



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104667343 A

(43) 申请公布日 2015.06.03

(21) 申请号 201510041589.4

(22) 申请日 2015.01.27

(71) 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路  
38号

(72) 发明人 高长有 冯建永

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公  
司 33200

代理人 韩介梅

(51) Int. Cl.

A61L 27/18(2006.01)

A61L 27/56(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

聚乳酸熔融纺纤维热粘合固化有序支架的制备方法

(57) 摘要

本发明公开的聚乳酸熔融纺纤维热粘合固化有序支架制备方法,步骤如下:将具有良好生物降解性和生物相容性的聚乳酸(PLA)切片通过熔融纺丝方法制备熔融纺纤维,通过绕纱工艺制成平行排列的纤维集合体;将松散且平行排列的PLA纤维集合体用热粘合固化方法形成稳定结构的有序支架。本发明方法制备的PLA熔融纺纤维有序支架结构稳定,具有较好的内部孔隙结构、物理性能和力学性能。该有序支架可以应用在骨组织工程等生物医用领域,具有较好的应用潜力和前景。该制备方法可以为其它高聚物如聚己内酯、聚乙醇酸、聚氨酯等的熔融纺纤维制备类似结构支架提供参考。

1. 聚乳酸熔融纺纤维热粘合固化有序支架的制备方法,其特征是包括如下步骤:

1) 将具有良好生物降解性和生物相容性的聚乳酸切片通过熔融纺丝方法制备成纤维;

2) 将步骤1)制备的聚乳酸纤维,用缕纱测长仪在周长为999-1001mm、宽度为3-4cm的纱框,以1-300 r/min的转速和100cN的初始张力,对纤维进行平行绕制,得到聚乳酸有序纤维束;

3) 将步骤2)制备的聚乳酸有序纤维束,在60-140℃温度,1119.8-13×10<sup>6</sup>Pa压力下,热压1-60min,得到有序支架;

或者将步骤2)制备的聚乳酸有序纤维束,在60-140℃温度,1119.8-13×10<sup>6</sup>Pa压力下,热压1-60min后,再在0℃温度、1-13×10<sup>6</sup>Pa压力条件下冷压1-5 min进行粘合,然后自然冷却至室温,得到有序支架。

2. 根据权利要求1所述的聚乳酸熔融纺纤维热粘合固化有序支架的制备方法,其特征是所述的聚乳酸分子量为170000-200000。

## 聚乳酸熔融纺纤维热粘合固化有序支架的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚乳酸熔融纺纤维热粘合固化有序支架的制备方法。

### 背景技术

[0002] 由创伤或老化引起的器官或组织的损失和故障是医疗保健的一个主要问题 [Langer R, Vacanti JP: Tissue Engineering. Science 1993, 260(5110):920-926. ]。组织工程的主要目的是创建生物替代材料来修复或替换缺损的器官或组织 [Risbud M: Tissue engineering: implications in the treatment of organ and tissue defects. Biogerontology 2001, 2(2):117-125. ]。其中, 骨缺损是一种常见的临床疾病, 是引起中老年人疼痛和残疾的最常见原因之一 [Buckwalter JA, Mankin HJ: Articular cartilage: Degeneration and osteoarthritis, repair, regeneration, and transplantation. Aaos Instr Cours Lec 1998, 47:487-504. ]。由于自体移植和异体移植方法存在许多缺陷 [Shin H, Jo S, Mikos AG: Biomimetic materials for tissue engineering. Biomaterials 2003, 24(24):4353-4364. ], 因此, 有必要采用一些生物替代材料对骨缺损进行修复。

[0003] 设计和制造理想支架是组织工程面临的主要问题。因为理想支架能够促进细胞粘附, 支持细胞生长、增殖和分化, 并且促进细胞外基质 (ECM) 的形成 [Gross KA, Rodriguez-Lorenzo LM: Biodegradable composite scaffolds with an interconnected spherical network for bone tissue engineering. Biomaterials 2004, 25(20):4955-4962. ]。这就要求支架必须具有合适的内部孔隙结构和表面性质, 与宿主组织一致的力学性能, 并且具有生物相容性、降解性和可消毒性 [Ma PX: Scaffolds for tissue fabrication. Mater Today 2004, 7(5):30-40. ]。

[0004] 目前, 支架的制备方法主要有两类, 即: 传统的制备方法和先进的制备方法。传统的制备方法包括纤维粘结、溶剂浇铸 / 粒子沥滤、气体发泡、相分离和冷冻干燥 [Yang SF, Leong KF, Du ZH, Chua CK: The design of scaffolds for use in tissue engineering. Part 1. Traditional factors. Tissue Eng 2001, 7(6):679-689. ]。先进的制备方法主要是借助计算机辅助设计 (CAD) 和快速成型技术, 包括熔融沉积、3D 打印、3D 绘图、有限元装置技术和选择性激光烧结 [Leong KF, Chua CK, Sudarmadji N, Yeong WY: Engineering functionally graded tissue engineering scaffolds. J Mech Behav Biomed 2008, 1(2):140-152. ]。而选择合适的生物材料是构建组织工程支架的关键。这些可用于创建支架的生物材料有天然高分子材料 (胶原和壳聚糖)、合成高分子材料 (聚左旋乳酸 (Poly(L-lactic acid), PLLA)、聚乙醇酸 (Poly(glycolic acid), PGA) 和聚己内酯 (Poly(caprolactone), PCL) 以及生物陶瓷 (羟磷灰石 (Hydroxyapatite, HA) 和磷酸三钙 (Tricalcium phosphate, TCP) [Leong KF, Chua CK, Sudarmadji N, Yeong WY: Engineering functionally graded tissue engineering scaffolds. J Mech Behav Biomed 2008, 1(2):140-152. ] 等。

[0005] 其中支架中孔隙的方向性是另一个比较重要的参数。这是由于细胞外基质是具有高度有序的内部结构,这种有序结构可以让细胞更好地实现分化功能 [Hunziker EB, Quinn TM, Hauselmann HJ: Quantitative structural organization of normal adult human articular cartilage. *Osteoarthr Cartilage* 2002, 10(7):564-572. ]。并且细胞外基质能够提供机械支持和生物化学信号,从而会影响细胞骨架结构、染色质组织和基因转录。因此,有必要通过有序支架来模拟天然组织的取向结构和细胞的自然环境 [Ma ZW, Kotaki M, Inai R, Ramakrishna S: Potential of nanofiber matrix as tissue-engineering scaffolds. *Tissue Eng* 2005, 11(1-2):101-109. ], 并且对正常组织的发育和功能进行调控 [Bissell MJ, Hall HG, Parry G: How Does the Extracellular-Matrix Direct Gene-Expression. *J Theor Biol* 1982, 99(1):31-68. ]。

[0006] 目前,制备有序支架的方法主要集中在静电纺丝技术。新加坡国立大学的 Xu et al. [Xu CY, Inai R, Kotaki M, Ramakrishna S: Aligned biodegradable nanotubular structure: a potential scaffold for blood vessel engineering. *Biomaterials* 2004, 25(5):877-886. ]、华盛顿大学的 Li et al. [Li D, Wang YL, Xia YN: Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays. *Nano Lett* 2003, 3(8):1167-1171. ]、阿克隆大学的 Katta et al. [Katta P, Alessandro M, Ramsier RD, Chase GG: Continuous electrospinning of aligned polymer nanofibers onto a wire drum collector. *Nano Lett* 2004, 4(11):2215-2218. ]、美国维克森林大学再生医学研究所的 Choi et al. [Choi JS, Lee SJ, Christ GJ, Atala A, Yoo JJ: The influence of electrospun aligned poly( $\epsilon$ -caprolactone)/collagen nanofiber meshes on the formation of self-aligned skeletal muscle myotubes. *Biomaterials* 2008, 29(19):2899-2906. ] 和美国国家航空航天局兰利研究中心的 Carnell et al. [Carnell LS, Siochi EJ, Holloway NM, Stephens RM, Rhim C, Niklason LE, Clark RL: Aligned mats from electrospun single fibers. *Macromolecules* 2008, 41(14):5345-5349. ] 分别利用静电纺丝技术制备有序支架。此外,还有研究人员采用单向热拉伸法 [Zong XH, Ran SF, Fang DF, Hsiao BS, Chu B: Control of structure, morphology and property in electrospun poly(glycolide-co-lactide) non-woven membranes via post-draw treatments. *Polymer* 2003, 44(17):4959-4967. ] 和熔融沉积法 [Zein I, Hutmacher DW, Tan KC, Teoh SH: Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue engineering applications. *Biomaterials* 2002, 23(4):1169-1185. ] 制备有序支架,而国内对有序支架的研究较少。利用静电纺丝技术制备有序支架存在不足之处,无法满足实际应用的要求,当前的研究仅在实验阶段。单向热拉伸方法在拉伸过程中很容易造成纤维的断裂和支架表面的不平整。熔融沉积法是借助计算机辅助技术来实现纤维的有序排列,操作过程比较复杂。

[0007] 聚乳酸 (Poly(lactic acid), PLA) 属于脂肪族聚酯,源自  $\alpha$ -羟基酸,基础材料是 2-羟基丙酸,存在于光学活性的 D- 或 L- 对映异构体。根据对映异构体的比例,可以得到 PLA 的不同材料。与现有的以石油为原料的聚合物相比, PLA 具有相当好的光学、物理、机械和阻隔性能 [Auras RA, Harte B, Selke S, Hernandez R: Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films. *J Plast Film Sheet* 2003, 19(2):123-135. ]。由于

聚乳酸具有较好的力学性能、热塑性、可加工性生物相容性和生物降解能力,作为生物材料在医用方面具有较好前景和潜力。

[0008] 关于 PLA 的熔融纺丝,一些是采用单螺杆挤出方法,一些是双螺杆挤出方法。其中有纺制 100% PLA 纤维,也有 PLA 与其它原料的复合纺丝。Schmack et al. [Schmack G, Tandler B, Vogel R, Beyreuther R, Jacobsen S, Fritz HG: Biodegradable fibers of poly(L-lactide) produced by high-speed melt spinning and spin drawing. *J Appl Polym Sci* 1999, 73(14): 2785-2797.] 以  $M_w = 164,000\text{g/mol}$ ,  $M_n = 76,000\text{g/mol}$ ,  $M_z = 288,000\text{g/mol}$  的 PLA 聚合物进行熔融纺丝,所用螺杆挤压机的直径为 8mm,卷取速度为 1000-5000m/min,计量泵的流量为 16.2g/min,熔融温度为 185℃,喷丝板含有 12 个喷丝孔,每个喷丝孔直径为 0.3mm,长度为 0.6mm。然后将制备的初生纤维通过两个导热辊进行 4-6 倍的牵伸,所制备的纤维直径为,玻璃化温度  $T_g = 57^\circ\text{C}$ 。

[0009] Cicero et al. [Cicero JA, Dorgan JR: Physical properties and fiber morphology of poly(lactic acid) obtained from continuous two-step melt spinning. *J Polym Environ* 2001, 9(1): 1-10.] 采用陶氏公司 (Cargill Dow) 的 PLA,两批试样的  $M_n = 547,600$  和  $M_n = 558,100$ ,纺丝前需要将 PLA 原料在 82℃ 干燥 14h,利用 Killion KL-125 单螺杆挤出机进行两步熔融纺丝,喷丝头直径为 2.16mm。将制备的纤维先经过水浴冷却,再经过第一导丝辊、辐射加热区、第二导丝辊、压辊和绕丝机。研究牵伸比对熔点、纤维温度、缩率、模量、断裂伸长率、拉伸强力的影响及变化规律,并且所制备的纤维强力为 0.10-0.35GPa。

[0010] Cicero et al. [Cicero JA, Dorgan JR, Janzen J, Garrett J, Runt J, Lin JS: Supramolecular morphology of two-step, melt-spun poly(lactic acid) fibers. *J Appl Polym Sci* 2002, 86(11): 2828-2838.] 利用单螺杆挤出机,通过两步熔融纺丝方法制备 PLA 纤维,纤维的  $T_g = 61.7-70.2^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 160.6-165.1^\circ\text{C}$ ,纤维直径范围为 25-65nm。并且研究牵伸比 (2-8) 对玻璃化温度、模量、纤维直径和收缩率的影响。

[0011] Fambri et al. [Fambri L, Pegoretti A, Fenner R, Incardona SD, Migliaresi C: Biodegradable fibres of poly(L-lactic acid) produced by melt spinning. *Polymer* 1997, 38(1): 79-85.] 将 Boehringer (Ingelheim, Germany) 提供的分子量为 330000 的 PLLA,利用 Estru 13 单螺杆挤压机 (Friulfiliere, Italy) 进行两步熔融纺丝 (第一步是利用不同速率熔融挤出,第二步是 160℃ 热牵伸),纺丝前需将切片在 50℃ 真空干燥箱中干燥 48h,喷丝孔直径为 1mm,玻璃辊的接收速度为 1.8-20m/min。所纺初生纤维直径为 133-480  $\mu\text{m}$ ,经过牵伸后所得纤维直径为 48-106  $\mu\text{m}$ ,模量和拉伸强力分别为 9.2GPa 和 0.87GPa。

[0012] Yuan et al. [Yuan XY, Mak AFT, Kwok KW, Yung BKO, Yao KD: Characterization of poly(L-lactic acid) fibers produced by melt spinning. *J Appl Polym Sci* 2001, 81(1): 251-260.] 将 PLLA (粘均分子量分别为 494600, 304700 和 262800, RUPAC 提供) 切片,利用单螺杆挤出机 (RANDCASTLE Microtruder, 喷丝孔直径为 1.0mm,螺杆速度为 9.5 转/分),进行两步熔融纺丝 (熔融挤出和热牵伸),纺丝前需将切片在 50℃ 真空干燥箱中干燥 48h,纺丝温度为 200-240℃,纤维收集速度为 3.20m/min,热牵伸温度为 120℃,牵伸速率为 0.26m/min,卷取速率为 1.09m/min。未牵伸前的纤维直径和模量分别为 250-360  $\mu\text{m}$  和

1. 2-2. 4GPa, 经过热牵伸后的纤维直径为 110-160  $\mu\text{m}$ , 牵伸后纤维的模量为 3. 6-5. 4GPa, 强力为 300-600MPa。

[0013] Cicero et al. [Cicero JA, Dorgan JR, Garrett J, Runt J, Lin JS: Effects of molecular architecture on two-step, melt-spun poly(lactic acid) fibers. *J Appl Polym Sci* 2002, 86(11):2839-2846.] 利用两步熔融纺丝方法制备 PLA 纤维 (L:D = 96:4), 并且研究研究牵伸比 (1-8) 对线性和支化 PLA 聚合物所纺纤维的熔点、结晶度、缩率、模量、拉伸强力的影响, 实验结果表明, 随着牵伸比增加, 纤维的熔点和缩率有不同程度的减小, 而结晶度、模量和拉伸强力增加。所纺线性聚合物的微纤维直径为 23-30nm, 而支化聚合物的微纤维直径为 19-32nm。

[0014] Persson et al. [Persson M, Cho SW, Skrifvars M: The effect of process variables on the properties of melt-spun poly(lactic acid) fibres for potential use as scaffold matrix materials. *J Mater Sci* 2013, 48(8):3055-3066.] 将医用级别的 PLA 和 PLLA (均由 NatureWorks 提供, PLA 的粘度平均分子量  $M_v = 178300$ , PLLA 的  $M_v = 545600$ ) 进行熔融纺丝, 利用活塞纺丝机 (Fourné' Polymertechnik, Germany) 通过两步纺丝 (熔融挤出和固态牵伸), 纺丝前需要在 80 $^{\circ}\text{C}$  干燥 4h。利用圆形喷丝板 (30 孔, 每个喷丝孔直径为 1mm, 长度为 0. 3mm) 获得单丝和复丝纤维, 纺丝温度为 180-220 $^{\circ}\text{C}$ , 纤维接收速度为 8. 9m/min, 单丝纤维的熔体拉伸比 (熔体拉伸比为卷取速度与离开喷丝头的熔体速度) 为 5. 3, 复丝纤维的熔体拉伸比为 14. 2, 然后将纤维通过一组导热辊进行牵伸。这些纤维具有较高的拉伸强度, 可以应用于三维多孔结构的机织物、针织物和非织造布支架。

[0015] Pegoretti et al. [Pegoretti A, Fambri L, Migliaresi C: In vitro degradation of poly(L-lactic acid) fibers produced by melt spinning. *J Appl Polym Sci* 1997, 64(2):213-223.] 将 PLLA ( $M_v = 330000$ , 熔点为 187 $^{\circ}\text{C}$ , 结晶度为 75. 3%, 由德国的 Boehringer Ingelheim 提供) 通过两步法 (熔融挤出和热牵伸) 实验用挤出机纺丝 (Friulfiliera, Italy. 螺杆直径为 14mm, 喷丝孔直径为 1. 0mm), 纺丝温度为 200-240 $^{\circ}\text{C}$ , 螺杆速度为 15 转 / 分, 玻璃牵伸辊的温度为 160 $^{\circ}\text{C}$ , 所纺纤维直径为  $120 \pm 10 \mu\text{m}$ ,  $72 \pm 7 \mu\text{m}$ 。

[0016] Solariski et al. [Solariski S, Ferreira M, Devaux E: Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry. *Polymer* 2005, 46(25):11187-11192.] 将 PLA (由 Galactic, Belgium 提供), 通过单螺杆挤出机, 纺丝温度为 220-225 $^{\circ}\text{C}$ , 40 孔的喷丝板, 喷丝孔直径为 400  $\mu\text{m}$ , 纺制 PLA 复丝, 然后利用不同的热压辊进行牵伸, 纤维直径为 45. 5-56. 4  $\mu\text{m}$ 。

[0017] Fang et al. [Fang Q, Hanna MA: Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers. *Ind Crop Prod* 1999, 10(1):47-53.] 将两种 PLA (由 Cargill 提供,  $M_n = 88000$ ), 一种是无定形的聚合物, 一种是半结晶的聚合物, 利用长径比为 20:1 的实验室单螺杆挤出机进行纺丝。

[0018] Schmack et al. [Schmack G, Jehnichen D, Vogel R, Tandler B, Beyreuther R, Jacobsen S, Fritz HG: Biodegradable fibres spun from poly(lactide) generated by reactive extrusion. *J Biotechnol* 2001, 86(2):151-160.] 将 PLA (由 IKT Stuttgart 提供) 通过熔融挤出, 螺杆直径为 18mm, 挤出温度为 170-185 $^{\circ}\text{C}$ , 12 孔喷丝板, 每个喷丝孔直径为 0. 3mm, 长度为 0. 6mm, 卷取速度为 1000-5000m/min, 制备不同卷取速度 (1000-5000m/

min) 和牵伸倍数 (4-6) 的 PLA 纤维, 并且研究卷取速度和牵伸倍数对纤维的断裂伸长率、应力、模量、结晶度和熔点的影响和变化规律。所纺纤维的最大模量为 460MPa, 应力为 6.3GPa, 断裂伸长率为 24%。

[0019] Rentenberger et al. [Rentenberger R, Cayla A, Villmow T, Jehnichen D, Campagne C, Rochery M, Devaux E, Potschke P: Multifilament fibres of poly(epsilon-caprolactone)/poly(lactic acid) blends with multiwalled carbon nanotubes as sensor materials for ethyl acetate and acetone. *Sensor Actuat B-Chem* 2011, 160(1):22-31.] 利用熔融纺丝设备制备 PLA 复丝, 制备过程有两步, 第一步是将 4wt% MWCNT 加入到 PCL 中放入双螺杆挤压机中 (螺杆直径为 16mm, 长径比为 25, 螺杆转速为 100 转/分) 挤出, 得到直径为 1.5mm 的线。第二步是将 PCL+4% MWCNT/PLA = 50/50wt% 进行混合, 通过单螺杆挤出后, 利用 1.2mm 直径的摸头熔融共混。将两束单丝在空气中冷却后复合成为含有 80 根单丝的复丝, 加捻后复丝的细度为 1270tex。将复丝通过机织后得到机织物。

[0020] Nam et al. [Nam JY, Okamoto M, Okamoto H, Nakano M, Usuki A, Matsuda M: Morphology and crystallization kinetics in a mixture of low-molecular weight aliphatic amide and polylactide. *Polymer* 2006, 47(4):1340-1347.] 将 PLA (由 Toyota Motor Corporation 提供) 和 N,N-Ethylenebis 共混, 利用 TEX30 $\alpha$  双螺杆 (日本钢铁工程有限公司) 熔融纺丝, 纺丝温度为 200 $^{\circ}$ C, 螺杆转速为 300 转/分, 加料速度为 120g/min。所制备的复合纤维玻璃化温度为 52 $^{\circ}$ C, 熔点为 173.5 $^{\circ}$ C。

[0021] SolarSKI S et al. [SolarSKI S, Ferreira M, Devaux E, Fontaine G, Bachelet P, Bourbigot S, Delobel R, Coszach P, Murariu M, Ferreira ADS et al: Designing polylactide/clay nanocomposites for textile applications: Effect of processing conditions, spinning, and characterization. *J Appl Polym Sci* 2008, 109(2):841-851.] 将 PLA (由 Galactic S. A. 提供, Mn = 74500) 和 Bentone 104 利用双螺杆挤出机熔融共混纺丝, 螺杆直径为 16mm, 长径比为 25, 纺丝温度为 140-190 $^{\circ}$ C, 螺杆转速为 150 转/分, 40 孔喷丝板, 喷丝孔直径为 400  $\mu$ m。将制备的复丝再通过一组热牵伸辊牵伸, 牵伸倍数为 2-3.5, 喂料辊的转速为 200m/min, 温度为 70 $^{\circ}$ C, 拉伸辊的转速 400-750m/min, 温度为 110 $^{\circ}$ C。所制备的复丝细度为 1600dtex, 再将复丝形成针织物, 重量为 1000g/m<sup>2</sup>, 厚度为 3mm。

[0022] Potschke et al. [Potschke P, Andres T, Villmow T, Pegel S, Brunig H, Kobashi K, Fischer D, Haussler L: Liquid sensing properties of fibres prepared by melt spinning from poly(lactic acid) containing multi-walled carbon nanotubes. *Compos Sci Technol* 2010, 70(2):343-349.] 将 PLA (德国提供, Tg = 60 $^{\circ}$ C, Tm = 170 $^{\circ}$ C) 和多壁碳纳米管 (Nanocyl S. A., Belgium 提供) 通过 ZE25 双螺杆纺丝 (Berstorff, Germany), 螺杆直径为 25mm, 长径比为 36。在纺丝前, 将 PLA 切片和粉状多壁碳纳米管材料同时装入料斗, 螺杆转速为 500 转/分, 纺丝温度为 180-220 $^{\circ}$ C, 卷取速度分别为 20、50 和 100m/min, 牵伸比分别为 7.3、18.2 和 36.5, 制备 PLA 和多壁碳纳米管复合纤维。

[0023] 由于有序支架的发展前景和应用潜力, 以及前人文献中制备有序支架方法的不足之处, 本发明尝试将 PLA 熔融纺纤维, 利用热粘合方法, 制备为有序支架。

## 发明内容

[0024] 本发明的目的是提供一种简单易行,符合绿色环保要求,并且聚乳酸熔融纺纤维之间粘合紧密、不会脱散、成形性较好的聚乳酸熔融纺纤维热粘合固化有序支架的制备方法。

[0025] 本发明的聚乳酸熔融纺纤维热粘合固化有序支架的制备方法,包括如下步骤:

[0026] 1) 将具有良好生物降解性和生物相容性的聚乳酸切片通过熔融纺丝方法制备成纤维;

[0027] 2) 将步骤 1) 制备的聚乳酸纤维,用缕纱测长仪在周长为 999-1001mm、宽度为 3-4cm 的纱框,以 1-300r/min 的转速和 100cN 的初始张力,对纤维进行平行绕制,得到聚乳酸有序纤维束;

[0028] 3) 将步骤 2) 制备的聚乳酸有序纤维束,在 60-140℃温度,1119.8-13×10<sup>6</sup>Pa 压力下,热压 1-60min,得到有序支架;

[0029] 或者将步骤 2) 制备的聚乳酸有序纤维束,在 60-140℃温度,1119.8-13×10<sup>6</sup>Pa 压力下,热压 1-60min 后,再在 0℃温度、1-13×10<sup>6</sup>Pa 压力条件下冷压 1-5min 进行粘合,然后自然冷却至室温,得到有序支架。

[0030] 本发明中所述的聚乳酸 (PLA) 的分子量为 170000-200000。

[0031] 本发明的有益效果在于:

[0032] 本发明方法简单易行,没有污染,符合绿色环保要求,并且聚乳酸熔融纺纤维之间粘合紧密、不会脱散、成形性较好,可以满足产业化应用的需要。利用聚乳酸熔融纺纤维制备有序支架的方法,可以对其它高聚物(比如聚己内酯、聚乙醇酸、聚氨酯等)的熔融纺纤维制备类似支架提供参考。该制备方法制备的聚乳酸熔融纺纤维有序支架具有较好的内部孔隙结构、物理性能和力学性能。该有序支架可以应用在骨组织工程等生物医用领域,具有较好的应用潜力和前景。

## 附图说明

[0033] 图 1 是实施例 1 制备的 PLA 熔融纺纤维有序支架表面的扫描电镜照片。

[0034] 图 2 是实施例 1 制备的 PLA 熔融纺纤维有序支架横截面形态的扫描电镜照片。

[0035] 图 3 是实施例 2 制备的 PLA 熔融纺纤维有序支架表面的扫描电镜照片。

[0036] 图 4 是实施例 2 制备的 PLA 熔融纺纤维有序支架横截面形态的扫描电镜照片。

[0037] 图 5 是实施例 3 制备的 PLA 熔融纺纤维有序支架表面的扫描电镜照片。

[0038] 图 6 是实施例 3 制备的 PLA 熔融纺纤维有序支架横截面形态的扫描电镜照片。

[0039] 图 7 是实施例 4 制备的 PLA 熔融纺纤维有序支架表面的扫描电镜照片。

[0040] 图 8 是实施例 4 制备的 PLA 熔融纺纤维有序支架横截面形态的扫描电镜照片。

[0041] 图 9 是实施例 5 制备的 PLA 熔融纺纤维有序支架表面的扫描电镜照片。

[0042] 图 10 是实施例 5 制备的 PLA 熔融纺纤维有序支架横截面形态的扫描电镜照片。

## 具体实施方式

[0043] 以下结合实施例进一步说明本发明。



[0044] 实施例 1：

[0045] 将分子量为 170000 的 PLA 切片通过熔融纺丝方法制备平均直径为  $12.41\ \mu\text{m}$  的 PLA 纤维；用 YG086 型缕纱测长仪绕制 1000 根平行排列的集合体，转速为 300r/min，纱框周长为 1000mm，宽度为 3.5cm，初始张力为 100cN。利用平板硫化机先后进行热压和冷压粘合固化，热压温度为  $60^\circ\text{C}$ ，热压时间为 5min，热压压力为  $13\times 10^6\text{Pa}$ ，冷压温度为  $0^\circ\text{C}$ ，冷压时间为 5min，冷压压力为  $13\times 10^6\text{Pa}$ 。冷压结束后，从平板硫化机中取出，自然冷却至室温，得到有序支架。该实施例制备的 PLA 熔融纺纤维有序支架的表面及横截面形态如图 1 和 2 所示。

[0046] 由图可见，这种有序支架中 PLA 熔融纺纤维呈现平行有序排列，平均厚度为 0.396cm，重量为  $0.02908\text{g}/\text{cm}^2$ ，有序度为  $88.2722^\circ$ ，孔隙的平均孔径为  $6.986\ \mu\text{m}$ ，孔隙率为 53.33%，孔间连通性较好。支架沿纤维排列方向的拉伸应力和应变分别为 1.156209MPa 和 0.988501%。

[0047] 实施例 2：

[0048] 方法同实施例 1，区别在于改变热压温度为  $140^\circ\text{C}$ 。该实施例制备的 PLA 熔融纺纤维有序支架的表面及横截面形态如图 3 和 4 所示。由图可见，这种有序支架中 PLA 熔融纺纤维呈现平行有序排列，平均厚度为 0.304cm，重量为  $0.02822\text{g}/\text{cm}^2$ ，有序度为  $87.6182^\circ$ ，孔隙的平均孔径为  $1.3569\ \mu\text{m}$ ，孔隙率为 44.15263%。支架沿纤维排列方向的拉伸应力和应变分别为 1.134945MPa 和 0.904015%。

[0049] 实施例 3：

[0050] 将分子量为 200000 的 PLA 切片通过熔融纺丝方法制备平均直径为  $12.41\ \mu\text{m}$  的 PLA 纤维；利用 YG086 型缕纱测长仪绕制 1000 根平行排列的集合体，转速为 300r/min，纱框周长为 1000mm，宽度为 3.5cm，初始张力为 100cN。利用平板硫化机先后进行热压和冷压粘合固化，热压温度为  $60^\circ\text{C}$ ，热压时间为 1min，热压压力为  $13\times 10^6\text{Pa}$ ，冷压温度为  $0^\circ\text{C}$ ，冷压时间为 5min，冷压压力为  $13\times 10^6\text{Pa}$ 。冷压结束后，从平板硫化机中取出，自然冷却至室温，得到有序支架。该实施例制备的 PLA 熔融纺纤维有序支架的表面及横截面形态如图 5 和 6 所示。

[0051] 由图可见，这种有序支架中 PLA 熔融纺纤维呈现平行有序排列，平均厚度为 0.404cm，重量为  $0.03112\text{g}/\text{cm}^2$ ，有序度为  $89.6345^\circ$ ，孔隙的平均孔径为  $4.5382\ \mu\text{m}$ ，孔隙率为 61.51515%，孔间连通性较好。支架沿纤维排列方向的拉伸应力和应变分别为 1.178873MPa 和 1.134549%。

[0052] 实施例 4：

[0053] 方法同实施例 3，区别在于改变热压时间为 30min。该实施例制备的 PLA 熔融纺纤维有序支架的表面及横截面形态如图 7 和 8 所示。这种有序支架中 PLA 熔融纺纤维呈现平行有序排列，平均厚度为 0.36cm，重量为  $0.03066\text{g}/\text{cm}^2$ ，有序度为  $86.4194^\circ$ ，孔隙的平均孔径为  $2.8335\ \mu\text{m}$ ，孔隙率为 56.32824%。支架沿纤维排列方向的拉伸应力和应变分别为 1.187487MPa 和 1.693421%。

[0054] 实施例 5：

[0055] 将分子量为 170000 的 PLA 切片通过熔融纺丝方法制备平均直径为  $12.41\ \mu\text{m}$  的 PLA 纤维；利用 YG086 型缕纱测长仪绕制 1000 根平行排列的集合体，转速为 300r/min，纱

框周长为 1000mm, 宽度为 3.5cm, 初始张力为 100cN。将制备的 PLA 有序纤维束, 在 60℃, 1119.8Pa 压力下, 热压 1h, 得到有序支架。

[0056] 该实施例制备的 PLA 熔融纺纤维有序支架的表面及横截面形态如图 9 和 10 所示。由图可见, 这种有序支架中 PLA 熔融纺纤维呈现平行有序排列, 平均厚度为 0.07cm, 重量为 0.03972g/cm<sup>2</sup>, 有序度为 81.7351°, 孔隙的平均孔径为 17.8497 μm, 孔隙率为 46.67%, 孔间连通性较好。支架沿纤维排列方向的拉伸应力和应变分别为 1.080633MPa 和 2.20075%。

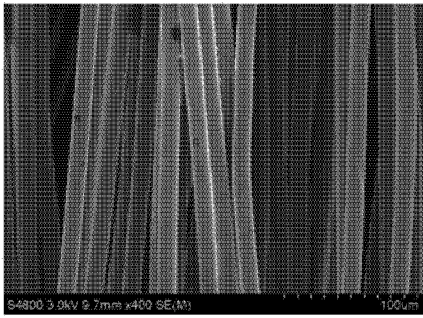


图 1

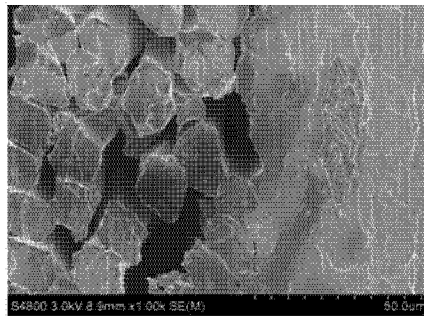


图 2

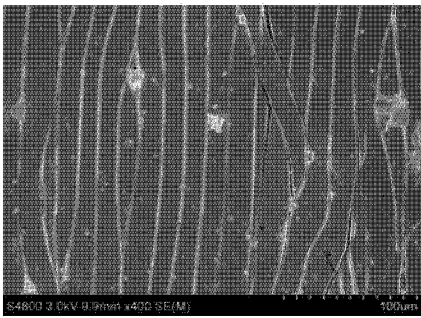


图 3

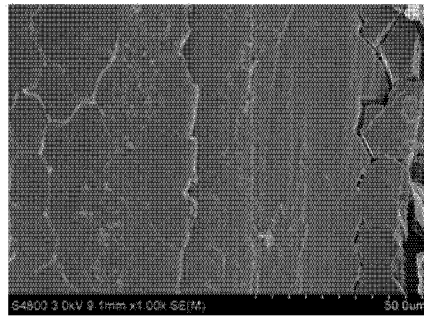


图 4

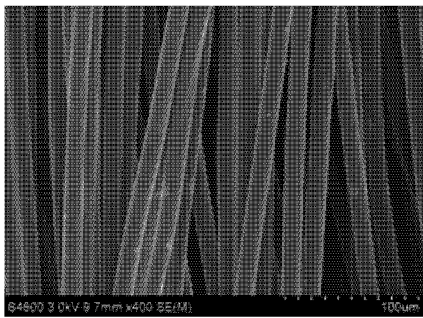


图 5

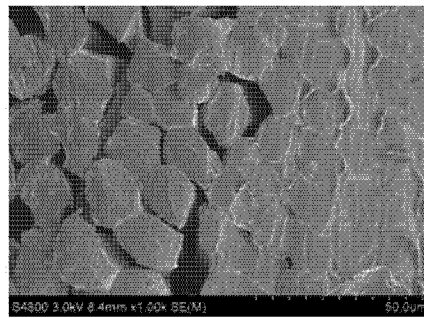


图 6

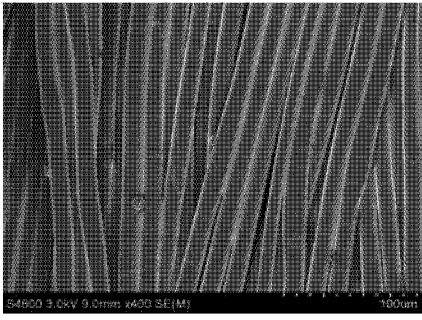


图 7

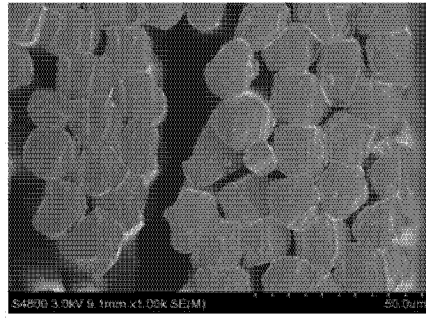


图 8

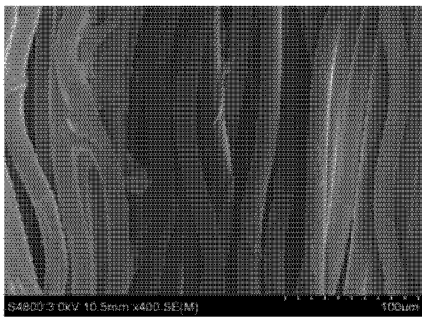


图 9

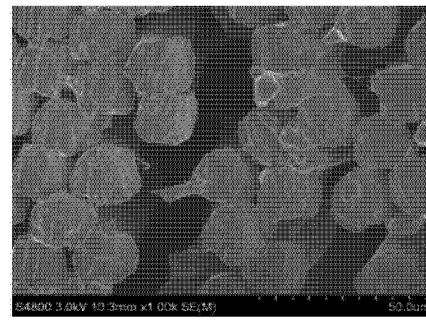


图 10