

聚乳酸的化学改性及研究进展

唐志民, 马新宾*

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 综述了 PLA 化学改性的主要方法及研究发展现状, 主要包括缩合共聚改性和开环共聚改性, 并重点概述了 PLA 的接枝改性研究现状, 对各种改性方法的改性效果进行了论述。

关键词: 聚乳酸; 改性; 共聚改性; 接枝改性

中图分类号: TQ326.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0017-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.005

Chemical modification of poly (lactic acid) and its research progress

TANG Zhi-min, MA Xin-bin*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The main modification methods of PLA including condensation copolymerization and ring-opening copolymerization, and their research progress are reviewed. The chemical grafting modification of PLA are highlighted. The modification effects of each method are also compared.

Key words: poly (lactic acid); modification; copolymerization modification; graft modification

聚乳酸 [Poly (lactic acid), PLA] 具有良好的生物相容性、生物可降解性以及良好的力学性能和加工性能。PLA 在自然条件下可以完全降解, 最终产物是 CO_2 和 H_2O , 对环境不会造成污染。PLA 在体内代谢最终产物也是 CO_2 和 H_2O , 中间产物乳酸也是体内正常代谢的产物, 不会在重要器官聚集。由于上述优点, PLA 已成为生物降解医用材料领域中最受重视的材料之一, 在手术缝合线、骨固定器、药物投递和缓释系统、组织工程支架材料以及通用完全可降解塑料方面得到较广泛的应用。美国 FDA 批准聚乳酸可用作医用手术缝合线、注射用微胶囊和微球以及埋植剂等控制释放制剂的材料。

但是, 单纯的 PLA 材料存在以下性质缺陷^[1]:

① PLA 分子中有大量的酯键, 表面的疏水性强, 降低了它的生物相容性以及和细胞亲和力。②在人体内的降解时间长, 降解周期难以控制。PLA 属于体型降解, 在降解时因酸致自催化降解效应导致材料内部产生跨塌性降解, 使其降解和吸收速率难以控制。③在降解过程中会产生酸性降解物, 过度积累使局部酸度过大而出现非感染性炎症, 局部严重积水。④ PLA 的相对分子质量分布较宽, 而 PLA 本身为线型聚合物, 因此其强度较低, 脆性高。

为了改善 PLA 的性能缺陷, 人们对 PLA 进行了大量的改性研究工作, 主要针对其亲水性、细胞相容性、降解性、机械强度等性质进行改性。目前 PLA

的改性方法主要包括物理改性法和化学改性法。物理改性法主要包括简单共混改性、表面吸附修饰等。物理改性方法可使 PLA 材料的一些性能 (力学性能、亲水性/疏水性、表面活性等) 得到一定程度的改善, 但存在以下问题: ①共混不均匀, 使得材料表面性质不均一, 从而导致在使用过程中出现一系列问题。②物理方法通常是由范德华力维持吸附分子与 PLA 材料间的作用, 所以结合力弱, 被结合分子易于脱落, 从而影响材料在长期使用过程中的性能稳定。化学改性法主要是将其他功能单体或基团与聚乳酸进行化学反应, 以共价键的方式进行结合, 结合力相对较强且较稳定, 可在一定程度上克服物理改性法的问题。化学改性法又可分为共聚改性和接枝改性。本文中主要综述了 PLA 共聚改性和接枝改性的研究发展现状。

1 共聚改性

所谓共聚改性是指将乳酸或丙交酯与一种以上的其他单体进行聚合, 通过改变乳酸或丙交酯与其他单体的比例来调节共聚物的性质, 或者由第二单体提供聚乳酸某种特殊的性能。共聚改性可在 PLA 大分子链中引入具有其他功能的分子链段或基团, 从而有效改善 PLA 的多种性能。根据具体的单体共聚方式, 共聚改性又可分为缩合共聚改性和开环共聚改性 2 种方法。

收稿日期: 2015-12-09; 修回日期: 2016-03-04

作者简介: 唐志民 (1968-), 男, 博士生, 研究方向为功能高分子材料; 马新宾 (1968-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为绿色化学和一碳化工, 通讯联系人, 022-27406498, xbma@tju.edu.cn。

1.1 缩合共聚改性

由于乳酸分子中含有羧基和羟基,因此可将乳酸分子与其他功能单体分子直接缩合聚合形成共聚物,主要的共聚单体有己内酮、乙醇酸、多元醇(丙三醇等)、多元酸(柠檬酸、苹果酸等)等。吴维芬等^[2]采用直接熔融缩聚法,将乳酸 LA 和乙醇酸 GA 在无催化剂的条件下进行共聚合成得到共聚物 PLGA,实验表明,当 LA/GA 的反应比例为 4:6 时,共聚物 PLGA 的重均分子质量为 75 000 Da。其他的羟基酸如羟基丁酸、羟基异戊酸等也可与乳酸直接共聚生成降解性良好的共聚物。

William 等^[3]将乳酸和丙三醇(甘油)进行直接缩合共聚得低分子质量的共聚物,通过改变单体的配比,可以调节共聚物的亲疏水性,同时,通过使用扩链剂可以将此共聚物进一步聚合得到高分子质量的共聚物。

Yao 等^[4]以 SnCl_2 为催化剂,采用直接缩聚法将乳酸和柠檬酸进行共聚制备得到聚乳酸-柠檬酸共聚物,可用作组织工程材料。

采用直接缩合共聚法制备出的共聚物,其分子质量一般不高(小于 10 kDa)。但是,乳酸与二元醇或二元酸等双官能团单体共聚制备的聚合物具有端羟基或酸基,通过对端基的调控,可以控制共聚物的分子质量,使其具有特定的分子质量或性质。通过使用扩链剂,例如二异氰酸酯等,可使低分子质量的乳酸基共聚物进一步聚合,生成更高分子质量的聚合物。

1.2 开环共聚改性

开环共聚改性是指先将乳酸转化为丙交酯,然后丙交酯开环与多官能团单体共聚生成共聚物。开环共聚改性是聚乳酸共聚改性的主要方法之一,常见的共聚单体主要有含—OH 官能团的功能单体,例如乙二醇(PEG)、羟基酯(甲基丙烯酸羟乙酯,HEMA)、糖类化合物(环糊精、葡聚糖,壳聚糖)、胆固醇、胆酸等;含—NH 的单体,例如苯胺等;含环酯基和环酞类官能团的单体,例如 ϵ -己内酯、碳酸亚乙酯(EC)等;以及多功能团单体,例如乙醇酸、氨基酸等。

聚乙二醇具有良好的生物相容性和亲水性,与聚乳酸共聚可以改善其亲水性。Peng 等^[5]通过乙二醇与丙交酯的开环共聚法合成出一种二嵌段共聚物,并研究了其体外降解性能,研究发现,直径和孔隙率对降解性的影响大于单体的分子质量和配比。Yu 等^[6]通过开环聚合制备了聚乙丙交酯(PLGA-

PEG-PLGA)三嵌段共聚物,该共聚物在水中的溶解性主要受端基影响,当端基为羟基时,共聚物完全溶于水;当端基为丁酯时,共聚物则完全不溶于水。葛建华等^[7]将丙交酯与聚乙二醇(PEG)在一定条件下进行开环共聚,生成 PLA-PEG-PLA 嵌段共聚物,该共聚物的结晶度较 PLA 均聚物明显降低,接触角也明显下降,表明亲水性得到提高。

潘彤等^[8]以辛酸亚锡为催化剂,将 β -环糊精与丙交酯进行开环聚合得到 β -环糊精/聚(D,L-丙交酯)接枝共聚物,其亲水性较 PLA 有明显提高。Yang 等^[9]将壳聚糖与丙交酯进行开环共聚,得到的共聚物具有良好生物降解性,提高了 PLA 的亲水性,可应用于组织工程和缓释药物领域。蔡晴等^[10]采用开环聚合法将硅烷化或乙酰化的葡聚糖与丙交酯开环共聚,制备出梳状的聚乳酸接枝葡聚糖共聚物。Zou 等^[11]采用丙交酯与胆酸开环聚合法得到了一种三臂的星型共聚物,与线形 PLA 相比,有着更强的细胞黏附力和生长率,并且大大改善了 PLA 的降解性能。

聚(ϵ -己内酯)(PCL)具有良好生物相容性和降解性,其在体内的降解速率小于 PLA。LA/CL 共聚物可以通过改变共聚单体的比例来调节降解速度。Jung 等^[12]将聚己内酯(PCL)与丙交酯开环聚合,再进行扩链,合成了聚酯共聚物,用其制备成 PLCL 支架,与 PLA 相比具有较高的弹性和较好细胞相容性,可有效维持软骨细胞生长,加速软骨细胞的沉积。张玉祥等^[13]利用 ϵ -己内酸酯和丙交酯开环共聚合成了 PLA-PCL-PLA 共聚物,其降解速率小于 PLA 均聚物,用其作为载体制备的银杏叶有效成分缓释体系的缓释性能有了明显的提高。王晓庆等^[14]将丙交酯与乙交酯进行开环共聚制备了共聚物 PLGA,该聚合物可制作成输尿管支架,降解性能良好,而且其降解速率随乙交酯与丙交酯比例的增加而增加。

聚氨基酸具有良好的生物相容性和可生物降解性,但是其溶解性较差,力学性能不佳。将乳酸与氨基酸共聚形成共聚物,可以结合两者的优点,除了加工性能得到改善,生物相容性也较 PLA 有所提高。Ouehi 等^[15]制备了含有不同功能基团的乳酸-聚乳酸共聚物,该共聚物的细胞相容性明显高于 PLA,而且其降解速率可以调控,是组织工程支架的理想原料。姚军燕等^[16]介绍了聚(乳酸-氨基酸)不同结构共聚物的合成方法和性能研究,表明在 PLA 链中引入氨基酸可获得氨基、羧基、羟基等反应活性基

团,在保持良好的生物相容性的同时,又具有了亲疏水两亲性、降解速率可控性。

2 接枝改性

接枝改性也是一种常用的聚乳酸改性方法。聚乳酸的接枝改性又可分为2种具体的方式,一种方式是在聚乳酸主分子链上引入活性基团,然后与其他单体进行接枝聚合,从而在聚乳酸分子链上引入其他功能性聚合物,这一种方式又称为接枝共聚;另一种方式是通过交联方式在聚乳酸分子链端直接引入其他功能分子。根据活性基团或分子的引入方式不同,接枝改性法分为自由基链转移法(加热引发交联)、等离子接枝法、辐射接枝法(辐照引发交联)、紫外-氧化接枝法(光照引发交联)、酰氯化法、氨解接枝法等几种类型。

2.1 自由基链转移法

自由基链转移法是指在高温下由引发剂分解释放出的自由基向 PLA 主分子链转移,从而形成活性位点,单体在该活性点上引发聚合并生长为聚合物支链。Yang 等^[17]以过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂,通过加热引发三烯丙基异氰脲酸酯 TAIC 与 PLA 交联,合成出了一系列不同凝胶含量的接枝 PLA。彭少贤等^[18]在加热条件下,以过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂,引发单体丙烯酸(AA)在聚乳酸链上的聚合反应,得到丙烯酸接枝聚乳酸(PLA-g-AA)。

2.2 等离子接枝法

等离子体(Plasma)是正负带电粒子组成的导电气体,其中粒子类型较多且性能不一,主要有电子、离子、原子、激发态分子、自由基、光子等多种活性粒子,它们能与高分子材料表面发生各种相互作用。PLA 表面经低温等离子体处理后,表面被活化,产生大量自由基,这些活性自由基可以引发含不饱和键单体接枝聚合到 PLA 表面。李立华等^[19]利用氩低温等离子对 PLA 表面进行活化处理,然后采用气相法和常压液相法2种方法将乙烯基吡咯烷酮接枝在活化 PLA 表面,研究表明,改性后 PLA 表面的亲水性得到提高,接触角由原来的 78°下降到 50°,细胞相容性也得到明显改善。

2.3 紫外-氧化接枝法

紫外光对 PLA 表面进行辐射照射,可以在 PLA 表面的分子链上产生自由基,从而引发活性单体在 PLA 表面的接枝聚合。Gutierrez-Villarreal 等^[20]通过紫外光照射,将苯甲酮(BP)共价接枝到 PLA 膜

表面,成为大分子引发剂,然后引发聚乙烯吡咯烷酮(NVP)在 PLA 膜表面接枝共聚,得到 NVP 改性 PLA 膜,进一步研究表明,NVP 改性 PLA 膜的亲水性较 PLA 有了明显的提高。Xiao 等^[21]通过紫外光照射在 PLA 表面引发光氧化反应,生成大分子自由基,进一步引发甲基丙烯酸 MAA 单体接枝聚合到 PLA 表面,得到 PMAA 改性 PLA,随后将 PMAA-PLA 制备成微球。

2.4 辐射接枝法

利用 α 射线、 β 射线、 γ 射线、电子射线等放射线的辐射照射,可在无引发剂的情况下直接诱发产生大分子自由基,进而引发单体的表面聚合。Yang 等^[22]在 γ 射线的辐射下,以丙烯酸为交联剂,在 PLA 表面接枝聚丙烯酸,然后再共价连接胶原,研究结果表明,改性后的 PLA 具有较好的生物活性。

2.5 其他接枝方式

聚乳酸分子链的一端是羟基,另一端是羧基,分子链中还含有较多的羟基,这些基团具有一定的活性。在一定的反应条件下,可以利用这些基团直接或转化为更高活性基团后与其他功能材料中反应基团进行反应,将其他功能材料分子直接共价交联于 PLA 分子链,实现对 PLA 的化学改性。

马来酸酐在生物体内的代谢水解产物马来酸是生物体的正常代谢产物,对人体是安全的,因此,马来酸酐常用来对生物医药材料进行改性。PLA 中存在叔碳氢,在引发剂作用下,可与马来酸酐的双键进行自由基反应,从而将马来酸酐共价接枝到 PLA 主分子链上。顾龙飞等^[23]以 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基-过氧基-己烷为引发剂,制备了马来酸酐接枝 PLA,研究表明,接枝 PLA 与淀粉的相容性增加。Luo 等^[24]以过氧化二苯甲酰为引发剂,将马来酸酐接枝到聚乳酸主链上,明显改善了聚乳酸的亲水性和细胞相容性。利用马来酸酐的反应活性,可以进一步将其他材料如胶原、淀粉、环糊精等引入 PLA 中,改善聚乳酸的性能。碱性胺容易与酸酐发生 N-酰化反应,利用这一特性,可将含胺功能材料通过马来酸酐引入 PLA。朱久进等^[25]首先制备了马来酸酐接枝聚乳酸,然后通过胺化环糊精与马来酸酐的 N-酰化反应,制得环糊精改性聚乳酸,其降解性质与聚乳酸相似。

Gao 等^[26]以 DCC 为脱水剂,利用胺基化环糊精的胺基与聚乳酸链端羧基的反应,制得环糊精改性聚乳酸,这种材料可以用于蛋白质药物传输体系的载体,具有较好的载药效果。Yi 等^[27]使用己二胺/

正丙醇将自由氨基团引入聚乳酸微球表面进行氨化,随后用戊二醛处理氨化后的聚乳酸微球,再通过醛基和胶原蛋白中氨基间的席夫碱反应,将胶原蛋白共价连接于聚乳酸微球表面。这种胶原改性后的 PLA 微球在体外软骨细胞培养时,细胞的附加、扩散和传播比未处理的 PLA 微球更好。Li 等^[28]以 DCC 为缩合剂,在合适的溶剂中将胶原蛋白直接接枝于聚乳酸。研究表明,胶原改性聚乳酸的亲水性和降解性较聚乳酸有了良好的改善,没有明显的酸催化自我加速降解行为。以改性聚乳酸为载体材料制备了阿司匹林胶原蛋白改性聚乳酸微球,相比于阿司匹林 PLA 微球,该微球显示出长效缓释效果,表现出更好的控释性能。

Cui 等^[29]使用五氯化磷将聚乳酸末端羧基酰氯化,再利用酰氯基团与胶原蛋白中的活性基团进行反应,得到胶原改性聚乳酸(CPLA)。性能测试结果表明,胶原蛋白的接枝率为 5%,CPLA 的吸水率大于 PLA,而水接触角小于 PLA,表明 CPLA 的亲水性明显高于 PLA。在细胞外观形态和细胞增殖方面,CPLA 与小鼠胚胎成纤维细胞株(3T3)的相容性明显好于 PLA。Su 等^[30]在 Cui 的基础上使用乙二胺与酰氯化聚乳酸反应得到二胺改性聚乳酸,再以 DCC 为缩合剂制得胶原蛋白接枝改性聚乳酸,其亲水性和降解性均较改性前 PLA 有一定的改善。以该改性聚乳酸为载体制备的胰蛋白酶改性聚乳酸微球具有较好的控释性。

3 结语

化学改性在改善 PLA 的性能缺陷、赋予其新的性能等方面显示出了良好的效果,而其中化学接枝改性一般是在 PLA 主链的链端接枝其他功能分子,对主分子链影响较小,又能赋予其新的性能,已成为重要的 PLA 改性方法,越来越受到人们的重视。虽然化学改性在改善 PLA 性能方面已经取得一定成效,但尚不能满足实际应用领域对 PLA 性能的要求。今后对于聚乳酸的化学改性研究将主要在于:对目前化学改性方法的进一步改进,以简化工艺,降低成本,满足工业化应用需求;开发新的改性方法,实验新型的改性材料,以期能够真正实现对聚乳酸性能的自主调控。总之,化学改性必将为聚乳酸在生物医药等的大规模应用做出越来越重要的贡献。

参考文献

[1] Jin S, Gonsalves K E. Functionalized copolymers and their compos-

ites with polylactide and hydroxyapatite [J]. *J Mater Sci Mater Med*, 1999, 10: 363 - 368.

- [2] 吴维芬,张超,黄永毅. 无催化剂直接熔融缩聚合成聚乳酸-乙醇酸[J]. *厦门大学学报*, 2010, 49(3): 382 - 385.
- [3] William C, Ray Mark W, Grinstaff. Polycarbonate and poly (carbonate ester) s synthesized from biocompatible building blocks of glycerol and lactic acid [J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (10): 3557 - 3562.
- [4] Yao F L, Bai Y, Chen W, *et al.* Synthesis and characterization of functional L-lactic acid/citric acid oligomer [J]. *Eur Polym J*, 2004, 40(8): 1895 - 1901.
- [5] Peng H S, Zhou S B, Guo T, *et al.* In vitro degradation and release profiles for electrospun polymeric fibers containing paracetamol [J]. *Colloids Surf B, Biointerf*, 2008, 66(2): 206 - 212.
- [6] Yu L, Chang G T, Zhang H, *et al.* Temperature-induced spontaneous sol-gel transitions of poly(D, L-lactic acid-co-glycolic acid)-b-poly (ethylene glycol)-b-poly (D, L-lactic acid-co-glycolic acid) triblock copolymers and their end-capped derivatives in water [J]. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2007, 45(6): 1122 - 1133.
- [7] 葛建华,王迎军,郑裕东,等. PLA/PEG-PLA 嵌段共聚物的合成及研究[J]. *材料科学与工程学报*, 2003, 26(6): 23 - 26.
- [8] 潘彤,张国林,马建标. β -环糊精/聚(D, L-丙交酯)接枝共聚物的合成与表征[J]. *高分子学报*, 2006, (2): 330 - 334.
- [9] Yang H, Zhou S B, Deng X M. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(D, L-lactic acid) copolymer [J]. *Chin Chem Lett*, 2005, 16(1): 123 - 126.
- [10] 蔡晴,贝建中,王身国. 聚乳酸接枝葡聚糖共聚物的合成及其体外降解行为的研究[J]. *高分子学报*, 2004, (5): 719 - 725.
- [11] Zou T, Li S N, Cheng S X, *et al.* Fabrication and in vitro drug release of drug-loaded star oligo/poly (D, L-lactide) microspheres made by novel ultras on ie-dispersion method [J]. *J Biomed Mater Res Part A*, 2007, 83(3): 696 - 702.
- [12] Jung Y, Park M S, Lee J W, *et al.* Cartilage regeneration with highly-elastic three-dimensional scaffolds prepared from biodegradable poly (L-lactide-co-caprolactone) [J]. *Biomaterials*, 2008, 29: 4630 - 4636.
- [13] 张玉祥,张健泓,汪晓根,等. 银杏叶有效成分的 ϵ -己内酸酯改性聚乳酸缓释微丸制备和溶出度考察[J]. *沈阳药科大学学报*, 2007, 24(5): 267 - 269.
- [14] 王晓庆,张龙,侯宇川,等. 电纺丝法 PLGA 可降解输尿管支架的制备及体外降解研究[J]. *中国医科大学学报*, 2011, 40(9): 784 - 786.
- [15] Ouchi T, Ohya Y. Design of lactide copolymers as biomaterials [J]. *J Polymer Sci Part A*, 2004, 42: 453.
- [16] 姚军燕,杨青芳,范晓东,等. 聚(乳酸-氨基酸)共聚物的合成及性能研究进展[J]. *材料科学与工程学报*, 2006, 24(2): 297 - 300.
- [17] Yang S, Wu Z H, Yang W, *et al.* Thermo and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA) [J]. *Polymer Testing*, 2008, 27(8): 957 - 963.
- [18] 彭少贤,池彩云,应继儒,等. 丙烯酸接枝聚乳酸的初步研究[J]. *现代塑料加工应用*, 2006, 18(4): 19 - 21.

和混凝发生的关键因素,并且分散相中油水界面膜对油滴聚结抑制的减弱也有利于破乳的发生。Li 等^[9]研究发现节杆菌能够产生絮凝剂,其絮凝是通过离子介导和电荷中和机制发生的。Ahmad 等^[10]通过黄曲霉产生的絮凝剂和 PAC 的絮凝机理对比发现,电荷中和是微生物絮凝剂的重要机理。Tuan 等^[11]研究发现微气泡直径、反应体系的温度和盐度是影响微气泡浮选处理乳化油废水的关键因素。Ran 等^[12]认为较高的气含率和更微小的气泡都有利于提高除油的效率。Liu 等^[13]发现微气泡能够降低絮凝剂的用量和提高预处理效率,相对于普通气浮法对油的处理效率提高 40%。

2 混凝剂对混凝气浮除油的影响

混凝剂对浮选法的影响主要表现在混凝剂的种类和投加量 2 个方面。混凝剂可分为无机混凝剂、有机混凝剂、生物混凝剂、复配混凝剂,每种混凝剂对含油废水的去除机理并不完全相同;混凝剂的投加量直接影响混凝的效果,进而影响气浮的效果。而聚合混凝剂处理含油废水效果远好于无机盐混凝剂,药剂投加量小,能够处理水质结构复杂的含油废水。Zawawi 等^[14]对比了硫酸铝投加 450 mg/L、聚合氯化铝投加 300 mg/L、氯化铁投加 350 mg/L、硫酸铁投加 450 mg/L、明矾投加 500 mg/L 的条件下处理含油量为 2 680 mg/L 的生物柴油废水的效果,研究发现,当聚合氯化铝的投加量为 300 mg/L 时处理效果最好,除油率可达 97%,能够对生物柴油废

水进行有效地预处理。基于聚合氯化铝较好的除油性能,张志辉等^[15]采用 PAC 混凝结合微气泡气浮处理含油废水,进水含油在 114 ~ 233 mg/L,投加 50 mg/L 的 PAC 处理后的出水含油在 8.5 mg/L 以下,除油效率高达 82.2%,并且在微气泡存在的条件下能够明显减少混凝剂的投加量。有机高分子混凝剂具有较好的破乳除油能力,Karhu 等^[16]采用二烯丙基二甲基氯化铵作为絮凝剂与溶气气浮联合使用处理乳化液废水,COD 的去除率可达 70%。复配混凝剂结合微气泡除油技术具有药剂投加量少、反应速度快、除油效率高等优点已被广泛研究应用,吴飞^[17]投加 PAC 和 PAM 对含油量为 400 mg/L 的废水进行混凝微气泡气浮处理,出水油含量小于 30 mg/L,处理率高达 92.5%。郝雁军等^[18]采用涡凹气浮结合季胺多元复合混凝剂处理最大含油为 215.23 mg/L 的进水,除油率可达 74.58%,并且和 PAC 作絮凝剂进行对比发现,季胺多元复合混凝剂的投药量和浮渣量明显减少,而且还在一定程度上减少了曝气机结垢堵塞的现象,有效地延长了曝气机的使用寿命。为了进一步改善混凝剂破乳除油效果,近年来,越来越多的研究者对现有的混凝剂进行改性以提高其除油率,这将是未来研究无机混凝剂的一个发展方向。

3 气浮方式对混凝气浮除油的影响

Roshni 等^[5]研究发现,气浮除油的实现依赖于气泡附着到分散的油粒表面,普通微气泡都可以去

(上接第 20 页)

[19] 李立华,田治,李丽虹,等. 聚乳酸膜等离子接枝聚合 PVP 及表面性能研究[J]. 中国生物医学工程学报,2006,(5):618-622.

[20] Gutierrez-Villarreal M H, Ulloa-Hinojosa M G, Gaona-Lozano J G. Surface Functionalization of Poly(lactic acid) Film by UV-Photografting of *N*-Vinylpyrrolidone[J]. J Appl Polym Sci,2008,110:163-169.

[21] Xiao Y M, Xu Y Z, Lu J, et al. Preparation and characterization of collagen-modified polylactide microparticles[J]. Mater Lett,2007,61:2601-2605.

[22] Yang Y, Porté M C, Marmey P, et al. Covalent bonding of collagen on poly(*L*-lactic acid) by gamma irradiation[J]. Nucl Instr Meth in Phys Res B,2003,207:165-174.

[23] 顾龙飞,马景宜. 马来酸酐接枝聚乳酸与淀粉混合物的研究[J]. 南京林业大学学报,2013,37(6):111-115.

[24] Luo Y F, Wang Y L, Niu X F, et al. Synthesis and characterization of a novel biomaterial: Maleic anhydride modified poly(*D,L*-lactic acid)[J]. Chin Chem Lett,2004,15(5):521.

[25] 朱久进,王远亮,谢家庆,等. 环糊精改性聚乳酸及其体外降解性研究[J]. 材料导报 B,2011,25(1):20-22.

[26] Gao H, Yang Y W, Fan Y G, et al. Conjugates of poly(*D,L*-lactic acid) with ethylenediamino or diethylenetriamino bridged bis(β -cyclodextrin)s and their nanoparticles as protein delivery systems[J]. J Control Rel,2006,112(3):301-310.

[27] Yi H, Gao C Y, Ying X, et al. Collagen-coated polylactide microspheres as chondrocyte microcarriers[J]. Biomaterials,2005,32(26):6305-6313.

[28] Li X, Liu L L, Yang P F, et al. Preparation of collagen modified polylactide and its application in drug delivery[J]. Journal of Applied Polymer Science,2013,129:3290-3296.

[29] Cui M M, Liu L L, Guo N, et al. Preparation, cell compatibility and degradability of collagen-modified poly(lactic acid)[J]. Molecules,2015,1(20):595-607.

[30] Su R X, Liu L L, Li X, et al. Study on synthesis and properties of collagen modified polylactic acid[J]. Polymer Composite,2014,1(36):88-93. ■