http://pmse.scu.edu.cn

高性能生物医用聚乳酸/聚己内酯共混物的微型注塑制备及后处理

冯 硕，谭佳宇，陈英红，陈美琼，周新闻，陈 宁
（高分子材料工程国家重点实验室 四川大学 高分子研究所，四川 成都 610065）

摘要：在熔融共混制备聚乳酸(PLA)/聚己内酯(PCL)共混物的基础上，采用微型注塑先进加工技术结合退火处理的方法，成功制备了高性能的PLA/PCL共混物生物医用微型制品。扫描电子显微镜和小角X射线散射结果表明，微型注塑过程中产生的强大剪切应力场促进了共混物分散相PCL纤维在制品中的原位形成，同时形成了以PCL为纤维晶、PLA为片晶的杂化shish-kebab结构。随后的退火处理进一步完善了体系中形成的PLA片晶，并促成了与PCL纤维之间的互锁结构形成。力学性能测试结果表明，经过退火处理的微型制品表现出更好的韧性，其最大断裂伸长率达到了68.1%，是纯PLA微型注塑制品的7倍。同时，退火处理样品的弹性模量高于纯PLA制品。上述结果表明，微型注塑结合退火处理所得到的PLA/PCL共混物微型制品兼具良好的强度和韧性，为制备高性能可降解的PLA基生物医用微型器件提供了新的方法，具有广阔的应用前景。

关键词：微型注塑；聚乳酸；原位成纤；退火处理；力学性能
中图分类号：TQ323.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）09-0118-10

聚乳酸（PLA）具有优异的生物相容性和良好的力学性能，可完全生物降解，广泛应用于生物医疗器械领域并取得了显著进展[1]，如其重要应用之一是作为骨螺钉等医用植入物用于骨组织的修复[2]。然而，PLA因其刚性的分子链而具有较慢的结晶速度，导致其断裂伸长率和韧性较低，限制了其在需要承受机械外力情况下的应用。针对此问题，人们一般通过共混改性、共聚改性等改善PLA的韧性[3]，然而上述方法在提高韧性的同时亦会损失PLA的强度(刚性)，因此需要发展新的实现PLA高性能化的方法[4,5]。显然，平衡PLA制品的强度和韧性需要综合考虑对材料体系及加工方式的选择，如使用可降解的聚己内酯（PCL）、聚乙烯醇（PVA）等聚合物与PLA共混可保持其良好降解的性能。其中，PCL较慢的降解速率可与PLA较快的降解速率互补，因此构建PLA/PCL共混物体系有望得到力学性能和降解性能均优的制品。然而，传统成型加工PLA/PCL共混物制品强度相对PLA基体强度有较大降低，限制了其应用范围[6]。微型注塑是一种可提供极强剪切应力场和高温度梯度（极快冷却）条件的新型先进加工技术，通过调控成型过程中的加工参数如温度、压力、注射速度、模具结构等，可促进聚合物体系中某些特殊结晶结构和高度取向结构的形成。另一方面，微型注塑连续规模化生产能力以及稳定的产品质量使其成为生产微型医用器件的理想选择[7,8]。

为提高PLA基微型生物医用制品的韧性并保持其强度，本文提出了一种新的PLA基生物医用微型制品的制备策略，创新性地利用微型注塑过程中产生的强剪切应力场与退火后处理温度场的双场耦合，制备出了兼具高韧性高强度的PLA/PCL生物医

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0176
收稿日期：2024-04-30
基金项目：国家重点研发计划（2022YFC3901805）；国家自然科学基金资助项目(U21A2091 & 51773121)；四川省国际科技创新合作项目（2024YFHZ0232）；四川大学工科共性学科特色方向项目(2020SCUNG203)；四川省青年科技创新团队项目(22CXTD0019)
通讯联系人：陈英红，主要从事聚合物共混复合、微型加工、3D打印及无卤阻燃方面的研究，E-mail：johnchen@scu.edu.cn

用微型制品。首次利用微型注塑成型过程中产生的强剪切应力场,在微型注塑制件内部原位形成高度取向的PCL微纳米纤维,结合对制品的高温退火处理,使PLA晶片在PCL纤维表面垂直生长,从而形成完善的shish-kebab结构,进一步研究了PCL含量对复合材料体系结构和性能的影响。结果显示,在适宜的PCL含量下,上述结构有望赋予PLA/PCL制品高的断裂伸长率、弹性模量及拉伸强度,具有较好的临床应用前景。

1　实验部分

1.1　原料与设备

聚乳酸:牌号4032D,美国Nature Works公司生产,数均分子量1.0×10^5,熔点(T_m)约为170 ℃,玻璃化转变温度(T_g)约为60 ℃;聚己内酯:牌号Capa6800,Perstorp公司生产,数均分子量约8×10^4,T_m约为58 ℃,T_g约为−60 ℃。

微型双螺杆挤出机:LTE12-36型,螺杆直径12 mm,长径比36,泰国Labtech Engineering公司;微型注塑机:MicroPower15型,奥地利Wittmann-Battenfeld公司,最高注射速度为800 mm/s,最大注射压力为300 MPa,最大注射量为4 cm^3,计量精度为0.01 mm。

1.2　样品制备

1.2.1　PLA/PCL共混物的制备:将预先干燥好的PLA和PCL粒料于高速混合器中充分混合,其中PCL的质量分数分别为0%,10%,20%和30%。然后,将所得PLA/PCL混合物于微型双螺杆挤出机中180 ℃挤出(螺杆转速为100 r/min),最后将所得挤出物冷却并造粒,于45 ℃真空干燥后得到粒料备用。将上述最后挤出所得的产物命名为Ex,其中E代表挤出(Extrusion);x代表体系中PCL分散相的质量分数。

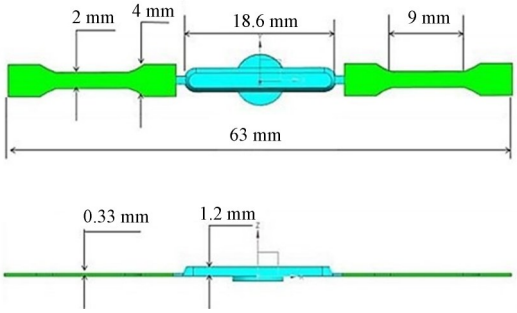


Fig. 1　Dimension and shape of the micro dumbbell tensile sample

1.2.2　PLA/PCL共混物微型制品的制备及退火后处理:采用MicroPower 15型微型注塑机将前述所得PLA/PCL共混物颗粒注塑为微型哑铃状拉伸样品(尺寸及样品形状信息如Fig.1所示),其中注塑过程采用的条件为:熔体温度180 ℃,模具温度30 ℃,注射速度200 mm/s,保压时间5 s,冷却时间10 s。将不同PCL含量的微型注塑样品命名为Mx,其中M代表微型注塑(Microinjection molding);x代表体系中PCL的质量分数,由此得到分别标记为M0,M10,M20和M30的微型拉伸样品。为进一步改善微型制品的力学性能,将PLA/PCL微型拉伸样品在100 ℃的烘箱中热处理30 min,所得样品命名为Ax,其中A代表退火处理(Annealing treatment);x代表PCL含量,由此得到分别标记为A0,A10,A20和A30的样品,上述样品的命名原则和编号总结于Tab.1。

1.3　测试与表征

1.3.1　流变性能测试:采用美国TA公司AR2000ex型平板流变仪测试样品的动态流变性能。流变测试样品为热压成型的圆片,其尺寸为厚1 mm、直径25 mm。测试时,温度为180 ℃,应变为1%,平行板直径为25 mm,平行板间距为1.0 mm,使用频率扫描模式,扫描频率100~0.01 Hz。采用承德金建检测仪

Tab. 1　Numbering of PLA/PCL blend samples by different preparation methods at different PCL mass fractions

Sample preparation method	*w*(PCL) /%			
	0	10	20	30
Melt-compounding extrusion	E0 (PLA)	E10	E20	E30
Microinjection molding	M0 (PLA)	M10	M20	M30
Microinjection molding and annealing	A0 (PLA)	A10	A20	A30

note: PCL content of 0% means pure PLA

器公司XNR-400型熔体流动速率仪测试样品的熔融指数，测试温度180 ℃，预热时间5 min，砝码质量2.16 kg。

1.3.2 差示扫描量热分析：采用美国TA公司的Q200型差示扫描量热仪（DSC）在氮气气氛中研究样品的熔融和结晶行为。其中，测试样品的质量约为6~8 mg，升降温速率均为10 ℃/min，从40 ℃升温至200 ℃，氮气流速为50 mL/min。PLA的结晶度（X_c）按照式(1)计算

$$\chi = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H^0_c * \omega_f} \quad (1)$$

式中：ΔH_m——PLA的熔融焓；ΔH_{cc}——PLA冷结晶焓；ΔH^0_c——完全结晶PLA的理论熔融焓（ΔH^0_c=93.7 J/g）；ω_f——体系中PLA的质量分数。

1.3.3 二维小角X射线散射（2D-SAXS）分析：采用法国Xenocs公司的Xeuss2.0型2D-SAXS分析样品的内部结构，散射信号用Pilatus 300 K Dectris探测器收集，样品与检测器之间的距离为2500 mm，曝光时间为5 min，X射线源为Cu-Kα，波长为0.15406 nm。测试时取哑铃型微拉伸样品中间较窄的位置，采用Fit2d软件对测试结果进行处理。

1.3.4 力学性能测试：采用Instron5569型力学性能试验机在25 ℃的环境温度和2 mm/min的拉伸速度下进行拉伸试验。每个样品最少测试5次，结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PLA/PCL共混物的流变行为

热塑加工过程中聚合物的流动行为非常重要，尤其微型注塑这类具有小流道尺寸和制件尺寸以及极快冷却速率的加工方式，流动性不佳将导致模腔充填不满，为此研究了PLA/PCL共混物的熔体流变行为。首先测试了不同配方共混物及纯PLA的熔融指数，结果如Fig.2所示。可见，纯PLA的熔融指数为6.3 g/10 min，而随共混物中PCL含量的增加，材料的熔融指数逐渐增大，这是因为PCL分子链主链含有柔性的酯基，使得PCL的分子链极为柔顺，因此相应共混物的流动性相对PLA有所改善，这对充填过程和制品良好复型十分有利。

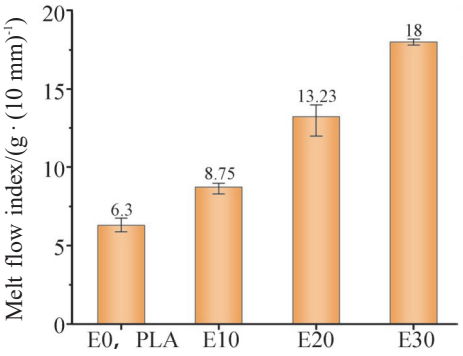


Fig. 2 Melt index of PLA/PCL blend with different PCL content

此外，共混物的黏弹性是影响微型注塑过程中材料内部能否实现PCL分散相原位成纤的重要因素。由Fig.3(a)可以看出，对于共混物，在频率小于0.1 Hz的低频区，复数黏度随剪切速率的增加变化较小，而在较高的剪切速率下材料黏度快速下降。这是因为较小的剪切速率不足以破坏分子链之间的缠结，因此黏度变化不明显，而在较高剪切速率条件下才能发生解缠结并出现剪切变稀现象。此外，材料复数黏度随PCL含量的增加明显降低，尤其在高频区，归因于PCL柔性分子链的解缠结作用。Fig.3(b)显示了共混物的储能模量（G'）随剪切速率的变化情况。可见，所有样品的G'均随剪切速率的增加而增大。在低频区，共混物的G'比PLA大，且随PCL含量增加而上升，说明共混物具有比PLA更好的抵抗低频形变的能力，可归因于PLA与PCL分子链之间的缠结。然而，在高频区，共混物G'随剪切速率增加出现了稍微下降的趋势，这主要归因于在高频的剪切力场作用下PLA与PCL分子链之间可能发生的解缠结现象。Fig.3(c)为材料的损耗因子（tan δ）随剪切速率的变化情况，可见，随着PCL的增加，材料的tan δ下降，能量损失（即共混物阻尼）减少，共混物表现出更好的弹性，可赋予制件更好的耐久性。由Fig.3(d)可见，对于纯PLA，其Cole-Cole曲线近似半圆，而对于PLA/PCL共混物，曲线出现2段圆弧，说明PLA和PCL相容性有限[9]，这对PLA/PCL共混物在熔融共混过程中两相结构的形成是有利的。

2.2 PLA/PCL微型注塑样品的结晶行为

为研究微型注塑加工和退火处理对共混物中PLA结晶行为的影响，采用DSC对材料的结晶熔融行为进行了分析，结果如Fig.4所示。可以看出，从

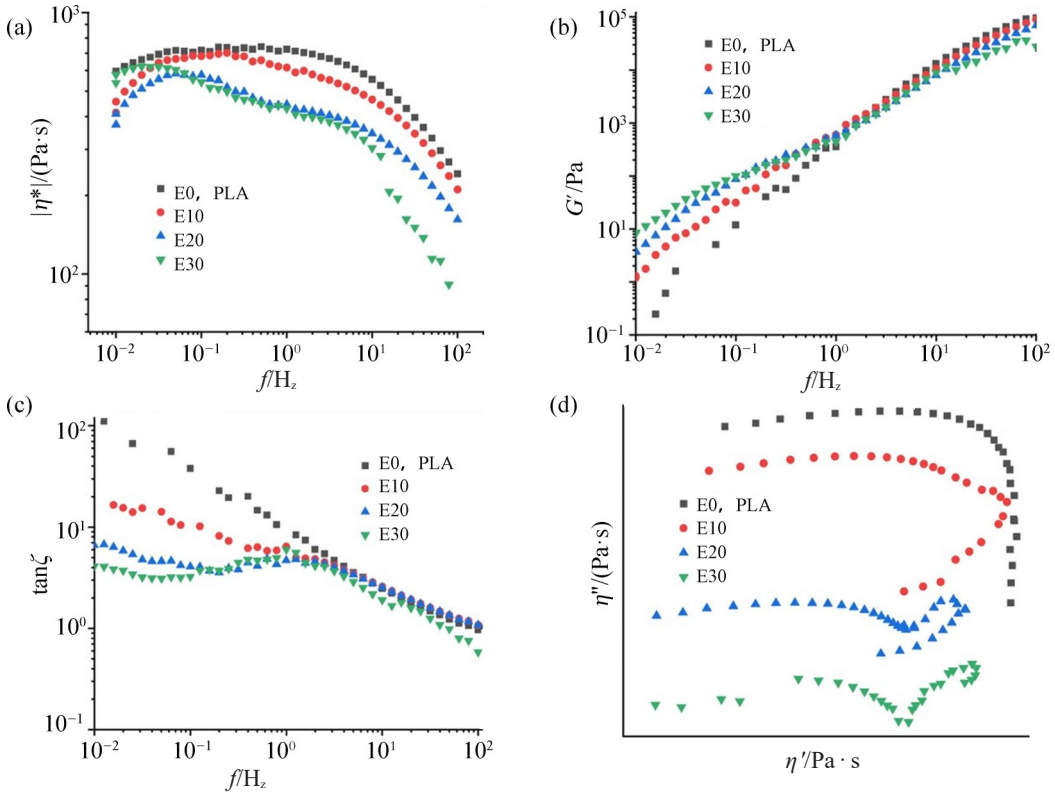


Fig. 3 Rheological behavior of PLA/PCL blends , including (a) complex viscosity, (b) storage modulus, (c) tanζ and (d) Cole-Cole curves

低温到高温分别出现了PLA的玻璃化转变和PCL熔融峰组成的复合峰,PLA冷结晶峰,以及PLA结晶相转变峰和PLA熔融峰。随PCL含量的增加,PCL熔融峰也逐渐变得明显。此外,PCL分子链的柔软性和极佳的流动性使PLA分子链的运动能力增强,玻璃化转变温度降低。纯PLA的冷结晶温度(T_{cc})大概在101 ℃,而含有PCL样品的T_{cc}下降至90 ℃附近,这是因为PCL分子链的存在增加了PLA分子链的活动能力从而改善了PLA的结晶能力。此外,在纯PLA微注样品(M0)的DSC曲线上观察到1个130 ℃微小熔融峰,而在含有PCL的样品中没有观察到,这可能是由PLA不完善结晶的熔融造成,而在含有PCL样品中因PLA分子链结晶能力增强使得不完善晶体减少。此外,微型注塑样品T_{cc}相对同配方的挤出共混样品有略微下降,如M10,M20和M30的T_{cc}下降至86 ℃左右,这是因为微型注塑加工过程中产生的强剪切应力场有利于PLA分子链的有序排列,而后在微型注塑极快冷却速率下PLA结晶度增加有限,形成很多还不完善的晶体,而在升温过程中这些结晶位点作为晶核可在较低温度继续结晶使晶体完善,相应地在挤出共混样品中成核位点较少,因此需要相对更高的温度实现PLA分子链的冷结晶。

对比Fig.4(b)和Fig.4(c)可研究退火过程对微型注塑制品PLA结晶的影响,可见相对退火前的曲线,退火后曲线的冷结晶峰面积继续减小,说明在退火过程中微型注塑制品中PLA的结晶进一步完善。纯PLA挤出样品仅有7.59%的结晶度,而在加入PCL后的共混体系中,PLA的结晶度上升至15.71%左右。PLA结晶度随PCL含量提高继续增加的原因是体系流动性增加促进了PLA结晶位点的形成,从而改善了PLA的结晶能力。微型注塑样品的结晶度相对挤出共混物有较大程度的提升,说明微型注塑中的强剪切应力场和柔性分子链(PCL)可以协同增强PLA的结晶能力。由Fig.4(d)可知,尽管微型注塑制品中PLA结晶度已达到较高水平,在退火处理后PLA的结晶度再次得到较大程度的提高,尤其PCL含量为10%和20%的样品在退火处理后其PLA结晶

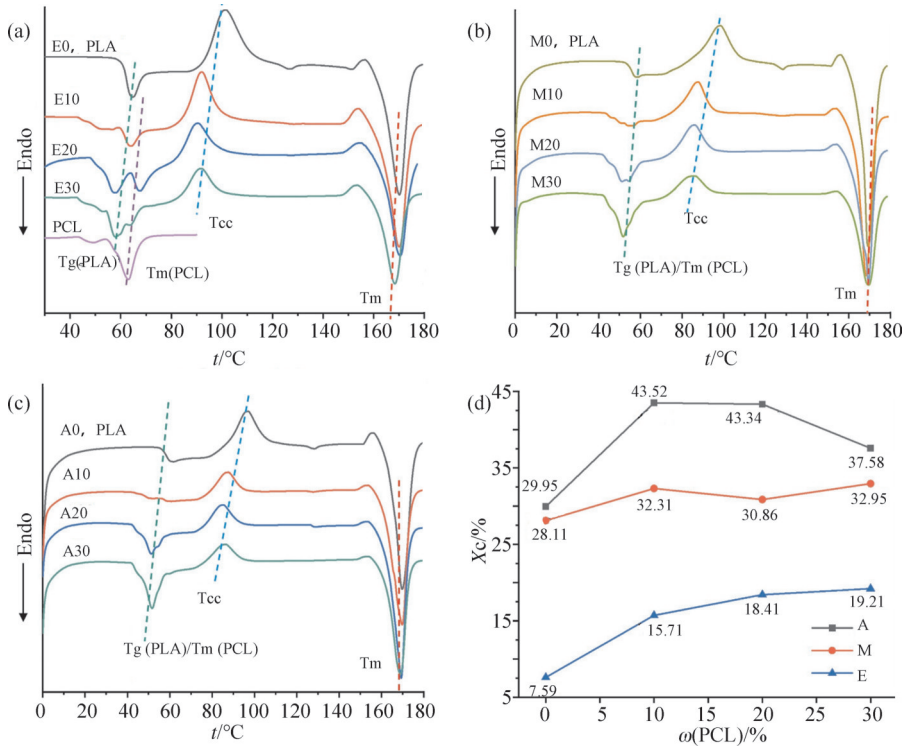


Fig. 4 DSC curves of different samples during heating process, including (a) melt- compounded extrusion samples, (b) microinjection molded micropart samples, and (c) annealed micropart samples; (d) the crystallinity of PLA in different samples calculated from the DSC curves, where A is the annealed part, M is the microinjection molded part, and E is the melt-compounded extrusion sample

度进一步增至43%，而A30样品中PLA的结晶度虽相对有增加但没有A10和A20样品中PLA结晶度高，这可能是由于较高含量的PCL分散相在基体中分散不均导致成核位点较少所致。

为研究退火过程对结晶的影响，采用SAXS进一步表征了样品中的结晶结构，结果如Fig.5所示。从Fig.5(a)中样品的2D-SAXS图像可以看出，退火前样品的2D-SAXS信号呈现菱形，纯PLA图像所示的取向结构不明显，随PCL含量的增加，图像中赤道方向上的散射信号变得更加明显，说明材料内部出现了具有一定长径比的取向结构，表现出典型的shish-kebab结构。相较而言，PLA/PCL共混物中，PCL分子链具有较好的活动能力，易在微型注塑强大剪切应力场作用下被拉伸形成取向的纤维结构，而PCL含量增加导致形成取向的纤维增多，从而形成shish结构。此外，在所有样品的SAXS谱图中均观察到在子午线方向上沿赤道线对称的散射信号，且退火处理后样品的信号增强，这是由沿流动方向垂直生长的PLA片晶造成，且退火处理使得PLA片晶的生长进一步完善，形成附生于PCL纤维（shish）的kebab片晶结构。上述结果说明，通过采用微型注塑加工的方法可有效在PLA/PCL共混物的内部构建形成shish-kebab结晶结构。此外，高PCL含量的样品（20%和30%）退火后在赤道方向上出现了更强的shish信号，这是因为复合体系中的PCL纤维在退火过程中会发生了进一步结晶。

为进一步研究PCL含量及热处理对微型注塑制品内部结晶结构的影响，对样品的2D-SAXS信号的强度进行积分转化得到1D-SAXS曲线，结果如Fig.5(c)和Fig.5(d)所示。可见，在经过退火处理后，Fig.5(c)中各样品原本较平滑的曲线在Fig.5(d)中出现了更明显的肩峰，这表明材料内部的周期性结构变得更加明显，未退火的微型注塑样品的肩峰则难以检测。Fig.5(b)给出了典型的shish-kebab结构示意图，其中长周期（L）为kebab重复结构之间的距离，可通过公式$L=2\pi/q$[10]计算得出，而由于shish-kebab结构

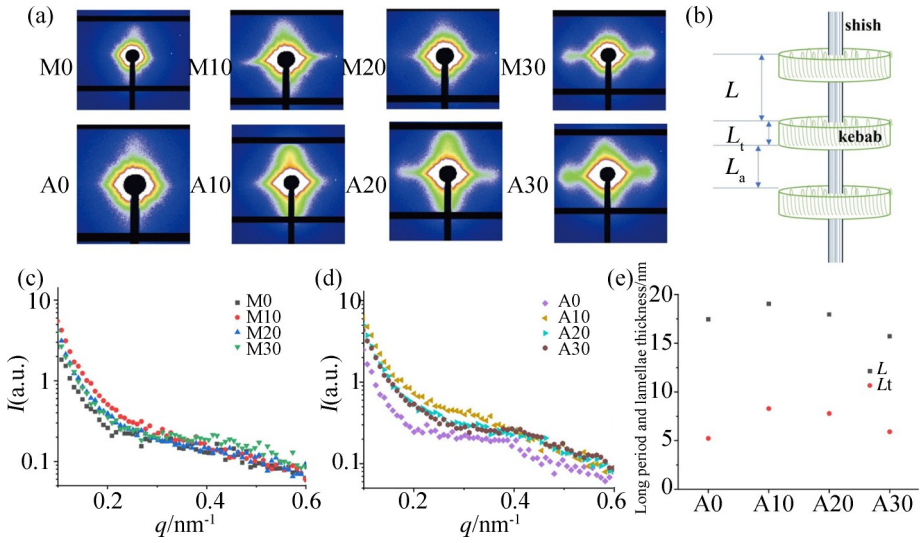


Fig. 5 (a) 2D-SAXS images of different samples, (b) schematic of the shish-kebab structure, (c, d) 1D-SAXS curves of samples, (e) calculated long period (L) and lamellar thickness (L_t) of the samples

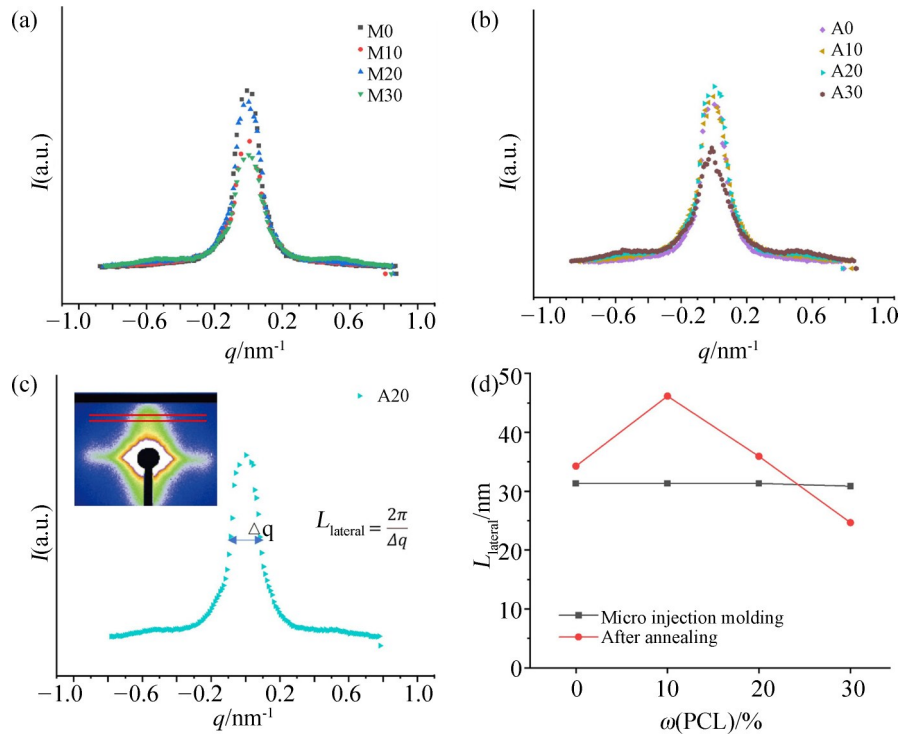


Fig. 6 (a, b) 1D-SAXS curves obtained by integrating transverse dimension signals for different samples; (c) examples of transverse dimension calculations; (d) $L_{lateral}$ results

中同时存在着结晶区及非晶区,因此kebab片晶的平均厚度(L_t)可通过公式$L_t=L\cdot X_C$计算得出[11]。显然,由上述所得的2个数据可说明shish-kebab结晶结构的形成情况。微注样品在退火后所得数据如Fig.5(e)所示,可见在经过热处理之后,无论是L还是L_t均表现出随PCL含量的上升先增加后减小的趋势,其最大值出现在A10样品中。涉及的可能原因是随PCL含量的增加,有数量更多的shish结构形成,而PLA分子链的活动性也有所提高,从而促进了片晶的形成和完善;随PCL含量的进一步增加,PLA基体相对浓度减少,可结晶的PLA分子链的数量减少,因此片晶厚度减少。

除研究shish-kebab的长周期外，从样品2D-SAXS图像中沿子午线方向的水滴状信号还可以得到kebab片晶横向尺寸$L_{lateral}$，其计算方法为$L_{lateral}=2\pi/\Delta q$[12]，其中$\Delta q$为由水滴状信号强度积分得到1D-SAXS强度曲线的半峰宽，此处Δq值是通过Origin软件中的曲线拟合得到。相应共混物微注样品和退火处理样品的一维信号曲线分别如Fig.6(a)和Fig.6(b)所示，其中计算过程及原理则以A20样品所对应的信号曲线作为示例给出在Fig.6(c)中，所有样品的$L_{lateral}$的计算结果显示在Fig.6(d)中。从结果可以看出，未退火样品中PLA片晶的$L_{lateral}$的大小几乎不随PCL含量发生改变，原因是微型注塑的快速冷却使得PLA片晶在形成之后来不及继续生长完善就因为温度的快速下降而发生冻结，故片晶的横向尺寸相差不大。此外，在除了PCL含量为30%的所有样品中，退火处理后片晶的尺寸均有增加。尤其M10/A10这对样品，在经热处理后样品片晶的尺寸增加约50%，这是因为热处理使共混物中的PLA片晶继续生长，结晶进一步完善，而M10样品中的PLA分子链密度相对更大，所以有更多的形成片晶结构的机会。片晶横向尺寸的增大也是在DSC实验中发现PLA结晶度增加的主要原因。综上所述，在适宜的PCL含量下，退火处理能有效地促进shish-kebab结构进一步完善，增加片晶横向尺寸。

2.3 PLA/PCL微型注塑样品的力学性能及增韧机理

采用万能材料试验机对样品进行拉伸测试，结果如Fig.7所示。不同样品的代表性应力-应变曲线展示在Fig.7(b)和Fig.7(c)中。可以看出，未经过退火处理样品的断裂伸长率随PCL含量的增加而增加，说明PCL的加入可以有效提高PLA/PCL微型注塑制品的韧性。不同样品的应力-应变曲线表明M0和A0样品均呈现典型的脆性断裂行为，即达到最大拉伸强度之后样品迅速断裂，没有屈服细颈发生，而其他样品则有明显的应力屈服现象，表明PCL的加入使PLA基体从脆性向韧性转变。此外，样品的弹性模量和拉伸强度均随PCL含量的增加而下降，表明基于共混的增韧策略需要牺牲材料一定程度的力学强度。

对比退火前后样品的力学性能可以发现，所有配方的微型注塑样品在退火后拉伸强度及弹性模量均有提升，在一定程度上弥补了加入柔性聚合物带来的力学强度损失。值得注意的是，A10样品的弹性模量略高于未经退火处理的纯PLA微型注塑样品

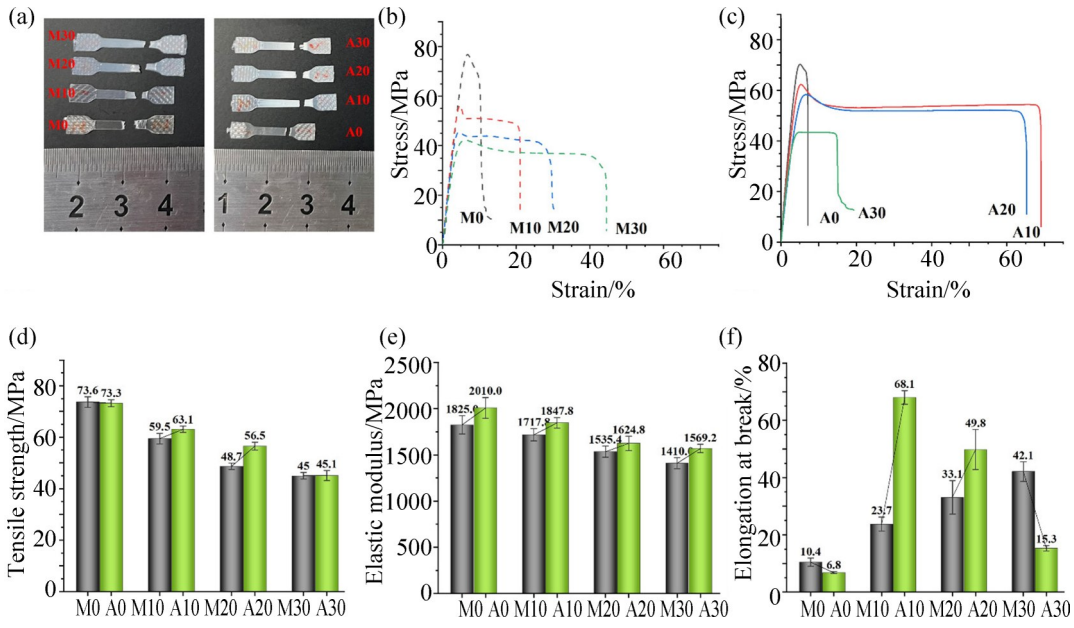


Fig. 7 Tensile test results for different samples: (a) digital photos of different samples after fracture by tensile testing; (b,c) stress-strain curves of different samples; (d)tensile strength, (e) elastic modulus and (f) elongation at break of different samples

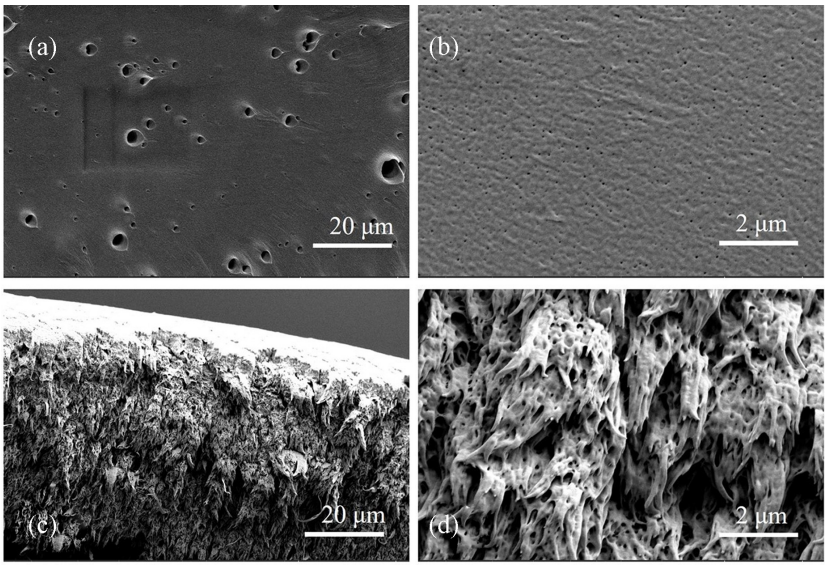


Fig. 8 Morphology of the cross-section after tensile fracture of different samples: (a, b) surface morphology of the fractured surface of sample A0; (c, d) surface morphology of the fractured surface of sample A10

M0，达到1.85×10³ MPa。此外，A10和A20样品退火后的断裂伸长率相对未退火样品均有大幅提升，尤其是对PCL含量为10%的样品，其断裂伸长率从23.6%上升到68.1%，约为未退火样品的290%。样品断裂伸长率及强度提高的原因是在退火后样品中形成的以PCL纤维为shish、PLA片晶为kebab的杂化shish-kebab结构变得更为完善，形成了一种独特的纤维互锁结构，此结构赋予A10样品优异的强度和韧性；另一方面，退火处理进一步增加了PLA片晶尺寸，亦增加了相邻各层片晶间连接点数量，这有利于提高材料的拉伸性能。而对PCL含量为30%的样品而言，断裂伸长率发生了较明显的下降，这可能是因为退火过程中PCL在微型注塑样品中发生进一步结晶，使A30样品的韧性变差。

从Fig.7(a)拉伸断裂后样品的照片可以看出，退火后的样品在经过拉伸之后表现出更明显的应力发白现象，这可能是因为PLA无定形区在经退火处理后有更多的PLA分子链结晶，使得体积变小产生较多的空腔，以及经过拉伸之后产生的裂纹，此种裂纹有吸收应力能量的作用，有助于提高材料的韧性。在受到拉伸作用后产生的裂纹和空腔导致应力发白现象[13,14]。

为更直观地观察微型注塑样品及退火样品在拉伸后内部结构变化，研究出现不同拉伸断裂行为的原因，采用SEM分别观察A0和A10样品拉伸断裂后的断面，结果如Fig.8所示。可以看出，样品A0拉伸断裂后的断面非常平滑，这是材料脆性断裂的典型断裂面形貌。相较而言，在A10样品拉伸断裂的样品断面观察到了非常明显的纤维结构，断面显得非常粗糙。产生上述现象可能是因为在A10样品的内部存在大量垂直于断面方向的微纳米级PCL取向纤维及基于shish-kebab的纤维互锁结构，在拉伸力的作用下纤维之间发生相互滑移，吸收材料形变产生的内应力，直至达到其塑性形变极限，所以断面变得粗糙，呈现典型的韧性断裂形貌。

3　结论

（1）PCL的引入改善了共混物熔体的流动性，有利于熔体对微型模腔的充填及微型制品的良好复型；共混物体系中两组分的有限相容性有利于微型制品中PCL分散相的原位纤维化。

（2）通过创新性的结合微型注塑和退火技术可赋予有利于PLA/PCL共混物微型制品高性能化的特殊结晶结构，形成以PCL纤维为shish、PLA片晶为kebab的更加完善的杂化shish-kebab结构；微型注塑产生的强剪切应力场和PCL柔性分子链可协同增强

PLA的结晶能力。

（3）结合微型注塑和退火技术制备的PLA/PCL生物医用制品具有良好的综合力学性能，退火处理可进一步提高微型制品韧性，同时保持强度和模量，如含10% PCL的退火样品断裂伸长率达到68.1%，为纯PLA微型制品的7倍，为后续制备高性能PLA基微型医用器件提供了新的思路和参考，具有重要意义。

参考文献：

[1] 邢璐, 李博宁, 肖本好, 等. 医用聚乳酸材料性能及加工方法研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(6): 167-174.
Xing L, Li B N, Xiao B H, *et al*. Progress of properties and processing methods of medical poly (lactic acid) materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(6): 167-174.

[2] Tan J, Li T, Xie Y, *et al*. Fabricating high-performance biomedical PLLA/PVDF blend micro bone screws through in situ structuring of oriented PVDF submicron fibers in microinjection molding[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 281: 111567-111583.

[3] Yeo J C C, Muiruri J K, Koh J J, *et al*. Bend, twist, and turn: first bendable and malleable toughened PLA green composites[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 2001565-20011575.

[4] 单梦瑶, 杨操, 张世科, 等. 聚乳酸增强增韧的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(3): 183-190.
Shan M Y, Yang C, Zhang S K, *et al*. Progress in reinforcing and toughening of polylactic acid[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(3): 183-190.

[5] Wang M, Wu Y, Li Y, *et al*. Progress in toughening poly (lactic acid) with renewable polymers[J]. Polymer Reviews, 2017, 57: 557-593.

[6] Xu H, Xie L, Chen Y, *et al*. Strong shear flow-driven simultaneous formation of classic shish-kebab, hybrid shish-kebab, and transcrystallinity in poly (lactic acid)/natural fiber biocomposites [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 1: 1619-1629.

[7] Zhang L, Chen Y, Tan J, *et al*. Performance enhancement of PLA-based blend microneedle arrays through shish-kebab structuring strategy in microinjection molding[J]. Polymers, 2023, 15: 2234-2245.

[8] Xie Y, Xiong H, Zheng Z, *et al*. Facile and scalable fabrication of high-performance polylactide-based medical microparts through combining the microinjection molding intense shear stress field and annealing strategy[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61: 13886-13897.

[9] Deng W, Morozov I B. Mechanical interpretation and generalization of the Cole-Cole model in viscoelasticity[J]. Geophysics, 2018, 83: MR345-MR352.

[10] Zhou D, Yang S, Lei J, *et al*. Role of stably entangled chain network density in shish-kebab formation in polyethylene under an intense flow field[J]. Macromolecules, 2015, 48: 6652-6661.

[11] Zhang Q, Lan L, Zheng Z, *et al*. Constructing highly oriented and condensed shish-kebab crystalline structure of HDPE/UHMWPE blends via intense stretching process: achieving high mechanical properties and in-plane thermal conductivity[J]. Polymer, 2022, 241: 124532-124542.

[12] Tang Y, Jiang Z, Men Y, *et al*. Uniaxial deformation of overstretched polyethylene: in-situ synchrotron small angle X-ray scattering study[J]. Polymer, 2007, 48: 5125-5132.

[13] Bucknall C, Smith R. Stress-whitening in high-impact polystyrenes[J]. Polymer, 1965, 6: 437-446.

[14] Lu Y, Men Y. Cavitation-induced stress whitening in semi-crystalline polymers[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2018, 303: 1800203-1800233.

Preparation of High-Performance Polylactic Acid/Polycaprolactone Blend Biomedical Micropart via Microinjection Molding and Post Treatment

Shuo Feng, Jiayu Tan, Yinghong Chen, Meiqiong Chen, Xinwen Zhou, Ning Chen
(*State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: On the basis of preparing polylactic acid (PLA)/polycaprolactone (PCL) blend through melt-compounding, the combination of microinjection molding technology with annealing treatment strategy was adopted to successfully fabricate the high performance biomedical micropart. Scanning electron microscopy (SEM) and small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements show that the robust shear stress field generated during microinjection molding facilitates the in-situ formation of PCL fibers within the micropart products, resulting in a hybrid shish-kebab structure with PCL fiber as core shish and PLA lamellar crystal as kebab. The subsequent annealing treatment further refines the PLA kebab lamellar crystals formation and facilitates the formation of interlocking structures between PCL fibers. The tensile tests indicate that the annealed products exhibit the enhanced toughness, with the maximum elongation at break reaching 68.1%, which is 7 times higher than that of pure PLA micro injection molded products. Additionally, the annealed samples show the higher elastic modulus than the pure PLA ones. The above results clearly show that the PLA/PCL blend microparts prepared through combining microinjection molding with annealing treatment possess the excellent strength and toughness, offering a novel approach for the fabrication of high-performance biodegradable PLA-based biomedical microparts with promising application prospect.

Keywords: microinjection molding; polylactic acid; in situ fiber formation; annealing treatment; mechanical properties