聚左乳酸摻合及其電漿表面處理之物化性質探討

Effects of Blending and Plasma Surface Treatment on Physical-chemical property of "Poly-L-lactic acid"

中文摘要

聚左乳酸是近二十年來，高分子生物吸收性骨接合固定材料中最具代表性之一，不過，其使用最大限制在於初期機械強度快速降低，提高分子量或結晶度，雖能提昇聚左乳酸的機械強度，卻又會在水解過程中，產生大塊裂解產物及表面崩裂，且高結晶度的聚左乳酸，因具有親水性官能基極易與水分子產生鍵結，導致水解速率上昇，使得材料機械強度不易維持，所以一般在製備聚左乳酸骨釘及骨板時，必須經過加熱熔解、熱退火處理，才能獲致高機械強度的製成品。

聚左乳酸可分為左旋性的 PLLA，右旋性的 PDLA，右左旋性的 PDLLA 等三種聚左乳酸。因生物體中自然存在的乳酸皆為 L form。其代謝產物可被人體吸收，故本研究選擇 PLLA 做為主要的實驗題材。高分子聚左乳酸 (HO(CH4COO)nH)，分子量愈大，n 值愈高。其結晶行為與分子鏈排列規則有關。分子鏈排列愈規則，結晶度愈高。本研究實驗重點分為兩部份，第一部份主要是探討不同分子量及不同比例的摻合對結晶行為和熔解熱焓之影響，並用實驗數據來證明其合理性。本研究第二重點實驗是以電漿作表面改質，探討不同電漿能量條件及不同厚度疏水官能基薄膜對 PLLA 表面改質後的潑水度的高低變化，進而調節水解速率的快慢。相同分子量的聚左乳酸，升高溫度至 200℃、維持 1.5hr熔解後，雖產生結構重新排列與新結晶度，但熔解前後的吸收峰皆相似，表示化學性質仍相同，聚左乳酸 A (Mw17 萬)的紅外線光譜.除了在主要的官能基吸收峰相似外。最大的差別在 3500CM−1 上有一巨大吸收峰，此表示為水分子存在，原因在於 Mw17 萬組購買較早，經過一段時間儲存，吸附較多水分子，經過 200℃ 1.5hr熔融後吸收峰變小。因此其後所做熱微差掃瞄分析儀量測或其他的實驗，皆需昇溫到 100℃以上以便防止反應過程因為水分子的存在產生水解作用。TGA 圖顯示分子量 20 萬的 PLLA、10 萬的 PLLA、17 萬的 PLLA，其分解過程是一次崩裂，且崩裂溫度並無明顯差異。本實驗研究結晶行為變化，最常用的大分子量為 17 萬和 21 萬，這些聚左乳酸是日本東京島津公司提供，從該公司產品目錄得知為重量平均分子量。21 萬組的 Mw＝204157。17 萬組的 Mw＝134312。因為 17 萬組購買較早，經過一段時間儲存，已經產生水解作用。因此以後購買材料需要確定儲存期。小分子量摻合與大分子量結晶度之改變，及其結晶行為之探討。在以往文獻中聚左乳酸摻合其它高分子如 PGA 等混合來增加其結晶度是已有的，但本論文用同樣的聚左乳酸來當小分子量摻合是以往文獻所沒有的，所以本研究是一個新發現。由實驗結果顯示，10％小分子量的摻和亦能使大分子量的熔解熱焓再回復一部份，雖然無法回復到沒有加工前之結晶度，但比破壞後再結晶度行為已達原有之 3-4 倍

強。另外摻和 30％、20％、10％小分子量聚左乳酸即使降溫速率較快，亦沒有多大的差別。從本實驗數據可以合理推測加工時，降溫速率可以不必做較大的考量。另外用原始的熔解熱焓所佔比例計算，得知實驗結果比知道實驗值比估計值好，估計值會隨不同的降溫速率而改變，但是實驗值隨不同的降溫速率沒有多大的改變。所以實驗值比估計值好很多。電漿對聚左乳酸及共聚化合物做表面處理，探討水解難易度的變化。為了降低植入初期水解速率，來維持植入初期機械強度，應用電漿技術功能中電漿表面蝕刻活化 PLLA 高分子基材表面，再鍍上 TMＤS 疏水官能基薄膜，使其成為具有疏水官能基的，相信能進一步降低聚左乳酸的水解速率。本實驗除了量測撥水度的變化，進一步了解 PLLA 表面疏水性改質。也使用 SEM 及 EDＳ 利用矽吸收峰的出現確認疏水官能基的存在與否。以確認 TMＤS 疏水官能基是否有鍍膜在 PLLA 表面上。由實驗數據推測聚左乳酸應用 CF4 及 TMＤS 電漿的改質，應是 PLLA 經由 CF4 蝕刻，再產生 TMＤS 的 coating 效果為最佳。另外由實驗數據顯示是電源 50W 功率時，不同分子量、不同處理時間之接觸角值，電漿處理時間愈長，薄膜的接觸角度愈低，性質愈傾向於親水性。相同條件電漿鍍膜 TMＤS 5 分鐘時以不同分子量及 CF4 電漿處理不同時間於 PLLA 表面，PLLA 表面活化及接觸角度愈低時，電漿鍍膜效應後，PLLA 表面性質愈傾向於疏水性。電漿處理 10 分鐘時，接觸角度最低，然後再電漿鍍膜 TMＤS 膜，接觸角度反而最高，顯示高分子基材在 50W 功率電漿處理時，時間愈長，PLLA 接觸角度最低，因此電漿鍍膜 TMＤS 效果愈好，並不一定需要較高電源功率。

英文摘要

Polylactic acid polymers and their copolymers have attracted attentions in maxilla and mandible bone fracture areas, due to their biocompatibility, degradability in vitro and vivo and good mechanical properties. In the past two decades, lactic acid homo- and copolymers, and their polymer blends have been intensively studied because of their significantly high hydrolyzability in the human body as well as in natural circumstances. In this study, plasma resources such as O2, CF4, TMDSwere applied to modify the surface properties of Poly-L-lactic acid with various molecular weights and PLLA/PGA (polyglycolide) for the purposes of reducing their hydrolysis rates as well as increasing adhesions with their bonding substrates. Additionally, the thermal behavior was studied to understand the interconnections of uniforming with thermally stressed materials. The studies of DSC and TGA are being focused to further understand their mechanism of crystals kinetic behavior applied in molding processing. The copolymer increased from the range 70?90 degree to above 90 degree. It suggested that the hydrolysis rate would be reduced. The DSC results also showed that PLLA blend of 50,000 and 170,000(Molecular weight, Mv, even higher than 170,000) has higher crystallinity and hence better mechanical property.