

# 聚 L-乳酸/聚(天冬氨酸-co-乳酸)共混物的制备及其相容性研究

姚军燕\*\* 杨青芳 舒晓军 张爱军 杜江华

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

**摘 要** 采用氯仿/乙醇共沸溶液浇铸法制备了混合均匀的聚 L-乳酸/聚(天冬氨酸-co-乳酸)共混物(PLLA/PAL)体系.研究了 PLLA/PAL 共混体系的热性能、结晶行为、形态结构和力学性能,评价了 PLLA 和 PAL 之间的相容性.结果表明,PAL 对 PLLA 的结晶行为和热性能产生了较大的影响,共混物的结晶度较低,共混体系中部分 PAL 会进入 PLLA 球晶的片晶而导致 PLLA 球晶结构不完善,熔点降低. PAL 的含量小于 20% 的 PLLA/PAL 共混物的拉伸强度和断裂延伸率均高于纯 PLLA. PLLA 和 PAL 分子链相互缠绕,产生的氢键使分子链间存在较强的相互作用,具有较好的相容性.

**关键词** 聚 L-乳酸, 聚(天冬氨酸-co-乳酸), 共混, 相容性, 结晶行为

聚合物结晶颗粒尺寸、结晶度、结晶速度、结晶温度对其性能有显著影响.聚 L-乳酸(PLLA)因其较高的结晶度,冲击韧性较差,降解周期较长.共混改性可通过组成聚合物之间的互补性和协同效应来改善材料的性质<sup>[1]</sup>,采用 PLLA 与其它聚合物共混等方法可实现形态结构和性能的改变,特别是与无定形态聚合物共混,如果两者具有一定的相容性,则可较显著地改善其性能.据文献报道,目前 PLLA 的共混改性聚合物大多是结晶型聚合物,如聚乙醇酸<sup>[2]</sup>,聚( $\beta$ -羟基丁酸酯)<sup>[3]</sup>,聚( $\epsilon$ -己内酯)<sup>[4]</sup>,聚乙二醇<sup>[5]</sup>,热塑性淀粉<sup>[6]</sup>,聚乙烯<sup>[7]</sup>等.因大多无定形态聚合物与 PLLA 的相容性较差,所以关于 PLLA 与无定形态聚合物共混的研究较少.目前有关的研究包括聚(D,L-乳酸)(PDLLA)<sup>[8]</sup>和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)<sup>[9]</sup>与 PLLA 的共混,但 PDLLA 与 PLLA 相容性较差<sup>[10]</sup>,PLLA 与 PMMA 共混无益于降解速率的提高.

实验制备的聚(天冬氨酸-co-乳酸)(PAL)是无定形态的无规共聚物,分子链中包括亲脂性的消旋聚乳酸链段和具有亲水性、反应功能性的聚天冬氨酸链段,具有亲水亲脂的两亲性、优异的生物相容性和生物降解性.氨基酸链段的存在可以提高聚乳酸的细胞相容性<sup>[11]</sup>.但所制备的 PAL 相对分子质量较小,力学性能较差.如果将 PAL 和高相对分子质量的 PLLA 制备为共混物,两者的性能可互补长短.通过改变共混组分比例有望获得具有不同结晶度、亲水性、反应功能性、力学

性能和降解性能的共混物.本文制备了不同组分配比的 PLLA/PAL 共混物,通过测定其热性能、结晶行为、形态结构和力学性能,评价了 PAL 和 PLLA 之间的相容性.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

PLLA,以辛酸亚锡为催化剂,由 L-丙交酯开环聚合而成, $M_w = 1.32 \times 10^5$ , $M_w/M_n = 1.49$ , $T_g = 59.0^\circ\text{C}$ , $T_m = 176.2^\circ\text{C}$ , $Cr_{PLLA} = 53.0\%$ ;PAL,按文献<sup>[12]</sup>以丙交酯和天冬氨酸直接加热缩合为聚(琥珀酰亚胺-co-乳酸),丙交酯和天冬氨酸投料摩尔比为 5:1,将合成的聚(琥珀酰亚胺-co-乳酸)在碱溶液中发生水解反应而制得,分子链由聚乳酸链段和聚天冬氨酸链段组成, $M_w = 2.9 \times 10^4$ , $M_w/M_n = 1.52$ , $T_g = 69.0^\circ\text{C}$ ,Elementar Analysensysteme GmbH 元素分析法测定其氮元素含量为 1.94 wt%.氯仿和乙醇为分析纯试剂.

### 1.2 PLLA/PAL 共混物的制备

采用共沸溶剂浇铸法制备 PLLA/PAL 共混物薄片.将 PLLA 和 PAL 以 100/0,95/5,90/80,80/20,60/40,40/60,20/80,5/95,0/100 的比例(W/W)配料,以 6.67 g/mL 的浓度分别溶于氯仿/甲醇(93/7,V/V)的共沸溶剂,常温超声波搅拌 20 min 后,密封静置 12 h.将溶液浇铸在平底培养皿中,迅速置于保持一定温度的恒温烘箱中使溶剂共沸蒸

发,经真空箱(压力 < 400 Pa,常温)干燥至恒重.采用 Elementar Analysen Systeme GmbH 元素分析法检验两种共混组分是否达到宏观均匀混合.

### 1.3 热分析

利用 USA TA MDSC 2910 差示扫描量热仪(DSC)测定共混物的热性能(玻璃化温度  $T_g$ ,熔点  $T_m$ ,熔融热  $\Delta H_f$ ),结晶度  $Cr$ .取样品 8 mg 左右,氮气保护,首先以 20 K/min 的升温速率由 0℃ 升至 210℃,保温 2 min 后消除热历史后,以 10 K/min 的降温速率降至 0℃,获得共混物的降温 DSC 曲线.在 0℃ 保持 2 min 后,以 10 K/min 的升温速率升至 210℃,得到共混物的升温 DSC 曲线.由降温 DSC 曲线判断共混物的晶体出现温度.根据升温 DSC 曲线的熔融热  $\Delta H_f$  计算 PLLA 及其共混物的结晶度,见式(1),并根据式(2)计算共混物中 PLLA 的结晶度.

$$Cr_{blend} = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \times 100\% \quad (1)$$

其中  $\Delta H_f^0$  是完全结晶的 PLLA 的熔融热, - 93.7 J/g.

$$Cr_{PLLA} = Cr_{blend} / W_{PLLA} \quad (2)$$

由升温 DSC 曲线读取 PLLA/PAL 共混物的  $T_g$ ,  $T_g$  的理论计算值根据 Fox 方程计算,见式(3).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{U_{PLLA}}{T_{g,PLLA}} + \frac{W_{PAL}}{T_{g,PAL}} \quad (3)$$

### 1.4 偏光显微镜观察共混体系的结晶形态

将载玻片、盖玻片清洗干净,把少许共混物放在载玻片上,并盖上盖玻片,置于 Nikon E400 偏光显微镜热台中,以 10 K/min 的速度升温至 210℃,恒温 5 min 以消除样品的热历史,用专用砝码轻压试样至薄并排去气泡,氮气保护,以 1 K/min 的速度缓慢降温,观察球晶的形态.

### 1.5 拉伸性能及断面形貌的测定

将 PLLA 以及共沸溶剂浇铸法制备的 PLLA/PAL 共混物在压制机上热压成膜片(约 1 mm 厚),热压温度为 190℃.冷却后裁剪成长方形非标准试样(宽约 6.2 mm,长约 60 mm),每组 5 个.在 CMT3502 型电子拉力试验机上测定拉伸强度和断裂伸长率,取平均值.拉伸速率为 5 mm/min.采用 S-570 扫描电子显微镜(SEM)观察 PLLA/PAL 共混物热压膜片拉伸断裂面的形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 共混物的制备工艺

采用溶液浇铸成膜法制备共混物的关键因素是溶剂的选择,溶剂的性质、溶液浓度以及溶剂的蒸发过程都可能影响最终共混物的相态. PAL 溶于氯仿和乙醇, PLLA 易溶于氯仿,不溶于乙醇.如果单纯选用氯仿作溶剂,因 PAL 在氯仿中的溶解度较低,在溶剂蒸发时首先析出而发生宏观的相分离.所以采用氯仿和乙醇的混合溶剂使 PLLA 和 PAL 具有相近的溶解度.但混合溶剂在挥发时因蒸发速度不同也会造成共混组分析出速度不同.常温下,氯仿的蒸发速度较快,共混物中的 PLLA 首先析出,不能得到均匀的共混物.

93/7(V/V)的氯仿/乙醇是二元共沸混合物,恒沸点为 59.4℃.将一定配比的 PLLA/PAL 共混物充分溶于氯仿/乙醇共沸物形成浓度为 6.67 g/mL 的溶液后,在恒沸点附近的温度下实现混合溶剂同步挥发.根据拉乌尔定律,溶液的蒸汽压低于纯溶剂,所以沸点会升高,由此估算了不同配比的 PLLA/PAL 共混物溶于氯仿/乙醇共沸物形成的溶液的沸点,约为 59.5 ~ 59.7℃,考虑到恒温干燥箱的控温精度和传热速度等因素,确定在 60℃ 下采用溶液浇铸法制备共混物膜片.所制备的共混物膜片颜色均匀.通过元素分析法测定了随机选取试样的 N 元素含量,与理论值对比后,误差小于 2.6%,由此证明所制备的共混物达到了宏观均匀混合.

### 2.2 PLLA/PAL 共混物的热性能

共混物的升温 DSC 曲线见图 1,由此获得共混物的  $T_g$ ,  $T_m$ , 熔融结晶峰温  $T_c$ , 熔融热, 结晶度  $Cr$  以及根据 Fox 方程计算的  $T_g$  理论值列于表 1.

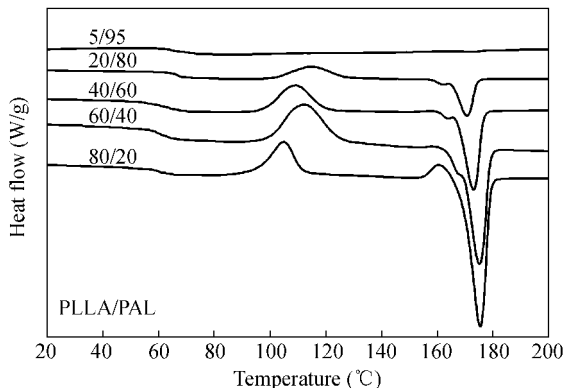


Fig. 1 Heating DSC curves of PLLA/PAL blends

Table 1 Tested and calculated  $T_g$ ,  $T_m$  and crystallinities of PLLA/PAL blends

| PLLA/PAL blends composition<br>(W/W) | $T_g$ (°C) |            | $T_m$ (°C) | $\Delta H_f$ (J·g <sup>-1</sup> ) | $Cr_{blend}$ (%) | $Cr_{PLLA}$ (%) |
|--------------------------------------|------------|------------|------------|-----------------------------------|------------------|-----------------|
|                                      | Tested     | Calculated |            |                                   |                  |                 |
| 80/20                                | 60.8       | 61.0       | 175.4      | 45.5                              | 48.6             | 60.7            |
| 60/40                                | 62.6       | 63.0       | 175.2      | 35.38                             | 37.8             | 62.9            |
| 40/60                                | 64.5       | 65.0       | 173.1      | 18.3                              | 19.6             | 48.9            |
| 20/80                                | 66.7       | 67.0       | 170.8      | 9.7                               | 10.3             | 51.6            |
| 5/95                                 | 68.2       | 68.5       | —          | 0                                 | 0                | 0               |

由图 1 和表 1 可知, PLLA/PAL 共混体系具有单一的玻璃化转变温度, 其测试值与理论计算值较为接近, 这说明 PLLA 和 PAL 在整个共混组成范围内有均一的非晶相, PLLA 的非晶区与 PAL 具有较好的相容性.

共混体系的熔点随 PAL 含量的升高而降低, 表明加入 PAL 导致 PLLA 结晶不完整性的增加. 当 PAL 的含量不低于 95 wt% 时, 共混物没有明显的熔点和熔融热, 此时较大用量的无定形态 PAL 阻止了 PLLA 的结晶, 从而形成完全无定形的共混体系. 在热力学上, 共混体系中可结晶组分的熔点下降被认为是体系相容性的表现<sup>[13]</sup>. 假设聚合物每摩尔重复单元的熔化焓和熔化熵不随温度变化, 根据 Nishi-Wang 方程, 双组分高聚物熔体的热力学性质用式(4)来描述<sup>[14]</sup>.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u} V_{1u}} \chi_{12} \Phi_1^2 \tag{4}$$

式中,  $V_{1u}$  和  $V_{2u}$  表示两组分重复单元的摩尔体积;  $\Delta H_{2u}$  为每摩尔重复单元的熔融热焓;  $\chi_{12}$  为聚合物-聚合物相互作用参数;  $\Phi_1$  为体积分数;  $T_m$  为共混体系的平衡熔点(°C);  $T_m^0$  为纯聚合物的平衡熔点(°C).

忽略熵的影响, 将聚合物对的相互作用能密度  $B = \frac{RT}{V_{1u}} \chi_{12}$  代入式(4), 可知  $(1/T_m - 1/T_m^0)/\Phi_1$  和  $\Phi_1/T_m$  之间存在线性关系, 斜率为  $-\frac{BV_{2u}}{\Delta H_{2u}}$ . 斜率为负数时, 共混体系的  $B$  或  $\chi_{12}$  为负数, 在熔融态是热力学稳定的相容体系, 从而引起熔点降低. 以 PLLA/PAL 共混物的  $\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0}\right)/\Phi_1$  对  $\Phi_1/T_m$  作图, 虽然两者之间不是严格的线性关系, 但曲线的斜率总是负数, 其线性拟合斜率为  $-3.48$ . 这表明 PLLA/PAL 共混体系的  $B$  或  $\chi_{12}$  与组成相关, 共混物在熔融态是热力学稳定的体系.

聚合物的熔点与片晶的尺寸和结晶完整性有

关. 在 PLLA/PAL 共混体系中, PAL 的加入影响到 PLLA 的结晶, 导致 PLLA 形成的晶片不完善, 这是造成 PLLA 熔点下降的形态方面的原因.

对于完全不相容的共混体系, 结晶组分的结晶度不受共混组分的影响<sup>[15]</sup>. PLLA/PAL 共混体系中 PLLA 的结晶度  $Cr_{PLLA}$  随组分不同而变化, PAL 的存在对 PLLA 的结晶行为主要有两个方面影响. 首先, PAL 作为稀释剂为 PLLA 的链段提供活动性的环境, 有利于 PLLA 分子链的规整排列和结晶度的提高. 其次, PAL 含量较高时, PLLA 分子链因稀释而相邻距离增大, 不易成长为晶片和晶体, 导致 PLLA 的结晶度减小. 共混物中 PLLA 的结晶度是上述两方面共同作用的结果. 共混物中无定形的 PAL 影响了 PLLA 的结晶行为, 这表明 PLLA 和 PAL 具有较好的相容性. 共混体系中 PLLA 球晶结构的不完善、结晶度下降、熔点下降均会改变其力学性能和降解速率.

2.3 共混体系的结晶行为和球晶形态

PLLA/PAL 共混物及 PLLA 结晶结束后的偏光显微照片(POM)见图 2. 在图 2(a), (b), (c), (d)中, 熔体冷却生成的球晶在生长过程中相互碰撞而引起截顶, 成为不规则的多面体.

2.3.1 共混物的形态结构 结晶/非晶聚合物共混中组分比例对体系形态有明显影响. 由图 2 可知, 加入 PAL 后, PLLA 的球晶尺寸和排列发生了变化. 纯 PLLA 的结晶形态以球晶为主, 球晶形态较完整, 除 Maltase 十字消光外, 其余部分因折射而产生的光亮分布较为均匀; PLLA 的球晶截顶后的边界是直线, 边界线垂直于相邻球晶的中心连线, 说明 PLLA 球晶是以均相成核方式生长而成(图 2a). 混入 PAL 的 PLLA 球晶在截顶后的边界变为双曲线, 这表明 PAL 的存在使 PLLA 球晶的生长方式改变为非均相成核. 当共混物中 PAL 含量低于 40% 时, PLLA 球晶呈现出基本完整的圆形和 Maltase 十字消光图像, 球晶几乎充满整个共混体系, 非晶态的 PAL 以粒子形式分散在 PLLA

球晶中(图 2b,2c);随着 PAL 含量的增加,PLLA 球晶只保留了圆形球晶的轮廓,球晶内部的暗场面积随之变大,无定形区成为连续相(图 2d,2e).当共混物中无定形态 PAL 的含量达到 95% 时,PLLA 未能结晶,形成非晶/非晶共混体系(图 2f).

POM 与 DSC 测试所得结果基本一致.由偏光显微照片可知,PLLA/PAL 共混物中 PAL 进入了 PLLA 的球晶片晶之间,使 PLLA 的结晶形态受到了影响,这表明 PAL 和 PLLA 具有一定的相容性.

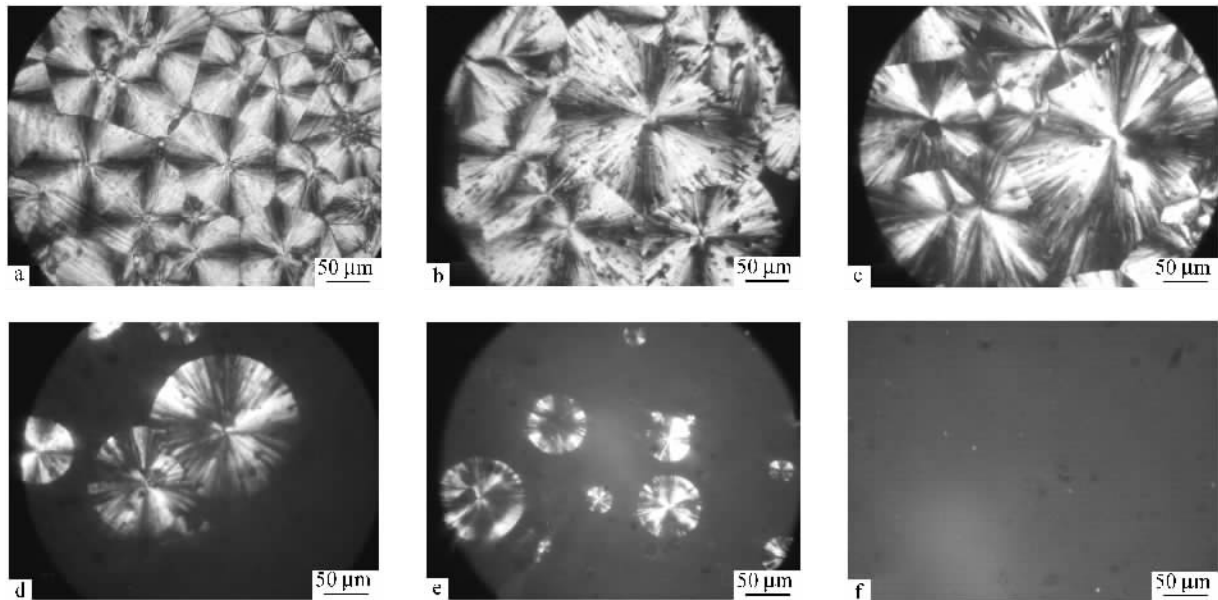


Fig. 2 Polarizing optical micrographs (POM) of PLLA and PLLA/PAL blends, crystallized cooling rate 1 K/min  
a) PLLA ; b) PLLA80/PAL20 ; c) PLLA60/PAL40 ; d) PLLA40/PAL60 ; e) PLLA20/PAL80 ; f) PLLA5/PAL95

PLLA/PAL 共混物的热性能和结晶性能表明 PLLA 和 PAL 具有一定的混溶性,两者具有良好的相容性.文献 [10] 研究了 PLLA 和无定形的 PDLLA 共混体系,结果显示 PLLA 和 PDLLA 的共混物易于发生相分离,两相界面明显,相容性较差.与 PDLLA 相比,无定形态的 PAL 与 PLLA 的相容性较好的可能原因是(1) PAL 分子链中的部分氨基可与 PLLA 中的羰基形成氢键,增强了分子间的相互作用力,而 PDLLA 与 PLLA 因分子间的强烈排斥作用导致两相发生相分离 ;(2) PAL 的相对分子质量较低,更易于分散在 PLLA 分子链的间隙中.

2.3.2 结晶温度 半结晶型聚合物的晶体出现温度  $T_c$  可以通过其降温 DSC 曲线来测定.图 3 是 PLLA/PAL 共混物的降温 DSC 曲线.由图 3 可知,PLLA/PAL80/20 的降温 DSC 曲线表现出了明显的结晶放热峰,具有明显的结晶区域(84 ~ 112℃),结晶温度为 103℃.随着共混体系中 PAL 含量的升高,PLLA/PAL 共混物熔体的结晶放热的温度范围逐渐宽广,没有出现明显的结晶放热区域,这表明 PLLA 中加入 PAL 时,在 PLLA 的熔融

状态下两种高分子链发生了缠结,在降温结晶过程中,这种缠结作用延缓了 PLLA 分子链进行集中有序地排列,即 PAL 延滞了 PLLA 的结晶速度.由 PLLA/PAL 共混物的升温 DSC 曲线表明当 PLLA 含量不低于 20% 时,共混物中的 PLLA 仍要进行结晶.PAL 减慢了 PLLA 熔体的结晶速度,使 PLLA 的球晶结构变得不完善,球晶逐步出现,不会产生集中、大量的结晶放热.

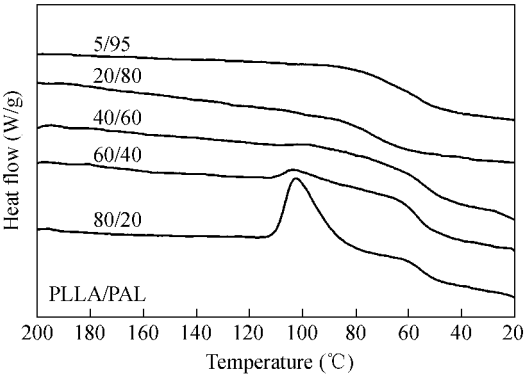


Fig. 3 Cooling DSC curves of PLLA/PAL blends

2.4 拉伸性能

PLLA 以及 PLLA/PAL 共混物的热压膜片的

拉伸力学性能结果见图 4。从图 4 可知,当 PLLA/PAL 共混物中 PAL 的含量小于 20% 时,共混物的拉伸强度和断裂延伸率均高于纯 PLLA;而其中 PLLA/PAL90/10 的拉伸性能最好。共混物的力学性能主要由长分子链的 PLLA 提供,其拉伸性能提高的原因主要是共混组分之间有较强的相互作用,相畴很小,相界面模糊,两相结合力较大,而且相对分子质量较低 PAL 分散在 PLLA 分子链间隙而使材料更加密实。另外,共混物的结晶度下降,也是韧性提高的原因之一。当 PAL 含量大于 20% 后,共混物的拉伸性能出现下降的趋势。这时,体系中长分子链 PLLA 的含量减小,平均分子量降低,力学性能随之迅速下降。

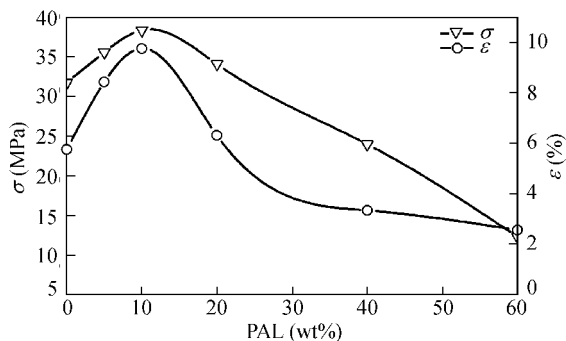


Fig. 4 Tensile properties of PLLA and PLLA/PAL blends

图 5 是 PLLA/PAL90/10 拉伸断面的 SEM 照片。PLLA 的拉伸断面形貌平整光滑,呈现出比较清晰的裂纹,是较为典型的脆性断裂<sup>[16]</sup>。而 PLLA/PAL90/10 断面微观结构均匀致密,断口呈现为层

状剥离,并非平齐的脆性断裂。层状剥离断口的表面积较大,可以吸收更多的能量,表现为较高的拉伸强度和一定的韧性。

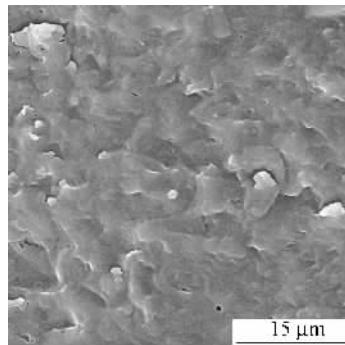


Fig. 5 Tensile fracture section of PLLA/PAL90/10

### 3 结论

采用氯仿/乙醇(93/7, V/V)共沸溶液浇铸法制备了宏观均匀混合的聚 L-乳酸/聚(天冬氨酸-co-乳酸)(PLLA/PAL)共混物体系。通过 DSC 和 POM 研究了 PLLA/PAL 共混体系的热性能、结晶行为和形态结构。PLLA/PAL 共混体系具有单一的玻璃化温度, PAL 的加入会降低 PLLA 的熔点,减慢 PLLA 熔体的结晶速度,使 PLLA 的球晶结构变得不完善。表明共混组分 PLLA 和 PAL 分子链间存在较强的相互作用,两者具有较好的相容性。与 PLLA 相比, PAL 的含量小于 20% 的共混物的拉伸性能较高,韧性较好。

### REFERENCES

- Wu Peixi (吴培熙), Zhang Liucheng (张留城). Improving Principles of Polymer Blending (聚合物共混改性). Beijing (北京): Chinese Light Industry Press (中国轻工业出版社), 1996. 7 ~ 33
- You Y, Youk J H, Lee S W, Min B M, Lee S J, Park W H. Mater Lett, 2006, 60 (6) : 757 ~ 760
- Park J W, Doi Y, Iwata T. Biomacromolecules, 2004, 5 (4) : 1557 ~ 1566
- Choi N S, Kim C H, Cho K Y, Park J K. J Appl Polym Sci, 2002, 86 (8) : 1892 ~ 1898
- Lai W C, Liao W B, Lin T T. Polymer, 2004, 45 (9) : 3073 ~ 3080
- Shuai X, He Y, Asakawa N. J Appl Polym Sci, 2001, 81 (3) : 762 ~ 772
- Omura M, Tsukegi T, Shirai Y, Nishida H, Endo T, Nishida H, Endo T. Ind Eng Chem Res, 2006, 45 (9) : 2949 ~ 2953
- Karst D, Yang Y. Polymer, 2006, 47 (13) : 4845 ~ 4850
- Tsuji H. Polymer, 2002, 43 (6) : 1789 ~ 1796
- Shirahase T, Komatsu Y, Tominaga Y, Asai S, Sumita M. Polymer, 2006, 47 (13) : 4839 ~ 4844
- Chen Da (陈达), Ji Jian (计剑), Shen Jiacong (沈家骢). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2004, (6) : 826 ~ 830
- Shioda H, Asou Y, Suetsugu A, Tanaka K. Macromol Biosci, 2003, 3 (1) : 34 ~ 43
- Rahman M H, Nsandi A K. Macromol Chem Phys, 2002, 203 (4) : 653 ~ 662
- Avramova N. Polymer, 1995, 36 : 801 ~ 808
- Zhang L, Xiong C, Deng X. Polymer, 1996, 37 (2) : 235 ~ 241

16 Chen Qingyu(陈清宇), Weng Jie(翁杰). New Chemical Materials(化工新型材料), 2007, 35(10): 80~81

## PREPARATION AND MISCIBILITY STUDIES OF POLY(L-LACTIC ACID)/POLY(ASPARTIC ACID-*co*-LACTIC ACID) BLENDS

YAO Junyan, YANG Qingfang, SHU Xiaojun, Zhang Aijun, DU Jianghua

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

**Abstract** Blends of PLLA and PAL were prepared by solution-cast method using co-boiling reagents including chloroform and ethanol (93/7, *V/V*), and the co-boiling temperature was about 60°C, which could avoid the phase splitting of PLLA and PAL caused by different evaporate speed of the two solvents or polymer asynchronous precipitation. Thus, PLLA/PAL blends were obtained with uniform dispersion. The thermal properties and morphologies of the blends were studied, and the miscibility of PLLA and PAL was evaluated by DSC and POM. Each PLLA/PAL blend has a single  $T_g$ , and each tested  $T_g$  is closed to the calculated one according to Fox theory. Thus, the blends have homogeneous amorphous phase, and PAL and amorphous region of PLLA are miscible. In the blends, PLLA's  $T_m$  was reduced by adding into PAL, and the melting blends were thermodynamically stable systems. Amorphous PAL showed obvious effect on the thermal properties and crystallization behaviours of PLLA in the blends, which indicated PLLA and PAL were compatible. PLLA in the blends exhibited faulty spherulites, lower melting points and lower crystallinity. The growth of PLLA spherulites was varied from homogeneous coring to heterogeneous coring in the presence of PAL. POM micrographs showed that PAL was among the lamellar crystals of PLLA spherulites, and changed the PLLA crystal shape to faulty spherulites. PAL had the retardance action on the crystallization speed of PLLA melt, and caused PLLA spherulites to become imperfect. Because of the chain entwisting and hydrogen bond forming, the interactions between PLLA and PAL chains are strong. Thus, PLLA and PAL are miscible and form the blends with miscible structures. When PAL content was less than 20%, the tensile strength and break elongation were higher than those of pure PLLA, and the blend of 10% PAL content showed the best tensile properties.

**Keywords** Poly(L-lactic acid), Poly(aspartic acid-*co*-lactic acid), Blends, Miscibility, Crystallization behavior