

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.02.005

长碳链聚酰胺弹性体的制备及其低温力学性能

龚舜¹, 陈向阳¹, 李素圆¹, 邓建平¹, 李玉才², 吴鑫², 冯新星³, 潘凯¹

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 德州市鑫华润科技股份有限公司, 山东德州 253000;

3. 军事科学院系统工程研究院军需工程技术研究所, 北京 100010)

摘要:以十二碳二元胺、癸二酸、聚四氢呋喃醚二醇为原料,通过熔融缩聚两步法制备了两种软段含量较高的长碳链聚酰胺弹性体(LCPAE)。采用傅里叶变换红外吸收光谱、核磁共振氢谱确认了LCPAE的化学结构,使用凝胶渗透色谱测试了LCPAE的分子量,通过差示扫描量热分析、热重分析探究了LCPAE的热性能,最后采用电子万能试验机、动态力学分析深入研究了LCPAE的常温以及低温力学性能。结果表明,LCPAE被成功合成并具有理想的分子量。LCPAE中存在由软硬段间热力学不相容性导致的微相分离结构,LCPAE的 $T_{5\%}$ (降解5%质量时的温度)超过340℃,表现出优良的热稳定性,而且微相分离程度和热稳定性皆随硬段含量的增加而有所提升。所得LCPAE-2(十二碳二元胺与癸二酸的物质的量比为3:4)表现出优良的常温力学性能和极为优异的耐低温性能,在-55℃时,拉伸强度和断裂伸长率的损失率分别仅为9.7%和11.5%。

关键词:长碳链聚酰胺弹性体;结构表征;性能研究;低温力学性能

中图分类号:TQ317.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2022)02-0027-06

Preparation and Low-temperature Mechanical Performance of Long Carbon-chain Polyamide Elastomer

Gong Shun¹, Chen Xiangyang¹, Li Suyuan¹, Deng Jianping¹, Li Yucan², Wu Xin², Feng Xinxing³, Pan Kai¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. De Zhou Xinhuarun Technology Co., LTD, Dezhou 253000, China; 3. Institute of Quartermaster Engineering and Technology of System Engineering Research Institute, PLA Academy of Military Sciences, Beijing 100010, China)

Abstract: Two long carbon-chain polyamide elastomers (LCPAE) with high soft-segment content were prepared by using dodecane diamine, sebacic acid, and polytetramethylene ether glycol through a two-step melt polycondensation method. The chemical structure of LCPAE was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy and ¹H nuclear magnetic resonance, the molecular weight of LCPAE was tested by gel permeation chromatography, the thermal performance of LCPAE was explored by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. Finally, the electronic universal testing machine and dynamic mechanical analysis were used to further study the normal temperature and low-temperature mechanical properties of LCPAE. The results show that LCPAE is successfully synthesized and has an ideal molecular weight. There is a microphase-separation structure in LCPAE caused by the thermodynamic incompatibility between the soft and hard segments. The $T_{5\%}$ (the temperature when 5% mass is degraded) of LCPAE exceeds 340 °C, showing good thermal stability, and the degree of microphase separation and thermal stability both increase with the increase of the hard-segment content. The obtained LCPAE-2 (the molar ratio of the dodecane diamine to sebacic acid is 3 : 4) exhibits excellent room-temperature mechanical properties and extremely brilliant low-temperature resistance. At -55 °C, the loss rates of tensile strength and elongation at break are only 9.7% and 11.5% respectively.

Keywords: long carbon-chain polyamide elastomer; structure characterization; performance study; low-temperature mechanical property

基金项目:山东省重大科技创新项目(2019JZZY020218)

通信作者:潘凯,教授,主要研究方向为新型尼龙树脂及其复合材料

收稿日期:2021-12-03

引用格式:龚舜,陈向阳,李素圆,等.长碳链聚酰胺弹性体的制备及其低温力学性能[J].工程塑料应用,2022,50(2):27-32,38.

Gong Shun, Chen Xiangyang, Li Suyuan, et al. Preparation and low-temperature mechanical performance of long carbon-chain polyamide elastomer [J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):27-32, 38.

高分子材料因其具有种类繁多、质轻、比强度高优点,已被广泛地应用于日常生活和工业生产的众多领域^[1]。对于一般的高分子材料来说,常温下虽能具有较好的力学性能,但是低温则会使材料变硬变脆,导致力学性能大幅度下降甚至是完全丧失^[2-4],这在很大程度上限制了它们在极冷环境下的使用^[5-7]。例如,目前各国军队大多采用天然橡胶(NR)作为作战靴、作训鞋的鞋底材料,但在某些极冷环境下(中国漠河最低温度 -53°C 、俄罗斯奥伊米亚康村最低温度 -71.2°C),传统的NR鞋材已不能满足需求,甚至会妨碍士兵的训练与任务执行,因此迫切需要具有更低使用温度窗口、更优耐低温性能的材料用于极冷环境下的鞋材领域。

热塑性聚酰胺弹性体(TPAEs)是由聚酰胺(PA)硬段和聚醚或聚酯软段组成的直线型交替嵌段共聚物。由于具有优异的耐高低温性能、优良的耐候耐磨性、高弹性回复及良好的加工性能,TPAEs已成为非常重要的弹性体材料^[8]。根据PA硬段的不同,可以将TPAEs分为短碳链PA弹性体和长碳链PA弹性体(LCPAE)^[9]。当PA硬段为短链(如PA6, PA66等)时,TPAEs一般具有较高强度和硬度,再加上以亲水性聚乙二醇作为软段,短碳链PA弹性体大部分被用于制作永久性抗静电剂^[10-11];而LCPAE(以PA11, PA12, PA1212等为硬段)具有长碳链PA的特性,因此在相同软硬段含量的情况下,LCPAE通常具有更明显的弹性体特征如更低的使用温度窗口、更低的硬度以及更好的弹性,因此非常适合用于极冷环境下的鞋材领域^[12-13]。

TPAEs附加值高,有着优良的发展前景,但其技术壁垒很高,再加上国外的技术封锁,因此TPAEs尤其是LCPAE生产技术长期被国外如法国阿科玛、德国赢创等公司所垄断,而国内研究起步较晚,至今仍未有实现规模化的突破^[14-15]。Huang等^[16]采用己内酰胺(CPL)、聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)和己二酸合成了PA6基TPAEs,并进一步研究了它们的微相分离结构和非等温结晶过程。Yuan等^[17]使用CPL、对苯二甲酸、PTMG、乙二醇合成了另一种PA6基TPAEs,通过将苯环引入分子结构中,所得TPAEs的热稳定性和力学强度都有了一定程度提高。Kong等^[18]首先分别制备了氨基封端的PA6硬段和异氰酸酯封端的PTMG软段,然后通过软硬段之间的反应得到了新型的PA6基TPAEs,此种聚合方法的优势是聚合速率有了很大程度提高且

反应条件较为温和^[8]。但国内外关于TPAEs的研究大都集中于短链PA弹性体,LCPAE的研究却相对较少,其低温力学性能的研究则是少之又少。因此笔者以十二碳二元胺、癸二酸和PTMG为原料,采用熔融缩聚两步法合成了新型的生物基LCPAE(PA1210-PTMG),通过各种分析测试方法,探究了LCPAE的化学结构、分子量及其分布、热性能和常温力学性能,并在此基础上进一步研究了LCPAE的低温力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

十二碳二元胺:工业级,无锡殷达尼龙有限公司;

癸二酸:工业级,山东瀚霖生物技术有限公司;

PTMG:平均分子量为2000,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

钛酸四丁酯:纯度 $\geq 99\%$,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

耐水解催化剂、去离子水:自制;

抗氧剂:Irganox 1010,德国巴斯夫公司;

天然橡胶:GB0109,南京谱美精工橡胶有限公司。

1.2 主要设备及仪器

聚合反应釜:GSHA-3L型,威海煌恺化工机械有限公司;

麦氏真空表:PM-3型,亿煤机械装备制造有限公司;

微型注塑机:WZS10型,上海新硕精密机械有限公司;

微型双锥螺杆挤出机:WLG10G型,上海新硕精密机械有限公司;

实验室用压片机:ZG-20T型,东莞市正工机电设备科技有限公司;

衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)仪:Cary630型,美国Agilent公司;

核磁共振氢谱(^1H NMR)仪:Bruker 400M型,德国布鲁克公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800型,美国TA仪器公司;

电子万能试验机:UTM1422型,承德市金建检测仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:TAQ2000型,德国耐驰仪器制造有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA5500型,德国耐驰仪器制造有限公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:Agilent PL-GPC50型,安捷伦科技有限公司。

1.3 LCPAE的合成

LCPAE的合成路线如图1所示。

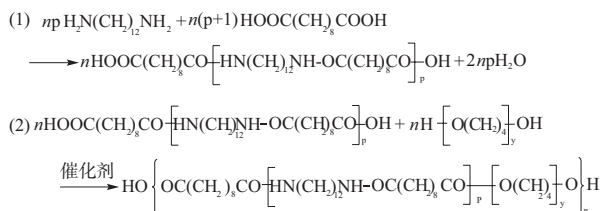


图1 LCPAE合成路线

具体合成过程如下所示,可以分为两个部分:

(1) 羧基封端 PA1210 预聚体的制备。

将十二碳二元胺、癸二酸按一定物质的量比(1:2和3:4)混合后加入聚合反应釜中,然后再加入30%(物料总质量,下同)去离子水和2‰抗氧剂,封闭反应釜并用氮气置换釜内的空气,重复3~5次;加热至150℃开启搅拌并恒温反应30 min使物料充分熔融,再升温至200℃恒温反应2 h,然后将体系泄至常压,从下出料口放出物料,经冷却、切粒、烘干后得到两种不同分子量的PA1210预聚体。

(2) LCPAE的制备。

将上述得到的两种不同的PA1210预聚体分别与PTMG等物质的量比加入聚合反应釜,并加入2‰自制的耐水解催化剂和2‰的抗氧剂,封闭反应釜用与(1)中相同的方法置换釜内空气;加热至220℃并恒温反应2 h,然后缓慢将体系泄压常压,再通过加料罐加入2‰钛酸四丁酯,随后开始缓慢抽真空并升温,当温度达到250℃、压力达到200~500 Pa(通过麦氏真空表观测)时,在此条件下恒温反应,待搅拌功率达到一定值时停止反应,充氮气恢复至常压,并进一步用氮气吹出物料,经冷却、切粒、烘干后得到两种不同软硬段含量的LCPAE弹性体(二胺与二酸物质的量配比为1:2和3:4的分别称为LCPAE-1和LCPAE-2)。

1.4 测试样条制备

使用微型双锥螺杆挤出机和微型注塑机联用的方式,将烘干后的LCPAE样品熔融并注塑得到长75 mm、宽5.5 mm、厚2.2 mm的哑铃状样条及长50 mm、宽6 mm、厚2.4 mm的长条状样条,以便于后续各种测试。

1.5 性能测试与结构表征

ATR-FTIR测试:将所得LCPAE薄膜样品直接放到红外光谱仪上,采用ATR法对样品进行测试,红外光谱范围为400~4000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} 。

^1H NMR测试:用氘代三氟乙酸溶解少量LCPAE样品,然后再用 ^1H NMR仪进行测试。

GPC测试:将少量LCPAE样品溶解于六氟异丙醇中,并用GPC仪进行测试,流动相为处理后的六氟异丙醇(减压蒸馏后并加入三氟乙酸钠作稳定剂),标样为单分散聚甲基丙烯酸甲酯。

DSC测试:在氮气氛围下进行,首先对LCPAE样品以20℃/min的升温速率升温至200℃并保温3 min以消除材料的热历史,然后以10℃/min降至-80℃,之后再升温,以10℃/min的升温速率升温至220℃,记录数据得到样品DSC曲线。

TG测试:在氮气氛围下进行,从30℃以10℃/min的升温速率升温至600℃,记录数据得到样品的TG/微商热重(DTG)曲线。

DMA测试:使用上述长条状样条进行动态热机械分析,采用单悬臂夹具,测试温度范围为-100~150℃,升温速率为3℃/min,频率为1 Hz。

常温拉伸性能测试:在常温下(23℃),使用上述长75 mm、宽5.5 mm、厚2.2 mm的哑铃状样条进行测试,拉伸速率为500 mm/min,依据标准为GB/T 1040.1-2018。

低温拉伸性能测试:使用上述哑铃状样条进行测试,分别将样条在-40、-48、-55℃条件下放置2.5 h后,然后取出立即进行拉伸性能测试,拉伸速率为500 mm/min,依据标准为GB/T 1040.1-2018。

2 结果与讨论

2.1 LCPAE的结构表征

(1) FTIR测试

LCPAE-1, LCPAE-2的FTIR图如图2所示,可以看出两条曲线高度重合。

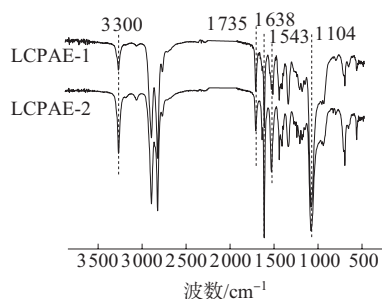


图2 LCPAE-1, LCPAE-2的FTIR谱图

由图2可知, $3300, 1543\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别为酰胺键($-\text{CONH}-$)中 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰, 1638 cm^{-1} 处为 $-\text{CONH}-$ 中羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动吸收峰, 值得注意的是, 1735 cm^{-1} 和 1104 cm^{-1} 的峰分别归属于酯键($-\text{COO}-$)中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰和醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的伸缩振动吸收峰, 以上这两个吸收峰的出现证明了 LCPAE 的成功合成。

(2) ^1H NMR 测试。

为了进一步确认所得产物结构, 对所得 LCPAE 进行了核磁共振氢谱分析。图3是 LCPAE-1、LCPAE-2 的 ^1H NMR 谱图, 从图3可以看出 LCPAE-1 与 LCPAE-2 的谱图同样高度重合。a 处 ($\delta=4.06$) 的峰对应与 $-\text{COO}-$ 中的 O 相连的 C 上的 H, 这是由于引入的 PTMG 中的 O 原子的电负性比 N 原子的电负性要大, 因此具有更强的吸电子能力, 导致与 $-\text{COO}-$ 上的 O 相连的 C 上的 H 原子的化学位移比与 $-\text{CONH}-$ 上的 N 相连的 C 上的 H 原子的化学位移要大。此外, a 处质子峰的存在, 也进一步证明了酯键的形成即 LCPAE 的成功合成。

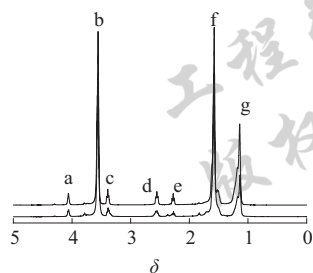


图3 LCPAE-1, LCPAE-2 的 ^1H NMR 谱图

(3) GPC 测试。

对于高分子材料来说, 分子量及其分子量分布是高分子材料的重要参数指标之一, 只有具有一定的分子量之后, 高分子材料才能具有足够的强度与性能并付诸于实用。一般而言, 高分子材料的分子量越高、分子量分布越窄, 其性能也就越好。因此, 为了更进一步验证 LCPAE 的聚合情况, 又对其进行进行了 GPC 测试。图4为 LCPAE-1, LCPAE-2 的 GPC 曲线, 经计算可得出分子量及分子量分布, 见表1。从图4和表1可以看出, LCPAE-1, LCPAE-2 的数均分子量均超过 21 500, 达到了同类型商品化材料的标准, 这也能够在一定程度上说明 LCPAE 的聚合是成功的。此外, 相比于 LCPAE-1, LCPAE-2 的分子量更高、分子量分布更窄, 说明 LCPAE-2 的聚合反应进行得更好、更彻底。

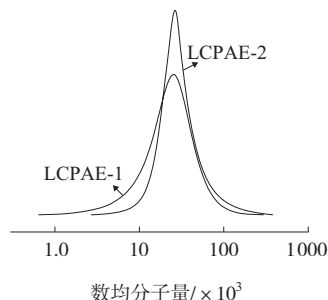


图4 LCPAE-1, LCPAE-2 的 GPC 谱图

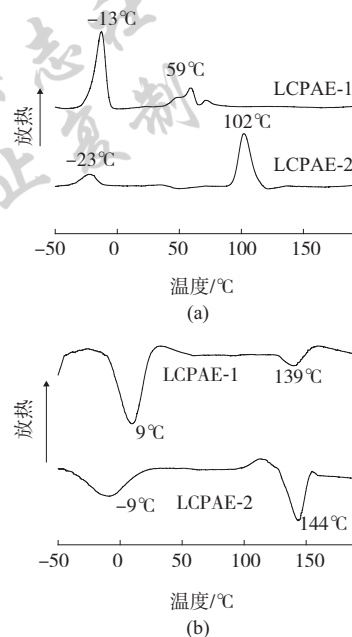
表1 LCPAE-1, LCPAE-2 的分子量及分子量分布

试样	数均分子量	重均分子量	分布宽度
LCPAE-1	21 900	37 500	1.71
LCPAE-2	25 800	32 200	1.25

2.2 LCPAE 的性能研究

(1) DSC 测试。

图5为 LCPAE-1, LCPAE-2 的 DSC 测试曲线。



a—冷却曲线; b—二次升温曲线

图5 LCPAE-1, LCPAE-12 的 DSC 曲线

从图5可以看出, 不论是降温曲线还是二次升温曲线, LCPAE-1 和 LCPAE-2 都有两个峰, 这归因于 PA 弹性体中软硬段之间的热力学不相容性导致的微相分离结构。此外, 对于 LCPAE-1 来说, 其软段含量很高, 因此软段的结晶峰和熔融峰的强度都较大, 而硬段的结晶峰和熔融峰都较为微弱; 随着硬段含量的增加, LCPAE-2 软段的结晶峰和熔融峰的强度都有明显下降, 而硬段的结晶峰和熔融峰的强度都有了明显的提高。值得一提的是, LCPAE-1 中软段与硬段的结晶峰之间距离 (温度差为 72°C)

低于 LCPAE-2 中软段与硬段的结晶峰之间距离 (温度差为 125°C), LCPAE-1 中软段与硬段的熔融峰之间的距离 (温度差为 130°C) 低于 LCPAE-2 中软段与硬段的熔融峰之间的距离 (温度差为 153°C), 这可能是因为随着硬段含量的增加, LCPAE 中微相分离的程度有所提高。

(2) TG 测试。

热稳定性是高分子材料实用性的一个重要指标, 两种 LCPAE 的 TG 与 DTG 曲线如图 6 所示, 相应数据见表 2。从图 6 和表 2 可以看出, 两种 LCPAE 在 300°C 之前几乎没有发生降解, 它们的 $T_{5\%}$ (降解 5% 质量时的温度) 都超过了 340°C , $T_{50\%}$ (降解 50% 质量时的温度) 都超过了 400°C , 均表现出良好的热稳定性。此外, LCPAE-1 的 $T_{\max}$ (最大降解速率时的温度) 为 395°C , 低于 LCPAE-2 的 $T_{\max}$ (414°C), 笔者认为 LCPAE-2 表现出更优的热稳定性的原因是其具有更高的硬段含量, 从而具有更好的热稳定性。

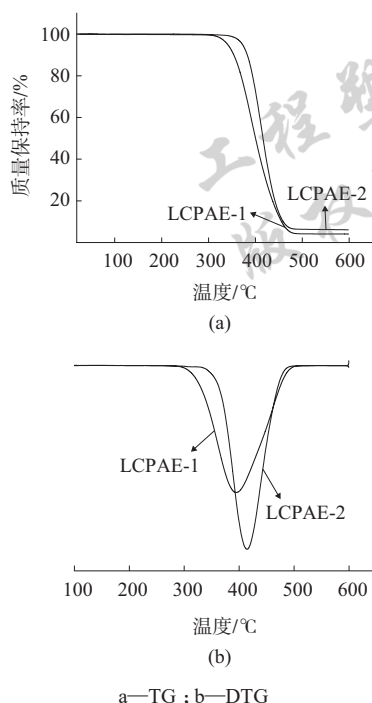


图 6 LCPAE-1, LCPAE-2 的 TG 和 DTG 曲线

表 2 LCPAE-1, LCPAE-2 在氮气氛围下的 TG 和 DTG 数据

试样	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$
LCPAE-1	342	401	395
LCPAE-2	374	417	414

(3) 常温拉伸性能测试

拉伸性能是考察高分子材料使用性能的重要指标, LCPAE-1, LCPAE-2 的常温拉伸性能列于表

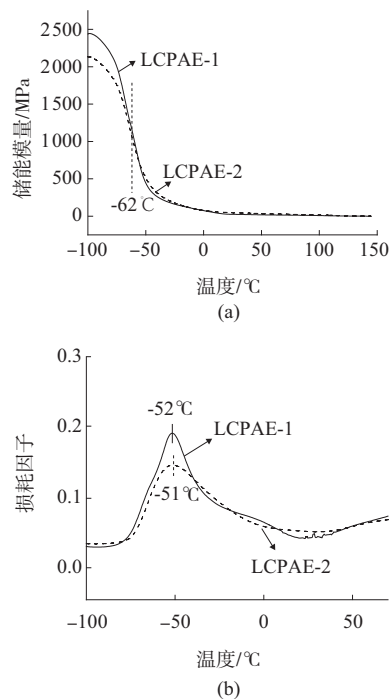
3。由表 3 可看出, 两种 LCPAE 都表现出很高的断裂伸长率, 这是弹性体材料的特征之一。此外, LCPAE-2 的拉伸强度 (15.5 MPa) 和断裂伸长率 (780%) 均优于 LCPAE-1 (8.8 MPa , 695%), 这可能是因为相比于 LCPAE-1, LCPAE-2 的硬段含量有所增加, 而在 PA 弹性体中, PA 硬段可以作为物理交联点并为材料提供足够强度, 因此在 LCPAE-2 中具有更多的物理交联点, 从而使其具有更好的力学性能。

表 3 LCPAE-1, LCPAE-2 的常温拉伸性能

试样	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
LCPAE-1	8.8	695
LCPAE-2	15.5	780

(4) DMA 测试。

对于一般的工程塑料和弹性体来说, 低温会使材料变硬变脆, 导致力学性能出现大幅度下降。但是对于 PA 弹性体来说, 由于聚醚 (或聚酯) 软段的存在, 它会表现出较为优异低温性能 (尤其是低温韧性), 这一特性在软段含量较高的 PA 弹性体中体现得更加明显。因此, 为了更好地研究 LCPAE 的低温性能, 选择制备的 LCPAE 都具有较高的软段含量。图 7 是这两种 LCPAE 的 DMA 曲线。



a—储能模量; b—损耗因子

图 7 LCPAE-1, LCPAE-2 的 DMA 曲线

从图 7a 可以看出, 当温度极低 (-100°C) 时, LCPAE 的模量值很高, 表现出较强的刚性, 而随着温度的缓慢上升, 其模量下降得非常迅速, 下降最大

速率处约为 -62°C ,而到了 -50°C 左右,基本上可以认为两种 LCPAE 进入了橡胶平台区,这在一定程度上可以体现出它们具有较为优异的低温韧性。同时,图 7b 中两种 LCPAE 的损耗因子分别在 -52°C , -51°C 处出现一个极大值(内耗峰),而内耗峰是由玻璃化转变引起的,因此可以认为这两种 LCPAE 的 T_g 处于 -50°C 左右,之后随着温度的继续升高,两种 LCPAE 进入高弹态,表现出较为优异的低温韧性,这与上述储能模量的结论是一致的。

(5) 低温拉伸性能测试。

为了更准确地阐明所得 LCPAE 的耐低温性能,进一步研究了 LCPAE 的低温拉伸性能(相比于 LCPAE-1, LCPAE-2 表现出更为优异的常温力学性能,因此在低温拉伸性能测试中,选择 LCPAE-2 进行深入研究),并与天然橡胶进行了对比。表 4 为低温环境下天然橡胶与 LCPAE-2 的拉伸性能对比。从中可以看出,随着温度的不断降低,两种材料的拉伸性能都出现了不同程度的下降。但是有趣的是,在 23°C 时,天然橡胶拉伸强度为 10.4 MPa ,断裂伸长率为 466% ,当温度达到 -55°C 时,其拉伸强度为 7.2 MPa (下降 30.8%),断裂伸长率为 327.9% (下降了 29.6%)。而对于 LCPAE-2 来说,在 23°C 时,其拉伸强度为 15.5 MPa ,断裂伸长率为 780% ,当温度达到 -55°C 时,其拉伸强度为 14.0 MPa (仅下降了 9.7%),断裂伸长率为 690% (仅下降了 11.5%),拉伸性能保持率超过 85% ,表现出极为优异耐低温性能。

表 4 低温环境下天然橡胶与 LCPAE-2 的拉伸性能对比

恒温温度/ $^{\circ}\text{C}$	天然橡胶		LCPAE-2	
	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %
23	10.4	466	15.5	780
-40	8.9	421	15.1	720
-48	8.1	403	14.3	700
-55	7.2	328	14.0	690
最大性能损失/%	30.8	29.6	9.7	11.5

3 结论

采用熔融缩聚两步法制备了两种具有较高软段含量的 LCPAE(PA1210-PTMG)弹性体材料,对产物进行了多种结构与性能表征,并在此基础上进一步研究了所得 LCPAE 材料的低温力学性能,得出如下结论:

(1) 通过 FTIR 和 ^1H NMR 确认了 LCPAE 的成功合成;GPC 测试结果表明,制备的两种 LCPAE 的分子量均达到理想水平。

(2) 由于软硬段之间的热力学不相容性,所得

LCPAE 中存在微相分离结构,而且随着硬段含量的增加,微相分离的程度有所提高。

(3) LCPAE 具有优良的热稳定性, $T_{5\%}$ 超过 340°C , $T_{50\%}$ 超过 400°C ,而且 T_{max} 随着硬段含量的升高而升高。

(4) LCPAE-2 具有优良的常温力学性能,更为重要的是,其表现出极为优异的耐低温性能,在 -55°C 下拉伸强度和断裂伸长率的损失率分别仅为 9.7% 和 11.5% 。

参考文献

- [1] 廖正品. 中国塑料工业发展现状与未来[J]. 塑料工业,2002,30(4):1-6.
Liao Zhengpin. The development status and future of China's plastics industry[J]. China Plastics Industry,2002,30(4):1-6.
- [2] 王金辉,张立志,于凯. 工程塑料低温性能的研究[J]. 塑料工业,1991(6):36-38.
Wang Jinhui, Zhang Lizhi, Yu Kai. Research on low temperature performance of engineering plastics[J]. China Plastics Industry, 1991(6):36-38.
- [3] 周洋. 发泡剂并用活化机理研究及其在天然橡胶发泡中的应用[D]. 上海,上海交通大学,2011.
Zhou Yang. Study on the activation mechanism of foaming agent and its application in natural rubber foaming[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University,2011.
- [4] Kapgate B P, Das C, Das A, et al. Effect of sol-gel derived in situ silica on the morphology and mechanical behavior of natural rubber and acrylonitrile butadiene rubber blends[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology,2012,63(3):501-509.
- [5] Sugimoto H, Mizoe M, Yamamoto Y, et al. Research on low temperature resistance of the natural rubber bearing[J]. Proceedings of the Japan Society of Civil Engineers,2001,693:73-86.
- [6] 杨新飞,刘建超,汪凌燕,等. 丁异戊橡胶高低温性能研究[J]. 特种橡胶制品,2019,40(3):8-12.
Yang Xinfei, Liu Jianchao, Wang Linyan, et al. Research on high and low temperature performance of butyl isoprene rubber[J]. Special Purpose Rubber Products,2019,40(3):8-12.
- [7] 余惠琴,刘晓红,高守超,等. 天然橡胶低温改性试验[J]. 特种橡胶制品,2005,26(1):19-21.
Yu Huiqin, Liu Xiaohong, Gao Shouchao, et al. Low-temperature modification test of natural rubber[J]. Special Purpose Rubber Products,2005,26(1):19-21.
- [8] Gong Shun, Zhao Shikun, Chen Xiangyang, et al. Thermoplastic polyamide elastomers:synthesis, structures/properties, and applications[J]. Macromolecular Materials and Engineering,2021. DOI:10.1002/mame.202100568.
- [9] 朱平,董侠,王笃金. 长碳链聚酰胺基热塑性弹性体研究进展[J].

(下转第 38 页)

Textile Technology, 2021, 49(5):75-80.

- [12] Charungkit C, Kawee S. Preparation and properties of poly(lactic Acid)/PLA-g-ABS blends[J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19(10):2016-2022.
- [13] Sun J J, Jin Y J, Wang B, et al. High-toughening modification of polylactic acid by long-chain hyperbranched polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 6(1):10-21.
- [14] 苏桂仙, 李光辉, 张红霞, 等. 聚乳酸复合材料共混改性研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2017, 45(7):12-14.
- Su Guixian, Li Guanghui, Zhang Hongxia, et al. Research progress of polylactide composite material modified with blend[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(7):12-14.
- [15] 尚晓煜, 刘晓南, 谢锦辉, 等. PLA/PBAT 复合材料研究进展 [J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(6):157-164.
- Shang Xiaoyu, Liu Xiaonan, Xie Jinhui, et al. Advance in research of polylactic acid/poly (butyleneadipate-co-terephthalate) composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(6):157-164.
- [16] 尚丽娜, 王如寅, 关庆文, 等. 聚乳酸纳米填充改性的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2009, 37(9):21-23.
- Shang Lina, Wang Ruyin, Guan Qingwen, et al. Progress in nano-filler modified polylactic acid[J]. *New Chemical Materials*, 2009,

(上接第 32 页)

高分子通报, 2016(9):171-181.

Zhu Ping, Dong Xia, Wang Dujin. Research progress of long carbon chain polyamide-based thermoplastic elastomers[J]. *Polymer Bulletin*, 2016(9):171-181.

- [10] 许冬峰, 陈向阳, 桂源, 等. 长碳链聚酰胺永久型抗静电剂的制备与性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(8):36-41.
- Xu Dongfeng, Chen Xiangyang, Gui Yuan, et al. Preparation and properties of long-carbon chain polyetheramide permanent antistatic agent[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(8):36-41.
- [11] 龚舜, 桂源, 邓建平, 等. 聚酰胺弹性体基永久性抗静电剂改性 EVAC 复合材料制备及性能 [J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(7):34-39.
- Gong Shun, Gui Yuan, Deng Jianping, et al. Study on preparation and performance of polyamide elastomer-based antistatic agent modified EVAC composite[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(7):34-39.
- [12] 赵丽娜, 龚惠勤, 杜影. 聚酰胺弹性体的合成与前景 [J]. *石化技术*, 2016, 23(4):1-3.
- Zhao Lina, Gong Huiqin, Du Ying. Synthesis and prospect of polyamide elastomer[J]. *Petrochemical Industry Technology*, 2016, 23(4):1-3.
- [13] Jiang Jie, Tang Qiuyu, Pan Xun, et al. Structure and morphology

37(9):21-23.

- [17] 朱凤博. 聚乳酸 / 纳米云母复合材料的制备及性能的研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014.
- Zhu Fengbo. Study of the preparation and property of poly(lactic acid)/nano-Mica composites[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2014.
- [18] Andrzejewski J, Nowakowski M. Development of toughened flax fiber reinforced composites.modification of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by reactive extrusion process[J]. *Materials*, 2021, 14(6):1523-1544.
- [19] Chen J W, Liu J L. Batch-foamed biodegradable polylactide acid/organic modified montmorillonite clays and polylactide/sericite powder nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2012, 32(2):121-126.
- [20] 汪昊. 聚乳酸复合材料的制备及性能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- Wang Hao. Preparation and properties of PLA composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [21] Chen J, Hu R R, Jin F L, et al. Synergistic reinforcing of poly(lactic acid) by poly(butylene adipate-o-terephthalate) and alumina nanoparticles[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020. DOI:10.1002/app.50250.
- of thermoplastic polyamide elastomer based on long-chain polyamide 1212 and renewable poly(trimethylene glycol) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(39):17502-17512.
- [14] 许冬峰, 冯新星, 张卫东, 等. 长碳链聚酰胺 1012 弹性体的合成与表征 [J]. *中国塑料*, 2019, 33(3):17-21.
- Xu Dongfeng, Feng Xinxing, Zhang Weidong, et al. Synthesis and characterization of long carbon chain polyamide 1012 elastomer[J]. *China Plastics*, 2019, 33(3):17-21.
- [15] 肖勤莎, 罗毅. 热塑性聚酰胺弹性体 [J]. *弹性体*, 1997, 7(3):46-48.
- Xiao Qinsha, Luo Yi. Thermoplastic polyamide elastomer[J]. *China Elastomerics*, 1997, 7(3):46-48.
- [16] Huang Juncheng, Lan Jianwu, Lin Shaojian, et al. Synthesis and nonisothermal crystallization kinetics of thermoplastic polyamide-6 elastomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019. DOI:10.1002/app.47388.
- [17] Yuan Ruchao, Fan Shuo, Wu Dequn, et al. Facile synthesis of polyamide 6 (PA6)-based thermoplastic elastomers with a well-defined microphase separation structure by melt polymerization[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(11):1327-1336.
- [18] Kong Weibo, Hu Kai, Fu Xiaowei, et al. Preparation and characterization of thermoplastic elastomer based on amino-terminated polyamide-6 and diisocyanate-terminated polytetramethylene glycol[J]. *Polymer Plastics Technology & Engineering*, 2016, 55(1):1-8.