

特约专栏

# 热塑性弹性体的研究与产业化进展

余庆彦, 田洪池, 韩吉彬, 陈文泉, 伍社毛, 田明, 张立群

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 化学合成型和共混型热塑性弹性体类型、市场概况、产业化进展及最新研究发展方向进行了论述。介绍了几种具有市场应用前景的新型热塑性弹性体品种, 如聚酰胺类 TPE、热可逆共价交联类 TPE、茂金属催化聚烯烃类 TPE、甲壳型液晶类 TPE、生物基 TPE、新型热塑性硫化橡胶等, 对它们的制备方法、性能特点及市场发展概况进行了详细论述, 并对它们的应用领域和产业化方向进行了评述和展望。

**关键词:** 热塑性弹性体; 新型热塑性弹性体; 产业化

**中图分类号:** TQ334 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)02-0024-09

## Study of Thermoplastic Elastomer and Its Industrialization

SHE Qingyan, TIAN Hongchi, HAN Jibin, CHEN Wenquan,  
WU Shemao, TIAN Ming, ZHANG Liqun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology,  
Beijing 100029, China)

**Abstract:** Varieties, market situation, industrialized progress and latest research direction of chemical synthesis type TPE and rubber-plastic blending type TPE are reviewed. New thermoplastic elastomer products such as polyamide TPE, thermally reversible covalent crosslinking TPE, metallocene catalytic polyolefin TPE, mesogen-jacketed liquid crystalline TPE, biobased TPE, and new thermoplastic vulcanizate, etc. with broad application prospects are introduced. Preparation methods, performance characteristics and market development of new thermoplastic elastomer products are also discussed in detail. Furthermore, the application fields and the industrialization development of the new thermoplastic elastomer products are predicted.

**Key words:** thermoplastic elastomer; new TPE product; industrialization

### 1 前言

热塑性弹性体 (Thermoplastic Elastomer, TPE) 具有硫化橡胶的物理机械性能和热塑性塑料的工艺加工性能, 常被人们称为第三代橡胶。由于不需要硫化、成型加工简单, 与传统硫化橡胶相比, TPE 的工业生产流程缩短了 1/4, 节约能耗达 25%~40%, 效率提高了 10~20 倍, 堪称橡胶工业的又一次技术革命。目前, 热塑性弹性体被广泛应用于汽车、建筑、家用设备、电线电缆、电子产品、食品包装、医疗器械等众多行业。

自从 1958 年 Bayer 公司<sup>[1]</sup>首次制备出热塑性聚氨酯

(TPU) 以来, TPE 就得到了迅速发展, 尤其是 1963 年苯乙烯类热塑性弹性体问世以后, 关于热塑性弹性体的制备理论逐步得到完善, 应用领域进一步扩大。据美国 Freedonia 公司报道, 全世界对热塑性弹性体的需求以每年 6.3% 的速度增长, 预计到 2013 年其市场需求总量将达到 420 万 t。

通常按制备方法的不同, 热塑性弹性体主要分为化学合成型热塑性弹性体和橡塑共混型热塑性弹性体 2 大类。对于化学合成型热塑性弹性体, 其代表性品种有苯乙烯类嵌段共聚物、热塑性聚氨酯弹性体和热塑性聚酯弹性体等。对于橡塑共混型热塑性弹性体, 其主要包括聚烯烃类热塑性弹性体 (Thermoplastic Olefin, TPO) 和热塑性硫化胶 (Thermoplastic Vulcanizate, TPV) 2 大类。

### 2 热塑性弹性体的分类

#### 2.1 化学合成型热塑性弹性体

从结构上讲, 化学合成型热塑性弹性体是由两个或

收稿日期: 2011-03-01

基金项目: 国家十一五科技支撑计划 (2009BAE77B01) 和国家重点基础研究发展计划 (2011CB606003) 资助

作者简介: 余庆彦, 男, 1975 年生, 博士

通信作者: 张立群, 男, 1969 年生, 教授, 博士生导师

多个聚合物相组成的，其中一相是热塑性的硬相，另一相是橡胶态的软相。化学合成型热塑性弹性体大分子链结构是由硬链段和软链段交替构成，在使用温度下，不同大分子链上的硬链段聚集在一起形成硬的热塑性微区（或称物理交联区），而软链段形成弹性微区，其中较硬的微区限制了软相微区内的链运动，相当于交联的作用；当温度加热到硬相微区的熔点以上时，硬相微区内链段作用被破坏，大分子间可相对滑移，共聚物成为熔融的黏性流体，因此，该类材料可用热塑性塑料的方式进行加工成型<sup>[2]</sup>。

苯乙烯类嵌段共聚物(SBC)是化学合成型热塑性弹性体中最早被人们研究的品种之一，是目前世界上产量最大的TPE，预计到2013年全球SBC市场需求将达到200万t，接近所有TPE需求的一半<sup>[3]</sup>。目前SBC主要应用于制鞋业、塑料改性、沥青改性、医疗器械部件、家用电器、办公自动化等领域。SBC制备方法一般采用烷基锂为引发剂，由苯乙烯、丁二烯或异戊二烯进行阴离子聚合制得，SBC按嵌段成分可分为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)及饱和加氢品种(即SEBS和SEPS)等<sup>[4-5]</sup>。由于PS的玻璃化温度较低且呈非极性，故SBC的耐热性不好。近年来，随着聚合技术的发展，合成高耐热等级的SBC成为该领域的研究热点。如采用可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)新技术<sup>[6]</sup>，将带有极性基团的乙烯基单体(如丙烯腈、马来酸酐、甲基丙烯酸甲酯)与苯乙烯无规共聚形成约束相，进而与聚丁二烯弹性体组成嵌段结构，可控地合成出耐热、耐溶剂的新型SBC热塑性弹性体。

热塑性聚氨酯(TPU)作为第一个成功开发的热塑性弹性体品种，是由长链多元醇(软链段)、扩链剂和多异氰酸酯为原料制备而成的，通常根据其软链段类型可分为聚酯型和聚醚型2类<sup>[7-9]</sup>。TPU具有高强度、耐磨、耐油、耐低温等优异性能，主要应用于鞋材、成衣、玩具、运动器械、医疗器械、汽车椅座等领域。TPU作为重要的TPE品种，2009年全球消费量达35万t左右，其中美国6万t、西欧9万t、日本2万t、中国大陆14万t。目前，TPU的高性能化和高功能化成为该技术领域的研究热点。其主要研究方向包括：通过分子设计开发新型的二异氰酸酯单体和扩链剂种类，如在其分子链上引入如二酰亚胺、三嗪、膈膈等高热稳定性结构单元<sup>[10-13]</sup>，从而提高其耐热性；研究TPU分子微观相态结构与宏观性能之间的关系，开发功能型TPU品种<sup>[14-15]</sup>；加强生物基TPU的研究，不断拓展其在医用领域的研究<sup>[16-17]</sup>。

另一大类合成型热塑性弹性体为聚酯类热塑性弹性体(TPEE)，它是由芳香族聚酯硬链段(如PBT)或脂肪族聚酯(如聚丙交酯PLLA、聚乙交酯PGA、聚己内酯PCL等)与聚醚软链段(如聚乙二醇醚PEG、聚丙二醇醚PPG、聚丁二醇醚PTMG等)组成的嵌段共聚物<sup>[18-19]</sup>。TPEE研究始于20世纪40年代末期，由美国Du Pont公司于1972年率先推向市场，商品名为Hytrel。此后荷兰、美国、日本等国的企业相继生产出聚酯类热塑性弹性体，目前，国外生产TPEE的厂家已达10家以上，主要厂家有Du Pont, DSM, LG, GE和Eastman chemical等。我国对TPEE材料的研究较晚，开始于20世纪70年代末，目前仅有四川晨光、上海中纺等较小批量的生产线<sup>[20]</sup>。TPEE与苯乙烯类TPE相比，具有机械强度高、耐寒性和耐油性能好以及较宽的使用温度范围(-70~200℃)等优点。由于TPEE的综合性能优良，其在汽车部件、液压软管、电线电缆、电子电器、建筑等领域得到了广泛应用。2010年全球TPEE消费量达约14万t以上，其中我国需求量约为2.3万t以上。近年来，国内外还相继开发出医用型TPEE和阻燃、防水解等高性能TPEE品种，大大拓宽了TPEE材料的应用领域。

## 2.2 橡胶共混型热塑性弹性体

尽管化学合成型热塑性弹性体具有许多优点，但与传统的硫化橡胶相比，它还存在诸如热稳定性差、压缩变形大、制备工艺复杂、价格昂贵等缺点，使得其应用受到一定的限制。橡塑共混型热塑性弹性体具有制备工艺简单、设备投资小、性能可调范围广等优点。因此，近年来，橡塑共混型热塑性弹性体倍受人们重视，市场发展速度十分迅猛。

橡塑共混型热塑性弹性体的发展被认为主要经历了3个发展阶段，即简单机械共混、部分动态硫化共混和全动态硫化共混。简单机械共混法制备热塑性弹性体，亦称热塑性聚烯烃(TPO)，出现于20世纪70年代初，以美国Du Pont及Goodrich公司在聚丙烯(PP)中掺入非硫化乙丙橡胶形成简单TPO为标志<sup>[21]</sup>。这种材料主要用来制造汽车的保险杠，其特点是比重小、抗冲击强度及低温脆性较好。这类材料在室温下(0~40℃)具有良好的橡胶态性能，但随着温度的升高，材料橡胶特性逐渐丧失，故其使用温度被严格限制在80℃以下；并且当橡胶含量较高时，材料的流动性大大下降，因此难以制得柔软品级的材料。

第二阶段是部分动态硫化制备热塑性弹性体的阶段。所谓动态硫化(Dynamic Vulcanization)是指在橡胶与树脂共混的同时，借助交联剂和强烈的机械剪切应力作用进行硫化反应的过程。动态硫化工艺最早是由

Gessler 在研究氧化锌部分硫化氯丁橡胶改性 PP 冲击性能时发现的<sup>[22]</sup>。随后, Fisher<sup>[23-25]</sup>发明了部分硫化三元乙丙橡胶(EPDM)与 PP 共混制备 TPE 的专利, 其中 PP 基体中的 EPDM 被限量的硫化剂动态部分硫化, 保留了共混物的热塑性加工性。美国 Uniroyal 公司以此为基础成功开发了“TPR”系列的热塑性弹性体商品, 这类 TPE 由于橡胶组分被部分硫化, 有少量交联结构存在, 使其强度、压缩永久变形、耐热、耐溶剂等性能较第一阶段的 TPO 有了很大提高, 而且不需要用特殊 EPDM 橡胶作为原料就可制备橡胶组分大于 50% 的柔软品级材料。在部分动态硫化制备的 TPE 材料中, 当橡胶含量大于 50% 时, 共混物中的橡胶相通常形成连续相, 而聚烯烃形成分散相, 所以, 此类 TPE 材料随橡胶组分含量的增加, 高温下的流动性大大下降, 其注塑产品有明显的流痕, 且材料的硬度偏高。

第三阶段就是动态全硫化制备热塑性弹性体的阶段。Coran 在部分动态硫化工艺的基础上, 最早提出了动态全硫化制备热塑性弹性体(又称热塑性硫化胶, TPV)的方法<sup>[26-27]</sup>。这里的全硫化通常是指橡胶相的交联密度至少为  $7 \times 10^{-5}$  mol/mL(溶胀法测定)或 97% 的橡胶被交联。此类材料在组成和结构上与前 2 种共混型热塑性弹性体迥然不同, 由于其橡胶相组分被充分交联, 所以材料的强度、弹性、耐热性和抗压变性能也有了很大的提高, 材料的耐疲劳、耐化学品及加工稳定性都有了很大的改善; 此外, 其橡塑共混比可以在较大范围内变更, 使得材料在性能上有了更大的调节余地。动态全硫化技术是制备共混型热塑性弹性体生产技术的一项重大突破, 大大提升了共混型热塑性弹性体在多种领域中应用的地位。

目前, 市场开发最为成功的热塑性硫化胶品种为 PP/EPDM TPV, 其产量占有所有 TPV 品种产量的 90% 以上。自 20 世纪 80 年代首条 TPV 生产线在美国建成以来, 其发展非常迅猛, 消耗量年均增长率达 15%。据估算, 2010 年全球 TPV 总需求量约在 42 万 t 以上。动态硫化技术作为反应复杂、工艺控制困难的一种反应加工技术, 一直仅有欧美等几个少数发达国家掌握。我国自 20 世纪 80 年代初对动态硫化技术开始研究和开发, 研究单位有北京化工大学、青岛科技大学、湖北大学等, 目前仅有北京化工大学取得技术上的重大突破, 并在山东道恩集团建成了我国第 1 条拥有自主知识产权的生产线, 产品性能达到国际先进水平, 年生产规模达到 1 万 t。

### 3 新型热塑性弹性体的研究与产业化

近年来, 随着高分子结构设计理论的发展和应

(即通过对材料的分子化学结构与物性相互关系的系统研究, 可根据应用要求合成出具有特定化学结构的物质材料), 以及对动态硫化理论及技术的深入研究和开发, 许多新型的热塑性弹性体材料品种不断问世, 并形成了初步的产业化规模。

#### 3.1 聚酰胺类热塑性弹性体

聚酰胺类热塑性弹性体(TPAE)是指由高熔点结晶性聚酰胺硬链段和非结晶性的聚醚或聚酯软链段组成的一类嵌段共聚物<sup>[28]</sup>。TPAE 由德国 Hüls 公司于 1979 年率先开发成功, 并实现商品化生产。后来, 美国 Upjohn 公司、法国 ATO 化学公司、瑞士 Emaser 公司、日本酰胺公司、日本油墨公司等相继推出了不同牌号的 TPAE 产品。TPAE 结构中的硬链段通常选用聚己内酰胺、聚酰胺 66、聚十二内酰胺、芳香族聚酰胺等, 软链段通常为聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、双端羟基脂肪族聚醚等<sup>[29-31]</sup>。由于软、硬链段可选用的材料范围广, 聚合度和软、硬链段的共混比可调节, 因而可根据不同的用途设计和制备性能不同的 TPAE 产品。制备的聚酰胺硬链段类型决定了 TPAE 的熔点、耐化学品性和相对密度; 聚醚或聚酯软链段类型决定 TPAE 的低温特性、吸湿性、抗静电性及对某些化学品的稳定性; 并且, 软、硬链段的用量比对 TPAE 的弹性、硬度和耐化学品性有决定性影响。因此, 控制线型分子链中软、硬链段的共混比是生产 TPAE 的关键技术。

聚酰胺类热塑性弹性体具有较好的力学性能和弹性, 并且耐磨性和曲挠性优良, 是一类适宜于在高温下使用的热塑性弹性体。如 Alla 等报道<sup>[32]</sup>, 由酒石酸、琥珀酸、己二胺和己二醇为原料合成的聚酰胺热塑性弹性体, 其软链段  $T_g$  和硬链段  $T_m$  可分别达到  $-36$  °C 和  $281$  °C。对 TPAE 高性能化和高功能化以及新用途的研究已成为该行业的发展方向, 如美国 Dow 化学公司开发出具有优异耐紫外辐射的商品名为 PESA 的 TPAE 产品, 美国 Upjohn 公司开发出具有高强度、高耐热性、耐磨耗和耐水性能的由芳香族聚酰胺与聚醚制成的 Estamind 系列 TPAE 产品。法国 Eli Atochem 公司研制出商品名为 Pebax 的抗静电 TPAE 产品。目前, TPAE 主要应用于汽车、机械、电子电器、电气精密仪器、体育用品、医疗等许多领域。由于 TPAE 的价格较高, 目前消耗量还比较低, 估计全球约在 2 万 t 以上。我国尚无 TPAE 生产厂家, 市场全部依赖于进口。

#### 3.2 热可逆共价交联热塑性弹性体

热可逆共价交联热塑性弹性体是利用狄尔斯-阿德尔(Diels-Alder)反应(如图 1 所示), 以环戊二烯(CPD)为交联剂, 利用 CPD 与双环戊二烯的热可逆转化特性,

将含 CPD 或 DCPD 的衍生物引作含活性基团线性聚合物分子的交联键，使之转化为含 -C-C- 共价交联的热可逆共价交联热塑性弹性体。

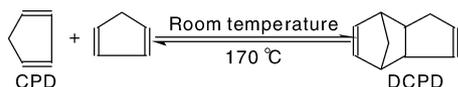


图 1 环戊二烯的 Diels-Alder 反应

Fig. 1 Diels-Alder reaction of cyclopentadiene

热可逆共价交联最早是由 Kennedy 等<sup>[33-34]</sup>在采用阳离子聚合制备带 CPD 端基的聚丁烯(PIB-CPD)时提出来的。随后，人们利用聚合的方法展开了合成不同结构热可逆交联热塑性弹性体的研究。焦书科等<sup>[35-37]</sup>采用丙烯酸环戊二烯基乙酯(CPDEA)、烯丙基环戊二烯单体(A-CPD)，通过自由基乳液聚合分别与丙烯酸乙酯(EA)共聚，制备出含 DCPD 共价交联的聚丙烯酸酯类聚合物。研究发现，聚合物侧链上的 CPD 在低温下可自动二聚实现交联，在高温下又可发生解聚反应，二者的相互转化是热可逆的。为了避免自由基和热引发导致 CPD 均聚形成不可逆永久共价交联，焦书科等<sup>[38]</sup>还采用双环戊二烯二甲酸双缩水甘油酯(DGDCA)作为交联单体，分别与环氧氯丙烷(ECH)、环氧丙烷、环氧乙烷等环醚进行离子开环共聚，制备出热可逆交联行为更为优良的聚醚型热可逆共价交联热塑性弹性体，该共聚物基本可完全实现热可逆共价交联行为，在 190 °C 下可进行多次加工。

Kennedy 等<sup>[39]</sup>利用二甲基环戊二烯基铝( $\text{Me}_2\text{AlCPD}$ )同氯化丁基胶(CI-IIR)和氯化乙丙橡胶(CI-EPR)在氯苯溶液中发生的氯-环戊二烯基交换反应，制得了含 CPD 侧基的聚合物，该聚合物在室温下即可进行交联，胶样在 150, 170 °C 两次模压后，仍表现出较好的流动性。自此，合成能与带有活性官能团聚合物直接进行交联的 CPD 或 DCPD 衍生物从而制备热可逆共价交联热塑性弹性体逐渐成为该领域的研究热点，因其可大大简便交联工艺，降低生产成本。

后来，采用含有双环戊二烯结构的热可逆交联剂(CPD, DCPD 衍生物)直接制备热可逆交联热塑性弹性体成为该领域的研究热点。Ruckenstein 等<sup>[40-41]</sup>采用双环戊二烯二甲酸钾(KDCPDCA)作为交联剂与含氯聚合物(如环氧氯丙烷橡胶、氯化丁基橡胶等)溶液进行可逆交联反应制备了热可逆共价交联热塑性弹性体。董永强等<sup>[42]</sup>采用环戊二烯二羧酸钾作交联剂，采用溶液反应法制得了凝胶含量达 88.75% 的热可逆共价交联环氧氯丙烷橡胶(CER)。北京化工大学陈晓农<sup>[43]</sup>合成了多种 CPD, DCPD 衍生物，并将其作为交联剂，实现了对

丙烯酸酯橡胶(ACM)、氯化丁基橡胶(CIR)和氯丁橡胶(CR)生胶的共混交联，发现经 2~3 次重复加工后的材料的力学性能与传统硫化胶相近。

纵观利用 CPD, DCPD 衍生物制备热可逆共价交联热塑性弹性体领域的研究不难发现，在合成 CPD, DCPD 衍生物时，由于所用原料、中间体和产物中含有 CPD, DCPD 共轭双烯环，有的还含有 C=C 不饱和键，使得原料与原料、原料与中间体(或产物)、产物与产物之间极易发生 Diels-Alder 反应，致使产物分离困难，收率较低(20%~50%)，且结构复杂。此外，还要求聚合物大分子主链中不能存在双键结构，否则将会因主链双键与 CPD 发生 Diels-Alder 反应形成不可逆交联结构，导致随着加工次数的增加，热可逆交联行为逐渐下降。因此，最具有市场应用前景的方法是合成出 DCPD(或 CPD)衍生物交联剂，然后对含氯聚合物、含羧基聚合物及含侧羟基聚合物进行热可逆交联。常用 DCPD 类热可逆交联剂如表 1 所示。目前，热可逆共价交联热塑性弹性体的产业化发展已经被列入“十一五”国家科技支撑计划。

表 1 常见的 DCPD 类热可逆交联剂类型

Table 1 Varieties of DCPD derivatives thermally reversible covalent crosslinking agent

DCP derivatives	Initial dedimerization temperature, $T_{db}/^{\circ}\text{C}$	Complete dedimerization temperature, $T_{dc}/^{\circ}\text{C}$
DCPD	120	170
DCPD( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) <sub>2</sub>	139	218
DCP( $\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )	142	217
DCPD[( $\text{CH}_2$ ) <sub>n</sub> COOH] <sub>2</sub>	139	232
DCPD(COOM) <sub>2</sub>	-	220

### 3.3 茂金属催化聚烯烃类热塑性弹性体

茂金属催化聚烯烃类 TPE 最早由美国 Dow 化学公司采用 Insite 技术开发而成，并于 1994 年推向市场，是近几年发展较快的 TPE 品种<sup>[44]</sup>。茂金属催化剂具有催化活性高、单活性中心的特点，其催化制备的聚合物具有相对分子量分布窄、聚合物结构可控等优点，已成为继 Ziegler-Natta 催化剂之后的新一代烯烃聚合催化剂<sup>[45]</sup>。茂金属催化聚烯烃类 TPE 具有良好的机械力学性能和加工性能，如选用茂金属催化剂  $\text{Et}(\text{iND})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ，其外消旋体结构产生 iPP，内消旋体异构产生  $\alpha\text{PP}$ ，在催化聚合时这两个催化活性中心不断变换，即生成具有结晶性的全同立构聚丙烯和具有非结晶性的无规立构聚丙烯组成的嵌段聚合物<sup>[46]</sup>。

茂金属催化聚烯烃类 TPE 发展十分迅速，目前，世界上已成功开发出多种茂金属催化聚烯烃类 TPE 产品，

主要有 Montell 公司的 Adflex(反应器型改性聚丙烯)、UCC 公司的 Flexomers(乙烯-丁烯共聚物)、ExxonMobil 公司的 Exact(茂金属乙烯-辛烯共聚物)、DuPont-Dow 公司的 Engage(茂金属乙乙烯-辛烯共聚物)<sup>[47]</sup>等。国内茂金属催化聚烯烃弹性体制备目前还没有大规模生产报道,研究主要集中在增韧改性共混领域<sup>[48-49]</sup>。

近年来, Dow 公司采用 Insite 催化剂技术成功开发出新型烯烃嵌段共聚物(OBC)<sup>[50-52]</sup>。Insite 催化技术是

采用两种催化剂实现的,该催化体系具有每种催化剂只能催化一种嵌段的特点,其中一种催化剂产生无定型聚合物,另一种产生“硬”聚烯烃树脂,然后通过非接触式“链转移剂”,使得聚合物链段在两种催化剂间来回转移得以增长,最终形成具有独特嵌段结构的聚烯烃弹性体。因此,与 POE 型聚烯烃弹性体相比, OBC 的耐热性能和力学性能明显提高(如表 1 和图 2 所示)<sup>[53]</sup>,并且还具有良好的加工性能和抗磨损性能。

表 2 OBC 与 POE 的热性能

Table 2 Characteristics of OBC and POE thermal performance

Polymer	Total octene, x/%	$M_w$ /kg · mol <sup>-1</sup>	$M_w/M_n$	$I_2^a$ /10 <sup>-1</sup> · g · min <sup>-1</sup>	Density /g · cm <sup>-3</sup>	$T_m$ /°C	$\Delta H_m^b$	$X_c^c$ , w/%	$T_g^d$ /°C
OBC88	12.2	124	2.1	1.4	0.879 5	118	49	17	-42
BO87	11.6	111	2.1	1.0	0.872 4	061	38	13	-36

<sup>a</sup> Melt flow index; <sup>b</sup> Heat of melting from the first-heating endotherm; <sup>c</sup> Crystallinity from heat of melting; <sup>d</sup> Glass transition temperature from dynamic mechanical thermal analysis  $\tan \delta$

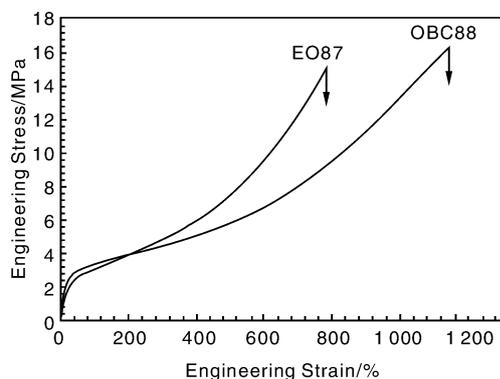


图 2 OBC 与 POE 应力-应变曲线

Fig. 2 Engineering stress-strain curves of OBC(OBC88) and POE(EO87) at 23 °C

### 3.4 甲壳型液晶热塑性弹性体

近年来,兼具高弹性和液晶性的热塑性液晶弹性体日益成为热塑性弹性体领域的又一研究热点。热塑性液晶弹性体通常是指具有液晶性的三嵌段或多嵌段聚合物,目前最具有市场应用前景的热塑性液晶弹性体主要是甲壳型液晶热塑性弹性体。

甲壳型液晶高分子<sup>[53]</sup>(Mesogen Jacketed Liquid Crystalline Polymer, MJLCP)又被称为刚性链侧链型液晶高分子,是一类液晶基元只通过一个共价键或很短的间隔基在重心位置(或腰部)与高分子主链相连的液晶高分子。从化学结构上看,甲壳型液晶高分子属于侧链型液晶高分子,可以通过烯类单体的链式聚合反应获得;而从液晶性和链刚性上看,甲壳型液晶高分子又与主要通过逐步聚合反应得到的主链型液晶高分子相似,因此,甲壳型液晶高分子是有别于主链型和侧链型的第 3 类液晶高分子。

从分子结构设计出发,利用甲壳型液晶单体可以进行“活性”可控自由基聚合的特点,通过自组装的办法将甲壳型液晶高分子和具有柔性结构的聚合物共聚,可制备出甲壳型液晶热塑性弹性体。北京大学周其凤等文献报道<sup>[54]</sup>,如选用聚乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯)酯(PMPCS)为 A 段,聚丙烯酸正丁酯(PnBA)为 B 段,可以合成出具有 ABA 型三嵌段结构的共聚物 PMPCS-b-PnBA-b-PMPCS(如图 3 所示)。由于该聚合物的软硬嵌段性质不同,通过微观相分离可形成稳定的网络结构,该甲壳型液晶热塑性弹性体具有较高的熔体粘度、断裂伸长率和较低的拉伸模量。将聚二甲基硅氧烷(PDMS)引入甲壳型液晶高分子结构中也可制备出 PDMS-b-PMPCS 甲壳型液晶热塑性弹性体<sup>[55]</sup>。

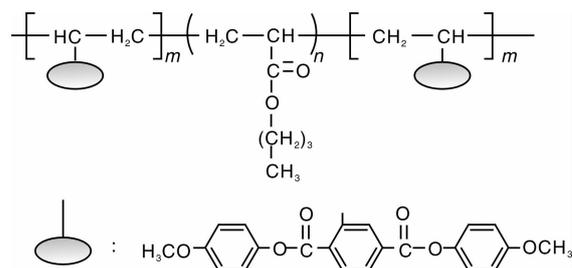


图 3 甲壳型液晶热塑性弹性体 PMPCS-b-PnBA-b-PMPCS 分子结构

Fig. 3 Molecular structure of PMPCS-b-PnBA-b-PMPCS

由于甲壳型液晶热塑性弹性体是在柔性主链周围接入高密度并具有一定体积的侧基制备的,因此可以通过调控其分子各部分的结构及功能性,从而实现该类材料的高弹性和功能性。如可以利用液晶聚合物具有光学现象基础的各向异性特点,制备具有双折射率特性的热塑性弹性体,即采用甲壳型液晶聚合物结构的特点,通过

分子设计得到特定的甲壳型液晶聚合物，使聚合物侧链液晶基元近似垂直于主链平躺或垂直于基底，形成高负双折射率聚合物膜材料。目前，该类具有高负双折射率聚合物分子的设计合成与性能研究正受到学术界和工业界的广泛关注<sup>[56]</sup>。因此，甲壳型液晶热塑性弹性体作为一种具有很大潜在应用价值的新型功能性热塑性弹性体，在光学、电学等领域具有广泛的应用前景。

### 3.5 生物基热塑性弹性体

传统的高分子材料主要是以石化资源为原料合成得到的，随着石油等不可再生资源的持续消耗，高分子材料的发展面临巨大的挑战。为了减少对石油等不可再生资源的依赖，实现高分子材料行业的可持续发展，生物基高分子材料越来越受到人们的关注。生物基热塑性弹性体是采用生物质单体制备的一类热塑性弹性体材料，由于其单体来源于自然生物，因此其资源具有很好的可持续性。如杜邦公司开发的生物基热塑性弹性体 Hytrel，就是采用在玉米发酵时从玉米糖中得到的 Bio-PDO 中间体与聚酯共聚而制备的生物基热塑性弹性体材料，该材料含有 40% ~ 60% (质量分数) 的 Bio-PBO 分量，具有很好的弹性和生物降解性能。

目前，生物基热塑性弹性体的单体主要来源于淀粉、糖类等农作物或其下脚料，通过生物发酵的方法制备出生物基单体(如乳酸、己内酯、1, 3-丙二醇、1, 4-丁二醇、癸二酸等)。按照分子结构，生物基热塑性弹性体主要分为聚氨酯类<sup>[57]</sup>、聚酯类<sup>[58-59]</sup>、聚乳酸类<sup>[60-61]</sup>、聚原酸酯类<sup>[62-63]</sup>等。最近，北京化工大学正在研究采用聚乳酸和生物基共聚酯弹性体制备生物基热塑性硫化胶材料，该材料完全是由生物原料提取单体合成并采用动态硫化技术制备。

通常，生物基热塑性弹性体根据应用领域的不同，主要分为医用生物基热塑性弹性体和非医用生物基热塑性弹性体 2 大类，其中医用类主要用于各种导管、外科伤口缝合线、生物韧带、起搏器、人工心脏、人工血管等应用领域；非医用类主要用于食品包装、儿童玩具等领域。

### 3.6 新型热塑性硫化橡胶 TPV

随着动态硫化技术的发展，在通用型热塑性弹性体 (EPDM/PP TPV) 的基础上，功能型 TPV 材料(如轮胎用 TPV、医用 TPV 等)的开发制备也成为该领域的研究热点。

IIR/PA TPV 材料作为轮胎用功能型 TPV 品种，主要用于无内胎轮胎的内衬层，其粘附到轮胎内部起到气体阻隔层的作用(如图 4 所示)。随着汽车行业大发展，轮胎轻量化、高气密性成为该行业的发展趋势，开发使

用于无内胎轮胎气体阻隔层的热塑性弹性体材料成为该领域的研究热点<sup>[64-65]</sup>。IIR/PA TPV 替代热固性硫化丁基橡胶制备无内胎轮胎气体阻隔层，不仅使轮胎气体阻隔层重量减少了 60%，而且其气密性也提高到原来的 10 倍以上。因此，功能型 IIR/PA TPV 材料对提高汽车的节油性、行驶安全性以及节约汽车制造成本和降低能源消耗等具有十分重要的意义。目前全球仅有美国 AES 公司成功开发了 IIR/PP TPV 制备技术，其产品已经在 GOODYEAR 轮胎得到初步应用。世界其他大型跨国公司也已开始该项技术的研究开发，但目前还没有工业化应用的报道。国内北京化工大学从 2008 年已开始该项技术的基础研究，目前小试产品正在进行应用测试研究。

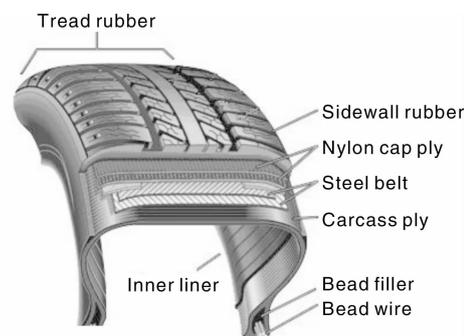


图 4 子午轮胎结构图

Fig. 4 Schematic diagram of meridian tire

IIR/PP TPV 材料是用于医用领域的另一类功能型 TPV 品种，其主要用在医用胶塞行业，用来替代传统丁基硫化橡胶材料。传统医用硫化胶塞生产时产生大量的边角废料(约 15%)，导致了大量的原材料浪费；并且，其加工过程还存在能耗高、生产效率低等诸多问题。因此，在能源日益紧张的今天，开发替代传统医用硫化丁基橡胶的热塑性弹性体材料具有十分重要的意义。IIR/PP TPV 材料就是一种理想的传统医用硫化丁基胶塞替代材料，IIR/PP TPV 材料不仅彻底解决了医用硫化丁基胶塞的边角料浪费难题，而且可以多次成型加工，从而大大降低了成本；并且，IIR/PP TPV 材料可以采用热塑加工方式成型，极大地降低了能耗，提高了生产效率。据估算，采用 IIR/PP TPV 代替硫化丁基橡胶 1 万 t 可形成 6 000 万元经济效益，同时还可减少  $(1 \sim 2) \times 10^3$  t 固体废弃物。2011 年医用胶塞市场需求约为 6 万 t，目前全球仅有美国 AES 公司掌握了 IIR/PP TPV 动态硫化制备技术并有批量生产，但在我国目前还没有 IIR/PP TPV 供应。国内北京化工大学从 2009 年已开始该项技术的基础研究，小试初步取得了成功，现正加紧应用研究和中试生产。

## 4 结 语

热塑性弹性体作为最新发展起来的一种新型弹性体材料,在全球范围内其增长速度远远高于传统橡胶。近年来,围绕 TPE 材料高性能、功能型的研究十分活跃,许多新型的热塑性弹性体品种不断涌现。可以预计,随着高分子合成技术和动态硫化技术的开发,热塑性弹性体材料及其产业化发展将会越来越光明。

### 参考文献 References

- [1] Schollenberger C S, Scott H, Moore G R. Polyurethan VC, A Virtually Cross-Linked Elastomer [J]. *Rubber World*, 1958, 137: 549 - 555.
- [2] Holden G, Leggc N R, Quirk R, et al. *Thermoplastic Elastomers* (热塑性弹性体) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [3] Qian Bozhang(钱伯章). 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯产业的国内外市场分析与展望[J]. *Shanghai Chemical Industry*(上海化工), 2009, 34(10): 31 - 33.
- [4] Li Yufang(李玉芳), Li Ming(李明). 世界苯乙烯热塑性弹性体的供需现状及发展前景[J]. *World Rubber Industry*(世界橡胶工业), 2008, 35(11): 41 - 48.
- [5] Wu Zhiyong(邹智勇). 氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物研究进展[J]. *Synthetic Rubber Industry*(合成橡胶工业), 2004, 27(4): 201 - 204.
- [6] Zhou Qi(周奇), Luo Yingwu(罗英武). RAFT 聚合合成高分子量嵌段聚合物[J]. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2008, (1): 28 - 31.
- [7] Korodi T, Marcu N. Polyurethane Microcellular Elastomers: 1. Effect of Chemical composition on Tensile Strength and Elongation at Break of Poly(ethylene-butylene adipate) Based Systems[J]. *Polymer*, 1983, 24(10): 1 321 - 1 326.
- [8] Korodi T, Marcu N, Timaveanu A. Polyurethane Microcellular Elastomers: 2. Effect of Chain Extender on the Mechanical Properties[J]. *Polymer*, 1984, 25(8): 1 211 - 1 213.
- [9] Chattopadhyay D K, Webster D C. Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes[J]. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(10): 1 068 - 1 133.
- [10] Yeganeh H, Shamekhi M A. Poly(Urethane-Imide-Imide), a New Generation of Thermoplastic Polyurethane Elastomers with Enhanced Thermal Stability [J]. *Polymer*, 2004, 45: 359 - 365.
- [11] 垣沼幸则. ポリウレタンエラストマーの最近の動向[J]. 日本ゴム協会志, 2005, 78(2): 85 - 87.
- [12] Yeganeh H, Tammai B, Ghazi I. Synthesis and Properties of Novel Diisocyanate Based Optically Active Polyimides[J]. *Eur Polym J*, 2002, 38: 2 179 - 2 185.
- [13] Tamami B, Yeganeh H. Preparation and Properties of Novel Polyimides Derived from 4-aryl-2, 6 Bis(4-Amino Phenyl)Pyridine[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 39(21): 3 826 - 3 837.
- [14] Horscher M A, Zhang Z, Glotzer S C. Self-Assembly of Polymer-Tethered Nanorods[J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 95(5): 1 - 4.
- [15] Ma M L, Thomas E L, Rutledge G C, et al. Gyroid-Forming Diblock Copolymers Confined in Cylindrical Geometry: a Case of Extreme Makeover for Domain Morphology[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(6): 3 061 - 3 071.
- [16] Santerre J P, Woodhouse K, Laroche G, et al. Understanding the Biodegradation of Polyurethanes: From Classical Implants to Tissue Engineering Materials [J]. *Biomaterials*, 2005, 26(35): 7 457 - 7 470.
- [17] Zhang J Y, Beckman E J, Hu J, et al. Synthesis, Biodegradability, and Biocompatibility of Lysine Diisocyanate-Glucose Polymers[J]. *Tissue Eng*, 2002, 8(5): 771 - 785.
- [18] Mccarthy S J, Meijs G F, Gunatillake P. Synthesis, Characterization, and Stability of Poly[(alkylene oxide) Ester] Thermoplastic Elastomers[J]. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65(7): 1 319 - 1 332.
- [19] Zhu Ailan(祝爱兰), Li Hongyuan(李洪元), Wu Liming(吴立明). 热塑性聚酯弹性体[J]. *China Elastomerics*(弹性体), 2005, 15(1): 70 - 75.
- [20] Luo Daoyou(罗道友), Zhu Xiaochu(朱笑初), Jing Suyang(景肃杨), et al. 高性能热塑性聚酯弹性体(TPEE)的研究开发与应用[J]. *New Chemical Materials*(化工新型材料), 2007, 35(3): 1 - 6.
- [21] Chen Shichao(陈士朝). *Introduction to Rubber Technology and Manufacturing*(橡胶技术与制造概论) [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2002.
- [22] Gessler A M, Haslett W H. *Process for Preparing a Vulcanized Blend of Crystalline Polypropylene and Chlorinated Butyl Rubber*: US, 3037954 [P]. 1962 - 06 - 05.
- [23] Fisher W K. *Thermoplastic Blend of Partially Cured Monoolefin Copolymer Rubber and Polyolefin Plastic*: US, 3758643 [P]. 1973 - 09 - 11.
- [24] Fisher W K. *Thermoplastic Blend of Copolymer Rubber and Polyolefin Plastic*: UA, 3835201 [P]. 1974 - 09 - 10.
- [25] Fisher W K. *Thermoplastic Blend of Partially Cured Monoolefin Copolymer Rubber and Polyolefin Plastic*: US, 3862106 [P]. 1975 - 01 - 21.
- [26] Coran A Y, Das B, Patel R P. *Thermoplastic Vulcanizates of Olefin Rubber and Polyolefin Resin*: US, 4130535 [P]. 1978 - 12 - 19.
- [27] Coran A Y, Patel R P. *Compatibilized Polymer Blends*: US, 4355139 [P]. 1982 - 10 - 19.
- [28] Bouma K, De Wit G, Lohmeijer J H G M, et al. Polyesteramides Based on PET and Nylon 2, T Part 3 Properties[J]. *Polymer*, 2000, 41(11): 3 965 - 3 974.
- [29] He Z, Olley R H. On Spherulitic Forms in an Aromatic Poly-

- teramide[J]. *Polymer*, 2000, 41: 1 157 - 1 165.
- [30] Serranot P J M, Gaymans R J, Aerts L. Alternating Polyesteramides Based on 1, 4-Butylene Terephthalamide [J]. *Polymer*, 1998, 39(11): 2 291 - 2 297.
- [31] Jeng H M, Moon S W, Jho J Y, *et al.* Phase Structure and Properties of Some Thermoplastic Polyesteramide Elastomers[J]. *Polymer*, 1998, 39(2): 459 - 465.
- [32] Alla A, Rodríguez-Galán A, Martínez De Ilduya A, *et al.* Degradable Poly(Ester Amide)s Based on L-Tartaric Acid[J]. *Polymer*, 1997, 38(19): 4 935 - 4 944.
- [33] Kennedy J P, Castner K F. Thermally Reversible Polymer Systems by Cyclopentadienylation. I. A Model for Termination by Cyclopentadienylation of Olefin Polymerization[J]. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1979, 17(7): 2 039 - 2 054.
- [34] Kennedy J P, Castner K F. Thermally Reversible Polymer Systems by Cyclopentadienylation. II. The Synthesis of Cyclopentadiene-Containing Polymers[J]. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1979, 17(7): 2 055 - 2 070.
- [35] Bing Juanlin(邴涓林), Li Xiaoyu(李效玉), Jiao Shuke(焦书科). 烯丙基环戊二烯的制备和结构表征[J]. *Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业)*, 1994, 17(3): 149 - 152.
- [36] Bing Juanlin(邴涓林), Li Xiaoyu(李效玉), Jiao Shuke(焦书科). 含环成二烯基的丙烯酸衍生物的合成和表征[J]. *J Beijing University Chem Tech(北京化工大学学报)*, 1994, 21(2): 43 - 48.
- [37] Jiao Shuke(焦书科), Bing Juanlin(邴涓林), Li Xiaoyu(李效玉), *et al.* 热可逆性共价交联热塑性弹性体的研究[J]. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1994, (6): 702 - 708.
- [38] Chen Xiaonong(陈晓农), Jiao Shuke(焦书科). 开环共聚法合成热可逆共价交联聚醚橡胶[J]. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999(5): 564 - 570.
- [39] Kennedy J P, Castner K F. Thermally Reversible Polymer Systems by Cyclopentadienylation II. the Synthesis of Cyclopentadiene-Containing Polymer[J]. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1979, 17: 2 055 - 2 070.
- [40] Chen X N, Ruckenstein E. Thermally Reversible Linking of Halide-Containing Polymers by Potassium Dicyclopentadienedicarboxylate[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 4 390 - 4 401.
- [41] Ruckenstein E, Chen X N. Crosslinking of Chlorine-Containing Polymers by Dicyclopentadiene Dicarboxylic Salts[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 818 - 825.
- [42] Dong Yongqiang(董永强), Xia Yuzheng(夏宇正), Chen Xiaonong(陈晓农), *et al.* 环氧氯丙烷橡胶的热可逆共价交联[J]. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (5): 647 - 651.
- [43] Chen Xiaonong(陈晓农). *Study on Reversible Crosslinked Thermoplastic Elastomer(热可逆共价键交联型热塑性弹性体的研究)* [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 1996.
- [44] Chum P S, Kao C I, Knight G W. Structure/Property Relationships in Polyolefins Made by Constrained Geometry Catalyst Technology[J]. *Plast Eng*, 1995, 51(6): 21 - 23.
- [45] Jiao Ningning(焦宁宁). 茂金属乙丙橡胶进展[J]. *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 2001, (4): 69 - 74.
- [46] Rajan G S, Vu Y T, Mark J E, *et al.* Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene in the Thermoplastic Elastomeric State [J]. *Eur Polym J*, 2004, 40: 63 - 71.
- [47] Zhu Jingfen(朱景芬). 世界合成橡胶产品现状及发展趋势[J]. *China Rubber Industry(橡胶工业)*, 2002, 49(9): 563 - 567.
- [48] Lv Xiufeng(吕秀凤), Zhang Baosheng(张保生), Liang Quancai(梁全才), *et al.* 茂金属乙烯辛烯共聚物的研究现状和展望[J]. *China Rubber Industry(橡胶工业)*, 2010, 57(11): 692 - 696.
- [49] Guo Wenyu(郭文宇), Peng Bo(彭波). 茂金属聚烯烃弹性体应用研究进展[J]. *Plastics Science and Technology(塑料科技)*, 2007, 35(1): 78 - 81.
- [50] Arriola D J, Carnahan E M, Cheung Y W, *et al.* Catalyst Composition Comprising Shuttling Agent for Ethylene Multi-Block Copolymer Formation: WO, 2005090427 [P]. 2005 - 09 - 25.
- [51] Arriola D J, Carnahan E M, Devore D D, *et al.* Catalyst Composition Comprising Shuttling Agent for Higher Olefin Multi-Block Copolymer Formation: WO, 2005090426 [P]. 2005 - 09 - 29.
- [52] Arriola D J, Carnahan E M, Hustad P D, *et al.* Catalytic Production of Olefin Block Copolymers via Chain Shuttling Polymerization[J]. *Science*, 2006, 312(5): 714 - 719.
- [53] Wang H P, Chum S P, Hrltner A, *et al.* Comparing Elastomeric Behavior of Block and Random Ethylene-Octene Copolymers [J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113: 3 236 - 3 244.
- [54] Zhou Q F, Li H M, Feng X D. Synthesis of Liquid-Crystalline Polyacrylates with Laterally Substituted Mesogens [J]. *Macromolecules*, 1987, 20(1): 233 - 234.
- [55] Yi Y, Fan X H, Wan X H, *et al.* ABA Type Triblock Copolymer Based on Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymer: Design, Synthesis, and Potential as Thermoplastic Elastomer[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(20): 7 610 - 7 618.
- [56] Yi Y, Wan X H, Fan X H, *et al.* Synthesis of a Novel Hybrid Liquid-Crystalline Rod-Coil Diblock Copolymer[J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2003, 41: 1 799 - 1 806.
- [57] Chen Xiaofang(陈小芳), Fan Xinghe(范星河), Wan Xinhua(宛新华), *et al.* 甲壳型液晶高分子研究进展与展望[J]. *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2008, 29(1): 1 - 12.
- [58] Khan I, Smith N, Jones E, *et al.* Analysis and Evaluation of a Biomedical Polycarbonate Urethane Tested in an in Vitro Study and n Ovine Arthroplasty Model. Part I: Materials Selection and

- Evaluation[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(6): 621–631.
- [59] Radder A M, Leenders H, van Blittemwijk C A. Bone-Bonding Behaviour of Poly ( Ethylene Oxide )-Polybutylene Terephthalate Copolymer Coatings and Bulk Implants: a Comparative Study [J]. *Biomaterials*, 1995, 16(7): 507–513.
- [60] Müller R J, Kleeberg I, Deckwer W. Biodegradation of Polyesters Containing Aromatic Constituents [J]. *J Bio Tech*, 2001, 86(2): 87–95.
- [61] Cohn D, Hotovely Salomon A. Designing Biodegradable Multiblock PCL/PLA Thermoplastic Elastomers [J]. *Biomaterials*, 2005, 26(15): 2 297–2 305.
- [62] Wanamaker C L, O’Leary L E, Lynd N A, *et al.* Renewable-Resource Thermoplastic Elastomers Based on Polylactide and Polymethide [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(11): 3 634–3 640.
- [63] van de Weert M, Marinus J, Van Steenberghe, *et al.* Semisolid, Self-Catalyzed Poly ( Ortho Ester ) s a8 Controlled-Release Systems: Protein Release and Protein Stability Issues [J]. *J Phar Maceut Sci*, 2002, 91(4): 1 065–1 074.
- [64] Einmahl S, Behar-Cohen F, Tabatabay C M, *et al.* A Viscous Bioerodible Poly(Ortho Ester) as a New Biomaterial for Intraocular Application [J]. *J Biomed Mater Res*, 2000, 50(4): 566–573.
- [65] Tracey D S, Tsou A H. Dynamically Vulcanized Alloy Innerliners [J]. *Rubber World*, 2007, 236(6): 17–21.
- [66] Rodgers B, Webb R N, Weng W. Advances in Tire Innerliner Technologies [J]. *Rubber World*, 2006, 234(3): 36–41.

\*\*\*\*\*

## 中科院上海有机化学研究所手性超分子聚合物 构建合作研究获新进展

近年来，超分子聚合物由于其独特的结构特点与应用价值引起了人们极大的关注。在传统的高分子聚合物的制备中，首先单体分子需要经过一定的聚合反应，以形成共价键的方式把单体单元相互联结起来。而在超分子聚合物中，单体单元是依靠非共价键如氢键、芳香堆积、供体-受体作用、疏溶剂作用以及金属配位作用等相连接的。由于这些非共价键的存在，使得超分子聚合物的聚合与降解可以可逆地发生，因而赋予了它们具有可低温加工、自我修复和对环境刺激产生响应等特点，因此超分子聚合物被认为是一种“智能材料”。然而，由于非共价键的弱键性特征，构建高稳定性、高分子量的超分子聚合物仍然是一个巨大的挑战。

中科院上海有机化学研究所物理有机化学研究室和生命有机化学国家重点实验室的研究人员与北京大学的科研人员合作，模拟自然界自组装构建结构多样的生物大分子如 DNA 等的原理，利用超分子作用多价性的策略来构筑了一类高度稳定的手性超分子聚合物。其构建首先通过末端引入卟啉单元的 DDA-AAD (*D*-氢键给体，*A*-氢键受体) 型多重氢键砌块在低极性溶剂中，通过分子间氢键六聚形成盘状结构，这一氢键稳定的盘状结构进一步利用其外围伸展的六个锌卟啉单元与手性配体 *R*-2 (或 *S*-2) 中的吡啶通过 *N*-Zn 配位作用形成高度稳定的层状手性超分子聚合物，其组装过程的立体选择性来源于 *R*-2 (或 *S*-2) 中手性中心的诱导作用。

研究还表明，该超分子聚合物的形成过程中存在一个自纠错和从动力学控制到热力学控制转化的过程。该体系的驱动力来自于氢键和金属配位作用两种非共价作用，尽管单个非共价作用的强度并不大，但当多个非共价作用 (该超分子聚合物的一个基本单元中存在十八个氢键和六个金属配位作用) 加合协同作用时，就可产生很强的结合能力，不但实现了高度稳定超分子聚合物的制备，还保证了利用组装基元内在的手性中心来诱导出聚合物层次上立体选择性的有效性。这一策略展示了利用超分子化学的多价性来进行多层次有序组装的巨大潜力。

此外，由于卟啉是一种具有非常优异光电特性的大  $\pi$  共轭体系，所得到的超分子聚合物较高的聚合度也意味着单条聚合物链中有几千个卟啉单元在特定的手性环境中有序排列，这类聚合物有可能作为光吸收天线或在其他光电器件中得到一些应用。

该工作以通讯的形式发表于《美国化学会志》上 (《*J Am Chem Soc*》, 2011, 133: 11 124–11 127)。该研究工作得到国家自然科学基金委、科技部和上海市科委的资助。

(来源: 中国科学院)