

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.11.025

生物降解塑料聚己内酯改性研究进展*

胡雪岩,高兆营,刘慧芳,王战勇,苏婷婷

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,辽宁抚顺 113001)

摘要:聚己内酯具有优良的综合力学性能、生物降解性、生物相容性等良好性能,在许多方面都具有广泛应用。但聚己内酯也有一些缺点,需要通过改性去完善其自身性能,使其具有更广阔的应用前景。主要从无机填料改性和聚合物改性方面对聚己内酯改性研究进行了综述和总结,并对未来聚己内酯的发展应用进行了展望。

关键词:聚己内酯;改性;展望

中图分类号: TQ316.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)11-0108-04

Modification Progress of Biodegradable Material Poly ϵ -Caprolactone

Hu Xueyan, Gao Zhaoying, Liu Huifang, Wang Zhanyong, Su Tingting

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Polycaprolactone(PCL) has excellent performance with good mechanical properties, biodegradability, biocompatibility, so in many respects has broad application. But there are some drawbacks of PCL, need modification to improve its own performance, so it has a wider application. Studies of blending PCL was reviewed and summarised mainly from inorganic fillers and polymer modification, and the development and application of PCL were prospected in the future.

Keywords: poly(ϵ -caprolactone); modification; prospect

近年来,由于环境污染严重,人们的环保意识逐渐加强,使得生物可降解塑料受到广泛关注^[1-2]。聚己内酯(PCL)就是可降解塑料的典型代表。PCL是在钛催化剂、二羟基或三羟基引发剂作用下由 ϵ -己内酯开环聚合制得的可降解高分子材料^[3-4]。PCL具有良好的生物降解性、优异的药物透过性、并且具有能够长时间稳定释放药物的作用^[5-8]。因此,PCL已被用于生物降解性控释载体的研究、微包裹药物制剂、食品包装材料、手术缝合线、医疗器材等,并且近乎一切非永久性的植入装置都有涉及应用^[9-11]。PCL的刚性强度、柔韧性良好,还具有良好的耐高温性能和耐低温性能,以及优异的力学性能,优良的加工性能等^[12-15]。

虽然PCL有着诸多优点,但是PCL在实际应用中也会暴露出本身存在的一些缺陷。例如:高结晶性能、熔点过低(仅有53~63℃)等。因此单独使用PCL尚且存在一些不足^[16]。针对这些问题,国内外科研人员开展了针对PCL的相关改性研究,通过改性来提高PCL材料的综合力学性能和降解速度等应用性能。笔者主要综述近年来国内外PCL改性研究方面的进展,并对其今后发展应用做出了预测和展望。

1 无机填料改性PCL

将无机材料粒子用于聚合物填充改性,可改变复合材料的稳定性、耐热性、刚度、强度等。梁基照等^[17]将纳米碳酸钙(nano- CaCO_3)与左旋聚乳酸(PLLA)以及PCL共混,

制备得到PCL/PLLA/nano- CaCO_3 复合材料,改善了PCL的弯曲强度,并且其弯曲弹性模量符合经典混合法则。

A. Hassan等^[18]在PCL中掺入无机 CaCO_3 粒子,获得的复合材料力学性能良好,且复合材料的极限拉伸强度和杨氏模量均增加,是一种适合用于非织造的材料。

邓迟等^[19]用KH570硅烷偶联剂对纳米羟基磷灰石(HA)进行化学改性处理,进一步将PCL与KH570改性后的HA采用溶液热共混方法制备复合材料。结果表明:该复合材料的杨氏模量、材料力学性能、结晶温度(T_c)以及熔融温度(T_m)均升高。

M. G. Fereshteh等^[20]使用甲酸和乙酸将脱乙酰壳多糖、PCL、HA纳米颗粒进行共混,使得复合材料的生物相容性有所改善,同时复合材料的拉伸强度和弹性也有所提高。

谢建宏等^[21]制备了PCL和羟基化多壁碳纳米管的复合材料,结果表明:相较于纯PCL材料,改性后的PCL的杨氏模量、结晶度和拉伸强度均提高,但 T_m 、玻璃化转变温度(T_g)和断裂伸长率均降低。

M. Orietta等^[22]将硅氧烷分子加入聚乳酸(PLA)和PCL的共混物中获得的共混物的力学性能、断裂伸长率均提

* 国家自然科学基金项目(31100099),辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划项目(LJQ2014040)

联系人:王战勇,教授,主要从事可生物降解塑料研究

收稿日期:2015-08-25

高,且杨氏模量不降低。

李家峰等^[23-25]用 PCL 与 HA 制备复合材料,研究发现此复合材料可以使人骨髓间质干细胞在 m-RNA 表达中的骨相关基因上调,由此证明了复合材料在人体内具有良好的成骨作用。

邓刚等^[26]通过溶液法将 PCL 和多壁碳纳米管(MWCNT)进行共混,通过溶液结晶方法用合成的薄膜制得 PCL 环带球晶,在结晶温度较低的情况下球晶的环带更符合标准,加入 MWCNT 改性后,使得 PCL 形成环带结构的温度向着高温方向延伸。

徐淑杰等^[27]将 PCL/纳米 Si_3N_4 进行共混,采用溶液成膜法制得复合材料。由于纳米 Si_3N_4 成核效应明显,使得改性后 PCL 的前期结晶速率明显加快。但结晶增加后限制了对于成核控制的复合材料晶体的生长,导致复合材料的结晶后期速率有所降低,结晶度(V_c)下降,晶体尺寸变小;复合材料的结晶温度出现最大值时,纳米 Si_3N_4 的含量为 5%。

李丹等^[28]采用原位聚合的方法,以表面修饰的甲基纳米 SiO_2 (DNS-3)为起始剂,制得 PCL/DNS-3 聚合物。结果表明:聚合物的结晶速率、 T_c 和热稳定性均有所增加,但是降低了聚合物的重均相对分子质量。

谢长琼等^[29]将硫酸钙晶须表面用硅烷偶联剂进行处理。再将 PCL 与处理后的硫酸钙晶须进行共混制备复合材料,结果表明:复合材料的冲击强度和拉伸强度均有提高,分别提高了 20.4% 和 25.3%。

罗卫华等^[30]将酯化淀粉、PCL 和 nano- CaCO_3 通过密炼机混炼制备可降解酯化淀粉/PCL/nano- CaCO_3 复合材料。结果表明:复合材料的熔体流动速率、熔点和 V_c 都提高,并且断裂伸长率提高了 34.8%、拉伸强度提高了 49.8%。但复合材料的热分解温度(T_d)有所降低。

M. Ravi 等^[31]使用溶液流延技术将带有锂离子的盐和 PCL 进行共混制备电解质膜。研究发现,由于 PCL 的羰基和锂离子相互之间的作用使 PCL 的 V_c 有所改变。结果表明:随着锂离子的浓度降低,复合材料的 V_c 增加,离子的导电性也增加。

刘庆等^[32]用高速混合机在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面包覆上低熔点的 PCL,然后通过熔融混炼法制备包覆 PCL 后的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与聚乳酸(PLA)的复合材料。结果表明:PCL 包覆 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填充后使得复合材料的断裂伸长率、拉伸性能均显著提高,并且能具有优良的增塑作用。

王国建等^[33]通过酸化、酰氯化、接枝等一系列反应将 PCL 成功地接枝在 MWCNT 表面上,结果表明:聚合物的表面电阻率有所下降,降低了 3 个数量级。

张敏等^[34]将 1% 金属氧化物 CaO , ZnO , MgO 分别添

加在 PCL 薄膜当中,并将复合物放入陕西土壤降解液和堆肥中降解 100 d。采用光学显微镜进行观察,对比研究了薄膜降解前后表面形态的变化后发现: ZnO 的加入对 PCL 降解几乎无作用,而 CaO , MgO 的加入使得 PCL 降解明显加速。但添加金属氧化物对 PCL 结晶形态没有影响,但使得 PCL 的 V_c 提高。

2 聚合物改性 PCL

2.1 天然高分子材料改性 PCL

在自然界中天然高分子材料是大量存在、廉价易得的可再生资源。Liu Huaxi 等^[35]将竹纤维素和 PCL 共混,竹纤维素加速了 PCL 在复合材料中结晶,而且 PCL 和竹纤维素的复合材料具有更高的弹性。

Mi Haoyang 等^[36]将 PCL 与纳米晶体纤维素制成纳米复合材料,并使用二氧化碳作为物理发泡剂制备微孔纳米复合材料,研究表明:纳米晶体纤维素加入后,使得 PCL 的 T_g , T_c 和 V_c 均提高。复合材料的复数黏度、拉伸弹性模量、储能模量也有显著提升,但是 T_c 降低。

张广志等^[37]先乙酰化改性粉碎后的稻草秸秆,再与 ϵ -CL 进行接枝共聚合成 PCL/乙酰化稻草的共聚物(ACSW-g-PCL),共聚物具有较好的热塑性,且聚合物的热稳定性有所改善。

M. Félix 等^[38]将小龙虾粉和 PCL 共混制成生物复合材料,获得的材料晶体结构不变,力学性能增强,弹性更好。

B. C. Vitor 等^[39]将热塑淀粉(TPS)、PCL 和 PLA 进行三元共混,TPS/PCL/PLA 呈现为不相容的材料。进一步添加二苯基甲烷二异氰酸酯、顺丁烯二酸酐和柠檬酸作为复合材料的相容剂。结果表明:PCL 和 PLA 结晶性能均增加,并且复合材料的拉伸强度和延展性有显著改善。但其热稳定性没有显著变化。

Shen Zhiqiang 等^[40-42]将淀粉与 PCL 进行共混并用于脱除硝态氮和硝酸盐。结果表明:硝态氮脱除率达到 90% 以上,甚至硝酸盐的除去率高达 98.23%,脱硝率有了显著地改善。并且复合材料具有良好的热塑性。

2.2 PLA 改性 PCL

PLA 和 PCL 进行共混或共聚改性受到了国内外研究者的普遍关注。PLA 与 PCL 优异性能具有相似之处,包括良好的生物降解性和生物相容性,甚至 PLA 的一些性能优于 PCL,包括结晶性能更强,综合力学性能较好。

T. Patricio 等^[43]使用熔融技术和溶剂浇铸技术制备 PLA 和 PCL 掺混物,得到的支架材料与常规的架构比较,呈现出无毒性,细胞附着性增强。

A. K. Matta 等^[44]将可生物降解的 PLA 和 PCL 用熔融方法制备复合材料并进行表征。结果表明:改性后的复合

材料的伸长率、韧性和强度均增加。但是损耗因子和储能模量减少。

王艳艳等^[45]以辛酸亚锡为催化剂、对苯二甲醇为引发剂,将 PLA 和 PCL 制成复合材料,制成不同 PCL/PLA 链段比的 PLA-PCL-PLA 三嵌段共聚物。三嵌段共聚物的断裂伸长率高于 1000%,拉伸强度几乎为 30 MPa,力学性能提高明显。

朱继翔等^[46]以辛酸亚锡为催化剂,大分子引发剂为含单端羟基的 PCL(PCL-OH),引发丙交酯与少量的 ϵ -CL 本体开环聚合制备共聚物,共聚物 PLLA 链段的 T_m 下降至 171.2℃、 T_g 下降至 53.4℃。

金和等^[47]采用共混方法用增容剂柠檬酸三丁酯,合成 PLLA/PCL 复合材料。研究发现复合材料具有良好的生物相容性、生物降解性和热致形状记忆功能,且其力学强度高、刚性好。

P. Laura 等^[48]将采用共混方法制备 PCL 和 PLLA 的共混物。结果表明:共混物具有形状记忆行为。该材料在非常接近人体温度(40℃左右)的伸长率更佳。该共混物在未来可被生物医学应用领域作为形状记忆的复合材料。

2.3 聚酯类和聚酰胺类改性 PCL

宋晓骥^[49]将聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)和 PCL 进行共混,PBT 和 PCL 是部分相容体系,随着 PCL 含量的增多体系的相容性也提高,PBT 的加入使得 PCL 的结晶能力也得到提高。

冀玲芳^[50]以过氧化苯甲酰引发反应,用熔融接枝共聚法合成了马来酸酐接枝 PCL(PCL-g-MAH),然后在 PCL 与热塑性淀粉共混物中加入适量的 PCL-g-MAH,共混物的拉伸强度、断裂伸长率、湿强度、耐水性和熔体流动速率均有显著的提高,但吸水率下降。

G. Lorenza 等^[51]将 PCL 与 MAH 进行接枝,获得的接枝材料的力学性能增加,断裂伸长率提高,并且不降低杨氏模量,热稳定性显著提高。

陈向标等^[52]采用溶液浇铸法将聚乙烯吡咯烷酮和 PCL 制成共混膜复合材料,结果表明:复合材料的生物相容性、生物降解性以及亲水性均提高,且对于结晶性能无影响。

严满清^[53]用催化剂膦腈碱将碳酸乙烯酯或 N,N-二甲基丙烯酸二甲氨基乙酯与 ϵ -CL 共聚制备共聚物,研究发现改性后得到的 PCL 的降解速率明显加快。共聚物的 T_c 、 T_g 、储能模量以及拉伸强度均增加,并且其降解方式均匀。但共聚物的 V_c 有所降低。

T. H. Nguyen 等^[54]将聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA)与 PCL 进行共混,使用不同百分比的 PLGA 制备 PLGA/PCL 溶液。结果表明:共混后的复合材料的生物相容性、机

械性能均有提高。

2.4 PCL 成纤改性

时翠红等^[55]通过熔融纺丝将 PCL 和 PLA 进行共混,制备 PCL/PLA 初生纤维,进一步再将制得的初生纤维经热拉伸制备 PCL/PLA 纤维。最后采用手工编织法将 PLA/PCL 编织成管道支架。研究发现复合材料具有良好的综合力学性能,包括支撑性、压缩性、弯曲性等优良性能,适用于支架应用领域。

陈璐等^[56]将 PCL/聚羟基丁酸羟基戊酸共聚酯进行共混制得静电纺纤维膜,再采用氮气和氦气作为处理气氛,对其表面进行改性处理。结果表明:静电纺纤维膜经等离子体处理后,其亲水性有明显的改善。

3 结语

PCL 的良好性能包括:渗透性、低毒性及生物相容性等。PCL 的这些优点使得其应用发展前景更广阔。但是 PCL 尚有不足之处,由于其力学性能、降解性等性能还不够完善。本文研究重点在于引入其他大分子与 PCL 共混进行改性。改性一方面可降低 PCL 的应用成本,主要通过无机粒子和聚合物共混进行改性,这些分子比较廉价易得,有利于其推广应用;另一方面可以完善 PCL 的力学强度、生物降解速度不快以及熔点低等缺点,使其性能更加优异。

随着国内外研究者对生物降解材料研究的进行,PCL 的需求量会越来越多。使得 PCL 的应用发展前景甚好。此外,随着国家经济发展,国家产业政策将会进一步向环保产业倾斜,由于日用品、工农业、医疗卫生等领域大量使用塑料制品,这样会使白色污染问题越发严重,为了解决这一问题,国家将会大规模生产生物降解塑料。环保产业会飞速发展,生物可降解材料的应用自然顺应这个时代的步伐。鉴于我国的降解塑料的巨大市场,研究开发价廉质优的 PCL 改性生物降解塑料已迫在眉睫,其市场前景将十分广阔。

参考文献

- [1] Gisha E, et al. Journal of Polymers and The Environment, 2011, 19:637-676.
- [2] 黄玉杰,等. 安徽农业科学, 2012, 40(34):16 751-16 755.
Huang Yujie, et al. Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40 (34):16 751-16 755.
- [3] Gou Pengfei, et al. Biomacromolecules, 2010, 11(4):934-943.
- [4] Wan Xuejuan, et al. Biomacromolecules, 2011, 12(4):1 146-1 154.
- [5] Wang Yujun, et al. Current Drug Metabolism, 2012, 13(4):338-353.
- [6] 张敏,等. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(1):113-116.
Zhang Min, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28 (1):113-116.
- [7] 李杰,等. 广州化工, 2014, 42(6):4-10.
Li Jie, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42 (6):4-10.

- [8] Rutledge B, et al. Clin Orthop, 2003, 411:280–287.
- [9] Shenoy D B, et al. Drug DevInd Pharm, 2003, 29(5):555–563.
- [10] 陈建海,等. 生物医学工程学杂志, 2000, 17(4):380–382.
Chen Jianhai, et al. Journal of Biomedical Engineering, 2000, 17(4):380–382.
- [11] 张余,等. 实用医学杂志, 2003, 19(2):203–205.
Zhang Yu, et al. Journal of Practical Medicine, 2003, 19(2):203–205.
- [12] Jacobs T, et al. IEEE Transactions on Plasma Science, 2011, 39(11):2 792–2 793.
- [13] Ghasemi M L, et al. Biomaterials, 2008, 29(34):4 532–4 539.
- [14] 郝亚敏,等. 弹性体, 2013, 23(2):36–39.
Hao Yatun, et al. Elastomeric, 2013, 23(2):36–39.
- [15] Sun H F, et al. Biomaterials, 2006, 27(9):1 735–1 740.
- [16] 胡芸,等. 材料导报, 2001, 5(15):52–54.
Hu Yun, et al. Materials Review, 2001, 5(15):52–54.
- [17] 梁基照,等. 塑料科技, 2012, 40(6):58–61.
Liang Jizhao, et al. Plastics Technology, 2012, 40(6):58–61.
- [18] Hassan A, et al. Bio Nano Sci, 2015, 5:22–30.
- [19] 邓迟,等. 材料热处理学报, 2010, 31(5):53–56.
Deng Chi, et al. Materials and Heat Treatment, 2010, 31(5):53–56.
- [20] Fereshteh M G, et al. Carbohydrate Polymers, 2015, 118:133–142.
- [21] 谢剑宏,等. 湖北大学学报(自然科学版), 2012, 34(4):491–495.
Xie Jianhong, et al. Hubei University (Natural Science), 2012, 34(4):491–495.
- [22] Orietta M, et al. European Polymer Journal, 2014, 58:69–78.
- [23] 李家锋,等. 中国美容医学, 2011, 20(2):243–246.
Li Jiafeng, et al. Chinese Journal of Aesthetic Medicine, 2011, 20(2):243–246.
- [24] 唐俊龙,等. 绿色科技, 2012, 5:277–279.
Tang Junlong, et al. Green Technology, 2012, 5:277–279.
- [25] 王朝元,等. 中南民族大学学报(自然科学版), 2011, 30(2):51–53.
Wang Chaoyuan, et al. Central University for Nationalities (Natural Sciences), 2011, 30(2):51–53.
- [26] 邓刚,等. 合成树脂及塑料, 2010, 27(6):17–20.
Deng Gang, et al. Synthetic Resins and Plastics, 2010, 27(6):17–20.
- [27] 徐淑杰,等. 化工新型材料, 2013, 41(1):97–100.
Xu Shujie, et al. New Chemical Materials, 2013, 41(1):97–100.
- [28] 李丹,等. 中国塑料, 2013, 27(8):50–55.
Li Dan, et al. Chinese Plastics, 2013, 27(8):50–55.
- [29] 谢长琼,等. 塑料科技, 2012, 40(5):74–76.
Xie Changqiong, et al. Plastics Technology, 2012, 40(5):74–76.
- [30] 罗卫华,等. 中国塑料, 2012, 26(5):40–44.
Luo Weihua, et al. Chinese Plastics, 2012, 26(5):40–44.
- [31] Ravi M, et al. Ionics, 2015, 21(8): 2 171–2 183.
- [32] 刘庆,等. 塑料科技, 2010, 38(10):68–72.
Liu Qing, et al. Plastic Technology, 2010, 38(10):68–72.
- [33] 王国建,等. 工程塑料应用, 2010, 38(1):10–14.
Wang Guojian, et al. Engineering Plastics Applications, 2010, 38(1):10–14.
- [34] 张敏,等. 塑料, 2010, 39(5):14–17.
Zhang Min, et al. Plastics, 2010, 39(5):14–17.
- [35] Liu Huaxi, et al. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(3):513–519.
- [36] Mi Haoyang, et al. Cellulose, 2014, 21:2 727–2 741.
- [37] 张广志,等. 高分子通报, 2013(3):71–77.
Zhang Guangzhi, et al. Polymer Bulletin, 2013(3):71–77.
- [38] Félix M, et al. Composites Engineering, 2015, 78:291–297.
- [39] Vitor B C, et al. J Polym Environ, 2015, 23:83–89.
- [40] Shen Zhiqiang, et al. Bioresource Technology, 2011, 102(19):8 835–8 838.
- [41] Shen Zhiqiang, et al. Bioresource Technology, 2015, 175:239–244.
- [42] Shen Zhiqiang, et al. Int J Environ. Sci. Technol, 2015, 12:1 235–1 242.
- [43] Patricio T, et al. Procedia CIRP, 2013, 5:110–114.
- [44] Mattaa A K, et al. Procedia Materials Science, 2014, 6:1 266–1 270.
- [45] 王艳艳,等. 中国塑料, 2010, 24(12):57–62.
Wang Yanyan, et al. Chinese Plastics, 2010, 24(12):57–62.
- [46] 朱继翔,等. 中国科技论文, 2012, 7(6):447–453.
Zhu Jixiang, et al. Chinese Scientific Papers, 2012, 7(6):447–453.
- [47] 金和,等. 工程塑料应用, 2013(4):9–12.
Jin He, et al. Engineering Plastics Applications, 2013(4):9–12.
- [48] Laura P, et al. European Polymert Journal, 2013, 49(4):893–903.
- [49] 宋晓骥. 塑料, 2010, 39(5):34–37.
Song Xiaoji. Plastic, 2010, 39(5):34–37.
- [50] 冀玲芳. 塑料科技, 2010, 38(1):50–53.
Ji Lingfang. Plastics Science & Technology, 2010, 38(1):50–53.
- [51] Lorenza G, et al. Colloid Polym Sci, 2014, 292:2 391–2 398.
- [52] 陈向标,等. 合成纤维工业, 2012, 35(4):45–48.
Chen Xiangbiao, et al. Synthetic Fiber Industry, 2012, 35(4):45–48.
- [53] 严满清. 聚己内酯的化学改性及其性能研究[D]. 合肥: 中国科技大学, 2013.
Yan Manqing. Modification and characterization of chemical PCL [D]. Hefei: China University of Technology, 2013.
- [54] Nguyen T H, et al. J Mater Sci:Mater Med, 2010, 21:1 969–1 978.
- [55] 时翠红,等. 合成纤维工业, 2012, 35(2):16–19.
Shi Cuihong, et al. Synthetic Fiber Industry, 2012, 35(2):16–19.
- [56] 陈璐,等. 合成纤维工业, 2013, 36(4):30–34.
Chen Lu, et al. Synthetic Fiber Industry, 2013, 36(4):30–34.