

文章编号: 1671-0444(2012)04-0390-06

PGA, PLA, PGLA 碱处理改性及降解性能

房美函¹, 王碧娇¹, 吕志前², 张佩华¹

(1. 东华大学 纺织面料技术教育部重点实验室, 上海 201620;

2. 上海交通大学附属第六人民医院 心胸外科, 上海 200233)

摘要: 采用 NaOH 对聚乙交酯(polyglycolic acid, PGA)、聚丙交酯(poly(lactic acid, PLA)及聚乙交酯丙交酯(poly(L-lactide-co-glycolide), PGLA)纤维进行处理. 将一定量的试样纤维置于温度为 37℃和 pH 值为 7.4 的磷酸盐缓冲溶液(PBS)中进行 3 周的体外降解试验. 通过测定纤维熔点、接触角、质量损失、强力损失以及纤维表面形态, 对 PGA, PLA 及 PGLA 纤维碱处理后的热力学降解性能进行研究探讨. 研究表明, 碱处理后 PLA 的熔点略有升高, PGA 和 PGLA 的熔点略有降低, 3 种纤维的水接触角、质量和强力减小; 降解过程中 PGA 和 PGLA 的质量损失和强力损失显著, 而 PLA 变化很小.

关键词: 聚乙交酯(PGA); 聚丙交酯(PLA); 聚乙交酯丙交酯(PGLA); 碱处理改性; 体外降解; 性能
中图分类号: TQ 342⁺. 87 **文献标志码:** A

Alkali Treatment Modification and Degradation Performance of PGA, PLA and PGLA

FANG Mei-han¹, WANG Bi-qiao¹, LÜ Zhi-qian², ZHANG Pei-hua¹

(1. Key Laboratory of Textile Science & Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Department of Cardiathoracic Surgery, Shanghai Sixth People's Hospital, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200233, China)

Abstract: Polyglycolic acid (PGA), polylactic acid (PLA) and poly (L-lactide-co-glycolide) (PGLA) were treated with NaOH. The fibers were investigated for period of 3 weeks in phosphate buffered solution (pH value is 7.4) at 37℃. The treatment and degradation were studied with regard to the melting point, contact angel, mass loss, breaking loss and surface morphology of the fibers. The experimental study showed that the melting point of PLA increased, while the melting point of PGA and PGLA decreased. The contact angel, weight and breaking strength of treated fiber decreased. During the process of degradation, weight loss and breaking loss of PGA and PGLA were significant, while PLA changed little.

Key words: polyglycolic acid (PGA); polylactic acid (PLA); poly (L-lactide-co-glycolide) (PGLA); alkali treatment modification; in vitro degradation; properties

聚乙交酯(polyglycolic acid, PGA)、聚丙交酯 (polylactic acid, PLA) 及其共聚物聚乙交酯丙交酯

收稿日期: 2011-06-28

基金项目: 上海市科委资助项目(10411953300); 高等学校学科创新引智计划资助项目(B07024)

作者简介: 房美函(1986—), 女, 黑龙江牡丹江人, 硕士研究生, 研究方向为生物医用纺织品. E-mail: fangmeihan@163.com

张佩华(联系人), 女, 教授, E-mail: phzh@dhu.edu.cn

(poly (L-lactide-co-glycolide), PGLA)是目前常用的组织工程支架材料,它们均具有良好的生物相容性和生物可降解性,并已经被美国食品和药品管理局(FDA)批准广泛应用于医疗领域,被认为是最有前途的可降解高分子材料^[1-3]。

PGA 材料生物相容性较好,很适合细胞的黏附和增殖,其降解速度较快^[4],而 PLA 材料的降解速度较慢,在医学中能满足组织工程支架的力学要求。但是 PLA 在降解过程中的降解产物造成周围酸性增加,对基体产生一种非炎症性抗宿主反应,而且在各种细胞及细胞外胶原纤维之间存在着丰富的小聚乳酸结晶,因此,PLA 作为组织工程支架材料会影响种子细胞生长因子的活性和增殖^[5]。为此人们对 PGA,PLA 以及 PGLA 进行大量的改性研究以扩大其应用。WESTEDT 等^[6]通过接枝聚合改性制备了聚乙烯醇接枝聚丙交酯-乙交酯(PVA-g-PLGA)颗粒,其对兔的平滑肌细胞表现出良好的生物相容性。TSUTOMU 等^[7]通过共混改性制备了聚乳酸、聚乙二醇与倍他米松磷酸二钠的聚乳酸共混纳米粒,结果表明此纳米粒可作为抗炎药应用于临床。田金环^[8]采用氨等离子技术对聚 L-乳酸膜材料进行表面处理,使亲水性基团数目和表面平均粗糙度明显增加,成骨细胞在处理后的材料表面的黏附和生长得到提高,细胞能更快地进入细胞分裂周期。

碱处理表面改性方法具有反应快速、工艺简单等特点,因此,被广泛应用于多种纤维改性。郑今欢等^[9]对聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)纤维进行高温碱处理,结果表明高温碱处理可使 PTT 纤维表面出现明显的微坑穴,力学性能受到损伤。郭静等^[10]对聚丙烯(PP)/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)/可溶性共聚酯(COPET)共混纤维进行醇碱处理,结果表明纤维表面产生微孔和沟槽。赵小平等^[11]采用无张力碱处理方法改性棉纤维,结果表明碱处理可更好地提高棉纤维对染料的吸附力。管新海等^[12]对纳米改性涤纶进行碱处理,结果表明碱处理后纳米改性涤纶表面产生微孔,纤维断裂强伸度和断裂比功减小,应力松弛和蠕变现象更明显,拉伸柔量增大。目前,国内外学者对 PGA,PLA 以及 PGLA 的共聚改性、共混改性以及等离子体表面改性等方面研究较多,而关于碱处理改性的报道很少。本文选用 NaOH 对 PGA,PLA 及 PGLA 纤维进行处理并进行体外降解试验,通过测定纤维的水接触角、质量损失、强力损失以及纤维表面形态,对 PGA,PLA 及 PGLA 纤维碱处理后的热力学性能和降解性能进行研究探讨。

1 试 验

1.1 材料

本文所用 PGA, PLA 及 PGLA ($m(\text{GA}):m(\text{LA})=90:10$)纤维由上海天清生物材料有限公司提供,3种纤维的基本性能如表1所示。

表1 PGA, PLA 及 PGLA 的基本性能
Table 1 The basic performance of PGA, PLA and PGLA

样品	线密度/dtex	强力/cN	伸长率/%	水接触角/(°)
PGA	2.78	18.41	39.89	62.66
PLA	5.19	15.21	39.68	85.00
PGLA	2.75	15.83	42.39	71.74

1.2 碱处理试验

采用 NaOH 对 PGA, PLA 及 PGLA 纤维进行表面处理,碱处理试验参数及纤维性能如表2所示。

表2 碱处理试验参数
Table 2 The experiment parameters of alkali treatment

样品编号	纤维材料	NaOH 质量分数/%	碱处理时间/min
1#	PLA	0	0
2#	PLA	2	5
3#	PGA	0	0
4#	PGA	2	5
5#	PGLA	0	0
6#	PGLA	2	5

表2中1#,3#以及5#样品为未经过碱处理的样品,用于与碱处理后纤维的性能进行对比分析。

1.3 体外降解试验

将6种试样浸泡在温度为37℃和pH值为7.4的磷酸盐缓冲溶液(PBS)中,进行体外降解试验,试样降解系统保持静态,每个样品都进行为期3周的体外降解测试。PBS缓冲液每周更换一次,每到规定的时间点取出样品,用去离子水冲洗3次,再用滤纸吸干表面水分,此后将样品置入冷冻干燥机干燥后取出试样进行各项指标测试。

1.4 仪器及方法

1.4.1 试验仪器

Pyris-1 DSC 型差示扫描量热分析仪(美国 PE 公司)、LLY06E 型电子单纤维强力测试仪、DXS-10 ACKT 型扫描电子显微镜、BS124S 型电子分析天平(精度为0.0001g)、FD-1D-50 型冷冻干燥机、HH.CP-T 型二氧化碳培养箱、JC2000A 静滴接触角/界面张力测量仪(上海中晨数字技术设备有限公

司)。

1.4.2 测试指标与方法

(1) 熔点. 称量纤维样品 3~5 mg 置于铝坩埚中,在差示扫描量热(DSC)分析仪上测量样品的热力学性能.试样在 50℃下保温 2 min,然后以 20℃/min 的升温速率由 50℃升温至 250℃,以熔融峰的最高点计为样品的熔点。

(2) 接触角. 将试样粘贴于接触角测试仪的样品台上,使用喷雾器皿向纤维表面喷水,利用显微镜观察纤维表面的水滴形态,采用量高法计算纤维的水接触角。

(3) 质量损失率. 将未降解的初始试样在 -50℃真空中干燥至恒定质量,称其初始质量为 m_0 ,然后将试样放入 PBS(pH 值为 7.4)缓冲溶液中进行降解试验.在规定的降解时间点取出试样,用去离子水冲洗干净,真空干燥至恒定质量,称其质量为 m_1 .根据式(1)计算纤维质量损失率。

$$\text{质量损失率} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

(4) 力学性能. 在规定的降解时间点取出试样,用去离子水冲洗干净,真空干燥至恒重.使用 LLY06E 型电子单纤维强力测试仪,在恒温条件下,选取隔距长度为 10 mm,拉伸速度为 20 mm/min,对试样纤维的拉伸断裂强力进行测试。

(5) 表面形态. 将试样纤维表面真空镀金后在 DXS-10ACKT 型扫描电子显微镜(SEM)下观察其表面形态。

2 结果与讨论

2.1 碱处理试验结果

2.1.1 熔点

PLA, PGA 以及 PGLA 纤维经过碱处理前后熔点变化如表 3 所示.由表 3 可知,碱处理后,3 种纤维的熔点保持稳定,其中 PLA 纤维的熔点升高 0.40%,而 PGA 和 PGLA 的熔点分别降低 0.45% 和 0.16%。

表 3 碱处理前后纤维熔点

Table 3 Melting point of alkali untreated and treated fiber

样品编号	熔点/℃
1#	176.53
2#	177.21
3#	222.65
4#	221.65
5#	206.27
6#	205.95

2.1.2 水接触角

PLA, PGA 以及 PGLA 纤维经过碱处理前后的水接触角变化如表 4 和图 1 所示.由表 4 和图 1 可知,碱处理后,PLA 纤维吸附的水滴变大,接触角增大,纤维的亲水性变差,说明 PLA 纤维在碱的作用下,超分子结构发生变化,纤维的结晶度增大,从而亲水性能变差;PGA 和 PGLA 纤维吸附的水滴变小,接触角减小,纤维的亲水性有所改善,说明 PGA 和 PGLA 纤维在碱的作用下,纤维的超分子结构被破坏,结晶度减小,从而改善了亲水性能。

表 4 碱处理前后纤维的水接触角

Table 4 Water contact angle of alkali untreated and treated fiber

样品编号	水接触角/(°)
1#	77.40
2#	79.07
3#	62.66
4#	59.97
5#	71.74
6#	63.74

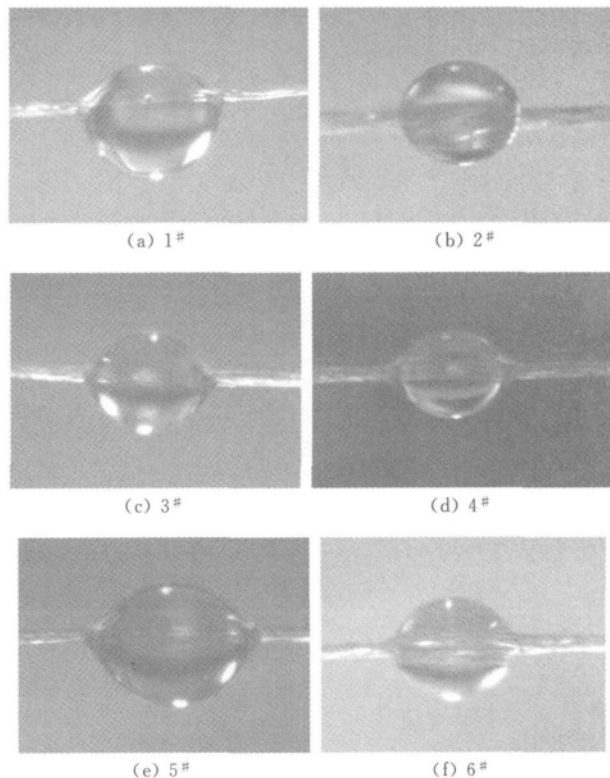


图 1 碱处理前后纤维接触角电镜图

Fig. 1 Water contact angle electron micrograph of alkali untreated and treated fiber

2.1.3 质量损失

PLA, PGA 以及 PGLA 纤维经过碱处理前后纤维的质量及质量损失率如表 5 所示.由表 5 可知,碱处理后,纤维的质量均有所减小,PGA 和 PGLA

的质量损失较大,说明 PGA 和 PGLA 在碱的作用下发生水解反应,同时纤维的结构发生较大的变化,从而质量损失较大.而 PLA 的质量变化很小,说明 PLA 纤维对碱的稳定性较好,在碱处理过程中,纤维结构的变化较小,从而质量变化很小.

表 5 碱处理纤维质量损失
Table 5 Mass loss of alkali treated fiber

样品编号	质量/mg	质量损失率/%
1 [#]	2.57	
2 [#]	2.47	3.89
3 [#]	2.87	
4 [#]	2.30	19.86
5 [#]	3.30	
6 [#]	2.73	17.27

2.1.4 断裂强力损失

PLA, PGA 以及 PGLA 纤维经过碱处理后断裂强力亦发生了变化,碱处理前后纤维的断裂强力及强力损失率如表 6 所示.由表 6 可知,碱处理后,PLA 纤维的断裂强力略有增大,说明 PLA 纤维在碱的作用下,超分子结构发生变化,纤维的结晶度增大,从而断裂强力增大;而 PGA 与 PGLA 的断裂强力减小,在碱的作用下发生一定的水解反应,纤维的结构发生较大的变化,从而断裂强力损失较大.

表 6 碱处理纤维断裂强力损失
Table 6 The breaking strength loss of alkali treated fiber

样品编号	断裂强力/cN	断裂强力损失率/%
1 [#]	14.17	
2 [#]	14.73	-3.80
3 [#]	18.41	
4 [#]	15.71	14.67
5 [#]	15.83	
6 [#]	14.52	8.28

2.1.5 表面形态

PLA, PGA 以及 PGLA 纤维碱处理前后的表面 SEM 照片如图 2 所示.由图 2 可知,碱处理后,纤维表面损伤,局部产生凸点,说明在碱处理过程中,纤维表面发生了化学反应,局部发生刻蚀形成损伤,或局部生成了新的物质形成凸点.

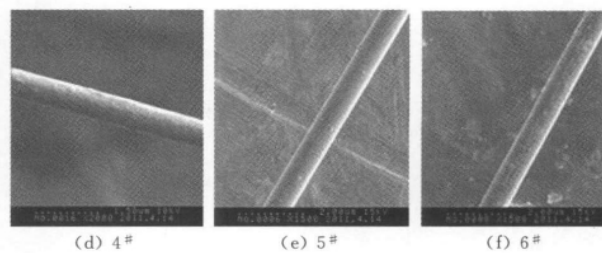
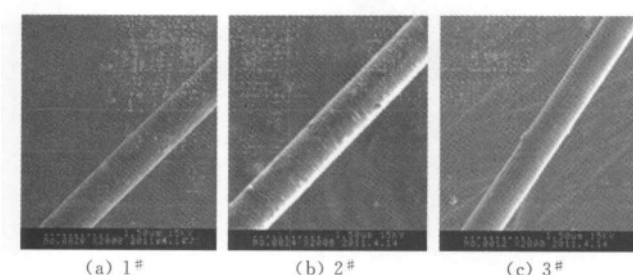


图 2 碱处理前后纤维表面 SEM 照片(×2000)

Fig. 2 SEM photographs of alkali untreated and treated fiber surface (×2000)

2.2 降解试验

2.2.1 质量损失

纤维在降解过程中的质量损失如图 3 所示.由图 3 可知,降解前 2 周,PGA 与 PGLA 的质量损失逐渐加快,2 周后质量损失非常迅速,第 3 周时质量损失率达到 90%左右.这主要是由于在 PBS 溶液中降解时,水分子首先渗入到纤维的无定形区,使该区首先水解,此时纤维的降解较慢,随着降解的进行,结晶区也被不断破坏,降解速率逐渐加快.而 PLA 在降解过程中的质量损失很小,降解较慢,这主要与 PLA 纤维的疏水性能有关.同时,经过碱处理的纤维质量损失更快,降解速率增大,说明纤维在碱的作用下,超分子结构发生变化,水分子更容易进入纤维,从而加快纤维水解.

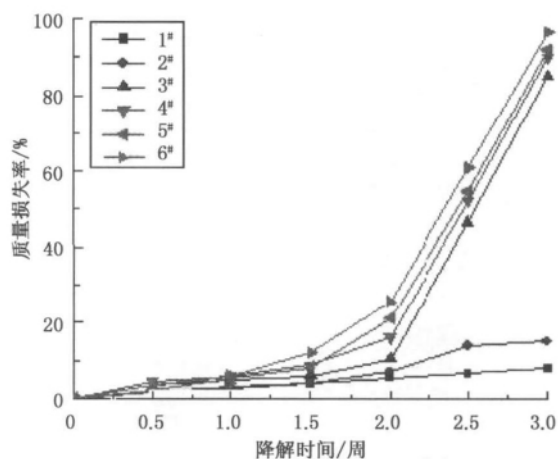


图 3 降解过程中纤维的质量损失

Fig. 3 Mass loss of fiber during degradation

2.2.2 断裂强力损失

纤维在整个 3 周的降解过程中断裂强力均发生了变化,图 4 为纤维的断裂强力损失率与降解时间的变化曲线.由图 4 可知,PGA 与 PGLA 纤维在降解的前 2 周断裂强力损失很快,第 2 周结束时已无断裂强力,断裂强力损失超前于纤维的质量损失.而 PLA 纤维的断裂强力损失很小,降解较慢.同时,经

过碱处理的纤维断裂强力损失更快,降解速率增大,这与纤维的质量损失规律一致。

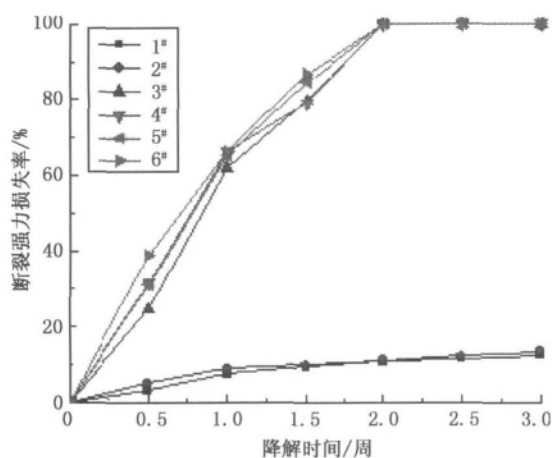


图 4 降解过程中纤维的断裂强力损失

Fig. 4 Breaking strength loss of fiber during degradation

2.2.3 表面形态

纤维在降解过程中表面形态发生变化,图5~10为试样纤维在降解过程中的表面 SEM 照片。由图5~10可知,PLA 纤维在降解过程中表面形态变化不大,降解较慢。PGA 纤维随着降解时间的增长,表面损伤增加,降解1周后,局部产生孔洞,降解速率增大。PGLA 纤维随着降解时间的增长,纤维表面损伤增加。同时,经过碱处理的纤维表面损伤加快,降解速率增大。

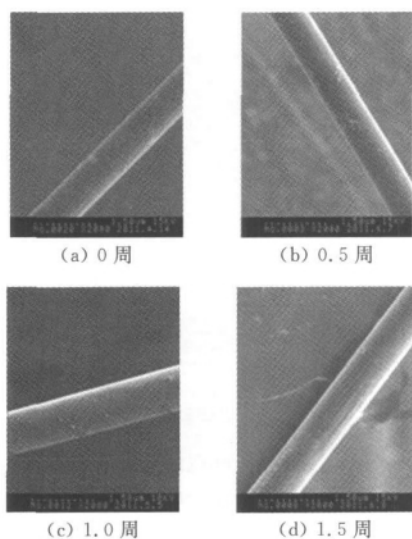


图 5 降解过程中 1# 纤维表面 SEM 照片 ($\times 2000$)

Fig. 5 SEM photographs of 1# fiber surface during degradation ($\times 2000$)

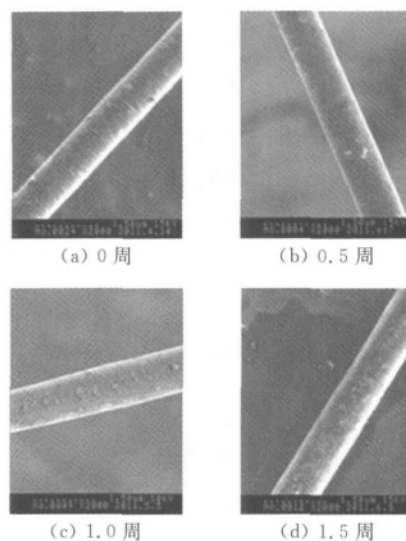


图 6 降解过程中 2# 纤维表面 SEM 照片 ($\times 2000$)

Fig. 6 SEM photographs of 2# fiber surface during degradation ($\times 2000$)

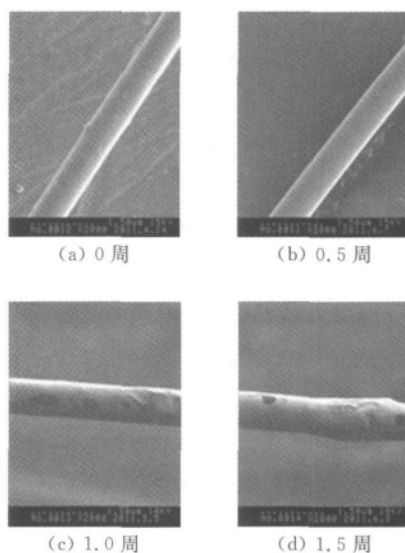
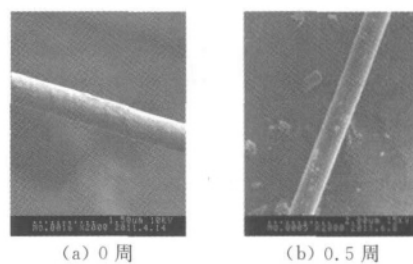


图 7 降解过程中 3# 纤维表面 SEM 照片 ($\times 2000$)

Fig. 7 SEM photographs of 3# fiber surface during degradation ($\times 2000$)



(a) 0 周

(b) 0.5 周

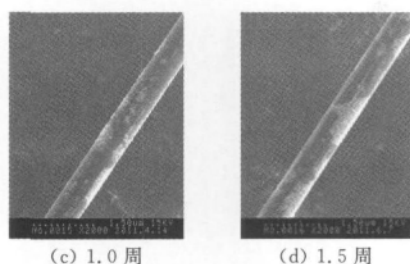


图8 降解过程中4#纤维表面SEM照片($\times 2\,000$)
Fig.8 SEM photographs of 4# fiber surface during degradation ($\times 2\,000$)

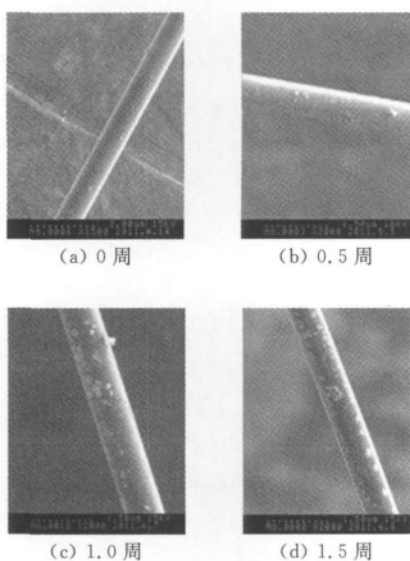


图9 降解过程中5#纤维表面SEM照片($\times 2\,000$)
Fig.9 SEM photographs of 5# fiber surface during degradation ($\times 2\,000$)

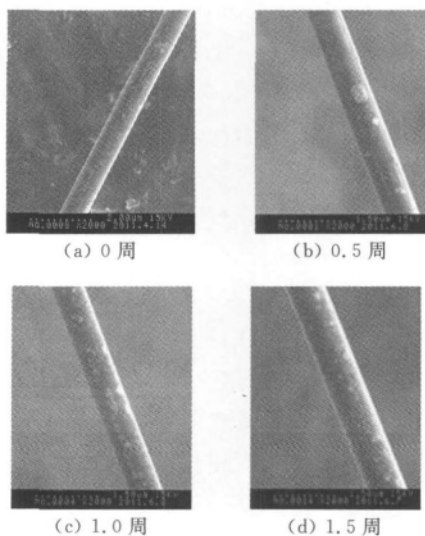


图10 降解过程中6#纤维表面SEM照片($\times 2\,000$)
Fig.10 SEM photographs of 6# fiber surface during degradation ($\times 2\,000$)

3 结 语

本文采用NaOH对PLA,PGA及PGLA纤维分别进行处理,通过测定纤维熔点、接触角、质量损失率、断裂强力损失率以及纤维表面形态,比较碱处理前后纤维性能变化,主要得到下述结论。

(1) 碱处理后,PLA纤维的熔点略有升高,水接触角增大,亲水性变差,质量和断裂强力减小,表面变化不明显;PGA和PGLA纤维的熔点略有降低,水接触角减小,亲水性改善,质量和断裂强力减小,表面产生损伤或孔洞,局部产生凸点。同时,PLA纤维对碱的稳定性好于PGA和PGLA纤维。

(2) 降解过程中,PLA纤维的断裂强力和质量损失较小,表面变化不明显,降解较慢;PGA纤维和PGLA纤维的质量和断裂强力损失很快,表面损伤增加,局部产生孔洞,降解较快。同时,经过碱处理的纤维质量和断裂强力损失更快,表面损伤加快,降解速率增大。

参 考 文 献

- [1] 曹海建,陈红霞. 聚乳酸PLA纤维的性能[J]. 纺织科技进展, 2008(4):61-62.
- [2] 郭正,张佩华. 聚乙交酯、聚丙交酯及聚乙交酯丙交酯纤维的研究进展[J]. 合成纤维, 2009(3):7-11.
- [3] YOUNG Y, SUNG W L. In vitro degradation behavior of non-porous ultra-fine poly(glycolic acid)/poly(L-lactic acid) fibers and porous ultra-fine poly(glycolic acid) fibers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90(4):441-448.
- [4] 汪朝阳,赵耀明. 聚乙醇酸类生物降解高分子[J]. 广州化学, 2004,29(1):50-57.
- [5] 宇恒星,董南薰,王朝生. 聚乳酸生物复合材料降解性能的研究[J]. 当代化工, 2010,4(8):353-356.
- [6] WESTEDT U, KALINOWSKI M. Poly(vinylalcohol)-graft-poly(lactide-co-glycolide) nanoparticles for local delivery of paclitaxel for restenosis treatment[J]. Journal of Controlled Release, 2007, 119(1):41-43.
- [7] TSUTOMU I, MIYUKI T, MEGUMU H, et al. Preparation and characterization of a nanoparticulate formulation composed of PEG-PLA and PLA as anti-inflammatory agents [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2010, 385(1/2):170-175.
- [8] 田金环. 聚乳酸表面的氨等离子处理及成骨细胞相容性研究[J]. 中国生物医学工程学报, 2008,27(2):308-309.
- [9] 郑今欢,殷瑛,关艳锋,等. 碱处理对PTT纤维形态结构和力学性能的影响[J]. 纺织学报, 2006,27(12):44-47.
- [10] 郭静,管福成,徐德增,等. PP/EVA/COPET共混纤维醇碱处理研究[J]. 合成纤维, 2009(3):37-40.
- [11] 赵小平,王建坤,王储棉,等. 棉纤维碱处理后的微观特征和染色性能[J]. 印染, 2011(6):12-15.
- [12] 管新海,白秀娥,刘海军. 碱处理对纳米改性涤纶形态和松弛特性影响[J]. 合成技术及应用, 2008,23(3):1-4.