

聚(L-乳酸)的成纤模压增强*

廖凯荣 卢泽俭 李洪权

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 用成纤模压法制备了弯曲强度和剪切强度分别为 250~280MPa 和 170~185MPa 的聚(L-乳酸)(PLLA)圆棒. 由于 PLLA 对热的不稳定性, 在模坯制备过程中, PLLA 的分子量下降 65%~70%, 但模压过程对分子量影响较小. 扫描电子显微镜(SEM)显示 PLLA 模坯在模压过程中发生了取向形变并形成纤维结构, 这是 PLLA 棒材的力学性能得以增强的主要原因. 差示扫描量热(DSC)分析和 X-射线衍射(XRD)分析表明 PLLA 模压成棒后, PLLA 的结晶熔点下降, 微晶尺寸变小, 而结晶度增大.

关键词 聚(L-乳酸), 成纤模压, 力学强度, 增强

聚(L-乳酸)(PLLA)是国际上生物医用材料研究的热门课题之一, 被认为是骨折内固定最有应用前景的材料. 实用的骨折内固定器件, 如骨棒、骨螺钉和骨板等, 要求具有与骨相匹配的力学强度. 但用通常的加工方法成型的 PLLA, 初始弯曲强度和剪切强度仅分别为 57~145MPa 和 53~61MPa^[1], 不能满足临床上特别是皮质骨固定的要求. 采用高强度的 PLLA 纤维集束模压的自增强^[1,2]和其它增强技术^[3~5], 可获得高强度的 PLLA 材料及器件. 但这些增强技术工艺复杂, 技术和设备要求高, 而且每次加工需较大的物料量, 这对较为昂贵的 PLLA 来说, 无疑增大了它的研究投入和推广应用. PLLA 在加工成型过程中, 由于热、氧和其它外来杂质的作用, 分子量下降较大, 对最终制品的力学强度有很大影响. 因此, 制备高分子量的 PLLA, 是制备高强度接骨器件的前提条件. 前文^[6]报道了高分子量 PLLA 的合成研究. 本文报道采用成纤模压增强技术增强 PLLA 的研究结果. 试验表明, 在合适的操作条件下, 可获得弯曲强度和剪切强度分别达到 250~280MPa, 剪切强度达 170~185MPa 的高强度 PLLA 棒材, 这在国内有关公开报道较少.

1 实验部分

1.1 原材料

PLLA 用 L-丙交酯在辛酸亚锡催化剂作用下于 130℃ 封管聚合而得^[6]. 5 个不同初始分子量 ($M_{v,0}$) 和结晶度 (X_c %) 的 PLLA 样品(表 1)用来

试验, 以考察初始分子量和结晶度对力学增强效果的影响. 样品中 PLLA-5 可能是 L-丙交酯在聚合过程中有部分消旋化, 聚合产物的结晶熔融温度和结晶度都较低.

Table 1 The molecular weight ($M_{v,0}$), melting temperature ($T_{m,0}$) and degree of crystallinity ($X_{c,0}$) of PLLA samples used in the study

Sample	$M_{v,0} \times 10^{-4}$	$T_{m,0} (^{\circ}\text{C})$	$X_{c,0} (\%)$ ^a
PLLA-1	71.0	191.6	69.2
PLLA-2	76.3	191.2	77.8
PLLA-3	74.5	188.8	80.3
PLLA-4	53.2	183.5	62.1
PLLA-5	64.3	165.0	29.7

^a The average values of three measurements by DSC

1.2 PLLA 的成纤模压成型

PLLA 的成纤模压增强在一套专门设计的模具内进行, 示意图见图 1. 模压前先将聚合所得的 PLLA 在 200℃ 下热压成一定尺寸的模坯, 然后把

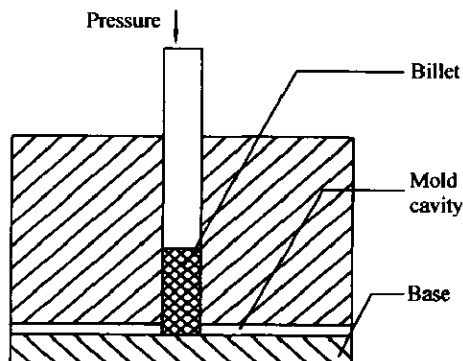


Fig. 1 The schematic diagram of the mold used for fibrillated compression molding

模坯放入模腔,调节模压温度和施压速度将模坯模压成型. 本文报道在 140℃ 模压的 ϕ 3.2 × 100mm 的棒材的试验结果.

1.3 力学性能的测定

仪器为 SMD-10 材料试验机(长春试验机研究所生长). 弯曲强度用三点法测定,跨度 15mm,加载速度 5mm/min. 剪切强度测定按文献[2]方法进行,加载速度 5mm/min. 测定温度为 25℃. 弯曲强度(σ_b)、弯曲模量(E_b)和剪切强度(σ_s)分别按以下公式计算:

$$\sigma_b = 8F_{\max}L/\pi d^3$$
$$E_b = K(4L^4/3\pi d^3)$$
$$\sigma_s = 2F_{\max}/\pi d^2$$

式中 $F_{\max}$ 为最大弯曲负荷或最大剪切负荷(N), L 为试样跨度(mm), d 为试样的直径(mm), K 为弯曲强度测定中应力-应变曲线从原点开始的线性段的斜率.

1.4 表征

1.4.1 扫描电子显微镜观察(SEM) 使用日立 S-520 扫描电子显微镜,试样经喷金处理后观察.

1.4.2 DSC 分析 使用 Du Pont TA instruments DSC 2910. 升温速率 10℃/min, N_2 气氛(40mL/min). 从结晶熔融热计算试样的结晶度,完全结晶的 PLLA 的结晶熔融热取 93.1J/g^[7]. 测定时从每一样品的三个不同部位取出试样分别测定,样品的结晶度是 3 次测定的平均值.

1.4.3 X-射线衍射(XRD)分析 使用日本理学 D/max-3A X-射线衍射仪,石墨单晶滤片.

1.4.4 分子量测定 粘度法,氯仿为溶剂,温度 25℃. 分子量按 $[\eta] = 5.45 \times 10^{-4} M_v^{0.73}$ 计算^[8].

2 结果与讨论

2.1 模压 PLLA 棒的力学性能

不同批次的 PLLA 原料模压制得的棒材的力学性能列于表 2,结果显示用本文提出的成纤模压法制得的 PLLA 棒的弯曲强度 250~280MPa,剪切强度 170~185MPa,弯曲模量 3.8~4.8GPa,力学性能达到 PLLA 纤维自增强^[1,2]和固态挤出-拉伸等增强技术^[3~5]的水平. 众所周知,拉伸取向是提高聚合物材料力学性能的有效途径和常用的方法. 文献中关于 PLLA 增强技术^[1~5],不论它们具体采用何种技术和工艺,最终都是使 PLLA 分子链和微晶受到拉伸取向,以

达到增强的目的. 如图 1 所示,模坯在模压过程中是从中央部位向两边模腔发生形变的. 当在低于 PLLA 结晶熔融温度进行模压时,相当于对模坯进行固态挤出,模坯在形变过程中产生较大的取向作用,因而可提高材料的力学性能. 表 2 结果表明,除初始分子量较低的 PLLA-4 模压的棒的力学性能较低外,在所研究的分子量范围内,其它 PLLA 的初始分子量与棒的力学性能关系无明显的规律性.

Table 2 Mechanical strengths^a of PLLA rods (ϕ = 3.2mm) prepared by fibrillated compression molding at 140℃

Sample	σ_b (MPa)	σ_s (MPa)	E_b (GPa)
PLLA - 1 rod	258	176	3.9
PLLA - 2 rod	280	185	4.7
PLLA - 3 rod	264	183	4.7
PLLA - 4 rod	251	169	3.8
PLLA - 5 rod	260	182	4.8

^a All data in table are the average values of 3 to 5 measurements

2.2 PLLA 在加工和成纤模压过程中分子量及结晶熔融温度和结晶度的变化

如表 3 所示,PLLA 原料热压成模坯后,分子量下降至原先的 30%~35%;而模压成棒后,PLLA 分子量的下降幅度较小. 前已指出,PLLA 在热、氧和外来杂质尤其是水的作用下,容易发生降解. 由于制造模坯的温度较高(200℃),PLLA 的降解较为严重,其分子量下降幅度与 PLLA 热融拉丝^[1,9]和固态挤出-拉伸^[3,4]过程的下降幅度(60%~70%)相同. 成纤模压的温度则在低于 PLLA 结晶熔融温度下进行,因此对 PLLA 的分子量影响较小. 分子量降低还与受热时间有关. 在一定成型温度下,物料经历的时间越长,分子量下降的幅度就越大. 因此,降低模坯成型温度和受热时间,对减小 PLLA 分子量的下降幅度是有利的.

两种有代表性的 PLLA 棒(PLLA-1rod 和 PLLA-5rod)的升温 DSC 曲线如图 2 所示. 5 种 PLLA 棒的结晶熔融温度和结晶度的 DSC 测定结果列于表 3. 与相应的 PLLA 原料相比,成棒后 PLLA 的结晶熔融温度稍有下降,而结晶度则普遍稍有升高. 前者与 PLLA 在经历了模坯成型和模压过程后 PLLA 结晶的完整性降低有关;后者则可能与模压过程中模坯发生了取向成纤作用而产生拉伸诱导结晶有关.

Table 3 The molecular weight of PLLA billets and PLLA rods and the melting temperature ($T_{m,r}$) and crystallinity ($X_{c,r}$) of the PLLA rods

Sample ^a	$M_{v,b} \times 10^{-4}$	Sample	$M_{v,r} \times 10^{-4}$	$T_{m,r} (^{\circ}\text{C})$	$X_{c,r} (\%)$
PLLA-1bi	25.4	PLLA-1rod	18.0	185.3	82.8
PLLA-2bi	27.3	PLLA-2rod	18.2	186.8	83.8
PLLA-3bi	22.1	PLLA-3rod	16.0	187.8	86.8
PLLA-4bi	17.2	PLLA-4rod	10.0	178.8	67.5
PLLA-5bi	23.4	PLLA-5rod	17.5	155.1	28.9

^a bi in this column refers billet

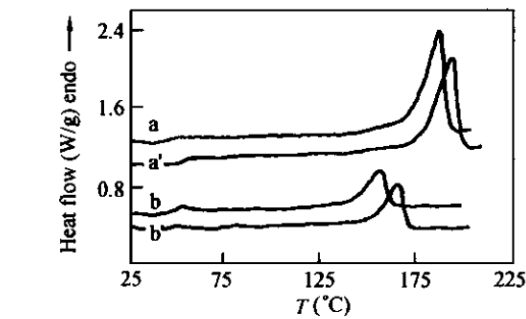


Fig. 2 The normalized DSC curves of PLLA-1rod (a), PLLA-5rod (b) and their corresponding original PLLA-1 (a') and PLLA-5 (b')

表 3 显示, PLLA-4 最终模压成棒后, 其分子量已下降至 10.0×10^4 , 而其它 PLLA 制成的棒的分子量仍较高 ($16.0 \times 10^4 \sim 18.2 \times 10^4$) 且差别不大. 这与 PLLA-4 的初始分子量较低, 其它 PLLA 的初始分子量较高是一致的. 按理 PLLA 模压成棒后, 棒的结晶度对其力学性能会有一定影响, 但从表 3 的结果看, 其关系也不明显, 提示 PLLA 棒的分子量对棒的力学性能的提高更为重要.

2.3 模压 PLLA 棒的结构形态

图 3 是模压 PLLA 棒的纵向(即棒的轴向)分裂面的 SEM 照片. 从照片可以清楚地看到沿棒的纵向形成的纤维结构, 纤维的形态大多呈扁带状, 一些纤维还被拉出表面外(图 3b). 模压 PLLA 棒的横向断裂面形态(图 4)表明棒材具有典型的韧性特性. 模压 PLLA 棒的这些形态结构与固态挤出-拉伸的 PLLA 棒所形成的取向纤维结构^[3]是相似的. 这些都说明 PLLA 模坯在模压过程中确实发生了较大的取向变形. 纤维结构的形成是 PLLA 分子链和微晶发生取向的结果, 也是 PLLA 棒材的力学强度得以提高的原因. 图 5 是施压速度相同, 模压温度高于图 3 样品而制得的棒, 其纵向分裂面仍然显示出模坯在模压过程中发生了明显的取向作用, 但成纤程度就不如图 3

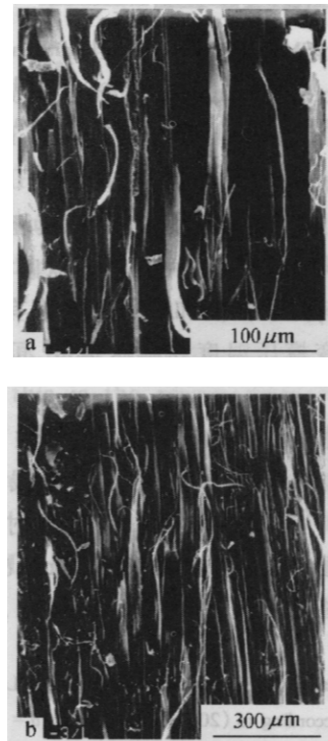


Fig. 3 SEM micrographs of the longitudinal split surfaces of PLLA-1 rod (a) and PLLA-3 rod (b) prepared by fibrillated compression molding at 140°C and compression rate of 5mm/min
The arrows in the micrographs indicate the longitudinal direction.

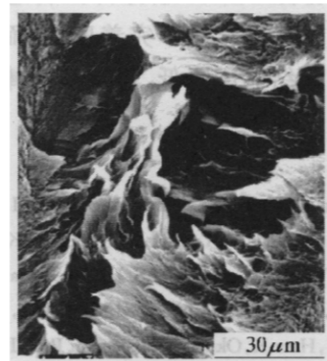


Fig. 4 SEM micrograph of the fracture surface of a PLLA rod prepared by fibrillated compression molding at the same conditions as Fig. 3

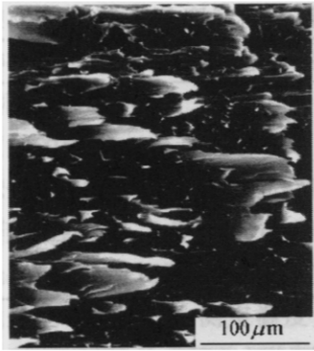


Fig. 5 SEM micrograph of the longitudinal split surface of a PLLA rod prepared by fibrillated compression molding at 170°C and compression rate of 5mm/min

的高.可见模压温度和施压速度对模坯的成纤作用有很大影响.由于 PLLA 材料的取向、结晶度和结晶形态对其力学性能和降解行为都有一定的影响,因此,改变模压温度和施压速度,可获得性能不同的材料.

2.4 PLLA 模压棒的 X-射线衍射特性

所有 PLLA 原料都如图 6 中曲线 a 所示的 XRD 谱,其特征是(200)晶面的衍射峰($2\theta = 16.2^\circ$)窄而强,(110)晶面的衍射峰($2\theta = 18.7^\circ$)也有相同的峰型特征,但相对强度较弱,其它衍射

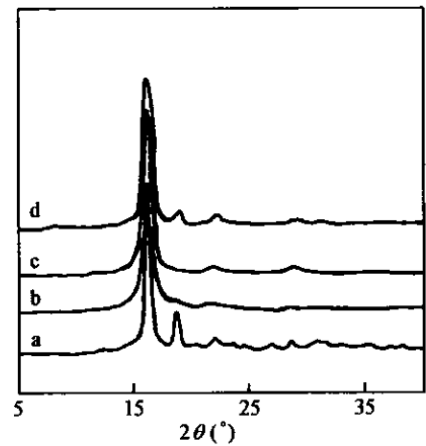


Fig. 6 XRD patterns of PLLA and PLLA rods prepared by fibrillated compression molding
a) PLLA-1; b) PLLA-5 rod; c) PLLA-3 rod and d) PLLA-1 rod

峰可分辨,但强度都太弱.经成纤模压成棒后,它们的(200)晶面在赤道线上的衍射峰显著加宽,而(110)及其它晶面的衍射明显减弱甚至未能分辨.这说明经成纤模压后,PLLA 的微晶发生了形变,以致一些晶面在赤道线上的衍射发生了变化.表 4 是根据 Scherrer 方程^[10]和(200)晶面的衍射峰计算的 PLLA 微晶尺寸,结果显示成纤模压的

Table 4 The size of crystallites of PLLA and PLLA rods prepared by fibrillated compression molding calculated according to (200) diffraction at $2\theta = 16.2^\circ$

Sample	PLLA ^a	PLLA-1 rod	PLLA-2 rod	PLLA-3 rod	PLLA-4 rod	PLLA-5 rod
Size/nm	221.9 ^b	75.5	86.5	89.9	85.0	84.5

^a Original block-polymerized PLLA

^b The average value of the five original block-polymerized PLLA studied here

PLLA 棒的微晶尺寸均比 PLLA 原材料的小得多.这种现象不排除 PLLA 原材料在制造模坯和模压过程中造成 PLLA 结晶不完善所致,而这一过程一般是使材料的结晶度降低.但从模压棒的结晶度普

遍增大(见表 3, PLLA-5 棒除外)来看,微晶尺寸的减小与模压过程中模坯产生了取向作用而导致 PLLA 微晶变形(因而导致其衍射特性发生变化)引起的可能性较大.

REFERENCES

- 1 Majola A, Vainionpää S, Rokkanen P, Mikkola H-M, Tormala P. *J Mater Sci Mater in Med*, 1992, 3: 43~47
- 2 Pohjonen T, Helevirta P, Tormala P, Koskikare K, Patiala H, Rokkanen P. *J Mater Sci, Mater in Med*, 1997, 8: 311~320
- 3 Ferguson S, Wahl D, Gogolewski S. *J Biomed Mater Res*, 1996, 30: 543~551
- 4 Matsusue Y, Yamamuro T. *J Biomed Mater Res*, 1992, 26: 1553~1567
- 5 Shikunami Y, Hata K, Okuno M. *Bioceram Proc Int Symp Ceram Med*, 1996, 9: 391~394
- 6 Lu Zejian(卢泽俭), Liao Kairong(廖凯荣), Li Hongquan(李洪权), Huang Huihang(黄会刚). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni(中山大学学报(自然科学版))*, 1999, 38(5): 36~39
- 7 Fisher E W, Sterzel H J, Wegner G. *Kolloid-Zu Z Polymere*, 1973, 251: 980~990
- 8 Schindler A, Harper D. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1979, 17: 2593~2599
- 9 Fambri L, Pegoretti A, Fenner R, Incardona S D, Migliareti C. *Polymer*, 1997, 38(1): 79~85

- 10 Klug H P, Alexander L E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials (X 射线衍射技术(多晶和非晶材料)). Translated by Sheng Sixiong(盛世雄等译). Beijing(北京):Metallurgical Industry Press(冶金工业出版社),1974. 421

ENHANCEMENT OF POLY(L-LACTIDE) BY FIBRILLATED COMPRESSION MOLDING

LIAO Kairong, LU Zejian, LI Hongquan

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

Abstract Poly(L-lactide) (PLLA) rods with high strength were prepared by fibrillated compression molding in a special mold designed for this purpose. It was showed that this compression molding method had a great effect on enhancement of the mechanical strength of the molded materials. PLLA rods (ϕ 3.2mm) with bending strength and shear strength of 250~280 MPa and 170~185 MPa respectively were obtained by using PLLA materials of molecular weight (M_v) ranged from 53×10^4 to 76×10^4 and compression molding at 140°C. The molecular weight of PLLA reduced by 65% to 70% in the process of preparing billets due to its thermal instability, but the influence of compression molding on the molecular weight was not significant. SEM observation showed that the PLLA billet underwent oriented deformation and formed fibrous structure during compression molding, and this is the reason why the mechanical strength of the PLLA rods can be enhanced. Analytical results of differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) indicated that after compression molding, the melt temperature of PLLA crystals decreased while the degree of crystallinity increased.

Key words Poly(L-lactide), Fibrillated compression molding, Mechanical strength, Enhancement