



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109988300 B

(45) 授权公告日 2021.10.29

(21) 申请号 201910203023.5

(22) 申请日 2019.03.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109988300 A

(43) 申请公布日 2019.07.09

(73) 专利权人 军事科学院系统工程研究院军需
工程技术研究所

地址 100010 北京市东城区禄米仓胡同69
号

(72) 发明人 冯新星 张华 梁高勇 潘凯

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 王春霞

(51) Int. Cl.

C08G 69/44 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105566639 A, 2016.05.11

CN 107325281 A, 2017.11.07

JP 2000327915 A, 2000.11.28

审查员 杨欣

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种超低硬度长碳链聚酰胺弹性体及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种超低硬度长碳链聚酰胺弹性体及其制备方法。所述方法包括如下步骤：长碳链聚酰胺盐、封端剂和水混合后于高压下进行保压，然后泄压至常压后得到封端的聚酰胺预聚物；聚酰胺预聚物的重复单元数为3~5个；聚酰胺预聚物、分子链塑化剂、水、抗氧剂、催化剂和聚醚或聚酯混合，升温后进行保压；然后继续升温并抽真空，于真空条件下继续反应即得。本发明硬段采用低重复单元的低聚物，软段采用至少两种分子量的聚醚或聚酯，同时加入分子链塑化剂共聚，由于在聚合中硬段的聚酰胺分子量小，而软段的聚醚或聚酯分子量相对比较大，使其硬段难以形成结晶，通过控制硬段的结晶度来实现超低硬度的需求。

1. 一种超低硬度长碳链聚酰胺弹性体的制备方法,包括如下步骤:

(1) 长碳链聚酰胺盐、封端剂和水混合后于高压下进行保压,然后泄压至常压后得到封端的聚酰胺预聚物;

所述长碳链聚酰胺盐为由碳原子数为10~16的二胺和碳原子数为10~18的二酸反应得到的盐;

所述长碳链聚酰胺盐为聚酰胺1010盐、聚酰胺1011盐、聚酰胺1012盐、聚酰胺1014盐、聚酰胺1111盐、聚酰胺1211盐、聚酰胺1212盐、聚酰胺1214盐、聚酰胺1313盐、聚酰胺1311盐或聚酰胺1312盐;

所述封端剂为癸二酸、十一碳二元酸、己二酸、己酸、硬脂酸和苯甲酸中至少一种;

所述封端剂与所述长碳链聚酰胺盐的摩尔比为0.01~0.05:1;

所述聚酰胺预聚物的重复单元数为3~5个;

(2) 所述聚酰胺预聚物、分子链塑化剂、水、抗氧剂、催化剂与至少两种分子量的聚醚或与一种聚醚和聚酯的组合混合,升温后进行保压;然后继续升温并抽真空,于真空条件下继续反应,即得到所述超低硬度长碳链聚酰胺弹性体;

所述聚醚选自聚乙二醇、聚丙二醇、氨基封端的聚氧化乙烯醚、氨基封端的聚氧化丙烯醚和聚四氢呋喃醚二醇;

所述聚酯选自聚己内酯二醇和聚碳酸酯型二醇;

所述聚醚或所述聚酯的相对分子量为4000~8000;

所述分子链塑化剂为邻苯二甲酸酯和/或三羟甲基丙烷;

所述抗氧剂为抗氧剂1010和/或抗氧剂1098;

所述催化剂为钛酸四丁酯和/或锆酸四丁酯;

所述聚醚或所述聚酯的加入量为所述长碳链聚酰胺盐与所述聚醚或所述聚酯的总质量的70~90%;

所述分子链塑化剂的加入量为所述长碳链聚酰胺盐与所述聚醚或所述聚酯的总质量的5~30%。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述保压的条件如下:

压力为0.8~1.5 MPa,温度为190~210 °C,时间为40~70min;

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,所述保压的条件如下:

压力为1.0~1.9 MPa,温度为200~230 °C,时间为1~1.5h;

然后再升温至230~260 °C并抽真空;

所述真空条件的真空压力为0.05~10 KPa;

于所述真空条件下反应的时间为1~1.5 h。

4. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:所述抗氧剂的加入量为所述长碳链聚酰胺盐与所述聚醚或所述聚酯的总质量的0.5~1.0%;

所述催化剂的加入量为所述长碳链聚酰胺盐与所述聚醚或所述聚酯的总质量的0.3~0.5。

5. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述水的加入量为所述长碳链聚酰胺盐与所述封端剂的总质量的10~20%;

步骤(2)中,所述水的加入量为所述长碳链聚酰胺盐与所述聚醚或所述聚酯的总质量

的20~30%。

6. 权利要求1-5中任一项所述方法制备的超低硬度长碳链聚酰胺弹性体；
所述超低硬度长碳链聚酰胺弹性体的邵氏硬度小于30D。

一种超低硬度长碳链聚酰胺弹性体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种超低硬度长碳链聚酰胺弹性体及其制备方法,属于高分子化学和材料合成与制备的领域。

背景技术

[0002] 长碳链聚酰胺由于碳链长度较长,除了具备一般聚酰胺具有的性质外,还具有很多独特的性能,如分子链柔顺性好、吸水率较低、尺寸稳定性、耐溶剂性好、加工性能好等优点,广泛应用到汽车制造、机械制造、电子电器等方面。聚酰胺弹性体是一种嵌段型共聚物,其由聚酰胺硬段与聚醚或聚酯软段组成,通过调节软硬段的分子量、种类及二者的相对含量,可以获得性能不同的聚酰胺类弹性体。而长碳链聚酰胺弹性体结合了长碳链尼龙与弹性体的双重优势,具有原料来源广、力学性能优异、低温冲击性好、加工性能优异等特点,已经成为汽车、航空航天、体育用品、电子机械、渗透分离等领域不可或缺的高附加值材料。

[0003] 聚酰胺弹性体具备聚酰胺材料与弹性体的相关性能,但目前市场上的聚酰胺弹性体多以外国品牌为主,价格相对较高,同时这些弹性体的硬段基本上以PA11与PA12为主,可PA11与PA12的合成相对比较复杂、工序操作难度大等,这些限制了它的应用。

[0004] 专利CN 102746643 A公开了一种尼龙弹性体及其制备方法,将聚酰胺40-60份、增塑剂60-40份、纳米矿物0-6份、聚烯烃与不饱和酸酐的接枝聚合物0-5份及少量的热稳定剂与光稳定剂混匀后,利用双螺杆熔融共混挤出的方法制备了尼龙弹性体。该方法存在混料不均、挤出冒料、制品发黄、增塑剂部分析出等问题,同时利用这种方法得到的弹性体与共聚反应得到的弹性体性能上也存在许多差距。专利CN 107383367A公开了一种聚醚酰胺弹性体材料及其制备方法,该弹性体是由长碳链尼龙、聚醚和支化剂共聚组成,得到的弹性体具有一定的柔软性和弹性、粘度和熔体强度也大大增加;但该方法利用的支化剂为多元醇与多元酸,这些对弹性体的合成过程存在一定的影响,导致最终合成材料的性能达不到理想的效果。

[0005] 目前,虽存在不少关于聚酰胺弹性体的研究,但超低硬度的长碳链聚酰胺弹性体却很少,现有的聚酰胺弹性体大多硬度范围在25D以上,为满足聚酰胺弹性体在某些领域要求硬度超低的需求,制备一种超低硬度的聚酰胺弹性体显得很重要。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种超低硬度长碳链聚酰胺弹性体及其制备方法,本发明采用长碳链聚酰胺作为硬段、聚醚或聚酯作为软段,同时加入分子链塑化剂,通过聚合的方法,得到了超低硬度长碳链聚酰胺弹性体;该合成方法简单,易于操作,符合绿色发展的理念。

[0007] 本发明所述“超低硬度”长碳链聚酰胺弹性体指的是所制备的聚酰胺弹性体的邵氏硬度小于30D。

[0008] 本发明所提供的超低硬度长碳链聚酰胺弹性体的制备方法,包括如下步骤:

- [0009] (1)长碳链聚酰胺盐、封端剂和水混合后于高压下进行保压,然后泄压至常压后得到封端的聚酰胺预聚物;
- [0010] 所述聚酰胺预聚物的重复单元数为3~5个;
- [0011] (2)所述聚酰胺预聚物、分子链塑化剂、水、抗氧剂、催化剂和聚醚或聚酯混合,升温后进行保压;然后继续升温并抽真空,于真空条件下继续反应,即得到所述超低硬度长碳链聚酰胺弹性体。
- [0012] 上述的制备方法中,所述长碳链聚酰胺盐为由碳原子数为10~16的二胺和碳原子数为10~18的二酸反应得到的盐。
- [0013] 具体地,所述长碳链聚酰胺盐为聚酰胺1010盐、聚酰胺1011盐、聚酰胺1012盐、聚酰胺1014盐、聚酰胺1111盐、聚酰胺1211盐、聚酰胺1212盐、聚酰胺1214盐、聚酰胺1313盐、聚酰胺1311盐、聚酰胺1312盐等。
- [0014] 上述的制备方法中,所述封端剂可为癸二酸、十一碳二元酸、己二酸、己酸、硬脂酸和苯甲酸中至少一种。
- [0015] 上述的制备方法中,所述聚醚可为聚乙二醇、聚丙二醇、氨基封端的聚氧化乙烯醚、氨基封端的聚氧化丙烯醚和聚四氢呋喃醚二醇中至少一种;
- [0016] 所述聚酯为聚己内酯二醇和/或聚碳酸酯型二醇;
- [0017] 所述聚醚或聚酯的相对分子量为4000~8000。
- [0018] 上述的制备方法中,所述分子链塑化剂可为邻苯二甲酸酯和/或三羟甲基丙烷;
- [0019] 所述邻苯二甲酸酯可为邻苯二甲酸二辛酯;
- [0020] 所述抗氧剂可为抗氧剂1010和/或抗氧剂1098;
- [0021] 所述催化剂可为钛酸四丁酯和/或锆酸四丁酯。
- [0022] 上述的制备方法中,步骤(1)中,所述保压的条件如下:
- [0023] 压力为0.8~1.5MPa,温度为190~210℃,时间为40~70min;
- [0024] 上述的制备方法中,步骤(2)中,所述保压的条件如下:
- [0025] 压力为1.0~1.9MPa,温度为200~230℃,时间为1~1.5h;
- [0026] 然后再升温至230~260℃并抽真空;
- [0027] 所述真空条件的真空压力为0.05~10KPa;
- [0028] 于所述真空条件下反应的时间为1~1.5h。
- [0029] 上述的制备方法中,所述封端剂与所述长碳链聚酰胺盐的摩尔比为0.01~0.05:1;
- [0030] 所述聚醚或所述聚酯的加入量为所述长碳链聚酰胺盐与所述聚醚或所述聚酯的总质量的70~90%;
- [0031] 所述分子链塑化剂的加入量为所述长碳链聚酰胺盐与所述聚醚或所述聚酯的总质量的5~30%;
- [0032] 所述抗氧剂的加入量为所述长碳链聚酰胺盐与所述聚醚或所述聚酯的总质量的0.5~1.0%;
- [0033] 所述催化剂的加入量为所述长碳链聚酰胺盐与所述聚醚或所述聚酯的总质量的0.3~0.5。
- [0034] 上述的制备方法中,步骤(1)中,所述水的加入量为所述长碳链聚酰胺盐与所述封

端剂的总质量的10~20%；

[0035] 步骤(2)中,所述水的加入量为所述长碳链聚酰胺盐与所述聚醚或所述聚酯的总质量的20~30%。

[0036] 本发明方法制备的超低硬度长碳链聚酰胺弹性体,其邵氏硬度小于30D,断裂伸长率大于600%。

[0037] 本发明具有如下优点:

[0038] (1)合成工艺简单,操作容易,适合规模化的推广,同时合成的弹性体硬度超低、韧性好;(2)原料来源广,其中的二元酸与二元胺是以石油副产品为原料,利用微生物发酵的技术得到的,符合绿色发展的理念;(3)采用长碳链尼龙作为硬段,合成温度较尼龙6、尼龙66相对较低,工艺可控;(4)硬段采用低重复单元的低聚物,软段采用至少两种分子量的聚醚或聚酯,同时加入分子链塑化剂共聚,由于在聚合中硬段的聚酰胺分子量小,而软段的聚醚或聚酯分子量相对比较大,使其硬段难以形成结晶,通过控制硬段的结晶度来实现超低硬度的需求。

具体实施方式

[0039] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0040] 下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0041] 实施例1、

[0042] 在反应釜中加入35600g聚酰胺1010盐,然后加入202g癸二酸、去离子水3580g,升温到210℃,待压力达到0.8MPa后,保压40min,然后泄压至常压得到封端的聚酰胺1010低聚物;重复单元数在3左右。

[0043] 将上述得到的聚酰胺1010低聚物30000g与40000g分子量为8000的聚乙二醇、30000g分子量为4000的聚丙二醇、20000g去离子水及5000g羟基封端的邻苯二甲酸二辛酯混合均匀后加入到反应釜中,并加入1000g抗氧剂1010及500g钛酸四丁酯,升温至230℃,釜内压力升到1.0MPa后,保压90min,然后再升温至260℃,反应30min,抽真空致0.05KPa下反应60min后,向釜内充入氮气,打开下出料口,熔体经冷却切粒干燥后,得到超低硬度长碳链聚酰胺1010弹性体。

[0044] 本实施例制备的超低硬度长碳链聚酰胺1010弹性体的性能如表1中所示。

[0045] 实施例2、

[0046] 在反应釜中加入38400g聚酰胺1012盐,然后加入730g己二酸,去离子水7826g,升温到190℃,待压力达到1.5MPa后,保压70min,然后泄压至常压得到封端的聚酰胺1012低聚物;重复单元数在5左右。

[0047] 将上述得到的聚酰胺1012低聚物30000g与150000g分子量为4000的聚乙二醇、120000g分子量为8000的聚四氢呋喃醚二醇、90000g去离子水及90000g羟基封端的邻苯二甲酸二辛酯混合均匀后加入到反应釜中,并加入1500g抗氧剂1098及900g锆酸四丁酯,升温至200℃,釜内压力升到1.9MPa后,保压60min,然后再升温至230℃,反应60min,抽真空致10KPa下反应90min后,向釜内充入氮气,打开下出料口,熔体经冷却切粒干燥后,得到超低硬度长碳链聚酰胺1012弹性体。

[0048] 本实施例制备的超低硬度长碳链聚酰胺1012弹性体的性能如表1中所示。

[0049] 实施例3、

[0050] 在反应釜中加入41200g聚酰胺1211盐,然后加入432g十一碳二元酸(其与聚酰胺1012盐的摩尔比为0.02:1),去离子水3020g,升温到200℃,待压力达到1MPa后,保压50min,然后泄压至常压得到封端的聚酰胺1211低聚物;重复单元数在4左右。

[0051] 将上述得到的聚酰胺1211低聚物10000g与20000g分子量为5000氨基封端的聚氧化丙烯醚、20000g分子量为5000聚己内酯二醇、12500g去离子水及5000g三羟甲基丙烷混合均匀后加入到反应釜中,并加入400g抗氧剂1098为聚酰胺1211盐与及200g铅酸四丁酯,升温至210℃,釜内压力升到1.5MPa后,保压80min,然后再升温至250℃,反应50min,抽真空致1KPa下反应70min后,向釜内充入氮气,打开下出料口,熔体经冷却切粒干燥后,得到超低硬度长碳链聚酰胺1211弹性体。性能见表1

[0052] 表1各样品的性能

| | 测试结果 | | | 单位 | 测试方法 |
|-------|------|------|------|-------------------|----------------------|
| | 样品 1 | 样品 2 | 样品 3 | | |
| 密度 | 1.01 | 0.99 | 1.0 | g/cm ³ | ISO1183 |
| 吸水率 | 0.35 | 0.5 | 0.43 | % | ISO62 (20℃, 50%相对湿度) |
| 熔点 | 154 | 153 | 155 | ℃ | ISO11357 |
| 硬度 | 30 | 10 | 20 | Shore D | ISO828 |
| 拉伸强度 | 29 | 17 | 18 | MPa | ISO527 |
| 断裂伸长率 | 800 | 1200 | 1100 | % | ISO527 |
| 弯曲模量 | 12 | 10 | 11.4 | MPa | ISO178 |
| 冲击回弹性 | 67 | 68 | 69 | % | GB/T1681--2009 |

[0053] 由表1中的数据可以看出,本发明制备的弹性体,不仅硬度低、拉伸强度高,而且断裂伸长大(断裂伸长率低)、冲击回弹性非常好。

[0055] 以上所述实例仅为本发明的举例说明而已,并非用以限定本发明的实质技术内容范围,任何他人在不脱离本发明的内容研究范围情况下,相关技术人员对此所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。