

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.008

L-丙交酯- ϵ -己内酯共聚物的制备与表征

王嘉豪, 罗蒙蒙, 魏际闻, 金玉顺, 刘若凡, 丁伟, 伍一波

(北京石油化工学院新材料与化工学院, 特种弹性体复合材料北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要: 为优化聚(L-丙交酯-co- ϵ -己内酯)(PLCL)共聚物的综合性能, 拓展其应用场景, 通过调控L-丙交酯(L-LA)与 ϵ -己内酯(ϵ -CL)的投料物质的量比, 采用开环聚合法合成了PLCL无规共聚物。利用傅里叶变换红外光谱、核磁共振、热重分析、差示扫描量热法、凝胶渗透色谱、原子力显微镜、X射线衍射及动态热机械分析等手段, 系统研究了投料比与共聚物化学结构、热性能、分子量及分布、结晶特性、微观形貌和力学性能的关系。结果表明, 所有合成产物均为无规共聚物, 无规度在0.72~1.13之间, 接近理想值1; 随 ϵ -CL含量增加, 共聚物5%质量损失温度从278.51 °C提升至320.32 °C, 储能模量降低, 柔韧性增强; 随L-LA含量升高, 数均分子量先减小后增大, 结晶特性向聚乳酸靠拢, 规整性显著提升, 拉伸强度从2.09 MPa升至11.87 MPa, 拉伸弹性模量从8.22 MPa升至184.13 MPa, 断裂伸长率从1 311.26%降至360.97%, 呈现典型的刚性-韧性权衡关系。研究结果明确了投料比与PLCL关键性能的量化关系, 为其在生物医用材料、环保包装领域及软骨组织工程的精准应用提供了技术支撑。

关键词: L-丙交酯; ϵ -己内酯; 共聚物; 生物降解; 生物材料

中图分类号: TQ316.342 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)09-0073-11

Preparation and characterization of L-lactide- ϵ -caprolactone copolymers

WANG Jiahao, LUO Mengmeng, WEI Jiwen, JIN Yushun, LIU Ruofan, DING Wei, WU Yibo

(School of New Materials and Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing Key Laboratory of Special Elastomer Composites, Beijing 102617, China)

Abstract: To optimize the overall properties of poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone)(PLCL) copolymers and broaden their range of applications, random PLCL copolymers were synthesised via a ring-opening polymerisation process by adjusting the molar ratio of L-lactide (L-LA) to ϵ -caprolactone (ϵ -CL). Using Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, gel permeation chromatography, atomic force microscopy, X-ray diffraction and dynamic mechanical analysis, the relationships between the feed ratio and the copolymer's chemical structure, thermal properties, molecular weight and distribution, crystallisation characteristics, microstructure and mechanical properties were systematically investigated. The results indicate that all synthetic products are random copolymers, with a randomness ranging from 0.72 to 1.13, approaching the ideal value of 1; as the ϵ -CL content increases, the 5% mass-loss temperature of the copolymer rises from 278.51 °C to 320.32 °C, the storage modulus decreases, and flexibility increases; As the L-LA content increases, the number-average molecular weight (M_n) first decreases and then increases; the crystallisation characteristics converge towards those of polylactic acid, with a significant improvement in regularity; tensile strength rises from 2.09 MPa to 11.87 MPa, the elastic modulus increases from 8.22 MPa to 184.13 MPa, whilst the strain at break decreases from 1 311.26% to 360.97%, exhibiting a typical stiffness-toughness trade-off. These results clarify the quantitative relationship between the feed ratio and the key properties of PLCL, providing technical support for its precise application in biomedical materials, eco-friendly packaging and cartilage tissue engineering.

Keywords: L-lactide ; ϵ -caprolactone ; copolymer ; biodegradable ; biomaterials

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(2025J00115), 北京市大学生创新创业训练计划项目(2026J00290)

通信作者: 金玉顺, 博士研究生, 教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子材料、生物材料合成

收稿日期: 2026-06-30

引用格式: 王嘉豪, 罗蒙蒙, 魏际闻, 等. L-丙交酯- ϵ -己内酯共聚物的制备与表征[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(9): 73-83.

WANG Jiahao, LUO Mengmeng, WEI Jiwen, et al. Preparation and characterization of L-lactide- ϵ -caprolactone copolymers[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9): 73-83.

聚乳酸(PLA)作为经美国食品和药物管理局(FDA)批准的经典可生物降解聚合物,具有优良的生物相容性、生物可降解性与可加工性^[1],在生物降解缝合线、组织工程支架、医疗器械等领域应用广泛^[2-3]。其不仅具有较高的强度和模量,能为骨组织工程等场景提供良好的机械支撑^[4],同时也存在断裂伸长率低、冲击强度不足、韧性较差等缺陷,限制了其在高应力水平下需塑性变形的场景中的应用^[5]。

聚己内酯(PCL)同样是FDA认可的生物可降解医用材料,具有良好的生物相容性与优异的力学性能,其玻璃化转变温度低(约-60℃)、熔点约60℃,展现出极佳的韧性、延展性与一定的记忆恢复性。PCL降解速度缓慢,在韧带组织工程等需要长期稳定支撑的应用中表现突出,且在有机溶剂中溶解度高、易加工成型,能够诱导组织再生并调节细胞生长分化,常被用于骨组织工程纳米纤维支架的制备^[6]。

聚(L-丙交酯-co- ϵ -己内酯)(PLCL)作为L-丙交酯(L-LA)与 ϵ -己内酯(ϵ -CL)单体共聚而成的新型生物可降解医用高分子材料,实现了刚性与柔性的分子级平衡。其中,PLA链段赋予其高强度和高模量,PCL链段贡献优异的韧性和延展性,使其具备良好的生物相容性、优异的生物可降解性、高强度及高弹性等核心优势。目前,PLCL在血管、神经、骨、韧带等多个组织修复再生领域均展现出巨大应用潜力^[7-9],例如其纳米纤维材料能良好支持细胞黏附与增殖^[10],制备的植入物可用于治疗大面积肩袖撕裂^[11],与PLA共混后经3D打印制备的支架在软骨组织工程中表现出良好的力学适配性^[12-13]。然而,PLCL存在流动性差、强度不足、易受挤出膨大影响等问题^[14]。现有加工手段多局限于静电纺丝,难以制备复杂结构医疗器械,且材料价格昂贵导致传统成型工艺成本过高,严重制约了其应用潜力的充分释放^[15]。

PLA的高强度与加工优势、PCL的高韧性与缓慢降解特性,为两者的共聚与共混改性提供了明确方向。通过调节PLA与PCL的共聚比例,可实现PLCL形变温度、降解速度的精准调控;而PLA与PLCL的共混或嵌段共聚体系,还能进一步优化材料的力学性能与打印适配性^[12,16-17],有效弥补单一材料的性能短板。投料比影响链段分布,是调控

PLCL结晶行为与力学性能的关键:高L-LA比例PLCL刚性强,高 ϵ -CL比例PLCL更柔韧,且降解速率可调。现有PLCL相关研究大多仅探究单体配比对单一热性能或结晶性能的影响^[18-19],本文以不同投料比PLCL为研究对象,在较宽的投料比范围内,结合链段序列分析、分子量演变、热性能、结晶性能、微观形貌、动态力学性能、力学性能开展全链条构效关系研究;解析了共聚物分子量“先降后升”的原因,量化组分与材料多维度性能的关联规律,针对医用软组织修复场景给出配比选型依据,弥补现有研究机理分析薄弱、多性能体系化研究不足的问题。

1 实验部分

1.1 主要原材料

L-LA:纯度98%,上海安耐吉化学有限公司;

ϵ -CL:纯度99%,上海弗珍化学试剂有限公司;

辛酸亚锡、无水甲醇:分析纯,北京国药集团化学试剂有限公司;

二氯甲烷:分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;

四氢呋喃:纯度>99%,上海阿卡姆化学试剂有限公司;

氯仿:纯度99%,福晨(天津)化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

集热式恒温磁力搅拌器:DF-101Z,巩义市予化仪器有限公司;

恒温干燥箱:DHG-9140A,上海一恒科技有限公司;

电子分析天平:AL104,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

直联旋片式真空泵:2XZ-1,上海康佳真空泵有限公司;

经济型超纯水机:YXRUP-T20UV型,上海源析科仪科技有限责任公司;

调温电热套:DZTW,保定阳光科教仪器厂;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:NICOLET 380 FTIR,美国热电公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:400M,德国布鲁克公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:Waters Alliance e2695型凝胶渗透色谱系统,2414示差折光检测器,美国Waters公司;

热重(TG)分析仪:Q500,美国TA仪器公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q2000,美国TA仪器公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8,德国布鲁克AXS有限公司;

原子力显微镜(AFM):MFP-3D Origin,英国牛津仪器Asylum Research事业部;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA-1 STAR® System,瑞士梅特勒-托利多公司;

微机控制电子万能试验机:CMT6104,深圳新三思材料检测有限公司。

1.3 PLCL的制备

将预先干燥的L-LA与ε-CL按物质的量比1:18、3:14、1:2、7:6、9:2分别取出后置于5个支口管中,再加入催化剂辛酸亚锡溶液(单体总量与辛酸亚锡的物质的量比为3 000/1)。将取好的L-LA、ε-CL和催化剂以及磁力搅拌子放入支口管中,抽真空,充氮气循环三次后接入氮气球,在氮气保护下放在油浴锅中加热至140℃进行聚合反应,反应时间为6 h。同时制备纯聚L-乳酸(PLLA)、纯PCL两组空白对照样品。分别将干燥单体L-LA、ε-CL单独分装至支口管,保持单体与辛酸亚锡物质的量比3 000:1不变,经抽真空-充氮气三次置换后通氮气保护,于140℃油浴聚合6 h,其余加料、除氧、搅拌、后处理操作均与上述共聚样品一致,得到两种均聚物纯样,用于性能对比测试。图1为聚合反应的方程式。

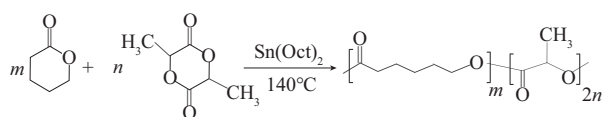


图1 L-LA与ε-CL的共聚反应方程

Fig. 1 Copolymerization reaction equation of L-LA and ε-CL

反应结束后,将产物冷却至室温,将反应产物溶解于适量的二氯甲烷中,直至完全溶解,缓慢加入沉淀剂无水甲醇,促使聚合物析出。经过多次沉淀和过滤,除去未反应的单体和低分子量杂质,最终得到纯净的PLCL共聚物。L-LA与ε-CL物质的量比1:18、3:14、1:2、7:6、9:2的样品分别记为PLLA₁-PCL₉、PLLA₃-PCL₇、PLLA₅-PCL₅、PLLA₇-PCL₃、PLLA₉-PCL₁。

1.3 测试与表征

1.3.1 FTIR测试

采用FTIR仪,用ATR法测试,扫描次数64次,

分辨率4 cm⁻¹。

1.3.2 NMR测试

采用NMR仪测试。溶剂为氘代氯仿,内标物为四甲基硅烷。

1.3.3 GPC分析

采用GPC仪测定分子量及其分布,柱温35℃、流速1 mL/min。

1.3.4 TG分析

采用TG分析仪测试。称取5~8 mg样品,将样品按10℃/min的升温速率升至600℃,氮气流速为50 mL/min。

1.3.5 DSC分析

采用DSC仪测定。氮气流速为50 mL/min,首先以10℃/min加热至200℃,消除热历史;恒温3 min后,以相同速率降至-90℃;再以10℃/min的升温速率升温至200℃。

1.3.6 XRD分析

在室温下采用X射线衍射仪测定,以Cu Kα(λ=0.154 18 nm)为辐射源,扫描范围10°~80°,扫描速率6°/min,分析共聚物结晶结构。

1.3.7 AFM表征

采用AFM测试,配制浓度为0.1 mg/mL的PLCL的二氯甲烷溶液,取5 μL滴加在新剥离的云母片上,室温干燥后,在轻敲模式下观察样品表面形貌,扫描范围为5 μm×5 μm。

1.3.8 DMA分析

采用DMA仪测试。共聚物样品加工为约20 mm×5 mm的条形试样,确保试样尺寸匹配拉伸模式装夹要求。测试温度范围为-110~150℃,升温速率为5℃/min,频率为1 Hz,振幅为10 μm。

1.3.9 拉伸性能测试

采用微机控制电子万能试验机进行测试。根据GB/T 1040.2-2022,将共聚物样品裁切为哑铃形标准试样,试样有效部分尺寸为25 mm×4 mm×1 mm。测试在室温(25℃)下进行,拉伸速率为10 mm/min,标距为20 mm。记录试样的拉伸强度、断裂伸长率和拉伸弹性模量。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

图2是PLCL共聚物的红外光谱图。共聚物PLCL的红外谱图呈现出一系列特征峰,PLLA₁-PCL₉、PLLA₃-PCL₇、PLLA₅-PCL₅分别在1 727、

1 732、1 736 cm^{-1} 处出现的吸收峰,主要是PCL酯羰基的振动峰,PLLA引入少,未出现PLLA链段的羰基伸缩振动。PLLA₇-PCL₃、PLLA₉-PCL₁分别在1 744、1 749 cm^{-1} 处出现的吸收峰,主要是PLLA酯羰基的振动峰,PCL引入少,未出现PCL链段的羰基伸缩振动峰。1 183~1 195 cm^{-1} 处的吸收峰为C—O—C的伸缩振动峰;3 000~2 839 cm^{-1} 处的吸收峰归属于共聚物中己内酯链段的—CH₂—以及乳酸单元的甲基(—CH₃)的C—H伸缩振动^[20]。图2中C=O的吸收峰为单峰。据文献报道,在PLLA-PCL嵌段共聚物的红外谱图中,羰基(C=O)峰通常裂分为双峰,而无规共聚物的羰基峰则不会发生裂分。结合这一特征及文献结论^[21],可判定本研究合成的PLCL共聚物为无规共聚物。

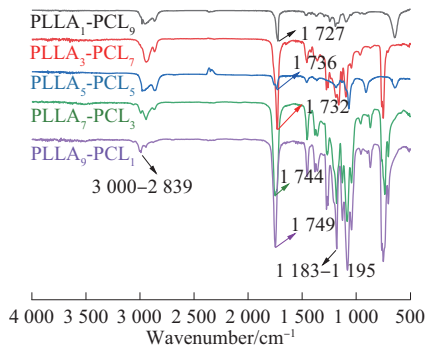


图2 PLCL的红外光谱图
Fig. 2 Infrared spectra of PLCL

2.2 ¹H-NMR分析

图3是PLLA和PLCL的¹H-NMR图,样品的核磁共振氢谱表现出6个特征峰,高场化学位移(δ)1.20~1.46处对应f位置, ϵ -CL单元的亚甲基(—CH₂—)的氢; δ =1.58~1.54处对应e位置,L-LA单元的甲基(—CH₃)的氢; δ =1.69~1.61处对应d位置, ϵ -CL单元的亚甲基(—CH₂—)的氢; δ =2.29~2.40处对应c位置, ϵ -CL单元的亚甲基(—CH₂—)的氢; δ =4.24~3.87处对应b位置, ϵ -CL单元的亚甲基(—CH₂—)的氢; δ =5.01~5.26处对应a位置,L-LA单元的次甲基(—CH—)的氢。随着共聚物中PLLA链段占比减少,PLLA链段的特征峰(如类似PLLA中a、e的峰)相对强度逐渐降低。

根据图3所示结果,对共聚物PLLA₁-PCL₉、PLLA₃-PCL₇、PLLA₅-PCL₅、PLLA₇-PCL₃、PLLA₉-PCL₁中PLA链段与PCL链段的物质的量比进行了计算,结果见表1。PLLA-PCL共聚物中PLA单元与PCL单元的物质的量比分别为1:8.18、1:2.40、

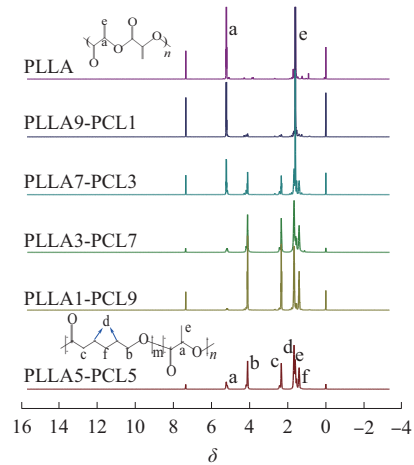


图3 PLLA和PLCL的¹H-NMR图
Fig. 3 ¹H-NMR spectra of PLLA and PLCL

表1 PLCL的¹H-NMR分析数据

Tab. 1 ¹H-NMR spectra analysis data for PLCL

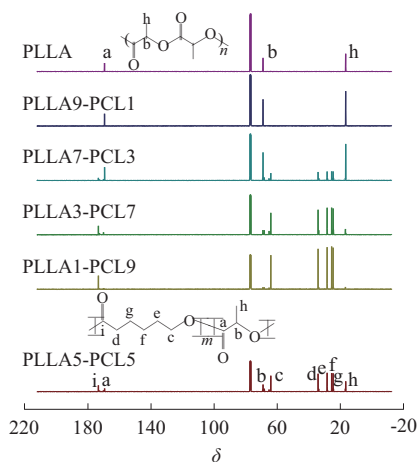
Samples	Feed molar ratio	Copolymer molar ratio	
	L-lactide: ϵ -CL	PLA: PCL	$n:m$
PLLA ₁ -PCL ₉	1:18	1:8.18	1:16.36
PLLA ₃ -PCL ₇	1:4.6	1:2.4	1:4.8
PLLA ₅ -PCL ₅	1:2	1:1.14	1:2.28
PLLA ₇ -PCL ₃	1:0.84	1:0.32	1:0.64
PLLA ₉ -PCL ₁	1:0.22	1:0.09	1:0.18

Notes: L-lactide: ϵ -CL denotes the molar ratio of L-LA to ϵ -CL in the feedstock; PLA: PCL denotes the actual molar ratio of polylactic acid units to polycaprolactone units in the segments of the copolymer; $n:m$ denotes the molar ratio of L-LA repeating units to ϵ -CL repeating units in the copolymer molecular chain (n = number of L-LA units, m =number of ϵ -CL units).

1:1.14、1:0.32、1:0.09,如图1所示,一分子丙交酯由两个乳酸单元组成,所以共聚物中的 n 与 m 物质的量比分别为1:16.36、1:4.8、1:2.28、1:0.64、1:0.18。该结果与L-LA与 ϵ -CL的投料比1:18、1:4.6、1:2、1:0.84、1:0.22的接近,说明在实验过程中所加入的CL与LA均有效地参与了共聚反应^[22]。

图4是PLLA和PLCL的¹³C-NMR图, δ =173.38和 δ =169.47处对应PCL和PLLA链段的酯羰基碳, δ =16.73处对应PLLA链段的甲基碳(—CH₃), δ =69.08处对应PLLA链段的次甲基碳, δ =64.07~24.55处对应PCL链段的五个不同亚甲基碳[—(CH₂)₅—]。因共聚物中PLLA链段占比减少,PLLA链段的特征碳峰(如类似PLLA中a、b、c的峰)相对强度逐渐降低。

从图4呈现的PLCL无规共聚物羰基区域的¹³C-NMR谱能够看出, δ =169.47和173.8处的峰,分别对应PLA链段与PCL链段的羰基碳^[23]。

图4 PLLA和PLCL的¹³C-NMR图Fig. 4 ¹³C-NMR spectra of PLLA and PLCL

在该无规共聚物的羰基谱段,存在多个相互独立的特征峰,它们各自代表着不同的分子链序列结构。其中, $\delta=173.31$ 和 172.72 的峰,分别对应“CCL/LCL”和“LCC”这两种链序列,后续将这类序列统一称为“C-L”序列; $\delta=170.22$ 、 170.16 、 170.00 以及 169.63 的峰,都归属于“CLC”“LLLC/CLLC”和“CLLL”这三种链序列,后续把这类序列统一称为“L-C”序列。另外,剩下的峰i和峰a,分别对应“CCCC”和“LLLL”序列,后续分别简称为“C-C”序列与“L-L”序列。上述所有特征峰的化学位移数值,都与文献[24-25]里的相关结果一致,这就初步说明所得聚合物是PLCL无规共聚物。

借助图4的谱图信息,并结合式(1)、式(2)和式(3),能够对该共聚物的无规度(R)进行计算^[26],结果见表2。PLLA₁-PCL₉、PLLA₃-PCL₇、PLLA₅-PCL₅、PLLA₇-PCL₃共聚物的 R 值依次为1.05、1.13、0.81、0.72,均十分接近无规度的理想值1。这一结果进一步验证了,通过此次实验所采用的合成方法,能够成功制备出具有不同共聚组成的PLCL无规共聚物。

$$\overline{L}_C = \frac{\int(C-C) + \int(C-L)}{\int(C-L)} \quad (1)$$

$$\overline{L}_L = \frac{\int(L-L) + \int(L-C)}{\int(L-C)} \quad (2)$$

$$R = \frac{1}{\overline{L}_C} + \frac{1}{\overline{L}_L} \quad (3)$$

式中: $\overline{L}_C$ 和 $\overline{L}_L$ 分别表示CL单元和LA单元的平均序列长度; $\int(C-C)$ 、 $\int(C-L)$ 、 $\int(L-C)$ 以及 $\int(L-L)$ 分别代表¹³C-NMR谱图中上述各序列特征峰的积分面积。

从表2中丙交酯与己内酯共聚产物的无规度数据来看, R 值呈现出随丙交酯相对含量增加而逐渐偏离1、规整性增强的规律。当己内酯含量较高(如PLLA₁-PCL₉)时, $R=1.05$,接近1,无规程度高;随着丙交酯含量升高(如PLLA₇-PCL₃), $R=0.72$,偏离1较远,说明共聚物中单体单元排列的规整性显著提升,这与丙交酯链段平均长度增长、更易形成有序排列有关。

表2 PLCL的平均序列长度和无规度

Tab. 2 Average sequence length and randomness of PLCL

Samples	$\overline{L}_L$	$\overline{L}_C$	R
PLLA ₁ -PCL ₉	1	21	1.05
PLLA ₃ -PCL ₇	1.28	2.85	1.13
PLLA ₅ -PCL ₅	2.13	2.96	0.81
PLLA ₇ -PCL ₃	5.02	1.91	0.72

Notes: $\overline{L}_L$ denotes the average sequence length of the LA units; $\overline{L}_C$ denotes the average sequence length of the CL units; R denotes the randomness of the copolymer.

2.3 凝胶渗透色谱分析

图5为不同组分共聚物PLCL的GPC曲线, GPC数据见表3。随着己内酯相对占比降低(丙交酯占比升高),数均分子量呈先减小后增大的变化,在丙交酯与己内酯物质的量比1:1时达到最小值(6.54×10^4),之后随丙交酯占比进一步升高而增大。分子量随投料比的变化与两种单体的聚合反应活性差异及酯交换反应有关。L-LA的开环聚合活性高于ε-CL,在低ε-CL比例时,L-LA的快速链增长主导反应,有利于获得较高分子量的聚合产物;随着ε-CL用量的增加,酯交换反应几率增加,限制了分子链的持续增长,导致分子量降低;当ε-CL比例进一步增加,L-LA比例较小时,酯交换反应几率减少,使得共聚物的分子量再次增大。这表明,丙交酯与己内酯的投料物质的量比会显著影响共聚产物的分子量及分子量分布(多分散性),不同投料比

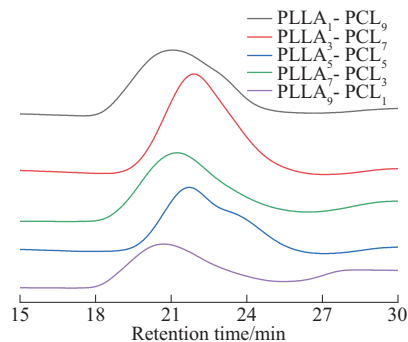


图5 PLCL共聚物的GPC曲线

Fig. 5 GPC curves of PLCL copolymer

表3 PLCL 共聚物的 GPC 数据表

Tab. 3 GPC data sheet for PLCL copolymers

Samples	$M_n \times 10^4$	$M_w \times 10^4$	PDI
PLLA ₁ -PCL ₉	10.77	17.38	1.52
PLLA ₃ -PCL ₇	7.45	10.46	1.61
PLLA ₅ -PCL ₅	6.54	9.95	1.40
PLLA ₇ -PCL ₃	9.43	15.42	1.63
PLLA ₉ -PCL ₁	12.91	20.10	1.56

Notes: M_n is number-average molecular weight; M_w is weight-average molecular weight; PDI is polydispersity index.

下聚合反应的动力学、链增长与终止等过程存在差异,最终导致聚合物的分子量相关特性不同^[27]。

2.4 TG 分析

共聚物的热分解性能通过TG分析进行表征,其TG、DTG曲线如图6所示,质量损失5%温度($T_{5\%}$)及最大质量损失速率温度(T_{max})数据汇总于表4。

共聚物的热稳定性与CL含量密切相关:随着共聚物中CL成分比例的增加,其 $T_{5\%}$ 呈逐步增加的趋势,从282.44℃逐步升至320.32℃, T_{max} 也逐渐增加,表明CL链段的引入有效延缓了共聚物的初始热分

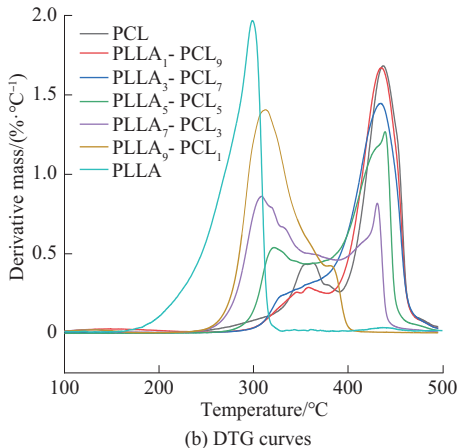
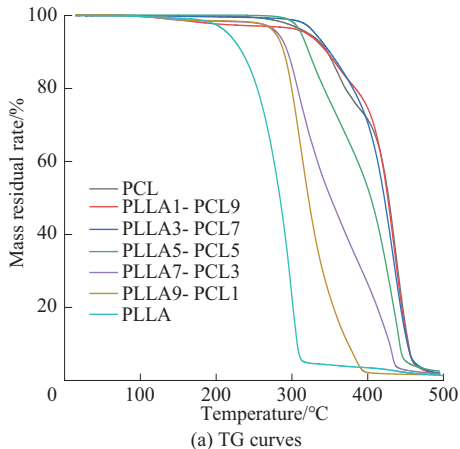


图6 PLCL 共聚物的TG/DTG 曲线

Fig. 6 TG/DTG curve of PLCL copolymer

表4 PLCL 的TG 数据统计表

Tab. 4 Statistical summary of TG data for PLCL

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max2}/^{\circ}\text{C}$
PCL	322.50	361.08	483.37
PLLA ₁ -PCL ₉	320.32		435.23
PLLA ₃ -PCL ₇	330.98		432.90
PLLA ₅ -PCL ₅	312.52	322.77	437.55
PLLA ₇ -PCL ₃	281.84	309.78	430.71
PLLA ₉ -PCL ₁	278.51	312.79	
PLLA	216.04	299.27	

Notes: $T_{5\%}$ is temperature at 5% mass loss; T_{max1} is temperature corresponding to the maximum rate of mass loss in the first stage, the primary thermal decomposition stage; T_{max2} is temperature corresponding to the maximum rate of mass loss in the second stage, the residue or secondary decomposition stage.

解进程,提升了热稳定性,共聚物的热降解行为呈现组成依赖性渐变特征^[28]。上述TG/DTG 分析结果表明,通过调控L-LA/ ϵ -CL 投料比可在较宽范围内调节PLCL 共聚物的热稳定性能(T_{max1} :第一阶段最大失重速率对应的温度,主要热分解阶段; T_{max2} :第二阶段最大失重速率对应的温度,残渣或次级分解阶段)。

2.5 DSC 分析

图7为不同组分共聚物PLCL 的DSC 曲线,DSC 数据见表5。第一次升温曲线中,长PCL 链段样品,如 PLLA₁-PCL₉、PLLA₃-PCL₇、PLLA₅-PCL₅ 分别在 55.64、43.49、44.48℃出现熔融峰,对应的熔融焓分别为 109、6.95、10.91 J/g,说明主要表现为PCL 链段结晶。短PCL 链段样品,如 PLLA₇-PCL₃、PLLA₉-PCL₁在 134.05、153.98℃出现熔融峰,对应的熔融焓分别为 6.42、38.49 J/g,说明PCL 链段短,PLLA 链段占比相对更高,主要表现为 PLLA 链段结晶。第二次升温曲线中,长PCL 链段样品 PLLA₁-PCL₉、PLLA₃-PCL₇ 分别在 55.68、35.01℃存在明显熔融峰,对应的熔融焓分别为 73.36、35.01 J/g,说明主要表现为PCL 链段结晶。短PCL 链段样品,如 PLLA₉-PCL₁在 153.72℃存在明显熔融峰,熔融焓为 173.7 J/g,说明PCL 链段短,PLLA 链段占比相对更高,主要表现为 PLLA 链段结晶。聚乳酸链段和聚己内酯链段含量比较接近的共聚物 PLLA₅-PCL₅、PLLA₇-PCL₃ 在第二次升温过程中熔融峰消失,这是因为聚乳酸链段和聚己内酯链段的相互影响较大,导致两种链段的结晶能力下降,未能结晶,因此未出现熔融峰。

2.6 X 射线衍射分析

图8为不同组分共聚物PLCL 的XRD 曲线,PCL 的主要衍射峰在 21.47°、23.71°处。PLLA 的主

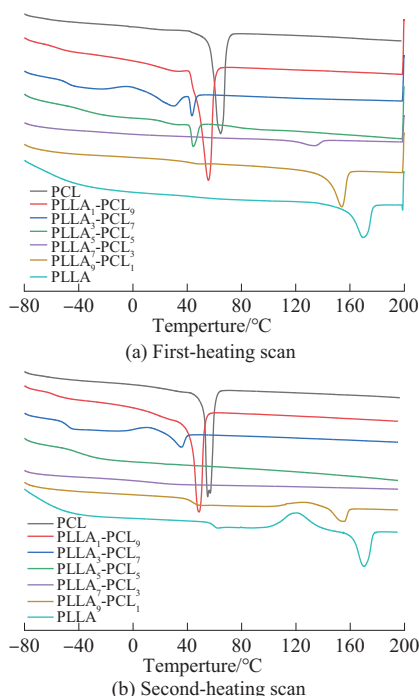


图7 PLCL共聚物的DSC曲线

Fig. 7 DSC curves of PLCL copolymers

表5 PLCL共聚物的DSC数据

Tab. 5 DSC data of PLCL copolymers

Samples	°C		
	1st heating scan	2nd heating scan	
	T_{m1}	T_{m2}	T_g
PCL	64.55	54.94	
PLLA ₁ -PCL ₉	55.64	55.68	
PLLA ₃ -PCL ₇	43.49	35.01	-55.25
PLLA ₅ -PCL ₅	44.48		
PLLA ₇ -PCL ₃	134.05		
PLLA ₉ -PCL ₁	153.98	153.72	35.25
PLLA	169.67	170.20	57.06

Notes: T_{m1} and T_{m2} denote the melting temperatures acquired from the first-heating scan and second-heating scan; T_g is glass transition temperature.

要衍射峰在 17.10° 、 19.44° 处,是 α 晶型 PLLA 的特征衍射峰。共聚过程中,两种聚合物的分子链相互穿插、限制,破坏了各自的规整堆积,导致结晶度下降。见表 6,低 PCL 含量 PLCL 共聚物(如 PLLA₇-PCL₃)的衍射峰更接近纯 PLLA 的衍射峰特征,说明此时 PLLA 是“主体相”,PCL 含量低,共聚物以 PLLA 的结晶行为为主。高 PCL 含量 PLCL 共聚物(如 PLLA₁-PCL₉、PLLA₃-PCL₇、PLLA₅-PCL₅)的衍射峰逐渐向 PCL 的特征峰靠拢(峰位向 PCL 的 21° 附近偏移),同时峰强显著增加。说明 PCL 成为“主体相”,但 PLLA 的引入大幅破坏了 PCL 的结晶规整

性,导致共聚物整体结晶度下降。从上述分析中可以看出,PLCL 的 X 射线衍射分析结果与 DSC 分析结果一致,即 PLLA₁-PCL₉、PLLA₃-PCL₇、PLLA₅-PCL₅ 的结晶结构与性能接近纯 PCL,而 PLLA₇-PCL₃ 的结晶结构与性能接近纯 PLLA。

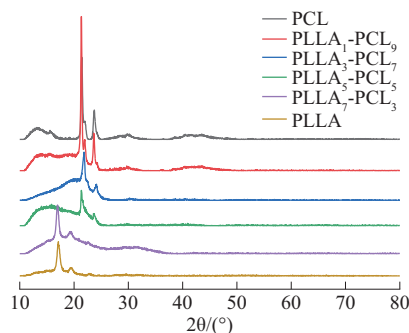


图8 PLCL的XRD图

Fig. 8 XRD pattern of PLCL

表6 PLCL共聚物的XRD数据

Tab. 6 XRD data of PLCL copolymers

Samples	Diffraction peak (2θ)/(°)	
	Peak 1	Peak 2
PCL	21.47	23.71
PLLA ₁ -PCL ₉	21.36	23.71
PLLA ₃ -PCL ₇	21.69	24.17
PLLA ₅ -PCL ₅	21.36	23.71
PLLA ₇ -PCL ₃	16.98	19.34
PLLA	17.10	19.44

2.7 原子力显微镜分析

图9为PLCL共聚物的AFM图和3D AFM图。如图9所示,当PCL链段较长(如PLLA₁-PCL₉)时,表面呈现明显的片层或纤维状结构,说明分子链堆砌更“规整”,可能因长PCL链段的结晶性,促使链段有序排列。随着PCL链段缩短(如PLLA₃-PCL₇、PLLA₅-PCL₅),表面逐渐从“规整片层”向“分散颗粒/较平滑但有细微凸起”转变,表明相分离或链段堆砌方式随组成变化。当PCL链段较短(如PLLA₇-PCL₃、PLLA₉-PCL₁),表面又出现类似长链PCL时的“粗糙、多凸起”结构,但形貌更“破碎”,可能是短PCL链段与PLLA链段的相互作用(相容性、相分离程度)改变,导致聚集态结构重塑。

此外,由3D AFM图可知,长PCL链段样品(如PLLA₁-PCL₉)高度起伏大,粗糙度高;中等长度PCL链段样品(如PLLA₃-PCL₇、PLLA₅-PCL₅)高度起伏减小,表面更平缓;短PCL链段样品(PLLA₇-PCL₃、PLLA₉-PCL₁)高度起伏再次增大,但“凸起形态”更细碎。

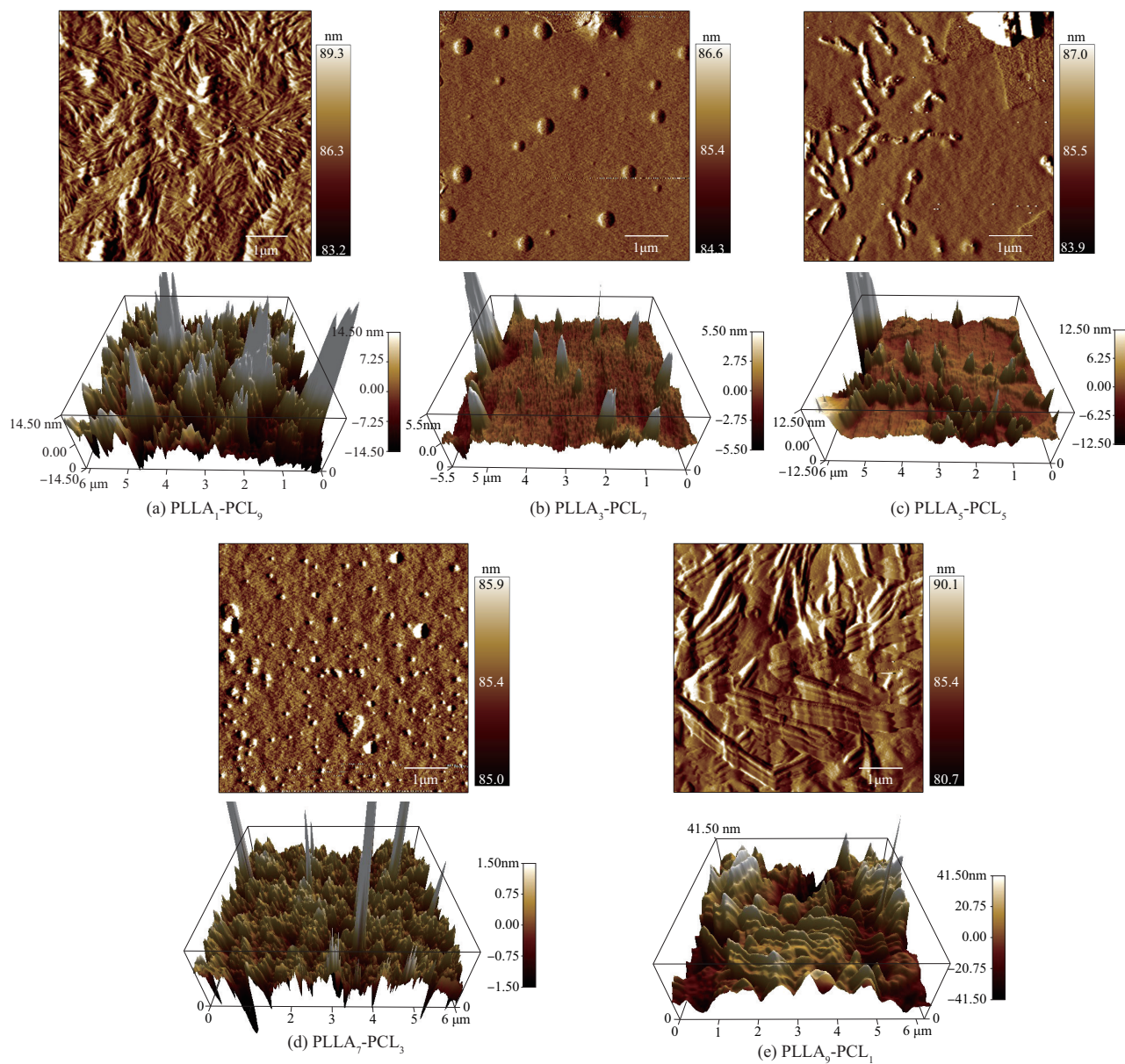


图9 PLLCL共聚物的AFM图和3D AFM图

Fig. 9 AFM images and 3D AFM images of PLLCL copolymers

2.8 动态热机械分析

图10是不同组分共聚物PLCL的储能模量(E')、损耗模量(E'')随温度变化的DMA曲线。表7为PLCL的损耗模量 E'' 数据表。从储能模量随温度的变化趋势来看,所有PLCL共聚物的 E' 均随温度升高呈现先急剧下降后趋于平缓的特征,这与聚合物从玻璃态向高弹态转变过程中分子链段运动能力的提升直接相关。随着L-LA含量的增加,共聚物在玻璃态的储能模量显著升高:PLLA₁-PCL₉的 E' 最低,PLLA₉-PCL₁的 E' 最高,表明L-LA链段含量的提高有效增强了共聚物的刚性,而柔性CL链段的引入则显著降低了材料的模量。

在DMA中, E' (储能模量)代表材料的弹性(刚度),而 E'' (损耗模量)代表材料的黏性(能量耗散)。当温度升高,聚合物从玻璃态向高弹态转变时,分子链段开始解冻运动。在这个过程中,由于链段运动的滞后效应,内摩擦剧烈,导致能量耗散达到最大值,损耗模量 E'' 曲线会出现一个明显的特征峰。 E'' 的峰值温度通常被定义为该材料在DMA测试下的玻璃化转变温度,即 $T_{g,DMA}$ 。

从损耗模量-温度曲线来看,随着L-LA含量的增加,共聚物的 $T_{g,DMA}$ 呈规律性升高:PLLA₁-PCL₉的 $T_{g,DMA}$ 为 -58.03°C ,此时共聚物以PCL链段的运动为主导;PLLA₃-PCL₇的 $T_{g,DMA}$ 升至 -51.38°C ;PLLA₅-

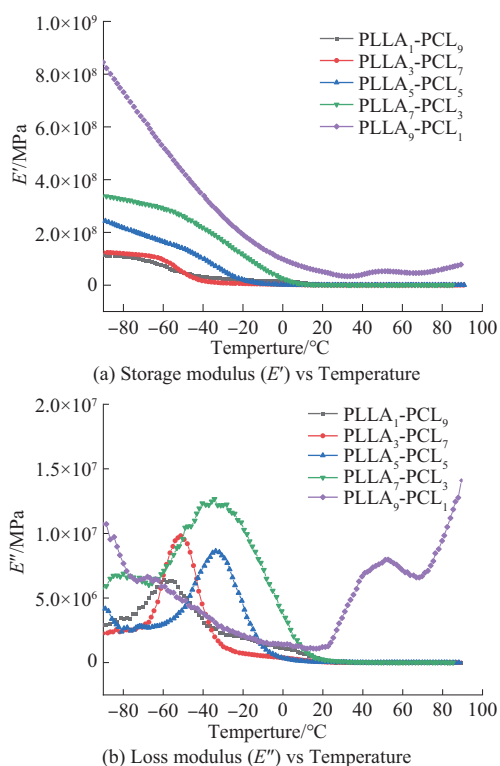


图10 PLCL的DMA图

Fig. 10 DMA diagram of PLCL

表7 PLCL的拉伸性能

Tab. 7 Tensile properties of PLCL

Samples	Maximum force/N	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/MPa	Elongation at break/%
PLLA ₁ -PCL ₉	33.6	2.09	8.22	1 311.26
PLLA ₅ -PCL ₅	25.09	5.82	62.31	596.18
PLLA ₉ -PCL ₁	50.02	11.87	184.13	360.97

PCL₅和PLLA₇-PCL₃的 $T_{g,DMA}$ 分别为 -33.03°C 和 -33.94°C ; PLLA₉-PCL₁的 $T_{g,DMA}$ 进一步升高至 51.67°C 。 $T_{g,DMA}$ 随L-LA含量的增加而单调上升,反映了PLLA链段刚性对链段运动的限制作用逐渐增强^[29]。所有PLCL共聚物样品的损耗模量-温度曲线中均仅出现一个 $T_{g,DMA}$,进一步证实了所得共聚物为无规共聚物。

图11是不同组分共聚物PLCL的应力-应变曲线,PLCL的拉伸性能数据见表7。随着共聚物中L-LA含量的增加,拉伸强度和拉伸弹性模量均呈现显著的递增趋势:PLLA₁-PCL₉的拉伸强度仅为2.09 MPa、拉伸弹性模量为8.22 MPa,表现出典型的弹性体特征;PLLA₅-PCL₅分别提升至5.82 MPa和62.31 MPa;PLLA₉-PCL₁则进一步大幅跃升至11.87 MPa和184.13 MPa,展现出明显的塑性材料特征。与之相反,共聚物断裂伸长率随L-LA含量的增加而降低,从PLLA₁-PCL₉的1 311.26%降至PLLA₅-PCL₅

的596.18%,再降至PLLA₉-PCL₁的360.97%,表明柔性PCL链段的引入有效改善了PLLA本征脆性的缺陷^[30]。以上三者之间呈现典型的刚性-韧性权衡关系^[29],通过调控L-LA/ε-CL投料比可在较宽范围内实现对PLCL共聚物力学性能的精准调节:高CL含量的PLLA₁-PCL₉(断裂伸长率 $>1\ 300\%$)适用于血管支架等需要高柔顺性的软组织修复场景,而高LA含量的PLLA₉-PCL₁(拉伸强度11.87 MPa、拉伸弹性模量184.13 MPa)则更适用于骨组织工程支架等承重修复场景。

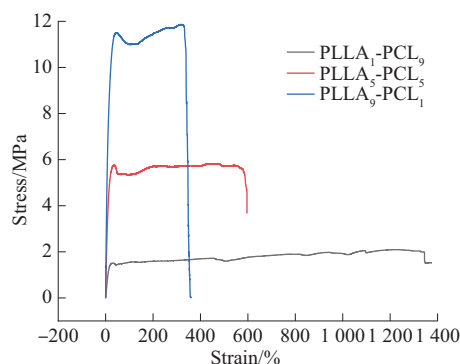


图11 PLCL的应力-应变曲线

Fig. 11 Stress-strain curves of PLCL

3 结论

(1)通过调控L-LA与ε-CL的投料物质的量比,采用开环聚合法成功制备了5个不同组成的PLCL无规共聚物。¹H-NMR和¹³C-NMR分析表明,共聚物组成与投料比接近,两种单体均有效参与了聚合反应;¹³C-NMR序列分析计算所得无规度 R 值在0.72~1.13之间,接近理想值1,验证了无规共聚结构的形成。

(2)GPC结果表明,数均分子量随L-LA比例升高呈先减小后增大趋势,在L-LA/ε-CL投料比接近1:1时降至最低(6.54×10^4)。

(3)TG-DTG分析表明,随CL含量增加,共聚物 $T_{5\%}$ 从 278.51°C 升至 320.32°C ,热稳定性显著提高,降解行为呈现组成依赖性渐变特征。

(4)DSC与XRD分析表明,高CL含量共聚物以PCL结晶为主导,高LA含量共聚物以PLLA结晶为主导,等比例组成因两相相互抑制结晶能力显著下降,第二次升温中熔融峰消失,与XRD中衍射峰宽化、结晶度降低的结果一致。

(5)力学性能测试表明,随L-LA含量增加,拉伸强度从2.09 MPa升至11.87 MPa,拉伸弹性模量从8.22 MPa升至184.13 MPa,断裂伸长率从1 311.26%

降至360.97%,呈现典型的刚性-韧性权衡关系,但所有组成的断裂应变均远高于纯PLLA,表明共聚有效改善了PLLA的本征脆性。

(6)基于上述构效关系,PLCL共聚物可根据组成面向不同应用场景进行精准选型:高CL含量组成(如 $\text{PLLA}_1\text{-PCL}_9$)柔韧性优异、热稳定性高,适用于血管组织工程支架、神经导管等需要高柔顺性的软组织修复植入器械;中等组成(如 $\text{PLLA}_5\text{-PCL}_5$)刚柔平衡,适用于软骨组织工程支架及3D打印可吸收结构件;高LA含量组成(如 $\text{PLLA}_9\text{-PCL}_1$)刚性强、结晶度高,适用于骨修复材料及可吸收缝合线等承重或需保持形态稳定的场景。此外,PLCL的可降解性和良好生物相容性使其在药物缓释载体领域同样具备应用潜力。本研究所建立的投料比-序列结构-多维度性能量化关系,为PLCL共聚物的组成定向设计与精准应用提供了实验依据和理论支撑。

参考文献

- [1] RIBEIRO I S, PONTES F J G, CARNEIRO M J M, et al. Poly(ϵ -caprolactone) grafted cashew gum nanoparticles as an epirubicin delivery system[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 179:314–323.
- [2] MOYA-LOPEZ C, VALCARCEL J, VÁZQUEZ J A, et al. Biocompatibility enhancement of PLA by the generation of bionanocomposites with fish collagen derivatives[J]. *Emergent Materials*, 2022, 5(3):695–702.
- [3] ALISIR S H, OZDEMIR N, BURGAZ E, et al. Fabrication and antimicrobial activity of poly(lactic acid) nanofibers containing firstly synthesized silver diclofenac complex with (2-methylimidazole) for wound dressing applications[J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22(10):2 738–2 749.
- [4] ZAREI M, SHABANI DARGAH M, HASANZADEH AZAR M, et al. Enhanced bone tissue regeneration using a 3D-printed poly(lactic acid)/ $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ composite scaffold with plasma treatment modification[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13. DOI:10.1038/s41598-023-29817-6.
- [5] OZYHAR T, BARADEL F, ZOPPE J. Effect of functional mineral additive on processability and material properties of wood-fiber reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 132. DOI:10.1016/j.compositesa.2020.105827.
- [6] EL FAWAL G, HONG H Y, MO X M, et al. Fabrication of scaffold based on gelatin and polycaprolactone (PCL) for wound dressing application[J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2021, 63. DOI:10.1016/j.jddst.2021.102501.
- [7] LIU W S, FENG Z J, OU-YANG W B, et al. 3D printing of implantable elastic PLCL copolymer scaffolds[J]. *Soft Matter*, 2020, 16(8): 2 141–2 148.
- [8] WANG X F, BAI Z Y, LI K C, et al. Bioinspired PLCL/elastin nanofibrous vascular tissue engineering scaffold enhances endothelial cells and inhibits smooth muscle cells[J]. *Biomacromolecules*, 2023, 24(6):2 741–2 754.
- [9] BAUER B, EMONTS C, PITTS J, et al. Topographically and chemically enhanced textile polycaprolactone scaffolds for tendon and ligament tissue engineering[J]. *Polymers*, 2024, 16(4). DOI:10.3390/polym16040488.
- [10] YIN L H, ZHU Y D, HE M M, et al. Preparation and characteristics of electrospinning PTH-Fc/PLCL/SF membranes for bioengineering applications[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2020, 108(1):157–165.
- [11] YUE B, YE P, LIU C, et al. Application of poly(L, L-lactide-co- ϵ -caprolactone) copolymer medical implants to the treatment of massive rotator cuff tears in orthopedic shoulder surgery[J]. *AIP Advances*, 2020, 10(11). DOI:10.1063/5.0028163.
- [12] DUAN R P, WANG Y M, ZHANG Y Y, et al. Blending with Poly(l-lactic acid) improves the printability of Poly(l-lactide-co-caprolactone) and enhances the potential application in cartilage tissue engineering[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(28):18 300–18 313.
- [13] GONG L, ZHANG Y S, XU E Y, et al. Construction of fully biodegradable poly(L-lactide-co-caprolactone) random copolymer/poly(D-lactide) blend: Crystallization, toughness, and biodegradability[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2026, 66(6):4 560–4 574.
- [14] YANG W J, QI G C, DING H, et al. Biodegradable poly(lactic acid)-poly(ϵ -caprolactone)-nanolignin composite films with excellent flexibility and UV barrier performance[J]. *Composites Communications*, 2020, 22. DOI:10.1016/j.coco.2020.100497.
- [15] MIRANDA CAMPOS B, FONTAINE G, BOURBIGOT S, et al. Poly(l-lactide-co- ϵ -caprolactone) matrix composites produced in one step by *In situ* polymerization in TP-RTM[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(10):6 797–6 802.
- [16] LIU Y L, CAO H J, YE L, et al. Long-Chain Branched Poly(lactic acid)-*b*-poly(lactide-co-caprolactone): Structure, Viscoelastic Behavior, and Triple-Shape Memory Effect as Smart Bone Fixation Material[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(10): 4 524–4 532.
- [17] 张涵,孙志强,庞烜,等.聚(ϵ -己内酯-L-丙交酯)无规共聚物与聚乳酸共混材料的制备与性能[J]. *应用化学*, 2015, 32(11):1 268–1 274.
ZHANG Han, SUN Zhiqiang, PANG HuiXuan, et al. Preparation and properties of blends from poly(ϵ -caprolactone-ran-L-lactide) random copolymer and amorphous poly(lactic acid)[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2015, 32(11):1 268–1 274.
- [18] 尹琪琦,陈荣盈,王昱,等.聚(丙交酯-己内酯)的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2024, 40(7):18–26.
YIN Qiqi, CHEN Rongying, WANG Yu, et al. Preparation and properties of poly(lactate-co- ϵ -caprolactone)composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2024, 40(7):18–26.
- [19] 马高琪,潘咏葳,陈志明,等.链段序列结构对丙交酯/己内酯共聚

- 物性能的影响研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2024, 40(4): 324–332.
- MA Gaoqi, PAN Yongwei, CHEN Zhiming, et al. Effects of chain segment sequence structures on the properties of L-lactide/ ϵ -caprolactone copolymers[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2024, 40(4):324–332.
- [20] 张翀, 杨丹, 李森. 聚己内酯丙交酯共聚物的制备及表征[J]. 现代化工, 2012, 32(8):69–71.
- ZHANG Chong, YANG Dan, LI Miao. Preparation and characterization of poly(ϵ -caprolactone-co-D, L-lactide)[J]. Modern Chemical Industry, 2012, 32(8):69–71.
- [21] QIAN H T, BEI J Z, WANG S G. Synthesis, characterization and degradation of ABA block copolymer of l-lactide and ϵ -caprolactone[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 68(3):423–429.
- [22] MULCHANDANI N, MASUTANI K, KUMAR S, et al. Toughened PLA-*b*-PCL-*b*-PLA triblock copolymer based biomaterials: Effect of self-assembled nanostructure and stereo complexation on the mechanical properties[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12(26):3 806–3 824.
- [23] NIFANT' EV I, KOMAROV P, OVCHINNIKOVA V, et al. Comparative experimental and theoretical study of Mg, Al and Zn aryloxy complexes in copolymerization of cyclic esters: The role of the metal coordination in formation of random copolymers[J]. Polymers, 2020, 12(10). DOI:10.3390/polym12102273.
- [24] RITTINGHAUS R D, ZENNER J, PICH A, et al. Master of chaos and order: Opposite microstructures of PCL-co-PGA-co-PLA accessible by a single catalyst[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(11). DOI:10.1002/anie.202112853.
- [25] FERNÁNDEZ J, MEAURIO E, CHAOS A, et al. Synthesis and characterization of poly (l-lactide/ ϵ -caprolactone) statistical copolymers with well resolved chain microstructures[J]. Polymer, 2013, 54(11):2 621–2 631.
- [26] TESSIER M, FRADET A. Determination of the degree of randomness in condensation copolymers containing both symmetrical and unsymmetrical monomer units: A theoretical study[J]. e-Polymers, 2003, 3. DOI:10.1515/epoly.2003.3.1.391.
- [27] 申雄军, 陈晓峰, 李贤. 高分子质量聚(L-丙交酯-co-己内酯)无规共聚物的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(6): 1–6, 12.
- SHEN Xiongjun, CHEN Xiaofeng, LI Xian. Preparation and properties of poly(L-lactide-co-caprolactone) random copolymer with high molecular weight[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(6):1–6, 12.
- [28] FERNÁNDEZ J, ETXEBERRÍA A, SARASUA J R. Effects of repeat unit sequence distribution and residual catalyst on thermal degradation of poly(l-lactide/ ϵ -caprolactone) statistical copolymers [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(7):1 293–1 299.
- [29] FERNÁNDEZ J, ETXEBERRIA A, UGARTEMENDIA J M, et al. Effects of chain microstructures on mechanical behavior and aging of a poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) biomedical thermoplastic-elastomer[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012, 12:29–38.
- [30] 张森, 刘雪迪, 王小峰, 等. 基于FDM-3D打印的聚(L-丙交酯-co- ϵ -己内酯)/聚乳酸共混物管状支架结构制备及其形状记忆特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(11):125–135.
- ZHANG Sen, LIU Xuedi, WANG Xiaofeng, et al. Fabrication and shape memory characteristics of poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone)/polylactic acid blend tubular scaffolds based on FDM-3D printing[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(11):125–135.