

# Preparation of PLA/CaCO<sub>3</sub> Composites and the Retardation Effect of CaCO<sub>3</sub> on the Hydrolytic Degradation of the PLA in the Composites\*

Huaimin Guan<sup>1,2</sup>, Shijun Huang<sup>1,2</sup>, Yuejin Tong<sup>1,2#</sup>

<sup>1</sup>College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou

<sup>2</sup>Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, Fuzhou

Email: #tongyuejin@yahoo.com.cn

Received: Feb. 18th, 2012; revised: Feb. 29th, 2012; accepted: Mar. 7th, 2012

**Abstract:** The poly (lactic acid) (PLA)/CaCO<sub>3</sub> composites were prepared via melt blending in an intensive mixer of the torque rheometer. Hydrolytic degradation of the composites obtained was investigated comparatively with the pure PLA. The hydrolytic degradation was carried out by immersing the film samples in phosphate buffer saline (pH = 7.4) at 37°C, and the intrinsic viscosity of the PLA in the degraded and nondegraded films was measured. The results indicated that the hydrolytic degradation of the PLA matrix in the composites was retarded as a result of the incorporation of the basic CaCO<sub>3</sub> which would react with the partial end-carboxyl groups of the PLA matrix. It was showed that the tensile strength, elastic modulus, elongation at break and maximum load of the composites were enhanced significantly. Also it was found that the water absorption of the PLA/CaCO<sub>3</sub> composites at low CaCO<sub>3</sub> loading (2% and 5%) slightly increased compared with the pure PLA upon immersion for 4 weeks, while the PLA/CaCO<sub>3</sub>-7 composite had a much higher water absorption (5.5% - 6.0%) than the pure PLA in two immersion mediums. All composites exhibited slightly higher water resistance in the distilled water than in the phosphate buffer solution at pH = 7.4.

**Keywords:** PLA; CaCO<sub>3</sub>; Melt Blending; Hydrolytic Degradation; Mechanical Properties

## 聚乳酸与碳酸钙复合物的制备及 碳酸钙的降解抑制作用\*

关怀民<sup>1,2</sup>, 黄世俊<sup>1,2</sup>, 童跃进<sup>1,2#</sup>

<sup>1</sup>福建师范大学大学化学与材料学院, 福州

<sup>2</sup>福建省高分子材料重点实验室, 福州

Email: #tongyuejin@yahoo.com.cn

收稿日期: 2012年2月18日; 修回日期: 2012年2月29日; 录用日期: 2012年3月7日

**摘要:** 采用熔融共混法, 将聚乳酸(PLA)与碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)(2%、5%和7%)复合制备聚乳酸/碳酸钙复合物。通过复合物和纯 PLA 在磷酸盐缓冲溶液中浸泡后, 不同碳酸钙含量的复合物复合前后 PLA 发生特性粘度变化, 研究 CaCO<sub>3</sub> 对 PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合物中 PLA 降解的抑制作用, 并提出抑制机理。PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合物的力学性能和耐水性能的结果表明, 添加一定量 CaCO<sub>3</sub> 的复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、弹性模量和最大负荷明显增强。通过吸水率的测定, 表明吸水率值随着 CaCO<sub>3</sub> 含量(2%和5%)的不同变化不大, 而当含量增加到7%时, 吸水率增大较多。随着吸水实验介质的不同, 复合物在磷酸盐缓冲溶液中浸泡的吸水率略高于在蒸馏水中浸泡的吸水率。

**关键词:** 聚乳酸; 碳酸钙; 熔融共混; 水解降解; 力学性能

\*资助信息: 福建省教育厅科技项目(JB07056), 福建省科技厅重点项目(2007H0018)。

#通讯作者。

## 1. 引言

聚乳酸(PLA)是以玉米等原料的发酵工艺生产的乳酸经过直接缩聚一步法和先经过脱水缩合得到环状二聚体,再开环聚合的二步法得到。由于 PLA 可以被自然界的微生物分解成二氧化碳和水,对环境没有污染,具有优良的可生物降解性<sup>[1,2]</sup>。除此之外,它还具备生物相容性、生物吸收性及无毒,这些特点使得聚乳酸应用在医用人體功能性材料、纺织纤维材料、环境保护材料、包装特别是直接与食品接触的包装材料及农用棚膜材料等方面<sup>[3-5]</sup>。但是 PLA 还存在许多不足之处限制了它的发展,除了力学性能较差(脆性较高),抗冲击性能差,热变形温度低等缺陷外<sup>[1,6]</sup>,降解速度过快及无法控制降解速度导致 PLA 无法应用于某些领域如作为药物载体,如何精确控制药物释放距离、释放量以及达到靶向定点释放,这些都和聚乳酸的水解速度,以及在生物体内的降解情况有着直接的关系<sup>[7,8]</sup>。研究聚乳酸类高分子材料的降解机理和影响降解的因素,对其作为医用材料的研究和可行性应用具有重要的指导意义。因此有必要对 PLA 进行改性以满足不同的应用领域对材料的要求。目前人们已通过复合、共混、共聚等方法改变化学结构和性能,赋予 PLA 降解可控性、增强聚乳酸的力学性能和热稳定、改善亲水性等<sup>[9-11]</sup>。

前人研究表明,聚乳酸主要以主链降解生成低聚体和单体的方式降解,包括酶催化水解降解和简单水解降解。酶降解过程是 PLA 在自然降解环境下首先发生水解,使其相对分子质量有所降低,分子骨架有所破裂。当水解到一定程度,在酶的作用下新陈代谢,使降解过程得以完成。而简单水解降解是水分子攻击聚乳酸分子中的酯键,使其分解为羧酸和醇<sup>[12-14]</sup>。有些研究认为降解时不仅发生酯键的自由水解断裂,末端基也起着重要的作用,降解前后的羧基末端基对水解具有自催化作用<sup>[15,16]</sup>。由于 PLA 在上述的降解机理上存在先行水解,并在水解至一定程度后方可进行降解的特殊性,因此适宜水解的环境条件,可以明显地影响降解的速度。聚合物水解主要受水解环境的温度、湿度、酸度以及聚合物的性质等因素的影响。聚合物的亲水性对其降解的影响也不例外。PLA 复合改性中,复合物材料的亲水性在聚合物的水解过程中起决定作用,与 PLA 复合的材料亲水性越好,水解降解

越显著。一般说来,小分子水溶性的添加剂易于溶解,能够很快脱离基体而不能有效的影响聚酯的降解,亲水但不溶于水的添加剂的加入,会形成相分离的共混物,能加快基体的水解,但容易使材料的性能减弱<sup>[17]</sup>。

碳酸钙是一种常见的对环境没有污染、资源丰富、价格低廉的无机填料。作为高分子材料的填充物,碳酸钙的主要优点是增加尺寸稳定性,碳酸钙具有较大的比表面积,在塑料制品中能起到一种骨架作用,因此对塑料制品尺寸的稳定性有很大作用。碳酸钙可以增加材料的刚度,而提高制品的硬度。在一般塑料制品中添加碳酸钙则可以提高耐热性并降低材料成本等。由于碳酸钙白度在 90%以上,还可以取代昂贵的白色颜料起到一定的增白作用。碳酸钙作为橡胶、塑料、纤维、无纺布以及薄膜材料的填料对有机高聚物进行填充改性,已广泛应用于诸多方面<sup>[18,19]</sup>。在 PLA 中引入碳酸钙,期望在能够提高复合材料的力学性能的同时,抑制和控制 PLA 水解,满足在医用材料和纺织纤维材料的应用目的<sup>[20]</sup>。由于聚乳酸分子量较低,易于加热软化,一般采用热压成型法制备 PLA 复合材料,即采用热后软化的半流体聚乳酸作为颗粒型无机物的赋形剂,将两种材料在加热、加压下混合<sup>[10]</sup>。

本文首先采用熔融混合法制备聚乳酸与不同添加量的  $\text{CaCO}_3$  的复合物,探索  $\text{CaCO}_3$  对 PLA 降解的抑制作用和机理,同时研究所得复合物的力学性能和耐水性能。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要原料

聚乳酸,数均分子量为 135,000,美国 Nature Work LLC 产品;包膜轻质碳酸钙,颗粒尺寸 2  $\mu\text{m}$ ,福州市仓山宏博助剂厂,三氯甲烷,分析纯,上海试剂总厂;磷酸盐缓冲溶液( $\text{pH} = 7.4$ )由本实验室配置,即将 8.0 g NaCl, 0.2 g KCl, 1.15 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  和 0.2 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶解于蒸馏水中,移入 1000 mL 容量瓶中并稀释至刻度。

### 2.2. 主要设备

Haake PolyLab OS 型转矩流变仪,德国 Haake 公司;YX(II)-45 型压力成型机,福建省宁化通用机器厂;CMT4204 型微机控制电子万能试验机,深圳市新

三思材料检测有限公司。

### 2.3. 聚乳酸与碳酸钙复合物(PLA/CaCO<sub>3</sub>)的制备

将粉碎的聚乳酸与碳酸钙粉末分别放入 80℃干燥箱中干燥过夜, 随后分别按不同的特定比例混合均匀并保存于保干器中。将上述不同质量比的聚乳酸和碳酸钙混合物放入转矩流变仪的混合器中, 于 160℃, 80 r/min 转速下熔融混炼 12 min, 制备得到聚乳酸与碳酸钙复合物(PLA/CaCO<sub>3</sub>)。添加的 CaCO<sub>3</sub> 含量分别为 PLA 的 2%、5% 和 7%, 相应获得的复合物分别标记为 PLA/CaCO<sub>3</sub>-2、PLA/CaCO<sub>3</sub>-5 和 PLA/CaCO<sub>3</sub>-7。

### 2.4. PLA 和 PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合物测试样品的制备

将纯 PLA 和不同组成比的 PLA/CaCO<sub>3</sub> 混合物粉碎, 在平板硫化仪上均分别压制成 1.4 mm 和 3.0 mm 厚的待测膜和片。制样过程中在 160℃保温 10 min, 加压 6 min, 放气 5 次。

### 2.5. PLA 及其与 CaCO<sub>3</sub> 复合物的降解实验

将上述三种经 70℃真空干燥至恒重的 PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合物膜(膜厚 = 1.4 mm)置于磷酸盐缓冲溶液(pH = 7.4)中, 在 37℃条件下经浸泡水解降解不同时间后, 取出用滤纸将膜表面的水分充分吸干, 放入 70℃真空干燥箱中干燥至恒重。

为了比较, 未加填料的纯 PLA 样品的降解实验按上述相同方法进行。

### 2.6. 复合材料和纯聚乳酸的性能测试与分析

#### 2.6.1. 降解前后 PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合物中 PLA 和纯 PLA 特性粘度的测定

首先将适量降解前后的 PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合物分别加入三氯甲烷中, 待其中 PLA 溶解, 抽滤分离得到 PLA 溶液(滤液), 经过甲醇沉淀并干燥得到复合物中的 PLA。接着分别将一定量降解前后纯聚乳酸和从复合物中提取的聚乳酸溶解在三氯甲烷中, 用乌氏粘度计测定这些聚乳酸稀溶液的特性粘度。与水解降解前后的 PLA 比较, 考察复合物中 PLA 的粘度随浸泡时间的变化。

#### 2.6.2. 表面形貌

将复合物 PLA/CaCO<sub>3</sub> 样条的断面真空镀金后, 用

JSM-7500F 型场发射扫描电子显微镜(日本电子)观察断面表面形貌。

### 2.6.3. 力学性能

将上述 3.0 mm 厚的待测样片按标准(ASTM Standard D638)裁成哑铃型样条(样条长 7 cm, 最宽部分 1 cm)。拉伸性能按国标 GB/T 1040-1992 测试, 样条于恒温恒湿条件下在电子万能试验机上进行拉伸实验, 测定拉伸强度和断裂伸长率等性能。拉伸实验中拉伸速度为 5 mm/min, 取 5 个样条结果的平均值。

### 2.6.4. 吸水率的测定

首先将混合物样条经 80℃真空干燥至恒重, 准确称量样条后分别置于蒸馏水和磷酸盐缓冲溶液(浓度为 0.01 mol/L、pH = 7)中浸泡, 在室温条件下浸泡一定时间后, 取出用滤纸将材料表面的水分充分吸干, 然后称量, 计算吸水率 X。吸水率 X 的计算公式<sup>[9]</sup>示于如下。

$$X = [(M_d - M_0)/M_0] \times 100\%$$

式中  $M_d$  表示浸泡第 d 天的样品质量,  $M_0$  表示样品初始质量。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 复合物在 pH = 7.4 的磷酸盐缓冲溶液中浸泡后聚乳酸特性粘度的变化

图 1 比较了降解前后从三种 PLA/CaCO<sub>3</sub>-2、PLA/CaCO<sub>3</sub>-5 和 PLA/CaCO<sub>3</sub>-7 复合物中提取得到相应的 PLA 与纯 PLA 的特性粘度随着在磷酸盐缓冲溶液浸泡时间的变化(曲线 PLA-2、PLA-5 和 PLA-7 与 PLA-0)。由图 1 显示, 随着复合物和纯 PLA 在磷酸盐缓冲溶液

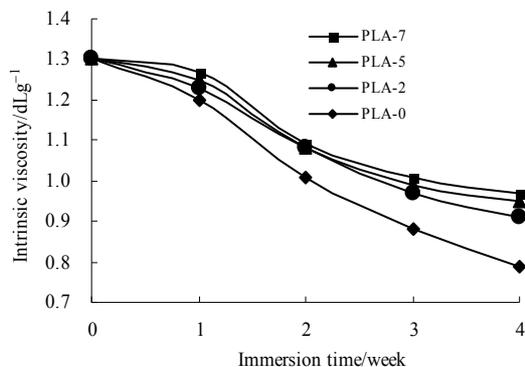


Figure 1. The changes in the intrinsic viscosity of the pure PLA and PLA extracted in the composites upon immersion  
图 1. PLA 和 PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合物中的 PLA 特性粘度随浸泡时间的变化

中的浸泡, 虽然从 PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合物中提取的 PLA 和不含 CaCO<sub>3</sub> 的纯 PLA 的特性粘度均降低, 但是 PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合物中的 PLA 的特性粘度明显比纯 PLA 的高, 且 CaCO<sub>3</sub> 含量越多复合物中相应 PLA 的特性粘度降低得越小。在磷酸盐缓冲溶液中浸泡 4 周后 PLA/CaCO<sub>3</sub>-7 复合物中 PLA-7 的特性粘度(0.97 dL/g) 最高, 且比纯 PLA(曲线 PLA-0)的特性粘度(0.79 dL/g) 高 22.8%。这是由于复合物中的 CaCO<sub>3</sub> 除了表面亲水性的羟基外, 还呈现较强的碱性, 可以与部分 PLA 水解产物的端羧基形成盐而延缓 PLA 进一步水解所致。正如乳酸-羟基乙酸共聚物的端基对降解有较大的影响, 不封端的该共聚物比封端的降解得更快<sup>[21-23]</sup>。

### 3.2. PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合物的表现形貌

复合物中无机物的分散及与聚合物基质界面的粘结作用是影响复合材料性能的重要因素之一。三种 PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合物试样截面的场发射扫描电镜 (FE-SEM) 示于图 2 中。从图 2 中发现, 含 2% 和 5% CaCO<sub>3</sub> 的复合物中 CaCO<sub>3</sub> 分布较均匀, 无机粒子尺寸在 200~300 nm 范围, 而 7% CaCO<sub>3</sub> 掺入到 PLA 基质中后发生部分无机微粒聚集。聚集的团粒与聚合物基质界面较低含量 CaCO<sub>3</sub> 的清晰, 由此说明复合物中组分之间的相界面粘结力变弱。

### 3.3. CaCO<sub>3</sub> 的含量对 PLA 复合材料力学性能的影响

图 3(a)-(d) 显示各种组分比的复合物的力学性能变化曲线。由图 3(a) 可见, 与纯 PLA 相比, CaCO<sub>3</sub> 的引入造成复合材料的拉伸强度明显提高, 当在 PLA 基体中添加 2% CaCO<sub>3</sub> 时, 拉伸强度提高 25.7%, 尤其在 CaCO<sub>3</sub> 的含量为 5% 时, 拉伸强度提高 32.2%, 但是当 CaCO<sub>3</sub> 的含量达到 7% 时, 拉伸强度提高则不明显(仅上升 6%)。以上结果表明, 低含量(0%~5%)CaCO<sub>3</sub> 的掺和对 PLA 起到明显的增强作用。换句话说, 添加上述含量范围内 CaCO<sub>3</sub> 的 PLA 复合物界面粘结性能良好, 足以实现应力传递, 因为不同组分混合的界面相互作用是影响其力学性能的重要因素之一。断裂伸长率是衡量韧性(弹性)的指标。从图 3(b) 可以看出, CaCO<sub>3</sub> 的引入对提高复合材料的断裂伸长率的趋势与拉伸强度的不同, 当在 PLA 基体中 CaCO<sub>3</sub> 含量等于 2% 时, 复合物的断裂伸长率达到最大(7.54%),

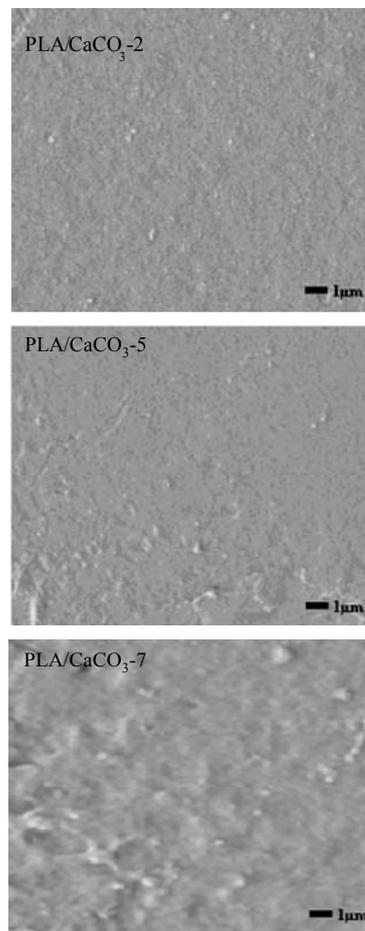
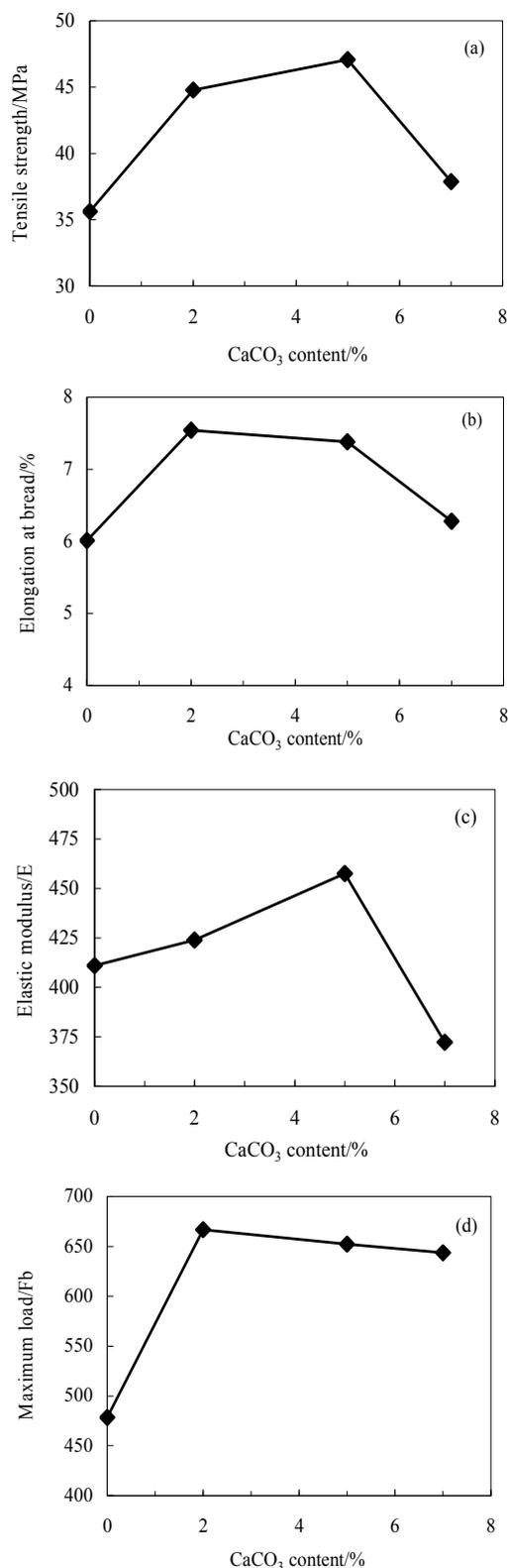


Figure 2. The cross-section FE-SEM micrographs of the PLA/CaCO<sub>3</sub> composites  
图 2. 不同碳酸钙含量的 PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合材料的 FE-SEM

且高于 PLA 的这个值(6.02%)。大于 2% 的 CaCO<sub>3</sub> 加入到 PLA 基体中使得断裂伸长率逐渐减小, 同样 CaCO<sub>3</sub> 的含量上升到 7% 时, 断裂伸长率的提高量下降, 但仍然高于未添加 CaCO<sub>3</sub> 的聚乳酸, 达到了 6.28%, 说明 CaCO<sub>3</sub> 的含量在一定范围内复合物中分子链缠结, 特别是 PLA/CaCO<sub>3</sub>-2 具有相对最佳的延伸性能。弹性模量是一种衡量材料产生弹性变形难易程度的指标, 该值越大, 使材料发生一定弹性变形的应力也越大, 即材料刚度越大。三种 PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合物中弹性模量最大的是含 5% CaCO<sub>3</sub> 的 PLA/CaCO<sub>3</sub>-5 复合物, 其弹性模量(457.6 E) 明显比纯 PLA 的(411.0 E) 大(见图 3(c)), 表明该复合材料发生弹性变形减小。而含量为 2% CaCO<sub>3</sub> 的复合物弹性模量(423.8 E) 略比 PLA 的高, 但是 7% CaCO<sub>3</sub> 则使复合物(PLA/CaCO<sub>3</sub>-7) 弹性模量(372.2 E) 下降较多。如图 3(d) 所示, 引入 CaCO<sub>3</sub> 后 PLA 复合材料的最大负荷随 CaCO<sub>3</sub> 含量的变化趋势与



**Figure 3. The effect of the CaCO<sub>3</sub> loading on the mechanical properties of the PLA/CaCO<sub>3</sub> composites: (a) Tensile strength; (b) Elongation at break; (c) Elastic modulus; and (d) Maximum load**  
**图 3. 碳酸钙的含量对 PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合材料力学性能的影响: (a) 拉伸强度; (b) 断裂伸长率; (c) 弹性模量; (d) 最大负荷**

断裂伸长率的相似。也就是说,当2%、5%和7% CaCO<sub>3</sub> 分别混合进入 PLA 基体中,基体的最大负荷与纯 PLA 的(478.4)相比显著提高。很明显, PLA/CaCO<sub>3</sub>-2 复合物具有最高的最大负荷(666.8),比 PLA 的增大 39.4%;另外两种复合物, PLA/CaCO<sub>3</sub>-5 和 PLA/CaCO<sub>3</sub>-7, 它们的最大负荷分别等于 652.3 和 643.5,即分别比 PLA 提高 36.4%和 34.5%。

通过上述的力学性能分析可以得出结论,引入 CaCO<sub>3</sub> 能够在一定程度上增强 PLA 材料的力学性能,即 CaCO<sub>3</sub> 在复合物中扮演增强增韧的角色。当掺和 5% CaCO<sub>3</sub> 时,复合物的拉伸性能和弹性模量提高最多,而 CaCO<sub>3</sub> 为 2%的复合物的断裂伸长率和最大负荷达到最大。而含 7% CaCO<sub>3</sub> 复合物的较弱力学性能与复合物的界面作用力相对小有关。

### 3.4. PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合物的耐水性能

图 4(a)和(b)比较不同组成比和不同吸水试验介质对复合物和纯 PLA 吸水性能的影响。由图 4(a)和(b)可见, PLA 在蒸馏水(见图 4(a))和 pH = 7.4 的磷酸盐缓冲溶液(见图 4(b))中的吸水量随浸泡时间变化很小,平衡时其吸水率均在 1.4%以内。由于聚乳酸是一种疏水性、半结晶型聚合物, PLA 在两种介质中的吸水率很小。从图 4(a)和(b)中显示,加入碳酸钙后,三种 PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合物的吸水率均比纯 PLA 的大,且随着碳酸钙的增多而增加,其中 PLA/CaCO<sub>3</sub>-2 和 PLA/CaCO<sub>3</sub>-5 复合物随浸泡时间的延长其吸水率变化趋势与 PLA 相似,而且平衡吸水率与 PLA 的相比仅略有增加,分别在 1.5%和 1.9%(图 4(a)),及 1.6%和 2.3%(图 4(b))。值得注意的是,当加入的碳酸钙达到 7%时,分别在蒸馏水和磷酸盐缓冲溶液介质中浸泡的前 90 h 和 65 h 吸水增重较快,之后吸水率随着浸泡时间的延长缓慢上升,平衡时吸水分别达到 5.5%和 6.0%。碳酸钙是一类亲水性物质,随着碳酸钙的加入,导致复合物的亲水性增加进而增大吸水率。相对地加大 CaCO<sub>3</sub> 的含量如 7%,有可能影响复合物界面相互作用而使复合物表面产生空隙,使水分更容易侵蚀和扩散,吸水率增加更多。该测定结果与上述 PLA/CaCO<sub>3</sub>-7 复合物的力学性能相对较差相对应。

比较图 4(a)与(b),可以看出 PLA 和复合物在两种介质中的耐水性能不同。PLA 在蒸馏水(见图 4(a))和 pH = 7.4 的磷酸盐缓冲溶液(见图 4(b))中的吸水率

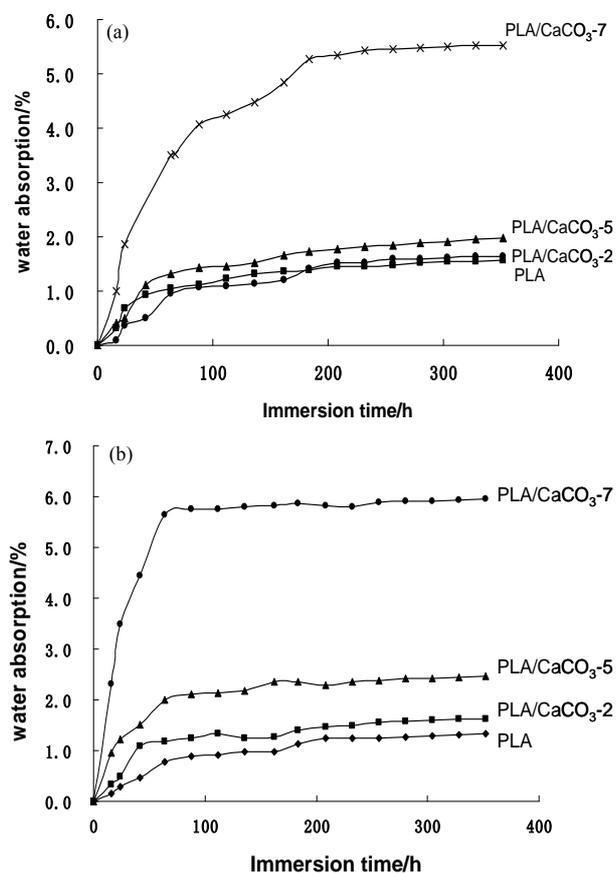


Figure 4. The water absorption of the pure PLA and PLA/CaCO<sub>3</sub> composites in the distilled water pH = 6.5 (a) and phosphate buffer solution pH = 7.4 (b)

图 4. 纯 PLA 和 PLA/CaCO<sub>3</sub> 复合物吸水率随浸泡时间的变化曲线: (a) 蒸馏水; (b) pH = 7.4 的磷酸盐缓冲溶液

分别在 1.4% 和 1.1%。PLA 在蒸馏水中的吸水率更大, 是由于在吸水过程发生水解产生的羧基具有催化并加速酯键水解, PLA 分子极性增大所致, 而 PLA 在缓冲溶液浸泡中, 尽管生成羧基, 但是由于缓冲溶液可以保持溶液的 pH 值在恒定范围内, 水解速度降低, 分子极性减小。值得注意的是, 复合物在磷酸盐缓冲溶液中的吸水率均略高于在蒸馏水介质中的吸水率, 且碳酸钙含量越高, 这种差别越明显。这可能是由于复合前后的 PLA 在不同介质中产生水解程度不同所致<sup>[24,25]</sup>。

#### 4. 结论

通过熔融机械混合制备聚乳酸与碳酸钙(含量分别为 2%、5% 和 7%)复合物(PLA/CaCO<sub>3</sub>)。由于碳酸钙可与 PLA 及其水解产物端羧基发生作用, CaCO<sub>3</sub> 的加入能使复合物中 PLA 水解降解产物的粘度减小

速度缓慢于纯 PLA, 即延缓复合物中 PLA 的水解降解速度。同时, 可以通过调节无机物的量来控制 PLA 的降解速度。在本文所研究的添加量范围内, 添加越多, 抑制能力越强。本研究还表明添加合适的 CaCO<sub>3</sub> 量(2% 和 5%)将增韧或增强 PLA。当 CaCO<sub>3</sub> 的加入量在 5% 及以下时, 对 PLA 的吸水性影响不明显, 吸水率在 2.3% 以下。由于复合物 PLA/CaCO<sub>3</sub>-7 相对较差的界面性能导致力学和耐水性能较差。不同的吸水实验所用介质(蒸馏水和磷酸盐缓冲溶液)对 PLA/CaCO<sub>3</sub> 的吸水性影响虽然不大, 但是复合物在磷酸盐缓冲溶液中的耐水性能稍差于在水中。

#### 5. 致谢

在此感谢福建省科技厅重点项目(2007H0018)和福建省教育厅科技项目(JB07056)对本文研究工作的大力支持。

#### 参考文献 (References)

- [1] K. M. Nampoothiri, N. R. Nair and R. P. John. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 2010, 101(22): 8493-8501.
- [2] R. M. Rasal, A. V. Janorkar and D. E. Hirt. Poly (lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(3): 338-356.
- [3] F. Rancan, A. Todorova, S. Hadam, et al. Stability of polylactic acid particles and release of fluorochromes upon topical application on human skin explants. *European Journal of Pharmaceutics Biopharmaceutics*, 2012, 80(1): 76-84.
- [4] E. Mascheroni, V. Guillard, F. Nalin, et al. Diffusivity of propolis compounds in polylactic acid polymer for the development of antimicrobial packaging films. *Journal of Food Engineering*, 2010, 98(3): 294-301.
- [5] L. Averous. Polylactic acid: Synthesis, properties and application. *Monomers, polymers composites renewable resources*. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2008: 422-450.
- [6] B. Gupta, N. Revagade and J. Hilborn. Polylactic acid fiber: An overview. *Journal of Polymer Science*, 2007, 32(4): 455-482.
- [7] G. Pitarresi, F. S. Palumbo, C. Fiorica, et al. Electrospinning of  $\alpha$ ,  $\beta$ -poly(N-2-hydroxyethyl)-DL-aspartamide-graft-poly(lactic acid) to produce a fibrillar scaffold. *European Polymer Journal*, 2010, 46(2): 181-184.
- [8] W. J. E. M. Habraken, J. G. C. Wolke and J. A. Jansen. Ceramic composites as matrices and scaffolds for drug delivery in tissue engineering. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2007, 59(4-5): 234-248.
- [9] H. Balakrishnan, A. Hassan, M. U. Wahit, et al. Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical thermal and morphological properties. *Materials Design*, 2010, 31(7): 3289-3298.
- [10] 赖广兴, 童跃进, 关怀民. 聚乳酸接枝衣康酸及其增容聚乳酸/淀粉共混物的研究[J]. *现代化工*, 2009, 29(10): 109-112.
- [11] G. Pitarresi, F. S. Palumbo, A. Albanese, et al. *In situ* gel forming graft copolymers of a polyaspartamide and polylactic acid: Preparation and characterization. *European Polymer Journal*, 2008, 44(11): 3764-3775.
- [12] G. H. Yew, A. M. M. Yusof, Z. A. M. Ishak and U. S. Ishaku.

- Water absorption and enzymatic degradation of polylactic acid/rice starch composites. *Polymer Degradation Stability*, 2005, 90(3): 488-500.
- [13] K. I. Park, M. Xanthos. A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids. *Polymer Degradation Stability*, 2009, 94(5): 834-844.
- [14] P. L. Lin, H. W. Fang, T. Tseng and W. H. Lee. Effects of hydroxyapatite dosage on mechanical and biological behaviors of polylactic acid composite materials. *Materials Letters*, 2007, 61(14-15): 3009-3013.
- [15] A. P. Kumar, D. Depan, N. S. Tomer and R. P. Singh. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(6): 479-515.
- [16] S. H. Lee, S. H. Kim, Y. K. Han, et al. Synthesis and degradation of end-group-functionalized polylactide. *Journal of Polymer Science, A: Polymer Chemistry*, 2001, 39(7): 973-985.
- [17] N. Reddy, D. Nama and Y. Yang. Polylactic acid/polypropylene polyblend fibers for better resistance to degradation. *Polymer Degradation Stability*, 2008, 93(1): 233-241.
- [18] K. Gorna, M. Hund, M. Vučak, F. Gröhn and G. Wegner. Amorphous calcium carbonate in form of spherical nanosized particles and its application as fillers for polymers. *Materials Science Engineering: A*, 2008, 477(1-2): 217-225.
- [19] T. Barany, T. Czigany and J. Karger-Kocsis. Application of the Essential Work of Fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(10): 1257-1287.
- [20] M. S. Lslam, K. L. Pickering and N. J. Foreman. Influence of alkali treatment on the interfacial and physico-mechanical properties of industrial hemp fibre reinforced polylactic acid composites. *Composites Part A: Applied Science Manufacturing*, 2010, 41(5): 596-603.
- [21] S. Chung. Chain-end scission in acid catalyzed hydrolysis of polylactide in solution. *Journal of Controlled Release*, 1995, 34(1): 9-15.
- [22] R. Dorati, C. Colonna, I. Genta, T. Modena and B. Conti. Effect of porogen on the physico-chemical properties and degradation performance of PLGA scaffolds. *Polymer Degradation Stability*, 2010, 95(4): 694-701.
- [23] R. P. Félix Lanao, S. C. G. Leeuwenburgh, J. G. C. Wolke and J. A. Jansen. *In vitro* degradation rate of apatitic calcium phosphate cement with incorporated PLGA microspheres. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(9): 3459-3468.
- [24] H. Tsuji, K. Karashi. *In vitro* hydrolysis of polylactide crystalline residues as extended-chain crystallites III. Effects of pH and enzyme. *Polymer Degradation Stability*, 2004, 85(1): 647-656.
- [25] F. Susanne, R. Mats and A. Anders. Effect of divalent cations on pore formation and degradation of poly (D,L-lactide-co-glycolide). *Pharmaceutical Development and Technology*, 2007, 12(6): 563-572.