

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.06.028

聚乳酸降解行为和抗老化改性研究进展

何晓莉¹, 龚芮¹, 杨秀英¹, 唐娜¹, 李正秋¹, 张晓²

(1. 西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039; 2. 成都市新津事丰医疗器械有限公司, 成都 611438)

摘要: 研究了聚乳酸 (PLA) 的降解性能, 简述了 PLA 在生物医用、食品包装和农业等领域上的应用, 分别介绍了 PLA 体内降解、紫外降解、热降解、微生物降解的机理, 综合分析了 PLA 大分子自身结构包括结晶度、分子量和立构规整度等和环境状况包括降解时所处温度、pH 值、气液氛围和浓度因素等对 PLA 降解速率的影响, 并提出了 PLA 抗老化改性的措施, 采用共混改性、共聚改性、纳米结构改性以及其它改性方法可以实现 PLA 降解速率和降解性能的一定可控性。

关键词: 聚乳酸; 体内降解; 紫外光降解; 热降解; 生物可降解; 改性

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)06-0166-06

Research Progress on Degradation Behavior and Anti-Aging Modification of Polylactic Acid

He Xiaoli¹, Gong Rui¹, Yang Xiuying¹, Tang Na¹, Li Zhengqiu¹, Zhang Xiao²

(1. School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China;

2. Chengdu Xinjin Shifeng Medical Apparatus & Instrument Co., Ltd., Chengdu 611438, China)

Abstract: The degradation properties of polylactic acid (PLA) were studied, and its applications in biomedicine, food packaging and agriculture were summarized. The mechanisms of PLA degradation in vivo, UV degradation, thermal degradation and microbial degradation were introduced respectively. The influences of the structure of PLA macromolecules, including crystallinity, molecular weight and structural uniformity, and environmental conditions including temperature, pH value, gas-liquid atmosphere, and concentration, on the degradation rate of PLA were comprehensively analyzed. The anti-aging modification measures of PLA were put forward. The degradation rate and degradation performance of PLA can be controlled by blending modification, copolymerization modification, nano-structure modification, and other modification methods.

Keywords: polylactic acid; degradation in vitro; UV degradation; thermal degradation; biodegradability; modification

聚乳酸 (PLA) 是一种具有高强度、高模量、良好的成型加工性的透明环境友好生物材料, 在各个领域有着巨大的使用价值^[1]。PLA 又叫聚丙交酯, 是聚酯类聚合物, 由多个乳酸单体分子聚合而成, 因为乳酸分子中碳原子不对称, 含有旋光性, 因此 PLA 可分为右旋聚乳酸 (PDLA)、左旋聚乳酸 (PLLA)、外消旋聚乳酸 (PDLLA)。因为结晶度能在很大程度上影响 PLA 的物理性能、力学性能以及降解性能, 在上述三类中, PLLA 和 PDLA 是等规立构的半结晶聚合物, 具有较高的拉伸强度, 但断裂伸长率低、冲击韧性差、降解吸收速度慢; 间规立构的 PDLLA 通常呈无定形态, 其拉伸强度略

低于前两者, 但降解速度快。因此 PLA 材料的降解问题成为学科界的一项重大关注。

PLA 的降解机制主要有 4 种: 体内降解、紫外降解、热降解、微生物降解。根据 PLA 不同的初始分子质量、形态和结晶度等参考因素, 其降解周期跨度也从几周至两三年不等。因此如何通过研究降解机理和影响因素, 调节改性方法来控制其降解速率是值得重点关注及研究的。

1 体内降解

1.1 PLA 在生物医用方面的应用

随着现代医学的发展, 由于 PLA 材料良好力学及物理

基金项目: 四川省应用基础面上项目 (2022YYJC0349), 四川省科技厅成果转化项目 (2020ZHCG0042), 教育部春晖计划 (192619), 西华大学重点项目 (Z17105), 大学生创新创业训练计划项目 (S202110650061), 2022 年“西华杯”大学生创新创业项目 (No. 69)

通信作者: 李正秋, 副教授, 主要研究方向为生物医用高分子材料、绿色可降解材料

收稿日期: 2022-04-09

引用格式: 何晓莉, 龚芮, 杨秀英, 等. 聚乳酸降解行为和抗老化改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(6):166-171.

He Xiaoli, Gong Rui, Yang Xiuying, et al. Research progress on degradation behavior and anti-aging modification of polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):166-171.

性能、优异生物相容性和可降解性,使得 PLA 基材料在药物载体、骨固定、生物支架等领域里产生了重要的应用意义^[2]。

PLA 材料因其特性,在科研界掀起了研究浪潮,尤其在生物医用领域,包括伤口的缝合、药物缓释载体和组织工程支架和修复与再生的应用等^[3]。比如,利用 m-MgO 颗粒或者晶须改性复合于 PLA 基体材料^[4],用于骨折内固定领域。PLA 可降解支架可用于治疗复杂性食管良性狭窄^[5],当完全在人体腔内发挥作用后,可在人体内直接降解直至消失。一种新型的可注射的单甲氧基聚乙二醇-PLA (MPEG-PLA) 水凝胶^[6]是无毒、有效、容易且可在体内降解的高分子材料,可以用于腹腔粘连的预防。研究 PLA 高分子材料体内降解的机理和其影响因素,对其在医用材料领域的研发和可行性应用有重要意义。

1.2 机理

根据文献报道,聚合物材料在生物体内的降解可由酶或其它化学因素的单独或复合作用所导致的化学键断裂而引起^[7]。PLA 在水的作用下,分解为乳酸小分子,乳酸分子在氧化型辅酶 I(NAD⁺) 的作用下降解为丙酮酸酯和 H⁺,此时在先后受到酶和柠檬酸钠盐的作用后,体系释放出大量能量,形成 H₂O 和 CO₂ 小分子。还原型辅酶 I(NADH) 产生于糖酵解和细胞呼吸的柠檬酸循环,柠檬酸钠水溶液具有微碱性,而碱性的溶液对于 PLA 降解更有利,并且柠檬酸钠无毒且具有生物降解性。PLA 在生物体环境中的降解过程见图 1。

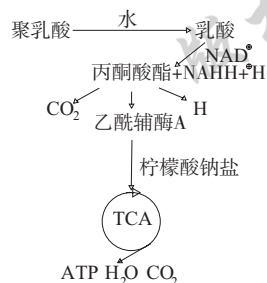


图 1 PLA 体内降解机理

对于 PLA 这种聚酯类聚合物,酯键断裂而引起降解。首先,PLA 基材料在人体内或者水性介质中,由于受到水的作用,材料吸水,细胞增大,导致物理机械性破坏,接着由于酯键开始断裂,使分子链开始断裂,生成许多分子碎片,分子碎片被生物摄入利用,经过新陈代谢,有的小碎片从生物体脱落被巨噬细胞吞噬或因溶解作用而除去。

在最开始的降解阶段,受结晶的影响,PLA 在非晶区发生无规的自加速降解,随着降解程度的加深,端羧基的浓度增加,进一步加速降解;一些齐聚物分子因能溶于水而从聚合物表面脱落下来;伴随着降解时间的延长,材料表面的齐聚物脱落,内部的齐聚物仍留在原处,导致表面的酸性比内部小得多,因此导致内部降解更快更完全,正是由于这种内

外羧基浓度的差异,形成了一种中空结构,即当内部材料完全变成齐聚物并溶于水性介质中,表面还没有完全降解。

2 紫外降解

2.1 PLA 在农业地膜的应用

传统农用塑料薄膜是由聚丙烯 (PP) 制得,由于 PP 具有不可降解性,会严重污染环境,用 PLA 塑料替代可以减少对环境的污染^[8]。由于 PLA 的优异降解性,使得 PLA 农业地膜被广泛应用,但正因为其不易控制的降解性,当地膜在太阳光照的暴晒下,受到紫外线的影响,紫外线的高能量使其发生降解,逐渐老化,性能下降,使用期限缩短,目前已有一些改善措施,例如通过与聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯 (PBAT)^[9] 共混,与巴斯夫 Ecoflex 生物可降解聚酯共混^[10],有机胍催化缩聚合成聚 L-乳酸技术^[11] 等方法提高其目标性能。为了使 PLA 地膜更适用于农业领域,有必要进一步提高 PLA 的抗紫外降解能力。

2.2 机理

根据光波波长的长短,PLA 会发生不同的降解反应,从而造成不同的降解速率和降解机理^[12]。在较短波长的光照下,PLA 的降解主要是 Norrish I 或 Norrish II 反应,但当 PLA 处于波长大于 300 nm 的光照下时,PLA 就会发生降解反应。在紫外光的照射下或通过热分解,杂质会形成能与 PLA 进行反应的自由基,该种自由基会夺走 PLA 的 H 原子,使 PLA 生成自由基并进一步反应生成过氧化自由基,而过氧化基又会继续夺取 PLA 中的 H 原子,发生链传递反应,由于过氧化氢物极不稳定,易分解形成羟基和烷氧基,烷氧基是光氧降解的中间体,经过几种不同方式的断裂分解,形成小分子化合物,从而达到降解的结果^[12-15]。

3 热降解

3.1 PLA 在食品包装领域的应用

PLA 不仅在国内的食品包装领域大放光彩,在其它国家也已开发出各式各样的 PLA 绿色包装材料。例如美国的 College Farm 牌糖果公司采用 PLA 包装薄膜;另一家美国研究所以制乳酪后的废弃土豆作原料制得 PLA 来用作保鲜袋代替原有的聚乙烯和防水蜡的包装材料。

如此的例子数不胜数,可见 PLA 在食品包装领域的使用价值。PLA 拥有良好的结晶透明性,扭结保持性,可印刷性等良好的性能,但若想在食品包装领域发挥其更大的效益,还需要优化其性能。PLA 在食品包装领域主要面临的是热降解问题。

3.2 水热降解机理

由于 PLA 是一种线性脂肪族聚酯,其主链中含有酯基,易发生水解反应,在水分子和热能的作用下,酯基断裂,导致 PLA 大分子链断裂生成较低分子量的聚合物碎片。如图 2

所示,同时水解过程中会产生催化水解反应的进行的含羧基的聚合物,从而形成自催化体系^[16],进而提高 PLA 的水解速率,加快其降解。

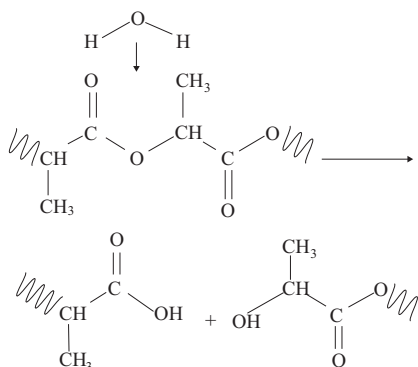


图2 PLA 水解机理

3.3 热氧降解机理

PLA 热氧降解反应是在热和氧的作用下, PLA 材料发生了自由基反应和非自由基反应,通过这些变化过程,导致 PLA 降解,性能下降。其中非自由基反应包括酯交换、顺式消除和断裂等反应。酯交换反应既可发生在分子间又可发生在分子内:分子内酯交换反应的最终结果是 PLA 的分子量降低和分子量分布变宽,其原因是 PLA 在热的作用下分子链内发生反应会生成分子量较低的聚合物;而分子间酯交换反应的最终结果是 PLA 分子量分布变化,是由于不同 PLA 分子链中的酯基发生断裂并交换了自由基导致的,两种反应的机理如图 3 所示。根据研究显示, PLA 的热降解主反应是分子内酯交换反应。基于分子链末端羟基的分子内酯交换反应称之为开链解聚反应,该反应产物有丙交酯、环状低分子量聚合物、乙醛或一氧化碳等^[17]。断链反应是由于 PLA 吸收热能导致大分子链发生随机断裂,最后得到低分子量的化合物。顺式消除反应是会生成丙烯酸和丙烯酸低聚物的 PLA 降解反应,对温度的要求较高,需要环境温度大于 250℃才得以进行,并不是 PLA 热降解的主要反应^[18]。

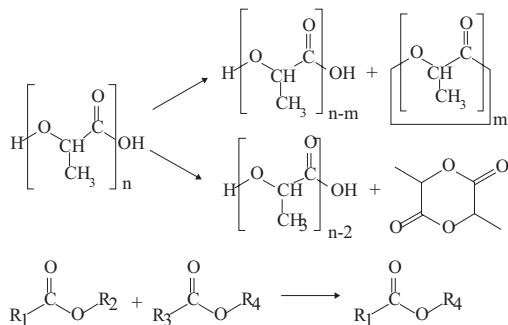


图3 PLA 的酯交换反应机理

4 微生物降解

4.1 PLA 基材料的综合应用

在农业领域, PLA 主要是作为生产农业地膜等产品的

原料,当 PLA 地膜废弃后,可以很快被土壤中的微生物分解,阻止或减少薄膜对植物根底的危害,且降解产生的能量和小分子可以促进植物生长;在包装领域, PLA 由于无毒无害可降解,可用作食物、饮料的包装材料,目前市面上大量聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯等不可降解的通用塑料,废弃后对环境造成危害, PLA 作为绿色可降解材料可代替这些材料;另外,由于 PLA 的各种特性, PLA 基材料采用 3D 打印的手段在生物医用材料、航空航天和工程应用等领域里扮演着不可忽视的角色。

4.2 机理

PLA 的生物降解,是指在一定的时间和一定的温度、湿度条件下,被微生物(包括细菌、真菌、藻类)以及其分泌物酶促作用或其他化学因素作用下降解成 H_2O 和 CO_2 等无机小分子的过程,酶促降解比水解降解更快^[19]。微生物降解机理如图 4 所示。

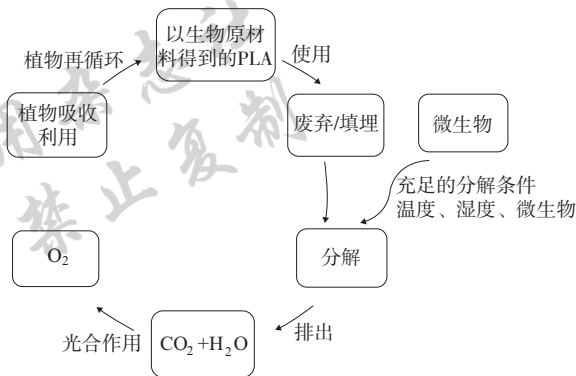


图4 微生物降解机理图

在 37℃ 和 pH 值为 8.6 的条件下, K-蛋白酶对 PLLA 的降解效果较 PDLA 的降解效果更明显^[19]; K-蛋白酶和胰蛋白酶、枯草杆菌蛋白酶等丝氨酸类蛋白质可降解 PLLA 和 PDLLA,但它们无法降解 PDLA。

对于 PLA 微生物降解机制有两种解释:第一种解释是,作为酯类聚合物, PLA 酯基破坏,发生断链反应,得到较低分子量的 PLA,这些低分子量的 PLA 在酶的作用下,降解生成 H_2O 和 CO_2 ;第二种解释是,当 PLA 会在其相对分子量下降到一定值后变脆,当低于 1 万 g/mol 时,得到大小形状存在差异的分子碎片,再由微生物代谢作用代谢为 H_2O 和 CO_2 释放^[20]。总之,在酶的作用下, PLA 解聚形成乳酸,通过微生物的呼吸、尿液和粪便以无机小分子形式排出体外。

5 影响降解行为的因素

一般来说, PLA 的降解都是通过酯键断裂引起的。影响 PLA 降解的因素主要包括 PLA 的结构因素和外界的环境状况。

5.1 分子结构因素

(1) 相对分子质量。

相对分子质量作为影响 PLA 水解降解的关键因素之一,二者一般呈反比关系。相同质量的 PLA 溶液,相对分子质量越高,流动性越差,即分子运动能力越弱,且相对分子质量越高,端基浓度越低,发生水解的几率越低,产生的自催化效应越小,导致 PLA 水解较慢^[21]。

(2) 结晶度。

聚合物降解速率快慢与结晶度大小呈反比关系,但结晶度会随着降解的进行而增加。在 PLA 的高度结晶区,分子链规整有序排列,分子片段紧密堆积,限制了水分子的扩散,降低了水解速率^[21],由于晶体的存在,不仅抑制了水的渗透,而且防止有序结构区的 PLA 分子与水的接触^[22]。并且, Höglund 等^[23]研究温度和结晶速度两者影响 PLA 降解速率的差异,发现结晶度的影响比温度更大。

(3) 立构规整度。

在 pH > 7 条件下,不同立构规整度的 PLA 如 PDLA, P(LDL)A, PDLA(PLLA) 的降解速率呈现上升的趋势,说明不同立构规整度的 PLA 会有不相同的降解效果。其中 PDLA 和 PLLA 降解速度慢的主要原因是它们的水解过程需要经过无定形区域水解和结晶区域水解,故水解速度小于 PDLA,而 PDLA 由于其甲基处于对水的吸收速度较快的间同立构或无规立构状态,所以降解快于 PDLA 和 PLLA^[24]。

5.2 环境因素

(1) 温度。

温度与 PLA 降解反应呈现正比关系。PLA 热降解过程中主要发生的是分子内酯交换反应,故酯基的下降速率最快,因为温度的提高会促进该主要反应的进行,从而使得酯基含量迅速降低,下降速率大小顺序为酯基>甲基>羰基。酯基的数量下降说明了 PLA 的降解速率提高^[25]。此外,温度的升高还加快了羰基的振动频率。温度越高,分子间的作用力越强,分子运动能力加强,分子热运动越剧烈。

(2) 酸碱度 (pH 值)。

PLA 在碱性和酸性环境中都可以降解,但在碱性环境中的降解是较为有利的。Wang 等^[24]通过在不同 pH 值的四氢呋喃溶液研究 PLA 的降解速率,得出高浓度 HO⁻ 环境利于酯基的水解的结论。

5.3 工艺因素

(1) 升温速率。

文献表明升温速率也对 PLA 的降解有着一定的影响,升温速率的增加会发生明显的热滞后现象,原因可能是较高升温速率下,体系达到低速率下同等温度的用时更短。

(2) 气体氛围。

有研究者通过对比 PLA 在氧气、氮气和空气中的热降

解行为,指出氧气的存在会加速 PLA 分子链的断裂。原因是氧气浓度的提高降低了热降解反应的活化能^[13],酯基迅速断裂,同时在氧气的作用下生成了含有端羟基的降解产物,使得端羟基进一步引发 PLA 发生开链解聚反应^[13],生成乙炔并挥发,结果降低了 PLA 的羟基含量。

(3) 其它因素。

PLA 溶液的浓度对于 PLA 在紫外光降解过程中有很大的影响。PLA 溶液的浓度越小,PLA 的降解就越容易进行。

6 PLA 改性措施

6.1 共混改性

共混改性是实现聚合物改性和生产高性能新材料的重要途径之一。利用合适的材料及方法对材料进行共混改性可以显著提升材料的性能。

PLA 通过与 Anatase TiO₂ 和 Rutile TiO₂ 共混均可提高抗紫外光降解,因为该物质抑制紫外光对 PLA 分子的破坏作用,且 Rutile TiO₂ > Anatase TiO₂^[26]。此外煤泥^[27]、M-CNW^[28]可以有效提高 PLA 的热降解稳定性;聚乙二醇 (PEG) 与 PLLA 共混可以提高 PLLA 的亲水性^[29];Xie 等^[30]将 PLLA 与聚对二氧环己酮 (PPDO) 进行共混,通过在 37℃ 的磷酸缓冲液水解,得出 PLLA 的水解速率与共混物中 PPDO 的含量成正比,聚合物 PPDO 的水解速率高于 PLLA。Wang 等^[24]在 PLLA 基体中添加了 PEG,该水溶性物质的存在不仅起着增塑的作用,还能使 PLLA 的亲水性大大提高,此外还会形成大量的孔洞,导致与水的接触面积增大,PLLA 的水解速率也随之大幅提高,这是由于 PEG 会在水解过程中从基体中溶出造成的。

6.2 共聚改性

PLA 的共聚改性一般是与柔性聚合物或与侧链含有活性基团的聚合物共聚反应合成 PLA 基共聚物。共聚改性对材料力学和降解等性能的可控性有重要意义。

共聚改性法中,采用原位接枝聚合在 PLA 材料中加入淀粉,在相同的实验条件下,经马来酸酐改性的 PLA-淀粉共聚物的降解速率较纯 PLA 快得多。经过马来酸酐的改性和淀粉的聚合,破坏了 PLA 的结晶性,也增强了水分子与酯键和亲水基发生反应的可能性,使得共聚物的降解速率增大^[31]。孙倩玉等^[32]合成了壳聚糖外消旋 PLA(PDLA)接枝共聚物,壳聚糖因其分子结构中含有氨基基团,其具有良好的生物相容性和可降解性,利用此方法可以通过控制 PDLA 的长度,进而控制共聚物的降解速率。经过共聚改性的 PLA,改变了 PLA 的分子链规整度,结晶度发生变化,可利用此方法实现 PLA 的可降解性能的改性;此外,聚天冬酰胺 -PLA 接枝共聚物能够用化学方法来提高药物载体肽的释放^[33]。与 PLA 相比,由乳酸和羟基乙酸两种单体共聚

而得的聚乳酸-羟基乙酸共聚物 (PLGA) 同样具有生物相容性和生物降解性,但此共聚物的降解能力有所提升,聚羟基乙酸 (PGA) 含量越高,降解速度越快,当乳酸和羟基乙酸两种单体处于 50:50 的质量比时,PLGA 会达到水解速率最大峰值,两个月即可达到完全水解的效果^[34]。

6.3 纳米结构改性

改善 PLA 水解性能的方法还可以在 PLA 基体中引入纳米粒子,然而不同的纳米粒子对 PLLA 水解的影响机理也有所不同。纳米纤维素因其表面存在大量的羟基,能与水分子之间形成氢键,从而提高其亲水能力,当 PLA 基复合材料中含有纳米纤维素的含量不同,会导致复合材料的吸水性或降解性能均有所不同。Luo 等^[35]研究了亲水的纳米 TiO₂ 对 PLLA 水解行为的影响,发现了 TiO₂ 的加入明显增大了 PLLA 的水解速度。Qu 等^[36]将 ZnO 纳米粒子加入到 PLLA 中,发现了 ZnO 和水的解离作用在其表面形成了羟基化的 ZnO(HO-ZnO),而 PLLA 分子链上的羧基链末端更容易与 HO-ZnO 表面锚定,因此 HO-ZnO 表面的羧基浓度得到提高,相当于酸催化的作用,促进了 PLLA 的水解。Luo Weihua 等^[37]利用乳酸分子和 CNCs 悬浮液进行原位聚合,并进行热诱导相分离,来制备 PLA/CNCs 原位纳米复合支架。与 PLA 支架相比,制备的复合支架不仅压缩弹性模量提高,而且还改善了其生物相容性,同时, CNCs 悬浮液的加入促进了复合多孔支架的体外降解。

6.4 其它方法改性

对 PLA 材料进行退火处理是最简单的抗水解方法,退火处理能提高 PLA 的结晶度,起到对 PLA 材料水解的抑制作用。

PLA 端羧基浓度往往也能影响其水解速率,通过在 PLA 材料中加入抗水解剂,其作用是通过消耗水解过程所产生的端羧基和封闭 PLA 大分子链中的端羧基,控制较低的端羧基浓度,降低了水解速率,减弱了水解的程度,抑制了 PLA 的降解。

采用表面涂覆的手段也能抑制 PLA 的水解,其涂覆的物质应当是疏水物质,这样表面涂覆疏水物质的 PLA 具有最小的水吸收率与最小的水解速率。

通过立构改性能得到 PLA 立构复合物,立构复合物会形成独特的 β 晶型,与 PLLA 或者 PDLA 的 α 晶型不同,其结构紧密程度更大,因此热稳定性和水解稳定性大大提高,同时其断裂伸长率也提高,对改善 PLA 材料性质脆的问题提供了新的研究思路。

7 结语

PLA 可以通过体内降解、紫外降解、热降解、微生物降解四种方式来实现降解,充分发挥其良好的可降解性。体内

降解是在生物体内利用酶或水或盐的作用,酯键断裂成 CO₂ 和 H₂O 小分子化合物的过程;紫外降解是在不同波长的紫外光下直接破坏键或通过形成自由基的形式从而发生降解;热降解是在一定温度下与 H₂O 或氧气的作用下,PLA 分子链会发生断裂从而降解;微生物降解是利用细菌、真菌和藻类等微生物在酶或化学因素而导致的 PLA 降解的过程。

由于 PLA 大分子自身结构包括结晶度、分子量和立构规整度等和环境状况包括降解时所处温度、pH 值、气液氛围和浓度因素的影响,PLA 降解的速度较难控制,因此,需通过对改性方法的整理研究为实现 PLA 降解可控性提供理论基础,包括但不限于共混改性、共聚改性、立构改性和退火处理、添加助剂等方法。

随着科学技术的发展,国家推崇绿色可持续发展理念,公民的环保意识增强,作为绿色可降解材料的 PLA 具有良好的发展前景。为了满足不同制品的应用性能,合理调控 PLA 的降解速率是很有必要的。在生物体内、地膜中、包装领域上发挥作用时应保持稳定的性能,在完成各自使命之后,应在较快的速率下完成降解。PLA 降解可控性的综合研究和实际应用会未来 PLA 基材料广泛使用奠定基础。

参考文献

- [1] 张伟. 聚乳酸复合材料降解性能及力学性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
Zhang Wei. Study on degradation and mechanical properties of polylactic acid composites [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [2] 邵雷雨. 原位红外光谱研究 PLA 薄膜拉伸过程中的结构演化与力学性能关系 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
Shao Leiyu. Study on the relationship between structure evolution and mechanical properties of PLA thin films during tensile process by in situ infrared spectroscopy [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.
- [3] 沈富强. 聚酯工业, 2013, 26(4): 8-10.
Shen Fuqiang. Polyester Industry, 2013, 26(4): 8-10.
- [4] 贾均平. 骨螺钉用 m-MgO/PLLA 复合材料结晶动力学及其体内、外降解性能研究 [D]. 天津: 天津理工大学, 2016.
Jia Junping. Study on crystallization kinetics and degradation properties of M-MgO/PLLA composites for bone screws [D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2016.
- [5] 高小龙, 等. 中国医疗器械信息, 2016, 22(21): 1-7.
Gao Xiaolong, et al. China Medical Equipment Information, 2016, 22(21): 1-7.
- [6] 刘雪. 新型可降解 PLA-PEG 嵌段共聚物的合成及其药物递送系统构建 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
Liu Xue. Synthesis of novel degradable PLA-PEG block copolymers and construction of drug delivery system [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2018.

- [7] 钱立军,王澜. 高分子材料[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2020:165-166.
Qian Lijun, Wang Lan. Polymer materials[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2020:165-166.
- [8] 褚喜英. 中外企业家, 2017(15):81.
Chu Xiyang. Chinese and Foreign Entrepreneurs, 2017(15):81.
- [9] Naumann S, et al. ACS Macro Lett, 2013, 2(7):609-612.
- [10] 李驰宇. 国外塑料, 2012, 30(5):64.
Li Chiyu. Overseas Plastics, 2012, 30(5):64.
- [11] 燕丰. 橡塑技术与装备, 2016, 42(10):140.
Yan Feng. Rubber & Plastic Technology & Equipment, 2016, 42(10):140.
- [12] Therias S, et al. Biomacromolecules, 2012, 13(10):3 283-3 291.
- [13] Gardette M, et al. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(4):616-623.
- [14] Bocchini S, et al. Biomacromolecules, 2010, 11(11):2 919-2 926.
- [15] 周卫东. 合成纤维工业, 2014, 37(1):60-65.
Zhou Weidong. Synthetic fiber industry, 2014, 37(1):60-65.
- [16] Madhavan Nampoothiri K, et al. Bioresource Technology, 2010, 101(22):8 493-8 501.
- [17] Carrasco F, et al. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(2):116-125.
- [18] 满长阵, 等. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(12):100-107.
Man Changzhen, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 26(12):100-107.
- [19] Larrañga A, et al. European Polymer Journal, 2019, 121:33-37.
- [20] Sednickova M, et al. Int J Biol Macromol, 2018, 113:434-442.
- [21] Elsayy M A, et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 79:1 346-1 352.
- [22] Driessens M, et al. J Polym Sci Polym Phys, 2010, 47:2 247-2 258.
- [23] Höglund A, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(5):2 788-2 793.
- [24] Wang Y P, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(3):386-399.
- [25] Blanco I, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 112(3):1 171-1 177.
- [26] Dhar P, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 104(2):827-836.
- [27] Damarizis T, et al. Bioresource Technology, 2011, 102(10):6 230-6 238.
- [28] 李丽霞, 等. 广州化工, 2017, 45(20):41-43.
Li Lixia, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(20):41-43.
- [29] 姜梓琰. 聚乳酸立构复合物的制备及其性质研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
Jiang Ziyang. Stereo complexed PLA-synthesis and characterization[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [30] Xie X L, et al. Journal of Polymer sand the Environment, 2015, 23:156-164.
- [31] 杨小玲, 等. 食品与生物技术学报, 2010, 29(2):197-200.
Yang Xiaoling, et al. Journal of Food Science and Biotechnology, 2010, 29(2):197-200.
- [32] 孙倩玉, 等. 一种壳聚糖接枝聚乳酸共聚物及其制备方法与应用; CN111019099B[P]. 2021-12-21.
Sun Qianyu, et al. The invention relates to a chitosan graft polylactic acid copolymer, preparation method and application: CN11109099B[P]. 2021-12-21.
- [33] Pitarresi G, et al. European Polymer Journal, 2008, 44(11):3 764-3 775.
- [34] Tyler B, et al. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107:163-175.
- [35] Luo Y B, et al. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(5):721-728.
- [36] Qu M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(11):1-7.
- [37] Luo Weihua, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 134:469-479.

(上接第 165 页)

- [50] Im H, et al. Materials Transactions, 2009, 50(7):1 730-1 736.
- [51] 刘金刚, 等. 高分子通报, 2001(3):1-8.
Liu Jingang, et al. Chinese Polymer Bulletin, 2001(3):1-8.
- [52] Wu Z F, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(17):6 992-7 000.
- [53] Zhi X X, et al. Express Polymer Letters, 2021, 15(11):1 051-1 062.
- [54] Shibata M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(6):1 366-1 374.
- [55] Iyer S, Abu-ali A, Detwiler A, et al. Transparent polymer-polyhedral oligomeric silsesquioxane composites[M]//Science and technology of silicones and silicone-modified materials. Washington:ACS Symposium Ser, American Chemistry Society, 2007: Chapter 20, 313-325.
- [56] Ehlert S, et al. Macromolecules, 2015, 48(15):5 323-5 327.
- [57] Chen G Q, et al. Chemical Reviews, 2012, 112(4):2 082-2 099.
- [58] Voigt C A. Nature Communications, 2020, 11(1). DOI:10.1038/s41467-020-20122-2.