

脂肪族聚酯-酰胺的研究进展

崔 宁^{1*}, RASTOGI Sanjay²

(1 上海交通大学 化学 化工学院, 上海 200240;

2 Eindhoven University of Technology, Eindhoven, the Netherlands)

摘要: 脂肪族聚酯-酰胺(polyester-amides)综合了聚酯和聚酰胺的优点,如具有优良的物理力学性能和加工性能等等。因此,对脂肪族聚酯-酰胺的研究成为近年来的研究热点。本文从脂肪族聚酯-酰胺的模型化合物(以双酰胺-二醇单体为例)的研究进展入手,分析了模型化合物的结构特点,以及模型化合物与相应聚合物之间的联系,从而为进一步研究聚合物打下一定的基础。本文还综述了脂肪族聚酯-酰胺的分类,各类脂肪族聚酯-酰胺的合成方法,以及脂肪族聚酯-酰胺在可生物降解材料和热塑性弹性体等领域的应用。

关键词: 聚酯; 聚酰胺; 脂肪族聚酯-酰胺; 模型化合物

聚酯和聚酰胺是聚合物工业中两类非常重要的高分子材料。他们各自的优缺点。对于聚酯,当它作纺织纤维用时,吸水性较差,而且容易产生静电。但聚酯的优点在于其有较好的溶解性能,易于水解;它还有较好的抗冲性能,较高的模量和强度。此外,酯键的存在降低了熔点,有利于在熔融状态下加工制备纤维材料和各类型材。和聚酯相比,聚酰胺的缺点在于其模量低,刚性差,易产生蠕变。但是从结构方面考虑,聚酰胺这类聚合物的主链上含有酰胺基团,它的存在不仅使聚酰胺分子链之间的氢键作用增强,还给聚合物带来较大的极性基团,使分子结构呈规则排列。因此,和具有类似结构的相应的聚酯相比,聚酰胺有更好的力学性能,有较高的玻璃化转变温度和较高的熔点。此外,聚酰胺还具有较好的吸水性,较高的结晶速率,耐磨损等优点。由于聚酯和聚酰胺各有优点,且各自的优点呈现互补性。因此若能将两者的优点结合到一起,则可以制造出一些兼具两者优点的新材料,从而改善聚合物的性能。近年来,如何把聚酯和聚酰胺的优点结合起来这一课题已成为当前聚合物研究工作的一个重点^[1~3],科学家们的研究主要集中在两方面:聚酯和聚酰胺的共聚,以及酰胺基改性聚酯,即在聚酯的骨架上插入含有酰胺基团的单体^[4,5]。在这些研究基础上发展了一系列不同的合成途径和合成方法^[1~3]。合成的最终产物称作“聚酯-酰胺”(polyester-amides)。这以后,聚酯-酰胺的结构与性能被科学家们广泛地研究^[1,3,6]。

1 模型化合物的研究进展及其与聚合物的联系

1.1 模型化合物双酰胺-二醇单体的研究进展

双酰胺-二醇单体是制备脂肪族聚酯-酰胺的一类非常重要的单体。在它的分子链上含有两个酰胺基团和两个羟基,其中两个羟基位于分子的末端(如图 1(b)所示)。双酰胺-二醇单体通常是在熔融条件下或者在溶液中使脂肪族二胺和内酯(或者羟基酸)发生反应制备得到的^[7,8]。Barrows 等^[9]通过羟基乙酸或乳酸和含有两个或十六个亚甲基的烷基二胺在异丙醇中加热回流反应制备了双酰胺-二醇单体,产率为 75%。Sudha 等^[10~13]则通过 γ -丁内酯, δ -戊内酯, ϵ -己内酯和含有两个或十六个亚甲基的烷基二胺进行的氨解反应制备了双酰胺-二醇单体。当在 5 °C 下进行反应且用异丙醇作溶剂时,可以部分抑制 ϵ -己内酯的低聚化反应。Stapert 等^[7,14]以四氢呋喃为溶剂,用 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯和含有两个到七个亚甲基的烷基二胺开环聚合的方法制备了一系列的双酰胺-二醇单体。他们发现,即使在缺少催化剂

作者简介:崔宁(1980—),男,硕士生,主要研究方向为聚合物复合材料的共混改性,以及脂肪族聚酯-酰胺及其模型化合物。Tel: 021-54742671, E-mail: davllison@sjtu.edu.cn.

* 通讯联系人。

的情况下,在反应过程中仍然伴随有连续低聚化反应的发生。这种连续发生的低聚化反应是通过末端羟基完成的。但是如果使用乙交酯则几乎观察不到连续低聚化反应的发生。这是因为在第一步反应中乙交酯的开环反应完成后,它的末端羟基的活性比仍然存在于反应体系中的二胺的末端氨基的活性低。Katayama 等^[8]研究了反应条件对从 ϵ -己内酯和 1,2-乙二胺或 1,6-己二胺制备的双酰胺-二醇单体的影响。两种反应条件分别为在熔融态下反应和在 0℃下在乙腈溶液中回流。实验结果表明,无论选用 1,2-乙二胺还是 1,6-己二胺,只要反应是在熔融态中进行,就可以得到最高的产率。

此外,通过 ϵ -己内酯和 1,2-乙二胺或 1,4-丁二胺的开环反应制备得到的双酰胺-二醇单体是一对性的单体。这种对称性的单体可以用于合成脂肪族聚酯-酰胺。具体方法是先将双酰胺-二醇单体插入到脂肪族聚酯的碳链骨架中以形成嵌段共聚物。该双酰胺-二醇单体是相应的脂肪族聚酯-酰胺的模型化合物,对其深入的研究将有助于探求相应共聚物的行为。

1.2 模型化合物与相应聚合物的联系

已有研究表明,由于模型化合物和其相应聚合物在结构上有一定相似之处,因此在研究聚合物的性质前先研究其相应的模型化合物的性质有助于对聚合物的初步认识,为进一步研究聚合物打下良好的基础。研究模型化合物的手段方法相对简单些,直接些,若将其应用到聚合物的研究中,可以节省时间,精力和能源消耗,降低成本,减少不必要的步骤,从而有助于迅速把握到聚合物研究的关键环节。

Cooper 等^[15]用偏光透射显微红外方法研究了尼龙 6/6 的一种模型化合物——单分散的 3-酰胺低聚体。结果表明这一模型化合物的结晶行为和尼龙 6/6 的结晶行为极为相似。在室温下它和尼龙 6/6 有相同的晶体结构,在升温过程中熔融发生前它与尼龙 6/6 一样会发生 Brill 转变。热偏光红外光谱分析证实该模型化合物在 Brill 转变过程中不发生氢键的重排。而对尼龙 6/6 定量的红外二向色性测试结果表明,它在升温过程发生 Brill 转变时同样不涉及氢键的重排。这就证实了模型化合物和其对应的聚合物的相似性。

Cooper 等^[16]还研究对比了尼龙 6 和尼龙 6/6 的模型化合物——单分散的低聚酰胺。发现这些单分散的低聚酰胺可以经历三种不同类型的固态转变,即伸展、层间剪切和链堆叠。这三种转变的机理,转变速率和转变温度各不相同。对于伸展型转变,它可以在远低于熔点的温度下发生,且在转变过程中会发生沿着链方向上氢键的协同断裂。(另外,在沿 a 轴方向上发生的协同断裂同样可以在低于熔点的温度下发生,这可能是导致 Brill 转变发生的一个原因。)此外,两种模型化合物的不同之处在于尼龙 6/6 的低聚体在其熔融之前会发生 Brill 转变而尼龙 6 的低聚体则不会发生 Brill 转变。实验结果表明尼龙 6/6 经历 Brill 转变的能力和相邻近的酰胺旁的平行链结构有关,这一能力很可能是由尼龙 6/6 和其它偶-偶尼龙化学序列的内在性决定的。

上述对模型化合物的研究使人们能够更深入地了解其相应聚合物——尼龙的复杂的结晶行为。由于脂肪族聚酯-酰胺和尼龙有着相类似的结构,在其主链上同样含有酰胺基团,使其易于形成分子间氢键,因此对尼龙的研究手段和方法也可以应用于对脂肪族聚酯-酰胺的研究中。即可以先研究脂肪族聚酯-酰胺的模型化合物的性能,然后再研究共聚物的性能并对比两者性能间的联系。这不仅有助于深入研究单体,也有助于最终对共聚物的深入认识。所以,和单分散的低聚酰胺作为尼龙的模型化合物相类似,双酰胺-二醇单体可以作为脂肪族聚酯-酰胺的模型化合物先加以研究,研究其晶体结构和可能存在的结构转变,从而为研究其相应的脂肪族聚酯-酰胺的晶体结构和晶相转变打好基础。

2 脂肪族聚酯-酰胺的分类及不同类型脂肪族聚酯-酰胺的研究进展

脂肪族聚酯-酰胺根据其结构的不同可以分为三类。这三类分别是交替型脂肪族聚酯-酰胺,嵌段型脂肪族聚酯-酰胺以及无规型脂肪族聚酯-酰胺。不同类型的脂肪族聚酯-酰胺可以通过不同的方法来制备。总的来说,合成脂肪族聚酯-酰胺,可以像合成聚酯和聚酰胺那样,使用缩聚的方法。这其中有几种方法可供选择:第一种方法是单体(内酯)先开环聚合再和二胺,二醇等其它单体缩聚;第二种方法是通过酯化反应或酰基化反应预先形成一种含有酯基或(和)酰胺基的单体,然后再和其它单体缩聚(这种预先形

成的单体通常有四类:双酯-二胺,双酰胺-二醇,双酰胺-二酯,低聚酯,其中前三者的不同之处在于其各自的端基分别是氨基、羟基、酯基,(如图 1 所示.);第三种方法是把这两种方法结合到一起使用。由于有三种不同的方法可以合成脂肪族聚酯-酰胺,因此选择不同的方法进行合成便可以得到不同结构的脂肪族聚酯-酰胺,即在聚合物主链上酰胺基和酯基以不同方式排列,从而导致上述三类脂肪族聚酯-酰胺的形成。换句话说,所合成的脂肪族聚酯-酰胺是交替型的,嵌段型的,还是无规型的,取决于合成初始所用的原料和所使用的合成方法及过程。其中交替型和嵌段型脂肪族聚酯-酰胺一般是通过双酯-二胺,双酰胺-二醇,双酰胺-二酯这三类预先形成的单体制备的。

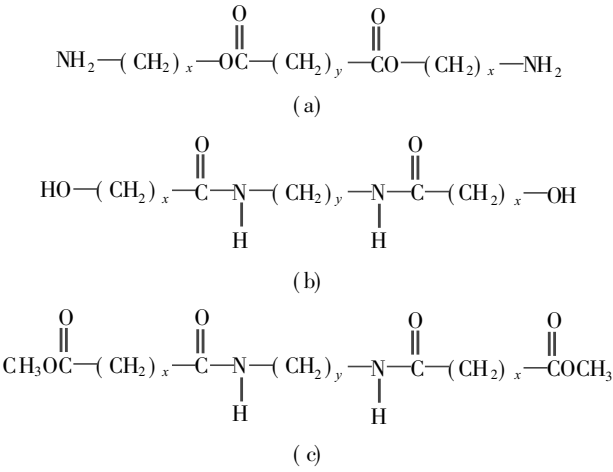


图 1 (a) 双酯-二胺, (b) 双酰胺-二醇, (c) 双酰胺-二酯的最简结构式

Figure 1 The simplest fomula of (a) bisester-diamine, (b) bisamide-diol and (c) bisamide-diester

2.1 交替型脂肪族聚酯-酰胺的合成及研究进展

交替型脂肪族聚酯-酰胺可以通过溶液聚合或者熔融聚合的方法合成。如果交替型脂肪族聚酯-酰胺是经双酰胺-二醇这类单体合成而来的,则溶液聚合和熔融聚合两种方法都可以使用。但是两种方法的不同之处在于通过熔融聚合得到的产物的熔点较低,因为熔融过程中伴随着副反应的发生。Barrows 等^[9] 首先研究了脂肪族聚酯-酰胺应用于生物可吸收的手术缝合线的可能性。他们首先以对称性双酰胺-二醇和二酰氯为原料,用溶液聚合合法合成了交替型脂肪族聚酯-酰胺(如图 2 所示),并且研究了其纤维成形的性质和在体内的回收。结果表明,使用水溶性的双酰胺-二醇可以改善材料性质,降低聚合物的回收时间。他们还以双酰胺-二醇和己二酸二甲酯为原料,用熔融聚合合法合成了低分子量的交替型脂肪族聚酯-酰胺(如图 2 所示)。分子量低的原因很可能是由于在缩聚反应中难以保持合成反应式中 1:1 的化学计量关系。

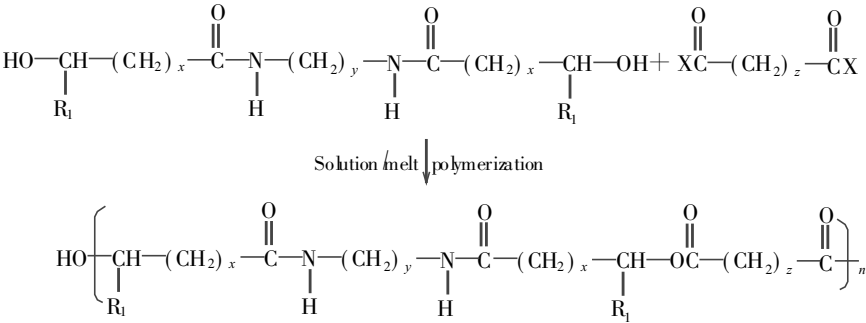


图 2 从双酰胺-二醇和二酰氯或者二酯制备脂肪族聚酯-酰胺的过程

Figure 2 Polyester-amides synthesized from bisamide-diols and di-acid chloride or di-esters;
X=Cl or OCH₃

此外,以双酰胺-二酯和二醇为原料,可以合成一系列同族的交替型半结晶的脂肪族聚酯-酰胺^[17]。
(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

其中每个聚合物都只有一个熔点,且各聚合物的熔点随二醇上的亚甲基的数量的增加而下降。这类材料的性能很大程度上取决于聚合物主链上单元的规整性。

2.2 嵌段型脂肪族聚酯-酰胺的合成及研究进展

嵌段型脂肪族聚酯-酰胺可以通过聚酯化反应,用含有酰胺基团的单体取代聚酯中的某一部分制备而成。这一反应最常用的单体是双酰胺-二醇单体和双酰胺-二酯单体^[7,13,14,18~20]。高分子量的嵌段型脂肪族聚酯-酰胺可以通过双酰胺-二酯,己二酸二甲酯,1,4-丁二醇在熔融态下缩聚反应制得^[18],如图3(a)所示。也可以通过双酰胺-二醇,己二酸二甲酯,1,4-丁二醇在熔融态下缩聚反应制得^[7,14](如图3(b)所示)。在缩聚反应过程中酰胺嵌段无规地分布在聚合物链上,不会发生环化反应,也不会发生酯基-酰胺基的交换反应。熔融聚合的优点在于可以合成分子量从20000到50000的聚合物,但聚合物的分子量随酰胺含量的增加而降低。此外由于不发生酯基-酰胺基的交换反应,酰胺部分的对称结构在聚合物中得以保留。研究表明,这些聚合物有一个玻璃化转变温度和两个熔点。其中较低的熔点在50℃到70℃之间,与酰胺含量无关。相对于较高熔点的结晶相来说,这一较低的熔点可以解释为处于介稳态的结晶相的熔融。当酰胺含量从10%增加到100%时,较高温度的熔点从80℃升高至140℃,玻璃化转变温度从-58℃升高至-10℃。玻璃化转变温度的升高意味着聚合物中存在一均相的无定形相。

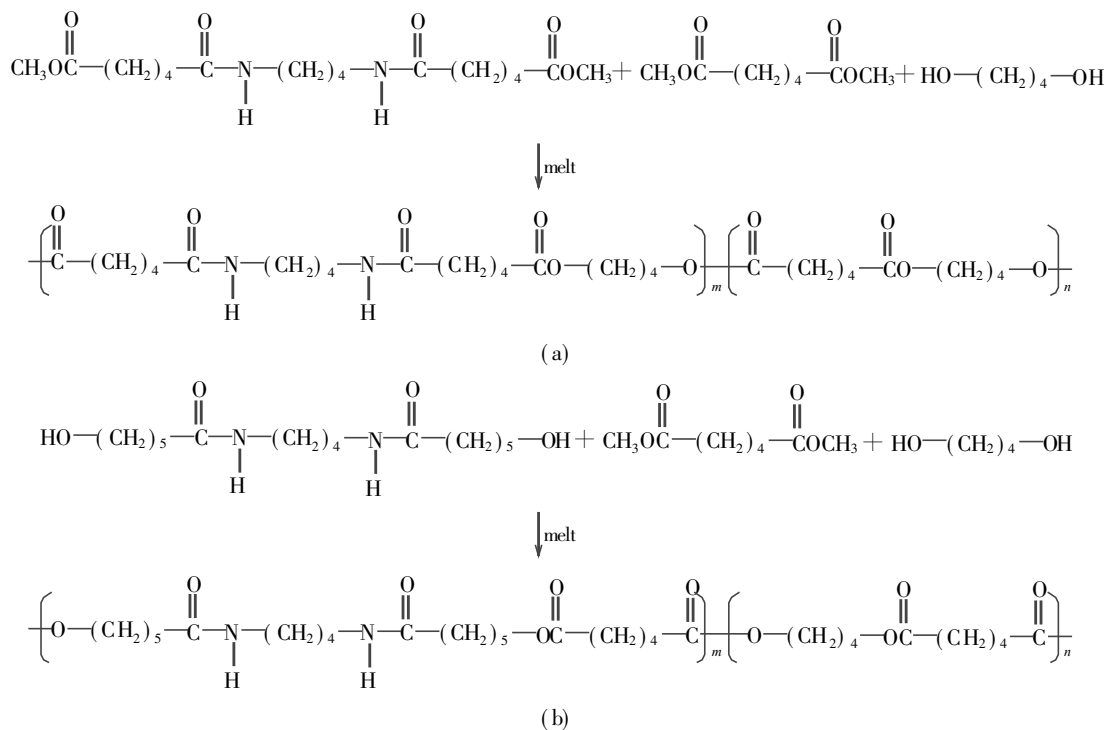


图3 从双酰胺-二酯或双酰胺-二醇合成嵌段型脂肪族聚酯-酰胺的过程

Figure 3 Segmented polyesteramides synthesized from bisamide-diester or bisamide-diols

Bera等^[12,13]从双酰胺-二醇单体和羟基封端的低聚酯制备了高分子量的嵌段型脂肪族聚酯-酰胺。这些共聚物有两个玻璃化转变温度和一个熔点,说明共聚物中有两个独立的无定形相和一个结晶相。他们还对所合成的聚合物进行了变温红外研究,发现在聚合物中存在两种类型的氢键:酰胺-酰胺氢键和酯基-酰胺氢键。其中酯基-酰胺氢键在210℃之前都很稳定,而酰胺-酰胺氢键在170℃下消失。

嵌段型脂肪族聚酯-酰胺还可以用酰氯封端的低聚酯和二酰氯以及二胺,通过界面缩聚的方法制备而得^[24]。所得产物有两个结晶相,因此对应有两个熔点。其中,较低的熔点(75~77℃)对应于聚酯嵌段,较高的熔点(242~248℃)对应于聚酰胺嵌段。

2.3 无规型脂肪族聚酯-酰胺的合成及研究进展

无规型脂肪族聚酯-酰胺可以通过双酯-二酰胺单体,双酰胺-二酯单体,低聚酯和脂肪族的二胺,二酸

衍生物的缩聚反应制得^[5, 21~24]。Amelin 等^[21]通过双酯-二胺, 1, 12-十二烷二胺和癸二酰氯的聚合反应制备了无规型脂肪族聚酯-酰胺。其熔点随着酰胺基/酯基比例的升高而升高。

近年来, 内酯和内酰胺的开环聚合已经成为合成无规型脂肪族聚酯-酰胺的一个新方法, 并得到广泛关注。Gonsalves 等^[25]用 ϵ -己内酯和 ϵ -己内酰胺的阴离子开环聚合方法合成了一系列酰胺含量不等(25 mol % ~ 90 mol %) 的无规型脂肪族聚酯-酰胺并研究了其性能。结果表明, 酰胺含量越高, 断裂应力越高, 断裂应变越低。Ferre 等^[26]用 ϵ -己内酯, 己二酸和 1, 4-丁二醇合成了酰胺含量从 50 mol % 到 70 mol % 不等的无规型脂肪族聚酯-酰胺。这些聚合物的熔点和玻璃化转变温度随着酰胺含量的增加而增加。与此同时, 模量, 拉伸强度和断裂应变也相应增加。红外光谱分析证实了在聚合物中也有两种氢键: 酰胺-酰胺氢键和酯基-酰胺氢键。另外, 在用 ϵ -己内酯, 己二酸和 1, 4-丁二醇合成的无规型脂肪族聚酯-酰胺中, 有一种商品化了的半晶性透明的聚合物, 叫做“BAK1095”。其酰胺含量为 60%, 熔点 125 °C, 模量 180 MPa, 断裂应变 400%, 它易于加工并可应用于多方面^[27, 28]。

此外, Castaldo 等^[21]研究了三种不同类型的脂肪族聚酯-酰胺。他们用两步缩聚的方法, 以己二酰氯, 1, 10-癸二醇, 1, 6-己二胺为原料合成了嵌段型脂肪族聚酯-酰胺和具有不同化学组分的无规型脂肪族聚酯-酰胺。其研究表明, 所合成的无规型共聚物只含有一个结晶相。对其粘弹性行为的分析表明, 在其无定形区域发生了部分微观相分离, 产生了一种介乎单相和双相之间的相结构。而所合成的嵌段型共聚物则有两个结晶相, 分别对应于聚酯嵌段和聚酰胺嵌段。他们还研究了交替型、脂肪族聚酯-酰胺, 发现其热行为和力学行为和典型均聚物的行为一致。此结果与其交替的微观链结构相吻合。

3 脂肪族聚酯-酰胺的应用

脂肪族聚酯-酰胺可以应用于多个领域。其用途大致可分为以下几类: 可生物降解材料^[1~3, 5, 21, 29~31]、热塑性弹性体^[32, 40, 41]、热致液晶聚合物^[33~36]、超支化聚合物^[37, 38]、聚合物共混等等。在这五种主要用途中, 又以生物可降解材料和热塑性弹性体应用最为广泛。

可生物降解脂肪族聚酯-酰胺是近年来国内外的研究热点之一。因其具有优良的物理力学性能, 加工性能, 同时又具备可生物降解性和生物相容性, 因而在生物医学工程中有广泛的应用前景。Han 等^[3]用两步法制备了交替型脂肪族聚酯-酰胺, 研究了聚合物中的氢键类型及降解行为。结果表明这种共聚物具有生物可降解性, 将来可以作为生物医用材料使用。Vera 等^[1]研究了从羟基乙酸, 1, 6-己二胺和脂肪族二酸制备的序列性脂肪族聚酯-酰胺的合成, 表征及降解行为。他们发明了一种新方法尤其适合制备序列性脂肪族聚酯-酰胺。聚合反应产物可以在熔融态下加工。降解反应在无定形相发生, 降解过程时并没有出现自催化反应。Botines 等^[3]研究了牌号为 BAK1095 的脂肪族聚酯-酰胺的降解行为。它通过酯键的断裂可以发生水解, 而且水解过程对力学性能的影响很大。Lee 等^[5]通过在酯的主链上插入酰胺的方法制备了脂肪族聚酯-酰胺。FTIR 分析结果表明, 聚合产物中同样含有两种氢键: 酰胺-酰胺氢键和酯基-酰胺氢键。而降解研究结果则表明水解反应主要发生在酯键上, 正是酯键的断裂导致了酯基-酰胺氢键的分解。

在上世纪 90 年代中期, 一类新的脂肪族聚酯-酰胺被合成出来并且被商品化。这类脂肪族聚酯-酰胺是一种热塑弹性体, 不仅具有良好的力学性能和加工性能, 还可以达到完全的生物降解^[39]。张剑等^[32]研究了聚酯酰胺热塑性弹性体的合成方法、形态表征, 探讨了其结构与性能的关系和加工工艺。其所研究的聚酯酰胺是分段型嵌段共聚物。它与通常所说的二嵌段或者三嵌段共聚物不同。它是由多个嵌段交替组成, 且每个嵌段的相对分子质量都在 4000 以下。这类分段型嵌段共聚物热塑弹性体的性能, 不仅依赖于大分子链的化学结构, 还取决于相对分子质量、相对分子质量分布等近远程结构和聚集态结构。另外, 脂肪族聚酯-酰胺作为热塑性弹性体还可以用于制备各种合金^[40, 41]。

解孝林等^[39]合成了具有严格有规交替结构的芳-酯族热致液晶脂肪族聚酯-酰胺并研究了所合成聚合物的结构与液晶性的关系。结果表明聚合物为结晶型聚合物, 其熔体呈现向列型液晶相。聚合物的结构如酯键、酰胺键的位置, 脂肪链的长短, 芳环的取代方式决定了聚合物的熔点。齐东超等^[37]研究了超支

化聚酯酰胺在改善超高摩尔质量聚乙烯(UHMWPE)的加工流动性方面的应用。结果表明超支化聚酯酰胺是通过降低混合熔体的表观粘度来改善 UHMWPE 的加工流动性的, 且对低摩尔质量部分的 UHMWPE 改性效果更显著。陈续明等^[42]研究了聚酯酰胺/苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIS) 共混体系的组成与性能。这种共混物是一种重要的热熔胶组成物。在共混物中 SIS 均匀地分散在聚酯酰胺基体中。随着 SIS 含量的增加, 共混物的低温性能得到改善, 体现在其脆化温度降低到 -30°C 。与此同时, 共混物的软化点与熔融粘度随着 SIS 含量的增加而升高。

4 结语

脂肪族聚酯-酰胺兼具聚酯和聚酰胺的优点, 成为学术领域的一个研究热点。双酰胺-二醇单体作为脂肪族聚酯-酰胺的模型化合物, 可以先对其进行深入的研究, 然后再将其研究方法和手段扩展到脂肪族聚酯-酰胺的研究中, 从而为了解共聚物的行为打下良好的基础。脂肪族聚酯-酰胺根据合成初始所用的原料, 所使用的合成方法及过程的不同可以分为交替型, 嵌段型和无规型三类。当前, 脂肪族聚酯-酰胺被广泛地应用于可生物降解材料、热塑性弹性体、热致液晶聚合物、超支化聚合物等方面。随着研究的深入, 人们对脂肪族聚酯-酰胺的认识会进一步加深, 脂肪族聚酯-酰胺的更多优良的特性也将会被发掘出来。

参考文献:

- [1] Vera M, Admetlla M, Rodríguez-Galan A, et al. Polym Degrad Stab, 2005, 89(1): 21 ~ 32
- [2] Han S I, Kim B S, Kang S W, et al. Biomaterials, 2003, 24(20): 3453 ~ 3462
- [3] Botines E, Rodríguez-Galán A, Puiggali J. Polymer, 2002, 43(23): 6073 ~ 6084
- [4] Bennekou A C M V, Gaymans R J. Polymer, 1997, 38(3): 657 ~ 665.
- [5] Lee S Y, Park J W, Yoo Y T, et al. Polym Degrad Stab, 2002, 78(1): 63 ~ 71.
- [6] Bouma K, Wit G, Lohmeijer J H G M, et al. Polymer, 2000, 41(11): 3965 ~ 3974
- [7] Stapert H R, Dijkstra P J, Feijen J. Macromol Symp, 1998, 130: 91 ~ 102.
- [8] Katayama S, Horikawa H, Ito Y, et al. J Appl Polym Sci, 1971, 15(4): 775 ~ 796
- [9] Barrows T H. The design and synthesis of bioabsorbable poly(ester amides), in Polymers in medicine II. New York: Plenum, 1986, 85
- [10] Sudha J D. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38(13): 2469 ~ 2486.
- [11] Sudha J D, Pillai C K S, Bera S. J Polym Mater, 1996, 13(4): 317
- [12] Bera S, Jedlinski Z. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1993, 31(3): 731 ~ 739
- [13] Bera S, Jedlinski Z. Polymer, 1992, 33(20): 4331 ~ 4336.
- [14] Stapert H R, Bouwens A M, Dijkstra P J, et al. Macromol Chem And Phys, 1999, 200(8): 1921 ~ 1929.
- [15] Cooper S J, Coogan M, Everall N, et al. Polymer, 2001, 42(26): 10119 ~ 10132.
- [16] Cooper S J, Atkins E D T, Hill M J. Macromolecules, 1998, 31(25): 8947 ~ 8956.
- [17] Candia F D, Maglio G. Polym, Bull, 1982, 8(2-4): 109 ~ 116.
- [18] Stapert H R, Dijkstra P J, Feijen J. Macromol Symp, 2000, 152: 127 ~ 137.
- [19] Kaczmarczyk S, Sek D. Polymer, 1995, 36(26): 5019 ~ 5025.
- [20] Kaczmarczyk S. Polymer, 1998, 39(23): 5853 ~ 5860.
- [21] Amelin E, Paracuellos N, Rodríguez Galan A, et al. Polymer, 2001, 42(19): 7923 ~ 7932.
- [22] Castaldo L, Candia F D, Maglio G, et al. J Appl Polym Sci, 1982, 27(5): 1809 ~ 1822
- [23] Perez-Rodríguez A, Alla A, Fernández-Santín J M, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 78(3): 486 ~ 494
- [24] Qian Z Y, Li S, He Y, et al. Polym Degrad Stab, 2003, 81(2): 279 ~ 286
- [25] Gonsalves K E, Chen X, Cameron J A. Macromolecules, 1992, 25(12): 3309 ~ 3312.
- [26] Ferre T, Franco L, Rodríguez Galán A, et al. Polymer, 2003, 44(20): 6139 ~ 6152
- [27] Timmemann R, DuJardin R, Koch R. USP, 5644020. 1997-07-01
- [28] Timmemann R, Grigat E, Koch R. Polym Degrad Stab, 1998, 59(1-3): 223 ~ 226.
- [29] Dupret I, David C, Daro A. Polym Degrad Stab, 2005, 67(3): 505 ~ 513.
- [30] Rodríguez-Galan A, Fuentes L, Puiggali J. Polymer, 2000, 41(15): 5967 ~ 5970.
- [31] Braud C, Vert M, Pinilla I M, et al. Polym Degrad Stab, 2004, 84(2): 253 ~ 259.
- [32] 张剑, 姜振玉, 陈建定. 中国塑料, 2004, 18(5): 12 ~ 18

(下转第 62 页)

[46] Andersson M, Osterlund L, Ljungstrom S, Palmqvist A, J Phys Chem B, 2002, 106: 10674.

Elaboration of Hybrid Organic-inorganic Nanoparticles

NI Ke-fan, SHAN Guo-long, WENG Zhi-xue^{*}

(*State Key Laboratory of Chemical Engineering, Polymerization Reaction Engineering Division,
Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: Hybrid organic-inorganic particles in nanoscale have many excellent properties such as little scale effect, low density, high transparence, etc. So they have a lot of potential application in many fields and arouse much interest of scientists all over the world. In this article, several main methods to elaborate this kind of material are introduced and the characters of these methods are explained. These methods include synthesis in colloidal assemblies, via polymerization techniques, through polymer and nanoparticles assemble and by polymerization of special monomer in one step.

Key words: Nanoparticle; Hybrid organic-inorganic; Self-assembly; Heterophase polymerization

(上接第 24 页)

- [33] Seo Y, Kim B, Kim K U. Polymer, 1999, 40(16): 4483~4492.
[34] Sudha J D, Ramamohan T R, Pillai C K S, et al. Eur Polym J, 1999, 35(9): 1637~1646.
[35] Teoh M M, Chung T S, Pramoda K P. Synthetic Metals, 2004, 147(1-3): 191~197.
[36] 解孝林,唐旭东,杨成,等. 成都科技大学学报, 1996, 92(4): 36~44.
[37] 齐东超,唐黎明,方宇,等. 塑料工业, 2004, 32(7): 16~17.
[38] 张良均,王治国,童身毅. 涂料工业, 2004, 34(7): 11~13.
[39] Edlund U, Albertsson A C. Advanced Drug Delivery Reviews, 2003, 55: 585~609.
[40] Chen X M, Zhong H, Jia L Q, et al. Int J Adhes, 2001, 21: 221~226.
[41] Bennekou A C M V, Berg D V D, Bussink J, et al. Polymer, 1997, 38(20): 5041~5049.
[42] 陈续明,贾兰琴,李瑞霞,等. 石油化工, 2001, 30(1): 29~31.

The Progresses of Studies on Aliphatic Polyester amides

CUI Ning¹, RASTOGI Sanjay²

(*1 Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;*

2 Eindhoven University of Technology, Eindhoven, the Netherlands)

Abstract: Aliphatic polyester amides combine the advantages of both polyesters and polyamides. For example they have better mechanical properties and processabilities. Therefore they have become a major concern in scientific fields. The present paper starts with the model compound of aliphatic polyester amide (taken bisamide diol for example). The structure characteristics of the model compound are described, and the relationships between the model compound and its corresponding polymer are analyzed, which forms the basis of investigating the polymer. In present paper, the classification of aliphatic polyester amides and the synthesis methods of different kinds of aliphatic polyester amides are reviewed. The application fields of aliphatic polyester amides are also described.

Key words: Polyester; Polyamide; Aliphatic polyester amide; Model compound