

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.04.019

长碳链耐高温聚酰胺 10T/66 热降解机理

刘冰肖¹, 胡国胜¹, 张静婷¹, 闫文²

(1. 中北大学高分子与生物工程研究所, 太原 030051; 2. 中国科学院深圳先进技术研究院公共服务平台, 广东深圳 518055)

摘要: 采用癸二胺、对苯二甲酸、己二胺和己二酸合成了耐高温聚酰胺 (PA)10T/66。通过热重 (TG) 分析法研究了 PA10T/66 的热降解动力学。结果显示, 随着升温速率的增大, 热降解外推起始温度, 最大失重速率温度和热降解外推结束温度均逐渐升高。不同升温速率下的 TG 曲线结果显示 PA10T/66 的降解过程都为一步降解。用 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 和 Tang 等方法确定了 PA10T/66 的热降解动力学参数和热降解活化能, 并通过 Coats-Redfern 积分法确定了其热降解机理函数类型为 [相边界反应 (球形)](R3 型)。

关键词: 聚酰胺; 热降解; 热重分析; 动力学

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)04-0095-04

Thermal Degradation Mechanism of Long Carbon Chain Heat Resistant Polyamide 10T/66

Liu Bingxiao¹, Hu Guosheng¹, Zhang Jingting¹, Yan Wen²

(1. Institute of Macromolecules and Bioengineering, School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Public Service Platform for Science and Technology, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Heat resistant copolyamide PA10T/66 was synthesized from sebacdiamine, terephthalic acid, hexanediamine and adipic acid. The thermal degradation kinetics of PA10T/66 was studied by thermogravimetric analysis (TGA). The results show that the initial temperature (T_1), the maximum weight loss rate temperature (T_p) and the end temperature (T_2) of thermal degradation increase with the increasing of heating rate. The results of TG curves at different heating rates shows that the degradation process of PA10T/66 is one-step degradation. The Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Tang methods were used to determine the thermal decomposition kinetic parameters and thermal decomposition activation energy of PA10T/66. The Coats-Redfern integral method is used to determine the type of thermal decomposition mechanism function of PA10T/66 as [phase boundary reaction (spherical)](R3).

Keywords: polyamide; thermal degradation; thermogravimetric analysis; kinetics

半芳香族聚酰胺结合了芳香族聚酰胺 (热稳定性) 和脂肪族聚酰胺 (熔融加工性) 的优点, 被广泛地应用于电子电气和汽车领域^[1-2]。目前, 已经商业化的半芳香族耐高温聚酰胺 (PA) 有 PA6T 的共聚物, PA9T 和 PA10T^[3]。其中, PA10T 的聚合单体癸二胺由可再生蓖麻油制得, 是唯一的生物基耐高温聚酰胺^[4]。但是, 纯 PA10T 的熔点为 316℃, 接近于它的初始降解温度 (350℃), 使得传统的后期熔融共混改性难以实现^[5]。通常, 向分子链中引入柔性脂肪族链是解决此问题最常见的方法^[6]。笔者将柔

性脂肪族链 PA66 引入 PA10T 中, 成功制备了共聚酰胺 PA10T/66, 扩大了 PA10T 的加工窗口, 提高了其使用价值。

聚合物的热降解动力学研究对于工程放大和聚合物废物热化学转化等方面的应用至关重要。此外, 这项研究工作也被国际热分析和量热联合会 (ICTAC) 所认可^[7-8]。迄今为止, 还没有文章对 PA10T/66 的热降解机理做过分析报道。笔者对不同升温速率下的 PA10T/66 的热重 (TG) 曲线做了分析研究, 通过 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS),

通讯作者: 胡国胜, 博士生导师, 主要研究方向, 耐高温聚酰胺的合成及改性 E-mail: huguosheng@nuc.edu.cn

收稿日期: 2019-01-21

引用格式: 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.

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 和 Tang 方法计算 PA10T 和 PA10T/66 的降解活化能并根据 Coats-Redfern 积分方法确定了其热降解机理。

1 实验部分

1.1 实验原材料

癸二胺: 无锡殷达尼龙有限公司;
对苯二甲酸: 北京燕山石油化工有限公司;
66 盐: 中北大学;
苯甲酸: 天津凯通化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

聚合反应釜: GSH-5 型, 威海朝阳化工有限公司;

TG 分析仪: SDT600 型, 美国 TA 公司。

1.3 PA10T 和 PA10T/66 的合成

将癸二胺 (172.3 g, 1 mol), 对苯二甲酸 (166.1 g, 1 mol), 66 盐 (18.4 g, 0.07 mol) 和苯甲酸 (4.6 g, 0.038 mol) 加入到聚合釜中。为了控制聚合物的分子量, 苯甲酸 (4.4 g, 0.036 mol) 也同时被加入。在釜内充 N_2 到 0.4 MPa 并开始加热, 当釜内温度到达 275 $^{\circ}C$, 在此温度下保持 1.5~2 h, 然后以 0.2 MPa/min 的速率放气至常压, 接着抽真空至 -0.09 MPa, 此时釜内温度也同时上升至 320 $^{\circ}C$, 继续反应 0.3 h, 出料、切粒, 得到 PA10T/66 树脂。

1.4 TG 分析

取 3~5 mg 样品至坩埚中, N_2 流速为 50 mL/min, 分别以 5, 10, 20, 30 $^{\circ}C/min$ 速率从常温升至 700 $^{\circ}C$, 记录 TG 曲线。

2 结果与讨论

2.1 TG 和 DTG 分析

图 1 和图 2 分别是不同升温速率下 PA10T/66 的 TG 和 DTG 曲线, 由图 1 和图 2 可以得到 PA10T/66 的热降解外推起始温度 (T_1), 最大失重速率温度 (T_p) 和热降解外推结束温度 (T_2)。这些数值均列于表 1。从表 1 中可以看到, T_1 , T_p , T_2 均随着升温速率的增加而增大。这个是由于温度传热引起的变

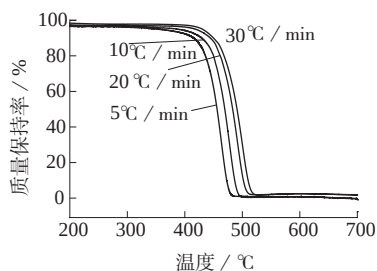


图 1 PA10T/66 的 TG 曲线

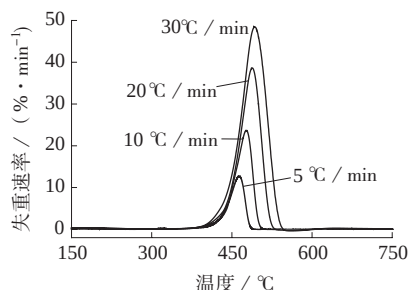


图 2 PA10T/66 的 DTG 曲线

表 1 PA10T/66 的 TG 和 DTG 数据

升温速率 / ($^{\circ}C \cdot min^{-1}$)	$T_1 / ^{\circ}C$	$T_p / ^{\circ}C$	$T_2 / ^{\circ}C$
5	425.39	463.53	478.47
10	443.16	477.58	493.59
20	452.10	488.43	505.5
30	460.84	492.26	516.89

化, 在较高的升温速率下, 试样在每个温度停留的时间均较短, 导致传热比效率较低, 故 T_1 , T_p , T_2 呈升高趋势。至于当升温速率较大时, DTG 曲线峰型较宽, 这是升温速率对聚合物内部化学反应速率的影响以及热滞后效应造成的。PA10T/66 的 DTG 图在 40~700 $^{\circ}C$ 的温度范围内有一个峰, 说明 PA10T/66 的质量损失为一步降解反应。

2.2 热降解动力学研究

(1) KAS 方法。

KAS 方法^[9-10]是由 Coats 和 Redfern 提出的一种用来计算热降解活化能的积分方法^[11]。根据 Coats 和 Redfern 的研究。我们可以得到下式:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{Eg(a)} - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中: α ——反应程度;

β ——升温速率;

R ——气体常数;

E ——热降解活化能值;

T ——最大结晶速率所对应的温度。

由于不同升温速率的 DTG 曲线的峰值所对应的 α 值相差很小, 故 $g(\alpha)$ 可以近似的看为常数。根据方程 (1), 由 $\ln(\beta/T^2)$ 对 $1/T$ 作图, 可得一系列直线, 其不同降解程度下的热降解活化能可以由相对应直线的斜率求出 (见图 3), 热降解活化能值和直线的相关系数 (R^2) 列于表 2。由表 2 可以看出, 由 KAS 方法计算的热降解活化能的平均值为 223.21 kJ/mol。

(2) FWO 方法。

FWO 方法也是一种积分方法, 根据 Doyle 近似

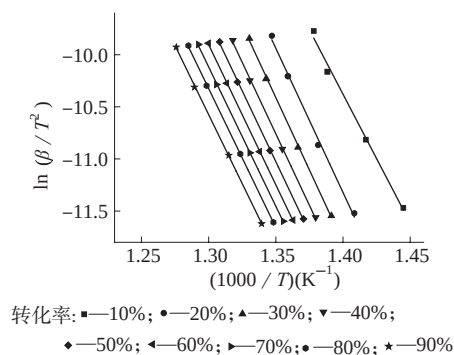
图3 $\ln(\beta/T^2)-1/T$ 曲线 (KAS 方法)

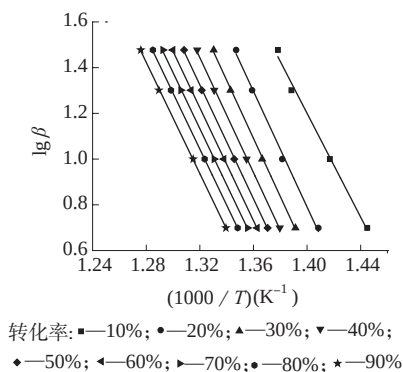
表2 由 KAS, FWO 和 Tang 方法计算得到热降解活化能 kJ/mol

转化率 / %	KAS 方法		FWO 方法		Tang 方法	
	E	R ²	E	R ²	E	R ²
10	205.60	0.9904	206.72	0.9914	205.93	0.9905
20	230.16	0.9943	230.34	0.9948	230.46	0.9944
30	231.01	0.9989	231.29	0.9989	231.32	0.9989
40	228.17	0.9991	228.70	0.9991	228.49	0.9991
50	225.89	0.9995	226.61	0.9995	226.22	0.9995
60	223.71	0.9998	224.61	0.9998	224.04	0.9998
70	222.32	0.9997	223.36	0.9997	222.66	0.9997
80	221.74	0.9997	222.87	0.9998	222.08	0.9997
90	220.26	0.9996	221.54	0.9997	220.61	0.9996
平均值	223.21		224.01		223.53	

式^[12-14]。可得:

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{g(a)R} - 2.315 - \frac{0.4567E}{RT} \quad (2)$$

以 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 作图可得图4。根据图4中直线的斜率可以求得不同 α 所对应的热降解活化能值。结果列于表2。由表2可以明显的发现,FWO法计算的热降解活化能的平均值 224.01 kJ/mol。

图4 $\lg \beta-1/T$ 曲线 (FWO 方法)

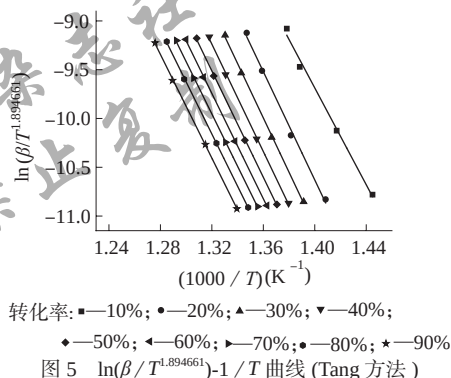
(3) Tang 法。

Tang 等固体热降解理论进行了深入的分析,得到如下形式^[15]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.894661}}\right) = \ln\left[\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right] + 3.65041 - \frac{1.894661 \ln E - \frac{1.001450E}{RT}}{RT} \quad (3)$$

图5是根据方程(3)由 $\ln(\beta/T^{1.894661})$ 对 $1/T$ 所作的图,同理,热降解活化能可由直线的斜率求出。相应的 E 值和 R^2 值列于表2。可以发现,由 Tang 法计算的 E 的平均值为 223.53 kJ/mol,与 KAS 方法和 FWO 方法计算的值相近。说明这三种方法都适合被用来计算 PA10T/66 的热降解活化能。

以上三种方法均为“model-free”方法,这些方法最大的优势在于不需要事先了解聚合物的反应机理就可以对热降解活化能进行计算^[16-19]。为了进一步确定聚合物的降解机理函数,将常用的机理函数代入 Coats-Redfern 积分法来计算降解活化能,若结果和以上三种方法所计算的热降解活化能值基本相同且拟合直线有较好的相关系数,则为所对应的降解机理函数,降解机理类型也得以确定。

图5 $\ln(\beta/T^{1.894661})-1/T$ 曲线 (Tang 方法)

(4) Coats-Redfern 方法。

Coats-Redfern 方程^[20]如下:

$$\ln \frac{g(a)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

将常见的机理函数中 $g(a)$ 值分别代入方程(4),以 $\ln[g(a)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图,根据相关拟合直线的斜率可以求出在各个升温速率下不同降解机理函数所对应的活化能值,结果列于表3。从表3可以明显地发现,升温速率对动力学参数有明显的影晌,这个结果与很多文章的报道一致^[21]。由 KAS, FWO 和 Tang 方法计算的活化能值与加热速率为 20℃/min 的相边界反应(球形)(R3)型机理函数的值相对应,说明 R3 为 PA10T/66 遵循的降解机理。在 Coats-Redfern 方法中,直线的相关系数是判断聚合物机理函数很重要的标准。升温速率为 20℃/min 的 R3 型机理函数所拟合的直线有较高的相关系数 0.9979,进一步确认了 PA10T/66 的降解机理类型为 R3 型。

表3 Coats-Redfern 积分法计算得到的 PA10T/66 的热降解活化能

机理类型	5℃ / min		10℃ / min		20℃ / min		30℃ / min	
	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2
A1	233.29	0.9756	241.74	0.9785	246.68	0.9907	237.68	0.9884
A2	110.67	0.9732	114.78	0.9764	117.12	0.9899	112.57	0.9873
A3	69.79	0.9704	72.46	0.9740	73.94	0.9889	70.86	0.9859
A4	49.35	0.9670	51.30	0.9712	52.35	0.9877	50.01	0.9843
R1	168.56	0.9955	174.47	0.9951	177.05	0.9944	170.70	0.9957
R2	197.89	0.9920	204.94	0.9933	208.56	0.9993	201.02	0.9988
R3	208.99	0.9879	216.48	0.9898	220.50	0.9979	212.51	0.9968
D1	349.07	0.9958	361.13	0.9954	366.54	0.9948	353.94	0.9960
D2	384.82	0.9950	398.26	0.9956	404.90	0.9989	390.87	0.9991
D3	429.93	0.9885	445.14	0.9903	453.44	0.9980	437.56	0.9970
D4	399.66	0.9935	413.68	0.9945	420.86	0.9994	406.23	0.9992
P2	78.30	0.9948	81.14	0.9943	82.31	0.9934	79.08	0.9949
P3	48.21	0.9939	50.03	0.9933	50.73	0.9921	48.54	0.9938
P4	33.17	0.9928	34.48	0.9921	34.94	0.9905	33.27	0.9925

3 结果与讨论

合成了 PA10T/66,并通过热重分析对热降解动力学及机理进行了系统的研究。DTG 曲线结果显示,PA10T/66 为一步降解。用 KAS, FWO 和 Tang 等方法确定了 PA10T/66 的热降解活化能值,结果显示这三种方法都适合分析 PA10T/66 的热降解过程。在此基础上,通过 Coats-Redfern 积分法进一步确定了其热降解机理函数类型为 [相边界反应 (球形)](R3) 型机理。

参考文献

- [1] Kim Y J, Yohana K E, Lee H S, et al. Solid-State polymerization of semiaromatic copolyamides of nylon-4, T and nylon-4, 6:—composition ratio effect and thermal properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(49):15801–15810.
- [2] Yan Guangmin, Zhang Gang, Ren Haohao, et al. Synthesis and characterization of semiaromatic polyamides with dicyclohexane units[J]. RSC Adv, 2016, 80(6):76490–76497.
- [3] Zhang Gang, Yan Guangmin, Yu Ting, et al. Semiaromatic polyamides containing carboxyl unit: Synthesis and properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(33):9275–9284.
- [4] 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(7):1–8.
- [5] 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.
- [6] 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.

- [7] Alsalem S M, Sharma B K, Khan A R, et al. Thermal degradation kinetics of virgin polypropylene (PP) and PP with starch blends exposed to natural weathering[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(18):5210–5220.
- [8] Vyazovkin S, Chrissafis K, Lorenzo M L D, et al. ICTAC kinetics committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations[J]. Thermochimica Acta, 2014, 590(19):1–23.
- [9] Flynn J H, Wall L A, Quick A. Direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. Journal of Polymer Science Part C Polymer Letters, 1966, 4(5):323–328.
- [10] Manafi P, Ghasemi I, Karrabi M, et al. Thermal stability and thermal degradation kinetics (model-free kinetics) of nanocomposites based on poly (lactic acid) / graphene: The influence of functionalization[J]. Polymer Bulletin, 2015, 72(5):1095–1112.
- [11] Maiti S C, Ghoroi C. Thermo-kinetic analysis of Ni–Al intermetallic phase formation in powder system[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2016, 124(2):1–13.
- [12] 王咪咪. PET 解聚过中间产物的热降解动力学研究[D]. 温州:温州大学, 2016.
- Wang Mimi. Thermal degradation kinetics of depolymerized intermediate products of PET[D]. Wenzhou: Wenzhou University, 2016.
- [13] Sharp J H, Wentworth S A. Kinetic analysis of thermogravimetric data[J]. Analytical Chemistry, 1969, 41(14):2060–2062.
- [14] Byczyński I, Dutkiewicz M, Maciejewski H. Thermal degradation kinetics of semi-interpenetrating polymer network based on polyurethane and siloxane[J]. Thermochimica Acta, 2013, 560(15):55–62.

(下转第 102 页)

- Zhejiang Electric Power, 2018, 37(2):1-5.
- [3] 郑佩祥,林德源,韩纪层,等. LDXLPE 架空绝缘电缆失效有限元分析与改性研究[J]. 塑料科技, 2017, 45(7):47-52.
- Zheng Peixiang, Lin Deyuan, Han Jiceng, et al. Failure, finite element analysis and modification study on ldxlpe overhead insulated cables[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(7):47-52.
- [4] 胡鹏,李成钢,陈大兵. 电缆 GIS 终端环氧套管开裂原因分析及对策研究[J]. 电力工程技术, 2017, 36(1):102-105.
- Hu Peng, Li Chenggang, Chen Dabing. Cause analysis and countermeasure study of cracking accident of cable GIS terminal epoxy casing[J]. Electric Power Engineering Technology, 2017, 36(1):102-105.
- [5] 刘风华,刘腾宇,陈涛. 影响硅烷交联架空电缆热延伸性能的原因分析[J]. 电线电缆, 2006(2):23-25.
- Liu Fenghua, Liu Tengyu, Chen Tao. Analysis of the factors affecting the hot set property of overhead Si-XLPE insulated cables[J]. Electric Wire & Cable, 2006(2):23-25.
- [6] 李陈莹,李鸿泽,陈杰,等. 高压 XLPE 电力电缆缓冲层放电问题分析[J]. 电力工程技术, 2018, 37(2):61-66.
- Li Chenying, Li Hongze, Chen Jie, et al. Analysis of high voltage XLPE power cable buffer layer discharge problem[J]. Electric Power Engineering Technology, 2018, 37(2):61-66.
- [7] 胡皆汉,郑学仿. 实用红外光谱学[M]. 北京:科学出版社, 2011.
- Hu Jiehan, Zheng Xuefang. Practical infrared spectroscopy[M]. Beijing:Science Press, 2011.
- [8] Kim C, Jian J Z, Pingkai J, et al. Investigation of dielectric behavior of thermally aged XLPE cable in the high frequency rang[J]. Polymer Testing, 2006, 25(4):553-561.
- [9] 李捍平,黄志鹏,李忠华. 交联聚乙烯电缆热老化与电树枝化相关性研究[J]. 江苏电机工程, 2009, 28(5):54-57.
- Li Hanping, Huang Zhipeng, Li Zhonghua. Research on correlation between thermal aging and electrical treeing of cross-linked polyethylene cable[J]. Jiangsu Electrical Engineering, 2009, 28(5):54-57.
- [10] 徐俊,王晓东,欧阳本红,等. 老化对交联聚乙烯电缆绝缘理化结构的影响[J]. 绝缘材料, 2013, 46(2):33-37.
- Xu Jun, Wang Xiaodong, Ouyang Benhong, et al. Effect of thermal aging on the physicochemical structure of XLPE cable insulation[J]. Insulating Materials, 2013, 46(2):33-37.
- [11] 刘玉飞,何敏,罗筑,等. 红外光谱法定量研究硅烷自然交联聚乙烯的结构演变[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(5):97-100.
- Liu Yufei, He Min, Luo Zhu, et al. Quantitative research on structure evolution of silane natural cross-linked polyethylene by infrared spectrum[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5):97-100.
- [12] 李志伟,金海云,张涛,等. 脱气时间对交联聚乙烯电缆绝缘材料聚集态结构与链结构的影响[J]. 西安交通大学学报, 2018, 54(4):15-23.
- Li Zhiwei, Jin Haiyun, Zhang Tao, et al. Effect of degassing time on aggregation structure and chain structure of XLPE cable insulation material[J]. Journal of Xi' An Jiao Tong University, 2018, 54(4):15-23.
- [13] 朱晓辉,杜伯学,高宇,等. 交联工艺对交联聚乙烯结晶形态的影响[J]. 绝缘材料, 2010, 43(6):44-47.
- Zhu Xiaohui, Du Boxue, Gao Yu, et al. Effects of cross -linking process on crystallinity of XLPE[J]. Insulating Materials, 2010, 43(6):44-47.
- [14] 李欢,李建英,马永翔,等. 不同温度热老化条件下交联聚乙烯电缆绝缘热性能和力学性能的劣化趋势研究[J]. 绝缘材料, 2018, 51(1):57-63.
- Li Huan, Li Jianying, Ma Yongxiang, et al. Degradation trend of thermal and mechanical properties of XLPE cable insulation thermal ageing at different temperatures[J]. Insulating Materials, 2018, 51(1):57-63.
- [15] 李运德,苑会林. 硅烷交联高密度聚乙烯结构和性能研究[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(3):41-44.
- Li Yunde, Yuan Huilin. Study on the Structure and properties of silane-crosslinked HDPE[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(3):41-44.
- (上接第 98 页)
- [15] Doğan F, Kaya İ, Bilici A. Azomethine-based phenol polymer : Synthesis, characterization and thermal study[J]. Synthetic Metals, 2011, 161(1-2):79-86.
- [16] Pitchaimari G, Vijayakumar C T. Studies on thermal degradation kinetics of thermal and UV cured *N*-(4-hydroxy phenyl) maleimide derivatives[J]. Thermochemica Acta, 2014, 575(1):70-80.
- [17] 袁慧萍,张腾,索红莉,等. 热致液晶聚酰胺的热分解动力学及寿命[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(4):32-36.
- Yuan Huiping, Zhang Teng, Suo Hongli, et al. Thermotropic liquid crystal polyamide thermal decomposition kinetics and life[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(4):32-36.
- [18] Erceg M, Kovačić T, Klarić I. Dynamic thermogravimetric degradation of poly(3-hydroxybutyrate) / aliphatic-aromatic copolyester blends[J]. Polymer Degradation & Stability, 2005, 90(1):86-94.
- [19] Metzger J D. Role of endogenous plant growth regulators in seed dormancy of *avena fatua* : II. Gibberellins[J]. Plant Physiology, 1983, 73(3):791-795.
- [20] Naqvi S R, Uemura Y, Osman N, et al. Kinetic study of the catalytic pyrolysis of paddy husk by use of thermogravimetric data and the coats-redfern model[J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, 41(12):1-13.
- [21] Yang Shaohui, Fu Peng, Liu Mingyong, et al. Synthesis, characterization of polytridecamethylene 2,6-naphthalamide as semiaromatic polyamide containing naphthalene-ring[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(2):1 094-1 099.