

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.04.002

PCL/PLLA 共混物的制备及其形状记忆功能研究

金和¹, 林煜祥¹, 徐立²

(1. 北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029; 2. 西安高科建材科技有限公司, 西安 710075)

摘要:以聚己内酯(PCL)与左旋聚乳酸(PLLA)为基体,采用共混改性的方法制备PCL/PLLA共混物,并获得具备形状记忆功能的共混物,以满足医学工程对可生物降解的形状记忆功能材料的特殊需求。由于两者的溶解度参数相差较大,采用无生理毒性的柠檬酸三丁酯(TBC)作为共混物增容剂。研究了PLLA含量、拉伸比、回复次数与共混物形状记忆功能之间的关系。结果表明,TBC可明显改善PCL与PLLA的相容性,用其制备的PCL/PLLA共混物在PLLA含量大于20%时,具备较好的热致形状记忆功能。

关键词:聚己内酯;左旋聚乳酸;共混物;增容剂;形状记忆功能

中图分类号:TQ321.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)04-0009-04

Study on Preparation and Shape Memory Function of PCL/PLLA Blends

Jin He¹, Lin Yuxiang¹, Xu Li²

(1. Key Laboratory of carbon fiber and functional polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Xi'an Gaoke Building Materials Technology CO., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: The blending polymer PCL/PLLA was prepared by blending polycaprolactone (PCL) and poly-L-lactide (PLLA), thus blend material with shape memory function was obtained in order to satisfy the special needs to biodegradable material with shape memory function in medical engineering. Due to large difference between solubility parameters of these two polymers, physiological non-toxic tributyl citrate (TBC) was used as a compatibilizer. The relationship among PLLA content, stretch ratio, recovery times and shape memory function was studied. The results show that TBC can obviously improve the compatibility between PCL and PLLA. When the content of PLLA is more than 20%, PCL/PLLA blending polymer prepared with TBC has better thermal shape memory function.

Keywords: polycaprolactone; poly-L-lactide; blending polymer; compatibilizer; shape memory function

聚己内酯(PCL)是由 ϵ -己内酯经过开环聚合而成的一种新型聚合物,由于其优良的生物降解性、生物相容性和可加工性,因而在生物医学工程等领域有着许多潜在的应用价值。但是由于PCL的熔点较低,只有60℃左右,耐热变形性能较差,在医学上作为修复材料、矫形固定材料和组织工程支架材料使用时,其硬度和强度都不能满足要求,因此有必要对PCL进行改性,制备能实现特定功能要求的新材料^[1]。左旋聚乳酸(PLLA)同样具有良好的生物相容性与生物降解性,力学强度高、刚性好,降解速度比PCL快,但它的熔点较高($T_m=180^\circ\text{C}$)。用PLLA对PCL进行改性制备共混材料,可以兼顾两者的特性,并通过一定方法赋予其形状记忆功能。

形状记忆聚合物一般由两相构成,即由记忆起始形状的固定相和随温度变化而硬化和软化的可逆相组成。制备PCL/PLLA共混物可以利用PCL与

PLLA微晶熔点的差异,在PCL熔点以上时,尚未熔融的PLLA微晶区形成物理交联网络,从而构成保持形变的可逆相与具有弹性恢复力的固定相,赋予材料热致形状记忆功能。但由于PCL/PLLA简单共混物是热力学不相容体系^[2],难以形成完整均匀的物理交联网络,因而不能满足形状记忆功能的指标要求。笔者通过采用无生理毒性的柠檬酸三丁酯(TBC)作为共混增容剂来提高PCL/PLLA共混物的相容性,不仅可以保持两种聚合物的各自特性,而且可以赋予材料热致形状记忆功能,以期能够满足生物医学工程对形状记忆功能材料的特殊需求。

1 实验部分

1.1 原材料

PCL: 600C, 深圳易生新材料有限公司;

联系人: 金和, 助理研究员, 主要从事聚合物改性研究

收稿日期: 2013-02-06

PLLA : 1001, 深圳易生新材料有限公司;
TBC : 分析纯, 力德士化学技术有限公司。

1.2 设备及仪器

显微熔点测定仪: X4 型, 北京第三光学仪器厂;
电热干燥箱: 202-1 型, 江苏东台电器厂;
双螺杆挤出机: TSE-16TC 型, PRISM 公司;
平板硫化仪: XH406 型, PRISM 公司;
电热恒温水浴锅: HH-S11-2 型, 江苏省东台市电器厂;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-7600F 型, 日本电子株式会社。

1.3 试样制备

PLLA 置于电热干燥箱中在 100 °C 下, 干燥 3 h。将 PCL 与 PLLA 在双螺杆挤出机中进行共混, 挤出机从料筒到机头各段的温度分别为 130, 130, 140, 140, 140 °C, 螺杆转速 200 r/min。制备 PLLA 质量分数分别为 5%, 10%, 15%, 20% 和 25% 的 PCL/PLLA 共混物。添加增容剂 TBC 的 PCL/PLLA 共混物制备方法与上述相同。其用量为每 100 g PCL/PLLA 共混物添加 8 g TBC。

所得共混物经造粒、干燥后经平板硫化仪于 170 °C 熔融压制厚度为 1 mm 的薄片, 并切割成 50 mm × 10 mm 的试样, 用于形状记忆性能测试。

1.4 形变固定率与形变回复率测试

在试样的中部标记相距约 20 mm 的两条标线, 精确测定其间距 L_0 。置于自制拉伸夹具后, 浸入形变拉伸所需温度的恒温水浴中 5 min, 将试样拉伸, 其拉伸比应达到的设定值分别为 40%, 50%, 60%, 80% 和 100%。从水浴中取出拉伸夹具并冷却至室温, 在拉伸状态下测定标线间距 L_1 。松开夹具静止 3 min, 再次测定标线间距 L_2 。将拉伸后的试样呈自由状态置于形变回复所需温度的硅油浴中, 5 min 后取出测定两标线间距 L_3 。试样的形变固定率 S 为:

$$S = (L_2 - L_0) / (L_1 - L_0) \quad (1)$$

试样的形变回复率 R 为:

$$R = (L_2 - L_3) / (L_2 - L_0) \quad (2)$$

1.5 形状记忆性能的多次循环测试

将试样参照上述测定形变固定率 S 与形变回复率 R 的方法进行 2~5 次循环测试, 并分别按照式 (1) 和式 (2) 计算 S 与 R 。

1.6 PCL/PLLA 共混物的形貌观测

将 PCL/PLLA 共混物试样在液氮中脆断, 断

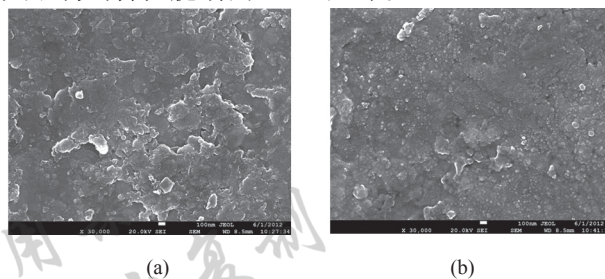
面镀金后采用 SEM 观测断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 PCL 与 PLLA 树脂的共混相容性

根据聚合物的溶解度参数 (δ) 可以大致判断不同聚合物之间的共混相容性。当两者 δ 相差超过 0.5 时, 便不能以任意比例相容^[3]。 $\delta_{\text{PCL}} = 20.5 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, $\delta_{\text{PLLA}} = 17.5 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。可见 PCL 与 PLLA 的 δ 相差较大, 因此两者相容性较差。TBC 与 PCL 和 PLLA 均可相容^[4-5], 加入后作为共混增容剂可以明显改善 PCL 与 PLLA 的相容性。

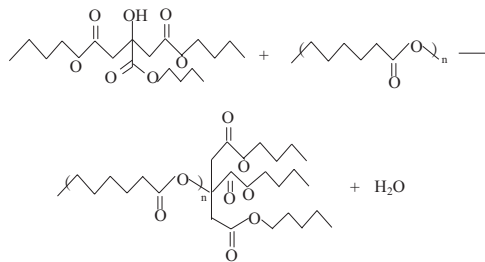
图 1 为未加和添加增容剂 TBC 的 PCL/PLLA 共混物的低温脆断面 SEM 照片。



a—未加 TBC; b—添加 TBC

图 1 PCL/PLLA 共混物的低温脆断面 SEM 照片

从图 1a 可见, 在未添加 TBC 的试样中, PLLA 呈大小不一的不规则块状分布于 PCL 树脂中, PCL 与 PLLA 两相界面比较清晰, 这都说明 PCL/PLLA 共混物属于热力学不相容体系。从图 1b 可见, 在添加 TBC 的试样中, PLLA 的粒径变小, 大部分区域两相界面变得模糊, 有些已经成为均匀的体系。这是由于 TBC 属于反应性增容剂, 它的酯基可以与 PCL 的酯基发生酯交换反应:



同时 TBC 与 PLLA 相容性较好, 因此促进了 PLLA 在 PCL 树脂基体中的分散。

2.2 未添加 TBC 时 PLLA 含量对形状记忆功能的影响

聚合物的形状记忆性能通常可以用形变回复率 R 和形变固定率 S 来表征。图 2 显示了在不同拉伸比条件下, 未添加增容剂 TBC 时共混物中 PLLA 含量对 R 的影响。由图 2 可见, 随着 PLLA 含量的

增加, PCL/PLLA 共混物的 R 值开始时上升, 但均处于比较低的水平。且随着拉伸比的上升, R 值明显下降。在拉伸比为 100% 时, R 值甚至低于 50%, 远不能达到形状记忆功能材料的要求。这表明, 由于未添加增容剂的 PCL/PLLA 共混物是热力学不相容体系, 随着 PLLA 添加量的增多, 当 PCL 熔融后, 虽然未熔融的 PLLA 能形成一些物理缠结点有助于 R 的提升, 但这种不相容体系中, PCL 与 PLLA 混合非常不均匀, 存在明显的两相界面。当 PCL 接近熔点时, PLLA 形成的物理缠结点并不能有效阻止 PCL 大分子的相对滑移, 从而也就产生了不可回复的永久形变, 最终表现为随着拉伸比上升, 形变回复率 R 明显下降。

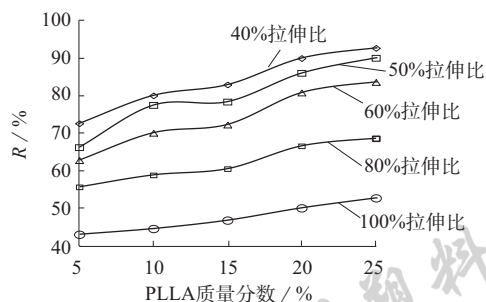


图2 未添加TBC时共混物中PLLA含量对 R 的影响

图3为未添加增容剂时共混物中PLLA含量对形变固定率 S 的影响。

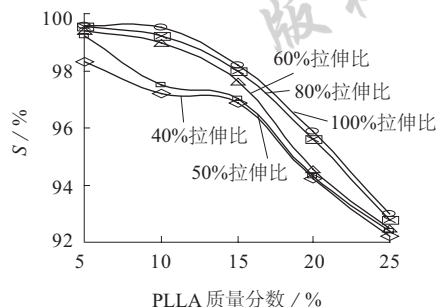


图3 未添加TBC时共混物中PLLA含量对 S 的影响

由图3可看出, 不同拉伸比条件下, S 都是随着 PLLA 含量不断增加而快速降低。PCL/PLLA 共混物在 PCL 熔点以上拉伸变形后, 是在保持拉伸应力的状态下冷却至室温, 除去外力后, 会产生一定的普弹回缩形变。故样品的形变固定率 S 均小于 100%。而普弹形变回缩的程度主要取决于体系中固定相物理缠结点的密度、完整性以及分布状况。随着 PLLA 含量的增多, 可逆相 PCL 中产生的物理交联点密度增大, 普弹形变回缩应力增加, 当保持试样拉伸状态的外力去除后, 样品回复倾向就越大, 因而使 S 下降。从图3也可看出, 在高拉伸比条件下,

如拉伸比为 100% 时, 形变固定率 S 在 92% 左右。

2.3 添加TBC后PLLA含量对形状记忆功能影响

图4为添加增容剂TBC后共混物中PLLA含量与形变回复率 R 的关系。对比图2与图4可见, 两图的曲线趋势相同, R 均随 PLLA 含量的增加而增大。而加入增容剂TBC后, 在 PLLA 含量相同时, R 有显著提高, 这表明增容剂增加了 PCL/PLLA 共混物的相容性, 形成在宏观上不分离, 微观上非均相结构的多相体系。在此微观多相体系中, 每一组分以协调的方式对整个体系提供新的宏观性能的同时, 仍能保持其性能的独立性, 从而获得了良好的协调效应。

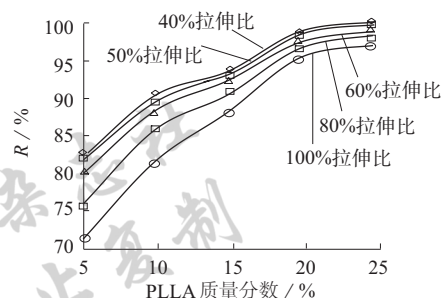


图4 添加TBC后共混物中PLLA含量对 R 的影响

图5为添加增容剂TBC后共混物中PLLA含量与形变固定率 S 的关系。对比图3与图5发现, 两图的曲线趋势相同, 随着 PLLA 含量的增加 S 不断变小。加入增容剂后, 在相同 PLLA 含量和拉伸比条件下, S 有所降低。这主要是因为加入 TBC 后, 明显改善了 PLLA 与 PCL 的相容性, PLLA 较为均匀地分散在 PCL 中, 形成了较为完善的物理交联。从而在 PCL 熔点以上, 当导致拉伸变形的外力去除后, 普弹回缩形变增加, 使得 S 下降。

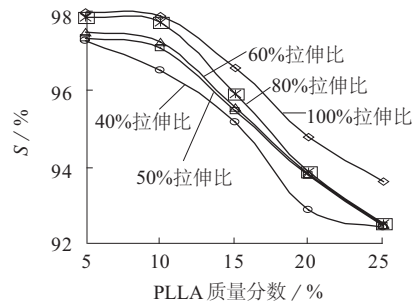


图5 添加TBC后共混物中PLLA含量对 S 的影响

2.4 回复次数对形状记忆性能的影响

由于 PCL/PLLA 共混物的物理交联特点, 回复次数也是影响其形状记忆性能以及使用功能的重要因素。图6示出了 PLLA 质量分数为 20% 的 PCL/PLLA 共混物添加 TBC 后在不同拉伸比时,

回复次数对 R 的影响。

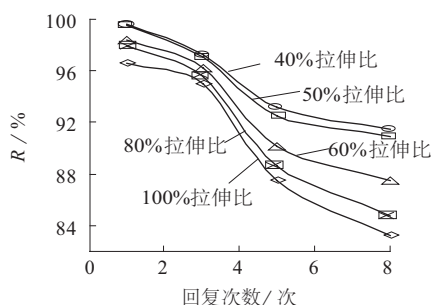


图6 添加TBC后PCL/PLLA在不同拉伸比时回复次数对 R 的影响

由图6可见,随着回复次数增多, R 明显下降,且拉伸比越大, R 越低。特别是在各拉伸比条件下,回复次数多于3次后, R 均不超过95%。在反复拉伸及回复过程中,PCL/PLLA共混物中构成物理交联网络的分子链在外力作用下会产生滑移。回复次数越多,滑移程度越大,不可逆形变逐渐积累,从而影响了物理交联网络的稳定,使 R 显著降低。同时随着拉伸比增大,物理交联网络更容易受到破坏, R 下降越多。

3 结论

(1)TBC作为共混增容剂可明显改善PCL与PLLA的相容性,用其制备的具有物理交联结构的PCL/PLLA共混物具备较好的热致形状记忆功能。

(2)PCL/PLLA共混物中PLLA含量及拉伸比是影响形状记忆性能的重要因素。随着PLLA含量增加, R 上升, S 有所降低。PLLA质量分数为20%时,所制备的共混物可以满足形状记忆功能材料的使用要求。PLLA含量相同时,随着拉伸比增大, R

下降,而 S 上升。

(3)随着回复次数的增多, R 下降。当回复次数多于3次时,各拉伸比条件下的 R 均不超过95%。随着拉伸比增加, R 下降尤其明显。

参考文献

- [1] 朱光明,刘忠让.形状记忆聚合物及其在生物医学工程中的应用[J].生物医学工程学杂志,2005,22(5):1082-1084.
Zhu Guangming, Liu Zhongrang. Shape-memory polymers biomedical engineering applications[J]. Journal of Biomedical Engineering, 2005, 22(5): 1082-1084.
- [2] Kazimoglu C, Bolukabsi S, Kanatli U.A novel biodegradable PCL film for tendon reconstruction:A chilles tendon defect model in rats [J]. International Journal of Artificial Organs, 2003, 26(9):804-807.
- [3] 张义盛,吴德峰,张明.聚己内酯/聚乳酸共混体系的相形态及其流变行为[J].化工学报,2008,59(10):2644-2649.
Zhang Yisheng, Wu Defeng, Zhang Ming. Phase morphology and rheological behavior of poly(ϵ -caprolactone) / polylactide blend[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008,59(10): 2644-2649.
- [4] 吴培熙,张留城.聚合物共混改性[M].北京:中国轻工业出版社,1996.
Wu Peixi, Zhang Liucheng. Polymer blending modification[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1996.
- [5] 田怡,钱欣.聚乳酸的结构、性能与展望[J].石化技术与应用,2006,24(3):233-237.
Tian Yi, Qian Xin. Structure and properties of polylactic acid and its prospect[J]. Petrochemical Technology & Application, 2006, 24(3): 233-237.
- [6] 蒋平平.环保增塑剂[M].北京:国防工业出版社,2009.
Jiang Pingping. Enviromental plasticizers[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2009.

我国塑料制品发展潜力巨大

近日从第27届中国国际塑料橡胶工业展览会广州新闻发布会上获悉,2012年我国塑料制品规模以上企业总产量达5781万t,工业总产值近1.7万亿元。中国塑料工业更大的消费市场和应用领域还在开发中,随着塑料工业区域结构优化,塑料工业在我国发展空间巨大。

据介绍,目前塑料制品加工业已成为我国轻工业第一大行业,中国已成为世界上最大的塑料制品生产和消费国家。2012年我国塑料制品年产量超过百万吨的省份已达到16个。其中广东省是我国塑料工业最重要的省份,尽管近几年行业进入产业结构、产品结构调整时期,广东塑料工业仍连续20年在国内居领先地位。2012年塑料制品总产量919万t,占全国比例15.9%,总产值接近4000亿元。

广东省塑料行业协会会长符岸表示,按照中国塑料行业《十二五发展规划指导意见》,在今后一个阶段,我国特别是广东省塑料制品业将进入结构调整的新的时期,塑料加

工业将进入优化结构和产业升级阶段,产量规模将由高速增长转为平稳、较快增长。行业发展将更注意科技进步、技术创新和发展质量,进入以高质量、高档次、高水平为标准的创新驱动发展阶段。符岸表示,塑料工业发展的重要目标是打造绿色环保的塑料产业。塑料加工业要更加注重生产、应用过程中的环境保护和节能减排。同时加强新型环保材料研发,从源头降低产品消费后废弃率,鼓励、支持塑料循环利用产业发展,以提高废弃塑料回收再加工利用率,减少塑料废弃物对环境的污染。(中化报)

拜耳聚氨酯树脂加速风机叶片的生产

最近拜耳材料科技项目表明,使用该公司的聚氨酯灌注树脂能显著减少制造风力涡轮机叶片的周期时间,比环氧树脂和不饱和聚酯树脂的流动性好。拜耳材料科技全球风力发电技术中心的负责人Kim说:“使用聚氨酯树脂可以缩短生产叶片的周期,从原来的16~24h缩短到目前的7~8h,从而显著提高生产效率。”(复材网)