

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.06.019

原位改性浇铸尼龙 6 复合材料的合成与表征

夏学莲¹, 毛艳丽¹, 王光普², 史向阳¹, 陈兴华³, 刘伟¹, 刘晓蕊¹, 张家旺¹

(1. 河南城建学院材料与化工学院, 河南平顶山 467036; 2. 平顶山市产品质量检验检测中心, 河南平顶山 467000;

3. 平顶山市华兴浮选工程技术服务有限公司, 河南平顶山 467000)

摘要: 为了提高单体浇铸尼龙 6 (MCPA6) 的综合性能, 在 MCPA6 合成体系中添加乙烯-辛烯共聚物(POE)、聚氨酯包覆空心玻璃微珠(TPU@HGM)进行原位改性, 制备了 MCPA6/POE 和 MCPA6/POE/TPU@HGM 复合材料, 研究 POE 及 POE/TPU@HGM 对材料结构和性能的影响。傅里叶变换红外光谱表征结果显示合成的聚合物为 MCPA6。力学性能测试结果表明, POE 加入可提高材料的断裂伸长率和缺口冲击强度, 但会降低拉伸强度; MCPA6/POE/TPU@HGM 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度与纯 MCPA6 相比分别提高了 32.23%, 110.07%, 114.36%, 实现了增强增韧的效果。POE 和 TPU@HGM 的加入提高了复合材料分解温度和残炭率, 热稳定性提高。此外, POE 和 TPU@HGM 对复合材料中 MCPA6 的结晶有阻碍作用, 使 MCPA6 的结晶温度降低、结晶速度减慢、结晶结构不完善、熔点降低。

关键词: 浇铸尼龙; 原位改性; 复合材料; 增强; 增韧

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)06-0129-06

Synthesis and characterization of in-situ modified monomer cast nylon 6 composites

XIA Xuelian¹, MAO Yanli¹, WANG Guangpu², SHI Xiangyang¹, CHEN Xinghua³, LIU Wei¹, LIU Xiaorui¹, ZHANG Jiawang¹

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China;

2. Center for Pingdingshan Products Quality Inspection & Supervision, Pingdingshan 467000, China;

3. Pingdingshan Huaxing Flotation Engineering Technology Service Co., Ltd., Pingdingshan 467000, China)

Abstract : In order to improve the comprehensive performances of monomer cast nylon 6 (MCPA6), ethylene-octene copolymer (POE) and hollow glass microspheres coated by polyurethane (TPU@HGM) were added to the MCPA6 synthesis system for in-situ modification, then MCPA6/POE and MCPA6/POE/TPU@HGM composites were prepared. The effects of POE and POE/TPU@HGM on the structure and properties of composites were studied. The characterization results of Fourier transform infrared spectrum show that the synthesized polymer is MCPA6. The test results of mechanical properties show that the elongation at break and notched impact strength of the material are improved with introduction POE into MCPA6, but the tensile strength of the material is reduced. Compared with neat MCPA6, the tensile strength, elongation at break and notched impact strength of MCPA6/POE/TPU@HGM composite increase by 32.23%, 110.07% and 114.36% respectively, which realizes the effect of reinforcing and toughening. With the addition of POE and TPU@HGM, the decomposition temperature and carbon residue rate of the composite is improved, and the thermal stability of the composite is improved. In addition, the crystallization of MCPA6 in the composite is hindered by POE and TPU@HGM, resulting in a decrease in crystallization temperature, slower crystallization rate, incomplete crystal structure, and lower melting point.

Keywords : monomer cast nylon ; in-situ modification ; composite ; reinforcing ; toughening

基金项目: 河南省科技攻关项目(232102230143), 平顶山市引进培育创新创业高端人才(团队)项目

通信作者: 夏学莲, 博士, 副教授, 研究方向为高分子材料合成与改性

收稿日期: 2024-03-26

引用格式: 夏学莲, 毛艳丽, 王光普, 等. 原位改性浇铸尼龙 6 复合材料的合成与表征[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(6): 129-134.

XIA Xuelian, MAO Yanli, WANG Guangpu, et al. Synthesis and characterization of in-situ modified monomer cast nylon 6 composites[J].

Engineering Plastics Application, 2024, 52(6): 129-134.

与常规缩聚尼龙相比,己内酰胺通过阴离子开环聚合合成的单体浇铸尼龙6 (MCPA6)具有分子量更高、分子量分布更均一、综合性能更优的特点,应用领域从民用逐渐发展到机械结构件^[1]和功能件^[2]。然而,未经改性的MCPA6在应用于承受重载荷的场景时,强度、韧性不够高,需要进行改性,在MCPA6聚合过程中添加改性剂是最常用的改性方法^[3]。在MCPA6聚合体系中添加MgO晶须可提高MCPA6的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度、模量和耐磨性^[4];添加适量的有机化改性SiO₂^[5]或改性纤维^[6]可提高MCPA6的强度和韧性。张佰尧等^[7]将群青颜料(UB)分散在六甲基磷酰三胺溶剂(HPT)中制备出UB-HPT分散体系,并在MCPA6聚合过程中加入该分散体系,使复合材料韧性提高,但强度降低;Shangguan等^[8]加入MoS₂可提高MCPA6的耐磨性,但对强度和韧性产生负面影响;Song等^[9]加入聚二甲基硅氧烷,提高MCPA6复合材料的冲击强度和耐磨性,但热稳定性略有降低。另外,为了提高MCPA6的拉伸强度、冲击强度等力学性能,可采用多异氰酸酯羧化纳米纤维(CNF-C)^[10]、改性聚硅氧烷^[11]、聚苯基砜-脲^[12]等添加剂;为提高MCPA6的热稳定性,可加入高岭土^[13]、石墨烯^[14]和纳米纤维素^[15]。但一般来说,添加单一改性剂在提高MCPA6部分性能的同时,也会降低其他性能。

为了提高MCPA6的综合力学性能,笔者采用原位聚合改性的方法,在MCPA6合成过程中分别添加乙烯-辛烯共聚物(POE)弹性体、POE/聚氨酯包覆空心玻璃微珠(TPU@HGM),制备MCPA6/POE和MCPA6/POE/TPU@HGM复合材料。研究了POE和POE/TPU@HGM加入对复合材料化学结构、力学性能、热稳定性、结晶熔融行为的影响。研究结果对MCPA6的增强、增韧改性研究和推广应用有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ϵ -己内酰胺、甲苯二异氰酸酯(TDI):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

POE弹性体:8540,美国陶氏化学公司;

空心玻璃微珠:H20,中钢集团马鞍山矿院新材料科技有限公司;

聚氨酯包覆空心玻璃微珠(TPU@HGM):自制^[16];

氢氧化钠(NaOH):分析纯,市售。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum 3,美国PE公司;

拉伸试验机:CMT-6104,河北省承德材料试验机厂;

冲击试验机:XCJ-40,河北省承德材料试验机厂;

热重(TG)分析仪:TGA/SDTA 851 MOD,瑞士梅特勒公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC8500,美国PE公司;

偏光显微镜:XPH-25C,上海普丹光学仪器有限公司。

1.3 样品制备

称取1 mol的己内酰胺、一定量的POE及TPU@HGM于三口瓶内。对体系进行抽真空、加热升温,己内酰胺融化之后开启搅拌,温度控制在130~140℃,保持0.5 h,除去体系中的水分和易挥发杂质。继续升温至145~150℃,加入0.1~2.0 g催化剂NaOH,持续搅拌、恒温、真空0.5 h。再继续升温至155~165℃,加入0.05~0.06 g的TDI,搅拌均匀,将预聚浆液浇铸到175~185℃的模具中,恒温、真空、静置0.5~1.5 h,得到MCPA6/POE/TPU@HGM复合材料(POE和TPU@HGM的质量分数分别为5%,3%)。按照相同工艺得到纯MCPA6和MCPA6/POE(POE的质量分数5%)。

1.4 测试与表征

(1) FTIR表征:样品经熔融热压制成薄片,采用FTIR仪的ATR模式对样品进行结构表征,扫描范围4 000~400 cm⁻¹。

(2) 拉伸性能测试:按GB/T 1040.2-2022执行,拉伸速度为50 mm/min,采用总长200 mm哑铃状试样,测试截面积为10 mm×4 mm,记录拉伸强度、断裂伸长率数据。

(3) 缺口冲击强度测试:按GB/T 1043.1-2008执行,简支梁冲击模式,试样尺寸为63.5 mm×10.0 mm×4.0 mm,V型缺口深度2 mm。

(4) TG测试:样品在N₂气氛中进行测试,测试温度范围为50~600℃,升温速率10℃/min。

(5) DSC测试:样品在N₂气氛中进行测试,从50℃升温至260℃,消除热历史,再从260降温至

50 °C 获取降温曲线,然后从 50 °C 升温至 260 °C 获取升温曲线。升温、降温速率均为 10 °C/min。

(6)偏光显微镜观察结晶:样品置于载玻片与盖玻片之间,在 240 °C 的热台上加热熔融 5 min,关闭电炉,自然缓慢降温至 150 °C 后取出,利用偏光显微镜观察样品结晶形貌。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 为 MCPA6 及其复合材料的 FTIR 谱图。由图 1 看出,3 297 cm^{-1} 处的峰属于 N—H 伸缩振动,在 3 078 cm^{-1} 处出现较强的 C—H 伸缩振动峰,2 931 cm^{-1} 处的峰归属于 CH_2 反对称伸缩振动,在 2 859 cm^{-1} 处的出现的峰是 CH_2 对称伸缩振动引起的,酰胺的 C=O 伸缩振动峰出现在 1 635 cm^{-1} 处,N—H 弯曲振动峰出现在 1 536 cm^{-1} 处,C—C 骨架伸缩振动峰出现在 1 257 cm^{-1} 处^[17],表明 3 个样品中均含有 MCPA6。对比 3 条曲线,与 MCPA6 对应的各特征峰并未发生移动,表明 POE,TPU@HGM 加入反应体系,不会对 MCPA6 的合成产生阻碍或不利影响。在 3 种 MCPA6 材料的 FTIR 图谱中,没有出现其他特征峰,可能是加入的 POE 和 TPU@HGM 的量太少,FTIR 检测不到其存在。

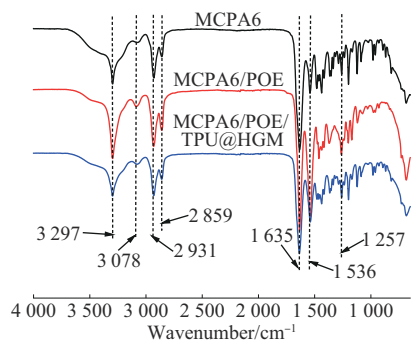


图 1 MCPA6 及其复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of MCPA6 and its composites

2.2 力学性能分析

将 POE、玻璃微珠、TPU@HGM 加入到 MCPA6 基体中,会影响复合材料的力学性能。图 2 为 MCPA6 及其复合材料的力学性能。

图 2 中 MCPA6 的拉伸强度为 82.48 MPa,断裂伸长率为 32.55%,缺口冲击强度为 5.71 kJ/m^2 。随着质量分数 5% POE 的加入,MCPA6 拉伸强度降低了 22.36%,断裂伸长率和缺口冲击强度急剧提高,分别提高了 90.36% 和 173.03%。断裂伸长率和缺口冲击强度大幅提高,是因为 POE 的韧性较高,拉

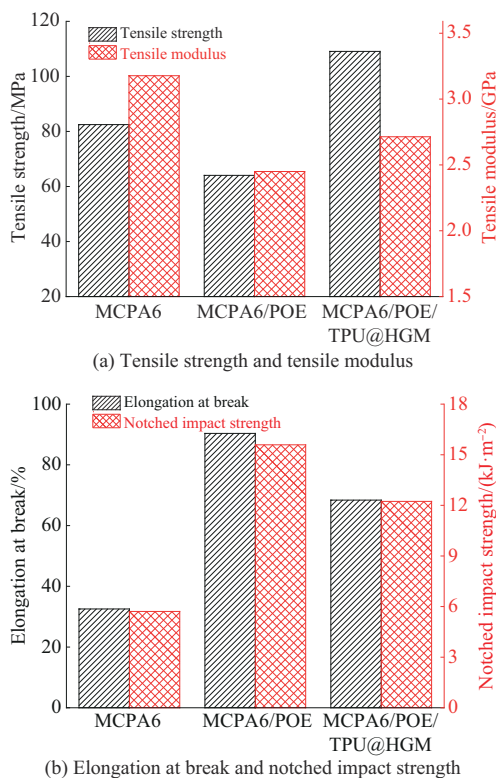


图 2 MCPA6 及其复合材料的力学性能

Fig. 2 Mechanical properties of MCPA6 and its composites

伸强度降低可能归因于 POE 弹性体的拉伸强度较低。与 MCPA6 相比,MCPA6/POE/TPU@HGM 的拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度分别提高了 32.23%,110.07%,114.36%,综合力学性能显著提高表明复合材料体系各组分之间相容性好,特别是空心玻璃微珠强度高,其表面包覆的聚氨酯层与 MCPA6 基体相容性好,可以传递拉伸应力,弥补 POE 对体系拉伸强度的负面影响;POE 和聚氨酯弹性体的延展性、韧性优异,可大幅提高复合材料的断裂伸长率和缺口冲击强度。

总之,在 MCPA6 聚合体系中加入质量分数 5% 的 POE,可大幅提高复合材料的断裂伸长率和缺口冲击强度,但对拉伸强度会造成负面影响。在 MCPA6 聚合体系中加入质量分数 5% 的 POE 和 3% 的 TPU@HGM,可提高复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度和断裂伸长率等综合性能。

2.3 热稳定性分析

为了考察 POE 和 TPU@HGM 对 MCPA6 复合材料热稳定性能的影响,对 MCPA6 及复合材料进行 TG 分析,绘制出 TG 和 DTG 图如图 3 所示。从 TG 图可以看出,MCPA6 在起始阶段残重率最低、失重率最高,MCPA6/POE 失重率次之,MCPA6/POE/

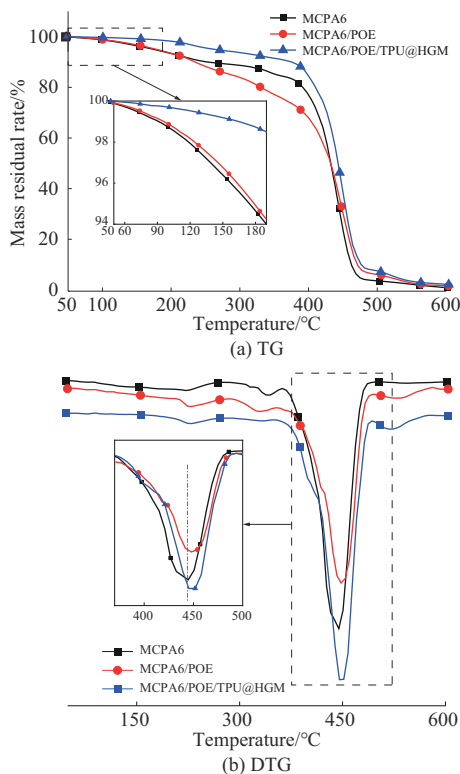


图3 MCPA6及其复合材料的TG和DTG图

Fig. 3 TG and DTG diagrams of MCPA6 and its composites

TPU@HGM失重率最低,表明POE和TPU@HGM加入,提高了MCPA6样品的初始热稳定性。升温到360℃左右时,样品出现了大幅失重。从DTG图中可以看出,POE和TPU@HGM加入,提高了复合材料最大热分解温度,表明两者可以提升MCPA6的高温热稳定性。另外,从TG图中450~600℃温度区域可以看出,POE和TPU@HGM加入,在一定程度上提高了残炭率。综上所述,POE和TPU@HGM加入提高了MCPA6复合材料的热稳定性。

2.4 结晶熔融行为

图4为MCPA6及其复合材料的DSC升温曲线。从图4可以看到,3个样品均在200~230℃范围内出现了明显的吸热,MCPA6发生熔融。纯MCPA6熔融峰尖锐,峰形较窄,熔点温度最高,为223.05℃;随着POE和POE/TPU@HGM加入,峰形逐渐变钝,峰高逐渐降低,峰形变宽,熔点降低,分别为221.87, 217.80℃。表明POE和POE/TPU@HGM加入在一定程度上阻碍了MCPA6的结晶,晶体在较低的温度下发生熔融。Yin等^[18]认为在MCPA6聚合过程中加入适当成核剂可显著提高复合材料的熔点。由此可以说明TPU@HGM可能并未起到成核剂的

作用。

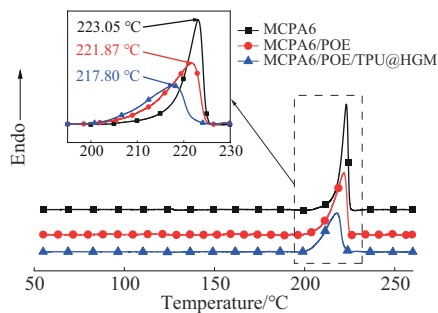


图4 MCPA6及其复合材料的DSC升温曲线

Fig. 4 DSC heating curves of MCPA6 and its composites

图5为MCPA6及其复合材料的DSC降温曲线。从图5可以看出,样品在170~200℃范围内出现较大的放热峰,MCPA6发生了结晶。纯MCPA6结晶峰尖锐,峰形较窄,结晶温度最高,为192.02℃;随着POE和POE/TPU@HGM加入,峰形逐渐变钝,峰高逐渐降低,峰形变宽,结晶温度降低,分别为187.25, 182.93℃。有文献报道指出,一些添加剂如纳米纤维素纤维原位改性MCPA6,可促进MCPA6结晶,加快结晶速率^[19]。周欣艳等^[20]认为少量的ZnO可提高MCPA的结晶速率,而当ZnO添加量增加,会阻碍分子链段运动,使结晶温度降低。结合图4、图5及上述文献的研究结果,可以说明POE和POE/TPU@HGM的加入在一定程度上阻碍了MCPA6的结晶,使结晶温度降低、结晶速度减慢,此结论与DSC升温曲线得出的结论一致。

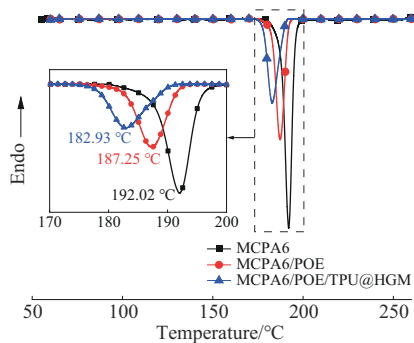


图5 MCPA6及其复合材料的DSC降温曲线

Fig. 5 DSC cooling curves of MCPA6 and its composites

2.5 结晶形貌

通过偏光显微镜研究MCPA6及其复合材料的结晶形貌,结果如图6所示。对于偏光显微镜而言,如果样品没有结晶,整个视场是黑色的暗场。从图6a可以看出,纯MCPA6的视场内存在分布均匀且尺寸均一的亮斑,表明MCPA6样品有结晶,而且晶体分布均匀,尺寸均一,没有明显的暗场。图6b中

MCPA6/POE 复合材料也有尺寸均一的亮斑,但视场内出现成片的暗场区域,这可能是结晶结构不完善或结晶不充分导致的。图 6c 中 MCPA6/POE/TPU@HGM 复合材料亮斑尺寸均一,视场中有明显圆形的 TPU@HGM,同时也存在暗场区域。总体而言, MCPA6/POE 和 MCPA6/POE/TPU@HGM 复合材料的晶体形貌没有纯 MCPA6 的均一、完整,可能是 POE 及 POE/TPU@HGM 加入,在一定程度上阻碍了 MCPA6 的结晶,这与 DSC 升温、降温曲线得出的结论相吻合。

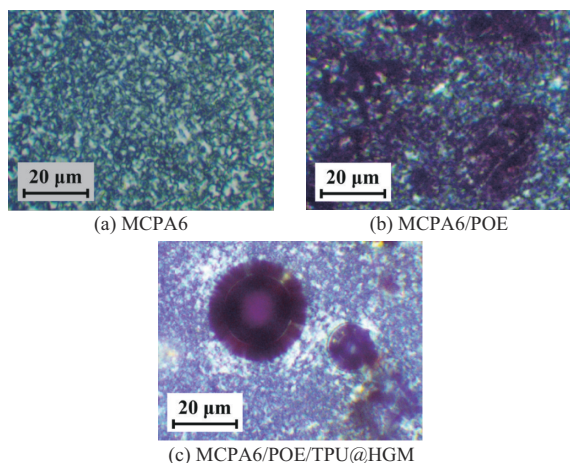


图6 MCPA6及其复合材料的偏光显微镜照片

Fig. 6 Polarization microscope photos of MCPA6 and its composites

3 结论

采用阴离子聚合法合成 MCPA6,聚合过程中分别加入质量分数为 5% 的 POE 和质量分数分别为 5% 和 3% 的 POE 及 TPU@HGM,原位改性合成了 MCPA6/POE 及 MCPA6/POE/TPU@HGM 复合材料,并对样品进行分析、测试,得出如下结论。

(1) FTIR 图谱中出现明显的 N—H, CH₂ 和酰胺 C=O 及 C—C 骨架等振动峰,表明合成的产物为 MCPA6。

(2) MCPA6/POE/TPU@HGM 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度分别较纯 MCPA6 提高了 32.23%, 110.07%, 114.36%, 综合力学性能提升显著。

(3) 将 POE 和 TPU@HGM 加入 MCPA6 体系中,提高了材料的起始分解温度、最大热分解温度,复合材料的热稳定性得到提高。

(4) POE 和 POE/TPU@HGM 加入 MCPA6 体系中,降低了熔点、结晶温度、结晶速度,晶体形貌没有纯 MCPA6 的均一、完整。

参考文献

- [1] 孙保健. XKZ-4000 型循环水旋转滤网技术改造[J]. 机械工程与自动化, 2022(6):211-213.
SUN Baojian. Technical transformation of XKZ-4000 circulating water rotary filter[J]. Mechanical Engineering and Automation, 2022(6):211-213.
- [2] 夏学莲, 史向阳, 赵海鹏, 等. 工程塑料尼龙在机械零件中的应用[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(2):128-132.
XIA Xuelian, SHI Xiangyang, ZHAO Haipeng, et al. Application of nylon engineering plastics in mechanical parts field[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2):128-132.
- [3] ZHOU M D, SHI Q, WANG Y Y. Application of hydrophilic modified nylon fabric membrane in an anammox-membrane bioreactor: performance and fouling characteristics[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29:5 330-5 344.
- [4] ZHU Y X, WANG Y X, WANG Y X, et al. Effect of modified MgO whisker on mechanical and tribological properties of oil-impregnated monomer casting nylon[J]. Polymer Science, Series B, 2023, 65:372-386.
- [5] WANG Q, ZHANG Q, WANG F, et al. Chemically functionalized SiO₂ to improve mechanical properties of oil - impregnated monomer casting nylon[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(8). DOI:10.1002/app.46994.
- [6] LIN J E, MAI Z Y, ZHANG P, et al. Superior mechanical and tribological properties of short-cut carbon fiber reinforced monomer casting nylon composites after heat treatment[J]. Materials Letters, 2023, 338. DOI:10.1016/j.matlet.2023.134005.
- [7] 张佰尧, 姚皖生, 王兆飞, 等. HPT 分散 UB 对 MC 尼龙结构与性能影响[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(8):119-124.
ZHANG Baiyao, YAO Wansheng, WANG Zhaoefei, et al. Effects of UB dispersed in HPT on the structures and properties of MC nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(8):119-124.
- [8] SHANGGUAN J F, SONG L, LANG F, et al. Preparation and properties of MoS₂ modified polydimethylsiloxane/monomer casting nylon[J]. Materials Research Express, 2021, 8(5). DOI: 10.1088/2053-1591/abfa47.
- [9] SONG L, YANG H Y, LI D X, et al. Polydimethylsiloxane/monomer casting nylon copolymers: Preparation, flame - retardant properties, and wear-resistant properties[J]. The Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(22). DOI:10.1002/app.48753.
- [10] HE X F, GUO F Q, GE T J, et al. Preparation and properties of carboxylated cellulose nanofibers/monomer casting nylon composites[J]. Polymer Engineering & Science, 2022, 62(10): 3 462 - 3 469.
- [11] LI C J, GUO M H, DAI Y, et al. Preparation of an aminographene-aliphatic hydroxyl-terminated polysiloxane hybrid for synergistic enhancement of the mechanical and tribological performance of monomer casting nylon 6[J]. Reaction Chemistry & Engineering,

- 2022, 7(1):156–169.
- [12] LANG F, SONG L, LIN Y, et al. Preparation and properties of wear-resistant and flame-retardant polyphenylsulfoneurea/monomer casting nylon copolymers[J]. The Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(31). DOI:10.1002/app.50750.
- [13] DING W J, WANG Y M, YING J, et al. Simultaneous enhancements of mechanical and thermal properties of monomer cast nylon via polydimethylsiloxane - modified kaolin[J]. Polymer Composites, 2020, 41(2):494–504.
- [14] ZHUANG Y F, CAO X Y, ZHANG J N, et al. Monomer casting nylon/graphene nanocomposite with both improved thermal conductivity and mechanical performance[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 120:49–55.
- [15] 何晓峰, 郭福强, 葛铁军, 等. MC 尼龙/纳米纤维素复合材料的流变行为及热稳定性的研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(12):28–32.
HE Xiaofeng, GUO Fuqiang, GE Tiejun, et al. Study on rheological behavior and thermal stability of MC nylon/cellulose nanofiber composite[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(12): 28–32.
- [16] 夏学莲, 史向阳, 梁全星, 等. 聚氨酯包覆空心玻璃微珠的制备与表征[J]. 塑料科技, 2024, 52(3):62–66.
- XIA Xuelian, SHI Xiangyang, LIANG Quanxing, et al. Preparation and characterization of hollow glass microspheres coated with polyurethane[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(3):62–66.
- [17] FENG Q, WANG F, WANG Y X, et al. Effect of modified $Mg_2B_2O_5$ on mechanical and friction properties of oil-containing monomer casting nylon[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(28). DOI:10.1002/app.48856.
- [18] YIN X T, ZHAO X W, YE L. In situ-induced epiphytic crystallization of MC PA6 by self-assembled nucleator and reinforcing effect [J]. Polymer International, 2023, 72(7):629–639.
- [19] HE X F, GUO F Q, TANG K H, et al. Crystallization kinetics of modified nanocellulose/monomer casting nylon composites[J]. Polymers, 2023, 15(3). DOI:10.3390/polym15030719.
- [20] 周欣艳, 孙来, 沈沉, 等. 填充纳米 ZnO 的单体浇铸尼龙复合材料的抗菌性能及表征[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2019, 45(1):67–74.
ZHOU Xinyan, SUN Lai, SHEN Chen, et al. Antibacterial property and characterization of monomer casting nylon composites with nano ZnO[J]. Journal of Donghua University(Natural Science), 2019, 45(1):67–74.
-
- (上接第 121 页)
- [11] GAN D S, LIU Y, HU T H, et al. The investigation of copolymer composition sequence on non-isothermal crystallization kinetics of bio-based polyamide 56/512[J]. Polymers, 2023, 15. DOI: 10.3390/polym15102345.
- [12] 郑迎春. 浅谈尼龙吸湿特性在生产过程中的应用[J]. 电动工具, 2016(4):25–29.
ZHENG Yingchun. Application of nylon moisture absorption characteristics in the production process[J]. Electric Tool, 2016(4): 25–29.
- [13] 蔡凡一, 薛健, 周柏杰, 等. 吸水性对中压绝缘用尼龙 66 电气性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(11):87–90.
CAI Fanyi, XUE Jian, ZHOU Baijie, et al. Influence of moisture on electrical properties of medium voltage insulation nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(11):87–90.
- [14] 周阳. 基于戊二胺的生物基长碳链尼龙的合成与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
ZHOU Yang. Study on the synthesis and properties of bio-based long carbon chain nylon with cadaverine[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.