

静电纺 PLGA 纤维膜的体外降解性能研究

王立新, 张幼珠, 李双燕, 尹桂波
(苏州大学纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215021)

摘要: 采用静电纺丝制备了聚乳酸-乙醇酸 (PLGA) 纤维膜, 通过失重率、相对分子质量变化、断裂强度测试、SEM、DTA 和 X-射线衍射等方法详细研究了静电纺 PLGA 纤维膜的降解性能。结果证明: PLGA 纤维膜可在磷酸酯 (PBS) 溶液中降解, 降解前两周相对分子质量和断裂强度快速下降, 失重率快速提高; 降解 4 w 时纤维发生断裂; 10 w 时纤维大部分断裂崩解成小碎粒; 降解前后静电纺 PLGA 纤维膜始终为无定形聚合物。

关键词: PLGA; 静电纺丝; 体外降解

中图分类号: TQ342.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-7054 (2009) 04-0026-04

聚乳酸-乙醇酸 (Polylactide-co-glycolide, PLGA), 是由丙交酯 (LA) 和乙交酯 (GA) 两种单体在催化剂的作用下共聚而成的高聚物。由于其良好的生物降解性和生物相容性, 广泛应用于生物医学领域^[1]。随着生物医学的发展, 用生物可降解材料作为细胞培养组织工程支架材料的研究已受到研究人员的广泛关注。PLGA 组织工程支架的构建方法较多^[2,3], 对以这些方法制备的材料进行降解研究也有报道^[4,5], 但有关静电纺 PLGA 纤维膜的制备及其降解性能研究报道很少。本文在详细研究了 PLGA 静电纺丝工艺条件的基础上, 对所制得的纤维膜在磷酸酯 (PBS) 溶液 (模拟人体体液的温度和 pH 值) 中进行了体外降解, 并采取一系列测试手段表征了 PLGA 纤维膜在降解过程中结构和性能的变化, 为进一步应用静电纺 PLGA 纤维膜作为组织工程支架材料提供参考。

1 实验部分

1.1 材料制备

收稿日期: 2008-12-01 修回日期: 2009-01-14

基金项目 江苏省高校重点实验室开放研究课题 (KJS0817)。

作者简介: 王立新 (1982-), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米纤维及生物医用材料。

将 PLGA (济南岱罡生物材料有限公司, 相对分子质量 1.1×10^5 , LA:GA=75:25) 溶于氯仿与丙酮混合溶液 (体积比 2:1) 中, 得到质量分数 7% 的均匀纺丝液, 在电压 25 kV、极距 13 cm 的工艺条件下进行静电纺丝制得纤维膜。将静电纺 PLGA 纤维膜浸于无水乙醇溶液中 15 min, 取出后室温干燥 24 h, 再将纤维膜裁成 5 cm×5 cm 的方形试样。

1.2 降解实验

将按上述方法制得的样品膜真空干燥 48 h 后, 准确称取质量 (m_0), 然后将样品膜浸泡在 37 °C、pH=7.4 的 PBS 溶液中 [PLGA 纤维膜面积 (cm^2): PBS 溶液体积 (mL) =1:4], 经过不同的时间间隔取样, PBS 每周更新一次。

1.3 性能测试

1.3.1 失重率

采用真空干燥称量法测定试样降解前后的质量。失重率= $(m_0 - m_1) / m_0 \times 100\%$

式中: m_0 和 m_1 分别为降解前后试样的质量。

1.3.2 相对分子质量

用乌氏黏度计测定其特性黏度 $[\eta]$, 溶剂 CHCl_3 , 温度 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 。由公式 $M_w = 1.8404 \times 10^5 \times [\eta]^{1.4939}$ 计算其重均分子质量。

相对分子质量下降百分率=

$$\frac{\text{降解前相对分子质量}-\text{降解后相对分子质量}}{\text{降解前相对分子质量}} \times 100\%$$

1.3.3 断裂强度

用美国 Instron3365 型强伸度测试仪测定膜的断裂强力和绝对断裂伸长，样品的夹持长度为 30 mm，拉伸速率为 20 mm/min。以下列公式计算断裂强度和强度下降百分率。

$$\text{断裂强度} = \frac{\text{断裂强力 (N)}}{\text{膜厚度 (mm)} \times \text{膜宽度 (mm)}}$$

$$\text{断裂强度下降百分率} = \frac{\text{原样断裂强度}-\text{降解后断裂强度}}{\text{原样断裂强度}} \times 100\%$$

1.3.4 形貌观察

用日立公司 S-570 型扫描电镜 (SEM) 观察其形貌。

1.3.5 DTA 分析

用美国 PE 公司 Diamond 5700 DTA/TG 热分析仪进行测试，扫描范围为 40~400 °C，升温速度 10 °C/min。

1.3.6 XRD 分析

用荷兰帕纳科公司 X'Pert-Pro MPD 型 X-射线衍射仪测试，管电压 40 kV，管电流 30 mA，扫描速度 2 °/min。

2 结果与讨论

2.1 相对分子质量变化和失重率

相对分子质量和失重率是表征聚合物降解的重要指标，两者变化快慢可以直接反映聚合物降解快慢。由图 1 和图 2 表明：随着降解的进行，共聚物的相对分子质量逐渐减小，部分小分子质量的降解产物从聚合物纤维膜中扩散出来，溶解到 PBS 溶液中，造成纤维膜失重率的不断增加。尤其是降解前两周，相对分子质量急剧下降，下降百分率近 44%，而两周到十周时相对分子质量下降百分率仅为 33%。同样降解前两周失重率快速提高到 13%，而两周到十周时失重率仅提高 17%。由此证明，前两周 PLGA 纤维膜的降解速度很快。由相对分子质量下降和失重率可以看到，降解 2 w 时，质量损失明显滞后于相对分子质量的下降。因为 PLGA 是一种聚酯高聚物，其体外降解主要是通过酯键的水解来进行^[6,7]。通过溶蚀，PLGA 由不溶于水的固体变成水溶性物质，整体结构逐渐被破坏，

体积变小，最终完全降解生成二氧化碳和水。在降解过程中，分子链中酯键的水解断裂是无规则的，每个酯键都可能被水解。分子链越长，被水解的部位就越多，相对分子质量降低也就越快，所以一般表现为降解前期相对分子质量快速下降，而这时部分降解产物的相对分子质量还未能小到可以游离出聚合物基体，造成质量损失。随着降解的继续进行，8 到 10 w 时，相对分子质量下降缓慢，同时失重率增加缓慢，聚合物降解速度减缓。当降解时间为 10 w 时，相对分子质量下降到 25 000，相对分子质量下降率为 77%，失重率为 30%。

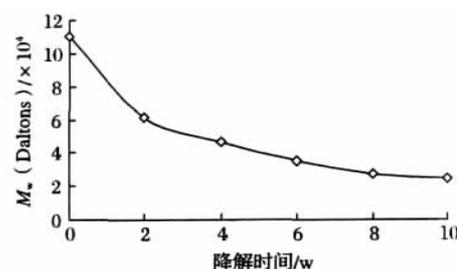


图 1 相对分子质量变化曲线

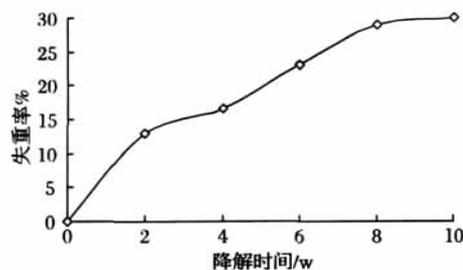


图 2 失重率曲线

2.2 断裂强度

作为可降解材料，随着降解时间的延长，材料力学性能必然下降，因此可由材料的断裂强度来表征其降解的程度和快慢。另外，通过测定断裂强度可掌握材料在一定时间内所保持的力学强度，以满足组织再生所需要的时间。由图 3 可以看出，降解前两周纤维膜断裂强度下降较快，达到 36.8%。这是因为两周时水分进入纤维膜的孔隙内使其吸水溶胀，破坏了纤维分子之间的作用力，同时因相对分子质量快速下降，分子之间作用力减小，导致断裂强度快速下降。2 w 后下降速度减缓，纤维膜开始发硬。8 w 时纤维膜力学性能下降了 58.8%，此时样品开始出现崩解。10 w 时样品硬脆、崩解，丧失力学性能，其具体数值未能进行测量。

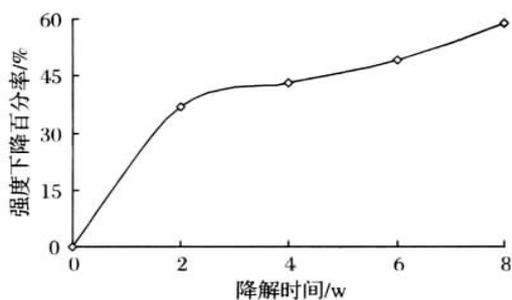


图3 断裂强度下降曲线

2.3 表面形貌

图4 是不同降解时期 PLGA 纤维膜的扫描电镜照片。降解 4 w 时纤维变得粗细不匀, 并且出现断裂和部分断裂的现象。6 w 时纤维大面积出现断裂甚至因溶蚀出现较大孔洞。10 w 时纤维形态完全消失, 同时纤维膜变得硬脆并且崩解成小的碎片。

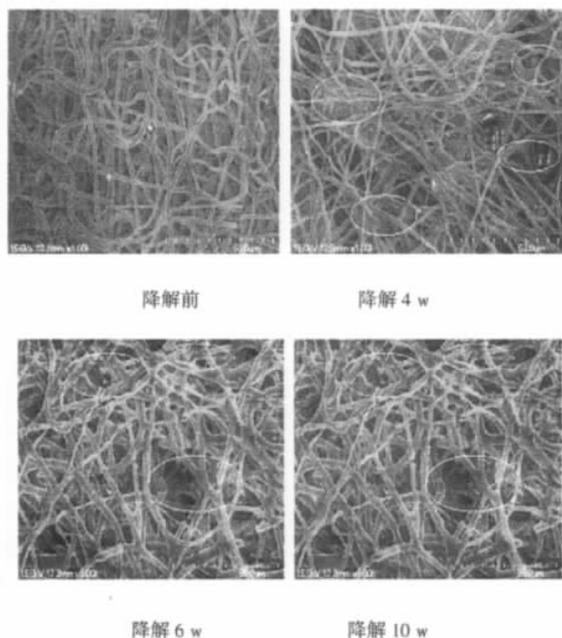


图4 不同降解时期 PLGA 纤维膜的 SEM 照片

2.4 DTA 和 X-射线衍射

采用 X-射线衍射和 DTA 两种测试手段对 PLGA 降解前后的试样进行了分析。图5 所示为不同降解时期 X-射线衍射曲线, PLGA 纤维膜原样及其降解产物未出现结晶衍射峰, 均为无定形聚合物。图6 为 DTA 测试结果, PLGA 纤维膜原样及其降解产物在 300 °C 左右都有一个吸热峰, 这是 PLGA 的分解吸热峰。但是, 随着降解时间的延长, 试样的热分解温度逐渐降低。这是 PLGA 大分

子链在 PBS 溶液中发生酯键断裂, 相对分子质量减小, 降解产物的分子链排列规整程度下降所致。

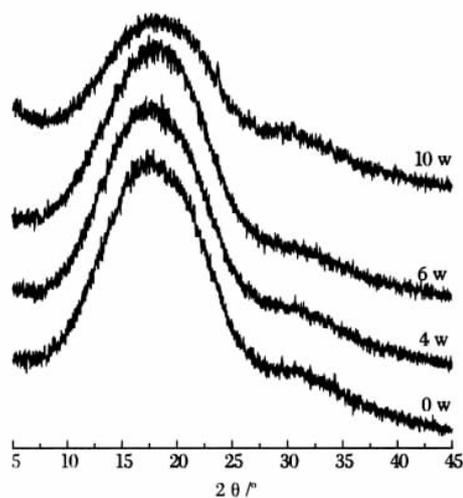


图5 不同降解时期 PLGA 纤维膜的 X-射线衍射曲线

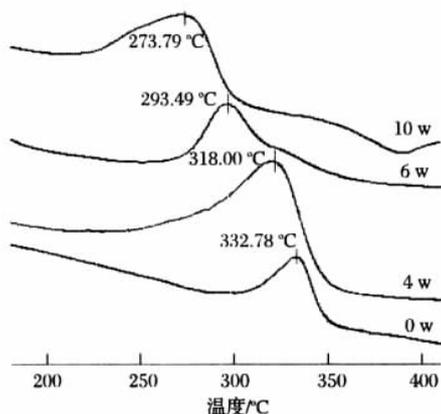


图6 不同降解时期 PLGA 纤维膜的 DTA 曲线

3 结语

(1) 静电纺 PLGA 纤维膜可在 PBS 溶液中降解。降解前两周相对分子质量下降率和失重率提高都很快, 两周后速度减缓。6 w 时纤维大面积断裂, 但仍能保持纤维支架的多孔结构, 同时具有一定的断裂强度, 可以在细胞生长和组织修复的早期发挥支撑作用。10 w 时纤维形态完全消失, 纤维膜崩解。

(2) PLGA 在降解前后始终为无定形聚合物, 随着降解的进行, 热分解温度降低。

(3) PLGA 是第一批被美国 FDA 批准的用于临床的生物可降解材料, 具有良好的生物相容性。因

此以静电纺 PLGA 纤维膜作为组织工程支架将有很好的应用前景。

参考文献

- [1] Yoshimoto H, Shin Y M, et al. A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering [J]. *Biomaterials*, 2003, 24(12):2 077-2 082.
- [2] Ishaug-Riley S L, Crane-Kruger G M, et al. Three-dimensional culture of rat calvarial osteoblasts in porous biodegradable polymers [J]. *Biomaterials*, 1998, 19:1 405-1 412.
- [3] Nam Y S, Park T G. Biodegradable polymeric microcellular foams by modified thermally induced base separation methods [J]. *Biomaterials*, 1999, 20:1 783-1 790.

- [4] Holy C E, Dang S M, et al. In vitro degradation of a novel poly-(lactide-co-glycolide)75/25 foam [J]. *Biomaterials*, 1999, 20:1 177-1 185.
- [5] Lu L, Peter S J, et al. In vitro and in vivo degradation of porous poly (DL-lactic-co-glycolic acid) foams [J]. *Biomaterials*, 2000, 21:1 837-1 845.
- [6] Jong Min Kim, Kwang Su Seo. Co-effect of aqueous solubility of drugs and glycolide monomer on in vitro release rates from poly (D L-lactide-co-glycolide) discs and polymer degradation journal of biomaterials science [J]. *Polymer Edition January*, 2005, 8(116):87-102.
- [7] Duane T, Birnbaum, Lisa Brannon-Peppas. Molecular weight distribution changes during degradation and release of PLGA nanoparticles containing epirubicin HCl journal of biomaterials science [J]. *Polymer Edition January*, 2003, 1(14):87-102.

Research on in Vitro Degradation of Electrospun PLGA Fiber Membranes

WANG Li-xin, ZHANG You-zhu, LI Shuang-yan, YIN Gui-bo

(College of Textile and Clothing Engineering of Suzhou University, Suzhou 215021, Jiangsu, China)

Abstract: PLGA (polylactide-co-glycolide,75/25) fiber membranes were prepared by electrospinning. The degradation of PLGA fiber membranes were characterized by weight loss, molecular weight, breaking intensity, SEM, DTA and X-ray. The research proved that PLGA fiber membranes were degradable in phosphate-buffered solution. During the first two weeks, molecular weight and breaking intensity decreased quickly and weight loss increased rapidly. SEM observation found the fibers broke at 4th week, furthermore, the fibers mostly broke into pieces at 10th week. According to DTA and X-ray analysis, PLGA should be amorphous structure both before and after degradation.

Key words: polylactide-co-glycolide, electrospin, in vitro degradation



上海宝贝特种油品化工厂

(原上海市大场化工厂)

以品质求生存 以科技促发展 以服务赢市场

- ✧ 国内油剂生产厂家中历史悠久
- ✧ 长期专业生产：涤纶、锦纶、丙纶、复合丝的 DTY、UDY 和涤纶短纤油剂
- ✧ 最新研发针织织造油剂：适用于各种纤维纱线织成的面料
- ✧ 依靠长期生产经验的累积：产品渗透性强，抗静电，平滑性，柔软性佳
- ✧ 技术创新，以诚信服务赢得市场：广泛适宜各种机型：假捻、牵伸、卷曲、织造

请与我们联络

联系人：孟卫金

手机：13901878010

电话：021-56022112

传真：021-56022112