

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.03.002

生物基聚酰胺510/聚醚胺热塑性弹性体的合成与性能

廖名熹¹, 易勇², 李建林², 王春花², 许建雄¹, 王文志²

(1. 湖南工业大学生命科学与化学学院, 湖南株洲 412000; 2. 湖南工业大学包装与材料工程学院, 湖南株洲 412000)

摘要:以生物基戊二胺、生物基癸二酸以及聚醚胺(E600)为原料,采用两步法合成了一系列不同E600盐(由癸二酸及E600反应制备)含量的生物基聚酰胺510(PA510)/E600热塑性弹性体,研究了E600盐含量对弹性体化学结构、热性能和结晶性能、力学性能、生物相容性和相对黏度的影响。结果表明,合成的弹性体与预期结构一致,其结晶类型主要表现为 γ 晶型,但E600的加入导致晶型有向 α 晶型转变的趋势;随着E600盐含量增加,弹性体的初始分解温度、熔融温度、结晶温度和玻璃化转变温度逐渐下降,强度、刚性、硬度和相对黏度也呈下降趋势,但韧性得到大幅提升。当E600盐质量分数为20%时,PA510/E600热塑性弹性体的初始分解温度高于390℃,断裂伸长率达到813%,较PA510提高了约17倍。通过体外细胞毒性试验和溶血试验评估了弹性体的生物相容性,将E600盐质量分数为20%的PA510/E600热塑性弹性体在37℃下分别与L929小鼠成纤维细胞共培养24h、与4%红细胞悬液共培养1h,发现细胞存活率大于95%、溶血率低于5%。上述结果表明,制备的PA510/E600热塑性弹性体具有良好的热稳定性、韧性以及生物相容性,可望用作医疗介入材料。

关键词:生物基;聚酰胺510;聚醚胺;热塑性弹性体;生物相容性

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)03-0007-09

Synthesis and properties of bio-based polyamide 510/polyetheramine thermoplastic elastomer

LIAO Mingxi¹, YI Yong², LI Jianlin², WANG Chunhua², XU Jianxiong¹, WANG Wenzhi²

(1. College of Life Science and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412000, China;

2. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412000, China)

Abstract : Using bio-based pentanediamine, bio-based decanedioic acid and polyetheramine (E600) as raw materials, a series of bio-based polyamide 510 (PA510)/E600 thermoplastic elastomers with different E600 salt (prepared with reaction of decanedioic acid and E600) contents were synthesized by two-step method. The effects of E600 salt content on the chemical structure, thermal and crystallization properties, mechanical properties, biocompatibility and relative viscosity of the elastomers were studied. The results show that the chemical structures of PA510/E600 thermoplastic elastomers are consistent with the predetermined structures, and the crystal types of the elastomers are mainly γ -form, but the addition of E600 leads to the transformation of the crystal form to α -form. With the increase of E600 salt content, the initial decomposition temperature, melting temperature, crystallization temperature and glass transition temperature of the elastomer gradually decrease, and the strength, rigidity, hardness and relative viscosity also decrease, but the toughness is significantly improved. When the mass fraction of E600 salt is 20%, the initial decomposition temperature of the elastomer is higher than 390℃, and the elongation at break reaches 813%, which is about 17 times higher than that of PA510. The biocompatibilities of the elastomers were evaluated by in vitro cytotoxicity test and hemolysis test. PA510/E600 thermoplastic elastomer with 20 wt% E600 salt was co-cultured with L929 mouse fibroblasts at 37℃ for 24 h and co-cultured with 4% red blood cell suspension at 37℃ for 1 h, respectively. It is found that the cell survival rate is higher than 95% and the hemolysis ratio is less than 5%. The above results show that the prepared PA510/E600 thermoplastic elastomers have good thermal stability, toughness and biocompatibilities, and they are expected to be used as medical interventional materials.

Keywords : bio-based ; polyamide 510 ; polyetheramine ; thermoplastic elastomer ; biocompatibility

通信作者: 王文志, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为聚酰胺材料

收稿日期: 2025-01-10

引用格式: 廖名熹, 易勇, 李建林, 等. 生物基聚酰胺510/聚醚胺热塑性弹性体的合成与性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(3): 7-15.

LIAO Mingxi, YI Yong, LI Jianlin, et al. Synthesis and properties of bio-based polyamide 510/polyetheramine thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(3): 7-15.

根据弹性体是否可塑化,可将弹性体分为热塑性弹性体和热固性弹性体。热固性弹性体是传统橡胶,而热塑性弹性体被称为第三代橡胶,是一种在室温下展现橡胶弹性而在高温下可进行塑化加工的高分子材料^[1]。热塑性弹性体通常由低玻璃化转变温度的软段聚合物和高玻璃化转变温度(高于室温)或高熔融温度的硬段聚合物组成^[2],具备良好的弹性和可重复加工的特性^[3],其性能可通过调整硬段与软段的比例或长度进行优化,这些特点使热塑性弹性体在传统橡胶和塑料中更具竞争力。随着科技的进步与发展,热塑性弹性体在生物医学设备^[4]、食品包装^[5]、机械部件^[6]、建筑材料、电子设备^[7]及汽车行业^[8]等商业应用中愈加受欢迎^[9]。

热塑性聚酰胺弹性体(TPAEs)因其卓越的物理力学性能和良好的商业潜力,近年来受到研究者广泛关注^[10]。TPAEs属于(AB)_n型嵌段共聚物,由聚酰胺硬段与聚酯或聚醚软段共同缩聚而成^[5]。聚酰胺硬段具有较高的熔融温度和玻璃化转变温度,其物理交联点通过结晶形成,在室温下表现为玻璃态或结晶态^[11],从而赋予TPAEs高的强度。相较而言,聚醚或聚酯软段来源于低分子量的结晶或非晶态聚合物,如聚乙二醇(PEG)、聚己内酯(PCL)、聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG)等,使TPAEs展现出良好的弹性。近期研究者通过改进制备工艺及设计新型聚酰胺硬段不断改善TPAEs的性能。Chen等^[12]运用二元酸作为扩链剂,合成含有氨基和羧基端基的功能性软段,接着与己内酰胺进行开环聚合,通过酰胺交换反应实现硬段分子量均一化。Fu等^[13]选择首次工业化的双数长碳链聚酰胺材料尼龙1212作为TPAEs的硬段,采用两步熔体缩聚法,合成了一种具有优异力学性能的形状记忆TPAEs。Ma等^[14]选择多功能环氧化合物作为扩链剂增加TPAEs的熔体黏弹性,解决了TPAEs因线性分子链结构导致其熔体黏弹性较低,难以获得较低密度的发泡材料的问题。Chen等^[15]采用尼龙6(PA6)和聚苯醚作为硬链段与软链段,制备出具有良好湿敏性能的TPAEs。但这些文献研究的TPAEs基本来自石油基材料,而目前对生物基TPAEs的研究较少。

生物基聚酰胺材料尼龙510(PA510)由蓖麻油中提取的癸二酸和源自玉米的1,5-戊二胺缩聚而成^[16],因其原料来源绿色环保,在可持续发展和节能减排方面具有显著价值。此外,与开发最早、使用

量最大的聚酰胺材料PA6相比,生物基PA510表现出更低的吸水率和更优异的尺寸稳定性,同时还具备良好的热稳定性^[17]。因此,采用生物基PA510作为TPAEs的硬段不仅在TPAEs可持续绿色发展具有重要意义,而且在提升TPAEs性能上展现出巨大的潜力。另外,在制备TPAEs过程中,采用双氨基封端的聚醚胺作为软段,相比采用PEG作为软段时发生的酯交换反应要更加简便^[18],只需在成盐时调节pH值即可,降低了成本。因此,笔者以生物基戊二胺、生物基癸二酸和聚醚胺为原料,采用两步法制备生物基PA510/聚醚胺热塑性弹性体,并对其结构、热性能、结晶性能、力学性能、生物相容性进行了系统的研究,从而为生物基TPAEs的制备和应用提供借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原材料

生物基癸二酸:纯度为99.8%,河北凯德生物材料有限公司;

生物基戊二胺:纯度为99.5%,黑龙江伊品新材料有限公司;

聚醚胺(后文简称为E600):CAED-600,纯度为99.5%,扬州晨化新材料股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高温高压聚合反应釜:GSHA-5 10L,威海市行雨化工试验器械有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:JYH-127 Frontier,美国珀金埃尔默有限公司;

核磁共振仪:BRUKER PLUS 600MHz,德国布鲁克有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA 209 F1,德国耐驰(上海)机械仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 204 F1,德国耐驰(上海)机械仪器有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:Rigaku SmartLab SE,日本理学公司;

动态热机械分析仪:DMA 24Z E Artemis,德国耐驰公司;

乌氏黏度计:NWC-4,上海思尔达科学仪器有限公司;

微机控制电子万能(拉力)试验机:CMT 4104,美特斯工业系统(中国)有限公司深圳分公司;

悬臂梁冲击试验机:HT-843-5.5D,广东宏拓仪

器科技有限公司;

酶标仪:K3 Plus,上海宝予德科技仪器有限公司;

邵氏硬度计:HS-D,上海奕纵精密仪器有限公司。

1.3 生物基PA510/E600热塑性弹性体的合成

1.3.1 PA510盐与E600盐的制备

首先,将生物基癸二酸、生物基戊二胺按物质的量比1:1加入到不锈钢容器中,再加入去离子水,室温下搅拌约40 min,至溶液均一,得到PA510盐。按照同样的方法,将室温调整为80 °C水浴加热,制备E600与生物基癸二酸的盐溶液,得到E600盐。

1.3.2 生物基PA510/E600热塑性弹性体的制备

通过将PA510盐和E600盐缩聚合成生物基PA510/E600热塑性弹性体(后文简称为PA510/E600弹性体)。首先将PA510盐水溶液与E600盐水溶液

投放到10 L高温高压聚合反应釜中,再加入适量纯水,用氮气置换反应釜中的气体3次;开始加热并搅拌,温度达到140~150 °C时维持1~2 h,再逐渐升温至220 °C,当釜内压力升至2.0 MPa时,微开排气阀使压力稳定在2.0 MPa约30 min;然后加快排气速度,缓慢释放釜内压力,排气过程约2 h,待釜内压力降为0 MPa,开始抽真空,每15 min负压增加0.015 MPa,待釜内压力调节为-0.09 MPa后继续反应15 min即可得到一系列的生物基PA510/E600弹性体。不同E600盐含量的生物基PA510/E600弹性体简称为E600-x%,其中x%表示E600盐的质量分数(例如E600-5%是由2 850 g PA510盐和150 g E600盐合成的,E600盐质量分数为5%)。生物基PA510/E600弹性体的合成路线如图1所示。

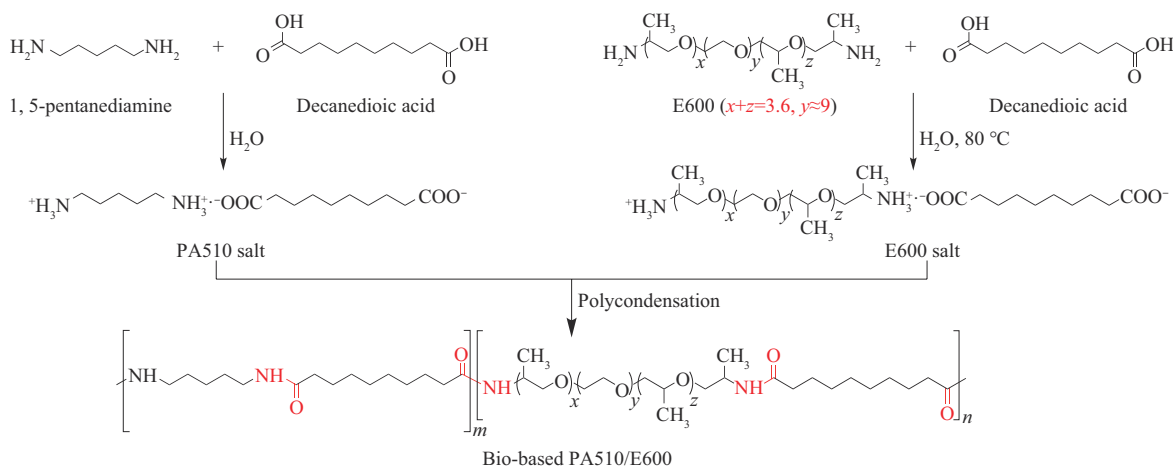


图1 生物基PA510/E600弹性体的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of bio-based PA510/E600 elastomer

1.4 测试与表征

1.4.1 结构表征

FTIR表征:利用FTIR仪确定样品各种官能团的存在,以及各样品之间官能团的差异,波数范围为675~4 000 cm^{-1} 。

核磁共振氢谱(^1H NMR)表征:将5~10 mg样品溶于0.5 mL氘代硫酸中进行结构表征。

1.4.2 热性能和结晶性能测试

TG测试:将样品从40 °C以10 °C/min升温到600 °C,测试样品的热稳定性。

DSC测试:在20~250 °C范围内以10 °C/min的速率先升温后降温再升温,测试样品的结晶性能。

动态热机械分析测试:参照ISO 6721-11:2019,采用80 mm×10 mm×4 mm的标准尺寸样条,在拉伸模式下,以5 °C/min的升温速率测试-60~150 °C温

度范围内样品的动态力学性能。

XRD表征:Cu/K α 1射线,扫描速率5°/min,连续扫描,扫描范围 2θ 为5°~90°。

1.4.3 力学性能测试

拉伸性能按照GB/T 1040.2-2022进行测试,采用150 mm×10 mm×4 mm的标准尺寸样条,标距为50 mm,拉伸速率为20 mm/min。

弯曲性能按照GB/T 9341-2008进行测试,采用80 mm×10 mm×4 mm的标准尺寸样条,测试速率为2 mm/min。

悬臂梁缺口冲击强度按照GB/T 1843-2008进行测试,采用底部缺口半径为0.25 mm的80 mm×10 mm×4 mm标准尺寸样条。

邵氏D硬度按照GB/T 2411-2008进行测试,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm。

1.4.4 体外细胞毒性试验

按照 GB/T 16886.5-2017 进行试验。

浸提液的制备:使用 E600-20% 弹性体制备 0.2 g/mL 的浸提液,浸提溶剂为完全培养基,在 37 °C、浓度为 5% 的 CO₂ 培养箱中浸提 24 h。

铺板:按 2 000 个/孔接种细胞(在 3 个孔中只加完全培养基,不加细胞,作为空白组)。

药物的添加:①试验组,100 μL/孔的弹性体浸提液;②对照组,100 μL/孔的日常培养所使用的完全培养基;③空白组,在无细胞的 3 个孔中加 100 μL/孔的完全培养基。

细胞计数试剂盒-8 (CKK-8)法:在酶标仪上测定各组波长为 450 nm 处的吸光度。

1.4.5 溶血试验

按照 ASTM F756-00 进行试验。

4% 红细胞悬浮液的制备:将全血装入 10 mL 离心管,以 3 000 r/min 离心 15 min,去掉上清液,加入磷酸盐缓冲溶液(PBS)清洗后再次离心去掉上清液,反复清洗 4 次;用移液枪吸取 400 μL 红细胞至 10 mL 的 PBS 中,得到 4% 的红细胞悬浮液。

共培养:①试验组,取 10 mg E600-20% 置于 1 mL 的 4% 红细胞悬浮液中;②阳性对照组,取 10 μL 1% 的曲拉通 X-100 (Triton X-100)置于 1 mL 的 4% 红细胞悬浮液中;③阴性对照组,取 10 μL PBS 置于 1 mL 的 4% 红细胞悬浮液中。每组均设置 3 个平行试验,在 37 °C 下恒温培养 1 h。

结果检测:用紫外分光光度计测量 540 nm 处的吸光度。按照式(1)计算溶血率。

$$R_H = (D_{E600} - D_{PBS}) / (D_{Triton X-100} - D_{PBS}) \quad (1)$$

式中: R_H 为溶血率; D_{E600} , D_{PBS} , $D_{Triton X-100}$ 分别为弹性体样品、阴性对照组、阳性对照组的吸光度。

1.4.6 相对黏度测试

采用毛细管直径为 1.0 mm 的乌氏黏度计进行相对黏度测试,将样品溶解于 1 g/dL 浓硫酸中,随后在 (25.00±0.01) °C 的恒温水槽中稳定 30 min 后进行测试。分别测定纯溶剂和聚酰胺溶液的流出时间 t_1 和 t_2 。相对黏度 η_r 计算公式见式(2)。

$$\eta_r = t_2 / t_1 \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 结构表征结果分析

图 2a 为 PA510 及 PA510/E600 弹性体的 ¹H NMR 谱图。在 PA510 的谱图中,化学位移 $\delta=3.52, 2.67,$

1.73 处的峰分别来自图 2a 中 d, c, b 处的氢原子, $\delta=1.34$ 处的峰对应于剩下各链段中间的氢。生物基 PA510/E600 弹性体上氢的峰位置与 PA510 的相吻合, $\delta=3.89, 4.37$ 处的峰来自图 2a 中 e 和 f 处的氢原子。

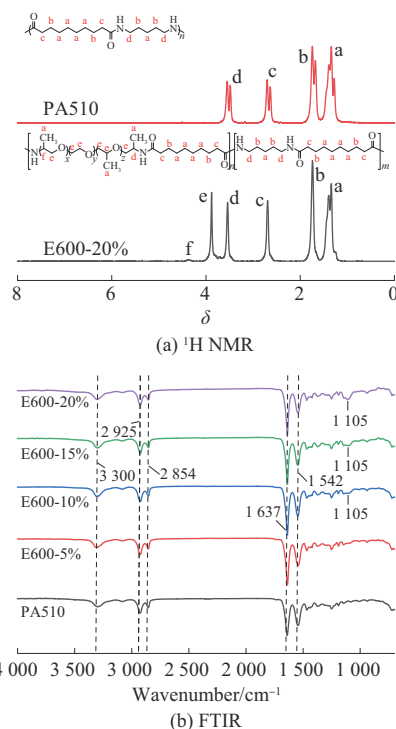


图2 PA510及PA510/E600弹性体的结构表征结果
Fig. 2 Structural characterization results of PA510 and PA510/E600 elastomers

图 2b 为 PA510 及 PA510/E600 弹性体的 FTIR 谱图。图 2b 中 3 300 cm⁻¹ 左右的峰归属于酰胺中 N—H 的伸缩振动吸收峰; 2 925 cm⁻¹ 和 2 854 cm⁻¹ 处的峰为不对称和对称的 C—H 伸缩振动吸收峰; 1 637 cm⁻¹ 处的峰为酰胺中 C=O 的伸缩振动峰。以上为酰胺 I 带特征峰^[19]。1 542 cm⁻¹ 左右处的峰为 N—H 面内弯曲和 C—N 伸缩振动的组合吸收峰, 以上为酰胺 II 带特征峰。这些基团峰的出现证明了产物中有酰胺键的存在^[20]。1 105 cm⁻¹ 处的吸收峰为醚键 C—O—C 的特征峰^[21], 随着 E600 盐含量的增加, 1 105 cm⁻¹ 处的伸缩振动峰强度逐渐增大, 说明弹性体中醚键基团比例增加^[22]。从上述结果可以得出结论, 目标弹性体成功合成, 具有预期的化学结构。

2.2 热性能及结晶性能测试结果分析

图 3 为 PA510 及 PA510/E600 弹性体的 TG 曲线。由图 3 可知, 生物基 PA510 及其弹性体在

100 °C出现了一个约1%的热失重台阶,这个阶段为PA510及弹性体中水的蒸发过程^[23];第2阶段为主失重阶段,当温度升至380 °C以上时,热失重速率迅速增大,PA510及弹性体依次开始分解。将生物基PA510及其弹性体在失重5%时的温度($T_{5\%}$)作为初始分解温度,当E600盐质量分数分别为0%,5%,10%,15%和20%时, $T_{5\%}$ 分别为426.5,409.8,402.6,399.3,390.2 °C。可以看出,随着E600盐含量的增加,生物基PA510/E600弹性体初始分解温度逐渐降低,这是因为弱极性醚键(C—O—C)浓度在逐渐增加。E600-20%初始分解温度仍有390.2 °C,虽然相比PA510的初始分解温度有明显的降低,但其热稳定性仍优于许多TPAEs,如含聚乙二醇(PEG)的PA6弹性体(320 °C)^[24]、含聚丁二醇(PDMG)的PA6弹性体(364 °C)^[25]、含聚二甲基硅氧烷(PDMS)的PA6弹性体(339 °C)^[26]、含聚酯的尼龙610弹性体(344 °C)^[27]。实验结果表明,生物基PA510/E600弹性体拥有良好的热稳定性,具有更宽的加工温度,因而具有更加广泛应用的可能性。

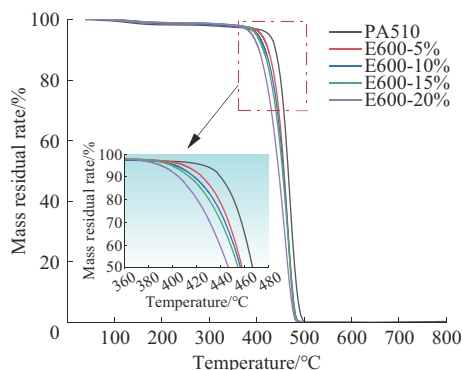


图3 PA510及PA510/E600弹性体的TG曲线

Fig. 3 TG curves of PA510 and PA510/E600 elastomers

图4为PA510及PA510/E600弹性体的XRD谱图。从图4可以看到PA510及生物基PA510/E600弹性体均出现一个较宽的衍射峰,即 $2\theta=21^\circ$ 处的 γ

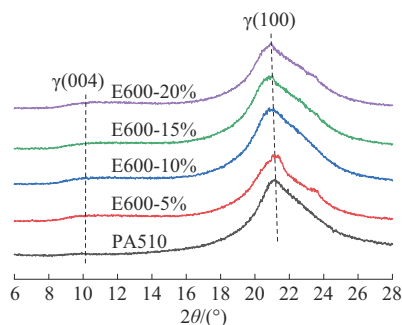


图4 PA510及PA510/E600弹性体的XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of PA510 and PA510/E600 elastomers

(100), $2\theta=10^\circ$ 左右对应于晶体的反射平面 $\gamma(004)$,这些结果表明PA510和弹性体有序结构的存在^[28]。随E600盐含量增加,图4中生物基PA510/E600弹性体 $\gamma(100)$ 处的衍射峰向左发生偏移,表明E600的加入使晶胞发生晶格畸变,晶面间距变大。与生物基PA510相比,生物基PA510/E600弹性体在 2θ 大约为 23° 的位置出现了微弱的肩峰,说明软段的加入导致晶型有向 α 晶型转变的趋势,这是因为分子链段运动能力增强,PA510结晶域聚集了更多硬段PA510链^[28]。

图5为PA510及PA510/E600弹性体的DSC曲线,相关数据列于表1。由图5和表1看出,第2次DSC升温过程中,样品出现了冷结晶现象,这是由于随着温度逐渐升高至冷结晶温度(T_{cc})附近时,分子链段运动能力增强,部分PA510分子链进入晶格,形成氢键相互作用,发生冷结晶现象,即发生了晶

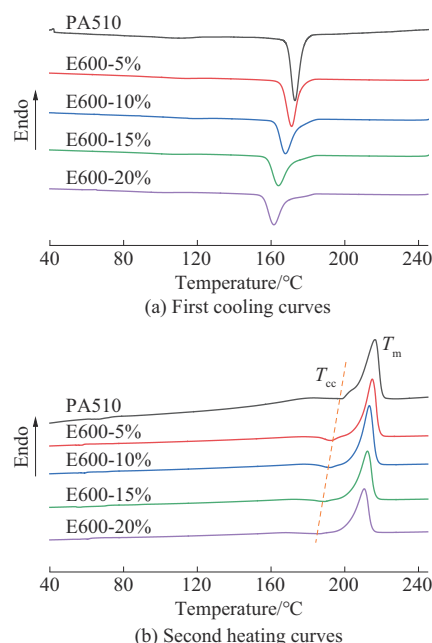


图5 PA510及PA510/E600弹性体的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of PA510 and PA510/E600 elastomers

表1 PA510及PA510/E600弹性体DSC热力学数据

Tab. 1 DSC thermodynamic data of PA510 and PA510/E600 elastomers

Samples	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PA510	197.9	216.2	172.9	66.54	52.91
E600-5%	192.7	215.0	171.1	64.97	49.84
E600-10%	191.2	213.5	168.3	64.06	46.80
E600-15%	188.2	212.5	164.2	56.61	45.85
E600-20%	186.1	210.5	161.8	51.23	43.55

Notes: T_{cc} is cold crystallization temperature; T_m is melting temperature; T_c is crystallization temperature; ΔH_m is enthalpy of melting; ΔH_c is enthalpy of crystallization.

格畸变^[28]。随着E600盐含量的增加,各样品的结晶峰和熔融峰均向低温方向移动,熔融焓(ΔH_m)和结晶焓(ΔH_c)都逐渐减小,意味着弹性体的结晶度、熔融温度(T_m)和结晶温度(T_c)均降低,这是因为非晶相E600含量的增加和弱极性醚键(C—O—C)浓度的升高影响了硬段PA510的结晶^[29-31]。

图6为PA510及PA510/E600弹性体的动态热机械分析结果。图6a中各曲线出现了最强损耗峰,根据高聚物转变松弛理论,此峰表示弹性体分子链段出现松弛运动,体系由玻璃态向高弹态发生转变,即 α 松弛,根据ISO 6721-11:2019,此峰值对应的温度可确定为玻璃化转变温度。由图6b看出,弹性体的玻璃化转变温度随着E600盐含量的增加逐渐降低,当E600盐质量分数从5%增加到20%时,玻璃化转变温度从19.7℃下降到-17.2℃,这是由软段含量增加造成的,这一趋势表明刚性PA510段和柔性E600段在非晶区形成了一个混合相^[29]。

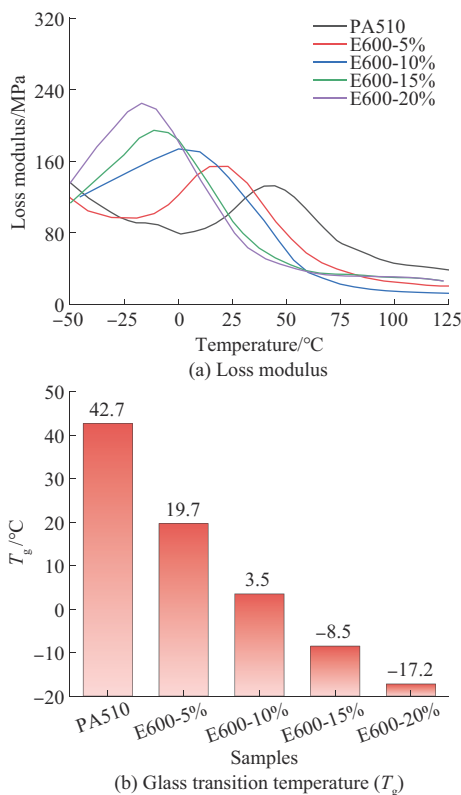


图6 PA510及PA510/E600弹性体的动态热机械分析结果
Fig. 6 Dynamic thermo-mechanical analysis results of PA510 and PA510/E600 elastomers

2.3 力学性能测试结果分析

图7为PA510及PA510/E600弹性体的拉伸性能。由图7a可以看出,所有生物基弹性体样品在拉伸过程中都表现出明显的屈服行为,这与高结晶度

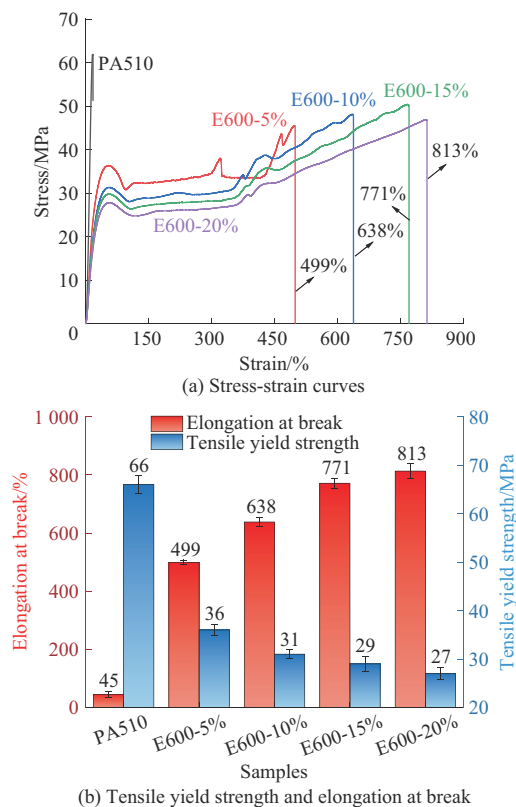


图7 PA510及PA510/E600弹性体的拉伸性能

Fig. 7 Tensile properties of PA510 and PA510/E600 elastomers

的PA510相有关,当外力超过生物基弹性体的弹性极限时,弹性体分子链会发生拉伸取向,导致塑性变形^[32-33]。

生物基弹性体的拉伸曲线中出现的多个峰值不能被忽视,这些峰值代表了半结晶聚合物的二次屈服^[34-35],半结晶聚合物的二次屈服受温度和聚合物结晶度等因素的影响。由于E600盐含量较低,弹性体的结晶度较高且又具有一定的韧性,从而出现多个峰值。由图7b可以看出,随着E600盐含量即聚醚软段比例的增加,弹性体的拉伸屈服强度从PA510的66 MPa降低至27 MPa,二次屈服时的峰也逐渐变小,这预示着微观结构发生了变化,非晶聚醚相软段逐渐变得连续。因此,当软段含量达到一定程度时,晶畴数量可以忽略不计,弹性体将难以抵抗外力。E600的加入使生物基PA510/E600弹性体的断裂伸长率较生物基PA510有了大幅的提高。当E600盐的质量分数增加到20%时,断裂伸长率为813%,较PA510提高了约17倍。

图8为PA510及PA510/E600弹性体的弯曲强度和弯曲模量,表2为各弹性体的缺口冲击强度和邵氏D硬度数据。从图8和表2可以看出,PA510/

E600 弹性体的弯曲强度、弯曲模量、邵氏 D 硬度均随着 E600 盐含量的增加不断降低,缺口冲击强度与 E600 盐含量呈正相关,直至 E600 盐质量分数达 15% 时,材料无法被冲断,这是因为软链段的增加使酰胺键的密度降低,分子链刚性减弱,分子间作用力减弱,分子链更易于运动,使得材料的强度、刚性和硬度降低,韧性更好。聚醚的引入可以适当调整弹性体的力学性能,使 PA510 基弹性体有更广泛的应用。

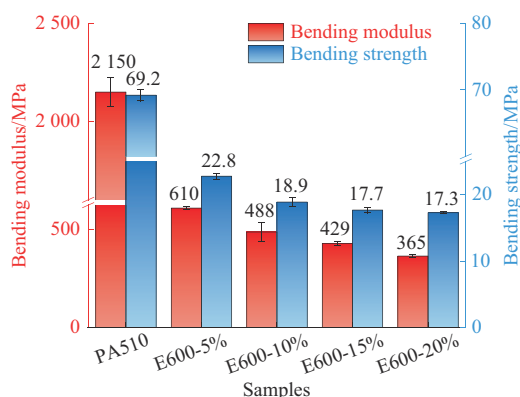


图8 PA510 及 PA510/E600 弹性体的弯曲性能

Fig. 8 Bending properties of PA510 and PA510/E600 elastomers

表2 PA510 及 PA510/E600 弹性体缺口冲击强度和邵氏 D 硬度数据

Tab. 2 Notched impact strength and Shore D hardness data of PA510 and PA510/E600 elastomers

Samples	Notched impact strength/ (kJ·m ⁻²)	Shore D hardness
PA510	5.33±0.2	78±1.2
E600-5%	18.16±1.5	69±0.9
E600-10%	45.22±2.0	67±0.8
E600-15%	NB	63±1.0
E600-20%	NB	60±0.7

Note: NB is not broken.

2.4 生物相容性测试结果分析

在热性能及力学性能测试结果中,E600-20% 具有相对较好的热稳定性和优良的韧性,在介入材料领域具有较高的应用潜力,为了进一步探究 E600-20% 的生物相容性,测试了 E600-20% 的细胞相容性和血液相容性。

按照 GB/T 16886.5-2017,对 E600-20% 材料进行了体外细胞毒性试验。图 9 为 E600-20% 浸提液与 L929 小鼠成纤维细胞共培养后在倒置显微镜下观察的细胞形态,由图 9 看出,加入 E600-20% 浸提液的试验组中,细胞无漂浮现象出现,形态饱满,与对照组无明显差别^[36]。

酶标仪检测结果如下(每个组别含 3 个平行试

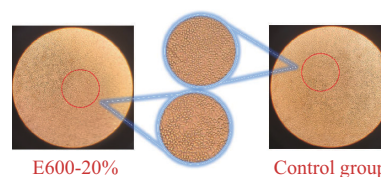


图9 E600-20% 体外细胞毒性试验结果(浸提液与细胞共培养 24 h 后的细胞形态)

Fig. 9 E600-20% in vitro cytotoxicity test result (cell morphology after co-culture of extract with cells for 24 h)

验):E600-20% 弹性体试验组的吸光度值记为 A_s , 分别为 1.038, 1.031, 0.989;对照组的吸光度值记为 A_c , 分别为 1.039, 1.036, 0.970;空白组的吸光度值记为 A_b , 分别为 0.305, 0.298, 0.333。利用公式(3)可计算得到细胞存活率 R 。

$$R = \frac{A_s - A_b}{A_c - A_b} \times 100\% \quad (3)$$

计算得出的细胞存活率为 99.9%, 99.3%, 103%, 均大于 95%, 平行试验结果均在误差范围 (5%) 内,说明 E600-20% 弹性体有着良好的细胞相容性。

作为介入材料,E600-20% 弹性体不可避免地与体内的血液直接接触。血液相容性作为重要的参考标准之一,被用来评估生物材料是否适用于体内。溶血试验按照美国材料与试验学会 ASTM F756-00 标准进行。将 E600-20% 弹性体试验组、阴性对照组(PBS)和阳性对照组(Triton X-100)与 4% 红细胞悬浮液在 37 °C 下共培养 1 h,得到的溶血试验照片如图 10 所示,相应的溶血率结果见表 3。由图 10 发现 E600-20% 弹性体试验组上清液的透明度与阴性对照组相同,试验组没有明显的溶血现象。经表 3

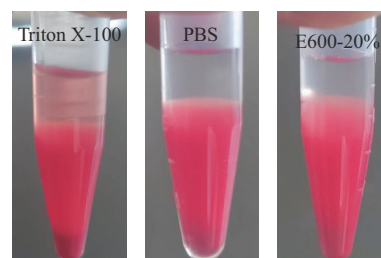


图10 E600-20% 弹性体的溶血试验照片

Fig. 10 Photographs of hemolysis tests of E600-20% elastomer

表3 E600-20% 弹性体的溶血率定量统计

Tab. 3 Quantitative statistics of hemolysis ratios of E600-20% elastomer

Samples	Hemolysis ratio/%
PBS	0
E600-20%	1.2±0.15
Triton X-100	100±5

数据分析得到E600-20%弹性体试验组的溶血率均低于5%,达到标准的要求,符合生物医学材料的安全规定^[29],证实了E600-20%弹性体可以用于非溶血材料。

2.5 相对黏度测试结果分析

表4列出PA510及PA510/E600弹性体的相对黏度。由表4看出,生物基PA510/E600弹性体的相对黏度在1.80~1.88范围内,随着E600盐含量的增加,相对黏度呈下降趋势,这是因为E600链段较长且无规性更高,在反应后期,基团之间难以进行充分反应。

表4 PA510及PA510/E600弹性体的相对黏度

Tab. 4 Relative viscosity of PA510 and PA510/E600 elastomers

Samples	Relative viscosity
PA510	2.20
E600-5%	1.88
E600-10%	1.86
E600-15%	1.82
E600-20%	1.80

3 结论

(1)采用新型生物基戊二胺、生物基癸二酸制备生物基PA510盐,用E600与生物基癸二酸制备E600盐,然后进行共聚聚合,合成了生物基PA510/E600弹性体。

(2) FTIR和¹H NMR分析表明,软段已被纳入主链,具有预期的化学结构;热分析表明,生物基PA510/E600弹性体具有良好的热稳定性,E600盐质量分数为20%时,失重5%时的温度为390.2℃;XRD结果显示,弹性体晶型有向α晶型转变的趋势;动态热机械分析结果表明PA510/E600弹性体的玻璃化转变温度在-17.2~19.7℃范围内。

(3)拉伸试验结果表明,PA510/E600弹性体拥有良好的柔韧性,其中E600-20%断裂伸长率为813%,通过简单的组分调整可获得不同的力学性能,从而使该弹性体能满足各种要求。

(4)挑选综合性能良好的E600-20%弹性体进行了生物相容性试验,体外细胞毒性平行试验中细胞存活率均大于95%,溶血平行试验中溶血率均低于5%,结果表明PA510/E600弹性体具有良好的细胞相容性和血液相容性,符合生物医学材料的安全规定。

参考文献

[1] PUENTES-PARODI A, SANTORO L A, FERREIRA I, et al. Influence of annealing on the permeation properties of a thermoplastic elastomer[J]. Polymer Engineering & Science, 2019, 59(9): 1 810–

1 817.
[2] 文敬滨, 龚光碧, 冯裕智, 等. 热塑性弹性体研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2023, 40(5): 76–82, 86.
WEN Jingbin, GONG Guangbi, FENG Yuzhi, et al. Research progress on TPE[J]. Synthetic Resins and Plastics, 2023, 40(5): 76–82, 86.
[3] GONG S, ZHAO S K, CHEN X Y, et al. Thermoplastic polyamide elastomers: Synthesis, structures/properties, and applications[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306(12). DOI: 10.1002/mame.202100568.
[4] 刘海洪, 罗璐, 张袁斌, 等. 医疗器械用热塑性弹性体的制备及耐辐照性能[J]. 化工进展, 2024, 43(2): 1 047–1 053.
LIU Haihong, LUO Lu, ZHANG Yuancheng, et al. Preparation and radiation resistance of thermoplastic elastomer for medical devices [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(2): 1 047–1 053.
[5] 严淑芬. 食品容器和儿童玩具用的新型热塑性弹性体[J]. 现代塑料加工应用, 2015, 27(5): 11.
YAN Shufen. Novel thermoplastic elastomers for food containers and children's toys[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2015, 27(5): 11.
[6] 陆志鹏, 韩顺涛, 劳志超, 等. 热塑性弹性体合成与改性的研究进展[J]. 橡塑技术与装备, 2024, 50(9): 4–9.
LU Zhipeng, HAN Shuntao, LAO Zhichao, et al. Research progress on synthesis and modification of thermoplastic elastomers[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2024, 50(9): 4–9.
[7] 崔巍, 吕占霞, 闫卫东, 等. 热塑性弹性体的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2005, 22(4): 71–75.
CUI Wei, LYU Zhanxia, YAN Weidong, et al. Advance on study of thermoplastic elastomers[J]. Synthetic Resin and Plastics, 2005, 22(4): 71–75.
[8] 朱熠. 热塑性弹性体在汽车行业的应用进展[J]. 汽车工艺与材料, 2014(12): 39–45.
ZHU Yi. Application progress of thermoplastic elastomer in automobile industry[J]. Automobile Technology & Material, 2014(12): 39–45.
[9] WANG Y, ALHASSAN S M, YANG V H, et al. Polyether-block-amide copolymer/clay films prepared via a freeze-drying method [J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 45(1): 625–630.
[10] CÉSPEDES R I N, GÁMEZ J F H, VELÁZQUEZ M G N, et al. Thermoplastic elastomers based on high-density polyethylene, ethylene-propylene-diene terpolymer, and ground tire rubber dynamically vulcanized with dicumyl peroxide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(4). DOI: 10.1002/app.39901.
[11] YANG Y Y, KONG W B, CAI X F. Preparation and characterization of a new class of poly(ether-block-amide)s via solvent free reactive processing[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(1): 490–496.

- [12] CHEN J, GONG C H, YANG C, et al. Flexible preparation of polyamide-6 based thermoplastic elastomers via amide exchange[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(20):12 018–12 029.
- [13] FU P, ZHANG J H, ZHANG Y C, et al. Shape memory thermoplastic polyamide elastomer based on PA1212[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2023, 308(4). DOI: 10.1002/mame.202200547.
- [14] MA Y F, WEN H, XIN C L, et al. Chain extension of thermoplastic polyamide elastomer and its foaming performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(22). DOI:10.1002/app.52233.
- [15] CHEN X Y, MEI S X, ZHAO W, et al. Thermoplastic polyamide elastomer based flexible humidity sensor for breath monitoring[J]. Materials & Design, 2023, 235. DOI: 10.1016/j.matdes.2023. 112438.
- [16] 陈可泉, 欧阳平凯. 生物基聚酰胺材料[M]. 北京: 科学出版社, 2021.
CHEN Kequan, OUYANG Pingkai. Bio-based polyamide materials[M]. Beijing: Science Press, 2021.
- [17] KIM H T, BARITUGO K A, OH Y H, et al. Metabolic engineering of *Corynebacterium glutamicum* for the high-level production of cadaverine that can be used for the synthesis of biopolyamide 510[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(4): 5 296–5 305.
- [18] 司虎, 戴钧明, 王树霞, 等. PEG-PET 共聚酯的制备及其结构表征[J]. 合成纤维工业, 2022, 45(3):36–40.
SI Hu, DAI Junming, WANG Shuxia, et al. Preparation and structure characterization of PEG-PET copolyesters[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2022, 45(3):36–40.
- [19] KONG W B, YANG Y Y, LIU Z M, et al. Structure-property relations of novel polyamide-6 elastomers prepared through reactive processing[J]. Journal of Polymer Research, 2017, 24(10). DOI: 10.1007/s10965-017-1326-0.
- [20] TONG X, WANG Z, ZHANG M L, et al. Synthesis, characterization and non-isothermal crystallization kinetics of a new family of poly (ether-block-amide)s based on nylon 10T/10I[J]. Polymers, 2020, 13(1). DOI:10.3390/polym13010072.
- [21] UPADHYAY D J, CUI N Y, ANDERSON C A, et al. A comparative study of the surface activation of polyamides using an air dielectric barrier discharge[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 248(1–3):47–56.
- [22] YUAN R C, FAN S, WU D Q, et al. Facile synthesis of polyamide 6 (PA6)-based thermoplastic elastomers with a well-defined microphase separation structure by melt polymerization[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9(11):1 327–1 336.
- [23] TAO L, LIU K, LI T T, et al. Preparation and properties of biobased polyamides based on 1, 9-azelaic acid and different chain length diamines[J]. Polymer Bulletin, 2020, 77(3): 1 135–1 156.
- [24] KONG W B, YANG Y Y, LIU Z M, et al. Structure-property relations of nylon-6 and polytetramethylene glycol based multiblock copolymers with microphase separation prepared through reactive processing[J]. Polymer International, 2017, 66(3):436–442.
- [25] HUANG J C, LAN J W, LIN S J, et al. Synthesis and nonisothermal crystallization kinetics of thermoplastic polyamide-6 elastomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(14). DOI: 10.1002/app.47388.
- [26] ZHANG Y Y, FAN H, LI B G. Synthesis and characterization of advance PA6-b-PDMS multiblock copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(22). DOI:10.1002/app.41114.
- [27] HAO Y J, CHEN M Y, ZHAO J B, et al. Synthesis and properties of polyesteramides having short nylon-610 segments in the main chains through polycondensation and chain extension[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(19):6 410–6 421.
- [28] PEPIN J, MIRI V, LEFEBVRE J M. New insights into the brill transition in polyamide 11 and polyamide 6[J]. Macromolecules, 2016, 49(2):564–573.
- [29] YU Y C, JO W H. Segmented block copolyetheramides based on nylon 6 and polyoxypropylene. II. Structure and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 56(8):895–904.
- [30] JIANG Q, YANG C C, LI J C. Size-dependent melting temperature of polymers[J]. Macromolecular Theory and Simulations, 2003, 12(1):57–60.
- [31] TODROS S, NATALI A N, 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):2 061–2 072.
- [32] CHEN X L, LI C Z, SHAO W, et al. The anti-static poly(ethylene terephthalate) nanocomposite fiber by *in situ* polymerization: The thermo-mechanical and electrical properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(3):1 490–1 495.
- [33] HERRERO M, NÚÑEZ K, GALLEGÓ R, et al. Sepiolite as replacement of short glass fibre in polyamide composites for injection moulding applications[J]. Applied Clay Science, 2018, 162: 129–137.
- [34] LUCAS J C, FAILLA M D, SMITH F L, et al. The double yield in the tensile deformation of the polyethylenes[J]. Polymer Engineering & Science, 1995, 35(13):1 117–1 123.
- [35] SÉGUÉLA R, DARRAS O. Phenomenological aspects of the double yield of polyethylene and related copolymers under tensile loading[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(20): 5 342–5 352.
- [36] YANG Z F, HUANG R K, ZHENG B N, et al. Highly stretchable, adhesive, biocompatible, and antibacterial hydrogel dressings for wound healing[J]. Advanced Science, 2021, 8(8). DOI: 10.1002/advs.202003627.