

PHBV/PCL 共混体系的相容性研究

王细建¹, 杨庆^{1,2}, 郟志清^{1,2}, 沈新元^{1,2}

(1 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620; 2 东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘要 采用溶液浇铸法和熔融纺丝法制备聚羟基丁酸戊酸酯(PHBV)和聚ε-己内酯(PCL)生物可降解共混材料。采用差示扫描量热仪(DSC)、热台偏光显微镜(PLM)和傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)对 PHBV/PCL 共混体系的相容性作了详尽的研究讨论。多种表征手段的分析结果表明, 在两种共混方法制备的共混体系中, PHBV 和 PCL 是不相容的。

关键词 生物降解材料 PHBV PCL 共混 相容性

Study on the Miscibility of PHBV/PCL Blending System

WANG Xijian¹, YANG Qing^{1,2}, TAN Zhiqing^{1,2}, SHEN Xinyuan^{1,2}

(1 College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620; 2 State Key Laboratory for Modification of Fiber Materials, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Biodegradable polymer blends of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) and poly(ε-caprolactone) (PCL) are prepared by co-solution casting method and co-melt spinning method. Differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Polarizing microscope (PLM) are explored to investigate the crystallization and miscibility of PCL/PHBV blending system. Experimental results indicate that PHBV and PCL are immiscible.

Keywords bio-gradable materials, PHBV, PCL, blending, miscibility

随着人们对环境保护意识的增强, 生物可降解材料已成为当前的热门研究课题。而最能体现生物降解材料应用价值的是在医学领域, 其中一个重要用途就是用于制造组织工程支架。随着组织工程科技的不断发展, 单一材料的支架结构已经不能满足需要, 复合支架逐渐成为人们研究的热点^[1,2]。

本研究采用两种生物可降解材料(聚羟基丁酸戊酸酯(PHBV)和聚ε-己内酯(PCL)进行共混以制备组织工程复合支架。PHBV(见图 1(a))是一种完全生物相容的、无毒、可调节生物降解性的生物高分子材料^[3]。PCL(见图 1(b))是美国食品药品监督管理局(FDA)认可的生物可降解高聚物, 具备卓越的生物相容性和柔韧性, 可用于生物可吸收医用缝合线^[4]。还有研究表明 PCL 在临时关节隔板和组织工程皮肤等方面有潜在用途^[5,6]。但若单独作为组织工程支架材料, 二者也有各自的不足之处。如 PHBV 的韧性虽比聚羟基丁酸酯(PHB)有所改善, 但其结晶度比较高, 仍然表现出较大的脆性, 而 PCL 的熔点只有 60 左右, 其耐热变形性能比较差, 降解时间过长。所以单独使用 PCL 或 PHBV 难以得到具有较好机械性能的组织工程支架, 而将 PHBV 与 PCL 共混有望改善支架的韧性、耐热性能以及加工性能。

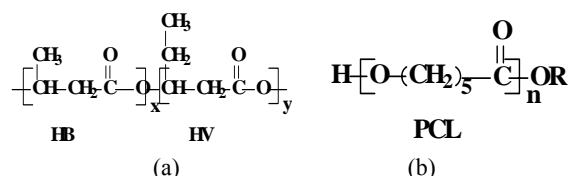


图 1 PHBV(a)和 PCL(b)的结构

由于聚合物共混体系中各组元间的相容性是影响聚合物共混体系形态结构和性能的重要因素, 所以在设计新型共混材料的过程中, 首先要考虑共混体系的相容性问题。本研究借助于差示扫描量热仪(DSC)、偏光显微镜(PLM)、傅立

叶变换红外光谱仪(FTIR)等表征手段, 对采用溶液共混和熔融共混两种方式制备的 PHBV/PCL 复合体系样品的相容性以及结晶性能进行了研究。同时还讨论了不同共混方式对材料晶相结构的影响。

1 实验

1.1 原料及试剂

聚羟基丁酸戊酸酯(PHBV): 宁波天安生物材料有限公司, 分子量 Mw 为 460000, 其中 HV 的含量为 10mol%; 聚己内酯(PCL): 上海天清生物材料有限公司, 分子量 Mw 为 100000; 三氯甲烷: 分析纯, 上海试剂一厂。

1.2 PHBV 的提纯

用去离子水对 PHBV 进行多次清洗, 以除去无机盐杂质; 用乙醇反复清洗除去 PHBV 中的低分子以及溶于醇的杂质; 把清洗过的 PHBV 粉末溶入三氯甲烷溶液, 然后将此溶液倒入甲醇溶液中, 生成白色沉淀; 以 3500r/min 的转速在离心机(上海安亭科学仪器厂 TDL-5 型)中离心处理 20min; 弃除上层清液, 回收甲醇和氯仿废液; 50℃ 下真空干燥除去溶剂即得到纯 PHBV 粉末。

1.3 溶液浇铸法制备 PHBV/PCL 复合膜

按不同比例(重量分数, 如表 1)称取 0.6g PHBV/PCL 样品, 溶入 20mL 的三氯甲烷溶液中; 30℃ 下磁力搅拌一周左右至澄清无浑浊; 再用超声波清洗仪脱泡, 20min 后取出静置一天, 将溶液浇铸在玻璃板上, 室温下三氯甲烷溶液挥发, 成膜; 最后 40℃ 下真空干燥至恒重。

1.4 熔融纺丝法制备 PHBV/PCL 复合纤维

按不同比例(重量分数, 如表 2)称取 3g 样品, 在微型双螺杆共混仪挤出机(美国 DACA 公司制造)上进行熔融共混

挤出。共混温度 175 ,共混熔融时间 5min,卷绕速度在 0~50m/min 之间进行调整。纺丝过程不使用纺丝油剂。实验发现:当 PHBV 比例大于 50%时,纺丝难以进行。

表 1 共混溶液 PHBV/PCL 样品的混合比例

样品号	A0	A10	A20	A30	A40	A50	A100
PHBV/PCL	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50	100/0

表 2 共混溶液 PHBV/PCL 样品的混合比例

样品号	B0	B10	B20	B30	B40	B50	B100
PHBV/ PCL	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50	100/0

1.5 PHBV/PCL 复合体的 DSC 测试

采用美国 TA 公司生产的 Modulated DSC 型差示扫描量热仪,以 20 /min 的升温速率,从 20 升温至 200 ,然后保温 2min,再以 10 /min 的降温速率降至 20 。

1.6 傅里叶红外光谱仪测试

采用 Nicolet 公司 NEXUS-670 型傅里叶红外光谱仪对复合样品进行表征。室温下测试扫描范围为 4000~500 cm^{-1} ,分辨率小于 0.09 cm^{-1} 。将提纯后的 PHBV 与 KBr 共混压片制样,纯 PCL 以及 40% PHBV+60% PCL 试样采用溶液涂膜制样,熔融共混纺制的纤维剪碎研磨后与 KBr 压片制样。

1.7 偏光显微镜观察

采用日本 Nikon 公司生产的配有 Instec HSC20U 热台的 ECLIPSE50i POL 型偏光显微镜。对样品先加热再冷却至某一特定温度,观察各样品的结晶过程。对 PHBV/PCL 共混试样采用的是两步结晶法,即把共混样品加热至 200 后,保温 2min,然后降至 PHBV 的结晶温度 65 左右,待结晶完成后,再继续降温至 30 左右,观察整个结晶过程。

2 结果与讨论

2.1 DSC 结果分析

通过图 2、图 3 可知,无论是溶液共混样品还是熔融共混样品,DSC 测试结果都出现两个熔点,一个在 60 左右,一个在 160 左右,可以肯定分别是共混物中 PCL 和 PHBV 的熔点。共混物中的 PHBV 的熔点 T_m 与纯 PHBV(T_m :160.4)相比略有降低,相差最大的约 10 左右。而共混物中 PCL 的 T_m 与纯 PCL 的熔点 64.5 相比变化不大,只有 3 左右。这些现象表明共混材料两组分之间的相互作用力不是很强,基本可以断定两组分是不相容的,与 Y.S.Chun 等^[7]的实验结果相似。

同样,通过 DSC 的降温曲线,如图 4、图 5,可以明显看到出现了两个放热峰,一个在 30 左右,一个在 70 左右,可以断定这分别是共混物中 PCL 和 PHBV 的结晶峰。相对纯 PHBV、PCL,共混物中 PHBV 的结晶温度有所降低,最大约有 10 左右,而 PCL 的结晶温度变化不大。PHBV 的结晶温度变化的原因,主要是异质形核造成的,使其在含有大量 PCL 异核的情况下在比较低的温度下就能结晶。而 PCL 开始结晶时 PHBV 已经结晶完成,所以异质形核的可

能性就比较小,所以共混物中 PCL 和纯 PCL 的结晶温度相比没有大的变化。这也证明了 PCL、PHBV 不相容。

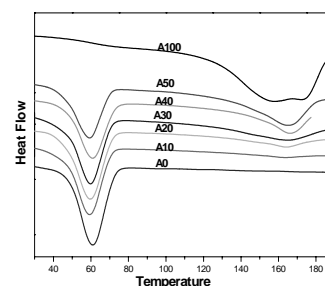


图 2 溶液共混样品升温 DSC 图

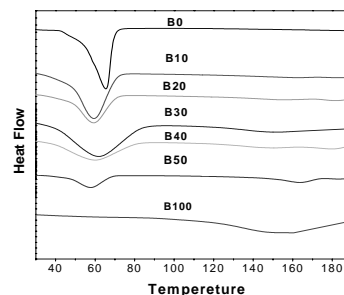


图 3 熔融共混样品升温 DSC 图

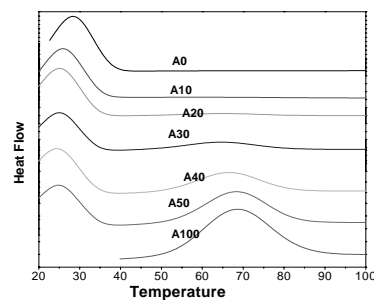


图 4 溶液共混样品降温 DSC 图

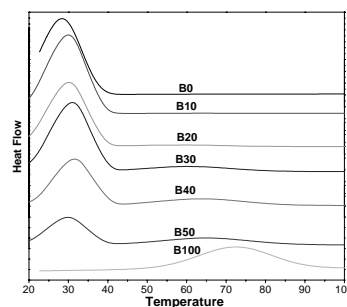


图 5 熔融共混样品降温 DSC 图

2.2 红外测试结果分析

通过拉曼红外光谱定性分析,无论是溶液共混还是熔融共混,共混体系都没出现新的峰值。共混材料的红外图谱的峰值基本都能在纯 PHBV(如表 3)和 PCL 图谱中找到对应的峰值,只是发生了部分峰值的漂移。3437 cm^{-1} 处-OH 吸收峰、1729 cm^{-1} 处 C=O 吸收峰以及 1382 cm^{-1} 处的 δ_s -CH₃ 吸收峰没有任何变化,而熔融共混图谱中-CH₂-不对称伸缩峰(δ_{as} CH₂)2979 cm^{-1} 相对纯 PHBV、PCL 的亚甲基峰 2945 cm^{-1} 有漂移,在溶液共混和熔融共混样品中(见图 6 指纹区)无新键

出现。这说明在本研究的试验条件下 PCL 与 PHBV 之间没有化学键的作用或作用力极弱,也进一步说明 PHBV 与 PCL 不相容^[8]。

表 3 PHBV 典型红外吸收频率^[9]

Assignment	Frequency (cm ⁻¹)
CH ₂ rock and C-C skeletal	973
C-O stretch and others	1,053
C-O stretch and C-C skeletal	1,130
C-O stretch and C-C skeletal	1,181
C-C-O stretch	1,236
CH ₂ symmetric deformation (umbrella)	1,378
CH ₂ deformation, CH ₃ asymmetric deformation	1,454
C=O stretch	1,726
CH ₂ symmetric stretch	2,854
CH ₂ asymmetric stretch	2,927
CH ₃ asymmetric stretch	2,974

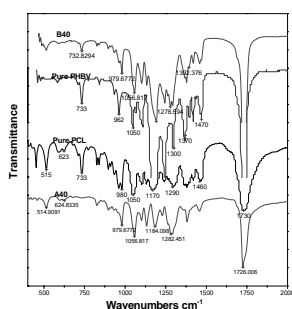
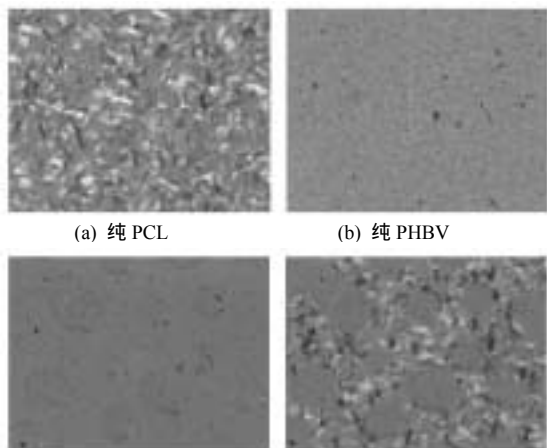


图 6 A0、A40、B0、B40 试样的红外谱图

2.3 偏光显微镜结果分析

通过 DSC 和红外分析可以初步断定 PHBV 与 PCL 是不相容的。下面通过偏光显微镜观察能进一步更观察到 PHBV 与 PCL 的相容性情况。通过偏光显微镜照片,可以直接观察到共混体系结晶相是单相还是多相^[10]。如果 PHBV 与 PCL 是相容的,只能观察到单一的结晶相,如果不相容,则会出现明显双结晶相。

图 6(a)、(b)是纯 PHBV、PCL 的等温结晶相图,图 6(c)~(f)分别是 A40 和 B40 同一放大倍数下两步法等温结晶的相图。从照片可以明显看出,无论是溶液共混还是熔融共混,PHBV/PCL 共混物晶相都呈明显连续分相结构,含量比较多的 PCL 为连续相,PHBV 为分散相。通过照片的比对,可以看出溶液共混物的晶相分散状态比之熔融共混物更加规则均匀。这些照片进一步证明了 PHBV 与 PCL 是不相容的。



(c)A40 65 等温结晶 (d)A40 30 等温结晶

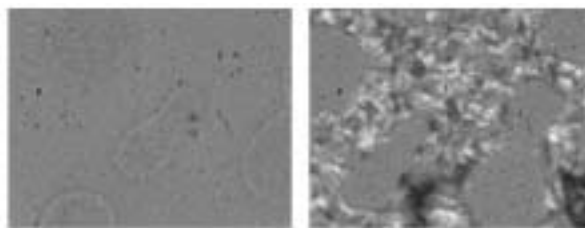


图 6 PHBV、PCL 及共混物的晶相图

3 结论

(1)PCL 与 PHBV 可以以任意比例用溶液共混法浇铸成膜,而在熔融共混纺丝时 PHBV 的含量不能超过 50%,否则难以成形,熔融纺丝的最佳温度为 175 左右。

(2)PCL/PHBV 共混物的 DSC 曲线出现两熔融吸热峰,随 PHBV 含量增加其峰值差异不大;共混物红外光谱中没有出现新峰,只是峰值略有漂移;偏光显微镜的晶相照片显示出很明显的连续分相结构。

(3)通过 DSC、FTIR 和 PLM 3 种手段的观察分析可以得出结论,无论是溶液共混还是熔融共混,PHBV 与 PCL 都是不相容的。

参考文献

- Hou Q ,Grijpma D W ,Feijen J .Porous polymeric structures for tissue engineering prepared by a coagulation , compression molding and salt leaching technique . *Biomaterials* , 2003 , 24: 1937
- Chen G , Ushida T , Tateishi T . A hybrid network of synthetic polymer mesh and collagen sponge . *Chem Soc Chem Commun* , 2000 , 16:1505
- 费强,尚龙安,范代娣,等.生物可降解材料 PHBV 的细胞毒性评价的研究. *安全与环境学报*, 2005, 6(5):47
- Chen D R ,Bei J Z ,Wang S G .Polycaprolactone microparticles and their biodegradation . *Polymer Degradation and Stability* , 67:455
- Elfick A P D . Poly(ϵ -caprolactone) as a potential material for a temporary joint spacer . *Biomaterials* , 2002 , 23: 4463
- Ng K W , Hutmacher D W , Schantz J T , et al . Evaluation of ultra-thin poly(ϵ -caprolactone) films for tissue-engineered skin . *Tissue Eng* , 2001 , 7: 441
- Chun Y S , Kin W N . Thermal properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(ϵ -caprolactone) blends . *Polymer* , 2000 , 41:2305
- 毕大芝,张斌.聚合物共混物的红外光谱研究. *中国塑料*, 2002, 6(7):83
- James E Mark . *Polymer Data Handbook* .Oxford University Press Inc , 1999 . 512
- Zhaobin Qiu ,Wantai Yang ,Takayuki Ikehara ,et al .Miscibility and crystallization behavior of biodegradable blends of two aliphatic polyesters Poly(ϵ -hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(ϵ -caprolactone) . *Polymer* , 2005 , 46:11814