

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.03.030

耐高温尼龙的发展与应用

王敏^{1,2}, 韩斌², 刘新新², 黄森彪^{1,2}, 潘家永^{1,2}

[1. 富海集团(上海)新材料科技有限公司, 上海 201601; 2. 富海(东营)新材料科技有限公司, 山东东营 257400]

摘要:介绍了国内外目前耐高温尼龙(PA)的主要制备工艺,包括高温高压溶液缩聚法、低温溶液缩聚法、胺酯交换法、界面聚合法和直接熔融缩聚法;耐高温尼龙产品种类主要包括聚酰胺(PA)46, PA4T, PA6T, PA9T, PA10等;耐高温尼龙的下游主要应用领域包括电子电器、汽车制造、LED等领域。重点分析了不同合成工艺的研究进展以及针对不同应用领域中耐高温尼龙的功能化改性方向,并指出目前国内耐高温尼龙相关企业的主要发展方向,包括专利布局、新工艺开发、重视设备研发。

关键词: 耐高温; 尼龙; 制备工艺

中图分类号: TB32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)03-0170-06

Development and Application of High Temperature Resistant Nylon

Wang Min^{1,2}, Han Bin², Liu Xinxin², Huang Senbiao^{1,2}, Pan Jiayong^{1,2}

[1. Fuhai Group (Shanghai) Adv Material Tech Co., Ltd., Shanghai 201601, China;

2. Fuhai (Dongying) Adv Material Tech Co., Ltd., Dongying 257400, China]

Abstract: The main preparation processes of high temperature resistant nylon at home and abroad were introduced, including high temperature and high pressure solution polycondensation method, low temperature solution polycondensation method, amine transesterification method, interfacial polymerization method and direct melt polycondensation method; the types of high temperature resistant nylon products mainly include polyamide(PA)46, PA4T, PA6T, PA9T, PA10, etc. The main downstream application fields of high temperature nylon, including electronic appliances, automobile manufacturing, LED and other fields. It focuses on analyzing the research progress of different synthesis processes and the functional modification direction of high temperature nylon in different application fields, and points out the main development direction of domestic high temperature nylon related enterprises, including patent layout, new process development, and emphasis on equipment research and development.

Keywords: high temperature resistance; polyamide; preparation technology

随着电子电器集成化、轻量化、微型化、汽车轻量化、以塑代钢, LED 以及工业制造等领域的快速发展,对材料的耐热性、强度等性能都提出了不同程度的高要求,耐高温尼龙因其耐热、耐水解、耐化学腐蚀、流动性好、成型稳定性好等诸多优点,应用产品领域得到不断开发,市场容量持续扩增,国内外化工企业纷纷转向耐高温尼龙材料的应用开发与研究^[1-4]。

2021 年全球耐高温尼龙市场需求量达到 16 万 t,受益于下游行业的发展及产品应用面的拓宽,行业年复合增长率超过 7%,按照目前市场上耐高温尼龙均价 5.5 万元/t 预估,预计 2022 年全球市场需求将超过 17 万 t,市场规模约 100

亿元。目前国内具备耐高温尼龙产品生产能力的企业仍然较少,且产品类别相对单一,产品质量稳定性较差,核心技术主要还在国外化工巨头手中,如杜邦、巴斯夫、索尔维、帝斯曼、可乐丽、赢创、阿科玛、艾曼斯、三菱化学、三井等。国内耐高温尼龙产业起步较晚,国内生产厂商主要有金发科技、青岛三力本诺、新和成等企业。目前国内耐高温尼龙市场对外依存度较高,进口依存度超过 70%,市场需求大,且国外公司的纯树脂及高端改性产品限制对国内的出售。

1 耐高温尼龙的合成方法

目前高温尼龙行业内主要的合成工艺包括 5 种: 高温高压溶液缩聚法、低温溶液缩聚法、聚酯缩聚法、界面聚合法

通信作者: 韩斌, 硕士, 主要从事高分子材料结构和性能, 塑料改性及加工等相关工作

收稿日期: 2022-01-23

引用格式: 王敏, 韩斌, 刘新新, 等. 耐高温尼龙的发展与应用[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(3):170-175.

Wang Min, Han Bin, Liu Xinxin, et al. Development and application of high temperature resistant nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3):170-175.

和直接熔融缩聚法。

1.1 高温高压溶液缩聚法

高温高压溶液缩聚法是目前工业生产最常采用的合成工艺^[5]。首先将等物质的量的二元酸和二元胺单体在 N_2 环境的保护下与适量的水,少量的反应助剂加入到高压聚合反应釜中,在较低温度($< 100^\circ\text{C}$)合成尼龙盐,然后缓慢升高体系温度进行预聚合,得到分子量相对较小的预聚物,将预聚物在真空烘箱中干燥,粉碎成合适粒径的颗粒,然后通过固相缩聚工艺或者挤出设备经过熔融聚合得到高熔点、高分子量的终聚物^[6-9]。

该方法在水相体系下进行反应,生产成本低,经过多年发展,该工艺已经相当成熟,并且成功应用到工业化生产中。

窦骁勇等^[10]通过高温高压缩聚法成功制得聚酰胺(PA)46。在 60°C 条件下将丁二胺与己二酸溶在水中制备PA46盐,在 210°C 、1 MPa条件下将PA46盐预聚再经固相缩聚得到高分子量PA46。Gaymans^[11]通过高温高压缩聚法成功制得PA4T。在 60°C 下将对苯二甲酸和丁二胺在水溶液中完全反应后制得PA4T盐,在 210°C 、1.5 MPa条件下反应2 h,经过预聚、固相缩聚得到PA4T。PA4T/PA46可通过PA46盐与PA4T盐的共聚制备^[12]。

1.2 低温溶液缩聚法

将等物质的量的二元酸和二元胺单体、少量的稳定剂加入到 N -甲基吡咯烷酮(NMP)和吡啶的混合溶液中,加入适量的氯化钙和氯化锂,在一定条件下反应,所得产物在醇类溶剂中洗涤过滤后烘干,最后得到熔点在 310°C 左右,分子量较低的预聚物^[13]。该工艺之所以没有在生产中得到应用,主要是由于反应体系所用溶剂成本较高,且后续处理较为麻烦,且反应所得副产物会对反应容器造成腐蚀,给企业增加了极大的成本^[14]。

吴红枚等^[15]通过低温溶液法合成了间苯二甲酰对苯二胺。为了有效控制反应速率,间苯二甲酰氯分两批次加入,投料间隔为5 min,为进一步提升转化率,减少副反应发生,需要提前对反应原料与溶剂除水。

在 N_2 环境保护下,将反应体系温度控制在 $0\sim 25^\circ\text{C}$,以 N,N -二甲基乙酰胺/氯化钙为反应溶剂,三乙胺为酸吸收剂,吴波震等^[16]通过低温溶液法制备了PA46,PA4T。

1.3 胺酯交换法

胺酯交换法是近些年来新开发的工艺,其主要机理在利用聚酯与脂肪族二胺单体进行酰胺化反应制得半芳香族PA^[17-18]。北京化工大学以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和己二胺为原料,以环丁砜为溶剂成功制备出PA6T。

该方法以回收聚酯作为原料,实现资源的再利用,符合环保政策要求,但是以高分子聚合物作为反应物,导致目标

产物分子量无法控制,反应后期产物分子量增长困难^[19],影响了该工艺的进一步产业化应用。

1.4 界面聚合法

界面聚合是指两种互不相容的溶剂混合后会产生界面,在界面上发生的聚合反应而进行的聚合反应。其工艺过程为,将含有苯环的酰氯化物分散在与水不相容的有机溶剂中,将二元胺分散在水相中,聚合反应发生在有机相和水相的界面上,通过搅拌就可得到相对分子量较高的PA^[20-21]。

该工艺无需高温高压,反应要求简单且不可逆,制备所得产物分子量较高,但是反应体系溶剂回收处理较麻烦,溶剂消耗量大,设备利用率低,易造成环境污染,设备成本高,不适合大规模工业化生产^[22]。

Zhang Chuanhui等^[23]通过界面聚合工艺,将对苯二甲酰氯和1,6-己二胺分别溶于二氯甲烷溶液和破乳剂后混合,在界面处生成PA膜。将产物膜取出后,界面处继续生成新的产物,重复多次操作便可获得足量的半芳香族PA6T树脂。

1.5 直接熔融缩聚法

直接熔融缩聚法是在反应单体和聚合物熔融温度以上,保持熔融状态,在减压和氮气保护下,在熔融状态下发生聚合的合成工艺。

直接熔融缩聚法设备及操作简单,不需要溶剂,成本较低,而且高温有利于反应进行并提高PA产物的分子量,实现连续反应,降低生产成本。但是该法制备产物出料时存在粘釜问题,且在空气中易被氧化^[24],限制了其在工业生产中的应用。

刘畅等^[25]通过熔融缩聚制备了PA66/PA6。反应条件:1.8 MPa, $210\sim 220^\circ\text{C}$ 。保压一段时间后,泄压并抽真空至 -0.5 MPa ,提升温度至 $260\sim 265^\circ\text{C}$ 以提高聚合物分子量。

为了验证直接熔融聚合工艺在PA4T聚合过程中的可行性以及聚合过程中反应速率和产品质量受反应条件和原料的影响程度,Papaspyrides等^[26]对聚合过程进行了持续检测,通过表征发现,反应过程中除生成水以外,还伴随部分挥发性物质四甲基乙二胺(TMD)的产生,同时,直接熔融聚合过程中的温度有利于TMD的生成,会进一步抑制聚合反应的进行,由此可以得出结论,反应过程中可以考虑通过调整排气孔尺寸、降低反应体系温度等措施减少原料的损失,获得意向产物。

2 耐高温尼龙的主要种类及发展

耐高温尼龙具有优异的耐磨性、耐温性、耐油性和耐化学腐蚀性,吸水率和收缩率低,产品质量好,可靠性高,冲击韧性优良,可以长期在 150°C 条件下服役。

荷兰帝斯曼公司于1990年在全球首次完成了高温

PA46的产业化,弥补了PA6、PA66、聚酯等工程塑料与液晶高分子(LCP)、聚醚醚酮(PEEK)、聚砜(PSU)等特种工程塑料之间的差距。从此,高温尼龙的科学研究序幕也拉开了。现阶段已进行现代化改造的种类有PA46、PA4T、PA6T、PA9T、PA10T等^[27]。

2.1 PA46

PA46是由丁二胺和己二酸缩聚而成的脂肪族PA。随着分子结构链中酰胺键的数量增多,且链段均匀,结晶速度快,结晶度达到70%,熔点295℃。未经玻纤改性提高的PA46的热变形温度为160℃,经过玻纤改性后高达290℃。PA46的改性产品长期使用温度超过160℃。

帝斯曼公司独家拥有PA46产品专利权,公司针对PA46不断开发新的改性产品,以扩大其应用领域和市场规模。

2.2 PA4T

PA4T是由丁二胺和对苯二甲酸缩聚而成的半芳香族PA。由于主要原料丁二胺被帝斯曼把控,因而PA4T也由帝斯曼最先开发。PA4T的链段中重复单元较短,其熔点高达430℃,远高于其自身分解温度,因此在实际应用中,必须通过与其它PA材料共聚改性降低其熔点才能实现产业化应用^[28]。

Porfyrus等^[29]在保持体系反应温度、压力和时间等关键参数不变的情况下,探究放大实验对产品质量的影响,通过实验、测试等发现封闭系统的密闭实验不适合放大。

Kim等^[12]利用动态扫描量热(DSC)对不同分子量的PA4T/46进行测试评价时发现固相缩聚温度对样品的结晶度有影响,结晶度越高,样品熔点越高。

尹红等^[30]通过低温溶液法,以对苯二甲酰氯、己二酰氯和丁二胺为单体制备PA4T/46,研究其合成和热降解机理。通过一系列测试、表征发现,PA4T/46具备良好的热稳定性,其热降解反应主要以酰胺键及其相邻化学键的断裂为主,并提出了惰性环境下PA4T/46的热降解机理。

贾锦波^[31]利用不同合成方法制备了不同序列结构PA4T/46,但产品性能未进行相关测试。

2.3 PA6T

PA6T是由对苯二甲酸和己二胺经过缩聚而成的半芳香族PA,与PA4T类似,纯PA6T树脂的熔点超过370℃,高于其自身的分解温度(350℃),产品的加工和应用过程中都存在问题^[32]。因此,目前应用和开发的都是PA6T的共聚物。其共聚物平均熔点在320℃,热变形温度也很高(约290℃),具备耐焊接性优异、低吸水率、流动性和成型性好等特点,在各个领域当中均有应用。如日本三井开发的PA6T/66,熔点为310℃;德国巴斯夫开发的PA6T/6,熔点为

295℃。

王建霞^[33]研究聚合工艺、反应温度、压力等条件对PA6T/11的影响,通过一系列表征探究得出成盐温度为50℃、最佳pH值为7.2,并对其合成条件进行了优化:预聚温度、压力、时间分别为280℃,2.4 MPa,2 h;终聚温度、压力、时间分别为315~325℃,-0.09 MPa,1 h。

赵志^[34]制备了PA6T/66/1010和PA6T/6I/1010。探究解决PA6T产品韧性不足的方案。研究发现,共聚物因为PA1010盐的加入,耐热性能和刚性有了一定程度的降低,但韧性得到了大幅度的提高,PA66/6I/1010的最佳物质的量之比为11:5:4。该研究为后续高韧性高温尼龙的生产提供了理论基础、工艺配方等方面的参考。

周贵阳等^[35]探究二乙基次膦酸铝(AIPi)、勃姆石(BM)复配使用对玻纤增强PA6T/66的阻燃协效作用,发现14%AIPi/1.5%BM复配的改性增强尼龙的阻燃性能明显优于16%的AIPi改性增强尼龙的阻燃性能。

2.4 PA9T

日本可乐丽首度开发成功PA9T并实现其商品化应用,目的是为了解决PA6T加工成型性差的问题,PA9T是由壬二胺和对苯二甲酸聚合而得的半芳香族PA,其熔点为306℃,在高温环境下具有良好的韧性,PA9T的吸水率约为0.17%,是PA46的1/10,是PA6T的1/3。PA9T因其自身的性能优势,自问世以来,展现了良好的市场潜力,主要应用在电子电器、汽车工业等领域。由于壬二胺的生产技术一直被可乐丽所垄断,因此PA9T的生产商只有可乐丽一家。

Yamamoto等^[36]研究发现,可以通过控制柔性亚甲基段和刚性酰胺链段的平衡,进一步控制PA9T晶体结构和相行为,即可设计出相变温度和熔点有系统变化的新型高温尼龙。这种方法同样有助于从微观角度解释类似于蚕丝纤维等天然有机物的性质。

Tanaka等^[37]研究了不同的成型条件对PA9T/碳纤维(CF)力学性能的影响。探究PA9T能否可以作为CF增强热塑性塑料的高耐热树脂基体,通过测试发现:PA9T/CF的拉伸强度随成型时间的延长而提高;PA9T/CF比PA6/CF具有更好的耐热性。

为了研究玻纤(GF)的形状和硅灰石的添加对PA9T的性能影响,陈列^[38]制备了PA9T/GF复合材料。通过测试发现,扁平GF在PA9T中分散取向状态良好,制得的扁平GF增强PA9T复合材料的综合性能明显高于普通GF增强PA9T复合材料;而硅灰石的添加能够进一步改善增强PA9T复合材料的流动性能、结晶性能和制品的翘曲形变量。

2.5 PA10T

PA10T是由对苯二甲酸和癸二胺经缩聚而成,其耐热

性能优异,其熔点在 316℃,吸水率低,尺寸稳定性好^[39],GF 增强改性后耐无铅焊锡温度超过 280℃,在 LED 领域有较多的应用。PA10T 的链段结构中含有苯环,材料刚性和耐化学腐蚀性优异,在水处理、热传输等领域也有一定的应用。

与 PA9T 相比,PA10T 在原料来源、加工性、可加工性、合成工艺等方面具备一定优势,对于其后续的应用前景影响较大,市场看好。需要重点指出的是,金发科技股份有限公司是全球率先实现 PA10T 商业化的公司,对于我国耐高温尼龙产业的发展起到了一定的带头促进作用^[40-41]。

孙学科等^[42]制备了 PA10T/10F,测试结果发现,相对较优的合成条件为预聚合温度、固相增黏温度、氮气流速、排水量分别为 225,235℃,≥ 0.2 L/min 和 70 g。

在实际应用中限制 PA10T 应用的主要原因在于材料的熔点较高,脆性较大,流动性稍差,因而在实际应用时需要对其性能进行改善。代惊奇等^[43]研究了不同工艺条件对聚合反应的影响,绘制了聚合反应温度-压力相图。通过研究发现,PA10T 溶液在 230~250℃ 范围内处于热力学不稳定状态,而长时间留在反应釜内则会发生相分离,适当提高反应压力则可以使体系处于均相状态。王忠强等^[44]通过在 PA10T 树脂主链上引入 11-氨基十一酸进一步改善其加工性能。测试结果表明,引入第三单体后,可以有效提高其表现黏度对剪切应力、剪切速率和温度的敏感性,增加分子链的柔顺性,改善了 PA10T 的加工性能。

常欢等^[45]在 PA10T 的合成基础上,通过原位共聚的方式将具有较大空间位阻的功能性反应型磷系阻燃剂[(6-氧代-6H-二苯并[C,E]^[1,2]氧磷杂己环-6-基)甲基]丁二酸(DDP)连接到 PA10T 的主链中,合成具有阻燃功能性的耐高温尼龙 PA10T10DDP,通过 DSC 等测试发现,加入第三单体可以适当降低结晶能力,减缓结晶速率。

2.6 其它耐高温尼龙

除了以上所列的耐高温尼龙产品之外,目前已经商品化的耐高温尼龙产品还包括聚己二酰间苯二甲胺(MXD6),PA12T 等。因其链段中均含有芳环结构,产品耐热性能均得到不同程度的提高。杜邦公司^[46]用对苯二甲酸二甲酯和十二胺合成的 PA12T,熔点超过 290℃,目前已经得到了一定程度的商品化。郑州大学以对苯二甲酸和长碳链二元胺为原料,合成了包括 PA11T,PA12T,PA13T 等在内的多种耐高温尼龙,它们的熔点均超过 280℃,吸水率较低,加工性能优异^[47-48]。日本三菱瓦斯化学以己二酸和间苯二甲胺为原料制备 MXD6,主要应用于高阻隔材料领域^[49]。以上产品均具有极强的应用价值,市场潜力巨大。

3 耐高温尼龙的应用

耐高温尼龙因其自身的优异性能,近年来,下游开发应

用越来越多,市场需求持续上升,目前已经被广泛应用于电子电器、汽车制造、LED 等领域。

3.1 电子电器领域

随着电子元件向微型化、集成化、高效化发展,对于材料的耐热等性能有了进一步的要求。新的表面组装技术(SMT)的运用,对于材料的耐热温度要求由以前的 183℃ 上升至 215℃,同时要求材料的耐热温度达到 270~280℃,传统材料无法满足要求^[50-51]。由于耐高温尼龙材料杰出的内在特性,既具有超过 265℃ 以上的热变形温度,又有较佳的韧性和极佳的流动性,因而能够满足 SMT 工艺对元器件的耐高温要求。耐高温尼龙可应用于以下领域和市场:3C 产品中的接插件、USB 插口、电源连接器、断路器、电动机部件等^[52]。

3.2 汽车领域

随着人们消费水平的提高,汽车产业正朝着轻量化、节能化、环保化和舒适化的趋势发展。汽车减重可以节省能源,增加汽车续航,减少制动器和轮胎磨损,延长使用寿命,最重要的是可以有效降低汽车尾气排放量。

在汽车工业领域,传统的工程塑料和部分金属正在被耐热材料所逐步替代。如在发动机区域,相对于 PA66 材质的链条张紧器,用耐高温尼龙做的链条张紧器磨损率更低,性价比更高;耐高温尼龙材质的零部件在高温腐蚀介质中使用寿命更久;在汽车控制系统,因自身优异的耐热性能,在一系列的排气控制元件中(如各种外壳、传感器、连接器和开关等),耐高温尼龙有较多的应用;耐高温尼龙还可应用在可回收式的油过滤器外壳,以承受来自发动机的高温、路面的冲击颠簸和恶劣气候的侵蚀;在汽车发电机系统,耐高温聚酰胺可以应用于发电机、起动机和微电机等。

3.3 LED 领域

LED 是一个新兴的、处于快速发展阶段的行业。因其节能、环保、寿命长、抗震等优势获得了市场的广泛关注和一致好评,过去十年,我国 LED 照明产业年均复合增长率超过 30%^[53]。

LED 产品在封装制造的过程中会发生局部高热,对于塑料的耐温性提出了一定的挑战。目前较低功率 LED 反射支架已经全面使用耐高温尼龙材料。PA10T 材料目前已经和 PA9T 材料成为业内量大的支柱材料。

3.4 其它领域

耐高温尼龙材料具有耐热性高、吸水率低、尺寸稳定性好等优势,能够保证材料即使在潮湿环境下长期使用也具有高强度和高刚性,是一种取代金属的理想材料。目前,在平板电脑、手机、遥控器等产品上已经凸显用高玻纤含量增强的耐高温尼龙材料取代金属做结构框架的发展趋势,如

Dupont Zytel HTN53, EMS Grivory GV 和 Solvay IXEF 高玻纤含量增强系列材料已经在这个行业得到了应用。PA10T 材料具有低吸水率和优异的抗水解性能,比其它耐高温尼龙材料更加适合取代金属用于水表和水泵部件,如 EMS 公司 Grivory CV 系列材料在这个行业已得到大批量应用。

4 结语

国内耐高温尼龙产业还有很多需要完善和解决的问题,与国外巨头相比,仍然存在一定差距,主要表现在我国相关产品产业化进展缓慢,工业化品种较少且性能稳定性较差,装置规模小、工艺及设备相对落后且生产成本高等。建议在以下方面发展和提高。

(1) 提升知识产权意识。

国内特种 PA 领域的绝大部分专利申请都在 2000 年以后,而此时,国外相关生产厂商已经在此领域深耕多年,申请了大量专利。国内厂商应对所在领域的专利情况进行充分调研,选择合适的技术路线,进行针对性的研发以及知识产权保护。当申请了一系列具有实际意义的针对性专利并得到授权后,在此领域才会获得一定话语权。

(2) 加大树脂合成和改性相结合的技术研发。

国内塑料行业一直以来都存在的一个问题,即树脂合成与树脂改性往往是割裂的。树脂合成同树脂改性分别在不同公司完成,例如耐高温尼龙的大部分应用领域必须将树脂改性后投入使用。国内很多特种 PA 工程塑料合成企业并不介入树脂改性和销售,而大部分做树脂改性和销售的企业更不会深入上游的树脂合成。用户往往使用的是改性树脂,如果合成企业能够根据用户对改性树脂的要求来设计合成树脂,那么其工作效率将会显著提高。如果改性企业能够充分掌握树脂原料的特性,就能做出针对性的改性开发。金发科技股份有限公司在耐高温尼龙材料领域基本采用该思路,专门从事特种工程塑料的聚合、改性和销售工作,打通了树脂合成以及树脂改性之间的隔阂。

(3) 在分子树脂开发过程中重视生产设备以及工艺技术研究。

目前的耐高温尼龙材料领域,研发人员大部分是理科背景,材料专业出身,工程化及产业化经验欠缺。这样使得实验室做出的产品难以批量工业化生产。究其原因就在于没有认识到生产设备以及工艺技术的重要性,研究人员缺乏相关设备的使用经验。生产设备以及工艺技术在实验室成果放大到生产过程中至关重要,其可以提供后续工程化的配方和工艺数据。在产业化完成后,材料研究又能发挥作用,解决相关的品质问题等。针对该问题,从顶层设计考虑,可以在项目立项时指定具有丰富生产经验的工程技术背景人员作为项目负责人。这样,整个项目就会很自然地按照工程

技术的思路发展进行,确保产业化顺利完成。如果以材料专业人员为工程化项目负责人,则需要工程技术人员在项目可行性研究时就加入团队,从头到尾紧密跟踪。

参考文献

- [1] Qu L, et al. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2012, 49:67-72.
- [2] Matsunaga T, et al. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2018, 1(1). DOI:10.1016/j.aiepr.2018.08.002.
- [3] 王萍丽,等.化工新型材料,2016,44(6):233-234,239. Wang Pingli, et al. New Chemical Materials, 2016, 44(6):233-234, 239.
- [4] 刘冰肖.半芳香族耐高温聚酰胺及其复合材料的制备与性能研究[D].太原:中北大学,2019. Liu Bingxiao. Preparation and properties of semi-aromatic high temperature polyamide and its composites[D]. Taiyuan:North Central University, 2019.
- [5] Laarhoven V B, et al. WO2016062579 A3[P].2017-07-27.
- [6] Rudy R, et al. US Patent, US6747120[P].2004-06-08.
- [7] M Kosaka, et al. US, 6133406[P].2000-10-17.
- [8] Hurley J M, et al. US6518341[P].2003-02-11.
- [9] 田中一实,等. CN1498192A[P].2004-05-26. Izumi Tanaka, et al. CN1498192A[P].2004-05-26.
- [10] 窦晓勇,等.现代化工,2016(7):33-36. Dou Xiaoyong, et al. Modern Chemical Industry, 2016(7):33-36.
- [11] Gaymans R J. Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition, 1985, 23(5):1 599-1 605.
- [12] Kim Y J, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(49):15 801-15 810.
- [13] Howard N. US6355769[P].2002-03-12.
- [14] 曹煜彤,等.东华大学学报自然科学版,2004,30(5):106-110. Cao Yutong, et al. Journal of Donghua University Natural Science Edition, 2004, 30(5):106-110.
- [15] 吴红枚,等.塑料工业,2020,48(4):15-19. Wu Hongmei, et al. China Plastics Industry, 2020, 48(4):15-19.
- [16] 吴波震,等. CN 101469070 B[P].2017-12-28. Wu Bozhen, et al. CN 101469070 B[P].2017-12-28.
- [17] 王佩刚,等.合成技术及应用,2006,21(4):29-33. Wang Peigang, et al. Synthetic Technology and Application, 2006, 21(4):29-33.
- [18] Nakano S. EP0906929A3[P].2003-03-12.
- [19] 别群梅,等.广东化工,2012,39(14):66-67. Bie Qunmei, et al. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(14):66-67.
- [20] Chuanhui Z. e-Polymers, 2018, 18(5). DOI:10.1515/epoly-2018-0094.
- [21] Rosa N, et al. Journal of Microencapsulation, 2015, 32(4):349-357.
- [22] 曲振. PA10T 及其共聚物 PA10T/11 的合成与表征[D].太原:

- 中北大学,2014.
- Qu Zhen. Synthesis and characterization of PA10T and its copolymer PA10T/11 [D]. Taiyuan:North Central University,2014.
- [23] Zhang C H, et al. International Journal of Polymer Analysis and Characterization,2018,24:1-14.
- [24] Cakir S, et al. Polymer,2012,53(23):5 242-5 250.
- [25] 刘畅,等. 工程塑料应用,2019,47(1):1-7.
- Liu Chang, et al. Engineering Plastics Application,2019,47(1):1-7.
- [26] Papaspyrides, C D, et al. Journal of Applied Polymer Science,2016,133(14). DOI:10.1002/app.43271.
- [27] 冈秀明,等. CN1590433A[P].2005-03-09.
- Oka Hideaki, et al. CN1590433A[P].2005-03-09.
- [28] Gaymans R J, et al. Polymer Chemistry,1989,27(2):423-430.
- [29] Porfyrus A D, et al. Journal of Applied Polymer Science,2017,134(29). DOI:10.1002/app.45080.
- [30] 尹红,等. 高校化学工程学报,2020,35(5):915-920.
- Yin Hong, et al. Chinese Journal of Chemical Engineering,2020,35(5):915-920.
- [31] 贾锦波. 含芳环聚酰胺的合成及序列结构分析 [D]. 杭州:浙江大学,2019.
- Jia Jinbo. Synthesis and sequence structure analysis of polyamides containing aromatic rings[D]. Hangzhou:Zhejiang University,2019.
- [32] Xiao W, et al. Journal of Measurement Science and Instrumentation,2018,9:92-97.
- [33] 王建霞. 半芳香族耐高温 PA6T/11 的合成与表征 [D]. 太原:中北大学,2015.
- Wang Jianxia. Synthesis and characterization of semi-aromatic high temperature resistant PA6T/11[D]. Taiyuan:North Central University,2015.
- [34] 赵志. 多元共聚半芳香尼龙的合成与性能研究 [D]. 湘潭:湘潭大学,2015.
- Zhao Zhi. Synthesis and properties of multi-copolymerized semi-aromatic nylon[D]. Xiangtan :Xiangtan University,2015.
- [35] 周贵阳,等. 化工新型材料,2020,48(9):123-127.
- Zhou Guiyang, et al. New Chemical Materials,2020,48(9):123-127.
- [36] Yamamoto H, et al. Polymer,2017,116:378-394.
- [37] Tanaka K, et al. Key Engineering Materials,2018,774:337-342.
- [38] 陈列. 扁平玻纤增强 PA9T 复合材料的制备与性能研究 [D]. 广州:华南理工大学,2018.
- Chen Lie. Preparation and properties of flat glass fiber reinforced PA9T composites[D]. Guangzhou:South China University of Technology,2018.
- [39] Zhang Chuanhui, et al. CN110218311A[P].2019-05-09.
- [40] Hewel M. US7927710B2[P].2011-04-19.
- [41] Thierry B, et al. US,20110195215AU[P].2011-08-11.
- [42] 孙学科,等. 工程塑料应用,2017,45(2):1-5.
- Sun Xueke, et al. Application of Engineering Plastics,2017,45(2):1-5.
- [43] 代惊奇,等. 工程塑料应用,2018,46(1):1-5.
- Dai Jingqi, et al. Engineering Plastics Application,2018,46(1):1-5.
- [44] 王忠强,等. 材料导报,2017,31(4):137-144.
- Wang Zhongqiang, et al. Materials Review,2017,31(4):137-144.
- [45] 常欢,等. 塑料工业,2019,47(A01):106-111.
- Chang Huan, et al. China Plastics Industry,2019,47(A01):106-111.
- [46] Wang W Z, et al. Journal of Applied Polymer Science,2009,3(8):2 036-2 042.
- [47] 陈相见. 弹性体增韧半芳香尼龙 PA12T 复合材料的制备与性能研究 [D]. 郑州:郑州大学,2018.
- Chen Xiangjian. Preparation and properties of elastomer toughened semi-aromatic nylon PA12T composites[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University,2018.
- [48] 伍威,等. 塑料工业,2018,46(8):51-54.
- Wu Wei, et al. China Plastics Industry,2018,46(8):51-54.
- [49] Rulkens R. EP2563840A1[P].2018-04-28.
- [50] Gohil J M, et al. Separation and Purification Technology,2017,181:159-182.
- [51] Washio I, et al. US9732223[P].2017-08-15.
- [52] Zhang C. e-Polymers,2018,18(5):373-408.
- [53] 窦林平. 照明工程学报,2017,28(5):88-93.
- Dou Linping. Chinese Journal of Lighting Engineering,2017,28(5):88-93.