

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.12.025

立构复合调控聚乳酸基材料性能及其应用研究进展

景占鑫,匡倩,李广瑞,郭世锐,吕瑞雪

(广东海洋大学化学与环境学院,广东湛江 524088)

摘要: 从外场环境、异相成核剂和分子结构等三个方面综述了影响左旋聚乳酸(PLLA)和右旋聚乳酸(PDLA)间立构复合的主要因素,对立构复合调控聚乳酸基材料性能的主要途径(立构复合成核剂、立构复合交联点及其立构复合网络、立构复合界面、完全立构复合/高立构复合程度)进行了总结。综述了立构复合聚乳酸基材料在药物载体、组织工程、包装、环境、功能材料和其他等领域的应用,对其未来的发展方向进行了展望。

关键词: 聚乳酸;立构复合;性能;应用

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)12-0156-09

Research Progress on the Properties and Applications of Poly(Lactide)-Based Materials Adjusted by Stereocomplexation

Jing Zhanxin, Kuang Qian, Li Guangrui, Guo Shirui, Lyu Ruixue

(College of Chemistry & Environment, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract : The main factors affecting the stereocomplexation between poly (L-lactide)(PLLA) and poly (D-lactide)(PDLA) were reviewed from external field environment, heterogeneous nucleators and molecular structure. The ways of adjusting the properties of poly (lactide) -based materials by stereocomplexation were summarized, including stereocomplex nucleating agent, stereocomplex-crosslinking point and its stereocomplex network, stereocomplex interface, full stereocomplexation/high stereocomplexation degree. Further, the applications of stereocomplexation poly (lactide)-based materials in drug carriers, tissue engineering, packaging, environment, functional materials and other fields were reviewed, and the future development direction was also prospected.

Keywords : poly(lactide) ; stereocomplexation ; property ; application

近年来,石化基高分子材料用量的不断增加导致环境污染问题日益严重。因此,寻找绿色环保的可再生高分子材料替代石化基高分子材料迫在眉睫。聚乳酸(PLA)具有良好的生物降解性,在自然环境中可以降解为CO₂和水,其应用可以减少对环境的污染^[1-2],获得了研究者的普遍关注。PLA是由淀粉发酵生成的乳酸缩聚或乳酸的二聚体丙交酯开环聚合制备的一类可完全生物降解的聚酯,具有良好的植物来源性和环境友好性^[2-3]。但是,PLA材料在性能上存在一些不足,如结晶性差、耐热性差和脆性等^[3-4],限制了其在更多领域的应用。为了改善PLA的性能,许多方法(如共混改性、纳米复合、增塑和立构复合等)已经被广泛使用。在众多的改性方法中,立构复合被认为是一种最简单和经济的PLA

改性方法。立构复合材料是由组成相同、立体化学结构不同的组分混合形成的具有独特性能的一类聚合物^[5]。由于某些特定单体存在左旋(L)和右旋(D)两种光学异构体,导致合成的聚合物具有左旋、右旋和消旋等不同的形体。根据现有的文献报道^[6-8],左旋聚合物与其对映体右旋聚合物可以通过分子链间强烈的氢键作用使分子链逐层交替排列、紧密堆积形成不同于同质结晶的晶体(如图1所示),从而表现出快速结晶、高熔点和耐热性等特点。相对同质结晶材料,立构复合材料展现出明显的性能优势,如良好的力学性能、耐溶剂性能等^[9-11]。由于合成PLA的单体分子中存在手性碳原子,所以可以合成左旋PLA(PLLA)和右旋PLA(PDLA)。研究表明^[11-12],PLLA和PDLA之间可以通过立构复合形成立

基金项目: 国家自然科学基金-青年项目(52003060),广东省普通高校特色创新项目(2020KTSC052),广东海洋大学本科生创新团队项目(CXTD2023018)

通信作者: 景占鑫,博士,副教授,研究方向为生物高分子材料

收稿日期: 2023-10-10

引用格式: 景占鑫,匡倩,李广瑞,等.立构复合调控聚乳酸基材料性能及其应用研究进展[J].工程塑料应用,2023,51(12):156-164.

Jing Zhanxin, Kuang Qian, Li Guangrui, et al. Research progress on the properties and applications of poly(Lactide)-based materials adjusted by stereocomplexation[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(12): 156-164.

构复合 PLA (SC-PLA), 其熔融温度可达到 230 °C, 比同质结晶的 PLLA 或 PDLA 提高了约 50 °C, 并且也有效改善了 PLA 基材料的结晶速率和热稳定性。因此, 立构复合是提高 PLA 基材料性能和扩展其应用的重要途径。

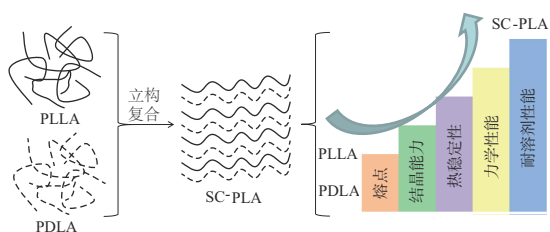


图1 PLLA和PDLA立构复合示意图及立构复合PLA的性能优势

笔者从影响 PLLA 和 PDLA 立构复合的重要因素、立构复合调控 PLA 基材料性能的主要途径、立构复合 PLA 基材料的应用领域等三个方面对近年来 PLA 基立构复合材料的研究进行了综述和总结, 并对其可能的发展方向进行了展望。

1 影响立构复合的因素

1987年, Ikada等^[13]首次将 PLLA 和 PDLA 等量共混制备了立构复合 PLA。PLA 对映体链间发生立构复合的关键就在于促进 PLLA 链段和 PDLA 链段的交替堆积排列。当 PLLA 和 PDLA 分子量较小时, 其分子链段具有良好的运动能力, 有利于立构复合的发生。当 PLLA 和 PDLA 分子量较大, 其分子链的运动能力和规整排列能力均下降, 不利于立构复合的发生, 从而发生 PLLA 或 PDLA 的同质结晶。许多关于立构复合 PLA 的研究已经发现^[14-17], 不仅 PLA 的分子量, 而且 PLA 的光学纯度、混合比例、结晶条件等因素均影响 PLA 对映体链间的立构复合。立构复合对 PLA 基材料的最终性能, 如结晶、熔体强度、耐热性、耐水解、力学性能等都有直接的影响, 这决定了其加工条件与应用领域^[18-20], 因此, 寻求促进 PLA 对映体链间立构复合的方法有助于扩展立构复合改性 PLA 基材料。笔者从外场环境、异相成核剂和分子结构等三个方面对促进 PLA 对映体链间立构复合的方法进行了总结。

1.1 外场环境

PLLA 和 PDLA 立构复合的实质是一种不同于 PLA 同质结晶的结晶行为。对聚合物结晶而言, 控制外场环境, 如结晶温度、热处理温度、外加剪切场、拉伸诱导等均影响聚合物的结晶^[21-25]。因此, 通过控制外场环境也能促进 PLLA/PDLA 共混体系的立构复合。Song等^[26-27]研究了脉冲剪切作用下 PLLA/PDLA 共混物的结晶行为, 发现剪切流的施加提高了立构复合晶体的成核密度、结晶速率和取向度。当结晶温度低于同质结晶形成的 α 晶体的熔融温度时, 立构复合结晶的含量随剪切速率的增加而增加。结晶温度和剪切速率分别为 150 °C 和 178 s⁻¹ 时, 立构复合结晶的结晶度可以达到 45% 左右。Zhang等^[28]通过振荡剪切注塑成型法对 PLLA/PDLA 样品施加强剪切流, 证实强剪切流诱导了更高的立构

复合结晶度, 主要是由于剪切诱导的立体选择性相互作用和剪切 PLLA/PDLA 熔体中通过氢键作用建立的瞬时交联网络的存在, 因此, 振荡剪切注塑成型制备的高立构复合结晶度样品具有高的维卡软化温度和良好的耐热挠曲性。Guan等^[29]通过动态蒙特卡罗模型研究了对称 PLLA/PDLA 共混物的应变诱导结晶过程, 发现聚合物应变诱导了聚合物结晶, 有利于高温下分子间晶体的成核, 从而显著增强了立构复合结晶。Zhang等^[30]发现在 PLLA/PDLA 静电纺丝纤维中由于甲基和羰基的相互作用使 PLLA 和 PDLA 链有序排列, 导致其在冷结晶过程中形成了立构复合结晶晶体, 几乎没有同质结晶晶体的形成。Zhu等^[31]对等量的 PLLA 和 PDLA 混合熔体进行熔融纺丝制备了立构复合 PLA 纤维, 发现随着热定形温度的升高, 同质结晶晶体转变为立构复合结晶晶体。当温度为 187~197 °C, 形成了完全立构复合的 PLA 纤维, 其立构复合晶体质量分数达 60%。Liu等^[32]研究了 PLLA/PDLA 共混物在接近玻璃化转变温度的环境下固态拉伸对其立构复合结晶的影响, 发现拉伸应变和温度对固态拉伸诱导立构复合结晶均有显著影响。

1.2 异相成核剂

聚合物的结晶需经历两个阶段: 成核和晶体生长。其中成核是聚合物结晶的第一步。通常为了促进结晶, 可以引入一些无机纳米粒子作为异相成核剂, 如碳纳米管、氧化石墨烯等^[33-34]。但是对于 PLLA/PDLA 共混体系, 立构复合结晶的发生可能也伴随着同质结晶, 并且形成的立构复合晶体也能作为异相成核剂促进同质结晶^[35]。所以, 在 PLLA/PDLA 共混体系中引入异相成核剂, 不仅能够促进立构复合结晶, 还可能促进同质结晶。因此, 通过添加异相成核剂促进 PLA 对映体链间的立构复合结晶不同于传统聚合物体系中引入异相成核剂。对 PLLA/PDLA 体系, 添加异相成核剂后需控制外场环境或直接使用选择性的异相成核剂促进 PLLA 与 PDLA 间的立构复合结晶, 避免 PLLA 或 PDLA 发生同质结晶, 从而提高立构复合程度。Xiong等^[36]在 PLLA/PDLA 共混物中添加了芳基酰胺衍生物(TMB-5)成核剂, 研究了 TMB-5 成核剂对 PLLA/PDLA 共混物结晶行为的影响, 发现在合适的结晶条件下 TMB-5 成核剂的加入能够实现对立构复合结晶的选择性成核, 这主要归因于 TMB-5 成核剂的超分子作用。Feng等^[37]在对称的 PLLA 和 PDLA 体系中引入了纳米晶纤维素(NCC), 发现 NCC 显著促进了立构复合晶体的形成, 使结晶温度和结晶度分别从 143 °C 和 24% 升高至 160 °C 和 40%。Ren等^[38]在 PLLA/PDLA 共混物中通过添加纤维素纳米纤维制备了高立构复合结晶度的 PLA 材料, 发现改性的纤维素纳米纤维的质量分数为 3% 时, 共混物中没有同质结晶的发生仅形成立构复合晶体, 推测可能是纤维素纳米纤维与 PLA 链间相互作用的增强导致优先发生了立构复合结晶。Li等^[39]在等物质的量的 PLLA/PDLA 共混物中添加 Al₂O₃, 显著改善了立构复合晶体的熔融记忆效果; 当 Al₂O₃ 体积分数为 3%~40%, 共混物消除热历史后降温过程

中仅发生立构复合结晶。Pandey等^[40]研究了丝素纳米盘对 PLLA/PDLA (50/50) 共混物结晶性能的影响,发现丝素纳米盘不仅促进了立构复合结晶,还抑制了同质结晶的发生。以上研究表明,选择合适的异相成核剂在一定的外场环境下能够使 PLLA/PDLA 共混物优先发生立构复合结晶,是一种促进 PLA 对映体发生立构复合的简单、有效的方法。

1.3 分子结构

从分子结构设计出发,通过改变或调控 PLA 的分子结构,已经被证实是一种有效促进 PLLA 与 PDLA 立构复合的方法^[41-42]。通过分子结构设计可以改变或调控 PLA 嵌段分子量、拓扑结构、柔性聚合物嵌段含量等^[43-45],也可以在 PLA 分子中引入一些有助于立构复合的超分子作用^[46-47],这些能够改善立构复合结晶过程中的均相成核效率或 PLA 对映体链段运动和规整排列的能力,从而促进了 PLLA 和 PDLA 链间立构复合的发生。Jike 等^[45]制备了 PDLA 与 PLLA-PCL 多嵌段共聚物的共混物,发现共混物易于发生立构复合,有效改善了材料的耐热性和力学性能。Li 等^[48]合成了立构嵌段化 PDLA-*b*-PLLA 和 PDLA-*b*-PLLA-*b*-PDLA 嵌段共聚物,其可形成类似血小板的单晶,这些单晶趋于聚集形成球形的立构复合晶体。Rosen 等^[49]采用一锅法合成了 PDLA-PLLA-PCL 立构三嵌段共聚物和 PDLA-PLLA-PCL-PLLA-PDLA 立构五嵌段共聚物,具有高的立构复合结晶度,表现出高的熔融温度和熔融焓,这主要归于 PLA 对映体嵌段间强烈的立构合作用以及 PCL 的增韧作用。Tsuji 等^[50]研究了末端正构烷基对 PLLA/PDLA 共混物结晶的影响,发现在较低的温度范围(<100 °C),末端正构烷基加速了共混物的非等温结晶,并且随着长度的增加而增加。在高温范围(>165 °C), PLLA/PDLA 共混物等温结晶时,末端正己基的加速作用最大,然而末端正十二烷基对结晶具有抑制作用。Praveena 等^[51]研究了以双噻达莫为核的星型 PLA 对映体的等物质的量共混物的结晶,发现快速冷却时,由于以双噻达莫为核的分子不聚集,而是通过反平行链填充,这种几何构型有利于形成立构复合物。Wang 等^[52]研究了线性 PLLA/星型 PDLA 共混物,发现由于星形链拓扑结构优异的成核能力,共混物具有快速结晶和高结晶度的特点,进一步发现等温结晶的星型 PLLA/PDLA-聚乙二醇(PEG)-PDLA 共混物具有高的结晶度和短的结晶半衰期,这主要归因于星型链结构高效的成核效果和 PEG 嵌段提高的链迁移率和主链的柔韧性。Li 等^[53]通过一种简单且有效的固态酯交换(SST)法用市售的线性高分子量 PLLA 和 PDLA (50/50) 混合物制备了一种具有多嵌段结构的立构复合化 PLA 基材料,其熔体在非等温和等温结晶的过程中仅形成立构复合晶体,是其独特的嵌段微观结构赋予了最终材料强的立构复合结晶能力。Tachibana 等^[54]研究了末端含有酸性基团(-COOH)或碱性基团(-Py 或 -NH₂)的 PLA 对映体组成的共混物的熔融行为,证实通过末端互补离子对相互作用驱动的自组装加速了 PLA 对映体的立构复合。以上研究证实,从分子结构设计出发,合成

特殊结构和组成的 PLLA 和 PDLA,不仅易于实现 PLLA 与 PDLA 的立构复合,而且一些柔性聚合物嵌段的引入还能够改善 PLA 本身的脆性对其增韧。

2 立构复合调控 PLA 基材料性能的途径

立构复合已成为一种改善 PLA 性能的有效方法^[55-56]。现有研究已经证实^[57],在 PLLA 基体中引入少量的立构复合 PLA 或在 PLLA 基体中加入少量 PDLA 形成 PLA 立构复合晶体就能够增强最终材料的结晶能力、熔体强度等。随着共混材料立构复合程度的提高,最终材料的耐热性、耐水性能也能得到改善^[56]。从立构复合成核剂、立构复合交联点及其立构复合网络、立构复合界面、完全立构复合/高立构复合程度等四个方面对立构复合调控 PLA 基材料性能的途径进行了综述。

2.1 立构复合成核剂

PLA 较差的结晶能力是影响其性能和加工工艺的重要因素^[58]。引入异相成核剂是改善 PLA 结晶能力最简单、最有效的方法^[58-59]。立构复合 PLA 的熔融温度明显高于 PLA,所以可以考虑将立构复合 PLA 作为 PLA 结晶的异相成核剂。Baimark 等^[60-61]将低分子量的 PLLA/PDLA 共混溶液沉淀,制备了粒径在 104~610 nm 的立构复合 PLA 粉末,研究了其对高分子量 PLLA 结晶行为的影响,发现立构复合 PLA 粉末作为异相成核剂促进了 PLLA 的结晶,而且其在高分子量 PLLA 基体中分散均匀,与基体间具有良好的相容性。Ma 等^[62]以二甲基乙酰胺为溶剂,基于不同分子量的 PLLA 和 PDLA 制备了完全立构复合的 PLA 微球,发现立构复合 PLA 微球的大小与分子量有关,而且分子量的大小也决定了晶核的数量和大分子链的迁移率。进一步证实,立构复合 PLA 微球作为异相成核剂能够促进 PLLA/PDLA 混合溶液的立构复合,当微球质量分数为 7% 时,立构复合程度能够达到 91.63%。Ye 等^[63]研究了立构复合 PLA 颗粒对聚乳酸-聚羟基乙酸共聚物力学性能的影响,发现立构复合 PLA 颗粒作为成核剂不仅能够有效改善基体的力学性能,而且能够促进其水解。Uchana 等^[64]将 PLLA 和 PDLA 混合溶液通过多孔膜的纳米通道进行立构复合结晶制备了立构复合的纳米颗粒,将制备的立构复合纳米颗粒与 PLLA 进行共混,发现立构复合纳米颗粒可以作为 PLLA 基体结晶的成核剂。Fan 等^[65]通过溶液涂膜法在聚(L-乳酸-对二氧环己酮-乙二醇酯)(PLPG)中引入了 PDLA,由于 PLPG 中的 PLLA 片段可以与 PDLA 立构复合形成立构复合晶体,显著加快了基体的结晶过程。因此,将制备的立构复合 PLA 用作 PLA 基材料的异相成核剂或在 PLA 基体中构建可作为异相成核位点的立构复合晶体,不仅改善 PLA 基材料结晶性能,还能改善 PLA 的力学、耐水解等性能。

2.2 立构复合交联点及其立构复合网络

PLA 熔体强度较低,直接影响其加工窗口。但是立构复合形成的 PLA 立构复合晶体不仅具有较高的熔融温度,而且具有较大的模量。在商用的 PLLA 基体中引入少量的

PDLA,由于立构复合结晶能力强于同质结晶,通过控制外场条件可使PDLA与PLLA优先形成立构复合晶体^[66]。由于PDLA含量较少,在形成立构复合晶体过程中周围大量的PLLA分子链嵌入至立构复合晶体中,从而使形成的立构复合晶体具有了物理交联点的作用^[67-68]。当PDLA含量略微增加时,PLLA基体中的立构复合晶体数量增加,PLLA分子链可能参与了多个立构复合晶体的形成,从而在PLLA基体中形成了基于立构复合晶体的物理交联网络,其能显著改善PLA的熔体强度^[66-68]。Yan等^[69]研究了含有不同分子量PDLA的不对称PDLA/PLLA共混物(5/95)的结晶和流变行为,发现由于PDLA与PLLA之间强烈的立构复合结晶作用增强了PLLA基体中的缠绕,在基体中形成了稳定的缠结网络。这不仅使PDLA/PLLA共混物具有较快的结晶速率,而且也具有了较强类固体的黏弹性。Zhang等^[70]通过低温熔融复合制备了PLLA/聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)/PDLA三元复合物,发现当PDLA质量分数为5%时,基体中形成了基于立构复合晶体的网络结构,使共混物熔体表现出类固体的流变行为。由于立构复合晶体增加了PLLA与PBAT熔体之间的黏度比,所以导致分散的PBAT相尺寸增大,并且立构复合晶体作为异相成核剂也极大地促进了共混物的熔融结晶行为。Wang等^[71]制备不对称PLLA/高分子量PDLA的共混物,通过选择性溶解实验,证实了共混物中形成了基于立构复合晶体的蜂窝状网络,其显著的成核效果促进了PLLA基体的熔融结晶。Izraylit等^[72-73]制备了PLLA-PCL多嵌段共聚物与低分子量PDLA的共混物,证实基于PLA对映体的立构复合晶体在基体中形成了交联网络。并且研究了如何通过共混过程改变其力学性能,阐明了物理交联的共混材料的结构与功能关系。Liu等^[74]将合成的线性、多臂PDLA与PLLA/壳核橡胶共混物熔融混合,发现引入的PDLA与PLLA链协同形成了致密的立构复合晶体网络,其诱导壳核橡胶颗粒从均匀分布转变为网络结构。并且证实,基于壳核橡胶网络结构的形成显著提高了共混物的冲击强度和耐热性。

2.3 立构复合界面

纳米复合、共混是改善PLA材料性能最普遍和常用的手段^[75-76]。但是,在使用这些改性方法时,必须考虑不同相间的粘合力。这是因为不同相间的粘合力是影响纳米复合材料或共混材料最终性能的重要因素^[75-78]。因此,如何提高相间的粘合力也是PLA纳米复合、共混改性面临的一个重要问题。目前,PLLA和PDLA间的立构复合作用被认为是改善PLA基材料体系中不同相间界面作用的一种有效的方法。Rong等^[79]在PLLA和聚丁二酸丁二酯(PBS)共混物中引入了接枝PDLA和PBS的双接枝勃姆石纳米棒制备了一种完全生物降解的PLLA/PBS/勃姆石纳米棒纳米复合物,发现在熔融混合时,勃姆石纳米棒选择性地与PLLA和PBS界面发生桥连,促进PBS相与接枝的PBS的物理缠绕和PLLA相与接枝的PDLA间立构复合物的形成。这稳定了PLLA和

PBS的相界面,而且这种独特的界面结构使材料具有精细的形貌、快速的结晶能力和增强的耐热性。PLLA/氧化石墨烯接枝右旋聚乳酸(GO-g-PDLA)纳米复合物也被报道^[80],GO的异相成核作用显著促进了PLLA基体与GO表面接枝的PDLA的立构复合结晶,并且材料内部形成了GO引导的立构复合网络,提高了最终材料的力学强度和导电性。Lyu等^[81]在SiO₂表面包覆了低分子量的PDLA,不仅实现了SiO₂在PLLA/PBAT共混物中的纳米分散,也实现了立构复合晶体的均匀分布。对其进行3D打印,发生纳米复合物的结晶行为受到喷嘴温度的影响,能够实现“强度-韧性”的转变,而且SiO₂表面接枝的低分子量PDLA作为增塑剂也能改善复合材料的韧性。Zhou等^[82]将合成的含有PDLA的聚氨酯弹性体与PLLA共混在其两相间构筑了立构复合界面,发现立构复合界面的形成提高了共混物的缺口冲击强度,其展现出良好的力学性能。Yang等^[83]通过开环聚合法合成了接枝PLLA的木质素纳米颗粒(LNP-g-PLLA),并采用溶液涂膜法制备了PDLA/LNP-g-PLLA复合膜,发现PDLA与LNP-g-PLLA界面处立构复合结晶的形成提高了复合膜的力学性能和耐热性。

2.4 完全立构复合/高立构复合程度

PLLA与PDLA发生立构复合结晶时常伴随有同质结晶的发生,完全立构复合化的PLA基材料很难制备。对于PLLA/PDLA体系,如何提高其立构复合化程度和降低同质结晶的程度实现完全立构复合,是改善最终材料性能的有效途径。现有的研究已经证实^[84-86],提高PLA基材料的立构复合程度,能够提高材料的耐热性、力学强度、耐水解性能等。Zhang等^[87]首先通过pickering乳液法提供了限制大分子链扩散的有限空间,使PLLA和PDLA链充分结合,形成了再生纤维素(RC)/立构复合PLA微球;进一步对制备的微球进行热压成膜,均匀分布的RC不仅作为异相成核剂提供了成核位点,而且其与PLA之间可以形成氢键作用,从而制备了完全立构复合化的PLA基材料。该材料具有独特的立构复合结晶能力,可以经历反复热循环,表现出优异的熔融稳定性。Deng等^[88]在乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVAC)增韧等物质的量PLLA/PDLA共混物时引入了微量环氧功能化苯乙烯-丙烯酸酯低聚物(ESA),发现ESA的加入不仅有利于PLLA和PDLA链之间的立构复合,而且PLA对映体链末端的羟基与ESA的环氧基团在立构复合之前反应生成了大量长链支化的PLA接枝ESA共聚物。该共聚物作为相容剂稳定了共混物熔体中规整的PLLA/PDLA链簇,从而促进了共混物熔融加工时立构复合晶体的形成,展现出熔体记忆效应,并且长链支化结构的引入也显著增加了熔体黏度。最终通过注塑成型制备的高立构复合化程度的SC-PLA/EVAC材料具有高的力学强度、优异的冲击韧性和耐热性。

此外,利用PLLA和PDLA间的完全立构复合化或高立构复合程度可以驱动含有PLA嵌段的聚合物组装形成胶束、凝胶和微球等不同形式的材料^[89-91]。Yu等^[89]利用PLLA

和PDLA制备了形貌和晶体结构可调的PLA微球,发现立构复合结晶度与微球的形貌密切相关。Zhang等^[92]以基于PEG, PLLA和PDLA合成了具有蜘蛛状两相结构的立构复合PLA-PEG离子凝胶支架材料,发现PLA对映体间形成的立构复合晶体作为交联点使立构复合PLA-PEG的力学性能相对于PEG-PLLA和PEG-PDLA得到了显著提高。并且由于立构复合晶体交联点具有可逆性,使立构复合PLA-PEG离子凝胶可以在温和的条件下实现回收和再加工。Cao等^[93]合成了以聚丙烯酸为骨架,以PLLA或PDLA为侧链的两亲性接枝共聚物,通过侧链间的立构复合制备了立构复合物理水凝胶,发现通过调控侧链PLLA与对映体PDLA链间的立构复合结晶,可以调控水凝胶的微观结构、溶胀行为、力学和形状记忆性能。Kang等^[94]利用等量的PEG-*b*-PLLA和PEG-*b*-PDLA在水中自组装制备了单分散的立构复合嵌段共聚物胶束,发现立构复合作用提高了胶束的动力学稳定性和再分散性能,表明立构复合作用的形成在制备温度水溶性纳米颗粒中具有显著优势。所以,提高PLA基材料的立构复合程度不仅能够改善其性能,还能够扩展PLA基材料的形式。因此,寻求实现PLLA和PDLA完全立构复合或提高立构复合程度的新方法,仍然是未来改善PLA基材料性能和扩展其应用的一种思路。

3 立构复合化PLA基材料的应用

PLA具有良好的植物来源性、生物降解性和生物相容性等优势,已经被应用在许多领域^[95]。PLA基体中,引入立构复合作用不仅能够提升其性能,而且对最终材料的微观结构和形貌也有显著的改变^[96-97]。因此,立构复合作用对扩展PLA基材料的应用领域具有重要意义。目前,立构复合PLA基材料也已经被应用在许多领域,笔者从药物载体、组织工程、包装、环境、功能材料和其他领域对其应用进行了综述。

3.1 药物载体领域的应用

药物载体是将药物或其他生物物质递送到生物体内的作用部位,从而起到治疗疾病的作用。理想的药物载体应在特定位置释放药物,具有恒定的释放速率和药物浓度,并防止血液循环过程中药物分解^[98]。与PLLA或PDLA相比,立构复合作用增强了PLA的耐水解性、热性能和力学性能^[99],对其作为药物载体、实现药物有效输送起到了重要作用。目前,基于PLA的立构复合作用构筑的许多药物载体,如微球、胶束、纳米粒、薄膜等,均已被报道^[100-104]。Brzeziński等^[100]将氨基酸基团引入至PLA中,制备了负载阿霉素的立构复合PLA微球,发现氨基酸基团的引入,实现了对立构复合PLA微球大小、形态和药物释放的控制。Fan等^[101]利用聚(乙二醇)-聚(L-乳酸)(PEG-PLLA)嵌段共聚物和聚[2-(二甲基氨基)甲基丙烯酸乙酯]-聚(D-乳酸)(PDMAEMA-PDLA)嵌段共聚物自组装制备了立构复合PLA胶束,其可作为负载金纳米载体和抗癌药物的载体。研究表明,作为负载金纳米的载体表现出低毒性和显著的光热效应。在近红外激光照射下,现场光热疗法高温加热进一步诱导混合纳米载体加速了

药物释放,从而协同光热和化疗,显著提高了肿瘤收缩的有效性。Srithep等^[102]在制备PLA立构复合纳米纤维时引入了治疗牙周炎的药物甲硝唑。发现,甲硝唑在纳米纤维中的包封率可以达到82%~99%且立构复合作用使甲硝唑的初始爆发率和总释放率提高,证实立构复合纳米纤维有望成为治疗牙周疾病的候选药物载体。Liu等^[103]基于PLLA与木质素接枝PDLA制备了一种载药膜,发现由于PLA对映体的立构复合作用、木质素与模型药物反式白藜芦醇之间类似的多酚结构,以及木质素的紫外显色基团使载药膜具有良好的力学性能、药物分布均匀性和光屏蔽性能,其在水溶性和光稳定性较差药物的输送应用方面具有巨大的潜力。Brzeziński等^[104]结合开环聚合和可逆加成-断裂链转移聚合合成了基于丙交酯与L-脯氨酸的刺激响应性共聚物,并通过共混其对映体和纳米沉淀法制备了立构复合纳米粒。结果证实,立构复合的交联作用使纳米粒更加稳定,并且立构复合纳米粒更容易被癌细胞吸收。因此,制备的立构复合纳米粒可以用作肿瘤治疗的纳米载体。

3.2 组织工程领域的应用

组织工程支架能够支持产生新组织的细胞迁移和生长,恢复受损组织并改善其功能。理想的组织工程支架要求具有良好的生物相容性、大的孔隙结构、高的力学强度和小的创伤过程。尽管PLA具有良好的生物降解性、生物相容性,但其韧性差、亲水性差、降解速率不可控等缺点^[105],限制了其在组织工程领域的应用。立构复合能够有效改善PLA支架材料性能上的不足^[98,106]。Kang等^[107]将可生物降解的柔性材料PBAT引入PLLA/PDLA混合物中,采用非溶剂诱导相分离法制备了立构复合PLA/PBAT支架。该支架具有高孔隙率、相互贯穿的开孔/微孔结构、强的力学性能和优异的生物相容性,在组织工程软骨方面有良好的应用前景。Chuan等^[108]用羟基磷灰石接枝PDLA和PLA对映体制备了立构复合PLA基复合纳米纤维膜。相比PLLA纳米纤维膜,骨髓干细胞在纳米复合纤维膜上诱导9天后,观察到I型胶原表达增加和骨样结节形成改善,表明制备的立构复合PLA基复合纳米纤维膜在骨组织工程中具有潜在的应用价值。Xie等^[109]通过PLLA和PDLA混合溶液涂膜、NaCl颗粒的浸出工艺制备了具有多孔结构的立构复合PLA支架。立构复合作用使支架材料的耐水解性能和力学性能得到改善,制备的多孔支架的结构非常稳定。体外实验证实,大鼠的成纤维细胞可以通过开孔结构很好地渗透到支架中。因此,制备的立构复合PLA多孔支架有可能作为可植入生物材料用于组织或器官的再生与修复。Shuai等^[110]通过羟基磷灰石表面接枝的PDLA与基体PLLA间的立构复合作用改善PLLA与羟基磷灰石界面间的作用,并通过对制备的复合材料的选择性激光烧结处理制备了支架材料。立构复合界面作用的形成提高了支架材料的力学性能,并且支架材料通过诱导羟基磷灰石成核和沉淀展现出良好的生物活性。Li等^[111]通过固态拉伸工艺制备了具有串晶结构的立构复合PLA,同时也改善了其

力学性能和生物相容性。由于制备的样品具有脊状结构和内平行微沟槽的表面形貌,因此能够很好地代表人体血管内皮微结构,可以延长细胞增殖和分化,是细胞黏附生长所需要的条件。

3.3 包装领域的应用

相比于PLA,立构复合PLA材料作为包装材料在耐热性、阻隔性能等方面具有明显的优势^[112-113]。Gupa等^[113]将修饰的壳聚糖引入至高分子量的PDLA/PLLA共混膜中,发现提高立构复合程度能降低共混膜的氧渗透性,当修饰的壳聚糖质量分数为3%时,氧渗透性降低了56%。并且基体中的立构复合结晶也增强了薄膜的疏水性。制备的具有低氧渗透性和良好疏水性的生物相容性薄膜有望用于食品保鲜。Li等^[114]通过超临界CO₂发泡技术对含有D-甘露醇的不对称PLLA/PDLA共混物进行发泡处理制备了PLA微孔泡沫,发现D-甘露醇的引入显著促进了立构复合晶体的形成和随后的同质结晶。相比于PLLA泡沫,共混物泡沫不仅具有更小的孔尺寸和更高的孔密度,而且具有优异的耐热性和力学性能,有望用作热成型食品的包装材料。Wang等^[115]采用连续挤出复合技术制备含有少量PDLA的不对称PLLA/PDLA共混物,发现形成的立构复合晶体不仅对PLA熔体具有显著的增强作用,而且立构复合晶体与溶解的CO₂具有显著的协同作用。相对于纯PLLA泡沫,利用连续发泡挤出制备的不对称PLLA/PDLA共混物泡沫膨胀率提高了10倍、孔密度增加了三个数量级。制备的泡沫材料不仅有利于实现PLA的商业应用,而且在热成型食品包装应用领域也具有巨大的潜力。Gupta等^[116]通过D-丙交酯的原位开环聚合反应对纤维素微晶进行了化学改性,进一步制备了立构复合PLA生物复合膜,发现修饰的纤维素微晶增强了共混体系的立构复合作用,实现了完全立构复合。结果表明,增强的立构复合作用不仅改善了复合膜的力学性能,而且使其氧渗透率和水蒸气渗透率降低,满足了包装应用的要求。

3.4 环境领域的应用

PLA是一种环境友好型高分子材料,对环境无任何污染。所以,PLA材料用于环境领域具有显著的自身优势。立构复合作用使PLA材料的耐水解、耐溶解性能明显提高,所以对其在环境领域的应用更加有利^[117]。Ren等^[118]将基于单宁酸和六亚甲基二胺合成的绿色吸附剂引入至PLA立构复合静电纺丝纳米纤维中,使纤维膜表面具有丰富的活性官能团、小的孔径和大的比表面积。该纳米纤维不仅能吸附Cr(VI),也能将其转化为毒性较小的Cr(III),还具有抗菌性能。Hazarika等^[119]通过静电纺丝技术制备了负载 α -TiO₂的立构复合PLA纳米织物。发现, α -TiO₂的引入使制备的纳米织物具有光催化降解性能,其在紫外光照射下,8 h内对溶液中亚甲基蓝的去除效率为68%。近年来,由于立构复合PLA基材料显著的疏水性能^[115],使其在环境领域-油水分离方面得到广泛应用。Chen等^[120]将PLLA和不同量的PDLA共混制备了含有不同立构复合晶体的PLA气凝胶。立构复合晶体的

形成不仅提高了PLA气凝胶的耐热性和抗降解性,而且PLA气凝胶孔壁上形成了许多纳米孔。纳米孔的形成使气凝胶展现出优异的油水分离能力,其最大吸附量可以达到自身质量的42倍。Deng等^[121]通过控制静电纺丝的工艺参数对纤维进行退火处理,制备了具有纳米多孔结构的立构复合PLA纤维。制备的多孔纤维不仅具有良好的力学性能、较高的耐水解性能,而且在23℃的最大吸油率可以达到148.9 g/g。进一步发现在油水混合物分离过程中立构复合PLA多孔纤维的阻水率接近100%,在循环测量中表现出良好的稳定性。Zhang等^[122]通过没食子酸与钛酸四丁酯形成的配位键羧酸钛在疏水的静电纺丝立构复合PLA膜上沉积了没食子酸修饰的TiO₂涂层,使纤维膜表面展现出超亲水性。制备的纤维膜不仅对多种油水混合物和水包油乳液表现出有效的分离能力,而且在紫外光照射下展现出优异的防污和自清洁性能。Deng等^[123]利用同轴静电纺丝技术以PLLA,PDLA和 γ -Fe₂O₃纳米颗粒的溶液构建了管壁,以矿物油为核心,制备了管状多孔立构复合PLA纤维。制备的PLA纤维膜具有超疏水性和高孔隙率,对蓖麻油的最大吸附量可以达到219.5 g/g。此外,纤维膜不仅具有较高的油通量[57 324.8 L/(m²·h)],且在分离酸性、碱性和高盐乳状液时也具有较高的分离通量。

3.5 功能材料领域的应用

利用立构复合技术改性PLA基材料,不仅能提升材料的普遍性能,也可能赋予其功能化特性,如良好的导热性能、形状记忆性能、电磁屏蔽性能等,从而扩展PLA在功能材料领域的应用^[124-126]。Wu等^[127]采用熔融共混法在PLLA/CNTs基体中引入了少量的PDLA,增强的黏弹性和合适的结晶度在基体中形成了碳纳米管导电网络;通过超临界CO₂发泡技术制备了轻质PLLA/PDLA/CNTs泡沫,其展现高效电磁干扰屏蔽性能。Gu等^[128]通过一种简单的溶液复合工艺将PDLA和碳纳米纤维(CNFs)引入至PLLA中制备了PLLA/PDLA/CNFs复合材料。在较高的PDLA含量时,形成的立构复合晶体组成了一个紧凑的物理网络,对CNFs的分散表现出“锁定”效应,使复合材料中导热填料CNFs有效对接形成了导热网络。所以,制备的PLLA/PDLA/CNFs复合材料的耐热性和导热性均得到了提高。Hashimoto等^[129]以合成的聚(D,L-丙交酯-共聚-己内酯)(PLCL)与立构复合PLA共混制备了可生物降解的形状记忆聚合物,发现立构复合结晶度约为13%,立构复合晶体作为交联点,在不同的开关温度(30.5~62℃)下表现出形状记忆性能,并通过改变PLCL的组成能够调控开关温度和形状恢复率。Chang等^[130]通过共混无定形的脲基嘧啶酮(UPy)官能化PLLA-PEB-PLLA和PDLA-PEB-PDLA嵌段共聚物制备了立构复合超分子聚合物,发现制备的立构复合超分子聚合物具有热诱导形状记忆性能,并且其形状变形和恢复温度可以通过改变超分子聚合物中的立构复合晶体含量在很宽的范围内容控。Michalski等^[131]在N-甲基-2-吡咯烷酮中混合等量丁二酸酐官能化星型

PLLA和PDLA溶液,由于PLA对映体链间立构复合与末端官能团的协同作用驱动形成了超分子凝胶,其具有热可逆性。

3.6 其他领域的应用

立构复合PLA基材料除了在上述几个领域已经广泛应用外,也在医用敷料、农业等领域得到了应用。Ren等^[132]首先合成了季铵化壳聚糖(QCS)和PDLA接枝季铵化壳聚糖(QCS-PDLA),随后通过静电纺丝技术制备了立构复合PLA/QCS-PDLA/QCS复合膜,其不仅具有较强的热性能和力学性能,也具有较好的抗菌和抗氧化能力且无毒。制备的立构复合纤维膜能够促进伤口的修复,15天内伤口基本实现了完全愈合。Kobylinska等^[133]在有机溶剂中通过自发沉淀法制备了负载褪皮素的多孔立构复合PLA微粒,通过青豆的植物施肥活性试验证实,该研究为促进植物生长提供了一条新的途径。

4 结语

PLA作为最具潜力的石化基高分子材料的替代品,具有巨大的应用潜力。利用立构复合技术改善PLA基材料的性能和扩展其应用领域已成为生物高分子材料领域一个重要的研究方向。未来立构复合PLA基材料的研究可能主要围绕下列几点:(1)寻求促进PLLA和PDLA立构复合的新方法,探索立构复合作用在PLA改性方面的应用;(2)探索立构复合技术与其他高分子改性技术的结合使用,全面提升PLA基材料的整体性能;(3)利用立构复合作用调控PLA基材料的结构和形貌。这不仅为制备性能优良的立构复合PLA基材料提供了理论支撑,也对扩展立构复合PLA基材料的应用领域具有重要的指导意义。

参考文献

- Castro-Aguirre E, et al. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107:333–366.
- 单梦瑶,等. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(03):183–190. Shan Mengyao, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(3):183–190.
- 杨丹丹,等. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(1):50–56. Yang Dandan, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(1):50–56.
- Saeidlou S, et al. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(12):1 657–1 677.
- Zheng Ying, et al. *Progress in Polymer Science*, 2020, 109. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101291.
- Auriemma F, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(4):1 215–1 218.
- Longo J M, et al. *Journal of American Chemical Society*, 2014, 136(45):15 897–15 900.
- Tan B H, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(10):5 370–5 391.
- Li Zibiao, et al. *Progress in Polymer Science*, 2016, 62:22–72.
- Tutoni G, et al. *Macromolecules*, 2020, 53(23):10 303–10 314.
- 谢青,等. *高分子学报*, 2017(6):893–905. Xie Qing, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2017(6):893–905.
- Tsuji H. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107:97–135.
- Ikada Y, et al. *Macromolecules*, 1987, 20(4):904–906.
- Jing Z X, et al. *Polymer International*, 2015, 64(10):1 399–1 407.
- Shao J, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33:1 713–1 720.
- Tsuji H, et al. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217(14):1 547–1 557.
- Song Y N, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(25). DOI:10.1002/app.46378.
- Tsuji H, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 195. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109803.
- 唐于婧,等. *中国塑料*, 2021, 35(8):117–124. Tang Yujing, et al. *China Plastics*, 2021, 35(8):117–124.
- Fukushima K, et al. *Polymer International*, 2006, 55(6):626–642.
- Pan Pengju, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107(1):54–62.
- 高丽颖,等. *塑料科技*, 2021, 49(12):5–8. Gao Liying, et al. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49(12):5–8.
- 苗伟俊,等. *高等学校化学学报*, 2021, 42(3):910–918. Miao Weijun, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2021, 42(3):910–918.
- Marigo A, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91(2):1 008–1 012.
- 王刚,等. *高分子学报*, 2018(9):1 221–1 227. Wang Gang, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2018(9):1 221–1 227.
- Song Yan, et al. *European Polymer Journal*, 2016, 75:93–103.
- Song Yan, et al. *Polymer*, 2015, 72:185–192.
- Zhang Z C, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(2):1 692–1 703.
- Guan Xinchao, et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 122(48):10 928–10 933.
- Zhang Peng, et al. *Polymer*, 2015, 60:221–227.
- Zhu Jintang, et al. *Materials Letters*, 2023, 349. DOI: 10.1016/j.matlet.2023.134744.
- Liu Xiang, et al. *Polymer*, 2023, 269. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125739.
- Liu Xiaodong, et al. *Materials Letters*, 2019, 235:27–30.
- Huang Chunmei, et al. *Composites Science and Technology*, 2014, 102:20–27.
- Cao Zhiqiang, et al. *European Polymer Journal*, 2016, 83:42–52.
- Xiong Zujiang, et al. *Polymer*, 2015, 76:98–104.
- Feng Yongqi, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 146:113–120.
- Ren Qian, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 276. DOI:10.1016/j.carbpol.2021.118800.
- Li Yuan, et al. *Polymer*, 2023, 270. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125775.
- Pandey A K, et al. *Polymer*, 2021, 229. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124001.

- [41] 石文鹏,等. 高等学校化学学报, 2012, 33(9):2 092–2 098.
Shi Wenpeng, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012, 33(9):2 092–2 098.
- [42] 吴小蒙,等. 高等学校化学学报, 2016, 37(11):2 101–2 107.
Wu Xiaomeng, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, 37(11):2 101–2 107.
- [43] Nouri S, et al. *Polymer*, 2015, 67:227–239.
- [44] Ma Piming, et al. *Biomacromolecules*, 2015, 16(11):3 723–3 729.
- [45] Jike M, et al. *Polymer*, 2017, 123:73–80.
- [46] Shi Xuetao, et al. *ACS Omega*, 2019, 4(6):11 145–11 151.
- [47] Bao Jianna, et al. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(30):4 891–4 900.
- [48] Li Feijie, et al. *Macromolecules*, 2023, 56(5):1 995–2 008.
- [49] Rosen T, et al. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(24):7 191–7 195.
- [50] Tsuji H., et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2015, 300(4):391–402.
- [51] Praveena N M, et al. *Cryst Eng Comm*, 2021, 23(10):2 122–2 132.
- [52] Wang Jiayi, et al. *Polymer International*, 2023, 72(2):366–375.
- [53] Li Xiangli, et al. *Polymer*, 2020, 205. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122850.
- [54] Tachibana Y, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 112: 185–191.
- [55] Popowski Y, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(18):8 362–8 370.
- [56] Luo Fuhong, et al. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8. DOI:10.3389/fchem.2020.00688.
- [57] Shi Xuetao, et al. *RSC Advances*, 2018, 8(22):11 850–11 861.
- [58] Long Yunrui, et al. *Thermochimica Acta*, 2022, 711. DOI:10.1016/j.tca.2022.179207.
- [59] Chai Hongbin, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 155:1 578–1 588.
- [60] Baimark Y, et al. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(8). DOI: 10.1007/s10965-023-03681-y.
- [61] Baimark Y, et al. *Materials Today Communications*, 2022, 33. DOI:10.1016/j.mtcomm.2022.104539.
- [62] Ma Bomou, et al. *Composites Communications*, 2020, 21. DOI: 10.1016/j.coco.2020.100380.
- [63] Ye K, et al. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 2016, 31(1):3–14.
- [64] Uehara H, et al. *RSC Advances*, 2016, 6(17):13 971–13 980.
- [65] Fan Tiantang, et al. *RSC Advances*, 2022, 12(17):10 711–10 724.
- [66] Shi Xuetao, et al. *Journal of Polymer Research*, 2018, 25(3). DOI: 10.1007/s10965-018-1467-9.
- [67] Jing Zhanxin, et al. *Polymer*, 2016, 92:210–221.
- [68] Wei Xinfeng, et al. *Macromolecules*, 2014, 47(4):1 439–1 448.
- [69] Yan Cong, et al. *Polymer*, 2023, 270. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125764.
- [70] Zhang Ye, et al. *Thermochimica Acta*, 2022, 715. DOI:10.1016/j.tca.2022.179272.
- [71] Wang Jie, et al. *Polymer*, 2018, 143:52–57.
- [72] Izraylit V, et al. *Polymer*, 2020, 209. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122984.
- [73] Izraylit V, et al. *Biomacromolecules*, 2020, 21(2):338–348.
- [74] Liu Huili, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 232. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.123422.
- [75] Fu Ling, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 250. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.126235.
- [76] Gu Zhonghui, et al. *Polymer*, 2022, 262. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125454.
- [77] Wang Zhen, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14 (40):45 832–45 843.
- [78] Liu Weizhi, et al. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(14): 8 497–8 510.
- [79] Rong Chenyan, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2022, 234. DOI:10.1016/j.compositesb.2022.109708.
- [80] Zhang Dongge, et al. *Composites Science and Technology*, 2017, 138:57–67.
- [81] Lyu Yang, et al. *Composites Science and Technology*, 2022, 218. DOI:10.1016/j.compscitech.2021.109167.
- [82] Zhou Wenjuan, et al. *Applied Surface Science*, 2022, 572. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151393.
- [83] Yang Weijun, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(47):15 875–15 883.
- [84] Li Yuzeng, et al. *Advances in Polymer Technology*, 2018, 37(6): 1 674–1 681.
- [85] Girdthep S, et al. *Polymer Testing*, 2017, 61:229–239.
- [86] Zhang Zhengchi, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(2):1 692–1 703.
- [87] Zhang Yuanyuan, et al. *Composites Communications*, 2022, 32. DOI:10.1016/j.coco.2022.101138.
- [88] Deng Shihao, et al. *Polymer*, 2021, 224. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123736.
- [89] Yu Bowen, et al. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 172:105–112.
- [90] Feng Xiangru, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017, 35 (6):693–699.
- [91] Wang Hecheng, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(48). DOI:10.1002/app.49571.
- [92] Zhang Haopeng, et al. *Composites Science and Technology*, 2022, 230. DOI:10.1016/j.compscitech.2022.109740.
- [93] Cao Heqing, et al. *Soft Matter*, 2017, 13(45):8 502–8 510.
- [94] Kang Ning, et al. *Nano Letters*, 2005, 5(2):315–319.
- [95] Farah S, et al. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107: 367–392.
- [96] Sun Liang, et al. *Nature Communications*, 2014, 5. DOI:10.1038/ncomms6746.
- [97] Saaidlou S, et al. *Polymer*, 2012, 53(25):5 816–5 824.
- [98] Liu Shan, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2020, 199. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108238.
- [99] Fujishiro S, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 141: 69–76.
- [100] Brzeziński M, et al. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*,

- 2019, 184. DOI:10.1016/j.colsurfb.2019.110544.
- [101] Fan Xiaoshan, et al. *Macromolecular Bioscience*, 2021, 21(7). DOI:10.1002/mabi.202100062.
- [102] Srithep Y, et al. *Journal of Drug Science and Technology*, 2021, 64. DOI:10.1016/j.jddst.2021.102582.
- [103] Liu Rui, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 119:1 129–1 136.
- [104] Brzeziński M, et al. *European Polymer Journal*, 2021, 156. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110572.
- [105] 宋颖,等. *生物医学工程研究*, 2020, 39(4):431–434.
Song Ying, et al. *Journal of Biomedical Engineering Reserach*, 2020, 39(4):431–434.
- [106] 谢言,等. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(8):43–47.
Xie Yan, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(8):43–47.
- [107] Kang Yuan, et al. *RSC advances*, 2018, 8(23):12 933–12 943.
- [108] Chuan Di, et al. *Composites Science and Technology*, 2020, 192. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108107108107.
- [109] Xie Yan, et al. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 2018, 90:602–609.
- [110] Shuai Cijun, et al. *Journal of Materials Chemistry B*, 2022, 10(2): 214–223.
- [111] Li Jiafeng, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (4):5 469–5 477.
- [112] 高营营,等. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(8):104–108.
Gao Yingying, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(8):104–108.
- [113] Gupta A, et al. *Polymer*, 2018, 142:196–208.
- [114] Li Wanwan, et al. *Journal of CO₂Utilization*, 2022, 63. DOI: 10.1016/j.jcou.2022.102118.
- [115] Wang Long, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 1 151–1 162.
- [116] Gupta A, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(8):6 835–6 844.
- [117] 邓雨帆. *聚乳酸立构复合电纺纤维膜的制备、结构调控及功能化*[D]. 四川:西南交通大学, 2022.
- Deng Yufan. *Preparation, structural regulation and functionalization of electrospun stereocomplex polylactide fibrous membranes*[D]. Sichuan:Southwest Jiaotong University, 2022.
- [118] Ren Yangmei, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(9):16 072–16 083.
- [119] Hazarika D, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 219:384–394.
- [120] Chen Pengfei, et al. *Polymer*, 2022, 255. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125128.
- [121] Deng Yufan, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 201, 407. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.124787.
- [122] Zhang Zhengmin, et al. *Journal of Membrane Science*, 2020, 593. DOI:10.1016/j.memsci.2019.117420.
- [123] Deng Yufan, et al. *Applied Surface Science*, 2022, 573. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151619.
- [124] Zhang Kai, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(11): 2 807–2 817.
- [125] 刘天宇,等. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(3):176–183.
Liu Tianyu, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(3):176–183.
- [126] Gu Ting, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2021, 224. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109163.
- [127] Wu Yi, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 210:11–20.
- [128] Gu Ting, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129287.
- [129] Hashimoto K, et al. *Polymer*, 2021, 233. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124190.
- [130] Chang Ruoxing, et al. *Macromolecules*, 2015, 48(21): 7 872 – 7 881.
- [131] Michalski A, et al. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2018, 219(9). DOI:10.1002/macp.201700607.
- [132] Ren Yangmei, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 247. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116754.
- [133] Kobylinska A, et al. *Journal of Polymers and the Environment*, 2023, 31(3):1 209–1 220.