

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.029

聚乳酸的合成技术及其国内外应用分析

冯刚¹, 王华峰¹, 张朝阁¹, 江平²

(1. 浙江工业职业技术学院, 浙江绍兴 312000; 2. 舟山职业技术学院, 浙江舟山 316000)

摘要:介绍了聚乳酸的合成技术以及其在塑料包装、纺织纤维、生物医药领域的应用情况,最后对聚乳酸的发展前景进行了展望。

关键词:聚乳酸;合成;降解;应用

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)11-0131-05

Study of Degeneration of PLA Biocomposites

Feng Gang¹, Wang Huafeng¹, Zhang Chao¹, Jiang Ping²

(1. Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312000, China; 2. Zhoushan Polytechnic College, Zhoushan 316000, China)

Abstract: The synthesis technology of PLA and its application in the fields of plastic packaging, textile fiber, biological medicine were presented. Finally, the development prospects of PLA were expected.

Keywords: PLA; synthesis; degradation; application

聚乳酸 (PLA) 是一种新型的降解材料,可以通过从可再生植物中提取淀粉,再经过生物发酵制得乳酸,最后经化学合成制备。PLA 具有很好的可降解性,用后能被微生物完全降解,是被广泛认可的环境友好材料。

1 PLA 的合成技术

PLA 的合成技术主要有直接缩聚法、开环聚合法两种^[1-4],如图1所示。

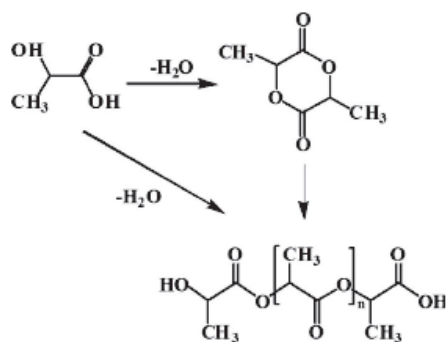


图1 PLA 的合成方法

1.1 直接缩聚法

直接缩聚法又称 PC 法或一步法,是在脱水基存在的环境下,利用乳酸的活性,脱去羧基和羟基,使乳酸分子之间缩聚形成低分子聚合物。然后分子间利用高温脱水直接缩合而成 PLA。这一过程常采用熔融聚合法、溶液聚合法和熔融-固相聚合法,其中以熔融聚合法最为广泛。

(1) 熔融聚合法。

乳酸在催化剂作用下缩聚反应直接合成 PLA 的方法称

为熔融聚合法。它是本体聚合反应,需要在聚合物熔点温度以上进行,反应时不采用其他物质^[5]。

熔融聚合法有一些显著的优点,例如其工艺成本低、成品率高、不需要分离物质就能得到较纯的产物等。但是采用这种方法得到的产物,其分子量并不高,由于小分子难以析出,并且体系黏度随着反应的进行也越来越大,这些对反应来说都是不利的。另外,温度也影响了分子量的大小。当温度过高时,低聚物会分解形成丙交酯。任杰等等^[6]采用直接熔融法在惰性气体保护下制备高分子量 PLA,首先向预聚体中加入扩链剂,其中扩链剂的一个活性官能团与羟基进行化学反应、另一个与羧基进行化学反应,之后采用挤出法制得 PLA。余木火等^[7]采用熔融聚合法来生产高分子 PLA,它以二元酸、乳酸为原料,合成两端均为羧基的预聚物,之后在一定温度和压力下再加入相应比例的环氧树脂,最终制备出分子量为 22 万的 PLA。

(2) 溶液聚合法。

溶液聚合法是指分子间利用热量和乳酸分子活性,发生脱水缩合反应,从而合成 PLA。但由于需要很多的溶剂,成本较高。

此法因采取能与水形成共沸物的溶剂,溶剂的选择很重要;催化剂的加入能减少聚合发生反应的活化能,使反应向缩聚进行;乳酸一般反应温度在 130 ~ 160℃,温度的提高

联系人:冯刚,副教授,从事模具设计与制造

收稿日期:2016-08-16

对形成高分子量的 PLA 不利;增加反应时间,有利于反应完全,可使 PLA 分子量增大;但过长反应时间会加剧氧化,从而使得到的 PLA 分子量很低^[8]。国内各高校对此法进行了实验研究。钟伟等^[9]直接以苯甲醚为溶剂,使用溶液缩聚法,在常压、180℃下回流 36 h,采用真空缩聚以及溶液回流带水的方法制得分子量为 2 万的 PLA。严冰等^[10]采用直接缩聚合成 PLA 的方法,在联苯醚溶剂中以乳酸单体为原料共沸脱水一步法直接合成 PLA。吴景梅等^[11]以逐步减压、逐渐升温的工艺路线,以 L-乳酸为单体,以十氢萘及二苯醚为溶剂,溶液聚合法制备 PLA,通过此法得到的 PLA 分子量较高。另外梁晓磊等^[12]也使用原料 L-乳酸,溶剂二苯醚,采用分阶段脱水以及溶液聚合法生产 PLA,并确定了最佳反应条件。

(3) 熔融-固相聚合法。

该方法先使乳酸脱水,合成低相对分子质量的 PLA,之后在超过玻璃化转变温度 (T_g) 但低于熔融温度的情况下聚合反应^[13]。上海氯碱化工股份有限公司^[14]以 L-乳酸为原料,首先进行减压并将水分脱除,再添加催化剂缩聚生成预聚物,待预聚物等温结晶后,再将其粉碎固相聚合。该法在整个加工过程不采用溶剂,具有成本较低、操作方便、工艺路线短等优点,被广泛采用。

几种直接缩聚法的比较见表 1^[15]。

表 1 几种直接缩聚法比较

方法	催化剂	反应时间/h	反应温度/℃	产物相对分子质量/万
溶液聚合法	锌粉	24	170	20
熔融聚合法	氯化亚锡、乙氧基锗	15	170	11
熔融-固相聚合法	氯化亚锡、辛酸亚锡、四氯化锡等或相应的混合物	30	150	10~15

虽然直接缩聚法是制备 PLA 的简易方法,但由于在体系中存在着游离乳酸、水、低聚物及丙交酯,副产物在粘性熔融物中很难去除,得到的聚合物相对分子质量较低,且聚合温度也较高,通常导致产物带色。

1.2 开环聚合法

开环聚合法也叫 ROP 法。即先将乳酸单体经脱水环化合成 $C_6H_8O_4$,之后将重结晶的 $C_6H_8O_4$ 聚合反应得到 PLA,该法可以得到分子质量高的 PLA^[16]。目前使用的开环聚合法主要有阴离子开环聚合、阳离子开环聚合、配位开环聚合三种。

(1) 阴离子开环聚合。

该方法采用的主要引发剂为烷氧基或烷基金属化合物^[17]。其机理是阴离子先攻击 $C_6H_8O_4$ 中的羰基碳,使酰氧键断裂,之后 $C_6H_8O_4$ 分别进入到主链中,最后制得 PLA。

此反应具有活性高、可速度快等优点。但也有很多缺点,如易发生消旋反应和难制备高分子量的 PLA^[18]。H. R. Kricheldorf 等^[19]以叔丁氧基钾为催化剂,进行丙交酯聚合反应,但是丙交酯的转化率未达到 80%;而采用催化剂烷氧基锂,则能使转化率大于 80%。结果表明,烷氧基催化剂可采用亲核进攻途径插入到 PLA 链中。袁春香等^[20]采用阴离子芳基氧化物作催化剂进行 L-丙交酯开环聚合。结果表明,这种阴离子芳基氧化物能在溶液中催化 L-丙交酯进行开环聚合反应,从而生成高分子量的 PLA。

(2) 阳离子开环聚合。

该方法的机理是阳离子先与氧反应,合成翁或氧翁离子,之后烷氧基断裂发生开环,生成正离子体,并以中间体为中心,之后阳离子再发生开环聚合,这样就增加了分子链。D. Bourissou 等^[21]在室温下对乳酸进行阳离子开环聚合反应,此反应使用三氟甲基磺酸和异丙醇分别作引发剂及催化剂,最后制得 PLA 的分子量可大于 2 万。

(3) 配位开环聚合。

配位开环是目前国内外应用最多的一种方法,可以生成高分子量、高强度的 PLA。反应机理为: $C_6H_8O_4$ 上的羰基氧与引发剂中金属发生配位,单体的酰氧键进入到配位键上进行链增长。有机铝化合物、稀土化合物、锡类化合物等是常用的引发剂。金属铝可与不同单体生成配位化合物,锡盐对 $C_6H_8O_4$ 的聚合具有较高的活性, $C_6H_8O_4$ 开环聚合得到高分子 PLA^[1]。黎颖欣等^[22]在 130℃ 温度下使用催化剂和引发剂,对 D, L-丙交酯开环聚合反应,得到的 PLA 不仅有很强亲水性能,而且相对转化率很高。陈连喜等^[23]在四苯基锡、 $Sn(Oct)_2$ 以及乙酸锡等复合催化剂作用下进行 D, L-丙交酯的开环聚合反应,制得 PLA 的分子量高达 41 万。另外沈贤德等^[24]使用 $Sn(Oct)_2$ 与 ZnO 两种催化剂进行开环聚合反应,加工出的 PLA 分子量达到 30 万。

2 在国内外应用分析

PLA 的应用范围极为广泛,已经在塑料包装、生物医药以及纺织纤维等领域得到成功应用。

2.1 塑料包装领域

PLA 的无害特性使它能在包装领域具有广泛的应用前景,主要可用作食品包装、制品包装和农业地膜等。PLA 表面光滑、透明性较好、阻隔性能优异,在很多地方可以完全代替聚苯乙烯 (PS) 和聚对苯二甲酸乙二酯 (PET),从而降低塑料污染问题^[25]。另外 PLA 作为包装材料,能够监控包装内部温度、湿度、压力等一些主要参数^[26]。

在国外,早在 2002 年的冬奥会中, Coca-Cola 与 Nature works 一起开发研制的 PLA 水杯,在使用后一个多月内就能分解。2004 年, College Farm 牌糖果开始采用 PLA 塑料

膜,其表面和机能均与以前包装膜一样,且有良好通透性、可印性和高强度,并且阻隔性较高,能很好地保存糖的味道。另外从2004年开始,Biota企业使用PLA材料制矿泉水瓶。2005年比利时零售商使用PLA生果集装箱,并用于食物、生果和蔬菜包装。2005年11月沃尔玛将全部包装均换成PLA塑料制品。此外,很多像麦当劳这样的大型企业也已使用PLA制得的餐具和产品^[27]。A. E. Eva等^[28]研究称由PLA加工制成的包装盒可用来包装小浆果,由于它优异的可降解性和气体阻隔性,既可以使水果的保存期限延长,又可减少包装废弃物的污染。另外由于PLA不仅能隔离气味,还具有优异的抑菌特点,Jin T等^[29]学者将PLA应用在抗菌产品包装上。

在国内,PLA塑料还未得到大范围的应用。但是国内很多公司也开始了这方面的尝试。华东理工大学应用特殊工艺,于2008年年底实现了可降解薄膜的生产,该薄膜的价格接近地膜价格。马靓等^[30]总结了PLA在包装领域方面的应用以及研究进程。张新林等^[31]在PLA上应用气相沉积法制得厚度很薄的 SiO_x 层,此附着膜与PLA结合均匀牢靠,结构致密,并且阻隔性能比原膜有明显提高。以上可以看出,将PLA用于塑料包装已成为未来发展的趋势^[32]。

2.2 纺织纤维领域

近年来,PLA降解纤维出现,它集降解性、导湿性、阻燃性于一身,并有很好的成型、应用及降解性。

PLA采用纺粘法或熔喷法制成无纺布,也可先纺制得短纤维,再经干法或湿法制得无纺布。PLA无纺布也可应用于农林方面,在衣料、地毯、儿童尿布等方面也有广泛应用,还能用PLA制得渔网和鱼线^[33]。由于PLA纤维本身具有很好的亲水性、卷曲性,并且能很好地防紫外线,对人体来说安全无刺激,被广泛应用于制作内衣、军装和运动服等。另外PLA纤维具有可燃性能低、发烟量较少等特点,所以其在家庭装饰等方面也有非常好的发展前景,在地毯、悬挂物、面罩等方面应用广泛。PLA纤维耐紫外线性能好,且不容易褪色,也是作为制造高端服饰的主要原料。国外已将PLA纤维和棉纱混合,来生产牙刷及毛巾等日用品^[34]。在国外,Kanebo Gohsen公司生产PLA纤维Lactron,其性能已与尼龙相当,生产出的Lactron即使遇到铁器也不会被刮破,而且有丝绸的质感。另外日本的Unitika已将其研究的可降解纤维“TERRAMAC”用于衬衫中^[25]。日本聚酯公司将PLA纤维与PET纤维混合后制得非织造布,此产品性能优异,并手感很好^[35]。在国内,大连英派斯国际贸易有限公司研制的PLA纤维枕头柔软吸湿;由PLA非织造布生产的婴幼儿湿巾柔软并且对皮肤无任何刺激^[18]。寇士军等^[36]将PLA和聚乙醇酸共混后进行纺丝加工,制得一种新型的复合纤维,

这种复合纤维不仅力学性能优异,还可生物降解。

2.3 生物医药领域

在生物医学领域,PLA基于其优越的生物相容性及良好的物理性能,其降解后生成二氧化碳和水,对人体无任何危害,并且由于能够自然降解,患者不用进行二次手术减少了痛苦。因此PLA材料可用在组织巩固(如骨螺丝钉,固定板和栓)、伤口包扎(如人造皮肤)、药物传送(如扩散控制)以及伤口闭合(如应用缝合线)等多种用途^[37]。另外PLA由于良好的生物降解性,也被成功应用于一次性消耗品上,如应用在针筒、手术外罩、一次性口罩、床垫等方面^[38]。

由于纯PLA结晶度较高、性脆,往往要将其进行改性才能用作手术缝合线。一般是将PLA的单体乳酸(LA)与乙醇酸(GA)在物质的量比为90:10下共聚^[25],强生公司已于2002年由将其商品化,制得抗菌可吸收医用缝线“薇乔抗菌缝线”^[39]。另外由于PLA具有良好的相容性,无毒、无刺激,分解为正常代谢物,是药物释放的理想材料,如胰岛素的庆大霉素的PLA圆柱体、左快诺酮的空心PLA纤维剂以及PLA双层缓释片^[40]等。PLA还可用于组织工程上,主要是作为细胞外基质植人体内,利用材料的可降解性,使支架消失,但是细胞组织是完整的,并且会继续发展成为一个新的具有完整功能的组织^[25,41]。

在国内,2009年4月初,河南飘安集团有限公司与日立中国有限公司在河南省长垣县总投资18.26亿元,主要利用玉米等植物为原料生产PLA,建设15万t/a医疗卫生器具及医疗消耗用品生产基地。殷敬华等^[42]将PLA,PEG和柠檬酸酯进行复合共混,利用挤出机挤出造粒,之后采用注射成型制得一次性注射器。通过该方法制得的注射器性能稳定、安全可靠并且降解速度快。尹静波等^[43]使用乳液溶剂挥发法制备了PLA纳米微球,该制品含有纳米级二氧化硅,可利用二氧化硅的纳米吸附作用,使产品载药量增加到39.9%,显著提升了药物的利用率。朱宁^[44]进行了PLA材料在泌尿外科中的研究,制备了一种PLLA/BaSO₄螺旋形复合支架,并且已经完成了临床实验,这种支架可降解,无需采用二次手术取出,病人无痛苦,无感染。薛丽等^[45]使用模板法并结合热致相分离法生产出了PLA支架材料。陈艳春等^[46]使用静电纺丝法生产出了PLA纤维膜,再将制备出的纤维膜直接喷附在聚丙烯结构网上,制备出聚丙烯/PLA盆底补片。女性盆底修复用的传统聚丙烯盆底补片极易产生并发症,如果将其与生物相容性较好的PLA进行复合,将具有良好相容性的一面于人体相接触,将有望克服传统补片的缺点。此外,使用PLA为基材开发的无纺布和底膜,可用于制备女性卫生用品;这是由于PLA摒弃了传统卫生用品的不足,其自身具有天然的抗菌性,质地柔软,可有效降低感染

妇科疾病或皮肤过敏的概率,具有广阔的市场前景^[47]。

3 未来展望

虽然国外对 PLA 的研究较早,但是国内研究起步晚,并且由于成本问题,还未达到较大范围的应用。针对 PLA 的聚合和应用,重点思量以下方向:研发高效低成本的乳酸制备方法;拓展 PLA 合成方法的研究,降低合成成本;研究生产不同用途、具有优良生物相容性的 PLA 共聚物。随着研究的深入,很多难点将被攻克,PLA 会应用到越来越多的产品上,将会逐渐替代不可降解材料,从而为世界的环保做出贡献。

参考文献

- [1] 周爱军,等. 化学与生物工程,2013,30(4):18-20.
Zhou Aijun, et al. Chemistry & Bioengineering, 2013, 30(4):18-20.
- [2] 关颖,等. 化学工业,2014,34(9):31-36.
Guan Ying, et al. Chemical Industry, 2014, 34(9):31-36.
- [3] 沙桐,等. 化工管理,2014(3):242-243.
Sha Tong, et al. Chemical Enterprise Management, 2014(3):242-243.
- [4] 韩文卿. 聚乳酸及其微球的制备研究[D]. 北京:北京化工大学,2010.
Han Wenqing. Study on preparation of polylactic acid and polylactic acid microspheres[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [5] Achmad F, et al. Chemical Engineering, 2009, 151(1-3):342-350.
- [6] 任杰,等. 中国, CN2641046[P].2004-09-15.
Ren Jie, et al. China, CN2641046[P].2004-09-15.
- [7] 余木火,等. 中国, CN1757659[P].2006-04-12.
Yu Muhuo, et al. China, CN1757659[P].2006-04-12.
- [8] 梁博. 中国组织工程研究与临床康复, 2009, 73(25):4916-4918.
Liang Bo. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2009, 73(25):4916-4918.
- [9] 钟伟,等. 复旦学报:自然科学版, 1999, 38(6):705-708.
Zhong Wei, et al. Journal of Fudan University: Natural Science Edition, 1999, 38(6):705-708.
- [10] 严冰,等. 合成纤维工业, 2002, 25(1):19-20.
Yan Bing, et al. China Synthetic Fiber Industry, 2002, 25(1):19-20.
- [11] 吴景梅,等. 合成纤维工业, 2006, 29(1):14-15, 19.
Wu Jingmei. China Synthetic Fiber Industry, 2006, 29(1):14-15, 19.
- [12] 梁晓磊,等. 化学与粘合, 2010(1):17-20.
Liang Xiaolei, et al. Chemistry and Adhesion, 2010 (1):17-20.
- [13] 杨惠,等. 合成纤维, 2008, 3(1):1-3.
Yang Hui, et al. Synthetic Fiber In China, 2008, 3(1):1-3.
- [14] 邢云杰,等. 中国, CN1616515[P].2005-05-18.
Xing Yunjie, et al. China, CN1616515[P].2005-05-18.
- [15] 张宁,等. 河北理工大学学报:自然科学版, 2000(3):116-120.
Zhang Ning, et al. Journal of Hebei Polytechnic University: Social Science Edition, 2000(3):116-120.
- [16] 吴慧昊. 西北民族大学学报:自然科学版, 2010, 31(2):67-70, 73.
Wu Huihao. Journal of Northwest University for Nationalities: Natural Science Edition, 2010, 31(2):67-70, 73.
- [17] 江佳晶. 聚乳酸合成研究[D]. 镇江:江苏科技大学, 2012.
Jiang Jiajing. Study on synthesis of polylactic acid [D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2012.
- [18] 黄玲玲,等. 合成树脂及塑料, 2010, 27(6):65-69.
Huang Lingling, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2010, 27(6):65-69.
- [19] Kricheldorf H R, et al. Makromol Chem Macromol Symp, 1993, 73(1):47-64.
- [20] Yuan Chunxiang, et al. Chinese Journal of Chemistry, 2012, 30(7):1474-1478.
- [21] Bourissou D, et al. Macromolecules, 2005, 38(24):9993-9998.
- [22] 黎颖欣,等. 中山大学学报:自然科学版, 2003, 42(2):42-45.
Li Yingxin, et al. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni: Natural Science Edition, 2003, 42(2):42-45.
- [23] 陈连喜,等. 应用化工, 2007, 36(7):700-702.
Chen Lianxi, et al. Applied Chemical Industry, 2007, 36(7):700-702.
- [24] 沈贤德,等. 应用科技, 2008, 35(12):54-59.
Shen Xiande, et al. Applied Science and Technology, 2008, 35(12):54-59.
- [25] 刘广军. 广州化工, 2016, 44(3):28-31.
Liu Guangjun. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(3):28-31.
- [26] 王永涛. 印刷质量与标准化, 2016(4):11-12.
Wang Yongtao. Printing Quality & Standardization, 2016(4):11-12.
- [27] 薛月圆. 唐山师范学院学报, 2012, 34(5):26-29.
Xue Yueyuan. Journal of Tangshan Normal University, 2012, 34(5):26-29.
- [28] Eva A E, et al. Food Chemistry, 2008, 110:120-127.

- [29] Jin T, et al. Journal of Food Science, 2008, 73(3):127-134.
- [30] 马靓. 包装工程, 2010, 31(3):119-123.
Ma Liang. Packaging Engineering, 2010, 31(3):119-123.
- [31] 张新林, 等. 中国印刷与包装研究, 2010, 2(5):61-64.
Zhang Xinlin, et al. China Printing and Packaging Study, 2010, 2(5):61-64.
- [32] 钱伯章. 橡塑资源利用, 2012(4):32-36.
Qian Bozhang. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2012(4):32-36.
- [33] 胡晶. 广东化工, 2016, 43(8):81-82.
Hu Jing. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(8):81-82.
- [34] 梁宁宁. 合成纤维工业, 2016, 39(1):42.
Liang Ningning. China Synthetic Fiber Industry, 2016, 39(1):42.
- [35] 张琳. 人造纤维, 2015, 45(5):28-31.
Zhang Lin. Artificial Fibre, 2015, 45(5):28-31.
- [36] 寇士军, 等. 天津工业大学学报, 2004(4):54-57.
Kou Shijun, et al. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2004(4):54-57.
- [37] 沈富强. 聚酯工业, 2013, 26(4):8-10.
Shen Fuqiang. Polyester Industry, 2013, 26(4):8-10.
- [38] 李汝珍. 化工新型材料, 2015, 43(2):18-20.
Li Ruzhen. New Chemical Materials, 2015, 43(2):18-20.
- [39] 沈富强. 江苏商论, 2010(36):257.
Shen Fuqiang. Jiangsu Commercial Forum, 2010(36):257.
- [40] Benicewicz B C, et al. Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 1990(5):453-472.
- [41] Kim B S, et al. Biomech Eng, 2000, 122:210-215.
- [42] 殷敬华, 等. 中国, 200610045597.7[P]. 2006-07-19.
Yin Jinghua, et al. China:200610045597.7[P]. 2006-07-19.
- [43] 尹静波, 等. 高等学校化学学报, 2005, 26(6):1174.
Yin Jingbo, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2005, 26(6):1174.
- [44] 朱宁. 聚乳酸材料改性在泌尿外科中的应用 [D]. 北京:清华大学, 2006.
Zhu Ning. The application of polylactic acid material modification in urology[D]. Beijing:Tsinghua University, 2006.
- [45] 薛丽, 等. 高等学校化学学报, 2015, 36(7):1409-1415.
Xue Li, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2015, 36(7):1409-1415.
- [46] 陈艳春, 等. 东华大学学报:自然科学版, 2014, 40(6):687-691.
Chen Yanchun, et al. Journal of Donghua University: Natural Science edition, 2014, 40(6):687-691.
- [47] 郑宁来. 合成纤维工业, 2014, 37(5):26.
Zheng Ninglai. China Synthetic Fiber Industry, 2014, 37(5):26.

(上接第 117 页)

- [39] Senatov F S, et al. Composites:Part B, 2016, 97:193-200.
- [40] Tian X Y, et al. Composites:Part A, 2016, 88:198-205.
- [41] 汪洋, 等. 塑料工业, 2005, 33(11):4-6.
Wang Yang, et al. China Plastics Industry, 2005, 33(11):4-6.
- [42] 余梦. 熔融沉积成型材料与支撑材料的研究 [D]. 武汉:华中科技大学, 2007.
Yu Meng. Research on forming materials and supporting materials of fused deposition modeling[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology, 2007.
- [43] 王昉, 等. 物理化学学报, 2013, 29(12):2505-2512.
Wang Fang, et al. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(12):2505-2512.
- [44] Yang Y F, et al. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(10):982-986.
- [45] 王璐, 等. 中国组织工程研究, 2015, 19(43):7029-7034.
Wang Lu, et al. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2015, 19(43):7029-7034.
- [46] 王庆大, 等. 重庆医学, 2016, 45(1):126-128.
- [47] Wang Qingda, et al. Chongqing Medicine, 2016, 45(1):126-128.
- [47] Rasal R M, et al. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3):338-356.
- [48] Dorozhkin S R. Biomaterials, 2010, 31(7):1465-1485.
- [49] Senatov F S, et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2016, 57:139-148.
- [50] 张海峰, 等. 国际骨科学杂志, 2016, 37(1):57-63.
Zhang Haifeng, et al. International Journal of Orthopaedics, 2016, 37(1):57-63.
- [51] Serra T, et al. Materials Science and Engineering C, 2014, 38(38):55-62.
- [52] Li K, et al. Journal of Materials Science:Materials in Medicine, 2015, 26(2):102.
- [53] Dong J, et al. Expert Opin Drug Deliv, 2014, 11(3):299-305.
- [54] 郑峰, 等. 中国组织工程研究, 2016, 20(26):3837-3842.
Zheng Feng, et al. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2016, 20(26):3837-3842.