

生物可降解材料聚乳酸结晶行为研究进展

任 杰^{*}, 杨 军, 任天斌

(同济大学材料科学与工程学院纳米与生物高分子材料研究所, 上海 200092)

摘要: 聚乳酸是一种具有良好生物相容性、可生物降解的热塑性脂肪族聚脂, 是一种环境友好材料。聚乳酸的结晶性能对其力学性能和降解速率有着重要的影响, 因而其结晶行为也逐渐成为人们研究的热点。本文针对聚乳酸的结晶行为综述了聚乳酸及其共混、共聚体系的最新研究进展。

关键词: 聚乳酸; 共聚; 共混; 结晶

目前, 生物医用高分子材料作为功能高分子材料的分支之一, 发展非常迅速, 广泛用作组织工程材料、人体器官、药物控制释放材料、仿生智能材料等。其中聚乳酸因具备良好的生物相容性、生物降解性、以及易加工性, 在医学和包装材料等方面有着广泛的应用, 是最有前途的可生物降解高分子材料之一。但是聚乳酸均聚物也存在不少缺陷, 如亲水性差, 力学强度低、韧性较差等。为了改善聚乳酸的这些性能, 国内外许多学者对其进行了大量的共聚、共混改性研究。

除化学结构因素外, 聚合物结晶和形态的不同, 同样会导致各种性能的差异, 而高聚物的结晶也始终是高分子领域研究的重要课题之一。聚乳酸的结晶性能对其力学性能和降解性能有着重要的影响。因此, 研究影响聚乳酸结晶和形态的因素聚乳酸及其共聚、共混物的结晶行为, 不论在理论方面, 还是在实际应用方面, 都将是十分有意义的。

根据立体构型的不同, 聚乳酸(PLA)可以分为聚左旋乳酸(PLLA)、聚右旋乳酸(PDLA)和聚消旋乳酸(PDLLA)三种。其中, 常用易得的是 PLLA 和 PDLA。PLLA 是半结晶性的, T_g 为 $50 \sim 60^\circ\text{C}$, T_m 为 $170 \sim 180^\circ\text{C}$, 而 PDLA 是无定型的透明材料, T_g 为 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 。因此本文主要对聚左旋乳酸(PLLA)的结晶行为, 及共聚、共混改性对其结晶行为影响的最新研究进展进行综述。

1 聚左旋乳酸(PLLA)的结晶

PLLA 的结晶行为不仅受其分子量及分子量分布的影响, 还受诸多外在因素的影响, 如冷却速率、结晶温度等。Tadakatu 和 Toru^[1]运用 DSC 和 POM 等手段系统研究了 PLLA 的结晶特征。在非等温结晶过程中, 冷却速率影响 PLLA 晶体的成核机理、最终的结晶度和晶体的形态。PLLA 结晶度随着冷却速率的降低而显著增加, 在冷却速率为 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时结晶度仅为 0.10, 而冷却速率降至 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时结晶度可达 0.56。PLLA 球晶尺寸在较低的冷却速率下 ($< 2^\circ\text{C}/\text{min}$) 随冷却速率的降低而增大。等温结晶测试表明, 在 105°C 时 PLLA ($M_w = 200000$) 有最大的结晶速率, 且结晶速率随着 PLLA 分子量降低而增加; 但是 PLLA 最大的球晶增长速率出现在 120°C , 约为 $3.04\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 。Iannace 等^[2]研究表明, 在等温结晶过程中, 对于所有的结晶温度 T_c , PLLA 的 Avrami 指数均接近 3, 表明 PLLA 晶体的生长方式是三维的, 为典型的球晶生长特征。PLLA 的半结晶期 $t_{1/2}$ 受 T_c 影响很大。而等温和非等温方法的联合运用可以在更宽的温度范围内测量 PLLA 球晶的生长速率^[3]。

基金项目: 上海市重点基础研究资助项目(05DJ14006), 上海市科委纳米专项资助项目(0552nm029);

作者简介: 任杰(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为生物可降解高分子材料和聚合物纳米复合材料;

* 通讯联系人: Tel: 021-65980525; Fax: 021-65985385; E-mail: renjie65@163.com.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

2 共混对 PLLA 结晶行为的影响

共混是获得新材料的有效途径之一,共混物的结晶性能强烈地依赖其组分和热历史条件。一般而言,共混物在结晶过程中都倾向于形成各自的晶区,即使是结构相近的共混也不例外。对于 PLLA 共混体系而言,组分的含量、体系的相容性等对 PLLA 的结晶行为均有很大的影响。但不同的 PLLA 共混体系又有着各自的特殊性。

2.1 PLLA 完全生物降解共混体系

组成共混体系的另一组分是完全生物降解的高分子。这类共混材料使用后可在自然条件下可以被逐渐破坏,最后被完全降解为小分子。像这种完全生物降解高分子目前研究较多的有聚羟基脂肪酸酯(PHA)、聚消旋乳酸(PDLLA)、聚右旋乳酸(PDLA)聚己内酯(PCL)、聚乙二醇(PEG),还有天然大分子,如淀粉等。

2.1.1 PLLA/PHA 共混体系 聚 3-羟基丁酸酯(PHB),是 PHA 中发现最早且研究最为深入的一种。PLLA/PHB 共混体系的相容性影响着结晶组分的结晶行为^[4,9]。对于相容的 PLLA/低分子量无规立构的 PHB(ataPHB)共混体系,在设定的结晶温度进行等温结晶,球晶半径的生长与结晶时间呈线性增加,并且结晶温度和共混物的组成决定了它的生长速度。通常在相容的结晶聚合物/非晶聚合物共混体系中,由于非晶组分的稀释作用,结晶组分的晶体生长速度由于非晶聚合物的存在而降低。而在相容的 PLLA/ataPHB 中,ataPHB 的加入促进了 PLLA 球晶的生长,纯 PLLA 大约在 130℃时球晶生长速度达到最大值 $4.2\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$,而在共混物中大约在 110℃球晶生长速度达到最大值 $12.2\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 。这可能是由于低分子量的 ataPHB 粘度远远低于 PLLA ($M_w=680000$)的粘度,在结晶过程中 ataPHB 分子促进了 PLLA 分子链的活动性,加速了 PLLA 球晶的生长。在相容的 PLLA/ataPHB 体系中,PLLA 等温结晶时,ataPHB 组分被嵌入到 PLLA 生长的球晶中,而且没有影响到 PLLA 球晶的生长。ataPHB 的加入,诱导了 PLLA 片晶生长发生周期性的扭转。对于不相容的 PLLA/较高分子量 ataPHB 共混体系,PLLA 球晶生长速度只由结晶温度决定,而与共混物的组分无关。

2.1.2 PLLA/PDLLA 共混体系 PDLLA 为无定型结构,其分子量以及共混比例对 PLLA/PDLLA 共混体系中 PLLA 的结晶行为有显著的影响^[6,7]。研究表明当体系中 PDLLA 的 M_w 从 6500 到 300000 间变化时,PLLA 仍可以结球晶,但是当两者以等摩尔共混时,形成的球晶尺寸大于纯 PLLA 的球晶尺寸;随着 PDLLA 分子量增加,PLLA 的球晶结构变的越不规则。与高分子量 PDLLA ($M_w=300000$)等摩尔共混后在 140℃退火 60min,PLLA 的熔融温度降低(由 182℃降至 181℃),结晶度下降(由约 0.50 降至 0.25),结晶诱导周期变长(由 3min 增加至 10min),球晶生长速率下降(由 $2.0\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 降至 $1.8\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$),这可能是由于 PDLLA 与 PLLA 两相容组分间有较强的分子缠结作用。

2.1.3 PLLA/PDLA 共混体系 Ikada 等^[8]最先报道了 PLLA/PDLA (1:1)共混物的结晶形态,与纯 PLLA 和 PDLA 的 10/3 螺旋的斜方晶系不同,共混物形成了具有 3/1 螺旋的三斜晶系的立体复杂结构(stereocomplex)的“共晶”,这种“共晶”的熔点高达 230℃。此后,影响 PLLA/PDLA 共混体系结晶结构的因素被广泛的研究,包括共混比例、分子量、共混条件、光学纯度等^[9~12]。这种“共晶”在 PLLA 与 PDLA 以等摩尔共混时有最大的含量。当温度在纯 PLLA、PDLA 的 T_m 和“共晶”的 T_m 之间时,只有“共晶”可以存在于 PLLA 和 PDLA 的熔体中。此时“共晶”可以起到物理交联点的作用,且随“共晶”含量的不同共混体系可以是融体、弹性体或塑料。最近 Yamane 和 Sasai^[13]的研究表明当将 PLLA/PDLA (1~5%(wt))共混物冷却至 PLLA 的 T_m 以下,这种“共晶”可起到 PLLA 结晶成核剂的作用,大幅度提高了 PLLA 的结晶度。但是低分子量的 PDLA 不能促使共混体系中形成足够大的这种“共晶”,而无法起到成核剂的作用;相反高分子量的 PDLA 则可以,且随着 PDLA 含量的增加,这种“共晶”结构更容易形成。当 PDLA 含量达到 5%(wt)时,由这种“共晶”引起的异相成核结晶和 PLLA 自身的自相成核结晶同时存在导致形成的球晶大小分布不均。但是在这种异相成核区附近的 PLLA 晶体结构并不完善,其熔融温度低于纯 PLLA。

2.1.4 PLLA/PEG 共混体系 PEG 是一种结晶的热塑性水溶性聚合物。许多研究者用不同分子量的

PEG 与 PLLA 共混,以改善 PLLA 的力学性能和加工性能^[14,15]。较低分子量的 PEG 是 PLLA 良好的增塑剂,而较高分子量的 PEG 是 PLLA 良好的增韧剂。Marin 等^[16]选用三种不同分子量的 PEG (M-PEG、PEG400、PEG 1500)同 PLLA 进行共混,PEG 加入量分别为 10% 和 20%。他们发现中小分子量的 PEG 是 PLLA 的良好增塑剂,加入后使 PLLA 更加容易结晶,并且随着其含量的增加,结晶度增加。这是增塑后的热塑性聚合物的普遍行为。其原因主要是由于增塑剂的加入,增强了分子链的活动性,提高了结晶动力学能力。高分子量的 PEG ($M_w > 20000$)与 PLLA 共混时,体系的相容性受 PEG 含量影响较大。当 PEG 含量低于 30% 时,体系是相容的,但此时体系中 PLLA 结晶行为的变化,文献报道较少。

Lai 等^[17]研究了不同端基的 PEG 与 PLLA 共混物的结晶性能,研究表明 PEG 和 PLLA 的球晶生长速率和等温结晶速率都随相应另一组分变化的影响;PEG 端基对 PLLA/PEG 共混物中 PLLA 的结晶性能同样有很大影响。PLLA 与端基为两个 $-CH_3$ 的 PEG 共混时,熔点下降幅度最大,体系的等温结晶速率和球晶生长速率最低,与端基为两个 $-OH$ 的 PEG 共混时熔点下降幅度最小,体系的等温结晶速率和球晶生长速率最高,而与端基为一个 $-CH_3$ 和一个 $-OH$ 的 PEG 共混时,其熔点、结晶速率和球晶生长速率则介于以上两者之间。这可能由于随着端基 $-OH$ 数量的增加,PEG 与 PLLA 的相容性下降,PLLA 的表面折叠自由能增加的缘故。

2.1.5 PLLA/PCL 共混体系 Ramiro 等^[18]研究了 PLLA/PCL 共混体系中 PCL 含量对 PLLA 结晶性能的影响。研究表明 PCL 含量的变化对 PLLA 等温结晶的 Avrami 指数几乎没有影响,均为 3 左右,即 PCL 对 PLLA 球晶生长机理没有影响;但是 PCL 的存在使 PLLA 的半结晶期 $t_{1/2}$ 有一定程度降低。当 PCL 含量为 10% (wt) 时,PLLA 的结晶速率常数有显著提高,由 $3.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 增加到 $2.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,此时半结晶期 $t_{1/2}$ 由 12.6 min 下降到 8.6 min。但 PCL 含量超过 10% (wt) 时,结晶速率相比纯 PLLA 提高幅度减小且几乎不随 PCL 含量变化而变化。PCL 存在导致 PLLA 结晶速率的提高可能是因其提高了 PLLA 的成核速率。事实上,PCL 与 PLLA 两相的界面可以提高一个更好的结晶成核区,即有更低的成核阻碍,从而提高了 PLLA 的结晶速率。然而 PLLA 半结晶期的下降值却不随 PCL 含量变化而变化,这可能由于两组分热力学不相容的缘故。

2.1.6 PLLA/淀粉共混体系 淀粉是一种可再生可降解的天然高分子,产量丰富,价格低廉,通常以颗粒形式存在于玉米、小麦、大米和土豆等大量的植物中。将 PLLA 与淀粉共混,可以降低 PLLA 的价格,改善它的降解性,同时淀粉也影响 PLLA 的结晶性能。PLLA/淀粉共混体系的结晶行为主要受共混物组成和结晶温度的影响。即使添加 1% 的淀粉,都能够明显地增加 PLLA 的结晶速率。并且,随着淀粉含量的增加,PLLA 的结晶速率提高^[19]。这主要是因为共混物中淀粉可作为一种成核介质,增强了混合物中 PLLA 的结晶能力。但淀粉中原始水含量 (MC) 以及凝胶化程度对 PLLA 的结晶性能影响较小^[20]。

2.2 PLLA 部分生物降解共混体系

PLLA 的另一种共混体系是部分生物降解体系,即共混物的另一组分是非生物降解性聚合物。这样的聚合物主要有聚对乙烯基苯酚 (PVPh)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚丙烯酸甲酯 (PMA) 等。这类共混体系只能在一定程度上减轻环境污染问题。

2.2.1 PLLA/PVPh 共混体系 PVPh 是良好的质子给体,在分子内部能产生氢键而形成缔合,也能够与具有 $C=O$ 的聚合物,如脂肪族聚酯等形成分子间的缔合产物^[21]。PVPh 与 PLLA 共混后影响了后者的结晶性能。Zhang 等^[22]研究表明 PVPh 抑制了共混体系中 PLLA 的冷结晶,使冷结晶温度升高,当 PVPh 含量为 20% 时,体系的冷结晶温度由纯 PLLA 的 119.5°C 升高到了 135.7°C 。当 PVPh 的含量超过 30% 时,在 DCS 图中已观察不到 PLLA 的冷结晶现象。用偏光显微镜观察共混体系的等温结晶行为,发现 PVPh 降低了 PLLA 的球晶生长速度,当 PVPh 含量为 20% 时,体系的球晶生长速度由纯 PLLA 的 $2.44^\circ\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 降至 $1.74^\circ\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 。PVPh 对 PLLA 结晶行为的影响可能有以下两个的原因:一方面 PVPh 的存在对体系中 PLLA 晶核有一定稀释作用,另一方面是由于 PVPh 和 PLLA 部分相容而产生的一定程度的分子链相互作用。

2.2.2 PLLA/EVA 共混体系 Yoon 等^[23]研究了 PLLA/EVA70 和 PLLA/EVA85 的结晶性能。研究表明,

EVA70 的含量对 PLLA 的等温结晶过程中球晶生长速率几乎没有影响;而随着 EVA85 含量的增加, PLLA 的熔融温度和球晶生长速率逐渐下降。PLLA/EVA85 共混体系中 PLLA 的球晶生长速率在 105 °C 时有最大值,且这一温度不受 EVA85 含量的影响。

2.2.3 PLLA/PMMA、PLLA/PMA 共混体系 PLLA/PMMA 和 PLLA/PMA 都是部分相容的共混体系。从熔融状态冷却后,经过足够时间的热处理,PLLA 发生结晶,导致了共混物的两相分离,形成了分散的微晶区域。PMMA 和 PMA 均对 PLLA 的结晶性能有影响,但是两种共混体系不同的是,在 PLLA/PMMA 共混体系中,PMMA 的存在抑制了 PLLA 的结晶,而在 PLLA/PMA 共混体系中,PMA 的存在却促进了 PLLA 的结晶^[24]。这可能是由于 PMMA 比 PMA 有更高的玻璃化转变温度。

3 共聚对 PLLA 结晶行为的影响

共缩聚也是获得新材料的一种有效途径,由于其制备较共混复杂,故文献报道相对较少。但与共混物相比,它有一个明显的优势就是可在一定范围内调节共缩聚物的熔点,玻璃化温度和软化温度。由于等规共聚酯的合成到目前为止仍被认为是非常困难的,故一般只能得到嵌段共聚酯和无规共聚酯。嵌段共缩聚物的结晶性能与共混物较为相似,两嵌段组分在结晶过程中都形成各自的晶区。

目前研究较多的和 L-乳酸共缩聚的组分有 D、L-乳酸、羟基乙酸、PCL、PEG 等。其中 L-乳酸与 D、L-乳酸、羟基乙酸共聚一般得到无规共聚酯 P(DL-LLA)和 PLGA,而与 PCL、PEG 共聚则得到嵌段共聚酯 PLLA-PCL 和 PLLA-PEG,也有少量 L-乳酸和羟基乙酸共聚得到嵌段 PLGA 的报道。

3.1 PLLA 无规共聚物

杨斌等^[25]合成了一系列高分子量的 L-乳酸和 D、L-乳酸共聚物 P(DL-LLA)以及 L-乳酸均聚物 PLLA,并对比研究了它们的结晶性能。X 射线衍射测试表明 P(DL-LLA)和 PLLA 两种聚合物形成了不同的晶系,P(DL-LLA)为伪正交晶系,而 PLLA 为六方形晶系。消旋成分的引入一方面引起了晶区结构的改变,另一方面降低了 PLLA 的结晶性能。通过改变 P(DL-LLA)中 L-乳酸和 D、L-乳酸的共聚比例,可以调整其结晶度,增大共聚物中 L-乳酸的含量,可以逐步增大共聚物的结晶度,这为制备不同结晶性能的材料提供了不同需要的材料提供了一条可行途径。

在 PLGA 无规共聚物中,共聚单体的组成比对共聚物的结晶行为有显著的影响,随着共聚物中 LA 含量的增加,共聚物的结晶度逐渐下降^[25]。

对乳酸/己内酯无规共聚物的研究表明随着共聚物中己内酯含量的增加,共聚物结晶性能下降^[26]。这主要是因为共聚物中亚甲基量增加影响 PLLA 分子链的规整性排列,从而造成结晶性能下降。共聚物的熔点也随己内酯含量增加而下降,无规共聚物的熔点介于纯 PLLA 和纯 PCL 之间。

3.2 PLLA 嵌段共聚物

兰平^[27]用直接熔融缩聚法合成了 PLGA 嵌段共聚物,发现当 GA 单元在原料中的摩尔比超过 30%,由于 L-LA 链段长度被减少到不再足以结晶,此时便形成非晶态的共聚物。另外,由于 GA 单体的增加使 PLGA 的消旋增加,外消旋在降低 PLGA 的熔点和结晶度上也起着一定的作用。

Jin 等^[28]合成了不同分子量的 PLLA-PCL 两嵌段共聚物并研究了其结晶性能,发现共聚物中 PCL 的质量分数以及共聚物的分子量对体系的结晶行为有很大的影响,结晶温度也影响着体系的结晶度和球晶大小。等温结晶测试表明 PLLA-PCL 的 Avrami 指数在 140 °C 和 110 °C 时均为 3 左右。嵌段共聚物在 140 °C 的球晶尺寸比在 110 °C 大的多。尽管在 110 °C 时体系先开始结晶,然而最终体系的结晶度在 140 °C 却更大,约达到 70%。

PLLA-PEG 两嵌段共聚物有两个熔融温度 T_m 和两个结晶温度 T_c ,表明 PLLA 和 PEG 链段在共聚物中均可以结晶^[29]。但是 PEG 结晶链段的熔融温度和结晶温度均较纯 PEG 低,且随着共聚物中 PLLA 分子量的增加而下降。这是因为 PLLA 先结晶的链段严重限制了 PEG 链段的结晶,导致 PEG 的 T_m 和 T_c 下降。共聚物 PLLA 链段的 T_m 和 T_c 随着 PLLA 分子量的增加而上升。POM 测试表明 PLLA-PEG 两嵌段共聚物球晶也表现出了 PLLA 均聚物所没有的带状纹理,且球晶尺寸也更大,如图 1 所示。由 AFM 测试出

的两嵌段共聚物晶体片层厚度比纯 PLLA 或 PEG 都大,但小于两种均聚物的厚度之和。Lee 等^[30] 合成了 PLLA-PEG 多嵌段共聚物并研究了其熔融和溶液结晶行为,发现一嵌段的结晶行为受另一嵌段影响很大。PLLA 链段越长,PEG 链段的结晶度和熔融温度越低。而多嵌段共聚物的熔融和溶液结晶行为也不同。当 PLLA 和 PEG 链段均足够长时,两者都可熔融结晶;然而即使 PLLA 链段足够长,其也不能溶液结晶;当 PEG 链段足够长时,短的 PLLA 链段也不能熔融结晶;短的 PEG 链段不论熔融或溶液均不能结晶,而当 PEG 链段足够长时,不论 PLLA 链段的长短,其均能结晶。

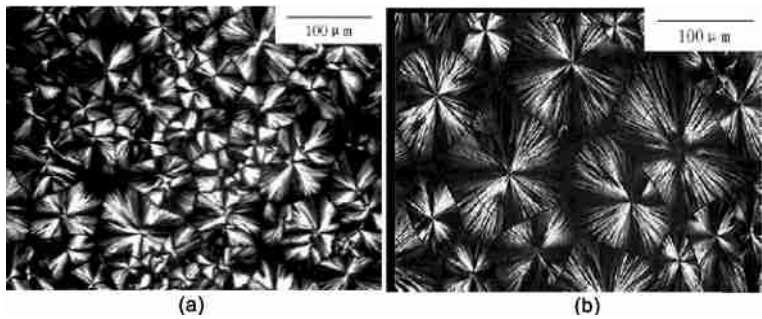


图 1 偏光显微镜下的球晶^[29]

Figure 1 Polarizing micrographs

(a) PLLA4800, $T_c=120\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) PEG5000-PLLA12000, $T_c=110\text{ }^{\circ}\text{C}$

4 结晶成核剂和促进剂的影响

结晶成核剂可以提高聚合物结晶时的成核速度,因此,只要在可结晶温度范围内,它均可使聚合物的结晶加速,另外,还使聚合物的结晶区域增宽。而成核剂促进剂与增塑剂的作用原理相似,它主要增加高分子链的运动性,加速低温时的成核速度,故对高温结晶的影响不大,甚至起阻碍作用。但是目前关于 PLLA 及其共聚、共混物的成核剂和促进剂的研究只有很少的文献报道。

Hiroshi 等^[31] 研究表明云母对 PLLA 有很好的成核作用,而 NA(含水滑石的一种混合物成核剂)对 PLLA/PDLA 有很好的成核作用。1.0phr 的 NA 就可以很有效的促使 PLLA/PDLA 共混物结晶。1.0phr 的云母和 1.0phr NA 同用能显著提高 PLLA/PDLA 的结晶温度,抑制了体系的自相成核结晶。NA 异相结晶的 PLLA/PDLA 的熔融温度(207 °C)却比没有 NA 的 PLLA/PDLA 的熔融温度(230 °C)低,但是前者有更大的结晶焓。NA 异相结晶的 PLLA/PDLA 的球晶有对称结构,而云母对 PLLA/PDLA 体系球晶的生长无影响。

5 结语

可结晶聚合物的结晶行为对材料的性能有着很大的影响,鉴于聚乳酸材料在诸多领域的广泛应用前景,虽有众多学者对聚乳酸及其共聚、共混物的结晶行为作了大量的研究,但是仍有许多问题有待进一步的解决,如等温结晶过程中 Avrami 指数的物理意义的进一步明确;非等温结晶动力学研究;结晶形态和结晶机制的研究;聚乳酸成核添加剂的微观机制等。而提高聚乳酸的结晶速率则是研究聚乳酸结晶的重中之重,这也有助于开发快速结晶的聚乳酸品种。随着聚乳酸进入工业化的生产阶段,聚乳酸同其它通用塑料一样被广泛应用到国民经济建设的各个领域,必将成为现行通用塑料的良好替代品。而对聚乳酸结晶行为的基础理论研究,对于开发聚乳酸新品种,提高聚乳酸产品的性能将有着重要的理论指导意义,也必将推动聚乳酸产业化发展。

参考文献:

[1] Tadakazu M, Toru M. Polymer, 1998, 39(22): 5515.
[2] Iannace S, Maffezzoli A, Leo G, et al. Polymer, 2001, 42(8): 3799.
[3] Lorenzo D, Laura M. Polymer, 2001, 42(23): 944.

- [4] Ohkoshi I, Abe H, Doi Y. *Polymers*, 2000, 41(15): 5985.
- [5] Blumm E, Owen A J. *Polymers*, 1995, 36(21): 4077.
- [6] Tsuji H, Ikada Y. *Polym Prepr Jpn*, 1994, 43:1193
- [7] Tsuji H, Ikada Y. *Polymers*, 1996, 37(4):595.
- [8] Ikada Y, Jamshidi K, Tsuji H, et al. *Macromolecules*, 1987, 20, 904.
- [9] Tsuji H, Horii F, Hyon S H, et al. *Macromolecules*, 1991, 24: 2719.
- [10] Tsuji H, Hyon S H, Ikada Y. *Macromolecules*, 1991, 24, 5651.
- [11] Tsuji H, Hyon S H, Ikada Y. *Macromolecules*, 1992, 25, 2490.
- [12] Tsuji H, Ikada Y. *Macromolecules*, 1993, 26, 6918.
- [13] Yamane H, Sasai K. *Polymers*, 2003, 44(8): 2569.
- [14] Sheth M, Kumar R A. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66: 1495.
- [15] Nijenhuis A J, Colstee E, Grijpma D W, et al. *Polymer*, 1996, 37(26): 5849.
- [16] Martin O, Averous L. *Polymers*, 2001, 42(14): 6209.
- [17] Lai W C, Liao W B, Lin T T. *Polymer*, 2004, 45(9): 3073.
- [18] Ramiro D E, Gabriel G, Giovanni M, et al. *Polymer*, 2001, 42(18):7831.
- [19] Ke T, Sun X Z. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 1203.
- [20] Ke T, Sun X Z. *J Appl Polym Sci*, 2004, 81: 3069.
- [21] Itiondo P, Imin J J, Fernandez-Berridi M J. *Macromolecules*, 1996, 29:5605.
- [22] Zhang L L, Goh S H, Lee S Y. *Polymer*, 1998, 39(20): 484.
- [23] Yoon J S, Oh S H, Kim M N, et al. *Polymers*, 1999, 40(9): 2303.
- [24] Eguiburu J L, Inuin J J, Fernandez-Berridi M J, et al. *Polymer*, 1998, 39(26): 6891.
- [25] 杨斌, 陈强, 喻春红, 等. *材料导报*, 2000, 14(5):66.
- [26] 张伟祥, 唐颂超, 徐志军, 等. *功能高分子学报*, 2004, 17(2): 29.
- [27] 兰平. *聚乳酸及其共聚物直接法合成的研究*. 上海: 东华大学, 2004.
- [28] Jin K K, Park D J, Lee M S, et al. *Polymer*, 2001, 42(17):7429.
- [29] Sun J S, Hong Z K, Yang L X, et al. *Polymer*, 2004, 45(17): 5969.
- [30] Lee S Y, Chin I J, Jung J S. *Eur Polym J*, 1999, 35(12): 2147.
- [31] Hiroshi U, Takeshi K, Kazuki F, et al. *Polymer*, 2003, 44(19):5635.

Review of the Crystallization Behavior of Biodegradable PLA

REN Jie, YANG Jun, REN Tian-bin

(*Institute of Nano and Bio-polymeric Materials, School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

Abstract: Poly (lactic acid) (PLA) is a biocompatible and biodegradable linear aliphatic thermoplastic and environmentally benign material. The crystallinity of PLA has great influence on its mechanical properties and degradation rate, so the crystallization behavior of PLA has also attracted many researchers to widely research. In this paper, the progress of PLA and its blends and copolymers was reviewed based on the crystallization behavior.

Key words: Poly (lactic acid); Blend; Copolymer; Crystallization