

聚乳酸/无机纳米粒子复合材料研究进展

樊国栋, 刘荣利

陕西科技大学化学与化工学院, 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021

摘要 综述了近年来国内外关于聚乳酸/无机纳米粒子复合材料的研究和发展状况。研究表明将聚乳酸与无机纳米粒子通过复合改性, 能够明显提高复合材料各方面的性能, 从而扩展了聚乳酸的应用范围。聚乳酸/无机纳米复合材料分为两类, 一类是层状硅酸盐无机纳米复合材料, 另一类是无机纳米刚性粒子, 主要包括二氧化硅、二氧化钛、氧化镁、氧化锌等氧化物。介绍了两类复合材料的制备方法, 包括原位聚合法、共混法和溶胶凝胶法, 阐述了无机纳米粒子的添加对聚乳酸力学性能、热稳定性能、结晶性能、降解性能、流变性能和气体阻隔性能的影响。未来的发展方向是希望通过加入具有一定特性的纳米粒子, 制备出特定功能的聚乳酸无机纳米粒子复合材料。

关键词 聚乳酸; 纳米复合材料; 制备和性能

中图分类号 TQ323.4

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.26.012

Progress in the Modification of Poly(lactic acid) Inorganic Particles Nanocomposites

FAN Guodong, LIU Rongli

Key Laboratory of Additives Chemistry & Technology for Light Chemical Industry of Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China

Abstract The research and the development of poly(lactic acid) (PLA) inorganic particles nanocomposites in recent years are reviewed in this paper. The nanocomposites are classified into two different kinds, i.e., the PLA/layered silicate nanocomposites. Montmorillonite is among the most commonly used layered silicates for the preparation of nanocomposites, with high cation exchange capacities, surface area, and surface reactivity. It is hydrophilic in nature, and its property makes it very difficult to be dispersed into the PLA matrix. The most useful way to overcome the difficulty is to replace the interlayer cations with the quaternary ammonium or phosphonium cations, preferably with long alkyl chains. The other is the inorganic oxide nanoparticles including SiO₂, TiO₂, MgO and ZnO. They have surface defects and high reactivity because a layer of hydroxyl (-OH) groups from the water dissociation covers the surface of oxide nanoparticles. Moreover, they could be modified by the hydrophobicity organic agent to improve the dispersion. In general, the ways to prepare the two kinds of nanocomposites include the in situ polymerization, the blending method and the Sol-gel method. With only a little inorganic nanoparticles being dispersed into the PLA matrix, the nanocomposite will exhibit significantly improved properties compared with pure PLA, including the mechanical properties, the thermal stability, the crystallization, the biodegradability, the rheological properties and the gas barrier properties. The trend of the PLA inorganic particles nanocomposites is to add the nanoparticles to achieve certain functions.

Keywords polylactic acid; nanocomposites; preparation and properties

0 引言

聚乳酸(PLA)是一种可完全生物降解的高分子材料,来源于可再生的植物资源如玉米、淀粉等,降解的终产物为H₂O和CO₂,对自然环境无污染,有望成为石油产品的替代品。目

前,聚乳酸材料已经在生物医学、纺织品、各种薄膜、汽车内饰、电器元件、食品包装等方面有了应用^[1]。然而,由于PLA存在玻璃化温度低(60℃左右),热稳定性差;室温下呈玻璃态,脆性大韧性低;降解周期难以控制等缺陷,限制了其在实际

收稿日期: 2013-03-14; 修回日期: 2013-04-12

基金项目: 陕西省科技攻关项目(2008K07-32); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介: 樊国栋, 教授, 研究方向为生物降解高分子材料的合成与应用, 电子信箱: fangd@sust.edu.cn

中的广泛应用。近年来国内外学者转向了对聚乳酸无机纳米复合材料的研究,该复合材料是在聚乳酸基体中添加少量的纳米粒子(质量分数<5%)形成的,由于纳米粒子具有小尺寸效应、表面效应、光学效应、宏观量子尺寸效应等特殊性质,从而使复合材料的力学性能、热稳定性能、结晶性能、降解性能、气体阻隔性、流变性等性能得到明显改善,进而扩大了应用范围^[1]。聚乳酸/无机纳米复合材料分为两大类:一类是聚乳酸/层状硅酸盐纳米复合材料,填料包括蒙脱土、云母、高岭石、滑石粉等;另一类是聚乳酸无机刚性粒子纳米复合材料,填料包括二氧化硅、二氧化钛、氧化镁、氧化锌等。

本文总结了近年来聚乳酸无机纳米粒子复合材料的制备及性能研究的现状,并对其后续研究发展做了进一步展望。

1 聚乳酸/层状硅酸盐纳米复合材料

1.1 层状硅酸盐及其纳米复合材料的结构特点

层状硅酸盐具有高度有序的晶格排列,图1为2:1型层状硅酸盐的结构示意图^[2]。片层间吸附有大量金属阳离子(如Na⁺,K⁺等),该类阳离子具有天然的亲水性,同时具有极强的反应活性,与长链的烷基铵盐、季铵盐及季膦盐阳离子发生离子交换,容易得到疏水性的有机硅酸盐,既提高了其与聚乳酸基体间的界面相容性,又引入了有机链,扩大了层间距,利于插层反应的进行,实现了有机-无机材料在纳米尺度上的复合。依据聚合物与层状硅酸盐界面间的相互作用力的强弱,可将聚乳酸层状硅酸盐纳米复合材料分为插层型、絮凝型和剥离型3种结构,其结构如图2所示^[1]。

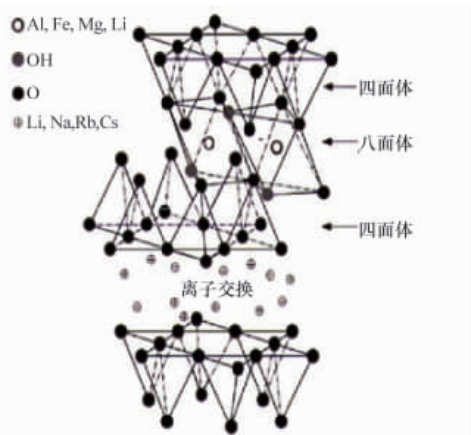


图1 2:1型层状硅酸盐结构

Fig. 1 Structure of 2:1 phyllosilicates

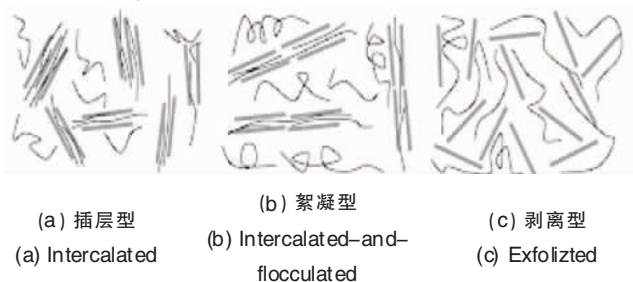


图2 聚合物层状硅酸盐纳米复合材料的结构

Fig. 2 Structure of polymer/layered silicate nanocomposite

1.2 聚乳酸/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法

目前,国内外有关聚乳酸/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法可归为3类:

(1) 原位插层法。将乳酸分散在硅酸盐片层间,通过聚合反应放出的热量,破坏硅酸盐的层状结构,并使其以纳米尺度均匀分散在聚乳酸基体中,形成纳米复合材料。Paul等^[3]分别用3种蒙脱土(MMT)与PLA原位插层聚合得到PLA/MMT纳米复合材料。其中,Cloisite30B经有机处理后携带有反应活性的羟基,与生长的PLA分子链反应可得到剥离型结构。Lee等^[4]先用乳酸低聚物原位缩聚改性MMT,获得低分子量的复合物,再与高分子量的PLA熔融共混也得到了剥离型PLA/MMT纳米复合材料。Urbanczyk等^[5]分别将不同的MMT与乳酸在超临界CO₂中进行原位聚合得到PLA/MMT纳米复合材料。研究发现,Cloisite20A与PLA复合,层间距增加了1.6nm,得到插层型结构。Cloisite30B可接枝在PLA表面,能有效促进堆叠的MMT分层,从而获得剥离型的纳米复合材料。

(2) 溶液插层法。将PLA和层状硅酸盐溶于合适的有机溶剂中,经超声作用使PLA大分子链取进入硅酸盐片层间,待有机溶剂挥发后得到纳米复合材料。Lee等^[7]将MMT溶于PLA氯仿溶液中混合均匀,超声后得到剥离型PLLA/MMT纳米复合材料。研究认为,少量MMT有利于提高复合材料的力学性能,随着MMT含量的增加,纳米粒子间发生团聚,反而降低了其力学性能。Wu等^[8]先用烷基溴化铵有机处理MMT,并用壳聚糖改性,提高了其与PLA基体间的相容性,溶于二氯甲烷中超声后得到插层型PLA/MMT复合材料,力学性能明显增强。Koh等^[9]将含有MMT和PLA的氯仿溶液超声后得到PLA/MMT复合材料,进一步制成厚度25~40μm的薄膜,发现加入MMT可增强薄膜的力学性能和气体阻隔性。

(3) 熔融插层法。通过挤出机、密炼机等设备,当温度在PLA软化点以上时,将其与层状硅酸盐混合后剪切,得到插层型或剥离型的纳米复合材料。Thellen等^[10]将有机季铵盐改性的MMT与PLA熔融插层后获得PLA/MMT复合材料。WAXD结果表明,改性的有机MMT能均匀分散在PLA基体中,且其分散性不受填料速度和旋转速度的影响。Plaut等^[11,12]发现延长共混时间,能够提高无机纳米填料在PLA基体中的分散性,增强复合材料的性能。Krishnamachari等^[13]的研究认为PLA与MMT插层反应进行的程度受MMT种类的影响,其中PLA/MMT(Cloisite30B)为剥离型纳米复合材料。

熔融插层法是目前制备PLA/层状硅酸盐纳米复合材料最常用的方法,该法操作简便,反应中无需加入有机溶剂,降低了生产过程中对环境的污染,易于实现工业化。凡是不能通过原位插层法或溶液插层法制备的聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料,均可使用该法获得。

2 聚乳酸无机刚性粒子纳米复合材料

2.1 无机刚性纳米粒子的结构特点及其杂化复合机理

由于纳米无机层状硅酸盐的种类多样性以及结构复杂

与羟基 MgO 表面的接枝反应及 PLA 链间的氢键作用,使 MgO 均匀分散在 PLA 基体中,得到 PLA/MgO 纳米复合材料。当 MgO 用量为 0.01% 时,复合物的摩尔质量达 55500g/mol,相比于纯 PLA,其摩尔质量提高了 30%,产物颜色几乎由浅黑完全变为白色。

(2) 共混法是制备聚合物无机纳米复合材料的传统方法。共混过程中最主要的是保证纳米粒子在聚合物基体中的有效分散,纳米粒子间易发生团聚,难以纳米尺寸分散在聚合物基体中,因而影响纳米复合材料的性能。对纳米粒子进行表面接枝化学改性或者添加硅烷偶联剂等改性剂,可提高其在聚合物基体中的分散性。胡志刚^[21]分别用 KH560 和双酚 A 环氧树脂接枝改性纳米 SiO₂, 改性后纳米粒子间的团聚明显降低,与 PLA 共混后获得了各项性能优异的纳米复合材料。Zhu 等^[22]用油酸对纳米 SiO₂ 表面进行处理,提高了 PLA 与 SiO₂ 间的分散性及相容性,通过共混制得 PLA/SiO₂ 纳米复合材料。研究发现,当 SiO₂ 质量分数小于 1% 时,对 PLA 有明显的塑化作用, SiO₂ 的加入提高了 PLA 的柔韧性。Murariu 等^[23]将 PLA 分别与纳米 ZnO 及表面硅烷化的纳米 ZnO 通过熔融共混法制备出 PLA/ZnO 复合材料,认为加入硅烷偶联剂,能有效修饰 ZnO 表面,使纳米粒子与 PLA 基体间形成化学键或使纳米粒子表面具有疏水性,更容易在有机相中均匀分散,从而实现有机-无机界面的结合。

(3) 溶胶-凝胶法,是将金属醇盐或无机盐等前驱体经过水解和缩合反应逐渐凝胶化,在凝胶形成与干燥过程中控制条件,使其在 PLA 基体中均匀分散,得到纳米复合材料。周海鸥等^[24]采用溶胶-凝胶法制备了 PLA/SiO₂ 纳米复合材料并研究了复合材料的性能,加入 SiO₂ 后 PLA 的玻璃化转变温度 T_g 提高,当其质量分数达到 45.3% 时, T_g 提高到 378.9K,但随其含量的增加复合材料的玻璃化转变越来越弱。Yan 等^[25]将 PLA/PEG 共混物与不同含量的 SiO₂ 通过溶胶-凝胶法得到增塑性 PLA/PEG/SiO₂ 纳米复合材料。以 GPTMS 作为偶联剂改善了网状 SiO₂ 与 PLA/PEG 间的相容性。IR 和 XRD 表征结果表明二氧化硅的网状结构限制了 C—O—C 的振动和 PLA 的结晶行为。当 SiO₂ 质量分数较低时 (<3%), 复合材料的拉伸性能和热稳定性明显改善。

研究发现,目前制备聚乳酸无机刚性粒子纳米复合材料时,原位聚合应用广泛,该法操作简便,一次聚合,加工速度快,相比于共混法,提高了纳米粒子在 PLA 中的分散性及纳米粒子与 PLA 基体间的相容性。

3 无机纳米粒子对 PLA 性能的影响

3.1 力学性能

大量研究发现,复合材料的力学性能不仅受到填料量的影响,同时与纳米粒子在聚合物基体中的分散性及两相界面间的相容性有关。Koh 等^[9]的研究发现,层状硅酸盐与 PLA 基体界面间形成的相互作用,使复合材料的拉伸模量大幅度增加。当层状硅酸盐含量较低时,复合物的拉伸模量以指数形

式增加。填料质量分数超过 0.1% 时,复合物的脆性增大,拉伸性能减小。Yan 等^[9]发现 g-SiO₂ 与 PLLA 基体间具有良好的相容性,界面间存在较强的相互作用力,并且随着 g-SiO₂ 含量的增加, PLLA/g-SiO₂ 复合物的拉伸强度增加,在 g-SiO₂ 质量分数为 5% 时,拉伸强度和断裂伸长率都达到最大,分别比纯 PLLA 高出 16% 和 37%。陈广义^[26]研究了 PLA/TiO₂ 复合材料的力学性能,发现随着 TiO₂ 含量的增加,复合材料的力学性能呈现出先增大后减小的趋势,且在 TiO₂ 质量分数为 1%, 其综合力学性能包括冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率和杨氏模量都有提高,断裂伸长率比纯 PLA 增加近 27 倍。

3.2 热稳定性性能

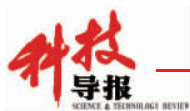
无机纳米粒子具有刚性,对聚乳酸分子链的运动有一定阻碍作用,同时纳米粒子的存在,阻碍了材料内部 PLA 分子链热解产生的小分子向外部的迁移,提高了复合材料的热稳定性。袁龙飞等^[27]发现,与纯 PLA 相比, PLA/OMMT 纳米复合材料的热失重曲线向高温方向偏移,表明复合材料的热分解温度得到提高,热稳定性增加。Zhang 等^[28]通过实验和分子动力学模拟研究了 PLA/SiO₂ 纳米复合材料的热力学性能, DSC 和 TGA 结果表明,相对于 PLA, 复合材料的 T_g 增加了 1.34K,热稳定性提高了 12K。郭有钢等^[29]研究了质量分数为 1% 的不同纳米粒子对 PLA 热性能的影响,其中 RNS 和 DNS 的加入促进了 PLLA 热稳定性的增加,烯基笼状倍半低聚硅氧烷 (Vinyl-POSS) 的加入对 PLLA 热稳定性影响不明显。研究认为,这与纳米粒子在 PLLA 基体中的分散性和相容性有关。RNS 和 DNS 在 PLLA 基体中有较好的分散,同时与基体有较强的界面相互作用,纳米粒子的存在不仅阻碍了 PLLA 热分解产物的渗透和扩散,而且束缚了分子链的运动,从而使纳米复合材料热稳定性的提高。

3.3 结晶性能

纳米粒子在 PLA 基体中起到成核剂的作用,改善了纳米复合材料的结晶性能。余凤涓等^[30]研究了 MMT 纳米粒子含量对 PLA 结晶行为的影响,低含量时(质量分数 <5%) 起成核剂作用,促进 PLA 的结晶;质量分数超过 5%, 则会限制 PLA 分子链的扩散,阻碍晶体生长。Li 和 Sun 等^[16]研究了 PLA/MgO 纳米复合材料的冷结晶行为,发现 MgO 纳米粒子作为晶核种子诱导并加速了 PLA/MgO 纳米复合材料的结晶。但当 MgO 的质量分数为 0.01% 时,可能阻碍接枝的 PLA 分子链的迁移,限制分子链向增长的结晶层的扩散,从而导致晶体粒度减小,表面缺陷增多,结晶度降低。Balakrishnan 等^[31]认为, MMT 纳米颗粒具有较大的比表面积,可用作 PLA 结晶的有效成核剂。随着 MMT 含量的增加, PLA/MMT 和 PLA/LLDPE/MMT 复合材料的结晶温度 T_c 降低。

3.4 降解性能

PLA 降解速率缓慢限制了其作为生物可降解材料的应用范围。PLA 降解发生在一定温度和湿度下,首先 PLA 大分子链水解成低聚物,再在微生物作用下分解为 CO₂、H₂O 和腐殖质。PLA 的降解速率受分子量和结晶度的影响。Ozkoc 等^[32]研



究了 PLA 及 PLA/PEG/有机黏土纳米复合材料的降解过程,前 30 天内 PLA 质量损失了 30%,之后降解速率变得缓慢,而纳米复合材料在 100 天后仍有 10%的损失。在国内,蔡艳华等^[3]研究了 PLLA/g-SiO₂ 纳米复合材料和 PLLA 在 PBS 缓冲溶液中的降解行为,发现 g-SiO₂ 能够加速 PLLA 的降解,并且随着 g-SiO₂ 含量的增加,其降解速率明显加快。袁龙飞等^[4]研究了 PLA 及 PLA/OMMT 复合材料在 NaOH 溶液、HCl 溶液和 SBF 溶液中的降解趋势,结果发现,这 3 种介质均能加快 PLA 的降解。其中在 NaOH 溶液中降解最快,SBF 中最慢,分析认为,主要是由于 OMMT 的加入促进了 PLA 的降解。

3.5 流变性能

研究认为,聚合物的纳米结构和界面特征对其流变行为具有明显的影响。通过测定聚合物的熔融流变性能,可以确定聚合物与纳米粒子间的相互作用力及纳米复合材料的结构性能。Gu 等^[5]研究了 PLA/MMT 纳米复合材料的熔融流变性能,发现随着 MMT 含量的增加,PLA/MMT 纳米复合材料的储能模量、损失模量和复数黏度随之增加。研究分析认为,该结果是由 MMT 片层间产生的摩擦力形成了“渗透网络”而产生的。复数黏度结果表明,在低剪切频率下,纯 PLA 呈现出牛顿流体行为,而 PLA/MMT 纳米复合材料则表现出很强的剪切变稀趋势。相比于纯 PLA,PLA/MMT 纳米复合材料不易松弛,这是由于复合材料中存在较强的分子内和分子间相互作用,抑制了 PLA 分子链在其中的运动。Zhu 等^[6]分析了 PLA/SiO₂ 纳米复合材料的熔融流变性能,认为流变性能能够反映出纳米复合材料中的团聚现象。在低频剪切时,复合材料的储能模量几乎不受剪切频率的影响,复合材料的流变行为由近液体向近固体转变。

3.6 气体阻隔性

层状硅酸盐的加入,使气体分子在 PLA 基体内的扩散路径变得弯曲,增加了气体分子扩散的距离,从而提高了 PLA 层状硅酸盐纳米复合材料的气体阻隔性。研究发现,PLA 纳米复合材料的气体阻隔性与纳米粒子的含量及其在 PLA 基体中的分散性相关。Koh 等^[7]研究了剥离型的 PLA/MMT 纳米复合材料,分散的 MMT 微粒使气体渗透的路径变得弯曲,并且随着 MMT 含量的增加,气体阻透率降低,从而提高了 PLA 的气体阻隔性。又比较了 O₂、N₂、CO₂ 分别在同种 PLA/MMT 纳米复合材料中的透过性。结果表明,气体在该复合材料中的渗透性随其动力学直径的增加而增加,顺序为 N₂(0.364nm)>O₂(0.346nm)>CO₂(0.330nm),其中,CO₂ 的渗透性最小。Rhim 等^[8]考察了 PLA/纳米黏土的水蒸气阻隔性能,研究认为,PLA/纳米黏土复合薄膜阻透性的增加是由于“弯曲”的水蒸气扩散路径所致,实质归结为不透水的黏土层分散在 PLA 基体中引起水蒸气的有效扩散路径增加。

4 展望

PLA 是一种可持续发展的绿色资源,作为石油基塑料的替代物,可从很大程度上降低对石油资源的消耗,并减少对

自然环境的污染。通过与无机纳米粒子复合改性,PLA 的各方面性能均得到明显改善,加工性能增强,韧性增大,降解速度得到控制,大大扩展了其应用范围。然而,纳米粒子具有较高的表面能,容易团聚,通常情况下很难以纳米尺寸均匀分散在聚合物基体中,从而导致改性效果不明显。要提高聚乳酸无机纳米复合材料的性能,需从以下几个方面考虑:(1)对纳米粒子表面进行处理,通过化学改性或者物理改性改变颗粒表面的结构或者降低分子间作用力,减少粒子间的团聚,提高无机纳米粒子在聚乳酸基体中的分散性,更好地提高复合材料的性能。(2)改善聚乳酸与无机纳米粒子的界面相容性,考虑两种思路:一种是对无机纳米粒子进行表面处理,使其表面由亲水性转变为疏水性,再与疏水性的聚乳酸相结合;另一种方法是对聚乳酸进行亲水性改性,从而提高有机-无机两相界面间的相容性。(3)深入研究化学键合型聚乳酸基纳米复合材料的合成机理,研究开发新型聚乳酸基无机纳米杂化复合材料的新合成方法,使聚乳酸纳米复合材料的性能更加优异。(4)考虑用新的无机纳米粒子或者通过两种或多种无机纳米粒子共掺杂和改性,使聚乳酸无机纳米复合材料的性能具有特定的功能,或者具有优良的多功能。当纳米粒子以纳米尺寸均匀分散在聚乳酸基体中,就能明显增强复合材料的力学性能、热稳定性、降解性、气体阻隔性等,同时可提高复合材料的透明性,可将其制成薄膜,应用于包装材料方面。

目前,国内外有关聚乳酸无机纳米复合材料的研究还不是很成熟,尤其关于复合材料的应用方面报道很少,未来的发展方向是希望通过加入具有一定特性的纳米粒子,制备特定功能的聚乳酸无机纳米复合材料。如果可以将纳米粒子的抗菌性能、导电性能和放光性能等应用在聚乳酸材料中,研发出一种新型的聚乳酸材料,有望在其他方面得到发展并得到进一步应用。

参考文献 (References)

- [1] 杨斌. 绿色塑料聚乳酸[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
Yang Bin. Polylactid acide[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [2] Sinha R S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing [J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(11): 1539-1641.
- [3] Paul M A, Alexandre M, Degee P, et al. Exfoliated polylactide/clay nanocomposites by in situ coordination-insertion polymerization [J]. Macromol Rapid Commun, 2003, 24(9): 561-566.
- [4] Paul M A, Delcourt C, Alexandre M, et al. (Plasticized) polylactide/(organo-)clay nanocomposites by in situ intercalative polymerization[J]. Macromolecular Chemistry Physics, 2005, 206(4): 484-498.
- [5] Lee S, Kim C H, Park J K. Improvement of processability of clay/polylactide nanocomposites by a combinational method: In situ polymerization of L-lactide and melt compounding of polylactide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(3): 1664-1669.
- [6] Urbanczyk L, Ngoundjo F, Alexandre M, et al. Synthesis of polylactide/clay nanocomposites by in situ intercalative polymerization in supercritical carbon dioxide[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(3): 643-648.

- [7] Lee J H, Park T G, Park H S, et al. Thermal and mechanical characteristics of poly(L-lactic acid) nanocomposite scaffold [J]. *Biomaterials*, 2003, 24(16): 2773-2778.
- [8] Wu T M, Wu C Y. Biodegradable poly (lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(9): 2198-2204.
- [9] Koh H C, Park J S, Jeong M A, et al. Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes[J]. *Desalination*, 2008, 233(1-3): 201-209.
- [10] Thellen C, Orroth C, Froio D, et al. Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly (L-lactide) blown films [J]. *Polymer*, 2005, 46(25): 11716-11727.
- [11] Pluta M. Melt compounding of polylactide/organoclay: Structure and properties of nanocomposites [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006, 44(23): 3392-3405.
- [12] Pluta M, Jeszka J K, Boiteux G. Polylactide/montmorillonite nanocomposites: Structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(7): 2819-2835.
- [13] Krishnamachari P, Zhang J, Lou J Z, et al. Biodegradable poly (Lactic Acid)/clay nanocomposites by melt intercalation: A study of morphological, thermal, and mechanical properties [J]. *International Journal of Polymer Anal Charact*, 2009, 14(4): 336-350.
- [14] Luo Y B, Wang X L, Xu D Y, et al. Preparation and characterization of poly (lactic acid)-grafted TiO₂ nanoparticles with improved dispersions [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(15): 6795-6801.
- [15] Yan S F, Yin J B, Yang Y, et al. Surface-grafted silica linked with L-lactic acid oligomer: A novel nanofiller to improve the performance of biodegradable poly (L-lactide) [J]. *Polymer*, 2007, 48(6): 1688-1694.
- [16] Li Y H, Sun X S. Preparation and characterization of polymer-inorganic nanocomposites by in situ melt polycondensation of L-lactic acid and surface-hydroxylated MgO [J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11 (7): 1847-1855.
- [17] Joubert M, Delaite C, Elodie B L, et al. Ring-opening polymerization of caprolactone and L-lactide from silica nanoparticles surface [J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chem*, 2004, 42(8): 1976-1984.
- [18] Wu L B, Cao D, Huang Y, et al. Poly(L-lactic acid)/SiO₂ nanocomposites via in situ melt polycondensation of L-lactic acid in the presence of acidic silica sol: Preparation and characterization [J]. *Polymer*, 2008, 49(3): 742-748.
- [19] Li D L, Liu G T, Wang L H, et al. Preparation and thermo-oxidative degradation of poly (L-lactic acid)/poly (L-lactic acid)-grafted SiO₂ nanocomposites [J]. *Polymer Bulletin*, 2011, 67(8): 1529-1538.
- [20] Lu X L, Lü X Q, Sun Z J, et al. Nanocomposites of poly (l-lactide) and surface-grafted TiO₂ nanoparticles: Synthesis and characterization [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(8): 2476-2481.
- [21] 胡志刚. 聚乳酸/SiO₂ 纳米复合材料的制备与发泡的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
Hu Zhigang. Preparation and foaming of poly(lactic acid)/SiO₂ nanocomposites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [22] Zhu A P, Diao H X, Rong Q P, et al. Preparation and properties of polylactide-silica nanocomposites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116 (5): 2866-2873.
- [23] Murariu M, Doumbia A, Bonnaud L, et al. High-performance polylactide/ZnO nanocomposites designed for films and fibers with special end-use properties[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(5): 762-1771.
- [24] 周海鸥, 史铁钧, 王华林, 等. 聚乳酸/二氧化硅有机无机杂化材料的制备和表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(2): 220-226.
Zhou Haiou, Shi Tiejun, Wang Hualin, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2006, 22(2): 220-226.
- [25] Yan S F, Yin J B, Yang J Y, et al. Structural characteristics and thermal properties of plasticized poly (L-lactide)-silica nanocomposites synthesized by sol-gel method [J]. *Materials Letters*. 2007, 61(13): 2683-2686.
- [26] 陈广义. 无机填料改性聚乳酸的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
Chen Guangyi. Modification of poly (lactic acid) by inorganic fillers[D]. Dalian: Da Lian University of Technology, 2011.
- [27] 袁龙飞, 甄卫军, 刘月娥, 等. 熔融插层法制备聚乳酸/有机蒙脱土纳米复合材料及其性能研究[J]. *中国塑料*, 2007, 23(7): 34-38.
Yuan Longfei, Zhen Weijun, Liu Yue'e, et al. *China Plastics*, 2007, 23(7): 34-38.
- [28] Zhang J, Lou J Z, Ilias S, et al. Thermal properties of poly (lactic-acid) fumed silica nanocomposites: Experiments and molecular dynamics simulations[J]. *Polymer*, 2008, 49(4): 2381-2386.
- [29] 郭有钢, 徐翔民, 张子东, 等. 不同纳米粒子对聚乳酸热性能的影响 [J]. *河南化工*, 2010, 27(8): 36-39.
Guo Yougang, Xu Xiangmin, Zhang Yudong, et al. *Henan Chemical Industry*. 2010, 27(8): 36-39.
- [30] 余凤娟, 赵秀丽, 王建华, 等. 聚乳酸/有机蒙脱土纳米复合材料的结晶性能研究[J]. *化工新型材料*, 2010, 38(4): 94-96.
Yu Fengmei, Zhao Xiuli, Wang Jianhua, et al. *New Chemical Materials*, 2010, 38(4): 94-96.
- [31] Balakrishnan H, Hassan A, Wahit M U, et al. Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties[J]. *Materials and Design*, 2010, 31(7): 3289-3298.
- [32] Ozkoc G, Kemaloglu S. Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(4): 2481-2487.
- [33] 蔡艳华, 范寅清, 尹静波. 聚L-乳酸/二氧化硅纳米复合材料的降解性能研究[J]. *功能材料*, 2011, 41(12): 2213-2215.
Cai Yanhua, Fan Yanqing, Yi Jingbo. *Journal of Functional Materials*, 2011, 41(12): 2213-2215.
- [34] 袁龙飞, 甄卫军, 徐月, 等. 聚乳酸/蒙脱土复合材料的溶液插层法制备及其性能表征[J]. *硅酸盐通报*, 2009, 28(4): 679-685.
Yuan Longfei, Zhen Weijun, Xu Yue, et al. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society*, 2009, 28(4): 679-685.
- [35] Gu S Y, Ren J, Dong B. Melt rheology of polylactide/montmorillonite nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007, 45(23): 3189-3196.
- [36] Rhim J W, Hong S I, Ha C S. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2009, 42(2): 612-617.

(责任编辑 赵业玲)