

γ 辐射左旋聚乳酸的力学稳定性

陈金周 于伟东 田青亮 何海霞 牛明军 李新法 王经武

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要 以左旋聚乳酸 (PLLA) 为研究对象, 分别采用多官能团单体三烯丙基异氰酸酯 (TAIC) 或三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 为敏化剂, 利用熔融共混方法制备了 PLLA/TAIC 和 PLLA/TMPTA 材料, 并用 ^{60}Co γ 射线源, 在较低剂量 ($D \leq 25 \text{ kGy}$) 范围内对所制备的材料进行 γ 辐射。研究了 γ 辐射剂量、敏化剂种类与用量对材料力学性能等的影响。结果表明, 在所考察的剂量范围内, PLLA 的粘均分子量 ($\bar{M}_\eta$) 随 γ 辐射剂量的增大而减小, 当 $D = 25 \text{ kGy}$ 时, 其 $\bar{M}_\eta$ 比辐射前降低了 47%。在 γ 射线作用下, TMPTA 和 TAIC 对难以发生交联反应的 PLLA 均具有较好的敏化作用, 相对于 TMPTA, TAIC 对 PLLA 的敏化作用较强。所设计的两种辐射敏化体系中, 虽然最多只加入 3 份多官能团单体, 但在较小剂量的 γ 射线辐射后, PLLA 的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均有明显的提高。

关键词 左旋聚乳酸 γ 辐射 敏化剂 粘均分子量 力学性能

左旋聚乳酸 (PLLA) 作为一种可生物降解的热塑性高分子材料, 越来越受到人们的重视。由于其既有通用塑料的实用性能又有生物可降解性, 所以近年来被产业界称为环保型食品包装材料和医疗用品家族的一颗明星^[1]。 γ 辐射常用于食品和医疗用品的灭菌^[2], 作为将要广泛用于食品包装、医疗用品的 PLLA, 在辐射灭菌时也受到高能 γ 射线的作用, 这将使 PLLA 同样发生电离辐射效应, 引起其结构与性能发生不同程度的变化, 从而影响其实用性能, 因此有必要研究这类新材料的电离辐射效应。一些学者^[3-5] 研究了高能射线下 PLLA 的降解行为, 一般认为其链断裂可发生在晶区和非晶区^[6]。但研究主要集中在辐射剂量较大的场合^[7] 和辐射接枝聚合^[8], 以及作为多孔支架材料的杀菌辐射^[9] 等方面, 有关如何改善 PLLA 辐射稳定性的研究则鲜见报道。任忠杰等^[10] 研究了在低电子束辐射下含有敏化剂三烯丙基异氰酸酯 (TAIC) 的 PLLA 体系的辐射稳定性, 得到在较高 TAIC 含量和高辐射剂量 (D) 下, PLLA 才有较高力学性能保持率的结论。Tran Minh Quynh 等^[11] 利用 TAIC 作为敏化剂制得 PLLA、右旋聚乳酸 (PDLA) 共存的聚乳酸 (PLA), 以改善 PLA 的热稳定性和力学性能。日本住友电工超效能高分子公司利用工业电子线发生装置对 PLLA 进行辐射交联, 开发了耐 100°C 高温的 PLLA 材料, 可以用于制造透明水杯、饭盒等硬质容器^[12]。笔者在较低剂量 (如食品、医疗用品常用辐射剂量小于 25 kGy) γ 射线作用下, 就如何改善 PLLA 的 γ 辐射稳定性进行探讨, 为 PLLA 及其用于食品、医药与工程材料的辐射加工与应用提供依据。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

PLLA: 自制;

三氯甲烷: 分析纯, 安徽宿州化学试剂厂;

TAIC: 工业品, 北京科贝尔有限公司;

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA): 工业品, 北京东方化工厂。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆挤出机: TE-34 型, 化工部挤出机械研究所;

注塑机: HTF802W2 型, 宁波海天股份有限公司;

电子万能试验机: CMT5104 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型, 承德市试验机厂;

^{60}Co γ 射线源: $7.4 \times 10^{15} \text{ Bq}$, 河南省科学院同位素研究所;

熔体流动速率 (MFR) 测定仪: XRZ-300 型, 长春非金属材料试验机厂。

1.3 试样制备

依照配方, 将 PLLA 及其分别与不同含量的敏化剂 TAIC 或 TMPTA 进行混合, 后将混合料用双螺杆挤出机挤出造粒。再将粒料在 70°C 的恒温下鼓风干燥 12 h, 用注塑机分别注射成型成标准试样。在 100 份 PLLA 中加入 1 份 TAIC 时记为 TAIC1; 在 100 份 PLLA 中加入 1 份 TMPTA 时记为 TMPTA1,

其余以次类推。

1.4 γ 辐射

将所得标准试样在空气气氛和室温下, 用⁶⁰Co γ 射线源以剂量率 100 Gy/min 进行辐射, 辐射剂量范围为 0 ~25 kGy。

1.5 性能测试

(1) 凝胶含量

分别称取 γ 辐射前后的 PLLA 及 PLLA/敏化剂粒料用 80 μm (180 目) 的丝网包好, 做好标记, 用三氯甲烷提取 PLLA 30 h, 并将抽提后的固体样放在 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥至恒重后称重, 按式 (1) 计算凝胶含量(g):

$$g = m/m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_0 和 m 分别为抽提前后试样的质量。

(2) MFR

将一定量的粒料装入料筒中压实, 在温度 190 $^{\circ}\text{C}$ 、负荷 2.16 kg 的条件下, 用 MFR 仪测试各粒料的 MFR。

(3) 力学性能

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试, 拉伸速率 50 mm/min, 标距 50 mm;

弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试, 弯曲速率 2.0 mm/min, 试样跨度 70 mm, 定变形 6.5 mm;

冲击性能按 GB/T 16420 - 1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 γ 辐射对 PLLA 粘均分子量($\bar{M}_\eta$) 的影响

γ 辐射剂量的不同, 将引起聚合物的结构及其分子量发生不同程度的变化。用 $\bar{M}_\eta$ 可以直观地反映 γ 辐射剂量对 PLLA 的影响。图 1 示出 γ 辐射剂量对 PLLA 粘均分子量的影响。

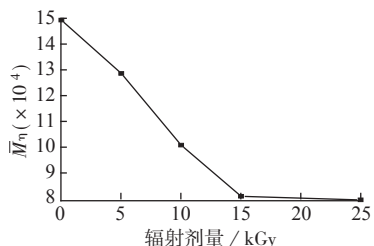


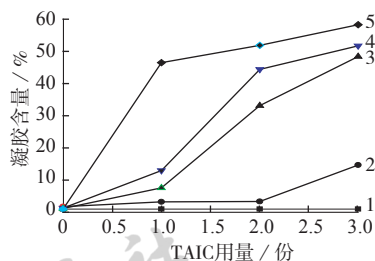
图 1 PLLA 的 $\bar{M}_\eta$ 与 γ 辐射剂量的关系曲线

由图 1 可以看出, PLLA 的 $\bar{M}_\eta$ 随着 γ 辐射剂量的增大而减小, 在辐射剂量为 25 kGy 时, 其 $\bar{M}_\eta$ 最小, 比辐射前减小了 47%。这表明 PLLA 受到辐射后以裂解反应为主, 这与它的辐射化学产额较大是一致的。也就是说, 虽然 PLLA 受到辐射时既发生

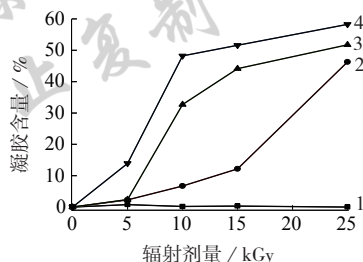
裂解反应, 又发生分子链的交联反应, 但裂解对 PLLA 的负贡献占主导地位。

2.2 γ 辐射 PLLA 的凝胶含量

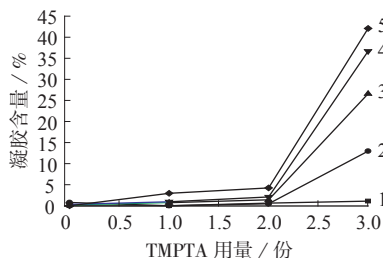
为了使难以发生辐射交联的 PLLA 能够发生交联反应, 将 PLLA 分别与少量的 TMPTA 和 TAIC 进行熔融混合得到敏化剂用量不同的 PLLA/TMPTA、PLLA/TAIC 材料。它们经不同剂量的 γ 射线辐射后的凝胶含量分别如图 2 ~图 5 所示。



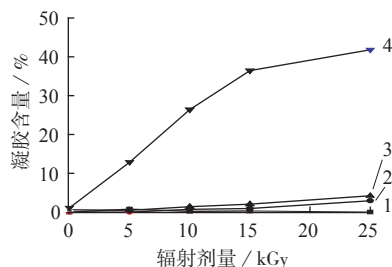
1—0 kGy; 2—5 kGy; 3—10 kGy; 4—15 kGy; 5—25 kGy
图 2 TAIC 用量对 γ 辐射 PLLA/TAIC 凝胶含量的影响



1—PLLA; 2—TAIC1; 3—TAIC2; 4—TAIC3
图 3 γ 辐射剂量对 PLLA/TAIC 凝胶含量的影响



1—0 kGy; 2—5 kGy; 3—10 kGy; 4—15 kGy; 5—25 kGy
图 4 TMPTA 用量对 γ 辐射 PLLA/TMPTA 凝胶含量的影响



1—PLLA; 2—TMPTA1; 3—TMPTA2; 4—TMPTA3
图 5 γ 辐射剂量对 PLLA/TMPTA 凝胶含量的影响

2.2.1 γ 辐射 PLLA/TAIC 体系的凝胶含量

由图 2 可知, γ 辐射前 PLLA/TAIC 体系的凝胶

用量随 TAIC 用量的增加而基本没有变化,即使是 TAIC 用量达到 3 份时体系的凝胶含量也为 0,这说明辐射前, PLLA 与 TAIC 之间的相互作用相对较弱,基本没有发生交联反应。 γ 辐射后 PLLA/TAIC 体系的凝胶含量在同一辐射剂量条件下随 TAIC 用量的增加而显著增加,这说明 TAIC 的加入很大程度地促进了 PLLA 与 TAIC 之间的交联反应。在 γ 辐射剂量较低(5 kGy) 时,体系凝胶含量的提高幅度一直在增大,这说明在较低的辐射剂量下,为了使体系充分地交联,可以适当地增加敏化剂用量。在辐射剂量较高(大于 10 kGy) 时,体系凝胶含量的提高幅度先增大后减小,这说明在较高的辐射剂量下,并不是敏化剂含量越高越好,这可能是因为 γ 辐射剂量与敏化剂含量之间有一个平衡点。在 PLLA/TAIC 体系中, γ 辐射剂量为 25 kGy、TAIC 用量为 3 份时,体系的凝胶含量高达 58.2%。

由图 3 可知, PLLA 在辐射前后的凝胶含量基本为 0,说明 γ 辐射时 PLLA 难以发生交联反应,这与它辐射化学产额(1.97) 较大、 $\bar{M}_n$ 减小是一致的。在同一 TAIC 含量下,体系的凝胶含量随辐射剂量的增加而增加。这是因为随着 γ 辐射剂量的增加,对高能射线较敏感的 TAIC 被进一步激发,从而较大程度地促进了 PLLA 与 TAIC 之间的交联反应。当 TAIC 用量小于或等于 1 份时, PLLA/TAIC 体系的凝胶含量随辐射剂量的增加而增加。当 TAIC 用量大于 1 份时, PLLA/TAIC 体系的凝胶含量也随 γ 辐射剂量的增加而增加,但增加的幅度先增大后减小,即在辐射剂量大于 10 kGy 之后,其凝胶含量增加的幅度明显减小,这也可能是因为辐射剂量与敏化剂含量之间有一个平衡点。

2.2.2 γ 辐射 PLLA/TMPTA 体系的凝胶含量

由图 4 可知,随 TMPTA 用量的增加, γ 辐射前 PLLA/TMPTA 体系的凝胶含量变化不大,即使是 TMPTA 用量达到 3 份时体系的凝胶含量仅为 1.1%。这说明 γ 辐射前 PLLA 与 TMPTA 之间的相互作用相对较弱,即使发生了交联反应,程度也相当小,未形成大尺度范围的交联结构。 γ 辐射后 PLLA/TMPTA 体系的凝胶含量在同一辐射剂量条件下随 TMPTA 用量的增加而显著增加,在 TMPTA 用量小于 2 份时,凝胶含量的提高幅度不大,但当 TMPTA 用量大于 2 份时,凝胶含量的提高幅度明显增大,这说明较低用量的 TMPTA 虽然使体系发生了一定的交联反应,但交联程度相当小,未形成较大尺度

范围的交联结构。而较高用量的 TMPTA 能很大程度地促进 PLLA 与 TMPTA 之间的交联反应,使得凝胶含量大为增加。在辐射剂量为 25 kGy、TMPTA 用量为 3 份时, PLLA/TMPTA 体系的凝胶含量达到 41.8%。

由图 5 可知, TMPTA 用量小于 2 份时, PLLA/TMPTA 体系的凝胶含量随 γ 辐射剂量的增加虽有所增加,但提高幅度不大,当 TMPTA 用量大于 2 份时, PLLA/TMPTA 体系的凝胶含量随 γ 辐射剂量的增加而明显增大,剂量大于 15 kGy 时,增加的幅度有所降低。这是因为虽然低剂量的 γ 辐射使它们发生了交联反应,但程度较小,随着 γ 辐射剂量的增加,对高能射线较敏感的多官能团单体被进一步激发,从而较大程度地促进了 PLLA 与 TMPTA 之间的交联反应,使得凝胶含量大为增加。这表明, TMPTA 对 PLLA 的辐射交联有明显的敏化(促进)作用。

2.3 γ 辐射 PLLA 的力学性能

2.3.1 γ 辐射 PLLA/TAIC 体系的力学性能

表 1 示出 TAIC 用量及 γ 射线辐射剂量对材料拉伸强度的影响。从表 1 可以看出, PLLA 的拉伸强度随着 γ 辐射剂量的增加而降低,尤其是辐射剂量达到 25 kGy 时,与未经辐射的相比,其拉伸强度已损失了 50% 左右;加入少量的 TAIC 时, PLLA/TAIC 体系的拉伸强度随着敏化剂用量的增加变化不大,但随着 γ 辐射剂量的增加,当敏化剂的用量也增加时,其拉伸强度随之提高。如当辐射剂量为 25 kGy 时,体系的拉伸强度提高到 PLLA 的 2 倍左右。

表 1 TAIC 用量及 γ 辐射剂量对材料拉伸强度的影响

试样	拉伸强度 /MPa				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	15 kGy	25 kGy
PLLA	62.0	57.0	59.0	54.9	30.1
TAIC1	53.1	56.7	52.6	55.5	54.9
TAIC2	56.1	54.6	57.6	57.6	56.4
TAIC3	56.7	56.7	55.8	58.2	60.5

表 2 示出 TAIC 用量及 γ 辐射剂量对材料断裂伸长率的影响。从表 2 可知,总体上来说, PLLA/TAIC 体系的断裂伸长率随着 TAIC 用量的增加和辐射剂量的增加而变化不大。

表 3 示出 TAIC 用量及 γ 辐射剂量对材料弯曲强度的影响。由表 3 可知, PLLA 的弯曲强度随 γ 辐射剂量的增加而降低,在辐射剂量为 25 kGy 时达到最低,约降低 47%。 PLLA/TAIC 体系的弯曲强度随着 γ 辐射剂量的增加都有不同程度的降低,但没有

表 2 TAIC 用量及 γ 辐射剂量对材料断裂伸长率的影响

试样	断裂伸长率 / %				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	15 kGy	25 kGy
PLLA	3.42	4.92	4.07	4.41	5.77
TAIC1	5.03	2.45	3.78	3.58	2.97
TAIC2	4.56	2.28	3.71	2.93	2.55
TAIC3	2.30	4.92	1.60	3.93	3.79

PLLA 的降速那么快。在 γ 辐射剂量为 25 kGy 时, PLLA/TAIC 体系的弯曲强度随着敏化剂用量的增加而增加, 说明 TAIC 的加入起到了一定的作用。

表 3 TAIC 用量及 γ 辐射剂量对材料弯曲强度的影响

试样	弯曲强度 / MPa				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	15 kGy	25 kGy
PLLA	66.2	58.3	57.7	52.3	35.3
TAIC1	66.1	53.4	59.3	62.7	57.0
TAIC2	65.8	51.5	54.9	61.9	56.9
TAIC3	64.4	62.7	53.8	61.5	57.3

表 4 示出 TAIC 用量及 γ 辐射剂量对材料弯曲弹性模量的影响。由表 4 可知, PLLA/TAIC 体系的弯曲弹性模量随着 γ 辐射剂量的增加而先有所增加后又有所降低。在相同的 γ 辐射剂量下, PLLA/TMPTA 的弯曲弹性模量随着 TMPTA 用量的增加而有不同程度的提高。

表 4 TAIC 用量及 γ 辐射剂量对材料弯曲弹性模量的影响

试样	弯曲弹性模量 / MPa				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	15 kGy	25 kGy
PLLA	2362	2875	2302	2971	2057
TAIC1	2025	3672	2811	2725	2040
TAIC2	2075	3322	2935	2859	1763
TAIC3	2391	2194	3034	3023	2632

表 5 示出 TAIC 用量及 γ 辐射剂量对材料冲击强度的影响。由表 5 可知, PLLA 的冲击强度随着 γ 辐射剂量的增加而不断降低。这说明在无敏化剂的情况下, PLLA 是以裂解为主, 虽然有所交联但是不能阻止其冲击强度的降低。加入 TAIC 后, 整体上来说, 体系的冲击强度随着辐射剂量的增加变化不大, 说明 TAIC 敏化剂的加入基本阻止了冲击强度的减少。在相同 γ 辐射剂量下, 体系的冲击强度随着 TAIC 用量的增加都有不同程度的提高, 说明 TAIC 的加入改善了 PLLA 的韧性。

表 5 TAIC 用量及 γ 辐射剂量对材料冲击强度的影响

试样	冲击强度 / kJ · m ⁻²				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	15 kGy	25 kGy
PLLA	13.2	12.1	11.8	11.3	8.8
TAIC1	13.9	13.7	13.5	12.9	12.1
TAIC2	14.1	13.7	12.4	14.1	14.2
TAIC3	14.3	13.1	14.1	12.6	12.9

2.3.2 γ 辐射 PLLA/TMPTA 体系的力学性能

表 6 示出 TMPTA 用量及 γ 辐射剂量对材料拉伸强度的影响。从表 6 可以看出, PLLA/TMPTA 体系的拉伸强度随着 γ 辐射剂量和 TMPTA 用量的增加而变化不大, 但在辐射剂量为 25 kGy 时, 体系的拉伸强度随着 TMPTA 用量的增加有所提高。而 PLLA 的拉伸强度基本上随辐射剂量的增加而降低, 这与 MFR、 $\bar{M}_n$ 的变化基本是一致的。

表 6 TMPTA 用量及 γ 辐射剂量对材料拉伸强度的影响

试样	拉伸强度 / MPa				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	15 kGy	25 kGy
PLLA	62.0	57.0	59.0	54.9	30.1
TMPTA1	57.0	58.5	58.8	51.4	54.3
TMPTA2	55.5	58.5	57.0	59.0	54.0
TMPTA3	55.2	58.8	56.1	57.0	54.9

表 7 示出 TMPTA 用量及 γ 辐射剂量对材料断裂伸长率的影响。从表 7 可知, 不论是 γ 辐射剂量的增加还是 TMPTA 用量的增加, PLLA/TMPTA 体系的断裂伸长率的变化不是很大。但总趋势是随着 γ 辐射剂量的增加, 体系的断裂伸长率有所提高, 而随着 TMPTA 用量的增加, 其断裂伸长率有所降低。

表 7 TMPTA 用量及 γ 辐射剂量对材料断裂伸长率的影响

试样	断裂伸长率 / %				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	15 kGy	25 kGy
PLLA	3.42	4.92	4.07	4.41	5.77
TMPTA1	3.93	4.73	3.45	3.61	5.30
TMPTA2	2.53	3.24	4.55	2.71	3.53
TMPTA3	3.09	4.81	4.39	2.63	3.06

表 8 示出以 TMPTA 用量及 γ 辐射剂量对材料弯曲强度的影响。由表 8 可知, TMPTA1 和 TMPTA2 体系的弯曲强度随着 γ 辐射剂量的增加而均有不同程度的降低。但 TMPTA3 体系的弯曲强度随着 γ 辐射剂量的增加而有所增加。在辐射剂量为 25 kGy 时, PLLA/TMPTA 体系的弯曲强度基本上随着 TMPTA 用量的增加而增加。

表 8 TMPTA 用量及 γ 辐射剂量对材料弯曲强度的影响

试样	弯曲强度 / MPa				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	15 kGy	25 kGy
PLLA	66.2	58.3	57.7	52.3	35.3
TMPTA1	63.6	62.8	63.6	55.6	50.6
TMPTA2	60.9	61.3	61.8	57.6	61.2
TMPTA3	56.5	58.6	59.9	59.1	58.4

表 9 示出 TMPTA 用量及 γ 辐射剂量对材料弯曲弹性模量的影响。

由表 9 可知, PLLA/TMPTA 体系的弯曲弹性模量随着 γ 辐射剂量的增加而有所降低。在相同的 γ

表9 TMPTA 用量及 γ 辐射剂量对材料弯曲弹性模量的影响

试样	弯曲弹性模量/MPa				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	15 kGy	25 kGy
PLLA	2362	2875	2302	2971	2057
TMPTA1	2714	2026	2568	2999	2362
TMPTA2	2566	2217	2579	3021	1759
TMPTA3	3306	2931	2921	3075	2192

辐射剂量下, PLLA/TMPTA 的弯曲弹性模量随着 TMPTA 用量的增加有不同程度的提高, TMPTA3 体系的弯曲弹性模量最高。

表 10 示出 TMPTA 用量及 γ 辐射剂量对材料冲击强度的影响。由表 10 可知, 体系的冲击强度随 γ 辐射剂量的增加而变化不大, 说明 TMPTA 的加入基本阻止了冲击强度的减少。在相同的 γ 辐射剂量下, 体系的冲击强度随着 TMPTA 用量的增加而均有不同程度的提高, 说明 TMPTA 的加入改善了 PLLA 的韧性, 在改善 PLLA 冲击强度方面与 TAIC 的效果相当。

表 10 TMPTA 用量及 γ 辐射剂量对材料冲击强度的影响

试样	冲击强度/kJ·m ⁻²				
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	15 kGy	25 kGy
PLLA	13.2	12.1	11.8	11.3	8.8
TMPTA1	12.9	13.1	11.7	13.2	12.4
TMPTA2	14.0	14.2	13.0	12.5	13.5
TMPTA3	12.5	14.1	13.8	12.8	13.0

3 结论

PLLA 经较低剂量(≤ 25 kGy) γ 射线辐射时, 以辐射裂解为 , 表现为粘均分子量随 γ 辐射剂量的增加而减小, 其强度、刚度和韧性也分别有所降低; 但向 PLLA 中分别加入少量的敏化剂 TMPTA、TAIC 后, 经 γ 辐射后 PLLA 可以呈现一定程度的交联, 与不加敏化剂时相比, 其强度、刚度和韧性均有所改善。

MECHANICAL STABILITY OF γ -RADIATION PLLA

Chen Jinzhou, Yu Weidong, Tian Qingliang, He Haixia, Niu Mingjun, Li Xinfu, Wang Jingwu
(School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT With PLLA as the research object, polyfunctional monomers triallyl isocyanurate (TAIC) and trimethylolpropane tris-acrylate (TMPTA) were used as sensitizers to prepare PLLA/TAIC and PLLA/TMPTA through melt mixing. These materials were treated by different doses ($D\leq 25$ kGy) of ⁶⁰Co γ -radiation. The effects of the γ -radiation dose, kinds of sensitizers and content of sensitizers on mechanical properties of PLLA were investigated. The results showed that the $\bar{M}_n$ of PLLA decreased continuously with the increase of γ -radiation dose, and the average molecular weight($\bar{M}_n$) of PLLA decreased by 47% at 25 kGy. The two sensitizers especially TAIC had good sensitization effect on PLLA. In the two radiation sensitization system, although the content of polyfunctional monomers was maximum of only three phr, the tensile strength, bending strength and impact strength of the γ -irradiated PLLA were significantly improved in low radiation dose.

KEYWORDS PLLA, γ -radiation, sensitizer, average molecular weight, mechanical property

参考文献

[1] 许书扬. 新型包装材料——PLLA[J]. 塑料包装, 2006, 16(6) : 36 – 39 .
[2] 张志成, 葛学武, 张曼维. 高分子辐射化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000: 2 – 3 .
[3] Joachim L S C , Ooi C P, Freddy B Y C. Radiation effects on poly (lactide-co-glycolide) (PLGA) and poly (L-lactide) (PLLA) [J]. Polym Degrad Stab, 2004, 83 (2) : 259 – 265 .
[4] Pramono Nugroho, Hiroshi Mitomo, Fumio Yoshii, et al. Degradation of poly (L-lactic acid) by γ -irradiation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 72: 337 – 343 .
[5] Kantoglu O, Guven O. Radiation induced crystallinity damage in poly (L-lactic acid) [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, 197 (3 – 4) : 259 – 264 .
[6] Pramono Nugroho, Hiroshi Mitomo, Fumio Yoshii, et al. Degradation of poly (L-lactic acid) by γ -irradiation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 72: 337 – 343 .
[7] Nugrodo P, Mitomo H, Yoshii F, et al. Degradation of poly (L-lactic acid) by γ -irradiation [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 72: 337 – 343 .
[8] Ying Yang, Marie-Christine Port, Pascal Marmey, et al. Covalent bonding of collagen on poly (L-lactic acid) by gamma irradiation [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, 207: 165 – 174 .
[9] Peter Plikk, Karin Odelius, Minna Hakkarainen, et al. Finalizing the properties of porous scaffolds of aliphatic polyesters through radiation sterilization[J]. Biomaterials, 2006, 27: 5 335 – 5 347 .
[10] 任忠杰, 贾智源, 杨宇明, 等. 增塑 PLLA 的性能稳定性研究 [C] //2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集. 济南: 中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会, 2006: 105 – 107 .
[11] Tran Minh Quynh, Hiroshi Mitomo, Naogutsu Nagasawa, et al. Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability [J]. European Polymer Journal, 2007, 43: 1 779 – 1 785 .
[12] 赵吉洁, 苏思玲, 柏大伟, 等. PLL 耐热改性研究进展 [J]. 中国塑料, 2007, 21 (4) : 7 – 12 .