

碳材料在聚乳酸立构复合结晶中的应用研究进展

常伟伟 荣卫锋 彭辉

Research progress of carbon material in the stereocomplex crystallization of poly(lactic acid)

CHANG Weiwei, RONG Weifeng, PENG Hui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240626.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于力学性能和结晶行为探究不同成核剂对聚乳酸性能影响

Effect of various nucleating agents on mechanical properties and crystallization behavior of poly(lactic acid)

复合材料学报. 2024, 41(6): 3168–3181 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231008.002>

碳/金属氧化物复合材料的合成及催化应用研究进展

Research progress in synthesis and catalytic application of carbon/metal oxide composites

复合材料学报. 2022, 39(2): 502–512 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210621.001>

聚乳酸基聚磷酸酯改性复合材料的制备及其阻燃抑烟性能

Flame retardancy and smoke suppression of poly(lactic acid) composites modified by polyphosphate

复合材料学报. 2023, 40(7): 3881–3891 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220917.001>

生物降解聚酯弹性体粒子改性聚乳酸复合材料的制备及性能

Preparation and properties of biodegradable polyester elastomer particle modified poly(lactic acid) composites

复合材料学报. 2021, 38(8): 2527–2537 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.002>

驻极体-增塑剂复合改性聚乳酸熔喷非织造材料的制备及性能

Preparation and characterization of poly(lactic acid) meltblown nonwovens modified by electrets and co-plasticizers

复合材料学报. 2019, 36(3): 563–571 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180621.001>

熔融沉积打印微纳米生物质填料增强聚乳酸基复合材料的研究进展

Research progress of biomass-based micro-nano filler reinforcing polylactic acid matrix composites printed by fused deposition modeling

复合材料学报. 2023, 40(12): 6471–6487 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230724.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

碳材料在聚乳酸立构复合结晶中的应用研究进展



分享本文

常伟伟^{*1}, 荣卫锋², 彭辉¹

(1. 山东理工大学 分析测试中心, 淄博 255049; 2. 山东理工大学 化学化工学院, 淄博 255049)

摘要: 聚乳酸是一种原料广泛、可生物降解的绿色高分子材料, 具有力学性能好、热塑性强等优点, 在替代石油基塑料方面具有极大潜力。然而, 聚乳酸结晶速率慢、结晶度低、耐热性能差等问题, 严重限制着其应用和发展。立构复合结晶 (SC) 已被证实是提高聚乳酸各方面性能的有效方法。但是, 在聚乳酸的实际生产与应用中 SC 晶体很难可控生成。碳材料作为一种绿色环保的成核剂, 能够有效地调控 SC 生成。本文介绍了聚乳酸形成的同质晶体 (HC) 与 SC 的晶体结构, 对近年来不同碳材料作为成核剂促进聚乳酸 SC 结晶的研究成果进行了综述, 并探讨了碳材料成核剂促进聚乳酸 SC 结晶可能的机制, 最后进行了总结与展望, 指出目前存在的挑战并为未来的发展提供了思路。

关键词: 碳材料; 聚乳酸; 立构复合结晶; 成核剂; 机制

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)04-1812-12

Research progress of carbon material in the stereocomplex crystallization of poly(lactic acid)

CHANG Weiwei^{*1}, RONG Weifeng², PENG Hui¹

(1. Analysis and Testing Center, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable and biocompatible polymer. Because of its good mechanical properties and outstanding thermoplasticity, it has excellent potential for substitution of petroleum-based polymers. However, the slow crystallization rate, low crystallization and poor heat resistance of PLA, seriously restrict its wide application and development. It has been established that formation of stereocomplex (SC) crystallites is an effective way to improve the various performance of PLA. Nevertheless, SC crystallites are difficult to controllable formation in the actual production and application of PLA. As a green nucleating agent, carbon material could adjust the SC crystallization. This paper describes the crystal structures of homocrystallites (HC) and SC formed by PLA, sorts out the researches about carbon additives on the effect of SC crystallization and discusses the possible mechanism for carbon additives promoting SC crystallization of PLA. Finally, the current challenges are pointed out and the future research directions are prospected.

Keywords: carbon material; poly(lactic acid); stereocomplex crystallization; nucleating agent; mechanism

随着不可再生的石化资源的日益减少和白色污染的日益加重。大量堆积的化学合成高分子材料对环境造成了不可逆转的破坏, 环境问题逐渐

引起了人类的重视, 人类渴求寻找一种来源广泛、环境友好、可循环利用的新型绿色塑料以代替传统塑料。聚乳酸 (PLA) 是一种来源广泛、可生物

收稿日期: 2024-05-13; 修回日期: 2024-06-07; 录用日期: 2024-06-14; 网络首发时间: 2024-06-27 15:52:22

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240626.001>

基金项目: 山东省中青年科学家科研奖励基金 (BS2015CL011)

Shandong Research Award Fund for Young Scientists (BS2015CL011)

通信作者: 常伟伟, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为碳材料与高分子复合材料及其应用 E-mail: cww198615@163.com

引用格式: 常伟伟, 荣卫锋, 彭辉. 碳材料在聚乳酸立构复合结晶中的应用研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 1812-1823.

CHANG Weiwei, RONG Weifeng, PENG Hui. Research progress of carbon material in the stereocomplex crystallization of poly(lactic acid)[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 1812-1823(in Chinese).

降解的绿色高分子材料,具有力学性能好、热塑性强等优点,在替代石油基塑料方面具有极大潜力。但是,PLA的结晶性能差(结晶度低、结晶速度慢和结晶温度低),这导致的热变形温度低、成型周期长、热稳定性能差、韧性不足等问题严重限制了PLA材料的发展与应用。因此,改善PLA材料的结晶性能,对其发展具有重要的科学意义和应用价值。

PLA具有两种可结晶的旋光异构体:左旋聚乳酸(PLLA)和右旋聚乳酸(PDLA),其分子结构如图1(a)所示。由PLLA或PDLA各自形成的同质晶体(HC)熔点在170℃左右。Ikada等^[1]发现PLLA和PDLA在共混物中形成立构复合晶体(SC)(图1(b))^[2],其熔点高达230℃,比HC材料提高了约50℃,这可显著提高PLA材料的耐热性和使用温度。此外,相对于HC材料,SC结晶材料具有更好的力学性能、耐热性和耐溶剂性能^[3]。因此开发PLA立构复合结晶材料是提高其耐热性和力学性能的有效途径。但是通常情况下,PLLA/PDLA共混体系中,存在PLLA、PDLA各自形成的HC结晶与对映体之间的SC结晶的竞争与转化^[4-5]。由于晶体形成的扩散路径较长且扩散过程受到限制,导致SC晶体比HC形成更加困难。同时,先形成的SC晶体也可以诱导HC晶体的生成。而且随着分子量的增加,空间排斥效应使PLLA和PDLA分子链间作用力减小,SC更难生成^[6]。因此,选择性调控SC的生成对于提高PLA的综合性能和拓宽PLA的应用至关重要,也是科研工作者研究的热点。

在PLA中加入成核剂可以降低PLA成核所需

的位垒,增加晶核密度,是最简便、最高效的提高PLA结晶性能和物理性能的方法。目前,已开发研究的有无机类成核剂^[7]、有机类成核剂^[8-10]和高分子类成核剂^[11-12]等。其中,无机成核剂在使用中存在与PLA相容性较差、用量大等问题,且对最终制品的力学性能和外观易产生不良影响。有机类成核剂可以很好地分散在PLA基体中,促使PLA异相成核,但大部分有机成核剂制备条件复杂,且具有生物毒性,不符合绿色环保的要求。高分子成核剂分子结构难以控制,作用机制也较为复杂,不利于实现PLA结晶与性能的可控调节。

碳是自然界中分布最广,结构形式和成键方式最丰富的元素之一,在有机、无机、材料以及生物科学等领域发挥着重要作用。碳材料如富勒烯、碳纳米管、石墨烯、炭黑等,因其具有优异的力学、热学和电化学性能^[13-14],被广泛应用于纳米材料领域。碳材料作为一种绿色无污染的添加剂,加入到PLA基体中,可以降低其表面能,加快成核,从而加快PLA整体的结晶速率。在选择性促进PLASC结晶方面显示出优异的性能。本文就碳材料作为异相成核剂在促进PLASC结晶方面的研究进展进行综述,详细介绍了不同碳的同素异形体对PLA结晶的影响,以期为后续制备PLA立构复合晶体提供借鉴与指导。

1 SC晶体结构及形成机制

SC-PLA材料比HC-PLA具有更优异的物理性能,这与PLA分子链的排列和晶体结构有关,了解HC和SC的晶体结构有助于理解其物理性能的差别。

研究发现,PLA有4种不同HC晶型,分别为α晶型、β晶型、γ晶型和δ晶型,其中δ晶型又称α'晶型。4种晶型分别具有不同的螺旋构象和单元对称性。不同晶型的形成主要依赖于热处理或加工工艺,在外场作用下,不同晶型可相互转变。其中,α晶型是最常见,也是最稳定的晶体结构,熔点为185℃,属于准正交晶系,分子链以10₃螺旋构象有序排列^[15-16]。一般在较高的结晶温度(*T*_c>120℃)条件下,只生成α晶型。δ(α')晶型是α晶型的一种较为无序的状态(存在于*T*_c=60~120℃),其衍射峰与α晶型相似^[17],但分子链堆积更松散,晶面间距也更大。在一定条件下,δ(α')晶型的分子链会重新排列,生成更有序的α

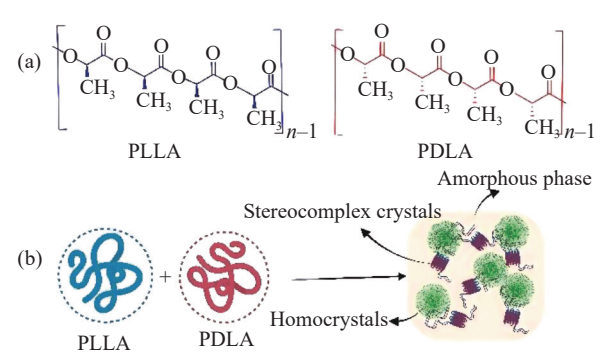


图1 左旋聚乳酸(PLLA)和右旋聚乳酸(PDLA)分子结构(a)与两者形成立构复合晶体(SC)结晶的示意图(b)^[2]

Fig. 1 Schematic representation for poly(L-lactide) (PLLA) and poly(D-lactide) (PDLA) (a), and stereocomplex crystal (SC) formation between PLLA and PDLA enantiomers (b)^[2]

晶型^[16, 18]。β晶型是一种受挫结构，由α晶体在高拉伸比(10~20)和高拉伸温度(180~200℃)下形成，熔点为175℃，分子链排列成3₁螺旋构象^[15, 19]。在玻璃化转变温度以上退火，β晶型可转变α晶型。γ晶型是PLLA通过外延结晶获得的有序结构或高分子量PLA形成的中间相(介于晶体与非晶体之间的有序结构)，属于正交晶系，3₁螺旋构

象^[20]。另外，PLLA和PDLA分子链之间通过立体络合可形成一种新的结晶结构，即立构复合晶体(SC)，该晶体结构属于斜方晶系或三方晶系^[21-22]，3₁螺旋构象的PLLA和PDLA链一条条平行排列，折叠包裹成规整、紧密的结构。常见的几种PLA的晶体结构示意图如图2所示。各种PLLA晶型与立构复合后的SC晶型的晶胞参数列于表1^[15, 20-26]。

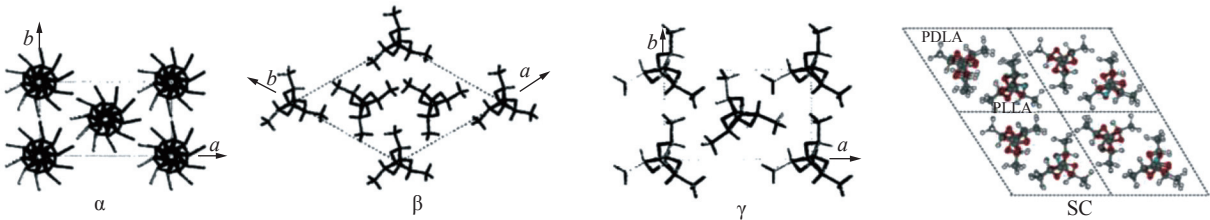


图2 聚乳酸(PLA)的4种晶型(α、β、γ与SC晶型)的示意图^[21, 26]
Fig. 2 Schematic for the four crystal structures (α, β, γ and SC) of poly(lactic acid) (PLA)^[21, 26]

表1 非混合 PLLA 和 SC 晶体的晶胞参数^[23]
Table 1 Cell parameters for non-blended PLLA and SC crystals^[23]

Crystal form	Space group	Helical conformation	a/nm	b/nm	c/nm	α/(°)	β/(°)	γ/(°)	Ref.
PLLA-α	Pseudo-orthorhombic	10 ₃	1.07	0.645	2.78	90	90	90	[24]
PLLA-α	Pseudo-orthorhombic	10 ₃	1.06	0.61	2.88	90	90	90	[15]
PLLA-α	Orthorhombic	10 ₃	1.05	0.61	2.88	90	90	90	[25]
PLLA-β	Orthorhombic	3 ₁	1.031	1.821	0.90	90	90	90	[15]
PLLA-β	Trigonal	3 ₁	1.052	1.052	0.88	90	90	90	[26]
PLLA-γ	Orthorhombic	3 ₁	0.995	0.625	0.88	90	90	90	[20]
SC	Orthorhombic	3 ₁	0.916	0.916	0.870	109.2	109.2	109.8	[21]
SC	Triclinic	3 ₁	1.498	1.498	0.870	90	90	120	[22]

研究证实， PLLA 与 PDLA 分子链之间存在 CH₃...O=C 和 C_αH...O=C 等氢键相互作用(平均值为4.6 kJ/mol)^[27]，其链间堆积紧密，氢键相互作用是 SC 晶体形成的主要驱动力^[2, 28-29]。PLLA/PDLA 共混物在立构复合结晶的成核过程中，经历多级结构演变。首先，成对 LLA-DLA 链以平行方式并排成螺旋结构，然后折叠成薄片，最后相互扩散到晶体生长前沿，形成 SC 晶核^[30-32]。由于 PLLA 和 PDLA 分子间氢键相互作用，可以使其更紧凑地折叠在 SC 的晶格中，这种独特的晶体结构赋予立体复合的聚乳酸材料更好的物理性能，如更快的结晶速率，更高的机械强度和模量，更强的耐热性等，更好的化学耐药性、耐溶剂性。

2 碳材料在 PLA 立构复合化中的应用

氢键相互作用是 SC 晶体形成的重要驱动力，意味着形成 SC 的前提是 PLLA 和 PDLA 应均匀混

合且分子链彼此相互靠近。碳材料独特的表面结构为 PLA 分子链的堆积提供了较大的活性表面，诱导 PLLA 与 PDLA 链有序排列形成横晶结构，因此在提高聚乳酸的结晶度和调控聚乳酸结晶形态方面发挥了重要作用。目前，已用于 PLA 立构复合化的碳成核剂有炭黑、碳量子点、富勒烯、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯及其改性的碳材料。

2.1 炭黑添加剂

炭黑(CB)是最常见的碳材料，CB 颗粒在聚合物基体中具有独特的自网络能力，其表面对高分子链具有很强的吸附能力，有利于增强材料的力学性能，提高材料的功能性，是一种常见的高分子添加剂。但其应用于 PLA 的报道相对较少。Liu 等^[33]通过熔融混合，将不同类型的 CB(PX 和 P35，表面积分别为 808 m²/g 和 55 m²/g)加入到 PLLA/PDLA 对映体系中，期望提高 PLA 熔体黏度

和电导率。正如所料，CB 颗粒的加入可以显著提高共混物熔体的黏度 (250℃、50 Hz 条件下，黏度从 39 Pa·s 提高到 844.1 Pa·s)，这使熔体的加工性能大大提高。PLLA/PDLA/CB 复合材料通过注塑成型，成功加工成具有独特 SC 结构和优异力学性能的高结晶产品。此外，CB 的加入使复合材料具有优异的电导率 (19.0 S/m) 和电磁屏蔽性能 (26.6 dB)。这些性能的提高归因于 CB 表面强的吸附性，PLLA/PDLA 链段可吸附在其表面，被吸附的 PLA 链段可与未被吸附的 PLA 链相互作用。在 PLA 熔体中，PLLA/PDLA 形成的自组装结构可以稳定存在，最终在结晶过程中，专属诱导 SC 晶体形成 (图 3)。研究发现，随着 CB 含量的增加，SC 的结晶度随之增加，结晶速率也提高。但 SC 的形成取决于 CB 的表面积，表面积低的 CB 颗粒，在低含量下难以自组织形成颗粒网络结构，故对 PLA 结晶性能的改善效果较差。

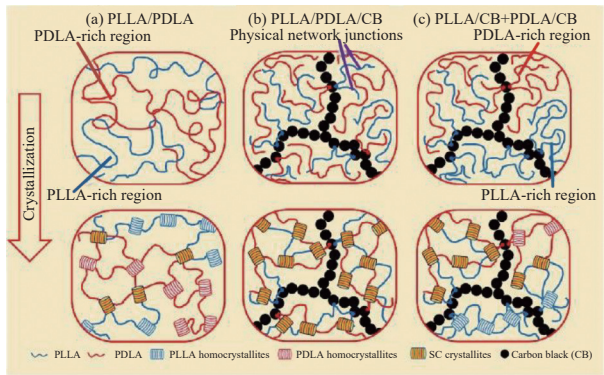


图 3 炭黑 (CB) 调控 PLLA 和 PLLA/PDLA 中 SC 结晶中可能起的作用 [33]

Fig. 3 Possible roles of CB in manipulating the formation of SC crystallites between PLLA and PDLA [33]

尽管炭黑应用于聚乳酸的研究报道较少，但其研究对于开发高结晶、高性能、多功能的聚乳酸/碳复合材料具有重要意义。

2.2 碳量子点与富勒烯添加剂

碳量子点 (CQDs) 也称为碳点或碳纳米点，是一种新型的准零维 (0D) 纳米材料，尺寸在 10 nm 以下，兼具优异的发光性能和生物兼容性。将 CQDs 添加到 PLA 基体中，不仅能提高 PLA 的结晶能力，还赋予 PLA/CQDs 复合材料较强的荧光性能，有望应用于生物医药、光催化等领域 [34-35]。Yin 等 [36] 报道了在高压下，借助荧光 CQDs 在对映体 PLA 中原位构建 SC 颗粒。有趣的是，CQDs 的加入不仅使复合材料具有颜色可调的荧光特性，CQDs 纳米颗粒还可以有效地调节颗粒状 SC 的大

小、分布、堆叠和层状结构。因此，通过调控不同的压力下的结晶条件，可以在 PLA/CQDs 材料的基体中自发的构建不同结构的 SC 颗粒。Guo 等 [37] 将 PDLA 嫁接到 CQDs 上，制备了 CQDs-g-PDLA。PLLA 与 CQDs-g-PDLA 通过强大的分子间氢键络合成螺旋对 (核前体)，极大地限制了 PLA 链的流动性，紧密相邻的 PLLA 与嫁接的 PDLA 链构建成 SC 核。接枝的 CQDs 作为高活性外源成核剂在与 PLA 界面处，促进生成更多的 SC 核，大大加速了结晶效率，此研究证实了 CQDs-g-PDLA 的高成核效率。他们利用 CQDs 成核界面诱导相分离，成功制备了层状超疏水的 CQD-g-PDLA/PLLA 复合薄膜 (图 4(a))。

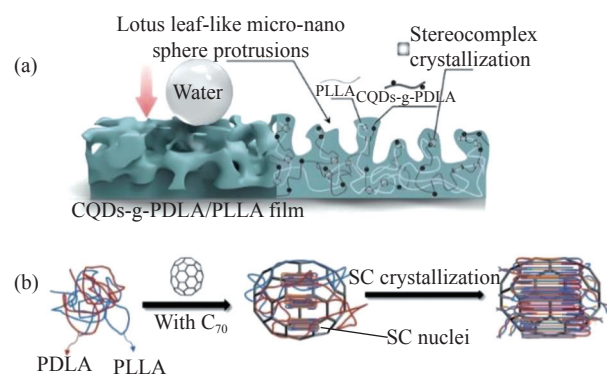


图 4 碳量子点 (CQDs)-g-PDLA (a) 与富勒烯 C₇₀ (b) 在 SC 形成中的作用 [37, 41]

Fig. 4 Schematic showing of the effect of carbon quantum dots (CQDs)-g-PDLA (a) and fullerene C₇₀ (b) on the formation of SC [37, 41]

富勒烯是类似笼状结构的 0D 纳米碳材料，以 sp^{2.28} 杂化形式与相邻 3 个碳原子连接，形成 3 个 σ 键，剩余的轨道和电子以 π 键形式分布在富勒烯分子的外围和内腔，可简单地将其理解为每个碳原子与相邻的 3 个碳原子形成两个单键和一个双键。其独特的三维结构和优良的电子接受与传输能力，在电池、催化、生物医药等领域都有潜在应用 [38-40]。Chang 等 [41] 考察了富勒烯 C₇₀ 对高分子量 PLA 的结晶成核作用 (图 4(b))。C₇₀ 显示出优异的成核能力，能显著提高 PLA 中 SC 结晶性，结晶速率也比原始 PLA 提高了 2 倍。但是由于富勒烯的价格相对较高，将其作为添加剂应用于高分子材料的研究报道较少，基本还是停留在理论研究阶段，因此，进一步开发富勒烯的生产技术，降低其生产成本，是开发 PLA/富勒烯复合材料最为紧迫的课题之一。

2.3 碳纳米管添加剂

碳纳米管 (CNTs) 是碳的另一种同素异形体, 其中碳原子的杂化类型主要是 sp^2 , 碳碳之间以 σ 键连接。由于 CNTs 表面层结构与石墨烯极其相似, 因此, CNTs 可认为是不同层数的石墨烯卷曲成的圆柱形中空结构。根据 CNTs 表面卷曲层数的数量, 大致分为单壁 CNTs (SWCNTs) 和多壁 CNTs (MWCNTs)。由于其独特的一维 (1D) 结构和很高的长径比, CNTs 具有优异的物化性能, 在电子、能源、环境和生物领域展现出广阔的应用前景。与滑石粉、蒙脱土等传统成核剂相比, CNTs 粒径小, 比表面积大, 与 PLA 接触面较大, 改性后表面官能团较多, 易与 PLA 相互作用形成网状结构, 因而在促进 PLA 成核结晶方面效果更显著。Yang 等^[42] 用溶液共混浇筑法, 考察了 CNTs 对 PLA 对映体中 SC 形成的影响。仅添加 0.2wt% CNTs 到 PLLA/PDLA 混合体系中, 就可以实现 100% SC 结晶。证实了 CNTs 添加剂在促进 PLA SC 结晶方面的显著作用。对于溶液浇筑法制备聚乳酸材料, 科研工作者还发现使用不同的溶剂对 PLLA/PDLA/CNTs 中 SC 结晶度也有影响^[43]。溶解性与蒸气压越低的溶剂, 越有利复合材料中 SC 结晶的生成。这是由于低溶解度和低蒸气压的溶剂为 SC 的形成提供了更长的扩散路径, 更有利于分子链的扩散与缠绕。Quan 等^[44] 在 PLLA/PDLA 中加入 MWCNTs, 偏光显微镜 (POM) 观察到, 相比 PLLA/PDLA 共混物, 三元共混体系的成核密度增加, 球晶尺寸减小, 证实了添加剂的成核作用。但是加入 MWCNTs 后, 对映体系的结晶度稍有下降, 作者推测 MWCNTs 对 PLA 结晶存在两个相互竞争的影响: 一方面 MWCNTs 强的成核能力, 加速了球晶的成核与生长; 另一方面, MWCNTs 对晶体生长有动态和空间的影响。由于生长限制和晶体缺陷, MWCNTs 的存在会干扰 SC 的结构, 致使结晶度下降。他们还发现, 由于渗透效应, PLLA/PDLA/MWCNTs 复合材料在退火过程中电导率增加, 而结晶后, MWCNTs 网络被困在非结晶相中导致电导率下降。利用 CNTs 的界面诱导成核作用, He 等^[45] 将微量解缠绕的 CNTs 表面涂覆在 SC-PLA 初期颗粒上, 在随后的烧结过程中, 这些界面定域的 CNTs 可以作为成核剂, 有效地促进 PLLA/PDLA 链在其表面的 SC 结晶 (图 5(a)、图 5(b))。仅添加 0.003wt% 的 CNTs, PLA 的结晶

度可高达 60.4%。由于界面强度显著提高, SC-PLA/CNTs 具有优异的耐热、耐溶剂和抗拉强度。

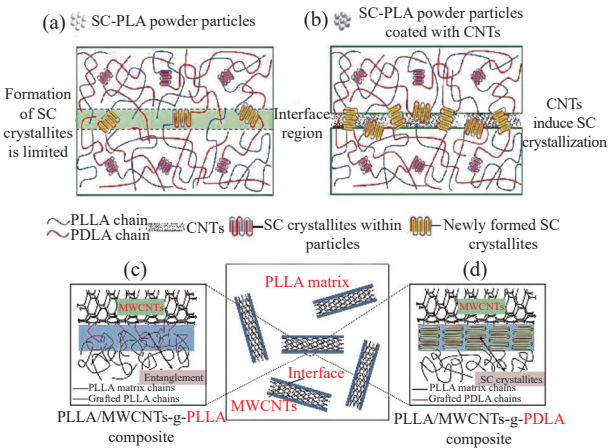


图 5 PLLA/PDLA (a) 和 PLLA/PDLA/碳纳米管 (CNTs) (b)^[45] 与 PLLA/多壁 CNTs (MWCNTs)-g-PLLA (c) 和 PLLA/MWCNTs-g-PDLA (d)^[48] 复合材料界面微结构示意图

Fig. 5 Schematic illustration showing the interfacial microstructures of PLLA/PDLA (a), PLLA/PDLA/carbon nanotubes (CNTs) (b)^[45] and PLLA/multi-walled CNTs (MWCNTs)-g-PLLA (c), PLLA/MWCNTs-g-PDLA (d) nanocomposites^[48]

虽然 CNTs 成核效果显著, 但由于其巨大的表面能和较高的比表面积及不溶解性, 使其非常容易聚集, 在聚合物基体中分布不均匀, 阻碍了 CNTs 在高分子复合材料领域的广泛应用。为了减少 CNTs 在 PLA 基体中的聚集, 增加界面相容性, 接枝法是最常用的碳材料改性方法。De Arenaza 等^[46] 在 PLLA 末端接枝上苄, 通过苄与 MWCNTs 之间的 π - π 相互作用, 增加 MWCNTs 的分散性。结果表明添加 MWCNTs 的样品的结晶性比未添加的样品提高了 2 倍。随着 MWCNTs 添加量的增加, SC 结晶明显高于 HC 结晶。另一方面, 在纳米填料表面接枝类似于基体的聚合物已被广泛用于消除界面不相容和控制纳米填料的空间分布。Brzezinski 等^[47] 将 PLLA 在羟基化多壁碳纳米管 (MWCNT-OH) 表面接枝, 制备了 MWCNT-g-PLLA, 然后与 PDLA 溶液共混制备了 PDLA/MWCNT-g-PLLA 立构复合物, 在 MWCNT 含量为 1wt% 时, 只有 SC 形成, 表明 MWCNT-OH 表面接枝促进了 PLLA/PDLA 分子链的充分接触。Liu 等^[48] 通过开环聚合法将 MWCNTs 嫁接到 PDLA 上, 得到 MWCNTs-g-PDLA, 嫁接后的 PDLA 链与 PLLA 链在聚合物界面处肩并肩排列在一起, 最终共结晶成 SC 晶粒 (图 5(c)、图 5(d)), 它不仅可以作为一

种高活性成核剂显著加速基体结晶，还可以作为一种有效的界面增强剂，大大提高界面应力传输效率。与 PLLA/MWCHTs-g-PLLA 两元共混体系相比，PLLA/MWCNTs-g-PDLA 三元复合材料具有更快的基体结晶速率和更强的机械强度。并且，复合材料的结晶速率与机械强度可以通过调整接枝的 PDLA 链长度来控制。Jing 等^[49]通过亲核取代反应，将四臂 PDLA 嫁接到 CNTs 表面得到功能化碳纳米管(4PDLA-g-CNTs)，可很好地改善 CNTs 在 PLA 中的分散性。PLLA 与 4PDLA-g-CNTs 之间可形成 SC 晶体。

2.4 碳纳米纤维添加剂

碳纳米纤维(CNFs)也是一种 1D 碳基填料，具有优异的导热性^[50]，其导热系数约为 1 400~1 600 W/(m·K)。相对于其他碳基导热填料，CNFs 可快速制备、价格便宜。并且，与碳纳米管相比，CNFs 具有相对较低的长径比，使 CNFs 在复合材料中分散性更好。因此 CNFs 被认为是一种极具潜力的复合材料导热填料。

Gu 等^[51]将 CNFs 添加到 PLLA/PDLA 混合体系中，观察到 CNFs 起到了成核剂的作用。PLLA 与 PDLA 分子链围绕 CNFs 形成了 SC 晶体的交联网络结构(图 6)。这种紧密的网络结构，使 PLLA/PDLA/CNFs 三元体系的耐热性比 PLLA/CNFs 高约 50℃。另外，实验结果表明，复合体系的热导率与组分中 CNFs 和 PDLA 的含量有关。其中，含量为 20wt% CNFs 和 50wt% PDLA 的复合体系的耐热性可达到 196.7℃，热导率为 2.34 W/(m·K)，比单独 PLLA 的热导率提高了 1 014%。其机制主要是 SC 的形成在一定程度上促进了 CNFs 的堆积。具体来说，在相对较高的 PDLA 含量下(50wt%)，SC 形成一个紧密的物理网络结构，对 CNFs 的分散产生“锁定”效应，导致导热填料在复合材料中高效搭接，从而使复合材料导热性显著提高。

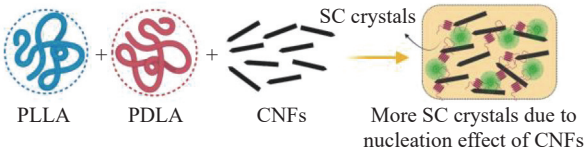


图 6 碳纳米纤维(CNFs)作为成核剂促进聚乳酸 SC 结晶^[51]

Fig. 6 Schematic representations incorporation carbon nanofibers (CNFs) to promote the formation of SC^[51]

2.5 石墨烯及改性石墨烯添加剂

石墨烯是由 sp² 杂化原子组成的具有蜂窝

状结构的二维(2D)碳材料，单层石墨烯仅有 0.335 nm，是目前发现的最薄的片层无机材料，也是目前已知的力学性能最高的材料之一，其极限拉伸强度高达 130 GPa，杨氏模量达到 1 TPa^[52]，另外石墨烯具有非常高的电导率(1×10⁶ S/cm)和热导率(5 000 W/(m·K))^[53]以及突出的比表面积(可达 2 630 m²/g)^[54]，这些优异的性能为制备高性能石墨烯/PLA 复合材料奠定了良好基础。与其他碳材料，如碳纳米管、碳纳米纤维、富勒烯相比，石墨来源丰富且可大量生产，故石墨烯具有成本低廉的优势。由于分子间很强的范德华力(5.9 kJ/mol)^[55]，石墨烯通常多层堆积在一起，形成石墨烯纳米片(GNPs)。与 0D 或 1D 碳材料不同，2D 石墨烯材料为聚合物链在其表面堆积提供了足够大的表面，这可能更有利于 SC 在界面处的结晶。研究表明，GNPs 在促进聚乳酸 SC 结晶与提高其性能方面的确展现出积极的作用。Girdthep 等^[56]发现石墨烯纳米片(GNPs)不仅能提高 PLLA/PDLA 中 SC 结晶性，还能提高复合材料的杨氏模量和阻隔性能，PLA/GNPs 复合材料的耐热性和耐水解性能也有所提高。GNPs 不仅对物理共混的 PLLA/PDLA 对映体的结晶行为有积极作用，对两者的共聚物的结晶也有明显的促进作用。Wu 等^[57]研究了 GNPs 对星型的 PDLA-co-PLLA 嵌段共聚物(s-PDLA-PLLA)结晶的影响。160℃ 等温结晶实验表明，加入 3wt% GNPs，共聚物的半结晶时间 t_{1/2} 由 12.9 min，缩短到 6.4 min。Avrami 指数 n 值在 2.6~3.0 之间，表明其结晶机制为三维非均相成核和球晶生成。广角 X 射线衍射(WAXD)结果显示 s-PDLA-PLLA/GNPs 的结晶全部为 SC 晶体，证实了 GNPs 对嵌段共聚物结晶良好的成核能力与加速作用。理论模拟计算^[58]表明，GNPs 等 2D 纳米填料可导致 PLA 链发生非均相成核。一方面，由于聚合物和纳米填料之间的相互作用，PLA 对映链在界面区域的相容性得到了改善；另一方面，对于非均相成核过程，高分子链更倾向于通过分子间排列的方式结晶。这两种现象都有利于 SC 的形成。这也间接说明 GNPs 等纳米片不能促进那些远离界面区域的 PLA 中 SC 的形成。因此增加石墨烯纳米材料的分散性，使石墨烯填料与 PLA 充分接触，也是提高 SC 的有效途径。

作为复合材料增强剂，为了让石墨烯更好地分散在基体中，通常需要对其改性，从而更充分

地发挥其优异的性能,提高复合材料在导热、导电等方面的性能。其中,对石墨烯进行氧化,使其表面增加含氧官能团,是提高其分散性最常用的方法^[59],科研工作者发现氧化石墨烯(GO)表面的官能团不仅能减少石墨烯的团聚,在促进PLA结晶方面也起了关键作用^[60]。Xu等^[61]从分子水平上揭示了机制: PLLA/PDLA链在GO基面和边缘形成氢键(图7),有利于SC的形成。但也有观点认为,GO本身属于一种亲水性物质,而大部分的聚合物包括PLA在内都具有疏水特性,因此如果在PLA基体内引入GO会导致二者相互排斥,从而使得界面强度降低,又由于GO被排斥导致其极易发生团聚现象,造成PLA某处应力集中的现象,反而使得PLA的性能下降。为改善GO与PLA界面相容性差的问题,Zhang等^[62]将GO接枝到PDLA上,制备了GO-g-PDLA,研究了GO-g-PDLA与PLLA的特异性相互作用。原位傅里叶变换红外光谱(FTIR)揭示了接枝GO表面SC的形成过程(图8),由于接枝GO的非均相成核作用,立体配合物纳米复合材料的结晶度得到了显著改善。GO引导的SC网络使PLA基纳米复合材料在低GO含量下可显著提高的机械强度和导电性。然而,目前广泛采用的强氧化法制备GO会在石墨烯上引入较多缺陷,破坏石墨烯固有的性能。因此,在保持石墨烯结构完整的前提下,实现其表面改性,是制备高性能PLA-石墨烯复合材料的关键。

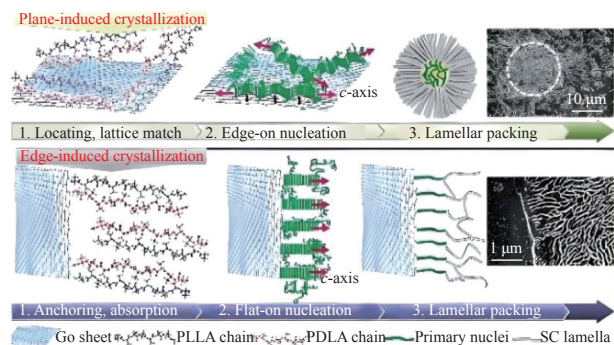


图7 氧化石墨烯(GO)从基面和边缘诱导SC结晶示意图^[61]

Fig. 7 Schematic for the edge- and basal-plane induced stereo-complexation on the surface of graphene oxide (GO)^[61]

Gu等^[63]首先利用湿法球磨工艺将GNPs表面羟基化,然后通过开环聚合法将PDLA和PLLA嫁接到羟基化GNPs表面,再与其对映分子PLLA或者PDLA熔融共混,羟基化石墨烯的非均相成核作用显著促进了PLLA与其表面接枝的PDLA的SC

结晶。在GNPs和SC晶体的协同作用下,所制备的复合材料的热导率和热变形温度,比纯PLLA提高了387%和65℃,同时也说明了复合材料的热力学性能与PLA和纳米填料的界面相互作用密切相关。

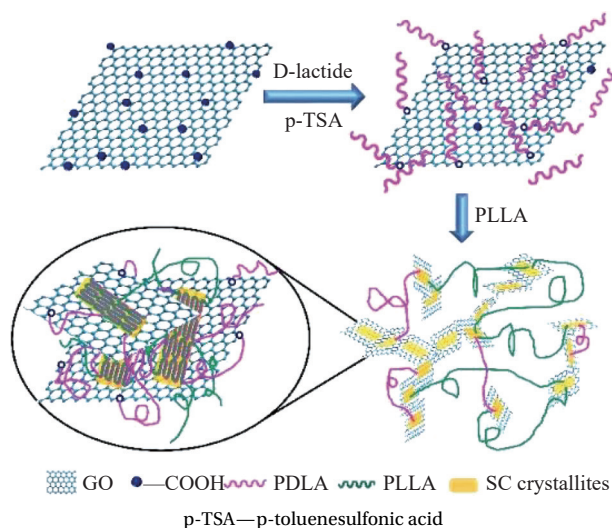


图8 直接熔融缩聚法制备GO-g-PDLA与所制备的GO促进形成SC网络结构示意图^[62]

Fig. 8 Schematic showing the synthesis of GO-g-PDLA by the direct melt-polycondensation approach and the formed GO enhanced SC network^[62]

2.6 碳纳米复合添加剂

碳纳米材料由于其几何结构的不同,具有不同的比表面积和物理性能,结构维数的不同对PLA结晶效率的影响也是需要研究的课题。有学者^[64]比较了CNTs和GO作为纳米成核剂对PLLA结晶的影响。结果表明,无论CNTs还是GO,都可以加速PLLA结晶,缩短诱导周期。但是,由于PLA链重构到GO表面的时间较长,CNTs作为1D管状填料的效率高于片状的2D填料。这让学者们意识到填料几何形状和特异性的重要性,为了更好地利用不同几何结构碳材料的特性,一些研究人员通过物理共混或化学连接的方式研究两种碳填料对PLA结晶的协同作用。Shang等^[65]用微波辅助生成法将CNT原位生长到GO纳米片上,制备了一种三维分级纳米杂化材料(GO@CNT),研究了此杂化填料对高分子量(>100 kg/mol)PLA对映体系SC结晶的影响。与GO在微观尺度局部聚集的现象不同,这种杂化材料在PLA对映共混物中可以均匀分散并适当剥离。因此,GO@CNT杂化物在促进PLA SC结晶方面明显优于GO。所得到的SC-PLA/GO@CNT复合材料的阻气性能(氧

气渗透系数低至 $0.25\times10^{-15}\text{ cm}^3\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$) 和力学性能(拉伸强度约为 70 MPa, 杨氏模量为 2 GPa) 都有进一步提高。

利用不同碳材料的结构特点和物理特性, 协

同增强 PLA 结晶和综合性能是科研工作者今后努力的方向之一。

表 2 总结了各种碳成核剂对 PLA SC 形成的影响及 SC 的结晶度与占比情况^[33, 36-37, 41-42, 44-45, 51, 57, 61-63, 65]。

表 2 各种碳纳米成核剂对 PLA SC 形成和占比的影响总结
Table 2 Summary of the effect of carbon nano nucleating agent on the SC formation and fraction in PLA blends

Nucleating agent	Crystallinity (x_{SC}) and fraction (f_{SC}) of SC	Comment	Ref.
CB: 10wt% PX 30wt% P35	$f_{\text{SC}}=100\%$	CB particles can adsorb PLLA and PDLA chains in their surface. The nucleation capacity of CB is related to its surface.	[33]
1wt% CQD (200 MPa, 200 °C, 4 h)	$x_{\text{SC}}=27.5\%$ $f_{\text{SC}}=78.5\%$	CQD nanoparticles effectively regulate the size, distribution, stacking and hierarchical architecture of granular SC.	[36]
CQDs-g-PDLA- 30wt%	$x_{\text{SC}}=41.4\%$ $f_{\text{SC}}\approx100\%$	The grafted CQDs as active foreign heterogeneities can enhance the heterogeneous nucleation and facilitate the formation of SC.	[37]
C ₇₀ -1wt%	$x_{\text{SC}}=23.3\%$ $f_{\text{SC}}\approx100\%$	Due to CH- π interactions, PLLA and PDLA chains epitaxially adhere to the surfaces of C ₇₀ , which significantly increasing the chances of interactions between enantiomers.	[41]
CNTs-0.2wt%	$x_{\text{SC}}=51\%$ $f_{\text{SC}}=100\%$	CNTs acted as the anchor to promote intermolecular nexus and shortened the chain coupling distance between PLLA and PDLA.	[42]
MWCNTs-1wt%	$x_{\text{SC}}=61.8\%$	On the one hand, the strong nucleation ability of MWCNTs accelerated the nucleation and growth of spherulite; On the other hand, MWCNTs have dynamic and spatial effects on crystal growth.	[44]
CNTs-0.001wt% and sintering-assisted method	$x_{\text{SC}}=60.4\%$	SC crystallization induced by CNTs at the interface can overcome the restriction of chain diffusion.	[45]
CNF-4wt%	$x_{\text{SC}}=20.7\%$	CNFs provide nucleation surface and facilitate the arrangement of PLLA/PDLA chains.	[51]
GNPs-3wt%	$x_{\text{SC}}=21.7\%$	The surface induction process of GNPs greatly shorens the crystallization induction period.	[57]
GO-0.05wt%	$f_{\text{SC}}=100\%$	Plane- and edge induced crystallization caused by randomly anchoring and oriented arrangement of the chains, respectively.	[61]
GO-g-PDLA-20wt%	$x_{\text{SC}}=(76.9\pm2.5)\%$ $f_{\text{SC}}=98.7\%$	In the GO-g-PDLA-filled system, GO can only promote SC formation due to the presence of grafted PDLA, while GO can both promote HC and SC formation in PLLA/PDLA/GO mixtures.	[62]
G-g-PDLA-5wt%	$x_{\text{SC}}=24.5\%$ $f_{\text{SC}}=80.9\%$	SC is mainly generated at the interface of G-g-PDLA and PLLA.	[63]
GO@CNT nanohybrid-0.05wt%	25.1% HC and SC	Due to the strong interfacial interaction and uniform dispersion of GO@CNT nanohybrid in PLA, a large number of crystal nuclei are induced and stabilized.	[65]

Notes: GNPs—Graphene nanosheets; G—Graphene nanoplatelets.

3 碳材料添加剂促进聚乳酸 SC 结晶的机制

碳材料作为一种绿色无污染的添加剂, 可以有效地改善 PLA 的结晶性能, 并选择性促进 SC 晶体的生成。尽管碳材料与 PLA 之间的相互作用, 以及这种作用对 PLA 结晶行为的调控机制还不甚明确。但科研工作者通过 FTIR 光谱发现, 碳材料的加入可以有效的增强 PLLA 与 PDLA 分子链间 CH₃...O=C 氢键相互作用^[41-42], 这是 SC 形成的先决条件。据此推测碳材料作为有效的成核剂, 一方面为 PLA 晶体的生成提供异相晶核, 降低了

PLA 成核所需的自由能, 提高晶核密度, 从而改善其结晶性能; 另一方面, 碳材料独特的表面积, 可以为 PLA 分子链提供足够大的成核表面, 由于碳材料与 PLA 之间的 CH- π 等相互作用, PLLA 与 PDLA 分子链被吸附在碳材料表面, 这大大增加了映分子链之间接触的可能性, PLLA 与 PDLA 分子链相互缠绕与折叠, 形成了大量的 SC 核前体(图 9)。碳材料诱导 SC 成核位点的增加, 缩短了 PLA 链耦合和堆叠的距离, 从而突破链在生长前沿的扩散屏障, 加速 PLA 分子间骨架构象有序

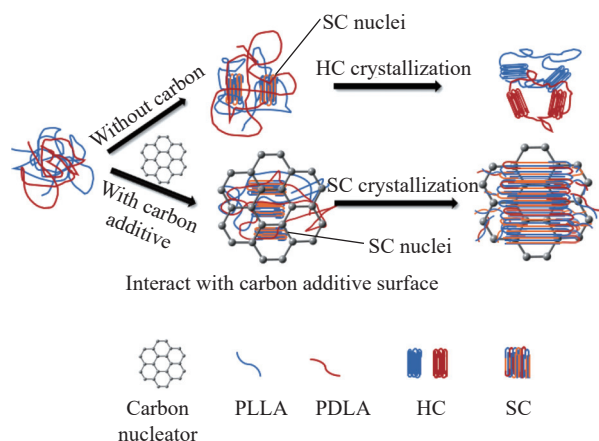


图9 未添加与添加碳材料成核剂条件下
PLLA 与 PDLA 结晶过程示意图

Fig. 9 Schematic representation for crystallization process for PLLA/
PDLA blends in the absence and presence of carbon additive

化和分子间 3_1 螺旋结构形成，避免分子链的再扩散重排，发生相分离而生成 HC 晶体，从而改变 PLA 结晶动力学与其他性能。

4 总结与展望

添加碳纳米填料并结合聚乳酸 (PLA) 立构复合技术，可以改善 PLA 的结晶性能、力学性能以及耐热性，并赋予 PLA 更多新的特性。利用 PLA 绿色环保优势和碳材料优异的电学、热学、机械以及生物抗菌特性，制备的 PLA/碳材料复合材料在生物医药、导电、塑料包装等领域具有良好的应用潜力。

尽管近 20 年来，随着新型碳材料的发现，PLA/碳复合材料的结晶性能与机制得到了广泛而深入的研究并取得显著成果，但仍有诸多挑战需要克服和改进，这也为下一步工作指明了方向。

首先，由于碳材料分子间很强的 π - π 与范德华相互作用导致其分子间极易聚集、分散性差以及存在与 PLA 相容性差等缺点。其次，虽然一些研究工作表明，碳材料的几何结构对 PLA 立构复合结晶 (SC) 的调控能力有差别，但尚未有工作系统的研究碳材料添加剂的分子结构对 PLA 分子链的排列方式、晶型结构的影响以及作用机制。解决这些挑战，仍需要更深入的研究。最后，大量研究证实碳材料成核剂在促进 PLA SC 方面表现突出，但仅局限在实验室阶段，从实验室到工业转化尚未实现，如何降低生产成本和简化工艺是面临的一大挑战。可以预料到，PLA-碳复合材料立构复合化研究在未来可能朝着以下几个方向发展：

(1) 在保持碳材料固有性能的前提下，以绿色温和的方式对碳材料改性，提高碳材料的分散性，增加碳材料与 PLA 的界面相容性，是首要解决的问题；

(2) 碳材料调控 PLA 结晶的机制还不甚清晰，利用原位红外、原位 X 射线衍射、球差校正透射电镜等先进表征技术对 PLA-碳复合材料进行原位表征，深入探究碳材料与 PLA 的作用机制，也是今后需要研究的方向之一；

(3) 实验与理论模拟相结合，在分子水平上，系统研究碳材料的分子结构对 PLA 的结晶行为、分子链的排列方式调控，以及晶型结构对 PLA 性能的影响，为高性能多功能 PLA 材料的开发和设计提供新思路；

(4) 进一步考察 PLA 复合材料结晶形态的不同对其耐热性、力学性能的影响，建立“碳材料添加剂结构-聚乳酸结晶行为-热力学与力学性能”之间的可控诱导机制，从而获得具有最优综合性能的聚乳酸-碳复合材料，提高实现工业化的可能性。

参考文献:

- [1] IKADA Y, JAMSHIDI K, TSUJI H, et al. Stereo complex formation between enantiomeric poly(lactides)[J]. *Macromolecules*, 1987, 20(4): 904-906.
- [2] RAEF M, SARASUA J R, ETXEBERRIA A, et al. Stereocomplexation: From molecular structure to functionality of advanced polylactide systems[J]. *Polymer*, 2023, 280: 126066.
- [3] 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(in Chinese).
- [4] PAN P, HAN L, BAO J, et al. Competitive stereocomplexation, homocrystallization, and polymorphic crystalline transition in poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) racemic blends: Molecular weight effects[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(21): 6462-6470.
- [5] BAO J, XUE X, LI K, et al. Competing stereocomplexation and homocrystallization of poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) racemic mixture: Effects of miscible blending with other polymers[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2017, 121(28): 6934-6943.
- [6] SUN C, ZHENG Y, XU S, et al. Role of chain entanglements in the stereocomplex crystallization between poly(lactic acid) enantiomers[J]. *ACS Macro Letters*, 2021, 10(8):

- 1023-1028.
- [7] DEETUAM C, SAMTHONG C, CHOKSRIWICHIT S, et al. Isothermal cold crystallization kinetics and properties of thermoformed poly(lactic acid) composites: Effects of talc, calcium carbonate, cassava starch and silane coupling agents[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2020, 29(2): 103-116.
- [8] HAN L, PAN P, SHAN G, et al. Stereocomplex crystallization of high-molecular-weight poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) racemic blends promoted by a selective nucleator[J]. *Polymer*, 2015, 63: 144-153.
- [9] ZOU G X, JIAO Q W, ZHANG X, et al. Crystallization behavior and morphology of poly(lactic acid) with a novel nucleating agent[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(5): 41367.
- [10] 张靖倩, 曾广胜, 彭军, 等. 酰肼成核剂对聚乳酸结晶和力学性能的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2024, 42(3): 427-434.
- ZHANG Jingqian, ZENG Guangsheng, PENG Jun, et al. Effects of hydrazide nucleating agents on crystallization and mechanical properties of polylactic acid[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2024, 42(3): 427-434(in Chinese).
- [11] D'AMBROSIO R M, MICHELL R M, MINCHEVA R, et al. Crystallization and stereocomplexation of PLA-mb-PBS multi-block copolymers[J]. *Polymers*, 2018, 10(1): 8.
- [12] 吴晗, 杨顺赓, 蒋妮, 等. 聚苯乙烯嵌段对左旋聚乳酸/聚苯乙烯-b-右旋聚乳酸立构复合结晶行为的调控[J]. *高分子学报*, 2023, 54(5): 631-642.
- WU Han, YANG Shunyi, JIANG Ni, et al. Regulation of polystyrene blocks on stereocomplex crystallization behavior of poly(L-lactic acid)/polystyrene-b-poly(D-lactic acid) blends[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2023, 54(5): 631-642(in Chinese).
- [13] ZHAO S, ZHANG X, NI Y, et al. Anisotropic mechanical response of a 2D covalently bound fullerene lattice[J]. *Carbon*, 2023, 202: 118-124.
- [14] 张志远, 柏家奇, 饶昌铝, 等. 石墨烯导热测试方法、影响因素及其应用研究进展[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(11): 5852-5875.
- ZHANG Zhiyuan, BAI Jiaqi, RAO Changlyu, et al. Research progress on testing methods, influencing factors and applications of graphene thermal conductivity[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(11): 5852-5875(in Chinese).
- [15] HOOGSTEEN W, POSTEMA A R, PENNING S A J, et al. Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers[J]. *Macromolecules*, 1990, 23(2): 634-642.
- [16] SASAKI S, ASAKURA T. Helix distortion and crystal structure of the α -form of poly(L-lactide)[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(22): 8385-8390.
- [17] HUANG S, LI H, JIANG S. Pressure induced crystallization and in situ simultaneous SAXS/WAXS investigations on structure transitions[J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(28): 4748-4757.
- [18] 叶建民, 朱文利, 黄凰, 等. 聚乳酸在超临界二氧化碳下的结晶及对泡孔结构的影响[J]. *塑料工业*, 2016, 44(10): 64-68, 75.
- YE Jianmin, ZHU Wenli, HUANG Huang, et al. Crystallization of polylactide under supercritical carbon dioxide and its effects on cell structure[J]. *China Plastics Industry*, 2016, 44(10): 64-68, 75(in Chinese).
- [19] RU J F, YANG S G, ZHOU D, et al. Dominant β -form of poly(L-lactic acid) obtained directly from melt under shear and pressure fields[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(10): 3826-3837.
- [20] CARTIER L, OKIHARA T, IKADA Y, et al. Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides[J]. *Polymer*, 2000, 41(25): 8909-8919.
- [21] OKIHARA T, TSUJI M, KAWAGUCHI A, et al. Crystal structure of stereocomplex of poly(L-lactide) and poly(D-lactide)[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 1991, 30(1-2): 119-140.
- [22] CARTIER L, OKIHARA T, LOTZ B. Triangular polymer single crystals: Stereocomplexes, twins, and frustrated structures[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(20): 6313-6322.
- [23] AURAS R, HARTE B, SELKE S. An overview of polylactides as packaging materials[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(9): 835-864.
- [24] DE SANTIS P, KOVACS A J. Molecular conformation of poly(S-lactic acid)[J]. *Biopolymers*, 1968, 6(3): 299-306.
- [25] KOBAYASHI J, ASahi T, ICHIKI M, et al. Structural and optical properties of poly lactic acids[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77(7): 2957-2973.
- [26] PUIGGALI J, IKADA Y, TSUJI H, et al. The frustrated structure of poly(L-lactide)[J]. *Polymer*, 2000, 41(25): 8921-8930.
- [27] SARASUA J R, RODRÍGUEZ N L, ARRAIZA A L, et al. Stereoselective crystallization and specific interactions in polylactides[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(20): 8362-8371.
- [28] MOAZZEN N, KHANMOHAMMADI M, GARMARUDI A B, et al. Optimization and infrared spectrometric evaluation of the mechanical properties of PLA-based biocomposites[J]. *Journal of Macromolecular Science Part A—Pure and Applied Chemistry*, 2019, 56(1): 17-25.
- [29] HIRATA J, KUROKAWA N, OKANO M, et al. Evaluation of crystallinity and hydrogen bond formation in stereocomplex poly(lactic acid) films by terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(16): 7171-7177.
- [30] TSUJI H. Poly(lactide) stereocomplexes: Formation, struc-

- ture, properties, degradation, and applications[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2005, 5(7): 569-597.
- [31] HE Y, XU Y, WEI J, et al. Unique crystallization behavior of poly(L-lactide)/poly(D-lactide) stereocomplex depending on initial melt states[J]. *Polymer*, 2008, 49(26): 5670-5675.
- [32] BAI H, DENG S, BAI D, et al. Recent advances in processing of stereocomplex-type polylactide[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2017, 38(23): 1700454.
- [33] LIU Z, LING F, DIAO X, et al. Stereocomplex-type polylactide with remarkably enhanced melt-processability and electrical performance via incorporating multifunctional carbon black[J]. *Polymer*, 2020, 188: 122136.
- [34] NUGRAHA M W, WIRZAL M D H, ALI F, et al. Electrospun polylactic acid/tungsten oxide/amino-functionalized carbon quantum dots (PLA/WO₃/N-CQDs) fibers for oil/water separation and photocatalytic decolorization[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106033.
- [35] MAHMUD Z, NASRIN A, HASSAN M, et al. 3D-printed polymer nanocomposites with carbon quantum dots for enhanced properties and in situ monitoring of cardiovascular stents[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2022, 33(3): 980-990.
- [36] YIN Z, WANG C, PENG Z, et al. Construction of stereocomplex granular dams in luminescent biopolymer systems[J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(44): 7628-7638.
- [37] GUO Y, SUN X, XUE B, et al. Carbon quantum dots-driven surface morphology transformation towards superhydrophobic poly(lactic acid) film[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 656: 130547.
- [38] LIU L, CHAO P, MO D, et al. Chlorinated polymer solar cells simultaneously enhanced by fullerene and non-fullerene ternary strategies[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 54: 620-625.
- [39] 李文江, 关平丽, 余锐, 等. C₆₀-MoP-C 纳米花范德瓦耳斯异质结及其电催化析氢性能 [J]. *无机化学学报*, 2024, 40(4): 771-781.
LI Wenjiang, GUAN Pingli, YU Rui, et al. C₆₀-MoP-C nanoflowers van der Waals heterojunctions and its electrocatalytic hydrogen evolution performance[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2024, 40(4): 771-781(in Chinese).
- [40] XU P Y, LI X Q, CHEN W G, et al. Progress in antiviral fullerene research[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(15): 2547.
- [41] CHANG W W, NIU J, PENG H, et al. Preferential formation of stereocomplex crystals in poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) blends by a fullerene nucleator[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 127230.
- [42] YANG S, ZHONG G J, XU J Z, et al. Preferential formation of stereocomplex in high-molecular-weight polylactic acid racemic blend induced by carbon nanotubes[J]. *Polymer*, 2016, 105: 167-171.
- [43] YANG S, XU J Z, LI Y, et al. Effects of solvents on stereocomplex crystallization of high-molecular-weight polylactic acid racemic blends in the presence of carbon nanotubes[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2017, 218(21): 1700292.
- [44] QUAN H, ZHANG S J, QIAO J L, et al. The electrical properties and crystallization of stereocomplex poly(lactic acid) filled with carbon nanotubes[J]. *Polymer*, 2012, 53(20): 4547-4552.
- [45] HE S, BAI H, BAI D, et al. A promising strategy for fabricating high-performance stereocomplex-type polylactide products via carbon nanotubes-assisted low-temperature sintering[J]. *Polymer*, 2019, 162: 50-57.
- [46] DE ARENAZA I M, SARASUA J R, AMESTOY H, et al. Polylactide stereocomplex crystallization prompted by multi-wall carbon nanotubes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(6): 4327-4337.
- [47] BRZEZIŃSKI M, BOGUSŁAWSKA M, ILČÍKOVÁ M, et al. Unusual thermal properties of polylactides and polylactide stereocomplexes containing polylactide-functionalized multi-walled carbon nanotubes[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(21): 8714-8721.
- [48] LIU H, BAI D, BAI H, et al. Constructing stereocomplex structures at the interface for remarkably accelerating matrix crystallization and enhancing the mechanical properties of poly(L-lactide)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(26): 13835-13847.
- [49] JING Z, SHI X, ZHANG G, et al. Synthesis, stereocomplex crystallization and properties of poly(L-lactide)/four-armed star poly(D-lactide) functionalized carbon nanotubes nanocomposites[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, 26(3): 223-233.
- [50] FAWCETT W, SHETTY D K. Effects of carbon nanofibers on cell morphology, thermal conductivity and crush strength of carbon foam[J]. *Carbon*, 2010, 48(1): 68-80.
- [51] GU T, SUN D X, QI X D, et al. Heat resistant and thermally conductive polylactide composites achieved by stereocomplex crystallite tailored carbon nanofiber network[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129287.
- [52] LEE C, WEI X, KYSAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [53] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.

- [54] ZHU Y, MURALI S, CAI W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [55] MITTAL V. Functional polymer nanocomposites with graphene: A review[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014, 299(8): 906-931.
- [56] GIRDTHEP S, SANKONG W, PONGMALEE A, et al. Enhanced crystallization, thermal properties, and hydrolysis resistance of poly(L-lactic acid) and its stereocomplex by incorporation of graphene nanoplatelets[J]. *Polymer Testing*, 2017, 61: 229-239.
- [57] WU X, CHEN X, FAN Z. Influence of graphene nanosheets on stereocomplex crystallization behaviors of star-shaped poly (D(L)-lactide) stereoblock copolymer[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29 (1): 632-640.
- [58] GU Z, XU Y, LU Q, et al. Stereocomplex formation in mixed polymers filled with two-dimensional nanofillers[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(12): 6443-6452.
- [59] 黄国家, 陈志刚, 李茂东, 等. 石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性 [J]. *化学学报*, 2016, 74(10): 789-799.
HUANG Guojia, CHEN Zhigang, LI Maodong, et al. Surface functional modification of graphene and graphene oxide[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2016, 74(10): 789-799(in Chinese).
- [60] ZHONG C N, LIU Y D, TANG J, et al. A facile strategy to enhance the formation of stereocomplex crystallites in poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) blend with high molecular weights[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2023, 41(7): 1115-1122.
- [61] XU H, WU D, YANG X, et al. Thermostable and impermeable "nano-barrier walls" constructed by poly(lactic acid) stereocomplex crystal decorated graphene oxide nanosheets[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(7): 2127-2137.
- [62] ZHANG D, LIN Y, WU G. Polylactide-based nanocomposites with stereocomplex networks enhanced by GO-g-PDLA[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 138: 57-67.
- [63] GU T, SUN D X, QI X D, et al. Synchronously enhanced thermal conductivity and heat resistance in poly(L-lactide)/graphene nanoplatelets composites via constructing stereocomplex crystallites at interface[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224: 109163.
- [64] XU J Z, CHEN T, YANG C L, et al. Isothermal crystallization of poly(L-lactide) induced by graphene nanosheets and carbon nanotubes: A comparative study[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(11): 5000-5008.
- [65] SHANG H, KE L, XU W, et al. Microwave-assisted direct growth of carbon nanotubes at graphene oxide nanosheets to promote the stereocomplexation and performances of polylactides[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(2): 1111-1121.