

聚乳酸立构复合物的研究最新进展与应用展望

李菁¹, 陈大凯¹, 任杰^{1,2}

(1. 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;

2. 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 立构复合型聚乳酸(SC-PLA)由于聚左旋乳酸(PLLA)与聚右旋乳酸(PDLA)分子链之间强烈的相互作用, 可以使熔点提高约 50℃, 改善了聚乳酸在耐热性上的不足, 同时这种立构复合结构使聚乳酸的力学性能、结晶性能、耐水解性等也得到提升。立构复合型聚乳酸的合成新进展主要集中在嵌段型 SC-PLA 的制备, 同时广泛采用 X 射线衍射技术、核磁共振、光谱分析、表面形貌等技术来探索聚乳酸立构复合结构的形成机制。本文对近年来新型 SC-PLA 的制备、SC-PLA 的性能表征和应用方面的研究进展进行了综述。

关键词: 聚乳酸; 立构复合物; 耐热性; 耐水解性; 力学性能

引言

聚乳酸(PLA)是一种以可再生的植物资源为原料制备而成的绿色塑料, 摆脱了对石油资源的依赖, 且具有良好的可堆肥性和生物降解性, 在环境中降解为二氧化碳和水, 不会对环境形成污染。因此 PLA 材料具有广阔的发展前景, 在工农业生产及生物医用材料等领域应用广泛, 其研究与生产备受瞩目。但是 PLA 本身的性能还有待进一步的提高, 如 PLA 的耐热性差就极大地限制了其应用范围。目前主要采用提高 PLA 结晶度, 与耐热型聚合物的共混技术、辐射交联技术、纳米复合技术等来提高 PLA 的耐热性, 而采用立构复合技术是近年来发展耐热型 PLA 的方向。

乳酸存在左旋(L)和右旋(D)两种对映异构体, Ikada 等^[1]的研究表明, 聚左旋乳酸(PLLA)和聚右旋乳酸(PDLA)形成的聚乳酸立构复合物(Stereocomplex PLA, SC-PLA)的熔点比各自均聚物的熔点高出 50℃, 有效地提高了 PLA 的耐热性。PLLA 和 PDLA 的晶体为 α 晶型, 其分子链通过 10_3 螺旋堆积形成一种伪正交晶系($a=1.06\text{nm}$, $b=0.61\text{nm}$, $c=2.88\text{nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), 而 SC-PLA 的晶体则转变为 β 晶型($a=b=0.916\text{nm}$, $c=0.870\text{nm}$, $\alpha=\beta=109.2^\circ$, $\gamma=109.8^\circ$), 在这种 3_1 螺旋构成的 β 堆积中, 左旋和右旋的分子链间隔排列形成互补的结构, 使得链堆积更加紧密, 这种紧密的堆积使得分子间的范德华力更加强, 从而提高了 SC-PLA 的熔点^[2]。Zhang 等^[3,4]的研究表明, SC-PLA 分子链间的强烈相互作用归因于 $\text{CH}_3\cdots\text{O}=\text{C}$ 之间的氢键作用。

关于 SC-PLA 的制备方法已有诸多报道, 主要集中在以乳酸为原料直接缩聚^[5~15]和以丙交酯为原料开环聚合^[16~20]两条途径。目前, 多种新型立构复合物, 特别是 PLA 与其它聚合物的共聚产物的立构复合物已经成为了研究的热点, 本文对近年来关于 SC-PLA 的性能和表征以及新型 SC-PLA 结构制备等方面的最新研究进展进行了综述, 并对 SC-PLA 今后的应用领域进行了展望。

1 新型聚乳酸立构复合物的制备

1.1 PLA-PSA 共聚物的立构复合物

Slivniak 等^[21]研究了聚(癸二酸)末端接枝型共聚物(PLA-terminated PSA)及其立构复合物的合成、表征、降解和药物缓释性。利用熔融聚合的方法, 用 PLA 低聚物和癸二酸低聚物制备得到 ABA 型的三

基金项目: 上海市优秀科学带头人项目(07XD14029)和上海市国际科技合作基金项目(075207046)资助;

作者简介: 李菁(1987—), 女, 硕士研究生, 主要从事高分子材料研究, E-mail: uniquejj@126.com;

*** 通讯联系人:** E-mail: renjie6598@163.com.

嵌段共聚物(见图 1a),将相应的对映体 ABA 共聚物即 PDLA-PSA-PDLA 和 PLLA-PSA-PLLA 的溶液混合得到嵌段型立构复合体。产物的熔点得到约 50℃的提升,表明有立构复合物的生成。两端的 PLA 对聚合物的降解和药物释放速率有重要的影响,两端 PLA 含量达到 20% (w/w)的 PSA 降解和释放所包裹药物的时间可达三周以上,而普通 PSA 的均聚物只有 10 天。

1.2 PLA-PCL 共聚物的立构复合物

PLA 与聚己内酯(PCL)的嵌段共聚物也可以形成立构复合结构。Stevens 等^[22]将 PLLA-PCL 共聚物和 PDLA-PCL 共聚物共混后发现,由于形成了 SC 结构,PLA 结晶区域的熔点提高了 55℃。Portinha 等^[23,24]研究了 PLA-PCL 共聚物在四氢呋喃溶液中的自组装行为,PLLA-PCL 与 PDLA-PCL 的混合物自组装形成 200nm 左右大小的颗粒,PLLA 与 PDLA 之间的作用力对自组装过程起到驱动作用。此外,在低浓度溶液中,共聚物形成 SC 结构,而当浓度达到 10g/dL 时,立构复合化会与疏溶剂驱动的聚集形成竞争。Pensec 等^[25]合成的 PLA-PCL-PLA 三嵌段共聚物和 PLA-PCL 二嵌段共聚物的在溶液中沉淀都能形成 SC 结构,使 PLA 相的熔点提高 55℃,且熔点的提高只取决于共聚物中乳酸链段的长度,而不受己内酯链段的影响。

1.3 PLA-PEG 共聚物的立构复合物

PLA 和聚乙二醇(PEG)的二嵌段共聚物和三嵌段共聚物形成的立构复合物都有报道^[26~32]。PLA-PEG-PLA 的对映体三嵌段共聚物在溶液中混合会形成凝胶,立构复合化诱导其在 37℃左右出现凝胶转变^[28],而 PEG-PLA-PEG 型共聚物形成的立构复合物也可发生可逆的溶胶-凝胶转变^[29],且其储能模量与耗能模量更高。由于凝胶化的温度 37℃接近人体体温,使得这种嵌段立构复合物在生物医学方面具有极高应用价值。Hiemstra 等^[33]使用两步法,首先用丙交酯和 PEG 合成 PLA-PEG-PLA 三嵌段共聚物,再加入异环己酰亚胺(DIB)生成 PEG-PLA 多嵌段共聚物。将 PEG-PLLA 和 PEG-PDLA 多嵌段共聚物的水溶液混合可以在原位生成立构复合的水凝胶。这些多嵌段共聚物形成水凝胶的浓度要比其相应的三嵌段共聚物低很多。同时,多嵌段共聚物的凝胶化更迅速,储能模量更高。这些结果表明多嵌段共聚物的多交联位置有效地增加了交联密度。这种多嵌段共聚物合成方便,可生物降解,因而在原位生成、可注射的水凝胶的生物医药应用方面有广阔的前景。

1.4 支化聚乳酸的立构复合物

Ouchi 等^[34]使用聚缩水甘油作为大分子引发剂,利用 L-乳酸(LLA)和 D-乳酸(DLA)的开环聚合合成了不同接枝链段长度的支化聚乳酸(见图 1b)。对支化 PLLA 和 PDLA 的聚合物薄膜及它们的立构复合物进行热分析和拉伸强度测试,结果表明支化 PLLA/支化 PDLA 立构复合物薄膜具有很高的最大应力和杨氏模量,使得其断裂应变很大。线性 PLLA/支化 PDLA 的立构复合物薄膜与线性 PLLA 薄膜相比具有更高的断裂应变,可以通过改变接枝 PLA 链段的分子量来控制其力学性能。Biela^[35]还合成了具有多臂的星形结构 SC-PLA,臂的数量对 SC-PLA 的热稳定性具有强烈的影响。

2 聚乳酸立构复合物的表征

2.1 小角 X 射线衍射和广角 X 射线衍射

PLLA 和 PDLA 晶体为 α 晶型,由两条 10_3 螺旋构成^[36],在广角 X 射线衍射(WAXS)谱图中,其吸收峰出现在 2θ 等于 15°、17°和 19°的位置^[1]。经过立构复合化后,SC-PLA 发生了晶型转变,两条 3_1 螺旋的分子链间隔平行排列构成 β 晶型^[36],WAXS 上的特征峰出现在 2θ 等于 12°、21°和 24°的位置^[1]。Brizzolara 等^[2]根据 SC-PLA 的 WAXS 谱图与立场仿真模拟结果,认为 SC-PLA 的晶体生长机理为等边三角形单晶。

Tsujii 等^[37]利用小角 X 射线衍射(SAXS)研究了 SC-PLA 颗粒的形态,假定其结晶为片状结构,SC-PLA 结晶的长周期为 12.0nm,外消旋结晶和非晶区域则为别为 8.2nm 和 3.8nm。同步加速 SAXS 还可以用于追踪退火条件下实时的快速动态结构变化情况,Fujita 等^[38]利用同步加速 SAXS 和 WAXD 研究 PLLA 和 PDLA 单晶的退火行为,发现它们的二组分混合物发生重组,在片层增厚的过程中形成了

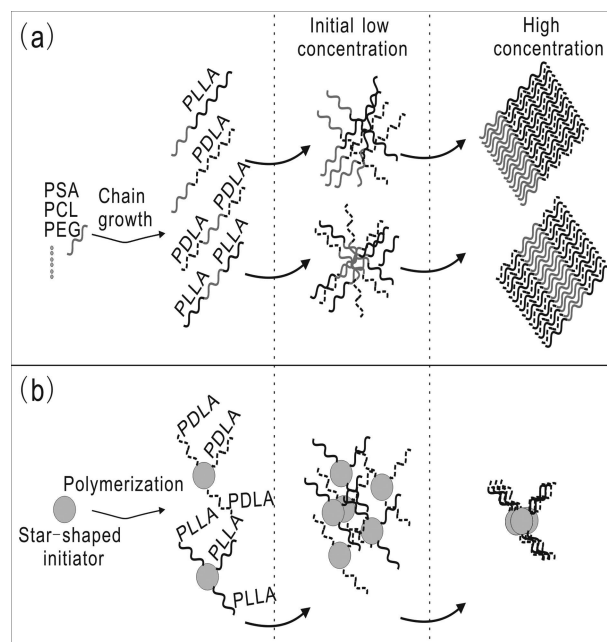


图1 新型聚乳酸立构复合物的制备

(a) 嵌段型聚乳酸立构复合物, (b) 支化聚乳酸立构复合物

Figure 1 Schematic representation of new SC-PLA synthesis

(a) block SC-PLA and (b) branched SC-PLA

SC-PLA。

2.2 核磁共振谱

Tsuji 等^[9]利用液相¹H NMR 观察等量 PLLA 和 PDLA 共混溶液的 NMR 谱图随时间的变化情况, 研究 SC-PLA 结晶在浓溶液中的形成过程。固相高分辨率¹H 和¹³C NMR 可以用于区分 PLA 中三组分区段立构序列, 从而计算出分子链的光学纯度^[39,40]。但是 SC 的形成很难与嵌段共聚物区分开来, 需要结合 MAS NMR 进行分析。SC-PLA 的 MAS¹³C NMR 谱在羰基碳的位置出现了与 PLLA 和 PDLA 不同的吸收峰, 利用分峰技术线性拟合发现, SC-PLA 包括非晶区域、完善立构结晶区域和无序立构结晶区域三部分, 对应 NMR 谱图上羰基碳位置的三个吸收峰^[9]。Tsuji 等^[37]还利用¹³C 弛豫时间的不同分析了 SC-PLA 样品中不同区域的组分结构。

2.3 红外与拉曼光谱

Kister 等^[41]观察了立构复合化前后红外光谱 (FTIR) 和拉曼光谱 (FT-Raman) 的吸收峰在强度和波长上的变化, 并区分出了 PLLA 的 10_3 螺旋构型和 SC-PLA 的 3_1 螺旋构型。Zhang 等^[3,4]使用 FTIR 观察到 SC-PLA 熔融结晶的过程中, CH₃ 和 C=O 的伸缩振动峰都发生了微小的低频位移, 表明形成 SC-PLA 的分子链间的强烈相互作用归因于 CH₃...O=C 之间的氢键作用, 并且低频位移在结晶的诱导期内已经发生, 表明 CH₃...O=C 氢键作用为 SC-PLA 结晶成核提供驱动力。

2.4 扫描电镜

扫描电镜 (SEM) 可用于观察 SC-PLA 在乙腈溶液中沉淀形成颗粒的形态, 溶液浓度、预聚物分子量、PLLA/PDLA 混合比及结晶温度都会对颗粒的尺寸和形状产生影响^[14]。当浓度达到 0.1 g/dL 时, 沉积物为圆盘状; 浓度为 1 g/dL 时, 形成更厚的圆板状沉积物; 浓度接近 3 g/dL 时形成两边有孔的球状颗粒; 而当浓度达到 10 g/dL 时, 则会形成规格一致的纤维状球形沉积物。在 30% w/v 的溶液中颗粒会聚集形成三维网络。

2.5 原子力显微镜

与 SEM 一样, 原子力显微镜 (AFM) 也可以用于观察 SC-PLA 的形态。SC-PLA 单晶在 AFM 图像

中显示为三角形结构^[2],而PLA均聚物的单晶则为菱形或六角形。AFM还可用于研究PLA对映体的自组装过程,AFM图像显示出组装的点状纳米结构,PLA的对映体之间立构复合化形成SC-PLA是自组装能够进行的基础^[42]。

2.6 偏光显微镜

偏光显微镜(POM)可用于观察SC-PLA和PLA均聚物球晶的生长速率、诱导时间和形态等^[11,43~45]。SC-PLA的结晶度随着原料光学纯度(OP)的增加而增加,OP下降到76%以下时不再结晶^[43]。与PLA均聚物结晶相比,SC-PLA球晶生长的温度范围更广,诱导时间更短,球晶半径增长率 G 更是显著增加^[45]。PLLA或PDLA的均聚物结晶是多边形的,用POM可以观察到SC-PLA球晶与它们所不同的形态。

2.7 差示扫描量热分析

差示扫描量热分析(DSC)是对SC-PLA最普遍也最有效的一种表征手段。PLLA或PDLA均聚物的DSC曲线在180℃附近出现熔融峰,二者混合后在230℃附近出现了新的熔融峰,表明有一种新的物质生成。而当PLLA和PDLA等量混合后,180℃处的峰消失了,只有230℃的峰存在,这就是SC-PLA的熔融峰,SC-PLA使PLA的熔点提高了约50℃^[1,12~14]。当PLLA和PDLA等量混合时,SC-PLA的熔融焓 ΔH_m 也具有最大值^[46],这表明等量混合是形成SC-PLA的最佳配比。将分子量不相近的PLLA和PDLA混合,所得SC-PLA的熔融焓 ΔH_m 较低,且在DSC曲线上同时出现了均聚物的熔融峰,表明生成的SC-PLA不完善^[9]。PLA的OP也会影响SC-PLA的DSC曲线,随着OP的增加,SC-PLA的结晶温度降低,晶体的熔融温度升高^[42]。

3 聚乳酸立构复合物的性能

3.1 热性能

SC-PLA可以使普通PLA的熔点提高50℃左右^[12~14],目前所报道的SC-PLA的熔点最高达到了240℃^[47],根据推算,SC-PLA的平衡熔点 T_m^0 可达到279℃^[43],这极大地改善了PLA在耐热性上的不足,对于拓宽PLA的应用领域具有重要的意义。SC-PLA的熔点在一定范围内会随着分子量的增大而升高,晶体尺寸、PLLA与PDLA的混合状态、光学纯度等因素也会对熔点产生影响^[12~15]。SC-PLA的熔融焓 ΔH_m 与PLA相比也有所提高,具体数值因具体的制备条件而异^[12~14]。立构复合化对玻璃化转变温度的影响较小,SC-PLA的玻璃化转变温度 T_g 约为70℃,与PLLA相比只提高了5℃左右^[44],这可能是由于立构复合化之后,分子链的活动性受到了一定程度的限制。

立构复合化使PLA的热稳定性也得到增强。Fan等^[47]制备了三种不同链端结构的SC-PLA,分别对它们的热降解动力学和降解机理进行了研究。Tsuiji等^[48]对SC-PLA和PLA均聚物进行了热重分析,在温度低于260℃时,SC-PLA的热稳定性高于PLLA或PDLA。这表明在260℃以下时,熔融SC-PLA的 3_1 螺旋构型依然存在,PLLA和PDLA分子链之间强烈的相互作用减小了分子的活动性,阻碍了热降解的进行。但是当温度继续升高后,分子链的螺旋构型转变为无规的缠绕,SC-PLA对热稳定性的增强作用不再明显。根据理论推算,SC-PLA的热降解活化能 ΔE_d 为205~297 kJ/mol,而PLLA和PDLA的平均 ΔE_d 只有87~104 kJ/mol。

3.2 力学性能

当重均分子量在 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ 范围内时,溶液浇铸的SC-PLA薄膜的拉伸强度,杨氏模量,断裂伸长率均高于PLLA或PDLA薄膜^[44],其优良的力学性能是由于SC-PLA晶体的形成而产生了不同于PLA均聚物的微相结构,这些SC的结晶在共混溶液中的溶剂挥发时可以作为分子间交联点。

Tsuiji等^[49]制备的SC-PLA干纺纤维经过热牵引后力学性能得到提升,拉伸强度和杨氏模量分别达到922 MPa和8.6 GPa。Furuhashi等^[50]制备了一种具有高度有序结构的SC-PLA纤维,经过牵引与退火后具有很良好的力学性能,拉伸强度与杨氏模量最高达到335 MPa和4.7 GPa。Takasaki等^[51]熔融纺丝得到SC-PLA的取向纤维,其拉伸强度和杨氏模量分别达到400 MPa和5.0 GPa。

3.3 耐水解性

与 PLLA 一样, SC-PLA 也是具有可水解性的, 但是其耐水解性要优于 PLLA 和 PDLA^[52], 因为 SC-PLA 具有更强的氢键和偶极-偶极相互作用^[53], 并且其特殊的三维微相结构降低了非晶区域的吸水率^[54]。自然环境下的水解是通过非特定的随机链断裂来实现的, 结果使分子量降低, 由此产生的低分子量聚合物的端羧基发生反应而发生自催化水解^[54, 55]。这一机理与 PLLA 的水解机理极其相似。

Lee 等^[56]利用聚合物单层薄膜在表面压力恒定情况下所占面积的变化来表征水解速率。SC-PLA 单层薄膜的水解比 PLA 均聚物单层薄膜慢, 当 SC-PLA 中 PLLA 的含量大于 50% 时, 降解速率比 PLLA 慢很多, 但 PLLA 含量小于 50% 时, 水解速率没有变化。SC-PLA 单层膜的水解延迟是由于 PLLA 和 PDLA 链段之间强烈的相互作用, 防止水渗透进入聚合物本体。Tsuji 等^[57~60]在 37℃, pH = 7.4 的缓冲溶液中对 SC-PLA 纤维和薄膜分别进行了一系列水解实验, 结果表明 SC-PLA 的水解速率受到材料形态的影响, 纤维的耐水解性优于薄膜, 结晶性的薄膜优于非晶薄膜, 水解过程中结晶度、分子量及旋光度的变化表明水解优先发生在非晶区域, 然后结晶区域开始水解。

4 聚乳酸立构复合物的应用

4.1 工程塑料

SC-PLA 的耐热性和力学性能都优于 PLLA 和 PDLA, 因此其在工程塑料领域的应用将得到很大的拓展。目前, 由于 PDLA 还没有大规模地工业化生产, 一定程度上限制了 SC-PLA 的应用, 但 SC-PLA 是一种很有潜力的工程塑料, 可应用于各种电器的外壳和汽车零部件。相信在不远的将来, SC-PLA 由于其卓越的性能, 必将作为工程塑料在工业领域得到广泛的应用。

4.2 可降解纤维

PLA 纤维作为一种可完全生物降解的材料, 由其制成的织物悬垂性、舒适性和手感好, 不刺激皮肤, 具有许多优异的性能, 目前已被开发应用于运动服装及内衣的制造。但是, 普通 PLA 纤维耐热性不佳, 在高温熨烫下易发生变形, SC-PLA 纤维制成的织物则可以经受 160℃ 的高温熨烫。此外, 通过干法纺丝和熔融纺丝制得的 SC-PLA 纤维, 拉伸强度均得到一定程度的提升^[49~51], 能满足日常应用纤维的强度和耐用性要求, 除了应用于纺织服装领域外, 在室内装饰品、食品包装袋、滤纸、农林业种植包装材料等诸多领域均有广阔的应用前景。

4.3 药物载体

由于其具有较长的水解周期, SC-PLA 可应用于药物载体材料^[61, 62]。目前, 将 PLA 与 PEG 的嵌段共聚物制备的立构复合物应用于药物传递系统已有诸多报道^[63, 64]。Slager 等^[65]利用 L 构型的肽 PLA-PEG 嵌段共聚物制备了可用于药物载体的异相立构复合物。D-乳酸链段与肽之间强烈的物理缠绕延迟了肽的释放。胰岛素与 PLA 对映体制备的异相立构复合物微粒可以在 15 天的时间里持续释放所负载的 30% 的胰岛素, 而不发生突释效应。L-构型的 Leuprolide 与 PLA 也可以形成异相立构复合物^[66, 67], 在一定的条件下, Leuprolide 可以在超过 100 天的时间持续释放。Chen 等^[68]制备了 PLA-PEG 的立构复合物胶束, 与普通 PLA-PEG 胶束相比尺寸更小, 临界胶束浓度更低, 对药物的负载量更大, 包覆效率更高, 并且可通过改变分子量和胶束形态来控制药物的释放。

4.4 成核剂

在 PLLA 中加入少量的 PDLA, 生成的 SC-PLA 结晶可以为 PLLA 的结晶提供异相成核位置, 起到成核剂的作用^[69]。SC-PLA 作为成核剂可以增加单位体积内 PLLA 球晶的数量和总的结晶速率。从熔体中等温结晶时, PDLA 含量为 10% 的 PLLA 结晶的开始时间 t_c (S)、半数结晶时间 $t_c(1/2)$ 和停止时间 $t_c(E)$ 均比不含 PDLA 的 PLLA 结晶短很多。当 PLLA 薄膜从熔体状态冷却非等温结晶时, 加入超过 1% w/w 的 PDLA 可有效地加速 PLLA 的结晶^[70]。PDLA 的含量在 0.25~15% w/w 的范围内都能有效起到成核作用, 在 15% w/w 时, 可达到最大的成核效率 66%^[71]。

5 结语

SC-PLA 的立构结构将 PLA 的熔点提高了近 50℃, 改善了其在耐热性方面的不足, 同时, SC-PLA 的其它性能如力学性能、耐水解性等也得到了一定程度的提升, 各种新型立构复合物的制备与研究更是大大拓展了其应用领域。目前, 由于 PDLA 还没有大规模工业化生产在一定程度上限制了 SC-PLA 的应用, 但相信的不远的将来, SC-PLA 作为一种制备工艺简单、性能卓越的绿色塑料, 必将在我们的生产生活中扮演重要的角色, 成为研究重点。

参考文献:

- [1] Ikada Y, Jamshidi K, Tsuji H, Hyon S H. *Macromolecules*, 1987, 20(4): 904~906.
- [2] Brizzolara D, Cantow H J, Diederichs K, Keller E, Domb A J. *Macromolecules*, 1996, 29(1): 191~197.
- [3] Zhang J M, Sato H, Tsuji H, Noda I, Ozaki Y. *Macromolecules*, 2005, 38(5): 1822~1828.
- [4] Zhang J M, Duan Y X, Sato H, Tsuji H, Noda I, Yan S, Ozaki Y. *Macromolecules*, 2005(19), 38: 8012~8021.
- [5] Fukushima K, Kimura Y. *Macromol Symp*, 2005, 224: 133~143.
- [6] Fukushima K, Hirata M, Kimura Y. *Macromolecules*, 2007, 40(9): 3049~3055.
- [7] Fukushima K, Chang, Y H, Kimura Y. *Macromol Biosci*, 2007, 7(6): 829~835.
- [8] Fukushima K, Kimura Y. *Polym Int*, 2006, 55(6): 626~642.
- [9] Tsuji H, Horii F, Hyon S H, Ikada Y. *Macromolecules*, 1991, 24(10): 2719~2724.
- [10] Fukushima K, Kimura Y. *J Polym. Sci Pol Chem*, 2008, 46(11): 3714~3722.
- [11] Tsuji H, Ikada Y. *Macromolecules*, 1993, 26(25): 6918~6926.
- [12] Tsuji H, Hyon S H, Ikada Y. *Macromolecules*, 1991, 24(20): 5651~5656.
- [13] Tsuji H, Hyon S H, Ikada Y. *Macromolecules*, 1991, 24(20): 5657~5662.
- [14] Tsuji H, Hyon S H, Ikada Y. *Macromolecules*, 1992, 25(11): 2940~2946.
- [15] Tsuji H, Ikada Y. *Macromolecules*, 1992, 25(21): 5719~5723.
- [16] Ovitt T M, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(7): 1316~1326.
- [17] Nomura N, Ishii R, Akakura M, Aoi K. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(21): 5938~5939.
- [18] Spassky N, Wisniewski M, Pluta C, LeBorgne A. *Macromol Chem Physic*, 1996, 197(9): 2627~2637.
- [19] Wisniewski M, LeBorgne A, Spassky N. *Macromol Chem Physic*, 1997, 198(4): 1227~1238.
- [20] Majerska K, Duda A. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(4): 1026~1027.
- [21] Slivniak R, Domb A J. *Biomacromolecules*, 2002, 3(4): 754~760.
- [22] Stevels W M, Ankone M J K, Dijkstra P J, Feijen J. *Macromol Symp*, 1996, 102: 107~113.
- [23] Portinha D, Belleney J, Bouteiller L, Pensec S, Spassky N, Chassenieux C. *Macromolecules*, 2002, 35(5): 1484~1486.
- [24] Portinha D, Bouteiller L, Pensec S, Richez A, Chassenieux C. *Macromolecules*, 2004, 37(9): 3401~3406.
- [25] Pensec S, Leroy M, Akkouche H, Spassky N. *Polym Bull*, 2000, 45(4-5): 373~380.
- [26] Stevels W M, Ankone M J K, Dijkstra P J, Feijen J. *Macromol Chem Physic*, 1995, 196(11): 3687~3694.
- [27] Lim D W, Park T G. *J Appl Polym Sci*, 2000, 75(13): 1615~1623.
- [28] Fujiwara T, Mukose T, Yamaoka T, Yamane H, Sakurai S, Kimura Y. *Macromol Biosci*, 2001, 1(5): 204~208.
- [29] Mukose T, Fujiwara T, Nakano J, Taniguchi I, Miyamoto M, Kimura Y, Teraoka I, Lee C W. *Macromol Biosci*, 2004, 4(3): 361~367.
- [30] Hiemstra C, Zhong Z, Dijkstra P J, Feijen J. *J Control Release*, 2005, 101(1-3): 332~334.
- [31] Li S M, Vert M. *Macromolecules*, 2003, 36(21): 8008~8014.
- [32] Li S M. *Macromol Biosci*, 2003, 3(11): 657~661.
- [33] Hiemstra C, Zhong Z Y, Jiang X, Hennink W E, Dijkstra P J, Feijen J. *J Control Release*, 2006, 116(2): e17~e19.
- [34] Ouchi T, Ichimura S, Ohya Y. *Polymer*, 2006, 47(1): 429~434.
- [35] Biela T. *Polimery—W*, 2007, 52(2): 106~116.
- [36] Okihara T, Tsuji M, Kawaguchi A, Katayama K I, Tsuji H, Hyon S H, Ikada Y. *J. Macromol Sci Phys*, 1991, B30(1&2): 119~140.
- [37] Tsuji H, Horii F, Nakagawa M, Ikada Y, Odani H, Kitamaru R. *Macromolecules*, 1992, 25(16): 4114~4118.
- [38] Fujita M, Sawayanagi T, Abe H, Tanaka T, Iwata T, Ito K, Fujisawa T, Maeda M. *Macromolecules*, 2008, 41(8): 2852~2858.
- [39] Thakur K A M, Kean R T, Hall E S, Kolstad J J, Lindgren T A, Doscotch M A, Siepmann J I, Munson E J. *Macromolecules*, 1997, 30(8): 2422~2428.
- [40] Zell M T, Padden B E, Paterick A J, Thakur K A M, Kean R T, Hillmyer M A, Munson E J. *Macromolecules*, 2002, 35(20): 7700~7707.
- [41] Kister G, Cassanas G, Vert M. *Polymer*, 1998, 39(15): 3335~3340.
- [42] Serizawa T, Yamashita H, Fujiwara T, Kimura Y, Akashi M. *Macromolecules*, 2001, 34(6): 1996~2001.
- [43] Tsuji H, Ikada Y. *Macromol Chem Physic*, 1996, 197(10): 3483~3499.

- [44] Tsuji H, Ikada Y. *Polymer*, 1999, 40(24): 6699~6708.
- [45] Tsuji H, Tezuka Y. *Biomacromolecules*, 2004, 5(4): 1181~1186.
- [46] Sawai D, Tsugane Y, Tamada M, Kanamoto T, Sungil M, Hyon S H. *J Polym Sci Pol Phys*, 2007, 45(18): 2632~2639.
- [47] Fan Y J, Nishida H, Shirai Y, Tokiwa Y, Endo T. *Polym Degrad Stabil*, 2004, 86(2): 197~208.
- [48] Tsuji H, Fukui I. *Polymer*, 2003, 44(10): 2891~2896.
- [49] Tsuji H, Ikada Y, Hyon S H, Kimura Y, Kitao T. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51(2): 337~344.
- [50] Furuhashi Y, Kimura Y, Yoshie N, Yamane H. *Polymer*, 2006, 47(16): 5965~5972.
- [51] Takasaki M, Ito H, Kikutani T. *J Macromol Sci Phys*, 2003, B42(3-4): 403~420.
- [52] Kim E Y, Lee J K, Lee W K. *Curr Appl Phys*, 2006, 6(4): 735~738.
- [53] Karst D, Yang Y Q. *Polymer*, 2006, 47(13): 4845~4850.
- [54] Tsuji H. *Polymer*, 2000, 41(10): 3621~3630.
- [55] Serizawa T, Arikawa Y, Hamada K, Yamashita H, Fujiwara T, Kimura Y, Akashi M. *Macromolecules*, 2003, 36(6): 1762~1765.
- [56] Lee W K, Iwata T, Gardella J A. *Langmuir*, 2005, 21(24): 11180~11184.
- [57] Tsuji H, Suzuki M. *Sen-I Gakkaishi*, 2001, 57(6): 198~202.
- [58] Tsuji H, Ikada Y. *J Appl Polym Sci*, 1997, 63(7): 855~863.
- [59] Tsuji H, Carpio C A D. *Biomacromolecules*, 2003, 4(1): 7~11.
- [60] Tsuji H. *Biomaterials*, 2003, 24(4): 537~547.
- [61] de Jong S J, van Eerdenbrugh B, van Nostrum C F, Kettenes-van den Bosch J J, Hennink W E. *J Control Release*, 2001, 71(3): 261~275.
- [62] Hu J L, Tang Z H, Qiu X Y, Han Y D, Du Q, Chen X S, Jing X B. *Macromol Biosci*, 2005, 5(12): 1193~1199.
- [63] Nagahama K, Nishimura Y, Ohya Y, Ouchi T. *Polymer*, 2007, 48(9): 2649~2658.
- [64] Zhang Y, Wu X H, Han Y R, Mo F, Duan Y R, Li S M. *Int J Pharmaceut*, 2010, 386(1-2): 15~22.
- [65] Slager J, Domb A J. *Biomaterials*, 2002, 23(22): 4389~4396.
- [66] Slager J, Domb A J. *Biomacromolecules*, 2003, 4(5): 1316~1320.
- [67] Slager J, Domb A J. *Biomacromolecules*, 2003, 4(5): 1308~1315.
- [68] Chen L, Xie Z G, Hu J L, Chen X S, Jing X B. *J Nanopart Res*, 2007, 9(5): 777~785.
- [69] Yamane H, Sasai K. *Polymer*, 2003, 44(8): 2569~2575.
- [70] Tsuji H, Takai H, Saha S K. *Polymer*, 2006, 47(11): 3826~3837.
- [71] Schmidt S C, Hillmyer M A. *J Polym Sci Pol Phys*, 2001, 39(3): 300~313.

Recent Research Progress and Application Prospect of Poly(lactic acid) Stereocomplex

LI Jing¹, CHEN Da-kai¹, REN Jie^{1,2*}

(1. *Institute of Nano and Bio-Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering,
Tongji University, Shanghai 200092, China;*

2. *Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of
Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)*

Abstract: The melt point of PLA can be increased by nearly 50°C because of the particular strong intermolecular interaction between poly(L-lactic acid) and poly(D-lactic acid) chains in stereocomplex structure. The special stereocomplex structure improves the heat resistance of PLA, as well as the mechanical properties, crystallinity and hydrolysis resistance. Recently, more and more attention has been paid to the preparation of novel stereocomplex, especially the stereocomplexation between PLA block copolymers. And the mechanism of formation of stereocomplex structure has been studied by X-ray scattering, nuclear magnetic resonance, spectroscopy, surface morphology, etc. In this paper, the current research in preparation of novel stereocomplex, properties and characterization of SC-PLA and application prospect are reviewed.

Key words: Poly (lactic acid); Stereocomplex; Heat resistance; Hydrolysis resistance; Mechanical property