

聚乳酸纳米复合材料的研究进展

曹 丹, 吴林波^{*}, 李伯耿, 黄 源

(浙江大学化工系高分子工程研究所, 聚合反应工程国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要:聚乳酸是一种重要的可生物降解/吸收高分子材料, 广泛地用作可降解塑料、纤维和生物材料, 市场前景广阔。它具有与聚烯烃相当的力学强度和加工性能, 但耐热性和抗冲性较差。为满足各种应用的需要, 其热性能、力学性能和气体阻隔性等尚需进一步提高。通过与无机纳米材料复合的方法, 可以明显地提高聚乳酸的性能。本文介绍了近年来聚乳酸有机-无机纳米复合材料的制备、结构与性能等方面的研究进展, 对三者的相互关系进行了评述, 并对今后的研究方向进行了展望。

关键词:聚乳酸; 纳米复合材料; 蒙脱土; 二氧化硅; 碳纳米管; 羟基磷灰石

聚乳酸(polylactic acid, PLA)是一种重要的可生物降解高分子材料。它以玉米或薯类淀粉经发酵制得的乳酸为基本原料、经缩聚反应或其二聚体丙交酯的开环聚合反应而制得, 在自然界中可生物降解生成二氧化碳和水^[1], 因而是一种来自自然界、使用后又回归自然界的环境友好材料, 也是近年来研究开发最活跃的可生物降解材料之一^[2], 广泛地应用于包装材料、纤维、农膜、生物医用材料等领域。但是, 聚乳酸耐热性较差, 制约了它的应用, 同时, 其力学性能和气体阻隔性亦有待于进一步提高, 以满足不同应用的要求。这促使人们对聚乳酸进行改性研究, 各种聚乳酸改性方法和材料相继出现, 如共混、共聚、纳米复合等。

自 1984 年 Roy^[3]首次提出纳米复合材料的概念以来, 聚合物基纳米复合材料已得到广泛的研究和应用。由于纳米粒子具有小尺寸效应、大比表面积、强界面结合效应等特性, 使纳米复合材料具有优异的性能。1997 年 Ogata^[4]首次报道聚乳酸纳米复合材料, 发现加入蒙脱土可使聚乳酸的结晶性和杨氏模量提高; 之后, 聚乳酸纳米复合材料得到了很大的发展, 相继出现了聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料、聚乳酸/羟基磷灰石纳米复合材料、聚乳酸/纳米二氧化硅复合材料、聚乳酸/纳米碳管复合材料, 纳米复合的方法也从溶液共混法、熔融共混法发展到原位聚合法, 其耐热、结晶、力学以及气体阻隔等性能得到显著的提高。本文从制备方法、材料结构与性能的角度, 对近年来各种聚乳酸纳米复合材料的研究进展进行综述。

1 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料

蒙脱土(简称 MMT)是一类典型的层状结构的硅酸盐矿物, 它的片层由两个硅氧四面体晶片之间夹着一个铝氧八面体晶片构成, 呈“三明治”结构。由于硅氧四面体中的部分 Si^{4+} 和铝氧八面体中的部分 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 所置换, 片层表面产生了过剩的负电荷, 通常由层间吸附的 Na^{+} 、 Ca^{2+} 等阳离子来补偿^[5]。这些离子易溶于水, 使得蒙脱土层间化学微环境为亲水憎油性的。而一般的有机单体或聚合物为亲油憎水性的, 因此促进蒙脱土在单体或基体聚合物中的分散、插层或剥离, 提高有机-无机界面的粘合力, 形成插层型或剥离型结构, 是制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料的关键。为提高两者的相容性, 常用有机阳离子(如十六烷基三甲基铵阳离子)与蒙脱土表面的无机阳离子交换, 得到有机改性的蒙脱土(OMMT), 用于聚合物改性, 有利于获得聚合物插层或蒙脱土片层剥离的结构, 从而提高聚合物的性能。

聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的制备方法主要包括熔融共混法^[6-11]和原位聚合法^[13, 14]。溶液共混

基金项目:国家自然科学基金(20406018, 20304012); “973”前期研究专项(2004CCA05500);

作者简介:曹丹(1983—), 女, 硕士研究生, 从事可生物降解高分子材料研究, <http://www.cn>

*** 通讯联系人, Email:** wulinbo@zju.edu.cn.

法^[4]尽管报道更早,且在一定程度上能提高聚乳酸的结晶和力学性能,但难以真正得到插层结构的纳米复合材料。而采用熔融共混法或原位聚合法均可制得插层型或剥离型结构的聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料。

Ray 等^[6]首次采用十八烷基三甲基铵阳离子改性的 OMMT 与聚乳酸熔融共混,并加入端羟基己内酯齐聚物(PCL)为相容剂,得到了插层型的复合材料。熔融共混时,蒙脱土是否经有机改性以及聚合物基材的亲、疏水性对于能否获得插层或剥离结构非常重要。Pluta 等^[7]的研究表明,由于聚乳酸为疏水性聚合物,使用 OMMT 与聚乳酸熔融共混可获得插层型纳米复合材料,而使用未改性的钠基蒙脱土(MMT-Na)仅获得微米级复合材料,且蒙脱土未被插层。相反,亲水性的聚乙二醇与 MMT-Na 熔融共混则可得到插层型结构^[12]。因此,在聚乳酸/MMT-Na 共混体系中加入聚乙二醇,由于聚乙二醇会优先插层到蒙脱土片层中,也能形成插层型结构的聚乳酸/MMT-Na 纳米复合材料;若在聚乳酸与含羟基 OMMT 熔融共混体系中加入聚乙二醇,可制得插层和剥离型共存的纳米复合材料^[8]。

上述熔融共混法尚难以得到完全剥离的结构。Chen^[9,10]使用硅烷偶联剂 γ -缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷(GPS)与铵阳离子改性的 OMMT 反应,GPS 与蒙脱土表面硅醇基键合后接枝到蒙脱土表面,得到双官能团有机改性粘土(TFC);在熔融共混过程中,聚乳酸能与 TFC 的羟基反应,使聚乳酸接枝到 OMMT 表面,因而首次通过熔融共混制得制得完全剥离型纳米复合材料。熔融共混时间、TFC 含量以及环氧值均影响剥离型纳米复合材料的制备。Chen^[11]还考察了不同铵阳离子改性的 OMMT 对剥离结构形成的影响,发现铵阳离子的亲水性强有利于剥离结构的形成。

丙交酯原位开环聚合是制备聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的另一种方法。Paul 等^[13]羟基 OMMT 引发丙交酯原位溶液开环聚合,部分聚乳酸链直接接枝到 MMT 表面,链的增长撑开了蒙脱土片层,因而制得剥离型的纳米复合材料。所得接枝聚乳酸的数均分子量为 14000 左右,但聚乳酸基体的分子量及接枝率和接枝效率均未报道。对聚乳酸/蒙托土纳米复合材料,聚合物与蒙脱土片层之间必须形成化学键合才能形成剥离型结构;如果没有化学键合,即使是原位聚合,也只能得到插层型结构^[13,14]。

由于插层或剥离型蒙脱土片层的引入,聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料与纯的聚乳酸相比,具有更好的结晶性、热稳定性、力学性能、阻隔性能以及降解性能。

蒙脱土的存在对聚乳酸的结晶性有很大的影响。蒙脱土的加入可以使聚乳酸的结晶速率提高,在相同温度下使复合材料的晶核密度更高、球晶直径更大^[15]。对结晶形态而言,纯聚乳酸在 120℃ 等温结晶可得到直径约为 300 μm 的球晶,而聚乳酸/蒙脱土复合材料由于蒙脱土起到晶核的作用,晶核数目增加,球晶数目也相应增加,在相同范围内球晶的生长边界将相互影响,因而球晶直径降低为 150~200 μm 左右;但蒙脱土的存在并未影响球晶边缘的生长^[7]。同时由于蒙脱土片层在聚乳酸中的无规则分布,也使聚乳酸球晶分布的有序性比纯聚乳酸差^[15]。

蒙脱土的存在基本不影响聚乳酸的玻璃化转变温度(T_g)和熔点(T_m)^[7,16,17],但结晶焓和熔融焓降低,而其热稳定性提高^[13]。这有利于解决聚乳酸在高温熔融加工过程中易热降解的问题。热分解温度可提高 20~40℃,尤其以剥离型复合材料热稳定性最好;且随着 OMMT 含量的增加,稳定性也有提高的趋势,其最佳含量为 5%;而当 MMT-Na 的加入量增加,反而使复合材料稳定性下降^[8]。在 180~190℃ 经高温熔融加工后,纯聚乳酸分子量下降幅度可达 41.2%,而熔融共混法制得的微米及纳米复合材料其分子量仅下降 22.1%和 19.6%^[7]。

蒙脱土的加入可提高聚乳酸的力学性能。聚乳酸与蒙脱土复合后,杨氏模量提高 30%~40%,伸长量增加 16%~40%^[16],弯曲强度、断裂变形率以及热变形温度(HDT)也有明显提高,而拉伸强度没有明显变化^[18]。调节蒙脱土的加入量,还可使聚乳酸的储能模量(G')提高 33%~140%^[6,18]。

分散在聚乳酸基体中的蒙脱土片层增加了气体扩散的路径,使聚乳酸气体阻隔性能提高。研究发现,氧气在复合材料中的透过速率较纯聚乳酸降低 15%~48%,而水蒸气的透过速率降低 40%~50%^[14,16]。Ray^[18]通过理论计算和实验都证实了蒙脱土的存在使氧气的透过率降低,分别为纯聚乳酸的 0.896 和 0.885。当使用片层长度为 275 ± 25 nm 的蒙脱土,氧气在复合材料和纯聚乳酸中渗透系数分别

为 71 和 200 $\text{mL} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ [19]。

同时,蒙脱土还对聚乳酸的降解行为产生较大的影响。在堆肥条件下,采用含羟基 OMMT 制备的聚乳酸/蒙托土纳米复合材料尽管在最初一个月内的降解行为与纯聚乳酸相当,但是一个月后降解速率明显加快,到两个月时完全降解,此时纯聚乳酸仅失重 60% 左右。降解速率加快的原因在于 OMMT 片层表面的羟基有助于聚乳酸吸水,导致非均匀水解 [20]。而在填埋实验中,聚乳酸以及复合材料的降解速率都明显低于在堆肥实验中的降解速度 [16]。通过考察复合材料在磷酸缓冲液中的降解行为,发现聚乳酸/MMT-Na、聚乳酸/羟基 OMMT、聚乳酸/OMMT 复合材料以及纯聚乳酸的降解速率依次降低 [21]。

2 聚乳酸/纳米二氧化硅复合材料

纳米 SiO_2 是无定型白色粉末,其分子呈三维链状、网状结构或硅石结构等。一般而言,将纳米 SiO_2 引入聚合物制备纳米复合材料,有利于提高聚合物的模量、强度和热稳定性,因而在聚合物纳米复合材料中也备受关注。纳米 SiO_2 表面富含亲水性的硅羟基,因而与有机物相容性差,难以在其中分散均匀。一般使用硅烷偶联剂与 SiO_2 表面羟基发生硅烷化反应,消除或减少表面硅羟基,使其由亲水性变为疏水性。经过表面改性后的纳米 SiO_2 与单体或聚合物的相容性增大,通过原位聚合和共混,可制得纳米复合材料。

已报道的聚乳酸/纳米 SiO_2 复合材料的制备方法有原位共混法(即溶胶-凝胶法)和原位聚合法。由于纳米 SiO_2 粒子可由正硅酸乙酯(TEOS)通过溶胶-凝胶法原位生成,原位生成的纳米 SiO_2 粒子与聚乳酸溶液共混,即可得到纳米复合材料,称为原位共混法 [22, 23]。

Joubert [24] 首次报道了通过原位聚合制备了聚乳酸/纳米 SiO_2 复合材料。将硅烷偶联剂(GPS)接枝到 SiO_2 表面,使用其表面醇羟基引发丙交酯开环聚合,从而将聚乳酸以共价键的形式接枝到 SiO_2 表面。该法也适用于其它环酯单体原位聚合制备相应的纳米复合材料。此外,已有报道,使用含端氨基的硅烷偶联剂改性 SiO_2 引发己内酯开环聚合可在 SiO_2 表面接枝上聚己内酯 [25], SiO_2 粒子表面的硅羟基可直接引发 DXO 开环聚合 [26]。这些方法也可能用于丙交酯的原位开环聚合制备聚乳酸/纳米复合材料。

目前对聚乳酸/纳米 SiO_2 复合材料性能的研究还很少。周海鸥 [23] 研究了溶胶-凝胶法制备的复合材料的性能,发现 SiO_2 的引入使聚乳酸的 T_g 提高,当其含量达到 45.3% 时, T_g 提高到 105.9°C,但随其含量的提高复合材料的玻璃化转变越来越不明显。

3 聚乳酸/碳纳米管复合材料

碳纳米管(carbon nanotube, CNT)是 1991 年才被发现的一种碳结构。理想碳纳米管是由碳原子形成的石墨烯片层卷成的无缝、中空的管体。石墨烯的片层一般可以从一层到上百层,含有一层石墨烯片层的称为单壁碳纳米管(single-wall carbon nanotube, SWCNT),多于一层的则称为多壁碳纳米管(multi-wall carbon nanotube, MWCNT) [27]。SWCNT 的直径一般在几到几十纳米之间,长约数微米至数毫米,是一种一维纳米材料。

聚乳酸/碳纳米管复合材料可用熔融或溶液共混法制备,原位聚合法尚未见报道。Moon [28] 直接用这两种方法制得了聚乳酸/多壁碳纳米管复合材料,但是仅能实现微米级均匀分散。为改善碳纳米管在聚乳酸基体中的分散性,Chen 等 [29] 将 MWCNT 表面的碳原子用王水氧化再经 SOCl_2 酰化变为 MWCNT-COCl, 将其与聚乳酸进行溶液共混,得到聚乳酸接枝的碳纳米管(MWCNT-g-PLA),接枝率达 53.1% (wt),接枝后碳管直径由 30 nm 增长到 80 nm;且 MWCNT-g-PLA 在聚乳酸基体以及氯仿、DMF 等溶剂中均分散良好。

聚乳酸与 MWCNT 复合后,MWCNT 可起到晶核的作用,促进聚乳酸结晶,使复合材料的 T_c 降低,同时 T_g 、 T_m 也有所降低 [30]。当 MWCNT 的加入量为 5% 时,聚乳酸的杨氏模量达到最大值 2.5 GPa,比纯聚乳酸提高 1.5 倍,但断裂伸长率降低 [28]。MWCNT 的加入还能提高聚乳酸对电磁波的屏蔽作用 [28]、提高

电导率^[30]。但对其生物相容性看来有不利影响,细胞培养实验表明,MWCNT 的存在使成纤维细胞的生长速率降低^[30]。

4 聚乳酸/羟基磷灰石纳米复合材料

羟基磷灰石(HA)是人体骨骼的基本成分,其弹性模量接近于自然骨,具有很好的生物活性和生物相容性。在人体自然骨中磷灰石晶粒为不规则的纳米板形颗粒,尺寸约 $50 \times 20 \times 2 \sim 3 \text{ nm}$ 。将高弹性模量的 HA 与聚乳酸复合,可提高聚乳酸的力学性能和生物相容性,适用于医用材料,特别是硬组织修复材料^[31]。

聚乳酸/*n*-HA 复合材料的制备方法有溶液共混^[31~37]、熔融共混^[38]和原位聚合法^[39~41]。溶液共混法中,使用高极性溶剂如 DMF 有利于 *n*-HA 的分散,由此制得 *n*-HA 分散良好的纳米复合材料;当 *n*-HA 的含量为 10.5 vol% 时,其拉伸模量可由纯聚乳酸的 1.66 GPa 增加到 2.47 GPa^[31]。将溶液共混与热诱导相分离相结合,还可制得多孔的纳米复合材料^[32]。此外,使用超声辅助原位湿法合成的 MWCNT/*n*-HA 纳米复合粒子与聚乳酸溶液共混,制备聚乳酸纳米复合材料的研究亦有报道^[33,34]。

通过原位聚合法可以将聚乳酸接枝到 *n*-HA 表面,使粒子在基体中的分散性以及聚乳酸的性能得到更大的改进。Hong 等^[39]利用 *n*-HA 表面羟基引发丙交酯原位开环聚合,得接枝率为 6%(wt)的 *g*-HA(聚乳酸表面改性的 HA);然后将其与聚乳酸溶液共混,得到 *g*-HA 呈纳米级均匀分布的聚乳酸/*g*-HA 复合材料。当 *g*-HA 的含量为 4%(wt)时,纳米复合材料较纯聚乳酸有明显高的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度,分别为 75 MPa、125 MPa、4.7 kJ/m²^[40]。

为提高聚乳酸的接枝率,Qiu 等^[41]在甲苯溶液中使乳酸与 *n*-HA 表面的羟基发生缩合反应,生成的水与甲苯共沸除去,得到接枝率高达 35%的 *l*-HA(乳酸表面改性的 HA),粒子宽度由 *n*-HA 的 20~30 nm 增加至 40~50 nm。再以 *l*-HA(接枝率 7.6%)引发丙交酯原位开环聚合,得到接枝率为 21.6%(wt)的 *g*-HA。用 *n*-HA、*l*-HA、*g*-HA 分别与聚乳酸熔融共混制得纳米复合材料。与未改性的 *n*-HA 相比,改性后的 *l*-HA、*g*-HA 能更均匀地分散在聚乳酸基体中,所得纳米复合材料力学性能也更好,且聚乳酸/*g*-HA 复合材料性能最好。

n-HA 的引入对聚乳酸的结晶性也有明显影响。在聚乳酸基体中加入 *n*-HA 使其结晶度提高,但对聚乳酸的 T_g 、 T_m 基本无影响^[40]。*n*-HA 与聚乳酸之间存在化学接枝键合时对结晶的影响更明显,在等温结晶初期有更多的晶核,表现出更高的成核速率和结晶速率;当聚乳酸的接枝率最大时,结晶度也达到最大值(64.7%)^[41]。

聚乳酸/*n*-HA 复合材料的力学性能与 *n*-HA 的尺寸与形态结构、分散程度、含量以及与聚乳酸的界面粘合力有关。*n*-HA 的加入可提高聚乳酸的拉伸、弯曲、冲击等力学性能,但其用量过多时力学性能反而下降^[40]。另一方面,也有研究报道,聚乳酸与微米级 HA 的复合材料为韧性断裂,而其纳米复合材料为脆性断裂,冲击性能反而不如微米级复合材料^[38];聚乳酸与微米级纤维状 HA 的复合材料的弹性模量达 10 GPa 以上,接近自然骨的模量(3~30 GPa)^[42],但聚乳酸/*n*-HA 复合材料的模量尚未达到这样的水平。因此,尚需深入研究聚乳酸/*n*-HA 复合材料的结构与性能的关系。

5 小结与展望

综上所述,聚乳酸纳米复合材料一般具有比聚乳酸更好的耐热性、强度、模量、气体阻隔性以及更快的堆肥降解速率,已显示出很好的发展前景。制备聚乳酸纳米复合材料,需要重点关注几个问题,即 (1) 能否真正实现纳米级分散、能否获得强的无机-有机界面相互作用? (2) 制备方法是否能耗、成本低,是否环境友好? (3) 纳米复合材料的最终性能如何? 在现有的制备方法中,溶液共混法需使用大量有机溶剂,显然不可取;相对而言,熔融共混和原位聚合更具竞争力,特别是原位聚合法,避免了熔融共混法高能耗的不足,且在纳米分散、界面键合、材料性能上均存在较明显的优势。但是,已报道的熔融共混法和原位聚合法中对纳米粒子进行改性时往往不同程度地使用有机溶剂,或采用原位的溶液聚合,其环境友好

性尚有待于提高。如何避免改性时使用有机溶剂,或发展新的低能耗、低成本的改性方法,是值得研究的问题。相对于丙交酯的开环聚合,乳酸熔融缩聚在成本和复合方法上有其优势,故原位熔融缩聚法制备聚乳酸纳米复合材料应受到重视。此外,关于复合材料的结构与性能的研究亦有待于加强。

参考文献:

- [1] Drumright R E, Gruber P R, Henton D E. *Advanced Materials*, 2000, 12;1841~1846.
- [2] Sodergard A, Stolt M. *Progress Polym Sci*, 2002, 27(6);1123~1163.
- [3] Roy R, Komaoemi S, Roy D M. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1984, 32;347~359.
- [4] Ogata N, Jimenez G, Kawai H, et al. *J Polym Sci;Part B*, 1997, 35;389~396.
- [5] Kim B H, Jung J H, Hong S H, et al. *Macromolecules*, 2002, 35;1419~1423.
- [6] Ray S S, Maiti P, Okamoto M, et al. *Macromolecules*, 2002, 35;3104~3110.
- [7] Pluta M, Galeski A, Alexandre M, et al. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86;1497~1506.
- [8] Paul M A, Alexandra M, Degee P, et al. *Polymer*, 2003, 44;443~450.
- [9] Chen G X, Kim H S, Shim J H, et al. *Macromolecules*, 2005, 38;3738~3744.
- [10] Chen G X, Choi J B, Yoon J S. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26;183~187.
- [11] Chen G X, Yoon J S. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26;899~904.
- [12] Vaia R A, Vasudevan S, Krawiec W, et al. *Advanced Material*, 1995, 7;154~156.
- [13] Paul M A, Alexandre M, Degee P, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24;561~566.
- [14] Gorrasi G, Tammaro L, Vittoria V, et al. *J Macromol sci phys;B*, 2004, 43(3);565~575.
- [15] Nam J Y, Ray S S, Okamoto M, et al. *Macromolecules*, 2003, 36;7126~7131.
- [16] Thellen C, Orroth C, Froio D, et al. *Polymer*, 2005, 46;11716~11727.
- [17] 康宏亮, 陈成, 庄宇刚, 等. *应用化学*, 2005, 22(3);346~348.
- [18] Ray S S, Yamada K, Okamoto M, et al. *Polymer*, 2003, 44;857~866.
- [19] Ray S S, Yamada K, Ogami A, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23;943~947.
- [20] Ray S S, Yamoad K, Okamoto M, et al. *Nano lett*, 2002, 2(10);1093~1096.
- [21] Paul M A, Delcourt C, Alexandre M, et al. *Polymer degradation and stability*, 2005, 87;535~542.
- [22] Perry C C, David E. *Mater Res Soc Symp Proc*, 2002, 726;67~78.
- [23] 周海鸥, 史铁钧, 王华林, 等. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(2);220~223.
- [24] Joubert M, Delaite C, Elodie B L, et al. *J Polym Sci;Part A;Polym.Chem*, 2004, 42;1976~1984.
- [25] Carrot G, Houze D R, Pottier A, et al. *Macromolecules*, 2002, 35;8400~8404.
- [26] Yoon K R, Lee Y W, Lee J K, et al. *Mcromol rapid commun*, 2004, 25;1510~1513.
- [27] 李峰, 白朔, 成会明, 等. *燃料化学学报*, 2001, 29(1);95~96.
- [28] Moon S I, Jin F, Lee C J, et al. *Macromol Symp*, 2005, 224;287~295.
- [29] Chen G X, Kim H S, Park B H, et al. *J Phys Chem B*, 2005, 109;22237~22243.
- [30] Zhang D H, Kandadai M A, Cech J, et al. *J Phys Chem B*, 2006, 110;12910~12915.
- [31] Deng X M, Hao J Y, Wang C S, et al. *Biomaterial*, 2001, 22;2867~2873.
- [32] 程俊秋, 段可, 等. *化学研究与应用*, 2001, 5(13);517~520.
- [33] 龚华俊, 杨小平, 隋刚, 等. *功能高分子学报*, 2005, 18;99~104.
- [34] 龚华俊, 杨小平, 陈国强, 等. *高分子学报*, 2005, 2;297~300.
- [35] 王华林, 李延红, 史铁钧, 等. *应用化学*, 2005, 22(9);976~979.
- [36] 王华林, 李延红, 翟林峰, 等. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(3);247~249.
- [37] 李亚军, 阮建明. *中南工业大学学报*, 2002, 33(3);261~265.
- [38] Todo M, Park S D, Arakawa K, et al. *Composites;Part A*, 2006, 37(12);2221~2225.
- [39] Hong Z H, Qiu X Y, Sun J R, et al. *Polymer*, 2004, 45;6699~6706.
- [40] Hong Z H, Zhang P B, Qiu X Y, et al. *Biomaterials*, 2005, 26;6296~6304.
- [41] Qiu X Y, Hong Z K, Hu J L, et al. *Mocromoleculars*, 2005, 6;1193~1199.
- [42] Kasuga T, Ota Y, Nogami M, et al. *Biomaterials*, 2001, 21;19~23.

Progress in Nanocomposites of Polylactic Acid

CAO Dan, WU Lin-Bo^{*}, LI Bo-Geng, HUANG Yuan

(*State Key Laboratory of Polymer Reaction Engineering, Department of Chemical and Biochemical Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: Polylactic acid is one of most important and promising biodegradable and bioabsorbable materials. It has been widely applied as biodegradable plastics and fibers as well as biomaterials, and therefore, is of tremendous market value. Polylactic acid has polyolefins-comparative mechanical and processing properties but unsatisfactory heat and impact resistance. Its thermal, mechanical and gas barrier properties need to be enhanced to satisfy various applications. Preparation of nanocomposites of polylactic acid with inorganic nanoparticles is an effective approach to remarkably improve the properties. The progress in the preparation, structure and properties of polylactic acid-based nanocomposites as well as the relationships among them are reviewed, and the prospect of this field is discussed.

Key words: Polylactic acid; Nanocomposites; MMT; Silicon dioxide; Carbon nanotube; Hydroxyapatite