

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.10.027

半芳香族聚酰胺合成与改性研究进展

贺爽爽¹, 胡国胜¹, 张静婷¹, 刘冰肖², 任星林³

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 2. 太原工业学院材料科学与工程学院, 太原 030051; 3. 中国五环工程有限公司, 武汉 430000)

摘要: 查阅了近几年耐高温半芳香族聚酰胺 (PA) 方面的文献, 综述了半芳香族 PA 中 PA4T, PA6T, PA9T, PA10T, PA12T 的合成, 介绍了以这些半芳香族 PA 为基体的各项改性研究, 并阐述了这些研究对后续的研究或生产工艺开发的意义和作用。最后对半芳香族 PA 的合成工艺优化与改性研究的方向进行了展望, 指出了半芳香族 PA 在发展的过程中需要完善的方面和需要解决的问题。

关键词: 半芳香族聚酰胺; PA4T; PA6T; PA9T; PA10T; PA12T

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)10-0151-06

Research Progress on Synthesis and Modification of Semi-aromatic Polyamides

He Shuangshuang¹, Hu Guosheng¹, Zhang Jingting¹, Liu Bingxiao², Ren Xinglin³

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030051, China; 3. China Wuhuan Engineering Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

Abstract: The literatures on high temperature resistant semi-aromatic polyamides in recent years were consulted, the synthesis of semi-aromatic polyamides including PA4T, PA6T, PA9T, PA10T and PA12T were reviewed, various modification studies based on these polyamides were introduced, and the significance and function of these studies to the follow-up research or the development of production process were expounded. Finally, the research direction of synthesis process optimization and modification of semi-aromatic polyamides was prospected, and the aspects that need to be improved and problems to be solved in the development of semi-aromatic polyamides were pointed out.

Keywords: semi-aromatic polyamide; PA4T; PA6T; PA9T; PA10T; PA12T

聚酰胺 (PA), 商品名尼龙, 用于化学纤维时又被称为锦纶, 是五大工程塑料之一, 自杜邦公司 1938 年实现工业化以来已有 80 多年的历史。最早的 PA 制品是用 PA 制作的牙刷, 在之后的 1940 年 5 月, 使用锦纶制作的 PA 袜上市, 广受好评。1945 年, PA 工业转型到了国防工业中, 开始制造如降落伞、飞机轮胎、军装等产品。进入 21 世纪, 随着我国科学技术的高速发展, 我国的 PA 行业也得到了快速的发展。到如今社会中, PA 材料已经出现在了生活的各个角落。

PA 是由二元胺与二元酸、氨基酸或内酰胺通过缩聚得到的大分子主链重复单元中含有酰胺基团的高聚物的总称。PA 的种类繁多, 以主链成分的不同分为脂肪族、全芳香族、半芳香族 PA 三种^[1]。脂肪族 PA 力学性能较好, 但由于其较强的吸水性, 导致其制品尺寸稳定性较差^[2]。全芳香族 PA 拉伸强度和弯曲强度较大、熔点较高, 但由于不溶于常用

溶剂且熔点与分解温度接近, 导致加工较为困难^[1]。而半芳香族 PA 同时具备脂肪族与全芳香族的优势: 与脂肪族 PA 相比, 半芳香族 PA 吸水性较弱, 与全芳香族 PA 相比, 可使用溶液缩聚法制得, 加工相对简单。在 market 需求的推动下, 半芳香族 PA 的种类逐渐增多, 广泛应用于机械加工、汽车、电子电器等领域^[3-4]。

随着科学技术的发展和人民生活水平的提高, 传统的半芳香族 PA 材料的缺点也制约了其进一步的发展。为了改善半芳香族 PA 的性能, 国内外的专家学者对其进行了大量的探索和研究。笔者就近几年半芳香族 PA 主要品种的合成和改性进行了总结。

1 聚对苯二甲酰己二胺 (PA6T)

PA6T 是半芳香族 PA 的典型代表, 是由己二胺和对苯二甲酸通过缩聚反应得到的产物^[3]。PA6T 的熔点高达

通信作者: 胡国胜, 博士, 教授, 博导, 主要研究方向为聚酰胺材料的合成与改性 E-mail: huguosheng@nuc.edu.cn

收稿日期: 2020-08-07

引用格式: 贺爽爽, 胡国胜, 张静婷, 等. 半芳香族聚酰胺合成与改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(10): 151-156.

He Shuangshuang, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Research progress on synthesis and modification of semi-aromatic polyamides[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10): 151-156.

370℃,但其分解温度只有350℃,这导致PA6T的加工和应用都存在一定的难度,因此经常将PA6T或PA6T的单体与其它半芳香族PA或其单体进行共聚以解决这个问题。

王建霞^[5]制备了对苯二甲酸己二胺盐(PA6T盐),研究了成盐工艺和反应过程中各种条件对PA6T盐的影响,确定了成盐温度为50℃、最佳pH值为7.2。之后通过熔融缩聚法成功制备了PA6T/11共聚物,确定了其最佳合成工艺: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。制得的PA6T/11的熔融温度为260℃,低于PA6T的分解温度,分解温度高于450℃。这种PA6T的改性方式降低了加工难度,拓宽了加工窗口。

Zhang Cailiang等^[6]使用对苯二甲酸、己二酸和六亚甲基二胺为原料,通过简单一步缩聚法制备含芳烃PA预聚物,并且对该过程进行了详细的研究,将聚合过程分为四个步骤:①PA盐的形成,②温度升高,③缩聚,④放气。研究发现在PA盐的形成过程中,对苯二甲酸、己二酸和六亚甲基二胺在50℃下反应40 min完全反应生成相应的盐;在第二个过程中温度从50℃升高至180℃,在这个过程中PA盐几乎不发生缩聚反应;当温度达到200℃时,缩聚反应开始发生,并且在超过这个温度后,反应温度和反应时间的增加都会促进缩聚反应的进行;在排气阶段,缩聚反应持续进行,并在排出总水量的40%后,缩聚反应进一步加快得到的预聚PA分子量甚至超过了缩聚阶段。在经过各种检测后发现,由于空间位阻效应,己二酸与对苯二甲酸的投料比的减小会导致合成的预聚PA的分子量降低,但其投料比对预聚PA的组成影响并不明显。这个结论为控制预聚PA的组成提供了一种简单的方法与思路。

为解决半芳香族PA韧性不足的问题,赵志^[7]使用自制的PA6T盐、间苯二甲酸己二胺盐(PA6I盐)以及市售的己二酸己二胺盐(PA66盐)和癸二酸癸二胺盐(PA1010盐)通过高温溶液缩聚法和固相缩聚法分别制备了PA6T/66/1010和PA6T/6I/1010。研究了PA1010盐的加入对半芳香族PA性能的影响并确定了其最佳制备工艺。对于成盐工艺,在60℃的条件下,添加质量为对苯二甲酸质量2.11倍的水进行反应;对于预聚工艺,在常压升温至310℃持续反应;对于固相缩聚工艺,选取的工艺条件为温度210℃、压力100 Pa、时间8~10.5 h。研究表明,PA1010盐的加入使得共聚物牺牲了一定的耐热性能和刚性,但同时共聚物的韧性得到了大幅度的提高,尤其是PA66/6I/1010的物质的量之比为11:5:4时最为突出。这个研究为韧性突出的半芳香族PA的生产提供了理论基础、工艺配方等方面的参考。

M. Vannini等^[8]通过共聚改性,在催化剂存在下以聚

间二甲苯己二酰胺(MXD6)与PA6T/6I为原料,使用双螺杆挤出机进行反应挤出。研究发现反应过程的温度处于270℃到300℃之间,反应时间大约15 min;通过改变催化剂(H_3PO_4)的量进行反应,表明这种催化剂确实提高了酰胺之间的反应活性,形成了均匀的非晶材料;另外还发现少量的酰胺化反应就足以得到一种无定形的均匀材料,其分子结构和热性能与等效无规共聚物相似。

J. Cretenoud等^[9]研究了PA6T/6I与PA66, PA610, PA12之间的熔融共混,使用双螺杆挤出机进行反应挤出,保持反应时间20 min,并研究了挤出过程中的胺化反应。结果表明,当PA6T/6I与PA66, PA610共混反应时,当温度达到玻璃化转变温度(T_g)时,结晶度较高;相比之下,PA6T/6I与PA12的胺化反应效率更低,相分离也较为明显。该研究为通过简单熔体复合制备高性能热塑性PA及其复合材料开辟了道路。

R. K. Kumar等^[10]研究了PA6T/玻璃纤维(GF)复合材料的超声波焊接工艺,通过先进的表征技术评估了焊接区附近的材料性能、热转变、降解温度、质量损失和形态。观察到了 T_g 的降低和材料结晶度的变化。发现随着更高振幅的超声振动,会导致焊头的热量和压力的产生,分子结构也会随着聚合物链迁移率的增加而改变。并通过实验和统计方法改变诸如振动幅度、焊接压力、保持时间和焊接时间等工艺参数,研究了它们对装配尺寸的影响,建立了具有统计学意义的、包含有协变量因子的响应面模型。这项研究为汽车制造商提供了指导,可以帮助他们了解PA6T焊接材料的热性能。此项研究依旧需要进一步探索其它因素的影响,例如焊接过程中产生的温度,焊头压痕及接头质量对焊接材料的影响。

国内外其他学者也研究了PA6T与其它材料的共混和复合,例如PA66/PA6T/PA6I共混物^[11], PA6T/PA66/PA6I/GF复合材料^[12], PA6T/6/有机蒙脱土复合材料^[13]、PA6T/PA6/氧化石墨烯复合材料^[14], PA6T/PA6I/PA6共混物^[15], PA6T/PA66/碳纤维(CF)复合材料^[16], PA66/PA6T/聚苯醚/碳纳米管复合材料^[17]。

2 聚对苯二甲酰丁二胺(PA4T)

PA4T是由对苯二甲酸和丁二胺经脱水缩合得到的产物。由于其分子链重复单元相比较于PA6T更短,导致熔点比PA6T的熔点更高,达到了430℃。由于丁二胺工业化技术被荷兰企业帝斯曼垄断,并且帝斯曼企业对PA4T的研究也极为深入,导致笔者能寻找到的国内外研究资料较少。

为了开发和优化直接固态聚合(DSSP)工艺在微观尺度上的烷基二胺-对苯二甲酸盐(如PA4T盐), C. D. Papaspyrides等^[18]在热重(TG)分析室中持续监测PA4T盐

直接固态聚合过程,观察反应过程中水的释放所产生的失重现象,发现反应速率和产品质量会受到原料形貌和反应条件的影响。通过观察到的质量损失和核磁共振氢谱表征,发现除酰胺反应生成的水外,DSSP反应还释放出了其它的挥发性产物,主要成分为四甲基乙二胺(TMD)。由于单官能吡咯烷(PRD)的生成会导致羧基的大量剩余,实验最终产物取决于TMD的损失程度。但是DSSP过程中的温度确实有利于TMD的环化生成PRD,抑制高分子量的积累,可以通过限制排气口的尺寸、降低反应温度等措施减少二胺的损失,得到更高质量的最终产物。证明了以直接DSSP工艺作为PA4T的绿色聚合工艺是可行的,可以尝试将其推广到它半芳香族PA中。

A. D. Porfyrus 等^[19]使用实验室高压反应釜研究了PA4T盐与PA6T盐的固相缩聚反应,探究了放大实验对半芳香族PA产品质量的影响。结果表明,在保持反应温度、反应压力和反应时间等关键参数不变的情况下,微反应器和实验反应器获得的产物与原产物性能相近,且产品质量直接取决于二胺的损失程度。探究发现可以通过限制氮的流动以及应用封闭体系减少二胺的蒸发。但是当实验扩展到高压反应釜中时,发现在只有PA6T盐的情况下才能获得更高的分子链;而在PA4T盐的缩聚反应中,由于二胺与羧基端基发生酰胺化反应,形成了低分子量的单官能团的吡咯烷(PRD),即在保持高压釜密封时,固相缩聚过程中PA4T与PA6T由于固态熔融转变而结块。这证明了封闭系统的密闭实验在其实验条件下不适合放大。

3 聚对苯二甲酰壬二胺(PA9T)

PA9T是由壬二胺与对苯二甲酸缩聚而成。由于PA9T中 $-\text{CH}_2-$ 重复结构较多,链段比PA6T更长,所以它的熔点要比PA6T低一些,大约是306℃。PA9T具有优异的耐热性和加工性能,是半芳香族PA的理想材料,具有结晶速度快、尺寸稳定性好、高温刚性好等优点。

为了研究PA9T晶体结构和相行为,H. Yamamoto 等^[20]测量了PA9T的广角X射线衍射、小角X射线散射,并对得到的谱图进行分析,确定了室温下PA9T的晶体结构,又通过红外光谱检测分析出非亚甲基部分呈锯齿状构象。通过以上三种检测揭示了两个阶段有序-无序相变的存在。室温下这种聚合物的结晶相称为相I;在相对较低和较宽的温度区间(190~270℃),由相I转变为无序相,称为相II,亚甲基构象紊乱,芳香酰胺部分略有旋转,氢键依然存在,但分子间氢键变弱;在熔点以下的温度区域(270~310℃),相II转变成相III,其中分子间氢键大部分断裂,亚甲基段和芳香族酰胺基团进一步失序。这种剧烈的热运动导致了这一过渡期的时间显著增加,但分子链仍高度定向,因此相III可能是

一种液晶状态。通过这次研究,发现可以通过控制柔性亚甲基段和刚性酰胺段这两个重要链段的平衡,即可设计出相变温度和熔点有系统变化的新型PA。这种研究半芳香族PA结构的方法不仅有助于解释PA的本质特征,也有助于从微观角度解释类似于蚕丝纤维等天然有机产物的性质。

为了研究PA9T是否可以作为CF增强热塑性塑料的高耐热树脂基体,K. Tanaka 等^[21]研究了不同的成型条件对PA9T/CF力学性能的影响。成型方法如下:将PA9T与PA6的无纺布片和八层CF平纹织物堆叠成型,如图1所示,在不同条件下(温度330℃,压力2,10 MPa,时间360,600,900 s)使用与压机和注塑机相连的平行模具,得到了厚度为1.7 mm、纤维体积分数为44%的层压板。通过在室温、100℃和150℃下进行的拉伸试验发现:①PA9T/CF的拉伸强度随成型时间的延长而提高,在上述成型条件中,以2 MPa,900 s的成型效果最好,所得到的PA9T/CF孔隙率最低,为0.38%;②PA9T/CF的 T_g 为125℃,高于PA6/CF,所以PA9T/CF比PA6/CF具有更好的耐热性。

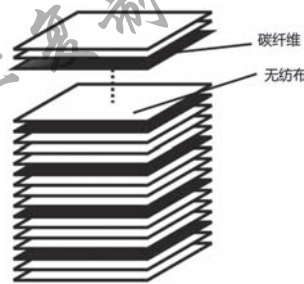


图1 CF增强PA9T复合材料的堆叠顺序^[21]

为了研究扁平GF和硅灰石的添加对PA9T的力学、流变和结晶性能的影响以及增强机理,陈列^[22]使用熔融共混法制备了扁平GF和硅灰石增强PA9T复合材料。首先探究扁平GF增强PA9T复合材料的力学性能、结晶性能及其翘曲变形和流动性;在获得的扁平GF增强PA9T的体系中添加硅灰石,用以降低制品的翘曲型变量。结果表明,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,但是由于界面粘接问题,导致增强PA9T复合材料的力学性能略有下降。

4 聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)

PA10T是癸二胺与对苯二甲酸的缩聚物,其熔点约为316℃。由于PA10T的原料癸二胺可以由蓖麻油生物发酵制取,其原料来源绿色环保,具有其它半芳香族PA无法比拟的优势。从原料来源、合成工艺条件、可加工性和成本等方面,PA10T都优于PA9T,具有广阔的应用前景。

Li Ming^[23]为了研究PA10T在差示扫描量热(DSC)

中表现出的溶液结晶(SC)和熔体结晶(MC)的双重熔融恒温特性,描述了PA10的熔融和多晶行为。SC晶体于260~300℃时融化,形成了一次熔融恒温体,与此同时经历多态转变成为MC晶体;在温度达到300~325℃时,MC晶体熔化形成二次熔融恒温体。

冯梧桐等^[24-26]为了研究PA10T的脂肪族二酸的链长长度对半芳香族共聚物性能的影响,合成了PA10T/10X(X=6, 8, 10, 12, 14, 16)的一系列不同的共聚物。研究发现少量脂肪族二酸的引入几乎不会改变共聚物的晶格参数;PA10T/10X共聚物的熔融温度和结晶温度会随着烷基链段长度的增加而减小,且呈锯齿状振荡。而通过密度泛函理论研究得出PA10T/10X共聚物的性能受到二聚体间的结合能和整个聚合物中氢键密度的剧烈影响。这个研究为PA10T/10X的应用提供了潜在的价值,为开发耐热半芳香族共聚PA提供了重要的指导意义。

邹光继等^[27-29]以制备基于PA10T的透明PA为目的,以间苯二甲酸(IPA)和生物基十二烷二酸(DDA)为共聚单体,成功制备了一系列透明的PA10T/10I/10I2。经过检测表明,PA10T/10I/10I2共聚物为非晶态,具有较高的光学透明性、热稳定性,良好的耐溶剂性和较低的吸水性,同时也具较为优秀的拉伸强度和延展性。这个研究为其他研究人员设计和开发高性能的低成本生物基透明PA提供了一定的参考价值。

叶振兴等^[30]使用GF增强以及马来酸酐(MAH)接枝氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS-g-MAH)增容PA10T/PA66共混物,考察了两者的用量对共混物的力学性能、热变形温度、加工性能的影响。发现GF的添加使PA10T/PA66的力学性能大幅提高;PA66可以有效改善GF增强PA10T复合材料的加工性能;SEBS-g-MAH可以提高GF, PA10T和PA66之间的相容性;GF质量分数为5%时能够促进PA10T结晶,40%时会稍微阻碍其结晶。

Guo Jianbing等^[31]采用不同的挤出工艺制备了长GF增强PA10T(PA10T/LGF)复合材料和短GF增强PA10T(PA10T/SGF)复合材料。两种GF的加入均可增强复合材料的力学性能,在GF含量相同的情况下,PA10T/LGF复合材料的性能明显强于PA10T/SGF复合材料。通过计算材料的热降解机理函数,得出PA10T/SGF和纯PA10T的热稳定性要比PA10T/LGF更为优秀。

Wang Jian和何雍等^[32-34]研究了GF增强PA10T复合材料的氧化老化机理和热降解动力学。研究发现在较高的时效温度下,由于晶体区域的破坏和结晶能力的下降,PA10T基体的力学性能会随着持续时间的延长而下降,与GF的脱粘现象越来越明显。与未老化样品相比,PA10T/

GF的刚度随着老化时间的延长而提高,PA10T的炭化也随着老化时间和时间的增加而加快。研究PA10T/GF复合材料的热氧化机理,将有助于优化和控制材料的应用环境和使用寿命。

Cai Tongmin等^[35]研究了PA10T及PA10T/10I共聚物的阻燃性能,并使用含Br卤素阻燃剂和含Al无卤阻燃剂对其进行改性,得到了阻燃效果更好的PA材料。研究发现PA10T/10I拥有比PA10T更低的可燃性。使用卤素和无卤素阻燃剂改性后,可以观察到峰值放热速率大大降低,证实了其更高的阻燃效率,并且极限氧指数得到了明显改善。另外,改性后成功抑制了烟雾的产生和有毒的CO和HCN气体的释放。

国内外的研究人员也研究了PA10T与其它材料共混后的合成与表征以及一些PA10T的非等温结晶动力学,如PA10T/10I2^[36],PA10T/10F(F代表芳香型生物基单体2,5-呋喃二甲酸)^[37],PA10T/66^[38],PA10T/10I0^[39-40],PA10T/10I^[41-43],PA10T/10DDP(DDP为反应型阻燃剂[6-氧代-6H-三苯并[C,E][1,2]氧磷杂己环-6-基)甲基]丁二酸)^[44]。

5 聚对苯二甲酰十二碳二胺(PA12T)

PA12T是由十二碳二胺与对苯二甲酸脱水缩聚得到的产物,是郑州大学自主研发的PA品种。由于PA12T分子链段上烷基增加而酰胺基较其它半芳香族PA含量更低,所以它的熔点更低,大约为294℃。

曹民等^[45]采用预聚合加固相增黏两步法,以去离子水为溶剂,1,12-十二烷二胺和对苯二甲酸为原料合成了半芳香族PA12T,并分析了影响聚合反应的主要因素,确定了其最佳工艺条件:预聚温度245℃、排水比例25%、封端剂苯甲酸与对苯二甲酸物质的量之比为7:100。合成的PA12T具有优异的力学性能和耐热性能,研究得到的工艺参数为PA12T的研究和工业合成提供了参考。

PA材料对臭氧有敏感特性,即使是极为稀薄的臭氧依旧会让PA制品产生龟裂现象, Ren Hongqing等^[46]为了解决这一问题,对臭氧老化的机理和不同PA材料[PA12T, PA66, 聚间亚苯基间苯二甲酰胺(PMIA), 聚对苯二甲酰对苯二甲酰胺(PPTA)]的抗臭氧老化能力进行了探索和研究。研究发现在臭氧老化过程分为两个阶段,第一个阶段中,PA发生了自由基氧化反应,导致分子链降解和样品颜色的变化;在第二个阶段中,分子降解起主导作用,导致了黏度、结晶度、强度和热稳定性的下降,并伴随有含氧基团产物的形成。抗臭氧老化能力的强弱为PPTA>PA12T>PMIA>PA66。这个研究为后续的抗臭氧研究提供了一个指导方向。

陈相见和付鹏等^[47-48]使用三种不同的增韧材料MAH接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH), MAH接枝三元乙

丙橡胶 EPDM-g-MAH 和 SEBS-g-MAH 分别增韧 PA12T, 判断不同增韧材料的最佳使用含量,并对三种增韧材料的增韧效果进行了比较。研究发现,增韧材料 POE-g-MAH, EPDM-g-MAH, SEBS-g-MAH 的最佳质量分数分别为 15%, 25%, 15%, 增韧效果 POE-g-MAH>SEBS-g-MAH>EPDM-g-MAH。

张娜娜和王棒棒等^[49-50]采用熔融挤出的方法,以自制的 PA12T 为基体,以市售的 GF 作为增强材料制备了 GF 增强 PA12T 复合材料,并对制得的样品进行了分析研究。研究发现随着 GF 加入量的提高,制得的复合材料的力学性能也在不断提高;GF 的加入明显提高了 PA12T 树脂基体的熔点和耐热氧化性能,降低了复合材料的吸水性,并在吸水后保持 85% 以上的强度保持率。

6 结语

固相缩聚法、溶液聚合法是制备各种半芳香族 PA 材料的主要方法,而共混改性、共聚改性和填充增强改性是半芳香族 PA 材料改性常用的几种手段。随着科学技术的进步和发展,各种新材料、新技术、新工艺、新方法不断出现,聚合及改性的设备不断更新,半芳香族 PA 材料的发展也将拥有更多的空间。

半芳香族 PA 凭借着自身卓越的力学性能、耐热性能、耐化学药品性能和尺寸稳定性等优点,在越来越多的领域有着更加广阔的应用。但半芳香族 PA 在发展过程中还有很多需要完善的方面和需要解决的问题:(1)原料尤其是二胺合成工艺复杂、成本高,这导致某些半芳香族 PA 的合成成本高;(2)合成工艺条件及参数需要进行优化;(3)合成装置的优化,即高效、大体积、便于出料、具有自清洁性的反应装置也是研究重点;(4)由于半芳香族 PA 的熔点高,加工性能的改善是制约相关产品制造的关键因素。另一方面,对于半芳香族 PA 的改性研究也相对较少,尤其是导电导热方向的改性研究较为缺乏。

基础理论研究的不断深入为半芳香族 PA 材料的进步提供了理论依据。未来各种多样性、功能化的半芳香族 PA 及其改性材料也将不断被研究和开发出来,满足不同领域的各种需求。加强对高性能半芳香族 PA 的研究和开发,尽快使之工业化并国产化,打破国外的技术垄断和封锁,对于我国高分子工业的发展和国民经济的发展都具有极其重要的意义。

参考文献

- [1] 胡君,等.化工新型材料,2008,36(10):23-27.
Hu Jun, et al. New Chemical Materials, 2008, 36(10):23-27.
- [2] 尹红,等.高校化学工程学报,2019,33(4):888-894.
Yin Hong, et al. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2019, 33(4):888-894.
- [3] 李远远,等.化工新型材料,2019,47(4):9-12.
Li Yuanyuan, et al. New Chemical Materials, 2019, 47(4):9-12.
- [4] Zhang Chuanhui. E-POLYMERS, 2018, 18(5).doi:10.1515/epoly-2018-0094.
- [5] 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 University of China, 2015.
- [6] Zhang Cailiang, et al. Macromolecular Reaction Engineering, 2015, 9(5):512-521.
- [7] 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 multiple copolymerized semi-aromatic nylon[D]. Xiangtan:Xiangtan University, 2015.
- [8] Vannini M, et al. Polymer Engineering and Science, 2015, 55(7):1475-1484.
- [9] Cretenoud J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(4).doi:10.1002/app.44349.
- [10] Kumar R K, et al. Materials Today:Proceedings, 2020.doi:10.1016/j.matpr.2020.03.462.
- [11] 蒋珊,等.高分子材料科学与工程,2020,36(5):98-106, 116.
Jiang Shan, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2020, 36(5):98-106, 116.
- [12] 杨军辉,等.塑料工业,2020,48(5):40-43.
Yang Junhui, et al. China Plastics Industry, 2020, 48(5):40-43.
- [13] Jia Huang, et al. Journal of Polymer Research, 2020, 27(6).doi:10.1007/s10965-020-02120-6.
- [14] Zhao Wang, et al. Composites Science and Technology, 2019, 175. doi:10.1016/j.compscitech.2019.02.026.
- [15] 曹凯凯,等.工程塑料应用,2018,46(8):7-11.
Cao Kaikai, et al. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8):7-11.
- [16] 张其,等.塑料工业,2015,43(4):124-126, 134.
Zhang Qi, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(4):124-126, 134.
- [17] Lee Minho, et al. Composites Science and Technology, 2018, 164. doi:10.1016/j.compscitech.2018.05.049.
- [18] Papaspyrides, C D, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(14).doi:10.1002/app.43271.
- [19] Porfyrus A D, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(29).doi:10.1002/app.45080.
- [20] Yamamoto H, et al. Polymer, 2017, 116:378-394.
- [21] Tanaka K, et al. Key Engineering Materials, 2018, 774:337-342.
- [22] 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 PA9T composite reinforced

- by flat GF[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2018.
- [23] Li Ming. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics, 2019,57(8):465-472.
- [24] Feng Wutong, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019,58(17):7 217-7 226.
- [25] Feng Wutong, et al. Designed Monomers and Polymers, 2018, 21(1):33-42.
- [26] 冯梧桐,等. PA10T/106的合成及表征[C]//中国化学会2017全国高分子学术论文报告会摘要集——主题K:高性能高分子. 北京:中国化学会高分子学科委员会, 2017:14.
- Fen Wutong, et al. Synthesis and characterization of PA10T/106[C]//Abstract of 2017 national polymer academic papers conference of Chinese Chemical Society——topic K:High performance polymers. Beijing:Polymer Division, China Chemical Society, 2017:14.
- [27] Zou Guangji, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(13).doi:10.1002/app.47305.
- [28] 邹光继,等. 高黏度耐高温PA10T的合成与表征[C]//中国化学会2017全国高分子学术论文报告会摘要集——主题K:高性能高分子. 北京:中国化学会高分子学科委员会, 2017:14.
- Zou Jiguang, et al. High viscosity and high temperature resistant PA10T[C]//Abstract of 2017 national polymer academic papers conference of Chinese Chemical Society——topic K:high performance Polymers. Beijing:Polymer Division, China Chemical Society, 2017:14.
- [29] Zou Guangji, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(31).doi:10.1002/app.46531.
- [30] 叶振兴,等. 塑料工业, 2020, 48(5):123-128.
- Ye Zhenxing, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 48(05):123-128.
- [31] Guo Jianbing, et al. Polymer Engineering and Science, 2019, 59(2):246-253.
- [32] Wang Jian, et al. Polymer Engineering and Science, 2019, 59(3):643-656.
- [33] 何雍,等. 工程塑料应用, 2018, 46(11):100-103.
- He Yong, et al. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11):100-103.
- [34] Wang Jian, et al. Royal Society Open Science, 2018, 5(6). doi:10.1098/rsos.172029.
- [35] Cai Tongmin, et al. Composites Part B-Engineering, 2020, 184. doi:10.1016/j.compositesb.2019.107737.
- [36] 苏成晓,等. 工程塑料应用, 2019, 47(11):105-110, 116.
- Su Chengxiao, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11):105-110, 116.
- [37] 常欢,等. 工程塑料应用, 2019, 47(9):109-115.
- Chang Huan, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9):109-115.
- [38] 刘冰肖,等. 工程塑料应用, 2019, 47(3):101-105.
- Liu Bingxiao, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):101-105.
- [39] 师文博,等. 工程塑料应用, 2016, 44(3):100-104.
- Shi Wenbo, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(3):100-104.
- [40] 郝现红. 玻纤增强耐高温PA10T/1010的制备与性能研究[D]. 太原:中北大学, 2018.
- Hao Xianhong. Study on properties and synthesis of high temperature resistant glass fiber reinforced PA10T1010[D]. Taiyuan:North University of China, 2018.
- [41] 肖伟,等. 塑料科技, 2019, 47(8):61-64.
- Xiao Wei, et al. Plastics Science and Technology, 2019, 47(8):61-64.
- [42] 肖伟,等. 化工新型材料, 2020, 48(6):157-161, 165.
- Xiao Wei, et al. New Chemical Materials, 2020, 48(6):157-161, 165.
- [43] 方春晖. 半芳香透明聚酰胺10I/10T的合成与表征[D]. 太原:中北大学, 2016.
- Fang Chunhui. Synthesis and characterization of semiaromatic transparent polyamide 10I/10T[D]. Taiyuan:North University of China, 2016.
- [44] 常欢,等. 工程塑料应用, 2019, 47(7):1-6.
- Chang Huan, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7):1-6.
- [45] 曹民,等. 工程塑料应用, 2016, 44(11):1-6.
- Cao Min, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11):1-6.
- [46] Ren Hongqing, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(38):17 814-17 823.
- [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 PA12T composites[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2018.
- [48] 付鹏,等. 工程塑料应用, 2019, 47(11):42-46.
- Fu Peng, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11):42-46.
- [49] 张娜娜. 短切玻纤增强尼龙12T复合材料的制备及性能研究[D]. 郑州:郑州大学, 2018.
- Zhang Nana. Preparation and properties of short glass fiber reinforced PA12T composites[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2018.
- [50] 王棒棒,等. 工程塑料应用, 2019, 47(6):107-111.
- Wang Bangbang, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6):107-111.