

丁二酸酐对聚(乙烯环己烯碳酸酯)的扩链改性研究

祝龙生, 崔爱军, 朱晨浩, 韦梅峻, 陈 群, 何明阳*

(江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心, 绿色催化材料与技术重点实验室, 常州大学, 江苏 常州 213164)

摘要:以氧化环己烯(CHO)、环氧乙烷(EO)和二氧化碳(CO₂)为原料进行三元共聚合成聚(乙烯环己烯碳酸酯)(PECHC),再以丁二酸酐(SAH)为扩链剂对PECHC进行熔融扩链。考察了扩链的影响因素,确定了最佳工艺条件。采用GPC、¹H-NMR、XRD、TGA等手段对聚合物结构和性能进行表征。结果表明,熔融扩链后,聚合物的数均分子量(M_n)增大了1.99倍,5%热失重温度($T_{-5\%}$)增大了31℃,并且结晶度降低。同时扩链提高了聚合物的力学性能,拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率分别增大了10.18 MPa、212.17 MPa、10.51%。

关键词:聚(乙烯环己烯碳酸酯);丁二酸酐;扩链;热稳定性;力学性能

中图分类号:TQ323.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)12-0114-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.12.025

Study on chain extension modification of polyethylene cyclohexene carbonate by succinic anhydride

ZHU Long-sheng, CUI Ai-jun, ZHU Chen-hao, WEI Mei-jun, CHEN Qun, HE Ming-yang*

(Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Polyethylene cyclohexene carbonate (PECHC) is synthesized through terpolymerization with cyclohexene oxide, ethylene oxide and carbon dioxide as raw materials. The molten chain extension reaction of PECHC is performed with succinic anhydride as chain extender. The influencing factors for chain extension are investigated and the optimum process conditions are determined. The structure and properties of the polymers are characterized by GPC, ¹H-NMR, XRD, TGA, etc. The results show that after chain extension, the average molecular weight (M_n) of polymer increases by 1.99 times, $T_{-5\%}$ (5% weight loss temperature) rises by 31℃ and the crystallinity of polymer decreases again. Meanwhile, chain extension improves the mechanical properties of polymer whose tensile strength, elasticity modulus and elongation at break increases by 10.18 MPa, 212.17 MPa and 10.51% respectively.

Key words: polyethylene cyclohexene carbonate; succinic anhydride; chain extension; thermal stability; mechanical properties

CO₂作为一种常见的石化工业副产物,价廉易得、稳定安全,是一种理想的化工C1合成原料,有效利用CO₂并且减少其排放在当今变得尤为重要^[1-3]。自从Inoue等^[4-5]第1次使用CO₂和环氧丙烷(PO)共聚合成脂肪族聚碳酸酯以来,CO₂与环氧化物的共聚研究得到广泛关注^[6]。其中,二元共聚研究较多,但是二元共聚产物性能上存在一定不足^[7-8]。因此,通过EO、CHO、CO₂三元共聚合成PECHC是提高聚合物综合性能的有效方法。但是由于工艺条件以及催化剂催化活性的影响,聚合过

程中会生成低分子质量的PECHC,导致材料的整体性能变差,因此,有必要进一步提高PECHC的分子质量,改善其性能。

扩链是提高聚合物分子质量,改善其性能的一种常用而且有效的方法,王东山等^[9]用2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)对PPC进行扩链,改善了聚碳酸亚丙酯(PPC)的耐热性和耐水性。张爱民等^[10]用4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)对PPC进行扩链,明显提高了PPC的分子质量和热性能。由于PECHC中含有端—OH,笔者采用二酸酐类端—OH

收稿日期:2018-03-26;修回日期:2018-10-05

基金项目:江苏产学研前瞻项目(BY2014037-17)

作者简介:祝龙生(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为生物可降解材料,1506545350@qq.com;何明阳(1962-),男,博士,教授,主要从事聚合物离子交换材料以及生物可降解材料方面的研究,通讯联系人,heminyangju@yahoo.com。

型扩链剂进行扩链,通过单因素考察以及正交试验探索最佳工艺条件,并进行验证。同时,对扩链产物进行多种表征,研究扩链对 PECHC 的分子质量、结构和热性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PECHC,实验室自制;EO, MackLin 试剂,纯度为 99.5%,氯化钙干燥后使用;CHO, Adamas 试剂,纯度为 98%,氯化钙中加热回流 6 h,蒸馏后使用;CO₂,纯度为 99.99%,常州华阳气体有限公司生产;SAH,分析纯, Macklin 试剂;辛酸亚锡(Sn(Oct)₂),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;其他溶剂均为分析纯。

1.2 PECHC 的合成

将干燥后的 300 mL 高压釜放入冰水浴中冷却,加入 10 mg Zn-Co(III) DMC 双金属催化剂,再分别加入 20 mL CHO 和 5 mL EO。拧紧高压釜,先通 CO₂ 排除釜内空气,再在 100℃ 下油浴加热,调节釜内压力至 4.0 MPa,反应 9 h。待反应完成后,取出高压釜,冰水浴冷却并缓慢泄压至常压,然后向釜内加入无水甲醇以终止反应,取出产物,用二氯甲烷溶解,再用无水甲醇沉淀。将 PECHC 在 50℃ 下真空干燥 24 h。本实验中用于扩链的 PECHC 的分子质量为: $M_n=9\ 612$, $M_w=30\ 018$, $M_w/M_n=3.12$ 。

1.3 扩链反应

在 100 mL 烧瓶中加入 10 g PECHC,油浴加热至设定温度,机械搅拌,熔融后加入适量的扩链剂 SAH 和催化剂 Sn(Oct)₂,在氮气保护下进行扩链反应。反应完成后取出产物,用二氯甲烷溶解,再用大量无水甲醇沉淀,50℃ 下真空干燥至恒重^[11-12]。

1.4 性能测试与表征

凝胶渗透色谱(GPC)分析:聚合物分子质量的测定使用美国 WATERS 公司生产的 WATERS 515 型凝胶制备色谱仪,流动相为四氢呋喃,温度为 35℃,流速为 1.0 mL/min。

核磁共振波谱(NMR)分析:聚合物¹H NMR 结构的测定采用瑞士 Bruker 公司生产的 AV-300 MHz 核磁共振仪,以氘代氯仿为溶剂。

热重分析(TGA):聚合物的热性能测试采用日本 Seiko 公司生产的 EXSTAR 6300 TG/TDA AST-2 型热重/差热综合分析仪,Al₂O₃ 坩埚,升温速率为 10℃/min,氮气氛围下气体流速为 80 mL/min,从常温升温至 600℃。

X 射线衍射(XRD)分析:采用日本理学公司 D/max 2500 PC 型 X 射线衍射仪,Cu 靶($\lambda=1.540\ 6\ \text{\AA}$),扫描速度为 8℃/min。

力学性能测试:按照 GB/T 1040—92 标准,将标准拉伸样条在 KQT-WDT 型微机控制电子拉力试验机上进行力学性能测定,测试温度为室温,拉伸速度为 20 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 单因素考察

2.1.1 SAH 质量分数的影响

Sn(Oct)₂ 的质量分数为 0.4%(Sn(Oct)₂ 质量与 PECHC 质量之比),在 120℃ 下反应 30 min,考察 SAH 质量分数(SAH 质量与 PECHC 质量之比)对 PECHC 扩链效果的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,当 SAH 质量分数为 4.0% 时,聚合物的 M_n 达到最大值,为 16 067,分子质量分布(M_w/M_n)最窄为 2.32,扩链效果最好。这是由于随着 SAH 的加入,PECHC 中端—OH 与之反应,聚合物链增长,分子质量迅速增大;当 SAH 质量分数过多时,PECHC 中端—OH 质量分数不足,就成了简单的封端反应,导致聚合物分子质量降低。

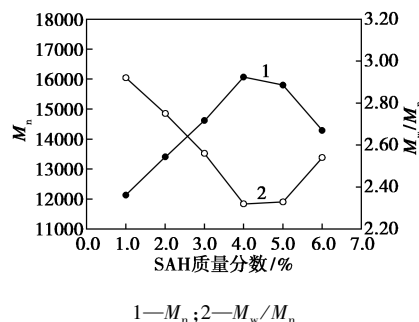


图 1 SAH 质量分数对聚合物分子质量的影响

2.1.2 Sn(Oct)₂ 质量分数的影响

固定 SAH 的质量分数为 4.0%,在 120℃ 下反应 30 min,考察 Sn(Oct)₂ 质量分数对聚合物分子质量的影响,如图 2 所示。由图 2 可以看出,不使用催

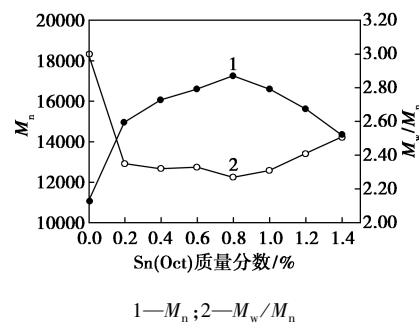


图 2 Sn(Oct)₂ 质量分数对聚合物分子质量的影响

化剂时,扩链反应缓慢,一旦加入催化剂后,加快了反应速率, M_n 迅速增加, M_w/M_n 明显变小,当 Sn(Oct)₂ 质量分数为 0.8% 时, M_n 达到最大值,为 17 261,而且 M_w/M_n 最小为 2.27,当催化剂质量分数过多时,则副反应增多,导致聚合物分子质量降低。

2.1.3 反应温度的影响

固定 SAH 以及 Sn(Oct)₂ 的质量分数分别为 4.0% 和 0.8%,反应 30 min,考察反应温度对聚合物分子质量的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,当温度较低时,反应体系熔融效果不好,且催化活性较低,反应缓慢,当温度为 130℃ 时,聚合物的分子质量 M_n 和重均分子质量 (M_w) 都取得最大值,分别为 18 265 和 40179,继续升温则会加剧聚合物的降解,副反应增多,导致分子质量降低。

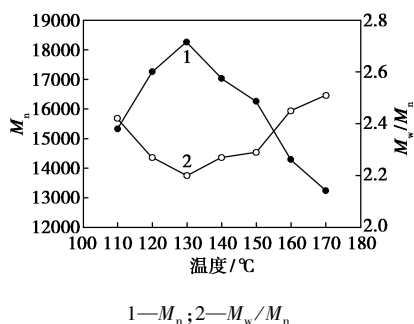


图 3 反应温度对聚合物分子质量的影响

2.1.4 反应时间的影响

在上述较优条件下进行扩链反应,考察反应时间对聚合物分子质量的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,反应 30 min 时,扩链效果最好,聚合物 M_n 取得最大值, M_w/M_n 最小。反应时间过短,则扩链反应不充分影响扩链效果;反应时间过长时,则聚合物会发生降解,导致分子链的断裂,聚合物分子质量降低,分子质量分布变宽。

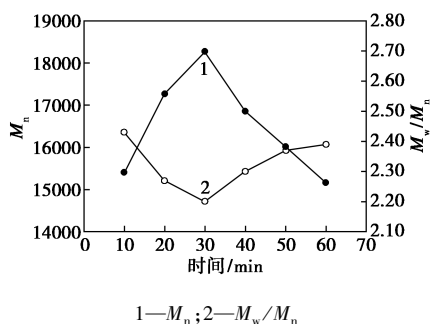


图 4 反应时间对聚合物的影响

2.2 正交试验分析

根据以上单因素考察的结果,选择 Sn(Oct)₂ 质

量分数(A)、SAH 质量分数(B)、温度(C)和时间(D)4 个因素设计 L₁₆(4⁴) 正交实验。采用极差分析法分析各个因素对试验指标的影响大小。K_i 表示在各因素下第 i 水平下各指标的总和。k_i 表示各因素第 i 水平下各指标总和的平均值,对于本实验即 $k_i = K_i/4$,k_i 反映同一因素的不同水平对试验结果的影响大小,并以此确定该因素应取的最佳水平。用同一因素各水平下 k_i 的极差 [R = Max(k_i) - Min(k_i)] 来反映各因素对试验结果的影响大小,R 越大表明该因素对试验结果的影响越大,因此也就越重要^[13-14]。本实验中含有 3 个指标,为了兼顾各项指标,采用综合平衡法来确定较优工艺条件^[15]。

正交试验因素和水平、方案和结果以及结果分析分别见表 1、表 2 和表 3。

表 1 正交试验因素和水平

水平	因素			
	A/%	B/%	C/°C	D/min
1	0.6	2.0	130	20
2	0.8	3.0	140	30
3	1.0	4.0	150	40
4	1.2	5.0	160	50

表 2 正交试验方案和结果

试验序号	因素				M_n	M_w	M_w/M_n
	A/%	B/%	C/°C	D/min			
1	1	1	1	1	17313	40165	2.32
2	1	2	2	2	16461	37109	2.25
3	1	3	3	3	16107	35001	2.17
4	1	4	4	4	16831	34619	2.06
5	2	1	2	3	15676	34222	2.18
6	2	2	1	4	16236	37245	2.29
7	2	3	3	1	13629	36729	2.69
8	2	4	4	2	12893	33418	2.59
9	3	1	3	4	11476	29151	2.54
10	3	2	4	3	12658	32209	2.54
11	3	3	1	2	13746	38391	2.79
12	3	4	2	1	14003	39423	2.82
13	4	1	4	2	12403	31116	2.51
14	4	2	3	1	13170	36692	2.79
15	4	3	2	4	12710	32913	2.59
16	4	4	1	3	13792	36016	2.61

表 3 正交试验结果分析

指标		因素				因素 主次	较优 方案
		A/%	B/%	C/°C	D/min		
M_n	K_1	66712	56868	61087	58115	ACDB	$A_1B_2C_1D_3$
	K_2	58434	58525	58850	55503		
	K_3	51883	56192	54382	58233		
	K_4	52075	57519	54785	57253		
	k_1	16678	14217	15272	14529		
	k_2	14609	14631	14713	13876		
	k_3	12971	14048	13596	14558		
	k_4	13019	14380	13696	14313		
	R	3707	583	1676	682		
	M_w	K_1	146894	134654	151817	153009	CDAB
K_2		141614	143255	143667	140034		
K_3		139174	143034	137573	137448		
K_4		136737	143476	131362	133928		
k_1		36724	33664	37954	38252		
k_2		35404	35814	35917	35009		
k_3		34794	35759	34393	34362		
k_4		34184	35869	32841	33482		
R		2540	2205	5113	4770		
M_w/M_n		K_1	8.80	9.55	10.01	10.62	ADBC
	K_2	9.75	9.87	9.84	10.14		
	K_3	10.69	10.24	10.19	9.50		
	K_4	10.50	10.08	9.70	9.48		
	k_1	2.20	2.39	2.50	2.66		
	k_2	2.44	2.47	2.46	2.54		
	k_3	2.67	2.56	2.55	2.38		
	k_4	2.63	2.52	2.43	2.37		
	R	0.47	0.17	0.12	0.29		

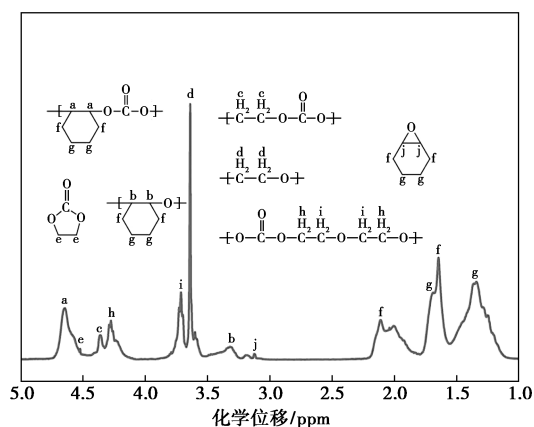
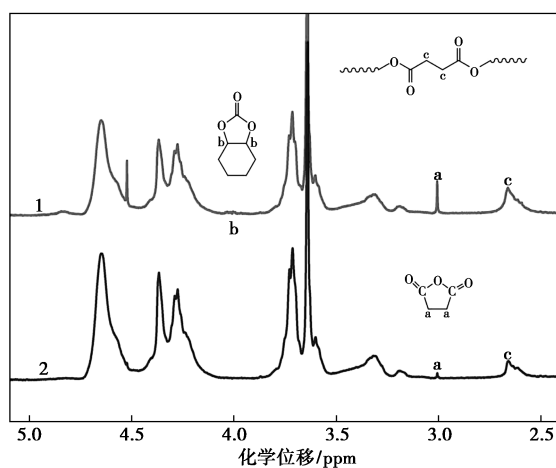
综合平衡之后确定的最佳工艺条件为 $A_1B_2C_1D_1$, 即 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 质量分数为 0.6%, SAH 质量分数为 3.0%, 反应温度为 130°C, 反应时间为 20 min。由于 $A_1B_2C_1D_1$ 不在表 2 中的所有组合里, 因此需要通过试验验证, 验证结果如表 4 所示。结果表明, 在最佳工艺条件下进行扩链, 聚合物分子量有了明显的提高, 且 M_n 和 M_w 达到最大值, 且 M_w/M_n 较小, 说明选定的最佳工艺条件比较合理。

表 4 试验验证结果

最佳工艺条件	M_n	M_w	M_w/M_n
$A_1B_2C_1D_1$	19102	41391	2.17

2.3 ^1H NMR 表征

PECHC 扩链前后的 ^1H NMR 图分别图 5 和图 6 所示。由图 5 可以看出, PECHC 中各个质子峰的归属与文献 [7, 16-19] 中的报道一致。由图 6 可以看出, 扩链后 SAH 上 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰由 3.01 ppm 转移到 2.66 ppm, 表明 SAH 扩链成功 [20]。以单因素考察法得到的聚合物在 4.01 ppm 处有 1 个多重峰, 为外消旋反式碳酸环己烯酯的质子峰 [17], 同时碳酸乙烯酯的特征峰明显增强, 表明扩链时聚合物会发生降解, 生成环状碳酸酯。

图 5 PECHC 的 ^1H NMR 图

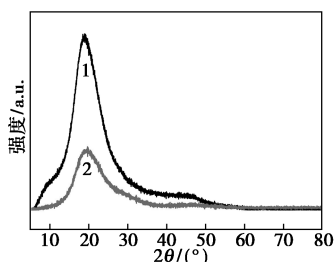
1—单因素考察; 2—正交分析

图 6 SAH 扩链后 PECHC 的 ^1H NMR 图

2.4 XRD 以及力学性能分析

PECHC 扩链前后的 XRD 图如图 7 所示。由图 7 可以看出, PECHC 扩链前后的衍射峰的位置没有改变, 表明扩链没有影响 PECHC 链的取向 [21]。但是扩链后聚合物的衍射峰强度减弱, 通过计算主峰位置 $2\theta = 19.0^\circ$ 处的半峰宽 (FWHM), 扩链前后聚合物的 FWHM 分别为 6.53° 和 8.74° , 根据 Scherrer 公式表明扩链后 FWHM 变大表明晶粒尺寸变小, 导致

了聚合物结晶度的降低^[22-23],有利于聚合物韧性的提高^[12]。



1—扩链前;2—扩链后

图 7 PECHC 扩链前后的 XRD 图

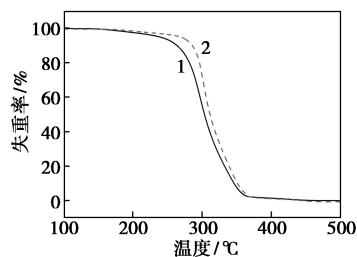
扩链后聚合物的力学性能如表 5 所示。由表 5 可以看出,扩链后聚合物的最大力、拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率分别增大了 81.40 N、10.18 MPa、212.17 MPa、10.51%,聚合物的力学性能得到提高,这是由于使用 SAH 扩链后,向 PECHC 引入了柔性链段,从而增强了聚合物的韧性和强度。

表 5 聚合物的力学性能

聚合物	最大力/ N	拉伸强度/ MPa	弹性模量/ MPa	断裂伸长 率/%
PECHC	46.89	5.86	133.18	6.74
扩链后($A_1B_2C_1D_1$)	128.29	16.04	345.35	17.25

2.5 TGA 表征

PECHC 扩链前后的 TG 曲线如图 8 所示。



1—扩链前;2—扩链后

图 8 PECHC 扩链前后的 TG 曲线

由图 8 可以看出,扩链之后聚合物的热稳定性明显提高。一般认为, $T_{-5\%}$ 越高,聚合物的热稳定性越好^[24],扩链后的聚合物 $T_{-5\%}$ 增加了 31°C。扩链后聚合物分子质量的提高,降低了 PECHC 端—OH 的数量,有效抑制了聚合物的“拉链式降解”,聚合物的热性能提高。

3 结论

通过 ¹HNMR 分析表明,使用 SAH 成功对

PECHC 进行了扩链,熔融扩链时,聚合物降解会生成环状碳酸酯。

根据单因素考察结果设计 $L_{16}(4^4)$ 正交实验,确定了最佳工艺条件为 Sn(Oct)₂ 质量分数为 0.6%,SAH 质量分数为 3.0%,反应温度为 130°C,反应时间为 20 min。其中 M_n 增加了 1.99 倍, M_w 增加了 1.38 倍, M_w/M_n 变窄为 2.20。

通过 TGA 分析,扩链后聚合物的 $T_{-5\%}$ 增大了 31°C,聚合物的热性能得到提高。同时,通过 XRD 和力学性能分析表明,扩链后聚合物的结晶度降低,强度和韧性得到提高。

参考文献

- [1] Williams C K, Hillmyer M A. Polymers from renewable resources: A perspective for a special issue of polymer reviews [J]. Polymer Reviews, 2008, 48(1): 1-10.
- [2] 王浩,刘定华,沈文彬,等.二氧化碳与环氧烷加成反应的金属配合物催化剂及活化机理研究进展 [J]. 现代化工, 2011, 31(s1): 51-56.
- [3] Bhakta J N, Lahiri S, Pittman J K, et al. Carbon dioxide sequestration in wastewater by a consortium of elevated carbon dioxide-tolerant microalgae [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2015, 10: 105-112.
- [4] Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1969, 7(4): 287-292.
- [5] Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide with organometallic compounds [J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 1969, 130(1): 210-220.
- [6] Darenbourg D J. Making plastics from carbon dioxide: Salen metal complexes as catalysts for the production of polycarbonates from epoxides and CO₂ [J]. Cheminform, 2007, 38(36): 2388-2410.
- [7] Acemoglu M, Nimmerfall F, Bantle S, et al. Poly(ethylene carbonate)s, part I: Syntheses and structural effects on biodegradation [J]. Journal of Controlled Release, 1997, 49(2-3): 263-276.
- [8] Sun X K, Zhang X H, Chen S, et al. One-pot terpolymerization of CO₂, cyclohexene oxide and maleic anhydride using a highly active heterogeneous double metal cyanide complex catalyst [J]. Polymer, 2010, 51(24): 5719-5725.
- [9] 王东山,余爱芳,陈立班,等.聚碳酸亚丙酯聚氨酯的合成与性能 [J]. 高分子学报, 1999, 1(2): 162-166.
- [10] 胡晶莹,周涛,张爱民.端羟基聚碳酸亚丙酯的 MDI 扩链及热稳定性 [J]. 合成树脂及塑料, 2011, 28(2): 16-19.
- [11] 刘钰维,樊国栋,管园园,等.端羟基聚乳酸的扩链、改性及其性能 [J]. 化工进展, 2016, 35(2): 539-543.
- [12] 李甜甜,樊国栋.端羟基聚乳酸的扩链改性研究 [J]. 塑料科技, 2012, 40(4): 81-85.

(下转第 120 页)

占用处理场地大以及处理处置困难等问题。因此,提高污泥脱水效率已成为污水处理乃至环境科学技术领域的重要课题。

胞外聚合物(EPS)通过高度水合作用将大量水分束缚在絮体结构中是导致污泥脱水困难的重要因素^[2-4]。目前污泥调理技术有生物沥浸^[5]、热处理^[5]、超声法^[7]、酸碱调理^[8]、氧化法^[9]等。其中以 Fe^{2+} 为催化剂的传统芬顿法能够有效破坏污泥絮体结构进而改善污泥脱水性能^[10]。但是传统芬顿法具有铁盐投加大、不能重复利用等不足,导致其应用受到限制^[11-12]。相比 Fe^{2+} , Fe^0 具有稳定性好、来源广泛、成本低、回收方便、环境友好等优点,能够代替 Fe^{2+} 发生类芬顿反应^[13-14]。Xu等^[15]首次证明 Fe^0 联合 H_2O_2 可以有效提高污泥脱水性能,最大毛细吸水时间降低率为50%,相比传统芬顿法, $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 法处理成本可节省60%。Wang等^[16]采用 Fe^0 联合 H_2O_2 调理厌氧消化污泥,在最佳调理条件下,毛细吸水时间降低率为90%。 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 类芬顿法应用于改善污泥脱水的报道很少,而且研究结果差异性较大,催化剂 Fe^0 的重复利用尚未见报道。因此,笔者采用 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 类芬顿法调理污泥,以污泥比阻和泥饼含水率为指标,探究pH、 Fe^0 投加量、 H_2O_2 投加量对污泥脱水性能的影响,研究铁离子溶出情况和零价铁回收效率,考察零价铁重复利用处理效果,并结合EPS含量变化、结合水含量、平均粒径等指标探讨脱水机理,为类芬顿法的实际应用奠

定基础。

1 材料与方法

1.1 供试污泥与试剂

实验污泥取自广州市沥滘污水处理厂浓缩池污泥,用10目筛网过筛,置于4℃冰箱内保存,污泥基本性质如表1所示;100目 Fe^0 、30%浓硫酸(H_2SO_4)、30%过氧化氢(H_2O_2)等试剂均为分析纯。

表1 污泥基本性质

含水率/ %	pH	SRF/ ($\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$)	TS/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	TSS/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	VSS/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
96.6	6.4	19.7×10^{12}	34.2	33.4	14.8

1.2 实验方法

取200 mL污泥置于烧杯中,调节污泥pH,依次加入 Fe^0 、 H_2O_2 ,快速搅拌,置于水浴恒温振荡器上以140 r/min的速度振荡,反应温度为30℃,反应60 min,反应结束后用磁铁将铁粉与污泥分离,测定各项指标。将分离出来的铁粉用蒸馏水快速冲洗干净,按照上述方法进行零价铁重复利用实验。

1.3 分析方法与主要仪器

采用布氏漏斗法测定污泥比阻^[17];采用示差扫描量热仪(STA449F3型,德国生产)测定污泥结合水的含量^[18];粒径分布采用激光粒径分析仪(LA-960S型,日本生产)进行测定;pH使用pH计(雷磁pHS-3C,中国生产)测定;EPS提取采用改进的热

(上接第118页)

- [13] 韩子旭,安立宝,张鹏.通电降低碳纳米管接触电阻的正交试验研究[J].化工新型材料,2015,(11):126-128.
- [14] 张会平,叶李艺,杨立春.化学活化法制备活性炭的正交试验分析[J].化工科技,2004,12(2):36-39.
- [15] 孔双祥,胥光申,巨孔亮,等.基于多指标正交试验设计的SLS快速成型工艺参数优化[J].轻工机械,2017,35(1):30-35.
- [16] Yi M J,Byun S H,Ha C S, *et al.* Copolymerization of cyclohexene oxide with carbon dioxide over nano-sized multi-metal cyanide catalysts[J].Solid State Ionics,2004,172(1):139-144.
- [17] Guerin W,Diallo A K,Kirilov E, *et al.* Enantiopure isotactic PCHC synthesized by ring-opening polymerization of cyclohexene carbonate[J].Macromolecules,2014,47(13):4230-4235.
- [18] Comin E,Souza R F D,Bernardo-Gusmão K.Effect of imidazolium ionic liquids anions on copolymerization of CO_2 with cyclohexene oxide by Cr^{III} (Salen)Cl[J].Catalysis Today,2017,289:115-120.
- [19] Kitamura T,Inoue Y,Maeda T, *et al.* Convenient synthesis of ethylene carbonates from carbon dioxide and 1,2-diols at atmos-

pheric pressure of carbon dioxide[J].Cheminform,2016,47(19):39-45.

- [20] Lukaszczuk J,Jaszcz K.Studies on copolymerization of succinic anhydride and allyl glycidyl ether[J].Reactive & Functional Polymers,2000,43(1):25-32.
- [21] Motaung T E,Luyt A S,Saladino M L, *et al.* Study of morphology, mechanical properties, and thermal degradation of polycarbonate-titanium nanocomposites as function of titania crystalline phase and content[J].Polymer Composites,2013,34(2):164-172.
- [22] Abdl Reheem A M,Atta A,Abdel Maksoud M I A.Low energy ion beam induced changes in structural and thermal properties of polycarbonate[J].Radiation Physics & Chemistry,2016,127:269-275.
- [23] Kumar V,Sonkawade R G,Dhaliwal A S.High electronic excitation induced modifications by 100 MeV O^{7+} and 150 MeV Ni^{11+} ions in Makrofol KG polycarbonate film[J].Nuclear Instruments & Methods in Physics Research,2012,287(3):4-9.
- [24] 张春梅,樊国栋,杨海燕,等.IPDI/PEG-800扩链改性PLA的性能表征[J].塑料科技,2010,38(10):45-49.■