



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113121817 B

(45) 授权公告日 2024.02.13

(21) 申请号 201911394748.3

(22) 申请日 2019.12.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113121817 A

(43) 申请公布日 2021.07.16

(73) 专利权人 上海凯赛生物技术股份有限公司
地址 201203 上海市浦东新区张江高科技
园区蔡伦路1690号5号楼
专利权人 CIBT美国公司

(72) 发明人 邵威 秦兵兵 张强 赵元博
刘修才

(74) 专利代理机构 北京知元同创知识产权代理
事务所(普通合伙) 11535
专利代理师 张炳楠 张佳

(51) Int. Cl.

C08G 69/26 (2006.01)

C08G 69/28 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102131845 A, 2011.07.20

CN 110028665 A, 2019.07.19

JP 2011111576 A, 2011.06.09

CN 109957107 A, 2019.07.02

CN 104387581 A, 2015.03.04

US 5378800 A, 1995.01.03

CN 104804429 A, 2015.07.29

EP 3020746 A1, 2016.05.18

审查员 宋镇宇

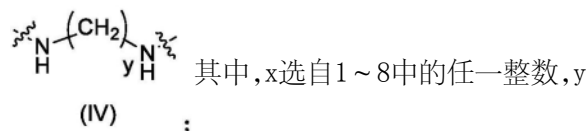
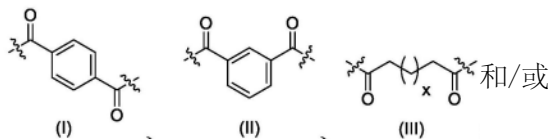
权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称

低吸水率的聚酰胺共聚物56TI及其制备方
法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种低吸水率的聚酰胺共聚物56TI及其制备方法。所述聚酰胺共聚物56TI包括式(I)、(II)、(III)和(IV)所示的结构单元：

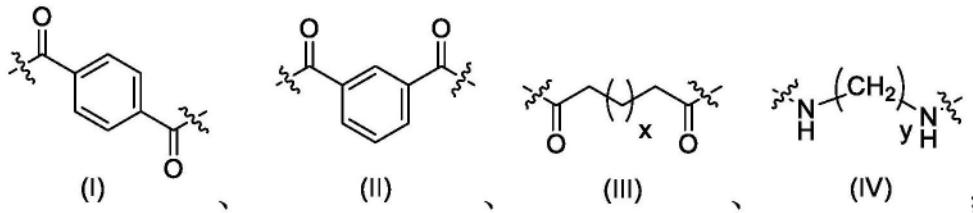


选自2~16的整数;优选地, x选自1~5的任一整数, y选自4~8的整数, 更进一步优选地, x选自1~3的任一整数, y选自4~6的整数。本发明所提供的聚酰胺共聚物56TI具有低的吸水率、较好的尺寸稳定性, 以及较高的抗冲击强度, 能在更加苛刻的使用环境中使用。所述的聚酰胺共聚物56TI的制备方法简单, 工艺参数易于控制, 无需

CN 113121817 B

大型仪器协助, 便于进行量化生产。

1. 一种聚酰胺共聚物56TI, 其特征在于, 所述聚酰胺共聚物56TI由式(I)、(II)、(III)和(IV)所示的结构单元组成:



其中, x 选自2, y 选自2~16的整数; 且所述聚酰胺共聚物56TI中结构单元(IV)至少包括1,5-戊二胺的残基;

结构单元(I)和(II)的摩尔比为(1.5-5):1;

结构单元(I)相对于结构单元(I)~(III)的摩尔量之和总聚合物为40~50摩尔量%;
结构单元(II)相对于结构单元(I)~(III)的摩尔量之和总聚合物为15~22摩尔量%;

结构单元(IV)包括1,5-戊二胺的残基、或进一步包括1,6-己二胺的残基; 当结构单元(IV)同时包括1,5-戊二胺的残基和1,6-己二胺的残基时, 1,5-戊二胺的残基与1,6-己二胺的残基的摩尔比为100:(0.5-3.09);

按照ISO-62:2008标准测试, 所述聚酰胺共聚物56TI的吸水率为6.0~10%;

所述聚酰胺共聚物56TI的拉伸强度为80~110MPa;

所述聚酰胺共聚物56TI的弯曲强度为100~135MPa;

所述聚酰胺共聚物56TI的抗冲击强度为5.0kJ/m²以上;

所述聚酰胺共聚物56TI的尺寸收缩率小于等于2.9%。

2. 如权利要求1所述的聚酰胺共聚物56TI, 其特征在于, y 选自4~8的整数。

3. 如权利要求1所述的聚酰胺共聚物56TI, 其特征在于, y 选自4~6的整数。

4. 如权利要求1所述的聚酰胺共聚物56TI, 其特征在于, 结构单元(I)和(II)的摩尔比为(2-3.5):1; 和/或,

所述聚酰胺共聚物56TI中结构单元(III)的重量比例相对于总的聚酰胺共聚物56TI为10~30重量%; 和/或,

所述聚酰胺共聚物56TI的相对粘度为2.00~3.00。

5. 如权利要求1所述的聚酰胺共聚物56TI, 其特征在于, 所述聚酰胺共聚物56TI的原料包括以下单体:

1,5-戊二胺90-100份,

己二酸20-50份;

对苯二甲酸和/或其衍生物40~50份;

间苯二甲酸和/或其衍生物15~22份;

其中, 份数以物质的量来计算。

6. 如权利要求1所述的聚酰胺共聚物56TI, 其特征在于, 所述聚酰胺共聚物56TI的原料包括以下单体:

1,5-戊二胺90-100份,

己二酸为25~40份;

对苯二甲酸和/或其衍生物为40~50份;

间苯二甲酸和/或其衍生物为15~22份;

其中,份数以物质的量来计算。

7.如权利要求5所述的聚酰胺共聚物56TI,其特征在于,所述1,5-戊二胺为化学来源或者生物物质来源的1,5-戊二胺;和/或,

所述对苯二甲酸衍生物选自对苯二甲酰氯、对苯二甲酸二甲酯和对苯二甲酸二乙酯中的一种或几种;和/或,

所述间苯二甲酸衍生物选自间苯二甲酰氯、间苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二乙酯中的一种或几种;和/或,

所述聚酰胺共聚物56TI的原料还包括1,6-己二胺0.5-3.09份,份数以物质的量来计算;和/或,

所述对苯二甲酸和/或其衍生物与间苯二甲酸和/或其衍生物的物质的量之比为(1.5-5):1。

8.如权利要求5所述的聚酰胺共聚物56TI,其特征在于,所述对苯二甲酸和/或其衍生物与间苯二甲酸和/或其衍生物的物质的量之比为(2-3.5):1。

9.如权利要求5所述的聚酰胺共聚物56TI,其特征在于,所述对苯二甲酸和/或其衍生物与间苯二甲酸和/或其衍生物的物质的量之比为2.2:1,2.6:1或3.1:1。

10.如权利要求7所述的聚酰胺共聚物56TI,其特征在于,所述1,5-戊二胺为生物物质来源的1,5-戊二胺。

11.如权利要求5所述的聚酰胺共聚物56TI,其特征在于,所述聚酰胺共聚物56TI的原料还包括UV稳定剂、热稳定剂、自由基清除剂、杂质抑制剂、润滑剂、脱模助剂、增塑剂、抗冲改性剂、纳米填料、增光剂、染料或其混合物。

12.如权利要求5所述的聚酰胺共聚物56TI,其特征在于,所述聚酰胺共聚物56TI的原料中还包括0.001~0.3份的一种或多种选自下列的组分:

磷酸、亚磷酸、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、次磷酸钠、次磷酸锌、次磷酸钙和次磷酸钾。

13.如权利要求5所述的聚酰胺共聚物56TI,其特征在于,所述聚酰胺共聚物56TI的原料中还包括0.01~0.3份的一种或多种选自下列的组分:

磷酸、亚磷酸、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、次磷酸钠、次磷酸锌、次磷酸钙和次磷酸钾。

14.如权利要求1所述的聚酰胺共聚物56TI,其特征在于,所述聚酰胺共聚物56TI的拉伸强度为85~100MPa;和/或,

所述聚酰胺共聚物56TI的弯曲强度为110~130MPa。

15.一种制备权利要求1~14中任意一项所述的聚酰胺共聚物56TI的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

1)在惰性气体氛围下将1,5-戊二胺、己二酸、对苯二甲酸和/或其衍生物和间苯二甲酸和/或其衍生物加入到水中,配制成尼龙盐56TI的溶液;

2)将尼龙盐56TI的溶液加热,使反应体系内压力升至0.3~3.2Mpa,排气,保压,使保压结束时反应体系的温度为232~270℃,再降压使反应体系内压力降至表压为0~0.2MPa,降压结束后反应体系的温度为230~300℃;抽真空使真空度为-0.02MPa至-0.1MPa,抽真空时

间为20~60min,得熔体;

3) 将熔体进行拉条切粒,即得到所述聚酰胺共聚物56TI。

16. 如权利要求15所述的聚酰胺共聚物56TI的方法,其特征在于,在步骤1)中,所述原料中还包括1,6-己二胺;和/或,

所述己二酸与对苯二甲酸和/或其衍生物和间苯二甲酸和/或其衍生物的摩尔数之和,同1,5-戊二胺的摩尔数或1,6-己二胺和1,5-戊二胺的摩尔数之和的比为(1-1.05):1;和/或,

所述1,5-戊二胺、己二酸、对苯二甲酸和/或其衍生物和间苯二甲酸和/或其衍生物的摩尔份数为100:(20-50):(40-50):(15-22);和/或,

所述1,5-戊二胺、1,6-己二胺、己二酸、对苯二甲酸和/或其衍生物和间苯二甲酸和/或其衍生物的摩尔份数为100:(0.5-3.09):(20-50):(40-50):(15-22)。

17. 如权利要求15所述的聚酰胺共聚物56TI的方法,其特征在于,在步骤1)中,所述1,5-戊二胺、己二酸、对苯二甲酸和/或其衍生物和间苯二甲酸和/或其衍生物的摩尔份数为100:(25-40):(40-50):(15-22)。

18. 如权利要求16所述的聚酰胺共聚物56TI的方法,其特征在于,所述1,5-戊二胺、1,6-己二胺、己二酸、对苯二甲酸和/或其衍生物和间苯二甲酸和/或其衍生物的摩尔份数为100:(0.5-3.09):(25-40):(40-50):(15-22)。

19. 一种成型品,其特征在于,所述成型品的原料包含上述权利要求1~14中任一所述的聚酰胺共聚物56TI。

20. 一种聚酰胺56TI扎带专用料,其特征在于,所述聚酰胺56TI扎带专用料的原料包括以下重量份的组分:

权利要求1~14中任一所述的聚酰胺共聚物56TI 100份,抗氧化剂0.2~0.5份,流动改性剂0.1~0.8份,成核剂0.1~0.6份。

低吸水性率的聚酰胺共聚物56TI及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料领域,具体涉及一种低吸水性率的聚酰胺共聚物56TI及其制备方法和应用。

背景技术

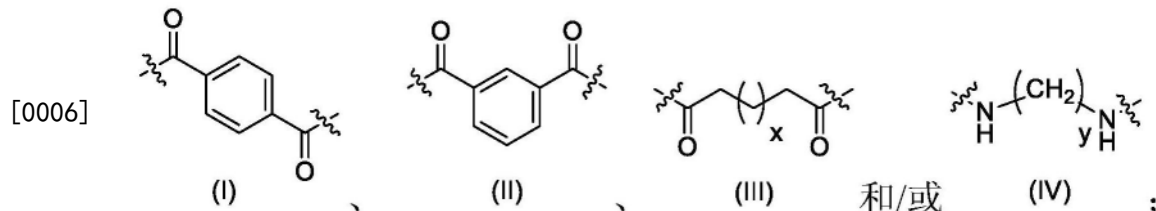
[0002] 聚酰胺树脂因具有良好的综合性能,包括力学性能、耐热性、耐磨损性、耐化学药品性和自润滑性,且摩擦系数低,有一定的阻燃性等,其被广泛适于用玻璃纤维和其它填料填充增强改性,提高性能和扩大应用范围等方面。

[0003] 以尼龙6、尼龙66等为代表的结晶性聚酰胺,也常常存在由于吸水而导致的物性变化,在酸、高温的醇、热水中的劣化,制品起泡等问题。并且,工业应用中对聚酰胺的尺寸稳定性、耐药品性和耐热性的要求正在提高。在这种情况下,开发不仅具有良好耐热性,而且具有良好尺寸稳定性,良好机械性能的高质量聚酰胺是聚酰胺技术领域亟待解决的问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的是通过使聚酰胺共聚物中酰胺键的链分布和结晶化特性特定化,提供一种可用于制备具有高熔融稳定性、高的低温下缺口冲击强度、优异的透明性和吸水率低的聚酰胺共聚物56TI及其制备方法和应用。

[0005] 本发明提供了一种聚酰胺共聚物56TI,所述聚酰胺共聚物56TI包括式(I)、(II)、(III)和(IV)所示的结构单元:



[0007] 其中,x选自1~8中的任一整数,y选自2~16的整数;优选地,x选自1~5的任一整数,y选自4~8的整数,更进一步优选地,x选自1~3的任一整数,y选自4~6的整数,例如,x为2,y为5和6。

[0008] 发明人发现合适的结构单元(I)和(II)的摩尔比的范围对所述聚酰胺共聚物56TI的物化性能有着明显的影响。在发明的一优选实施方式中,所述聚酰胺共聚物中结构单元(I)和(II)的摩尔比为(1.5-5):1,进一步优选为(2-3.5):1。

[0009] 在本发明一些优选实施方式中,所述聚酰胺共聚物56TI中结构单元(III)的重量比例相对于总的聚酰胺共聚物56TI为10-30重量%。

[0010] 在本发明一些优选实施方式中,所述聚酰胺共聚物56TI中结构单元(IV)为1,5-戊二胺、1,6-己二胺或1,10-癸二胺中至少一种的残基。

[0011] 在本发明一些优选实施方式中,所述聚酰胺共聚物56TI的相对粘度为2.00~

3.00, 优选为2.10~2.95。

[0012] 在本发明一些优选实施方式中, 所述聚酰胺共聚物56TI的原料包括以下单体:

[0013] 戊二胺90-100份,

[0014] 己二酸20-50份, 进一步优选为25~40份;

[0015] 对苯二甲酸和/或其衍生物30~65份, 进一步优选为40~60份;

[0016] 间苯二甲酸和/或其衍生物10~40份, 进一步优选为15~35份;

[0017] 其中, 所有的份数以物质的量来计算。

[0018] 在本发明一些优选实施方式中, 所述戊二胺可以为化学来源或者生物物质来源的戊二胺, 优选为生物物质来源的1,5-戊二胺; 和/或,

[0019] 所述对苯二甲酸衍生物选自对苯二甲酰氯、对苯二甲酸二甲酯和对苯二甲酸二乙酯中的一种或几种; 和/或,

[0020] 所述间苯二甲酸衍生物选自间苯二甲酰氯、间苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二乙酯中的一种或几种。

[0021] 在本发明一些优选实施方式中, 所述聚酰胺共聚物56TI的原料还包括己二胺0.2-10份, 进一步优选为0.5~5份, 例如, 0.3、0.7、0.9、1.2、2.5、3.4、5.4份, 所述的份数以物质的量来计算。

[0022] 在本发明一些优选实施方式中, 所述对苯二甲酸和/或其衍生物与间苯二甲酸和/或其衍生物的物质之比为(1.5-5):1, 进一步优选为(2-3.5):1, 例如, 2.2:1, 2.6:1, 或3.1:1。

[0023] 在本发明一些优选实施方式中, 所述聚酰胺共聚物56TI的原料还包括常规添加剂, 所述常规添加剂选自UV稳定剂、热稳定剂、自由基清除剂和/或加工助剂、杂质抑制剂(inclusion inhibitors)、润滑剂、脱模助剂、增塑剂、用于影响光学性质、特别是折射率的功能性添加剂、抗冲改性剂、纳米填料和/或添加剂、增光剂、染料或其混合物。

[0024] 在本发明一些优选实施方式中, 所述聚酰胺共聚物56TI的原料中还包括热稳定剂0.001~0.3份, 进一步优选为0.01~0.3份, 所述份数为摩尔份数;

[0025] 所述热稳定剂选自磷酸、亚磷酸、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、次磷酸钠、次磷酸锌、次磷酸钙和次磷酸钾中的一种或者多种。

[0026] 在本发明一些优选实施方式中, 按照ISO-62:2008标准测试, 所述聚酰胺共聚物56TI的吸水率为6.0~12%, 进一步优选为6.8~11%, 更优选为7.0~10%。

[0027] 所述聚酰胺共聚物56TI的拉伸强度为80~110MPa, 进一步优选为85~100MPa。

[0028] 在本发明一些优选实施方式中, 所述聚酰胺共聚物56TI的弯曲强度为100~135MPa, 进一步优选为110~130MPa。

[0029] 在本发明一些优选实施方式中, 所述聚酰胺共聚物56TI的抗冲击强度为5.0KJ/M²以上; 和/或,

[0030] 所述聚酰胺共聚物56TI的尺寸收缩率小于等于2.9%。

[0031] 在本发明中, 来源于间苯二甲酸衍生物成分的重复单元重量比例相对于总聚合物为15~30摩尔量%, 相对于总原料含有10~35摩尔量%的间苯二甲酸衍生物成分的是必要的, 更优选为15~30摩尔量%, 最优选为18~24摩尔量%。如果来源于间苯二甲酸衍生物成分高于24摩尔量%, 则有熔点高、成型加工性差、吸水率大的倾向。

[0032] 在不破坏本发明效果的范围内,本发明的聚酰胺树脂可以与除戊二胺,己二胺,己二酸,对苯二甲酸和/或其衍生物,间苯二甲酸和/或其衍生物等成分以外的其它成分共聚。作为其它成分的具体例,可列举乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、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、1,18-十八烷二胺、1,19-十九烷二胺、1,20-二十烷二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、2-甲基-1,8-辛二胺等脂肪族二胺,草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、十三烷二酸(Brassicic acid)、十四烷二酸、十五烷二酸、十八烷二酸等脂肪族二羧酸,环己烷二甲酸等脂环式二羧酸,邻苯二甲酸、萘二甲酸等芳香族二羧酸,环己二胺、双(4-氨基环己基)甲烷等脂环式二胺,苯二甲胺等芳香族二胺等。

[0033] 本发明另一方面,提供了一种聚酰胺树脂组合物,相对于上述任一所述的聚酰胺56TI共聚物100重量份,配合有无机填充材料0.1~200重量份。

[0034] 作为无机填充材料,可以使用一般作为树脂用填料使用的公知材料。可列举例如,玻璃纤维、碳纤维、钛酸钾晶须、氧化锌晶须、硼酸铝晶须、芳族聚酰胺纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、陶瓷纤维、石棉纤维、石膏纤维、金属纤维、硅灰石、沸石、绢云母、高岭土、云母、滑石、粘土、叶腊石、膨润土、蒙脱石、锂蒙脱石、合成云母、石棉、硅铝酸盐、氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化锆、氧化钛、氧化铁、碳酸钙、碳酸镁、白云石、硫酸钙、硫酸钡、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝、玻璃珠、陶瓷珠、氮化硼、碳化硅、二氧化硅等。这些无机填充材料可以是中空的,还可以使用2种以上这些无机填充材料。

[0035] 本发明另一方面,提供了一种制备上述的聚酰胺共聚物56TI的方法,所述方法包括以下步骤:

[0036] 1) 在惰性气体氛围下将戊二胺、己二酸、对苯二甲酸和/或其衍生物和间苯二甲酸和/或其衍生物加入到水中,配制成尼龙盐56TI的溶液;

[0037] 2) 将尼龙盐56TI的溶液加热,使反应体系内压力升至0.3~3.2Mpa,排气,保压,使保压结束时反应体系的温度为232~270℃,再降压使反应体系内压力降至0~0.2MPa(表压),降压结束后反应体系的温度为230~300℃;抽真空使真空度为-0.02MPa至-0.1MPa,抽真空时间为20~60min,得熔体;

[0038] 3) 将熔体进行拉条切粒,即得到所述耐高温低吸水聚酰胺56TI共聚物。

[0039] 在本发明一些优选实施方式中,在步骤1)中,所述原料中还包括己二胺和/或1,10-癸二胺中的至少一种。

[0040] 在本发明一些优选实施方式中,在步骤1)中,所述原料还包括己二胺0.2-10份,进一步优选为0.5~5份,例如,0.3、0.7、0.9、1.2、2.5、3.4、5.4份,所述的份数以物质的量来计算。

[0041] 在本发明一些优选实施方式中,在步骤1)中,所述己二酸与对苯二甲酸和/或其衍生物和间苯二甲酸和/或其衍生物的摩尔数之和,同戊二胺的摩尔数或己二胺和戊二胺的摩尔数之和的比为(1-1.05):1。

[0042] 在本发明一些优选实施方式中,在步骤1)中,所述戊二胺、己二酸、对苯二甲酸和/或其衍生物和间苯二甲酸和/或其衍生物的摩尔份数优选为100:(20-50):(30-65):(10-40),进一步优选为100:(25-40):(40-60):(15-35)。

[0043] 在本发明一些优选实施方式中,在步骤1)中,所述戊二胺、己二胺、己二酸、对苯二

甲酸和/或其衍生物和间苯二甲酸和/或其衍生物的摩尔份数优选为100:(0.2-10):(20-50):(30-65):(10-40),进一步优选为100:(0.5-5):(25-40):(40-60):(15-35)。

[0044] 在本发明一些优选实施方式中,在步骤1)中,所述聚酰胺共聚物56TI的原料中还包括热稳定剂0.001~0.3份,进一步优选为0.01~0.3份,所述份数为摩尔份数;

[0045] 所述热稳定剂选自磷酸、亚磷酸、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、次磷酸钠、次磷酸锌、次磷酸钙和次磷酸钾中的一种或者多种。

[0046] 优选地,在步骤2)中,将盐溶液加热之前加入所述热稳定剂。

[0047] 在一优选实施方式中,步骤1)中,所述尼龙盐56TI的溶液的浓度在40~75%之间,所述百分比为占尼龙盐56TI的溶液的质量百分比。

[0048] 在一优选实施方式中,步骤1)中,所述尼龙盐56TI的溶液的浓度为10%时的pH值为6以上,优选为7.0~8.2,所述百分比为占尼龙盐56TI的溶液的质量百分比。

[0049] 在一优选实施方式中,步骤1)中,所述惰性气体包括氮气、氩气或氦气中的一种或几种。

[0050] 在一优选实施方式中,步骤2)中,所述的加热的时间为1~2h内;和/或,

[0051] 所述保压的压力为0.3~3.2Mpa,本发明中,由于要获得具有较好的力学性能、尺寸稳定性以及较低的吸水率的聚酰胺共聚物56TI,因此,高保压工艺(1.8~3.2Mpa)相比与一般聚合的低保压工艺(0.3~1.6MPa),聚合反应体系中含有较多的水,具有一定的缓聚作用,并且水的存在使体系的传热更加充分,从而使聚合更加均匀,使聚酰胺共聚物56TI的力学性能、吸水性能有所改善,因此,所述保压的压力进一步优选为1.6~3.2Mpa;和/或,

[0052] 所述保压的时间为2~5h;和/或,

[0053] 所述降压的时间为40min~2h。

[0054] 在一优选实施方式中,步骤3)中,所述聚酰胺共聚物56TI的相对粘度1.0~3.2。

[0055] 本发明另一方面,提供了一种成型品,所述成型品的原料包含上述任一所述的聚酰胺共聚物56TI。

[0056] 本发明另一方面,提供了一种聚酰胺56TI扎带专用料,所述聚酰胺56TI扎带专用料的原料包括上述聚酰胺共聚物56TI树脂。

[0057] 本发明一些优选实施方式中,所述聚酰胺56TI扎带专用料的原料包括以下重量份的组分:

[0058] 聚酰胺共聚物56TI 100份,抗氧剂0.2~0.5份,流动改性剂0.1~0.8份,成核剂0.1~0.6份。

[0059] 优选地,所述聚酰胺56TI扎带专用料的原料包括以下重量份的组分:聚酰胺共聚物56TI 100份,抗氧剂0.1~0.3份,流动改性剂0.1~0.8份,成核剂0.1~0.6份。

[0060] 基于聚酰胺共聚物56TI的聚酰胺共聚物56TI扎带专用料,可用于制备具有高缺口冲击强度、低吸水性 and 优异耐化学品性的扎带。

[0061] 所述流动改性剂用于提高聚酰胺共聚物56TI加工流动性。进一步地,所述流动改性剂包括超高分子量有机硅聚合物、超支化聚酯、超支化聚合物、树枝状聚合物中任意一种或几种的组合;优选地,所述流动改性剂为CYD-816A。CYD-816A属于树枝状聚合物。

[0062] 进一步地,本发明所述耐高低温的聚酰胺共聚物56TI扎带专用料,以聚酰胺5X树脂为100份计,流动改性剂的加入量优选为0.2~0.6份,例如,可以为0.2、0.4、0.6份,所述

份均为重量份。

[0063] 所述的成核剂用于提高聚酰胺共聚物56TI的成型性能。进一步地,所述成核剂包括纳米二氧化硅、P22、蒙脱土、高岭土、滑石粉中任意一种或几种组合。在本发明中一些优选的实施方式中,本发明所述耐高低温聚酰胺5X扎带专用料,以聚酰胺5X为100份计,成核剂添加量优选为0.1~0.5份,更优选为0.2~0.4份,所述份均为重量份。

[0064] 进一步地,根据以上任一项所述的耐高低温的聚酰胺共聚物56TI扎带专用料,所述抗氧剂包括受阻酚类抗氧剂、亚磷酸酯类抗氧剂,优选为受阻酚类抗氧剂。所述受阻酚类抗氧剂包括抗氧剂1098,抗氧剂1010、抗氧剂1035、抗氧剂1076中任意一种或几种的组合。所述亚磷酸酯类抗氧剂包括抗氧剂168、抗氧剂S9228中的任意一种或几种的组合。在本发明一些优选的实施方式中,本发明耐高低温的聚酰胺共聚物56TI扎带专用料以聚酰胺共聚物56TI为100份计,所述抗氧剂的加入量优选为0.2~0.4份,例如,可以为0.23、0.34、0.36份,所述份均为重量份。

[0065] 本发明另一方面,提供了制备上述聚酰胺56TI扎带专用料的方法,所述方法包括如下步骤:

[0066] (c1) 将聚酰胺共聚物56TI、抗氧剂、流动改性剂、成核剂按重量份称取,混合,得到预混物;

[0067] (c2) 将所述预混物进行熔融混炼,熔融混炼的温度为210~280℃,熔融混炼后挤出,冷却,切粒,得到所述的聚酰胺56TI扎带专用料。

[0068] 在本发明一些优选的实施方式中,步骤(c1)中可以在常温下将各组分混合均匀,得到预混物。

[0069] 在本发明一些优选的实施方式中,步骤(c2)中,

[0070] 所述的熔融混炼是使用双螺杆挤出机进行熔融混炼和挤出。

[0071] 进一步地,熔融混炼过程为七个区加热模式:

[0072] 一区温度为210~250℃,更优选为225~235℃;

[0073] 和/或,二区温度为240~260℃,优选为245~255℃;

[0074] 和/或,三区温度为250~280℃,优选为255~265℃;

[0075] 和/或,四区温度为260~280℃,优选为265~275℃;

[0076] 和/或,五区温度为270~290℃,优选为275~285℃;

[0077] 和/或,六区温度为270~290℃,优选为275~285℃;

[0078] 和/或,七区温度为265~285℃,优选为270~280℃;

[0079] 和/或,所述双螺杆挤出机的模口温度为270~280℃;

[0080] 和/或,所述双螺杆挤出机的主螺杆转速为250~500转/分钟,优选为350~500转/分钟;

[0081] 和/或,喂料螺杆速度为15~50转/分钟,优选为15~25转/分钟。

[0082] 在操作时,熔融混炼后挤出得到的是熔融态线料。采用水冷的方式对熔融态线料进行冷却至聚酰胺熔点以下,得到固态线料,随后对固态线料切粒。

[0083] 进一步地,步骤(c2)使用切粒机进行切粒,切粒机的转速为200~800转/分钟,优选为300~500转/分钟。

[0084] 进一步地,切粒后可以干燥。所述干燥时间优选为4~15h,更优选为6~12h;

所述干燥温度优选80~120℃,更优选为95~105℃。

[0085] 本发明的另一方面提供了一种扎带,所述扎带的原料采用包括上述任意一项所述的聚酰胺56TI扎带专用料。

[0086] 本发明的另一方面提供了一种所述扎带的制备方法,所述方法包括:将上述聚酰胺56TI扎带专用料,在270~330℃,优选280~300℃条件下,注塑成型,得到所述扎带。进一步地,注塑时温度分为6个区,一区285~300℃,二区280~290℃,三区280~290℃,四区280~290℃,五区270~280℃,六区250~260℃。

[0087] 进一步地,扎带注塑成型时的射胶压力为50~200MPa,优选为90~150MPa。生产周期为9~20s,优选为10~15s。

[0088] 与现有技术相比,本发明的实施,至少具有以下优势:

[0089] 1、本发明所合成的聚酰胺共聚物56TI具有优异的力学性能,其拉伸性能、抗弯曲性能、抗冲击性能均不亚于市场上使用的聚酰胺PA6、聚酰胺PA66等聚酰胺产品。

[0090] 2、本发明所合成的聚酰胺共聚物56TI具有较聚酰胺PA6、聚酰胺PA66更低的吸水率、较好的尺寸稳定性,以及较高的抗冲击强度,能在更加苛刻的使用环境中使用,一定程度上拓展了聚酰胺的使用范围。

[0091] 3、本发明的聚酰胺共聚物56TI的制备方法简单,工艺参数易于控制,无需大型仪器协助,便于进行量化生产。

具体实施方式

[0092] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明的实施例,对本发明实施例中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。

[0093] 相对粘度 η_r 的检测方法

[0094] 乌氏粘度计浓硫酸法:准确称量干燥后的聚酰胺样品 $0.5 \pm 0.0002g$,加入50mL浓硫酸(98%)溶解,在25℃恒温水浴槽中测量并记录浓硫酸流经时间 t_0 和聚酰胺溶液流经时间 t 。

[0095] 相对粘数计算公式:

[0096] 相对粘度 $\eta_r = t/t_0$

[0097] 其中: t :溶液流经时间; t_0 :溶剂流经时间。

[0098] 力学性能测试方法

[0099] 弯曲试验测试参照标准ISO-178,测试条件:2mm/min。

[0100] 拉伸试验测试参照标准ISO-572-2,测试条件:50mm/min。

[0101] 吸水率测试:ISO-62:2008。

[0102] 尺寸稳定性(收缩率)测试:ISO-2577-2007。

[0103] 熔点:聚酰胺熔点的测试:参照ASTM D3418-2003;具体测试方法是:采用DSC分析仪测试样品的熔点;氮气气氛,流速为40mL/min;测试时先以10℃/min升温至340℃,在340℃保持2min,然后以10℃/min冷却到50℃,再以10℃/min升温至340℃,将此时的吸热峰温度设为熔点 T_m 。

[0104] 结晶温度:使用差示扫描量热仪(DSC)对各实施例及对比例所得样品进行非等温分析:将各实施例及对比例所得样品按 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从室温加热至 280°C ,维持3min后,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温将样品冷却至室温。采用Ozawa方法对测试数据进行分析,得起始结晶温度。

[0105] 冲击试验为悬臂梁缺口冲击参照测试标准ISO-180/1A,测试条件: 23°C 。

[0106] 耐热性能测定,根据UL62275中的9.5章节的标准进行,UL62275标准要求的目标温度是 $105^{\circ}\text{C}/135^{\circ}\text{C}$,本实验与UL62275标准要求的区别是:在 $120^{\circ}\text{C}/150^{\circ}\text{C}$,湿度: $50\pm 5\% \text{RH}$ 的环境下,老化1000个小时后在常温放置21天后进行的拉伸强度测试,计算老化试验前后的拉伸强度保持率。

[0107] 耐高低温性能测试方法:

[0108] (1) 测试设备:立式高温烤箱,冷热冲击试验箱;

[0109] (2) 测试方法:按尼龙样条质量百分比的2.5%的比例加入蒸馏水并用PE薄膜袋热合密封,放置7日后进行耐高温性能、耐低温性能、脱扣力检测并记录结果。

[0110] 1,5-戊二胺购自凯赛(金乡)生物材料有限公司,己二胺、对苯二甲酸、间苯二甲酸和己二酸购自国药集团化学试剂有限公司。次磷酸钠等其他原材料、试剂均是可以透过文献公知的方法制得的,或者是可以通过商业购得的。

[0111] 实施例1

[0112] (1) 氮气条件下,将10mol的1,5-戊二胺、3mol的己二酸、5mol的对苯二甲酸(PTA)、2mol的间苯二甲酸和水混合均匀,制得50wt.%的尼龙盐溶液,所述百分比为占尼龙盐溶液的质量百分比;配置好盐溶液后用戊二胺调节盐溶液pH(调节终点:取少量溶液稀释至10wt.%浓度,如pH为8.90,则调节完毕)。再向所述50wt.%的尼龙盐溶液中加入热稳定剂次磷酸钠,热稳定剂次磷酸钠添加量为0.01mol,0.1%,所述百分比为占总酸的摩尔量的百分比。

[0113] (2) 将上述溶液加热,反应体系内压力升至2.00Mpa,用时1小时30分钟,排气,在2.00Mpa保压,保压结束时反应体系的温度为 243°C ,保压用时3小时,再降压使反应体系内压力降至0.005MPa(表压),降压结束后反应体系的温度为 288°C ,降压用时1小时。

[0114] (3) 抽真空维持在-0.08Mpa,抽真空时间45min,真空后的温度为 288°C ,得到聚酰胺共聚物熔体。

[0115] (4) 熔融出料,拉条切粒,得到聚酰胺共聚物56TI。

[0116] 对得到的聚酰胺共聚物56TI进行相对粘度测试,然后参照标准ISO-178、标准ISO-572-2、标准ISO-62:2008、ISO-2577-2007及ASTM D648测试所制透明聚酰胺的热力学性能及吸水率。树脂的拉伸强度、弯曲强度、吸水率等测定结果见表1。

[0117] 实施例2

[0118] (1) 氮气条件下,将10mol的1,5-戊二胺、2.8mol的己二酸、5mol的对苯二甲酸(PTA)、2.2mol的间苯二甲酸和水混合均匀,制得50wt.%的尼龙盐溶液,所述百分比为占尼龙盐溶液的质量百分比;配置好盐溶液后用戊二胺调节盐溶液pH(调节终点:取少量溶液稀释至10wt.%浓度,如pH为8.90,则调节完毕)。再向所述50wt.%的尼龙盐溶液中加入热稳定剂次磷酸钠,热稳定剂次磷酸钠添加量为0.01mol,0.1%,所述百分比为占总酸的摩尔量的百分比。

[0119] (2) 将上述溶液加热,反应体系内压力升至2.00Mpa,用时1小时30分钟,排气,在2.00Mpa保压,保压结束时反应体系的温度为243℃,保压用时3小时,再降压使反应体系内压力降至0.005MPa(表压),降压结束后反应体系的温度为288℃,降压用时1小时。

[0120] (3) 抽真空维持在-0.08Mpa,抽真空时间45min,真空后的温度为288℃,得到聚酰胺共聚物熔体。

[0121] (4) 熔融出料,拉条切粒,得到聚酰胺共聚物56TI。

[0122] 对得到的聚酰胺共聚物56TI进行相对粘度测试,然后参照标准ISO-178、标准ISO-572-2、标准ISO-62:2008、ISO-2577-2007及ASTM D648测试所制透明聚酰胺的热力学性能及吸水率。树脂的拉伸强度、弯曲强度、吸水率等测定结果见表1。

[0123] 实施例3

[0124] (1) 氮气条件下,将10mol的1,5-戊二胺、3.2mol的己二酸、5mol的对苯二甲酸(PTA)、1.8mol的间苯二甲酸和水混合均匀,制得50wt.%的尼龙盐溶液,所述百分比为占尼龙盐溶液的质量百分比;配置好盐溶液后用戊二胺调节盐溶液pH(调节终点:取少量溶液稀释至10wt.%浓度,如pH为8.90,则调节完毕)。再向所述50wt.%的尼龙盐溶液中加入热稳定剂次磷酸钠,热稳定剂次磷酸钠添加量为0.01mol,0.1%,所述百分比为占总酸的摩尔量的百分比。

[0125] (2) 将上述溶液加热,反应体系内压力升至2.00Mpa,用时1小时30分钟,排气,在2.00Mpa保压,保压结束时反应体系的温度为243℃,保压用时3小时,再降压使反应体系内压力降至0.005MPa(表压),降压结束后反应体系的温度为288℃,降压用时1小时。

[0126] (3) 抽真空维持在-0.08Mpa,抽真空时间45min,真空后的温度为288℃,得到聚酰胺共聚物熔体。

[0127] (4) 熔融出料,拉条切粒,得到聚酰胺共聚物56TI。

[0128] 对得到的聚酰胺共聚物56TI进行相对粘度测试,然后参照标准ISO-178、标准ISO-572-2、标准ISO-62:2008、ISO-2577-2007及ASTM D648测试所制透明聚酰胺的热力学性能及吸水率。树脂的拉伸强度、弯曲强度、吸水率、热变形温度等测定结果见表1。

[0129] 实施例4

[0130] (1) 氮气条件下,将10mol的1,5-戊二胺、3.2mol的己二酸、4.6mol的对苯二甲酸(PTA)、2.2mol的间苯二甲酸和水混合均匀,制得50wt.%的尼龙盐溶液,所述百分比为占尼龙盐溶液的质量百分比;配置好盐溶液后用戊二胺调节盐溶液pH(调节终点:取少量溶液稀释至10wt.%浓度,如pH为8.90,则调节完毕)。再向所述50wt.%的尼龙盐溶液中加入热稳定剂次磷酸钠,热稳定剂次磷酸钠添加量为0.01mol,0.1%,所述百分比为占总酸的摩尔量的百分比。

[0131] (2) 将上述溶液加热,反应体系内压力升至2.00Mpa,用时1小时30分钟,排气,在2.00Mpa保压,保压结束时反应体系的温度为243℃,保压用时3小时,再降压使反应体系内压力降至0.005MPa(表压),降压结束后反应体系的温度为288℃,降压用时1小时。

[0132] (3) 抽真空维持在-0.08Mpa,抽真空时间45min,真空后的温度为288℃,得到聚酰胺共聚物熔体。

[0133] (4) 熔融出料,拉条切粒,得到聚酰胺共聚物56TI。

[0134] 对得到的聚酰胺共聚物56TI进行相对粘度测试,然后参照标准ISO-178、标准ISO-

572-2、标准ISO-62:2008、ISO-2577-2007及ASTM D648测试所制透明聚酰胺的热力学性能及吸水率。树脂的拉伸强度、弯曲强度、吸水率等测定结果见表1。

[0135] 实施例5

[0136] (1) 氮气条件下,将9.95mol的1,5-戊二胺、0.05mol的己二胺、2.8mol的己二酸、5mol的对苯二甲酸(PTA)、2.2mol再加入的间苯二甲酸和水混合均匀,制得50wt.%的尼龙盐溶液,所述百分比为占尼龙盐溶液的质量百分比;配置好盐溶液后用戊二胺调节盐溶液pH(调节终点:取少量溶液稀释至10wt.%浓度,如pH为8.90,则调节完毕)。再向所述50wt.%的尼龙盐溶液中加入热稳定剂次磷酸钠,热稳定剂次磷酸钠添加量为0.01mol,0.1%,所述百分比为占总酸的摩尔量的百分比。

[0137] (2) 将上述溶液加热,反应体系内压力升至2.00Mpa,用时1小时30分钟,排气,在2.00Mpa保压,保压结束时反应体系的温度为243℃,保压用时3小时,再降压使反应体系内压力降至0.005MPa(表压),降压结束后反应体系的温度为288℃,降压用时1小时。

[0138] (3) 抽真空维持在-0.08Mpa,抽真空时间45min,真空后的温度为288℃,得到聚酰胺共聚物熔体。

[0139] (4) 熔融出料,拉条切粒,得到聚酰胺共聚物56TI。

[0140] 对得到的聚酰胺共聚物56TI进行相对粘度测试,然后参照标准ISO-178、标准ISO-572-2、标准ISO-62:2008、ISO-2577-2007及ASTM D648测试所制透明聚酰胺的热力学性能及吸水率。树脂的拉伸强度、弯曲强度、吸水率等测定结果见表1。

[0141] 实施例6

[0142] (1) 氮气条件下,将9.90mol的1,5-戊二胺、0.1mol的己二胺、2.8mol的己二酸、5mol的对苯二甲酸(PTA)、2.2mol再加入的间苯二甲酸和水混合均匀,制得50wt.%的尼龙盐溶液,所述百分比为占尼龙盐溶液的质量百分比;配置好盐溶液后用戊二胺调节盐溶液pH(调节终点:取少量溶液稀释至10wt.%浓度,如pH为8.90,则调节完毕)。再向所述50wt.%的尼龙盐溶液中加入热稳定剂次磷酸钠,热稳定剂次磷酸钠添加量为0.01mol,0.1%,所述百分比为占总酸的摩尔量的百分比。

[0143] (2) 将上述溶液加热,反应体系内压力升至2.00Mpa,用时1小时30分钟,排气,在2.00Mpa保压,保压结束时反应体系的温度为243℃,保压用时3小时,再降压使反应体系内压力降至0.005MPa(表压),降压结束后反应体系的温度为288℃,降压用时1小时。

[0144] (3) 抽真空维持在-0.08Mpa,抽真空时间45min,真空后的温度为288℃,得到聚酰胺共聚物熔体。

[0145] (4) 熔融出料,拉条切粒,得到聚酰胺共聚物56TI。

[0146] 对得到的聚酰胺共聚物56TI进行相对粘度测试,然后参照标准ISO-178、标准ISO-572-2、标准ISO-62:2008、ISO-2577-2007及ASTM D648测试所制透明聚酰胺的热力学性能及吸水率。树脂的拉伸强度、弯曲强度、吸水率等测定结果见表1。

[0147] 实施例7

[0148] (1) 氮气条件下,将9.70mol的1,5-戊二胺、0.3mol的己二胺、2.8mol的己二酸、5mol的对苯二甲酸(PTA)、2.2mol再加入的间苯二甲酸和水混合均匀,制得50wt.%的尼龙盐溶液,所述百分比为占尼龙盐溶液的质量百分比;配置好盐溶液后用戊二胺调节盐溶液pH(调节终点:取少量溶液稀释至10wt.%浓度,如pH为8.90,则调节完毕)。再向所述

50wt.%的尼龙盐溶液中加入热稳定剂次磷酸钠,热稳定剂次磷酸钠添加量为0.01mol,0.1%,所述百分比为占总酸的摩尔量的百分比。

[0149] (2) 将上述溶液加热,反应体系内压力升至2.00Mpa,用时1小时30分钟,排气,在2.00Mpa保压,保压结束时反应体系的温度为243℃,保压用时3小时,再降压使反应体系内压力降至0.005MPa(表压),降压结束后反应体系的温度为288℃,降压用时1小时。

[0150] (3) 抽真空维持在-0.08Mpa,抽真空时间45min,真空后的温度为288℃,得到聚酰胺共聚物熔体。

[0151] (4) 熔融出料,拉条切粒,得到聚酰胺共聚物56TI。

[0152] 对得到的聚酰胺共聚物56TI进行相对粘度测试,然后参照标准ISO-178、标准ISO-572-2、标准ISO-62:2008、ISO-2577-2007及ASTM D648测试所制透明聚酰胺的热力学性能及吸水率。树脂的拉伸强度、弯曲强度、吸水率等测定结果见表1。

[0153] 实施例8

[0154] (1) 氮气条件下,将9.50mol的1,5-戊二胺、0.5mol的己二胺、2.8mol的己二酸、5mol的对苯二甲酸(PTA)、2.2mol再加入的间苯二甲酸和水混合均匀,制得50wt.%的尼龙盐溶液,所述百分比为占尼龙盐溶液的质量百分比;配置好盐溶液后用戊二胺调节盐溶液pH(调节终点:取少量溶液稀释至10wt.%浓度,如pH为8.90,则调节完毕)。再向所述50wt.%的尼龙盐溶液中加入热稳定剂次磷酸钠,热稳定剂次磷酸钠添加量为0.01mol,0.1%,所述百分比为占总酸的摩尔量的百分比。

[0155] (2) 将上述溶液加热,反应体系内压力升至2.00Mpa,用时1小时30分钟,排气,在2.00Mpa保压,保压结束时反应体系的温度为243℃,保压用时3小时,再降压使反应体系内压力降至0.005MPa(表压),降压结束后反应体系的温度为288℃,降压用时1小时。

[0156] (3) 抽真空维持在-0.08Mpa,抽真空时间45min,真空后的温度为288℃,得到聚酰胺共聚物熔体。

[0157] (4) 熔融出料,拉条切粒,得到聚酰胺共聚物56TI。

[0158] 对得到的聚酰胺共聚物56TI进行相对粘度测试,然后参照标准ISO-178、标准ISO-572-2、标准ISO-62:2008、ISO-2577-2007及ASTM D648测试所制透明聚酰胺的热力学性能及吸水率。树脂的拉伸强度、弯曲强度、吸水率等测定结果见表1。

[0159] 实施例9

[0160] (1) 氮气条件下,将10mol的1,5-戊二胺、2.0mol的己二酸、6.0mol的对苯二甲酸(PTA)、2.0mol的间苯二甲酸和水混合均匀,制得50wt.%的尼龙盐溶液,所述百分比为占尼龙盐溶液的质量百分比;配置好盐溶液后用戊二胺调节盐溶液pH(调节终点:取少量溶液稀释至10wt.%浓度,如pH为8.90,则调节完毕)。再向所述50wt.%的尼龙盐溶液中加入热稳定剂次磷酸钠,热稳定剂次磷酸钠添加量为0.01mol,0.1%,所述百分比为占总酸的摩尔量的百分比。

[0161] (2) 将上述溶液加热,反应体系内压力升至2.00Mpa,用时1小时30分钟,排气,在2.00Mpa保压,保压结束时反应体系的温度为245℃,保压用时3小时,再降压使反应体系内压力降至0.005MPa(表压),降压结束后反应体系的温度为288℃,降压用时1小时。

[0162] (3) 抽真空维持在-0.08Mpa,抽真空时间45min,真空后的温度为300℃,得到聚酰胺共聚物熔体。

[0163] (4) 熔融出料,拉条切粒,得到聚酰胺共聚物56TI。

[0164] 对得到的聚酰胺共聚物56TI进行相对粘度测试,然后参照标准ISO-178、标准ISO-572-2、标准ISO-62:2008、ISO-2577-2007及ASTM D648测试所制透明聚酰胺的热力学性能及吸水率。树脂的拉伸强度、弯曲强度、吸水率、热变形温度等测定结果见表1。

[0165] 对比例1

[0166] (1) 氮气条件下,将10mol的1,5-戊二胺、10mol的己二酸和水混合均匀,制得60wt.%的尼龙盐溶液,所述百分比为占尼龙盐溶液的质量百分比;配置好盐溶液后用戊二胺调节盐溶液pH(调节终点:取少量溶液稀释至10wt.%浓度,如pH为8.00,则调节完毕)。再向所述60wt.%的尼龙盐溶液中加入热稳定剂次磷酸钠,热稳定剂次磷酸钠添加量为0.0003mol,0.003%,所述百分比为占总酸的摩尔量的百分比。

[0167] (2) 将上述溶液加热,反应体系内压力升至1.70Mpa,用时1小时30分钟,排气,在1.70Mpa保压,保压结束时反应体系的温度为243℃,保压用时3小时,再降压使反应体系内压力降至0.005MPa(表压),降压结束后反应体系的温度为268℃,降压用时1小时。

[0168] (3) 抽真空维持在-0.08Mpa,抽真空时间45min,真空后的温度为288℃,得到聚酰胺共聚物熔体。

[0169] (4) 熔融出料,拉条切粒,得到聚酰胺共聚物PA56。

[0170] 对得到的聚酰胺共聚物PA56进行相对粘度测试,然后参照标准ISO-178、标准ISO-572-2、标准ISO-62:2008、ISO-2577-2007及ASTM D648测试所制透明聚酰胺的热力学性能及吸水率。树脂的拉伸强度、弯曲强度、吸水率、测定结果见表1。

[0171] 对比例2

[0172] (1) 氮气条件下,将10mol的1,5-戊二胺、5mol的己二酸、5mol的对苯二甲酸(PTA)制得50wt.%的尼龙盐溶液,所述百分比为占尼龙盐溶液的质量百分比;配置好盐溶液后用戊二胺调节盐溶液pH(调节终点:取少量溶液稀释至10wt.%浓度,如pH为8.50,则调节完毕)。再向所述50wt.%的尼龙盐溶液中加入热稳定剂次磷酸钠,热稳定剂次磷酸钠添加量为0.001mol,0.01%,所述百分比为占总酸的摩尔量的百分比。

[0173] (2) 将上述溶液加热,反应体系内压力升至2.40Mpa,用时1小时30分钟,排气,在2.40Mpa保压,保压结束时反应体系的温度为245℃,保压结束后将预聚物排除干燥粉碎。

[0174] (3) 将预聚物在260℃真空转鼓中进行终缩聚反应,抽真空维持在-0.08Mpa,抽真空时间20min,真空后的温度为260℃,得到聚酰胺共聚物PA56T的颗粒。

[0175] 对得到的聚酰胺共聚物PA56T进行相对粘度测试,然后参照标准ISO-178、标准ISO-572-2、标准ISO-62:2008、ISO-2577-2007及ASTM D648测试所制透明聚酰胺的热力学性能及吸水率。树脂的拉伸强度、弯曲强度、吸水率、热变形温度等测定结果见表1。

[0176] 对比例3

[0177] (1) 氮气条件下,将10mol的1,5-戊二胺、4mol的己二酸、6mol的对苯二甲酸(PTA)制得50wt.%的尼龙盐溶液,所述百分比为占尼龙盐溶液的质量百分比;配置好盐溶液后用戊二胺调节盐溶液pH(调节终点:取少量溶液稀释至10wt.%浓度,如pH为8.50,则调节完毕)。再向所述50wt.%的尼龙盐溶液中加入热稳定剂次磷酸钠,热稳定剂次磷酸钠添加量为0.001mol,0.01%,所述百分比为占总酸的摩尔量的百分比。

[0178] (2) 将上述溶液加热,反应体系内压力升至2.40Mpa,用时1小时30分钟,排气,在

2.40Mpa保压,保压结束时反应体系的温度为245℃,保压结束后将预聚物排除干燥粉碎。

[0179] (3) 将预聚物在260℃真空转鼓中进行终缩聚反应,抽真空维持在-0.08Mpa,抽真空时间20min,真空后的温度为260℃,得到聚酰胺共聚物PA56T的颗粒。

[0180] 对得到的聚酰胺共聚物PA56T进行相对粘度测试,然后参照标准ISO-178、标准ISO-572-2、标准ISO-62:2008、ISO-2577-2007及ASTM D648测试所制透明聚酰胺的热力学性能及吸水率。树脂的拉伸强度、弯曲强度、吸水率、热变形温度等测定结果见表1。

[0181] 对比例4

[0182] 按照专利CN102131845B中实施例15所示的方法合成聚酰胺56TI。

[0183] 对得到的聚酰胺共聚物56TI进行相对粘度测试,然后参照标准ISO-178、标准ISO-572-2、标准ISO-62:2008、ISO-2577-2007及ASTM D648测试所制透明聚酰胺的热力学性能及吸水率。树脂的拉伸强度、弯曲强度、吸水率、热变形温度等测定结果见表1。

[0184] 对比例5

[0185] (1) 氮气条件下,将10mol的1,5-戊二胺、2.5mol的己二酸、5.0mol的对苯二甲酸(PTA)、2.5mol的间苯二甲酸和水混合均匀,制得50wt.%的尼龙盐溶液,所述百分比为占尼龙盐溶液的质量百分比;配置好盐溶液后用戊二胺调节盐溶液pH(调节终点:取少量溶液稀释至10wt.%浓度,如pH为8.90,则调节完毕)。再向所述50wt.%的尼龙盐溶液中加入热稳定剂次磷酸钠,热稳定剂次磷酸钠添加量为0.01mol,0.1%,所述百分比为占总酸的摩尔量的百分比。

[0186] (2) 将上述溶液加热,反应体系内压力升至2.00Mpa,用时1小时30分钟,排气,在2.00Mpa保压,保压结束时反应体系的温度为243℃,保压用时3小时,再降压使反应体系内压力降至0.005MPa(表压),降压结束后反应体系的温度为288℃,降压用时1小时。

[0187] (3) 抽真空维持在-0.08Mpa,抽真空时间45min,真空后的温度为288℃,得到聚酰胺共聚物熔体。

[0188] (4) 熔融出料,拉条切粒,得到聚酰胺共聚物56TI。

[0189] 对得到的聚酰胺共聚物56TI进行相对粘度测试,然后参照标准ISO-178、标准ISO-572-2、标准ISO-62:2008、ISO-2577-2007及ASTM D648测试所制透明聚酰胺的热力学性能及吸水率。树脂的拉伸强度、弯曲强度、吸水率、热变形温度等测定结果见表1。

[0190] 对比例6

[0191] 对购自河南神马的PA66树脂,牌号为EPR27,进行相对粘度测试,然后参照标准ISO-178、标准ISO-572-2、标准ISO-62:2008、ISO-2577-2007及ASTM D648测试PA66树脂的热力学性能及吸水率。树脂的拉伸强度、弯曲强度、吸水率等测定结果见表1。

[0192] 表1

案例	相对粘度	吸水率 %	熔点 ℃	结晶温 度 ℃	拉伸 强度 MPa	弯曲强度 MPa	抗冲击 强度 KJ/M ²	吸水后尺 寸收缩率 %
[0193] 实施例 1	2.61	7.7	270	197	92	125	6.8	2.5

[0194]	实施例 2	2.60	8.1	268	194	95	128	7.0	2.6
	实施例 3	2.61	7.5	275	189	90	122	6.7	2.5
	实施例 4	2.65	8.6	260	182	86	117	7.2	2.7
	实施例 5	2.60	7.5	268	194	95	128	7.1	2.4
	实施例 6	2.61	7.1	267	196	96	127	7.2	2.3
	实施例 7	2.61	8.2	264	196	95	126	7.9	2.6
	实施例 8	2.63	9.0	262	193	92	122	7.9	2.9
	实施例 9	2.58	6.8	284	205	89	111	3.4	2.4
	对比例 1	2.70	13.3	252	202	84	101	4.1	3.6
	对比例 2	2.56	8.2	289	250	89	120	2.8	2.6
	对比例 3	2.41	7	303	264	92	126	2.2	2.5
	对比例 4	2.65	15.6	/ ^a	/ ^b	81	102	4.0	3.9
	对比例 5	2.61	12.6	255	/ ^b	75	92	4.2	3.4
	对比例 6	2.72	8.8	262	212	80	100	5.4	2.8

[0195] ^a为无明显熔点温度,^b为无明显结晶温度。

[0196] 由表1可知:

[0197] 1、通过将实施例1~4与对比例1对比,与纯的聚酰胺56相比,聚酰胺共聚物56TI具有更好的力学强度,更低的吸水率以及更好的尺寸稳定性,说明共聚物的综合性能优于聚酰胺56。

[0198] 2、通过对比实施例1~4与对比例2、对比例3对比,可以看出对苯二甲酸的加入可以降低共聚物的吸水性能,从而具有较好的尺寸稳定性能,拉伸强度以及弯曲强度都得到了明显的提升,但是对苯二甲酸的加入有两个缺点,一是使共聚物的熔点升高,使合成以及后续的加工难度增大,二是韧性变差,冲击强度下降明显,从目前最广泛的通用型工程塑料PA66(对比例6)的综合性能来看,其冲击性能最好要到5KJ/M²才能在工程物料领域得到较广泛的应用,而聚酰胺共聚物56TI由于间苯二甲酸的加入,是聚合物的结晶减弱,同时降低了分子间氢键形成的数量,所以可以有效的降低熔点,同时由于其疏水苯环结构,对共聚物吸水率的降低也起到了促进作用。

[0199] 3、通过对比实施例1~4与对比例4、对比例5对比,随着间苯二甲酸添加量的增加,共聚物趋向于无定型状态,无熔点,无结晶,导致力学强度下降,同时由于结晶的消失,使水分子可以更加容易的进入分子链内部从而使吸水率上升,一般在汽车、电子电气领域,饱和吸水率达到8.5%以上的话会对材料的性能有致命的影响,尺寸稳定性能差,易变形,吸水率高电性能变差等等,所以间苯二甲酸的添加需要进一步摸索在25wt.%以下(相对于聚酰胺共聚物56TI的总质量)。

[0200] 4、通过对比实施例1~4与实施例9对比,在聚酰胺共聚物56TI体系中如果对苯二甲酸含量占总酸的50摩尔量%继续增加,吸水率会进一步下降,但是韧性变差,抗冲击性能降到了3.4KJ/M²,这个抗冲击性能在工程塑料领域很难得到大规模的开发科应用,所以对苯二甲酸的含量占总酸的50摩尔量%左右既可以保持较低的吸水,也可以通过共聚提高其

韧性,同时实施例9熔点284℃,这个熔点会增大聚合和加工的难度,从而限制其推广。目前通用塑料的熔点普遍在270℃以下。

[0201] 5、通过对比实施例1~4与对比例6对比,与目前工程塑料使用最广泛的聚酰胺66对比,聚酰胺共聚物56TI具有和聚酰胺66一样或者稍好的吸水率和尺寸稳定性能,同时在力学性能方面,聚酰胺共聚物56TI的拉伸强度、弯曲强度、抗冲击强度均优于聚酰胺66。

[0202] 6、通过对比实施例1~4看出,通过对比例的微调可以制备综合性能优异的熔点在250-275℃之间的聚酰胺共聚物56TI,可以使下游应用具有更多的选择。

[0203] 7、通过对比实施例2与实施例5对比,在体系中添加微量的己二胺后,聚合物具有更低的吸水性和更好的冲击性能,这是由于己二胺的少量加入,使聚合物链段具有一定的对称性,从而使结晶程度增加,聚合物链段的稳定性进一步增强。但是通过对比实施例5-8,发现己二胺的加入并不是越多越好,发现添加相对于聚酰胺共聚物56TI的总质量1wt.%的己二胺具有较好的综合性能,这是因为,当己二胺的量增加,聚合体系变得更加复杂,链的不规则度的破坏影响大于己二胺带来的通过偶胺-偶酸对称形成的稳定的氢键效应,即己二胺的添加量相对于聚酰胺共聚物56TI的总质量占1wt.%具有较优的效果。

[0204] 综上,通过对比,本发明的聚酰胺共聚物56TI具有非常优异的综合性能,在通用聚酰胺领域具有非常广阔的应用前景。

[0205] 应用例

[0206] 将实施例1-9所制得的聚酰胺共聚物56TI树脂和对比例1-6所提供的树脂为原料,按照下述方法制备样条和扎带并进行性能测试。

[0207] 聚酰胺共聚物56TI 100份,抗氧剂1010为0.25份,流动改性剂CYD-816A为0.5份,成核剂P22为0.4份,所述的份数为重量份。

[0208] 对比例中,将所述聚酰胺共聚物56TI 100份替换为对比例1-6所提供的树脂100份,其他成分不变。

[0209] a) 测试样条生产方法如下:

[0210] 1、生产设备:注塑机(型号:SUMITOMO DEMAG SE350HSZ)。

[0211] 2、生产工艺:温度:一段285℃,二段285℃,三段285℃,四段285℃,五段280℃,六段250℃;注塑时的射胶压力130MPa,生产周期为12s。

[0212] 3、将尼龙样条在105℃干燥8h。

[0213] 样条产品的性能测试如下:

[0214] 按样条质量百分比的2.5%的比例加入蒸馏水并用PE薄膜袋热合密封,放置7日后进行耐高温性能、耐低温性能测试并记录结果,结果如表2所示。

[0215] b) 按照CN109777098A中实施例1中所公开的制备扎带产品的配方和方法制得了待测的扎带。

[0216] 将制得的扎带进行耐高低温性能测试并记录结果,结果如表2所示。

[0217] 表2

[0218]	120℃, 1000h 老化后拉伸强度保	150℃, 1000h 老化后拉伸强度保	脱扣力(N)
--------	----------------------	----------------------	--------

	持率 (%)	持率 (%)	
实施例 1	89%	68%	279.7
实施例 2	91%	70%	288.8
实施例 3	92%	70%	273.6
实施例 4	88%	67%	261.4
实施例 5	91%	70%	288.8
实施例 6	93%	73%	290.4
实施例 7	89%	68%	288.2
[0219] 实施例 8	87%	66%	279.1
实施例 9	90%	70%	269.8
对比例 1	80%	62%	255.1
对比例 2	87%	65%	270.0
对比例 3	88%	63%	282.9
对比例 4	60%	41%	246.9
对比例 5	88%	67%	228.8
对比例 6	83%	61%	260.0

[0220] 从表2可以看出，

[0221] a)、扎带的传统用料为PA56对比例1以及PA66对比例6，本发明实施例1-9所制得的聚酰胺共聚物56TI树脂性能均优于上述两者，这是由于本发明中引入了耐热的刚性苯环，所以使其耐热性能得到很好的改善，同时由于发明中实施例1-9所示聚合物具有较好的力学性能，所以其脱扣能力和传统的PA66扎带相比较，得到了很大的提升。

[0222] b)、通过对比实施例1-4以及实施例6，发现己二胺的引入，可以提升扎带的耐热性能以及扎带的脱扣能力，这是因为己二胺的引入使体系内的聚合物链对称性增强，分子间的氢键形成数量增多，结晶度增加，使共聚物具有更加优异的性能。

[0223] 最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。