

文章编号: 1000-3851(2010)04-0045-07

# 原位聚合法制备纳米凹凸棒土/聚乳酸复合材料

庄 伟<sup>1,2</sup>, 贾海军<sup>2</sup>, 王 喆<sup>1</sup>, 孙小强<sup>\*2</sup>

(1. 南京大学 常州高新技术研究院, 常州 213164; 2. 常州大学 化学化工学院, 常州 213164)

**摘 要:** 将凹凸棒土(AT)进行提纯和有机改性后,采用原位聚合法制备了 OAT 质量分数为 1%、3%、5%的纳米凹凸棒土/聚乳酸复合材料(OAT/PLA- $x$ )。采用红外、扫描电镜、X 射线衍射等对复合材料进行了表征,SEM 结果表明,凹凸棒土粒子在复合材料中实现了均匀稳定分散。复合材料的力学性能和综合热性能测试表明:OAT/PLA-3 复合材料的拉伸强度、弹性模量分别比纯 PLA 增加 98.6%和 130.0%;复合材料的热稳定性明显提高。同时,复合材料的溶液降解速率也明显加快。

**关键词:** 纳米凹凸棒土;有机改性;聚乳酸;复合材料;原位聚合;降解性能

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A

## Preparation of nano-attapulgite/poly lactide composites by in situ polymerization

ZHUANG Wei<sup>1,2</sup>, JIA Haijun<sup>2</sup>, WANG Zhe<sup>1</sup>, SUN Xiaoqiang<sup>\*2</sup>

(1. Changzhou High Technology Research Institute of Nanjing University, Changzhou 213164, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Organic-attapulgite (OAT) was obtained by pretreating attapulgite, then the nano-OAT/poly lactide (PLA)- $x$  ( $x=1\text{ wt}\%$ ,  $3\text{ wt}\%$ ,  $5\text{ wt}\%$ ) composites were prepared respectively by in situ polymerization. The composites were characterized by infrared absorption spectroscopy (IR), scanning electronic microscope (SEM) and X-Ray diffraction (XRD). SEM results show equably uniform dispersion and good interfacial compatibility between PLA and OAT. The mechanical capability and thermal analysis (TGA & DSC) of the composites were measured. Compared with the pure PLA, the tensile strength and elastic modulus of the OAT/PLA-3 are improved by 98.6% and 130.0% respectively. The thermal stability of composites is markedly improved. It also shows that the degradation velocity of OAT/PLA- $x$  is obviously speeded up.

**Keywords:** nano-attapulgite; organic modification; PLA; composite; in situ polymerization; degradation

凹凸棒土号称“万土之王”,是一种具有独特层链状结构的含水富镁铝硅酸盐矿物。凹凸棒土在我国蕴藏丰富,棒晶多呈针状或纤维状,凹土单晶内部有众多孔道结构和巨大的比面积( $130\sim 180\text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>[1]</sup>,具有优异的吸附功能和胶体性能,被广泛用于吸附剂、催化剂及载体、涂料等<sup>[2-3]</sup>。近年来,通过向聚合物中添加凹凸棒土来改善聚合物性能已越来越受到研究者的关注<sup>[4-7]</sup>。

聚乳酸(PLA)是一种以生物资源为原料,可完全降解的、对环境友好的脂肪族聚酯类高分子材料,能够满足可持续发展的要求。但其气体阻隔性差,亲水性能、热性能和力学性能不理想限制了其

应用。对聚乳酸的改性可以从 3 个方面着手:(1)改善合成工艺,合成更大分子量的聚乳酸;(2)聚合物共混/共聚改性;(3)无机/聚乳酸复合材料<sup>[8]</sup>。通过选择填料,可以制备不同的无机/聚乳酸复合材料,可以有效地改进聚乳酸的力学性能、热性能和降解性能,同时无机填料也可以赋予复合材料如抗菌性能<sup>[9]</sup>、超亲水性等一些特殊性能,从而在食品包装、生物医用高分子材料、缓释材料等领域有较好的应用前景。

结合国内外文献和本课题组的研究<sup>[10-11]</sup>,采用原位聚合法制备了有机改性纳米凹凸棒土/聚乳酸复合材料(OAT/PLA- $x$ ),对复合材料进行的测

收稿日期: 2009-08-14; 收修改稿日期: 2009-11-18

通讯作者: 孙小强,教授,博士生导师,研究方向为材料化学和精细化工 E-mail: chem100@nju.edu.cn

试和表征表明,与纯 PLA 相比,纳米 OAT/PLA- $x$  复合材料热性能、力学性能均有较大幅度的提高,降解速率也明显加快。

## 1 实验

### 1.1 原材料

丙交酯,山东迈康生物科技有限公司;乙酸乙酯,分析纯,上海化学试剂有限公司;三氯甲烷,分析纯,南京化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,南京化学试剂有限公司;辛酸亚锡,进口分装;四氢呋喃,分析纯,CaH<sub>2</sub> 减压蒸馏处理;凹凸棒石黏土(AT),江苏省凹土工程技术研究中心提供(盱眙龙王山原土样品);六偏磷酸钠,化学纯,上海试剂二厂;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;其他试剂和助剂均为市售商品,使用时未经特殊处理。

### 1.2 AT 的纯化、分散及有机化处理

将 3.0 g 六偏磷酸钠溶解于 200 mL 去离子水中形成均相溶液,在室温、高剪切力的作用下将粉碎后过 0.044 mm 筛孔的 100 g AT 加入上述均相溶液中形成悬浮液,对悬浮液超声波振荡,使 AT 充分水化分散,静置分层,再用重力沉降法进行分离,上部物质于 110 °C 下真空喷雾干燥,底层沉淀弃去。称取 0.88 g CTAB,加入 80 mL 无水乙醇溶解,与 10 g 提纯过的 AT 一起加入三口烧瓶,25 °C 机械搅拌 2 h,过滤。滤饼用无水乙醇溶液洗涤,至滤液不使无色的硝酸银溶液变浑浊。100 °C 干燥后粉碎,制成 OAT。

### 1.3 原位聚合制备纳米 OAT/PLA 复合材料

将多次重结晶提纯后的丙交酯和不同质量分数 OAT(0.0%、1.0%、3.0%、5.0%)分别放入 4 个直型封管中,加入辛酸亚锡的四氢呋喃溶液(0.05 mol/L)和磁力搅拌,在氮气氛的保护下抽真空封管,将封好的封管放在 150 °C 油浴预聚 2 h,再于 150 °C 聚合 24 h,制得 PLA 和 3 种纳米 OAT/PLA 复合材料,命名为 OAT/PLA- $x$ ( $x$  是 OAT 的质量分数, $x$  为零时,即纯 PLA)。将制得的样品保存在密封的干燥器内备用。

### 1.4 溶液降解实验

分别将复合材料的样品在高铁公司 GT-7014-P30C 型 PVC 胶片积层压片机上热压成 1.0 mm 的薄片状,再剪成 2.0 cm × 2.0 cm 正方形,加入 250 mL 的锥形瓶中,倒入 100 mL 土壤浸泡液(采

表 1 Nano-OAT/PLA 复合材料的组成

Table 1 Composition of nano-OAT/PLA composites

Samples	Mass fraction/%	
	PLA	OAT
OAT/PLA-0	100	0
OAT/PLA-1	99	1
OAT/PLA-3	97	3
OAT/PLA-5	95	5

集普通农田土壤,于 60 °C 干燥 48 h,用 2.5 mm × 2.5 mm 的钢筛筛滤后,称取 10 g 用去离子水浸泡曝气 24 h 后过滤所得清液浓缩而成),放入摇床中,控制摇床内的温度为 30 °C,降解时间为 25 天。25 天后取样,将降解后的薄膜样品分别用无水乙醇及去离子水冲洗 3 遍,真空干燥 24 h,采用高精度天平测定聚合物薄膜降解前后的质量,利用以下公式计算其质量损失率:

$$m_{\text{loss}} = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中, $m_0$  和  $m_1$  分别为薄膜样品的原始质量和降解后的质量。

### 1.5 测试与表征

FTIR: 采用 Nexus 870 型光谱仪,扫描范围 400~4000 cm<sup>-1</sup>,扫描速率 200 cm<sup>-1</sup>。所有的 PLA 和复合材料用三氯甲烷溶解后,溶液成膜测试,AT 的 FTIR 研究直接采用粉末和 KBr 进行压片制样。

SEM: 所有的复合材料样品均在液氮下冷冻脆断,经断面喷金处理后用德国 LEO 1530VP 型场扫描式扫描电子显微镜观察复合材料的断面形貌,加速电压 15 kV。

TEM: 改性前后 OAT 纳米粒子的微观形貌,由 JEM-2010 型高分辨透射电镜(日本 JEOL 公司)观察。

TGA: 样品用美国 Perkin Elmer 公司的 TA 2100-SDT 2960 型热重分析仪测试,在氮气保护下以 20 °C/min 的升温速度从 25 °C 升到 700 °C。

DSC: 用美国 Perkin Elmer Pyris 1 型差示扫描量热仪测试,扫描第二次升温过程,在氮气保护下以 10 °C/min 的升温速度,温度范围 0~100 °C。

XRD: 用瑞士 ARL 公司 X'TRA 型 X 射线衍射仪,管电压 40 kV,管电流 20 mA,扫描速度 2°/min,扫描范围 0°到 30°。

力学性能测试(MT): 样品在高铁公司 GT-7014-P30C 型 PVC 胶片积层压片机上热压成

1.0 mm的薄片状, 采用英国 Instron 公司的 4466 型万能材料测试机进行, 拉伸速度为 20.00 mm/min。测试的结果取 5 个数据的平均值, 并且所有力学性能的测试均在大约 20 °C 下进行。

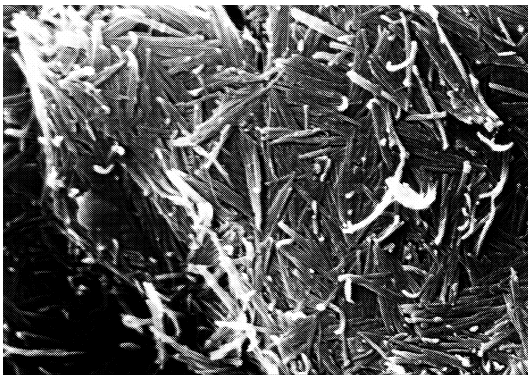
分子量测定: 采用黏均分子量, 用乌氏黏度计在三氯甲烷溶液中测得, 恒温水槽温度为 25.00 °C ± 0.01 °C。

## 2 结果和讨论

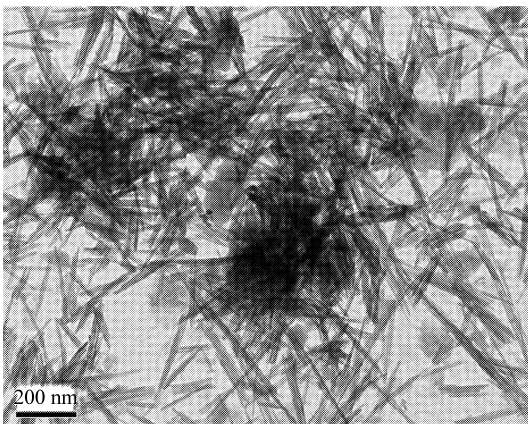
### 2.1 AT 的提纯和表面改性

#### 2.1.1 AT 的提纯

图 1(a)和图 1(b)分别为 AT 原土的 SEM 照片及经机械搅拌和超声波处理提纯后的 AT 的 TEM 照片。由图 1(a)可见, 天然 AT 以团聚体形态存在; 由图 1(b)可见, 经过机械搅拌和加入分散剂超声处理提纯后, AT 的聚集状态绝大部分已解离为棒晶, 直径为 20~30 nm, 达到了纳米级分散。



(a) SEM of attapulgite clays



(b) TEM of pure attapulgite clays

图 1 AT 原土和提纯后 AT 的电镜照片

Fig. 1 SEM of original AT and TEM of AT after purification

#### 2.1.2 AT 的表面改性

图 2 给出了改性前后 AT 原土的 FTIR 谱图, AT 原土含有 4 种羟基分别位于 3415、3552、3581 和 3614  $\text{cm}^{-1}$ ; 1653  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是沸石水的吸收峰。在 1081 和 1030  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰为 Si—O—Si 的 Si—O 键对称和不对称伸缩振动的特征吸收峰, 1018.25  $\text{cm}^{-1}$  是 Si—O—Al 的 Si—O 键特征峰, 985  $\text{cm}^{-1}$  处是羟基的弯曲振动, 800  $\text{cm}^{-1}$  附近是 Si—O—Al 的 O—Al 键特征峰。与原土相比, CTAB 改性后的 OAT 在 2855 和 2926  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 C—H 非对称伸缩振动。在 1472  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 C—H 的变形振动, 说明在 AT 的表面已经结合了季铵盐基团, 实现了 AT 的有机改性。

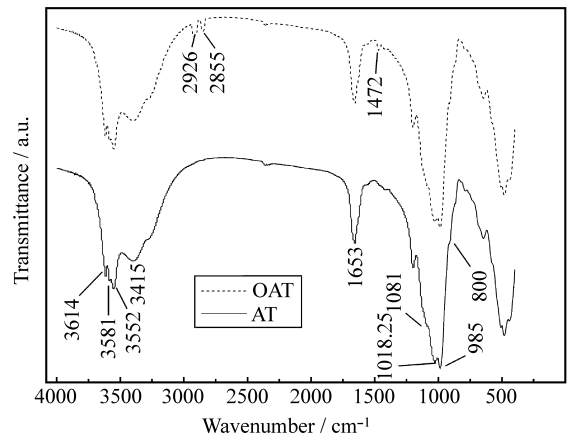


图 2 AT 和 OAT 的红外谱图

Fig. 2 FTIR patterns of attapulgite clays and OAT

### 2.2 复合材料的红外表征

图 3 为 OAT、PLA 及纳米 OAT/PLA-3 的红外谱图。由图 3 可知, 2989.2 和 1458.7  $\text{cm}^{-1}$  处

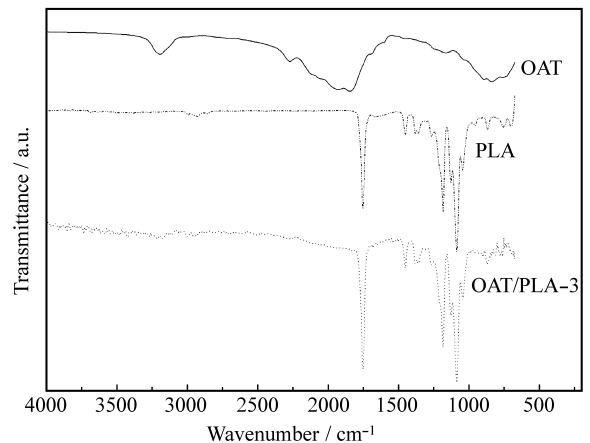


图 3 OAT、PLA 和 nano-OAT/PLA-3 的红外谱图

Fig. 3 FTIR patterns of OAT, PLA and nano-OAT/PLA-3

为聚乳酸分子中  $\text{CH}_3$  中 C—H 键的伸展和弯曲振动峰, 2938.1、1374.2 处为聚乳酸分子中 C—H 的伸展和弯曲振动峰, 1760.9  $\text{cm}^{-1}$  处为聚乳酸分子中 C=O 的伸缩振动峰, 1276.4、1182.1  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—O 反对称和对称伸展振动峰。对比纯 PLA、纳米 OAT/PLA 复合材料的红外谱图, 只是在 3000~3415  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了 OAT 4 种羟基的振动吸收峰, 在 1081  $\text{cm}^{-1}$  附近 Si—O—Si 的 Si—O 键的特征吸收峰, 985  $\text{cm}^{-1}$  处的羟基弯曲振动和 800  $\text{cm}^{-1}$  附近 Si—O—Al 的 O—Al 键特征峰也比较明显, 说明 OAT 的加入并没有改变 PLA 的结构。

### 2.3 复合材料 SEM 分析

图 4(a)~4(d) 分别对应未改性 AT 制备的 AT/PLA 复合材料、OAT 质量分数为 1%、3%、5% 的纳米 OAT/PLA 复合材料的 SEM 照片。

由 SEM 图可以看出, 未改性 AT 制备的 AT/PLA 复合材料中 AT 粒子的团聚非常严重, 无机与有机材料存在明显的界面。而改性过的 AT 制备的

纳米复合材料中的 OAT 粒子与高分子基体无明显的界面, 但低添加量(1%~3%)时, 粒子大小均在 100 nm 以下, OAT 分散效果较好, 而随着 OAT 加入比例的增大(5%), OAT 粒子在聚乳酸基体中开始团聚, 最终导致复合材料性能的下降。

### 2.4 复合材料的 XRD 研究

从各材料的 XRD 图(图 5)中可以看出, 纯 PLA 有 2 个特征峰, 同时, 还可以看到纳米 OAT/PLA-1 复合材料的 XRD 图谱中也在相同的  $2\theta$  角度出现了 2 个晶型的衍射峰, 衍射峰的位置并没有改变, 说明少量的 OAT 粒子的加入并不能改变复合材料中基材 PLA 的晶格参数和晶体结构。但是随着 OAT 含量的增加, 衍射峰强度急剧增加, 这是由于 OAT 粒子增强了异相成核数量, 使成核速度加快; 纳米 OAT/PLA-3 衍射峰减弱, 这是因为 OAT 粒子起到了物理交联点作用, 限制了分子链的运动能力。5% 的添加量时, OAT 粒子局部团聚, 对分子链的运动能力限制作用减弱, 同时异相成核能力也有一定的下降。

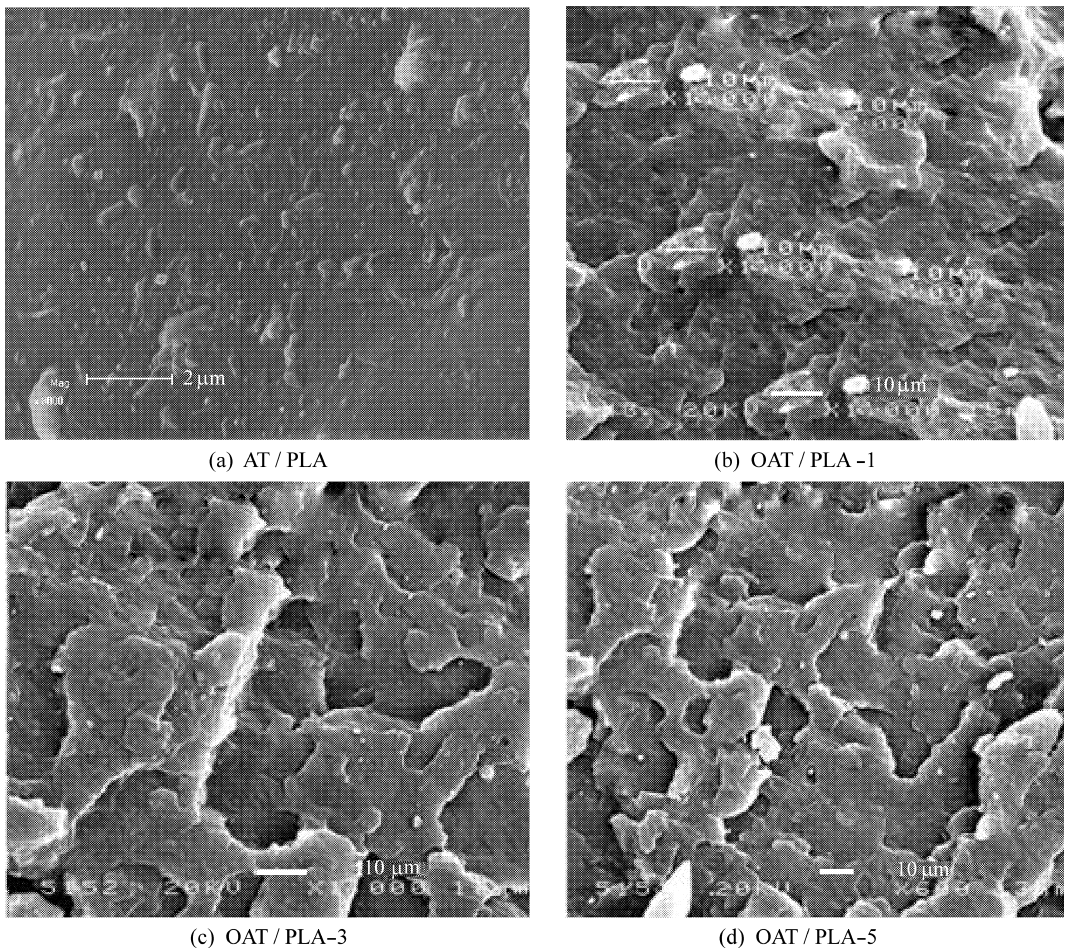
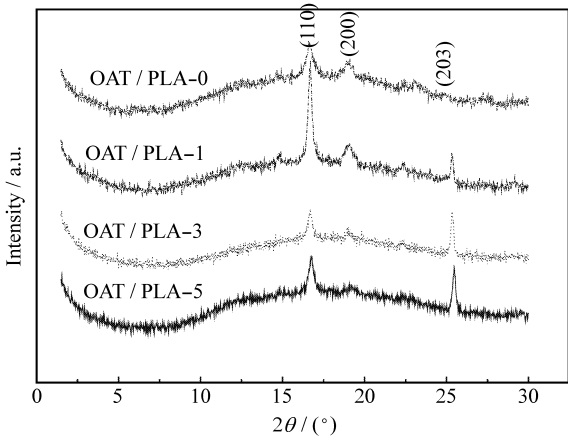


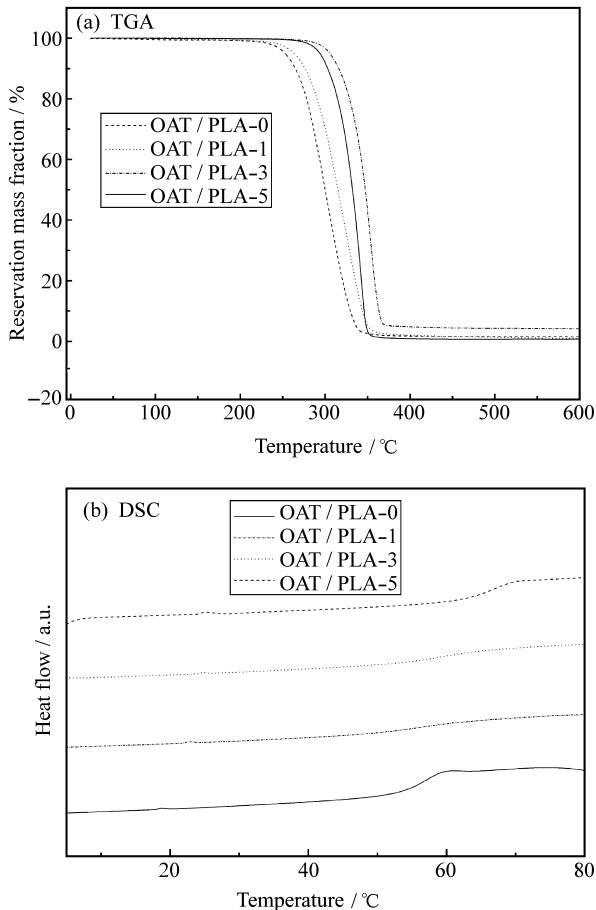
图 4 AT/PLA 和 nano-OAT/PLA-x 复合材料的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM photographs of AT/PLA and nano-OAT/PLA-x nanocomposites

图5 PLA和 nano-OAT/PLA- $x$  复合材料 XRD 谱图Fig. 5 XRD patterns of PLA and nano-OAT/PLA- $x$  composites

## 2.5 复合材料的热稳定性分析

PLA 与原位聚合法制得的纳米 OAT/PLA 复合材料的 TGA 和 DSC 分析结果见图 6(a) 与 6(b)。通过对 TGA 曲线进行微分计算得到最快分解速率

图6 PLA和 nano-OAT/PLA- $x$  复合材料的 TGA 和 DSC 曲线Fig. 6 TGA and DSC curves of PLA and nano-OAT/PLA- $x$  composites

处的温度  $T_{\max}$ , 由 DSC 分析结果得到相应的玻璃化转变温度  $T_g$ 。PLA、纳米 OAT/PLA 复合材料的  $T_{\max}$  和  $T_g$  数据见表 2。

表 2 PLA 和 nano-OAT/PLA- $x$  复合材料  $T_g$  和  $T_{\max}$ Table 2  $T_{\max}$  and  $T_g$  of PLA and nano-OAT/PLA- $x$ 

	composites			
	OAT/ PLA-0	OAT/ PLA-1	OAT/ PLA-3	OAT/ PLA-5
Mass fraction of OAT/%	0	1	3	5
$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	295.82	314.33	354.02	341.55
$T_g/^{\circ}\text{C}$	49.9	55.1	57.3	56.8

由表 2 可知, 较之 PLA, 纳米 OAT/PLA- $x$  复合材料的  $T_{\max}$  有很大提高; 且随着 OAT 量的增加, 纳米 OAT/PLA 复合材料的  $T_{\max}$  逐渐提高。这是因为无机纳米粒子的引入, 一方面会限制 PLA 链的运动, 另一方面 OAT 粒子在热传导过程中还能起到阻隔作用, 随着 OAT 加入量的增加, 对 PLA 链段运动的阻碍会增加, 同时阻隔热传导的作用也会增强, 这 2 种因素促使  $T_{\max}$  增大。但纳米 OAT/PLA-5 的  $T_{\max}$  比纳米 OAT/PLA-3 的略有下降, 这是因为 OAT 添加量为 5% 时, OAT 粒子在 PLA 中团聚增加所致。

由图 6(b)、表 2 可以看出: 随着 OAT 的加入, 纳米 OAT/PLA- $x$  复合材料的  $T_g$  有一定程度的提高, 且  $T_g$  峰的强度减弱。这是由于一方面 PLA 分子链上的羰基可以与 OAT 表面的羟基形成氢键, 从而将 PLA 分子链锚固在 OAT 的表面, 这些被锚固的 PLA 分子链形成了一个中间相, 其间 PLA 分子链段松弛得比基体中的要慢。另一方面由于 OAT 纳米粒子有着与蒙脱土类似的层状结构, 部分 PLA 分子链插入到 OAT 纳米粒子的层间, 进一步限制了 PLA 分子链的运动<sup>[12]</sup>。整个松弛现象受制于聚合物中被限制链和非限制链的比例、纳米 OAT 在基体中的分散情况和 PLA 分子链插入 OAT 纳米粒子层状结构之间的程度。但纳米 OAT/PLA-5 的  $T_g$  同样比纳米 OAT/PLA-3 的  $T_g$  略有降低, 这是因为 OAT 添加量小时, OAT 以纳米级分散在基体中, 而添加量较大(5%) 时, OAT 粒子之间容易形成团聚体。

### 2.6 复合材料的力学性能分析

根据乌氏黏度法测定的结果, 纳米 OAT/PLA 复合材料中 PLA 的分子量变化不是很大。纯 PLA、纳米 OAT/PLA -  $x$  复合材料的拉伸性能的测试结果见表 3。

从表 3 可以看出, 与纯 PLA 相比, 纳米 OAT/PLA -  $x$  复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量都有大幅度的提高, 其中, 纳米 OAT/PLA - 3 复合材料的拉伸强度、弹性模量的提高幅度最大, 分别达到了 98.6% 和 130.0%。这是由于在一定含量范围内, 随 OAT 含量的增加, 分子链间的物理交联点也会增加, 结合力也随之提高, 因此纳米复合材料具有较好的力学性能。当 OAT 含量增加超过 3% 时, 拉伸应力会随 OAT 含量的增加而降低。这是因为随着 OAT 比例的增加, 粒子之相互作用力增大, OAT 发生了团聚效应, 难以在 PLA 基体中实现均匀分散, 有效界面降低所致<sup>[13]</sup>。

表 3 PLA 和 nano-OAT/PLA -  $x$  复合材料的力学性能测试结果

Table 3 Mechanical properties of PLA and nano-OAT/PLA -  $x$  composites

	OAT/ PLA - 0	OAT/ PLA - 1	OAT/ PLA - 3	OAT/ PLA - 5
Mass fraction of OAT/%	0	1	3	5
Tensile strength/ MPa	9.67	10.75	19.20	16.60
Elongation at break/%	255.3	267.1	281.4	268.6
Elastic modulus/ MPa	126.9	153.7	291.9	263.5

### 2.7 复合材料的溶液降解性能分析

纯 PLA、纳米 OAT/PLA -  $x$  复合材料的溶液降解性能的测试结果见表 4。从表 4 可以看出, 与纯 PLA 相比, 纳米 OAT/PLA -  $x$  复合材料的溶液降解速度有大幅度的提高, 这由于 OAT 以纳米级均匀分散于高分子基体中, 不仅使复合材料中的结晶度降低, 晶型细化, 同时由于 OAT 优越的吸水保水性能, 增加了 PLA 分子链和水分子作用的机率, 加快了其降解速度。当 OAT 含量增加超过 3% 时, 增加的趋势则有所降低, 这同样是因为随

表 4 PLA 和 nano-OAT/PLA -  $x$  复合材料溶液降解性能测试结果

Table 4 Solution degradation performance analyses of pure PLA and nano-OAT/PLA -  $x$  composites

	OAT/ PLA - 0	OAT/ PLA - 1	OAT/ PLA - 3	OAT/ PLA - 5
Original mass $m_0/g$	0.4654	0.4893	0.4572	0.4549
Absolute mass after 25 days/g	0.4527	0.4540	0.4051	0.3969
Relativity/%	97.28	92.79	88.61	87.25

着 OAT 比例的增加, 发生了团聚效应, OAT 难以在 PLA 基体中实现均匀良好分散, 有效反应界面降低所致。

### 3 结论

(1) 用原位聚合法制备了不同质量分数的纳米 OAT/PLA -  $x$  复合材料, 复合材料的溶液降解速率较纯 PLA 有所加快。

(2) OAT 粒子质量分数低(1% 和 3%) 时, 粒子多以纳米尺度均匀分散在 PLA 基体中, 且界面相容性良好。而质量分数较高(5%) 时, 粒子团聚明显, 且界面相容性变差。

(3) 纳米 OAT/PLA 复合材料的热学性能得到明显的改善, 其中纳米 OAT/PLA - 3 的  $T_{max}$  和  $T_g$  改善最为明显。纳米 OAT/PLA -  $x$  复合材料的力学性能得到提高, 其中纳米 OAT/PLA - 3 复合材料的拉伸强度、弹性模量比纯 PLA 增加了 98.6% 和 130.0%。

### 参考文献:

[1] Bradley W F. The structural scheme of attapulgite [J]. Amer Miner, 1945, 25(6): 405-410.

[2] 周济元, 丁步彬, 顾金龙, 等. 再论凹凸棒石黏土应用现状及高附加值产品开发 [J]. 非金属矿, 2006, 29(5): 1-5. Zhou Jiyuan, Ding Bubun, Gu Jinlong, et al. Restudy on present situation of application of attapulgite clay & its high added value product development [J]. Non-metallic Mines, 2006, 29(5): 1-5.

[3] 陈天虎. 苏皖凹凸棒石粘土研究现状和存在的问题 [J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2001, 24(5): 885-889. Chen Tianhu. Progress and problems in the research on palygorskite clay in the provinces of Jiangsu and Anhui [J]. Journal of Hefei University of Technology: Natural Science

- Edition, 2001, 24(5): 885-889.
- [4] 彭书传. 凹凸棒石粘土橡胶填料改性研究 [J]. 非金属矿, 1998, 21(1): 15-16.  
Peng Shuchuan. Study on modification of palygorskite as rubber stuffing [J]. Non-metallic Mines, 1998, 21(1): 15-16.
- [5] 曲成东, 田 明, 冯予星, 等. 凹凸棒土/聚合物复合材料研究进展 [J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(1): 1-4.  
Qu Chengdong, Tian Ming, Feng Yuxing, et al. Advances in attapulgite/polymer composites [J]. China Synthetic Rubber Industry, 2003, 26(1): 1-4.
- [6] 杨利营, 盛 京, 王雪梅, 等. 等离子引发原位聚合制备凹凸棒土/聚苯乙烯纳米复合物 [J]. 功能高分子学报, 2002, 15(3): 245-250.  
Yang Liying, Sheng Jing, Wang Xuemei, et al. Study on the preparation of attapulgite/PS nanocomposites via in-situ polymerization [J]. Journal of Functional Polymers, 2002, 15(3): 245-250.
- [7] 王丽华, 段丽斌, 盛 京. 聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料结晶形态和形貌研究 [J]. 高分子学报, 2004(3): 424-428.  
Wang Lihua, Duan Libin, Sheng Jing. Study on crystallization and morphology of polypropylene/attapulgite nanocomposites [J]. Acta Polymerica Sinica, 2004(3): 424-428.
- [8] Suprakas Sinha Ray, Pralay Maiti, Masami Okamoto, et al. New polylactide/layered silicate nanocomposites I: Preparation, characterization, and properties [J]. Macromolecules, 2002, 35(8): 3104-3110.
- [9] Zhang Jianhua, Zhuang Wei, Zhang Qiang, et al. Novel polylactide/vermiculite nanocomposites by in-situ intercalative polymerization I: Preparation, characterization, and properties [J]. Polymer Composites, 2007, 28(4): 545-550.
- [10] 庄 韦, 张建华, 刘 靖, 等. 聚乳酸/二氧化钛纳米复合材料的制备和表征 [J]. 复合材料学报, 2008, 25(3): 8-11.  
Zhuang Wei, Zhang Jianhua, Liu Jing, et al. Preparation and characterization of nano-TiO<sub>2</sub>/polylactide composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 8-11.
- [11] 沈 健, 胡柏星, 庄 韦, 等. 一种光降解抗菌聚乳酸材料的制备方法和用途: 中国, 200810019290.9 [P]. 2008-07-09.
- [12] 盛 森, 杜中杰, 荣峻峰, 等. DSC法研究原位聚合聚乙烯/凹凸棒石纳米复合材料的结晶行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 168-171.  
Sheng Miao, Du Zhongjie, Rong Junfeng, et al. Crystallization behavior of polyethylene/palygorskite nanocomposites prepared via 'in-situ coordinated polymerization approach' tested by DSC [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2003, 19(3): 168-171.
- [13] 盛 森, 杜中杰, 荣峻峰, 等. 聚乙烯/凹凸棒石纳米复合材料的微观结构与力学性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 115-118.  
Sheng Miao, Du Zhongjie, Rong Junfeng, et al. Novel organic/inorganic nanocomposite of polyethylene: Structure and property [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2003, 19(2): 115-118.