

降解时间下 PLGA 纤维膜的失重率、相对分子质量、断裂强度以及 SEM 观察其形貌的变化，再通过 DTA 和 X 射线衍射测试从微观角度来表征其降解性能。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

聚乳酸-乙醇酸 (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)

氯仿 (三氯甲烷) (上海化学试剂有限公司, 分析纯)

丙酮 (中国上海试剂总厂, 分析纯)

无水乙醇 (上海化学试剂有限公司, 分析纯)

1.2 实验方法

1.2.1 纺丝液的制备

将 PLGA 加入氯仿与丙酮混合溶液 (体积比 2:1) 中, 搅拌溶解获得质量分数为 5%、7%、9% 的纺丝液。

1.2.2 静电纺丝装置

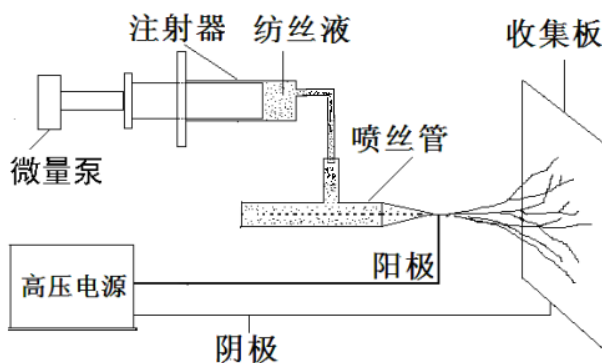


图 1 静电纺丝装置示意图

静电纺丝装置如图 1 所示, 将纺丝液加入针管中, 依靠微量泵控制流速。利用高压直流电源提供高压电源, 正极输出的电极与喷丝管前端的针头相连, 阴极与金属网收集板相连。

1.2.3 纤维膜的制备

在工艺条件确定后, 在最佳工艺条件下进行静电纺丝。将静电纺 PLGA 纤维膜浸于无水乙醇溶液中 15min, 然后室温干燥 24h。将制成的膜片裁成 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的方形试样, 备用。

1.2.4 磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 的制备

精确称取在 110~120℃ 下干燥的磷酸二氢钾 13.609 克, 溶于去离子水中, 准确稀释至 500ml; 将氢氧化钠配成饱和溶液, 藏于内敷有石蜡的玻璃瓶中, 密闭放置至溶液清亮, 然后量取 5ml 清亮的氢氧化钠饱和溶液, 用去离子水稀释至 1000ml, 标定调整溶液体积使浓度为 0.1mol/L。然后准确量取 39.34ml 氢氧化钠溶液与 25ml 磷酸二氢钾溶液混合后稀释至 100ml 制得 pH=7.4 的缓冲溶液。

1.2.5 体外降解实验

将 PLGA 纤维膜试样真空干燥 48 小时后称重, 在 250ml 的锥形瓶中加入 PBS 溶液 100 ml, 将上述制得的方形试样完全浸入其中, 每个锥形瓶中浸入 1 个试样, 共 5 个试样。用胶塞密封, 置于(37±1)℃ 水浴中进行水解实验。分别在水解第 2, 4, 6, 8, 10 周取样进行测试及表征。

1.3 测试方法

1. 失重率的测定: 采用烘干称重法测定试样降解前后的质量。失重率 $= (W_0 - W_1) / W_0 \times 100\%$, 其中 W_0 为降解前干燥 48h 后质量, W_1 为降解后干燥 48h 后质量。

2. 相对分子质量的测定: 用乌氏粘度计, 采用稀释法, 以三氯甲烷为溶剂, PLGA 纤维膜初始浓度 c 为 0.002g/ml, 在 (25±0.1) °C 下测定。以丙酮为参照溶液, $\eta_{\text{丙}} = 0.3075\text{cp}$ $\rho_{\text{丙}} = 0.7851\text{g/ml}$; 测出丙酮溶液流经粘度计规定两刻度线之间的时间 $t_{\text{丙}} = 25.22\text{s}$; 三氯甲烷溶液流经粘度计规定两刻度线之间的时间 $t_{\text{三}} = 24.14\text{s}$ 根据公式

$$\frac{\eta_{\text{丙}}}{\rho_{\text{丙}}} = At_{\text{丙}} - \frac{B}{t_{\text{丙}}}$$
$$\frac{\eta}{\rho_{\text{三}}} = At_{\text{三}} - \frac{B}{t_{\text{三}}}$$

可求得 $A=0.0188$ $B=2.0473$ (A、B 为仪器常数) 则 $k=B/A=108.9$

$$\text{相对粘度 } \eta_r = \frac{t - \frac{k}{t}}{t_{\text{丙}} - \frac{k}{t_{\text{丙}}}}$$
$$\text{增比粘度 } \eta_{\text{sp}} = \eta_r - 1$$

将 PLGA 纤维膜溶液浓度稀释成 4 个不同的浓度，分别测粘度，最后由曲线 $\eta_{sp}/c \sim c$ 与曲线 $\ln\eta_r/c \sim c$ 外推至 $c \rightarrow 0$ ，两直线相交于一点，此截距即为特性粘度 $[\eta]$ 。图2为山东济南岱罡生物科技有限公司提供的PLGA 共聚物粘度和相对分子质量的关系图。曲线拟合后公式为 $M_\eta = 1.8404 \times 10^5 \times [\eta]^{1.4939}$ ($R^2=1$)。

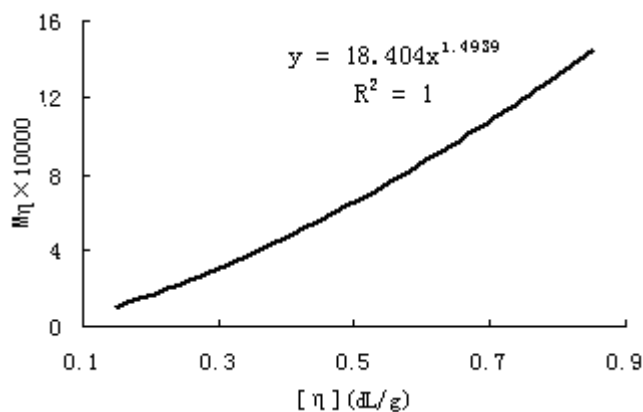


图2 粘度与相对分子质量的关系图

$$\text{相对分子质量下降百分率} = \frac{\text{降解前相对分子质量} - \text{降解后相对分子质量}}{\text{降解前相对分子质量}} \times 100\%$$

3.断裂强度的测定：将纳米纤维膜剪成宽为 10mm×50mm 的细长条，每条纳米纤维膜在 YG(B)141D 型数字式织物厚度测试仪上选择 5 个点测其厚度，计算其平均值即得膜的厚度。样品在恒温恒湿条件（T=23℃，RH=70%）下平衡 24 小时后，在 Instron3365 型强伸度测试仪上测定膜的断裂强力和绝对断裂伸长，样品的夹持长度为 30mm，拉伸速率为 20mm/min。以下列公式计算相对强度。

$$\text{断裂强度(N/mm}^2\text{)} = \frac{\text{断裂强力(N)}}{\text{膜厚度(mm)} \times \text{膜宽度(mm)}}$$

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

4.SEM 测试:用日本日立公司 S-570 型扫描电镜（SEM）观察其形貌，放大倍率为 1000 倍。测试条件：恒温 20℃，湿度 65%；然后用 Photoshop 7.0 将电镜照片分为 9 部分，每部分取 15 根纤维，共取 135 根纤维用度量工具测其直径，对比电镜照片标准尺度即可得纤维的实际直径，根据所得数据计算纤维直径的平均值及标准方差。标准方差的大小反映了数据对平均值的离散程度，标准偏差越小，表明纤维直径分布越集中，反之则越分散

5.DTA 分析：采用美国 PE 公司 Diamond 5700 DTA/TG 热分析仪，扫描范围为 40~400℃，升温速度 10℃/min，氮气保护，流量 120ml/min。

6.XRD 分析：样品剪成粉末，管电压 40kv，管电流 30mA，扫描速度 2°/min。2θ 角范围 5°~45°。

2 结果与讨论

2.1 PLGA 静电纺丝工艺条件的确定

纺丝液的质量分数，静电纺丝过程中的电压、极距等主要工艺参数对纤维的形态结构有很大的影响。本次实验通过固定其他工艺参数，分别对纺丝液的质量分数、电压、极距等工艺参数进行研究。

2.1.1 纺丝液质量分数对 PLGA 纤维形貌及直径的影响

固定纺丝电压 20kV、极距 13cm、流量 0.1ml/h 等工艺条件，分别配制质量分数为 5%、7%、9%的纺丝液进行静电纺丝。实验结果见图 3 和表 1 所示。

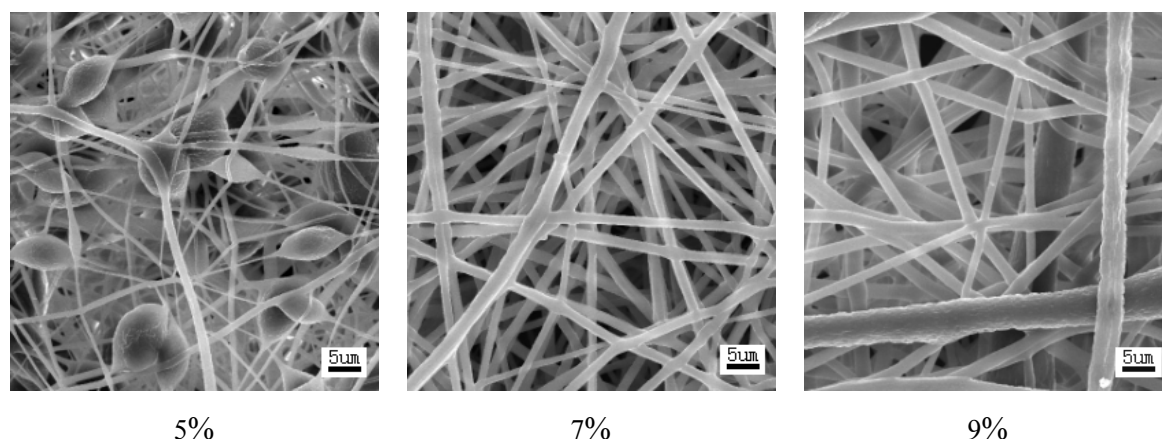


图 3 不同质量分数静电纺 PLGA 纤维 SEM 照片

表 1 不同质量分数静电纺 PLGA 纤维直径

PLGA 溶液质量分数 (%)	5	7	9
平均直径(nm)	800	1544	1987
标准偏差 (nm)	280	165	387

由图 3 和表 1 可见，随着纺丝液质量分数的提高，纤维直径逐渐增大。这是由于随着纺丝液质量分数的增加，溶液粘度增大，喷射流分化困难导致纤维直径提高，且直径分布不均匀。质量分数为 5%时,纤维直径较细但出现许多珠状物，这是溶剂挥发不完全所致。质量分数为 7%时所得纤维的形貌规整，直径分布也较为均匀。质量