文章编号:0253-9721(2012)02-0021-05

PLGA/PLA 共混纳米纤维膜的结构与性能

刘 华,王曙东

(盐城纺织职业技术学院 纺织工程系,江苏盐城 224005)

摘 要 为制备组织工程支架材料,以具有优异生物相容性的 PLGA 和 PLA 为原料,通过静电纺丝法制备 PLGA/ PLA 共混纳米纤维膜。通过扫描电镜、流变仪、TG-DSC 热分析仪和电子强力仪测定共混纳米纤维膜的形貌结构、 微细结构和力学性能。结果表明:通过静电纺丝法可成功制备 PLGA/PLA 共混微、纳米级纤维膜;随着 PLA 共混比 例的增加,纺丝液的黏度逐渐增大,使得纳米纤维的直径增加、分布均匀、孔径增大、孔隙率减小;热分析结果表明, 随着 PLA 共混比例的增加,支架的结晶度和结构稳定性提高,断裂强度增加,伸长减小;可通过调节 PLGA 和 PLA 的共混比例来调控支架材料的结构与性能,以满足不同组织工程支架的要求。 关键词 静电纺丝; PLGA; PLA; 共混; 形貌结构; 微细结构; 力学性能

中图分类号: TS 102.512 文献标志码: A

Structure and properties of PLGA/PLA blended nanofibrous membrane

LIU Hua , WANG Shudong

(Department of Textile Engineering, Yancheng Vocational Technology College, Yancheng, Jiangsu 224005, China)

Abstract To prepare tissue engineering scaffolds, the PLGA/PLA blended nanofibrous membrane was fabricated via electrospinning with biocompatible PLGA and PLA as raw materials. The morphology, microstructure and mechanical properties of the PLGA/PLA blended nanofibers were characterized by means of SEM, rheometer, TG-DSC and tensile tester. The results show that the PLGA/PLA blended micro-and nanofibers can be prepared successfully by electrospinning. The viscosity of the spinning solution increases with the increase of the blended ratio of PLA, making the diameter of the nanofibers increased, distribution more uniform, pore size bigger and porosity decreased. The thermal analysis indicates that the crystallinity and stability of the scaffolds increase, breaking strength improves and elongation decreases with the increase of the blended ratio of PLA. In order to meet the requirments of different tissue engineering scaffolds, the blended ratio can be adjusted to control the structure and properties of the scaffolds.

Key words electrospinning; PLGA; PLA; blending; morphology; microstructure; mechanical property

静电纺丝技术因可形成微、纳米级别的纤维而 备受人们的重视,目前已有众多关于采用静电纺丝 技术将天然和合成高聚物制备成纳米纤维膜状和管 状支架材料的报道。因制得的纳米纤维膜(管)具 有高比表面积和高孔隙率等特点,在传感器、防护服 和电子元件等领域,特别是在组织工程支架领域有 着广泛的应用^[1-3]。聚乙交丙交酯(PLGA)和聚乳 酸(PLA)均具有良好的生物相容性和生物可降解 性,研究表明 PLA 的亲水性不如 PLGA^[4-5],但是 PLGA 的降解速率远高于 PLA^[6-7],因此可通过将 PLA 和 PLGA 共混以达到可控制降解速率的目的, 同时制得的支架材料具有优异的组织相容性。目 前国内外已有静电纺丝技术制备纯 PLA 和纯 PLGA 纳米纤维膜(管)的报道^[8-10],但是还未见 将 PLGA 和 PLA 共混制备纳米纤维的研究。本文 将 PLA 和 PLGA 共溶于有机溶剂中进行静电纺

收稿日期:2011-03-18 修回日期:2011-10-28

作者简介:刘华(1970—),男,副教授,硕士。主要研究方向为新型纺织材料。王曙东,通信作者,E-mail: sdwang1983@ 163.com。 丝,制备静电纺 PLGA/PLA 共混纳米纤维膜。通过扫描电镜、流变仪、热分析和电子强力仪等测定 共混纳米纤维膜的形貌结构、微细结构及力学性 能,为将该共混纳米纤维膜作为组织工程支架材 料提供试验基础资料。

1 试 验

1.1 原料

PLA,美国 Natureworks 公司,分子质量为1.0× 10⁵; PLGA,山东济南岱罡生物材料有限公司,分子 质量为1.1×10⁵,LA/GA = 75:25; 氯仿、丙酮,分析 纯,上海化学试剂有限公司。

1.2 静电纺共混纳米纤维膜的制备

将 PLGA 和 PLA 以一定的共混比例(100:0, 50:50,30:70和0:100) 共同溶解于氯仿和丙酮(体 积比为2:1) 的混合溶剂中,配制纺丝液质量分数为 5% 的溶液,静电纺丝。具体的优化静电纺工艺参数 为:电压25 kV,极距13 cm,流速0.1 mL/h,喷丝口 管径0.9 mm。

1.3 共混纳米纤维膜的形貌与性能测试

1.3.1 表面形貌

用日本电子公司 JSM 型扫描电镜观察纳米纤 维支架的表面形貌,放大倍数为1000,根据文 献[11]描述的方法来测定纳米纤维的直径。

1.3.2 纺丝液黏度

配制不同共混比例的 PLGA/PLA 均匀纺丝液, 采用美国 ADVANCED RHEOMETE2000 型流变仪测 定纺丝液的黏度。 1.3.3 孔径和孔隙率

测定不同共混比例纤维膜的样本密度(ρ)和标 准密度(ρ₀)(将纺丝液倒入 ABS 塑料盒中,制成室 温干燥膜,干燥膜的密度即为标准密度)^[11],根据文 献[12]描述的方法测定共混纳米纤维膜的孔隙率 *ε* 和孔径。

1.3.4 热分析

将共混纳米纤维膜剪成粉末,用美国 PE 公司 Diamond 型热分析仪测定共混纳米纤维膜的 DSC 和 TG 图谱,表征共混纳米纤维膜的热稳定性。

1.3.5 力学性能

将 PLGA/PLA 纳米纤维膜于恒温恒湿条件(温 度23 ℃ 相对湿度 70%)下放置1 d后, 裁成尺寸为 10 mm×50 mm的试样,用数字式织物厚度仪测定试 样的厚度。采用 LLY-06 型电子强力仪测定试样的 力学性能。测试条件参照文献 [1]: 夹持长度为 30 mm, 拉伸速率为30 mm/min。用下列公式计算 PLGA/PLA 纳米纤维膜的断裂强度和伸长率:

断裂强度 = $\frac{断裂强力}{膜厚度 \times 膜宽度}$ 伸长率 = $\frac{绝对伸长}{夹持长度} \times 100\%$

2 结果与讨论

2.1 形貌结构分析

在纺丝液质量分数为 5% 的条件下,分别制备 质量比为100:0、50:50、30:70和0:100的 PLGA/PLA 纳米纤维膜。SEM 观察结果如图 1 所示,纳米纤维 的直径及其分布见图 2 和表 1。



Fig. 2 Diameter distributions of PLGA/PLA nanofibers at different blended ratios

表 1 不同共混比例的 PLGA/PLA 纳米纤维的直径 Tab. 1 Diameters of PLGA/PLA nanofibers

at different blended ratios

PLGA/PLA	平均直径/	标准方差/	直径 CV
共混比例	nm	nm	值/%
100:0	932	346	37.1
50:50	1 143	292	25.5
30:70	1 346	342	25.4
0:100	1 424	325	22.8

由图 1、2 和表 1 可见,纯 PLGA(100:0) 纤维的 直径较细,但是有少量的珠状物(图 1(a) 中圆圈所 示),且纤维直径分布不均,这是由于在质量分数为 5%时,纯 PLGA 纺丝液的黏度较低(图 3 曲线 d 所 示)。随着 PLA 共混比例的增加,纺丝液的黏度逐 渐提高(图 3 曲线 a、b 和 c),使得 PLGA/PLA 共混 纳米纤维的直径逐渐增加,珠状物消失且直径分布 更加均匀。这是由于随着纺丝液黏度的增大,纺丝 液的可纺性提高。





2.2 孔径和孔隙率分析

组织工程材料的孔径和孔隙率对支架材料培养 细胞的能力以及对支架材料的力学性能都有着非常 重要的影响,本文测定并研究了不同共混比例 PLGA/PLA纳米纤维的孔径和孔隙率,结果见表2。

表 2 不同共混比例的 PLGA/PLA 纳米纤维膜的 孔径和孔隙率

Tab. 2 Pore diameters and porosities of PLGA/PLA nanofibers with different blended ratios

PLGA/PLA	膜厚度/	样本密度/	标准密度/	孔径/	孔隙率/
共准 に 例	mm	(g•cm)	(g•cm)	nm	%
100:0	0.48	0.116	1.22	917 ± 324	90.5
50:50	0.49	0.145	1.24	1098 ± 278	88.3
30:70	0.50	0.165	1.25	$1\ 324\ \pm\ 351$	86.8
0:100	0.48	0.185	1.27	$1 417 \pm 316$	85.4

由表 2 可见,在纳米纤维膜厚度基本相同的情况下,随着 PLA 共混比例的增加,PLGA/PLA 共混 纳米纤维膜的孔径逐渐增大,孔隙率逐渐减小。这 是因为,随着 PLA 共混比例的增加,共混纳米纤维 的直径逐渐增大,膜的样本密度逐渐增大,在标准密 度变化较小的情况下,导致孔隙率减小;同时因纤维 直径增大,导致纤维间交错纵横排列幅度较大,使得 纤维间形成的孔隙直径增大。从表 1 可见,共混纳 米纤维膜的孔隙率在85% ~90% 时,对于培养细胞 来说是十分有利的^[13]。

2.3 微细结构分析

静电纺 PLGA/PLA 共混纳米纤维膜的 DSC 曲线和 TG 曲线如图 4、5 所示, DSC 测试数据见表 3。



注: a-100:0; b-50:50; c-30:70; d-0:100。

图 4 不同共混比例的 PLGA / PLA 纳米纤维膜的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of PLGA/PLA nanofibers with different blended ratios





表 3 不同共混比例的 PLGA/PLA 纳米纤维的 DSC 测试数据 Tab. 3 Main data of PLGA/PLA nanofibers

at different blended ratios tested by DSC

_				
	PLGA/PLA	熔融温度/	单位质量吸热熔	最大热分解
	共混比例	°C	融焓/(J•g ⁻¹)	温度/℃
	100:0	—	_	318.8
	50:50	143.7	16.6	322.6
	30:70	143.7	19.7	333.3
	0:100	144.5	21.6	353.4

材料单位质量吸热熔融焓值越大,材料的结晶 度越高,反之越小。由图4和表3可见,纯PLGA (100:0) 纳米纤维膜没有吸热熔融热分解峰,表明 纯 PLGA 纳米纤维膜呈非晶态结构,这是由于 PLGA 是无定形聚合物。而 PLGA/PLA 共混比例为 50:50、30:70和0:100的纳米纤维膜的吸热熔融峰位 置分别在 143.7、143.7 和144.3 ℃处,三者吸热熔 融峰均在150 ℃附近,这与文献[14]的研究结果一 致,且随着 PLA 共混比例的增加,共混纳米纤维膜 单位质量吸热熔融焓值逐渐增高(表3),说明随着 PLA 共混比例的增加,共混纳米纤维膜的结晶度逐 渐增加。由图 4 和表 3 还可见,随着 PLA 共混比例 的增加,共混纳米纤维膜的最大热分解温度也逐渐 升高,表明随着 PLA 的混入,材料的稳定性提高。 上述结论解释了 PLGA 的降解速率高于 PLA 的原 因 因此可通过控制 PLGA 和 PLA 的比例来达到控 制降解速率的效果。材料的 TG 曲线同样可以反映 材料的结构稳定性。由图 5 可见 随着 PLA 共混比 例的增加,共混纳米纤维的热稳定性逐渐提高,这与 DSC 的分析结果一致。

2.4 力学性能分析

在膜的厚度基本相同的情况下 测定不同共混比 例 PLGA/PLA 纳米纤维膜的断裂强度和断裂伸长率,并得到相应的应力-应变曲线,结果见图6和表4。

由图 6 和表 4 可见,随着 PLA 共混比例的增加,共混纳米纤维膜的断裂强度逐渐增大,而断裂伸 长率逐渐下降。这可从共混纳米纤维膜的宏观结构 与微观结构 2 方面进行解释。宏观方面,随着 PLA 共混比例的增加,支架中纤维直径增大,孔隙率降 低,从而引起支架材料排列紧凑,结构稳定,因而强 度增大,伸长减小;微观方面,随着 PLA 共混比例的 增加,共混纳米纤维膜的结晶程度逐渐增加,支架材 料的结晶程度和结构稳定性增加,导致材料刚度增 大,因而强度增大,伸长减小。由上述结论,可以认 为 PLA 显示一定的刚性,而 PLGA 显示一定的柔



表 4 不同共混比例的 PLGA/PLA 纳米纤 维膜的力学性能(n = 3)

Tab. 4 Mechanical properties of PLGA/PLA

nanofibers with different blended ratios (n = 3)

PLGA/PLA 共混比例	膜的厚度/ mm	断裂强度/ MPa	断裂伸长率/ %
100:0	0.48	1.21 ± 0.03	60.8 ± 2.1
50:50	0.49	1.33 ± 0.08	48.4 ± 1.7
30:70	0.50	1.45 ± 0.03	41.1 ± 1.3
0:100	0.48	1.89 ± 0.12	38.2 ± 1.9

性,因此可根据支架材料的力学性能的需要,控制 PLGA 和 PLA 的共混比例达到调控支架材料力学性 能的目的。

3 结 论

1) 通过静电纺丝法可成功制备 PLGA/PLA 微、 纳米级纤维,纤维直径变化范围在900~1 500 nm 之间。

2) 随着 PLA 共混比例的增加,纺丝液的黏度增大,PLGA/PLA 共混纳米纤维的直径有一定程度的增加,但分布更加均匀。纳米纤维膜的孔径变化范围为900~1 500 nm,孔隙率的变化范围为85%~ 90%,有利于培养细胞。

3)随着 PLA 共混比例的增加 ,PLGA /PLA 共混 纳米纤维膜的热稳定性逐渐提高 ,致使纳米纤维膜 的结晶度和结构稳定性逐渐增加。

4) 随着 PLA 共混比例的增加,PLGA/PLA 共混 纳米纤维膜的强度增加,但伸长率有一定程度的减 小,断裂强度的变化范围为1.2~2.0 MPa,断裂伸 长率的变化范围为40%~60%,满足组织工程材料 对力学性能的要求。 FZXB

参考文献:

- [1] BAO W W, ZHANG Y Z, YIN G B, et al. The structure and property of the electrospinning silk fibroin/gelatin blend nanofibers [J]. E-Polymers, 2008, 98:1-9.
- [2] STITZEL J, LIU J, LEE S J, et al. Controlled fabrication of a biological vascular substitute [J]. Biomaterials, 2006, 27:1088-1094.
- [3] LEE S J, LIU J, OH S H, et al. Development of a composite vascular scaffolding system that withstands physiological vascular conditions [J]. Biomaterials, 2008, 29: 2891 – 2898.
- [4] KIM S J , JANG D H , PARK W H , et al. Fabrication and characterization of 3-dimensional PLGA nanofiber/ microfiber composite scaffolds [J]. Polymer , 2010 , 51: 1320 - 1327.
- [5] YOU Y, YOUK J H, LEE S W, et al. Preparation of porous ultrafine PGA fibers via selective dissolution of electrospun PGA / PLA blend fibers [J]. Materials Letters, 2006, 60:756 - 760.
- [6] 王立新,张幼珠,李双燕,等.静电纺 PLGA 纤维膜的 体外降解性能研究[J]. 合成纤维 2009(4):26-29.
 WANG Lixin, ZHANG Youzhu, LI Shuangyan, et al. Research on in vitro degradation of electrospun PLGA fiber membranes [J]. Synthetic Fiber in China, 2009(4):26-29.
- [7] LU L, PETER S J, LYMAN M D, et al. In vitro and in vivo degradation of porous poly (DL-lactic-co-glycolic acid) foams [J]. Biomaterials, 2000, 21:1837 – 1845.
- [8] WANG S D , YIN G B , ZHANG Y Z , et al. Structure

(上接第20页)

CHEN Sheng, ZHENG Qingkang. Investigation on the retardant mechanism of the alkoxycyclotriphosphazene modified fire-retardant viscose rayon [J]. Journal of Sichuan University, 2006, 38(2):109 – 113.

[6] 全凤玉,纪全,孔庆山,等.无机阻燃粘胶纤维制备及 结构性能研究[J].青岛大学学报:工程技术版, 2008,23(3):19-22.

> QUAN Fengyu, JI Quan, KONG Qingshan, et al. Preparation and characterization of inorganic flameretardant viscose fiber [J]. Journal of Qingdao University: Engineering & Technology Edition, 2008, 23(3):19-22.

- [7] 余江平.阻燃粘胶纤维的阻燃性能试验研究[J].化 学工程与装备 2010(2):147-148.
 YU Jiangping. Study on the properties of the flame retardant viscose fiber [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2010(2):147-148.
- [8] 马印,曲娴 狄友波.烷基糖苷在阻燃粘胶纤维上的应 用研究[J].日用化学品科学 2010 33(11):34-36. MA Yin, QU Xian, DI Youbo. Application research of

and biomechanical properties of electrospun PLA tubular scaffold [J]. Journal of Materials Engineering , 2008(10):316-320.

- [9] VASITA R, SHANMUGAM K, KATTI D S. Degradation behavior of electrospun microfibers of blends of poly (lactide-co-glycolide) and pluronic [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95: 1605 - 1613.
- [10] XU X Y, YANG Q B, WANG Y Z, et al. Biodegradable electrospun poly (L-lactide) fibers containing antibacterial silver nanoparticles [J]. European Polymer Journal, 2006, 42: 2081 – 2087.
- [11] 鲍铧铧, 王曙东, 张幼珠,等.静电纺再生丝素/明胶 纳米纤维的结构与性能[J]. 纺织学报, 2008, 29(3):1-4.
 BAO Weiwei, WANG Shudong, ZHANG Youzhu, et al. The structure and property of the electrospun regenerated silk fibroin/gelatin nanofibers [J]. Journal of Textile Research, 2008, 29(3):1-4.
- [12] VAZ C M, TUIJ S V. Design of scaffolds for blood vessel tissue engineering using a multi-layering electrospinning technique [J]. Acta Biomaterial, 2005(1):575 - 582.
- [13] WANG S D, ZHANG Y Z, WANG H W, et al. Fabrication and properties of the electrospun polylactide/ silk fibroin-gelatin composite tubular scaffold [J]. Biomacromolecules, 2009, 10: 2240 - 2244.
- [14] KIM H , KOKUBO T , FUJIBAYA S , et al. Bioactive macroporous titanius surface layer on titanium substrate [J]. Journal of Biomedical Materials Research , 2000, 52: 553 - 557.

APG in flame-retardant viscose fiber [J]. Detergent & Cosmetics , 2010 , 33(11):34 - 36.

(|-**-**-||-**-**-||-**-**-||-**-**-||-**-**-|

- [9] 魏纯静、侯丽娟. 粘胶纤维阻燃剂二硫代焦磷酸酯的 合成[J]. 中国材料科技与设备 2008(6):50-52.
 WEI Chunjing, HOU Lijuan. Study on the synthesis and application of flame retardant of viscose fibers [J] Chinese Materials Science Technology & Equipment, 2008(6):50-52.
- [10] 程博闻,任元林,康卫民.氨基甲酸酯法纺制阻燃纤 维素纤维[J].纺织学报 2007 28(4):19-21.
 CHENG Bowen, REN Yuanlin, KANG Weimin.
 Preparation of flame retardant cellulose fibers using carbamate [J]. Journal of Textile Research, 2007, 28(4):19-21.
- [11] 杨中兴,齐鲁 狄海燕. 三聚氰胺在膨胀型阻燃剂及阻燃塑料中的应用[J]. 塑料工业 2006 34:262 264.
 YANG Zhongxing, QI Lu, DI Haiyan. Application of melamine in intumescent flame retardant and flame retardant plastics [J]. China Plastics Industry, 2006, 34:262 264.