

# PA610 型热塑性弹性体的结构与性能

吕小龙<sup>1</sup>,周 岚<sup>1</sup>,冯新星<sup>1,2</sup>,陈建勇<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 材料与纺织学院, 杭州 310018; 2. 中国人民解放军总后勤部军需装备研究所 北京 100081)

**摘 要:**以癸二酸和己二胺为原料,添加一定量聚乙二醇(2000),采用两步法熔融聚合得到系列聚醚型热塑性 PA610 弹性体。通过红外光谱(FT-IR)、偏光显微镜(POM)、热重(TG)、差示扫描量热(DSC)、拉伸性能测试表征了产物的分子结构、热性能和力学性能。结果表明:随着聚乙二醇用量的增加,PA610 型弹性体的熔点、结晶度、拉伸强度均降低,断裂伸长率大幅提升,并表现出良好的韧性,具有典型的弹性体特征;通过调节软硬段的比例可达到对弹性体材料的可控制备。

**关键词:**聚酰胺弹性体;PA610;熔融聚合;热性能

**中图分类号:** O63

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2017)03-0361-05

## 0 引 言

聚酰胺弹性体(TPAE)与聚烯烃类(TPO)、聚氨酯类(TPU)等热塑性弹性体相比起步较晚,但 TPAE 具有良好的加工性能,脚料可循环利用,与其它工程塑料的相容性好,且热分解温度高,便于工业化生产<sup>[1-2]</sup>。目前,聚酰胺(PA)型热塑性弹性体(TPE)已成为医疗器械、电子电器和气体分离等行业广泛需求的高端 TPE 材料<sup>[3]</sup>。

在以往的聚酰胺弹性体研究中,常常选取尼龙 6 和尼龙 66 作为硬段。而尼龙 610 在尼龙家族中占有重要地位,很多性能与尼龙 6、尼龙 66 相似,且又兼有比重小、密度低、低温抗冲击性能好等优点。尼龙 610、尼龙 66 都是由酰胺键连接的脂肪族聚酰胺,由于分子中含有一 CO—、—NH—基团,分子内和分子间可以形成氢键,有较好的吸湿能力,且能形成较好的结晶结构。而尼龙分子中亚甲基之间只有较弱的范德华力,所以—CH<sub>2</sub>—链段的分子链有较大的卷曲度,决定了尼龙间的性能差异。在传统尼龙的基础上加入软段改性,可以在兼顾其原有性能

的基础上改进其韧性<sup>[4-7]</sup>。

本文采用两步法熔融聚合聚醚型 PA610 弹性体,实验具有可操作性强、能耗小、可重复性好的优点,且癸二酸和己二胺等原料易得,价格实惠,危险系数低且无污染,符合节能环保的生产要求。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

癸二酸(Sebacic acid, 99%, 分析纯,阿拉丁),己二胺(99.5%, 分析纯,阿拉丁),聚乙二醇(PEG2000, 分析纯,阿拉丁),己二酸(Adipic acid, 分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心),钛酸丁酯(Butyltitanate, 分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),冰醋酸(Acetic acid, 分析纯,杭州高晶精细化工有限公司)。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 PA610 盐的制备

将癸二酸和己二胺分别溶于乙醇中,以等摩尔比进行中和反应制得 PA610 盐,将其放入 80 °C 烘箱中 3 h 烘干。

### 1.2.2 PA610 弹性体的制备

取 20 g PA610 盐与 50 g 去离子水配成溶液,加入一定量的封端剂己二酸,将其放入 260℃ 的油浴中,进行预反应 1 h;然后,加入分水器,将水完全分离,进行缩聚反应 2 h。相同条件下进行三组实验,分别加入 4、6、10 g 聚乙二醇进行熔融共聚,同时加入少量钛酸丁酯来提高酯化反应速率,增加共聚物的相对分子质量,保持油浴温度,并抽真空,反应 2~3 h。然后倒入玻璃皿中干燥冷却,即得到 PA610 弹性体。

### 1.3 性能测试与分析

**FT-IR 测试:**将样品与溴化钾研磨均匀并压片,采用美国热电公司 Nicolet 5700 型(分辨率  $0.09\text{ cm}^{-1}$ )傅立叶变换红外光谱仪对样品进行测试。

**POM 测试:**采用德国徕卡公司 THMS-600 型偏光显微镜,利用高温热台附件在放大 200 倍的情况下对 PA610 及其弹性体的球晶生长状况进行观察并拍照。

**TGA 测试:**采用美国柏金-埃尔默公司 PYRIS 1 型热分析仪,在  $\text{N}_2$  气氛下升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,温度范围为室温至  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 。

**DSC 测试:**采用美国 TA 仪器公司 Q2000 型差示扫描量热仪,在  $\text{N}_2$  气氛下,先以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率从室温升到  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ,恒温 5 min,再以  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率降温到室温,然后以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温到  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。

**拉伸强度测试:**采用上海化工机械四厂生产的 2XLL-1000A 型电子拉力机,测试条件参照 GB/T1040-2006 相关标准。

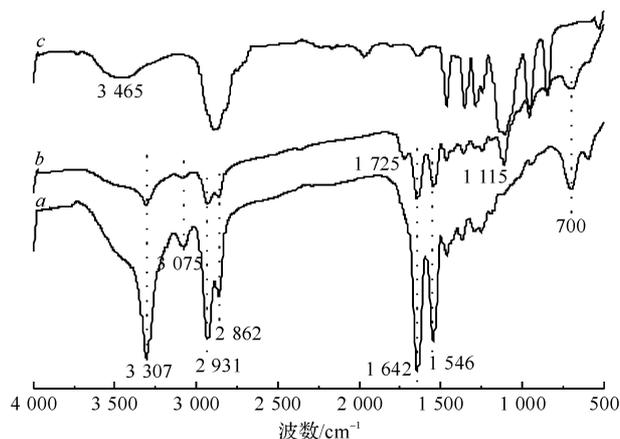
**邵氏硬度测试:**采用北京时代集团 TH210 型邵氏 D 硬度测试仪,测试条件参照 JJG1039-2008 相关国家标准。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外谱图分析

图 1 为 PA610 及其弹性体和 PEG 的红外谱图,其中 b 曲线为 PEG 含量 20% 的 PA610 弹性体的红外图谱。从图 1 中可以看出:PA610 弹性体在  $3465\text{ cm}^{-1}$  附近并未出现吸收峰,这是聚醚端羟基—OH 的缔合峰,说明该共聚物体系中无游离的 PEG 分子存在,PEG 的端羟基—OH 已全部参与了聚合反应;PA610 弹性体在  $3307\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由 N—H 伸缩振动引起的, $1642\text{ cm}^{-1}$  和  $1546$

$\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为仲酰胺的羰基伸缩振动峰(酰胺 I 谱带)和 N—H 的弯曲振动峰(酰胺 II 谱带),这些均为 PA610 的特征谱带,证明该共聚物中酰胺键即硬段的存在; $3075\text{ cm}^{-1}$  处为—COOH 中 O—H 的伸缩振动吸收峰,这是由于聚合反应使用了己二酸作为封端剂; $2931\text{ cm}^{-1}$  和  $2862\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别是 C—H 的对称和不对称伸缩振动峰; $1725\text{ cm}^{-1}$  为酯羰基伸缩振动峰,说明该体系发生了聚酯化反应,生成了酯键,由于酯键只是作为硬段和软段的连接点,所以要比  $1642\text{ cm}^{-1}$  处的峰弱很多; $1115\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由 C—O—C 的对称伸缩振动引起的,说明共聚物中含有聚醚软段; $700\text{ cm}^{-1}$  处是 C—C 伸缩振动吸收峰,说明共聚物为长链型聚合物<sup>[8]</sup>。综上所述,可知体系中聚酰胺和聚醚发生了共聚反应,生成长链型聚合物。



a. PA610; b. PA610-PEG20%; c. PEG2000

图 1 PA610 及其弹性体和 PEG 的红外图谱

### 2.2 偏光显微镜(POM)观察

图 2 是 PA610 及其弹性体的偏光显微照片,其中(a)~(d)分别是 PEG 含量为 0%、20%、30%、50% 的 PA610 弹性体偏光显微镜照片。从图 2 中可以看出,随着 PEG 用量的增加,样品中所能观察到的黑十字消光现象越不明显甚至消失,说明降温过程中软段的存在影响了球晶的形成和生长。PA610 球晶尺寸大,黑十字消光现象明显,排列相对规整,而共聚改性以后,由于软段的引入,破坏了硬段分子链的规整性,共聚物的结晶性能下降,球晶的尺寸开始变小甚至消失,且其分布的均匀性和排列规整度下降明显。由此可知,软段的引入阻碍了 PA610 分子链在晶格内的迁移和重排,从而影响球晶的形成和生长,导致球晶生长不够完善甚至消失。

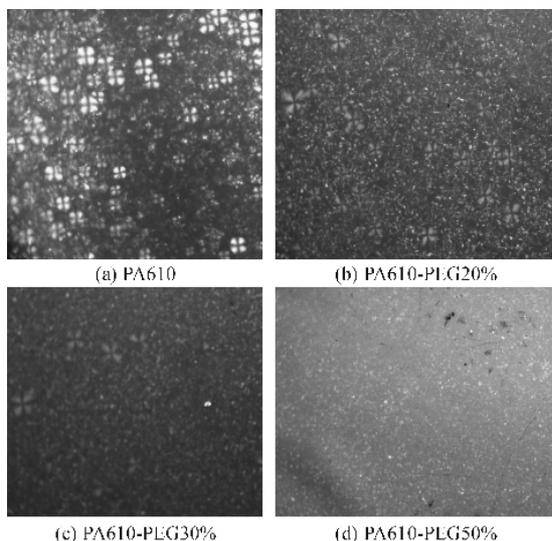
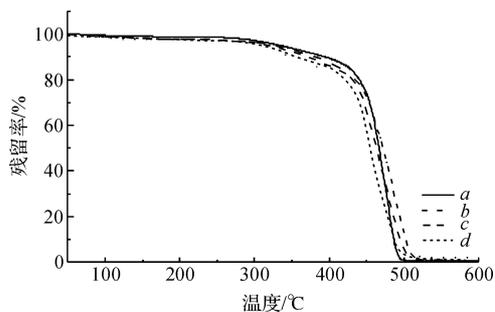


图 2 PA610 及其弹性体的偏光显微镜照片

### 2.3 PA610 弹性体的热性能研究

图 3 为 PA610 及其弹性体的热重曲线,表 1 为尼龙 610 及其弹性体 TG 的主要参数。结合图表可以看出,随着 PEG 的引入,共聚物的初始分解温度降低,从 333.7 °C 降到了 299.0 °C,并呈现出随聚醚含量的增加而减少的趋势,这主要是少量低分子产物的热分解。而 600 °C 的残炭率则从 0.49% 提升到了 1.81%,通常情况下交联密度越大,分子量越大,分子量分布越小,残炭率就越高。最大热解温度( $T_{max}$ )则从 473.7 °C 下降到 454.2 °C,这是由于 PEG 的引入破坏了硬段分子链的结构规整性,共聚物的结晶度和结晶完善程度降低,所以共聚物在更低的温度发生热分解<sup>[9]</sup>。



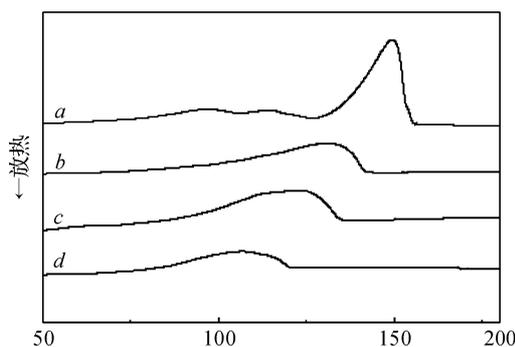
a. PA610; b. PA610-PEG20%; c. PA610-PEG30%; d. PA610-PEG50%

图 3 PA610 及其弹性体的 TG 曲线

表 1 尼龙 610 及其弹性体 TG 主要参数

样品	$T_5\%$ /°C	$T_{max}$ /°C	最大 失重率/ (wt%·min <sup>-1</sup> )	残炭率 (600 °C) /(wt%)
PA610	333.7	473.7	21.24	0.49
PA610-PEG20%	320.3	471.0	12.0	0.41
PA610-PEG30%	325.7	467.6	13.0	0.66
PA610-PEG50%	299.0	454.2	14.3	1.81

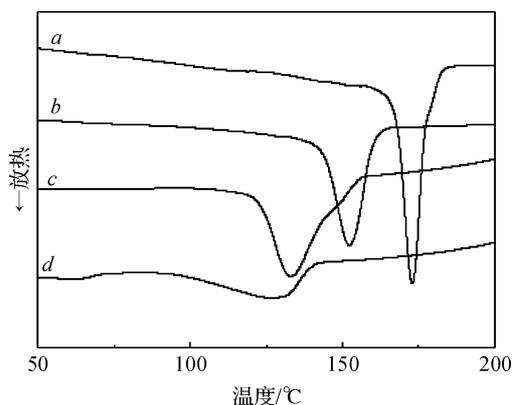
图 4 为 PA610 及其弹性体的 DSC 谱图。由图 4 可以看出,随着 PEG 用量的增加,共聚物的熔融峰逐渐从高温区向低温区移动,并由原来尖而高的峰逐渐变为低而宽的峰。这是由于 PEG 的引入,破坏了硬段分子链的结构规整性,分子链在晶格内的移动和重排受到阻碍,共聚物的结晶完善程度下降(结合图 2 的偏光显微照片),分子间的极性减弱,从而使共聚物的熔点下降,熔限增宽。PA610 的熔融峰高而尖,而其弹性体的熔融峰低而宽,说明 PA610 的结晶更完善,而其弹性体由于受到软段的干扰,增加了分子结构中无规相的比例,只有少量完善度较高的结晶未被破坏。熔融时,无定形态和结晶不够完善区域的熔融在较低温度下进行,而结晶较完善的区域则在更高的温度下进行,因此,DSC 谱图中弹性体的熔融峰出现了较宽的熔限,同时也说明共聚物的结晶与熔融具有相关性<sup>[10-11]</sup>。



a. PA610; b. PA610-PEG20%; c. PA610-PEG30%; d. PA610-PEG50%

图 4 升温过程中 PA610 及其弹性体的 DSC 曲线

图 5 为降温过程中 PA610 及其弹性体的 DSC 曲线,即共聚物结晶放热曲线。由图 5 可以看出,样品 a、b、c 分别在 173、152、133 °C 处出现了熔融结晶峰,这是由熔融状态的共聚物在降温过程中球晶的形成和生长放出热量而形成的,样品 d 没有明显的熔融结晶峰,只有一个宽而扁的区域,说明该共聚物在降温过程中基本没有球晶的形成(与图 2 相对应)。而且随着 PEG 用量的增加,共聚物熔融结晶温度在不断的向低温区移动,并逐渐由尖而窄的峰向宽而平的峰转变。这是由于 PA610 熔融液在逐渐降温过程中某组分达到过饱和状态,开始成核,且球晶的生长速率相当高,而软段的引入,破坏了硬段分子链的结构规整性,使得球晶的形成和生长都受到限制,进而影响球晶的尺寸和分布,降低了结晶的完善程度,熔融结晶峰出现变宽变平的现象<sup>[12]</sup>。



a. PA610; b. PA610-PEG20%; c. PA610-PEG30%;  
d. PA610-PEG50%

图5 降温过程中PA610及其弹性体的DSC曲线

## 2.4 PA610弹性体的力学性能研究

PA610弹性体是嵌段共聚物,其力学性能的影响因素很多,如聚合方法、软硬段的比例、分子量的分布等。不同软硬段比例的PA610弹性体力学性能测试数据如表2所示。从表2中可以看出,随着PEG用量的增加,共聚物的拉伸强度、邵氏硬度均不同程度的下降,这是由于分子链支化程度和分子间间距增加,分子间作用力和结晶度降低,从而影响共聚物的力学性能。但共聚物的断裂伸长率却大大的提升,表现出良好的韧性,这是由于PEG的引入,增加了分子链的无规性,分子间极性降低,分子链的柔顺性大大提高,因此,共聚物表现出拉伸强度下降,而韧性和弹性明显提高,呈现韧性断裂趋势,表现出良好的弹性体特征。

表2 PA610弹性体的力学性能

样品	PEG	拉伸强度 /MPa	断裂伸长 率/%	邵氏硬度 /HD
	含量/%			
PA610	—	55.5	150	75D
PA610弹性体	20	36.3	293	58D
PA610弹性体	30	31.2	349	47D
PA610弹性体	50	22.4	510	32D

## 3 结论

通过两步法熔融聚合制得了系列聚醚型PA610弹性体,通过实验发现:

a)随着PEG含量的增加,共聚物的熔点、结晶度、热分解的起始温度均呈不同程度的下降,共聚物逐渐呈现无序性。但弹性体仍有较高的使用温度,弹性体的熔点高于160℃,热分解的起始温度可达到300℃,最大分解温度高于450℃。

b)随着软段的增加,共聚物拉伸强度、邵氏硬度均呈下降趋势,但断裂伸长率提高到510%,共聚

物表现出良好的韧性和弹性体特征。因此,PA610型弹性体具有良好的热稳定性和热加工性,可以通过调节软硬段的比例达到对弹性体材料的可控制备。

尼龙610弹性体具有良好的加工性,可以注塑成型或挤出机加工成型,且兼具橡胶和热塑性塑料的特性能够使橡胶工业流程缩短,可以应用于汽车轻量化配件等方面。

## 参考文献:

- [1] 张英伟,王文志,杨克俭.多嵌段共聚聚酰胺弹性体的制备及性能研究[J].塑料工业,2013,41(2):16-19.
- [2] 汪卫斌,张正华,徐伟箭.聚酰胺类热塑性弹性体的合成与发展现状[J].化工新型材料,2003,31(11):23-25.
- [3] 雷景新,郭东阳,高峻.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.
- [4] 霍丽,赵清香,王玉东.PA1212-b-PEG嵌段共聚物的合成与表征[J].高分子材料科学与工程,2009,25(9):12-15.
- [5] 韩少卿,陈兴卫,赵春英.尼龙610工艺及改性概述[J].广州化工,2013,41(10):15-20.
- [6] 李羿,彭治汉.一种新型TPE的合成与表征[J].合成树脂与塑料,2011,28(1):36-39.
- [7] 聂玉梅.交联改性尼龙610材料的研究[J].化学工程师,2006,128(5):55-57.
- [8] TODROS S, N. NATALI A, PACE G, et al. Correlation between chemical and mechanical properties in renewable poly(ether-block-amide)s for biomedical applications [J]. Macromolecular Chemistry and Physics,2013,214(18):2061-2072.
- [9] KYULAVSKA M, BRYASKOVA R, BOZUKOVA D, et al. Synthesis, structure and behavior of new polycaprolactam copolymers based on poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) macroactivators derived from Pluronic block copolymers [J]. Journal of Polymer Research,2014,21(6):1-14.
- [10] HUO L, DONG C X. Effect of block molecular weight on the mechanical properties of PA1010-b-PEG segmented block copolymers[J]. Advanced Materials Research Vols,2012,512-515:2127-2130.
- [11] CAKIR S, KIERKELS R, KONING C. Polyamide 6-Polycaprolactone multiblock copolymers: synthesis, characterization, and degradation [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2011, 49:2823-2833.
- [12] GUBE A, JAKISCH L, HAUBLER L, et al. Alternating block copolymers based on polyamide-12 and polycaprolactone [J]. Society of Chemical Industry,2012,61(2):157-162.

## Structure and Properties of PA610 Thermoplastic Elastomer

LÜ Xiaolong<sup>1</sup>, ZHOU Lan<sup>1</sup>, FENG Xinxing<sup>1,2</sup>, CHEN Jianyong<sup>1</sup>

(1a. College of Materials and Textiles; 1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. The Quartermaster Research Institute of the General Logistics Department of the PLA, Beijing 100081, China)

**Abstract:** A series of polyether thermoplasticity polyamide 610 elastomers were prepared with two-step melt polymerization by taking sebacic acid and hexamethylene diamine as raw materials and adding certain quantity of polyethylene glycol (2000). The molecular structure, thermal and mechanical properties of products were investigated by Infrared spectra (FT-IR), Polarizing microscope (POM), Thermogravimetric Analysis (TG), Differential scanning calorimetry (DSC) and tensile test, respectively. The results indicate that with the rise of polyethylene glycol dosage, the melting point, crystallinity and tensile strength of PA 610 elastomer decreased, while the elongation increased greatly and PA 610 elastomer showed good tenacity and typical elastomer features. Controllable preparation of elastomer materials could be reached through adjusting the proportion of hard and soft segments.

**Key words:** polyamide elastomer; PA610; melt polymerization; thermal performance

(责任编辑:唐志荣)