

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.01.003

PLA/PCL/HL560 生物基医用复合可降解材料的制备与性能

肖世伟¹, 李亚楠², 李杨³

(1. 贵州省人民医院, 贵阳 550002; 2. 贵州中医药大学药用矿物与资源开发研究中心, 贵阳 550025;

3. 贵州理工学院材料与能源工程学院, 贵阳 550003)

摘要:以可降解亲水剂 HL560 和聚己内酯 (PCL) 对聚乳酸 (PLA) 进行改性处理, 研究了添加 HL560 前后 PLA 性能的变化情况, 以及在 HL560 作用下 PCL 含量的变化对改性材料力学性能、加工性能、热行为、亲水性和降解行为的影响。结果表明, 添加质量分数 15% PCL 和 5% HL560 的改性材料弯曲弹性模量比纯 PLA 提高 46.1%, 添加质量分数 30% PCL 和 5% HL560 的改性材料断裂伸长率和缺口冲击强度分别比纯 PLA 提高 240.7% 和 250%, 添加质量分数 20% PCL 和 5% HL560 的改性材料水接触角比纯 PLA 降低 21.6°。碱溶液降解行为结果表明, HL560 改性 PLA 材料的降解速率大幅增加, 在碱溶液中降解 8 d 后质量损失率为 62.2%。添加 PCL 后, 改性材料的降解程度下降, 但降解速率均高于纯 PLA, 改性材料内部的崩解降解优先针对于 PCL。PLA 和 HL560 的共混会抑制 HL560 的结晶, 促进 PLA 的结晶。引入 PCL 后, PLA 相的冷结晶温度向高温方向偏移, 结晶被抑制。PLA/PCL/HL560 改性材料的制备为其在医用领域如输尿管支架的应用提供了基础。

关键词: 聚乳酸; 聚己内酯; 亲水剂 HL560; 力学性能; 降解行为; 亲水性

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)01-0014-07

Fabrication and Performance of PLA/PCL/HL560 Bio-based Medical Biodegradable Composite

Xiao Shiwei¹, Li Yanan², Li Yang³

(1. Guizhou Provincial People's Hospital, Guiyang 550002, China; 2. Medical Mineral and Resource Development Research Center, Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang, 550025, China; 3. School of Materials and Energy Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA) was modified with hydrophilic agent HL560 and polycaprolactone (PCL). The changes of performances of PLA before and after adding HL560 were studied and the influences of PCL content variations on mechanical properties, processing properties, thermal behavior, hydrophilicity and degradation behavior were explored. The results show that, compared with pure PLA, the flexural modulus of modified material with 15wt% PCL and 5wt% HL560 increases by 46.1%, the elongation at break and notched impact strength of the modified material with 30wt% PCL and 5wt% HL560 increases by 240.7% and 250%, respectively, and the water contact angle of the modified material with 20wt% PCL and 5wt% HL560 is decreased by 21.6°. The degradation behavior of alkaline solution shows that the degradation rate of HL560 modified PLA material increases greatly, and the weight loss ratio is 62.2% after 8 days of degradation. After adding PCL, the degree of degradation of the modified material is reduced, but the degradation rates are all significantly higher than that of pure PLA. The internal disintegration and degradation of the modified material is prioritized for PCL. The blending of PLA and HL560 inhibits the crystallization of HL560 and promote the crystallization of PLA. After the introduction of PCL, the cool crystallization temperature of the PLA phase shifts to the high temperature direction, and the crystallization is suppressed. The fabrication of PLA/PCL/HL560 modified materials provides a foundation for its application in medical fields such as ureteral stents.

Keywords: polylactic acid; polycaprolactone; hydrophilic agent HL560; mechanical property; degradation behavior; hydrophilicity

基金项目: 贵州省卫生健康委科学技术基金 (gzwjkj2019-1-129), 贵州中医药大学博士启动基金 (贵中医博士启动【2020】80号)

通信作者: 李亚楠, 副教授, 博士研究生, 主要研究方向为高分子材料

收稿日期: 2021-11-10

引用格式: 肖世伟, 李亚楠, 李杨. PLA/PCL/HL560 生物基医用复合可降解材料的制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(1):14-20.

Xiao Shiwei, Li Yanan, Li Yang. Fabrication and performance of PLA/PCL/HL560 bio-based medical biodegradable composite[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1):14-20.

近年来,随着可持续绿色发展主题的提出和不断出现的环境问题,利用可再生资源开发生物可降解聚合物来替代传统石油基塑料已成为全球共识,因此,生物可降解材料引起了人们的广泛关注^[1-2]。其中生物医用材料聚乳酸(PLA)作为可人体植入的降解材料,以其优异的力学性能、生物相容性、亲水性和抗菌性成为研究热点^[3-4]。然而 PLA 具有加工范围窄和脆性大的缺陷,限制了其在特殊领域如柔性医用材料(输尿管等)的规模化应用^[5]。因此,在保持其生物可降解性和生物相容性的同时,调整 PLA 的各种特性(如韧性等)是非常必要的。

为了克服 PLA 固有的缺点,将其与聚己内酯(PCL)^[6]、聚己二酸丁酯-对苯二甲酸丁酯^[7]、聚羟基烷酸酯^[8]、聚琥珀酸丁酯^[9]等可生物降解聚酯共混是最常用的提高加工性能和韧性的方法。其中 PCL 同样为人体医用植入材料,且具有较好的柔韧性、生物相容性和生物可降解性,可用于医用造型材料、手术缝合线、控释药物载体和组织培养基架^[10-11]。但 PCL 存在强度低的问题,而将 PLA 与 PCL 共混不仅能增强两者各自的优势还能弥补缺点,因此 PLA/PCL 共混具有现实意义和巨大的应用价值^[12-13]。另外,水在人体中含量约为 60%~70%^[14]。作为人体用生物医用材料,合适的亲水性十分重要。亲水性差会导致细胞亲和力和粘附力降低,易引起活体宿主的炎症反应^[15]。伍林招等^[15]利用热致相分离法结合冷冻干燥法以 3-氨基-1,2-丙二醇为原料使 PLA 的水接触角降低至 70°左右。詹世平等^[16]采用亲水性单体与疏水 PLA 进行可控自由基聚合的方法以提高 PLA 的亲水性。然而上述制备方法复杂,不易大批量工业化生产。笔者采用聚酯类亲水剂 HL560 母粒对 PLA/PCL 进行改性,探究 HL560 和 PCL 含量的变化对所得改性材料综合性能的影响,并评价了改性材料的降解行为。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA: 2003D, 美国 Nature work 公司;

PCL: Capa 6800, 美国苏威公司;

聚酯类亲水剂 HL560: 德国巴斯夫股份有限公司;

氢氧化钠: 分析纯, 重庆川东化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

平行双螺杆挤出机: TSSK-3540 型, 成都普瑞橡塑机械有限公司;

塑料注塑机, PL860/290 型, 无锡海天机械有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: Q/IMVPI12006 型, 上海琅环实验设备有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: AES0400911 型, 美国尼高力公司;

热重 (TG) 分析仪: Q50 型, 美国 TA 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q10 型, 美国 TA 公司;

电子万能试验机: UTM4204X 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

微机控制热变形维卡软化点试验机: VTM1300 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 测定仪: MTM1000 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

塑料摆锤冲击试验机: PTM7000 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

接触角测量仪: JC2000D5A 型, 上海中晨数字技术设备有限公司。

1.3 试样制备

首先取一定量的 PLA, PCL 和亲水剂 HL560 在鼓风干燥箱中干燥处理, 其中 PLA 和亲水剂 HL560 在 80℃ 下干燥处理 6 h, PCL 在 50℃ 下干燥处理 4 h, 取出待用。将干燥后的原料按照表 1 配方混合均匀, 利用双螺杆挤出机熔融挤出造粒。挤出机加工温度和模头温度为 120, 160, 160, 170, 170, 175, 175, 180, 180, 180 °C, 转速为 120 r/min。将得到的颗粒料烘干注塑成标准试样, 注塑温度设定为 130, 160, 170, 180 °C, 注塑压力为 120 MPa。

表 1 试样制备配方表 (质量分数) %

试样代号	PLA	PCL	HL560
P0-0	100	0	0
P0-5	95	0	5
P10-5	85	10	5
P15-5	80	15	5
P20-5	75	20	5
P25-5	70	25	5
P30-5	65	30	5

1.4 性能测试与表征

FTIR 测试: 将样品热压成片使用衰减全反射 (ATR) 法进行 FTIR 分析, 光谱分辨率 4 cm⁻¹, 扫描 32 次, 扫描波数测量范围 400 ~ 4000 cm⁻¹。

MFR 测试: 采用 MFR 测定仪进行测试, 温度为 180 °C, 砝码质量 2.16 kg。

力学性能测试: 拉伸性能按 GB/T 1040-1992 进行测试, 拉伸速率为 50 mm/min; 弯曲性能按

GB/T 9341-2008 进行测试,弯曲速率为 2 mm/min; 缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 进行测试,摆锤能量为 2.75 J。

热变形温度测试:按照 GB/T1634.2-2004,利用微机控制热变形维卡软化点试验机测试材料的热变形温度,采用的弯曲应力为 0.45 MPa。

DSC 测试:取样品 6~10 mg, N_2 气氛,气体流量 40 mL/min; 先将样品快速加热至 200℃,并在此温度下保持 5 min 消除热历史;以 10℃/min 的速率冷却至 -70℃,恒温 3 min,再以 10℃/min 的速率将样品加热至 200℃,记录结晶和熔融曲线。

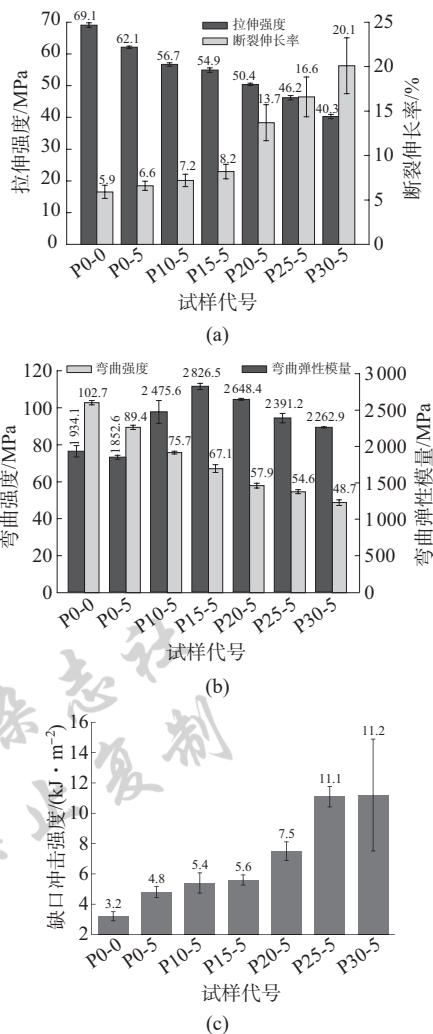
TG 测试:采用 TG 分析仪进行测试, N_2 氛围,气体流量 50 mL/min; 每次称量 8~10 mg 样品,以 10℃/min 的速率从室温升温至 600℃。

水接触角测试:将注塑机制备的拉伸样条在 60℃ 的鼓风烘箱中干燥 3 h,用无水乙醇清洗表面,待酒精挥发后,利用接触角测量仪测量其亲疏水性,每次水滴的体积为 4 μm^3 。

2 结果与讨论

2.1 力学性能及耐热性能分析

纯 PLA 及 PLA 改性材料的综合力学性能测试结果如图 1 所示。由图 1 可见,添加亲水剂 HL560 后, P0-5 的柔顺性和韧性相比 P0-0 (纯 PLA) 增加,即断裂伸长率增大、缺口冲击强度增强,但是材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量略有下降。而添加 PCL 后,材料的韧性和断裂伸长率随着 PCL 含量的增加而逐渐增大。P25-5 和 P30-5 的断裂伸长率分别为 16.6% 和 20.1%, 分别比纯 PLA (5.9%) 提高 181.4% 和 240.7%。随着分子链柔顺性的增加 (即随着 PCL 含量增加), 其拉伸强度呈现下降的趋势。值得注意的是,材料的弯曲弹性模量随着 PCL 含量的增加呈现先上升后下降的趋势,且均比纯 PLA (1934.1 MPa) 提高明显,其中 P15-5 最大为 2826.5 MPa, 比纯 PLA 增加 46.1%。弯曲弹性模量增大的原因可能是分子链之间的酯交换作用形成了交联结构。材料的缺口冲击强度随着 PCL 含量的增加呈现逐渐增大的趋势, P25-5 和 P30-5 的缺口冲击强度分别为 11.1 kJ/m² 和 11.2 kJ/m², 分别比纯 PLA (3.2 kJ/m²) 提高 246.9% 和 250.0%。但是通过误差分析可知, P30-5 的数据均匀性相对较差。综合分析可知,添加质量分数 5% 的亲水剂 HL560 和 25% 的 PCL 改性 PLA 的效果相对最佳,可以获得综合力学性能较高的改性材料 (P25-5)。



a—拉伸强度和断裂伸长率; b—弯曲强度和弯曲弹性模量; c—缺口冲击强度

图1 纯 PLA 及 PLA 改性材料的综合力学性能

对纯 PLA 及改性材料进行热变形测试,分析其耐热性能,结果如图 2 所示。图 2 结果表明,随着 HL560 的引入,材料的热变形温度明显下降, P0-5 的热变形温度 (54.6℃) 比纯 PLA (56.4℃) 降低 1.8℃。而随着 PCL 含量的增加,改性材料的热变形温度进一步下降。含质量分数 10%, 15%, 20%, 25% 和 30% PCL 的改性材料的热变形温度分别为

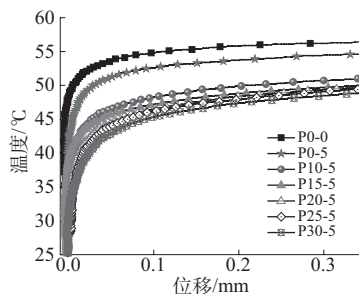


图2 纯 PLA 及 PLA 改性材料热变形测试的温度-位移曲线

51℃, 50℃, 49.7℃, 49.4℃和 48.9℃, 分别比纯 PLA 降低 5.4℃, 6.4℃, 6.7℃, 7.0℃, 7.5℃, 表明分子链柔顺性的增加对材料的热变形温度不利。但是在人体的适用温度范围内 (45℃) 不会发生变形, 材料依然具有很强的医学适用性。

2.2 MFR 分析

亲水剂 HL560 和 PCL 含量的变化对材料的可加工性有重要影响, 因此, 测试了纯 PLA 与改性材料的 MFR, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 纯 PLA 的 MFR 仅为 3.0 g/10 min, 表明 PLA 在 180℃ 下的稳态流动性和可加工性能较差。加入质量分数 5% 的亲水剂 HL560 后, P0-5 的 MFR 增加到 4.1 g/10 min, 表明亲水剂 HL560 改善了材料的可加工性能。而含 PCL 的复合材料的 MFR 随 PCL 含量的增加呈现线性递增的趋势, 表明 PCL 的加入使 PLA 分子链的柔顺性增加, 进而改善 PLA 的流动性和可加工性能。这归结于 PLA 和 PCL 的酯交换反应, 使分子间作用力减弱, 黏流温度降低。

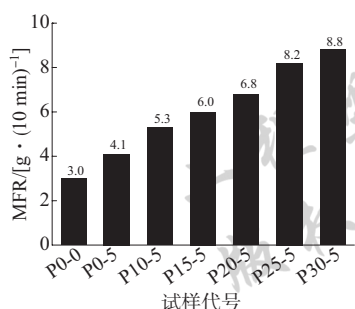


图 3 纯 PLA 及改性 PLA 材料的 MFR

2.3 FTIR 分析

材料性能的变化源于结构的改变, 用 FTIR 测试分析纯 PLA, HL560, PCL 与 PLA 改性材料的结构, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 亲水剂 HL560 母粒和 PLA 的 FTIR 谱图基本相似, 仅在 2750 ~ 3100 cm⁻¹ 和 1750 cm⁻¹ 左右存在差异。PLA 在 3000.1 cm⁻¹ 处出现—CH₃ 的伸缩振动峰, 而 HL560 上并未出现, 表明 HL560 分子结构上没有—CH₃。但 HL560 的—CH₂ 与—CH 伸缩振动峰强度明显强于 PLA, 表明其分子链上含有更高含量的—CH₂ 与—CH。另外 HL560 的谱图中在 1731.7 cm⁻¹ 处出现了酯基的峰位, 但是比纯 PLA (1752.2 cm⁻¹) 低了 20.5 cm⁻¹, 这是由于诱导效应造成的, 当碳原子上连接电负性较小的—CH₂ 基团, 碳氧双键上面的电子云就会向远离碳原子和氧原子中心的方向移动, 键长变长, 峰的位置会向低波数移动。这表明

HL560 分子链上酯基的附近连接了更多了柔性—CH₂ 基团。三者共混后, P25-5 的 FTIR 曲线上的特征峰基本变化不大, 只是酯基的伸缩振动峰变宽, 表明三种组分发生了酯交换反应。

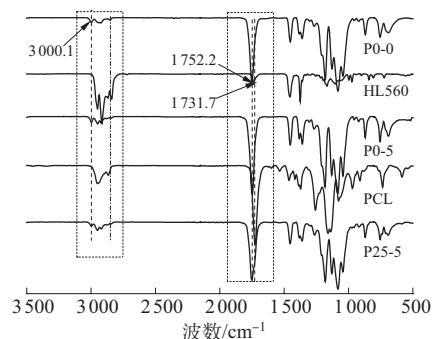
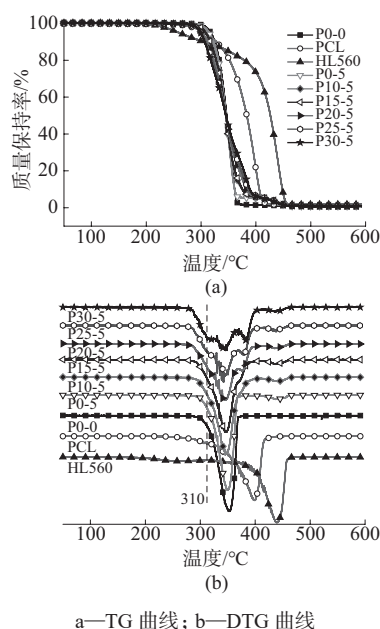


图 4 纯 PLA, HL560, PCL 与 PLA 改性材料的 FTIR 谱图

2.4 热稳定性分析

材料具备优异的热稳定性才有长期服役的可能, 用 TG 分析纯 PLA, HL560, PCL 与 PLA 改性材料的热稳定性, 结果如图 5 所示。由图 5a 可知, HL560, PLA 和 PCL 的起始热分解温度分别为 208℃, 286℃和 232℃, 而改性材料的起始热分解温度均超过 280℃, 表明体系中 HL560 相和 PCL 相的热稳定性得到了大幅提高。由图 5b 知, PCL 含量的增加使材料的起始热分解温度向低温方向移动, 表明高含量的 PCL 对热稳定性不利, 这和热变形测试结果一致。另外, 改性材料中 PLA 相和 HL560 相的最大热分解温度并未出现明显偏移, 表明 PCL 含量的变化对 PLA 和 HL560 热稳定性影响不大。



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

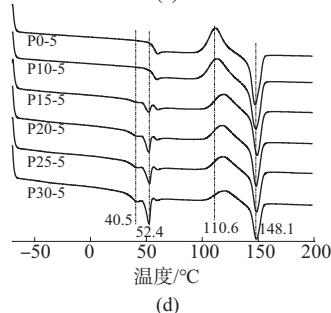
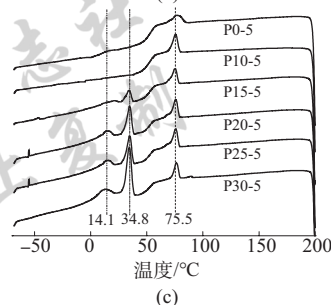
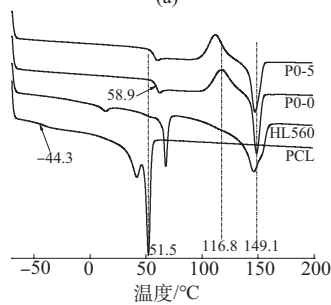
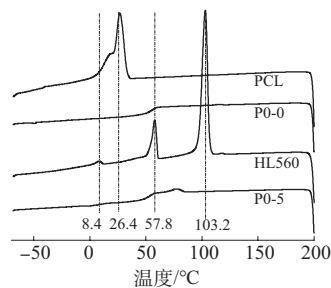
图 5 纯 PLA, HL560, PCL 与改性 PLA 材料的 TG 及 DTG 曲线

值得注意的是,改性材料中 PCL 相的最大热分解温度随着 PCL 含量的增加明显向高温方向偏移,从 369℃增加到 382℃,并且在低 PCL 含量时峰型不明显。另外,当 PCL 质量分数超过 20% 时,改性材料中 PLA 相热分解曲线的前半部分斜率出现了明显的变化,当 PCL 质量分数为 25% 和 30% 时,在 313℃左右出现了一个分解峰,而 PLA 与 HL560 共混的试样 P0-5 并未出现该分解峰,表明该分解峰是由于 PCL 与 HL560 发生酯交换反应生成新的小分子量聚酯造成的,这也是高含量 PCL 下 PCL 相最大热分解温度明显升高的原因。以上结果表明,PCL 含量的增加虽然会降低改性材料的起始热分解温度,但对 PLA 和 HL560 热稳定性影响较小,且全部改性材料的起始热分解温度远大于纯 PCL,有助于拓宽其热加工范围。

2.5 结晶行为分析

用 DSC 探究纯 PLA, HL560, PCL 与 PLA 改性材料的结晶行为,结果如图 6 所示。由图 6a 可知,PLA 在降温过程未出现结晶峰,而 PCL 的结晶峰出现在 26.4℃,在低温方向还有一个与 26.4℃主峰十分接近的分裂峰,HL560 则出现 3 个结晶峰,分别为 8.4℃,57.8℃和 103.2℃,由此推测其分子链可能由三元共聚物组成。PLA 与 HL560 共混后,HL560 的结晶明显被抑制,峰强度变弱的同时向低温方向移动,其中一个结晶峰由 103.2℃变为 75.5℃,另外两个低温方向上结晶峰在共混物中甚至不可见。由图 6b 可知,PLA 在熔融过程中发生了冷结晶,其冷结晶温度为 116.8℃,PLA 和 PCL 的玻璃化转变温度分别为 58.9℃和 -44.3℃,熔融温度分别为 51.5℃和 149.1℃。PLA 与 HL560 共混后,PLA 熔融过程的冷结晶温度由 116.8℃变为 110.6℃,玻璃化转变温度由 58.9℃变为 56.5℃。酯交换反应产生的新的分子链起到了成核作用,使分子链的柔顺性增加,促进了 PLA 的结晶。

由图 6c 和图 6d 可知,引入 PCL 后,在其质量分数为 10% 时看不到改性材料中 PCL 相的结晶峰和熔融峰,表明 PLA 对 PCL 的结晶也有抑制作用。随着 PCL 含量的继续增加,改性材料在 14.1℃和 34.8℃处出现了 2 个分裂的结晶峰,且 PCL 含量越高峰型越强,而 HL560 相在 75.5℃位置的峰基本不变;在熔融过程中,随 PCL 含量增加,改性材料中 PLA 相的冷结晶峰(位于 110.6℃附近)向高温方向移动,以上表明 PCL 含量的增加对 HL560 结晶



a, b—纯 PLA, PCL, HL560 及 P0-5 的降温 and 升温曲线;

c, d—PLA 改性材料的降温 and 升温曲线

图 6 纯 PLA, PCL, HL560 与 PLA 改性材料的 DSC 曲线

影响不大,却能抑制 PLA 的结晶。另外,随 PCL 含量的增加,改性材料中 PCL 相的熔融焓面积增加,但是 PCL 熔融峰位置(位于 40.5℃和 52.4℃附近)和 PLA 熔融峰位置(位于 148.1℃附近)基本未发生变化。以上结果表明,PCL 和 HL560 含量的变化仅对改性材料的结晶性能有影响,但是对材料中各组分的熔融温度影响不大。

2.6 亲水性分析

作为人体医用植入材料,合适的亲水性是十分必要的。通过水接触角来表征材料的亲疏水性,结

果如图 7 所示,其中接触角大于 90° 为疏水材料,小于 90° 为亲水材料。由图 7 可知,纯 PLA 的水接触角为 78.0° ,是弱亲水性材料。加入亲水剂 HL560 后,水接触角下降至 73.0° ,较纯 PLA 降低 5° ,亲水性增加。随着 PCL 含量的增加,改性材料的接触角呈现先下降后上升的趋势,其中 P20-5 水接触角最低为 56.4° ,比纯 PLA 降低 21.6° ,HL560 和 PCL 的协同作用使改性材料的亲水性大幅增加。

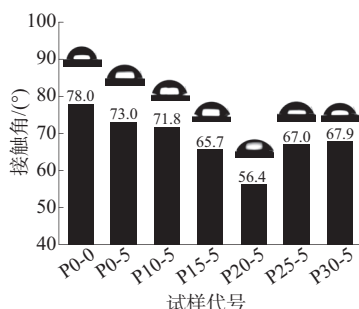
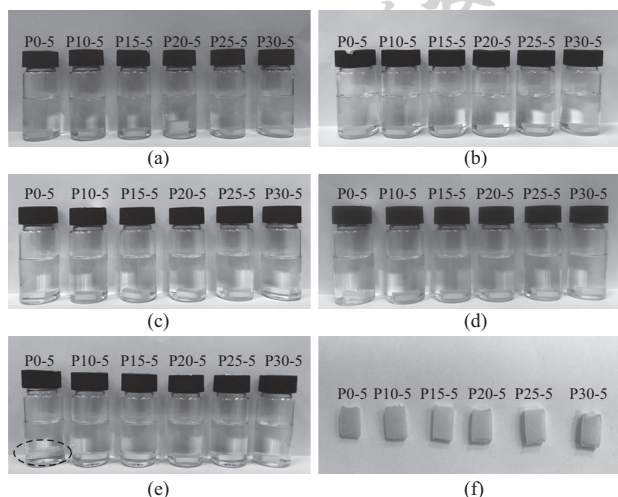


图 7 纯 PLA 及 PLA 改性材料的水接触角

2.7 降解行为评价

PLA 和 PCL 均为生物可降解材料,因此探究 HL560 和 PCL 对改性材料降解行为的影响十分重要。考虑到材料在碱性环境(如输尿管等)中的应用,将尺寸为 $20\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的样品置于质量分数 10% 的氢氧化钠溶液中,模拟在碱环境中材料的降解行为^[2,17],结果如图 8 所示。



a—降解 1 d; b—降解 2 d; c—降解 5 d; d—降解 6 d;
e—降解 8 d; f—降解 5 d 干燥后的样品

图 8 PLA 改性材料样品在碱溶液中的降解行为

PLA 是一种降解速率很低的材料,据报道,在质量分数 10% 的氢氧化钠溶液中放置 10 d,其形态基本不会发生变化,质量损失率不超过 10%^[2]。由图 8 可知,改性材料在碱溶液中静置 8 d 形态基本未发生变化,而 P0-5 在第八天与其它样品有明显的

差异,其一部分样品弯曲悬浮于溶液中,不再沉于底部,表明其确实发生了降解,主要降解行为为内部的崩解而不是表面刻蚀。其它改性材料仍沉在底部则表明材料在短时间内具有一定的耐碱性,有助于其在碱性环境中的应用。将第五天的样品烘干后发现,材料降解后的表面颜色表现出差异,其中 P10-5 和 P15-5 最接近原始样品的颜色(乳白色),降解程度相对较低,随着 PCL 含量的增加样品颜色逐渐接近 PLA 的淡黄色,结果表明 HL560 可能促进了 PLA 的降解,而低含量的 PCL 抑制改性材料的降解,高含量的 PCL 则有助于改性材料的降解。另外,降解后样品颜色的变化说明,碱溶液优先对改性材料中的 PCL 相进行降解。

改性材料样品降解过程中的质量损失率如图 9 所示。由图 9 可知,只添加质量分数 5% 的 HL560 改性 PLA 材料 P0-5 的质量损失率在第八天达到 62.2%,酯交换反应使分子间作用力减弱,更容易被碱溶液渗透体系降解,这也是其在碱溶液中悬浮起来的原因。而添加 PCL 后改性材料质量损失率均大幅下降,在放置 8 d 后,添加质量分数 10%~30% PCL 的样品质量损失率分别为 41.1%、35.0%、36.8%、41.9% 和 37.5%。加入 PCL 和 HL560 反而使改性材料降解率下降,这可能是形成交联网络结构所致。但整体而言,所有改性材料的降解速率均快于纯 PLA。

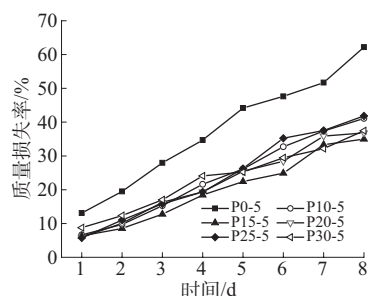


图 9 PLA 改性材料降解后的质量损失率变化曲线

3 结论

(1) 亲水剂 HL560 和 PCL 的协同作用使 PLA 改性材料的综合力学性能得到增强,添加质量分数 15% PCL 和 5% HL560 的改性材料的弯曲弹性模量比纯 PLA 提高 46.1%,添加质量分数 30% PCL 和 5% HL560 的改性材料的断裂伸长率和冲击强度分别比纯 PLA 提高 240.7% 和 250%。分子链柔顺性的增加使材料的拉伸强度、弯曲强度和热变形温度有一定程度下降。材料的可加工性能随着 PCL 含量的增加而逐渐增强。

(2) 引入 HL560 和 PCL 能增加 PLA 的亲水性,其中 P0-5 和 P20-5 的水接触角分别比纯 PLA 降低 5° 和 21.6° ,两者的协同作用使改性材料的亲水性大幅增加。碱溶液中降解行为表明,HL560 改性 PLA 材料的降解速率大幅增加,降解 8 d 后质量损失率为 62.2%,添加 PCL 后,三种组分形成交联网络结构使降解程度下降,质量损失率均不超过 42%,但降解速率均高于纯 PLA,降解优先针对于 PCL,机理为内部崩解。这为 PLA/PCL/HL560 在医用领域如输尿管支架的应用提供了支持。

(3) PCL 含量增加使改性材料的起始热分解温度下降,但改性材料的起始热分解温度均高于 280°C 。PLA 和 HL560 的共混会抑制 HL560 的结晶,促进 PLA 的结晶。引入 PCL 后,改性材料中 PLA 相的冷结晶温度向高温方向偏移,结晶被抑制。

参考文献

- [1] Gala A, Guerrero M, Serra J M. Characterization of post-consumer plastic film waste from mixed MSW in Spain: A key point for the successful implementation of sustainable plastic waste management strategies[J]. Waste Management, 2020, 111:22–33.
- [2] Li X L, Gong S, Yang L, et al. Transesterification catalyzed via ferric chloride for fabricating poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends with ultra-fast degradation and high toughness[J]. Polymer, 2021, 228. DOI:10.1016/j.polymer.2021.123927.
- [3] 陈灿,高成涛,郭建兵,等. 碳酸钙协同海藻酸(盐)改性 PLA 复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9):127–131. Chen Can, Gao Chengtao, Guo Jianbing, et al. Preparation and properties of calcium carbonate combined with alginic acid (salt) modified PLA composite[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9):127–131.
- [4] Scaffaro R, Maio A, Gulino E F. Hydrolytic degradation of PLA/posidonia oceanica green composites: A simple model based on starting morpho-chemical properties[J]. Composites Science and Technology, 2021, 213. DOI:10.1016/j.compscitech.2021.108930.
- [5] He W J, Ye L, Coates P, et al. Reactive processing of poly(lactic acid)/poly(ethylene octene) blend film with tailored interfacial intermolecular entanglement and toughening mechanism[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 98:186–196.
- [6] Xia X S, Zhang F, Yang L, et al. Low-temperature flowable poly(lactic acid)/polycaprolactone blends for the solvent-free preparation of slow-released urea fertilizer in a thermal shear field[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(47):20601–20611.
- [7] Liu Y F, Liu S, Liu Z T, et al. Enhanced mechanical and biodegradable properties of PBAT/lignin composites via silane grafting and reactive extrusion[J]. Composites Part B-Engineering, 2021, 220. DOI:10.1016/j.compositesb.2021.108980.
- [8] Chavan S, Yadav B, Tyagi R D, et al. A review on production of polyhydroxyalkanoate (PHA) biopolyesters by thermophilic microbes using waste feedstocks[J]. Bioresource Technology, 2021, 341. DOI:10.1016/j.biortech.2021.125900.
- [9] Vozniak I, Zaïri F, Hosseinnézhad R, et al. Design of hybrid PLA/PBS/POM composite based on In-Situ formation of interpenetrating fiber networks[J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2021, 151. DOI:10.1016/j.compositesa.2021.106667.
- [10] 高扬,陈磊,杨来侠,等. 聚己内酯药物控释载体结构及制备方法研究进展[J]. 高分子通报, 2021(9):19–30. Gao Yang, Chen Lei, Yang Laixia, et al. Research progress of structure and fabrication process of the polycaprolactone controlled drug release system[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2021(9):19–30.
- [11] Lai S M, Fan Jiang S Y, Chou H C, et al. Novel two-way multiple shape memory effects of olefin block copolymer (OBC)/polycaprolactone (PCL) blends[J]. Polymer Testing, 2021, 102. DOI:10.1016/j.polymertesting.2021.107333.
- [12] Ebrahimi M, Taherimehr M. Evaluation of in-vitro drug release of polyvinylcyclohexane carbonate as a CO_2 -derived degradable polymer blended with PLA and PCL as drug carriers[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2021, 63. DOI:10.1016/j.jddst.2021.102491.
- [13] Caner D, Doganci E, Doganci M D, et al. Preparation of hetero-armed POSS-cored star-shaped PCL-PLA/PLA composites and effect of different diisocyanates as compatibilizer[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2021, 122. DOI:10.1016/j.jmbbm.2021.104656.
- [14] 刘晓丽. 科学饮水在人体运动科学中至关重要——评《水是最好的药》[J]. 给水排水, 2021, 57(9):157–158. Liu Xiaoli. Scientific drinking water is very important in human exercise science——Comment on "Water is the best medicine"[J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 57(9):157–158.
- [15] 伍林招,张韬,刘岩,等. 亲水改性聚乳酸基可降解骨支架的制备及性能研究[J]. 福建医药杂志, 2021, 43(3):106–108. Wu Linzhao, Zhang Tao, Liu Yan, et al. Preparation and properties of hydrophilic modified polylactide based degradable bone scaffolds[J]. Fujian Medical Journal, 2021, 43(3):106–108.
- [16] 詹世平,万泽韬,王景昌,等. 生物医用材料聚乳酸的合成及其改性研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(1):199–205. Zhan Shiping, Wan Zetao, Wang Jingchang, et al. Synthesis and modification of biomedical material polylactic acid[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(1):199–205.
- [17] 令狐昌开,李小龙,罗筑,等. 亚磷酸三苯酯调控聚乳酸/氯化铁共混体系的降解行为和性能[J]. 材料研究学报, 2021, 35(8):632–640. Linghu Changkai, Li Xiaolong, Luo Zhu, et al. Triphenyl phosphite regulates degradation behavior and properties of polylactic acid/ferric chloride blend[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2021, 35(8):632–640.