



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103172853 B

(45) 授权公告日 2016.01.13

(21) 申请号 201110455492.X

CN 101198639 A, 2008.06.11,

(22) 申请日 2011.12.20

WO 91/13113 A1, 1991.09.05,

(73) 专利权人 东丽纤维研究所(中国)有限公司
地址 226009 江苏省南通经济技术开发区新
开南路 58 号

CN 101641393 A, 2010.02.03,

WO 2011/111713 A1, 2011.09.15,

审查员 刘铭霞

(72) 发明人 曹晓秀 夏振新 何勇

(51) Int. Cl.

C08G 69/36(2006.01)

C08G 69/26(2006.01)

C08L 77/02(2006.01)

C08L 77/06(2006.01)

D01F 6/80(2006.01)

F16L 11/04(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101541861 A, 2009.09.23,

CN 102131845 A, 2011.07.20,

CN 101636430 A, 2010.01.27,

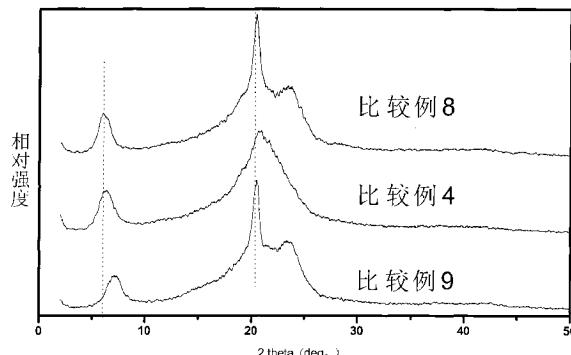
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种脂肪族聚酰胺树脂及其应用

(57) 摘要

本发明涉及一种具有良好的成型性脂肪族聚酰胺树脂，含有：(1)1,10-癸二胺单元，(2)1,10-癸二胺单元以外碳原子数为4～18的直链脂肪族二胺单元，(3)内酰胺或氨基羧酸单元，(4)草酸单元；其中，(1)单元含量为(1)，(2)和(3)单元的总量的5～95mol%，(2)单元含量为(1)，(2)和(3)单元的总量的5～95mol%，(3)单元含量为(1)，(2)和(3)单元的总量的0～15mol%。该共聚物具有良好结晶性、耐冲击性、低吸湿率、耐溶剂性及耐水解性等优异特性。不仅用于工程塑料，而且用于其它工业材料和电气和电子器材的制造用材，汽车部件等。



1. 一种聚酰胺树脂，其特征在于：该聚酰胺树脂含有：

(1) 1, 10-癸二胺单元，

(2) 1, 10-癸二胺单元以外碳原子数为4~18的直链脂肪族二胺单元，

(3) 内酰胺或氨基羧酸单元，

(4) 草酸单元；

其中，(1) 1, 10-癸二胺单元含量为(1), (2) 和 (3) 单元的总量的5~95mol%，(2) 1, 10-癸二胺单元以外碳原子数为4~18的直链脂肪族二胺单元含量为(1), (2) 和 (3) 单元的总量的5~95mol%，(3) 单元含量为(1), (2) 和 (3) 单元的总量的10~15mol%；且(1), (2) 和 (3) 单元的总量满足100mol%；

所述(3) 内酰胺或氨基羧酸单元选自于己内酰胺、 ω -十二内酰胺、氨基己酸、11-氨基十一烷基酸或12-氨基十二烷基酸中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂，其特征在于：以96%硫酸为溶剂，使用浓度为0.01g/mL的聚酰胺树脂溶液在25℃下测定的相对粘度为1.6~6.0。

3. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂，其特征在于：在氮气气氛下以20℃/分钟的降温速度从熔融状态降到30℃，然后以20℃/分钟的升温速度测定的差示扫描量热分析中，出现的吸热峰的温度为160℃到250℃。

4. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂，其特征在于：所述聚酰胺树脂的结晶温度与熔点之间温差范围是18℃~30℃。

5. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂，其特征在于：所述聚酰胺树脂的熔融热量为30~85

J/g。

6. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂，其特征在于：所述聚酰胺树脂的在23℃下63.5mm×12.7mm×3.2mm试验片按照ASTM D790标准测试带V型缺口冲击强度为40~60J/m²。

7. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂，其特征在于：所述(2) 1, 10-癸二胺单元以外碳原子数为4~18的直链脂肪族二胺单元选自于1, 4-丁二胺、1, 5-戊二胺、1, 6-己二胺、1, 7-庚二胺、1, 8-辛二胺、1, 9-壬二胺、1, 11-十一烷二胺、1, 12-十二烷二胺、1, 13-十三烷二胺、1, 14-十四烷二胺、1, 15-十五烷二胺、1, 16-十六烷二胺、1, 17-十七烷二胺、或1, 18-十八烷二胺中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂，其特征在于：所述(4) 草酸单元源于草酸二酯。

9. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂，其特征在于：所述(4) 草酸单元选自于草酸二甲酯、草酸二乙酯、草酸二正丙酯、草酸二异丙酯、草酸二正丁酯、草酸二异丁酯或草酸二叔丁酯中的一种或多种。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的聚酰胺树脂，其特征在于：所述聚酰胺树脂的25℃饱和吸水率为2.0%以下。

11. 一种权利要求1~9中任一项所述的聚酰胺树脂在制备成形品中的应用。

12. 根据权利要求1~9中任一项所述的聚酰胺树脂制备的成形品，其特征在于：成形品为汽车部件、机械部件、纤维或膜中的一种。

13. 根据权利要求12所述的聚酰胺树脂制备的成形品，其特征在于：成形品为汽车部

件或机械部件中的管状制品。

一种脂肪族聚酰胺树脂及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有良好的成型性脂肪族聚酰胺树脂，具体涉及二羧酸成分为草酸的聚酰胺树脂，具有良好结晶性、耐冲击性、低吸湿率、耐溶剂性及耐水解性等优异特性。

背景技术

[0002] 以尼龙 6、尼龙 66 等为代表的结晶性聚酰胺，由于其优异的特性和熔融成形的容易性，被广泛用作衣料用、产业资材用纤维、或者通用的工程塑料，但是，另一方面，也指出了由于吸水而导致的物性变化，在酸、高温的醇、热水中的劣化等问题，对寻求尺寸稳定性、耐药品性更优异的聚酰胺的要求正在提高。

[0003] 另一方面，已知使用草酸作为二羧酸成分的聚酰胺树脂被称为聚草酰胺，与相同氨基浓度的其它聚酰胺树脂相比吸水率低，期待在由于吸水而导致的物性变化成为问题，且目前聚酰胺难以使用的领域中进行活用。

[0004] 到目前为止，提案有使用各种脂肪族直链二胺作为二胺成分的聚草酰胺树脂。但是，这些聚草酰胺中的二胺成分仅是一种脂肪族直链二胺 (S. W. Shalaby., J. Polym. Sci., 11, 1 (1973))，这些聚草酰胺的熔点变化范围比较窄且高。例如 1,6-己二胺作为二胺成分的聚草酰胺，其熔点（约 320°C）比热分解温度（氮气中 1% 重量减少温度约 310°C）高，因此熔融聚合，熔融成形困难。对于成分为 1,10-癸二胺的聚草酰胺树脂（以下简称为 PA102），其熔点约 253°C，熔融焓变为 90J/g 以上，此特性导致其冲击性能很差。

发明内容

[0005] 为了解决现有技术中脂肪族聚酰胺的良好结晶性、冲击性能以及低吸水性不能同时具有的缺陷，本发明提供了一种具有良好的结晶性、良好的冲击性以及低吸水性的脂肪族聚酰胺，并且此脂肪族聚酰胺具有优异耐热性和优异的机械性能。

[0006] 本发明一种聚酰胺树脂，其特征在于：该聚酰胺树脂含有：

[0007] (1) 1,10-癸二胺单元，

[0008] (2) 1,10-癸二胺单元以外碳原子数为 4～18 的直链脂肪族二胺单元，

[0009] (3) 内酰胺或氨基己酸单元，

[0010] (4) 草酸单元；

[0011] 其中，(1) 1,10-癸二胺单元含量为 (1)，(2) 和 (3) 单元的总量的 5～95mol%，(2) 1,10-癸二胺单元以外碳原子数为 4～18 的直链脂肪族二胺单元含量为 (1)，(2) 和 (3) 单元的总量的 5～95mol%，(3) 单元含量为 (1)，(2) 和 (3) 单元的总量的 0～15mol%。

[0012] 其中，(4) 草酸单元的含量的上限为本发明中二胺单元的总量。如果 (4) 草酸单元的含量大于本发明中二胺单元的总量，则所得聚合物相对粘度过低，影响其物性。

[0013] 上述 (1) 1,10-癸二胺单元是优选来自蓖麻油的。制备的主要过程是对来自蓖麻油的癸二酸进行氨化脱水制得二元氰，然后对此二元氰进行加氢制得的。

[0014] 上述 (1) 单元含量，考虑到聚合物的热学性能等原因，(1) 单元含量为 (1)，(2) 和

(3) 单元的总量的 5 ~ 95mol%。当 (1) 单元含量低于 5mol% 或高于 95mol% 时, 将引起聚酰胺树脂结晶度显著增加, 导致其冲击性能明显下降。

[0015] 上述 (2) 单元含量, 考虑到聚合物的热学性能和吸湿率等原因, 选择为 (1), (2) 和 (3) 单元的总量的 5% ~ 95mol%。当 (2) 单元含量低于 5mol% 或高于 95mol% 时, 将引起聚酰胺树脂结晶度显著增加, 导致其冲击性能明显下降。

[0016] 所述 (2) 1,10-癸二胺单元以外碳原子数为 4 ~ 18 的直链脂肪族二胺单元优选为 1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、1,13-十三烷二胺、1,14-十四烷二胺、1,15-十五烷二胺、1,16-十六烷二胺、1,17-十七烷二胺、或 1,18-十八烷二胺中的一种或多种。

[0017] 上述 (3) 内酰胺或氨基羧酸单元, 考虑到聚合物的冲击强度及聚合物的热学性能等原因, 优选为己内酰胺、 ω -十二内酰胺、氨基己酸、11-氨基十一烷基酸或 12-氨基十二烷基酸中的一种或多种。其用量如上文中所述为 (1), (2) 和 (3) 单元的总量的 0 ~ 15mol%, 进一步优选为 0 ~ 10mol%。如果含量高于 15mol%, 其聚合物熔点过低, 同时耐热性将会变差。

[0018] 作为本发明的聚酰胺中的 (4) 草酸单元在制造中使用的草酸源, 考虑到草酸的热稳定性, 可优选使用草酸二酯, 本发明对于草酸二酯没有特别限定, 这些草酸二酯只要具有与氨基的反应性即可, 可以列举的草酸二酯, 优选于草酸二甲酯、草酸二乙酯、草酸二正丙酯、草酸二异丙酯、草酸二正丁酯、草酸二异丁酯或草酸二叔丁酯中的一种或多种。

[0019] 由本发明得到的聚酰胺树脂的分子量没有特别限定, 以 96% 浓硫酸溶液为溶剂, 使用浓度为 0.01g/ml 的聚酰胺树脂, 在 25°C 下测定的相对粘度 η_r 在 1.6 ~ 6.0 的范围内。优选为 2.0 ~ 4.5, 特别优选为 2.4 ~ 4.0。 η_r 低于 1.6 时, 成形物变脆, 物性降低。另一方面, η_r 高于 6.0 时, 熔融粘度变高, 成形加工性变差。

[0020] 由本发明得到的聚酰胺树脂的热特性是在氮气气氛下以 20°C / 分钟的降温速度从熔融状态降到 30°C, 然后以 20°C / 分钟的升温速度测定的差示扫描量热分析中, 出现的吸热峰的温度为 160°C 到 250°C。优选为 180°C 到 240°C, 特别优选为 185°C 到 230°C。吸热峰的温度低于 160°C 时, 耐热性变差, 无法得到实际应用。另一方面, 吸热峰的温度高 250°C 时, 相应的熔融焓变变大, 因此结晶度变大, 将导致其冲击性能变差。

[0021] 本发明所得的聚酰胺树脂的熔融热量优选为 30 ~ 85J/g 之间。进一步优选为 35 ~ 75J/g 以上, 更优选为 40 ~ 75J/g 以上。如果其熔融热低于 30J/g, 其聚酰胺树脂的成型加工性能可能会受到影响, 加工效率降低。如果其熔融热高于 80J/g, 其聚酰胺树脂的结晶度过高, 将导致冲击性能变差。

[0022] 本发明中的聚酰胺树脂具有以下特点: 25°C 饱和吸水率为 2.0% 以下。

[0023] 本发明中的所述聚酰胺树脂的结晶温度与熔点之间温差范围是 18°C ~ 30°C。

[0024] 本发明中的所述聚酰胺树脂的在 23°C 下 63.5mm × 12.7mm × 3.2mm 试验片按照 ASTM D790 标准测试冲击强度(带 V 型缺口)为 40 ~ 60J/m。

[0025] 本发明对于上述聚酰胺树脂的制备方法没有特别限制, 可以使用上述的二元酸、二元胺和一定量的氨基酸或内酰胺按一定的比例添加到一般带有冷凝管的反应器中, 使用二胺和草酸二酯均可溶的溶剂将其混合, 并用氮气进行置换。然后开始搅拌加热升温到溶剂回流的温度进行反应。作为二胺成分和草酸二酯均可溶的溶剂, 没有特别限定, 可以使用

甲苯、二甲苯、三氯苯、苯酚、或三氟乙醇等，可以优选为甲苯。得到的预聚物进行干燥。将此预聚物于常压下在反应器缓慢升温至熔点以上温度，全部熔融后开始减压聚合，最终的压力为 1000 ~ 20Pa。

[0026] 本发明得到的聚酰胺树脂中还可以根据需要添加各种添加剂，例如抗氧化剂、热稳定剂、耐候剂、脱模剂或润滑剂、颜料、染料、增塑剂、抗静电剂、阻燃剂、填充剂或其他聚合物。具体是，抗氧化剂和热稳定性为受阻酚系、氢醌系、亚磷酸酯系或它们的取代体、卤化铜、或碘化合物等；耐候剂为间苯二酚系、水杨酸酯系、苯并三唑系、二苯甲酮系、或受阻胺系等；脱模剂或润滑剂为脂肪族醇、脂肪族酰胺、脂肪族双酰胺、双脲或聚乙烯蜡等；颜料为硫化镉、酞菁或炭黑等；染料为尼格洛辛、或苯胺黑等；增塑剂为对羟基苯甲酸辛酯、或 N-丁基苯磺酰胺等；抗静电剂为烷基硫酸盐型阴离子系抗静电剂、季铵盐型阳离子系抗静电剂、聚氧乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯那样的非离子系抗静电剂、或甜菜碱系两性抗静电剂等；阻燃剂为三聚氰胺、氢氧化镁或氢氧化铝等氢氧化物、多聚磷酸铵、溴代聚乙烯、溴代聚苯硫醚、溴代聚碳酸酯、溴代环氧树脂或者溴代物阻燃剂与三氧化二锑的组合物等；填充剂为石墨、硫酸钡、硫酸镁、碳酸钙、碳酸镁、氧化锑、氧化钛、氧化铝、氧化锌、氧化铁、硫化锌、锌、镍、铝、铜、铁、钢、玻璃纤维、碳纤维、芳香纤维、膨润土、蒙脱土或云母等粒状、纤维状、针形状或片状物；其他聚合物为聚酰胺、聚乙烯、聚苯稀、聚酯、聚碳酸酯、聚苯醚、聚苯硫醚、液晶聚合物、ABS 树脂、SAN 树脂或聚苯乙烯等。

[0027] 本发明的聚酰胺树脂，或含有本发明的聚酰胺树脂的组合物可以通过注射成型、挤出成型、吹塑成型、真空成型、熔融纺丝、或膜成型等任意的成型方法来成型为所需的形状，可以用于汽车部件、机械部件等树脂成型品、纤维、或膜等。特别应用于汽车部件或机械部件中的管状制品。具体的用途为汽车中的油管、压力管、螺旋管、刹车软管或离合软管等部件；机械部件是轴承保持架、轴套、蜗杆、高压阀衬垫等；电气电子部件为钟表齿轮、感温元件、连接器、连接器的壳体、连接器外壳、IC 插座类、线轴、线轴罩、继电器、继电器箱、电容器壳、电动机的内部部件、电线光缆包覆层、或光导纤维电缆外护套等为代表的电气电子部件、汽车相关部件、计算机相关部件、机械相关部件或其它各种用途。

附图说明

[0028] 图 1 本发明所制备的聚酰胺树脂的 X 射线衍射图。

具体实施方式

[0029] 以下通过实施例具体说明本发明，但本发明并不受这些实施例的任何限定。实施例和比较例中各种特性，均是按以下方法测定的。

[0030] (1) 硫酸相对粘度：

[0031] 在 25℃ 的 96% 浓硫酸中测量浓度为 0.01g/ml 聚酰胺的相对粘度。

[0032] (2) 热学性能：

[0033] 采用 TA DSC-Q100 分析仪器测试样品的熔点和玻璃化转变温度，精确称取约 5mg 的样品以 20℃ /min 的加热速率测量其熔点及玻璃化转变温度和熔融热 (ΔH_m)。

[0034] (3) 25℃ 饱和吸湿率：

[0035] 通过在比熔点高 20℃ 的温度下热压并在冰水中冷却，从聚酰胺样品制备厚度为

0.2mm(50mm*50mm) 的膜试样。将试样在 120℃干燥到恒重,称量,浸没在 25℃的水中至恒重,再次称量。计算重量增加和浸没前的重量比率(%)。

[0036] (4) 物理机械性能 :

[0037] 拉伸试验 :使用的试验片的尺寸为 :84mm×5mm×1mm,按照 5mm/min 拉伸速度进行测试,其值为 5 个样品测试值的平均值。

[0038] 冲击强度 :按照 ASTM D256 进行测试,其值为 5 个样品测试值的平均值。

[0039] (5) 结晶形态 :

[0040] 样品是 0.2mm 厚的薄膜,设备是 RIGAKU 的 D/MAX 2200,X 射线是 40KV/20Ma,铜的 Ka 波长 0.1541nm,测角计是 RINT2000 直角测角计,扫描是 2Theta 模式的连续式扫描。

[0041] 简称说明 :

[0042] DA10 :1,10-癸二胺、DA12 :1,12-十二烷基二胺、DA6 :1,6-己二胺、DA4 :1,4-丁二胺、DA18 :1,18-十八烷基二胺、IUA :11-氨基 - 十一烷基酸、CPL :己内酰胺、DBO :草酸二丁酯、DEO :草酸二乙酯、DIBO :草酸二异丁酯、DA2 :乙二胺、AA :己二胺。

[0043] DA10 :纯度为 98% 的,购自于无锡兴达公司。

[0044] DA12 :纯度为 98% 的,购自于 Sigma-Aldrich 公司。

[0045] DA6 :纯度为 98% 的,购自于 Sigma-Aldrich 公司。

[0046] DA4 :纯度为 98% 的,购自于 Sigma-Aldrich 公司。

[0047] DA18 :纯度为 98% 的,购自于 Sigma-Aldrich 公司

[0048] IUA :纯度为 98% 的,购自于 Sigma-Aldrich 公司。

[0049] CPL :分析纯,购自于阿拉丁公司。

[0050] DB0 :纯度为 99% 的,购自于 Sigma-Aldrich 公司。

[0051] DE0 :纯度为 99% 的,购自于 Sigma-Aldrich 公司。

[0052] DA2 :纯度为 98% 的,购自于 Sigma-Aldrich 公司。

[0053] AA :分析纯,购自于阿拉丁公司。

[0054] 实施例 1

[0055] 在 500ml 三颈烧瓶中加入 32.72g(0.19mol)1,10-癸二胺,2.00g(0.01mol)1,12-十二烷基二胺,200ml 甲苯,氮气吹扫后搅拌升温至 50℃。在二胺全部溶解后加入 40.5g(0.2mol) 草酸二丁酯。接着在搅拌下升温至 130℃,以该条件持续回流反应 5 小时,过滤,洗涤、干燥得到相对粘度为 1.3 的预聚物。

[0056] 将所得预聚物进料到具有搅拌的直径为 50mm 的玻璃反应试管中,将反应管内保持在 50Pa 以下的减压下,接着反复进行 5 此导入氮气的操作至常压,然后在氮气流下升温至 260℃油浴中加热熔融,完全熔融后用 1 小时减压至 60Pa 以下,再使其反应 2 小时。接着导入氮气至常压后,从油浴中取出,在氮气流下冷却至室温,得到为坚韧的聚酰胺聚合物。

[0057] 对所得聚酰胺树脂的各种物性进行评价,所得结果如表一所示。

[0058] 实施例 2

[0059] 重复实施例 1,不同的是 (1)DA10 单元与 (2)DA12 单元的摩尔比为 80 : 20,结果示于表一。

[0060] 实施例 3

[0061] 重复实施例 1,不同的是 (1)DA10 单元与 (2)DA12 单元的摩尔比为 65 : 35,结果

示于表一。

[0062] 实施例 4

[0063] 重复实施例 1, 不同的是 (1) DA10 单元与 (2) DA12 单元的摩尔比为 50 : 50, 结果示于表一。

[0064] 实施例 5

[0065] 重复实施例 1, 不同的是 (1) DA10 单元与 (2) DA12 单元的摩尔比为 30 : 70, 结果示于表一。

[0066] 实施例 6

[0067] 重复实施例 1, 不同的是 (1) DA10 单元与 (2) DA12 单元的摩尔比为 10 : 90, 结果示于表一。

[0068] 实施例 7

[0069] 重复实施例 1, 不同的是 (1) DA10 单元与 (2) DA6 单元的摩尔比为 95 : 5.3 结果示于表一。

[0070] 实施例 8

[0071] 重复实施例 1, 不同的是 (1) DA10 单元与 (2) DA6 单元的摩尔比为 70 : 31.8, 结果示于表一。

[0072] 实施例 9

[0073] 重复实施例 1, 不同的是 (1) DA10 单元与 (2) DA4 单元的摩尔比为 70 : 32.4 结果示于表一。

[0074] 实施例 10

[0075] 重复实施例 1, 不同的是 (1) DA10 单元与 (2) DA18 单元的摩尔比为 70 : 30, 结果示于表一。

[0076] 实施例 11

[0077] 重复实施例 1, 不同的是 (1) DA10 单元与 (2) DA18 单元的摩尔比为 50 : 50 结果示于表一。

[0078] 实施例 12

[0079] 重复实施例 1, 不同的是 (1) DA10 单元与 (2) DA12 单元与 (3) IUA 的摩尔比为 50 : 40 : 10, DBO 为 0.18mol, 结果示于表一。

[0080] 实施例 13

[0081] 重复实施例 1, 不同的是 (1) DA10 单元与 (2) DA12 单元与 (3) IUA 的摩尔比为 50 : 45 : 5, DBO 为 0.19mol, 结果示于表一。

[0082] 实施例 14

[0083] 重复实施例 1, 不同的是 (1) DA10 单元与 (2) DA12 单元与 (3) CPL 的摩尔比为 50 : 40 : 10, DBO 为 0.18mol, 结果示于表一。

[0084] 实施例 15

[0085] 重复实施例 1, 不同的是 (1) DA10 单元与 (2) DA12 单元与 (3) CPL 的摩尔比为 70 : 25 : 5, DBO 为 0.19mol, 结果示于表一。

[0086] 实施例 16

[0087] 重复实施例 1, 不同的是 (1) DA10 单元与 (2) DA12 单元的摩尔比为 80 : 20, 草酸

二酯为草酸二乙酯,结果示于表一。

[0088] 实施例 17

[0089] 重复实施例 1,不同的是(1)DA10 单元与(2)DA12 单元的摩尔比为 50 : 50,草酸二酯为草酸二乙酯,结果示于表一。

[0090] 比较例 1

[0091] 重复实施例 1,不同的是二元胺仅为 DA10,二羧酸为己二酸结果示于表二。

[0092] 比较例 2

[0093] 重复实施例 1,不同的是二元胺仅为 DA12,二羧酸为己二酸结果示于表二。

[0094] 比较例 3

[0095] 重复实施例 1,不同的是(1)DA10 单元与(2)DA12 单元的摩尔比为 80 : 20,二羧酸为己二酸,结果示于表二。

[0096] 比较例 4

[0097] 重复实施例 1,不同的是(1)DA10 单元与(2)DA6 单元的摩尔比为 80 : 21.2,二羧酸为己二酸,结果示于表二。

[0098] 比较例 5

[0099] 重复实施例 1,不同的是(1)DA10 单元与(2)DA2 单元的摩尔比为 50 : 55,结果示于表二。

[0100] 比较例 6

[0101] 重复实施例 1,不同的是(1)DA10 单元与(2)DA20 单元的摩尔比为 50 : 50,结果示于表二。

[0102] 比较例 7

[0103] 重复实施例 1,不同的是(1)DA10 单元与(2)DA12 单元与(3)IUA 的摩尔比为 50 : 25 : 25,DBO 为 0.15mol,结果示于表二。

[0104] 比较例 8

[0105] 重复实施例 1,不同的是二元胺仅为 DA10,结果示于表二。

[0106] 比较例 9

[0107] 重复实施例 1,不同的是二元胺仅为 DA12,结果示于表二。

表一 实施例

[0108]

成 分	胺成分(种类)	实施例 1		实施例 2		实施例 3		实施例 4		实施例 5		实施例 6		实施例 7		实施例 8	
		DA10/DA12	DA10/DA6	DA10/DA6	DA10/DA6	DA10/DA6											
草酸酯(种类/摩尔)	DBO/100	80/20	65/35	50/50	30/70	10/90	95/5.3	70/31.8									
η_{TR}	2.43	2.50	2.46	2.54	2.61	2.53	2.31	2.46									
Tm (°C)	248	239	220	212	219	230	245	230									
熔融结晶焓(J/g)	80	69	60	58	64	72	75	75									
Tg-Tc (°C)	23	23	24	24	25	24	24	24									
25°C饱和吸水率(wt%)	0.9	0.9	1.0	1.0	0.9	0.8	1.0	1.0									
拉伸强度(MPa)	60	56	48	43	47	52	62	62									
断裂伸长(%)	34	42	49	54	45	37	37	37									
冲击强度(缺口)(KJ/m ²)	2.6	2.9	3.2	3.6	3.2	2.6	2.6	2.6									

表一续

	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
成 分	胺成分(种类) DA10/DA4	DA10/DA8	DA10/DA12/TUA	DA10/DA12/IIA	DA10/DA12/CPL	DA10/DA12/CPL	DA10/DA12	DA10/DA12	DA10/DA12
胺比例(摩尔)	70/32.4	70/30	50/50	50/40/10	50/45/5	50/40/10	70/25/5	80/20	50/50
草酸酯(种类/摩尔)	DBO/100	DBO/100	DBO/100	DBO/90	DBO/95	DBO/90	DBO/95	DEO/100	DEO/100
η _r	2.51	2.63	2.70	2.60	2.60	2.6	2.57	2.53	2.49
T _m (℃)	228	210	190	180	183	181	183	239	212
熔融结晶焓(J/g)	60	59	56	50	49	47	53	67	57
T _m -T _c (℃)	24	25	28	30	29	29	27	23	26
• 特 性 25℃饱和吸水率(wt%)	1.4	0.8	0.9	1.5	1.3	1.9	1.8	0.9	1.0
拉伸强度(MPa)	53	47	40	38	39	40	47	56	51
断裂伸长(%)	40	50	56	59	54	60	45	42	54
冲击强度(缺口)(KJ/m ²)	2.8	3.2	4.0	4.1	4.0	4.0	3.8	2.9	3.7

[0110]

表二 比较例

成 分	胺成分(种类)	比较例 1			比较例 2			比较例 3			比较例 4			比较例 5			比较例 6			比较例 7			比较例 8			
		DA10	DA12	DA10/DA12	DA10	DA12	DA10/DA6	DA10	DA12	DA10/DA20	DA10	DA12	DA10/DA12/TUA	DA10	DA12	DA10	DA12	DA10/DA25	100	100	DBO/100	DBO/100	DBO/100	DBO/100	DBO/100	
胺比例(摩尔)	100	100	80/20	80/21.2	50/55	50/50	50/55	50/50	50/50	50/25/25	50/25/25	50/25/25	50/25/25	50/25/25	50/25/25	50/25/25	50/25/25	100	100	100	100	100	100	100	100	
草酸酯或其他二酸(种类/摩尔)	AA/100	AA/100	AA/100	AA/100	DBO/100	DBO/100	DBO/100	DBO/100	DBO/100	DBO/75	DBO/75	DBO/75	DBO/75	DBO/75	DBO/75	DBO/75	DBO/75	DBO/75	DBO/75	DBO/75	DBO/75	DBO/75	DBO/75	DBO/75		
$\eta_{\text{f}, \text{T}}$	2, 30	2, 34	2, 51	2, 45	1, 85	2, 50	2, 50	2, 50	2, 50	2, 40	2, 40	2, 40	2, 40	2, 40	2, 40	2, 40	2, 40	2, 40	2, 40	2, 40	2, 40	2, 40	2, 40	2, 40	2, 40	
T _m (°C)	240	229	225	229	200	177	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
熔融结晶焓 (J/g)	51	49	20	19	45	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
T _m T _c (°C)	58	60	65	57	20	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
• 特 性 值	25°C 饱和吸水率 (wt%)	3.2	2.8	3.0	3.8	1.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
拉伸强度 (MPa)	64	62	54	54	38	53	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47
断裂伸长 (%)	105	112	117	108	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39
冲击强度 (缺口) (KJ/m ²)	2.4	2.5	2.7	2.5	1.5	3.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4

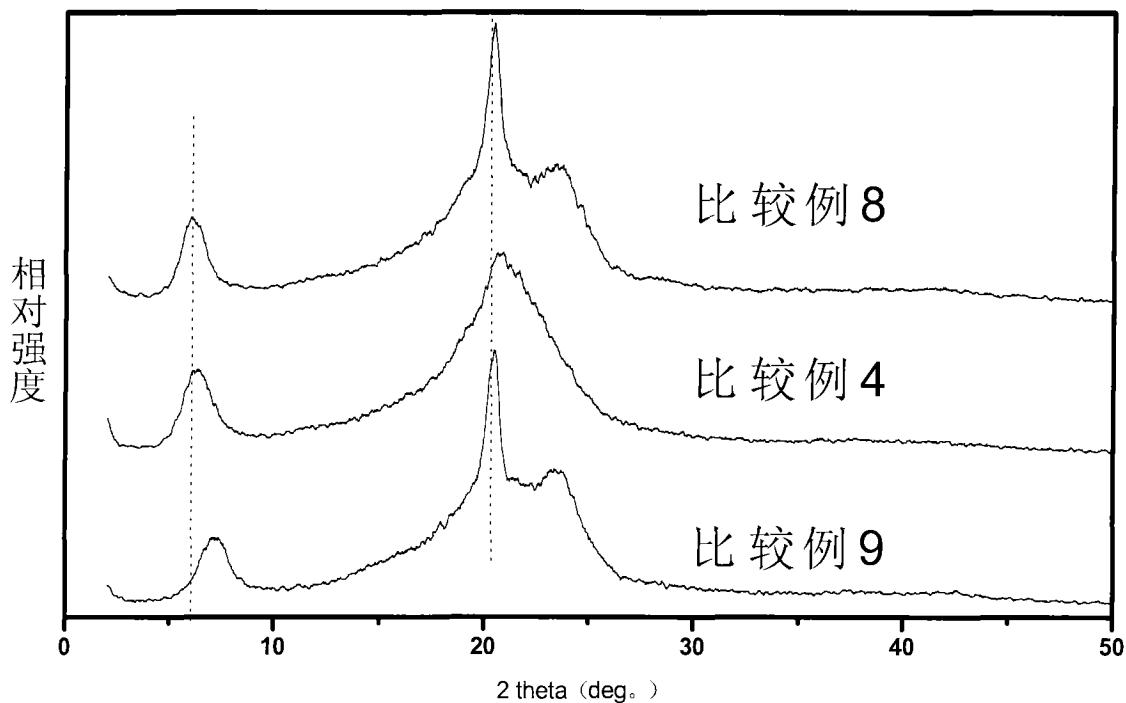


图 1