



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105143317 B

(45)授权公告日 2018.11.09

(21)申请号 201380070301.5

(22)申请日 2013.11.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105143317 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(30)优先权数据
1260834 2012.11.14 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.07.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/073702 2013.11.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/076120 FR 2014.05.22

(73)专利权人 罗地亚经营管理公司
地址 法国巴黎
专利权人 法国国家科学研究中心

(72)发明人 N.侯赛因 D.朗 L-A.菲约
L.特鲁耶-丰蒂

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 黄念 徐厚才

(51)Int.Cl.
C08G 81/00(2006.01)
C08F 2/02(2006.01)
C08G 69/26(2006.01)
C08G 69/30(2006.01)

(56)对比文件
US 2003171494 A1,2003.09.11,
EP 0615997 A1,1994.09.21,
K. L. L. Eersels
et.al..Transamidation in Melt-Mixed
Aliphatic and Aromatic Polyamides. 3.
Molecular Characterization Using radiant
Elution Chromatography (GEC).
《Macromolecules》.1996,第29卷(第21期),

审查员 庞明娟

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

脂肪族的/半芳族的嵌段共聚酰胺

(57)摘要

本发明涉及一种用于尤其是通过反应性挤出熔融生产包含至少一个脂肪族聚酰胺嵌段和至少一个半芳族嵌段的嵌段共聚酰胺的方法,尤其是其中该芳族基团具有至少一个羟基或磷酸酯官能团。本发明还涉及可以通过所述方法生产的嵌段共聚酰胺;涉及包含该嵌段共聚酰胺的组合物;涉及包含此种共聚酰胺或此种组合物的粒料;涉及一种用于从共聚酰胺或所述共聚酰胺的组合物生产物品的方法;并且涉及该共聚酰胺的用途。

1. 一种用于熔融制备包含至少一个脂肪族嵌段和至少一个半芳族嵌段的共聚酰胺的方法,所述方法至少包括以下步骤:

-混合至少一种脂肪族聚酰胺和至少一种半芳族聚酰胺,所述聚酰胺通过能够彼此反应的官能团进行封端,

- 加热该混合物,以使这些聚酰胺熔融并且在这些聚酰胺之间可以发生缩聚反应,

- 回收该包含至少一个脂肪族嵌段和至少一个半芳族嵌段的共聚酰胺;

其中所述半芳族聚酰胺包含:

-至少一种包含至少一个醇和/或磺酸酯类型的官能团的芳族二酸;或

-至少一种包含至少一个醇和/或磺酸酯类型的官能团的芳族二胺。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于该方法是通过反应性挤出进行实施的。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于该缩聚步骤的持续时间小于30分钟。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于进行该缩聚步骤的温度范围是从最高熔点至最高熔点加80°C。

5. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于该混合物包含缩聚催化剂。

6. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于该脂肪族聚酰胺包括以下项:来源于二胺、二酸和/或氨基酸的重复单元。

7. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于该脂肪族聚酰胺包括至少一种 $H_2N-R_1-NH_2$ 类型的脂肪族二胺,其中 R_1 是脂肪族基团,其包含至少2个碳原子。

8. 如权利要求7所述的方法,其特征在于该脂肪族二胺选自六亚甲基二胺、丁二胺、2-甲基五亚甲基二胺、2-甲基六亚甲基二胺、3-甲基六亚甲基二胺、2,5-二甲基六亚甲基二胺、2,2-二甲基五亚甲基二胺、壬二胺、5-甲基壬二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺和/或2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、2,2,7,7-四甲基八亚甲基二胺、异佛尔酮二胺和二氨基二环己基甲烷。

9. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于该脂肪族聚酰胺包括至少一种 $HOO-C-R_2-COOH$ 类型的脂肪族二酸,其中 R_2 是脂肪族基团,其包含至少2个碳原子。

10. 如权利要求9所述的方法,其特征在于该脂肪族二酸选自戊二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、1,2-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,2-环己烷二乙酸和1,3-环己烷二乙酸。

11. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于该脂肪族聚酰胺包括以下项:来源于脂肪族氨基酸的重复单元。

12. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于该脂肪族聚酰胺由仅一种氨基酸和/或仅一种二胺-二酸对组成。

13. 如权利要求12所述的方法,其特征在于这种脂肪族聚酰胺选自以下聚酰胺:PA6、PA11、PA12、PA46、PA66、PA610、PA612、PA106、PA1010、PA1012、PA126、PA1210和PA1212。

14. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于该半芳族聚酰胺包括至少一种芳族二酸。

15. 如权利要求14所述的方法,其特征在于所述芳族二酸选自2-羟基对苯二甲酸、5-羟基间苯二甲酸或HIA、4-羟基间苯二甲酸、2,5-二羟基对苯二甲酸、5-磺基间苯二甲酸钠或AISNa,5-磺基间苯二甲酸锂或AISLi、和5-磺基间苯二甲酸钾或AISK。

16. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于该半芳族聚酰胺包括至少一种芳族二胺。

17. 如权利要求15所述的方法,其特征在于该芳族二胺选自5-羟基间苯二甲二胺。

18. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于该半芳族聚酰胺的含量相对于该共聚酰胺的总重量是小于或等于按重量计25%,和/或大于或等于按重量计5%。

19. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于当这些脂肪族聚酰胺具有 $GTC > GTA$ 时,这些半芳族聚酰胺具有 $GTA > GTC$,并且反之亦然。

20. 一种半结晶嵌段共聚酰胺,包含至少一个脂肪族嵌段和至少一个半芳族嵌段,其通过如根据权利要求1至19中任一项所定义的方法获得。

21. 如权利要求20所述的嵌段共聚酰胺,其特征在于该脂肪族嵌段和/或该半芳族嵌段包括如根据权利要求6至16中任一项所定义的单体。

22. 如权利要求20或21所述的嵌段共聚酰胺,其特征在于这些脂肪族聚酰胺嵌段包含平均至少8个重复单元和/或这些半芳族聚酰胺嵌段具有大于或等于3个重复单元的平均大小。

23. 一种组合物,包含以下项:至少一种如根据权利要求20至22中任一项定义的或如经由如根据权利要求1至19中任一项定义的方法获得的共聚酰胺。

24. 一种粒料,包含以下项:至少一种如根据权利要求20至22中任一项定义的、根据权利要求1至19中任一项获得的共聚酰胺,或一种如根据权利要求23定义的组合物。

25. 一种用于制造物品的方法,该方法包括:使一种如根据权利要求23定义的组合物成型。

26. 如权利要求20至22之一所述的嵌段共聚物的用途,其用作为:

- 用于提高聚合物组合物作为剪切速率的函数的粘度 η 差的试剂,
- 用于改进聚合物组合物的冲击强度的试剂,
- 用于改进聚合物组合物的不渗透性的试剂,和/或
- 用于改进聚合物组合物的疲劳寿命的试剂。

脂肪族的/半芳族的嵌段共聚酰胺

[0001] 本发明涉及一种用于尤其是通过反应性挤出熔融制备包含至少一个脂肪族聚酰胺嵌段和至少一个半芳族嵌段的嵌段共聚酰胺的方法,特别是其中该芳族基团带有至少一个羟基或磺酸酯官能团并且涉及所获得的嵌段共聚酰胺。

[0002] 热塑性聚合物是能够通过模制、注塑模制、注射吹塑模制、挤出、挤出/吹塑模制或纺纱,尤其是转化成多个物品例如吹塑件、挤出件或模制件,例如用于车体、纱线、纤维或薄膜等的起始原料。

[0003] 在所有这些用于转化热塑性聚合物的方法中,特别是存在两个主要的限制。

[0004] 这些限制中的第一个是所用的热塑性聚合物必须特征是,在熔融情况下,与上述成形方法相容的粘度或流变行为。这些热塑性聚合物当它们是熔化的时必须具有足够的流动性,以便能够在某些成形机器中容易并且迅速地进行输送和操作。

[0005] 施加于(emburden)热塑性聚合物组合物的其他限制与它们在已经被熔化,成形并通过冷却而硬化后必须具有的机械特性相关。这些机械特性尤其是热机械特性。在热塑性聚合物中,聚酰胺是具有大的工业和商业意义的聚合物。然而,始终希望的是改进它们的机械并且特别是热机械特性。

[0006] 此外,工业聚酰胺被用于制备在特别希望刚度、冲击强度、尺寸稳定性(特别是在相对高的温度下)、表面形貌、密度和重量特定性能的各种领域(如机动车辆领域)中的许多物品。针对给定应用的材料选择总体上是由关于某些特性所要求的性能水平以及其成本所引导的。实际上,对能够满足性能和/或成本方面的要求的新型材料的研究一直在进行。

[0007] 例如,聚酰胺材料被用于制造用于容纳或运输一种流体的单层或多层物品,例如管、管道、罐或膜。然而,这些材料可能具有不足的气体阻隔或液体阻隔特性,并且可能尤其具有不令人满意的与其他特性(如上述那些)的折衷。

[0008] 在现有技术中所描述的(共)聚合物可以尤其被证明在物理和/或热机械特性方面,并且特别是在对流体(尤其是对乙醇)的渗透性、疲劳强度和/或冲击强度方面是不令人满意的。

[0009] 本发明因此是针对提出聚酰胺用于解决所有或一些上面提到的问题,并且尤其是针对提出具有改进特性的聚酰胺,这些特性尤其是在粘度,柔性和易于成形性、成本、阻隔特性(尤其是对流体,并且特别是对乙醇)、疲劳强度和/或冲击强度方面。

[0010] 此外,现有技术没有描述用于获得此类型的嵌段共聚酰胺的方法。特别是,在结合芳族基团上带有醇或磺酸酯官能团的单体的聚酰胺的情况下,现有技术仅披露了生产统计的共聚酰胺。

[0011] 因此,本发明是针对提出一种用于获得嵌段共聚酰胺的方法,该方法易于进行,是通用的(polyvalent),和/或允许在与工业过程相容的条件下生产这些共聚酰胺。

[0012] 根据一个第一个方面,本发明的一个主题是一种用于熔融制备包含至少一个脂肪族嵌段和至少一个半芳族嵌段的共聚酰胺的方法,所述方法至少包括以下步骤:

[0013] -混合至少一种脂肪族聚酰胺和至少一种半芳族聚酰胺,所述聚酰胺通过能够彼此反应的官能团进行封端,

- [0014] -加热该混合物,以使这些聚酰胺熔融并且在这些聚酰胺之间可以发生缩聚反应,
- [0015] -回收该包含至少一个脂肪族嵌段和至少一个半芳族嵌段的共聚酰胺。
- [0016] 出于本发明的目的,术语“嵌段共聚酰胺”是指该共聚酰胺不是统计的,而是包括以下项,甚至由以下项组成:具有至少3个重复单元并且尤其是至少4个重复单元的平均大小的嵌段。每种类型(脂肪族或半芳族)的嵌段的平均长度可以特别是如下面说明书中所定义的。
- [0017] 根据一个第二方面,本发明的一个主题是一种可以通过如在本说明书中所述的方法获得的嵌段共聚酰胺。
- [0018] 根据一个第三个方面,本发明的一个主题是一种嵌段共聚酰胺,该嵌段共聚酰胺包含:
- [0019] -至少一个脂肪族的,特别是半结晶的聚酰胺嵌段,以及
- [0020] -至少一个半芳族的,尤其是半结晶或无定形的聚酰胺嵌段。
- [0021] 最特别地,该共聚酰胺是直链的。
- [0022] 根据一个第四方面,本发明的一个主题是一种包含如在本说明书中所定义的嵌段共聚酰胺的组合物。
- [0023] 本发明涉及一种用于制备包含至少一个脂肪族嵌段和至少一个半芳族嵌段的共聚酰胺的方法,所述方法包括至少以下步骤:
- [0024] -混合至少一种脂肪族聚酰胺和至少一种半芳族聚酰胺,
- [0025] -加热该混合物,以使这些聚酰胺熔融并且在这些聚酰胺之间可以发生缩聚反应,
- [0026] -回收该包含至少一个脂肪族嵌段和至少一个半芳族嵌段的共聚酰胺。
- [0027] 在缩聚步骤过程中,可能发生交换反应,如酰胺分解、酸解和氨解。这些反应可能导致嵌段共聚酰胺的水解并且最终导致统计的共聚物。因此,所希望的是限制这些反应,尤其是通过快速的反应时间和有限的反应持续时间。
- [0028] 进行该缩聚反应的温度是高于存在的聚酰胺(即旨在缩合以形成共聚物的那些)的最高熔点,或 T_{fh} 。
- [0029] 进行此步骤的温度可以特别地范围是从最高熔点至最高熔点加 80°C ,尤其是从 $T_{fh}+20^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{fh}+80^{\circ}\text{C}$ 并且特别是从 $T_{fh}+25^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{fh}+50^{\circ}\text{C}$ 。
- [0030] 最特别地,在相对短的时间内进行该缩聚步骤。特别是,此步骤可以持续小于30分钟,尤其是小于20分钟,或甚至小于10分钟,并且最特别地小于6分钟。此外,此步骤可以持续至少2分钟并且尤其是至少2.5分钟。此缩聚步骤因此可以在从2至10分钟并且特别是从2.5至6分钟范围内的一段时间内进行。
- [0031] 该混合物还可以包含一种缩聚催化剂,尤其如磷基催化剂。这种催化剂可尤其选自亚磷酸(phosphorous acid)、磷酸和次磷酸钠,特别是次磷酸钠。这种催化剂能够以相对于起始脂肪族和半芳族聚酰胺的总重量按重量计范围从50到200ppm并且尤其是从70至120ppm的含量存在。
- [0032] 最特别地,该缩聚步骤是在熔融情况下,即在大于或等于所希望的要共缩聚的聚酰胺的最高熔点的温度下进行的。最特别地,此步骤通过反应性挤出进行。这可能尤其使得有可能制备嵌段共聚物并限制水解反应,并且因此限制最终导致统计聚合物的键断裂/形成。

[0033] 脂肪族和半芳族聚酰胺链使用能够反应在一起的官能团,尤其是酸和胺官能团封端。末端酸官能团也可以完全或部分地处于一种“活化的”形式,如酰氯或酸酐。末端胺官能团特别是伯胺。

[0034] 该脂肪族聚酰胺可以包括以下项,甚至由以下项组成:来源于二胺、二酸和/或氨基酸的重复单元,特别地这些重复单元是二酸和二胺,并且最特别是二酸/二胺对。

[0035] 该脂肪族二胺可以是 $H_2N-R_1-NH_2$ 类型的,其中 R_1 是脂肪族基团,其包含至少2个碳原子,特别是至少4个碳原子并且最特别是至少6个碳原子。 R_1 也可以包含不超过12个碳原子。两个胺官能团可以被至少6个碳原子,或甚至至少6个碳原子隔开。这些脂肪族二胺可以是直链脂肪族二胺,例如1,10-二氨基癸烷;支链脂肪族二胺,如2-甲基-1,6-二氨基己烷;或环状脂肪族二胺,如二(氨基甲基)环己烷二胺。

[0036] 这些脂肪族二胺可以尤其选自六亚甲基二胺、丁二胺、2-甲基五亚甲基二胺、2-甲基六亚甲基二胺、3-甲基六亚甲基二胺、2,5-二甲基六亚甲基二胺、2,2-二甲基五亚甲基二胺、壬二胺、5-甲基壬二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺和/或2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、2,2,7,7-四甲基八亚甲基二胺、异佛尔酮二胺和二氨基二环己基甲烷。最特别地,该脂肪族二胺是六亚甲基二胺。

[0037] 该脂肪族二酸可以是 $HOOC-R_2-COOH$ 类型的,其中 R_2 是脂肪族基团,其包含至少2个碳原子,特别是至少4个碳原子并且最特别是至少6个碳原子。 R_2 也可以包含不超过12个碳原子。两个酸官能团可以被至少6个碳原子,或甚至至少6个碳原子隔开。该脂肪族基团可以是直链的、支链的或环状的。

[0038] 这些脂肪族二酸可以选自戊二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、1,2-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,2-环己烷二乙酸和1,3-环己烷二乙酸。特别地,它是己二酸。

[0039] 当该脂肪族聚酰胺包括以下项,甚至由以下项组成时:衍生自脂肪族氨基酸的重复单元,这些脂肪族氨基酸可以是 H_2N-R_3-COOH 类型,其中 R_3 是脂肪族基团,其包含至少2个碳原子,特别是至少4个碳原子并且最特别是至少6个碳原子。 R_3 也可以包含不超过18个碳原子,尤其是不超过12个碳原子。该脂肪族基团可以是直链的、支链的或环状的。具体地,这些氨基酸或内酰胺可以选自己内酰胺、氨基十一烷酸和十二内酰胺,以及它们的混合物。

[0040] 在其中脂肪族聚酰胺源自氨基酸或内酰胺的情况下,有利的是产生一种GTA/GTC不平衡,尤其是通过与链封阻剂反应,例如一元胺以封阻酸官能团或一元酸以封阻胺官能团。

[0041] 在其中脂肪族聚酰胺包括二胺和二酸的情况下,还有利的是产生一种GTA/GTC不平衡,尤其是使用过量二胺或二酸,和/或通过加入链封阻剂。

[0042] 该脂肪族聚酰胺可包括至少一种选自以下聚酰胺中的聚酰胺:PA6、PA11、PA12、PA46、PA66、PA610、PA612、PA106、PA1010、PA1012、PA126、PA1210和PA1212,并且最特别地选自PA6、PA11、PA12、PA66、PA610、PA612、PA106、PA1010、PA1012、PA126、PA1210和PA1212。

[0043] 根据一个具体的实施例,该脂肪族聚酰胺可以由单一的氨基酸和/或单一的二胺-二酸对组成。最特别地,该脂肪族聚酰胺是由六亚甲基二胺和己二酸构成的,即PA66。

[0044] 根据另一个实施例,该聚酰胺包括至少两种氨基酸和/或至少两种二胺-二酸对,即至少两种二酸和一种二胺或一种二酸和两种二胺。

[0045] 特别地,在这个方法中使用的聚酰胺是高达至少350°C稳定的,特别是通过热重分析,TGA,测得的。

[0046] 这些脂肪族聚酰胺可以具有大于或等于20000的重均分子量Mw。它们可以具有范围从10 000至50 000g/mol并且尤其范围从20 000至40 000g/mol的重均分子量。

[0047] 有利地,该脂肪族聚酰胺是半结晶的。它于是可以具有:

[0048] 至少25%,尤其是范围从30%至40%的结晶度,或Xc,

[0049] 大于或等于60°C的玻璃化转变温度,或Tg,和/或

[0050] 大于或等于250°C,尤其是范围从250°C至300°C的熔点,或Tm。

[0051] 该半芳族聚酰胺可以包括以下项,甚至由以下项组成:来源于二胺、二酸和/或氨基酸的重复单元,特别地这些重复单元是二酸和二胺,并且最特别是二酸/二胺对。

[0052] 该二胺可以是脂肪族的并且该二酸是芳族的,或者该二胺可以是脂肪族的并且该二酸是芳族的。

[0053] 该脂肪族二酸和脂肪族二胺可以是如以上在脂肪族聚酰胺嵌段的背景下所定义的。

[0054] 该芳族二酸可以尤其包含至少8个碳原子,以及任选地一个或多个杂原子,尤其是醇和/或磺酸酯类型的官能团。在这些二酸中,可以提及对苯二甲酸、间苯二甲酸、2-羟基对苯二甲酸、5-羟基间苯二甲酸、4-羟基间苯二甲酸、2,5-二羟基对苯二甲酸、5-磺基间苯二甲酸钠或AISNa、5-磺基间苯二甲酸锂或AISLi、以及5-磺基间苯二甲酸钾或AISK。

[0055] 这些芳族二胺可以尤其包含至少8个碳原子,以及任选地一个或多个杂原子,尤其是醇和/或磺酸酯类型的官能团。在这些芳族二胺中,可提及的是间苯二甲二胺或MXD,和5-羟基间苯二甲二胺。

[0056] 在其中该半芳族聚酰胺包含一种芳族二酸的情况下:

[0057] -该二酸可以选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、2-羟基对苯二甲酸、5-羟基间苯二甲酸、4-羟基间苯二甲酸和2,5-二羟基对苯二甲酸,和/或

[0058] -该二胺可以选自六亚甲基二胺、丁二胺、2-甲基五亚甲基二胺、2-甲基六亚甲基二胺、3-甲基六亚甲基二胺、2,5-二甲基六亚甲基二胺、2,2-二甲基五亚甲基二胺、壬二胺、5-甲基壬二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺和/或2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、2,2,7,7-四甲基八亚甲基二胺、异佛尔酮二胺和二氨基二环己基甲烷。

[0059] 特别地,该聚酰胺仅含有芳族二酸作为二酸,并且特别是一种芳族二酸,最特别地结合有仅一种二胺。

[0060] 在其中该半芳族聚酰胺包含一种芳族二胺的情况下:

[0061] -该二酸可以选自戊二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、1,2-或1,3-环己烷二甲酸以及1,2-或1,3-环己烷二乙酸,和/或

[0062] -该二胺可以选自间苯二甲二胺,或MXD,和5-羟基间苯二甲二胺。

[0063] 特别是,该聚酰胺仅含有芳族二胺作为二胺,并且特别是一种芳族二胺,最特别地结合有仅一种二酸。

[0064] 最特别地,该半芳族聚酰胺是半结晶的。在这种情况下,它可以是一种MXD6或PA6T嵌段,或一种六亚甲基二胺和对苯二甲酸聚酰胺。

[0065] 该半结晶半芳族聚酰胺可以具有大于或等于10 000g/mol并且特别是范围从10

000至35 000g/mol的重均分子量。

[0066] 该半结晶半芳族聚酰胺可以具有：

[0067] -至少10%，尤其是范围从10%至30%的结晶度，

[0068] -大于或等于60℃，尤其是大于100℃并且特别是范围从100℃至170℃的T_g，和/或

[0069] -大于或等于250℃，尤其是范围从250℃至300℃的T_m。

[0070] 根据一个具体实施例，该半芳族聚酰胺是无定形的。在这种情况下，它可以是PA6HIA，即六亚甲基二胺5-羟基间苯二甲酸聚酰胺，PA6I，即六亚甲基二胺间苯二甲酸聚酰胺，或PANDT/INDT，即2,2,4-/2,4,4-三甲基六亚甲基二胺对苯二甲酸聚酰胺。在其中该半芳族聚酰胺是无定形的情况下，它可以具有大于或等于100℃，并且尤其是范围从100℃至170℃的T_g。

[0071] 在其中该半芳族聚酰胺是无定形的情况下，其在共聚酰胺中的重均质量，M_w，可以是小于或等于15 000g/mol，或甚至13 000g/mol。

[0072] 半芳族聚酰胺的含量相对于聚酰胺的总重量可以是小于或等于按重量计25%，并且尤其是小于或等于按重量计20%。它相对于该共聚酰胺的总重量可以是大于或等于按重量计5%并且尤其是大于或等于按重量计8%。

[0073] 最特别地，当这些脂肪族聚酰胺具有GTC>GTA时，这些半芳族聚酰胺具有GTA>GTC，并且反之亦然。这可能尤其使得有可能改进这些聚酰胺之间的共缩聚。使用胺封端的脂肪族聚酰胺与酸封端的半芳族聚酰胺，或反之亦然，可能使得有可能增加偶联反应并减少交换反应。

[0074] 特别是，该脂肪族聚酰胺具有大于或等于150meq./kg，尤其是大于或等于180meq./kg，特别是大于或等于220meq./kg，最特别大于或等于260meq./kg，甚至更特别地大于或等于300meq./kg或甚至大于或等于320meq./kg的|GTA-GTC|。

[0075] 特别是，该半芳族聚酰胺具有大于或等于40meq./kg，尤其是大于或等于50meq./kg，特别是大于或等于60meq./kg，最特别是大于或等于60meq./kg，甚至更特别地大于或等于65meq./kg，或甚至大于或等于70meq./kg的|GTA-GTC|。

[0076] 该GTA和GTC表示每kg的聚酰胺的胺和羧酸端基的浓度。它们是通过在TFE/CHCl₃中溶解聚酰胺确定的，并且胺官能团然后用HCl通过电位法分析来测量，而羧酸官能团通过加入碱TBOH后反滴定进行分析。

[0077] 在其中该聚酰胺不溶于允许这种测量的溶剂中的情况下，GTA和GTC是通过NMR测量的。此种方法在实例中进行定义。

[0078] 使用的聚酰胺可具有有限的水含量，尤其是小于1000ppm，特别是小于500ppm（通过卡尔-费歇尔滴定法测量的）。特别地，该测量是在干燥的聚酰胺，即具有小于500ppm的水含量的聚酰胺上进行。

[0079] 该方法可以包括一个挤出该共聚酰胺的步骤，特别以粒料形式。

[0080] 该方法还可以包括一个冷却步骤，尤其是在挤出该共聚酰胺之后。

[0081] 根据一个具体实施例，该方法包括：

[0082] -一个持续范围从2至10分钟的时间的缩聚步骤，

[0083] -一种缩聚催化剂，尤其是亚磷酸、磷酸或次磷酸钠，

[0084] -一种特别是如上所定义的具有大于或等于150meq./kg的|GTA-GTC|的脂肪族聚

酰胺,

[0085] 一种特别是如上所定义具有大于或等于40meq./kg的|GTA-GTC|的半芳族聚酰胺,和/或

[0086] 用于获得一种如以下所定义的嵌段共聚酰胺。

[0087] 该嵌段共聚酰胺是半结晶的。特别是,在其中它包括一个或多个无定形半芳族嵌段的情况下,该共聚酰胺可具有大于或等于20%的结晶度。总体而言,这种结晶度可以范围从20%到50%。最特别地,在其中该半芳族聚酰胺是无定形的情况下,该共聚酰胺具有相对于该半结晶的脂肪族聚酰胺的结晶度的至少90%,尤其是至少95%,或甚至至少98%的结晶度。例如,在PA66型的脂肪族聚酰胺的情况下(其Xc为33%),该共聚酰胺的结晶度可以是大于或等于29.7,尤其等于31.35,或甚至等于32.34。

[0088] 此外,它可以具有共聚酰胺的晶体结构,并且可以是与半结晶的脂肪族聚酰胺相同类型的。例如,在其中该脂肪族聚酰胺是PA66的情况下,该共聚酰胺可具有球晶和片晶结构。

[0089] 最特别地,该嵌段共聚物是直链的。

[0090] 该嵌段共聚酰胺可以仅仅包含聚酰胺型的重复单元。在该嵌段共聚酰胺中存在的嵌段是特别如通过以上定义的方法获得的。

[0091] 因此,这些嵌段的单体的性质对应于在根据本发明的方法中所用的脂肪族和半芳族聚酰胺(特别是如以上所定义的)的单体的定义。

[0092] 该共聚酰胺包含至少一个脂肪族聚酰胺嵌段。它可包含至少两个,尤其是至少三个,特别是至少四个,或甚至至少五个脂肪族聚酰胺嵌段。这些嵌段可以是相同或不同的。有利的是,所有这些脂肪族聚酰胺嵌段是相同的,也就是说,它们包含相同的重复单元。

[0093] 这些脂肪族聚酰胺嵌段可包含,平均,至少8个重复单元,特别是至少14个重复单元,最特别地至少18个重复单元,或甚至至少20个重复单元,最特别是至少30个重复单元,或甚至至少40个重复单元。重复单元的数目可以通过NMR来测量,如实例中所述的。

[0094] 因此这些脂肪族聚酰胺嵌段可以各自具有大于或等于1800g/mol,尤其是大于或等于3100g/mol,特别是大于或等于4500g/mol,或甚至大于或等于7500g/mol的重均摩尔质量,Mw。

[0095] 根据本发明的共聚酰胺包含至少一个半芳族聚酰胺嵌段。它可包含至少两个,尤其是至少三个,特别是至少四个,或甚至至少五个脂肪族聚酰胺嵌段。这些嵌段可以是相同或不同的。有利的是,所有这些半芳族聚酰胺嵌段是相同的,也就是说,它们包含相同的重复单元。

[0096] 特别地,在其中该半芳族聚酰胺嵌段是无定形的情况下,它可以具有小于或等于7000g/mol,尤其是小于或等于5000g/mol的重均摩尔质量,Mw。特别地,它可以具有范围从3000至6500g/mol,或甚至从3500至5000g/mol的重均摩尔质量。

[0097] 这些半芳族聚酰胺嵌段,特别是无定形半芳族聚酰胺嵌段,可以具有大于或等于3个重复单元,特别是大于或等于4个重复单元的平均大小。它们还可以具有小于或等于10个重复单元的平均大小。

[0098] 在其中该半芳族聚酰胺嵌段是半结晶的情况下,其重均摩尔质量,Mw,可以范围从3500至15 000g/mol。

[0099] 特别地,该共聚酰胺包含带有至少一个选自醇和磺酸酯的官能团的单体,尤其是如上所定义的。这些单体可以特别是芳族单体,最特别地如以上所定义的,并且甚至更特别地是HIA或AISLi类型的。

[0100] 特别是当该半芳族嵌段是无定形时,该共聚酰胺可以包含相对于该共聚物的总重量小于或等于按重量计25%,并且尤其是小于或等于按重量计20%的一个或多个半芳族嵌段的含量。该半芳族嵌段的含量相对于该共聚酰胺的总重量可以是大于或等于按重量计5%,并且尤其是大于或等于按重量计8%。

[0101] 该共聚酰胺可具有大于40 000g/mol,尤其是大于或等于65 000g/mol,特别是大于或等于65 000g/mol的重均分子量, M_w 。特别地,该重均分子量可以范围从70 000至120 000g/mol。

[0102] 这些直链聚酰胺具有假塑性行为,即,它们的粘度 η (埃塔(eta))(在280°C下作为剪切速率的函数测量的),示出了在低剪切($<200s^{-1}$)下的牛顿稳定态,以及然后随着剪切速率增加的粘度降低。

[0103] 根据本发明的共聚物,特别是PA66/6HIA,具有在低剪切速率($<200s^{-1}$)下比PA66的粘度高约10倍的粘度 η 。另一方面,当剪切速率增加时,在共聚物与相应的直链脂肪族PA(尤其是PA66)之间的粘度 η 差减小。例如,在PA66/6HIA的情况下,在3000 s^{-1} 下的粘度 η 比PA66的粘度大仅从1.5到3倍。

[0104] 因此,根据本发明的共聚物从实施的角度来看是非常有利的,因为它们具有甚至比标准聚酰胺(特别是比PA66)的剪切速率依赖粘度差更显著的剪切速率依赖粘度差。这允许在如同注射模制和挤出吹塑模制一样的各种方法中的容易实施。

[0105] 根据其方面之一,本发明的一个主题是根据本发明的嵌段共聚物的用途,其用作为:

[0106] -用于提高聚合物组合物,特别是聚酰胺的,作为剪切速率的函数的粘度 η 差的试剂,特别地该粘度差是相对于PA66的粘度差,最特别地以实例中所定义的方式进行测量,

[0107] -用于改进聚合物组合物,并且特别是聚酰胺,的冲击强度的试剂,所述冲击可以是夏比冲击(Charpy impact),最特别地以实例中所定义的方式进行测量,

[0108] -用于改进聚合物组合物,并且特别是聚酰胺,的不渗透性的试剂,所述不渗透性可以是对乙醇的不渗透性,最特别地以实例中所定义的方式进行测量,和/或

[0109] -用于改进聚合物组合物,并且特别是聚酰胺,的疲劳寿命的试剂,所述疲劳寿命可以以实例中所定义的方式进行测量。

[0110] 本发明还涉及包含一种嵌段共聚酰胺的组合物,这种组合物可能尤其是处于粒料的形式。

[0111] 根据一个变体,作为聚合物,并且尤其是作为聚酰胺,该组合物包含仅一种或多种根据本发明的嵌段共聚酰胺。

[0112] 根据另一个变体,作为聚合物,该组合物包含一种或多种根据本发明的嵌段共聚酰胺,和至少一种其他热塑性聚合物,特别是至少一种脂肪族和/或半芳族聚酰胺,尤其是如上所定义,并且更特别是PA6和/或PA66类型的。

[0113] 最特别地,作为聚合物,该组合物包含仅一种根据本发明的嵌段共聚酰胺和至少一种脂肪族和/或半芳族聚酰胺,尤其是如上所定义的,并且更特别是PA6和/或PA66类型

的。

[0114] 根据本发明的嵌段共聚酰胺可以相对于存在于该组合物中的聚合物的总重量范围从按重量计2%至90%，尤其是按重量计从5%至50%，或甚至按重量计从10%至30%的含量存在于该组合物中。

[0115] 根据本发明的嵌段共聚酰胺可以相对于存在于该组合物中的聚酰胺的总重量范围从按重量计2%至99%，尤其是按重量计从5%至40%，或甚至按重量计从10%至25%的含量存在于该组合物中。

[0116] 根据本发明的组合物可以包含增强和/或填充用填料，如纤维质填料和/或非纤维质填料。

[0117] 作为纤维质填料，可提及玻璃纤维、碳纤维、天然纤维、芳纶纤维和纳米管，特别是纳米碳管。作为天然纤维，可提及大麻和亚麻。在非纤维质填料中，可特别提及所有微粒状或薄片状填料和/或可剥脱或不可剥脱的纳米填料，如氧化铝、炭黑、硅铝酸盐粘土、蒙脱石、磷酸铝、高岭土、碳酸钙、硅藻土、石墨、云母、二氧化硅、二氧化钛、沸石、滑石、硅灰石、聚合物填料，如像二甲基丙烯酸酯颗粒、玻璃珠粒或玻璃粉末。

[0118] 该组合物包含数种类型的增强填料是有可能。优选地，最广泛使用的填料可以是“短切”型玻璃纤维，尤其是具有在7 μ m与14 μ m之间的直径的玻璃纤维。这些填料可能具有确保纤维与聚酰胺基质之间机械粘附的表面胶料。

[0119] 这些增强或填充用填料的重量浓度相对于该组合物的总重量可以范围从按重量计1%至60%并且尤其是相对于该组合物的总重量从按重量计15%至50%。

[0120] 该组合物可以包括任何类型的阻燃剂，即，用于降少火焰传播和/或具有阻燃特性的化合物，这些化合物是本领域普通技术人员所熟知的。这些阻燃剂通常用于阻燃组合物中并且尤其例如在专利US 6 344 158、US 6 365 071、US 6 211 402以及US 6 255 371中进行了描述，将这些专利通过引用的方式在此引用。有利的是，该阻燃体系包括至少一种选自下组的阻燃剂，该组包括：

[0121] -含磷的阻燃剂类，例如：

[0122] +氧化磷类，如三苯基氧化磷、三(3-羟基丙基)氧化磷以及三(3-羟基-2-甲基丙基)氧化磷。

[0123] +磷酸或其盐类或者次磷酸或其盐类，如次磷酸的锌、镁、钙、铝或锰盐，特别是二乙基次磷酸的铝盐或者二甲基次磷酸的锌盐，

[0124] +环磷酸酯类，如环二磷酸酯类，例如Antiblaze 1045，

[0125] +有机磷酸酯类，例如磷酸三苯酯，

[0126] +无机磷酸盐类，如多磷酸铵和多磷酸钠，

[0127] +红磷，例如不论处于稳定化形式或者涂覆形式(作为粉末)，或者处于母料的形式，

[0128] -有机氮化合物类型的阻燃剂类，例如三嗪，氰脲酸和/或异氰脲酸，三聚氰胺或其衍生物，诸如三聚氰胺氰脲酸盐、三聚氰胺的草酸盐、邻苯二甲酸盐、硼酸盐、硫酸盐、磷酸盐、多磷酸盐和/或焦磷酸盐，缩合的三聚氰胺产物，诸如蜜勒胺、蜜白胺和氰尿酸酰胺，三(羟乙基)异氰尿酸酯，苯基胍胺，胍，尿囊素以及甘脲，

[0129] -含卤化衍生物的阻燃剂类，例如

[0130] +溴衍生物类,例如PBDDPO(多溴二苯基氧化物)、BrPS(溴化的聚苯乙烯和多溴苯乙烯)、聚(丙烯酸五溴苄酯)、溴化的茚满、十四溴二苯氧基苯(Saytex 120)、1,2-双(五溴苯基)乙烷或者来自雅宝公司(Albemarle)的Saytex 8010、四溴双酚A以及溴化的环氧低聚物。在溴化的衍生物之中,可以尤其提及的是聚二溴苯乙烯,诸如来自科聚亚公司(Chemtura)的PDBS-80,溴化的聚苯乙烯,诸如来自雅宝公司的Saytex HP 3010或者来自死海溴集团(Dead Sea Bromine Group)的FR-803P,十溴二苯醚(DBPE)或者来自死海溴集团的FR-1210,八溴二苯醚(OBPE),2,4,6-三(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪或者来自死海溴集团的FR-245,聚(丙烯酸五溴苄酯)或者来自死海溴集团的FR-1025,以及环氧基-封端的四溴双酚A的低聚物或者聚合物,诸如来自死海溴集团的F-2300和F-2400,

[0131] +氯化化合物,例如氯化脂环族化合物,诸如Dechlorane Plus®(由OxyChem出售,参见CAS 13560-89-9)。

[0132] 这些化合物可以单独地或者组合地使用,有时候以协同方式使用。特别优选的是磷化合物(诸如氧化磷、磷酸或其盐类或者次磷酸或其盐类、以及环状磷酸盐类)与氮衍生物(诸如蜜白胺、蜜勒胺、三聚氰胺磷酸盐、三聚氰胺多磷酸盐、三聚氰胺焦磷酸盐或多磷酸铵)的协同组合。尤其可以使用锑化合物、金属氧化物和硼酸锌,作为增效剂。

[0133] 该组合物可以包括相对于该组合物的总重量按重量计从5%到40%的阻燃剂。

[0134] 根据本发明的组合物还可以包含在聚酰胺组合物的制造中常规使用的填料和/或添加剂。因此,可以提及润滑剂、增塑剂、成核剂、冲击改性剂、催化剂,光和/或热稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、染料、遮光剂、成型助剂或其他常规添加剂。

[0135] 特别地,有可能向该聚酰胺组合物中添加改变冲击强度的试剂。总体上弹性体聚合物可以用于此目的。韧性改性剂总体上被定义为具有小于约500MPa的ASTM D-638拉伸模量。合适的弹性体的实例为乙烯/丙烯酸酯/马来酸酐产品、乙烯/丙烯/马来酸酐产品或任选地带有接枝的马来酸酐的乙烯/丙烯/二烯单体产品(EPDM)。弹性体的重量浓度相对于该组合物的总重量有利地是在0.1%与30%之间。

[0136] 尤其优选包含与聚酰胺反应的官能团的冲击改性剂。可提及例如:乙烯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的三元共聚物,乙烯和丙烯酸丁基酯的共聚物,乙烯、丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物,乙烯和马来酸酐的共聚物,用马来酸酐接枝的苯乙烯-马来酰亚胺共聚物,用马来酸酐改性的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物,用马来酸酐接枝的苯乙烯-丙烯腈共聚物,用马来酸酐接枝的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,以及它们的氢化形式。这些改性剂在总组成中的重量比例尤其是在0.1%与40%之间。

[0137] 这些填料和添加剂可以通过适合于每种填料或添加剂的正常手段加入到改性聚酰胺中。本发明的材料和组合物总体上是通过在热条件下(例如在单或双螺杆挤出机中)、在足以保持聚酰胺树脂为熔融介质的温度下、或者在冷条件下、特别是在机械混合机中共混各种成分而获得。

[0138] 总体上,所获得的共混物是以棒的形式挤出的,这些棒被切成多个块以便形成粒料。可以将这些化合物在用于制造塑料的工艺中的任何点加入,尤其是通过与塑料基质的热共混或冷共混。可以通过以下方式进行化合物和添加剂的添加,将这些化合物以纯形式或在基质(例如塑料基质)中的浓缩混合物的形式加入到该熔融塑料基质中。

[0139] 该组合物优选为例如处于粒料或粉末形式的有待模制的组合物,尤其用于通过注

射模制工艺来制造物品。根据本发明的组合物可以用在用于成形塑料的任何工艺中,如模制工艺,尤其是注射模制、旋转模制、烧结、浇铸,或挤出工艺,如挤出吹塑模制和成膜。因而本发明还涉及通过形成本发明的组合物来制造模制的或挤出的物品的方法。

[0140] 此外,有利地在成形之前干燥在该用于制造物品的方法中使用的共聚酰胺组合物,尤其以便具有小于或等于1000ppm,特别是500ppm的水含量。

[0141] 本发明的一个主题因此还是一种用于制造物品的方法,该方法包括使该组合物成型,特别是通过模制,尤其是注射模制、旋转模制、烧结、浇铸,或通过挤出如挤出吹塑模制和成膜。特别地该组合物处于粒料形式。

[0142] 这种方法可以包括一个后处理该物品的步骤,尤其是在110°C下在真空下干燥12小时,随后缓慢冷却,尤其是通过使其恢复到室温。这特别地可以在旨在用于测量的物品的情况下进行。

[0143] 作为本发明的说明给出以下实例。

[0144] 实例

[0145] 实例1:其聚酰胺90/10 PA66/6HIA

[0146] 以下呈现的特征是通过以下技术测量的:

[0147] DSC: T_c、ΔH_c、T_m、ΔH_m、X_c[PA66]

[0148] 热特性(熔点和结晶点, X_c)是在标准的DSC下使用TA Q2000热量计确定的。将从粒料或试样取出的样品(8mg)放置在一个氮气流下的非气密的容器中,并且然后以10°C/分钟的温度斜坡在从25°C直至290°C的温度下冲洗以便测量T_m。融化之后,施加从290°C至25°C的冷却斜坡以确定T_c。

[0149] GPC: Mn、Mw、Mz

[0150] 将从试样或粒料取的样品(几mg)溶解在二氯甲烷/三氟乙酸酐的混合物(95:5v/v DCM/TFAA)中。在室温下搅拌4小时后,将溶液通过0.2μm的过滤器过滤并且然后注入到PL GPC 120机(具有5μm的颗粒的四个60cm PLGEL MIXTE C柱)的柱中。洗脱流速设定为1毫升/分钟。使用一个折射计和UV2000光谱检测器在柱出口处进行检测。

[0151] NMR: 平均链长度(L_{PA66}和L_{PA6HIA})

[0152] ¹³C NMR分析在一台Brüker AV500光谱仪上在300K下用氘化六氟异丙醇作为溶剂进行。¹³C光谱使用下列参数记录:125.76MHz的频率,261.5ppm的扫描宽度和2秒的采集时间,9μs的脉冲宽度和对于8200累积(accumulation)的3的延迟。

[0153] 嵌段长度分析是从对应于酰胺官能团的α位置上的胺的碳的峰面积确定的。(BB和BA)表示连接到脂肪族二酸上的二胺的两个碳,并且(AA和AB)表示连接到芳族二酸上的二胺的那些。

[0154] 每个嵌段的平均长度是根据下列公式计算的:

[0155] $L_{PA66} = 1/P_{BA} = ([BB]/[BA]) + 1 = (I_{BB}/2I_{BA}) + 1$

[0156] $L_{PA6HIA} = 1/P_{AB} = (I_{AA}/2I_{AB}) + 1$

[0157] 其中

[0158] P_{BA}表示找到一个六亚甲基二胺,接着是己二酸的概率($P_{BA} = [BA]/([BB]+[BA])$),

[0159] P_{AB}表示找到一个六亚甲基二胺,接着是羟基间苯二酸的概率($P_{AB} = [AB]/([AA]+[AB])$),并且

[0160] I代表NMR信号的强度。

[0161] NMR:GTA/GTC测量,当标准测量不可用时

[0162] NMR在一种用于溶解PA6HIA的氘化溶剂(在此实例中DCOOC)中进行。然后将下列单元的特征质子化学位移进行积分:

[0163] - (1H) 链端HIA单元:积分C

[0164] - (2H) 链端胺单元(HMD):积分D

[0165] - (1H) 游离HIA(通过加和确定的):积分E

[0166] 然后: $N_{\text{HIA 端}} = \text{积分 C}$; $N_{\text{HIA 游离}} = \text{积分 E}$; $N_{\text{HMD 端}} = (\text{积分 D})/2$

[0167] 接着,根据下列关系计算GTA和GTC:

[0168]
$$\text{GTA} = (2\ 000\ 000/\text{Mn}) / [1 + (N_{\text{HIA 端}} + 2 \times N_{\text{HIA 游离}}) / N_{\text{HMD 端}}]$$

[0169] $\text{GTC} = (2\ 000\ 000/\text{Mn}) - \text{GTA}$

[0170] 所使用的化合物如下:

[0171] PA66具有10 500的Mn和35 000的Mw。它具有105meq./kg的GTA和32.7meq./kg的GTC。

[0172] PA6HIA具有6500的Mn和13 800的Mw。它具有385meq./kg的GTC和47meq./kg的GTC。

[0173] 次磷酸钠是99%纯的并且来自奥利奇公司(Aldrich)。

[0174] 使用具有范围从300至400ppm的水含量(卡尔·费歇尔)的PA66和PA6HIA粒料。

[0175] 所使用的装置如下:

[0176] 使用的挤出机是一个Leistritz挤出机,包括两个34mm直径和35长/径比L/D的同向旋转螺杆。壳部是由8个控制温度的区域构成的,并且温度以范围从在第一区域中的285℃直至在最后区域中的305℃的梯度进行调整,从而达到308℃的熔体温度。

[0177] 对螺杆轮廓(profile),旋转速度和输出进行调整,以便具有缩聚反应必需的停留时间(3分钟)。离开挤出机的材料以一种棒的形式拉伸,并迅速地在水中冷却,以便获得一种固化的棒。然后将其成形为粒料。

[0178] 程序

[0179] 将具有90/10重量比的PA66粒料和PA6HIA的粒料以及相对于组合物的总重量按重量计100ppm的次磷酸钠的混合物引入到该挤出机中,其温度以范围从在第一区域中的285℃至在最后区域中的305℃的梯度进行调整,从而达到308℃的熔体温度。在该挤出机的一段稳定时间(估计20-30分钟)之后,离开该挤出机的材料以一种棒的形式拉伸,并迅速地在水中冷却,以便获得一种固化的棒。然后将其成形为粒料以便使用。聚合物在该挤出机中的停留时间为约200秒,在这种情况下经由两次(pass)通过该挤出机得到(每次持续时间100秒)。

[0180] 这产生了具有以下特征的共聚酰胺90/10 PA66/6HIA:

[0181] $T_c = 220.4^\circ\text{C}$; $\Delta H_c = 42.9\text{J/g}$; $T_m = 255^\circ\text{C}$; $\Delta H_m = 42.9\text{J/g}$; $X_{\text{C[PA66]}} = 33\%$

[0182] $M_n = 14\ 800\text{g/mol}$; $M_w = 67\ 500\text{g/mol}$; $M_z = 126\ 500\text{g/mol}$; 分散性 $(M_w/M_n) = 4.5$

[0183] PA66嵌段的平均长度是约46个重复单元;PA6HIA嵌段的平均长度是约5.11个重复单元

[0184] 此外,该嵌段共聚物具有与PA66的相同的球晶结构(通过交叉偏振光显微镜PLM观

测的)和片晶结构(通过透射电子显微镜TEM观察的)。

[0185] 此外,这种共聚物具有在低剪切速率($<200\text{s}^{-1}$)下的比PA66的粘度高约10倍的粘度 η 。另一方面,在高剪切速率($>2000\text{s}^{-1}$)下,这种共聚物的粘度 η 是与PA66的粘度可比的(约两倍一样高)。

[0186] 对比实例1:PA66

[0187] 本实例重复实例1的条件,但使用具有100/0的PA66/PA6HIA重量比的混合物,即仅PA66。

[0188] 这产生了具有以下特征的聚酰胺PA66:

[0189] $T_c=216.2^\circ\text{C}$; $\Delta H_c=42.9\text{J/g}$; $T_m=255^\circ\text{C}$, $\Delta H_m=55.1\text{J/g}$; $X_{C[\text{PA66}]}=33\%$

[0190] $M_n=10\ 500\text{g/mol}$; $M_w=35\ 000\text{g/mol}$; $M_z=44\ 500\text{g/mol}$; 分散性(M_w/M_n) = 3.3

[0191] PA66嵌段的平均长度是约64.1个重复单元。

[0192] 实例2:其聚酰胺PA66/6HIA 83/17

[0193] 本实例重复实例1的条件,但使用83/17的PA66/PA6HIA重量比。

[0194] 这产生了具有以下特征的共聚酰胺83/17 PA66/6HIA:

[0195] $T_c=220.4^\circ\text{C}$; $\Delta H_c=42.9\text{J/g}$; $T_m=255^\circ\text{C}$; $\Delta H_m=42.9\text{J/g}$; $X_{C[\text{PA66}]}=33.8\%$

[0196] $M_n=15\ 900\text{g/mol}$; $M_w=57\ 000\text{g/mol}$; $M_z=107\ 000\text{g/mol}$; 分散性(M_w/M_n) = 3.5

[0197] PA66嵌段的平均长度是约27.2个重复单元;PA6HIA嵌段的平均长度是约4.47个重复单元

[0198] 此外,这种嵌段共聚物具有与PA66的相同的球晶结构(通过交叉偏振光显微镜PLM观测的)和片晶结构(通过透射电子显微镜TEM观察的)。

[0199] 此外,这种共聚物具有在低剪切速率($<200\text{s}^{-1}$)下比PA66的粘度高约10倍的粘度 η 。另一方面,在高剪切速率($>2000\text{s}^{-1}$)下,这种共聚物的粘度 η 是与PA66的粘度可比的(约两倍一样高)。

[0200] 实例3:夏比冲击强度

[0201] 将尺寸 $4*10*80\text{mm}^3$ 的注射试样首先在真空下在 110°C 下干燥过夜,并且然后使用在切口底部具有 0.1mm 的半径的V形切口在中间长度切(notch)至 2mm 的深度。然后使用一个冲击机评估夏比冲击强度,这给出了相对于切口下的表面区域断开该试样所必需的能量值(以 kJ/m^2 表示的冲击强度R)。该冲击机配有具有 7.5J 能量的锤并且冲击速度为 1m/s 。进行在10个样品上的测量重复性。在温度调节为 23°C 并且湿度(hygrometry)为RH50的实验室中进行冲击强度表征。

[0202] 这些试验对于每个应力水平在 25°C 下重复5次,以便得到一个统计值。

[0203]

	PA66 (对比实例 1)	90/10 PA66/6HIA (实例 1)	83/17 PA66/6HIA (实例 2)
夏比冲击 (kJ/m^2)	3.33	4.3	4.4
变化	-	+ 30%	+ 31%

[0204] 实例4:渗透性

[0205] 首先通过机械加工使具有3mm的起始厚度的注射盘变薄直至达到300 μ m的厚度。然后将这些样品在110 $^{\circ}$ C下在真空下干燥过夜。然后测量对乙醇的渗透性:将该300 μ m膜的面之一用不漏密封的铝渗透坩锅置于与无水乙醇接触,另一面与周围空气接触。随时间的推移测量组件(坩锅+膜+乙醇)的质量。在称为诱导时间的一定时间之后,测量对应于乙醇渗透通过该聚合物膜的质量损失,并且可以确立一个渗透性值,其表示在与周围空气接触的膜表面处的与时间有关并乘以膜厚度的这种质量损失(以g \cdot mm/m 2 \cdot 天表示的渗透性P)。进行在3个样品上的测量重复性。渗透性是在40 $^{\circ}$ C下通过将这些渗透坩锅放置在40 $^{\circ}$ C下的通风的热控制烤箱中测量的。将这些通风的烘箱定位于一个调节在23 $^{\circ}$ C下的RH50下的室中,所以烘箱中的湿度程度在40 $^{\circ}$ C下是20%。

[0206]

	PA66 (对比实例 1)	90/10 PA66/6HIA (实例 1)	83/17 PA66/6HIA (实例 2)
乙醇渗透性 40 $^{\circ}$ C (g \cdot mm/m 2 \cdot 天)	5	3	2.2
渗透性减小	-	+ 60%	+ 127%

[0207] 实例5:疲劳

[0208] 疲劳试验以正弦波形拉伸-拉伸模式以5Hz的频率在应力状态下进行,最小应力与最大应力的比率为R=0.1。所有这些试验在一个加热室中在空气气氛下进行。

[0209] 用于机械试验的机器是一台Instron 8872伺服液压机,能够使用从1到10Hz左右的频率进行用于聚酰胺的试验。

[0210] 所使用的试样是4mm厚的ISO527拉伸试样,其中(为了集中应力)已经在试样的中心处制作了1mm直径的孔,并且然后将这些试样在真空下在110 $^{\circ}$ C下干燥过夜。

[0211] 测量值在下表中给出。

[0212]

疲劳寿命	PA66 (对比实例 1)	90/10 PA66/6HIA (实例 1)	83/17 PA66/6HIA (实例 2)
65 MPa 23 $^{\circ}$ C (N)	2754	10964	12022
改进	-	+ 298%	+ 336%
45 MPa 23 $^{\circ}$ C (N)	323593	1288249	1445439
改进	-	+ 298%	+ 346%