

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.05.020

耐高温聚酰胺 6T/66 的热降解机理

李建伟^{1,2}, 麦杰鸿², 姜苏俊², 徐显骏², 杨汇鑫^{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: 采用热重分析法测试了聚酰胺 6T/66 (PA6T/66) 的热稳定性, 确定了热降解机理函数, 通过裂解气相色谱-质谱 (Py-GC-MS) 法分析了 PA6T/66 的热裂解产物, 并通过热裂解产物分析了其热降解过程。结果表明, PA6T/66 在不同升温速率下的降解过程均为一步降解。通过三种“model-free”的拟合方法 (KAS, FWO 和 Tang) 确定了 PA6T/66 的热降解活化能平均值为 224.90 kJ/mol, 并通过 Coats-Redfern 积分法确定了其热降解机理函数类型为三级减速型反应 (F3 型)。进一步通过 Py-GC-MS 分析了 PA6T/66 树脂的热裂解产物为二氧化碳、环戊酮、正己胺、苯甲腈等物质, 并通过热裂解产物推测了其热降解过程的反应方程式。

关键词: 耐高温尼龙; 聚酰胺 6T/66; 降解机理; 降解产物及过程

中图分类号: O663.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)05-0121-05

Thermal Degradation Mechanism of High Temperature Resistant Polyamide 6T/66

Li Jianwei^{1,2}, Mai Jiehong², Jiang Sujun², Xu Xianjun², Yang Huixin^{1,2}

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

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

Abstract: The thermal stability of polyamide 6T/66 (PA6T/66) was tested by thermogravimetric (TG) analysis, and the thermal degradation mechanism function was determined, then the thermal cracking products of PA6T/66 were analyzed by the pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS) method and the thermal degradation process was analyzed through the thermal cracking products. The results show that the degradation process of PA6T/66 resin is a one-step degradation in the TG curves at different heating rates. The average activation energy of thermal degradation of PA6T/66 is determined by three "model-free" fitting methods [Kissinger-Akshira-Sunose (KAS), Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Tang] to be 224.90 kJ/mol. The Coats-Redfern integration method determines the thermal degradation mechanism function type as a tertiary deceleration type reaction (F3 type). Through Py-GC-MS analysis, the thermal cracking products of the thermal degradation of PA6T/66 are CO₂, cyclopentanone, n-hexylamine and benzonitrile, etc. The reaction equation of the thermal degradation process was deduced from the thermal cracking products.

Keywords: high temperature resistant nylon; polyamide 6T/66; degradation mechanism; degradation products and process

耐高温聚酰胺 (PA) 一般是指长期使用温度在 150 °C 以上的 PA 工程塑料^[1]。耐高温 PA 既具有普通 PA 的耐磨性、耐化学腐蚀性、高强度等性能, 还具有优异的耐热性^[2-3]。由于欧洲市场对电子元器件表面贴装技术 (SMT) 过程含铅锡焊的禁令^[4], 普通 PA66 等材料的耐热性无法满足要求, 因此耐高温 PA 材料得到大规模的发展。目前商业应用的耐高温 PA 材料主要有丁二胺类聚合物 (PA4X)、聚对苯二甲酰己二胺 (PA6T)、聚对苯二甲酰壬二胺

(PA9T)、聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10T) 等^[5-9]。由于己二胺单体价格便宜, 所以 PA6T 是目前应用最为广泛的耐高温 PA 材料^[10]。众所周知, 纯 PA6T 材料无法使用, 因此目前商业使用的 PA6T 都是与己二酸、间苯二甲酸、甲基戊二胺等一种或多种单体共聚而成^[11]。而 PA6T/66 既具有刚性和耐热性较好的芳香族链段又具有韧性好的脂肪族链段, 可以通过调节两种链段的比例, 得到性能不同的材料, 所以 PA6T/66 共聚物应用领域非常广泛^[12]。

通信作者: 杨汇鑫, 工程师, 主要研究方向为高温尼龙的聚合和改性

收稿日期: 2022-03-09

引用格式: 李建伟, 麦杰鸿, 姜苏俊, 等. 耐高温聚酰胺 6T/66 的热降解机理 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(5):121-125, 137.

Li Jianwei, Mai Jiehong, Jiang Sujun, et al. Thermal degradation mechanism of high temperature resistant polyamide 6T/66[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(5):121-125, 137.

耐高温 PA6T/66 具有较高的熔点,其制备和成型过程需要经受更高的温度,因此 PA6T/66 材料的热稳定性是其重要性能^[13]。研究材料的降解机理,掌握材料在受热时发生的降解反应机理和产物,对提高 PA6T/66 材料的热稳定性具有重要意义。目前常用的方法是通过非等温热重 (TG) 法研究其降解机理,采用气相色谱-质谱联用^[14]、TG-红外联用等技术研究材料的降解过程^[15-18]。

目前针对 PA6T/66 材料降解机理的研究较少。因此,笔者采用非等温 TG 法测试 PA6T/66 在不同升温速率下的降解过程。首先使用不需要知道聚合物降解过程和反应级数的 FWO, KSA 和 Tang 的三种方法^[13,16,17,19-23],得到聚合物的降解活化能;然后根据计算结果,通过 Coats-Redfern 积分法推测 PA6T/66 共聚物的热降解机制,为提高 PA6T/66 的热稳定性奠定基础。

1 实验部分

1.1 原材料

耐高温 PA6T/66 树脂:相对黏度为 2.20,熔点为 305℃^[10],珠海万通特种工程塑料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

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

气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用仪:Thermo ISQ7000 型,美国 Thermo 公司。

1.3 性能测试

(1) TG 测试。

使用 TG 设备分析 PA6T/66 的热降解机理。将样品置于氮气气氛,流速为 20 mL/min,以 5, 10, 20, 30℃/min 速率由 30℃ 升温至 650℃,测试样品的热稳定性。

(2) 裂解 GC-MS (Py-GC-MS) 分析。

使用 Py-GC-MS 分析 PA6T/66 的降解过程。将样品置于氮气气氛,升温至 450℃ 裂解,通过 GC-MS 联用仪分析其裂解产物。

2 结果与讨论

2.1 PA6T/66 的 TG 分析

图 1 和图 2 分别是 PA6T/66 在不同升温速率下的 TG 和 DTG 图,表 1 为 PA6T/66 初始分解温度和最高分解速率时温度 (分解峰温) 数值。从图 1、图 2 和表 1 中数据可知,随着升温速率的增加,初始分解温度和分解峰温逐渐升高。分析原因是,随着升温速率的增加,试样在相应温度下的停留时间变

短,而树脂受热需要一定时间,因此升温速率升高,对应的初始分解温度和分解峰温均会向高温处偏移。从图 2 中 DTG 曲线可见,不同升温速率下共聚物的热失重只有一个峰,这与缩聚型聚合物高温无氧热降解主要发生无规则断链而失重的机理一致,是一步降解反应。

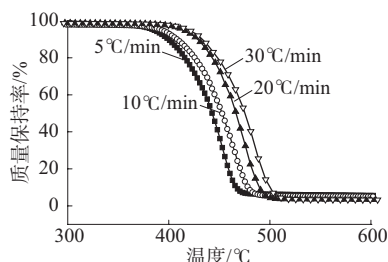


图 1 不同升温率下 PA6T/66 的 TG 曲线

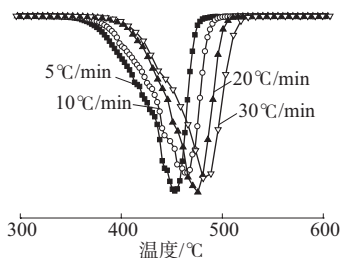


图 2 不同升温率下 PA6T/66 的 DTG 曲线

表 1 PA6T/66 的 TG 数据

升温速率/(℃·min ⁻¹)	T_0 /℃	T_p /℃
5	383.2	453.1
10	393.4	462.9
20	416.3	475.8
30	422.5	481.2

注: T_0 为初始分解温度; T_p 为分解峰温。

2.2 PA6T/66 的热降解活化能及机理函数

使用 TG 分析热降解反应动力参数时,满足基本的关系式 (1):

$$\frac{da}{dt} = k(T)g(\alpha) \quad (1)$$

式中: da/dt ——失重分解速率;

$k(T), g(\alpha)$ ——温度 T 和质量损失率 α 的函数, $g(\alpha)$ 与降解机制有关。

而 $k(T)$ 可以通过 Arrhenius 公式写为式 (2):

$$k(T) = A \exp[-E/(RT)] \quad (2)$$

式中: A, E ——动力学参数,分别代表指前因子及反应活化能;

T ——绝对温度;

R ——通用气体常数,为 8.31 J/(mol·K)。

而在使用非等温 TG 分析降解动力学时,升温速率 β 可以写为式 (3):

$$\beta = dT/dt \quad (3)$$

式中: t ——时间。

因此将关系式 (1) 代入式 (3) 并积分可得以温度 T 为变量的式 (4) :

$$f(\alpha)=g(\alpha)(A/\beta)\exp[-E/(RT)] \quad (4)$$

(1) 活化能值确定。

a.FWO 方法。

根据 Doyle 的研究可通过式 (4) 得到式 (5) :

$$\lg(\beta)=\lg\{AE/[g(\alpha)R]\}-2.315-0.4567E/(RT) \quad (5)$$

由式 (5) 可见,式中 $g(\alpha)$ 为未知函数,而当质量损失率 α 一定时,位置函数 $g(\alpha)$ 为固定值,因此只需以 $\lg(\beta)$ 对 $1/T$ 做曲线拟合,求得直线的斜率,即可得到活化能值。图 3 为使用 FWO 方法,在不同质量损失率下的曲线拟合。

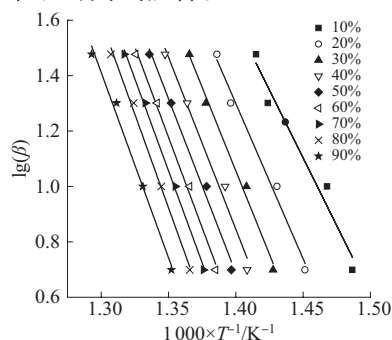


图 3 不同质量损失率下 $\lg(\beta)$ - $1/T$ (FWO) 的曲线拟合

b.KAS 方法。

根据 Coats 和 Redferm 提出的方法,可以得到式 (6) :

$$\ln(\beta/T^2)=\ln\{AR/[g(\alpha)E]\}-E/(RT) \quad (6)$$

同理,做出 $\ln(\beta/T^2)$ 对 $1/T$ 的拟合曲线,即可求得活化能值。图 4 为不同质量损失率下,使用 KAS 方法拟合得到的曲线。

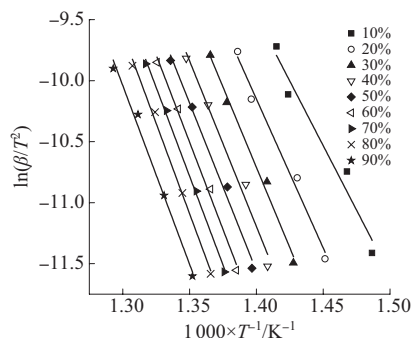


图 4 不同质量损失率下 $\ln(\beta/T^2)$ - $1/T$ (KAS) 的曲线拟合

c.Tang 方法。

根据 Tang 提出的方法,可以得到式 (7) :

$$\ln(\beta/T^{1.894661})=\ln\{AE/[g(\alpha)R]\}+3.65041-1.894661\ln E-1.001450E/(RT) \quad (7)$$

同理,做出 $\ln(\beta/T^{1.894661})$ 对 $1/T$ 的拟合曲线,即

可求得活化能值。图 5 为不同质量损失率下,使用 Tang 方法拟合得到的曲线。

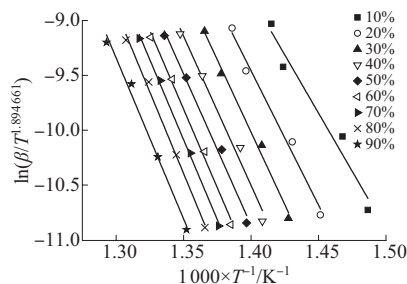


图 5 不同质量损失率下 $\ln(\beta/T^{1.894661})$ - $1/T$ (Tang) 的曲线拟合

通过三种不同的方法计算得到的活化能值见表 2。这三种方法都是“model-free”方法,优点是不需要知道聚合物的反应机理函数即可计算得到反应的活化能值;缺点是单一的简化方法都各有侧重,因此需要多种不同方法综合对比得到聚合物的降解活化能。

表 2 用 FWO, KAS 和 Tang 方法计算的活化能值

$\alpha/\%$	FWO		KAS		Tang	
	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r
10	178.239	0.983	175.965	0.981	176.313	0.981
20	204.209	0.994	203.019	0.993	203.342	0.993
30	219.519	0.996	218.935	0.996	219.245	0.996
40	226.063	0.992	225.657	0.991	225.965	0.992
50	229.118	0.996	228.766	0.995	229.075	0.996
60	237.744	0.998	237.739	0.997	238.041	0.997
70	241.750	0.999	241.873	0.999	242.173	0.999
80	245.957	0.998	246.205	0.998	246.502	0.998
90	243.542	0.996	243.533	0.996	243.842	0.996

注: α 为质量损失率, E 为活化能, r 为 pearson 相关系数。

由表 2 中数据可得,使用 FWO 方法得到的降解活化能均值为 225.13 kJ/mol, KAS 法计算的活化能均值为 224.63 kJ/mol, Tang 法计算得到的活化能均值为 224.94 kJ/mol。不同方法得到的活化能均值十分相近,且拟合曲线的 pearson 相关系数 (r) 值接近 1,拟合结果较好,使用 FWO, KAS 和 Tang 三种方法计算得到的活化能平均值是 224.90 kJ/mol。

从表 2 中数据可见,质量损失率在 10%~40% 时的活化能增长明显高于其在 50%~90% 时的增长。分析原因可能是因为,合成 PA6T/66 树脂时,己二酸占酸总量的 40% 左右,而根据 Goodman 的研究发现^[24],己二酸相对其它酸单体更容易使主链降解,因此质量损失率在 10%~40% 时,其活化能增加较为明显。

(2) 降解机理函数。

通过上述三种“model-free”方法基本可以确定

PA6T/66 共聚物的活化能始值,因此为了进一步确定聚合物的降解机理函数,需要将常用的机理函数代入 Coats-Redfern 法中计算活化能,从而与已知的活化能值匹配,最终确定 PA6T/66 的降解机理函数和降解类型。Coats-Redfern 方程如式 (8) 所示。

$$\ln[g(\alpha)/T^2]=\ln[AR/(\beta E)]-E/(RT) \quad (8)$$

表 3 常见的降解机理函数及用 Coats-Redfern 方法得到的对应活化能值

机理函数类型	动力学机理	积分 $g(\alpha)$ 表达式	升温速率 / ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)			
			5	10	20	30
A2	随机成核和随后生长, $n=1/2$	$[-\ln(1-\alpha)]^{(1/2)}$	82.639	81.332	100.872	89.298
A3	随机成核和随后生长, $n=1/3$	$[-\ln(1-\alpha)]^{(1/3)}$	51.183	50.254	63.191	57.024
A4	随机成核和随后生长, $n=1/4$	$[-\ln(1-\alpha)]^{(1/4)}$	35.455	34.716	44.351	39.696
R1	一维相边界反应	α	126.086	123.900	151.905	138.830
R2	相边界反应,圆柱对称	$1-(1-\alpha)^{(1/2)}$	149.125	146.808	179.921	164.508
R3	相边界反应,球形对称	$1-(1-\alpha)^{(1/3)}$	157.859	155.500	190.561	174.257
D1	二维反应	α^2	263.900	259.699	315.979	289.950
D2	二维扩散,圆柱形对称,减速型	$(1-\alpha) \times \ln(1-\alpha) + \alpha$	291.947	287.570	350.041	321.174
D3	三维扩散,球形对称,减速型	$[1-(1-\alpha)^{(1/3)}]^2$	327.447	322.899	393.292	360.804
D4	三维扩散,圆柱形对称,减速型	$[1-(2/3) \times \alpha] - (1-\alpha)^{(2/3)}$	303.620	299.186	364.259	334.203
F1	随机成核和随后生长, $n=1$	$-\ln(1-\alpha)$	177.006	174.563	213.913	195.652
F2	化学反应,二级减速型	$1/(1-\alpha)$	109.966	109.304	136.354	123.774
F3	化学反应,三级减速型	$1/[(1-\alpha)^2]$	231.661	230.508	284.878	259.838

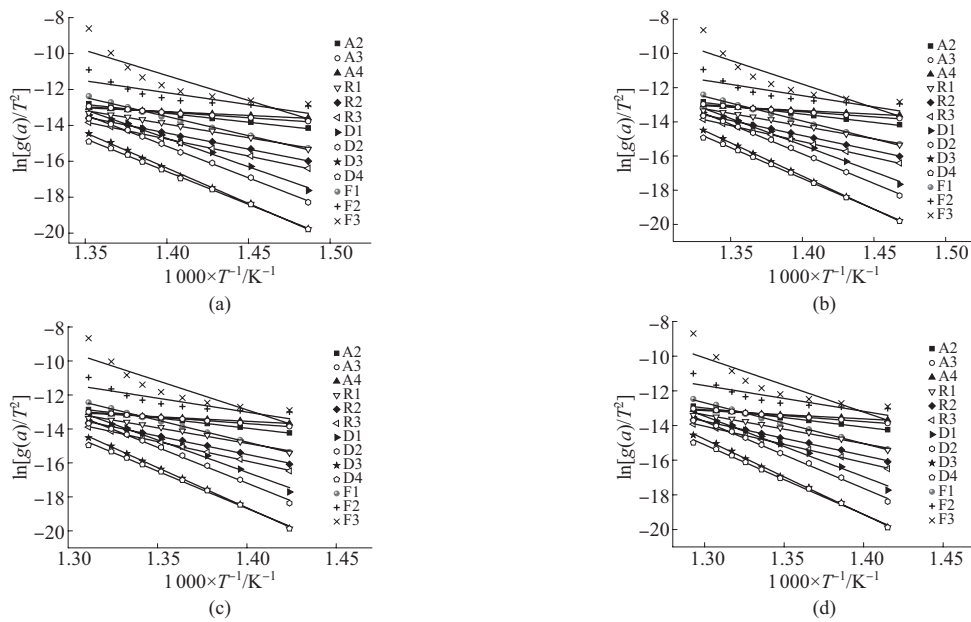


图 6 不同升温速率下 Coats-Redfern 的拟合曲线

道一致^[15-16,25]。由上述“model-free”的三种方法得到的活化能值与升温速率 10 °C/min 的 F3 型机理函数值相近。因此, PA6T/66 共聚物的降解机理为三级减速型。

2.3 PA6T/66 热降解过程研究

为了进一步确定 PA6T/66 的热降解机制,采用 Py-GC-MS 技术对其裂解产物进行检测,通过质谱图分析出的主要产物见表 4。

常见的降解机理函数见表 3,将不同的降解机理函数代入式 (8),然后根据拟合结果即可确定对应的降解机理函数。不同升温速率下的拟合曲线如图 6 所示,活化能的计算结果见表 3。

从表 3 中数据可见,不同升温速率下,相同函数计算得到的降解动力学参数不同,这结果与文献报

表 4 Py-GC-MS 检测的 PA6T/66 热裂解产物

序号	名称	分子量
1	二氧化碳	44
2	环戊酮	84
3	正己胺	85
4	苯甲腈	103
5	对苯二甲腈	128
6	己二腈	108
7	苯甲酰正己胺	193
8	4-甲酰胺苯甲腈	144

从表 4 中裂解产物可推测得到 PA6T/66 的热降解过程。在 PA6T/66 共聚物中, PA66 嵌段链段先分解, PA66 碳链中活化能较低的酰胺键发生断链, 己二酰环化生成环戊酮、二氧化碳和较短的碳链结构。这种碳链键结构会进一步被破坏, 因为是在氮气氛围下, 所以会生成小分子的己二腈、正己胺和更短的碳链结构物质。同时 PA6T 链段分解, 断链也发生在活化能更低的酰胺键位置, 苯环上的酰胺键受热降解, 生成苯甲酰正己胺、对苯二甲腈、苯甲腈、4-甲酰胺苯甲腈类物质, 同时生成端氨基和端氰基物质。PA6T/66 具体热降解过程的反应方程式如图 7 所示。

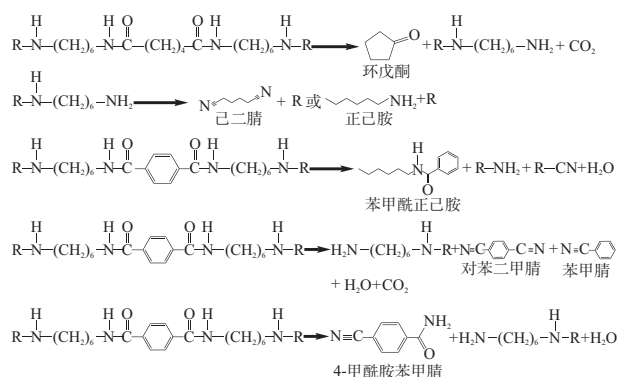


图 7 PA6T/66 的热降解过程反应方程式

3 结论

(1) 通过 TG 分析发现, PA6T/66 共聚物降解为一步降解, 且因传热效率的原因, 初始分解温度和分解峰温随着升温速率的增加而升高。

(2) 通过常见的三种“model-free”法 FWO, FAS 和 Tang 计算得到了 PA6T/66 共聚物的降解活化能, 且三种方法得到的活化能均值分别为 225.13, 224.63, 224.94 kJ/mol, 十分接近, 因此三种方法都适用于 PA6T/66 降解过程。

(3) 进一步通过 Coats-Redfern 积分法得到 PA6T/66 热降解机理函数类型为三级减速型反应 (F3 型)。并通过 Py-GC-MS 分析了其受热降解的产物和过程。

参考文献

- [1] 常欢, 叶南飏, 阎昆, 等. 原位共聚耐高温尼龙非等温结晶动力学研究 [J]. 塑料工业, 2019, 47(S1):106-111.
Chang Huan, Ye Nanbiao, Yan Kun, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of in-situ copolymerization high temperature resistant nylon[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(S1):106-111.
- [2] Sibikin I K-K J. Toward industrial use of anionically activated lactam polymers: Past, present and future[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2018, 1:48-60.

- [3] Papaspyrides C, Porfyrus A, Rulkens R, et al. The effect of diamine length on the direct solid state polycondensation of semi-aromatic nylon salts[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2016, 54(16):2 493-2 506.
- [4] Steffner K-J. High-temperature polyamides: Lead-free soldering[J]. Kunststoffe Plast European 2005, 1(9):1-4.
- [5] Zhang Chuanhui, Huang Xianbo, Zeng Xxiangbin, et al. Fluidity improvement of semiaromatic polyamides: modification with oligomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131:5 621-5 633.
- [6] Wang Xin, Gao Siyuan, Wang Jing, et al. The production of biobased diamines from renewable carbon sources: Current advances and perspectives[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 30(2):4-13.
- [7] 余海翔. 高杨氏模量 PA9T 复合材料制备与性能研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2020.
Yu Haixiang. Preparation and properties of high Young's modulus PA9T composites[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2020.
- [8] Xiao W, Hu G S, Zhang J T, et al. Research progress of high temperature resistant nylon 10T[J]. Journal of Measurement Science and Instrumentation, 2018, 9(1):92-97.
- [9] 邹光继. 耐高温半芳香族 PA10T 及其共聚物的制备与性能研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2019.
Zou Guangji. Preparation and performance study of high temperature resistant semi-aromatic PA10T and its copolymers[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [10] 李建伟, 朱国富, 王道波, 等. 具有抗氧功能封端剂对耐高温 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 performances of heat resistant nylon PA6T/66[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):1-7.
- [11] 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):9-12.
Li Yuanyuan, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Advance in research of PA6T copolymer[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(4):9-12.
- [12] 万利, 冯连芳, 顾雪萍, 等. PA(66-co-6T) 固相缩聚 [J]. 浙江大学学报: 工学版, 2014, 48(8):1 522-1 527.
Wan Li, Feng Lianfang, Gu Xueping, et al. Solid state polycondensation of PA(66-co-6T)[J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2014, 48(8):1 522-1 527.
- [13] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11):1 881-1 886.
- [14] Kundu C, Bin Y, Gangireddy C, et al. UV grafting of a DOPO-based phosphoramidate monomer onto polyamide 66 fabrics for flame retardant treatment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(6):1 376-1 384.

- Shiyu University, 2018.
- [9] 李平. 油气输送用粘接热塑性复合管截面强度及专用接头优化设计计算 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- Li Ping. Cross-section strength of bonded thermoplastic composite pipe for oil and gas transportation and optimization design calculation of special joint [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [10] 蔡亮学, 雷鸣, 杜鑫, 等. 油田常温集输环境下聚乙烯适用性研究 [J]. 塑料工业, 2020, 48(11): 100–104, 123.
- Cai Liangxue, Lei Ming, Du Xin, et al. Compatibility of polyethylene in oilfield gathering medium at room temperature [J]. China Plastics Industry, 2020, 48(11): 100–104, 123.
- [11] Ghabeche W, Alimi L, Chaoui K. Degradation of plastic pipe surfaces in contact with an aggressive acidic environment [J]. Energy Procedia, 2015, 74: 351–364.
- [12] 张冬娜, 李厚补, 戚东涛, 等. 柔性管内衬高密度聚乙烯的气体渗透行为研究 [J]. 天然气工业, 2017, 37(3): 104–110.
- Zhang Dongna, Li Houbo, Qi Dongtao, et al. Gas permeation behaviors of high-density polyethylene as a liner material of flexible pipes [J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(3): 104–110.
- [13] 戚东涛, 任建红, 李厚补, 等. H_2S 在多层聚合物复合管材中的渗透规律 [J]. 天然气工业, 2014, 34(5): 126–130.
- Qi Dongtao, Ren Jianhong, Li Houbo, et al. The permeation law of hydrogen sulfide in multilayer polymer composite oil/gas pipes [J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(5): 126–130.
- [14] 徐广丽, 田雨, 黄俊虎, 等. 国产高密度聚乙烯内衬材料在油井热洗工况的适用性 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(7): 118–125.
- Xu Guangli, Tian Yu, Huang Junhu, et al. Applicability of domestic PE-HD lining materials in oil well hot washing condition [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 118–125.
- [15] 蔡亮学, 朱国承, 池坤, 等. 长庆油田 4731B 型非金属集输管道老化特性实验研究 [J]. 中国安全生产科学技术, 2020, 16(6): 16–22.
- Cai Liangxue, Zhu Guocheng, Chi Kun, et al. Experimental study on aging characteristics of 4731B non-metal gathering pipelines in Changqing oilfield [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2020, 16(6): 16–22.
- [16] Schoeffl P F, Lang R W. Effect of liquid oilfield-related media on slow crack growth behavior in polyethylene pipe grade materials [J]. International Journal of Fatigue, 2015, 72: 90–101.
- [17] Mouzakis D E, Zoga H, Galiotis C. Accelerated environmental ageing study of polyester/glass fiber reinforced composites (GFRPCs) [J]. Composites Part B: Engineering, 2008, 39(3): 467–475.
-
- (上接第 125 页)
- [15] 杨婷婷, 高远博, 郑毅, 等. 生物基聚酰胺 56 纤维的热降解动力学及其热解产物 [J]. 纺织学报, 2021, 42(4): 1–7.
- Yang Tingting, Gao Yuanbo, Zheng Yi, et al. Thermal degradation kinetics and pyrolysis products of bio-based polyamide 56 fiber [J]. Journal of Textile Research, 2021, 42(4): 1–7.
- [16] 刘冰肖, 胡国胜, 张静婷, 等. 长碳链耐高温聚酰胺 10T/66 热降解机理 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(4): 95–98, 102.
- Liu Bingxiao, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Thermal degradation mechanism of long carbon chain heat resistant polyamide 10T/66 [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4): 95–98, 102.
- [17] 宁飞翔, 王少博, 艾丽, 等. 生物基聚对苯二甲酸丙二醇酯的非等温热降解动力学研究 [J]. 合成纤维工业, 2019, 42(5): 31–36.
- Ning Feixiang, Wang Shaobo, Ai Li, et al. Non-isothermal degradation kinetics of bio-based polytrimethylene terephthalate [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2019, 42(5): 31–36.
- [18] 夏超. 尼龙 66 无氧热降解交联行为的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2017.
- Xia Chao. Study on the cross-linking behavior of anaerobic thermal degradation of nylon 66 [D]. Shanghai: Donghua University, 2017.
- [19] Vyazovkin S, Burnham A K, Criado J M, et al. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data [J]. Thermochimica Acta, 2011, 520(1–2): 1–19.
- [20] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1 702–1 706.
- [21] Byczyński Ł, Dutkiewicz M, Maciejewski H. Thermal degradation kinetics of semi-interpenetrating polymer network based on polyurethane and siloxane [J]. Thermochimica Acta, 2013, 560: 55–62.
- [22] Pitchaimari G, Vijayakumar C T. Studies on thermal degradation kinetics of thermal and UV cured *N*-(4-hydroxy phenyl) maleimide derivatives [J]. Thermochimica Acta, 2014, 575: 70–80.
- [23] Vyazovkin S, Chrissafis K, Di Lorenzo M L, et al. ICTAC kinetics committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations [J]. Thermochimica Acta, 2014, 590: 1–23.
- [24] Goodman I. The thermal degradation of 66 nylon [J]. Journal of Polymer Science, 1954, 13(68): 175–178.
- [25] Yang Shaohui, Fu Peng, Liu Mingyong, et al. Synthesis of polyundecamethylene 2, 6-naphthalamide as semiaromatic polyamide-containing naphthalene ring [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(2): 1 094–1 099.