http://pmse.scu.edu.cn

聚(丙交酯-己内酯)的制备及性能

尹琪琦[1]，陈荣盈[1]，王 昱[1]，丁亚北[2]，李宏利[1]

（1. 云南民族大学 化学与环境学院 生物基材料绿色制备技术国家地方联合工程研究中心，云南 昆明 650500；
2. 湖北中烟卷烟材料厂，湖北 武汉 430051）

摘要：以L-丙交酯(L-LA)与ε-己内酯(ε-CL)为原料，制备了3种不同比例的聚(丙交酯-己内酯)共聚物(PLCL)，通过螺杆挤出将其加工成型。核磁共振氢谱和红外光谱结果表明，制备的PLCL结构与理论产物结构一致，凝胶渗透色谱结果显示3种不同比例的PLCL相对分子质量均在10万以上。拉伸性能及接触角测量结果表明，材料结构牢固且为亲水性，力学性能较好，并且通过与现有非降解骨科材料比较，能达到应用要求。热分析和降解实验结果显示，随着L-丙交酯的含量增多，PLCL的热稳定性降低，降解速率变快。细胞毒性研究表明，3种材料的细胞存活率均超过100%，具有一定增殖作用，显示出其在骨科材料中的应用前景。

关键词：L-丙交酯；ε-己内酯；聚(丙交酯-己内酯)；共聚；骨科材料
中图分类号：TQ323.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)07-0018-09

由遗传、创伤、各种疾病等引起的骨骼问题严重危害着人们的健康，在骨科临床实践中，利用生物材料来修复和替代骨的缺损是一种重要治疗方案，其材料的改进已经成为骨组织工程中重要的研究内容[1]。传统骨科材料主要包括金属惰性生物材料、生物陶瓷、非降解高分子材料，该类材料需要进行二次手术取出，不利于患者术后恢复[2]。当前，在骨内手术中使用较多的材料为可降解高分子材料，其中尤其以聚乳酸材料为最。聚乳酸材料被广泛应用于制造骨钉和骨板等高强度支撑固定材料[3]。另一方面，用于绑定的高分子材料则主要为非降解类，如聚乙烯类和聚丙烯类等[4]。因此，将可生物降解的高分子材料加工成骨科手术绑定材料，对患者术后康复具有重要意义。

聚乳酸(PLA)和聚己内酯(PCL)均为生物可降解材料，研究表明其具有良好的生物相容性和生物可吸收性，两者均经美国食品和药物管理局(FDA)批准作为生物材料[5]。PLA因具有无毒、高力学强度和较好的成纤维能力等优良性能[6]，可以用作各种复合材料的基体。但其断裂伸长率低、抗冲击强度低、韧性差[7]，限制了其在高应力水平下需要塑性变形的应用。而PCL具有极大的延展性和一定的记忆恢复性，易加工成形，并且能够诱导组织再生，调节细胞的生长和分化[8]。同时，其在有机溶剂中具有高溶解度，且生物降解缓慢[9]，常被应用于骨组织工程的纳米纤维支架中。

目前，Yue等[10]制备了具有凹陷形状的PLCL植入物，可用于治疗大规模肩袖撕裂。Liu等[11]通过熔融法制备了具有两相结构和长链支链的PLA-*b*-PLCL，其中PLA-*b*-30%的PLCL样品，拉伸强度高达173 MPa，弹性模量约为5.4 GPa，基本满足骨内固定材料的要求。Duan等[12]通过熔融挤出法制备了PLCL/PLLA共混物，经3D打印技术制备的支架对于软骨组织工程表现出良好的弹性模量、压缩模量和松弛时间等，在软骨组织工程中具有潜在应用前景。Li等[13]以丙交酯和ε-己内酯为原料合成了

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0125
收稿日期：2023-09-05
基金项目：云南省基础研究专项(202301AT070018)；云南省青年拔尖人才万人计划(YNWR-QNBJ-2019-094)
通讯联系人：李宏利，主要从事生物基高分子、功能高分子材料研究，E-mail: honglili@vip.163.com

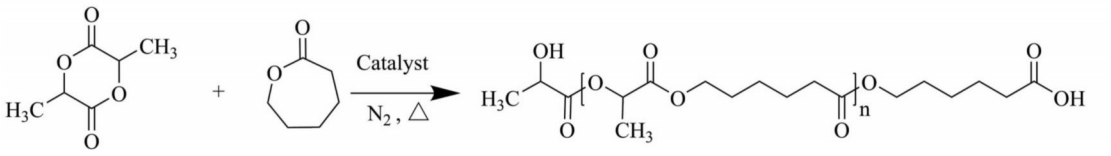


Fig.1 Synthesis route of the PLCL materials

PLCL，并且使用异氰脲酸三烯丙酯为交联剂，在γ射线辐照下成功制备了新型低温热塑板，在四川省肿瘤医院开展了临床实验，结果表明，所制备的新型低温热塑板在医疗领域中有较好的应用前景。

因此，本文以L-丙交酯和ε-己内酯为原料，在辛酸亚锡催化下开环共聚，制备了3种不同比例的PLCL。辛酸亚锡毒性较小，用量仅为总质量的1‰，并且被美国食品药品监管局批准可用作食品添加剂。通过调节L-丙交酯与ε-己内酯的共聚比例制备得到既有良好力学强度又有一定韧性和亲水性的材料，经螺杆挤出技术将该材料加工成型。完成结构、热、力学性能、降解速率及细胞毒性等相关测试。PLCL虽已用作骨科支撑材料，但是作为骨科绑定材料的研究却很少，用已商业化的骨科扎带、骨内固定装置与所制备的PLCL板材的力学性能作对比，为其作为骨科绑定材料提供数据参考。

1　实验部分

1.1　主要原料

丙交酯：L-型，纯度99%，荷兰普拉克公司；ε-己内酯：分析纯，纯度99%，中国石化集团资产管理有限公司巴陵石化分公司；辛酸亚锡、二氯甲烷：分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；无水乙醇：分析纯，成都市科隆化学品有限公司；骨科扎带样品、骨内固定装置样品：中国人民解放军联勤保障部队第九二〇医院；小鼠单核巨噬细胞白血病细胞：代号RAW264-7，货号CL-0190，武汉普诺赛生命科技有限公司；DMEM高糖培养基：G4510，武汉塞维尔生物科技有限公司；胎牛血清：FS301-02，Tran；双抗：S110JV，上海源培生物科技股份有限公司；CCK-8：B3350A，Biosharp公司；PBS缓冲液：G4202，武汉塞维尔生物科技有限公司。

1.2　制备过程

1.2.1　PLCL材料的制备：L-丙交酯与ε-己内酯聚合的合成路线如Fig.1所示。将L-丙交酯与ε-己内酯按照质量比9:1，8:2和7:3分别投入烧瓶中，并在油浴中搅拌升温至100 ℃使L-丙交酯融化。待溶液澄清后，加入质量分数0.1%的辛酸亚锡作为催化剂，升温至150 ℃，反应6~8 h成黏稠状态。该反应全程在氮气氛围中进行。反应结束后，停止加热使其自然冷却到室温。将产物溶解在二氯甲烷中，溶解后倒入过量的乙醇中，快速搅拌析出固体，过滤后在真空下干燥，得到纯化后的PLCL备用。

1.2.2　骨内固定装置及骨科绑带的制备：螺杆挤出成型是一种传统的加工工艺，具有塑化好、能耗低、噪音低、运转平稳、承载力大等特点[14]，将1.2.1节中制备的PLCL材料，通过螺杆挤出成型技术加工成型。启动转矩流变仪(XXS-300，上海科创橡塑机械设备有限公司)，设置料筒一区、二区、三区和四区的温度分别为100 ℃，170 ℃，170 ℃和170 ℃，开始升温，同时调节三辊机(LXY-80X150，上海科创橡塑机械设备有限公司)转速及压辊间距离，当温度到达设定值时，恒温30 min。设置转速60 r/min，启动螺杆。首先加入聚乳酸将塑料挤出装置清洗干净后，再依次将3种不同比例的PLCL从转矩流变仪的进料口加料，螺杆挤出的材料熔体经过三辊机压出并冷却，得到厚度1.0 mm的板材。将板材裁剪为适合尺寸，进行测试。

1.3　测试与表征

1.3.1　PLCL的核磁共振氢谱分析：使用核磁共振波谱仪(NMR，Bruker 400 MHz，瑞士布鲁克公司)在25 ℃时，以氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂、四甲基硅烷(TMS)为内标，测定PLCL的结构。

1.3.2　PLCL的红外分析：用傅里叶变换红外光谱仪(IR，Nicolet iS10，美国赛默飞尔科技有限公司)表征样品的红外特征峰。扫描范围为500~4000 cm^{-1}，扫描次数为16次，光谱分辨率为4 cm^{-1}。

1.3.3　PLCL的相对分子质量及其分布测试：使用凝胶渗透色谱仪(GPC，Waters 515，美国WATERS公司)来检测化合物的相对分子质量及分布。在以四

氢呋喃（THF）为洗脱剂，流速为1 mL/min，检测温度为40 ℃的条件下运行。以聚苯乙烯为标准品建立标准曲线，所有数据都在同一个标准曲线下获得。

1.3.4 PLCL的热重分析：采用同步热分析仪（TG，STA 449 F3 Jupiter，德国NETZSCH公司）对PLCL材料进行热重分析。样品质量在5~10 mg之间，初始温度为25 ℃，样品在N_2保护下以10 ℃/min的升温速率升温至800 ℃。

1.3.5 PLCL的差示扫描量热分析：采用差示扫描量热仪（DSC，DSC 214 Polyma，德国NETZSCH公司），设定氮气速率为40 mL/min，吹扫气速率为60 mL/min，升温速率5 °C/min，温度范围－30~300 ℃，获得DSC数据。

1.3.6 PLCL的静态拉伸性能测试：微机控制电子万能试验机（CMT4104，美特斯工业系统（中国）有限公司），常温，拉伸速率为50 mm/min，测量PLCL板材、已商业化的骨科扎带样品头段、中间段和接口段及骨内固定装置的力学性能，得到它们的拉伸强度与断裂伸长率。按国标GB/T1040-1992将PLCL材料板材剪裁为一定的形状和大小，每个比例的材料做3次平行实验，取平均值。

1.3.7 PLCL的接触角测试：采用光学视频接触角测量仪（OCA20，德国DataPhysics公司），在25 ℃，将PLCL材料板材平铺在样品台上，然后通过微注射将蒸馏水滴落在薄膜表面。在每个薄膜表面的不同位置滴3滴蒸馏水，分别测量接触角，取平均值作为该样品和水的接触角。注射体积约为3.0~5.0 μL。

1.3.8 PLCL的扫描电镜分析：场发射扫描电子显微镜（SEM，S-3400N，日本Hitachi公司），先将真空干燥的板材通过液氮淬冷的方法制备检测断面，并对断面进行喷金处理后，在5 kV的加速电压观察PLCL材料断面的形貌特征。

1.3.9 PLCL的细胞毒性试验：以小鼠单核巨噬细胞白血病细胞为实验细胞，通过CCK-8法测定PLCL材料的细胞毒性[15]。将小鼠单核巨噬细胞白血病细胞置于DMEM高糖培养基（89%培养基+10%胎牛血清+1%双抗）中，在体积分数5% CO_2，37 ℃的培养箱（MCO-15AC，三洋电机国际贸易有限公司）中培养。取对数生长期的RAW264.7细胞250 g，离心5 min后，吸除上清液，加入适量培养基使其成为单细胞悬液；调节细胞密度为5×10^4 mL^{-1}，100 μL/孔接种于96孔板中（边缘孔用无菌PBS填充），5% CO_2，37 ℃恒温培养。待细胞贴壁后，设置调零组、对照组、材料组PLCL(9:1)，PLCL(8:2)，PLCL(7:3)。PLCL材料经粉碎机加工为粉末，按0.5 μg/mL，5 μg/mL和50 μg/mL加入相对应浓度梯度的药物。待药物作用24 h后，吸取上清液。无血清培养基1:10稀释CCK8试剂，加入已稀释CCK8工作液110 μL/孔，37 ℃，5% CO_2恒温继续培养2 h。使用酶标仪（SpectraMax Plus384，Molecular Devices）在450 nm波长处测定各孔的吸光值。

利用SPSS17.0软件，单因素方差分析*OD*值，通过式(1)计算各组药物作用细胞后的细胞抑制率（Cell inhibition rate, IR）。

$$IR = 1 - \frac{OD_E - OD_L}{OD_C - OD_L} \quad (1)$$

式中：OD_E，OD_C，OD_L——分别为实验组、对照组、调零组的*OD*值。

1.3.10 PLCL的体外降解性试验：将PLCL板材裁剪成合适大小称量，记为m_1，放入装有PBS缓冲溶液的玻璃瓶中，将其放入恒温振荡箱中，设置箱内温度为37 ℃，震荡速率为100 r/min。分别在降解8 d，21 d，36 d，51 d和66 d时，取出样品清洗、烘干、称量，得到m_2。每组材料平行做3个样，取平均值计算。其降解率（*W*）计算公式为

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 PLCL材料核磁共振分析

3种不同共聚比例的PLCL的^{1}H-NMR谱图如Fig.2所示。由图可知，在δ1.4处为—$O(CH_2)_2CH_2(CH_2)_2CO$—的吸收峰，在δ1.6处为—CH_3的吸收峰，δ1.7处为—$OCH_2CH_2CH_2$—和—$CH_2CH_2CH_2COOH$的吸收峰，δ2.3处为—CH_2CH_2COO—的吸收峰，δ2.4处为—CH_2CH_2COOH的吸收峰，δ4.1处为—OCH_2CH_2—的吸收峰，δ4.2处为$CH_3CH(OH)COO$—的吸收峰，δ5.2处为—$OCH(CH_3)COO$—的吸收峰。由此说明L-丙交酯与ε-己内酯成功发生共聚反应。并且从图中可以看出，3种不同共聚比例的

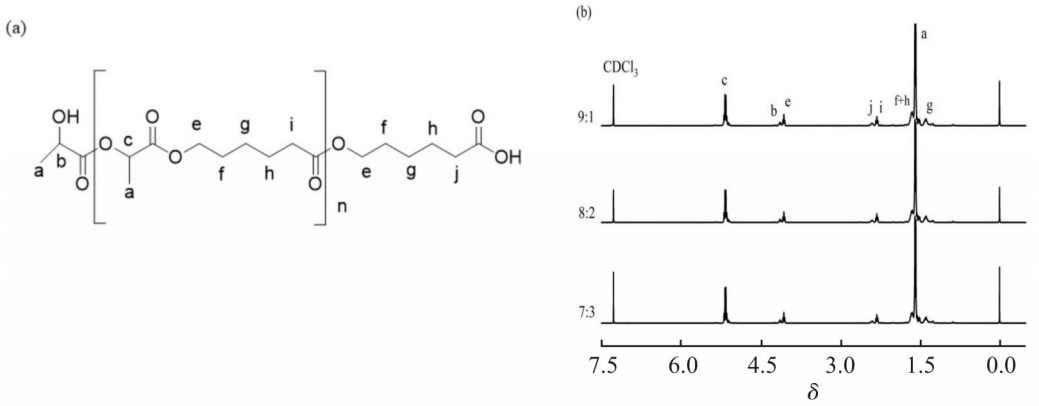


Fig. 2 (a) Chemical structure and (b) ^{1}H-NMR spectra of PLCL at L-lactide and ε-caprolactone mass ratio of 9:1, 8:2 and 7:3

Tab. 1 Molecular weight and polydispersion coefficient of PLCL

	m(L-LA)/g	*m*(ε-CL) /g	*m*(L-LA): *m*(ε-CL)	$M_n\times10^{-4}$	$M_n\times10^{-4}$	PDI
A	900	100	9:1	18.68	27.96	1.49
B	800	200	8:2	12.29	17.68	1.44
C	700	300	7:3	10.63	15.77	1.48

PLCL的^{1}H-NMR谱图出峰位置一致,说明共聚比例不会改变其主要结构和原子连接方式。

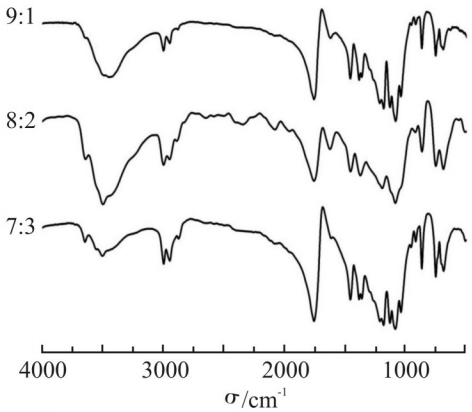


Fig. 3 FT-IR spectra of PLCL at L-lactide and ε-caprolactone mass ratio of 9:1, 8:2 and 7:3

2.2 PLCL材料红外分析

Fig.3为3种比例下PLCL共聚物的红外光谱图。Fig.3中,3条红外吸收峰曲线在3500 cm^{-1}处为聚合物中—OH的伸缩振动峰,2998 cm^{-1}处为—CH_3的伸缩振动吸收峰,2946 cm^{-1}处为—CH_2—的伸缩振动峰;1757 cm^{-1}处强的吸收峰为C=O的伸缩振动吸收峰,这是由于聚合物中酯基与羧基中均含有C=O;1455 cm^{-1}处为—CH_3的弯曲振动吸收峰,1384 cm^{-1}处为C—C弯曲振动峰,1367 cm^{-1}处为—CH_2—弯曲振动峰,1131 cm^{-1}和1089 $^{-1}$处为酯基的C=O弯曲振动峰。此外,从图中可以看出,不同比例的PLCL的吸收峰几乎没有差异,说明不同原料比例共聚的PLCL含有相似的官能团,分子结构相似。即使比例有所不同,整体结构的差异不足以在红外谱图中引起显著的峰位置变化。由此说明所制备的3种比例的PLCL与理论产物结构相一致。

2.3 PLCL材料GPC分析

Tab.1为L-丙交酯与ε-己内酯在3种比例下共聚所得到PLCL的相对分子质量及多分散系数。据研究,相对分子质量较高的材料通常具有较高的强度,能够提供更好的力学支撑[16,17]。由Tab.1可知,A,B,C这3组试验所得到的聚合物相对分子质量均在10万以上,且多分散系数较低。因此,所制得的聚合物的相对分子质量能达到骨科材料所需要求。

2.4 PLCL材料热重分析

Fig.4为3种比例的PLCL聚合物的TG-DTG曲线。由图可以看出,在0~800 ℃的范围内,PLCL在180 ℃之前有较好的稳定性,3种共聚比例的PLCL均只有1个明显的热失重过程,处于180~450 ℃这个阶段。这个过程主要是PLCL大分子链的分解,并且几乎没有残留物。3种不同共聚比例的PLCL失重

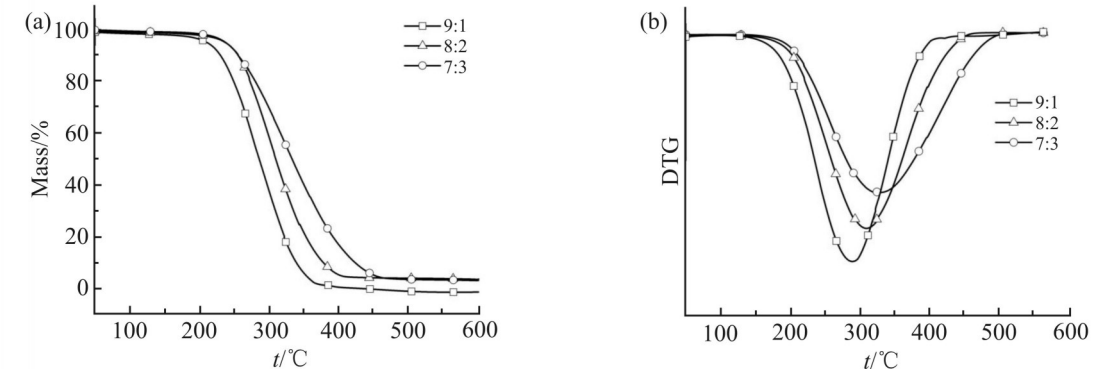


Fig. 4 (a) TG and (b) DTG curves of PLCL at L-lactide and ε-caprolactone mass ratio of 9:1, 8:2 and 7:3

均接近100%，这是因为聚合物PLCL只含C，H，O这3种元素。此外，随着L-丙交酯比例的增大，PLCL的热降解温度降低，这是因为PLA的热降解温度要低于PCL[18]。

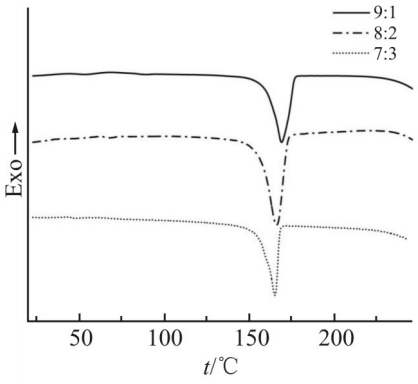


Fig. 5 DSC curves of PLCL at different L- lactide and ε-caprolactone mass ratios

2.5 PLCL材料差示扫描量热分析

Fig.5为3种共聚比例的PLCL材料的DSC测试曲线。从图中可以看出，L-丙交酯与ε-己内酯质量比9:1，8:2和7:3的PLCL材料在150~175 ℃的扫描过程中只有1个宽峰，且熔融温度（T_m）分别为169.17 ℃，167.27 ℃和165.47 ℃，说明L-丙交酯与ε-己内酯发生共聚而非简单的共混。同时，由于聚乳酸的熔融温度高于聚己内酯的熔融温度[19]，随着L-丙交酯含量的增加，PLCL的熔融温度逐渐降低，即工业加工温度降低，更加便于应用。

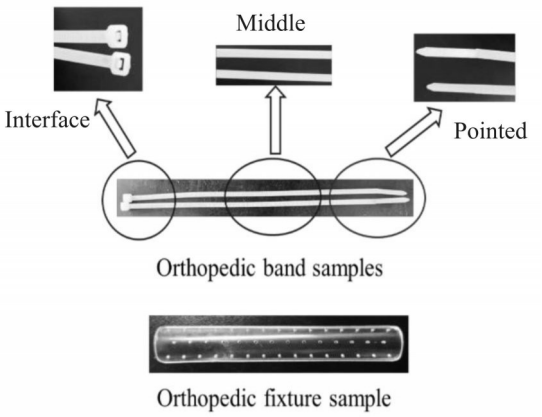


Fig. 6 Orthopedic tie samples and bone fixation device sample diagram

2.6 PLCL板材力学性能分析

Fig.6为已商业化的骨科扎带样品与骨内固定装置样品图，对其进行力学性能测试，并与本文制备的

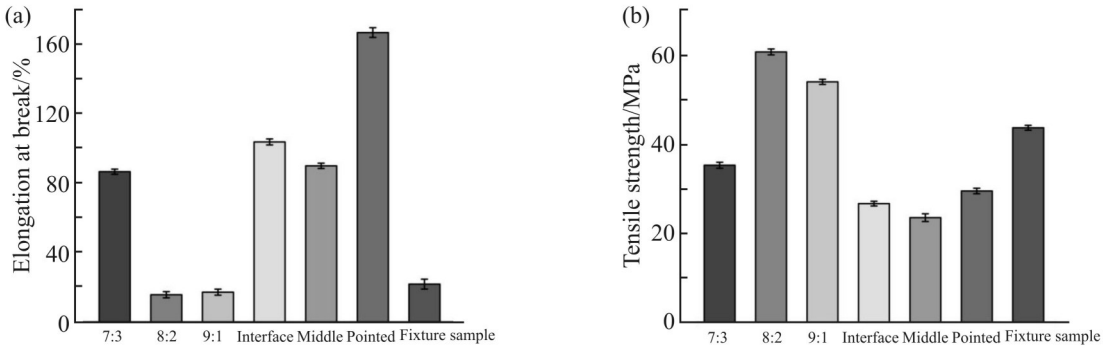


Fig. 7 Mechanical properties of PLCL plates and samples at L-lactide and ε-caprolactone mass ratio of 9:1, 8:2 and 7:3
(a): elongation at break; (b): tensile strength

PLCL板材及样品的力学性能进行比较,结果如Fig.7所示。PLCL(7:3)由于含有30%的ε-己内酯,因此它的韧性要高于PLCL(8:2)和PLCL(9:1),即PLCL(7:3)的断裂伸长率高于PLCL(8:2)和PLCL(9:1)。而PLCL(7:3)的拉伸强度低于另外2种材料,因为PLCL(8:2)和PLCL(9:1)所含L-丙交酯较多。PLCL(7:3)的拉伸强度高于骨科扎带尖头段、中间段及接口段的拉伸强度,它的断裂伸长率也基本能达到骨科扎带中间段及接口段的要求,因此PLCL(7:3)具有作为骨科扎带的潜在应用。此外,PLCL(8:2)和PLCL(9:1)这2种材料的拉伸强度与断裂伸长率均能达到现有骨内固定装置的需求。因此本实验制备的3种PLCL材料均在骨科临床中具有潜在应用价值。

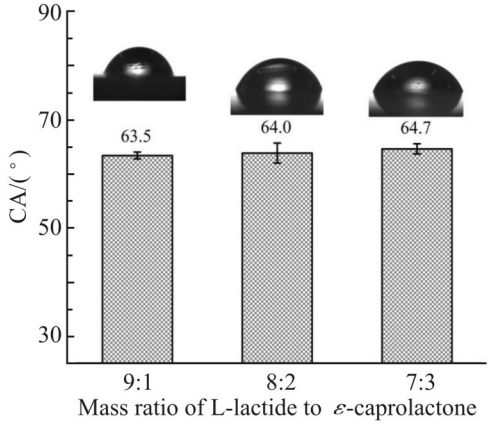


Fig. 8 Water contact angle of PLCL at L-lactide and ε-caprolactone mass ratio of 9:1, 8:2 and 7:3

2.7 PLCL材料接触角分析

测试所得的水接触角数据结果如Fig.8所示。由图可知,PLCL(7:3),PLCL(8:2)和PLCL(9:1)这3种材料的接触角在64°左右,表现出一定的亲水性。研究表明,PLA与PCL均为疏水性聚酯[20]。随着己内酯含量的增加,水接触角逐渐增大,这是由于己内酯含有酯基和亚甲基等疏水性官能团,相对聚乳酸更加疏水。L-丙交酯与ε-己内酯的共聚产物PLCL表现出一定的亲水性,这可能是因为L-丙交酯与ε-己内酯共聚后,产物分子链的两端分别暴露出了亲水基团—OH与—COOH,从而使PLCL呈现亲水性。这对骨科材料的相容性而言是有利的。

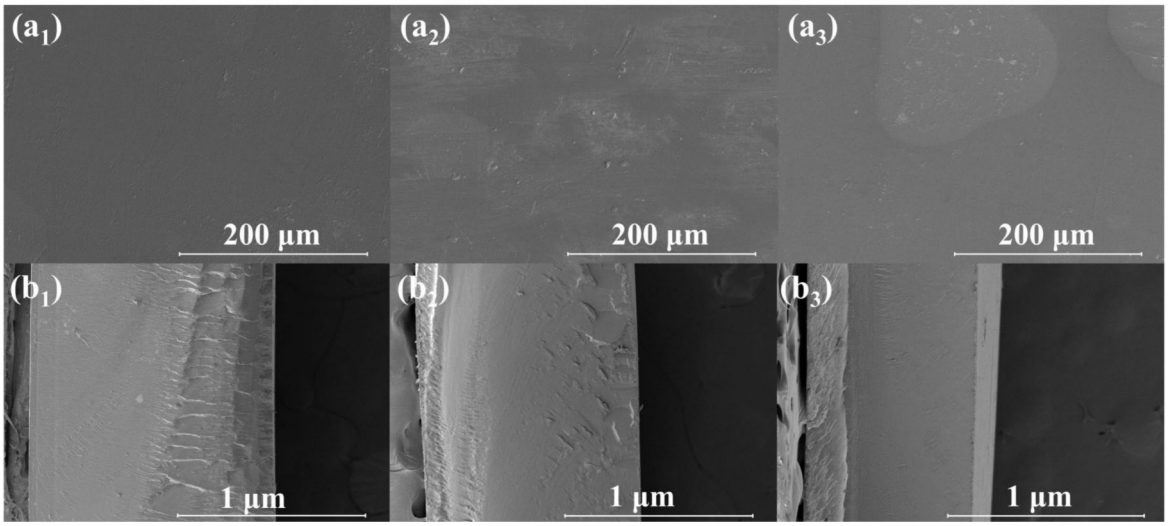


Fig. 9 SEM images of the plane (a_1)9:1, (a_2)8:2, (a_3)7:3 and cross section of PLCL plate (b_1)9:1, (b_2)8:2, (b_3)7:3

2.8 PLCL板材扫描电镜分析

通过SEM来获取3种共聚比例下PLCL板材的平面与断面结构特征图。Fig.9分别展示了3种不同共聚比例下PLCL板材的平面与断面SEM图。由图可知,PLCL(9:1),PLCL(8:2)和PLCL(7:3)这3种材料表面光滑平整,没有裂痕。断面结构紧凑,没有分层

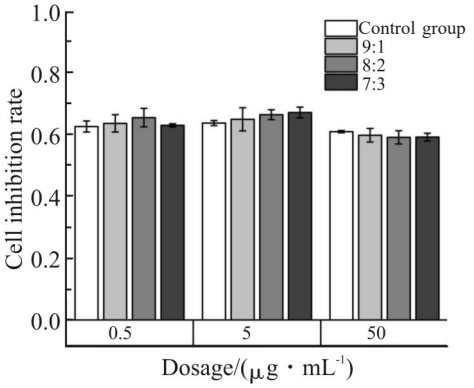


Fig. 10 Cell inhibition rate of PLCL cytotoxicity test

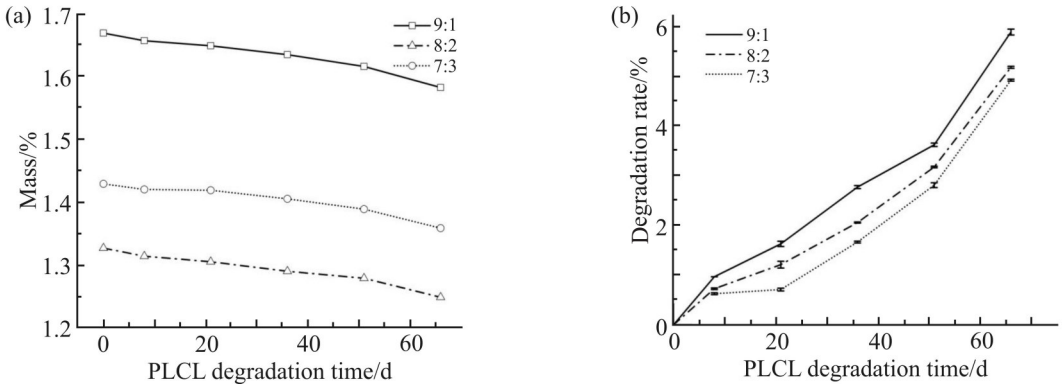


Fig. 11 (a) In vitro degradation quality change and (b) in vitro degradation rate of PLCL

与裂纹现象。因此，本文所制备的PLCL材料结构比较牢固，有利于其在骨科材料上的应用。

2.9 PLCL板材细胞毒性分析

从Fig.10可知，3种PLCL板材细胞抑制率相近，且与对照组相比，各组无统计学意义（$P>0.05$），表明PLCL(9:1)，PLCL(8:2)和PLCL(7:3)细胞毒性相似，L-丙交酯与ε-己内酯的共聚比例对细胞毒性的影响较小。当给药量为50 μg/mL时，与对照组相比，PLCL板材的细胞抑制率降低，说明PLCL板材对细胞的生长能起到一定的增殖效果。PLCL材料细胞相容性良好，细胞毒性低，在一定程度上不会抑制细胞的生长，有利于将其应用在骨科材料中。（注：与对照组相比，$^{*}P<0.05$，$^{**}P<0.01$）

2.10 PLCL材料体外降解性分析

PLCL体外降解测试结果如Fig.11所示。体外降解测试进行了66 d，分别于0 d，8 d，21 d，36 d，51 d和66 d取样，烘干称量。3种PLCL材料在测试过程中均缓慢降解，测试最终，PLCL(7:3)降解率为4.78%；PLCL(8:2)降解率为5.20%；PLCL(9:1)降解率为5.91%。由此可知，PLCL的降解率随着L-丙交酯含量的增多而升高。

3 结论

本文选用2种生物相容性较好的L-丙交酯与ε-己内酯进行共聚，成功制备了3种不同比例的PLCL材料，通过螺杆挤出技术将材料加工成型。PLCL的核磁共振氢谱与红外光谱分析结果表明，其成功完成共聚。GPC结果显示聚合物相对分子质量均在10万以上，满足骨科材料的需求。当L-丙交酯与ε-己内酯质量比为7:3时，PLCL表现出最佳热稳定性。PLCL材料的断裂伸长率和拉伸强度均能达到骨科材料（对比用骨科绑带及固定板）相应的力学要求。PLCL材料具有良好的亲水性、降解性和低细胞毒性，可用作骨科植入材料。综合研究结果，通过调节L-丙交酯与ε-己内酯的比例，可以有效改善PLCL材料的性能，满足骨科材料应用需求，为进一步开发和改进骨科材料奠定相应的理论基础。

参考文献：

[1] Yu H, Liu H, Shen Y, *et al.* Synthetic biodegradable polymer materials in the repair of tumor- associated bone defects[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2023, 11: 2296-4185.

[2] 王子瑞, 朱金亮, 何志敏, 等. 人工合成骨修复材料的临床应用及展望[J]. 生物骨材料与临床研究, 2021, 18(4): 8-17.
Wang Z R, Zhu J L, He Z M, *et al.* Clinical applications and future prospects development trends of artificial bone graft substitutes[J] Orthopaedic Biomechanics Materials and Clinical Study, 2021, 18 (4): 8-17.

[3] Narayanan G, Vernekar V N, Kuyinu E L, *et al.* Poly (lactic acid)-based biomaterials for orthopaedic regenerative engineering[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107: 247-276.

[4] 张杰, 张元晶, 丁玉琴, 等. 生物医用高分子材料研究热点[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(9): 182-190.
Zhang J, Zhang Y J, Ding Y Q, *et al.* Research hotspots of biomedical polymer materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(9): 182-190.

[5] Ribeiro I S, Pontes F J G, Carneiro M J M, *et al.* Poly(ε-caprolactone) grafted cashew gum nanoparticles as an epirubicin

delivery system[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 179: 314-323.

[6] Farah S, Anderson D G, Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — a comprehensive review[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107: 367-392.

[7] Ozyhar T, Baradel F, Zoppe J. Effect of functional mineral additive on processability and material properties of wood-fiber reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 132: 105827.

[8] El Fawal G, Hong H, Mo X, *et al*. Fabrication of scaffold based on gelatin and polycaprolactone (PCL) for wound dressing application[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2021, 63: 102501.

[9] Heimowska A, Morawska M, Bocho- Janiszewska A. Biodegradation of poly(ε- caprolactone) in natural water environments[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2017, 19: 120-126.

[10] Yue B, Ye P, Liu C, *et al*. Application of poly (L, L-lactide-co-ε-caprolactone) copolymer medical implants to the treatment of massive rotator cuff tears in orthopedic shoulder surgery[J]. AIP Advances, 2020, 10: 115212.

[11] Liu Y, Cao H, Ye L, *et al*. Long-chain branched poly(lactic acid)-b-poly(lactide-co-caprolactone): structure, viscoelastic behavior and triple shape memory effect as smart bone fixation material [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 10: 4524-4532.

[12] Duan R, Wang Y, Zhang Y, *et al.* Blending with poly(L-lactic acid) improves the printability of poly(L- lactide- co-caprolactone) and enhances the potential application in cartilage tissue engineering[J]. ACS Omega, 2021, 6:18300-18313.

[13] Li H, Li W, Wu H, *et al*. Synthesis and application of a thermoplastic plate of poly(lactide-ε-caprolactone) for radiation therapy[J]. Biomolecules, 2019,10: 27.

[14] Pandey V, Chen H, Ma J, *et al*. Extension-dominated improved dispersive mixing in single-screw extrusion. part 2: comparative analysis with twin-screw extruder[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138: 49765.

[15] Yao S, Feng X, Li W, *et al*. Regulation of RAW 264.7 macrophages behavior on anodic TiO_2 nanotubular arrays[J]. Frontiers of Materials Science, 2017, 11: 318-327.

[16] Vaganov G, Simonova M, Romasheva M, *et al*. Influence of molecular weight on thermal and mechanical properties of carbon-fiber-reinforced plastics based on thermoplastic partially crystalline polyimide[J]. Polymers, 2023, 15: 2922.

[17] 党莹, 李月, 李瑞玉, 等. 骨组织工程支架材料在骨缺损修复及3D打印技术中的应用[J]. 中国组织工程研究, 2017, 21(14): 2266-2273.

Dang Y, Li Y, Li R Y, *et al.* Three- dimensional printing technology preparation of bone tissue engineering scaffold materials in bone defect repair[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2017, 21(14): 2266-2273.

[18] 谷琳, 朱钰婷, 何家隆, 等. 基于微纳层叠共挤的PLA/PCL可降解微层薄膜的制备及性能研究[J]. 中国塑料, 2021, 35(11): 7-14.

Gu L, Zhu Y T, He J L, *et al*. Preparation and properties of poly (lactic acid) /polycaprolactone degradable multilayered films based on micro-nano multiplayer coextrusion[J]. China Plastics, 2021, 35(11): 7-14.

[19] 杨敏蕊, 肖薇, 罗春燕, 等. 不同分子量PCL/PLLA共混物的结晶行为研究[J]. 西安工业大学学报, 2019, 39 (3): 241-247.

Yang M R, Xiao W, Luo C Y, *et al*. Crystallization behavior of PCL/PLLA blends with different molecular weight[J]. Journal of Xi'an Technological University, 2019, 39 (3): 241-247.

[20] 欧章明, 窦文芳, 王慧, 等. 聚乳酸/聚己内酯涂布纸基透水材料的性能[J]. 天津科技大学学报, 2022, 37(4): 30-36.

Ou Z M, Dou W F, Wang H, *et al.* Properties of polylactic acid/ polycaprolactone coated paper-based water permeable materials [J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2022, 37(4): 30-36.

Preparation and Properties of Poly (lactate-co-ε-caprolactone) Composites

Qiqi Yin[1], Rongying Chen[1], Yu Wang[1], Yabei Ding[2], Hongli Li[1]

(*1. National and Local Joint Engineering Research Center for Green Preparation Technology of Biobased Materials, School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China;*

2. Hubei China Tobacco Cigarette Material Factory, Wuhan 430051, China)

ABSTRACT: Using L-Lactide (L-LA) and ε-caprolactone (ε-CL) as raw materials, three kinds of poly (lactide caprolactone) copolymers (PLCL) with different proportions were prepared by screw extrusion. The results of hydrogen NMR and infrared spectroscopy show that the structure of PLCL is consistent with that of the theoretical products. The molecular weight of PLCL with three different proportions is more than 10000. The results of tensile properties and contact angle measurement show that the material is strong, hydrophilic and has good mechanical properties, and can meet the application requirements by comparing with existing non-degradable orthopedic materials. The results of thermal analysis and degradation experiments show that the thermal stability of PLCL decreases and degradation rate increases with the increase of L-lactide content. The cytotoxicity study shows that the survival rate of the three materials is more than 100%, and they have a certain proliferation effect, which shows their application prospect in orthopedic materials.

Keywords: L-lactide; ε-caprolactone; poly (lactate-*co*-ε-caprolactone); copolymerization; orthopedic material