

聚乳酸手术缝合线的表面亲水改性研究

刘明芳, 刘淑强, 张晓芳, 吴改红, 王 鹏, 郭竑宇, 郭红霞

(太原理工大学 轻纺工程学院, 山西 晋中 030600)

摘要: 为了加快聚乳酸(PLA)手术缝合线的降解速度,缩短其降解周期,先用脂肪酶处理缝合线表面,使缝合线表面羟基的数量增多;然后在缝合线表面用壳聚糖进行接枝,研究壳聚糖浓度、壳聚糖处理温度以及壳聚糖处理时间对缝合线的断裂强度、表面结构性能以及亲水性能的影响。得出壳聚糖最优处理工艺为:壳聚糖质量浓度 3 g/L,处理温度 40℃,处理时间 4 h。

关键词: 聚乳酸; 手术缝合线; 壳聚糖; 亲水改性; 断裂强度; 吸湿性

中图分类号: TS101.922

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)03-0025-03

Hydrophilic modification on surface of poly (lactic acid) (PLA) surgical suture

LIU Mingfang, LIU Shuqiang, ZHANG Xiaofang, WU Gaihong, WANG Peng, GUO Hongyu, GUO Hongxia
(College of Textile Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: In order to accelerate the degradation rate of PLA suture and shorten the degradation c, suture surface is firstly treated with lipase to increase hydroxyl groups on the surface of PLA, and then chitosan is grafted on the surface of the PLA surgical suture. The influences of chitosan concentration, chitosan treatment temperature and treatment time of chitosan suture on the breaking strength, performance and surface structure the hydrophilicity of chitosan are studied. The optimal process is obtained as treating at 40℃ for 4 h with chitosan 3 g/L.

Key words: polylactic acid; surgical suture; chitosan; hydrophilic modification; fracture strength; hydroscopicity

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.03.008

聚乳酸(PLA)手术缝合线可在生物体内降解,还可以被生物体吸收,且对人体无害、无积累^[1]。PLA手术缝合线在人体内的降解周期一般可达4~6个月,而有些创口愈合期只有几天或几周,因此需要研制降解速率快的PLA手术缝合线。PLA降解主要是酯键的水解^[2],加快PLA的水解反应速率可加快其降解速度,通过提高缝合线表面亲水性可加快其水解反应速率^[3]。

壳聚糖具有很好的亲水性,可吸附大量水来促进PLA缝合线水解^[4];壳聚糖是天然碱性多糖,可为PLA降解提供碱性环境,促进PLA纤维上酯基的水解朝正反应方向进行;同时,壳聚糖还对人体的免疫有促进作用^[5]。本文用脂肪酶处理PLA缝合线表面,然后将壳聚糖接枝到缝合线表面。研究了壳聚糖接枝工艺参数对缝合线结构与性能的影响,并用红外(IR)分析了壳聚糖接枝聚乳酸的化学链接,应用扫描电镜

(SEM)观测了缝合线改性前后的外观形貌。

1 试验部分

1.1 试验原料

33.72 tex PLA缝合线,断裂强度 32.51 cN/tex、断裂伸长率 28.48%;脂肪酶(L3126,美国Sigma公司);壳聚糖(食品级,郑州万博化工产品有限公司);无水乙醇(CH₃CH₂OH,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司)。

1.2 试验仪器

FA型精密电子天平,PHS-3C型PH计,DHG-9070型电热鼓风烘箱,DZF-6020型真空烘箱,KQ-250E型机械超声波清洗器。

1.3 改性过程

1.3.1 脂肪酶表面修饰聚乳酸缝合线

取10 m PLA缝合线,置于盛有30 mL无水乙醇的150 mL锥形瓶中,再将锥形瓶置于超声波清洗器中,在20℃、40 kHz的条件下超声处理1 h,洗去纤维表面的杂质;放入鼓风烘箱,在40℃的温度下干燥2 h;配制质量浓度为0.3 g/L的脂肪酶溶液;将去除杂质后的10 m PLA缝合线放入脂肪酶溶液中,调节浴比为1:100;密封置于45℃水浴恒温振荡器中处理8 h,取出缝合线,用蒸馏水充分洗涤,晾干,备用。

1.3.2 壳聚糖接枝聚乳酸缝合线

收稿日期: 2017-08-14

基金项目: 山西省基础研究计划项目(2015021076、2014021020-2);山西省高等学校科技创新项目(2015125);山西省高校大学生创新创业训练项目(201673、201758);山西省研究生教育创新项目(201785);山西省社科联重点项目(SSKLZDKT2016055);山西省教育科学“十三五”规划2016年度课题(GH-16014)

作者简介: 刘明芳(1992—),女,在读硕士研究生,主要从事功能纺织材料的研究。

通信作者: 刘淑强。E-mail: liushuqiang8866@126.com。

将酶处理后的 10 m PLA 手术缝合线在 45℃ 的鼓风烘箱中烘干至恒重;将一定质量的壳聚糖放入装有 3% 稀醋酸溶液的锥形瓶中溶解;将该手术缝合线放入一定体积的壳聚糖溶液中;往锥形瓶中反复地充氮气,用氮气封管塞紧瓶塞;在一定温度下恒温振荡一段时间,然后用无水乙醇淋洗,除去未反应的单体和均聚物;最后在 45℃ 真空烘箱中干燥至恒重。

1.4 表征方法

1.4.1 力学性能测试

应用 YG061-150 型纤维强力仪(莱州市电子仪器有限公司)测试缝合线的拉伸断裂性能。

1.4.2 吸湿率测试

手术缝合线的干燥质量为 m_0 ,手术缝合线放置于温度 20℃、相对湿度 20%±5% 的标准温湿度环境下 8 h 后的吸湿质量为 m_1 ,以吸湿率 W 来表征手术缝合线的吸湿性,见式(1):

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 ——手术缝合线的初始质量;

m_1 ——在标准温湿度条件下吸湿后的质量。

1.4.3 扫描电镜分析

应用 JSM-6510LA 型扫描电子显微镜(日本株式会社)测试经过试验处理后的缝合线的表面形态。

1.4.4 红外光谱分析

采用 TENSOR27 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司)测试试验处理前后的缝合线表面,进而分析可能发生的化学反应。

2 结果与分析

2.1 壳聚糖质量浓度对缝合线性能的影响

2.1.1 断裂强度

PLA 手术缝合线是在壳聚糖溶液中反应接枝的,因此壳聚糖浓度是重要的研究变量。壳聚糖质量浓度对 PLA 缝合线断裂强度的影响趋势见图 1。

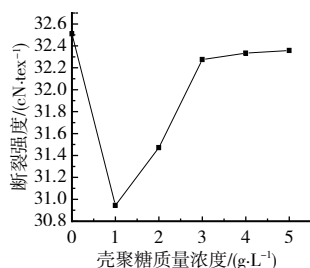


图1 壳聚糖质量浓度对断裂强度的影响

从图1可以看出,经壳聚糖处理后,缝合线的断裂

强度均小于处理前,这是因为醋酸对缝合线有损伤。壳聚糖质量浓度大于 1 g/L 后,随着壳聚糖质量浓度的增加,断裂强度逐渐增加且增加的速率先快后慢,这是因为壳聚糖接枝后,改变了缝合线的表面结构,使得其断裂强度增大;随着壳聚糖质量浓度的增加,壳聚糖的接枝效果趋于饱和,缝合线断裂强度的增加将不明显。

2.1.2 吸湿性

壳聚糖质量浓度对 PLA 缝合线吸湿率的影响见图 2。

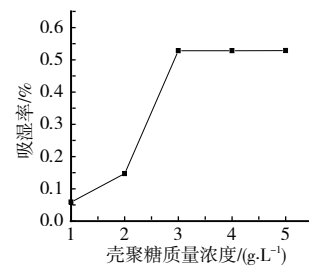


图2 壳聚糖质量浓度对 PLA 缝合线吸湿率的影响

由图2可见,随着壳聚糖质量浓度的增加,吸湿率先大幅度增加后小幅度增加。这是因为壳聚糖具有亲水性,随壳聚糖质量浓度的增大,接枝到缝合线表面的壳聚糖越来越多,吸湿率越来越大;但达到一定量后,缝合线表面接枝的壳聚糖已经饱和而不再增加,此时吸湿率变化不大。

基于壳聚糖质量浓度对缝合线断裂强度和吸湿率的影响,得出最佳壳聚糖质量浓度为 3 g/L。

2.2 壳聚糖接枝时间对缝合线性能的影响

2.2.1 断裂强度

壳聚糖接枝时间对 PLA 缝合线断裂强度的影响见图 3。

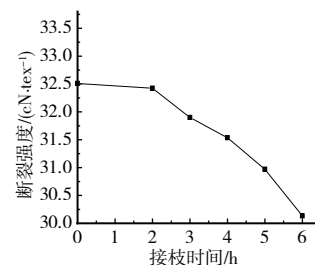


图3 壳聚糖接枝时间对缝合线断裂强度的影响

由图3可见,随着壳聚糖接枝时间的增加,缝合线的断裂强度先缓慢减小后急剧减小。这是因为随着反应的进行,壳聚糖逐渐接枝到缝合线表面,对表面形成保护;一定时间后,反应达到饱和,壳聚糖接枝效果不明显,保护作用也将不再增加;同时,由于壳聚糖的醋酸溶液呈偏酸性,会对 PLA 缝合线产生损伤,且这种

损伤将会随着时间而累积,所以随着处理时间的增加,缝合线的断裂强度呈现先慢后快的变化趋势。

2.2.2 吸湿率

壳聚糖接枝时间对 PLA 缝合线吸湿率的影响见图 4。

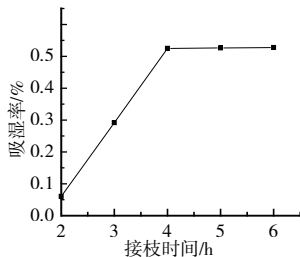


图 4 壳聚糖接枝时间对 PLA 缝合线吸湿率的影响

由图 4 可见,随着壳聚糖接枝时间的增加,吸湿率先快速上升后基本保持不变。这是因为随着处理时间的延长,壳聚糖逐渐接枝到缝合线表面。壳聚糖具有亲水性,缝合线的吸湿率随着接枝时间的延长而增大。一定时间后反应达到平衡,壳聚糖的接枝时间基本不变,吸湿率也基本保持不变。

基于壳聚糖接枝时间对缝合线断裂强度和吸湿率的影响,得出最佳壳聚糖接枝时间为 4 h。

2.3 壳聚糖接枝温度对缝合线性能的影响

2.3.1 断裂强度

壳聚糖接枝温度对 PLA 缝合线断裂强度的影响见图 5。

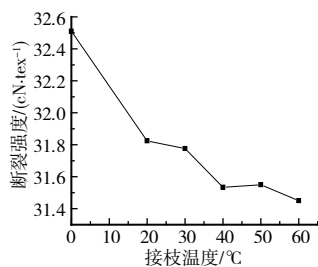


图 5 壳聚糖接枝温度对缝合线断裂强度的影响

由图 5 可见,随着壳聚糖处理温度的上升,缝合线的断裂强度先急剧下降后缓慢下降。这是因为壳聚糖的醋酸溶液呈偏酸性,会对 PLA 缝合线产生损伤,接枝温度越高,分子热运动越快,对缝合线的损伤越大;之后由于温度较高,使得醋酸分子挥发,降低了其对缝合线断裂强度的影响。

2.3.2 吸湿率

壳聚糖接枝温度对 PLA 缝合线吸湿率的影响见图 6。

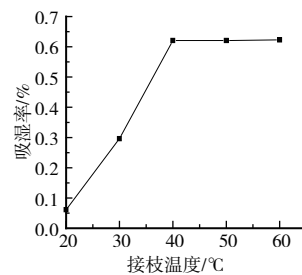


图 6 壳聚糖接枝温度对缝合线吸湿率的影响

由图 6 可见,随着壳聚糖接枝温度的上升,吸湿率逐渐增大且增大的速率先快后慢。这是因为壳聚糖具有亲水性,随壳聚糖接枝温度的上升,接枝到 PLA 缝合线表面的壳聚糖越多,吸湿率越大;但达到一定量后,缝合线表面接枝的壳聚糖已经饱和而不再增加,因此吸湿率变化不大。

基于壳聚糖接枝温度对缝合线断裂强度和吸湿率的影响,得出最佳壳聚糖接枝温度为 40°C。

2.4 红外分析

壳聚糖、PLA 缝合线处理前后的红外光谱见图 7。图 7 中的 a、b、c 曲线分别表示经最优壳聚糖处理工艺的 PLA 缝合线、壳聚糖粉末、未做任何处理的 PLA 缝合线的红外曲线。

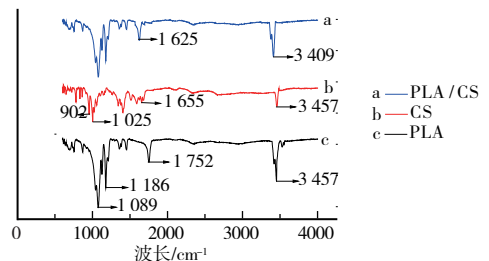


图 7 酶处理后的红外光谱图

图 7 中, a 曲线在 1625 cm^{-1} 处为 -NH_3 的伸缩振动吸收峰, 在约 3457 cm^{-1} 处为 -OH 的伸缩振动吸收峰。由壳聚糖的红外谱图 (b 曲线) 可以看出, 在 1655 cm^{-1} 处为 -NH_3 的伸缩振动吸收峰, 出现在 $1025, 902\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是由 C-O 伸缩振动造成的, 在约 3457 cm^{-1} 处有一个较宽的吸收峰, 这个峰的产生与 -OH 伸缩振动吸收峰、 N-H 伸缩振动吸收峰、多糖基团的分子间的氢键有关。聚乳酸 (c 曲线) 的特征峰: 在 $1089, 1186\text{ cm}^{-1}$ 处分别是 C-O-H 中的 C-O 键的吸收峰和 C-O-C 中的 C-O 键的伸缩振动吸收峰。对比 a、b 曲线, -OH 的伸缩振动峰从 3457 cm^{-1} 移到 3409 cm^{-1} , 使得 -OH 吸收峰发生了移动; 壳聚糖在 1655 cm^{-1} 处 -NH_3 面内振动峰左移至 1625 cm^{-1} 处。

☞ (下转第 30 页)

0.3、0.3、0.4 s。可知,经过 30 次洗涤后,与原样相比,整理后珊瑚绒面料的抗静电耐洗性较好。随着洗涤次数的增加,其静电电压的数值有所增加,但并不明显,半衰期几乎没有改变。说明经 MP 整理的珊瑚绒面料具有较好的抗静电耐洗性。

2.3 MP 整理珊瑚绒面料的其他性能

由于 MP 是透明的淡黄色液体,因此测试了整理后珊瑚绒的白度来判断 MP 对其表面的影响。由于 MP 能够在珊瑚绒面料表面形成亲水膜,提高织物的亲水性,改变整理后珊瑚绒的抗静电性,因此对织物的水接触角进行测试。此外,回潮率可以反应织物吸湿性能的变化,从而影响织物的抗静电性能。因此同时测试了织物的回潮率。织物的接触角、回潮率、透气率测试结果见表 1。

表 1 整理前后珊瑚绒面料性能的变化

项目	整理前	整理后
白度	88.31	86.73
接触角/(°)	253.8	0
回潮率/%	1.2	10.6
透气率/(mm·s ⁻¹)	1 025.04	1 028.35

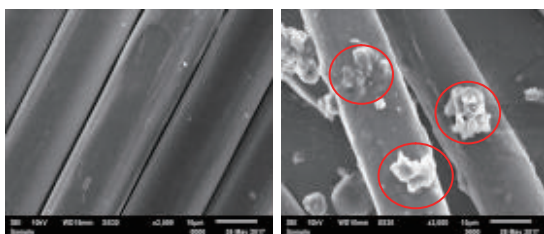
从表 1 可知,与原样相比,整理后珊瑚绒面料的接触角由 253.8°变为 0°,说明织物的亲水性提高;回潮

(上接第 27 页)

这表明壳聚糖和聚乳酸之间存在氢键,电子云密度被平均化。

2.5 电镜图像分析

PLA 手术缝合线进行壳聚糖接枝处理前后的电镜图像见图 8。



(a) 未处理 (b) 壳聚糖接枝后

图 8 PLA 手术缝合线电镜图

由图 8(a)可以看出,未经任何处理的聚乳酸手术缝合线表面光滑且光泽较好。由图 8(b)可以看出,经壳聚糖接枝处理后的缝合线表面附着较大颗粒的壳聚糖,表面粗糙,这说明壳聚糖确实接枝到了 PLA 缝合线表面。

率由 1.2% 提高到 10.6%, 织物抗静电性得到明显提高;织物的白度和透气率变化不大,说明 MP 整理对织物的外观和服用性能影响不大。

3 结 语

(1) MP 整理珊瑚绒面料具有较好的抗静电及抗静电耐久性能,其较优工艺为 MP : 水的配比 1 : 50, 浸渍时间 5 min, pH 6.0, 烘干温度 80℃。采用此工艺处理珊瑚绒面料,既可以达到较好的抗静电性能,也可以节约能源与成本。

(2) MP 整理后的珊瑚绒面料接触角由 253.8°变为 0°,亲水性明显提高,织物回潮率增大,织物的白度和透气率变化不大。

GrSt

参考文献:

- [1] 屈奎,朱善长.怎样确保涤/棉/粘/毛/氨多组分珊瑚绒的染整质量? [J].印染,2009(15):60.
- [2] 康爱旗,舒明芳.经编珊瑚绒用多孔细旦涤纶拉伸变形丝的生产技术[J].合成纤维,2014,43(2):17-20.
- [3] 韩国军,刘妍,焦真,等.珊瑚绒面料舒适性研究[J].山东纺织科技,2010(4):5-7.
- [4] 张瑞萍,汪大骆,仇丽之.珊瑚绒面料的中药青黛染色[J].印染,2017(8):30-34.
- [5] 张瑞萍,汪大骆,仇丽之,等.珊瑚绒面料的大黄天然色素染色工艺探讨[J].染整技术,2017(5):51-55.

3 结 语

(1) 壳聚糖接枝 PLA 缝合线的最优工艺为:壳聚糖质量浓度 3 g/L,处理温度 40℃,处理时间 4 h。

(2) 由红外分析可知,PLA 缝合线表面的聚乳酸分子与壳聚糖是通过氢键结合的。

(3) 观察电镜图可知,壳聚糖处理后的 PLA 手术缝合线表面有颗粒附着且损伤程度较大。

GrSt

参考文献:

- [1] JIN S, GONSALVES K E. Functionalized copolymers and their composites with polylactide and hydroxyapatite [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1999(10):363-368.
- [2] 张绍华.绿色包装——包装工业 and 环境保护协调发展的最佳途径 [J].中国包装,2001(1):51-55.
- [3] 董炎明,吴玉松,王勉.邻苯二甲酰化壳聚糖的合成与溶质液晶表征[J].物理化学报,2002,18(7):636-639.
- [4] 慕倾.智能型壳聚糖衍生物的制备及改性壳聚糖在基因改性中的应用[D].合肥:中国科学技术大学,2008.
- [5] 李雪盛,孙建军.聚乳酸接枝丙烯酸-羟乙酯生物相容性研究[J].生物医学工程与临床,2003,7(4):194.