

单糖类化合物改性聚乳酸的研究进展

罗时荷, 毛超旭, 汪朝阳*, 霍景沛

(华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006)

摘要:聚乳酸(PLA)作为一种性能良好的生物可降解材料,在生物医用高分子等方面有着广泛的应用。单糖类小分子对多肽、蛋白质等具有较好的亲和性,对组织细胞也有较好的相容性。为了改善 PLA 的亲水性、细胞相容性等性能,利用单糖类化合物改性聚乳酸日益受到关注。按照单糖种类的不同,本文综述了近年来各类单糖及其衍生物等改性聚乳酸的研究进展,指出该生物资源化与材料功能化的 PLA 改性方向值得重视,特别是直接采用廉价乳酸为原料的熔融共聚法需要加强研究。

关键词:聚乳酸;单糖;改性

引言

聚乳酸(PLA)是一种性能良好的高分子材料,由于其良好的生物相容性及生物可降解性能,且对人、对环境无毒害作用,广泛应用于组织工程、药物控释和环境材料等领域^[1~3]。但是,PLA 在作为生物医用材料应用于生物医学领域时,仍然存在亲水性差、细胞相容性待改善等不足,需要用聚乙二醇^[4]、氨基酸^[5]等对其进行改性。

糖类物质作为有机体的重要组成成分和主要能量来源,无论是单糖、多糖、糖类大分子,都对多肽、蛋白质等具有较好的亲和性,对组织细胞也有较好的相容性^[6,7]。因此,利用单糖类化合物改性 PLA 的研究也日益受到人们的关注。鉴于此,本文按照单糖种类的不同,综述了近年来各种单糖及其衍生物改性 PLA 的研究成果。

1 六元糖及其衍生物改性聚乳酸

六元糖,如葡萄糖、甘露糖、半乳糖等,都是单糖中最常见的,因此利用其改性 PLA 的研究也最多。通常,需要将葡萄糖的多个羟基先生成缩酮进行一定的保护,再与丙交酯(lactide)等发生聚合后,再进行脱保护而在 PLA 上引入糖基。例如, Nagasaki 等^[8]通过活性阴离子聚合反应,合成了含葡萄糖结构的聚乳酸-聚乙二醇嵌段聚合物(见图 1)。

通过类似的方法,还可得到含半乳糖和甘露糖结构的嵌段聚合物^[9,10]。此类嵌段聚合物在水溶液中可形成“核-壳”结构的胶束,其表层糖分子对目标细胞和蛋白分子具有很好的识别与结合能力,可望用作靶向药物载体^[8~10]。

用缩醛进行保护的葡萄糖、半乳糖,也可与丙交酯发生开环聚合。例如, Bernard 等^[11]发现,辛酸亚锡 $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ 催化下的转化率可达 62%,比异丁基醇铝和三乙基铝催化时高。葡萄糖时共聚物数均分子量(M_n)可达 $4.1 \times 10^3 \text{ g/mol}$ 且分散度(M_w/M_n)也较窄(1.17~1.25),反应的区域选择性较好(仅在 C-3 和 C-6 位上进行聚合)。但在相同反应条件下,半乳糖与丙交酯反应的转化率更高(可达 99%),且 M_n 达 $4.3 \times 10^3 \text{ g/mol}$ 。

Ouchi 等^[12]先将 D-葡萄糖中的羟基用苄基进行保护,再将其与 L-丙交酯进行阴离子聚合反应,脱苄

收稿:2010-9-13; 修回:2010-10-23;

基金项目:广东省自然科学基金(5300082)、国家自然科学基金(20772035)资助项目;

作者简介:罗时荷(1986—),女,硕士研究生,从事功能高分子材料的合成研究;

* 通讯联系人: E-mail: wangwangzhaoyang@tom.com

氢解后得到了末端含葡萄糖基的 PLA (见图 2)。随着 *D*-葡萄糖物质的量的增加, 共聚物分子量随之增加, M_n 最大可达 $5.6 \times 10^3 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.35$ 。由于 PLA 末端 *D*-葡萄糖的引入, 共聚物薄膜表面的润湿性增加, 有利于进一步提高 PLA 的生物相容性。

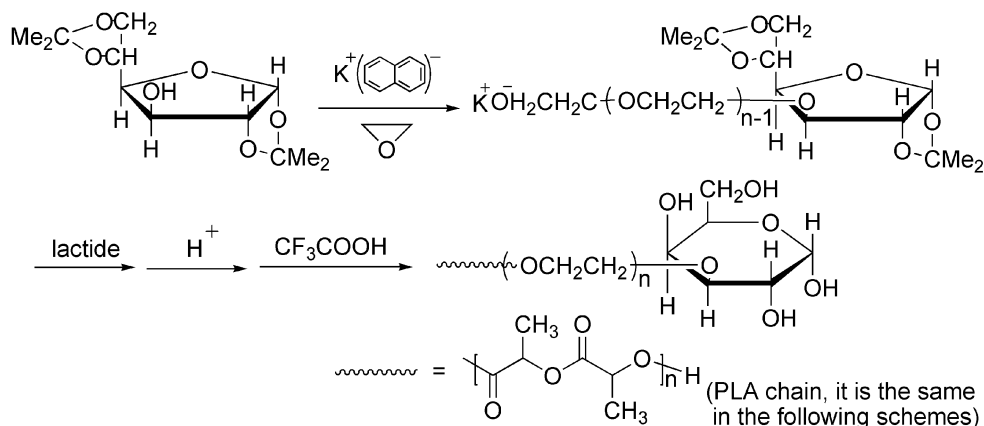


图 1 含葡萄糖段的聚乳酸-聚乙二醇嵌段聚合物的合成

Figure 1 Synthesis of glucose-installed PLA-PEG block copolymer

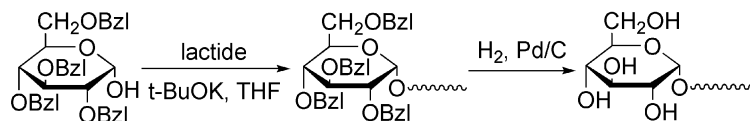


图 2 末端含葡萄糖基的聚乳酸合成

Figure 2 Synthesis of PLA with one terminal glucose residue

通过在 PLA 末端引入反应基团, 使糖基直接接枝到聚合物中的研究, 最近也有报道。例如, Hu 等^[13]以末端带有双键的烯丙基缩水甘油醚的开环聚合产物为原料, 其先与 *D*, *L*-丙交酯发生熔融聚合反应, 再利用所得聚合物末端的丙烯基官能团与改性葡萄糖中的巯基发生自由基偶联反应, 最终可得表面葡萄糖修饰的嵌段共聚物 P(AGE-glucose)-*b*-PLA (见图 3), 其具有自组装性能和更高的细胞亲和力, 可望用于药物载体以及研究蛋白分子间的相互作用。该方法省去了对葡萄糖中多个羟基进行保护与去保护的过程, 故这种简单易行的自由基偶联反应也适用于其它糖类接枝的可降解脂肪族共聚物的合成。

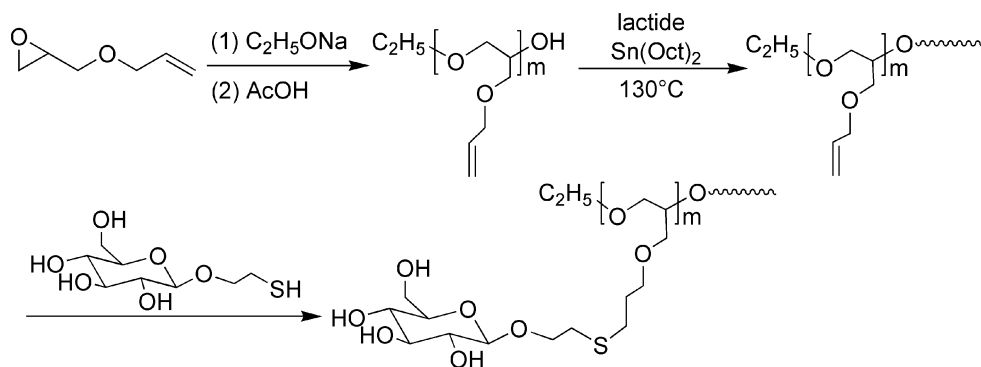


图 3 含葡萄糖的聚乳酸嵌段共聚物的合成

Figure 3 Synthesis of copolymer P(AGE-glucose)-*b*-PLA

Haba 等^[14]也报道了功能化改性后的六元糖应用于糖与聚乳酸共聚物合成的工作。他们利用环碳酸酯化的糖衍生物 4,6-*O*-亚苄基-2,3-*O*-羧基- α -*D*-吡喃葡萄糖苷 (MBCG) 与 *L*-丙交酯进行阴离子开环聚合, 去保护后可得有吡喃葡萄糖苷的聚乳酸共聚物 (见图 4), 其玻璃化温度 (T_g) 随着 *L*-丙交酯投料量的增加而下降。与未去保护的共聚物相比, 去保护后共聚物的亲水性增加, T_g 明显下降。

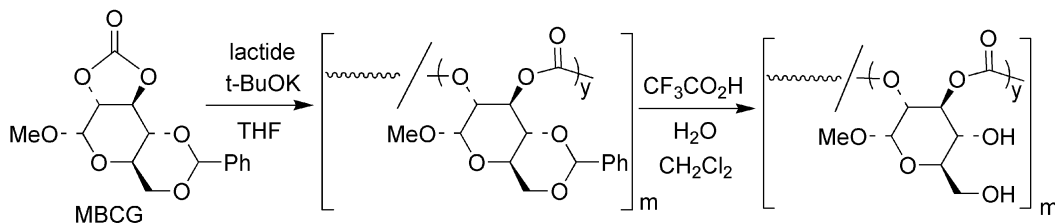


图 4 含 MBCG 的聚乳酸的合成

Figure 4 Synthesis of PLA with MBCG

除此之外,葡氨基糖衍生物苄基-2-乙酰氨基-4,6-*O*-亚苄基-2-脱氧-吡喃葡萄糖苷(BGD)与 *L*-丙交酯共聚,可得到端基为含有 BGD 基团的 PLA(见图 5),其可望改善 PLA 的亲水性能。通过调节 PLA 和 BGD 的投料比,可控制共聚物分子量^[15]。

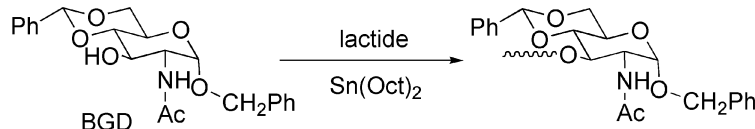


图 5 末端含葡氨基糖衍生物的聚乳酸的合成

Figure 5 Synthesis of PLA containing glucosamine derivative as end group

相对而言,直接以六元糖为原料改性 PLA 的报道较少。但最近,肖玉婷等^[16]为了制备用于药物载体的星形聚(乳酸-乙醇酸)(PLGA),研究了 *D*,*L*-丙交酯、乙交酯与葡萄糖的熔融共聚反应(见图 6)。在 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 催化下,160℃ 真空反应 14h,共聚物产率 80% 以上, M_w 可达到 $1.5 \times 10^4 \text{ g/mol}$ ($M_w/M_n = 1.66$),能满足作为微球载体使用的要求。DSC 显示合成产物没有明显的吸热峰,共聚物呈非结晶态。

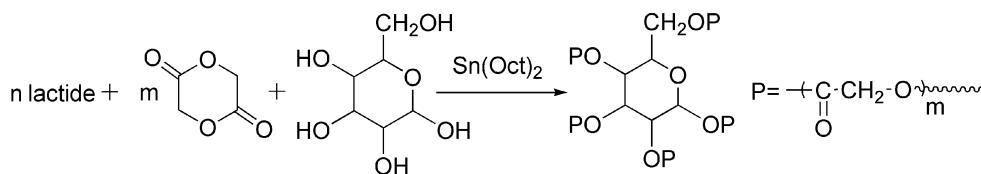


图 6 星形聚(乳酸-乙醇酸)共聚物的合成

Figure 6 Synthesis of star-shaped PLGA

六元糖的糖醇类衍生物也具有多羟基结构,亦可有效提高 PLA 的细胞相容性与亲水性,因此利用其改性 PLA 的报道也较多。例如,Arvanitoyannis 等^[17]研究了山梨醇和 *L*-丙交酯的开环聚合,发现当以 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 为催化剂、投料比 *L*-丙交酯/山梨醇 > 20 时,聚合物呈半晶态;当 *L*-丙交酯/山梨醇 < 20 时,聚合物呈无定形态,且随着山梨醇投料量增多,聚合物 T_g 、熔融温度(T_m)和熔融焓都降低, M_n 和 M_w 也降低,但亲水性组分山梨醇含量的增多使聚合物的亲水性增强,在一定程度上提高了聚合物的生物降解性能。

在国内,也有六元糖醇改性 PLA 的研究报道。例如,陶燕华等^[18]研究了 *L*-丙交酯分别与山梨醇、甘露醇(见图 7)的熔融开环反应,发现调整糖醇与 *L*-丙交酯的投料比可控制所得星形聚乳酸(SPLA)的臂长,进而控制 SPLA 分子量。随着聚合反应时间的延长,聚合物分子量呈现先升后降的变化,研究者认为其与聚合反应中同时伴随的降解反应有关,降解反应减缓了体系分子量的提高,并在后期占优势。

肌醇是一种环状的糖醇^[19],也是动物、微生物的生长因子。因此,本课题组^[20]以 *D*,*L*-乳酸与肌醇为原

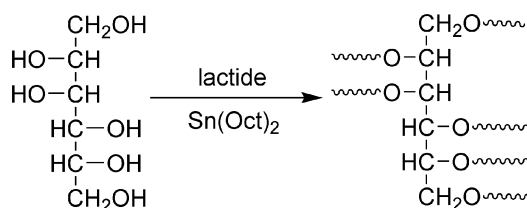


图 7 末端含羟基的星形聚乳酸的合成

Figure 7 Synthesis of hydroxyl-terminated SPLA

料,采用直接熔融聚合法合成一种以肌醇为核的 SPLA (见图 8)。实验发现,聚合物的 M_n 、 M_w/M_n 随乳酸投料量的增加而逐渐增大,当投料比 D, L -乳酸/肌醇=640 时,聚合物的 M_w 为 $8.6 \times 10^3 \text{ g/mol}$, M_w/M_n 为 1.72。

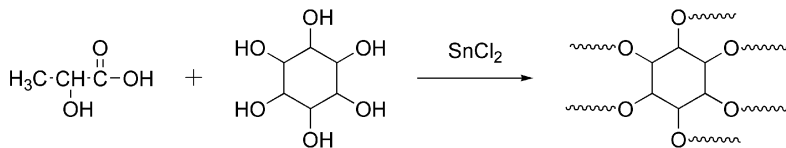


图 8 星型聚乳酸的直接法合成

Figure 8 Direct polycondensation synthesis of SPLA

2 五元糖及其衍生物改性聚乳酸

五元糖包括有核糖、木糖等,将其中的羟基进行保护后,也常被用于同丙交酯的共聚。例如,Chen 等^[21]先将保护的木糖衍生化成为环碳酸酯(IPXTC),接着再与丙交酯进行开环聚合(见图 9),发现 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 的催化性能最好,共聚物 M_n 可达 $7.8 \times 10^4 \text{ g/mol}$, M_w/M_n 为 1.9。通过调整木糖的投料量,可有效地调控 T_g 、 T_m 和结晶度等,如 T_g 随着共聚物中木糖含量的增加而增加。

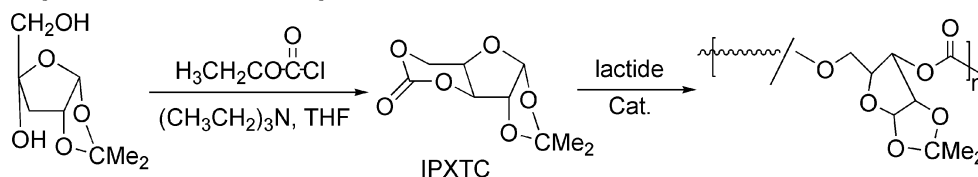


图 9 含 IPXTC 的聚乳酸共聚物的合成

Figure 9 Synthesis of PLA with IPXTC

Kumar 等^[22]则研究了 1,2-*O*-异亚丙基-3-苄氧基-呋喃糖基-4,4'-环碳酸酯(IPPTC)与 *L*-丙交酯的开环聚合(见图 10)。由于采用了不同的保护基团来保护不同位置的羟基,故可逐一去保护还原出羟基,进而使得聚合物能接枝其它功能性基团。这种反应性羟基个数与位置的可控性,有利于改善共聚物的各种性能。

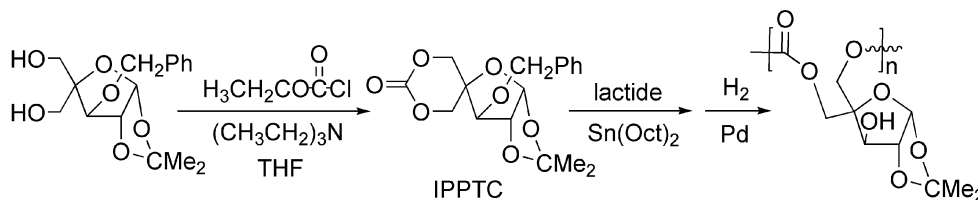


图 10 含 IPPTC 的聚乳酸共聚物的合成

Figure 10 Synthesis of PLA with IPPTC

3 四元糖及其衍生物改性聚乳酸

目前,利用四元糖及其衍生物改性 PLA 的报道更为少见,仅国内 Hao 等^[23]曾利用赤藓糖醇对 PLA 进行改性(见图 11),并与丙三醇(甘油)、木糖醇、山梨醇等其它天然糖醇为核的 SPLA 进行了对比,发现所得聚合物 M_w/M_n 比较低,而且这些 3~6 臂 SPLA 的臂越多,即含仲羟基越多,聚合速度越慢,晶体球粒生长速率和等温结晶速率越小,结晶度越低。

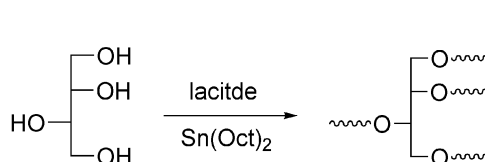


图 11 含赤藓糖醇的星型聚乳酸的合成

Figure 11 Synthesis of SPLA initiated with erythritol

4 三元糖及其衍生物改性聚乳酸

三元糖甘油醛是单糖中最简单的,但利用其改性 PLA 的报道亦不多见,而利用其衍生物甘油(glycerol, GL)改性 PLA 的报道很多。GL 作为天然产物,资源丰富,且脂肪族丙三醇酯在脂肪酶作用下具有良好的降解性能^[24]。基于此,研究者们对甘油改性聚乳酸的合成工艺、热性能、结晶性能、降解性能,以及其在药物载体的应用等方面进行了诸多研究。

例如,Arvanitoyannis 等^[24]以 *L*-丙交酯和 GL 为原料,通过开环聚合制备了三臂的 SPLA,发现 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 催化时,若投料比 *L*-丙交酯/GL > 20, 聚合物具有良好的结晶结构,而 *L*-丙交酯/GL < 20 则聚合物呈无定型态; M_n 随着聚合物中 *L*-丙交酯含量减少而降低,最高 M_n 为 $1.4 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 。四苯基锡催化时, SPLA 的结晶性能存在类似情况,最高 M_n 可达 $4.3 \times 10^4 \text{ g/mol}$,但 M_w/M_n 也高达 5.3。

由 GL 和丙交酯制备的三臂 SPLA,还可继续在末端引入不饱和键而功能化。例如, Grijpma 等^[25]采用 2-甲基丙烯酰氯与由 GL 和丙交酯制备的三臂 SPLA 进行反应,所得末端功能化的聚合物能进行光交联反应。这种末端含有不饱和双键的 SPLA 由于可进行光聚合与立体光刻,故有望应用于医疗器械材料的制备。

不仅如此,末端含有不饱和双键的三臂 SPLA 与末端丙烯酸酯化的聚乙二醇在紫外光照条件下也能发生交联反应(见图 12)^[26~28]。所得交联产物的溶胀性能和堆积性能^[26]、生物降解性能和表面性质^[27]、可拉伸长度^[28]等物理性质良好,使其可望在组织工程中得到广泛的应用^[26~28]。

同样采用 *L*-丙交酯与 GL 在 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 催化下发生开环聚合制备 SPLA, Lee 等^[29]得到 SPLA 的 M_n 为 $2.1 \times 10^4 \text{ g/mol}$, M_w/M_n 为 1.56。继续对 SPLA 末端进行多种衍生化反应(见图 13),发现改性后 SPLA 的热性能明显提高,而未改性 SPLA 的热性能甚至比线形 PLA 的还差。

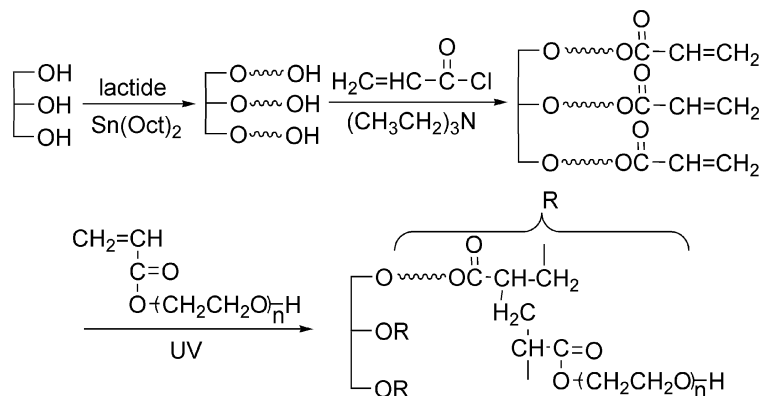


图 12 末端交联化的聚乳酸的合成

Figure 12 Synthesis of terminal cross-linked PLA

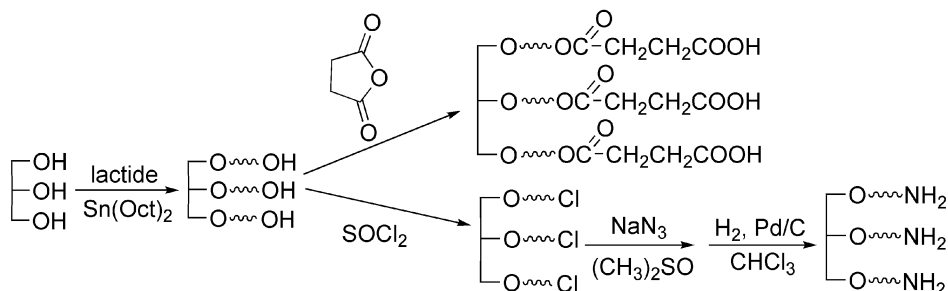


图 13 末端功能化聚乳酸的合成

Figure 13 Synthesis of end-group functionalized PLA

Tsuiji 等^[30]将投料比 *L*-丙交酯/GL 增加到 375/1, 使开环聚合法所得三臂 SPLA 的 M_w 最高达到 $3.6 \times 10^4 \text{ g/mol}$, 而 M_w/M_n 为 1.5。进一步探讨星型结构对其物理性质的影响, 发现与线形 PLA 相比, 所得 SPLA 有较高 T_g 和冷结晶温度, 球晶生成的诱导期加长, 有较低的 T_m 、结晶度和球晶半径生长率。

GL 也可与乳酸、癸二酸(SA)发生三元熔融共聚, 获得的三嵌段共聚物具有良好的生物降解性, 磷酸盐缓冲溶液中的降解速度随乳酸投料比增加而降低, 当 GL/SA/乳酸 = 1/1/0.25 时降解速率最快。共聚物的结晶温度和绝对结晶焓值也存在类似的规律^[31,32]。相关生物测试表明, 共聚物对血液组织有良好的生物相容性^[31]。

缩水甘油作为甘油脱水后的醚类衍生物, 亦可用于改性 PLA。例如, Pitet 等^[33]用缩水甘油与丙交酯作为原料, 采用一锅法进行反应, 通过使用不同的温度、反应时间等条件控制缩水甘油的开环, 可得到线形、星形两种不同的共聚物。研究发现, 升温有利于缩水甘油和丙交酯的同时开环, 形成三臂的星形聚合物。

近来, Petchsuk 等^[34]通过缩水甘油(glycidol)和丙交酯开环制备了含 OH 的功能化改性共聚物, 发现辛酸亚锡的催化效果比较好, 能得到 M_n 为 $7.6 \times 10^3 \text{ g/mol}$ 、 M_w/M_n 为 1.36 的聚合物(见图 14)。随着甘油单元结构在聚合物中含量的增加, 共聚物的亲水性、降解能力都明显增加, 但其热性能、结晶能力则相应减弱。

缩水甘油与多羟基醇开环聚合反应, 可制备具有一定分子量的支化甘油^[35], 其可继续与 *L*-丙交酯发生开环聚合反应制备树状 SPLA^[36](见图 15)。通过控制单体 *L*-丙交酯与催化剂的物质的量比可调控 SPLA 的臂长, 得到 M_n 在 $2.2 \times 10^3 \sim 2.6 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 之间的共聚物。由于支化甘油核的生物相容性及 PLA 臂的生物可降解性, 共聚物有望用于生物医学领域^[36]。

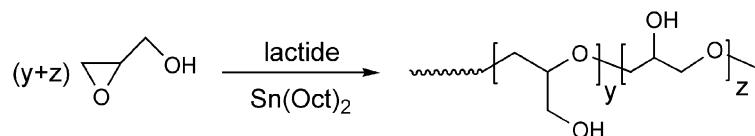


图 14 聚(*L*-丙交酯-缩水甘油)共聚物的合成

Figure 14 Synthesis of poly(*L*-lactide-co-glycidol) copolymer

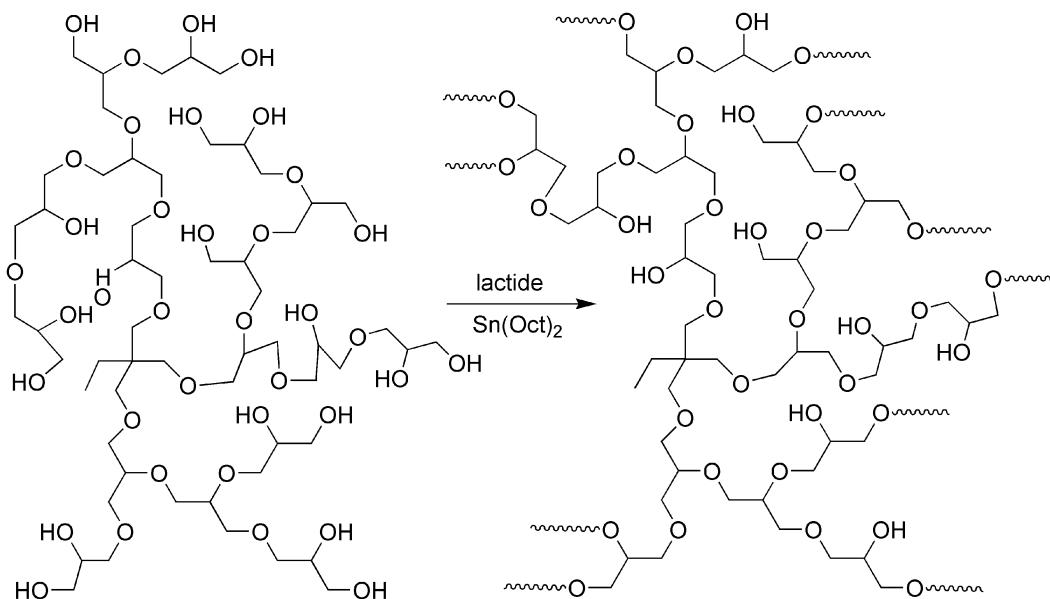


图 15 多臂星形聚乳酸的合成

Figure 15 Synthesis of multi-arm SPLA

类似地, 由甘油引发环氧丙烷开环得到的聚醚三元醇, 其作为一种甘油的衍生物, 在 PLA 改性中也

有一些应用。例如,国内逯琪等^[37]近来以低不饱和度环氧丙烷聚醚三元醇与丙交酯为原料,合成了不同投料比的多种三臂共聚物。研究发现,随着 PLA 臂长的增加,共聚物的结晶能力明显增加,热稳定性也相应提高。

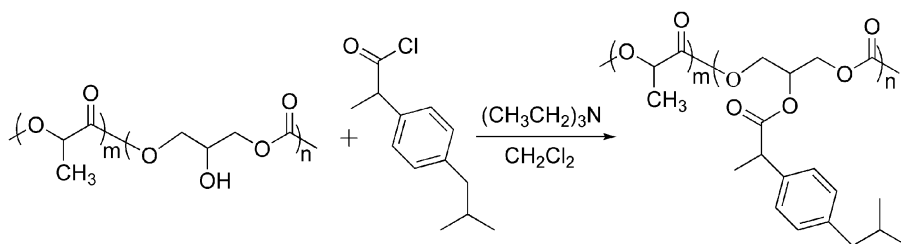


图 16 含布洛芬的聚乳酸共聚物的合成

Figure 16 Synthesis of PLA copolymer functionalized by ibuprofen

作为甘油衍生物之一的甘油环碳酸酯,亦可与丙交酯开环共聚而改性 PLA。例如, Ray 等通过开环聚合反应制备了含有丙交酯和 GL 链段的共聚产物,发现其结晶度比 PLA 均聚物更低,且更容易水解,特别是随着丙交酯投料量的减少而水解能力增强。不仅如此,如果保护甘油环碳酸酯中的仲羟基,聚合后去保护,所得共聚物可继续进行功能化改性,再引入一些特别的功能分子(如抗炎药布洛芬)(见图 16)。该方法有望推广到其它应用于特定药物传递和组织工程等领域的新型聚合物的合成^[38]。

5 结语

天然小分子糖类及其衍生物来源广泛,且具有良好的组织亲和性和细胞相容性,将其用于改善高分子生物相容性、生物可降解性等性能已逐渐成为研究热点;而乳酸作为生物代谢产物,对环境无危害,且简单易得。将二者结合,实现对 PLA 材料的改性,非常符合绿色化学的要求^[39]。因此,可以预见,这将成为高分子材料领域生物资源化的潮流之一。更重要的是,单糖类物质存在反应性基团,在聚合过程中对其进行一定的保护,之后除去保护,有利于其在高分子聚合物上进一步增加功能性基团,从而扩大 PLA 类材料在药物缓释、组织工程等生物医学领域的应用。

从单糖类物质改性 PLA 的方法上看,目前最常用的仍然是丙交酯开环法,而直接从乳酸出发的合成方法研究比较少。开环法虽具有反应速度快、分子量易控、分散度小等优点,但也存在中间体丙交酯制备麻烦、溶剂消耗多、整体工艺复杂、合成成本较高等缺点。因此,利用流程简单、合成步骤少、溶剂消耗少、成本低廉的直接法值得关注,特别是随着 PLA 材料熔融聚合法合成中的各种绿色新技术(如微波技术、离子液体催化技术等^[40~42])的出现,深入研究其共聚机理,以实现直接聚合中分子量、性能、结构等更理想、更可控的探索值得引起重视。

参考文献:

- [1] Kricheldorf H R. *Chemosphere*, 2001, 43(1): 49~54.
- [2] Zhao Y M, Wang Z Y, Yang F. *J Appl Polym Sci*, 2005, 97(1): 195~200.
- [3] Maharana T, Mohanty B, Negi Y S. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(1): 99~124.
- [4] Wang Z Y, Zhao Y M, Wang F. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102(1): 577~587.
- [5] Ye R R, Wang Z Y, Yang K, Luo S H. *Des Monomers Polym*, 2010, 13(5): 415~426.
- [6] Dwek R A. *Chem Rev*, 1996, 96(2): 683~720.
- [7] Ladmiral V, Melia E, Haddleton D M. *Eur Polym J*, 2004, 40(3): 431~449.
- [8] Yasugi K, Nakamura T, Nagasaki Y, Kato M, Kataoka K. *Macromolecules*, 1999, 32(24): 8024~8032.
- [9] Nagasaki Y, Yasugi K, Yamamoto Y, Harada A, Karaola K. *Biomacromol*, 2001, 2(4): 1067~1070.
- [10] Jule E, Nagasaki Y, Kataoka K. *Bioconjugate Chem*, 2003, 14(1): 177~186.
- [11] Bernard K, Degée P, Dubois P. *Polym Int*, 2003, 52(3): 406~411.
- [12] Ouchi T, Uchida T, Ohya Y. *Macromol Biosci*, 2001, 1(9): 371~375.

- [13] Hu Z G, Fan X S, Zhang G S. Carbohydr Polym, 2010, 79(1): 119~124.
- [14] Haba O, Furuichi N, Akashika Y. Polym J, 2009, 41(9): 702~708.
- [15] 张国栋, 冯新德, 顾忠伟. 高分子学报, 1998, (4): 509~512.
- [16] 肖玉婷, 冷迪, 李翔, 邱立鹏, 潘卫三, 王东凯. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(1): 11~14.
- [17] Arvanitoyannis I, Nakayama A, Psomiadou E, Kawasaki N, Yamamoto N. Polymer, 1996, 37(4): 651~660.
- [18] 陶燕华, 吴若峰, 吴雁. 化工科技, 2006, 14(6): 16~20.
- [19] 唐坤甜, 梁立娜, 蔡亚岐, 牟世芬. 分析化学. 2007, 35(9): 1274~1278.
- [20] 罗玉芬, 汪朝阳, 毛郑州, 宋秀美. 精细化工, 2008, 25(9): 872~875.
- [21] Chen X H, Gross R A. Macromolecules, 1999, 32(2): 308~314.
- [22] Kumar R, Gao W, Gross R A. Macromolecules, 2002, 35(18): 6835~6844.
- [23] Hao Q H, Li F X, Cao A. Biomacromol, 2005, 6(4): 2236~2247.
- [24] Arvanitoyannis I, Nakayama A, Kawasaki N, Yamamoto N. Polymer, 1995, 36(15): 2947~2956.
- [25] Grijpma D W, Melchels F P W, Hou Q, Feijen J. Mater Res Innovat, 2006, 10(3): 321~330.
- [26] Han D K, Hubbell J. Macromolecules, 1997, 30(20): 6077~6083.
- [27] Han D K, Park K D, Hubbell J A, Kim Y H. J Biomater Sci Polym Edn, 1998, 9(7): 667~680.
- [28] Ju Y M, Ahn K D, Kim J M, Hubbell J A, Han D K. Polym Bull, 2003, 50(2): 107~114.
- [29] Lee S H, Kim S H, Han Y K, Kim Y H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001, 39(7): 973~985.
- [30] Tsuji H, Miyase T, Tezuka Y, Saha S K. Biomacromol, 2005, 6(1): 244~254.
- [31] Sun Z J, Wu L, Huang W, Zhang X L, Lu X L, Zheng Y F, Yang B F, Dong D L. Mater Sci Eng C, 2009, 29(1): 178~182.
- [32] Sun Z J, Wu L, Lu X L, Meng Z X, Zheng Y F, Dong D L. Appl Surf Sci, 2008, 255(2): 350~352.
- [33] Pitet L M, Hait S B, Lanyk T J, Knauss D M. Macromolecules, 2007, 40(7): 2327~2334.
- [34] Petchsuk A, Nakayama A, Aiba S. Polym Degrad Stab, 2009, 94(10): 1700~1706.
- [35] Sunder A, Hanselmann R, Frey H, Mulhaupt R. Macromolecules, 1999, 32(13): 4240~4246.
- [36] Gottschalk C, Wolf F, Frey H. Macromol Chem Phys, 2007, 208(15): 1657~1665.
- [37] 逯琪, 杨冬梅, 张宇婷, 于瀛, 李速明, 涂建军, 王巍, 范仲勇. 化学学报, 2009, 67(3): 249~254.
- [38] Ray W C, Grinstaff M W. Macromolecules, 2003, 36(10): 3557~3562.
- [39] 汪朝阳, 李景宁, 赵耀明. 绿色化学通用教程. 北京: 中国纺织出版社, 2007.
- [40] Zhang Y, Wang X L, Wang Y Z, Qu M H. J Macromol Sci, Part A: Pure Appl Chem, 2009, 46(6): 631~635.
- [41] Wang W C, Wu L B, Huang Y, Li B G. Polym Int, 2008, 57(6): 872~878.
- [42] 汪朝阳, 赵海军, 侯晓娜, 罗玉芬, 宋秀美. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(3): 162~165.

Progress on Polylactic Acid Copolymers Modified by Monosaccharoses

LUO Shi-he, MAO Chao-xu, WANG Zhao-yang^{*}, HUO Jing-pei

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: As an important biodegradable material, polylactic acid (PLA) has been extensively applied in many fields, including biomedical polymers. Monosaccharides have good affinity to peptide and protein and have good compatibility with tissue cell. In order to improve the properties of PLA, especially hydrophilicity and cell compatibilities, more and more importance have been attracted to monosaccharides modified PLA. According to the types of monosaccharides, the recent progress on the modification of PLA by different monosaccharides and their derivatives, have been reviewed in this article. It is pointed that the direction of PLA modification involving the utilization of biological resources and functionalization of PLA material should be noteworthy, and the research on the modification method via melt copolymerization direct using inexpensive lactic acid as starting material should be strengthened.

Key words: Polylactic acid; Monosaccharides; Modification