

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.08.029

医用聚乳酸材料改性方法及研究进展

李伦, 郑红娟

(河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 主要介绍了医用聚乳酸 (PLA) 的化学改性和物理改性研究进展情况。化学改性主要包括与小分子共聚改性、嵌段共聚改性、接枝改性和交联改性等, 其中, 接枝改性包括本体接枝改性与表面接枝改性, 这两者根据主要实施方法包括自由基链转移法、等离子接枝法、紫外光氧化接枝法、辐射接枝法等。物理改性则包括无机填料改性与有机共混改性。最后指出了物理及化学改性方法的优缺点, 并对医用 PLA 改性的研究前景进行了展望。

关键词: 聚乳酸; 改性; 医学应用; 展望

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)08-0171-05

Modification Methods and Research Progress of Medical Polylactic Acid

Li Lun, Zheng Hongjuan

(School of Material Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : The research progress of chemical and physical modification of medical polylactic acid (PLA) were introduced. Chemical modification mainly includes copolymerization modification with small molecule, block copolymerization modification, graft modification and crosslinking modification. Graft modification includes bulk grafting modification and surface grafting modification, which are mainly implemented by free radical chain transfer method, plasma grafting method, ultraviolet photooxidation grafting method, radiation grafting method, etc. The physical modification includes inorganic filler modification and organic blending modification. Finally, the advantages and disadvantages of the physical and chemical modification methods were pointed out, and the research prospect for modification of medical PLA was prospected.

Keywords : polylactic acid ; modification ; medical application ; prospect

聚乳酸 (PLA) 因其具有可降解性、良好的生物相容性和力学性能及易于加工等特性被认为是最具发展前景的生物降解材料之一。PLA 广泛应用于生物医疗器械、纺织工业、包装行业等领域, 其在医学领域的应用尤为受到科研工作者的青睐。PLA 现已广泛用于可吸收手术缝合线^[1]、眼科植入材料^[2] 以及其它纤维编织物或膜材料^[3] 做成的人体组织修补材料, 也可用于甲壳晶须增强的硬组织修复材料^[4], 牙科修复材料, 骨膜生长隔离膜, 与 β -磷酸三钙、羟基磷灰石纤维或碳纤维复合制成接骨板, 人造皮肤, 注射或定位置入药物的缓释载体^[5-9], 生物降解纤维, 有优良抑菌及抗霉特性的生物可降解塑料等。PLA 新产品及新的应用领域不断涌现, 国内外有关项目及投入呈上升趋势, 但因 PLA 具有亲水性差、韧性差、分子极性大、加工性能差、价格昂贵、降解周期不

可控等缺点, 使单一 PLA 已无法满足各领域的应用条件, 需要采用多种方法对 PLA 进行改性。

单纯的 PLA 生物医用材料具有以下缺陷: (1) PLA 主链中酯键的大量存在增加了聚合物表面的疏水性, 增加了其生物排异性; (2) PLA 具有在体内的降解速率及周期不可控、降解颗粒杂质及降解不完全等现象, PLA 属于体型降解, 降解时因生成乳酸导致自催化降解效应, 从而使得材料内部产生跨塌性降解, 造成其降解和吸收速率难以控制; (3) PLA 的体内降解造成的局部 pH 值降低易引起非特异性炎症 (如局部疼痛) 等症状。另外, PLA 作修复硬组织的组织工程材料与细胞支架 (要求其具有一定强度, 以保证机体组织器官承受来自内、外部的应力) 时, 需要满足强度、模量、韧性、弹性等力学性能方面的要求。针对以上缺陷和要求, 需要对医用

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21404032), 校骨干教师培育计划项目

通信作者: 郑红娟, 工学博士, 副教授, 主要研究方向为环境友好高分子材料 / 高分子材料结构与性能

收稿日期: 2021-06-08

引用格式: 李伦, 郑红娟. 医用聚乳酸材料改性方法及研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8): 171-175.

Li Lun, Zheng Hongjuan. Modification methods and research progress of medical polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8): 171-175.

PLA 采用不同的改性方法,以满足 PLA 在医用领域的需要。

1 化学改性方法

1.1 与小分子共聚改性

己内酯因具有良好的生物可降解性、生物相容性及较好的力学性能常被用于改性 PLA。 ϵ -己内酯与 PLA 共聚可有效改善 PLA 降解性能^[10]。杨刚等^[11]将聚(乳酸-己内酯)[P(LLA-CL)]共聚物与纤维蛋白原共混纺丝制得 P(LLA-CL)/纤维蛋白原复合纳米纤维膜。该薄膜含纤维蛋白原再生因子,纤维尺度小、孔隙率高、亲水性与细胞相容性好,能够诱导组织再生与细胞增殖,在疝修补领域具有广阔的应用前景。

乙二醇、1,2-丁二醇、二乙醇胺、羧基酸等作为常见的双官能团有机小分子常被用于直接共聚改性 PLA。其中结构最为简单的羟基乙酸与乳酸共聚得到的聚(乳酸-羟基乙酸)(PLGA)有效提高了 PLA 的降解性能,是良好的细胞支架材料^[12]。刘亚珍等^[13]采用复乳溶剂挥发法,使用 PLGA 将万古霉素包载成微球,并通过正交设计实验优化与选择了制备工艺。结果表明,最佳工艺条件下药物可随微球降解而缓慢平稳释放,从而实现靶向治疗,达到局部抑菌与抗感染的效果。刘焱杉等^[14]通过复乳-溶剂挥发法合成了丝素改性 PLGA 多孔微球,其可作为细胞培养的三维载体。结果表明,改性后的 PLGA 多孔微球在修复牙槽缺损方面展现出良好的应用前景。多种实验结果表明,羟基乙酸等双官能团有机小分子与 PLA 共聚可增加 PLA 酯键数量,从而较好地改善 PLA 的降解性能。

季戊四醇、羟脯氨酸等多官能团小分子可与 PLA 共聚从而改变 PLA 亲水性、生物相容性等性能。羟脯氨酸作为一种三官能团单体具有较好的生物相容性与亲水性。何静^[15]为提高 PLA 的亲水性和降解性,采用溶液-熔融聚合的方法,通过将丙交酯与氨基酸单体羟脯氨酸共聚得到丙交酯-羟脯氨酸共聚物,从而在 PLA 表面引入了亲水活性官能团。PLA 可与 β -羟基丙氨酸、氨基乙酸等共聚得到两者的共聚物,从而有效地降低 PLA 结晶度,使高分子链由结晶态逐渐转变为无定型态,从而提高了其降解速率,较好地缩短了作为药物缓释材料的降解周期,减少了人体内微晶残留,避免了炎症及其它并发症的产生。

1.2 嵌段共聚改性

纳米尺度下可生物降解的嵌段聚合物自组装胶束在药物缓释中的靶向传递与释放展现出良好的前景。Long Lixia 等^[16]结合开环聚合、原子转移自由基聚合和点击化学反应,通过“先臂后核”方法合成了星型支链 PLA 与聚(2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱)嵌段共聚物(PLA-b-PMPC₃)₃。自组装星型接枝共聚物胶束平均直径约为 64.5 nm,展现出超亲

水表面与约为 12.7° 的超低表面水接触角,有效地抑制了血清蛋白的粘附。体内实验结果表明,与 PLA-聚乙二醇(PEG)共聚物(PLA-PEG)的药物载体相比,星形支链共聚物(PLA-b-PMPC₃)₃ 是一种具有良好应用前景的静脉递送载体材料。Liu Mingjing 等^[17]为提高 PLA 材料的结晶度、力学性能和流变性能,在材料界面处引入 PLA 与聚己内酯(PCL)的长链支链嵌段共聚物(LB-PCLA),而后将 PLA 与 LB-PCLA 共混。结果表明,由于 LB-PCLA 的支链结构,PLA 和 PCL 相之间的界面明显相容。与纯 PLA 和 PLA/PCL 共混物相比,共聚后的聚合物相形态对共混物的结晶度、结晶速率和韧性的提高起着重要作用。M. D. Deokar 等^[18]通过 L-丙交酯和 ϵ -己内酯的可控开环聚合,合成了一系列不同臂数且分散度较低的星形无规和嵌段共聚物,在不降低 PLA 刚度的情况下,使聚合物玻璃化转变温度降低且韧性得到提高。

嵌段共聚可较好地改善 PLA 降解周期,提高聚合物韧性、弹性、柔性等性能。通过嵌段共聚引入柔性链段可破坏规整度,降低分子链的结晶度,达到改善聚合物性能的目的。

1.3 接枝改性

接枝改性是将极性基团引入 PLA 主分子链或在 PLA 表面引入功能性侧基从而得到高性能 PLA 的改性方式,分为本体接枝改性与表面接枝改性。

(1) 本体接枝改性。

本体接枝改性包含多种实施方法如自由基转移法、等离子接枝法、辐射接枝法、与大分子直接接枝法等。

自由基链转移法是通过自由基在引发剂作用下高温分解,释放出的自由基向高分子主链转移,在主链产生多个聚合活性位点的方法。多个活性位点可为后续进一步聚合并产生支链打下基础。

等离子体接枝是运用正负带电粒子组成的导电气体对高分子材料进行等离子表面处理的方法,分为气相法、脱气液相法、常压液相法与同时辐照法。处理后的高分子材料表面产生大量活性自由基,进而可与含不饱和键的单体接枝共聚。李立华等^[19]将 PLA 与水溶性高分子聚乙吡咯烷酮(PVP)接枝共聚以提高 PLA 亲水性。制备接枝共聚物时采用了低温等离子技术,由气相法与常压液相法制得。实验结果表明,接枝后的材料表面粗糙度增加,利于细胞粘附,亲水性也有所提高。

辐射接枝法是一种通过多种放射性射线的辐射照射使聚合物骨架在无引发剂的作用下诱发产生多个活性位点,进而引发大分子长出支链的一种接枝改性方法。

PLA 可通过与多种大分子直接共聚达到不同的改性目的,用于共聚的大分子多半含有羟基,可以与乳酸羧基反应。PEG 是常被用来改性 PLA 的大分子物质。大分子直接接枝

可较好地改善 PLA 的性能,使 PLA 满足多种性能要求。孙超等^[20]通过将大分子聚合物单甲氧基聚乙二醇与 PLA 共聚制得了多孔单甲氧基聚乙二醇-PLA 共聚物微球,并通过在不同种类有机溶剂中溶胀来控制其孔径大小。结果表明,共聚物微球在模拟体液中充分降解时间缩短为 30 d,具有很好的生物可降解性。Niu Xufeng 等^[21]以不同的乳酸和壳聚糖质量比合成了一系列壳聚糖与 PLA 的接枝共聚物,该接枝共聚物在水体系中自组装成纳米级胶束状核-壳结构,并通过静电反应与三聚磷酸钠相互作用交联成微球。疏水生物分子香豆素-6 或氟辛诺内酯(FA)被包裹在胶束的疏水核中,而亲水生物分子牛血清白蛋白或骨形态发生蛋白 2(BMP-2)被包裹在亲水壳和胶束之间的间隙中。疏水和亲水生物分子都以独特的和可调节的释放模式输送。FA 和 BMP-2 在输送的同时可以抑制炎症的发生,显著增强矿化组织再生。该结果也证明了该种新型给药系统提供多种治疗方法和实现协同效应的潜力。

(2) 表面接枝改性。

表面接枝改性可通过自由基链转移法、紫外光氧化接枝法、辐射接枝法等实施。

Wang Ying 等^[22]为改善 PLA 脆性、增强碳纳米管与 PLA 基体的界面相互作用,采用自由基链转移法将蠕虫状链形态的硅烷偶联剂(3-氨基丙基三乙氧基硅烷, KH550)改性碳纳米管(HCNT-KH550)化学接枝到 PLA 表面上。实验结果表明,经接枝反应制备的 PLA/HCNT-KH550 复合材料断裂伸长率和冲击强度分别比纯 PLA 高 205% 和 30%, PLA 分子链晶体取向度及其拉伸强度显著提高,展现出良好的力学性能。

紫外光氧化接枝是一种通过紫外光照射 PLA 表面,使得 PLA 表面的分子链上产生自由基,从而为活性单体在 PLA 表面进行接枝聚合提供活性位点的方法,可分为气相接枝法与液相接枝法。韩凤仙等^[23]采用紫外光氧化接枝的方法在 PLA 表面引入羧基以期改善 PLA 表面亲水性、提升材料与成骨细胞相容性。结果显示,光引发接枝之后的 PLA 亲水性得到提高,表面粗糙度明显增加。这为 PLA 后续的进一步修饰和表面引入大分子基团提供了活性基团和位点,增加了细胞相容性,可应用于促进成骨细胞生长等方面。

Yang Ying 等^[24]采用辐射接枝法,以胶原蛋白为细胞外基质分子,通过 γ 辐照接枝左旋 PLA (PLLA) 作为偶联剂,对可生物降解 PLLA 进行表面改性。结果表明,接枝率随 γ 吸收剂含量的增加而增加, γ 射线照射可以作为修饰 PLLA 的有效手段,在组织工程支架中有较为广阔的应用。倪茂君等^[25]经辐照接枝将 *N*-乙炔基吡咯烷酮(NVP)接枝到 PLLA 并将接枝后的聚合物与生物玻璃复合,通过静电纺

丝得到两者的复合纳米纤维。结果表明,改性后材料具有较高的生物相容性和矿化活性,可用于骨修复领域。

表面接枝法亦可模拟生物大分子功能,通过引入表面活性基团对聚合物进行表面仿生化改性。表面仿生化改性是比较理想的生物医用高分子表面改性的方法,表面仿生化改性可以增强高分子材料与血液的融合程度,充分发挥高分子材料的作用。亚精胺 (SPD) 作为一种具有生物活性的天然多胺类物质广泛存在于生物体中。Tang Jing 等^[26]为改善氟非尼酮 (AKF) 在抗肺纤维化方面的疗效,在 PLGA 表面引入 SPD 作为 AKF 的载体,以 SPD 和 PEG-PLGA 为主要组分,通过溶剂蒸发法制备并功能化 SPD-AKF-PLGA 纳米粒子 (SPD-AKF-PLGA NPs)。研究结果表明, SPD-AKF-PLGA NPs 是一种高效的用于治疗肺纤维化的纳米载药系统。

侯汝涛^[27]为改善 PLA 亲水性差和生物不相容等问题,通过酰胺反应在改性后的 PLA 表面经接枝反应引入骨生长肽 OGP₍₁₀₋₁₄₎,最终制得 PLA 基骨材料。该骨材料较之前有更好的亲水性、降解性能与细胞活性,有望应用于骨修复领域。王芳等^[28]采用壳聚糖通过静电吸附法对最佳条件下经复相乳化溶剂法制备的 PLGA 载药微球进行表面接枝。结果表明,复合后的载药微球缓释时间延长,微球初期释放药物突释性得到提高。刘明芳等^[29]为缩短 PLA 降解周期,在 PLA 手术缝合线表面引入亲水的羟基从而提高其亲水性,加快酯键水解。实验结果表明,改性后 PLA 虽然降解周期缩短,但拉伸强度等力学性能下降。

化学接枝改性大多通过在 PLA 主链的端基接枝其它功能性分子,不仅对主链影响小,还可赋予 PLA 新的性能。该方法在医用 PLA 改性中地位逐渐加强,日益受到人们关注。

1.4 交联改性

在交联剂作用下,将带有目标官能团的化合物与 PLA 交联得到三维网状结构,从而达到改善 PLA 力学性能、生物相容性的目的。

Yang Senlin^[30]为提高 PLA 的热稳定性和力学性能,在 PLA 熔体中加入少量的交联剂三烯丙基异氰尿酸酯 (TAIC) 和过氧化二异丙苯 (DCP),从而得到一系列不同凝胶含量和交联密度的交联 PLA。结果表明,在较低含量的 TAIC 或 DCP 作用下, PLA 的热稳定性、拉伸强度和拉伸弹性模量均得到提升。

高俊等^[31]将丙烯酸酯封端制备得到的 PLA-PEG-PLA 三嵌段共聚物作为交联剂,在紫外光照射条件下,与 NVP 经光聚合得交联共聚物膜。结果表明,膜的降解性能与亲水性能随 NVP 含量增加而提高,拉伸强度下降,但断裂伸长率提高。该交联共聚物膜在生物医学及组织工程领域有较好的应用前景。

2 物理改性方法

通过与无机填料或其它高聚物共混(机械、溶液、熔融混合)可达到改善 PLA 亲水性、韧性等性能的目的。PLA 物理改性后的材料可应用于医疗、组织工程、工业、食品包装等多个领域。

2.1 无机填料改性

无机填料改性是通过将 PLA 与无机填料共混以改善复合材料性能(如硬度、刚度及冲击强度等)或通过填料降低成本的一类物理改性方法。

羟基磷灰石(HA)作为一种与人体骨骼矿物元素相似的无机物,具有良好的骨传导及骨诱导能力,因此在骨修复领域受到日益广泛的关注。陈佑宁等^[32]将微乳液法制得的 HA 粉末与 PLA 溶液经超声震荡共混制备复合材料,发现该复合材料体系力学性能得到较好的改善并可作为人工骨承重材料。周尧等^[33]通过在 HA 表面引入十二烷基醇增加了 HA 与 PLA 的界面相容性,相比未改性 HA 的复合材料体系,由改性后 HA 得到的复合材料体系具有更高的热稳定性,弯曲、冲击及拉伸强度也得到明显提高。程利等^[34]为改善 PLA 的力学性能并解决降解呈酸性等缺陷,将 PLA 与 HA 共混,同时加入硬脂酸作为表面改性剂增强两者结合性,得到了力学性能较高的复合材料体系。改性后的复合材料弹性模量与天然骨相近。Qi Ruiling 等^[35]为改善载药系统的释药速率,将最佳包封率下的载药多壁碳纳米管与 PLGA 聚合物溶液混合,而后进行静电纺丝,形成载药纳米纤维给药系统。结果表明,这种 PLA 与多壁碳纳米管双容器药物传递系统有利于避免药物的爆发性释放,从而持续平稳地释放抗肿瘤物质,可用于术后局部化疗的治疗支架材料。

2.2 有机共混改性

有机共混改性是将 PLA 与天然有机材料或有机合成材料共混从而提高材料的物理化学性能,降低成本,改善加工性能的一类物理改性方法。

赵升云等^[36]采用水辅助法将 PLLA 与聚乙烯醇(PVAL)混合液在玻璃板浇铸制得 PLLA/PVAL 复合多孔膜。实验结果显示材料拉伸强度及断裂伸长率得到显著提高,为细胞进一步的附着与生长提供了位点,有望在组织工程中作支架材料。杨丹丹等^[37]为改善 PLA 韧性,将合成的一种长链支化 PCL-PLA 与 PLA 熔融共混从而构建了一种具有物理交联网络的 PLA 共混物。共混后体系由于链缠结及共结晶作用使得聚合物表现出较好的拉伸韧性,从而实现复合材料增韧。杨春芳等^[38]为改善 PLA 力学性能与可纺性,将 PLLA 与右旋 PLA-PEG-右旋 PLA 熔融共混。结果表明,共混后的 PLLA 可纺性得到提高,制得的共混纤维结晶度及取向度均得到改善。辜婷等^[39]为改善 PLA 力学性能与热稳定性,

以不同含量 PCL 共混改性 PLA/聚丁二酸丁二酯共聚物。结果表明 PCL 用量分别为 2 份和 3 份时,拉伸强度和冲击强度达最大值。热塑性聚氨酯(TPU)弹性颗粒在材料受到外力冲击时可产生银纹并消耗大量能量,从而提高材料的抗冲击性。王永杰^[40]为改善热致型 PLA 基体形状记忆聚合物(SMP)韧性,提高记忆性及降低玻璃化转变温度,将不同比例 PLA 与 TPU 共混得到一系列 PLA/TPU 共混物;为进一步增强 PLA/TPU 界面相容性,向共混物中加入不同比例柠檬酸三丁酯(TBC)。结果表明,共混及界面改性后的聚合物整体力学性能及形状记忆性能得到提高,PLA/TPU/TBC 共混物的玻璃化转变温度低于人体温度,该共混物在制备形状回复的 SMP 方面展现出良好应用前景。

物理改性 PLA 在生物医学领域的应用相比于化学改性较少,但其对于材料冲击性能、拉伸强度、断裂伸长率等力学性能的提高有着重要的作用。

3 结语

物理改性相对化学改性具有操作简单、成本低廉等优势,可将 PLA 与一种或多种材料共混以改善材料综合性能。选择共混物时要考虑各组分相容性。化学改性相对于物理改性成本较高,但材料性能更加稳定。大多数的化学改性方法对 PLA 主链影响较小,从而在对材料本身性能影响较小的情况下又可赋予其新性能,越来越受到学者的欢迎。综合多种化学改性方法,绝大多数着眼于 PLA 可降解材料的亲水性改善,旨在提高其生物相容性,改善其降解性能,在医学方面能够减小其作为医用材料时对人体机能的不利影响。随着现代科学技术的发展,近年来陆续出现酶催化聚合、超临界二氧化碳环境中聚合等绿色合成方法。未来 PLA 在医学领域的应用及作为靶向药物缓释载体等交叉学科的研究仍将成为研究热点。材料成本居高不下制约了 PLA 的发展,因此在降低成本的同时进一步改善 PLA 亲水性、降解周期、韧性与其它力学性能等方面,仍将成为医用 PLA 材料改性的研究重点。

参考文献

- [1] 崔红星,等.合成纤维,2004,4(4):15-16,24.
Cui Hongxing, et al. Synthetic Fiber in China, 2004, 4(4):15-16, 24.
- [2] 卓仁禧,等.应用化学,1997,4(2):105-107.
Zhuo Renxi, et al. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1997, 4(2):105-107.
- [3] 许安,等.塑料科技,2017,45(1):69-73.
Xu An, et al. Plastics Science and Technology, 2017, 45(1):69-73.
- [4] 李彩荣.改性甲壳素晶须/聚乳酸纳米复合材料的制备及其性能研究[D].广州:暨南大学,2015.
Li Cairong. Preparation and properties of modified chitin whisker/PLLA nanocomposites[D]. Guangzhou: Jinan University, 2015.

- [5] 譙波,等.重庆医科大学学报,2017,42(2):180-184.
Qiao Bo, et al. Journal of Chongqing Medical University, 2017, 42(2):180-184.
- [6] 刘淑强,等.上海纺织科技,2020,48(10):10-12,48.
Liu Shuqiang, et al. Shanghai Textile Science & Technology, 2020, 48(10):10-12,48.
- [7] 朱柏儒,等.现代药物与临床,2020,35(12):2496-2500.
Zhu Bairu, et al. Drugs & Clinic, 2020, 35(12):2496-2500.
- [8] 陈鑫,等.中国药房,2019,30(10):1327-1333.
Chen Xin, et al. China Pharmacy, 2019, 30(10):1327-1333.
- [9] 邱晓明,等.中国组织工程研究,2018,22(10):1599-1604.
Qiu Xiaoming, et al. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2018, 22(10):1599-1604.
- [10] 廖戎.西南民族大学学报:自然科学版,2010,36(2):252-256.
Liao Rong. Journal of Southwest Minzu University: Natural Science Edition, 2010, 36(2):252-256.
- [11] 杨刚,等.纺织学报,2021,42(1):46-51.
Yang Gang, et al. Journal of Textile Research, 2021, 42(1):46-51.
- [12] 王玲玲,等.生物医学工程学杂志,2016,33(5):911-915.
Wang Lingling, et al. Journal of Biomedical Engineering, 2016, 33(5):911-915.
- [13] 刘亚珍,等.中国组织工程研究,2019,23(2):211-217.
Liu Yazhen, et al. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2019, 23(2):211-217.
- [14] 刘焱杉,等.高等学校化学学报,2019,40(11):2419-2426.
Liu Yaoshan, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(11):2419-2426.
- [15] 何静.化工新型材料,2015,43(9):216-218.
He Jing. New Chemical Materials, 2015, 43(9):216-218.
- [16] Long Lixia, et al. Materials Chemistry and Physics, 2016, 180: 184-194.
- [17] Liu Mingjing, et al. Rsc Advances, 2015, 5(52):42162-42173.
- [18] Deokar M D, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(14).doi:10.1002/app.43267.
- [19] 李立华,等.中国生物医学工程学报,2006(5):618-622.
Li Lihua, et al. Chinese Journal of Biomedical Engineering, 2006(5):618-622.
- [20] 孙超,等.过程工程学报,2013,13(4):662-668.
Sun Chao, et al. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(4):662-668.
- [21] Niu Xufeng, et al. Macromolecular Bioscience, 2016, 16(7). doi:10.1002/mabi.201600020.
- [22] Wang Ying. Composites Part B: Engineering, 2019, 162(1):54-61.
- [23] 韩凤仙,等.功能高分子学报,2011,24(1):94-98,108.
Han Fengxian, et al. Journal of Functional Polymers, 2011, 24(1):94-98,108.
- [24] Yang Ying, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003, 207(2):165-174.
- [25] 倪茂君,等.高分子材料科学与工程,2019,35(2):68-73.
Ni Maojun, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(2):68-73.
- [26] Tang Jing, et al. International Journal of Nanomedicine, 2017, 12:6687-6704.
- [27] 侯汝涛.成骨生长肽(OGP₍₁₀₋₁₄₎)改性聚乳酸仿生骨材料的制备及细胞相容性研究[D].重庆:重庆大学,2015.
Hou Rutao. Preparation and cytocompatibility evaluation of biomimetic bone materials based on OGP₍₁₀₋₁₄₎ grafted polylactid acid[D]. Chongqing: Chongqing University, 2015.
- [28] 王芳,等.南京林业大学学报:自然科学版,2016,40(2):95-99.
Wang Fang, et al. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Sciences Edition, 2016, 40(2):95-99.
- [29] 刘明芳,等.上海纺织科技,2018,46(3):25-27,30.
Liu Mingfang, et al. Shanghai Textile Science and Technology, 2018, 46(3):25-27,30.
- [30] Yang Senlin, et al. Polymer Testing, 2008, 27(8):957-963.
- [31] 高俊,等.高分子材料科学与工程,2017,33(1):18-22.
Gao Jun, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(1):18-22.
- [32] 陈佑宁,等.应用化工,2015,44(2):277-280.
Chen Youning, et al. Applied Chemical Industry, 2015, 44(2):277-280.
- [33] 周尧,等.应用化工,2017,46(12):2350-2353.
Zhou Yao, et al. Applied Chemical Industry, 2017, 46(12):2350-2353.
- [34] 程利,等.应用化工,2019,48(7):91-93.
Cheng Li, et al. Applied Chemical Industry, 2019, 48(7):91-93.
- [35] Qi Ruiling, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2016(9):8-20.
- [36] 赵升云,等.高分子材料科学与工程,2015,31(1):93-97.
Zhao Shengyun, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(1):93-97.
- [37] 杨丹丹,等.化学研究与应用,2018,30(7):1125-1132.
Yang Dandan, et al. Chemical Research and Application, 2018, 30(7):1125-1132.
- [38] 杨春芳,等.高分子材料科学与工程,2017,33(7):59-64.
Yang Chunfang, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(7):59-64.
- [39] 辜婷,等.高分子材料科学与工程,2018,34(2):42-47.
Gu Ting, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(2):42-47.
- [40] 王永杰.聚乳酸形状记忆共混改性研究及其有限元分析[D].大连:大连理工大学,2020.
Wang Yongjie. Study on melt blending modification and finite element of polylactic acid matrix shape memory polymer[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.