

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.005

生物基半芳香族尼龙5T/510的制备与性能

周一伟, 杨克俭, 马炼, 沈嘉琪, 汤兆宾

(浙江新力新材料股份有限公司, 浙江温州 325000)

摘要:以1,5-戊二胺、癸二酸、对苯二甲酸为单体,分别采用熔融缩聚法和溶液预聚-固相后聚法,合成了一系列共聚组成的生物基半芳香族尼龙共聚物(PA 5T/510),利用核磁共振氢谱仪、差示扫描量热仪、热重分析仪、万能拉伸试验机、冲击试验机、热变形维卡软化温度测定仪对PA 5T/510的热性能和力学性能进行了分析。核磁共振氢谱的结果表明,成功制备了不同共聚组成的PA 5T/510;热性能分析显示PA 5T/510存在明显的共聚物异质同二晶行为。当对苯二甲酰戊二胺(5T)的物质的量为20%时,PA 5T/510的熔点、结晶温度、热分解温度随着5T物质的量的增加先下降再上升,且都在伪共晶点处达到最小值207.8, 155.8, 441.0 °C;力学性能分析显示PA 5T/510的缺口冲击强度和弯曲强度在伪共晶点处分别达到最大值14.0 kJ/m²和最小值53.8 MPa。

关键词: 尼龙; 生物基; 1,5-戊二胺; 癸二酸; 异质同二晶

中图分类号: TQ317.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0026-06

Preparation and Properties of Bio-Based Semi-Aromatic PA 5T/510

Zhou Yiwei, Yang Kejian, Ma Lian, Shen Jiaqi, Tang Zhaobin

(Zhejiang Shiny New Material Co., Ltd., Wenzhou 325000, China)

Abstract : A series of bio-based semi-aromatic nylon, terephthalic acid-pentanediamine/sebacic acid-pentanediamine (PA 5T/510) were synthesized by using 1,5-pentanediamine, sebacic acid, and terephthalic acid as monomers by melt polycondensation and solution pre-polymerization-solid-phase post-polymerization methods, respectively. The thermal and mechanical properties of PA 5T/510 were analyzed by using nuclear magnetic resonance hydrogen spectrometer, differential scanning calorimeter, heat loss calorimeter, universal tensile tester, impact tester, and heat distortion Vicat softening temperature tester. Nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy results show that PA 5T/510 with different copolymer compositions are successful prepared, and the thermal property analysis shows that there is a significant isodimorphism behavior of PA 5T/510. When the amount of substance of terephthalic acid-pentanediamine (5T) is 20%, there is a pseudo eutectic point, the melting point, crystallization temperature and thermal decomposition temperature of PA 5T/510 decrease first and then increase with the increase of 5T molar content, and all reach the minimum values of 207.8, 155.8, 441.0 °C at the pseudo-eutectic point; the mechanical property analysis shows that the notch impact strength and bending strength of PA 5T/510 reach the maximum value of 14.0 kJ/m² and the minimum value of 53.8 MPa at the pseudo eutectic point, respectively.

Keywords : nylon ; bio-based ; 1,5-pentanediamine ; sebacic acid ; isodimorphism

聚酰胺(PA),商品名尼龙,由美国杜邦公司于1939年实现工业化,且在20世纪中叶开始研发和制造注塑产品以代替金属材料,由于尼龙具有优异的力学性能、加工性能、自润滑性、热性能,现已广泛应用于汽车、航天、电子电器、体育用品等领域。

随着经济的高速发展,石油资源日益短缺,世界各国越来越重视经济可持续发展战略,使用可再

生资源代替石油制品已成为人们的研究热点。癸二酸作为一种生物基单体,其是通过蓖麻油催化水解或者加碱皂化生产蓖麻油酸,然后再使用苯酚或甲酚作为稀释剂加碱裂解,经酸化等纯化处理后获得的^[1]。1,5-戊二胺以赖氨酸为底物,通过脱羧酶的催化脱羧作用生产得到的生物基单体^[2],且戊二胺与己二胺互为同系物,可代替石油基己二胺来合成

基金项目:浙江省重点研发计划项目(2020C01140)

通信作者:汤兆宾,正高级工程师,博士,主要研究方向为特种聚酰胺树脂的功能化聚合改性

收稿日期:2023-05-17

引用格式:周一伟,杨克俭,马炼,等.生物基半芳香族尼龙5T/510的制备与性能[J].工程塑料应用,2023,51(8):26-31.

Zhou Yiwei, Yang Kejian, Ma Lian, et al. Preparation and Properties of Bio-Based Semi-Aromatic PA 5T/510[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 26-31.

新型尼龙。因此通过癸二酸和 1,5-戊二胺反应所制备的尼龙癸二酸-戊二胺(PA 510)属于全生物基的绿色环保材料。

虽然全脂肪族尼龙塑料力学性能较好,但产品耐热性不足。全芳香族尼龙的拉伸强度和弯曲强度虽然较大,但是其熔点较高,与分解温度相近,导致产品加工困难。但半芳香族尼龙分子链结构中拥有脂肪族长链和刚性苯环,同时具备全脂肪族尼龙和全芳香族尼龙的优点^[3-9]。因此将刚性苯环结构单体和 PA 510 进行共聚,在提高 PA 510 耐热性的同时还能保持其优异的力学性能。笔者采用 1,5-戊二胺、对苯二甲酸、癸二酸作为聚合单体,通过熔融缩聚和溶液预聚-固相后聚^[10-14]的方法制备长碳链生物基半芳香族 PA (聚对苯二甲酰戊二胺/癸二酰戊二胺)(PA 5T/510)。以对苯二甲酸添加量为变量,采用差示扫描量热(DSC)分析、热重(TG)分析、力学测试等方法,考察了对苯二甲酸含量对 PA 5T/510 物理化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

1,5-戊二胺:工业级,上海凯赛生物技术股份有限公司;

对苯二甲酸:优等品,逸盛大化石化有限公司;

癸二酸:工业级,无锡殷达尼龙有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高温高压聚合釜:GSH-10 型,威海行雨化工试验器械有限公司;

转鼓:RSZG-30 型,张家港市荣胜机械有限公司;

注塑机:MA90011/260 型,海天塑机集团有限公司;

核磁共振波谱仪:AVANCE IIIIT 600HD 型,瑞士 Bruker BioSpin 公司;

DSC 仪:DSC1 专业型,美国梅特勒-托利多公司;

TG 分析仪:TGA 8000 型,德国耐驰仪器有限公司;

万能拉伸试验机:UTM6000 系列,深圳三思纵横科技股份有限公司;

冲击试验机:ZBC7750-C 型,郑州梅斯特工业系统有限公司;

热变形维卡软化点温度测定仪:XRW-300 A

型,承德市聚缘检测设备制造有限公司。

1.3 PA 5T/510 的制备

当对苯二甲酸-戊二胺(5T)物质的量达到 60% 以上时,熔点将达到 300 °C 以上,接近其分解温度,不适合采用熔融缩聚法来制备,必须采用反应条件更加温和的溶液聚合-固相增黏法。只有当 5T 物质的量在 60% 以下时,才采用熔融缩聚方法制备 PA 5T/510。因此,根据共聚组成的不同,采用了两种聚合方法来聚合制备 PA 5T/510。

(1) 熔融缩聚制备 PA 5T/510。

按照表 1 的配方称取一定量的对苯二甲酸、癸二酸和去离子水于反应釜中,开启搅拌,加热至 50 °C,再将 1,5-戊二胺缓慢加入到反应釜内,直至溶液 pH 值达到 7.5~7.8,反复 3 次充放氮气以置换釜内空气;升温至 150 °C 时,打开排气阀,排放反应釜中的水蒸气,使温度达到 220 °C 时,压力为 1.5~2.0 MPa,保持此条件反应 0.5~2.0 h;打开排气阀,边升温边排气,待釜内温度到达 230~260 °C 后,压力降为常压,然后抽真空至 -0.08 MPa。继续反应 1 h,通入氮气使釜内压力达到常压后出料,切粒干燥。

表 1 PA 5T/510 的熔融缩聚配方表

材料	5T 物质的量/%				
	50	40	30	20	10
戊二胺	0.54	0.53	0.52	0.52	0.51
对苯二甲酸	0.44	0.34	0.25	0.17	0.08
癸二酸	0.53	0.63	0.72	0.82	0.91
去离子水	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25

(2) 溶液预聚-固相后聚制备 PA 5T/510。

按照表 2 的配方称取一定量的对苯二甲酸、癸二酸和去离子水于反应釜中,开启搅拌,加热至 50 °C,再将 1,5-戊二胺缓慢加入到反应釜内,直至溶液 pH 达到 7.5~7.8,反复 3 次充放氮气以置换釜内空气;然后封闭反应釜,升温至 150 °C 时,打开排气阀,排放反应釜中的水蒸气,使温度达到 200~220 °C 时,压力为 1.5~2.0 MPa,保持此条件反应 0.5 h,泄压排料;再将所得预聚物粉碎干燥,加入到转鼓中,在 240 °C 下持续通氮反应 8 h,自然冷却到室温后放料得到 PA 5T/510。

表 2 PA 5T/510 的溶液预聚-固相后聚配方表

材料	5T 物质的量/%		
	80	70	60
戊二胺	0.56	0.55	0.54
对苯二甲酸	0.72	0.62	0.53
癸二酸	0.22	0.33	0.43
去离子水	2.25	2.25	2.25

(3)标准样条的制备。

将制备所得试样在真空烘箱 110 °C 烘干 6 h, 按 GB/T 17037.1-2019 注塑标准样条。

1.4 性能测试与表征

核磁共振氢谱(¹H-NMR)分析:将试样用六氟异丙醇溶解,氘代二甲基亚砜(DMSO-*d*₆)同轴锁场,然后进样测试。

DSC测试:在氮气气氛下,以 20 °C/min 的升温速率将温度从 25 °C 升至 310 °C,恒温 3 min,再以 20 °C/min 的速率降温至 25 °C,再以相同的速率升温到 310 °C,取第一次降温曲线为结晶曲线,第二次升温曲线为熔融曲线。

TG测试:在氮气气氛下,以 10 °C/min 的升温速率,温度由 25 °C 升至 650 °C。

吸水率测定:根据 GB/T 1034-2008 测试,在 23 °C 的水中浸泡 24 h,记录浸泡前后质量(浸泡前质量 m_1 ,浸泡后质量 m_2),吸水率 $= (m_2 - m_1) / m_1 \times 100$ 。

简支梁冲击强度测试:利用万能试验机,根据 GB/T 1043-2008,测试环境 23 °C,摆锤能量 15 J,测试 5 根样条,结果取其平均值。

弯曲性能测试:将注塑拉伸样条在万能材料试验机上按 GB/T 9341-2008 进行测试,测试环境 23 °C,测试 5 根样条,结果取其平均值。

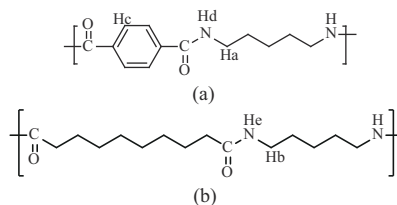
热变形温度测试:利用热变形维卡软化点温度测定仪,根据 GB/T 1634-2004,载荷 1.8 MPa,升温速率为 2 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 和图 2 分别为 PA 5T/510 的结构单元结构式和 ¹H-NMR 图谱,其中,化学位移 4.41 和化学位移 3.81 为溶剂六氟异丙醇的特征吸收峰,化学位移 3.25 为 DMSO-*d*₆ 的吸收峰。PA 5T 中的 Ha, Hc, Hd 的化学位移分别为 2.92, 7.21, 6.31, PA 510 中 Hb, He 的化学位移分别为 2.70, 5.71, 可以通过比较 PA 5T/510 核磁氢谱中化学位移 2.92 和 2.70 处的振动峰面积,来判断 PA 5T/510 中 5T 的含量。化学位移 7.21 和 6.31 处的振动峰面积随着 5T 含量的增加而增加,化学位移 5.71 处振动峰面积随着 5T 含量的增加而减小,由此可见,制备所得 PA 5T/510 中的 PA 5T 含量随着 5T 投料量的增加而增加,PA 510 含量随着 5T 含量的增加而减少。通过对化学位移 2.92 和 2.70 处的振动峰进行积分,结果见表 3,化学位移

2.92 与 2.70 处的峰面积比与投料的 5T 与 510 物质的量比基本一致,由此可见,成功制备出了不同共聚组成的 PA 5T/510 共聚物。



a—PA 5T 结构式;b—PA 510 结构式

图 1 PA 5T 和 PA 510 结构式图

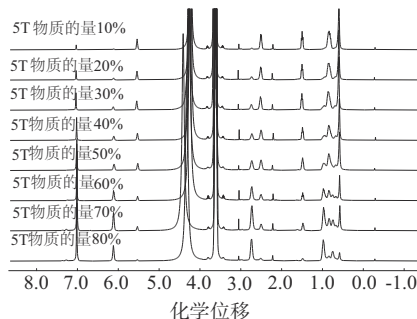


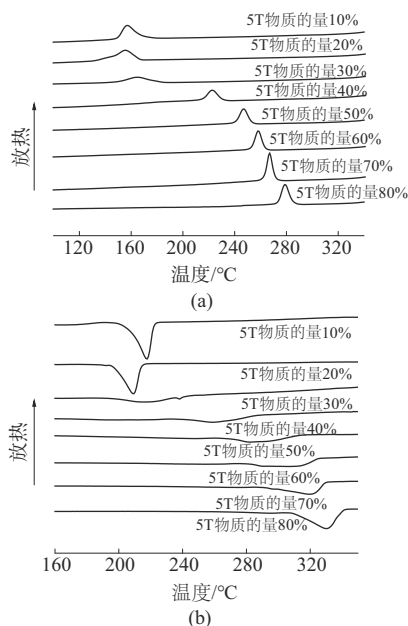
图 2 不同共聚组成的 PA 5T/510 的 ¹H-NMR 图谱

表 3 PA 5T/510 振动峰面积比与投料量比

5T 物质的量/%	振动峰面积比	5T 和 510 投料量物质的量比
10	1.0:8.8	1.0:9.0
20	2.0:7.9	2.0:8.0
30	3.0:6.8	3.0:7.0
40	4.0:5.8	4.0:6.0
50	5.0:4.9	5.0:5.0
60	6.0:3.8	6.0:4.0
70	7.0:3.2	7.0:3.0
80	8.0:2.2	8.0:2.0

2.2 热行为分析

图 3 为 PA 5T/510 的 DSC 升降温曲线图,表 4 为 PA 5T/510 的熔点和结晶温度。由图 3 可知,PA 5T/510 的熔点和结晶温度随着 5T 含量的增加呈现先下降后上升趋势,且在 5T 物质的量为 20% 时熔点达到最低,表现出明显的共聚物异质同二晶行为^[15-18],可能是因为随着 5T 物质的量的增加,PA 5T/510 的主导晶型也随着组成的变化随之发生转变,在 5T 物质的量小于 20% 时,PA 5T/510 的晶型由 PA 510 主导,PA 5T 在聚合体系充当杂质的作用,使 510 的结晶度降低,晶型不完整,从而导致了熔点和结晶温度的降低。在 5T 物质的量为 20% 时,5T 晶型和 510 晶型相互竞争导致材料结晶完善度最差,从而具有最低的熔点 207.8 °C 和结晶温度 155.8 °C。在 5T 物质的量超过 20% 之后主导晶型由 PA 5T 主导,熔点和结晶温度也随着 5T 物质的量的增加而升高。



a—PA 5T/510降温曲线;b—PA 5T/510升温曲线

图3 PA 5T/510的DSC曲线图

表4 PA 5T/510熔点和结晶温度表

项目	5T物质的量/%							
	10	20	30	40	50	60	70	80
熔点/°C	217.7	207.8	225.1	260	284.4	308.3	321.5	332.2
结晶温度/°C	161.4	155.8	166.3	227.0	247.9	251.5	263.2	281.0

高分子聚合物的热稳定性主要是通过热分解温度进行评价,图4为PA 5T/510的TG曲线图和微分热重(DTG)曲线图。表5为PA 5T/510的TG和DTG数据。PA 5T/510的起始分解温度随着5T物质的量的增加呈现出先减小后增加的趋势,在5T物质

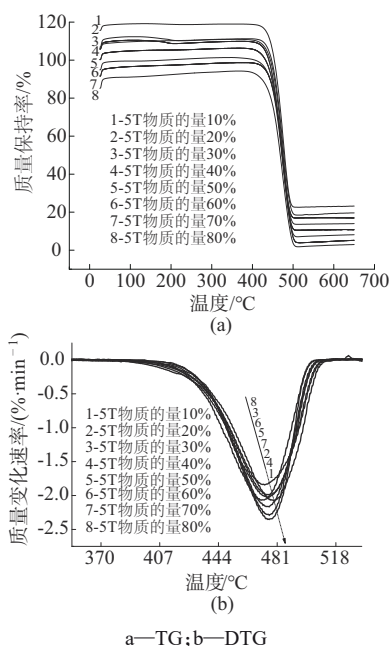


图4 PA 5T/510的TG和DTG曲线图

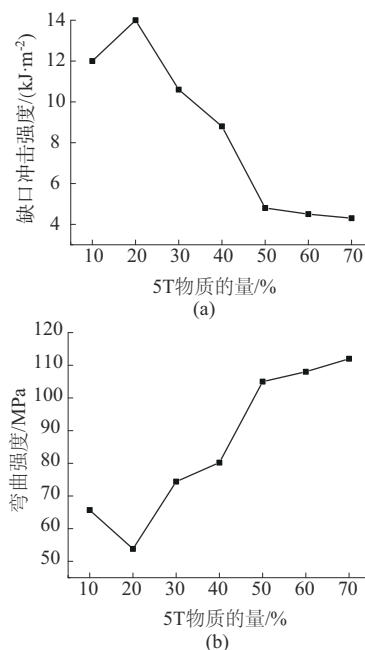
表5 PA 5T/510的TG和DTG分析结果

项目	5T物质的量/%							
	10	20	30	40	50	60	70	80
起始热分解温度/°C	442.9	441.0	442.0	442.7	443.3	443.3	447.4	445.1
最大降解速率温度/°C	476.0	476.2	471.0	476.6	476.4	476.6	478.3	473.4
残炭率/%	4.8	5.1	5.9	6.9	7.4	7.8	8.0	9.6

的量为20%时,PA 5T/510的起始分解温度最低。该现象与上述熔点和结晶温度随5T物质的量变化的规律相吻合,可以归因于结晶不完善。最大分解速率温度随5T物质的量的增加变化不明显,残炭率与5T物质的量呈正相关。这归因于5T物质的量增加,苯环密度增加,大分子刚性增加,在热降解过程中大分子链的无规则运动更加困难,从而阻碍分子链的相对热运动,热稳定性也随之提高,但当5T物质的量较低时,5T会作为杂质导致PA 5T/510的热稳定性下降^[19]。因此PA 5T/510的热稳定性会随着5T物质的量的增加先下降后增加,而残炭率随之增加。

2.3 力学性能分析

图5为PA 5T/510的缺口冲击强度和弯曲强度图,由图5可知,随着5T物质的量的增加,PA 5T/510的缺口冲击强度呈先增加再降低的趋势,当5T物质的量为20%时,缺口冲击强度最大为14 kJ/m²。PA 5T/510的弯曲强度随着5T含量的增加呈先降低后

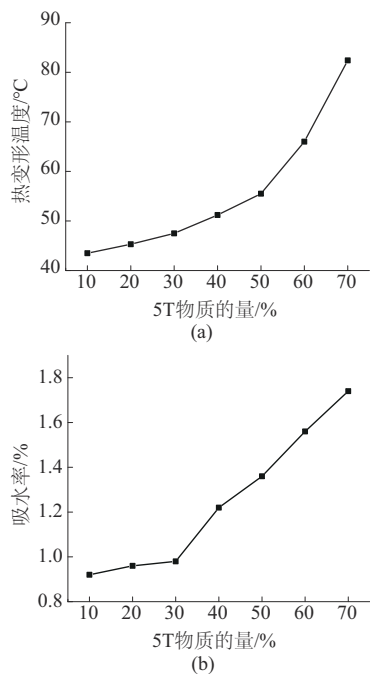


a—缺口冲击强度;b—弯曲强度

图5 PA 5T/510的缺口冲击强度和弯曲强度

增加的趋势,当5T物质的量为20%时,弯曲强度最小为53.8 MPa。这与上述热性能研究结果表现出的异质同二晶行为相关^[15-18],即5T物质的量在20%时,PA 5T/510的结晶完善程度最低,晶区和非晶区界面比较松散,可以吸收更多的外部能量和变形;但随着5T物质的量的继续增加,刚性苯环结构占比增大,导致材料韧性下降和刚性上升,冲击性能降低,弯曲强度提升。当PA 5T/510共聚物中5T物质的量 $\geq 80\%$ 时,其熔点达到320℃以上,难以进行样品的注塑成型加工,因此该部分配方的力学性能没有列举。

图6分别是PA 5T/510的热变形温度和吸水率曲线。由图6可知,随着5T物质的量的增加,PA 5T/510的热变形温度和吸水率也随之增加。其原因可能是PA 5T/510在5T含量增加的过程中,增加了其刚性苯环的比例和酰胺基密度,而减少柔性链的比例,从而导致PA 5T/510的热变形温度和吸水率上升。



a—热变形温度;b—PA 5T/510吸水率
图6 PA 5T/510的热变形温度和吸水率

3 结论

(1)以1,5-戊二胺、对苯二甲酸、癸二酸为原料,分别通过熔融缩聚和溶液预聚-固相后聚的方法制备了半生物基PA 5T/510, ¹H-NMR的结果表明,成功制备了不同共聚组成的PA 5T/510。

(2)随着5T物质的量的增加,PA 5T/510的熔点、

结晶温度和弯曲强度也随之先减小再增加,而缺口冲击强度则呈现出先减小后增加的趋势。同时,当5T物质的量为20%时,熔点和结晶温度最低,体现出典型的异质同二晶结晶行为。其伪共晶点处的熔点为207.8℃,结晶温度为155.8℃;缺口冲击强度最大,为14.0 kJ/m²;弯曲强度最小,为53.8 MPa。

(3)随着5T物质的量的增加,刚性苯环和酰胺基密度同等增大,从而PA 5T/510的热变形温度和吸水率不断增加,因此可以通过调控共聚比例来实现PA 5T/510热性能的可控调节。

参考文献

- [1] 马建成,夏清,张凤宝,等.蓖麻油裂解制癸二酸生产工艺研究进展[J]. 化学工业与工程, 2007(4):362-366.
Ma Jiancheng, Xia Qing, Zhang Fengbao, et al. Research progress on the production process of sebacic acid by cracking castor oil[J]. Chemical Industry and Engineering, 2007(4):362-366.
- [2] 刘思敏,齐海山. 赖氨酸脱羧酶分子改造及固定化合成1,5-戊二胺研究进展[J]. 生物工程学报, 2022, 38(12):4 403-4 419.
Liu Simin, Qi Haishan. Progress of molecular modification and immobilization of lysine decarboxylase for the synthesis of 1, 5-pentanediamine[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2022, 38 (12):4 403-4 419.
- [3] 李鹤飞. 半芳香族耐高温PA6T-66的制备与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
Li Hefei. Preparation and performance study of semi-aromatic high temperature resistant nylon PA6T-66[D]. Shanghai: Donghua University, 2022.
- [4] 叶耀挺,杨克俭,陈林飞,等. 半生物基耐高温PA5T/56制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(11):46-50.
Ye Yaoting, Yang Kejian, Chen Linfei, et al. Preparation and properties of semi-bio-based high temperature resistant nylon 5T/56[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11):46-50.
- [5] 李建伟,朱国富,王道波,等. 基于戊二胺的半芳香族耐高温PA的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(9):23-31.
Li Jianwei, Zhu Guofu, Wang Daobo, et al. Synthesis and characterization of semi-aromatic high-temperature resistant nylon based on glutaraldehyde[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(9):23-31.
- [6] 陈林飞,路丹,卢光明,等. 半芳香共聚透明PA5T/5I的合成及其性能的研究[J]. 塑料工业, 2020, 48(12):160-164.
Chen Linfei, Lu Dan, Lu Guangming, et al. Synthesis of semi-aromatic copolymer transparent nylon 5T/5I and its properties[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(12):160-164.
- [7] 肖伟. 生物基长碳链半芳香族共聚酰胺10T/10I的合成与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2019.

- Xiao Wei. Synthesis and properties of bio-based long carbon chain semi-aromatic copolyamide 10T/10I [D]. Taiyuan: North Central University, 2019.
- [8] 王忠强. 长碳链半芳香族耐热性聚酰胺的制备与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2017.
- Wang Zhongqiang. Preparation and properties of long carbon chain semi-aromatic heat-resistant polyamides[D]. Taiyuan: North Central University, 2017.
- [9] 张春祥, 冯志明, 张声春, 等. 半芳香共聚 PA6T/6 的合成与表征[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(10):13–16.
- Zhang Chunxiang, Feng Zhiming, Zhang Shengchun, et al. Synthesis and characterization of semi-aromatic copolymer nylon 6T/6 [J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(10):13–16.
- [10] 万利, 冯连芳, 顾雪萍. 芳香族 PA 合成中国专利技术分析[J]. 化工进展, 2016, 35(4):1 257–1 262.
- Wan Li, Feng Lianfang, Gu Xueping. Analysis of Chinese patent technology for the synthesis of aromatic nylon[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(4):1 257–1 262.
- [11] 曲振. PA10T 及其共聚物 PA10T/11 的合成与表征[D]. 太原: 中北大学, 2014.
- Qu Zhen. Synthesis and characterization of PA10T and its copolymer PA10T/11 [D]. Taiyuan: North Central University, 2014.
- [12] 曲振, 胡国胜, 王建霞, 等. 耐高温 PAPA10T 的合成与表征[J]. 化工新型材料, 2014, 42(1):137–139.
- Qu Zhen, Hu Guosheng, Wang Jianxia, et al. Synthesis and characterization of high temperature resistant nylon PA10T [J]. New Chemical Materials, 2014, 42(1):137–139.
- [13] 赵清香, 杨韶辉, 徐迎强, 等. 固相缩聚法制备高粘度 PA1111 [J]. 高分子通报, 2010(3):84–87.
- Zhao Qingxiang, Yang Shaohui, Xu Yingqiang, et al. Preparation of high-viscosity nylon 1111 by solid-phase polycondensation[J]. Polymer Bulletin, 2010(3):84–87.
- [14] 欧阳小东, 周勇. PA 固相增黏工艺[J]. 现代塑料加工应用, 2001, (1):5–7.
- Ouyang Xiaodong, Zhou Yong. Nylon solid phase tackifying process[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2001, (1): 5–7.
- [15] 于洋. 生物基脂肪族共聚酯合成、共结晶与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- Yu Yang. Synthesis, co-crystallization and properties of bio-based aliphatic copolyesters[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.
- [16] Pérez-Camargo A R, Arandia I, Safari M, et al. Crystallization of isodimorphic aliphatic random copolyesters: Pseudo-eutectic behavior and double-crystalline materials[J]. European Polymer Journal, 2018, 101. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2018.02.037.
- [17] Arandia I, Mugica A, Zubitur M, et al. Application of SSA thermal fractionation and X-ray diffraction to elucidate comonomer inclusion or exclusion from the crystalline phases in poly(butylene succinate-ran-butylene azelate) random copolymers[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2016, 54(22). DOI: 10.1002/polb.24146.
- [18] Ye Haimu, Tang Yiren, Song Yunyang, et al. Aliphatic copolyester with isomorphism in limited composition range[J]. Polymer, 2014, 55(22). DOI:10.1016/j.polymer.2014.09.029.
- [19] 王忠强. 长碳链半芳香族耐热性聚酰胺的制备与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2017.
- Wang Zhongqiang. Preparation and properties of long carbon chain semi-aromatic heat-resistant polyamides[D]. Taiyuan: North Central University, 2017.