

BPU/PLLA/DO 体系的热力学性质对成膜过程 及共混膜结构的影响*

左丹英** 刘洪涛 赵三平 徐卫林

(武汉纺织大学 新型纺织材料绿色加工及其功能化教育部重点实验室 武汉 430073)

摘 要 利用浸沉凝胶相转化法制备医用聚氨酯(BPU)/聚乳酸(PLLA)微孔膜,讨论了BPU/PLLA不同配比时聚合物/1,4-二氧六环/水三元体系的凝胶特性及其对共混膜结构和性能的影响,并初步探讨成膜机理. 研究表明,随着BPU/PLLA质量比例由90/10变为75/25、50/50、25/75、10/90,聚合物/溶剂/非溶剂三元体系的热力学稳定性增强,凝胶值增大,但是共混溶液的黏度增大;并且,共混膜的孔隙率、膜厚、平均孔径、水蒸汽透过率及吸水率先增加后降低. 这主要是由于随着BPU/PLLA质量比例的变化,动力学扩散过程控制成膜速度转变为成膜体系热力学性质控制成膜速度;成膜过程由延时分相转变为瞬时分相,后又转变为延时分相.

关键词 医用聚氨酯, 聚乳酸, 浸沉沉淀相转化, 凝胶性, 共混多孔膜

聚乳酸(PLA)是一种具有优良生物相容性和可降解性的聚合物,已广泛应用到组织工程支架制备中^[1],但聚乳酸含有大量的酯键,为疏水性物质,降低了它的生物活性,细胞粘附较困难;且聚乳酸为线型聚合物,这使聚乳酸材料的韧性较差^[2-4]. 另一方面,医用聚氨酯(BPU)材料有与人体组织相容性和血液兼容性好、良好韧性、亲水性,容易成型加工,但作为生物用材料,聚氨酯多孔膜存在的致密层较厚,孔隙率较低的缺点^[5-7]. 考虑到BPU中软段(聚酯或聚醚)与PLA链段之间存在一定的相互作用,所以BPU和PLA是具有一定相容性^[8],我们对此做了相应研究,发现PLA/BPU为部分相容体系,且一组含量较少时,相容性较差^[9]. 本文将聚氨酯与聚乳酸共混,通

过浸沉凝胶相转化法制备微孔膜,讨论了聚氨酯/聚乳酸不同配比时聚合物/溶剂/非溶剂三元体系的热力学稳定性及其对共混膜结构和性能的影响,并初步探讨成膜机理,试图找出结构、制备工艺与性能之间的关系,为进一步制备组织工程支架奠定基础.

1 实验部分

1.1 实验原料

医用聚氨酯(BPU),生物医用级 Pellethane® 2363-80AE, DOW Chemical 公司,结构示意图如图1;聚乳酸(PLLA),医用级,深圳市光华伟业实业有限公司;1,4-二氧六环(DO),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制.

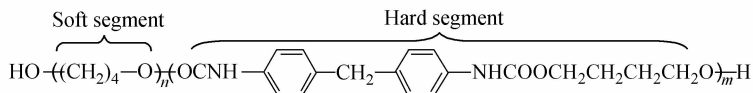


Fig. 1 Structure scheme of block polyurethane

1.2 共混溶液的制备及凝固值的测定

将BPU、PLLA质量比例为90/10、75/25、50/50、25/75、10/90的混合物与DO在60℃下加

热搅拌溶解,直至得到均匀的溶液,固含量为12 wt%,将此溶液进行真空脱泡,备用. 溶液的黏度采用NDJ-8S型旋转黏度计测定. 采用浊度法测

* 2011-04-27 收稿,2011-06-09 修稿;国家重大基础研究发展计划(973 计划,项目号 2009CB526402)、湖北省教育厅科研计划(项目号 B20091704)和武汉纺织大学青年基金(项目号 093866)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zdy@wtu.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11122

定不同体系的凝结值,这里凝胶值是指使 15 g 共混溶液发生凝胶时所需要的非溶剂水的量^[10]。

1.3 共混膜的制备

采用浸没沉淀法制备 BPU/PLLA 共混膜. 将适量的共混溶液在洁净的玻璃板上用刮刀刮制成 200 μm 的溶液膜,随后将玻璃板浸入温度为 25℃ 的水浴中成膜,最后将共混膜在蒸馏水中浸泡 24 h 后晾干,BPU、PLLA 质量比例为 90/10、75/25、50/50、25/75、10/90 的 5 种膜的编号分别为 M-U90A10、M-U75A25、M-U50A50、M-U25A75、M-U10A90。

1.4 共混膜材料的表征

孔隙率测试采用密度法,在电子天平上称取面积为 2 cm × 2 cm 经干燥脱水的 PU/PLLA 膜质量,由千分尺测得膜厚,计算膜体积和密度 $\rho_{\text{膜}}$,根据查阅资料计算得到当 BPU/PLLA 比例分别为 90/10、75/25、50/50、25/75、10/90 时共混物的密度分别为 1.133、1.1525、1.185、1.2175、1.237 g/cm³。再根据以下公式求孔隙率:

$$P_r = (1 - \rho_{\text{膜}} / \rho_{\text{共混物}}) \times 100\%$$

膜整体平均孔径采用渗透率法测定^[11]。

共混膜的水蒸汽透过速率(WVTR)采用倒杯法测量,测量气流采用干燥高纯氮气,流量为 2000 cm³/min,实验测试温度为 30℃。吸液率(Q)测试采用重量法进行测试^[12]。

将待测样品在无水乙醇中浸泡 12 h 后取出晾干,在液氮中脆断后将其表面和截面喷金,采用扫描电子显微镜(FEI, SIRion200)观察共混膜的形态结构。加速电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 不同 BPU/PLLA 比例共混溶液的热力学性质和流体力学性质

聚合物溶液凝固值的大小反映了聚合物溶液在加入非溶剂水时,抵抗产生沉淀的能力。5 种溶液的凝固值如图 2 所示。随着 BPU/PLLA 质量比例的减少(即 BPU 含量减少,PLLA 含量增加)凝固值逐渐增大,说明共混体系的抗凝胶能力增强。这主要是由于共混物中 BPU 和 PLLA 不同的亲水性造成的,BPU 具有一定的亲水性,而 PLLA 是强疏水性的,因此,随着共混物中 BPU 减少、PLLA 增加,使得共混物的亲水性逐渐减弱,这样,当非溶剂水进入到共混物的溶液中时,水分子越来越不容易靠近聚合物分子链,使得共混物溶液凝胶

需要更多水。一般来讲,铸膜液体系热力学稳定性越好,越容易发生延时分相,形成较为致密的膜结构,反之,易形成较为疏松多孔的膜结构^[13,14]。说明 BPU/PLLA/DO/H₂O 制膜体系随着 BPU 含量减少、PLLA 含量增加越来越稳定,体系越来越倾向于发生延时分相。

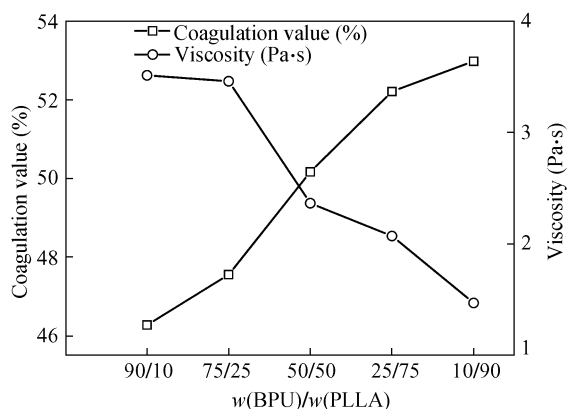


Fig. 2 Coagulation values and viscosities of BPU/PLLA blend solutions with various BPU/PLLA mass proportions

图 2 中还显示了 5 种共混溶液的黏度大小,随着 BPU/PLLA 比例减少,共混溶液黏度逐渐减小。这主要是因为 BPU 的分子量高于 PLLA,随着共混溶液中 BPU 含量减少和 PLLA 含量增加,相当于聚合物分子量降低,因此溶液黏度下降。铸膜液黏度的大小直接影响成膜过程中溶剂与非溶剂的相互扩散速度,即成膜速度。溶剂/非溶剂相互扩散速度快,将发生瞬时分相,反之,则发生延时分相^[14,15]。此次实验中,随着 BPU 含量减少、PLLA 含量增加,共混溶液的黏度下降,说明 BPU/PLLA/DO/H₂O 制膜体系越来越倾向于发生瞬时分相。

2.2 不同 BPU/PLLA 比例共混膜结构与性能

图 3 列出了不同 BPU/PLLA 比例的共混膜的电镜扫描图。从图中可以看出,随着 PU 含量的减少,PLLA 含量的增加,共混膜表面的微孔先增多再减少,且孔径也是先增大再减小的。而对于膜横断面,膜中的孔结构也是随着 BPU/PLLA 比例的下降而呈现先增大后减小的变化趋势。表 1 中给出了 5 种膜的在不同 BPU/PLLA 比例时共混膜的孔隙率、膜厚度和膜整体平均孔径,孔隙率、膜厚和膜整体平均孔径随 BPU/PLLA 比例的减少先增加后减小,这与 5 种膜的扫描电镜照片的结果一致。

不同 BPU/PLLA 比例的 5 种膜水蒸汽透过速

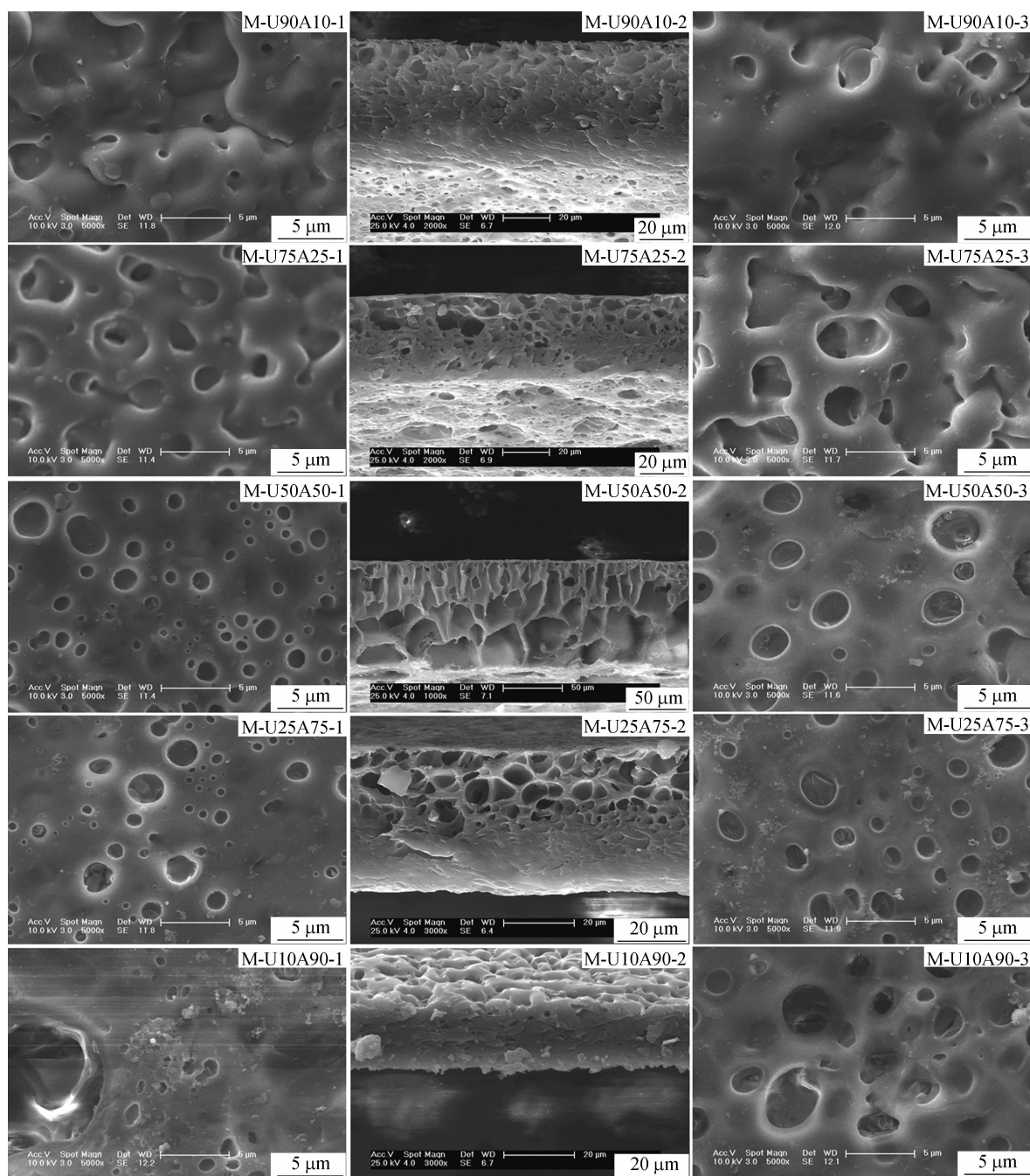


Fig. 3 SEM photos of blend membranes with different BPU/PLLA ratios

1) Upper surface; 2) Cross-section; 3) Bottom surface

率(WVTR)如表1最后一列所示.随着BPU/PLLA比值的减少,共混膜的WVTR先增加后减小,当BPU/PLLA=50/50时,WVTR最大.在多孔材料中,水蒸汽透过机理有两种,对于孔中的水蒸汽透过,主要是扩散原理,WVTR主要取决于孔大小,曲率等;致密层中的湿气透过服从溶解扩散原理,水分子先溶胀进膜材料分子链之间,然后在膜两侧的浓度差或压力差下扩散出来,溶解-扩散过程的透湿速率主要取决于材料的性质,如亲水性、

玻璃化转变温度等,材料与透过物的亲和性越高,玻璃化温度越低,溶解进支架中的透过物分子就越多,最终的透过量就越大^[16].本次实验中随着BPU/PLLA比例的减少,共混体系的亲水性下降,然而共混膜的孔隙率先增加后降低,而共混膜的WVTR是先增加后降低(表1),可以看出,共混膜的WVTR主要因素是膜的孔隙率,如图4,共混膜的WVTR随BPU/PLLA比例变化而变化与孔隙率变化一致.

Table 1 Property parameters of membranes prepared with different BPU/PLLA mass proportions

Sample	Porosity (%)	Thickness (μm)	Average pore diameter (μm)	WVTR (g/(m ² ·day))	Equilibrium water uptake (%)
M-U90A10	71.66	50	0.32	1008.13	39.29
M-U75A25	73.56	60	0.56	1216.54	48.62
M-U50A50	85.02	100	2.31	2659.55	105.5
M-U25A75	82.96	100	1.13	2395.97	93.74
M-U10A90	74.03	80	0.12	1846.65	76.22

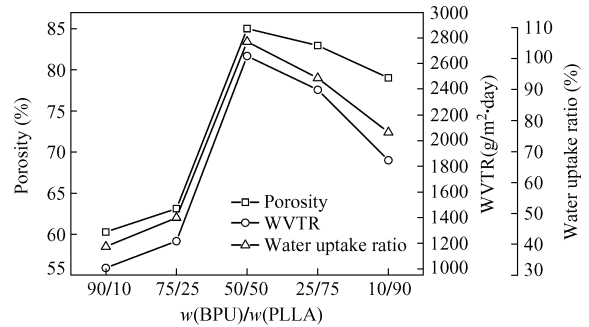


Fig. 4 Porosity, WVTR and water uptake variation of blend membranes with different BPU/PLLA weight ratios

表 1 最后一列为 5 种共混膜的 24 h 的平衡吸水率,随着 BPU/PLLA 比例的减少,膜的平衡吸水率先增加后减少.膜吸水率的大小主要受膜材料与膜孔结构的影响,随着 BPU/ PLLA 比例的减少,共混材料的亲水性下降,但是孔隙率先增加后下降,所以可以推测出 5 种多孔共混膜的平衡吸水率也是受到膜孔隙率的控制,这与膜的水蒸汽透湿量受膜孔隙率控制一致.5 种膜的平衡吸水率与孔隙率随 BPU/PLLA 比例改变而变化的示意图见图 4.图 5 显示了 5 种共混膜到达平衡吸水率的时间,5 种共混膜均在 30 min 达到吸液平衡,但是每种膜达到平衡的时间不一样,随着 BPU/ PLLA 比例的减少,达到平衡所需要的时间越长,BPU/PLLA 比例为 90/10、75/25、50/50、25/75、10/90 时,共混膜达到吸液率平衡需要的时间分别是 15、25、30、50、150 min.这主要是因为,膜的吸液率的快慢主要是有材料的性质决定,膜的亲水性越好,吸液速度越快,吸液平衡更快到达,BPU/PLLA 比例由 90/10 变成 75/25、50/50、25/75、10/90 时,材料中亲水性较好的 BPU 含量越来越低,而疏水性的 PLLA 含量越来越高,因此,5 种膜的平衡吸液率的时间随着 BPU/PLLA 比例的减少而延长.

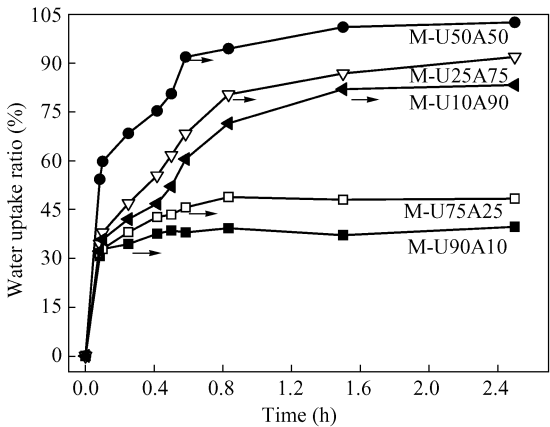


Fig. 5 The time reaching the equilibrium water uptake of different blend membranes

表 2 列出了 5 种膜的力学性能,随着 BPU 的减少,最大伸长率和断裂强度均先减小后有增大的趋势,这是因为,一方面,随着弹性和韧性优良的 BPU 成分的减少,共混膜的强度以及伸长率降低;另一方面,BPU/PLLA 比例接近 50/50,共混膜的孔隙率增加,这导致共混膜的力学性能下降.但是,当 PU 减少到一定程度时,共混物中 PLLA 占主要地位,相容性增强,并且此时所生成的共混膜孔隙率降低,均使得共混膜的力学性能呈现增大的趋势.

Table 2 Mechanical properties of membranes with different content of PU

Sample	Strain_Max (%)	Stress_Max (MPa)
M-U90A10	493.38 ± 3.4	1.198 ± 0.20
M-U75A25	361.94 ± 2.6	1.275 ± 0.10
M-U50A50	105.09 ± 1.7	0.531 ± 0.04
M-U25A75	86.44 ± 1.2	0.640 ± 0.03
M-U10A90	52.03 ± 1.1	0.726 ± 0.03

2.3 不同 BPU/PLLA 比例成膜机理及其对膜结构和性能的影响

2.1 节中对 BPU/PLLA 比例不同时共混溶液的热力学性质和流体力学性质进行了分析,共混溶液热力学性质和黏度变化对成膜过程的影响不一致,两个方面的影响同时存在,只是随着制膜液体体系的改变两者的主次不同^[17,18],最终导致共混膜的结构和性能的差异.

当 BPU/PLLA 比例较高时,虽然共混溶液的热力学性质较为不稳定,但是共混溶液黏度高,共混溶液中溶剂与凝固浴水的相互扩散速度小,导致共混溶液分相速度慢,发生延时分相;生成结构

较为致密的膜结构,表现为膜中孔结构较少,孔径较小,膜孔隙率低,于是导致 WVTR 和平衡吸水率较低.当 BPU/PLLA 质量比逐渐减小,共混溶液黏度逐渐下降,成膜过程中共混溶液中溶剂与凝固浴水的相互扩散速度逐渐增大,分相速度加快,发生瞬时分相,容易生成结构疏松的膜,膜具有较高的孔隙率、膜厚和较大的孔径,共混膜的 WVTR 和平衡吸水率增加.也就是说,随着 BPU/PLLA 质量比例的减少,体系越来越倾向于发生瞬时分相,生成的共混膜的孔隙率越来越高、大孔结构增多;如从膜 M-U90/A10、M-U75A25 到 M-U50/A50,孔隙率从 71.66% 增加到 73.56%、85.02%,WVTR 从 1008.13 g/(m²·day) 增加到 1216.54 g/(m²·day)、2659.55 g/(m²·day),溶胀度从 39.29% 增加到 48.62%、105.50%.但是当 BPU/PLLA 质量比例进一步降低,如 BPU/PLLA 为 25/75、10/90 时,BPU/PLLA/DO/H₂O 制膜体系的黏度虽然进一步下降,但是体系的热力学稳定性提高,使得体系难以分相,导致分相速度慢,使得体系发生延时分相,生成较为致密的膜结构,因此,当 BPU/PLLA 质量比例由 50/50、25/75 变为 10/90 时,膜的大孔结构减少,甚至消失,同时孔隙率下降,如孔隙率从 82.96% 下降到 74.03%,WVTR 从 2395.91 g/(m²·day) 下降到 1846.65 g/(m²·day),吸水率从 93.74% 下降到 76.22%.

BPU 和 PLLA 两者相容性也是影响共混膜结构的因素,随着 BPU 的减少,PLLA 的增加,两者

的相容性变差,共混膜中,两相界面孔增加,共混膜的孔隙率增加^[19].但是,随着 BPU 进一步减少,PLLA 进一步增加,如 BPU/PLLA 比例由 50/50 下降到 10/90,BPU 含量逐渐减少,共混体系以 PLLA 为主时,体系的相容性增加,因此由于相界面造成的界面孔的数量减少,这会导致共混膜孔隙率降低.

3 结论

本文讨论了 BPU/PLLA 不同配比时聚合物/溶剂/非溶剂三元体系的凝胶特性,利用浸沉凝胶相转化法制备 BPU/PLLA 共混微孔膜.主要结论如下:

(1)随着 BPU/PLLA 质量比例由 90/10 变为 75/25、50/50、25/75、10/90,聚合物/溶剂/非溶剂三元体系的热力学稳定性增强,凝固值增大;但是铸膜液的黏度逐渐减小.

(2)共混膜孔隙率、平均孔径、膜厚随 BPU/PLLA 比例的减小先增加后降低.这主要是由于随着 BPU/PLLA 质量比例的变化,由溶剂/非溶剂相互扩散速度决定成膜过程转变为成膜体系热力学性质决定成膜过程.成膜过程由延时分相转变为瞬时分相,后又转变为延时分相.

(3)水蒸汽透过速率及吸水率随着 BPU/PLLA 比例的减小先增加后降低,但是达到平衡吸水率的时间逐渐延长.这主要是由于水蒸汽透过速率和平衡吸水率由膜孔隙率控制,而到达平衡吸水率的时间由膜材料的亲疏水性决定.

REFERENCES

- 1 Zhang Xianhua (张显华), Zuo Baoqi (左保齐). Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 2010, (2): 7 ~ 49
- 2 Wang Y Q, Cai J Y. Current Applied Physics 7S1, 2007, e108 ~ e111
- 3 Yang Y, Porté M C, Marmey P, Elhaj A J, Amédée J, Baquey C. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 2003, 207: 165 ~ 174
- 4 Run Mingtao (闰明涛), Hu Xiaoming (胡晓敏), Gao Jungang (高俊刚). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (12): 1120 ~ 1126
- 5 Lin W C, Yu D G, Yang M C. Colloids Surf B: Biointerfaces, 2005, 44: 82 ~ 92
- 6 Malaisamy R, Mohan D R, Rajendran M. J Colloid Interface Sci, 2002, 254: 129 ~ 140
- 7 Liu Dan (刘丹), Zeng Shaomin (曾少敏), Yao Chang (姚畅). Polyurethane Industry (聚氨酯工业), 2008, (3): 5 ~ 9
- 8 Li Y J, Shimizu H. Macromol Biosci, 2007, 7: 921 ~ 928
- 9 Wang Yan (王琰), Zuo Danying (左丹英). Chemical Research and Application (化学研究与应用), 2011, (9): 1142 ~ 1145
- 10 Zuo Danying (左丹英), Xu Weilin (徐卫林), Xu Youyi (徐又一). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (6): 522 ~ 528
- 11 Xu Youyi (徐又一), Xu Zhikang (徐志康). Polymer Membrane Materials (高分子膜材料), Beijing (北京): Chemical Industry Press (工业出版社), 2005. 216 ~ 223
- 12 Zuo D Y, Chen Y B, Tao Y Z, Xu W L. Polym Bull, 2009, 62: 713 ~ 725
- 13 Kim J H, Lee K H. J Membr Sci, 1998, 138: 153 ~ 163
- 14 Mulder M. Translation Basic Principles of Membrane Technology (2nd Ed). Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1997. 110 ~ 117

- 15 Reuvers A J, van den Berg J, W A, Smolders C A. *J Membr Sci*, 1987, 1: 45 ~ 65
- 16 Wijmans J G. *J Membr Sci*, 2004, 1: 39 ~ 50
- 17 Lee K W, Seo B K, Nam S T, Han M J. *Desalination*, 2003, 3: 289 ~ 296
- 18 Barth C, Goncalves M C, Pires A T N, Roeder J, Wolf B A. *J Membr Sci*, 2000, 2: 287 ~ 299
- 19 Hu X Y, Xiao C F, An S I. *J Mater Sci*, 2007, 42: 6234 ~ 6239

INFLUENCES OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BPU/PLLA/DO BLENDS ON FORMATION AND STRUCTURE OF THEIR MEMBRANES

ZUO Danying, LIU Hongtao, ZHAO Sanping, XU Weilin

(Key Lab for Green Processing and Functional Textile of New Textile Materials, Ministry of Education,
Wuhan Textile University, Wuhan 430073)

Abstract The blend porous membranes of biomedical polyurethane (BPU) and poly(L-lactic acid) (PLLA) were prepared by the immersion precipitation phase inversion method. The influences of different BPU/PLLA mass proportions on the coagulation of polymer/dioxane (DO)/water ternary systems was investigated, and the structure and performance of blend porous membranes were characterized and discussed. It was found that the thermodynamics stability of polymer/solvent/nonsolvent ternary systems was enhanced with varying BPU/PLLA mass proportions from 75/25, 50/50, 25/75 to 10/90, while the viscosity of blend solutions increased. And the porosities, thickness, average pore diameter, water vapor transmittance rate (WVTR) and water uptake of blend membranes increased first and then reduced. But the time reaching the equilibrium water uptake prolonged gradually. The reason was that WVTR and water uptake were controlled by the membrane porosity, while the time reaching the equilibrium water uptake was governed by the hydrophilicity of membrane materials. The changes of membrane structures and performances resulted from the transformation of the membrane-formation mechanism. With BPU/PLLA mass proportion changing from 75/25, 50/50, 25/75 to 10/90, the main factor controlling the membrane formation was transformed from diffusion kinetics to thermodynamics of membrane-formation systems. The phase separation type was changed from the delayed demixing to the instantaneous demixing first, and then changed to the delayed demixing.

Keywords Biomedical polyurethane, Polylactic acid, Immersion precipitation phase inversion, Coagulation, Blend porous membrane