复合材料学报 第19卷 第4期 8月 2002年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 19 No. 4 August 2002

文章编号: 1000-3851(2002)04-0101-05

生物可吸收性甲壳素纤维增强聚(ε-己内酯)复合材料的动态流变特性研究

杨安乐, 吴人洁, 孙 康
(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

摘 要: 用短切甲壳素纤维增强聚(ε-己内酯)(PCL)制备出新型生物可吸收复合材料,通过高级流变扩展系统(ARES)对不同纤维含量(C_f)的复合材料熔体进行了动态流变特性的研究。结果表明:纤维含量的增加可以明显提高复合材料熔体的复数模量(G^*)和复数粘度(Z^*)。当 C_f 从45%增加到55%时,复合材料熔体在低频区出现了明显的类似于力学性能的"屈服行为",即 G^* 不再随频率的改变而变化,同时材料的弹性(G')要明显高于粘性(G'')。这种行为可能与纤维在熔体内形成刚性的粒子网络有关,对材料的加工成型不利。从双对数坐标下的 $G'\sim G''$ 曲线和 $Z''\sim Z'$ 来看,纤维的加入明显提高了熔体的弹性,延长了熔体的主松弛时间。

关键词: 复合材料; 甲壳素纤维; ε-己内酯; 动态流变
中图分类号: TB331 **文献标识码:** A

DYNAMIC RHEOLOGICAL BEHAVIORS OF THE BIOABSORBABLE CHITIN FIBER REINFORCED PCL COMPOSITE

YANG An-le, WU Ren-jie, SUN Kang
(State Key Lab of Metal Matrix Composite, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: A novel bioabsorbable composite was prepared from chitin fiber reinforced PCL matrix, and the ARES was used to study the dynamic rheological behaviors of the composite melts. The increase of C_f obviously enhanced the complex modulus and complex viscosity. And when C_f was increased from 45% to 55%, the G^* curve showed the obvious 'yielding behavior' like the mechanical properties, that was to say, the G^* had no variation with the change of frequency in a wide range. Moreover, the elasticity (G') was over that of viscidity, which might be contributed to the formation of the 'network of fiber particle', and might result in a disadvantage for processing. For the $G'\sim G''$ plots and $Z''\sim Z'$, the reinforcement of fiber increased the elasticity, prolonged the mail relaxation time, and widened the relaxation spectrum of the melts.

Key words: composite materials; chitin fiber; ε-caprolactone; dynamic rheological behaviors

聚(ε-己内酯)(PCL)是一种分子链比较柔顺的线性聚酯,结晶度高,非极性比聚羟基乙酸(PGA)、聚乳酸(PLA)更强,具有更高的疏水性,有报道表明其降解速率很慢[1]。但由于其熔点较低,仅有60℃,模量又很低,因此很难直接用作结构材料。用纤维对PCL进行改性,从而提高其力学性能和热机械性能,目前仅限于用可降解玻璃纤维增强PCL制成的复合材料[2]和用粘胶纤维增强的复合材料[3]。甲壳素是一种生物相容性优良的天然高分子,可以在体内由溶菌酶缓慢降解成糖类而被人体吸收[4,5],具有很好的药理效果,所以常常用来制备胃药、抗肿瘤药物,营养添加剂等。同时甲壳素可以用湿法纺丝的方法制成纤维,用作手术缝合线、伤口敷料,具有很好的临床效果[6]。甲壳素除纤维具有上述优良的生物相容性和生物降解性外,还有适当的强度和模量,而且目前国外已有研究报道可以通过改变工艺和对原

收稿日期: 2000-11-07; 收修改稿日期: 2001-05-11
作者介绍: 杨安乐(1974),男,博士研究生,主要从事生物医用材料及功能复合材料方面的研究。

料改性来进一步提高纤维强度。因此用它来增强 PCL, 将可以得到优良的生物相容性的生物医用复合材料, 并将在生物医学领域有广泛用途。

笔者就是用国产短切甲壳素纤维来作增强剂, PCL 作树脂基体, 并添加丁酰化甲壳素(CB)作为增容剂来制备复合材料, 同时研究纤维含量的改变对动态流变性能 ARES 的影响, 为这种复合材料的进一步改性和应用奠定基础。动态流变特性是在小应变且不破坏材料内部结构情况下进行的测试, 可以得到材料在熔融状态下的动态储能模量 G′、损耗模量 G″以及粘度 Z* 随频率变化的曲线, 反映了材料在时间场下的响应, 但同时由于频率对应着静态测试时的剪切速率, 因此可以近似地认为是不同剪切速率下的材料的熔体行为。

1　原材料和实验方法

1.1　原材料

甲壳素纤维, 中国纺织大学提供。PCL, 分子量 8 万; 丁酰化甲壳素(CB), 本实验室自制, 各自的作用如前所述。

1.2　复合材料的制备

将 PCL、甲壳素纤维、CB 按一定比例放入在 Hakke 流变仪所带的布拉本德共混器中, 在一定温度下混合到扭矩平衡为止, 然后在模具中压成片材, 最后根据不同的实验要求裁成样品。其中, 试样编号分别为: PCL + CB: 纯 PCL 基体 + 5% CB; PCL15: 15% 甲壳素纤维 + 5% CB + 80% PCL; PCL35: 35% 甲壳素纤维 + 5% CB + 60% PCL; PCL45: 45% 甲壳素纤维 + 5% CB + 50% PCL; PCL55: 55% 甲壳素纤维 + 5% CB + 40% PCL

1.3　实验方法

流变仪测试, ARES(高级流变扩展系统)上进行, 先进行应变扫描, 确定线性区, 然后在 100 ℃下再进行频率扫描。

2　结果与讨论

如图 1 所示复合材料熔体在 100 ℃时的动态流变测试时, 复数模量和复数粘度随频率的关系曲线。在双对数坐标下, PCL 基体的 G^* 随着频率的减小而减小, 在低频时呈线性降低趋势; 同时复数粘度在低频时保持不变, 高频时有所减小。根据 Cox-Merz 原理, 高分子熔体在动态测试得到的 $Z^*(k)$ 与静态测试得到的 $Z(V)$ 关系如下[7]:

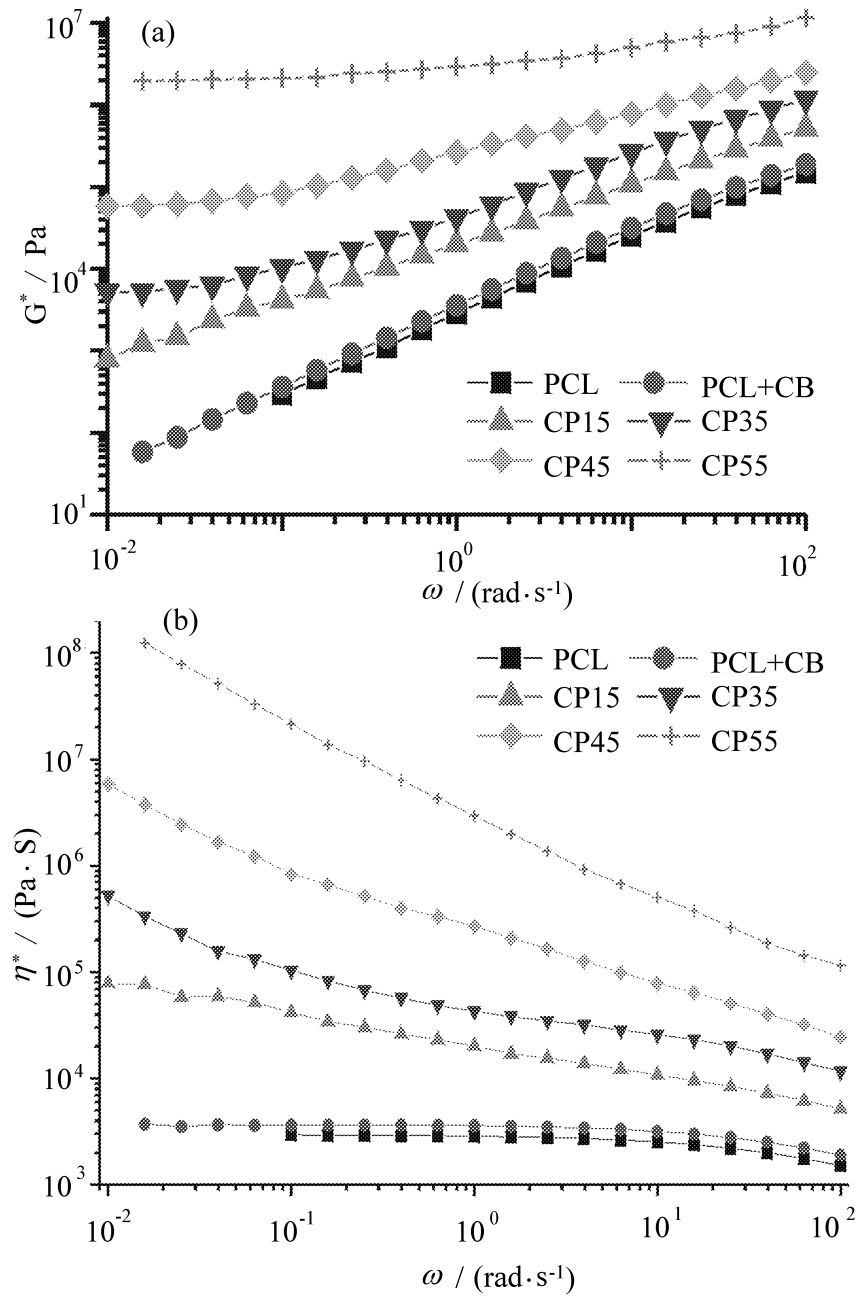

图 1　不同纤维含量复合材料熔体的复数模量、复数粘度～频率曲线

Fig. 1　G^*, Z^* ～ frequency curves of the composite melts at 100 ℃ with the variation of chitin fiber content

$$Z^*(k) = Z(V)\ (\text{当 } k = V \text{ 时})$$

这样得到的动态曲线就可以完全和静态的曲线对应起来, 在低频时, PCL 熔体呈牛顿流体行为(粘度不随频率改变), 然而在高频时随着频率的升高而呈现出假塑性流体行为。粘度线性地降低, 对应的模量-频率曲线在低频时线性降低, 即是牛顿流体。加入 5 % 的丁酰化甲壳素后, 熔体的粘度、模量-频率曲线与纯基体的曲线形状相似, 在低频时为牛顿流体, 高频时为假塑性性流体。

当 PCL 基体用甲壳素纤维增强后, 发现熔体的 G^* 不但明显提高了, 而且与频率的依赖性也减弱了。随着纤维含量的增加, G^* 不断提高, 提高的幅度与 C_f 密切相关。当 C_f 从 15 % 增加到 35 % 时, 复数模量的提高幅度一般, 当 C_f 在 45 % 时, 复数模量在低频区时随着频率的减小变化较小。当 C_f 为 55 % 时, 复数模量大幅度提高, 同时从更高的频率开始,

复数模量就不随频率的减小而变化了, 出现了平台区, 这时熔体表现出很高的弹性。

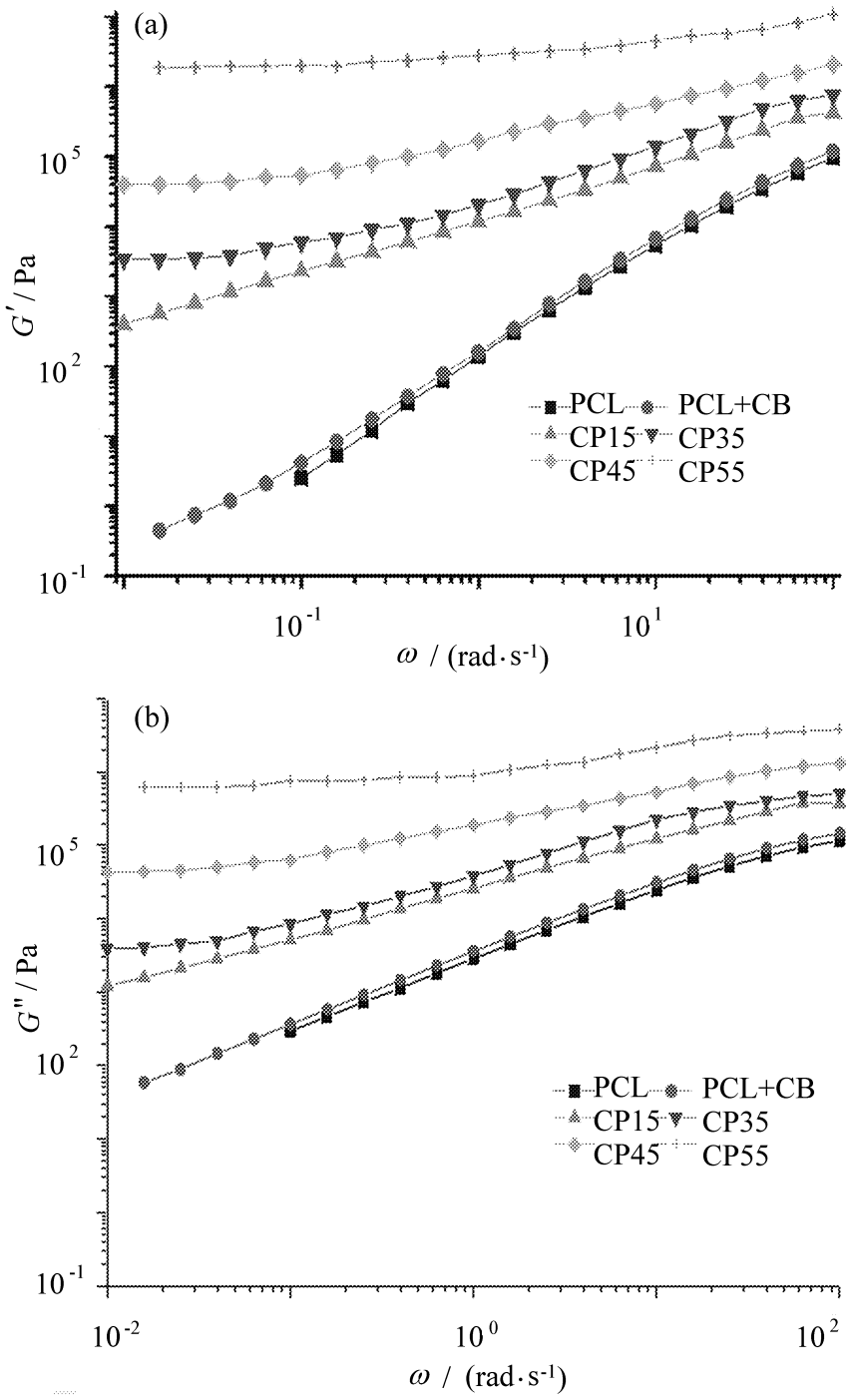

图 2 不同纤维含量复合材料熔体的 G′, G″的频率依赖性

Fig. 2 G′, G″～ frequency curves of the composite melts at 100 ℃ with the variation of C_f

从动态储能模量 G′和损耗模量 G″的频率依赖性曲线(图 2)上来看, 线性高分子量 PCL 表现出典型的线性高分子熔体的粘弹性行为, 在低频区 G″∝k, G′∝k^2, 到达了流体状态(末端流动区), 然而由于测试频率范围有限, 在 G″曲线上并没有出现 G''_{max}, 同时也没有出现 G′的平台, 这些都是到达高弹态的特征。加入甲壳素纤维后, 明显地改变了 PCL 末端流动区的特征, 流动区的弹性性能比粘性性能受到更大的影响(对比 G′, G″与频率的关系), G′提高的幅度比较大。加入 15 % 的纤维后, G″提高了, 但曲线的斜率却没有明显的变化, G′比前者有更明显的提高, 但体系在低频区还是以 G″为主, 这表明 15 % 的纤维含量虽然增加了材料的弹性行为, 但对于 PCL 熔体的低频区流动行为影响不是很大。当纤维含量增加至 35% 时, 在低频区 G′, G″的斜率更小了, 这表明材料已经远离了末端流动区。纤维的继续增加使得低频区越来越偏离流动区, 即使纤维含量为 45% 时(CP45), 在低频区还是 G″大于 G′, 材料还处于粘流态; 但当纤维含量为 55% 后(CP55), 这时在整个测试频率范围内, G′大于 G″, 表明材料以粘弹态为主, 同时在低频时, G′, G″都不随频率变化, 表明在测试的范围内出现了一个低频平台, 平台的出现无疑是由于纤维的存在引起的, 纤维联合起来形成了立体的网状结构。从物理学的角度来看, 低频平台区对应的是屈服点[8]。换言之, 当外力小于屈服点应力时, 网状结构体系整体不显示流动行为, 仅表现出弹性, 仅当外力超过屈服应力后, 体系才会流动。同时, 屈服点对应着低频平台区相应的屈服应力, 这可以与体系的松弛机理关联起来, 立体网络结构的松弛则对应着很长的时间。因此, 对于 CP35, CP45 样品来说, 低频区模量的斜率逐渐减小与 CP55 的相似, 可以推测出, 在更低的频率可能也会出现模量的平台现象, 只是由于测试频率的范围有限而没有得到。如果这样, 很明显由于纤维含量的增多而使得储能模量的平台向高频区推移, 同时平台的高度也在增大, 这与 Y. Yanovsky 等人[8]的研究结果相吻合。

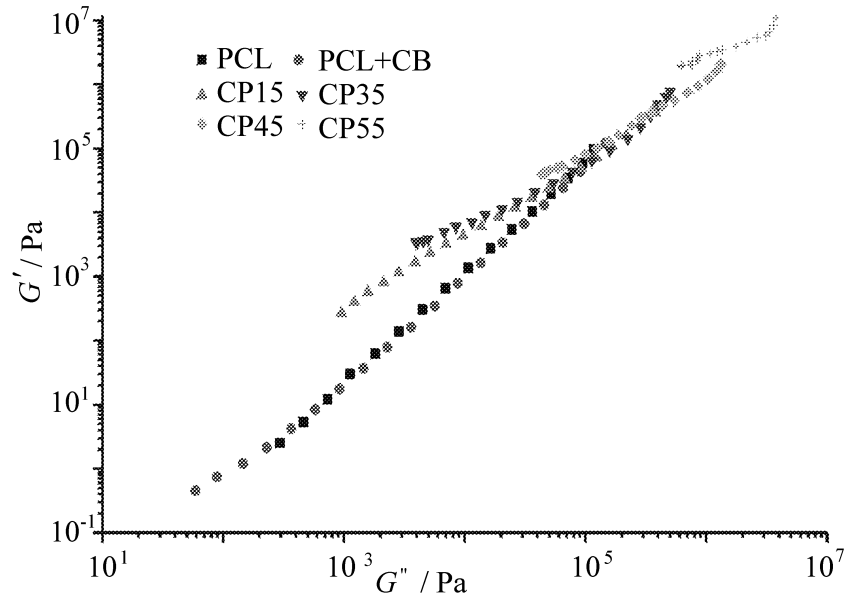

图 3 不同纤维含量复合材料熔体的 G′vs G″曲线

Fig. 3 G′vs G″plots of the composite with the change of C_f

对于浓悬浮液体系, 其流变行为都有明显的屈服现象, 在图 2 中表现出来就是弹性储能模量和损耗模量都不随频率的变化而变化, 这时材料具有很小的粘性, 而只呈现出弹性行为, 同时流动场所施加的应力必需超过平台区的应力时熔体才会流动, 这主要是由于悬浮液中粒子之间的相互作用引起的。因为当粒子含量较高时, 粒子之间不可避免地相互

接触甚至形成粒子网络,要想让熔体流动,就必须破坏粒子的网状结构,而要破坏该网状结构,剪切力就需要超过一定的的临界值才成。这将大大影响复合材料熔体的流变性能,使得当材料受到外加剪切力时,由于网络具有协同抑制流动的性质,因此将会使体系的粘度大大提高,这将不利于加工成型。

图 3 示出的双对数坐标下的 G′, G″曲线可以用来很好地研究纤维的加入对于复合材料熔体粘弹性能的影响,其中低模量区对应的是低频区的数据。可以看出,没有加纤维的 PCL 以及含 CB 粒子的体系表示成一条很好的直线形式,直线的斜率接近 2,这是典型的均相高分子熔体的粘弹性行为。当加入短切的甲壳素纤维后,高频区模量的数据还呈现出相近的斜率,但低频区对应的数据则发生了偏离。这时对于同样的损耗模量,储能模量随着纤维的加入而提高了。随着纤维含量的增多,模量变化得越来越小,斜率也在逐渐减小,因而低频区拖出的尾巴越来越短。可以看出纤维的加入明显得提高了弹性储能模量。当纤维含量增加到 55% (CP55)后,模量变得更高,但曲线也变得更短。同时曲线在低频区拖出的尾巴表明复合材料两相之间的结合力很弱。

图 4 表示用于研究高分子熔体松弛行为的 Kohle-Kohle 图:纯基体表现出一近似于 1/4 的圆弧来,加入 5 % CB 后,圆的半径更大,也更高。这表明两个体系中的松弛时间谱都比较窄。当加入纤维后,发现在测试的频率范围内都表示成一直线状,这说明含纤维体系的松弛时间要更长,需要更长的时间才能达到末端流动区的特征。

图 5 表示出复合材料熔体的损耗因子与频率的关系。可以看出损耗因子随着 C_f 的增加而降低,随着频率的变化不再显著,这表明材料的行为与时间关系不大,即粘弹行为的减小。这主要是由于纤维是一种不熔的刚性高分子,它的加入使得材料中高分子熔体的流动阻力增大,粘弹响应性减小;同时由于甲壳素分子与 PCL 分子没有很好地浸润,相互作用很小,使得两相界面间结合比较差,因此少量纤维的加入就对复合材料熔体的粘弹性能有了很大地影响。

3 结　论

通过动态流变性能测试,得出以下结论。

(1) 纤维的加入,可以明显提高材料的弹性,使其到达流动态的松弛时间变长,松弛谱变宽。

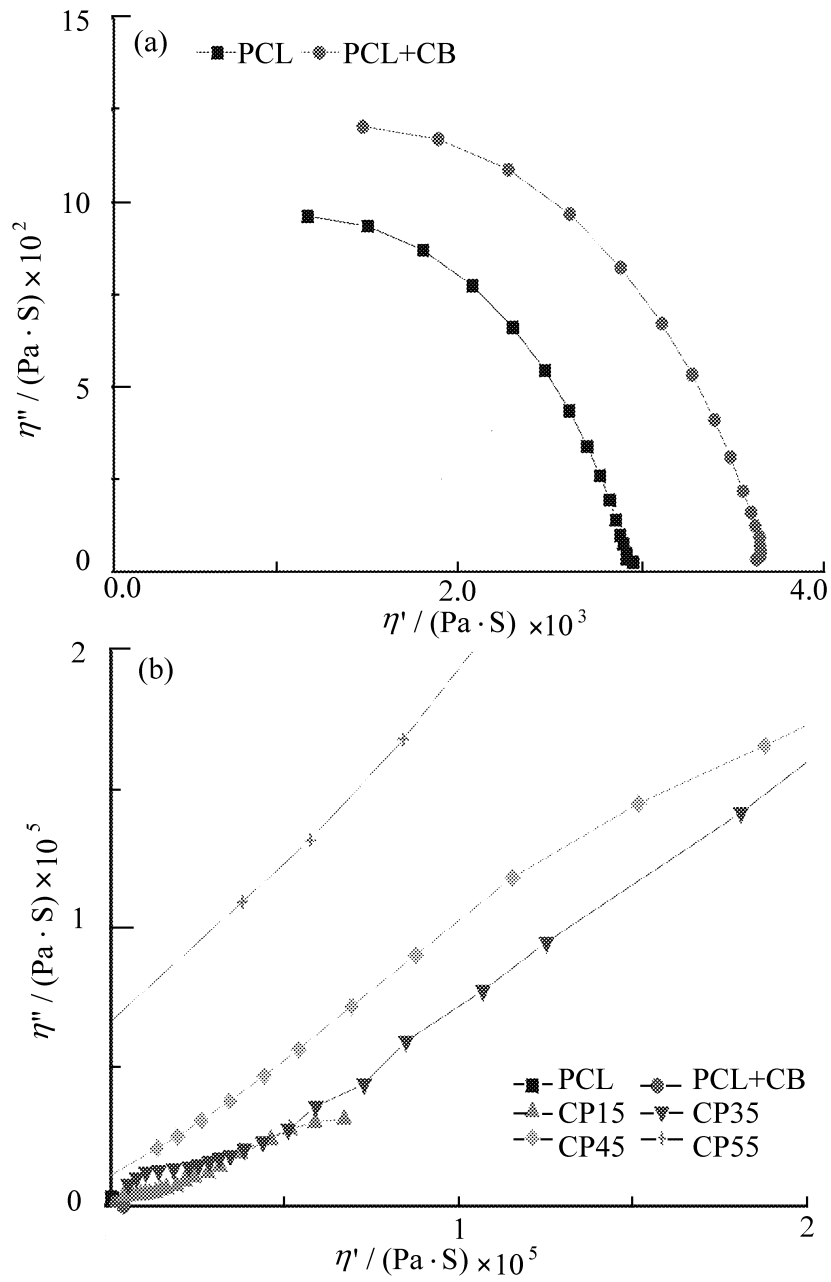

图 4　不同纤维含量的损耗粘度～动态粘度关系曲线

Fig. 4　Loss viscosity vs dynamic viscosity plots for the composite melts with the variation of C_f

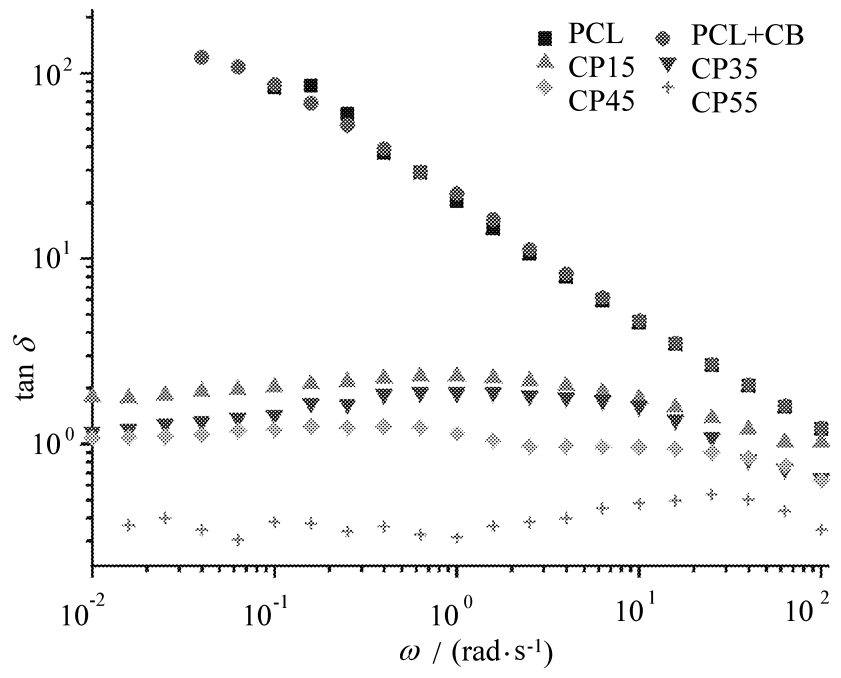

图 5　不同纤维含量复合材料熔体的损耗因子的频率依赖性关系

Fig. 5　Loss factor ～ frequency plots of the composite melts at 100 ℃ with the variation of C_f

(2) 在纤维含量为 45 % 时,复合材料低频时还

有明显的流动行为; 但当纤维含量为 55 % 时, 复合材料熔体出现比较明显的屈服行为, 这时呈现粘弹性固体性质, 对成型加工不利。

参考文献:

[1] 杨安乐, 孙 康, 吴人洁. 聚己内酯的合成、改性和应用研究进展 [J]. 高分子通报. 2000 (2): 52- 57.

[2] Lowry K J, Hamson K R, Bear L, et al. Polycaprolactone / Glass Bioabssorbable Implant in a Rabbit Humerus Fracture Model [J]. J Biomed Mater Res, 1997, 36(3): 536.

[3] Corden T J, Jones I A, Rudd C D, et al. Initial development into a novel technique for manufacturing a long fibre thermoplastic bioabsorbable composites: in-situ polymerization of poly(X-caprolactone) [J]. Composites: part A, 1999, 30(4): 737- 746.

[4] Muzzarelli R A A. Chitin in Nature and Technology [M]. New York: Plenum Press. 1980. 100- 140.

[5] 夏文水. 陈洁甲壳素合壳聚糖的化学改性及其应用 [J]. 无锡轻工业学院学报. 1994, 13(2): 162- 169.

[6] 吴清基. 甲壳素与壳聚糖纤维 [J]. 高技术纤维通讯. 1998, 19(2): 3- 10.

[7] Nelsen L E. 聚合物流变学 [M]. 范庆荣, 宋家琪译. 北京: 科学出版社. 1983. 150- 201.

[8] Yanovsky Y G. Polymer Rheology: Theory and Practice [M]. UK: Chapman & Hall. London, 1993. 212- 222.