



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105330846 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201510888782. 1

(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 王忠强 张静婷 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 王园园 万志香

(51) Int. Cl.

C08G 69/26(2006. 01)

C08G 69/28(2006. 01)

C08G 69/44(2006. 01)

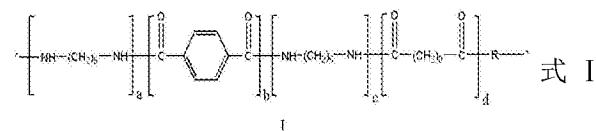
权利要求书3页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

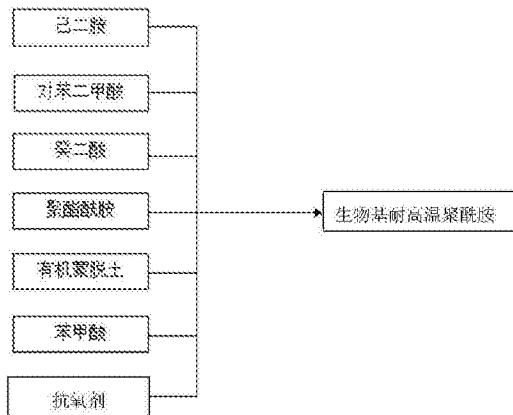
生物基耐高温聚酰胺及其合成方法

(57) 摘要

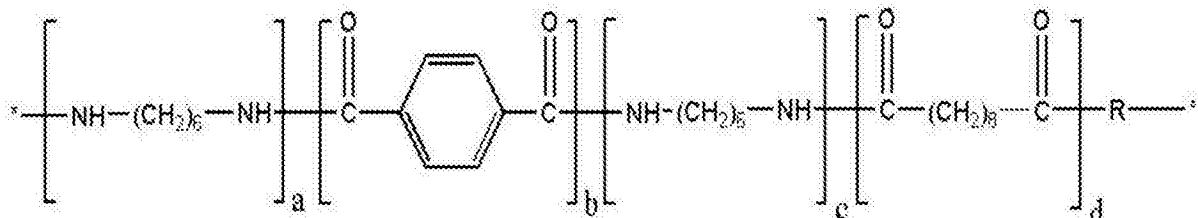
本发明公开了一种生物基耐高温聚酰胺及其合成方法，所述生物基耐高温聚酰胺具有如下式 I 结构：



中， $a = 10 \sim 100$ ,  $b = 10 \sim 200$ ,  $c = 10 \sim 100$ ,  $d = 10 \sim 100$ , R 为聚酯酰胺。本发明生物基耐高温聚酰胺具有较高的力学性能和耐热性能，低吸水率，加工性能优异以及具有生物来源的特性，可应用于电子电器领域、LED 领域、汽车领域、航空航天和军工领域等。

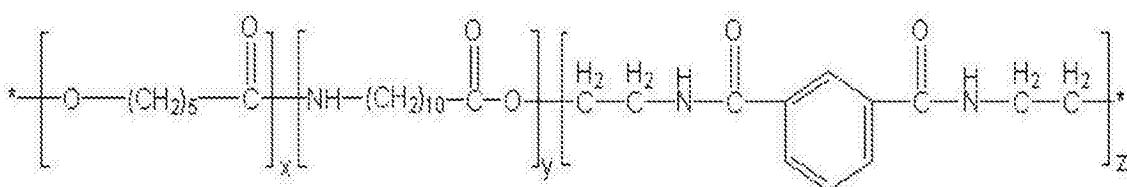


1. 一种生物基耐高温聚酰胺，其特征在于，其具有如下式 I 结构：



I

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



II

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

所述生物基耐高温聚酰胺由单体 1 和聚酯酰胺共聚而成，所述单体 1 为摩尔比为 1:0.55 ~ 0.8:0.2 ~ 0.45 的己二胺、对苯二甲酸和癸二酸，且己二胺与对苯二甲酸和癸二酸两者用量和的摩尔比为 1，所述聚酯酰胺的加入量为所述单体 1 总重量的 1 ~ 8%。

2. 根据权利要求 1 所述的生物基耐高温聚酰胺，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 所述的生物基耐高温聚酰胺，其特征在于，所述生物基耐高温聚酰胺的特性粘度为 0.7 ~ 1.0dL/g，玻璃化温度  $T_g \geq 110^\circ\text{C}$ ，熔融温度  $T_m$  为 302 ~ 315℃。

4. 根据权利要求 1 所述的生物基耐高温聚酰胺，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 所述的生物基耐高温聚酰胺，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 所述的生物基耐高温聚酰胺的合成方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将所述单体 1 加入到搅拌式聚合反应器中, 同时加入所述聚酯酰胺、分子量调节剂、抗氧剂、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; 所述单体 1 为摩尔比为 1:0.55 ~ 0.8:0.2 ~ 0.45 的己二胺、对苯二甲酸和癸二酸, 且己二胺与对苯二甲酸和癸二酸两者用量和的摩尔比为 1, 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 275 ~ 290℃, 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 215℃时, 放气至 2.0MPa, 并维持压力在 2.0MPa, 反应 0.5 ~ 4 小时后, 放气至常压, 同时升温至 316 ~ 330℃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, 包括以下步骤:

(1) 将真空干燥后的所述单体 1 加入到搅拌式聚合反应器中, 同时加入所述聚酯酰胺、分子量调节剂、抗氧剂、水; 然后抽真空 4 ~ 6min, 后通氮气 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;

(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 280 ~ 290℃, 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 215℃时, 放气至 2.0MPa, 并维持压力在 2.0MPa, 反应 1 ~ 2 小时后, 放气至常压, 同时升温至 316 ~ 326℃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, 所述分子量调节剂是加入量为所述单体 1 总重量的 0.1 ~ 8% 的有机蒙脱土以及加入量为所述单体 1 总重量的 0.1 ~ 3% 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 9 所述的合成方法, 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% ;所述有机蒙脱土的加入量为所述单体 1 总重量的 0.5 ~ 5%，所述苯甲酸的加入量为所述单体 1 总重量的 0.5 ~ 2.5%。

## 生物基耐高温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耐高温聚酰胺及其合成方法。

### 背景技术

[0002] 近年来，为了满足在电子、电器、汽车等领域的更高性能的要求，特别是随着表面安装技术 (Surface Mount Technology, 简称 SMT) 的发展，普通的耐高温工程塑料聚苯硫醚 (PPS) 和液晶聚合物 (LCP) 的耐热性已经不能完全满足其要求，因此开发耐热性更高的工程塑料就成为必然。

[0003] 半芳香族聚酰胺通常是由脂肪族的二胺或二酸与带芳香环的二酸或二胺，经缩聚而制得，由于在聚酰胺分子主链上导入了芳香环，其耐热性和力学性能得到了提高，并且吸水率得到降低，具有较好的性价比优势，其主要用于汽车和电气电子工业。工业化的半芳香族聚酰胺主要有聚酰胺 6T (共聚物)、聚酰胺 9T、聚酰胺 10T 等。但是，聚酰胺 6T 树脂的熔点为 370℃左右，其已经超过分解温度，实际上已经不能进行熔融加工，必须添加第三组分的单体使聚合物的熔融温度降至 320℃以下。

[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，现有技术中对半芳香族聚酰胺的合成做了一些研究，例如中国专利 CN102153741A 公开了一种长碳链半芳香耐高温聚酰胺的均聚物和共聚物的合成方法及其得到的聚合产物，该聚合产物主要是通过固相聚合的方法得到；中国专利 CN103360599A 公开了一种半芳香族和脂肪族聚酰胺嵌段共聚物，其中半芳香族聚酰胺嵌段的摩尔百分比含量为 40%~99%、脂肪族聚酰胺嵌段的摩尔百分比含量为 1~60%，该聚合产物主要是通过固相聚合的方法得到；中国专利 CN101948619A 公开了一种聚对苯二甲酰壬二胺材料及其制备方法；中国专利 CN1106842A 公开了聚酰胺 9T、9M-T 及其制备方法。

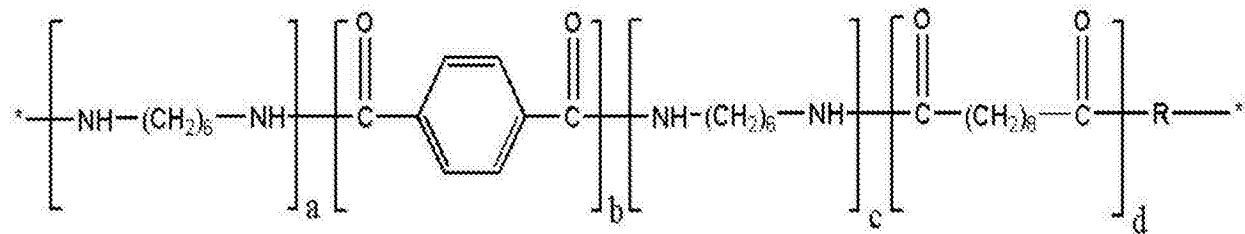
### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种较高的力学性能和耐热性能，低吸水率，加工性能优异的生物基耐高温聚酰胺，可应用于电子电器领域、LED 领域、汽车领域、航空航天和军工领域等。

[0006] 为达到上述目的，本发明采用以下方案：

[0007] 一种生物基耐高温聚酰胺，其具有如下式 I 结构：

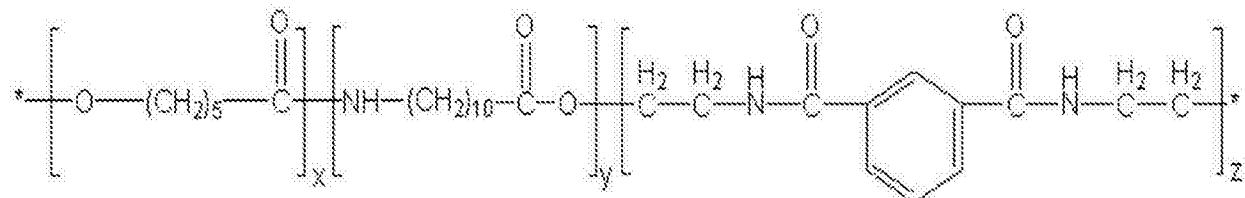
[0008]



I

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

[0010]



II

[0011] 式 II 中, x = 10 ~ 200, y = 10 ~ 200, z = 10 ~ 100;

[0012] 所述生物基耐高温聚酰胺由单体 1 和聚酯酰胺共聚而成, 所述单体 1 为摩尔比为 1:0.55 ~ 0.8:0.2 ~ 0.45 的己二胺、对苯二甲酸和癸二酸, 且己二胺与对苯二甲酸和癸二酸两者用量和的摩尔比为 1, 所述聚酯酰胺的加入量为所述单体 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, 所述生物基耐高温聚酰胺的特性粘度为 0.7 ~ 1.0dL/g, 玻璃化温度 T<sub>g</sub> ≥ 110°C, 熔融温度 T<sub>m</sub> 为 302 ~ 315°C。

[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:(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(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, 控制所述搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.1 ~ 0.5MPa;

[0017] (2) 将所述搅拌式聚合反应器密闭加热至 240 ~ 260°C, 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°C 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°C 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;

[0018] 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。

[0019] 本发明的另一目的是提供上述生物基耐高温聚酰胺的合成方法, 包括以下步骤:

[0020] (1) 将所述单体 1 加入到搅拌式聚合反应器中, 同时加入所述聚酯酰胺、分子量调节剂、抗氧剂、水(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,控制所述搅拌式聚合反应器内系统压力为 0.1 ~ 0.5MPa ;所述单体 1 为摩尔比为 1:0.55 ~ 0.8:0.2 ~ 0.45 的己二胺、对苯二甲酸和癸二酸,且己二胺与对苯二甲酸和癸二酸两者用量和的摩尔比为 1,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;

[0021] (2) 将所述搅拌式聚合反应器密闭加热至 275 ~ 290℃,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 215℃时,放气至 2.0MPa,并维持压力在 2.0MPa,反应 0.5 ~ 4 小时后,放气至常压,同时升温至 316 ~ 330℃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;

[0022] 上述步骤中,所述惰性气体为氮气或氩气。

[0023] 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。

[0024] 在其中一些实施例中,所述生物基耐高温聚酰胺的合成方法,包括以下步骤:

[0025] (1) 将真空干燥后的所述单体 1 加入到搅拌式聚合反应器中,同时加入所述聚酯酰胺、分子量调节剂、抗氧剂、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;

[0026] (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 280 ~ 290℃,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 215℃时,放气至 2.0MPa,并维持压力在 2.0MPa,反应 1 ~ 2 小时后,放气至常压,同时升温至 316 ~ 326℃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。

[0027] 在其中一些实施例中,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;

[0028] (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;

[0029] 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。

[0030] 在其中一些实施例中,所述分子量调节剂是加入量为所述单体 1 总重量的 0.1 ~ 8% 的有机蒙脱土以及加入量为所述单体 1 总重量的 0.1 ~ 3% 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。

[0031] 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%;所述有机蒙脱土的加入量为所述单体1总重量的0.5~5%,所述苯甲酸的加入量为所述单体1总重量的0.5~2.5%。

[0032] 本发明的原理如下:

[0033] 为了解决聚酰胺6T树脂熔点过高的问题,本发明进行了新树脂分子结构的设计,通过加入癸二酸来降低共聚物的熔点,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。

[0034] 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。

[0035] 有机蒙脱土属于多羟基无机物,通过有机蒙脱土的端羟基与生物基耐高温聚酰胺的端基反应,达到调节分子量的目的。另外,由于有机蒙脱土具有纳米小尺寸效应,其可以提高共聚物的模量和阻燃性,降低收缩率和吸水率。

[0036] 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耐高温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。

[0037] 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℃,在生物基耐高温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耐高温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。

[0038] 本发明所提供的生物基耐高温聚酰胺及其合成方法具有以下优点:

[0039] (1) 本发明的发明人针对现有聚酰胺6T树脂熔点过高的问题,进行了新树脂分子结构的设计,通过加入癸二酸来降低共聚物的熔点,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;本发明生物基耐高温聚酰胺具有较高的力学性能和耐热性能,低吸水率,加工性能优异以及具有生物来源的特性,可应用于电子电器领域、LED领域、汽车领域、航空航天和军工领域等。

[0040] (2) 本发明制备方法采用一步聚合的方法,其具有减少工序,缩短流程,降低成本,提高生产率的优点;本发明制备工艺简便,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。

[0041] (3) 本发明原料中所使用的癸二酸是由自然界的蓖麻油制备而得,因此,本发明制备得到的生物基耐高温聚酰胺为一种生物基材料,具有绿色环保的特性。

## 附图说明

[0042] 图1所示为本发明生物基耐高温聚酰胺的合成工艺流程图;

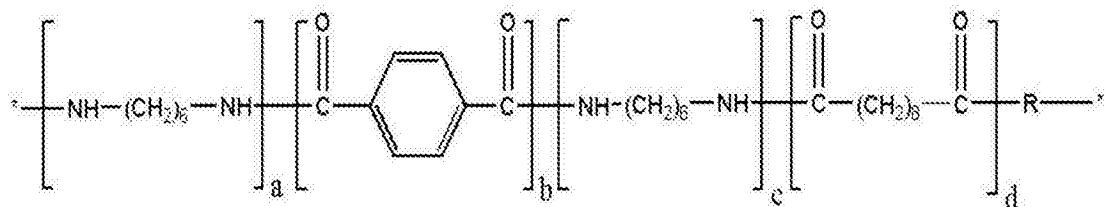
[0043] 图2所示为本发明实施例5所得的生物基耐高温聚酰胺的非等温结晶熔融曲线图。

## 具体实施方式

[0044] 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。

[0045] 本发明生物基耐高温聚酰胺具有如下式 I 结构：

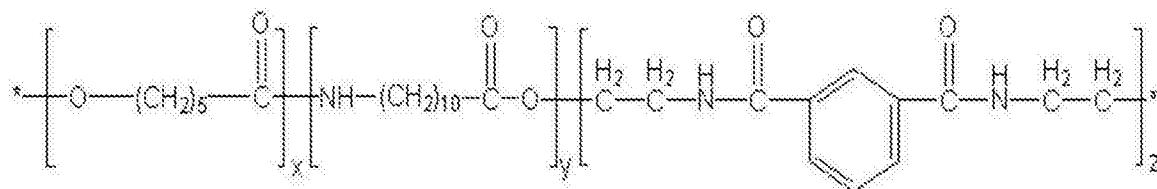
[0046]



I

[0047] 式 I 中,  $a = 10 \sim 100$ ,  $b = 10 \sim 200$ ,  $c = 10 \sim 100$ ,  $d = 10 \sim 100$ , R 为聚酯酰胺，其具有如下式 II 结构：

[0048]

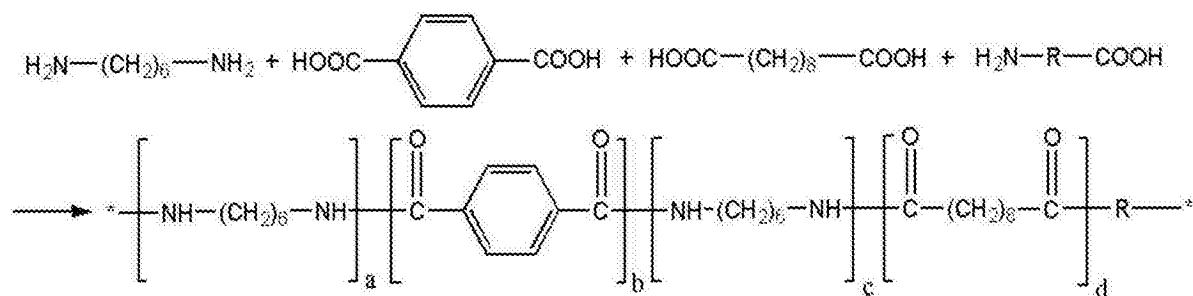


II

[0049] 式 II 中,  $x = 10 \sim 200$ ,  $y = 10 \sim 200$ ,  $z = 10 \sim 100$ ；

[0050] 本发明生物基耐高温聚酰胺的反应机理如下（合成工艺流程图请见图 1）：

[0051]

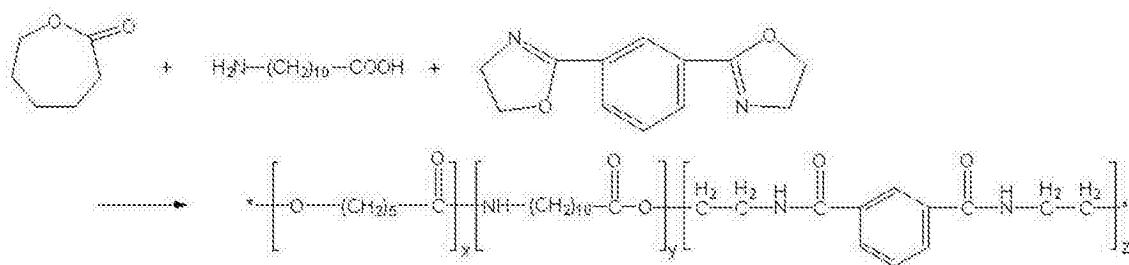


## 反应机理

[0052] 由上述反应式可知，己二胺的端氨基、对苯二甲酸的端羧基、癸二酸的端羧基、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耐高温聚酰胺。

[0053] 而上述生物基耐高温聚酰胺反应过程中所添加的聚酯酰胺的反应机理如下：

[0054]



### 反 应 机 理

[0055] 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 $0.7 \sim 1.0 \text{ dL/g}$ ,玻璃化温度 $T_g \geq 80^\circ\text{C}$ ,熔融温度 $T_m$ 为 $215 \sim 225^\circ\text{C}$ 。

[0056] 本发明实施例所使用的原料如下:

[0057] 己二胺,选自无锡殷达尼龙有限公司;

[0058] 对苯二甲酸,选自北京燕山石油化工公司;

[0059] 癸二酸,选自山东广垠新材料有限公司;

[0060] 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;

[0061] 11-氨基十一酸,选自太原中联泽农化工有限公司;

[0062] 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;

[0063] 钛酸四丁酯,选自国药集团化学试剂有限公司;

[0064] 有机蒙脱土,选自浙江丰虹新材料股份有限公司;

[0065] 苯甲酸,选自国药集团化学试剂有限公司;

[0066] 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。

[0067] 以下结合具体实施例来详细说明本发明。

[0068] 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 $1:0.5 \sim 1:0.1 \sim 0.4$ 。

[0069] 合成方法如下:

[0070] (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 $0.1 \sim 2\%$ 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 $3 \sim 10\text{min}$ ,通惰性气体 $3 \sim 10\text{min}$ ,如此循环 $5 \sim 10$ 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 $0.1 \sim 0.5\text{ MPa}$ ;

[0071] (2) 将搅拌式聚合反应器密闭加热至 $240 \sim 260^\circ\text{C}$ ,调节搅拌式聚合反应器的搅拌速度为 $0 \sim 100\text{r/min}$ ,其中,当搅拌式聚合反应器温度达到 $210^\circ\text{C}$ 时,放气至 $1.6\text{ MPa}$ ,并维持压力在 $1.6\text{ MPa}$ ,反应 $0.5 \sim 4$ 小时后,放气至常压,在 $240 \sim 260^\circ\text{C}$ 下继续反应 $0.5 \sim 4$ 小时后,恒温持续抽真空 $0.1 \sim 2$ 小时,反应结束,在出料时补充惰性气体;

[0072] 上述步骤中,选取的惰性气体是氮气或氩气;选取的钛化合物是钛酸四丁酯、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。

[0073] 实施例 1

[0074] 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：

[0075] (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 ;

[0076] (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。

[0077] 本实施例一种生物基耐高温聚酰胺的合成方法, 包括以下步骤 :

[0078] (1) 将真空干燥后的单体 1 :116.2g(1mol) 己二胺、132.9g(0.8mol) 对苯二甲酸、40.5g(0.2mol) 壑二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% (2.9g) 的聚酯酰胺、0.1% (0.3g) 的有机蒙脱土、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 ;

[0079] (2) 在 4 小时内将搅拌式聚合反应器密闭匀速加热至 290℃, 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 215℃ 时, 放气至 2.0MPa, 并维持压力在 2.0MPa, 反应 0.5 小时后, 放气至常压, 同时升温至 330℃ 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。

[0080] 实施例 2

[0081] 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。

[0082] 本实施例一种生物基耐高温聚酰胺的合成方法, 包括以下步骤 :

[0083] (1) 将真空干燥后的单体 1 :116.2g(1mol) 己二胺、91.4g(0.55mol) 对苯二甲酸、91.0g(0.45mol) 壑二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% (23.9g) 的聚酯酰胺、8% (23.9g) 的有机蒙脱土、3% (9.0g) 的苯甲酸、0.3% (0.9g) 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 ;

[0084] (2) 在 2 小时内将搅拌式聚合反应器密闭匀速加热至 275℃, 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 215℃ 时, 放气至 2.0MPa, 并维持压力在 2.0MPa, 反应 4 小时后, 放气至常压, 同时升温至 316℃ 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。

[0085] 实施例 3

[0086] 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。

[0087] 本实施例一种生物基耐高温聚酰胺的合成方法, 包括以下步骤 :

[0088] (1) 将真空干燥后的单体 1 :116.2g(1mol) 己二胺、116.3g(0.7mol) 对苯二甲酸、

60.7g(0.3mol)癸二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%(5.9g)的聚酯酰胺、0.5%(1.5g)的有机蒙脱土、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;

[0089] (2) 在3.5小时内将搅拌式聚合反应器密闭匀速加热至290℃,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215℃时,放气至2.0MPa,并维持压力在2.0MPa,反应1小时后,放气至常压,同时升温至326℃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。

[0090] 实施例4

[0091] 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。

[0092] 本实施例一种生物基耐高温聚酰胺的合成方法,包括以下步骤:

[0093] (1) 将真空干燥后的单体1:116.2g(1mol)己二胺、99.7g(0.6mol)对苯二甲酸、80.9g(0.4mol)癸二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%(17.8g)的聚酯酰胺、5%(14.8g)的有机蒙脱土、2.5%(7.4g)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;

[0094] (2) 在2.5小时内将搅拌式聚合反应器密闭匀速加热至280℃,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215℃时,放气至2.0MPa,并维持压力在2.0MPa,反应2小时后,放气至常压,同时升温至316℃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。

[0095] 实施例5

[0096] 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。

[0097] 本实施例一种生物基耐高温聚酰胺的合成方法,包括以下步骤:

[0098] (1) 将真空干燥后的单体1:116.2g(1mol)己二胺、108.0g(0.65mol)对苯二甲酸、70.8g(0.35mol)癸二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%(11.8g)的聚酯酰胺、3%(8.8g)的有机蒙脱土、1.5%(4.4g)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;

[0099] (2) 在3小时内将搅拌式聚合反应器密闭匀速加热至285℃,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215℃时,放气至2.0MPa,并维持压力在2.0MPa,反应1.5小时后,放气至常压,同时升温至320℃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。

[0100] 本实施例所得的生物基耐高温聚酰胺的非等温结晶熔融曲线图如图2所示,图中显示了该生物基耐高温聚酰胺的熔融峰峰温(即熔融温度)为307.47℃。

[0101] 以下为实施例1~5原料组成一览表:

[0102] 表1 实施例原料组成一览表

[0103]

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
对苯二甲酸 (mol)	0.8	0.55	0.7	0.6	0.65
癸二酸(mol)	0.2	0.45	0.3	0.4	0.35
聚酯酰胺 (wt%)	1	8	2	6	4
有机蒙脱土 (wt%)	0.1	8	0.5	5	3
苯甲酸 (wt%)	0.1	3	0.5	2.5	1.5
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

[0104] 将上述实施例所制试样进行以下性能测试：

[0105] 拉伸性能：按 GB/T1040-2006 标准测试，拉伸速率 50mm/min；

[0106] 冲击性能：按 GB/T1843-2008 标准测试，样条厚度为 3.2mm；

[0107] 吸水率：按 GB/T1034-2008 标准测试，试片厚度 2mm；

[0108] 特性粘度：按 GB/T1632-2008 标准测试，溶剂浓硫酸；

[0109] 玻璃化转变温度：按 GB/T19466.2-2004 标准测试；

[0110] 熔融温度：按 GB/T19466.3-2004 标准测试。

[0111] 性能结果请见下表：

[0112] 表 2 实施例性能一览表

[0113]

实施例	拉伸强度 ( MPa )	缺口冲击 强度 ( kJ/m <sup>2</sup> )	吸水率 ( % )	特性粘度 ( dL/g )	玻璃化转 变温度 ( °C )	熔融温度 ( °C )
实施例 1	66	5.1	0.31	0.97	126	313
实施例 2	52	7.9	0.32	0.73	116	302
实施例 3	60	6.2	0.31	0.93	124	310
实施例 4	57	7.0	0.31	0.77	119	305
实施例 5	61	6.6	0.32	0.81	122	307

[0114] 从以上实施例可以看出,癸二酸的添加量越多,生物基耐高温聚酰胺的拉伸强度、玻璃化转变温度和熔融温度越低,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(有机蒙脱土和苯甲酸)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。

[0115] 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。

[0116] 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,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

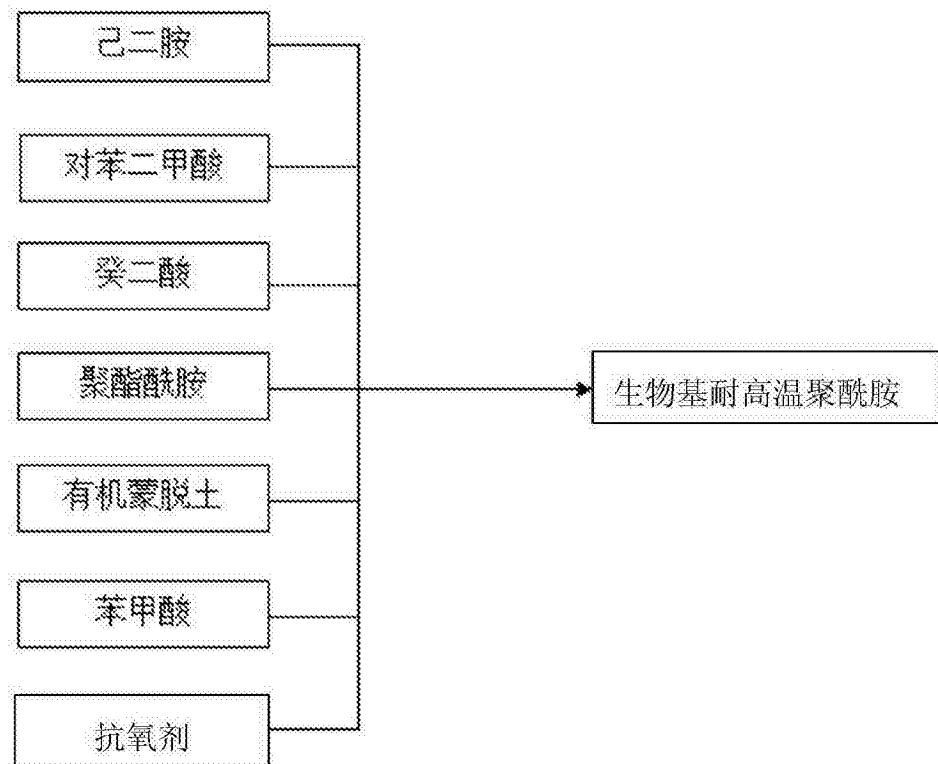


图 1

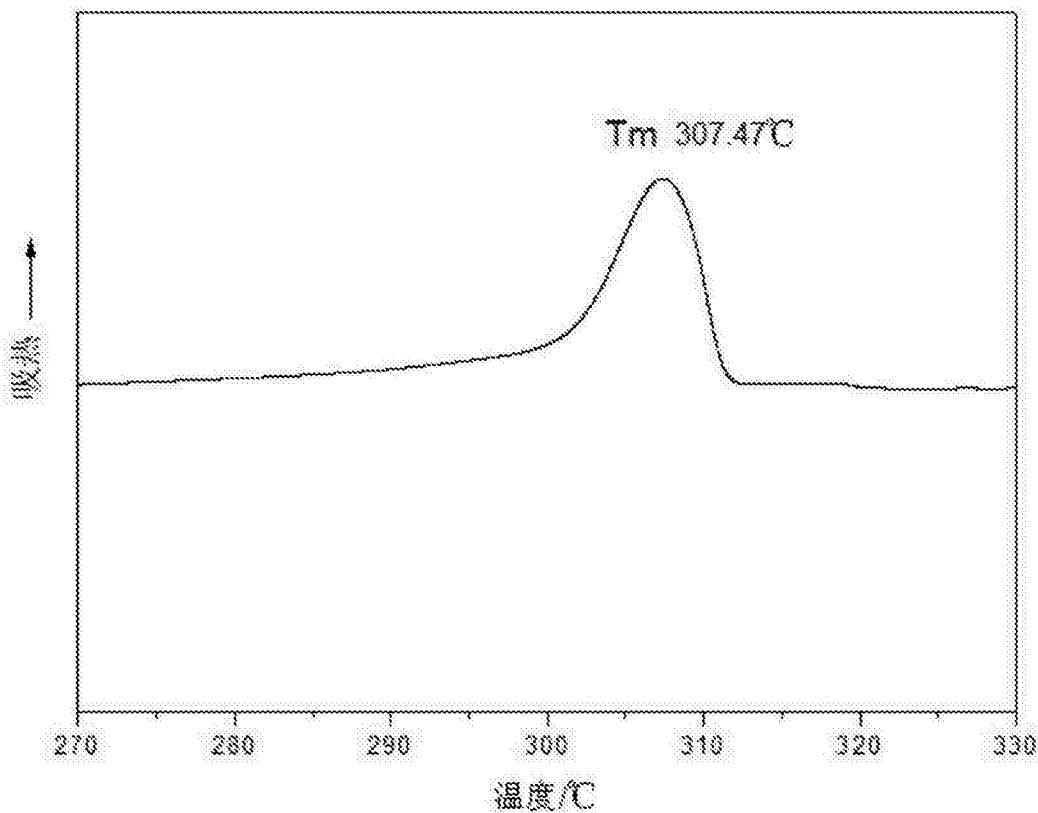


图 2