

聚(ϵ -己内酯)/聚(*d, l*-丙交酯) 共混物膜 在酶促降解过程中的形态变化

张 杰

甘志华* 梁奇志 景遐斌

(吉林工业大学理学院应用化学系 长春)

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

关键词 聚己酸内酯-聚丙交酯共混物, 酶促降解, 形态

生物降解高分子材料无论在医学领域还是在环境保护方面, 都有巨大的应用价值. 它在医学领域上主要用于缝合线, 骨固定^[1, 2], 药物释放载体^[3]. 针对实际应用的需要, 要求生物降解高分子化合物具有适宜的生物降解速率和良好的力学性能. 因此, 必须阐明聚合物结构与性能之间的关系, 特别是影响聚合物降解速率的化学结构和物理形态, 才能针对实际需要合成出化学结构明确、综合性能优越的生物降解高分子.

在生物降解高分子诸项性能中, 降解速率是最重要的, 决定着炎症反应的性质、强度和植入高分子聚合物的生物相容性^[4]. 聚合物的体外降解实验一般在磷酸缓冲溶液中进行, 但若因为聚合物的降解速率很慢, 则实验将花费很长时间, 如聚(ϵ -己内酯) (PCL), 要花费一年或更长的时间. 聚丙交酯也要在 11 周后才有明显降解^[5]. 所以, 我们采用了一种酶促降解的方法, 通过调节脂肪酶在磷酸缓冲溶液中的浓度, 可以使 PCL 膜在一周内完全降解^[6].

为了进一步观察在降解过程中酶对 PCL 的作用, 我们制备了聚(ϵ -己内酯) (PCL) / 聚(*d, l*-丙交酯) (PLA) 共混物膜, 用扫描电镜观察了 PCL/PLA 共混物膜在酶促降解过程中表面和截面形态的变化.

PCL (粘均分子量 $M_v = 134000$) 和 PLA ($M_v = 7000$) 均以三氟醋酸铝 $Y(CF_3COO)_3$ 和三异丁基铝 $Al(i-Bu)_3$ 为催化剂, 采用开环聚合的方法制备. PCL/PLA 共混物膜 (质量比 50/50) 用甲苯溶解, 然后烧铸成膜. 酶促降解实验在 pH = 7、加有假单胞杆菌脂肪酶 (PS 酶) 的磷酸缓冲溶液中进行. PCL/PLA 共混物膜 (初始尺寸为 10 mm × 10 mm、厚度约为 0.1 mm、初始质量约为 10 mg) 放入装有酶、磷酸缓冲溶液的小瓶中, 并置入 37 °C 的水浴中. 于一定时间后取出, 用蒸馏水冲洗, 干燥后称重. PCL/PLA 共混物膜用液氮冷却后掰断, 用金喷涂断面和膜表面后, 用日本 JEOL 公司的 JXA-840 扫描电镜观察形态.

结果与讨论

在假单胞杆菌脂肪酶 (PS 酶) 的作用下, PCL 膜可以在磷酸缓冲溶液中于一周内完全降解, 质量损失达 100%. 但由于酶本身的高度选择性, 它对 PLA 膜的降解没有任何促进作用, 如图 1 所示, 在 4 d 之内, PLA 膜质量没有变化. 对于 PCL/PLA 共混物, 可以预料, 由于 PCL 与 PLA 组份之间没有任何化学键的作用, 因此在含酶的磷酸缓冲溶液中, 只有 PCL 组份会发生降解, 图 2 的结果证实了这一点. 随着降解时间的延长, PCL/PLA 共混物膜的质量逐渐减少, 但质量损失达到一半后, PCL/PLA 共混物膜的质量不再发生变化. 这是由于 PLA 在共混

物膜中的质量分数为 50%, 因此最后残余的膜为未发生降解的 PLA 组份.

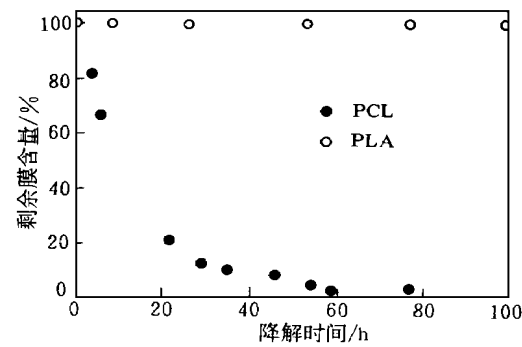


图 1 聚(ϵ -己内酯)和聚(d,l -丙交酯)均聚物在含 PS 酶的磷酸缓冲溶液中的降解行为

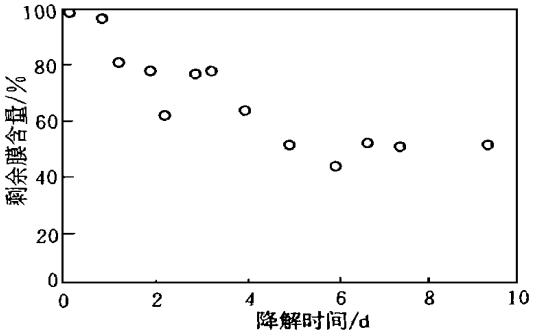


图 2 聚(ϵ -己内酯)/聚(d,l -丙交酯)共混物膜在含 PS 酶的磷酸缓冲溶液中的降解行为

图 3a, b 分别是 PCL/PLA 共混物膜在降解前断面和表面的扫描电镜图, 结果显示共混物膜表面是一个平滑的表面, 表面上的少量小洞是由于烧膜时溶剂挥发所致. 但断面并不是一个均一的表面, 扫描图清楚地显示了排列规整的球状结构, 直径接近 $100\text{ }\mu\text{m}$. 这是由于 PCL 是结晶聚合物, 当它与非晶的 PLA 共混时, 在合适的条件下, PCL 仍可在共混物中形成结晶结构, 并与 PLA 发生相分离, 形成如图 3a 中的球状结构.



图 3 聚(ϵ -己内酯)/聚(d,l -丙交酯)共混物膜在降解前后断面和表面的形态图
降解时间/h: a. 0(断面图); b. 0(表面图); c. 77.5(断面图); d. 77.5(表面图)

将 PCL/PLA 共混物膜放入含有 PS 酶的磷酸缓冲溶液中, 观察一段时间之后共混物膜形态的变化. 图 3c 是 PCL/PLA 共混物膜在酶促降解 77.5 h 后的断面图, 可以清楚看到共混物膜中 PCL 结晶的球状结构已从一个完整、较致密的球形转变为多孔、不完整的球形, 并且膜表面也从一个较平滑的表面降解为粗糙、有裂纹和缺陷的表面(图 3d). 这些结果表明, PCL/PLA 共混物膜在含 PS 酶的磷酸缓冲溶液中的降解, 不仅发生在膜的表面, 而且也发生在膜的内部, 二者是同时进行的. 由膜失重曲线可知, 在 PS 酶的作用下, PLA 并不发生降解, 因此 PCL/PLA 共混物膜表面和内部形态的变化均是由于 PCL 组份的降解所致.

参 考 文 献

- 1 Wehrensberg R H. *Mater Eng*, 1981, **3**: 63
- 2 Tunc D C. *Trans Soc Biomaterials*, 1983: 47
- 3 Vert M. *Angew Makromol Chem*, 1989, **166**: 155
- 4 Lam K H, Nieuwenhuis P, Molenaar I. *J Materials Sci Materials Med*, 1994, **5**: 181
- 5 Grizzi I, Garreau H, Li S *et al.* *Biomaterials*, 1995, **16**(4): 305
- 6 Gan Z H, Liang Q Z, Zhang J *et al.* *Polym Degrad Stab*, 1997, **57**(2): 209

The Morphology of Poly(ϵ -caprolactone) / Poly(d, l -lactide) Blends Film in the Course of Enzymatic Degradation

Zhang Jie

(Department of Applied Chemistry, Jilin University of Technology, Changchun)

Gan Zhihua^{*}, Liang Qizhi, Jing Xiabin

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The degradation behavior of poly(ϵ -caprolactone) (PCL)/poly(d, l -lactide) (PLA) blend films prepared by solution casting method have been studied in the phosphate buffer solution containing pseudomonas lipase (PS). PCL was found to be degraded and PLA remained as before. The SEM results indicated that the change both in the surface and inside of the film was owing to the degradation of PCL component in the blends.

Keywords polycaprolactone-poly lactide blend, enzymatic degradation, morphology