

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.02.023

聚乙醇酸的改性研究及应用进展

刘艳飞¹, 张望兴³, 李娟², 尹晓刚¹, 黄绍文², 吴小凯¹, 舒顶波¹, 乔桌豪²

(1. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550000;

2. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550000; 3. 福建省三明金叶复烤有限公司, 福建三明 365000)

摘要: 阐述了近年来聚乙醇酸(PGA)的改性方法及其研究进展,对PGA的增韧改性、降解速率的调控、熔体强度与耐热性的改性及生物相容性改性四个方面进行了总结,对PGA在加工和改性中应注意的一些问题进行了归纳。阐述了改性后的PGA材料在生物医学、包装材料、油气开采、农用地膜领域的应用,最后提出了多种对PGA增韧改性的方法,以及对PGA在未来包装领域的发展潜力进行了展望。

关键词: PGA改性;扩链剂;助剂;相容性;降解材料;进展

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)02-0166-08

Progress in modification research and application of polyglycolic acid

LIU Yanfei¹, ZHANG Wangxing³, LI Juan², YIN Xiaogang¹, HUANG Shaowen², WU Xiaokai¹, SHU Dingbo¹, QIAO Zhuohao²

(1. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550000, China; 2. Guizhou Institute of Materials Industry Technology, Guiyang 550000, China; 3. Fujian Province Sanming Golden Leaf Reroasting Co., Ltd, Sanming 365000, China)

Abstract : The modification methods and research progress of polyglycolic acid (PGA) in recent years were reviewed. Four aspects of PGA's toughening modification, degradation rate control, melt strength and heat resistance modification, and biocompatibility modification were summarized. Some issues that should be paid attention to in the processing and modification of PGA were summarized. The application of modified PGA materials in biomedicine, packaging materials, oil and gas mining, agricultural mulch fields was described. Finally, various methods for toughening and modifying PGA were proposed, and the development potential of PGA in the future packaging field was prospected.

Keywords : PGA modification ; chain extender ; assistant ; compatibility ; degradable material ; progress

聚乙醇酸(PGA),亦被称作聚乙交酯,属于脂肪族聚酯类高分子材料,且具有生物降解特性。其分子结构独特,在具备可完全分解的酯结构的同时,单元碳数处于同类材料中的最低水平,这种结构特征赋予了PGA在生物降解材料领域中特殊的地位和潜在的应用价值。PGA的制备方法主要有三类,首先是乙醇酸缩聚,采用一步聚合法制备PGA;其次是开环聚合,开环聚合法一般是在催化剂的作用下将乙醇酸聚合为聚乙醇酸的方法;最后是酶催化,使用毕赤酵母,将草酸二甲酯合成PGA的方法^[1]。三种方法中缩聚法通常只能合成相对分子量较低的PGA,其热稳定性较差,降解速率较慢,力学强度较低。相较而言,通过开环聚合法所合成的PGA呈现出较高的分子量特征,高温下性能保持稳定,力学

强度高,接近于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)等工程塑料,但降解速率较慢。酶催化法具有热稳定性好、力学强度高、生物相容性更好、环境友好等特点,极具发展前景,但其加工性能一般,且成本较高。

近年来,为了改善PGA的综合性能,扩展PGA的应用领域,业界研究者对于PGA存在的优缺点进行了改性研究和探索。PGA与聚乳酸(PLA)、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)、聚丁二酸丁二酯(PBS)等可降解材料相比,PGA在热稳定性、材料硬度、降解速率、降解能力以及加工成本上都具有优势^[2],而在韧性上却不足,只能在医用缝合线、骨折固定材料、医疗器械、支架、人造骨和工业生产中等较窄的领域使用。而目前对PGA改性的研究报道很少,原因在于虽然

基金项目: 贵州省科技成果应用及产业化计划(重大项目)(黔科合成果[2024]重大008),贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2023]一般195),黔科合支撑项目([2024]一般028)

通信作者: 李娟,硕士,研究员,硕士生导师,主要研究方向为聚合物材料共混改性和可生物降解材料改性

收稿日期: 2024-11-22

引用格式: 刘艳飞,张望兴,李娟,等. 聚乙醇酸的改性研究及应用进展[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(2): 166-173.

LIU Yanfei, ZHANG Wangxing, LI Juan, et al. Progress in modification research and application of polyglycolic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2): 166-173.

PGA的加工成本较低,但PGA原料价格昂贵,目前还没有实现大规模的商业生产和应用^[3]。一般PGA具有热变形温度高、气体阻隔性好、硬度高、堆肥性100%等优点。但是同时PGA存在对大部分有机溶剂稳定、生物降解速度较快、亲水性差、脆性大、韧性差等缺点,限制了PGA在封装等领域的应用^[4]。另外PGA在较高的温度下容易被氧化降解,其热分解温度在255℃左右,与其熔点相近^[5],存在熔体强度低,耐热性差,加工窗口较窄,不易吹膜的缺点,因此对PGA进行改性十分有必要,而不同的改性方法有不同的优缺点和改性效果^[6],笔者进一步对PGA增韧改性、降解速率的调控、熔体强度与耐热性的改性及生物相容性的改善四个方面和改性PGA的应用现状进行了总结。

1 增韧改性

聚己内酯(PCL)有较好的韧性,加工性能良好。Zhao等^[7]将PCL与PGA通过熔融共混的方式制备PGA/PCL共混物。在PCL/PGA共混物中,PGA被PCL分散相包覆,使得PCL的分散相粒径从4.5 μm减小到0.9 μm,使拉伸强度提高到原来的247%,仍然具备两种原料的可降解性的同时,还有更加出色的韧性以及加工适应性等优点。Samantaray等^[8]采用静电纺丝技术制备了PCL/PGA改性材料,测试了PGA的弹性模量,发现其与基体之间的界面相容性以及拉伸强度、拉伸弹性模量等都得到了进一步的提高,并使PCL对PGA的结晶性和韧性有较大的改善作用。

聚醚砜(PES)具有较好的加工性能和优良的韧性。Chang等^[9]采用PES和PGA共混,对PES/PGA共混物进行了热性能、力学性能及微观形貌的表征。研究表明,在PES用量增大的情况下,由于共混体系中PES相与PGA的相容性增加,共混体系发生了交联,PES改善了PGA的韧性和加工性能。当PES的质量分数为15%时,对PGA/PES的增韧效果最佳,与纯PGA相比,其断裂伸长率提高了1375.2%。

刘孟禹等^[10]以聚丁二酸-己二酸丁二酯(PBSA)为改性料,通过加入增容剂苯乙烯马来酸酐共聚物(SMA),通过挤出吹膜制备了PBSA/PGA共混膜。该膜有着基于PBSA纳米原纤维和PGA晶体界面取向的独特分层结构。这种结构提高了共混膜的韧性。Li等^[11]采用环氧增容剂ADR4468,在刘孟禹等的基础上进一步增强了PBSA与PGA之间的界面附着力,使断裂伸长率(604.4%)、拉伸强度(47.4 MPa)得到了明显的提高。

朱亚鑫等^[12]以二(叔丁基过氧异丙基)苯(BIPB)为相容剂,甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为改性料,采用接枝法合成一种非线型PGA的改性材料。将GMA接枝到PGA分子上,通过GMA的环氧基团与PGA末端官能团作用,使两根主链相连,在BIPB/GMA用量为1.0%的情况下,制备出的BIPB/GMA/PGA显示出了优良的性能,其断裂伸长率提高了547%,冲击强度提高了18%。此改性方法为开发兼具高韧性、高水解稳定性的非线型PGA提供了新的途径。

Niu等^[13]将乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯

(EMA-G-GMA)和PBAT复配为改性材料,再与PGA共混,得到EMA-G-GMA/PBAT/PGA改性体系。对改性后的PGA进行表征后,EMA-G-GMA/PBAT改性料在PGA界面上有选择地分散,有效地改善了两相的结合强度及相容性,提高了材料的韧性。Wang等^[14]将PGA和PBAT以4:1的质量比,并在共混体系中添加2%的EMA-G-GMA制备共混材料,EMA-G-GMA通过环氧基与PGA的末端官能团发生反应,并通过环氧开环使EMAG与共混体系的分子链反应。实现共混体系中各组分间相容性更好的界面结构,使PGA的韧性得到了极大的提高。

孙苗苗等^[15]采用反应挤出技术,成功地制备出了PGA与PBS的共混改性料,并针对PBS含量在PGA/PBS共混体系中的影响展开了深入的研究,研究表明:伴随PBS质量分数的不断上升,PGA/PBS共混物的热变形温度随之逐渐降低。当PBS的质量分数达到20%时,PBS在整个共混体系中展现出了极为均匀分散状态,其分散相尺寸精准控制在纳米级别。这一关键变化显著增强了共混体系的韧性,使得PGA/PBS共混物的冲击强度相较于纯PGA实现了跨越式增长,从原本的2.9 kJ/m²一跃跃升至8.7 kJ/m²,同时弯曲模量也成功突破4000 MPa,展现出良好的力学性能提升效果。然而,当PBS质量分数进一步增加至30%和40%时,PBS出现熔融合并现象,共混体系逐渐演变为双连续相结构,致使弯曲模量和断裂伸长率均出现明显的下降态势,表明过高的PBS含量会对PGA/PBS共混物的综合性能产生不利影响,因此在加工应用中需要根据具体需求对PBS含量进行精准调控,使其产生最佳的性能表现。

李慧^[16]将两种聚酯弹性体PIA和PBe,使用熔体共混法对PGA进行增韧。其对PGA增韧作用显著,但PIA/PBe/PGA相容性不佳,未能实现PGA由脆性到韧性的转变。为此黄嘉伟等^[17]将己二酸、1,3-二羟基丙烷和1,4-丁二醇与乙醇酸缩聚,合成了含有不同乙醇酸基团含量的聚丙交酯弹性体(GA/PPBAG),如图1所示。研究表明随着乙醇酸含量的增加,PGA与增容剂GA/PPBAG之间的相容性逐渐提升。通过表征发现其分散相的尺寸从1.372 μm减小到0.549 μm,共混体系的显微形态出现了较多的纤维状结构。当乙醇酸质量分数为30%时,可以明显地看到改性料表面呈现出

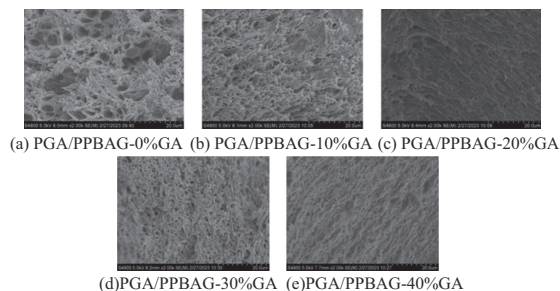


图1 不同GA(20μm)含量的PGA/PPBAG拉伸断裂面SEM形貌图^[19]

Fig. 1 SEM morphology of tensile fracture surface of PGA/PPBAG with different GA content(20μm)

大量的纤维状结构,并得出PPBAG-30%GA具有最佳的增稠作用,断裂延伸率最高可达44%,缺口冲击强度为8.4 kJ/m²。朱亚鑫等^[18]通过进一步证实,使用合成的GA/PPBAG做增容剂,PGA改性体系的相容性可得到显著的增强,改性后的PGA具有优异的韧性。

2 降解速率的调控

王洪英^[20]通过调控纺丝工艺参数以及PGA/聚乳酸(PLA)的共混比例,对PLA,PGA的熔融聚乳酸-羟基乙酸(PLGA)纤维的降解性能进行了深入剖析。得出在特性黏度设定为1.3 dL/g、卷绕速度控制在100 m/min、牵伸温度维持于45 °C的条件下所制备的PGA纤维降解速率相对迟缓。经过为期三个月的体外降解测试,PLGA纤维未呈现出显著的外观及性能变化。同时,针对不同共混比例的PGA/PLA纤维,其降解性能亦存在明显差异。实验数据明确显示,随着PGA在共混体系中含量的逐步提升,共混纤维的降解速率呈现加快趋势。由此可见,精准调控共混纤维中PLA和PGA的相对含量,能够实现对PGA改性材料降解周期的有效定制。

Ma等^[21]选取PLGA为改性剂,制备了PGA/PLGA复合材料,并对其结晶度及降解性能进行了深入探究。结果表明,随着共混体系中PLGA含量的增加,PGA的结晶度呈下降趋势,扰乱了其原本的结晶规整性。进一步对比纯PGA样品发现,PGA/PLGA改性材料的降解时间显著延长。表明通过引入PLGA作为相容剂与PGA共混,不仅能够有效调控PGA的结晶行为,还可显著改善其降解性能。

王成芳等^[22]以PLGA作为涂层材料对PGA进行表面处理,并针对PGA以及经PLGA涂层处理后的PGA开展了长达45天的降解实验。实验中运用各种表征手段深入探究了编织线在体外降解过程中的行为特征。结果显示,在降解初期,由于PLGA的降解相对缓慢,致使结晶度呈现出上升趋势;而随着降解过程的持续推进,PLGA的降解程度逐渐加强,对PGA分子链的束缚作用逐渐减弱,同时PGA自身也开始发生降解,最终导致结晶度下降。在体外降解进程中,经过涂层处理的PGA编织线相较于未涂层的PGA编织线,其质量损失率明显更低,能够显著延长PGA编织线的降解周期。

陈书亮等^[23]使用抗降解剂季戊四醇二亚磷酸双十八酯(618)对PGA进行改性。并借助反应挤出工艺,成功制备出一系列具备独特性能的改性PGA材料,借助各种表征手段,对在不同含量降解剂的条件下改性的PGA的降解行为展开了系统的探究。实验数据表明,在使用质量分数为1.0%的抗降解剂处理后,对其进行40天的持续降解测试,与未改性的PGA相比,其质量保留率显著提高了15%,特性黏度也相应增长了10%。从微观结构层面的观察结果来看,改性PGA在经历降解过程后,其断面的外部呈现出明显的致密层。基于材料降解的物理化学机制进行合理解释,该致密表层极可能作为一种有效的物理屏障,水分的向内扩散受到了阻碍,

从而减少了PGA分子与水分子之间的有效碰撞频率和反应几率,最终在宏观层面上表现为PGA降解速率的明显减缓,成功实现了对PGA降解进程的有效延迟,这一显著的性能提升证实了该抗降解剂在抑制PGA降解过程中起到了关键作用。

Ellingford等^[24]以EMA-G-GMA为增容剂,对PBAT/PGA共混体系进行了改性,并进行了表征。结果表明,改性后的共混物的相态结构、热学性能、拉伸强度(10.5 MPa)均得到了较大提高,其中易降解问题得到了有效的控制。另外,沈军等^[25]将多元环氧扩链剂ADR用作增容剂加入到PGA/PBAT共混体系中,对体系中的相界面演化规律进行了深入的研究,发现PBAT有效地调控了PGA的降解问题。

江猛等^[26]使用碳化二亚胺(CDI)作为抗降解剂,研究了其对PGA/PBAT材料的降解性能的影响。实验结果显示,CDI的引入能够显著抑制改性材料的降解进程,使其降解速率在一定时间范围内得到有效控制。然而随着降解时间的持续延长,体系中的CDI逐渐被消耗,其对PGA降解的抑制能力也随之逐渐减弱。当CDI消耗至一定程度后,PGA的水解反应开始加速进行,直至最终降解速率恢复至未改性前的平衡状态。

马学所^[27]采用聚碳二亚胺(PCDI)为抗降解剂,借助双螺杆挤出机制备了PCDI与PGA的改性材料。针对改性PGA与未添加抗水解剂的PGA展开了系统的降解性能对比研究。数据显示,经过两个月的降解后,改性PGA的质量损失率仅为45.6%,通过降低PGA与水分子之间的反应活性,减缓了PGA分子链的水解断裂速度,进而在宏观上表现为质量损失率的降低。而未改性的PGA质量损失情况较为严重,高达92.3%。这一显著差异直观地表明,PCDI的引入使得PGA的降解性能得到了有效改善,相较于未改性的PGA,改性PGA在降解过程中的数均分子量下降速率明显放缓,证实了PCDI作为抗水解剂在PGA降解过程中发挥了关键的抑制作用。

SUN等^[28]研究了PCDI以及异氰酸酯对PGA降解过程的调控效果探究。实验发现扩链剂异氰酸酯对PGA的羟基端基展现出高度的反应活性,在此过程中,两个PGA分子链能够借助扩链剂的桥接作用相互结合,形成具有更长链段的线性结构。与此同时,PCDI与PGA端基之间可通过两种反应方式协同作用,共同影响着PGA的水解行为。在环境温度为30 °C时,对改性前后的PGA进行长期降解性测试。结果表明,经过PCDI和异氰酸酯双重改性后的PGA,其使用寿命得到了显著延长,提升幅度高达221%,有效地减缓PGA在水环境中的降解速率。

王兴国等^[29]使用ADR作为扩链改性剂,与抗水解剂(HyMax@210)复配后改性PGA。通过水热法快速测定了PGA及其改性样品的降解性能,结果表明,复配改性剂HyMax@210/ADR延缓了改性后PGA的降解,其中扩链剂的改善效果更佳,最大程度地延缓了PGA的降解速率。

CHEN等^[30]在BIPB和GMA存在下通过接枝扩链反应制备了具有优异降解稳定性的非线性结构PGA。通过流变行为和GPC表明,当BIPB和GMA的质量分数为1.0%时,PGA/1.0BIPB/1.0GMA具有最高的非线性度,并且表现出一些优异的特性,与原始PGA相比,PGA/1.0BIPB/1.0GMA的断裂伸长率增加了547%,具有优异的韧性的同时,PGA/1.0BIPB/1.0GMA还具有更快的结晶速率,降解结果显示,PGA/1.0BIPB/1.0GMA在第12天质量就下降了一半,比纯PGA推迟了7天。

3 熔体强度与耐热性改性

杜新胜等^[31]以ADR为扩链剂,芳族二异氰酸酯(TDI)、脂族二异氰酸酯(HDI)为改性料对PGA进行改性。结果表明,该体系的扩链速度较快,而且发黄现象显著降低。两种改性料的联用可制备具有长支链/交联结构的PGA,可使改性后的PGA熔体强度显著提高,且TDI/HDI/PGA改性体系的拉伸强度为113.8 MPa,弯曲强度为216.8 MPa,其断裂延伸率为9.5%,冲击强度为11.6 kJ/m²,晶化温度较未处理的PGA高出45℃,其结晶温度、析晶速度及熔点明显下降,显示出较大的工艺温度范围。

Cui等^[32]通过化学合成途径成功制备了二酰肼金属螯合剂*N,N*-双(水杨酰基)十二烷二酸二酰肼,并将其作为热稳定剂应用于PGA的改性,随后对改性后的PGA材料性能进行了深入的剖析。结果显示*N,N*-双(水杨酰基)十二烷二酸二酰肼在提升PGA的加工热稳定性方面展现出卓越的效果。从热分解动力学机制层面来看,相较于未添加热稳定剂的纯PGA,经该金属螯合剂改性后的PGA热分解活化能处于42.89~88.87 kJ/mol的范围区间内,其拥有较高的热分解活化能源于金属螯合剂所发挥的高效钝化作用,能够有效地降低PGA分子链在热加工过程中的反应活性,抑制热分解反应的发生,从而显著增强PGA在高温加工环境下的热稳定性。

为改善PGA熔体强度低的问题,Zhang等^[33]将PBS与PGA共混,图2是共混体系截面的扫描电子显微镜照片。结果表明,PBS与PGA相容性较差,随着PBS加入量增多,分散相粒径逐渐变大,逐渐形成连续相,并且呈现了“海岛”结构,而后通过改变两种材料的比例,优化了加工工艺,PBS以颗粒的形式存在于PGA基体中,使PBS在体系中分散更加均匀,通过挤出工艺,体系的熔体硬度得到了较大提高。

王梓冲等^[35]将热塑性聚酯弹性体(TPEE)作为改性剂、与ADR和PGA进行熔融共混,制备得到以PGA为基体的改性料。当ADR被引入体系后,TPEE的微观结构发生了明显的改变。原本较大的TPEE颗粒尺寸出现了大幅的缩减,与此同时,其相界面也由原本较为清晰的状态转变为极度模糊,甚至产生了包埋的情况。这种变化使两相界面的黏附力显著增强,表面张力也随之降低,TPEE分散相颗粒实现了显著的细化过程。而这些微观结构上的优化,反映在了宏观的力学性能提升上,其断裂伸长率获得了329.3%的增长,缺口冲

击强度也增加了16.1 kJ/m²,结果表明ADR显著改善了TPEE/PGA的界面相容性,使熔体热稳定性得到了较大的提高,共混体系加工更易成型^[36]。

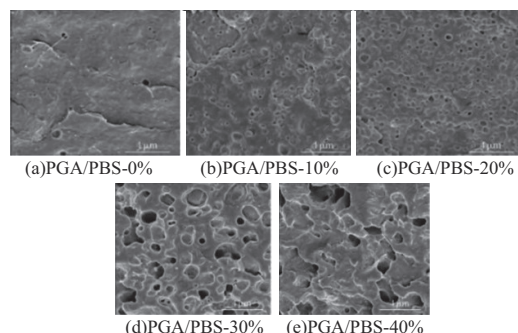


图2 不同PBS质量分数的PGA/PBS共混物SEM照片^[34]

Fig. 2 SEM photos of PGA/PBS blends with different PBS mass fraction

Chen等^[37]将4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)与苯乙烯-丙烯酸低聚物(CEs)复配,然后通过挤出机制备出改性PGA。随着4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)添加量的逐步递增,PGA分子链得以有效增长,表现为熔体流动速率呈现出逐渐减慢的趋势。通过表征发现,其弹性模量以及熔体强度均出现了显著的提升。从分子结构的角度进行深入阐释,PGA的分子结构中成功引入了长链分支结构。使得PGA分子链之间的相互作用更为复杂和紧密,从而有效地提升了PGA的熔体强度^[38]。

陈兰兰等^[39]选取抗氧剂9228与扩链剂SAG-008组成复配体系,对PGA实施改性,旨在提高PGA热稳定性并实现扩链增黏的双重目标。实验结果显示,经该复配体系改性后的PGA,其初始分解温度从原本的327.5℃显著提升349.6℃,极大提高了熔体强度。Chen等^[40]将两种反应型扩链剂苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(St-AN-GMA)和4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI)引入到PGA中,旨在实现对PGA熔体强度及热稳定性的提升,深入探究St-AN-GMA及MDI对PGA性能的影响机制与效果差异。实验数据表明,当两种改性剂添加总量为3%时,PGA的初始分解温度产生了显著的提升,从310.8℃跃升至334.5℃,有效地增强了PGA分子链的热稳定性,使其在高温环境下更具耐受性,延缓热分解过程的发生。与此同时,熔体流动速率也出现了大幅降低,从47.2 g/10 min急剧下降至13 g/10 min,这意味着PGA的熔体强度得到了显著增强,分子链之间的相互作用得以加强,改善了其熔体强度与热成型稳定性。

4 生物相容性改性

Eugene等^[41]通过静电纺丝制备了小直径PGA纤维支架,并对这些支架进行浓盐酸预处理。研究表明,通过对PGA纤维组成的支架进行酸预处理,提高了PGA的生物相容性。Lin等^[42]研究了透明质酸(HA)涂层对改善PGA生物相容性的影响。结果表明,与其他测试浓度的HA相比,1%

HA溶液可以更好地包覆PGA纤维,并且在体内皮下植入后,包覆的PGA表现出更少的炎症反应。体外表征表明,HA涂层可以增强细胞与支架的黏附力,但也降低了体外降解产物的酸度。此外,被HA涂层包覆的PGA材料可以加工出更好的人工软骨,显著增强了PGA组织材料的生物相容性。

Wang等^[43]配制了由聚磷酸(PPA)与无水乙醇按照1:1体积比例的溶液,对PGA/PLGA纤维实施了浸泡处理,然后使用超声对纤维进行6 min的辐射。改性后PGA/PLGA纤维的表面出现了明显的突起结构以及微小尺寸的沟槽。从分子层面分析,超声处理致使PGA/PLGA纤维表面的分子发生了一定程度的水解,出现了一定数量的极性基团。这一分子结构的改变使PGA/PLGA的水接触角由原始的61.17°降低至57.07°,纤维表面的亲水性得到了增强。通过进一步的细胞实验表明,成纤维细胞在改性后的纤维表面展现出更为良好的生长状态,PGA/PLGA纤维与细胞之间的生物相容性得到了显著提升。

Fu等^[44]对PGA/PLA纤维进行生物改性,通过用氨水处理的方式深入探究了纤维表面性能以及细胞黏附性能的作用效果。改性处理后,通过表面分析和接触角测量发现,PGA/PLA单丝的表面粗糙度呈现出明显的增大,亲水性也得到了显著增强。其中,PGA/PLA纤维表面的水接触角发生了较大的变化,由最初的126.8°大幅下降至75.9°,进一步的微观形貌观察表明,经氨水改性的PGA/PLA纤维表面形成了一系列沟槽状结构,并且在部分区域出现了剥落现象。这些微观结构的变化导致纤维的比表面积大幅增加,为细胞的黏附提供了更为丰富的接触位点,最大细胞黏附值达到了59.43%,使PGA/PLA纤维细胞亲和性产生了极大的提高。

Huang等^[45]创新性地设计并合成了一种具备双功能特性的肽类物质(IFBMs),将其作为新型的生物材料对PGA进行改性,通过精确控制表面修饰工艺,将双功能肽成功锚定在PGA表面,实现了对PGA表面化学与生物学特性的精准调控。实验数据表明,经过IFBMs表面修饰的PGA,其与内皮细胞之间的结合能力得到了极为显著的增强,相较于未修饰的PGA,结合能力提升幅度高达200%。同时,细胞在PGA表面的扩散行为也得到了明显改善,扩散范围增加了70%至120%,这充分显示出内皮细胞在修饰后的PGA表面能够更为自如地伸展和迁移,有利于细胞在材料表面形成更为有序且功能完备的细胞层结构,基于双功能肽的表面改性策略在很大程度上成功地改善了PGA的亲水性以及细胞相容性能。

Fu等^[46]制备了四种类型的具有不同股线的PGA编织线($n=2,4,6,8$),然后在其表面沉积壳聚糖分子。对不同股线的表面形态、溶胀、力学、抗菌和细胞毒性等特性进行了研究。结果表明,壳聚糖涂层处理后的PGA线的重量和直径变化较大,且溶胀率较大,经过壳聚糖分子修饰过的PGA线与未修饰过的线相比具有更好的细胞相容性,具有出色的临

床疗效,有望应用于新型PGA包埋材料。

Soner^[47]使用无定形羟基磷灰石(am-HAp)掺入到PGA中,通过静电纺丝合成了PGA-HAp改性材料,并通过表征分析了PGA-HAp结构,其为平均直径 367 ± 70 nm的连续纳米纤维,此外XRD和FTIR分析证实了PGA纳米纤维中存在am-HAp,并且am-HAp颗粒很好地相容于纳米纤维中,通过体外细胞培养研究了纳米纤维材料的生物相容性,发现纳米纤维PGA-HAp具有出色的生物相容特性。

Seung-kyun^[48]合成了PLA/PGA的改性PGA嵌段共聚物,通过体内降解和组织化学分析了其生物耐久性,表征得出合成的PGA-PLA嵌段共聚物具有良好的生物相容性和可控的生物降解率,使其适用于可吸收脊柱固定医用材料等。而在实际加工改性过程中,需要解决的问题各不相同,使用不同的改性材料,施以不同的改性方法,用以不同的加工工艺,可以赋予PGA不同的改性性能。在实际应用中,可将不同改性方法的优点结合起来,实现材料的定向改性^[49]。在对PGA进行加工改性的过程中,应注意如下几点:

PGA热解的峰值温度接近220~230 °C,所以加工时必须谨慎迅速,在不产生热分解的状态下进行生产^[50],特别是要严格限制熔融液生产过程中的黏性散逸的增加,提高其加工稳定性^[51];

在水溶液中,PGA会迅速分解,超过250 °C则分解得更快,因此,在对PGA进行热加工处理时,必须彻底地烘干;大部分的有机溶剂都不能溶PGA。常压下PGA只能在强氟溶液中溶解,为改善PGA的溶解性,通常需要加入增容剂,通过挤出机或流变设备制备出PGA改性材料。

5 PGA的应用

PGA是一种可生物降解的高分子聚合物,通过改性后的PGA由于其出色的生物相容性,在生物医学领域应用十分广泛,如手术缝合线、体内植入物、药物的缓释材料、人体组织修复、人造器官等。在其他领域例如涂料涂层、包装材料、油气开采、农用地膜等也有广泛的应用^[52],总结如下。由于目前PGA还无法大规模的生产,其只能主要用于石油、服装和医疗器械等高附加值行业^[53]。

5.1 生物医学

Zhang等^[54]在深入的研究和不断的实验探索中,成功地提出了一种创新的超临界二氧化碳发泡策略。这一策略的核心在于利用PGA来精细控制材料内部的微结构。通过巧妙地调节温度条件,可以使材料在较低的温度下保持熔融状态,利用这种方法,能够通过降低发泡温度,制备出具有优异结构的聚乙烯(PE)/PGA熔体,并可以维持结晶度的稳定,因其力学性能出色、密度可控,良好的化学稳定性被广泛应用于组织工程中。Simon等^[55]通过研究改性PGA的降解速率发现,其失重速率的快慢与膜厚有关,而膜厚对膜的结晶度、熔点及相对分子质量影响较大。以此研究使改性PGA在细胞支架、给药装置等医学领域得到了重大的应用。

Wolfe等^[56]研制了一种改性PGA导管。利用导管封闭

大鼠坐骨神经离断模型的神经末梢。可以有效地抑制神经周围的疤痕及神经末梢的炎性反应,达到治疗神经病理性疼痛的目的,并与邻近的纤维进行黏接。与 PLLA 黏接的根管相比,PLGA 黏接的根管降解速度较慢,有利于周围神经缺损的修复。同时导管能在创面修复后降解成小分子物质,被机体细胞吸收,并经由正常的新陈代谢通路排出体内,从而避免了传统修复材料的缺点。

Kyriacos 等^[57]研究发现对 PGA 添加抗菌涂层进行表面改性后,其在对抗细菌和真菌的侵袭方面展现出了极其卓越的性能,同时,它在促进组织再生和修复受损细胞方面也显示出了极佳的生物相容性。这种材料不仅具有一定的抗菌特性,还能与人体自然防御系统相互作用,可在使用过程中不会引起不良反应或排斥现象。无论是用于医疗器械还是日常用品,对人体健康都有着积极的影响,使这些产品能够被广泛接受并安全有效地应用于各种场景^[58]。谭博雯等^[59]制作了一种热感涂层包裹的 PGA 改性材料,由于其良好的导热性能,可作为磁性材料用于医疗器械的磁性发热涂层。这是一种新型的、能够在不同温度下、通过改变管道的位置而产生交变磁场,达到对血管进行局部加温的涂层材料。

Kimura 等^[60]聚焦于癌症患者的治疗,创新性地开发 PGA 无纺布并应用为间隔器,旨在优化治疗过程中的剂量传递精准性,减少放射对敏感组织的不良影响。通过精准地放置 PGA 间隔器,有效地在肿瘤组织与周围正常组织之间构建起一道物理屏障,实现了二者的明确分隔。Kondo 等^[61]提出了一种创新性的通气锚定法,即在通气条件下对纤维蛋白原进行摩擦处理,成功地将纤维蛋白胶与 PGA 片相结合,通过这种独特的方法制备的纤维蛋白胶-PGA 片复合材料展现出了极为优异的耐高压性能,能够有效地承受生理及病理状态下胸膜腔所面临的压力变化,为胸膜缺损的修复提供了可靠的力学支撑。这一技术突破为临床胸膜修复带来了新的解决方案。Cojocar 等^[62]通过探究发现,半月板形态的 PGA-透明质酸植入物有望在半月板切除手术中发挥关键作用,促进患者术后的组织修复与功能恢复,为半月板损伤患者提供一种更为有效的治疗选择,在临床实践中推动了半月板修复技术的发展与进步。

5.2 包装材料

冯申等^[63]聚焦于 PGA/PBAT 材料的应用研究,通过系统的实验探究与性能测试,当 PBAT 质量分数达到 20% 及以上时,PGA/PBAT 共混注塑样条展现出了出色的热稳定性,其负荷变形温度能够稳定维持在 120 °C 以上,满足了高温使用场景下的基本要求。从材料的力学性能综合考量,20% 质量分数的 PBAT 的共混改性料在拉伸强度、断裂伸长率以及冲击强度方面表现均衡且优异,拉伸强度达到 68.80 MPa,而冲击强度达到了 16.00 kJ/m²,断裂伸长率达到了 72.15%,使得该材料具备了制备一次性餐具的可行条件。当 PBAT 质量分数处于 70% 以下时,改性料 PGA/PBAT 可制备成薄膜材

料。在此 PGA 含量范围内,薄膜的力学性能指标随着 PGA 含量的变化呈现出先上升后下降的趋势,其中 PBAT 质量分数为 80% 的共混薄膜表现出了卓越的柔韧性和拉伸性能,纵横向拉伸强度均超过 25 MPa,纵横向断裂伸长率更是高达 600% 以上,具有比聚对苯二甲酸乙二酯(PET)高 100 多倍的阻隔性,这种优异的薄膜性能使得其在包装材料等领域具有广阔的应用前景,能够满足诸如食品包装、日用品包装等,促进了包装材料向高性能、可降解方向的发展。

Zhu 等^[64]利用 PLA, PLGA 和聚苯硫代硫苯并噻唑(PBST),采用共混方法对 PGA 进行改性,改性后 PGA 的工作温度比 PET 等还高,其生物降解性优于 PCL, PLA, PLGA 等材料,改性后的 PGA 可以尝试在较高的温度下使用,例如用于加热食物和高温设备的包装,也可以用于一次性使用的餐具。

5.3 油气开采

因 PGA 具有较强的生物降解性及机械强度,可作为钻井等特殊工具的原料,可解决因不可循环利用而造成的环境污染问题。通过对 PGA 进行降解速率调控后,是一种新型的钻井液助剂^[65],定向改性的 PGA 即便是在低温下亦有很好的水解特性,因其降解速度快、力学强度高,是一种新型的可生物降解型致裂剂,被广泛应用于页岩油气开发中^[66],在油田开发中可以起到临时封堵作用,可减少油田开发对深部地质环境的污染。

5.4 农用地膜

PGA 还具有很大的用途。那就是可用于生产新型的农业塑料薄膜^[67],它可以在使用后自行分解,同时,还可减少聚乙烯、聚氯乙烯塑料对环境的污染。其具有优异的气体/氧气阻隔性,同时它的力学性能也远超其他可降解材料,与 ABS 等工程塑料相当,在保湿保温农膜、一次性塑料膜制品等领域有着广阔的发展前景^[68]。PGA 也可作为一种缓释控制剂,可有效控制肥料的释放速度,提高其利用效率,从而减少环境污染。

6 结语与展望

针对 PGA 现存的不足进行了改性方法的总结,并对其应用作了简述。得出 PGA 在包装领域极具发展潜力,但目前对其改性研究较少的结论。而要循序取代传统的包装材料,促进 PGA 材料在包装领域的快速发展,可采用以下几种方法对 PGA 进行改性:

(1) 使用 PBSA, PPBAG 等中一种或者多种材料作为改性料,PGA 为基体,加入扩链剂 ADR 进行共混改性,研究其增韧效果,并进行条件筛选以得出最佳性能配比。

(2) 聚酯弹性体具有高韧性的特点,且具有优异的降解性,可以作为改性材料增加 PGA 的生物基含量。使用复合增韧法,将两种及两种以上的可降解聚合物(PBAT, PLA, PBS, PCL, TPEE)与 GA 共混制备 GA 基增容剂,对 PGA 进行韧性改性,同时对其阻隔性能、可降解性进行分析,严格控制工艺条件,探索 PGA 增韧效果和综合性能最佳配比与参数,

使PGA性能得到最佳的改善以应用于包装等更多的领域。

参考文献

- [1] 牛荷,等.中国塑料,2024,38(6):105-110.
NIU He, et al. China Plastics, 2024, 38(6):105-110.
- [2] 安福,等.当代石油石化,2021,29(12):33-38.
AN Fu, et al. Petroleum and Petrochemical Today, 2021, 29(12): 33-38.
- [3] 吴杰.生物降解弹性体的制备及增韧塑料研究[D].无锡:江南大学,2022.
WU Jie. Preparation of biodegradable elastomers and study on toughening plastics[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022.
- [4] REN F, et al. Polymer Sci, 2024, 42:168-175.
- [5] 刘伯林,等.纺织科学研究,2021,196(4):58-60.
LIU Bolin, et al. Textile Science Research, 2021, 196(4):58-60.
- [6] 马超,等.中国塑料,2022,36(9):74-84.
MA Chao, et al. China Plastics, 2022, 36(9):74-84.
- [7] 赵伟军,等.嘉兴大学学报,2017,29(6):52-55.
ZHAO Weijun, et al. Journal of Jiaxing University, 2017, 29(6): 52-55.
- [8] SAMANTARAY P K, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(3):1 267-1 276.
- [9] CHANG L F, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 28(2):2 125-2 136.
- [10] 刘孟禹,等.塑料科技,2019,47(4):41-47.
LIU Mengyu, et al. Plastics Science and Technology, 2019, 47(4): 41-47.
- [11] LI Hongjuan, et al. Polymer Chemistry, 2021, 12:1 837-1 845.
- [12] 朱亚鑫,等.中国生物工程杂志,2021,41(1):1-11.
ZHU Yaxin, et al. China Biotechnology, 2021, 41(1):1-11.
- [13] NIU D, et al. Polymer, 2021, 235. DOI: 10.1016/j. polymer. 2021.124269.
- [14] WANG K, et al. Polymers, 2021, 13(3). DOI: 10.3390/ polym13030452.
- [15] 孙苗苗,等.塑料科技,2022,50(3):5-8.
SUN Miaomiao, et al. Plastics Science and Technology, 2022, 50 (3):5-8.
- [16] 李慧.可降解聚氨酯弹性体的复合技术及其降解行为研究[D].青岛:青岛科技大学,2022.
LI Hui. Study on composite technology and degradation behavior of degradable polyurethane elastomers[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2022.
- [17] 黄嘉伟,等.中国塑料,2022,36(9):24-31.
HUANG Jiawei, et al. China Plastics, 2022, 36(9):24-31.
- [18] 朱亚鑫,等.中国生物工程杂志,2021,41(1):1-11.
ZHU Yaxin, et al. China Biotechnology, 2021, 41(1):1-11.
- [19] 钟正冲.聚酯弹性体对聚乙醇酸增韧改性研究[D].北京:北京化工大学,2023.
ZHONG Zhengchong. Study on toughening and modification of polyester elastomer to polyglycolic acid[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.
- [20] 王洪英. PGA、PLA 及其共混纤维的降解性能研究[D].上海:东华大学,2010.
WANG Hongying. Study on the degradation of PGA、PLA fibers and its bends in vitro[D]. Shanghai: Donghua University, 2010.
- [21] MA Z, et al. Bulletin of Materials Science, 2012, 35(4):575-578.
- [22] 王成芳,等.功能高分子学报,2013,26(4):423-427.
WANG Chengfang, et al. Journal of Functional Polymers, 2013, 26(4):423-427.
- [23] 陈书亮,等.现代塑料加工应用,2020,32(4):1-4.
CHEN Shuliang, et al. Modern Plastics Processing and Application, 2020, 32(4):1-4.
- [24] ELLINGFORD C, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(6). DOI:10.1002/app.51617.
- [25] SHEN Jianing, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(4). DOI:10.1002/app.51285.
- [26] 江猛,等.塑料科技,2022,50(7):32-37.
JIANG Meng, et al. Plastics Science and Technology, 2022, 50(7): 32-37.
- [27] 马学所.化工设计通讯,2023,49(11):111-113.
MA Xuesuo. Chemical Engineering Design Communications, 2023, 49(11):111-113.
- [28] SUN Xiaojie, et al. J Appl Polym Sci, 2022, 139(25). DOI:10.1002/ app.52398.
- [29] 王兴国,等.中国塑料,2024,38(8):13-19.
WANG Xingguo, et al. China Plastics, 2024, 38(8):13-19.
- [30] CHEN Shiyuan, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63:9 058-9 069.
- [31] 杜新胜,等.塑料助剂,2015,110(2):11-14.
DU Xinsheng, et al. Plastics Additives, 2015, 110(2):11-14.
- [32] CUI A, et al. Polymer Degradation and Stability, 2017, 137: 238-243.
- [33] ZHANG Y X, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2020, 36(12):123-128.
- [34] 孙苗苗,等.塑料科技,2022,50(3):5-8.
SUN Miaomiao, et al. Plastics Science and Technology, 2022, 50 (3):5-8.
- [35] 王梓冲,等.工程塑料应用,2024,52(5):35-42.
WANG Zichong, et al. Engineering Plastics Application, 2024, 52 (5):35-42.
- [36] 郭琳,等.合成纤维,2022,51(7):13-18.
GUO Lin, et al. Synthetic Fiber in China, 2022, 51(7):13-18.
- [37] CHEN L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139 (11). DOI:10.1002/app.51796.
- [38] 段雪蕾,等.化工新型材料,2021,49(S1):210-214.
DUAN Xuelei, et al. New Chemical Materials, 2021, 49(S1): 210-214.
- [39] 陈兰兰,等.塑料工业,2021,49(2):145-149.
CHEN LanLan, et al. China Plastics Industry, 2021, 49(2):

- 145–149.
- [40] CHEN L, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138. DOI:10.1002/app.50551.
- [41] EUGENE D B, et al. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2004. DOI:10.1002/jbm.b.30105.
- [42] LIN X X, et al. *Tissue Engineering, Part C: Methods*, 2017. DOI: 10.1089/ten.tec.2016.0373.
- [43] WANG B Q, et al. *Journal of Industrial Textiles*, 2016, 45(4): 516–530.
- [44] FU S, et al. *Textile Research Journal*, 2020, 90(17):2 109–2 119.
- [45] HUANG X, et al. *Annals of Biomedical Engineering*, 2010, 38(6): 1 965–1 976.
- [46] FU Shaoju, et al. *Fibers and Polymers*, 2020. DOI: 10.1007/s12221-020-1364-9.
- [47] SONER C. *Materials Technology*, 2021. DOI: 0.1080/10667857.2021.1959216.
- [48] SEUNG-KYUN Y. *Polymer*, 2022. DOI: 10.3390/polym14163322.
- [49] 徐杰林,等. *包装工程*, 2023, 44(5):8–17.
XU Jielin, et al. *Packaging Engineering*, 2023, 44(5):8–17.
- [50] XIE Qimeng, et al. *Reactive & Functional Polymers*, 2024. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2024.105926.
- [51] CHEN Shiyuan, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63:9 058–9 069.
- [52] SAMANTARAY P, et al. *Green Chemistry*, 2020, 22, 4 055 – 4 081.
- [53] 安福,等. *当代石油石化*, 2021, 29(12):33–38.
AN Fu, et al. *Petroleum and Petrochemical Today*, 2021, 29(12): 33–38.
- [54] ZHANG Jiapeng, et al. *Acs Biomaterials Science & Engineering*, 2018, 4(2):694–706.
- [55] SIMON Shawe, et al. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(15): 4 832–4 838.
- [56] WOLFE M S. et al. *Journal of Reconstructive Microsurgery*, 2023, 39:245–253.
- [57] KYRIACOS A, et al. *Biomaterials*, 1996, 17(2):93–102.
- [58] 刘江宁. *乙醇酸基可降解聚氨酯材料合成工艺研究[D]*. 长春: 长春工业大学, 2022.
LIU Jiangning. *Study on synthesis technology of biodegradable polyurethane material based on glycolic acid[D]*. Changchun: Changchun University of Technology, 2022.
- [59] 谭博雯,等. *中国塑料*, 2021, 35(10):137–146.
TAN Bowen, et al. *China Plastics*, 2021, 35(10):137–146.
- [60] KIMURA M, et al. *Journal of Radiation Research*, 2020, 61(6): 952–958.
- [61] KONDO N, et al. *Journal of Cardiothoracic Surgery*, 2020, 15. DOI:10.1186/s13019-020-01158-3.
- [62] COJOCARU D G, et al. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2020, 108B:809–818.
- [63] 冯申,等. *中国塑料*, 2020, 34(11):36–40.
FENG Shen, et al. *China Plastics*, 2020, 34(11):36–40.
- [64] ZHU Guixiang, et al. *Petrochemical Industry*, 2019, 48(10):1 020–1 027.
- [65] 王学军,等. *塑料工业*, 2021, 49(6):1–5, 89.
WANG Xuejun, et al. *China Plastics Industry*, 2021, 49(6):15–89.
- [66] FU Shaoju, et al. *Textile Research Journal*, 2019, 89(5):845–854.
- [67] 李燕,等. *应用化工*, 2020, 49(9):2 397–2 400.
LI Yan, et al. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(9): 2 397 – 2 400.
- [68] 董露茜,等. *中国塑料*, 2022, 36(4):166–174.
DONG Luqian, et al. *China Plastics*, 2022, 36(4):166–174.

(上接第 160 页)

- [12] LIANG Chengjiang, LIU Shumei, WIRASAPUTRA A, et al. *Light diffusing and flame-retardant polycarbonate modified by highly efficient and multifunctional organosilica microspheres[J]*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 146(6):1–11.
- [13] 徐建中,何战猛,屈红强. *六苯氧基环三磷腈阻燃PC及其热解过程的研究[J]*. *中国塑料*, 2013, 27(1):92–97.
XU Jiangzhong, HE Zhanmeng, QU Hongqiang. *Hexphenoxycyclo-tri-phosphazene as a flame retardant for polycarbonate and its decomposition mechanism[J]*. *China Plastics*, 2013, 27(1):92–97.
- [14] YANG Shuang, WANG Jun, HUO Siqi, et al. *Synthesis of a phosphorus/nitrogen-containing compound based on maleimide and cyclotriphosphazene and its flame-retardant mechanism on epoxy resin[J]*. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 126:9–16.
- [15] WU S, PENG S, HAMEED N, et al. *A new route to nanostructured thermosets with block ionomer complexes[J]*. *Soft Matter*, 2012, 8 (3):688–698.
- [16] WANG Bingtao, ZHANG Yu, LI Juan, et al. *Preparation and characterization of transparent polycarbonate with high flame retardancy and smoke suppression[J]*. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5 (8):6 463–6 471.
- [17] CHEN Yajun, WU Xingde, QIANG Lijun. *Flame-retardant behavior and protective layer effect of phosphazene-triazine bi-group flame retardant on polycarbonate[J]*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(46). DOI:10.1002/app.49523.
- [18] ZHAO Zexi, ZHANG Zhiyong, SUN Caiying, et al. *A novel macro-molecular phosphorus-nitrogen containing flame retardant for polycarbonate[J]*. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 220. DOI: 10.1016/J. POLYMDEGRADSTAB.2023.110648.