

文章编号: 1671-0444(2018)06-0889-07

亲水改性共聚酯的合成及其性能

周蓉^a, 俞建勇^a, 王学利^b, 石禄丹^c, 曾正^a

(东华大学 a. 纺织学院; b. 研究院; c. 机械工程学院, 上海 201620)

摘要: 采用 2,2-二甲基-1,3-丙二醇(NPG)和不同相对分子质量的聚乙二醇(PEG)对阳离子染色聚酯(CDP)进行共聚改性,分别合成了新的共聚酯(NCDP 和 ENCDP),并对其性能进行研究。结果表明:改性单体大部分嵌入了 CDP 分子链中;共聚酯的熔点随着改性单体相对分子质量的增加而下降,这是由 PEG 2 000 参与反应的程度更高且含有比 PEG 200 更多醚键所致;共聚酯的结晶度也与熔点有着一样的变化规律,但是其结晶结构并没有变化;改性单体对共聚酯的热稳定性影响较小;共聚改性大大改善了共聚酯的亲水性能。

关键词: 2,2-二甲基-1,3-丙二醇; 聚乙二醇; 亲水改性共聚酯

中图分类号: TS 15 **文献标志码:** A

Synthesis and Properties of the Hydrophilic Modified Copolyester

ZHOU Rong^a, YU Jianyong^a, WANG Xueli^b, SHI Ludan^c, ZENG Zheng^a

(a. College of Textiles; b. Research Institute; c. College of Mechanical Engineering,
Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: New copolyester (labeled as NCDP and ENCDP) modified with the 2,2-dimethyl-1,3-propanedio (NPG) and polyethylene glycol (PEG) (with different molecular weights) were successfully synthesized via copolymerization and their properties were studied. The results show that most modified comonomers are embedded in the molecular chain of cationic dyeing polyester (CDP). The melt temperature of the copolyester is decreasing by the increasing molecular weights of the comonomers, which is due to a higher actual incorporation of PEG 2 000 with more ether bonds in the macromolecular than PEG 200. The same trend is found between the crystallinity and the melting temperature of the copolyester, meanwhile, the crystalline structure is not changed. The modified comonomers has a little effect on the thermal stability of the copolyester. The hydrophilic property of copolyester is improved a lot by the copolymerization modification.

Key words: 2,2-dimethyl-1,3-propanedio; polyethylene glycol; hydrophilic modified copolyester

聚酯(PET)纤维由于其力学性能和耐化学性能良好、成本低廉,其发展速度远远高于其他合成纤维。但是,由于 PET 大分子结构规整、结晶性能好、

缺少亲水基团,导致 PET 纤维染色性和亲水性差,限制了 PET 在服用面料上的发展^[1]。因此,解决这些问题是科学家们一直以来的目标。文献[2]研究

收稿日期: 2017-06-07

基金项目: 中国纺织工业联合会纺织之光基金资助项目(J201402)

作者简介: 周蓉(1987—),女,湖北武汉人,博士研究生,研究方向为化纤改性,E-mail: zhourong870203@hotmail.com

王学利(联系人),男,副教授,E-mail: wxl@dhu.edu.cn

的阳离子染色聚酯(CDP)已经部分解决了聚酯纤维染色方面的问题,但是 CDP 的亲水性依然较差,并且仍然需要在高温高压环境中进行染色。随后文献[3]研究发现,经过聚醚(PEG)改性的共聚酯 ECDP 在常压条件下就可以染色,但是为了达到常压沸染,PEG 含量一般要达到 6%~10%,然而 PEG 含量过高将导致聚醚的热稳定性变差,使得其在纺丝及后续应用上受到限制。Cho 等^[4]则是通过辐照、等离子等手段接枝亲水基团来改进 PET 的亲水性能,但是这些技术手段具有时效性,且设备和能源价格不菲,使其应用受到限制。

因此,本文利用 2,2-二甲基-1,3-丙二醇(NPG)和少量的不同相对分子质量的 PEG 对 CDP 进行共聚改性,在保证共聚酯热稳定性的前提下,改善聚酯纤维的亲水性能,并且对共聚单体的化学结构、热学性能和结晶性能等进行了深入研究。

1 试验

1.1 主要原料

对苯二甲酸(PTA)和乙二醇(EG),工业级,购

于扬子石油化工有限公司;间苯二甲酸-5-磺酸钠双乙二醇酯(SIPE),纤维级,购于吴江万达纺织有限公司;2,2-二甲基-1,3-丙二醇(NPG)和聚乙二醇(PEG 200 和 PEG 2 000),AR 级,购于国药集团化学试剂有限公司,三氧化二锑(Sb_2O_3)和亚磷酸三苯酯(TPPi),AR 级,购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 改性共聚酯合成

1.2.1 改性共聚酯大分子结构设计

第 1 单体和第 2 单体分别为 PTA 和 EG;第 3 单体选取 SIPE,提供阳离子染座,起到增强共聚酯纤维染色性的作用;小分子的 NPG 作为第 4 单体,带有两个侧甲基,起到增加自由体积和降低共聚酯结晶度的作用,有利于水分在聚酯中扩散,提高共聚酯的亲水性能;不同相对分子质量 PEG 作为第 5 单体,其中醚键可以提供亲水基团,进一步提升共聚酯的亲水性能,PEG 也可作为柔性大分子,同时可以起到提高共聚酯纤维柔软性的作用。基于以上思路,本试验设计了具有不同单体的改性共聚酯,其合成反应原理如图 1 所示。

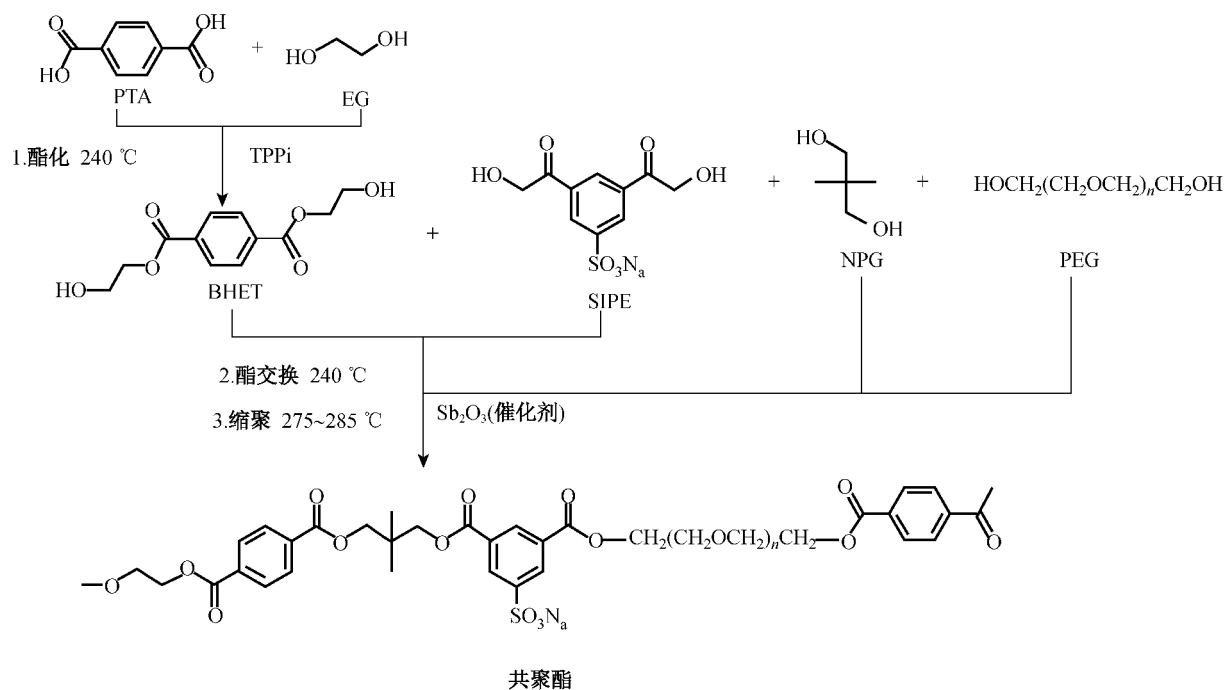


图 1 共聚酯的反应原理

Fig 1 Synthesis routes of the copolyester

1.2.2 改性共聚酯合成

将 PTA、EG、 Sb_2O_3 和 TPPi 依次投入反应釜中进行酯化反应,PTA 和 EG 投料摩尔比为 1.0 : 1.2,反应温度为 240 °C,酯化反应时间为 2.5~3.0

h,生成对苯二甲酸乙二醇酯(BHET)。酯化反应结束后,投入共聚改性单体 SIPE 反应 30 min,再投入 NPG 和不同相对分子质量的 PEG 进行酯交换反应 30 min。最后进行缩聚反应,反应温度为 275~

285 °C,反应时间约为 3 h,真空度控制在 50 Pa 以内,制得系列改性共聚酯。

1.3 分析测试

特性黏度。试验仪器为 NYC-2 型半自动乌氏黏度仪(上海思尔达科学仪器有限公司)。试验过程参照 GB/T 14190—2008 测试标准,称取 0.25 mg 共聚酯切片溶解在 25 mL 的质量比为 1:1 的苯酚/四氯乙烷混合溶液中,测试温度为 25 °C,每个样品重复测试 3 次,误差不超过 0.2 s,求取平均值。

¹H-NMR 和 ¹³C-NMR。试验仪器为核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司)。试验测试频率为 400 MHz,氘代试剂是三氟乙酸(TFA),化学位移定标试剂为四甲基硅烷。

热学性能。试验仪器为 TA Instrument DSC-Q20 型差示扫描量热仪(美国)。升温步骤:第一次以 20 °C/min 的升温速率升至 280 °C,在 280 °C 保持 5 min,达到消除热历史的效果,再以 80 °C/min 的降温速率骤降至 0 °C,然后第二次以 10 °C/min 的升温速率再次升至 280 °C。

结晶性能。试验仪器为 D/Max-2550 PC 型 X 射线衍射仪(日本)。将共聚酯样品统一在 130 °C 的真空烘箱中烘烤 3 h,制成粉末状进行测试。测试条件:发电机功率为 40 kV×40 mA,辐射源为 Cu K α 靶,射线波长 $\lambda=0.154$ nm,扫描范围为 5°~40°。

热重分析。试验仪器为 TGA-Q600 型的热重分析仪(美国)。称量 10 mg 左右的共聚酯样品,以 10 °C/min 的升温速率在氮气的氛围下从 25 °C 升至 600 °C。

静态接触角。试验仪器为 OCA15EC 型光学接触角测量仪(德国)。利用 HY-20T 型精密压片机(上海恒驭仪器有限公司)将共聚酯切片加热至 270 °C 直至完全熔融,然后加压至 3 MPa 保持 2 min,将共聚酯切片压制成为厚度为 0.1 mm 左右的薄膜。接触角测试过程是通过静滴法对共聚酯薄膜的正反面分别测试 5 次,求取平均值。

2 结果与讨论

2.1 改性共聚酯的特性黏度

改性共聚酯的特性黏度 $[\eta]$ 和黏均分子量(M_v)以及相对应的单体与 PTA 投料比值的百分数列于表 1 中,其中黏均分子量是通过 Mark-Houwink 经验式(1)得出。

$$[\eta] = KM\alpha \ln[\eta] = \ln K + \alpha \ln M \quad (1)$$

式中:在温度为 25 °C 时,PET 在苯酚四氯乙烷体系

中^[5], K 为 2.1×10^{-4} , α 为 0.82。一般情况下有:重均分子量>黏均分子量>数均分子量。

表 1 共聚酯的特性黏度、黏均分子量以及相应的反应单体与 PTA 的投料百分比

Table 1 The intrinsic viscosity, M_v of the copolyester and the corresponding feed ratio

样品	SIPE 摩尔 分数 /%	NPG 摩尔 分数 /%	PEG 质量 分数 /%	$[\eta]$ / (dL· g ⁻¹)	M_v / (g· mol ⁻¹)
CDP	2.5			0.624	17 192
NCDP	2.5	6		0.614	16 856
ENCDP-200	2.5	6	3	0.608	16 656
ENCDP-2 000	2.5	6	3	0.607	16 589

由表 1 可知,所有共聚酯的 $[\eta]$ 在 0.60~0.63 dL/g 之间, M_v 在 16 500~17 200 g/mol 之间,可以满足后续熔融纺丝的要求。

2.2 改性共聚酯的化学结构

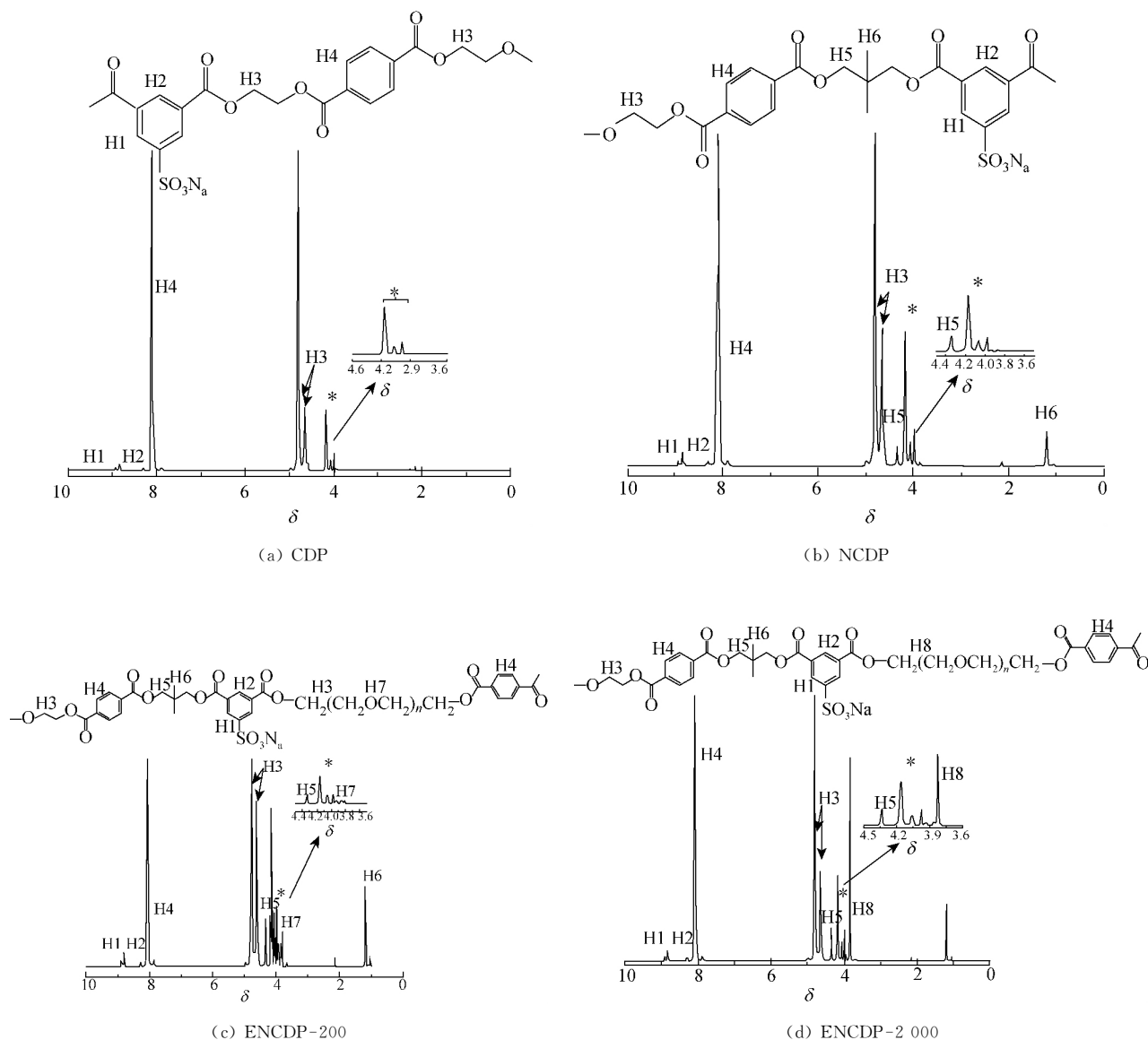
通过¹H-NMR 和¹³C-NMR 谱图可以确定改性共聚酯特征峰化学位移,并且通过相应的特征峰面积可以计算出改性单体在共聚酯中的含量,如表 2 所示。共聚酯的化学结构式和相对应的¹H-NMR 和¹³C-NMR 谱图分别如图 2 和 3 所示。

表 2 改性共聚酯中改性单体的实际含量

Table 2 The actual comonomer of copolyester

样品	¹ H-NMR			¹³ C-NMR		
	SIPE 摩尔 分数 /%	NPG 摩尔 分数 /%	PEG 质量 分数 /%	SIPE 摩尔 分数 /%	NPG 摩尔 分数 /%	PEG 质量 分数 /%
CDP	2.45			2.50		
NCDP	2.41	4.28		2.47	4.36	
ENCDP-200	2.42	4.23	2.01	2.48	4.32	2.08
ENCDP-2 000	2.40	4.27	2.52	2.45	4.35	2.59

由表 2 可以看出,所有 SIPE 的实际摩尔分数与投料摩尔分数基本一致,这说明 SIPE 基本参与了反应,成功嵌入了共聚酯的大分子链中,其中 NPG、PEG 200、PEG 2 000 单体在共聚酯中实际含量与其相应的投料含量的比值的百分数分别为 70%、67% 和 84% 左右,表明 NPG 和 PEG 200 单体大部分参与了聚合反应。由于 NPG 和 PEG 200 的相对分子

图 2 共聚酯的¹H-NMR 谱图Fig 2 ¹H-NMR spectra of copolyester

质量较低,部分单体在参与酯交换反应之前被抽走了,导致参与反应的比例偏低,而相对分子质量更大的 PEG 2 000 基本参与了反应。

由图 2 可知:除了 PET 结构本来就存在的氢质子特征峰外,化学位移在 8.9 和 8.7 处的峰分别对应 SIPE 结构单元中苯环上的 H1 和 H2 位置的 3 个质子氢;NPG 的亚甲基 H5 和甲基 H6 的化学位移分别在 4.4 和 1.2 处;PEG 2 000 中与醚键相连的亚甲基 H8 的化学位移在 3.9 处,由于 PEG 200 相对分子质量较小,重复结构单元较少,导致其亚甲基上的氢跟不同的结构相连时会劈裂为 3 个峰,化学位移在 3.8~4.0 处。此外,在所有特征峰中化学位移在 4.0 左右的 3 个峰归属为聚合过程中的副产品产生的亚甲基峰,比如二甘醇、乙二醇的低聚

物等^[6]。

将共聚酯中 PTA、EG、SIPE、NPG 和 PEG 单元分别简称为 T、E、S、N 和 P,并标记在图 3 中。由图 3 可知:化学位移在 112~120 和 163~164 处的两个 4 重峰都是属于氘代溶剂 TFA。PTA 单元和 SIPE 单元中羧基碳(a)的化学位移分别为 168 和 166,从图 3 小图可以看出 PTA 单元和 SIPE 单元中苯环上不连接氢的碳(b)和连接氢的碳(c)的化学位移。EG 单元中碳(f)的化学位移为 63,聚合过程中副产物产生的化学位移用 * 加以标记。由图 3(b)中的小图可以看出,PTA 单元的苯环上的 4 个碳(b_T)分裂成了一个大峰和两个强度相似的小峰,这是由于苯环上的 4 个碳对于邻近单元是 EG 还是 NPG 非常敏感^[7]。NPG 单元上 3 个碳 f_N、g_N 和 h_N

的化学位移分别在 70.8, 36.4 和 21.3 处。通过图 3 (c) 和 (d) 的小图可以确定 PEG 中重复结构单元的

碳 f_p 化学位移与 EG 和 NPG 中亚甲基上碳的位置很接近, 其化学位移在 69.5 处。

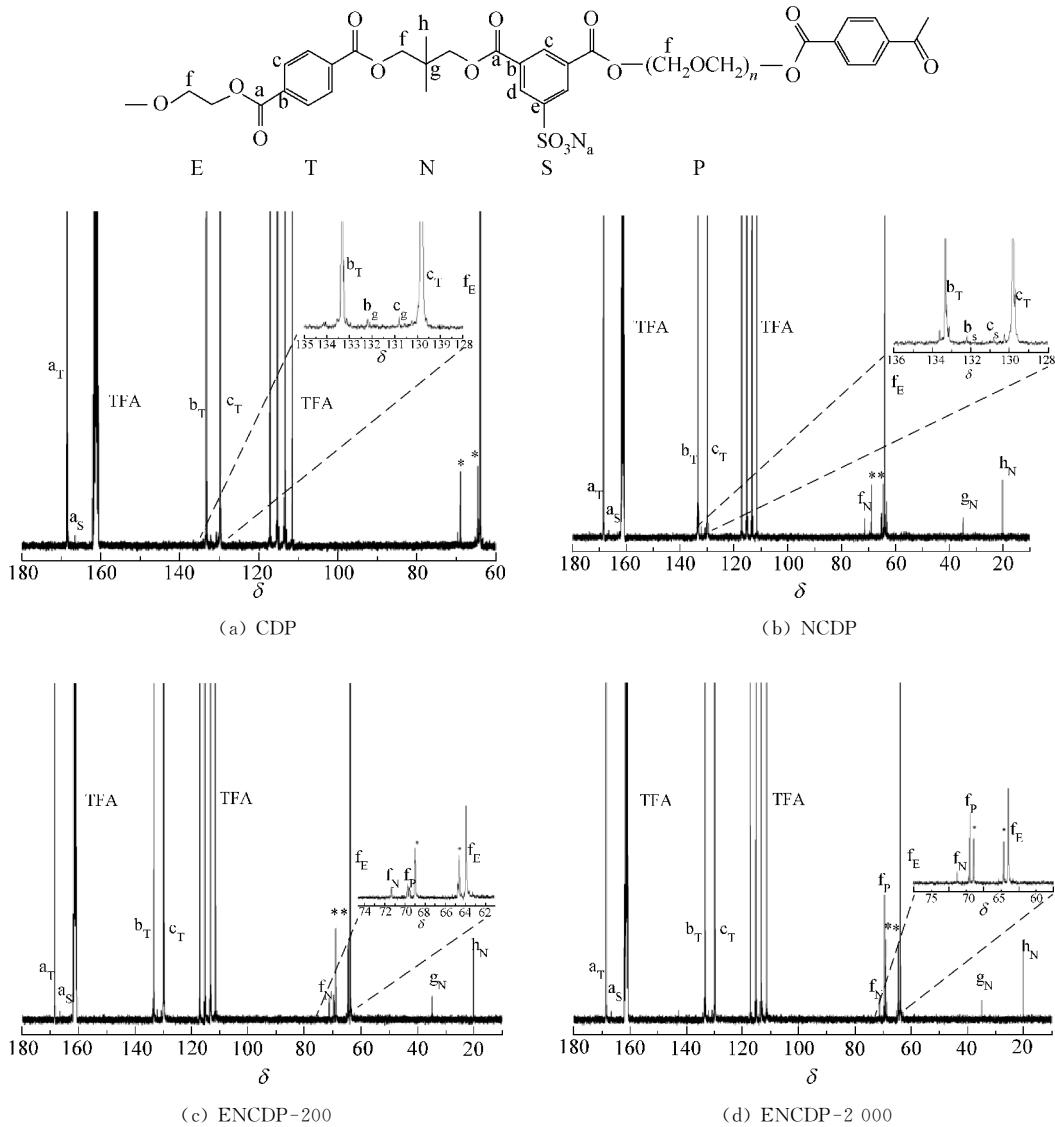


图 3 共聚酯的 ^{13}C -NMR 谱图

Fig 3 ^{13}C -NMR spectra of copolyester

2.3 改性共聚酯的热性能和结晶性能

改性共聚酯第二次升温的 DSC 曲线如图 4 所示, 其玻璃化转变温度 (t_g)、熔点 (t_m)、熔融热焓 (ΔH_m) 和相对结晶度 (X_{c1}) 如表 3 所示。

表 3 共聚酯样品的热性能参数
Table 3 Thermal parameters of copolyester

样品	$t_g / ^\circ\text{C}$	$t_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_{c1} / \%$	$X_{c2} / \%$
CDP	74.1	234	24.79	20.69	33.36
NCDP	72.3	217	20.20	17.13	27.72
ENCDP-200	65.0	208	15.72	13.88	22.12
ENCDP-2 000	65.0	206	16.71	14.82	24.71

由图 4 可知, NCDP 的 t_g 比 CDP 略微有所下降, ENCDP 的 t_g 比 NCDP 又有所下降, 但是 ENCDP-200 和 ENCDP-2 000 基本相同。这是由于 NPG 和 PEG 的引入破坏了大分子链的规整性, 使分子间堆积更松散, 从而增加了自由体积, 导致大分子链的移动和重排需要更少的能量。同时可以看出, t_m 也有下降的趋势, 并且熔融峰逐渐消失。这是由于 NPG 的引入会使分子链中的亚甲基和侧甲基的数量增加, 降低了分子链的规整性, 导致了更多的无定形区的出现, 晶体结构的缺陷增加, 使聚合物的 X_{c1} 降低, 较低的热焓就会使这些有缺陷的晶体熔融; 当 PEG 加入后, 改性共聚酯 t_m 有所下降, 是由于

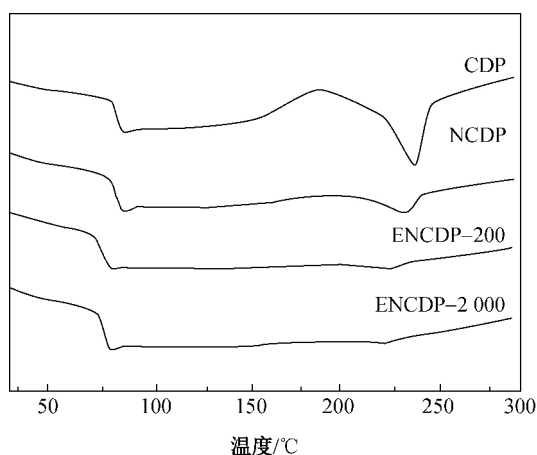


图 4 共聚酯的第二次升温 DSC 曲线

Fig 4 The second heating curves of differential scanning calorimetry of copolyester

PEG 的加入,分子链中嵌入更多的醚键,使其分子链的柔性链段增加,无定形区增加,导致 t_m 更低。 X_{cl} 随着改性单体的增加而降低,表明共聚酯的结晶能力受到 NPG 和 PEG 的强烈影响。

改性共聚酯的 WXR D(wide X-ray diffraction)衍射图如图 5 所示。由图 5 和表 3 可知,改性共聚酯拥有与纯 PET 相似的特征衍射峰,说明改性单元的加入并没有改变共聚酯的晶型^[8]。然而随着 NPG 和 PEG 单体的加入,破坏了大分子链排列的规整度,削弱了其结晶能力,相应的共聚酯的结晶度也有所下降,与 DSC 得到的结果相一致。

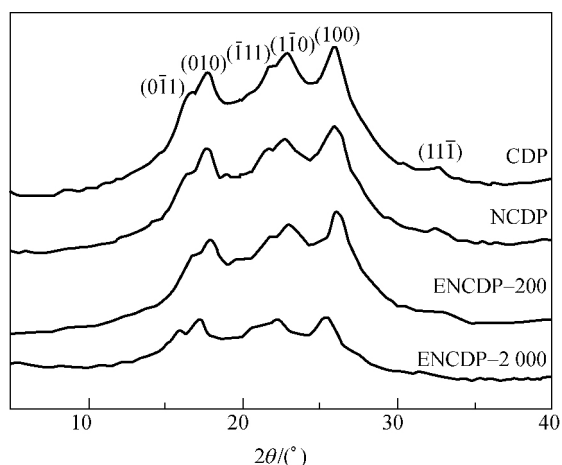


图 5 共聚酯样品的 WXR D 图

Fig 5 Wide X-ray diffraction spectra of copolyester

2.4 改性共聚酯的热稳定性能

改性共聚酯的 TGA 曲线如图 6 所示。

由图 6 可知,所有共聚酯的热降解曲线是非常相似的,只在 400 °C 左右出现一个热降解平台。这

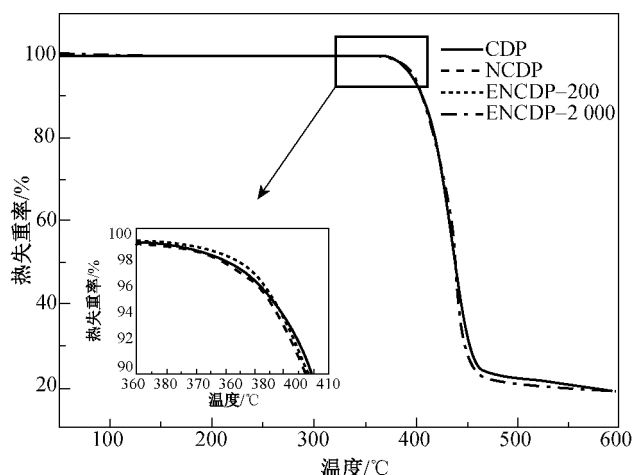


图 6 氮气氛围下共聚酯样品的 TGA 曲线

Fig 6 Thermal gravimetric analyzer curves of the copolyester under nitrogen atmosphere

说明在共聚酯的热降解过程中只存在一个热分解阶段,这是由于环状低聚物分解生成了乙醛和含酸酐的低聚物^[9]。最大热降解速率发生在 435 °C 左右,即共聚酯的主链受热发生无规则断裂,导致长分子链逐渐断裂成较短的分子链段。随着 NPG 单元的引入,NCDP 相应的热降解温度也会逐渐下降,这是由于加入的 NPG 可使聚合物的结晶度降低,形成更多的无定形区,相应的化学键更容易断裂。但是,由于 NPG 单体本身性质稳定,与 CDP 形成共聚物后并不存在一些易被氧化或者断裂的结构,所以整体来说 NCDP 的热稳定性能良好。文献^[10]研究发现,聚醚酯比含苯环类聚酯的热稳定性要差,只有极少的例外。此外,PEG 的加入导致共聚酯的热稳定性受到了一定的影响,尤其是在热失重率为 10% 和 20% 时,PEG 的引入将醚键嵌入在大分子链中,然而醚键在受热的情况下很容易断裂,导致共聚酯的热降解更容易发生,要控制 PEG 的含量不能过多。一般来说,含有低相对分子质量 PEG 的共聚酯应该比含高相对分子质量 PEG 共聚酯的热稳定性好。这是由于相同质量比的条件下,分子链更长的 PEG 中脂肪链就会更长,这样醚键受热分解的概率就会更大。

2.5 改性共聚酯的亲水性能

共聚酯亲水机理示意图如图 7 所示。由图 7 可知,由于 NPG 和 PEG 单元的引入,降低了共聚酯的结晶度,增加无定形区,因此增加了共聚酯的亲水性。共聚酯的水接触角如图 8 所示。由图 8 可知,NCDP 的水接触角从 CDP 的 107° 下降至 90°,ENCDP-2000 水接触角降至 80° 以下,下降非常明显。这是由于水分子是无法进入规整排列的

晶区, 只能进入排列松散的无定形区。而对于 ENCDP 水接触角值下降更多: 一方面是由于 PEG 的引入降低了共聚酯的结晶能力; 另一方面是因为 PEG 中的醚键本身会与水分子产生氢键^[11], 进一步增强了共聚酯的亲水性, 例如图 7(b) 中大分子

链结构氢键形成。PEG 2 000 中醚键比 PEG 200 更多, 因此 ENCDP-2 000 的水接触角比 ENCDP-200 的水接触角降幅更大, 前者的亲水性能更好。因此表明改性共聚酯在亲水改性方面还是非常成功的。

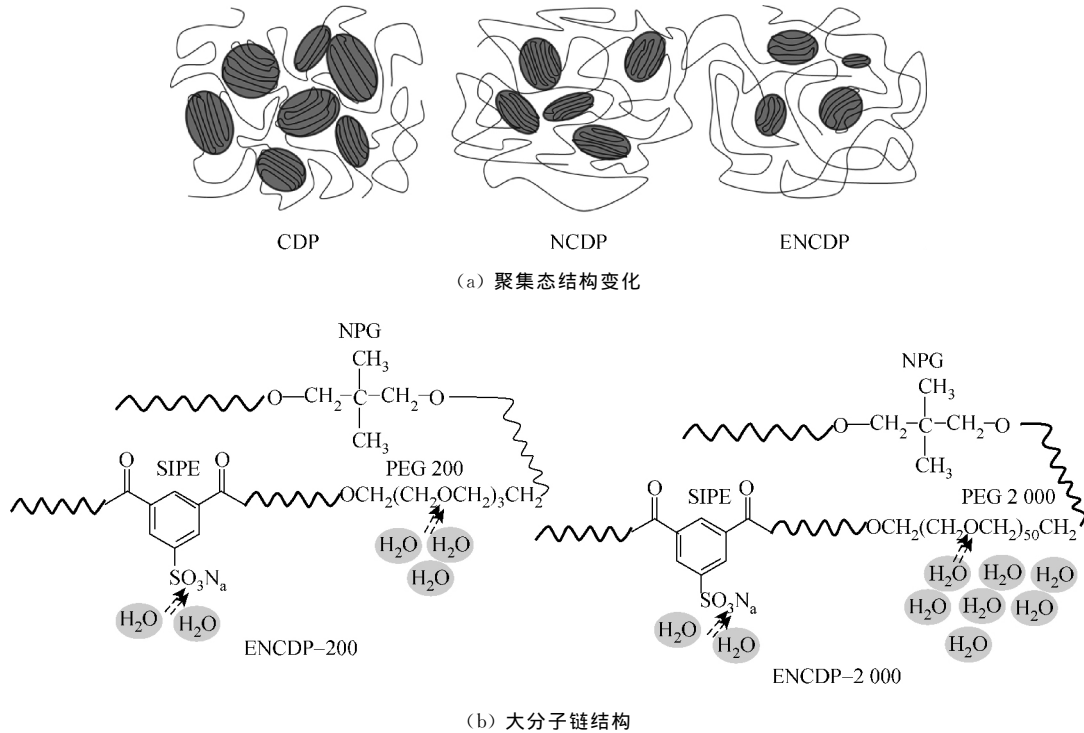


图 7 共聚酯亲水机理示意图

Fig 7 Schematic diagram of hydrophilic mechanism of copolyester

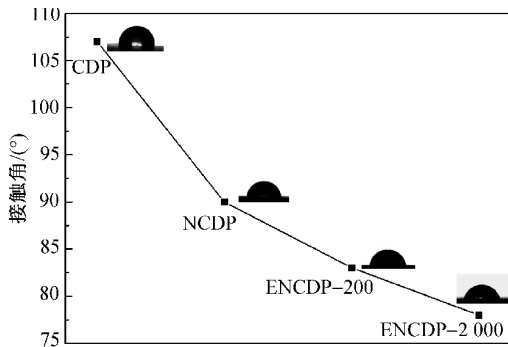


图 8 共聚酯的水接触角值

Fig 8 Water contact angle of copolyester

3 结 论

(1) 采用 NPG 和不同相对分子质量的 PEG 对阳离子染色聚酯 (CDP) 进行共聚改性, 成功合成了系列改性共聚酯, 通过¹H-NMR 和¹³C-NMR 对共聚酯的化学结构进行定量分析, 发现改性单体很好地嵌入了改性共聚酯大分子中。

(2) 通过对共聚酯的热学性能进行分析, 发现

共聚酯的玻璃化转变温度、熔点和结晶性能都受到的改性单体的影响并呈现下降的趋势。通过 WXR D 结晶性能分析, 可以看出共聚酯的结晶结构并没有发生改变, 说明改性单体主要存在于无定形区中。热重分析表明, 改性单体的添加会影响共聚酯的热稳定性, 不过降幅很小, 对热性能影响不大。

(3) 改性共聚酯的水静态接触角有明显的下降, 说明 NPG 和 PEG 的加入可以明显改善共聚酯的亲水性能。

参 考 文 献

[1] KIM S, BOWEN R A R, ZARE R N. Transforming plastic surfaces with electrophilic backbones from hydrophobic to hydrophilic[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7 (3): 1925-1931.

[2] LI X Y, WANG H L, CAI Z S, et al. Cationic dyeing properties of trilobal high dimethyl 5-sulfoisophthalate sodium salt (SIP) content cationic dyeable polyester (THCDP) fabrics [J]. Journal of the Textile Institute, 2015, 106(8): 835-844.

(下转第 902 页)

- al. Characterisation of clinical and newly fabricated meshes for pelvic organ prolapse repair[J]. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2013, 23(7): 53-61.
- [7] SCHMIDBAUER S, LADURNER R, HALLFELDT K K, et al. Heavy-weight versus low-weight polypropylene meshes for open sublay mesh repair of incisional hernia[J]. *European Journal of Medical Research*, 2005, 10(6): 247-53.
- [8] GHAZI B, DEIGNI O, YEZHELYEV M, et al. Current options in the management of complex abdominal wall defects[J]. *Annals of Plastic Surgery*, 2011, 66(5): 488-92.
- [9] LEFRANC O, BAYON Y, MONTANARI S, et al. Reinforcement materials in soft tissue repair: Key parameters controlling tolerance and performance - current and future trends in mesh development[M]. *New Techniques in Genital Prolapse Surgery*, 2010: 275-287.
- [10] JUNGE K, KLINGE U, PRESCHER A, et al. Elasticity of the anterior abdominal wall and impact for reparation of incisional hernias using mesh implants[J]. *Hernia*, 2001, 5(3): 113-8.
- [11] WELTY G, KLINGE U, KLOSTERHALFEN B, et al. Functional impairment and complaints following incisional hernia repair with different polypropylene meshes[J]. *Hernia*, 2001, 5(3): 142-147.
- [12] LEBLANC K A. Complications associated with the plug-and-patch method of inguinal herniorrhaphy[J]. *Hernia*, 2001, 5(3): 135-138.
- [13] FERRANTE F, RUSCONI A, GALIMBERTI A, et al. Hernia repair in the Lombardy region in 2000: Preliminary results[J]. *Hernia*, 2004, 8(3): 247-51.
- [14] 龙海如. 针织学[M]. 北京:中国纺织出版社,2014.
- [15] 于伟东, 储才元. 纺织物理[M]. 上海:东华大学出版社,2009.
- (责任编辑: 徐惠华)

(上接第 895 页)

- [3] ZHAO M L, LI F X, YU J Y, et al. Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate) copolyesters modified with sodium-5-sulfo-bis-(hydroxyethyl)-isophthalate and poly(ethylene glycol)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(3): 1082-1090.
- [4] CHO J Y, HONG C J, CHOI H M. Microwave-assisted glycolysis for pet with highly hydrophilic surface[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(6): 2309-2315.
- [5] KINT D P R, DE ILARDUYA A M, SANSALVADO A, et al. Structural characterization and thermal properties of poly(ethylene terephthalate) copolymers containing 2-butyl-2-ethyl-1, 3-propanediol[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(5): 1077-1086.
- [6] FU C F, GU L X. Structures and properties of easily dyeable copolyesters and their fibers respectively modified by three kinds of diols[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(6): 3964-3973.
- [7] DE ILARDUYA A M, KINT D P R, MUNOZ-GUERRA S. Sequence analysis of poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) copolymers by C-13 NMR[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(12): 4596-4598.
- [8] ACHILIAS D S, PAPAGEORGIOU G Z, KARAYANNIDIS G P. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of poly(propylene terephthalate)[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, 42(20): 3775-3796.
- [9] ZHANG P, WU L B, LI B G. Thermal stability of aromatic polyesters prepared from diphenolic acid and its esters[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(8): 1261-1266.
- [10] ZHAO M L, LIU Y, LI F X, et al. Thermal properties of MECDP copolyesters[J]. *Therm Science*, 2012, 16(5): 1456-1459.
- [11] ZHAO M L, WANG X L, YU J Y. Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate) copolyesters and fibers modified with sodium-5-sulfo-bis-(hydroxyethyl)-isophthalate and poly(ethylene glycol)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, DOI: 10.1002/app.39823.
- (责任编辑: 郭小敏)