

物理老化对聚乳酸玻璃化转变行为的影响*

全大萍** 廖凯荣 赵剑豪

(中山大学化学与化工学院高分子研究所 广州 510275)

摘 要 为考察不同链结构的聚乳酸在物理老化过程中聚集态结构的变化,分别在 0℃、25℃、37℃对聚(D, L-乳酸)(PDLLA)、非晶态的低左旋度聚(L-丙交酯)(L-PLLA)和左旋聚(L-丙交酯)(PLLA)进行长达6个月的物理老化,用温度调制式差示扫描量热法(MDSC)研究了它们在物理老化过程中的玻璃化转变行为的变化.结果表明,PDLLA和L-PLLA对物理老化十分敏感,在一定老化温度下,它们的玻璃化转变温度(T_g)随老化时间延长向高温移动,老化过程中产生的非可逆热焓(ΔH_{non})逐渐增加,这种趋势在老化1w内变化明显,随后趋缓;而老化温度越高, T_g 升高和 ΔH_{non} 增加的速率都越快.不同温度下老化,PDLLA和L-PLLA的 ΔH_{non} 与老化时间的对数都有较好的线性关系, ΔH_{non} 的变化速率对温度的倒数作图,L-PLLA的斜率绝对值比PDLLA的略大,说明有较高立构规整性的分子链形成物理缠结需要较高的活化能.PLLA由于结晶度高而非晶相含量较低,未观察到明显的玻璃化转变及其在物理老化过程中的变化.

关键词 聚乳酸,物理老化,玻璃化转变,物理缠结,调制式差示扫描量热法

物理老化是玻璃态高聚物从热力学的非平衡态通过链段的微布朗运动向平衡态过渡的一个过程.在这过程中材料的结构和性质都有不同程度的变化,结构变化的一个重要特征是在其升温DSC曲线的玻璃化转变区出现吸热峰,峰温和峰的强度均与老化温度和老化时间密切相关,而物理性质的变化则表现为材料的屈服应力和密度通常随着老化时间的延长和温度的升高而增大,但力学松弛速率降低,冲击强度和断裂伸长率大幅度下降,材料的延性下降脆性增加^[1].

聚丙交酯(PLA)有良好的生物相容性和机械性质,在体内可降解吸收,在医学领域有着广泛的应用.以PLA材料制造的各种医疗器件,在使用前的放置过程中和植入人体后都会发生物理老化.研究^[2~4]发现,上述高聚物在老化过程中出现的这些现象同样在聚(D, L-丙交酯)(PDLLA)和低结晶度的聚(L-丙交酯)(PLLA)中出现.因此,研究物理老化对PLA材料性能的影响对正确使用和开发研究PLA的应用有一定指导意义.

近年研究^[5]认为物理老化后的高聚物的玻璃化转变中热流的变化包括可逆(ΔH_{rev})和非可逆(ΔH_{non})两个组分,前者是试样的热容和温度变化的函数,由正常的玻璃化转变产生,后者是绝对温

度和时间的函数,与物理老化过程中产生的变化有关.前述关于PLA物理老化的研究^[2~4],采用的是通常的DSC技术,测得的只是玻璃化转变的表观结果.应用温度调制DSC(MDSC)技术^[5],配合傅立叶转换可将总热流(与通常的DSC测定的相同)分解出可逆成分和不可逆组分,可精确测定高聚物的玻璃化转变温度(T_g)和 ΔH_{non} ,从而可定量地考察PLA在物理老化过程中可逆和非可逆组分的变化及分子链结构对物理老化的影响.为考察不同链结构的聚丙交酯在物理老化过程中聚集态结构的变化,本文用MDSC法研究了PDLLA、低左旋度的PLLA(L-PLLA)和PLLA各在0℃、25℃和37℃下分别老化不同时间的玻璃化转变行为,通过考察了它们在物理老化过程中的 T_g 和 ΔH_{non} 以及它们的力学性能的变化,讨论了它们的物理老化行为,并用凝聚缠结理论^[6~8]对研究结果进行解释.

1 实验部分

1.1 材料

PDLLA、L-PLLA和PLLA分别以DL-丙交酯、低左旋度的L-丙交酯($[\alpha]_D^{25} = -231^\circ$)和左旋L-

* 2003-08-26 收稿, 2003-09-15 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 30270393); 广东省“十五”重点攻关项目(项目号 A302020201);

** 通讯联系人

丙交酯($[\alpha]_{\text{Na}}^{25} = -251^\circ$)为原料, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 为催化剂, 催化剂/丙交酯(摩尔比) = 1/8000, 135℃ 下封管反应 36 h 制得。聚合产物经氯仿溶解, 再用 95% 酒精沉淀纯化, 最后于 40℃ 真空干燥 48 h。3 种样品的一些特征参数见表 1。

Table 1 The M_v , $[\alpha]_{\text{CHCl}_3}^{25}$, X_c %, and T_m for l-PLLA, PLLA and PDLLA

Sample	$M_v \times 10^{-4}$	$[\alpha]_{\text{CHCl}_3}^{25} (^\circ)$ ^a	X_c (%) ^b	T_m (°C)
PDLLA	44.9	-0.45	-	-
l-PLLA	14.4	-119.7	-	-
PLLA	10.5	-156.0	78.0	176

^a Specific rotation value, 25℃, chloroform as solvent, $\lambda_{\text{Na}} = 589.44 \text{ nm}$

^b Crystallinity, DSC, heating rate 10 K/min

1.2 老化样品的制备

PDLLA、l-PLLA 和 PLLA 样品各 6~8 mg, 分别封装于 DSC 铝样品池中, 然后分别在 DSC 炉中以 20 K/min 的速率从 0℃ 升到 100℃, 恒温 1 min 后取出立刻用液氮(-196℃)淬火, 然后各在 0℃、25℃ 和 37℃ 下分别老化 0 h、2 h、4 h、8 h、24 h、1 w、1 m、3 m 和 6 m。

1.3 MDSC 实验

TA MDSC 2910, 测试条件, 振幅 0.8℃、周期 40 s, 升温速率 3 K/min, 扫描范围 0~80℃。所有实验均在氮气气氛(40 mL/min)中进行。

2 结果与讨论

2.1 物理老化过程中 PLA 的玻璃化转变行为

图 1 是 PDLLA 在 25℃ 老化不同时间的 MDSC 升温总热流曲线, 从图中可见它们在玻璃化转变区均出现一个吸热峰, 随老化时间的延长而向高温移动, 强度增大。l-PLLA 在 25℃ 老化, 其变化规律与 PDLLA 相同。在 0℃ 和 37℃ 物理老化, 这两种 PLA 都显示相同的变化规律, 但变化速度有所不同, 在 0℃ 老化速度慢于 37℃ 的老化速度, 见图 2。上述两种 PLA 在物理老化过程中的玻璃化转变行为, 在相同的 MDSC 测定条件下, 未观察到 PLLA 明显的玻璃化转变, 不同的老化条件对其玻璃化转变行为也没有明显的影响。这与 PLLA 样品的结晶度高、非晶相含量较低, 链段的微布朗运动受到较大束缚有关。

非晶高聚物经物理老化后在其升温 DSC 曲线的玻璃化转变区出现吸热峰的现象有多种解释。根据目前广泛接受自由体积理论^[9-11], 上述 PLA 试样出现的吸热峰, 是试样在物理老化过程

中自由体积减小, 在玻璃化转变温区以过剩热焓或热焓松豫的形式显示的结果。高聚物在物理老化过程中自由体积的减小是通过链段弛豫实现的。虽然在这过程中包含了构象的变化, 但自由体积理论并未考虑在这过程中链间堆砌的变化所起的重要作用。而根据钱人元等^[6-8]提出的凝聚缠结理论, 认为高聚物在物理老化过程中, 由于链段的微布朗运动, 引起局部相邻分子链的向列相互作用, 使局部链段接近于平行堆砌, 形成凝聚缠结, 缠结点的解开需要吸收能量, 因而在聚合物的玻璃化转变温区出现吸热的热流转变峰。

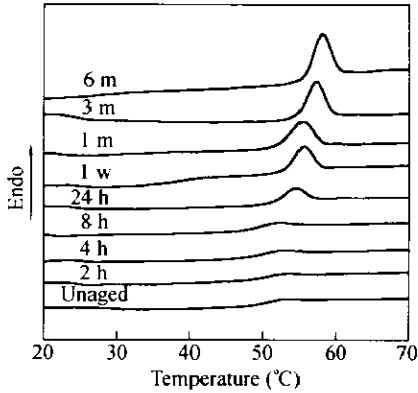


Fig. 1 The total MDSC heating curves of PDLLA aged at 25℃ for different times

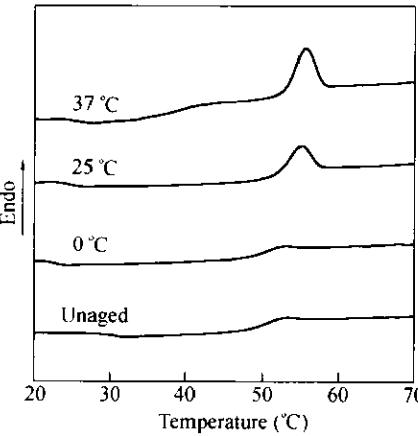


Fig. 2 The total MDSC heating curves of PDLLA aged for 24 h at different temperatures

2.2 物理老化过程中 PLA 的 T_g 和非可逆热流的变化

从 PDLLA 的 MDSC 的总热流分离出的可逆和非可逆组分的曲线分别示于图 3(a)和图 3(b)。从图 3(a)各曲线测得的 T_g 和从图 3(b)各曲线测得的非可逆 ΔH_{non} 组分分别对老化时间作图, 结

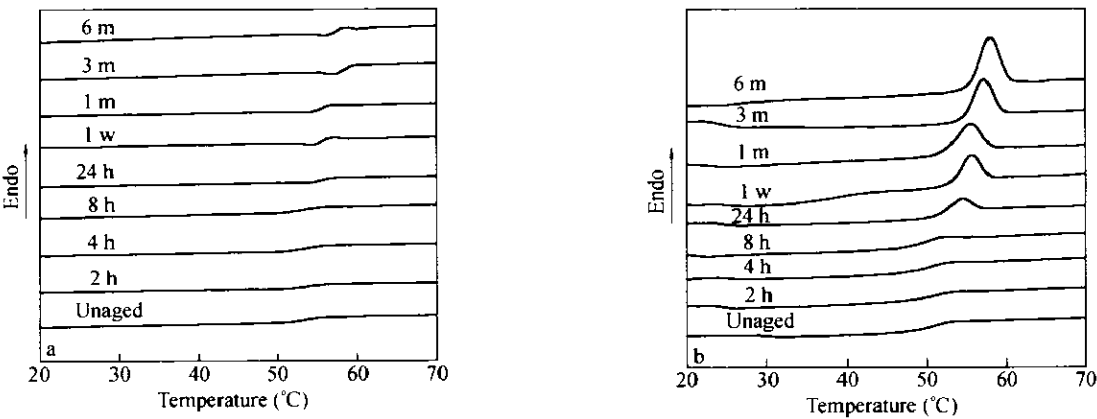


Fig. 3 (a) The reversing heat flow curves and (b) the non-reversing heat flow curves resolved from the MDSC heating curves of PDLLA aged at 25 °C for different times

果图 4. 用同样的操作得到的 l-PLLA 的结果如图 5 所示. 结果表明, 在 0 °C、25 °C 和 37 °C 温度下老化, PDLLA 和 L-PLLA 的 T_g 和 ΔH_{non} 都随着老化时间的延长而单调递增, 并且 37 °C 下老化的各时期测得的值都最大, 25 °C 次之, 0 °C 最小, 说明老化温度越高, 老化速度越快. 这是因为温度越高, 大分子链段的微布朗运动越活跃, 形成的凝聚缠结点更多、更强的缘故.

图 4(a)、(b) 和图 5(a)、(b) 显示, 老化的初始阶段变化较快, 然后逐渐趋于平缓. 这是因为在老化的初始阶段, 试样的热力学态最不稳定, 向热力学平衡态过渡的倾向性较大, 通过弛豫作用而形成的凝聚缠结点的速度远大于解缠结速度的结

果. 随着老化时间的延长, 试样的热力学状态逐渐趋向于平衡态, 上列图中各有关曲线的变化也就逐渐平缓. 可以认为, 若老化时间足够长, 凝聚缠结点的生成速度与解缠结速度处于动态平衡即试样达到热力学平衡态时, T_g 和 ΔH_{non} 应趋向于一恒定值. 分别比较图 4(a)、(b) 和图 5(a)、(b) 可看出, l-PLLA 的 T_g 比 PDLLA 高, 而 ΔH_{non} 的增加比 PDLLA 小. 这显然是因为 l-PLLA 分子链的规整性比 PDLLA 高, 分子链排列得较为规整, 密度较大, 在相同条件下, 链段的运动较为困难, 形成的凝聚缠结点也就相对较少, 所以表现为 T_g 较高, ΔH_{non} 变化较小.

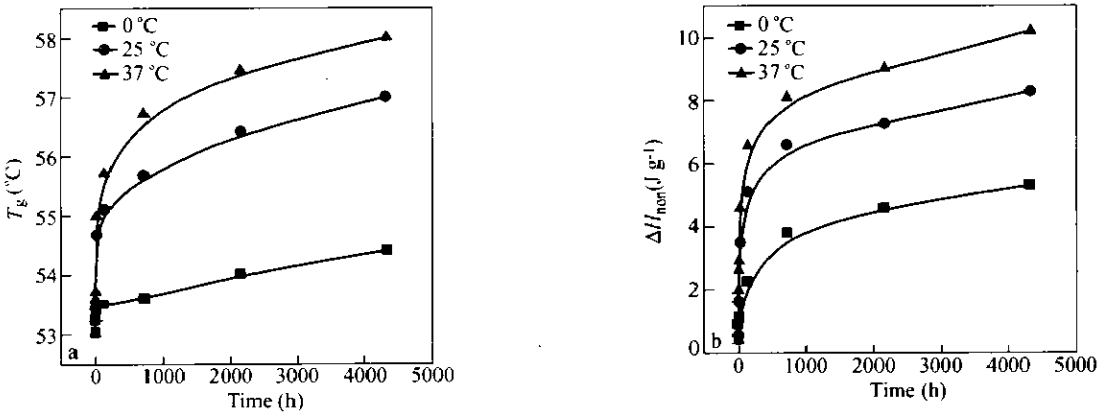


Fig. 4 (a) T_g and (b) non-reversing thermal enthalpy respectively as a function of aging time for PDLLA at different temperatures

2.3 物理老化中分子链的立构规整性的影响

图 6 和图 7 分别是 PDLLA 和 l-PLLA 在物理老化过程中 ΔH_{non} 对 $\lg t$ 的关系曲线, 它们都呈近似的线性关系, 与文献报道类似^[4,12]. 直线的斜率(k)与老

化速度有关. 如表 2 所示, PDLLA 和 l-PLLA 在 37 °C 下老化其直线的斜率最大, 0 °C 时最小, 说明温度升高, 老化速度加快. 值得注意的是, l-PLLA 在各个温度下的直线的斜率都比 PDLLA 的小.

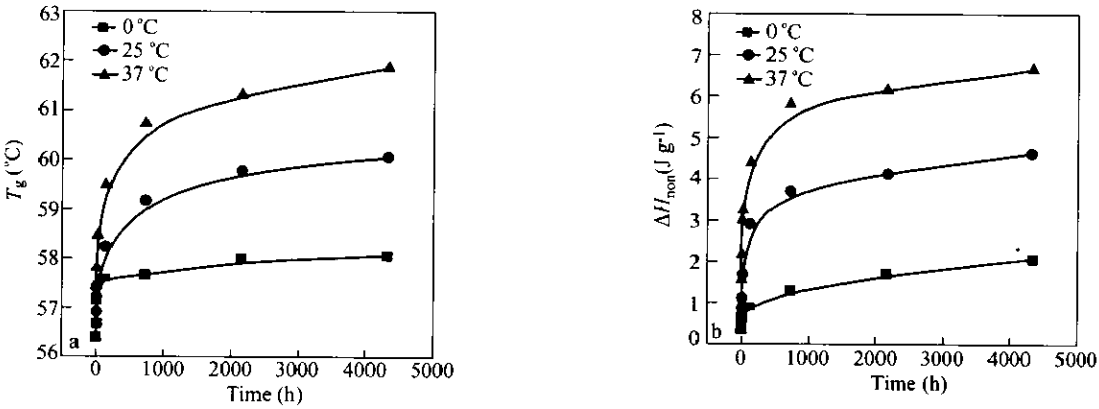


Fig. 5 (a) T_g and (b) non-reversing thermal enthalpy respectively as a function of aging time for l-PLLA at different temperatures

Table 2 The slopes $k(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ of $\Delta H_{\text{non}} \sim \lg t$ for PDLLA and l-PLLA at different temperatures

Aging temperature($^{\circ}\text{C}$)	PDLLA	l-PLLA
0	1.454	0.409
25	2.327	1.209
37	2.464	1.491

将 PDLLA 和 l-PLLA 的 $\Delta H_{\text{non}} \sim \lg t$ 各关系条曲线对应的斜率的对数对温度的倒数(K^{-1})作图都得到一直线(图 8),两者的斜率分别为 $-2.41 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $-2.50 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.直线的斜率与活化能有关,l-PLLA 的斜率的绝对值比 PDLLA 的略大,说明 l-PLLA 在老化过程中形成的物理缠结点所需的活化能略大于 PDLLA.

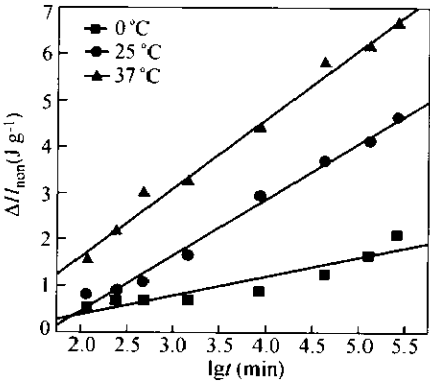


Fig. 6 Relationships between ΔH_{non} and $\lg t$ for PDLLA at different temperatures

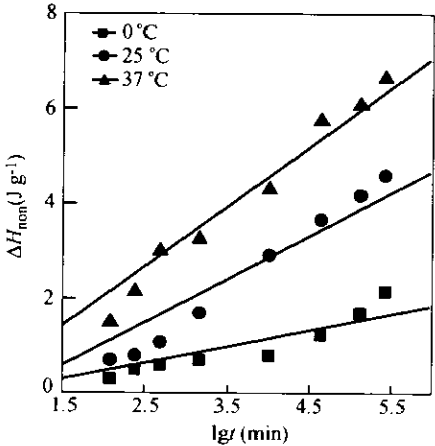


Fig. 7 Relationships between ΔH_{non} and $\lg t$ for l-PLLA at different temperatures

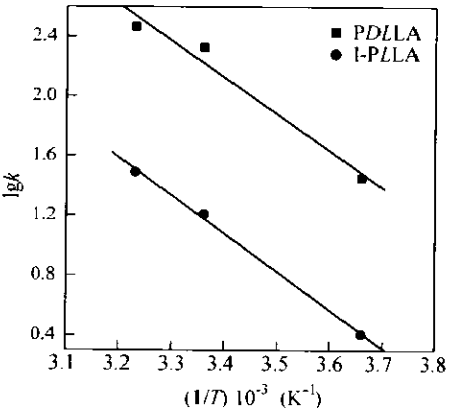


Fig. 8 Plots of $\lg k$ versus reciprocal of aging temperature (K^{-1}) for PDLLA and l-PLLA

物理老化对非晶态的 PLA 的凝聚态结构的变化有较大影响,这种变化可从聚合物的 T_g 和在玻璃化转变温区测定 ΔH_{non} 得到反映.延长老化时间可使试样的凝聚态结构从非平衡态逐渐趋向

平衡态,而提高老化温度则加速老化进程.这些现象都可用凝聚缠结理论解释.PLA 分子链的立构规整性对老化过程中聚合物的凝聚态结构的变化

有一定影响,分子链的立构规整性高,凝聚态结构物链比较相差不大. 的变化需要的活化能也高,但与无规立构的聚合

REFERENCES

- 1 Qian Baogong(钱保功), Xu Guanfan(许观藩), Yu Fusheng(余赋生). Transformation and Relaxation of Polymer(高聚物的转变与松弛). Beijing (北京): Science Publishing House(科学出版社), 1986. 80 ~ 100
- 2 Liao K, Quan D, Lu Z. Eur Polym J, 2002, 38: 157 ~ 162
- 3 Cai H, Have V, Gross R A, McCarthy S P. J Polym Sci: Part B: Polym Phys, 1996, 34: 2701 ~ 2708
- 4 Celli A, Scandola M. Polymer, 1992, 33(13): 2699 ~ 203
- 5 Verdonck E, Schaap K, Thomas L C. Inter J Pharm, 1999, 192: 3 ~ 20
- 6 Lin Shang'an(林尚安). Special Propositions of Polymer Chemistry and Physics(高分子与物理专论). Guangzhou(广州): Zhongshan University Press(中山大学出版社), 1984. 139 ~ 144
- 7 Qian R Y, Wu L H, Shen D Y. Macromolecules, 1993, 26: 2950 ~ 2953
- 8 Qian R, Shen D, Sun F. Macromol Chem Phys, 1996, 197: 1485 ~ 1493
- 9 a) Fox T G, Flory P J. J Am Chem Soc, 1948, 70: 2384 ~ 2391; b) Fox T G, Flory P J. J Appl Chem Phys, 1950, 21: 581 ~ 590
- 10 Eyring H. J Phys, 1963, 4: 283 ~ 287
- 11 Wolpert S M, Weitz A, Wunderlich B. J Polym Sci: Part A-2, 1971, 9: 1887 ~ 1897
- 12 Hourston D J, Song M, Hammiche A, Pollock H M, Reading M. Polymer, 1996, 37(2): 243 ~ 247

EFFECTS OF PHYSICAL AGING ON GLASS TRANSITION BEHAVIOR OF POLY(LACTIC ACID)S

QUAN Daping, LIAO Kairong, ZHAO Jianhao

(Institute of Polymer Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

Abstract To investigate the changes in structure of cohesive state of poly(lactic acid)s with different chain tacticities, poly(*D, L*-lactic acid) (PDLLA), a low optical activity poly(*L*-lactic acid) (l-PLLA) without crystallinity, and poly(*L*-lactic acid) (PLLA) were physically aged at 0°C, 25°C and 37°C for up to 6 months. Their glass transition behavior after physical aging was monitored by means of modulated temperature DSC (MDSC). The results showed that the glass transition behavior of PDLLA and l-PLLA is sensitive to physical aging as indicated by the non-reversing thermal enthalpy (ΔH_{non}) generated in the physically aged samples. The rates of physical aging were higher in the early stage of aging and slowed down after aging for one week. At a given temperature, the T_g 's of PDLLA and l-PLLA shifted to higher temperatures and the ΔH_{non} increased with increasing aging time. The increasing rates of T_g and ΔH_{non} were speeded up as aging temperature raised. It was found that good linear relationships between ΔH_{non} and logarithm of aging time for PDLLA and l-PLLA existed at different aging temperatures. Linear dependences of the changing rates of ΔH_{non} as functions of reciprocals of aging temperatures were obtained for both PDLLA and l-PLLA, and the absolute value of the slope for l-PLLA was slightly larger than that of the PDLLA, indicating that macromolecular chains with higher tacticity need higher activation energy to form physical entanglements. No obvious glass transition was observed for PLLA whether it was aged or not due to its high degree of crystallinity.

Key words Poly(lactic acid), Physical aging, Glass transition, Physical entanglement, Modulated temperature DSC