

乳酸乙醇酸共聚物(PLGA)熔体的流变性能

兰平,薛元,喻琳艳

(嘉兴学院 服装与艺术设计学院,浙江 嘉兴 314001)

摘要 采用直接法熔融缩聚制备了 L-乳酸和乙醇酸共聚物 PLGA,并用锥板流变仪对 PLGA 的流变性能进行测试。结果表明:PLGA 熔体属于切力变稀流体,PLGA 熔体的非牛顿指数值大于聚乳酸 PLLA 熔体的对应值,其表观粘度对剪切速率的依赖性小;PLGA 熔体的表观粘流活化能较高,且在同样的切变速率下,PLGA 熔体的表观粘流活化能大于 PLLA 熔体的对应值,其表观粘度对温度的敏感性大于 PLLA 熔体。

关键词 锥板流变仪;聚乳酸;乙醇酸;熔体;流变性能

中图分类号:TS 151 文献标识码:A 文章编号:0253-9721(2005)02-0037-04

Rheological behavior of lactic acid and glycolic acid(PLGA) copolymer melt

LAN Ping, XUE Yuan, YU Lin-yan

(Academy of Fashion & Art Design, Jiaxing University, Jiaxing, Zhejiang 314001, China)

Abstract A direct copolymerisation process was used to prepare lactic acid and glycolic acid copolymer (PLGA). Rheological behavior of PLGA melt was tested using cone-and-plate. It was found that PLGA melt was pseudoplastic fluid, and non-Newtonian index value of PLGA melt was bigger than that of PLLA melt, which indicated that the dependence of the PLGA viscosity on shear rate was less; Under the same shear rate, the flow activation energy of PLGA was higher than that of PLLA, which indicated that the viscosity of PLGA was more sensitive to temperature.

Key words cone-and-plate; poly(lactic acid); glycolic acid; melt; rheological behavior

聚乳酸(PLLA)及其与聚乙醇酸(PGA)的共聚物(PLGA)已得到美国食品和药物管理局(FDA)批准,被广泛应用于医药领域^[1-4]。当 PLGA 单体组成质量比为 90:10 时,PLGA 柔顺性好,作为生物吸收材料获得了临床应用^[5]。PLGA 的合成分为开环聚合与直接缩聚法,而开环聚合法成本高,不利于工业化。在文献[6]中,采用直接缩聚法熔融缩聚合成了较高相对分子质量的 PLGA。

制成纤维是聚乳酸及其共聚物应用最成功的例子之一^[7-9]。目前,聚乳酸及其共聚物纤维多采用熔融纺丝法来实现,因此,对直接法熔融缩聚制备的 PLGA 熔体流变性研究在理论及实践上都有重要意义。本文以本体直接法合成得到的聚合物为原料,采用锥板流变仪探讨了 PLGA 的流变行为,为选择合适的加工工艺及材料改性提供依据。

1 实验部分

1.1 样品制备

将本体直接法合成所得纯净干燥的 PLLA 和 PLGA 经熔融压片成直径 35 mm,厚度为 0.36 mm 的

圆片。PLLA 的相对分子质量为 66 123,PLGA 的相对分子质量为 65 256,采用凝胶渗析色谱仪测定,仪器为美国 WATERS 公司生产的 Water 1525 型高效液相色谱仪。

1.2 PLLA 和 PLGA 熔体流变性能的测定

用德国 HAAKE RS150 型流变仪,C35/1°型锥板。控制应变 0~100.00 s⁻¹。当锥板夹角小于 4°时(实验所用锥板夹角为 1°),各流变学参数为:

$$\text{剪切应力} \quad \tau = 3 G / 2 \pi R^3 \quad (1)$$

$$\text{剪切速率} \quad \dot{\gamma} = \Omega a \quad (2)$$

式(1)和式(2)中,G为扭矩,R为半径, Ω 和 a 分别为角速度和锥板夹角。

由于实际流变仪的锥不可能是理想的尖顶,总要截成半径很小的平面,因此在确定缝隙宽度时会产生如图1的误差 H,相对定

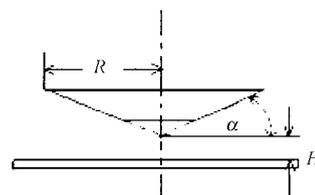


图1 锥板形状示意图

缝误差 $\delta = H / aR$,表示该误差与锥板边缘宽的相对大小。

经修正后,各流变学参数为:

剪切速率:

$$\dot{\gamma} = \Omega R / (aR + H) = (\dot{\gamma}') / (1 + \delta) \quad (3)$$

剪切应力:

$$\tau = (\tau') [1 + k_1 n' + k_2 n' (n'' + n' - 1)] \quad (4)$$

式(3)和式(4)中, $(\dot{\gamma}')$ 和 (τ') 分别为未经修正的剪切速率和剪切应力;其中:

$$n' = d \ln(\dot{\gamma}') / d \ln(\dot{\gamma}) = d \ln G / d \ln \Omega \quad (5)$$

$$n'' = d \ln n' / d \ln(\dot{\gamma}') = d \ln n' / d \ln \Omega \quad (6)$$

$$k_1 = \delta^2 - 5 \delta / 4 \quad (7)$$

$$k_2 = - \delta / 4 \quad (8)$$

非牛顿指数:以 $\lg \tau$ 对 $\lg \dot{\gamma}$ 作图,其斜率 $d \lg \tau / d \lg \dot{\gamma}$ 为非牛顿指数 (n)。

表观剪切粘度:

$$\eta_a = \tau / \dot{\gamma} \quad (9)$$

结构粘度指数:

$$\Delta \eta = 10^2 (- d \lg \eta_a / d(\dot{\gamma})^{1/2}) \quad (10)$$

2 结果与讨论

2.1 PLGA 熔体的流动曲线

图 2 为 PLGA 熔体的 $\eta_a \sim \dot{\gamma}$ 流动曲线。从图 2 可见,PLGA 熔体的表观粘度随剪切速率的增大而下降,可见 PLGA 熔体为切力变稀流体。这是因为:一方面,随着切应力大小的改变,平衡构象相应地发生移动,使分子链间部分缠结点被拆除,而缠结点浓度的下降相应地使表观粘度下降;另一方面,当剪切速率增大时,缠结点间链段中的应力来不及松弛,链段在流场中仍发生取向。链段取向效应导致大分子链在流层间传递动量的能力减小,因而流层间的牵曳力也随之减小,表现为表观粘度的下降。因此,可以通过提高剪切速率来有效地降低其表观粘度,增加熔体的流动性使加工顺利进行。

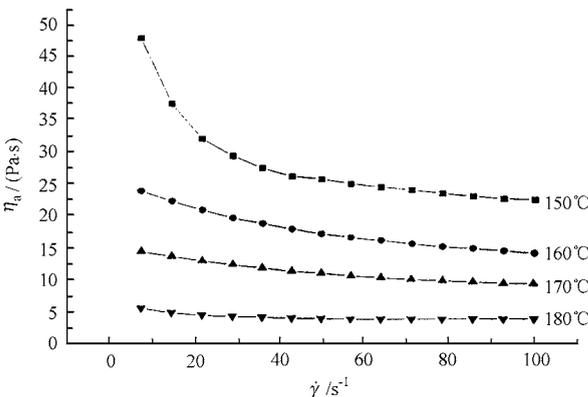


图 2 PLGA 熔体的流动曲线

由图 2 还可见,随着温度的升高,PLGA 熔体的

流动曲线向下移动,表观粘度下降。这是因为随着温度升高,分子热运动加剧,熔体体积膨胀,分子链间的相互作用力减弱,链段的活动能力增加,导致熔体流动性增大。

图 2 还表明:在不同的剪切速率范围内,温度对表观粘度的影响不同。即在低剪切速率下,PLGA 熔体表观粘度受温度的影响较大,而随着剪切速率的增高,PLGA 熔体表观粘度受温度的影响相对较小,这说明在本实验剪切速率范围内,随着剪切速率增加,PLGA 熔体表观粘度对温度的依赖性降低。在不同的温度下,剪切速率对表观粘度的影响也有较大的不同。即在较低的温度下,表观粘度受剪切速率的影响较大,而随着温度的增高,不同剪切速率下 PLGA 熔体的表观粘度趋于一致,这说明在本实验温度范围内,随着温度增高,PLGA 熔体的表观粘度对剪切速率的依赖性降低,流变性能趋于稳定。当温度增加到 180 °C 时,熔体表现为接近牛顿流动,此时 PLGA 熔体的表观粘度逐渐趋于极限牛顿粘度,在流动曲线上出现了第二牛顿区,它揭示了当温度达 180 °C 时,大分子之间的缠结点是随剪切速率的增加很容易解开而达到平衡。

2.2 PLGA 熔体的表观粘流活化能

由于高聚物的熔体粘度与温度的关系符合 Arrhenius 方程式^[10]:

$$\eta = A \exp(E_\eta / Q T) \quad (11)$$

式中, A 为常数; E_η 为粘流活化能; T 为绝对温度; Q 为摩尔气体常数。

在不同剪切速率下,以 PLGA 熔体的表观粘度与熔体温度 T 的倒数作图(如图 3 所示),可以得到一系列直线,直线的截距为 $\lg A$,斜率为 $0.4343 E_\eta / Q$ 。根据直线的斜率可求出不同剪切速率下的表观粘流活化能 E_η 。所有结果列于表 1 中。

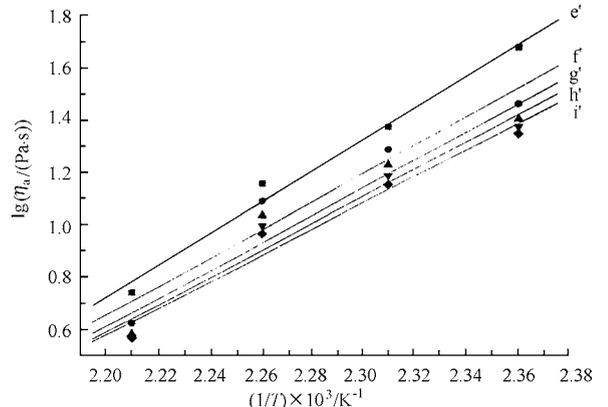


图 3 不同剪切速率下 PLGA 熔体的 $\lg \eta_a$ 与 $1/T$ 的关系

由表 1 可见,随着剪切速率的增大,PLGA 熔体

的表观粘流活化能逐渐下降,但 E_{η} 随着剪切速率的增大而下降的程度变缓。

表 1 在不同剪切速率下的 PLGA 熔体的表观粘流活化能

直线	$\dot{\gamma}/s^{-1}$	$E_{\eta}/kJ \cdot mol^{-1}$	直线	$\dot{\gamma}/s^{-1}$	$E_{\eta}/kJ \cdot mol^{-1}$
e'	7.17	116.19	h'	71.45	101.57
f'	28.60	104.47	i'	92.80	98.02
g'	50.00	102.39			

粘流活化能是高聚物熔体粘度对温度敏感程度的一种量度。 E_{η} 越大则温度对粘度的影响越大,温度升高,其粘度下降得越多;粘流活化能越小,粘度对温度变化的敏感程度越低。从表 1 可见, E_{η} 值高于高密度聚乙烯(25 ~ 29 kJ/mol)、低密度聚乙烯(46 ~ 54 kJ/mol)、聚丙烯(42 ~ 50 kJ/mol)、聚己内酰胺(56 ~ 60 kJ/mol)和聚对苯二甲酸乙二酯(54 ~ 83 kJ/mol)的相应值,仅仅低于聚苯乙烯(100 ~ 146 kJ/mol)^[11]的粘流活化能。这表明 PLGA 熔体表观粘度对温度变化较为敏感,加工时可以通过调节温度来调节熔体的粘度。因此,在生产中需精确地控制好温度,以免由于粘度变化影响产品质量。

2.3 PLGA 熔体的非牛顿指数

非牛顿指数 n 表征流体偏离牛顿流动的程度。对牛顿流体而言, n 值为 1,而大多数切力变稀的高聚物非牛顿流体的 n 值小于 1。如果 n 值越小,则随着剪切速率的增加表观粘度下降越剧烈。在不同的温度下,PLGA 熔体的 $\lg \tau$ 与 $\lg \dot{\gamma}$ 进行线性拟合,得到一系列直线,见图 4。通过直线的斜率可求出 PLGA 熔体在不同温度下的非牛顿指数,所有结果列于表 2 中。

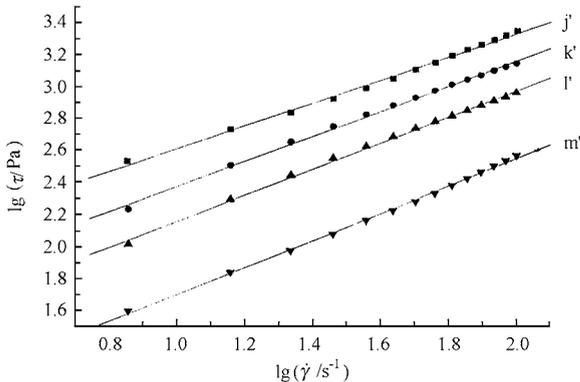


图 4 不同温度下 PLGA 熔体剪切应力与速率的关系

表 2 在不同温度下的 PLGA 熔体的非牛顿指数 n

直线	温度/℃	n	直线	温度/℃	n
j'	150	0.723	l'	170	0.817
k'	160	0.782	m'	180	0.847

可见,当温度不变,剪切速率逐渐增加时,PLGA 熔体的切应力随之增加;随着温度从 150 °C 逐渐升

至 180 °C 时,PLGA 熔体的非牛顿指数相应地从 0.723 增大到 0.847。即温度越高,PLGA 熔体越接近牛顿流体。这是因为,高聚物熔体的流动不单是大分子链之间简单的相对滑移结果,还是各个链段分段运动的总结果。当温度低时,大分子链间的作用力大,熔体的剪切运动受到较大制约,偏离牛顿流体程度较高。升高温度能有效地提高各个链段运动的能力,熔体自由体积增加,分子间相互作用减弱,使高聚物熔体流动性提高,表现为具有较高的 n 值,即非牛顿性降低。

2.4 PLGA 熔体的结构粘度指数 $\Delta \eta$

结构粘度指数是表征纺丝熔体结构化程度的重要参数。通过 $\lg \eta_b$ 对剪切速率($\dot{\gamma}$)^{1/2} 作图,可得到不同温度下的 $\Delta \eta$ 值(见图 5)。在不同的温度下,将 PLGA 熔体的 $\lg \eta_b$ 与 ($\dot{\gamma}$)^{1/2} 进行线性拟合,得到一系列直线,见图 5。通过直线的斜率可求出 PLGA 熔体在不同温度下的结构粘度指数,结果列于表 3。

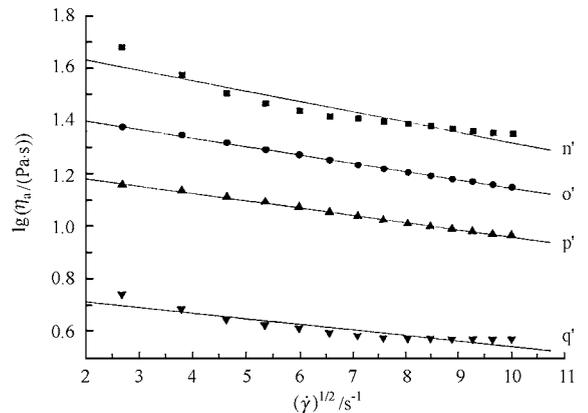


图 5 不同温度下 PLGA 熔体的 $\lg \eta_b$ 对剪切速率($\dot{\gamma}$)^{1/2} 关系

表 3 在不同温度下的 PLGA 熔体的结构粘度指数

直线	温度/℃	$\Delta \eta$	直线	温度/℃	$\Delta \eta$
n'	150	3.97	p'	170	2.81
o'	160	3.21	q'	180	2.23

由图 5 可见,当温度不变,剪切速率逐渐增加时,PLGA 熔体的表观粘度随之下降,这与前面的讨论是一致的。随着从 150 °C 逐渐升至 180 °C 时,PLGA 熔体的结构粘度指数相应地从 3.97 逐渐降至 2.23。即在研究的温度和切变速率范围内,随着温度升高,PLGA 熔体的结构粘度指数逐渐减小。

2.5 PLGA 熔体与 PLLA 熔体流变性能的比较

2.5.1 流动曲线 图 6 是 PLGA 熔体与 PLLA 熔体在 160、170 和 180 °C 时在相同剪切速率范围内的流动曲线。PLGA 熔体与 PLLA 熔体一样,在测试的剪切速率范围内熔体粘度随剪切速率的增加而下降,均为切力变稀假塑性流体。

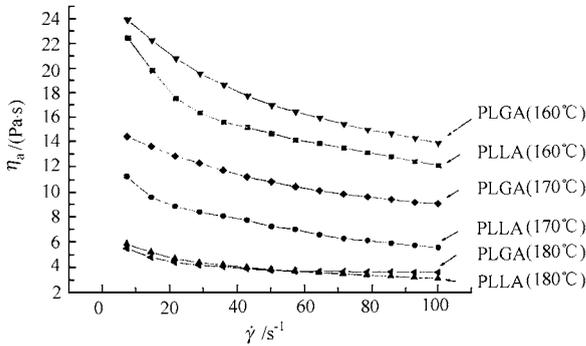


图 6 PLGA 和 PLLA 熔体的流动曲线

2.5.2 表观粘流活化能 在表 1 及表 4 中可以看到,测试样品的表观粘流活化能均随剪切速率的增加而减小,并且在相同的剪切速率下,PLGA 熔体的表观粘流活化能高于 PLLA 熔体的相应值。这表明 PLGA 熔体的表观粘度对温度的敏感性较大,在进行加工时对温度控制应比 PLLA 熔体要严格。

表 4 在不同剪切速率下的 PLLA 熔体的表观粘流活化能

$\dot{\gamma}/s^{-1}$	$E_d/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\dot{\gamma}/s^{-1}$	$E_d/(kJ \cdot mol^{-1})$
7.17	93.35	71.45	85.91
28.60	87.22	92.80	84.64
50.00	87.04		

2.5.3 非牛顿指数 表 2 及表 5 列出了 2 种熔体在不同温度下非牛顿指数值的大小。由表中数值可见随着温度的提高,2 种熔体的非牛顿指数均增加。在相同的温度下,PLGA 熔体的非牛顿指数值明显比 PLLA 熔体的对应值要大。也就是说 PLGA 熔体表观粘度对剪切速率的依赖性较 PLLA 熔体的小,且在相同的温度时 PLGA 熔体比 PLLA 熔体更接近于牛顿流体。这是因在 PLGA 分子链中由于 GA 共聚单元的加入破坏了 PLLA 大分子的规整性,使分子间间距增大,提高了分子链的柔性,分子的活动能力增强,从而使其熔体偏离牛顿流体的程度减小^[12]。

表 5 在不同温度下的 PLLA 熔体的非牛顿指数 n

温度/℃	n	温度/℃	n
160	0.704	180	0.761
170	0.728	190	0.815

2.5.4 结构粘度指数 $\Delta \eta$ 分别比较表 3 和表 6 中 PLLA 熔体和 PLGA 熔体的结构粘度指数值可见,随着温度的提高,2 种熔体的结构粘度指数均降低。在相同温度下,PLGA 熔体的结构粘度指数值明显比 PLLA 熔体的对应值要低。

表 6 在不同温度下的 PLLA 熔体的结构粘度指数

温度/℃	$\Delta \eta$	温度/℃	$\Delta \eta$
160	4.33	180	3.52
170	3.97	190	2.70

3 结 论

1) PLGA 熔体和 PLLA 熔体均属于切力变稀流体。在一定的温度和剪切速率范围内,升高温度或增加剪切速率都有助于使它们的流变性能趋于稳定。

2) PLGA 熔体和 PLLA 熔体的表观粘流活化能均较高。加工中必须严格控制温度以免影响产品质量。加工 PLGA 或 PLLA 聚合物产品时,可以通过调节温度来调节熔体的粘度,二者的表观粘流活化能均随着切变速率的增加而减小。在同样的切变速率下,PLGA 熔体的表观粘流活化能大于 PLLA 熔体的对应值,其表观粘度对温度的敏感性大于 PLLA 熔体。

3) PLGA 熔体的非牛顿指数值大于 PLLA 熔体的对应值,其表观粘度对剪切速率的依赖性小。

参考文献:

[1] Grijpma D W, Zondervan G J, Pennings A J. High molecular weight copolymers of L-lactide and ε-caprolactone as biodegradable elastomeric implant materials[J]. Polym Bull, 1991, (25): 327 - 333 .

[2] Chen G, Ushida T, Tateishi T. Preparation of poly(L-lactic acid) and poly(DL-lactic-co-glycolic acid) foams by use of ice microparticulates[J]. Biomaterials, 2001, 22 : 2563 - 2567 .

[3] Dunne M, Corrigan O I, Ramtoola Z. Influence of particle size and dissolution conditions on the degradation properties of poly(lactide-co-glycolide) particles[J]. Biomaterials, 2000, 21 : 1659 - 1668 .

[4] Gilding D K, Reed A M. Biodegradable polymers for use in surgery-polyglycolic/poly(lactic acid) homo- and copolymers: I[J]. Polymer, 1979, 20 : 1459 - 1464 .

[5] 马建标. 功能高分子材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 343 .

[6] Lan Ping. Studies on synthesis and thermal properties of copoly(L-lactic acid/glycolic acid) by direct melt polycondensation[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 92(4): 2163 - 2168 .

[7] Mezghani Khaled, Spruiell J E. High speed melt spinning of poly(L-lactic acid) filaments[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1998, 36 : 1005 - 1012 .

[8] Matsui Masao. Biodegradable fibers made of poly-lactic acid[J]. Chemical Fibers International, 1996, 46(5): 318 .

[9] Unitika. Poly(lactic biodegradable fiber products[J]. Chemical Fibers International, 1999, 49(1): 5 .

[10] 何曼君, 陈维孝. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1986. 276 .

[11] 董纪震, 罗鸿烈, 王庆瑞, 等. 合成纤维生产工艺学(上册)[M]. 第 2 版. 北京: 中国纺织出版社, 1991. 113 .

[12] 顾书英, 杨佳庆, 顾利霞. 间苯二甲酸共聚酯的流变特性[J]. 合成纤维工业, 1998, 21(6): 9 .