

聚乳酸/氧化锌柱撑皂石纳米复合材料制备 与性能及结构表征^{*}

李 进^{1,2} 甄卫军^{1,2**}

(¹新疆大学化学化工学院 ²石油天然气精细化工教育部(自治区)重点实验室 乌鲁木齐 830046)

摘 要 通过微波水解法制备了 ZnO 柱撑皂石,并以其为加工助剂制备了聚乳酸(PLA)/ZnO 柱撑皂石纳米复合材料.通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、对 ZnO 柱撑皂石及 PLA/ZnO 柱撑皂石纳米复合材料的结构进行了表征,并对其力学性能和热稳定性能进行了测试.微观结构分析表明,ZnO 柱撑皂石呈现剥离状,并均匀分散在 PLA 基质中.力学性能研究表明 0.3% ZnO 柱撑皂石的加入有助于改善 PLA 复合材料的断裂伸长率.SEM 分析表明 PLA 复合材料的断面发生明显改变,表现良好韧性;DSC 结果显示纳米 ZnO 柱撑皂石可以降低复合材料的玻璃化转变温度、结晶温度,有助于提高 PLA 复合材料的结晶度,与 XRD 分析相吻合;热重分析表明 ZnO 柱撑皂石可以提高 PLA 复合材料的热稳定性.测试结果表明,ZnO 柱撑皂石在 PLA 基质中起到了异相成核的作用,促进了 PLA 基质的结晶.

关键词 聚乳酸, ZnO 柱撑皂石, 复合材料, 性能

聚乳酸作为一种新兴的可降解的生物高分子材料,目前已经被广泛应用^[1],但由于其结晶速率缓慢、性脆^[2~4]、韧性不足^[5,6]等缺陷,限制了其应用领域.因此,聚乳酸改性一直是聚乳酸研究的热点,主要改性方法有共聚改性、共混改性和掺杂填料技术^[9]等,其中采用共混改性^[10]较为常用.近年来通过制备聚乳酸/层状硅酸盐纳米复合材料^[11,12],以提高聚合物材料的综合性能已成为研究热点.有研究表明^[13],少量的层状硅酸盐在 PLA 基质中不仅不会改变聚乳酸的晶型,而且有异相成核作用,可以促进 PLA 基质冷结晶在更低温度下进行.

皂石是我国新疆所特有的三八面体结构的层状硅酸盐,其优异的表面性能、膨胀性能、阳离子交换能力^[14]而备受关注.另一方面,纳米 ZnO 具有优异的磁、光、电等综合性能^[15].因此制备纳米 ZnO 柱撑皂石并将其应用于聚乳酸基复合材料,既可以作为成核剂提高其性能,又可以赋予聚乳酸材料新的功能.

本文采用微波水解法制备了纳米 ZnO 柱撑皂石,通过熔融共混的方法制备了 PLA/ZnO 柱撑

皂石纳米复合材料,以期改善聚乳酸的结晶性能,并且改善其脆性及热稳定性能.

1 实验部分

1.1 实验原料

PLA,注塑级,分子量为 8×10^4 ,深圳光华伟业有限公司;乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC),工业级,常州市天正化工科技有限公司;ZnCl₂,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;皂石,实验室提纯;NaOH,分析纯,天津市致远化学试剂厂.

1.2 主要仪器设备

微波反应器, WBFY205, 巩义予华仪器有限公司;单螺杆挤出机, HAAKE RHEOMEX 254 型, 德国 HAAKE 公司;微型注塑机, Minijet, 德国 HAAKE 公司;自动缺口制样机, ZQK-20, 承德大华试验机有限公司;冲击试验机, XJU-22, 承德大华试验机有限公司;热重分析仪, Q600, 美国 TA 公司;XRD 衍射仪, Philip X'pert PRO 型, 荷兰 Philip 公司;透射电镜, Tecnai G2-F20, 荷兰 FEI 公司;万能材料试验机, Instron 4302;美国 Instron 公司;扫描电子显微镜, Inspect F, 荷兰 FEI 公司;差

* 2012-09-11 收稿, 2012-10-24 修稿;国家自然科学基金(基金号 51163013)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: zjohn77@sohu.com

式扫描量热仪,204Phoenix,德国 Netzsch 公司.

1.3 实验方法

1.3.1 ZnO 柱撑皂石制备

在剧烈搅拌下将一定浓度 NaOH 溶液缓慢加入一定浓度 ZnCl₂ 溶液中,控制 $n(\text{OH}^-):n(\text{Zn}^{2+})$ 为 0.8:1,微波 200 W 辐照 20 min,得到聚合羟基锌柱化剂,然后将得到的柱化剂加入 5% 质量浓度的皂石分散体系中,80 ℃ 反应 3 h,产物抽滤、洗涤至无 Cl⁻ 检出,滤饼干燥后,400 ℃ 煅烧 3 h,得到 ZnO 柱撑皂石,柱撑比例 ZnO (mmol)/皂石(g)依次为 5:1,10:1,15:1 和 20:1.

1.3.2 PLA/ ZnO 柱撑皂石纳米复合材料的热塑加工

将 PLA 和 ZnO 柱撑皂石按照一定的比例预混合,制得 ZnO 柱撑皂石质量分数分别为 0, 0.3%, 0.5%, 1% 和 1.5% 的 PLA 和 ZnO 柱撑皂石混合母料,在 HAAKE RHEOMEX 254 型单螺杆挤出机中熔融共混挤出,螺杆转速 30 r/min. 挤出机温度从进料端到出口依次设定为 170, 180, 180, 180 ℃. 挤出的 PLA/ ZnO 柱撑皂石纳米复合材料切粒后采用 HAAKE MiniJet 微型注塑机制备标准样条用于力学性能测定,塑化温度 190 ℃,模具温度 60 ℃,注塑压力 80 MPa,保压时间 10 s.

1.4 性能测试及结构表征

拉伸试验采用美国 Instron 4302 型万能材料试验机,按照标准 GB/ T8804. 2-2003 进行;

XRD 分析采用荷兰 Philip X' pert PRO 型 X 射线衍射仪对试样进行测试,使用辐射源 Cu 靶 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),Ni 滤波片,扫面范围 $1.5^\circ \sim 60^\circ$,扫面速率 $0.1 (^\circ)/\text{s}$,管电压 50 kV,管电流 35 mA.

SEM 测试采用荷兰 FEI 公司 Inspect F 型场发射扫描电子显微镜,加速电压 20 kV,粉末经超声分散后喷金,观察形貌;复合材料样条取冲击断面后喷金,观察形貌.

TEM 测试采用荷兰 FEI 公司 Tecnai G²-F20 型透射电子显微镜,粉末样品用无水乙醇超声分散 30 min 后干燥,加速电压 75 kV,电子束流小于 10 mA.

TG-DTA 分析采用美 TA Q600 热重分析仪进行热失重分析,样品质量 5 ~ 10 mg,测试条件为升温速率 10 K/min,测试范围为室温 *ca.* 450 ℃, N₂ 气氛.

DSC 分析采用德国 NETZCH 公司的 DSC204

对试样进行 DSC 分析,在 N₂ 气氛中测试各试样的熔融过程,升温速度 10 K/min, N₂ 流量 40 mL/min. 称取样品 5 ~ 8 mg,在相同的环境温度条件下,样品首先从室温以 10 K/min 的速率升温升至 200 ℃,记录熔融曲线.

2 结果与讨论

2.1 柱撑条件的优化

图 1 为不同柱撑比例下的 ZnO 柱撑皂石的 XRD 谱图. 从图中可以很明显的看出,纯皂石 001 晶面衍射峰较强,而与纯皂石相比,ZnO 柱撑皂石的 001 晶面衍射峰在柱撑后均有很大程度的减弱,当柱撑比例为 10:1 时,此时,皂石的 001 晶面衍射峰完全消失,发生剥离. 同时,对于柱撑皂石的 XRD 谱图中,都明显出现 ZnO 的特征峰,即图中所标注的 100,002,101,102 和 110 晶面峰,这从侧面说明了 ZnO 柱撑皂石已经成功制备,其最佳柱撑比例为 10:1,加工所用的 ZnO 柱撑皂石均采用此比例制备.

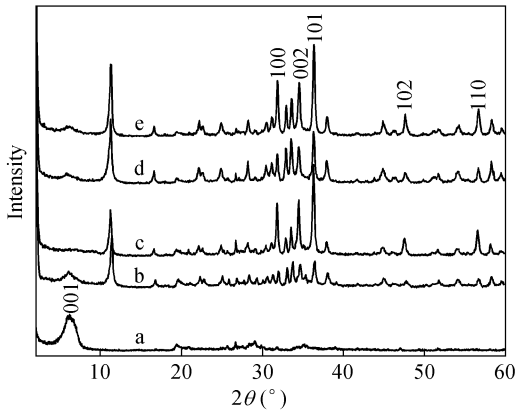


Fig. 1 XRD patterns of ZnO pillared saponites at different pillared ratios
a) Saponite, b) ~ e) ZnO pillared saponite, pillared ratio at 5:1, 10:1, 15:1 and 20:1

2.2 ZnO 柱撑皂石的微观形貌

图 2 是 ZnO 柱撑皂石的微观形貌分析. 其中图 2(a)、2(b) 分别是皂石和 ZnO 柱撑皂石的 SEM 照片,图 2(c) 是 ZnO 柱撑皂石的 TEM 照片. 从图 2(a) 中可以看出,纯皂石呈现较规整的层状结构,表面较平整、光滑,无颗粒物附着;图 2(b) 则可以看出,皂石的片层结构脱落,且片层表面存在细小颗粒物,结合 XRD 谱图可知,表面细小颗粒物为生成的纳米 ZnO 颗粒,且其中 ZnO 颗粒有部分发生团聚. 图 2(c) 可以清楚观察到,图中的

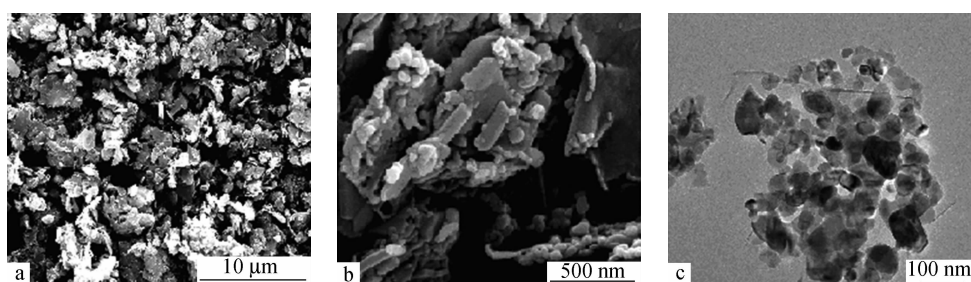


Fig. 2 SEM and TEM images of ZnO pillared saponites: (a) saponite and (b, c) ZnO pillared saponites

浅色片状物是皂石片层, 深色黑点则是纳米状 ZnO 颗粒, 平均粒径在 20 ~ 50 nm 之间, 说明 ZnO 柱撑皂石具有纳米结构。

2.3 ZnO 柱撑皂石加量对聚乳酸/ZnO 柱撑皂石纳米复合材料力学性能的影响

图 3 是 ZnO 柱撑皂石 ZnO 柱撑皂石加量对聚乳酸/ZnO 柱撑皂石纳米复合材料力学性能的影响。由图 3(A) 可以看出, 随着 ZnO 柱撑皂石的加入, 复合材料断裂伸长率总体高于纯 PLA, 在 ZnO 柱撑皂石加量为 0.3% 处断裂伸长率达到最大, 而后下降。这是因为少量的 ZnO 柱撑皂石的加入使得晶核增多, 晶粒变小; 同时, 由于 ZnO 柱撑皂石在 PLA 基质中形成了剥离状纳米片层, PLA 分子链段与 ZnO 柱撑皂石片层之间接触表面积增加, 而且被剥离的皂石片层与 PLA 分子链段之间形成强相互作用, 使得 PLA 与 ZnO 柱撑皂石界面相容性增加^[16,17], 表现出力学性能增强。当 ZnO 柱撑皂石加量逐步增大后, PLA 与 ZnO 柱撑皂石可发生相互作用的分子链段数目变小, 过量的 ZnO 柱撑皂石片层之间由于静电相互作用导致在两相界面容易堆积和团聚, 使得相界面无

机粒子粒径增大, 严重限制了 PLA 分子链的运动及其链增长空间, 破坏复合材料中基体的连续性, 加之颗粒周围存在 PLA 基质微裂纹, 容易形成应力集中导致力学性能下降^[18,19]。当随着增塑剂 ATBC 的加入, 材料的断裂伸长率相较于对照样有明显提升, 断裂伸长率均在添加量 0.3% 处达到最大。这是由于在增塑过程中, PLA 分子链段发生分离, 使得相邻高分子链吸引力减弱, 促使链分开, 从而使 PLA 流动性更好, 与 ZnO 柱撑皂石粒子的接触机会增多, 促进其增塑作用, 因而表现出更好的韧性。

由图 3(B) 可以看出, 引入 0.3% ZnO 柱撑皂石后, PLA/ZnO 柱撑皂石的断裂拉伸强度相较于纯 PLA 略有下降, 其后随着 ZnO 柱撑皂石加量的增大而明显下降, 这是由于, ZnO 柱撑皂石在 PLA 基质中的分散不是很均匀, 容易形成聚集体, 这些聚集体作为应力集中点, 在拉伸作用下, 容易发生断裂, 使得拉伸强度下降。结合图 3(A) 可知, 0.3% ZnO 柱撑皂石加量时, PLA 基复合材料的断裂伸长率最大点处的拉伸强度仍然保持在较高水平, 这说明少量的 ZnO 柱撑皂石的加入, 可以在

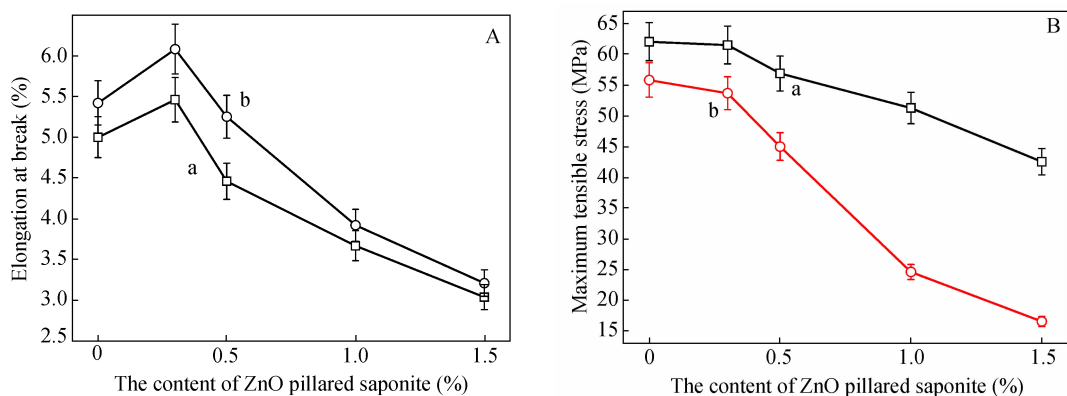


Fig. 3 Effects of ZnO pillared saponite on mechanical properties of composites: (A) PLA/ZnO pillared saponite and (B) PLA/ZnO pillared saponite-ATBC

提高材料韧性的同时较好地保持复合材料的拉伸强度. 图 3(B)还可以看出,随着 ATBC 的加入,拉伸强度下降趋势明显,幅度较大,主要在于,ATBC 增塑剂的加入,对 PLA 起到了稀释的作用,使 PLA 大分子之间的相互摩擦减小,高分子链段的相互作用力也减弱,因而引起强度的大幅降低,这也说明增塑的同时必定会伴随着强度的损失.

2.4 聚乳酸/ZnO 柱撑皂石纳米复合材料结构分析

2.4.1 聚乳酸/ZnO 柱撑皂石纳米复合材料的 XRD 分析

图 4 是聚乳酸/ZnO 柱撑皂石纳米复合材料的 XRD 分析. 由图 4 可以明显看出,30° ~ 40° 之间的特征衍射峰为 ZnO 的特征峰^[20]. 另外,从图中还显示,PLA 的谱线均是无规则的非晶宽衍射峰,基本以低结晶态的形式存在. 加入 ZnO 柱撑皂石后,在 16.8° 和 19° 附近出现一定强度衍射峰,这是 PLA 的 a 晶型的典型体现^[21,22],说明 ZnO 柱撑皂石的加入诱导了 PLA 的结晶,起到成核作用,但强度较弱. 随着 ATBC 的加入,PLA 的晶型趋于完整,这是由于 ATBC 和 PLA 均有较高极性,ATBC 的加入使得 PLA 的界面相容性得到了大幅提高,分子流动性增强,利于熔融共和混过程中 PLA 分子链的重组和结晶,所以峰型开始变得尖锐,晶型规整. 此时再加入具有良好表面性质的 ZnO 柱撑皂石,由于 PLA 界面相容性提高,分子流动性增强,加入的无机粒子与 PLA 基质接触

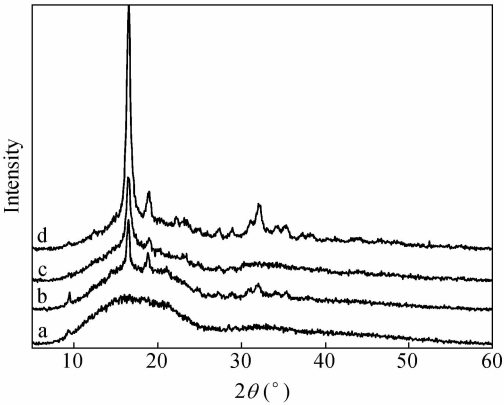


Fig. 4 XRD of PLA /ZnO pillared saponite composites
a) PLA, b) PLA/ZnO pillared saponite, c) PLA-ATBC and
d) PLA/ZnO pillared saponite-ATBC

几率增大,成核阻碍作用得到有效抑制,异相成核作用得以凸显,促进了 PLA 基质的结晶,故而在 XRD 谱图中峰型非常尖锐,这说明所得到的 PLA 复合材料的晶型更加规整、单一,结晶度也有较大程度的提高.

2.4.2 聚乳酸/ZnO 柱撑皂石纳米复合材料的微观形貌分析

图 5 为 PLA 及 PLA 材料的 SEM 图. 由图 5 (a)可以看出,纯 PLA 断面总体比较光滑,无明显屈服现象. 由图 5(b)可以看出,加入了 ZnO 柱撑皂石后,复合材料出现明显的界面分离,断面发生一定程度的屈服,这是因为 PLA 和 ZnO 柱撑皂石之间的极性差异以及流动性的差异,使得相界面

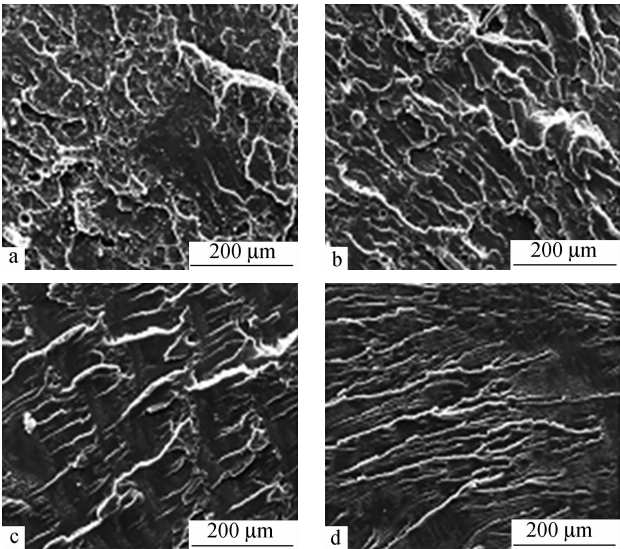


Fig. 5 SEM morphology of fracture surface of PLA composites; (a) PLA, (b) PLA/ZnO pillared saponite, (c) PLA-ATBC and (d) PLA/ZnO pillared saponite-ATBC

作用力存在一个极差,同时,还可以看出的是,图 5(b)中基质具有比较一致的取向性,总体排布比较规整,这是由于在 ZnO 柱撑皂石异相成核作用的诱导下,产生了一定的结晶行为,使得 PLA 基质断面具有一定取向性,表现出一定的韧性.图 5(c)可以看出,由于 ATBC 的加入,其良好的增塑效果使得两相界面变得模糊,断面屈服较为明显,断面形貌明显变均匀,两相分散好.最后,从图 5(d)中可以看出,断面发生明显屈服,相界面更加模糊,有小时的趋势,两相之间形成了模糊的一定厚度的过渡层,且有大部分的定向纹理出现,分布均匀.这是因为经过 ATBC 增容后的相界面间,ZnO 柱撑皂石流动性增大,其异相成核的作用得到彰显,材料力学性能得到改善.

TEM 是表征聚合物插层或剥离纳米结构的有效的手段.图 6 为 PLA/ZnO 柱撑皂石的 TEM 图片.从图中可以看到单个纳米 ZnO 柱撑皂石片

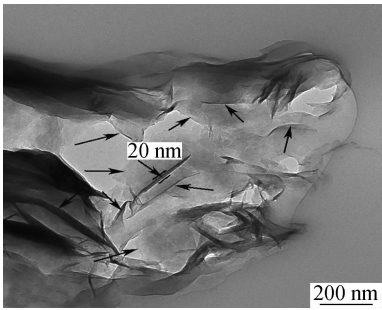


Fig. 6 TEM image of PLA/ZnO pillared saponite nanocomposites

层比较均匀的分散在 PLA 基质中,证实剥离结构的形成,而且片层平均厚度在 20 nm 左右,平均长度、宽度均 100 nm 左右,说明形成了剥离型的纳米复合材料.此外,图 6 也表明,由于 ZnO 柱撑皂石片层的静电作用,导致出现少量的 ZnO 柱撑皂石团聚体.

2.5 聚乳酸/ZnO 柱撑皂石纳米复合材料热分析

2.5.1 DSC 分析

图 7 是 PLA 复合材料的 DSC 曲线.由图中可以看出,纯 PLA 相比,聚乳酸/ZnO 柱撑皂石纳米复合材料的玻璃化转变温度、冷结晶温度及熔融温度均向低温方向移动,曲线中各特征峰值如表 1 所示.

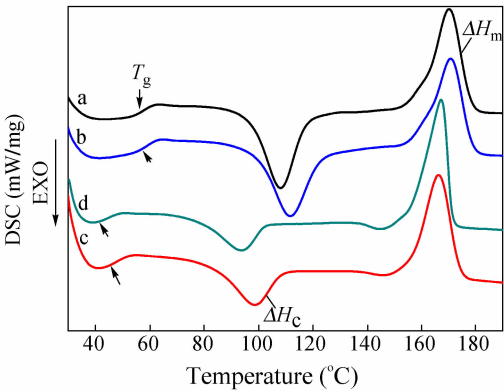


Fig. 7 DSC curves of PLA composites: (a) PLA, (b) PLA/ZnO pillared saponite, (c) PLA-ATBC and (d) PLA/ZnO pillared saponite-ATBC

Table 1 Feature values of the DSC curves of PLA composites

Composition	$T_g (^{\circ}\text{C})$	$T_c (^{\circ}\text{C})$	$T_m (^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c (\%)$
PLA	58.7	107.9	170.2	-34.43	40.44	7.1
PLA/ZnO pillared saponite	57.6	111.7	170.8	-29.84	38.52	10.3
PLA-ATBC	45.4	98.8	165.9	-18.08	39.45	25.3
PLA/ZnO pillared saponite-ATBC	41.8	92.8	167.3	-14.03	41.72	32.9

表 1 中结晶度计算公式如下:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{f \cdot \Delta H_m^0} \times 100\%$$

式中 X_c 为复合材料结晶度(%); ΔH_c 为结晶焓(J/g); ΔH_m 为熔融焓(J/g); f 为复合材料中 PLA 含量; ΔH_m^0 为 PLA100% 结晶时的熔融焓,此处取文献值 93.7 J/g [23].

结合图 7 和表 1 可以看出,对于纯 PLA 样品,由于其自身的分子链运动能力有限,其结晶度处在一个很低的水平,属于无定形态.少量的 ZnO

柱撑皂石的加入对 PLA 材料的结晶度贡献不大,仅仅提高了 3% 左右,说明 ZnO 柱撑皂石在 PLA 基质中有着一定的增加成核的作用,但是由于其自身与 PLA 之间的极性差异,相界面的流动性受到限制,同时就限制了 PLA 晶体的生长空间.另一方面,加入了增塑剂 ATBC 后,PLA 结晶度成倍增长,玻璃化转变温度和结晶温度都降低了 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,冷结晶峰面积也明显减小,这说明 ATBC 的加入降低了 PLA 分子链重排进入晶格的活化能,使得 PLA 结晶变得更加容易,且有效地抑制了

PLA 分子的冷结晶,这与 XRD 谱线结果一致. 另外,在加入 ATBC 增塑和少量的 ZnO 柱撑皂石后,发现 PLA 复合材料的 T_g 、 T_c 继续向低温移动,冷结晶的起始温度在逐渐降低,冷结晶峰面积持续走低,且结晶度进一步提高到 32.9% 左右. 这也更明确的表明,ZnO 柱撑皂石在增塑后的 PLA 基质的相界面的移动更加顺畅,ZnO 柱撑皂石对 PLA 分子链增长的空间阻碍作用得到很好抑制,其异相成核作用^[24]得以彰显,故而曲线中 PLA/ZnO 柱撑皂石复合材料中 PLA 显示出单一完整

的晶体特征. 从图 7 和表 1 中数据还可以得出,依照 PLA、PLA/ZnO 柱撑皂石、PLA-ATBC、PLA/ZnO 柱撑皂石-ATBC 的顺序,熔融的起始温度也往低温方向发生一定偏移,熔融峰没有发生裂峰现象,这也说明所得到的复合材料的晶型单一,纯度高.

2.5.2 TG-DTA 分析

图 8 为 PLA 复合材料的热重分析曲线,谱图中个特征峰值详见于表 2.

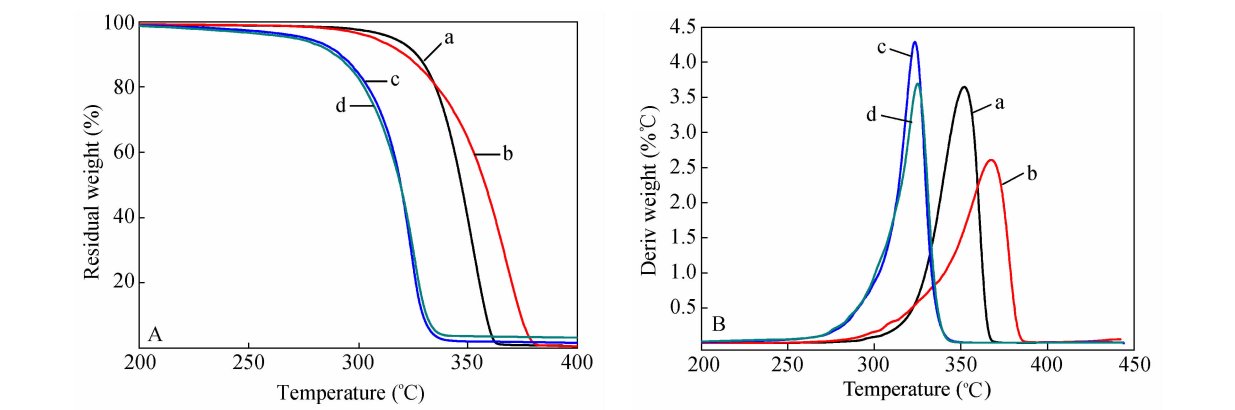


Fig. 8 TG curves (A) and DTG curves (B) of PLA composites
a) PLA; b) PLA/ZnO pillared saponite; c) PLA-ATBC; d) PLA/ZnO pillared saponite-ATBC

Table 2 Thermal decomposition temperature of PLA composites	
Composition	Thermal decomposition temperature (°C)
PLA	352.06
PLA/ZnO pillared saponite	367.44
PLA-ATBC	323.39
PLA/ZnO pillared saponite-ATBC	324.87

由图 8 和表 2 可知,加入 ZnO 柱撑皂石后 PLA 复合材料的热分解温度提高了 15 °C,这说明复合材料的热稳定性得到了很大的提高,主要是因为 ZnO 柱撑皂石无机粒子的存在阻碍了 PLA 高分子链在分解温度段的热运动,增加了热分解的能垒,故而分解温度得到大幅提升,此过程中主要是 ZnO 柱撑皂石对分子链运动的阻碍作用.

另外一方面,加入 ATBC 的 PLA 样品热分解温度降低幅度较大,尽管后面加入了 ZnO 柱撑皂石,仍然低于纯 PLA 材料,这主要是因为 ATBC 作为增塑剂,对分散在 PLA 基质中的 ZnO 柱撑皂石起到了很好的增容作用,这就使得 ZnO 柱撑皂石对分子链的阻碍作用减小,甚至消失,此过程主

要是以 ATBC 增容作用为主,即促进了 PLA 高分子链运动,降低了热分解所需能垒,故而热分解温度较大幅度降低,但总体来讲,改性后的 PLA 复合材料仍然可以满足正常使用要求.

3 结论

(1)通过微波水解法法可制得剥离型的 ZnO 皂石复合材料,ZnO 颗粒尺寸在 20 ~ 50 nm 之间,并以此为助剂制备了 PLA/ZnO 柱撑皂石纳米复合材料.

(2)在保证复合材料拉伸强度的前提下,纳米 ZnO 柱撑皂石提高了复合材料材料的断裂伸长率,同时对 PLA 复合材料有一定的异相成核作用,可以诱导 PLA 产生结晶,降低了 PLA 结晶温度以及玻璃化转变温度,可以使得 PLA 结晶变的更加容易,并改善了复合材料的微观形貌和结构特征,使呈明显韧性.

(3) ZnO 柱撑皂石的引入使得 PLA 复合材料的热分解温度提高了 15 °C 左右,表明其热稳定性提高.

REFERENCES

- 1 Solarski S, Ferreira M, Devaux E. *Polymer*, 2005, 46: 11187 ~ 11192
- 2 Krikorian V, Pochan D J. *Chem Mater*, 2003, 15(22): 4317 ~ 4324
- 3 Baiardo M, Frisoni G, Scandola M, Rimelen M, Lips D, Ruffieux K. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90: 1731 ~ 1738
- 4 Chang J H, An Y U, Cho D H, Giannelis E P. *Polymer*, 2003, 44(13): 3715 ~ 3720
- 5 Jiang L, Zhang J, Wolcott M P. *Polymer*, 2007, 48: 7632 ~ 7644
- 6 Lewitus D, McCarthy S, Ophir A, Kenig S. *J Polym Environ*, 2006, 14: 171 ~ 177
- 7 Drieskens M, Peeters R, Mullens J, Franco D, Lemstar P J, Hristova-Bogaerds D G. *J Polym Sci, Part B, Polym Phys*, 2009, 47: 2247 ~ 2258
- 8 Koh H C, Park J S, Jeong M A, Hwang H Y, Hong Y T, Ha S Y. *Desalination*, 2008, 233: 201 ~ 209
- 9 Fukushima K, Tabuani D, Camino G. *Mater Sci Eng C*, 2009, 29: 1433 ~ 1441
- 10 Martin O, Avérous L. *Polymer*, 2001, 42(14): 6209 ~ 6219
- 11 Ray S S, Maiti P, Okamoto M, Yamada K, Ueda K. *Macromolecules*, 2002, 35(8): 3104 ~ 3110
- 12 Pluta M, Galeski A, Alexandre M, Paul M A, Dubois Ph. *J Appl Poly Sci*, 2002, 86: 1497 ~ 1506
- 13 Wu Liang(吴亮), Wu Defeng(吴德峰), Wu Lanfeng(吴兰峰), Zhang Ming(张明). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2007, 23(5): 124 ~ 127
- 14 Ding Zhaoming(丁兆明), Zhao Xingsen(赵兴森). *Geology and Prospecting(地质与勘探)*, 2000, 36(4): 41 ~ 44
- 15 Icong W J, Kim S K, Park G C. *Thin Solid Film*, 2006, 506-507: 180 ~ 183
- 16 Ray S S, Bousmina M. *Prog Mater Sci*, 2005, 50: 962 ~ 1079
- 17 Lee S R, Park H M, Lim H, Kang T, Li X, Cho W J, Ha C S. *Polymer*, 2002, 43: 4495 ~ 4500
- 18 Chang J H, An Y U, Sur G S. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2003, 41: 94 ~ 103
- 19 Zhou Kai(周凯), Gu Shuying(顾书英), Zou Cunyang(邹存洋). *China Plastics(中国塑料)*, 2009, 23(6): 27 ~ 30
- 20 Mogyorósi K, Németh J, Dékány I, Fendler J H. *Progr Colloid Polym*, 2001, 117: 88 ~ 93
- 21 Li Xujuan(李旭娟), Li Zhongming(李忠明). *China Plastics(中国塑料)*, 2006, 20(10): 6 ~ 12
- 22 Zou Jun(邹俊), He Wei(何伟), Zhang Jing(张竞), Ma Teng(马腾), Wu Jian(吴建). *Plastics Science and Technology(塑料科技)*, 2012, 40(2): 67 ~ 71
- 23 Garlotta D. *J Polym Environ*, 2001, 9: 63 ~ 84
- 24 Wei J C, Sun J R, Chen X S, Jing X B. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(4): 499 ~ 507

REPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY LACTIC ACID/ZINC
OXIDE PILLARED SAPONITE NANOCOMPOSITES

Jin Li^{1,2}, Wei-jun Zhen^{1,2}

(¹ College of Chemistry & Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046)

(² Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and
Xinjiang Uygur Autonomous Region, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract Poly lactic acid(PLA)/zinc oxide(ZnO) pillared saponite nanocomposites were prepared with ZnO pillared saponite synthesized *via* microwave hydrolysis method. The structure of ZnO pillared saponite and PLA/ZnO pillared saponite nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). Moreover, the mechanical properties and thermostability of PLA/ZnO pillared saponite nanocomposites were studied. The microstructure showed that the ZnO pillared saponite appeared as exfoliated or partially intercalated nanometer layers, and the TEM showed that the ZnO pillared saponites were evenly dispersed in the PLA matrix in the form of exfoliated layers. The mechanical properties showed that the elongation at break of PLA nanocomposites was improved when the loading content of ZnO pillared saponite was 0.3 wt%. SEM analysis demonstrated that a visible transformation took place in the section morphology which manifested the toughness of PLA nanocomposites; DSC results displayed that the ZnO pillared saponite decreased the glass transition temperature and cold crystallization temperature, and obviously promoted the crystallinity, which was in accordance with XRD analysis. TG-DTA analysis showed that the thermostability of PLA/ZnO pillared saponite nanocomposites was improved. In a word, a heterogeneous nucleation effect of ZnO pillared saponite on the PLA matrix was testified and all the results showed that the ZnO pillared saponite played an active role in accelerating the crystallization process of PLA matrix.

Keywords PLA, ZnO pillared saponite, Composite, Properties