

长碳链聚酰胺基热塑性弹性体研究进展

朱平,董侠*,王笃金

(中国科学院化学研究所,工程塑料院重点实验室,北京分子科学国家实验室,北京 100190)

摘要:长碳链聚酰胺基热塑性弹性体(LCPAE)是一种高性能热塑性弹性体,它是由长碳链聚酰胺(LCPA)硬段以及聚醚软段构成的一种嵌段共聚物,通过调节聚酰胺硬段以及聚醚软段的分子量以及相对含量,可以获得一系列的嵌段共聚物,邵氏硬度从 25D 到 70D。由于两种链段在热力学上互不相容,使得该类弹性体具有微相分离的聚集态结构,同时具备 LCPA 树脂耐磨、强度高、热稳定性好、加工性好以及聚醚材料的低温柔软性、回弹性高等诸多优点。本文综述了 1970 年以来 LCPAE 的发展历程、市场现状、国内外研究进展以及相关专利分析,并简要总结了借助原位 X 射线衍射技术研究 LCPAE 微观结构与性能的部分进展,其在单轴拉伸外场作用下的聚集态结构演化对于理解其结构性能关系、指导分子结构设计有着重要意义。本文还简要介绍了本实验室使用具有自主知识产权的长碳链聚酰胺 PA1012 原料设计合成系列 LCPAE 的工作。文章最后结合已有研究进展,对 LCPAE 面临的重要科学问题以及产学研协作实现国产化所需解决的实际问题进行了总结与展望。

关键词:长碳链聚酰胺;热塑性弹性体;原位 X 射线衍射;微相分离

引言

热塑性弹性体(Thermoplastic elastomer, TPE)是一种兼具橡胶和热塑性塑料特性的材料。它在室温下具有橡胶特性,在高温下又能熔融并塑化成型。因而,它是继天然橡胶、合成橡胶之后的所谓第三代橡胶^[1,2]。其聚合物链结构含有不同分子结构的硬段和软段,在室温下,由于材料处于软硬段的玻璃化温度之间或者熔点之间,硬段微区处于玻璃态或者结晶态,作为物理交联点,赋予热塑性弹性体一定的强度,软段微区处于高弹态,赋予材料的良好延展性和弹性。由于硬段部分类似于热塑性塑料的特点,其物理交联作用随温度的变化而发生熔融和结晶,呈可逆变化。

TPE 用途广泛,涉及的应用范围包括汽车、电气、电子、建筑、医疗与日常生活等领域。自 1960 年以来,各国的化工企业相继推出第三代热塑性弹性体产品,其高分子结构大多为嵌段共聚物,其硬段一般为熔点高的结晶性链段或者玻璃化转变温度高的玻璃态链段;软段为熔点低的结晶性链段或者玻璃化转变温度低的无定型态链段^[3]。例如,聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBS)和聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚丁二烯(SIS)这两种典型的苯乙烯类三嵌段共聚物热塑性弹性体于 1960 年代实现了产业化^[4],它们以玻璃化温度高的聚苯乙烯作为硬段、聚丁二烯等作为橡胶态软段,通过使用特定的催化剂进行自由基聚合反应而制成。而聚氨酯热塑性弹性体、聚酯热塑性弹性体、聚酰胺热塑性弹性体分别于 1960 年、1970 年、1980 年实现商品化^[5~7],它们都含有熔点高的结晶性硬段、熔点低或者玻璃态转变温度低的软段,通过使用特定的催化剂进行聚加成反应而制成。

聚酰胺(PA)热塑性弹性体是最新发展的一类交替嵌段共聚物(Segmented Copolymer)弹性体,性能同前述几类弹性体相比更加优异,其硬段一般为结晶性较强、熔点高的聚酰胺,软段为聚醚或聚酯^[8,9]。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.09.016

收稿:2016-06-09;修回:2016-07-13;

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21574140)和重点项目(U1510207)资助;

* 通讯联系人, Tel:010-82618533; E-mail:xiadong@iccas.ac.cn.

该类共聚物同时具备聚酰胺以及聚醚及聚酯的多种优点,加工性好,耐高温、耐溶剂性能好,抗蠕变尺寸稳定性,耐磨损,同时具有良好的低温柔性、抗冲击性和回弹性。

特定性能的聚酰胺热塑性弹性体可通过调整软、硬段的化学结构和组成来实现,见式(1)。硬段和软段由于极性不同,它们在分子层面无法互容,可以通过缩聚反应得到交替嵌段共聚物。聚酰胺硬段含量高的嵌段共聚物可以作为塑料使用,聚醚软段含量高的嵌段共聚物可以作为弹性体使用。在该类弹性体中,由于酰胺基团的存在,聚酰胺硬段分子链之间存在着很强的氢键相互作用并结晶,其结晶结构形成物理交联点,使得这类弹性体不需要硫化,在温度超过聚酰胺硬段的熔融温度 T_m 之后便可以和普通塑料一样进行加工。由于两种链段不相容,其熔体冷却之后可软硬段发生微相分离聚集态结构,由于软硬段的熔融温度相差较大,微相分离的结构可调,使得这类共聚物能够在一个宽泛的温度区间内具有良好的弹性,并且能够在较高的使用温度下保持稳定性。



式(1)为聚酰胺嵌段共聚物的重复单元,其中,PA 代表端具有羧基的聚酰胺硬段,PE 为聚醚单元或聚酯单元软段,X 为 O 或者 NH。常见的脂肪族聚酰胺热塑性弹性体硬段种类有 PA12^[10]、PA11^[11]、PA1212^[12]、PA1010^[13]、PA610^[14]、PA612^[15]、PA66^[16,17]、PA6^[18]、PA46^[19];软段种类有聚四氢呋喃二醇(PTMEG)^[10~13]、聚乙二醇(PEG)^[16,18]、聚丙二醇(PPG)^[19]、共聚聚醚二醇、聚醚二胺。此外,硬段还可以使用芳香族聚酰胺以及半芳香族聚酰胺^[20,21],软段还可以使用聚酯^[22]、聚碳酸酯^[23]、聚烯烃^[24]、聚硅氧烷^[25]。对于这两种构成,目前尚无相应的聚酰胺弹性体商品,因此本文不做进一步阐述。

聚酰胺弹性体另一个重要的应用是作为本征型抗静电助剂使用,这类弹性体使用 PA66、PA6 作为硬段,PEG 作为软段,该类弹性体的吸水率较高,可与基体树脂同时加工成型^[26]。与传统的迁移型抗静电助剂相比,聚酰胺本征型抗静电助剂具有诸多优点,首先,不会随时间的延长而迁移并逐渐从制件表面析出,避免了抗静电作用失效;第二,在基体材料内形成三维网络结构,依靠 PEG 软段的醚氧键传导电子,防止静电积累,能够在相对湿度很低的环境下发挥作用;第三,本身为无色半透明材料,不影响制件的颜色和外观。因此,可以使用于食品包装、精密电子原件包装等领域。

长碳链聚酰胺(LCPA)是两相邻酰胺基团之间的碳链长度大于 10 的聚酰胺,此类聚酰胺具有较低的酰胺基密度,这克服了普通聚酰胺因吸水率高引起的力学性能降低的缺陷^[27],其除具有一般聚酰胺的优异性能外,还具有良好的韧性、耐溶剂性和尺寸稳定性、吸水率低、抗疲劳、高阻尼、加工温度低等优点,被广泛应用于航空、电子信息、汽车工业等领域。因此,使用 LCPA 作为硬段的聚酰胺弹性体,其衍生的长碳链尼龙弹性体(LCPAE)兼具长碳链尼龙及弹性体的双重优势,具有柔性好、低温抗冲击强度高、弹性回复率高、耐磨性好等优势,是一种高附加值高性能材料,在医疗器件、电器元件、机械部件、高档运动鞋材、服装等方面有着广泛的用途。

1 长碳链聚酰胺热塑性发展历程、市场现状与研究进展

1.1 国外聚酰胺弹性体产品市场现状与研究发展历程

现阶段,长碳链聚酰胺弹性体市场主要由四家跨国公司占有。法国 Arkema 公司和德国 Evonik 公司是该领域的领导者,分别向市场供应 Pebax XX33 系列以及 Vestamid E 系列产品。另外,瑞士 EMS 公司和日本 UBE 公司也有相应的产品。上述弹性体使用了 PA12、PA11、PA6 作为硬段,PTMEG、PEG 作为软段。PA12-PTMEG 共聚物以及 PA11-PTMEG 共聚物作为弹性体使用,而 PA6-PEG 共聚物作为抗静电助剂使用。

近三十年来,聚醚酰胺共聚物以及长碳链聚酰胺弹性体相关科研论文以及专利,可以分为三个阶段:第一阶段,1975~1990 年,若干跨国化工材料公司申请了相关的专利并推出商品;第二阶段,1990~2005

年,若干科研小组使用高分子表征技术对不同公司的商品化聚酰胺弹性体进行了分析研究;第三阶段,2005 年至今,随着二氧化碳分离与捕捉研究的深入,若干科研小组使用聚酰胺弹性体 PA6-PEG 作为二氧化碳气体分离膜,进行功能性复合材料的研究。

在第一阶段,法国 Ato Chimie 公司、西德 Huels 公司、美国 Upjohn 公司、日本 UBE 公司、日本 Toray 公司、日本 Mitsui 公司、日本 Asahi 公司均申请了相关专利。它们代表不同的合成路线。1977 年,法国 Ato Chimie 公司的 G. Deleens 等使用烷氧基金属盐作为催化剂成功地解决了聚醚酰胺嵌段共聚物的合成难题,发表了题为“Synthese et caracterisation de copolycondensates sequences poly(amide-seq-ether)”的论文,并申请了法国专利^[28]。随后,该公司在 1981 年推出第一代聚酰胺弹性体产品。该路线是以 PA12/PA11 为硬段,PTMEG 为软段,通过两步法合成的:(1)在高温高压条件下合成二羧基封端的聚酰胺齐聚物;(2)在高温真空条件下,使用聚酰胺齐聚物和聚醚二醇以及催化剂等原料进行酯化缩聚。这种合成方法的影响因素较多,包括聚醚二元醇种类与分子量、聚酰胺的种类与分子量、聚醚二元醇与 PA 预聚体的比例、反应温度与时长、催化剂种类与用量、非均相反应体系的真空度与搅拌情况等。

目前法国 Arkema 公司(Ato Chimie 公司经过兼并重组成为 Arkema 公司的一部分)以商品名 Pebax 销售该类弹性体,一共有三个系列:XX33 系列 PA12 基弹性体,包括 2533、3533、4033、5533、6333、7033、7233 七种树脂,前两位数字代表树脂的邵 D 硬度,每一种树脂又分两个品种,即一般工业级 SA 和医疗级 MD;Rnew 系列 PA11 基弹性体,也包括七种不同硬度的树脂,该弹性体所使用的 PA11 原料取自植物蓖麻油;MH 以及 MV 系列聚酰胺基本征型抗静电助剂,硬段使用 PA6 或者 PA12,软段均为 PEG,产品牌号有 MH1657 和 MV1074。图 1 列出了 XX33 系列几种树脂的工程应力应变曲线,2533 和 3533 为典型的热塑性弹性体,6333 和 7033 则为一般硬塑料,4033 介于两者之间。

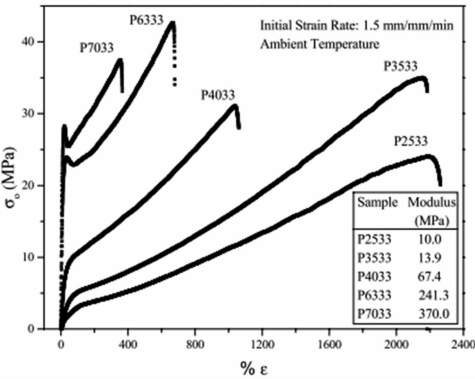


图 1 热压成型 PEBAX 薄膜的应力应变曲线
注:插图为样品的杨氏模量

Figure 1 Stress versus strain behavior of slowly cooled melt compression molded PEBAX films

Note: Young's modulus values of the samples have been tabulated in the inset.

Reprinted with permission from Ref. [5], Copyright [2005], John Wiley & Sons.

原联邦德国 Huels 公司的 S. Mumcu 等于 1978 年使用十二内酰胺、癸二酸、聚四氢呋喃二醇合成出长碳链聚酰胺弹性体。1982 年该公司申请了美国专利“Method for the preparation of polyether ester amides”^[29],提出使用带有羧基端基或者氨基端基的聚酰胺链段与带有羟基或者氨基封端的聚醚链段在高温下进行缩聚合成聚醚酯酰胺。该公司于 1980 年代初期推出第一代产品。该路线是以 PA12 为硬段,PTMEG 为软段,通过一步法合成的。与法国 Arkema 公司的两步法相比,一步法需要在高温高压条件下打开内酰胺环,形成的嵌段更为规整,但是高温高压可能会导致二元醇聚合过程中分解,因此两种路线各有利弊。目前德国 Evonik 公司(Huels 公司经过兼并重组成为 Evonik 公司的一部分)向市场提供 Vestamid E 系列弹性体,具体牌号有 E40、E47、E55、E58 和 E62,后两位数字代表树脂的邵 D 硬度。

美国 Upjohn 公司(后被 Dow 公司收购)的 Augustin Chen 等在 1978 年~1982 年之间申请了 Polyester amides suitable for injection molding 以及 Novel Polyester amides 美国专利^[30,31],该技术路线是使用聚醚二醇、二异氰酸酯、二元羧酸在极性溶剂中进行高温反应。异氰酸酯官能团能够与羧基快速反应生成不稳定的中间体,进而转化为酰胺键。该方案避免了聚醚在高温真空条件下的分解,比酯化反应更快,但是产物后期处理需要分离。Upjohn 公司曾经推出 Estamid 系列聚酰胺弹性体,目前已经退市。

日本宇部(UBE)公司销售以 PA12 为硬段,聚醚胺为软段的 XPA 系列尼龙弹性体,其长碳链聚酰胺硬段与聚醚软段是通过聚酰胺链接(对应式 1, $X=NH$),因此整个高分子链不含有酯键,其抗水解性能更好,耐溶剂性能也更好。该产品包括 9044X2、9055X1、9055X2、9063X1 四个品种,邵氏硬度分别为 44D、62D、54D、56D。该公司使用氨基羧酸化合物和/或内酰胺化合物作为聚酰胺硬段的聚合单体,先合成聚酰胺硬段,继而与含有聚氧化丙烷和氧化丁烷形成的 XYX 型嵌段聚醚二胺进行缩合聚合,得到以酰胺键连接聚酰胺硬段以及嵌段聚醚软段的弹性体。

另外,瑞士 EMS 公司也生产 PA12 基弹性体,商品名为 Grilamid ELY,有 20NZ、2702、2475、2694、60 五个品种,其本体强度分别为 35MPa、40MPa、35MPa、45MPa、25MPa,邵氏硬度分别为 52D、54D、56D、64D、63D。

1.2 国内聚酰胺弹性体产品发展趋势与现状

由于 PA12 所需单体由德国 Evonik 公司垄断、PA11 所需单体由法国 Arkema 公司垄断,国内厂家尚无法大规模生产 PA11、PA12 所需的单体以及相应的弹性体。近年来我国采用微生物发酵的方法,将石油副产物中的正构烷烃转化为长碳链二元酸,成功合成了我国具有自主知识产权的偶偶型长碳链聚酰胺品种,如 PA1010、PA1012、PA1212,并实现了工业化生产,产品技术指标达到或者超过进口产品^[27,32,33]。自 1990 年代开始,中国科技大学、复旦大学、郑州大学等单位曾经开展过使用偶偶型长碳链聚酰胺作为硬段的 LCPAE 的合成与结构表征。

中国科技大学刘方新等用本体熔融缩聚法制成 PA1010-聚四氢呋喃多嵌段共聚物^[33],通过元素分析、抽提分析、红外光谱、核磁共振氢谱等方法对合成产物进行表征,并应用广角 X 射线衍射 WAXD(常温和变温)发现这种共聚物在常温时含有三种相态结构,即 PA1010 晶区、PA1010 非晶区和 PTMG 无定形区。

复旦大学徐凌云等使用上海赛璐珞厂生产的 PA1010 原料与聚四氢呋喃二醇合成了硬段软段配比不同的聚醚酰胺嵌段共聚物^[13]。通过核磁共振谱、红外光谱方法对产物进行分析,并且使用 TEM、DSC、激光小角散射等手段观察了该系列嵌段共聚物聚集态形貌,发现软段 PTMEG 相同,样品的抗张强度随着 PA1010 含量增加逐渐增大,但是达到一定数值之后便不会继续增大。

郑州大学赵清香、霍丽等通过本体熔融缩聚法,使用二羧基封端 PA1212 分别和 PTMEG 及 PEG 制成一系列聚醚酰胺嵌段共聚物^[12,34]。使用端基滴定法测定了反应动力学,分析了反应温度、催化剂种类、催化剂剂量对反应速率的影响。他们还分析了软硬段分子量以及相对含量对共聚物的结晶以及熔融行为的影响,某些共聚物的硬段熔融峰出现高温肩峰,说明在硬段微区的结晶相有两种结晶存在:受到软短牵制作用强、完善程度低的结晶相区,以及受到软段影响小、更完善的结晶相区。

株洲时代新材料科技股份有限公司王文志等以 11-氨基十一酸、己二酸为原料合成羧基封端的遥爪预聚物 PA11,并进行甲酯化提高聚酰胺硬段的反应活性,继而与聚四氢呋喃二醇进行缩聚反应,合成嵌段共聚物 PA11-co-PTMEG^[11],并通过红外光谱和核磁共振确认了共聚物的分子结构。热分析和力学性能测试结果说明,所合成的共聚物达到断裂强度 30MPa 以上,伸长率 400% 以上。作者认为,经过甲酯化可以确保甲酯化聚酰胺预聚体与聚醚二醇缩聚过程可以等摩尔进行。

四川大学雷景新等使用氨基封端的 PA6 硬段溶于 80~300℃ 的极性溶剂中,随后加入端异氰酸酯基聚酯/聚醚预聚体,随后体系在 80~250℃ 下合成出嵌段聚酰胺聚氨酯弹性体^[35]。PA6 硬段和 PTMEG

软段之间以氨基甲酸酯键相连,这使得体系内的氢键相互作用进一步增强,有样品的本体强度和断裂伸长率分别达到 61.2MPa 和 1220%。

东华大学易春旺等使用阴离子工艺制备聚醚酰胺弹性体的方法^[36]。首先将端氨基聚醚加热到 140~180℃,随后在搅拌条件下加入阴离子催化剂和熔融状态的内酰胺化合物,加料完成之后再升温至 240~280℃,并保持 500~5000Pa 的压力,经过沸水萃取和干燥之后获得聚合物,有实施例样品本体强度和断裂伸长率分别达到 30.5MPa 和 380%。

北京旭阳化工技术研究院张英伟等开发了一种新型聚 PA6 系热塑性弹性体的合成工艺^[37]。使用 PA6 以及其它种类的聚酰胺单体首先在 240~280℃ 条件下开环,随后加入与羧基等摩尔的聚醚软段在 240~280℃,真空度 500~1000Pa 之下,进行共聚合成出高透明度的弹性体。

综上所述,国内已经有研究人员使用国产长碳链聚酰胺原料设计合成弹性体,但是其结构与性能关系的研究有待深入,特别是微观尺度聚集态结构以及演化方面的工作上缺少深入的研究;还没有国内企业实现 LCPAE 国产化,尤其是在高附加值产品,例如本征型抗静电助剂、高弹高强度弹性体方面仍是空白。

1.3 本实验室在聚酰胺热塑性弹性体国产化方面的探索与部分实验进展

近几年来,本研究小组在长碳链聚酰胺弹性体研究和制备方面取得了一定的技术突破,我们基于国内长碳链 PA1012 原料为硬段原料,与国产的聚四氢呋喃二醇软段,合成出断裂强度 35MPa,断裂伸长率 800%的弹性体材料。通过调整软硬段链段比例,制备的一系列 PA1012-PTMEG 弹性体材料,邵氏硬度从 25D 至 70D 可调,并申请了中国发明专利^[38]。该系列共聚物分别命名为 LCPAEx, x 为 1~5,其应力应变曲线见图 2。PA1012 含量低的共聚物是典型的弹性体(LCPAE1、LCPAE2),PA1012 含量高的共聚物具有塑料的特点(LCPAE3、LCPAE4、LCPAE5)。有别于已有研究,本实验室进行了 LCPAE 高分子结构设计与合成、聚集态结构表征,并使用原位 X 射线衍射/散射技术分析聚集态结构在拉伸外场作用下的微观结构演化这一从高分子化学到高分子物理的系统性研究,力图确立 LCPAE 结构与性能关系,为 LCPAE 国产化奠定基础。

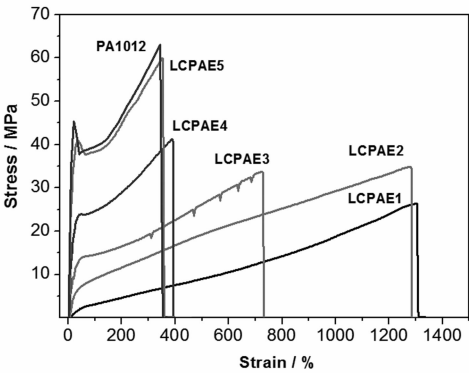


图 2 PA1012-PTMEG 系列共聚物长碳链聚酰胺弹性体的工程应力应变曲线

Figure 2 Engineering strain-stress curves of a series of PA1012-PTMEG(LCPAE) copolymers

2 聚酰胺热塑性弹性体的聚集态结构以及在外场下的演化研究进展

由于聚酰胺热塑性弹性体具有复杂的链结构和优异的性能,其在加工过程中和使用过程中的结构演化研究对于材料的研发和应用指导具有重要意义。自从上世纪 70 年代以来,关于聚酰胺热塑性弹性体的结构与性能关系,主要集中在高分子形貌学,凝聚态结构及其在外场下的结构演化动力学方面。

高分子聚合物在微观尺度上的聚集状态,如晶态、液晶态或无序态,以及晶体尺寸、纳米尺度相分散

程度等,决定了其宏观上的力学、物理性质。因此,研究长碳链聚酰胺共聚物的结构性能关系,首先要分析清楚高分子形貌学特征。美国弗吉利亚理工学院 Wilkes 等对 Pebax XX33 系列 PA12-PTMEG 共聚物进行了全面的分析表征,使用了元素分析、核磁、DSC、DMTA、AFM、WAXD、SAXS、SALS 等方法^[7],证实这些样品中有三种微观分离结构存在:(1)无定型的聚醚相,它溶有少量孤立的聚酰胺链段,后者与样品组成基本无关;(2)无定型的聚酰胺相区,其中混有的聚醚链段,其浓度与聚醚链段分子量以及含量有关系;(3)聚酰胺结晶相,其熔点约为 150~170℃。PA12 含量低的共聚物是弹性体,PA12 含量高的共聚物为塑料(如图 1 所示)。Goldbach 等使用 TEM 研究了 PA12-PTMEG 系列共聚物的本体形貌(见图 3)^[5,8],PA12 含量分别为 0、40、50 和 75%(wt)。纯 PA12 的 TEM 图像中明显存在球晶。共聚物的 TEM 图像也显示 PA12 球晶存在,但是其堆积密度和尺寸没有纯 PA12 样品中的大。PA12 含量最低的共聚物样品的球晶结构最疏松。总体而言,共聚物样品中的 PA12 结晶相含量随着聚酰胺含量降低而下降,这也和 DSC 分析所得结论一致。

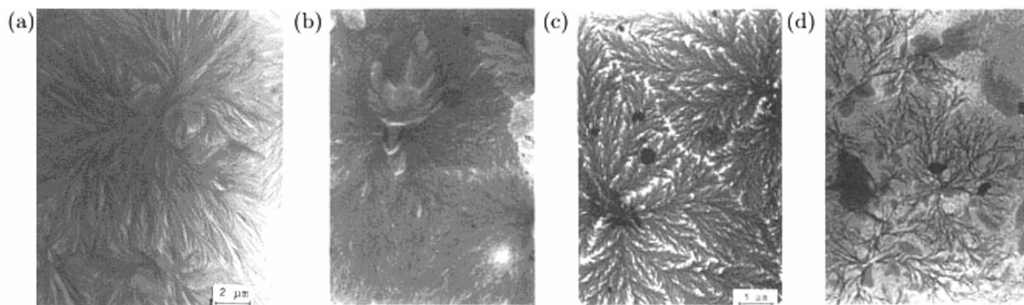


图 3 熔体结晶形成球晶的透射显微镜图像

(a)均聚聚酰胺 12(经铂/碳对比增强),(b)含有 75%(wt) 聚酰胺 12,(c) 含有 50%(wt) 聚酰胺 12, (d) 含有 40%(wt) 聚酰胺 12

Figure 3 TEM micrographs of melt-crystallized films of: (a) nylon 12 (contrast enhanced by Pt/C shadowing), (b) PEBA with 75% (wt) PA12, (c) 50% (wt) PA12, and (d) 40% (wt) PA12.

Reprinted with permission from Ref. [5], Copyright [2005], John Wiley & Sons.

原位小角 X 射线散射(SAXS)和原位广角 X 射线衍射(WAXD)技术是研究高分子结晶和其它有序聚集态结构的有力工具,二者结合可以同时检测 0.1nm~1000nm 尺度的结构信息^[39],是建立结晶性高分子的聚集态结构与性能之间的关系的重要途径之一。该方法也是研究长碳链聚酰胺弹性体不同温度场和外力场下微观结构转化的有力工具,针对 Pebax 和 Vestamid E 弹性体的研究文献较多。Sauer 等使用原位 SAXS 和 AFM 技术对 Pebax 3533 以及 4033 在拉伸外场作用下聚集态结构的演化进行了研究,并且将整个应力应变过程划分为三个阶段^[40]。图 4 是根据二维 SAXS 图案绘制的机理图,该图系统地描述了三个阶段中聚集态结构的演化(见图 4)。随着拉伸进行,SAXS 图案由各向同性的圆圈图案转变为椭圆形,其子午线方向的半径减小,说明 PA12 片晶在拉伸方向上受力而变得松散、长周期 L 也逐渐增大。拉伸程度较大时,赤道方向上出现了新的衍射信号,说明 PA12 晶区破裂,随着拉伸继续进行,硬段 PA12 分子链发生取向,并出现纤维晶结构,相应 SAXS 信号进一步增强。AMF 结果发现,拉伸程度较大的样品中确实存在上述结构(如图 5 所示)。

Li 等^[41]使用原位 WAXS 技术分析了 Vestamid E 系列弹性体在不同温度单轴拉伸外立场下的聚集态结构演化。Vesamid E 系列的 PA12 硬段在常温下晶形为 γ 晶,其一维曲线显示(001)和(020)晶面在 2θ 位于 21.5°和 5.8°处存在两个明显的衍射峰(见图 6)。随着拉伸的进行, 2θ 为 21.5°处的(001) γ 晶面衍射峰逐渐减弱,当拉伸到某一程度之后,在 21.5°两侧出现了两个新的衍射峰,即 20.1°和 23.4°两个衍射峰,作者通过拉曼光谱、DSC 分析等将上述两个衍射峰归属为一个亚稳态 α'' 相。PA12 的 α'' 晶是由于动力学原因产生的,即使在室温下,它可能在应力消除后恢复成 γ 相,该微观结构的变化可能与材料的弹性

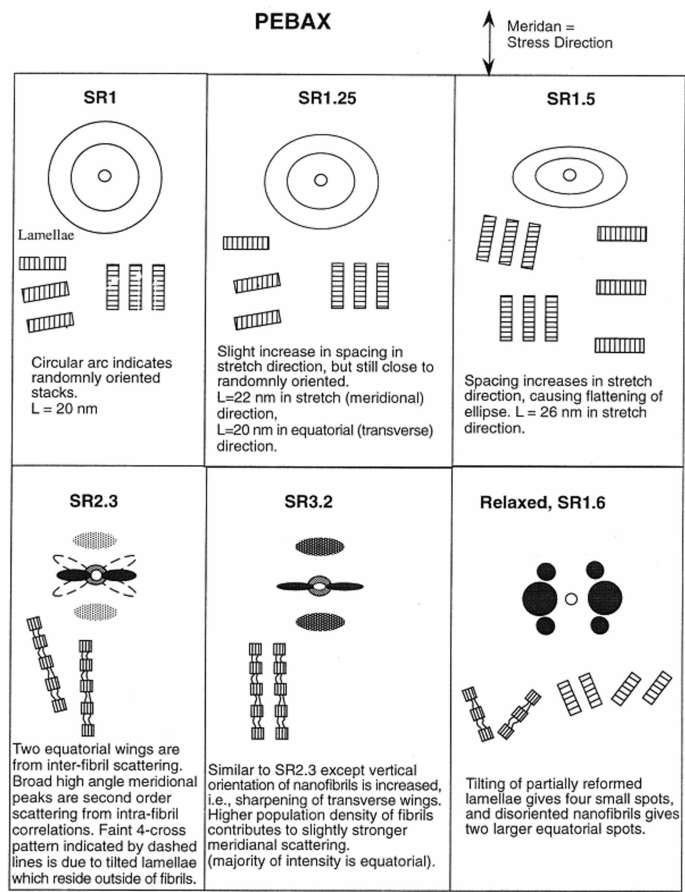


图 4 聚酰胺共聚物在不同应变下的片晶结构和取向以及对应的二维 SAXS 图像
垂直于晶体长度方向的粗线条代表硬段分子链。

Figure 4 Schematic of SAXS 2D patterns and corresponding models of lamellar morphology and orientation at each strain. Hard segments are denoted by thick lines normal to the crystal length.
Reprinted with permission from Ref. [36], Copyright [2002], John Wiley & Sons.

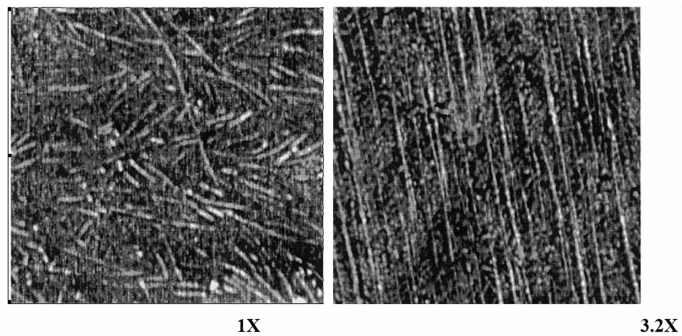


图 5 使用敲击模式 AFM 表征 Pebax 3533 薄膜表面在不同伸长率下的形貌
高相区对应于硬段相区,呈白色。牵伸率分别为 1.0 和 3.2。图像尺寸为 1000nm×1000nm,Z 轴为 0~25°。
压力方向接近垂线方向。

Figure 5 AFM moderate tapping force phase data for a Pebax 3533 film surface under different elongations. High phases corresponding to hard domains are white. The stretch ratios are 1.0 and 3.2. The scan boxes are 1000nm×1000nm for each plot, and the z scale is 0~25°. The stress direction is close to vertical.
Reprinted with permission from Ref. [36], Copyright [2002], John Wiley & Sons.

有关。Park 等^[43]使用原位 WAXS 技术分析了 Pebax 弹性体在单轴拉伸形变外场作用下的结构演化,发现 PA12 与 PTMO 的质量比例影响材料的结构演化,PTMO 含量高的样品中 PA12 结晶度小,且主要的受力单元为软段,软段发生应变诱导结晶。他们还利用原位 SAXS 以及 WAXS 技术分析了添加表面改性的黏土以及 POSS 的 Pebax 6333 复合材料在单轴拉伸形变之下的聚集态结构演化^[44]。Barbi 等^[42]使用原位 SAXS 技术分析了通过溶液法浇铸成膜的 Pebax 2533、3533、4033、MH1074、MH4011 样品在单轴拉伸外场作用下的聚集态结构演化,并分析了其聚集态特征与气体通过率之间的关系。

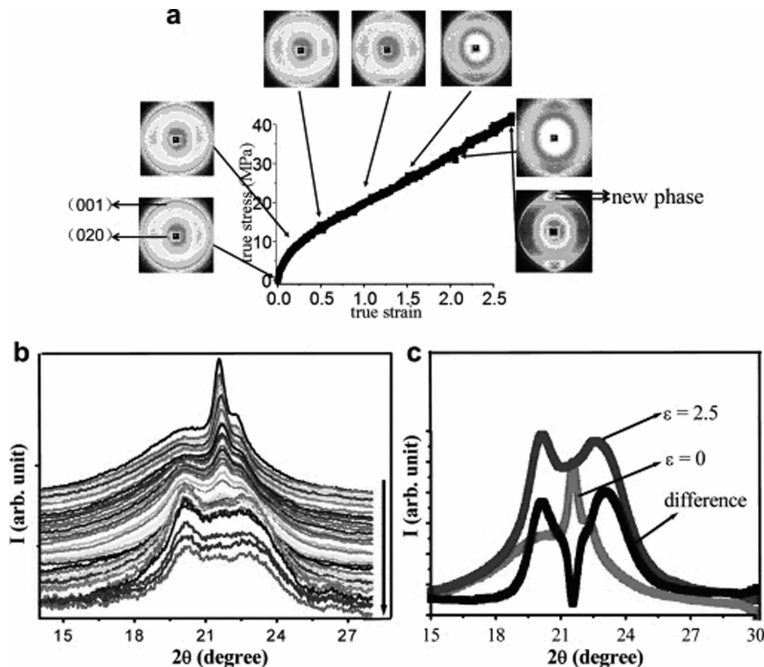


图 6 (a)室温下 E50 样品在拉伸测试过程中的真实应力应变曲线以及室温下的 2D WAXS 图案,拉伸方向为水平方向;
(b)子午线方向上的一维 WAXS 积分曲线,箭头方向代表应变的增加;(c) 真实应变为 0 和 2.5 时的 WAXS 散射曲线及其差值。

Figure 6 (a) True stress-strain curve and the selected 2D WAXS patterns during tensile test of E50 at room temperature. Tensile direction is along the horizontal direction, ; (b) Integrated one-dimensional WAXS curves in the meridional direction. The arrow indicates the increase of strain; (c) The WAXS curves of samples with true strain of 0, 2.5 and their difference.

Reprinted with permission from Ref. [41], Copyright [2010], Elsevier Ltd.

热分析/动态热分析、流变、固体核磁、红外/显微红外、理论模拟等技术研究和分析长碳链聚酰胺弹性体的凝聚态结构也较为常见,根据其加工流场的方式和相应的结构变化,探讨其在下流不同领域的应用可能。Bhowmick 等^[45]分析了软硬段分子量对 Vestamid E 系列弹性体的机械以及动态力学性能的影响,软段相同时,共聚物的模量、断裂强度均随着 PA12 含量增加而增加;硬段相同时,断裂伸长率受到 PTMEG 软段分子量的影响不大,并提出了系列力学拟合公式。Tekely 等^[46]使用固态核磁技术分析了 PA12-PTMEG 共聚物分子链中亚甲基运动,发现软硬段所含亚甲基的偶极性质,佐证了 PA12 以及 PTMEG 两相的微相分离状态。Nemoto 等^[47]同时使用显微红外偏振光谱分析了 Pebax XX33 系列弹性体在单轴拉伸试验下的微观尺度应力应变关系,发现其 PA12 硬段分子链取向函数变化趋势与 PA12 硬段含量有关,并基于若干理论模型拟合了真实应力与应变之间的关系,分析了偏差的原因。Tsai 等^[48]研究了 Pebax 5533 的流变学特征,得出结论认为,其熔体状态的储能模量具有非终点的行为,这符合两嵌段以及三嵌段共聚物熔体的规律,说明微相分离结构的存在。

上述长碳链聚酰胺弹性体的硬段都是 PA12,而基于生物原料的 PA11 基弹性体也是一种重要的生物医用高分子材料。需要指出的是 PA11 硬段的在常温下的稳定晶型为 α 型,而 PA12 硬段在常温下的稳定晶型为 γ 型,当两类弹性体的软段硬段比例相同时,这个差异对它们的结构和性能影响还没有进行

研究。Gilchrist 等^[49]分析了医用级 Pebax 共聚物在微注塑流场诱导下的结晶及其对样品力学性能的影响,所制备的样品具有典型的“皮-芯结构”,且皮层的厚度取决于注塑速度和模具温度,样品的断裂强度和模量都随着皮层厚度增加而增加。Noto 等分析了 Pebax Rnew 系列 PA11-PTMEG 共聚物分子链结构与力学性能之间的关系^[50],通过红外光谱发现 PA11 含量不同的共聚物中 PA11 分子链的存在方式也不同,分别以 α 螺旋以及 β 片层形式存在,这与 PA12-PTMEG 共聚物中 PA12 分子链的存在方式有所不同,还研究了该类材料经过高温蒸气消毒之后的结构变化^[51],以进一步确定该类材料作为医用材料的可行性。

3 结语以及展望

综上所述,国际市场上,长碳链聚酰胺热塑性弹性体已经有了系列成熟的商品化材料,目前国内厂家尚没有成熟的 LCPAE 商品,期待进一步自主研发。随着我国科技的进步,新型的 AABB 型长碳链聚酰胺弹性体由于采用生物发酵法二元酸和二元胺制备,原料成本低、生产过程短、树脂性能好,成为未来 LCPA 的发展方向,其衍生的 LCPAE 也因此成为下一代高性能尼龙弹性体研发的方向。

在基础研究领域,由于分子链结构的灵活可调性所导致的复杂性,部分跨国公司的基于 AB 型长碳链聚酰胺的 LCPAE 样品在单轴拉伸情况下的结构演化得到了较为系统的研究,但是,关于 LCPAE 的部分基本高分子物理问题如弹性形变以及塑性形变对应微观结构的变化尚没有分析清楚,LCPAE 中聚酰胺硬段包括玻璃态相区以及结晶相区,两者在单轴拉伸外场作用下会发生取向、诱导结晶、片晶滑移、片晶破裂,聚醚软段在单轴拉伸外场作用下会发生取向、诱导结晶。上述演化对材料性能的影响还没有得到充分研究。不同硬段软段比例的 LCPAE 在外场作用下的结构演化机理尚不十分清晰,加入填料共混改性后的 LCPAE 的聚集态结构及其在外场作用下的演化研究也不充分。新型的 AABB 型 LCPAE 由于硬段结构和结晶行为的独特性,其各方面的物理与化学性能都需要进一步系统研究。未来的研究和开发过程中,如何基于基础研究结论开发强度高、回弹性好的新型 LCPAE 是学术界、工业界共同关注的问题和努力实现的目标。如何将实验室内完成的技术成功地进行产业化、商品化,还需要企业与研究机构进行协作,结合化工设备条件以及高分子合成工艺,开发合适的软硬件工艺包,并实现稳定的国产化。这是“创新驱动发展”时代背景下的必经之路。

参考文献:

- [1] 王德禧. 塑料, 2004, 33(2), 46~52.
- [2] 余庆彦, 田洪池, 韩吉彬, 陈文泉, 伍社毛, 田明, 张立群. 中国材料进展, 2012, 31(2), 24~32.
- [3] 李汉堂. 世界橡胶工业, 2015, 42(1), 31~36.
- [4] Drobny J G. Handbook of Thermoplastic Elastomers. Newyork; William Andrew Publishing, 2007.
- [5] Fakirov S. Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomer. Weinheim; WILEY-VCH, 2005.
- [6] 刘厚钧. 聚氨酯弹性体手册(第2版). 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [7] Sheth J P, Xu J N, Wilkes G L. Polymer, 2003, 44, 743~756.
- [8] Goldbach G, Kital M, Meyer K, Richter K P. Progr Colloid Polym Sci, 1986, 72, 83~96.
- [9] 汪卫斌, 张正华, 徐伟箭. 化工新型材料, 2003, 31(11), 23~25.
- [10] Boulares A, Tessier M, Marechal E. Polymer, 2000, 41, 3561~3580.
- [11] 王文志, 彭军, 张英伟, 姜其斌, 邓如生. 弹性体. 2015, 25(4), 46~48.
- [12] 付鹏, 刘民英, 赵清香, 王玉东, 柴冰冰, 黄瑞杰, 曹少魁. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(4), 129~132.
- [13] 徐凌云, 易玉, 施文. 高分子材料科学与工程, 1990, 4, 43~47.
- [14] Yui N, Tanaka J, Sanui K, Ogata N. Macromol Chem Phys, 1984, 185, 2259~2267.
- [15] Chiaki T, Shinobu N, Makoto K. 日本. JP59207930. 1984.
- [16] 李维忠, 黄猛, 彭军, 张志军, 王文志, 黄自华. 工程塑料应用, 2013, 41(3), 26~29.
- [17] 冯清正, 孟为明, 贾维强, 王国利, 潘小君, 孙长江. 化工新型材料, 2014, 42(7), 181~186.

- [18] 刘思,李艳玲,李忠银,尹翠玉. 塑料工业,2014,1,95~107.
- [19] van Hutten P F, Walch E, Veeken A H M, Gaymans R J. Polymer,1990,31,524~527.
- [20] Bouma K, Wester G A, Gaymans R J. J Appl Polym Sci,2001,80,1173~1180.
- [21] Guang L, Gaymans R J. Polymer,1997,38,4891~4896.
- [22] 马建明,王雪梅,罗筱烈,马德柱. 高分子材料科学与工程,1997,13(5),47~51.
- [23] Okushita H, Muramutsu T. 欧洲. EP Patent 1253165. 2001.
- [24] Kucera L R, Brei M R, Storey R F. Polymer,2013,54,3796~3805.
- [25] Zdrahala R J, Firer E M, Fellers J. J Polym Sci Pol Chem,1977,15,689~705.
- [26] 陈根根,王玫瑰,杨崇岭,游革新. 工程塑料应用,2014,42(10),12~15.
- [27] 高昀鋆. 长碳链聚酰胺的制备、表征及结构性能关系. 北京: 中国科学院化学研究所,2015.
- [28] Gerard D, Jacques F, Claude P. 法国. FR 2447941. 1980.
- [29] Mumcu S. 美国. USP 4345064. 1982.
- [30] Chen A T, Farrissey W J, Nelb R G. 美国. USP 4129715. 1978.
- [31] Chen A T, Nell R G, Onder K B. 美国. USP 4328331. 1982.
- [32] 徐忠波,董侠,房永民,王笃金. 2011 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集,2011,大连.
- [33] 刘方新,邹应芳,罗筱烈,熊永红,黄允兰,周贵恩. 高分子材料科学与工程,1992,2,50~55.
- [34] 霍丽,赵清香,王玉东,付鹏,兰符强. 刘民英. 高分子材料科学与工程,2009,25(9),12~15.
- [35] 雷景新,郭东阳,高峻,周昌林. 高分子材料科学与工程,2014,30(2),100~104.
- [36] 易春旺,彭治汉,潘豪健,王华平,王朝生. 中国,发明专利申请号:200910200344. 6. 2009.
- [37] 张英伟,赵政伦,姜立忠,潘宇,冯清正,潘小君. 中国,发明专利申请号:201510085070. 6. 2015.
- [38] 董侠,朱平,王莉莉,高昀鋆,王笃金,刘学新. 中国,发明专利申请号:201610069156. 4. 2016.
- [39] 许璐,柏莲桂,颜廷姿,王玉柱,王劼,李良彬. 高分子通报,2010,10,1~26.
- [40] Sauer B B, Mclean R S, Brill D J, Londono D J. J Polym Sci B Polym Phys,2002,40,1727~1740.
- [41] Bai L G, Hong Z H, Wang D L, Li J J, Wang X, Pan G Q, Li L B, Li X H. Polymer,2010,51,5604~5611.
- [42] Barbi V, Funari S S, Gehrke R, Scharnagl N, Stribeck N. Macromolecules,2003,36,749~758.
- [43] Kamal T, Park S Y, Park J H, Chang Y W. Macromol Res,2012,20(7),725~731.
- [44] Kamal T, Park S Y, Choi M C, Chang Y W, Chuang W T, Jeng U. Polymer,2012,53,3360~3367.
- [45] Ghosh S, Khastgir D, Bhowmick A K. Polymer,1998,39,3967~3975.
- [46] Hucher C, Eustache R P, Beaume F, Tekely P. Macromolecules,2005,38,9200~9209.
- [47] Song Y H, Yamamoto H, Nemoto N. Macromolecules,2004,37,6219~6226.
- [48] Yang I K, Tsai P H. J Polym Sci B Polym Phys,2005,43,2557~2567.
- [49] Zhang N, Choi S Y, Gilchrist M D. Macromol Mater Eng,2014,299(11),1362~1383.
- [50] Todros S, Natali A N, Pace G, Noto V D. Macromol Chem Phys,2013,214,2061~2072.
- [51] Todros S, Natali A N, Pace G., Noto V D. J Polym Sci B Polym Phys,2014,52,409~418.

Research Progress of Long Carbon Chain Polyamide Based Thermoplastic Elastomers

ZHU Ping, DONG Xia* , WANG Du-jin

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Long carbon chain polyamide based thermoplastic elastomer (LCPAE) represents a category of high-performance thermoplastic elastomer, consisting of long carbon chain polyamide (LCPA) as hard segments (HS) and polyether as soft segments (SS). A series of copolymers can be synthesized by adjusting the molecular weight of HS, SS and their relative ratio, covering the Shore hardness from 25D to 70D. Incompatibility of HS and SS renders LCPAE micro-phase separation aggregation state, which leads to a combination of merits of LCPA as anti-abrasion, high mechanical strength, thermal stability, good processability, and that of polyether as flexibility under low temperatures, high resilience. This paper generally reviews the development roadmap, current market situation, domestic and overseas research, related patents of LCPAE since 1970s, briefly summarizes the aggregation structural evolution of LCPAE under uniaxial deformation, investigated by in site X-ray diffraction, which revealed the structure-property relationship of LCPAE, can be referred as instructions for macromolecular design of LCPAE. The achievement of our own lab is also introduced on designing and synthesizing LCPAE by employing indigenous-patented even-even LCPA1012. In the end, outlook and proposal are made on the issues that what scientific problems should be settled for LCPAE and how the collaboration among research institute and domestic enterprise should be streamlined to commercialize LCPAE with independent intellectual property.

Key words: Long carbon chain polyamide; Thermoplastic elastomer; in-situ X-ray diffraction; Micro-phase separation