

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.003

聚乳酸 / 纳米羟基磷灰石 / 脱胶蚕丝纤维 多孔支架的制备与性能

刘晓南¹, 张道海^{2,3}, 李刚³, 彭红英¹

(1. 贵州医科大学附属医院白云医院, 医院感染管理科, 贵阳 550014; 2. 贵州民族大学化学工程学院, 贵阳 550025;

3. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 以纳米羟基磷灰石 (nHA) 和聚乳酸 (PLA) 基体树脂为原料, 采用相分离方法制备 PLA/nHA 多孔支架, 并采用脱胶蚕丝纤维 (DSF) 对 PLA/nHA 多孔支架进行增强。扫描电子显微镜结果表明, 随着 nHA 含量的增加, nHA 在 PLA/nHA 多孔支架中的团聚程度增大; 压缩强度测试结果表明采用 DSF 对 PLA/nHA 多孔支架进行增强后, 可使 PLA/nHA/DSF 多孔支架获得较高的压缩强度; X 射线衍射结果表明加入 DSF 没有使 PLA/nHA/DSF 多孔支架产生新的结晶峰; 差示扫描量热结果表明依次加入 nHA 和 DSF, 多孔支架的结晶度呈现先降低后增加的趋势; 流变测试结果表明 PLA/nHA/DSF 多孔支架的复数黏度随着频率的增加而降低, 且其储能模量和损耗模量高于纯 PLA, 损耗因子低于纯 PLA。

关键词: 聚乳酸; 纳米羟基磷灰石; 脱胶蚕丝纤维; 多孔支架; 流变性能

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)12-0014-07

Preparation and Properties of PLA / nHA / DSF Porous Scaffolds

Liu Xiaonan¹, Zhang Daohai^{2,3}, Li Gang³, Peng Hongying¹

(1. Department of Hospital Infection Management, the Affiliated Baiyun Hospital of Guizhou Medical University, Guiyang 550014, China;

2. Institute of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

3. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract : The polylactic acid (PLA) / nano-hydroxyapatite (nHA) porous scaffolds were prepared based on PLA matrix and nHA filler by phase separation process, what's more, the PLA / nHA porous scaffolds were reinforced by degummed silk fiber (DSF). The SEM results show that the nHA tends to agglomerate into large particles in the PLA / nHA porous scaffolds with increasing nHA content. The compression strength test results show that the compression property of PLA / nHA / DSF porous scaffolds is better than that of PLA / nHA porous scaffolds. The XRD results show that PLA / nHA / DSF porous scaffolds don't have new crystallization peak after adding DSF. The DSC results show that the crystallinity of the porous scaffolds firstly increases and then decreases when the nHA and DSF is added in turn. The rheological test results show that the complex viscosity of PLA / nHA / DSF porous scaffolds decreases with the increase of frequency, the storage modulus and loss modulus of PLA / nHA / DSF porous scaffolds are higher than that of pure PLA and the loss factor is lower.

Keywords : polylactic acid ; nano-hydroxyapatite ; degummed silk fiber ; porous scaffold ; rheological property

骨组织工程支架通常用可生物降解聚合物和无机纳米粒子制备^[1]。可生物降解聚合物因其良好的生物相容性和可降解性而被用于组织工程^[2-3]。

可生物降解聚合物可以生物资源为原料制备, 因原料来源广泛且绿色环保从而成为一种有竞争力的产品^[4]。可生物降解聚合物聚乳酸 (PLA) 通常用作骨

基金项目: 贵州省优秀青年科技人才培养对象项目 (黔科合平台人才[2017]5623), 贵州省高层次人才培养—千层项目 (黔科合平台人才[2016]5630), 贵阳市白云区科技计划项目 (白科合同[2016]60号)

通讯作者: 张道海, 博士, 研究员, 主要从事高性能复合材料改性及应用 E-mail : zhangdaohai6235@163.com

收稿日期: 2019-10-08

引用格式: 刘晓南, 张道海, 李刚, 等. 聚乳酸 / 纳米羟基磷灰石 / 脱胶蚕丝纤维多孔支架的制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(12) : 14-20.

Liu Xiaonan, Zhang Daohai, Li Gang, et al. Preparation and properties of PLA / nHA / DSF porous scaffolds[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12) : 14-20.

组织工程材料的基体^[5]。由于 PLA 具有良好的生物活性和生物相容性,在人体内的降解产物是小分子物质,随着体循环可以从体内排除^[6]。虽然 PLA 具有优异的性能,但它的韧性较差,降解过程易引起局部炎症反应^[7]。这需要将以 PLA 为基体的支架进行改性,使得支架具有更优异的力学性能和生物活性以满足骨移植的条件^[8]。

笔者为了制备具有良好生物活性的组织工程支架,在支架制备过程中引入磷酸钙陶瓷。磷酸钙陶瓷包括纳米羟基磷灰石 (nHA) 和磷酸三钙 (TCP) 等,它们在组成上与骨组织相似^[9-11]。作为支架的一部分,磷酸钙陶瓷可以促进骨组织的自我修复^[12]。因此,磷酸钙纳米粒子通常用作可生物降解聚合物的填料,以提高 PLA 的生物活性^[13-14]。

笔者首先在实验中制备 PLA/nHA 多孔支架。由于骨组织工程对支架的性能具有较高的要求,因此,有必要进一步改善 PLA/nHA 多孔支架的性能。在支架的改性中,生物纤维通常用作支架的增强材料^[15]。脱胶蚕丝纤维 (DSF) 是一种生物纤维增强材料,其通过将蚕丝表面的丝胶去除而得到,而在去除丝胶时可暴露大量的活性反应性官能团,这些官能团可与基体中的官能团反应,因此 DSF 和基体之间的界面作用很强,并且有利于获得具有优异力学性能的支架^[16],同时,DSF 具有较高生物活性和安全性。因此,笔者将 DSF 用作 PLA/nHA 多孔支架的增强材料,研究了 PLA/DSF/nHA 复合材料的性能^[17-18]。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA : 4032D, 美国 Naturework 公司;

nHA : 纯度 97.5%, 平均粒径 20 nm, 麦克林化学试剂有限公司;

DSF : 脱胶率 20%~25% (质量分数), 苏州斯美特生物技术有限公司;

二氯甲烷 (CH_2Cl_2)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) : 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

磁力搅拌器: DF-101S 型, 金坛市城东盛联仪器厂;

数控超声波清洗器: S6104 型, 阿拉丁生化科技股份有限公司;

场发射扫描电子显微镜 (SEM) : QUANTA FEG 250 型, 美国 FEI 公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: BrukerAXS D8 型, 德国布鲁克 AXS 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q10 型, 美国 TA 公司;
微机控制电子万能试验机: CMT 6104 型, 美特斯工业系统有限公司;

高级旋转流变仪: HAAKE MARS III 型, Thermo Fisher Scientific 公司。

1.3 PLA/nHA 多孔支架的制备

通过简单的相分离法制备 PLA/nHA 多孔支架。实验中使用的 CH_2Cl_2 是 PLA 的良溶剂, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 是 PLA 的不良溶剂, CH_2Cl_2 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 可混溶。将 nHA 分散在 CH_2Cl_2 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的混合溶剂 (溶剂体积比为 1 : 1) 中, 充分搅拌使 nHA 均匀分散在混合溶剂中而得 nHA 溶液; PLA 溶解于 CH_2Cl_2 溶剂中, 搅拌均匀获得 PLA 溶液; 然后将 nHA 溶液加入到 PLA 溶液中, 充分搅拌均匀后, 将溶液浇铸成样品。在该实验中, 通过相分离法制备多孔支架, 通过引入非溶剂 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 成功实现了相分离, 制备了 PLA/nHA 多孔支架。样品中的溶剂可以通过自然挥发干燥而无需热处理。样品干燥后, 不需要后处理, 操作简单方便。

1.4 PLA/nHA/DSF 多孔支架的制备

根据 PLA/nHA 多孔支架的制备方法制备 PLA/DSF/nHA 多孔支架。多孔支架各组分质量比示于表 1。

表 1 PLA/DSF/nHA 多孔支架各组分质量比

样品代号	PLA/nHA/DSF 质量比
PLA0	10 / 0 / 0
PLA1n	10 / 1 / 0
PLA2n	10 / 2 / 0
PLA3n	10 / 3 / 0
PLA4n	10 / 4 / 0
PLA4n5D	10 / 4 / 5

将 DSF 加入到 PLA/nHA 的混合溶液中, 并在搅拌下使溶剂挥发, 当溶液浓度较高时, 停止搅拌并静置。在静置期间, 部分 nHA 沉积在烧杯的底部形成具有较高 nHA 浓度的区域。因此, 制备的 PLA/DSF/nHA 多孔支架中的 nHA 含量低于实际添加量。在溶剂完全挥发后, 由于 DSF 的加入, 部分 nHA 与 PLA 和 DSF 结合形成 PLA/DSF/nHA 多孔支架, 其外观形貌如图 1 所示。

1.5 多孔支架的微观结构与形貌表征

使用 SEM 观察样品的断面形态和 nHA 颗粒的分散。所有多孔支架样品断面喷金, 以最大限度地减少样品的导电问题。喷金时, 气体压力大于

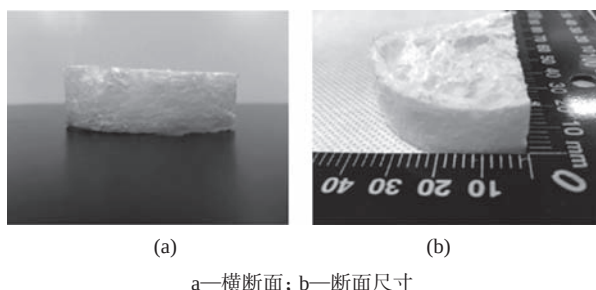


图1 PLA/nHA/DSF多孔支架的外观形貌

10 Pa,涂覆时间为90 s。

1.6 多孔支架的压缩强度测试

压缩强度按 GB/T 1040.3-2006 测试。测试之前将样品在室温下储存至少 48 h。来自每个样品组的五个相同样品用于压缩强度测试,测试速度 0.5 mm/min,所得结果取平均值。

1.7 多孔支架的晶体结构分析和熔融结晶行为测试

采用 XRD 分析样品的晶体结构、采用 DSC 测试样品的熔融结晶行为以评价 nHA 和 DSF 对支架结晶性能的影响。

XRD 分析:以 0.02° 的步长和 $10^\circ/\text{min}$ 的扫描步骤在 $2\theta=10^\circ\sim70^\circ$ 范围内进行样品的晶体结构分析。

DSC 测试:通过 DSC 仪对密封在铝盘中的样品 (6~10 mg) 进行测试,在具有氮冷却附件的 DSC 系统上进行。首先将样品加热至 280°C 保温 3 min 以消除其热历史,然后冷却至 10°C ,最后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 10°C 加热至 280°C 。根据式 (1) 计算 PLA 结晶度 (X_c)。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \times \Delta H_{m,100\%}} \times 100\% \quad (1)$$

式 (1) 中 ΔH_m 和 $\Delta H_{m,100\%}$ 分别是多孔支架的熔融焓和完全结晶 PLA 理论熔融焓 (93.6 J/g), w 是多孔支架中 PLA 的质量分数^[19]。

1.8 多孔支架的流变性能测试

使用高级旋转流变仪在 210°C 下测量多孔支架的流变性能。样品的尺寸为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 。在恒温变频下,频率为 $0.1\sim650 \text{ Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 微观结构与形貌分析

(1) PLA/nHA 多孔支架的断面形貌。

图 2 为不同比例的 PLA/nHA 多孔支架的断面形貌 SEM 照片。在样品制备过程中,PLA 为基体,nHA 为填料,非溶剂 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 用作致孔剂。在 PLA 中添加适量的 nHA,发现制备的 PLA/nHA 支架的

内部结构是多孔的。在支架制备期间加入非溶剂 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 以使溶液产生相分离形成 PLA 的富相和贫相区。在样品成型的过程中,溶剂迅速挥发,使所得支架具有更多的微孔结构^[20-21]。同时,通过图 2 可以发现,随着 nHA 含量的增加,nHA 颗粒在 PLA/nHA 支架中产生的团聚现象更加明显。当 PLA/nHA 质量比 $=10/4$ 时,nHA 颗粒的聚集程度增强,且多孔支架的孔结构存在少量破裂现象,这表明在制备 PLA/nHA 多孔支架时 nHA 与基体的质量比最好不超过 $4/10$,除非可以解决在高浓度 nHA 存在下的团聚问题。

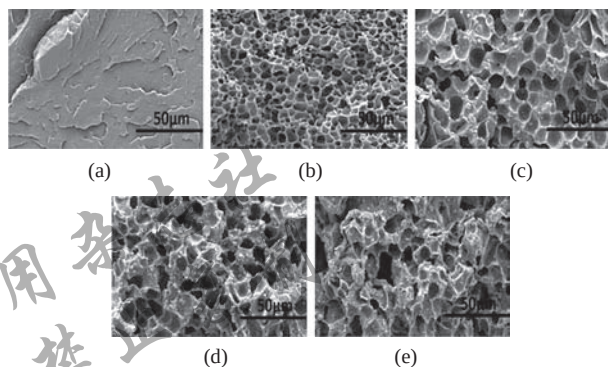


图2 不同比例的 PLA/nHA 多孔支架的断面形貌 SEM 照片

(2) DSF 的表面形貌及在多孔支架中的形貌。

图 3 为 DSF 的表面形貌及在 PLA/nHA/DSF 多孔支架中的表面形貌。从图 3 可以观察到脱胶后的蚕丝表面光滑,表明脱胶效果较好^[22]。DSF 表面无丝胶蛋白残留,有利于 DSF 增强 PLA/nHA 支架,因为 DSF 表面暴露出大量官能团,有利于 DSF 与 PLA 分子之间的反应,增强 DSF 和基体之间的界面作用。同时,观察图 3b 发现多孔支架中 DSF 表面粗糙,并且表面覆盖一层 PLA 基体。纤维和聚合物基体之间良好的界面作用是纤维有效增强支架的先决条件。

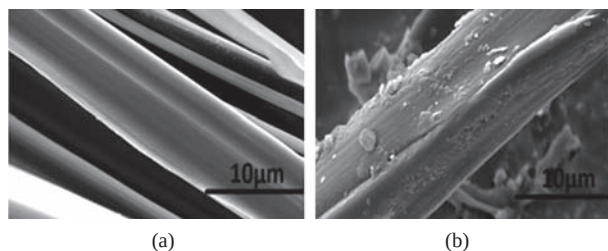


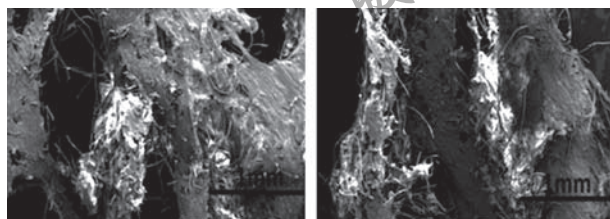
图3 DSF 表面形貌及在多孔支架中的表面形貌 SEM 照片

基于图 3 的观察,可以判断 DSF 增强的多孔支架应具有良好的力学性能,为此测试了 PLA/

nHA/DSF 多孔支架的压缩强度 (没有加入 DSF 的 PLA/nHA 多孔支架厚度薄,不适宜测试其压缩强度),得到 PLA/nHA/DSF 多孔支架的压缩强度平均值为 24.91 MPa。由实验结果得出, PLA/nHA/DSF 多孔支架具有良好的压缩性能,满足非承载骨的移植条件^[23-24]。良好的压缩性能是多孔支架 PLA/nHA/DSF 应用的前提条件,这也为后续的改性研究奠定了基础。

(3) PLA/nHA/DSF 多孔支架的微观结构。

图 4 为 PLA/nHA/DSF 多孔支架的断面形貌。从图 4a 可以看出, PLA/nHA/DSF 多孔支架具有较大的孔结构。当多孔支架用于骨组织工程时,孔结构的存在促进细胞的扩散和细胞间质的传输。纤维的存在使孔隙表面粗糙不均匀,有利于细胞的粘附和生长^[25]。同时,图 4b 显示了孔之间的孔壁具有多层结构。孔壁的多层结构主要由 DSF 的致密部分与 PLA/nHA 以及 DSF 的松散部分结合组成。由于这种结构的存在,它可以在压缩时吸收能量,并且它可以起到一定的缓冲作用而不会导致孔隙结构的快速崩溃^[26-28]。因此, PLA/nHA/DSF 多孔支架具有较高的压缩强度。这解释了 PLA/nHA/DSF 多孔支架压缩强度的测试结果。致密部分和松散部分之间的多层结构为制备具有优异力学性能的骨组织工程多孔支架的提供了新颖的思路。



(a) 横断面; b—纵断面

图 4 PLA/nHA/DSF 多孔支架的断面形貌

2.2 晶体结构和熔融结晶性能分析

(1) XRD 分析。

图 5 为 PLA, nHA, PLA/nHA 和 PLA/nHA/DSF 的 XRD 测试结果。从图 5 可以看出, PLA 具有无定形结构。在向 PLA 中加入 nHA 后, PLA 具有明显的结晶峰,这表明加入 nHA 促进了 PLA 的结晶并使一些非晶结构变成晶体结构。然而, nHA 的结晶峰没有变化,表明在制备多孔支架期间 nHA 的结构没有受到影响,这有助于在骨组织工程中使用 nHA。在向 PLA/nHA 支架中加入 DSF 后,多孔支架中没有出现新的结晶峰,而原始结晶峰减弱,

这表明 DSF 的添加不会引入新的结晶峰,同时,多孔支架制备期间 nHA 的沉降引起样品中 nHA 含量的降低从而导致结晶峰强度降低。

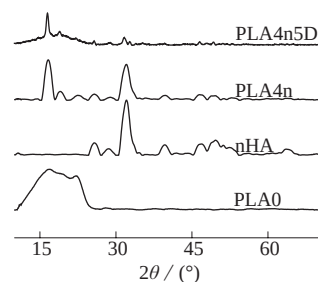


图 5 PLA, nHA, PLA/nHA 和 PLA/nHA/DSF 的 XRD 测试结果

(2) DSC 分析。

图 6 为 PLA, PLA/nHA 和 PLA/nHA/DSF 的 DSC 熔融曲线。从图 6 可以看出, PLA 仅具有一个不明显的熔融峰,而支架具有明显的冷结晶峰和熔融峰。PLA 和支架的结晶行为数据如表 2 所示。从表 2 可以看出,在向 PLA 中依次加入 nHA 和 DSF 后,结晶度首先降低然后升高,但支架的结晶度低于纯 PLA。这对应于通过 XRD 测试的支架结晶峰强度的降低。同时,与 PLA 相比,加入 nHA 后支架的熔融焓显著增加,再加入 DSF,支架的冷结晶焓和熔融焓得到进一步提高。出现冷结晶峰的原因是当加热到结晶温度时,材料的结晶不充分部分在 nHA 和 DSF 的作用下会再结晶,这表明 nHA 和 DSF 在多孔支架中起成核作用并促进 PLA 的结晶。

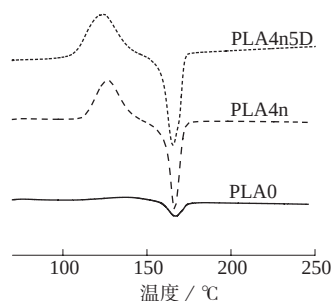


图 6 PLA, PLA/nHA 和 PLA/nHA/DSF 的 DSC 熔融曲线

表 2 PLA, PLA/nHA 和 PLA/nHA/DSF 的熔融和结晶数据

样 品	$\Delta H_{cc}/(J \cdot g^{-1})$	$\Delta H_m/(J \cdot g^{-1})$	$X_c/\%$	$T_m/^\circ C$
PLA0	0	6.25	6.68	166.29
PLA4n	23.55	25.90	3.44	166.44
PLA4n5D	34.73	38.54	5.90	165.55

注: ΔH_{cc} 为冷结晶焓, ΔH_m 为熔融焓, X_c 为结晶度, T_m 为熔点。

2.3 流变分析

(1) 复数黏度 (η^*) 分析。

图 7 显示了 PLA 及 PLA/nHA/DSF 多孔支架的 η^* 与频率 (ω) 变化之间的关系。实验中使

用的 PLA 的熔点约为 166°C , 而流变试验温度为 210°C 。在流变试验期间,发现 PLA 在 180°C 处于黏弹性状态并且可以进行流变测试,但 PLA/nHA/DSF 多孔支架仍处于固化状态。因此,继续升温至 210°C 时,对 PLA/nHA/DSF 样品进行流变学测试。PLA 的 η^* 在低频区明显偏低,这是因为 PLA 在 210°C 处于流动状态并且黏度低。随着 ω 的增加,PLA 的 η^* 未发生明显变化,显示出牛顿流体的特征。支架具有高的 η^* 并且随着 ω 的增加而显著降低,表现出剪切变稀的现象。PLA/nHA/DSF 的 η^* 相对纯 PLA 增加是因为添加 nHA 和 DSF 在 PLA 中形成网络结构。随着 ω 的增加,多孔支架的网络结构被破坏,物理缠结点被解开,大分子随应力而取向,导致 η^* 降低^[29]。

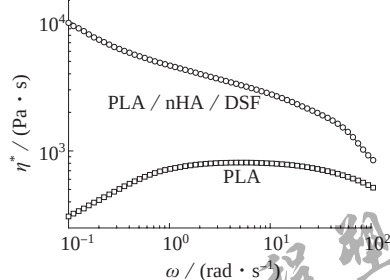


图7 PLA和PLA/nHA/DSF多孔支架的 η^* 与 ω 关系曲线

(2) 储能模量(G')和损耗模量(G'')分析。

图8显示了 PLA 和 PLA/nHA/DSF 多孔支架的 G' 和 G'' 与 ω 的关系。

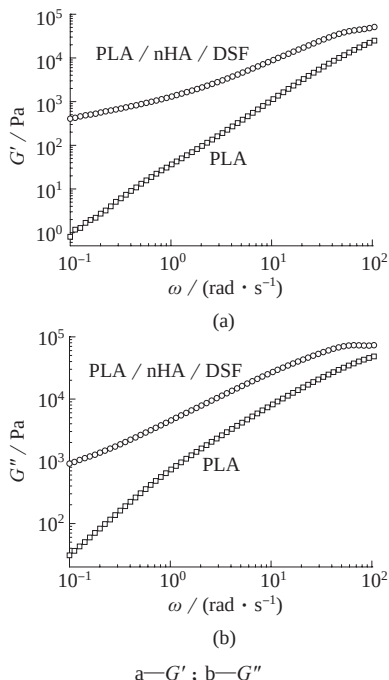


图8 PLA和PLA/nHA/DSF多孔支架 G' 和 G'' 与 ω 关系曲线

从图8发现,在整个测试过程中,PLA和多孔支架的 G'' 大于 G' 。在低频区域,由于样品受到相对较小的剪切作用,分子链的结构被破坏,并且在分子链之间发生黏性流动,即,黏性行为优于弹性行为。在高频区域,随着剪切时间的缩短,分子链的变形时间短于弛豫时间,分子链的松弛不能跟上外力的变化,表现出黏性行为。结果,样品在整个测试过程中表现出流体特性。PLA和PLA/nHA/DSF的 G' 和 G'' 随 ω 增加而增大,这是由于分子链经受长时间剪切并且在短时间内受到更大程度的损害。在低频区域,PLA/nHA/DSF的 G' 和 ω 不再满足黏弹性理论,并且发生第二平台现象,这被认为与系统的不同有关。另外,PLA/nHA/DSF的 G' 和 G'' 高于纯 PLA,这是因为 nHA 和 DSF 的加入导致基体中形成网络缠结,这种网络缠结阻碍了材料链段运动,从而使 PLA/nHA/DSF 的 G' 和 G'' 得到提高^[30]。

(3) 损耗因子($\tan\delta$)和 Cole-Cole 图。

图9显示了 PLA 和 PLA/nHA/DSF 多孔支架的 $\tan\delta$ 与 ω 的关系。 $\tan\delta = G''/G'$ 主要反映聚合物中分子链的运动能力。与纯 PLA 相比,添加 nHA 和 DSF 的支架的 $\tan\delta$ 总是更小。nHA 颗粒的存在导致 PLA 基体中有缠结位点,这对分子链的运动是不利的,同时,DSF 对 PLA 也会产生粘附和阻碍作用,所有这些都降低了 PLA 分子链的移动性。因此,随着 ω 的变化,即使样品受到的剪切力增加,支架的 $\tan\delta$ 也总是变化很小。

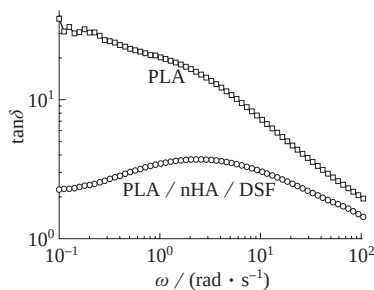


图9 PLA和PLA/nHA/DSF多孔支架的 $\tan\delta$ 与 ω 的关系曲线

图10是 PLA 和 PLA/nHA/DSF 多孔支架的 Cole-Cole 图,它主要反映了颗粒在支架中的分散,图中 η' 和 η'' 分别代表 η^* 的实部和虚部。图10中 PLA 的 Cole-Cole 图是半圆曲线,表明 PLA 是一个均匀体系。PLA/nHA/DSF 支架的 Cole-Cole 图是线性曲线,表明颗粒在系统中的分散是不均匀的,并且支架是不均匀的系统。除了添加到系统中的

nHA 颗粒之外,添加到支架中的 DSF 是长纤维,并且这些长纤维不能很好地分散在基体中以形成均匀体系。然而,这并不影响 DSF 对支架的增强^[31-32]。

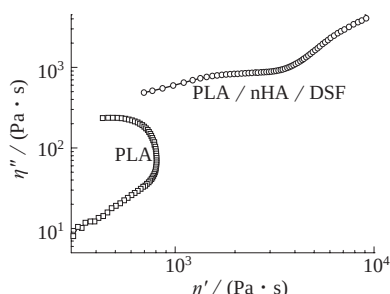


图 10 PLA 和 PLA/nHA/DSF 多孔支架的 Cole-Cole 图

3 结论

(1) 使用 DSF 作为增强材料成功制备了可降解的 PLA/nHA/DSF 多孔支架,多孔支架具有良好的孔结构、粗糙的孔表面和较高的压缩强度,这有利于细胞粘附和增殖。因此,PLA/nHA/DSF 多孔支架可用于骨组织工程领域。

(2) XRD 结果表明加入 DSF 没有产生新的结晶峰,nHA 含量降低会导致多孔支架结晶峰强度降低。

(3) DSC 结果表明依次向 PLA 中加入 nHA 和 DSF,多孔支架的结晶度呈现先降低后增加的趋势,但均低于纯 PLA 的结晶度。

(4) 流变测试结果表明随着测试频率的增加,PLA 的 η^* 没有发生变化,表现为牛顿流体的特征。而 PLA/nHA/DSF 多孔支架的 η^* 随着频率的增加而降低,表现出剪切变稀的现象。由于 nHA 和 DSF 在 PLA 中形成网络结构而使多孔支架的 η^* 增加。PLA/nHA/DSF 多孔支架的 G' 和 G'' 高于纯 PLA,而 $\tan\delta$ 低于 PLA。

参考文献

- [1] Guillaume O, Geven M A, Sprecher C M, et al. Surface-enrichment with hydroxyapatite nanoparticles in stereolithography-fabricated composite polymer scaffolds promotes bone repair[J]. Acta Biomaterialia, 2017, 54:386-398.
- [2] Nair L S, Laurencin C T. Biodegradable polymers as biomaterials[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(8):762-798.
- [3] Freed L E, Vunjaknovakovic G, Biron R J, et al. Biodegradable polymer scaffolds for tissue engineering[J]. Nature Biotechnology, 1994, 12(7):689-692.
- [4] Okamoto M, John B. Synthetic biopolymer nanocomposites for tissue engineering scaffolds[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10-11):1487-1503.
- [5] Rahman M M, Lian K F. Synthesis of polylactic acid[J]. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2008,

- 12(23):4594-4596.
- [6] Verheyen C C, de Wijn J R, van Blitterswijk C A, et al. Hydroxylapatite / poly(L-lactide) composites: An animal study on push-out strengths and interface histology[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 1993, 27(4):433-444.
- [7] Guarino V, Causa F, Taddei P, et al. Polylactic acid fibre-reinforced polycaprolactone scaffolds for bone tissue engineering[J]. Biomaterials, 2008, 29(27):3662-3670.
- [8] Scalera F, Esposito Corcione C, Montagna F, et al. Development and characterization of UV curable epoxy / hydroxyapatite suspensions for stereolithography applied to bone tissue engineering[J]. Ceramics International, 2014, 40(10):15455-15462.
- [9] Mututuvuri T M, Harkins A L, Tran C D. Facile synthesis, characterization, and antimicrobial activity of cellulose-chitosan-hydroxyapatite composite material: A potential material for bone tissue engineering[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2013, 101(11):3266-3277.
- [10] Jarcho M. Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics[J]. Clinical Orthopaedics & Related Research, 1981, 217(157):259-278.
- [11] Gauthier O, Bouler J M, Aguado E, et al. Macroporous biphasic calcium phosphate ceramics: Influence of macropore diameter and macroporosity percentage on bone ingrowth[J]. Biomaterials, 1998, 19(1-3):133-136.
- [12] Ren J, Zhao P, Ren T, et al. Poly (D, L-lactide) / nano-hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering and biocompatibility evaluation[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2008, 19(3):1075-1082.
- [13] Bleach N C, Nazhat S N, Tanner K E, et al. Effect of filler content on mechanical and dynamic mechanical properties of particulate biphasic calcium phosphate-poly(lactide) composites[J]. Biomaterials, 2002, 23(7):1579-1585.
- [14] Ronca A, Ambrosio L, Grijpma D W. Preparation of designed poly(D, L-lactide) / nanosized hydroxyapatite composite structures by stereolithography[J]. Acta Biomaterialia, 2013, 9(4):5989-5996.
- [15] Chong X U, Zhang X, Cong L, et al. Progress of natural fiber reinforced polylactic acid biodegradable composites[J]. Chemical Industry & Engineering Progress, 2017, 36(10):3751-3756.
- [16] Qiao X, Li W, Sun K, et al. Isothermal crystallization kinetics of silk fibroin fiber-reinforced poly(ϵ -caprolactone) biocomposites[J]. Polymer International, 2009, 58(5):530-537.
- [17] Shen L, Yang H, Ying J, et al. Preparation and mechanical properties of carbon fiber reinforced hydroxyapatite / polylactide biocomposites[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2009, 20(11):2259-2265.
- [18] Jiang L, Li Y, Xiong C, et al. Preparation and properties of bamboo fiber / nano-hydroxyapatite / poly(lactic-co-glycolic)

- composite scaffold for bone tissue engineering[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(5):4890–4897.
- [19] Wu Hang, Pang Di, Ma Chi, et al. Composites of hydroxyapatite whiskers / poly(L-lactide-co-glycolide) with high tensile plasticity[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B*, 2012, 51(6):1242–1255.
- [20] Hong Y, Gao C, Shi Y, et al. Preparation of porous polylactide microspheres by emulsion-solvent evaporation based on solution induced phase separation[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2005, 16(8):622–627.
- [21] Wang X H, Shi S, Guo G, et al. Preparation and characterization of a porous scaffold based on poly(D, L-lactide) and N-hydroxyapatite by phase separation[J]. *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition*, 2011, 22(14):1917–1929.
- [22] Khan M M R, Tsukada M, Gotoh Y, et al. Physical properties and dyeability of silk fibers degummed with citric acid[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(21):8439–8445.
- [23] Huang Y X, Ren J, Chen C, et al. Preparation and properties of poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) / nano-hydroxyapatite (NHA) scaffolds by thermally induced phase separation and rabbit MSCs culture on scaffolds[J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2008, 22(5):409–433.
- [24] He J, Genetos D C, Leach J K. Osteogenesis and trophic factor secretion are influenced by the composition of hydroxyapatite / poly(lactide-co-glycolide) composite scaffolds[J]. *Tissue Eng Part A*, 2010, 16(1):127–137.
- [25] Jiang L, Li Y, Xiong C, et al. Preparation and properties of bamboo fiber / nano-hydroxyapatite / poly(lactic-co-glycolic) composite scaffold for bone tissue engineering[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(5):4890–4897.
- [26] Sun D, Zhang W, Zhao Y, et al. In-plane crushing and energy absorption performance of multi-layer regularly arranged circular honeycombs[J]. *Composite Structures*, 2013, 96(4):726–735.
- [27] Zou L C, Zhang Q, Pang B J, et al. Dynamic compressive behavior of aluminum matrix syntactic foam and its multilayer structure[J]. *Materials & Design*, 2013, 45(45):555–560.
- [28] Taher S T, Zahari R, Ataollahi S, et al. A double-cell foam-filled composite block for efficient energy absorption under axial compression[J]. *Composite Structures*, 2009, 89(3):399–407.
- [29] Di Y, Iannace S, Maio E D, et al. Poly(lactic acid) / organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing[J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2010, 43(6):689–698.
- [30] Singh S, Ghosh A K, Maiti S N, et al. Morphology and rheological behavior of polylactic acid / clay nanocomposites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2012, 52(1):225–232.
- [31] Ghorbani F M, Kaffashi B, Shokrollahi P, et al. Effect of hydroxyapatite nano-particles on morphology, rheology and thermal behavior of poly(caprolactone) / chitosan blends[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2016, 59:980–989.
- [32] Ezzati P, Ghasemi I, Karrabi M, et al. Correlation between the rheological behaviours and morphologies of PP / EPDM blends in various dynamic vulcanization systems[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2008, 17(4):265–272.

到 2020 年欧盟聚氨酯行业将面临潜在的“风暴”

ISOPA 的 Joerg Palmersheim 在 FSK 会议上表示,如果未来几年二异氰酸酯的暴露标准过紧,聚氨酯行业可能会从欧盟消失。

Joerg Palmersheim 的警告是在 ECHA 最近决定调查工作场所对二异氰酸酯的暴露限值之后作出的。

他在 FSK 的活动上在欧盟范围内发布问卷,以获取有关整个行业工作实践的信息。他对代表们说,如果委员会对

此做出决定,也许到 2020 年底,业内可能会出现一场风暴。目前行业正在采取行动来考虑非常非常低的限值,甚至低于德国的 5×10^{-6} 。

Palmersheim 说:“如果该限值太低,则可能意味着将来无法使用一些工艺。”他指出,喷涂泡沫可能会造成人员伤亡。其他部门可能被迫为二异氰酸酯加工建立特殊的壁垒。他说,我们正在努力避免这种情况,但这可能很困难。

(环聚网)

(上接第 6 页)

- [10] Xu Xianlin, Zhou Guoqing, Li Xiaojie, et al. Solution blowing of chitosan / PLA / PEG hydrogel nanofibers for wound dressing[J]. *Fibers & Polymers*, 2016, 17(2):205–211.
- [11] 郭姝,邹涛,赵瑾,等. PEG、PPG 改性 PLA 材料的性能研究[J]. *中国塑料*, 2018, 32(3):44–50.
- Guo Shu, Zou Tao, Zhao Jin, et al. Study on properties of poly(lactic acid) / polyethylene glycol or polypropylene glycol blends[J]. *China Plastics*, 2018, 32(3):44–50.
- [12] 杨永潮,李翔宇,张清清,等. 聚乙二醇含量对聚乳酸 / 聚丁二酸丁二醇酯合金结构与性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(3):73–78.
- Yang Yongchao, Li Xiangyu, Zhang Qingqing, et al. Effects of polyethylene glycol contents on microstructure and properties of polylactic acid / polybutylene succinate blends[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2019, 35(3):78–83.
- [13] 张显勇,王忠,贾仕奎,等. 埃洛石纳米管/PLA 复合材料的断口形貌、结晶行为及力学性能研究[J]. *塑料工业*, 2018, 46(12):60–64.
- Zhang Xianyong, Wang Zhong, Jia Shikui, et al. Study on fracture morphology, mechanical properties and crystallization behavior of nano-HNT / PLA composites[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(12):60–64.