

降解可控乳酸类聚合物

姚芳莲^{*}, 刘畅, 孟继红, 白云, 姚康德
(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:聚乳酸作为生物医用材料,其降解性能最为人们关注。根据降解性能的不同,其应用也有不同的用途。本文从共聚和共混两方面综述了聚乳酸在降解可控性方面研究的最新进展,对未来的工作进行了展望。

关键词:聚乳酸; 生物降解材料

聚乳酸(PLA)作为少数已被美国FDA批准的生物降解性医用材料,在当今生物医用材料领域得到了广泛的关注。PLLA(*L*-聚乳酸)分子中的不对称碳链为规整构型,因而形成半结晶聚合物,具有优良的力学强度并且降解吸收时间长,主要用于骨折内固定件。但由于聚乳酸在体内易降解,使其力学性能很容易失去,因此由聚乳酸制成的骨折固定件还只被用于力学强度要求不高的海绵状骨折部位。PDLA(*DL*-聚乳酸)分子中的不对称碳链为非规整结构,是无定形聚合物,降解和吸收速度较快。这种聚乳酸有利于药物均匀分布在基质中,因此常用于药物控释系统。为使乳酸类聚合物的降解可控,人们进行了大量的研究工作。本文在对聚乳酸降解机理进行简单论述的基础上,对通过共聚及共混的方法改进聚乳酸的降解性能的研究进行了综述。

1 降解机理

聚乳酸作为植入体内的生物医用材料,主要接触组织和体液,因此水解是最主要的降解机制。聚合物在体内的降解过程称为溶蚀过程,是由不溶于水的固体变成水溶性物质。溶蚀过程在宏观上是材料整体结构被破坏,体积变小,逐渐变为碎片,最后完全溶解并被人体吸收或排出体外;微观上是聚合物大分子链发生化学分解,如分子量变小、交联度降低、分子链断开和侧链断裂等,变为水溶性的小分子而进入体液,被细胞吞噬并被转化和代谢。聚乳酸作为聚酯类高聚物的一种,降解时,大分子主链中的酯键被水解断开,表现为分子量迅速下降,失去原有的力学强度。当分子量小到可溶于水的极限时,整体结构即发生变形和失重,逐步变为微小的碎片并进入体液最终被细胞吞噬并被转化和代谢。

2 影响降解速度的因素

生物降解性材料从化学结构上分,主要有三类:侧链带有易水解化学基团的聚合物,水解后生成羟基、羧基等亲水性侧基,这些新的基团使聚合物变得易溶于水;立体交联固化的水溶性高分子,植入体内后交联基团被水解降解,还原为水溶性聚合物;主链中含有易水解链段的聚合物,这些链段被水解后,大分子链断开,降解为溶于水的齐聚物或单体。聚乳酸就是属于第三类聚合物,它的主链中含有易于水解的酯键,酯键被水解后,大分子链断开,降解为溶于水的乳酸单体。但由于侧

作者简介:姚芳莲(1964—),女(汉族),博士,天津大学化工学院副教授,主要从事生物可降解材料的研究。

^{*} 通讯联系人。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

链上带有憎水的甲基,使得聚乳酸的亲水性和降解性能大大降低。

影响 PLA 降解速度的因素主要有聚合物的结晶度、玻璃化转变温度、亲水性以及聚合物的分子量和介质的 pH 值等。由于酸或碱都能催化 PLA 水解,因此介质的 pH 值是影响 PLA 降解速率的一个很重要的因素。

聚乳酸与聚乙醇酸的嵌段共聚物(PLA-*b*-PGA)由于引入了 PGA 改善了 PLA 的亲水性,因此降解速度明显提高。因为降解总是从无定形区开始的,晶区降解速度很慢,因此结晶度及熔点对降解速度也有很大的影响, T_g 低于水解温度则水解加快。另外分子结构及端基种类对降解速度也有很大影响,将线型的聚乳酸与聚氧乙烯的嵌段共聚物(PLA-*b*-PEO)变为星型结构,降解速度明显降低^[1]。若聚乳酸与聚乙醇酸的共聚物(PLGA)的酯端基变为羧端基,则降解速度加快^[2]。

3 聚乳酸性能的改进

PLA 为高结晶度的聚合物,其硬度高,脆性大,加工困难,且 PLA 为疏水性材料,在降解过程中,非晶区首先降解,而晶区降解很慢,降解不易控制。通过共混或共聚的办法可改变 PLA 的结晶度和亲水性,从而达到控制降解速度的目的。

目前 PLA 主要用于药物释放材料和外科修复材料,根据不同的使用要求,可以采用不同的方法对 PLA 性能进行改进。

3.1 通过共混改进 PLA 的降解性能

3.1.1 PLA 与增塑剂共混 当将聚乳酸植入体内后,其非晶区的降解速度远大于晶区,通过调节其结晶度及玻璃化转变温度,而使其降解行为得以控制。解决这一问题的简单而有效的办法是在其中加入适当的增塑剂。

Gross 等^[31]详细研究了不同用柠檬酸酯增塑 PLLA 时降解性能的变化,所用增塑剂的物理性能见表 1,而其对 PLLA 降解性的影响分别见图 1、图 2。

表 1 不同增塑剂的物理性能

名称	编号	相对摩尔质量	水中溶解性 (g/100ml)	熔点/℃
柠檬酸三乙酯	C2	276	6.5	126
柠檬酸三丁酯	C4	360	<0.11	169
乙酰化柠檬酸三乙酯	A2	318	0.72	131
乙酰化柠檬酸三丁酯	A4	402	<0.1	173

结果表明,增塑效果与所用柠檬酸酯的种类,增塑剂浓度等因素有关。

增塑 PLLA 的 T_g 低于水解时的温度,则水解速度比纯 PLA 的降解速度快。并且增塑剂在水中的溶解性对水解速度也有影响,水解速度随增塑剂在水中溶解度的变大而加快。

Martin 等^[4]将各种增塑剂如聚乙二醇(PEG)、柠檬酸酯、低分子量聚乳酸、丙三醇与 PLLA 共混,并研究了它们的机械性能和热性能。由于增塑剂的加入,提高了链段的活动能力,使玻璃化转变温度降低,其柔韧性得以改进;结晶度及熔点(T_m)的下降改善了 PLLA 的加工性能。同时由于增塑剂的加入,弹性模量降低,断裂伸长率明显增大(由 9%变为 200%)。但各种增塑剂的效果是不同的,丙三醇的效果最差, T_g 降低很少;PEG400 和聚乳酸低聚体的效果最好。

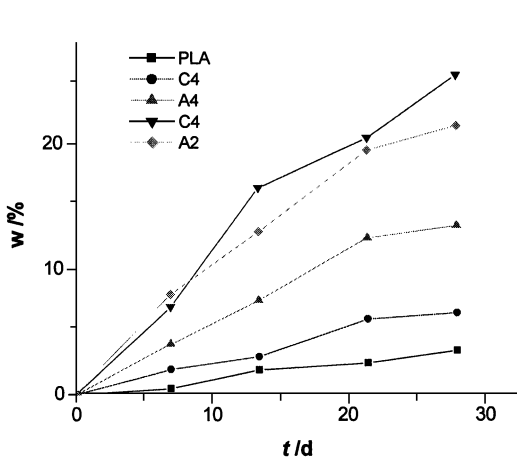


图 1 重量丢失随时间的变化
W 为重量损失

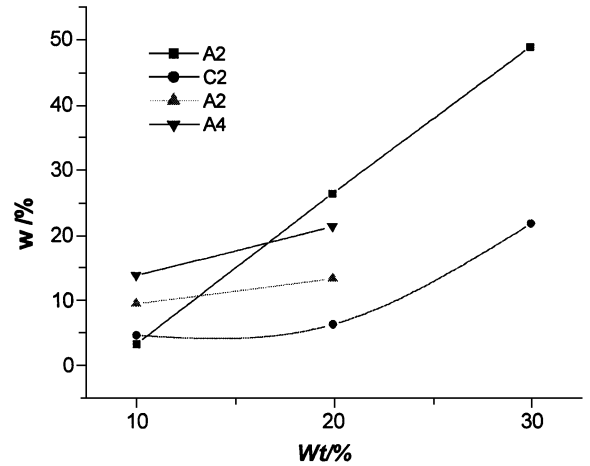


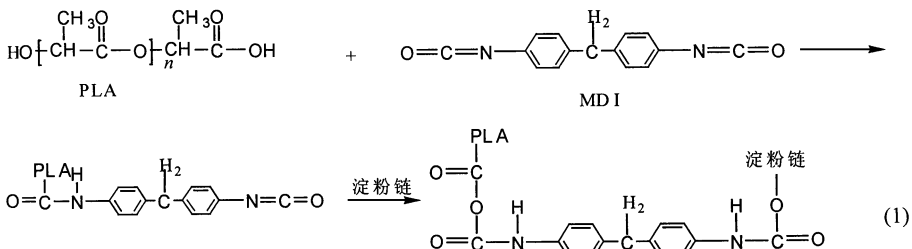
图 2 增塑剂浓度对重量丢失速度的影响
W 为重量损失; Wt 为增塑剂浓度

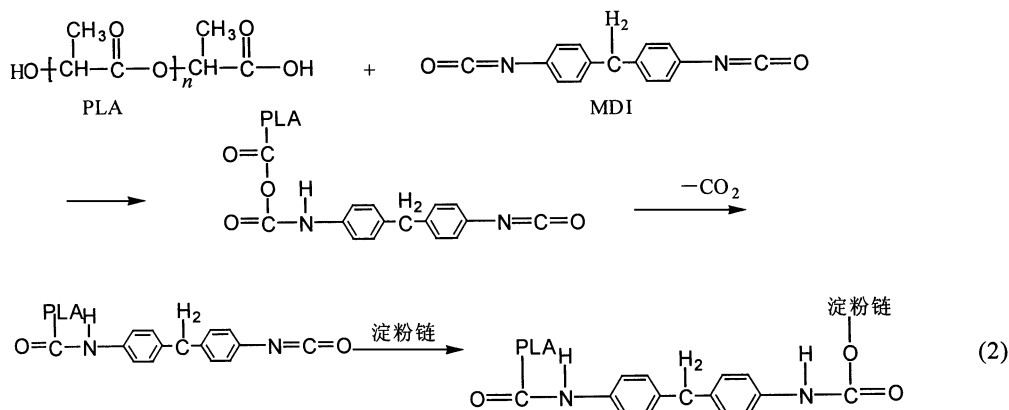
3.1.2 与亲水性聚合物共混 由于聚乳酸的疏水性而影响其生物相容性及降解性能,通过与亲水性聚合物共混,而提高其亲水性,进而使其降解速度得以控制。淀粉是亲水性材料,将淀粉与 PLA 共混,可以改善 PLA 的亲水性,但当淀粉用量低于 20%(wt)时,由于淀粉包含在 PLA 内,与水接触少,很难从材料中扩散出来,因此对亲水性的改善不明显。当淀粉量超过 20%(wt)时,淀粉形成独立的相,吸水量明显上升,降解速度也比纯 PLA 明显加快^[5]。

淀粉与 PLA 之间的亲合性较差。共混时易出现相分离,使得共混材料的机械性能减弱,拉伸强度和断裂伸长率都下降。为了改善淀粉与 PLA 的亲合性,可在共混体系中加入增容剂,如甘油和低分子量 PEG^[4~7]。实验表明,由于 PEG 与淀粉及 PLA 都有很好的相容性,所以它的加入可以很好地改善 PLA 与淀粉之间的界面性能及共混材料的机械性能。

Ohya 等^[8]将马来酸酐与 PLA 反应,生成马来酸酐封端的 PLA,所得的共聚物与淀粉共混,用 SEM 测其界面性能,发现当淀粉与马来酸酐化 PLA 的比例为 3:7 时,界面性能有了明显的改善。Park 等^[9]通过将淀粉凝胶化而改进其与 PLLA 的相容性,并对该共混体系的热性能进行了研究。凝胶化作用破坏了淀粉颗粒之间的氢键,降低了淀粉的结晶度,改善了淀粉与脂肪族聚酯之间的亲合性。

Hans 将二苯亚甲基二异氰酸酯(MDI)引入了淀粉与 PLLA 的共混体系中,利用 MDI 与 PLLA 和淀粉的反应,生成低分子量 PLLA 与淀粉的二嵌段共聚物以改善淀粉与 PLA 之间的界面性能。反应机理如式(1)、(2)所示。虽然 MDI 的加入方式不同,所得共混体系的机械性能不同,但其相容性都得到明显的改善,亲水性比 PLA 明显提高,水解速率加快。

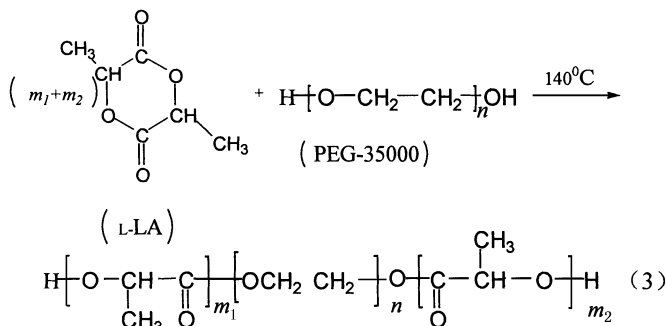




3.2 通过共聚改进 PLA 的降解性能

3.2.1 主链引入亲水链段 聚乙二醇(PEG)作为生物材料,具有良好的亲水性。人们通过各种手段将 PEG 引入聚乳酸的分子链中,而使后者的亲水性得以改进,从而调节其降解速度。

李又欣等人采用两羟端基的 PEG 与异丙醇铝反应制成大分子引发剂,用这种大分子引发剂引发丙交酯开环聚合,得到了三嵌段共聚物 ABA, A 为 PLLA, B 为 PEG。Kricheldorf^[10] 等用辛酸亚锡代替异丙醇铝作引发剂,同样制得了 ABA 三嵌段共聚物。这种方法虽好,但在共聚物中留下了引发剂残余物,为了获得纯净的生物医用材料, Mario 等^[11] 用双羟端基的 PEG 直接引发 LA 进行开环聚合。该反应的关键是一定要获得高纯度的 PEG 和 LA,不足之处是聚合时间太长。聚合过程如式(3)所示:



Vent 等^[12] 用 Zn 或 CaH₂ 作催化剂合成了一系列的 PLA-PEG-PLA 三嵌段共聚物。锌是生物友好材料,痕量的锌及钙离子是无毒的,残余的锌粒子可通过过滤很容易除去。因此避免了除去锌的麻烦。实验证明所获得的共聚物亲水性明显得到改善。根据共聚物中 PEG 段长度的不同,亲水性不同,PEG 段越长,亲水性越好,降解速度也就越快。当 PEG 量超过 55%(mol)时,由于 PEG 的亲水性,该共聚物可迅速在水中溶胀,因此水解是发生在整个材料内部,明显的提高了材料的降解速度^[13]。但当 PEG 段太长时自身结晶,因此要控制 PEG 的比例。

王身国等^[14] 将 PCL 引入 PLA-PEG 的嵌段共聚物中,合成了 PCL-PEG-PLA 三元共聚物。由于 PCL、PLA、PEG 三者降解速度快慢不一,通过调节三嵌段的比例,而使其降解速度得以控制。

Charles 等^[15] 将聚乙烯醇(PVA)与聚乳酸共聚,首先用羟乙基丙烯酸甲酯引发丙交酯聚合,然后所得的聚合物与琥珀酸酐反应,生成端基为羧基的大分子,再把这个端基为羧基的大分子接枝到 PVA(聚乙烯醇)的侧羟基上,得到了 PVA 与聚乳酸的的共聚物。通过控制支链上聚乳酸分子链的长短、接枝率的高低,都可控制共聚物的降解速率。

3.2.2 结晶度的改善 材料结构对 PLA 的降解速度有很大影响,因为降解总是从无定形区开始的,而结晶区降解很慢^[16]。因此可以通过将丙交酯与其他单体共聚而调节分子链的规整性改变其结晶度,从而控制材料的降解速度。

Pennings 等^[17] 分别将 *D*-LA(*D*-乳酸),乙交酯,ε-己内酯(ε-CL)及三甲基碳酸酯(TMC)与 *L*-LA(*L*-乳酸)共聚。由于各种单体的反应活性不同,所制得的共聚物结构也有所不同。结果如表 2 所示。

表 2 不同的共聚单体对共聚物性能的影响

共聚单体	共聚物结构	<i>T</i> _g	结晶性能	降解速率
<i>D</i> -LA	无规共聚物	~60℃	差	>PLLA
ε-CL	嵌段共聚物		强	<PDLA
TMC	嵌段共聚物	~27℃	差	>PLLA
GA(乙交酯)	嵌段共聚物	<37℃	较强	>PLLA

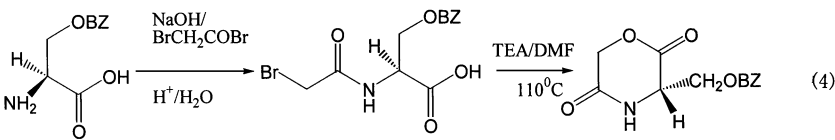
注:PDLA 是指 *D*-乳酸和 *L*-乳酸的无规共聚物。

TMC 的反应活性比 *L*-LA 低,但比 ε-CL 高。将 TMC 与 LLA 共聚,随组分比例的不同,所得共聚物降解性能有很大差别。80:20/LLA:TMC,60:40/LLA:TMC 两种系列的共聚物,由于 TMC 对共聚物的 *T*_g 改变很少,且其亲水性更差,因此降解速度低于 PDLA。但 40:60/LLA:TMC 的共聚物,*T*_g 明显降低,约为 27℃,低于一般水解温度 37℃,其降解速度明显加快^[18]。

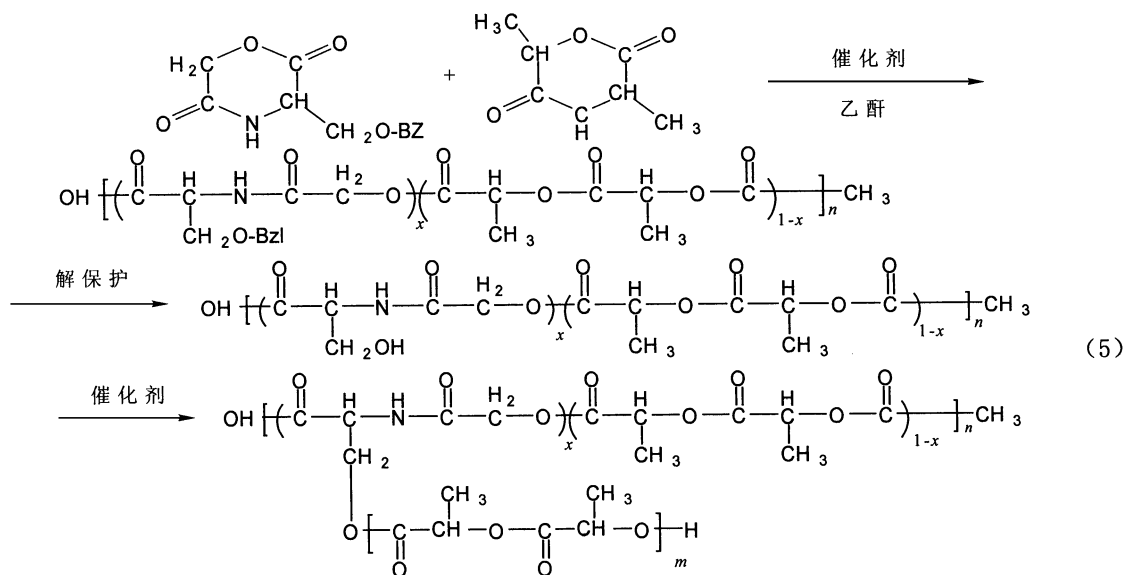
乙交酯(GA)^[19] 的反应活性比 *L*-LA 高,与 *L*-LA 共聚仍然能形成一定长度的 PLLA 链段,导致 PLLA 结晶相生成。但结晶度明显低于均聚物 PLLA。随 GA 用量的增多,*T*_g 和 *T*_m 都降低。用 53.7mol% 的 GA 与 *L*-LA 共聚,所合成的共聚物 *T*_g 低于 37℃,且表现出无定形的特征。降解主要通过酯键的水解断裂进行。质量的下降与分子量的降低不是同步的,而是落后于分子量的降低,这说明水解是从材料的内部开始的。由于 PLGA 的亲水性,水扩散到材料的无定形区,PGA 的酯键迅速断裂,使得无定形区与晶区脱离产生晶体缺陷,水则更易溶胀到材料中,加速了水解的进行。但晶区的降解很慢,并且 10mol% 的乙交酯单元并入到 PLLA 的晶格中,使得在水中浸泡长时间后,材料中仍有 10mol% 乙交酯单元存在^[20]。

Helminen 等^[21] 合成了以三乙氧基硅烷为端基的聚乳酸,再利用乙氧基硅烷进行交联,得到了线型和星型的交联的聚乳酸,通过控制交联点密度的大小、聚乳酸分子链的大小,可控制降解速率的高低。

Tasaka 等^[22] 用辛酸亚锡作催化剂,合成了梳状的 PLA。在该共聚物的主链中引入了亲水性单元乙二醇酸,在侧链上引入了端基为羟基的 PLLA 短支链,降低了结晶度,大大提高了降解速度。首先合成羟基保护的环状吗啡啉-2,5-二酮衍生物(式 4)。



用合成的环状衍生物与丙交酯在辛酸亚锡的作用下共聚合得到线型 Poly[Glc-ser(OBZ)-LA], 解保护后再利用分子链上的羟基与丙交酯进行接枝共聚获得梳状共聚物,反应方程式如(5)所示。



多糖类化合物如支链淀粉和直链淀粉是一类可生物降解的天然高分子产物,可以在酶的催化下完全降解。将 PLA 与多糖接枝共聚,可以在 PLA 链上引入亲水性多糖单元,在提高其亲水性的同时,可以降低其结晶度,因此所获得的共聚物的降解速度比 PLA 明显加快,并且随共聚物中多糖单元的增多,降解速度增加^[23],如图 3 所示。

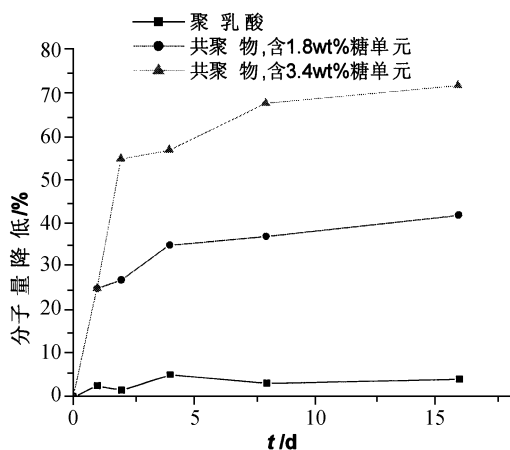


图 3 聚乳酸及共聚物的降解行为

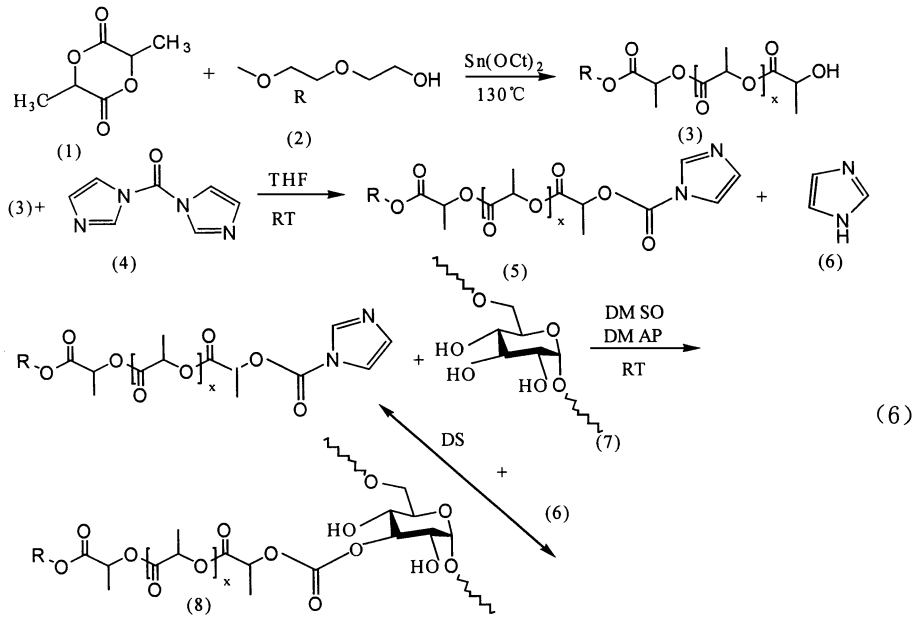
水性,且降低了 PLA 的结晶性能,因此降解速度明显提高,并且该两亲性聚合物可用来作疏水性药物的释放载体。Jong 等^[27,28]也合成了 PLA 与葡聚糖的接枝共聚物。合成路线如式(6)所示。

3.2.3 侧链引入亲水基团 Li 等^[29]的研究表明,端基或侧基上极性基团的存在可以加速聚酯类聚合物水解的进行,且极性基团数目越多,水解越快。Lee 等^[30]合成了一系列不同端基的线型和星型 PLA,发现端羧基的 PLA 比端氯基和端氨基的 PLA 降解速率快。

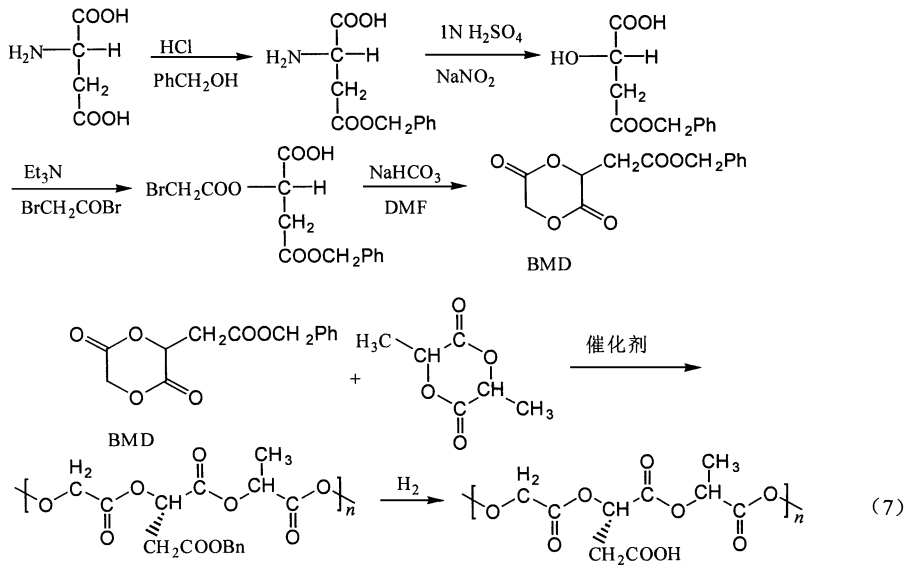
Yano 等^[31]以天冬氨酸为原料,合成了 α -苹果酸衍生物和乙醇酸的交酯(BMD),再用 BMD 与 LLA 开环聚合。由于 BMD 的开环聚合机理与 LLA 相似, α -苹果酸衍生物链节无规地分布在 PLLA 的链节中。由于引入了亲水单元和侧羧基的催化作用,所得共聚物的降解速度明显优于 PLLA。合

Ohya 等^[24,25]首先用 TMS(三甲基氯硅烷)与淀粉反应,然后在叔丁醇钾的作用下,多糖链上残存的羟基转化为醇钾,进而引发丙交酯接枝共聚。由于用 TMS 保护了大部分的羟基,不仅增加了多糖的溶解性,而且可以很好的控制接枝点,提高接枝率和 PLA 链段的长度。

Kataota 等^[26]分别合成了 PLA 与呋喃葡萄糖和吡喃半乳糖的接枝共聚物。合成方法是用萘钾与羟基被异丙叉保护的多糖反应生成醇钾,用阴离子引发环氧乙烷开环聚合,将 PEO 接枝到多糖羟基上,然后再引发 LLA 开环聚合。用 80%三氯乙酸脱保护除去异丙叉得到 PLA 与多糖的接枝共聚物。所获得的共聚物由于引入了亲水性多糖单元和 PEO 链段,改善了 PLA 的亲



成路线如式(7)所示。



Hrkach 等^[32]用接枝的办法合成了 PLA 与天冬氨酸的共聚物。首先他们用嵌段共聚的办法合成了 PLLA 与赖氨酸的嵌段共聚物,在 PLA 链上引入了氨基,如式(8)、(9)所示。

再用苄基保护羧基的天冬氨酸环酐与 Poly[lactic acid-co-lysine]开环聚合接枝到氨基上,脱去苄基后即得到 PLA 与天冬氨酸的接枝共聚物,如式(10)所示。由于引入了侧羧基,使得降解速度大大加快。

4 展望

聚乳酸作为生物医用材料的重要地位是不可替代的,但是还有许多问题尚待解决。(1)新的共

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

聚单体的合成,使其与乳酸或丙交酯共聚而合成出性能更优异的材料。(2)降低乳酸及丙交酯的成本,作为生物降解的高分子材料,聚乳酸一旦工业化,它在生物医用材料及降解塑料方面的应用前景是难以估量的。(3)催化剂及聚合机理的研究。研制无毒、高效、反应条件温和、聚合物分子量及分布可控的催化剂仍将是今后研究的重点。(4)材料加工工艺的优化。聚乳酸作为生物医用材料在加工过程中很容易发生降解,分子量下降,强度损失严重,使其应用受到限制。

总之,聚乳酸及其共聚物是极有前途的生物可降解高分子材料,随着人们研究的深入,必将发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] Li Y, Kissel T. *Polymer*, 1998, 39, 4421~4427.
- [2] Wang Y, Dong N. *Biomaterials*, 1999, 20, 1057~1062.
- [3] Labrecque L V, Kumar R A, Dave V, Gross R A, McCarthy S P. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66, 1507~1513.
- [4] Martin O, Averous L. *Polymer*, 2001, 42, 6209~6219.
- [5] Tianyi Ke, Xiuzhi Sun. *Cereal Chem*, 2000, 77(6), 761~768.
- [6] Taghavan D, Emekalam A. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 72, 509~517.
- [7] Jacobsen S, Frife H G. *Polym Eng Sci*, 1996, 36(22), 2799~2804.
- [8] Ouchi T, Miyazaki H, Tasaka F, Hamada A, Ohya T. *Polym Prepr*, 2000, 41(2), 1637~1638.
- [9] Jun Wuk Park, Seung Soonim. *Polym Eng Sci*, 2000, 40(12), 539~2550.
- [10] Kricheldorf H R, Meier-Haack J. *Makromol Chem*, 1993, 194, 715.
- [11] Piero Cerrai, Mario Tricoli. *Makromol Chem. Rapid Commun*, 1993, 14(9), 529~538.
- [12] Li S M, Rashkov I, Espartero J L, Manolova N, Vert M. *Macromolecules*, 1996, 29, 57~62.
- [13] Amarpreet S S, Chandrashekar P P, Jeffrey A H. *Macromolecules* 1993, 26, 518~587.
- [14] 陈红丽, 贝建中, 王身国. *高分子学报*, 2000, 5, 626~630.
- [15] Charles R N, Scott M H, Kriisti S A. *Biomaterials*, 2002, 23, 3617~3626.
- [16] Roboson F S, Stephen C, Warren C J, Allison C J, Puckett A D. *Polymer*, 1997, 38(26), 6295~6301.
- [17] Grijpma D W, Pennings A J. *Polym Bull*, 1991, 25, 335.
- [18] George J, Sakae T A, Mikio M. *J Polym Sci A; Polym Chem*, 1997, 35, 1901~1907.
- [19] Piotr D, Janusz K, Henryk J, Maciej B. *Polymer*, 2002, 43, 2595~2601.
- [20] Grijpma D W, Nijenhuis A J, Pennings A J. *Polymer*, 1990, 31, 2201~2206.
- [21] Helminen A, Korhonen H, Seppala J V. *Polymer*, 2001, 42, 3345~3353.
- [22] Fumitaka T, Hidetake M, Ohya Y, Tatsuro O. *Macromolecules*, 1999, 32, 6386~6389.
- [23] Ito K, Nishimura M, Sashio, et al. *J Polym Sci; Polym Chem*, 1994, 32, 1793~1796.
- [24] Ohya Y, Shotaro M, Tatsuro O. *Macromolecules*, 1998, 31, 462~4665.
- [25] Ohya Y, Shotaro M, Tatsuro O. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199, 2017~2022.
- [26] Kenji Y, Teruo N, Yukio N, Masao K, Kazunori K. *Macromolecules*, 1999, 32, 8024~8032.
- [27] Jong S J, Smedt S C D, Wahls M W C, Demeester J, Kettenes-Van J J den Bosch, Hennink W E. *Macromolecules*, 2000, 33, 3680~3686.
- [28] Katogi S, Yusa M. *J Polym Sci; Polym Chem*, 2002, 40, 4045~4053.
- [29] Li Y N, Kissel J. *Polymer*, 1997, 38, 6197.
- [30] Lee S H, Kim S H, Han Y K, Kim Y H. *J Polym Sci; Part A; Polym Chem*, 2001, 39, 973~985.
- [31] Kazuhiro T, Yano S, Kazuhisa H, Norihiko M, Okahata Y. *Macromolecules*, 1988, 21, 3338~3340.
- [32] Jennifer E, Kristi A, Langer R, Jeffrey S H. *Macromolecules*, 1997, 30, 2182~2184.

Poly(lactic acid)s with a Controlled Degradability

YAO Fang-lian, LIU Chang, MENG Ji-hong, BAI Yun, YAO Kang-de

(*Department of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract: As a biomaterials, the biodegradable property of poly (lactic acid) is the most important. According to the different degradable properties, the use is different. In this paper, the recent studies on the controlled degradability of PLA are reviewed from blending and copolymerization, and the future work in this field is also evaluated.

Key words: Poly(lactic acid); Biodegradability

(上接第 33 页)

- [23] ten Brinke G, Karasz F E, MacKnight W J. *Macromolecules*, 1983, 16, 1827.
- [24] Gehlises M D, Rosedale J H, Bates F S, et al. *Phys Rev Lett*, 1992, 68, 2452.
- [25] Milner S T, Fredrickson G H. *Macromolecules*, 1995, 28, 7953.
- [26] Milner S T, Fredrickson G H. *Polym Mater Sci Eng*, 1995, 75, 80.
- [27] Russell T P, Hjelm R P Jr, Seeger P A. *Macromolecules*, 1990, 23, 890.
- [28] Dai K H, Kramer E J. *Polymer*, 1994, 35, 157.
- [29] Benkoski J J, Fredrickson G H, Kramer E J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2001, 39, 2363.
- [30] Char K, Brown H R, Deline V R. *Macromolecules*, 1993, 26, 4164.
- [31] Smith G D, Russell T P, Kulasekere R, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 4120.
- [32] Kulasekere R, Kaiser H, Ankner J F, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 5493.
- [33] Dadmun M. *Macromolecules*, 1996, 29, 3868.
- [34] Ma D, Zhang G, He Y, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1999, 37, 2960.
- [35] Zhang G Y, Ma J W, Cui B X, et al. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202, 604.
- [36] Paul D R, Barlow J W. *Polymer*, 1984, 25, 487.
- [37] Cowie J M G, Lath D. *Makromol Chem Makromol Suppl*, 1988, 16, 103.
- [38] Cowie J M G, Li G X, Ferguson R, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1992, 30, 1351.
- [39] 李光宪. 高分子材料科学与工程, 1994, (5), 1.
- [40] Woo E M, Barlow J W, Paul D R. *Polymer*, 1985, 26, 763.
- [41] Ellis T S. *Polym Eng Sci*, 1990, 30, 17.
- [42] 谢邦互, 李光宪. 高分子学报, 1998, (1), 8.

Compatibilizing Effect of Copolymers in Polymer Blends II. Grafted and Random Copolymers

ZHANG Guo-ying, WANG Wei-zhi, WU Qiang

(*University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

Abstract: Copolymers can be used as effective compatibilizers in immiscible polymer blends. This review deals with the compatibilizing behaviors and compatibilizing mechanism of grafted and random copolymers.

Key words: Polymer Blends; Compatibilization; Grafted Copolymers; Random Copolymers