高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

基于链段调控的PCL-b-PDLA嵌段共聚物协同增强PLLA结晶与韧性

余莉花[1]，张　昊[2]，刘春宇[2]，杨　涛[3]，刘　鑫[3]，边新超[2]，陈学思[1,2]
（1. 中国科学技术大学化学与材料科学学院，合肥 230026；
2. 中国科学院长春应用化学研究所高分子科学与技术全国重点实验室，长春 130022；
3. 芜湖普立思生物科技有限公司，芜湖 241224）

摘要　设计合成了不同链段比例的聚(ε-己内酯-b-*D*-丙交酯)(PCL-b-PDLA)嵌段共聚物，将其作为成核增韧剂与聚*L*-乳酸(PLLA)共混. 通过核磁共振波谱、凝胶渗透色谱、差示扫描量热分析及拉伸测试等手段探究了共聚物链段组成及添加量对PLLA结晶行为与力学性能的影响. 结果表明，PDLA硬段可与PLLA形成立构复合晶，显著促进异相成核；PCL软段则通过塑性变形吸收能量，提升韧性. 当共聚物链段数均分子量比为5∶5、添加量为5%~10%时，共混体系结晶速率明显加快，断裂伸长率可达约10%，同时拉伸强度维持在55~60 MPa. 链段比例失衡或添加过量会导致相容性下降，削弱增韧成核效果. 本文通过嵌段共聚物软硬段数均分子量比的合理设计，实现了PLLA结晶性能与韧性的协同提升，为高性能聚乳酸材料的开发提供了可行思路.

关键词　聚乳酸；聚ε-己内酯；嵌段共聚物；成核剂；立构复合晶
中图分类号　O631　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20260210

Synergistic Enhancement of Crystallization and Toughness of PLLA by Segment-regulated PCL-b-PDLA Block Copolymers

YU Lihua[1], ZHANG Hao[2], LIU Chunyu[2], YANG Tao[3],
LIU Xin[3], BIAN Xinchao[2], CHEN Xuesi[1,2*]
(*1. School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei* 230026, *China*;
2. State Key Laboratory of Polymer Science and Technology, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, *China*;
3. Wuhu Pliith Biotechnology Co., Ltd., Wuhu 241224, *China*)

Abstract　The slow crystallization rate and insufficient toughness of polylactic acid (PLA) limit its wide application. In this study, a series of poly(ε-caprolactone-b-*D*-lactide acid) (PCL-b-PDLA) block copolymers with different segment ratios were designed and synthesized, and then blended with poly(*L*-lactic acid) (PLLA) as nucleation and toughening agents. The effects of copolymer segment composition and loading content on the crystallization behavior and mechanical properties of PLLA were systematically characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC), and tensile testing. The results show that the PDLA hard segments can form stereocomplex crystals with PLLA, significantly promoting heterogeneous nucleation, while the PCL soft segments absorb energy through plastic deformation, enhancing toughness. When the

收稿日期：2026-05-22. 网络首发日期：2026-09-03.
联系人简介：陈学思，男，博士，教授，中国科学院院士，主要从事环境友好及生物医用高分子材料设计制备及产业化相关研究. E-mail：xschen@ciac.ac.cn
基金项目：新材料重大专项项目(批准号：2024ZD0603600)资助.
Supported by the Advanced Materials-National Science and Technology Major Project, China(No.2024ZD0603600).

copolymer number-average molecular weight ratio was 5∶5 and the loading content was 5%—10%, the crystallization rate of the blend system was significantly increased, the elongation at break reached approximately 10%, and the tensile strength remained at 55—60 MPa. Imbalanced segment ratios or excessive loading lead to decreased compatibility, weakening the toughening and nucleation effects. Through rational design of the soft/hard segment ratio of the block copolymer, this study achieves synergistic improvement in the crystallization performance and toughness of PLLA, providing a feasible strategy for the development of high-performance PLA materials.

Keywords Polylactic acid; Poly(ε-caprolactone); Block copolymer; Nucleating agent; Stereocomplex crystal

聚乳酸(Polylactic acid, PLA)具有生物基来源、生物可降解及良好的生物相容性，是目前最具研究价值和应用潜力的生物可降解高分子材料之一[1,2]，已广泛应用于一次性包装、增材制造和可吸收医疗器械等领域. 然而，PLA在加工与使用过程中仍存在结晶速率缓慢、耐热性较差、脆性大及韧性不足等缺陷[3~5]，严重限制了其进一步推广应用. 因此，提高PLA的结晶速率和韧性以拓宽其应用范围具有重要意义[6].

针对上述问题，研究者已从分子设计、增韧改性[7]及加工工艺调控等方面开展了系统研究. 其中，添加成核剂是提升PLA结晶性能最直接有效的方法之一. 常用的成核剂主要包括无机、小分子和高分子3类[8]. Zhu等[9]制备了表面接枝改性的滑石粉无机成核剂，显著改善了PLA的结晶性能. 然而，无机成核剂往往存在分散性和相容性差及易团聚等缺点[10]；小分子成核剂虽然在相容性和分散性方面表现较好，但对PLA力学性能的改善有限[11]. 相比之下，高分子成核剂在一定程度上能够兼顾提高PLA结晶性能和力学性能[12]. Yang等[13]研究发现，淀粉颗粒可作为PLA的异相成核剂，而引入环氧基单体和三官能团单体可在PLA链上形成长链支化结构，为PLA结晶提供大量成核位点，从而显著提高结晶速率. Huang等[14]通过缩聚反应以乳酸和苹果酸为单体合成了一种生物基支化聚合物，共混改性后显著提高了PLA的结晶度，并且保持了材料良好的生物降解性能.

聚*L*-乳酸(PLLA)与聚*D*-乳酸(PDLA)链段可以通过甲基和羰基之间形成的氢键相互作用形成聚乳酸立构复合物[15]，这种立构复合物熔点(m. p., ℃)可达254.1 ℃，远高于PLLA或PDLA单独结晶的(180 ℃)，少量立构复合物的存在就可以在PLA降温过程中作为晶核促进其结晶，从而改善材料的耐热性能，因此，应用立构复合物成核促进结晶效应成为了提高PLA加工过程中结晶性能的重要策略之一[16]. 立构复合物在促进PLA材料结晶的同时还可以作为物理交联点提升材料的强度[17]. 与聚乳酸单一组分结晶相似，其立构复合物的形成受到PLLA或PDLA分子链结构的影响，共混物中链段结构明显影响立构复合物球晶的生长速率，而链段的分子量决定立构复合物晶片厚度的大小，因此，共混体系中PLLA或PDLA的结构与分子量设计至关重要. 虽然PLA立构复合物结晶可以提升聚合物的强度，但是对其韧性并没有正面的影响，在实际应用中，PLA可以通过与其它高断裂伸长率的材料[如聚己内酯(PCL)共混或共聚等方式提升韧性，特别是在PLA/PCL共混体系中引入聚(丙交酯-己内酯)(PLCL)的策略可以通过共聚物中软段与硬段的直接链接有效改善PLA与PCL共混体系中的相分离.

为了提升PLLA产品性能、拓展其应用领域，本文设计合成了一种ABA型的嵌段共聚物PCL-b-PDLA，在与PLLA共混体系中，这种聚合物两端的PDLA链段可以与PLLA快速形成立构复合物，从而通过快速成核作用提升PLLA的结晶速度，并且可以通过立构复合物结晶形成的物理交联点提升材料的强度，最终通过对软段长度的调控改善PLLA材料的韧性. 实验结果表明，这种嵌段聚合物在与PLLA共混时可以实现快速成核结晶-立构复合结晶增加强度-软段改善韧性的协同作用，这一结构聚合在PLLA共混体系中的应用可以明显提升PLLA性能，从而提升相关产品的竞争力.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PLLA(型号PT201F)，芜湖普立思生物科技有限公司；*D*-丙交酯(*D*-lactide, *D*-LA)，荷兰Total Energies Corbion公司，使用前经乙酸乙酯重结晶提纯；辛酸亚锡，Sigma-Aldrich公司，在Ar气保护下

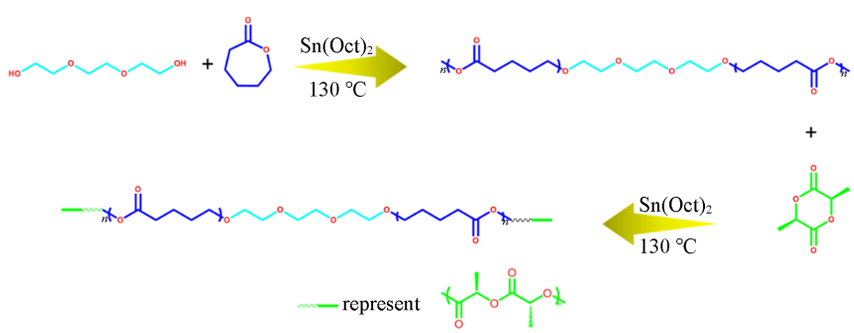
制成甲苯稀溶液；ε-己内酯和二缩三乙二醇，Sigma-Aldrich公司，在使用前需真空干燥；二氯甲烷和甲醇，分析纯，汕头西陇科学股份有限公司.

AM300型核磁共振波谱仪(^{1}H NMR)，瑞士Bruker公司，以氘代氯仿作为溶剂；Waters 1515-2414型凝胶渗透色谱(GPC)，美国Waters公司，以二氯甲烷作为流动相，分子量数据使用聚苯乙烯标定；INVENIO-R型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，德国Bruker公司，扫描波数范围为4000~400 cm^{-1}，分辨率4 cm^{-1}；D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)，德国Bruker公司，扫描范围为5°~40°(2θ)，扫描速率为2°/min；DSC25型示差扫描量热仪(DSC)，美国TA公司，N_2气气氛，加热速率10 ℃/min，由30 ℃加热至200 ℃；WSM-20kN型电子万能试验机，长春智能仪器设备有限公司，样品标距为20 mm，宽度为4 mm，厚度为2 mm，拉伸速率为5 mm/min，测试温度为25 ℃，每个试样至少有5个独立样本.

1.2 实验过程

1.2.1 PCL二元醇的合成 根据设计分子量计算ε-己内酯单体与引发剂二缩三乙二醇的摩尔比，当PCL目标分子量分别为1×10^4，3×10^4，5×10^4，7×10^{4}和9×10^{4}时，ε-己内酯与二缩三乙二醇的摩尔比分别为96∶1，262∶1，437∶1，612∶1和787∶1. 将ε-己内酯、三缩三乙二醇及辛酸亚锡(ε-己内酯质量的0.1%)加入经干燥除水的烧瓶中，在氮气保护下加热至130 ℃，反应8 h后冷却至室温；将粗产物溶解于二氯甲烷中，然后缓慢加入过量甲醇中使聚合物沉淀；过滤收集沉淀，用甲醇洗涤，所得白色蜡状固体于40 ℃真空干燥12 h，得到PCL二元醇，产率约为90%. 将所得样品按照分子量分别命名为PCL-10k，PCL-30k，PCL-50k，PCL-70k和PCL-90k.

1.2.2 PCL-b-PDLA的合成 以PCL二元醇为大分子引发剂，在辛酸亚锡催化下引发*D*-丙交酯开环聚合，合成PCL-b-PDLA嵌段共聚物(Scheme 1). 按预期分子量计算*D*-LA与PCL二元醇的摩尔比，将PCL二元醇、*D*-LA及辛酸亚锡(ε-己内酯质量的0.1%)加入干燥烧瓶中，在氮气保护下加热至130 ℃反应12 h；反应结束后冷却至室温，将粗产物溶解于二氯甲烷中，缓慢加入过量甲醇中使聚合物沉淀；过滤收集沉淀，用甲醇洗涤，所得白色固体于60 ℃真空干燥12 h，得到PCL-b-PDLA嵌段共聚物.



Scheme 1 Synthetic scheme of PCL-b-PDLA

通过调节*D*-LA与PCL二元醇的投料比，制备了5种具有不同PDLA链段分子量的PCL-b-PDLA共聚物. 分别以PCL-10k，PCL-30k，PCL-50k，PCL-70k和PCL-90k为大分子引发剂，控制聚合条件使所引入的PDLA链段理论分子量分别为9×10^4，7×10^4，5×10^4，3×10^{4}和1×10^4. 所得5种嵌段共聚物的数均分子量均约为1.0×10^5，根据PCL与PDLA链段的数均分子量比依次命名为PCL-b-PDLA-1∶9，PCL-b-PDLA-3∶7，PCL-b-PDLA-5∶5，PCL-b-PDLA-7∶3和PCL-b-PDLA-9∶1.

1.2.3 PCL-b-PDLA与商业化PLLA共混物的制备 将PCL-b-PDLA作为成核增韧剂与PLLA共混制备样品. 共混前，将PLLA(PT201F)和PCL-b-PDLA于80 ℃真空干燥至少12 h. 在PLLA中添加质量分数为5%的PCL-b-PDLA，改变共聚物中PDLA链段的长度，研究共聚物中不同链段长度对共混物物理性能的影响；固定嵌段共聚物的结构，采用PDLA链段数均分子量约为5×10^{5}的PCL-b-PDLA与PLLA共混，改变其在PLLA中的添加量(质量分数分别为1%，2%，5%，10%和20%)，研究共聚物含量对性能的影响. 按配比将PLLA与共聚物混合均匀后，置于密炼机中于190 ℃下熔融共混5 min，转子转速为60 r/min，得到共混物. 随后将共混物置于平板硫化机模具中，在180 ℃下热压成型5 min，再冷压至室

温，得到厚度约为2 mm的PLLA/PCL-b-PDLA共混样品，用于后续的结晶行为与力学性能测试.

2 结果与讨论

2.1 PCL二元醇的结构

不同数均分子量PCL二元醇的^{1}H NMR谱图(图1)均在δ 4.05(—O—CH_2—)，2.30(—CO—CH_2—)，1.63(—CH_2—)及1.39(—CH_2—)等处出现特征峰，表明ε-己内酯单体成功开环聚合，且无明显未反应单体残留. 采用GPC对不同数均分子量PCL二元醇的分子量进行表征，结果如表1所示，各样品实测数均分子量与设计分子量较为接近. 图S1(见本文支持信息)示出了各样品的GPC曲线. 可见，所有样品均呈现单一主峰，分子量分布较窄，多分散系数(PDI)在1.35~1.49之间. 图S2(见本文支持信息)示出了不同分子量PCL二元醇的DSC二次加热曲线. 可见，随着分子量的提高，PCL二元醇的熔点逐渐上升，由58 ℃升至62 ℃.

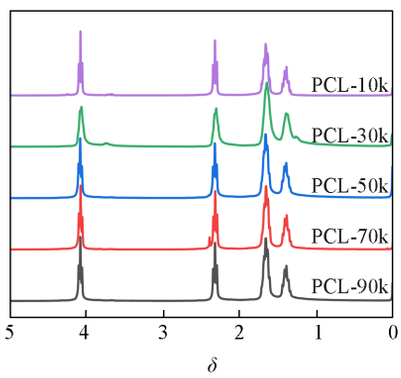


Fig. 1 ^{1}H NMR spectra of the PCL diol samples

Table 1 GPC characterization results of PCL diol samples with different designed molecular weights

Sample	$10^{-4}M_n$	$10^{-4}M_w$	PDI
PCL-10k	1.44	1.96	1.36
PCL-30k	3.50	4.96	1.41
PCL-50k	5.04	0.51	1.49
PCL-70k	6.71	9.06	1.35
PCL-90k	8.80	12.94	1.47

2.2 不同链长比PCL-b-PDLA的结构与结晶性能的关系

图2示出了不同链长比PCL-b-PDLA的^{1}H NMR谱图. 由图2可见，所有样品均出现了PCL与PDLA链段的特征信号：δ 4.06处的三重峰归属于PCL链段中—O—CH_2—基团上的氢原子，δ 2.30处的三重峰对应PCL的—CO—CH_2—基团上的氢原子，而δ 5.20处出现了PDLA链段主链次甲基质子的特征峰，证明聚合物中含有PCL和PDLA组分. 此外，不同链长比样品中PCL与PDLA氢信号的积分强度比大致符合其组成比例，进一步证实了各共聚物的目标组成与结构完整性. 采用GPC对不同链长比PCL-b-PDLA的分子量进行表征，结果如表2所示，相应的GPC曲线见本文支持信息图S3. 各共聚物的数均分子量基本符合两段链长的加和趋势，不同链长比样品的分子量均达到预期水平且分布集中. 图3示出了不同链长比PCL-b-PDLA的FTIR谱图. 可见，所有样品均可观察

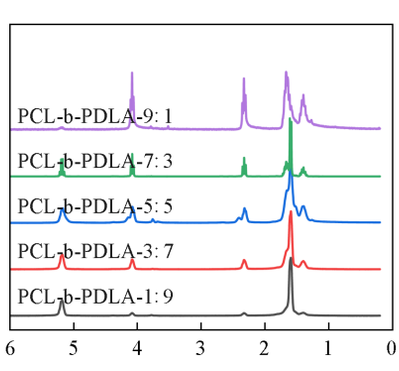


Fig. 2 ^{1}H NMR spectra of PCL-b-PDLA with different block length ratios

Table 2 GPC characterization results of PCL-b-PDLA with different block length ratios

Sample	$10^{-4}M_n$	$10^{-4}M_w$	PDI
PCL-b-PDLA-1∶9	10.37	15.98	1.54
PCL-b-PDLA-3∶7	10.45	16.78	1.60
PCL-b-PDLA-5∶5	9.11	15.07	1.65
PCL-b-PDLA-7∶3	11.21	16.70	1.49
PCL-b-PDLA-9∶1	9.83	15.87	1.61

到酯基的特征吸收峰以及PCL与PDLA链段典型官能团的振动峰，其中，PCL链长较长样品的羰基吸收峰约位于1724 cm^{-1}处，而PDLA链长较长样品在1750 cm^{-1}处出现强的羰基吸收峰．各共聚物在约1160和1090 cm^{-1}附近均出现了酯键C—O伸缩振动吸收峰．随着PDLA占比增加，1450~380 cm^{-1}处的吸收峰强度相对增强(归属于PDLA链段甲基基团的变形振动)；而PCL含量较高时，1460 cm^{-1}附近的—CH_2—弯曲振动峰更为明显．综合^{1}H NMR，FTIR和GPC结果表明，聚合产物中含有PCL和 PDLA结构并且其比例与设计相符，结合GPC结果的单峰分布可以说明聚合物为嵌段共聚结构．

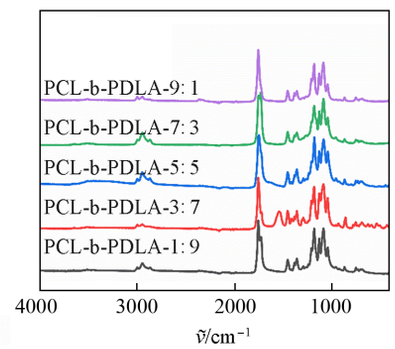


Fig. 3　FTIR spectra of PCL-b-PDLA with different block length ratios

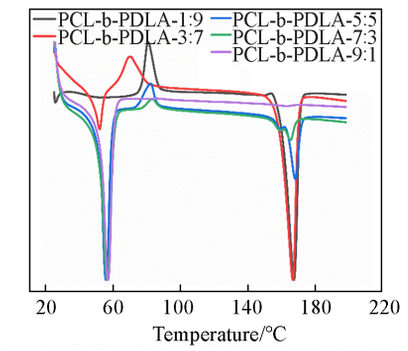


Fig. 4　DSC second heating curves of PCL-b-PDLA with different block length ratios

图4示出了不同链长比PCL-b-PDLA的DSC曲线．可以看出，各样品均存在2个熔融吸热峰，分别位于低温区域(50~60 ℃)和高温区域(150~170 ℃)，对应于PCL段和PDLA段的结晶熔融行为．由图4可以看出，PCL含量最高的PCL-b-PDLA-9∶1样品在57 ℃处出现明显的PCL熔融峰，而在160 ℃附近几乎未观察到PDLA熔融峰，表明极短的PDLA链段难以结晶．相反，PDLA含量最大的PCL-b-PDLA-1∶9样品在165 ℃处出现显著的PDLA熔融峰，而其PCL熔融峰在50~55 ℃仅呈现很弱的吸热，表明当PCL链段长度和含量过低时，其结晶受到强烈抑制．对于共聚物PCL-b-PDLA-5∶5，两种晶相的熔融峰均清晰可见：其中PCL链段的熔融温度(T_m，℃)约为58~60 ℃，PDLA链段的T_m约为160 ℃，表明两种链段均能在各自相区内形成结晶．已有研究表明，*L*-丙交酯与ε-己内酯的无规共聚物因结构无序导致PLA和PCL链段的结晶能力大幅降低，而在嵌段结构中，只有当PLA链段足够长时才能诱导结晶的发生[18]．因此，不同链段比例显著影响PCL-b-PDLA共聚物双组分的热致结晶行为，合理设计链段长度与比例可实现对材料结晶性能的调控与优化．本文通过嵌段共聚策略，实现了软段PCL与硬段PDLA分别结晶，从而发挥二者协同作用以优化材料性能．

2.3　PCL-b-PDLA对PLLA结晶性能和力学性能的影响

2.3.1　不同链长比PCL-b-PDLA对PLLA的结晶性能和力学性能的影响　将不同链长比的PCL-b-PDLA嵌段共聚物(5%)分别与PLLA(95%)共混，以研究其对PLLA材料的结晶和力学性能影响．共混样品在120 ℃下的等温结晶结果如图5所示．随着PDLA链段比例增加至PCL-b-PDLA-5∶5，共混样品的结晶热流迅速上升并达到最高平台，表明此时共聚物作为异相成核剂的效能最强，能够显著加速PLLA

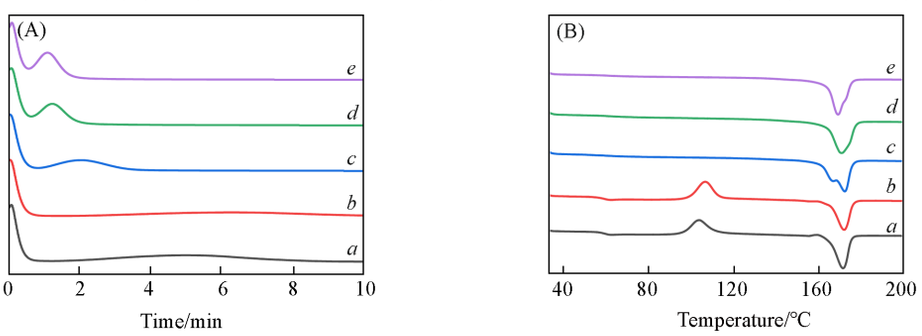


Fig. 5　Isothermal crystallization DSC curves(A) and DSC heating curves(B) of 5% PCL-b-PDLA with different block length ratios in PLLA

a. PCL-b-PDLA-1∶9; *b*. PCL-b-PDLA-3∶7; *c*. PCL-b-PDLA-5∶5; *d*. PCL-b-PDLA-7∶3; *e*. PCL-b-PDLA-9∶1.

基体的成核速率. 继续提高PDLA链长比至PCL-b-PDLA-3∶7和PCL-b-PDLA-1∶9时, 热流峰值有所下降, 成核能力降低, 这可能是由于过长的硬段导致软段相容性下降, 限制了成核位点的有效释放. PCL-b-PDLA-5∶5的链长配比实现了双段成核与结晶的协同作用, 共混样品结晶动力学最优.

由图6可见, 所有样品的拉伸强度均在55~60 MPa范围内, 而断裂伸长率则表现出一定差异. 其中, PCL-b-PDLA-5∶5组的断裂伸长率最高(约为10%), 表明其为兼具结构支撑与能量吸收增韧作用的理想共聚结构. PCL-b-PDLA-5∶5表现出最佳综合效果主要源于PDLA硬段成核能力与PCL软段耗能能力之间的平衡. 适中长度的PDLA链段能够与PLLA形成数量较多且较稳定的立构复合晶, 这些晶体既可作为PLLA异相成核位点, 又可作为物理交联点促进载荷传递; 与此同时, 适中长度的PCL链段仍具有较高的链段运动能力, 可通过局部塑性形变和裂纹偏转耗散能量[19]. 当PDLA比例进一步提高时, 柔性PCL相含量不足, 体系塑性形变能力受限; 当PCL比例过高时, PDLA链段形成的立构复合晶数量不足, 且PCL富集相可能增大并削弱界面结合. 因此, PCL-b-PDLA-5∶5共聚物在立构复合成核、物理交联和软相耗能之间形成了相对合理的平衡, 从而获得较优的结晶动力学与强韧性能. PCL-b-PDLA-1∶9组虽刚性较强, 但韧性较差; PCL-b-PDLA-9∶1组因硬段相分离结构导致其韧性亦不及中等链长配比组. 与共混前PLLA相比, 加入PCL-b-PDLA共聚物后的PLLA材料的强度明显提高, 从未共混的约40 MPa提高到了约55~60 MPa, 这一结果可以归因于PDLA链段与PLLA形成的立构复合结晶可以明显提升PLLA的结晶度, 并提升材料的力学强度. 同时, 在材料韧性方面, 不同长度的软段影响不同, PCL-b-PDLA-5∶5具有最好的韧性改善效果, 随着PCL链段的进一步增长, 共聚物对材料韧性改善能力下降.

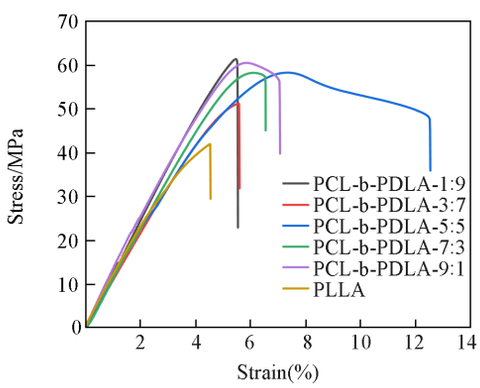


Fig. 6 Tensile test curves of 5% PCL-b-DLA/PLLA with different chain lengths in PLLA

2.3.2 不同共混比例的PCL-b-PDLA对PLLA结晶行为和力学性能的影响 DSC等温结晶结果[图7(A)]显示, 随着PCL-b-PDLA-5∶5在PLLA中的质量分数从1%逐渐增加至20%, 共混物的等温结晶速率显著提升. 这归因于PCL-b-PDLA嵌段共聚物中的PDLA链段在PLLA基体中形成了立构复合物, 提供了大量异相成核位点, 从而加速了PLLA的结晶过程, 该结果与文献中报道的PDLA对PLLA体系结晶的促进作用一致[20,21]. DSC升温过程结果[图7(B)]进一步验证了上述趋势: 加入嵌段共聚物的PLLA的冷结晶峰与PLLA相比有明显提升, 且在220 ℃左右出现的熔融峰证明PLA立构复合结晶的形成.

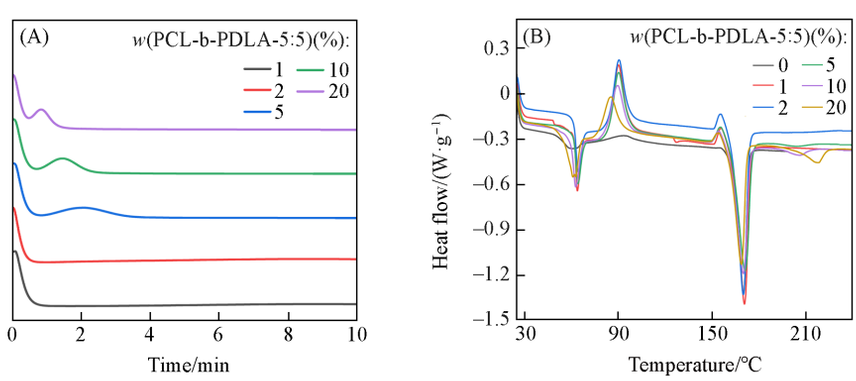


Fig. 7 Isothermal crystallization DSC curves(A) and DSC heating curves(B) of PCL-b-PDLA-5∶5 with different proportions(0, 1%, 2%, 5%, 10% and 20%, mass fraction) in PLLA

由拉伸试验曲线(图8)可以看出, 随着PCL-b-PDLA含量提高, 共混材料的断裂伸长率逐渐增加, 从原始检测试样的约5%逐渐提升至10%以上, 而拉伸强度则呈轻微下降趋势, 弹性模量随之轻微降

低. 该趋势与PCL/PLLA共混体系普遍规律相符："软段增强韧性，刚性略降"[22,23]. 同时结果显示：PCL-b-PDLA-5∶5含量为5%的共混样品的断裂伸长率最大，约为12%，结合其适中的结晶促进作用，表明在该比例下成核与连锁结构达到最佳平衡；这是由于在1%(质量分数)添加量下，共聚物所提供的PDLA链段数量较少，形成的立构复合晶核及物理交联点密度有限，同时PCL柔性相含量尚不足以产生明显的塑性耗能，因此力学改善效果较弱. 随着PCL-b-PDLA-5∶5的添加量提高至5%~10%，立构复合晶核密度增加，并可促进PLLA快速结晶；同时，分散的PCL软相可通过局部形变和裂纹偏转耗散能量，体系表现出较好的强韧平衡. 当PCL-b-PDLA-5∶5的添加量达到20%时，柔性组分比例上升会降低连续PLLA承载相的相对含量，并可能引起PCL富集和界面缺陷增多，从而导致拉伸强度下降[24]. 此外，过高的立构复合晶/硬段含量可能限制PLLA链段扩散和晶体完善. 上述结果表明，嵌段共聚物的增韧成核作用存在适宜添加范围，而不是随添加量单调增强.

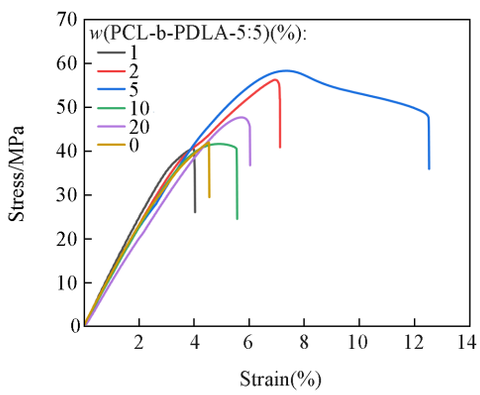


Fig. 8 Tensile stress-strain curves of PLLA blends with different mass fractions of PCL-b-PDLA-5∶5 contents

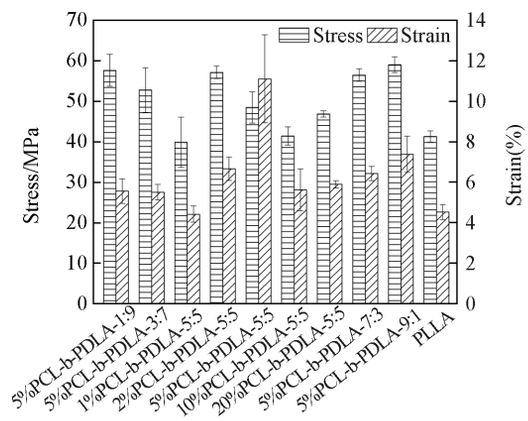


Fig. 9 Comparison chart of strength and toughness of PCL-b-PDLA/PLLA with different PCL-b-PDLA blending ratios and chain lengths

图9结果表明，不同PCL-b-PDLA链长及共混比例对PLLA基体的力学性能具有显著影响. 总体趋势显示，随着PCL-b-PDLA含量的增加，体系的拉伸强度呈缓慢下降趋势，而断裂伸长率则有所提高. 在PCL与PDLA链段比例适中且共混量处于中等水平时，材料表现出最佳的强韧平衡. 具体而言，当PCL-b-PDLA链段比为5∶5或7∶3、共混比例约为5%~10%时，试样的断裂伸长率达到最高值，拉伸强度仅略有下降，且仍明显强于PLLA，此时综合强度与韧性的指标最优；添加量过低(≤1%)时增韧效果有限，过高(≥20%)时，过量柔性组分导致基体相不连续，强度显著下降且韧性提升减弱. 换言之，当柔性PCL链段与PLLA相容性良好时，适当增加其含量可显著提升共混物的延展性；而相容性较差时，高含量的柔性链段难以改善韧性，反而会大幅降低拉伸强度. 因此，选择合适的PCL链段长度并控制合理的添加量，可最大化软硬段互补效应，从而获得兼具较高断裂伸长率与适度拉伸强度的共混体系. 此过程中硬段的PDLA与PLLA形成立构复合晶进而作为晶核诱导PLLA快速结晶，从而提升材料的力学强度；同时，嵌段共聚物中具有的软段PCL会一定程度上提升材料的韧性，最终达到对PLLA协同增强增韧的效果.

3 结　　论

设计并合成了一系列不同链长比的PCL-b-PDLA嵌段共聚物，系统探究了其作为成核增韧剂对PLLA结晶行为与力学性能的影响. 结果表明，PCL-b-PDLA中的PDLA硬段可与PLLA形成立构复合晶体，显著促进PLLA的异相成核，加速结晶过程；PCL软段则通过应力诱导塑性变形提升材料韧性. 当共聚物链段比为5∶5、添加量为5%~10%时，体系展现出最优的结晶动力学与强韧平衡：等温结晶速率显著提高，断裂伸长率提高了约一倍，而拉伸强度基本维持在55~60 MPa. 进一步增加PDLA链长或共聚物添加量会因相容性下降或软段过度聚集而削弱成核效率与力学性能，呈现"适量促进、过量抑制"

的双重效应. 本文通过嵌段共聚物链段比例的合理设计, 成功实现了PLLA结晶性能与韧性的协同提升, 为高性能聚乳酸材料的开发提供了新思路.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503./cjcu20260210.

参 考 文 献

[1] Xue J., *Highlights Sci. Eng. Technol.*, **2023**, *52*, 8—16
[2] Liu Z. Y., Weng Y. X., Huang Z. G., Yang N., Zhang M., *Chinese J. Biotechnology*, **2016**, *32*(6), 798—806(刘志阳, 翁云宣, 黄志刚, 杨楠, 张敏. 生物工程学报, **2016**, *32*(6), 798—806)
[3] Yang R., Cao H., Zhang P., Chen L., Zou G., Zhang X., Li J., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, *3*, 299—309
[4] Tábi T., Ageyeva T., Kovács J. G., *Mater. Today Commun.*, **2022**, 32, 103936
[5] Liu C., Yuan W., Ma W., Yang M., Yang M., Cui L., Guan C., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, *279*, 135226
[6] Hu Y., Shen H., Ni H., Liu Y., Zhang L., Ju G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2025**, *142*, e56796
[7] Han Y., Weng Y., Zhang C., *J. Vinyl Addit. Technol.*, **2023**, *30*, 26—43
[8] Shi K., Liu G., Sun H., Yang B., Weng Y., *Polymers*, **2022**, *14*, 4305
[9] Zhu S., Sun M., Meng X., Cheng R., *J. Polym. Res.*, **2024**, *31*, 20
[10] Dan Y., Wang Y., Zhang M., Huang L., Sun Q., Zhang P., Li Z., Wang W., Tang J., *Molecules*, **2024**, *29*, 1953
[11] Zhang X., Wang X., *Polym. Sci., Ser.* A, **2018**, *60*, 332—341
[12] Liu W., Chen P., Wang X., Wang F., Wu Y., *Cell Polym.*, **2017**, *36*, 75—96
[13] Yang H., Hu B., Chang F., Chen L., Cao X., He G., *Ind. Crops. Prod.*, **2023**, *197*, 116635
[14] Li Y., Huang L., Zhou S., Li J., Qi C., Tao H., *Polymer*, **2024**, *293*, 126634
[15] Zhang J., Sato H., Tsuji H., Noda I., Ozaki Y., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 1822—1828
[16] Shi Z. Z., Fan Z. Y., Ma L., Gong P. J., Bao R. Y., Yang M. B., Yang W., *Macromolecules*, **2023**, *56*, 8735—8746
[17] Bai H., Deng S., Bai D., Zhang Q., Fu Q., *Macromol. Rapid Commun.*, **2017**, *38*, 1700454
[18] Yan C., Jiang Y. P., Hou D. F., Yang W., Yang M. B., *Polymer*, **2020**, *186*, 122021
[19] Li C., Shi B., Jiang J., Lin H., Xu Y., Lin S., Zhao L., Meng X., Xi Z., *Macromolecules*, **2025**, *58*, 4407—4418
[20] Vayshbeyn L. I., Mastalygina E. E., Olkhov A. A., Podzorova M. V., *Appl. Sci.*, **2023**, *13*, 5148
[21] Wang Y. M., Wang Y. N., Wei Q. H., Zhang J., Lei M. J., Li M. Y., Li D. H., *J. Polym. Res.*, **2021**, *28*, 451
[22] Fernández-Tena A., Otaegi I., Irusta L., Sebastián V., Guerrica-Echevarria G., Müller A. J., Aranburu N., *Macromol. Mater. Eng.*, **2023**, *308*, 2300213
[23] Fernández-Tena A., Guerrica-Echevarria G., Aranburu N., Wang Z., Cavallo D., Müller A. J., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, *6*, 583—595
[24] Li Q., Zhang H., Liu X., Li Z., Zhang S., Jin H., Zhang S., Wang X., Jiang J., Hou J., *Polymer*, **2024**, *308*, 127346

(Ed.: W, K, M)