



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115716913 B

(45) 授权公告日 2024.08.13

(21) 申请号 202110992840.0

(22) 申请日 2021.08.27

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115716913 A

(43) 申请公布日 2023.02.28

(73) 专利权人 上海凯赛生物技术股份有限公司  
地址 201203 上海市浦东新区张江高科技  
园区蔡伦路1690号5号楼  
专利权人 CIBT美国公司  
凯赛(金乡)生物材料有限公司

(72) 发明人 周晓辉 刘修才

(74) 专利代理机构 北京信诺创成知识产权代理  
有限公司 11728  
专利代理师 陈悦军

(51) Int.Cl.

C08G 69/44 (2006.01)

C08G 69/26 (2006.01)

C08G 69/28 (2006.01)

C08G 69/40 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107955163 A, 2018.04.24

CN 107011516 A, 2017.08.04

CN 106555249 A, 2017.04.05

审查员 谢恺君

权利要求书2页 说明书8页

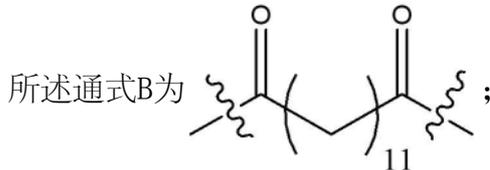
(54) 发明名称

一种奇数碳聚酰胺弹性体及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种奇数碳聚酰胺弹性体及其制备方法,该奇数碳聚酰胺弹性体以生物法制备的戊二胺、十三碳二元酸为单体制备得到。本发明的聚酰胺弹性体性能优异,聚合单体来源稳定,解决了聚酰胺弹性体成本过高的问题,拓宽了弹性体的使用场景,具有很高的商业化价值。

1. 一种奇数碳聚酰胺弹性体的制备方法,其特征在于,所述奇数碳聚酰胺弹性体含有若干通式C和通式D的结构单元,所述结构单元通过酯基连接而成;所述通式C为若干通式A和通式B的结构单元通过酰胺键连接而成;



其中,R为C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>的亚烷基或者所述C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>的亚烷基被C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>的烷基取代;

所述奇数碳聚酰胺弹性体的数均分子量为10000~70000;

所述通式A的质量百分比为10~35%;所述通式B的质量百分比为35~70%;所述通式D的质量百分比为20~50%;

所述制备方法包括如下步骤:

S1 制备预聚体:将戊二胺、十三碳二元酸、第一催化剂与水混合,制得聚酰胺盐水溶液;加热所述聚酰胺盐水溶液至200~250℃,压力升至1.5~3.0 MPa,出水排气,当温度升高至240~270℃,抽真空至-0.01~-0.06MPa,保持5~60min,获得羧基封端的预聚体;

S2 制备弹性体:将步骤S1获得的预聚体和聚醚在第二催化剂存在的条件下进行聚合反应,获得所述奇数碳聚酰胺弹性体;

其中,步骤S2中所述聚合反应包括:在真空度为-0.01~-0.09MPa条件下,搅拌反应1-5h,然后在0.5~2h内降低绝对压力至500Pa以下,继续反应1-5h。

2. 根据权利要求1所述的奇数碳聚酰胺弹性体的制备方法,其特征在于,

所述奇数碳聚酰胺弹性体的相对粘度为1.0~2.0;和/或,

所述奇数碳聚酰胺弹性体的数均分子量为20000~50000;和/或,

所述聚醚的数均分子量为400-5000。

3. 根据权利要求2所述的奇数碳聚酰胺弹性体的制备方法,其特征在于,所述聚醚包括C2-C5聚氧化烯二醇;和/或,

所述十三碳二元酸与戊二胺的摩尔比为0.9-1.8:1;和/或,

所述聚醚的数均分子量为400-2000。

4. 根据权利要求2所述的奇数碳聚酰胺弹性体的制备方法,其特征在于,所述聚醚包括聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)、聚四氢呋喃(PTMEG)的一种或其混合物;和/或,

所述聚醚的数均分子量为400-1000。

5. 根据权利要求1所述的奇数碳聚酰胺弹性体的制备方法,其特征在于,所述奇数碳聚酰胺弹性体的密度为1.01~1.30g/mL;和/或,

所述奇数碳聚酰胺弹性体的邵氏硬度为20D~60D;和/或,

所述奇数碳聚酰胺弹性体的断裂伸长率为200%以上;和/或,

所述奇数碳聚酰胺弹性体的拉伸强度为20~60MPa;和/或,  
所述奇数碳聚酰胺弹性体的缺口冲击强度为10 kJ/m<sup>2</sup>以上。

6. 根据权利要求1所述的奇数碳聚酰胺弹性体的制备方法,其特征在于,所述奇数碳聚酰胺弹性体的断裂伸长率为200-1200%;和/或,

所述奇数碳聚酰胺弹性体的缺口冲击强度为冲不断。

7. 根据权利要求1所述的奇数碳聚酰胺弹性体的制备方法,其特征在于,所述预聚体与聚醚的质量比为0.1~10:1;和/或,

所述十三碳二元酸与戊二胺的摩尔比为0.9-1.8:1;和/或,

所述第一催化剂选自磷酸、亚磷酸、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、次磷酸钠、次磷酸锌、次磷酸钙、次磷酸钾中的一种或者多种;和/或,

所述第二催化剂选自钛系催化剂、锆系催化剂、铈系催化剂和锗系催化剂中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的奇数碳聚酰胺弹性体的制备方法,其特征在于,所述第一催化剂的质量占所述戊二胺、十三碳二元酸和所述第一催化剂的总量的0.01~5wt %。

9. 根据权利要求1所述的奇数碳聚酰胺弹性体的制备方法,其特征在于,所述第二催化剂的质量占所述预聚体、所述聚醚和所述第二催化剂的总量的0.01~5wt %。

10. 根据权利要求1所述的奇数碳聚酰胺弹性体的制备方法,其特征在于,步骤S2中先将预聚体和聚四氢呋喃在220~260°C的条件下混合10-120min,再加入第二催化剂。

## 一种奇数碳聚酰胺弹性体及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及了一种奇数碳聚酰胺弹性体及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 热塑性弹性体以聚氨酯类、聚苯乙烯类、聚烯烃类、聚酯类、聚酰胺类等各种树脂组合物的形式上市销售。聚酰胺热塑性弹性体 (TPAE) 属于热塑性弹性体家族中的一员,其相对于广泛应用的热塑性聚氨酯弹性体 (TPU)、热塑性聚烯烃弹性体 (TPO)、苯乙烯热塑性弹性体 (SBC)、热塑性聚氯乙烯弹性体 (TPVC) 以及热塑性聚醚酯弹性体 (TPEE) 等,TPAE 的制备和应用起步较晚。聚酰胺弹性体由于其弹性高、比重低、伸缩性高、低温性能好等特性,在汽车、运动器材、医疗用具、密封件、机械零部件等方面具有广泛的应用。

[0003] 聚酰胺热塑性弹性体 (TPAE) 主要是由聚酰胺硬段与聚醚或聚酯软段组成的共聚物,其中作为硬段的聚酰胺主要有PA6、PA66、PA11、PA12等,该硬段部分主要决定了聚酰胺热塑性弹性体的密度、硬度、熔点、拉伸强度、耐各种有机化学药品等特性;作为软段的部分主要有聚己内酯 (PCL)、聚乙二醇 (PEG)、聚环氧丙烷醚 (PPG)、聚四氢呋喃 (PTMEG) 等,该软段部分主要决定了聚酰胺热塑性弹性体的低温特性、吸湿性、抗静电性、染色性以及某些化学品的稳定性等特性。

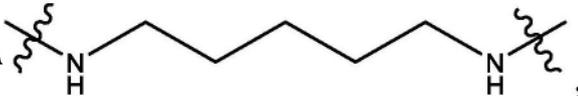
[0004] 聚酰胺弹性体的制备在过去几年中得到了广泛的关注,有众多公司以及科研机构利用PA6、PA11、PA12作为硬段,采取多种合成技术申请了相关专利。然而目前商业化的聚酰胺弹性体以PA12系最为常见,如日本宇部兴公司的XPA系列产品,法国阿科玛公司的PEBAX系列产品,德国赢创公司的VESTAMID E系列产品。PA12硬段一般是由石化方法获取的12氨基十二烷酸或十二内酰胺制得,成本较高,且为少数公司垄断,难以稳定获取的单体给国内规模化生产弹性体带来困难。PA6系弹性体的单体己内酰胺的碳链较短,相同硬度的弹性体综合性能不如长链尼龙系弹性体。

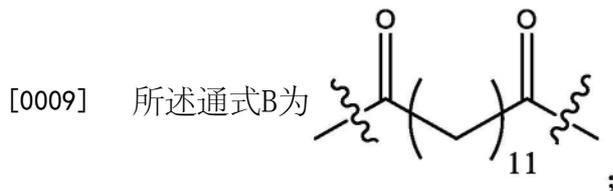
[0005] 长期以来,人们期待着通过可再生的植物资源作为起始材料,来制备与现有品种性能相当的绿色弹性体,解决对化石能源的依赖,建造低碳型社会。

### 发明内容

[0006] 本发明提供了一种以生物法制备的戊二胺、十三碳二元酸为单体制备得到的奇数碳聚酰胺弹性体及其制备方法,所述弹性体性能优异,聚合单体来源稳定,解决了聚酰胺弹性体成本过高的问题,拓宽了弹性体的使用场景,具有很高的商业化价值。

[0007] 本发明提供了一种奇数碳聚酰胺弹性体,其含有若干通式C和通式D的结构单元,所述结构单元通过酯基连接而成;所述通式C为若干通式A和通式B的结构单元通过酰胺键连接而成;

[0008] 所述通式A  ;



[0011] 其中,R为C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>的亚烷基或者所述C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>的亚烷基被C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>的烷基取代。

[0012] 在一些具体的实施方式中,所述R选自乙基、丙基、正丁基、正戊基中的任意一种或几种。

[0013] 在一些具体的实施方式中,所述通式C和通式D在生物基长碳链聚酰胺弹性体中的质量含量在95%以上,优选97%以上。

[0014] 在一些具体的实施方式中,所述奇数碳聚酰胺弹性体的相对粘度为1.0~2.0,更佳地为1.25~1.59。

[0015] 在一些具体的实施方式中,所述奇数碳聚酰胺弹性体的数均分子量为10000~70000,进而为20000~50000。

[0016] 在一些具体的实施方式中,所述奇数碳聚酰胺弹性体中,所述通式A的质量百分比为10~35%;所述通式B的质量百分比为35~70%;所述通式D的质量百分比为20~50%。

[0017] 在一些具体的实施方式中,所述奇数碳聚酰胺弹性体中,所述通式A的质量百分比为13~25%;所述通式B的质量百分比为40~65%;所述通式D的质量百分比为12~47%。

[0018] 在一些具体的实施方式中,所述奇数碳聚酰胺弹性体的原料包括戊二胺、十三碳二元酸和聚醚。较佳地,所述十三碳二元酸与戊二胺的摩尔比为0.9-1.8:1,进而优选为1.08-1.4:1。

[0019] 在一些具体的实施方式中,所述聚醚包括C2-C5聚氧化烯烃二元醇、线型或者支化的C2-C36亚烷基、C6-C20芳基二元醇的一种或其混合物。

[0020] 在一些具体的实施方式中,所述聚醚包括聚乙二醇(PEG)、聚环氧丙烷醚(PPG)、聚四氢呋喃(PTMEG)的一种或其混合物。

[0021] 在一些具体的实施方式中,所述聚醚的数均分子量为400-5000,或者为400-2000。

[0022] 在一些具体的实施方式中,所述聚醚包括PTMEG1000(1000表示PTMEG的数均分子量,下同)、PTMEG2000、PEG400或PPG1000。

[0023] 本发明一具体实施方式中,所述奇数碳聚酰胺弹性体通过如下方法制备获得:先将戊二胺和十三碳二元酸聚合获得预聚体,然后将预聚体与聚醚聚合获得奇数碳聚酰胺弹性体。

[0024] 本发明一具体实施方式中,所述预聚体的数均分子量为500-10000,进而为900-5000。

[0025] 本发明一具体实施方式中,所述预聚体与聚醚的质量比为0.1~10:1,进而为0.7~7:1,进而为1~6.7:1。

[0026] 本发明中,戊二胺即1,5-戊二胺,是生物体内广泛存在的具有生物活性的含氮碱,可通过化学法,将戊二腈通过一系列反应得到,也可通过赖氨酸脱羧酶作用于赖氨酸的生

物法得到。本发明优选使用生物法来源的戊二胺。

[0027] 本发明一具体实施方式中,所述奇数碳聚酰胺弹性体的原料还包括添加剂,所述添加剂包括润滑剂、成核剂、抗氧剂等。所述润滑剂,包括脂肪族酰胺、脂肪族醇、脂肪族双酰胺、聚乙烯蜡等。所述成核剂,包括二氧化硅、滑石粉、高岭土、黏土等。所述抗氧剂,包括受阻酚系化合物、氢醌类化合物、对苯二酚系化合物、亚磷酸酯系化合物和它们的取代物、碘化物、铜盐等。

[0028] 本发明一具体实施方式中,所述添加剂在奇数碳聚酰胺弹性体中的质量含量为5%以下,进而优选为3%以下。

[0029] 本发明一具体实施方式中,所述奇数碳聚酰胺弹性体的密度为1.01~1.30g/mL,进而为1.01~1.07g/mL。

[0030] 本发明一具体实施方式中,所述奇数碳聚酰胺弹性体的邵氏硬度为20D~60D,例如27D、33D、35D、45D、40D。

[0031] 本发明一具体实施方式中,所述奇数碳聚酰胺弹性体的断裂伸长率为200%以上,较佳地为200-1200%,例如为346%、392%、428%、693%。

[0032] 本发明一具体实施方式中,所述奇数碳聚酰胺弹性体的拉伸强度为20~60MPa。

[0033] 本发明一具体实施方式中,所述奇数碳聚酰胺弹性体的缺口冲击强度为10kJ/m<sup>2</sup>以上,更佳地为NB(冲不断)。

[0034] 本发明还提供了一种如前所述的奇数碳聚酰胺弹性体的制备方法,其包括如下步骤:

[0035] S1制备预聚体:将戊二胺、十三碳二元酸、第一催化剂与水混合,制得聚酰胺盐水溶液;加热所述聚酰胺盐水溶液至200~250°C,例如220°C,压力升至1.5~3.0MPa,例如1.7MPa,出水排气,当温度升高至240~270°C,例如250°C时,抽真空至-0.01~-0.3MPa,例如-0.06MPa,保持5~60min,例如20min,获得羧基封端的预聚体;

[0036] S2制备弹性体:将步骤S1获得的预聚体和聚醚在第二催化剂存在的条件下进行聚合反应,获得奇数碳聚酰胺弹性体;所述预聚体与聚醚的质量比为0.1~10:1,进而为0.7~7:1,进而为1~6.7:1。

[0037] 本发明一具体实施方式中,所述十三碳二元酸与戊二胺的摩尔比为0.9-1.8:1,进而优选为1.08-1.4:1。

[0038] 本发明一具体实施方式中,所述第一催化剂选自磷酸、亚磷酸、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、次磷酸钠、次磷酸锌、次磷酸钙、次磷酸钾中的一种或者多种。

[0039] 本发明一具体实施方式中,所述第二催化剂选自钛系催化剂、锆系催化剂、铈系催化剂和铈系催化剂中的一种或多种。所述钛系催化剂较佳地为钛酸四丁酯、钛酸四乙酯和钛酸四丙酯中的一种或多种。所述锆系催化剂较佳地为锆酸四丁酯和/或锆酸四丙酯。所述铈系催化剂较佳地为乙二醇铈。所述铈系催化剂较佳地为GeO<sub>2</sub>。

[0040] 本发明一具体实施方式中,所述第一催化剂的质量,占所述戊二胺、十三碳二元酸和所述第一催化剂的总量的0.01~5wt%(质量百分比),例如0.15%。

[0041] 本发明一具体实施方式中,在聚酰胺盐溶液中,还加入前述添加剂。所述添加剂占所述戊二胺、所述二酸和所述添加剂的总量的0.01~5wt%(质量百分比)。

[0042] 本发明一具体实施方式中,步骤S1和步骤S2在真空、氮气或惰性气体条件下进行。所述惰性气体一般是指氩气、氙气、氦气、氖气和氦气的一种或多种。

[0043] 本发明一具体实施方式中,所述聚酰胺盐溶液的质量百分浓度为30%~70%,例如60%。

[0044] 本发明一具体实施方式中,步骤S1的混合在成盐釜中进行,加热在聚合釜中进行;步骤S2在聚酯釜中进行。

[0045] 本发明一具体实施方式中,所述第二催化剂的质量,占所述预聚体、所述聚醚和所述第二催化剂的总量的0.01~5wt%,进而为0.1~1wt%(质量百分比),例如为0.4wt%、0.2wt%。

[0046] 本发明一具体实施方式中,步骤S2中先将预聚体和聚醚在220~260°C,例如240°C的条件下混合10-120min,例如90min,再加入第二催化剂。

[0047] 本发明一具体实施方式中,步骤S2中所述聚合反应包括:在真空度为-0.01~-0.09MPa,例如-0.06MPa条件下,搅拌反应1-5h,例如2h、2.5h,然后在0.5~2h内降低绝对压力至500Pa以下(以使反应物置于高真空中),继续反应1-5h,例如2h、3h。

[0048] 本发明一具体实施方式中,步骤S2中所述聚合反应还包括充氮气至微正压,再出料。

[0049] 本发明还提供了一种如前所述的奇数碳聚酰胺弹性体的制备方法制得的奇数碳聚酰胺弹性体。

[0050] 本发明还提供了一种如前所述的奇数碳聚酰胺弹性体的成型方法,可以采用注塑成型、吹塑成型、薄膜成型等成型方法来成型为所期望的形状。

[0051] 本发明还提供了一种如前所述的奇数碳聚酰胺弹性体在鞋底、导管材料、微传动机械部件、减震材料或阻尼隔音材料方面的应用。其中,所述鞋底可为运动鞋底。其中,所述导管材料可为医用导管材料。其中,所述减震材料可为运动器材减震材料。

[0052] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0053] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0054] 本发明的积极进步效果在于:本发明以可再生材料生物基戊二胺、以及奇数碳长链二元酸为单体制备聚酰胺弹性体,性能媲美阿科玛公司的pebax系列弹性体,弹性好,硬度高,而且具有一定的透明性;同时价格有着很大的优势,这对于高性能聚酰胺弹性体的国产化有着巨大的推动作用,尤其是在透明导管等领域的应用。本发明的聚酰胺弹性体的制备方法成本低、原料可再生。

## 具体实施方式

[0055] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0056] 以下各实施例对比例中,邵氏D硬度根据国际标准IS07619进行。拉伸测试根据国际标准IS0527进行。缺口冲击强度参照测试标准ISO 180进行。相对粘度测试采用乌氏粘度仪,流动相采用96%的浓硫酸。密度测试根据国际标准ISO 1183进行。透光率参照国标GB-T

2410-2008进行。

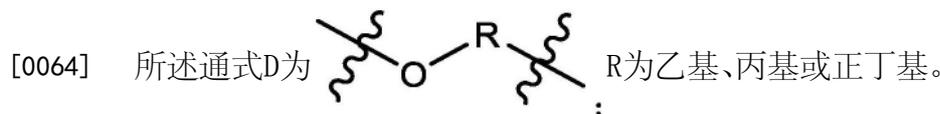
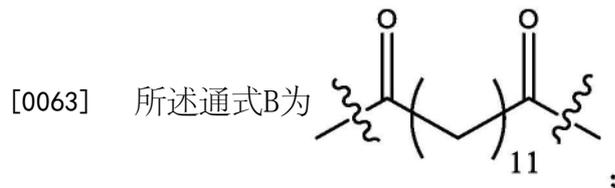
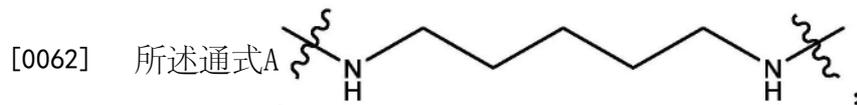
[0057] 各实施例对比例中的原料来源:戊二胺、十三碳二酸购自凯赛(金乡)生物材料有限公司;聚四氢呋喃(PTMEG)购自长连化工(长春);其他未特别说明的均为市售。

[0058] 各实施例对比例原料的用量如表1所示。

[0059] 表1

	戊二胺 /g	己二胺 /g	十三碳 二酸/g	预聚 体/g	PTMEG 1000/g	PTMEG 2000/g	PEG400/ g	PPG1000/ g
实施例 1	2000	-	6710	4890	4569	-	-	-
实施例 2	2040	-	5739	5126	2761	-	-	-
[0060] 实施例 3	2030	-	5380	5102	1916	-	-	-
实施例 4	1980	-	5108	5021	-	2760	-	-
实施例 5	2030	-	5408	5060	-	-	760	-
实施例 6	2010	-	5350	5120	-	-	-	1940
对比例 1	-	2245	5280	5667				1930

[0061] 以下各实施例中,最终获得的聚合物包括若干通式C和通式D的结构单元,所述结构单元通过酯基连接而成;所述通式C为若干通式A和通式B的结构单元通过酰胺键连接而成;



[0065] 实施例1

[0066] 在氮气条件下,向成盐釜内加入纯水5806g、戊二胺2000g,开启搅拌,加入十三碳二酸6710g,催化剂次磷酸钠13g,制得聚酰胺盐水溶液,浓度60%。在氮气条件下,将聚酰胺盐水溶液转移至聚合釜中,加热至220°C,釜内压力升至1.7MPa,出水排气,待釜内温度升至250°C时,抽真空至-0.06MPa,保持20min,制得羧基封端的预聚体,烘干备用,产率83%,质量6643g,数均分子量为914。

[0067] 在氮气条件下,将羧基封端的预聚体4890g,PTMEG1000 4569g,倒入反应釜内,在240°C下混合90min,加入催化剂钛酸四丁酯37.8g,然后在真空度为-0.06MPa条件下,搅拌反应2h,然后在1h内降低绝对压力至500Pa以下,继续反应2h,充氮气至微正压,出料切粒,

得到聚酰胺弹性体,烘干后重量5942g,产率64%,数均分子量为35759;R为正丁基,通式A的质量百分比13%,通式B的质量百分比40%,通式D的质量百分比47%,性能测试如表2。

#### [0068] 实施例2

[0069] 在氮气条件下,向成盐釜内加入纯水5186g、戊二胺2040g,开启搅拌,加入十三碳二酸5739g,催化剂次磷酸钠11.7g,制得聚酰胺盐水溶液,浓度60%。在氮气条件下,将聚酰胺盐水溶液转移至聚合釜中。加热至220℃,釜内压力升至1.7MPa,出水排气,待釜内温度升至250℃时,抽真空至-0.06MPa,保持20min,制得羧基封端的预聚体,烘干备用,产率82%,质量5788g,数均分子量为1905。

[0070] 在氮气条件下,将羧基封端的预聚体5126g,PTMEG1000 2761g倒入反应釜内,在240℃下混合90min,加入催化剂钛酸四丁酯15.3g,然后在真空度为-0.06MPa条件下,搅拌反应2h,然后在1h内降低绝对压力至500Pa以下,继续反应2h,充氮气至微正压,出料切粒,得到聚酰胺弹性体,烘干后重量5066g,产率65%,数均分子量为37109;R为正丁基,通式A的质量百分比18%,通式B质量百分比48%,通式D的质量百分比34%,性能测试如表2。

#### [0071] 实施例3

[0072] 在氮气条件下,向成盐釜内加入纯水4940g、戊二胺2030g,开启搅拌,加入十三碳二酸5380g,催化剂次磷酸钠11.1g,制得聚酰胺盐水溶液,浓度60%。在氮气条件下,将聚酰胺盐水溶液转移至聚合釜中。加热至220℃,釜内压力升至1.7MPa,出水排气,待釜内温度升至250℃时,抽真空至-0.06MPa,保持20min,制得羧基封端的预聚体,烘干备用,产率87%,质量5823g,数均分子量为3017。

[0073] 在氮气条件下,将羧基封端的预聚体5102g,PTMEG1000 1916g倒入反应釜内,在240℃下混合90min,加入催化剂钛酸四丁酯16.0g,然后在真空度为-0.06MPa条件下,搅拌反应2h,然后在1h内降低绝对压力至500Pa以下,继续反应2h,充氮气至微正压,出料切粒,得到聚酰胺弹性体,烘干后重量4378g,产率63%,数均分子量为23877;R为正丁基,通式A的质量百分比21%,通式B质量百分比53%,通式D的质量百分比26%,性能测试如表2。

#### [0074] 实施例4

[0075] 在氮气条件下,向成盐釜内加入纯水4725g、戊二胺1980g,开启搅拌,加入十三碳二酸5108g,催化剂次磷酸钠10.6g,制得聚酰胺盐水溶液,浓度60%。在氮气条件下,将聚酰胺盐水溶液转移至聚合釜中。加热至220℃,釜内压力升至1.7MPa,出水排气,待釜内温度升至250℃时,抽真空至-0.06MPa,保持20min,制得羧基封端的预聚体,烘干备用,产率84%,质量5367g,数均分子量为4096。

[0076] 在氮气条件下,将羧基封端的预聚体5021g,PTMEG2000 2760g倒入反应釜内,在240℃下混合90min,加入催化剂钛酸四丁酯13.6g,然后在真空度为-0.06MPa条件下,搅拌反应2h,然后在1h内降低绝对压力至500Pa以下,继续反应2h,充氮气至微正压,出料切粒,得到聚酰胺弹性体,烘干后重量4875g,产率63%,数均分子量为40191;R为正丁基,通式A的质量百分比19%,通式B质量百分比47%,通式D的质量百分比34%,性能测试如表2。

#### [0077] 实施例5

[0078] 在氮气条件下,向成盐釜内加入纯水4959g、戊二胺2030g,开启搅拌,加入十三碳二酸5408g,催化剂次磷酸钙11.2g,制得聚酰胺盐水溶液,浓度60%。在氮气条件下,将聚酰胺盐水溶液转移至聚合釜中。加热至220℃,釜内压力升至1.7MPa,出水排气,待釜内温度升

至250℃时,抽真空至-0.06MPa,保持20min,制得羧基封端的预聚体,烘干备用,产率86%,质量5780g,数均分子量为2871。

[0079] 在氮气条件下,将羧基封端的预聚体5060g,PEG400 760g倒入反应釜内,在250℃下混合90min,加入催化剂钛酸四丁酯12g,然后在真空度为-0.06MPa条件下,搅拌反应3h,然后在1h内降低绝对压力至500Pa以下,继续反应3h,充氮气至微正压,出料切粒,得到聚酰胺弹性体,烘干后重量3738g,产率65%,数均分子量为28169;R为乙基,通式A的质量百分比25%,通式B总质量百分比63%,通式D的质量百分比12%,性能测试如表2。

[0080] 实施例6

[0081] 在氮气条件下,向成盐釜内加入纯水4907g、戊二胺2010g,开启搅拌,加入十三碳二酸5350g,催化剂次磷酸钠11g,制得聚酰胺盐水溶液,浓度60%。在氮气条件下,将聚酰胺盐水溶液转移至聚合釜中。加热至220℃,釜内压力升至1.7MPa,出水排气,待釜内温度升至250℃时,抽真空至-0.06MPa,保持20min,制得预聚体,烘干备用,产率84%,质量5586g,数均分子量为2985。

[0082] 在氮气条件下,将预聚体5120g,PPG1000 1940g倒入反应釜内,在245℃下混合90min,加入催化剂钛酸四丁酯12.9g,然后在真空度为-0.06MPa条件下,搅拌反应2.5h,然后在1h内降低绝对压力至500Pa以下,继续反应3h,充氮气至微正压,出料切粒,得到聚酰胺弹性体,烘干后重量4689g,产率67%,数均分子量为31342;R为丙基,通式A的质量百分比20%,通式B质量百分比50%,通式D的质量百分比30%,性能测试如表2。

[0083] 对比例1

[0084] 在氮气条件下,向成盐釜内加入纯水5016g、己二胺2245g,开启搅拌,加入十三碳二酸5280g,催化剂次磷酸钠11.3g,制得聚酰胺盐水溶液,浓度60%。在氮气条件下,将聚酰胺盐水溶液转移至聚合釜中。加热至220℃,釜内压力升至1.7MPa,出水排气,待釜内温度升至250℃时,抽真空至-0.06MPa,保持20min,制得预聚体,烘干备用,产率83%,质量5667g,数均分子量为2887。

[0085] 在氮气条件下,将预聚体5090g,PPG1000 1930g倒入反应釜内,在245℃下混合90min,加入催化剂钛酸四丁酯14.1g,然后在真空度为-0.06MPa条件下,搅拌反应2.5h,然后在1h内降低绝对压力至500Pa以下,继续反应3h,充氮气至微正压,出料切粒,得到聚合物,烘干后重量5079g,产率73%,数均分子量为14835,性能测试如表2。

[0086] 表2 实施例和对比例获得的产物测试性能表

	密度 (g/mL)	相对粘 度	邵氏硬 度	断裂伸 长率(%)	拉伸强 度(MPa)	缺口冲击强 度(kJ/m <sup>2</sup> )
实施例 1	1.05	1.35	30D	693%	27	NB
实施例 2	1.05	1.43	43D	604%	33	NB
[0087] 实施例 3	1.06	1.48	51D	479%	35	NB
实施例 4	1.06	1.59	65D	346%	45	NB
实施例 5	1.07	1.51	54D	392%	40	NB
实施例 6	1.07	1.56	58D	428%	38	NB
对比例 1	1.07	1.39	62D	136%	35	16

[0088] 从上述实施例和对比例可以看出本发明使用戊二胺、十三碳二元酸为单体,制备得到的聚酰胺弹性体比使用己二胺为单体原料获得的聚合物性能优异,单体来源稳定,解决了聚酰胺弹性体成本过高的问题,拓宽了弹性体的使用场景,具有很高的商业化价值。