

ϵ -己内酯与 L-丙交酯共聚物的合成及其电纺丝加工初步研究*

邱荣鑫¹ 齐立行² 彭丹丽¹ 韩 健¹ 叶 霖¹ 谷涌泉² 冯增国^{1**}

(¹ 北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081) (² 首都医科大学宣武医院血管外科研究所 北京 100053)

摘 要 采用辛酸亚锡为催化剂, 1,4-丁二醇为引发剂, 制备了不同组成、不同分子量的 ϵ -己内酯/L-丙交酯共聚物, 并用 GPC、FTIR、¹H-NMR、DSC 和 XRD 等分析方法表征了该共聚物的结构. 结果表明通过改变初始投料中两单体的比例, 可以调节共聚酯的分子结构. 调节单体与引发剂的比例, 可以调节共聚酯分子量, 进而影响到其形态与性质. 采用高分子量的共聚物进行电纺丝加工, 得到了微米级超细纤维无纺布, 由 SEM 可观察到纤维之间有不同程度的粘结. 在孔隙率约为 75% 左右的情况下, 该无纺布的抗拉强度可达 6.1 MPa, 延伸率为 500%.

关键词 ϵ -己内酯, L-丙交酯, 生物可吸收共聚酯, 电纺丝

组织工程学是采用医学、生物学和工程学的原理, 研究与开发能修复和改善损伤组织与器官及其功能的生物替代物的一门新兴学科, 而细胞与生物材料间的相互作用是组织工程研究的核心内容之一^[1]. 近几年来, 电纺丝在组织工程支架制备中的应用研究日趋活跃. 电纺丝采用简捷的工艺即可将生物材料制成由纳米纤维构成的三维支架, 不仅能够模仿生物体内的纳米级胶原组成的细胞外基质, 使细胞附着在上面生长和繁殖, 而且还能够携带促进细胞粘附、分化与生长的活性分子^[2~4]. 作为细胞生长的细胞外基质, 组织工程支架必须具备 (1) 在植入体内的过程中, 保持结构的完整性和稳定性; (2) 一旦植入体内后, 在组织再生和材料降解的一定阶段内仍保持足够的力学强度. 现在组织工程支架制备中常用的生物材料主要有胶原、透明质酸、壳聚糖等天然高分子材料, 以及聚乳酸、聚乙交酯、聚 ϵ -己内酯等合成高分子材料. 以往人们利用这些材料制备支架时大多采用粒子沥出、溶液相分离和熔融快速成型等方法^[4~7]. 所制备出的支架普遍暴露出孔径和孔隙率不易调控、溶剂和粒子难以除净、材料熔融分解可能产生毒副产物等缺点, 极大地限制了其使用范围.

ϵ -己内酯/L-丙交酯 (PCLA) 共聚物具有降解速率可调范围大、力学性能优良, 尤其是高的延伸率, 在作为组织工程血管支架材料使用方面, 近来

受到人们的青睐^[8~10]. Xu 等^[11,12] 以丙交酯和 ϵ -己内酯比例为 75:25 的共聚物为原料, 用电纺丝法制备了直径在微米级的生物相容性良好的超细纤维无纺布. Matsuda 等^[13,14] 用等摩尔比的丙交酯和 ϵ -己内酯的共聚物与 I 型胶原以及肝素共同电纺丝得到血管支架, 内皮细胞在其上能够良好地黏附与生长. 本文试图利用熔融共聚的方法, 通过改变 ϵ -己内酯和丙交酯的组成与引发剂用量等合成不同组成、不同分子量的 PCLA 共聚物, 以达到通过控制共聚物结构和形态来改变共聚物性能的目的, 适应电纺丝制备组织工程血管支架的需求^[15,16].

1 实验部分

1.1 主要原料

L-丙交酯 (LLA), 纯度 99.9%, 熔点 94 ~ 96℃, 抚顺市天元生物材料有限公司, 无水乙酸乙酯重结晶, 真空干燥 24 h 后待用; ϵ -己内酯 (ϵ -CL), 纯度 99%, Aldrich 公司, 用氢化钙浸泡 24 h, 减压蒸馏后待用; 辛酸亚锡 [$\text{Sn}(\text{Oct})_2$], 纯度 95%, Sigma 公司; 1,4-丁二醇 (BDO), 分析纯, 北京化工厂, 减压蒸馏; 甲醇, 分析纯, 北京化学试剂公司; 氯仿, 分析纯, 北京化学试剂公司; 无水乙醚, 分析纯, 天津韦斯化学品有限公司; 氯化钙, 分析纯, 山东省环宇金属氢化物有限公司.

* 2008-02-13 收稿, 2008-04-08 修稿. 北京市自然科学基金 (基金号 7052031) 和国家高新技术研究发展计划 (863 计划, 项目号 2006AA02A134) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: sainfeng@bit.edu.cn

1.2 PCLA 的合成

将丙交酯、 ϵ -己内酯、1,4-丁二醇和辛酸亚锡以不同比例投入圆底烧瓶中,抽真空、通氮气,反复操作 5 次之后封口.然后将烧瓶浸入 130℃ 的硅油浴中,磁力搅拌下进行熔融聚合.反应 24 h 之后将烧瓶取出,等产物冷却至室温后用三氯甲烷溶解,再用过量的无水甲醇沉淀,过滤,得到白色产物,放入真空烘箱中干燥至恒重.为方便起见,该共聚物简称为 LC.

1.3 表征

FTIR 测试采用日本岛津公司 IR Prestige-21 型红外光谱仪, KBr 压片; GPC 分析采用 Waters 凝胶色谱仪 (Waters 1515 HPLC 泵和 Waters 2414 RI 检测器),以聚苯乙烯作标样,四氢呋喃为流动相,检测温度 35℃,流速 1 mL/min; $^1\text{H-NMR}$ 采用 Bruker ARX 400 核磁仪测定,以 CDCl_3 作溶剂,四甲基硅烷为内标; DSC 采用 Netzsch PC-200 热分析仪,采用二次升温速率测定样品的玻璃化温度,升温速率 10 K/min; XRD 采用 Rigaku D/MAX22500 型 X 射线衍射仪测定, $\text{CuK}\alpha$ X 射线源 (波长 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$),扫描角度范围 $2\theta = 5^\circ \sim 60^\circ$,提供的电压和电流分别是 46 kV 和 100 mA,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$. 孔隙率测定采用 Autopore IV 9510 压汞仪,压力范围 0.003 ~ 41 MPa,低压测量孔径范围 360 ~ 3.6 μm ,高压测量最小孔径可达 0.003 μm . 力学性能测试采用 WD4005 型万能电子力学实验机,最大载荷 5 kN. 共聚酯样品用 CDCl_3 流延成膜后冲压成工字型,电纺丝无纺布样品直接冲压成工字型,长度为 20 mm,每个样品测试 5 次取平均值. 扫描电镜采用日立 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜,样品经过表面喷金处理,电压为 5 kV,放大倍数从 1×10^3 到 3×10^4 .

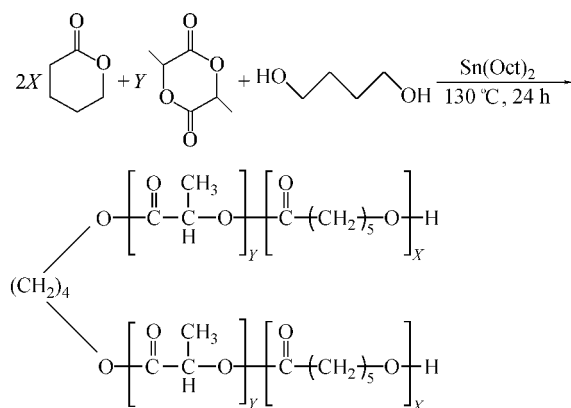
1.4 电纺丝加工实验

电纺丝设备自行由高压发生器 (北京机电院 BGG 40KV/2MA)、注射器针头,接收板/棒,和蠕动泵 (保定兰格 BT01-100) 等组装而成. 电压为 15 kV, 纺丝高度为 20 cm. 为安全起见,接收板/棒要接地良好. 以二氯甲烷为溶剂,在纺丝时,针头偏离垂直 15° 以防止液体滴落在接收装置上,采用静止的接收板纺丝可得到片状的无纺布,采用转动的接收棒可得到管状物.

2 结果与讨论

2.1 聚合反应过程

单体 ϵ -CL 和 LLA 的聚合反应方程式如示意图 1 所示. 辛酸亚锡是目前各类交酯与内酯开环聚合最为常用的催化剂. 对其催化聚合反应机理,目前较倾向于配位-插入机理^[17,18]. 辛酸亚锡首先与醇 (包括二元醇) 发生质子交换,形成锡-烷氧化物,己内酯和丙交酯在 $\text{Sn}-\text{O}$ 键之间按配位-插入机理进行链增长反应. 反应体系中存在多种锡-烷氧化物 (包括线型和环状),它们都能作为链增长反应的活性中心,进而影响到产物的分子量,分子量分布和端基官能度.



Scheme 1 Preparation description for PCLA copolymers

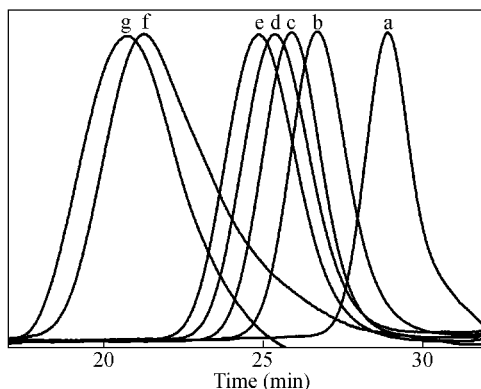


Fig. 1 GPC traces of PCLA copolymers

a) LC-79-10; b) LC-79-30; c) LC-79-50; d) LC-79-70; e) LC-79-100; f) LC-79-4k; g) LC-79-6k

本文观察到,当确定 ϵ -CL 与 LLA 比例后,改变单体与引发剂的比例,可以控制共聚产物的数均分子量从几千到数十万变化,聚合物表现形貌则从蜡状到粉末再到强韧的固体. 图 1 是共聚物样品的 GPC 曲线, (a) 到 (g) 分别表示两单体与

BDO 的摩尔比从 10:1 变为 6000:1.从中可以看出所有样品的曲线都表现为几乎对称性的单峰,表明产物为单一的共聚物而不是混合物.分子量随着 BDO 含量的减少而上升明显.相应共聚产物的 GPC 分析结果和由 $^1\text{H-NMR}$ 谱图计算出的两单体的实际上链比例一同列于表 1 中.样品 LC-79-100 中 LC 表示 PCLA 共聚物,79 表示 ϵ -CL 与 LLA 的摩尔投料比为 79:21,而 100 则表示 ϵ -CL 和 LLA

与 BDO 的摩尔比为 100:1.由表中第 2 列可以看出两单体的上链比例和投料比基本相同.但随分子量增大,后者的上链比例稍有升高.这与两单体的竞聚率不同所致.通常 ϵ -CL 的竞聚率远高于 LLA,如有文献报道二者的竞聚率分别为 7.43 和 0.18^[19].在反应初期或设计分子量较低时,单体 ϵ -CL 较容易上链.而到反应后期或设计分子量较高时,这时 LLA 单体的上链比例会升高.

Table 1 Molecular weights and polydispersity index of PCLA with different initiator contents							
Sample code	[LLA]/[ϵ -CL] _a	M_n^b	M_n^a	M_n^c	M_w/M_n	Yield (%)	Appearance
LC-79-50	80:20	6100	5700	11900	1.28	72	Waxy
LC-79-100	79:21	12100	7700	18900	1.29	90	Powder
LC-79-6k	78:22	721000	—	93700	1.35	91	Tough

^aCalculated from $^1\text{H-NMR}$ spectra ;^bCalculated from feeding molar ratio of [ϵ -CL + LLA] to BDO ;^cMeasured by GPC

表 2 是两单体与引发剂的投料摩尔比恒定的情况下,改变两单体的相互比例所得到的一系列共聚物的 GPC 分析结果.尽管由 GPC 所给出的共聚物的分子量几乎处在同一数量级,但它们的表观形态却不尽相同.正如以下样品的 DSC 分析所示,这是因为共聚物结晶性能是随链中丙交酯含量的逐渐增加而不断变化的.当共聚物链中两组分摩尔比接近 1:1 的时候,所得共聚物不仅收率低,而且结晶熔点也降到最低点.然后随着丙交酯比例的继续升高,聚合物又出现结晶现象,结晶熔点也再次升高.

低,该吸收峰逐渐发生红移,如共聚物(b,c 和 d)的羰基特征峰就出现在这个范围内.这也提供了所得聚合物为 PCLA 共聚物的一个证据.

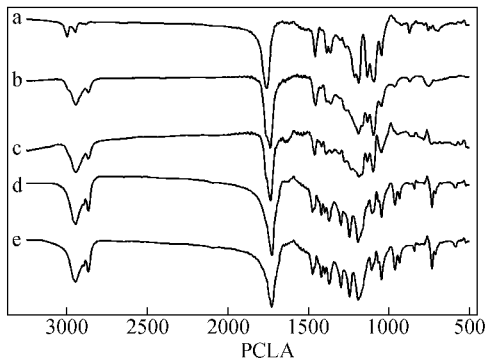


Table 2 GPC analytical results of PCLA with different comonomer ratios

Sample code	M_n^a	M_n^b	M_w/M_n^b	Yield (%)	Appearance
PCL-100	—	22600	1.16	95	Plastic-like
LC-96-100	11600	16100	1.35	93	Plastic-like
LC-79-100	12100	18900	1.29	90	Powder
LC-65-100	12500	16400	1.34	84	Waxy
LC-46-100	13100	14500	1.34	81	Waxy
LC-21-100	13600	11600	1.36	89	Powder
LC-4-100	14300	12700	1.29	92	Plastic-like
PLLA-100	—	12900	1.20	96	Plastic-like

^a Calculated from feeding molar ratio of [ϵ -CL + LLA] to BDO ;
^bMeasured by GPC

2.2 聚合物的 FTIR 谱图

图 2 是 PCLA 共聚物及其相应均聚物的红外谱图.2906 cm^{-1} 处出现的宽峰归属于甲基和亚甲基的对称和不对称伸缩振动.1635 和 1112 cm^{-1} 处分别为双键 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰.由图中还可以看出, PLLA (a) 的羰基特征峰出现在 1759 cm^{-1} 处, PCL (e) 的羰基特征峰在 1726 cm^{-1} 处^[10].明显可以看出随共聚单体中 LLA 含量的降

Fig. 2 FTIR spectra of PCLA copolymers
a) PLLA ; b) LC-65-100 ; c) LC-79-100 ; d) LC-96-100 ; e) PCL

2.3 聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

PCLA 共聚物及其相应均聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱如图 3 所示.图中(A)是 PLLA 的氢核磁共振谱图,共有 3 组峰, $\delta = 5.15$ 处的四重峰和 $\delta = 1.56$ 处的二重峰分别归属于 PLLA 的次甲基(g)和甲基(h), $\delta = 4.26$ 处的四重峰是与端羟基相连的次甲基(f).图中(B)是 PCL 均聚物的氢核磁共振谱图,共有 5 组峰, $\delta = 4.10, 2.31, 1.62$ 和 1.38 四处的峰分别归属于己内酯单元中的 5 个亚甲基(b, c, d, e 和 e),其中第二和第四个亚甲基因化学位环境基本相同,共振峰重叠为一个峰; $\delta = 3.65$ 处的三重峰归属于和端羟基相连的亚甲基(a),其化学位移与相应处位于链中的该亚甲基(b)的明显不同^[20].图中 C 是 LC-79-100 的氢核磁共振谱图,它包含了(A)和(B)中的 8 组峰,表明这是由 LLA

和 CL 的组成的共聚物. 由于两单元的投料比不同, 导致共聚物具有不同的微观结构, 所以在主要的八组峰周围会有相应单元组的共振峰出现. 尽管如此, 仍可方便地由图中的亚甲基(b)和次甲基(g)的积分面积之比计算出两单体的实际上链比. 当共聚物的理论数均分子量 $< 10^5$, 由 $^1\text{H-NMR}$ 谱图计算得到的共聚物的分子量与理论值十分接近, 但普遍低于 GPC 的分析结果. 这可能与 GPC 测试时选用 PS 作为标样有关.

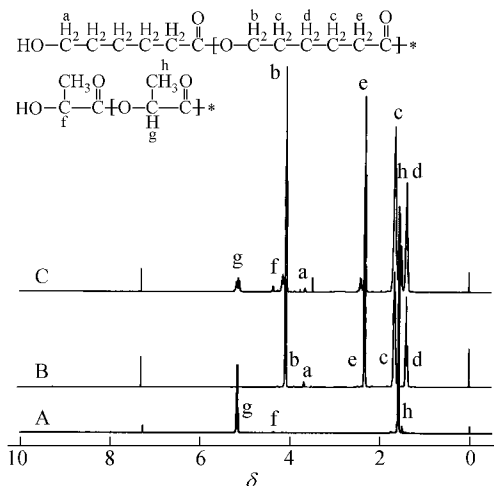


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PCLA copolymers

A) PLLA ; B) PCL ; C) LC-79-100

2.4 聚合物的热分析

图 4 是 PCLA 及其相应均聚物的 DSC 谱图. 由图中可以看出, 无论是均聚物, 还是共聚物, 都只观察到一个熔融温度 (T_m) 和一个玻璃化转变温度 (T_g). PLLA 均聚物(a)的玻璃化转变温度为 57°C , 熔融温度为 163°C . 而 PCL 均聚物(e)的玻璃化转变温度约为 -60°C , 熔融温度为 55°C . 这些数值均与文献值一致^[21]. PCLA 共聚物(d, c 和 b)的玻璃化转变温度随着 LLA 含量的增加而逐渐升高, 分别为 -52°C , -47°C 和 -34°C , 而熔融温度则逐渐降低, 分别为 55°C , 34°C 和 15°C . 其结晶和熔融焓变也逐渐减弱, 这与后面的 XRD 分析结果都表明了共聚物的结晶度在逐渐降低. 由此可以看出, 通过调节 PCLA 两组分的比例, 可以灵活控制共聚物的 T_g 和 T_m . 正如以下所讨论的, T_m 的变化对电纺丝纤维的形态会带来一定影响.

2.5 聚合物的 XRD 分析

由图 5 所示样品的 XRD 谱图可以看出, LC-96-100 在 21.3° , 23.6° 出现了两个强的衍射峰, 这是 PCL 的特征衍射峰^[10]. 在 LC-79-100 和 LC-65-

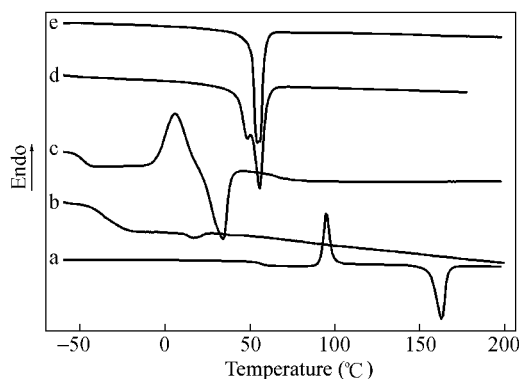


Fig. 4 DSC curves of PCLA copolymers

a) PLLA ; b) LC-65-100 ; c) LC-79-100 ; d) LC-96-100 ; e) PCL

100 中, 这两个衍射峰位置相同、峰形相似, 但强度逐渐减小, 说明 PCLA 共聚物随着 LLA 含量的逐渐增加, 其结晶度逐渐降低. 在 LLA 和 CL 的含量相当的时候, 共聚物趋于无定形状态, 因此在这上面的 DSC 测试中几乎观察不到熔融温度.

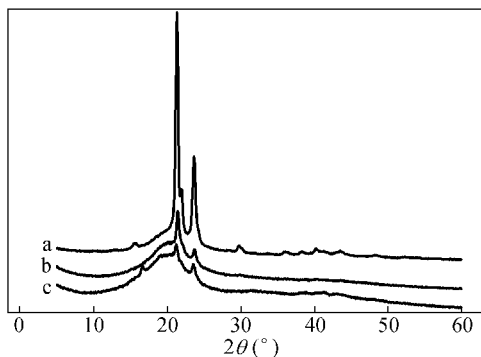


Fig. 5 XRD curves of PCLA

a) LC-96-100 ; b) LC-79-100 ; c) LC-65-100

2.6 聚合物的力学性能

由表 3 看出, 在所研究的 LLA 投料比范围内, PCLA 共聚物的最大拉伸强度、屈服强度、断裂强度都随着其含量的增加而降低, 而断裂延伸率则是先升高后降低. 材料的最大拉伸强度可达到 20.5 MPa , 其断裂延伸率可达到 1000% . 因聚合物有着很好的力学性能, 为通过电纺丝制备得到的血管组织工程支架的力学性能提供了前提条件.

2.7 高压静电纺丝

将不同组成的高分子量共聚酯配制成不同浓度的丙酮溶液, 在 15 kV 的高压电场下可以纺出直径在微米级别的超细纤维. 图 6 是超细纤维的扫描电镜照片, 其中(a), (b)和(c)分别是 LC-96-6k、LC-84-6k 和 LC-50-6k 的 6% 二氯甲烷溶液电纺丝纤维放大形貌图, 而(d), (e)和(f)分别是它

们的单丝放大图. 图中可以看到不同共聚酯均可纺出粗细均匀、外表平滑的纤维. 由 LC-84-6k 和 LC-50-6k 得到的纤维之间有明显的粘连. Kwon^[13] 等采用丙交酯和己内酯为 50:50 的共聚物电纺丝得到的纤维也具有粘连的结构.

Table 3 Mechanical properties of PCLA copolymers					
Sample code	M_n^a	σ_m (MPa)	σ_y (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
LC-96-6k	97900	20.5	10.6	12.5	980
LC-84-6k	93400	18.7	6.4	11.4	1150
LC-79-6k	93700	15.2	4.0	9.2	1300
LC-50-6k	87400	9.1	3.4	8.9	1000

^a Measured by GPC

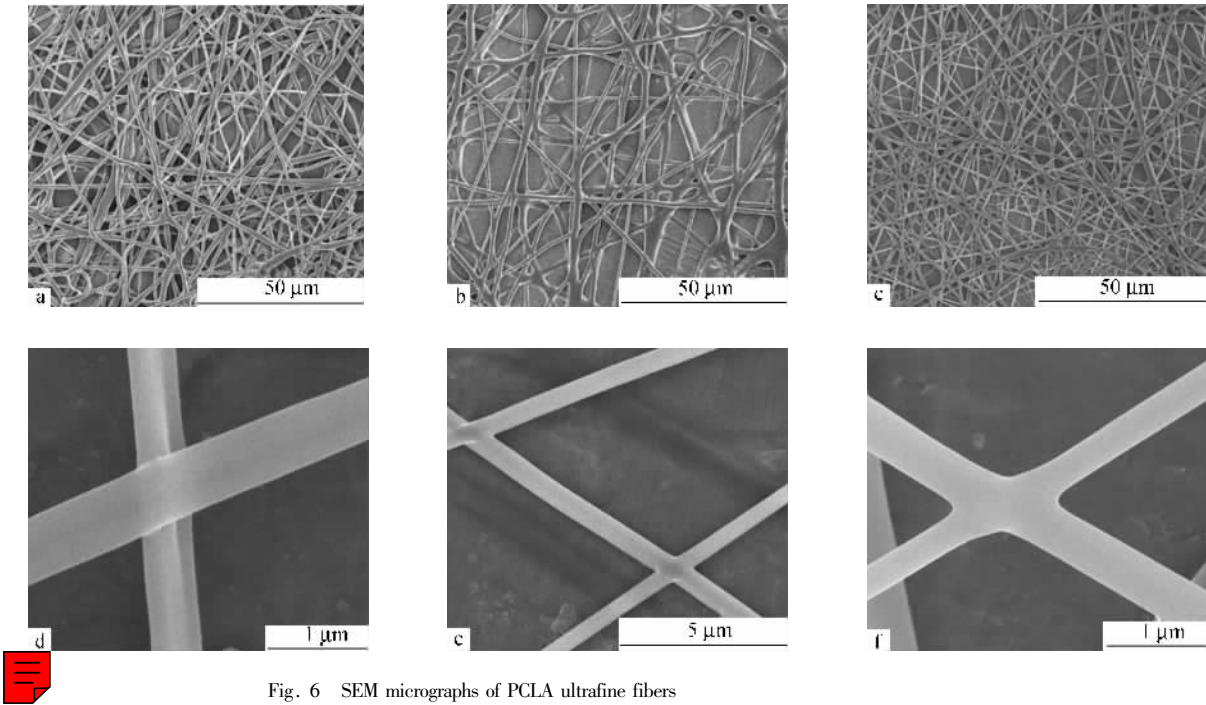


Fig. 6 SEM micrographs of PCLA ultrafine fibers
a) LC-96-6k ; b) LC-84-6k ; c) LC-50-6k ; d) LC-96-6k ; e) LC-84-6k ; f) LC-50-6k

图 7 是由 LC-96-6k 和 LC-50-6k 制成的电纺丝无纺布拉伸曲线,其最大拉伸强度分别为 6.1 MPa 和 5.2 MPa,延伸率可达 500% 到 800% . 对比表 3 中 LC-96-6k 和 LC-50-6k 经流延成膜后的拉伸数据,可见电纺丝后材料力学性能下降明显,这主要与无纺布高达 75% 左右的孔隙率有关. 然而将两者进行对比,发现电纺丝后 LC-50-6k 的力学性能下降并没有像 LC-96-6k 那样明显,这可能与纤维之间存在明显的相互黏结现象有关,从而使超细纤维无纺布的力学强度得以改善. 随着丙交酯含量的增加,纤维之间相互黏结的程度越来越明显,这与在本文所研究的投料比范围内聚合物的熔融温度随着丙交酯含量的增加而逐渐降低有关. 在室温条件下,LC-50-6k 即可部分熔融从而使超细纤维之间相互黏结在一起.

3 结论

制备了不同组成、不同分子量的 ϵ -CL/LLA 共聚物,并用 GPC、FTIR、NMR、DSC 和 XRD 等手段

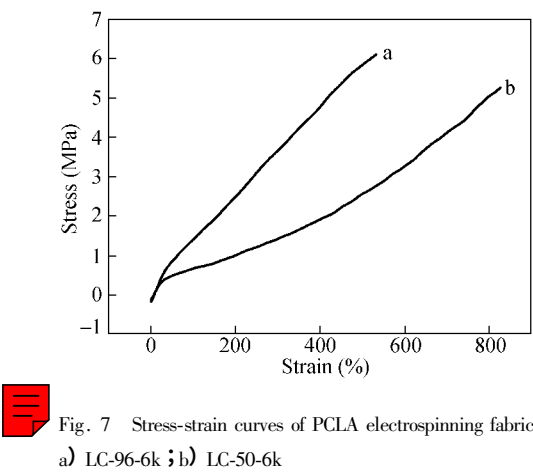


Fig. 7 Stress-strain curves of PCLA electrospinning fabric
a) LC-96-6k ; b) LC-50-6k

表征了共聚物的结构. 结果表明通过改变初始投料中两种单体的比例,可以调节共聚酯的组成,并进而影响到共聚物的形态和性质,尤其是材料的力学性能和热性能. 不同组成、不同分子量的样品在宏观上表现出不一样的物理状态,作为一种可生物降解材料,这些差异性都会使得材料有着不一样的降解行为. 采用高压静电纺丝可得到直径

在微米级别的超细纤维,纤维之间有不同程度的相互粘结,所得到的无纺布有较高的力学强度,在组织工程支架方面有着良好的应用前景.另值得

一提的是,LC-79 系列样品结晶性好,熔点在人体体温附近,有望在体温响应形状记忆生物可降解材料方面得到应用.

REFERENCES

1 Wang Shenguo(王身国),Yang Jian(杨健),Wan Yuqing(万玉青),Bei Jianzhong(贝建中). Chemistry Online(化学通报),2004,(4) 237 ~ 245

2 Fang Zhuangxi(方壮熙),Zhang Lu(张璐),Han Tao(韩涛),Hu Ping(胡平). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(4) 500 ~ 505

3 Gong Huajun(龚华俊),Yang Xiaoping(杨小平),Chen Guoqiang(陈国强),Liu Taiqi(刘太奇),Zhang Shumin(张淑敏),Deng Xuliang(邓旭亮),Liu Xiaoyang(胡晓阳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(2) 297 ~ 300

4 Zhen Hongpeng(甄洪鹏),Nie Jun(聂俊),Sun Junfeng(孙俊峰),Guo Shuang(郭爽),Yang Dongzhi(杨冬芝). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(3) 230 ~ 234

5 Mikos A G,Lyman M D,Freed L E,Langer R. Biomaterials,1994,(15) 55 ~ 58

6 Nam Y S,Park T G. Biomaterials,1999,(20) 1783 ~ 1790

7 Landers R,Hubner U,Schmelzeisen R,Rolf Mulhaupt R. Biomaterials,2002,(23) 4437 ~ 4447

8 Huang M H,Li S M,Vert M. Polymer,2004,(45) 8675 ~ 8683

9 Jeong S I,Kim B S,Lee Y M,Ihn K J,Kim S H,Kim Y H. Biomacromolecules,2004,(5) 1303 ~ 1309

10 Kalpna G,Shalini V. J Polym Sci,Part A Polym Chem,2007,(45) 2755 ~ 2764

11 Mo X M,Xu C Y,Kotaki M,Ramakrishna S. Biomaterials,2004,(25) 1883 ~ 1890

12 Xu C Y,Inaic R,Kotaki M,Ramakrishna S. Biomaterials,2004,(25) 877 ~ 886

13 Kwon I K,Matsuda T. Biomacromolecules,2005,(6) 2096 ~ 2105

14 Inoguchia H,Matsuda T. Biomaterials,2006,(27) 1470 ~ 1478

15 Garkhal K,Verma S,Jonnalagadda S,Kumar N. J Polym Sci,Part A Polym Chem,2007,(45) 2755 ~ 2764

16 Cui Wenjin(崔文瑾),Bei Jianzhong(贝建中),Wang Shenguo(王身国). Polymer Bulletin (高分子通报),2005,(10) 16 ~ 23

17 Kowalski A,Duda A,Penczek S. Macromolecules,2000,(33) 689 ~ 695

18 Kricheldorf H R,Kreiser S I,Stricker A. Macromolecules,2000,(33) 702 ~ 709

19 Hiljanen-vainio M,Karjalainen T,Seppala J. J Appl Polym Sci,1996,(59) 1281 ~ 1288

20 Piao L H,Deng M X,Chen X S,Jiang L S,Jing X B. Polymer,2003,(44) 2331 ~ 2336

21 Cohn D,Hotovely S A. Biomaterials,2005,(26) 2297 ~ 2305

SYNTHESIS OF COPOLYMERS OF ϵ -CAPROLACTONE AND L-LACTIDE AND A PRELIMINARY STUDY ON THEIR ELECTROSPINNING PROCESS

QIU Rongxin¹, QI Lixing², PENG Danli¹, HAN Jian¹, YE Lin¹, GU Yongquan², FENG Zeng-guo¹

(¹ Beijing Institute of Technology, School of Materials Science & Engineering, Beijing 100081)

(² Institute of Vascular Surgery, Xuan Wu Hospital, Beijing 100053)

Abstract A kind of ϵ -caprolactone/L-lactide copolymers with varying compositions and molecular weights has been synthesized by using Sn(II) octoate as catalyst and 1,4-butanediol as initiator. The copolymerization was carried out under vacuum at 130°C for 24 h. The copolymer structure was characterized in detail by using GPC, FTIR, ¹H-NMR, DSC and XRD analyses. It was shown that the chemical compositions and molecular weights of the copolymers were adjustable by changing the monomer molar ratios in feed, and their appearances and physical characteristics were closely related with the variation of composition and molecular weight. The number average molecular weight is changed from 1×10^4 to 1×10^5 . The melting temperature is in a range from 15°C to 55°C. A preliminary study was also conducted on the electrospinning process of the resulting copolymers. The copolymer was first dissolved in CH_2Cl_2 at a concentration of 6 wt%. The solution was then delivered at a constant flow rate (5 mL/h) with an air gap of 20 cm between the metal collector and the needle tip at a driving voltage of 20 kV. Finally ultrafine fibers were obtained, and melting binding between different fibers was evidenced by SEM observation. The solvent cast membrane of LC-96-6k was found to be stronger than that of LC-50-6k. However, their electrospinning nonwoven fabrics showed lower but comparable mechanical properties.

Keywords ϵ -Caprolactone, L-Lactide, Bioresorbable copolyester, Electrospinning