

增塑剂对对二氧环己酮均聚物及共聚物可吸收 缝合线结构与性能的影响*

郭敏杰

(天津科技大学基科系 天津 300222)

刘 振

(天津工业大学膜天膜工程技术有限公司 天津 300160)

付国瑞

(天津工业大学材料化工学院 天津 300160)

摘 要 以对二氧环己酮均聚物和对二氧环己酮-乙交酯共聚物为原料,加入无毒性增塑剂(邻苯二甲酸酯)进行纺丝,得到聚对二氧环己酮单丝缝合线(PDS)和对二氧环己酮-乙交酯共聚物单丝缝合线(PDG).用DSC、WAXD、声速法对缝合线的结构与性能进行了测试,研究了增塑剂含量对缝合线的物理力学性能的影响.研究表明,增塑剂使样品的玻璃化转变温度 T_g 降低,聚合物结晶完善程度降低.一定含量的增塑剂能够赋予缝合线较好的柔性,并使缝合线的初始强度有不同程度的提高.

关键词 对二氧环己酮,乙交酯,缝合线,增塑剂

合成可吸收缝合线以其组织反应小、强度保留率大、吸收期可以调节等优点,在外科手术中倍受青睐^[1].对二氧环己酮-乙交酯共聚物缝合线(PDG)^[2,3]是近几年来研究较多、性能优良的合成可吸收单丝缝合线.它不仅具有聚对二氧环己酮单丝缝合线(PDS)^[4]强度保留率大、支持组织修复时间长、单丝结构易流畅地通过组织等优点,而且吸收期比PDS缩短2个月^[5],这使得缝合线在失去其支持作用后,能够较快地为组织吸收,可避免因其在组织内长期留存而成为无菌性炎症反应的诱因^[6].单丝缝合线虽然成型简单,但直径比复丝缝合线粗得多,在临床应用上柔性欠佳.本文针对单丝缝合线这一缺点,讨论利用增塑剂赋予PDG缝合线优良的柔性.可用于缝合线的无毒增塑剂主要有邻苯二甲酸酯、乙酰柠檬酸酯、硬脂酸及其盐等.本试验以邻苯二甲酸二,2-甲氧基乙酯^[7]为增塑剂改善缝合线的柔性,缝合线柔性有明显提高.

1 实验部分

1.1 缝合线的制备

以实验室自制的精制过的对二氧环己酮均聚物和对二氧环己酮-乙交酯共聚物($[\eta] = 1.08$ dL/g)^[5]为原料,与增塑剂按照一定重量比混合均

匀后加入纺丝料筒中密封,先抽真空并加热去湿2 h,然后熔融一定时间并在熔点以上30~40℃于氮气保护下进行熔融纺丝,水凝固浴中凝固成型,空气浴中牵伸,牵伸倍数在5~6之间,再于70℃真空烘箱中紧张热定型得到2-0(美国药典规定2-0缝合线的直径范围为0.254~0.330 mm)的单丝缝合线.可通过调节空气浴长度、凝固浴温度及丝条在凝固浴中的时间调节缝合线直径.

1.2 测试方法

1.2.1 热定型过程中增塑剂损失率的测定

聚合物在热定型过程中会有部分增塑剂渗出,因此缝合线中的增塑剂的最终含量需进行测定.牵伸丝在热定型之前先称重量 W_1 ,热定型12 h之后用丙酮处理20 min,取出后真空烘干称量其重量为 W_2 .则纤维的失重率与增塑剂的损失率可由下式计算:

$$\text{纤维失重率} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\%$$

$$\text{增塑剂损失率} = \frac{\text{纤维失重率}}{\text{增塑剂加入量}} \times 100\%$$

1.2.2 DSC 测试 选用Perkin-Elmer DSC-2C型差热扫描量热仪.升温速率20 K/min,温度范围240~420 K.

1.2.3 缝合线的模量和柔量测试 将样品按

* 2002-09-20 收稿,2003-02-22 修稿

图示位置(见图1)放置在恒温恒湿的生物培养箱中的模量测试仪上,在25℃下平衡30 min,然后分别施加0.25、0.5、0.75、1.0 g负载(每2 min 换加一次负载),用测高仪分别测出不同负载时的挠曲度 δ ,相对湿度为65%。每个样品测5次,取平均值。

模量用下式计算:

$$E = \frac{\Delta P l o^3}{(12 \pi \times r^4 \delta)} \quad J = \frac{1}{E}$$

式中, E 为模量,单位为Pa, J 为柔量单位 Pa^{-1} 。 ΔP 为负载,单位为g, δ , $l o$, r 单位为mm,各参数意义见图。

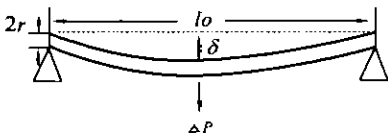


Fig. 1 Modulus instrument principle

1.2.4 测取向度 采用声速法测量样品的取向度 f_s ,以未牵伸丝的声速值作为无规样品的声速值 C_u ,根据莫斯莱公式计算取向度 f_s :

$$f_s = 1 - \frac{C_u^2}{C^2}$$

1.2.5 宽角X-ray衍射分析(WAXD) 将缝合线样品缠绕在样品架上制成束状样品,在日本Rigaku D/max + A型衍射仪上进行赤道衍射连续扫描。 Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线, Ni 滤波,管电压40 kV,管电流100 mA。

1.2.6 缝合线强度测试 用Y361-3型强力仪测试,测试温度25℃,夹持长度50 mm,拉伸速度100 mm/min。缝合线的打结强度由断裂强力和缝合线的初始截面积之比求出,每个样品测试10次,以打结处断裂为有效数据,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 缝合线样品的DSC分析

增塑剂含量(C_p)不同的PDG缝合线样品的DSC升温曲线图见图2。从图2可看出,随着增塑剂含量的增加,样品的玻璃化转变温度 T_g 、结晶温度 T_c 以及熔融温度 T_m 均随之降低,而结晶能力(由熔融热 ΔH_m 体现)增加。这是由于增塑剂的加入削弱了大分子之间的作用力,提高了大分子的链段活动能力的结果。

对比表1中数据可以看出,在实验条件相同、

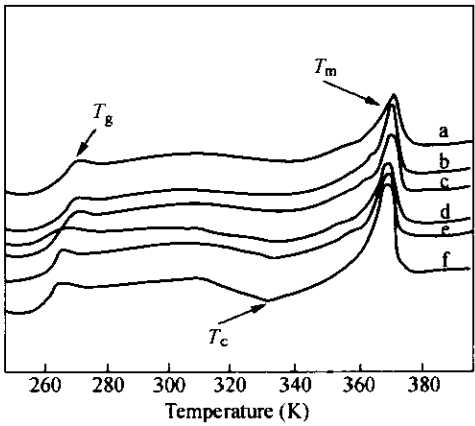


Fig. 2 DSC curves of melt quenched various contents of plasticizer of PDG
Contents of plasticizer (percent of polymer weight: a) 0; b) 2.04; c) 4.03; d) 6.11; e) 7.83; f) 9.16

增塑剂含量相近的情况下,PDS样品的玻璃化转变温度 T_g 总是低于PDG样品。这是由于PDG中第二单体乙交酯的加入破坏了聚合物链的规整性,降低了大分子链的柔性,使链段的运动能力降低,玻璃化温度 T_g 升高,导致大分子的结晶能力降低,或在结晶时会产生更多的晶区缺陷,所以熔点 T_m 和熔融热 ΔH_m 有所降低。

对二氧环己酮进行均聚时,由于醚键作用使分子链具有高度的柔顺性,从而更易形成结构较为规整的聚合物。当加入小分子增塑剂后,这些小分子对聚合物链规整性的破坏是根本性的。而乙交酯与对二氧环己酮共聚后再加入增塑剂,此时共聚物结构中已因乙交酯的存在而具有较低的规整性,也就是说共聚物结构中具有更多的晶区缺陷来容纳增塑剂小分子。对于结晶高聚物而言,增塑剂的增塑作用只能发生在非晶区,因此当增塑剂进入聚合物结构后,其对共聚物的增塑作用较其对均聚物的增塑作用相对小些,体现在PDG的 T_g 改变幅度较PDS的 T_g 改变幅度小些。

2.2 热定型中增塑剂的损失情况

热定型过程中样品的失重率和增塑剂的损失率见表2。

由表中数据可以看出,对两种缝合线来说,随着样品中增塑剂投料比的增多,在热定型过程中样品失重率增加,在增塑剂的加入量为12%以上时增塑剂损失率也增多。这可能是因为PDS和PDG都是结晶高聚物,牵伸后缝合线中大分子的取向度较高但结晶度并不高,在热定型时,温度提

高使得大分子链段的活动能力的增加,部分无序区域发生结晶,结晶大分子与增塑剂更加相互排斥而发生相分离,增塑剂就有可能从体系中渗出.所加增塑剂越多,相分离之后渗出的增塑剂就

越多.另外从 DSC 分析(图 2)可知,增塑剂含量增加时,样品的结晶能力(ΔH_m)确实也随着增加,增塑剂与晶区大分子相分离机会增加的就越多,导致增塑剂损失率增加.

Table 1 Comparison of two suture of PDS and PDG

PDS suture				PDG suture			
C_p (%)	T_g (K)	T_m (K)	ΔH_m (J/g)	C_p (%)	T_g (K)	T_m (K)	ΔH_m (J/g)
0	263.88	381.70	55.66	0	264.47	374.19	15.53
1.94	261.94	380.95	56.23	2.04	263.50	373.94	15.93
3.89	259.35	380.19	57.49	4.03	262.77	373.73	16.39
5.88	255.78	378.95	59.83	6.11	259.05	372.71	17.17
6.62	255.06	379.06	61.46	7.83	257.96	372.55	18.76
8.69	253.77	378.83	62.03	9.16	256.39	372.09	28.00

Table 2 The loss of fiber weight and plasticizer in heat treatment

Contents of plasticizer in materials(%)	The loss of PDS weight(%)	The loss of plasticizer in PDS(%)	The loss of PDG weight(%)	The loss of plasticizer in PDG(%)
0	0	0	0	0
3.00	1.06	35.33	0.96	32.00
6.00	2.11	35.17	1.97	32.83
9.00	3.12	34.67	2.89	32.11
12.00	5.38	44.83	4.17	34.75
15.00	6.31	42.07	5.84	38.93

在增塑剂含量相同的情况下,PDS 样品的失重和增塑剂的损失率均高于 PDG 样品,这是因为均聚的 PDS 样品分子链柔性较好,聚合物结晶能力要高于 PDG 样品的结晶能力,其结晶度高于 PDG 而导致增塑剂与晶区大分子更易产生相分离的结果.

2.3 增塑剂对缝合线取向度的影响

增塑剂含量不同的 PDS 样品和 PDG 样品的声速取向因子与增塑剂含量的关系见图 3.

由图 3 可看出,PDS 和 PDG 缝合线声速取向因子的变化具有相同的规律,即各自的声速取向因子 f_s 随增塑剂含量的增加先增加而后减小,在增塑剂含量为 2% 左右时缝合线取向度最大.增塑剂的加入对 f_s 的影响主要有两个方面:一方面增塑剂的加入削弱了大分子间作用力,提高了大分子链段的活动能力,有利于大分子的取向,使 f_s 增大;另一方面增塑剂小分子又是缝合线结晶与取向结构中的缺陷,不利于声音的传播,导致 f_s 的降低.在增塑剂含量为 2% 左右时缝合线的取向度较大,这说明增塑剂含量在此范围时第一种作用占主导地位,即总体影响倾向于 f_s 增大.

另外从两图上不难看出,PDG 缝合线在增塑剂含量较宽的范围都具有较大的取向因子,这

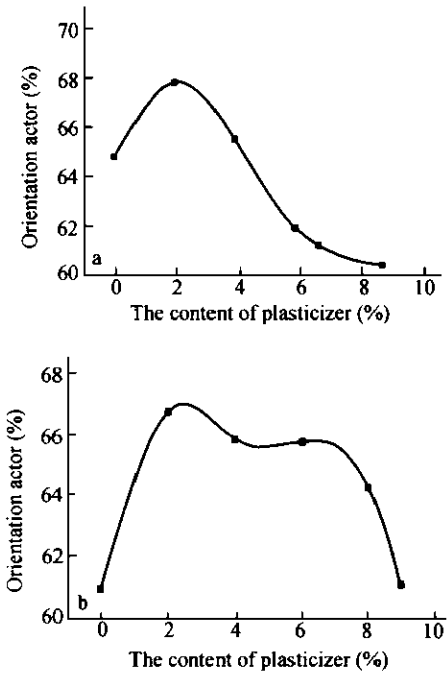


Fig. 3 Plots of orientation actor versus content of plasticizer of PDS (a) and PDG (b)

可能是由于相对于 PDS 来说,增塑剂小分子更容易通过缺陷而较多的进入共聚物分子结构中,能够更大程度地削弱大分子之间的作用力而有利于

大分子取向.

2.4 缝合线的 WAXD 谱图分析

PDG 缝合线的 X 光衍射谱图见图 4.

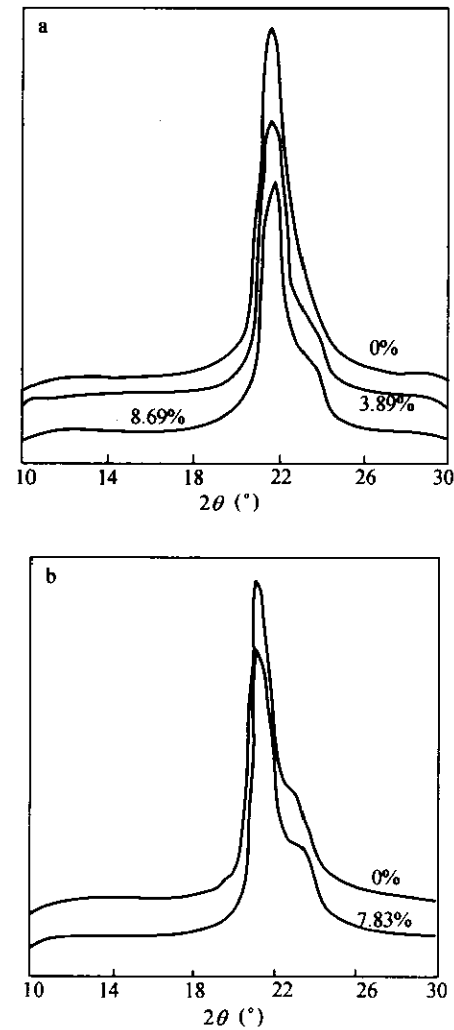


Fig. 4 The WAXD of PDS (a) and PDG (b)

由图 4 可看到,PDS 样品和 PDG 样品均在 $2\theta = 21.8^\circ$ 处出现了强衍射峰,增塑剂的加入导致该峰的峰形发生变化,在峰的底部出现一小峰,有拖尾现象.PDS 样品在增塑剂含量为 0 时峰的底部无拖尾现象,增塑剂含量为 8.69% 时有明显的拖尾现象(实质是在高角度处出现新的弱衍射峰).而 PDG 样品在增塑剂含量为 0 时已出现不明显的峰底拖尾,这是由于 PDG 大分子中含有乙交酯(GA)单元,它对晶体结构具有与增塑剂相同的作用,增塑剂的加入促使这种现象的更加明显.但从添加的增塑剂的量来看,这种作用并不是十分明

显,即增塑剂对 PDG 缝合线的衍射峰影响不大,这是由于 PDG 大分子本身的结晶能力较差所致.增塑剂加入后,样品结晶时晶格和晶形发生了变化,情况较为复杂,具体内容有待于进一步研究.

2.5 增塑剂对缝合线样品柔量的影响

缝合线的柔量与增塑剂的关系见图 5.

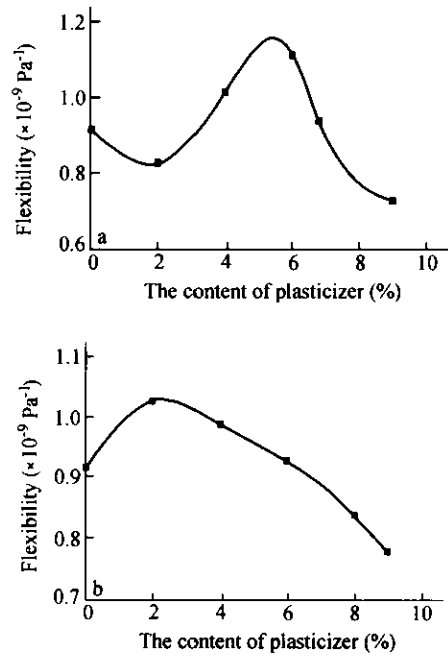


Fig. 5 The plot of flexibility versus content of plasticizer of PDS (a) and PDG (b)

由图 5 可看出,增塑剂含量介于 4% ~ 6% 之间时 PDS 样品的柔性得到明显改善,而 PDG 样品的增塑剂含量为 2% ~ 4% 时具有较好的柔性.已知对于结晶高聚物样品,增塑剂的增塑作用只能发生在非晶区域,因此增塑剂对缝合线柔性的影响可从两个方面来考虑:一方面随着增塑剂含量的增加,大分子间作用力被削弱的程度加剧,链段活动能力增加,大分子更易发生有序排列,使样品的结晶度增加,这将导致样品的柔性的降低;另一方面,随着增塑剂含量的增加,非晶区域中的增塑剂含量也会增加,则非晶区域的增塑作用会逐渐增强,使得样品柔性增加.两方面的共同作用使得缝合线在增塑剂的最佳含量范围内具有较好的柔性.

2.6 增塑剂对缝合线初始强度的影响

从图 6 可看出,随着缝合线中增塑剂含量的

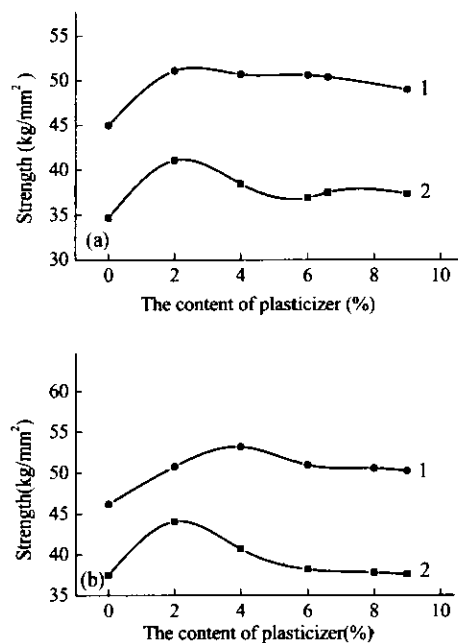


Fig. 6 Relationship between strength and content of plasticizer of PDS (a) and PDG (b)

1) Tensile strength; 2) Knot strength

REFERENCES

- 1 Tandon V K. Synthetic Fibers, 1991, 4(1): 7 ~ 10
- 2 Yu Jianmin(于建民), Fu Guori(付国瑞), Bian Dongcai(边栋材). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (6): 22 ~ 26
- 3 Fu Guori(付国瑞), Guo Minjie(郭敏杰), Yu Jianmin(于建民). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 1997, 13(2): 187 ~ 194
- 4 Sinclair. US patent, C08g, 5180765. 1993-01-12
- 5 Guo Minjie(郭敏杰), Liu Zhen(刘振), Fu Guori(付国瑞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (2): 157 ~ 161
- 6 Bergsma J E, De Bruijn W C, Rozema F R, Bos R R M, Bovering G. Biomaterials, 1995, 16(1): 25 ~ 31
- 7 Roby M S. US patent, C08g, 5670614. 1995-07-07

THE EFFECT OF PLASTICIZER ON THE STRUCTURE AND PERFORMANCE OF ABSORBABLE SUTURES MADE WITH POLY(*p*-DIOXANONE) AND POLY(*p*-DIOXANONE-*co*-GLYCOLIDE)

GUO Minjie¹, LIU Zhen², FU Guori³

(¹ Department of Elementary Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222)

(² Motian Membranes Technic and Engineering Co. Ltd., Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

(³ College of Materials, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

Abstract Poly (*p*-dioxanone) and copolymers of *p*-dioxanone and glycolide were prepared. In order to increasing the plasticity and elasticity of these polymers, nonpoisonous plasticizers(phthalate) were added when they were spun into monofilament absorbable sutures. The polymers were physically admixed with plasticizers under stirring. The structure and properties of poly(*p*-dioxanone) sutures (PDS) and poly(*p*-dioxanone-*co*-glycolide) sutures (PDG) were determined by using DSC, X-ray diffraction and analyzed through examining the changes of strength, flexibility, macromolecular orientation and the level of crystallinity of the sutures. The introduction of plasticizers may lower the strength of intermolecular forces and increase the flexibility of the polymeric structure. When the plasticizer content was about 1% ~ 4%, the PDS and PDG sutures exhibited improvement both in tensile strength and more flexibility.

Key words *p*-Dioxanone, Glycolide, Suture, Plasticizer