文章编号： 1008-9357(2017)01-0053-006 **DOI：** 10.14133/j.cnki.1008-9357.2017.01.005

开环聚合-固相缩聚法制备立体嵌段聚乳酸

董 亮[1]， 王婷兰[1]， 唐颂超[1]， 蒲文亮[2]， 印培民[2]
(1.华东理工大学材料科学与工程材料学院，上海 200237；
2.上海科院生物材料有限公司，上海 201512)

摘 要： 首先，采用乳酸为引发剂，辛酸亚锡为催化剂，引发丙交酯开环聚合制得具有缩聚活性的 *L*-聚乳酸和 *D*-聚乳酸；然后，将两者熔融共混后进行固相缩聚，合成了一系列立体嵌段聚乳酸。采用核磁共振(NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)及差示扫描量热仪(DSC)分析了产物的链结构、重均分子量、热性能，并探讨了均相晶体和立体复合晶体共存情况下的固相缩聚机理。结果表明，固相缩聚产物分子量增长的适宜反应条件为：反应时间 30 h，较低的催化剂含量，*L*-聚乳酸质量分数为 80%。*L*-聚乳酸和 *D*-聚乳酸共混物较低的初始立体复合晶体结晶度有利于后续固相缩聚过程中产物分子量的增长；固相缩聚不仅发生在异链之间，而且也发生在同链之间。

关键词： 聚乳酸；立体嵌段聚乳酸；固相缩聚；开环聚合
中图分类号： TQ316，TQ317 **文献标志码：** A

Preparation of Stereoblock Poly(lactic acid) by Ring-Opening Polymerization-Solid State Polycondensation

DONG Liang[1]， WANG Ting-lan[1]， TANG Song-chao[1]， PU Wen-liang[2]， YING Pei-min[2]
(1. School of Materials Science and Engineering，East China University of Science and Technology，Shanghai 200237，China；2. Shanghaikeyuan Biomaterials Co.，Ltd.，Shanghai 201512，China)

Abstract：*L*-poly(lactic acid)(PLLA) and *D*-poly(lactic acid)(PDLA) having reactivity for condensation polymerization were prepared using lactide as monomer，lactic acid and stannous octoate as initiator and catalyst respectively. A series of stereoblock poly(lactic acid)s were synthesized by the melt blend of PLLA and PDLA via Solid State Polycondensation(SSP). The chain structure，molecular weight and thermal properties of products were characterized by NMR，GPC and DSC respectively. The SSP mechanism was discussed when the homocrystal coexists with the stereocrystal in the same system. The results showed that the technological conditions suitable for the molecular weight increase of the SSP products is 30 h reaction time，relative low content of catalyst and 80% mass fraction of PLLA. Relative lower original stereo-crystallinity of the blend of PLLA and PDLA is beneficial to the molecular weight increase of the final products during the subsequent SSP progress. SSP was occured not only between different optical structure chains but also between the same optical structure chains.

Key words：poly(lactic acid)；stereoblock poly(lactic acid)；solid state polycodensation；ring-opening polymerization

收稿日期：2016-09-12
基金项目：国家自然科学基金(51173041)
作者简介：董 亮(1993-)，江苏江都人，硕士生，主要从事聚乳酸材料的研究。E-mail：ddhtl10@163.com
通信联系人：唐颂超，E-mail：schtang@ecust.edu.cn

L-聚乳酸(PLLA)及其对映异构体 *D*-聚乳酸(PDLA)的共混物中同时存在均相晶体(HC)和立体复合晶体(SC),其中 SC 具有较高的熔点(可达 230 ℃)[1-2],在改善聚乳酸耐热性上具有潜在优势[3]。然而在 PLLA 与 PDLA 共混物中,SC 的生成率受到聚乳酸共混物临界分子量(M_w 约为 10^5)的制约,超过此分子量,SC 的生成率将降低[4-5]。Yui 等[6]证实 PLLA 和 PDLA 的嵌段共聚物(SB-PLA),由于 PLLA 链段和 PDLA 链段邻近且通过化学键连接,易于形成 SC。因此,通过立体嵌段,SC 晶体的生成率将不再受聚乳酸共混物临界分子量的制约。

选择性开环聚合法由于对单体纯度要求低,近来常被用以制备 SB-PLA[7],但聚合产物的分子量依赖于适用于丙交酯的高效立体选择性催化剂的开发,且此法本身所造成的短 PLLA 链段、短 PDLA 链段序列以及外消旋序列会使 SC 的生成率受到制约[8-9]。固相缩聚法(SSP)的反应条件温和,常用于提高聚合物的分子量[10],但近年来 SSP 在聚乳酸合成方面的应用鲜见报道。本文创新性地设计了开环聚合-固相缩聚法(ROP-SSP),采用乳酸为引发剂,引发丙交酯的开环聚合,制备具有缩聚活性的中等分子量的 PLLA 与 PDLA 作为预聚物,再将预聚物进行固相缩聚制备 SB-PLA。ROP-SSP 法是一种制备 SB-PLA 的新工艺,其反应工艺条件易于控制,并可通过改变工艺条件,同时调控产物的重均分子量(M_w)及 SC 含量。本文对 ROP-SSP 法制备 SB-PLA 的工艺条件进行了探索,对产物的结构和性能进行了表征,并探讨了 HC 和 SC 共存下的固相缩聚机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

L-乳酸、*D*-乳酸:乳酸含量 90%,光学纯度 99.8%,江西武藏野生物化工有限公司;*L*-丙交酯、*D*-丙交酯:光学纯度 99.8%,上海科院生物材料有限公司;辛酸亚锡、氯化亚锡、对甲苯磺酸(TSA):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 立体嵌段聚乳酸的制备过程

预聚物的制备:向 *L*-丙交酯中加入辛酸亚锡-甲苯溶液作为催化剂,单体与催化剂的物质的量之比为 8 000∶1,并加入质量分数 0.43%的乳酸作为引发剂。抽真空降压至 450 Pa,维持 1 h,通入高纯氮至常压后密封。于 150 ℃开环聚合 20 h,得到 PLLA。以 *D*-丙交酯经过同样方法可制得 PDLA。将制得的 PLLA 和 PDLA 溶解沉淀后备用[11]。

固相缩聚前体的制备:分别称取粉碎的 PLLA 与 PDLA 粉末,与质量分数为 0.05%~0.30%的固相缩聚催化剂氯化亚锡和对甲苯磺酸均匀混合,氯化亚锡与对甲苯磺酸的物质的量之比为 1∶1。抽真空减压至 450 Pa,60 ℃维持 2 h,110 ℃维持 2 h 后通入高纯氮至常压密封,升温至 190 ℃,搅拌 30 min。冷却后取出,粉碎,得到含有不同固相缩聚催化剂含量的聚乳酸预聚物 PLLA 与 PDLA。将两者以不同比例按上述方法进行熔融共混,冷却后取出粉碎并过筛得到不同 PLLA 含量的固相缩聚前体 MBx(MB1~3、MB4~6、MB7~9分别对应的 PLLA 质量分数为 50%、80%及 90%;x 表示催化剂含量,MB1,4,7、MB2,5,8、MB3,6,9 分别对应催化剂的质量分数为 0.3%、0.1%、0.05%)。

固相缩聚:分别取等量的 MBx,放入多支安瓿管内(不同的安瓿管对应不同的反应时间),将安瓿管接到真空多歧管,抽真空,减压至 450 Pa,105 ℃维持 2 h,进行结晶处理,维持减压,升温至设定反应温度进行固相缩聚,反应到预定的时间后取下对应的安瓿管,得到一系列的立体嵌段聚乳酸 SBx(对应于 MBx),不同固相缩聚反应时间制备的产物表示为 SBx-t(t 为反应时间)。

1.3 产物表征

凝胶渗透色谱分析采用美国 Waters 公司 1515 型凝胶渗透色谱仪,聚苯乙烯为标样,氯仿为流动相,流速为 1.0 mL/min。

核磁共振波谱分析采用德国 Bruker 公司 Advance Ⅲ型核磁共振波谱仪,以含有体积分数 10%六氟异丙醇的氘代三氯甲烷作为溶剂。

热性能分析采用德国耐驰公司 DSC 200 F3 型差示扫描量热仪,在 20 mL/min 氮气流速下,以升温速率 10 ℃/min进行测试。

2　结果与讨论

2.1　具有缩聚活性的中等分子量聚乳酸的合成

以乳酸为引发剂，辛酸亚锡为催化剂采用文献报道的开环聚合法[12]制备具有中等重均分子量的聚乳酸。采用 GPC 和 DSC 对产物进行了分析，结果见表 1。

表 1　开环聚合法制备的聚乳酸的分子量及热性能

Table1　Molecule weight and thermal properties of the required PLA synthesized by ROP

Sample	M_w	M_w/M_n	$T_{mh}^{1)}$/℃	$\Delta H_h^{1)}$/(J·g^{-1})
PLLA	5.9×10^4	1.77	184.3	87.5
PDLA	5.8×10^4	1.82	180.8	91.7

1) Melting point and heat of fusion of homochiral crystal measured by DSC

图 1 为制备的 PLLA 的^{1}H-NMR 谱图（PDLA 与 PLLA 的^{1}H-NMR 谱图相似，在此以 PLLA 的^{1}H-NMR谱图为例），化学位移 1.57(a2)和 5.13(b2)分别对应产物聚乳酸主链上的甲基氢和主链次甲基氢，化学位移 1.49(a1)和 4.37(b1)分别对应端羟基邻近的甲基氢和次甲基氢，化学位移 1.49(a3)和 4.12(b3)分别对应端羧基邻近的甲基氢和次甲基氢，说明以乳酸为引发剂制得的聚乳酸具有端羟基和端羧基，在化学结构上具备缩聚活性。

2.2　固相缩聚产物的链结构表征

聚乳酸的链结构决定了其物理性能，聚乳酸的结构单元具有手性，相邻结构单元之间的相对构型有全同和间同两种。图 2 为预聚物 PLLA 及典型的固相缩聚产物 SB4 的^{13}C-NMR 谱图。化学位移位于 170.1 附近的 a 峰为全同聚乳酸即 PLLA 分子链特征峰。相比于 PLLA，SB4 的^{13}C-NMR 谱图上在化学位移169.95和 169.82 处分别出现了 b 峰和 c 峰，b 峰和 c 峰的存在[13]表明固相缩聚产物 SB4 中形成了嵌段结构。

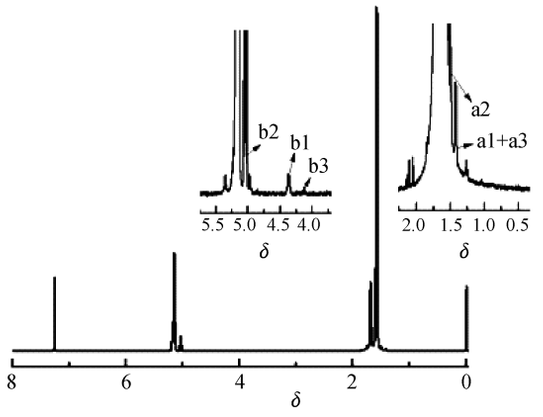


图 1　开环聚合制得 PLLA 的^{1}H-NMR 图

Fig. 1　^{1}H-NMR spectra of PLLA synthesized by ROP

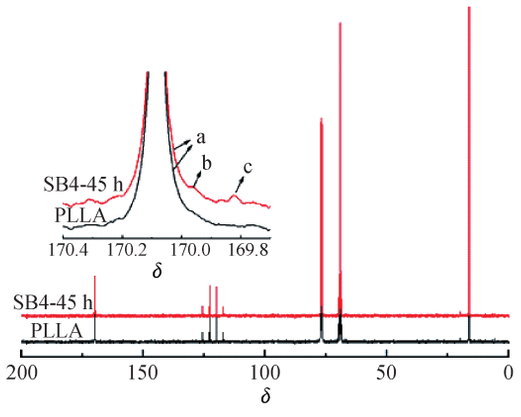


图 2　预聚物 PLLA 及固相缩聚产物 SB4 的^{13}C-NMR 谱图

Fig. 2　^{13}C-NMR spectra of PLLA and SSP product SB4

2.3　固相缩聚前体及固相缩聚产物的热性能

表 2 比较了不同 PLLA 含量的固相缩聚前体 MB1，4，7 的热性能。与 PLLA、PDLA 的单一熔点不同，MB1，MB4，MB7 均出现 2 个熔点，分别位于 170 ℃和 220～230 ℃，这分别归属于 HC 和 SC 的生成。这个结果表明中等分子量的 PLLA 和 PDLA 在熔融共混的过程中能够生成立体复合物。MB1，MB4，MB7 的 M_w 略有降低，这可能是由于熔融共混在较高的温度下持续了较长时间，PLLA 和 PDLA 发生降解造成的。

图 3 为固相缩聚前体 MB1，MB4 及不同反应时间固相缩聚产物 SB1，SB4 的 DSC 曲线。产物中 HC 及 SC 的熔融焓普遍比固相缩聚之前的 MB1，MB4 高，并且 HC 和 SC 的熔点也向高温方向移动，说明固相缩聚不仅发生在异链之间，也发生在同链之间。同链之间的基团反应使 MB1，MB4 中的 HC 晶区分子量大幅

增长，结晶更加完善，导致 HC 的熔点升高，熔融焓增长。异链之间的基团反应一方面使 MB1，MB4 中的 SC 晶区分子量增加，导致 SC 的熔点有所提高；另一方面形成嵌段结构，由于嵌段共聚物中 PLLA 链段和 PDLA 链段邻近且通过化学键连接，SC 生成率将有所增加，导致 SC 的熔融焓提高。

表 2 固相缩聚前体的重均分子量及熔融焓

Table 2 M_w and melting enthalpy of solid phase polycondensation precursor

Sample	M_w	M_w/M_n	$T_{mh}^{1)}$/℃	$T_{ms}^{2)}$/℃	$\Delta H_h^{1)}$/(J·g^{-1})	$\Delta H_s^{2)}$/(J·g^{-1})	$X_s^{3)}$/%
MB1	4.0×10^4	1.62	168.1	232.5	3.8	75.1	52.9
MB4	4.0×10^4	1.61	168.6	224.3	43.4	24.1	17.0
MB7	3.6×10^4	1.55	167.8	221.6	48.0	15.1	10.6

1) Melting point and heat of fusion of homochiral crystal measured by DSC; 2) Melting point and heat of fusion of stereocomplex crystal measured by DSC; 3) Crystallinity of stereocomplex using ΔH_s value 142 J/g as the ΔH_s of perfect crystallinity

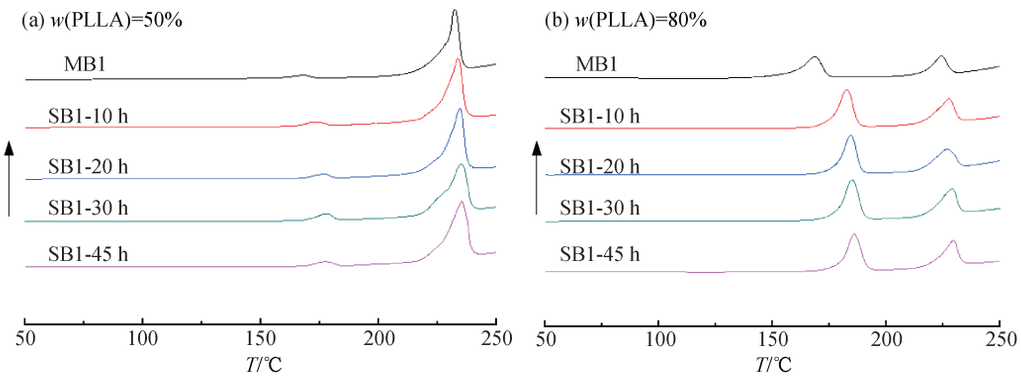


图 3 不同反应时间固相缩聚产物的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of SSP products after different reaction time

2.4 工艺条件对固相缩聚产物重均分子量的影响

固相缩聚产物的重均分子量受其反应工艺条件的影响，主要工艺条件包括固相缩聚前体中 PLLA 的质量分数，催化剂的质量分数和反应时间。

图 4 为反应温度 150 ℃，催化剂质量分数分别为 0.3%，0.1%和 0.05%的固相缩聚产物 SB7，SB8，SB9 的 M_w 在固相缩聚过程中的变化情况。由图 4 可以看出，在固相缩聚时间(0～30 h)内，SB7，SB8，SB9 的 M_w 随反应时间的增加而增加；反应 30 h 之后，当催化剂质量分数为 0.3%和 0.05%时，产物 SB7 和 SB9 的 M_w 都出现下降趋势，可能原因是当反应温度为 150 ℃时，随着固相缩聚时间的延长，聚乳酸会发生一定程度的降解，而使其产物重均分子量下降，并且由此降解产生的丙交酯会进一步促进降解的发生[14]。固相缩聚产物的最高重均分子量是在较低催化剂质量分数 0.05%时得到，表明可采用较低的催化剂质量分数进行固相缩聚。

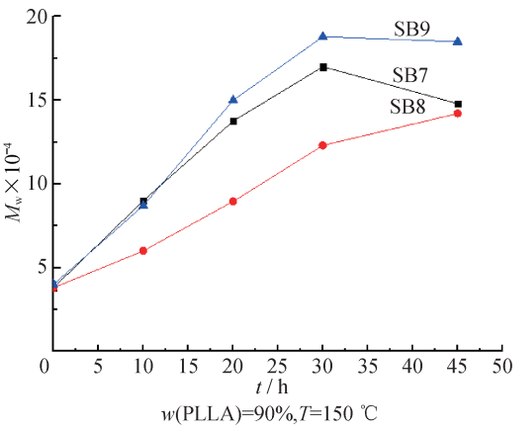


图 4 催化剂含量对固相缩聚产物重均分子量的影响

Fig. 4 M_w of SSP products involving different contend of catalyst

图 5 为反应温度 150 ℃，当 PLLA 质量分数分别为 50%，80%和 90%时的固相缩聚产物的 M_w 在固相缩聚过程中的变化情况。结果表明 PLLA 质量分数对产物重均分子量有显著影响，在固相缩聚时间(0～30 h)内，当 PLLA 质量分数为 80%和 90%时，重均分子量随反应时间的延长而明显增长。而当 PLLA 质量分数为 50%时，延长反应时间并未促进产物分子量的明显增长，这可能是由于 PLLA 质量分数为 50%时，其固相缩聚前体具有较高的初始 SC 结晶度，该晶体限制了产物重均分子量的增长。

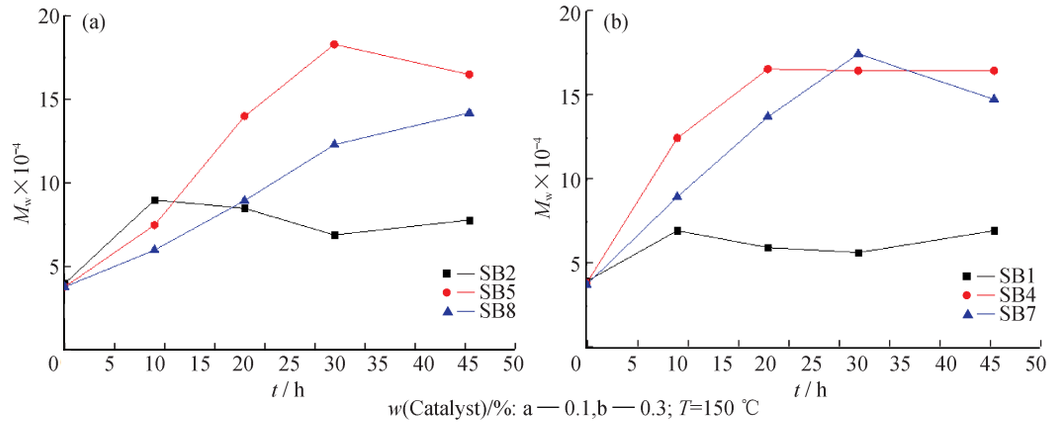


图 5　PLLA 含量对固相缩聚产物重均分子量的影响

Fig. 5　Effect of PLLA content on M_w of SSP products

为了更加直观地反映固相缩聚前体中初始 SC 结晶度对固相缩聚反应过程中产物重均分子量的影响，我们研究了选用 MB1 及 MB4 进行固相缩聚过程中产物重均分子量与 SC 结晶度（由图 3 DSC 曲线中熔融焓计算得到）的对应变化情况。图 6 为固相缩聚产物重均分子量 M_w 和 SC 结晶度在固相缩聚过程中的变化情况，表明固相缩聚产物重均分子量的增加与固相缩聚前体中初始 SC 结晶度有一定的相关性。图 6(a)显示 MB1 中存在大量的 SC，固相缩聚的初始 SC 结晶度约为 53%，反应前期(0～10 h)，位于无定型区的反应基团会发生脱水缩合使重均分子量略微增长，随着反应时间的延长，反应基团逐渐减少，产物重均分子量难以继续增长，甚至由于较高的催化剂含量及较长的反应时间，其重均分子量还会有所下降。相比于图 6(a)，图 6(b)MB4 的初始 SC 结晶度为 17%，反应时间为 0～20 h 时，固相缩聚产物 M_w 以较快的速率增长至 18.7×10^4，但是在 30 h 之后，M_w 无明显增长。图 6 结果表明，固相缩聚前体较低的初始 SC 结晶度有利于固相缩聚过程中产物 M_w 的增长。

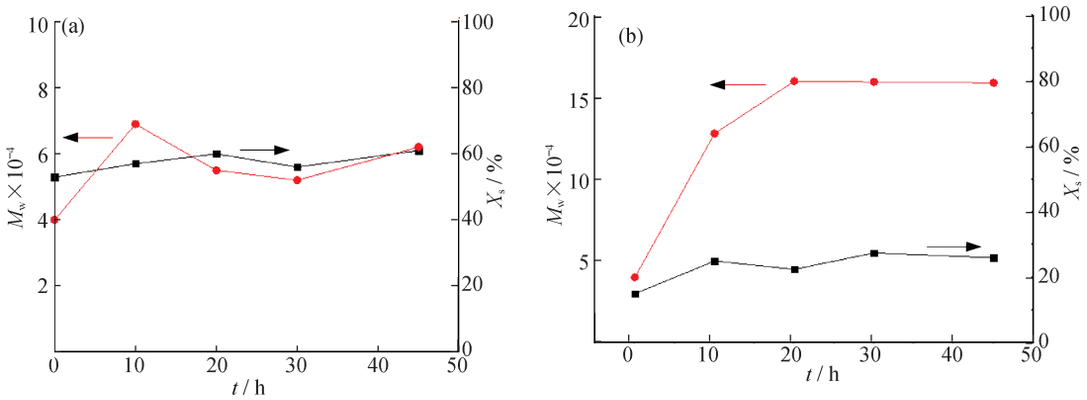


图 6　固相缩聚产物重均分子量和 SC 结晶度的变化曲线

Fig. 6　Relationship of M_w and X_s of SSP products

2.5　固相缩聚反应机理

图 7 为聚合物固相缩聚反应机理的模型。固相缩聚反应对参与反应的聚合物有结晶度方面的要求，适当的初始结晶度及在固相缩聚过程中体系结晶度的增加会使聚合物分子链末端基和催化剂被排挤出晶区，在无定形区富集，催化剂和末端基的相对浓度将大幅增加，使碰撞概率上升。若羧基和羟基发生碰撞，将有发生缩聚反应的可能，生成副产物水，水在浓度梯度的驱动下，通过无定形区的“管道”到达聚合物颗粒表面，进而扩散至真空中。

由图 3 的 DSC 曲线可以看出，固相缩聚体系中同时存在 HC 晶区和 SC 晶区。文献[15]报道，在 PLLA 与 PDLA 相同的共混条件下，立体复合物的生成率在一定程度上随着分子量的下降而增加，也即不同长度的分子链倾向于形成的晶体种类不同。在 MBx 中，形成 HC 的是较长的分子链，因而同链之间的缩聚是产物分子量大幅增长的原因；而 SC 晶区的分子链较短，因此 SC 晶区的异链缩聚对产物分子量的增长贡献有限，这一晶区的分子链增长大多由于产生立体嵌段结构。预聚物 PLLA 与 PDLA 共混物中 HC 和 SC 的生成率受共混比例影响[16]，由于 MB1 是由预聚物 PLLA 与 PDLA 等质量熔融共混所得，预聚物中由较短的分子链所形成的 SC 含量大大增加，大量的 SC 会严重阻碍 HC 的生成。如上文所述，SC 晶区的异链缩聚对产物分子量的增长贡献有限，并且固相缩聚前体较高的初始 SC 结晶度会导致缩聚反应副产物的排除变得困难，如图 6(a)所示，产物的分子量将无明显增长。

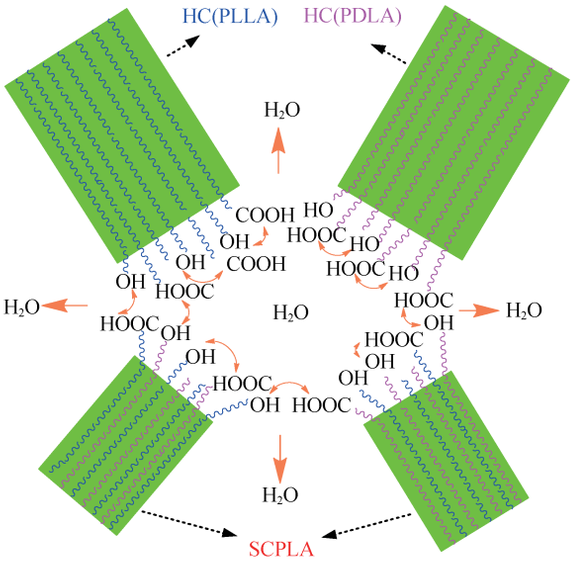


图 7 固相缩聚原理模型

Fig. 7 Mechanism of solid-state polycondensation

3 结 论

(1) 采用开环聚合-固相缩聚法制备立体嵌段聚乳酸，体系中的缩聚反应不仅发生在异链(PLLA 与 PDLA 分子链)之间，也发生在同链(PLLA 与 PLLA 分子链或 PDLA 与 PDLA 分子链)之间。本研究的适宜工艺条件为：反应时间 30 h，较低的催化剂含量，PLLA 质量分数为 80%。在金属催化剂的存在下，延长反应时间会导致产物分子量下降。

(2) 固相缩聚前体中 PLLA 质量分数对固相缩聚产物重均分子量有显著影响，产物重均分子量的增长与反应体系初始 SC 结晶度有一定的相关性，较低的初始 SC 结晶度有利于产物重均分子量增长，反应后期(30 h 之后)，逐渐增加的结晶度会限制重均分子量的进一步增长。

参考文献：

[1] 包建娜，韩理理，单国荣. 高分子量聚乳酸立体复合结晶的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程，2015，31(5)：185-189.

[2] HIDETO T. Poly(lactide) stereocomplexes：Formation，structure，properties，degradation，and applications[J]. Macromol Biosci，2005，5(7)：569-597.

[3] 徐婷婷，孙志慧，杨革生，等. PLLA-PDLA 共混溶体的流变性能[J]. 功能高分子学报，2013，26(4)：370-375.

[4] PAN Pengju，HAN Lili，BAO Jianna，*et al*. Competitive stereocomplexation，homocrystallization，and polymorphic crystalline transition in poly(*L*-lactic acid)/poly(*D*-lactic acid) racemic blends：molecular weight effects[J]. J Phys Chem，2015，119(21)：6462-6470.

[5] FUKUSHIMA K，CHANG Y H，KIMURA Y. Enhanced stereocomplex formation of poly(*L*-lactic acid) and poly(*D*-lactic acid) in the presence of stereoblock poly(lactic acid)[J]. Macromol Biosci，2007，7(6)：829-835.

[6] NOBUHIKO Y，PIETER J D，JAN F. Stereoblock copolymers of *L*-and *D*-lactides[J]. Die Macromol Chem，1990，191(3)：481-488.

[7] MOU Zehuai，LIU Bo，WANG Meiyan，*et al*. Isoselective ring-opening polymerization of rac-lactide initiated by achiral heteroscorpionate zwitter ionic zinc complexes[J]. Chem Commun，2014，50(77)：11411-11414.

(下转第 66 页)

for biomedical applications[J]. Macromolecules,2012,45(24):9666-9673.
[8] 汲婷,吉亚丽. 含多巴胺的聚柠檬酸酯基组织胶黏剂的制备[J]. 功能高分子学报,2014,27(3):291-295.
[9] KUMAR M N V R,MUZZARELLI R A A,MUZZARELLI C,*et al*. Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives [J]. Chemical Reviews,2004,104(12):6017-6084.
[10] KIM K,JI H R,DONG Y L,*et al*. Bio-inspired catechol conjugation converts water-insoluble chitosan into a highly water-soluble,adhesive chitosan derivative for hydrogels and LbL assembly[J]. Biomater Sci,2013,1(7):783-790.
[11] YAVVARI P S. Robust, self-healing hydrogels synthesised from catechol rich polymers [J]. Journal of Materials Chemistry B,2014,3(5):1-1.
[12] 刘新,陈海相,陈维国. 季铵盐改性壳聚糖的制备及抗菌性能研究[J]. 纺织高校基础科学学报,2008,22(1):85-89.
[13] IKEDA T,YAMAGUCHI H,TAZUKE S. New polymeric biocides:Synthesis and antibacterial activities of polycations with pendant biguanide groups[J]. Antimicrobial Agents & Chemotherapy,1984,26(2):139-144.
[14] 王艺峰,连鑫鑫,吴仲岿,等. 羧甲基香菇多糖表面修饰的聚乳酸材料的表面性能研究[J]. 高分子学报,2012(10):1164-1169.
[15] LIU Yanlan,AI Kelong,LU Lehui. Polydopamine and its derivative materials:Synthesis and promising applications in energy,environmental,and biomedical fields. [J]. Chemical Reviews,2014,114(9):5057-5115.
[16] BURKE S A,RITTER-JONES M,LEE B P,*et al*. Thermal gelation and tissue adhesion of biomimetic hydrogels[J]. Biomedical Materials,2007,2(4):203-210.
[17] CHIVERS R A,WOLOWACZ R G. The strength of adhesive-bonded tissue joints[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives,1997,17(2):127-132.
[18] 施晓文,李晓霞,杜予民. 甲壳素基新材料研究进展[J]. 高分子学报,2011(1):1-11.
[19] 李向阳,邵卫华,刁恩杰,等. 温度、pH、药物对大肠杆菌抑制作用的量热法研究[J]. 食品科学,2007,28(6):252-255.

(上接第58页)

[8] CHEN Xuesi,TANG Zhaohui,YANG Yongkun,*et al*. Controlled and stereospecific polymerization of rac-Lactide with a single-site ethyl aluminum and alcohol initiating system[J]. J Appl Polym Sci,2005,98(1):102-108.
[9] QU Zhi,DUAN Ranlong, PANG Xuan, *et al*. Living and stereoselective polymerization of rac-Lactide by bimetallic aluminum schiff-base complexes[J]. J Polym Sci,Part A:Polym Chem,2014,52(9):1344-1352.
[10] VOUYIOUKA S N,KARAKATSANI E K,PAPASPYRIDE C D. Solid state polymerization[J]. Prog Polym Sci,2005,30(1):10-37.
[11] 李建忠,万晓波. 聚乳酸接枝丙烯醋酸酰胺制备抗菌材料[J]. 功能高分子学报,2013,26(1):99-103.
[12] 马强,杨青芳,姚军燕. 聚乳酸的合成研究[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(3):22-23.
[13] RAHAMAN M H,TSUJI H. Synthesis and characterization of stereo multiblock poly(lactic acid)s with different block lengths by melt polycondensation of poly(*L*-lactic acid)/poly(*D*-lactic acid) blends[J]. Macromol React Eng,2012,6(11):446-457.
[14] FUKUSHIMA K,KIMURA Y. A novel synthetic approach to stereo-block poly(lactic acid)[J]. Macromol Symp,2005,224(3):140-142.
[15] SHAO Jun,SHENG Xiang,BIAN Xinchao,*et al*. Remarkable melting behavior of PLA stereocomplex in linear PLLA/PDLA blends[J]. Ind Eng Chem Res,2015,54(5):2246-2253.
[16] PAKON O,MANTANA O. Thermal properties and crystallization behaviors of polylactide and its enantiomeric blends [J]. Macromol Symp,2008,64(1):113-120.