



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103772643 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201410009966. 1

(56) 对比文件

(22) 申请日 2014. 01. 09

CN 101501098 A, 2009. 08. 05,

(73) 专利权人 福建锦江科技有限公司

审查员 段丽斌

地址 350209 福建省福州市长乐市空港工业  
集中区

(72) 发明人 李杰 吴华新 易春旺 刘静坤  
胡嘉丽 周丽娜 金爱萍 邓永秀

(74) 专利代理机构 福州市鼓楼区博深专利代理  
事务所(普通合伙) 35214

代理人 林志峥

(51) Int. Cl.

*C08G 18/66*(2006. 01)

*C08G 18/60*(2006. 01)

*C08G 18/48*(2006. 01)

*C08G 18/10*(2006. 01)

*C08G 69/16*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

PA6 系聚酰胺热塑性弹性体的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体材料的制备方法。该聚酰胺弹性体是由耐热型改性聚氨酯与端羧基化的低分子量 PA6 预聚体按照质量份数,耐热型改性聚氨酯占聚合物总质量的 10% ~ 60%,端羧基化低分子量 PA6 硬段的含量占聚合物总质量的 40% ~ 90%。通过水解开环聚合法制备端羧基化低分子量 PA6 与耐热型改性聚氨酯形成软段预聚物高温下发生亲核反应合成。反应 5 ~ 6h, 得到聚合物,将聚合物通过沸水萃取和干燥工序后得到最终产品。本发明的 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体,强度高、耐磨性强、弹性好、硬度可调,工艺简单,实用性强,弥补了现有技术的不足。

1. PA6 系聚酰胺热塑性弹性体的制备方法,其具体制备方法如下:

(1) 耐热型改性聚氨酯合成

在反应容器中加入 100 份软段、30 ~ 60 份异氰酸酯,在 N<sub>2</sub> 保护条件下 70 ~ 90℃,机械搅拌 3 ~ 6h,形成聚氨酯预聚物;然后再加入 5 ~ 12 份均苯四甲酸酐溶液,在 N<sub>2</sub> 保护条件下 50 ~ 70℃,逐滴滴入聚氨酯预聚物中,机械搅拌 3 ~ 6h,形成耐热型改性聚氨酯;

(2) PA6 系聚酰胺热塑性弹性体合成

在反应容器中加入 100 份己内酰胺、3 ~ 6 份氨基己酸、0.1 ~ 1 份二酸、1 ~ 3 份 SEED,加热至 240 ~ 270℃,在常压下反应 8 ~ 16h,制备平均分子质量为 2000 ~ 13000 的端羧基化的低分子量的 PA6 预聚体;然后在 200 ~ 230℃加入质量份数 10% ~ 90%耐热型改性聚氨酯,反应 3 ~ 5h,即得到 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体;

所述耐热型改性聚氨酯,是采用引入酰亚胺基团的方法;

所述异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯中的一种,软段为聚四氢呋喃醚、聚丙二醇,聚乙二醇中的一种,软段分子量范围为 500 ~ 5000;

所述溶液为四氢呋喃、二甲基甲酰胺的均苯四甲酸酐溶液;

所述二酸为乙二酸、丙二酸、己二酸的一种;

所述的 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体中,耐热型改性聚氨酯占聚合物总质量的 10% ~ 60%,端羧基化低分子量 PA6 硬段的含量占聚合物总质量的 40% ~ 90%。

## PA6 系聚酰胺热塑性弹性体的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体的制备方法 ;具体地说是一种耐热型聚氨酯预聚物与端羧基化低分子量 PA6 发生亲核反应生成 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体的制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚酰胺热塑性弹性体是一种性能优良,用途广泛的热塑性弹性。由聚酰胺组成硬段和由聚醚或聚酯组成的软段嵌段结合而成。其合成方法分为两类 :一类是水解开环法 ;一类是阴离子聚合法。专利 101747510A 和专利 CN101735451A 分别公开水解开环聚合法制备端羧基化低分子量 PA6 和二异氰酸酯嵌段组成的嵌段硬段与聚醚软段酯化缩聚制备嵌段共聚物热塑性弹性体的方法和一种采用阴离子聚合法制成聚酰胺组成的硬段和聚醚组成的软段的嵌段共聚物热塑性弹性体的方法。采用水解开环法需在高温时添加易挥发与有毒物质异氰酸酯会对实验人员造成伤害。而采用阴离子聚合法具有反应不易控制,反应原料纯度要求高,聚合物分子量不高,产物性能一般。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于克服以上技术的不足,提供一种 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体的制备方法。以实现在较低温度下加入异氰酸酯,减少有毒物质的挥发、获得反应易控制,聚合物分子量较高,产物性能优良的产品。

[0004] 本发明的 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体的制备方法,包括以下步骤 :

[0005] (1) 耐热型改性聚氨酯合成

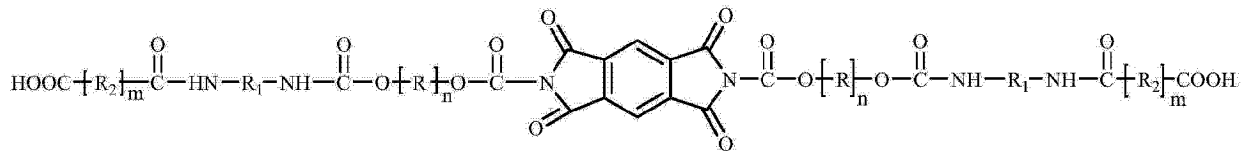
[0006] 在反应容器中加入 100 份软段、30 ~ 60 份异氰酸酯,在 N<sub>2</sub> 保护条件下 70 ~ 90℃,机械搅拌 3 ~ 6h,形成聚氨酯预聚物 ;然后再加入 5 ~ 12 份均苯四甲酸酐溶液,在 N<sub>2</sub> 保护条件下 50 ~ 70℃,逐滴滴入聚氨酯预聚物中,机械搅拌 3 ~ 6h,形成耐热型改性聚氨酯。

[0007] (2) PA6 系聚酰胺热塑性弹性体合成

[0008] 在反应容器中加入 100 份己内酰胺、3 ~ 6 份氨基己酸、0.1 ~ 1 份二酸、1 ~ 3 份 SEED,加热至 240 ~ 270℃,在常压下反应 8 ~ 16h,制备平均分子质量为 2000 ~ 13000 的端羧基化的聚酰胺 6 预聚体 ;然后在 200 ~ 230℃加入质量份数 10% ~ 90% 耐热型改性聚氨酯,反应 3 ~ 5h,即得到 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体。所述各原料按质量份数计算,单位质量即每份质量,如每份是 1g,单位质量就是 1g/ 份,100 份就等于 100g。

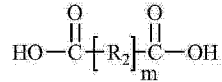
[0009] 本发明的一种聚酰胺热塑性弹性体的生产方法,通过水解开环聚合法制备端羧基化低分子量 PA6 与耐热型改性聚氨酯形成软段预聚物高温下发生亲核反应合成,最终产品聚酰胺热塑性弹性体具有如下的结构 ;其中 R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 分别代表聚醚,异氰酸酯,低分子量端羧基化 PA6 的结构通式。

[0010]



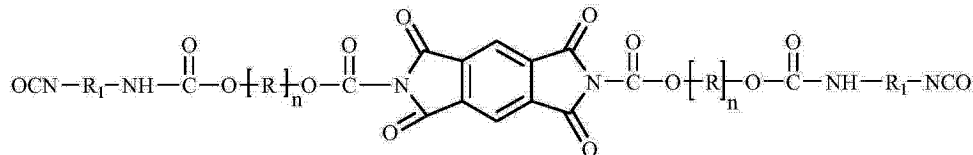
[0011] 硬段为低分子量端羧基化 PA6, 分子量范围 2000 ~ 13000, 优选 5000 ~ 8000。硬段含量占聚合物总量 40% ~ 90%, 硬段结构通式可以表示为:

[0012]



[0013] 软段为均苯四甲酸酐改性的聚氨酯, 一般是由聚四氢呋喃醚, 聚己二醇, 聚乙二醇, 分子量为 500 ~ 5000, 优选 1000 ~ 4000。软段的含量占聚合物总量的 10% ~ 60%, 软段的结构通式可以表示为:

[0014]



[0015] 本发明的优点是: 利用水解开环聚合法制备低分子量 PA6 与耐热型改性聚氨酯形成软段预聚物高温下发生亲核反应合成, 反应易控制, 聚合物分子量大, 减少了有毒物质异氰酸酯的挥发, 保护了实验人员, 获得了性能优异的产品。

[0016] 具体实施方式

[0017] 下面结合实施例以更加详细地说明本发明:

[0018] 实施例 1:

[0019] 在聚合釜 A 中加入 1000g 分子量为 2000 的 PTMG 和 348.32g TDI, 在 70℃ 和 N<sub>2</sub> 保护条件下, 反应 3h, 降温至 50℃, 加入 200ml DMF 与 PMDA (109.06g) 的混合溶液, 继续反应 6h, 即制得耐热型改性聚氨酯。

[0020] 在聚合釜 B 中加入 2000g 己内酰胺, 100g 氨基己酸, 12.5g 己二酸, 25g SEED, 在 250℃ 和 N<sub>2</sub> 保护条件下, 反应 8h。即制得低分子量 PA6。

[0021] 将制得的耐热型改性聚氨酯按照质量份数 20% 的量加入到聚合釜 B 中, 反应 3h, 即得到 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体。拉伸强度 37MPa, 断裂伸长率 300%, 邵氏硬度 55D。

[0022] 实施例 2:

[0023] 在聚合釜 A 中加入 1000g 分子量为 1000 的 PTMG 和 348.32g MDI, 在 70℃ 和 N<sub>2</sub> 保护条件下, 反应 3h, 降温至 50℃, 加入 200ml DMF 与 PMDA (109.06g) 的混合溶液, 继续反应 6h, 即制得耐热型改性聚氨酯。

[0024] 在聚合釜 B 中加入 2000g 己内酰胺, 100g 氨基己酸, 6.25g 己二酸, 25g SEED, 在 250℃ 和 N<sub>2</sub> 保护条件下, 反应 8h。即制得低分子量 PA6。

[0025] 将制得的耐热型改性聚氨酯按照质量份数 30% 的量加入到聚合釜 B 中, 反应 3h, 即得到 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体。拉伸强度 45MPa, 断裂伸长率 200%, 邵氏硬度 70D。

[0026] 实施例 3:

[0027] 在聚合釜 A 中加入 1000g PTMG 和 348.32g TDI, 在 70℃ 和 N<sub>2</sub> 保护条件下, 反应 3h,

降温至 50℃,加入 200ml DMF 与 PMDA (109.06g) 的混合溶液,继续反应 6h,即制得耐热型改性聚氨酯。

[0028] 在聚合釜 B 中加入 2000g 己内酰胺,100g 氨基己酸,12.5g 己二酸,25g SEED,在 250℃和 N<sub>2</sub>保护条件下,反应 8h。即制得低分子量 PA6。

[0029] 将制得的耐热型改性聚氨酯按照质量份数 50% 的量加入到聚合釜 B 中,反应 3h,即得到 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体。拉伸强度 24MPa,断裂伸长率 500%,邵氏硬度 35D。

[0030] 实施例 4:

[0031] 在聚合釜 A 中加入 1000g 分子量为 2000 的 PEG 和 348.32g TDI,在 70℃和 N<sub>2</sub>保护条件下,反应 3h,降温至 50℃,加入 200ml DMF 与 PMDA (109.06g) 的混合溶液,继续反应 6h,即制得耐热型改性聚氨酯。

[0032] 在聚合釜 B 中加入 2000g 己内酰胺,100g 氨基己酸,6.25g 己二酸,25g SEED,在 250℃和 N<sub>2</sub>保护条件下,反应 8h。即制得低分子量 PA6。

[0033] 将制得的耐热型改性聚氨酯按照质量份数 60% 的量加入到聚合釜 B 中,反应 3h,即得到 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体。拉伸强度 32MPa,断裂伸长率 450%,邵氏硬度 45D。

[0034] 实施例 5:

[0035] 在聚合釜 A 中加入 1000g 分子量为 4000 的 PEG 和 500g MDI,在 70℃和 N<sub>2</sub>保护条件下,反应 3h,降温至 50℃,加入 200ml DMF 与 PMDA (109.06g) 的混合溶液,继续反应 6h,即制得耐热型改性聚氨酯。

[0036] 在聚合釜 B 中加入 2000g 己内酰胺,100g 氨基己酸,12.5g 丙二酸,25g SEED,在 250℃和 N<sub>2</sub>保护条件下,反应 8h。即制得低分子量 PA6。

[0037] 将制得的耐热型改性聚氨酯按照质量份数 20% 的量加入到聚合釜 B 中,反应 3h,即得到 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体。拉伸强度 42MPa,断裂伸长率 250%,邵氏硬度 60D。

[0038] 实施例 6:

[0039] 在聚合釜 A 中加入 1000g 分子量为 1000 的 PTMG 和 500g MDI,在 70℃和 N<sub>2</sub>保护条件下,反应 3h,降温至 50℃,加入 200ml DMF 与 PMDA (109.06g) 的混合溶液,继续反应 6h,即制得耐热型改性聚氨酯。

[0040] 在聚合釜 B 中加入 2000g 己内酰胺,100g 氨基己酸,6.25g 乙二酸,25g SEED,在 250℃和 N<sub>2</sub>保护条件下,反应 8h。即制得低分子量 PA6。

[0041] 将制得的耐热型改性聚氨酯按照质量份数 20% 的量加入到聚合釜 B 中,反应 3h,即得到 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体。拉伸强度 50MPa,断裂伸长率 200%,邵氏硬度 75D。

[0042] 实施例 7:

[0043] 在聚合釜 A 中加入 1000g 分子量为 2000 的 PPG 和 500MDI,在 70℃和 N<sub>2</sub>保护条件下,反应 3h,降温至 50℃,加入 200ml DMF 与 PMDA (109.06g) 的混合溶液,继续反应 6h,即制得耐热型改性聚氨酯。

[0044] 在聚合釜 B 中加入 2000g 己内酰胺,100g 氨基己酸,12.5g 己二酸,25g SEED,在 250℃和 N<sub>2</sub>保护条件下,反应 8h。即制得低分子量 PA6。

[0045] 将制得的耐热型改性聚氨酯按照质量份数 60% 的量加入到聚合釜 B 中,反应 3h,即得到 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体。拉伸强度 30MPa,断裂伸长率 450%,邵氏硬度 40D。

[0046] 实施例 8:

[0047] 在聚合釜 A 中加入 1000g 分子量为 2000 的 PTMG 和 500MDI, 在 70℃ 和 N<sub>2</sub> 保护条件下, 反应 3h, 降温至 50℃, 加入 200ml DMF 与 PMDA (109.06g) 的混合溶液, 继续反应 6h, 即制得耐热型改性聚氨酯。

[0048] 在聚合釜 B 中加入 2000g 己内酰胺, 100g 氨基己酸, 6.25g 己二酸, 25g SEED, 在 250℃ 和 N<sub>2</sub> 保护条件下, 反应 8h。即制得低分子量 PA6。

[0049] 将制得的耐热型改性聚氨酯按照质量份数 60% 的量加入到聚合釜 B 中, 反应 3h, 即得到 PA6 系聚酰胺热塑性弹性体。拉伸强度 40MPa, 断裂伸长率 400%, 邵氏硬度 50D。