

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.09.021

生物基耐高温 PA10T10F 的合成及非等温结晶动力学

常欢^{1,2,3}, 叶南彪¹, 王善文², 阎昆^{1,2,3}, 张传辉^{1,2,3}, 曹民^{1,2,3}, 黄险波^{1,3}

(1. 金发科技股份有限公司企业技术中心, 广州 510663; 2. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519050;

3. 广东省特种工程塑料企业重点实验室, 广州 510663)

摘要: 在耐高温聚酰胺聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10T) 的基础上, 共聚一定比例的芳香型生物基单体 2,5-呋喃二甲酸, 通过优化聚合工艺, 合成高生物基碳含量的耐高温 PA10T10F。差示扫描量热 (DSC) 法研究 PA10T 和 PA10T10F 的非等温结晶动力学过程。Jeziorny 法和 Mo 法均适用于 PA10T 和 PA10T10F 的非等温结晶动力学研究, 结果表明, PA10T10F 前期稳定以三维球状生长。使用 Kissinger 法计算结晶活化能, PA10T 的结晶活化能为 -276.05 kJ/mol , PA10T10F 的结晶活化能为 -283.74 kJ/mol 。PA10T10F 结晶过程中放热更多, 结晶能力更强。研究表明, 由于呋喃环的非对称结构, PA10T10F 分子链段刚性更强, 链间静电力较大, 分子间聚集趋势增强, 因此 PA10T10F 具有更强的结晶能力和更快的结晶速率。

关键词: 非等温结晶动力学; 生物基材料; 耐高温聚酰胺; 合成

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)09-0109-07

Synthesis and Non-isothermal Crystallization Kinetics of Bio-based High Temperature Resistant Polyamide PA10T10F

Chang Huan^{1,2,3}, Ye Nanbiao¹, Wang Shanwen², Yan Kun^{1,2,3}, Zhang Chuanhui^{1,2,3}, Cao Min^{1,2,3}, Huang Xianbo^{1,3}

(1. National-certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510663, China;

2. Zhuhai Vantec Specialty Engineering Plastics Co. Ltd., Zhuhai 519050, China;

3. Guangdong Key Laboratory for Specialty Engineering Plastics, Guangzhou 510663, China)

Abstract : On the basis of high temperature resistant polyamide poly(p-phenylene terephthalamide) (PA10T), bio-based monomer 2,5-furandicarboxylic acid was copolymerized to obtain high bio-based carbon content in PA10T10F. The non-isothermal crystallization kinetics of PA10T and PA10T10F were studied by differential scanning calorimetry (DSC). It is found that with the increase of the cooling rate, the crystallization temperature decreases, the crystallization range becomes wider, and the crystallization time is shortened. Both the Jeziorny method and the Mo method were applicable to the non-isothermal crystallization kinetics of PA10T and PA10T10F. The results show that PA10T10F grows in three-dimensional in the early stage. The crystallization activation energy is calculated by the Kissinger method. The crystallization activation energy of PA10T is -276.05 kJ/mol , and -283.74 kJ/mol of PA10T10F. With a higher absolute value of activation energy, PA10T10F releases more heat during crystallization, and has stronger crystallization ability. The experimental study shows that, PA10T10F has stronger crystallization ability and faster crystallization rate.

Keywords : non-isothermal crystallization kinetics ; bio-based ; high temperature resistant polyamide ; synthesis

耐高温聚酰胺是指长期使用温度在 150°C 以上的特种聚酰胺工程塑料^[1-2], 相比于传统聚酰胺, 耐高温聚酰胺具有良好的耐高温性、耐腐蚀性、尺寸

稳定性和力学性能, 被广泛应用在电子电器、汽车家电、航空航天等领域。尤其是随着欧洲乃至整个世界范围内电子电器元件对于表面贴装技术 (SMT)

基金项目: 广东省科技计划项目 (2017B090903002), 广州市科技计划项目珠江科技新星专项 (201610010013)

通讯作者: 张传辉, 博士, 高级工程师, 主要从事特种工程塑料研究 E-mail: zhangchuanhui@kingfa.com.cn

收稿日期: 2019-06-17

引用格式: 常欢, 叶南彪, 王善文, 等. 生物基耐高温 PA10T10F 的合成及非等温结晶动力学 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9): 109-115.

Chang Huan, Ye Nanbiao, Wang Shanwen, et al. Synthesis and non-isothermal crystallization kinetics of bio-based high temperature resistant polyamide PA10T10F[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 109-115.

含铅锡焊禁令的发布,耐高温且具有低吸水性和高尺寸稳定性的耐高温聚酰胺得以迅猛发展^[3-6]。目前产业化的耐高温聚酰胺包括 PA46^[7]、PA6T 系列共聚物^[8]、PA9T^[9] 和 PA10T^[5] 等。其中,聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10T) 是近年来开发的一种新的耐高温聚酰胺材料,在上述优异的综合性能基础上,体现出极低的吸水性,具有广泛的应用前景。PA10T 的合成单体之一——癸二胺,来源于自然界植物蓖麻籽。PA10T 生物基碳含量超过 50%,是目前最符合可持续发展理念的耐高温聚酰胺产品^[10]。随着全球化石油能源的枯竭,人们越来越关注绿色材料的发展,开发生物基材料成为全世界的发展共识。欧美发达国家纷纷出台了严格的进口材料生物基含量标准,并逐年提高(超过 60%),生物基材料开发成为必然趋势。在目前已开发的生物基聚酰胺单体中,2,5-呋喃二甲酸是为数不多的芳香环生物基单体^[11],与 PA10T 合成单体对苯二甲酸具有相似的结构,PA10T 共聚一定比例 2,5-呋喃二甲酸一方面可以提高耐高温聚酰胺的生物基碳含量,满足欧美发达国家对进口材料日益增长的生物基含量要求;另一方面,PA10T 熔点较高,加工窗口较窄,共聚一定比例 2,5-呋喃二甲酸后在保证聚合物耐高温使用温度的同时,可以适当降低聚酰胺熔点,扩大加工窗口,提高加工性能,拓宽应用领域。

笔者在 PA10T 基础上共聚一定比例的 2,5-呋喃二甲酸,优化聚合工艺,获得耐高温聚酰胺 PA10T10F,与 PA10T 类似均为半结晶聚合物,但是聚酰胺的分子结构差异直接影响材料的结晶性能,不同程度改变了晶体结构和结晶形态,因此研究这一系列生物基耐高温聚酰胺的结晶行为对于 PA10T10F 的理论和实际生产具有指导意义^[12-13]。笔者利用差示扫描量热 (DSC) 法研究 PA10T10F 系列聚合物的非等温结晶动力学,探究实际生产和加工中,材料的注塑成型过程中结晶形态的变化^[14-15]。

1 实验部分

1.1 主要原料

1,10-癸二胺:纯度>99.5%,无锡殷达尼龙有限公司;

对苯二甲酸:纯度>99.9%,英国石油化学公司;

2,5-呋喃二甲酸:纯度>99.5%,中科院宁波材料技术与工程研究所;

次亚磷酸钠:分析纯,广州化学试剂厂;

苯酚:分析纯,广州化学试剂厂;

邻甲酚:分析纯,广州化学试剂厂;

氘代氯仿:分析纯,美国 Sigma-Aldrich 公司;

六氟异丙醇 (HFIP):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

20 L 不锈钢反应釜:GSH-20 型,威海化工机械有限公司;

固相增黏转鼓:瑞邦化工机械有限公司;

全自动电位滴定仪:Metrohm 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;

DSC 仪:DSC214 型,德国耐驰仪器有限公司。

1.3 材料合成

PA10T 和 PA10T10F 的合成采用预聚合+固相增黏的方式,聚合物结构和反应方程式详见图 1,聚合步骤如下:

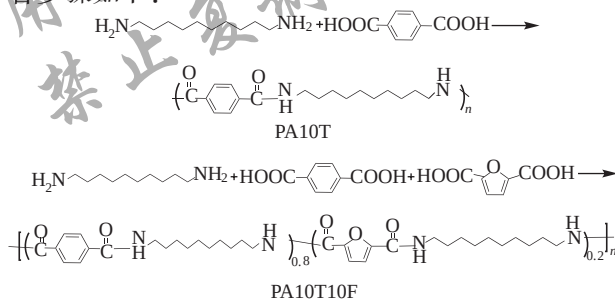


图1 PA10T 和 PA10T10F 的合成图

PA10T:称量对苯二甲酸(83.0 g)、癸二胺(90.3 g)、催化剂和去离子水加入高温高压反应釜中,充换气使釜内气氛为氮气后,升高温度到 210℃,恒温反应 2.5 h,保持温度在 210℃,排水约 0.5 h。出料,造粒。将造粒物料投入转鼓中,抽真空,使压力低于 3000 Pa,升高温度至 250℃,反应 3 h,停止加热,待温度降到室温后,出料,得到耐高温 PA10T。

PA10T10F:称量对苯二甲酸(66.4 g)、呋喃二甲酸(15.6 g)、癸二胺(90.3 g)、催化剂和去离子水加入高温高压反应釜中,充换气使釜内为氮气后,升温到 180℃,恒温反应 1 h,继续升温到 210℃,并恒温反应 1 h,保持温度在 210℃,排水,约 0.5 h,出料,造粒。将造粒物料投入转鼓中,抽真空,使压力低于 3000 Pa,升温至 250℃,反应 3 h,停止加热,待温度降到室温后,出料,得到耐高温尼龙 PA10T10F。

1.4 测试与表征

相对黏度:参照 GB 12006.1-1989,在 (25±

0.01)℃的98%的浓硫酸中测量浓度为0.25 g/dL的产物的相对黏度;

端基含量测试:用全自动电位滴定仪滴定样品端基含量。取0.5 g聚合物,加苯酚45 mL及无水甲醇3 mL,加热回流。试样完全溶解后,冷至室温,用已标定的盐酸标准溶液滴定端氨基含量;取0.5 g聚合物,加邻甲酚50 mL,回流溶解,放冷后迅速加入400 μL 甲醛溶液,用已标定的KOH-乙醇溶液滴定端羧基含量;

DSC 测试:称量5~10 mg材料,放置在铝坩埚中制备DSC样品,温度从30~350℃,升温速度10℃/min,恒温5 min消除热历史,之后分别以2.5,5,10,20,40℃/min的降温速率降温至30℃,氮气保护,连续实施两次升降温程序。

2 结果与分析

2.1 PA10T10F 聚合工艺

采用预聚合+固相增黏的方式合成PA10T10F,将呋喃二甲酸以原位聚合的方式共聚到耐高温聚酰胺PA10T中,需要克服呋喃二甲酸在超过190℃的高温容易脱羧分解的问题,单体脱羧分解造成投料氨基比失衡,分子量难以提高,而且呋喃片段也无法参与共聚到聚酰胺主链中。因此,在预聚合阶段,温度是需要优化的最关键工艺条件。

(1) 预聚合。

与PA10T直接快速升温到较高的反应温度不同,为了避免呋喃二甲酸的分解,在PA10T10F的预聚合反应中,采取梯度升温的方式,升温程序如图2所示。

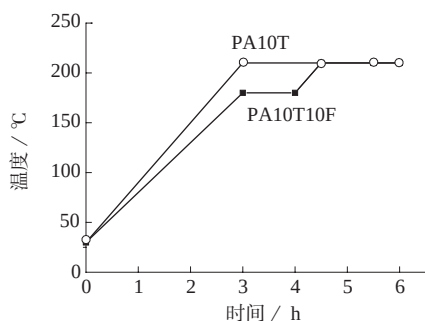


图2 PA10T10F和PA10T预聚合阶段升温曲线

缓慢升温到180℃并恒温1 h,在这个阶段,虽然双胺和双酸单体的缩聚反应效率较低,但是呋喃二甲酸的脱羧分解,羧酸基团和胺反应生成胺化产物。该胺化产物在后续继续升温到210℃时,依然具有较好的热稳定性。后续在210℃恒温阶段,则以缩聚反应为主,生成具有一定分子量的PA10T10F预聚物。

测定预聚物的生物基含量(见表1),采用直接升温方式的PA10T10F预聚合,由于呋喃二甲酸分解严重,预聚物中生物基碳损失大,含量低,预聚物端基失衡,氨基较高,而且氨基比失衡抑制了缩聚反应,预聚物端基普遍较高。而采用梯度升温预聚合工艺,预聚物的端基平衡,预聚反应进行顺利,生物基碳含量较高。

表1 不同升温程序PA10T10F预聚合产物的端基

升温方式	氨基/(mol·t ⁻¹)	羧基/(mol·t ⁻¹)	生物基碳含量/%
直接升温	2 057	1 825	60.3%
梯度升温	1 300	1 337	63.1%

(2) 固相增黏。

通过优化预聚合升温程序获得端基平衡的PA10T10F的预聚物之后,利用固相增黏的方式提高分子量,其中缩聚反应副产物——水,将极大影响增黏效率。在PA10T10F的增黏过程中,对比了真空和氮气吹扫两种工艺。研究结果如表2所示,真空方式带走副产物的效率更高,促进缩聚反应正向进行,因此获得更高的相对黏度,更大的分子量。

表2 PA10T10F不同增黏方式产物端基和相对黏度

增黏方式	预聚物		聚合物		相对黏度
	氨基/(mol·t ⁻¹)	羧基/(mol·t ⁻¹)	氨基/(mol·t ⁻¹)	羧基/(mol·t ⁻¹)	
真空	1 300	1 337	30	21	2.23
氮气吹扫			43	45	1.79

2.2 非等温结晶曲线

测试PA10T和PA10T10F的DSC曲线,图3为不同降温速率下,PA10T和PA10T10F的结晶曲线。随着降温速率增加,温度下降变快,聚合物的结晶峰逐渐向低温方向移动且结晶峰变宽。这是由于聚合物分子链进入晶格需要一定弛豫时间,降温速率变快会导致高分子链不能及时折叠排列规整进入晶格,结晶在较低的温度下才可完成,进而造成结晶不完善,从结晶曲线上体现出来的就是结晶峰变宽,表现为结晶温度范围变大。

图4为PA10T和PA10T10F的非等温结晶过程中相对结晶度[X(t)]对于结晶时间(t)的变化曲线,曲线呈S形,说明在结晶初始和结束阶段,结晶速率较慢。在结晶初始阶段,晶核生成较难,导致结晶速率较慢;在结晶结束阶段结晶速率较慢则是由于后期温度较低,高分子链段运动受阻,晶体生长速度变慢。而在结晶中期,成核过程已经完成,晶体生长速度较快,相对结晶度随时间快速增长。当降温速率变大,即降温变快时,结晶时间缩短,结晶速度变快。

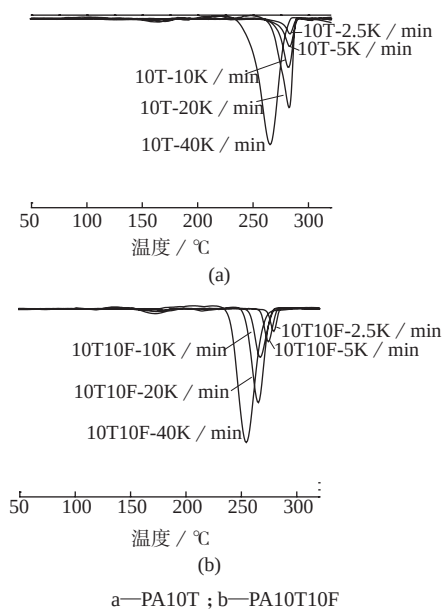


图3 不同降温速率下 PA10T, PA10T10F 的非等温结晶曲线

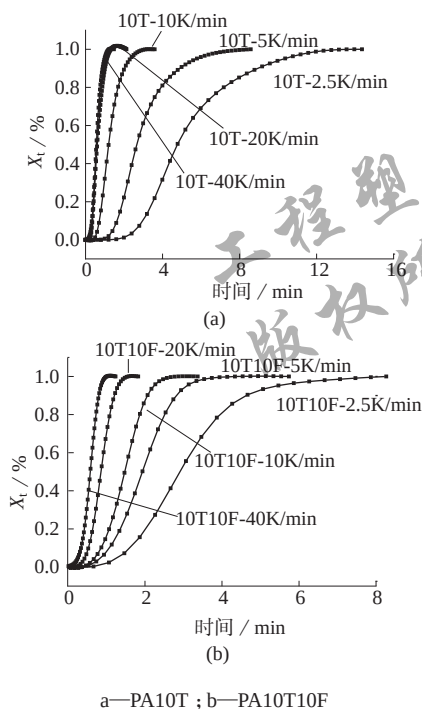
图4 PA10T 和 PA10T10F 非等温结晶过程的 $X(t)$ - t 曲线

表3汇总了该系列聚合物在非等温结晶的结晶峰对应的温度(T_p), 结晶焓(ΔH_c), T_p 对应的时间(t_{max})和结晶度 $[X(t)]$ 一系列非等温结晶动力学参数。从表3可看出,随着降温速率的增加,PA10T10F的 T_p 和 t_{max} 逐渐下降,降温速率提高到40 K/min时,PA10T的结晶度约为40%,PA10T10F的结晶度约为50%,这说明当降温速率过快时,聚合物前期结晶速率较快,之后结晶受到抑制,导致最终结晶不完善。在相同的降温速率

下,PA10T10F的结晶焓比PA10T大,说明等质量的PA10T10F结晶过程中的放热量高于PA10T;并且在相同降温速率下,PA10T10F的相对结晶度要高于PA10T,因此PA10T10F的结晶能力强于PA10T。

表3 聚合物的非等温结晶行为参数

聚合物	$\Phi^{(1)}/$ (K·min ⁻¹)	$T_p/$ °C	$\Delta H_c/$ (J·g ⁻¹)	$t_{max}/$ min	$X(t)/$ %
PA10T	2.5	283.2	-32.3	2.92	31.6
	5	283.0	-43.3	1.98	32.9
	10	282.5	-40.8	0.80	31.1
	20	281.7	-43.7	0.50	35.5
	40	265.4	-56.1	0.51	41.8
PA10T10F	2.5	279.3	-46.4	2.64	40.1
	5	274.5	-48.0	1.82	48.8
	10	267.0	-48.2	1.53	51.5
	20	265.2	-52.8	0.82	47.1
	40	254.6	-57.6	0.60	51.6

注:1) Φ 为降温速率。

2.3 Jeziorny 法研究非等温结晶动力学

聚合物结晶过程通常使用 Avrami 模型,分为晶核生成—晶体生长两个过程,结晶动力学用 Avrami 方程描述为:

$$1 - X(t) = \exp[-Z_t t^n]$$

其中: Z_t 是非等温结晶速率常数,一定程度代表聚合物的结晶速率; n 是 Avrami 指数,是聚合物结晶时成核和晶体生长过程中的空间维数和时间维数之和,反应聚合物结晶过程中成核和晶体生长机理。当 $n=1 \sim 2$ 时,晶体为一维纤维生长;当 $n=2 \sim 3$ 时,晶体为二维盘状生长;当 $n=3 \sim 4$ 时,晶体为三维球体生长。在实际情形中,结晶行为可能更为复杂,不可能按照一种晶体生长方式完美均匀生长,因此通过 Avrami 方程得到的 n 值一般不是整数。也会由于晶体均相成核和异相成核情形同时存在,晶体多维生长,过程复杂,而出现 $n > 4$ 的情况。Jeziorny 对上述 Avrami 方程进行修正^[16],可较好模拟聚合物的非等温结晶过程,即:

$$\lg\{-\ln[1-X(t)]\} = n \lg t + \lg Z_t$$

$$\lg Z_t = \frac{\lg Z_c}{\Phi}$$

其中, Z_c 是 Jeziorny 修正后的非等温结晶速率常数。将 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 作图见图5所示。

由图5可见,拟合曲线可以分为两个阶段,分别对应结晶前期和后期两个阶段,各自具有较好的线性关系,线性关系拟合参数详见表4。从表4中可发现,PA10T和PA10T10F的非等温结晶速率常数 Z_c 随降温速率的增大而增大,表明随着降温速率增大,结晶速率变大。同时缩短结晶时间,导致

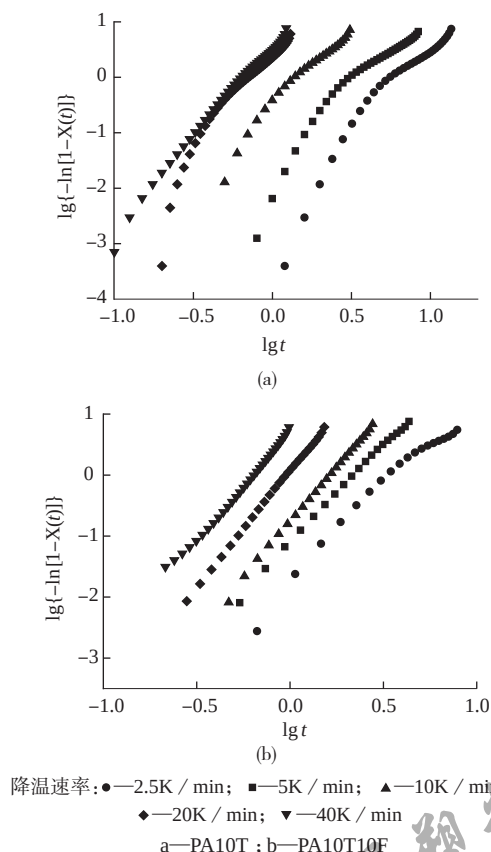


图5 不同降温速率下 PA10T 和 PA10T10F 的 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 的拟合曲线

高分子没有足够的时间排列规整进入晶格,因此结晶不完善,结晶能力下降。当降温速率较慢时,相同降温速率下,PA10T10F 的 Z_c 比 PA10T 大,说明 PA10T10F 的结晶速率较大;而当降温速率较快时,相同降温速率下,二者的结晶速率 Z_c 基本相同。这是 PA10T 和 PA10T10F 的二元酸单体分子结构差异导致的,呋喃环非对称,使链段不易翻转;同时,呋喃环因正负电荷中心不重合而存在永久偶极矩,由此产生的静电力增大聚合物的链间作用力^[17]。因此,PA10T10F 的结晶能力强于 PA10T,当降温速率较慢时,PA10T10F 的结晶性能优势体现明显,结晶速率较大;但当降温速率较快时,高分子链段没有足够的弛豫时间进入晶格,结晶程度不完善,结晶能力的差异不是过程中的决定因素,因此结晶速率被拉平。另外,在结晶前期和结晶后期 n 值不同,表明结晶前后不同阶段结晶方式发生变化;不同降温速率对于聚合物的 n 值也有极大影响,说明降温速率也造成结晶形貌的差异。降温速率较慢时,PA10T 结晶后期的 n 值比结晶前期小,这可能是因为生成晶核时呈现多维生长形态,甚至均相成核和

异相成核等复杂的成核方式同时存在;而随着晶体生长,晶粒之间相互融合,晶体生长维度降低,以二维盘状生长为主;降温速率较快时,PA10T 结晶前期和后期 n 值基本一致,晶体以三维球体生长。对于 PA10T10F 在结晶前期以三维球体生长,对降温速率的影响不敏感;但结晶后期随着降温速率变快,结晶形貌逐渐从一维纤维状过渡到二维盘状和三维球状生长,并进一步晶体以多维生长复杂化。

表4 Jeziorny 法研究非等温结晶动力学参数

材料	$\Phi / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	结晶前期			结晶后期		
		n_1	Z_{c1}	Z_{c1}	n_2	Z_{c2}	Z_{c2}
PA10T	2.5	4.61	0.01	0.04	2.26	0.02	0.19
	5	5.04	0.01	0.37	1.75	0.14	0.68
	10	3.76	0.31	0.89	2.34	0.44	0.92
	20	3.02	2.64	1.04	3.72	2.02	1.03
	40	3.52	4.85	1.05	3.24	3.21	1.04
PA10T10F	2.5	3.39	0.02	0.20	1.51	0.23	0.56
	5	3.34	0.08	0.60	2.56	0.17	0.70
	10	3.67	0.17	0.84	3.66	0.16	0.83
	20	3.85	1.19	1.01	4.30	0.95	1.00
	40	3.37	4.34	1.04	4.56	6.06	1.05

2.4 Mo 法研究非等温结晶动力学

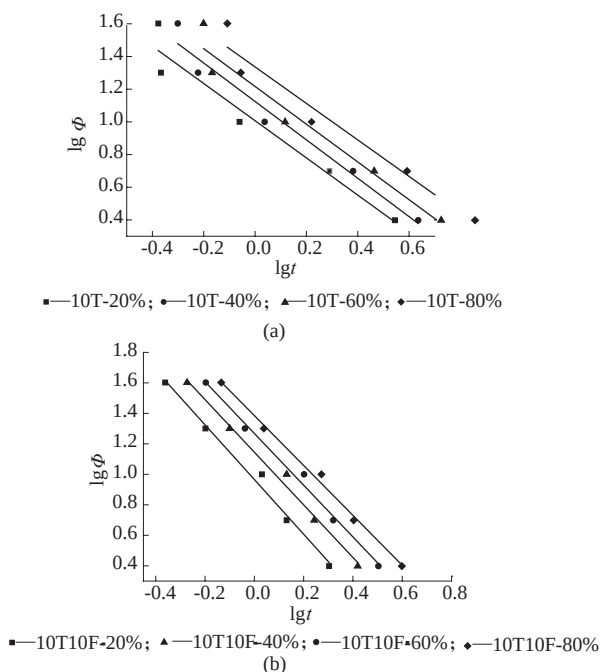
Ozawa 方程是另一种研究高分子非等温结晶过程的模型,与 Avrami 方程互为参照研究高分子非等温结晶动力学。莫志深等结合二者的理论,提出了研究高分子非等温结晶动力学——Mo 法^[18],其方程如下式所示:

$$\lg \Phi = \lg F(T) - \alpha \lg t$$

其中, $F(T)$ 是降温速率函数,表征高分子结晶的难易程度,代表单位时间内达到某相对结晶度所需的降温速率,该值越大,则结晶速率越慢。 α 是 Avrami 指数和 Ozawa 指数的比值。将 $\lg \Phi$ 对 $\lg t$ 作图并进行线性拟合,根据线性拟合数据可计算出 $F(T)$ 和 α 值,汇总见表 5。拟合曲线见图 6, $\lg \Phi$ 与 $\lg t$ 有非常好的线性关系,因此 Mo 法适用于研究 PA10T 和 PA10T10F 的非等温结晶过程。 $F(T)$ 值随着结晶度 $X(t)$ 的提高而变大,说明为得到较高的相对结晶度,需要更高的降温速率,结晶时间会变短。

表5 不同相对结晶度下的 α 和 $F(T)$ 值

$X(t) / \%$	PA10T		PA10T10F	
	$F(t) / (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	α	$F(t) / (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	α
20	10.23	1.14	9.25	1.79
40	13.18	1.18	13.97	1.73
60	16.60	1.16	18.55	1.70
80	21.88	1.12	24.29	1.66

图6 不同相对结晶度下 PA10T 和 PA10T10F 的 $\lg\phi \sim \lg t$ 拟合曲线

2.5 非等温结晶活化能

结晶活化能可以从一定程度反应高分子的结晶难易程度,一般使用 Kissinger 方程计算高分子在非等温过程中的表观结晶活化能^[49]:

$$\frac{d[\ln(\Phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R}$$

其中, ΔE 为结晶活化能, R 为气体常数。将 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,得到图7。

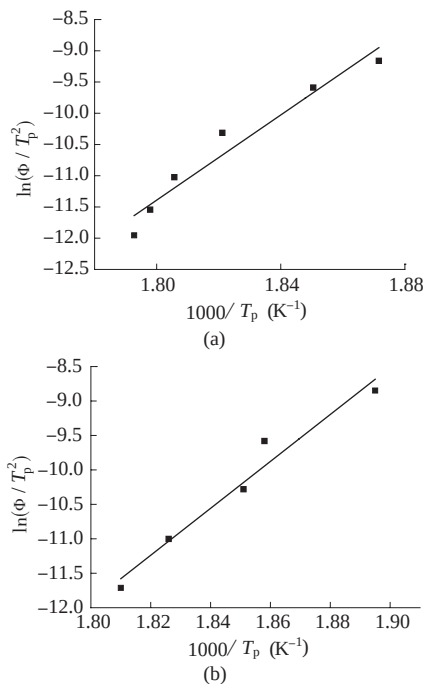


图7 PA10T 和 PA10T10F 的活化能拟合曲线

对其进行线性拟合,可计算获得 PA10T 的非等温结晶活化能为 -276.05 kJ/mol , PA10T10F 的非等温结晶活化能为 -283.74 kJ/mol 。PA10T10F 的活化能绝对值更大,在结晶过程中放热更多,结晶能力更强。与之前分析的结论相一致,进一步验证了在高分子主链中共聚呋喃环后,呋喃环产生的链段刚性提高和静电力增大协同作用促进了 PA10T10F 链间作用力和堆积趋势,表现为 PA10T10F 的结晶能力更强。

3 结论

(1) 在 PA10T 的基础上,共聚生物基单体 2,5-呋喃二甲酸提高聚合物的生物基碳含量,通过优化预聚合和固相增黏工艺,获得具有较高分子量的高生物基含量耐高温 PA10T10F。

(2) DSC 数据分析可知,在相同的降温速率下,PA10T10F 的结晶放热焓和相对结晶度均比 PA10T 大,结晶能力更强;Jeziorny 法和 Mo 法均适用于 PA10T10F 的非等温结晶动力学研究体系,两种方法互为佐证,均表明 PA10T10F 的结晶能力强于 PA10T;Kissinger 法计算结晶活化能,PA10T10F 的活化能绝对值更高,进一步验证结晶能力更强。

(3) PA10T10F 优异的结晶性能可以归结分子结构对聚合物性能的影响,呋喃环的引入提高了分子链的刚性和偶极矩,促进了 PA10T10F 主链间的相互作用,增强了链间的堆积程度,提高了聚合物的结晶能力。

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]. Engineer Plastics Application, 2009, 37(11):80-82.
- [3] Rulkens R. Semi-aromatic polyamide:US,9890247[P].2018-02-13.
- [4] Gohil J M, Ray P. A review on semi-aromatic polyamide TFC membranes prepared by interfacial polymerization:potential for water treatment and desalination[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 181:159-182.
- [5] 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. Synthesis and

- characterization of poly(decamethylene terephthalamide)[J]. Petrochemical Technology, 2008, 37(7):714-717.
- [6] Washio I, Ebata H, Ogasawara H, et al. Semi-aromatic polyamide resin composition and molded article containing same:US, Patent 9, 732,223[P]. 2017-08-15.
- [7] 邓如生. 工程塑料—尼龙 46[J]. 工程塑料应用, 1990, 18(1):50-53.
- Deng Rusheng. Engineering plastics—Nylon46[J]. Engineering Plastics Application, 1990, 18(1):50-53.
- [8] 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 Materials, 2002, 30(6):52-53.
- [9] 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.
- [10] 孙学科, 高红军, 麦堪成, 等. 基于 PA10T 的生物基耐高温聚酰胺的合成 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(2):1-5.
- Sun Xueke, Gao Hongjun, Mai Kancheng, et al. Synthesis of bio-based heat-resistant polyamide based on PA10T[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2):1-5.
- [11] Werpy T, Petersen G. Top value added chemicals from biomass[J]. Nato Advanced Science Institutes, 2004, 1(2):263-275.
- [12] 温笑菁, 易庆锋, 麦杰鸿, 等. 聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10T) 的结晶动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(1):72-77.
- Wen Xiaojing, Yi Qingfeng, Mai Jiehong, et al. Crystallization kinetics of poly(decamethylene terephthalamide)(PA10T)[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(1):72-77.
- [13] Nigel C, Paula D, Derya K, et al. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of composites of poly(propylene) and MWCNTs[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2018(1):99-110.
- [14] 王学火, 孙朝阳, 吕钰, 等. PTT 的等温与非等温结晶动力学研究 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(11):65-69.
- Wang Xuehuo, Sun Chaoyang, Lyu Yu, et al. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of PTT[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(11):65-69.
- [15] Wang Dong, Gao Jungang. Melting, nonisothermal crystallization behavior and morphology of polypropylene / random ethylene-propylene copolymer blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(3):670-678.
- [16] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19(10):1 142-1 144.
- [17] 王鹏, 黄威, 刘明巧, 等. 呋喃基聚酯的结构与性能关系研究进展 [J]. 高分子通报, 2017(4):33-41.
- Wang Peng, Huang Wei, Liu Mingqiao, et al. Advances in Relationship between Structure and Properties of furan-based polyesters[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2017(4):33-41.
- [18] 莫志深. 一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法 [J]. 高分子学报, 2008(7):656-661.
- Mo Zhishen. A method for studying the kinetics of non-isothermal crystallization of polymers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2008(7):656-661.
- [19] Kissinger H E, Chem A. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 2002, 29(11):1 702-1 706.

帝人推出超轻多材料复合汽车侧门模块 比钢制车门轻 35%

日本帝人株式会社旗下汽车复合物专业集团研发出一种多材料复合汽车车门,在符合所需的碰撞规格的同时,与传统的钢制车门相比,质量减轻了 35%。该车门模块由碳纤维片状模塑料 (SMC)、玻璃纤维 SMC 以及单向玻璃纤维增强型塑料制成,具有强度高、质量轻的特点。此外,该模块的成本、效率等同于铝门模块,而且能够实现金属所不能达到的深冲压和高度设计自由能力,而且还能承受传统汽车电子涂装工艺的高温。

该车门原型由帝人复合材料创新中心 (TCIC) 与帝人旗下大陆结构塑料控股公司联合研发。

现在,特别是在欧洲,越来越多的人开始采用坚固、轻量化且环保的模块来制造汽车零部件 (树脂制造的汽车尾门、

引擎盖、车顶等),以帮助减少二氧化碳排放,并扩大电动汽车的应用范围。

有些汽车制造商已经在量产汽车上配备了多材料侧门模块,但是,对于设计师来说仍具有很大的挑战性,因为此类组件必须满足苛刻的减震要求,以保护碰撞事故中的乘客,同时满足苛刻的抗疲劳强度要求,以承受重复打开和关闭车门造成的压力,以及在车内配备电线和信号组件等内部线束造成的压力。

日本帝人株式会社计划通过应用各种高性能材料和技术,继续提高其侧门模块的性能。凭借其在复合材料技术方面的优势,该公司的目标是在 2025 年前将推出一个车门商用模块,并成为全球知名的多材料汽车零部件供应商,在 2030 年实现约 20 亿美元 (约合 134.2 亿元人民币) 的销售额。

(盖世汽车)