

嵌段共聚物PLA-b-PEG-b-PLA超薄膜形貌的分子量依赖性

Molecular Weight Dependence of PLA-b-PEG-b-PLA Morphology in Ultrathin Films

秦刚¹, 范利丹²⁽¹⁾, 孙壮志³ Qin Gang¹, Fan Lidan²⁽¹⁾, Sun Zhuangzhi³

1 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454001

2 河南理工大学土木工程学院, 河南 焦作 454001

3 桂林理工大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004

1 School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454001, China

2 School of Civil Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454001, China

3 College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

● 摘要: 利用原子力显微镜(AFM)研究了4种分子量的嵌段高分子PLA-b-PEG-b-PLA超薄膜的晶体形貌。结果表明: PEG嵌段的引入可明显改善PLA的结晶能力; 随着PEG含量的增加, 嵌段共聚物的结晶能力逐渐增强, 片晶厚度逐渐增大; PLA-b-PEG-b-PLA超薄膜结晶过程中易出现去润湿现象, 且随着PEG含量的增加, 去润湿孔径逐渐增大。

● Abstract: The crystal morphologies of four molecular weights of PLA-b-PEG-b-PLA in ultrathin films were investigated by atomic force microscope (AFM). The results show that: firstly, the introduction of PEG segment can obviously improve the crystallization ability of PLA; secondly, the increase of PEG content in PLA-b-PEG-b-PLA leads to rise of crystallization ability and lamellar thickness; finally, the dewetting phenomenon takes place more easily during the process of PLA-b-PEG-b-PLA crystallization in the ultrathin films, and the dewetting aperture increases with the increasing PEG content.

● 关键词: PLA-b-PEG-b-PLA; 超薄膜; 片晶厚度; 去润湿

● 中图分类号: TQ323.4 ● 文献标识码: A

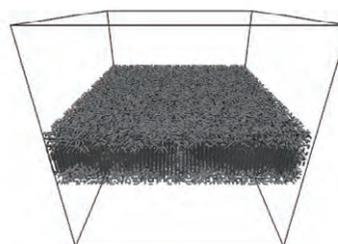
● Key words: PLA-b-PEG-b-PLA; Ultrathin films; Lamellar thickness; Dewetting

高分子可作为药物的载体,在控释领域发挥着重要的作用。脂肪族聚酯类可降解高分子,如聚乳酸(PLA)^[1]、聚己内酯(PCL)^[2]等,因其具有良好的生物相容性而引起广泛关注,但同时具有一些缺陷,如疏水性、力学强度差等,从而限制了其在医学领域的进一步应用。而利用亲水性的聚乙二醇(PEG)与脂肪族聚酯进行共聚,制备具有两亲性的二嵌段^[3-4]或三嵌段^[5]共聚物,可同时改善材料的相容性、亲水性并提升材料的降解速率。

嵌段共聚物具有诸多特殊的物理性质,它的玻璃化转变温度(T_g)由温度较低的聚合物段决定,而软化点则由温度较高的聚合物段决定,因而整体处于温度范围较宽的高弹态中,即链段可自由运动,由此其结晶温度范围较宽,可形成多种结晶形貌以及晶体结构。

利用原子力显微镜(AFM)观察高分子超薄膜晶体是现今分析高分子复杂结晶过程以及结晶形

貌的主要手段。在超薄膜中,高分子相对于固体基底具有特定的取向结构,即分子链垂直于基底和平行于基底两种,分别称为Flat-on晶体和Edge-on晶体^[6],如图1所示。由此通过AFM可确定分子链的取向以及观察晶体形貌,通过图像信息可进一步得到片晶厚度以及分析高分子超薄膜晶体的生长过程。一般情况下,形成的Edge-on晶体呈现为线型针状形貌,此时分子链平行于基底,如图1(b)所示;形成的Flat-on晶体则呈现为树枝状或者近似的圆形,如图1(a)所示。



(a) Flat-on晶体模型



(b) Edge-on晶体模型

▲ 图1 超薄膜晶体模型

Fig.1 Polymer crystal models in the ultrathin films

分子量是影响高分子超薄膜晶体形貌的主要因素之一。随着分子量的增大,端基占比下降,即与基底的作用力降低,由此形成的晶体由Flat-on向Edge-on转变。另一方面,分子量同时影响着晶体生长的两大控制因素:表面成核和扩散^[6-8]。在分子结晶时,当扩散速率小于成核速率时,扩散速率决定了整体的结晶速率,被称为扩散限制(DL)机理,晶体形貌为树枝状;当扩散速率大于成核速率时,成核速率决定了整体的结晶速率,被称为成核限制(NL)机理,晶体形貌为近似的圆形。分子量增大,导致分子链缠结增加,继而减缓扩散速率,使晶体生长的控制因素逐渐向DL发展,晶体形貌由圆形向树枝状发展。

本实验选用4种不同分子量的PLA-b-PEG-b-PLA作为研究对象,通过AFM系统分析了嵌段高分子超薄膜形貌的分子量依赖性,旨在为嵌段高分子结晶理论提供更多有价值的实验以及指导。

1 实验部分

1.1 主要原料

二氯甲烷,分析纯,天津市德恩化学试剂有限公司。

三嵌段共聚物PLA-b-PEG-b-PLA,生产厂家均为济南岱罡生物工程有限公司,各段分子量及分子量比例见下表。

试样编号	PLA-b-PEG-b-PLA中各段分子量			PLA-b-PEG-b-PLA中分子量比例(PEG:PLA)
	PLA	PEG	PLA	
B1	1000	10000	1000	5:1
B2	25000	10000	25000	1:5
B3	9000	2000	9000	1:9
B4	95000	6000	95000	1:32

PLA, 纺丝级,4032D, 自然降解, 美国Nature Works公司。

PEG, 数均分子量10 000, 两端端基均为羟基, 加拿大Polymer Source公司。

二氯甲烷, 分析纯, 中国国药试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

原子力显微镜(AFM), CSPM-5500, 广州本原纳米仪器有限公司;

台式匀胶机, KW-4A, 中国科学院微电子研究所。

1.3 样品制备

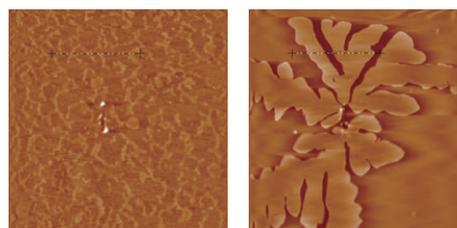
将样品配置成0.5 mg/ml的二氯甲烷溶液,而后将3~5滴溶液滴于云母表面,并立即用台式匀胶机以2 000 r/min的速度旋涂60 s,而后真空干燥6 h,最后用AFM扫描超薄膜形貌。

1.4 AFM仪器及测试

AFM是通过样品表面与针尖的相互作用力获得表面信息的,一般同时可得到高度形貌图与相图^[9-10]。本实验采用轻敲扫描模式,选用Tap150AI-G型轻敲式针尖,探针的共振频率典型值为150 kHz,弹性参数为5 N/m,针尖曲率小于10 nm。仪器压电陶瓷的扫描范围为16.7 μm \times 16.7 μm ,实验中扫描图像尺寸均为10.0 μm \times 10.0 μm 。图像分辨率设置为512 pixels \times 512 pixels,扫描频率为2.0 Hz。仪器还配有Imager在线处理软件,为得到高品质的图像信息,将初始图像进行平整化、锐化、去卷曲等处理。

2 结果与讨论

2.1 PLA与PEG超薄膜形貌分析

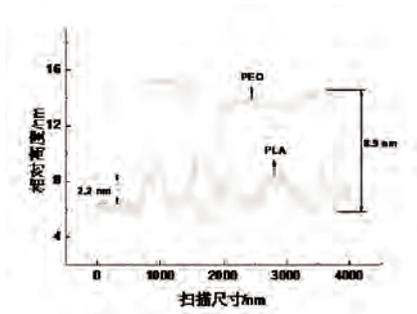


(a) PLA超薄膜

(b) PEG超薄膜

▲ 图2 PLA和PEG超薄膜的AFM高度图

Fig.2 The AFM height images of PLA and PEG ultrathin films

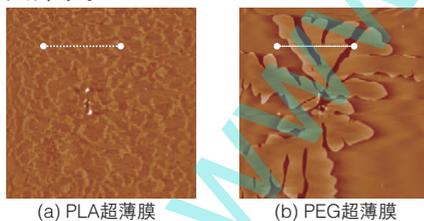


▲ 图3 PLA和PEG超薄膜剖面线以及厚度比较

Fig.3 The thickness and AFM scanning hatched line of PLA and PEG ultrathin films

图2分别为PLA与PEG超薄膜的AFM高度图。如图2(a)所示, PLA超薄膜表面较不平整, 没有规则的形貌特征; 而PEG超薄膜表面平整(图2(b)), 如前所述, PEG生长了Flat-on晶体。为了进一步分析样品, 对表面随机地进行了高度测量。如图3所示, PLA超薄膜的高度剖面线较不规则, 平均高度仅有2.2 nm, 这显然低于最小的片晶厚度值, 由此可以说明PLA结晶能力极弱, 此时以无定形态存在; 而PEG超薄膜剖面线较PLA要规则得多, 平均厚度约为8.9 nm, 与其他研究者的分析结果一致^[9-10]。另一方面, 如图3中PEG高度线所示, PEG片晶厚度较为均一, 说明其结晶能力较强, 形成的晶体较为完善。

为了分析时间因素对于结晶的影响, 对PLA和PEG超薄膜进行了12 h退火等温处理(退火温度分别为100℃和20℃), 退火温度均高于玻璃化温度(T_g), 而后进行AFM扫描并随机进行剖面线高度测量, 如图4和图5所示。



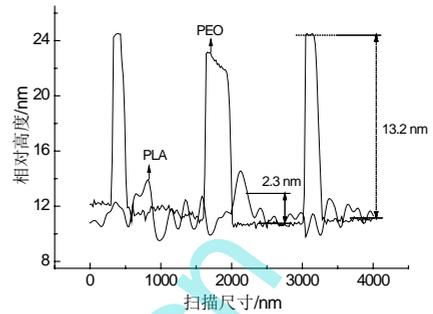
(a) PLA超薄膜 (b) PEG超薄膜

▲ 图4 室温等温24 h后PLA和PEG的超薄膜

Fig.4 The ultrathin films of PLA and PEG after annealing at room temperature for 24 h

从图4可以看出, PLA超薄膜表面仍然较为粗糙且无规则; 而PEG则发生了非常明显的变化, 原来的树枝状片晶变成了长条的带状。对图4进行随机高度测量, 如图5所示, 发现PLA超薄膜厚度几乎没有变化, 仅为2.2 nm, 仍低于最小片晶厚度, 说明PLA在超薄膜中易以无定形态存在。而PEG厚度增加至13.2 nm, 这说明PEG超薄膜片晶发生了明显的增厚行为^[7]。即高分子晶体时常处于亚稳态, 随

着等温时间的延长, 逐渐向热力学性质更加稳定的厚片晶转变, 且在超薄膜中, 增厚点一般发生在片晶边缘, 因而最终形成了轮廓状片晶形貌^[7]。

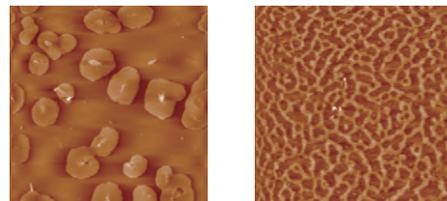


▲ 图5 退火后的PLA和PEG超薄膜剖面线以及厚度比较

Fig.5 The thickness and AFM scanning hatched line of PLA and PEG ultrathin films after annealing

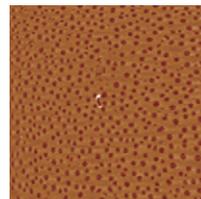
综上所述, PLA结晶能力较差, 这与其 T_g 偏高(约60℃)和分子间作用力大等因素有关。由于其 T_g 较高, 当由二氯甲烷析出后无法迅速结晶而直接以无定形态存在, 当在 T_g 以上进行长时间退火后, 由于分子间作用力较大, 仍无法形成晶体, 由此可知, PLA结晶能力较差。而PEG则具有极强的结晶能力以及晶体优化能力, 当其由溶剂析出以及退火后均发生了晶体生长行为。

2.2 PLA-b-PEG-b-PLA超薄膜形貌分析

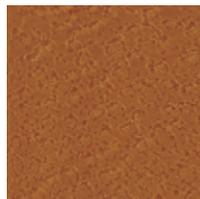


(a) PLA(1000)-b-PEG(10000)-b-PLA(1000)

(b) PLA(25000)-b-PEG(10000)-b-PLA(25000)



(c) PLA(9000)-b-PEG(2000)-b-PLA(9000)



(d) PLA(95000)-b-PEG(6000)-b-PLA(95000)

▲ 图6 4种嵌段共聚物超薄膜的AFM高度图

Fig.6 AFM height images of four kinds of PLA-b-PEG-b-PLA in ultrathin films

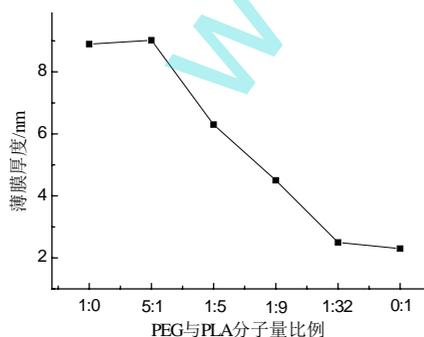
利用AFM扫描4种分子量(PEG与PLA比例分别为5:1、1:5、1:9和1:32)的PLA-b-PEG-b-PLA超薄膜, 如图6所示。从图6可以看出, 当PEG与PLA比例分别为5:1、1:5和1:9时, 均可形成较为完善的Flat-on

晶体; PEG与PLA比例为5:1时可形成圆滑的晶体形貌, 比例为1:5时形成了类树枝状晶体, 比例为1:9时形成了具有规则孔洞的晶体形貌。另外, 图6(d)为PEG与PLA比例为1:32的超薄膜形貌图, 图中颜色对比不明显, 表明位置的高低变化不大, 即结晶程度极小, 与PLA类似(如图4(a)所示)。

首先, 嵌段共聚物中若某种分子在量上占据绝对优势, 则与其均聚物性质类似, 如B1(PEG与PLA比例为5:1)主要体现PEG的性质, 易形成规则的Flat-on晶体。同时, B4(PEG与PLA比例为1:32)主要体现PLA的性质, 易以无定形态结构存在。而当PEG占比适量时(PEG与PLA比例为1:9和1:5), PEG相当于充当了嵌段共聚物的增塑剂, 有效地降低了PLA分子间作用力, 提升PLA分子的结晶能力, 故B2和B3均能形成晶体, 如图6(b)与(c)所示。

其次, B1超薄膜具有类似圆形的形貌, 如图6(a)所示, 这说明晶体生长受NL控制; 而PEG样品形成了树枝状晶体, 说明晶体生长受DL控制。这主要是由于嵌段共聚物两端为PLA段分子, 而在成核过程中端基作用非常重要, 因为PLA分子结晶能力较差, 而共聚物两端的PLA分子限制了端基部分形成晶体, 由此降低了成核速率, 故由PEG的DL控制转变为B1嵌段分子的NL控制。而B2、B3和B4均出现了去润湿现象, 形成了连续的具有孔洞的晶体形貌, 这是溶剂挥发过程中发生的结晶以及去润湿作用相互竞争的结果(具体分析见2.3)。

随后进行了随机的高度测量, 薄膜厚度(片晶厚度或无定形层厚度)随分子量比例变化如图7所示, 图中包括PEG与PLA超薄膜厚度, 分别用PEG与PLA比例为1:0和0:1代表。



▲ 图7 各试样的平均厚度

Fig.7 The average thickness of all the samples in ultrathin films

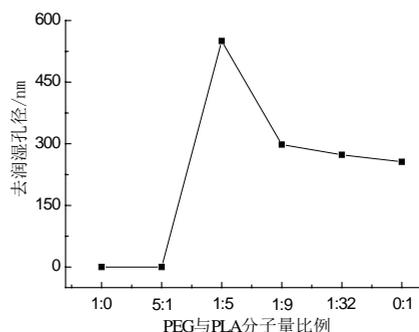
从图7可以看出, 薄膜厚度随着嵌段分子中PEG含量的减少呈现了逐渐下降的趋势, 当PEG含

量较大时(PEG与PLA比例为5:1), 基本体现了PEG均聚物的结晶行为, 超薄膜厚度几乎一致; 而PLA含量较大时(PEG与PLA比例为1:32), 与PLA均聚物结晶性质无异。其间, 膜厚度随着PEG含量的减少而逐渐降低, 由此, 可通过嵌段分子中PEG的量来控制薄膜厚度, 以达到进一步功能化的目的。

2.3 分子量对去润湿孔径的影响

利用溶液旋涂制备薄膜, 由于溶液与基底的亲和作用(即润湿作用)而致使溶液铺展形成比表面逐渐增大的薄膜, 同时在溶剂挥发的过程中, 若高分子发生迅速的结晶相变则可使这种薄膜稳定存在。当高分子结晶速率较慢时, 在溶剂挥发过程中由于高分子自身的表面张力会使其重新聚集隆起, 使局部膜厚明显增大, 即去润湿作用。当形成的去润湿团遇到其他生长的晶体时会发生迅速的结晶行为, 最终形成去润湿孔洞, 如图6(b)、(c)和(d)所示。由此, 可通过是否发生去润湿现象以及去润湿孔径来说明高聚物分子链在薄膜中的受限结晶行为。

图8为各试样薄膜去润湿孔径的尺寸随PEG与PLA比例的变化关系。从图8可以看出, 当PEG含量较大时, 如PEG均聚物以及PEG与PLA比例为5:1的嵌段高分子, 均能够在溶液铺展的阶段形成晶体, 故不发生去润湿现象。而其他试样均发生了去润湿现象, 且去润湿孔径随着PEG含量的降低而逐渐减小, 这可能是由于PLA的引入导致嵌段分子整体结晶能力下降, 在去润湿过程中晶体无法生长或晶体生长十分有限, 由此得到的薄膜去润湿孔径逐渐减小。



▲ 图8 各样品去润湿孔径

Fig.8 The average dewetting aperture of all the samples in ultrathin films

3 结论

(1) PEG在超薄膜中能够形成完善的片晶结构,而PLA在超薄膜中仅能以无定形形态存在。

(2) PEG段可明显提升PLA-b-PEG-b-PLA的结晶能力,且随着PEG在嵌段共聚物中含量的增大,片晶厚度逐渐增大。

(3) PLA-b-PEG-b-PLA在超薄膜中发生去润湿现象,且随着PEG含量的增大,嵌段共聚物的去润湿孔径逐渐增大。

参考文献:

- [1] 蔡晴,张腾,贝建中,等. 生物可降解聚磷酸接枝聚酯共聚物的合成和表征[J]. 高分子学报, 2005(2): 236-239.
- [2] 曹燕琳,尹静波,颜世峰. 生物可降解聚乳酸的改性及其应用研究进展[J]. 高分子通报, 2006(10): 90-97.
- [3] Gan Z H, Jiang B Z, Zhang J. Poly(ϵ -caprolactone)/poly(ethylene oxide) diblock copolymer. I. Isothermal crystallization and melting behavior[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 59(6): 961-967.

- [4] Gan Z H, Jiang B Z, Zhang J. Poly(ϵ -caprolactone)/poly(ethylene oxide) diblock copolymer. II. Nonisothermal crystallization and melting behavior[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 63(13): 1 793-1 804.
- [5] Nojima S, Ono M, Ashida T. Crystallization of block copolymers. II. Morphological study of poly(ethylene glycol)-poly(ϵ -caprolactone) block copolymers[J]. Polymer Journal, 1992, 24(11): 1 271-1 280.
- [6] 马伊锦,马禹,章晓红,等. 薄膜高分子结晶形态及其生长机理研究进展[J]. 高分子通报, 2010(11): 26-35.
- [7] Liu Y X, Chen E Q. Polymer crystallization on ultrathin films on solid substrates[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2010, 254: 1 011-1 037.
- [8] 迟长龙,于翔,宋鹏飞,等. 聚氧乙烯超薄膜等温结晶过程的研究[J]. 塑料科技, 2014, 42(3): 47-50.
- [9] 屈小中,史焱,金熹高. 原子力显微镜在分子领域的应用[J]. 功能高分子学报, 1999, 12(2): 218-224.
- [10] 于翔,王延伟,顾彩虹,等. 聚氧乙烯超薄膜晶体形貌研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(4): 47-50.

行业动态

TEKNOR APEX医用弹性体材料可有效替代PVC

在2014年中国国际医疗设备设计与技术展览会上, Teknor Apex Company宣布,两家全球医疗合同制造商已经证明使用MedalistMD-500系列医用弹性体材料生产的管道兼具方便性和精确性,这种管道可以在挤出期间和挤出后期加工或“下游”加工期间制造,能增强这些PVC替代化合物的适用性。

在此之前,近期的另外两项演示表明Medalist MD-500系列化合物在管道制作中可有效替代PVC。由American Kuhne Inc进行的挤出演示展现了MedalistMD-500系列化合物在生产中甚至高速(超过360 m/min)环境下将尺寸误差控制在极低水平的能力;而Teknor Apex则开发了将基于Medalist的管道黏合到传统连接器的技术(目前正在申请专利)。

据悉,与PVC相比, MedalistMD-500系列管道化合物具有可堪比拟的晶体透明度和机械特性;针对扭结和缩颈锁模可提供与之类似的弹性和阻力;“触感”也十分相似;而且灵活性比PVC高得多,密度大幅度降低。同时,在经过伽玛射线辐射这种最严格的灭菌过程后,产品的热老化色移很小。实际上,与具有相近硬度的PVC

经过伽玛射线辐射并稳定后相比,此系列中具有代表性的化合物MedalistMD-575表现出的热老化色移少70%。

汽车用纳米黏土生物塑料问世

在历时4年之后,欧洲研发团队终于光荣完成一个名为ECOplast的研究项目。该项目旨在为汽车行业研制出可再生的高性能塑料。

日前, ECOplast项目负责人正式对外宣布,一种以PLA(聚乳酸)和纳米黏土为原料的生物基塑料已成功问世。该种塑料专为汽车零部件生产倾心打造。

ECOplast项目于2010年6月正式启动。四年期间,研究人员对PHB(聚羟基丁酸酯)不同种类的混合材料进行研究,并融入各种自然纤维以增强其内在性能。

在一次偶然的材料配备过程中,研究人员发现PLA与纳米黏土的结合能够制造出一种高性能复合塑料。经仔细分析后,专家们表示该种塑料各项性能均符合当前汽车内饰对原料的需求。他们断定,这种生物塑料是理想的车用塑料。

此外, ECOplast研究团队还以玉米长须中的蛋白质为原料,通过特殊工艺研制出了一种名为PBP的人工合成聚合物。而该种材料目前尚处于研究阶段,并未真正上市。

作为欧盟第七框架计划(Seventh Framework Programme)的重要组成部分, ECOplast项目由欧盟委员会全额拨款,由西班牙、葡萄牙、德国、芬兰及荷兰多国科学家共同携手完成。