

# 聚左旋乳酸及其复合体系的非等温结晶动力学<sup>\*</sup>

廖凯荣 罗力力 薄颖慧 卢泽俭 黄会刚  
(中山大学高分子研究所, 广州 510275) (广东省化工研究院)

**摘 要** 用差示扫描量热法研究了聚左旋乳酸 (PLLA) 及其与羟基磷灰石、甲壳素和甲壳胺复合后的非等温结晶行为, 分别用 Mandelkern 和 Ziabicki 两种处理方法获得了 PLLA 及其在复合体系中的非等温结晶动力学参数. 结果表明: 随冷却速率的增大, PLLA 及其在复合体系中的结晶度迅速下降, Avrami 结晶指数  $n$  值减小. 复合组分可使 PLLA 的  $n$  值增大, 有利于 PLLA 结晶按三维方式发育生长. PLLA 及其在复合体系中的非等温结晶速率常数  $Z_c$  值 (Mandelkern 方法) 和动力学结晶能力参数  $G$  值 (Ziabicki 方法) 均随冷却速率增大而增大, 而比动力学结晶能力参数  $G_c$  值则与冷却速率无关, 但受复合组分影响, 其中羟基磷灰石使  $G_c$  值减小, 而甲壳素和甲壳胺使  $G_c$  值增大.

**关键词** 聚左旋乳酸, 非等温结晶动力学, 羟基磷灰石, 甲壳素, 甲壳胺

**分类号** O 631.22

聚左旋乳酸 (PLLA) 是一种具有良好的生物相容性和可降解吸收的高分子材料, 医学上可用于药物缓释、手术缝线、防粘连膜、神经保护和接合导管以及矫型外科的内置物. 由于 PLLA 的可结晶性, 特别是通过自增强工艺成型, 可使最终制品的初始力学性能得到大幅度的提高, 在骨折内固定领域具有良好的应用前景<sup>[1]</sup>. 但 PLLA 的机械性能和降解速度与它的结晶度和结晶形态密切相关<sup>[2]</sup>. 因此, 研究 PLLA 及其在共混复合体系中的结晶行为, 对深入了解它及其复合体系的性能和结构的关系有重要意义. PLLA 在等温条件下结晶行为和结晶形态已有报道<sup>[3,4]</sup>, 但聚合物的成型多为在非等温条件下进行. 因此, 研究非等温条件下 PLLA 及其在复合物中的结晶动力学, 对调节和控制 PLLA 及其复合材料最终产品的性能有重要的指导意义. 本文用差示扫描量热法 (DSC) 研究了 PLLA 在非等温条件下的结晶性能, 并分别用 Mandelkern<sup>[5,6]</sup> 和 Ziabicki<sup>[6,7]</sup> 方法评价了羟基磷灰石 (HA)、甲壳素 (CHD)、甲壳胺 (CHS) 对 PLLA 结晶行为的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 材 料

PLLA 由左旋乳酸在 ZnO 存在下先合成丙交酯, 再以辛酸亚锡为催化剂开环聚合而得. 产物用氯仿溶解, 以甲醇为沉淀剂分级纯化. 实验用的 PLLA 的  $M_w = 9.86 \times 10^4$ .

\* 广东省自然科学基金 (960020, 970160) 资助项目

收稿日期: 1997-11-17 廖凯荣, 男, 52 岁, 副教授

HA: 医用级, 粒径小于 300 筛目. CHI 工业级,  $M_n = 6.12 \times 10^5$ ; CHS 工业级,  $M_n = 4.65 \times 10^5$ , 脱乙酰度 83.5%. 它们使用前均经纯化处理, 再研磨过筛, 取粒径小于 300 筛目部分, 70℃ 真空干燥 48 h 备用.

### 1.2 PLLA 复合体系的制备

用氯仿溶解 PLLA 配成约  $\phi = 10\%$  的氯仿溶液, 加入复合组分, 室温搅拌混合至溶剂挥发近干, 再 60℃ 真空干燥 6 h. 所有复合体系的质量组成比均为  $m(\text{PLLA})/m(\text{复合组分}) = 90/10$ .

### 1.3 非等温结晶动力学测定

DSC 法, 仪器为 Perkin-Elmer DSC-7 差示扫描量热仪. 试样在  $\text{N}_2$  气氛中加热至 220℃, 保温 5 min, 再以设定冷却速率降温. 从降温过程产生的放热峰计算 PLLA 的结晶度, 完全结晶的 PLLA 的结晶热取 97.3 J/g.

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合组分对 PLLA 结晶性能的影响

PLLA 及其复合体系从熔体冷却结晶过程中测得的有关结晶参数如表 1 所示. 从表 1 可见, 在不同冷却速率下, 复合体系中的 PLLA 的结晶起始温度均比 PLLA 的高 1~2℃, 说明复合组分对 PLLA 有一定的诱导成核结晶作用. 复合体系中的 PLLA 的半结晶期大都较纯 PLLA 的大, 表明复合组分在某种程度上延缓了结晶生长速度, 有助于 PLLA 的结晶按三维方式发育生长. 但结晶度测定的结果表明, 复合组分中只有 CHS 对 PLLA 有明显的促进结晶增长作用. 由此可见, 上述的结晶参数未能充分体现出复合组分对 PLLA 结晶性能的影响, 而只是从一些方面反映了 PLLA 及其在复合物中的结晶性能.

表 1 PLLA 及其复合物从熔融温度降温的结晶参数

Tab. 1 Crystallization parameters for PLLA and its composites cooling from melt temperature

结晶参数	降温速率 ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	PLLA				降温速率 ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	PLLA			
		PLLA	PLLA HA	PLLA CHI	PLLA CHS		PLLA	PLLA HA	PLLA CHI	PLLA CHS
结晶起始 温度 / $^{\circ}\text{C}$	5	121.4	124.4	122.6	122.2	15	113.9	115.6	115.3	114.7
	10	116.6	118.7	117.9	117.1	20	111.4	113.3	112.2	113.5
结晶结束 温度 / $^{\circ}\text{C}$	5	98.6	100.2	99.6	97.8	15	76.8	73.9	73.2	82.2
	10	83.0	86.6	84.4	84.2	20	75.6	68.5	69.1	67.3
半结晶期 min	5	2.16	2.64	2.46	2.80	15	0.98	1.25	1.23	0.91
	10	1.51	1.55	1.52	1.50	20	0.73	1.00	0.93	1.03
结晶度 /%	5	46.2	36.2	36.9	44.0	15	27.6	25.6	25.4	38.6
	10	30.0	32.9	34.6	41.7	20	12.6	13.3	12.2	21.2

表 1 结果指出, PLLA 及其在复合体系中的结晶度均随冷却速率增加迅速下降, 表明 PLLA 及其在复合体系中的成核和结晶速率都较低, 在较大的冷却速率下结晶作用很不完全. 图 1 所示, 所有试样在约 86~110℃ 时都出现了冷结晶, 冷结晶峰温为 98℃ 左右. 根据图 1 的结晶熔融峰计算, PLLA 和及其在复合体系中的结晶度从升温前 (即冷却结晶后) 的 12%~21% (表 1) 升高至 53%~58%, 可见冷结晶作用较强. 可以预见, 在 PLLA 的相对分子质量更高和冷却速率更大的情况下, PLLA 从熔体冷却结晶作用更不完全. 值得注

意的是, 所有试样在结晶熔融峰前均出现的一个小的放热峰 (峰温 162°C). 该峰的出现可能与 PLLA 在冷却结晶过程中, 因冷却速率过快, 导致形成的结晶很不完善, 当温度升高至约 158°C, 不完善的结晶重新组织形成更完善的结晶有关.

## 2.2 PLLA 及在复合体系中的结晶动力学

### 2.2.1 Mandelkern 方法处理结果

Mandelkern 方法是由描述聚合物等温结晶过程的 Avrami 方程推导而得. Avrami 等温结晶动力学方程可表示为

$$\lg\{-\ln[1-x(t)]\} = \lg Z_t + n \lg t \quad (1)$$

式中,  $x(t)$  为  $t$  时刻的相对结晶度,  $Z_t$  为聚合

物结晶速率常数,  $n$  为 Avrami 结晶指数. 由  $\lg\{-\ln[1-x(t)]\}$  对  $\lg t$  作图, 可得直线, 从截距可求得  $Z_t$ , 从斜率可求得  $n$ . 考虑到非等温结晶性质, 以冷却速率  $h$  作校正因子对结晶速率常数进行修正, 即  $\lg Z_c = (\lg Z_t) / h$ , 得表征非等温结晶速率常数  $Z_c$ .

按 Mandelkern 方法处理得到的 PLLA 及其在复合体系中的非等温结晶动力学参数列于表 2. 结果表明, 所有试样的 Avrami 结晶指数  $n$  均随冷却速率增加而减小.

表 2 根据 Mandelkern 和 Ziabicki 方法而得的 PLLA 及其复合物的结晶动力学参数

Tab. 2 Crystallization kinetic parameters obtained according to Mandelkern's and Ziabicki's methods for PLLA and its composites

参 数	降温速率 (°C · min <sup>-1</sup> )	PLLA	PLLA	PLLA	PLLA	降温速率 (°C · min <sup>-1</sup> )	PLLA	PLLA	PLLA	PLLA
		HA	CHI	CHS	HA		CHI	CHS		
$n$	5	3.76	4.10	4.08	4.74	15	2.62	3.25	3.07	3.32
	10	2.96	3.84	3.58	4.25	20	2.15	3.16	2.93	3.44
$Z_c \cdot t^{-n}$	5	0.024	0.015	0.016	0.007	15	0.479	0.383	0.405	0.402
	10	0.254	0.169	0.191	0.143	20	0.610	0.514	0.545	0.483
$G$ (°C · s <sup>-1</sup> )	5	0.065	0.055	0.069	0.068	15	0.191	0.170	0.211	0.204
	10	0.128	0.114	0.140	0.135	20	0.262	0.233	0.279	0.246
$G_c$	5	0.778	0.664	0.830	0.818	15	0.764	0.678	0.845	0.815
	10	0.766	0.686	0.842	0.811	20	0.785	0.700	0.837	0.737

冷却速率增加, 试样处于结晶温区的时间缩短, 降低了结晶生长的空间维数对  $n$  值的贡献. 因此, 冷却速率增大而引起  $n$  值降低主要是结晶生长的空间维数减小的结果. PLLA 本身在较低的冷却速率 (5~10°C/min) 下,  $n$  值在 3~4 之间, 结晶生长可视为按三维方式发育生长. 但在较大的冷却速率下,  $n$  值显著下降, 表明结晶趋向于按二维生长方式进行. 复合组分的加入, 都使 PLLA 的结晶指数增大, 说明复合组分对 PLLA 有一定成核和促进结晶生长作用. 这和前述在复合体系中 PLLA 的结晶起始温度高些, 半结晶期较大的结果一致. 在这当中, CHS 对 PLLA 的  $n$  值影响最大, 也与 PLLA 在该复合体系中的结晶度较大

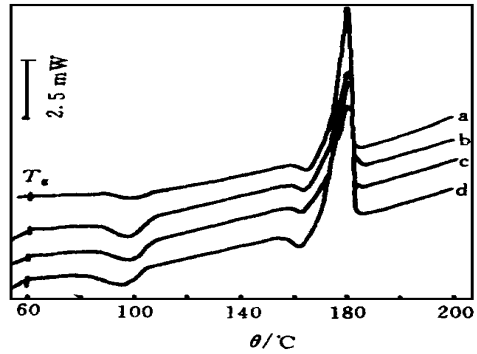


图 1 PLLA 及其复合物的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of PLLA and its composites

从 220°C 以 20°C/min 降温, 再以 10°C/min 升温

的结果吻合。

PLLA 及其在复合物中的  $Z_c$  随冷却速率增大而增大。这是因为冷却速率增大时, 结晶起始温度低, 过冷度大, 结晶速度加快, 故  $Z_c$  值变大。但因冷却速率过高时聚合物熔体粘度迅速增大, 大分子链段活动性下降, 结晶生长速率被削弱。因此, 冷却速率大于  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  时,  $Z_c$  值增大的倾向减缓, 与上述  $n$  值随冷却速率增大而下降一致。

在相同冷却速率下, 复合体系中的 PLLA 的  $Z_c$  值均比纯 PLLA 的小。 $Z_c$  和等温结晶动力学常数  $Z_c$  一样, 是包含了成核和结晶生长参数的常数。复合组分 (特别是 CHS) 对 PLLA 都有一定的成核作用, 但又在不同程度地使半结晶期增长 (表 1), 说明复合组分虽然有助于 PLLA 的结晶按三维方式生长, 但却延缓了它的结晶生长速度。因此, 复合体系中的 PLLA 的  $Z_c$  值较纯 PLLA 的小, 主要是它们在一定程度上延缓了 PLLA 结晶生长速度的结果。

2.2.2 Ziabicki 方法处理结果 Ziabicki 方法则是在 Avrami 方法假定的基础上, 不考虑二次结晶, 把聚合物的非等温结晶动力学按一级动力学方法处理, 即

$$\frac{dx}{dt} = K(T)(1-x) \quad (2)$$

式中,  $dx/dt$  是结晶速率,  $K(T)$  是与温度有关的结晶速率常数。根据 Ziabicki 理论<sup>[6,7]</sup>, 可得到表征聚合物在整个结晶温度范围 ( $T_m \sim T_g$ ) 的结晶转化程度的动力学结晶能力参数  $G$ 。考虑到非等温结晶性质, 对  $G$  进行冷却速率的修正, 有  $G = G/h$ ,  $G$  称比动力学结晶能力, 为单位冷却速率的动力学结晶能力。

按 Ziabicki 方法处理得到的 PLLA 及其在复合体系中的结晶动力学参数列于表 2。结果显示, PLLA 及其在复合体系中的动力学结晶能力参数  $G$  随冷却速率增大而增大, 而对于 PLLA 和每一复合体系,  $G$  基本上为一常数而不受冷却速率影响。这些都说明 Ziabicki 关于聚合物的非等温结晶动力学所作的简化处理比较符合 PLLA 及其在复合体系中的非等温结晶过程的实际情况。 $G$  随冷却速率增大而增大, 意味着结晶速率也随冷却速率增大而增大。关于这一点前面已有讨论。 $G$  不受冷却速率影响而是一个常数, 说明  $G$  是与聚合物或其所在的体系的结构和性质有关的一个特征参数。

复合体系中 CHI 和 CHS 使 PLLA 的  $G$  增大, 而 HA 使 PLLA 的  $G$  降低。这些都是复合组分对 PLLA 的非等温结晶过程的影响的体现, 也基本符合 PLLA 及其在复合体系中降温的 DSC 放热峰测定的结晶度的结果。虽然用 Mandelkern 方法处理而得的  $Z_c$  随冷却速率而变化的规律与  $G$  的变化规律相同, 但  $Z_c$  是在不考虑温度对结晶速率常数的影响的基础上推导而得, 而  $G$  是包含了温度的影响因素的。实际上在非等温结晶过程中, 结晶速率常数以及成核和结方式都随温度而变。从这点考虑,  $G$  更能体现 PLLA 及其在复合体系中的非等温结晶动力学特征。

### 3 结 论

PLLA 及其与 HA、CHI 和 CHS 复合后的结晶度都随冷却速率增大而迅速降低。冷却速率增大还使 PLLA 的结晶作用很不完全和不利于结晶按三维方式发育生长, 潜在的冷结晶作用增强。复合组分都在一定程度上有促进 PLLA 结晶按三维发育生长作用, 但半结晶期和按 Mandelkern 方法获得的非等温结晶速率常数的结果表明, 它们的加入使 PLLA 的结晶增长速率下降。按 Ziabicki 方法处理的结果表明, PLLA 及其在复合体系中的动力学结晶能力随冷却速率增大而增大, 而比动力学结晶能力则与冷却速率无关, 但受复合组分影

响, 其中 HA 使比动力学结晶能力减小, CHI 和 CHS 使比动力学结晶能力增大.

### 参 考 文 献

- 1 王远亮, 赵建华. 生物可降解聚乳酸骨科材料进展. 功能材料, 1995, 26 (6): 567
- 2 Reed A M, Gilding D K. Biodegradable polymers for use in surgery — poly (glycolic) /poly (lactic acid) homo and copolymers 2. In vitro degradation. Polymer, 1981, 22: 494
- 3 Kalb B, Pennings A J. General crystallization behaviour of poly (*L*-lactic acid); Polymer, 1980, 21: 607
- 4 Carla M, Antonio M, Vito D N, et al. Structure and crystallization kinetics of poly (*L*-lactic acid); Makromol Chem, 1992, 193: 1599
- 5 Mandelkern L. Crystallization of polymers. New York: McGraw-Hill, 1964. 254
- 6 Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by DSC. Polymer, 1978, 19: 1142
- 7 Ziabicki A. Kinetics of polymer crystallization and molecular orientation in the course of melt spinning. Appl Polym Symp, 1967 (6): 1

## Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(*L*-Lactic Acid) and Its Composites

Liao Kairong\* Luo Lili Bo Yinghui Lu Zejian Huang Hui gang

**Abstract** The non-isothermal crystallization behaviours of poly (*L*-lactic acid) (PLLA) and its composites with hydroxyapatite (HA), chitin (CHI), and chitosan (CHS) respectively were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The kinetic parameters of non-isothermal crystallization were derived based upon Mandelkern's and Ziabicki's methods. Results show that with increasing cooling rate, the crystallinities of PLLA and PLLA in the composites decrease rapidly and the Avrami exponent  $n$  get smaller. The components in the composites are of increasing the  $n$  of PLLA and thus favourable to the PLLA crystal organizations growing in 3-dimension. The non-isothermal crystallization-rate-constant  $Z_c$  obtained according to Mandelkern's method and the parameter of kinetic crystallizability  $G$  derived from Ziabicki's theory increase with the increase of cooling rate while the specific kinetic crystallizability  $G_c$  is independent of cooling rate. However,  $G_c$  is affected by the components in the composites, in which HA makes the  $G_c$  smaller while CHI and CHS increase the  $G_c$ .

**Keywords** poly (lactic acid), non-isothermal crystallization kinetics, hydroxyapatite, chitin, chitosan

\* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou, 510275, China