

聚乳酸/聚乙二醇/羟基磷灰石 多孔骨支架的 3D 打印制备 及其生物相容性

3D printing of polylactic acid/poly ethylene
glycol/hydroxyapatite porous bone scaffolds
and their biocompatibility

范泽文¹, 赵新宇¹, 邱 帅¹, 王 艳¹, 郭 静¹, 权慧欣², 徐兰娟³

(1 大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034;

2 大连医科大学附属第一医院, 辽宁 大连 116011;

3 郑州大学附属郑州中心医院, 郑州 450007)

FAN Ze-wen¹, ZHAO Xin-yu¹, QIU Shuai¹, WANG Yan¹,

GUO Jing¹, QUAN Hui-xin², XU Lan-juan³

(1 School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic

University, Dalian 116034, Liaoning, China; 2 First Affiliated

Hospital of Dalian Medical University, Dalian 116011,

Liaoning, China; 3 Zhengzhou Central Hospital Affiliated

to Zhengzhou University, Zhengzhou 450007, China)

摘要: 聚乳酸(PLA)是一种应用广泛的生物高分子材料,但在应用过程中存在韧性、亲水性、生物活性差等缺点。用聚乙二醇(PEG)和羟基磷灰石(HA)对 PLA 进行改性。通过熔融共混制备不同质量比的 PLA/PEG/HA 复合 3D 打印线材,并通过分析 PLA/PEG/HA 线材的力学性能、结晶性能、热性能、流变性能等,筛选更适合熔融沉积成型(FDM)的 3D 打印成型线材,进而利用 3D 打印制备精度高的力学性能试样及生物相容性好、细胞可增殖和分化的生物多孔支架。结果表明:PEG 的添加提高了 PLA 的韧性,降低了 PLA 的熔点。HA 的添加则提高 PLA/PEG/HA 复合材料的弹性模量和冷结晶温度,同时 HA 也可以改善复合材料的加工性能。SEM 与荧光标记结果表明多孔支架与细胞具有良好的生物相容性。生物支架对体外细胞的成功培养,为进一步发掘生物多孔支架在动物体内、生物医学及定制化应用方面提供了潜在可能。

关键词: 聚乳酸;3D 打印;多孔支架;生物相容性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000390

中图分类号: TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)04-0135-07

Abstract: Polylactic acid (PLA) is a widely used biopolymer material. However, there are disadvantages such as poor toughness, poor hydrophilicity, and poor biological activity in the application process. It was modified with polyethylene glycol (PEG) and hydroxyapatite (HA). 3D printing filaments of PLA/PEG/HA with different mass ratios were prepared by melt blending. And by analyzing the mechanical properties, crystallization properties, thermal properties, rheological properties of PLA/PEG/HA filaments, the more suitable filaments for fused deposition modeling of 3D printing (FDM) were screened, and then the high precision mechanical samples and bioporous scaffolds with good biocompatibility, cell value-added and differentiation were 3D printed. The results show that the addition of PEG improves the toughness of PLA and lowers the melting point of PLA. The addition of HA increases the elastic modulus and cold crystallization temperature of PLA/PEG/HA composites, and HA can also improve the flowability of PLA/PEG/HA composites. SEM and fluorescent labeling results show that the porous scaffold has good biocompatibility. The successful

cultivation of bioscaffolds *in vitro* cells provides potential for further exploration of bioporous scaffolds in animals, biomedicine, and customized applications.

Key words: polylactic acid; 3D printing; porous scaffold; biocompatibility

骨组织生物工程支架材料可用于骨的修复和替代,能够为特定的细胞提供结构支撑,还可以作为模板引导组织再生和控制组织结构。骨组织支架材料的选择、改性和结构设计已经成为骨组织生物工程材料领域中重要的研究方向^[1-3]。3D打印技术近来已被广泛用于生物医学领域^[4],其最大的优势是可利用数字化模型快速成型精准复杂的制品。多孔支架的成型可以借助3D打印技术获取适合的孔径,调控细胞在支架表面和内部的生长、增殖和分化。

聚乳酸(PLA)因其具有良好的物理、化学和生物性能,被广泛应用于组织工程支架领域,但同时存在生物活性低和韧性差等缺点,这极大限制了PLA在骨组织生物工程材料领域的应用^[5-6]。Rosenzewig等^[7]采用3D打印技术成功制备ABS和PLA两种生物支架,并对原代关节软骨细胞和髓核细胞在支架上的生长、生存能力和组织代谢等进行研究。除了直接对PLA进行打印外,对其改性也是研究的重点。Tiziano等^[8]采用3D打印成型方法,用聚乙二醇(PEG)和具有生物活性的磷酸钙(CaP)玻璃对PLA进行改性并成功制备生物支架。结果表明,随着PEG的加入,PLA/PEG/CaP玻璃复合材料的亲水性和弹性模量会增加,而PEG含量过高会导致复合材料三维结构不均匀及力学性能的下降;体外降解研究表明,PEG的加入显著加速复合材料的降解速度,同时也改善了PLA的加工性能。

本工作通过利用PEG的两亲性、生物相容性^[9]以及HA的生物活性和对PLA的增强效果^[10],通过共混改性获取力学性能改善和生物相容性好的PLA/PEG/HA复合线材,并利用熔融沉积(FDM)3D打印技术获取多孔支架。并证明了复合材料具有良好的生物相容性,为PLA复合材料在生物工程支架领域的应用提供基础数据和理论指导。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

聚乳酸:4032D,美国NatureWorks公司;聚乙二醇:相对分子量2000,日本青木株式会社;羟基磷灰石:5~20 μm ,上海圻明生物科技有限公司。

1.2 样品制备

将PLA在80℃烘箱中干燥12h后与PEG/HA

(按不同比例)熔融混合挤出(转矩流变仪,Polylab QB),包括纯PLA共6组,并牵引获得直径约为1.75 mm的线材。质量组成分别为(1)PLA:质量为200 g;(2)~(6):PLA与PEG的质量比均为9:1,且总质量为200 g,HA的添加量分别为0%(质量分数,下同),2%(4 g),4%(8 g),6%(12 g),8%(16 g)。试样(1)~(6)依次简称为PLA,HA0,HA2,HA4,HA6,HA8。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 3D打印力学试样及多孔支架表征

根据GB/T 1040标准,利用CAD设计拉伸、冲击试样的3D打印模型和多孔支架模型,如图1(a),(b)所示($d=14\text{ mm}$, $h=2\text{ mm}$)。按1.2节的方法制备线材并3D打印试样。CR-10(400)型3D打印机参数及设置:喷头内径0.4 mm,温度200℃,底板温度40℃,打印层厚0.1 mm,打印速率50 mm/s,填充率100%(线性填充);打印方向如图1(a)所示(拉伸试样平行于拉伸方向,冲击试样垂直于冲击方向)。多孔支架的打印条件不变,填充率为0。

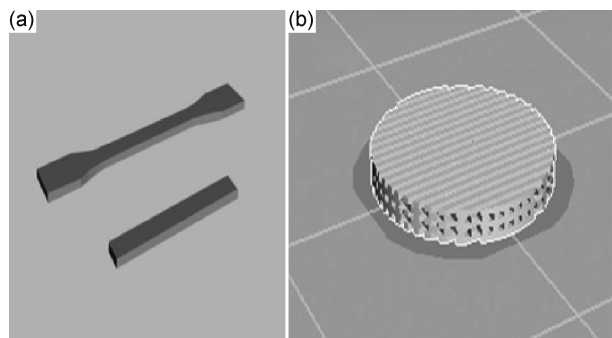


图1 3D打印拉伸、冲击试样模型(a)和多孔支架模型(b)

Fig. 1 Models of tensile, impact samples(a) and porous scaffold(b) for 3D printing

1.3.2 DSC分析

分别称取一定量的PLA,HA0,HA2,HA4,HA6,HA8用作DSC(QAT-2000)测试,起始温度40℃,以10℃/min升温到200℃,保持3 min再以10℃/min降温到40℃,消除热历史后以10℃/min升到200℃,记录第二次升温曲线。

1.3.3 流动性分析

把挤出线材于190℃,10 MPa模压成直径25 mm,厚度1 mm的圆片。依靠DHR-2型旋转流变仪运动产生剪切流动来确定材料的黏性。测试条件:剪

切扫描模式,温度 190 ℃,剪切速率 1~3500 rad·s⁻¹。

1. 3. 4 支架形态及细胞黏附 SEM 观察

HA2 复合材料线材做原料,将图 1(b)的多孔支架模型实体打印出来。在 JSM6460LV 型扫描电子显微镜下进行形态观察。

将大鼠骨髓间充质干细胞消化后离心,重悬制备成细胞悬液后以 1×10⁵ 个/孔的浓度接种到支架材料表面培养 24 h,室温下 4%多聚甲醛固定 6 h,经 30%,40%,50%,70%,80%,90%,95%,100%浓度无水乙醇脱水,每一浓度脱水 15 min,100%浓度脱水两次,充分干燥后于扫描电镜下观察细胞生长情况。

1. 3. 5 细胞骨架及细胞核的激光扫描共聚焦(LSCM)观察

将大鼠骨髓间充质干细胞消化后离心,重悬制备成细胞悬液后以 1×10⁵ 个/孔的浓度接种到支架材料表面培养 24 h,室温下 4%多聚甲醛固定 30 min 后分别进行鬼笔环肽和 DAPI 染色,清洗后于 FV1000 型激光共聚焦显微镜下观察。

1. 3. 6 力学性能测试

拉伸性能测试(Instron5900 电子万能材料试验机):将复合材料线材及 3D 打印(哑铃形)样条在室温下以 20 mm/min 的拉伸速率进行静态拉伸测试,记录材料的拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量。

冲击性能测试(XJUY-22Z 悬臂梁冲击试验机):缺口深度 2 mm,记录冲击强度。

2 结果与分析

2. 1 3D 打印线材的力学性能分析

3D 打印线材力学性能的好坏直接影响着打印制品的质量。图 2 为 PLA/PEG/HA 复合线材的力学性能测试曲线。添加 PEG 后 PLA 的断裂伸长率由约 10%提高到约 18%,因为 PEG 可以充当 PLA 的增塑剂,有助于 PLA 分子链的伸展,并且 PEG 分子能进入到 PLA 大分子中增加 PLA 分子的空间体积,削弱 PLA 分子的相互作用力从而增加 PLA 韧性^[11]。添加 HA 后断裂伸长率迅速下降,HA 属无机粒子,具有小尺寸效应,它的添加会阻碍 HA0 分子链构象的转变,降低 HA0 的韧性,但有增强 PLA 的作用;所以复合材料在屈服之前,HA2 的弹性模量要比 PLA 高,HA4,HA6 也依然如此,HA6 的弹性模量最高,比 PLA 高出约 1 GPa。但 HA8 无论是拉伸强度还是弹性模量表现均较差,这可能是由于 HA 含量过高产生了团聚,另一个原因可能是 HA 可以充当 PLA 异相成核剂诱导其结晶^[12],并因 HA 含量过高可能使晶粒

结晶不完善产生缺陷导致力学性能下降^[13]。这与后边 DSC 的分析结果一致。PLA/PEG/HA 线材的具体拉伸性能参数如表 1 所示。

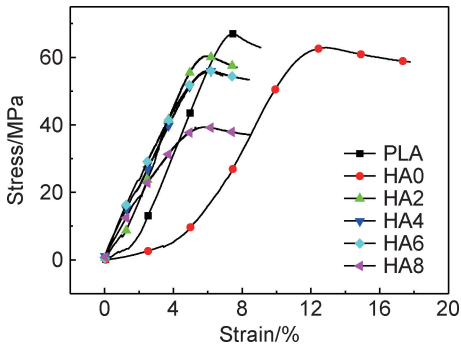


图 2 PLA/PEG/HA 线材的拉伸性能曲线
Fig. 2 Tensile properties of PLA/PEG/HA filaments

表 1 PLA/PEG/HA 线材的拉伸性能
Table 1 Tensile properties of PLA/PEG/HA filaments

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Elastic modulus/GPa
PLA	67.10	9.56	5.44
HA0	63.16	17.75	3.11
HA2	60.25	7.65	5.81
HA4	56.07	6.89	6.23
HA6	55.67	8.33	6.51
HA8	39.22	8.37	5.94

2. 2 3D 打印线材的热性能分析

打印温度和底板温度的设定是一个非常重要的参数,对打印质量有决定性影响,所以需要知道各组分的熔点和玻璃化转变温度,从而设置合适的打印温度。图 3 为 PLA/PEG/HA 复合材料的第二次升温 DSC 曲线。纯 PLA 的熔点(T_m)为 167.72 ℃,冷结晶温度(T_{cc})为 106.64 ℃,玻璃化转变温度(T_g)为 61.39 ℃。添加 PEG 后,HA0 只有一个略低于纯 PLA 的 T_m ,为 167.39 ℃,说明 PLA 与 PEG 相容性较好;HA0 的 T_{cc} 为 85.58 ℃,与纯 PLA 相比,降低约 18 ℃,这可能是因为 PEG 分子会进入到 PLA 大分子中,增加 PLA 分子的空间体积,削弱 PLA 分子之间的作用力,有助于 PLA 分子链运动,增加链的柔顺性降低 T_g 和 T_m ^[14]。也由于 PEG 增加了 PLA 分子的运动能力,有利于它的相互排列,从而降低了 PLA 的 T_{cc} ^[15-16]。而 HA 可以充当 PLA 异相成核剂诱导其结晶^[12],并且会阻碍 PLA 分子链运动,从而提高 PLA 的 T_{cc} ,而且随着 HA 含量增加 T_{cc} 一直增加,无论是 HA2,HA4,HA6,还是 HA8,都要比 HA0 的 T_{cc} 要高。而 HA 的添加虽然可以提高 T_{cc} ,但可能因其成核并不完善不能提高 PLA 的 T_m ,反而随着 HA 含量增加 T_m 一直降

低^[13]。HA8 的 T_m 为 161.02 °C,与 PLA 的 T_m 相比降低了约 7 °C,这对加工温度影响较大。 T_m 的降低也将有助于 PLA/PEG/HA 线材制备和打印成型。PLA/PEG/HA 复合材料的具体结晶参数如表 2 所示,其中 ΔH_{cc} 为冷结晶焓, ΔH_m 为熔融焓。

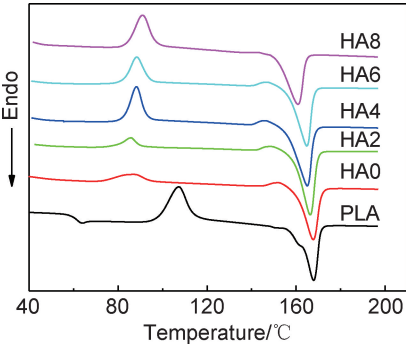


图 3 PLA/PEG/HA 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of PLA/PEG/HA composites

表 2 PLA/PEG/HA 复合材料的结晶参数

Table 2 Crystallization parameters of PLA/PEG/HA composites

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PLA	61.39	106.64	28.42	167.72	38.63
HA0		88.89	7.22	167.39	40.93
HA2		85.96	5.07	166.30	32.37
HA4		87.42	16.40	164.99	38.21
HA6		88.67	14.91	164.32	37.65
HA8		91.32	18.96	160.46	36.18

2.3 3D 打印线材的流动性分析

线材的流动性和黏度对成型制品的好坏有直接的影响,图 4 为 PLA/PEG/HA 复合材料的流动性曲线。在低剪切频率下表观黏度(η^*)基本保持不变,表现为牛顿流体特性,在高剪切频率下熔体表现为剪切变稀,为典型的假塑性非牛顿流体行为。在剪切速率较小时,PLA 和 HA0 的 η^* 较大,这可能是因为 PLA 的分子链和 PEG 的分子链可以形成一种拟网状的缠结结构使阻力增加导致的^[17]。同时发现 HA0 的 η^* 比 PLA 大,这可能是因为 PEG 分子进入到 PLA 大分子中增加了整个链的缠结使阻力增加所导致的。掺入 HA 后 HA2 的 η^* 下降很多,这可能是因为是在剪切过程中 HA 粒子可以充当润滑剂,使运动单元跃迁较为容易。对于 HA4 和 HA6 组分来说,初始 η^* 降到最低,在 410 rad/s 下 HA6 的 η^* 只有 $7.2\times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$,而在适当的剪切速率下($8\sim 20 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$),HA4,HA6 的熔体黏度要比 PLA 降低 4 个数量级。这除了在高剪切的作用下,HA 充当润滑剂的作用也尤为明显。

HA8 因为 HA 粒子间也存在一定的摩擦力,润滑剂的作用明显下降。从而阻碍了运动单元的跃迁,所以 HA8 的 η^* 不降反升。而降低 PLA 的 η^* 也有助于其加工成型和 3D 打印成型。

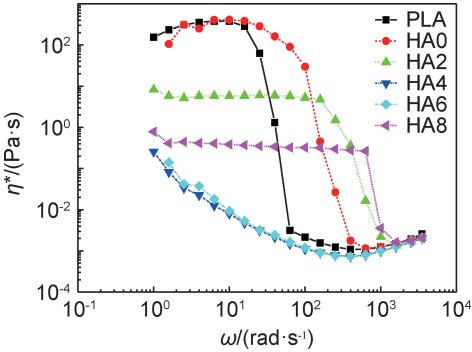


图 4 PLA/PEG/HA 复合材料的表观黏度(η^*)与剪切速率(ω)曲线

Fig. 4 Relationship between apparent viscosity(η^*) and shear rate(ω) of PLA/PEG/HA composites

2.4 3D 打印试样的力学性能分析

2.4.1 3D 打印拉伸试样力学性能分析

选取 4 组力学性能较好的线材来做 3D 打印的原料,4 组打印线材分别是 PLA,HA0,HA4 和 HA6。挤出过程中发现 HA8 线材的流动性不好,不适合做打印线材。图 5 为力学试样的打印实体,观察发现其打印质量与成型精度都很高。说明挑选的线材完全可以 3D 打印,这为后期打印多孔支架提供了可行性保障。



图 5 3D 打印拉伸和冲击试样的光学图片

Fig. 5 Optical pictures of 3D printed tensile specimens and impact specimens

图 6 为 3D 打印样条拉伸测试曲线。与线材结果类似,PEG 的添加增加 PLA 分子的空间体积,有助于 PLA 分子链运动,从而提高其韧性。HA 虽有增强高分子材料的作用,但 3D 打印成型由于其增材的特性,会削弱试样的整体性,导致 HA 增强效果下降,不过依然保留了一定的力学性能可以满足多孔支架的基本要求。

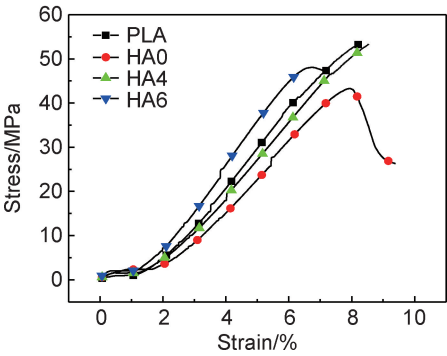


图 6 3D 打印试样的拉伸性能曲线

Fig. 6 Tensile properties of 3D printed specimens

2.4.2 3D 打印冲击试样的力学性能分析

表 3 为 3D 打印成型冲击试样的测试结果。如表所示 PLA 的冲击强度为 1.744 kJ/m²，而 PEG 的添加增加了 PLA 分子的空间体积，有助于 PLA 分子链的运动从而提高其韧性，使 HA0 冲击强度提高。然而，HA 虽有增强 PLA 的作用，但它的添加使材料刚性增加，降低冲击强度。而且 3D 打印成型会使制品中存在打印结点，削弱材料的整体性；并且打印方向与冲击方向垂直，这些可能都会在一定程度上削弱 PEG 的增韧效果，降低 HA0 冲击强度。DSC 和线材拉伸结果表明，PEG 增韧明显，而且与 PLA 相容性较好，这使得即使添加 HA 后，冲击强度还是会得到较大的

表 3 3D 打印 PLA/PEG/HA 复合材料的冲击性能

Table 3 Impact performance of 3D printed PLA/PEG/HA composites

Sample	Impact strength/(kJ · m ⁻²)
PLA	1.744
HA0	2.495
HA4	2.225
HA6	2.131

保留，依然高于纯 PLA。

2.5 多孔支架的结构及生物相容性分析

组织工程支架的孔结构对细胞的黏附、迁移和增殖有重要的影响，其中孔径的尺寸在很大程度上决定着细胞能不能在支架材料中迁移和生长^[18]。图 7 为 3D 打印 PLA/PEG/HA 复合材料多孔支架的 SEM 照片。图 7(a) 为多孔支架的表面，其孔径约为 800 μm；图 7(b) 为它的局部表面放大图。图 7(c) 为多孔支架断面，其孔径约为 400 μm；图 7(d) 为其局部断面放大图。从图 7(a)~(d) 可以看出 3D 打印多孔支架实体的孔径十分规整，打印效果好且打印精度高，这为细胞在支架材料中迁移、生长以及动物体内和体外实验的可行性提供基础保证。此外，从图 7(e)~(f) 能看出，支架表面存在一定的粗糙度。这对细胞的黏附、增殖、迁移和分化等也起到促进作用。

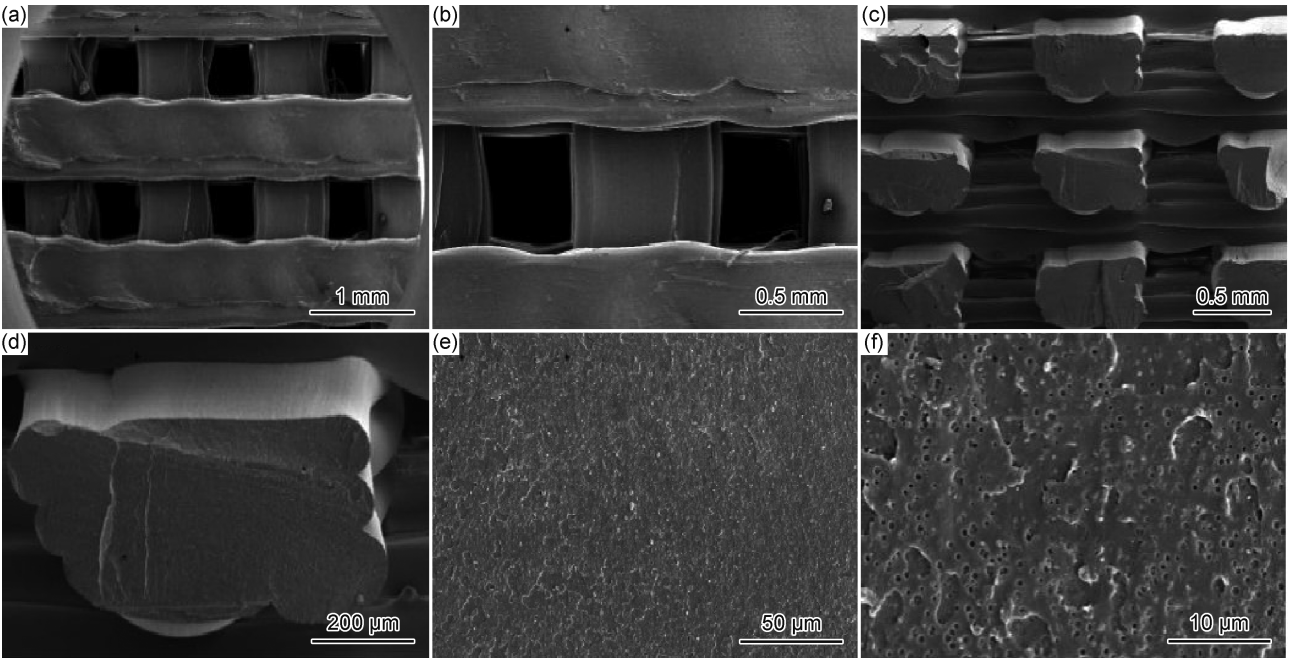


图 7 PLA/PEG/HA 复合材料多孔支架的 SEM 照片

(a),(b)表面;(c),(d)截面;(e),(f)表面放大图像

Fig. 7 SEM images of porous scaffold of PLA/PEG/HA composites

(a),(b)surface;(c),(d)section;(e),(f)surface enlarged image

细胞在材料表面的黏附、铺展对评价组织工程材料的性能具有相当重要的意义。图 8 为大鼠骨髓间充质干细胞 (bone marrow mesenchymal stem cells, BMSC) 在多孔支架上的黏附和标记的结果。图 8(a) 为大鼠 BMSC 在多孔支架上的黏附状况,细胞在材料表面 12 h 即形成了稳定的黏附,并从图 8(b)可看出部分细胞开始在材料表面铺展,表明支架具有良好的生物相容性。并且通过激光扫描共聚焦显微镜 (laser

scanning confocal microscope, LSCM) 对大鼠 BMSC 在支架表面上的黏附进行观察。图 8(c) 为大鼠 BMSC 的 24 h 细胞骨架的荧光标记结果,图 8(d) 为大鼠 BMSC 的 24 h 细胞核荧光标记结果,结果显示大鼠 BMSC 的细胞核和细胞骨架形态良好,表明多孔支架具有良好的生物相容性且无毒性。这为 PLA/PEG/HA 复合材料成为骨组织工程材料提供了重要的保障,也拓宽了 3D 技术在定制生物支架上的应用。

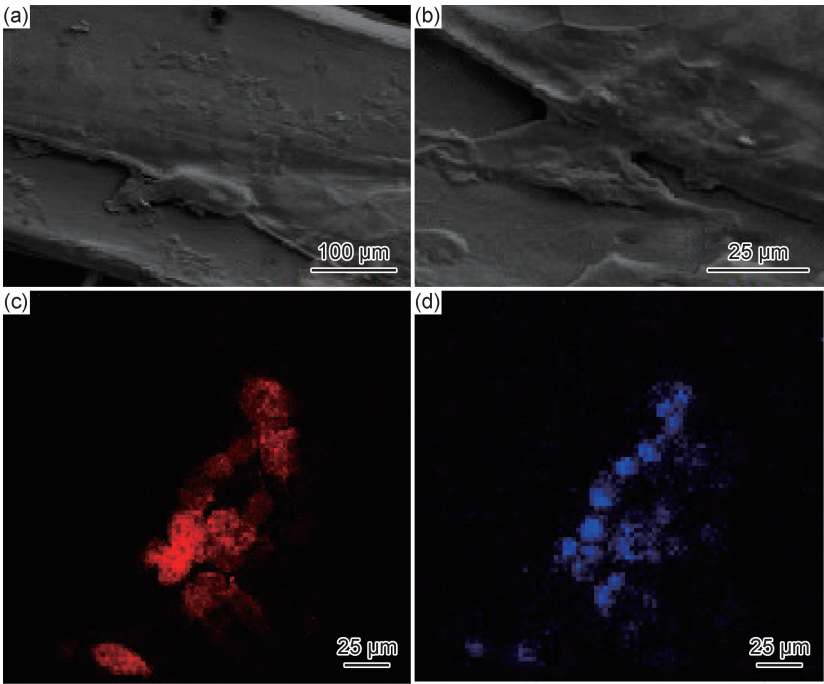


图 8 大鼠间充质干细胞在多孔支架上的生物相容性测试
(a),(b)细胞在生物支架表面的黏附;(c)荧光标记的细胞骨架;(d)荧光标记的细胞核

Fig. 8 Biocompatibility test of rat mesenchymal stem cells on porous scaffolds

(a),(b)cell adhesion on biological scaffold surface;(c)cytoskeleton of the fluorescent label;(d)nucleus of the fluorescent label

3 结论

(1)利用熔融共混技术制备不同组分的 PLA/PEG/HA 复合线材,并通过分析复合材料的各种性能,筛选出适合 3D 打印成型的线材,并成功制备出力学性能优异的试样及生物相容性好、孔径规整的多孔支架。

(2)PEG 的添加把 PLA 线材断裂伸长率由约 10% 提高到约 18%, T_{cc} 降低约 18℃;加入 HA 后,PLA 的弹性模量最多提高约 1 GPa, T_m 最多降低约 7℃;而在适当的剪切速率下 ($8 \sim 20 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$),HA4,HA6 的熔体黏度要比 PLA 降低 4 个数量级。

(3)多孔支架的表面孔尺寸约为 800 μm,断面孔尺寸约为 400 μm;这个孔径的支架表面适合细胞的黏附、增长与分化;多孔支架与细胞 12 h 即形成了稳定

的黏附与铺展;24 h 后,细胞骨架与细胞核的形态良好,细胞生长、生存状况极佳。多孔支架的成功制备,为其在生物医学方面的应用提供了一些数据支持,为进一步发掘改性 3D 打印线材在生物医学方面的应用提供了可能。

参考文献

[1] 张平生,辛勇,曹传亮,等. 壳聚糖/羟基磷灰石表面修饰聚己内酯多孔骨支架的制备及性能[J]. 材料工程, 2019, 47(7):64-70.
ZHANG P S, XIN Y, CAO C L, et al. Preparation and properties of polycaprolactone porous bone scaffold modified with chitosan/hydroxyapatite on the surface[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(7):64-70.

[2] 谌斯. 聚乳酸基纳米纤维仿生骨组织工程支架的构建与成骨性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2018.
SHEN S. Construction and osteogenesis capacity study of biomimetic poly(L-lactic acid) nanofiber bone tissue engineering scaffold

- folds [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [3] 舒华金, 吴春莹, 杨康, 等. 快速膨胀海藻酸钠/二氧化硅纤维复合支架的制备及其快速止血功能的应用[J]. 材料工程, 2019, 47(12):124-129.
- SHU H J, WU C X, YANG K, et al. Preparation of rapid expansion alginate/silica fiber composite scaffold and application of rapid hemostatic function[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(12):124-129.
- [4] SINGH O P, AHMED S M, ABHILASH M. Modern 3D printing technologies: future trends and developments[J]. Recent Patents on Engineering, 2015, 9(2):91-103.
- [5] 魏泽昌, 蔡晨阳, 王兴, 等. 生物可降解高分子增韧聚乳酸的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(5):34-42.
- WEI Z C, CAI C Y, WANG X, et al. Research progress on toughening polylactic acid by renewable and biodegradable polymers[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(5):34-42.
- [6] BHASKAR B, OWEN R, BAHMAEE H, et al. Composite porous scaffold of polyethylene glycol (PEG)/polylactic acid (PLA) support improved bone matrix deposition in vitro compared to PLA-only scaffolds[J]. Journal of Biomedical Materials Research: Part A, 2018, 106(5):1-23.
- [7] ROSENZEWIG H R, CARELLI E, STEFFEN T, et al. 3D-printed ABS and PLA scaffolds for cartilage and nucleus pulposus tissue regeneration[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16(7):15119-15135.
- [8] TIZIANO S, MONICA O H, ELISABETH E, et al. Relevance of PEG in PLA-based blends for tissue engineering 3D-printed scaffolds[J]. Materials Science Engineering C, 2014, 38(1):55-62.
- [9] MEUNIER M, GOUPIL A, LIENARD P. Predicting drug loading in PLA-PEG nanoparticles[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2017, 526(1):157-166.
- [10] WANG F, HU Y, HE D, et al. Scaffold-free cartilage cell sheet combined with bone-phase BMSCs-scaffold regenerate osteochondral construct in mini-pig model[J]. American Journal of Translational Research, 2018, 10(10):2997-3010.
- [11] 吴景梅, 丁厚远. 聚乙二醇改性聚乳酸的合成与表征[J]. 塑料工业, 2016, 44(11):34-36.
- WU J M, DING H Y. Characterization and synthesis of polyethylene glycol modified PLA [J]. Plastics Industry, 2016, 44(11):34-36.
- [12] YAO Q, SONG Z, LI J, et al. Micromorphology, mechanical, crystallization and permeability properties analysis of HA/PBAT/PLA degradability packaging films[J]. Polymer International, 2019, 69(3):5953-5959.
- [13] 梁多平, 智慧, 孙智慧, 等. 改性纳米 HA 对 PLA-PBAT 共混体系结晶与流变性能的影响[J]. 复合材料学报, 2014, 31(3):569-577.
- LIANG D P, ZHI H, SUN Z H, et al. Effects of modified nano HA on crystallization and rheological properties of PLA-PBAT blends[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(3):569-577.
- [14] WANG N, ZANG Y J, REN G Z, et al. Fabrication and properties of porous scaffolds of PLA-PEG biocomposite for bone tissue engineering[J]. Materials Science Forum, 2014, 789(1):130-135.
- [15] JIA S, YU D, WANG Z, et al. Morphologies, crystallization, and mechanical properties of PLA-based nanocomposites: synergistic effects of PEG/HNTs[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 1(1):47385-47395.
- [16] 郭妹, 邹涛, 赵瑾, 等. PEG、PPG 改性 PLA 材料的性能研究[J]. 中国塑料, 2018, 32(3):44-50.
- GUO S, ZOU T, ZHAO J, et al. Study on properties of poly(lactic acid) / polyethylene glycol polypropylene glycol blends [J]. China Plastics, 2018, 32(3):44-50.
- [17] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 4 版. 北京: 北京工业出版社, 2013:263-267.
- JIN R G, HUA Y Q. Polymer physics [M]. 4th ed. Beijing: Beijing Industry Press, 2013:263-267.
- [18] 谢燕, 包睿莹, 杨鸣波, 等. 聚多巴胺包覆对立构复合聚乳酸支架性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(8):43-47.
- XIE Y, BAO R Y, YANG M B, et al. Effect of poly(dopamine) coating on the performance of stereocomplex polylactide scaffolds [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(8):43-47.

基金项目:国家自然科学基金(51503023);辽宁省自然科学基金重点项目(20170520305)

收稿日期:2020-04-30; **修订日期:**2020-07-06

通讯作者:王艳(1983—),女,讲师,博士,从事半结晶聚合物及其复合材料加工过程中形态结构控制及性能、面向 3D 打印的高分子材料开发及其加工新方法等研究,联系地址:辽宁省大连市甘井子区轻工苑一号大连工业大学纺织与材料工程学院三楼 305 室(116034),E-mail: wyan@163.com

(本文责编:解 宏)