http://pmse.scu.edu.cn

聚环氧乙烷复合聚(乙醇酸共己内酯)材料作输尿管支架的性能及应用

孙秋豪[1,2], 罗世博[1,2], 陈 龙[1], 陈栋梁[1,2], 熊成东[1,2], 陈和春[1,2]
(1. 中国科学院大学成都有机化学研究所, 四川 成都 610200; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:输尿管支架是治疗多种泌尿系统疾病不可或缺的医疗器械。传统输尿管支架多采用不可降解的聚氨酯硅橡胶或金属材料,这在植入和移除过程中往往会对患者造成额外伤害。文中旨在解决传统输尿管支架的不可降解性及较差的生物相容性问题。聚乙醇酸共己内酯是一种可完全降解的生物医用弹性体材料,在可降解输尿管支架领域展现出良好的应用前景。文中通过将亲水性的聚环氧乙烷(PEO)与聚(乙醇酸共己内酯)(PGACL)材料复合,增强共聚物材料的亲水性和力学性能,使支架满足临床使用需求。借助接触角测量、电子万能材料试验机、扫描电子显微镜、模拟尿液降解实验和体外细胞培养等手段,全面评估了新开发输尿管支架的力学性能、亲水性、降解行为和生物相容性。结果表明,复合 10%(质量分数)聚环氧乙烷能够显著提升基体材料的力学性能(拉伸强度最高可达 22 MPa,断裂伸长率可达 1300%),增加材料亲水性,在改善降解性能的同时,展现出良好的生物相容性,加工成为支架后能够满足临床使用的需求。这种完全生物降解的输尿管支架在泌尿外科医疗器械领域具有巨大潜力,有望成为植入支架的理想选择。

关键词:输尿管支架;生物相容性;亲水性;力学性能;可生物降解
中图分类号:R318.08 **文献识别码:**A **文章编号:**1000-7555(2026)02-0150-11

输尿管支架作为泌尿外科领域的重要医疗器械,近年来与可降解输尿管支架相关的材料科学、制造工艺及临床应用等方面的研究取得了显著进展[1]。如 Fig.1 所示,输尿管支架具备良好的弹性和可弯曲性,质地柔软,适用于内镜操作,能够提供支撑和引流功能,有效缓解泌尿外科患者的尿路梗阻,降低手术引起的漏尿和感染风险,同时保护其他器官。随着全球人口老龄化趋势加剧,泌尿系统疾病的发病率逐年上升,进一步推动了输尿管支架需求的增长。目前,相关研究主要集中在传统金属支架和新型生物可降解支架两大方向。金属支架凭借其优异的力学性能和长期稳定性,仍是临床的常用选择;而生物可降解支架通过材料创新(如聚乳酸、聚己内酯、聚乙醇酸等)实现了体内降解,避免了二次手术取管的困扰。传统不可降解支架(如聚氨酯、硅胶)需二次手术取出,增加了患者痛苦和医疗成本,且长期留置易引发“置管后综合征”。同时,这类支架的力学性能与生物相容性之间的平衡仍需优化,部分材料会引发组织炎症反应,对患者造成不良影响[2]。因此,在设计理想的输尿管支架时,可生物降解性和生物相容性是 2 个必须考虑的关键因素。

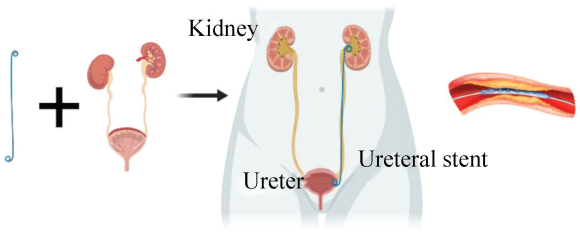


Fig. 1 Ureteral stent set in the human body

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0033
收稿日期: 2025-03-03
通讯联系人: 陈和春, 主要从事生物医用材料研究, E-mail: turougan@hotmail.com

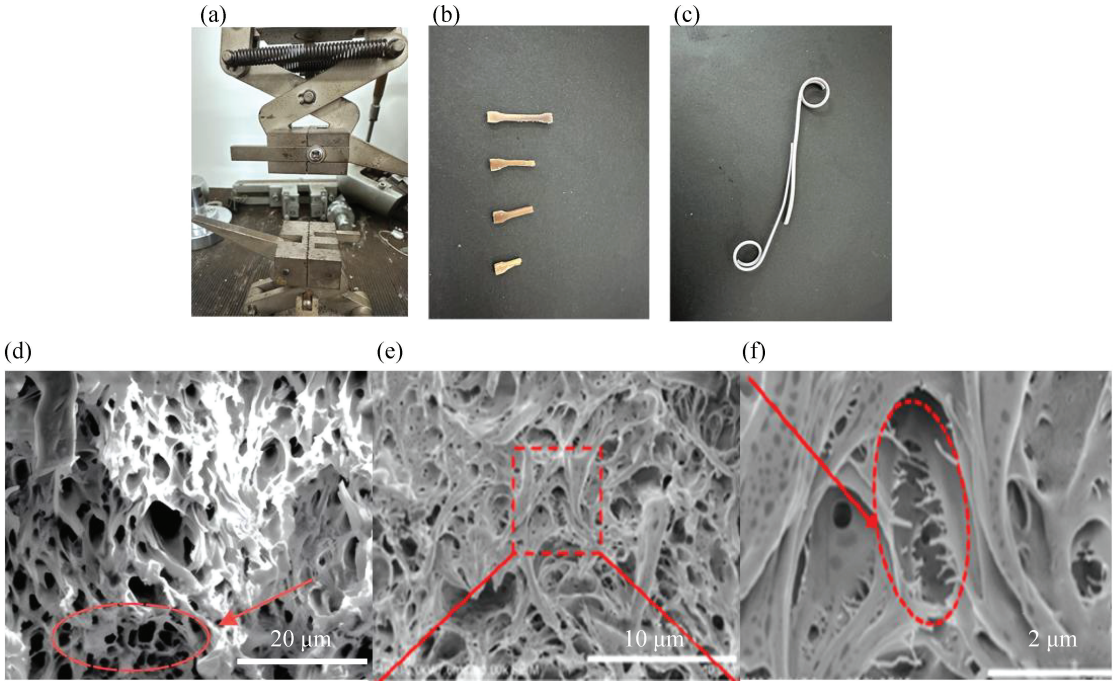


Fig. 2　(a) Universal material testing machine; (b) sample before and after tensile test; (c) degradable ureteral stents; (d ~ f) electron microscope images of composite material surface pores

目前,关于可降解输尿管支架的研究大多集中在现有支架的涂层和制造工艺、配方的改进上,而关于可生物降解支架材料设计的研究相对较少。理想的输尿管支架应具备可完全生物降解性、合适的降解时间、良好的生物相容性和抗菌性能,从而使患者能够避免进行二次手术,降低尿路梗阻发生的风险[3]。聚乙醇酸、聚乳酸、聚己内酯等生物医用材料经过了广泛研究和验证;聚环氧乙烷作为一种常用的改性剂,可以使基体材料的力学性能、生物相容性及降解性能得到一定改良[4]。综合以上考虑,本文采用可生物降解聚乙交酯共-ε-己内酯作为输尿管支架的基础材料,通过复合聚环氧乙烷来调整支架性能,筛选理想的支架材料。制备的复合材料弹性体拉伸强度可超过 12 MPa,满足输尿管支架的基本需求,其降解周期约为 14~21 d,能够实现短期植入、提供支撑作用后逐渐降解为小分子碎片,并完全排出体外,最终制备得到一种可完全生物降解并满足短期留置输尿管的临床需求的输尿管支架。所选用的材料均具备良好的生物相容性和可降解性,降解产物不会对组织造成任何毒性影响。

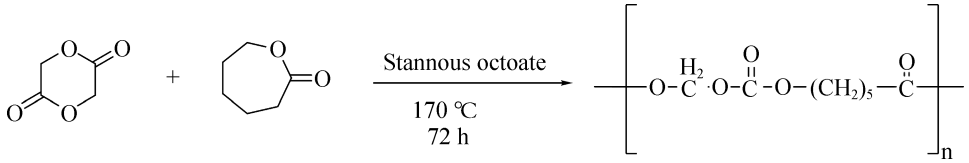
1　实验部分

1.1　主要原料

聚乙醇酸共己内酯:实验室自制;聚环氧乙烷(PEO):$\overline{M}_w = 6\times10^4$,阿拉丁;辛酸亚锡(Sn(Oct)$_2$):纯度>99.5%,Sigma-Aldrich;二氯甲烷:分析纯,广州市金华大化学试剂有限公司。

1.2　实验过程

1.2.1　PGACL 的制备:如 Scheme 1 所示,以辛酸亚



Scheme 1　Open-loop polymerization reaction

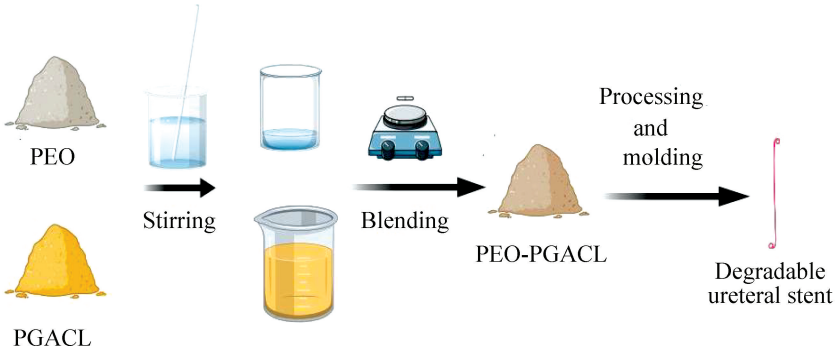


Fig. 3 Preparation of PEO/PGACL composites

锡(质量分数为 1/1000%)为催化剂,在 170 ℃,真空反应 72 h 的条件下由乙交酯和 ε-己内酯进行开环聚合,得到乙交酯(GA):ε-己内酯(CL)= 70∶30 的聚乙醇酸共 ε-己内酯共聚物。

如 Fig.3 所示,将 10 g 聚合物产物溶解于 120 mL 二氯乙烷中,充分搅拌至溶解,溶液呈棕黄色。将对应质量分数(5%,10% 和 20%)的聚环氧乙烷溶解后缓慢倒入聚合物溶液中,常温搅拌 8 h,使其充分混合。静置后使用无水乙醇进行沉淀。使用真空烘箱于 60 ℃充分干燥 12 h,得到白色固体共混产物。称量一定量的共混物于 5 mm 厚的模具上,用硫化床于 120 ℃热压成 50 mm×5 mm 样条以备后续测试。

1.2.2 材料浸提液的制备:纯材料及不同比例复合材料(质量分数为 0%,5%,10% 和 20%,分别记为 S00,S05,S10 和 S20)切割成 3 cm×3 cm×1 mm 的膜状薄片,置于紫外线下照射 1 h 进行消毒。消毒后,将薄片浸泡在 1 mL 培养基体系中,于 37 ℃恒温箱中浸提 24 h,充分浸润后得到材料提取物浸提液。完成培养后将培养基及细胞冷藏存储于 4 ℃。

1.3 测试与表征

1.3.1 力学性能研究:使用(Fig.2(a))电子万能材料试验机(SANS CMT4503,深圳)对材料的力学性能进行测试。将原始材料及各比例样条用去离子水冲洗,于 50 ℃真空干燥 24 h,力学性能测试在室温(25±2) ℃进行。样条(50 mm×2 mm)固定在夹具之间以确保恒定的距离(15 ~ 18 mm)。加载速度为 200 mm/min。每个组别测试 5 个平行样品,取平均值,拉伸前后样条状态如 Fig.2(b)所示。

1.3.2 材料亲水性分析:通过光学接触角测量仪(JC2000D1,上海)记录水滴在接触材料表面后的形貌变化,使用软件中的五点拟合法来拟合水滴-材料表面-空气三相交界处的形貌以获取材料表面的水接触角,每个样品测量 3 次取平均值。测量时,将材料表面铺平整,用 100 μL 的针头挤出水滴于材料表面,待水滴完全滴下后,等待约 20 s,拍摄下此时的水滴-表面接触图,使用五点拟合法量取水接触角的大小。

1.3.3 材料的体外降解性能分析:将制备好的样条干燥并进行标记。将每组 30 个样条浸泡在装有模拟尿液(配方如 Tab.1 所示)的烧瓶中进行降解实验,模拟尿液的 pH 值为 5.3,放置在 37 ℃的恒温培养箱中。模拟尿液与样本的质量比为 50∶1(mL/g)。取出样本后用去离子水冲洗,然后在减压条件下干燥 72 h。对复合材料进行黏度、质量损失、接触角、拉伸强度、断裂伸长率和表面形态的测试,以表征尿管支架在降解过程中的变化。

Tab. 1 Artificially simulated degradation urine formulation

Reagent	Mass concentration/(g·L^{-1})
$CaCl_2$	0.66
Na_2SO_4	2.43
NH_4Cl	2.32
KCl	6.10
$NaH_2PO_4\cdot 2H_2O$	1.33
$Na_2HPO_4\cdot 12H_2O$	2.82
$C_6H_5Na_3O_7$	0.58
NaCl	6.77

1.3.4 pH 值变化测试:监测模拟尿液中含有原材料

及复合材料溶液的 pH 值变化。将样条制备好并置于 15 mL 模拟尿液中(pH = 5.30),做好标记并放置于 37 ℃的恒温烘箱中。各组材料在相同的溶液中浸泡 14 d,每 2 d 观察并记录一次 pH 值。

1.3.5 材料体外生物相容性测试:生物医用材料需要考虑对人体的安全性。为了验证复合材料的生物相容性,对材料进行体外细胞相容性研究[5,6]。将所制备的复合材料制作成浸提液,使用 CCK-8 检测法对人肾上皮细胞(293T Cell)进行细胞生物相容性的测试。

1.3.6 细胞培养:人肾上皮细胞(293T Cell)从安徽恩华生物技术有限公司购买,在含有 5% CO_2 的培养箱中以 37 ℃的温度在基础细胞培养基中进行培养。

1.3.7 CCK-8 检测:将培养完成的 293T 细胞播种于 96 孔板中,(分别每孔 2000 和 3000 个细胞),分为对照组和处理组。之后,向每个孔中加入 100 μL 材料提取物浸提液。293T 细胞的孵育时间梯度设置为 0 h,12 h,24 h 和 48 h。将细胞培养基丢弃后,用 PBS 洗涤细胞。向每个孔中加入 100 μL 细胞培养基和 10 μL CCK8 染料溶液,在培养箱中孵育 30 min。用新制的 PBS 溶液洗涤细胞,采用倒置荧光显微镜(MF53-N,明美)进行拍照,研究其细胞毒性。

1.3.8 材料抑菌性能分析:以大肠杆菌作为实验菌种,对材料表面的大肠杆菌黏附性进行研究(即材料抑菌测试)。首先配置 15% 的葡萄糖培养液,将大肠杆菌接种于培养液体中形成大肠杆菌悬液,37 ℃培养箱中恒温培养 24 h。将样品分别放入 50 mL 去离子水中浸泡过夜,使得充分浸润。将滤纸裁剪为圆片放入浸提液中,于 37 ℃恒温烘箱中浸泡 24 h。使用涂布棒蘸取大肠杆菌悬液涂布于培养基中,再将浸提液中的纸片分别放入培养基的不同位置,做好标记后置于 37 ℃烘箱中培养 12 h。观察抑菌环的大小及形状来评估材料的抑菌性能。

2　结果与讨论

2.1　力学性能

理想的生物可降解输尿管支架除了具有耐细菌性和盐沉积外,还应具有足够的力学强度。目前医用聚氨酯硅橡胶类材料输尿管支架的拉伸强度约在 12 MPa,具有一定的弹性,从而保证了植入后的舒适度[7,8]。因此,笔者所设计的如 Fig.2(c)所示的输尿管支架也应该具有良好的拉伸强度以及类似橡胶的回弹性等力学性能。

首先,对不同黏度的聚合物复合材料进行了力学强度的测定。测试了原材料以及添加了质量分数分别为 5%,10% 和 20% 复合材料(分别标记为 S00,S05,S10 和 S20)的拉伸强度和断裂伸长率,每组测量 3 次取平均值。相关研究表明,材料的黏度(可作为相对分子质量的估计)与其拉伸强度总体上呈正相关关系。黏度较高的聚合物通常相对分子质量较大,在宏观上表现为更高的拉伸强度。如 Fig.4 所示,与纯材料 S00 相比,复合材料 S05 和 S10 的拉伸强度、断裂伸长率均有所提高。其中,当共混 10% 的 PEO 时,拉伸强度可达到 22.46 MPa,断裂伸长率达到了 1300%。其原因是环氧乙烷作为一种强极性分子,与基体材料分子链之间的相互作用力较强;同时,聚环氧乙烷存在着大量的醚键,与聚合物分子链之间形成了氢键。在分子间作用力、范德华力的作用下,复合材料分子链的连接更为紧密,不同链段之间的缠结和摩擦增加。如 Fig.2(d~f)所示,材料宏观上表现为基体材料表面发生纤维化,材料间的空隙减小,从而提升了聚合物材料的强度。值得注意的是,随着质量分数增加到 20%,材料的拉伸强度反而减弱。这是因为随着复合物量的增加,基体材料与共混物的相容性变差,出现了明显的聚合物分层现象,影响了基体材料本身的力学性能,拉伸强度有所下降。与原材料相比,复合材料的断裂伸长率都有所提升,聚环氧乙烷的加入没有改变材料弹性体的性质,在拉伸过程中展现了良好韧性[9]。

2.2　接触角

有研究报道称,增加材料的亲水性有助于降低输尿管支架在使用过程中发生结壳及感染的可能性[10]。通过接触角测试仪对不同比例聚环氧乙烷复合材料的接触角进行测量。如 Fig.5 所示,不添加环氧乙烷的基体材料,其接触角为 75.68°,聚合物材料本身具有一定的亲水性(接触角小于 90°),而添加量为 5%,10% 和 20% 时,其接触角分别为 72.54°,68.32° 和 67.17°,接触角相比原材料均有一定的减小,复合聚环氧乙烷后材料亲水性增加,亲水性好的

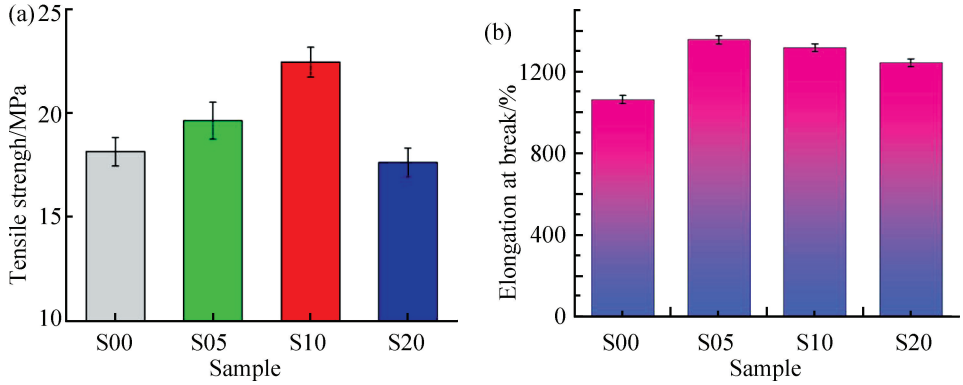


Fig. 4 Mechanical properties of composite materials: (a) tensile strength; (b) elongation at break

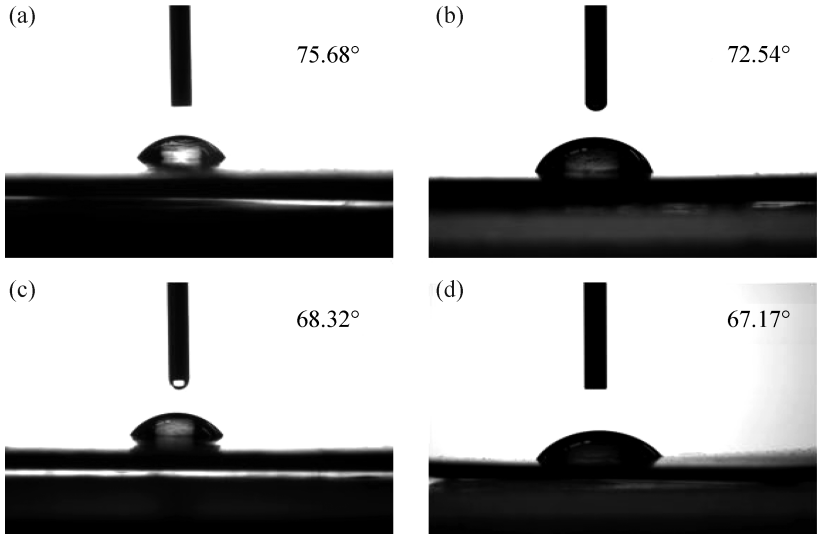


Fig. 5 Water contact angle measurements for (a) S00, (b) S05, (c) S10, and (d) S20 composite materials

材料表面容易被水浸润,形成连续的水分子层,减少蛋白质、钙镁等离子的黏附,有利于降低输尿管支架在使用过程中发生结壳的风险。

2.3 体外降解

对可降解输尿管支架材料进行体外降解研究具有重要的科学价值和临床应用意义[11,12]。首先,体外研究可系统评估材料在模拟生理环境中的降解特性,包括降解速率、力学性能变化规律,为材料的临床安全性提供基础数据。其次,体外实验具有可控性强、成本低、重复性好等优势,可快速筛选性能优异的候选材料,减少动物实验和临床试验的盲目性。同时,研究材料在具体应用环境中的降解行为,能模拟真实生理或病理微环境对支架功能的影响,为预测体内降解特征提供依据,从而指导支架的结构设计和功能改进。总体而言,体外降解研究是推动可降解支架从实验室走向临床转化的关键环节,对提升尿路疾病治疗水平具有重要意义。

2.3.1 黏度变化:聚合物的特性黏度对聚合物材料的性能影响很大。如 Fig.6(a)所示,在降解发生的过程中,材料的黏度下降明显,S05,S10 和 S20 3 种复合环氧乙烷的材料黏度下降速度均比原材料慢,表明在聚环氧乙烷的作用下复合材料的降解速度有所减缓,如 Fig.2(d~f)所示,聚环氧乙烷的混入使得聚合物材料孔洞之间空隙变小,抵抗了水分子对聚合物材料的进攻,聚合物相对分子质量的降低减弱。降解的延缓有助于材料力学性能的保持。

2.3.2 质量损失:4 种材料的质量损失在降解前后有一定的变化。在降解发生初期,材料发生水解,相对分子质量逐渐下降,质量损失增加。复合材料的质量损失(W)按照式(1)进行计算

$$W=\frac{m_0-m_d}{m_0} \quad (1)$$

式中:m_0——样本的原始干质量;m_d——样本在不同降解期后的干质量。

如 Fig.6(b)所示,随着在模拟尿液中浸泡时间的增加,4 组样条表面逐渐富集以钙、镁等金属无机盐为主的结壳沉淀,导致在其质量损失后期出现了一定下降的趋势,但是总体变化并不明显,4 组材料变化幅度均低于 5%,质量变化不大。结合黏度变化的规律,认为 PGACL 及其复合材料的降解均以本体降解的形式发生,材料表面和内部同时发生分解,黏度(相对分子质量)降低,导致材料强度下降,最终出现崩解。

2.3.3　吸水率:通过称量材料降解后的湿质量与干质量来考察材料的吸水率。复合材料的吸水率(*WU*)按照式(2)进行计算

$$WU=\frac{m_w-m_d}{m_0} \quad (2)$$

式中:m_0——材料的原始干质量;m_d——材料在不同降解期后的干质量;m_w——材料在不同降解周期擦去表面水分后的湿质量。

如 Fig.6(c)所示,在降解过程中,4 种材料的吸水率均逐渐提升,且斜率不断增大,表明与原材料 S00 相比,3 种复合材料 S20,S10 和 S05 在降解过程中吸水能力不断增加,且在降解后期 3 种复合材料的吸水程度均超过 10%。在降解发生的过程中,随着复合材料表面逐渐被侵蚀,出现了较多的孔洞而吸收了较多的水。水在浸入材料后进攻了聚合物主链上的酯键,酯键水解变为小分子的碎片,部分碎片黏附于材料表面。随着降解时间的延长,材料表面发生崩解,表面孔洞数量增多,材料吸水率增加,加快了材料的水解及力学性能的丢失速率。

2.3.4　水接触角:具有亲水性的输尿管支架不仅便于植入,不引起患者疼痛,还能有效预防支架表面的细菌繁殖,并一定程度上减少产生结石的可能性。水接触角(WCA)是表征材料亲水性的最常见的方法。如 Fig.6(d)所示,随着降解时间的延长,4 个样品的水接触角值缓慢下降,降解到第 31 d 时,对照组 S00 的 WCA 值为 60.42°,S05,S10 和 S20 的 WCA 值分别为 60.65°,57.23°和 55.63°。此外,在整个实验过程中,S10 和 S20 的 WCA 值都低于纯材料 PGACL,而 S05 的 WCA 值在降解后期出现了与原

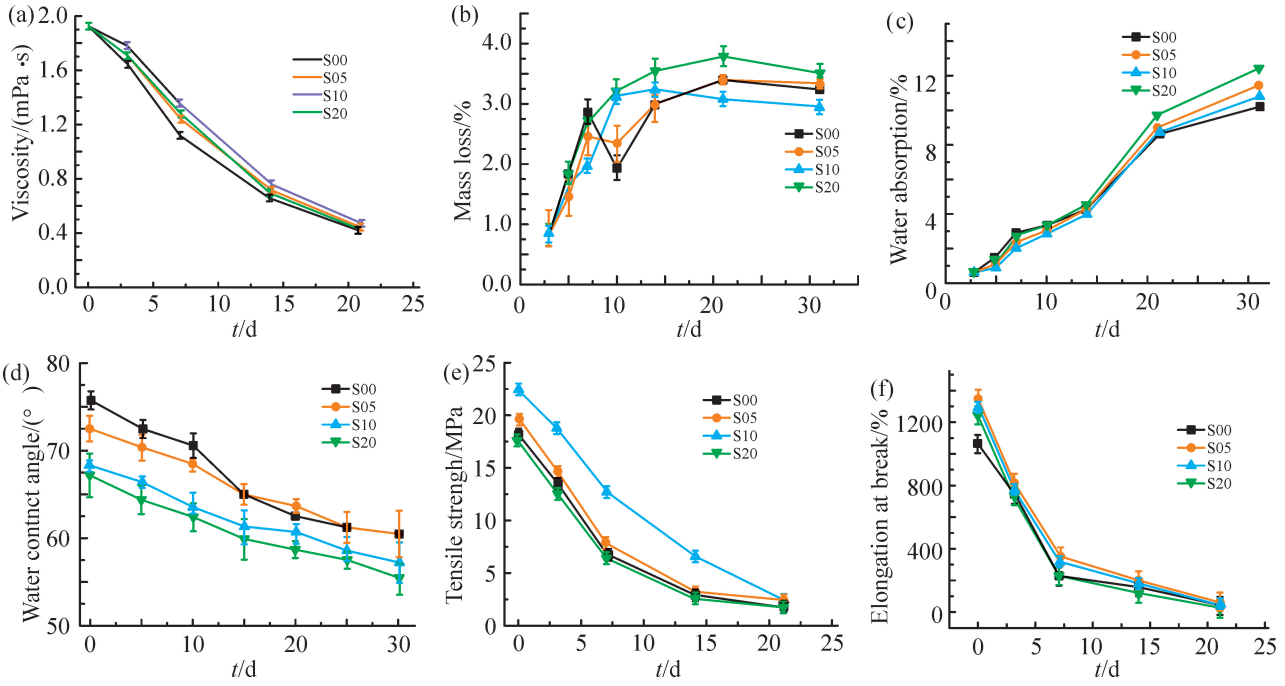


Fig. 6　Changes during the degradation process of composite materials: (a) viscosity; (b) mass loss; (c) water absorption rate; (d) water contact angle; (e) tensile strength; (f) elongation at break

材料相似的结果。这一结果表明,输尿管支架表面的亲水性随着复合的聚环氧乙烷量的增加而提高,而共混 PEO 量较少的材料在降解过程中聚环氧乙烷迅速流失,其后期的接触角与原材料几乎相同。

2.3.5 拉伸强度和断裂伸长率:输尿管支架在植入人体后会与尿液充分接触,因此,在考察其降解行为时,采用了模拟尿液对材料进行研究。在对应时间点取出样条,于真空烘箱烘干后进行力学性能测试。随着降解的发生,支架的力学性能会发生变化。图中显示了 4 种不同输尿管支架的拉伸强度和断裂伸长率曲线。在进行体外降解之前,共混环氧乙烷能够提升复合材料的力学性能。如 Fig.6(e, f)所示,随着降解的进行,输尿管支架的拉伸强度随着降解时间的延长而降低。S20 复合材料的拉伸强度的下降明显快于其他 3 组,其原因是复合了较多的 PEO 后材料亲水性增强,大量的水分子进攻酯键导致其迅速降解,宏观表现为拉伸强度的快速下降;在拉伸过程中出现了不可逆的塑性形变。而 S10 材料在整个降解过程中显示了比其他 3 组更好的力学性能以及较慢的降解速率。4 组材料的断裂伸长率差异不明显,在降解后期均表现出软化状态,变成碎片后更便于患者排出。从降解过程中的力学性能变化来看,相比于原材料,复合材料具有更好的初始力学性能,并且在降解过程中力学性能损失也较慢,能够维持更长时间的力学性能。如 Fig.4(a)所示,聚环氧乙烷的加入改变了原共聚物材料的结构,共聚物链段与

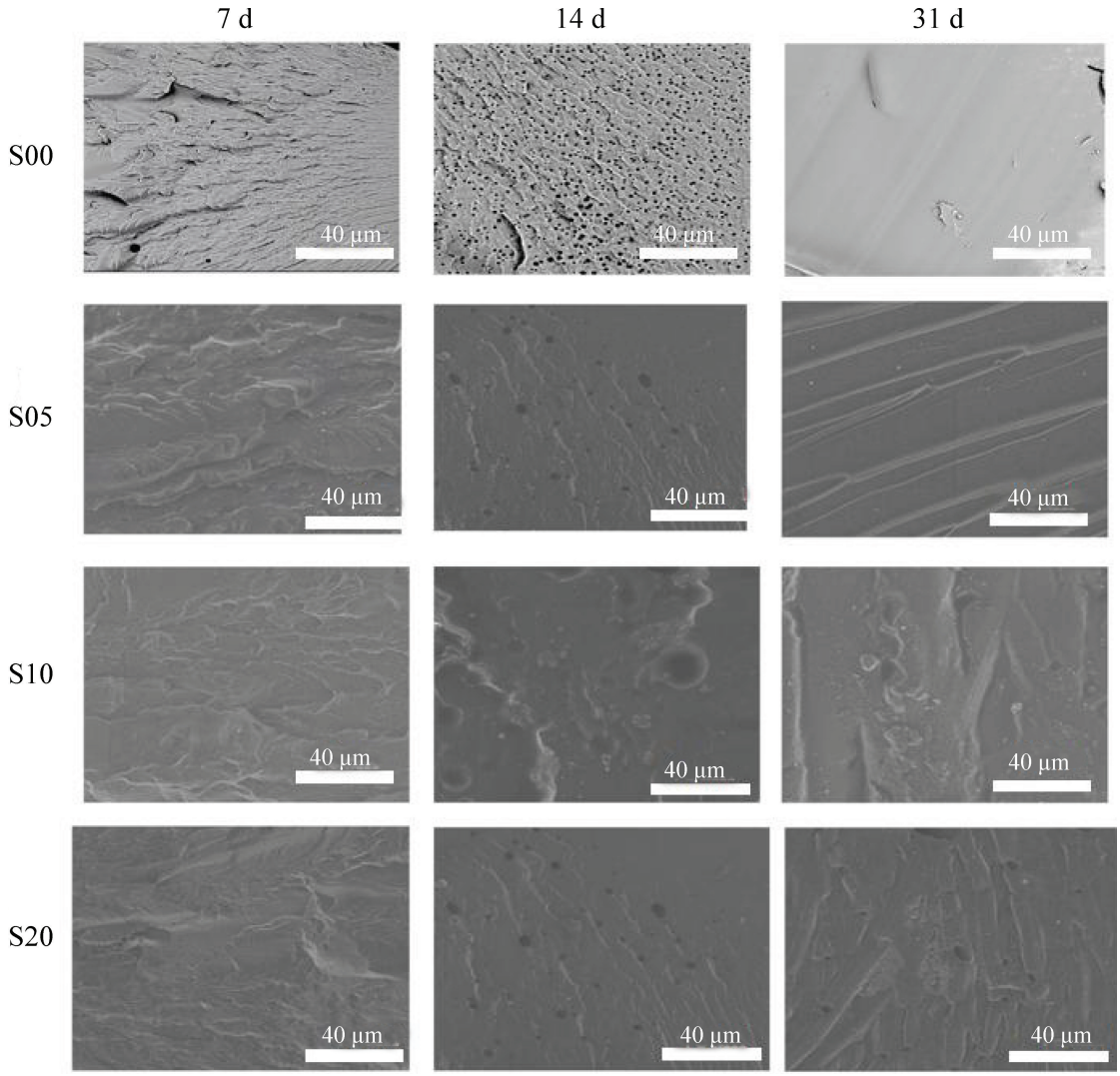


Fig. 7 Surface morphology of S00, S05, S10, and S20 after 7 d, 14 d and 31 d of in vitro degradation

链段之间出现了缠结、交联,表面的孔隙减少,有力地阻碍了水分子浸入材料内部,延缓了材料力学性能的丧失,这有利于改善纯材料降解速度过快的这一缺陷。因此,复合材料有用作短期植入输尿管支架的应用潜力。

2.3.6 *表面形貌*:使用扫描电子显微镜来表征 S00,S05,S10 和 S20 在 7 d,14 d 和 31 d 时降解过程中的表面形态。如 Fig.7 所示,在降解的初始阶段,4 种材料样条的表面均显示出光滑的层叠结构,没有明显的差异。随着降解的发生,聚合物链段逐渐水解,此时以聚乙醇酸链段的迅速降解为主,共聚物链段被破坏。随着降解时间的延长,共聚物链降解生成的小分子聚乙醇酸反过来进一步加快了材料的降解速率,起到自催化的作用。此时材料表面裂纹和洞穴的数量逐渐增加。如 Fig.7 中 S00 的 7 d 和 14 d 图所示,在降解初期,材料表面聚乙醇酸发生快速崩解,材料表面均显示出孔洞。随着降解的发生,聚己内酯逐渐暴露,显示出部分皴裂的光滑表面,值得注意的是,此时已经丧失了大部分力学性能。如 Fig.7 中 14 d 和 31 d 所示,相比于 S00,其他 3 种复合材料的表面裂口、孔洞较小,复合材料在聚环氧乙烷的诱导纤维化作用下一定程度上抵抗了水浸入聚合物内部的无定形区域,这有助于削弱聚酯的水解,从而使其力学性能得到更长时间的保持。

2.4　pH 的影响

尿路结石和尿路炎症感染密切相关,他们都会严重影响患者健康。正常人体尿液的 pH 值在 5.5~6.5 范围内,而尿液的 pH 值变化会引起尿路病原体的产生、引发肾结石[13]。因此,在设计生物可降解支架时应考虑尿液 pH 值对支架的影响,因为材料的降解产物会影响尿液的 pH 值。有研究显示,鸟粪石(磷酸铵镁)、草酸钙等金属无机盐在 5.8~6.0 的 pH 值范围内可溶,这属于正常尿液 pH 值范围。然而,当 pH 值升高到 7.2 时,这些金属无机物开始沉淀,累积在支架后会形成结壳而导致细菌感染。尿液 pH 值的增加还有可能是由于某些细菌如克雷白杆菌、变形杆菌、铜绿假单胞菌和葡萄球菌等产生的尿素酶或植入的输尿管支架上产生了生物膜引起的。因此,考察支架材料对模拟尿液 pH 值的影响是必要的。

如 Fig.8(b)所示,4 组材料在降解前一直保持 5.50 的 pH 值(略高于原始模拟溶液的 pH 值 5.30),第 12 d 降解产物显示出轻微的 pH 值上升,这是因为聚酯类材料在水解过程中会生成羧酸盐(强碱弱酸盐),同时模拟尿液中的金属离子大量沉积形成金属无机盐。这些盐的大量产生会破坏原溶液的缓冲体系,导致 pH 值升高。此时 4 种材料的 pH 值分别达到了 5.8,6.0,6.2 和 6.2,这仍在正常尿液 pH 值范围内。因此,支架不会引起尿液 pH 值的变化,降低了支架发生结壳、引发细菌感染的可能性。

2.5　体外细胞生物相容性

对于植入型生物医用材料而言,生物相容性对于其在人体内长期功能的维持至关重要,是临床应用时主要关注的焦点[14]。近年来,众多合成和天然聚合物应用于输尿管支架的设计与制造。而对于需要植入人体的生物医用材料来说,在人体内的安全性是首先要考虑的因素[15]。因此,解决生物相容性问题以确保支架的临床安全使用变得尤为关键。聚乙醇酸、聚己内酯等材料被广泛认为是安全且具有良好的生物相容性;尽管如此,在材料设计中仍需进行生物相容性测试来评估这些材料的特性。

本文对 4 种复合材料的细胞毒性和生物相容性进行了评估。因该材料的应用目标是作为输尿管支架,因此选择可分化的 293T(肾上皮细胞,分布于肾小管)细胞系作为测试对象。在实验的第 0 h,12 h,24 h 和 48 h,记录了 293T 细胞系的细胞活力。通过使用复合材料浸提物进行细胞培养,并利用 CCK-8 方法来确定细胞毒性。如 Fig.8(c)所示,从第 0 h 到第 48 h,细胞活力均超过 90%,并且显示出一定的增殖趋势。通过荧光显微镜观察了 24 h 及 48 h 的细胞生长情况,如 Fig.8(d)所示,结果显示,各组培养的细胞活性良好,表明所有支架配方均具有良好的生物相容性,并且对细胞无毒性效应。

2.6　材料抑菌性能

输尿管支架植入人体后,常会出现细菌附着和结壳等现象。细菌附着于支架表面后,会分泌细胞外基质包裹自身,形成生物膜。生物膜的形成往往会导致支架材料加速降解和支架整体失效[16,17]。因此,在本文中,考察了复合材料对大肠杆菌的抑制效果。如 Fig.8(e)所示,材料浸提片周围出现抑菌环,

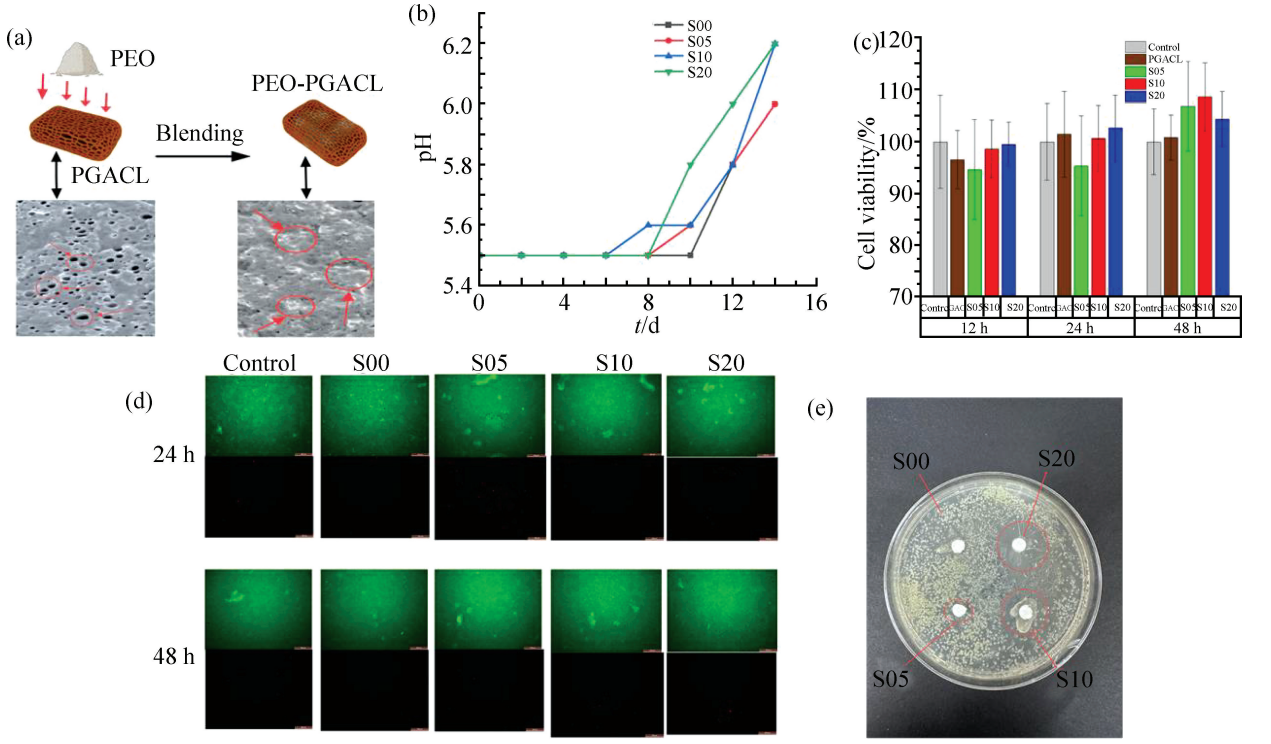


Fig. 8 (a) Surface pores of polymer materials "filled" with polyethylene oxide of smaller molecular weight; (b) pH change during the degradation process of composite materials; (c) cell viability; (d) fluorescence microscope images; (e) antibacterial effect of composite materials on Escherichia coli

表明复合材料对大肠杆菌具有一定的抑制作用,其中抑菌环的大小顺序为 S20>S10>S05>S00,这表明在保持生物相容性的前提下,复合一定量的聚环氧乙烷能够赋予材料一定的抑菌性能,其原因是聚环氧乙烷具有一定的成膜性,与基体材料复合后能够在表面形成一层亲水性的薄膜,从而减少细菌附着;同时其分子链中存在大量醚键,在尿液的环境中能够释放一定的活性氧起到灭菌的作用。这显示出了复合材料在输尿管支架材料应用上的巨大潜力。

3 结论

在本文中,制备了不同比例的可生物降解且生物相容的 PEO/PGACL 复合材料。成功地评估了复合材料作为输尿管支架的力学性能、降解特性和生物相容性。得益于聚环氧乙烷的引入,PEO/PGACL 复合材料的力学性能和抗降解能力得到了显著提升。此外,PEO/PGACL 复合材料在体外对大肠杆菌展现出了良好的抑菌效果。同时,通过体外细胞培养实验,验证了 PEO/PGACL 复合材料具有良好的生物相容性。此外,在支架降解过程中,直至支架完全降解,模拟尿液的 pH 值未出现明显变化,这说明复合材料的降解不会对尿液的 pH 值产生明显影响。结果表明,在整个研究过程中,PEO/PGACL 复合材料展现出了良好的性能,因此,这类聚合物材料在临床应用中具有巨大潜力,有望为可降解输尿管支架的研究及应用开辟新的窗口。

参考文献:

[1] Fu X, Ma L, Chen L, *et al*. Study on blending modification of bisphenol a epoxy[J]. Polymers, 2023, 15: 3263.

[2] Park J H, Park S H, Park J Y, *et al*. Preparation and characterization of biodegradable and hemocompatible copolymers[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 146: 104373.

[3] Wang Y C, Ren X H, Ji C J, *et al*. A modified biodegradable mesh ureteral stent for treating ureteral stricture disease[J]. Acta Biomaterialia, 2023, 155: 347-358.

[4] Gu L L, Nessim E E, Li T Q, *et al*. Toughening poly(lactic acid) with poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers[J]. Polymer, 2018, 156: 261-269.

[5] Chang L F, Zhou Y G, Ning Y, *et al*. Toughening effect of physically blended polyethylene oxide on polyglycolic acid[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 28: 2125-2136.

[6] Ning Y, Wang W Y, Zhou Y G. *et al*. Acceleration effects of residual monomers on the degradation of poly(glycolic acids)[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29: 3054-3067.

[7] Selepe C T, Dhlamini K S, Tshweu L, *et al*. Development and evaluation of poly(lactic-co-glycolic acid) encapsulated betulinic acid nanocarrier for improved anti-tumor efficacy[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2025, 310: 2570004.

[8] Kausar A, Ahmad I. Versatile shape memory nanocomposites: technological platform for biomedical applications[M]// Kausar A. Shape memory polymer-derived nanocomposites. Elsevier, 2024: 237-254.

[9] Xing J F, He L, Jiang T H. Effect of hardness on the foaming behavior, surface quality, and mechanical properties of thermoplastic polyurethane foams by chemical foaming injection molding[J]. Polymer Engineering & Science, 2024, 64: 5929-5939.

[10] Guo Y T, Chen Y J, Yu Q L, *et al*. Ultra-tough and stress-free two-way shape memory polyurethane induced by polymer segment “spring”[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 470: 144212.

[11] Xu P W, Tan S, Niu D Y, *et al*. Effect of temperatures on stress-induced structural evolution and mechanical behaviors of polyglycolic acid/polycaprolactone blends[J]. Polymer, 2023, 283: 126239.

[12] Banu N, Banu Y, Sakai M, *et al*. Biodegradable polymers in chondrogenesis of human articular chondrocytes[J]. Journal of Artificial Organs, 2005, 8: 184-191.

[13] González G A M, Cruz R, Rosales I R, *et al*. In vitro and in vivo evaluation of a polycaprolactone (PCL)/polylactic-co-glycolic acid (PLGA) (80: 20) scaffold for improved treatment of chondral (cartilage) injuries[J]. Polymers 2023, 15, 2324.

[14] Yang Y, Jia Y, Zhao Y, *et al*. Recent developments in functional organic polymer coatings for biomedical applications in implanted devices[J]. Friction, 2024, 12: 2399-2440.

[15] 祝博文, 吴赟, 龙柱, 等. 聚氨酯/聚乙烯胺复合胶体在纤维素纤维材料的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(10): 57-65.
Zhu B W, Wu Y, Long Z, *et al*. Application of polyurethane/polyethylene amine composite colloid in cellulose fiber materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(10): 57-65.

[16] 杜佳慧, 孙滔, 郭久实, 等. PLBI/PDBI 薄膜的立构复合结晶对其热学性能、力学性能和阻隔性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(1): 61-69.
Du J H, Sun T, Guo J S, *et al*. Influence of stereocomplex crystallization on thermal, mechanical and barrier properties of PLBI/PDBI films[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(1): 61-69.

[17] 高敏, 程春祖, 徐中凯, 等. 氧化锌/Lyocell 复合纤维的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(8): 39-49.
Gao M, Cheng C Z, Xu Z K, *et al*. Preparation and properties of zinc oxide/lyocell composite fibers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(8): 39-49.

Performance and Applications of Poly(ethylene oxide) Composite Poly(glycolic acid co-polycaprolactone) Materials as Ureteral Stents

Qiuhao Sun[1,2], Shibo Luo[1,2], Long Chen[1], Dongliang Chen[1,2], Chengdong Xiong[1,2], Hechun Chen[1,2]

(*1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610200, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

ABSTRACT: Ureteral stents are indispensable medical devices for the treatment of various urinary system diseases. However, traditional ureteral stents are often made of non-degradable polyurethane silicone rubber or metal materials, which can cause additional harm to patients during implantation and removal. This study aims to address the issues of non-degradability and poor biocompatibility of traditional ureteral stents. Polyglycolic acid co-polycaprolactone is a fully degradable biomedical elastomeric material that shows great promise in the field of degradable ureteral stents. By compounding hydrophilic polyethylene oxide (PEO) with poly(glycolic acid co-polycaprolactone) (PGACL) material, this paper aims to enhance the hydrophilicity and mechanical properties of the copolymer material, thereby endowing the stents with excellent mechanical properties to meet clinical needs. Through contact angle measurement, universal material testing machine, scanning electron microscope (SEM), simulated urine degradation experiments, and in vitro cell culture, the mechanical properties, hydrophilicity, degradation behavior, and biocompatibility of the newly developed ureteral stents were comprehensively evaluated. The results show that compounding 10% polyethylene oxide can significantly improve the mechanical properties of the matrix material (tensile strength up to 22 MPa, elongation at break up to 1300%), increase the hydrophilicity of the raw material, while improving the degradation performance, exhibits outstanding biocompatibility. After processing into a stent, it can meet the needs of clinical use. Therefore, the fully biodegradable ureteral stents have great potential in the field of urological medical devices and are expected to become an ideal therapeutic option for implanted stents.

Keywords: ureteral stent; biocompatibility; hydrophilicity; mechanical properties; biodegradability