

木粉含量对木粉-淀粉/聚乳酸复合材料性能的影响

吕闪闪, 曹军, 谭海彦, 顾继友, 张彦华*

(东北林业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 以杨木粉、玉米淀粉和聚乳酸(PLA)为原料, 甘油为相容剂, 利用熔融挤出法制备了木粉-淀粉/PLA 复合材料。研究了木粉含量对复合材料界面相容性、热性能、力学性能、流变性能以及吸水率的影响。结果表明: 随着木粉含量的增加, PLA 与木粉之间的界面相容性下降, 木粉-淀粉/PLA 复合材料的热稳定性下降, 储能模量、损耗模量和复数黏度逐渐增加; 随着木粉含量的增加, 木粉-淀粉/PLA 复合材料的拉伸强度和弯曲强度呈现先增大后减小的趋势, 当木粉含量为 18wt% 时, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度均达到最大值, 最大值分别为 40.65 MPa 和 60.91 MPa; 随木粉含量的增加, 复合材料的断裂伸长率由 9.64% 减小到 5.97%, 而吸水率由 5.38% 增大到 13.43%。

关键词: 木粉; PLA; 复合材料; 相容性; 热性能; 力学性能; 流变性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2015)02-0347-08

近年来, 环境污染和资源短缺的危机愈演愈烈, 在开发可替代生物降解高分子领域, 聚乳酸(PLA)已经引起了众多关注^[1]。PLA 属于线性脂肪族聚酯, 具有良好的生物相容性、生物降解性和加工性能^[2], 由来源广泛的天然可再生资源制得, 且其力学性能与聚苯乙烯的相当, 因此成为替代传统合成聚合物的最佳选择。然而, 由于 PLA 脆性大、价格昂贵, 这限制了它的应用发展^[3]。为了降低 PLA 的使用成本, 许多学者将 PLA 与淀粉、木粉等天然高分子共混进行填充改性, 既改善了 PLA 的性能, 又保证了环境友好性, 极具开发前景。

目前关于淀粉/PLA 体系的性能研究已经有了大量的报道^[4-6], 这类报道主要集中在解决 PLA 与淀粉之间的相容性。在淀粉与 PLA 的共混体系中, 由于淀粉分子链结构中含有大量的羟基, 分子内和分子间易形成大量氢键, 具有很强的吸水性, 而 PLA 是疏水性的, 两者的界面结合力较弱, 导致其相容性极差。为了改善淀粉与 PLA 之间的相容性, 有学者先将淀粉增塑改性后再与 PLA 共混, Mar-

tin 和 Avérous 首次报道了热塑性淀粉/PLA 共混体系^[3], 随后又有大量研究致力于改善热塑性淀粉(TPS)/PLA 体系的各项性能^[7-8]。木粉是另一种非常具有前景的替代传统塑料的原材料, 已经被运用到很多木塑复合材料中。目前木塑复合材料的研究主要集中在聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)和聚乙烯(PE)与木粉的共混体系上, 关于 PLA 与木粉共混复合材料的研究并不多。将 PLA 与木粉共混可以提高材料的力学性能、降低材料的成本、扩大使用范围, 其共混物仍具有生物可降解性, 属于可降解型环保材料, 这又使木粉/PLA 复合体系成为研究的焦点^[9-11]。根据文献[9, 11]报道, 木粉与 PLA 共混有效地提高了复合材料的力学性能, 但是也存在缺陷, 即木粉与 PLA 之间的界面结合力较差。将木粉加入 PLA 基体中, 破坏了 PLA 的连续性, 容易引起应力集中, 影响复合材料的使用性能。

目前对 PLA 类降解塑料的填充改性多集中在淀粉/PLA 和木粉/PLA 二元复合体系中, 对木粉-

收稿日期: 2014-02-17; **录用日期:** 2014-04-23; **网络出版时间:** 2014-05-09 17:04

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140509.001.html

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(DL13CB13); 国家青年自然科学基金(31200442)

通讯作者: 张彦华, 博士, 副教授, 研究方向为合成与天然高分子的加工利用。 E-mail: zyhnefu@163.com

引用格式: 吕闪闪, 曹军, 谭海彦, 等. 木粉含量对木粉-淀粉/聚乳酸复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2): 347-354. Lyu S S, Cao J, Tan H Y, et al. Effects of wood flour contents on performance of wood flour-starch/poly (lactic acid) composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2): 347-354.

淀粉/PLA 复合体系的研究还未发展。在保证复合体系性能能够满足应用需要的前提下,将木粉、淀粉同时加入到 PLA 中,并尽量提高木粉与淀粉的含量,可大幅降低材料的生产成本。本文主要研究了木粉含量对复合材料相容性、热性能、力学性能、流变性能以及吸水率的影响,旨在为木粉-淀粉/PLA 复合体系的加工与应用奠定一定的理论基础。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

采用的原料和试剂为:PLA 树脂,粒状,牌号 305D,宁波环球塑料制品有限公司;玉米淀粉,工业级,长春大成玉米有限公司;杨木木粉,黑龙江省拜泉县木塑复合材料原料基地;甘油,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;蒸馏水,哈尔滨文景蒸馏水厂。

1.2 木粉-淀粉/PLA 复合材料的制备

称取 90 g 玉米淀粉(干基)和 210 g PLA 树脂,分别加入含量(玉米淀粉和 PLA 总量为 100wt%)为 6wt%、12wt%、18wt%、24wt% 和 30wt% 的木粉,混合均匀,再加入含量(玉米淀粉和 PLA 总量为 100wt%)为 15wt% 的甘油,然后用高速混合机将混合物分散均匀,密封在密封袋中放置 18 h。

将上述混合物采用同向双螺杆挤出机(SHJ-20 型,长径比 40:1,南京杰恩特机电有限公司)进行挤出造粒,挤出温度分别为 I 区 135 ℃、II 区 150 ℃、III 区 170 ℃、IV 区 170 ℃ 和 V 区 135 ℃(从喂料口至出口)。造粒样品放置稳定 18 h 后,用单螺杆挤出机(SJ-20×25,长径比 25:1,哈尔滨特种塑料制品有限公司)挤出成型,得到宽 10 mm、厚 2 mm 的条状试样。挤出温度分别为 I 区 150 ℃、II 区 165 ℃、III 区 170 ℃ 和 IV 区 130 ℃(从喂料口至出口)。成型的矩形样条在 25 ℃、相对湿度 RH 60% 的条件下放置 6 d 以使试样充分稳定,然后进行性能测试。

1.3 性能测试

采用日本理学 D/max 220 型 X-射线衍射仪(XRD)。测试条件为电压 40 kV,电流 30 mA,起始角度为 5°,终止角度为 40°,采用 0.02° 的步宽逐步扫描。

采用 FEI 公司 QUANTA 200 型扫描电子显微镜(SEM)测试。将样品在液氮中脆断,断面喷金后

观察断面形貌,放大倍数为 500。

采用德国 NETZSCH 公司生产的 TGA 209 F3 热分析(TG)系统,以 10 ℃/min 的升温速率从室温升至 600 ℃,氩气流量为 30 mL/min,进样量约 5 mg,对复合材料的热稳定性进行分析。

采用 CMT-5504 型万能力学试验机(深圳新三思)对木粉-淀粉/PLA 复合材料的拉伸性能和弯曲性能进行测试。抗拉性能和弯曲性能分别按照国家标准 GB/T 1040—92^[12] 和 GB/T 9341—2000^[13] 进行测试,每个试样测 8 次取平均值。

采用美国 TA 公司 AR2000ex 型旋转流变仪,用小振幅流变测量法研究材料的流变性能。根据 ASTM D4440-08^[14],测试温度为 180 ℃,采用 25 mm 平行板夹具,板间距为 2 mm。为了确定线性黏弹性区域,首先进行应变扫描,参数设置为:频率固定 62.8 rad/s,温度 180 ℃,应变幅度 0.001%~100%;然后进行频率扫描,参数设置为:温度 180 ℃,应变幅度控制在 0.1%,频率扫描范围 0.1~628.3 rad/s。

按 GB/T 1034—2008^[15] 要求,将测试样品裁成 10 mm×10 mm×2 mm 大小,50 ℃ 下真空干燥 48 h,称重(记为 m_1),室温(25 ℃)下将试样放入蒸馏水中浸泡 24 h,然后取出试样用滤纸拭干表面,再次称重(记为 m_2)。吸水率计算公式为

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 木粉含量对相容性的影响

2.1.1 结晶结构

图 1 为不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的 XRD 谱图。可见,当不含木粉时,复合材料仅在 $2\theta = 21.18^\circ$ 处出现一个较弱的热塑性淀粉的结晶衍射峰,当木粉含量达到 12wt% 时仍在 $2\theta = 20^\circ \sim 23^\circ$ 之间出现 V-型淀粉结晶峰。这证明当木粉含量较少时,木粉的结晶衍射峰被掩盖,复合材料的结晶度较小,木粉与 PLA 之间的相互依赖性较强,即木粉与 PLA 之间的相容性较好。而当木粉含量增加到 18wt% 以上时,复合材料分别在 $2\theta = 21.18^\circ$ 和 $2\theta = 22.8^\circ$ (木粉的衍射峰^[16]) 处出现了 2 个较强的衍射峰,在其他地方呈弥散状。同时,可以观察到 XRD 衍射峰的强度明显增强。木粉含量达到 30wt% 时,衍射峰变得更尖锐。这是因为木粉中存在大量羟基,

当木粉含量较大时, 与 PLA 之间的依赖性较差;同时, 木粉含量较大时, 不能在 PLA 中分散均匀, PLA 相不能较好地把填充相包裹起来, 使 PLA 与木粉之间的相容性下降。

2.1.2 断面形貌

图 2 为不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的断面 SEM 照片。可见, 当不含木粉时, 复合材料的断面形貌比较光滑, PLA 基体形成的连

续相很好地将淀粉颗粒包裹起来;当木粉含量较少时 (6wt%), 从 SEM 照片中可以看到木粉均匀地分散在 PLA 相中, 没有明显的相界面。这说明木粉含量少时, PLA 与木粉的界面相容性较好。当木粉含量增大到 18wt% 时, 木粉粒子在 PLA 基体中的分散性变差, 如图中白色圆圈内所示, 可以明显地看到木粉颗粒, 由于木粉过多, PLA 不能将其完全包裹, 基体相与填充相之间发生了明显的相分离。随着木粉含量的增加, 如图中白色圆圈内所示 (24wt% 和 30wt%), 表面越粗糙, 断面处已经出现了明显的相界面, 相分离现象更加明显, 界面黏结性下降, 复合材料中 PLA 与木粉的相容性变差。这是因为随着木粉含量的增加, 填充粒子的表面积增多, 超过了 PLA 基体的承载能力, 就会使部分粒子裸露在外面, 并且木粉含量越多这种现象越明显, 填充相与基体相之间的相界面也变得更加明显。

2.2 木粉含量对热性能的影响

复合材料的热性能是衡量材料使用温度范围的重要指标, 也反映了材料的热稳定性, 因此对复合材料的热性能进行分析具有重要意义。图 3 为不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的 TGA 和 DTG 曲线。可以看出, 在 200 °C 以前, TGA 曲线基本相同, 主要是体系中水分的损失^[17] 和相容剂

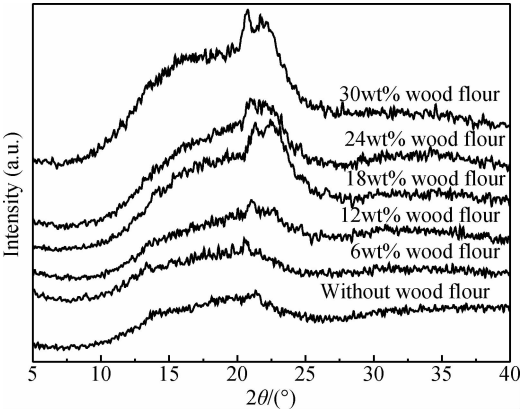


图 1 不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of wood flour-starch/PLA composites with different wood flour contents

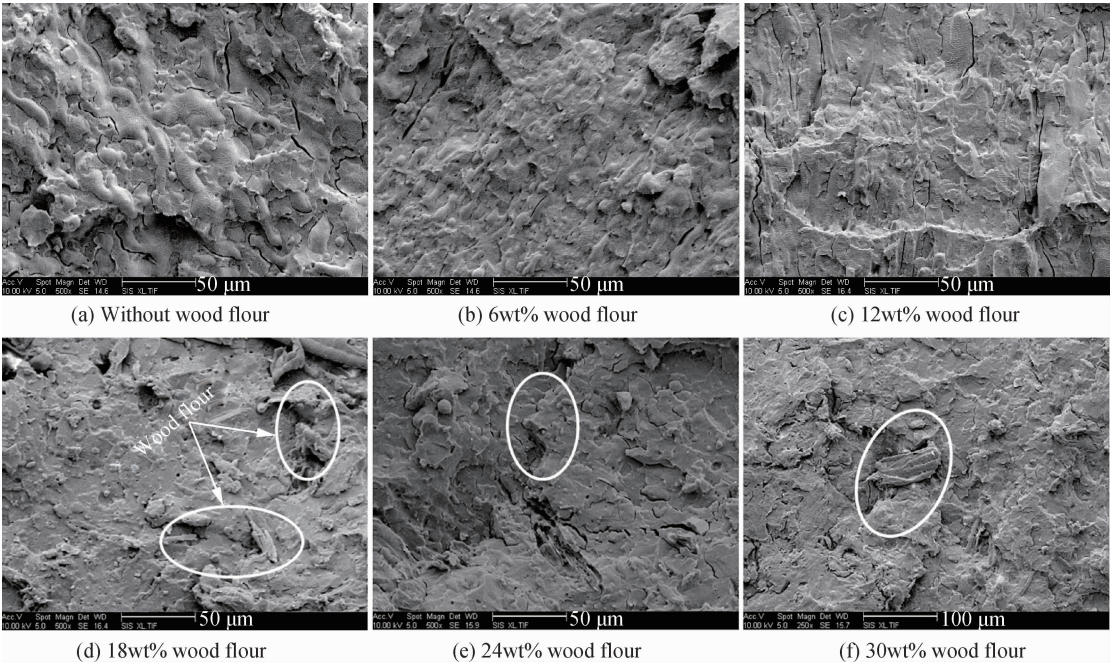
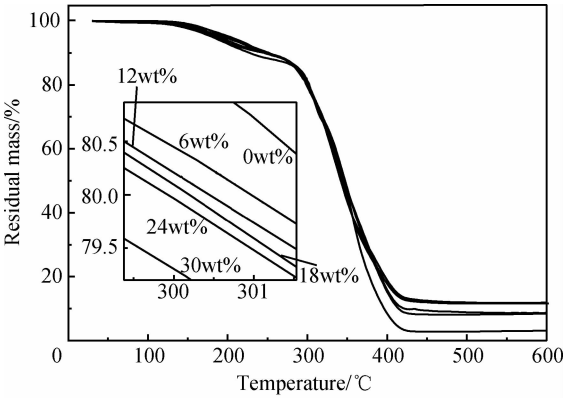


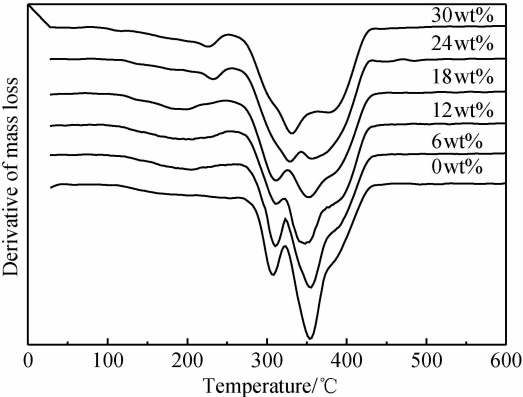
图 2 不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的断面 SEM 照片
Fig. 2 SEM photographs of fracture surfaces of wood flour-starch/PLA composites with different wood flour contents

的部分损失。随着木粉含量的增加，木粉-淀粉/PLA 复合材料的起始分解温度逐渐减小，而复合材料的热分解残留率逐渐增大。产生这种趋势的原因是 PLA 的分解温度大于木粉的分解温度，而热分解残留率小于木粉的，随着木粉的加入，PLA 在整个复合体系中所占的比例减小，因此出现了起始分解温度降低和热分解残留率增大的现象。

从 DTG 曲线中可以看出，随着木粉含量的增加，复合材料的最大热分解速率峰都逐渐向高温方向移动。当不含木粉时，2 个最大热分解速率峰分别为 310 ℃ 和 351 ℃；当木粉含量增加到 30wt% 时，2 个最大热分解速率峰增大到 332.3 ℃ 和 382.6 ℃。复合材料的最大热分解温度与材料的结晶度有关，结晶度增大，复合材料的热分解温度随之增大。由 XRD 结果可知，随着木粉含量的增加，复合材料的结晶度增加，因此最大热分解速率峰逐渐向高温方向移动。



(a) TGA curves



(b) DTG curves

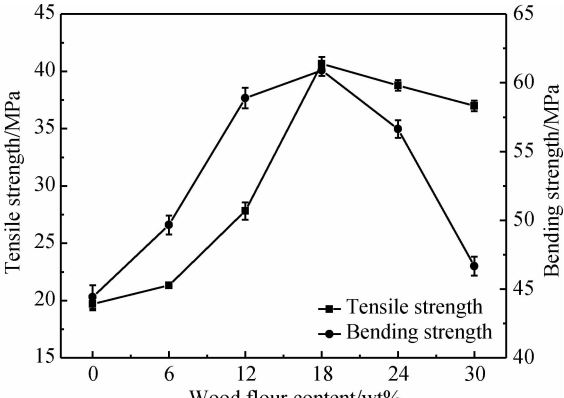
图 3 不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的 TGA 和 DTG 曲线

Fig. 3 TGA and DTG curves of wood flour-starch/PLA composites with different wood flour contents

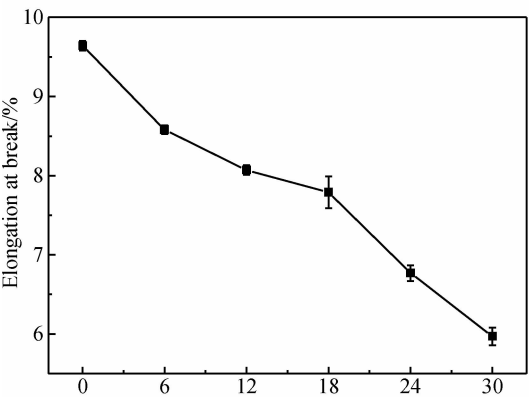
2.3 木粉含量对力学性能的影响

图 4 为不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的力学性能。

从图 4(a)中可以观察到，随着木粉含量的增加，复合材料的拉伸强度和弯曲强度均呈现先增大后减小的趋势。在木粉-淀粉/PLA 复合材料中，PLA 是基体相，而淀粉和木粉均作为填充相分散在 PLA 连续相中，复合材料的强度主要由 PLA 提供。当木粉的含量较少时，对复合材料的相容性影响不大，复合材料的强度损失较小，同时由于木粉是具有一定结晶度的刚性颗粒，在一定程度上使材料的强度有所增大，两者共同影响的结果使复合材料的强度增大；还有一种可能性是木粉与淀粉分子之间形成极强的氢键，使分子间作用力增大，也减小了组分之间的相界面，抵抗外界作用的能力增强，从而使强度增大。当木粉含量达到 18wt% 时，木粉-淀粉/PLA 复合材料的拉伸强度和弯曲强度均达到最大值，分别为 40.65 MPa 和 60.91 MPa，



(a) Tensile strength and bending strength



(b) Elongation at break

图 4 不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of wood flour-starch/PLA composites with different wood flour contents

之后复合材料的拉伸强度和弯曲强度开始呈下降趋势。因为木粉含量达到一定程度后, 作为填充相的固体颗粒不能均匀地分散在 PLA 基体中, 容易形成团聚等现象, 导致复合材料的界面相容性下降, 此时界面相容性对强度的影响占主导, 必然导致复合材料强度的下降。

从图 4(b)中可以明显地看到随着木粉含量的增加, 复合材料的断裂伸长率逐渐下降, 由 9.64% 减小到 5.97%, 且下降的幅度逐渐增大。这是因为随着刚性木粉的加入, 复合材料的柔韧性变差, 断裂伸长率减小; 当木粉的加入量较多时, 复合材料的相容性进一步变差, 更易形成应力集中, 拉伸时容易断裂, 断裂伸长率下降。

2.4 木粉含量对流变性能的影响

一般而言, 都是在交变的小振幅条件下研究材料的线性黏弹行为。材料表现为线性黏弹性的应变存在临界值, 当应变小于该临界值时, 材料的流变性质与应变无关, 表现为线性黏弹性行为; 当应变超过该临界应变时, 材料的模量开始表现出应力依赖性, 复合材料的内部结构被破坏, 这是因为在较大应变作用下基体的均一性遭到破坏, 聚合物分子链发生了解缠结^[18], 此时材料则表现出非线性黏弹性行为, 并且模量开始下降。因此, 考察材料储能模量对应变幅度的依赖性往往是表征材料黏弹性行为的第一步: 用应变扫描来确定材料线性行为的范围^[19]。为了确定木粉-淀粉/PLA 复合材料的线性黏弹性区域, 在 180 ℃、62.8 rad/s 的条件下进行应变扫描, 复合材料的储能模量 G' 与应变的关系如图 5 所示。可以看出, 在较小的应变范围内, 复合材料的储能模量 G' 随着应变的改变基本不变,

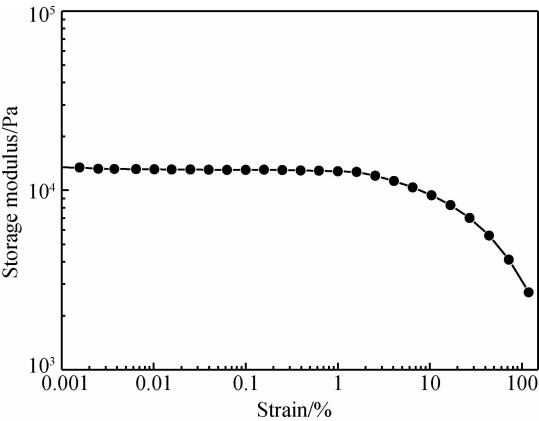


图 5 木粉-淀粉/PLA 复合材料储能模量 G' 与应变的关系
Fig. 5 Relationship between storage modulus G' and strain of wood flour-starch/PLA composites

材料表现为线性黏弹性; 当应变增加到一定程度后, 随着应变增加, 储能模量 G' 开始呈下降趋势, 表现出非线性现象。因此, 选择应变为 0.1% 进行频率扫描实验。图 6 为木粉-淀粉/PLA 复合材料

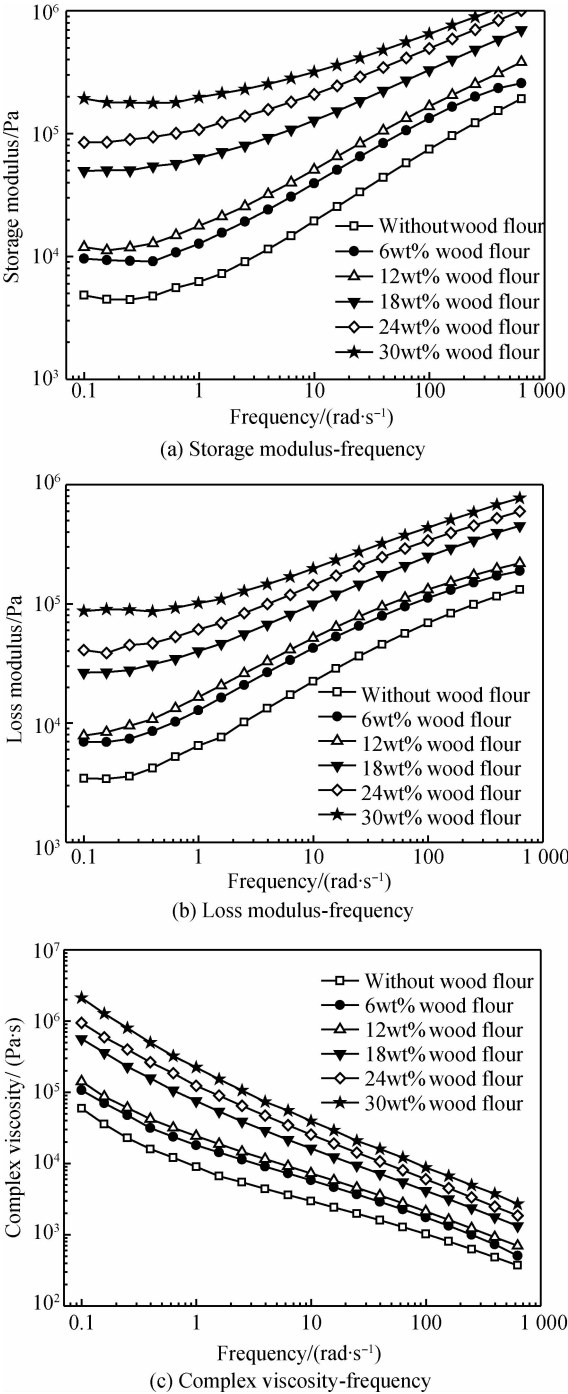


图 6 木粉-淀粉/PLA 复合材料的储能模量 G' 、损耗模量 G'' 、复数黏度 $|\eta^*|$ 与频率的关系
Fig. 6 Relationship between storage modulus G' , loss modulus G'' , complex viscosity $|\eta^*|$ with frequency of wood flour-starch/PLA composites

的储能模量 G' 、损耗模量 G'' 、复数黏度 $|\eta^*|$ 与频率的关系。

如图 6 所示, PLA 和木粉-淀粉/PLA 复合材料均表现出了黏弹性行为, 其中聚合物分子链的滑移导致了不可逆的黏性流动, 而聚合物可逆的弹性形变是由分子链缠结造成的。在高频率时, 样品的 G' 、 G'' 和 $|\eta^*|$ 曲线较为接近, 而在低频区这 3 条曲线发生了明显的分离, 这可能是因为低频区对样品作用时间较长, 复合材料发生了不同程度的热降解。另外, 复合材料各组分之间的不相容性所形成的不相容结构也能使 3 条曲线发生分离, 与时温等效原理相违背^[20]。

如图 6(a)和图 6(b)所示, 木粉的加入量对储能模量 G' 和损耗模量 G'' 在低频区的影响较高频区的更为明显。在低频区, 随着木粉含量的增加, G' 和 G'' 明显增加, 而在高频区, 所有的曲线都趋于平缓, 这可能是复合材料的不相容结构或者在高频区高密度的链缠结结构只能部分松弛导致的。还可以看出, 所有复合材料的 G' 和 G'' 曲线斜率均比纯淀粉/PLA 的曲线斜率低。这种储能模量的高绝对值和低斜率值是由复合材料各组分之间分子链的相互缠结造成的, 说明复合材料熔体内部出现了由木粉、淀粉颗粒等形成的三维空间网络结构, 从而导致体系的松弛需要较长的时间。

如图 6(a)所示, 随着木粉含量的增加, 复合材料的储能模量明显增大, 且高于纯淀粉/PLA 的储能模量。复合材料储能模量的增加可归因于基体相在应力作用下发生轻微变形时分散相粒子的松弛。另外, 固态木粉的加入在不同程度上阻碍了聚合物分子链的运动, 而且随着木粉含量的增多, 这种阻碍作用就会越大, 最终将导致储能模量更大。

在图 6(c)中, 随着木粉含量的增加, 复合材料的复数黏度 $|\eta^*|$ 也依次递增。这是因为木粉的加入使材料的结晶度增加, 而结晶对 PLA 分子链的运动有阻碍作用, 最终使材料的流动性下降, 结果表现为复合材料复数黏度的增大。另外, 由于木粉中含有大量的羟基, 加入到淀粉/PLA 复合体系中, 能与 PLA 和淀粉分子链之间同时形成氢键, 氢键的形成在一定程度上增加了分子间作用力、阻碍了分子链的自由运动, 随着木粉加入量的增多, 这种作用的几率也会增多, 导致复数黏度 $|\eta^*|$ 更大。从图 6(c)中还可以看出, 随着频率的增大, 复合材料表现出了切力变稀行为。这是由于复合材料

熔体在高剪切应力和速率的作用下, 聚合物分子链不能同时在几个流速不同的流层中保持平衡, 只能沿流动方向发生取向, 流动的阻力减小, 复数黏度 $|\eta^*|$ 下降。并且随着木粉含量的增加, 复合材料的界面黏结力下降, 链缠结所形成的三维空间网络结构更容易破坏, 取向更容易发生, 材料切力变稀的趋势就更加明显。

2.5 木粉含量对吸水率的影响

木粉可以吸收大量的水分, 其吸水率高达 10%, 甚至将木粉加入其他聚合物中也可以使复合材料吸收大量的水分^[21]。另外, 木粉-淀粉/PLA 复合材料中的淀粉也具有较大的吸水性, 结果导致整个复合材料对水的敏感性较大。复合材料对水的敏感性使其产品的尺寸稳定性差, 从而给产品的应用带来了很大的不便。因此, 对不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的 24 h 吸水率进行了测定, 结果如图 7 所示。可见, 木粉-淀粉/PLA 复合材料的吸水率随着木粉含量的增大而明显升高。木粉是亲水性的天然高分子, 其分子中含有大量的羟基, 当材料浸入水中时, 分子链中的活性羟基能与水结合形成氢键, 极易吸收水分。当木粉含量较小时, 吸水率的增加量较小; 不加木粉时, 复合材料的吸水率为 5.38%; 当木粉含量为 6wt% 时, 复合材料的吸水率为 5.99%, 增大量只有 0.61%; 而当木粉含量较大时, 吸水率的增加量较大, 木粉含量由 24wt% 增加到 30wt% 时, 吸水率从 10.20% 增加到 13.43%, 增加量为 3.23%。因为对基体树脂进行填充改性时, 填充粒子能够被基体所形成的连续相

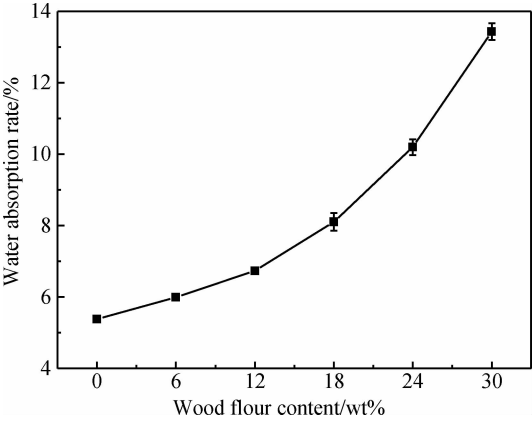


图 7 不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的吸水率

Fig. 7 Water absorption rate of wood flour-starch/PLA composites with different wood flour contents

包裹,PLA 基体包裹木粉-淀粉填充颗粒结构示意图如图 8 所示。在木粉-淀粉/PLA 复合材料中,已经有吸水性的淀粉颗粒作为分散相被基体树脂 PLA 包埋,再向基体中加入吸水性的木粉,增加了基体树脂包埋填充粒子的负担。所以不含木粉时,淀粉颗粒可以被 PLA 连续相很好地包裹,而 PLA 为疏水性高分子,从而使材料的吸水率不大。当木粉加入量达到一定程度时,作为分散相的填充粒子已经不能完全被 PLA 包埋,这样,大量的亲水性羟基裸露在外面与水分子接触,使吸水率增大。另外,填充相的用量越多,复合材料的相容性越差,这样分子间的相互作用力不大,更容易被水分子破坏,材料对小分子扩散的阻碍性减小,从而水分子能够更多地进入材料中,导致吸水率变化更大。

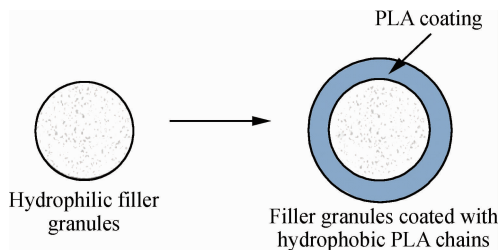


图 8 PLA 基体包裹木粉-淀粉填充颗粒结构示意图

Fig. 8 Structure schematic of PLA matrix encapsulating filler granules of wood flour-starch

3 结 论

通过熔融挤出法制备了木粉-淀粉/聚乳酸(PLA)复合材料,研究了木粉加入量对木粉-淀粉/PLA 复合材料性能的影响。

(1) XRD 和 SEM 结果表明,随木粉含量的增加,复合材料的界面相容性变差。而相容性对复合材料的热稳定性有影响,相容性变差,复合材料的热稳定性下降。

(2) 随着木粉含量的增加,木粉-淀粉/PLA 复合材料的拉伸强度和弯曲强度呈现先增大后减小的趋势,当木粉含量为 18wt% 时分别达到最大值 40.65 MPa 和 60.91 MPa;断裂伸长率由 9.64% 持续减小到 5.97%;吸水率随着亲水性木粉含量的增加由 5.38% 逐渐增大到 13.43%。

(3) 木粉含量对木粉-淀粉/PLA 复合材料流变性能也有很大的影响,复合材料的储能模量、损耗模量和复数黏度随木粉含量的增加逐渐升高。

参考文献:

[1] Kozłowski M, Masirek R, Piorkowska E, et al. Biodegrada-

ble blends of poly(L-lactide) and starch[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(1): 269-277.

[2] Zhang J F, Sun X Z. Mechanical properties of poly (lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride [J]. Biomacromolecules, 2004, 5(4): 1446-1451.

[3] Martin O, Avérous L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems[J]. Polymer, 2001, 42(14): 6209-6219.

[4] Chen L, Qiu X Y, Deng M X, et al. The starch grafted poly (L- lactide) and the physical properties of its blending composites[J]. Polymer, 2005, 46(15): 5723-5729.

[5] Huneault M A, Li H B. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends[J]. Polymer, 2007, 48(1): 270-280.

[6] Chen L, Qiu X Y, Xie Z G, et al. Poly (L-lactide)/starch blends compatibilized with poly (L-lactide)-g-starch copolymer[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(1): 75-80.

[7] Wang N, Yu J G, Chang P R, et al. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly (lactic acid) blends[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(1): 109-118.

[8] Yokesahachart C, Yoksan R. Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly (lactic acid)[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(1): 22-31.

[9] Wang Y L, Qi R R, Xiong C, et al. Effects of coupling agent and interfacial modifiers on mechanical properties of poly(lactic acid) and wood flour biocomposites[J]. Iranian Polymer Journal, 2011, 20(4): 281-294.

[10] Takatani M, Ikeda K, Sakamoto K, et al. Cellulose esters as compatibilizers in wood/poly (lactic acid) composite [J]. Journal of Wood Science, 2008, 54(1): 54-61.

[11] Pilla S, Gong S Q, O'Neill E, et al. Polylactide-pine wood flour composites[J]. Polymer Engineering & Science, 2008, 48(3): 578-587.

[12] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 1040—92 Plastics—determination of tensile properties[S]. Beijing: Standards Press of China, 1992 (in Chinese). 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 1040—92 塑料拉伸性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.

[13] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 9341—2000 Plastics—determination of flexural properties [S]. Beijing: Standards Press of China, 2000 (in Chinese). 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 9341—2000 塑料弯曲性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.

[14] American Society for Testing and Materials International.

- ASTM D4440-08 Standard test method for plastics; dynamic mechanical properties melt rheology[S]. West Conshohocken; ASTM International, 2008.
- [15] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 1034—2008 Plastics—determination of water absorption[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).
中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 1034—2008 塑料吸水性的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [16] Liu R, Luo S, Cao J, et al. Characterization of organo-montmorillonite (OMMT) modified wood flour and properties of its composites with poly (lactic acid)[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 51: 33-42.
- [17] Curvelo A A S, De Carvalho A J F, Agnelli J A M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites; preliminary results [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 45(2): 183-188.
- [18] Cassagnau P, Melis F. Non-linear viscoelastic behavior and modulus recovery in silica filled Polymers [J]. *Polymer*, 2003, 44(21): 6607-6615.
- [19] Xu P X. The rheology and application of polymer [M]. Beijing: Chemical Industry Publisher, 2003: 8-11 (in Chinese).
徐配弦. 高聚物流变学及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 8-11.
- [20] Kapnistos M, Hinrichs A, Vlassopoulos D, et al. Rheology of a lower critical solution temperature binary polymer blend in the homogeneous, phase-separated, and transitional regimes[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(22): 7155-7163.
- [21] Dányádi L, Móczó J, Pukánszky B. Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41(2): 199-206.

Effects of wood flour contents on performance of wood flour-starch/poly (lactic acid) composites

LYU Shanshan, CAO Jun, TAN Haiyan, GU Jiyu, ZHANG Yanhua*

(College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: The wood flour-starch/poly (lactic acid) (PLA) composites were prepared by melt extrusion method with poplar wood flour, corn starch and PLA as raw material, glycerol as compatibilizer. The effect of wood flour contents on interfacial compatibility, thermal properties, mechanical properties, rheological properties and water absorption rate of composites were studied. The results show that with the increasing of wood flour contents, the interfacial compatibility between PLA and wood flour decreases, the thermal stability of wood flour-starch/PLA composites reduces, storage modulus, loss modulus and complex viscosity gradually increase. With the increasing of wood flour contents, the tensile strength and bending strength of wood flour-starch/PLA composites first increase then decrease, and reach the best values at 40.65 MPa and 60.91 MPa with 18wt% wood flour content. With the increasing of wood flour contents, the elongation at break of composites reduces gradually from 9.64% to 5.97%, and the water absorption rate increases observably from 5.38% to 13.43%.

Keywords: wood flour; PLA; composites; compatibility; thermal properties; mechanical properties; rheological properties