

## 第二章 等通道转角挤压聚(D,L-)乳酸

聚(D,L-)乳酸是一种生物降解材料, 已经成为医药领域中应用最广泛和最有前景的高分子材料之一。聚(D,L-)乳酸应用骨内固定材料使用时, 出现强度不足的问题, 为提高聚(D,L-)乳酸的机械强度, 本章采用等通道转角挤压工艺对聚(D,L-)乳酸进行增强处理。研究聚(D,L-)乳酸成型工艺参数, 主要包括: 挤出温度、挤出速率、转角次数等。

### 2.1 原始试样的制备

#### 2.1.1 原始试样的确定

试验中, 按照国家标准设定的试样尺寸为  $40 \times 8 \times 2 \text{mm}^3$ 。如图 2-1 所示。

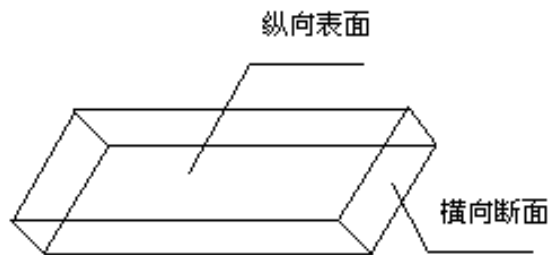


图 2-1 原始试样示意图

Fig.2-1 Schematic of original sample

#### 2.1.2 原始试样压制成型模具设计

压制成型模具如图 2-2 所示, 零件图如图 2-3 所示, 件 1 为凸模, 凹模由件 2 和 3 组成。压制装置零件采用优质碳素钢(牌号 45), 正火热处理, 表面粗糙度  $R_a$  为  $0.8 \mu\text{m}$ 。



图 2-2 压制成型模具

Fig.2-2 Moulding die

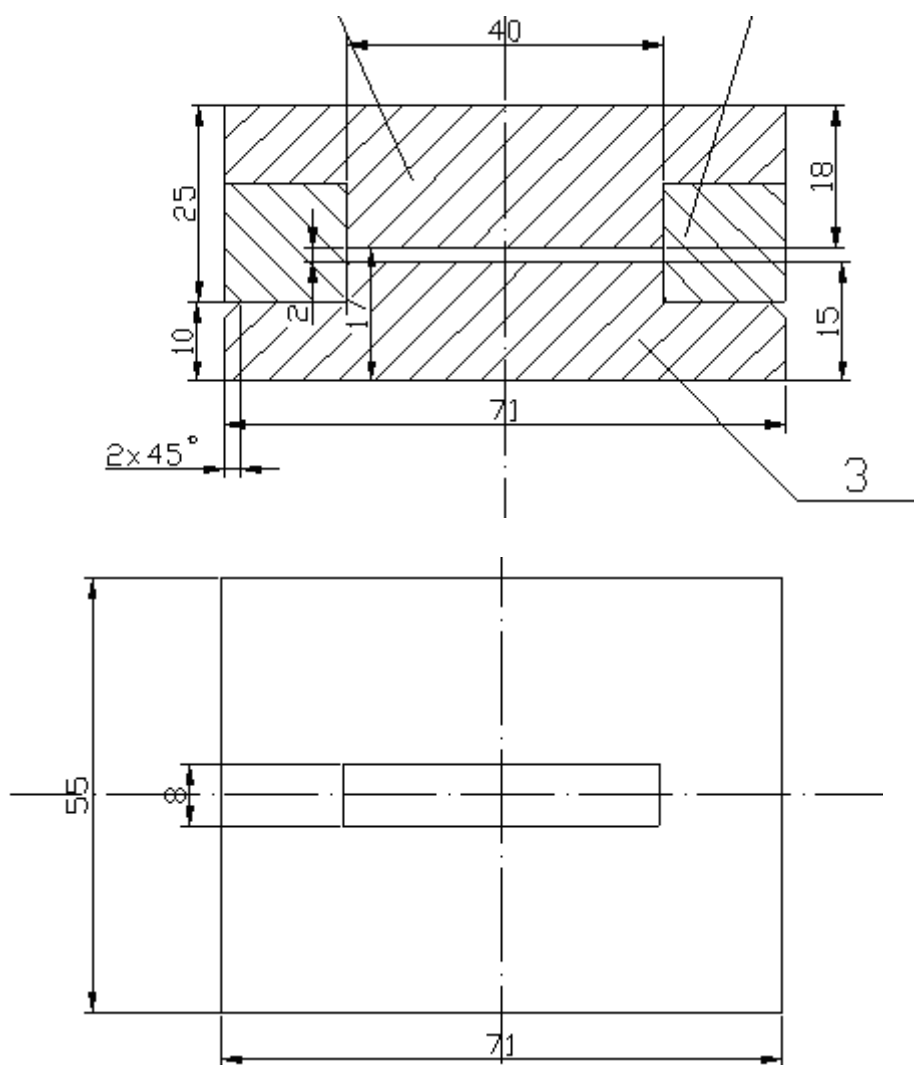


图 2-3 压制成型模具尺寸  
Fig.2-3 Size of moulding die

### 2.1.3 原始试样的制备

#### 2.1.3.1 试验原料及仪器

聚(D, L-)乳酸	(分子量 63 万, 山东济南岱罡生物科技有限公司)
熔融压制模具	(自行研制)
电子天平	(型号 AR3130/C, 奥豪斯国际贸易有限公司)
电热恒温干燥箱	(型号 SY201, 天津三水科技仪器有限公司)
真空干燥箱	(型号 DZF-6051, 上海一恒科技有限公司)

#### 2.1.3.2 试验步骤

- (1) 放入真空干燥箱干燥 3 个小时 (48℃), 通入氮气以防 PDLLA 受热后氧化分解;
- (2) 在电子天平上称重 PDLLA 粉末状材料。
- (3) 控温加热。将恒温箱调到一定的温度, 待恒温箱升到设定温度, 放入压制模具, 保温约 30 分钟, 使压制模具受热均匀;
- (4) 放入原料。待模具受热均匀, 从恒温箱里取出模具, 将事先称好的 PDLLA 材料倒入压制模具, 然后将模具与材料一起放入恒温箱加热, 同时通入氮气以防 PDLLA 受热后氧化分解;
- (5) 合模。PDLLA 加热到熔融状态后取出凸模和凹模, 将凸模放入凹模合上模具;
- (6) 压制成型。合上凸模凹模后, 放到压力机上进行压制, 凸模以一定压制速度挤压保压时间为 15 分钟;
- (7) 取样。待模具降到常温时, 开模取出压制成型的毛坯。

### 2.1.3.3 试验工艺参数

原料质量: 0.90g/个

压制温度: 240℃, 250℃, 260℃, 270℃

熔融加热时间: 15min

压制速度: 平均速度为 0.5mm/sec

### 2.1.4 试样表面质量对比分析

在 PDLLA 加工的过程中, 熔融压制温度是一个很重要的工艺参数, 一方面, 如果压制温度偏低, 聚乳酸熔融不完全, 若延长熔融时间, 成型后试样颜色偏黄, 表面容易出现凹陷, 说明 PDLLA 的收缩率很大, 严重降低试样质量。另一方面如果材料的压制温度偏高, 聚乳酸的降解速度和程度加剧, 导致小分子产物和气泡的出现。

经过反复试验, 发现熔融压制温度在 260℃, 熔融时间为 15min 时, 压制成型的 PDLLA 原始试样表面质量最好, 成型效率与合格率较高。

## 2.2 ECAE 试验

### 2.2.1 ECAE 模具设计

ECAE 模具内要有两个截面相等、以一定角度相交且完全连接的通道, 凸模与通道要配合紧密, 并要求通道内壁光滑, 以提高挤压试样质量, 增加挤压效果<sup>[71,72]</sup>。模具转角一般不小于 90°, 其大小直接影响变形程度, 角度越小, 变形程度越大, 但角度越小, 材料的流动越困难。该模具的作用是对试样进行挤压时, 使其产生大剪切变形, 而不使试样横截面形状和面积发生变化。

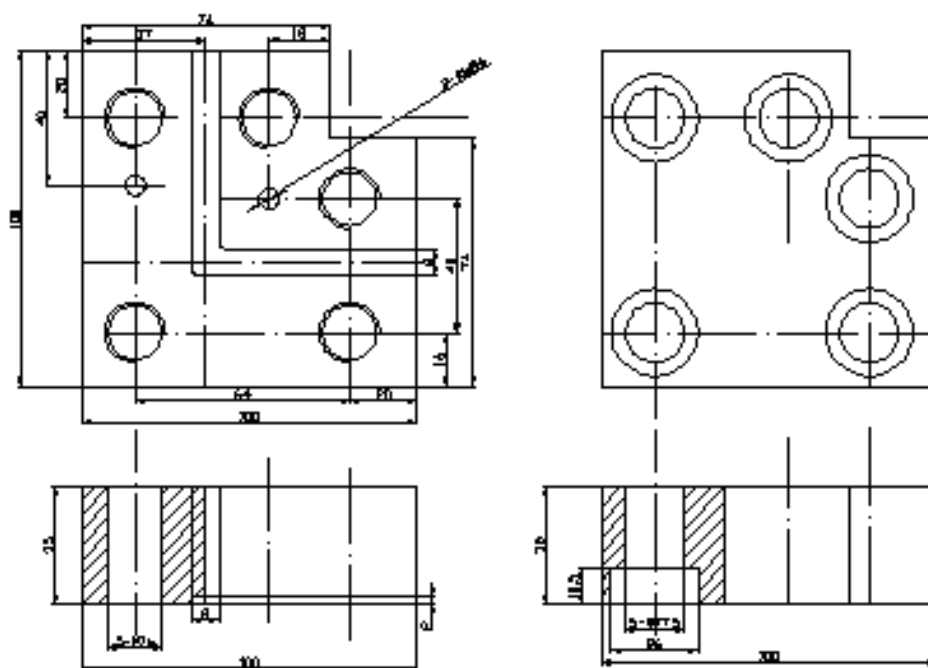
试验中, 我们将模具转角设计为 90°。如图 2-4 所示。为拆卸方便, 将凹模设计成基本对称的前后两半, 通过螺钉联接紧固: 螺钉为 M16 的标准件, 销为 M6 的标准件。

零件图如图 2-5 所示。ECAE 模具采用优质碳素钢(牌号 45), 正火热处理, 粗糙度  $R_a$  为  $0.8 \mu m$ 。

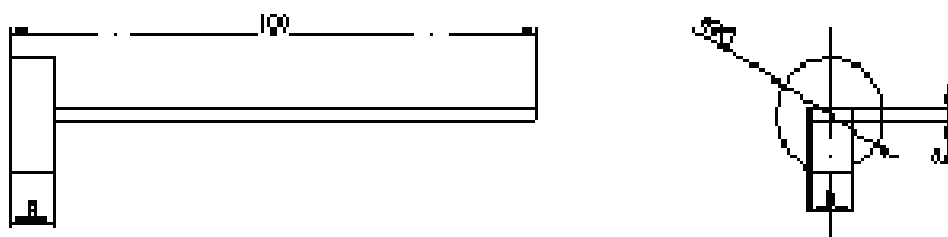


图 2-4 ECAE 模具

Fig.2-4 ECAE die



(a) 凹模模具



(b) 凸模模具

图 2-5 ECAE 模具尺寸

Fig.2-5 Size of ECAE die

### 2. 2. 2 ECAE 过程示意图

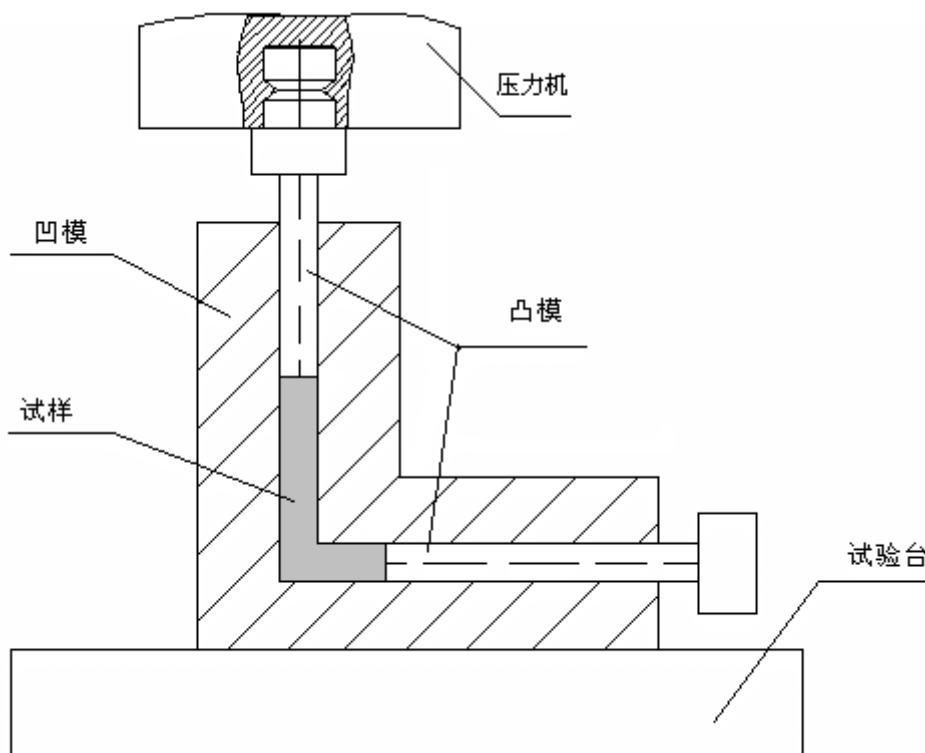


图 2-6 等通道转角挤压过程

Fig.2-6 Process of Equal Channel Angular Extrusion

### 2. 2. 3 等通道转角挤压聚(D, L-)乳酸

#### 2. 2. 3. 1 试验原料及仪器

聚(DL-)乳酸毛坯	(自行压制成型)
熔融压制模具	(自行研制)
真空干燥箱	(型号 DZF-6051, 上海一恒科技有限公司)
台式电动压力机	(型号 DY-30, 天津市科器高新技术公司)

### 2.2.3.2 试验步骤

(1) 模具控温加热。设定恒温箱温度，将自行设计的两半凹模通过螺钉联接紧固，放入恒温箱中加热，减少挤压过程中连接凹模而产生较大的温度降，导致温度超出所控制范围内，影响挤压试样的质量；

(2) 加入试样。待模具受热均匀，将原始试样放入通道中并完全没入，然后将两者一起放入恒温箱加热 10 分钟，同时抽真空以防 PDLLA 受热后氧化分解；

(3) 合模挤压。从恒温箱取出模具凸模和凹模，将凸模放入凹模合模后，放到液压机上进行转角挤压，以一定速度推进；

(4) 取样。待模具降到常温时，开模取出转角挤压的试样，完成转角挤压一次；

(5) 二次挤压。选取部分一次挤压试样重复 1-5 步骤，进行二次挤压；

(6) 三次挤压。选取部分二次挤压试样重复 1-5 步骤，进行三次挤压。

### 2.2.3.3 试验工艺参数

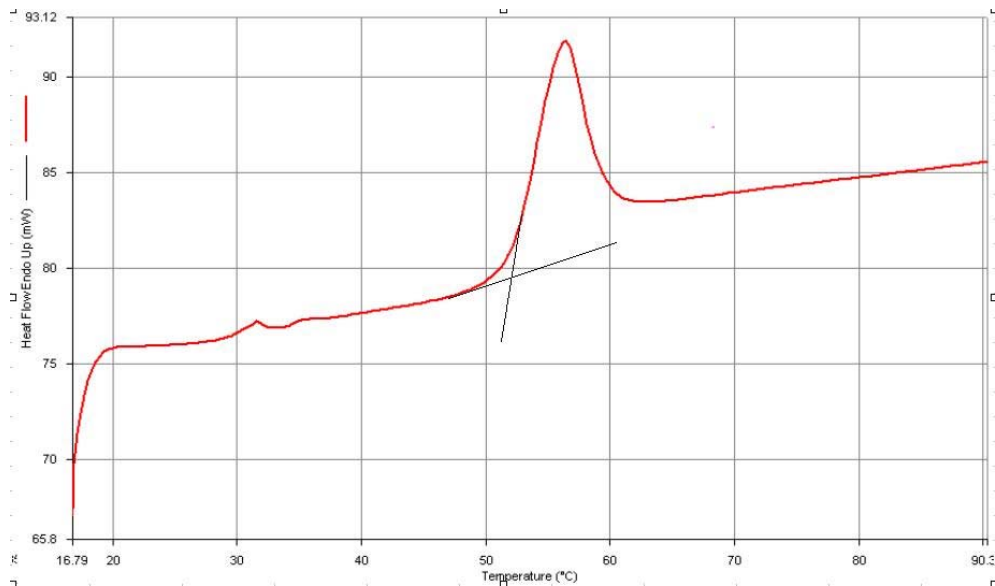


图 2-7 PDLLA 的差示扫描热曲线

Fig. 2-7 DSC curve of PDLLA

等通道转角挤压温度是根据 PDLLA 的玻璃化转变温度  $T_g$  确定，如图 2-7 所示。玻璃化转变是高聚物无定形部分从冻结状态到解冻状态的一种松弛现象。高聚物处于玻璃

化温度时，大分子链虽然不能移动，但是链段开始运动，表现出高弹性质，温度继续升高，整个分子链运动表现出粘流性质。所以选取  $T_g$  以上作为挤压温度。试验发现  $100^\circ\text{C}$  挤压时，试样毛坯柔软变形，呈现一定的流动性，不能进行 ECAE 试验。所以转角挤压温度确定为  $65^\circ\text{C}$ 、 $75^\circ\text{C}$ 、 $85^\circ\text{C}$ 、 $95^\circ\text{C}$ 。

### 2.3 本章小结

本章主要是对 PDLLA 进行 ECAE 试验，以达到自增强的目的：

(1) 设计制作聚乳酸(PDLLA)等通道转角挤压的试验装置，包括等通道转角挤压模具、熔融成型模具。

(2) 用压制成型模具制备原始试样。试验发现，温度在  $260^\circ\text{C}$ ，熔融时间为 15min 时，压制成型的 PDLLA 原始试样表面质量最好。

(3) 等通道转角挤压聚(D,L-)乳酸。主要是根据材料成型工艺参数（加热温度、挤出压力、转角次数等），进行挤出试验。

### 第三章 聚(D, L-)乳酸的性能测试及结构表征

骨固定材料一个重要性质是其有效性，即作为一种骨固定材料，其设计和力学性能是否合理，能否有效的固定骨折。试验采用电子万能试验机、DTA、TGA、SEM 等仪器对等通道转角挤压前后的 PDLLA 进行性能测试和结构表征，分析等通道转角挤压成型方法对 PDLLA 性能的影响。

#### 3.1 拉伸性能试验

##### 3.1.1 试验原理<sup>[80,81]</sup>

图 3-1 是高分子材料典型拉伸图。极限值是以试样断裂的一点来确定，断裂点的应力可能比屈服应力大，也可能比它小。一般地说，如果试样经过成颈硬化，则最后在 B 点断裂，相应于 B 点的应力称为强度极限或抗拉强度(以  $\sigma_b$  表示)，B 点所对应的延伸率称为断裂延伸率。本试验主要研究 ECAE 不同条件下的聚(D, L-)乳酸应力—应变曲线。

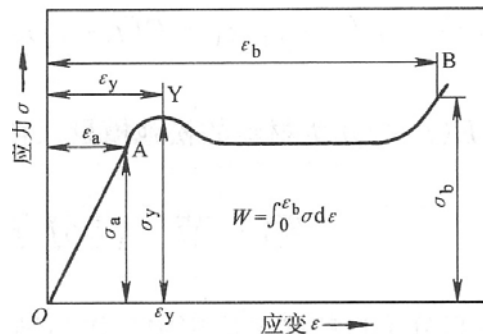


图 3-1 应力—应变曲线

Fig.3-1 Stress-strain curve

根据公式计算抗拉强度和屈服强度：

$$\sigma_b = \frac{F}{b \times d} \quad (3-1)$$

其中， $\sigma_b$  —— 抗拉强度，MPa； $F$  —— 断裂负荷，N；  
 $b$  —— 试样中间宽度，mm； $d$  —— 试样中间厚度，mm。