

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.05.005

不同软段的长碳链聚酰胺弹性体的合成与性能

赵千龙^{1,3}, 周南^{1,3}, 张袁铖^{1,2,3}, 赵蔚^{1,2,3}, 张晓滕^{1,2,3}, 崔喆^{1,2,3}, 付鹏^{1,2,3}, 庞新厂^{1,2,3}, 刘民英^{1,2,3}

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学产业技术研究院有限公司, 郑州 450001;

3. 河南省先进尼龙材料及应用重点实验室, 郑州 450001)

摘要: 为研究软段种类对聚酰胺(PA)弹性体性能的影响,合成了具有不同性能的热塑性PA弹性体(TPAE)。以十二碳二元酸、十二碳二元胺和三种不同种类的聚醚[聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)和聚四氢呋喃(PTHF)]为原料,采用一步法分别合成了三个系列的PA1212基热塑性弹性体。采用傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱确定了TPAE的成功合成,通过差示扫描量热分析、热失重分析、动态力学分析(DMA)、力学性能测试、吸水性能测试和电阻率测试对TPAE的性能进行了表征。结果表明,合成的TPAE的熔点高于170℃,热分解温度高于410℃,其中PEO系列弹性体的熔点和结晶温度较高。DMA测试结果表明PEO软段与PA硬段相容性最好,而PPO系列弹性体在-50~-40℃之间的tanδ大于0.3,表明此种材料在低温下具有良好的阻尼性能。PEO系列弹性体力学性能最优,拉伸强度在30~38.5 MPa之间,断裂伸长率高于620%,且拥有较高的吸水性能,饱和吸水率可达到30.2%,体积电阻率相对于PA1212降低了6个数量级。而PTHF系列弹性体有着最低的吸水率,饱和吸水率低至1.4%。三种材料可以应用于不同场景。

关键词: 长碳链聚酰胺;热塑性弹性体;聚酰胺弹性体;阻尼性能;吸水性能

中图分类号: TQ344 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)05-0029-06

Synthesis and properties of long carbon chain polyamide elastomers with different soft segments

ZHAO Qianlong^{1,3}, ZHOU Nan^{1,3}, ZHANG Yuancheng^{1,2,3}, ZHAO Wei^{1,2,3}, ZHANG Xiaomeng^{1,2,3}, CUI Zhe^{1,2,3}, FU Peng^{1,2,3},
PANG Xinchang^{1,2,3}, LIU Mingying^{1,2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Zhengzhou University Industrial Technology Research Institute Co., Ltd, Zhengzhou 450001, China;

3. Henan Provincial Key Laboratory of Advanced Nylon Materials and Applications, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : In order to investigate the effect of soft segment types on the properties of polyamide(PA) elastomers, thermoplastic polyamide elastomers (TPAE) with different properties were synthesized. Three series of PA1212 based thermoplastic polyamide elastomers were synthesized using one step method using dodecanedioic acid, dodecanedioic amine and three different types of polyethers [polyethylene oxide (PEO), polypropylene oxide (PPO) and polytetrahydrofuran (PTHF)] as raw materials. The successful synthesis of TPAE was determined by Fourier transform infrared spectroscopy and ¹H nuclear magnetic resonance spectra. The performance of TPAE was characterized by differential scanning calorimetry, thermogravimetric, dynamic mechanical analysis (DMA), mechanical performance testing, water absorption performance testing, and electrical resistivity testing. The results show that the melting point of the synthesized TPAE is higher than 170℃, and the thermal decomposition temperature is higher than 410℃. Among them, PEO series elastomers have slightly higher melting points and crystallization temperatures. DMA test results indicate that PEO soft segment has the best compatibility with the polyamide hard segment, while PPO series elastomers have a loss factor greater than 0.3 between -50 - -40℃, indicating that this material has good damping performance at low temperatures. PEO series has the best elastic and physical properties, with a tensile strength between 30-38.5 MPa, a fracture elongation rate higher than 620%, and high water absorption performance. The saturated water absorption rate can reach 30.2%, and the volume resistivity is

基金项目: 2022年郑州市科技惠民计划项目(2022KJHM0030), 2022年河南省留学人员科研择优资助项目(22180035), 2023年度河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(232102230138), 2024年度河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(242102231083)

通信作者: 付鹏, 教授, 主要研究方向为新型工程塑料、高分子复合材料的成型加工和功能性高分子材料

收稿日期: 2024-03-03

引用格式: 赵千龙, 周南, 张袁铖, 等. 不同软段的长碳链聚酰胺弹性体的合成与性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5): 29-34.

ZHAO Qianlong, ZHOU Nan, ZHANG Yuancheng, et al. Synthesis and properties of long carbon chain polyamide elastomers with different soft segments[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 29-34.

reduced by 6 orders of magnitude compared to PA1212. PTHF series elastomers have the lowest water absorption ratio, with a saturation water absorption ratio as low as 1.4%. Three materials can be applied to different scenarios.

Keywords : long carbon chain polyamide ; thermoplastic elastomer ; polyamide elastomer ; damping capacity ; water absorption

热塑性聚酰胺弹性体^[1](TPAE)是由聚酰胺(PA)硬段和聚醚或者聚酯软段构成,PA硬段的结晶区可以作为物理交联点,赋予TPAE一定的强度;软段因其较低的玻璃化转变温度,在室温下具有柔顺性,赋予材料优异的弹性^[2]。这样的特殊结构使TPAE既具有橡胶材料在室温下的高弹性,又可以进行热塑性加工^[3]。TPAE应用广泛,有着很好的市场前景,但合成技术和市场基本上被国外所垄断,国内起步较晚,整体水平与国外还是有较大差距。能够自主合成和生产性能优异的TPAE材料,是我国PA材料从事者所要面临的重要挑战。

由于其结构特点,通过调节软硬段种类和比例,可以使TPAE的性能在一定程度上得以调控,有着不同应用领域^[4-5]。常见的TPAE的硬段选择可以分为短碳链PA和长碳链PA。相比于短链PA(如PA6)^[6-7],长链PA(如PA11,PA12,PA1212等)吸水率较低,有着更低的密度、良好的尺寸稳定性和耐低温性能^[8-9],被广泛应用于气体分离膜、运动鞋中底^[10-12]等。软段对弹性体的弹性、拉伸性能等的影响较大。软段对弹性体的影响主要在于软段分子链长短、含量和软段的种类^[13]。常见的聚醚软段种类有聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚四氢呋喃,聚环氧乙烷与PA硬段相互作用力较强,相容性较好,其分子链上醚键密度较高,可以作为亲水改性剂^[14];聚环氧丙烷系列聚醚分子链上有甲基侧基,分子链运动时可以通过内耗来进行能量耗散,合成的TPAE可以作为阻尼减震材料^[15];聚四氢呋喃系列聚醚分子链醚键密度较低,合成的TPAE相较于聚环氧乙烷系列吸水率会更低^[16]。

目前国内外对于热塑性PA弹性体的研究集中在同一种软硬段组合下的性能研究,而对其软段的选择与性能之间关系的研究有待进一步深入。笔者分别选用PA1212为PA硬段,分别选用聚环氧乙烷(PEO)系列、聚环氧丙烷(PPO)系列和聚四氢呋喃(PTHF)系列聚醚胺(PEA)为软段,采用一步法在高压反应釜中合成不同软硬段配比的TPAE,并通过测试表征,建立起结构与性能之间的关系,且TPAE的吸水性、力学性能等可在一定范围内进行调控。

1 实验部分

1.1 主要原材料

十二碳二元酸:工业级,山东凯赛生物科技材料有限公司;

十二碳二元胺:工业级,无锡殷达尼龙有限公司;

氨基聚醚1:以PEO链段为主,重均分子量900,工业级,Huntsman公司;

氨基聚醚2:以PPO链段为主,重均分子量1200,工业级,Huntsman公司;

氨基聚醚3:以PTHF链段为主,重均分子量1000,工业级,Huntsman公司;

次亚磷酸钠:分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

聚合反应釜:30L,威海煌凯化工机械有限公司;

卧式注塑机:JPH-120,广东泓利机器有限公司;

真空压膜机:ZGK210308,郑州工匠机械设备有限公司;

万能材料试验机:GMT5104,美斯特工业系统有限公司;

邵氏硬度计:TM5410,北京时代公司;

高绝缘电阻测试仪:ZC-90,郑州希欧仪器设备有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:德国NETZSCH公司;

热重(TG)分析仪:Q50,美国TA公司;

动态力学分析(DMA)仪:Q800,美国TA公司;

傅里叶变换红外光谱(FITR)仪:TENSOR-II, Bruker(北京)科技有限公司;

超导核磁共振仪:DPX400, Bruker(北京)科技有限公司。

1.3 PA1212基TPAE的合成

将称量好的十二碳二元胺、十二碳二元酸、氨基聚醚、抗氧化剂加入到聚合反应釜中,往反应釜冲入氮气置换反应釜内气体,待釜内温度升温至185~195℃后,打开放汽阀门,缓慢释放反应釜内压

力,2 h内使其降到常压,打开真空泵,开始抽真空,1~2 h后出料切粒,每一系列得到两种不同软硬段配比的弹性体。以PEO,PPO和PTHF为软段且硬、软段物质的量比为1:1和2:1,分别命名为E11,E21,P11,P21和T11,T21,见表1。

表1 TPAE软硬段配比

Tab. 1 Ratio of soft and hard segments in TPAE

Sample	M_w of PA1212 segments	M_w of PEA segments	Amount of substance ratio
E11	1 018	900	27:26
E21	2 200	900	16:15
P11	1 018	1 200	23:22
P21	2 200	1 200	15:14
T11	1 018	1 000	26:25
T21	2 200	1 000	16:15

1.4 测试与表征

FTIR分析:将压模得到的TPAE样品在真空干燥箱烘干后放在红外光谱仪上,选用ATR模式,测试红外光谱范围在500~4 000 cm^{-1} 。

^1H NMR测试:将3 mg左右样品置于核磁管中,使用氘代三氟乙酸溶解样品后进行 ^1H NMR测试。

DSC分析:在氮气氛围下,将合成的PA1212基TPAE样品先以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至200 $^{\circ}\text{C}$,消除样品的热历史,然后以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至25 $^{\circ}\text{C}$,再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 进行二次升温至220 $^{\circ}\text{C}$,记录实验数据。

TG分析:在氮气氛围下,将合成的TPAE样品从30 $^{\circ}\text{C}$ 以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至600 $^{\circ}\text{C}$,记录实验数据。失重5%的温度为 $T_{5\%}$,失重50%的温度为 $T_{50\%}$,最大失重速率对应的温度为 $T_{\max}$ 。

DMA分析:采用尺寸为60 mm×10 mm×4 mm的TPAE样品,在双悬臂模式下,从-100 $^{\circ}\text{C}$ 至100 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,频率为1 Hz,记录实验数据。

力学性能测试:将注塑加工的样条使用万能试验机测试其拉伸性能和弯曲性能。其中,拉伸性能测试按照GB/T 1040.2-2006测试,拉伸速率200 mm/min,弯曲性能测试按照GB/T 9431-2008进行测试。

邵氏硬度测试:按照GB/T 2411-2008进行测试。

吸水率测试:将压制的圆片样品,放置真空烘箱内60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干24 h去除水分,记录烘干时的质量,

然后放入25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水箱中,每隔24 h取出并擦干表面水分,记录一次吸水后的质量。

体积电阻率测试:使用真空压膜机将样品压制厚度2 mm,直径80 mm的圆片,放入真空干燥箱内60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干24 h,取出后进行体积电阻率测试。测试仪器规格为被保护电极直径为50 mm,测试电极间间隙为2 mm。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

图1为制得TPAE的FTIR谱图,从图1可以看出,3 300 cm^{-1} 处为酰胺键N—H的伸缩振动吸收峰;1 640 cm^{-1} 为酰胺键中羰基(C=O)的伸缩振动吸收峰;1 543 cm^{-1} 处为酰胺键中N—H的弯曲振动吸收峰;1 100 cm^{-1} 为聚醚胺上醚键(C—O—C)的伸缩振动吸收峰,这些吸收峰的存在证明了TPAE的成功合成。

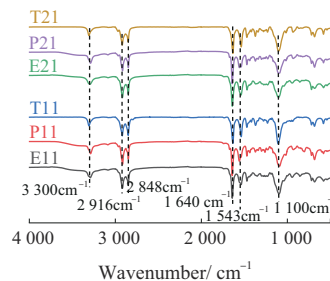
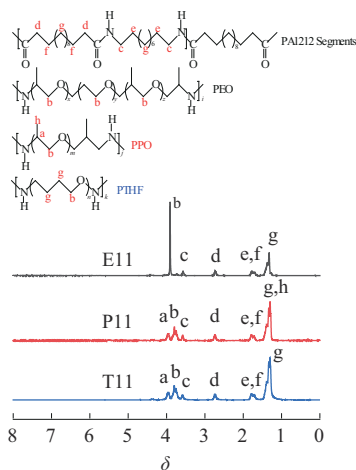


图1 TPAE的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of TPAE

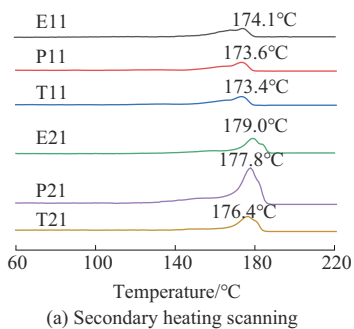
2.2 ^1H NMR分析

为了进一步确定所得产物的结构,对TPAE进行了核磁共振氢谱分析。图2为TPAE的 ^1H NMR谱图,d处($\delta=2.75\times 10^{-6}$)和c处($\delta=3.60\times 10^{-6}$)的特征峰分别属于PA硬段上靠近羧基和氮原子的—CH₂—上的H;f($\delta=1.61\times 10^{-6}$)和e处($\delta=1.51\times 10^{-6}$)的特征峰分别属于PA1212硬段上靠近羧基和氮原子旁第二个—CH₂—上的H。在 δ 为 1.41×10^{-6} 处的g对应不受键影响的饱和—CH₂—上的H,分别来源于PA硬段中两酰胺键中间—CH₂—上的H和PTHF软段上两个醚键中间位置—CH₂—的两个H。h处($\delta=1.30\times 10^{-6}$)的特征峰源于PPO软段上亚甲基上H原子的化学位移。 δ 为 3.68×10^{-6} 处的b,对应于聚醚软段上与醚键相连接的—CH₂—上的H原子的特征峰,PEO主链结构为聚环氧乙烷,醚键密度要高于PPO和PTHF,因此E11在此处的特征峰强度更高。

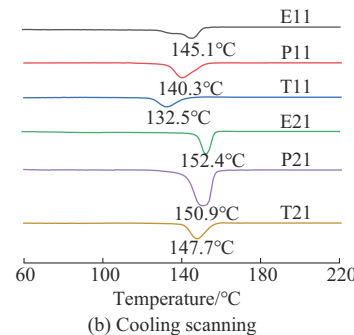
图2 TPAE的¹H NMR谱图Fig. 2 ¹H NMR spectrum of TPAE

2.3 DSC测试

图3为TPAE的二次升温曲线和降温曲线。从图3可以看出,使用PEO合成的TPAE具有略高一些的熔点和结晶温度,这是由于PEO链段具有更好的柔顺性和对称性。随着硬段分子量的提高,TPAE的熔融峰和结晶峰的峰值面积都随着变大,且熔点和结晶温度都有所升高。这是由于聚醚胺软段的加入会抑制PA硬段的结晶能力和晶体完善程度,从而会影响到TPAE的熔点和结晶温度。



(a) Secondary heating scanning



(b) Cooling scanning

图3 TPAE的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of TPAE

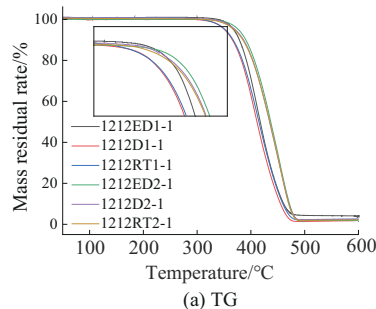
2.4 TG分析

表2为TPAE的热稳定性数据,图4为TPAE的TG图和DTG图。从图4和表2数据可以看出,三种TPAE在300 °C之前几乎都没有发生降解,它们的 $T_{5\%}$ 都超过了350 °C,而且它们的 $T_{50\%}$ 也都超过了410 °C,这表明合成的TPAE都具有良好的热稳定性。此外,从图中对比可知,PEO系列弹性体的热稳定性要略高于PPO系列和PTHF系列弹性体,这可能是由于氨基聚醚1分子量为900,而氨基聚醚2和3分子量分别为1 200和1 000,导致PEO系列弹性体中硬段含量略高于PPO和PTHF系列弹性体中的硬段含量,因此拥有更好的热稳定性。

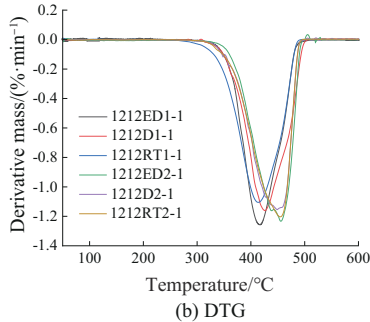
表2 TPAE的TG和DTG测试结果

Tab. 2 TG and DTG test results of TPAE

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$
E11	368	417	417
E21	376	437	456
P11	352	412	411
P21	371	434	449
T11	352	414	414
T21	370	435	455



(a) TG



(b) DTG

图4 TPAE的热重分析曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of TPAE

2.5 DMA分析

图5为TPAE样品的DMA曲线图。从图5a可以看出,在初始极低温度下材料刚性很强,随着温度逐渐升高,储能模量开始下降。从图5b可以看出,TPAE材料在-50~-44 °C左右时有一处峰值(内

耗峰),为材料的 β 转变,且两种软段含量高的TPAE材料(E11和P11)峰值较为明显,而损耗因子表示材料的能量耗散能力,软段含量高时,材料可通过较为柔软的软段运动来进行能力耗散。其中P11峰值最高,即使在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时其损耗因子也在0.3以上,满足阻尼材料需求($\tan\delta>0.3$),说明此种材料在此低温范围内可以用作阻尼材料使用。当PA硬段分子量提升时,材料在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近也出现了一处峰值,为材料的 α 转变,出现此种情况的原因因为TPAE由于软硬段热力学不相容而导致微相分离,而随着硬段含量的提高导致相分离程度增加,因此在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近表现出了尼龙硬段的 T_g 。此外,还可以发现,E21中两个转变峰之间的距离要小于P21和T21,说明PEO软段与PA硬段的相容性更好。

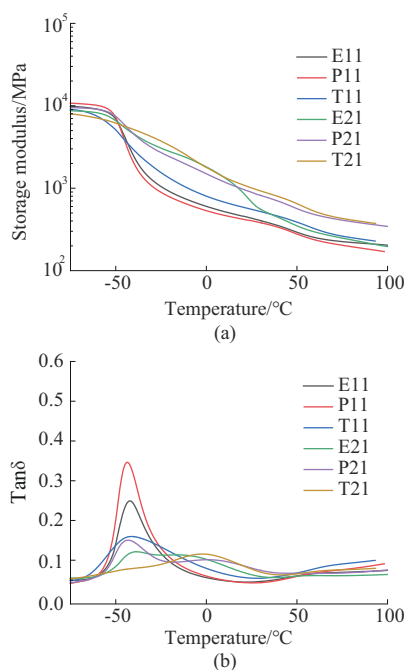


图5 TPAAE的DMA曲线

Fig. 5 DMA curves of TPAAE

2.6 力学性能分析

表3为测试的力学性能结果。从表3可以看出,软硬段分子量相同时,PEO软段合成的TPAE力学性能最优,拥有较高的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和硬度;PPO软段合成的TPAE有着更高断裂伸长率,强度和硬度略低;PTHF软段合成的TPAE的伸长率最低。其中,E11和P21在现有拉伸机的位移量程下均未被拉断,表现出优异的弹性。随着PA硬段含量的提升,TPAE的拉伸强度、拉伸

弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量均有所提高,邵氏硬度也随之提高,断裂伸长率有所下降,但都超过了526%,证明合成的系列TPAE有着优异拉伸性能。

表3 TPAAE的力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of TPAAE

Sample	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/%	Flexural strength/MPa	Shore D
E11	— (30.0)	>850	4.41	43
E21	38.5	620	8.25	50
P11	— (23.1)	>850	2.93	36
P21	32.3	647	5.41	43
T11	24.0	695	4.0	39
T21	34.9	526	6.6	46

Note: “—” indicates that it has not been pulled apart within the current displacement range of the laboratory stretching machine, and the marked value is the tensile strength at a strain of 850%.

2.7 吸水率测试

图6为TPAE的吸水性能。从图6可以看出,在相同软硬段配比下,PEO软段合成的TPAE拥有很高的吸水率,饱和吸水率达到30.2%,PPO软段合成的TPAE饱和吸水率在4%以下,而PTHF软段合成的TPAE的饱和吸水率只有1.4%。原因为PEO分子链上的醚键密度更大,亲水性更强,更容易结合更多的 H_2O 分子,因此吸水率会更高;而PTHF分子链上的醚键密度更低,因此吸水率最低。

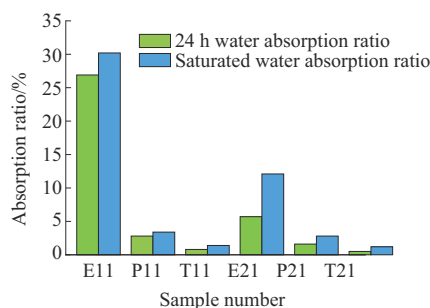


图6 TPAAE的吸水性能

Fig. 6 Absorption rate of TPAAE

2.8 电阻率测试

PA材料具有较高的绝缘性,在使用过程中,电荷易积累在材料表面无法消除而产生静电,从而易引发器件的损害。在合成的聚酯型TPAE中,聚酯中的醚氧键可以在材料基体内形成网络,有效地传递电荷。图7为TPAE的体积电阻率。从图7可以看出,纯PA1212的体积电阻率在 $10^{15}\text{ }\Omega\cdot\text{m}$ 左右,而与聚酯共聚合弹性体后,体积电阻率大幅度下降。其中由于PEO分子链中醚键密度高,在基体中

形成更密的导电网络,因此合成的E11的体积电阻率最低,为 $10^8 \Omega \cdot m$ 。

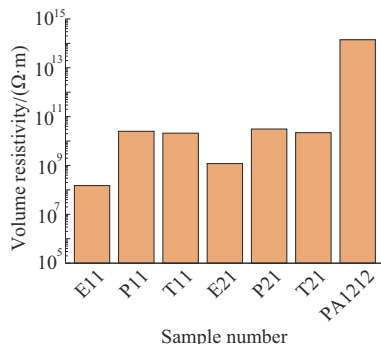


图7 TPAE的体积电阻率

Fig. 7 Volume resistivity of TPAE

3 结论

通过一步法熔融聚合在高压反应釜中合成了不同软段种类的TPAE材料,并且对合成产物的热力学性能、力学性能、吸水性能和电阻率进行了分析,结论如下:

(1) FTIR和 ^1H NMR确认了TPAE的成功合成; DSC和TG结果测试证明所合成的弹性体具有较高的熔点($>170^\circ C$)和最大热分解温度($>410^\circ C$),其中PEO系列弹性体表现出较高的熔点、结晶温度和热稳定性。

(2) DMA测试结果表明,PEO软段与PA硬段的相容性更好,而PPO系列弹性体表现出特殊的阻尼性能,具有潜在的低温阻尼方面的应用。

(3) 合成的TPAE的拉伸强度在23.1~38.5 MPa之间,断裂伸长率超过526%,表现出良好的力学性能,其中PEO系列弹性体表现出较高的强度,PPO系列弹性体表现出较高的伸长率。

(4) PEO系列弹性体表现出较强的吸水能力和较低的体积电阻率,PEO软段可以用作亲水改性剂,合成的TPAE可以作为抗静电剂使用。而PTHF系列弹性体有着较弱的吸水能力,饱和吸水率低至1.4%,PTHF软段可以用作疏水改性剂。

参考文献

[1] 肖勤莎,罗毅.聚酰胺系热塑性弹性体[J].合成橡胶工业,1998(6):52-55.
XIAO Qinsha, LUO Yi. Thermoplastic polyamide elastomer[J]. China Synthetic Rubber Industry, 1998(6):52-55.

[2] 雷景新,郭东阳,高峻,等.聚酰胺弹性体的合成及结构与性能分析[J].高分子材料科学与工程,2014,30(2):100-104.
LEI Jingxin, GUO Dongyang, GAO Jun, et al. Synthesis structure and properties of nylon elastomers[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(2):100-104.

[3] GONG Shun, ZHAO Shikun, CHEN Xiangyang, et al. Thermoplastic polyamide elastomers: synthesis, structures/properties, and applications[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306(12). DOI:10.1002/mame.202100568.

[4] 李善良.聚醚酰胺对SEBS/PP热塑性弹性体抗静电性能的影响[J].橡胶科技,2022,20(12):603-605.
LI Shanliang. Effect of poly(ether-block-amide) on antistatic property of SEBS/PP TPE[J]. Rubber Science and Technology, 2022, 20(12):603-605.

[5] LI Xiuping, LAI Jun, WEI Jiedong, et al. Structure and morphology of thermoplastic polyamide 6 elastomers with different soft segment content and their foaming behavior using supercritical CO_2 [J]. Polymer Engineering & Science, 2021, 62(1):103.

[6] HUANG Juncheng, LAN Jianwu, LIN Shaojian, et al. Synthesis and nonisothermal crystallization kinetics of thermoplastic polyamide-6 elastomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 136(14). DOI:10.1002/app.47388.

[7] YI Chunwang, PENG Zhihan, WANG Huaping, et al. Synthesis and characteristics of thermoplastic elastomer based on polyamide-6 [J]. Polymer International, 2011, 60(12):1 728-1 736.

[8] 姜涛,聂雷,刘民英,等.长碳链尼龙1111的动态力学性能[J].高分子材料科学与工程,2008(7):94-97.
JIANG Tao, NIE Lei, LIU Mingyong, et al. Dynamic mechanical properties of nylon1111[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008(7):94-97.

[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].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] 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.

[11] 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):17-21,27.
XU Dongfeng, FENG Xinxing, ZHANG Weidong, et al. Synthesis and characterization of long-carbon-chain polyamide-1012-based elastomers[J]. China Plastics, 2019, 33(3):17-21,27.

[12] JIANG Jie, TANG Qiuyu, PAN Xun, et al. Structure and morphology of thermoplastic polyamide elastomer based on long-chain polyamide 1212 and renewable poly(trimethylene glycol) [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(39): 17 502-17 512..

[13] 王建辉,赵悦菊,郑永立,等.分子量不同的软段对自愈聚氨酯弹性体性能的影响[J].合成橡胶工业,2021,44(4):280-284.
WANG Jianhui, ZHAO Yueju, ZHENG Yongli, et al. Effect of soft segments with different molecular weight on properties of self-healing polyurethane elastomers[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2021, 44(4):280-284.

(下转第49页)