



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115260487 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 18

(21) 申请号 202211099155.6

(22) 申请日 2022.09.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115260487 A

(43) 申请公布日 2022.11.01

(66) 本国优先权数据
202211068471.7 2022.08.30 CN

(73) 专利权人 浙江新力新材料股份有限公司
地址 325200 浙江省温州市瑞安市飞云街
道飞云新区F地块(浦口村)

(72) 发明人 马炼 夏中云 杨克俭 路丹
何光付 刘文 尤星云 张慧
毛燕青

(74) 专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 32256
专利代理师 王锋

(51) Int. Cl.
C08G 69/30 (2006.01)
C08G 69/26 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 109517165 A, 2019.03.26
审查员 唐少华

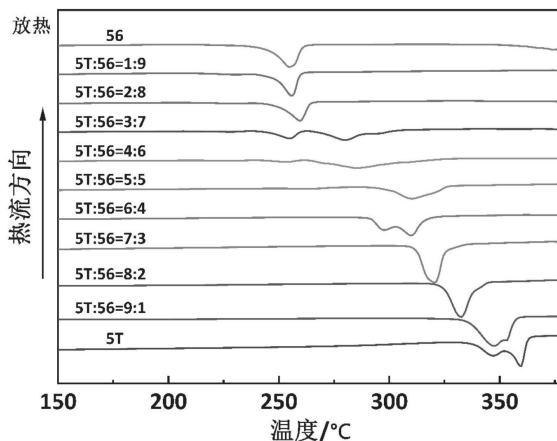
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

一种低吸水性生物基聚酰胺树脂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种低吸水性生物基聚酰胺树脂及其制备方法与应用。所述制备方法包括：使对苯二甲酸、脂肪族二元酸分别与戊二胺反应，制得对苯二甲酸盐和脂肪族二元酸盐；在保护气氛的密闭条件下，使包含所述对苯二甲酸盐、脂肪族二元酸盐、对苯二甲酸二哌啶、反应助剂和水的混合反应体系发生预缩聚反应，制得预聚物；以及，使所述预聚物发生固相反应，制得低吸水性生物基聚酰胺树脂。本发明提供的低吸水性生物基聚酰胺树脂具有高熔点、高强度、良好韧性，特别是低吸水性，同时戊二胺单体来源于天然可再生的生物基原料，具有环境友好性；同时本发明提供的制备方法工艺简单，反应条件温和。



1. 一种低吸水性生物基聚酰胺树脂的制备方法,其特征在于包括:

使对苯二甲酸、脂肪族二元酸分别与戊二胺反应,制得对苯二甲酸盐和脂肪族二元酸盐;

在保护气氛的密闭条件下,使包含所述对苯二甲酸盐、脂肪族二元酸盐、对苯二甲酸二哌啶、反应助剂和水的混合反应体系发生预缩聚反应,制得预聚物;其中,所述混合反应体系中对苯二甲酸二哌啶的添加量为对苯二甲酸盐、脂肪族二元酸盐两者之和的0.1~1wt%;

以及,使所述预聚物发生固相反应,制得低吸水性生物基聚酰胺树脂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于包括:将对苯二甲酸溶于水,并于60℃加入戊二胺进行成盐反应,同时控制所述成盐反应终点时所获溶液的pH值为7.5~7.9,之后经抽滤、洗涤、干燥处理,制得所述对苯二甲酸盐;其中,所述对苯二甲酸与戊二胺的摩尔比为1:1~1:1.05;所述苯二甲酸、戊二胺的两者之和与水的质量比为100:120~100:200。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于包括:将脂肪族二元酸溶于水,并于60℃加入戊二胺进行成盐反应,同时控制所述成盐反应终点时所获溶液的pH值为7.5~7.9,之后经抽滤、洗涤、干燥处理,制得所述脂肪族二元酸盐;

其中,所述脂肪族二元酸与戊二胺的摩尔比为1:1~1:1.05;所述脂肪族二元酸、戊二胺的两者之和与水的质量比为100:120~100:200。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述脂肪族二元酸选自己二酸、辛二酸、十二二酸中的任意一种或两种以上的组合。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述脂肪族二元酸盐选自己二酸盐、辛二酸盐、十二二酸盐中的任意一种或两种以上的组合。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于包括:将所述对苯二甲酸盐、脂肪族二元酸盐、对苯二甲酸二哌啶、反应助剂与水混合形成所述混合反应体系,在保护性气氛下使所述混合反应体系的气压升至1.2~1.6MPa,之后将所述混合反应体系的温度升至210~230℃并于气压为1.4~1.8MPa的条件下进行预缩聚反应1~2h,制得所述预聚物。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述混合反应体系中对苯二甲酸盐与脂肪族二元酸盐的摩尔比为6:4~5:5。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述混合反应体系中水的添加量为对苯二甲酸盐、脂肪族二元酸盐两者之和的20~30wt%。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述反应助剂选自自封端剂和/或催化剂;

其中,所述封端剂选自苯甲酸、对苯二甲酸、2-萘甲酸、邻苯二甲酸酐中的任意一种或两种以上的组合;所述混合反应体系中封端剂的添加量为对苯二甲酸盐、脂肪族二元酸盐两者之和的0.2~1.0wt%;

所述催化剂选自次磷酸钠、磷酸、亚磷酸、偏磷酸中的任意一种或两种以上的组合;所述混合反应体系中催化剂的添加量为对苯二甲酸盐、脂肪族二元酸盐两者之和的0.1~1.0wt%。

10. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述对苯二甲酸二哌啶的制备方法包括:将哌啶、四氢呋喃与三乙胺混合,并于0~5℃的冰水浴反应条件下缓慢滴加入对苯二甲酰氯/四氢呋喃溶液进行反应,制得所述对苯二甲酸二哌啶;

其中,所述对苯二甲酰氯与哌啶的摩尔比为2.1~2.2:1;所述三乙胺与哌啶的质量比为1:1;所述四氢呋喃的加入量为哌啶和对苯二甲酰氯总质量的10~15倍。

11. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于包括:将所述预聚物置于增粘装置,再将所述预聚物的温度升至220~240℃,并在氮气吹扫下进行固相反应6~10h,制得所述低吸水性生物基聚酰胺树脂。

一种低吸水性生物基聚酰胺树脂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料合成技术领域,具体涉及一种低吸水性生物基聚酰胺树脂及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 生物基聚酰胺(尼龙),尤其是半芳香族生物基耐高温尼龙,单体来源于生物基原料,低碳环保;得益于其主链分子结构中的强氢键作用和一定长度的饱和烷烃碳链存在,使得其同时具备高耐热性、优异机械强度和良好的加工成型性能特点。作为综合性能极为优异的一种生物基塑料,可广泛应用于电子电器、5G通讯、轨道交通、汽车行业等领域。但实际应用中由于尼龙分子链中富含酰胺键,使其具有吸水性,易影响制品尺寸稳定性,因此开发具有低吸水性的高强韧生物基高温尼龙具有重要的现实意义。

[0003] 专利CN112029090A中公开了一种耐高温低吸水的聚酰胺共聚物5XT及其制备方法,以戊二胺、对苯二甲酸单体为共聚结构单元1,脂肪族二酸及脂肪族二胺单体为共聚结构单元2,通过水溶液预聚合及熔融后聚合工艺制备得到PA5XT;该方法未考虑到半芳香族尼龙普遍存在的熔点温度高于分解温度的可能性,针对该体系熔融聚合不具有普适性;且该法制得的PA5XT优选吸水率为5-7%,无法满足尼龙制品实际应用中低吸水性率的使用要求;专利CN108003341A中公开了一种耐高温低吸水率共聚尼龙及其制备方法,采用尼龙66链段与芳香族链段进行共聚反应,获得PA66/XT/XI。虽该法制备的高温共聚尼龙吸水率可达0.3-0.9%,但其制备工艺温度过高,易产生副反应,且单体均来源于石油基,不利于可持续发展。

发明内容

[0004] 本发明的主要目的在于提供一种低吸水性生物基聚酰胺树脂及其制备方法与应用,以克服现有技术的不足。

[0005] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0006] 本发明实施例提供了一种低吸水性生物基聚酰胺树脂的制备方法,其包括:

[0007] 使对苯二甲酸、脂肪族二元酸分别与戊二胺反应,制得对苯二甲酸盐和脂肪族二元酸盐;

[0008] 在保护气氛的密闭条件下,使包含所述对苯二甲酸盐、脂肪族二元酸盐、对苯二甲酸二嗪啉、反应助剂和水的混合反应体系发生预缩聚反应,制得预聚物;

[0009] 以及,使所述预聚物发生固相反应,制得低吸水性生物基聚酰胺树脂。

[0010] 本发明实施例还提供了前述的制备方法制得的低吸水性生物基聚酰胺树脂。

[0011] 本发明实施例还提供了前述的低吸水性生物基聚酰胺树脂在电子电器、5G通讯、轨道交通或汽车领域中的用途。

[0012] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:本发明提供的低吸水性生物基聚酰胺树脂具有高熔点、高强度、良好韧性,特别是低吸水性,同时戊二胺单体来源于天然可再

生的生物基原料,具有环境友好性;同时本发明提供的制备方法工艺简单,反应条件温和。

附图说明

[0013] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明中记载的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0014] 图1是本发明一典型实施例中所合成的对苯二甲酸二哌啶的核磁氢谱图;

[0015] 图2是本发明一典型实施例中不同单体比例制备的生物基耐高温PA5T/56树脂的DSC熔融曲线图;

[0016] 图3是本发明一典型实施例中不同单体比例制备的生物基耐高温PA5T/56树脂的DSC结晶曲线图;

[0017] 图4是本发明一典型实施例中不同单体比例制备的生物基耐高温PA5T/58树脂的DSC熔融曲线图;

[0018] 图5是本发明一典型实施例中不同单体比例制备的生物基耐高温PA5T/58树脂的DSC结晶曲线图;

[0019] 图6是本发明一典型实施例中不同单体比例制备的生物基耐高温PA5T/512树脂的DSC熔融曲线图;

[0020] 图7是本发明一典型实施例中不同单体比例制备的生物基耐高温PA5T/512树脂的DSC结晶曲线图。

具体实施方式

[0021] 鉴于现有技术的缺陷,本案发明人经长期研究和大量实践,得以提出本发明的技术方案,下面将对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0022] 具体的,作为本发明技术方案的一个方面,其所涉及的一种低吸水性生物基聚酰胺树脂的制备方法包括:

[0023] 使对苯二甲酸、脂肪族二元酸分别与戊二胺反应,制得对苯二甲酸盐(记为:PA5T盐)和脂肪族二元酸盐(记为:PA5X盐);

[0024] 在保护气氛的密闭条件下,使包含所述对苯二甲酸盐、脂肪族二元酸盐、对苯二甲酸二哌啶、反应助剂和水的混合反应体系发生预缩聚反应,制得预聚物(记为:PA5T/5X预聚物);

[0025] 以及,使所述预聚物发生固相反应,制得低吸水性生物基聚酰胺树脂。

[0026] 在一些优选实施方案中,所述制备方法包括:将对苯二甲酸溶于水,并于60℃加入戊二胺进行成盐反应,同时控制所述成盐反应终点时所获溶液的pH值为7.5~7.9,之后经抽滤、洗涤、干燥处理,制得所述对苯二甲酸盐。

[0027] 进一步地,所述对苯二甲酸与戊二胺的摩尔比为1:1~1:1.05。

[0028] 进一步地,所述苯二甲酸、戊二胺的两者之和与水的质量比为100:120~100:200。

[0029] 在一些优选实施方案中,所述制备方法包括:将脂肪族二元酸溶于水,并于60℃加入戊二胺进行成盐反应,同时控制所述成盐反应终点时所获溶液的pH值为7.5~7.9,之后经抽滤、洗涤、干燥处理,制得所述脂肪族二元酸盐。

[0030] 进一步地,所述脂肪族二元酸与戊二胺的摩尔比为1:1~1:1.05。

[0031] 进一步地,所述脂肪族二元酸、戊二胺的两者之和与水的质量比为100:120~100:200。

[0032] 在一些优选实施方案中,所述脂肪族二元酸包括己二酸、辛二酸、十二二酸中的任意一种或两种以上的组合,且不限于此。

[0033] 在一些优选实施方案中,所述脂肪族二元酸盐包括己二酸盐(PA56盐)、辛二酸盐(记为:PA58盐)、十二二酸盐(记为:PA510盐)中的任意一种或两种以上的组合,且不限于此。

[0034] 在一些优选实施方案中,所述制备方法包括:将所述对苯二甲酸盐、脂肪族二元酸盐、对苯二甲酸二哌啶、反应助剂与水混合形成所述混合反应体系,在保护性气氛下使所述混合反应体系的气压升至1.2~1.6MPa,之后将所述混合反应体系的温度升至210~230℃并于气压为1.4~1.8MPa的条件下进行预缩聚反应1~2h,制得所述预聚物。

[0035] 在一些优选实施方案中,所述混合反应体系中对苯二甲酸盐与脂肪族二元酸盐的摩尔比为6:4~5:5。

[0036] 在一些优选实施方案中,所述混合反应体系中对苯二甲酸二哌啶的添加量为对苯二甲酸盐、脂肪族二元酸盐两者之和的0.1~1wt%。

[0037] 在一些优选实施方案中,所述混合反应体系中水的添加量为对苯二甲酸盐、脂肪族二元酸盐两者之和的20~30wt%。

[0038] 在一些优选实施方案中,所述反应助剂包括自封端剂和/或催化剂。

[0039] 进一步地,所述封端剂包括苯甲酸、对苯二甲酸、2-萘甲酸、邻苯二甲酸酐中的任意一种或两种以上的组合,且不限于此。

[0040] 进一步地,所述混合反应体系中封端剂的添加量为对苯二甲酸盐、脂肪族二元酸盐两者之和的0.2~1.0wt%。

[0041] 进一步地,所述催化剂包括次磷酸钠、磷酸、亚磷酸、偏磷酸中的任意一种或两种以上的组合,且不限于此。

[0042] 进一步地,所述混合反应体系中催化剂的添加量为对苯二甲酸盐、脂肪族二元酸盐两者之和的0.1~1.0wt%。

[0043] 在一些优选实施方案中,所述对苯二甲酸二哌啶的制备方法包括:将哌啶、四氢呋喃与三乙胺混合,并于0~5℃的冰水浴反应条件下缓慢滴加入对苯二甲酰氯/四氢呋喃溶液进行反应,制得所述对苯二甲酸二哌啶。

[0044] 进一步地,所述对苯二甲酰氯与哌啶的摩尔比为2.1~2.2:1。

[0045] 进一步地,所述三乙胺与哌啶的质量比为1:1。

[0046] 进一步地,所述四氢呋喃的加入量为哌啶和对苯二甲酰氯总质量的10~15倍。

[0047] 在一些优选实施方案中,所述制备方法包括:将所述预聚物置于增粘装置,再将所述预聚物的温度升至220~240℃,并在氮气吹扫下进行固相反应6~10h,制得所述低吸水性生物基聚酰胺树脂。

[0048] 在一些更为具体的实施方案中,所述低吸水性生物基聚酰胺树脂的制备方法包括:

[0049] 步骤(1):分别将对苯二甲酸、脂肪族二元酸与戊二胺按一定比例在去离子水溶液中进行各自成盐反应。经抽滤、洗涤、干燥后得到对应的PA5T盐、PA5X盐;

[0050] 步骤(2):取一定摩尔配比的PA5T盐、PA5X盐,添加适量对苯二甲酸二哌啶,将上述体系与去离子水、反应助剂以一定配比投入高压聚合反应釜,在密闭环境及惰性气体氮气保护作用下升温升压,然后保压进行预缩聚反应,制备得到PA5T/5X预聚物;

[0051] 步骤(3):将上述PA5T/5X预聚物在增粘釜中进行固相反应,控制反应条件制备得到高强韧、低吸水性生物基聚酰胺树脂。

[0052] 上述制备方法步骤(1)中,优选的,所述脂肪族二元酸选自己二酸、辛二酸、十二二酸中的一种,即所述PA5X盐为PA56盐、PA58盐、PA510盐中的一种。

[0053] 上述制备方法步骤(1)中,优选的,所述二元酸与二元胺的摩尔比为1:1-1:1.05,所述去离子水的添加量为二元酸和二元胺单体总质量的120%-200%。

[0054] 上述制备方法步骤(1)中,优选的,所述成盐反应的反应终点体系pH值为7.5-7.9。

[0055] 上述制备方法步骤(2)中,对苯二甲酸二哌啶的合成过程为:将哌啶、四氢呋喃和三乙胺加入到三口烧瓶中,0~5℃冰水浴反应条件下,缓慢滴加入对苯二甲酰氯/四氢呋喃溶液,控制对苯二甲酰氯和哌啶的摩尔比为:2.1~2.2:1,三乙胺和哌啶的质量比为1:1,四氢呋喃加入量为哌啶和对苯二甲酰氯总质量的10~15倍;反应3-4h即可得到白色沉淀物,将白色沉淀物经过滤,乙醇洗涤和干燥制备得到对苯二甲酸二哌啶。

[0056] 具体地,所合成的对苯二甲酸二哌啶的核磁氢谱图如图1所示。

[0057] 上述制备方法步骤(2)中,优选的,所述PA5T盐、PA5X盐摩尔配比为6:4~5:5;所述对苯二甲酸二哌啶添加量为0.1%~1%。

[0058] 上述制备方法步骤(2)中,优选的,所述去离子水的添加量为单体盐总质量的20~30%。

[0059] 上述制备方法步骤(2)中,优选的,所述反应助剂选自封端剂、催化剂中的一种或几种;所述封端剂选自苯甲酸、对苯二甲酸、2-萘甲酸或邻苯二甲酸酐中的一种或几种,添加量为单体盐总质量的0.2%~1%;所述催化剂选自次磷酸钠、磷酸、亚磷酸、偏磷酸中的一种或几种,添加量为单体盐总质量的0.1%~1%。

[0060] 上述制备方法步骤(2)中,优选的,所述升压具体指升高压力至1.2~1.6MPa,升温具体指升高温度至210~230℃。

[0061] 上述制备方法步骤(2)中,优选的,所述保压具体指釜内压力保持在1.4~1.8MPa,且反应时间控制在1~2h。

[0062] 上述制备方法步骤(3)中,优选的,所述固相反应指将体系逐步升温至220~240℃,并在氮气不断吹扫下反应6~10h。

[0063] 本发明实施例的另一个方面还提供了前述的制备方法制得的低吸水性生物基聚酰胺树脂。

[0064] 本发明实施例的另一个方面还提供了前述的低吸水性生物基聚酰胺树脂在电子电器、5G通讯、轨道交通或汽车领域中的用途。

[0065] 下面结合若干优选实施例及附图对本发明的技术方案做进一步详细说明,本实施

例在以发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0066] 下面所用的实施例中采用的实验材料,如无特殊说明,均可由常规的生化试剂公司购买得到。

[0067] 实施例1

[0068] (1) 成盐反应:将166g对苯二甲酸溶解于400g去离子水中,加热至60℃并搅拌均匀,在持续搅拌作用下将107g戊二胺缓慢滴加入上述溶液中,并严格控制体系反应终点pH值在7.5~7.9范围内,以获得尼龙5T盐溶液。同理,取146g己二酸、107g戊二胺重复上述步骤,获得尼龙56盐溶液。最后,将所得尼龙盐溶液分别进行抽滤洗涤操作,分别用去离子水和乙醇各洗涤三次后,在80℃真空干燥箱放置12h烘干,分别制得PA5T盐、PA56盐。

[0069] (2) PA5T/56预聚合反应:将100份PA5T盐与PA56盐的混合物(其中控制PA5T盐与PA56盐的摩尔比为6:4)与0.1份对苯二甲酸二哌啶、25份去离子水、0.2份苯甲酸、0.5份

[0070] 次磷酸钠投入高压聚合反应釜中,通入高纯氮并抽真空,重复三次以上以充分置换釜内空气。在持续氮气气氛下升压至1.5MPa,并开启搅拌装置,控制搅拌速率为80~150rpm,将釜内温度升至220℃,同时排出混合体系中的水分子,保压(保持釜内气压为1.5~1.8MPa)持续1.5h进行预缩聚反应。反应完成后将压力卸至常压,预聚物从底阀排出,冷却后得到PA5T/56预聚物。

[0071] (3) PA5T/56固相聚合反应:将PA5T/56预聚物投入增粘釜,逐步升温至220℃,并不断用氮气吹扫,反应8h,得到PA5T/56高性能生物基聚酰胺树脂。

[0072] 本实施例的各项原料组成组分及聚合温度工艺参数列于表1:对该生物基聚酰胺树脂的熔点、粘度、力学性能、耐热性、吸水率等性能进行测试,各项性能测试结果列于表2。

[0073] 实施例2

[0074] 本实施例的高性能生物基耐高温尼龙树脂的组份配比和制备方法与实施例1基本相同,其区别在于,本实施例中的脂肪族二元酸单体为辛二酸,PA5T盐与PA58盐的投料摩尔比为5:5,对苯二甲酸二哌啶添加量为1%,预聚合反应温度210℃,反应时间2h,固相温度230℃,反应时间10h:制备所得为PA5T/58高性能生物基耐高温尼龙树脂:本实施例的各项原料组成组分及聚合温度工艺参数列于表1,各项性能测试结果列于表2。

[0075] 实施例3

[0076] 本实施例的高性能生物基耐高温尼龙树脂的组份配比和制备方法与实施例1基本相同,其区别在于,本实施例中的脂肪族二元酸单体为十二二酸,PA5T盐与PA512盐的投料摩尔比为6:4,对苯二甲酸二哌啶添加量为0.5%,预聚合反应温度230℃,反应时间1h,固相温度240℃,反应时间6h:制备所得为PA5T/512高性能生物基耐高温尼龙树脂:本实施例的各项原料组成组分及聚合温度工艺参数列于表1,各项性能测试结果列于表2。

[0077] 对比例1

[0078] 本实施例的高性能生物基耐高温尼龙树脂的组份配比和制备方法与实施例3基本相同,其区别在于,PA5T盐与PA512盐的投料摩尔比为1:9:本对比例的各项原料组成组分及聚合温度工艺参数列于表1,各项性能测试结果列于表2。

[0079] 对比例2

[0080] 本实施例的高性能生物基耐高温尼龙树脂的组份配比和制备方法与实施例3基本

相同,其区别在于,PA5T盐与PA512盐的投料摩尔比为9:1:本对比例的各项原料组成组分及聚合温度工艺参数列于表1,各项性能测试结果列于表2。

[0081] 对比例3

[0082] 本实施例的高性能生物基耐高温尼龙树脂的组份配比和制备方法与实施例3基本相同,其区别在于,聚合反应过程中不添加对苯二甲酸二哌啶:本对比例的各项原料组成组分及聚合温度工艺参数列于表1,各项性能测试结果列于表2。

[0083] 对比例4

[0084] 本实施例的高性能生物基耐高温尼龙树脂的组份配比和制备方法与实施例3基本相同,其区别在于,PA5T盐与PA512盐的投料摩尔比为3:7,聚合反应过程中不添加对苯二甲酸二哌啶:本对比例的各项原料组成组分及聚合温度工艺参数列于表1,各项性能测试结果列于表2。

[0085] 对比例5

[0086] 本实施例的高性能生物基耐高温尼龙树脂的制备方法与实施例3基本相同,其区别在于,无脂肪族二酸单体参与反应,聚合反应过程中不添加对苯二甲酸二哌啶,制备得到PA5T树脂:本对比例的各项原料组成组分及聚合温度工艺参数列于表1,各项性能测试结果列于表2。

[0087] 对比例6

[0088] 本实施例的高性能生物基耐高温尼龙树脂的制备方法与实施例3基本相同,其区别在于,无芳香族二酸单体参与反应,聚合反应过程中不添加对苯二甲酸二哌啶,制备得到PA512树脂:本对比例的各项原料组成组分及聚合温度工艺参数列于表1,各项性能测试结果列于表2。

[0089] 表1各实施例及对比例各项原料组成及聚合工艺参数

名称	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5	对比 例 6
生物基聚酰胺树脂种类	PA5T/ 56	PA5T/ 58	PA5T/ 512	PA5T/ 512	PA5T/ 512	PA5T/ 512	PA5T/ 512	PA5T	PA512
组分摩尔比	6:4	5:5	6:4	1:9	9:1	6:4	3:7	/	/
对苯二甲酸二哌啶添加百分比 (%)	0.1	1	0.5	0.5	0.5	/	/	/	/
预聚温度 (°C)	220	210	230	230	230	230	230	230	230
预聚时间 (h)	1.5	2	1	1	1	1	1	1	1
固相温度 (°C)	220	230	240	240	240	240	240	240	240
固相时间 (h)	8	10	6	6	6	6	6	6	6

[0092] 表2各实施例及对比例树脂的各项性能测试结果

名称	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5	对比 例 6
熔点 (°C)	310	324	310	208	350	304	200	360	213
相对粘度	2.35	2.32	2.42	2.36	2.32	2.28	2.25	2.20	2.30
拉伸强度 (MPa)	72	75	73	60	78	72	68	78	58
[0093] 弯曲强度 (MPa)	119	121	118	102	125	119	116	120	100
弯曲模量 (MPa)	3200	3300	3200	2900	3200	3150	3100	3300	2800
简支梁缺口冲 击 (kJ/m ²)	8.0	8.3	8.7	6.2	2.3	4.4	4.8	2.2	8.5
热变形温度 (1.8MPa, °C)	90	98	92	62	102	90	78	105	51
吸水率 (%)	0.25	0.27	0.29	0.37	1.88	1.24	1.51	2.15	0.22

[0094] 从表2测试结果可知,实施例的综合性能整体上均优于对比例,尤其是熔点、力学性能(强度、韧性)及吸水率效果方面。对比实施例3和对比例3测试结果,可知实施例3的韧性明显高于对比例3,且吸水率更低。主要归结于预聚过程中对苯二甲酸二哌啶的引入,能够诱导半芳香族共聚尼龙的5T单元高分子链段的结晶聚集,使得PA5T/512共聚物发生微相分离(图5的DSC熔融曲线中出现两个熔融峰可印证),从而改变其聚集态结构,提高了非晶区的有序性,进而阻碍了水分子在聚合物中的扩散,最终使得其韧性提高、吸水率下降。

[0095] 对比实施例1-3与对比例1-2测试结果,可知5T与5X在聚合物分子链中的占比对树脂综合性能起到关键影响:5T含量过高,聚合物树脂熔点过高,韧性降低,吸水率相对较高;5X含量过高,熔点大幅降低,强度下降,韧性提高,吸水率降低。其中对苯二甲酸中苯环结构对体系起到增强刚性作用,脂肪族二酸作为柔性链段提供韧性作用。即仅当5T与5X配比适中时,才能发挥最优效果,同时结合图2-图7的DSC曲线图(图2是不同单体比例制备的生物基耐高温PA5T/56树脂的DSC熔融曲线图;图3是不同单体比例制备的生物基耐高温PA5T/56树脂的DSC结晶曲线图;图4是不同单体比例制备的生物基耐高温PA5T/58树脂的DSC熔融曲线图;图5是不同单体比例制备的生物基耐高温PA5T/58树脂的DSC结晶曲线图;图6是不同单体比例制备的生物基耐高温PA5T/512树脂的DSC熔融曲线图;图7是不同单体比例制备的生物基耐高温PA5T/512树脂的DSC结晶曲线图)可进行综合判断,当5T:5X摩尔比为6:4-5:5时,体系既存在相分离现象,又可保证优良的综合性能(高熔点、高强度、高韧性)。

[0096] 以上实施例及对比例中,各性能参数的测试方法及标准如下:

[0097] (1) 熔点:使用DSC测试仪器测定试样熔点,氮气气氛,升温速率为10°C/分。

[0098] (2) 相对粘度:在(25±0.01)°C的98%浓硫酸溶液中使用乌氏粘度计测量浓度为0.5g/dL产物的相对粘度。

[0099] (3) 力学性能:参照标准ISO 527-1/-2测试拉伸强度,参照标准ISO 178测试弯曲强度和弯曲模量,参照标准ISO 179/1eA测试简支梁缺口冲击强度。

[0100] (4) 弯曲强度1和弯曲模量1:将样品放置于120°C的环境中,参照标准ISO 178测试弯曲强度和弯曲模量。

[0101] (5)热变形温度:参照标准ISO 75-1/-2,在1.8MPa载荷下测定热变形温度。

[0102] (6)端基测试:使用全自动电位滴定仪滴定样品端胺基含量。取0.2g聚合物,加入50ml苯酚及5ml无水甲醇,加热回流至试样完全溶解后,冷却至室温,用已标定的盐酸标准溶液滴定端胺基含量。

[0103] (7)吸水率:将物料120℃烘干3h,参照标准ASTM D570-98测试吸水率。

[0104] 此外,本案发明人还参照前述实施例,以本说明书述及的其它原料、工艺操作、工艺条件进行了试验,并均获得了较为理想的结果。

[0105] 应当理解,本发明的技术方案不限于上述具体实施案例的限制,凡是在不脱离本发明宗旨和权利要求所保护的范围情况下,根据本发明的技术方案做出的技术变形,均落于本发明的保护范围之内。

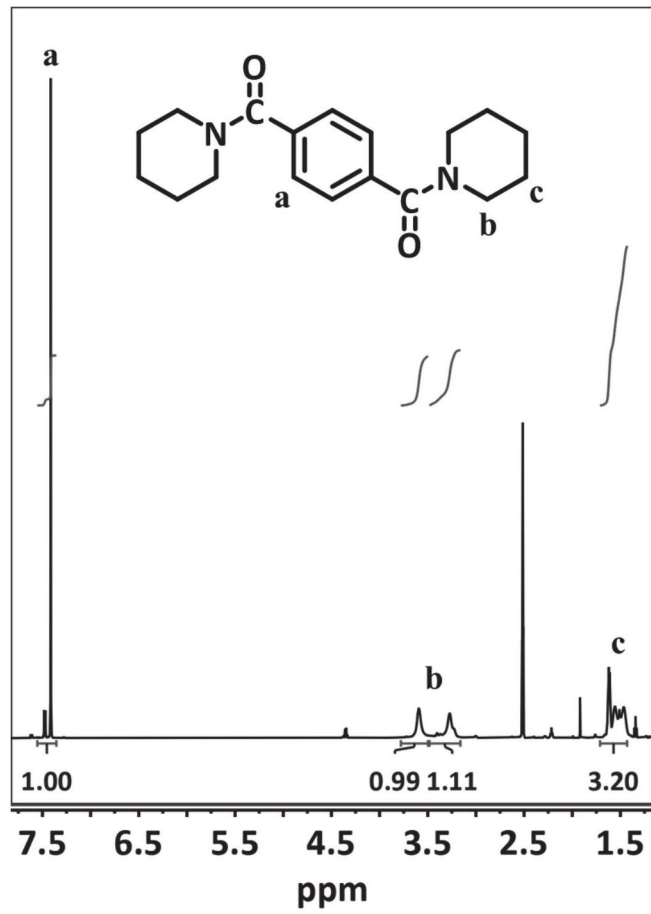


图1

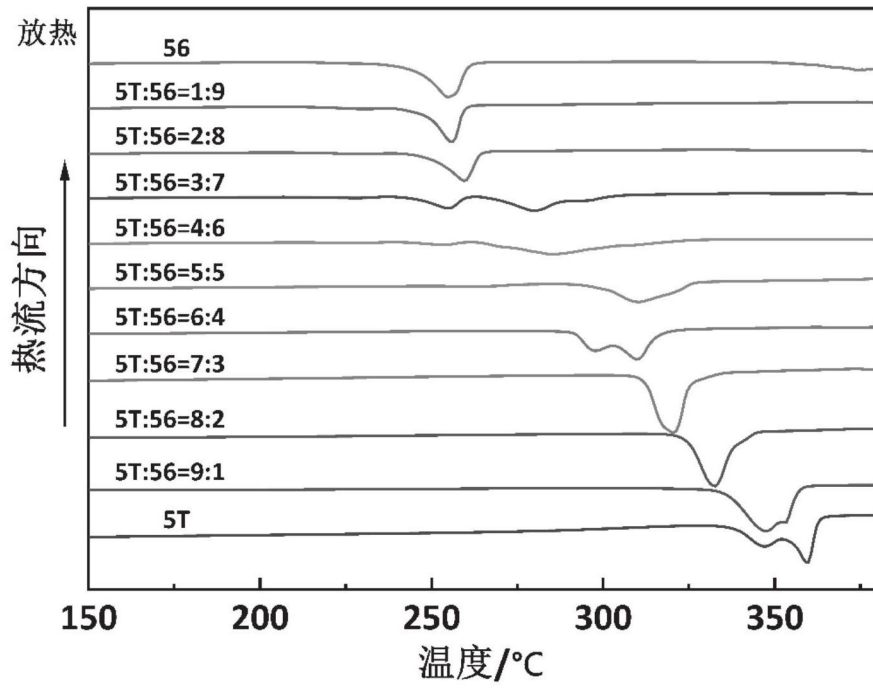


图2

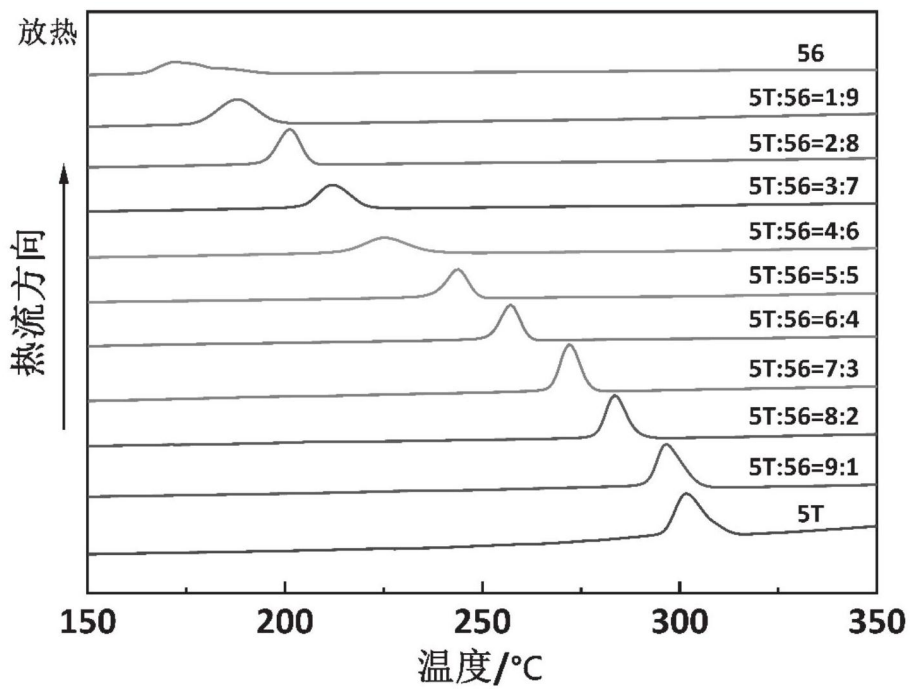


图3

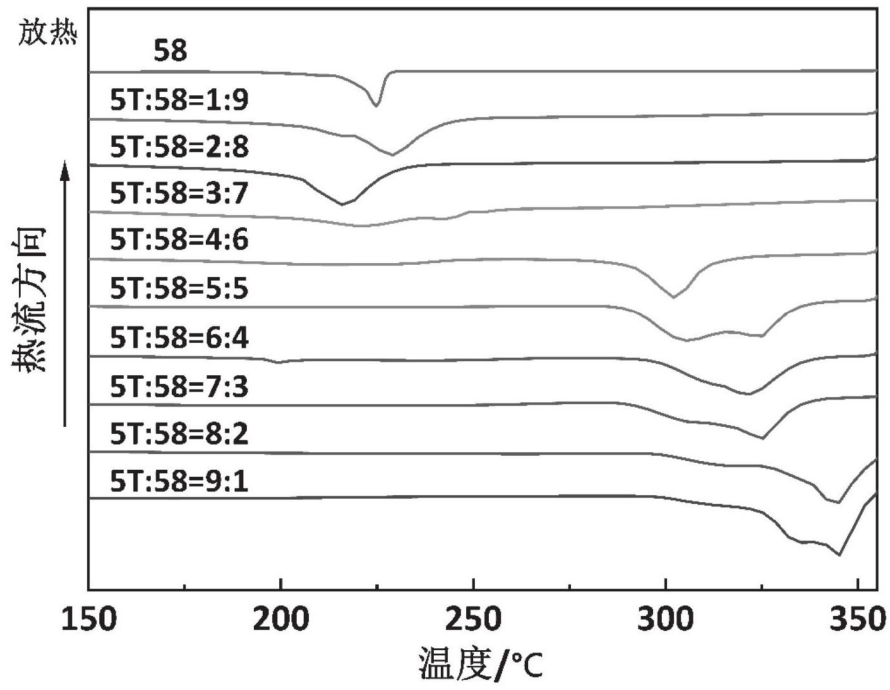


图4

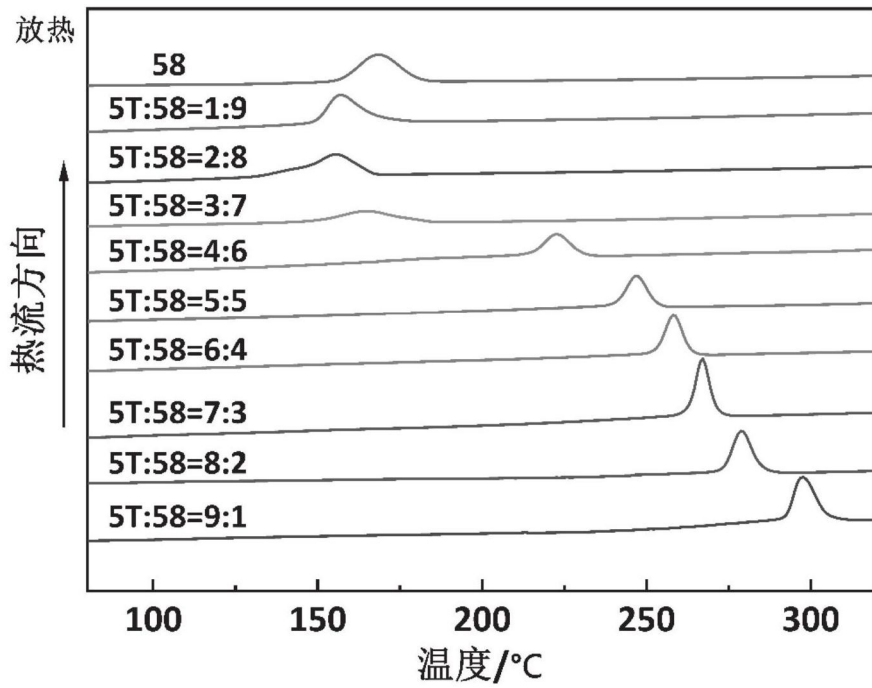


图5

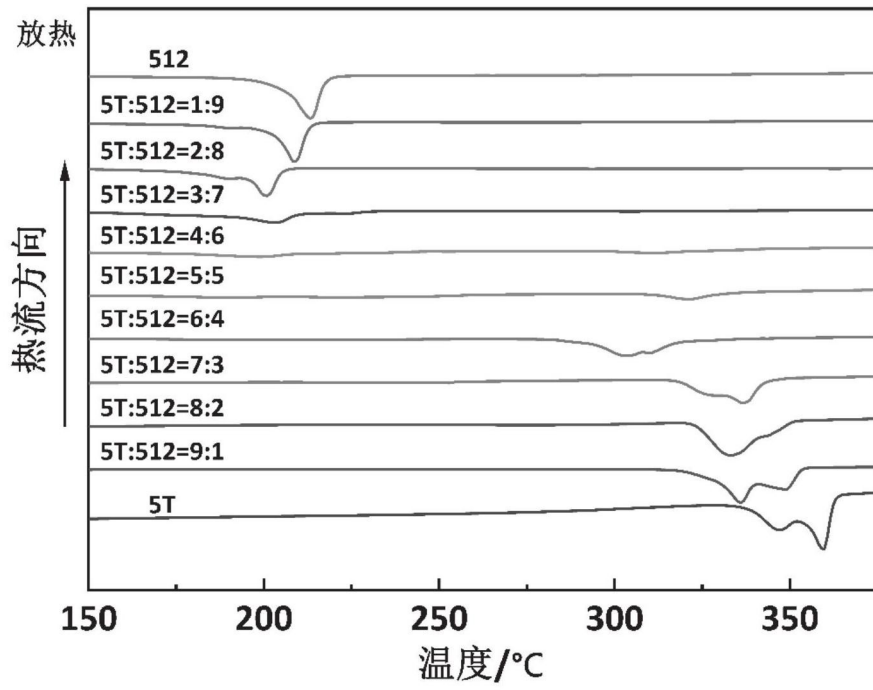


图6

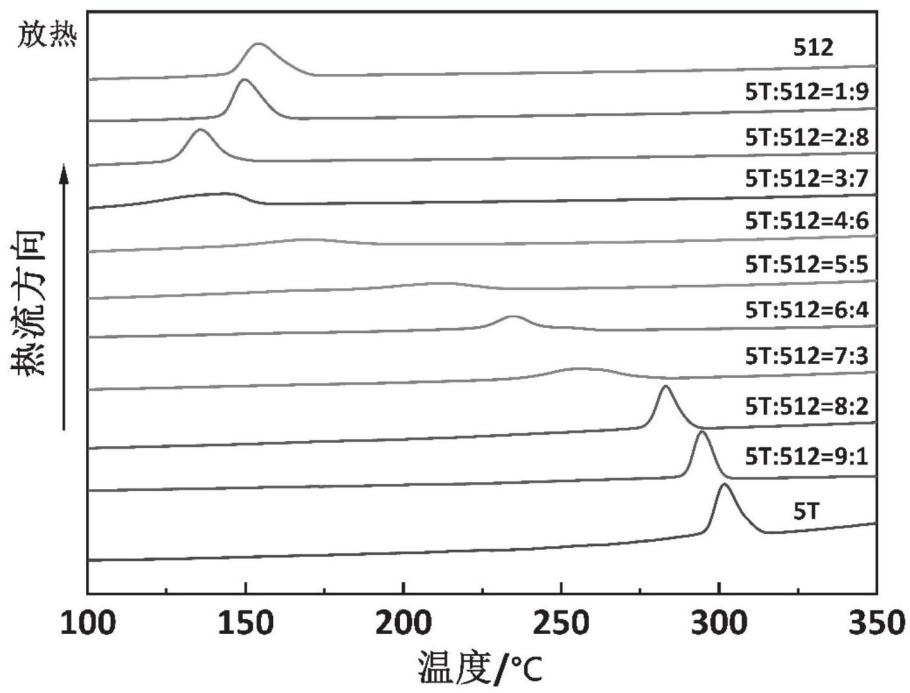


图7