

液压脉动注射成型聚乳酸力学性能及生物降解性能的研究^{*}

董奇伟 吴宏武

(华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程中心, 聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 广州 510640)

摘要 在不同振动工艺参数下, 研究液压脉动注射成型对聚乳酸(PLA)制品力学性能、结晶性能及生物降解性能的影响。结果表明, 与普通注射成型相比, 液压脉动注射成型的 PLA 制品拉伸强度提高了 10.6%, 冲击强度提高了 29.7%, 结晶度提高了 11.9%。在蛋白酶 K 催化降解下, 其生物降解过程是从表面侵蚀到内部整体侵蚀的逐步演变过程, 制品总降解速率比普通注射成型的小。

关键词 液压脉动 聚乳酸 注射成型 力学性能 生物降解性能

聚乳酸(PLA)是一种合成的脂肪族聚酯类高分子材料, 以良好的生物相容性、降解性和生物可吸收性而广泛应用于医疗、药学、农业、包装和服装等领域, 尤其在医学方面的应用研究较多, 成为生物降解医用材料领域中最受重视的材料之一^[1-3]。随着 PLA 在骨科材料及药物控释制剂等方面的产品开发及性能要求, 降解速率可控成为 PLA 研究的热点。依靠分子量及其分布来调节其降解速率具有很大局限性, 而通过一定的物理改性及成型加工方法改变其结构形态来控制其降解速率, 使其满足实际需要具有很大的现实意义。

脉动压力诱导注射成型加工技术^[4]是在传统的注射成型过程中引入振动, 使注射螺杆在振动力的作用下产生轴向脉动, 成型过程中机筒及模腔中熔体的压力将发生脉动式变化。通过调控外加振动力的振动频率与振幅, 可以使注射成型制品品质得到提高, 性能得到很好的改善和优化。

笔者研究了单缸液压式脉动压力诱导注射成型对 PLA 力学性能、结晶性能及生物降解性能的影响。力图通过优化振动参数来改善 PLA 的力学性能, 控制其生物降解速率。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA: 3051D, 美国 NatureWorks 公司;

Tris-HCl 缓冲液: pH = 7.5, 北京索莱宝科技有限公司;

蛋白酶 K: 美国 Sigma 公司。

1.2 主要设备、仪器

单缸液压式脉动压力诱导注射成型机: 自制;

数据采集系统: DT9800, 奥地利 Dewetron 公司;

台式万能拉伸测试仪: INSTRON5566 型, 美国 Instron 公司;

摆锤冲击试验机: POE2000 型, 美国 Instron 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC204C 型, 德国 Netzch 公司;

体式显微镜: Stemi2000-C 型, 德国 Zeiss 公司。

1.3 试样制备

将 PLA 在 100℃ 下干燥 4 h 后, 用密封袋封装好。在单缸液压式脉动压力诱导注射成型机上搭建振幅数据采集系统, 优化 PLA 注射成型工艺后, 保持其常规注射工艺参数不变, 只调节振动的频率及振幅幅值比, 用标准试样模具注塑试样, 实时采集数据并分析其振幅值。每种频率及振幅下注塑 10 个试样。

1.4 性能测试

(1) 力学性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

冲击性能按 GB/T 1043-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试。

(2) DSC 测试

将不同振动条件下注射成型的 PLA 试样, 切取 4~6 mg, 在 N₂ 保护下以 10℃/min 的升温速率从 25℃ 升至 200℃, 记录升温曲线并收集数据。按式(1)计算 PLA 的结晶度:

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c ——结晶度;

ΔH_m ——PLA 试样的熔融热, J/g;

ΔH_m^0 ——LA 完全结晶($X_c = 100\%$)时的熔融热, 取 93.7 J/g^[5]。

(3) 生物降解性能测试

^{*} 国家自然科学基金项目(10872071)

收稿日期: 2009-05-08

将 100 mg 蛋白酶 K 和 50 mL 浓度为 1 mol/L 的 Tris - HCl 缓冲液倒入烧杯中, 加蒸馏水稀释至 1 L, 稀释后蛋白酶 K 浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Tris - HCl 缓冲液浓度为 50 mmol/L, 实测 $\text{pH} = 7.5$ 。然后将 21 组不同振动条件下注射成型的 PLA 冲击试样用裁切机裁切成 20 mm 长的短样条 (20 mm $\times$ 10 mm $\times$ 4 mm), 分别放入 21 个试管中, 并往试管中分别加入配好的蛋白酶 K 溶液 30 mL, 放置在高精度低温恒温槽中, 设置水槽恒温 37 $^{\circ}\text{C}$, 一定时间后取出试样干燥并称重, 按式 (2) 计算酶催化降解前后的失重率。同时用体式显微镜观察试样的表面形态。

$$\text{失重率} = [(W_0 - W_t) / W_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_0 —— 待测样品初始质量, g;

W_t —— 酶降解反应 t 时间后样品的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 拉伸性能

图 1 所示为振动频率对 PLA 拉伸强度的影响。由图 1 可知, 液压脉动注射成型的 PLA, 在各种振动条件下, 拉伸强度都高于普通注射成型。在振幅为 0.4 mm 时, 其拉伸强度随着振动频率的增加而增加, 当频率到达 10 Hz 后开始减小, 之后在 20 Hz 的时候趋于平缓。而在振幅为 0.6、0.8、1.0 mm 时, 随着振动频率的增加, 拉伸强度曲线出现了波浪式变化, 都存在两个峰值, 0.8 mm 的时候波浪式变化幅度最大。

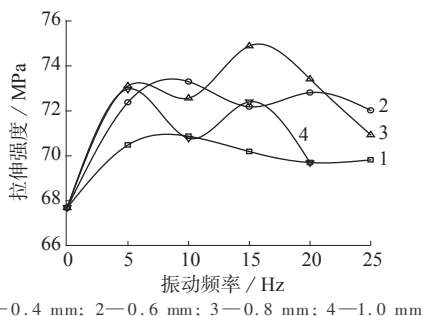
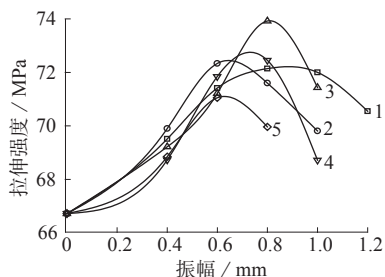


图 1 振动频率对 PLA 拉伸强度的影响

图 2 所示为振幅对 PLA 拉伸强度的影响。由图 2 可知, 在各种振动频率下, 其拉伸强度随振幅的变化具有一定的规律性。在不同频率下, 拉伸强度对振幅的响应有个最佳点。在此最佳点之前曲线走势上升, 拉伸强度提高很快; 在此最佳点之后曲线走势下降, 拉伸强度减小。各种频率的振幅最佳点都集中在 0.6 ~ 0.8 mm 之间, 这说明在 0.6 ~ 0.8 mm 的振幅之间 PLA 能够具有较高的拉伸强度。

综合可以看出, 液压脉动注射成型使 PLA 的拉



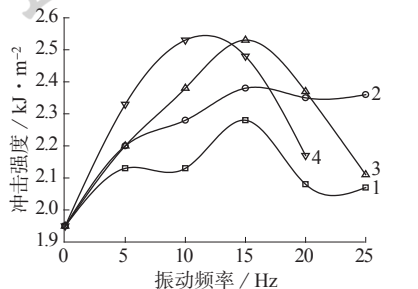
1—5 Hz; 2—10 Hz; 3—15 Hz; 4—20 Hz; 5—25 Hz

图 2 振幅对 PLA 拉伸强度的影响

伸强度有所提高, 在振动频率为 15 Hz、振幅为 0.8 mm 时, PLA 的拉伸强度达到最大值 74.89 MPa, 比普通注射成型的 PLA (67.69 MPa) 提高了 10.6%。同时, PLA 的拉伸强度对于振动频率和振幅的响应规律有所不同: PLA 拉伸强度随振动频率的变化规律受振幅影响, 规律不一; PLA 拉伸强度随着振幅的变化很有规律, 拉伸强度的振幅响应最佳范围在 0.6 ~ 0.8 mm 之间。

2.2 冲击性能

图 3 所示为振动频率对 PLA 冲击强度的影响。

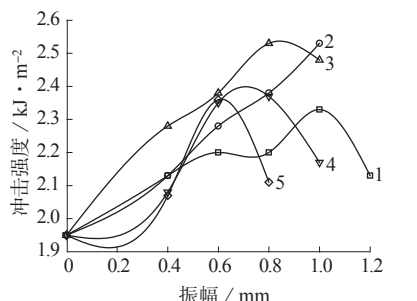


1—0.4 mm; 2—0.6 mm; 3—0.8 mm; 4—1.0 mm

图 3 振动频率对 PLA 冲击强度的影响

由图 3 可知, 在各种振幅下, 随着振动频率的增加, 其冲击强度的变化曲线都有一个峰值, 且基本都出现在 15 Hz 左右, 表明 PLA 冲击强度对振动频率的最佳响应区域是在 15 Hz 左右。

图 4 所示为振幅对 PLA 冲击强度的影响。



1—5 Hz; 2—10 Hz; 3—15 Hz; 4—20 Hz; 5—25 Hz

图 4 振幅对 PLA 冲击强度的影响

由图 4 可知, 当振动频率为 5、10 Hz 时, 在振幅

低于1.0 mm 时, PLA 冲击强度基本上是随着振幅的增加而增大的。然而, 在振动频率为 20、25 Hz 的时候, 随着振幅的增加 PLA 冲击强度是先增大后减小的。

总之, 液压脉动注射成型对 PLA 冲击强度的影响很大, 引入脉动后, 很大程度地提高了 PLA 制品的冲击性能, 当振动频率为 15 Hz、振幅为 0.8 mm 时, 相对于普通注射成型, PLA 冲击强度提高了 29.7%。

2.3 弯曲性能

图 5 所示为振动频率对 PLA 弯曲强度的影响。由图 5 可知, 液压脉动注射成型的 PLA 试样的弯曲强度比普通注射成型的试样均有所增加, 但增幅不大, 最高时也只增加了 5.6%。但其变化趋势比较有规律性, 各个振幅下, 弯曲强度随着振动频率的增加呈现先增大后减小的趋势, 当振动频率为 15 ~20 Hz 时, 各振幅下的 PLA 的弯曲强度均达到最大。图 6 为振幅对 PLA 弯曲强度的影响。由图 6 可以看出, 在低振动频率(≤15 Hz)下, 弯曲强度是随着振幅的增加而增加的, 振幅到达 0.6 mm 后弯曲强度变化趋于平缓; 在高振动频率(≥20 Hz)下, 弯曲强度随着振幅的增加呈现先增大后减小的趋势。高振动频率、高振幅反而降低了 PLA 的弯曲强度。

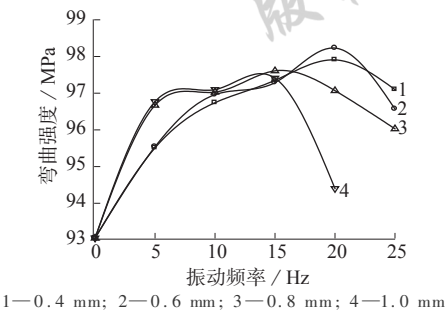


图 5 振动频率对 PLA 弯曲强度的影响

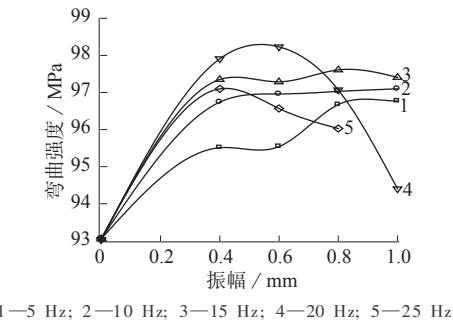


图 6 振幅对 PLA 弯曲强度的影响

综合图 5 和图 6, 液压脉动注射成型对 PLA 弯曲性能的增幅影响较小, 但施加液压式脉动压力后,

所有的 PLA 试样的弯曲强度都得到了一定程度的提高。

2.4 DSC 分析

图 7 是在振幅为 0.8 mm 时, PLA 试样结晶度和熔点随振动频率的变化曲线。由图 7 可知, PLA 的熔点基本没有变化, 保持在 169℃左右。PLA 试样的结晶度随着振动频率的增加先增大, 在振动频率为 10 Hz 时有所回落, 之后继续增大, 在振动频率为 15 Hz 时达到最大值, 然后随着振动频率的增加而减小。图 8 是在振动频率为 15 Hz 时, 试样结晶度和熔点随振幅的变化曲线。由图 8 可知, PLA 的熔点也基本保持不变, 试样的结晶度随着振幅的增加而逐渐增大, 虽然在振幅为 1.0 mm 时稍有回落。这表明振幅的提高能诱导 PLA 试样结晶, 提高其结晶度。

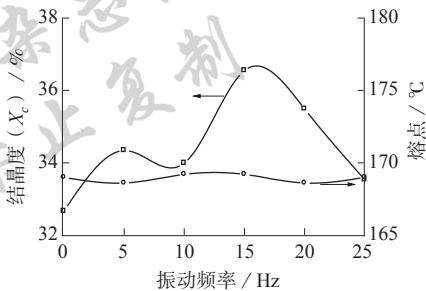


图 7 振幅为 0.8 mm 时, PLA 试样结晶度和熔点随振动频率的变化曲线

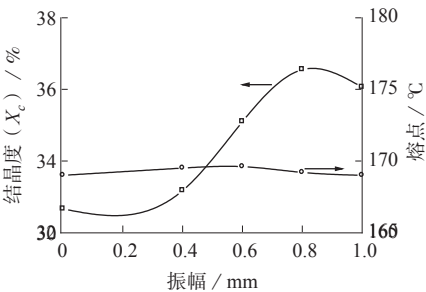


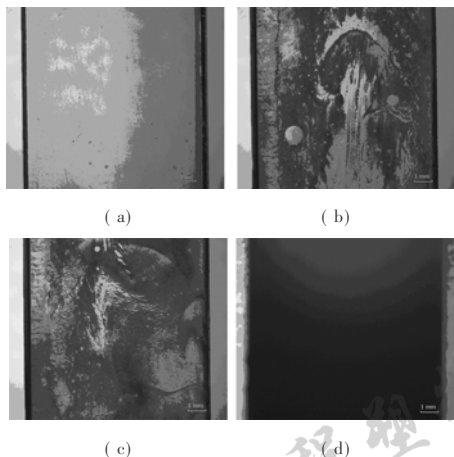
图 8 振动频率为 15 Hz 时, PLA 试样结晶度和熔点随振幅的变化曲线

DSC 的分析表明, 液压脉动注射成型对 PLA 的熔点没有影响, 这说明液压脉动注射成型技术使 PLA 具有稳定的加工成型性能, 并且不会降低 PLA 制品的热性能。而脉动压力诱导注射成型技术可诱导 PLA 结晶, 使其结晶度有所提高, 当振动频率为 15 Hz、振幅为 0.8 mm 时, 脉动压力诱导注射成型的 PLA 结晶度最高, 比普通注射成型提高了 11.9%。结晶度的提高使 PLA 分子链排列规整, 分子间的作用力增强, 宏观表现为力学性能得到提高, 这和前面分析讨论的规律是一致的。

2.5 生物降解性能

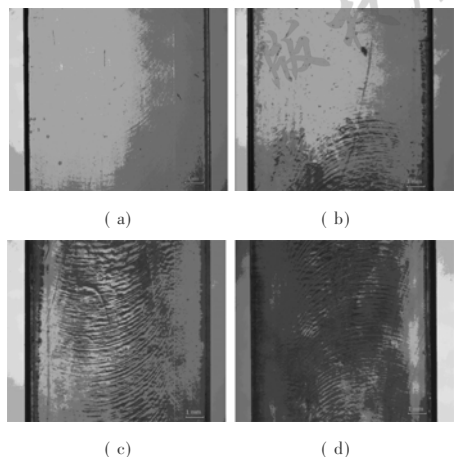
(1) 表面形态

蛋白酶 K 对于 PLA 降解具有很好的催化效果^[6], 但 PLA 的酶催化降解不是酶与 PLA 材料本身发生反应, 而是酶的作用催化了 PLA 的水解, PLA 的水解是通过其端羧基的催化进行的。图 9 和图 10 分别是普通注射成型和液压脉动注射成型的 PLA 试样(振动频率为 15 Hz、振幅为 0.8 mm)降解前、后的表面形态照片。



a—降解前; b—降解 0.5 d; c—降解 1 d; d—降解 2 d

图 9 普通注射成型的 PLA 试样降解前、后表面形态照片 ($\times 6.5$)



a—降解前; b—降解 0.5 d; c—降解 1 d; d—降解 2 d

图 10 液压脉动注射成型的 PLA 试样降解前、后表面形态照片 ($\times 6.5$)

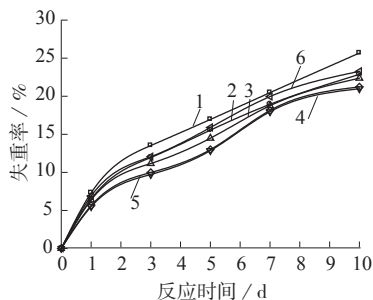
由图 9 和图 10 可以发现, 降解前, 普通注射成型和液压脉动注射成型的 PLA 试样表面形态差异不大。降解 0.5 d 后, 液压脉动注射成型的 PLA 试样只是发生了轻微的表面降解侵蚀, 而普通注射成型的 PLA 试样表面颜色已经变得暗黑, 表面侵蚀较为严重, 且已经发生了内部侵蚀(因为降解后生成的低聚合物不透明, 体式显微镜的光线透不过, 故观

察到的颜色为暗黑色)。降解 1 d 后, 脉动注射成型的 PLA 试样表面侵蚀加重, 而普通注射成型的 PLA 试样表面的暗黑色进一步加深, 基本覆盖了整个试样表面。降解 2 d 后, 脉动注射成型的 PLA 试样的表面侵蚀更为严重, 颜色开始变得黑暗, 内部降解侵蚀也开始发生; 而普通注射成型的 PLA 试样, 其形状已弯曲变形, 表面已完全变成暗黑色, 内部降解侵蚀严重。

从体式显微镜观察到的试样降解前后的表面形态变化可以看出, 对于液压脉动注射成型的 PLA 试样, 其降解过程是从表面侵蚀到内部整体侵蚀的逐步演变过程。降解 0.5 d 时, 主要在表面发生侵蚀, 分子链的水解断链在材料表面单独发生, 并形成低分子量水溶性低聚物, 由表面剥离或扩散入水介质, 而材料的内核基本保持非水解状态。降解 1 d 后, 表面侵蚀更加严重, 沿材料截面慢慢扩散至内部。降解 2 d 后, 侵蚀在内部进一步发展, 在试样内部形成低分子量水溶性低聚物, 形成和积聚的低聚物对 PLA 降解有催化作用, 则内部的水解速度也加快, 外观表现就是 PLA 试样表面慢慢变成暗黑色。而对于普通注射成型的 PLA 试样, 从表面侵蚀到内部侵蚀的逐步演变比较快, 降解 0.5 d 就发生了内部降解侵蚀, 随着降解时间的增加, 其内部降解变得更加严重。

(2) 失重率

图 11 是振幅为 0.8 mm 时不同振动频率下 PLA 试样的降解失重率随反应时间的变化曲线。图 12 是振动频率为 15 Hz 时不同振幅下 PLA 试样降解失重率随反应时间的变化曲线。



1—0 Hz; 2—5 Hz; 3—10 Hz; 4—15 Hz; 5—20 Hz; 6—25 Hz

图 11 振幅为 0.8 mm 时不同振动频率下 PLA 试样的降解失重率随反应时间的变化曲线

由图 11 和图 12 可以看出, 在 37℃ 下蛋白酶 K 催化降解 10 d, 液压脉动注射成型的 PLA 试样总的降解失重率都小于普通注射成型的 PLA, 在振动频率为 15 Hz、振幅为 0.8 mm 时, 液压脉动注射成型

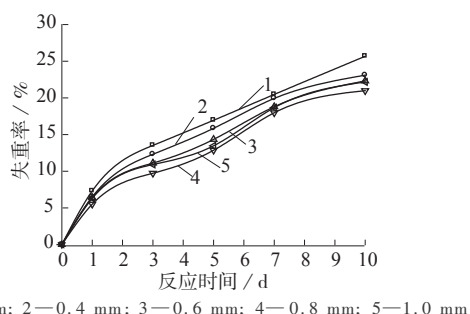


图 12 振动频率为 15 Hz 时不同振幅下 PLA 试样的降解失重率随反应时间的变化曲线

的 PLA 试样的失重率随反应时间的增加其变化幅度最小, 即其降解速率最小。

对比图 7 和图 8, 可以发现降解速率的变化趋势与结晶度的变化趋势刚好相反, 这说明结晶度的提高降低了 PLA 试样的整体降解速率。这是因为结晶使得分子链排列得更加规整和紧密, 分子间的作用力增强, 间隙变小, 水的渗透更困难, 因此 PLA 试样的总体降解速率下降。

3 结论

(1) 液压脉动注射成型能有效地改善 PLA 的力学性能。当振动频率为 15 Hz、振幅为 0.8 mm 时, PLA 的拉伸强度和冲击强度达到最大, 相对于普通注射成型的 PLA, 其拉伸强度提高了 10.6%, 冲击强度提高了 29.7%, 弯曲强度提高了 5.6%。

(2) 液压脉动注射成型能充分诱导 PLA 结晶,

当振动频率为 15 Hz、振幅为 0.8 mm 时, PLA 的结晶度达到最大, 相对于普通注射成型的 PLA 提高了 11.9%。而液压脉动注射成型对 PLA 的熔点没有影响, 使其保持在 169℃ 左右, 也保持了 PLA 的热性能。

(3) 液压脉动注射成型的 PLA 的蛋白酶 K 催化降解过程是从表面侵蚀到内部整体侵蚀的逐步演变过程, 催化降解过程较慢。

(4) 液压脉动注射成型能降低 PLA 制品的生物降解速率, 在 37℃ 下蛋白酶 K 催化降解 10 d, 由该法成型的 PLA 的失重率小于普通注射成型的 PLA。

参考文献

- [1] Vert M, Christel P, Chabot F, et al. Macromolecular biomaterials [M]. USA: CRC-press Inc, 1984: 12.
- [2] Anders S, Mikael S. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition [J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(6): 1423 - 1463.
- [3] Bhuvanesh G, Nilesh R, Jais H. Poly(lactic acid) fiber: An overview [J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(4): 455 - 482.
- [4] 吴宏武, 瞿金平. 脉动压力诱导注射成型加工技术 [J]. 中国塑料, 2005, 19(9): 69 - 72.
- [5] Cohn D, Younes H, Marom G. Amorphous and crystalline morphologies in glycolic acid and lactic acid polymers [J]. Polymer, 1987, 28(12): 2018 - 2022.
- [6] Hideto Tsuji, Hiroki Muramatsu. Blends of aliphatic polyesters: V non-enzymatic and enzymatic hydrolysis of blends from hydrophobic poly(L-lactide) and hydrophilic poly(vinyl alcohol) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 71(3): 403 - 413.

STUDY ON MECHANICAL PROPERTY AND BIODEGRADABILITY OF PLA BY HYDRAULIC PULSATION INJECTION MOLDING

Dong Qiwei, Wu Hongwu

(The National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, the Key Laboratory of

Polymer Processing Engineering of Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The effects of hydraulic pulsation injection molding on mechanical property, crystallinity and biodegradability of PLA were studied under different vibration technology parameters. The results showed that compared with the ordinary injection molding, the tensile strength, impact strength and crystallinity of PLA parts molded by hydraulic pulsation injection molding were respectively improved 110.6%, 129.7% and 111.9%. With the catalytic degradation of proteinase K, the biodegradable process of PLA parts was the gradual evolutive process of degrading from surface corrosion to inner whole degradation. The overall biodegradation rate of PLA parts molded by hydraulic pulsation injection molding was smaller than that of PLA molded by ordinary injection molding.

KEYWORDS hydraulic pulsation, PLA, injection molding, mechanical property, biodegradability

瓦克化学投资南京(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)胶粉项目

2009 年 6 月 9 日, 德国瓦克化学股份有限公司下属的全资子公司——瓦克化学投资(中国)有限公司在中国工商银行江苏省分行营业部举行了贷款合同签订仪式。该项贷款将为瓦克在南京独资兴建的 3 万 t/a E/VAC 可再分散胶粉

项目融资。瓦克公司是全球主要的有机硅生产商及高品质粘合剂和建筑用聚合物添加剂生产商, 在全球硅化学和乙烯基聚合物技术领域处于领先地位。该公司在南京兴建的这一项目, 总投资 6 亿元, 引进具有国际先进水平的 E/VAC 乳液装置和干燥设备。这种高品质建筑粘合剂广泛应用于外墙保温等节能建筑领域。(慧聪网)