

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.02.001

基于 PA10T 的生物基耐高温聚酰胺的合成^{*}

孙学科^{1,2}, 高红军^{1,2}, 麦堪成¹, 张传辉², 曹民²

(1. 中山大学化学与化学工程学院材料科学研究所, 广州 510275; 2. 金发科技股份有限公司, 广州 510663)

摘要: 采用生物基单体 2,5-呋喃二甲酸 (FDCA) 作为第三单体, 与癸二胺、对苯二甲酸 (PTA) 进行共聚合, 合成了相对于聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10T) (55.6%) 具有更高生物基含量的聚对苯二甲酰癸二胺 / 聚呋喃二甲酰癸二胺 (PA10T / 10F) 共聚物 (61.6%)。采用核磁共振波谱 (NMR) 技术表征了共聚物的结构, 明确了共聚合过程中 FDCA 发生了脱羧反应, 导致预聚物端基失衡、增黏产物黏度较低。研究了预聚合温度、排水量、固相增黏温度和氮气流速等反应条件对共聚物结构的影响, 确定较优的聚合反应条件为: 预聚合温度 225℃、排水量 70 g、增黏温度 235℃以及氮气流速 ≥ 0.2 L/min。同时研究了聚合条件对共聚物颜色的影响。

关键词: 聚对苯二甲酰癸二胺; 聚呋喃二甲酰癸二胺; 生物基单体; 2,5-呋喃二甲酸; 共聚聚酰胺

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)02-0001-05

Synthesis of Bio-based Heat-Resistant Polyamides Based on PA10T

Sun Xueke^{1,2}, Gao Hongjun^{1,2}, Mai Kancheng¹, Zhang Chuanhui², Cao Min²

(1. Material Science Institute, Materials, School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Kingfa Science and Technology Co., LTD., Guangzhou 510663, China)

Abstract: Bio-based monomer 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) was used to be copolymerized with 1,10-diaminodecane and terephthalic acid (PTA) to prepare PA10T / 10F copolymer which bio-based content was increased to 61.6% compared with PA10T (55.6%). The chain structure of PA10T / 10F copolymer was characterized by nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR) technique, and the result show that a decarboxylation reaction of FDCA occurred during the copolymerization, leading to the imbalance of the prepolymers' end-groups and low viscosity of the copolyamides. The effects of the temperature and the amounts of water discharged during prepolymerization, the temperature and flow rate of N₂ during solid state polymerization on the copolymers were studied, and the optimum polymerization conditions were determined as follow: 225℃ and 70 g water discharged for prepolymerization, 235℃ and the flow rate of N₂ above 0.2 L/min for solid state polymerization. Moreover, the influence of polymerization conditions on the color of copolymer was also studied.

Keywords: poly(decamethylene terephthalamide); poly(decamethylene furamide); bio-based monomer; 2,5-furandicarboxylic acid; copolyamide

耐高温聚酰胺 (PA), 是指长期使用温度在 150℃ 以上的 PA 工程塑料^[1-2]。除了拥有传统 PA 的优点, 耐高温 PA 具有更高的耐热性能, 通常也具有更低的吸水率、更佳尺寸稳定性及更优异的力学性能。近年来, 随着电子电气、汽车、航空航天等领域的快速发展, 对材料性能要求不断提高, 具有优异性能的耐高温 PA 的市场需求急剧扩大。目前工业化的耐高温 PA 主要有聚己二酰丁二胺 (PA46)^[3]、聚对苯二甲酰己二胺 (PA6T)^[4]、聚对苯二甲酰壬二胺 (PA9T)^[5] 及聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10T)^[6] 等。其中 PA10T 具有优异耐热性、极低的吸水率, 良好的尺寸稳定性。工业化的耐高温 PA 主要是采用石油基单体, 如丁二胺、己二胺、对苯二甲酸、间苯二甲

酸等, 而 PA10T 的单体癸二胺全部来源于生物基的蓖麻油, 是目前最符合可持续发展理念的耐高温 PA 产品。开发新的生物基单体用于合成 PA10T 共聚物, 以提高产品中的生物基单体含量, 是耐高温 PA 合成研究的一个重要的方向。

2,5-呋喃二甲酸 (FDCA) 作为美国能源部优选的十二种“生物基平台化合物”之一^[7], 利用其芳香族二酸结构合成树脂的研究日益受到关注^[8]。然而目前用 FDCA 合成 PA 的研究报道较少^[9-12],

^{*} 国家科技支撑计划项目 (2013BAE02B01), 2016 年广州市珠江科技新星项目 (2016130)

联系人: 孙学科, 博士, 主要从事特种工程塑料研究

收稿日期: 2016-12-01

这与 FDCA 在高温下不稳定容易发生脱羧反应有关,因传统 PA 的合成方法大多是熔融聚合,温度要求较高。为了解决这一困难,研究人员采用不同的合成方法来进行 FDCA 的聚合。有专利^[13]报道将 FDCA 与二氯亚砷反应制备 2,5-呋喃二甲酰氯(FDCC),接着采用水/氯仿体系,与乙二胺、丁二胺进行界面聚合,得到了重均分子量(M_w)达到 50 000 g/mol 的聚呋喃二甲酰乙二胺、丁二胺(PA2F 和 PA4F)。而采用熔融聚合的对比例中得到 PA 的 M_w 均低于 4 000 g/mol。O. Grosshardt 等^[14]采用 FDCA 的衍生物 2,5-呋喃二甲酰乙酯(FDCE)与一系列脂肪族二元胺进行熔融聚合,得到一系列均聚 PA 即聚呋喃二甲酰乙二胺、己二胺、辛二胺、癸二胺、十二二胺(PA2F, PA6F, PA8F, PA10F 和 PA12F),但分子量均不高,数均分子量 M_n 在 5 000~7 000 g/mol 间, M_w 在 10 000~20 000 g/mol 间,难以满足实际应用中对力学、耐热性能和加工性能的要求。呋喃基 PA 的研究大多集中在二胺和 FDCA 及其衍生物的均聚合反应上,得到的 PA 一般熔点较低,除 PA4F 外,均不超过 200℃。

工业上生产耐高温 PA 常用的是预聚合+固相增黏工艺,因为固相增黏的反应温度比熔融聚合低得多(控制在 PA 玻璃化转变温度以上,熔点以下),又无需使用溶剂(通常只需水做分散介质)。根据 PA 熔点不同,选择不同的预聚合温度和增黏温度。为了提高 PA10T 的生物基含量的同时得到耐高温材料,笔者采用预聚合+固相增黏的工艺方法,用生物基单体 FDCA 代替部分对苯二甲酸(PTA)合成 PA10T/10F 共聚物,表征了共聚物的结构,并研究了聚合工艺对其结构和颜色的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

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;

FDCA:99.5%,广州化学试剂厂;

苯甲酸、次亚磷酸钠:分析纯,广州化学试剂厂;

氘代六氟异丙醇(HFIP)、氘代氯仿($CDCl_3$):分析纯,美国 Sigma-Aldrich 公司。

1.2 主要设备及仪器

全自动电位滴定仪:ZD-2 型,上海仪电科学仪器股份有限公司;

乌氏黏度计:NWC-4 型,上海思尔达科学仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Netzsch-DSC 200 F3 型,德国 Netzsch 公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:Avance 400 型,瑞士 Bruker 公司;

全自动色差计:SC-80C 型,北京康光光学仪器有限公司。

1.3 PA10T 及 PA10T/10F 共聚物的合成

预聚合:在配有磁力搅拌、冷凝管、气相口、加料口和压力防爆口的 1 L 压力釜中加入预定量的癸二胺、PTA、FDCA、苯甲酸、次亚磷酸钠和去离子水。抽真空、充氮气置换三次后升温。升到预聚合温度后开始恒温数小时,通过移去气态水(排出的水的质量称为排水量)而保持压力恒定。反应完成后得到预聚物。

下文中提及的二胺:二酸比例表示癸二胺:(PTA+FDCA)的物质的量比,苯甲酸含量表示苯甲酸:(PTA+FDCA)的物质的量比,次亚磷酸钠含量为所有单体质量的 0.1%;去离子水含量为体系总质量的 30%。预聚合投料中固定投入 200 g 癸二胺,其它单体根据设计配比计算可得。

固相增黏:将预聚物放入烧瓶中,通过程序升温至增黏温度进行固相增黏。采用一定流速的氮气带走预聚物中的游离水以及增黏过程反应生成的小分子水。通过增黏过程取样进行端基或黏度的测试来判断反应终点,当黏度达到预定后,停止加热并迅速降温,即可得到 PA 树脂。

1.4 性能测试

端基测试:采用电位滴定仪滴定预聚合和聚合物端基含量。取 0.05 g 预聚物(或 0.5 g 共聚物),加苯酚 45 mL,加热回流,观察试样完全溶解后,冷却至室温,用已标定的盐酸标准溶液滴定端氨基含量;取 0.05 g 预聚物(或 0.5 g 聚合物),加邻甲酚 50 mL,加热回流,观察试样完全溶解后,冷却至室温,用已标定的 KOH-乙醇溶液滴定端羧基含量。

相对黏度测试:采用黏度计在 $(25 \pm 0.01)^\circ\text{C}$ 的 98% 的浓硫酸中测量浓度为 0.25 g/dL 的试样的相对黏度。

熔点测试:采用 DSC 分析仪测试聚合物的熔点。测试条件为: N_2 气氛,流速为 50 mL/min,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 350°C ,保持 2 min,然后以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却到 50°C ,再以同样的速率

升温至 350℃,记录第二次升温曲线的熔点。

NMR 测试:取 5~10 mg 共聚物溶于 HFIP 和 CDCl₃(体积比 3:1)中。溶液混合均匀后用 NMR 仪进行 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 测试。

黄度 *b* 值测试:将 PA 树脂制成 2 mm 厚色板,采用全自动色差计进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PA10T/10F 共聚物的合成及表征

对于均聚 PA10T 的聚合反应(无 FDCA),为得到力学性能和加工性能均衡的聚合产物,需要向反应体系加入封端剂(苯甲酸)控制分子量。另外,由于癸二胺沸点较低、容易升华,一般加入过量的癸二胺以补偿其在预聚合排水和固相增黏阶段的损失。通过对癸二胺和封端剂用量的控制,可以得到端基平衡的预聚物(端基差<100 mol/t),进一步得到相对黏度 2.2 左右,熔点为 317℃的 PA10T 均聚物(表 1 中 1[#]样品)。表 1 为预聚合 225℃、排水量 70 g、固相增黏 235℃条件下 PA10T 及 PA10T/10F 聚合结果。

表 1 PA10T 及 PA10T/10F 聚合结果

样品	预聚物				共聚物	
	10T:10F	二胺:二酸	苯甲酸	氨基/羧基 (mol·t ⁻¹)	相对黏度	<i>T</i> _m /℃
1 [#]	10:0	1.04	0.035	1750	1680	2.22
2 [#]	7:3	1.04	0.035	2292	1604	1.48
3 [#]	7:3	0.90	0	1300	1337	1.85

对于加有 FDCA 的 PA10T/10F 共聚物,熔点下降的同时预聚物端基失衡严重,且聚合产物相对黏度低至 1.48,如 2[#]样品所示。此时大量 FDCA 发生脱羧反应,导致端基失衡。将二胺:二酸比例降低至 0.9,即二酸过量,同时不加封端剂,再次进行聚合反应,如 3[#]样品所示。此配比预聚物端基趋于平衡,且固相增黏产物相对黏度增加至 1.85。

从表 1 中的实验结果可以看出,FDCA 的聚合和脱羧反应构成一对竞争反应。FDCA 发生脱羧给聚合体系带来两种结果:脱掉一个羧基得到呋喃甲酸,成为封端剂,降低分子量;脱掉两个羧基成为呋喃,为无活性化合物,即不再是“反应单体”。二者都会造成二胺和二酸物质的量失衡,分子量下降。并且,FDCA 的脱羧反应会造成聚合反应的单体投料比例同最终聚合产物中的单元比例出现背离。据文献报道^[15],FDCA 的脱羧过程如图 1 所示。

通过聚合物的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱图(氢原子和碳原子的详细归属如图 2 所示)的积分可以

计算 PA10T/10F 共聚物的链组成及其生物基碳含量,结果列于表 2,表 2 中 2,5-呋喃二甲酸为 F 单元,对苯二甲酸为 T 单元。可见聚合物中 10F 的比例低于投料配方中 FDCA 的比例,加上检测到呋喃甲酸封端的链末端结构,这证明了 FDCA 的脱羧分解。另外,通过第三单体 FDCA 的引入,可以得到相对于 PA10T(55.6%) 更高的生物基碳含量的 PA10T/10F 树脂(61.6%)。

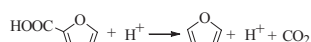
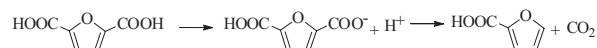
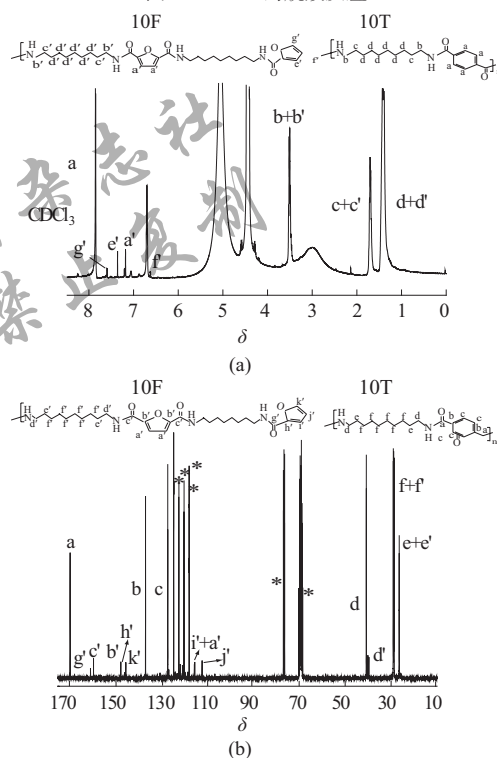


图 1 FDCA 的脱羧反应



a—¹H NMR 谱图; b—¹³C NMR 谱图

图 2 PA10T/10F 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱图

表 2 聚合物中 10T:10F 单元比例及其生物基含量

样品	配方比例 PTA:FDCA	共聚物 T 单元:F 单元		生物基碳含量/%
		¹ H NMR	¹³ C NMR	
1 [#]	100:0	100:0	100:0	55.6
3 [#]	70:30	85:15	84:16	61.6

2.2 预聚合反应的影响因素

(1) 预聚合温度。

预聚合反应阶段,单体、封端剂、催化剂和水一起密封在高压反应釜中升温反应。二胺和二酸聚合之后产生水,理论上为了使反应平衡向正反应方向移动,预聚合温度越高,越有利于聚合度的提高。但

在 PA10T/10F 的共聚合中,存在 FDCA 的脱羧反应,预聚合温度将不仅仅影响聚合度,同时影响产物的结构和颜色。选用表 1 中 3[#] 样品的反应配比,考察了预聚合温度对反应和产物的影响,结果见表 3。

表 3 预聚合温度的影响结果

样品	预聚合反应条件		预聚物		共聚物	
	温度 / ℃	压力 / MPa	氨基 / (mol · t ⁻¹)	羧基 / (mol · t ⁻¹)	相对 黏度	b 值
a	195	2.0	3 168	3 656	0.85	3.0
b	210	2.3	2 267	2 366	1.72	6.1
c	225	2.6	1 300	1 337	1.85	9.6
d	235	2.8	1 109	899	1.21	12.7

由表 3 可以看到,随着预聚合温度的升高,预聚合反应速率变快,反应程度提高,体现为预聚物端基含量的降低。但预聚合温度太低(195℃)时,预聚物的端基非常高,预聚合反应程度低,增黏只能得到很低黏度(0.85)的预聚物。当预聚合温度提高到 235℃ 及以上时,FDCA 的脱羧反应加剧,得到的预聚物端基已出现严重失衡,只能得到黏度很低(1.21)的聚合物,如表 3 中样品 d。而在 210~225℃ 下反应可以得到端基基本平衡的预聚物,以进行下一步的增黏。同时,预聚合温度越高,聚合物的颜色也越黄,体现在色差仪测出的 b 值越大。

(2) 预聚合排水量。

为了使较低预聚合温度(< 250℃)下反应介质混合均匀,反应体系的顺利搅拌是不可或缺的。预聚合阶段对反应程度要求并不高,而水作为最好的无污染反应介质,成为该反应的首选。在预聚合过程中通过排水进一步减少反应体系中水的浓度,提高其聚合度。固定预聚合 225℃,选用表 1 中 3[#] 样品的反应配比,考察了预聚合排水量对反应和产物的影响,结果见表 4。

表 4 不同预聚合排水量时的产物性能

样品	预聚合排水量 /g	预聚物		共聚物	
		氨基 / (mol · t ⁻¹)	羧基 / (mol · t ⁻¹)	相对 黏度	b 值
e	85	578	310	0.79	18.9
f	80	813	684	1.31	15.3
g	75	1 017	986	1.57	12.5
h	70	1 300	1 337	1.85	9.6
i	60	1 764	1 901	1.78	7.2

由表 4 可以看出,预聚物端基随着排水量的增大而降低,聚合度增加。低的端基有利于增黏效率的提高,但在 PA10T/10F 共聚合体系中,端基失衡的情况也随着排水量的提高而变得严重,预聚物端基差(端羧基与端氨基的差值)随排水量的变化如

图 3 所示。这是由于在排水后期,随着反应体系固含量的提高,排水量的提高会带来预聚合温度的升高,这就导致了 FDCA 脱羧反应的加剧。同时,聚合物的颜色也随着排水量的提高而逐渐变黄。由表 4 结果可以看出,70 g 的排水量是较优的。

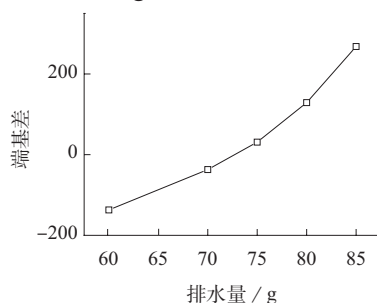


图 3 预聚物端基差随排水量的变化

由此可见,预聚合温度 225℃,排水量 70 g 是较优的预聚合反应条件。

2.3 固相增黏反应的影响因素

(1) 增黏温度。

由于固相增黏反应在较低温度下进行,避免了聚合物的热降解。采用氮气作为保护气体,研究氮气条件下 PA10T/10F 的固相增黏。选定表 1 中 3[#] 样品的反应配比,预聚温度 225℃、排水量 70 g 作为预聚反应的条件,利用该预聚产物研究固相增黏反应,考察了 0.2 L/min 氮气流速下增黏温度的影响(235℃ 及 250℃)。升温程序为:50~150℃ 为 50℃/h 升温速率;150~210℃ 为 30℃/h 升温速率;210~设定增黏温度为 10℃/h 升温速率;增黏温度时为保温状态。

图 4 为不同增黏温度下黏度随时间变化情况。

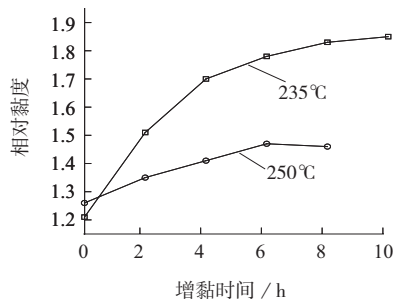


图 4 不同增黏温度下 PA10T/10F 相对黏度随时间的变化

从图 4 可以看出,235℃ 的增黏温度,可以在 8~10 h (从温度达到 190℃ 后开始计算) 得到相对黏度 1.8~1.9 的 PA10T/10F 树脂。但更高的增黏温度 250℃,8 h 的增黏时间只能得到相对黏度在 1.4~1.5 之间的树脂,难以应用于工程材料。图 5 为不同增黏温度下端基变化情况。从增黏过程中聚

合物的端基变化情况(图5)看出,在250℃的增黏温度下,聚合物的端基失衡情况严重,这是导致黏度难以提高的主要原因。

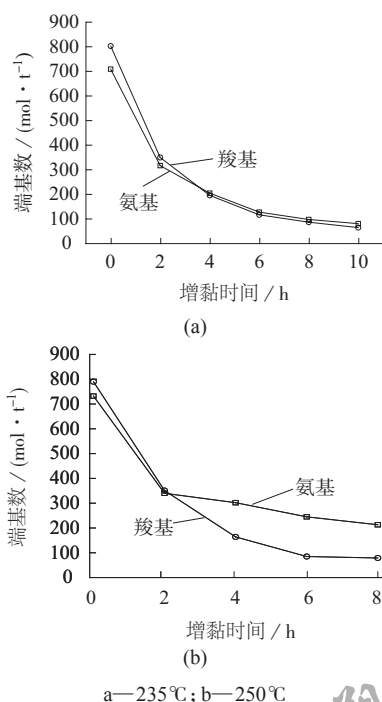


图5 不同增黏温度时 PA10T/10F 端基数随时间的变化

(2) 氮气流速。

氮气在固相增黏反应中起到两个作用,即排除反应体系的氧气以及携带走反应产生的水。前者有利于避免聚合物在高温下的热氧降解甚至变色,而后者对于反应程度的影响较大。因此氮气流速是此固相增黏反应的一个重要因素。考察了235℃固相增黏温度下氮气流速对聚合物黏度增长的影响。图6为不同氮气流速下黏度增长情况。如图6所示,高的氮气流速可以提高固相增黏的反应速度,如0.4 L/min 的氮气流速下,只需增黏6~8 h就能达到与0.2 L/min 氮气流速下增黏10 h的黏度,而0.1 L/min 的氮气流速下聚合物的黏度在10 h后仍在增长。由此可见,提高氮气流速对增黏反应进度的影响很大。

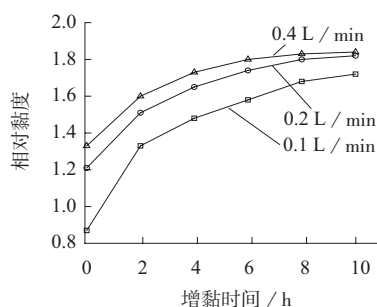


图6 不同氮气流速下 PA10T/10F 相对黏度随时间的变化

综上所述,增黏温度235℃,氮气流速 ≥ 0.2 L/min 是较优的固相增黏反应条件。

(3) 固相增黏反应条件对共聚物颜色的影响。

将上述讨论的不同固相增黏温度和氮气流速下得到的最终聚合物的颜色数据列于表5。由表5可见,固相增黏温度的提高使得聚合物变黄,而高的氮气流速则有利于降低反应体系的氧气含量,从而降低了聚合物的 b 值。

表5 不同固相增黏反应条件时 PA10T/10F 的颜色

样品	增黏温度/℃	氮气流速/(L · min ⁻¹)	b 值
A	235	0.2	9.6
B	250	0.2	15.4
C	235	0.1	14.9
D	235	0.4	6.8

3 结论

(1) 采用生物基单体2,5-呋喃二甲酸作为第三单体,与癸二胺、对苯二甲酸共聚合成了PA10T/10F 共聚物,PA10T/10F 的生物基含量由PA10T 的55.6%提高至61.6%。观察到FDCA 在共聚合过程中发生了脱羧反应,导致预聚物端基失衡、增黏产物黏度较低。

(2) 研究了预聚合及固相增黏反应条件对聚合物结构和黏度的影响,发现预聚合温度225℃、排水量70 g、增黏温度235℃以及氮气流速 ≥ 0.2 L/min 是较优的聚合条件,可得到端基平衡、相对黏度在1.8以上的PA10T/10F 共聚物。

(3) 提高预聚合温度、排水量和固相增黏温度使聚合物颜色变黄,而提高增黏过程的氮气流速则有利于PA10T/10F 聚合物颜色变浅。

参考文献

- [1] 李小伟,种国双. 耐高温尼龙的研究进展[J]. 化工新型材料, 2009,37(8):38-40.
Li Xiaowei, Chong Guoshuang. Advance in research of heat resistant nylon[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(8):38-40.
- [2] 易庆锋,张勇,陈健,等. 耐高温聚酰胺研究进展[J]. 工程塑料应用, 2009,37(11):80-82.
Yi Qingfeng, Zhang Yong, Chen Jian, et al. Advances in heat-resisting polyamide[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11):80-82.
- [3] 邓如生. 工程塑料—尼龙46[J]. 工程塑料应用, 1990(1):50-53.
Deng Rusheng. Engineering plastics—Nylon46[J]. Engineering Plastics Application, 1990(1):50-53.
- [4] 谈恩铭. 耐高温尼龙—Zytel HTN[J]. 化工新型材料, 2002, 30(6):52-53.
Tan Enming. Heat resistant nylon—Zytel HTN[J]. New Chemical

(下转第16页)

- 能的影响研究[J]. 铁道建筑, 2015(2):129-133.
- Zhang Yuanqing, Chang Jie, Qiao Lijun, et al. Research on impacts of different material on the low temperature performance of Railway fastener insulation gauge block[J]. Railway Construction, 2015 (2):129-133.
- [4] 王晓刚, 范伟光, 李红今, 等. 混杂纤维增强 PA66 复合材料扶正器的研究[J]. 工程塑料应用, 2015(1):30-34.
- Wang Xiaogang, Fan Weiguang, Li Hongjin, et al. Investigation on hybrid fiber reinforced PA66 composite centralizer[J]. Engineering Plastics Application, 2015(1):30-34.
- [5] 别明智, 李又兵, 梁全才, 等. 矿用碳纤维复合尼龙 6 叶轮材料的研制[J]. 塑料工业, 2013, 41(12):66-68.
- Bie Mingzhi, Li Youbing, Liang Quancai, et al. Research on mining impeller composite material of nylon 6 and carbon fiber[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(12):66-68.
- [6] 张学锋, 何杰, 邵军, 等. 导热尼龙 66 复合材料的制备与性能研究[J]. 工程塑料应用, 2014(5):34-37.
- Zhang Xuefeng, He Jie, Shao Jun, et al. Study on preparation and properties of thermally conductive nylon 66 Composites [J]. Engineering Plastics Applications, 2014 (5):34-37.
- [7] 周少锋. 碳纤维 / 尼龙 6 复合材料的改性与摩擦磨损特性研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- Zhou Shaofeng. Research on modification and friction and wear properties of carbon fiber / nylon 6 Composites[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [8] 陈显明. 碳纤维的性能、发展及应用研究进展[J]. 印染助剂, 2015, 32(7):1-4.
- Chen Xianming. Research progress on properties, development and application of carbon fiber[J]. Printing And Dyeing Auxiliaries, 2015, 32(7):1-4.
- [9] 邓爵安, 郝源增. 碳纤维改性热塑性树脂研究进展[J]. 广州: 广州化工, 2015(8):22-24.
- Deng Juan, Hao Yuanzeng. Research progress on modified thermoplastic resin with carbon fibre[J]. Guangzhou: Guangzhou Chemical Industry, 2015(8):22-24.
- [10] 晓阳. 西格里联合巴斯夫完成创新聚酰胺碳纤维复合系统研究[J]. 国外塑料, 2015, 33(3):62-63.
- Xiao Yang. BASF and SGL Group on the way to reactive polyamidecarbon fibre composites[J]. Foreign Plastics, 2015, 33 (3):62-63.
- [11] 胥成. 马来酸酐接枝 POE 的制备及其对塑料增韧增容研究 [D]. 上海: 上海大学, 2006.
- Xu Cheng. Preparation of POE grafted with maleic anhydride and study on plastic toughening and increasing capacity[D]. Shanghai: Shanghai University, 2006.
- [12] 张显果, 孙春燕, 朱帅甫, 等. CF 表面处理对 PA66 / CF 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2014(8):82-86.
- Zhang Xianguo, Sun Chunyan, Zhu Shuaifu, et al. Impact of surface modification of carbon fiber on properties of PA66 / CF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014(8):82-86.
- [13] 李涛, 诸静, 郝旭峰, 等. 碳纤维增强复合材料高韧性化技术及应用研究[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(1):33-36.
- Li Tao, Zhu Jing, Hao Xufeng, et al. High toughened technology and applied research on carbon fiber reinforced composites[J]. Aerospace Materials Technology, 2015, 45 (1):33-36.

(上接第 5 页)

- Materials, 2002, 30(6):52-53.
- [5] 冯美平, 吴雷. 耐热性聚酰胺新品种 PA9T[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(2):58-60.
- Feng Meiping, Wu Lei. A new heat-resisting polyamide PA9T[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(2):58-60.
- [6] 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. A new heat-resisting polyamide PA9T[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(2):58-60.
- [7] Werpy T., Petersen G. Top value added chemicals from biomass[J]. Nato Advanced Science Institutes, 2004, 1(2):263-275.
- [8] Sillion B. Aromatic and heterocyclic polymers -What future?[J]. High Performance Polymers, 1999, 11(4):417-436.
- [9] Hopff H, Krieger A. Über polyamide aus heterocyclischen dicarbonsäuren[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1961, 47(1):93-113.
- [10] Fehrenbacher U, Grosshardt O, Kowollik K, et al. Synthese und charakterisierung von polyestern und polyamiden auf der basis von furan-2,5-dicarbonsäure[J]. Chemical Engineering & Technology, 2009, 81:1 829-1 835.
- [11] Wroblewska A, Zych A, Thiyagarajan S, et al. Towards sugar-derived polyamides as environmentally friendly materials[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6:4 133-4 143.
- [12] Sousa A F, Vilela C, Fonseca A C, et al. Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: A tribute to furan excellency[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6:5 961-5 983.
- [13] Yutaka K, Miura T, Matsuda K, et al. Polyamide compound and molded article thereof: WO 2012 / 132 792 A1[P]. 2012-10-04.
- [14] Grosshardt O, Fehrencacher U, Kowollik K, et al. Synthese und charakterisierung von polyestern und polyamiden auf der basis von furan-2,5-dicarbonsäure[J]. Chemie Ingenieur Technik, 2009, 81(11), 1 825-1 839.
- [15] Hopff H, Kreiger A. Über decarboxylierung und dissoziation heterocyclischer dicarbonsäuren[J]. Helvetica Chimica Acta, 1961, 44(4):1 058-1 063.