

高耐热聚乳酸立体复合材料的制备

孙彬^{a,b,c} 刘焱龙^{a,b} 边新超^{a,b,*} 张宝^a 周林尧^a 冯立栋^{a,b} 李杲^{a,*} 陈志明^b

(^a中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022;

^b浙江海正生物材料股份有限公司 浙江台州 318000; ^c中国科学院大学 北京 100039)

摘要 以等比例的聚 L 乳酸(PLLA)和聚 D 乳酸(PDLA)树脂为原料,先通过低温共混制备聚乳酸全立构粉末,然后将立构粉末与成核剂、玻璃纤维等混合,直接在注塑机中成型,注塑样品经热处理后,得到高耐热性能聚乳酸(PLA)样品,经测试,其维卡软化温度高达 165 ℃ 以上,差示扫描量热分析(DSC)结果表明,处理后的样品富含立构物结晶,立构物结晶熔融焓高达 27.6 J/g。拉伸强度较纯 PLA 也有大幅提升,达到 129 MPa。

关键词 聚乳酸;耐热;立体复合;结晶;维卡软化温度

中图分类号:O631; O633

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)09-1033-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.09.150456

聚乳酸(PLA)由于其优异的可生物降解性和生物相容性、良好的力学性能、热加工性能、来源于生物质,受到越来越多的关注^[1-2]。但其固有的结构和缺点如热变形温度低、熔体强度低、加工窗口窄、硬而脆等限制了聚乳酸的广泛应用^[3-4]。因此,通过聚乳酸的改性来弥补其自身的缺点和不足是十分必要的。如通过乳酸与其他单体共聚合来改善聚乳酸的降解性和机械性能,通过合成超支化和星形分子链结构的聚乳酸来提高聚乳酸的韧性和熔体强度,通过与小分子增塑剂及无机物颗粒熔融共混来提高聚乳酸的结晶性能进而提高聚乳酸的耐热性能^[5-8]。

由于乳酸具有手性,因此聚乳酸有 3 种旋光结构,聚 L 乳酸(PLLA)、聚 D 乳酸(PDLA)和聚 DL 乳酸(PDLLA)。由于聚乳酸的旋光纯度不同,表现出一系列性能上的差异。如 PLLA 或 PDLA 的熔点为 180 ℃,而 PDLLA 的熔点根据 L 型乳酰单元的含量不同而有区别,当 L 型乳酰的含量介于 10%~90% 之间,PDLLA 主要以无定形态存在,否则倾向于形成半结晶态^[9]。

聚乳酸的耐热性能受结晶行为影响很大,由于聚乳酸的玻璃化温度只有 58 ℃ 左右,无定形态的聚乳酸只能在该温度以下保持力学强度,这很大程度上限制了聚乳酸的应用。降低 PDLLA 中 D 型乳酰单元的含量,可以提高聚乳酸的结晶度,其耐热温度也会相应增加。当 D 型乳酰单元的含量低于 0.5% 时(视为 PLLA),加入纳米结晶成核剂,热处理后的热变形温度可以达到 94 ℃^[10]。Tsuji 等^[11-12]发现,当等比例的 PLLA 与 PDLA 混合后,会形成立构物结晶,其熔点会比单纯的 PLLA 或 PDLA 高 50 ℃,聚乳酸的耐热性能会有很大提高,因此,一些学者围绕 PLLA 与 PDLA 的立体复合展开很多工作。Narita 等^[13]将少量低相对分子质量的 PLLA 与 PDLA 溶液共混,得到 PDLA 过量的立构物,发现立构物结晶能够作为成核剂,提高 PDLA 的结晶度和耐热温度。Sun 等^[14]通过 DSC 和 XRD 研究了不同 PLLA 与 PDLA 含量聚乳酸的结晶行为,揭示聚乳酸立构物结晶的成核机理。Shao 等^[15]则研究了多臂 PDLA 与多臂 PLLA 的立构物结晶行为。聚乳酸加工过程中加入结晶成核剂,可以降低聚乳酸晶核生成的表面能,脂肪酸、滑石粉、纳米碳酸钙、苯基膦酸锌等均可用作结晶成核剂,能提高聚乳酸的结晶速度^[16-18]。

普通聚乳酸经结晶处理后,其最高耐热温度可以达到 110~120 ℃,如果能将 PLA 的耐热温度进一步提高到 150 ℃ 甚至 180 ℃ 以上,PLA 的应用范围将进一步扩大。本实验采用将 PLLA 与 PDLA 立构复

2015-12-22 收稿,2016-01-26 修回,2016-03-29 接受

国家自然科学基金资助项目(51373169,51273198,51103153,51033003,51403199,21004066),创新团队项目(51321062),国家高技术研究发展计划(863 计划)(2011AA02A202,2015AA034004)

通讯联系人:李杲,研究员;Tel/Fax:0431-85262667;E-mail:ligao@ciac.ac.cn;研究方向:高分子结晶

共同通讯联系人:边新超,副研究员;Tel:0431-85262197;Fax:0431-85262933;E-mail:xcbian@ciac.ac.cn;研究方向:降解高分子

合的方法,辅以成核剂及玻璃纤维等助剂,冷混后注塑,经过退火处理来制备具有高耐热性的 PLA 复合材料。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

PLLA 与 PDLA 均来自浙江海正生物材料股份有限公司,PLLA:REVODE190,熔融指数(MFI):5 g/10 min(190 °C/2.16 kg),PDLA:MFI=12 g/10 min(190 °C/2.16 kg)。滑石粉购自广西龙胜华美滑石开发有限公司,粒径 $\leq 5\text{ }\mu\text{m}$;短玻璃纤维购自重庆国际复合材料有限公司,平均长度为4 mm。

XRW-300 型维卡软化温度测定仪(河北承德金建检测仪器有限公司);TE35 型双螺杆挤出机(江苏科亚化工装备有限公司);HTF160X1 型注塑机(宁波海天塑机集团有限公司);XLB-D400 $\times$ 400/630 型平板硫化机(宁波千普机械制造有限公司);红外烘道自制;XSS300 型转矩流变仪(上海科创橡塑机械设备有限公司),容积60 mL;Q100 型差示扫描量热仪(DSC,美国TA公司)。

1.2 立构物粉末的制备

将等量的 PDLA 与 PLLA 在转矩流变仪中混合,设置共混温度为190 °C,转速50 r/min,共混5 min 后,得到粉末状立构复合 PLA 样品。

1.3 高耐热聚乳酸立构物的制备

将上述的立构物粉末、一定量的无机填料和玻璃纤维冷混均匀后,在240 °C下注塑,得到的注塑样品分别进行不同条件的退火处理后,测定样品的维卡软化温度。

维卡软化温度是在维卡软化点测定仪上按照国标 GB/T 1600-2000 热塑性塑料维卡软化温度(VST)的测定中规定的 B50 方法进行测试。

1.4 PLLA/PDLA 立构复合物最佳结晶温度的确定

将 PLLA/PDLA 复合物在不同的温度下等温结晶,然后通过差示扫描量热分析(DSC)测定立构物结晶的熔融焓,得出最佳立构复合物结晶温度。

样品量为4~6 mg,在 N_2 气氛下进行测试,以铟(In)标样做温度和能量校正。DSC 测试程序:每个样品分别以10 °C/min 从室温升至250 °C后,恒温2 min,再以50 °C/min 降温至210~110 °C(图1中双线部分)等温结晶1 h,然后自然降温至20 °C并恒温,然后再以10 °C/min 收集升温曲线(图1中粗线部分)。每个样品只对应一个温度的等温结晶曲线。



图1 DSC 测试程序

Fig. 1 The test procedure of DSC

热处理后样品的 DSC 测试程序采用 N_2 气氛下以10 °C/min 的速度从室温升至250 °C,收集升温曲线。

2 结果与讨论

2.1 PLLA/PDLA 立构复合物最佳结晶温度的确定

当高相对分子质量的 PLLA 与 PDLA 等比例混合,PLLA 与 PDLA 部分形成立构复合物结晶,部分形成 PLLA 或 PDLA 的均聚物结晶。由于立构物结晶的熔融温度较均聚物结晶的高50 °C左右,若能提高材料中立构物结晶的含量,即可提高材料的耐热温度。通过收集不同温度等温结晶后的升温曲线,根据

立构物结晶和均聚物结晶的熔融焓判断两种结晶的相对含量。如图 2 所示,升温曲线中在 175 ~ 178 ℃ 处出现了属于均聚物结晶的较大熔融峰,在 220 ℃ 附近出现了属于立构物结晶的熔融峰,不同等温结晶温度得到的样品的熔融焓也略有不同,表 1 给出了等温结晶温度(T_{is})均聚物的熔点(T_h)、立构物的熔点(T_{sc})、均聚物的熔融焓(ΔH_h)以及立构物的熔融焓(ΔH_{sc})。从表 1 可以看出,当等温结晶温度在 170 ~ 200 ℃ 区间时,立构结晶熔融焓较大,而当等温结晶温度在 130 ~ 160 ℃ 之间时,以均聚物结晶为主,因此若要增加立构结晶含量从而提高 PLA 制品的耐热水平,应将热处理温度设在 170 ~ 200 ℃ 之间。

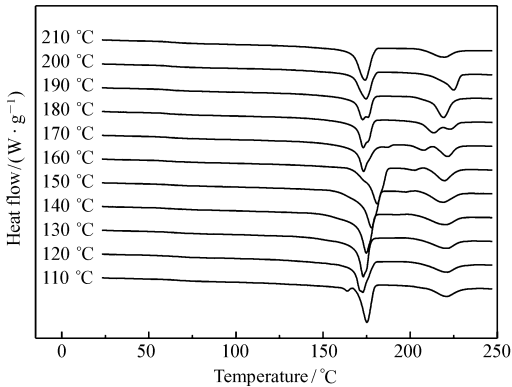


图 2 不同温度等温结晶后的升温曲线
Fig. 2 The heating curves of isothermal crystallization at different temperatures

表 1 等温结晶处理后样品的熔点和熔融焓
Table 1 The melting point and the enthalpy of the samples after isothermal crystallization

$T_{is}/^{\circ}\text{C}$	$T_h/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_h/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{sc}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{sc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
210	174.2	36.7	219.4	11.5
200	174.7	31.4	224.9	19.1
190	172.7	28.8	219.1	23.9
180	173.1	31.9	213.8	18.5
170	173.2	31.7	221.8	17.1
160	181.1	45.1	219.9	13.9
150	177.8	46.5	218.7	15.9
140	174.9	45.4	220.3	14.9
130	173.0	42.3	221.2	14.0
120	172.8	36.7	221.2	15.1
110	175.2	34.9	221.4	13.5

2.2 PLLA/PDLA 立构物粉末的制备

等比例的 PLLA 与 PDLA 共混,会形成立构复合物,但当高相对分子质量的 PLLA 与 PDLA 共混,形成立构物结晶的同时,也会形成均聚物的结晶。本研究选择 190 ℃ 作为共混的温度,PLLA 与 PDLA 在该温度下都能充分的熔融塑化,当二者混合后,形成的立构物在该温度下结晶后固化析出,而均聚物在此温度不结晶,二者继续混合,直至形成立构物粉末,此方法能促进立构物形成,减少均聚物的形成,从而有助于提高材料的耐热性能。

2.3 PLLA/PDLA 立构复合物制备工艺

制备高耐热 PLA 样品有多种配方和工艺方法组合。第一,选用立构物粉末加工成型或是双螺杆造粒后加工成型。由于立构物形成后再经过二次熔融时会有相当部分的立构物结构无法重新形成,因而实验中主要以立构物粉末为加工原料。第二,退火方式的选择。由上述等温结晶样品的 DSC 结果可以得出结论:以退火处理的方式可以得到高立构物含量的样品,目前有两种退火方式,红外烘道热处理及平板硫化机热处理。第三,主体配方的确定。主体配方是影响聚乳酸材料耐热性能的关键因素之一,如成核剂的加入量、玻璃纤维的加入对材料的耐热性能都具有很大的影响。根据以前的实验数据和经验可总结出较高含量的成核剂及玻璃纤维填充可以明显提高耐热性,因此本文重点对添加较高含量的成核剂和玻璃纤维进行研究,以便得到具有高耐热的聚乳酸复合材料。具体的 PLA 复合材料的配方及加工工艺如表 2 所示。

表 2 耐热 PLA 的制备工艺^a

Table 2 The preparation of the heat resistant PLA

No.	$m(\text{PLLA}):m(\text{PDLA})$	Talc/Glass fiber/phr	Processing procedure	Annealing temperature(℃)/time(min)
F-110-10 min	50:50	10/20	Mixing at room temperature, injection	110/10
F-140-10 min	50:50	10/20		140/10
F-150-10 min	50:50	10/20		150/10
F-160-10 min	50:50	10/20		160/10
F-170-10 min	50:50	10/20		170/10
H-180-10 min	50:50	10/20		180/10
H-190-10 min	50:50	10/20		190/10
H-200-10 min	50:50	10/20		200/10
H-190-2 h	50:50	10/20		190/120
H-190-4 h	50:50	10/20		190/240
H-190-8 h	50:50	10/20		190/480
I-170-10 min	50:50	10/25	melting mixing, injection	170/10
I-170-20 min	50:50	10/25		170/20
I-170-40 min	50:50	10/25		170/40
I-170-60 min	50:50	10/25		170/60
J-1-40 min	50:50	10/25		170/40
J-2-40 min	50:50	10/25		170/40

a. The temperature of infrared tunnel was lower than 170 ℃. The temperature above 170 ℃ was annealed by press vulcanizer.

影响 PLA 复合材料的因素较多,首先在同一配方条件下,分别对不同工艺制备的 PLA 材料进行耐热性能分析,本文主要采用维卡软化温度作为衡量耐热性能的指标。图 3 表明了相同配方不同退火温度处理 10 min 后的样品的维卡软化温度,170 ℃ 处理 10 min 后的样品表现出最高的维卡软化温度,达到 161.5 ℃。处理温度继续升高,耐热温度未见明显的升高。一方面,170 ℃ 可能是该 PLA 材料的较合适的退火温度,更有利于立构物结晶;另一方面可能是采用平板硫化机处理的效率较红外烘道低。由于平板硫化机的处理效率低,在 190 ℃ 下延长样品的热处理时间,考察其耐热情况。图 4 给出样品在 190 ℃ 下不同处理时间后的维卡软化温度,随着处理时间的延长,维卡软化温度有随时间上升的趋势。但从材料的应用角度来说,样品热处理时间应越短越好,因此无限期的延长热处理时间是不可行的。

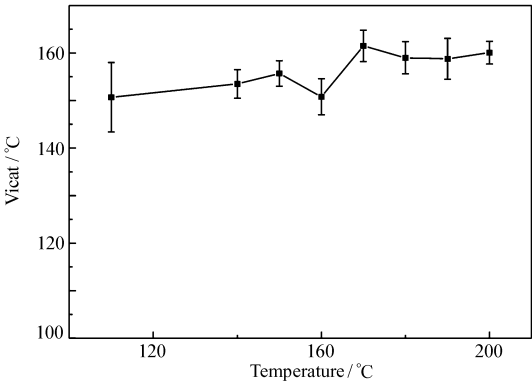


图 3 不同退火温度处理 10 min 后样品的维卡软化温度

Fig.3 The vicat softening temperature of samples at different annealing temperatures for 10 min

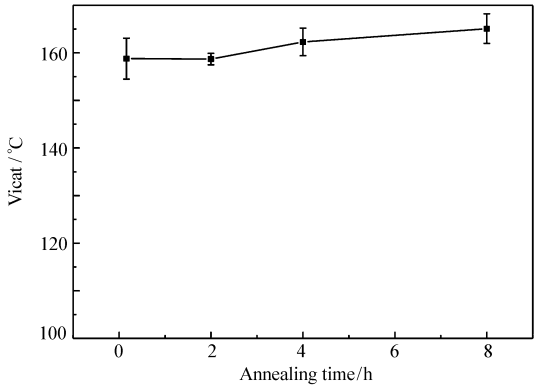


图 4 190 ℃ 退火温度下不同热处理时间样品的维卡软化温度

Fig.4 The vicat softening temperature of samples at different annealing time when annealing at 190 ℃

为了进一步提高耐热温度,缩短热处理时间,将 PLA 复合材料中纤维的含量进一步提高,采用 170 ℃ 下红外烘道的热处理方式,测量材料的维卡软化温度。

图 5 给出了玻璃纤维加入量为 25 phr(parts per hundreds of resin 表示对每 100 份(以质量计)树脂添加的份数),170 ℃ 下不同退火时间红外烘道处理得到样品的维卡软化温度,在退火时间 1 h 条件下,维卡软化温度达到了 166.9 ℃,耐热温度较平板硫化机处理的样品耐热温度有所提升,而退火时间减少

了 7 h。PLA 的耐热温度与其结晶行为有关,因此,对 I 组样品在 170 ℃ 进行红外烘道热处理,DSC 一次升温曲线如图 6 所示,当热处理时间超过 10 min 时,立构结晶为主体,而均聚物结晶随着热处理时间的延长变得非常微小甚至不易察觉。图 5 给出了不同热处理时间下 I 组样品中均聚物结晶和立构物结晶的熔融焓,进而推测出均聚物结晶含量随着热处理时间先减少,而后趋于稳定,而立构物结晶随着热处理时间的增加而增加,直至趋于稳定。无论是均聚物结晶还是立构物结晶,在一定温度下退火处理,最终会达到立构物结晶和均聚物结晶的动力学平衡。当处理温度高于 170 ℃ 时,接近均聚物结晶的熔点,均聚物结晶速度很慢,立构物结晶占优势,DSC 曲线表现出均聚物结晶熔融焓较低,立构物结晶的熔融焓占优势。若热处理温度较低,均聚物结晶和立构物结晶同时发生,且存在竞争关系,表现出来两种结晶同时存在。因此,在 170 ℃ 或更高温度下对样品进行热处理,将得到以立构结晶为主体的复合材料,立构结晶的存在,提高了制品的耐热性能,辅以无机填料和玻璃纤维,其耐热温度可达 165 ℃ 以上。另一方面,提高玻璃纤维的含量有利于耐热温度的提高,但从应用的角度考虑,添加的无机填料及玻璃纤维的含量过高,会影响材料的热流动性,不利于材料的后加工,因此,本文没有继续提高玻璃纤维的含量。

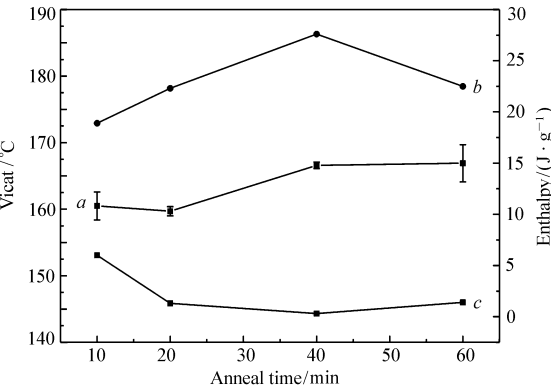


图 5 170 ℃ 下样品的维卡软化温度、熔融焓与退火时间的关系曲线

Fig. 5 The relationship of vicat softening temperature, enthalpy and annealling time when annealing at 170 ℃
a. viact softening temperature; b. ΔH_{sc} ; c. ΔH_h

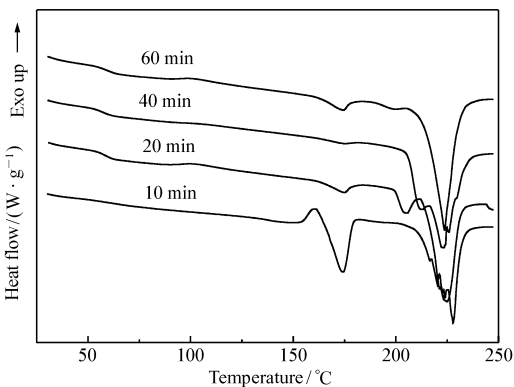


图 6 170 ℃ 不同热处理时间的 DSC 曲线

Fig. 6 The DSC curves at different annealing times

采用冷混注塑、170 ℃ 热处理后的 PLA 制品已经具有很好的耐热性能,不同的加工工艺对耐热温度的影响也需要进一步考证。表 3 分别给出相同配方下经冷混注塑和熔融造粒后注塑得到的样品在 170 ℃ 下热处理 40 min 后的维卡软化温度情况,经过冷混注塑的样品在相同的热处理条件下,维卡软化温度较熔融造粒后注塑的样品高 16.7 ℃,说明立构物粉末富含立构物结晶,经过冷混注塑后,立构物结晶能够部分保留,使复合材料的耐热性能有明显的提高。

表 3 PLA 不同加工工艺的维卡软化温度

Table 3 The vicat softening temperature of PLA from different processing procedures

Specimens	$m(\text{PLLA}):m(\text{PDLA})$	Talc/Glass fiber(phr)	Processing procedure	Vicat softening temperature/℃
J-1-40min	50:50	10/25	Mixing at room temperature, injection	166.4 ± 1.6
J-2-40min	50:50	10/25	melting mixing, injection	149.7 ± 3.1

通过本文特定的配方、合适的加工工艺制备出的 PLA 制品具备较高的耐热温度,若将该制品进一步应用于耐热领域,还需要保证材料具有一定的力学性能,因此,将具有高耐热性的两个样品和纯的 PLLA 材料做力学性能测试,测试结果如表 4 所示。可见,本文制备的耐热 PLA 材料拉伸强度最高可达 129.8 MPa,较纯 PLLA 有很大程度的提高,提高了 144%,而 PLLA 与玻璃纤维的复合物拉伸强度为 100 MPa 左右^[19],也有明显的提高,说明 PLA 与玻璃纤维的共混体系中,成核剂的加入或立构物的形成能够提高拉伸强度。断裂伸长率和缺口冲击强度有所降低,说明材料强度增加而韧性变差。经过处理的材料表现出较高的耐热性,同时具有较高的拉伸强度,有望满足一些新领域对刚性耐热 PLA 材料的

需求。

表 4 PLA 复合物的力学性能
Table 4 The mechanical properties of PLA blends

Specimens	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Notched Izod/(kJ·m ²)
PLLA	53.1	4.1	16
F-170-10 min	99.2	1.3	9.7
I-170-40 min	129.8	1.41	11.7

3 结 论

本文采用 PDLA 与 PLLA 立构复合的方法,成功制备出具有高维卡软化温度的聚乳酸复合物。将等量的 PLLA 树脂与 PDLA 树脂在一定温度下熔融共混,制备出具有高立构含量的立构物粉末,再与无机填料和玻璃纤维冷混注塑,并通过红外烘道热处理,成功制备出维卡软化温度达 165 ℃ 以上的高耐热 PLA 制品。DSC 的测试结果表明,具有高耐热的 PLA 样品中,立构物结晶熔融焓高达 27.6 J/g,而均聚物熔融焓则只有 0.3 J/g。本文制备的 PLA 复合材料具有高的耐热性能可归因为三方面原因:第一,主体配方,成核剂及玻璃纤维均可提高耐热性能;第二,加工工艺,立构物粉末制备后,通过冷混注塑,能有效提高原料中立构物的含量;第三,合适的热处理能够进一步提高材料立构物结晶的含量,进而使材料的耐热性能有质的飞跃。本文的研究有效拓展了 PLA 在高耐热材料领域的应用,有望打开 PLA 耐热领域广阔的市场空间。

参 考 文 献

[1] Auras R,Harte B,Selke S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials[J]. *Macromol Biosci*,2004,**4**(9):835-864.

[2] Raquez J M,Habibi Y,Murariu M,*et al.* Polylactide(PLA)-Based Nanocomposites[J]. *Prog Polym Sci*,2013,**38**(10/11):1504-1542.

[3] Rasal R M,Hirt D E. Toughness Decrease of PLA PHBHHx Blend Films upon Surface-Confined Photopolymerization[J]. *J Biomed Mater Res Part A*,2008,**88A**(4):1079-1086.

[4] Hiljanen V M,Varpomaa P,Seppälä J,*et al.* Modification of Poly(L-lactides) by Blending: Mechanical and Hydrolytic Behavior[J]. *Macromol Chem Phys*,1996,**197**(4):1503-1523.

[5] Ljungberg N,Wesslén B. The Effects of Plasticizers on the Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Poly(Lactic Acid)[J]. *J Appl Polym Sci*,2002,**86**(5):1227-1234.

[6] Tsuji H,Takai H,Saha S K. Isothermal and Non-Isothermal Crystallization Behavior of Poly(L-Lactic Acid): Effects of Stereocomplex as Nucleating Agent[J]. *Polymer*,2006,**47**(11):3826-3837.

[7] Kawamoto N,Sakai A,Horikoshi T,*et al.* Nucleating Agent for Poly(L-lactic Acid)-An Optimization of Chemical Structure of Hydrazide Compound for Advanced Nucleation Ability[J]. *J Appl Polym Sci*,2007,**103**(1):198-203.

[8] Harris A M, Lee E C. Improving Mechanical Performance of Injection Molded PLA by Controlling Crystallinity[J]. *J Appl Polym Sci*,2008,**107**(4):2246-2255.

[9] Lim L T,Auras R,Rubinob M. Processing Technologies for Poly(Lactic Acid)[J]. *Prog Polym Sci*,2008,**33**(8):820-852.

[10] Ray S S,Okamoto M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing[J]. *Prog Polym Sci*,2003,**28**(11):1539-1641.

[11] Tsuji H,Hyon S H,Ikada Y. Stereocomplex Formation Between Enantiomeric Poly(Lactic Acid)S. 3. Calorimetric Studies on Blend Films Cast from Dilute Solution[J]. *Macromolecules*,1991,**24**(20):5651-5656.

[12] Tsuji H,Ikada Y. Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(Lactic Acids). 9. Stereocomplexation from the Melt [J]. *Macromolecules*,1993,**26**(25):6918-6926.

[13] Narita J,Katagiri M,Tsuji H. Highly Enhanced Nucleating Effect of Melt-recrystallized Stereocomplex Crystallites on Poly(L-lactic acid) Crystallization[J]. *Macromol Mater Eng*,2011,**296**(10):887-893.

[14] Sun J,Yu H,Zhuang X,*et al.* Crystallization Behavior of Asymmetric PLLA/PDLA Blends[J]. *J Phys Chem B*,2011,**115**(12):2864-2869.

[15] Shao J,Sun J,Bian X,*et al.* Investigation of Poly(lactide) Stereocomplexes:3 Armed Poly(L-lactide) Blended with Linear and 3 Armed Enantiomers[J]. *J Phys Chem B*,2012,**116**(33):9983-9991.

- [16] Haubruge H G, Daussin R, Jonas A M, *et al.* Epitaxial Nucleation of Poly(Ethylene Terephthalate) by Talc; Structure at the Lattice and Lamellar Scales[J]. *Macromolecules*, 2003, **36**(12):4452-4456.
- [17] Nam J Y, Okamoto M, Okamoto H, *et al.* Morphology and Crystallization Kinetics in a Mixture of Low-molecular Weight Aliphatic Amide and Polylactide[J]. *Polymer*, 2006, **47**(4):1340-1347.
- [18] Li H, Huneault M A. Effect of Nucleation and Plasticization on the Crystallization of Poly(Lactic Acid) [J]. *Polymer*, 2007, **48**(23):6855-6866.
- [19] HAN Bing, ZHANG Shengchun, ZHANG Chunxiang, *et al.* Toughening Modification of Glass Fiber-Reinforced PLA Composites[J]. *Mod Plast Process Appl*, 2013, **25**(1):27-30 (in Chinese).
- 韩冰, 张声春, 张春祥, 等. 玻璃纤维增强聚乳酸复合材料的增韧改性研究[J]. *现代塑料加工*, 2013, **25**(1):27-30.

Preparation of High Heat Resistance Polylactide by Stereocomplexation

SUN Bin^{a,b,c}, LIU Yanlong^{a,b}, BIAN Xinchao^{a,b,*}, ZHANG Bao^a,

ZHOU Linyao^a, FENG Lidong^{a,b}, LI Gao^{a,*}, CHEN Zhiming^b

(^aChangchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^bZhejiang Hisun Biomaterials Co., Ltd, Taizhou, Zhejiang 318000, China;

^cUniversity of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract The stereocomplex powder was prepared by mixing the same amount of poly(*L*-lactide) (PLLA) and poly(*D*-lactide) (PDLA) resins at a relative low temperature and then was mixed with the nucleation agent and glass fiber. The mixture was molded in the injection machine, followed by annealing at different temperatures to form the blends with high heat resistance. The vicat softening temperature reached to 165 °C and the DSC results revealed that the blends were rich in stereocomplex and the enthalpy was as high as 27.6 J/g. Moreover, the tensile strength was increased greatly to 129 MPa.

Keywords polylactide; heat resistance; stereocomplexation; crystallization; vicat softening temperature

Received 2015-12-22; Revised 2016-01-26; Accepted 2016-03-29

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51373169, No. 51273198, No. 51103153, No. 51033003, No. 51403199, No. 21004066), Innovative Research Group (No. 51321062) and The National High-tech R&D Program of China (863 program) (No. 2011AA02A202, No. 2015AA034004)

Corresponding author: LI Gao, professor; Tel/Fax: 0431-85262667; E-mail: ligao@ciac.ac.cn; Research interests: crystallization of polymers

Co-corresponding author: BIAN Xinchao, associate professor; Tel: 0431-85262197; Fax: 0431-85262933; E-mail: xcbian@ciac.ac.cn;

Research interests: degradation of polymers