

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.03.001

MWCNT 分布对 POE/PA12 复合材料性能影响

乔小勇, 吴书航, 张宝平, 王建峰, 杨艳宇, 曹艳霞, 王万杰

(河南省先进尼龙材料及应用重点实验室, 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 采用不同共混顺序制备了两种乙烯-辛烯共聚物 (POE)/聚酰胺 12 (PA12)/多壁碳纳米管 (MWCNT) 复合材料, 考察了 MWCNT 含量及分布对 POE/PA12 复合材料力学性能、电学性能及流变特性的影响。结果表明, MWCNT 先与 POE 共混的复合材料 (ENTx) 拉伸强度和撕裂强度均比先与 PA12 共混的复合材料 (ANTx) 高。ENTx 和 ANTx 复合材料的导电逾渗值分别为体积分数 0.29% 和 0.56%。两种复合材料储能模量曲线均在低频区呈现明显的“第二平台”, 表现出凝胶化现象, 凝胶点对应 MWCNT 体积分数分别为 1.9% 和 2.1%。MWCNT 易于分散在 PA12 相, ENTx 中的 MWCNT 会从 POE 相向 PA12 迁移, 最终分布在 PA12 相、POE 相以及两相界面处, 而 ANTx 中的 MWCNT 不会发生迁移, 主要分布在 PA12 相中。

关键词: 乙烯-辛烯共聚物; 聚酰胺 12; 多壁碳纳米管; 选择性分布; 力学性能; 流变特性

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)03-0001-06

Effects of MWCNT Distribution on Properties of POE/PA12 Composites

Qiao Xiaoyong, Wu Shuhang, Zhang Baoping, Wang Jianfeng, Yang Yanyu, Cao Yanxia, Wang Wanjie

(Henan Key Laboratory of Advanced Nylon Materials and Applications, College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Ethylene-octene copolymer (POE)/polyamide (PA) 12/multiwalled carbon nanotube (MWCNT) composites were prepared through melt blending according to different blending sequences. The effects of MWCNT content and distribution on mechanical, electrical and rheological properties were investigated. The results show that the tensile and tear strength of ENTx are higher than those of ANTx. The conduction percolation values of ENTx and ANTx are 0.29vol% and 0.56vol%, respectively. Storage modulus curves of two kinds of composites present “second plateau” in the low frequency region and exhibit obvious gelation phenomenon. The contents of MWCNT corresponding to gel points are 1.9vol% and 2.1vol%. MWCNT has good adhesion with PA12, can migrate from POE phase to PA12 phase for ENTx composite and distribute in POE, PA12 and the interfacial region. However, MWCNT in the ANTx composites cannot migrate and only locate in PA12.

Keywords: ethylene-octene copolymer; polyamide 12; multiwalled carbon nanotube; selective localization; mechanical property; rheological behavior

由于界面结合力弱,热力学不相容的高分子直接熔融共混所得材料力学性能较差,需对其进行增容改性^[1]。增容方法较多,其中添加无机纳米粒子是比较有效的方法之一,纳米粒子可降低两相的界面张力并稳定界面,防止液滴再次凝结^[2]。F. Gubbels 等^[3]发现对于炭黑填充聚乙烯 (PE)/聚苯乙烯 (PS) 共混材料,当炭黑在 PE/PS 界面分

布时,经过不同时间退火处理后,炭黑含量对 PE/PS 共连续相结构有聚结抑制作用。多壁碳纳米管 (MWCNT) 的分布对不相容共混材料性能和形态有很大影响。Xiang F 等^[4]将 MWCNT 经浓硝酸处理后得到表面带有极性基团的官能化碳纳米管 (FMWCNT),以不同共混顺序制备了 FMWCNT 分布不同的高密度聚乙烯/聚酰胺 (PA)6/FMWCNT

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51373157)

通讯作者: 王万杰,副教授,主要研究方向为高分子复合材料 E-mail: wwj@zzu.edu.cn

收稿日期: 2019-12-31

引用格式: 乔小勇,吴书航,张宝平,等. MWCNT 分布对 POE/PA12 复合材料性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(3):1-6, 21.

Qiao Xiaoyong, Wu Shuhang, Zhang Baoping, et al. Effects of MWCNT distribution on properties of POE/PA12 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):1-6, 21.

复合材料,发现共混顺序不同制备的复合材料力学性能和形态结构有明显差异。Chen J等^[5]通过分步共混制备了CNT分别在聚碳酸酯(PC)与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)相界面和PC相分布的PC/ABS复合材料,发现CNT位于相界面处的复合材料具有较低的电学逾渗值。

聚烯烃弹性体(POE)具有耐老化、耐臭氧、耐化学介质以及优异的加工特性^[6-7],被广泛应用于汽车、电线电缆等领域。PA作为五大工程塑料之一,具有力学强度高、韧性好和熔融黏度低等优点,在航空航天、机械、电气等领域也受到了广泛关注^[8]。PA12由于其熔点低、成型加工容易,常用来和热塑性弹性体共混制备性能优良的复合材料。为了提高复合材料抗静电能力,往往引入导电填料来增加导电性,同时导电填料还可提高相容性。导电填料在复合材料中的分布是影响复合材料性能的重要因素,因此深入考察导电填料的分布与复合材料性能之间的关系具有重要的理论和应用价值。笔者采用熔融共混法分步制备了POE/PA12/MWCNT纳米复合材料,从热力学角度讨论了MWCNT的选择性分布,考察了共混顺序和MWCNT含量对POE/PA12/MWCNT纳米复合材料力学、电学和流变特性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA12: Rilsamid TL, 法国阿科玛公司;

POE: Engage8150, 熔体流动速率 0.5 g/10 min (190 °C, 2.16 kg), 陶氏化学公司;

MWCNT: 外径 5~15 nm, 长度 10~30 μm, 中科时代纳米有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电热鼓风干燥箱: 101-3AB型, 北京中兴伟业仪器有限公司;

转矩流变仪: LB-100型, 上海思尔达科学仪器有限公司;

真空压膜机: FM450型, 北京富有马科技有限公司;

橡胶冲片机: XY-6064型, 深圳市宝安区轩宇仪器有限公司;

电子万能试验机: UTM6104型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

高绝缘电阻测量仪: ZC-90G型, 上海泰欧电子有限公司;

旋转流变仪: Bohlin Gemini 200型, 英国马尔文仪器公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): Quanta 250 FEG型, 美国FEI公司;

静滴接触角测量仪: JC2000C1型, 上海中晨数字技术设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) 实验配方。

先将MWCNT与POE熔融共混, 再与PA12复合得到的复合材料, 标记为ENT_x。先将MWCNT与PA12共混, 再与POE复合得到的复合材料标记为ANT_x。其中 x 代表MWCNT的体积分数, 分别为0.15%, 0.35%, 0.55%, 0.7%, 1.4%, 2.1%, 3.5%; 复合材料中POE与PA12的体积比均为55:45。

(2) 试样制备。

将PA12, POE和MWCNT放置于电热鼓风干燥箱干燥8 h。干燥后的原料按照不同混合顺序在转矩流变仪中制备ENT_x和ANT_x复合材料, 共混温度为210 °C, 转速为60 r/min, 混合时间10 min。所得复合材料破碎后, 使用真空压膜机和橡胶冲片机制备哑铃型的拉伸试样以及直角撕裂样条, 用于力学性能测试。在真空压膜机中制备直径为80 mm、厚度为2 mm的导电试样及直径为25 mm、厚度为1 mm的流变试样。

1.4 测试与表征

接触角测定: 以水和二碘甲烷为标准试剂, 使用静滴接触角测量仪测量聚合物薄膜的接触角。

力学性能测试: 使用电子万能试验机按GB/T 528-2009进行拉伸性能测试, 按GB/T 529-2008进行撕裂性能测试, 拉伸速率500 mm/min。

电阻率测试: 使用高绝缘电阻测量仪测量复合材料的体积电阻, 并计算出体积电阻率。

流变特性: 采用旋转流变仪进行动态频率扫描, 频率为0.1~100 rad/s。

形貌分析: 复合材料试样在液氮中淬断后喷金, 采用SEM观察样品断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 MWCNT选择性分布评估

MWCNT选择性分布评估可通过表面能计算得到, 表面能可由聚合物和标准试剂的接触角进行测定。聚合物与水和二碘甲烷两种标准试剂的接触角及两种标准试剂的表面张力数据^[9]见表1、表2。

根据测得的接触角和已知的两种标准试剂表

表 1 聚合物与水 and 二碘甲烷接触角 (°)

材料	水	二碘甲烷
POE	104.60	59.85
PA12	82.35	42.10

表 2 水和二碘甲烷表面张力 mN/m

试剂	γ_{LV}	γ_{LV}^d	γ_{LV}^p
水	72.8	21.8	51.0
二碘甲烷	50.8	44.1	6.7

注: γ_{LV} 为标准液体试剂的表面张力; γ_{LV}^d 和 γ_{LV}^p 分别为液体表面张力的色散和偶极分量。

面张力,结合公式 (1) 和 (2) 计算室温下聚合物的表面张力,结果见表 3。

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}) \quad (1)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p \quad (2)$$

式中: γ_{SV} 为聚合物的表面张力; γ_{SV}^d 和 γ_{SV}^p 分别为聚合物表面张力的色散和偶极分量。

表 3 POE, PA12 和 MWCNT 的表面张力及相应的温度系数

材料	$\gamma_{SV}/$ (mN·m ⁻¹)	$\gamma_{SV}^d /$ (mN·m ⁻¹)	$\gamma_{SV}^p /$ (mN·m ⁻¹)	$-d\gamma/dT^{(1)}/$ (mN·m ⁻¹ ·°C ⁻¹)
POE	32.69	32.68	0.0056	0.056 ²⁾
PA12	38.65	35.02	3.63	0.065 ³⁾
MWCNTs ^[10]	27.80	17.6	10.2	0

注: 1) $-d\gamma/dT$ 为温度系数; 2) POE 与聚烯烃结构类似, 温度系数以 PE-HD^[4] 的值代替; 3) PA12 的温度系数以 PA66 的值代替^[11]。

根据表 3 列出数据, 外推可得加工温度 210°C 的表面张力, 结合 (3)、(4) 可计算得 210°C 下各物质间的界面张力。

调和平均方程:

$$\gamma_{1-2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4\left(\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p}\right) \quad (3)$$

几何平均方程:

$$\gamma_{1-2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}) \quad (4)$$

式中: γ_i 代表聚合物或 MWCNT 的表面张力; γ_{1-2} 代表聚合物间或聚合物与 MWCNT 间的界面张力; γ_i^d , γ_i^p 代表表面张力的色散和偶极分量。

润湿参数 (ω_a) 给出了纳米粒子热力学分布偏好, 可经杨氏方程变换得到^[9]:

$$\omega_a = \frac{\gamma_{PA12-MWCNT} - \gamma_{POE-MWCNT}}{\gamma_{POE-PA12}} \quad (5)$$

当 $\omega_a > 1$ 时, MWCNT 分布在 POE 中; 当 $\omega_a < -1$ 时, MWCNT 分布在 PA12 中; 当 $-1 < \omega_a < 1$ 时, MWCNT 分布在界面处。

根据各物质间界面张力结合公式 (5) 可计算得到 ω_a 的调和及几何值分别为 -1.996 和 -3.03, 均说明 MWCNT 应分布在 PA12 中。

粘附功 ($W_{1/2}$) 可判断物质 1、物质 2 界面粘附力的大小, 可按照公式 (6) 计算得到^[12]。

$$W_{1/2} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1-2} \quad (6)$$

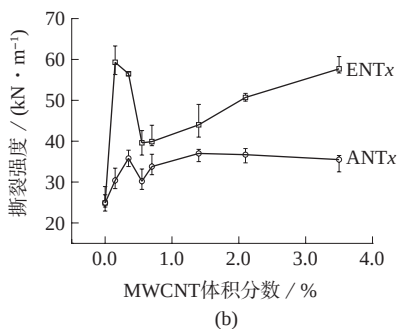
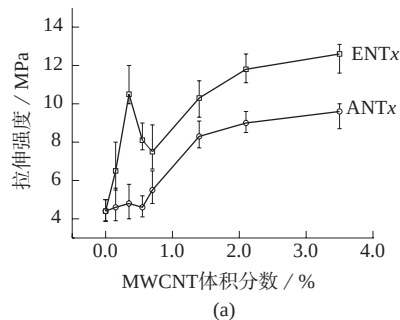
表 4 POE, PA12 和 MWCNT 之间粘附功 mN/m

材料	调和平均	几何平均
POE/PA12	45.83	46.09
POE/MWCNT	39.17	39.91
PA12/MWCNT	48.45	51.00

由表 4 可知, PA12/MWCNT 间的粘附功最高, 同样说明 PA12 与 MWCNT 具有较强的亲和力。

2.2 力学性能

图 1 为 ENTx 和 ANT_x 复合材料的拉伸强度和撕裂强度随 MWCNT 含量的变化曲线。可见, ENT_x 的拉伸强度和撕裂强度均比 ANT_x 大, 表明共混顺序对 POE/PA12/MWCNT 复合材料的力学性能影响较大。由界面张力的计算结果可知, MWCNT 与 PA12 的亲和力较强, ENT_x 中先与 POE 共混的 MWCNT 可向 PA12 相迁移, 分布于 POE 和 PA12 的相界面区, 显著提高两相的界面粘结力, 因此 ENT_x 复合材料的力学性能有明显提高。两种复合材料的拉伸和撕裂强度均随 MWCNT 含量的增加呈现先增大后减小再增大的趋势。当 MWCNT 体积分数为 0.55% 时, 复合材料的拉伸和撕裂强度有明显降低, 这是因为 MWCNT 团聚减弱了其增容和增强作用, 在一定程度上降低了两相的界面粘结力。当 MWCNT 含量继续增大时, MWCNT 易与



a—拉伸强度; b—撕裂强度

图 1 复合材料拉伸强度和撕裂强度随 MWCNT 含量的变化曲线

POE 和 PA12 通过缠结形成物理网络,从而使得复合材料力学强度逐渐提高。

2.3 电学性能

图 2 为 ENTx 和 ANT_x 两种复合材料体积电阻率随 MWCNT 含量变化的关系曲线。

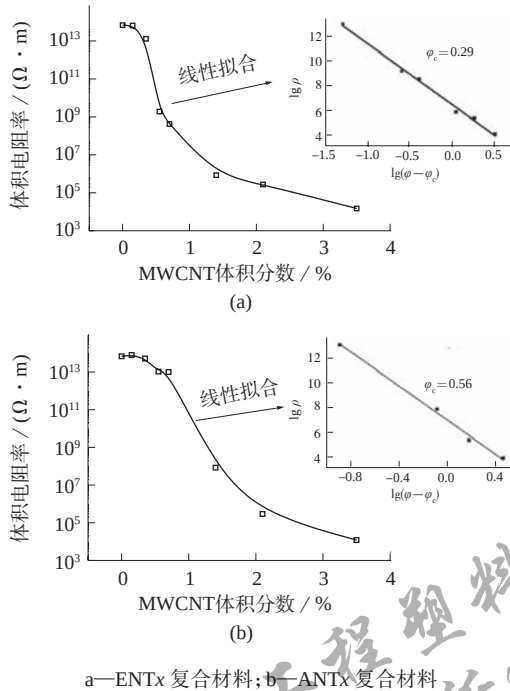


图 2 复合材料体积电阻率随 MWCNT 含量的变化曲线

由图 2a 可知,随 MWCNT 含量增加,复合材料的体积电阻率明显降低,当 MWCNT 体积分数增加到 0.7% 时,体积电阻率降低了 5 个数量级,出现了明显的导电逾渗现象。ANT_x 的体积电阻率变化趋势与 ENT_x 类似。根据导电逾渗理论^[13-14],含有导电填料的复合材料体积电阻率遵循如下幂律关系。

$$\rho = \rho_0(\varphi - \varphi_c)^{-t} \quad (7)$$

其中: ρ 是体积电阻率; ρ_0 为常数; φ 为填料的体积分数; φ_c 为电阻率逾渗处的填料体积分数; t 是与体系导电维度相关的临界指数。

体积电阻率线性拟合的结果表明 ENT_x 的导电逾渗值仅为体积分数 0.29%,而 ANT_x 的导电逾渗值则为 0.56%,表明 ENT_x 中的 MWCNT 会从 POE 相向 PA12 迁移,均匀分布在两相和界面处,需要较少的 MWCNT 就可以有效降低其体积电阻率。

2.4 流变特性

图 3 为 MWCNT 含量(φ)不同的 ENT_x 和 ANT_x 复合材料的储能模量(G')和损耗角正切($\tan\delta$)随频率(ω)的变化曲线。由图 3a 和 3c 可知,两种复合材料的储能模量 G' 均随 MWCNT 含量的

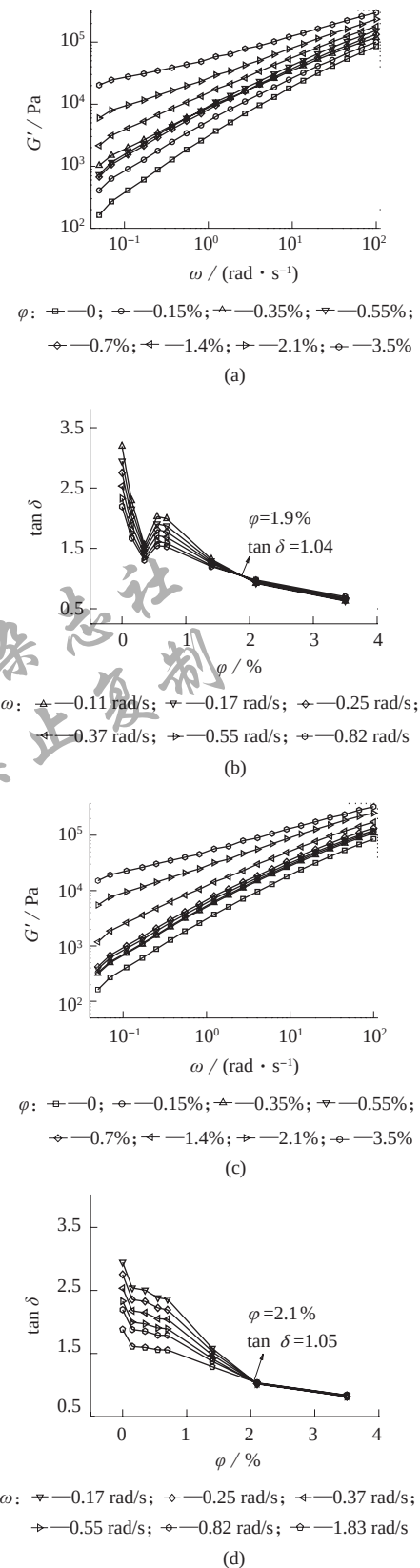
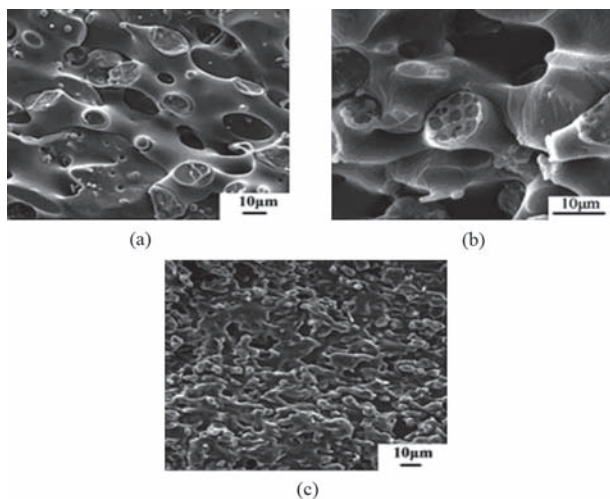


图 3 复合材料的 G' 和 $\tan \delta$ 曲线

增加逐渐增大,且在低频区均出现“第二平台”^[15]。在流变学中,“第二平台”的出现是复合材料从类液体向类固体转变的标志,通常液-固转变的出现表明复合材料内部形成了诸如交联网络、相分离或粒子团聚等有序结构。MWCNT 与 PA12 和 POE 形成的物理缠结网络是两种复合材料出现第二平台的根本原因。流变学中常采用 $\tan\delta$ 与频率的无关性判据来确定凝胶点。由 $\tan\delta$ 随 MWCNT 含量的变化曲线(图 3b 和 3d)可见,ENTx 和 ANT_x 两种复合材料不同频率的曲线均交于一点,出现明显的凝胶化现象,交点即为凝胶点^[15-16],相应的 MWCNT 含量分别为 1.9% 和 2.1%,表明 ENT_x 复合材料中 MWCNT 与基体的相互作用更强,需要较少的 MWCNT 就可形成网络结构。共混顺序导致凝胶点差异的根本原因在于 MWCNT 在 ANT_x 体系中稳定分布在 PA12 相,而在 ENT_x 体系中会从 POE 相向 PA12 相定向迁移,最终分布在两相中。

2.5 形貌分析

图 4 为 ANT0.55, ENT0.55 和 ANT2.1 复合材料的 SEM 照片。可见,PA12 相以不规则的柱状分散在基体中,彼此之间没有相互连接,形成了以 POE 为基体,PA12 为分散相的海岛结构。这是因为在熔融状态下,低黏度 PA12 在加工过程中易被高黏度 POE 剪切形成柱状体。ENT0.55 和 ANT0.55 均呈现此种结构,但是 ENT0.55 中的 PA12 相的断面明显比 ANT0.55 的粗糙,呈现“莲藕状”,这种结构是 ENT_x 复合材料力学性能较好的原因。ANT2.1 复合材料的断面则呈现类网络结构,

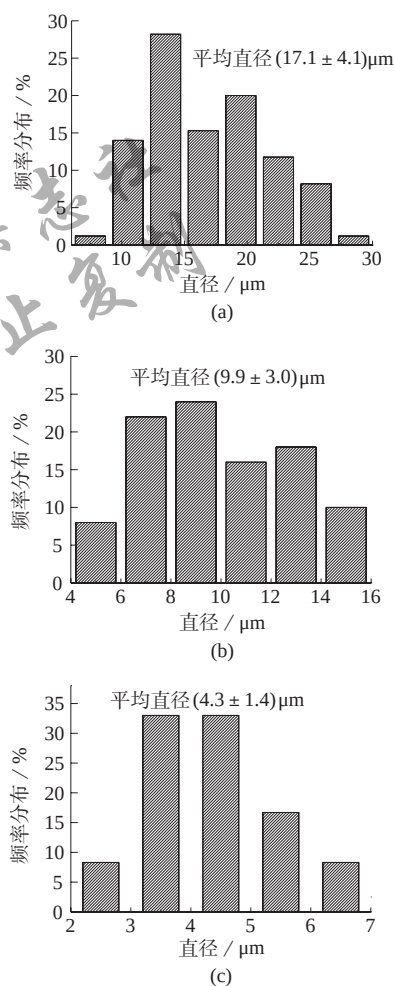


a—ANT 0.55 ; b—ENT 0.55 ; c—ANT 2.1

图 4 ANT_x 和 ENT_x 复合材料脆断面 SEM 照片(放大 2000 倍)

更容易传递和分散应力,使得该种复合材料的拉伸强度明显增大。ANT2.1 复合材料的 MWCNT 含量对应于凝胶点,进一步证实了“第二平台”的出现源于物理网络结构的形成。

图 5 为三种复合材料相应的 PA12 相平均直径统计。三种复合材料的 PA12 相直径分别为 17.1, 9.9, 4.3 μm 。可见,共混顺序对 MWCNT 含量相同的两种复合材料 PA12 相直径影响较大。MWCNT 含量增大使得 PA12 相的直径进一步减小,形成了类网络结构,说明 MWCNT 的加入有利于提高 POE 和 PA12 的相容性。

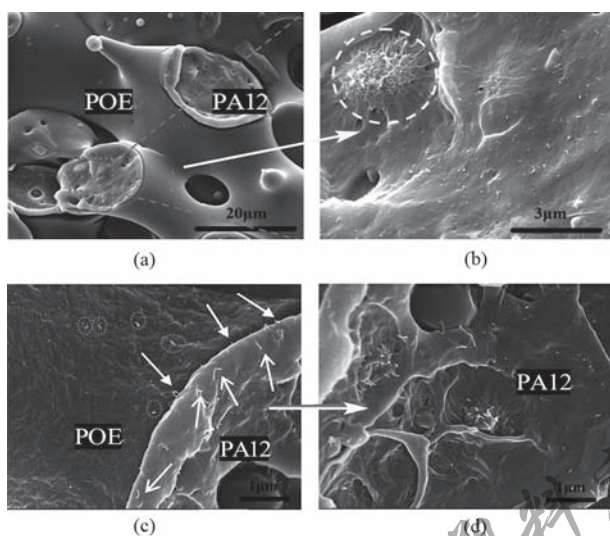


a—ANT0.55 ; b—ENT0.55 ; c—ANT2.1

图 5 ANT_x 和 ENT_x 复合材料 PA12 相直径统计

为了进一步探究 MWCNT 在复合材料中的分散情况,图 6 给出了 ENT0.55 和 ANT0.55 的高倍 SEM 照片。由图 6a、图 6b 可见,POE 相中观察不到 MWCNT 存在,表明由于受到了亲和力较强的 PA12 及高黏度 POE 的影响,MWCNT 不能从 PA12 相向 POE 相迁移,MWCNT 主要分散在 PA12 相中,

而且有明显的团聚现象,这不利于提高复合材料的力学性能。由 ENT0.55 复合材料的 SEM 照片(图 6c、图 6d)可见, MWCNT 分布在 PA12 相、POE 相以及两相界面处,表明在共混过程中 MWCNT 由 POE 相逐渐向 PA12 相迁移,使得 MWCNT 的分布更为均匀,两相的界面相互作用增强,复合材料的力学性能明显提高。这与润湿参数的预测结果一致。



a—ANT0.55,放大 5000 倍; b—ANT0.55,放大 30000 倍;
c, d—ENT0.55,放大 20000 倍

图 6 ANT0.55 和 ENT0.55 复合材料断面 SEM 照片

3 结论

(1) 由计算得到润湿参数可知, MWCNT 倾向于分布在 PA12 相中。SEM 的分析结果证实了 ENT_x 中的 MWCNT 会从 POE 相向 PA12 迁移,最终分布在 PA12 相、POE 相以及两相界面处,界面结合力较强; ANT_x 中的 MWCNT 不会发生迁移,主要分布在 PA12 相中。

(2) 由于 MWCNT 的迁移提高了 POE 和 PA12 相的界面相互作用力, ENT_x 的力学性能明显优于 ANT_x。MWCNT 含量增大, PA12 相的直径明显减小,倾向于形成类网络结构,力学性能显著增大。MWCNT 均匀分散在两相和界面处使得 ENT_x 的导电逾渗值小于 ANT_x。

(3) ENT_x 和 ANT_x 复合材料的储能模量曲线均在低频区呈现“第二平台”,表现出明显的凝胶化现象,凝胶点相应的 MWCNT 含量分别为 1.9% 和 2.1%,说明 ENT_x 复合材料中 MWCNT 与基体相互作用更强,较少的 MWCNT 就可形成网络结构。

参考文献

[1] 马鹏飞,王鑫,李栋辉,等. 聚合物共混物增容技术及发展[J]. 材料工程,2019,47(2):26-33.

Ma Pengfei, Wang Xin, Li Donghui, et al. Technology and development of compatibilization of polymer blends[J]. Materials Engineering, 2019, 47(2):26-33.

[2] Taguetap A, Cassagnau P, Lopez-Cuesta J M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(8):1526-1563.

[3] Gubbels F, Jerome R, Vanlathem E, et al. Kinetic and thermodynamic control of the selective localization of carbon black at the interface of immiscible polymer blends[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10(5):1227-1235.

[4] Xiang F, Wang Y, Shi Y, et al. Morphology and mechanical property changes in compatibilized high density polyethylene / polyamide 6 nanocomposites induced by carbon nanotubes [J]. Polymer International, 2012, 61(8):1334-1343.

[5] Chen J, Shi Y Y, Yang J H, et al. A simple strategy to achieve very low percolation threshold via the selective distribution of carbon nanotubes at the interface of polymer blends[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(42):22398.

[6] 刘丛丛,伍社毛,张立群. 热塑性弹性体的研究进展[J]. 化工新型材料, 2008, 36(8):17-21.

Liu Congcong, Wu Shemao, Zhang Liqun. Research progress of thermoplastic elastomers[J]. Advanced Chemical Materials, 2008, 36(8):17-21.

[7] 王卫卫,邱桂学,田秋选,等. 聚烯烃热塑性弹性体 POE 官能化及其应用[J]. 弹性体, 2007, 17(5):71-74.

Wang Weiwei, Qiu Guixue, Tian Qiuxuan, et al. POE functionalization of polyolefin thermoplastic elastomers and their applications[J]. Elastomers, 2007, 17(5):71-74.

[8] 汪多仁. PA12 的生产与应用[C]. 2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会,余姚,2002.

Wang Duoren. Production and application of PA12[C]. 2002 China Engineering Plastics Processing and Application Technology Seminar, Yuyao, 2002.

[9] Sumita M, Sakata K, Asai S, et al. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black[J]. Polymer Bulletin, 1991, 25:265-271.

[10] Barber A H, Cohen S R, Wagner H D. Static and dynamic wetting measurements of single carbon nanotubes[J]. Physical Review Letters, 2004, 92(18):186103.

[11] Owens D K, Wendt R C. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1969, 13(8):1741-1747.

[12] Dey P, Naskar K, Dash B, et al. Selective dispersion of carbon fillers into dynamically vulcanized rubber / plastic blends: A thermodynamic approach to evaluate polymer reinforcement and conductivity enhancement[J]. RSC Advances, 2015, 5(40):31886-31900.

P-(CL-EA-CL) 与 PLLA 共混电纺成膜,并对纤维膜进行 DSC、接触角、SEM、力学性能、降解行为及细胞毒性表征。通过比较发现相比纯 PLLA 纤维膜, P-(CL-EA-CL)-1 含量为 30% 的共混纤维膜的表面较为光滑且粗细比较均匀,整体形态较好、亲水性得到大幅度提高 (76.3°)、力学性能有所增强,拉伸强度为 11.43 MPa 且细胞毒性表现为一级毒性,具有良好的生物相容性。从组织工程的角度来看,这种材料具有较好的纤维形貌、力学性能、亲水性和生物相容性,符合组织工程支架的应用条件。

参考文献

- [1] Seyednejad H, Ghassemi A H, Nostrum C F V, et al. Functional aliphatic polyesters for biomedical and pharmaceutical applications[J]. *Journal of Controlled Release*, 2011, 152(1):168–176.
- [2] Edlund U, Albertsson A C. Polyesters based on diacid monomers[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2003, 55(4):585–609.
- [3] Sun H, Meng F, Dias A A, et al. α -Amino acid containing degradable polymers as functional biomaterials: Rational design, synthetic pathway, and biomedical applications[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(6):1937–1955.
- [4] Winnacker M, Rieger B. Poly(ester amide)s: Recent insights into synthesis, stability and biomedical applications[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 46(7):7039–7046.
- [5] Feng Y, Lu J, Behl M, Rieger G. Progress in depsipeptide-based biomaterials[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2010, 10(9):1008–1021.
- [6] Deming T J. Methodologies for preparation of synthetic block copolypeptides: Materials with future promise in drug delivery[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2002, 54(8):1145–1155.
- [7] Feng Yakai, Chen Chengbin, Zhang Li, et al. Synthesis and characterization of novel copolymers based on 3(S)-methylmorpholine-2,5-dione[J]. *Transactions of Tianjin University*, 2012, 18(5):315–319.
- [8] Stavila E, Alberda van Ekenstein G O R, Woortman A J J, et al. Lipase-catalyzed ring-opening copolymerization of ϵ -caprolactone and β -lactam[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(1):234–241.
- [9] Clément G, Manisha G, Abdelaziz L, et al. Synthesis and characterization of poly(ester amide amide)s of different alkylene chain lengths[J]. *Polymer Bulletin*, 2018, doi:10.1007/s00289-018-2361-7.
- [10] Wu J, Mutschler M A, Chu C C. Synthesis and characterization of ionic charged water soluble arginine-based poly(ester amide) [J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 2011, 22(3):469–479.
- [11] Fonseca A C, Serra A C, Coelho J F J, et al. Novel poly(ester amide)s from glycine and L-lactic acid by an easy and cost-effective synthesis[J]. *Polymer International*, 2013, 62(5):736–743.
- [12] 陶友华. 基于内酰胺开环聚合的氨基酸聚合新方法 [J]. *高分子学报*, 2016(9):1151–1159.
- [12] Tao Youhua. New polymerization methodology of amino acid based on lactam polymerization[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016(9):1151–1159.
- [13] Fonseca A C, Coelho J F J, Gil M H, et al. Poly(ester amide)s based on L-lactic acid oligomers and glycine: the role of the central unit of the L-lactic acid oligomers and their molecular weight in the poly(ester amide)s properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2014, 71(12):3085–3109.
- [14] Feng Y, Guo J. Biodegradable Polydepsipeptides[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2009, 10(2):589–615.
- [15] Gu Shuying, Yang Ming, Tao Yu, et al. Synthesis and characterization of biodegradable lactic acid-based polymers by chain extension[J]. *Polymer International*, 2008, 57(8):982–986.
- [16] Buckwalter D J, Dennis J M, Long T E. Amide-containing segmented copolymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 45:1–22.
- [17] Elsayy M A, Kim K H, Park J W, et al. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 79:1346–1352.
- [13] Zhai W, Sun R, Sun H, et al. Segregated conductive CNTs / HDPE / UHMWPE composites fabricated by plunger type injection molding[J]. *Materials Letters*, 2018, 229:13–16.
- [14] Du F, Scogna R C, Zhou W, et al. Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity[J]. *Macromolecules*, 2004, 37:9048–9055.
- [15] Wang W, Cao Y, Wang J, et al. The gelation behaviors of the reactive blends of nylon 1212 and functional elastomer[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(17):5755–5762.
- [16] Lyu F C, Wang Y F, Song Y, et al. A facile rheological approach for the determination of “super toughness point” of nylon1212 / POE-g-MAH / MWCNT nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 177:73–80.

(上接第 6 页)