复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第30卷 第5期 10月 2013年
Vol. 30 No. 5 October 2013

文章编号：1000-3851(2013)05-0101-06

竹纤维增强聚乳酸复合材料热老化性能

李新功，郑 霞，吴义强*，李贤军
（中南林业科技大学 材料科学与工程学院，长沙 410004）

摘 要： 采用氢氧化钠和异氰酸酯处理的界面调控方法对竹纤维(BF)增强聚乳酸(PLA)复合材料界面进行调控，通过注射成型工艺制备BF/PLA复合材料。利用FTIR、XRD、凝胶渗透色谱及SEM等分析手段研究了BF/PLA复合材料热老化性能。研究发现：热老化过程中PLA分子链中的C═O不断水解，分子链的C—O断裂生成聚合度更低的小分子量的PLA，PLA结晶度减小，PLA与BF的接合界面被破坏，拉伸强度和冲击强度随老化时间的增加逐拉

收到初稿日期： 2012-11-20；**收到修改稿日期：** 2013-03-03；**网络出版时间：** 2013-04-11 13:28:16
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130411.1328.002.html
基金项目： 湖南省科技重大专项(2011FJ1006)；湖南省市校产学研合作产业化培育项目(11cy027)；引进国际先进林业科学技术计划项目(2009-4-51)；教育部新世纪优秀人才支持计划项目
通讯作者： 吴义强，教授，博士生导师，主要从事植物基复合材料的研究 E-mail：ls2000813@163.com
湖士氰培项产学校士教省被科产学校士教省破科士沙产项校育合产产业校校士教省坏科士沙市新产校产士校士氰培项学合化育化培校材

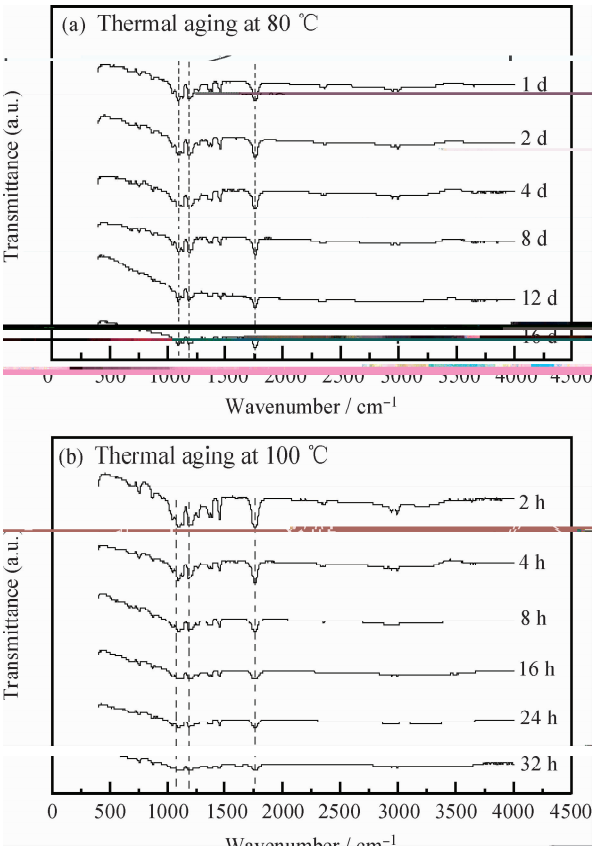

图 1 竹纤维%聚乳酸"BF%PLA#复合材料中 PLA 的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of PLA of bamboo fiber%polylactic acid "BF%PLA# composites

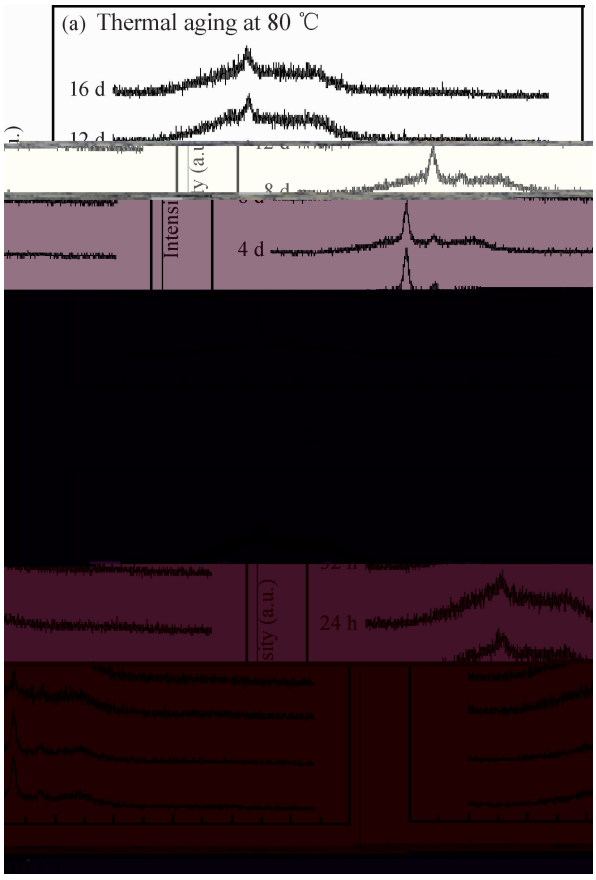

图 2 BF%PLA 复合材料 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of BF%PLA composites

为 100 ℃时的1 &变化的2 度相对. 小&热老化周期结束后&老化温度为100 ℃时 PLA 的特征峰基本3 失&4 老化温度为 80 ℃时 PLA 的特征峰峰高变低&但5 然存在' 表& 温度加速了 PLA 的水解反应和 BF%PLA 复合材料的老化'

2.2 BF"PLA E F G H XRD U m

图 2 为老化温度为 80 ℃和 100 ℃的 BF%PLA 复合材料试件 XRD 图谱' 其中&2θ=16.5°和 2θ=18.7°处衍射峰是 PLA 的特征衍射峰' 特征衍射峰峰高反应了 PLA 结晶度大小*14-15+' 可以" 出& 不# 老化时间的 BF%PLA 复合材料主要晶面的特征峰$ 置6 分接近&* 特征峰$ 置基本%有发生& 显的变化&但是特征衍射峰的强度&特别是 2θ=16.5°处特征衍射峰的强度发生了显著的变化' 随' 老化时间的增加&特征峰高度逐渐降低&热老化周期结束后 BF%PLA 复合材料特征峰基本3 失&7 条8 线变成一个9 : 峰' 这是因为热老化过程中热(水和氧的共# 作用使 BF%PLA 复合材料中 PLA 的; 晶< 和晶< 发生水解&分子链上酯基与水反应& PLA 分子链不断断裂& 分子链有= > ? 逐@被A B & PLA 由一定的结晶C 逐渐D 变为无定E C & 结晶度减小' 比. 图 2"a#和图 2"b#/ 可以发现& 老化温度为 80 ℃时 PLA 的特征衍射峰峰高变化. 老化温度为 100 ℃时的1 &变化的2 度F 相对小' G & 温度加速了 PLA 的水解反应和 BF%PLA 复合材料的老化& 结H 与 FTIR 分析是一I 的'

2.3 BF"PLA E F G H GPC U m

图 3 为老化温度为 80 ℃和 100 ℃的 BF%PLA 复合材料试件中 PLA 的 GPC 8 线' 在相# 验条件下& PLA 的 GPC 8 线中& 峰型越J 表K L 测到的 PLA 分子量分布越J & 反之 PLA 分子量分布越M $出峰时间越N 表& L 测到的 PLA O 均分子量越大& 反之 PLA O 均分子量越小*15+' 由图可P & 随' 老化时间的增加& BF%PLA 复合材料中 PLA 的 GPC 8 线峰型逐渐变M & 出峰时间逐渐延Q ' 表& 热老化过程中热(水和氧的共# 作用使 BF%PLA 复合材料中的 PLA 大分子链逐渐断裂& 产生了大量低分子量的 PLA& O 均分子量减- & PLA 分子

õ ! ! >@%GHI _ 4 ` a À 1" Q p $"" Q œ• 7 Â GHI b
• • ‘ ' “ ” "VGP#õ

@8S5 ! V/(_/09/<-8 6 , ?0' 9<-' S0<_?B "VGP#, \0^/ : ']
GHI 86 >@%GHI ,' 9_':8/ : <]-/0 - ?/09<[<S86S< 1" Q <6; $"" Q

- —F Ê M' œ• 7 º » É i &>@%GHI _ 4 ` a
• 7 É S + &, —¢ - GHI T É - &ª « —¢ -
b GHI T É U & O M —¢ - É ¬ &VGP 8 Ú ý Š
É M &{ ý º » É Q ' Ž . õ ! "<#p õ ! ". #/ Ñ
Þ ¡ &• 7 Ä © Î 1" Q º GHI b VGP 8 Ú ý
Š • { ý º » Ê 7 . • 7 Ä © Î $"" Q º b O V &
G & Ä © } >@%GHI _ 4 ` a d GHI —¢ - Ê 7
b Å ÆŽ . Ç È ' ' VGP WX Y &• 7 Ä © Î 1"
Q º &• 7 $2 Á Â >@%GHI _ 4 ` a d GHI + M
—¢ - ' • 7 Ø b $$C' $3 ¿ «) ##$%# & ¿ « › #%5
DR $• 7 Ä © Î $"" Q º &• 7 ! %? Â >@%GHI _
4 ` a d GHI + M —¢ - ' • 7 Ø b $$C' %# ¿ «
) 3%%#! & ¿ « › 23 5DR ' Ñ P & À >@%GHI _ 4 `
a œ• 7 † g d Ä © Z [á ž 5 l '
98? ! : ; "<=4 E F G H FGH U m !

õ 3 Î • 7 Ä © Î 1" Q p $"" Q b >@%GHI
_ 4 ` a NF O õ ' Ñ P & œ• 7 \ # &>@%GHI
_ 4 ` a · x Ž . O 7 (R] &GHI e >@^ Î Ï

à & ¤ % À —ë b ¡ _ ' ¹ ' œ• 7 º » b • ¼ &
>@%GHI _ 4 ` a · x Ê ™ É } É ` a & { ¡ › Ï
á b c p d e ') › œ• 7 Â # &>@%GHI _ 4 `
a d b GHI e >@ —ë S + &GHI e >@ w \ &
Ç & E —>@f g ' þ Ò * Î >@%GHI _ 4 ` a œ
• 7 † g d & À œ (n p ¦ b 5 l ø , ë h b GHI
¤ ¥ 1 U ¦ § & —¢ £ ¥ ¨ & 1 U › . U ¬ —¢ -
b GHI &GHI C i Q © ¤ ¥ ø ¿ &GHI e >@ b
j ® Í ¤ ¥ ¿ « & ° k ± 4 w x ½ ¾ ² ³ ´ ' #
º & œ• 7 † g d GHI p >@* ¦ (œ5 l 1 U ›
¬ —¢ - b Ñ ” ž ‰ —' Z >@%GHI _ 4 ` a œ
• 7 NF O / Ñ Þ " { & œ• 7 Ä © Î $"" Q b >@%
GHI _ 4 ` a œ• 7 † g p œ• 7 ® H . œ• 7 Ä
© Î 1" Q b >@%GHI _ 4 ` a Ç È & œ• 7 ¯ # ®
µ Â >@%GHI _ 4 ` a —ë ¡ _ p >@f g ¡ _ F
. l { & · & Ä © ¼ Ë › >@%GHI _ 4 ` a b œ•
7 ~ Û & þ Ï ® H e Ø x b 3 c —˜ F Ò Ï l b '
98 ! : ; "<=4 E F G H n o A p U m

· $ Î • 7 Ä © Î 1" Q p $"" Q º >@%GHI
_ 4 ` a Í 2 Q © ' Ñ P & ¹ ' œ• 7 º » b •
¼ &>@%GHI _ 4 ` a · ¸ Q © p µ ¶ Q © ½ ¾ ¿
« & œ• 7 º » É i & ¿ 2 É , ' • 7 Ä © Î 1" Q
>@%GHI _ 4 ` a œ• 7 $2 Á Â µ ¶ Q © p · ¸ Q
© —Ã ' • 7 Ø b #C5$ OG< p $" 5C 7A 99 d % ¿ «
) $3 5 OG< p %53 7A 99 d % & ¿ 2 —Ã Î C# R p
CC52 R $ • 7 Ä © Î $"" Q b >@%GHI _ 4 ` a œ
• 7 ! %? Â µ ¶ Q © p · ¸ Q © —Ã ' • 7 Ø
b #C 5# OG< p $" 5D 7A 99 d % ¿ «) $$ 5 OG< p

g 7 ! : ; "<=4 E F G H n o A p

! &0' # 7 ! H#1" &*)1& .-$#*(-" , / : ; "<=4 1, %+, .)-#.

I S86S	I S86S	J9 _<, - :-0/6S-? %	=/6:8(/
-/9 _/0<-\0/%Q	-89/	"7A, 99 d %#	:-0/6S-?%OG<
	!" ;	$" 5C	#C5$
	!$;	$" 5	## 5C
	!%;	D5$	31 5
1"	!3 ;	1 53	3" 5%
	!1 ;	C5%	! 1 5D 1

□□。BF□□□半□□素、□□□□□□素□木质素因□□自身□□也□□□□。另□，□□□□□□BF□湿□涨缩□□□□PLA自身□□□□□□□□□致PLA□BF□□□□□□□。□□□□□100 ℃ □BF/PLA□□□□□□□□□□□□□□□□□□幅明□□□□□□□□80 ℃□BF/PLA□□□□，表明□□□BF/PLA□□□□□□□□□□□。

3 结 论

(1) □□□/□□□(BF/PLA)□□□□□□□□□□，PLA□□□□□C═O□□□□，□□□□C—O□□□□□□□□□□□□□□□□□PLA，PLA由□□□□□态□□转变□无□形态，□□□□□，自身□□□□□□。

(2) BF□□□半□□素、□□□□□□素□木质素因□□自身□□□□□□；BF□湿□涨缩□□□□PLA自身□□□□□□致PLA□BF□□□□□□□。

(3) BF/PLA□□□□□□□□□□□□□□因PLA、BF自身□□□□□□PLA□BF□□□□□□□而□□。□□□□□80 ℃□BF/PLA□□□□□□□16□□□□□□□□□□□□□□□□75%□77.6%，□□□□□100 ℃□BF/PLA□□□□□□□32 h□□□□□□□□□□□□□□□80.3%□83.4%。

(4) □□□BF/PLA□□□□□□□□□□□，□□□□，□□□□□□。□□□□□□□□该添□□□□□抗□□□剂改善BF/PLA□□□□□抗□□□□□。

参考文献：

[1] 李春光，徐鹏飞，李云霞，□. 玉米秸秆微□□□素/□□□□□膜□□□□□□[J]. □□□□□报，2011，28(4)：94-98.
Li Chunguang，Xu Pengfei，Li Yunxia，et al. Preparation and properties of corn stalks cellulose microcrystal reinforced poly(lactic acid) composite film [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2011，28(4)：94-98.

[2] Wu Tzongming，Wu Chengyang. Biodegradable PLA/chitosan modified montmorillonite nano - composites：Preparation and characterization [J]. Polymer Degradation and Stabilit，2006，91(2)：198-204.

[3] 陈□□.多元□□□混改□□论指□□□□□□□□□□□□改□□□□□□[J]. 塑□包□，2010，20(1)：15-18.
Chen Gengxin. Multiple composite blending modification theoretical guidance for the development of new bio - biodegradable materials modified PLA products [J]. Plastics Packaging，2010，20(1)：15-18.

[4] 蒋 波，黄光琳. □□镁表□辐□□枝□□反□机□□□[J]. □□□□，1997，14(1)：95-97.
Jiang Bo，Huang Guanglin. Reaction mechanism of radiation induced graft polymerization on MgO surface [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry，1997，14(1)：95-97.

[5] 罗传旭，赵名艳，李立华，□. 海藻□钙□□□/□□□□□□□□□□□□□[J]. □□□□□报，2012，29(2)：87-92.
Luo Chuanxu，Zhao Mingyan，Li Lihua，et al. Preparation and characterization of calcium alginate hydrogel/poly L - lactic acid composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2012，29(2)：87-92.

[6] Nishino T，Hirao K，Kotera M，et al. Kenaf reinforced biodegradable composite [J]. Composites Science and Technolog，2003，63(9)：1281-1286.

[7] Ndazi B S，Karlsson S，Tesha J V，Nyahumwa C W. Chemical and physical modifications of rice husks for use ascomposite panels [J]. Composites：Part A，2007，38(3)：925-935.

[8] Ohkita T，Lee S H. Thermal degradation and biodegradability of poly(lactic acid)/corn starch biocomposites[J]. J Appl Polym Sci，2006，100(4)：3009-3017.

[9] 曹 勇，柴田信□. 甘蔗渣□碱□□□其□□□□□□□□□□□□□□[J]. □□□□□报，2006，23(3)：60-67.
Cao Yong，Shibata Shinichi. Effect of alkali treated bagasse fibres on fibre - reinforced biodegradable composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(3)：60-67.

[10] Oliveira N S，Goncalves C M，Coutinho J A P，et al. Carbon dioxide，ethylene and water vapor sorption in poly(lactic acid) [J]. Fluid Phase Equilibria，2006，250：116-124.

[11] Ljungberg N，Andersson T. Film extrusion and film weldability of poly(lactic acid) plasticized with triacetine and tributyl citrate [J]. Journal of Applied Polymer Science，2003，88(14)：3239-3247.

[12] □□□家标准□管□委员□. GB/T 13525—1992 塑□□□□□□□试验□□[S]. 北京：□□标准出版社，1992.
Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 13525—1992 Test methods of the plastic tensile and impact properties [S]. Beijing：China Standard Press，1992.

[13] 潘 峤，姚正军，周 畅，□. SiO_2/ZnO□□微粒□□□□□□□□□□□□□□□[J]. 塑□□□，2012，40(1)：27-30.
Pan Qiao，Yao Zhengjun，Zhou Chang，et al. Effect of SiO_2/ZnO on the mechanical properties and crystallinity of PLA [J]. China Plastics Industry，2012，40(1)：27-30.

[14] Ohkita T，Lee S H. Crystallization behavior of poly(butylene succinate)/corn starch biodegradable composite [J]. J Appl Polym Sci，2005，97：1107-1114.

[15] 郭文静. 木□□/□□□□□质□□□□□□因□□□[D]. 北京：□□□□□□□□□，2008.
Guo Wenjing. The study on compounding factors of wood fiber/poly(lactic acid) bio-composites[D]. Beijing：Chinese Academy of Forestr，2008.

[16] Plackett D. Maleated polylactide as an interfacial compatibilizer in biocomposites[J]. Journal of Polymers and the Environment，2004，12：131-138.