复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
Engineering Village

四[β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯对汉麻秆粉/聚乳酸木塑复合材料力学及热稳定性能的影响

李勇刚 吴华伟 王春红 王妮

Effect of pentaerythritol tetrakis[3-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] on mechanical properties and thermal stability of hemp straw powder/polylactic acid wood-plastic composite

LI Yonggang, WU Huawei, WANG Chunhong, WANG Ni

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221013.001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

超高填充聚丙烯基木塑复合材料高低温性能

High- and low-temperature performance of ultra-highly filled polypropylene-based wood plastic composite

复合材料学报. 2021, 38(12): 4106-4122 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210317.002

抗氧剂/光稳定剂对3D打印光致变色木塑复合材料性能的影响

Effect of antioxidant/light stabilizer on properties of 3D printed photochromic wood-plastic composites

复合材料学报. 2021, 38(3): 761-769 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200617.002

纳米SiO_2改性环氧树脂复合材料的热稳定性及使用寿命

Thermal stability and service life of nano-SiO_2 modified epoxy composites

复合材料学报. 2017, 34(11): 2421-2427 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170222.006

石墨镀Sn调控对石墨/Cu复合材料组织及力学性能的影响

Effect of Sn modification on microstructure and mechanical properties of graphite/Cu composites

复合材料学报. 2021, 38(5): 1497-1506 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200902.003

改性石墨烯/聚氯乙烯复合材料的制备及性能

Preparation and properties of modified graphene/polyvinyl chloride composites

复合材料学报. 2018, 35(7): 1700-1708 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171114.005

改性纳米或微米SiO_2的分散方法对木粉-SiO_2/聚丙烯复合材料力学性能的影响

Effect of dispersion method of modified nano or micro SiO_2 on mechanical properties of wood flour-SiO_2/polypropylene composites

复合材料学报. 2019, 36(11): 2603-2613 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190227.001

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 40 卷 第 7 期 7 月 2023 年
Vol. 40 No. 7 Jul 2023

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20221013.001

四 [β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸] 季戊四醇酯对汉麻秆粉/聚乳酸木塑复合材料力学及热稳定性能的影响

分享本文

李勇刚[1], 吴华伟[*2], 王春红[*1], 王妮[1]

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院，天津 300387；2. 浙江农林大学暨阳学院 工程技术学院，绍兴 312000)

摘 要：为解决汉麻秆粉/聚乳酸木塑复合材料 (Hemp straw powder reinforced polylactic acid composite，HPRPC) 力学性能以及热稳定性较差的问题，采用四 [β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸] 季戊四醇酯 (Pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]，PTP) 对 HPRPC 进行改性处理，并制备不同 PTP 添加量下的 HPRPC，通过 FTIR、力学性能测试、SEM、TG、吸水与缺陷分析探究 PTP 对 HPRPC 的改性机制。结果表明，PTP 改性处理增强了 HPRPC 中汉麻秆粉 (HP) 与聚乳酸 (PLA) 的界面相容性；PTP 的添加量为 0.6wt% 时，复合材料的力学性能、热稳定性和缺陷情况最优：与未处理的复合材料相比，改性 HPRPC 的拉伸强度和弯曲强度分别提高了 38.08% 和 45.24%，力学性能显著提高；初始分解温度和最大失重速率温度分别提高了 12.9℃ 和 16.8℃，热稳定性得到改善；吸水率与吸水厚度膨胀率均达到最优，吸水率保持为未改性复合材料的 50% 左右，吸水厚度膨胀速率显著减缓，96 h 时吸水厚度膨胀率仅为 2.11%，缺陷情况得到明显改善。

关键词：汉麻秆粉；木塑复合材料；界面改性；力学性能；热稳定性

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)07-4139-10

Effect of pentaerythritol tetrakis[3-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] on mechanical properties and thermal stability of hemp straw powder/polylactic acid wood-plastic composite

LI Yonggang[1], WU Huawei[*2], WANG Chunhong[*1], WANG Ni[1]

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. College of Engineering and Technology, Jiyang College of Zhejiang A & F University, Shaoxing 312000, China)

Abstract: In order to solve the problem of poor mechanical properties and thermal stability of hemp straw powder reinforced polylactic acid composite (HPRPC), Pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] (PTP) was used to modify HPRPC. The modification mechanism of HPRPC by PTP was investigated by FTIR, mechanical properties analysis, SEM, TG and defect analysis. The results show that PTP enhances the interface compatibility of hemp straw powder (HP) and polylactic acid (PLA), and improves the interfacial properties. When the mass fraction of PTP is 0.6wt%, HPRPC has the best mechanical properties, thermal stability and defects condition. Compared with the untreated composite, the tensile strength and flexural strength of the treated HPRPC

收稿日期：2022-07-29; **修回日期**：2022-09-04；**录用日期**：2022-09-25；**网络首发时间**：2022-10-14 09:28:58
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221013.001
基金项目：国家自然科学基金 (11802205)
National Natural Science Foundation of China (11802205)
通信作者：吴华伟, 硕士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为植物纤维增强复合材料 E-mail: leo.wu@slfibre.com;
王春红, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为植物纤维绿色复合材料研究与工程应用 E-mail: wangchunhong@tiangong.edu.cn
引用格式：李勇刚, 吴华伟, 王春红, 等. 四 [β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸] 季戊四醇酯对汉麻秆粉/聚乳酸木塑复合材料力学及热稳定性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(7): 4139-4148.
LI Yonggang, WU Huawei, WANG Chunhong, et al. Effect of pentaerythritol tetrakis[3-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] on mechanical properties and thermal stability of hemp straw powder/polylactic acid wood-plastic composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(7): 4139-4148(in Chinese).

are increased by 38.08% and 45.24%, respectively. The mechanical property is significantly improved. And the initial decomposition temperature and maximum weight loss rate temperature are increased by 12.9℃ and 16.8℃, respectively. The thermal stability is improved. And the water absorption rate and the thickness swelling rate of HPRPC are optimized. The water absorption rate of treated HPRPC keeps about 50% of that of the untreated HPRPC. The increase of the thickness swelling rate slows down significantly, and the thickness swelling rate is only 2.11% at 96 h, the defects condition is obviously improved.

Keywords: hemp straw powder; wood plastic composites; interfacial modification; mechanical properties; thermal stability

近年来，随着人们认识到石油基聚合物不可降解所带来环境问题的严重性，绿色环保的高分子聚合物作为基体制备木塑复合材料正逐渐成为新材料领域的研究热点[1]。作为一种由可再生资源生产的完全可降解树脂，聚乳酸 (PLA) 可在土壤中降解而不释放有毒成分，具有良好的力学性能和易加工性，在木塑复合材料领域有着巨大的应用潜力[2]。

木塑复合材料 (WPC) 通常以热塑性高分子聚合物为基体，加入植物纤维废弃物作为增强体，如稻壳[3]、小麦壳[4]、玉米秸秆[5] 和汉麻秸秆[6] 等，通过模压、挤出或注塑等工艺制备。其中，汉麻秸秆是常见的生物质废弃物，成本低、来源广泛、化学成分与木粉相似，包括纤维素、木质素、半纤维素等，且纤维素含量较高，而纤维素具有优异的力学性能，纤维素含量增加可提高汉麻秸秆的结晶度，从而使其具有优异的强度[7]；但是目前主要处理方式为焚烧和填埋，效率较低，且焚烧过程中会产生有毒气体，对环境造成污染[8]。以汉麻秆为增强体制备木塑复合材料，可避免生物质废弃物焚烧处理过程造成的环境污染问题，同时充分发挥其绿色环保及强度等方面优势，改善木塑复合材料力学性能，实现可再生资源的合理利用。

然而，天然纤维增强体与树脂基体始终存在界面相容性较差问题，导致复合材料力学性能较差[9]；同时，木塑复合材料制造过程中，应力与高温相结合，树脂基体易发生热分解，且天然纤维的存在会加剧这一过程[10]，最终影响复合材料热稳定性。目前研究人员多通过改性的方法提升木塑复合材料性能，张薇等[11] 使用硅烷偶联剂分别改性稻壳粉、竹粉、杨木粉增强 PLA 木塑复合材料，以硅烷偶联剂作为桥梁通过化学反应将增强体与基体联合，结果表明复合材料质地均匀，孔洞缺陷减少，力学性能有较大提高；张小青等[12] 以木粉、PLA 为原料，加入聚乙二醇 (PEG) 进行界面改性，利用 PEG 具有较多端羟基特点，一方面与 PLA 发生酯化反应，另一方面与木粉中的羟基形成氢键，从而改善界面相容性，提高复合材料力学性能，同时通过差式扫描量热分析 (DSC) 分析复合材料热性能，为进一步深入探究热性能改性机制创造条件；Zhang 等[13] 使用纳米碳化硅改性小麦秆增强高密度聚乙烯木塑复合材料，将纳米碳化硅成功接枝到小麦秆纤维表面，建立纳米碳化物结构网络，降低纤维的亲水性，从而有效改善复合材料力学性能，但复合材料热稳定性有所下降。

四 [β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸] 季戊四醇酯 (Pentaerythritol tetrakis[3-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]， PTP) 俗称抗氧剂 1010，凭借添加工艺简单、易操作、生产成本低等优势长期以来用作改性剂提升高分子聚合物的热稳定性[14]，而目前研究人员发现 PTP 不仅可以提升高分子聚合物的热稳定性，还具有提高其力学性能的潜力。谭玉林等[15] 通过挤出成型及熔融沉积成型 (FDM) 工艺制备 PTP 改性 PLA 丝材，发现 PTP 不仅可以提高 PLA 的热稳定性，还可有效改善材料力学性能，当 PTP 添加量为 5wt% 时，PLA 的拉伸强度提高了 26.04%。然而，目前针对天然纤维木塑复合材料界面改性的研究多围绕力学性能进行讨论，通过改性实现力学性能与热稳定性的提升及二者间的平衡还需进一步探究。

为进一步提升木塑复合材料力学性能、热稳定性等，本研究以汉麻秆粉、PLA 为原料，添加 PTP 作改性剂，利用双螺杆挤出造粒及模压成型技术，制备汉麻秆粉/PLA 木塑复合材料，研究 PTP 对复合材料力学性能、热稳定性和缺陷情况的影响，明确 PTP 的作用机制及最佳用量。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

汉麻秆粉 (HP)，粒径 380 μm，纤维素、半纤维素和木质素含量分别为 38.58wt%、22.53wt% 和

32.24wt%，由黑龙江省孙吴县提供；聚乳酸 (Poly(lacticacid)，PLA)，分子量8×10^4，密度1.209g/cm^3，购自东莞展阳高分子材料有限公司；PTP 购自东莞定海塑料化工有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 原料预处理

将 HP 在 105℃ 条件下干燥 12 h(电热恒温鼓风干燥箱，DHG-9240 A 型，巩义市予华仪器有限公司) 至重量恒定，含水率接近于 0，放置在干燥器中。将 PLA 在 80℃ 的条件下干燥 2 h 至重量恒定，含水率接近于 0，并将其置于密封容器中。

1.2.2 PTP 改性处理

将相同质量的 HP 与 PLA 混合 (HP 占混合物总质量 50wt%)，添加 PTP(占 HP 与 PLA 混合物 0wt%、0.3wt%、0.6wt%、0.9wt%)，并充分搅拌。然后将混合物置于 80℃ 的条件下干燥 1 h 至重量恒定，含水率接近于 0。

1.2.3 挤出造粒

将纯 PLA，HP、PLA 和 PTP 的混合物进行双螺杆挤出造粒 (双螺杆挤出机，TE36 型，南京希杰橡塑机械设备公司)，螺杆机转速为 100 r/min，根据预实验所得 PLA 熔融温度 (150~170℃)，设定双螺杆 I、II、III、IV 区域温度分别为 135℃、170℃、180℃、170℃。

1.2.4 热压成型

根据预实验所得最佳工艺参数，采用热压方法 (塑料制品液压机，Y/TD71-45 A 型，天津液压机厂) 制备纯 PLA 与 PTP 改性 HP/PLA 木塑复合材料 (Hemp straw powder reinforced polylactic acid composite，HPRPC)。挤出颗粒样品质量为 108 g，放置在模架中 (180 mm×180 mm×3 mm)，热压温度 160℃，压力 7.5 MPa，热压时间 5 min。之后移除 HPRPC 并在室温下冷却。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)

采用傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS50 型) 对改性前后 HPRPC 试样及纯 PTP 进行测试，扫描范围在 4 000~400 cm^{-1} 波数之间。

1.3.2 力学性能测试

HPRPC 的拉伸性能根据 ASTM D638—14[16] 标准在万能强力机 (Instron 3369 型，美国英斯特朗公司) 上测试，样品尺寸为 160 mm×12.5 mm×3 mm，测试速度为 5 mm/min，隔距为 90 mm，测试 5 个试样取平均值。

HPRPC 的弯曲性能根据 ASTM D790—17[17] 标准在万能强力机上进行三点弯曲测试，样品尺寸为 60 mm×12.5 mm×3 mm，加载速度为 2 mm/min，跨距为 48 mm，测试 5 个试样取平均值。

1.3.3 扫描电子显微镜 (SEM)

HPRPC 断面形貌使用扫描电子显微镜 (Phenom pure 型，荷兰富纳科学仪器有限公司) 观察，扫描前对样品进行喷金处理。

1.3.4 热稳定性测试

HPRPC 的热稳定性采用 TG(SDTQ600 型，美国 TA 公司) 测试，取 15 mg HPRPC 样品置于样品架中，样品在室温至 800℃ 之间以 50 mL/min 的 N_2 流量和 10℃/min 的温度速率加热。

1.3.5 吸水性能测试

HPRPC 的吸水性能根据 ASTM D570—18[18] 测试。样品尺寸为 25 mm×25 mm×3 mm，试样数量为 5 个。样品在 80℃ 条件下干燥 12 h，并立即称重与测试厚度。之后将样品置于 20℃，pH=7±1 的蒸馏水中浸泡，每隔 24 h 取出样品，擦干并称重与测试厚度。

2 结果与讨论

2.1 PTP 改性机制

图 1 为 PTP、PTP 改性处理前后 HP/PLA 木塑复合材料 (HPRPC) 的 FTIR 图谱。三者均在 1 743 cm^{-1} 附近出现明显伸缩振动峰，这是 C=O 官能团的伸缩振动峰。HPRPC 中 HP 的主要化学成分半纤维素及 PLA 具有 C=O 官能团，因此在 1 743 cm^{-1} 附近出现伸缩振动峰[19-20]。同时 C=O 官能团的伸缩振动峰为典型的酯基特征吸收峰，PTP 中存在酯基，而酯基易水解为小分子物质，因此，在材料中过量的 PTP 会加速酯基水解并发生小分子物质迁移，对材料的力学、热稳定性等性能产生不利影响[21]。

3 338 cm^{-1} 附近为—OH 的特征峰，经过 PTP 改性处理后，HPRPC 的—OH 伸缩振动峰消失，表明 PTP 对—OH 具有显著作用效果。HPRPC 制备过程中，在高温与 O_2 环境下，易诱发 PLA 产生高活性自由基，如羟自由基 (OH•)，引发 PLA 发生分子内酯交换反应从而热分解。如图 2(a)、图 2(b) 所示，PLA 通过初步的分子内酯交换过程分解生成乳酸的环状低聚物 (k_1)，通过更彻底的分子内酯交换过程生成丙交酯 (k_3)；而以上反应

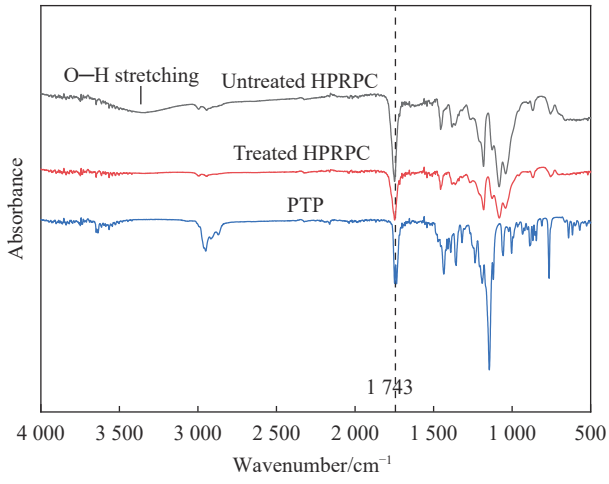
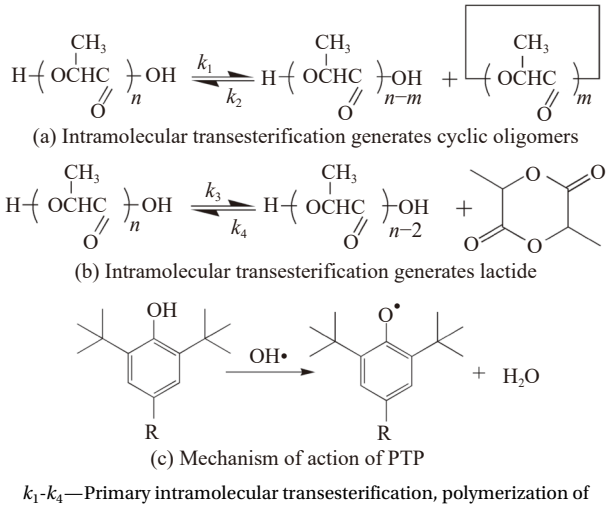


图 1　四 [β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸] 季戊四醇酯 (PTP) 及 PTP 改性处理前后汉麻秆粉/聚乳酸木塑复合材料 (HPRPC) 的 FTIR 图谱

Fig. 1　FTIR spectra of pentaerythritol tetrakis[3-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] (PTP) and hemp straw powder reinforced polylactic acid composite (HPRPC) before and after modified by PTP

均可逆，生成的乳酸的环状低聚物与丙交酯会分别通过乳酸低聚物聚合过程 (k_2) 与丙交酯聚合过程 (k_4) 重新插入线性长链中，导致 PLA 长链缩短，相对分子质量降低，相对分子质量分布变宽[22]。

PTP 的苯环上—OH 的一侧或两侧具有取代基，会对—OH 产生空间位阻，使 H 原子具有较强的活性，易从分子上脱落下来[23]。如图 2(c) 所示，PLA 中 OH•与脱落的 H 原子结合而失活，从而终止链反应，抑制 PLA 的热分解；同时，HP 表面具有大量亲水性—OH，这使 HP 与疏水性 PLA 界面结合较差，—OH 与 PTP 脱落的 H 原子结合，可有效降低 HPRPC 中 HP 与 PLA 的极性差异，改善 HPRPC 的界面性能。



k_1-k_4—Primary intramolecular transesterification, polymerization of lactic acid oligomers, polymerization of lactides, thorough intramolecular transesterification

图 2　聚乳酸 (PLA) 热分解机制

Fig. 2　Thermal decomposition mechanism of polylactic acid (PLA)

2.2　PTP 对 HPRPC 拉伸性能与弯曲性能的影响

图 3 显示了纯 PLA 与不同 PTP 添加量 HPRPC 的拉伸性能及弯曲性能。可知，HPRPC 的拉伸强度与弯曲强度均低于纯 PLA，且均随 PTP 含量的增加呈现先增大后减小的变化趋势，当 PTP 含量为 0.6wt% 时，复合材料的拉伸强度达到最大，为 34.63 MPa，较未改性处理的 HPRPC 提高了 38.08%；同时弯曲强度达到最大，为 67.12 MPa，较未改性处理的 HPRPC 提高了 45.24%。HPRPC 的杨氏模量与弯曲模量均高于纯 PLA，且均随 PTP 含量的增加呈现先增大后减小的变化趋势，其中未改性 HPRPC 杨氏模量略低于 PLA 杨氏模量，当 PTP 含量为 0.3wt% 时，HPRPC 的杨氏模量与弯曲模量均达到最大，分别为 4.05 GPa 与 5.57 GPa，较未改性处理的 HPRPC 分别提高了 100.76% 与 22.00%。

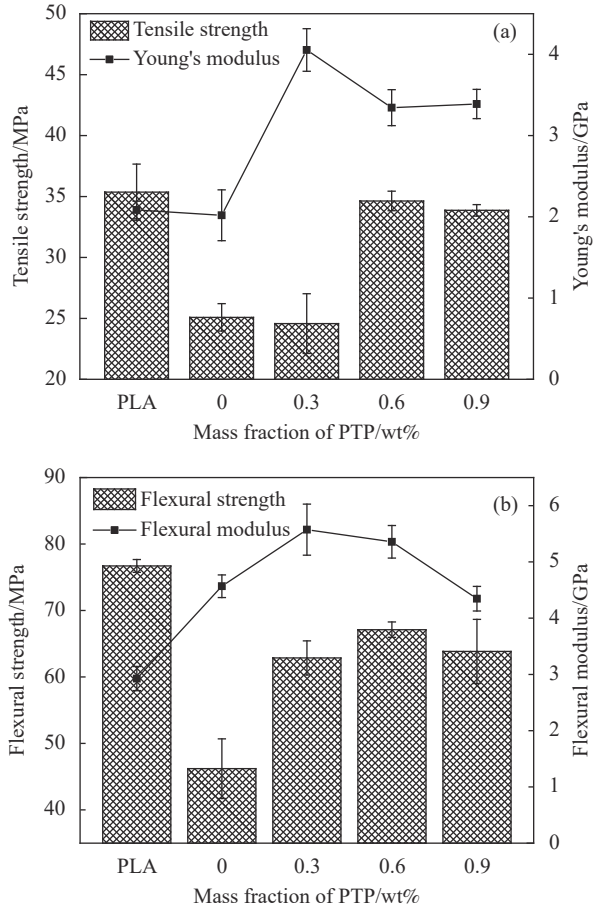


图 3　PLA 与不同 PTP 添加量 HPRPC 的拉伸性能 (a) 和弯曲性能 (b)

Fig. 3　Tensile properties (a) and flexural properties (b) of PLA and HPRPC with different mass fraction of PTP

本文 HPRPC 中 HP 含量为 50wt%，HP 表面含有大量亲水性羟基，与疏水性 PLA 存在界面极性差异，HP 的加入会影响 PLA 材料内部连续性，在未改善界面结合情况时，应力不能有效从基体传递到纤维增强体[24]，随着 HP 含量增加，HPRPC 拉伸强度与弯曲强度均呈现下降趋势。而 HP 与 PLA 的界面结合效果是影响复合材料强度的关键因素。当受到载荷作用时，良好的界面结合有利于复合材料中增强体与基体之间的应力传递，能够充分发挥增强体的承载作用[25]。添加 PTP 后，PTP 可以捕获自由基，从而防止 PLA 破坏链式反应，使 PLA 可以更有效地包覆 HP；同时，PTP 具有捕获羟基自由基能力，能够有效减少 HP 表面—OH，提高 HP 与 PLA 的界面相容性。在力学性能测试时，试样承受拉伸或弯曲载荷，应力在基体与增强体之间可以更好地转移，复合材料对变形的约束作用增强，拉伸和弯曲强度得以提高。因此当 PTP 添加量为 0.3wt% 时，复合材料拉伸强度较未改性未出现明显下降，弯曲强度较未改性出现大幅提升。但当 PTP 含量超过 0.6wt% 时，复合材料的强度出现下降，这是由于 PTP 存在酯基，在复合材料加工过程中酯基自身易水解生成小分子物质，而过量的 PTP 会加速这一过程的发生，在复合材料中，小分子物质留在增强体与基体的界面上，影响界面结合[26]，但此时 PTP 尚未出现极度过量情况，因此最终复合材料强度相较于 PTP 添加量为 0.6wt% 时出现小幅降低。

当受到拉伸载荷时，HP 抵抗复合材料形变能力较弱，HPRPC 杨氏模量与 PLA 分子链状态相关[27]。由于制备工艺相同，未改性 HPRPC 中 PLA 与纯 PLA 在制备过程中发生同样链式破坏，而 HPRPC 中存在 HP，对 PLA 自身连续性造成进一步破坏，因此未改性 HPRPC 杨氏模量略低于 PLA 杨氏模量。添加 PTP 后，PTP 可以捕获自由基，从而防止 PLA 破坏链式反应，因此在 PTP 添加量为 0.3wt% 时 HPRPC 杨氏模量达到最高；而当 PTP 含量增加至 0.6wt% 时，虽有大量 PTP 与 HP 表面—OH 反应，增强复合材料界面结合，但仍有部分 PTP 中酯基出现水解，生成小分子物质存在于 PLA 基体中，破坏 PLA 分子链，导致 HPRPC 杨氏模量出现下降；进一步增加 PTP 添加量至 0.9wt%，此时已无充足—OH 与 PTP 反应，PTP 水解生成小分子物质多停留于 HP 与 PLA 界面结合处，导致 HPRPC 拉伸强度出现小幅下降，而对 PLA 分子链影响较小，因此 HPRPC 杨氏模量未出现明显变化。

当受到弯曲载荷时，HPRPC 的弯曲模量受 HP 刚度、PLA 分子链与界面结合效果共同影响[27]。HPRPC 与纯 PLA 制备工艺相同，因此 HPRPC 中 PLA 基体同样受到分子链破坏，而在施加弯曲载荷时，HPRPC 表层部分受压缩作用，底层部分受拉伸作用，使其中 HP 自身及 HP 与 PLA 界面同样发挥抵抗形变的作用，因此未改性 HPRPC 弯曲模量高于纯 PLA。加入 PTP 后，一方面可以捕获 PLA 中自由基，减少 PLA 分子链破坏，同时可捕获 HP 表面—OH，增强 HP 与 PLA 界面结合效果，因此在 PTP 添加量为 0.3wt% 时，HPRPC 弯曲模量达到最高；当 PTP 添加量达到 0.6wt% 时，此时 PLA 中虽已存在 PTP 酯基水解生成的小分子物质，PLA 分子链受到破坏，但通过弯曲强度可以看出，此时 PTP 对 HPRPC 界面增强效果最优，因此 HPRPC 弯曲模量仅出现小幅下降，相较于 PTP 添加量为 0.3wt% 时仅下降 3.88%；进一步增加 PTP 添加量至 0.9wt%，此时 PTP 酯基水解生成小分子物质不仅对 PLA 分子链造成破坏，同时对界面结合效果造成破坏，因此复合材料弯曲模量出现进一步下降。

综上，PTP 添加量为 0.6wt% 时 HPRPC 拉伸强度与弯曲强度均最优，PTP 添加量为 0.3wt% 时 HPRPC 杨氏模量与弯曲模量最优。在木塑复合材料应用中，复合材料需发挥承载作用，强度为重要指标，因此，本文选择 PTP 添加量 0.6wt% 为复合材料力学性能最优添加量。

2.3 HPRPC 的微观形貌

图 4 显示了不同 PTP 添加量的 HPRPC 的 SEM 图像。如图 4(a) 所示，未添加 PTP 时，HPRPC 断面的横截面存在大量空隙，且存在纤维抽拔情况，此时复合材料中 PLA 与 HP 界面存在极性差异，复合材料承载主体为 PLA 基体[28]，导致 HPRPC 的拉伸强度较低，且 PLA 分子链受到 HP 一定程度破坏，导致 HPRPC 杨氏模量相较纯 PLA 出现少量降低。当 PTP 添加量为 0.3wt% 时，复合材料断面仍存在大量纤维抽拔情况，界面结合情况较差，而 PLA 基体中孔洞减少，且 PLA 断面较平整。可知，此时 PTP 主要与 PLA 反应，减少 PLA 分子链破坏，提高 HPRPC 杨氏模量，而

PTP 尚未完全发挥改善界面作用，因此复合材料拉伸强度较低。当 PTP 添加量为 0.6wt% 时(图 4(c))，断面的空隙减少，纤维断裂情况增加，纤维拔出较少，而 PLA 基体断面粗糙不平整。可知，PTP 通过减少 HP 表面羟基，使其亲水性减弱，与 PLA 的极性差异减小，改善 HP 和 PLA 之间的界面结合情况，此时增强体与基体界面结合效果最好，复合材料拉伸强度最优；而 PLA 中部分 PTP 自身酯基出现水解，生成小分子物质破坏 PLA 分子链，导致 HPRPC 杨氏模量出现下降。当 PTP 的添加量超过 0.6wt% 时，已无充足 HP 与 PLA 可与其反应，过量的 PTP 进一步加速其含有的酯基发生水解，由图 4(d) 可以看出在复合材料界面产生更多的空隙，从而导致纤维断裂情况减少，增强体无法充分发挥承载作用。因此，过量的 PTP 对 HPRPC 和 PLA 的界面结合有不利影响，导致 HPRPC 的拉伸强度下降。

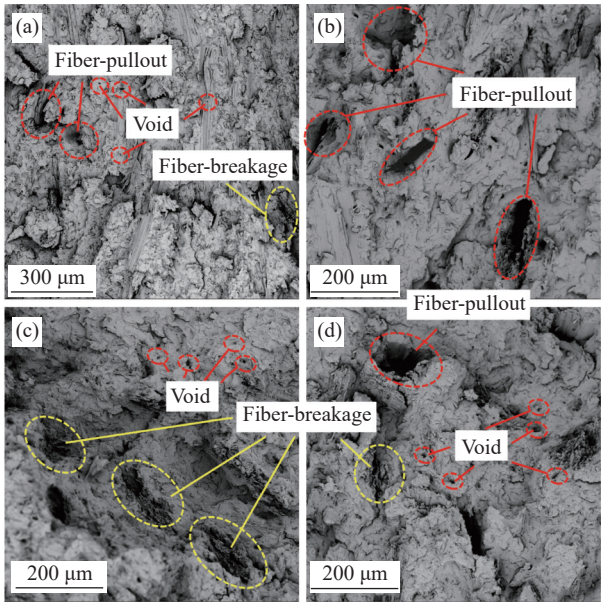


图 4　不同 PTP 添加量 HPRPC 的 SEM 图像：(a) 0wt%；(b) 0.3wt%；(c) 0.6wt%；(d) 0.9wt%

Fig. 4　SEM images of HPRPC with different mass fraction of PTP: (a) 0wt%; (b) 0.3wt%; (c) 0.6wt%; (d) 0.9wt%

2.4　PTP 对 HPRPC 热稳定性的影响

图 5 反映了 HP 与 PLA 的热稳定性及不同质量分数 PTP 处理对 HPRPC 热稳定性的影响，具体数据如表 1 所示。未经 PTP 改性处理的复合材料起始分解温度为 293.3℃，优于 HP 的起始分解温度 285.3℃，弱于 PLA 的 340.6℃。这是由于在 HPRPC 中，基体 PLA 包覆增强体 HP，起到保护作用，能够减缓 HP 热降解，但是在生产过程中 HP 吸水及受热会膨胀，导致 PLA 基体产生裂缝，增大 PLA 与外部接触面积，从而降低 PLA 的热稳定性，致使复合材料产品受热时基体热降解加速[10]。

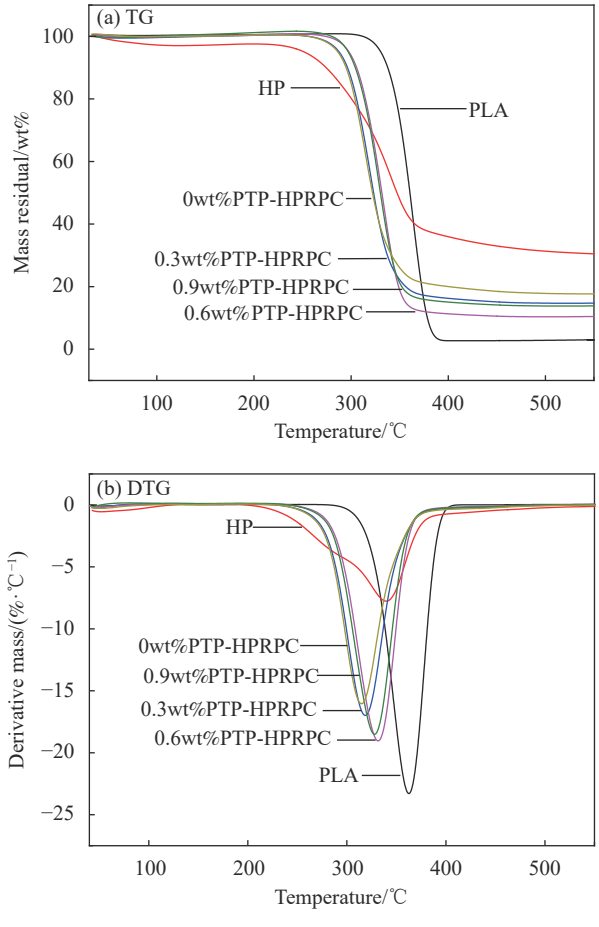


图 5　PLA、汉麻秆粉 (HP)、不同 PTP 添加量 HPRPC 的热稳定性

Fig. 5　Thermostability of PLA , hemp straw powder (HP), HPRPC with different mass fraction of PTP

在添加 0.3wt% 的 PTP 后，与未处理复合材料相比。初始分解温度提高到 295.2℃，最大失重速率温度提高至 318.7℃；随着 PTP 用量的进一步增加，复合材料热稳定性进一步提高，当添加量为 0.6wt% 时，初始分解温度达到 306.2℃，最大失重速率温度为 331.5℃，与未经 PTP 处理的复合材料相比，分别提高了 12.9℃ 和 16.8℃，此时热稳定性达到最优；然而，随着 PTP 含量达到 0.9wt%，复合材料的热稳定性降低，初始分解温度为 303.8℃，最大失重速率温度为 327.9℃，与 0.6wt% PTP 处理的 HPRPC 相比略有降低，但仍优于未处理。这是由于 PTP 中有酯基，如前文所述，它在水中水解成小分子，并从材料中迁移，过量的 PTP 会加剧这一过程的发生，导致含有更多 PTP

表 1 PLA、HP、不同 PTP 添加量 HPRPC 的热重分析数据

Table 1 Thermogravinmetric analysis data of PLA, HP, HPRPC with different mass fractions of PTP

Sample	$T_{0wt\%}$/℃	$T_{0.25wt\%}$/℃	$T_{0.5wt\%}$/℃	T_p/℃	R_{550}/%
PLA	340.6	349.2	360.6	362.7	2.7
HP	285.3	311.2	347.2	339.8	30.5
0wt%PTP-HPRPC	293.3	307.2	321.9	314.7	17.7
0.3wt%PTP-HPRPC	295.2	309.0	323.1	318.7	14.7
0.6wt%PTP-HPRPC	306.2	318.1	331.6	331.5	10.5
0.9wt%PTP-HPRPC	303.8	316.8	330.0	327.9	13.9

Notes: $T_{swt\%}$—Temperature corresponding to weight loss *s*wt% of material; T_p—Temperature corresponding to maximum thermal degradation rate; R_{550}—Residue at 550℃.

的材料的热稳定性降低，通过 TG 曲线可以看出，PTP 添加量为 0.6wt% 时，残余质量为 10.5%，为复合材料中最低值，仅仅高于纯 PLA，说明此用量下 PTP 与 HPRPC 反应最充分，残余杂质最少，热稳定性提升效果最好。

2.5 PTP 对 HPRPC 缺陷的影响

复合材料在加工过程中，由于受高温与应力共同作用，易产生气泡等缺陷，在应用中将导致材料进一步吸湿老化，产生微裂纹及引发失效，因此，材料的吸水性能可有效反映缺陷情况；同时，材料吸水后产生的微缺陷随时间增长，在数量及尺寸上均会增加，可见，吸水性能够进一步影响材料的缺陷情况[29]。

图 6 显示了 HPRPC 在不同 PTP 添加量下的吸水性能。图 6(a) 结果表明，HPRPC 吸水速率随着时间的增加呈下降趋势，随着 PTP 添加量的增加，HPRPC 吸水率均先增大后减小，当 HPRPC 中 PTP 添加量为 0.6wt% 时吸水性能达到最优，此时 24 h 吸水率 (0.72%) 为未改性 HPRPC(1.54%) 的 50% 左右，且一直保持至 96 h。图 6(b) 为不同 PTP 添加量下复合材料吸水厚度膨胀率。可知，未添加 PTP 的 HPRPC 吸水厚度膨胀速率随时间延长呈现逐渐上升趋势，添加 PTP 的 HPRPC 吸水厚度膨胀速率随时间延长呈下降趋势，且添加 0.6wt%PTP 对复合材料吸水厚度膨胀抑制效果最佳，在 96 h 时，添加 0.6wt%PTP 的 HPRPC 吸水厚度膨胀率相比于未改性 HPRPC 下降了 1.59%，仅为 2.11%。

这种现象归因于植物纤维中的半纤维素分子链和纤维素分子链的无定形区域存在大量游离羟基，可通过氢键吸附空气中的水，且填料含量越高，自由羟基越多，自由水吸附量越大[30]，在 HP 和 PLA 的混合加工过程中，PLA 会发生一定程度的热分解，产生挥发性气体，在复合材料中形成孔隙[31]，导致 HP 暴露在空气中的可能性增加。如图 7 所示，HP 在 PLA 基体中吸水膨胀，导致复合材料产生微裂纹，之后水分通过毛细管作用在 PLA 基体内扩散，进而引起水溶性物质析出，最终 HP 与 PLA 基体产生界面脱粘，形成材料内部缺陷，进而对复合材料性能产生影响。

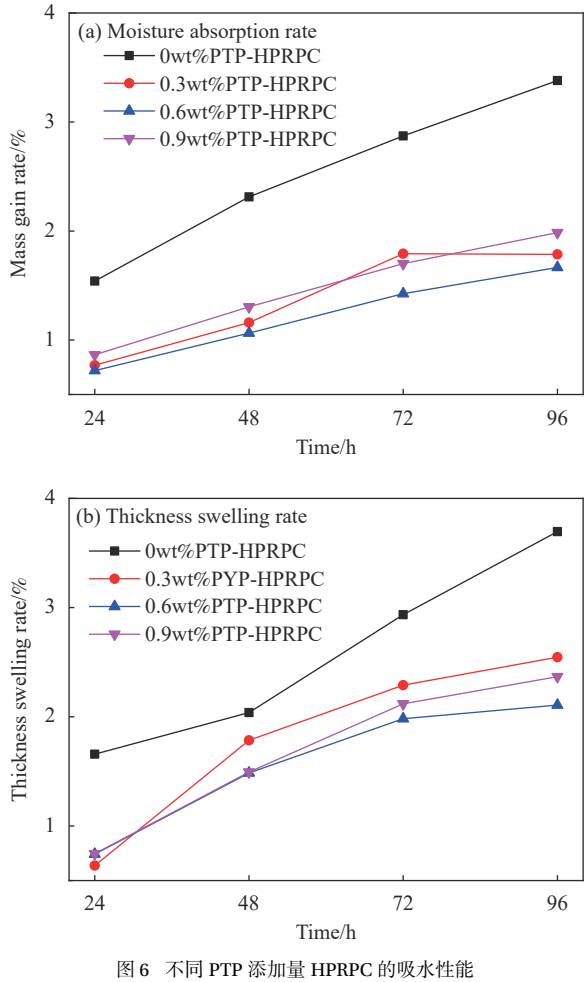


图 6 不同 PTP 添加量 HPRPC 的吸水性能

Fig. 6 Moisture absorption properties of HPRPC with different mass fraction of PTP

添加 PTP 后，PLA 发生热分解的可能性将降

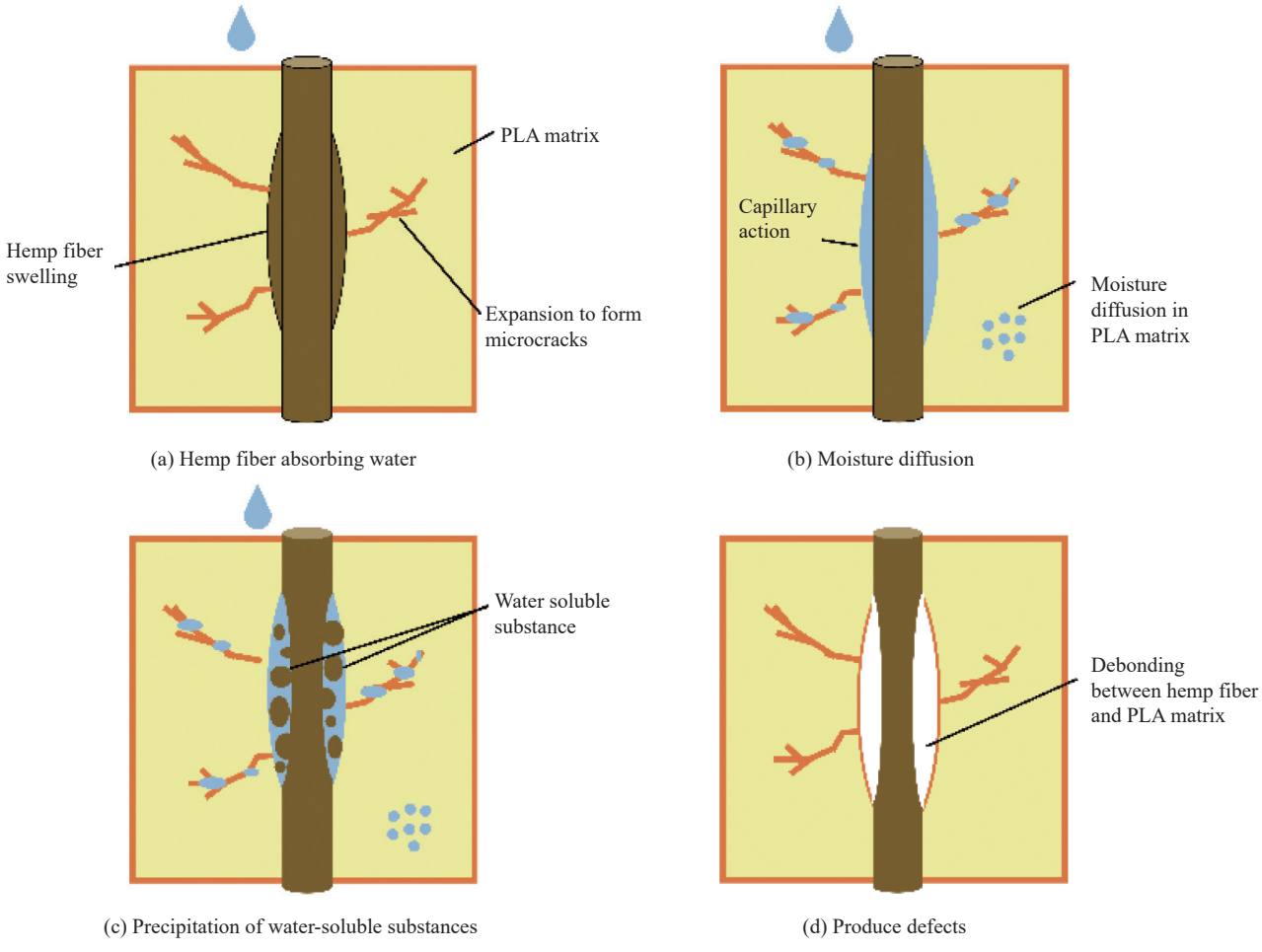


图 7　HPRPC 吸水机制

Fig. 7　Mechanism of water absorption of HPRPC

低，HP 将更有效地被 PLA 包覆，从而减少 HP 与空气中水分之间的有效接触面积，同时 HP 表面羟基会与 PTP 分子中脱落的 H 原子反应，HP 的吸水能力下降，这将大大降低 HPRPC 的吸水率及吸水厚度膨胀率，减少 HPRPC 中的缺陷。但当 PTP 含量大于 0.6wt% 时，HPRPC 吸水性能出现下降趋势，如前文所述，过量 PTP 会加剧酯基水解的发生，从而产生更多小分子物质，进一步在 HPRPC 中形成新的缺陷，使 HP 更有可能暴露在空气中并吸收更多水分。综上，PTP 可显著降低 HPRPC 的吸水速率及饱和增重率，当 PTP 添加量为 0.6wt% 时效果最佳，HPRPC 的内部缺陷情况得到显著改善。

3　结 论

四 [β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸] 季戊四醇酯 (PTP) 能有效提高汉麻秆粉/聚乳酸木塑复合材料 (HPRPC) 的力学性能、热稳定性，改善内部缺陷情况，同时在一定程度上能够改善 HPRPC 中汉麻秆粉 (HP) 与聚乳酸 (PLA) 的界面结合性能。结果表明，HPRPC 中 PTP 的最佳添加量为 0.6wt%。

(1) HPRPC 拉伸与弯曲性能均随 PTP 添加量的增加先提高后下降，在添加量为 0.6wt% 时达到最优，此时拉伸强度和弯曲强度分别达到最大值 34.63 MPa 和 67.12 MPa，较未改性的 HPRPC 分别提高 38.08% 和 45.24%。

(2) HPRPC 的热稳定性随着 PTP 添加量的增加呈先提高后下降的趋势，当添加量为 0.6wt% 时，热稳定性达到最优。此时 HPRPC 初始分解温度为 306.2℃，最大失重速率温度为 331.5℃，较未改性复合材料，分别提高了 12.9℃ 和 16.8℃。

(3) HPRPC 吸水性能随 PTP 添加量的增加呈先提高后下降的趋势，当添加量为 0.6wt% 时，吸水率与吸水厚度膨胀率均达到最优，内部缺陷情况得到改善，吸水率保持为未改性复合材料的 50% 左右，吸水厚度膨胀速率显著减缓，96 h 时

吸水厚度膨胀率仅为 2.11%。

参考文献：

[1] AKTER M, UDDIN M H, TANIA I S. Biocomposites based on natural fibers and polymers: A review on properties and potential applications[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2022, 41(17-18): 705-742.

[2] LV L, GUO Z, WANG H. Tensile strength of wood polylactic acid composite: A meta-analysis[J]. Journal of Ceramic Processing Research，2020，21(5)：586-591.

[3] 姜良朋, 何春霞, 王磊, 等. 四种植物纤维/高密度聚乙烯木塑复合材料耐海水腐蚀性能比较[J]. 复合材料学报, 2019, 36(7)：1625-1632.
JIANG Liangpeng, HE Chunxia, WANG Lei, et al. Comparison of seawater corrosion resistance of four types of plant fibers/high-density polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(7)：1625-1632(in Chinese).

[4] MUTHURAJ R, LACOSTE C, LACROIX P, et al. Sustainable thermal insulation biocomposites from rice husk, wheat husk, wood fibers and textile waste fibers: Elaboration and performances evaluation[J]. Industrial Crops and Products，2019，135：238-245.

[5] PALUMBO M, LACASTA A M, NAVARRO A, et al. Improvement of fire reaction and mould growth resistance of a new bio-based thermal insulation material[J]. Construction and Building Materials，2017，139：531-539.

[6] 王春红, 王利剑, 左恒峰, 等. 汽车用汉麻秆粉/聚乳酸复合材料的制备、成型工艺及性能[J]. 汽车安全与节能学报, 2019, 10(4)：511-517.
WANG Chunhong, WANG Lijian, ZUO Hengfeng, et al. Preparation, processing and properties of hemp stalk powder/polylactic acid composites for automobiles[J]. Journal of Automotive Safety and Energy，2019，10(4)：511-517(in Chinese).

[7] ARUFE S, DE MENIBUS A H, LEBLANC N, et al. Effect of retting on hemp shiv physicochemical properties[J]. Industrial Crops and Products，2021，171：113911.

[8] 王金武, 唐汉, 王金峰. 东北地区作物秸秆资源综合利用现状与发展分析[J]. 农业机械学报, 2017, 48(5)：1-21.
WANG Jinwu, TANG Han, WANG Jinfeng. Comprehensive utilization status and development analysis of crop straw resource in Northeast China[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery，2017，48(5)：1-21(in Chinese).

[9] GHAFFAR S H, MADYAN O A, FAN M, et al. The influence of additives on the interfacial bonding mechanisms between natural fibre and biopolymer composites[J]. Macromolecular Research，2018，26(10)：851-863.

[10] MAZZANTI V, DE LUNA M S, PARIANTE R, et al. Natural fiber-induced degradation in PLA-hemp biocomposites in the molten state[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing，2020，137：105990.

[11] 张薇, 路琴, 刘思思, 等. PLA木塑复合材料性能研究及界面处理分析[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(2)：39-43.
ZHANG Wei, LU Qin, LIU Sisi, et al. Performance research and interface treatment analysis of PLA wood-plastic composites[J]. Engineering Plastics Application，2020，48(2)：39-43(in Chinese).

[12] 张小青, 高泰彦, 张腾, 等. 不同分子量聚乙二醇对聚乳酸基木塑复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(6)：27-30, 47.
ZHANG Xiaoqing, GAO Taiyan, ZHANG Teng, et al. Effect of poly(ethylene glycol) with different molecular weight on properties of poly(lactic acid) based wood plastic composites[J]. Engineering Plastics Application，2021，49(6)：27-30, 47(in Chinese).

[13] ZHANG X, DUAN J, ZHUO G, et al. Nano silicon carbide-treated wheat straw fiber reinforced high-density polyethylene composites[J]. Industrial Crops and Products，2022，182：114834.

[14] XIAO L, LIU W, HUANG J, et al. Study on the antioxidant activity of lignin and its application performance in SBS elastomer[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2020，60(1)：790-797.

[15] 谭玉林, 王翠翠, 李明鹏, 等. 抗氧剂1010对3D打印用聚乳酸氧化降解性能的影响[J]. 中国塑料, 2021, 35(1)：84-90.
TAN Yulin, WANG Cuicui, LI Mingpeng, et al. Effect of antioxidant 1010 on oxidative degradation of poly(lactic acid) for 3D printing[J]. China Plastics，2021，35(1)：84-90(in Chinese).

[16] ASTM International. Standard test methods for tensile properties of plastic: ASTM D638—14[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2014.

[17] ASTM International. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials: ASTM D790—17[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2017.

[18] ASTM International. Water absorption of plastics: ASTM D570—18[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2018.

[19] 佘亚楠, 付烨, 朱钦睿, 等. 纸浆纤维/聚乳酸复合材料的力学和热学性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(10)：4856-4867.
SHE Yanan, FU Ye, ZHU Qinrui, et al. Mechanical and thermal properties of pulp fiber/polylactic acid composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2022，39(10)：4856-4867(in Chinese).

[20] 张株瑞, 杨青华, 童星, 等. 基于FT-IR和GC-MS分析市售PLA

吸管中挥发性物质[J]. 食品科学, 2022, 43(24): 258-265.
ZHANG Zhurui, YANG Qinghua, TONG Xing, et al. Analysis of volatiles incommercially available PLA straws based on FT-IR and GC-MS[J]. Food Science, 2022, 43(24): 258-265(in Chinese).

[21] DAMODARAN S, SCHUSTER T, RODE K, et al. Monitoring the effect of chlorine on the ageing of polypropylene pipes by infrared microscopy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 111: 7-19.

[22] 冯舒勤, 张乃文, 任杰. 聚乳酸的热降解与稳定性[J]. 塑料, 2011, 40(1): 59-62.
FENG Shuqin, ZHANG Naiwen, REN Jie. Thermal degradation and stability of poly(lactic acid)[J]. Plastics, 2011, 40(1): 59-62(in Chinese).

[23] 陆园, 战力英, 宫青海, 等. 抗氧剂的分类、作用机理及研究进展[J]. 塑料助剂, 2016(2): 43-50.
LU Yuan, ZHAN Liying, GONG Qinghai, et al. Classification, mechanism of action and research progress of antioxidant[J]. Plastics Additives, 2016(2): 43-50(in Chinese).

[24] 徐俊杰, 郝笑龙, 周海洋, 等. 超高填充聚丙烯基木塑复合材料高低温性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(12): 4106-4122.
XU Junjie, HAO Xiaolong, ZHOU Haiyang, et al. High- and low-temperature performance of ultra-highly filled polypropylene-based wood plastic composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(12): 4106-4122(in Chinese).

[25] 张洪康, 王春红, 左祺, 等. 羧基化多壁碳纳米管改性洋麻纤维对其环氧树脂复合材料界面性能的影响[J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2153-2160.
ZHANG Hongkang, WANG Chunhong, ZUO Qi, et al. Effect of carboxylated multi-walled carbon nanotubes modified kenaf fiber on interfacial properties of epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 2153-2160(in Chinese).

[26] GRAUPNER N, ROESSLER J, ZIEGMANN G, et al. Fibre/matrix adhesion of cellulose fibres in PLA, PP and MAPP: A critical review of pull-out test, microbond test and single fibre fragmentation test results[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 63: 133-148.

[27] BENIN S R, KANNAN S, BRIGHT R J, et al. A review on mechanical characterization of polymer matrix composites & its effects reinforced with various natural fibres[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 33: 798-805.

[28] 何业茂, 焦亚男, 周庆, 等. 弹道防护用超高分子量聚乙烯纤维增强热塑性树脂基复合材料的拉伸力学行为[J]. 复合材料学报, 2023, 40(1): 119-130.
HE Yemao, JIAO Yanan, ZHOU Qing, et al. Tensile mechanical behavior of ultra-high molecular weight polyethylene fiber reinforced thermoplastic resin matrix composites for ballistic application[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(1): 119-130(in Chinese).

[29] 詹茂盛, 方义, 范勇峥, 等. 聚碳酸酯的吸水规律及其吸水试样表面缺陷分析[J]. 复合材料学报, 2001, 18(1): 25-29.
ZHAN Maosheng, FANG Yi, FAN Yongzheng, et al. Analyses on law of water absorption and surface defect of water absorption sample of polycarbonate[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(1): 25-29(in Chinese).

[30] 王春红, 鹿超, 贾瑞婷, 等. 洋麻纤维-棉纤维混纺织物/环氧树脂复合材料力学及吸湿性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(7): 1581-1589.
WANG Chunhong, LU Chao, JIA Ruiting, et al. Moisture absorption and mechanical properties of kenaf-cotton blended fabric reinforced epoxy composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(7): 1581-1589(in Chinese).

[31] 徐文静, 龙丽娟, 徐国敏, 等. DOPO衍生物/聚乳酸复合材料的热降解、阻燃及力学性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 2841-2854.
XU Wenjing, LONG Lijuan, XU Guomin, et al. Thermal degradation, flame retardancy and mechanical properties of DOPO derivatives/poly(lactic acid) composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2841-2854(in Chinese).