

聚乳酸成型加工过程中的熔体粘弹特性和结晶行为调控

包睿莹,魏馨丰,曹志强,尹海燕,刘正英,杨鸣波,杨 伟*

(四川大学 高分子科学与工程学院,高分子材料工程国家重点实验室,成都 610065)

摘要:聚乳酸(PLA)是目前合成生物可降解高分子材料中应用量最大的品种,可望逐渐部分取代聚烯烃而更广泛应用于各个领域。但 PLA 树脂结构决定的松弛特性导致其加工过程特殊的黏弹特性,使其熔体强度低、成型工艺特性不稳定并进而导致产品尺寸和性能不稳定。此外,PLA 极低的结晶速率,使其在挤出和注射成型等较高冷却速率的实际加工条件下呈无定型态,进一步影响了其加工和使用性能。这些问题已成为 PLA 更大规模商品化应用的瓶颈。本文从通过调控 PLA 熔体加工过程的黏弹特性而提高其可加工性出发,综述近年来本课题组在 PLA 成型加工过程中熔体粘弹特性和结晶行为(结晶速率和结晶结构)调控方面的研究进展。

关键词:聚乳酸;熔体粘弹特性;结晶速率;立构复合结晶

引言

聚乳酸(PLA)是目前合成生物可降解高分子材料中产量最大、应用范围最广、用量最大的品种。随着其工业化合成成本的进一步降低,加工性能和物理力学性能的进一步改善,可望将逐渐部分取代聚烯烃而更广泛应用国民经济和社会生活的各个领域。由于单体手性的不同(L 单体,D 单体和混合单体),PLA 主要包括左旋聚乳酸(PLLA)、右旋聚乳酸(PDLA)和内消旋聚乳酸(PDLLA)。

PLA 属于热塑性材料,理论上可用熔融挤出、注塑、吹塑、发泡及真空成型等方法加工成各种结构形状,因此 PLA 可制成托盘、瓶及薄膜等可生物降解包装材料。虽然聚乳酸是一种令人兴奋的环保材料,但其树脂结构特征决定的松弛特性导致加工过程特殊的黏弹响应,使其熔体强度低,并进而使产品尺寸和性能不稳定。在聚合物成型加工理论中,熔体强度被认为是聚合物成型过程涉及到拉伸和牵引操作时最重要成型参数之一,如熔体抽丝、挤出涂覆、中空吹塑、薄膜吹塑、发泡以及热成型等过程的稳定性即受到材料熔体强度很大的影响。

PLLA 和 PDLA 为典型的半晶聚合物,然而其熔体结晶速率低。商品级 PLLA 在挤出和注射成型等较高冷却速率的实际加工条件下,最终制品的结晶度都极低。PLLA 的熔融结晶速率低也导致其加工成型周期延长,给制件的取出带来困难。同时,低的结晶度也导致制品耐热性差和阻隔性能差等问题。因此,提高 PLLA 的结晶速率和实际加工条件下的结晶度是实现 PLLA 的各种工业化应用所要重点解决的难题之一。通过添加成核剂来提高 PLLA 的结晶速率在工业生产中易于实现。然而,PLLA 的实际加工过程通常是非等温过程,且冷却速率高达几十或几百 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。在如此苛刻的冷却条件下,目前所研究的各种成核剂仍难以获得高结晶度的 PLLA 制品。

1987 年,Ikada 等^[1]发现 PLLA 和 PDLA 等量共混后可形成立构复合(sc)晶体。立构复合结晶通常可显著提高 PLA 材料的熔点、耐热性、结晶能力、结晶度、物理力学性能和耐溶剂性能等。因此,通过 PLLA 与 PDLA 的立构复合结晶,可望对聚乳酸材料的加工性能和使用性能进行有效调节。然而,在 PLLA/PDLA 共混体系的成型加工过程中,两组分各自的同质结晶与两者之间 sc 结晶的竞争使得含有高含量 sc 晶体的 PLA 材料难以获得。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.10.010

收稿:2017-06-28;修回:2017-07-17;

基金项目:国家自然科学基金(21374065,51422305,51503132);

作者简介:包睿莹,女,副研究员,主要从事生物大分子的成型加工研究;

* 通讯联系人,E-mail: weiyang@scu.edu.cn.

因此,在成型加工过程中对 PLA 的结晶行为(结晶速率、结晶度和结晶结构)进行调控对实现 PLA 的高性能化尤为重要。本文从通过调控 PLA 熔体加工过程的黏弹特性而提高其可加工性出发,综述近年来本课题组在 PLA 成型加工过程中熔体粘弹特性和结晶行为(结晶速率和结晶结构)调控方面的研究进展。

1 PLLA 熔体粘弹特性的调控

PLLA 分子链刚性大,分子链缠结密度小,同时分子链在加工过程中容易受热、氧和机械力等的作用而发生降解,从而进一步降低其相对分子质量及分子链缠结密度。因此,在 PLLA 的熔体加工过程中,其熔体粘度和熔体强度均较低且不稳定,从而使产品尺寸和性能稳定性降低。长链支化可有效地提高 PLLA 的熔体强度,向 PLLA 中引入无机纳米粒子也可在一定程度上提高体系的粘度和熔体强度。

为了进一步延长 PLLA 熔体的松弛时间,提高熔体强度,向 PLLA 熔体中引入长支链支化纳米粒子构建的物理网络结构,可在薄膜吹塑等加工过程中有效地阻止熔体破裂,使加工过程更为稳定,从而提高产量和产品质量。Wu 等^[2]通过“Grafting from”和“Grafting to”方法制备了 PLLA 长链接枝二氧化硅纳米粒子(PLLAs-g-SiO₂)并用于改性 PLLA。研究发现,利用“Grafting from”法得到的改性粒子(GF 粒子)表面接枝分子链的相对分子质量低,但接枝密度大,而“Grafting to”法得到的纳米粒子(GT 粒子)的表面接枝分子链的相对分子质量大,但是接枝密度低(如图 1 所示)。纳米粒子经改性后均可在 PLLA 基体中均匀分散,而通过“Grafting to”法共价连接到 SiO₂ 表面的接枝长链对 PLLA 的熔体强度改善程度更大。与“Grafting from”法相比,经“Grafting to”法得到的纳米粒子是 PLLA 更为有效的流变改性剂(如图 2 所示)。

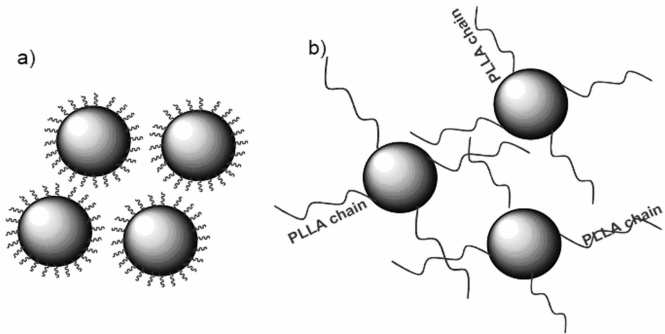


图 1 不同的(a)GF 纳米粒子和(b)GT 纳米粒子的拓扑结构示意图

Figure 1 Schematic diagrams of topology structure for different nanoparticles (a) GF nanoparticles and (b) GT nanoparticles

Wu 等^[3]进一步对纳米复合材料的松弛特性响应进行研究,发现由于界面缠结和松弛效应,SiO₂ 表面的接枝长链与 PLLA 基体间的相互作用对 PLLA 纳米复合材料的增强发挥了重要作用。由于表面接枝分子链的拓扑结构的差异,两种纳米复合材料的界面作用不同。如图 3 所示,对于 GF 粒子改性 PLLA 体系,由于纳米粒子表面接枝物的相对分子质量低于 PLLA 的缠结相对分子质量,无缠结作用,界面松弛依然遵循吸附-解吸附模型;随着粒子表面的接枝改性,这种松弛相比于纯纳米粒子的吸附松弛要强;而对于 GT 体系,其接枝物相对分子质量高于 PLLA 的缠结相对分子质量,接枝物分子链扩散进入基体之中,与基体分子链发生缠结作用。接枝在纳米刚性小球上的分子链与基体分子链间的缠结松弛增强,且要高于吸附-解吸附松弛,因而具有多个 PLLA 长链的 GT 粒子是 PLLA 更好的熔体强度改性剂。

进一步的,Lai 等^[4]研究四臂聚乳酸接枝链长对 PLLA/四臂聚乳酸接枝二氧化硅纳米复合材料熔体强度的影响,发现接枝纳米粒子的引入对 PLLA 的熔体强度有明显的改善作用,且这种改善作用随着纳米粒子上四臂聚乳酸链长增加而增强。Hua 等^[5]通过乳酸和微晶纤维素的熔融缩聚合成微晶纤维素接

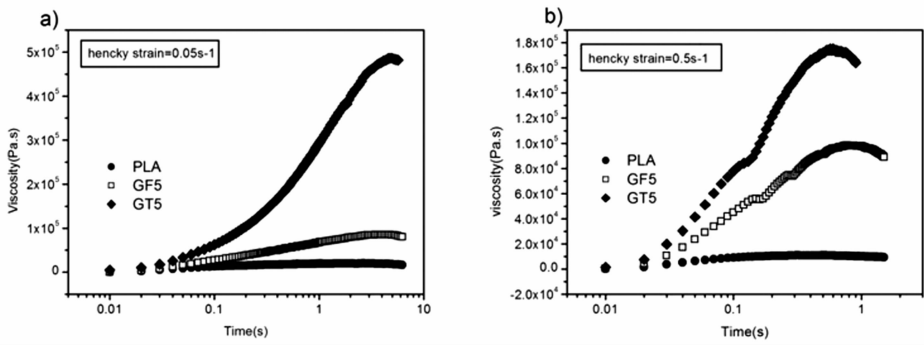


图 2 PLLA 纳米复合材料熔体在 158.5℃ 下拉伸粘度 $\eta_E(\dot{\epsilon}, t)$ 随时间的变化
(a) $\dot{\epsilon} = 0.05\text{s}^{-1}$, (b) $\dot{\epsilon} = 0.5\text{s}^{-1}$

Figure 2 Time variation of elongational viscosity $\eta_E(\dot{\epsilon}, t)$ for PLLA nanocomposites melt at 158.5℃
(a) $\dot{\epsilon} = 0.05\text{s}^{-1}$ and (b) $\dot{\epsilon} = 0.5\text{s}^{-1}$

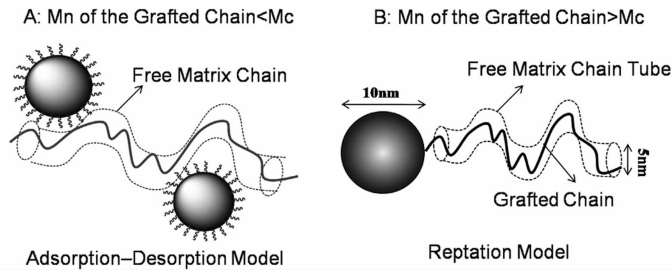


图 3 在不同条件下接枝在纳米粒子表面的聚合物构象示意图

Figure 3 Schematic of the polymer conformations on the surface of the grafted nanoparticles under different conditions

枝聚乳酸(MCC-*g*-PLLA)共聚物,发现 MCC-*g*-PLLA 的添加能有效提高 PLLA 的熔体强度,尤其是在较低的拉伸速率下。

利用大分子链末端基团间的反应也可提高 PLLA 相对分子质量或与柔性链聚合物生成嵌段共聚物,在一定程度上也可改善 PLLA 的熔体强度。兰小蓉等^[6]利用大分子末端官能团直接脱水酯化反应制备了聚乳酸-聚丁二酸丁二醇酯嵌段共聚物(PLLA-*b*-PBS),并考察了嵌段共聚物对 PLLA 熔体流变性能的影响,结果表明,相对于 PLLA/PBS 简单共混体系,PLLA-*b*-PBS 可显著改善 PLLA 的熔体流变性能,可能是因为在 PLLA/PLLA-*b*-PBS 体系中能够形成 PLA-PBS“核壳”结构,从而提供了更加牢固的 PLLA-*b*-PBS 新界面。

2 聚乳酸结晶行为的调控

2.1 聚乳酸的结晶结构

PLA 是一种典型的多晶型聚合物。PLA 的对映异构体 PLLA 和 PDLA 可形成 α 、 β 和 γ 晶型^[7~9]。PLA 最常见也是最稳定的晶型是呈 10_3 螺旋构象的 α 晶,可通过熔融结晶、冷结晶或溶液结晶制备^[10, 11]。呈 3_1 螺旋构象的 β 晶型,可通过在较高的温度下拉伸 α 晶型至较大拉伸比形成^[12]。 γ 晶型则是通过 PLA 在六甲基苯上外延生长而得到的^[13]。近年来,在熔融结晶温度低于 100℃ 时,发现了一种限制无序的 α 晶,称为 α' 或 δ 晶,而结晶温度高于 120℃ 时,形成常见的 α 晶^[14~20]。PLA 的 δ 晶型具有较为疏松的链排列及结构限制无序,导致其与 α 晶型相比具有较低的模量和阻隔性能,但是具有较高的延展性^[21]。

PLLA 和 PDLA 形成的呈 3_1 螺旋构象的 sc 晶体是 PLA 的另一种重要晶型。sc 晶体的最突出特征

是其高熔点,其熔点较 PLLA 或 PDLA 的同质晶体高约 50℃。sc 结晶已被证实是提高 PLA 热性能、力学性能和耐水解性能最为有效的方法。

2.2 PLLA 结晶速率的调控

PLLA 低的结晶速率使其在熔融结晶过程中很难结晶,尤其是在高冷却速率的实际加工过程中。因此,提高 PLLA 的结晶速率和实际加工条件下的结晶度是实现 PLLA 的各种工业化应用所要重点解决的难题之一。目前常用的解决途径包括三个方面^[22, 23]:(1)使用成核剂作为 PLLA 的异相成核位点,降低高温成核过程的表面自由能垒而促进 PLLA 结晶^[24, 25]。有机成核剂一般为脂肪酰胺等;无机成核剂包括金属氧化物、碳酸盐、硫酸盐、粘土和碳纳米管等^[26~28],而滑石因价格低廉且对环境无害已广泛应用于工业生产中,对 PLLA 而言也是研究最多、成核效率较高的成核剂之一^[29]。此外,PLLA 和 PDLA 共混时形成的 sc 晶体也可作为 PLLA 熔体结晶过程的成核剂而改善其结晶性能^[7, 30];(2)添加增塑剂提高 PLLA 分子链段的活动能力从而拓宽结晶温度范围。聚乳酸常用的增塑剂有聚乙二醇(PEG)、甘油等^[31, 32];(3)控制成型条件。在特定的成型温度和成型周期内进行加工,如提高模温和进行退火处理等^[33]。

PLLA 和 PDLA 之间形成的 sc 晶体,熔点比纯 PLLA 或 PDLA 的同质晶体高约 50℃,因此,sc 晶体可在非对称组成比的 PLLA/PDLA 共混物熔体中得到保留,起到 PLLA 的熔体流变性能改性剂和成核剂作用。Wei 等^[34]通过流变学手段在保留有 sc 晶体的 PLLA 熔体可观察到类液到类固的粘弹转变行为,当 PDLA 含量为 2%(wt)时,熔体的剪切流变损耗正切值在低频区表现出无频率依赖行为,表明体系中形成了 sc 晶体网络结构。溶解性实验进一步表明,sc 晶体网络由刚性的 sc 晶体粒子和粒子间被 sc 晶体所限制运动的 PLLA 分子链相互搭接而形成。非等温和等温结晶过程中,由于异相成核作用,残留的 sc 晶体可加速 PLLA 的结晶。此外,sc 晶体对 PLLA 的结晶促进作用表现出特定的 PDLA 含量依赖关系,即当 PDLA 含量高于临界浓度(2%(wt))时,体系的总结晶速率几乎保持恒定。但当 PDLA 含量由 2%(wt)增至 5%(wt)时,成核密度提高。这表明 sc 晶体网络对 PLLA 结晶也存在限制作用。这种限制作用可归因于所形成的 sc 晶体网络抑制了 PLLA 分子链的运动能力,从而阻碍了 PLLA 晶体的生长过程。

Wei 等^[35]研究 sc 晶体和增塑剂 PEG 的共同作用对 PLLA 结晶行为的影响,发现 sc 晶体和 PEG 能够协同促进 PLLA 的结晶。增塑剂 PEG 和 sc 晶体能分别通过提高体系的球晶生长速率和成核密度提高 PLLA 的结晶速率,但二者对 PLLA 的结晶促进作用都是有限的,改性试样在较高的降温速率下仍然不能够完成结晶。而在 PEG 和 sc 晶体共同作用下,PLLA 结晶速率进一步提高,并且试样能够在更高的降温速率(40℃/min)下充分结晶,获得了高结晶度的 PLLA 制品。PEG 和 sc 晶体对 PLLA 结晶的协同促进作用源于二者共同作用时,体系的球晶生长和成核密度都处于较高的水平,从而大幅度地协同促进了体系的结晶速率。当结晶温度为 125℃时,纯 PLLA 的半结晶时间($t_{1/2}$)长达 909.0s,添加 10%(wt) PEG 或 1%(wt)PDLA 后, $t_{1/2}$ 分别为 531.0s 和 67.2s,而同时添加 10%(wt)PEG 和 1%(wt)PDLA 时 $t_{1/2}$ 降至 39s,仅为纯 PLLA 的 1/23.5。

Wei 等^[36]还通过流变学手段研究 sc 晶体和剪切作用对 PLLA 结晶的影响,发现 sc 晶体和剪切作用能够协同促进 PLLA 的结晶过程。剪切和 sc 晶体共同作用时,PLLA 的结晶速率较之 sc 晶体和剪切单独作用时得到了进一步的提高,并且含有 sc 晶体的 PLLA/PDLA 共混物的结晶相对纯 PLLA 对剪切作用更加敏感。这种协同作用源于 sc 晶体能够减慢体系 PLLA 分子链的松弛行为,强化流动诱导结晶。其结果表明,在实际加工过程中,sc 晶体可作为良好的成核剂促进 PLLA 的结晶,且熔体中固态 sc 晶体可加速流动诱导结晶过程。

提高模温或退火处理均会延长成型周期,提高加工成本。因此,通过添加成核剂或增塑剂来提高 PLLA 的结晶速率在工业生产中更易实现。然而,PLLA 的实际加工过程通常是非等温过程,且冷却速率高达几十或几百℃/min。在如此苛刻的冷却条件下,目前所研究的各种成核剂或增塑剂仍难以实现

PLLA的高结晶度。Yin等^[37, 38]利用不同的商品化 PLLA 熔点间的较大差异,在两种 PLLA 树脂的熔点之间进行熔融共混,从而将高熔点的 PLLA(*h*PLLA)晶体成功引入到 PLLA 基体中而高熔点 PLLA 晶体并不完全熔融,由此实现了 PLLA 结晶速率的大幅提升。结晶动力学研究表明,纯 PLLA 的 $t_{1/2}$ 在所有测试的等温结晶温度(T_c)下都大于 10min,而 *h*PLLA 晶体成核的试样的 $t_{1/2}$ 迅速降低。 $T_c=130^\circ\text{C}$ 时,添加 0.1%(wt)的高熔点 PLLA 使 $t_{1/2}$ 减小至 0.9min,而高熔点 PLLA 的含量增至 5.0%(wt)可使 $t_{1/2}$ 进一步降低至 0.4min,与纯 PLLA 相比总结晶速率($1/t_{1/2}$)增加 37.5 倍。采用成核效率(NE)定量描述高熔点 PLLA 晶体对 PLLA 的异相成核效果。高熔点 PLLA 含量为 0.1%(wt)时,NE 值高达 84.1%。随高熔点 PLLA 含量增加,NE 值继续增加,高熔点 PLLA 含量为 2%(wt)时,NE 值达 100.3%(超过 100%);高熔点 PLLA 含量为 5%(wt)时,NE 值进一步增至 103.0%。远高于文献所报道的 NE 值(5%~70%)。

Yin 等^[38]进一步对高冷却速率下 *h*PLLA 晶体成核的 PLLA 的结晶行为进行评价,发现即使在高达 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率下,含 5%(wt)高熔点 PLLA 的样品也可在降温过程中完成结晶而消除后续的升温过程中的冷结晶现象,且结晶度高达 39.1%。而纯 PLLA、添加了 5%(wt)滑石、通过添加 5%(wt) PDLA 形成 sc 晶体成核的试样由于在降温过程中不能完成结晶而在后续的升温过程中出现明显的冷结晶现象,且结晶度分别仅为 1.4%、9.9%和 13.7%。这一结果可望帮助在实际加工过程中获得高结晶度的 PLLA 产品。由于结晶度的显著提高,利用这种新的高效成核剂可以显著提高 PLLA 的高温力学性能和耐热性。在 80°C 下(高于 PLLA 的玻璃化转变温度 T_g),通过添加 5%含量的 *h*PLLA,试样的弹性模量可以从 8MPa 增加到 477MPa,提高了约 60 倍。

Yin 等^[39]还对高熔点 PDLA(*h*PDLA)晶体对 PLLA 的结晶促进作用进行了研究,发现高熔点 PDLA 晶体对 PLLA 的结晶促进效果优于滑石和 sc 晶体。添加 5%(wt)高熔点 PDLA 时,结晶峰温较添加 5%(wt)滑石的 PLLA 高 17.4°C ,较通过添加 5%(wt) PDLA 形成 sc 晶体成核的 PLLA 高 15.4°C 。高熔点 PDLA 晶体成核的 PLLA 可在降温过程中完成结晶,并在随后升温过程中消除冷结晶现象,而滑石和 sc 晶体成核的 PLLA 在降温过程中不能完成结晶,在后续的升温过程中发生了冷结晶行为。

为更好地理解 PLA 的同质晶体(α 晶型)与 sc 晶体之间的相互作用,Wen 等^[40]研究了 PLLA 在 sc 纤维、PLLA 或 PDLA 的同质纤维表面的结晶行为。结果表明(如图 4 所示),沿 sc 纤维的横晶层的成核密度远低于同质纤维。在 160°C 下,PLLA 或 PDLA 纤维周围的横晶层具有相同的结晶诱导期,而 sc 纤维上 PLLA 的结晶诱导期是同质纤维的 5 倍,这表明 sc 纤维上的成核能垒远高于总存在均相附生关系的 α 晶。然而,如果共混物纤维主要含有 α 晶,则可跟同质纤维一样具有高的成核密度。透射电子显微镜(TEM)的选区电子衍射(SAED)结果也表明 α 晶的织构和取向与 sc 基质的出现没有关系。这些结果表明,由于 10_3 螺旋的 PLA 的 α 晶体 3_1 螺旋的 sc 晶体之间的晶体学不匹配, α 晶体与 sc 晶体之间没有附生关系。

*h*PLLA 或 *h*PDLA 晶体与 PLLA 基体具有相同的晶体结构,因此 PLLA 基体可通过高熔点 *h*PLLA 或 *h*PDLA 晶体的侧向晶体和生长边缘进行成核(如图 5 所示)。在这种结晶机理下,高熔点的 *h*PLLA 或 *h*PDLA 晶体成为 PLLA 基体的理想成核剂^[41]。

在实际加工过程中,例如 PLLA 热成型时,成核剂和应变作用共存,可显著提高制品的最终性能提升。Yin 等^[42]研究滑石粉和 PDLA 作为成核剂时对 PLLA 应变诱导结晶的影响。发现成核剂可加速 PLLA 拉伸过程中的结晶,拉伸过程中对 PLLA 结晶的加速效果按如下顺序增加:PDLA/滑石粉>PDLA>滑石粉,但纯 PLLA 最终具有最高的结晶度。在高速拉伸下的分步应变测试过程中发现,成核剂对 PLLA 结晶的影响体现出了应变依赖性(如图 6 所示)。在 200%应变下成核剂对结晶的促进显著,但在 500%应变下,应变诱导的结晶占主导,成核剂对 PLLA 结晶的影响并不明显。这可能是因为滑石粉或 sc 晶体成核剂与应变诱导结晶相比具有较高的成核能垒。

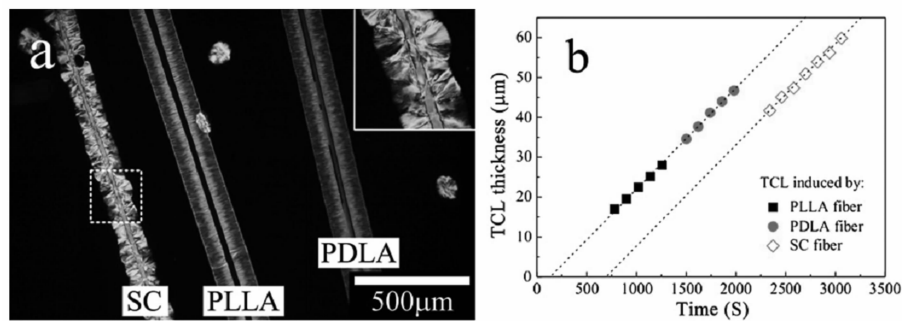


图 4 (a)在 175℃下引入 sc、PLLA 和 PDLA 纤维的 PLLA 薄膜在 160℃结晶 60min 的光学显微镜(POM)照片，插图是方框内的放大图；(b)160℃下横晶层的厚度随结晶时间的变化

Figure 4 (a) POM image of PLLA film crystallized at 160℃ for 60 min with SC, PLLA and PDLA fibers which were introduced at 175℃. Inset is the enlarged image in the box. (b) Thickness of the TCL as a function of the crystallization time at 160℃

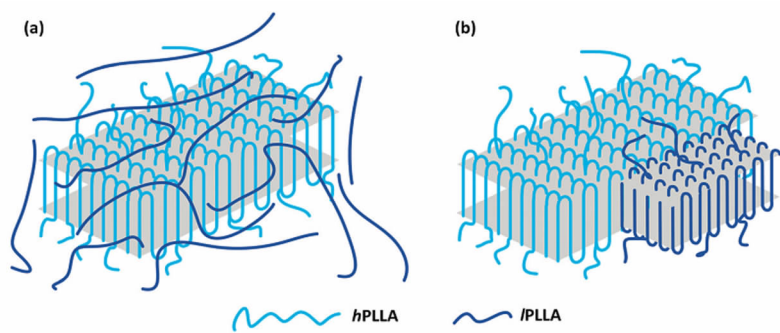


图 5 含有高熔点 PLLA 晶体(*h*PLLA)的 PLLA 基体(*l*PLLA)的结晶过程示意图
(a)*h*PLLA 晶体在 PLLA 基体中良好分散；(b)通过 *h*PLLA 晶体的侧向晶体和生长边缘进行成核，
PLLA 基体的片晶迅速形成。

Figure 5 Schematic representation of the crystallization process of *l*PLLA in the presence of *h*PLLA crystallites.
(a) Well dispersed *h*PLLA crystallites in the molten *l*PLLA matrix; (b) Nucleation by the lateral crystalline,
growth edges of the *h*PLLA crystallites, and lamellae of *l*PLLA form rapidly.

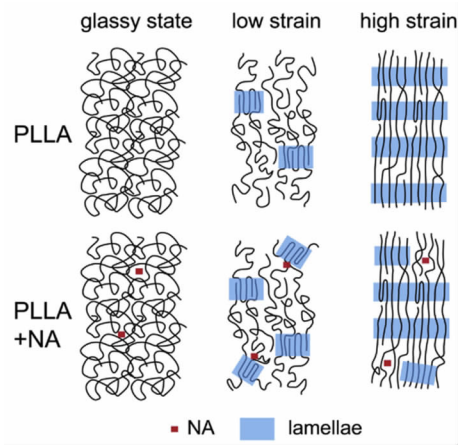


图 6 PLLA 和含有成核剂的 PLLA 在不同拉伸条件下结构演变示意图

Figure 6 Schematic illustration of structural evolution of PLLA and PLLA with nucleating agent (NA) under different stretching conditions

2.3 聚乳酸立构复合结晶行为的调控

由于立构复合结晶的结晶能力较同质结晶的结晶能力更强,因而立构复合结晶可提高难结晶聚合物的结晶能力,从而优化和调控聚合物材料的性能。Tsuji 等^[43]通过 POM 研究了低相对分子质量的 PLLA 和 PDLA 共混物在熔融结晶过程中 sc 晶体的球晶生长及纯 PLLA 薄膜和 PDLA 薄膜中同质晶体的生长速率。与同质晶体生长的温度区间($\leq 140^{\circ}\text{C}$)相比,sc 晶体的球晶生长可在更宽的温度区域($\leq 190^{\circ}\text{C}$)进行。在 140°C 下,sc 晶体的球晶生长速率($136.4\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)较 PLLA 的同质晶体($11.8\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)和 PDLA 的同质晶体($15.7\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)快一个数量级。同时,与 PLLA 和 PDLA 的同质晶体结晶相比,sc 晶体结晶的诱导期较短。除这两个因素外,sc 晶体相对于 PLLA 和 PDLA 的同质晶体更高的晶体密度使 sc 结晶可迅速地完成。在 $140\sim 190^{\circ}\text{C}$ 的温度区间内,sc 晶体的前沿因子(G_0)和成核常数(K_g)分别为 $3.56\times 10^{12}\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $8.42\times 10^5\text{K}^2$ 。sc 晶体的 G_0 值较 PLLA($9.69\times 10^{11}\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)和 PDLA 的同质晶体($8.79\times 10^{10}\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)高 1 至 2 个数量级,而 sc 晶体的 K_g 值是 PLLA($4.95\times 10^5\text{K}^2$)和 PDLA 的同质晶体($4.20\times 10^5\text{K}^2$)的两倍。这一工作阐明了与纯 PLLA 和 PDLA 需要很长时间才能完成的同质结晶相比,sc 结晶可迅速完成的机理。

然而,在 PLLA/PDLA 共混体系的成型加工过程中,存在着两组分各自的同质结晶与两者之间 sc 结晶的竞争关系。已有的研究表明,在质量比 1:1 的 PLLA/PDLA 共混物中,sc 晶体优先形成,偏离这一组成比后,同质晶体形成的趋势增加。PLA 的相对分子质量是决定 sc 晶体形成的另一重要因素。高于 sc 晶体形成的临界相对分子 10^5g/mol 后,sc 结晶受到严重抑制^[44, 45]。但从实际应用的角度,低相对分子质量体系难以发挥出高分子的性能优势。采用嵌段共聚、分子链拓扑结构调控可促进高相对分子质量的 PLLA 与 PDLA 之间的 sc 结晶,可参见最近发表的多篇综述论文^[46~50]。嵌段共聚和分子链拓扑结构调整均需通过 PLA 的聚合反应实现,方法较为复杂,而调整结晶条件或加入加工助剂具有操作方便、通用性好、较易实现等优点,是工业上常用的调控结晶性高分子聚集态结构与性能的方法。

Sc 结晶是 PLLA 与 PDLA 之间的分子间结晶,因此成型加工过程中 PLLA 与 PDLA 之间的混合程度是形成 sc 晶体的关键。Hemmi 等^[51]采用时间分辨的广角 X 射线衍射(WAXD)、小角 X 射线散射(SAXS)和 POM 研究了结晶前的剪切流动对 PLLA/PDLA 共混物高次结构形成和 sc 结晶过程的影响。研究发现,体系成核所需的时间随剪切速率和应变的增加而减小,在平行于剪切方向仅有微弱的片晶取向;在晶体成核之前观测到 100nm 尺度的密度波动,且密度波动在诱导期随时间增长,其强度随剪切速率和应变的增加而增加;同时发现,这一密度波动仅在混合的 PLLA/PDLA 相内增长,且密度波动的相关长度强烈依赖于混合相(如图 7 所示),由剪切流动所促进的混合效果导致的混合 PLLA/PDLA 相区域的增加促进了 sc 晶体的成核过程。

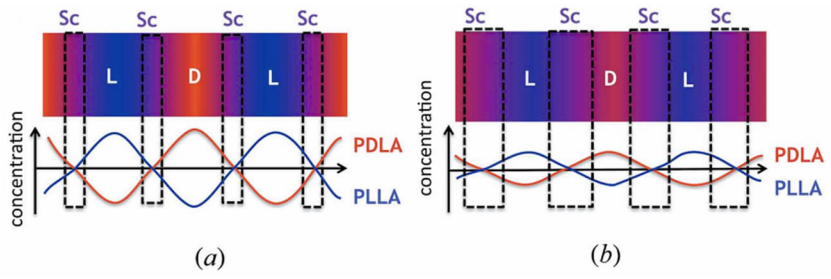


图 7 PLLA/PDLA 在(a)静态和(b)施加剪切流动后的相结构示意图

L 和 D 分别代表 PLLA 和 PDLA 富集相,sc 代表 PLLA 和 PDLA 的混合相。

Figure 7 Schematic drawing of PLLA/PDLA phase structures (a) in the quiescent state and (b) after applying shear flow
L and D indicate the PLLA-and PDLA-rich phase, respectively, and Sc indicates the mixed phase of PLLA and PDLA.

由于 sc 和同质晶体具有显著不同的熔点和热力学稳定性,结晶温度是影响这两种结晶过程的另一主要因素。sc 晶体的熔点较同质晶体高约 50°C ,利用这一温度窗口,并结合转矩流变仪提供的持续剪切,Bao 等^[52]采用低温条件,在高于同质晶体熔融温度而低于立构复合晶体熔融温度的温度区间内制备高相对分子质量 PLLA/PDLA 立构复合物。结果表明,利用该低温方法,可在等质量比和非等质量比 (60:40) 的 PLLA/PDLA 共混物中形成完全的 sc 晶体而不含同质晶体。并且,非等质量比共混物中 sc 晶体形成的效率高于等质量比共混物。与传统熔融共混和溶液浇铸方法对比,低温方法得到的 sc 晶体的结晶度、熔点以及热稳定性更高。更为有趣的是,可直接获得粉末状的立构复合物。该方法利用了 sc 晶体能够生长而同质晶体不能结晶的温度窗口,并提供了一种可解决立构复合晶体生长过程中的分子扩散问题的可行方法。

Bao 等^[53]进一步研究结晶条件对 sc 晶体形成的影响,讨论了熔融结晶和冷结晶的 PLLA/PDLA 共混物的结晶行为、熔融行为和结晶结构,分析熔融结晶和冷结晶过程中的等温结晶动力学。结果表明,冷结晶的总结晶速率常数远高于熔融结晶。总结晶速率常数随结晶温度的变化在熔融结晶和冷结晶中表现出不同趋势,表明在熔融结晶和冷结晶中存在不同机理。冷结晶将完全形成 sc 晶体的结晶温度窗口由熔融结晶的 170°C 扩宽为 $170^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。结晶温度为 90°C 和 100°C 时,熔融结晶和冷结晶过程中 sc 晶体难以形成;结晶温度高于 110°C 时,冷结晶过程中 sc 晶体的结晶度高于熔融结晶。特别是,冷结晶温度为 $170^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 时,可形成单一的极高结晶度的 sc 晶体。这些结果为 sc 结晶的控制形成及立构复合物的应用提供了极大的可能。

在高分子加工中,添加加工助剂或与其它组分共混是调控聚集态结构与性能方便、有效的方法之一。Bao 等^[54]提出采用 PEG 强化高相对分子质量 PLLA/PDLA 共混物熔融结晶过程中 sc 晶体的形成,发现 PEG 极大地提高了 PLLA/PDLA 共混物的结晶能力。所获得的结晶结构与 PEG 的相对分子质量和含量有关,sc 晶体的结晶度随 PEG 含量的增加或 PEG 相对分子质量的减小而增加。更重要的是,添加了 10% 相对分子质量为 $1000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $2000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ PEG 的共混物中可形成单一的 sc 晶体,且 sc 晶体的球晶生长速率提高。这表明 PLA 的链段活动能力在熔融过程 sc 晶体的形成中发挥了重要作用,采用 PEG 可在高相对分子质量的 PLLA/PDLA 熔体中形成单一的 sc 晶体。这些结果提供了一种简单的方法通过熔融共混采用高相对分子质量的 PLA 制备 sc 晶体,可扩展 PLA 的应用。

基于熔融结晶过程中同质晶体和 sc 晶体之间的结晶竞争和链段活动能力对结晶的影响,Bao 等^[55]研究与 PLA 可相容的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)对高相对分子质量 PLLA/PDLA 共混物的结晶、熔融行为及结晶结构的影响,发现由于 PLA 链段活动能力的降低和 PMMA 的稀释作用,PLA 的结晶受到阻碍。通过 PMMA 的含量、动力学和等温结晶条件,可调控 PLLA/PDLA 共混物的多晶型结构。冷结晶过程中,PMMA 含量低于 50% (wt) 的共混物有利于形成 sc 晶体。等温熔融结晶过程中,对于纯的 PLLA/PDLA 共混物,在 T_c 为 $110^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 范围内,sc 晶体总伴随着同质晶体的形成,但是,对于含有 10、25 和 50% (wt) PMMA 的共混物,形成单一 sc 晶体的结晶温度窗口分别扩宽至 160°C 、 $140^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 和 $110^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。特别是,当 PMMA 含量低于 25% (wt) 时,sc 晶体的形成可在整个结晶温度区间 ($110^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$) 得到强化。sc 晶体形成的强化作用可归因于同质结晶受到抑制,从而 sc 与同质晶体之间的结晶竞争减弱。当 PMMA 含量增至 75% (wt) 时,对 PLA 的结晶阻碍作用会同时抑制同质和 sc 结晶。

Samuel 等^[56]通过一步熔融共混高相对分子质量的 PLLA/PDLA/PMMA 制备立构复合的 PLA。研究发现熔体冷却过程中可发生 PLA 的立构复合结晶,PMMA 的添加可增加立构复合晶体的含量,特别是当 PMMA 含量为 30~40% 时。所制备的三元共混物证实是相容的,这种相容性可能是 PMMA 能加强立构复合的主要原因。此外,PMMA 的引入显著增加了 230°C 下的熔体粘度。因此,PMMA 在一定程度上也克服了与立构复合 PLA 基材料粘度较低相关的加工难题。注射成型后,共混物恢复了较好的透明性,且热机械性能可通过 PMMA 的含量进行调控。与二元的 PLLA/PMMA 共混相比,三元共混物

表现出极高的储能模量和抗热变形能力。

添加成核剂(NA)是成型加工中调控高分子结晶结构和性能的常用手段。Han 等^[57]采用一种新型的 sc 型成核剂苯基磷酸锌(PPZn)促进了高相对分子质量 PLLA/PDLA 共混物的 sc 结晶,发现 PPZn 不仅能加速共混物的结晶速率,还能选择性地促进 sc 晶体的形成。这种对 sc 结晶的促进作用来源于 PLLA/PDLA 分子链间相互作用增加以及 NA 与 sc 晶体之间的晶格匹配。

Xie 等^[58]通过芳基酰胺成核剂 N,N',N'' -三环己基-1,3,5-苯三酰胺(BTCA)的自组装促进 PLLA/PDLA 共混物中 sc 晶体的形成并调控结晶形态。由于 BTCA 与 PLLA、PDLA 链间的氢键相互作用,BTCA 可促进 PLLA/PDLA 共混物中 sc 晶体的形成,在较高的结晶温度(170℃)下,BTCA 成核的 PLLA/PDLA 共混物中只形成 sc 晶体。由于 BTCA 在聚合物熔体中的不同自组装结构,通过改变 BTCA 的含量可获得具有短的、长的类似串晶结构以及粒状结构的 sc 晶体。

NA 在聚合物熔体中的自组装行为可调控半晶聚合物的晶体形态,但对 NA 自身在聚合物熔体中的形态演变研究甚少。Shen 等^[59]研究了过冷度对聚合物熔体中 NA 自身的形态演变的影响。结果表明,NA 的形态依赖于 NA 在聚合物熔体中的溶解性和再结晶温度。当 NA 部分溶解于基体中时,原始呈立方体的 NA 的残留物可作为核诱导 NA 在较低的过冷度下发生再结晶,在熔体中形成片状的 NA 粒子。当 NA 完全溶解于基体中时,由于 NA 本身的较低成核密度,在熔体中形成 NA 的聚集体。NA 聚集体的形状依赖于再结晶温度。随过冷度增加,伴随着 NA 框架的尺寸的变细,较大的聚集的片状 NA 转变成树枝状的构架。此外,成核效率受到由 NA 聚集体形状所导致的有效成核表面的影响。对于添加了 1.0%(wt)NA 的 PLLA/PDLA 共混物,当试样中形成大的聚集片状 NA 时,sc 晶体在 180℃下的 $t_{1/2}$ 长达 79.8min,但含有树枝状 NA 框架时 $t_{1/2}$ 缩短了一个数量级,仅为 7.9min。

高熔点晶体的自成核对 PLLA 具有优异的结晶调控作用。基于此,Cao 等^[60]设计了多壁碳纳米管接枝的 PLLA-PDLA 嵌段共聚物,通过相分离结晶原位形成的 sc 晶体实现对 PLA 立构复合结晶的成核。将合成的多壁碳纳米管接枝的 PLLA-PDLA 嵌段共混物(CNT-L-D)添加到等质量比的 PLLA/PDLA 共混物中以研究其对 sc 晶体形成的影响。结果表明,CNT-L-D 的添加可极大地强化 sc 结晶,当添加 10%(wt)CNT-L-D 时,非等温和等温结晶过程中均可形成单一的 sc 晶体。结晶机理的研究表明,当在 PLLD/PDLA 共混物中添加 CNT-L-D 时,CNT 诱导接枝的 PLLA-*b*-PDLA 嵌段之间首先形成 sc 晶体,并作为 sc 结晶的自成核点。成核密度增加,同时,影响单一 sc 晶体形成的关键因素,即同质结晶和 sc 结晶之间的竞争可得到调控。随着成核密度的极大提高和 sc 晶体尺寸的减小,任何生长的同质晶体片晶均不能进入 sc 球晶,sc 球晶的表面也不能被同质晶体覆盖,导致了单一 sc 晶体的形成。

为进一步研究 CNT-L-D 在 PLA 基体中的相分离结晶,Cao 等^[61]对 CNT-L-D 与线性 PLLA 或 PDLA 共混物的结晶行为进行了对比研究。结果表明,CNT-L-D 与 PDLA 的共混物中形成的 sc 晶体的熔点、结晶度和 sc 晶体含量都要高于 CNT-L-D 与 PLLA 的共混物,表明两种共混物中的 sc 结晶机制是不同的。由于 CNT 的对 sc 结晶的异相成核作用,使得与 CNT 直接相连接的 PLLA 嵌段总是优先参与 sc 结晶。所以,对于 CNT-L-D 与 PDLA 共混物,sc 晶体主要形成于 PLLA 嵌段与自由的线性 PDLA 之间,对于 CNT-L-D 与 PLLA 共混物,sc 晶体主要形成于 PLLA 嵌段与 PDLA 嵌段之间。通过加入 CNT-L-D,CNT 的成核作用促进自由的线性 PDLA 参与 sc 结晶,使 CNT-L-D 与 PDLA 共混物的立构复合效率提高。然而,自由的线性 PLLA 分子对于 PDLA 嵌段的稀释作用使 CNT-L-D 与 PLLA 共混物的立构复合效率降低,尤其是熔融结晶过程中,同时,sc 晶体的结晶形态也从球晶转变为羽毛状晶体。

3 结论

提高 PLA 的熔体强度和结晶速率可改善 PLA 的可加工性。在 PLLA 熔体中引入长支链支化纳米粒子物理网络结构,可延长 PLLA 的松弛时间,提高熔体强度,且纳米粒子表面的接枝长链与 PLLA 基

体间的相互作用对 PLLA 纳米复合材料的增强发挥了重要作用。控制成型加工条件、加入加工助剂(成核剂、增塑剂)或与第三组分共混可在加工过程中简单、方便地调控 PLA 的结晶速率和结晶结构。其中,高熔点的晶体是其基体理想的成核剂,对提升 PLA 的结晶速率最为有效。此外,过冷度可通过影响有机成核剂在 PLA 基体中的组装形态进而影响成核效率并调控 PLA 的结晶形态。

参考文献:

[1] Ikada Y, Jamshidi K, Tsuji H, Hyon S H. *Macromolecules*, 1987, 20, 904~906.

[2] Wu F, Zhang B, Yang W, Liu Z Y, Yang M B. *Polymer*, 2014, 55, 5760~5772.

[3] Wu F, Zhang S Y, Chen Z F, Zhang B, Yang W, Liu Z Y, Yang M B. *Polymer*, 2016, 90, 264~275.

[4] Lai X L, Yang W, Wang Z, Shi D W, Liu Z Y, Yang M B. *J Appl Polym Sci*, 2017, doi:10.1002/app.45675.

[5] Hua S, Chen F, Liu Z Y, Yang W, Yang M B. *RSC Adv*, 2016, 6, 1973~1983.

[6] 兰小蓉,刘正英,华筭,张瑞岩,季得运,吴枫,王宇,杨伟,杨鸣波. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28: 43~46.

[7] Pan P, Inoue Y. *Prog Polym Sci*, 2009, 34, 605~640.

[8] Pan P J, Yang J J, Shan G R, Bao Y Z, Weng Z X, Cao A, Yazawa K, Inoue Y. *Macromolecules*, 2012, 45, 189~197.

[9] Liu G, Zhang X, Wang D. *Adv Mater*, 2014, 26, 6905~6911.

[10] Aleman C, Lotz B, Puiggali J. *Macromolecules*, 2001, 34, 4795~4801.

[11] Sasaki S, Asakura T. *Macromolecules*, 2003, 36, 8385~8390.

[12] Sawai D, Takahashi K, Sasashige A, Kanamoto T, Hyon S H. *Macromolecules*, 2003, 36, 3601~3605.

[13] Cartier L, Okihara T, Ikada Y, Tsuji H, Puiggali J, Lotz B. *Polymer*, 2000, 41, 8909~8919.

[14] Kawai T, Rahman N, Matsuba G, Nishida K, Kanaya T, Nakano M, Okamoto H, Kawada J, Usuki A, Honma N, et al. *Macromolecules*, 2007, 40, 9463~9469.

[15] Zhang J, Duan Y, Sato H, Tsuji H, Noda I, Yan S, Ozaki Y. *Macromolecules*, 2005, 38, 8012~8021.

[16] Zhang J, Tashiro K, Domb AJ, Tsuji H. *Macromol Symp*, 2006, 242, 274~278.

[17] Zhang J, Tashiro K, Tsuji H, Domb A J. *Macromolecules*, 2008, 41, 1352~1357.

[18] Pan P, Kai W, Zhu B, Dong T, Inoue Y. *Macromolecules*, 2007, 40, 6898~6905.

[19] Pan PJ, Zhu B, Kai W H, Dong T, Inoue Y. *Macromolecules*, 2008, 41, 4296~4304.

[20] Pan P, Liang Z, Zhu B, Dong T, Inoue Y. *Macromolecules*, 2009, 42, 3374~3380.

[21] Cocca M, Lorenzo M L D, Malinconico M, Frezza V. *Eur Polym J*, 2011, 47, 1073~1080.

[22] Li H, Huneault M A. *Polymer*, 2007, 48, 6855~6866.

[23] Auras R, Harte B, Selke S. *Macromol Biosci*, 2004, 4, 835~864.

[24] Xing Q, Zhang X, Dong X, Liu G, Wang D. *Polymer*, 2012, 53, 2306~2314.

[25] Bai H, Zhang W, Deng H, Zhang Q, Fu Q. *Macromolecules*, 2011, 44, 1233~1237.

[26] Hu X, An H, Li Z M, Geng Y, Li L, Yang C. *Macromolecules*, 2009, 42, 3215~3218.

[27] Xu J Z, Chen T, Yang C L, Li Z M, Mao Y M, Zeng B Q, Hsiao BS. *Macromolecules*, 2010, 43, 5000~5008.

[28] Xu J Z, Zhong G J, Hsiao B S, Fu Q, Li Z M. *Prog Polym Sci*, 2014, 39, 555~593.

[29] Tsuji H, Takai H, Fukada N, Takikawa H. *Macromol Mater Eng*, 2006, 291, 325~335.

[30] Rahman N, Kawai T, Matsuba G, Nishida K, Kanaya T, Watanabe H, Okamoto H, Kato M, Usuki A, Matsuda M, et al. *Macromolecules*, 2009, 42, 4739~4745.

[31] Zhang Y, Wang Z, Jiang F, Bai J, Wang Z. *Soft Matter*, 2013, 9, 5771~5778.

[32] Zhang Y, Xu H, Yang J, Chen S, Ding Y, Wang Z. *J Phys Chem C*, 2013, 117, 5882~5893.

[33] Na B, Tian N N, Lv R H, Zou S F, Xu W F, Fu Q. *Macromolecules*, 2010, 43, 1156~1158.

[34] Wei X F, Bao R Y, Cao Z Q, Yang W, Xie B H, Yang M B. *Macromolecules*, 2014, 47, 1439~1448.

[35] Wei X F, Bao R Y, Cao Z Q, Zhang L Q, Liu Z Y, Yang W, Xie B H, Yang M B. *Colloid Polym Sci*, 2014, 292, 163~172.

[36] Wei X F, Bao R Y, Gu L, Wang Y, Ke K, Yang W, Xie B H, Yang M B, Zhou T, Zhang A M. *RSC Adv*, 2014, 4, 2733~2742.

[37] Yin H Y, Wei X F, Bao R Y, Dong Q X, Liu Z Y, Yang W, Xie B H, Yang M B. *Crystengcomm*, 2015, 17, 2310~2320.

[38] Yin H Y, Wei X F, Bao R Y, Dong Q X, Liu Z Y, Yang W, Xie B H, Yang M B. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2015, 3, 654~661.

[39] Yin H Y, Wei X F, Bao R Y, Dong Q X, Liu Z Y, Yang W, Xie B H, Yang M B. *Crystengcomm*, 2015, 17, 4334~4342.

[40] Wen T, Xiong Z, Liu G, Zhang X, de Vos S, Wang R, Joziassie C A P, Wang F, Wang D. *Polymer*, 2013, 54, 1923~1929.

- [41] Yin H Y, Wei X F, Bao R Y, Dong Q X, Liu Z Y, Yang W, Xie B H, Yang M B. Crystengcomm, 2017, 19, 1689~1690.
- [42] Yin Y, Zhang X, Song Y, de Vos S, Wang R, Joziassse C A P, Liu G, Wang D. Polymer, 2015, 65, 223~232.
- [43] Tsuji H, Tezuka Y. Biomacromolecules, 2004, 5, 1181~1186.
- [44] Tsuji H. Macromol Biosci, 2005, 5, 569~597.
- [45] Tsuji H, Ikada Y. Macromolecules, 1993, 26, 6918~6926.
- [46] Tsuji H. Adv Drug Delivery Rev, 2016, 107, 97~135.
- [47] Li Z B, Tan B H, Lin T T, He C B. Prog Polym Sci, 2016, 62, 22~72.
- [48] Tan B H, Muiruri J K, Li Z, He C. ACS Sustainable Chem Eng, 2016, 4, 5370~5391.
- [49] 余承涛,韩理理,包建娜,谢青,单国荣,包永忠,潘鹏举. 化工学报,2015, 67, 390~396.
- [50] 包建娜,韩理理,单国荣,包永忠,潘鹏举,高分子材料科学与工程,2015, 31, 185~190.
- [51] Hemmi K, Matsuba G, Tsuji H, Kawai T, Kanaya T, Toyohara K, Oda A, Endou K. J Appl Crystallogr, 2014, 47, 14~21.
- [52] Bao R Y, Yang W, Jiang W R, Liu Z Y, Xie B H, Yang M B, Fu Q. Polymer, 2012, 53, 5449~5454.
- [53] Bao R Y, Yang W, Jiang W R, Liu Z Y, Xie B H, Yang M B. J Phys Chem B, 2013, 117, 3667~3674.
- [54] Bao R Y, Yang W, Wei X F, Xie B H, Yang M B. ACS Sustainable Chem Eng, 2014, 2, 2301~2309.
- [55] Bao R Y, Yang W, Liu Z Y, Xie B H, Yang M B. RSC Adv, 2015, 5, 19058~19066.
- [56] Samuel C, Cayuela J, Barakat I, Muller A J, Raquez J M, Dubois P. ACS Appl Mater Inter, 2013, 5, 11797~807.
- [57] Han L L, Pan P J, Shan G R, Bao Y Z. Polymer, 2015, 63, 144~153.
- [58] Xie Q, Han L, Shan G, Bao Y, Pan P. ACS Sustainable Chem Eng, 2016, 4, 2680~2688.
- [59] Shen S Q, Bao R Y, Liu Z Y, Yang W, Xie B H, Yang M B. Crystengcomm, 2017, 19, 1648~1657.
- [60] Cao Z Q, Sun X R, Bao R Y, Yang W, Xie B H, Yang M B. Eur Polym J, 2016, 83, 42~52.
- [61] Cao Z Q, Sun X R, Bao R Y, Yang W, Xie B H, Yang M B. ACS Sustainable Chem Eng, 2016, 4, 2660~2669.

Tailoring the Melt Viscoelasticity and Crystallization Behavior of Poly(lactic acid) during Processing

BAO Rui-Ying, WEI Xin-Feng, CAO Zhi-Qiang, YIN Hai-Yan, LIU Zheng-Ying,
YANG Ming-Bo, YANG Wei*

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, State Key Laboratory of
Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065, China)

Abstract; Poly(lactic acid) (PLA) is one of the most applied synthesized degradable polymer materials and is hopeful to substitute polyolefine to be used in general plastic products. However, due to the particular viscoelastic responses resulting from the relaxation characteristic of PLA resin, the low melt strength of PLA causes the instability during processing, and the instability in size and properties of the products, which limits the development of PLA products. Moreover, PLA is usually amorphous after processing owing to its extremely slow crystallization rate in conventional processing conditions in extrusion and injection molding with high cooling rates. The extremely slow crystallization rate and low crystallinity of PLA result in poor processability and performance, which has become the bottleneck of PLA for large-scale commercial applications. Tailoring crystallization of PLA, including crystallinity and crystalline polymorphism, can achieve high performance of PLA. Based on the enhancement of processability of PLA, this paper gives a review on the controlling of melt viscoelasticity, crystallization rate and stereocomplex crystallization during processing of PLA.

Key words; Poly(lactic acid); Melt viscoelasticity; Crystallization rate; Stereocomplex crystallization