

聚乳酸共混物立构复合物的形成及其结构性能研究进展

罗弦子^{1,3}, 黄 威^{2,3*}, 洪 玲¹, 高 艳³, 顾 群³, 陈 鹏^{3*}

- (1. 上海大学理学院化学系, 上海 200444; 2. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211;
3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室,
浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 宁波市高分子材料重点实验室, 宁波 315201)

摘要:聚乳酸立构复合物(SC-PLA)由左旋聚乳酸(PLLA)和右旋聚乳酸(PDLA)以 3₁ 螺旋构象并排堆砌而成, 由于分子链间的紧密堆积, SC-PLA 具有更高的晶体稳定性、熔点(约比 PLLA 高 50℃)以及良好的热、力学、降解等性能。PLLA 和 PDLA 共混是目前制备 SC-PLA 的一类常用方法, 包括溶液共混、熔融共混、微波辐射共混等, SC-PLA 在形成过程中会受到 PLLA 和 PDLA 的分子量、光学纯度、混合比例等因素影响。本文综述了 PLLA 和 PDLA 通过共混形成 SC-PLA 的条件和机理, 以及 SC-PLA 的微观结构、性能和应用现状。

关键词:聚乳酸立构复合物; 共混; 结构; 性能

引言

1987 年, Ikada 等^[1]首次报道将左旋聚乳酸(PLLA)和右旋聚乳酸(PDLA)溶液共混, 得到熔点高出 PLA 约 50℃ 的立构复合物(Stereocomplex PLA, SC-PLA)。后续研究^[2~4]表明, SC-PLA 具有独特的 β 型三斜晶系和 3₁ 螺旋结构, 分子链排布更加紧密, 在热、力学、降解、阻隔、压电等性能方面表现不俗。此外, SC-PLA 与 PLA 本体具有良好的相容性, 在 PLA 改性方面也显示出巨大潜力。

SC-PLA 可通过共聚或共混方法获得, 前者已由任杰等^[5]进行了综述, 本文将重点介绍由 PLLA 和 PDLA 二元或多元共混^[6, 7]制备 SC-PLA 的相关进展。

1 聚乳酸共混形成立构复合物的条件

PLLA/PDLA 共混优先形成 SC-PLA 的条件^[8~10]主要包括: (1) 等比例混合; (2) 分子量足够低; (3) 光学纯度较高。然而, 只有少数研究^[11, 12]同时满足上述条件, 原因在于: (1) PDLA 成本远高于 PLLA, 等比例混合偏离实际; (2) 低分子量体系难以发挥出高分子的性能优势。因此, SC-PLA 通常都不是在最优条件下形成, 而是伴随着 PLLA 或 PDLA 单独结晶。以下结合几类主要的共混方法——溶液、熔融和微波共混进行探讨。

1.1 溶液共混

该方法主要包括溶液浇铸、溶液沉淀、逐层自组装(LbL)、静电纺丝等(见表 1), 根据溶剂不同, 也可分为氯仿等常规溶剂和超临界流体等特殊溶剂。其中, 溶液浇铸和沉淀是较早和较常见的方法, 但通常需 PLLA 和 PDLA 的分子量足够低以促进 SC-PLA 形成, 同时存在溶剂挥发周期长、受 PLLA 或 PDLA 单独结晶干扰严重等问题, 导致 SC-PLA 的制备效率偏低。

随着对 SC-PLA 形成机理及影响因素的认识加深, 近年来发展出 LbL 等新方法, 既拓宽了所需的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.08.002

收稿: 2014-12-30; 修回: 2015-04-23;

基金项目: 国家自然科学基金(51003117, 51273207); 浙江省自然科学基金(Y4100517); 宁波市国际科技合作项目(2013D10002);

作者简介: 罗弦子(1990—), 女, 硕士研究生, 从事聚乳酸立构复合物形成及结构研究;

* 通讯联系人, E-mail: huangw@nimte.ac.cn; pchen@nimte.ac.cn.

PLA 分子量范围,又提高了 SC-PLA 的含量和品质,为将 SC-PLA 推向实用创造了条件。溶液共混制备 SC-PLA 受溶剂因素和非溶剂因素的影响。

表 1 制备 SC-PLA 的各种溶液共混方法
Table 1 Various solution blending methods for preparing SC-PLA

方法类型	基本步骤	主要特点
溶液浇铸	配制 PLLA/PDLA 混合溶液(溶剂:氯仿、二氯甲烷、1,4-二氧六环、苯等),溶剂挥发形成包含 SC-PLA 的薄膜 ^[11, 13, 14]	随溶剂挥发,SC-PLA 因析出临界浓度低而优先形成,但可控性较差
溶液沉淀	配制 PLLA/PDLA 混合溶液,再加入 PLA 的不良溶剂(甲醇、乙醇、丙酮、正己烷、乙酸乙酯等),使 SC-PLA 沉淀析出 ^[15]	SC-PLA 在沉淀过程中产生,易于形成分子量较高的 SC-PLA,但形态不规整
逐层自组装(LbL)	将相同浓度的 PLLA 和 PDLA 溶液在基质上交替沉积,或直接将 PLLA/PDLA 混合溶液在基质上多次浸渍和冲洗,溶剂挥发后形成包含 SC-PLA 的薄膜 ^[16~18]	可制备纳米级别厚度的 SC-PLA 薄膜,但溶剂消耗量大、耗时长,改进后的喷墨打印 LbL 法则无此缺点
超临界流体	将等量 PLLA 和 PDLA 加入超临界 CO ₂ 中,可选择性地加入氯仿等共溶剂,再通过卸压、溶剂挥发形成 SC-PLA ^[19]	利用超临界流体的高度扩散性和溶解能力,制备出高分子量的 SC-PLA
离子液体	将等量 PLLA 和 PDLA 在高温下溶解于离子液体中,待溶液混合均匀后降温,得到包含 SC-PLA 的凝胶 ^[20]	利用离子液体的热稳定性优势,在高温下减小 SC-PLA 形成的动力学障碍
静电纺丝	制备不同浓度的 PLLA/PDLA 混合溶液,通过静电纺丝形成包含 SC-PLA 的纳米级纤维 ^[21]	利用纺丝过程中静电诱导产生的高强流场,在纳米纤维中形成 SC-PLA

1.1.1 溶剂因素 溶剂因素主要包括溶剂的溶解性(溶度参数)和挥发性(饱和蒸气压)。使用与 PLA 溶度参数相近的良溶剂,使溶于其中的 PLLA 和 PDLA 的分子链团尺寸增大,利于二者相互接触、碰撞。在接下来的溶剂挥发过程中,若溶剂的饱和蒸气压低,则挥发快,溶液很快达到 SC-PLA 的析出临界浓度,利于成核;但另一方面,形成 SC-PLA 的时间窗口变窄,不利于其充分结晶生长^[19]。

此外,向 PLLA/PDLA 混合溶液中加入甲醇等不良溶剂,沉淀形成的 SC-PLA 显著增多,并具有较高的结晶度(约 90%)^[15]。这是因为,不良溶剂通过排斥效应,在溶液中造成 PLLA 和 PDLA 的局部富集,促进二者的接触以及 SC-PLA 的成核与生长。尽管这在本质上与溶剂挥发类似,但其可控性更好,有利于提高 SC-PLA 的制备效率。

1.1.2 非溶剂因素 非溶剂因素主要包括浓度、分子量、混合方式(搅拌)、压力和时间等,具体如下:
(1)浓度:SC-PLA 的析出临界浓度低于 PLLA,因此随溶剂挥发,溶液浓度总是先到达 SC-PLA 的析出临界值。受此启发,Akashi 等^[22]提出反复浇铸法制备 SC-PLA,即延长溶液浓度在 SC-PLA 和 PLLA 析出临界值之间的停留时间,从而提高 SC-PLA 的产率和品质。该法最近又升级为喷墨打印逐层自组装(LbL)技术^[16],利用多个微喷嘴使溶液交替沉积,单次所用的溶液量极少(皮升级)且精度提高。由此制备的 SC-PLA 药物载体可实现 100%的载药率,稳定性和抗水解性也显著提高^[17]。

(2)分子量:随着 PLLA 和 PDLA 的分子量增大,其分子链在溶液中的扩散变慢,不利于 SC-PLA 形成。研究^[11]表明,当 PLLA 和 PDLA 的分子量超过 10⁴ g/mol 时,SC-PLA 在溶液中的形成显著受阻。

(3)混合方式:如前所述,任何促进分子链扩散的因素,如搅拌等都有可能促进 SC-PLA 形成。例如在溶液沉淀法^[12]中,当搅拌速率增至 200rpm 时,所形成的 SC-PLA 的熔融焓从 5J/g 增大到 45J/g,说明 SC-PLA 的含量和品质均显著提升。

(4)压力和时间:通常压力越高且时间越长,PLLA 和 PDLA 分子链互相靠近并发生作用的机率更大,利于形成 SC-PLA。在超临界 CO₂ 中的实验^[19]表明,当压力为 35MPa 时,在 1min 内就有 55.62%的高分子量($M_w > 10^5$ g/mol)PLLA 和 PDLA 结合形成 SC-PLA,5h 后 SC-PLA 的转化率几乎达到 100%。

尽管这主要得益于超临界 CO_2 的高溶解性,但压力和时间的作用也不容忽视。

1.2 熔融共混

PLLA 和 PDLA 在熔融共混、熔体冷却或后处理过程中也会形成 SC-PLA。已报道的方法有密炼^[23]、挤出^[24, 25]、热压^[26, 27]、注塑^[28, 29]、纺丝^[30~32]等,主要影响因素包括:加工温度、螺杆转速和后处理条件等。

1.2.1 加工温度 Liu 等^[8]在熔融密炼过程中发现,SC-PLA 的形成受加工温度和原料光学纯度控制。对于中等光学纯度的 PLLA/PDLA 共混物,SC-PLA 只在较低温度(比 PLLA 熔点高几度)下形成;而高光学纯度共混物在 180~220℃ 的较宽温度范围内都能形成 SC-PLA。同时,SC-PLA 的熔点随加工温度提高而上升。

Bao 等^[33]通过低温(160~200℃)密炼直接制得高结晶度、高熔点的 SC-PLA,其形态为微米级白色粉末。低温密炼即使在 PLLA/PDLA 比例偏离 1/1 时也能产生大量 SC-PLA,且其热稳定性优于溶液法制得的 SC-PLA。可能的机理为:在特定温度范围内,PLLA 处于完全或半熔融状态,而 SC-PLA 可在高剪切应力下迅速结晶凝固。

可见,熔融共混形成 SC-PLA 主要基于 SC-PLA 和 PLLA 的结晶温度窗口差异,这与溶液共混时改变溶液浓度(通过挥发、添加不良溶剂等)的原理在本质上是一致的。

1.2.1 螺杆转速 通过调整螺杆转速可改变作用于熔体的剪切速率和应力。当螺杆转速增大时,共混组分在剪切作用下分散得更均匀,利于 PLLA 和 PDLA 分子链的相互接触和混合,促进 SC-PLA 成核;同时,增大剪切速率和应力使分子链解缠结和有序化,可有效促进 SC-PLA 的成核与生长,提高其完善程度和在共混物中的含量^[24, 29]。

1.2.2 后处理 牵伸、退火等后处理主要通过改变共混物的分子取向和诱导 PLLA 晶体重排而形成 SC-PLA。据报道^[32, 34],低温(60℃)牵伸使 PLLA/PDLA 共混纤维成为取向非晶态;中温(90℃)牵伸形成取向的 PLLA 或 PDLA 晶体;而高温(120℃)牵伸则促进 SC-PLA 的形成。

退火也是形成 SC-PLA 的常见方法^[27, 29, 34]。当退火温度较高时,由于分子链运动能力强,PLLA 结晶与 SC-PLA 并存竞争,此时其它条件就更为关键。Masaki 等^[31]将 PLLA/PDLA 共混纤维在紧张状态下高温(180℃)退火,使 PLLA 晶体通过快速链段重排转变为取向度较高的 SC-PLA,改善了共混纤维的高温力学性能。

1.3 微波辐射

微波辐射通过电磁效应使 PLLA/PDLA 共混物均匀受热,提高了分子链运动能力,因此不仅克服了溶剂挥发、高温降解等问题,还使高分子量($M_w > 9 \times 10^5 \text{ g/mol}$)共混物迅速(几分钟内)复合为 SC-PLA^[20]。

2 聚乳酸立构复合物的形成机理

过去^[35]认为,PLA 如同聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)体系^[36]一样通过范德华力形成立构复合物。最近发现,氢键是形成 SC-PLA 的主要驱动力^[37, 38]。根据红外光谱研究^[38],SC-PLA 分子结构中的 CH_3 和 $\text{C}=\text{O}$ 红外吸收峰发生红移(见图 1),表明形成了 $\text{CH}_3 \cdots \text{O}=\text{C}$ 氢键。这种红移开始于结晶诱导期,印证了 $\text{CH}_3 \cdots \text{O}=\text{C}$ 氢键是 SC-PLA 形成的驱动力。

形成 SC-PLA 的另一条件是 PLLA 和 PDLA 分子链通过扩散而充分接触,这解释了低分子量共混物更易形成 SC-PLA 的现象,因为较短分子链的运动和扩散能力更强。研究^[39]表明:在相同条件下,分子量(M_w)为 30800 的 PDLA 可在含量为 1% 时与 PLLA 结合形成 SC-PLA,而分子量(M_w)为 228000 的 PDLA 则需要至少 3% 的含量。此外,升温可显著提高分子链的运动能力,特别是当温度超过 PLLA 熔点时,共混物中的 PLLA 晶体可通过熔融再结晶转变为 SC-PLA^[27]。

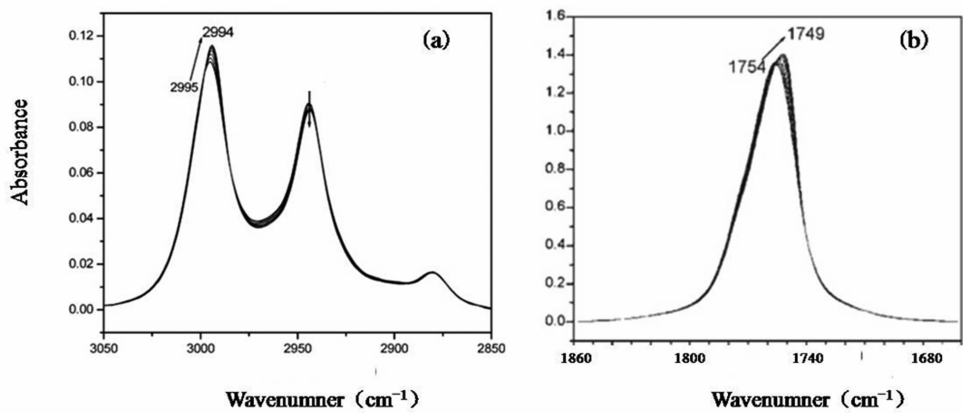


图 1 PLLA/PDLA 共混物在 220℃ 结晶

(a)CH₃ 不对称伸缩振动峰从 2995cm⁻¹ 红移到 2994cm⁻¹; (b)C=O 吸收峰从 1754cm⁻¹ 红移到 1749cm⁻¹

Figure 1 PLLA/PDLA blends crystallize at 220℃

(a) CH₃ asymmetric stretching vibration peak shifted from 2995cm⁻¹ to 2994cm⁻¹; (b) C=O peak shifted from 1754cm⁻¹ to 1749cm⁻¹ [38]

3 聚乳酸立构复合物的微观形貌

SC-PLA 在不同条件下呈现三角形、片状(或盘状)、球状、树枝状、网络结构等多种微观形貌,且可相互转变(见图 2),这为高分子结晶研究提供了绝佳的模型体系。同时,这些微观形貌也与宏观性能密切相关,对 PLA 改性至关重要。

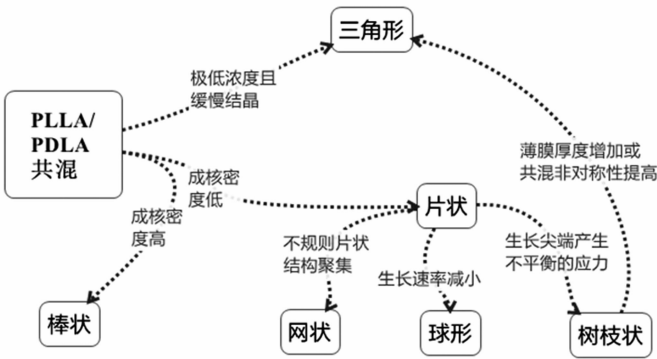


图 2 PLLA/PDLA 共混形成 SC-PLA 的不同微观形貌及其相互转变

Figure 2 Various types of SC-PLA morphology in PLLA/PDLA blends and their transformations under different conditions

3.1 三角形

在 Ikada 等首次报道 SC-PLA 后不久就发现其不寻常的三角形单晶形貌^[40]。众所周知,PLA 分子链通常呈 10₃ 螺旋构象,具有假斜方晶胞结构,其单晶形貌为菱形^[41]。而 SC-PLA 分子链呈 3₁ 螺旋构象,具有三斜晶胞结构,其单晶形貌为三角形,如图 3 所示^[42, 43]。

Brizzolara 等^[35]通过分子模拟提出如下解释:由于 SC-PLA 的 3₁ 螺旋链呈三角形,所以首先形成三角形晶核,PLLA 以此为成核位点继续生长,接着 PDLA 在已形成的晶体表面生长,如此交替循环,最终形成三角形单晶。

Lotz 等^[44]进一步指出,三角形单晶形貌取决于异构体的分子量及浓度差异。当 PLLA 和 PDLA 的分子量和浓度相同或极其接近时,它们具有相同或极其接近的晶体生长速率,因而生成与 PLLA 相同的

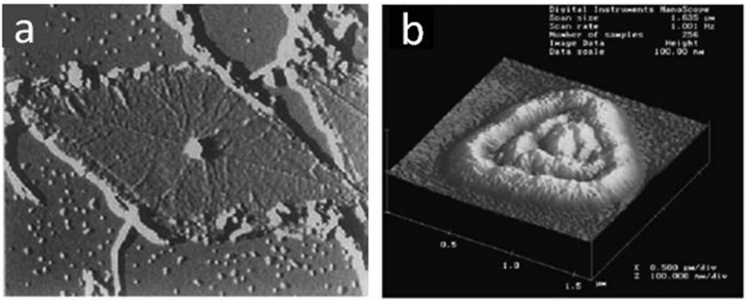


图 3 (a)菱形 PDLA 单晶;(b)三角形 SC-PLA 单晶

Figure 3 (a) SEM photographs of single crystals of PDLA^[41]; (b) AFM photographs of single crystals of SC-PLA^[43]

对称单晶形貌;但二者的分子量和浓度通常并不相同,其晶体生长速率不对称,所以生成“异常”的三角形单晶形貌。

3.2 片状

在溶液共混时发现,当 SC-PLA 从较稀溶液沉淀析出时呈片状,降低温度或增大溶液浓度则为球状(见图 4)^[45]。Na 等^[46]根据小角激光光散射(SALS)结果,推测熔融重结晶可形成棒状、片状或球状的 SC-PLA。当结晶温度(190℃或 200℃)和退火温度(80℃)均较低时,SC-PLA 由于成核密度高而呈棒状;当结晶温度(190℃)较低而退火温度(120℃)提高时,SC-PLA 二维生长为片状;当结晶温度(200℃)和退火温度(120℃)均较高时,由于成核密度低而形成 SC-PLA 球晶。

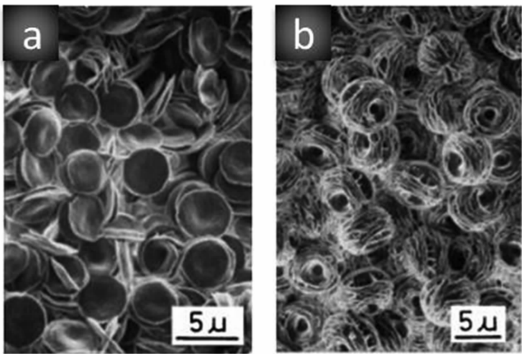


图 4 PLLA/PDLA=1/1,80℃沉淀,溶液浓度
(a)0.1g/dL;(b)3g/dL

Figure 4 SEM photographs of PLA stereocomplex particles precipitated from acetonitrile solutions with different concentrations
(a) 0.1g/dL; (b) 3g/dL. PLLA/PDLA=1/1, precipitating temperature: 80℃^[45]

3.3 球状

SC-PLA 缓慢生长则形成较为常见的球晶^[47, 48]。研究^[24]表明:在 PLLA/PDLA 共混物中添加增塑剂会促进 SC-PLA 球晶增大,而快速冷却或添加成核剂则减小球晶尺寸。Brzezinski 等^[49]在星形 PLLA/线形 PDLA 共混物中得到直径约为 2μm 的微球,自组装成为胶态晶体(见图 5)。原子力显微镜(AFM)观察表明,这些微球包含尺寸约为 30nm 的 SC-PLA 微粒。

3.4 网络结构

SC-PLA 通常可作为异相成核剂促进 PLLA 结晶^[50~53],但也有 SC-PLA 降低 PLLA 结晶速率的情况^[39],这可能与 SC-PLA 形成类似于物理凝胶的网络结构有关,不利于 PLLA 的分子链扩散和晶体生长。

Saeidlou 等^[54]通过 POM 观察到疑似上述网络结构的形态,并推测其由 SC-PLA 微晶所固定的无定

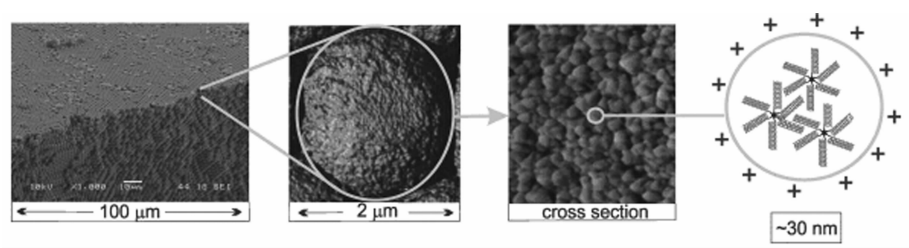


图 5 包含纳米 SC-PLA 颗粒的胶体晶体的分层结构

Figure 5 Hierarchical structure of the colloidal crystals containing SC-PLA^[49]

形链勾联而成。进一步研究^[23, 55]表明:SC-PLA 的网络结构和球晶往往共存。随结晶温度升高,球晶减少,网络结构变强^[23];随 PDLA 含量增多,网络结构在三维空间限制长程分子链运动,不利于结晶生长^[55]。

3.5 树枝状

SC-PLA 树枝状晶体常见于 PLLA/PDLA 超薄共混膜中,而且发生规律性的弯曲(见图 6)^[56~58]。这种弯曲特性既与对映体的分子量、手性和混合比有关,也受膜厚、结晶温度及片晶取向等因素控制^[56]。例如:等量、等分子量共混物形成直线状的 SC-PLA 侧立片晶;而等量、不同分子量共混物则形成弯曲的侧立片晶^[57]。当薄膜厚度为 50nm 时,SC-PLA 形成三角形(非等量混合)或六角形单晶(等量混合);而当薄膜厚度为 20nm 时,则形成分支呈弯曲箭头形状的树枝状晶体^[58]。

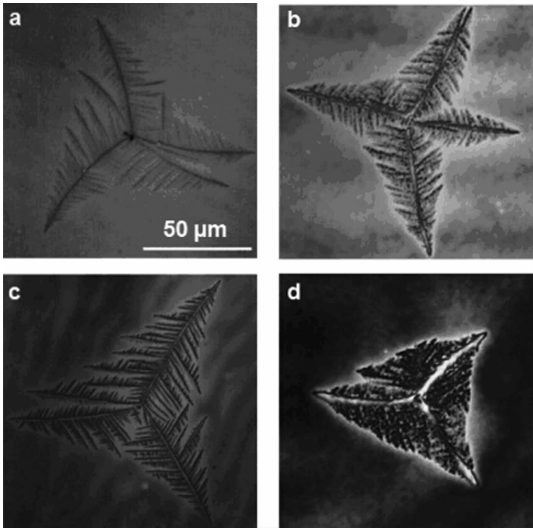


图 6 PLLA/PDLA 共混物在 200℃ 等温结晶,PLLA 含量和薄膜厚度分别为:

(a)81.25%, 30nm;(b)85%, 40nm;(c)87.5%, 50nm;(d)90.6%, 75nm

Figure 6 Optical micrographs of PLLA/PDLA blends with different PLLA contents and film thicknesses

(a) 81.25%, 30nm; (b) 85%, 40nm; (c) 87.5%, 50nm; (d) 90.6%, 75nm^[56]

SC-PLA 树枝状晶体的弯曲与高分子片晶扭曲和环带球晶现象具有关联^[56~58],说明在 高分子结晶过程中,其晶体生长前沿受到非平衡机械应力,必须通过生长尖端的弯曲或片晶扭曲进行释放。通过改变对映体的分子量、手性、混合比等控制 SC-PLA 树枝状晶体的弯曲,有助于对上述机制获得更系统和更清晰的 认识。

4 聚乳酸立构复合物的性能特点

4.1 热性能和力学性能

SC-PLA 的熔点高出 PLLA 约 50℃,耐热性优异。特别是当高分子量共混物形成高含量、高度完善

的 SC-PLA 时,其耐热性优势更为显著^[59, 60]。Takasaki 等^[61]通过高速熔融纺丝和高温退火制备出 SC-PLA 含量较高的 PLLA/PDLA 共混纤维,在 210℃下仍能基本保持形状,热收缩率显著降低,这有助于突破 PLA 的耐热性瓶颈。

SC-PLA 对 PLA 力学性能的影响与其含量和微观形态密切相关。在 PLLA/PDLA 共混薄膜中,随着 SC-PLA 含量、结晶度和有序度的提高,薄膜拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率均增加^[33]。但在共混纤维中,由于在高温退火过程中发生解取向,即使 SC-PLA 含量较高也未带来显著的性能提升^[34],说明 SC-PLA 的改性作用不仅与其含量相关,更受其结构形态的制约。

本文作者选取适当分子量和光学纯度的 PLLA/PDLA 共混物进行熔融纺丝,原位制得均匀分布于微米级纤维中的 SC-PLA 纳米微纤,其直径约为 100~500nm,可通过调控 SC-PLA 纳米微纤的取向度和形态而产生不同的改性效果。

4.2 降解性能

随样品微观结构和降解条件不同,SC-PLA 可表现出快于或慢于 PLLA 的降解性能^[62, 63]。研究^[19, 64]表明,SC-PLA 的理论热降解能比 PLLA 高 82~110kJ/mol,通过超临界流体技术制备的 SC-PLA 完善晶体的初始降解温度高达 305℃。

但对于 PLLA/PDLA/纳米粘土复合材料^[65],SC-PLA 的形成加速了其水解,这可能与水解时 SC-PLA 诱导产生的疏松结构有关。另有研究^[66]表明,SC-PLA 在碱液中的降解速率比 PLLA 快 7 倍以上。

4.3 阻隔性能

SC-PLA 可提高 PLLA 的水汽阻隔能力。研究^[67]表明,水汽透过率(WVTR)随 PLA 薄膜的结晶度增加而线性下降。而在相同的结晶度范围,PLLA/PDLA 共混薄膜都表现出较低的 WVTR,说明其水汽阻隔性能更优。

4.4 压电性能

PLLA/SC-PLA 复合薄膜形成更均匀的“谷粒”状结构,在较宽温度范围内产生恒定外力效应,使薄膜中的诱导极化稳定,压电热稳定性提升^[68]。

5 聚乳酸立构复合物的应用现状

SC-PLA 的实际应用仍处于探索阶段,主要是作为 PLA 的成核剂和流变改性剂。

添加极少量 PDLA 到 PLLA 中就能形成 SC-PLA 作为异相成核剂^[50~53]。Li 等^[51]发现,只需添加 0.25%(wt)的 PDLA,就使 PLLA 在 140℃下的半结晶时间由 45min 缩短到 8min。

SC-PLA 的成核效果在低于其熔点的温度下较优,但此时不宜于熔融加工。Narita 等^[52, 53]发现,SC-PLA 可在略高于其熔点的温度(228~238℃)产生与低温下相一致的成核效果。这可能因为:在此温度下,SC-PLA 通过熔融再结晶形成数量众多、尺寸微小的晶核。

由于前文提到的 SC-PLA 网络结构对结晶生长的抑制作用,在 PLLA 中添加 PDLA 生成 SC-PLA 有时并未取得预期的成核效果。为此,有研究者^[69]在将 SC-PLA 作为成核剂的同时添加增塑剂,通过协同作用有效促进 PLLA 结晶。

利用 SC-PLA 可在 PLLA 熔体中保持不熔的特性,可将 SC-PLA 作为 PLLA 熔体的流变改性剂。研究^[70]表明,SC-PLA 可显著提高 PLLA 熔体的复数黏度,并降低其损耗因子。当 SC-PLA 形成网络状结构时,共混物熔体的黏弹行为甚至由液态转变为类固态^[55]。

此外,SC-PLA 的复合趋势也为高分子“刷”的形成和结构调控提供额外驱动力,有望应用于前景广阔的高分子功能化领域^[71]。

参考文献:

[1] Ikada Y, Jamshidi K, Tsuji H, Hyon S H. *Macromolecules*. 1987, 20(4):904~906.

- [2] Chang L, Woo E M. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212(2):125~133.
- [3] Zhang J M, Tashiro K, Tsuji H, Domb A J. *Macromolecules*, 2007, 40(4):1049~1054.
- [4] 陈璐, 唐颂超, 夏季, 蒲文亮, 李瑞. *高分子学报*, 2013, 8:1006~1012.
- [5] 李菁, 陈大凯, 任杰. *高分子通报*, 2004, 1:33~39.
- [6] Tsuji H, Hayakawa T. *Polymer*, 2014, 55(3):721~726.
- [7] Tsuji H, Okumura A, Sugiura Y. *Biomacromolecules*, 2010, 11(1):252~258.
- [8] Liu Y L, Sun J R, Bian X C, Feng L D, Xiang S, Sun B, Chen Z M, Li G, Chen X S. *Polym Degrad Stab*, 2013, 98(40):844~852.
- [9] Lopez N, Meaurio I, E. Sarasua J R. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2014, 37(4):219~225.
- [10] Xu H J, Tang S C, Chen J D. *Plast Technol Eng*, 2013, 52(7):690~698.
- [11] Tsuji H, Hyon S H, Ikada Y. *Macromolecules*, 1991, 24(20): 5651~5646.
- [12] Tsuji H, Hyon S H, Ikada Y. *Macromolecules*, 1991, 24(20): 5657~5662.
- [13] Tsuji H, Yamamoto S. *Macromol Mater Eng*, 2011, 296(7):583~589.
- [14] 李楠, 史学涛, 张广成, 景占鑫, 王建兴. *高分子材料科学与工程*, 2014, 8:48~53.
- [15] Furuhashi Y, Yoshie N. *Polym Int*, 2012, 61(2):301~306.
- [16] Akagi T, Fujiwara T, Akashi M. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51(22):5493~5496.
- [17] Akagi T, Fujiwara T, Akashi M. *Langmuir*, 2014, 30(6):1669~1676.
- [18] Kondo K, Kida T, Ogawa Y, Arikawa Y, Akashi M. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(24):8236~8237.
- [19] Purnama P, Kim S H. *Macromolecules*, 2010, 43(2):1137~1142.
- [20] Purnama P, Hyun K S. *Polym Int*, 2014, 63(4):741~745.
- [21] Orietta M, Putti M, Gardella L, Cavallo D, Basso A, Prato M, Nitti S. *Macromolecules*, 2014, 47(14):4718~4727.
- [22] Takeshi S, Yamashita H, Fujiwara T, Kimura Y, Akashi M. *Macromolecules*, 2001, 34(1):1996~2001.
- [23] Saeidlou S, Huneault M A, Li H, Park C B. *Polymer*, 2013, 54(21):5762~5770.
- [24] Hemmi K, Matsuba G, Tsuji H, Kawai T, Toyohara K, Oda A, Endou K. *J Appl Cryst*, 2014, 47(1):14~21.
- [25] 孙志丹, 徐阳, 陈晓浪, Hsu S L, 张志斌. *高分子材料科学与工程*, 2013, 2:54~57.
- [26] Narita J, Katagiri Mikio, Tsuji H. *Macromol Mater Eng*, 2013, 298(3):270~282.
- [27] Xiong Z J, Liu G M, Zhang X Q, Wen T, Vos S D, Joziassse C, Wang D J. *Polymer*, 2013, 54(2):964~971.
- [28] Rath S R, Ng D, Coughlin E B, Hsu S L, Golub C S, Ling G H, Tzivanis M J. *Macromol Chem Phys*, 2014, 215(4):320~326.
- [29] Xu H, Tang S C, Chen J D, Yin P, Pu W L, Lu Y. *Polym Bull*, 2012, 68(4):1135~1151.
- [30] 徐婷婷, 杨革生, 邵慧丽, 胡学超. *化工新型材料*, 2013, 4:100~102.
- [31] Masaki D, Fukui Y, Toyohara K, Ikegame M, Nagasaka B, Yamane H. *Sen-I Gakkaishi*, 2008, 64(8):212~219.
- [32] Furuhashi Y, Kimura Y, Yamane H. *Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2007, 45(2):218~228.
- [33] Bao R Y, Yang W, Jiang W R, Liu Z Y, Xie B H, Yang M B, Fu Q. *Polymer*, 2012, 53(24):5449~5454.
- [34] Furuhashi Y, Kimura Y, Yoshie N, Yamane H. *Polymer*, 2006, 47(16):5965~5972.
- [35] Brizzolara D, Cantow H J. *Macromolecules*, 1996, 29(1):191~197.
- [36] Bosscher F, Brinke G T, Challa G. *Macromolecules*, 1982, 15(1):1442~1444.
- [37] Sawai D, Tsugane Y, Tamada M, Kanamoto T. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2007, 45(18):2632~2639.
- [38] Zhang M J, Tsuji H, Noda I, Ozaki Y. *Macromolecules*, 2005, 38(5):1822~1828.
- [39] Rahman N, Kawai T, Matsuba G, Nishida K, Kanaya T, Watanabe H, Okamoto H, Kato M, Usuki A, Matsuda M, Nakkjima K, Honma N. *Macromolecules*, 2009, 42(13):4739~4745.
- [40] Okihara T, Tsuij K, Kawaguchi A, Katayama K, Tsuji H, Hyon S H, Ikada Y. *J Macromol Sci Phys*, 1991, 30(1-2):119~140.
- [41] Cramer K, Wawkuszewski A, Domb A, Cantow H J, Magonov S N. *Polym Bull*, 1995, 35(4):457~464.
- [42] Slager JB, Davide Cantow, Hans J. Domb, Abraham J. *Polym Adv Technol*, 2005, 16(9):667~74.
- [43] Tsuji H. *Macromol Biosci*, 2005, 5(7):569~597.
- [44] Cartier L, Okihara T, Lotz B. *Macromolecules*, 1997, 30(20):6313~6322.
- [45] Tsuji H, Hyon S H, Ikada Y. *Macromolecules*, 1992, 25(11):2940~2946.
- [46] Na B, Zhu J, Lv R H, Ju Y H, Tian R P, Chen B. *Macromolecules*, 2013, 47(1):347~352.
- [47] Chang L, Woo E M. *Polymer*, 2011, 52(26):6080~6089.
- [48] Wang X, Prudhomme R. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212(7):691~698.
- [49] Brzeziński M, Biedron T, Tracz A, Kubisa P, Biela T. *Macromol Chem Phys*, 2014, 215(1):27~31.

- [50] Sun J R, Yu H Y, Zhuang X L, Chen X S, Jing X B. J Phys Chem B, 2011, 115(12):2864~2849.
- [51] Li Y, Han C. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(49):15927~15935.
- [52] Narita J, Katagiri M, Tsuji H. Macromol Mater Eng, 2011, 296(10):887~893.
- [53] Narita J, Katagiri M, Tsuji H. Polym Int, 2013, 62(6):936~948.
- [54] Saeidlou S, Huneault M A, Li H, Sammut P, Park C B. Polymer, 2012, 53(25):5816~5824.
- [55] Wei X F, Bao R Y, Cao Z Q, Yang W, Xie B H, Yang M B. Macromolecules, 2014, 47(4):1439~1448.
- [56] Wang X, Prudhomme R E. Macromolecules, 2014, 47(2):668~676.
- [57] Marubayashi H, Nobuoka T, Iwamoto S, Takemura A, Iwata T. ACS Macro Lett, 2013, 2(5):355~360.
- [58] Maillard D, Prudhomme R E. Macromolecules, 2010, 43(9):4006~4010.
- [59] Ahmed J, Varshney S K, Janvier F. J Therm Anal Calorim, 2014, 115(3):2053~2061.
- [60] 谢文靖, 王锐, 朱志国, 张秀芹, 戈欢. 合成纤维工业, 2014, 1:29~32.
- [61] Takasaki M, Ito H, Kikutani T. J Macromol Sci Phys, 2003, 42(3):403~420.
- [62] Andersson S R, Hakkarainen M, Inkinen S, Sodergard A, Albertsson A C. Biomacromolecules, 2012, 13(4):1212~1222.
- [63] 陈义洁, 唐颂超, 王钰涛, 徐会军. 材料导报, 2013, 8:69~73.
- [64] Tsuji H, Fukui I. Polymer, 2003, 44(10):2891~2896.
- [65] Li Y, Han C G, Zhang X, Xu K, Bian J J, Dong L S. Polym Eng Sci, 2014, 54(4):914~924.
- [66] Serizawa T, Arikawa Y, Hamada K, Yamashita H, Fujiwara T, Kimura Y, Akashi M. Macromolecules, 2003, 36(6):1762~1765.
- [67] Tsuji H, Tsuruno T. Macromol Mater Eng, 2010, 295(8):709~715.
- [68] Yoshida T, Imoto K, Tahara K, Naka K, Uehara Y, Kataoka S, Date M, Fukada E, Tajitsu Y. Jpn J Appl Phys, 2010, 49:09MC11.
- [69] Wei X F, Bao R Y, Cao Z Q, Zhang L Q, Liu Z Y, Yang W, Xie B H, Yang M B. Colloid Polym Sci, 2014, 292(1):163~172.
- [70] Ahmed J, Varshney S K, Janvier F. J Therm Anal Calorim, 2014, 115(3):2053~2061.
- [71] Sveinbjornsson B R, Miyake G M, Elbatta A, Grubbs R H. ACS Macro Lett, 2014, 3(1):26~29.

Advances in Formation, Structure and Properties of SC-PLA by Blending PLLA with PDLA

LUO Xian-zi^{1,3}, HUANG Wei^{2,3*}, HONG Ling¹, GAO Yan³, GU Qun³, CHEN Peng^{3*}

(1. Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Department of Polymer Engineering and Science, School of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 3. Ningbo Key Laboratory of Polymer Materials, Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, CAS, Ningbo 315201, China)

Abstract: Stereocomplex polylactide (SC-PLA) can be formed by the packing of poly (L-lactide) and poly (D-lactide) chains side by side in a 3_1 helical conformation. Thanks to the dense packing and high physical interaction of the chains, the SC-PLA is featured by superior stability and melting point (ca. 50°C higher than that of PLLA) as well as excellent thermal, mechanical and degradation properties. PLLA/PDLA blending is a common method for preparing SC-PLA, including solution blending, melt blending and microwave radiation blending and so on. During the forming process, the SC-PLA can be affected by the molecular weight, optical purity, mixing ratio of PLLA and PDLA and other factors. This review addresses the formation conditions and mechanisms, microstructures, properties and potential applications of the SC-PLA formed by blending PLLA with PDLA.

Key words: Stereocomplex PLA; Blend; Structure; Properties