

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 requirements 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 1.0×10^5 ; PLGA,山东济南岱罡生物材料有限公司,分子质量为 1.1×10^5 , 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1 000,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(ρ_0)(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:

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

$$\text{伸长率} = \frac{\text{绝对伸长}}{\text{夹持长度}} \times 100\%$$

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。

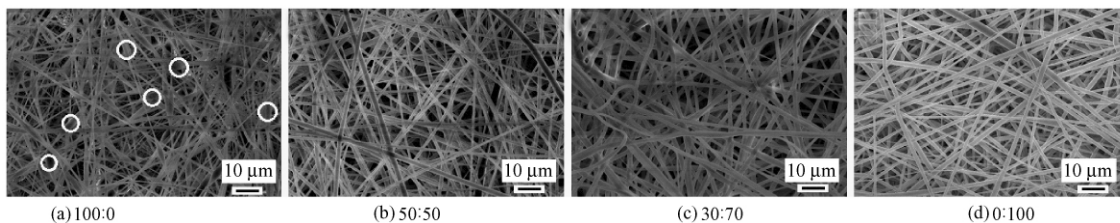


图 1 不同共混比例的 PLGA/PLA 纳米纤维的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of PLGA/PLA nanofibers at different blended ratios

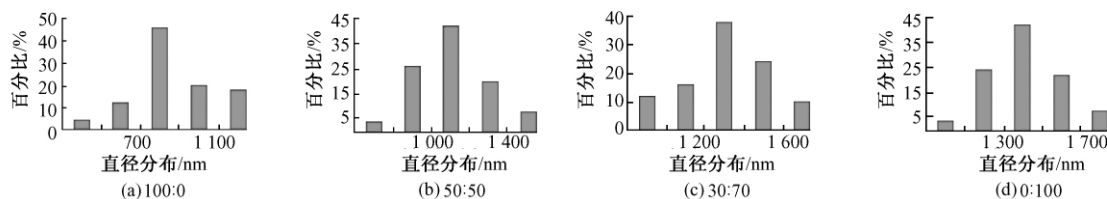


图 2 不同共混比例的 PLGA/PLA 纳米纤维的直径分布

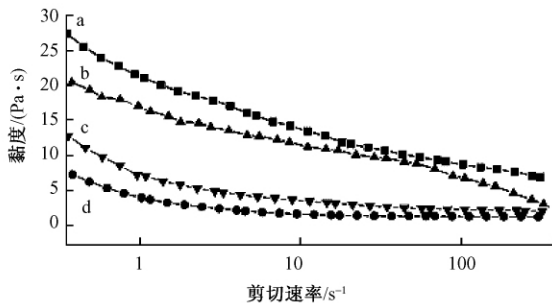
Fig. 2 Diameter distributions of PLGA/PLA nanofibers at different blended ratios

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 共混比例	平均直径 / nm	标准方差 / nm	直径 CV 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。



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

图 3 不同共混比例的 PLGA/PLA 纺丝液的黏度
Fig.3 Viscosities of PLGA/PLA spinning solutions with different blended ratios

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

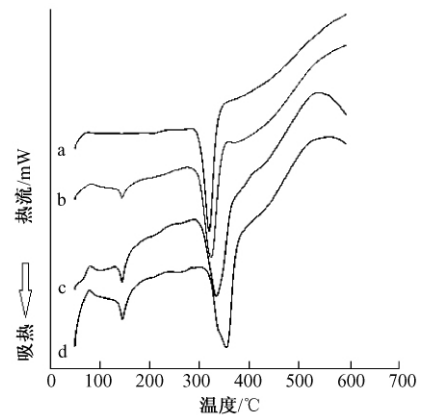
Tab.2 Pore diameters and porosities of PLGA/PLA nanofibers with different blended ratios

PLGA/PLA 共混比例	膜厚度 / mm	样本密度 / (g·cm ⁻³)	标准密度 / (g·cm ⁻³)	孔径 / nm	孔隙率 / %
100:0	0.48	0.116	1.22	917 ± 324	90.5
50:50	0.49	0.145	1.24	1 098 ± 278	88.3
30:70	0.50	0.165	1.25	1 324 ± 351	86.8
0:100	0.48	0.185	1.27	1 417 ± 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]。

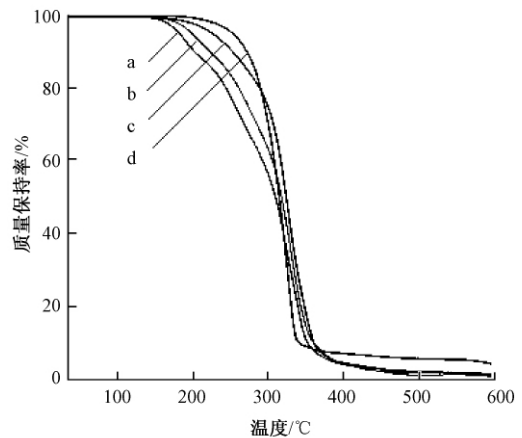
2.3 微细结构分析

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



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

图 5 不同共混比例的 PLGA/PLA 纳米纤维膜的 TG 曲线
Fig.5 TG 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

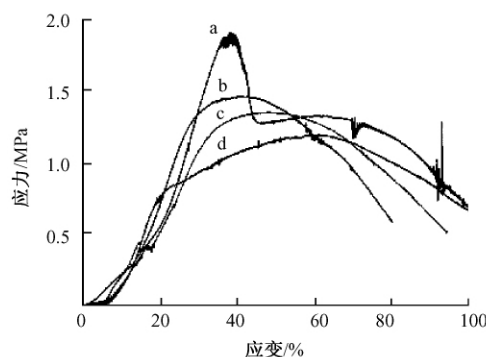
PLGA/PLA 共混比例	熔融温度/℃	单位质量吸热熔 融焓/(J·g ⁻¹)	最大热分解 温度/℃
100:0	—	—	318.8
50:50	143.7	16.6	322.6
30:70	143.7	19.7	333.3
0:100	144.5	21.6	353.4

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 °C 处,三者吸热熔融峰均在 150 °C 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



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

图 6 不同共混比例的 PLGA/PLA 纳米纤维膜的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of PLGA/PLA nanofibers with different blended ratios

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。

FXXB

