

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.07.027

生物基聚酰胺及其单体研究进展

李秀峥, 李澜鹏, 曹长海, 王宜迪

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁大连 116045)

摘要: 基于生物基聚酰胺 (PA) 单体来源于可再生的生物质资源, 对石油依赖性低, 具有低碳、环保、可持续性等优点, 对比了商业化生物基 PA 的品种及其单体、原料、生物基组分比例和生产厂家及商标。根据合成 PA 的方法不同, 将生物基 PA 单体主分为二酸、二胺、内酰胺、芳香族单体等, 概述了生物基 PA 单体的制备方法、研究进展, 最后展望了生物基 PA 的应用和发展方向。

关键词: 生物基聚酰胺; 单体; 合成

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)07-0138-04

Research Progress of Bio-based Polyamide and Its Monomer

Li Xiuzheng, Li Lanpeng, Cao Changhai, Wang Yidi

(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Dalian 116045, China)

Abstract : Bio-based polyamide monomer is derived from renewable biomass resources, with low dependence on petroleum, low carbon, environmental protection, sustainability and other advantages. The varieties and monomers of bio-based polyamide monomer, raw materials, bio-based component ratios, and manufacturers and trademarks of the commercial bio-based polyamides were compared. According to different methods for synthesizing polyamides, bio-based polyamides were divided into diacids, diamines, lactams, and aromatic monomers. The preparation methods and research progress of bio-based polyamides were summarized. Finally, the application and development direction of bio-based polyamide were prospected.

Keywords : bio-based polyamide ; monomer ; synthesis

根据主链的化学组成, 聚酰胺 (PA) 可分为脂肪族 PA 胺、半芳族 PA 和芳族 PA 三种类型^[1]。脂肪族 PA 俗称尼龙, 广泛用于合成纤维、建筑材料、食品包装材料、工程树脂等领域。目前, 商业化生产的脂肪族 PA 主要有 PA6, PA10, PA11, PA12, PA46, PA66, PA610, PA612 等。PA66 是最早得到的脂肪族 PA 产品, 1930 年由 Carothers 和 Hill 在杜邦的实验室中合成, 1935 年实现全面生产。PA66 耐腐蚀性、抗冲击能力强, 耐热性佳, 成本低, 在工业、服装、工程塑料等领域应用广泛^[2]。PA56 结构与性能和 PA66 接近, 且染色性能更优, 凯赛公司开发出了名为泰纶 (Teryl) 的可商业化生产的 PA56^[3]。半芳族 PA 的聚合物主链中有脂族基团和芳族基团, 如聚对苯二甲酰胺 (PPAs)。与脂肪族 PA 相比, 半芳族 PA 具有更高的力学强度和更好的耐热性。半芳族 PA 可用作热工程材料和高性能材料, 已在海洋、汽车工业、

石油工业、电子、机械、家用电器、医疗器械、个人护理等领域得到应用。商品化生产的半芳族 PA 主要有杜邦的 Zytel HTN PA6T, Solvay 的 Amodel PA6T, EMS-GRIVORY 的 Grilamid HT PA6T, Mitsui 的 ARLEN PA6T / 66, Evonik 的 VESTAMID HT+PA6T / X, PA10T / X, Kuraray 的 Genesta PA9T^[4-5]。芳族 PA 中至少 85% 的酰胺键直接连接两个芳族基团^[6-7], 具有优异的耐热性和力学强度, 化学稳定性强, 但溶解性和加工性差。芳族 PA 是高性能材料, 可用作金属或陶瓷的替代品、高性能合成纤维、电绝缘材料、密封材料、复合材料等。芳族 PA 的商业化产品有杜邦的 Kevlar PPPTA 和 Nomex PMPI。此外, 还有芳族 PA 具有液晶性质如杜邦的固态 Kevlar PPPT^[8]。PA 还可以与无机纳米粒子进行杂化, 得到高性能的 PA 纳米粒子杂化材料^[9]。笔者现就生物基 PA 及其基体的研究进展做一介绍。

通讯作者: 李澜鹏, 博士, 高级工程师, 主要从事生物质资源转化研究 E-mail: lilanpeng.fshy@sinopec.com

收稿日期: 2018-04-18

引用格式: 李秀峥, 李澜鹏, 曹长海, 等. 生物基聚酰胺及其单体研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(7):138-141, 145.

Li Xiuzheng, Li Lanpeng, Cao Changhai, et al. Research progress of bio-based polyamide and its monomer[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(7):138-141, 145.

1 生物基 PA 品种

生物基 PA 以可再生的生物质资源为起始原料,低碳、环保、可持续性强,符合“绿色化学”的要求,与石油基 PA 相比具有一定的优势。目前,一些生物基 PA 已实现商品化,包括完全生物基 PA410, PA1010 和 PA11,以及部分生物基 PA610, PA1012 和 PA10T 等,见表 1。

表 1 部分商品化生物基 PA

品种	单体	原料来源	生物基含量 / %	生产厂家及商标
PA410	癸二酸 丁二胺	蓖麻油 丙烯酸腈	69	帝斯曼 EcoPaXX
PA610	癸二酸 己二胺	蓖麻油 丁二烯	63	巴斯夫 Ultramid S Balance, 巴斯夫 EMS-GRIVORY Grilamid 2S, 赢创 VESTAMID Terra HS, 索尔维 Technyl eXten, 杜邦 Zytel RS LC3030, 阿科玛 Rilsan S, 苏州翰普 Hiprolon 70
PA1010	癸二酸 癸二胺	蓖麻油 蓖麻油	100	巴斯夫 EMS-GRIVORY Grilamid 1S, 赢创 VESTAMID Terra DS, 杜邦 Zytel RS LC1000, 阿科玛 Rilsan T, 苏州翰普 Hiprolon 200, Hiprolon 211
PA1012	十二碳 二元酸 癸二胺	烷烃 蓖麻油	45	赢创 VESTAMID Terra DD, 苏州翰普 Hiprolon 400
PA11	11-氨基酸	蓖麻油	100	阿科玛 Rilsan PA11, 苏州翰普 Hiprolon 11
PA10T	对苯 二甲酸 癸二胺	苯 蓖麻油	50	巴斯夫 EMS-GRIVORY Grilamid HT3, 赢创 VESTAMID HTplus M3000

2 生物基 PA 单体

常用的 PA 合成方法有两种,一种是二酸与二胺或 γ -氨基酸的缩聚反应,例如己二酸与 1,6-己二胺缩聚制备 PA66;另一种是内酰胺的开环聚合,例如己内酰胺开环聚合制备 PA6。用于 PA 合成的生物基单体主要有二酸、二胺、内酰胺、芳香族单体等。

2.1 生物基脂肪二酸

丁二酸俗称琥珀酸,是天然存在的二羧酸。丁二酸的生产方法主要有化学法和生物发酵法,化学法主要是通过马来酸或酸酐的催化氢化生产琥珀酸,全世界每年生产 3~5 万 t^[10]。化学合成法因污染环境、生产工艺复杂、成本较高等原因,发展受到限制。琥珀酸还能够以可再生资源为原料通过微生物发酵法来生产。发酵法生产丁二酸成本低、对环境污染小,并且在发酵过程中温室气体 CO₂ 可作为原料之一被微生物吸收利用。因此,开发高效的微生物发酵法生产

丁二酸具有十分重要的经济和环境效益。目前,Reverdia, Succinity, Bioamber 和 Myriant 四家公司建立了用于生产生物基琥珀酸的设施^[11]。

衣康酸是一种不饱和生物发酵产物单体,具有较强的生物降解能力,早期已使用土曲霉通过糖发酵进行工业生产^[12]。目前的衣康酸产量每年约 8 万 t,主要生产国家为美国、中国、日本和法国。为了降低成本和提高可持续性,目前的研究主要集中在诱变工艺方法和廉价原料的开发^[13]。低成本的衣康酸及其聚合物将广泛应用于新材料、医药、食品、造纸等领域^[14]。

己二酸主要用于生产 PA66^[15],目前全球己二酸市场约为 400 万 t/a^[16],超过 90% 的己二酸是通过使用浓硝酸氧化环己醇或 KA-油(环己醇和环己酮的混合物)得到^[17]。近年来,已经开发了两种生物基己二酸的生物合成途径:(1)生物衍生的前体如顺,顺-粘康酸或 D-葡萄糖二酸的化学催化转化;(2)使用酵母直接生物转化植物油和糖^[18]。

壬二酸又名杜鹃花酸,可用于生产 PA66,壬二酸可采用氧化裂解法从不饱和脂肪酸制得。反应所用的氧化剂有臭氧、高锰酸钾、双氧水、硝酸等。常用的不饱和脂肪酸有油酸、亚油酸、蓖麻油等,其中最常用的原料是油酸^[19]。油酸是单一不饱和的十八碳脂肪酸,棉籽油、大豆油、米糠油和猪、牛、羊等动物油脂均可用来生产油酸。现在工业上多采用臭氧作为氧化剂分解油酸的工艺,如图 1 所示。

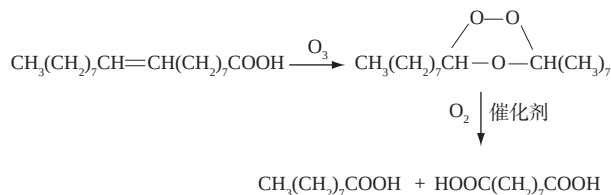


图 1 油酸制备壬二酸

癸二酸又称皮脂酸,是一种非常重要的化工原料,癸二酸工业生产方法较多,传统的蓖麻油裂解过程中,蓖麻油和碱(如 NaOH)加热至 180~270℃,蓖麻油经过皂化后生成蓖麻油酸和甘油,蓖麻油酸进一步裂解,得到癸二酸和仲辛醇,如图 2 所示。虽然癸二酸的产率较低,但该合成路线仍具备一定的成本优势^[20]。

由于碳 10 以上的二元酸自然界中不存在,因此只能通过人工合成获取。十二碳二元酸的合成方法有化学合成法和微生物发酵法。化学法生产十二碳二元酸主要以丁二烯为原料,工艺复杂,条件苛刻,收率低,成本高,且环境污染严重,难以实现大规模工业化生产。微生物发酵法主要以正构烷烃为发酵底物,利用微生物特有的氧化性能进行发酵得到十二碳二元酸。该方法工艺简单,条件温和,可实现大规模

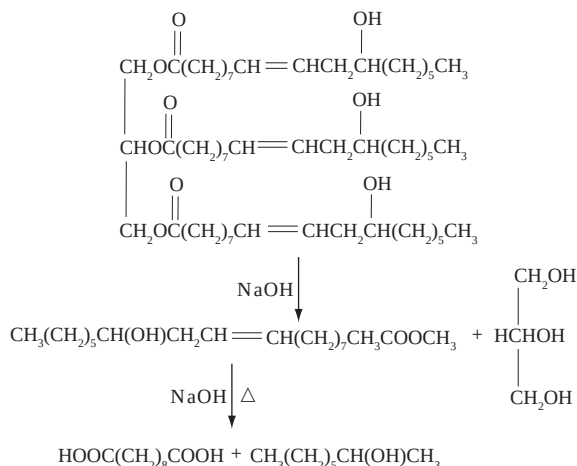


图2 蓖麻油制备癸二酸

生产。大连石油化工研究院开发的十二碳二元酸制备工艺路线已经过小试及中试试验验证,工艺路线合理,获得的产品质量优异。此外,辛二酸也可以从植物油转化的生物基单体获得^[21]。

2.2 生物基脂肪二胺

1,4-丁二胺(1,4-BDA)又名腐胺,天然产生于生物活体或尸体中氨基酸的分解。在生物体内,鸟氨酸在鸟氨酸脱羧酶的作用下脱羧降解,产生少量的1,4-BDA。1,4-BDA可用于生产工程塑料和高性能材料,如PA46、PA410和PA4T。1,4-BDA在工业上可通过化学合成方法由汽油基的1,4-二氯-2-丁烯或1,4-二卤代丁烷或丁二腈进行生产,还可通过生物质衍生的琥珀酸进行化学转化或使用工程大肠杆菌菌株发酵糖类来合成生物基的1,4-BDA^[22]。

1,5-戊二胺(1,5-PDA)又名尸胺,与1,4-BDA相同,都是通过动物蛋白腐败水解产生的,戊二胺是L-赖氨酸在L-赖氨酸脱羧酶作用下脱羧的产物,结构上与己二胺互为同系物,可以代替己二胺用来合成新型PA如PA510。与1,4-BDA生产过程类似,1,5-PDA的原料来自汽油制得的1,5-二氯戊烷,戊二腈或戊二醛。此外,可通过微生物使赖氨酸脱羧的生物合成方法来生产1,5-PDA^[23],还可利用代谢工程发酵糖生产生物基1,5-PDA。目前,国泰工业生物技术(中国上海)已经实现生物基1,5-PDA的工业化规模生产^[24]。

1,6-己二胺(1,6-HDA)用于PA66, PA610和PA6T的合成,目前在工业上由石油基丁二烯或丙烯生产。最近研究表明,生物基1,6-HDA可通过化学催化来自碳水化合物己二酸^[25]或1,6-己二醇^[26]得到,也可通过发酵途径产生^[16]。生物基1,6-HDA的商业化生产已处于准备阶段。

1,10-癸二胺(1,10-DDA)可以由蓖麻油制备癸二酸腈化、胺化得到,分别与癸二酸、十二碳二元酸、对苯二甲酸

缩聚能够得到PA1010, PA1012, PA10T^[27]。

2.3 生物基内酰胺

内酰胺存在于天然化合物中,如 α -亚烷基- γ -内酰胺、 α -亚烷基- δ -内酰胺、 β -内酰胺等,可应用于香水、制药等行业。由于结构复杂、成本较高等原因,由天然内酰胺为原料合成PA研究较少。 ϵ -己内酰胺是合成PA6的重要原料,PA6广泛用于汽车、电子电器、船舶等组件及包装薄膜等行业。己内酰胺生产方法主要有环己酮-羟胺法、甲苯法、光化学亚硝法及氨肟化法等。其中,环己酮-羟胺法是目前己内酰胺的主要生产方法,工艺中用到了有毒的羟胺及强腐蚀性的浓硫酸,污染环境,且反应物多为石油基原料,属于非可再生资源,其他传统方法也存在着原料价格高、生产工艺复杂、腐蚀设备、污染环境等问题。新的己内酰胺生产技术研究主要集中在改变原料及开发新的催化剂及工艺方面。中国石化石油化工科学研究院开发了单釜连续淤浆床与钛硅分子筛集成用于环己酮氨肟化合成环己酮肟;非晶态合金催化剂与磁稳定床集成用于己内酰胺加氢精制的己内酰胺绿色生产技术,工业化后产生了重大的经济效益和生态效益^[28]。

内酰胺也可从生物质原料转化,目前已有从糖衍生的赖氨酸^[29]、生物基1,3-丁二烯^[30]、生物基5-羟甲基-糠醛(HMF)^[31]等生产 ϵ -己内酰胺的方法。 ϵ -己内酰胺可与PTA和聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)合成具有酰胺结构的PTA改性热塑性PA弹性体(TPAE)。不同实验条件可得到不同性能的TPAE^[32]。

2.4 生物基芳族单体

在工业上,对苯二甲酸(PTA)以对二甲苯(PX,来源于石脑油)为原料,在乙酸溶剂中以醋酸钴和乙酸锰为催化剂,以空气中的氧气为氧化剂发生氧化反应而制成。近年来,PTA生产技术的发展主要围绕着生产工艺的优化及简化、高技术含量设备的使用、绿色环保节能技术的采用等方面,以降低投资,提高产能,减少物耗及能耗^[33]。沅江华龙催化科技有限公司郭灿城等^[34]开发出一种基于气液固多相反应分离同步反应器利用空气氧化对二甲苯生产PTA的方法,该方法实现了PTA高转化率、高收率的连续化生产,提高了生产效率,降低了生产成本。中国石化上海石油化工研究院肖忠斌等^[35]开发出一种粗PTA加氢精制催化剂,该方法得到的催化剂较现有技术得到的催化剂活性高。PTA主要用作生产芳香族聚酯和芳香族PA(如PPA, PA10T)的前体。目前PTA的全球市场规模每年约3000万t,预计到2020年将增至6000万t^[16]。虽然目前已有生物基PTA的生产技术^[36],但市面上仍没有商业化的生物基PTA。

2,5-呋喃二甲酸(FDCA)可以作为石油基TPA的理想

替代物。欧盟专家组认为 PDCA 不会在人体内发生积累风险。化学法制备 FDCA 起始原料有四种,分别为 5-羟甲基糠醛(HMF)、糠酸糠醛、己糖二酸和二甘醇酸^[37]。以上几种起始原料都可由生物质资源制得,例如 HMF 可由己糖(葡萄糖、果糖等)脱水环化生成,而己糖二酸可由己糖(葡萄糖、半乳糖等)氧化生成,二甘醇酸可由生物基乙醇脱水转化成乙烯,然后氧化得到环氧乙烷,再水合转化成二甘醇,最后氧化生成。生物法制备 FDCA 主要以 HMF 为起始原料。以 HMF 为原料采用化学法生产 FDCA 时,大多需要高温、高压条件,而且会用到大量有机溶剂,不符合绿色化学的要求,而生物催化通常可以在相对温和的条件下进行,利用生物酶催化剂将 HMF 转化为 FDCA 更加绿色。W. P. Dijkman 等^[38]利用一种来自葡萄糖-甲醇-胆碱氧化还原酶家族的 HMF 氧化酶制备 FDCA,该氧化酶有较高的催化活性。Qin Y Z 等^[39]用酶工具箱可以选择性催化氧化 HMF 分别得到 DFF, HMFC, FFCA 和 FDCA。目前,荷兰 Avantium 可以在工业上化学合成 FDCA,预计价格比生物基和汽油基 TPA 低^[16]。FDCA 可取代部分 TPA 与癸二酸进行共聚合,得到耐高温的聚对苯二甲酰癸二胺/聚吡喃二甲酰癸二胺(PA10T/10F)共聚物,与 PA10T 相比具有更高生物基含量,并可通过改变反应条件优化产品性质^[40]。

3 结语

PA 是一种非常重要的高分子聚合物材料,在合成纤维、工程塑料、工程树脂等方面有着重要的应用。生物基 PA 从可再生的生物质资源出发进行制备,符合“绿色化学”的要求。虽然要实现生物基 PA 的规模化生产仍面临技术难度大、生产成本低、生产装置经济性差等问题,但利用生物质资源制备高性能高分子材料是一个重要的发展趋势,对于生物基 PA 单体的研究,尤其是 PA66, PA6 等需求量大的 PA 生物基单体的研究意义重大。通过改性制备更高性能的 PA 材料也是一个重要的研究方向。

参考文献

- [1] 伦瑞欣. 生物基长碳链尼龙纤维的制备及结构性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
Lun Ruixin. Study on preparation and structure and properties of biological long carbon chain nylon fiber. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [2] 华阳, 等. 弹性体, 2010, 20(6):83-87.
Hua Yang, et al. China Elastomerics, 2010, 20(6):83-87.
- [3] 李新彤, 等. 纺织导报, 2017(10):62-65.
Li Xintong, et al. Textile Guide, 2017(10):62-65.
- [4] Kabasci S. Polyamides from biomass derived monomers—Bio-Based Plastics: Materials and Applications[M]. John Wiley & Sons Ltd, 2013:275-293.
- [5] Zhang G, et al. Rsc Advances, 2015, 5(62):49 958-49 967.
- [6] Marchildon K. Macromolecular Reaction Engineering, 2011, 5(1):22-54.
- [7] García J M, et al. Progress in Polymer Science, 2010, 35(5):623-686.
- [8] Samui A B, et al. Liquid crystal polyesters—Handbook of engineering and speciality thermoplastics: Polyethers and Polyesters, Volume 3[M]. John Wiley & Sons, Inc, 2011:271-347.
- [9] 方秀苇, 等. 工程塑料应用, 2007, 35(3):67-70.
Fang Xiuwei, et al. Engineering Plastics Application, 2007, 35(3):67-70.
- [10] Jansen M L, et al. Current Opinion in Biotechnology, 2014, 30:190-197.
- [11] Choi S, et al. Metabolic Engineering, 2015, 28:223-239.
- [12] 何敏超, 等. 中国酿造, 2012, 31(11):8-12.
He Minchao, et al. China Brewing, 2012, 31(11):8-12.
- [13] Okabe M, et al. Applied Microbiology & Biotechnology, 2009, 84(4):597-606.
- [14] 季栋, 等. 生物加工过程, 2013, 11(2):73-80.
Ji Dong, et al. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2013, 11(2):73-80.
- [15] 郝敬泉, 等. 现代化工, 2012, 32(8):1-4.
Hao Jingquan, et al. Modern Chemical Industry, 2012, 32(8):1-4.
- [16] Harmsen P F H, et al. Biofuels Bioproducts & Biorefining, 2014, 8(3):306-324.
- [17] Vyver S V D, et al. Catalysis Science & Technology, 2013, 3(6):1 465-1 479.
- [18] 韩丽, 等. 生物工程学报, 2013, 29(10):1 374-1 385.
Han Li, et al. Chinese Journal of Biotechnology, 2013, 29(10):1 374-1 385.
- [19] 谷志勇, 等. 精细石油化工, 1998(6):40-44.
Gu Zhiyong, et al. Speciality Petrochemicals, 1998(6):40-44.
- [20] Ogunniyi D S. Bioresource Technology, 2006, 97(9):1 086-1 091.
- [21] Ayorinde F O, et al. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1988, 65(11):1 774-1 777.
- [22] Qian Z G, et al. Biotechnology & Bioengineering, 2009, 104(4):651-62.
- [23] 李东霞, 等. 生物工程学报, 2014, 30(2):161-174.
Li Dongxia, et al. Chinese Journal of Biotechnology, 2014, 30(2):161-174.
- [24] Choi S, et al. Metabolic Engineering, 2015, 28:223-239.
- [25] Boussie T R, et al. US8501989[P]. 2013-08-06.
- [26] Dias E L, et al. US2014343323A1[P]. 2014-11-20.

- [14] Mokaloba N. Science and Technology, 2017, 9(3):31–40.
- [15] Wu Lingyan, et al. Fibers and Polymers, 2016, 17(12):2 153–2 161.
- [16] Sun Zhanying, et al. Journal of Composite Materials, 2016, 50(27):3 809–3 816.
- [17] Ibrahim I D, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2017, 25(2):427–434.
- [18] Oluwole O I, et al. West Indian Journal of Engineering, 2016, 39(1):9–16.
- [19] Naushad M, et al. Journal of Composite Materials, 2017, 51(8):1 087–1 097.
- [20] Li Xiaoping, et al. Industrial Crops and Products, 2017, 97:465–468.
- [21] Panaitescua D M, et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 37:137–146.
- [22] Ma Li, et al. AIP Conference Proceedings, 2017(1):1–5.
- [23] Sullins T, et al. Composites Part B:Engineering, 2017, 114:15–22.
- [24] Doinaiorga M, et al. Materiale Plastice, 2013, 50(4):296–299.
- [25] Seki Y. Science and Engineering of Composite Materials, 2017, 24(2):203–212.
- [26] George G, et al. Fibers and Polymers, 2017, 18(5):948–956.
- [27] Jeong H, et al. Fibers and Polymers, 2016, 17(4):540–552.
- [28] Siddiquee K M, et al. American Journal of Engineering Research, 2016, 3(1):200–206.

普立万推出一款用于手机壳的 TPE 材料, 可防蓝色牛仔裤着色

普立万公司推出了一款全新的热塑性弹性体 (TPE) 材料 Versaflex™ CE3320-70, 这种材料能够防止蓝色牛仔裤对白色和浅色手机外壳的染色。

普立万特种工程材料全球营销总监, Michelle Hearn 表示:“领先的手机外壳品牌商一直在寻找一种蓝色牛仔裤抗染料材料, 提供更大的设计自由度。我们这款防染的热塑性弹性体除了提高设计能力之外, 还提供供应链柔性和易于处理, 这是各品牌将其白色和浅色的手机外壳快速、高效地推向市场所需要的。”

使用 Versaflex™ CE3320-70 能帮助品牌避免硅胶的采购和制造问题。应用在白色和浅色手机壳时, 经得起蓝色牛仔染色。

使用硅胶或 TPU 材料的品牌一直在寻求一种替代方案, 其原因有很多, 包括硅树脂长采购交货期和加工挑战, 以及 TPU 无法克服接触蓝色牛仔裤而不染色。

为测试材料的有效性, 普立万使用了测量蓝色牛仔裤在汽车座椅上着色同样严格的测试方法。Versaflex™ CE3320-70 显示没有染色的迹象, 与行业基准的白色硅胶外壳相当。

除了对蓝色牛仔裤耐染性, 新的 Versaflex CE 材料还提供了制造商在消费材料上需求的性能, 它能在承受紫外线的照射下, 经得起防晒霜、洗手液和异丙醇的考验。这种可回收的热塑性塑料也比硅树脂处理速度快, 在包覆成型时也能很好地附着在聚碳酸酯上。

这个新的 Versaflex 产品可以根据规格预着色, 或者和普立万的 OnColor™ 色母粒、着色剂一起使用。

(环球聚氨酯网)

(上接第 141 页)

- [27] 戴军, 等. 塑料科技, 2011, 39(5):72–75.
- Dai Jun, et al. Plastics Science and Technology, 2011, 39(5):72–75.
- [28] 孙斌, 等. 化学通报, 2011, 74(11):999–1 003.
- Sun Bin, et al. Chemistry, 2011, 74(11):999–1 003.
- [29] 张云芝. 精细石油化工, 1986(3):14–17.
- Zhang Yunzhi, et al. Speciality Petrochemicals, 1986(3):14–17.
- [30] 张伦, 等. 化学工业与工程, 2004, 21(1):48–52.
- Zhang Lun, et al. Chemical Industry and Engineering, 2004, 21(1):48–52.
- [31] Buntara T, et al. Angewandte Chemie, 2011, 50(31):7 083–7 087.
- [32] 石坤, 等. 工程塑料应用, 2016, 44(12):14–19.
- Shi Kun, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(12):14–19.
- [33] 聂明文. 乙醛醋酸化工, 2014(6):20–25.
- Nie Mingwen, et al. Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates, 2014(6):20–25.
- [34] 郭灿城, 等. CN103772182B[P]. 2015-06-17.
- Guo Chancheng, et al. CN103772182B[P]. 2015-06-17.
- [35] 肖忠斌, 等. CN104549240A[P]. 2015-04-29.
- Xiao Zhongbin, et al. CN104549240A[P]. 2015-04-29.
- [36] Williams C L, et al. ACS Catalysis, 2012, 2(6):935–939.
- [37] 周佳栋, 等. 高分子学报, 2016(1):1–13.
- Zhou Jiadong, et al. Acta Polymerica Sinica, 2016(1):1–13.
- [38] Dijkman W P, et al. ACS Catal, 2015, 5(3):1 833–1 839.
- [39] Qin Y Z, et al. Green Chem, 2015, 17:3 718–3 722.
- [40] 孙学科, 等. 工程塑料应用, 2017, 45(2):1–5.
- Sun Xueke, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2):1–5.