

PLLA/PDLA 立构复合晶体的结晶、熔融行为

石文鹏*, 王晓琴, 钱 岑

(常州工业职业技术学院, 常州 213164)

摘要:以水为引发剂合成了两种构型不同的左旋聚乳酸和右旋聚乳酸,运用 DSC 研究了分子量较低的 PLLA/PDLA 立构复合聚乳酸晶体的多重熔融行为,观察到随着 180℃ 等温时间的增加,PLLA/PDLA 共混物的立构复合晶体的熔点和熔融峰面积呈现震荡性变化行为,进一步的 DSC 和在线 X 射线研究结果显示,聚乳酸立构复合晶体多重熔融峰的震荡行为来自于晶体中就近生长的过量异构体链段的调整过程。

关键词:左旋聚乳酸/右旋聚乳酸;立构复合晶体;震荡性行为;片晶;晶体生长

引言

结晶度、晶体组成、结构、晶粒大小及分布是结晶性高聚物性能的主要影响因素,因而结晶聚合物微观结构及其形成机制一直是聚合物科学基础研究的重点内容之一。自从 1957 年 Keller^[1]证实聚合物折叠链晶体结构以来,人们利用红外、小角 X 射线等手段研究了聚合物结晶前的分子间相互作用和相分离行为,提出了结晶性聚合物的成核新机理^[2~6];利用 DSC、WAXD 和 SAXS 等方法研究聚乙烯低聚物和低分子量聚乙烯醇的晶体等温结晶行为,提出了均聚物的非整数折叠链的生长行为^[7~10]。

随着人们环保意识的增强,环境友好型聚合物逐渐成为人们关注的新型材料,耐热性较好的聚乳酸纤维和一次性餐具的需求量日益增大,耐热性较好的聚乳酸立构复合晶体的结晶行为也逐渐成为研究的热点^[11, 12]。史安昌等^[12]利用在线 FTIR 和 WAXD 研究了立构复合聚乳酸熔体结晶前的行为,分析了立构复合晶体的成核行为,提出了立构复合聚乳酸熔体成核经历立构复合、中间相、成核等几个过程。李良彬等^[11]通过对不同组成比的 PLLA/PDLA 嵌段共聚物片晶厚度随温度的变化的研究,提出了类似于均聚物的整数折叠链和非整数折叠链的生长行为。然而,与均聚物晶体生长行为不同,立构复合高分子晶体生长是先复合后生长或复合速率快于生长速率的生长行为,还是不同旋光性链段就近在晶面上堆积的生长行为?前者形成严格的 1/1 立构复合晶体,后者形成包含非立构复合结构成分立构复合晶体。不同结构的立构复合晶体对立构复合聚乳酸的性能将产生较大的影响,迄今为止关于这方面的研究还未见报道。

为了更好地观察立构复合晶体内是否存在非立构复合结构,本文设计合成了分子量分别为 7.7×10^3 和 1.65×10^4 的两种分子量较低的立体异构聚乳酸 PDLA 和 PLLA,对上述结晶机制进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 原料及样品的制备

L-lactide 和 D-lactide 是由 L-乳酸和 D-乳酸经过缩聚形成的低聚物分解形成的环状二聚体,纯化后备用。辛酸亚锡购于国药集团化学试剂有限公司,直接使用。为了简化实验,避免端基对结晶实验的影响,本文以水作为引发剂定量聚合,得到两种线型聚乳酸。具体操作步骤如下:将 LA、H₂O、辛酸亚锡 Sn(Oct)₂ 按比例加入聚合管中,通入氮气、抽真空,重复三次,在氮气保护下加热使原料熔融,冷却后抽

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.12.005

收稿:2019-04-09;修回:2019-11-06;

基金项目:国家自然科学基金(51373041);

* 通讯联系人:石文鹏,博士,主要从事聚乳酸合成及性能研究。E-mail:shwps111@163.com.

真空(10^{-2} mbar)封管。将聚合管放入 130℃ 的反应箱中反应 24h。纯化后,40℃ 下真空干燥至恒重。

1.2 实验仪器及方法

相对分子质量测试:凝胶色谱法采用 Perkin Elmer Series200 GPC system 仪器进行测试。色谱柱温为 40℃,流动相为四氢呋喃,流速 1.0mL/min,以聚苯乙烯为标样。

^1H 核磁共振测试在 BRUKER 核磁共振仪上进行。 ^1H 共振频率为 400MHz,溶剂为氘代氯仿(CDCl_3),化学位移以四甲基硅烷作(TMS)作内标。

旋光度测试:比旋光度 $[\alpha]$ 是按照 GB613-88 进行测试的。使用 WZG-2S 数字式自动旋光仪,测试温度为 20℃,溶剂为 CHCl_3 ,溶液浓度(c)为 8.6mg/mL,旋光管长度 l 为 1dm,钠光波长为 589.4nm。比旋光度 $[\alpha]$ 可由旋光度计算得到:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

其中, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ 为 20℃ 时用钠光谱 D 线波长测定时的比旋光度(°); α 为测得的旋光度(°); l 为旋光管长度(dm); c 为溶液中有效组分的浓度(g/100mL)。

热性能测试:热性能测试是在 TA2000 差示扫描量热仪上完成。实验样品质量约为 5.0~5.5mg。氮气保护,流量为 30mL/min。

在线 X 射线测试:X 射线衍射测试是在 SAX Sess mc2 小角 X 射线散射仪上完成的。X 射线源为 Cu $\text{K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\text{nm}$,管压为 30kV,管流为 10mA。

样品先加热到 250℃ 后等温 1min 消除热历史后,以 15℃/min 降温至 180℃ 等温 5h,前两小时每 20min 记录一次,后 3h 每 30min 记录一次,记录时间 3min,扫描范围为 0.08°~40°。

2 结果与讨论

2.1 PLLA 和 PDLA 相对分子质量及分布

表 1 为以定量的水分别引发 L-lactide 和 D-lactide 开环聚合所得左旋聚乳酸和右旋聚乳酸的分子量及其分布数据。其中 M_n^G 与 M_w^G 为 GPC 测试数据乘以 0.58 校正后的结果^[13]; M_n^N 为 ^1H NMR 数据分析结果。由表 1 可知 GPC 和 ^1H NMR 测试结果基本一致,所得 PDLA 数均分子量为 7700,PLLA 数均分子量为 15500,二者相对分子量分布系数分别为 1.3 和 1.6。PLLA 和 PDLA 光学纯度分别为 99.3%和 96.7%。

表 1 左旋聚乳酸和右旋聚乳酸分子参数
Table 1 Molecular parameters of PLLA and PDLA

种类	$M_n^G(\times 10^3)$	$M_w^G(\times 10^3)$	M_w^G/M_n^G	$M_n^N(\times 10^3)$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20}(\text{°} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1})$
PLLA	15.5	24.1	1.6	15.5	-155
PDLA	7.1	9.2	1.3	7.7	151

2.2 PLLA、PDLA 以及 PLLA/PDLA(1/1,4/1)熔融行为

图 1 为两种聚乳酸异构体及共混样品熔融后,液氮淬冷,以 10℃/min 加热的 DSC 曲线。由图 1 可知,四种聚乳酸玻璃化转变温度相近,约为 55℃;分子量较低,分布较窄的 PDLA 结晶温度范围较窄,熔融峰呈现单峰,分子量较高、分布较宽的 PLLA 晶体以及 PLLA/PDLA 复合晶体显示出明显的双重熔融峰。人们利用 DSC、POM、IR、WAXD 和 SAXS 对均聚物聚乳酸进行了广泛的研究,结果显示,低温熔融峰为有序度较低的 α' 型晶体的熔融,再结晶形成更加稳定的 α 晶体,得到高温熔融峰^[14~16]。但人们对 PLLA/PDLA 复合晶体的双重熔融峰研究较少,文献中存在两种不同的解释:Uehara 等^[17]认为,PLLA-*b*-PS/PDLA 复合晶体的双重熔融峰是由于 PLLA-*b*-PS 嵌段共聚物的微相分离导致复合晶体熔融过程中出现结构重组的结果;Huneault 等^[18]根据光学显微结果提出,聚乳酸复合晶体的低温熔融峰是网状结

构晶体的熔融,而高温熔融峰是球晶的熔融。为了理解聚乳酸均聚物晶体和复合晶体的多重熔融行为,本文选用 PLLA/PDLA 组成比为 4/1 的共混样品进行了不同加热速率的熔融测试。

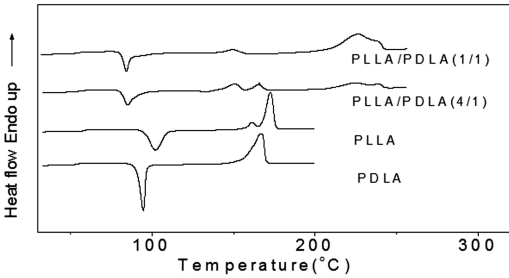


图 1 线型 PLLA、PDLA 和 PLLA/PDLA(1/1,4/1)试样 DSC 曲线

Figure 1 DSC curves of quenched samples of linear PLLA, PDLA and PLLA/PDLA (1/1, 4/1) heating at 10°C/min

2.3 升温速率对聚乳酸立构复合晶体熔融行为的影响

将质量约 5mg 的样品熔融消除热历史,快速降温至 20℃,再分别以不同的升温速率加热至 260℃。由图 2 可知,10℃/min 出现的低温双重熔融峰在加热速率升到 50℃/min 后表现为单峰,熔点约为 165℃,说明均聚物双重熔融峰为均聚物晶体的熔融再结晶行为,与文献报道结果一致。有趣的是, PLLA/PDLA 立构复合晶体与其均聚物晶体的熔融行为完全不同。随着加热速率的增加,聚乳酸复合晶体没有出现低温熔融峰逐渐减小至消失,高温熔融峰逐渐增大的现象,说明不能简单地认为聚乳酸复合晶体的熔融行为是不同晶型的熔融再结晶行为。为了更好地理解聚乳酸复合晶体的结构及其变化,我们测试了不同结晶时间对复合晶体的影响。

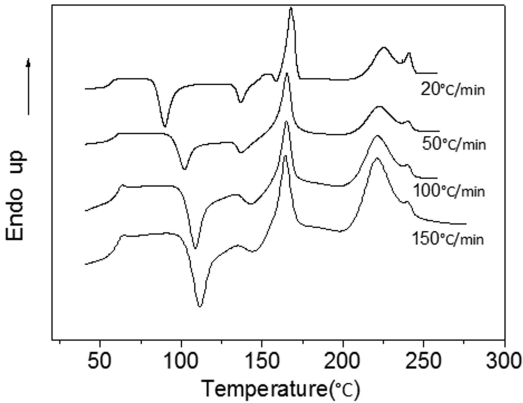


图 2 PLLA/PDLA(4/1)试样不同加热速率下 DSC 曲线

Figure 2 DSC curves of samples of PLLA/PDLA (4/1) at various heating rate

2.4 等温结晶时间对聚乳酸立构复合晶体熔融行为的影响

将质量约 5mg 的 PLLA/PDLA(4/1)样品放入 250℃等温炉中,氮气保护下,熔融消除热历史,用预热过的工具将样品快速转移至另一个 180℃等温炉(等温炉的温度波动都在 0.1℃以内)中,氮气保护下等温至设定时间后,液氮脆冷,室温静置 24h,最后分别以 10℃/min 加热至 260℃,得到图 3 所示的 DSC 曲线。

一般来说,随等温结晶时间的延长,分子量较高的结晶聚合物折叠链片晶厚度逐渐增加至某一定值,晶体内缺陷逐渐减少,熔融温度逐渐升高^[19, 20];分子量较低的结晶聚合物中的非整数折叠链片晶随着等温结晶温度的升高,熔融峰面积逐渐向高熔点变化^[21]。总之,随着等温结晶时间的增加,结晶聚合物的熔点只出现升高或减低的单向变化。图 3 显示的结果与文献报道不同,随着 180℃等温时间的增加, PLLA/PDLA(4/1)样品中复合晶体熔融峰呈现双向变化的。

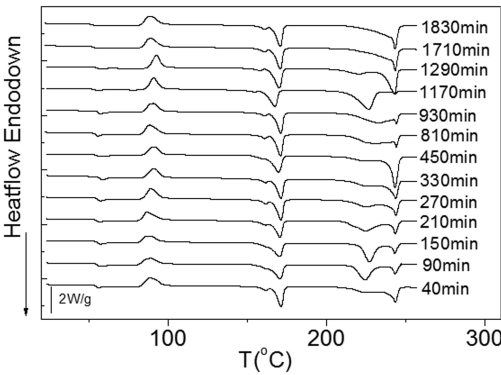


图 3 PLLA/PDLA(4/1)试样在 180℃等温不同时间后 DSC 曲线

Figure 3 DSC curves of samples of PLLA/PDLA (4/1) crystallized at 180℃ for indicated time

不难发现,随着等温时间的增加,聚乳酸立构复合晶体两个熔融峰双向变化的时间呈现先快后慢的现象,前期周期变化时间(40~450min)约为后期周期变化时间(450~1290min)的一半;高熔点晶体转变为低熔点晶体所需时间(450~1170min)是低熔点晶体调整到高熔点晶体时间(1170~1290min)的 6 倍,说明随着热处理时间的增加,聚乳酸立构复合晶体越来越稳定,高熔点晶体相对稳定性更好。与立构复合晶体的两个熔融峰明显的双向震荡性变化不同,立构复合晶体总的熔融焓几乎没有变化,约为 45J/g。这说明两个不同熔点的晶体在 180℃温度下,一种晶体的形成是以另一种晶体的消逝为代价,而总的有序度变化不大。为了进一步理解聚乳酸立构复合晶体熔融行为,本文进行了在线 X 射线测试。

2.5 PLLA/PDLA 立构复合晶体在 180℃等温时的 X 射线测试

为了消除某种异构体的过量对晶体结构的影响,这里选用 PLLA/PDLA(1/1)的立构复合试样进行在线 X 射线实验。图 4 为 PLLA/PDLA(1/1)熔体在 180℃等温时的 X 射线散射在 5~35°范围内的散射结果。由图 4 可知,在 180℃时等温 300min 期间,PLLA/PDLA(1/1)的立构复合晶体的散射峰位置没有发生移动,立构复合晶体在 2θ 为 11.7°、20.4°、23.6°处出现散射峰,分别归属于立构复合晶体的 110、300、220 面^[22]。立构复合晶体结晶度变化不大,约为 44.1%。根据 Scherrer^[23]公式 $L = K\lambda / (\beta \cos\theta)$ (其中,λ 是 X 射线的波长,β 是衍射峰的半峰宽,θ 是衍射角,K=0.9 是一个常数)计算可知,对应晶面的侧向尺寸呈现震荡性调整现象,(110)晶面侧向尺寸的变化见图 7b)。

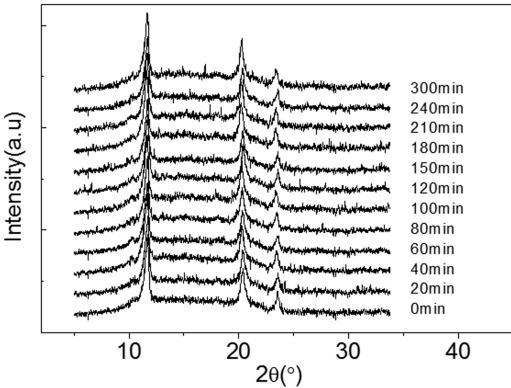


图 4 PLLA/PDLA(1/1)试样在 180℃等温不同时间 WAXD 图谱

Figure 4 WAXD plots of PLLA/PDLA (1/1) crystallized at 180℃ for indicated time after melting at 250℃

图 5 为试样 180℃等温结晶过程中的在线小角 X 射线散射矢量-洛伦兹校正强度关系图,其中散射矢

量 $q = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$, θ 为散射角, λ 为散射波长。由图 5 可知, PLLA/PDLA(1/1) 的立构复合试样在 180℃ 等温时 SAXS 散射的洛伦兹校正强度 Iq^2 在散射矢量为 $0.02 \sim 0.07 \text{ nm}^{-1}$ 之间出现散射峰, 散射峰的位置与宽度随着等温时间的延长表现出震荡性变化。根据 Bragg 公式, 片晶的平均长周期可由 $L = \frac{1}{q_{\max}}$ 计算, 结果显示, 分子量较低的 PLLA/PDLA(1/1) 立构复合晶体在 180℃ 等温 300min 期间, 片晶的平均长周期在 18.9~24.7nm 范围内变化。

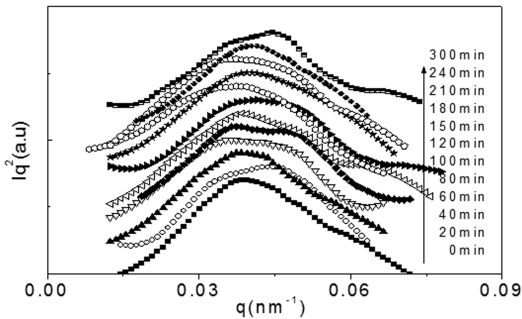


图 5 PLLA/PDLA(1/1)在 180℃ 等温不同时间 SAXS 图谱

Figure 5 SAXS plots of PLLA/PDLA (1/1) crystallized at 180℃ for indicated time after melting at 250℃

对于粉末多晶试样, 当与片晶表面平行和垂直方向上的堆积尺寸远大于片晶的长周期时, 多晶试样的散射行为与片晶晶面的法向方向电子密度分布相关, 描述电子密度起伏的线型相关性的函数称为一维电子密度相关函数 $K(z)$ [24]:

$$K(z) = \langle [\eta(z') - \langle \eta \rangle] * [\eta(z + z') - \langle \eta \rangle] \rangle$$

式中 z 为沿片层法向的长度, η 为电子密度, $\eta(z')$ 和 $\eta(z + z')$ 为处在 z' 与 $z + z'$ 点的电子密度, $\langle \eta \rangle$ 为体系的平均电子密度。根据散射强度基本定律, 电子密度相关函数 $K(z)$ 与散射强度分布 $I(q)$ 之间具有 $K(z) = \frac{1}{Q} \int_0^\infty I(q) q^2 \cos(2\pi qz) dq$, 其中 Q 为不变量, $Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq$ 。根据图 5 结果可得相应的一维电子密度相关函数图。

图 6 的实线为试样 180℃ 等温结晶 60min 时, 根据 SAXS 测试数据计算得到的一维电子密度相关函数图。两条虚直线与 $K(z)$ 轴组成自相关三角形, 其中 A 点对应的 $K(z)$ 值为不变量, B 点对应的 z 值为此时片晶的平均厚度, 约为 9.5nm (立构复合晶体结晶度低于 50%), 一维电子密度相关函数图中第一个峰值 C 点对应的 z 值为此时片晶的平均长周期, 约为 23.4nm。两条虚曲线为 PLLA/PDLA(1/1) 试样在 180℃ 等温 60min 时的 X 射线散射峰分成两个单峰所对应的一维电子密度相关函数图, 二者对应的长周期分别为 29.5nm 和 20.0nm, 片晶厚度分别为 11.0nm 和 8.4nm。由于 PDLA 分子量约为 7700, 伸直链长度约为 30.7nm [22], 厚度为 11.0nm 的片晶对应 PDLA 一次折叠的结果, 厚度为 8.4nm 的片晶应对应 PDLA 两次折叠的结果, 片晶厚度的不连续变化是 PDLA 链由一次折叠和两次折叠之间的转变。图 7 为平均长周期和平均片晶厚度以及 (110) 晶面侧向尺寸随等温时间的变化结果。由图 7 可知, 随着 PLLA/PDLA(1/1) 试样在 180℃ 等温时间的延长, 片晶的平均长周期、平均厚度和 (110) 面的侧向尺寸有明显的起伏。其中, 片晶的平均长周期与平均厚度具有相似的变化趋势, 而与 (110) 面的侧向尺寸表现相反的变化趋势, 说明等温过程中结晶度几乎不变时, 片晶厚度的增加导致其侧向尺寸的缩短。

我们知道在一定外力 [25]、电场 [26]、溶剂 [27~31] 和温度 [27, 32] 等条件的变化时晶体形态、结构可以发生可逆变化。但是, 外场力不变的条件下, 晶体结构又是如何发生震荡性调整的? 从文中在线 SAXS 和 WAXD 结果可知, PLLA/PDLA 立构复合晶体在 180℃ 时的震荡性调整行为对应分子量较低的 PLLA/PDLA 一次折叠与二次折叠相互转变的行为, 最后形成较稳定的一次折叠链晶体的过程。PLLA/PDLA

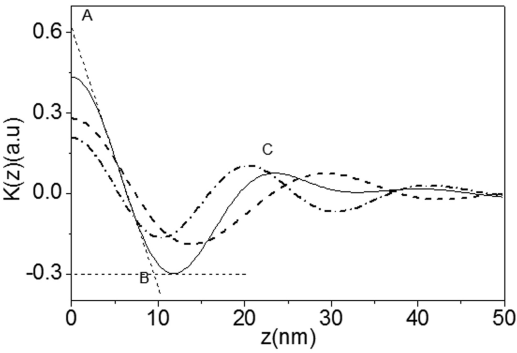


图 6 PLLA/PDLA(1/1)试样在 180℃等温 60min 相关函数图

Figure 6 Correlation function diagrams of PLLA/PDLA(1/1) isothermal crystallized at 180℃ for 60min

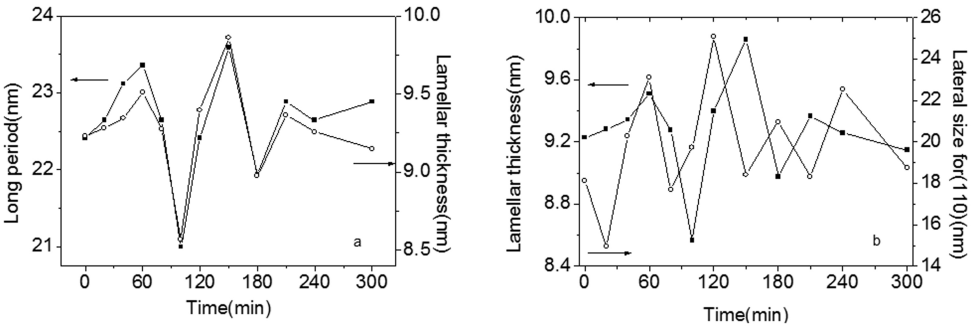


图 7 PLLA/PDLA(1/1)试样在 180℃等温不同时间 110 面侧向尺寸、长周期和片晶厚度关系图

Figure 7 Lateral sizes(110) calculated from WAXD, long periods and lamellar thicknesses calculated from SAXS of PLLA/PDLA (1/1) crystallized at 180℃ for indicated time after melting at 250℃

立构复合晶体在较快的生长过程中,晶面上的异构体对非晶区的异构体没有严格区分,存在某种异构体就近在立构复合晶体表面生长或折叠的生长。当温度较高时,尤其是温度高于相应均聚物晶体熔点时,分子量较低的分子链段无规运动能力超过邻近链段对其的束缚力时,多余的异构体链段将在晶体内发生壁滑运动^[33],同时也带动了邻近的链段发生壁滑运动,在片晶厚度达到链段的整数折叠亚稳态时,壁滑运动暂时停止,导致片晶厚度发生变化,晶体内部分多余异构体链段被调整出立构复合晶体,形成相对稳定晶体状态,从而呈现震荡性调整过程。

3 结论

- (1)聚乳酸均聚物晶体多重熔融峰归属于均聚物晶体的熔融-再结晶行为;低分子量 PLLA/PDLA 立构复合晶体的多重熔融峰归属于不同片晶厚度晶体的熔融行为;
- (2)低分子量 PLLA/PDLA 立构复合晶体的不连续增厚和减薄行为是片晶的一次折叠和二次折叠相互转变的结果;
- (3)立构复合晶体就近生长过程中形成的过量的异构体链段在 180℃ 不稳定,不稳定的壁滑运动导致立构复合晶体出现震荡性调整现象。

致谢 本研究得到国家自然科学基金(51373041)的资助。

参考文献:

[1] Keller A. Philos Mag, 1957, 2(21): 5.

- [2] Terrill N J, Fairclough P A, Towns-Andrews E, et al. *Polymer*, 1998, 39(11): 2381~2385.
- [3] Yang C, Huang Y, Ruan J, et al. *Macromolecules*, 2012, 45(2): 872~878.
- [4] Wang Z G, Hsiao B S, Sauer B B, et al. *Polymer*, 1999, 40(16): 4615~4627.
- [5] Wang Z G, Hsiao B S, Sirota E B, et al. *Macromolecules*, 2000, 33(3): 978~989.
- [6] Strobl G. *Eur Phys J E*, 2000, 3(2): 165~183.
- [7] Cheng S Z D, Chen J, Zhang A, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1991, 29(3): 299~310.
- [8] Chandler C D, Hampden-Smith M J. *Chem Mater*, 1992, 4(6): 1137~1139.
- [9] Cheng S Z D, Chen J, Barley J S, et al. *Macromolecules*, 1992, 25(5): 1453~1460.
- [10] Zeng X, Ungar. *Polymer*, 1998, 39(19): 4523~4533.
- [11] Li L, Zhong Z, Jeu W H D, et al. *Macromolecules*, 2004, 37(23): 8641~8646.
- [12] Yang C F, Huang Y F, Ruan J, et al. *Macromolecules*, 2012, 45(2): 872~878.
- [13] Kowalski A, Duda A, Penczek S. *Macromolecules*, 1998, 31(7): 2114~2122.
- [14] Zhang J, Duan Y, Sato H, et al. *Macromolecules*, 2005, 38(19): 8012~8021.
- [15] Kawai T, Rahman N, Matsuba G, et al. *Macromolecules*, 2007, 40(26): 9463~9469.
- [16] Cocca M, Lorenzo M L D, Malinconico M, et al. *Eur Polym J*, 2011, 47(5): 1073~1080.
- [17] Uehara H, Karaki Y, Wada S, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(10): 2707~2710.
- [18] Saeidlou, Sajjad, Huneault, et al. *Polymer*, 2013, 54(21): 5762~5770.
- [19] Hoffman J D. *J Chem Phys*, 1965, 42(12): 4301~4302.
- [20] Kovacs A J, Straupe C. *Faraday Discuss Chem Soc*, 1979, 68: 225~238.
- [21] Cheng S Z D, Zhang A, Barley J S, et al. *Macromolecules*, 1991, 24(13): 3937~3944.
- [22] Cartier L, Okihara T, Lotz B. *Macromolecules*, 1997, 30(20): 6313~6322.
- [23] Patterson A L. *Phys Rev.*, 1939, 56(10): 978~982.
- [24] Strobl G R, Schneider M J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1980, 18(6): 1343~1359.
- [25] Yokouchi M, Sakakibara Y, Chatani Y, et al. *Macromolecules*, 1976, 9(2): 266~273.
- [26] Giacomelli F C, Silveira N P D, Nallet F, et al. *Macromolecules*, 2010, 43(9): 4261~4267.
- [27] Hajduk D A, Gruner S M, Rangarajan P, et al. *Macromolecules*, 1994, 27(2): 490~501.
- [28] Wang C Y, Lodge T P. *Macromolecules*, 2002, 35(18): 6997~7006.
- [29] Li M, Liu Y, Nie H, et al. *Macromolecules*, 2007, 40(26): 9491.
- [30] Zoelen W V, Asumaa T, Ruokolainen J, et al. *Macromolecules*, 2008, 41(9): 32~39.
- [31] Hsieh I F, Sun H J, Fu Q, et al. *Soft Matter*, 2012, 8(30): 7937.
- [32] Wunderlich B. *Prog Polym Sci*, 2003, 28(3): 383~450.
- [33] Hikosaka M, Rastogi S, Keller A, et al. *J Macromol Sci Part B*, 1992, 31(1): 87~131.

Crystallization and Melting Behavior of PLLA/PDLA Stereocomplex Crystal

SHI Wen-peng*, WANG Xiao-qin, QIAN Cen

(Changzhou Institute of Industry Technology, Changzhou 213164, China)

Abstract: Two different stereoregular polylactides, poly(L-lactide) (PLLA) and poly(D-lactide) (PDLA) were synthesized using water as co-initiator. The double melting behavior of PLLA/PDLA stereocomplex crystal (Sc-crystal) was studied with DSC and in situ X-ray measurements. The oscillation phenomenon of melting peak area and melting point was discovered and investigated with the increase of isothermal time at 180°C. Through DSC and situ X-ray measurements, it is found that driving force of the oscillation in melting peak area is the instability of the massive isomers in the PLLA/PDLA Sc-crystal, which comes from the adjacent folding mechanism of crystal growth.

Key words: PLLA/PDLA; Stereocomplex crystal; Oscillation behavior; Lamellae; Crystal growth