

不同软段聚酰胺弹性体研究进展

崔鹏程 (中国石化扬子石油化工有限公司, 江苏 南京 210048)

摘要: 聚酰胺弹性体的性能与应用高度依赖软段类型。本文概述了TPAE的聚合工艺, 及聚醚、聚醚酯、聚酯及聚硅氧烷等软段类型和比例对材料性能影响的研究进展。分析了当前TPAE的市场情况, 指出未来将向生物基原料、多功能化、绿色回收及精准定制方向发展, 以契合高端制造与可持续发展趋势。

关键词: 聚酰胺弹性体; 聚合工艺; 软段类型; 研究进展

中图分类号: TQ323.6 文献标识码: A 文章编号: 1674-5167 (2026) 009-0001-03

Progress on Polyamide Elastomers with Different Soft Segments

Cui Pengcheng (SINOPEC Yangzi Petrochemical Co., Ltd., Nanjing Jiangsu 210048, China)

Abstract: The performance and application of polyamide elastomers are highly dependent on the type of soft segments. This paper provides an overview of the polymerization processes of TP AE and the research progress regarding the impacts of soft segment types, such as polyether, polyether ester, polyester, and polysiloxane, as well as their proportions, on the material properties. It also analyzes the current market situation of TP AE and points out that its future development will head towards the use of bio-based materials, multifunctionalization, green recycling, and precise customization to align with the trends of high-end manufacturing and sustainable development.

Keywords: polyamide elastomer; polymerization process; soft segment type; research progress

热塑性弹性体 (Thermoplastic elastomer, TPE) 是一类兼具橡胶和热塑性塑料特性的嵌段共聚物, 在室温下表现橡胶的特性, 又可以在高温条件下热塑成型。它是继天然橡胶、合成橡胶之后的第三代橡胶, 凭借卓越的断裂伸长率特性及优异的冲击强度, 在汽车工业、医疗器械、电子电器以及体育用品等众多领域均有着广泛的应用。

热塑性聚酰胺弹性体 (Thermoplastic Polyamide Elastomer, TP AE) 是一类由聚酰胺作为硬段, 聚醚或者聚酯作为软段的分段型嵌段共聚物。它不仅具备聚酰胺良好的结晶性、熔点高、加工性好及化学稳定性等优异性能, 同时具备聚醚或者聚酯的良好回弹性及抗低温韧性等, 其被广泛应用于医疗设备、汽车工业和电子电器领域。相较于传统的聚苯乙烯、聚烯烃、聚氯乙烯、聚氨酯、聚酯等弹性体, TP AE 属于新兴发展的弹性体材料, 在 1979 年由德国 Hü les 开发出第一款 TP AE, 并用于商品化, 随后瑞士 EMS、法国 ATO 及美国普强等企业相继推出自己的 TP AE 品牌, 促进了 TP AE 材料的规模化应用^[1], 目前, 工业 TP AE 产品可以通过调配软段的类型及比例得到满足特定需求, 因此, 本文对 TP AE 的合成及软段类型和比例研究进展进行分析, 期望为其他研究提供参考。

1 TP AE 合成研究进展

根据聚酰胺合成原料类型和反应机理的不同, TP AE 的合成方法可以分为二元酸法、异氰酸酯法和阴离子聚合法。

二元酸法主要是基于酯化反应原理, 通过羧基封

端的聚酰胺嵌段与端羟基聚醚或聚酯二元醇软段发生酯化反应制备 TP AE。制备工艺过程首先是将单体、催化剂、二元酸封端剂等进行预聚合得到羧基封端的聚酰胺嵌段, 然后与一定比例的端羟基聚醚或聚酯二元醇的发生酯化反应, 最终得到 TP AE 产品。该方法原料易得、成本低, 工艺成熟易工业化, 产物性能稳定且可调节性强, 能通过改变单体、软段类型、和反应条件调控分子结构以满足多样需求。不过, 它也存在明显不足, 产物耐水性欠佳, 需改性提升; 两步法合成工艺复杂, 对生产人员技术要求较高。

异氰酸酯法主要是通过异氰酸酯基团与羧酸或羟基基团之间的反应来构建酰胺键得到 TP AE 产品。通过反应原理, 主要有三种方法来实现: 第一种是利用含有芳香基团的异氰酸酯、二元酸作为单体合成羧基封端的聚酰胺嵌段, 然后经过与一定比例的聚醚或者聚酯软段发生酯化反应; 第二种是聚醚或聚酯与二元酸发生酯化反应得到羧基封端的软段, 再与含有芳香基团的异氰酸酯发生聚合反应; 第三种则通过异氰酸酯封端的软段和二元酸封端的硬段进行嵌段聚合。该方法反应条件温和, 产品性能优异且分子结构稳定可控, 但是异氰酸酯原料毒性较大, 对聚合反应条件敏感且对设备要求高, 限制了其应用。

阴离子聚合法主要是基于阴离子聚合反应机理, 以己内酰胺和端羟基聚醚或者聚酯为原料, 通过阴离子开环聚合得到 PA6 为基体的弹性体。该方法能够实现分子量的精准控制, 且分子量分布窄, 但是对原料纯度高, 反应条件苛刻。

实验室研究 TPAE 合成的方法日趋成熟, 综合经济效益与安全环保方面的考虑, 目前 TPAE 工业生产的主流方法是二元酸法。

2 不同软段的 TPAE 研究进展

根据软段的类型, 主流 TPAE 产品可以分为聚醚嵌段酰胺 (PEBA)、聚醚酯嵌段酰胺 (PEEA) 及聚酯嵌段酰胺 (PEA), 也有一些新型软段用于 TPAE 的合成, 但是仅限于实验室阶段。

2.1 聚醚嵌段酰胺

聚醚嵌段酰胺 (PEBA) 是通过硬段聚酰胺与软段聚醚发生共聚反应而制得的, 是目前工业市场主流的 TPAE 产品。

Ye 等^[2]开发了一种在高温下通过 PA6 预聚体与聚四亚甲基醚二醇进行熔融缩聚反应, 制备一系列 N-取代聚醚嵌段酰胺共聚物的方法。研究表明, N-甲基功能基团的引入破坏了共聚物的结构规整性, 随着 N-甲基功能基团引入量的增加, PEBA 的结晶度、熔点和热降解温度均有所降低。然而以 N-乙酰基修饰的 PEBA 系列共聚物中, 由于 N-乙酰基功能基团随取代基单体比例的增加可以形成分子内氢键, 共聚物的结晶度先降低后增加, 材料的热学性能也随之先降低后升高, 结晶度的回升可归因于新形成的分子内氢键。此外, 该 PEBA 与二苯基甲烷二异氰酸酯发生交联反应后, PEBA250(N-甲基-30%) 的 5% 热分解温度升高了 78℃, 而 PEBA250(N-乙酰基-30%) 的 5% 热分解温度未出现显著升高, 这表明供电子基团可增强氮的亲核性, 有利于交联反应; 相比之下, 吸电子基团会降低氮的亲核性, 从而对交联反应产生不利影响。

吴宇豪等^[3]在二元酸法制备 PA6-PTMEG 共聚物的基础上, 通过在缩聚阶段补充乙二醇来平衡共聚物端基摩尔比, 以调控共聚反应过程, 实现 PTMEG 链段在共聚物体系中的实际含量 (C_{SS})、PA6 链段的数均分子量以及 PTMEG 链段的数均分子量之间的独立调控, 制备得到系列不同软硬段含量和分子量的 PA6-PTMEG 共聚物。基于化学结构分析可知, PTMEG 链段与 PA6 链段通过酯键实现连接。酯键的存在进一步加剧了 PA6 链段与 PTMEG 链段之间的不相容性。在此情况下, 随着 C_{SS} 含量的增加, PTMEG 链段的实际共聚转化率呈现出下降趋势, 从 98.50% 降至 75.15%。不过, 在所得共聚物中, PA6 链段依旧占据主导地位, 其热性能和力学性能仍由 PA6 链段的数均分子量所决定。

2.2 聚醚酯嵌段酰胺

聚醚酯嵌段酰胺 (PEEA) 是由硬段聚酰胺和聚醚

酯软段共聚得到的嵌段聚合物, 其中软段部分综合了聚醚和聚酯的弹性和耐热性优势, PEEA 在一定温度范围内有着更好的综合性能。

黄夏等^[4]采用 ϵ -己内酰胺、己二酸和聚四氢呋喃醚原料通过二步法熔融聚合, 合成了不同软段比例的 PA6 聚醚酯弹性体。该系列共聚物的熔点为 110–130℃, 热分解温度可达到 357℃–367℃, 具有良好的热稳定性和加工性能, 且断裂伸长率和断裂强度分别可达到 2000% 和 16MPa, 展现出优异的机械力学性能。共聚物的熔点、热失重、强度和玻璃化转变温度随着软段比例的增加而降低, 断裂伸长率也随之增高, 因此可以通过改变软硬段比例实现的热塑性弹性体的可控制备。

李雨洁等^[5]报道了一种以本征弹性 (嵌段共聚改性) 与形态弹性 (并列复合纺丝) 结合的角度制备了 PA6 基并列纤维 f (PA6/TPAEE6)。首先以聚醚酯二元醇软段与 PA6 通过三步熔融共聚合成不同软段的 TPAEE6, 通过相关结构分析表明, TPAEE6 的软段与硬段通过酯键相连接, 具有优异的微相分离结构, 其断裂强度为 23–47MPa, 断裂伸长率高达 758%。将 TPAEE6 与 PA6 并列熔融纺丝, 得到的并列弹性纤维 f 的断裂强度高达 3.12 cN/dtex, 明显高于商业弹力丝 T400 (2.44 cN/dtex), 在定伸长 5%–20% 下弹性回复率与弹性持久性均优于 T400, 为弹性纤维市场提供了更为广泛且具差异性的选择范围。

2.3 聚酯嵌段酰胺

聚酯嵌段酰胺 (PEA) 由聚酰胺硬段和聚酯软段组成, 该弹性体具有较高的结晶度和玻璃化转变温度, 适用于对高温和力学强度要求较高的应用范畴。

Gube 等^[6]人采用新型选择性偶联剂, 针对端羟基聚己内酯与端氨基 PA12 开展顺序转化聚合反应, 成功合成了具备可变嵌段长度的聚酯嵌段酰胺。通过对嵌段共聚物的热性能进行了研究, 所有聚合物均呈现相分离状态, 且在所有组分中, 聚酰胺相均为半结晶态, 仅当嵌段长度大于 $2000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 才观察到聚己内酯相的明显结晶现象; 力学测试表明, 这些聚合物的性能与 TPE 相似。特别是, 聚己内酯含量高的产品表现出高应变和良好的抗冲击性能。

郭良博等^[7]采用生物基单体丁二酸、富马酸及癸二酸等作为单体, 通过本体熔融缩聚方法, 合成了一种新型结构、可降解的生物基聚酯酰胺弹性体。其生物基单体来源大于 80%, 具有良好的耐腐蚀性和较低的吸水率且分解温度在 300℃ 以上, 能够在湿热条件下具有较好的尺寸稳定性, 聚酯基团的引入也提高了该材料的生物可降解性。该材料自身展现出良好的热

塑性加工性能与可降解性能,为该材料实现规模化生产与商品化进程提供了有力支撑。

2.4 其他软段嵌段酰胺

为满足 TP AE 的多样化应用需求,在已有软段基础上,多种新型功能化软段结构也被开发并引入,显著拓展了材料的功能特性,但目前多为实验室研究。

Qi 等^[8]采用无催化剂的一锅法熔融缩聚反应,以 1,12- 十二烷二羧酸、1,12- 十二烷二胺和 1,3- 双(氨基丙基)四甲基二硅氧烷(BATS)为原料,成功合成了一系列新型含硅聚酰胺弹性体。这些制备的共聚物展现出由 Si12 单元含量调控的优异机械性能。随着含硅软段含量的增加,共聚物由塑料转变为热塑性弹性体,与传统 TP AE 相比,引入的具有更高键能和更低表面能的 Si12 单元,赋予了共聚物卓越的热稳定性和耐湿性,以及自熄和抗污特性,这种含硅聚酰胺弹性体将进一步拓展 TP AE 的应用潜力。

Wan 等^[9]通过一步法熔融缩聚反应,合成了一系列以 PA66 为硬段、以不同分子量的无定形二胺封端聚(氧丙烯)-聚(氧乙烯)-聚(氧丙烯)(PPO-PEO-PPO)为软段的 TP AE 材料。采用红外光谱和核磁共振氢谱确定了该材料的结构,通过差示扫描量热法和动态力学分析表明,该短链含量高的软段与 PA66 有较好的相容性,可以显著限制 PA66 的结晶度,因此可以作为稀释剂以降低材料的熔点,提升加工性能;然而,长链软段与 PA66 的微相分离导致结晶度增加,且随着软段含量的增加,熔融温度并未显著降低。力学性能测试表明,所有 TP AE 均表现出良好的力学性能和优异的能量耗散能力,表面电阻率在 2.45×10^9 至 1.6×10^{10} 欧姆之间,表明所合成的 TP AE 适合用作永久性抗静电材料。

3 TP AE 市场分析

目前,全球 TP AE 市场格局高度集中,赢创、阿科玛及日本宇部等国际巨头占据主导地位。这些企业凭借技术优势,主要生产以 PA11 和 PA12 为硬链段的长链 TP AE 产品,凭借其优异的耐温性、机械强度及加工性能,广泛应用于高端鞋材、汽车轻量化部件及医疗器械等领域,短期内市场地位难以撼动。国内 TP AE 产业起步相对较晚,早期产品多以 PA6 和 PA66 为基体。近年来,万华化学成功实现 PA12 的国产化突破,打破了国外长期垄断的局面,随着这一关键原料的自主供应能力提升,国产长链 TP AE 产品的生产将迎来重要机遇,产量有望随之显著增长,推动行业迈向更高水平。

4 结论

TP AE 尽管在发展进程中起步稍迟,但凭借其出

众的综合性能优势,已成功跻身当下发展势头极为强劲的弹性体材料行列,展现出广阔的应用前景与蓬勃的发展活力。软段的种类差异与含量不同,作为影响 TP AE 性能的关键因素,能够精准调控并赋予其丰富多元且各具特色的性能优势。基于此特性,TP AE 在众多高端应用领域展现出良好的适配性与应用潜力,具体涵盖如汽车工业、机械制品、医疗器械、运动用品等多个行业。

本文概述了 TP AE 的聚合工艺,及聚醚、聚醚酯、聚酯及聚硅氧烷等软段类型和比例对材料性能影响的研究进展分析。展望未来,其发展路径应聚焦于材料设计的精细化方向:通过精准调节硬段与软段的聚合度、配比以及具体种类,实现对材料硬度与柔韧性精准调控,进一步优化材料的机械性能、耐化学性、热稳定性等基础功能,也能够赋予更加精细化的功能,从而充分满足日益增长的定制化需求;同时扩展生物基 TP AE 发展空间,提高材料的可回收性和环境友好性,顺应绿色可持续发展趋势。

参考文献:

- [1] 孟跃中,邱廷模,王栓紧,等.热塑性弹性体[M].北京:科学出版社,2018.
- [2] Ye J Y, Peng K F, Zhang Y N, et al. Synthesis and Characterization of N-Substituted Polyether-Block-Amide Copolymers[J]. Materials, 2021,14(4):773-773.
- [3] 吴宇豪.纤维级聚酰胺 6- 聚醚共聚物结构设计、反应调控及纺丝成形[D].上海:东华大学,2025.
- [4] 黄夏,兰建武,贺雯,等.聚醚酯酰胺 6 热塑性弹性体的合成与表征[J].化工新型材料,2014,42(09):146-148.
- [5] 李雨洁,王承勤,王伟,等.聚酰胺 6 基弹性体及其并列弹性纤维的制备及其性能[J].纺织学报,2025,46(09):46-56.
- [6] Gube A, Jakisch L, Häußler L, et al. Alternating block copolymers based on polyamide - 12 and polycaprolactone[J]. Polymer international, 2012,61(2):157-162.
- [7] 郭良博.生物基聚醚酯酰胺热塑性弹性体的合成与性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2013.
- [8] Qi Q, Xiao Z, Wang Y, et al. Inherent flame-retardant, humid environment stable and blue luminescent polyamide elastomer regulated by siloxane moiety[J]. Polymers, 2022,14(9):1919.
- [9] Wan C, Hou L, Hu Q, et al. Chain Length Regulation of PA66/PPO - PEO - PPO Multiblock Elastomers: Synthesis, Structure, and Property[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2025,226(10):2400458.