

聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物水凝胶的制备及表征*

史林峰

Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol-g-acrylamide) hydrogel

Shi Lin-feng

Abstract

BACKGROUND: Cross-linking gels are prepared by interpenetrating networking, which are formed by polymeric chains. But hydrogel, got in this way, cannot be good at their properties of physics and transmittance.

OBJECTIVE: To prepare poly(vinyl alcohol-g-acrylamide) hydrogel (PVA-g-PAM) via radical copolymerization.

METHODS: We carried out the graft polymerization of acrylamide (AM) onto poly(vinyl alcohol) (PVA), which was to be the backbone. Factors affecting the grafting yield, such as temperature, time, monomer ratio, and initiator dose, were investigated. The chemical structure of grafted copolymers was verified with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

RESULTS AND DISCUSSION: We got the way, most efficient, according to the graft copolymerization: the initiator concentration was 0.04 mol/L, ratio of AM/PVA (hydroxyl) was 6/1, temperature was 40 °C, and reaction time was 4 hours. It was confirmed that the copolymerization of PVA and AM happened by FTIR; and the PVA-g-PAM hydrogel exhibited obvious thermal sensitivity, which was observed from the swelling ratio.

Shi LF. Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol-g-acrylamide) hydrogel. Zhongguo Zuzhi Gongcheng Yanjiu. 2012;16(21): 3919-3923. [http://www.crter.cn http://en.zglckf.com]

School of Polymer,
Wangjiang Campus
of Sichuan University,
Chengdu 610064,
Sichuan Province,
China

Shi Lin-feng★,
Studying for master's
degree, School of
Polymer, Wangjiang
Campus of Sichuan
University, Chengdu
610064, Sichuan
Province, China
shijiazhiuechang@
163.com

Received: 2012-02-23
Accepted: 2012-03-14

摘要

背景: 交联水凝胶主要是使大分子链形成网状结构, 网固交联基质, 这样所得的水凝胶力学性能和透明性相对较差。

目的: 采用自由基聚合机制制备聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物水凝胶。

方法: 以聚乙烯醇分子作为主链, 聚乙烯醇分子中羟基为接枝点, 共价接入丙烯酰胺单体。考察反应温度、时间、单体用量和引发剂用量对产物接枝率的影响, 通过红外光谱表征聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物共聚物的化学结构。

结果与结论: 接枝聚合反应最佳反应条件: 引发剂浓度 0.04 mol/L、丙烯酰胺/聚乙烯醇(侧羟基)摩尔比 6 : 1、在 40 °C 条件下反应 4 h。经过 FTIR 分析, 确认丙烯酰胺与聚乙烯醇发生了聚合反应; 经过平衡溶胀测试, 分析了接枝聚合物与聚乙烯醇的溶胀率随温度的变化关系, 进一步证实了接枝聚合反应的发生, 验证了接枝聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物具有明显的温敏性能。

关键词: 聚乙烯醇; 丙烯酰胺; 共聚物; 温敏性; 水凝胶
doi:10.3969/j.issn.1673-8225.2012.21.028

史林峰. 聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物水凝胶的制备及表征[J]. 中国组织工程研究, 2012, 16(21):3919-3923.
[http://www.crter.org http://cn.zglckf.com]

0 引言

环境敏感性智能水凝胶在药用释放系统、环保化工材料、仿生材料、伤口敷料等方面都有广泛的应用前景^[1-3]。聚乙烯醇作为一种易得的生物相容性聚合物^[4], 同时具有化学稳定性, 被广泛研究, 制备成对环境敏感的智能水凝胶^[5-6]。聚乙烯醇水凝胶改性主要包括对聚乙烯醇进行交联和接枝共聚。交联方案包括物理交联、化学交联、辐射交联^[7], 交联可以通过其他分子调控, 改进聚乙烯醇分子链的缺点, 扩大聚乙烯醇水凝胶的应用范围。将具有温度敏感性的聚合物氮异丙基丙烯酰胺或者聚丙烯酸与聚乙烯醇交联, 制备出互传网络结构的水凝胶, 即具有温度敏感性^[8-10]。同样科研人员将具有环境敏感的其他材料与聚乙烯醇进行交联, 可以

得到不同敏感性的水凝胶, 如pH敏感^[11-13]、电场敏感等^[14-16]。

然而交联水凝胶主要是使大分子链形成网状结构, 网固交联基质, 这样所得的水凝胶力学性能和透明性相对较差。Xiao等^[17]将壳聚糖与聚乙烯醇进行接枝共聚, 得到具有良好生物相容性、并可生物降解的pH敏感水凝胶, 其具有良好的机械性能^[18]。

Sanli等^[19]提出了利用苯酚充当加速剂, 制备出聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝并应用于药物缓释。Sanli将所得接枝共聚物与海藻酸钠交联复合做成微球, 包裹模拟药物双氯芬酸钠进行药物释放试验。研究发现较高pH值下双氯芬酸钠的释放比低pH值要高, 这一情况意味着这一释放系统比较适合大肠精确药物传送; 微球中双氯芬酸钠的释放会随着聚乙烯醇上丙烯酰胺接枝量的增多而增加, 也会随着紫外照射时间、

四川大学望江校区
高分子学院, 四川
省成都市
610064

史林峰★, 男,
1987年生, 河南
省周口市人, 汉族,
四川大学在读硕士,
主要从事生物医用高
分子材料研究。
shijiazhijuechang
@163.com

中图分类号: R318
文献标识码: B
文章编号: 1673-8225
(2012)21-03919-05

收稿日期: 2012-02-23
修回日期: 2012-03-14
(20120213023/GW W)

聚乙烯醇/海藻酸钠比例和药物/大分子比例等各项数据的增加而减少。

Wang等^[20]将4-乙基吡啶接枝到聚乙烯醇主链上, 然后将接枝聚合物吸附在聚丙烯无纺布膜表面及气孔壁上, 以增强基膜的亲水性和抗病毒性。研究发现, 通过对聚丙烯无纺布膜进行吸附改性以后, 其物理和化学性能都发生了重要改变。结果显示, 经过聚乙烯醇-g-4-乙基吡啶改性的膜具有亲水性和优良的抗污浊能力; 其抗病毒性能也大大提高, 几乎没有病毒可以黏附在聚乙烯醇-g-4-乙基吡啶改性过的无纺布膜上。然而聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物的自由基接枝聚合相关研究还欠缺, 且多用Ce(IV)盐作为引发剂^[21-22]。

本文采用自由基聚合机制制备聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物。将聚乙烯醇作为主体材料, 丙烯酰胺作为接枝单体, 过硫酸钾作为引发剂, 并实施交联得到聚乙烯醇的接枝温敏性产物, 考查反应时间、反应温度、单体浓度、引发剂浓度等条件对产物接枝率的影响; 探索最佳反应条件。通过红外光谱表征产物的化学结构; 并做了溶胀性实验, 以利于医药释放领域。

1 材料和方法

设计: 单一样本观察实验。

时间及地点: 于2010-10/2012-01在四川大学高分子学院完成。

材料:

原料: 聚乙烯醇(17-88), 醇解度88%, 四川维尼纶厂; 丙烯酰胺, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 过硫酸钾, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 其他试剂皆为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂。

实验方法: 首先, 将聚乙烯醇和丙烯酰胺均配制成质量分数10%的水溶液。将一定量10%的聚乙烯醇溶液置于150 mL三口烧瓶中, 加入引发剂K₂S₂O₈, 开启搅拌和加热, 使引发剂在溶液中充分溶解; 而后, 再用恒压滴液漏斗滴加10%丙烯酰胺水溶液; 反应在恒温体系中进行, 滴加丙烯酰胺水溶液的时间大概为反应时间的一半。

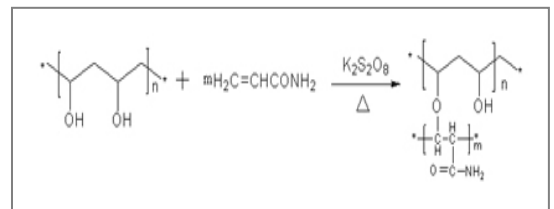
反应结束后, 将体系用丙酮洗涤, 以除去体系中未反应的小分子; 抽滤后取有机固相, 55 °C条件下恒温烘干至恒质量; 再用二甲基亚砜洗涤, 以除去有机相中的丙烯酰胺均聚物;

抽滤取滤液, 再用丙酮对滤液进行洗涤, 沉淀出纯净的产物聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物; 抽滤, 将所得在55 °C下恒温烘干。

接枝率按照以下公式计算^[23]:

$$\text{接枝百分率 } FG = \frac{(W_1 - W_0)}{W_0} \times 100\%$$

相关反应式如下:



一定条件下, 引发剂K₂S₂O₈的作用使得聚乙烯醇侧羟基上的氢脱落, 形成活性中心, 在活性中心引发丙烯酰胺的聚合; 但是因为位阻以及原料活性问题, 只有部分侧羟基能参加反应。

考察各种因素对接枝聚合的影响: 以反应温度, 反应时间, 引发剂浓度, 引发剂/单体比例等因素为标准, 考察这几个因素对接枝聚合反应的影响, 一方面探索聚合机制, 同时也探索出聚合反应的最佳反应条件。

傅里叶变换红外光谱FTIR表征: 将上述所得纯净产物聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物, 聚乙烯醇分别配置成7%的水溶液, 静置脱泡, 然后流延成膜, 大概10 μm的薄膜, 用FTIR来表征其结构。

平衡溶胀度测试: 热力学上认为^[24]: 凝胶平衡溶胀过程是指处于溶剂中的高分子凝胶因受到一对相反作用力-凝胶与溶剂的混合热动力和凝胶内大分子链的收缩力-的作用, 从而使凝胶在溶剂中处于一种热力学平衡状态。而对大分子凝胶平衡溶胀度的测定, 则是体现凝胶结构特征的理想方便方式。

对实验所得聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物, 聚乙烯醇分别溶于去离子水, 配制成7%的溶液, 先在80 °C下溶解, 再在-20 °C条件下冷冻3 h, 最后在室温条件下解冻6 h, 整个过程重复二三遍, 最后测试其平衡溶胀度, 按照如下公式进行:

$$SR = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100\%$$

式中: SR为平衡溶胀度(%); W_s为在溶液

中达到平衡溶胀状态的质量(g); W_d 为干燥样品的质量(g)。

2 结果

2.1 引发剂浓度对接枝聚合反应的影响 见图1。

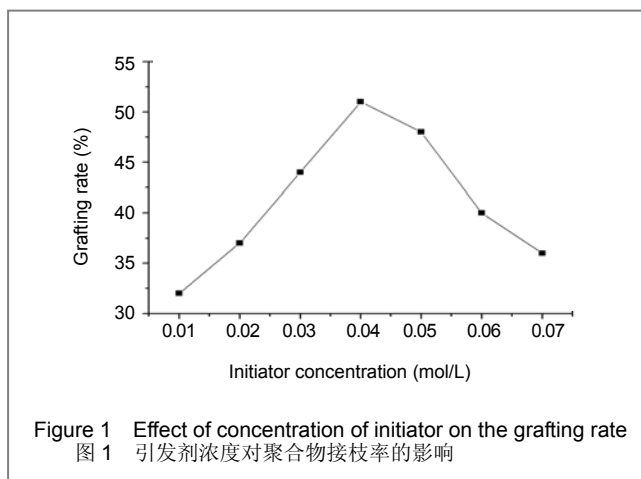
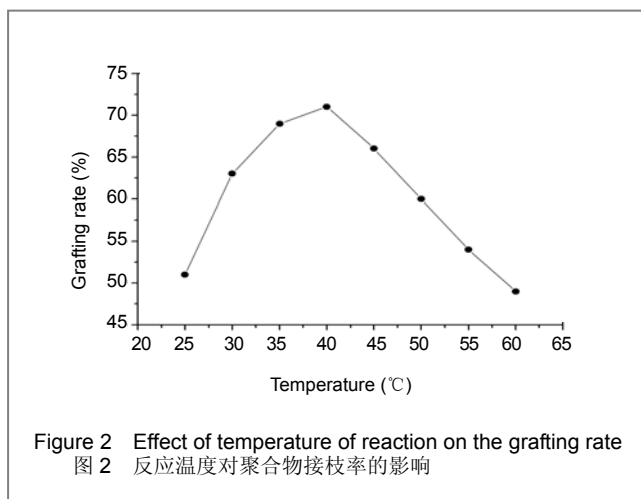


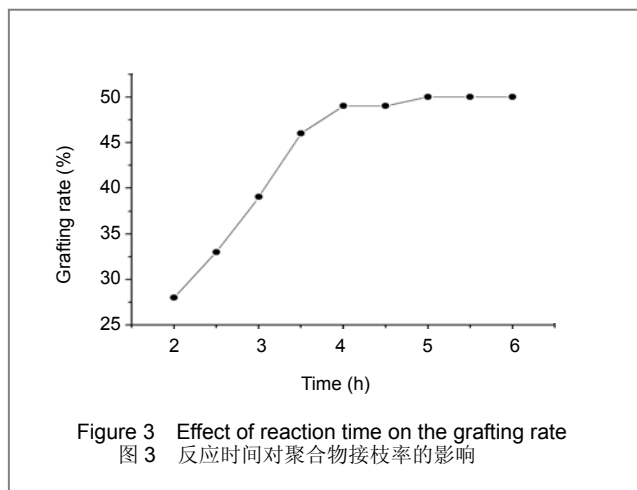
图1表明, 接枝率初始随着引发剂物质浓度的增加而增加, 这是因为体系自由基数量的增加引起的, 初期引发剂浓度的增加满足大量侧基进行接枝反应的需求; 当达到一定值(0.04 mol/L)时, 自由基数量的增加同时导致双键终止, 促使体系中进行更多接枝单体的均聚反应, 产生更多的丙烯酰胺的均聚物, 而接枝率会有所下降。

2.2 反应温度对接枝聚合反应的影响 见图2。



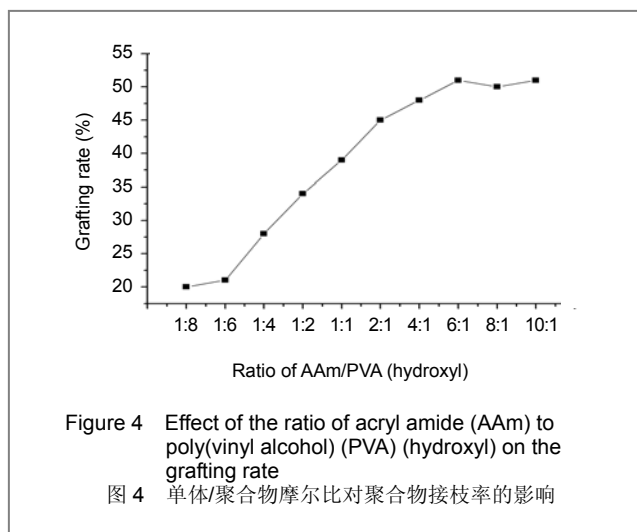
由图2可以看出, 随着反应温度的升高, 体系中引发剂的活性增加, 所以开始随着反应温度的升高, 聚合反应的接枝率也有所上升; 当温度达到40 °C时, 单体(丙烯酰胺)自聚的速率将显著增加, 同时, 大分子链终止反应速率增加, 使得接枝率随温度升高而下降。

2.3 反应时间对聚合反应接枝率的影响 见图3。



由图3可得, 随着反应时间的延长, 接枝率有所增加, 这是因为随反应时间的延长, 自由基个数也随之增加, 丙烯酰胺与聚乙烯醇大分子活性点接触时间长, 接枝率并随之升高; 但是反应时间达到4 h后, 接枝率的增加导致的位阻效应, 使得单体很难靠近聚乙烯醇活性中心, 这些限制条件导致继续延长反应时间不会增加单体(丙烯酰胺)的接枝率。

2.4 丙烯酰胺/聚乙烯醇当量比对接枝率的影响 见图4。



对于进行接枝反应的两样原料来说, 丙烯酰胺的摩尔当量要远大于聚乙烯醇侧基-OH, 这样才能使得丙烯酰胺在大分子链上充分接枝。由图4可见, 当丙烯酰胺与聚乙烯醇侧基-OH的摩尔比超过6:1以后, 再增加丙烯酰胺的用量, 聚合反应接枝率已经无明显增加。这是因为在接枝聚合反应中, 初始逐步增加接枝单体的量, 体系中能与大分子链活性中心接触的单体就多, 这样接枝率就会随着接枝单体的量的增加而升高; 而当接枝单体的量达到一定值时, 活性中心周围的接枝单体已经饱和, 在当前条件下, 单纯增加接枝单体的比例, 已经不能再有效提高聚合物的接枝率。

2.5 聚合物结构表征及性能测试

FTIR分析聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物结构: 图5给出了聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物和聚乙烯醇的红外光谱图, 显示出聚乙烯醇链节单元与丙烯酰胺单元的特征吸收峰。3 340 cm^{-1} 处的峰为羟基的特征吸收峰; 2 942 cm^{-1} 处的峰则为次甲基CH的伸缩振动吸收峰; 1 665 cm^{-1} 处和1 612 cm^{-1} 处分别为酰胺C=O和N-H键的吸收峰。纯聚乙烯醇在此处只有水解醋酸酯时产生的羧酸盐的弱吸收峰。结果表明, 丙烯酰胺确实与聚乙烯醇发生了接枝聚合反应。

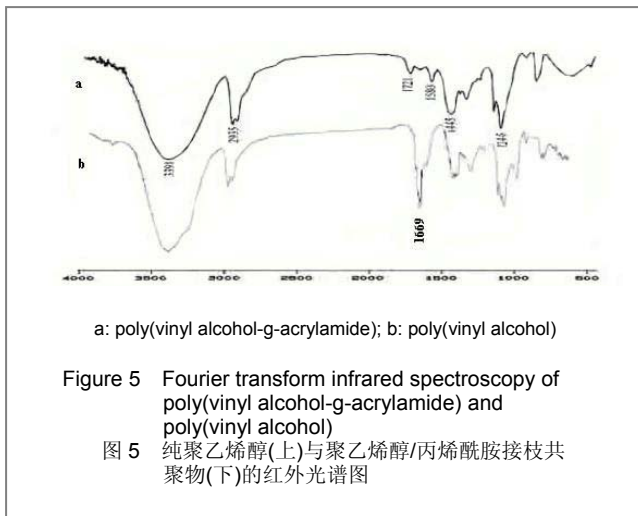


Figure 5 Fourier transform infrared spectroscopy of poly(vinyl alcohol-g-acrylamide) and poly(vinyl alcohol)
图5 纯聚乙烯醇(上)与聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物(下)的红外光谱图

平衡溶胀性能测试: 由图6可知, 温度在10~21 $^{\circ}\text{C}$ 时, 聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物凝胶的溶胀率比纯聚乙烯醇溶胀率明显要高, 而且溶胀率随着温度的升高也会有所升高; 21~37 $^{\circ}\text{C}$ 时, 虽然聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物凝胶的溶胀率仍要明显高于纯聚乙烯醇, 但是随着温度的升高, 前者的溶胀率已经在降低了, 而纯聚乙烯醇溶胀率仍然升高; 37 $^{\circ}\text{C}$ 以上时, 二者溶胀率逐渐靠近。这切实证明了具有温敏效应的丙烯酰胺单体接枝到了聚乙烯醇大分子链上。

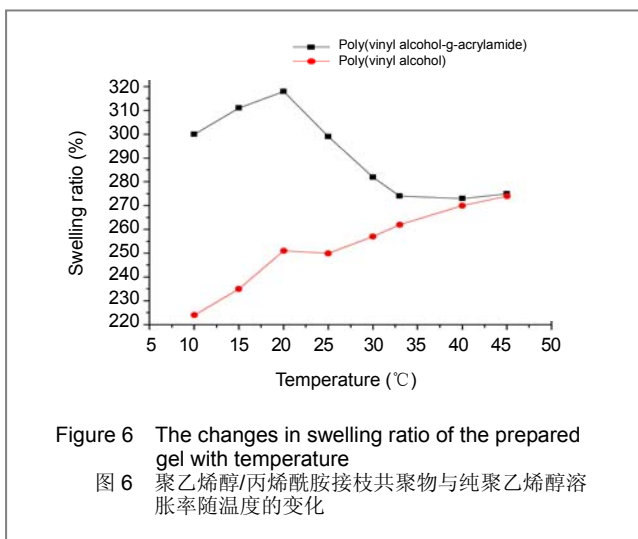


Figure 6 The changes in swelling ratio of the prepared gel with temperature
图6 聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝共聚物与纯聚乙烯醇溶胀率随温度的变化

3 结论

通过单因素分析了反应时间、反应温度、引发剂浓度、单体比例等因素对聚乙烯醇/丙烯酰胺接枝聚合反应的影响; 并且得到了最佳反应条件: 引发剂浓度 0.04 mol/L、丙烯酰胺/聚乙烯醇(侧羟基)摩尔比6:1、在40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应4 h; 经过FTIR分析, 确认丙烯酰胺确实与聚乙烯醇发生了聚合反应; 经过平衡溶胀测试, 分析了接枝聚合物与聚乙烯醇的溶胀率随温度的变化关系, 进一步证实了接枝聚合反应的发生。

致谢: 感谢课题组王圣洁, 刘丽英师姐对实验准备工作及后期数据处理的帮助。

4 参考文献

- Meng LS, Zhan XH, Yao XJ, et al. Huaxue Jishu yu Kaifa. 2010; 39(8):10-14. 孟立山, 詹秀环, 姚新建, 等. 聚乙烯醇水凝胶的制备及其溶胀性能[J]. 化工技术与开发, 2010, 39(8):10-14.
- Jin XC, Huang YM, Liu HL. Electrically induced gel-sol transition of poly(vinyl alcohol)/poly(acrylamide) semi-interpenetrated hydrogels. Chin Chem Lett. 2009; 30(3):366-369.
- Kim JO, Park JK, Kim JH, et al. Development of poly(vinyl alcohol) sodium alginate gel matrix-based wound dressing system containing nitrofurazone. In J Pharm. 2008; 359(1-2):79-86.
- Cui Y, Wei Q, Park H, et al. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. Science. 2001; 293:1289-1299.
- Yao XJ, Chen K, Huo JJ. Hebei Huagong. 2008; 31(9):7-8. 姚新建, 陈康, 霍俊杰. 丙烯酸水凝胶的制备及pH敏感性研究[J]. 河北化工, 2008, 31(9):7-8.
- Sun H, Lin JM, Tang QW, et al. Huaqiao Daxue Xuebao. 2009; 30(1):30-39. 孙慧, 林建明, 唐群委, 等. 聚丙烯酸盐/淀粉半互穿网络水凝胶的两步水溶液合成及性能表征[J]. 华侨大学学报:自然科学版, 2009, 30(1):30-39.
- Cui FX, Nianjie. 2010; 31(5):64-68. 崔福兴. PVA水凝胶的制备及在生物医学工程中的应用[J]. 粘接, 2010, 31(5):64-68.
- Park SJ, Kim SI, Kim SJ. Synthesis and characteristics of interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and poly(N-isopropylacrylamide). React Funct Polym. 2003; 55(1):61-67.
- Zhang XZ, Zhuo RX. Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao. 2001; 21(11):1776-1778. 张先正, 卓仁禧. 温度敏感聚N-异丙基丙烯酰胺聚乙醇水凝胶的制备及性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 21(11):1776-1778.
- Li HD, Cheng FM, Xiao J. Changchun Gongye Daxue Xuebao. 2006; 27(3):188-191. 李海东, 程凤梅, 肖静. 医用聚乙醇水凝胶的制备及性能[J]. 长春工业大学学报:自然科学版, 2006, 27(3):188-191.
- Yang LM, Wang S, Chen J, et al. Huaxue Yanjiu. 2006; 17(1):61-64. 杨黎明, 王胜, 陈捷, 等. 聚乙烯醇/羧甲基壳聚糖共混水凝胶的辐射合成及性能[J]. 化学研究, 2006, 17(1):61-64.
- Yang LM, Wang S, Chen J, et al. Huaxue Shijie. 2006; 61(3):149-152. 杨黎明, 王胜, 陈捷, 等. 温度及pH敏感性聚乙醇/羧甲基壳聚糖水凝胶的制备与性能研究[J]. 化学世界, 2006, 61(3):149-152.
- Gao YK. Xiamen Huaqiao Daxue. 2006:51-64. 高永康. 功能性PVA复合水凝胶的制备与性能研究[D]. 厦门: 华侨大学, 2006:51-64.
- Kim SJ, Yoon SG, Lee YM, et al. Electrical sensitive behavior of poly(vinyl alcohol)/poly(diallyl dimethylammonium chloride) IPN hydrogel. Sens Actuators B. 2003; 88(3):286-291.
- Li RX, Zhang XZ, Zhao JS, et al. Gaofenzi Cailiao Kexue yu Gongcheng. 2003; 19(6):160-163. 李瑞欣, 张西正, 赵家森, 等. 聚乙烯醇/海藻酸钠复合水凝胶的制备及电场响应性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(6):160-163.
- Bai YP, Chen Y, Yang RJ, et al. Gaofenzi Cailiao Kexue yu Gongcheng. 2002; 18(2):74-77. 白渝平, 陈莹, 杨荣杰, 等. 聚乙烯醇/聚丙烯酸水凝胶的电刺激响应性研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2):74-77.

- [17] Xiao C, Gao F, Gao Y. Controlled Preparation of Physically Crosslinked Chitosan-g-Poly(vinyl alcohol) Hydrogel. *J Appl Polym Sci.* 2010;117:2946-2950.
- [18] Lu JH, Gao BJ, Zhang GH. Gaofenzi Xuebao. 2009;1(6):540-545. 卢金华, 高保娇, 张国海. Ce(IV)盐引发丙烯酸酰胺在聚乙烯醇微球表面接枝聚合的研究[J]. 高分子学报, 2009, 1(6):540-545.
- [19] Sanli O, Ay N, Isiklan N. Release characteristics of diclofenac sodium from poly(vinyl alcohol)/sodium alginate and poly(vinyl alcohol)-grafted-poly(acrylamide)/sodium alginate blend beads. *Eur J Pharm Biopharm.* 2007;65:204-214.
- [20] Wang CC, Yang FL, Liu LF, et al. Hydrophilic and antibacterial properties of poly(vinyl alcohol)/4-vinylpyridine graft polymer modified polypropylene non-woven fabric membranes. *J Membr Sci.* 2009;345:223-232.
- [21] Chowdhury P, Pal CM. Graft copolymerization of methyl acrylate onto poly(vinyl alcohol) using Ce(IV) initiator. *Eur Polym J.* 1999;35:2207-2213.
- [22] Chowdhury P, Banerjee M. Graft polymerization of methyl methacrylate onto poly(vinyl alcohol) using Ce⁴⁺ initiator. *J Appl Polym Sci.* 1998;70:523-527.
- [23] Song RZ, Pan SH, Chen YF. *Guangzhou Huaxue.* 2001;26(1):31-36. 宋荣钊, 潘松汉, 陈玉放. 木薯淀粉与丙烯酸接枝共聚制备淀粉增稠剂[J]. 广州化学, 2001, 26(1):31-36.
- [24] Flory PJ, Rehner J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. II. Swelling. *J Chem Phys.* 1943;11:521-526.

来自本文课题的更多信息—

作者贡献: 史林峰进行实验设计、资料收集、成文和实验实施, 并对文章负责; 王圣洁负责实验评估及审核。

利益冲突: 课题未涉及任何厂家及相关雇主或其他经济组织直接或间接的经济或利益的赞助。

文章概要:

文章要点: 聚乙烯醇存在耐水性、耐热性差以及蠕变等缺点, 为了有效改善上述缺点, 使得聚乙烯醇材料具有更广的实用性, 研究人员通过接枝共聚方法接枝脂肪族聚酯, 或者依托聚乙烯醇链上的酯基或纯解后羟基的化学活性, 引入其他官能团, 得到其他以聚乙烯醇为主链的接枝共聚物。

关键信息: 以聚乙烯醇分子作为主链, 聚乙烯醇分子中羟基为接枝点, 共价接入丙烯酸酰胺单体。考察反应温度、时间、单体用量和引发剂用量对产物接枝率的影响, 通过红外光谱表征聚乙烯醇/丙烯酸酰胺接枝共聚物共聚物的化学结构。

本期专题: 纳米复合生物材料的表征②

5 胶原蛋白-硫酸肝素神经生物支架材料的制备

李晓龙(辽宁医学院显微镜中心实验室, 辽宁省锦州市 121000)

推荐理由: 近年来, 人们试图设计和制备大孔的、生物可降解的具有一定生物学活性, 能促进细胞增殖分化的神经组织工程支架材料。以冷冻干燥方法制备的聚乳酸支架材料已被证明可有效促进周围和中枢神经轴突的再生。但合成的多聚物在降解时往往产生酸性产物, 不利于神经的再生。细胞外基质具有细胞黏附、细胞间信号传递、迁移等功能。用细胞外基质制成的神经组织工程材料不仅具有良好的生物相容性及可降解性, 而且也有利于神经纤维的迁移和生长。

胶原蛋白作为天然的生物材料, 其本身无毒性, 可被细胞酶类识别、标记、降解, 并且降解产物可被机体吸收。有报道胶原-氨基聚糖作为神经组织工程材料基体植入周围神经组织节段性损伤处, 可以促进神经轴突修复再生, 缺点是缺乏一定的机械强度, 难于塑形, 支架材料在体内降解过快。

硫酸肝素是存在于细胞表面和细胞间质中的一系列蛋白聚糖, 是细胞外基质的重要组成部分。细胞基质中硫酸肝素可以快速、可逆结合碱性成纤维细胞生长因子, 而碱性成纤维细胞生长因子对神经细胞生长发育有着重要营养支持作用。因此, 在神经组织工程支架材料中引入硫酸肝素, 将可能在体富集损伤修复周围环境中的神经营养因子, 更好地保护和引导神经再生。此外, 硫酸肝素作为细胞外基质可以与胶原蛋白交联, 提高支架材料的机械强度, 而且, 由于交联后支架材料空间结构的改变,

改善了胶原材料原有的降解比较快的特性, 延长了降解时间, 在神经再生期间保持了一定的空间构型, 从而有利于神经的再生。以胶原蛋白复合硫酸肝素为原料, 经液氮冷冻干燥成型后, 其内部空间结构具有纵向平行排列的孔道系统。孔的大小可通过改变冷冻速率来改变, 孔的方向可由冷冻干燥中控制热梯度的几何方向来取向。

实验以胶原蛋白复合硫酸肝素为材料, 通过冷冻干燥技术来制备神经组织工程支架材料, 检测其组织相容性并用于修复神经损伤。

6 纤维蛋白胶和医用OB胶联合几丁聚糖-胶原导管修复面神经损伤

屈振宇(大连市口腔医院口腔颌面外科, 辽宁省大连市 116021)

推荐理由: 外周神经损伤的修复现今总体可分为两大类: 显微外科技术和神经导管技术。1880年, Gluck首次应用脱钙骨导管桥接神经缺损。此后神经导管技术发展缓慢, 且并不顺利, 至1976年此技术被认为是“一个完全的失败”。5年后, 经过Lundborg, Williams, Varon等不懈努力, 使用并完善硅胶管神经再生室, 不仅延长了可修复神经缺损的距离, 而且提高了神经再生的质量。此后人们选择不同的材料制成导管, 使用不同的方法改善再生内环境, 使神经导管技术迅速发展起来。显微外科技术修复外周神经损伤的两大手术原则, 即无损伤和无张力原则。原位神经吻合术作为评价其他神经损伤修复方法“金标准”, 被广泛的对比应用。但因为人们对周围神经再生机制研究仍不够明确, 所以神经损伤修复的效果在一定程度上仍不能满意。一方面, 现今的大量基础研究

其实就是组织工程神经的构建, 根据周围神经解剖结构特点, 分析神经再生微环境中各种细胞和分泌各种因子之间的相互作用关系, 重点研究许旺细胞的体外培养和植入, 制作一定长度的“人工神经”植入修复缺损, 努力提高再生神经质量和可修复缺损长度。另一方面, 在手术器械和手术方法上下功夫, 在自体神经移植修复的基础上, 利用更加精密的仪器、精细的器械、熟练的操作、无损伤的缝合甚至黏结来努力提高再生神经质量。

利用胶的黏性代替缝线缝合修复神经损伤, 充分满足显微外科修复的“无损伤”手术原则。纤维蛋白胶和医用OB胶均能用于周围神经损伤的修复, 效果肯定, 但两种胶体的结构组成和作用原理完全不同。实验联合应用几丁聚糖-胶原导管修复兔面神经的损伤, 旨在通过对比寻找一种更有利于临床应用的胶体。

7 胶原-壳聚糖支架材料与间充质干细胞的组织相容性

李晓龙(辽宁医学院显微镜中心实验室, 辽宁省锦州市 121000)

推荐理由: 骨髓间充质干细胞可作为神经组织工程的种子细胞。近年来一些研究发现胶原蛋白-壳聚糖复合支架材料成为较好的多孔支架材料, 具有以下特点: 多肽序列来自于自然界, 生物降解性好, 无毒副作用, 促进细胞贴壁, 易获取或人工设计。可作为神经组织工程的支架材料, 但相关细胞相容性研究较少。

实验将体外培养的骨髓间充质干细胞分别接种到自行设计构建的胶原蛋白-壳聚糖支架材料表面及多聚赖氨酸包被的盖玻片表面, 通过相差显微镜观察其生长及分化情况。

内容详见 http://www.crter.org/Html/2012_05_16/2_64025_2012_05_16_204302.html