



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103975018 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201280040754. 9

代理人 邹雪梅 李炳爱

(22) 申请日 2012. 08. 29

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08L 77/06 (2006. 01)

61/528438 2011. 08. 29 US

C08L 77/08 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 69/34 (2006. 01)

2014. 02. 21

C08J 5/00 (2006. 01)

B60B 5/02 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/052847 2012. 08. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/033201 EN 2013. 03. 07

(71) 申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 J. 加维诺尼斯 A. 马休 K. P. 莫勒

S. 原

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

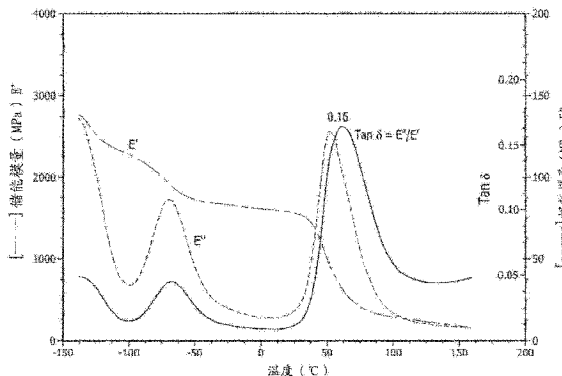
权利要求书1页 说明书27页 附图3页

(54) 发明名称

用于车辆的复合材料车轮

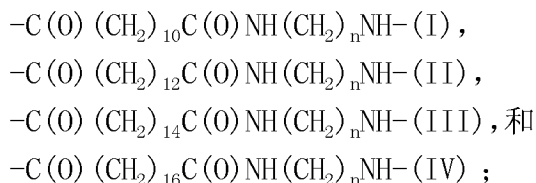
(57) 摘要

本发明公开了注塑复合材料车轮,其包含热塑性聚酰胺组合物,所述组合物基本上由下列组成:(A) 20至70重量%的至少一种聚酰胺树脂,所述聚酰胺树脂包含至少一种选自下式的重复单元 -C(O)(CH₂)₁₀C(O)NH(CH₂)_nNH-(I), -C(O)(CH₂)₁₂C(O)NH(CH₂)_nNH-(II), -C(O)(CH₂)₁₄C(O)NH(CH₂)_nNH-(III), 和 -C(O)(CH₂)₁₆C(O)NH(CH₂)_nNH-(IV);其中n为选自4、6和10的整数,并且条件是,当所述聚酰胺树脂具有式(I)的重复单元时,至少一种式(II)-(IV)的其它重复单元也以至少30mol%含量存在;(B) 20至65重量%的一种或多种纤维增强剂,和(C) 0至20重量%的一种或多种聚合物抗冲改性剂。



1. 注塑复合材料车轮,包含热塑性聚酰胺组合物,所述组合物包含:

(A) 20 至 70 重量%的至少一种聚酰胺树脂,所述聚酰胺树脂基本上由至少一种选自下式的重复单元组成:



其中 n 为选自 4、6 和 10 的整数,并且条件是,当所述聚酰胺树脂具有式 (I) 的重复单元时,至少一种式 (II)-(IV) 的其它重复单元也以至少 30mol% 含量存在;

(B) 20 至 65 重量%的一种或多种纤维增强剂;和

(C) 0 至 20 重量%的一种或多种聚合物增韧剂;

其中 (A)、(B) 和 (C) 的重量百分比以 (A)+(B)+(C) 的总重量计。

2. 根据权利要求 1 所述的复合材料车轮,其中所述聚酰胺树脂基本上由式 (I) 和 (II) 的重复单元组成。

3. 根据权利要求 1 所述的复合材料车轮,其中所述聚酰胺树脂基本上由式 (II) 和 (III) 的重复单元组成。

4. 根据权利要求 1 所述的复合材料车轮,其中所述聚酰胺树脂基本上由式 (III) 和 (IV) 的重复单元组成。

5. 根据权利要求 1 所述的复合材料车轮,其中所述聚酰胺树脂基本上由选自式 (II)、式 (III) 和式 (IV) 的重复单元组成。

6. 根据权利要求 1 所述的复合材料车轮,包含聚酰胺组合物,所述聚酰胺组合物包含 (A) 20 至 68 重量%的至少一种聚酰胺树脂, (B) 30 至约 65 重量%的一种或多种纤维增强剂,优选地,其中所述纤维具有 0.1 至 0.9mm 的平均长度;和 (C) 2 至 20 重量%的一种或多种聚合物增韧剂。

7. 根据权利要求 1 所述的复合材料车轮,其中由所述聚酰胺组合物制成的 4mm 测试棒具有如由 ISO527-1/2 测量的大于或等于约 8.5GPa 的平均拉伸模量,以及如根据 ISO527-2/1A 测试的至少 4% 的断裂伸长率。

8. 根据权利要求 1 所述的复合材料车轮,其中矩形测试片量度为 50mm×12mm×3.2mm,由所述聚酰胺树脂制得,当根据适于测定所述聚酰胺组合物的抗应力破裂的 ASTM D1693 条件 A 测量时,在 50°C 下对 50 重量% ZnCl_2 水溶液具有至少 24 小时的抗性。

9. 根据权利要求 1 所述的复合材料车轮,其中 n 为 6。

10. 根据权利要求 1 所述的复合材料车轮,其中所述重复单元 (I)、(II)、(III) 和 (IV) 分别由衍生自直链烷烃的微生物氧化的 C12、C14、C16 或 C18 二酸制得。

11. 根据权利要求 9 所述的复合材料车轮,其中所述直链烷烃来源于植物油的氢化处理,所述植物油选自大豆油、棕榈油、棕榈仁油、椰子油、向日葵油、橄榄油、棉籽油、花生油和玉米油。

用于车辆的复合材料车轮

技术领域

[0001] 本发明涉及用于车辆（包括机动车辆）的注塑复合材料车轮领域。

背景技术

[0002] 在所有类型的车辆（包括机动车辆）中，减轻重量是改善车辆能量效率的方法。玻璃增强塑料已成为替代金属以减轻车辆重量的主要候选材料。塑料轮辋是一个例子。低密度增强塑料已成为用于自行车、全地形车（ATV）、多用途车辆（UTV）、和潜在机动车辆中塑料车轮的关键因素。

[0003] 然而，与金属相比，热塑性塑料具有较低的强度和模量。纤维增强材料显著改善了热塑性塑料的强度和模量，但降低了断裂伸长率并且最终使得塑料更脆。希望获得具有高强度、高刚度和高伸长率的增强的热塑性塑料。大部分 30 ~ 40 重量%纤维增强的热塑性聚酰胺和其它聚合物产生 10 ~ 12Gpa 的拉伸模量和 2.5 ~ 3.0%的断裂伸长率。

[0004] US4, 072, 358 公开了压模切割玻璃纤维增强的塑性车轮，所述切割玻璃纤维的长度为 0.125 至 1.5 英寸。

[0005] US5, 277, 479 公开了包括轮辋和整体模塑的轮盘的树脂车轮，并且所述车轮通过将纤维增强的热塑性树脂注塑成型来形成，其中纤维增强的热塑性树脂包括短纤维（0.1-0.5mm）和长纤维（> 1mm）。

[0006] US 专利公开 2012/0001476 公开了包含聚酰胺组合物的注塑复合材料车轮。

[0007] 与某些金属合金和某些聚合物相关的另一个问题是盐应力（诱导）腐蚀开裂（SSCC），其中当处于应力下并且与无机盐接触时，应力下的部件经历加速腐蚀。这通常造成部件开裂和过早失效。

[0008] 标题为“Salt Resistant Polyamide Compositions”的美国专利公布 2010/0233402 公开了某些半芳族共聚酰胺，与对应的脂族均聚酰胺相比，其表现出改善的耐化学品性，尤其是对于金属卤化物和盐。在这些共聚酰胺中，至少 15 摩尔%的重复单元衍生自包含芳族结构的单体。因此，与对应的均聚酰胺 PA612 相比，包含 20 至 30 摩尔% 6T 单元的半芳族共聚酰胺 612/6T 表现出改善的耐盐性。

[0009] 然而，共聚酰胺中存在两种或更多种重复单元，通常具有不利的结果。这些共聚酰胺具有低结晶度。因此，与对应的均聚酰胺相比，它们表现出不佳的高温性能。这些性能包括此类机械性能如刚度、强度和高温蠕变阻力，在它们的许多最终应用中，这些是重要的。由于芳族重复单元含量增加达到 50 摩尔%，所述聚合物变得越来越无定形，并且对应表现出高温性能的更大损失。

[0010] 此外，日益上升的石油原材料价格使得期望由得自可再生给料的长直链二元羧酸形成工程聚合物。因此，需要具有与石化基聚合物相似或更好性能特性的可再生生物基聚合物。例如，可再生尼龙材料如 PA610 基于蓖麻酸衍生的癸二酸（C10）。然而，蓖麻酸制备需要加工蓖麻子，并且涉及处理高致敏性材料和高毒性蓖麻毒素。此外，癸二酸的制备具有高能量消耗、大量盐副产物和其它副产物的负担。

[0011] W02010/068904 公开了由基于生物质的甘油三酯以高收率和选择率制备可再生烷烃以及它们发酵成可再生二酸的方法。此类天然存在的甘油三酯还被称为油和脂肪,具有对脂肪和油类型专一的多种脂肪酸链长。在植物油中,最丰富的是基于 C12、C14、C16 和 C18 脂肪酸的甘油三酯。若干植物油富含 C12-C18 脂肪酯,包括大豆油、棕榈油、向日葵油、橄榄油、棉籽油和玉米油 (Ullmann 的 Encyclopedia of Technical Chemistry, A. Thomas: "Fats and Fatty Oils" (2005Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 电子版, 10.1002/14356007.a10173)。因此,基于衍生自此类油的可再生烷烃的氧化发酵的二酸物流由于富含 C12-C18 二酸,可用于形成具有经济和环境吸引力的聚合物。

[0012] 因此,需要使用可再生的 C12-C18 二酸的热塑性聚合物。还需要热塑性组合物,所述组合物具有有利的注塑性能,对盐应力(诱导)腐蚀开裂提供高度的抗性,并且表现出高拉伸模量(即大于或等于 8.5Gpa)和高断裂伸长率(即大于或等于 4%断裂伸长率)。此类热塑性组合物将尤其用于纤维增强的车轮,为多种车辆应用提供满意的韧性性能和耐盐性。

发明内容

[0013] 本发明公开了注塑复合材料车轮,其包含热塑性聚酰胺组合物,所述组合物包含

[0014] (A) 20 至 70 重量%的至少一种聚酰胺树脂,所述聚酰胺树脂基本上由至少一种选自下式的重复单元组成:

[0015] $-C(O)(CH_2)_{10}C(O)NH(CH_2)_nNH-(I),$

[0016] $-C(O)(CH_2)_{12}C(O)NH(CH_2)_nNH-(II),$

[0017] $-C(O)(CH_2)_{14}C(O)NH(CH_2)_nNH-(III),$ 和

[0018] $-C(O)(CH_2)_{16}C(O)NH(CH_2)_nNH-(IV);$

[0019] 其中 n 为选自 4、6 和 10 的整数,并且条件是,当聚酰胺树脂具有式 (I) 的重复单元时,至少一种式 (II)-(IV) 的其它重复单元也以至少 30mol% 含量存在;

[0020] (B) 20 至 65 重量%的一种或多种纤维增强剂;和

[0021] (C) 0 至 20 重量%的一种或多种聚合物增韧剂;

[0022] 其中 (A)、(B) 和 (C) 的重量百分比以 (A)+(B)+(C) 的总重量计。

附图说明

[0023] 图 1 示出半晶状共聚物的动态力学分析。

[0024] 图 2 示出理想的应力-应变曲线。

[0025] 图 3 为用于向上和向下(抛下)冲击测试的车轮试件的剖视图。

具体实施方式

[0026] 所谓“车辆”是指在轮子上移动并且运输人员和/或货物或实施其它功能的任何装置。所述车辆可以是自推进的或不是自推进的。适用的车辆包括机动车、摩托车、有轮构造车辆、农田或草坪拖拉机、所有的地面运动车辆(ATV)、货车、拖车、自行车、四轮马车、购物推车、独轮推车、和小轮手推车。

[0027] 注塑复合材料车轮包含聚酰胺组合物,所述聚酰胺组合物包含 (A) 20 至 70 重量%

的至少一种聚酰胺树脂, (B) 20 至 65 重量%的一种或多种纤维增强剂, 优选地, 其中所述纤维具有 0.1 至 3.0mm, 或 0.1 至 0.9mm 的平均长度; 和 (C) 0 至 20 重量%的一种或多种聚合物增韧剂。

[0028] 另一个实施例为注塑复合材料车轮, 其包含聚酰胺组合物, 所述聚酰胺组合物包含 (A) 20 至 68 重量%的至少一种聚酰胺树脂, (B) 20 至 65 重量%的一种或多种纤维增强剂, 优选地, 其中所述纤维具有 0.1 至 0.9mm 的平均长度; 和 (C) 2 至 20 重量%的一种或多种聚合物增韧剂。

[0029] 另一个实施例为注塑复合材料车轮, 其包含聚酰胺组合物, 所述聚酰胺组合物包含 (A) 20 至 65 重量%的至少一种聚酰胺树脂, (B) 20 至 65 重量%的一种或多种纤维增强剂, 优选地, 其中所述纤维具有 0.1 至 0.9mm 的平均长度; 和 (C) 5 至 12 重量%的一种或多种聚合物增韧剂。

[0030] 另一个实施例为注塑复合材料车轮, 其包含聚酰胺组合物, 所述聚酰胺组合物包含 (A) 30 至 65 重量%的至少一种聚酰胺树脂, (B) 23 至 55 重量%的一种或多种纤维增强剂, 优选地, 其中所述纤维具有 0.1 至 0.9mm 的平均长度; 和 (C) 5 至 12 重量%的一种或多种聚合物增韧剂。

[0031] 另一个实施例为注塑复合材料车轮, 其包含聚酰胺组合物, 所述聚酰胺组合物包含 (A) 40 至 60 重量%的至少一种聚酰胺树脂, (B) 35 至 50 重量%的一种或多种纤维增强剂, 优选地, 其中所述纤维具有 0.1 至 0.9mm 的平均长度; 和 (C) 5 至 12 重量%的一种或多种聚合物增韧剂。

[0032] 用于本发明中的聚酰胺树脂具有熔点和 / 或玻璃化转变点。本文的熔点和 / 或玻璃化转变用差示扫描量热法 (DSC), 以 10°C /min 的扫描速率来确定, 其中熔点在第一加热周期中吸热峰的最大值处取点, 以焦耳 / 克 (J/g) 计的熔化热为吸热峰的面积, 并且玻璃化转变点 (如果明显) 被认为是焓变的中点。

[0033] 本文中, 根据 ASTM D3418, 采用 DSC, 在第一加热周期后以 10°C /min 的扫描速率实施的冷却周期中测定凝固点。

[0034] 本文中, 术语 Δ 熔点减凝固点 (MP-FP, 以°C为单位) 是具体聚合物或共聚物的熔点与凝固点间的差值, 其中熔点和凝固点如上文所公开的进行测定。术语 Δ MP-FP 是聚合物或共聚物结晶度的一个量度, 并且部分确定聚合物或共聚物的结晶动力学。低 Δ MP-FP 通常提供高结晶速率; 以及注塑部件中更快的周期时间。低 Δ MP-FP 通常还在挤出加工中提供期望的高温性能。

[0035] 本文采用动态力学分析 (DMA) 来确定储能模量 (E') 和损耗模量 (E''), 以及为温度函数的玻璃化转变。 $\tan \delta$ 是以温度为函数, 由损耗模量除以储能模量 (E''/E') 得出的曲线。

[0036] 动态力学分析更详细地论述于“Dynamic Mechanical Analysis: A practical Introduction” (Menard K. P., CRC Press, 2008) 中, ISBN 为 978-1-4200-5312-8。储能模量 (E')、损耗模量 (E'') 曲线表现出响应于分子转变的具体变化, 所述分子转变是聚合物材料中响应于温度升高而发生的。关键的转变称为玻璃化转变。它特征在于聚合物非晶相从玻璃态转变成橡胶态并且表现出大规模分子运动的温度范围。因此, 玻璃化转变温度是聚合物材料及其形态结构的特定属性。对于本文公开的共聚酰胺组合物, 玻璃化转变在约

20 至约 90°C 的温度范围内发生。 $\tan \delta$ 曲线表现出该温度范围内的主峰。本领域中将该峰值 $\tan \delta$ 温度定义为 $\tan \delta$ 玻璃化转变温度,并且所述峰高是聚合物材料结晶度的量度。具有低结晶度或无结晶度的聚合物样品因对非晶相分子运转的贡献大而表现出高 $\tan \delta$ 峰值,而具有高结晶度的样品因结晶相中的分子不能够表现出此大规模胶体运动而表现出较小的峰值。因此,本文中使用的 $\tan \delta$ 玻璃化转变峰值作为共聚酰胺和熔融共混的热塑性聚酰胺组合物结晶度的比较指示。

[0037] 图 1 示出结晶共聚物的动态力学分析,示出储能模量 (E')、损耗模量 (E'') 曲线以及计算出的 $\tan \delta$ 曲线 (E''/E')。较高的 $\tan \delta$ 峰值对应于较低的结晶度,相反,较低的 $\tan \delta$ 峰值对应于较高的结晶度;如“Thermal Analysis of Polymers”(Sepe M. P., Rapra Review Reports, 第 8 卷第 11 期,1977 年)中所述。

[0038] 聚酰胺为一个或多个二羧酸和一个或多个二胺、和 / 或一个或多个氨基羧酸的缩合产物,和 / 或一个或多个环状内酰胺的开环聚合反应产物。适宜的环状内酰胺为己内酰胺和月桂内酰胺。聚酰胺可为全脂族或半芳族的。

[0039] 本文公开的共聚物具有两种或更多种二酰胺分子重复单元。所述共聚物由它们各自的重复单元进行标识。以下列表示例了用于标识本文公开的均聚物和共聚物聚酰胺 (PA) 中的单体和重复单元的缩写:

- [0040] TMD 1,4- 丁二胺
- [0041] HMD 1,6- 己二胺 (或 6, 与二酸联合使用时)
- [0042] AA 己二酸
- [0043] DMD 癸二胺
- [0044] 6 ϵ - 己内酰胺
- [0045] 16 十六烷二酸
- [0046] 18 十八烷二酸
- [0047] DDA 癸二酸
- [0048] DDDA 十二烷二酸
- [0049] TDDA 十四烷二酸
- [0050] TMD 1,4- 丁二胺
- [0051] 66 由 HMD 和 AA 形成的聚合物重复单元
- [0052] 610 由 HMD 和 DDA 形成的聚合物重复单元
- [0053] 612 由 HMD 和 DDDA 形成的聚合物重复单元
- [0054] 614 由 HMD 和 TDDA 形成的聚合物重复单元
- [0055] 616 由 HMD 和十六烷二酸形成的聚合物重复单元
- [0056] 618 由 HMD 和十八烷二酸形成的聚合物重复单元
- [0057] 6 由 ϵ - 己内酰胺形成的聚合物重复单元
- [0058] 11 由 11- 氨基十一酸形成的聚合物重复单元
- [0059] 12 由 12- 氨基十二酸形成的聚合物重复单元

[0060] 注意,在本领域中,当术语“6”单独使用时是指由 ϵ - 己内酰胺形成的聚合物重复单元。作为另外一种选择,当“6”与二酸如己二酸联合使用时,例如 66,“6”是指 HMD。在包括二胺和二酸的重复单元中,首先指定二胺。此外,当“6”与二胺联合使用时,例如 66,第

一个“6”是指二胺 HM, 并且第二个“6”是指己二酸。同样地, 衍生自其它氨基酸或内酰胺的重复单元是指代表碳原子数的单个数字。

[0061] 共聚物重复单元由斜线号 (即, /) 分隔。例如, 聚 (十二烷二甲酰己二胺 / 十四烷二甲酰己二胺) 缩写为 PA612/614(75/25), 并且括号中的值为共聚物中每个重复单元的重复单元摩尔百分比。

[0062] 在各种实施例中, 用于复合材料车轮中的聚酰胺树脂基本上由至少一种选自下式的重复单元组成

[0063] $-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}-\text{(I)}$,

[0064] $-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_{12}\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}-\text{(II)}$,

[0065] $-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_{14}\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}-\text{(III)}$, 和

[0066] $-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_{16}\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}-\text{(IV)}$;

[0067] 其中 n 为选自 4、6 和 10 的整数, 并且条件是, 当聚酰胺树脂具有式 (I) 的重复单元时, 至少一种式 (II)-(IV) 的其它重复单元也以至少 30mol% 含量, 并且优选至少 40、50、60 或 80mol% 含量存在。

[0068] 在复合材料车轮的各种实施例中, 所述聚酰胺树脂基本上由选自式 (II)、式 (III) 和式 (IV) 的重复单元组成。

[0069] 在复合材料车轮的各种实施例中, 所述聚酰胺树脂基本上由式 (I) 和 (II) 的重复单元组成。所述聚酰胺树脂可具有 50 至 92mol% 的式 (I) 的重复单元和 8 至 50mol% 的式 (II) 的重复单元。

[0070] 在复合材料车轮的各种实施例中, 所述聚酰胺树脂基本上由式 (II) 和 (III) 的重复单元组成; 并且优选具有 8 至 92mol% 的式 (II) 的重复单元和 8 至 92mol% 的式 (III) 的重复单元。所述聚酰胺树脂可具有 50 至 92mol% 的式 (II) 的重复单元和 8 至 50mol% 的式 (III) 的重复单元。

[0071] 在复合材料车轮的各种实施例中, 所述聚酰胺树脂基本上由式 (III) 和 (IV) 的重复单元组成; 并且优选具有 8 至 92mol% 的式 (III) 的重复单元和 8 至 92mol% 的式 (IV) 的重复单元。所述聚酰胺树脂可具有 50 至 92mol% 的式 (III) 的重复单元和 8 至 50mol% 的式 (IV) 的重复单元。

[0072] 在复合材料车轮的各种实施例中, 所述聚酰胺树脂基本上由式 (II)、(III) 和 (IV) 的重复单元组成; 并且优选具有 4 至 92mol% 的式 (II) 的重复单元, 4 至 92mol% 的式 (III) 的重复单元和 4 至 92mol% 的式 (IV) 的重复单元。所述聚酰胺树脂可具有 50 至 92mol% 的式 (II) 的重复单元, 4 至 46mol% 的式 (III) 的重复单元, 和 4 至 46mol% 的式 (IV) 的重复单元。

[0073] 在复合材料车轮的优选实施例中, 所述聚酰胺树脂基本上由上文公开的那些组合中的任一种的重复单元组成, 其中 n 为 6。

[0074] 术语“基本上由... 组成”是指实施例必定包含所列成分, 并且可包含不显著影响本发明基本和新颖性能的未列成分。例如, 本文应用于聚酰胺树脂的所述术语是指聚酰胺包含例如式 (I)-(IV) 的重复单元, 并且可包含少量的其它重复单元, 只要附加的重复单元不显著影响本发明的基本和新颖性能。所述聚酰胺树脂的基本性能包括小于 40°C, 并且优选小于 30°C 的 $\Delta\text{MP-FP}$; 和采用 DMA 测得的小于 0.23; 并且优选小于 0.20 的 $\tan\delta$ 峰值。

[0075] 在一个实施例中,用于复合材料车轮中的聚酰胺树脂具有采用 DSC 测得的小于 40°C,并且优选小于 30°C 的 $\Delta MP-FP$;和采用 DMA 测得的小于 0.23;并且优选小于 0.20 的 $\tan \delta$ 峰值。聚酰胺树脂的另一个优选性能为本文所公开的 50°C 下至少 72 小时的耐氯化锌盐性。

[0076] 如本文所公开的测得,用于复合材料车轮中的热塑性组合物基本性能包括至少 10GPa 的拉伸强度,和至少 4.0%,优选至少 4.5%,并且更优选至少 5.0% 的断裂伸长率。

[0077] 用于本发明中的共聚酰胺优选由脂族二酸和脂族二胺制得,其中至少一种是生物源的或“可再生的”。所谓“生物源的”是指用于制备二酸和/或二胺的主要原料为可再生生物来源,例如植物性物质,包括谷物、植物油、纤维素、木质素、脂肪酸;和动物物质,包括脂肪、牛油、油类(例如鲸油、鱼油)等。这些生物来源的二酸和脂族二胺均具有特殊的性质,即与源自化石或石油的二酸和脂族二胺相比,它们均具有高含量的碳同位素 ^{14}C 。此类脂族二酸和脂族二胺进行非核、常规化学改性后,这种独特同位素性质均保持不变。因此,生物源材料中的 ^{14}C 同位素含量提供了一种不变的特性,它使得可准确地鉴定任何下游产品(例如聚酰胺)或包含聚酰胺的产品含有生物来源材料。此外,通过分析二酸、二胺和下游产品中 ^{14}C 同位素的含量,足以准确证实下游产品中生物来源的碳的百分比。

[0078] 使用聚酰胺领域熟知的常规化学方法,由脂族二酸和脂族二胺制备所述共聚酰胺。参见 Kohan 的“Nylon Plastics Handbook”(Melvin I. Kohan 编辑, Hanser Publishers, 1995)。

[0079] 优选的可再生共聚酰胺是其中重复单元 (I)-(IV) 由衍生自植物油的 C12、C14、C16 和 C18 二酸制得的共聚酰胺,所述植物油选自大豆油、棕榈油、向日葵油、橄榄油、棉籽油、花生油和玉米油。

[0080] 可采用熟知的发酵工艺并结合常规的分离纯化工艺制备生物来源的脂族二酸。例如,可通过使用热带假丝酵母 (*Candida tropicalis*) 并根据美国专利 6,004,784 和 6,066,480(据此将这两个专利以引用方式并入本文)中公开的步骤,对十四烷酸甲酯进行生物发酵而制备 1,14-十四烷二酸。也可采用相似的发酵方法使用其它脂肪酸或脂肪酸酯制备其它 α, ω -烷烃二羧酸。可使用本领域熟知的程序从发酵液中分离出脂族二酸。例如,GB 专利 1,096,326 公开了从发酵液中提取乙酸乙酯,随后在硫酸的催化下使提取物与甲醇发生酯化反应,从而提供二酸的相应二甲酯。

[0081] 优选用于本发明的富含 C12、C14、C16 和 C18 二酸的可再生直链二酸可衍生自植物油,所述植物油选自大豆油、棕榈油、棕榈仁油、椰子油、向日葵油、橄榄油、棉籽油和玉米油。根据 W02010/068904 中公开的方法,首先氢化处理基于生物质的甘油三酯,以高收率提供可再生的 C12、C14、C16 和 C18 直链烷烃。可采用本文材料部分中公开的蒸馏方法纯化直链烷烃,以分别提供大于 98 重量%纯度并且优选大于 99 重量%纯度的 C12-C18 烷烃。

[0082] 一种或多种具有 C_n 链长的直链烷烃可分别发酵成一种或多种具有 C_n 链长的所期望直链二羧酸,其中 $n = 16$ 或 18 。将直链烷烃发酵成直链二羧酸的方法和微生物是已知的,如描述于例如美国专利 5,254,466、5,620,878、5,648,247、7,405,063 和已公布的专利申请 US2004/0146999(将每篇文献全文以引用方式并入作为其一部分,以用于所有目的)以及 EP1273663 中的那些。用于从发酵液中回收直链二羧酸的方法也是已知的,如至少一些上文引用的参考文献,以及在例如已公布的专利申请 W02000/20620 和美国专利 6,288,275

中所公开的。

[0083] 发酵可经由具有烷烃羟基化活性的任何适宜生物催化剂来进行。烷烃羟基化活性负责末端甲基的羟化。需要附加的酶步骤,以进一步氧化成羧化物形式。由醇氧化酶 [Kemp 等人, *Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, 28 : 370(1988)] 和醇脱氢酶催化的两个其它氧化步骤,获得相应的羧化物。

[0084] 尤其适于作为生物催化剂的是经遗传工程以增强烷烃羟基化活性的微生物。增强的羟化活性可能是由于烷烃单氧酶、脂肪酸单氧酶或细胞色素 P450 还原酶分别的增强或者以各种组合的增强。例如,适宜的生物催化剂可为微生物,如假丝酵母属、毕赤酵母属或酵母属酵母,所述酵母已是遗传工程的,以表达提高的细胞色素 P450 单氧酶活性和 / 或提高的细胞色素 P450 还原酶活性。另外或此外,适宜的生物催化剂可以是遗传工程的,以破坏 β -氧化途径。破坏 β -氧化途径,增加 ω -氧化途径的代谢流,从而提高烷烃转变成单末端和双末端羧化物生物过程的收率和选择率。

[0085] 例如,美国已公布的专利申请 2004/0146999 公开了在有氧条件下,通过使转化的毕赤酵母或转化的麦芽糖假丝酵母接触至少一种 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$ (其中 $x = 4$ 至 20) 形式的 C6-C22 直链烃,生物制备 C6-C22 一元和二元羧酸的方法,所述毕赤酵母的特征在于遗传工程增强的烷烃羟基化活性,所述麦芽糖假丝酵母的特征在于遗传工程增强的烷烃羟基化活性。所述文献还公开了转化的毕赤酵母 (*Pichia pastoris*),所述毕赤酵母包含至少一种编码细胞色素 P450 单氧酶的外来基因和至少一种编码细胞色素 P450 还原酶的外来基因,每种基因操作地连接至适宜的调控成分,使得烷烃羟基化活性增强。还公开了遗传工程的麦芽糖假丝酵母菌株,所述菌株具有增强的细胞色素 P450 活性和 / 或 β -氧化途径中的基因破坏。基因工程可如美国已公布的专利申请 2004/0146999 或本领域技术人员熟知的附加方法中所述。可使用已知的促进剂、编码区和终止信号来表达酶活性。

[0086] 用于各种实施例中的聚酰胺树脂优选具有碳含量,其中使用 ASTM-D6866 生物基测定方法测得,碳含量包括至少 50% 的现代碳 (pMC)。在其它实施例中,如使用 ASTM-D6866 方法测定,聚酰胺树脂分别具有至少 60、65、70、75、80 和 85pMC 的现代碳含量。

[0087] 源于“生物基含量”的 ASTM-D6866 方法建立在与放射性碳年代测定法相同的概念上,但未使用年龄方程。该方法基于测定未知样品中放射性碳 (^{14}C) 的量与现代参考标准品中放射性碳的量的比率。将该比率报道为百分比,以“pMC”(现代碳百分比)为单位。如果被分析的材料为现代放射性碳和化石碳(化石碳源自石油、煤炭或天然气源)的混合物,那么得到的 pMC 值与存在于样品中的生物质材料的量直接相关。

[0088] 在放射性碳年代测定法中所用的现代基准标准品为 National Institute of Standards and Technology-USA (NIST-USA) 标准品,具有已知的放射性碳含量,相当于大约公元 1950 年。选择公元 1950 年是由于它代表在热核武器测试之前的时间,所述测试随着每次爆炸(术语“碳爆炸”)向大气中引入了大量的过量放射性碳。使用这一时间作为参照标准已经合理的运用在考古学和地质学上。对于使用放射性碳定年的那些,公元 1950 年等同于“零岁”。它还代表 100pMC。

[0089] 在协议结束测试之前以及在测试高峰期,“爆炸碳”在大气中在 1963 年达到正常水平的近两倍。它在大气中的分布自其出现以来便受到评估,并在公元 1950 年以来对于植物和动物显示出大于 100pMC 的值。直至今日,此结果随时间逐渐下降到大致为 107.5pMC。

这意味着新鲜的生物质材料（例如玉米、植物油等）和由它们衍生得到的材料，其放射性碳标记为约 107.5pMC。

[0090] 通过测定具有 5730 年核半衰期的放射性碳年代测定同位素 (^{14}C) 的含量，研究人员可以很清楚地区分源于化石碳（“死的”）和生物圈（“活的”）原料的样品碳。化石碳，取决于其来源，其 ^{14}C 含量非常接近于零。

[0091] 将化石碳与现代碳结合到一种材料中将减低现代 pMC 含量。将 107.5pMC 的当代生物质材料和 0pMC 的石油（化石碳）衍生物混合，测得的材料 pMC 值将反应两种组分的比例。因此，100%源自当代植物油的材料显示接近 107.5pMC 的放射性碳测量结果。如果此种材料用 50%的石油衍生物稀释，那么测量结果接近于 54pMC。

[0092] 一个 100%生物质含量的结果来自于 107.5pMC，而 0%的结果则等同于 0pMC。在该方面，测得 99pMC 的样品将提供 93%的等同物基含量结果。这个值被称为“平均生物基结果”，并且假定被分析材料中的所有组分不是来自于当代生物便是来自于化石。

[0093] 由 ASTM D6866 方法提供的结果为平均生物基结果，并且该结果涵盖 6%的绝对范围（在平均生物基结果上加上和减去 3%），这是因为末端组分放射性碳标记可能存在偏差。假设所有材料均来自于当代生物或化石。该结果是材料中“存在的”生物基组分的量，而非“用于”生产过程中的生物基材料的量。

[0094] 多个商业化分析实验室能够使用 ASTM-D6866 方法进行相关测试。本文进行的分析是在 Beta Analytics Inc. (Miami Fl, USA) 开展的。

[0095] 一种或多种纤维增强剂选自玻璃纤维、碳纤维、以及它们的混合物。优选地，纤维增强剂具有 0.1 至 0.9mm 的平均长度。玻璃纤维可具有圆形或非圆形的横截面。

[0096] 具有非圆形横截面的玻璃纤维是指具有横截面的玻璃纤维，所述横截面具有长轴处于与所述玻璃纤维纵向垂直，并且对应所述横截面中的最长直线距离。所述非圆形横截面在与长轴垂直的方向上具有对应横截面中最长直线距离的短轴。纤维的非圆形横截面可具有多种形状，包括茧（8 字）形、矩形；椭圆形；大致三角形；多边形；和长方形。本领域的技术人员将会理解，横截面可具有其它形状。所述长轴长度与所述短轴长度的比率优选介于 5 : 1 和 6 : 1 之间。所述比率更优选介于 2 : 1 和 5 : 1 之间，并且还更优选介于 3 : 1 至 4 : 1 之间。适宜的玻璃纤维公开于 EP0190001 和 EP0196194 中。

[0097] 所述热塑性组合物可包含 0 至 20 重量%的聚合物增韧剂。所述聚合物增韧剂为聚合物，通常为具有低于 25°C 的熔点和 / 或玻璃化转变点的弹性体，或为橡胶状，即具有小于约 10J/g，更优选小于约 5J/g 的熔化热（由 ASTM 方法 D3418-82 测得），和 / 或具有小于 80°C，更优选小于约 60°C 的熔点。优选地，当使用聚乙烯标准物，由凝胶渗透色谱法测量时，所述聚合物增韧剂具有约 5,000 或更高，更优选约 10,000 或更高的重均分子量。

[0098] 所述聚合物增韧剂可为官能化增韧剂、非官能化增韧剂、或二者的共混物。

[0099] 官能化增韧剂具有与其连接的可与聚酰胺反应的反应性官能团。此类官能团通常“连接”到聚合物增韧剂，这种连接可以通过将小分子接枝到现有的聚合物上，或者当聚合物增韧剂分子通过共聚作用制备时将包含所需官能团的单体进行共聚来实现。作为接枝的例子，可采用自由基接枝技术，将马来酸酐接枝到橡胶烃（如乙烯 / α - 烯烃共聚物， α - 烯烃为具有末端双键的直链烯烃，如丙烯或者 1- 辛烯）。所得接枝聚合物具有与其连接的羧酸酐和 / 或羧基基团。

[0100] 乙烯共聚物为聚合物增韧剂的例子,其中官能团共聚到聚合物中,例如乙烯与包含适当官能团的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物。本文术语(甲基)丙烯酸酯是指可以为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或二者混合物的化合物。有用的(甲基)丙烯酸酯官能化合物包括(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、以及(甲基)丙烯酸 2-异氰酸根合乙酯。除了乙烯和官能化(甲基)丙烯酸酯单体以外,其它单体也可共聚到此类聚合物中,如乙酸乙烯酯、未官能化(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、和(甲基)丙烯酸环己酯。聚合物增韧剂包括列于美国专利 4,174,358 中的那些,由此将所述文献以引用方式并入。

[0101] 另一种官能化增韧剂为具有羧酸金属盐的聚合物。此类聚合物可以通过接枝制得,或通过共聚包含羧基或羧酸酐的化合物,从而将其连接到聚合物而制得。此类有用的材料包括购自 E. I. DuPont de Nemours & Co. Inc. (Wilmington, DE19898USA) 的 **Surlyn**[®] 离聚物,和上述金属中和的马来酸酐接枝的乙烯/ α -烯烃聚合物。对于这些羧酸盐而言,优选的金属阳离子包括锌、锂、镁和锰。

[0102] 用于本发明中的聚合物增韧剂包括选自下列的那些:线性低密度聚乙烯(LLDPE)或用不饱和羧酸酐接枝的线性低密度聚乙烯、乙烯共聚物;用不饱和羧酸酐接枝的乙烯/ α -烯烃或乙烯/ α -烯烃/二烯共聚物;芯/壳聚合物、和如本文定义的非官能化增韧剂。

[0103] 本文术语乙烯共聚物包括乙烯三元共聚物和乙烯多元聚合物,即具有大于三种不同重复单元的聚合物。本发明中用作聚合物增韧剂的乙烯共聚物包括选自下列的那些:式 E/X/Y 的乙烯共聚物,其中:

[0104] E 为由乙烯形成的基团;

[0105] X 选自由下列形成的基团

[0106] $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}^1) - \text{C}(\text{O}) - \text{OR}^2$

[0107] 其中 R^1 为 H、 CH_3 或 C_2H_5 , 并且 R^2 为具有 1-8 个碳原子的烷基;乙酸乙烯酯;以及它们的混合物;其中 X 构成 E/X/Y 共聚物的 0 至 50 重量%;

[0108] Y 为由单体形成的一种或多种基团,所述单体选自一氧化碳、二氧化硫、丙烯腈、马来酸酐、马来酸二酯、(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸单酯、衣康酸、富马酸、富马酸单酯以及前述酸的钾、钠和锌盐、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-异氰酸根合乙酯、和缩水甘油基乙烯基醚;其中 Y 为所述 E/X/Y 共聚物的 0.5 至 35 重量%,并且优选为所述 E/X/Y 共聚物的 0.5-20 重量%,并且 E 为余下的重量百分比,并且优选构成所述 E/X/Y 共聚物的 40-90 重量%。

[0109] 优选地,所述官能化增韧剂包含最小约 0.5,更优选 1.0,非常优选 2.5 重量%的包含官能团或羧酸盐(包括金属)的重复单元和/或接枝分子,和最大约 15,更优选约 13,并且非常优选约 10 重量%的包含官能团或羧酸盐(包括金属)的单体。应当了解,任何优选的最小量可与任何优选的最大量组合而形成优选范围。在该聚合物增韧剂和/或多种的聚合物增韧剂中可存在多于一种的官能单体。在一个实施例中,聚合物增韧剂包含约 2.5 至约 10 重量%的包含官能团或羧酸盐(包括金属)的重复单元和/或接枝分子。

[0110] 已发现,通过增加官能化增韧剂的量和/或官能团和/或金属羧酸盐基团的量,通常能提高组合物的韧性。然而,这些量应当优选不得增加至组合物可以交联(热固)的点,特别在得到最终部件形状之前和/或首个熔融增韧剂可以彼此交联之前。增加这些量也可

以提高熔融粘度,并且熔融粘度也应当优选不得增加太大而使得难以进行模塑。

[0111] 除了官能化增韧剂之外,还可以存在非官能化增韧剂。非官能化增韧剂包括聚合物如乙烯/ α -烯烃/二烯(EPDM)橡胶、聚烯烃(包括聚乙烯(PE)和聚丙烯)、和乙烯/ α -烯烃(EP)橡胶如乙烯/1-辛烯共聚物等,如以ENGAGE[®]品牌得自Dow Chemical(Midland Michigan)的那些市售共聚物。其它非官能化增韧剂包括包含苯乙烯的聚合物,包括丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-氢化异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-氢化丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯嵌段共聚物和聚苯乙烯。例如,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯或ABS为三元共聚物,通过在聚丁二烯的存在下聚合苯乙烯和丙烯腈制得。比例可在15至35%丙烯腈、5至30%丁二烯和40至60%苯乙烯内变化。结果为聚丁二烯长链与聚(苯乙烯丙烯腈)短链交叉回交。

[0112] 用于本发明中的其它聚合物增韧剂是具有(乙烯基芳族共聚单体)芯和壳的增韧剂,所述芯包含上文公开的乙烯共聚物,所述芯任选交联并且任选包含乙烯基芳族共聚单体例如苯乙烯;并且所述壳包含另一种聚合物,所述聚合物可包括聚甲基丙烯酸甲酯,并且任选包含官能团,包括环氧化物或胺。芯壳聚合物可由多层构成,通过US4180529中描述的此类多阶段顺序聚合工艺制得。每个相继阶段在前面聚合阶段的存在下聚合。因此,每一层聚合为紧接在前一步之上的层。

[0113] 当使用时,聚合物增韧剂的最小量为熔融共混的热塑性组合物的0.5,优选2,并且更优选6重量%,而聚合物增韧剂的最大量为20重量%,优选14重量%。应当了解,任何最小量可以与任何最大量组合而形成优选的重量范围。

[0114] 有用的聚合物增韧剂包括:

[0115] (a) 乙烯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯以及任选的一种或多种(甲基)丙烯酸酯的共聚物。

[0116] (b) 用不饱和羧酸酐如马来酸酐接枝的乙烯/ α -烯烃或乙烯/ α -烯烃/二烯(EPDM)共聚物。

[0117] (c) 乙烯、(甲基)丙烯酸2-异氰酸根合乙酯以及任选的一种或多种(甲基)丙烯酸酯的共聚物。

[0118] (d) 与锌、锂、镁或锰化合物反应以形成相应的离聚物的乙烯与丙烯酸的共聚物。

[0119] 伸长率是用于材料韧性的关键指标。韧性为样本在断裂之前可吸收的能量的量度。图2示出了理想的应力-应变曲线(11)。能量吸收通过张力测试中应力-应变曲线(12)下的面积来表征。当比较类似的材料拉伸强度时,断裂伸长率越高,则能量吸收越高并且韧性也越高。

[0120] 另一个实施例是包含聚酰胺组合物的复合材料车轮,其中由所述聚酰胺组合物制成的4mm测试棒具有如由ISO527-1/2测量的大于或等于约8.5GPa,并且优选10.0GPa的平均拉伸模量,以及如通过ISO527-2/1A测试的至少4%的断裂伸长率。

[0121] 所述热塑性组合物可包含热稳定剂,所述热稳定剂选自具有多于两个的羟基并且具有小于2000的数均分子量(M_n)的多元醇;一种或多种多羟基聚合物,所述聚合物具有至少2000的数均分子量,并且选自乙烯/乙烯醇共聚物和聚(乙烯醇);一种或多种稳定剂,所述稳定剂选自仲芳胺和受阻胺光稳定剂(HALS)、以及它们的混合物;铜盐;以及它们的

混合物。

[0122] 所述热塑性组合物可包含 0 至 10 重量%，并且优选 0.1 至 10 重量%的一种或多种多元醇，所述多元醇具有多于两个的羟基，并且具有由聚合物材料凝胶渗透色谱法 (GPC) 测得的小于 2000 的数均分子量 (M_n)。

[0123] 多元醇可选自包含多于两个羟基的脂族羟基化合物、包含多于两个羟基的脂族-脂环族化合物、包含多于两个羟基的脂环族化合物、芳族以及糖类。

[0124] 优选的多元醇包括具有一对连接到相应碳原子的羟基的那些多元醇，其中这些碳原子彼此间隔至少一个原子。尤其优选的多元醇为具有一对连接到相应碳原子的羟基的那些多元醇，其中这些碳原子彼此间隔一个碳原子。

[0125] 优选地，热塑性组合物中所使用的多元醇为季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、二-三羟甲基丙烷、D-甘露糖醇、D-山梨醇和木糖醇。更优选地，所使用的多元醇为二季戊四醇和/或三季戊四醇。最优选的多元醇为二季戊四醇。

[0126] 在各种实施例中，热塑性组合物中所述多元醇的含量为 0.25 至 10 重量%，优选 0.25 至 8 重量%，并且更优选 0.25 至 5，和 1 至 4 重量%。

[0127] 所述热塑性组合物可包含 0.1 至 10 重量%的至少一种多羟基聚合物，所述聚合物具有由聚合物材料凝胶渗透色谱法 (GPC) 测得的至少 2000 的数均分子量 (M_n)，选自乙烯/乙烯醇共聚物和聚(乙烯醇)。优选地，所述多羟基聚合物具有 5000 至 50,000 的 M_n 。

[0128] 在一个实施例中，所述多羟基聚合物为乙烯/乙烯醇共聚物 (EVOH)。所述 EVOH 可具有 10mol% 至 90mol%，并且优选 30mol% 至 80mol%，40mol% 至 75mol%，50mol% 至 75mol%，和 50mol% 至 60mol% 的乙烯醇重复单元含量，其中剩余的 mol% 为乙烯。适用于所述热塑性组合物的 EVOH 为 **Soarnol**[®] A 或 D 共聚物，购自 Nippon Gosei (Tokyo, Japan) 和 **EVAL**[®] 共聚物，购自 Kuraray (Tokyo, Japan)。

[0129] 在一个实施例中，所述多羟基聚合物为聚(乙烯醇)聚合物 (PVOH)。适用于热塑性组合物的 PVOH 聚合物为购自 Kuraray Europe GmbH 的 **Mowiol**[®] 品牌树脂。

[0130] 所述热塑性组合物可包含以所述热塑性聚酰胺组合物的总重量计 1 至 10 重量%，并且优选 1 至 7 重量%，并且更优选 2 至 7 重量%的多羟基聚合物。

[0131] 热塑性组合物可包含以所述聚酰胺组合物的总重量计约 0.1 重量%至 1 重量%或约 1 重量%，或更优选 0.1 重量或约 0.1 重量至 0.7 重量或约 0.7 重量%的仲芳胺。用于本发明中的仲芳胺为具有低挥发性的高分子量有机化合物。优选地，所述高分子量有机化合物将选自仲芳胺，还表征为具有至少 260g/mol，并且优选至少 350g/mol 的分子量，以及由热重量分析 (TGA) 测得的至少 290°C，优选至少 300°C、320°C、340°C，并且最优选至少 350°C 的 10% 重量损失温度。

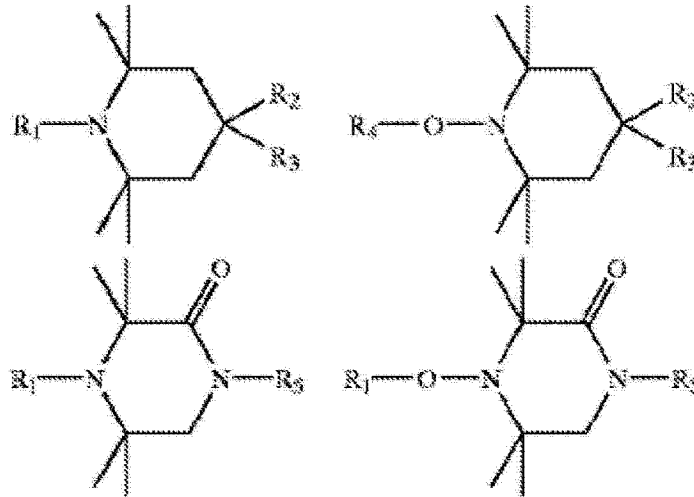
[0132] 所谓仲芳胺是指包含两个化学地键合至氮原子的碳基的胺类化合物，其中至少一个碳基为芳基，并且优选两个碳基均为芳基。优选地，至少一种芳族基团例如苯基、萘基或杂芳基可被至少一个优选地包含 1 至约 20 个碳原子的取代基取代。

[0133] 适宜仲芳胺的例子包括可以 Naugard445 从 Uniroyal Chemical Company (Middlebury, Conn.) 商购获得的 4,4'-二(α , α -二甲基苄基)二苯胺；可以 Aminox 从 Uniroyal Chemical Company 商购获得的二苯胺与丙酮反应的仲芳胺缩合产物；和以 Naugard SA 也购自 Uniroyal Chemical Company 的对-(对甲苯磺酰氨基)二苯胺。

其它适宜的仲芳胺包括购自 ICI Rubber Chemicals (Calcutta, India) 的 N,N' -二(2-萘基)对苯二胺。其它适宜的仲芳胺包括 4,4' -双(α, α' -叔辛基)二苯胺、4,4' -双(α -甲基二苯甲基)二苯胺和得自 EP0509282B1 的其它仲芳胺。

[0134] 受阻胺光稳定剂 (HALS) 可为一种或多种受阻胺型光稳定剂 (HALS)。HALS 是具有以下通式的化合物以及它们的组合：

[0135]



[0136] 在这些通式中, R_1 至 R_5 (包括 R_5) 为独立的取代基。适宜取代基的例子为氢、醚基、酯基、氨基、酰胺基、烷基、烯基、炔基、芳烷基、环烷基和芳基, 其中所述取代基继而可包含官能团; 官能团的例子为醇、酮、酸酐、亚胺、硅氧烷、醚、羧基、醛、酯、酰胺、酰亚胺、胺、腈、醚、聚氨酯以及它们的任何组合。受阻胺光稳定剂也可形成聚合物或低聚物的一部分。优选地, HALS 为衍生自取代的哌啶化合物的化合物, 具体地为衍生自烷基取代的哌啶基、哌啶基或哌嗪酮化合物和取代的烷氧基哌啶基化合物的任何化合物。此类化合物的例子为: 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮; 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇; 双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苄基)丁基丙二酸酯; 二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯 (Tinuvin[®] 770, MW481); N-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇和琥珀酸的低聚物 (Tinuvin[®] 622); 氰尿酸和 N,N-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-己二胺的低聚物; 双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯; 双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯 (Tinuvin[®] 123); 双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯 (Tinuvin[®] 765); Tinuvin[®] 144; Tinuvin[®] XT850; 四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯; N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-己烷-1,6-二胺 (Chimasorb[®] T5); N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺; 2,2'-[(2,2,6,6-四甲基哌啶基)-亚氨基]-双-[乙醇]; 聚((6-吗啉-S-三嗪-2,4-二基)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-亚氨基六亚甲基-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-亚氨基) (Cyasorb[®] UV3346); 5-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-2-环十一烷基噁唑 (Hostavin[®] N20); 1,1'-(1,2-乙二基)-双-(3,3',5,5'-四甲基哌嗪酮); 8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺(4,5)癸-2,4-二酮; 聚甲基丙基-3-氧基-[4(2,2,6,6-四甲基)-哌啶基]硅氧烷 (Uvasil[®] 299); 1,2,3,4-丁烷四羧酸-1,2,3-三(1,2,2,6,6-五

甲基-4-哌啶基)-4-十三烷基酯; α -甲基苯乙烯-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)马来酰亚胺和N-硬脂基马来酰亚胺的共聚物; 1,2,3,4-丁烷四羧酸与 $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷-3,9-二乙醇-1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶酯的聚合物(**Mark**[®] LA63); $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷-3,9-二乙醇与1,2,3,4-丁烷四羧酸-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酯的聚合物(**Mark**[®] LA68); D-山梨醇、1,3:2,4-二-O-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶叉)-(HALS7); 7-氧杂-3,20-二氮杂二螺[5.1.11.2]二十一烷-21-酮-2,2,4,4-四甲基-20-(环氧乙烷基甲基)的低聚物(**Hostavin**[®] N30); 丙二酸、[(4-甲氧苯基)亚甲基]-, 双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯(**Sanduvor**[®] PR31); N,N'-1,6-己二基双[N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)甲酰胺(**Uvinul**[®] 4050H)]; N,N''-[1,2-乙二基二[[[4,6-二[丁基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-1,3,5-三嗪-2-基]亚氨基]-3,1-丙二基]]-双[N',N''-二丁基-N',N''-二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺(**Chimassorb**[®] 119MW2286)]; 聚[[6-[(1,1,3,33-四甲基丁基)氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-亚氨基]-1,6-己二基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]](**Chimassorb**[®] 944MW2000-3000)]; 1,5-二氧杂螺(5,5)十一烷-3,3-二羧酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶子基)酯(**Cyasorb**[®] UV-500); 1,5-二氧杂螺(5,5)十一烷-3,3-二羧酸二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶子基)酯(**Cyasorb**[®] UV-516); N-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-N-氨基草酰胺; 4-丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶; 1,5,8,12-四[2',4'-双(1'',2'',2'',6'',6''-五甲基-4''-哌啶基(丁基)氨基)-1',3',5'-三嗪-6'-基]-1,5,8,12-四氮杂十二烷; HALS PB-41(Clariant Huningue S.A.); **Nylostab**[®] S-EED(Clariant Huningue S.A.); 3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-吡咯烷-2,5-二酮;**Uvasorb**[®] HA88; 1,1'-(1,2-乙二基)-双-(3,3',5,5'-四甲基哌啶酮)(**Good-rite**[®] 3034); 1,1' 1''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三((环己基亚氨基)-2,1-乙二基)三(3,3,5,5-四甲基哌啶酮)(**Good-rite**[®] 3150); 和1,1',1''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三((环己基亚氨基)-2,1-乙二基)三(3,3,4,5,5-四甲基哌啶酮)(**Good-rite**[®] 3159)。(**Tinuvin**[®]和**Chimassorb**[®]材料购自Ciba Specialty Chemicals; **Cyasorb**[®]材料购自Cytec Technology Corp.; **Uvasil**[®]材料购自Great Lakes Chemical Corp.; **Saduvor**[®]、**Hostavin**[®]和**Nylostab**[®]材料购自Clariant Corp.; **Uvinul**[®]材料购自BASF; **Uvasorb**[®]材料购自Partecipazioni Industriali; 并且**Good-rite**[®]材料购自B. F. Goodrich Co. **Mark**[®]材料购自Asahi Denka Co.)

[0137] 其它具体的HALS选自二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(**Tinuvin**[®] 770, MW481) **Nylostab**[®] S-EED(Clariant Huningue S.A.); N,N''-[1,2-乙二基双[[[4,6-双[丁基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-1,3,5-三嗪-2-基]亚氨基]-3,1-丙二基]]-双[N',N''-二丁基-N',N''-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺(**Chimassorb**[®] 119MW2286)]; 和聚[[6-[(1,1,3,33-四甲基丁基)

氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-亚氨基]-1,6-己二基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]](Chimassorb® 944MW2000-3000)。

[0138] 可使用仲芳胺和 HALS 的混合物。优选的实施例包含至少两种助稳定剂,至少一种选自仲芳胺;并且至少一种选自如上文公开的 HALS,其中助稳定剂混合物的总重量百分比为至少 0.5 重量%,并且优选至少 0.9 重量%。

[0139] 可使用多元醇、仲芳基胺和 HALS 的混合物。优选的实施例包含至少一种多元醇和至少一种仲芳基胺。

[0140] 热塑性组合物可包含以所述聚酰胺组合物的总重量计约 0.1 重量%至 1 重量%或约 1 重量%,或更优选 0.1 重量%或约 0.1 重量%至 0.7 重量%或约 0.7 重量%的铜盐。主要使用卤化铜,如 CuI、CuBr、乙酸铜和环烷酸铜。可使用卤化铜与碱金属卤化物如 KI、KBr 或 LiBr 的组合。可使用铜盐与至少一种其它稳定剂的组合作为热稳定剂,所述其它稳定剂选自如上公开的多元醇、聚合物、仲芳基胺和 HALS。

[0141] 所述热塑性组合物可任选包含附加的添加剂,如增塑剂、着色剂;润滑剂;脱模剂等。此类添加剂可根据所得材料所期望的性能而加入,并且相对于所期望的性能对这些量的控制在技术人员知识范围内。

[0142] 本文的热塑性组合物是熔融共混物,其中所有的聚合物成分均得到充分混合,而所有的非聚合物成分均匀分散在聚合物基质中。可使用任何熔融共混方法来混合本发明的聚合物成分和非聚合物成分。例如,可将聚合物成分和非聚合物成分加入到熔融搅拌机中,例如单螺杆挤出机或双螺杆挤出机、搅拌机、单螺杆捏合机或双螺杆捏合机、或班伯里密炼机,并且所述加入步骤可以是一次全部加入或以分批的方式逐步加入。当分批方式逐步加入聚合物成分和非聚合物成分时,可首先加入部分聚合物成分和/或非聚合物成分,然后将其与随后加入的剩余聚合物成分和非聚合物成分熔融混合,直至获得充分混合的组合物。

[0143] 另一个实施例是任何上文实施例中的复合材料车轮;其中矩形测试片量度为 50mm×12mm×3.2mm,由所述聚酰胺树脂制得,当根据适于测定本文所公开的聚酰胺组合物的抗应力破裂的 ASTM D1693 条件 A 测量时,在 50°C 下对 50 重量% ZnCl₂ 水溶液具有至少 24 小时的抗性。

[0144] 通过以下实例对本发明作进一步说明。应当理解,以下实例仅用于说明目的,而并不用于对本发明进行限制。

[0145] 方法

[0146] 生物基碳%

[0147] ASTM-D6866 方法 B 生物基测定方法由 Beta Analytics Inc. (Miami FL, USA) 开展,用于测定生物基碳的百分含量。

[0148] 采用下列方法获得表 1 和 4 中的数据:

[0149] 熔点

[0150] 采用 ASTM 方法 ASTM D3418,在 10°C/min 的加热速率下,在 TA Instruments DSC2910 上测量熔点和玻璃化转变温度。取第二加热时的熔点作为熔融吸热峰值,并且在过渡中点处取玻璃化转变温度。

[0151] 熔融粘度

[0152] 在 280°C 和 1000sec⁻¹ 剪切速率下,在 Dynisco LCR7001 上测量熔融粘度。

[0153] 物理性能测量

[0154] 根据 ISO527-2/1A 测量机械拉伸性能:拉伸强度(TS,断裂应力)和断裂伸长率(EB,断裂应变)。根据 ISO527/1A,在 5mm/min(拉伸强度和伸长率)和 50mm/min(对于未强化样本)测试速度下,在具有 295-300°C 熔融温度的注塑 ISO 拉力试棒上进行测量;模具温度为 100°C,并且保持压力为 85MPa,试件厚度为 4mm 并且宽度为 10mm。根据 ISO178 测量弯曲模量和弯曲强度。

[0155] 根据 ISO179 测量缺口冲击。

[0156] 采用下列方法获得表 2 和 3 中的数据:

[0157] 熔点

[0158] 本文熔点由 DSC 方法,在第一加热扫描中以 10°C /min 的扫描速率测定,其中在最大吸热峰值处读取熔点。

[0159] 凝固点

[0160] 本文凝固点根据 ASTM D3418,由 DSC 方法在冷却周期中以 10°C /min 的扫描速率测定。

[0161] 特性粘度

[0162] 在 25°C 下,对 0.5% 共聚酰胺的间甲酚溶液测量特性粘度(IV)。

[0163] 将获自单个制备批料或多个制备批料(2 至 3 个批料)的聚酰胺切丁共混,干燥,然后注塑成试块。分别根据 ASTM D638 和 ASTM D790 测试方法,测量表 2 中所列的拉伸和弯曲性能。根据 ASTM D638-02a 测试方法,使用 115mm(4.5 英寸)长和 3.2mm(0.13 英寸)厚的 IV 型拉力试棒,以 50mm/min(2in/min)的夹头速度测量屈服应力和杨氏模量。根据 ASTM D790 测试方法,使用 3.2mm(0.13 英寸)厚的测试件,以 50mm(2 英寸)跨度、5mm(0.2 英寸)的负载和支撑球头半径和 1.3mm/min(0.05in/min)的夹头速度,测量挠曲模量。

[0164] DMA 测试方法

[0165] 使用 TA instruments DMA Q800 设备进行动态力学分析(DMA)测试。通过将标称量度为 18mm×12.5mm×3.2mm 的注塑测试棒的一端夹住,以单悬臂模式使用它们。使试块在 -140°C 下平衡 3 至 5 分钟,然后以下列条件实施 DMA 测试:为以温度为函数测定储能模量(E')和损耗模量(E''),选择温度以 2°C /min 的速率从 -140°C 阶升至 +150°C,以 20 微米的振幅施加正弦机械振动,以及具有 1Hz 响应的 100、50、20、10、5、3 和 1Hz 的多个频率。通过将损耗模量(E'')除以储能模量(E'),计算出 tan δ。

[0166] 氯化锌抗性测试

[0167] ASTM D1693 条件 A 提供了测定乙烯塑料在表面活性剂如皂、油、洗涤剂等存在下环境胁迫断裂的测试方法。该方法适于测定聚酰胺组合物对 50 重量% ZnCl₂ 水溶液的抗应力破裂,如下所示。

[0168] 模塑量度为 37.5mm×12mm×3.2mm 的矩形测试件。根据标准方法,在每个模塑条棒表面上切出对照切口,将棒弯成 U-形,使切口面朝外,并且根据标准方法放入到黄铜标本夹持器中。每种组合物使用至少五个试棒。将所述夹持器放入到大试管中。

[0169] 所用测试流体为 50 重量%氯化锌溶液,所述溶液通过以 50 : 50 重量比将无水氯化锌溶于水而制得。包含样本夹持器的试管填充有新鲜制得的盐溶液,所述盐溶液完全

浸没所述测试件,使得在测试件顶部上方有至少 12mm 的流体。将所述测试管竖直置于温度保持在 50℃的循环热空气箱内。在如下表中所示的连续浸没至多约 200 小时期间内,对裂纹的发展定期检查测试件。记录任何测试件中首次观察到断裂的时间。连续浸没约 200 小时后,将测试件从氯化锌溶液中取出,并且不擦拭,在 50℃烘箱中再干燥 24 小时。记录任何测试件中首次观察到断裂的时间。

[0170] 表 5 和 6 中所用的测试方法

[0171] 根据 ISO527-1/-2, 在 23 °C 和 5mm/min 的应变率下,在得自 Instru-Met Corporation 的张力检验器上测试如模塑时干燥的样本的拉伸强度、断裂伸长率和拉伸模量。

[0172] 根据 ISO180, 在 23°C 下在 CEAST 冲击试验仪上,对切除端片的 1A 型多用途样本测试缺口冲击强度。所得试验样本量度为 80×10×4mm。(样本缺口下方深度为 8mm)。样本如模塑时干燥。

[0173] 根据 ISO180, 在 23°C 下在 CEAST 冲击试验仪上,对切除端片的 1A 型多用途样本测试无缺口冲击强度。所得试验样本量度为 80×10×4mm。样本如模塑时干燥。

[0174] 表 7 中所用的测试方法

[0175] 图 3 示出用于向上和向下(抛下)冲击测试的车轮试件的剖视图。车轮试件是标称直径为约 10 英寸、标称深度为 4 英寸的轮形体(1),所述轮形体具有环形宽度为大约 0.75 英寸的凸缘(2),并且所述凸缘(2)以约 90 度的角度从轮形体壁(3)向外突出,所述凸缘(2)围绕着轮形体的开口端延伸。

[0176] 使用下述方法将轮形体注塑:在干燥的(露点为 -40° F)烘干机中于 180° F 下将粒料组合物干燥 5 小时,随后进料到 500Ton Van Dom 注塑机中,并且使用具有 310° F 芯温度的通用螺杆,在约 580 至 590° F 的熔融温度和 285° F 的模具温度下进行处理。轮形体的厚度为约 0.200 至 0.250 英寸。允许模塑组分静置 10 至 12 小时以冷却并且缓和因模塑过程产生的应力。

[0177] 向上垂直冲击测试

[0178] 用手抓住凸缘来拿住轮形体以使得手指包裹在轮形体的内表面上,并且手掌放在轮形体的外壁上。牢固地把持住轮形体,通过臂将轮形体摆回到大约 45 度,随后尽可能垂直地抛到至少 25 英尺至约 30 英尺的空中,尝试引起轮形体围绕其轴线旋转,并且使轮形体跌落到用混凝土铺砌的水平开阔区域上。检查轮形体是否破裂。记录,致使轮形体破裂(通过视觉检查)所需的抛出次数。记录 4 或 5 个测试样本的致使轮形体破裂(通过视觉检查)所需的平均抛出次数。

[0179] 向下冲击测试

[0180] 操作员按如上所述的方式抓住轮形体,与抓住轮形体的手同一侧的脚退一小步,并且围绕 360 度摆动轮形体,随后以尽可能接近垂直于混凝土的方式抛投到利用混凝土铺砌的水平开阔区域上。检查轮形体是否破裂。记录 4 或 5 个测试样本的致使轮形体破裂(通过视觉检查)所需的平均抛出次数。

[0181] 如果在 2 次循环后存在明显破裂则轮形体被视为具有勉强合格的性能,并且可接受的性能为通过各步骤,4 次循环后无破裂。高度期望的性能是通过各步骤,10 次循环后无破裂。10 次循环后轮形体显示无破裂表明,组成该轮形体的材料适合用于严苛的动力结构

应用,如 ATV 车轮。

[0182] 材料

[0183] 氢化处理椰子油以提供 C12 和 C14 直链烷烃混合物:

[0184] 国际公布 W02010/068904 实例 10 提供了由椰子油制备纯化的 C12 和 C14 直链烷烃的方法。

[0185] 十二烷发酵成十二烷二酸:

[0186] 国际公布 W02010/068904 实例 10 提供了制备纯化的十二烷二酸的方法。

[0187] 采用麦芽糖假丝酵母 ATCC74430, 由具有对应链长 C12 和 C14 的烷烃的混合物制备十二烷二酸和十四烷二酸的混合物(假想例)

[0188] 使 10mL 麦芽糖假丝酵母菌株 ATCC74430 菌种培养物在包含 10g/L 酵母提取物 +20g/L 蛋白胨 +20g/L 葡萄糖的溶液中, 在 30°C 和 250rpm 摇动下生长 24h。将所得细胞悬浮液接种到 2×350mL pH5 酵母基本培养基中, 并且在 30°C 和 250rpm 摇动下生长 24h, 所述酵母基本培养基由 3g/L (NH₄)₂SO₄、6.6g/L KH₂PO₄、0.4g/L K₂HPO₄、0.6g/L 无水 MgSO₄、4g/L 酵母提取物、75g/L 葡萄糖、100mg/L 生物素、13mg/L FeSO₄·7H₂O、2mg/L CuSO₄·5H₂O、20mg/L ZnSO₄·7H₂O、6mg/L MnSO₄·H₂O、2mg/L Co(NO₃)₂·6H₂O、3mg/L NaMoO₄·2H₂O 和 1.6mg/L KI 组成。然后向包含 7L pH5 酵母基本培养基的发酵器(Braun)中灌入 525mL 过夜培养物。使所述发酵器保持在最小气流和搅拌下, 直至溶解的氧气达到大气的 20%。接着使溶解的氧气升至大气的大约 80%, 并且通过至多 2vvm 透气和 30°C 下至多 1400rpm 搅拌的发酵器控制来保持。加入 10% w/v NH₄OH, 以为细胞生长提供氮, 并且还将培养基的 pH 维持在 5。大约 18h 后, 葡萄糖浓度达到近似零。然后加入烷烃混合物至大约 20g/L 的最终浓度。接着通过加入 20% w/v KOH, 将培养基的 pH 调节至 7.5。

[0189] 在发酵其余时间, 另外加入 20% w/v 的 KOH 以保持培养基的 pH 为 7.5。保持发酵器中的烷烃混合物高于 3g/L。此外, 以 0.2 至 0.8g 葡萄糖/分钟范围内的缓慢速率进料葡萄糖, 并且监测葡萄糖浓度, 并调节加入速率以保持葡萄糖浓度低于 1g 葡萄糖/升。烷烃加入后大约 51h, 从发酵器中收获材料, 并且分析二羧酸浓度。

[0190] 通过用 2M 磷酸将液体酸化至 pH2, 并且将沉淀出的材料萃入到 3×5mL 甲基叔丁基醚中, 从整个发酵器液体(细胞和上清液)中回收二羧酸混合物。将醚萃取物的一部分蒸发至干, 并且分析回收的二羧酸混合物, 作为 MSTFA(N-甲基-N-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺)衍生物, 并且由本领域已知的方法, 通过气相色谱法进行分析。

[0191] 发酵回收的材料由混合二酸产物组成。得自发酵器的 C12 二酸含量为 10g/L, 或 80g 总产量。得自发酵器的 C14 二酸产物含量为 6g/L, 或 48g 总产量。

[0192] C12 和 C14 二酸的混合物可根据常规方法纯化, 并且用于如下公开的共聚酰胺的制备中。

[0193] 氢化处理棕榈油以提供 C16/C18 直链烷烃混合物:

[0194] 根据国际公布 W02010/068904 实例 2, 将棕榈油(50g, 由 T. I. International Ghana Ltd. (Accra, Ghana) 生产)氢化处理, 以提供根据参考文献中所述的方法, 经由 GC-FID 分析测定, 包含 C14 = 1 重量%, C15 = 4 重量%, C16 = 43 重量%, C17 = 5 重量%, C18 = 46.5 重量%, 和 C18+ = 0.5 重量%的混合物。

[0195] C16 直链烷烃的分离:

[0196] 将衍生自棕榈油的直链烷烃混合物以 1000g/h 进料到两塔蒸馏系列中。两塔包含 25 个平衡塔板、再沸器、水冷式冷凝器和回流分配器。进料以 1000g/h 进入第一塔的中央，并且第一塔在 15 : 1 回流比、10mmHg 塔顶压力、30mmHg 再沸器压力、134.9℃ 塔顶温度和 184.3℃ 再沸器温度下运转。以 65g/h 在塔顶收集包含 :C14 = 15.4 重量%，C15 = 58.9 重量%，和 C16 = 25.7 重量%的低沸材料。以 935g/h 从第一塔再沸器取出包含 :C15 = 0.2 重量%，C16 = 44.2 重量%，C17 = 5.4 重量%，C18 = 49.7 重量%，和 C18+ = 0.5 重量%的高沸材料，并且进料到第二塔的中央。第二塔在 4 : 1 回流比、10mmHg 塔顶压力、30mmHg 再沸器压力、148.8℃ 塔顶温度和 197.4℃ 再沸器温度下运转。将产物以 400g/h 从第二塔顶部取出，并且具有下列组成 :C15 = 0.4 重量%，C16 = 99.5 重量%，和 C17 = 0.1 重量%。高沸材料以 535g/h 从第二塔再沸器取出，并且具有下列组成 :C16 = 2.9 重量%，C17 = 9.3 重量%，C18 = 86.9 重量%，和 C18+ = 0.9 重量%。

[0197] C18 直链烷烃的分离：

[0198] 将衍生自棕榈油的直链烷烃混合物以 1000g/h 加入到两塔蒸馏系列中。两塔具有 25 个平衡塔板、再沸器、水冷式冷凝器和回流分配器。进料进入第一塔的中央。第一塔在 4 : 1 回流比、10mmHg 塔顶压力和 30mmHg 再沸器压力下运转。塔顶温度为 147.3℃，并且再沸器温度为 200.1℃。以 530g/h 从第一塔塔顶获得包含 :C14 = 1.9%，C15 = 7.6 重量%，C16 = 81.1 重量%，C17 = 9.2 重量%，和 C18 = 0.2 重量%的低沸材料。以 470g/h 从第一塔再沸器取出包含 :C17 = 0.2 重量%，C18 = 98.7 重量%，和 C18+ = 1.1 重量%的高沸材料，并且加入到第二塔中央。第二塔在 3 : 1 回流比、10mmHg 塔顶压力、30mmHg 再沸器压力、173.8℃ 塔顶温度和 205.0℃ 再沸器温度下运转。将 C18 产物以 460g/h 从第二塔顶部取出，并且具有下列组成 :C17 = 0.2 重量%，C18 = 99.7 重量%，和 C18+ = 0.1 重量%。高沸材料以 10g/h 从第二塔再沸器取出，并且具有下列组成 :C18 = 51.6 重量%和 C18+ = 48.4 重量%。

[0199] 由具有相应链长的 C16 和 C18 直链烷烃混合物，通过热带念珠菌 CGMCC N0.0206 (Center of General Microbiology of China Committee for Culture Collection of Microorganisms)，制备十六烷二酸和十八烷二酸的混合物（假想例）：

[0200] 根据国际公布 W02010/068904 中所述的一般方法，实施 C16/C18 直链烷烃混合物的微生物氧化。

[0201] 使热带念珠菌 CGMCC0206 菌种培养物在 25mL 烷烃菌种培养基中生长：自来水，具有 8g/L 的 KH_2PO_4 ，5g/L 的酵母提取物，3g/L 的玉米提取物，5g/L 的蔗糖，3g/L 的尿素，70mL/L 的正十六烷，pH5.0。在 30℃ 下，在 220rpm 的摇床上生长进行 48 小时。将该种菌转移至 500mL 相同培养基，并且在相同条件下再生长 24 小时。

[0202] 从菌种生长起，将 500mL 菌种悬浮液加入到 10L 发酵器中，所述发酵容器包含 7L 发酵液体培养基：8g/L 的 KH_2PO_4 ，1g/L 的玉米提取物，1.5g/L 的 NaCl，1g/L 的尿素，70g/L 的 C16/C18 (1 : 1 重量比) 烷烃混合物，500ppm 的消泡剂，6g/L 的 KNO_3 ，用自来水溶解，pH7.5。使发酵在 30℃ 下进行 4 天，保持氧气含量为大气的 20%。定期加入 20% NaOH 水溶液，已将 pH 调节至 7.5-8。在发酵其余时间，另外加入 20% w/v 的 KOH 水溶液以保持培养基的 pH 为 7.5。通过定期加入，保持发酵器中的烷烃混合物高于 10g/L。

[0203] 通过用 2M 磷酸将液体酸化至 pH2，并且将沉淀出的材料萃入到 3×5mL 甲基叔丁

基醚中,从整个发酵器液体(细胞和上清液)中回收二羧酸混合物。将醚萃取物的一部分蒸发至干,并且分析回收的二羧酸混合物,为 MSTFA(N-甲基-N-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺)衍生物,并且由本领域已知的方法,通过气相色谱法分析。

[0204] 发酵回收的材料由混合二酸产物组成。得自发酵器的 C16 二酸含量为 25g/L,或 200g 总产量。得自发酵器的 C18 二酸产物含量为 20g/L,或 160g 总产量。

[0205] C16 和 C18 二酸的混合物可根据常规方法纯化,并且用于如下公开的共聚酰胺制备中。作为另外一种选择,可通过分别使用 C16 和 C18 直链烷烃,以上述相同方法,制备十六烷二酸和十八烷二酸。可将通过结晶纯化的各种二酸混合,以提供用于下述共聚酰胺聚合反应的 C16/C18 盐溶液。

[0206] 通过合成,制备用于本发明的下列聚合物:

[0207] 比较例 C1

[0208] PA612 的合成:

[0209] 盐的制备:如下制备大约 40 重量% Nylon612 盐的水溶液:将十二烷二酸(53.21b)、包含约 80 重量% 1,6-己二胺(HMD)(26.81b 干燥基)和水(1201b)的水溶液加入到盐反应器中。将盐溶液加热至 90°C。完全溶解后,将盐溶液的 pH 调节至 7.6±0.04。调节至目标 pH 后,将冰醋酸(56.3g)和 Carbowax8000(0.7g)加入到盐槽中。然后将所述盐溶液加入到高压釜中。

[0210] 将高压釜搅拌器设置为 10rpm。使搅拌器保持在 10rpm 下,压力控制阀设置为 265psia,并且加热所述高压釜。使压力升至 265psia,此时排放蒸汽以将压力保持在 265psia。使内容物的温度升至 248°C 并且保持 60 分钟。然后在约 20 分钟内,将压力降低至约 13psia。然后用氮气将高压釜增压,并且将熔融聚合物挤出成股段,用冷水骤冷并且切割成粒料。

[0211] 所得共聚酰胺具有 1.028dl/g 的特性粘度(IV)。由 DSC 测得,所述聚合物具有 218°C 的熔点。由该配方制得聚合物第二批料,并且将两批料合并以用于表 1 中所列的后续测试。

[0212] PA612/614(70/30)的合成:

[0213] 盐的制备:如下制备大约 40 重量% PA612/614 盐的水溶液:将十二烷二酸(34.11b)、十四烷二酸(16.381b)、包含约 80 重量% 1,6-己二胺(HMD)(24.21b 干燥基)和水(1201b)的水溶液加入到盐反应器中。将所述盐溶液加热至 90°C。完全溶解后,将盐溶液的 pH 调节至 7.6±0.04。调节至所述 pH 后,将冰醋酸(66.3g)和 Carbowax8000(0.7g)加入到盐槽中。然后将所述盐溶液加入到高压釜中。

[0214] 将高压釜搅拌器设置为 10rpm。使搅拌器保持在 10rpm 下,压力控制阀设置为 265psia,并且加热所述高压釜。使压力升至 265psia,此时排放蒸汽以将压力保持在 265psia。使内容物的温度达到 248°C 并且保持 60 分钟。然后在约 20 分钟内,将压力降低至约 13psia。接着用氮气将高压釜增压,并且在用冷水骤冷后将熔融聚合物挤出成股段,并且粒化。

[0215] 所得共聚酰胺具有 0.96dl/g 的特性粘度(IV)。由 DSC 测得,所述聚合物具有 206°C 的熔点。

[0216] 由该配方制得聚合物第二批料,并且将两批料合并以用于表 1 中所列的后续测

试。

[0217] PA612/614(80/20) 的合成：

[0218] 盐的制备：如下制备大约 40 重量% PA612/614 盐的水溶液：将十二烷二酸 (39.31b)、十四烷二酸 (11.01b)、包含~80 重量% 1,6-己二胺 (HMD) (24.71b 干燥基) 和水 (1201b) 的水溶液加入到盐反应器中。将盐溶液加热至 90℃。完全溶解后，将盐溶液的 pH 调节至 7.6±0.04。pH 调节至 7.6 后，将冰醋酸 (66.3g) 和 Carbowax8000 (0.7g) 加入到盐槽中。然后将所述盐溶液加入到高压釜中。

[0219] 将高压釜搅拌器设置为 10rpm。使搅拌器保持在 10rpm 下，压力控制阀设置为 265psia，并且加热所述高压釜。使压力升至 265psia，此时排放蒸汽以将压力保持在 265psia。使内容物的温度升至 248℃ 并且保持 60 分钟。然后在约 20 分钟内，将压力降低约 13psia。然后用氮气将高压釜增压，并且将熔融聚合物挤出成股段，用冷水骤冷并且切割成粒料。

[0220] 所得共聚酰胺具有 0.98dl/g 的特性粘度 (IV)。由 DSC 测得，所述聚合物具有 209℃ 的熔点。

[0221] PA612/614/616(65/25/10) 的合成

[0222] 盐的制备：如下制备大约 40 重量% 尼龙 612/614/616 盐的水溶液：将十二烷二酸 (31.281b)、十四烷二酸 (13.491b)、十六烷二酸 (61b)、包含~80 重量% 1,6-己二胺 (HMD) (24.21b 干燥基) 和水 (1201b) 的水溶液加入到盐反应器中。将盐溶液加热至 90℃。完全溶解后，将盐溶液的 pH 调节至 7.6±0.04。pH 调节至 7.6 后，将冰醋酸 (66.3g) 和 Carbowax8000 (0.7g) 加入到盐槽中。然后将所述盐溶液加入到高压釜中。

[0223] 将高压釜搅拌器设置为 10rpm。使搅拌器保持在 10rpm 下，压力控制阀设置为 265psia，并且加热所述高压釜。使压力升至 265psia，此时排放蒸汽以将压力保持在 265psia。使内容物的温度升至 248℃ 并且保持 60 分钟。然后在约 20 分钟内，将压力降低约 13psia。然后用氮气将高压釜增压，并且将熔融聚合物挤出成股段，用冷水骤冷并且切割成粒料。

[0224] 所得三元共聚酰胺具有 0.93dl/g 的特性粘度 (IV)。由 DSC 测得，所述聚合物具有 202℃ 的熔点。

[0225] 由该配方制得聚合物第二批料，并且将两批料合并以用于表 1 中所列的后续测试。

[0226] PA612/614/616(60/25/15) 的合成

[0227] 盐的制备：如下制备大约 40 重量% 尼龙 612/614/616 盐的水溶液：将十二烷二酸 (28.651b)、十四烷二酸 (13.391b)、十六烷二酸 (8.91b)、包含约 80 重量% 1,6-己二胺 (HMD) (24.11b 干燥基) 和水 (1201b) 的水溶液加入到盐反应器中。将盐溶液加热至 90℃。完全溶解后，将盐溶液的 pH 调节至 7.6±0.04。pH 调节至 7.6 后，将冰醋酸 (56.1g) 和 Carbowax8000 (0.7g) 加入到盐槽中。然后将所述盐溶液加入到高压釜中。

[0228] 将高压釜搅拌器设置为 10rpm。使搅拌器保持在 10rpm 下，压力控制阀设置为 265psia，并且加热所述高压釜。使压力升至 265psia，此时排放蒸汽以将压力保持在 265psia。使内容物的温度升至 248℃ 并且保持 60 分钟。然后在约 20 分钟内，将压力降低至约 13psia。然后用氮气将高压釜增压，并且将熔融聚合物挤出成股段，用冷水骤冷并且切

割成粒料。

[0229] 所得三元共聚酰胺具有 0.91dl/g 的特性粘度 (IV)。由 DSC 测得,所述聚合物具有 198°C 的熔点。

[0230] PA612/614/616 (65/20/15) 的合成

[0231] 盐的制备:如下制备大约 40 重量% PA612/614/616 盐的水溶液:将十二烷二酸 (31.161b)、十四烷二酸 (10.751b)、十六烷二酸 (8.931b)、包含约 80 重量% 1,6-己二胺 (HMD) (24.11b 干燥基) 和水 (1201b) 的水溶液加入到盐反应器中。将盐溶液加热至 90°C。完全溶解后,将盐溶液的 pH 调节至 7.6±0.04。pH 调节至 7.6 后,将冰醋酸 (56.1g) 和 Carbowax8000 (0.7g) 加入到盐槽中。然后将所述盐溶液加入到高压釜中。

[0232] 将高压釜搅拌器设置为 10rpm。使搅拌器保持在 10rpm 下,压力控制阀设置为 265psia,并且加热所述高压釜。使压力升至 265psia,此时排放蒸汽以将压力保持在 265psia。使内容物的温度升至 248°C 并且保持 60 分钟。然后在约 20 分钟内,将压力降低约 13psia。然后用氮气将高压釜增压,并且将熔融聚合物挤出成股段,用冷水骤冷并且切割成粒料。

[0233] 所得三元共聚酰胺具有 0.92dl/g 的特性粘度 (IV)。由 DSC 测得,所述聚合物具有 201°C 的熔点。

[0234] 表 1:用于实例和比较例中的聚合物的性能

[0235]

聚合物	PA 612	PA612/614 (70/30)	PA612/614 (80/20)	PA612/614/616 (65/25/10)	PA612/614/616 (60/25/15)	PA612/614/616 (65/20/15)
DSC 数据						
熔点(°C)	218	206	209	202	198	201
凝固点(°C)	188	176	179	170	168	169
Tg(°C)	44	34	40	37	30	33
性能						
MV (泊)	31	32	29	24	17	20
TS, 23°C(MPa)	63	49	40	46	34	43
挠曲模量 (MPa)	2400	2050	2060	1950	1840	1940
缺口冲击, 23°C(KJ/m ²)	3.2	4.3	4.2	4.3	4.4	3.8

[0236] PA614 的合成:

[0237] 盐的制备:向 10L 高压釜中加入十四烷二酸 (2690g)、包含 78.4 重量% 1,6-己二胺 (HMD) 的水溶液 (1554g)、包含 28 重量% 乙酸的水溶液 (30g)、包含 1 重量% 次磷酸钠的水溶液 (35g)、包含 1 重量% Carbowax8000 的水溶液 (10g) 和水 (2260g)。

[0238] 工艺条件:将高压釜搅拌器设置为 5rpm,并且所述内容物用 10psi 氮气吹扫 10 分钟。然后将搅拌器设置为 50rpm,压力控制阀设置为 1.72MPa(250psi),并且加热所述高压釜。使压力升至 1.72MPa,此时排放蒸汽以将压力保持在 1.72Mpa。使内容物的温度升至 240°C。然后在约 45 分钟内,将压力降低至 0psig。在该时间期间,内容物的温度升至 255°C。

通过应用真空,高压釜压力被降低至 5psia,并在那里保持 20 分钟。然后用 65psia 的氮气将高压釜增压,并且将熔融聚合物挤出成股段,用冷水骤冷并且切割成粒料。

[0239] 所得共聚酰胺具有 0.97dl/g 的特性粘度 (IV)。用差示扫描量热法 (DSC) 测量,所述聚合物具有 213°C 的熔点。

[0240] PA616 的合成:

[0241] 盐的制备和聚合:向 10L 高压釜中加入十六烷二酸 (2543g)、包含 78.4 重量% 1,6-己二胺 (HMD) 的水溶液 (1327g)、包含 28 重量% 乙酸的水溶液 (14g)、包含 1 重量% 次磷酸钠的水溶液 (33g)、包含 1 重量% Carbowax8000 的水溶液 (10g) 和水 (2630g)。工艺条件与上文 PA614 的描述相同。

[0242] 所得共聚酰胺具有 1.00dl/g 的特性粘度 (IV)。用差示扫描量热法 (DSC) 测量,所述聚合物具有 207°C 的熔点。

[0243] PA614/616 (50/50) 的合成:

[0244] 盐的制备和聚合:向 10L 高压釜中加入十四烷二酸 (1189g)、十六烷二酸 (1317g)、包含 78.4 重量% 1,6-己二胺 (HMD) 的水溶液 (1374g)、包含 28 重量% 乙酸的水溶液 (14g)、包含 1 重量% 次磷酸钠的水溶液 (33g)、包含 1 重量% Carbowax8000 的水溶液 (10g) 和水 (2620g)。工艺条件与上文 PA614 的描述相同。

[0245] 所得共聚酰胺具有 1.04dl/g 的特性粘度 (IV)。用差示扫描量热法 (DSC) 测量,所述聚合物具有 185°C 的熔点。

[0246] PA614/616 (70/30) 的合成:

[0247] 盐的制备和聚合:向 10L 高压釜中加入十四烷二酸 (1688g)、十六烷二酸 (802g)、包含 78.4 重量% 1,6-己二胺 (HMD) 的水溶液 (1394g)、包含 28 重量% 乙酸的水溶液 (14g)、包含 1 重量% 次磷酸钠的水溶液 (33g)、包含 1 重量% Carbowax8000 的水溶液 (10g) 和水 (2615g)。工艺条件与上文 PA614 的描述相同。

[0248] 所得共聚酰胺具有 1.04dl/g 的特性粘度 (IV)。用差示扫描量热法 (DSC) 测量,所述聚合物具有 200°C 的熔点。

[0249] 表 2 列出 PA612、PA614、PA616、PA614/616 (50/50) 和 PA614/616 (70/30) 的性能。

[0250] 表 2:用于实例和比较例中的聚合物的性能

[0251]

聚合物类型 (组合物)	PA612	PA614	PA616	PA614/616 (50/50)	PA614/616 (70/30)
DSC 数据					
熔点(°C)	218	213	207	185	200
熔化热(J/g)	65	62	65	59	61
凝固点(°C)	188	179	180	166	172
ΔT (MP - FP) (°C)	40	34.2	27	19	28
DMA 数据					
储能模量, 23°C (MPa)	1988	1781	1473	1446	1431
储能模量, 125°C (MPa)	362	323	280	173	215
tan δ	52.8	59	60	53	56
tan δ 峰值	0.11	0.11	0.11	0.13	0.12
机械性能					
TS, 23°C (MPa)	58.5	52	50	49	48
挠曲模量 (MPa)		1938	1781	1660	1609
TM, 23°C (MPa)	2000	1805	1697	1578	1513
TM, 125°C ((MPa)	286	267	243	162	199
盐应力开裂抗性					
50°C 下失效的小时数(h)	3h	>95h, 在 167h 时失效 ^a	191h 时未失 效, 干燥 24h 后失效	>95h, 在 167h 时失效 ^a	>95h, 在 167h 时失效 ^a

[0252] a 在 95h 和 167h 之间没有进行观察

[0253] PA618 的合成：

[0254] 向 10L 高压釜中加入十八烷二酸 (2610g)、包含 78.4 重量% 1,6-己二胺 (HMD) 的水溶液 (1240g)、包含 28 重量% 乙酸的水溶液 (14g)、包含 1 重量% 次磷酸钠的水溶液 (33g)、包含 1 重量% Carbowax8000 的水溶液 (10g) 和水 (2650g)。工艺条件与上文 PA616 的描述相同。

[0255] 所得共聚酰胺具有 1.15dl/g 的特性粘度 (IV)。由 DSC 测得, 所述聚合物具有 199°C 的熔点。

[0256] PA616/618(47/53) 的合成：

[0257] 向 10L 高压釜中加入十六烷二酸 (1160g)、十八烷二酸 (1419g)、包含 78.4 重量% 1,6-己二胺 (HMD) 的水溶液 (1280g)、包含 28 重量% 乙酸的水溶液 (14g)、包含 1 重量% 次磷酸钠的水溶液 (33g)、包含 1 重量% Carbowax8000 的水溶液 (10g) 和水 (2460g)。工艺条件与上文 PA616 的描述相同。

[0258] 所得共聚酰胺具有 1.04dl/g 的特性粘度 (IV)。由 DSC 测得, 所述聚合物具有 185°C 的熔点。其它性能列于表 3 中。

[0259] PA616/618(90/10) 的合成：

[0260] 盐的制备：向 10L 高压釜中加入十六烷二酸 (2275g)、十八烷二酸 (277g)、包含 78.4 重量% 1,6-己二胺 (HMD) 的水溶液 (1317g)、包含 28 重量% 乙酸的水溶液 (14g)、包含 1 重量% 次磷酸钠的水溶液 (33g)、包含 1 重量% Carbowax8000 的水溶液 (10g) 和水 (2630g)。工艺条件与上文 PA616 的描述相同。

[0261] 所得共聚酰胺具有 0.97dl/g 的特性粘度 (IV)。用差示扫描量热法 (DSC) 测量, 所述聚合物具有 204°C 的熔点。其它性能列于表 3 中。

[0262] PA616/618(10/90) 的合成:

[0263] 盐的制备: 向 10L 高压釜中加入十六烷二酸 (239g)、十八烷二酸 (2365g)、包含 78.4 重量% 1,6-己二胺 (HMD) 的水溶液 (1248g)、包含 28 重量% 乙酸的水溶液 (14g)、包含 1 重量% 次磷酸钠的水溶液 (33g)、包含 1 重量% Carbowax8000 的水溶液 (10g) 和水 (2630g)。工艺条件与上文 PA616 的描述相同。

[0264] 所得共聚酰胺具有 1.01dl/g 的特性粘度 (IV)。如通过差示扫描量热法 (DSC) 测得, 所述聚合物具有 191°C 的熔点。

[0265] 表 3 列出 PA618 均聚物和 PA616/618 共聚物的热性能和物理性能。

[0266] 表 3

[0267]

聚合物类型	PA618	PA 616/618 47/53	PA616/618 90/10	PA616/618 10/90
熔点(°C)	192	185	204	191
熔化热(J/g)	67	67	67	67
凝固点(°C)	164	165	179	169

[0268]

ΔT (MP-FP) (°C)	28	20	26	22
23°C 下的储能模量(MPa)	1355	1356	1432	1317
$\tan\delta$	53	56	58	54
$\tan\delta$ 峰值	0.12	0.13	0.11	0.12
机械性能				
TS, 23°C(MPa)	45	45	50	44
挠曲模量(MPa)	1475	1514	1743	1477
TM, 23°C(MPa)	1534	1517	1695	1468
TM, 125°C(MPa)		137	225	173
盐应力开裂抗性				
50°C 下失效的小时数(h)	191h 和 24h 干燥下未失效	NA	191h 时未失效, 干燥 24h 后失效	191h 和 24h 干燥下未失效

[0269] PA66 是指由 1,6-己二酸和 1,6-己二胺制成的脂族聚酰胺, 所述脂族聚酰胺具有在 46-51 范围内的相对粘度和约 263°C 的熔点, 可以商品名 Zytel[®] 101NC010 从 E. I. DuPont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware, USA) 商购获得。

[0270] PA612 具有约 218 °C 的熔点, 购自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)。

[0271] 玻璃纤维 C 是指购自 Chongqing Polycomp International Corp. (Chongqing, China) 的 CPIC301HP 短切玻璃纤维。

[0272] 玻璃纤维 E 是指购自 PPG Industries (Pittsburgh, PA) 的 PPG3660 短切玻璃纤维。

[0273] **TRX[®] 301** 共聚物是指购自 E. I. DuPont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware, USA) 的马来酸酐改性的 EPDM。

[0274] **Engage[®] 8180** 共聚物是指可从 Dow Chemical Co. (Midland, MI) 商购获得的包含 72 重量% 乙烯和 28 重量% 1-辛烯的乙烯-辛烯共聚物。

[0275] **铜热稳定剂**是指 7 份碘化钾和 1 份碘化铜在 1 份硬脂酸酯蜡粘合剂中的混合物。

[0276] **Licomont[®] CaV102** 细粒是购自 Clariant Corp. (4132 Mattenz, Switzerland) 的褐煤酸钙盐。

[0277] **润滑剂**为二硬脂酸铝。

[0278] **实例**

[0279] **实例 1-13** 示出用于制备复合材料车轮的热塑性聚酰胺组合物的性能。

[0280] 如下制备表 4 中的组合物：在约 280°C 下操作的 Werner&Pfleiderer ZSK30 中，采用约 300rpm 螺杆转速、约 301b/h 通过量和手动测得的约 290°C 的熔体温度，熔融共混制剂成分。玻璃纤维通过螺杆式侧向喂料机加入到熔体中。表 4 中所示的成分量都是按热塑性组合物的总重量的重量百分比给出的。

[0281] **表 4：热塑性组合物的实例和比较例。**

实例	C-1	1	2	3	4	5
PA 612	66.9					
PA612/614 (70/30)		66.9				
PA612/614 (80/20)			66.9			
PA612/614/616 (65/25/10)				66.9		
[0282] PA612/614/616 (60/25/15)					66.9	
PA612/614/616 (65/20/15)						66.9
玻璃纤维 C	33	33	33	33	33	33
润滑剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
性能						
TS, 23°C (MPa)	188	172	177	173	168	173
弯曲模量 (MPa)	9290	8850	8800	8480	8460	8780

[0283] 使用 26mm13- 筒体双螺杆挤出机，在 250RPM 螺杆转速、40 磅/小时通过量和 250 ~ 270°C 筒体温度设定下，将表 5 和 6 的组合物配混。除了从挤出机侧面进料的短切玻璃纤维以外，所有成分均从挤出机后部加入。用于比较例中的 PA612 为 Zytel[®] 158NC010 树脂。

[0284] 在 Nissei 注塑机 FN3000 上，采用 260 ~ 270°C 筒体温度设定和普通压缩螺杆，将配混的粒料干燥并且模塑成 4mm ISO 多用途拉力试棒。

[0285] **表 5**

[0286]

实例	C-2	C-3	C-4	6	7	8	9
PA66	49.96	0	0	0	0	0	0
PA612	0	59.35	49.96	0	0	0	0

[0287]

PA614	0	0	0	59.35	49.96	0	0
PA612/614 (70/30)	0	0	0	0	0	59.35	49.96
TRX-301	3.75	0	3.75	0	3.75	0	3.75
Engage8180	5.64	0	5.64	0	5.64	0	5.64
铜热稳定剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Licomont [®] CaV 102	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
玻璃纤维 E	40	40	40	40	40	40	40
性能							
拉伸强度(MPa)	195	170	141	160	145	161	140
伸长率(%)	2.89	2.66	4.06	2.39	5.44	2.5	6.04
T 模量(mpa)	11169	11750	10427	11419	10467	11181	10507
缺口冲击强度(KJ/m2)	21.6	14.5	27.6	13.7	28.6	13.2	28.7
无缺口冲击强度(KJ/m2)	90.5	63.4	89	57.7	86	59.3	92.3

[0288] 表 6

实例	10	11	12	13
PA616	59.35	49.96	0	0
PA614/616 (70/30)	0	0	59.35	49.96
TRX-301	0	3.75	0	3.75
Engage8180	0	5.64	0	5.64
铜热稳定剂	0.4	0.4	0.4	0.4
Licomont [®] CaV 102	0.25	0.25	0.25	0.25
玻璃纤维 E	40	40	40	40
性能				
拉伸强度(MPa)	146	135	147	137
伸长率(%)	2.32	7.09	2.28	6.03
T 模量(mpa)	10818	9754	10556	10100
缺口冲击强度(KJ/m2)	12.9	33.2	11.5	26
无缺口冲击强度(KJ/m2)	55.3	95	54	84.8

[0290] 表 7 列出各种组合物的断裂平均抛出次数。

[0291] 表 7

[0292]

实例	C-5	C-2	7
断裂前的平均向上垂直冲击	12	1	1.75
断裂前的平均向下垂直冲击	1	15	45

[0293] C-5 为商业级 PA66, 包含 43 重量%的玻璃纤维, 并且无增韧剂。

[0294] 与具有 PA612 的比较例 C-4 相比, 存在增韧剂的实例 7、9、11 和 13 示出断裂伸长

率的显著改善。相对于典型的 PA66 复合材料组合物,实例 7 示出显著改善的垂直冲击开裂抗性。

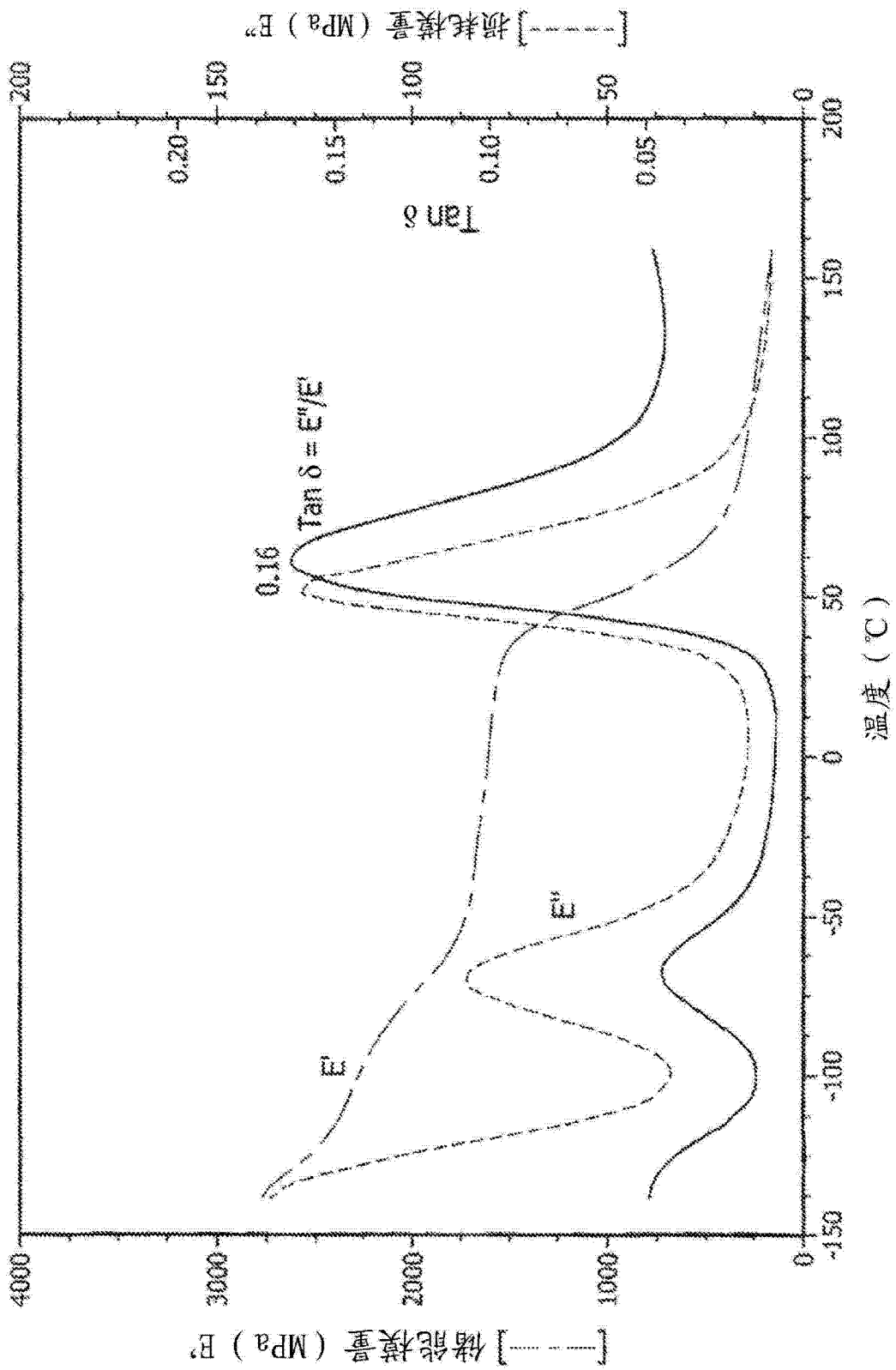


图 1

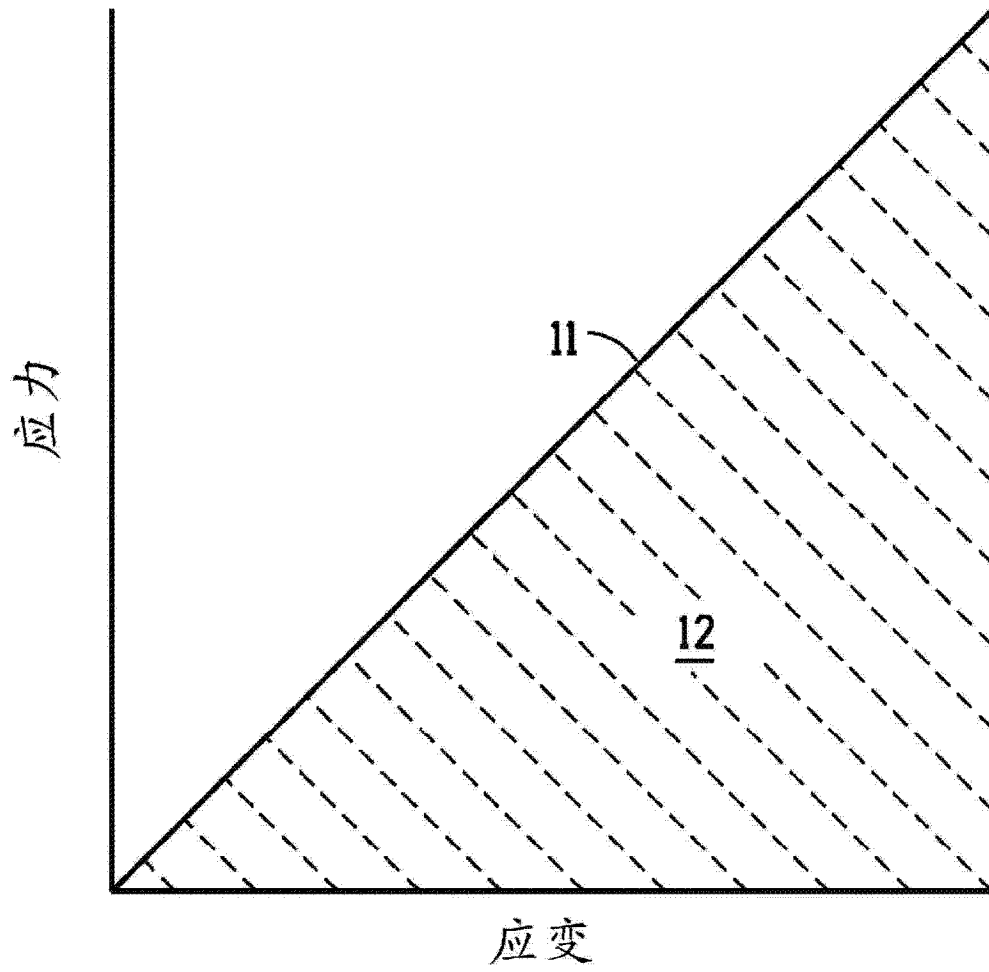


图 2

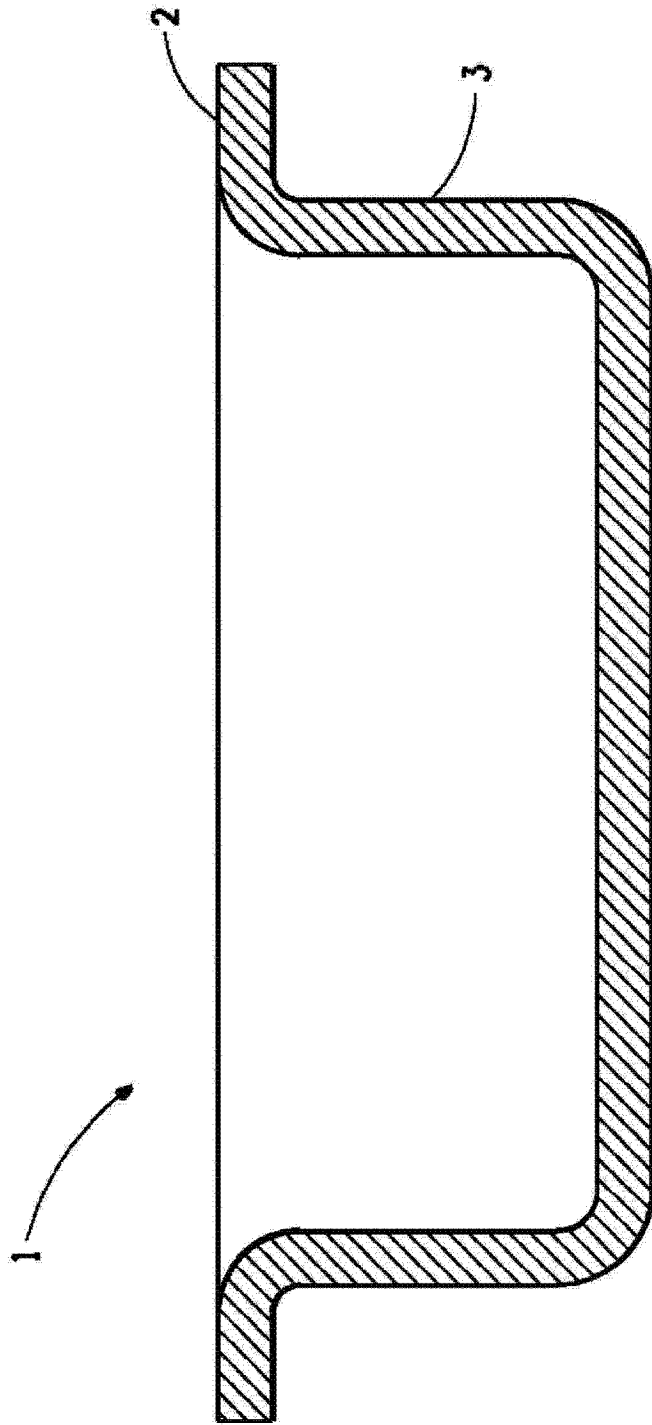


图 3