

研究简报

高分子量聚对二氧环己酮改进聚 *DL*-乳酸柔韧性的研究陈和春, 陈栋梁, 李 庆, 张丽芳, 徐 梁, 熊左春, 熊成东^{*}

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

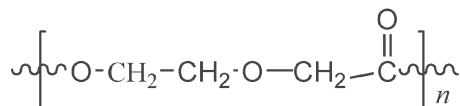
摘要: 为了提高 *DL*-聚乳酸(PDLA)的柔韧性, 将 10~20wt% 不同比例的由本课题组自主合成的高分子量聚对二氧环己酮(PPDO)加入到 PDLA 基体中, 对共混物的微观两相形态、力学性能、热学性能和表面性质、降解性能等物化性质进行了研究。实验结果表明, PPDO 加入后, 在 PDLA/PPDO 共混物的柔韧性得到显著提高的同时, 共混物表面亲水性相应提高, 降解速率也随之加快。

关键词: *DL*-聚乳酸; 聚对二氧环己酮; 共混物; 柔韧性

DL-聚乳酸(PDLA)作为典型的可降解材料, 具有很好的生物降解性能, 同时也具有良好的生物相容性、生物可吸收性, 是 FDA 认可的一类可植入体内的生物材料。它具有较好的机械强度、弹性模量和热成型性, 被应用为药物缓释材料、体内植入材料、手术缝合线、骨科固定材料、组织工程材料等^[1~3]。

由于 PDLA 是硬而脆的一种生物材料, 当它作为功能材料使用来满足不同实际需要时(例如作为可吸收缝线、医用防粘连膜等的基质材料), 常因柔韧性差而受到了限制。

聚对二氧环己酮(PPDO), 聚合物结构如下:



它是一种经 FDA 批准的具有很好柔韧性可降解生物相容性材料。PPDO 是结晶高分子, 分子链取向后具有很好的拉伸强度。而且分子结构内含有酯键和醚键, 醚键对 PPDO 的亲水性及柔顺性都有贡献^[4,5]。另外, 分子中所含 CH_2 , 也是 PPDO 具有柔韧性的原因。

为了改进 PDLA 的脆性, 作者按照弹性体增韧的方法, 把少量的(10%~20%)具有很好柔韧性的 PPDO 作为橡胶相直接加入 PDLA 基体中。通过对共混物力学性能进行测试发现共混物的断裂伸长率显著提高, 断裂方式发生了明显的变化。此外还研究了共混物热力学、亲水性等各方面的理化性质, 为今后聚乳酸复合材料满足各种应用的要求打下了基础。

1 实验部分

1.1 材料与方法

聚对二氧环己酮(PPDO)由本实验合成, 首先制备出高纯度二氧六环酮单体, 然后将单体放入聚合管中, 在抽真空且有高纯度氮保护下, 以辛酸亚锡为催化剂, 恒温 120℃下聚合 72 h, 促使对二氧环己酮单体实施开环聚合, 催化剂与单体质量比为 2:10000。用乌氏粘度计在 25℃恒温水浴中测定产物 PPDO 的特性粘数, 以苯酚/1, 1, 2, 2-四氯乙烷(质量比 2:3)为溶剂, 浓度为 0.25 g/dL, 测得本实验中所用的 PPDO 的

基金项目: 2007 年中国科学院“西部之光”项目——医用级二氧六环酮及其共聚物的合成和应用研究;

作者简介: 陈和春(1982—), 男, 四川成都, 成都有机所在读硕士研究生, 主要从事生物医学材料的研究。

* 通讯联系人: E-mail: xcd@cioc.ac.cn

特性粘度 $[\eta] = 6.0 \text{ g/dL}$, 通过 Mark-Houwink 方程 $[\eta] = KM_v^\alpha$, $\alpha = 0.63$, $K = 79 \times 10.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1[5]}$ 计算 PPDO 的粘均分子量为 42×10^4 。实验所用 PDLA 由成都迪康中科生物医学材料有限公司提供, $M_v = 35 \times 10^4$ 。

1.2 PDLA/PPDO 共混材料的制备与成型加工

将 PPDO 以苯酚/1, 1, 2, 2-四氯乙烷 (质量比 2:3) 作溶剂, 与 PDLA 的氯仿溶液进行溶液共混, 两种聚合物质量比为 (10/90, 15/85, 20/80)。产物均用过量乙醇沉淀, 抽滤洗涤, 真空干燥至恒重备用。共混物分别记为 PPDO10, PPDO15, PPDO20。

利用 XLB 型平板硫化床, 在 130°C 条件下将干燥好的 PDLA/PPDO 共混物模压加工成 $25 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ 规格的哑铃片样条。

1.3 PDLA/PPDO 共混物的性能表征

1.3.1 共混形态学表征 将哑铃片样条置于液氮中脆断, 利用 JEOL 公司的 JSM-6300 型扫描电子显微镜观察其脆断面形态。

1.3.2 DSC 表征 仪器为 TA instruments Q500。氮气保护下, 预先将样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热到 160°C 维持 5 min 以除去热历史, 随后进行二次扫描, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温范围为 $-50^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ 。

1.3.3 动态力学分析(DMA) 将 PDLA/PPDO 共混物加工成 $25 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ 规格的长方形样条, 仪器为 TA 公司生产的 DMA Q800 型动态力学分析仪, 样条用单悬臂固定, 在 1Hz 交变力作用下, 以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将样条从 -50°C 加热到 85°C 。

1.3.4 力学性能测试及断面分析 参照 GB/T1040-92 标准, 在 25°C 下对哑铃片进行拉伸性能测试。仪器为深圳新三思材料检测有限公司的 SANS 拉力实验机。加载速度为 2 mm/min 。哑铃片拉伸破坏后形成的断面用 SEM 观察。

1.3.5 动态接触角测试 将共混材料热压成膜, 利用 KRÜSS instruments DSA10 型接触角分析仪测定膜材料表面对水的动态接触接触角。每个试样准备 5 个平行样, 测试前在 23°C 蒸馏水中浸泡 72 h 并真空干燥至恒重。

1.3.6 吸水率与共混物的降解 将已称重量(W_0) PDLA/PPDO 试样置于 $\text{pH} = 7.4$ 的磷酸盐缓冲溶液 (37°C) 中, 于不同时间取样, 用滤纸吸干试样表面水分, 称重 W_1 , 按 $(W_1 - W_0)/W_0$ 计算吸水率。将试样真空干燥至恒重, 称重 W_2 , 共混物降解的质量损失率按 $(W_0 - W_2)/W_0$ 计算。

2 结果与讨论

2.1 共混物的性能表征

2.1.1 共混物的形态学表征 图 1 中(a)和(b)分别是 PPDO10 和 20 在液氮中脆断面的 SEM 图。从图中可以看出, 物理共混的 PDLA/PPDO 体系呈现典型的弹性体增韧塑料的相界面特征, PPDO 以直径 $5 \mu\text{m}$ 左右的粒子的形态分布在 PDLA 基体中, 当共混物中 PPDO 增加到 20% 时, 基体中的 PPDO 粒子直径明显变大, 达到 $10 \mu\text{m}$ 左右。PPDO 作为半结晶的高分子, 经熔融加工冷却过程中, 以结晶的粒子形态存在

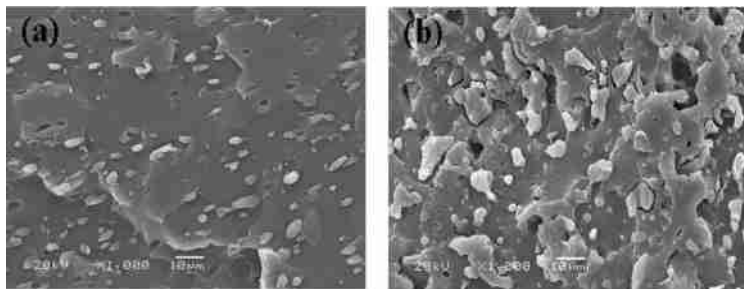


图 1 PPDO10(a) 和 PPDO20(b) 脆断面的 SEM

Figure 1 SEM fractographs showing the morphology of (a) PPDO10, (b) PPDO20

于 PDLIA 基体中,而 PDLIA 又是无定型体,所以在 PPDO 粒子与 PDLIA 基体之间存在着明显的相界面。两者相界面的这种形态特征直接影响了复合材料的力学性能。

2.1.2 DSC 表征 图 2 是共混物的二次扫描 DSC 曲线,曲线反映出 PPDO10, 15, 20 的熔点分别是 91.86℃, 92.41℃和 91.4℃,说明共混物中 PPDO 的含量对其熔点影响不大,但随着 PPDO 含量的增加,结晶度增加,表现在曲线上的 PPDO 熔融峰面积变大。DSC 曲线在 40℃附近出现的放热峰是由于在第一次降温过程中 PPDO 结晶不完全,二次加热扫描过程中 PPDO 出现的结晶放热峰,这与 Sabino^[5]报道的现象一致。正是由于 PPDO 出现结晶峰的位置与 PDLIA 的玻璃化转变温度相近,影响了 PDLIA 的玻璃化温度(T_g),所以 PDLIA 的 T_g 在 DMA 中确定。在 PPDO 10 和 PPDO 15 的 DSC 中,没观察到明显的 T_g ,而 PPDO20 在-10.6℃有明显的 T_g 。这说明 PPDO 和 PDLIA 具有一定的相容性。

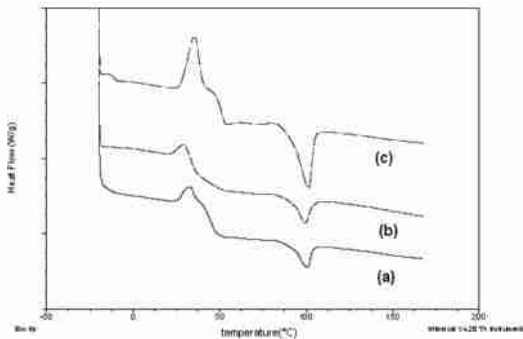


图 2 样品的 DSC 曲线: (a) PPDO10 (b) PPDO15 (c) PPDO20

Figure 2 DSC curves for PDLIA/PPDO blends at various PPDO content (a) PPDO10 (b) PPDO15 (c) PPDO20

2.1.3 动态力学分析 图 3 中列出升温过程中,共混物损耗模量和损耗因子随温度变化的曲线。在损耗因子—温度曲线中,PDLIA 与其不同比例 PPDO 共混物都只在 40℃—60℃之间有一个内耗峰,代表着 PDLIA 的玻璃化转变,并且随着共混物中 PPDO 的含量增加,相应内耗峰出现的温度与强度都降低。由于 PPDO 含量较少,在损耗因子—温度曲线中并没有观察到 PPDO 的玻璃化转变所引起的内耗峰。

PPDO 的玻璃化温度在损耗因子—温度曲线中无法观察,共混物中 PDLIA 和 PPDO 各自的 T_g 由损耗峰表现得更为明显的损耗模量—温度曲线确定。表 1 列出了曲线中两个内耗峰出现的位置,分别代表了 PDLIA 和 PPDO 的 T_g 。当 PPDO 在共混物中的含量为 10%时,PPDO 的玻璃化转变没有表现出明显的内耗峰。随着 PPDO 含量增加到 15%和 20%,由 PPDO 玻璃化转变所引起的内耗峰逐渐明显,其代表的 T_g 也逐渐变低,如表 1 所示,与此同时,PDLIA 的 T_g 也随之降低。由 DMA 测试结果表明,共混物中 PDLIA 与 PPDO 组分的 T_g 相互影响,说明 PDLIA 与 PPDO 具有一定的相容性,非晶态的 PDLIA 部分相容于 PPDO 的非晶区^[9]。

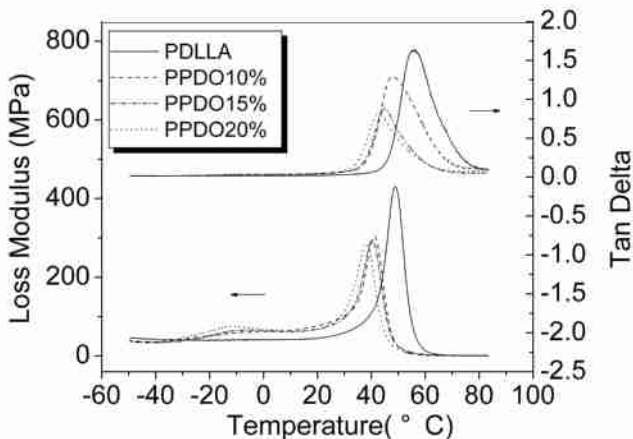


图 3 PDLIA 以及不同比例共混的 PDLIA/PPDO 的损耗模量-时间和损耗因子-时间曲线

Figure 3 Loss Modulus and $\tan\delta$ versus temperature of PDLIA and PDLIA/PPDO blends at various PPDO content

表 1 PDLLA 以及不同比例共混物 PDLLA/PPDO 中 PDLLA 和 PPDO 的内耗峰位置

Table 1 Peak positions of loss modulus for PDLLA and PDLLA/PPDO blends with different blending ratios

共混物组成	损耗模量内耗峰位置/°C	
	PPDO 内耗峰	PDLLA 内耗峰
PDLLA	—	48.88
PPDO10	—	41.22
PPDO15	— 5.460	40.37
PPDO20	— 10.04	38.09

2.1.4 力学性能测试及断面分析 表 2 显示, PPDO 的加入改变了共混物体系的力学性能。当体系中含有 10% PPDO 时, 共混物的断裂伸长率显著增加的同时, 拉伸强度下降不多, 在样条屈服发生后有缩颈现象, 具有韧而硬的力学特性, 改变了 PDLLA 硬而脆的力学特征。PPDO 的含量达到 15%和 20%时, 在共混物断裂伸长率进一步增加的同时拉伸强度降低较多, 样条在拉伸过程中并没有出现明显的屈服点, 呈现了软而韧的力学特征。

表 2 PDLLA 以及不同比例共混的 PDLLA /PPDO 的拉伸性能

Table 2 Tensile strength and elongation at break of the PDLLA and PDLLA/PPDO with different blending ratios

共混物组成	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
PDLLA	44.40	10.09
PPDO10	39.53	173.5
PPDO15	28.24	378.6
PPDO20	19.08	476.5

对样条断裂面的 SEM 观察进一步说明了 PPDO 对 PDLLA /PPDO 体系力学性能带来的影响。图 4 中, 图(a)可以看出 PDLLA 断面光滑, 是明显的脆性断裂。而在图(b)中, 断面粗糙, PDLLA 基体在 PPDO 粒子周围开裂, 裂纹的产生和生长使材料破坏时要消耗大量的能量, 所以通过断面分析 PPDO10 显示了良好的韧性, 破坏方式是典型的韧性断裂⁷。(c)是 PPDO20 的断面 SEM 图, 从中观察到基体中分布了大量断裂后的 PPDO, 而基体并未开裂, 说明材料的破坏是 PPDO 的断裂所引起(PPDO15 的断面与此类似, 故并未列出)。(b)、(c)图中都极少能观察到 PPDO 粒子被拉出后所形成的空穴, 也说明了拉伸过程中, PDLLA 和 PPDO 具有较好的相容性。PPDO 的柔韧性来自于自身所含有的醚键以及—CH₂—, 而如前 DMA 所讨论的, 少量 PPDO 与 PDLLA 具有一定的相容性, 参照力学性能测试结果, 少量 PPDO 的加入, 对 PDLLA /PPDO 共混物的力学性能带来显著的影响, 有效地提高了 PDLLA /PPDO 共混体系的柔韧性。

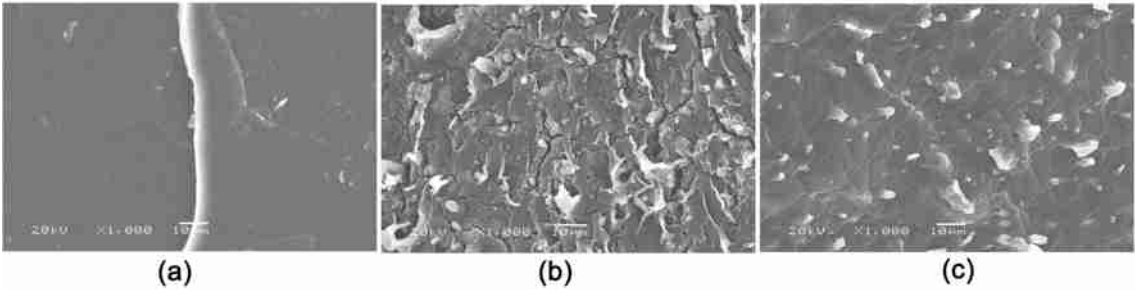


图 4 (a) PDLLA, (b) PPDO10 和(c) PPDO20 样条拉伸断面的 SEM

Figure 4 SEM photos of fracture face of the (a) PDLLA, (b) PPDO10and (c) PPDO20

2.1.5 动态接触角测试 相对于 PDLIA 的结构来说, PPDO 分子链上具有醚键而且不含甲基, 使其具有更好的亲水性, 如表 3 中所示, PPDO 的前进和后退接触角均比 PDLIA 的小很多, 表现出了更好的亲水性。所以当 PPDO 加入 PDLIA 基体中, 并且含量逐渐增加时, 其动态接触角相应降低, 这说明 PPDO 的加入改善了共混物的亲水性。

表 3 PDLIA, PPDO 和 PDLIA/PPDO 共混体系的动态接触角
Table 3 Mean (±s. d.) advancing and receding contact angles of the specimen films of PDLIA, PPDO and their blends

共混物组成	动态接触角	
	前进接触角(deg)	后退接触角(deg)
PDLIA	80.3±0.6	69.5±1.1
PPDO10	78.9±1.1	66.1±2.1
PPDO15	73.9±0.6	63.6±0.8
PPDO20	71.5±0.9	59.7±1.1
PPDO	30.3±0.8	25.1±1.1

2.1.6 共混物吸水率和降解性能 对共混物的吸水率测试进一步的证实了 PPDO 对 PDLIA /PPDO 体系亲水性的改善。表 5 的共混物的吸水率-时间曲线反映出相对于 PDLIA 的吸水率很低(<2%), 共混物吸水率由 PPDO 的含量决定, 含量越多, 吸水率越大。共混物中, 质量损失主要归因于 PPDO 的酯键水解所引起的降解。而共混物在缓冲液中降解早期的吸水率越大, 聚合物分子链受到水分子侵蚀发生断链的机会就越多, 聚合物发生降解的速度就越快^[8]。纯 PDLIA 在 8 周内的质量损失率往往小于 1%, 与之相比, PPDO 具有更快的降解速度, 在图 6 中可以观察到, PPDO 的质量损失比共混物体系更为明显。所以, PPDO 的加入能有效加快 PDLIA 共混物体系的降解速度, 共混物的降解曲线确实显示共混物质量损失率随着亲水性的 PPDO 含量的增加而增加。在图中还能观察到降解初期, PPDO 和 PDLIA /PPDO 共混物失重较慢, 但当试样在缓冲液中浸泡 3 周时, 质量损失率有突然的增加, 降解过程中, 试样逐渐变成白色完全不透明的状态, 说明降解过程中, 残留物的结晶度逐渐增加, 这一现象是由于 PPDO 分子中的非晶区率先降解完全所致^[4]。

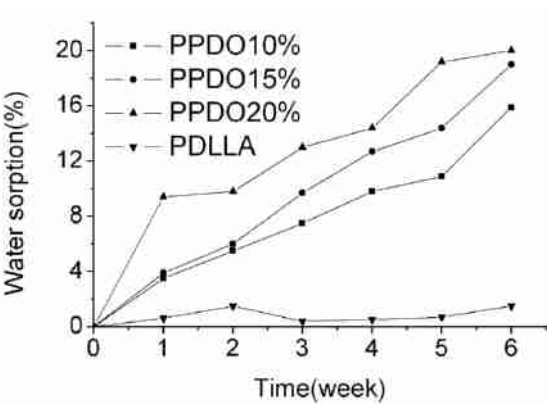


图 5 PDLIA 及 PDLIA/PPDO 共混物吸水率随降解时间变化的曲线

Figure 5 The water sorption versus immersion time for PDLIA and PDLIA/PPDO blends

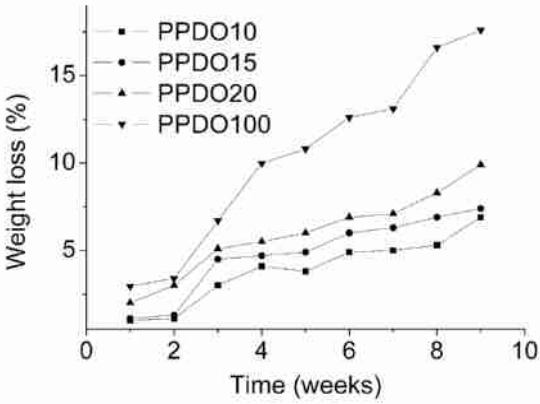


图 6 PDLIA 及 PDLIA/PPDO 共混物质量损失率随降解时间变化的曲线

Figure 6 The weight loss versus immersion time for PPDO and PDLIA/PPDO blends

3 结 论

本实验所使用的高分子量 PPDO 具有良好的柔韧性, 少量的 PPDO 与 PDLA 基体具有一定的相容性, 将其加入 PDLA 基体中后, 共混物的柔韧性有了显著的提高。当共混物中 PPDO 含量为 10% 时, 共混物具有较好的柔韧性和拉伸强度, 具有较高的实用价值。除此之外, PPDO 的加入增加了共混体系的亲水性, 有效的加快了共混物体系的降解速度。

参考文献:

- [1] Södergård A, Stolt M. Prog Polym Sci, 2002, 27: 1123~1163.
- [2] Vainionpää S, Rokkanen P. Prog Polym Sci, 1989, 14: 679~716.
- [3] Zhang L L, Xiong C D, Deng X M, et al. J Appl Polym Sci, 1995, 56: 103~112.
- [4] Sabino M A, González S, Marquez L, et al. Polym Degrad Stab, 2000, 69: 209~216.
- [5] Sabino M A, Feijoo J L, Müller A J, et al. Macromol Chem Phys, 2000, 201: 2687~2698.
- [6] Chitoshi N, Shinya T. J Appl Polym Sci, 2004, 93: 2164~2173.
- [7] Toshihiro K, Yoshio O, Masayuki N, et al. Biomaterials, 2001, 22: 19~23.
- [8] 全大萍, 廖凯荣, 卢泽俭, 王海华. 复合材料学报, 2001, 18(2): 22~26.

Toughing of Poly(DL-lactide) by Blending with Poly(*p*-dioxanone)

CHENG He-chun, CHENG Dong-liang, LI Qing, ZHANG Li-fang,

XU Liang, XIONG Zuo-chun, XIONG Cheng-dong

(Chengdu Institute of Organic Chemistry Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: In this study, in order to improve the flexibility of poly(DL-lactide) (PDLA), a high molecular weight poly(dioxanone) (PPDO) with great flexibility was added in PDLA matrix with different weight ratios. Hybrids were characterized in terms of phase structure(scanning electron microscopy), thermal properties(differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis), mechanical properties(tensile analysis), surface properties(dynamic contact angle analysis) and degradability. As a result of the PPDO appended in, the flexibility of the PDLA was significantly improved as well as the degradation speed of the blends.

Key words: Poly(DL-lactide) ; Polydioxanone ; Blend ; Flexibility