

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.001

PLA/PCL 共混物的制备及其在医用材料中的应用^{*}

阳范文¹,林永亮²,田秀梅¹,陈晓明¹,彭晔¹,朱继翔¹,吴勉³,黄新跃³

(1. 广州医科大学生物医学工程系, 广州 510182; 2. 暨南大学生物医药研究开发基地, 广州 510632; 3. 广州健泽药业有限公司, 广州 511356)

摘要:采用熔融共混法制备了聚乳酸(PLA)/聚己内酯(PCL)共混物,探讨了 PCL 含量对共混物加工性能和力学性能的影响。结果表明,随着 PCL 含量的增加,PLA 与 PCL 在共混过程中的熔融转矩和平衡转矩总体呈下降趋势;拉伸强度逐渐降低,断裂伸长率先增加后减小,在 PCL 质量分数为 30% 时达到最大;冲击强度逐渐增大,当 PCL 质量分数超过 30% 时,增加幅度变缓。在此基础上利用超声波熔接技术将 PLA/PCL 共混物制成柔性肌腱吻合器,并以 PCL 质量分数为 30% 的共混物为例,研究了压力和辊压速度对肌腱吻合器外观质量的影响,发现在压力 2.0 MPa、辊压速度 5 mm/s 的条件下可制备出外形良好、孔洞完好的肌腱吻合器。最后研究了在此工艺条件下由不同 PCL 含量的共混物制备的肌腱吻合器在体外模拟手术缝合过程中的性能,发现当 PCL 质量分数为 30% 时,肌腱吻合器显示出柔韧性好和不易拉豁等优点,在肌腱修复外科手术领域具有良好的应用前景。

关键词:聚乳酸;聚己内酯;熔融共混;医用材料;肌腱吻合器

中图分类号: TQ326.6, R608 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0001-05

Preparation of PLA/PCL Blend and Its Application on Medical Materials

Yang Fanwen¹, Lin Yongliang², Tian Xiumei¹, Chen Xiaoming¹, Peng Ye¹, Zhu Jixiang¹, Wu Mian³, Huang Xinyue³

(1. Department of Biomedical Engineering, Guangzhou Medical University, Guangzhou 510182, China; 2. Biomedicine Research and Development Centre, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 3. Guangzhou Jianze Pharmaceutical Co. Ltd., Guangzhou 511356, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA)/polycaprolactone (PCL) blend was prepared by melt process and the effect of PCL content on process properties and mechanical properties of the blend were investigated. The result show that melt torque and balance torque of the blend decrease in general with the increase of PCL content in the process of blending, tensile strength decreases, the elongation at break first increases and then decreases, reaches maximum when the mass fraction of PCL is 30%. Impact strength first increases fastly, then slowly when mass fraction of PCL is more than 30%. On this basis, the tendon anastomosis was prepared with PLA/PCL blend by ultrasonic welding technology. The effects of pressure and rolling speed on appearance quality of the anastomosis were studied based on PLA/PCL (70/30) blend. Under the pressure of 2.0 MPa and the rolling speed of 5 mm/s, the tendon anastomosis with good shape and satisfactory hole quality was prepared. Then, the sewing properties of the tendon anastomosis prepared by the blends with different PCL content were investigated under the process conditions mentioned above. The results indicate that the tendon anastomosis prepared with PLA/PCL (70/30) blend was characterized with good flexibility and difficult pulling in vitro simulating sewing process, which shows a good application prospect in surgical operation field such as tendon repair.

Keywords: polylactic acid; polycaprolactone; melt blending; medical material; tendon anastomosis

聚乳酸(PLA)具有良好的生物相容性和可降解性,现已广泛应用于可降解骨螺钉、接骨板、血管支架和组织工程支架等领域^[1-4]。然而,PLA树脂硬而脆,柔韧性较差,限制了其在外科手术如肌腱修复等对强度和柔韧性要求都较高领域的应用^[5-6]。因此,开展 PLA 的增韧改性,可拓展其应用范围,在生物医学上显示出广阔的应用前景。

目前,对 PLA 的增韧改性通常是添加如聚己内酯(PCL)、聚丁二酸丁二酯和柠檬酸三酯等韧性良好的聚合物或增塑剂^[7]。然而,由于生物医学应用

领域对材料的生物相容性和安全性能要求很高,只有 PLA 与 PCL 的共混物应用潜力最大^[8-9]。PCL 是一种可完全生物降解的半结晶型聚酯,其玻璃化转变温度约为 -60℃,将其与 PLA 共混可以改善 PLA 的脆性。

为了确保 PLA/PCL 共混物能满足生物医学

^{*} 广东省重大科技专项资助项目(粤科规划字[2012]100号)

联系人:阳范文,博士,教授,主要从事生物医用高分子材料研究和医疗器械开发

收稿日期:2013-11-19

领域的苛刻要求,笔者探讨以分子量较低的 PCL 增韧 PLA,采用共混强制增容技术制备 PLA/PCL 共混物,在此基础上制备柔性薄膜,探讨超声波熔接技术制备新型肌腱吻合器的工艺,并对其医学应用进行初步评价。

1 实验部分

1.1 原材料

PLA: 医用级, PL-50, 长春圣博玛公司;

PCL: 医用级, 分子量 5 万, 深圳易生公司。

1.2 主要设备、仪器

转矩流变仪: RC300P 型, 广州普同公司;

冲片机: CP-25 型, 上海化工机械四厂;

薄膜拉力试验机: 3340 型, 美国 Instron 公司;

热压成型机: BL-6170-A 型, 东莞宝轮精密实验设备有限公司;

超声波熔接机: FT-100 型, 广州风涛超声波厂。

1.3 PLA/PCL 共混物试样制备

将 PLA 和 PCL 在 60℃ 下真空干燥 24 h, 然后按照一定配比称量混合, 采用转矩流变仪熔融共混制备 PLA/PCL 共混物, 温度设定为 190℃, 密炼时间为 5 min, 共混物中 PCL 质量分数设为 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%。然后用热压成型机将上述共混物在 180℃ 下压制成型, 模压工艺为预热时间 5 min、热压时间 30 s、冷却时间 30 s。最后开模裁切成标准试样。

1.4 肌腱吻合器制备

在温度为 180℃ 的条件下, 采用热压成型机将用转矩流变仪制备的 PLA/PCL 共混物压制成为 40~50 μm 的薄膜。将薄膜放入自制的超声波辊压模具, 然后采用超声波熔接成型方法制备肌腱吻合器, 其结构如图 1 所示。

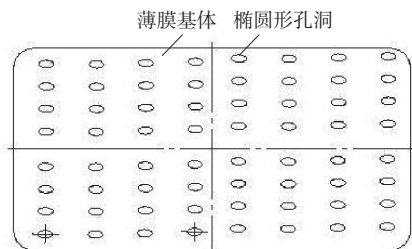


图1 肌腱吻合器结构示意图

1.5 性能测试

拉伸强度和断裂伸长率按 ISO 527 / 2-1993 测试, 拉伸速率为 50 mm/min;

冲击强度按 ISO 180-2000 测试;

肌腱吻合器拉豁比例测试: 将缝合后肌腱的一

端固定, 另一端悬挂质量为 1000 g 的砝码, 观察其是否出现拉豁, 重复上述实验 10 次, 以出现拉豁的次数占实验总次数的百分数作为拉豁比例。

2 结果与讨论

2.1 加工性能

图 2~图 7 为不同 PCL 含量的 PLA/PCL 共混物的转矩-时间曲线。

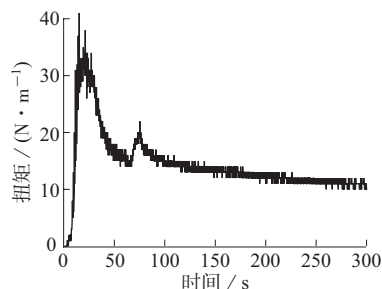


图2 PCL质量分数为0%时共混物的转矩-时间曲线

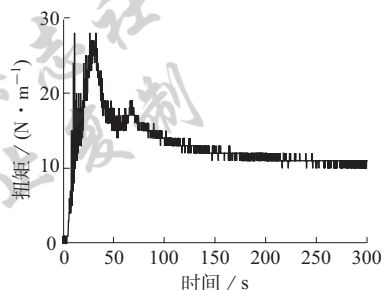


图3 PCL质量分数为10%时共混物的转矩-时间曲线

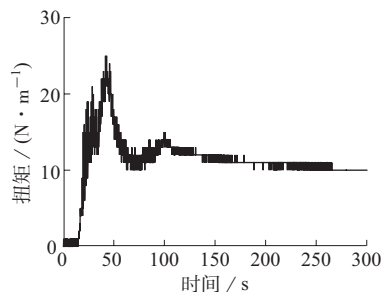


图4 PCL质量分数为20%时共混物的转矩-时间曲线

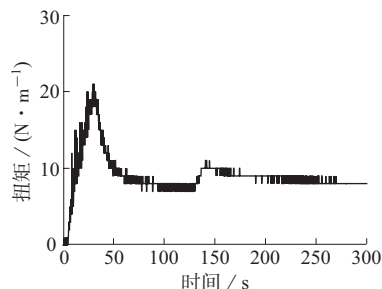


图5 PCL质量分数为30%时共混物的转矩-时间曲线

从图 2~图 7 可知, 所有共混物的转矩随时间变化的趋势基本相似, 即转矩在共混初期急剧上升, 在极短的时间内达到一极大值后开始下降, 然后再次升高, 最后下降并趋于稳定。

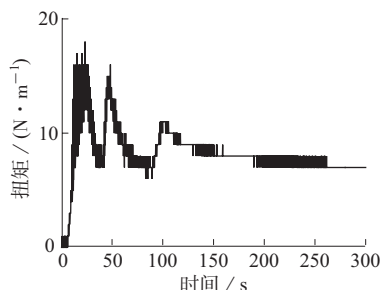


图6 PCL 质量分数为 40% 时共混物的转矩-时间曲线

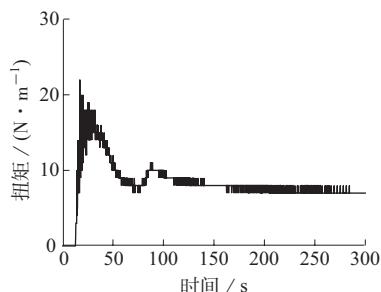


图7 PCL 质量分数为 50% 时共混物的转矩-时间曲线

出现上述现象的原因与熔融共混过程中物料的熔融状态有关:在加料完毕压杆下压过程中,密炼腔中的阻力突然增大,因此产生了转矩在短时间内急剧上升的现象;随后,物料被压实并在转子的剪切作用下出现破碎和开始熔融,当体系呈现半熔融状态时,阻力再次增加;随着物料的进一步熔融,阻力逐步减小;当物料达到完全熔融和混合均匀状态时,转矩趋于稳定。

根据图2~图7得到不同PCL含量的共混物最大转矩、熔融转矩和平衡转矩,结果如表1所示。

表1 不同PCL含量的共混物的特征转矩

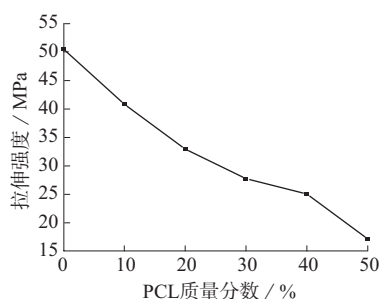
PCL 质量分数 / %	最大转矩 / ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)	熔融转矩 / ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)	平衡转矩 / ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)
0	40	24	11
10	28	19	11
20	25	15	10
30	21	11	8
40	18	11	7
50	22	11	7

从表1可知,随着PCL含量增加,共混物的最大转矩、熔融转矩和平衡转矩总体呈下降趋势。由于PLA的分子量远大于PCL,较低黏度、低结晶和低刚性的PCL在共混物中起到润滑和增塑效应,导致体系黏度减小、转矩下降。

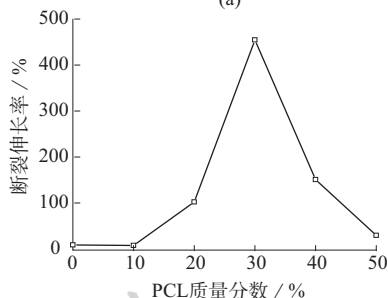
2.2 拉伸性能

PCL含量对共混物拉伸性能的影响如图8所示。

由图8a可以看出,随着PCL含量的增加,共混物的拉伸强度逐渐下降。这是因为PCL的加入降



(a)



(b)

a—拉伸强度; b—断裂伸长率

图8 PCL含量对共混物拉伸性能的影响

低了共混物的结晶度,从而影响了共混物的强度。

由图8b可以看出,随着PCL含量的增加,共混物的断裂伸长率呈现先增加后降低的变化趋势,当PCL质量分数为30%时,共混物的断裂伸长率达到最大。其原因是当PCL含量不太高的情况下,PCL呈细小的颗粒均匀分散在PLA中,使共混物在拉伸过程中发生塑性形变的能力提高,故断裂伸长率增大;随着PCL含量增加,分散相尺寸增大,过大的尺寸引起应力集中效应,由于微裂纹引发大裂纹的几率增加,共混物易出现破坏,故断裂伸长率降低。

2.3 冲击强度

PCL含量对共混物冲击强度的影响如图9所示。

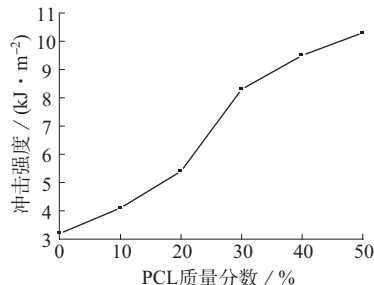


图9 PCL含量对共混物冲击强度的影响

由图9可以看出,当PCL含量较低时,共混物的冲击强度随其含量增加迅速增大;当其含量超过30%后,冲击强度的增加趋于缓慢。其原因是PCL含量较低时,柔韧性较好的PCL起到弹性体增韧的

效应,故冲击强度增加;当体系中 PCL 含量太高时,两者不完全相容的特性导致分散相尺寸增大,界面容易被破坏,这部分抵消了 PCL 的增韧作用,故冲击强度增加变缓。

综合考虑拉伸性能和冲击强度,确定共混物中 PCL 的质量分数为 30% 比较适宜。

2.4 PLA/PCL 共混材料在肌腱吻合器中的应用

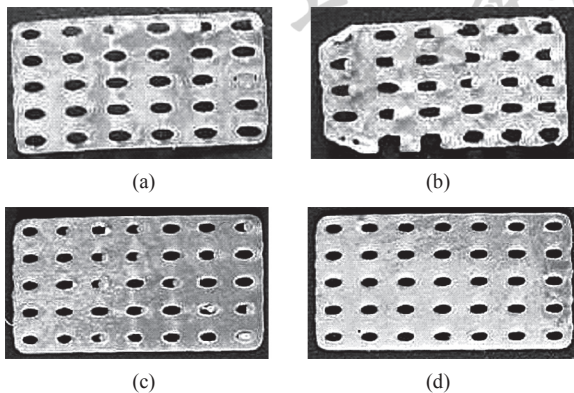
(1) 制备工艺研究。

选择由 PCL 质量分数为 30% 的 PLA/PCL 共混物制备的肌腱吻合器为研究对象,确定超声波功率和频率不变,研究压力和辊压速度对肌腱吻合器质量的影响,结果如表 2 所示。同时图 10 示出不同压力下辊压速度为 2,5 mm/s 时肌腱吻合器的外观照片。

表 2 压力和辊压速度对肌腱吻合器质量的影响

压力 / MPa	辊压速度 / (mm · s ⁻¹)	吻合器外形质量	孔洞完好率 ¹⁾ / %	是否变形
1.0	2	无毛边	94.3	否
	5	有少量毛边	65.7	否
	10	有较多毛边	34.3	否
2.0	2	无毛边	100	少许
	5	无毛边	100	否
	10	少量毛边	74.3	否

注:1) 孔洞完好率以无缺陷空洞占肌腱吻合器全部空洞的百分数来表示。



a—压力 1.0 MPa、辊压速度 2 mm/s; b—压力 2.0 MPa、辊压速度 2 mm/s; c—压力 1.0 MPa、辊压速度 5 mm/s; d—压力 2.0 MPa、辊压速度 5 mm/s

图 10 不同压力及不同辊压速度下肌腱吻合器的外观照片

从表 2 和图 10 可知,在低压力、中等辊压速度条件下,容易出现孔洞不完整现象;高压、低辊压速度会导致外观变形;高压、中等辊压速度下所制备的肌腱吻合器外形较好、孔洞完好率较高,故确定肌腱吻合器最佳制备工艺条件为压力 2.0 MPa、辊压速度 5 mm/s。

(2) 体外使用性能评价。

在最佳制备工艺条件下,将上述 PCL 质量分数

为 10%~50% 的共混物薄膜制备成肌腱吻合器,然后采用猪的脚跟腱为研究对象进行体外模拟缝合试验,结果见表 3。

表 3 肌腱吻合器体外模拟缝合实验结果

PCL 质量分数 / %	柔韧性	拉豁比例 / %
10	不佳	0
20	一般	0
30	良好	0
40	良好	10
50	良好	10

在模拟缝合实验中,当没有肌腱吻合器的辅助而直接采用手术线进行缝合时,手术缝合的便利性一般,缝合后的肌腱拉豁的比例高达 60%。而从表 3 可以看出,采用肌腱吻合器后,缝合肌腱的拉豁比例大幅度降低。当 PCL 质量分数为 30% 时肌腱吻合器的柔韧性较好,且没有出现拉豁现象,表明在此 PCL 含量下,由 PLA/PCL 共混物制备的肌腱吻合器在断裂肌腱的临床修复方面具有良好的应用前景。

3 结论

(1) 随 PCL 含量的增加,PLA 与 PCL 共混过程中的熔融转矩和平衡转矩总体呈下降趋势。

(2) 随 PCL 含量增加,PLA/PCL 共混物的拉伸强度逐渐降低;断裂伸长率则呈现先增加然后减小的变化趋势,当 PCL 质量分数为 30% 时,共混物的断裂伸长率达到最大;冲击强度逐渐增加,在 PCL 质量分数超过 30% 后,增加幅度趋缓。

(3) 采用超声波熔接技术制备 PLA/PCL 肌腱吻合器时,压力和辊压速度对其外形质量和孔洞质量有一定影响,在压力为 2.0 MPa、辊压速度 5 mm/s 的条件下可制备外形平整、孔洞完好的肌腱吻合器。

(4) 采用 PCL 质量分数为 30% 的 PLA/PCL 共混物制备的肌腱吻合器柔韧性比较好,术后不易拉豁,在肌腱修复临床手术领域具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] Luckachan G E, Pillai C K S. Biodegradable polymers—A review on recent trends and emerging perspectives[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19: 637–676.
- [2] 阳范文,陈晓明. 两种医用聚乳酸的流变性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2012, 41(6): 6–8.
Yang Fanwen, Chen Xiaoming. Study on rheological properties of medical grad PLLA and PDLA[J]. Synthetic Material Aging and Application, 2012, 41(6): 6–8.
- [3] 葛骏,李志兵,高橋功. 可生物降解高分子 PLLA/PHB 混合薄

- 膜结晶性的研究[J]. 中山大学学报:自然科学版,2011,50(5):44-49.
- Ge Jun, Li Zhibing, Takahashi I. The study of crystallinity of biodegradable polymer poly(L-lactide) and polyhydroxybutyrate blend film[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2011, 50(5):44-49.
- [4] 阳范文,陈晓明,朱继翔,等.一种自增强仿生材料及其制备方法:中国,201310059977.6[P].2013-07-17.
- Yang Fanwen, Chen Xiaoming, Zhu Jixiang, et al. Self-reinforced and biomimetic materials and its preparation:CN, 20130059977.6[P].2013-07-17.
- [5] Onyari J M, Mulaa F, Muia J, et al. Biodegradability of poly(lactic acid), preparation and characterization of PLA / gum arabic blends[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2008, 16(3):205-212.
- [6] Ljungberg N, Wesslen B. Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly(lactic acid):Thermo-mechanical film properties and aging[J]. Polymer, 2003, 44:7 679-7 688.
- [7] 张伟伟,郭少华,吴智华.几种增塑剂增塑聚乳酸的性能研究[J].现代塑料加工应用,2007,19(6):38-40.
- Zhang Yongwei, Guo Shaohua, Wu Zhihua. Study on properties of polylactic acid plasticized by plasticizers[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2007, 19(6):38-40.
- [8] 肖森,杨其,蔡盛梅.PCL增韧PLA共混材料的制备与性能研究[J].塑料工业,2010,38(6):15-18.
- Xiao Miao, Yang Qi, Cai Shengmei. Preparation and properties of PCL toughening PLA materials[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(6):15-18.
- [9] 陈晓明,阳范文.制作肌腱吻合器的材料、使用该材料的肌腱吻合器及制作方法:中国,201210246728.3[P].2012-10-24.
- Yang Fanwen, Chen Xiaoming. Material and preparation of tendon anastomosis:CN, 201210246728.3[P].2012-10-24.

CHINAPLAS 2014 国际橡塑展鼓励观众计划四天 参观展会,享受更多尊享服务

屡破历年展会规模纪录的“CHINAPLAS 国际橡塑展”,致力为参展商和观众展示完美的展会素质。2014年展会(第二十八届中国国际塑料橡胶工业展览会)将于4月23日至26日,在上海新国际博览中心举行。通过参观为期四天的展会,专业观众可采购不同组合的机械设备和材料,并获得最新的市场趋势信息。

为了引领更多优质参展商,主办单位将于今届史无前例地推出独立展台。独立展台将设于展馆优越的位置,位于北翼和东翼之中央广场。独立展台面积从150 m²到300 m²,可提供充足的空间让参展商展示他们的创新产品,并给观众无可比拟的新观感。此外,宽敞及舒适的环境将是理想的会议场所,观众可在此与参展商交流,了解公司及其产品的特点和功能。由于独立展台位置近于1号和2号入口厅,观众前往独立展台将更方便。目前,拜耳材料科技、陶氏化学、可隆塑胶、烟台新秀化学、阿拉伯联合酋长国优帕已经确认在独立展台展出。

此外,主办方亦为长期支持国际橡塑展的买家提供升级服务。全新的“CHINAPLAS 尊享会贵宾室”位于E4馆外的一个明显位置,而这个休息室是为特选的尊贵买家而设。休息室提供愉快和舒适的环境,让买家在频繁的会议结束后稍作休息。他们还可以享受免费服务,包括Wifi、备有网络连接的电脑、杂志、报纸、茶点及可供电子设备用的充电器。

为方便观众于庞大的展会中搜索产品,大会将一些专区内产品再细分类,并于展馆现场加特别标示,使观众更容易找寻。例如:在化工及原材料专区中,颜料及色母粒将另设于C10展馆,而添加剂则在C11展馆。更多关于分类的详细信息,可在现场派发的四款参观指南中找到,或于展前一个月在展会网站获得资料。

随着展会受到各界热烈的响应,大会预计展商数目将

超过2900家,展览面积逾220 000 m²,并有来自奥地利、加拿大、法国、德国、香港、意大利、日本、韩国、瑞士、土耳其、英国、美国、中国及中国台湾地区的展团参与盛会。此外,为了满足展商对展位的迫切需求,大会将在展馆中央位置的中央广场新增12个展馆,方便展商展示更多橡塑技术。

主办方雅式展览服务有限公司副总经理梁雅琪女士表示:“我们致力于加强和改进对参展商和观众的服务,该独立展台和CHINAPLAS 尊享会贵宾室是两个主要的升级服务。我们希望观众不仅可以找到合适的供应商,在这里获得最新的技术,而且还能在参观这个大型展会的过程中更加舒适和轻松。由于展会规模庞大,我们鼓励观众尽早计划参观,并于展期内参观4天,以掌握最多和最好的信息。”(工塑)

高效PET瓶坯注射成型设备研发项目通过验收

日前,伊之密与华南理工大学共同承担的“高速高效PET瓶坯注射成型设备研发”项目通过验收,并被认可达到国内领先水平。该项目研发的高速高效PET瓶坯注射成型设备采用了液压伺服驱动、基于压差控制的高灵敏度精密模具保护和基于直线电机驱动的新型组合式取胚机械手技术,具有节能、环保的特点,生产的PET瓶坯产品具有表面质量好、近净成型等优点。

经广东省质量监督机械检验站检验,该设备符合JB/T 7267-2004《塑料注射成型机》的要求,用户使用后反映良好。此外,该项目已取得发明专利1件、实用新型专利4件,拥有自主知识产权。(雅式)

德宜新材料聚偏氟乙烯项目开工

山东德宜新材料聚偏氟乙烯(PVDF)项目一期工程日前开工建设。一期项目为5000 t/a PVDF配套6000 t/a偏氟乙烯装置,总投资1.3亿元,预计施工期6个月,投产后年利税1亿元以上,将有力助推地方经济发展。PVDF集中应用于石油化工、电子电气和氟碳涂料三大领域,市场前景广阔。(慧聪网)