

http://pmse.scu.edu.cn

## 不同碳链长度半芳族聚酰胺热塑性弹性体的合成与性能

文言泽<sup>1</sup>, 李东升<sup>2</sup>, 李洪春<sup>2</sup>, 黄 骁<sup>3</sup>, 严光明<sup>1</sup>, 杨 杰<sup>1,4</sup>, 张 刚<sup>1,4</sup>

(1.四川大学分析测试中心,四川成都610064;2.西安航天动力研究所陕西省特种密封技术工程研究中心,陕西西安710100;  
3.成都斯派恩新材料有限公司,四川成都610061;4.高分子材料工程国家重点实验室(四川大学),四川成都610065)

**摘要:**以长链醚胺及脂肪族不同碳链长度的二胺为原料,通过界面亲电取代反应分别合成了双氟取代的长链醚胺软段和半芳族酰胺硬段,并采用常压溶液缩聚法,将其与对苯二酚通过共聚的方式,制备了一系列新型不同硬段结构的聚酰胺弹性体。通过红外光谱(FT-IR)、核磁氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)表征了单体及聚合物的化学结构;差示扫描量热分析(DSC)、热重分析(TGA)测试结果表明,所制备的弹性体具有优异的热性能(熔点在248-300 °C之间,热分解温度高于380 °C);广角X射线衍射法(WAXD)研究了其聚集态与分子结构的关系,表现为相同的结晶类型;维卡软化点分析(VST)表明该系列聚合物具有较高的使用温度;通过拉伸实验对其拉伸强度和断裂伸长率进行了表征。结果表明该类聚合物具有优良的热性能、力学性能,其最大形变可达350%,可望作为特殊弹性体材料用于高温、腐蚀性苛刻环境。

**关键词:**热塑性弹性体;溶液缩聚;聚酰胺;耐高温

**中图分类号:**

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2022)11-000

热塑性弹性体由于其自身优异的机械、形变性能及稳定性,被广泛应用于密封、安防、运动器械及生活用品等领域,是目前应用广泛的高分子材料之一。目前已商品化的热塑性弹性体主要有如聚苯乙烯类(SBS和SEBS)<sup>[1]</sup>、聚氨酯类(TPU)<sup>[2]</sup>、聚酯类(TPEE)<sup>[3]</sup>和聚醚、酰胺类(TPAE)<sup>[4]</sup>等。热塑性弹性体一般由硬段和软段两部分组成;聚合物软段具有较低的玻璃化转变温度,室温时具有足够的柔顺性及运动能力,而高熔点的硬段在聚合物中作为物理交联点<sup>[5]</sup>,这种软/硬段交替连接的结构赋予了聚合物室温下的高弹性,高温下通过硬段塑化,分子链段开始运动,赋予热塑性弹性体的可塑性形变,进而可进行热塑成型加工<sup>[6]</sup>。

聚酰胺型热塑性弹性体(TPAE)由于分子间的氢键作用使其综合性能优于其他类型的弹性体而受到广泛关注<sup>[7]</sup>。TPAE的聚合方法分为2类,传统上是将对苯二酚的聚酰胺硬段与羟基或氨基封端的聚醚通过熔融缩聚得到聚合物<sup>[8,9]</sup>,但是该方法存在预聚物黏度较高、反应较慢、产物分子量分布较宽等问题;近些年出现了以异氰酸封端的软段与氨基封端的聚酰胺硬段通过溶液缩聚得到弹性体的

新工艺<sup>[4,10]</sup>,然而脂肪族聚酰胺的高吸湿性和热性能差限制了其在苛刻环境中的应用<sup>[11]</sup>。为了提高脂肪族聚酰胺的耐热性和强度,通常在聚合物的主链中引入芳香环来得到半芳香族聚酰胺,半芳族聚酰胺兼具芳香族聚酰胺优异的热学、力学性能和脂肪族聚酰胺良好的成型加工性能,因而,半芳族聚酰胺可以作为潜在的硬段分子链制备性能更高的TPAE。然而,截至目前,基于半芳族聚酰胺的TPAE鲜见报道。

本文结合课题组多年来在半芳族聚酰胺研究的基础上,通过对苯二酚与长链含醚酰胺以及不同碳链长度的半芳族酰胺单体经亲核取代、缩聚合成了不同分子结构的热塑性聚酰胺弹性体,并通过引入三氟酰胺单体进行微支化来进一步提高弹性体的力学性能,系统探究了硬段半芳族酰胺结构中碳链的长度及三氟酰胺的含量对热塑性弹性体结构与性能的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 原料和试剂

4-氟苯甲酰氯(4-FDC):分析纯,江苏金坛兰陵

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0255

收稿日期:2022-03-28

通讯联系人:张刚,主要从事高性能高分子如聚芳硫醚、聚芳酯、半芳族聚酰胺、高性能分离膜材料及其分离膜研究,E-mail: gangzhang@scu.edu.cn

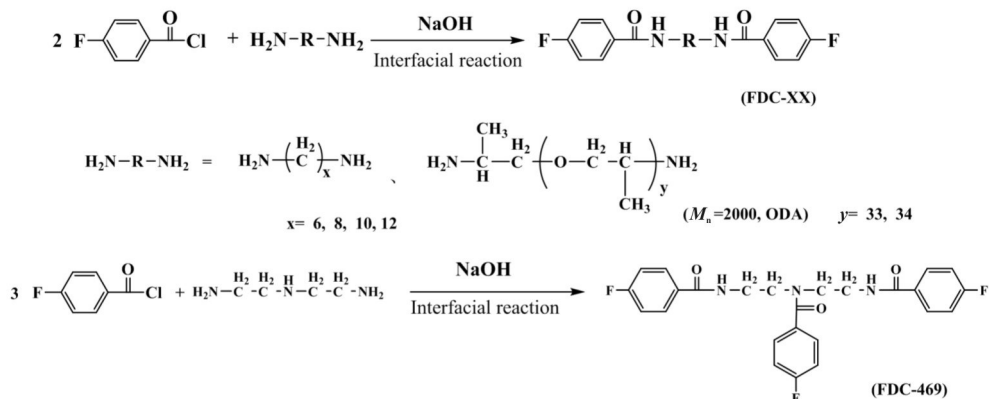


Fig.1 Synthesis route of monomers of FDC-XX

化工有限公司；二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,10-癸二胺、1,12-二氨基十二烷、含醚二胺( $M_n = 2000$ , ODA)、对苯二酚(HQ)、二乙烯三胺、甲苯、氢氧化钠(NaOH)、无水碳酸钾( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )：分析纯，四川成都科龙化工试剂厂；N-甲基吡咯烷酮(NMP)：分析纯，四川成都卓谱仪器有限公司；十二烷基苯磺酸钠(SDBS)：分析纯，四川成都鼎胜时代科技有限公司。

## 1.2 半芳族酰胺单体 FDC-C6(FDC-C8, FDC-C10, FDC-C12)及长链含醚酰胺 FDC-2000 的合成

在装有搅拌器及冷凝管的 2000 mL 三颈烧瓶中加入 0.81 mol 4-FDC 和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (500 mL)，然后缓慢滴加溶有 5 g 表面活性剂 SDBS, 0.4 mol 1,6-己二胺、0.8 mol NaOH 的 250 mL 水溶液；控制反应体系的温度在  $0 \sim 5^\circ\text{C}$  之间，避免强烈放热导致副反应的发生，滴加完成后反应 6 h 得到白色固体。蒸馏回收  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ，粗产物用去离子水洗涤 4 次，热乙醇洗涤 2 次，除去残留的盐和杂质并于  $105^\circ\text{C}$  烘干 24 h，最终制得白色结晶粉末，产率约 89%。FDC-C8(产率约 92%)、FDC-C10(产率约 93%)、FDC-C12(产率约 90%)、FDC-2000(产率约 87%)及 FDC-469 的合成路线与 FDC-C6 类似，其聚合反应式如图 1 所示。

单体制备反应以对氟苯甲酰氯与 1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,10-癸二胺、1,12-二氨基十二烷、长链含醚二胺和二乙烯三胺等为原料，通过界面亲电反应制备得到；单体制备过程中，需控制反应温度维持在  $0 \sim 5^\circ\text{C}$ ，以防止反应体系温度急剧上升而导致的副反应。

## 1.3 聚合物的合成

### 1.3.1 TPAE-C6(TPAE-C8, TPAE-C10 及 TPAE-C12) 的合成：

将 0.04 mol FDC-2000, 0.16 mol HQ, 0.12 mol FDC-C6 和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  加入到装有机械搅拌、冷凝管和氮气进出口的 500 mL 三颈烧瓶中，再加入 210 mL 溶剂 NMP 及 25 mL 脱水剂甲苯，保持氮气氛围，搅拌加热。控制体系的反应温度在  $160 \sim 180^\circ\text{C}$  之间，并维持 30 min 以除去体系中的水。待脱水完成后，将反应体系升温至  $190 \sim 195^\circ\text{C}$ ，并继续反应 5 h，然后结束反应。将反应液倒入大量的去离子水中，得到条状固体。采用热的去离子水洗涤粗产物并将其粉碎，得到的粉末继续用去离子水洗涤 5~6 次，再经无水乙醇抽提 48 h 除去残留的低聚物和溶剂，干燥后得到纯的共聚物树脂 TPAE-C6(产率约 78%)。

TPAE-C8(产率约 80%)、TPAE-C10(产率约

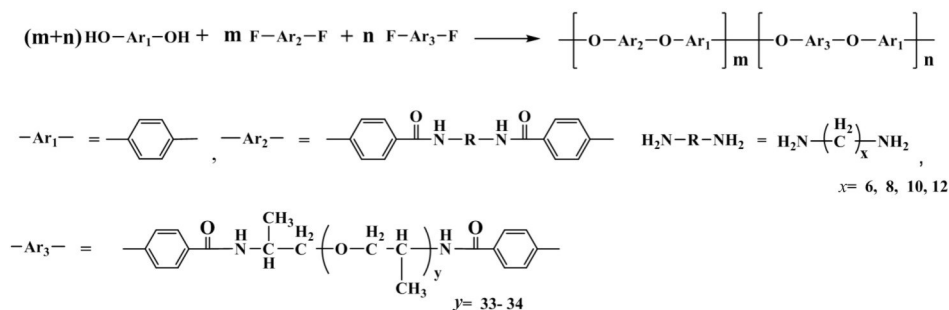


Fig.2 Synthesis route of copolymers

81%)及TPAE-C12(产率约83%)均采用相似的方法制备,其聚合反应式如图2所示。不同于传统的弹性体制备方式,本文通过常压亲核取代历程、溶液缩聚的方式制备聚酰胺型热塑性弹性体。在前期实验探究中,设计合成了不同软/硬段配比的聚合物,综合考察所制备聚合物的相对分子质量、力学性能、热性能等,确定采用单体FDC-2000及FDC-C6(FDC-C8, FDC-C10或FDC-12)的共聚摩尔比为25:75,将其与对苯二酚进行共聚,得到了一系列不同硬段结构的聚酰胺弹性体。

**1.3.2** TP AE-C6-469-0.5 (TPAE-C6-469-1.0及TPAE-C6-469-1.5)的合成:将0.16 mol HQ, 0.04 mol FDC-2000, 0.112 mol FDC-C6, 0.0008 mol FDC-469和 $K_2CO_3$ 加入到装有机械搅拌、冷凝管和氮气进出口的500 mL三颈烧瓶中,同时加入210 mL溶剂NMP和25 mL甲苯,搅拌加热在氮气气氛下进行预聚反应。预聚1.5 h后,再升温继续聚合6 h结束反应。将粗产品倒入去离子水中,经固化、粉碎、洗涤、过滤、烘干,得到聚合物TPAE-C6-469-0.5树脂粉末(产率约75%)。TPAE-C6-469-1.0(产率约78%)及TPAE-C6-469-1.5(产率约76%)均采用类似的方法制备。

针对热塑性弹性体的力学强度不佳的问题,通过引入不同含量(0.5%, 1.0%和1.5%)的三取代氟酰胺单体(FDC-469),引入微支化结构来提高分子链的缠结,进而提高聚合物的力学性能<sup>[12]</sup>。

## 1.4 测试与表征

**1.4.1** 红外光谱分析(FT-IR):采用德国NEXUS 670 FT-IR型红外光谱仪,测试范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ,在反射模式下进行测试。测试样品通过热压成型制得,尺寸 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 。

**1.4.2** 核磁共振分析( $^1\text{H-NMR}$ ):采用德国BRUKER Avance II-400 MHz核磁共振仪,溶剂为二甲亚砜(DMSO)。

**1.4.3** 差示扫描量热分析(DSC):采用德国NETZSCH DSC 200 PC,在氮气气氛下,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 由 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 升温到 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 。首先,将5 mg样品升温至 $330\text{ }^\circ\text{C}$ ,消除热历史,随后降温至 $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,再重新升温至 $330\text{ }^\circ\text{C}$ ,收集二次升温数据。

**1.4.4** 广角X射线衍射(WAXD)分析:采用荷兰Nalytical Philips X'pert Pro MPD X射线衍射仪, $2\theta = 5^\circ\sim 80^\circ$ ,采用Cu  $K_\alpha$ 辐射( $\lambda = 0.154\text{ nm}$ )。测试的样品通过热压成型制得,厚度为2 mm。

**1.4.5** 热重分析(TGA):采用美国TGA Q500

V6.4Build 193型热分析仪。氮气气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,由 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 升温到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,测试样品质量5 mg左右。

**1.4.6** 维卡软化点测试(VST):采用金建检测仪器有限公司HDT/V-3116仪器,以 $120\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 进行升温测试,荷载为10 N。测试样品通过注塑成型制得,尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 。

**1.4.7** 力学性能测试:采用美特斯工业系统有限公司MTS E43.504电子万能试验机,以 $50\text{ mm}/\text{min}$ 进行拉伸测试。测试样品通过注塑成型制得,哑铃形试件尺寸为 $25\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 。

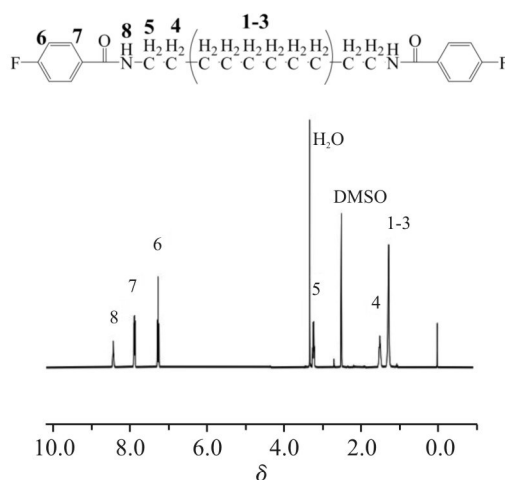


Fig.3  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of FDC-C10

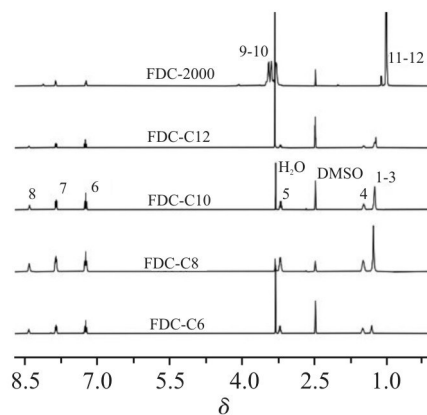


Fig.4  $^1\text{H-NMR}$  spectra of monomers

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

**2.1.1** 单体结构表征:Fig.3为FDC-C10单体的核磁图谱。 $\delta 8.43$ 处为酰胺键上的质子信号, $\delta 7.88$ 及 $7.28$ 处为对位取代苯环上的质子信号, $\delta 1.28$ 及 $1.52$ 处为主链上亚甲基的质子信号, $\delta 3.22$ 处为与酰胺键相连的亚甲基的质子信号;其余单体的核磁图谱如图4所示,其中 $\delta 3.48\sim 3.68$ 处的信号峰为FDC-2000单体主链上亚甲基和次甲基的质子信号, $\delta 1.03\sim$

1.14 处为侧链甲基上的质子信号, 结果表明所制备的单体结构与预期相一致。

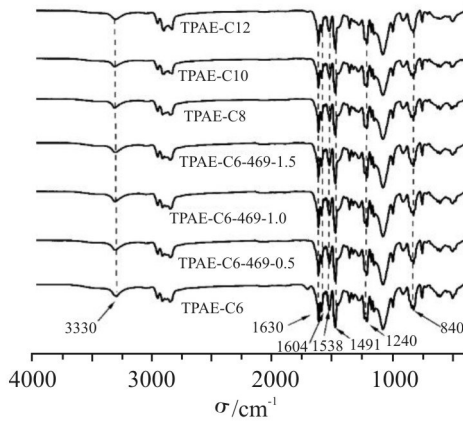


Fig.5 FT-IR spectra of copolymers

2.1.2 聚合物结构表征: Fig.5 为所制备热塑性弹性

体 TPAEs 的红外透射图谱。由图可知,  $3330\text{ cm}^{-1}$  为一NH—的伸缩振动吸收峰,  $1538\text{ cm}^{-1}$  为一NH—的弯曲振动吸收峰,  $1630\text{ cm}^{-1}$  为酰胺键中—CO—的伸缩振动吸收峰,  $1604\text{ cm}^{-1}$  和  $1491\text{ cm}^{-1}$  为苯环骨架的伸缩振动吸收峰,  $840\text{ cm}^{-1}$  为苯环对位取代吸收峰,  $1240\text{ cm}^{-1}$  为一O—的伸缩振动峰, 而  $1220\text{ cm}^{-1}$  处 C—F 的红外吸收峰消失, 由红外图谱初步表明, FDC-2000 和半芳族酰胺与对苯二酚发生了聚合反应。

Fig.6 为弹性体 TPAE-C6 的核磁共振图谱。 $\delta$  8.40 处的峰为酰胺键的质子信号,  $\delta$  7.86~7.88 及  $\delta$  7.03~7.14 处为苯环上的质子信号峰,  $\delta$  4.03~4.13 及  $\delta$  3.48~3.68 处为主链上亚甲基和次甲基的信号峰,  $\delta$  1.03~1.14 处为侧链甲基上的质子信号, 聚合物的其余信号归属均在 Fig.7 中标示出

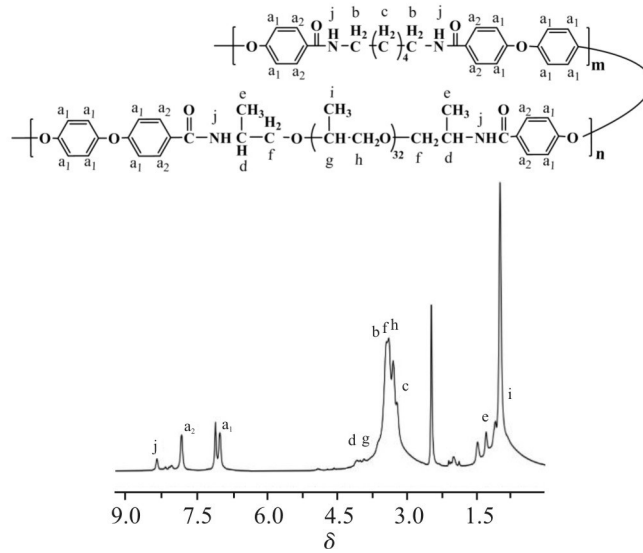


Fig.6  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of TPAE-C6

来。红外和核磁图谱表明, 所制备的聚合物结构与预期相一致。

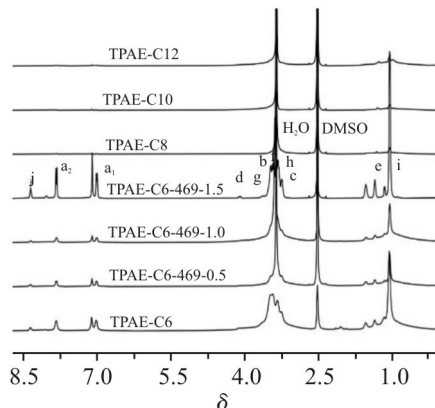


Fig.7  $^1\text{H-NMR}$  spectra of copolymers

## 2.2 性能分析

2.2.1 差示扫描量热分析: Fig.8 为 TPAEs 的 DSC 曲线。从图中可以看出, 弹性体具有优异的热性能。从 Fig. 8 (a) 可知, TPAE-C8, TPAE-C10 和 TPAE-C12 的熔融温度 ( $T_m$ ) 分别为  $265.3\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $258.1\text{ }^\circ\text{C}$  和  $248.1\text{ }^\circ\text{C}$ , 并随着硬段碳链长度的增加而降低<sup>[13]</sup>。

从 Fig.8(b) 可知, TPAE-C6, TPAE-C6-469-0.5, TPAE-C6-469-1.0 及 TPAE-C6-469-1.5 均表现出 2 个相近的  $T_{m1}$  和  $T_{m2}$ , 分别为  $275.9\text{ }^\circ\text{C}$  和  $298.3\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $273.6\text{ }^\circ\text{C}$  和  $296.8\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $270.6\text{ }^\circ\text{C}$  和  $293.8\text{ }^\circ\text{C}$ , 以及  $273.1\text{ }^\circ\text{C}$  和  $296.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。可以看出, 熔点随三取代单体含量的增加先出现微小的下降, 随着三取代单体的含量增加到 1.5 % 时再次上升; 同时由吸热峰面积可知, 随着

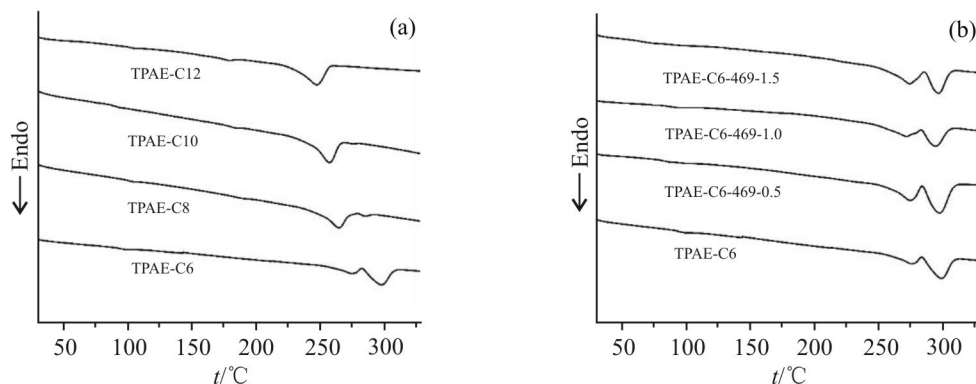


Fig.8 DSC analysis of copolymers at a heating rate of 5 °C/min in N<sub>2</sub>

三取代单体含量的增加,熔融热焓逐渐降低。出现 2 个  $T_m$  是由于 TPAAE-C6 中硬段碳链长度短,有较高的结晶度,而添加的三氟单体虽增加了支化程度,但含量本身较低,故当温度升高时,链段又重新激活,趋向于结晶<sup>[14]</sup>;而由于分子链的支化,导致结晶程度有小幅度的降低,表现为熔融热焓的降低。

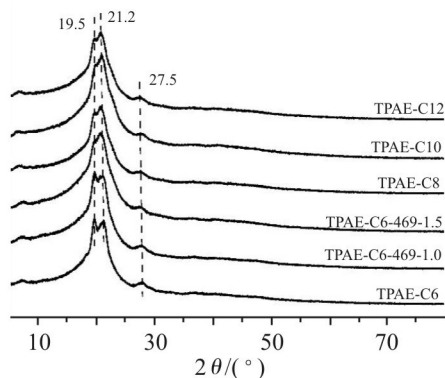


Fig.9 WAXD diffraction patterns of copolymers

**2.2.2 广角 X 射线衍射分析:** 为了研究该系列 TPAAEs 的结晶性质,对其进行了 WAXD 的测试,由

Fig.9 可知,所有聚合物均有相似的衍射曲线,在  $2\theta=19.5^\circ$ ,  $21.2^\circ$  和  $27.5^\circ$  处有较强的衍射峰,表明该系列聚合物具有类似的结晶结构,与 HQ 的结晶衍射峰一致,属于半结晶型聚合物。同时,随着半芳族聚酰胺硬段碳链长度的增加,以及三取代单体的引入所导致的支化程度的增加,可以看到,衍射峰起初呈现为明显的双峰,而后双峰中小角度的峰逐渐减小,而相对较大角度的衍射峰逐渐增大,其主要可能由结晶的晶体尺寸减小所致。针对 2 个较强的衍射峰  $19.5^\circ$  和  $21.2^\circ$ , 利用布拉格公式计算可得,晶面间距分别为 0.45 nm 和 0.42 nm, 对应  $\alpha$  晶型,是氢键作用的结果。

**2.2.3 热重分析:** 由 Fig.10(a) 和 Fig.10 (b) 可知,该系列聚合物的初始分解温度 ( $T_{5\%}$ ) 分别为  $399.1^\circ\text{C}$ ,  $388.7^\circ\text{C}$ ,  $388.1^\circ\text{C}$ ,  $388.4^\circ\text{C}$ ,  $378.2^\circ\text{C}$ ,  $377.8^\circ\text{C}$  和  $378.7^\circ\text{C}$ , TPAAE-C6 的  $T_{5\%}$  接近  $400^\circ\text{C}$ , 其余聚合物的热分解温度均高于  $370^\circ\text{C}$ , 高于常见的热塑性弹性体,表明该类聚合物具有较好的耐热性能。而对比熔点可以看到,  $T_{5\%}$  与熔点 ( $T_m$ ) 之间有较宽的加工温

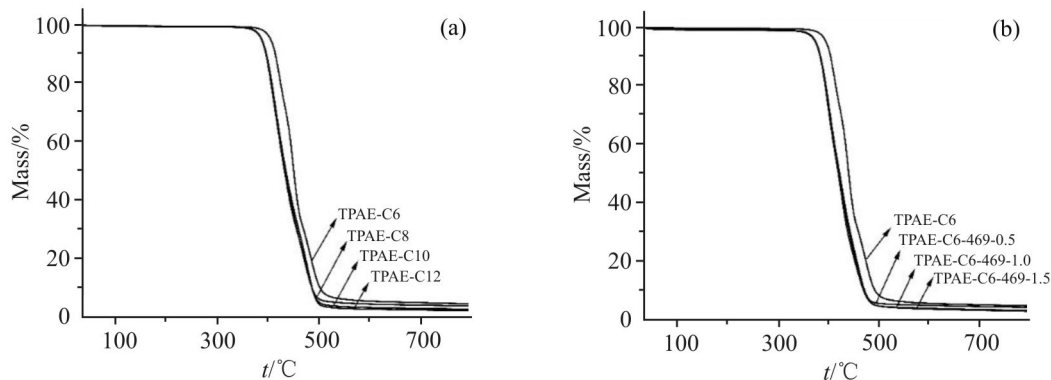


Fig.10 TGA mass loss behavior of copolymers at a rate of 5 °C/min

度窗口,表明该系列聚合物具有较好的热成型加工性能,适用于如挤出和注塑等常见的热塑性加工成型方法。

**2.2.4 维卡软化点:**维卡软化点作为一种预测材料热屈服强度的评价标准,对于材料在热环境中进行连续加载使用具有重要指导意义<sup>[15]</sup>。由 Fig.11 可知,该系列聚合物的维卡软化点在 138~185 °C 之间,均处于较高水平。其中,随着支化结构的引入,聚合物的维卡软化点提升明显,是因为支化结构所导致的分子链缠结程度的提高增强了其结构稳定性;结合 XRD 结果可知,其结晶结构仍被保留,两者使得聚合物热性能显著提升。因而,独特的结晶性能所带来的良好热性能,意味着该系列聚合物能够在中高温环境中进行实际应用,有较为广阔的前景。

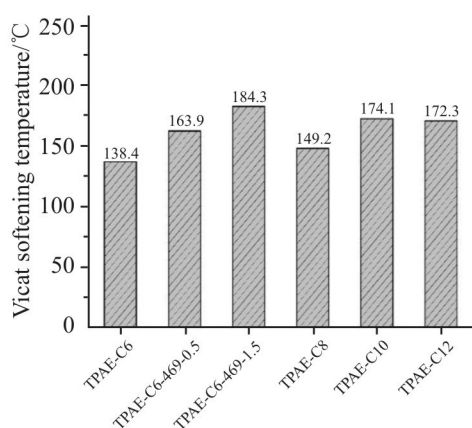


Fig.11 VST analysis of copolymers at a rate of 120 °C/h

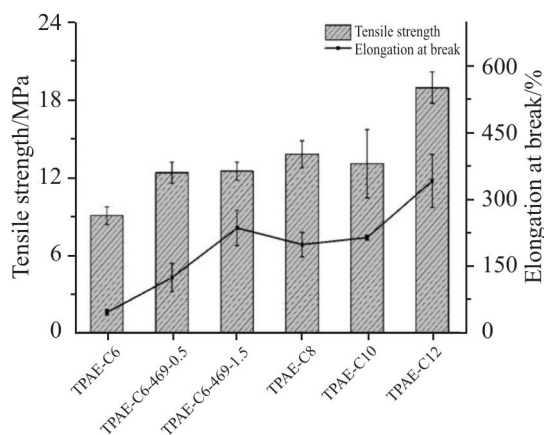


Fig.12 Tensile strength and elongation at break of copolymers at a rate of 50 mm/min

**2.2.5 力学性能:**由 Fig.12 可知,该系列聚合物的拉伸强度高于 9 MPa,在增加了硬段中碳链长度及引入支化结构后,拉伸强度提升到 12 MPa 以上,略高于部分热塑性弹性体,如烯炔类热塑性弹性体(TPO 和 TPV)。其中,随着主链脂肪链段中的碳原子数

的增加,拉伸强度有明显上升;而三取代单体 FDC-469 的引入,未产生明显效果,应是支化程度增加和结晶程度下降共同作用的结果。由折线图可知,脂肪链段的生长使得聚合物断裂伸长率有较为明显的提升,在增加到 12 个碳原子时,达到 350% 左右;而三取代单体 FDC-469 的引入,同样效果明显,表明通过增加支化程度,使其分子链缠结有利于提高其力学强度及断裂伸长率。

### 3 结论

本文通过新型亲核取代路线,通过调控长链含醚二胺结构软段与含不同脂肪链长度的二酰胺进行共缩聚,制备了一系列新型热塑性聚酰胺弹性体;研究发现所合成的聚酰胺弹性体具有优良的耐热性能,且随着硬段中脂肪碳链的增长,弹性体的熔点呈下降趋势,但其维卡软化点反而呈上升趋势;同时随着支化单体的引入,也使得其维卡软化点出现较大提升。通过力学实验表明,所得弹性体具有较好的力学性能,其断裂伸长率随支化单体及硬段单体碳链长度的增加而增大;同时具有较好的热塑性成型加工性能,可望作为特殊弹性体材料用于高温、腐蚀性苛刻环境。

#### 参考文献:

- [1] Schneider Y, Lynd N A, Kramer E J, *et al.* Novel elastomers prepared by grafting n- butyl acrylate from polyethylene macroinitiator copolymers[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 8763-8768.
- [2] Petrović Z S, Hong D, Javni I, *et al.* Phase structure in segmented polyurethanes having fatty acid-based soft segments[J]. *Polymer* 2013, 54: 372-380.
- [3] Pesetskii S, Jurkowski B, Olkhov Y A, *et al.* Molecular and topological structures in polyester block copolymers[J]. *European polymer journal* 2001, 37: 2187-2199.
- [4] Yi C, Peng Z, Wang H, *et al.* Synthesis and characteristics of thermoplastic elastomer based on polyamide- 6[J]. *Polymer International* 2011, 60: 1728-1736.
- [5] Okoroafor E, Rault J. Cryodilation of thermoplastic PEBA elastomers[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1991, 29: 1427-1436.
- [6] Gong S, Zhao S, Chen X, *et al.* Thermoplastic polyamide elastomers: synthesis, structures/properties, and applications[J]. *Macromolecular Materials and Engineering* 2021, 306: 2100568.
- [7] Buckwalter D J, Dennis J M, Long T E. Amide- containing segmented copolymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 45: 1-22.

- [8] Kucera L R, Brei M R, Storey R F. Synthesis and characterization of polyisobutylene- b- polyamide multi- block copolymer thermoplastic elastomers[J]. *Polymer*, 2013, 54: 3796-3805.
- [9] Sheth J P, Xu J, Wilkes G L. Solid state structure - property behavior of semicrystalline poly (ether-block-amide) PEBAX® thermoplastic elastomers[J]. *Polymer*, 2003, 44: 743-756.
- [10] Jiang L, Kong W, Wu B, *et al.* Reactive processing of thermoplastic elastomers based on polyamide-6: preparation and characterization[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2016, 25: 765-773.
- [11] Sijbrandi N J, Kimenai A J, Mes E P C, *et al.* Synthesis, morphology, and properties of segmented poly(ether amide)s with uniform oxalamide- based hard segments[J]. *Macromolecules*, 2012, 45: 3948-3961.
- [12] Dai S, Li S, Xu G, *et al.* Direct synthesis of polar functionalized polyethylene thermoplastic elastomer[J]. *Macromolecules*, 2020, 53: 2539-2546.
- [13] Di Lorenzo M L, Pyda M, Wunderlich B. Reversible melting in nanophase - separated poly (oligoamide - alt - oligoether) s and its dependence on sequence length, crystal perfection, and molecular mobility[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001, 39: 2969-2981.
- [14] Zuo J, Li S, Bouzidi L, *et al.* Thermoplastic polyester amides derived from oleic acid[J]. *Polymer*, 2011, 52: 4503-4516.
- [15] Kailasanathan C K, Saravanan S T, Natarajan E, *et al.* Polyoxymethylene/talc composite: investigation of warpage, mechanical and thermal properties for thin walled - injection molding applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 139: 51762.

## Synthesis and Properties of Semi-Aromatic Polyamide Thermoplastic Elastomers with Different Number of Methylene Units

Yanze Wen<sup>1</sup>, Dongsheng Li<sup>2</sup>, Hongchun Li<sup>2</sup>, Xiao Huang<sup>3</sup>, Guangming Yan<sup>1</sup>, Jie Yang<sup>1,4</sup>, Gang Zhang<sup>1,4</sup>

(1. *Analysis and Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China*; 2. *Shaanxi Engineering Research Center of Special Sealing Technology, Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China*; 3. *Chengdu Special Engineering New Material Co., Ltd, Chengdu 610061, China*; 4. *State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering (Sichuan University), Chengdu 610065, China*)

**ABSTRACT:** The difluoro-substituted long-chain ether amine soft segment and semi-aromatic amide hard segment were prepared via interfacial electrophilic substitution reaction. A series of novel polyamide elastomers with different hard segment structures were obtained by solution polycondensation at atmospheric pressure with above monomers and hydroquinone. The chemical structures of monomers and polymers were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR). The results of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) show that the prepared elastomers have excellent thermal properties (melting point between 248~300 °C and thermal decomposition temperature higher than 380 °C). The relationship between aggregation and molecular structure was studied by wide angle X-ray diffraction (WAXD), suggesting the similar crystallization behavior. Vicat softening temperature analysis (VST) show that these polymers have higher service temperature. The tensile strength and elongation at break were characterized by tensile test. The results show that this kind of polymer has excellent thermal and mechanical properties, and its maximum deformation can reach 350%. It is expected to be used as special elastomer material in high temperature and corrosive environment.

**Keywords:** thermoplastic elastomer; solution poly-condensation; polyamide; high temperature resistance