

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.09.006

# 室外自然老化对聚乳酸/茶渣材料结构与性能的影响

龚新怀<sup>1,2</sup>,汪敬瑛<sup>1</sup>,谭书润<sup>1</sup>,夏兴胜<sup>1</sup>,赵璠云<sup>1</sup>,王兆礼<sup>1</sup>

(1. 武夷学院生态与资源工程学院,竹生态产业协同创新中心,福建武夷山 354300;

2. 华侨大学材料科学与工程学院,环境友好功能材料教育部工程研究中心,福建厦门 361021)

**摘要:**采用户外自然老化方式研究了聚乳酸/茶渣(PLA/TW)复合材料老化前后的结构与性能变化,并通过色差测试仪、万能试验机、傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪等对其老化机制进行了分析。结果表明,自然老化后 PLA/TW 复合材料力学性能下降,表面出现明显褪色现象,表面形貌变粗糙,且随自然老化时间延长和 TW 含量增加,变化趋势加剧。FTIR 分析显示,自然老化后 PLA/TW 复合材料中的 PLA 存在一定水解作用, TW 中木质素等组分发生光降解作用。在 TW 含量为 30% 时,自然老化 8 个月后, PLA/TW 复合材料表面色差变化  $\Delta E$  达 29.43,复合材料的拉伸、缺口冲击及弯曲强度保留率分别为 84.15%,85.51% 和 88.36%,基体 PLA 的黏均分子量下降了 13.33%。

**关键词:**复合材料;茶渣;聚乳酸;自然老化;性能

**中图分类号:** TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)09-0028-07

## Effects of Outdoor Natural Weathering on the Construction and Properties of Poly(lactic acid)/Tea Waste Composites

Gong Xinhui<sup>1,2</sup>, Wang Jingying<sup>1</sup>, Tan Shurun<sup>1</sup>, Xia Xingsheng<sup>1</sup>, Zhao Jinyun<sup>1</sup>, Wang Zhaoli<sup>1</sup>

(1. Collaborative Innovation Center of Bamboo Ecological Industry, Ecology and Resources Engineering College, Wuyi University, Wuyishan 354300, China; 2. Engineering Research Center of Environment Friendly Functional Materials, Ministry of Education, School of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** The outdoor natural weathering form was applied to study the weathering behaviors of polylactic acid/tea waste (PLA/TW) biomass composites, and the structures and properties changes, and weathering mechanism of the PLA/TW composites were analyzed by chromatic aberration tester, universal testing machine, Fourier-transform infrared spectroscopy(FTIR) tester, etc. The results show that there appeared a decrease in mechanical properties, obvious color fading and more rough in the surface morphology of the PLA/TW composites after aging, and the trend of this change become more obvious with the increase of aging time and TW content. The hydrolysis of PLA matrices chain and photodegradation of lignin in TW are confirmed by FTIR analysis. After 8 months of outdoor natural weathering, the color change reached up to 29.43 and the retention rate of the tensile, impact and flexural strength of the PLA/TW composites with 30% mass fraction of TW are 84.15%, 85.51% and 88.36%, respectively, and the average molecular weight of the PLA in the composites is reduced by 13.33%.

**Keywords:** composite; tea waste; polylactic acid; natural weathering; performance

植物纤维增强聚乳酸(PLA)复合材料因其具有良好的加工和力学性能、生产简便及完全可降解等优势,受到广泛关注而成为当前研究热点之一<sup>[1-4]</sup>,并在交通、建筑、装修及儿童玩具等领域具有广泛应用前景<sup>[5-7]</sup>。

茶饮作为一种健康饮品,在全世界范围内广泛流行<sup>[8]</sup>。在茶叶种植、生产、加工及消费等环节中会产生大量的茶渣剩余物(TW),单中国每年可产生 500 余万 t TW<sup>[9]</sup>。有别于其他农林生物质材料, TW 具有独特的生化成分特点、微观物理形态、香气香味

**基金项目:**国家级大学生创新训练计划项目(202010397012),福建省自然科学基金项目(2018 J01445),福建省高校杰出青年科研人才计划(闽科教[2018]47号),武夷学院引进人才科研启动项目(YJ201810),福建省生态产业绿色技术重点实验室项目(WYKF2018-5),武夷学院师生共创科研团队项目(2020-SSTD-009)

**通信作者:**龚新怀,博士,副教授,主要从事生物质资源利用与高分子复合材料研究

**收稿日期:** 2021-07-05

**引用格式:**龚新怀,汪敬瑛,谭书润,等.室外自然老化对聚乳酸/茶渣材料结构与性能的影响[J].工程塑料应用,2021,49(9):28-34,44.

Gong Xinhui, Wang Jingying, Tan Shurun, et al. Effects of the outdoor natural weathering on the construction and properties of poly(lactic acid)/tea waste composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9):28-34, 44.

及文化内涵,如 TW 中富含的多酚组分可赋予复合材料一定的抗菌抗紫外功能<sup>[10]</sup>。近年来,以 TW 为植物纤维增强树脂制备茶塑复合材料受到研究关注<sup>[8]</sup>。熊伟等<sup>[11]</sup>采用挤出-注塑工艺制备了 PLA/TW 复合材料,分析了 TW 纤维含量对复合材料各项性能的影响。龚新怀等<sup>[12-13]</sup>采用密炼-注塑工艺制备了 PLA/TW 复合材料,并比较了 KH550、二苯基甲烷二异氰酸酯及自制高分子增容剂对其界面增容与性能改善作用的优劣。此外,龚新怀等<sup>[14-15]</sup>为解决 PLA/TW 复合材料的脆性问题,选用甘油、乙酰柠檬酸丁酯、环氧大豆油及聚乙烯醇为增塑剂,比较了其添加对复合材料的增韧增塑效果的优劣,发现环氧大豆油效果最佳,甘油最差。

但 PLA/TW 复合材料在实际使用过程中,会受到环境因素如阳光、水分、温度变化及微生物等的侵蚀作用而发生性能不断劣化,最终老化失去应用价值<sup>[16]</sup>。笔者前述研究报道了 PLA/TW 复合材料在人工冻融循环条件下的加速老化性能及行为<sup>[17]</sup>,但 PLA/TW 复合材料潜在应用场景更多的是直接面向自然气候条件变化。因此笔者主要探讨 PLA/TW 复合材料在户外自然老化条件下的结构与性能演变,以期为 PLA/TW 复合材料的实际应用及老化行为研究提供一定的参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

茶下脚料:机械粉碎后取 75~180 μm 茶渣备用,湖北随州神农茶叶有限公司;

PLA:熔体流动速率为 22 g/(10 min),深圳光华伟业有限公司;

甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸 (GPLA):自制。

### 1.2 主要设备及仪器

转矩流变仪:XSS-300 型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

注塑机:SA600/150 型,宁波海天塑料机械集团有限公司;

全自动测色色差仪:WSC-S 型,上海圣科仪器

设备有限公司;

万能材料试验机:AGS-X 型,日本岛津仪器公司;

乌氏粘度计:1835-0.32 型,台州市椒江玻璃仪器厂;

扫描电子显微镜 (SEM):VEGA3 SBH 型,捷克泰思肯公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:iS50 型,美国赛默飞世尔科技公司;

接触角测定仪:JGW-360B 型,承德市成惠试验机有限公司。

### 1.3 试样制备及自然老化试验

将 TW、PLA 及界面改性剂 GPLA 按质量配方为 30/60/10 比例进行称料,搅拌机混合后,随即转入转矩流变仪中进行混炼、造粒,再用注塑仪注塑成标准测试样条。

参照文献[10]开展 PLA/TW 复合材料的室外自然老化试验,老化时间分别为 0,2,4,6,8 个月,在 PLA/TW 复合材料室外老化至预定时间后,取出 3~5 根样条,50℃下真空干燥 24 h,再测试 PLA/TW 复合材料的结构与性能。老化时间为 2016 年 5 月~2016 年 12 月,期间气候状况见表 1。

### 1.4 结构表征与性能测试

采用全自动测色色差仪测试 PLA/TW 复合材料老化表面材色,并按式(1)复合材料的色差  $\Delta E$ ,平行测试 3~5 次,取平均值。

$$\Delta E=[(\Delta L)^2+(\Delta a)^2+(\Delta b)^2]^{1/2} \quad (1)$$

其中  $\Delta E$  为色差值; $\Delta L$  为亮度差值; $\Delta a$  为红绿轴色品指数差值; $\Delta b$  为黄蓝轴色品指数差值。

采用万能材料试验机测试复合材料力学性能。按照 GB/T 1040.2-2006 测试 PLA/TW 复合材料拉伸性能,载速 5 mm·min<sup>-1</sup>,样条规格 150 mm×10 mm×4 mm;按 GB/T 9341-2008 测试复合材料弯曲性能,载速 2 mm/min,样条规格 100 mm×10 mm×4 mm,跨距 60 mm,挠度 6 mm;按 GB/T 1043.1-2008 测试复合材料缺口冲击强度,缺口类型为 B 型,深度 0.8 mm,样条规格 80

表 1 自然老化 8 个月的天气状况

| 指标      | 日期          |             |             |             |             |            |             |             |
|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|
|         | 2016-05     | 2016-06     | 2016-07     | 2016-08     | 2016-09     | 2016-10    | 2016-11     | 2016-12     |
| 平均温度/℃  | 21.9~24.4   | 25.5~27.6   | 27.2~29.3   | 27.1~29.0   | 23.9~26.1   | 21.9~23.9  | 14.3~17.2   | 10.1~13.6   |
| 月降雨天数/d | 17~21       | 16~19       | 10~14       | 8~17        | 11~16       | 11~18      | 13~19       | 4~10        |
| 月降雨量/mm | 364.7~634.2 | 292.8~514.1 | 84.5~202.9  | 29.0~154.3  | 128.7~331.3 | 54.6~123.4 | 113.5~198.9 | 3.5~26.3    |
| 月日照数/h  | 95.5~151.3  | 120.3~175.1 | 166.6~193.8 | 199.0~236.6 | 135.2~155.9 | 54.2~75.4  | 55.9~79.9   | 120.2~153.4 |

mm × 10 mm × 4 mm。平行测试 5 ~ 6 次后取平均值。

采用 SEM 观察复合材料拉伸断面形态,观察前经干燥和喷金处理,加速电压 3 kV。

在复合材料老化表面刮取少量粉末,采用压片法,在 FTIR 仪上测定其红外光谱。

在接触角测定仪上测试复合材料老化表面的水接触角,平行测试 3 ~ 5 次,取平均值。

用乌氏黏度计测试 PLA/TW 复合材料在自然老化过程中的黏均分子量变化,黏度计常数为 0.003 742。在复合材料老化表面刮取少量样品,用三氯甲烷溶解后,过滤除杂,配制浓度为 0.002 g/mL 溶液,用乌氏黏度计测试其留出时间,记为 PLA 溶液流出时间  $t_1$ 。同法测试纯三氯甲烷的流出时间  $t_0$ ,平行测试 3 次取平均值。用以下公式<sup>[18]</sup>计算 PLA 的黏均分子量  $M_\eta$ 。

$$\eta_r = \frac{t_1}{t_0} \quad (2)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c} \quad (4)$$

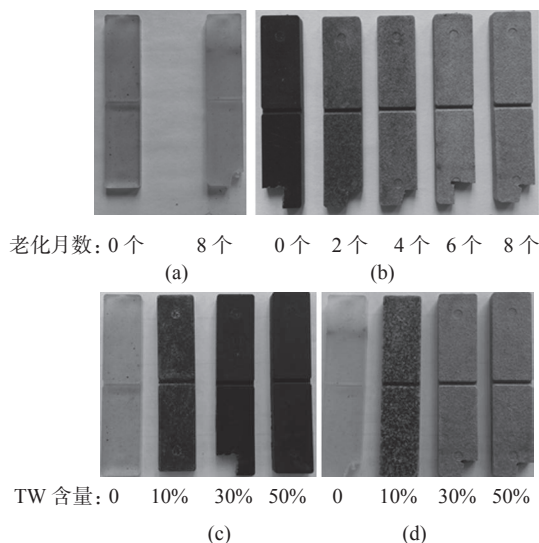
$$[\eta] = KM_\eta^\alpha \quad (5)$$

式中:  $\eta_r$  为相对黏度,  $\eta_{sp}$  为增比黏度,  $[\eta]$  为特性黏度,  $M_\eta$  为黏均分子量,测试温度为 298 K,系数  $K$  为  $2.48 \times 10^{-3}$ ,  $\alpha$  为 0.77。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表观色差及色差分析

PLA 和 PLA/TW 复合材料户外自然老化前、后的形貌如图 1 所示。



a—PLA 自然老化前、后; b—30%TW 填充 PLA 复合材料自然老化不同时间; c—PLA/TW 复合材料老化前; d—PLA/TW 复合材料老化后

图 1 PLA/TW 复合材料自然老化前、后实物图片

图 1 中所用试验样条尺寸为 60 mm × 12 mm × 4 mm。户外自然老化后, PLA 表观颜色并没有出现明显变化,只是透明度有所下降(如图 1a 所示)。这是户外高温曝晒促进了 PLA 的冷结晶,导致透明度下降。PLA/TW 复合材料外观上为褐色或暗色, TW 含量越高,复合材料暗色程度越深,在 TW 含量为 30% 以上时, PLA/TW 复合材料呈现明显的黑色外观(如图 1c 所示)。这主要是 TW 含较多的色素、木质素等深色组分所致<sup>[10]</sup>。户外自然老化后 PLA/TW 复合材料表观颜色由原先的黑色变为泛白,出现明显褪色,且户外老化时间越长、TW 含量越高, PLA/TW 复合材料表观褪色越明显(如图 1b 和图 1d 所示)。

为分析 PLA/TW 复合材料户外自然老化后材料表观颜色的变化规律,采用全自动测色色差仪测试 PLA/TW 复合材料老化前、后的表面材色。表 2 为户外自然老化不同时间下, TW 质量分数为 30% 的 PLA/TW 复合材料表观颜色变化结果。

表 2 自然老化时间对 PLA/TW 复合材料材色的影响

| 老化月数 / 个 | $\Delta L$ | $\Delta a$ | $\Delta b$ | $\Delta E$ |
|----------|------------|------------|------------|------------|
| 0        | 0          | 0          | 0          | 0          |
| 2        | 14.62      | -0.13      | 3.63       | 15.06      |
| 4        | 24.91      | -1.44      | 0.62       | 24.96      |
| 6        | 28.57      | -1.98      | 0.15       | 28.64      |
| 8        | 29.35      | -2.32      | -0.21      | 29.43      |

表 2 为户外自然老化不同时间下, TW 质量分数为 30% 的 PLA/TW 复合材料表观颜色变化结果。自然老化 8 个月后, PLA/TW 复合材料表面  $\Delta L$  达到 29.35, 为正值, 而  $\Delta a$  和  $\Delta b$  皆为负值, 仅分别为 -2.32 和 -0.21, 表明老化后复合材料表面明显变白、变亮, 而略微变绿变蓝。这是由于在户外老化过程中, TW 受光照产生光致漂白作用, 使 PLA/TW 复合材料变白变亮; 同时老化中木质素受光照降解为低分子量化合物, 其多含有羰基、羧基等生色团, 使复合材料变黄。随老化时间延长, 光致漂白作用强于黄化作用, PLA/TW 复合材料呈现黄色色品指数变小, 出现变蓝趋势。当室外自然老化时间达到 8 个月时, PLA/TW 复合材料色差值  $\Delta E$  达到了 29.43。一般而言, 材料表面的  $\Delta E > 12$  时, 目视就能感觉到颜色变化很大, 由此可知 PLA/TW 复合材料在户外自然老化中, 材料表面发生了很明显的褪色。这可能是由于茶粉组分中木质素、抽提组分等受环境中水气、氧气、紫外光照射及温度变化等影响, 发生了光致化学变色; 此外一部分色素组分

在室外高温变化及雨水反复冲刷下,从 TW 中溶出、流失,共同导致 PLA/TW 复合材料表面材色发白、变亮,出现外观褪色现象<sup>[19-20]</sup>。

表 3 为不同 TW 含量下 PLA/TW 复合材料自然老化 8 个月后材料表面色差分析结果。

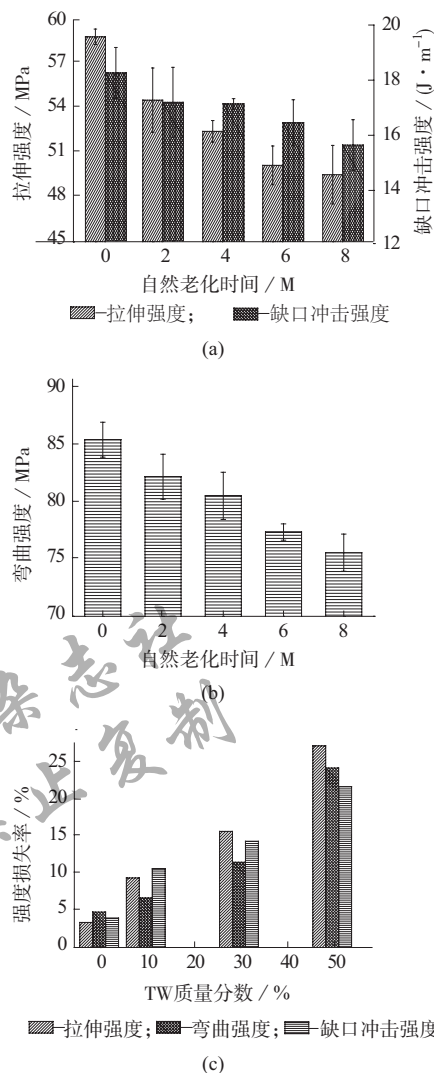
表 3 不同 TW 含量时 PLA/TW 复合材料自然老化 8 个月后材色

| TW 含量 / % | $\Delta L$ | $\Delta a$ | $\Delta b$ | $\Delta E$ |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| 0         | 1.55       | -0.92      | -1.52      | 2.36       |
| 10        | 12.73      | -2.52      | -4.33      | 13.68      |
| 30        | 29.35      | -2.32      | -0.21      | 29.43      |
| 50        | 35.57      | -2.28      | -0.18      | 35.65      |

从表 3 数据可知,对于纯 PLA,户外自然老化 8 个月后,其色度指标变化值 $\Delta L$ 、 $\Delta a$ 及 $\Delta b$ 都较小,分别为 1.55, -0.92 和 -1.52,色差 $\Delta E$ 仅为 2.36。这可能是在户外老化环境中,PLA 材料表明沉积了灰尘等所致。而 PLA/TW 复合材料自然老化后,色度指标变化值 $\Delta L$ 、 $\Delta a$ 、 $\Delta b$ 和色差 $\Delta E$ 绝对值明显增大,且随 TW 用量增加,亮度变化 $\Delta L$ 和色差变化 $\Delta E$ 逐渐增大。从表 3 可看出,户外自然老化 8 个月后, TW 含量为 0%、10%、30% 及 50% 的 PLA/TW 复合材料的 $\Delta L$ 分别为 1.55, 12.73, 29.35 和 35.57,  $\Delta E$ 分别为 2.36, 13.68, 29.43 和 35.65, 表明自然老化后, PLA/TW 复合材料表面颜色明显变白、变亮,且复合材料表面变色主要是以材料表面的明亮度变化为主。PLA/TW 复合材料表面材色变化主要是由纤维素的解聚、木质素的光照降解以及 TW 中抽提组分所决定。与其他植物纤维填料如木粉、竹粉等相比, TW 中由于木质素及色素等抽提组分含量要高得多<sup>[10]</sup>, 因此 PLA/TW 复合材料外观上多呈现褐色或者暗色,在户外老化环境中, TW 受光照降解能够产生更多的自由基,对复合材料产生的漂白作用也更强,提高了复合材料的亮度变化值 $\Delta L$ <sup>[21]</sup>。

## 2.2 力学性能分析

图 2 为自然老化对 PLA/TW 复合材料力学性能的影响。由图 2 可知,随自然老化时间的延长,复合材料的力学性能呈下降趋势。在户外自然老化 8 个月后,复合材料的拉伸、缺口冲击及弯曲强度保留率分别为 84.15%、85.51% 和 88.36%,分别下降了 15.75%、14.49% 及 11.64%。这是因为 TW 为极性的亲水材料,老化环境中的水分渗入到 TW 与 PLA 树脂的界面,降低二者界面结合强度,甚至产生界面脱胶<sup>[17]</sup>,形成应力集中点;在户外自然环境中, TW



a—不同自然老化时间后 PLA/TW 复合材料拉伸、缺口冲击强度;  
b—不同自然老化时间后 PLA/TW 复合材料弯曲强度;  
c—不同 TW 质量分数时 PLA/TW 复合材料自然老化后力学性能损耗

图 2 自然老化对 PLA/TW 复合材料力学性能的影响

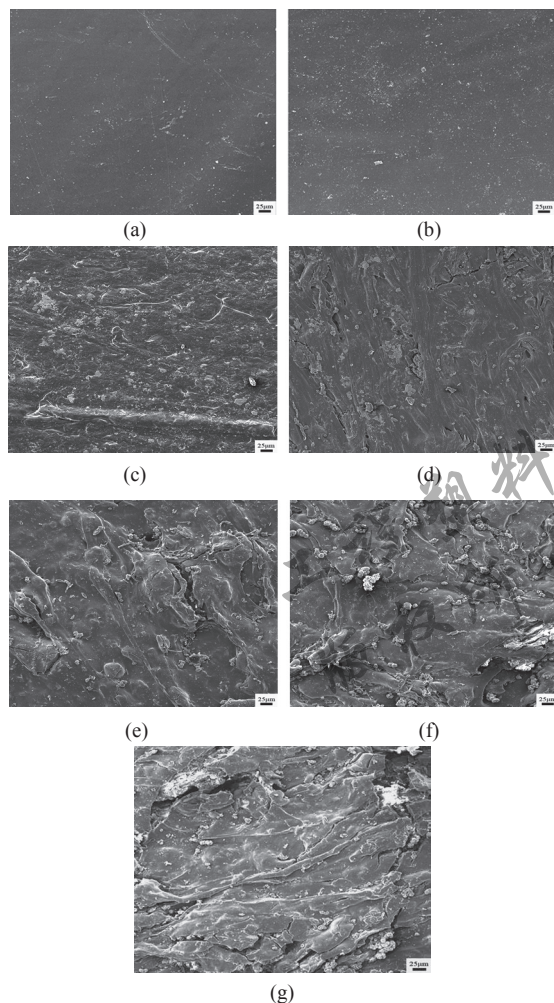
与 PLA 材料特性不同,在反复吸湿、干燥及热效应下,二者干缩湿胀比和热膨胀比不同,产生界面应力,会破坏界面结合,降低复合材料力学性能<sup>[19,22]</sup>。

图 2c 为不同 TW 含量下, PLA/TW 复合材料自然老化 8 个月后力学性能损耗情况。从图 2c 可知,纯 PLA 在户外自然老化 8 个月后,其拉伸、弯曲及缺口冲击强度损耗分别为 3.42%、4.84% 和 4.00%,说明 PLA 在户外环境中表现出比较好的稳定性,这与其色差变化情况是一致的。TW 的引入加剧了 PLA/TW 复合材料的力学性能损耗,随 TW 含量增加, PLA/TW 复合材料的拉伸、弯曲及缺口冲击强度损耗逐渐提高。表明 TW 的引入,加剧了 PLA/TW 复合材料的老化过程, TW 含量越高,复合材

料的老化越严重。这主要是在户外潮湿、高低温变化等条件下,因 TW 与 PLA 的干缩湿胀和热膨胀系数不同,导致界面脱胶,降低了 PLA/TW 复合材料的力学性能;TW 含量越高,老化后界面脱胶的几率越大,越不利于复合材料的力学性能。

### 2.3 表面微观形态分析

图 3 为 PLA 和 PLA/TW(含量 30%) 复合材料在户外自然老化过程中的表面微观形貌变化。



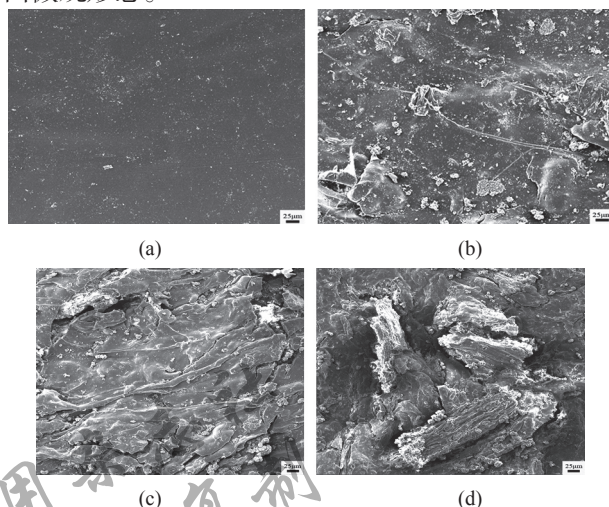
a, b—自然老化前、后的 PLA 表现形态; c, d, e, f, g—PLA/TW 复合材料老化前及老化 2, 4, 6, 8 个月后

图 3 PLA 及 PLA/TW 复合材料自然老化前、后的表现形态

图 3a 和图 3b 为 PLA 户外自然老化前、后表面微观形貌,可看出表面平整,几乎没有变化特点。图 3c~图 3g 为 PLA/TW 复合材料户外老化 0, 2, 4, 6 和 8 个月的表面微观形貌特点。经对比分析可知,老化前 PLA/TW 复合材料表面比较平整,没有裂纹(如图 3c)。老化 2 个月后,复合材料表面 TW 填料处出现一些裂纹(见图 3d),这是 TW 在户外老化环境下干缩湿胀引起界面脱胶,形成了裂纹<sup>[17,19,22]</sup>。

随着老化时间延长,这种裂纹深度和宽度增大,使 PLA/TW 复合材料表面变粗糙,从而使复合材料力学性能下降。

图 4 是 TW 质量分数分别为 0, 10%, 30% 和 50% 的 PLA/TW 复合材料自然老化 8 个月后的表面微观形态。



TW 含量: a—0; b—10%; c—30%; d—50%

图 4 不同 TW 质量分数时 PLA/TW 复合材料自然老化 8 个月后表面形貌

从图 4 可知, PLA 老化后表面仍为平整形貌。PLA/TW 复合材料老化后表面出现裂纹及孔洞等,随 TW 含量增加,材料表面粗糙度,裂纹数量、深度及广度等增加,并出现局部粉化现象。在 TW 含量为 50% 时, PLA/TW 复合材料表面甚至出现了 TW 裸露在外现象。这主要是 TW 在户外自然环境中的反复吸湿膨胀和干燥收缩下, TW 与 PLA 界面由于应力作用界面脱胶,产生裂纹,并随着界面脱胶范围夸大,裂纹数量和深度等增加,户外雨水、空气流动及阳光照射等作用下, TW 附近的 PLA 片层受光照降解或者受物理力作用脱落,导致 TW 突出或裸露<sup>[19]</sup>。

### 2.4 表面水接触角测试

PLA/TW 复合材料自然老化不同时间下表面水接触角测试结果如图 5 所示。

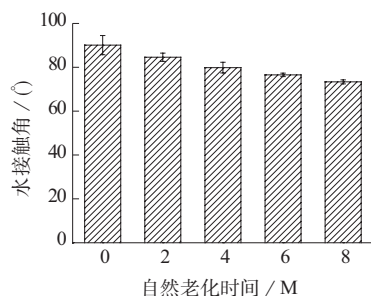
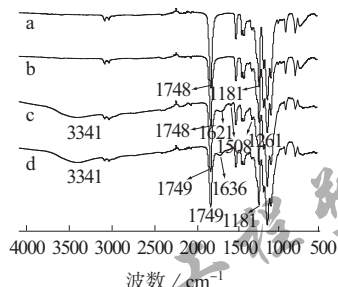


图 5 PLA/TW 复合材料自然老化不同时间后表面水接触角变化

由图 5 可知,随老化时间延长,PLA/TW 复合材料表面水接触角逐渐减小,表明 PLA/TW 复合材料表面亲水性增加。在老化前,PLA/TW 复合材料表面平整、没有裂纹,TW 被疏水性 PLA 树脂紧密包裹,复合材料表面水接触角最大。随老化时间延长,PLA/TW 复合材料表面开始出现裂纹,亲水的 TW 逐渐裸露出来,使 PLA/TW 复合材料表面亲水性增加,水接触角逐渐减小。

## 2.5 化学结构分析

PLA/TW(含量 30%)复合材料老化前后表面的红外光谱分析如图 6 所示。图 6 中  $3341\text{ cm}^{-1}$  为 TW 上—OH 的伸缩振动吸收峰, $1621,1508,1261\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰代表了 TW 中木质素苯环结构, $1748\text{ cm}^{-1}$  为 PLA 中—C=O 吸收峰, $1181\text{ cm}^{-1}$  处为 PLA 或 TW 中的 C—O 吸收峰。



a—PLA ; b—自然老化后 PLA ;  
c—PLA/TW 复合材料; d—自然老化后 PLA/TW 复合材料

图 6 PLA/TW 复合材料老化前、后表面的红外光谱图

从图 6 可知,PLA 老化前、后各官能团吸收峰位置没有变化,仅吸收峰强度有略微变化。 $1749,1181\text{ cm}^{-1}$  代表 PLA 结构中—C=O 和 C—O 的吸收峰位置没有变化,但吸收峰强度有微弱减小,表明 PLA/TW 复合材料表面 PLA 分子链在老化环境下可能存在少许水解,导致—C=O 和 C—O 数量有所减少所致<sup>[23]</sup>。此外代表 TW 组分的吸收峰如  $3341\text{ cm}^{-1}$  处的—OH 吸收峰, $1621,1508,1261\text{ cm}^{-1}$  处的苯环吸收峰有明显的变化,其中  $3341\text{ cm}^{-1}$  处的—OH 吸收峰形变得更加尖锐,强度增加,这可能是由于 PLA/TW 复合材料老化后,表面上 TW 裸露,导致—OH 官能团数量增加。 $1621\text{ cm}^{-1}$  处代表苯环结构的吸收峰偏移至  $1636\text{ cm}^{-1}$ ,且峰形强度减小,这可能是 TW 中木质素等组分在户外阳光反复照射下,发生了光降解作用所致<sup>[24]</sup>,这也是 PLA/TW 复合材料老化后外观发生褪色的原因。

## 2.6 分子量变化分析

PLA/TW 复合材料自然老化过程中 PLA 分子量的变化结果如图 7 所示。从图 7 可知,随户外自然老化时间延长,PLA/TW 复合材料中 PLA 的黏均分子量逐渐减小,表明在水、热、光等环境因素综合作用下,PLA 分子链发生了断裂、降解。在户外自然老化 8 个月后,PLA/TW 复合材料中 PLA 的黏均分子量由 81453 下降为 70595,下降了 13.33%。这主要是由于 PLA/TW 复合材料在户外环境使用时,水会沉积在复合材料表面,甚至渗透进入材料内部,使 PLA 分子链在酯基部分发生水解,形成小片段的 PLA 分子链,环境中  $\text{H}^+$  和紫外线等会加速这一过程<sup>[25]</sup>。

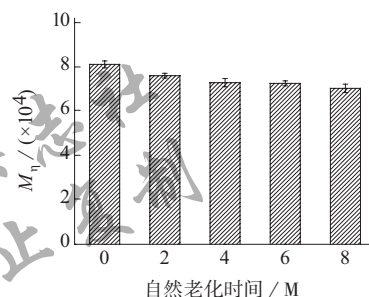


图 7 PLA/TW 复合材料自然老化过程中 PLA 的黏均分子量变化

## 3 结论

(1) PLA/TW 复合材料经室外自然老化后,表面存在明显褪色现象、形貌变粗糙及力学性能下降;且随老化时间延长和 TW 含量增加,变化趋势加剧。

(2) 红外分析表明,PLA/TW 复合材料自然老化后少数 PLA 存在水解作用,TW 中木质素等组分在户外阳光反复照射下,发生了光降解作用。

(3) 在 TW 含量为 30% 时,自然老化 8 个月后,PLA/TW 复合材料中 PLA 的黏均分子量下降了 13.33%,复合材料表面色差变化值  $\Delta E$  为 29.43,拉伸、缺口冲击及弯曲强度分别下降了 15.75%,14.49% 及 11.64%。

## 参考文献

- [1] Liu Ru, Cao Jinzen, Luo Shupin, et al. Effects of two types of clay on physical and mechanical properties of poly(lactic acid) / wood flour composites at various wood flour contents[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(4):2566–2573.
- [2] 温变英,李晓媛,张扬,等. 苧麻纤维 / 聚乳酸复合材料在不同 pH 环境下的水解行为 [J]. 复合材料学报, 2015, 32(1):54–60.  
Wen Bianying, Li Xiaoyuan, Zhang Yang, et al. Hydrolysis behaviors of ramie fiber / polylactic acid composites under different pH conditions[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1):54–60.

- [3] 龚新怀,戴忠豪,赵升云,等. 乙酰柠檬酸丁酯增韧竹粉/聚乳酸生物基复合材料的制备与性能[J]. 高分子通报,2017(11):67-73.  
Gong Xinhui, Dai Zhonghao, Zhao Shengyun, et al. Preparation and properties of bamboo flour / polylactic acid biocomposites toughened with acetyl tributyl citrate[J]. Polymer Bulletin, 2017(11):67-73.
- [4] Feng Yanhong, Li Xiangli, Jin Gang, et al. Preparation and properties of several Chinese herbal residue / polylactic acid composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2015, 28(2):214-224.
- [5] Khalil H A, Tehrani M, Davoudpour Y, et al. Natural fiber reinforced poly(vinylchloride)composites:A review[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2013, 32(5):330-356.
- [6] 王伟宏,李春桃,王清文. 木塑复合材料产业化现状及制造关键技术[J]. 现代化工,2010,30(1):6-10.  
Wang Weihong, Li Chuntao, Wang Qingwen. Industrial developments status and key technologies of wood plastics composites[J]. Modern Chemical Industry, 2010, 30(1):6-10.
- [7] Ashori A. Wood-plastics composites as promising green composites for automotive industries[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(11):4661-4667.
- [8] 龚新怀,李明春,辛梅华,等. 茶生物基填充高分子复合材料的研究进展[J]. 农业工程学报,2020,36(18):283-291.  
Gong Xinhui, Li Mingchun, Xin Meihua, et al. Research progress of polymer composites filled with tea biomass[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2020, 36(18):283-291.
- [9] 谢枫,金玲莉,涂娟,等. 茶废弃物综合利用研究进展[J]. 中国农学通报,2015,31(1):140-145.  
Xie Feng, Jin Linli, Tu Juan, et al. Comprehensive utilization of tea waste:a review[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2015, 31(1):140-145.
- [10] 龚新怀,陈良璧. 茶粉/聚丙烯复合材料自然老化性能[J]. 复合材料学报,2016,33(6):1437-1445.  
Gong Xinhui, Chen Liangbi. Performances of tea dust / polypropylene composites under natural weathering[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2016, 33(6):1437-1445.
- [11] 熊伟,孙亚男,卢嵩. 茶梗纤维/聚乳酸复合材料的制备与性能[J]. 茶叶通讯,2020,47(3):491-495.  
Xiong Wei, Sun Yanan, Lu Song. Preparation and properties of tea stalk fiber / PLA composites[J]. Journal of Tea Communication, 2020, 47(3):491-495.
- [12] 龚新怀,辛梅华,李明春,等. MDI增容茶粉/聚乳酸生物基复合材料的制备与性能[J]. 塑料工业,2016,44(11):127-131, 151.  
Gong Xinhui, Xin Meihua, Li Mingchun, et al. Preparation and properties of tea waste / polylactic acid biomass composites compatibilized with MDI[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(11):127-131, 151.
- [13] 龚新怀,辛梅华,李明春,等. 增容剂改善茶粉/聚乳酸生物基复合材料性能[J]. 农业工程学报,2017,33(2):308-314.  
Gong Xinhui, Xin Meihua, Li Mingchun, et al. Compatibilizer improving properties of tea dust / polylactic acid biomass composites[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2017, 33(2):308-314.
- [14] 龚新怀,辛梅华,李明春,等. 茶粉/聚乳酸复合材料的增韧改性[J]. 化工进展,2016,35(10):3273-3280.  
Gong Xinhui, Xin Meihua, Li Mingchun, et al. Toughening of tea dust / poly(lactic acid)composites[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(10):3273-3280.
- [15] 龚新怀,辛梅华,李明春,等. 环氧大豆油增塑聚乳酸/茶渣生物基复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料科技,2019,47(4):54-58.  
Gong Xinhui, Xin Meihua, Li Mingchun, et al. Study on Preparation and properties of PLA / TW biocomposites plasticized with ESO[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(4):54-58.
- [16] Kallakas H, Poltmae T, Suedl T M, et al. The influence of accelerated weathering on the mechanical and physical properties of wood-plastic composites[J]. Progress of the Estonian Academy of Sciences, 2015, 64(2):94-104.
- [17] 龚新怀,戴忠豪,王兆礼,等. 冻融循环老化对 PLA / TW 生物基复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用,2018,46(10):39-43.  
Gong Xinhui, Dai Zhonghao, Wang Zhaoli, et al. Effects of freeze-thaw cycling accelerated weathering on properties of poly (lactic acid) / tea waste[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):39-43.
- [18] 华幼卿,金日光. 高分子物理[M]. 4版. 北京:化学工业出版社, 2016:1-347.  
Hua Youqing, Jin Riguan. Polymer physics[M]. (The Fourth Edition), Beijing: Chemical Industry Press, 2016:1-347.
- [19] Zhou Xiaxing, Huang Shusheng, Yu Yan, et al. Outdoor natural weathering of bamboo flour / polypropylene foamed composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2014, 33(19):1835-1846.
- [20] Adhikary K B, Pang S S, Staiger M P. Effects of the accelerated freeze-thaw cycling on physical and mechanical properties of wood flour-recycled thermoplastic composites[J]. Polymer Composites, 2010, 31(2):185-194.
- [21] Butylina S, Hyva R M, Ka R T. A study of surface changes of wood-polypropylene composites as the result of exterior weathering[J]. Polym Degrad Stab, 2012, 97(3):337-345.
- [22] Islam M S, Pickering K L, Foreman N J. Influence of accelerated ageing on the physico-mechanical properties of alkali-treated industrial hemp fibre reinforced poly(lactic acid)(PLA) composites[J]. Polymer Degradation & Stability, 2010, 95(1):59-65.
- [23] 李新功. 竹纤维/聚乳酸可生物降解复合材料界面调控及性能

现冷结晶,复合纤维的结晶度总体呈下降趋势,熔点变化不大。

(3) 由 PLA/R-CA15% 复合纤维生产的丝束过滤棒对极性和非极性气体的吸附性要明显优于聚丙烯丝束,但对极性气体的吸附性低于纯 CA 丝束,实际应用中对烟气中的固体微粒具有一定的吸附性。

#### 参考文献

- [1] 唐迪,赵晖,冯文宁. 新型烟草制品的市场态势[J]. 中国市场, 2020(8):67-68.  
Tang Di, Zhao Hui, Feng Wenning. The market situation of new tobacco products[J]. China Market Marketing, 2020(8):67-68.
- [2] 李井军,江浩然,周泳泓. 探讨烟草良好农业操作规范(GAP)管理与运用[J]. 农村科学实验, 2019(8):42-44, 64.  
Li Jingjun, Jiang Haoran, Zhou Yonghong. Discussion on the management and application of Tobacco Good Agricultural Practice (GAP)[J]. Scientific Experiment in Countryside, 2019(8):42-44, 64.
- [3] 张矿生,唐梅荣,薛小佳,等. 聚乳酸/聚乙二醇共混物的结晶与降解行为[J]. 化工学报, 2021, 72(2):1 181-1 190.  
Zhang Kuangsheng, Tang Meirong, Xue Xiaojia, et al. Crystallization and degradation behavior of poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol)blends[J]. CIESC Journal, 2021, 72(2):1 181-1 190.
- [4] 师岩,李凤红,姜天赐,等. 可生物降解膜材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(5):16-19, 25.  
Shi Yan, Li Fenghong, Jiang Tianci, et al. Research progress on biodegradable film material[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(5):16-19, 25.
- [5] Deng Liang, Xu Cui, Ding Shuangshuang, et al. Processing a supertoughened polylactide ternary blend with high heat deflection temperature by melt blending with a high screw rotation speed[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2019, 58(24):10 618-10 628.
- [6] 郭新月,杨占平,宋晓梅,等. 正二十烷/醋酸纤维素相变过滤材料的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2019, 40(9):15-21.  
Guo Xinyue, Yang Zhanping, Song Xiaomei, et al. Preparation and properties of n-eicosane/cellulose diacetate phase change filter material[J]. Journal of Textile Research, 2019, 40(9):15-21.
- [7] 崔青,冯晓民,田海英,等. 细支卷烟用 R 型截面二醋酸纤维素束的应用性能[J]. 中国烟草学报, 2019, 25(3):17-22.
- [8] Shi Junhua, Liu Wenyong, Jiang Xinman, et al. Preparation of cellulose nanocrystal from tobacco-stem and its application in ethyl cellulose film as a reinforcing agent[J]. Cellulose, 2020, 27:1393-1406.
- [9] 张雄,贾康乐,张磊,等. 醋酸丁酸纤维素生产中模拟废水的萃取及工艺优化[J]. 纤维素科学与技术, 2020, 28(3):44-48.  
Zhang Xiong, Jia Kangle, Zhang Lei, et al. Extraction recovery process and process optimization of simulated waste water in the production of cellulose acetate butyrate[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2020, 28(3):44-148.
- [10] 叶张龙,王春红,王瑞,等. 竹原/聚丙烯纤维过滤材料的制备和性能研究[J]. 上海纺织科技, 2014, 42(3):59-62.  
Ye Zhanglong, Wang Chunhong, Wang Rui, et al. Preparation and performance of bamboo/polypropylene filtering materials[J]. Shanghai Textile Science and Technology, 2014, 42(3):59-62.
- [11] 王继业,刘妹瑞,张明宇,等. 聚乳酸纤维的研究进展及应用[J]. 纺织科学与工程学报, 2020, 37(2):85-90.  
Wang Jiye, Liu Shurui, Zhang Mingyu, et al. Research progress and applications of PLA fiber[J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2020, 37(2):85-90.
- [12] Bayart M, Gauvin F, Foruzanmehr M R, et al. Mechanical and moisture absorption characterization of PLA composites reinforced with nano-coated flax fibers[J]. Fibers and Polymers, 2017, 18:1 288-1 295.
- [13] Spiridon L, Darie R N, Kangas H. Influence of fiber modifications on PLA/fiber composites.Behavior to accelerated weathering[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 92:19-27.
- [14] Wu Baogou, Yang Weijun, Niu Deyu, et al. Stereocomplexed poly(lactide)composites toward engineering plastics with superior toughness, heat resistance and anti-hydrolysis[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2020, 38(7):85-90.
- [15] Claro P I C, Neto A R S, Bibbo A C C, et al. Biodegradable blends with potential use in packaging:A comparison of PLA/chitosan and PLA/cellulose acetate films[J]. Journal of Polymers and Environment, 2016, 24(7):363-371.
- [16] Clarkson C M, Azrak S M E A, Chowdhury R, et al. Melt spinning of cellulose nanofibril/poly(lactic acid) (CNF/PLA) composite fibers for high stiffness[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2019, 1(2):160-168.
- [17] Science, 2006, 99(5):2 367-2 374.
- [18] 郑霞,李新功,吴义强,等. 竹纤维/聚乳酸可生物降解复合材料自然降解性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2):362-367.  
Zheng Xia, Li Xingong, Wu Yiqiang, et al. Natural degradation properties of bamboo fibers/poly(lactic acid) biodegradable composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2):362-367.
- [19] Pandey K K, Chandrashekar N. Photostability of wood surfaces esterified by benzoyl chloride[J]. Journal of Applied Polymer

(上接第 34 页)

研究[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2015.

Li Xingong. Study on interface regulation and property of bamboo fiber/poly(lactic acid) bio-degradable composites[D]. Changsha: Central South University of forestry and Technology, 2015.

[24] Pandey K K, Chandrashekar N. Photostability of wood surfaces esterified by benzoyl chloride[J]. Journal of Applied Polymer