

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.11.021

小分子羧酸对耐高温 PA10T 结晶性能的影响

曹民^{1,2}, 叶淑娴^{1,2}, 王丰^{1,2}, 龙健宇^{1,2}, 文联磊^{1,2}, 杨硕^{1,2}, 董侠^{3,4}, 刘洋², 姜苏俊^{1,2}

(1. 广东省特种工程塑料企业重点实验室, 广东珠海 519050; 2. 金发科技股份有限公司, 广州 510663;

3. 中国科学院化学研究所, 北京 100190; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)是一款生物基耐高温聚酰胺材料, 具有低吸水率、高耐热性、良好加工性等性能, 广泛应用于 LED 照明、电子电气、新能源汽车等领域。相关研究发现, 聚合过程中未加入添加剂(通常为小分子羧酸类)的 PA10T 树脂存在结晶温度低、结晶速率慢的问题, 影响其在 LED 多模穴快速成型中的应用, 而小分子羧酸添加剂的含量对 PA10T 树脂结晶性能的影响的相关研究甚少。以癸二胺和对苯二甲酸(PTA)为单体, 去离子水环境中, 合成了 PA10T 并研究了挤出造粒过程中四类常见的小分子羧酸如苯甲酸(BA)、硬脂酸(SA)、乙酸、环己甲酸作为添加剂及其含量对 PA10T 结晶温度的影响。差示扫描量热仪测试结果显示, 当 BA 用量(PTA 物质的量的百分数)从 1% 增加到 5% 时, PA10T 的结晶温度从 274 °C 增加到 283 °C, 结晶峰宽从 14.6 °C 下降到 9.2 °C, 说明结晶速率增大。在 3% 的小分子羧酸添加量的条件下, SA 对 PA10T 结晶速率的提升效果最大, 结晶峰宽为 11.4 °C。同时, 基质辅助激光解吸飞行时间质谱仪测试结果显示含 5%BA 添加剂的 PA10T 样品中, 游离的 PTA 对 PA10T 的结晶有促进作用。

关键词: 聚对苯二甲酰癸二胺; 对苯二甲酸; 小分子羧酸; 结晶

中图分类号: O633.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)11-0141-06

Effect of small molecular carboxylic acids on crystallization properties of high temperature resistant PA10T

CAO Min^{1,2}, YE Shuxian^{1,2}, WANG Feng^{1,2}, LONG Jianyu^{1,2}, WEN Lianlei^{1,2}, YANG Shuo^{1,2}, DONG Xia^{3,4}, LIU Yang², JIANG Sujun^{1,2}

(1. Key Laboratory of Special Engineering Plastics Enterprises, Zhuhai 519050, China; 2. Kingfa Technology Co., Ltd., Guangzhou 510663, China;

3. Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract : Poly (decamethylene terephthalamide) was a bio-based high-temperature resistant polyamide material, characterized by low water absorption, high heat resistance, and good processability. It was widely used in fields such as LED lighting, electronics and electrical engineering, and new energy vehicles. Relevant research has found that PA10T resin, without additives (usually small molecular carboxylic acids) in the polymerization process, has issues of low crystallization temperature and slow crystallization rate, which affects its application in rapid prototyping of LED multi-cavity molds. However, there was little research on the impact of the content of small molecular weight carboxylic acid additives on the crystallization performance of PA10T resin. PA10T with decamethylene diamine and terephthalic acid(PTA) as monomers in a deionized water environment was synthesized and the influence of four common small molecular weight carboxylic acids, such as benzoic acid (BA), stearic acid (SA), acetic acid, and cyclohexane carboxylic acid, as additives and their content on the crystallization temperature of PA10T were studied. Differential scanning calorimeter test results show that when the content of BA additives(percentage of PTA amount of substance) increases from 1% to 5%, the crystallization temperature of PA10T increases from 274°C to 283°C, and the crystallization peak width decreases from 14.6°C to 9.2°C, indicating an increase in crystallization rate. Under the condition of 3% addition of small molecular carboxylic acid, SA has the maximum effect on the enhancement of the crystallization rate of PA10T, and the crystallization peak width is 11.4°C. Meanwhile, matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry test results show that in PA10T sample with 5% BA additive, the free terephthalic acid has a promoting effect on the crystallization of PA10T.

Keywords : poly(decamethylene terephthalamide) ; terephthalic acid ; small molecule carboxylic acid ; crystallization

基金项目: 广东省科技计划专项(2023B1212070027)

通信作者: 叶淑娴, 博士研究生, 主要从事耐高温聚酰胺的合成

收稿日期: 2024-09-11

引用格式: 曹民, 叶淑娴, 王丰, 等. 小分子羧酸对耐高温 PA10T 结晶性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(11): 141-146.

CAO Min, YE Shuxian, WANG Feng, et al. Effect of small molecular carboxylic acids on crystallization properties of high temperature resistant PA10T[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(11): 141-146.

聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)是耐高温聚酰胺中一款生物基材料,它由癸二胺和对苯二甲酸(PTA)为聚合单体合成得到^[1-3],具有低吸水率、高耐热性、良好加工性等性能,广泛应用于LED照明、电子电气、新能源汽车等领域^[4-7]。2013年,金发科技率先实现PA10T的产业化。PA10T是中国特种工程塑料领域中拥有完全自主知识产权、产能过万吨且市场占有率遥遥领先的唯一品种,2021-2023年金发科技耐高温半芳香聚酰胺销量国内市场占有率分别为93.77%,93.34%,98.97%。文献调研情况显示,目前研究人员已经对PA10T材料进行了等多方面的研究,如聚合相态研究^[8]、结晶性能研究^[9-10]、流变行为研究^[11]、可挥发性组分测试^[12]、分子量测试^[13]、改性料的性能研究^[14-16]等。

随着PA10T高性能材料的研究深入,研究人员对PA10T的结构与性能理解也在不断加强。金发科技的研究发现,聚合过程中未加入添加剂(通常为小分子羧酸类)的PA10T树脂存在结晶温度低、结晶速率慢的问题,影响其在LED多模穴快速成型中的应用^[17]。因此,为了满足日益增长的LED支架的成型周期和生产效率,亟需进一步提高PA10T树脂的结晶效率。笔者深入探讨了树脂挤出造粒过程中,四类常见的小分子羧酸如苯甲酸(BA)、硬脂酸(SA)、乙酸(HAc)、环己甲酸(CA)作为添加剂时,其含量对PA10T的结晶行为的影响、以及探讨影响结晶行为的真正因素。

1 实验部分

1.1 主要原材料

1,10-癸二胺:纯度>99.5%,无锡殷达尼龙有限公司;

PTA:纯度99.99%,英国石油化学公司;

BA, SA, HAc, CA、二羟基苯甲酸(DHB):纯度99.5%,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 仪器及设备

不锈钢反应釜:GSH/20-6.0,20 L,威海化工机械有限公司;

双螺杆挤出机:长径比70,广州正装科技有限公司;

全自动电位滴定仪:ZD-2,上海仪电科学仪器股份有限公司;

乌氏黏度计:NWC-4,上海思尔达科学仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:NETZSCH-TG 209 F3,德国

Netzsch公司;

差示扫描量热(DSC)仪:PE-DSC7,美国PE公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:AVANCE III 500,德国Bruker公司;

基质辅助激光解析电离飞行时间质谱(MALDI-TOF)仪:TOF/TOF 5800,美国AB SCIEX公司。

1.3 PA10T的制备

在20 L不锈钢反应釜中加入3 000 g PTA、3 111 g 1,10-癸二胺和1 251 g去离子水,固体质量分数为83%。将反应釜拧紧后,抽真空、充氮气置换三次,开始升温,当反应釜内温度达到180 °C时开启搅拌。继续升温至235 °C,在此温度下停留1 h后,反应压力升至3 MPa左右,打开底阀,通过反应自身压力将物料喷出至不锈钢料罐中,得到PA10T粉末。使用双螺杆挤出机将PA10T粉末与一定用量的小分子羧酸添加剂(添加剂用量=添加剂物质的量/PTA物质的量×100%)混合均匀造粒后,得到PA10T树脂颗粒。

1.4 性能测试

核磁共振碳谱(¹³C NMR)测试:取35~40 mg样品溶于0.45 mL六氟异丙醇和0.15 mL CDCl₃混合溶剂中,用NMR波谱仪进行¹³C NMR测试。

相对黏度测试:参照GB/T 12006.1-1989,称取0.25 g树脂溶解在98%的浓硫酸中,并定容为25 mL,采用乌氏黏度计在(25±0.01) °C下测量树脂相对黏度。

端基质量分数测试:称0.500 g样品加热溶解于50 mL苯酚中,试样完全溶解后冷至40 °C左右,加入3 mL无水甲醇防止苯酚凝固,在全自动电位滴定仪上用已标定的盐酸标准溶液(约0.04 mol/L)滴定树脂的端氨基质量分数;称0.500 g样品加热溶解于50 mL邻甲酚中,试样完全溶解后放冷至室温,并加入400 μL甲醛溶液,用已标定的KOH-乙醇溶液滴定树脂的端羧基质量分数。

DSC测试:取5~8 mg样品,以20 °C/min速率从50 °C升温到350 °C,保温3 min后,以20 °C/min速率降温到50 °C,保温3 min后以20 °C/min速率第二次升温到350 °C。

TG测试:取10~20 mg样品,在氮气氛围下以10 °C/min升温至370 °C后,于370 °C保温1 h,观察样品的质量变化,比较不同树脂的热稳定性。

MALDI-TOF测试:将1 mg样品溶于三氟乙酸

中,取1 μL 于样品板上,同时加入1 μL 相同浓度DHB基质,并混合均匀。进入真空仓将溶剂抽干后进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PA10T的制备及结构分析

通过水相聚合工艺合成耐高温PA10T,并将PA10T与小分子羧酸进行熔融共混,得到的样品进行相对黏度和端基含量的测试,具体的结果见表1。由表1可见,PA10T熔融挤出后,黏度有明显提高,端基含量均降低。采用不同添加剂的用量以及不同添加剂的种类进行共混,最终得到PA10T树脂的端氨基和端羧基含量基本相近。因为添加剂为小分子羧酸,所以在挤出造粒过程中添加剂有概率会跟体系中端氨基发生封端反应。不同添加剂参与反应后得到的PA10T树脂结构示意图见图1,值得注意的是,以SA为添加剂的样品PA10T-SA具有较长的碳链末端。

表1 不同添加剂用量时PA10T的黏度、端基含量测试结果

Tab. 1 Viscosity and end group content test results of PA10T with different additive contents

Samples	Additive content ¹⁾ /%	Relative viscosity	$-\text{NH}_2/(\text{mol}\cdot\text{t}^{-1})$	$-\text{COOH}/(\text{mol}\cdot\text{t}^{-1})$
PA10T	0	1.85	104	85
1%BA	1	2.02	35	53
3%BA	3	1.94	37	49
5%BA	5	1.98	40	51
1%CA	1	2.10	39	54
3%CA	3	1.99	43	56
5%CA	5	1.90	41	61
3%SA	3	2.03	38	55
3%HAc	3	1.92	41	58

Note: 1) Additive content= (amount of substance of additive/amount of substance of PTA) $\times 100\%$.

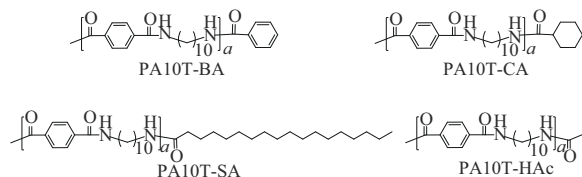


图1 不同添加剂反应得到的PA10T

Fig. 1 PA10T obtained by reaction of different additives

虽然在挤出造粒过程中控制了添加剂用量,但是在 ^{13}C NMR谱图分析中很难对添加剂的含量进行定量计算。以BA作为添加剂的PA10T-BA为例,图2是PA10T-1%BA的碳谱信号峰,可见PA10T链中的每个C信号峰均能准确进行归属,但是基本无法通过 ^{13}C NMR谱图来确定高分子链的末端类型以及

占比。而当BA用量提高到5%时,如图3和图4所示,可以从 ^{13}C NMR谱图中看到明显的链末端信号峰($\delta=125\sim 135$)。

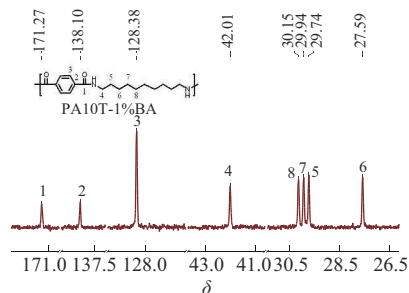


图2 PA10T-1%BA的 ^{13}C NMR信号峰归属

Fig. 2 ^{13}C NMR signal peak attribution of PA10T-1%BA

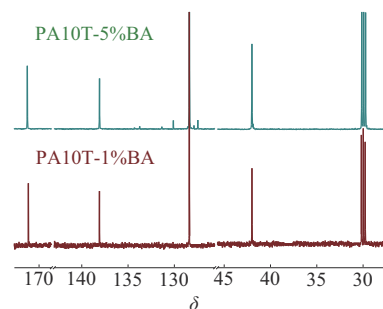


图3 PA10T-1%BA和PA10T-5%BA的 ^{13}C NMR谱图对比

Fig. 3 Comparison of ^{13}C NMR spectra of PA10T-1%BA and

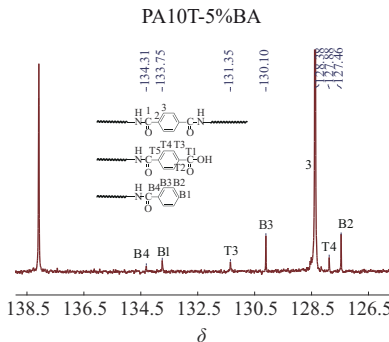


图4 PA10T-5%BA样品端基的 ^{13}C NMR谱图分析

Fig. 4 ^{13}C NMR spectrum analysis of PA10T-5%BA sample end group

2.2 PA10T性能测试结果

对不同的PA10T样品进行DSC测试,结果见表2。由表2可见,随着添加剂BA用量从1%增加到5%,第一次升温测试得到的熔点(T_m)从323 $^{\circ}\text{C}$ 降为320 $^{\circ}\text{C}$,结晶温度(T_c)从274 $^{\circ}\text{C}$ 增加到283 $^{\circ}\text{C}$,且结晶峰宽从14.6 $^{\circ}\text{C}$ 降为9.2 $^{\circ}\text{C}$ (如图5所示)。且 T_m 和结晶峰宽随添加剂用量增加而变小、 T_c 随添加剂用量增加而变大的这一规律同样出现在以CA为添加剂的PA10T样品中(见图6),说明这种规律具有一定适用性。当固定添加剂用量为3%,分别以BA,CA,SA,HAc为添加剂合成PA10T样品,可见PA10T-

表2 不同PA10T样品的DSC测试结果

Tab. 2 DSC results of different PA10T samples

Samples	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	Crystalline peak width/ $^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$
PA10T	329	262	18.8	311
1%BA	323	274	14.6	309
3%BA	326	277	13.4	306/321
5%BA	320	283	9.2	303/316
1%CA	330	272	16.3	312/320
3%CA	321	280	12.5	303/316
5%CA	320	282	10.5	304/317
3%SA	322	281	11.4	303/317
3%HAc	322	280	12.3	304/318

Notes: T_{m1} is first melting point temperature; T_c is crystallization temperature; T_{m2} is second melting point temperature.

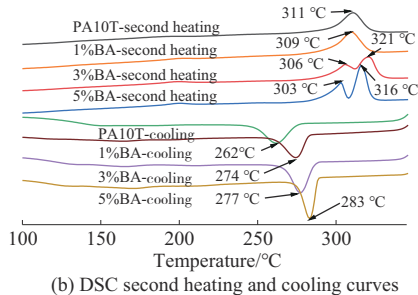
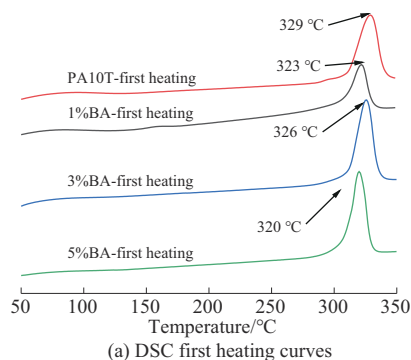


图5 不同BA添加剂用量时PA10T样品的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of PA10T samples with different contents of BA
3%BA样品的结晶峰宽最大,为13.4 $^{\circ}\text{C}$,而PA10T-3%SA样品的结晶峰宽最小,为11.4 $^{\circ}\text{C}$ (图7)。结晶峰宽越小,说明结晶越快,所以相对来说PA10T-3%SA样品结晶更快,因为SA具有长烷基链,在结晶过程中更容易形成晶核进而促进结晶。

此外,研究了不同添加剂用量的PA10T-BA样品在370 $^{\circ}\text{C}$ 氮气氛围下保温1h后的热稳定性,如图8所示。PA10T-1%BA, PA10T-3%BA和PA10T-5%BA的失重率分别为15.9%, 16.1%, 15.5%,可见三个样品的失重率相当,TG测试结果说明1%~5%添加剂的用量对树脂热稳定性的影响基本无明显区别,进一步说明增加添加剂的量并不会导致PA10T的分解。

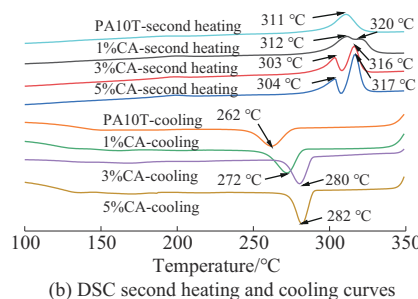
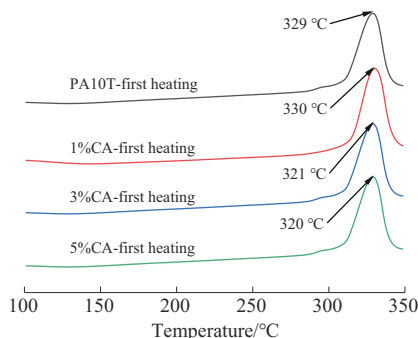


图6 不同CA添加剂用量时PA10T样品的DSC曲线

Fig. 6 DSC curves of PA10T samples with different contents of CA

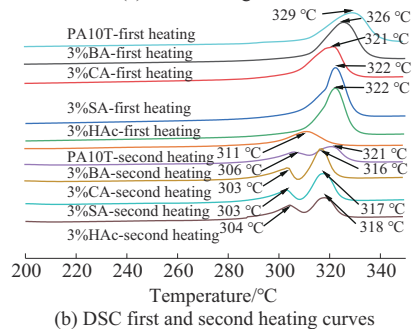
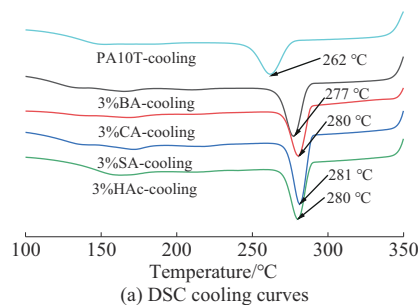


图7 不同添加剂类型的PA10T样品的DSC曲线

Fig. 7 DSC curves of PA10T samples with different additive types

由图5和图6可知,添加剂的用量还影响第二次升温测试时的熔融峰形状及熔点(T_{m2}),随着添加剂用量的增加,熔点较低的熔融峰面积逐渐减小。推测是因为添加剂含量增加后,游离的小分子羧酸添加剂用量增多,而小分子羧酸在结晶过程中更容易形成晶核,相当于成核剂,促进结晶更完善。

为了验证这一猜想,设计了两个实验:分别往结晶性能略差的PA10T-1%BA样品中加入PTA和

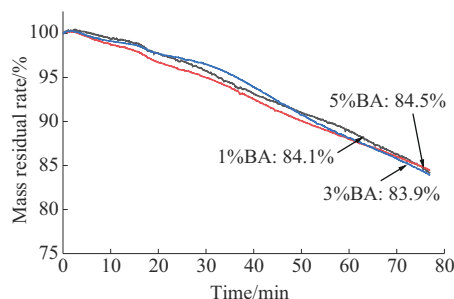


图8 BA不同用量时PA10T-BA样品的TG曲线

Fig. 8 TG curves of PA10T-BA samples with different contents of BA
BA作为成核剂,再进行DSC测试,结果见表3和图9。加了BA的PA10T-1%BA+BA样品在第一次升温过程中有明显的BA熔融峰(122 °C)。

表3 加入小分子后的PA10T-1%BA样品的DSC测试结果

Tab. 3 DSC test results of PA10T-1%BA sample after addition of small molecules

Samples	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	Crystalline peak/ $^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$
PA10T-1%BA	323	274	14.6	309
PA10T-1%BA+BA ¹⁾	316	286	6.5	300/314
PA10T-1%BA+PTA ²⁾	319	286	6.4	302/316

Notes: 1) This sample was prepared by adding 2 mg BA into 100 mg PA10T-1%BA, mixed well; 2) This sample was prepared by adding 2 mg PTA into 100 mg PA10T-1%BA, mixed well.

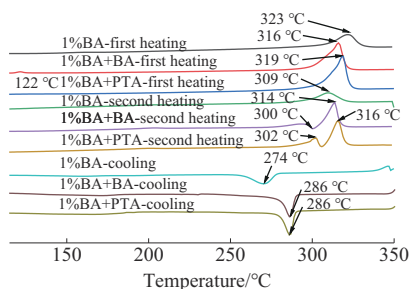


图9 加入小分子后的PA10T-1%BA样品的DSC曲线

Fig. 9 DSC curves of PA10T-1%BA sample after addition of small molecule

无论是PA10T-1%BA+BA样品还是PA10T-1%BA+PTA样品,其DSC曲线的峰型与PA10T-1%BA均有区别。加入PTA或BA后,第一次升温得到的熔融峰依旧是单峰,但熔点较PA10T-1%BA样品有明显下降;第二次升温得到的熔融峰由单峰变为双峰;结晶峰由宽变窄(结晶峰宽由14.6 °C降低到6.5 °C和6.4 °C),且 T_c 由274 °C上升到286 °C,说明PTA和BA均起到了成核剂的作用,促进了PA10T-1%BA样品的结晶。

PA10T-1%BA+BA样品和PA10T-1%BA+PTA样品的升温曲线有明显区别,PA10T-1%BA+BA样品的熔点比PA10T-1%BA+PTA样品低2~3 °C,可能

是因为BA在升温过程中能熔化,但PTA一直呈固体,在升温过程中熔化的BA可能会跟样品进行反应,并且液态的BA作为成核剂的效果不如一直呈固态的PTA。

加入PTA和BA作为成核剂确实能有效减小结晶峰宽以及提高结晶温度,但并不能完全模拟添加剂含量较高的情况,所以选择对结晶较差的PA10T-1%BA以及结晶较好的PA10T-5%BA样品进行进一步分析。采用MALDI-TOF仪对两个样品进行对比分析,PA10T-1%BA和PA10T-5%BA的MALDI-TOF谱图分别见图10和图11。PA10T-1%BA样品中的优势分子链序列是典型的PA10T分子链,即链的一端为氨基,另一端为羧基(图10中蓝色聚合物序列);另一种分子链类型为PTA双封端的PA10T分子链,经过分析未发现癸二胺双封端的分子链。

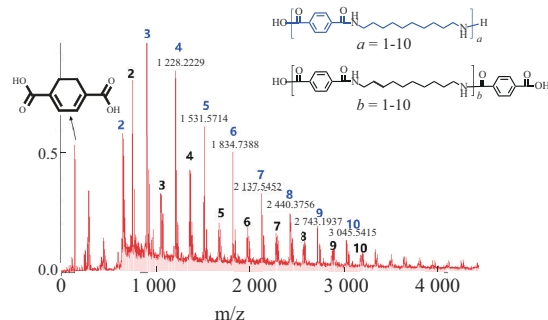


图10 PA10T-1%BA的MALDI-TOF谱图

Fig. 10 MALDI-TOF spectrum of PA10T-1%BA

此外,有少部分BA封端的物质(主要为低聚物),以及部分游离的PTA。相比于PA10T-1%BA样品,PA10T-5%BA样品的信号峰显得更复杂(图11),除了具有上述分析的PA10T-1%BA样品中的分子链外,还有BA双封端的PA10T分子链;更为明显的是,PA10T-5%BA样品中游离的PTA信号很强,含量远高于PA10T-1%BA样品。这可能就是PA10T-5%BA样品的结晶能力比PA10T-1%BA样品好的原

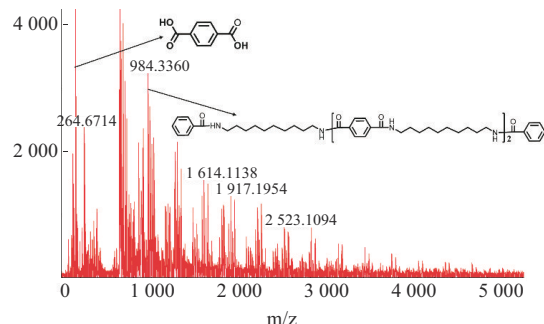


图11 PA10T-5%BA的MALDI-TOF谱图

Fig. 11 MALDI-TOF spectrum of PA10T-5%BA

因之一,因为较多游离的PTA具有更好成核作用。

3 结论

(1)研究了挤出造粒过程中不同小分子羧酸及其用量对PA10T结晶温度的影响,发现添加1%~5%小分子羧酸时,得到的PA10T具有不同的结晶温度和结晶峰宽。随着BA用量从1%增加到5%时,结晶温度从274℃增加到283℃,同时结晶峰宽从14.6℃下降到9.2℃,说明结晶速率变大;值得一提的是,在3%的小分子羧酸用量的条件下,SA对PA10T结晶速率的提升最大。

(2)通过MALDI-TOF测试,进一步研究了挤出造粒过程中不同小分子羧酸用量造成PA10T结晶速率差异的原因,发现PA10T-5%BA样品中游离的PTA含量远高于PA10T-1%BA样品中的,证明游离PTA的存在是造成结晶速率加快的原因。

(3)在挤出造粒过程中,向PA10T-1%BA样品加入PTA后,结晶温度上升至286℃,结晶峰宽降低至6.4℃,验证了挤出造粒过程中,PTA是一种良好成核剂,进一步证明了PA10T-5%BA样品中游离的PTA在挤出造粒过程中对PA10T结晶有促进作用。

参考文献

- [1] 曲振,胡国胜,王建霞,等. 耐高温尼龙PA10T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 PA10T with heat resistance[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(1):137-139.
- [2] XIAO W, HU G, ZHANG J, et al. Research progress of high temperature resistant nylon 10T[J]. Journal of Measurement Science and Instrumentation, 2018, 9(1):92-97.
- [3] 曹民,章明秋,黄险波,等. 聚对苯二甲酰癸二胺的合成与表征[J]. 石油化工,2008,37(7):714-717.
CAO Min, ZHANG Mingqiu, HUANG Xianbo, et al. Synthesis and characterization of poly(decamethylene terephthalamide) [J]. Petrochemical Technology, 2008, 37(7):714-717.
- [4] 马建民,宋诗文,郭健. 新型耐热尼龙[J]. 现代塑料加工应用 2003, 15(2):41-44.
MA Jianmin, SONG Shiwen, GUO Jian. New heat resistant polyamide[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2003, 15(2): 41-44.
- [5] 张传辉,曹民,姜苏俊,等. 一种半芳香共聚酰胺树脂和由其组成的聚酰胺模塑组合物:CN106336508A[P].2017-01-18.
ZHANG Chuanhui, CAO Min, JIANG Sujun, et al. A semi-aromatic copolyamide resin and its polyamide molding composition thereof:CN106336508A[P].2017-01-18.
- [6] KOZO T, TAKAHARU S, SHIMON K. Polyamide composition for reflective plate, reflective plate, light-emitting device comprising said reflective plate, and illumination device and image display device comprising said light-emitting device: EP2644656A1[P]. 2013-10-02.
- [7] SHINJI I, KAZUNORI T, YU N. Copolymer polyamide: EP2662397A1[P]. 2013-11-13.
- [8] 代惊奇,何波,常欢,等. 耐高温聚酰胺 PA10T 的聚合反应相态[J]. 工程塑料应用,2018,46(4):1-5.
DAI Jingqi, HE Bo, CHANG Huan, et al. Phase behavior in polymerization of high-temperature polyamide PA10T[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4):1-5.
- [9] 温笑菁,易庆锋,麦杰鸿,等. 聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)的结晶动力学[J]. 高分子材料科学与工程,2014,30(1):72-77.
WEN Xiaojing, YI Qingfeng, MAI Jiehong, et al. Crystallization kinetics of poly(decamethylene terephthalamide) (PA10T) [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(1):72-77.
- [10] 苏成晓,王道波,张传辉,等. PA10T 和 PA10T/1012 的非等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用,2019,47(11):105-116.
SU Chengxiao, WANG Daobo, ZHANG Chuanhui, et al. Nonisothermal crystallization kinetics of PA10T and PA10T/1012[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11):105-116.
- [11] 罗湘安. 尼龙 10T 的流变行为研究[J]. 塑料工业,2009,37(S1):36-38.
LUO Xiang'an. Study on rheological properties of PA10T[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(S1):36-38.
- [12] 龙杰明,曹民,姜苏俊,等. 动态顶空进样-气质联用法分析 PA10T 树脂的可挥发性组分[J]. 塑料工业,2012,40(1):61-63.
LONG Jieming, CAO Min, JIANG Sujun, et al. Analysis of volatile components of PA10T resin by combining dynamic headspace sampling with GC-MS[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(1): 61-63.
- [13] 阎昆,付伟,解明晨,等. 耐高温聚酰胺 PA10T 的 GPC 测试方法[J]. 工程塑料应用,2019,47(1):108-114, 120.
YAN Kun, FU Wei, XIE Mingchen, et al. Gel permeation chromatography of high-temperature polyamide PA10T[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(01):108-114, 120.
- [14] 蒋智强,易庆锋,麦杰鸿,等. 氮化硼和氧化镁复配对导热绝缘 PA10T 复合材料性能的影响[J]. 中国塑料,2012,26(10):46-49.
JIANG Zhiqiang, YI Qingfeng, MAI Jiehong, et al. Synergistic effect of boron nitride and magnesia on the properties of thermally conductive electrically insulative PA10T composites[J]. China Plastics, 2012, 26(10):46-49.
- [15] 易庆锋,姜苏俊,陈健,等. 无卤阻燃 PA10T 力学性能及热稳定性研究[J]. 工程塑料应用,2012,40(1):28-31.
YI Qingfeng, JIANG Sujun, CHEN Jian, et al. Study on mechanical property and thermal stability of non-halogen flame retardant PA10T[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(1):28-31.
- [16] 叶少勇,王亚溪,杨硕,等. POE-g-MAH 对玻纤增强高温尼龙复合材料力学性能的影响[J]. 工程塑料应用,2019,47(3):26-30.
YE Shaoyong, WANG Yaxi, YANG Shuo, et al. Effect of POE-g-MAH on mechanical properties of glass fiber reinforced high temperature polyamide composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):26-30.
- [17] 阎昆,黄显波,叶南彪,等. 一种聚酰胺模塑组合物及其制备方法和应用:ZL202011487475.X[P]. 2022-06-14.
YAN Kun, HUANG Xianbo, YE Nanbiao, et al. Polyamide molding composition, preparation method thereof: ZL202011487475. X [P]. 2022-06-14.