

聚乳酸改性的研究进展*

梅芳芳 彭 娅** 孙 飞 鲁手涛

(四川大学材料学院,成都 610039)

摘要 综述了聚乳酸在力学性能、热稳定性及降解特性、药物载体应用等方面的国内外最新改性研究进展,并对其发展和应用前景进行了展望。

关键词 聚乳酸 改性 力学性能 热稳定性 药物载体

大多数合成高分子材料在自然环境下难以分解,给人类社会带来了严重的环境污染问题,因此在自然状态下可生物降解的高分子材料便成为人们关注的焦点。聚乳酸(PLA)是一种可生物降解的绿色高分子材料,在生物降解高分子领域中占据着重要的地位,它可由含淀粉的农作物发酵后得到的乳酸缩聚而成。

PLA 的物理性能良好,可用于成型加工各种工业用和民用的塑料制品,如食品包装、快餐饭盒、无纺布和工业及民用布等。同时 PLA 属于脂肪族聚酯类化合物,具有良好的生物相容性和生物可降解性,并且无毒无刺激,在人体内可以自然代谢、无残留,因此在生物医用领域被广泛用作组织工程、人体器官、仿生智能材料、手术缝合线、控释药物等。但是由于 PLA 存在的一些缺陷^[1-9],如脆性大、耐冲击性差、耐热性差和在自然条件下降解速度缓慢等,阻碍了它的广泛应用。因此对 PLA 进行改性,制备出性能优异的 PLA 改性材料已经成为当今热门研究的方向之一。

1 PLA 力学性能改性的研究

1.1 高分子材料共混改性 PLA

PLA 性脆且耐冲击性差,为了提高其力学性能,通常将 PLA 和其它高分子材料进行混合,通过各组分性能的复合来达到增强增韧 PLA 的目的。目前对 PLA 力学性能方面的改性研究主要集中在使用天然高分子材料对 PLA 进行改性,如淀粉类高分子材料。

邵俊等^[1]将 PLA 与二甲基亚砷塑化淀粉进行共混制备了 PLA/淀粉共混物。结果表明,二甲基亚砷塑化淀粉能够提高共混物的冲击强度和弯曲应变。Wang Ning^[10]等使用玉米淀粉改性 PLA,发现玉米淀粉能够有效地提高 PLA 的断裂伸长率。张水洞等^[11]将乙酸淀粉(AS)和 PLA 共混,采用自设计的双螺杆挤出机挤出,制备了 PLA/AS 全生物降解材料,扫描电子显微镜(SEM)照片显示 AS 以海岛结构的形式分散在 PLA 的连续相中,当 AS 取代度为 2.1 时,AS 与 PLA 相容性最好。即使 AS 质量分数达到 70%,材料的拉伸强度仍然不低于 10.0 MPa,具有较好的力学性能。

此外,除了使用天然高分子材料对 PLA 进行力学性能方面的改性研究,还有一些研究利用合成高分子材料来改性 PLA。Chen Bor-Kuan 等^[12]用甲基丙烯酸异氰基乙酯改性 PLA。结果表明,与纯 PLA 相比,改性 PLA 的断裂伸长率提

高了 20 倍,冲击强度提高了 1.6 倍。

1.2 纤维改性 PLA

由于纤维在其取向方向上可提高材料的力学性能,因此可用来对 PLA 进行改性。刘涛等^[2]将短碳纤维与 PLA 共混,采用熔融挤出法制备了 PLA/短碳纤维复合材料。由于短碳纤维起骨架增强作用,因此随着短碳纤维含量的增加,PLA/短碳纤维复合材料的力学性能随之增加,当碳纤维质量分数达到 40% 时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度比纯 PLA 分别提高了 86.9%、117.8%、400.4% 和 84.8%。龚炫等^[13]将剑麻和 PLA 共混,结果表明,纤维的初始长径比对拉伸弹性模量、冲击强度和弯曲弹性模量有显著的影响。当剑麻纤维经烷基化预处理且其初始长径比为 32.7、质量分数为 50% 时,复合材料综合力学性能达到最佳,虽然与纯 PLA 相比,其拉伸强度下降较大,但弯曲强度提高 65.3%,冲击强度提高 124.4%。

1.3 纳米颗粒改性 PLA

由于纳米效应、表面效应、体积效应和量子效应,使纳米材料具备了其它一般材料所没有的优越性能。目前国内外采用纳米颗粒对 PLA 进行改性已成为研究的热点之一。姜少鹏等^[3]采用纳米羟基磷灰石(n-HA)和改性硅灰石为增强材料,通过熔融共混法制备了 PLA/n-HA/改性硅灰石复合材料。与 PLA/n-HA 复合材料相比,PLA/n-HA/改性硅灰石复合材料的冲击强度提高了 27.8%,拉伸强度提高了 26.8%。余凤涓等^[4]通过熔融共混制备了 PLA/蒙脱土(MMT)纳米复合材料。结果表明,适量的 MMT 可对 PLA 起到增强作用,当 MMT 质量分数小于 5% 时,还可以改善 PLA 的韧性。当 MMT 质量分数为 1%~2.5% 时,PLA/MMT 复合材料的弯曲弹性模量较纯 PLA 的低,但冲击强度较纯 PLA 的高。当 MMT 含量继续增加时,PLA/MMT 复合材料的弯曲弹性模量较纯 PLA 的高,但冲击强度较纯 PLA 的低。庄伟等^[5]采用原位聚合法制备了 PLA/纳米凹凸棒土复合材料(PLA-x/OAT)(x 为 OAT 的质量分数,%)。结果表明,

* 教育部科学技术研究重点项目(210193)、四川省科技厅应用基金项目(2006J13-055)

** 通讯作者

收稿日期:2011-07-03

PLA-3/OAT复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量分别比纯PLA增加了98.6%和130.0%。汪学军等^[14]利用热致相分离法制备了纳米羟基磷灰石增强PLA纳米复合支架,当PLA与纳米羟基磷灰石的质量比为80/20时,复合支架的压缩弹性模量最高,比纯PLA纳米支架高215%。E. Nieddu等^[15]将纳米MMT与PLA进行复合,制备了PLA/MMT复合材料。由于具有良好力学性能的纳米MMT的加入,使得PLA/MMT复合材料的拉伸弹性模量提高,当复合材料中MMT质量分数达10%时,材料的拉伸弹性模量比纯PLA提高了47%。

2 PLA热稳定性及降解特性改性的研究

PLA虽是一种可完全生物降解的材料,但其热稳定性差,降解周期较长,在某些领域限制了其使用,所以研究PLA的热稳定性和降解特性具有重要的学术意义和应用价值。

2.1 无机材料对PLA热稳定性的影响

在PLA基体中分散的无机材料具有较高的刚性,对PLA分子的活动具有一定的抑制作用,使PLA分子链在受热分解时比完全自由的分子链具有更高的分解温度,从而延缓了复合材料热分解的速率。因此,无机材料常用于提高PLA的热稳定性。

姜少鹏等^[3]制备了PLA/*n*-HA/改性硅灰石复合材料。热失重(TG)分析表明,其TG曲线向高温方向偏移,材料的热分解温度得到提高,表现出较好的热稳定性。张普玉等^[6]利用两种含不同功能团(含有一CH₃功能团的DNS和含有一NH₂功能团的RNS)的纳米SiO₂对聚左旋乳酸(PLLA)进行复合改性。研究发现,PLLA/纳米SiO₂复合材料的热稳定性比纯PLLA有一定的提高,并且在两种纳米SiO₂质量分数相同的情况下,PLLA/RNS纳米SiO₂复合材料的热稳定性稍好于PLLA/DNS纳米SiO₂复合材料,加入质量分数为5%的DNS和RNS纳米SiO₂时,PLLA/纳米SiO₂复合材料的热失重起始温度分别为365℃和370℃,质量损失50%时的温度分别为386.2℃和391.6℃。

2.2 有机高分子材料对PLA降解速率的影响

由于有机高分子材料的亲水基团直接影响着PLA的降解速率,所以利用有机高分子材料能有效地改善PLA的降解速率。目前的研究主要集中在采用天然有机高分子材料对PLA的降解速率进行改善。

Lu Dedai等^[16]制备了可生物降解的微凝胶PLA-β环糊精交联共聚物能够完全生物降解,并且具有很好的生物相容性。研究表明,随着β环糊精含量的增加,微凝胶的亲水性增大,并且膨胀速率和降解速率降低。这是因为β环糊精中乙烯基越多,交联密度越大,导致膨胀速率和降解速率降低。

杨小玲等^[17]采用原位接枝法将淀粉加入到PLA中,通过降解实验发现,在相同条件下马来酸酐改性的PLA-淀粉共聚物降解速率较纯PLA更快。这是由于共聚物分子中的酸酐键和剩余羟基一方面破坏了PLA的结晶性,另一方面增强了水分子进攻酯键与亲水基的能力,水解加速,故共聚

物的降解速率增大。

纳米纤维素表面含有大量裸露的羟基,能与水分子形成氢键,从而具有很强的亲水能力。崔晓霞等^[18]采用溶液浇铸法制备可生物降解PLA/纳米纤维素复合材料。将含有不同质量分数的纳米纤维素的PLA复合材料浸在37℃的磷酸缓冲溶液中测试其降解性,发现,随着复合材料中纳米纤维素质量分数的增加,复合材料的吸水性和降解性能均随之提高,和纯PLA相比,一周内复合材料的降解速率明显提高,从0.2%提高到5.9%(纳米纤维素质量分数为4%)。对复合材料进行土壤降解试验,结果发现,两个月后复合材料(纳米纤维素质量分数为4%)的质量损失了8.01%,是纯PLA的4倍(纯PLA为2.02%),明显提高了PLA在自然环境中的降解速率。

3 PLA药物载体性能改性的研究

PLA除了具有生物相容性和生物可降解性外,还具有无毒无刺激的特性,因此被广泛应用于生物医用领域,特别是用于制备药物载体。由于国内对PLA药物载体性能的研究比国外起步比较晚,所以国内在这方面改性的研究比较薄弱。

A. K. Jain等^[19]利用纳米粒子制备出不同的嵌段共聚物AB、ABA、BAB[其中A指PLA,B指聚乙二醇(PEG)]用于封装乙肝表面抗原(HBsAg),评估它们作为口服疫苗传递的效率。将包裹有抗原的平均粒径大小的共聚物置于模拟胃液和模拟肠中2h后,进行体外运载效率的研究。通过荧光显微镜观察小鼠肠道对免疫纳米微粒的吸收,进行共聚物纳米粒子的体内运载效率的研究。研究表明,BAB纳米粒子是一种有效的口服免疫载体。

G. Pitarresi等^[20]采用原位凝胶法合成聚天冬酰胺(PHEA)-PLA接枝共聚物。实验结果表明,PHEA-PLA接枝共聚物能够用化学方法来提高药物载体肽的释放,例如亮丙瑞林。PHEA-PLA接枝共聚物中羧基的引入,降低了突释效应,能延长10天左右的药物释放。由于PHEA-PLA接枝共聚物的功能化,降解速率适当,细胞相容性良好,可以有效地作为药物载体使用。

曹俊等^[21]制备了叶酸受体靶向的PLA共聚物胶束。合成的新型聚合物在水相中能自组装形成具有明显核/壳结构的纳米级胶束,临界胶束浓度(CMC)在 10^{-7} ~ 10^{-8} mol/L之间,且随疏水链段增长而变小;胶束粒径随疏水链段的增大而变小,随制备胶束的共聚物浓度增大而增大;载药后胶束粒径变大,稀释对胶束粒径基本无影响。共聚物胶束对β-胡萝卜素的包载能力较大,且实际载药量恒定。因此,叶酸受体靶向的PLA共聚物胶束具有作为疏水性药物载体能力。

4 其它性能改性的研究

由于PLA自身的一些特性,当与其它一些特殊材料复合时,由于各组分间的某种协同效应而呈现出新的效应和性能。

Zhang Hongji 等^[22]用 L-乳酸溶液缩聚合成了 PLA,并进一步将 PLA 与 PEG 反应获得嵌段共聚物 PLA-b-PEG。PLA-b-PEG 在水溶液中可以自组装形成球形胶束。由于疏水作用的存在,疏水性物质如尼罗红被 PLA-b-PEG 诱捕形成球形胶束。通过高强度聚焦超声(HIFU)控制 PLA-b-PEG 胶束内尼罗红的释放。结果表明,HIFU 能触发胶束释放封装的尼罗红。调节高强度聚焦超声的时间、强度、位置或反应堆,可以调节尼罗红的释放行为。

S.Tokuda 等^[23]制备了 PLA/硅氧烷/碳酸钙复合膜,它包含具有抗菌能力的巯基(PSC-SH)和能够促进骨细胞增生的硅离子。通过分别对金黄色酿葡萄球菌和小鼠成骨类细胞经行测试,发现带有硅离子的巯基具有很好的抗菌性和细胞相容性,实验表明,该复合膜是一种具有抗菌活性的能够促进骨细胞增生的生物降解材料。

Xiao Yumei 等^[24]通过改性 PLA 来控制透明质酸晶体的生长,制得了纳米 PLA/HA 复合材料。由于聚合物中电离的羧基可与钙离子结合,诱导钙磷酸盐沉淀,所以在 PLA 表面引入羧基基团以获得改性的 PLA,它能够控制透明质酸的生长并控制其晶体尺寸。在光氧化和紫外线的作用下,将聚甲基丙烯酸接枝到 PLA 表面制得改性 PLA。实验表明,通过透明质酸与改性 PLA 间的相互作用,以改性 PLA 为模板,能够控制纳米透明质酸的成核及生长。

5 展望

作为一种环境友好型且具有生物功能的可降解高分子材料,PLA 的开发和应用为解决环境污染及废弃物处理提供了一个很好的方法。随着 PLA 改性技术的不断发展,PLA 的应用范围将越来越广,特别是在医学领域,它具有其它材料无可替代的作用。目前对 PLA 改性的研究将集中在利用众多聚合物组成单体的独特性能,尝试用新材料对 PLA 进行改性,在克服原有缺点的基础上开发出新用途的 PLA 材料。

参考文献

- [1] 邵俊,等.塑料工艺,2010,38(2):8-11.
- [2] 刘涛,等.化工新型材料,2010,38(9):100-102.
- [3] 姜少鹏,等.非金属矿,2010,33(3):16-19.
- [4] 余凤涓,等.化工新型材料,2010,38(4):94-113.
- [5] 庄韦,等.复合材料学报,2010,27(4):45-51.
- [6] 张普玉,等.高分子通报,2010(2):107-111.
- [7] Bandyopadhyay S, et al. Polym. Mater Sci Eng, 1999, 81: 159-160.
- [8] 杨小玲,等.中国生化药物杂志,2010,31(1):59-62.
- [9] 杨小玲,等.食品与生物技术学报,2010,29(2):197-200.
- [10] Wang Ning, et al. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(1):109-118.
- [11] 张水洞,等.化学研究与应用,2010,22(3):387-391.
- [12] Chen Bor-Kuan, et al. Polymer, 2010, 51(21):4667-4672.
- [13] 龚炫,等.塑料,2010,39(3):26-29.
- [14] 汪学军,等.化工进展,2009,28(4):669-677.
- [15] Nieddu E, et al. Reactive & Functional Polymers, 2009, 69(6):371-379.
- [16] Lu Dedai, et al. European Polymer Journal, 2008, 44(7):2140-2145.
- [17] 杨小玲,等.食品与生物技术学报,2010,29(2):197-200.
- [18] 崔晓霞,等.化工新型材料,2010,38:107-139.
- [19] Jain A K, et al. International Journal of Pharmaceutics, 2010, 387(1-2):253-262.
- [20] Pitarresi G, et al. European Polymer Journal, 2008, 44(11):3764-3775.
- [21] 曹俊,等.功能材料,2010,3(4):318-424.
- [22] Zhang Hongji, et al. Journal of Controlled Release, 2009, 139(1):31-39.
- [23] Tokuda S, et al. Acta Biomaterialia, 2009, 5(4):1163-1168.
- [24] Xiao Yumei, et al. Materials Letters, 2007, 61(1):59-62.

PROGRESS OF THE MODIFICATION STUDY OF POLYLACTIC ACID

Mei Fangfang, Peng Ya, Sun Fei, Lu Shoutao

(School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

ABSTRACT The recent domestic and overseas research progress of the modification of polyactic acid in mechanical properties, thermal stability, decomposition characteristic, drug carrier and other aspects was reviewed. Moreover, the development and application prospect of polyactic acid were prospected.

KEYWORDS polyactic acid, modification, mechanical property, thermal stability, drug carrier

北元推出新型聚氯乙烯树脂

近日,陕煤化北元集团在生产 SG-5 型聚氯乙烯树脂的基础上,开始生产 SG-8 型聚氯乙烯树脂。因反应条件较为苛刻,对操作、安全、技术、人员素质等方面要求严格,目前国内生产 SG-8 型聚氯乙烯树脂的厂家较少。为满足客户和市场的需求,北元集团积极组织,并成功投料生产 SG-8 型聚氯乙烯树脂,拓展了产品应用领域,提高了企业竞争力。(中聚网)

全球色母粒市场规模将达 82.5 亿美元

全球工业分析公司报告称,到 2017 年全球色母粒市场规模将达 82.5 亿美元。未来几年国际市场需求增长速度在很大程度上将取决于亚太地区、拉丁美洲、东欧、中东及非洲等发展中经济体的需求增速。据预测,全球色母粒市场需求将以每年 6% 的复合增长率增长,中国对色母粒的年均需求增长率在 20% 左右,亚洲其他国家对色母粒的年均需求增长率在 7% ~9%。(中聚网)