



聚乙醇酸/脂肪族聚酯复合材料的 制备及其性能分析

程嘉伟¹, 江国华^{1,2}

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 浙江省智能生物材料与功能纤维
国际科技合作基地, 杭州 310018)

摘要: 为了改善聚乙醇酸(PGA)复合材料在常温下的降解和力学性能,以 PGA 为原料、脂肪族聚酯(聚酯-A)为填料,通过熔融共混法制备了 PGA/聚酯-A 复合材料,并分析了聚酯-A 质量分数对于复合材料力学性能和降解速率的影响。结果表明:当聚酯-A 质量分数为 15% 时,复合材料的拉伸应力和断裂伸长率分别达到 89.18 MPa 和 4.21%,相较于 PGA 分别增加了 117.19% 和 120.42%;复合材料样条降解 30 d 后质量损失为 4.13%,相较于 PGA 下降了 61.62%;随着聚酯-A 质量分数的增加,复合材料中 PGA 组分结晶度先降低后增加,复合材料的拉伸强度先增加后减小、断裂伸长率逐渐增加、降解速率逐渐降低、亲水性增加;在复合材料样条断面观察到“海岛”结构的微观形态,并且随着聚酯-A 质量分数提高而更加明显地出现两个组分之间的相分离现象。PGA/聚酯-A 复合材料可以有效改善 PGA 在常温下的力学和降解性能,研究可为制备兼具高力学性能和低降解速率的 PGA 基复合材料提供理论参考。

关键词: 聚乙醇酸;脂肪族聚酯;熔融共混;降解速率;力学性能

中图分类号: TQ323.4;TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2024)05-0280-12

引文格式:程嘉伟,江国华. 聚乙醇酸/脂肪族聚酯复合材料的制备及其性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2024,51(3):280-291.

Reference Format: CHENG Jiawei, JIANG Guohua. Preparation of polyglycolic acid/aliphatic polyester composites and their property analysis[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2024,51(3):280-291.

Preparation of polyglycolic acid/aliphatic polyester composites and their property analysis

CHENG Jiawei¹, JIANG Guohua^{1,2}

(1. College of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou
310018, China; 2. International Scientific and Technological Cooperation Base of
Intelligent Biomaterials and Functional Fibers, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the degradation and mechanical properties of polyglycolic acid (PGA) composites at room temperature, PGA/polyester-A composites were prepared by melt blending with PGA as raw material and aliphatic polyester (polyester-A) as filler. The effect of the mass fraction of polyester-A on the mechanical properties and degradation rate of the composites was investigated. The results showed that when the mass fraction of polyester-A was 15%, the tensile stress and elongation at break of the composites reached 89.18 MPa and 4.21%, which increased by 117.19% and 120.42%, respectively compared with those of the pure PGA samples; the mass loss of the composites after 30 days of degradation was 4.13%, which decreased by 61.62% compared with that of the pure PGA samples; as the

收稿日期:2023-08-28 网络出版日期:2023-12-12

基金项目:浙江省自然科学基金华东医药企业创新发展联合基金(LHDMZ23H300003)

作者简介:程嘉伟(1999—),男,山西大同人,硕士研究生,主要从事生物可降解材料方面的研究。

通信作者:江国华,E-mail:ghjiang_cn@zstu.edu.cn

mass fraction of polyester-A increased, the crystallinity of the PGA component in the composites first decreased and then increased, the tensile strength of the composites first increased and then decreased, the elongation at break increased gradually, the degradation rate gradually decreased, and the hydrophilicity increased. In addition, the micro-morphology of the "island" structure was observed in the composites' sample section, and the phase separation of the two components became more pronounced as the mass fraction of the polyester-A increased. To sum up, the PGA/polyester-A composites can effectively improve the mechanical and degradation properties of PGA at room temperature. The study can provide theoretical reference for the preparation of PGA-based composites with both high mechanical properties and low degradation rates.

Key words: polyglycolic acid; aliphatic polyester; melt blending; degradation rate; mechanical properties

0 引言

聚乙醇酸(PGA)是一种具有良好气体阻隔性、可塑性、生物相容性和生物降解性的高分子材料^[1-3],在生物医药领域拥有广阔的应用前景,适用于制作止血夹、医用缝合线、骨再生支架和药物输送载体等医疗耗材^[4-6]。

PGA材料的力学性能较差,其制品脆性较高、韧性较低且降解速率过快,限制了PGA材料的应用范围^[7]。为了改善PGA材料的力学性能,Chang等^[8]采用熔融共混法,选用聚氧化乙烯(PEO)增韧PGA,发现添加15%的PEO可以显著提高PGA/PEO复合材料的韧性,冲击强度和断裂伸长率达到36.87 kJ/m²和54.14%,比PGA材料分别提升了40.91%和1475.24%;Niu等^[9]采用熔融共混法,选用聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)增韧PGA,使用环氧功能化聚合物(EMAG)作为增容剂,发现当PBAT含量为30%时,PGA/PBAT复合材料具有较高的韧性,冲击强度和断裂伸长率为14.40 kJ/m²和45.04%,比PGA材料分别提升了410.14%和1100.53%。将PGA与具有柔性的高分子材料共混,可以有效改善基体的脆性^[10-12],但大部分的柔性高分子材料并不能改善PGA过快的降解速率。因此,如何在提升PGA基复合材料力学性能的同时保持生物可降解性,并延缓其制品的降解速率,成为研究人员关注的热点。

脂肪族聚酯是一种具有生物相容性和生物降解性的高分子材料,已被应用于生物医药领域^[13-15]。考虑到医用PGA制品的使用温度为常温,本文采用熔融共混法,以PGA为原料,具有柔性的脂肪族聚酯(聚酯-A)为填料,制备了PGA/聚酯-A复合材料,测试聚酯-A质量分数对复合材料热力学及结晶行为、微观结构、力学性能、降解行为及亲水性的影

响,为制备PGA基复合材料提供理论参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PGA(重均分子量 3×10^5 ,熔点225℃),由杭州圣石科技股份有限公司提供;聚酯-A(ϵ -己内酯和乳酸的共聚物,重均分子量 6×10^4 ,熔点58℃),实验室自制;增容剂(乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙酸甘油酯共聚物)和抗水解剂(碳化二亚胺抗水解剂),由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供。

1.2 仪器与设备

SC-DC-1200AS型电子天平(南京苏测计量有限公司);RL-Z1B₁型熔体流动速率测试仪(上海上研科学仪器有限公司);GC20型热平衡仪(TGA,瑞士Mettler Toledo公司);RM-2000型转矩流变仪(密炼机,哈尔滨哈普电子技术有限责任公司);INVENIO型傅里叶红外光谱仪(FT-IR,德国Bruker AXS公司);DSC25型差示扫描量热仪(DSC,美国TA公司);D8-Advance型X射线衍射仪(XRD,德国Bruker AXS公司);Ultra55FE-SEM型扫描电子显微镜(SEM,德国Carl Zeiss SMT公司);BX-53型偏光显微镜(POM,日本Olympus株式会社);SZS-20型微型注射机(武汉瑞鸣实验仪器有限公司);DZF-6050型真空干燥箱(上海博迅医疗生物仪器股份有限公司);34TM-30型万能材料试验机(美国Instron公司);MV-1300UM-M型液滴形状分析系统(北京维视数字图像技术有限公司)。

1.3 样品制备

为了防止PGA及聚酯-A在熔融共混过程中水解,制备复合材料前先将原料在40~50℃条件下真空干燥4 h,按照表1中的配方进行称量,混合均匀后投入转矩流变仪(密炼机)熔融共混。转矩流变仪各项参数设定为:一区温度250℃、二区温度

250 ℃、三区温度 250 ℃,转机转速 50 r/min,密炼时间 5 min,记录转矩变化。使用微型注射机制备测试用样条,微型注射机各项参数设定为:注射区温度 250 ℃,模板区温度 40 ℃,注射压力 85 MPa,保压 15 MPa。

表 1 PGA/聚酯-A 复合材料配方

样品编号	原料质量分数/%			
	PGA	聚酯-A	增容剂	抗水解剂
0 [#]	100	0	0	0
1 [#]	95	5	0.5	0.5
2 [#]	90	10	0.5	0.5
3 [#]	85	15	0.5	0.5
4 [#]	80	20	0.5	0.5

1.4 测试与表征

1.4.1 熔体流动指数测试

测试前,先将样品在 40~50 ℃条件下真空干燥 4~5 h。采用熔体流动速率测试仪测试 PGA 和聚酯-A 的熔体流动指数,测试温度为 230~250 ℃。每组样品测试 5 次,结果取平均值。

1.4.2 热重测试

采用热平衡仪对 PGA、聚酯-A、PGA/聚酯-A 复合材料样品进行热重分析(TGA)。将 5~8 mg 的样品封存在坩埚中,设置氮气气氛,流动速率 80 mL/min,以 20 ℃/min 的加热速率从 35 ℃加热至 500 ℃。

1.4.3 傅里叶红外光谱测试

测试前将样品冷冻干燥并粉碎成粉末。扫描范围 500~4000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 10 次。

1.4.4 差示扫描量热测试

将 5~10 mg 的样品封存在铝制坩埚中,设置氮气气氛,流动速率 50 mL/min。将样品以 20 ℃/min 的升温速率从室温加热至 250 ℃,恒温保持 5 min,以消除热历史,再以 20 ℃/min 的降温速率冷却至 0 ℃,恒温保持 5 min,最后以 20 ℃/min 升温至 250 ℃得到样品热力学参数。复合材料样品中 PGA 结晶度计算见式(1):

$$X_c/\% = \frac{\Delta H_m}{w \cdot |\Delta H_m^0|} \quad (1)$$

其中: X_c 为复合材料样品中 PGA 的结晶度,%; ΔH_m 为复合材料样品中 PGA 的熔融焓值,J/g; w 为复合材料样品中 PGA 的质量分数,%; ΔH_m^0 为 PGA 在 100%结晶时的熔融焓^[16],183.2 J/g。

1.4.5 X 射线衍射测试

测试前将样品冷冻干燥并粉碎成粉末,扫描范

围 10°~40°,在 XRD 系统上记录 PGA、聚酯-A 和 PGA/聚酯-A 复合材料的 XRD 图谱,每个步骤的步长为 0.02°,停留时间为 40 s。

1.4.6 断面形貌表征

通过扫描电子显微镜观察样条断面形貌,扫描电压为 3 kV,放大倍数为 3000 倍。将样条于液氮中放置 10~20 s 后取出,快速淬断,保留完整断面,表面喷金后观察形貌。

1.4.7 结晶形貌表征

通过偏光显微镜观察样品的结晶形貌,放大倍数为 200 倍。将样品热压制成薄片,放在载玻片上进行观察。首先将样品以 50 ℃/min 的升温速率加热到 250 ℃消除热历史。然后以 30 ℃/min 的降温速率冷却至 198 ℃并保持恒温,每隔 5 s 拍摄一次,观察结晶状态,连续拍摄 5 min。再以 30 ℃/min 冷却至室温并保持恒温,每隔 5 s 拍摄一次,观察结晶状态。

1.4.8 力学性能测试

按照标准《塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分:模塑和挤塑塑料的实验条件》(GB/T 1040.2—2006),使用微型注射机制备拉伸用哑铃型样条,长 75 mm,厚 3 mm。使用万能材料试验机测试复合材料的力学性能,设置样条标距为 30 mm,拉伸速率为 10 mm/min。每组测试 5 根样条,测试结果取平均值。

1.4.9 亲水性测试

用微型注射机制备矩形片状样条(18 mm×7 mm×1 mm)。测试前,样条在 30 ℃条件下真空干燥 2~3 h。使用液滴形状分析仪测量样条接触角,液体为蒸馏水,拍摄时间为 80 s。每组测量 5 根样条的接触角,测量结果取平均值。

1.4.10 降解速率测试

使用微型注射机制备统一规格的矩形片状样条(18 mm×7 mm×1 mm)。将样条完全浸没在 pH 值为 7.4、0.01 mol/L 的 PBS 溶液中,在 37 ℃恒温条件下降解 1~30 d,每隔 5 d 将样条取出,用去离子水冲洗后在 30 ℃条件下干燥 2~3 h,称量并计算质量损失。每组放置 5 根样条进行降解,测量结果取平均值。质量损失计算见式(2):

$$W_l/\% = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 \quad (2)$$

其中: W_l 为样条降解后的质量损失,%; W_i 为样条降解前的原始质量,g; W_f 为样条降解后的剩余质量,g。

2 结果与讨论

2.1 热力学以及结晶行为分析

高分子材料的熔体流动指数反映了分子链的流动性,熔体流动指数越高,材料流动性越好^[16],若两种材料的熔体流动指数相差较大,说明其流动性相差较大,在熔融共混过程中难以混合均匀。图1为PGA、聚酯-A的熔体流动指数折线图。从图1可以看出:230℃时PGA和聚酯-A的熔体流动指数相差较大,分别为 (6.1 ± 1.3) g/(10 min)和 (26.7 ± 1.1) g/(10 min),随着温度的上升,PGA和聚酯-A的熔体流动指数均上升,说明原料的流动性增强;250℃时PGA和聚酯-A的熔体流动指数最为接近,分别为 (19.8 ± 1.1) g/(10 min)和 (28.9 ± 0.8) g/(10 min),因此选择250℃作为熔融共混的加工温度。

图2为PGA、聚酯-A及PGA/聚酯-A复合材料的TGA和DTG曲线。从图2可以看出:聚酯-A的热分解发生在320~450℃,PGA的热分解发生在295~400℃,说明聚酯-A相较于PGA拥有更

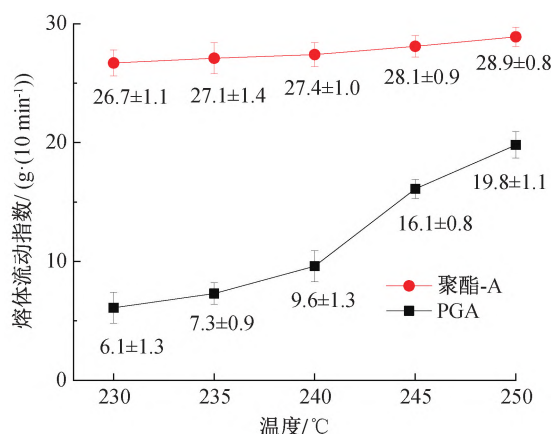


图1 PGA、聚酯-A的熔体流动指数折线图

高的热稳定性^[13];PGA/聚酯-A复合材料的热降解起始温度与PGA相近,最大失重速率温度(T_{\max})略小于PGA,且随着聚酯-A质量分数增加,复合材料的 T_{\max} 减小。这表明PGA和聚酯-A在250℃条件下进行熔融共混的过程中不会发生热降解,且PGA/聚酯-A复合材料的热稳定性相较于PGA并无明显下降。

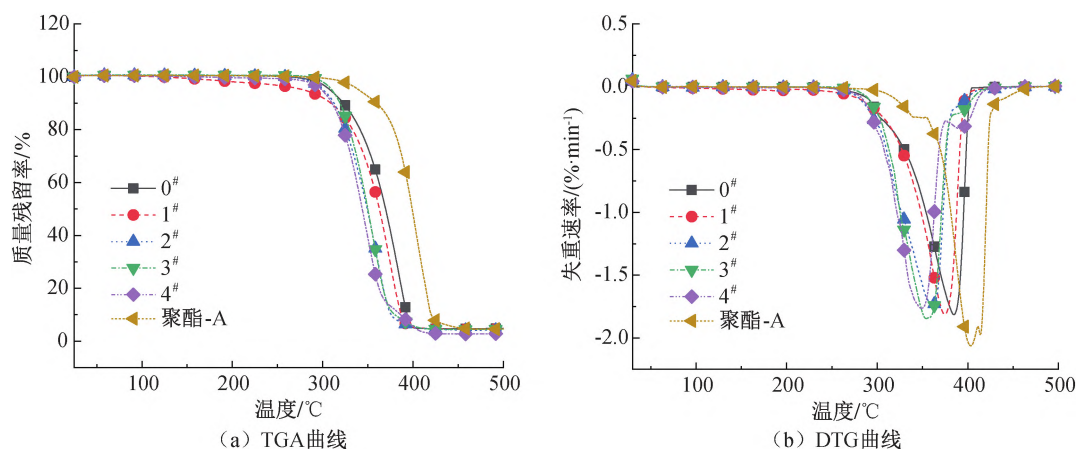


图2 PGA、聚酯-A及PGA/聚酯-A复合材料TGA和DTG曲线

图3为PGA、聚酯-A及PGA/聚酯-A复合材料的转矩-时间曲线。从图3可以看出:由于聚酯-A熔点较低,在加料过程中就已融化,其转矩在密炼过程中并未表现出明显的变化。随着密炼时间增加,PGA和PGA/聚酯-A样品的转矩曲线在33~40 s处出现峰值,之后逐渐下降并趋于平稳。转矩曲线峰值是由材料的融化造成的^[17],PGA的转矩在33 s左右出现峰值,随着聚酯-A质量分数增加,PGA/聚酯-A样品的转矩峰值下降,这是由于复合材料中的聚酯-A组分在加料过程中就已融化。PGA及PGA/聚酯-A样品的转矩在出现峰值后逐

渐下降并趋于平稳,这说明PGA与聚酯-A在密炼过程中并未发生进一步的化学反应^[18];PGA样品的平衡转矩为2.2 Nm,随着聚酯-A质量分数增加,复合材料的平衡转矩上升,且均大于PGA,说明随着聚酯-A质量分数增加,复合材料的黏度提高。

图4为PGA、聚酯-A及PGA/聚酯-A复合材料的DSC二次升温 and 降温曲线,表2为PGA、聚酯-A及PGA/聚酯-A复合材料的热力学参数。从4(a)可以看出:随着PGA/聚酯-A复合材料中聚酯-A质量分数的增加,PGA组分的熔融峰由平滑的单峰变为有起伏的双峰,聚酯-A质量分数为15%时,

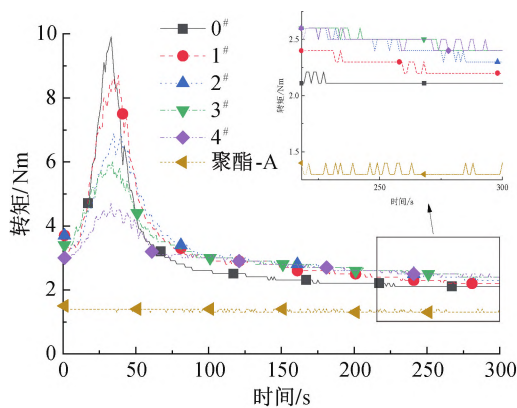


图3 PGA、聚酯-A及PGA/聚酯-A
共混样品的转矩-时间曲线

双峰最为明显,两个峰值最为接近,而当聚酯-A 质量分数为 20% 时,双峰又变得不明显。这是由于共混体系中分子结构复杂,两组分的大分子链段相互影响,导致 PGA 组分的分子链运动受阻,从而造成 PGA 组分的结晶不完善,这种影响随着复合材料中聚酯-A 质量分数的增加而变大,在 DSC 曲线上呈现双峰^[20]。而随着聚酯-A 质量分数进一步增加,复合材料中聚酯-A 分散相尺寸增大,熔融合并成尺

寸更大的连续相,从而使 PGA 和聚酯-A 两组分间的相分离现象增加,减弱了两相间分子链的相互影响^[21]。从图 4(b) 和表 2 可以看出:PGA 的结晶温度(T_c)为 189.8 °C,复合材料中 PGA 组分的结晶温度上升,DSC 降温曲线的峰值向右偏移;聚酯-A 的结晶温度在 ~28 °C,复合材料中聚酯-A 组分的结晶温度下降,DSC 曲线峰值向左偏移,结晶峰随着聚酯-A 质量分数增加而变大。这是由于聚酯-A 与 PGA 之间的相容性较差,两相之间存在相分离现象,聚酯-A 与 PGA 在降温过程中有着各自独立的结晶过程。复合材料中 PGA 组分的结晶度比 PGA 低,并且随着聚酯-A 质量分数的增加,PGA 组分的结晶度先减小后上升,这是由于 PGA 的大分子链段受到聚酯-A 分子链段的影响,造成结晶不完善。聚酯-A 质量分数为 15% 时,两组分的大分子链段相互影响程度最高,PGA 表现出最低的结晶度。复合材料中 PGA 和聚酯-A 组分的熔点(T_m)相较于 PGA 和纯聚酯-A 均略微降低,这是由于两组分的分子链间相互影响,改变了各自在晶格上的排布,PGA 和聚酯-A 组分的晶格能都有所降低^[24],从而导致熔点的下降,这说明聚酯-A 对 PGA 起到了增塑的作用。

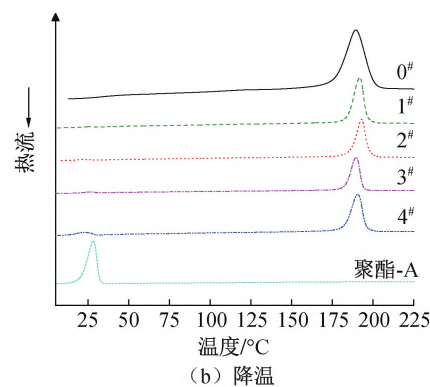
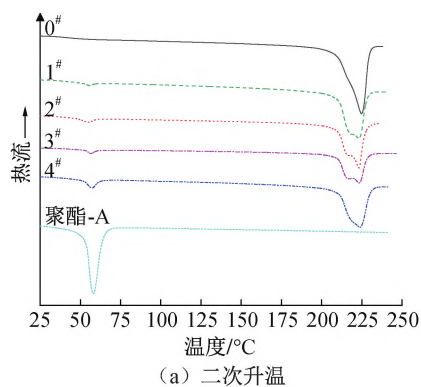


图4 PGA、聚酯-A及PGA/聚酯-A复合材料的DSC二次升温、降温曲线

表2 PGA、聚酯-A及PGA/聚酯-A复合材料的热力学参数

样品 编号	$T_m/^\circ\text{C}$		$T_c/^\circ\text{C}$		$X_c/\%$
	PGA	聚酯-A	PGA	聚酯-A	
0 [#]	225.0		189.8		59.9
1 [#]	223.1	55.8	192.6	21.1	56.4
2 [#]	223.4	56.3	193.3	21.6	47.6
3 [#]	223.4	56.4	189.8	26.5	42.3
4 [#]	223.7	57.2	190.5	22.1	55.7
聚酯-A		58.5		28.3	

图5为PGA、聚酯-A及PGA/聚酯-A复合材料的XRD曲线。从图5可以看出:PGA样品在22.37°和28.90°处出现了明显的衍射峰,对应了

PGA的(110)晶面和(020)晶面^[17],聚酯-A样品在21.56°和23.90°处出现了明显的衍射峰,对应了聚酯-A的(110)晶面和(200)晶面^[15],说明PGA和聚酯-A都属于半结晶型聚合物。PGA/聚酯-A复合材料在22.37°和28.90°处都出现衍射峰,曲线与PGA相似,随着聚酯-A质量分数的增加,复合材料在21.56°和23.90°处的衍射峰逐渐明显,说明在PGA/聚酯-A共混体系中,PGA和聚酯-A均保持半结晶的特征,并未出现共结晶的现象,两相的相容性较差。

图6为PGA、PGA/聚酯-A复合材料分别在

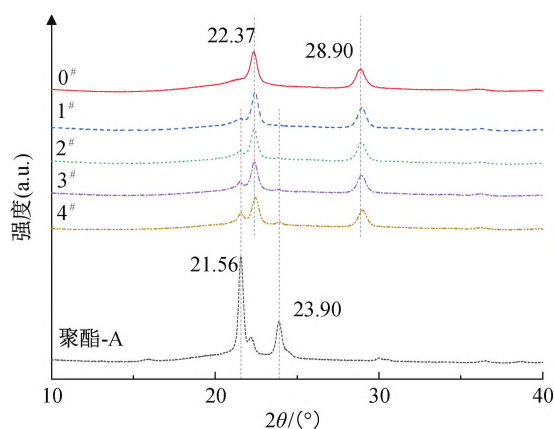


图5 PGA、聚酯-A及PGA/聚酯-A复合材料的XRD曲线

195 ℃和室温(约25 ℃)下拍摄的偏光显微镜(POM)图像。从图6(a)–(e)可以看出,195 ℃条件下PGA生长出晶核,形成了众多细小的球晶,复合材料中聚酯-A以熔融状态分布在众多细小PGA球晶之间;从图6(f)–(j)可以看出,当温度降到室温时,所有样品中的PGA球晶并未进一步生长,复合材料样品中的聚酯-A组分发生结晶,表现出黑色的晶区。复合材料样品中的PGA形成的球晶相较于PGA拥有更大的晶体尺寸且更不均匀,这主要是由于共混体系中存在相分离现象,多个PGA晶核碰撞形成了较大的晶核^[26]。

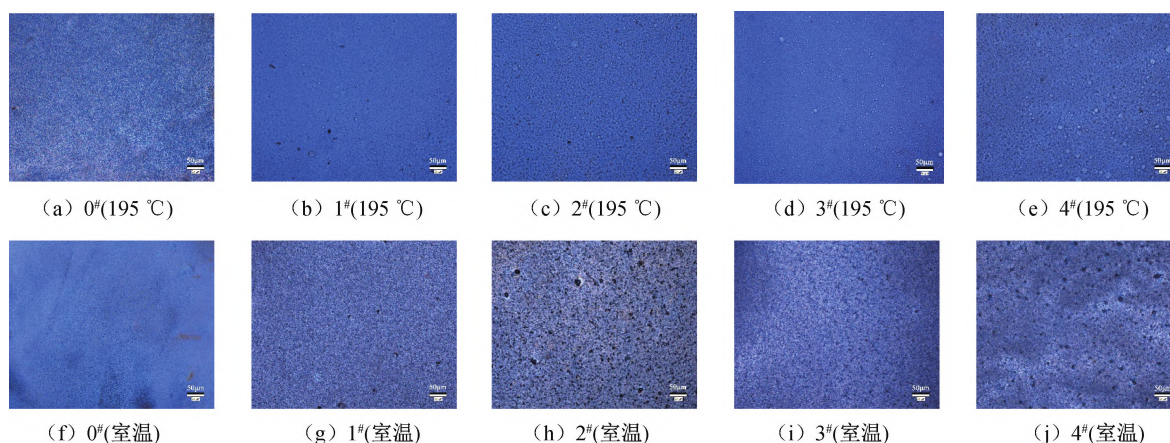


图6 PGA及PGA/聚酯-A复合材料在不同温度下的200倍POM图(标尺50 μm)

2.2 复合材料结构分析

傅里叶红外光谱测试(FT-IR)可以研究材料之间的相互作用和行为。图7为PGA、聚酯-A及PGA/聚酯-A复合材料的FT-IR曲线。从图7可以看出:PGA的FT-IR曲线在 2962 cm^{-1} 和 1423 cm^{-1} 处的特征峰对应了亚甲基基团中C—H键的伸缩振动, 1751 cm^{-1} 处的特征峰对应了C=O键的伸缩振动, 1155 cm^{-1} 和 1082 cm^{-1} 处的特征峰对应了C—O—C键的不对称伸缩振动和对称振动, $808, 721, 628\text{ cm}^{-1}$ 和 594 cm^{-1} 处的峰对应了C=O键的弯曲和面外弯曲振动^[27];聚酯-A的FT-IR曲线在 2949 cm^{-1} 和 2868 cm^{-1} 处的峰值,为C—H键的伸缩振动峰,是含有亚甲基基团的表现,光谱在 1728 cm^{-1} 处出现最为明显的吸收峰,对应为C=O的伸缩振动^[28];PGA/聚酯-A复合材料的FT-IR曲线与PGA较为相似,在相同位置表现出特征峰,并且在 $2868, 1728, 1475, 1242\text{ cm}^{-1}$ 和 962 cm^{-1} 处表现出与聚酯-A一致的特征峰,且未出现新的特征峰,可以说明PGA与聚酯-A的熔融共混是一个物理过程,二者并未发生进一步的化学

反应。

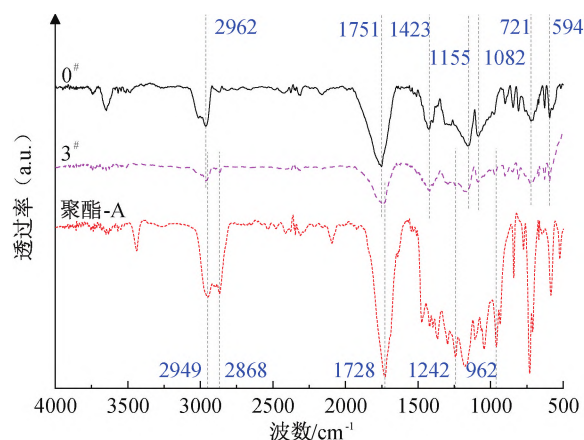


图7 PGA、聚酯-A及PGA/聚酯-A复合材料的FT-IR曲线

图8为PGA、PGA/聚酯-A复合材料淬断面的SEM图。从图8可以观察到:聚酯-A以分散相的形式无规分布于PGA基体中,断面呈现典型的“海岛”结构。随着聚酯-A质量分数的增加,复合材料样条断面愈发明显地表现出的相分离现象,聚酯-A分散相的数量逐渐增多,尺寸也逐渐增大,说明

PGA 与聚酯-A 之间的相容性较差。江猛等^[16]制备的 PGA/PBAT 复合材料及孙苗苗等^[25]制备的 PGA/PBS 复合材料,淬断面也表现出“海岛”结构

的微观形态。由于相分离现象的存在,大部分 PGA 基复合材料呈现出“海岛”结构的微观形态,添加增容剂可以减少共混体系中的相分离现象^[27]。

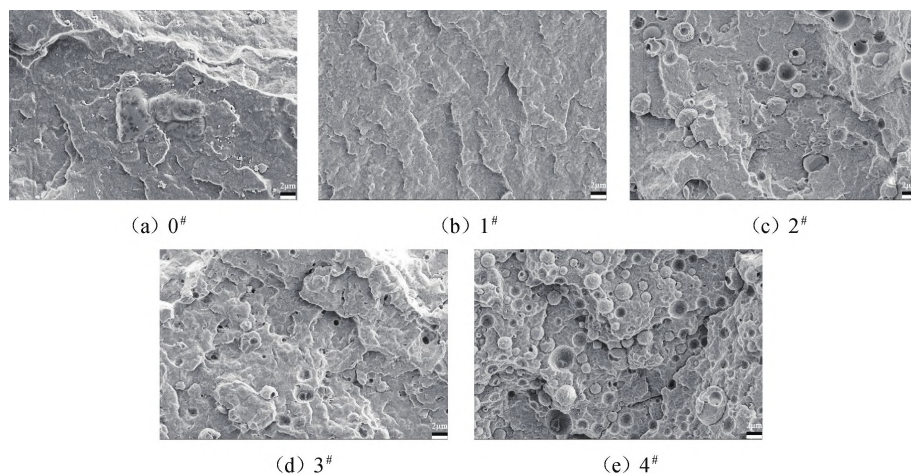


图 8 PGA 及 PGA/聚酯-A 复合材料的淬断面 SEM 图(3000 倍,标尺 2 μm)

图 9 为 PGA、PGA/聚酯-A 复合材料样条降解前的拉伸断面 SEM 图。从图 9(a)可以看出,PGA 样条的拉伸断面较为平整和光滑,表现出明显的脆性断裂的特征。从图 9(b)—(d)可以看出,聚酯-A 质量分数为 5%、10% 和 15% 时,复合材料样条断面粗糙度相较于 PGA 有所提高,且随着质量分数增加,断面愈发明显地表现出褶皱形貌。从图 9(e)中可以看出:聚酯-A 质量分数为 20% 时,复合材料样条断面表现出明显的塑性变形特征,具有众多的微

纤结构和空隙,同时还可以观察到少量的聚酯-A 分散相排布其中。说明聚酯-A 在 PGA 基体中形成了较大的分散相,样条拉伸过程中 PGA 基体向聚酯-A 相传递了相当大的应力,导致聚酯-A 组分的细纤维化和空腔化,从而促进了复合材料的拉伸屈服,但是由于 PGA 基体与较大的聚酯-A 分散相之间的界面作用力较差,导致聚酯-A 组分在拉伸过程中容易脱离基体,使材料较早发生断裂,从而造成拉伸强度下降。

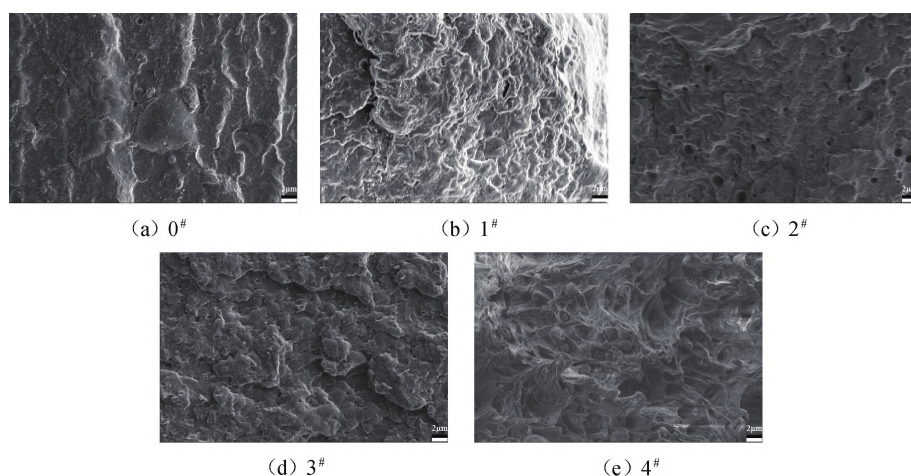


图 9 PGA 及 PGA/聚酯-A 复合材料降解前的拉伸断面 SEM 图(3000 倍,标尺 2 μm)

图 10 为 PGA、PGA/聚酯-A 复合材料样条降解 20 d 后的拉伸断面图像。从图 10 可以观察到降解后样条拉伸断面的孔洞结构增多,这是由于复合材料中的 PGA 组分优先发生降解,残余的 PGA 基体与聚酯-A 组分间产生了更明显的相分离现象,原本分散在 PGA 基体中的聚酯-A 发生聚集,形成了

更大的分散相,且随着 PGA 组分的降解,分散相颗粒增大,“海岛”结构更加明显。

2.3 力学性能分析

图 11 为 PGA、PGA/聚酯-A 复合材料样条降解前后的应力-应变曲线和拉伸强度、断裂伸长率折线图,表 3 为 PGA 及 PGA/聚酯-A 复合材料降解

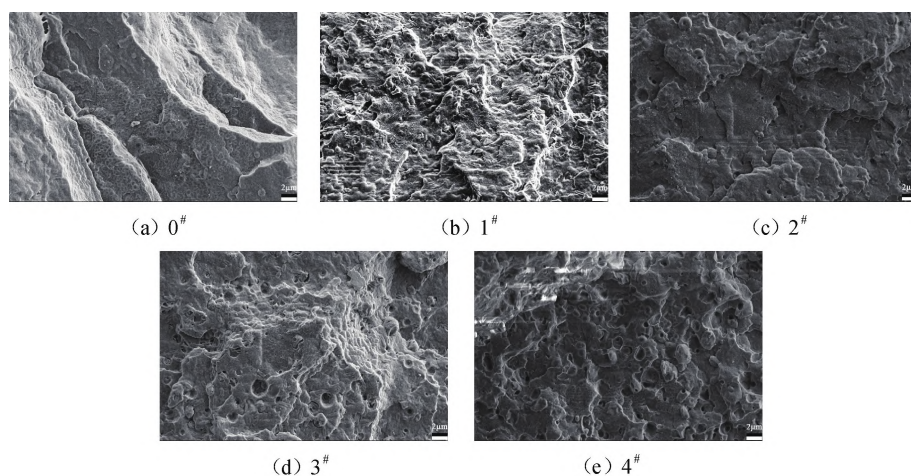
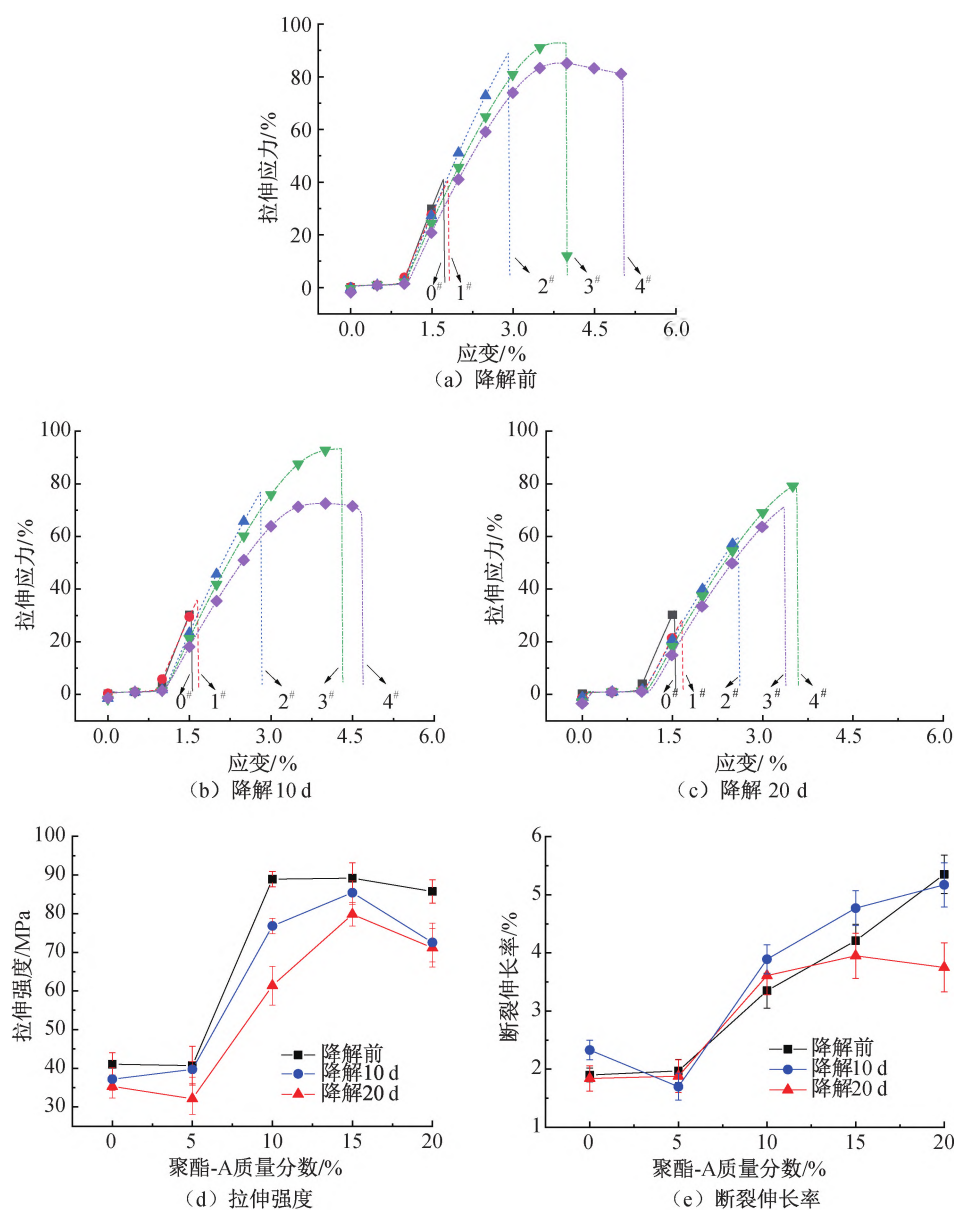
图 10 PGA 及 PGA/聚酯-A 复合材料降解 20 d 的拉伸断面 SEM 图(3000 倍,标尺 2 μm)

图 11 PGA、聚酯-A 及 PGA/聚酯-A 复合材料降解前后的应力-应变曲线和拉伸强度、断裂伸长率折线图

表 3 PGA 及 PGA/聚酯-A 复合材料降解前后的力学参数

样品编号	拉伸强度/MPa			断裂伸长率/%		
	降解前	降解 10 d	降解 20 d	降解前	降解 10 d	降解 20 d
0 [#]	41.06±3.01	37.18±3.19	35.31±3.98	1.91±0.12	2.33±0.17	1.84±0.22
1 [#]	40.68±5.25	39.73±2.02	32.13±4.55	1.97±0.21	1.71±0.23	1.88±0.28
2 [#]	88.92±2.42	76.82±2.83	61.37±5.80	3.35±0.30	3.89±0.25	3.61±0.33
3 [#]	89.18±4.42	85.43±3.30	79.81±3.79	4.21±0.28	4.77±0.31	3.95±0.39
4 [#]	85.74±3.31	72.54±5.91	71.15±5.07	5.35±0.33	5.17±0.38	3.75±0.42

前后的力学参数。从图 11(a)和表 3 可以看出,PGA 的应力-应变曲线表现为标准的脆性断裂特征,拉伸强度为(41.06±3.01) MPa,断裂伸长率仅有(1.91±0.12)%;聚酯-A 质量分数为 5%时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率相较 PGA 并未出现明显变化;聚酯-A 质量分数为 10%时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率有了显著提升,为(88.92±2.42) MPa 和(3.35±0.30)%;随着聚酯-A 质量分数进一步提升,复合材料的最大拉伸强度先增加后减小;聚酯-A 质量分数为 15%时,复合材料表现出最高的拉伸强度,为(89.18±4.42) MPa,断裂伸长率达到(4.21±0.28)%,应力-应变曲线开始出现明显的屈服过程,断裂特征已由脆性断裂变为韧性断裂,这说明聚酯-A 对 PGA 起到了明显的增韧效果。

PGA/聚酯-A 复合材料的增韧原理可以用“渗透理论”来解释,当复合材料中的聚酯-A 质量分数较低时,少量的聚酯-A 组分分散在 PGA 组分中不能互相关联,复合材料依然与 PGA 材料相似,表现出较大的脆性,而当复合材料中的聚酯-A 质量分数逐渐升高时,分散在 PGA 中的聚酯-A 相之间逐渐出现关联,并与 PGA 基体形成了共连续的“海岛”结构^[23],这样在 PGA 基体受到外力作用时,可以将部分应力传递到聚酯-A 的连续相上,提高复合材料的韧性。当聚酯-A 质量分数增加到 20%时,复合材料样条的拉伸强度下降至(85.74±3.31) MPa,断裂伸长率进一步提升至(5.35±0.33)%。推测在此质量分数下,聚酯-A 与 PGA 组分出现了明显的相分离现象,两相间存在缺陷且界面作用力较弱,造成拉伸强度降低。说明 PGA/聚酯-A 复合材料中,聚酯-A 分散相越不明显,增韧效果就越好,聚酯-A 质量分数为 15%时表现出最好的增韧效果。结合图 11(d)—(e)和表 3 可以看出,在 PBS 溶液中降解 10 d 和 20 d 后,PGA 和 PGA/聚酯-A 复合材料样条的拉伸强度均有所下降,这与材料的降解有关。聚酯-A 质量分数 10%时,复合材料样条降解前断

裂伸长率为(3.35±0.30)%,降解 10 d、20 d 后上升至(3.89±0.25)%、(3.61±0.33)%;聚酯-A 质量分数为 15%时,复合材料样条降解前断裂伸长率为(4.21±0.28)%,降解 10 d 后上升至(4.77±0.31)%。这可能是由于复合材料中 PGA 组分优先发生降解,而聚酯-A 组分则未降解,这种不对等的降解速率改变了复合材料中两种组分的比例,导致聚酯-A 组分对残余 PGA 组分的影响进一步提升,使得复合材料断裂伸长率有所增加。聚酯-A 质量分数为 20%时,复合材料样条在降解 10 d 和 20 d 后,拉伸强度和断裂伸长率出现明显下降,这是因为降解过程使得复合材料中相分离现象更为明显,两相间作用力随着降解过程的进行而逐渐减弱,使得复合材料的力学性能下降。

2.4 降解行为以及亲水性分析

生物降解性聚酯的体内降解可分为两个阶段:主链水解和降解产物活性代谢,聚合物材料首先发生吸水现象,水性介质渗入聚合物基质,酯键开始水解,聚合物逐渐降解为水溶性低聚物,低聚物在体内的酶的攻击下,转化为单体酸进行新陈代谢^[3,33]。图 12 为 PGA、聚酯-A 及 PGA/聚酯-A 复合材料在 PBS 溶液中降解 1~30 d 的剩余质量折线图,表 4 为 PGA、聚酯-A 及 PGA/聚酯-A 复合材料降解 30 d 后的降解行为参数。从图 12 和表 4 可以看出:降解 5 d 时,PGA/聚酯-A 复合材料的剩余质量略微上升,说明样品存在吸水现象;随着聚酯-A 质量分数的上升,吸水现象增加,这可能是由于复合材料中的 PGA 与聚酯-A 两相间存在界面缺陷,使样条的吸水率增加^[29];降解 15 d 时,PGA 样条的质量损失为(1.04±0.24)%,复合材料样条也出现较小的质量损失;降解 30 d 时,PGA 样条的质量损失为(10.76±0.41)%,复合材料样条的质量损失均小于 PGA 样条,且随着聚酯-A 质量分数的增加,质量损失减少,聚酯-A 质量分数为 15%和 20%时,复合材料样条降解 30 d 后质量损失仅为(4.13±0.40)%和(2.79±0.46)%;纯聚酯-A 在降解过程

中没有表现出吸水现象,在 30 d 后无明显质量损失。说明 PGA/聚酯-A 复合材料相较于 PGA 有着较慢的较慢速率,且随着聚酯-A 质量分数增加,复合材料的降解速率降低。

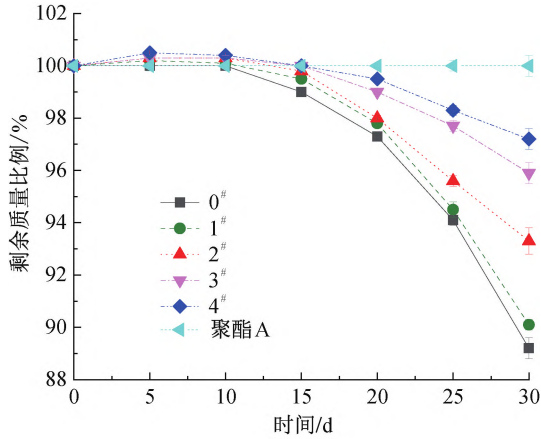


图 12 PGA、聚酯-A 及 PGA/聚酯-A 复合材料降解 0~30 d 后剩余质量折线图

图 13 为 PGA 及 PGA/聚酯-A 复合材料的接触角及其折线统计图。从图 13 中可以看出:PGA

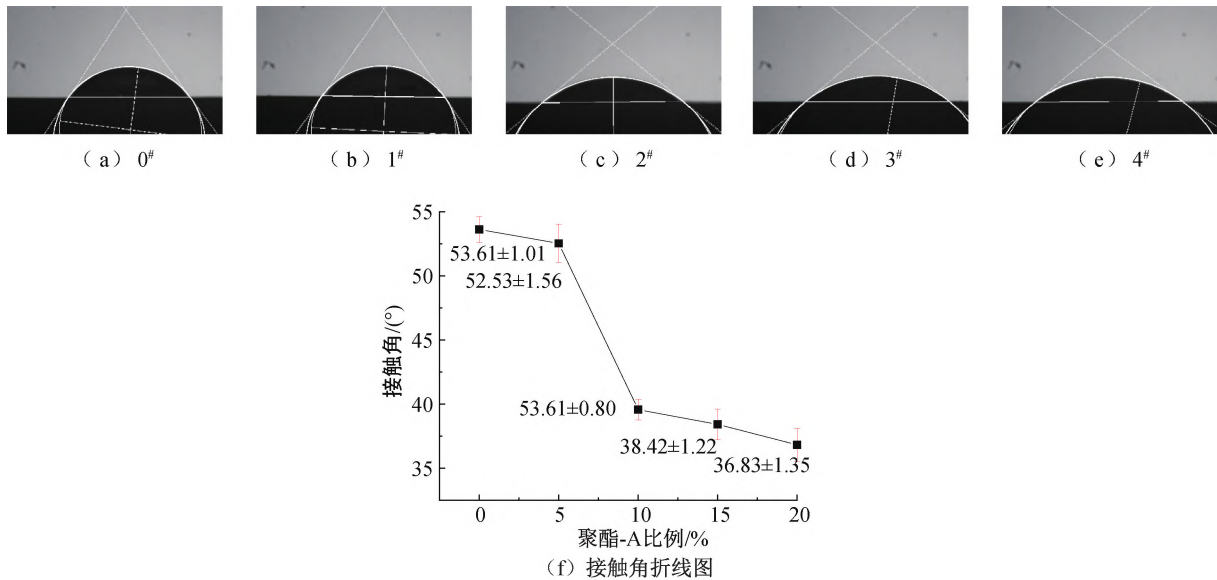


图 13 PGA 及 PGA/聚酯-A 复合材料的接触角和接触角折线图

3 结 论

本文采用熔融共混法制备了 PGA/聚酯-A 复合材料,探讨聚酯-A 质量分数对复合材料力学性能和降解速率的影响,主要结论如下:

- a) 相较于 PGA, PGA/聚酯-A 复合材料中 PGA 组分的结晶度下降,熔点和结晶温度上升。
- b) PGA 与聚酯-A 在熔融共混过程中并未发生化学反应,只是简单的物理共混,保证了降解产物的

表 4 PGA、聚酯-A 及 PGA/聚酯-A 复合材料降解 30 d 后的降解行为参数

样品编号	剩余质量比例/%	质量损失比例/%
0 [#]	89.24±0.41	10.76±0.41
1 [#]	90.08±0.20	9.92±0.20
2 [#]	93.31±0.53	6.69±0.53
3 [#]	95.87±0.40	4.13±0.40
4 [#]	97.21±0.46	2.79±0.46
聚酯-A	100.00±0.12	0.00±0.12

样条的接触角为 $53.61^{\circ} \pm 1.01^{\circ}$,说明 PGA 有着良好的亲水性,这归功于 PGA 拥有多个亲水基团^[34-35];PGA/聚酯-A 复合材料样条相较于 PGA 样条,接触角更小,并且随着聚酯-A 质量分数的增加,复合材料样条的接触角减小,聚酯-A 质量分数为 20%时,复合材料样条接触角最小,为 $36.83^{\circ} \pm 1.35^{\circ}$ 。说明复合材料的亲水性相较于 PGA 有所增加,这是由于复合材料中 PGA 与聚酯-A 两相间存在界面缺陷,缺陷增加了复合材料样条的吸水率,从而使样条的亲水性增加,与水滴接触角减小。

安全性和可控性;PGA/聚酯-A 复合材料表现出“海岛”结构的微观形态。

c)PGA/聚酯-A 复合材料样条的拉伸强度随着聚酯-A 质量分数的增加先增加后减小,断裂伸长率逐渐提高。聚酯-A 质量分数为 15%时,复合材料表现出最高的拉伸强度,为 89.18 MPa,此时断裂伸长率为 4.21%。聚酯-A 质量分数过高,会导致复合材料出现明显的相分离现象,从而导致力学性能下降。

d)PGA/聚酯-A 复合材料样条的亲水性随着聚酯-A 质量分数的增加而增加,降解速率减慢。聚酯-A 质量分数为 15%时,复合材料样条与水的接触角为 38.42°,在 PBS 溶液中降解 30 d 后质量损失率仅为 4.13%。

本文可为制备兼具高力学性能和低降解速率的 PGA 基复合材料提供理论参考。

参考文献:

- [1] Haider T P, Völker C, Kramm J, et al. Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58(1): 50-62.
- [2] Wang X H. Biodegradable polymers, history tells polymer science's fortune [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2022, 40(5): 431-432.
- [3] Low Y J, Andriyana A, Ang B C, et al. Bioresorbable and degradable behaviors of PGA: Current state and future prospects[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2020, 60(11): 2657-2675.
- [4] Budak K, Sogut O, Sezer U. A review on synthesis and biomedical applications of polyglycolic acid[J]. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27(8): 1-19.
- [5] Nishimura F, Hoshina H, Ozaki Y, et al. Isothermal crystallization of poly(glycolic acid) studied by terahertz and infrared spectroscopy and SAXS/WAXD simultaneous measurements[J]. *Polymer Journal*, 2019, 51(2): 237-245.
- [6] Athanasiou K A, Niederauer G G, Agrawal C M. Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/polyglycolic acid copolymers [J]. *Biomaterials*, 1996, 17(2): 93-102.
- [7] Ulery B D, Nair L S, Laurencin C T. Biomedical applications of biodegradable polymers [J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2011, 49(12): 832-864.
- [8] Chang L F, Zhou Y G, Ning Y, et al. Toughening effect of physically blended polyethylene oxide on polyglycolic acid [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020, 28(8): 2125-2136.
- [9] Niu D, Xu P, Sun Z, et al. Superior toughened bio-compostable poly (glycolic acid)-based blends with enhanced melt strength via selective interfacial localization of in-situ grafted copolymers[J]. *Polymer*, 2021, 235: 124269.
- [10] Pan H W, Wang Y, Jia S L, et al. Biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate)/poly (glycolic acid) films: effect of poly (glycolic acid) crystal on mechanical and barrier properties [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2023, 41(7): 1123-1132.
- [11] Parra M, Moya M P, Rebolledo C, et al. PLA/PGA and its co-polymers in alveolar bone regeneration. A systematic review [J]. *International Journal of Odontostomatology*, 2019, 13(3): 258-265.
- [12] 杨光远,彭三文,王闻,等. 改性凹凸棒土增容 PP/PGA 复合材料及纤维的结构与性能[J]. *塑料工业*, 2022, 50(1): 119-123.
- [13] 姚若兰,李晓莲,杨海亮,等. 聚乳酸热解行为及其机理分析[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 47(6): 799-805.
- [14] Bou-Francis A, Piercey M, Al-Qatami O, et al. Polycaprolactone blends for fracture fixation in low load-bearing applications [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(32): 48940.
- [15] Magazzini L, Grilli S, Fenni S E, et al. The blending of poly(glycolic acid) with polycaprolactone and poly (L-lactide): promising combinations [J]. *Polymers*, 2021, 13(16): 2780.
- [16] 江猛,刘胜峰,孙小杰,等. PGA/PBAT 复合材料抗水解性能研究[J]. *塑料科技*, 2022, 50(7): 32-37.
- [17] Xu P W, Tan S, Niu D Y, et al. Highly toughened sustainable green polyglycolic acid/polycaprolactone blends with balanced strength: morphology evolution, interfacial compatibilization, and mechanism[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(8): 5772-5780.
- [18] Wei L, Ma S Y, Hao M Y, et al. Modifying anti-compression property and water-soluble ability of polyglycolic acid via melt blending with polyvinyl alcohol[J]. *Polymers*, 2022, 14(16): 3375.
- [19] Chen H, Gigli M, Gualandi C, et al. Tailoring chemical and physical properties of fibrous scaffolds from block copolyesters containing ether and thio-ether linkages for skeletal differentiation of human mesenchymal stromal cells [J]. *Biomaterials*, 2016, 76: 261-272.
- [20] Wu H, Wang C, Ning Z, et al. Ultra-toughened poly (glycolic acid)-based blends with controllable hydrolysis behavior fabricated via reactive compatibilization [J]. *European Polymer Journal*, 2022, 181: 111661.
- [21] Shen J N, Wang K, Ma Z, et al. Biodegradable blends of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and polyglycolic acid with enhanced mechanical, rheological and barrier performances [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(43): 51285.
- [22] Zhang Z L, He F T, Wang B, et al. Biodegradable PGA/PBAT blends for 3D printing: Material performance and periodic minimal surface structures[J]. *Polymers*, 2021,

- 13(21): 3757.
- [23] Daranarong D, Techaikool P, Intatue W, et al. Effect of surface modification of poly (L-lactide-co- ϵ -caprolactone) membranes by low-pressure plasma on support cell biocompatibility[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 306: 328-335.
- [24] Zhang C M, Lan Q F, Zhai T L, et al. Melt crystallization behavior and crystalline morphology of polylactide/poly (ϵ -caprolactone) blends compatibilized by lactide-caprolactone copolymer [J]. Polymers, 2018, 10(11): 1181.
- [25] 孙苗苗, 孙小杰, 王荣, 等. 扩链剂对 PGA/PBS 共混体系结构及性能的影响[J]. 塑料科技, 2022, 50(4): 5-9.
- [26] Wang R, Sun X J, Chen L L, et al. Morphological and mechanical properties of biodegradable poly (glycolic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends with in situ compatibilization [J]. RSC Advances, 2021, 11(3): 1241-1249.
- [27] Niu D, Li J, Xu P, et al. High-performance and durable fibrous poly (glycolic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends by reactive compatibilization and solid-state drawing[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 210: 110293.
- [28] Wang K, Shen J N, Ma Z, et al. Preparation and properties of poly(ethylene glycol-co-cyclohexane-1,4-dimethanol terephthalate)/poly glycolic acid (PETG/PGA) blends[J]. Polymers, 2021, 13(3): 452.
- [29] Yang F, Zhang C L, Ma Z R, et al. In situ formation of microfibrillar PBAT in PGA films: an effective way to robust barrier and mechanical properties for fully biodegradable packaging films[J]. ACS Omega, 2022, 7(24): 21280-21290.
- [30] Niu D, Xu P, Li J, et al. Strong, ductile and durable Poly (glycolic acid)-based films by constructing crystalline orientation, entanglement network and rigid amorphous fraction[J]. Polymer, 2023, 264: 125532.
- [31] Garkhal K, Verma S, Jonnalagadda S, et al. Fast degradable poly (L-lactide-co- ϵ -caprolactone) microspheres for tissue engineering: Synthesis, characterization, and degradation behavior[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2007, 45(13): 2755-2764.
- [32] Aghdam R M, Najarian S, Shakhesi S, et al. Investigating the effect of PGA on physical and mechanical properties of electrospun PCL/PGA blend nanofibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(1): 123-131.
- [33] Chen S L, Zhang X, He M Y, et al. Degradation of PGA, prepared by reactive extrusion polymerization, in water, humid, and dry air, and in a vacuum [J]. Journal of Materials Research, 2020, 35(14): 1846-1856.
- [34] Samantaray P K, Little A, Haddleton D M, et al. Poly (glycolic acid) (PGA): A versatile building block expanding high performance and sustainable bioplastic applications[J]. Green Chemistry, 2020, 22(13): 4055-4081.
- [35] Zhu Y H, Wang Z L, Li L L, et al. In vitro degradation behavior of a hydroxyapatite/poly (lactide-co-glycolide) composite reinforced by micro/nano-hybrid poly (glycolide) fibers for bone repair [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 5(44): 8695-8706.

(责任编辑:张会巍)