

聚乳酸蜂窝状多孔膜的形成与控制*

刘瑞来^{1,2} 韩 静¹ 陈秀娟¹ 雷声宏¹ 刘海清^{1**}

(¹ 福建师范大学化学与材料学院 福建省高分子材料重点实验室 福州 350007)

(² 武夷学院化学与环境工程系 福建省高校绿色化工技术重点实验室 武夷山 354300)

摘 要 以单一组分聚 L-乳酸 (PLLA) 为成膜材料, 利用水辅助法制备了聚乳酸 (PLLA) 蜂窝状多孔膜. 利用扫描电镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 观察多孔膜形貌. 研究溶剂、溶液浓度、环境温度和湿度等因素对多孔膜结构的影响. 实验结果表明, 高湿度环境和具有一定浓度的聚合物溶液是制备蜂窝状多孔膜的必要条件. 溶剂的挥发性是形成规整蜂窝状孔结构的关键因素. 环境相对湿度由 43% 增加到 91%, PLLA 多孔膜的孔径由 $(1.75 \pm 0.24) \mu\text{m}$ 增加到 $(11.50 \pm 1.43) \mu\text{m}$, 且孔呈现六边形的蜂窝状结构. 扫描电镜断面和 AFM 表明: 膜表面形成了深度约为 $1.8 \mu\text{m}$ 的单层孔结构. 通过控制溶液浓度、环境温度和湿度等因素来控制膜的表面形貌及其所成蜂窝状孔的大小. 最佳的成膜条件为溶剂 CH_2Cl_2 , 湿度 75% RH, 温度 34°C , 浓度 3 wt%. 讨论了蜂窝状多孔膜的形成机理.

关键词 聚乳酸, 水辅助法, 蜂窝状多孔膜

有序多孔结构材料在化学传感器、电子器材、光子晶体、生物技术、组织工程、微图像技术、高端分离技术及医药等领域有着广泛的应用, 因此引起了人们极大的关注^[1, 2]. 目前制备有序多孔结构材料的方法很多, 如光刻技术^[3]、软刻技术^[4]和胶体晶体^[5]等技术. 但这类制备技术都需要高精度的模具或机械, 其设备的成本高且制备过程复杂. 1994 年, Francois 等^[6]首次报道了利用水珠为模板, 通过自组装过程制备了聚苯乙烯/聚对亚苯基嵌段共聚物蜂窝状多孔膜. 近年来, 越来越多的科研人员开展了利用自组装技术制备有序多孔结构材料. 高度有序多孔聚合物薄膜是在高湿度条件下, 通过溶剂的挥发使得水蒸气冷凝在聚合物表面. 聚合物在溶液和水滴的界面处聚集, 从而稳定了水滴的增长. 由于溶液中温度梯度差, 使水滴在毛细管流 (capillary flow) 和回流 (convection) 的共同作用下在聚合物表面的有序紧密堆积. 最后溶剂和水滴完全挥发, 就获得有序多孔的聚合物薄膜. 一般认为具有较高的链段密度、极性端基或亲水性嵌段线型聚合物可制备有序多孔膜材料^[7]. 目前用来制备有序多孔的聚合物有棒状共聚物^[8]、带离子基团的聚合物^[9]、两性共聚

物^[10]和星状聚合物^[11]等.

聚乳酸 (PLA) 是一种具有优良的生物相容性和可生物降解性的合成高分子材料. 它具有无毒、无刺激性、强度高、可塑性强、易加工成型、易被自然界中的多种微生物或动植物体内的酶分解代替, 最终形成水和二氧化碳, 不污染环境, 因而被认为是具有前途的生物可降解高分子材料, 作为生物医用材料已经获得了广泛的应用^[12, 13]. Shimomura 等^[14]以二氯甲烷和苯为溶剂, 用 PLA 和两性聚合物的共混物为成膜材料, 通过水辅助法成功制备了蜂窝孔结构. 但是在没有两性聚合物的条件下, 以二氯甲烷为溶剂很难得到规整的蜂窝状结构. Zhao 等^[15]以三氯甲烷为溶剂, 用 D, L-丙交酯-乙交酯共聚物 (PLGA) 作为成膜材料, 通过调节共聚物中亲水的乙交酯单体的比例, 成功地制备了 PLGA 蜂窝孔结构. 但是在乙交酯含量比较低, 且没有聚乙烯/聚乙二醇嵌段共聚物条件下, 制备的孔结构很不规整. Fukuhira 等^[16]在 PLA 中混入磷脂, 以这种天然小分子作为添加剂, 获得了理想的规整蜂窝孔表面, 这一体系所制备的膜片经细胞实验证明是很好的细胞培养基底. 然而到目前为止, 在没有其他组分辅助的条件下,

* 2011-06-07 收稿, 2011-07-06 修稿; 福建省自然科学基金 (基金号 2010J06017)、国家自然科学基金 (基金号 50973019)、国家重点基础研究发展计划资助 (973 计划, 项目号 2010CB732203) 和武夷学院青年教师专项科研基金 (基金号 xq201021) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: haiqing.liu@gmail.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11188

通过水辅助法制备 PLA 蜂窝状多孔膜的报道较少.

本文以 PLLA 为成膜材料,利用水辅助法制备了 PLLA 蜂窝状多孔膜,研究了溶剂、溶液浓度、温度、湿度、溶液注射量等因素对所成膜的孔的形貌与大小的影响,通过对这些实验参数的控制,最终达到控制多孔膜表面形貌的目的.

1 实验部分

1.1 原料与实验仪器

聚 L-乳酸(PLLA), $M_w = 1.0 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.31$, $T_g = 57.9^\circ\text{C}$, 深圳光华伟业实业有限公司; 二氯甲烷(CH_2Cl_2)、三氯甲烷(CHCl_3)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 分析纯, 上海国药试剂厂; 微量注射器, 100 μL , 上海高鸽工贸有限公司; 温湿度计, 天津市津南区工艺美术陶瓷厂; 真空干燥箱, DZF-6020 型, 上海-恒科技有限公司.

1.2 PLLA 多孔膜的制备

将一定质量的 PLLA 分别溶于二氯甲烷和三氯甲烷中, 配制成一定浓度的溶液. 用 100 μL 微量注射器取一定量溶液, 在一定温度和湿度条件下将溶液滴在玻璃基板上浇筑成膜. 玻璃基板放在密闭容器中, 容器内的湿度由相应盐的饱和水溶液控制, 例如 K_2CO_3 、 NaBr 、 NaCl 、 KCl 和 KNO_3 相对应的湿度分别为 43%、56%、75%、83% 和 91%. 待溶剂挥发后, 将制得的聚乳酸膜在 50°C 真空干燥 1.5 h, 以便去除残余溶剂. 真空干燥后, 把膜放在干燥器中备用, 膜厚度约 20 μm .

1.3 PLLA 多孔膜的结构表征

固化后的膜分别用 JEOL 公司的 JEOL-6380LV 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)及美国 Veeco 公司 Nanoscope IIIa 原子力显微镜(AFM)观察其表面结构. 在进行 SEM 观察前样品经喷金处理, AFM 测试的扫描模式为敲击模式(tapping mode).

2 结果与讨论

2.1 蜂窝状多孔膜的孔结构

2.1.1 溶剂的影响

溶剂的选择对形成规整孔结构至关重要. 一般认为与水能互溶的聚合物的良溶剂不能用来制备规整孔膜, 只有那些能溶解聚合物, 但又不与水互溶的溶剂才能作为制备规整孔膜的良溶剂. 且溶剂的挥发速率过快或过慢都不利于规整孔结构

的形成^[17]. 水滴在膜液表面稳定存在是能否形成规则蜂窝状孔结构的关键因素. Tian 等^[17]把聚苯醚(PPO)分别溶解在苯和甲苯中, 溶解在苯中的溶液可以得到规整的蜂窝状多孔膜结构, 而溶解在甲苯中得不到多孔结构. 主要原因也是因为甲苯的沸点比苯高. 本实验将 PLLA 分别溶解于 CH_2Cl_2 和 CHCl_3 中, 比较它们对孔形貌和大小的影响. 从图 1 可以明显地看到, 使用 CH_2Cl_2 为溶剂时, 所得的孔大小较均一, 排列较规则, 且孔间距很小, 所得的孔为六边形(图 1(a)); 而用 CHCl_3 作为溶剂, 孔径差异大, 所得孔为圆形, 孔间距较大, 且呈无规则排列(图 1(b)). 这可能是因为 CHCl_3 的沸点(61°C)高于 CH_2Cl_2 (40°C), 溶剂挥发较慢, 难以形成足够的温差使环境中的水蒸气(形成蜂窝状多孔膜的模板)冷凝到溶液表面, 所以形成的孔的孔径差异大, 孔间距也较大, 且呈无规则排列. 这说明, 溶剂的挥发速率不仅对孔径的大小有一定的影响, 而且还是决定规整孔结构能否形成的重要因素之一.

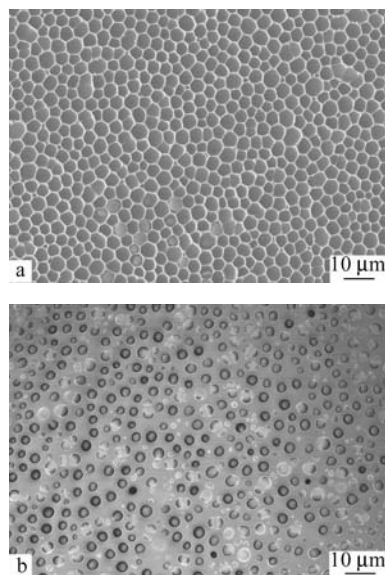


Fig. 1 SEM images of honeycomb structure in PLLA films prepared from solutions with solvent of (a) CH_2Cl_2 and (b) CHCl_3

Other conditions: temperature 34°C , relative humidity 75%, concentration 3 wt%, spreading volume 80 μL

2.1.2 湿度的影响

环境湿度是形成水滴模板的前提条件, 影响冷凝水量的多少, 其大小也直接影响所成膜的孔结构. 图 2 为不同湿度条件下所成 PLLA 多孔膜的 SEM 图. 由图 2 可知, PLLA 虽然在湿度为 43 ~ 91% R. H. 中都形成了多孔膜结构, 但其孔结构

差异较大. 当环境湿度比较低时, 用相同浓度的聚合物溶液制备得到的多孔膜的孔密度低, 孔径差异很大且排列很不规整(图 2(a)). 随着环境湿度的增大, 所得到的多孔膜的孔密度增大, 孔径也有所增大, 且排列更加规则(图 2(b)~(e)). 图 2(f) 为不同湿度下所成 PLLA 多孔膜的孔径大小, 从图上知, 环境的湿度由 43% RH 增加到 91% RH, 孔径由 $(1.75 \pm 0.24) \mu\text{m}$ 增至 $(11.50 \pm 1.43) \mu\text{m}$, 且孔径的变化和环境的湿度几乎是呈一阶线性关系. Viovy 和 Zhao 等^[18, 19] 认为在高湿度条件下水滴的增长是一个连续冷凝的过程, 且增长速率有如下的关系:

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = A_{\text{eff}}\psi_v \quad (1)$$

n_i 为水滴中水的摩尔数; ψ_v 为表面上单位面积的水蒸气通量; A_{eff} 为表面水滴的有效聚集. 假设水

滴是半径为 R_i 的球状体, 根据体积守恒公式 $n_i V_w = 4R_i/3$, V_w 为水的摩尔体积; 且单位面积的水蒸气通量 ψ_v 与相对湿度 H_r 存在这样关系: $\psi_v = kH_r$, 故(1)式可变为:

$$\frac{dR_i}{dt} = kV_w H_r \quad (2)$$

V_w 为水的摩尔体积; k 为常数; H_r 为环境相对湿度. 保持制备 PLLA 蜂窝状多孔膜时的温度 (34°C)、浓度 (3 wt%)、注射量 ($80 \mu\text{L}$) 和溶剂 (CH_2Cl_2) 不变, 由式 (2) 可知, 水滴的增长速率 (dR_i/dt) 只与环境相对湿度有关, 且呈现一阶线性关系. 在水蒸汽辅助法制备多孔膜的过程中, 冷凝水滴的大小即为蜂窝孔的孔径大小^[19]. 从图 2(f) 中可看出, 孔径随着环境相对湿度的增加而逐渐增大, 且孔径大小与环境相对湿度存在较好的一阶线性关系. 此结果与理论推导结果相吻合.

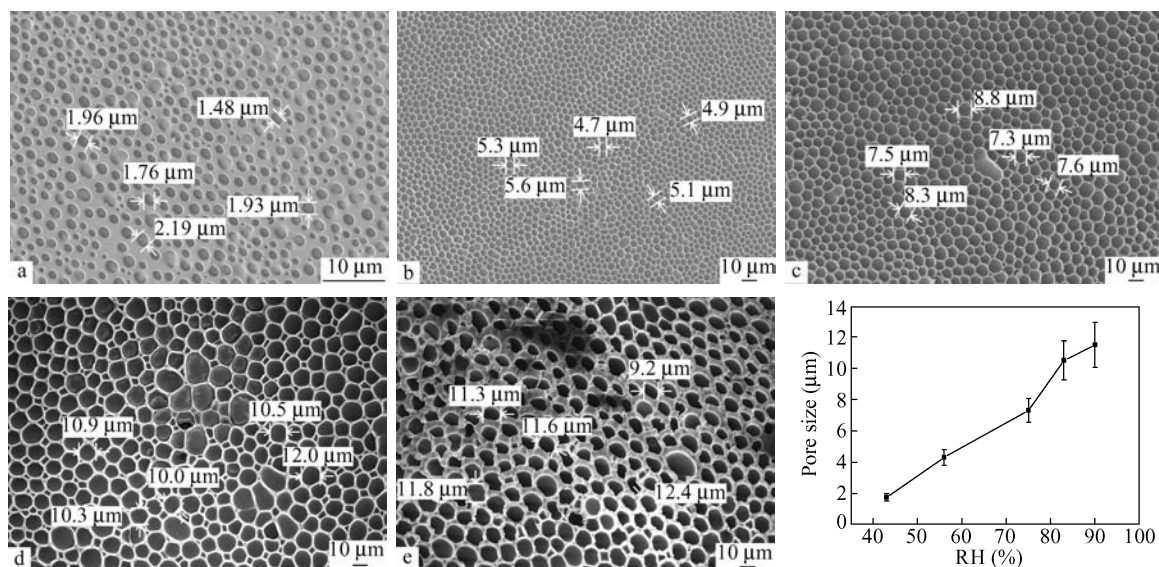


Fig. 2 SEM of honeycomb structure in PLLA films prepared at relative humidity of (a) 43%, (b) 56%, (c) 75%, (d) 83%, (e) 91% and (f) relationship between the average pore size (D_n) and the relative humidity

Other conditions: temperature 34°C , spreading volume $80 \mu\text{L}$, concentration 3 wt%, solvent CH_2Cl_2

2.1.3 溶液浓度的影响

图 3 为不同质量浓度的 PLLA 溶液所成 PLLA 多孔膜的 SEM 图. 从图可知, 在质量浓度为 0.5 wt% ~ 5 wt% 范围内都形成了孔结构, 但孔径大小及分布和规整度随浓度变化而出现较大差异. 聚合物溶液浓度较低时, 所成膜的孔径大小差异较大, 且排列很不规整(图 3(a)~(c)), 除了形成圆形或椭圆形孔外, 还有很多小孔形成(图 3(b), (c)箭头所示). 主要是因为相对浓度较低时, 聚合物含量相对较小, 无法在水滴周围形成稳

定水滴及减缓水滴增长的聚合物层, 从而导致孔规整度的下降^[20]. 随着浓度的增加, 孔径减小, 排列更加密集规整(图 3(d)). 但浓度增加到 4 wt% 时, 所成的孔孔壁有褶皱(类似鱼鳞状结构), 且孔的形状变得不规则(图 3(e)). 浓度增加到 5 wt% 时, 上述现象更加明显了(图 3(f)). 除了形成孔外, 还出现了很多非渗入孔结构, 如图 3f 箭头所示. Tian 等也报道过类似的非渗入孔结构^[21]. 因为溶液的黏度和表面张力随着浓度的增加而增大, 过高的黏度和表面张力将导致水滴无

法沉入液膜,在表面处“漂浮”的水滴更容易发生汇集,同时溶剂挥发所造成的对流会因为溶液黏度的增加而受到削弱,而对流的存在有利水滴在液面处的规整排列,这两方面的因素共同导致了过高浓度下无法获得理想的蜂窝状结构.因此只有在适合浓度下才能获得理想的蜂窝状结构^[22].比较图 3(c)和 3(d)可知,随着浓度的增加,孔径减小. Beysens 等^[23]认为水滴的增长与温差存在如下的关系:

$$\frac{dR}{dt} \approx \Delta T^{0.8} \quad (3)$$

R 为水滴的半径,而 ΔT 为外界环境温度与溶液表面温度的温差. 聚合物溶液的浓度增大,溶液的黏度随之增大,浓度增大抑制了溶剂的挥发,即浓度越高蒸汽压越低. 所以温差 ΔT 变小,从以上公式可知,水滴的半径 R 减小. 所以形成的多孔膜的孔径也减小. 与此同时,浓度的增大加速了相反转(聚合物固化)过程,水滴的增长时间大大缩短,也导致了多孔膜的孔径减小. 本实验条件下,最适宜 PLLA 质量浓度为 3 wt%,所成多孔膜呈现孔径分布窄的规则排列蜂窝状结构(图 2(d)).

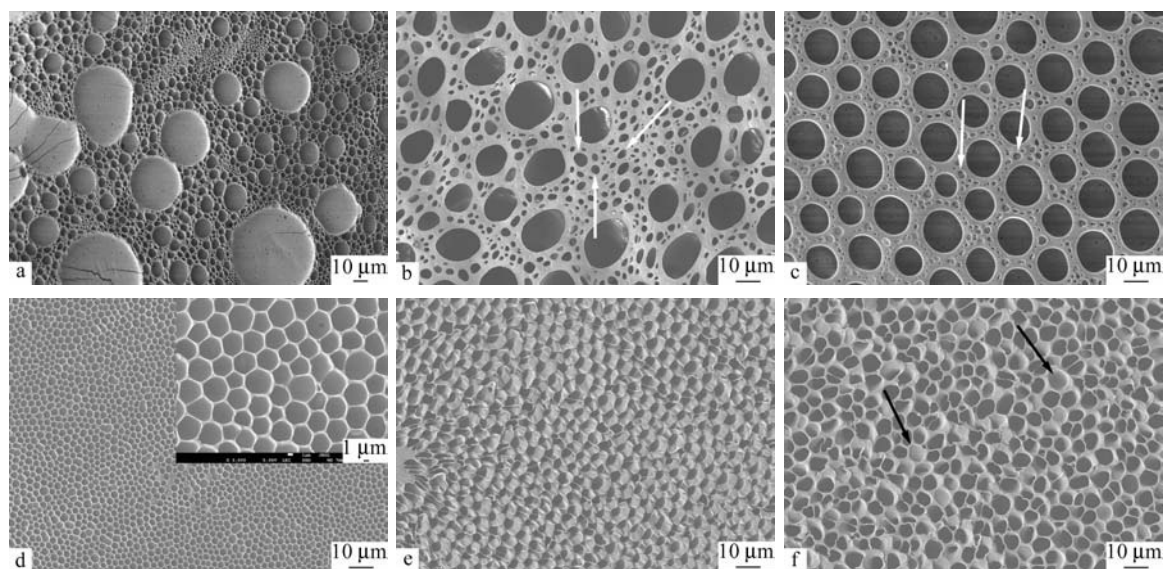


Fig. 3 SEM of honeycomb structure in PLLA films prepared from solutions with different PLLA concentration: (a) 0.5 wt%, (b) 1 wt%, (c) 2 wt%, (d) 3 wt%, (e) 4 wt% and (f) 5 wt%

Other conditions: temperature 34℃, relative humidity 75%, spreading volume 80 μL, solvent CH₂Cl₂

2.1.4 温度的影响

温度主要是影响溶剂的挥发速率,进而影响溶剂挥发所需时间. 溶剂挥发所需时间对所成多孔膜中的孔形状有很大的影响. 图 4(a), 4(b) 为不同温度下所成多孔 PLLA 膜的 SEM 图. 从图中可以看出,温度为 34℃ 时,所成的孔大小较均匀,排列较规则(图 4(a)),而在温度为 23℃ 下所成的膜孔径大小差异较大,孔的形状很不规则(图 4(b)). Zhao 等^[24]认为在较低的温度下难以形成规整的孔结构. 他们认为在较低的温度下,由于溶剂的挥发速率慢,难以在聚合物表面形成足够的温差(与环境温度相比),难以使得水滴(形成规整孔的模板)在溶液表面的聚集,故只能得到不规整的孔结构. 且比较图 4(a)和 4(b)可知,在较低温度下(23℃)所成孔的孔径较大,主要是因为

在较低温度下,聚合物溶液的黏度较高,当温度降低时,溶液的黏度进一步增大,使得聚集在溶液表面的水滴难以沉入到聚合物溶液内部,只能停留在其聚合物溶液表面,故所得孔径较大.

为了研究蜂窝状多孔膜的内部结构,通过扫描电镜来观察其断面结构. 从图 4(d) 中可知, PLLA 多孔膜为单层多孔结构,主要原因是当水滴在聚合物溶液表面聚集时,由于重力的作用,水滴会浸入到聚合物溶液内部,但是由于溶剂的挥发,使得聚合物在固化时,溶液的黏度增大,从而导致水滴不能进一步的进入溶液内部. 最后形成了单层的孔结构^[19]. 且从图中可知, PLLA 多孔膜的微孔形状呈类圆形且孔的深度大约 1.8 μm. 因为水辅助法是一个快速成核和慢速增长的过程. 故所有的水滴在溶液表面聚集几乎是同时的,当然

水滴浸入溶液内部也几乎是同时发生的,所以形

成孔的深度也基本一样。

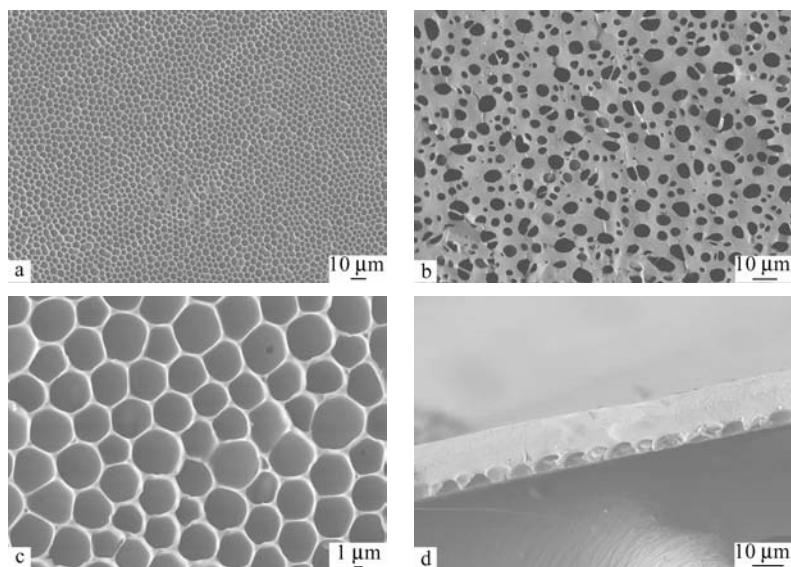


Fig. 4 SEM of honeycomb structure of PLLA films prepared at different temperature (a) 34°C, (b) 23°C, (c) larger magnification of (a), (d) cross-section of (a)

Other conditions: relative humidity 75%, spreading volume 80 μL , concentration 3 wt%, solvent CH_2Cl_2

2.1.5 表面活性剂的影响

表面活性剂的特点是具有不对称的分子结构,整个分子由亲油性的非极性基团和亲水性的极性基团组成,正是这种分子结构使得表面活性剂具有两亲性质,能够富集于溶液表面层并定向排列,使溶液的表面张力得到降低^[14]. 图5为不同含量十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)所成 PLLA 多孔膜的 SEM 图. 从图中可知,未加 CTAB 时,成孔较好(图5(a));加入 0.01 wt% CTAB,只出现少量圆孔(图5(b));当 CTAB 含量增加到 0.05 wt% 时,则得到的是平整膜(图5(c)). 因此,加入 CTAB,反而抑制了孔的形成. 这与文献^[21]报道结果相反. 这是由于 CTAB 降低了凝结水滴的表面张力,使水滴在聚合物表面铺展,而不

是以“弹性”水滴的形式存在. 因而只能得到少量圆孔,甚至无孔结构.

通过原子力显微镜进一步研究了 PLLA 多孔膜的内部结构及其孔的深度. 一般来说,原子力显微镜高度图可以提供样品表面粗糙度的有关信息,而相位图则能区分样品表面较为精细的结构^[25]. 图6为 PLLA 多孔膜的 AFM 图,从相位图可知,所形成的膜表面较为光滑,且聚合物在膜表面分布是很均匀的. 从高度图可知, PLLA 多孔膜的微孔形状呈类圆形且孔的深度大约 1.8 μm ,说明在此体系环境中所成的孔为三维结构. 这个结果与前面通过断面测试其孔深度(图4(d))的结果相吻合. 而且形成的孔为单层孔结构.

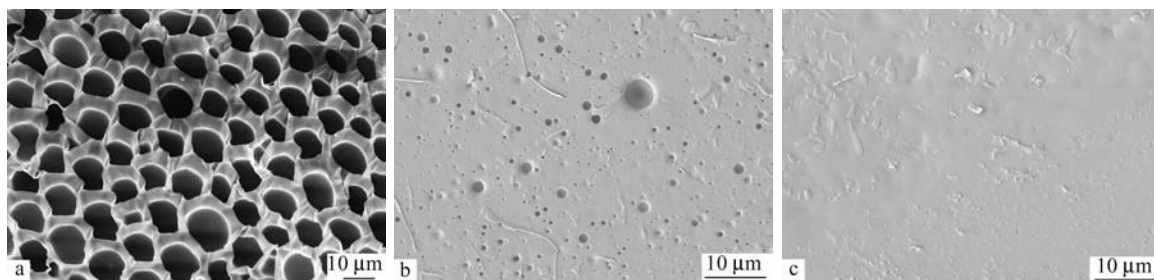


Fig. 5 SEM of honeycomb structure of PLLA films prepared from solutions with different content of surfactant CTBA: (a) 0 wt%, (b) 0.01 wt% and (c) 0.05 wt%

Other conditions: temperature 34°C, relative humidity 91%, spreading volume 80 μL , concentration 3 wt%, solvent CH_2Cl_2

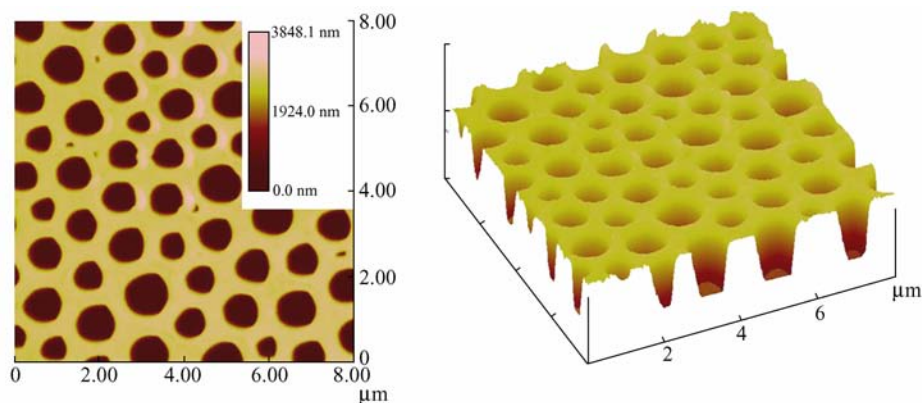


Fig. 6 AFM of PLLA films, phase graph (left), altitude graph (right)

Other conditions: temperature 28 °C, concentration 3 wt%, spreading volumes 80 μL, solvent CH₂Cl₂

2.2 蜂窝状多孔膜的形成机理

目前,对于聚合物在高湿度条件下形成蜂窝状多孔结构的机理尚未完全确定,尤其是对于影响孔径大小及规整排列的决定因素还没有定论,但对于固体基板上蜂窝状多孔结构的形成过程,却有比较一致的看法^[19, 26].首先是水滴在冷的铸膜液表面的冷凝与生长(图7(A),(B)).因为本体过程中二氯甲烷的沸点比较低,极易挥发,导致 PLLA 溶液表面温度的急剧下降(图7(A)),从而高湿度氛围中的水蒸气会大量冷凝到 PLLA 溶液表面,形成直径为数微米的小水滴(图7(B)).此过程中水滴的冷凝(成核)是快速过程,而在铸膜液表面的增长是连续缓慢的过程.因为只有这

样才可以保证制备的孔的深度一样.其次是水滴的增长和紧密排列,如图7(C)所示.在毛细管流和回流的作用下,导致相邻水滴的最紧密堆积.紧密堆积保证了水滴尺寸的均一性,形成二维或三维阵列结构.同时,由于在溶液表面张力的作用下,水滴由圆形紧密堆积转变为六方紧密堆积(图C).因为六方紧密堆积具有最低的自由能^[27].最后是水滴被 PLLA 溶液包覆(图7(D)),溶剂和水滴先后蒸发,最终形成规整的孔结构(图7(E)).由于二氯甲烷与水滴不相溶,此时溶液中的 PLLA 在亲水/疏水的平衡作用下凝聚在水滴表面,形成一个聚合物包裹层,包裹层阻碍了相邻的水滴之间的自由流动,从而水滴可以在

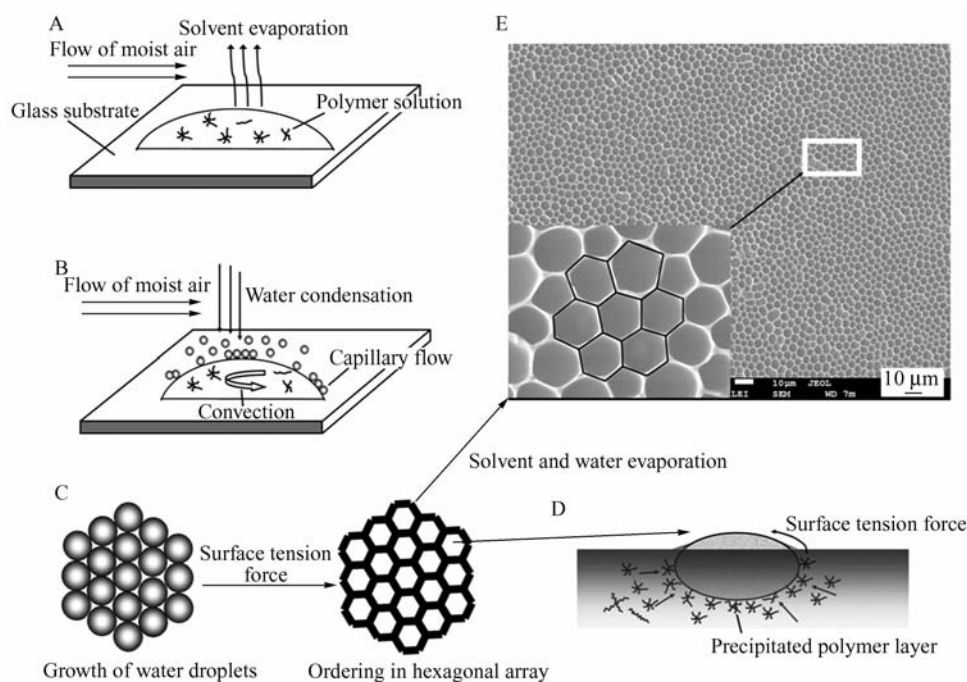


Fig. 7 Mechanism of the formation of porous films with honeycomb structure

PLLA 溶液表面稳定有序地存在,成为正在凝固的高分子溶液的模板;同时 PLLA 溶液中二氯甲烷的蒸发,使 PLLA 溶液黏度增加,从而有效地固定了 PLLA 溶液中存在的水滴,当大部分的二氯甲烷挥发殆尽,PLLA 溶液表面的温度恢复到接近环境温度,PLLA 溶液经过相转化过程形成固态膜,膜中水滴蒸发干净,在聚合物膜中留下蜂窝状多孔结构(图 7(E)). 总之,水辅助法制备蜂窝状孔结构是一个动态的非等温和非平衡过程,而能否形成稳定的水滴是在聚合物膜中能否形成规整蜂窝状孔结构的关键.

3 结论

利用水辅助法制备了 PLLA 蜂窝状多孔膜,通过控制溶剂、溶液浓度、环境温度和湿度等因素来控制多孔膜形貌及其孔径尺寸. 实验结果表明,

环境的湿度由 43% RH 增加到 91% RH,孔径由 $(1.75 \pm 0.24) \mu\text{m}$ 增加到 $(11.50 \pm 1.43) \mu\text{m}$,且孔径的变化和环境的湿度几乎是呈一阶线性关系. 在溶液的质量浓度为 0.5 wt% ~ 5 wt% 范围内都可形成孔结构,但形成孔结构规整度不一. 当溶液的质量浓度为 3 wt%,所成多孔膜呈现孔径分布窄的规则排列蜂窝状结构. 扫描电镜断面和 AFM 表明,所成的孔为深度约 $1.8 \mu\text{m}$ 单层孔结构. 最佳的成膜条件为溶剂 CH_2Cl_2 ,湿度 75% RH,温度 34°C ,浓度 3 wt%. 最后讨论了蜂窝状多孔膜的形成机理. 总之,水辅助法制备蜂窝状孔结构是一个动态的非等温和非平衡过程,而能否形成稳定的水滴是在聚合物膜中能否形成规整蜂窝状孔结构的关键. PLLA 是一种生物相容性非常好且可降解的材料,PLLA 多孔膜有利于细胞的黏附与生长,因而有望作为组织工程支架材料.

REFERENCES

- 1 Shimomura M. Prog Polym Sci, 1993, 18(2): 295 ~ 339
- 2 Cao Shengguang(曹胜光), Huang Binghuan(胡炳环), Liu Haiqing(刘海清). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (10): 1193 ~ 1198
- 3 Campbell M, Sharp D N, Harrison M T, Denning R G, Turberfield A J. Nature, 2000, 404(6773): 53 ~ 56
- 4 McDonald J C, Duffy D C, Anderson J R, Chiu D T, Wu H, Schueller O J A, Whitesides G M. Electrophoresis, 2000, 21(1): 27 ~ 40
- 5 Kulinowski K M, Jiang P, Vaswani H, Colvin V L. Adv Mater, 2000, 12(11): 833 ~ 838
- 6 Widawski G, Rawiso M, Franois B. Nature, 1994, 369: 387 ~ 389
- 7 Xu Yanlian(徐艳莲), Lin Jinhua(林金火), Huang Binghuan(胡炳环). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (5): 479 ~ 500
- 8 Jenekhe S A, Chen X L. Science, 1999, 283(5400): 372 ~ 375
- 9 Karthaus O, Maruyama N, Cieren X, Shimomura M, Hasegawa H, Hashimoto T. Langmuir, 2000, 16(15): 6071 ~ 6076
- 10 Nishikawa T, Nishida J, Ookura R, Nishimura S I, Wada S, Karino T, Shimomura M. Mate Sci Eng C, 1999, 8: 495 ~ 500
- 11 Stenzel-Rosenbaum M H, Davis T P, Fane A G, Chen V. Angew Chem Int Ed, 2001, 113(18): 3536 ~ 3540
- 12 Avérous L. Polym Rev, 2004, 44(3): 231 ~ 274
- 13 Zhao Yanan(赵亚男), Li Xiaoran(李晓然), Yuan Xiaoyan(袁晓燕). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (5): 405 ~ 409
- 14 Shimomura M, Nishikawa T, Mochizuki A, Tanaka M. JP patent JP157574, A. 2005-03-09
- 15 Zhao X Y, Cai Q, Shi G X, Shi Y Q, Chen G W. J Appl Polym Sci, 2003, 90(7): 1846 ~ 1850
- 16 Srinivasarao M, Collings D, Philips A, Patel S. Science, 2001, 292(5514): 79 ~ 83
- 17 Tian Y, Jiao Q, Ding H, Shi Y, Liu B. Polymer, 2006, 47(11): 3866 ~ 3873
- 18 Viovy J L, Beysens D, Knobler C M. Phys Rev A, 1988, 37(12): 4965 ~ 4970
- 19 Zhao B, Zhang J, Wang X, Li C. J Mater Chem, 2005, 16(5): 509 ~ 513
- 20 Nishikawa T, Ookura R, Nishida J, Arai K, Hayashi J, Kurono N, Sawadaishi T, Hara M, Shimomura M. Langmuir, 2002, 18(15): 5734 ~ 5740
- 21 Tian Y, Ding H, Shi Y, Jiao Q, Wang X. J Appl Polym Sci, 2006, 100(2): 1013 ~ 1018
- 22 Sun Wei(孙巍), Tang Yuechao(唐越超), Ji Jian(计剑). Chem J Chin Univ(高等学校化学学报), 2007, 28(7): 1388 ~ 1392
- 23 Beysens D, Steyer A, Guenoun P, Fritter D, Knobler C. Phase Transit, 1991, 31(1): 219 ~ 246
- 24 Zhao B, Li C, Lu Y, Wang X, Liu Z, Zhang J. Polymer, 2005, 46(22): 9508 ~ 9513
- 25 Bar G, Thomann Y, Brandsch R, Cantow H J, Whangbo M H. Langmuir, 1997, 13(14): 3807 ~ 3812
- 26 Stenzel M H, Barner-Kowollik C, Davis T P. J Polym Sci Part A 2006, 44(8): 2363 ~ 2375
- 27 Thomas E L, Kinning D J, Alward D B, Henkee C S. Macromolecules, 1987, 20(11): 2934 ~ 2939

FABRICATION AND CONTROL OF POLYLACTIDE HONEYCOMB POROUS FILMS BY BREATH FIGURE METHOD

Rui-lai Liu^{1,2}, Jing Han¹, Xiu-juan Chen¹, Sheng-hong Lei¹, Hai-qing Liu¹

(¹ College of Chemistry and Materials Science, Key Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province,
Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

(² Department of Chemistry and Environment Engineering, Key Laboratory for Green Chemical Technology of Fujian Higher Education,
Wuyi University, Wuyishan 354300)

Abstract A well-ordered honeycomb structure of single component polylactide (PLLA) films was prepared via breath figure method. Their pore structure and morphology were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The effect of factors, such as solvent type, PLLA concentration, temperature, relative humidity and spreading volume, on the pore patterns was investigated. The results showed that high humidity and optimal PLLA concentrations were necessary for preparing the honeycomb porous PLLA films. Compared to CHCl_3 , CH_2Cl_2 with higher vapor pressure favored the formation of more regular honeycomb porous structure. The pore size of PLLA films increased from $(1.75 \pm 0.24) \mu\text{m}$ to $(11.50 \pm 1.43) \mu\text{m}$ with increasing relative humidity from 43% to 91%. Instead of the formation of three-dimensional honeycomb pore structure, a single layer pores with depth of *ca.* $1.8 \mu\text{m}$ was formed on the film surface. The optimum preparation conditions for the honeycomb structured PLLA films were: solvent CH_2Cl_2 , relative humidity 75%, temperature 34°C , spreading volume $80 \mu\text{L}$ and PLLA concentration 3 wt%. A possible mechanism was proposed. Due to the honeycomb porous structure, this special PLLA films would be in favor of cell adhesion and growth. Thus they are expected to be a very promising tissue engineering scaffold.

Keywords Polylactide, Breath figure, Honeycomb structure