]. Shanghai: Donghua University, 2010.
- [20] 刘东辉,司小娟,曹玲玲,等.共聚改性尼龙 6 的弹性和结晶性能的研究[J].材料工程,2008,10(1):276.
- Liu Donghui, Si Xiaojuan, Cao Lingling, et al. Study on the elasticity and crystallization properties of poly(ether amide)-modified PA6[J]. Journal of Material Engineering, 2008, 10(1):276.

欢迎订阅 2017 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2017 年定价 15 元/期,全年 180 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2017 年定价 15 元/期,全年 90 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2016 年底共 44 卷 326 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2016 年底

共 25 卷 115 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址: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

账号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>