



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105330853 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201510888739. 5

(22) 申请日 2015. 12. 07

(71) 申请人 中北大学

地址 030051 山西省太原市学院路 3 号

(72) 发明人 胡国胜 张静婷 王忠强 石哲平

师文博 方春晖 刘冰肖 许和伟

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理

有限公司 44224

代理人 郑彤 万志香

(51) Int. Cl.

C08G 69/44(2006. 01)

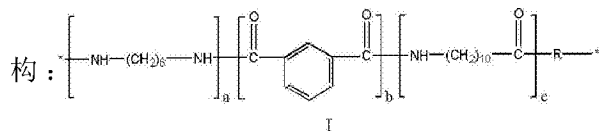
权利要求书3页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

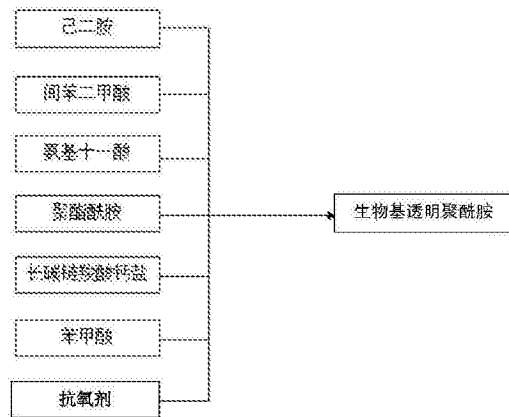
生物基透明聚酰胺及其合成方法

(57) 摘要

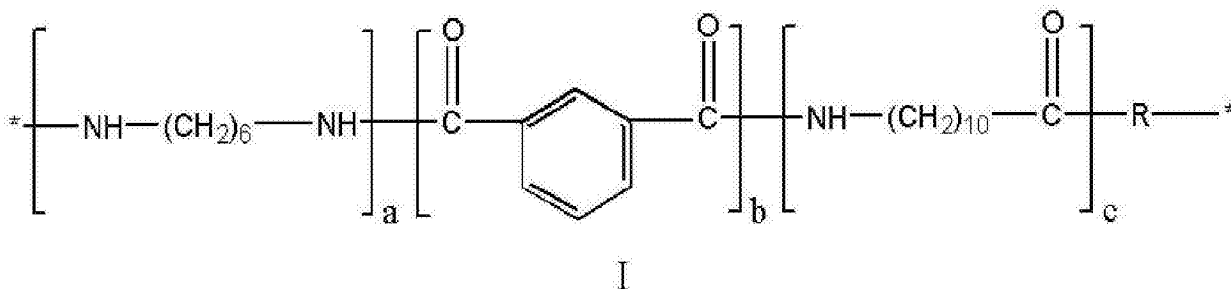
本发明公开了一种生物基透明聚酰胺及其合成方法,所述生物基透明聚酰胺具有如下式 I 结



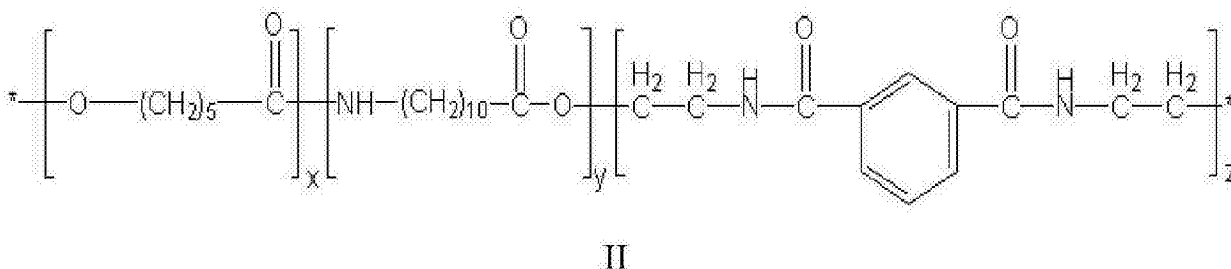
,式 I 中, a = 10 ~ 200, b = 10 ~ 200, c = 10 ~ 100, R 为聚酯酰胺。本发明的透明聚酰胺具有较高的力学性能和透光率,低吸水性,加工性能优异以及具有生物来源的特性,可应用于燃料和油的周围机械部件和电气机械部件、精密光学仪器、耐压视窗、观察镜、特种灯具外罩、食品包装薄膜、高档体育器材等领域。



1. 一种生物基透明聚酰胺,其特征在于,具有如下式 I 结构:



式 I 中, $a = 10 \sim 200$, $b = 10 \sim 200$, $c = 10 \sim 100$, R 为聚酯酰胺,其具有如下式 II 结构:



式 II 中, $x = 10 \sim 200$, $y = 10 \sim 200$, $z = 10 \sim 100$;

所述生物基透明聚酰胺由单体 1 和聚酯酰胺共聚而成,所述单体 1 为摩尔比为 1:1:0.01 ~ 0.3 的己二胺、间苯二甲酸和 11-氨基十一酸,聚酯酰胺加入量为所述单体 1 总重量的 1 ~ 8%。

2. 根据权利要求 1 所述的生物基透明聚酰胺,其特征在于,所述聚酯酰胺的加入量为所述单体 1 总重量的 2 ~ 6%。

3. 根据权利要求 1 所述的生物基透明聚酰胺,其特征在于,所述生物基透明聚酰胺的特性粘度为 0.7 ~ 1.0dL/g,粘流温度 T_f 为 225 ~ 240℃ 之间。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的生物基透明聚酰胺,其特征在于,所述聚酯酰胺由单体 2 共聚而成,所述单体 2 为摩尔比为 1:0.5 ~ 1:0.1 ~ 0.4 的 11-氨基十一酸、6-己内酯和 2,2'-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉。

5. 根据权利要求 4 所述的生物基透明聚酰胺,其特征在于,所述聚酯酰胺由以下合成方法制得:

(1) 将真空干燥后的所述单体 2 加入到搅拌式聚合反应器中,同时加入所述单体 2 总重量的 0.1 ~ 2% 的钛化合物作为催化剂、加入适量水;然后抽真空 3 ~ 10min,通惰性气体 3 ~ 10min,如此循环 5 ~ 10 次,使反应物存在于惰性气体保护下的环境中,控制所述搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.1 ~ 0.5MPa;

(2) 将所述搅拌式聚合反应器密闭加热至 240 ~ 260℃,调节所述搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 0 ~ 100r/min,其中,当所述搅拌式聚合反应器温度达到 210℃ 时,放气至 1.6MPa,并维持压力在 1.6MPa,反应 0.5 ~ 4 小时后,放气至常压,在 240 ~ 260℃ 下继续反应 0.5 ~ 4 小时后,恒温持续抽真空 0.1 ~ 2 小时,反应结束,在出料时补充惰性气体;

上述步骤中,所述惰性气体为氮气或氩气;所述钛化合物为钛酸四丁酯、异丙基钛酸酯、丙基钛酸酯、丙烯基钛酸酯中的一种或一种以上的混合物。

6. 一种权利要求 1 所述的生物基透明聚酰胺的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将真空干燥后的单体 1 加入到搅拌式聚合反应器中,同时加入所述聚酯酰胺、结晶促进剂、分子量调节剂、抗氧剂、以及适量的水;然后抽真空 3~10min,通惰性气体 3~10min,如此循环 5~10 次,使反应物存在于惰性气体保护下的环境中,控制所述搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.1~0.5MPa;所述聚酯酰胺的加入量为所述单体 1 总重量的 1~8%;所述聚酯酰胺由单体 2 共聚而成,所述单体 2 为摩尔比为 1:0.5~1:0.1~0.4 的 11-氨基十一酸、6-己内酯和 2,2'-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉;

(2) 将所述搅拌式聚合反应器密闭加热至 215~225℃,调节所述搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 0~100r/min,其中,当所述搅拌式聚合反应器温度达到 210℃时,放气至 1.6MPa,并维持压力在 1.6MPa,反应 0.5~4 小时后,放气至常压,同时升温至 241~255℃下继续反应 0.5~4 小时后,恒温持续抽真空 0.1~2 小时,反应结束,在出料时补充惰性气体;

上述步骤中,所述惰性气体为氮气或氩气。

7. 根据权利要求 6 所述的合成方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将真空干燥后的单体 1 加入到所述搅拌式聚合反应器中,同时加入所述聚酯酰胺、结晶促进剂、分子量调节剂、抗氧剂、以及适量的水;然后抽真空 4~6min,通氮气 4~6min,如此循环 5~7 次,使反应物存在于氮气保护下的环境中,控制所述搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.2~0.3MPa;所述聚酯酰胺的加入量为所述单体 1 总重量的 2~6%;

(2) 在 2~4 小时内将所述搅拌式聚合反应器密闭匀速加热至 217~223℃,调节所述搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 30~50r/min,其中,当所述搅拌式聚合反应器温度达到 210℃时,放气至 1.6MPa,并维持压力在 1.6MPa,反应 1~2 小时后,放气至常压,同时升温至 243~253℃下继续反应 1~2 小时后,恒温持续抽真空 0.3~1 小时,反应结束,在出料时补充氮气。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的合成方法,其特征在于,所述聚酯酰胺由以下合成方法制得:

(1) 将真空干燥后的所述单体 2 加入到搅拌式聚合反应器中,同时加入所述单体 2 总重量的 0.1~2% 的钛化合物作为催化剂、加入适量水;然后抽真空 3~10min,通惰性气体 3~10min,如此循环 5~10 次,使反应物存在于惰性气体保护下的环境中,控制所述搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.1~0.5MPa;

(2) 将所述搅拌式聚合反应器密闭加热至 240~260℃,调节所述搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 0~100r/min,其中,当所述搅拌式聚合反应器温度达到 210℃时,放气至 1.6MPa,并维持压力在 1.6MPa,反应 0.5~4 小时后,放气至常压,在 240~260℃下继续反应 0.5~4 小时后,恒温持续抽真空 0.1~2 小时,反应结束,在出料时补充惰性气体;

上述步骤中,所述惰性气体为氮气或氩气;所述钛化合物为钛酸四丁酯、异丙基钛酸酯、丙基钛酸酯、丙烯基钛酸酯中的一种或一种以上的混合物。

9. 根据权利要求 6 或 7 所述的合成方法,其特征在于,所述结晶促进剂是加入量为所述单体 1 总重量的 0.1~0.3% 的长碳链羧酸钙盐,所述长碳链羧酸钙盐的碳数为 10~40;所述分子量调节剂是加入量为所述单体 1 总重量的 0.1~2% 的苯甲酸;所述抗氧剂是加入量为所述单体 1 总重量的 0.1~0.3% 的 N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3-苯

二酰胺。

10. 根据权利要求 6 或 7 所述的合成方法,其特征在于,所述长碳链羧酸钙盐的碳数为 15 ~ 35 ;所述分子量调节剂是加入量为所述单体 1 总重量的 0.5 ~ 1.5% 的苯甲酸。

生物基透明聚酰胺及其合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料领域,特别是涉及一种生物基透明聚酰胺及其合成方法。

背景技术

[0002] 透明聚酰胺是一种综合性能优异的高分子材料。它不仅具有机械强度高、热稳定性好、优异的耐腐蚀性等优点,还具有容易成型加工、尺寸稳定性、线膨胀系数小、性价比高、电绝缘性和耐老化性优异、无毒、无臭,易与其它非晶或半晶聚酰胺形成合金等优点;不但透明性优异(透明性甚至超过 PC,接近 PMMA),而且在耐环境应力开裂、耐油性溶剂、耐抓伤、耐磨损等方面比一般的透明聚合物材料(如 PS、PC、PMMA 等)更为优越。透明聚酰胺现在已经广泛应用于燃料和油的周围机械部件和电气机械部件等(如打火机油槽、流量计套、过滤器盖、滤杯、断路器和高压开关壳体等),尤其是在精密光学仪器、耐压视窗、观察镜、特种灯具外罩、食品包装薄膜、高档体育器材等领域的应用是其他材料所无法替代的。

[0003] 由于聚酰胺属于结晶性聚合物,要想生产出来的聚酰胺具备很高的透光率,可以从以下三个方面考虑:(1)降低聚酰胺的结晶能力,从而得到非晶产品;(2)减小晶区晶体的尺寸,使晶体的直径小于可见光波波长,这种方法又被称为微晶化法;(3)通过共混、共聚等方法来对聚酰胺进行改性,来调节非晶区和晶区的折射率,使他们具有相同的折光指数。

[0004] 固相聚合(Solid state Polymerization)是指固体(或晶相)单体在其熔点以下发生的聚合反应,或是在单体熔点以上但在形成的聚合物的熔融温度以下进行的聚合反应。由于固相聚合一般在预聚物的熔点以下 15 ~ 30℃进行,其反应速率较慢、反应时间较长,并且固相聚合的生产工序多、流程复杂,对设备参数要求较高,反应还需要保证官能团的配比接近 1:1,增粘阶段需要真空或者气流来加速副产物小分子的排出,从而提高缩聚产物的分子量,因此,以上条件限制了固相聚合的大规模推广。熔融聚合(Melt Polymerization)是指单体和聚合物均处于熔融状态下的聚合过程,该方法工艺路线简单,可以连续生产,也可以间歇生产。反应需要在高温下进行,反应时间较短,而且水分子等副产物排出容易。目前,现有技术中对透明聚酰胺的合成做了一些研究,例如中国专利 CN1041957A 公开了一种透明热塑性聚酰胺,其结构由环脂族二胺、至少有 7 个碳原子的内酰胺、或相应的氨基酸、和对苯二甲酸或含有 50%以上对苯二甲酸的对苯二甲酸和间苯二甲酸的混合物的基团组成。这类聚酰胺是通过第一步将内酰胺或氨基酸化合物与对苯二甲酸或对苯二甲酸和间苯二甲酸的混合物反应和第二步将所得到的二酸低聚物与环脂族二胺反应制得,该专利为二步法;中国专利 CN101372531A 公开了一种透明共聚聚酰胺及其制备方法,以国产廉价的二聚酸、芳香族二元酸和脂肪族直链二元胺为原料,熔融缩聚得到一种共聚聚酰胺,这种共聚物的透光率达 90%以上,同时又具有较高的耐热性能又具有较好的成型加工性能;中国专利 CN103073717A 公开了一种长碳链半芳香族透明聚酰胺的制备方法,包括下列步骤:将对苯二甲酸和 2,2,4-三甲基己二胺(TMD)加入有机溶剂中,使其充分反应制得对苯二甲酰三甲基己二胺盐(TMDT 盐);在反应釜中加入对苯二甲酰三甲

基己二胺盐 (TMDT 盐)、11-氨基十一酸、成核剂和去离子水,使用氮气吹扫清洁;中国专利 CN103435796A 公开了一种半芳香族透明聚酰胺材料及其制备方法,该材料由半芳香族酰胺盐与脂肪族酰胺盐的无规共聚物和必要的助剂组成;中国专利 CN103483581A 公开了一种透明聚酰胺及其合成方法,先制备得到非晶态聚酰胺盐和脂肪族聚酰胺盐,再将该非晶态聚酰胺盐和脂肪族聚酰胺盐在催化剂和抗氧剂存在的条件下反应,制得透明聚酰胺。

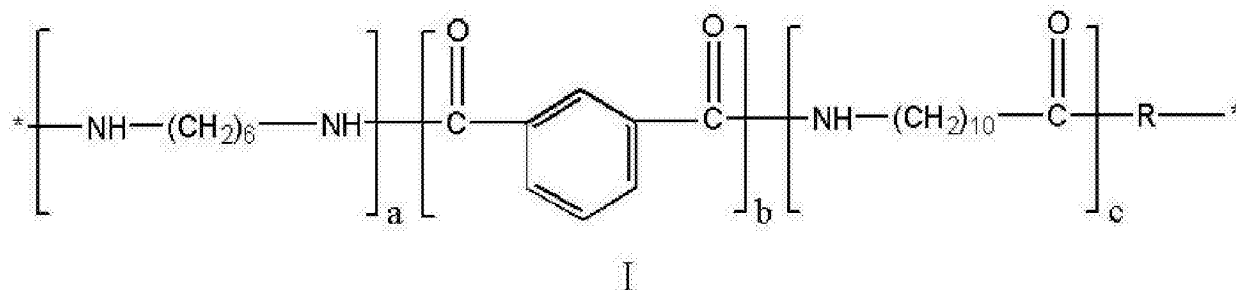
发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种较高的力学性能和透光率,低吸水率,加工性能优异以及具有生物来源的透明聚酰胺,可应用于燃料和油的周围机械部件和电气机械部件、精密光学仪器、耐压视窗、观察镜、特种灯具外罩、食品包装薄膜、高档体育器材等领域。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用以下方案:

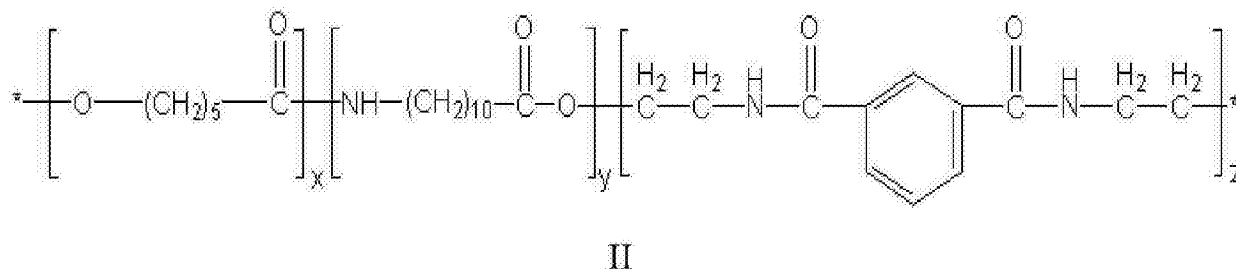
[0007] 一种生物基透明聚酰胺,具有如下式 I 结构:

[0008]



[0009] 式 I 中, $a = 10 \sim 200$, $b = 10 \sim 200$, $c = 10 \sim 100$, R 为聚酯酰胺,其具有如下式 II 结构:

[0010]



[0011] 式 II 中, $x = 10 \sim 200$, $y = 10 \sim 200$, $z = 10 \sim 100$;

[0012] 所述生物基透明聚酰胺由单体 1 和聚酯酰胺共聚而成,所述单体 1 为摩尔比为 1:1:0.01 ~ 0.3 的己二胺、间苯二甲酸和 11-氨基十一酸,聚酯酰胺加入量为所述单体 1 总重量的 1 ~ 8%。

[0013] 在其中一些实施例中,所述聚酯酰胺的加入量为所述单体 1 总重量的 2 ~ 6%。

[0014] 在其中一些实施例中,所述生物基透明聚酰胺的特性粘度为 0.7 ~ 1.0dL/g,粘流温度 T_f 为 225 ~ 240°C 之间。

[0015] 在其中一些实施例中,所述聚酯酰胺由单体 2 共聚而成,所述单体 2 为摩尔比为 1:0.5 ~ 1:0.1 ~ 0.4 的 11-氨基十一酸、6-己内酯和 2,2'-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉。

[0016] 在其中一些实施例中,所述聚酯酰胺由以下合成方法制得:

[0017] (1) 将真空干燥后的所述单体 2 加入到搅拌式聚合反应器中,同时加入所述单体 2

总重量的 0.1 ~ 2% 的钛化合物作为催化剂、加入适量水；然后抽真空 3 ~ 10min，通惰性气体 3 ~ 10min，如此循环 5 ~ 10 次，使反应物存在于惰性气体保护下的环境中，控制所述搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.1 ~ 0.5MPa；

[0018] (2) 将所述搅拌式聚合反应器密闭加热至 240 ~ 260℃，调节所述搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 0 ~ 100r/min，其中，当所述搅拌式聚合反应器温度达到 210℃时，放气至 1.6MPa，并维持压力在 1.6MPa，反应 0.5 ~ 4 小时后，放气至常压，在 240 ~ 260℃下继续反应 0.5 ~ 4 小时后，恒温持续抽真空 0.1 ~ 2 小时，反应结束，在出料时补充惰性气体；

[0019] 上述步骤中，所述惰性气体为氮气或氩气；所述钛化合物为钛酸四丁酯、异丙基钛酸酯、丙基钛酸酯、丙烯基钛酸酯中的一种或一种以上的混合物。

[0020] 本发明的另一目的是提供上述生物基透明聚酰胺的合成方法。

[0021] 具体的技术方案如下：

[0022] 上述生物基透明聚酰胺的合成方法，包括以下步骤：

[0023] (1) 将真空干燥后的单体 1 加入到搅拌式聚合反应器中，同时加入所述聚酯酰胺、结晶促进剂、分子量调节剂、抗氧剂、以及适量的水；然后抽真空 3 ~ 10min，通惰性气体 3 ~ 10min，如此循环 5 ~ 10 次，使反应物存在于惰性气体保护下的环境中，控制所述搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.1 ~ 0.5MPa；所述聚酯酰胺的加入量为所述单体 1 总重量的 1 ~ 8%；所述聚酯酰胺由单体 2 共聚而成，所述单体 2 为摩尔比为 1:0.5 ~ 1:0.1 ~ 0.4 的 11-氨基十一酸、6-己内酯和 2,2'-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉；

[0024] (2) 将所述搅拌式聚合反应器密闭加热至 215 ~ 225℃，调节所述搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 0 ~ 100r/min，其中，当所述搅拌式聚合反应器温度达到 210℃时，放气至 1.6MPa，并维持压力在 1.6MPa，反应 0.5 ~ 4 小时后，放气至常压，同时升温至 241 ~ 255℃下继续反应 0.5 ~ 4 小时后，恒温持续抽真空 0.1 ~ 2 小时，反应结束，在出料时补充惰性气体；

[0025] 上述步骤中，所述惰性气体为氮气或氩气。

[0026] 反应前通惰性气体目的是降低副反应发生的概率；反应过程中抽真空的目的是把聚合反应中产生的水除去，有利于聚合反应正向进行。

[0027] 在其中一些实施例中，所述生物基透明聚酰胺的合成方法，包括如下步骤：

[0028] (1) 将真空干燥后的单体 1 加入到所述搅拌式聚合反应器中，同时加入所述聚酯酰胺、结晶促进剂、分子量调节剂、抗氧剂、以及适量的水；然后抽真空 4 ~ 6min，通氮气 4 ~ 6min，如此循环 5 ~ 7 次，使反应物存在于氮气保护下的环境中，控制所述搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.2 ~ 0.3MPa；所述聚酯酰胺的加入量为所述单体 1 总重量的 2 ~ 6%；

[0029] (2) 在 2 ~ 4 小时内将所述搅拌式聚合反应器密闭匀速加热至 217 ~ 223℃，调节所述搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 30 ~ 50r/min，其中，当所述搅拌式聚合反应器温度达到 210℃时，放气至 1.6MPa，并维持压力在 1.6MPa，反应 1 ~ 2 小时后，放气至常压，同时升温至 243 ~ 253℃下继续反应 1 ~ 2 小时后，恒温持续抽真空 0.3 ~ 1 小时，反应结束，在出料时补充氮气。

[0030] 在其中一些实施例中，所述聚酯酰胺由以下合成方法制得：

[0031] (1) 将真空干燥后的所述单体 2 加入到搅拌式聚合反应器中，同时加入所述单体 2

总重量的 0.1 ~ 2% 的钛化合物作为催化剂、加入适量水 ; 然后抽真空 3 ~ 10min, 通惰性气体 3 ~ 10min, 如此循环 5 ~ 10 次, 使反应物存在于惰性气体保护下的环境中, 控制所述搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.1 ~ 0.5MPa ;

[0032] (2) 将所述搅拌式聚合反应器密闭加热至 240 ~ 260℃, 调节所述搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 0 ~ 100r/min, 其中, 当所述搅拌式聚合反应器温度达到 210℃ 时, 放气至 1.6MPa, 并维持压力在 1.6MPa, 反应 0.5 ~ 4 小时后, 放气至常压, 在 240 ~ 260℃ 下继续反应 0.5 ~ 4 小时后, 恒温持续抽真空 0.1 ~ 2 小时, 反应结束, 在出料时补充惰性气体 ;

[0033] 上述步骤中, 所述惰性气体为氮气或氩气 ; 所述钛化合物为钛酸四丁酯、异丙基钛酸酯、丙基钛酸酯、丙烯基钛酸酯中的一种或一种以上的混合物。

[0034] 在其中一些实施例中, 所述结晶促进剂是加入量为所述单体 1 总重量的 0.1 ~ 0.3% 的长碳链羧酸钙盐, 所述长碳链羧酸钙盐的碳数为 10 ~ 40 ; 所述分子量调节剂是加入量为所述单体 1 总重量的 0.1 ~ 2% 的苯甲酸 ; 所述抗氧剂是加入量为所述单体 1 总重量的 0.1 ~ 0.3% 的 N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3-苯二酰胺。

[0035] 在其中一些实施例中, 所述长碳链羧酸钙盐的碳数为 15 ~ 35 ; 所述分子量调节剂是加入量为所述单体 1 总重量的 0.5 ~ 1.5% 的苯甲酸。

[0036] 本发明的原理如下 :

[0037] 本发明以廉价的间苯二甲酸、己二胺、11-氨基十一酸、聚酯酰胺为原料制备生物基透明聚酰胺。本发明利用间苯二甲酸的不对称结构以及 11-氨基十一酸来破坏聚酰胺分子链的对称性和规整性, 通过间苯二甲酸中的刚性苯环结构来降低聚酰胺分子链的运动能力, 从而达到降低聚酰胺结晶能力的目的。并且, 通过加入结晶促进剂减小聚酰胺树脂晶区晶体的尺寸, 使聚酰胺树脂的结晶区的晶体形成微晶结构, 而微晶结构的存在使材料具有更好的机械强度, 耐化学药品和抗应力开裂性, 同时赋予材料低吸水性 and 柔韧性。同时, 加入聚酯酰胺来提高共聚物的缺口冲击强度和抗静电能力, 加入 N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3-苯二酰胺来处理聚合过程中的黄变问题。

[0038] 聚酯酰胺具有醚氧基, 其可以与游离的电荷相结合, 而电荷可以以结合体的方式移动, 沿聚酯酰胺主链进行离子导电释放静电荷, 从而达到抗静电的效果。另外, 由于醚氧键的键角较大, 链段柔顺性较好, 因此可以提高共聚物的缺口冲击强度。

[0039] N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3-苯二酰胺的熔点为 272℃、沸点 >360℃, 在生物基透明聚酰胺合成过程中的热稳定性较好, 其酰胺基团可以与生物基透明聚酰胺的端基反应来提高相容性, 受阻哌啶基可以提供抗氧化作用和提高共聚物的染色性。

[0040] 苯甲酸属于单官能团的有机物, 在熔融聚合过程中苯甲酸的端羧基与生物基透明聚酰胺的端氨基反应后, 其不再进行链增长的反应, 从而起到调节分子量的作用。

[0041] 本发明所提供的生物基透明聚酰胺及其合成方法具有以下优点 :

[0042] (1) 本发明以廉价的间苯二甲酸、己二胺、11-氨基十一酸、聚酯酰胺为原料制备生物基透明聚酰胺, 利用间苯二甲酸的不对称结构以及 11-氨基十一酸来破坏聚酰胺分子链的对称性和规整性, 通过间苯二甲酸中的刚性苯环结构来降低聚酰胺分子链的运动能力, 从而达到降低聚酰胺结晶能力的目的。同时, 加入聚酯酰胺来提高共聚物的缺口冲击强度和抗静电能力, 加入 N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3-苯二酰胺来处理聚合

过程中的黄变问题。该透明聚酰胺具有较高的力学性能和透光率,低吸水性,加工性能优异以及具有生物来源的特性,可应用于燃料和油的周围机械部件和电气机械部件、精密光学仪器、耐压视窗、观察镜、特种灯具外罩、食品包装薄膜、高档体育器材等领域。

[0043] (2) 本发明的合成方法采用一步聚合的方法,其具有减少了工序,缩短了流程,降低了成本,提高了生产率的优点;制备工艺简便,聚合过程操作方便,便于管控,能充分地达到所要求的聚合条件,方便其工业化的实现;并且,在聚合过程中不使用任何有机溶剂,对人体和环境没有危险性,安全性好。

[0044] (3) 本发明所使用的 11-氨基十一酸是由自然界的蓖麻油制备而得,因此,本发明制备得到透明聚酰胺为一种生物基材料,具有绿色环保的特性。

附图说明

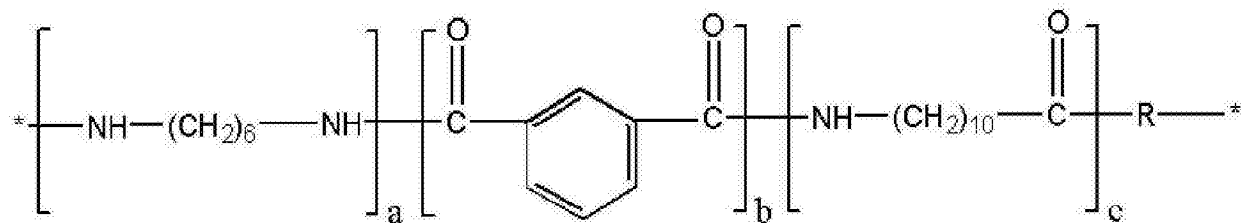
[0045] 图 1 所示为本发明生物基透明聚酰胺的合成工艺流程图。

具体实施方式

[0046] 为能进一步了解本发明的特征、技术手段以及所达到的具体目的、功能,解析本发明的优点与精神,藉由以下实施例对本发明做进一步的阐述。

[0047] 本发明一种生物基透明聚酰胺,具有如下式 I 结构:

[0048]

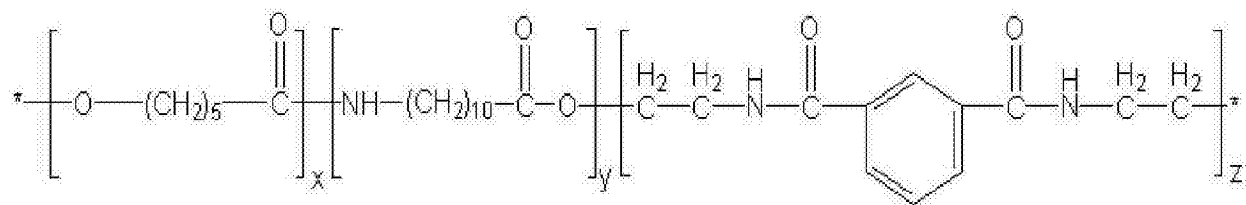


[0049]

I

[0050] 式 I 中, $a = 10 \sim 200$, $b = 10 \sim 200$, $c = 10 \sim 100$, R 为聚酯酰胺,其具有如下式 II 结构:

[0051]

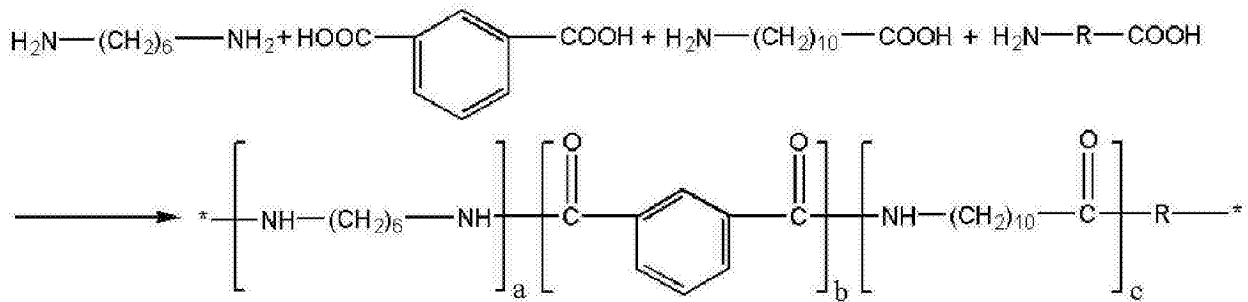


II

[0052] 其中, $x = 10 \sim 200$, $y = 10 \sim 200$, $z = 10 \sim 100$ 。

[0053] 本发明生物基透明聚酰胺的反应机理如下(合成工艺流程图请见图 1):

[0054]

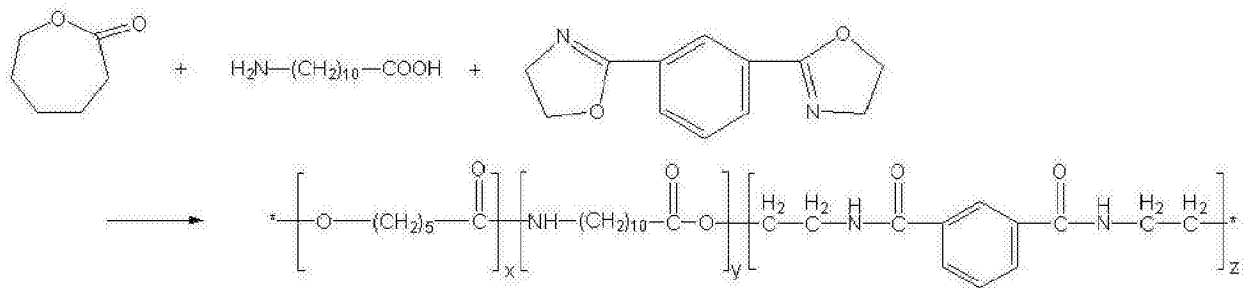


[0055] 反应机理

[0056] 由上述反应式可知,己二胺的端氨基、间苯二甲酸的端羧基、11-氨基十一酸的端氨基与端羧基、聚酯酰胺的端氨基与端羧基,这些基团可以相互反应得到本发明所述的生物基透明聚酰胺。

[0057] 上述生物基透明聚酰胺反应过程中所添加的聚酯酰胺的合成反应机理如下:

[0058]



[0059] 反应机理

[0060] 由上述反应式可知,6-己内酯开环后其酯基、11-氨基十一酸的端氨基、2,2'-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉的恶唑啉基团,这三种基团可以相互反应得到本发明所添加的聚酯酰胺,本发明所添加的聚酯酰胺的特性粘度为0.7~1.0dL/g,玻璃化温度 $T_g \geq 80^\circ\text{C}$,熔融温度 T_m 为215~225 $^\circ\text{C}$ 。

[0061] 本发明实施例所使用的原料如下:

[0062] 己二胺,选自无锡殷达尼龙有限公司;

[0063] 间苯二甲酸,选自北京燕山石油化工公司;

[0064] 11-氨基十一酸,选自太原中联泽农化工有限公司;

[0065] 聚酯酰胺,自制;原料中的6-己内酯,选自武汉丰竹林化学科技有限公司;

[0066] 2,2'-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉,选自南京科朗医药化工有限公司;

[0067] 钛酸四丁酯,选自国药集团化学试剂有限公司;

[0068] 长碳链羧酸钙盐,选自国药集团化学试剂有限公司;

[0069] 苯甲酸,选自国药集团化学试剂有限公司;

[0070] N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3-苯二酰胺,选自国药集团化学试剂有限公司。

[0071] 以下结合具体实施例来详细说明本发明。

[0072] 以下实施例中的聚酯酰胺由11-氨基十一酸、6-己内酯、2,2'-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉共聚而成,11-氨基十一酸、6-己内酯、2,2'-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉的摩尔比为1:0.5~1:0.1~0.4。

[0073] 合成方法如下：

[0074] (1) 将真空干燥后的单体 2 :11-氨基十一酸、6-己内酯、2,2'-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉按上述摩尔比加入到搅拌式聚合反应器中,同时加入单体 2 总重量的 0.1~2% 的钛化合物作为催化剂、加入适量的水作为传质传热的介质;然后抽真空 3~10min,通惰性气体 3~10min,如此循环 5~10 次,使反应物存在于惰性气体保护下的环境中,控制搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.1~0.5MPa;

[0075] (2) 将搅拌式聚合反应器密闭加热至 240~260℃,调节搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 0~100r/min,其中,当搅拌式聚合反应器温度达到 210℃时,放气至 1.6MPa,并维持压力在 1.6MPa,反应 0.5~4 小时后,放气至常压,在 240~260℃下继续反应 0.5~4 小时后,恒温持续抽真空 0.1~2 小时,反应结束,在出料时补充惰性气体;

[0076] 上述步骤中,所述惰性气体为氮气或氩气;所述钛化合物为钛酸四丁酯、异丙基钛酸酯、丙基钛酸酯、丙烯基钛酸酯中的一种或一种以上的混合物。

[0077] 实施例 1:

[0078] 本实施例中所使用的聚酯酰胺的原料构成以及合成步骤如下:

[0079] (1) 将真空干燥后的单体 2 :1006.6g(5mol)11-氨基十一酸、456.6g(4mol)6-己内酯、270.3g(1.25mol)2,2'-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉加入到搅拌式聚合反应器中,同时加入单体 2 总重量的 1% 的钛酸四丁酯(17.3g)作为催化剂、加入 500mL 水作为传质传热的介质;然后抽真空 5min,通氮气 5min,如此循环 6 次,使反应物存在于氮气保护下的环境中,控制搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.2MPa;

[0080] (2) 在 2.5 小时内将搅拌式聚合反应器密闭匀速加热至 250℃,调节搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 40r/min,其中,当搅拌式聚合反应器温度达到 210℃时,放气至 1.6MPa,并维持压力在 1.6MPa,反应 1.5 小时后,放气至常压,在 250℃下继续反应 1.5 小时后,恒温持续抽真空 0.5 小时,反应结束,在出料时补充氮气。

[0081] 本实施例一种生物基透明聚酰胺的合成方法,包括以下步骤:

[0082] (1) 将真空干燥后的单体 1 :116.2g(1mol)己二胺、166.1g(1mol)间苯二甲酸、2.0g(0.01mol)11-氨基十一酸加入到搅拌式聚合反应器中,同时加入单体 1 总重量的 1% (2.8g) 的聚酯酰胺、0.1% (0.3g) 的长碳链羧酸钙盐、0.1% (0.3g) 的苯甲酸、0.1% (0.3g) 的 N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3-苯二酰胺、加入 100mL 水作为传质传热的介质;然后抽真空 5min,通氮气 5min,如此循环 6 次,使反应物存在于氮气保护下的环境中,控制搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.3MPa;

[0083] (2) 在 4 小时内将搅拌式聚合反应器密闭匀速加热至 225℃,调节搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 40r/min,其中,当搅拌式聚合反应器温度达到 210℃时,放气至 1.6MPa,并维持压力在 1.6MPa,反应 0.5 小时后,放气至常压,同时升温至 255℃下继续反应 0.5 小时后,恒温持续抽真空 2 小时,反应结束,在出料时补充氮气。

[0084] 实施例 2:

[0085] 本实施例中所用的聚酯酰胺的原料构成以及合成步骤同实施例 1。

[0086] 本实施例一种生物基透明聚酰胺的合成方法,包括以下步骤:

[0087] (1) 将真空干燥后的单体 1 :116.2g(1mol)己二胺、166.1g(1mol)间苯二甲酸、60.4g(0.3mol)11-氨基十一酸加入到搅拌式聚合反应器中,同时加入单体 1 总重量的 8%

(27.4g) 的聚酯酰胺、0.3% (1.0g) 的长碳链羧酸钙盐、2% (6.9g) 的苯甲酸、0.3% (1.0g) 的 N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3-苯二酰胺、加入 100mL 水作为传质传热的介质；然后抽真空 5min, 通氮气 5min, 如此循环 6 次, 使反应物存在于氮气保护下的环境中, 控制搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.2MPa；

[0088] (2) 在 2 小时内将搅拌式聚合反应器密闭匀速加热至 215℃, 调节搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 40r/min, 其中, 当搅拌式聚合反应器温度达到 210℃时, 放气至 1.6MPa, 并维持压力在 1.6MPa, 反应 4 小时后, 放气至常压, 同时升温至 241℃下继续反应 4 小时后, 恒温持续抽真空 0.1 小时, 反应结束, 在出料时补充氮气。

[0089] 实施例 3：

[0090] 本实施例中所用的聚酯酰胺的原料构成以及合成步骤同实施例 1。

[0091] 本实施例一种生物基透明聚酰胺的合成方法, 包括以下步骤：

[0092] (1) 将真空干燥后的单体 1 : 116.2g(1mol) 己二胺、166.1g(1mol) 间苯二甲酸、20.1g(0.1mol) 11-氨基十一酸加入到搅拌式聚合反应器中, 同时加入单体 1 总重量的 2% (6.0g) 的聚酯酰胺、0.2% (0.6g) 的长碳链羧酸钙盐、0.5% (1.5g) 的苯甲酸、0.2% (0.6g) 的 N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3-苯二酰胺、加入 100mL 水作为传质传热的介质；然后抽真空 5min, 通氮气 5min, 如此循环 6 次, 使反应物存在于氮气保护下的环境中, 控制搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.3MPa；

[0093] (2) 在 3.5 小时内将搅拌式聚合反应器密闭匀速加热至 223℃, 调节搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 40r/min, 其中, 当搅拌式聚合反应器温度达到 210℃时, 放气至 1.6MPa, 并维持压力在 1.6MPa, 反应 1 小时后, 放气至常压, 同时升温至 253℃下继续反应 1 小时后, 恒温持续抽真空 1 小时, 反应结束, 在出料时补充氮气。

[0094] 实施例 4：

[0095] 本实施例中所用的聚酯酰胺的原料构成以及合成步骤同实施例 1。

[0096] 本实施例一种生物基透明聚酰胺的合成方法, 包括以下步骤：

[0097] (1) 将真空干燥后的单体 1 : 116.2g(1mol) 己二胺、166.1g(1mol) 间苯二甲酸、40.3g(0.2mol) 11-氨基十一酸加入到搅拌式聚合反应器中, 同时加入单体 1 总重量的 6% (19.4g) 的聚酯酰胺、0.2% (0.6g) 的长碳链羧酸钙盐、1.5% (4.8g) 的苯甲酸、0.2% (0.6g) 的 N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3-苯二酰胺、加入 100mL 水作为传质传热的介质；然后抽真空 5min, 通氮气 5min, 如此循环 6 次, 使反应物存在于氮气保护下的环境中, 控制搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.3MPa；

[0098] (2) 在 2.5 小时内将搅拌式聚合反应器密闭匀速加热至 217℃, 调节搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 40r/min, 其中, 当搅拌式聚合反应器温度达到 210℃时, 放气至 1.6MPa, 并维持压力在 1.6MPa, 反应 2 小时后, 放气至常压, 同时升温至 243℃下继续反应 2 小时后, 恒温持续抽真空 0.3 小时, 反应结束, 在出料时补充氮气。

[0099] 实施例 5：

[0100] 本实施例中所用的聚酯酰胺的原料构成以及合成步骤同实施例 1。

[0101] 本实施例一种生物基透明聚酰胺的合成方法, 包括以下步骤：

[0102] (1) 将真空干燥后的单体 1 : 116.2g(1mol) 己二胺、166.1g(1mol) 间苯二甲酸、30.2g(0.15mol) 11-氨基十一酸加入到搅拌式聚合反应器中, 同时加入单体 1 总重量的

4% (12.5g) 的聚酯酰胺、0.2% (0.6g) 的长碳链羧酸钙盐、1.0% (3.1g) 的苯甲酸、0.2% (0.6g) 的 N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3-苯二酰胺、加入 100mL 水作为传质传热的介质；然后抽真空 5min, 通氮气 5min, 如此循环 6 次, 使反应物存在于氮气保护下的环境中, 控制搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.3MPa；

[0103] (2) 在 3 小时内将搅拌式聚合反应器密闭匀速加热至 220℃, 调节搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 40r/min, 其中, 当搅拌式聚合反应器温度达到 210℃时, 放气至 1.6MPa, 并维持压力在 1.6MPa, 反应 1.5 小时后, 放气至常压, 同时升温至 248℃下继续反应 1.5 小时后, 恒温持续抽真空 0.5 小时, 反应结束, 在出料时补充氮气。

[0104] 以下为实施例一览表：

[0105] 表 1 实施例原料组成一览表

[0106]

实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
己二胺(mol)	1	1	1	1	1
间苯二甲酸 (mol)	1	1	1	1	1
11-氨基十一 酸(mol)	0.01	0.3	0.1	0.2	0.15
聚酯酰胺 (wt%)	1	8	2	6	4
长碳链羧酸 钙盐(wt%)	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2

[0107]

苯甲酸(wt%)	0.1	2	0.5	1.5	1
N,N'-二 2,2,6,6-四甲 基-4-哌啶 基)-1,3-苯二 酰胺(wt%)	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2

[0108] 将上述实施例所制试样进行以下性能测试：

[0109] 拉伸性能：按 GB/T1040-2006 标准测试, 拉伸速率 50mm/min；

- [0110] 冲击性能:按 GB/T1843-2008 标准测试,样条厚度为 3.2mm ;
- [0111] 吸水率:按 GB/T1034-2008 标准测试,试片厚度 2mm ;
- [0112] 特性粘度:按 GB/T1632-2008 标准测试,溶剂浓硫酸 ;
- [0113] 透光率:按 GB/T2410-2008 标准测试 ;
- [0114] 粘流温度:使用数字显微熔点仪进行测试。
- [0115] 表 2 实施例性能一览表
- [0116]

实施例	拉伸强度 (MPa)	缺口冲击 强度 (kJ/m ²)	吸水率 (%)	特性粘度 (dL/g)	透光率 (%)	粘流温度 (°C)
实施例 1	67	8.4	0.30	0.98	91	239
实施例 2	53	15.0	0.31	0.73	83	226
实施例 3	63	9.9	0.30	0.95	90	234
实施例 4	58	13.1	0.31	0.78	87	230
实施例 5	61	11.6	0.30	0.82	89	232

[0117] 从以上实施例可以看出,11-氨基十一酸的添加量越多,生物基透明聚酰胺的拉伸强度、透光率和粘流温度越低,冲击强度越高;各实施例的吸水率变化不大;随着分子量调节剂苯甲酸的添加量增多,其特性粘度变小。其中,实施例 5 的综合性能最佳。

[0118] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0119] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

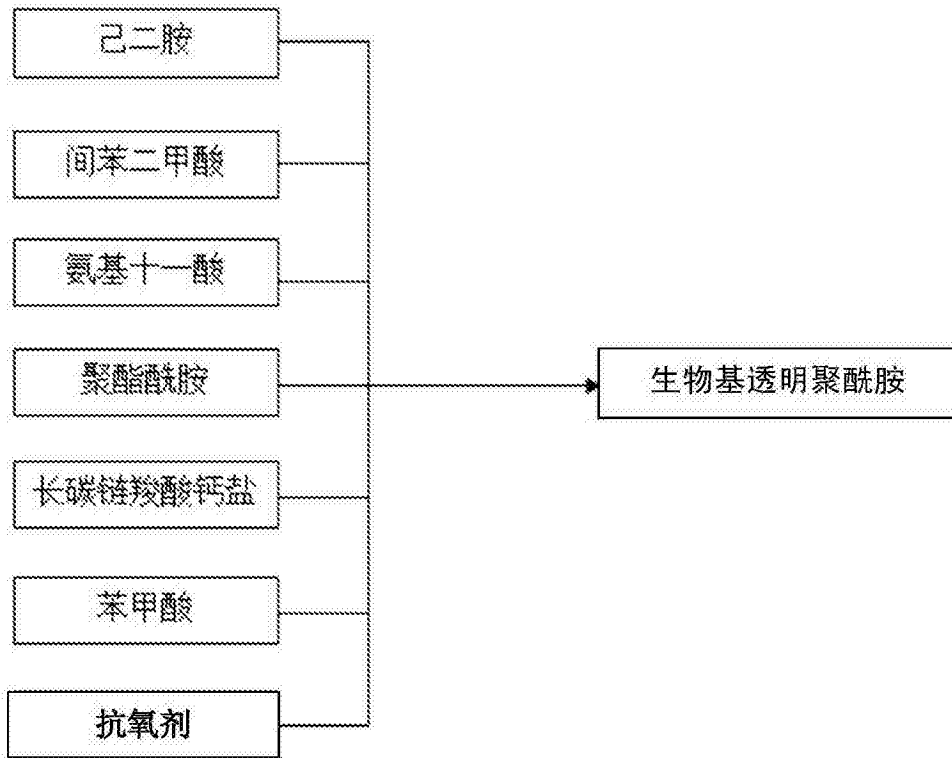


图 1