

聚(*L*-丙交酯)/聚(*DL*-丙交酯)的结晶性能及相溶性*

廖凯荣** 全大萍 高建文 罗丙红 卢泽俭

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 用共溶液沉淀法制备了聚(*L*-丙交酯)/聚(*DL*-丙交酯)共混物(PLLA/PDLLA),然后用成纤模压法压制成 $\phi 3.2$ mm的棒材.用差示扫描量热法研究了共混物的结晶性能和相溶性.结果表明,PLLA组分在共溶液沉淀过程中可生成结晶,共混物中PDLLA含量直到30%时,PLLA组分的结晶熔融温度和结晶度与纯PLLA相同,但PDLLA含量为50%时,PLLA组分的结晶熔融温度和结晶度明显下降.由于加工成型条件的不一致性,共混物棒材中的PLLA组分的结晶熔融温度和结晶度呈较大的分散性.共混物从熔体降温,在其后的升温DSC扫描中出现分别相应于PDLLA和PLLA的玻璃化转变,表明PDLLA与未结晶的PLLA形成的非晶相是不相溶的.

关键词 聚(*L*-丙交酯),聚(*DL*-丙交酯),共混物,结晶性能,相溶性

聚(*L*-丙交酯)(PLLA)生物相容性好,且有较高的力学性能,是可降解骨科内固定最有潜力的材料.但PLLA的降解吸收速度较慢.在体内的完全降解吸收时间可达2~8年^[1],因而又是无菌性炎症反应的主要诱因^[2~5].因此,在保证力学性能的基础上,适当降低其结晶度的材料对医学应用来说是可取的.

聚(*DL*-丙交酯)(PDLLA)不能结晶,降解速度较PLLA快得多.因此将PLLA与PDLLA共混复合,可调控共混物的结晶(结晶度)及降解速度.Tsuij等^[6,7]近年在该共混体系溶液铸膜的研究中,认为从熔体降温到PLLA结晶之前,两者相溶;PDLLA干扰PLLA球晶的发育完善.关于两者作为制造骨折内固定器件的共混物,为获得较高的力学强度,均需以自增强成型工艺处理.本文以PDLLA与PLLA溶液共混复合,再用成纤模压增强技术^[8]制备其棒材试样,通过差示扫描量热法(DSC)研究了在这过程中PDLLA对PLLA结晶行为的影响,并讨论了它们的相溶性.

1 实验部分

1.1 原材料

PLLA和PDLLA分别用LLA和DLLA开环聚合制备,辛酸亚锡作催化剂, M_n (25℃,溶剂氯仿)分别为 3.4×10^5 (PLLA,按 $[\eta] = 5.45 \times 10^{-4} M_n^{0.73}$ 计算^[9])和 2.1×10^5 (PDLLA,按 $[\eta] = 2.21 \times 10^{-4}$

$M_n^{0.77}$ 计算^[9]).

1.2 PLLA/PDLLA共混物制备

以氯仿为溶剂,将PLLA、PDLLA溶解成共溶液,甲醇沉淀,沉淀物经甲醇洗涤,室温晾干,再于50℃减压下(1.33×10^3 Pa)干燥36 h,得到PLLA/PDLLA(质量比)90/10、80/20、70/30和50/50的共混物粉末,分别记为S90、S80、S70和S50.以相同的方法,得到PLLA和PDLLA粉末,分别记为S100和S0.

1.3 共混物棒材的压制

共混物粉末在200℃模压成一定尺寸的模坯,然后将模坯放入专门设计的模具用成纤模压法^[8]压制成长100 mm、 $\phi 3.2$ mm的棒材.成纤模压温度为120~160℃之间,随共混物的组成而定.相应于共混物粉末的命名,棒材试样根据组成分别记为M100、M90、M80、M70、M50和M0.

1.4 DSC分析

TA Instruments DSC 2910, N_2 气氛(40 mL/min).试样质量6~8 mg.共混物粉末试样从-25℃以10 K/min升温至200℃;成纤模压棒试样分别从各组成共混物棒材裁出,测定时,先从-25℃以10 K/min升温至200℃(第一次升温),恒温5 min,以消除试样的热历史,再以-10 K/min降温至-25℃,然后以10 K/min升温至200℃(第二次升温).从结晶熔融热计算试样的结晶度($X_c\%$),完全结晶的PLLA的结晶熔融热取 93.1 J/g ^[10].

* 2001-04-23 收稿,2001-07-10 修稿;广东省自然科学基金资助项目(基金号 970160);** 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 共混物粉末中 PLLA 组分的结晶熔融及结晶度的变化

如图 1 的 DSC 曲线所示,共混物粉末试样均只出现单个熔融吸热峰,PDLLA 含量对吸热峰的峰宽几无影响. PLLA 组分结晶熔融温度(T_m)在 PDLLA 含量高至 30% 时,与 S100 比较基本不变,但 PDLLA 含量增加到 50% 时, T_m 明显下降,见表 1. 从表 1 还可以看到,共混物中的 PLLA 组分,其结晶度在 PDLLA 含量增加至 30% 时仍保持与 S100 一致,但当 PDLLA 含量增加到 50% 时,其结晶度则大幅下降,与共混物粉末的 T_m 的变化规律一致. 上述结果表明,PLLA 在与 PDLLA 共沉淀过程中,可以形成结晶,但当 PDLLA 组分含量较高,PDLLA 对 PLLA 的结晶性能是有影响的. 从图 1 还可见到,S50 粉末试样(曲线 e)在 97℃ 出现 PLLA 的冷结晶现象,也说明 PDLLA 含量高时使 PLLA 组分在共沉淀中结晶不完全.

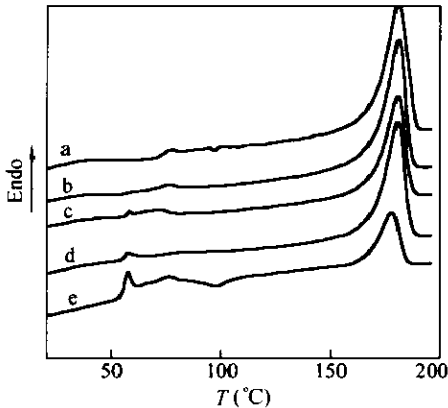


Fig. 1 DSC curves of PLLA/PDLLA powders
a) S100; b) S90; c) S80; d) S70; e) S50

Table 1 T_m and degrees of crystallinity of PLLA in PDLLA/PLLA powder samples

Blend	T_m (°C)	X_c (%)
S100	180.8	58.2
S90	180.9	57.9
S80	180.6	58.6
S70	180.5	58.5
S50	177.9	31.2

Tsuji 等^[6, 7]对该共混体系溶液铸膜的研究时发现当 PDLLA 含量增加至 50% 时,虽然 PLLA 微晶的 T_m 不变,但球晶生长变坏,结晶度也开始下降. 这是因为随着 PDLLA 组分含量增加,PDLLA

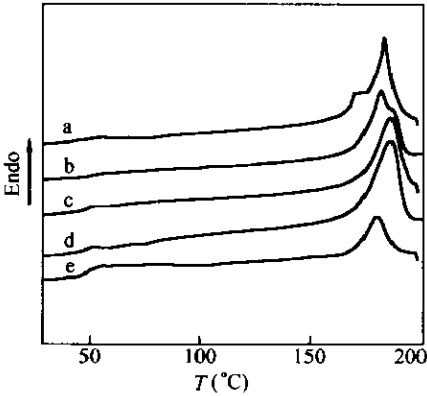


Fig. 2 The first heating DSC curves of PLLA/PDLLA samples of rods
a) M100; b) M90; c) M80; d) M70; e) M50

与 PLLA 分子链的缠绕增强,对 PLLA 微晶的生长和球晶的发育完善干扰增大的结果. 本研究中共混物的制备方法及对共混物的热处理条件均与 Tsuji 等的有所不同,但两者的实验结果是一致的. S50 粉末样品的 T_m 和结晶度较低,除了上述原因外,还与粉末试样后处理温度(即干燥温度, 50℃)远低于 Tsuji 等对共混物的退火温度(100℃ 和 140℃)有关. PLLA 的冷结晶温度约为 95 ~ 110℃. 共混物在高于该温度下退火,PLLA 会发生冷结晶作用,并可使结晶进一步完善,从而有利于 T_m 和结晶度的提高.

2.2 共混物棒材中 PLLA 组分的结晶熔融及结晶度的变化

图 2 和图 3 分别是棒材试样的第一次升温 and 第二次升温 DSC 曲线,相应的有关结果列于表 2. 从图 2 和表 2 可看到,第一次升温时,不同组成的共混物试样的主熔融峰温度变化较无规律,M100 棒材试样在高温峰的低温侧出现两个小的吸热峰,而 M90 棒材试样主熔融峰后出现一个肩峰,PDLLA 含量对 PLLA 组分的结晶度的影响规律也不明显. 第二次升温测定时,所有棒材试样均在 95 ~ 110℃ 出现显著的冷结晶,且冷结晶热较大甚至与熔融热相差不大(见表 2),说明试样从 200℃ 以 10 K/min 降温过程中,纯 PLLA 和共混物中的 PLLA 组分均仅有小部分形成微晶,大部分仍以无定形态存在. 这种现象与 PLLA 从熔体冷却过程中结晶速度较慢有关,我们早先研究^[11]中已提及,并预料 PLLA 的分子量越大,冷结晶作用越加显著. 但是,所有试样均只出现一个熔融峰,且 T_m

基本恒定.与第一次升温测定结果相比,除 M50 棒材试样外,其它试样的 T_m 均比第一次升温测得的低.共混物棒材试样及试样中 PLLA 组分的结晶度总的情况是随 PDLA 含量增加而有规律减少,但几乎都大大低于相应的试样在第一次升温测得的结果.

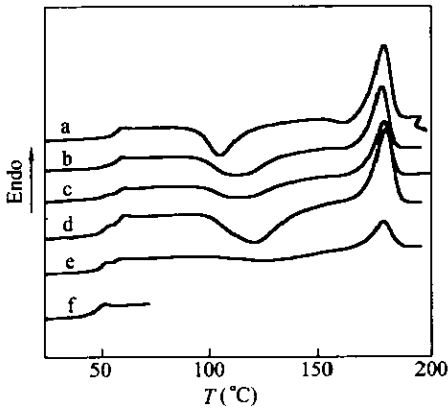


Fig. 3 The second heating DSC curves of PLLA/PDLA rod samples
a) M100; b) M90; c) M80; d) M70; e) M50; f) M0

Table 2 T_m and degrees of crystallinity of PLLA component in PDLA/PLLA rod samples

Blend	First heating		Second heating		
	T_m (°C)	X_c (%)	T_m (°C)	X_c (%) ^a	X_c (%) ^b
M100	182.8 ^c	51.1	179.1	22.7	40.5
M90	181.4 ^c	56.6	178.2	32.8	38.1
M80	185.5	58.2	179.2	20.2	35.6
M70	185.7	36.1	178.7	33.6	36.1
M50	179.5	42.5	180.0	15.6	31.2

^a The degree of cold crystallinity of PLLA component in the blends;
^b The degree of crystallinity of PLLA component in the blends calculated according to the fusion heat;
^c The temperature of the main melting peak

造成棒材试样第一次升温 and 第二次升温的熔融行为和结晶度的差别,与棒材试样的受热史有关.共混物棒材(包括 M100)是共混物粉未经模坯压制和成纤模压两步得到.在模坯压制过程中,温度较高(200℃),共混物粉末在施压下熔融成型,然后以较大的冷却速率冷却.PLLA 的结晶速度较慢,成型模坯中 PLLA 的晶体生长很不完善且结晶度较低.成纤模压成型是在低于 PLLA 结晶熔融温度下进行的.在这过程中,模坯发生取向形变,会产生一定的诱导结晶作用,但对结晶度的影响是小的^[8].更为重要的是模坯原有的结晶及由于冷结晶而生成的新的微晶,在这过程中实际上经受了热处

理而有不同程度的完善,从而使熔融温度升高.但因模坯的成型过程和成纤模压操作都难以完全相同,因而共混物棒材试样在第一次升温 DSC 测定时,PLLA 结晶熔融温度和结晶度的变化规律不明显,并出现多熔融峰现象.共混物棒材试样第一次升温扫描后,再以 10 K/min 的降温,这一过程使各试样的结晶条件(热历史)一致,且在随后的升温扫描时升温速率(10 K/min)也较慢,因而只显示单个熔融峰,结晶度的变化也有较好规律.

Tsuji 等^[6,7]根据 PLLA 组分在共混物中的结晶熔点、结晶度及结晶形态特性,认为在熔体降温结晶之前,PDLA 与 PLLA 是相溶的.虽然共混物粉末的 DSC 测定结果与 Tsuji 等的研究结果一致,但这些结果并不反映共混物两组分在熔体中的相互作用.根据 Tsuji 等的结论,在这种情况下,PDLA 相当于一种稀释剂.从棒材的第二次升温 DSC 测定结果(表 2)分析,从 M90 到 M70,PLLA 组分的结晶度与 M100 试样相比下降幅度不大,但 M50 试样的 PLLA 组分的结晶度就显著下降.说明随着 PDLA 含量增加,PDLA 和 PLLA 分子链相互缠结增强,干扰球晶的发育完善^[7]的同时,也在一定程度上抑制了结晶的增加.在前述的实验条件下,PLLA 组分的结晶熔点虽然较低,但并不随 PDLA 含量而变化,这可能是 PDLA 的稀释作用,使生成的 PLLA 微晶更均匀所至.

2.3 共混物的玻璃化转变行为

在图 1 的 DSC 曲线中,均可观察到共混物粉末试样的玻璃化转变.S100 和 S90 试样的玻璃化转变温度(T_g)为 72.7℃.其它组成的粉末试样的 T_g 在 54.5 ~ 55.1℃ 之间,在较高的温度处(约 66 ~ 68℃)似乎还有一个转变.

对于共混物棒材试样,它们在第一次升温 DSC 曲线(图 2)中显示的玻璃化转变行为与相应的共混物粉末试样不同.M100 棒材试样在 55 ~ 85℃ 之间有两个类似于放热的热流转变,共混物棒材试样则都只在 51℃ 观察到一个较明显的玻璃化转变.M100 棒材试样的这种现象,是因为在成纤模压成型过程中,PLLA 微晶和分子链段沿棒的纵向发生较大取向,试样内存在较大内应力,在升温 DSC 扫描时,分子链有通过弛豫释放应力的倾向,分子链段易发生运动,因而出现不规则的玻璃化转变.这种现象与聚苯乙烯熔体在高压下降温至室温,然后解除压力,再升温扫描的差热分析曲线是相似的^[12].而共混物棒材试样除了上述原

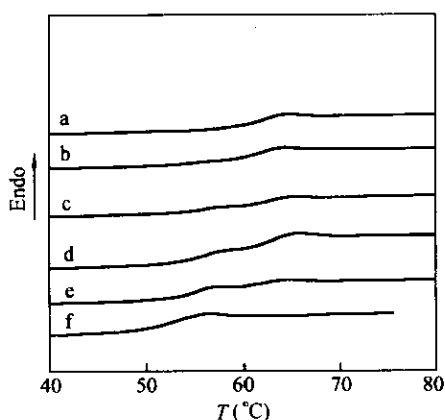


Fig. 4 The second heating DSC curves of PLLA/PDLLA rod samples in the region of glass transitions of PDLLA and PLLA

a) M100; b) M90; c) M80; d) M70; e) M50; f) M0

因之外,还因为试样中 PLLA 组分的结晶度较高,其非晶相比例降低,玻璃化转变过程中热容变化减小,加上 PDLLA 组分的 T_g 也较低,致使棒材试样第一升温测定时只显示一个玻璃化转变,且转变温度较低.因此,上述结果并不意味着 PDLLA 与 PLLA 组分中的非晶相相溶.这也可从这些试样的第二次升温 DSC 测定结果(图 4)得到支持.第二次升温测定时,M100 试样则显示出正常的玻璃化转变($T_g = 62.5^\circ\text{C}$),而共混物试样分别在

$55.6 \sim 56.4^\circ\text{C}$ 和 62.5°C 出现了两个玻璃化转变,且随 PDLLA 组分含量增加,低温的转变强度越明显.

文献中关于 PDLLA 的 T_g 值比较集中,为 $56 \sim 58^\circ\text{C}$ ^[9,13],而 PLLA 的 T_g 数据从 55°C 到 67°C 都有报道^[9,14,15],这可能与试样的结晶度以及测定的方法与条件有关.在本研究的实验条件下,测定的共混物粉末试样的 T_g 均较高,可能与试样的结晶度较高,与晶相连接的非晶相的分子链段运动受束缚有关.而棒材试样第二次升温 DSC 测定的 PDLLA 和 PLLA 的 T_g 分别为 53.0°C 和 62.5°C ,分别对应于 M100 和共混物棒材试样的第二次升温 DSC 的测定结果.虽然共混物中 PDLLA 的 T_g 比纯 PDLLA 的略高,但从共混物中的 PDLLA 和 PLLA 的玻璃化转变特征分析,共混物从熔体降温结晶过程中,PDLLA 逐步与 PLLA 分离,并最终与未结晶的 PLLA 形成非晶相,但它们是不相溶的.

综上所述,PLLA 组分可从 PLLA/PDLLA 共溶液沉淀过程中结晶,其熔点和结晶度在 PDLLA 含量增大到 30% 时仍与纯 PLLA 相同.但当共混物中 PDLLA 含量增加到 50% 时,其熔点和结晶度均显著下降.共混物棒材的结晶度随 PDLLA 含量增大而降低,但 PDLLA 与 PLLA 的非晶相部分是不相溶的.

REFERENCES

- 1 Liu Jianguo(刘建国), Xu Shenxiang(徐莘香). Chinese J Traumatology(中华创伤杂志), 1996, 12(1): 64 ~ 66
- 2 Bergsma J E, de Bruijn W C, Rozema F R, Bos R R M, Bovering G. Biomaterials, 1995, 16(1): 25 ~ 31
- 3 Lam K H, Schakenraad J M, Esselbrugge H, Feijen J, Nieuwenhuis P. J Biomed Mater Res, 1993, 27(12): 1569 ~ 1577
- 4 Matsusue Y, Hanafusa S, Yamamuro T. Clin Orthop, 1995, 317: 246 ~ 252
- 5 Suganuma J, Alexander H. J Appl Biomater, 1993, 4(1): 13 ~ 27
- 6 Tsuji H, Ikada Y. J Appl Polym Sci, 1995, 58: 1793 ~ 1802
- 7 Tsuji H, Ikada Y. Polymer, 1996, 37(4): 595 ~ 602
- 8 Liao Kairong(廖凯荣), Lu Zejian(卢泽俭), Li Hongquan(李洪权). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (3): 335 ~ 339
- 9 Schindler A, Harper D. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1979, 17: 2593 ~ 2599
- 10 Fischer E W, Sterzel H J, Wegner G. Kolloid-Z u Z Polymere, 1973, 251: 980 ~ 990
- 11 Liao Kairong(廖凯荣), Luo Lili(罗力力), Bo Yinghui(薄颖慧), Lu Zejian(卢泽俭), Huang Huigang(黄会刚). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni(中山大学学报), 1998, 37(4): 71 ~ 75
- 12 Weitz A, Wunderlich B. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1974, 12: 2473 ~ 2480
- 13 Kalb A, Pennings A J. Polymer, 1980, 21: 607 ~ 612
- 14 Vert M, Chabot F, Leray J, Christel P. Macromol Chem Phys Suppl, 1981, 5: 30 ~ 41
- 15 Zhang X, Goosen M F A, Wyss U P, Pichora D. J Macromol Sci-Rew Macromol Chem Phys, 1993, C33(1): 81 ~ 102

THE CRYSTALLIZATION AND MISCIBILITY OF POLY(*L*-LACTIDE)/POLY(*DL*-LACTIDE) BLENDS

LIAO Kairong, QUAN Daping, GAO Jianwen, LUO Binghong, LU Zejian

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract Poly(*L*-lactide)/poly(*DL*-lactide) (PLLA/PDLLA) blends were prepared by co-solution precipitation. They were molded into ϕ 3.2 mm rods by a method of fibrillated compression. The crystallization and miscibility of the blends were studied using differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that the PLLA component can crystallize in the process of co-solution precipitation. The melting temperature (T_m) and crystallinity (X_c) of PLLA component are identical with those of the pure PLLA until the content of PDLLA in the blends up to 30%; however, they are decreased obviously for the blend containing 50% PDLLA. The T_m and X_c of the PLLA component in the rods scattered significantly and this may be attributed to their inconsistency in preparation. It was found that two glass transitions corresponding respectively to PDLLA and PLLA occurred in DSC heating scanings of the blends. This may indicate that PDLLA and the non-crystalline PLLA in the blends are immiscible.

Key words Poly(*L*-lactide), Poly(*DL*-lactide), Blend, Crystallization, Miscibility