

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.008

冻融循环老化对 PLA/TW 生物质复合材料性能的影响

龚新怀^{1,2},戴忠豪¹,王兆礼¹,赵璠云¹,吴珠海¹,杨坤¹

(1. 武夷学院生态与资源工程学院,福建省生态产业绿色技术重点实验室,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: 为高值化利用茶渣剩余物资源及研究聚乳酸/茶渣(PLA/TW)生物质复合材料的老化应用行为和机制,采用冻融循环加速老化方式研究了 PLA/TW 生物质复合材料的老化行为,并利用色差仪、万能试验机、扫描电镜及热重分析仪分析了 PLA/TW 复合材料老化前后的性能变化、表面形貌及老化机制。研究表明,冻融循环老化后,PLA/TW 复合材料表面出现略微褪色现象,表面材色变白、变黄而略微变红。老化后 PLA/TW 复合材料的热稳定性有所提高,但复合材料相界面处出现裂纹或孔洞,且随着冻融循环次数增加,裂纹和孔洞的数量及深度逐渐增大。在 12 次的冻融循环老化后,PLA/TW 复合材料的弯曲、冲击及拉伸强度分别下降了 29.19%、22.92% 及 24.15%。

关键词: 生物质复合材料;聚乳酸;茶渣;冻融循环;老化

中图分类号: TQ323.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)10-0039-05

Effects of Freeze-Thaw Cycling Accelerated Weathering on Properties of Poly(lactic acid)/Tea Waste Biomass Composites

Gong Xinhui^{1,2}, Dai Zhonghao¹, Wang Zhaoli¹, Zhao Jinyun¹, Wu Zhuohai¹, Yang Kun¹

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, 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: Aimed to make high-valued use of the tea industry residues and explore the outdoor application and weathering mechanism of polylactic acid/tea waste (PLA/TW) composites, the freeze-thaw cycling accelerated weathering form was applied to study the weathering behaviors of PLA/TW biomass composites, and the properties changes, surfaces morphology and weathering mechanism of the PLA/TW composites before or after weathering were also analyzed by chromatic aberration tester, universal testing machine, scanning electron microscope and thermogravimetric analysis. The results show that the surface of the composited materials appears slightly fading after the freezing and thawing aging cycles. The surface of the composites appears a certain degree of whitening and yellowing, but slightly reddening, and the thermal stabilities of the PLA/TW composites are improved. But there appears cracks or holes in the interface between TW and PLA, and the numbers and depth of cracks or holes increase gradually with the increase of free-thaw cycles. After 12 times of freeze-thaw cycles, the flexural, impact and tensile strength of PLA/TW composites are decreased by 29.19%, 22.92% and 24.15% respectively.

Keywords: biomass composite; polylactic acid; tea waste; freeze-thaw cycle; weathering

植物纤维增强树脂复合材料(WPC)因其成本低、环境污染小、生产简单及维修方便等,受到广泛关注和应用^[1]。但 WPC 在应用中可被外界条件如紫外线、雨水及气温变化等冲击而发生性能不断劣

化,最终老化失去应用价值^[2]。为此,国内外学者以木粉、竹粉及秸秆等为植物填料制备的 WPC 为对象,广泛开展了其不同老化形式研究^[3-11],探索出了这类 WPC 的一些老化现象及规律。

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2017J01592,2018J01445),福建省中青年教育科研项目(JAT170594),福建省大学生创新训练项目(201710397032),福建省生态产业绿色技术重点实验室项目(WYKF2018-5)

通讯作者: 龚新怀,博士,讲师,从事生物质高值化利用与聚合物复合材料研究 E-mail: wyu_gxh@163.com

收稿日期: 2018-08-03

引用格式: 龚新怀,戴忠豪,王兆礼,等. 冻融循环老化对 PLA/TW 生物质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 biomass composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):39-43.

茶塑复合材料是以各种形式茶产业剩余物为生物质填料,高分子树脂为基体,经熔融混炼、成型得到的新型环保复合材料^[12-15]。有别于其它农林废弃生物质材料,茶生物质中木质素及抽提物等含量更高,纤维素含量更低,茶渣(TW)填料纤维性较差等^[16]。这将导致以TW为生物质填料制备的茶塑复合材料在环境老化过程中,必然表现出不一样的结构、性能演变特点和规律。如纤维素形态及含量对复合材料力学性能有重要影响,木素及抽提物含量等则决定了复合材料的材色变化^[17]。

因此笔者以聚乳酸/茶渣(PLA/TW)复合材料为对象,采用冻融加速老化方式,考察了其在老化过程中结构与性能的演变行为及规律,以期PLA/TW复合材料的实际应用及老化规律研究提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

茶渣为绿碎茶加工下脚料,取自湖北随州神农茶叶有限公司,用前用醇溶剂超声处理一段时间,后经风干、80℃下鼓风干燥12 h,机械粉碎后取用80~200目(75~180 μm)茶粉备用。

PLA:熔体流动速率为22 g/10 min,深圳光华伟业实业有限公司;

甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝PLA(GPLA):自制。

1.2 主要设备及仪器

注塑机:SA600/150型,宁波海天塑料机械集团;转矩流变仪:XSS-300型,上海科创橡塑机械设计公司;

全自动测色色差仪:WSC-S型,上海圣科仪器设计公司;

万能材料试验机:AGS-X型,岛津仪器公司;

扫描电子显微镜:VEGA3 SBH型,捷克泰思肯公司;

高低温交变湿热试验箱:GDWJS-250型,上海迈捷实验设备公司;

同步热分析仪:Q600型,美国TA仪器公司。

1.3 冻融循环老化试验

将TW、PLA及增容剂GPLA按质量配比为30/60/10称样,混匀后转入流变仪中进行密炼,造粒后,用注塑机注塑成标准测试样条。参照文

献[15],将PLA/TW样条进行一个完整的冻融程序,其设计如下:25℃下浸水24 h→-15℃冷冻24 h→25℃浸水24 h→45℃加热24 h。在3,6,9,12次循环后取样条测试复合材料的结构与性能。

1.4 性能测试

(1) 表观材色测试。

用锯从复合材料上截取尺寸为25 mm×25 mm×4 mm试样,采用色差仪测试复合材料老化表面材色,由式(1)计算色差 ΔE ,平行测试3~5次,取平均值。

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

式中: E 为色度; L 为亮度; a 为红绿指数; b 为黄蓝指数。

(2) 力学性能测试。

按GB/T 1040.2-2006测试样条拉伸性能,拉伸速度5 mm/min;

按GB/T 9341-2008测试样条弯曲性能,加载速度2 mm/min,跨距60 mm;

按GB/T 1043.1-2008测试样条简支梁缺口冲击强度,缺口类型为B型。试样平行测定5~6次取平均值。

(3) 断面微观形态观察。

采用冷场发射扫描电子显微镜观察样条拉伸断面形态,观察前经干燥和喷金处理。

(4) 热重性能测试。

在样条上取约10 mg样品颗粒,于同步热分析仪上分析其热重性能。 N_2 气氛,流速100 mL/min,加热速率10℃/min,测试范围30~500℃。

2 结果与分析

2.1 复合材料老化前后表观材色及色差分析

图1为PLA和PLA/TW复合材料样条冻融循环老化前后的实物图片。从图1可知,对比老化前后的材料表观颜色,PLA表观颜色没有明显变化,PLA/TW复合材料表面出现一定程度的褪色现象。从表1中色度数据可知,随冻融老化的不断循环,PLA/TW复合材料的材色指标 L 、 a 及 b 逐渐增大,在冻融循环12次以后,复合材料的材色指标 L 、 a 及 b 分别增大了6.31、2.37和3.36,色差 ΔE 为7.53。说明在冻融循环12次后,PLA/TW复合材料表面出现一定程度的变白、变黄、变红。此外,从表2可知,随TW质量分数增加,冻融循环老化

后复合材料材色指标 L , a , b 及色差 ΔE 逐渐增大。这主要是由于冻融循环老化中,复合材料承受了高低温变化以及吸水-干燥循环带来的膨胀-冷缩效应, TW 与 PLA 的膨胀比不同,结果导致 TW 与 PLA 的界面破坏,加速了 TW 受外界环境因素的刺激,使富含活性组分的 TW 产生色素等组分溶出。冻融循环老化次数和 TW 含量增加, TW 中组分溶出量增加,使 PLA/TW 复合材料在冻融循环老化前后变色更明显。

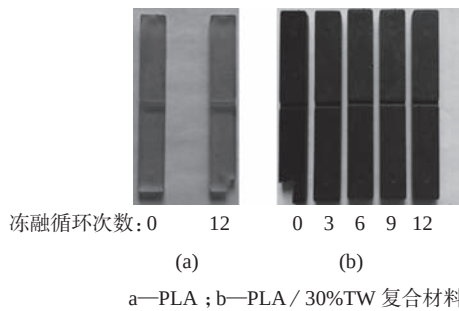


图 1 PLA/TW 复合材料冻融加速老化前后 SEM 图

表 1 不同冻融循环老化次数后 PLA/TW 复合材料表现材色

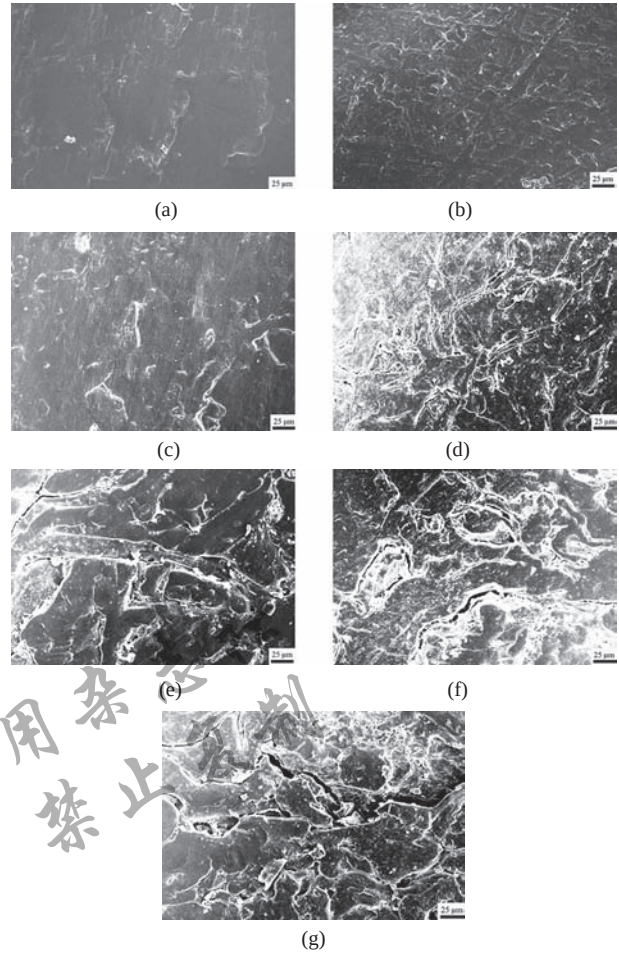
冻融循环次数	ΔL	Δa	Δb	ΔE
0	0	0	0	0
3	0.29	0.96	0.13	1.01
6	1.18	1.28	1.61	2.37
9	3.02	1.84	2.15	4.14
12	6.31	2.37	3.36	7.53

表 2 PLA/TW 复合材料冻融循环老化 12 次后表现材色变化

TW 含量 / %	ΔL	Δa	Δb	ΔE
0	1.98	-0.73	-0.36	2.14
10	2.84	0.46	0.68	2.95
30	6.31	2.37	3.36	7.53
50	9.17	3.38	5.04	10.99

2.2 复合材料老化前后表面微观形态分析

图 2 为冻融循环加速老化前后 PLA 及 PLA/TW 复合材料表面微观形态。从图 2 可知, PLA 老化前后表面形貌没有发生明显变化,皆保持平整光滑形态。PLA/TW 复合材料冻融老化后,表面形貌发生明显变化。冻融老化前 PLA/TW 复合材料表面不存在裂纹、孔洞等缺陷,比较平整,其中凸出部分为 TW 填料。冻融循环后,在 TW 与 PLA 的界面处开始出现裂纹或者孔洞,且随冻融循环次数增加,裂纹和孔洞数量及深度逐渐增大。这是由于在老化过程中,受到环境高低温变化、吸水和干燥过程的反复刺激作用, TW 与 PLA 性质相异,其干缩湿胀和热胀冷缩比不同,导致二者界面脱胶,在界面处形成孔洞或者裂纹^[18],这将降低复合材料力学性能。

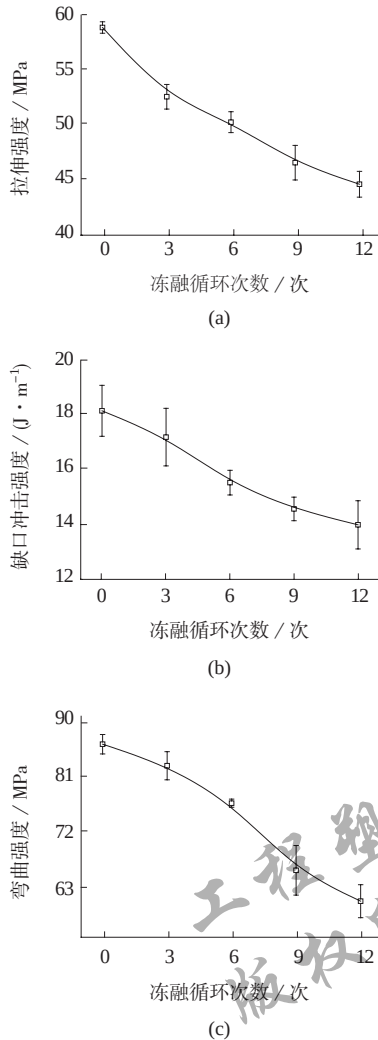


a, b—PLA 冻融老化前后; c—PLA/TW 复合材料冻融老化前; d, e, f, g—PLA/TW 复合材料冻融循环 3, 6, 9, 12 次后

图 2 冻融老化前后 PLA 及 PLA/TW 复合材料表现形态

2.3 复合材料老化前后力学性能分析

固定 TW 添加质量分数为 30%,考察了冻融循环老化次数对 PLA/TW 复合材料力学性能的影响,结果如图 3 所示。从图 3 可知,经冻融循环老化后, PLA/TW 复合材料的力学性能出现不同程度的损耗。随冻融循环老化次数增加, PLA/TW 复合材料的拉伸、冲击及弯曲性能呈下降趋势。在冻融循环 12 次后,复合材料的拉伸、冲击及弯曲强度保留率分别为 75.81%, 77.08%, 70.95%, 分别下降了 24.19%, 22.92%, 29.15%。这主要是由于 TW 与 PLA 两种材料的热膨胀系数和吸湿膨胀系数不同,在受到环境热-冷和吸湿-干燥的不断循环作用下,产生不同程度的膨胀,必将在界面处脱胶形成相分离结构,产生裂纹或者孔洞,产生应力集中或者薄弱点,导致复合材料力学性能下降^[18]。此外,强吸水组分 TW 在冻融循环老化过程中会吸收水分,也会破坏 PLA/TW 复合材料的界面结合,形成裂纹^[19]。



a—拉伸强度; b—缺口冲击强度; c—弯曲强度

图3 冻融加速老化后 PLA/TW 复合材料力学性能

2.4 复合材料老化前后热稳定性分析

图4为冻融循环老化前后 PLA/TW 复合材料的热重分析曲线。从图4可知, PLA/TW 复合材料冻融循环老化前后的热失重曲线基本类似,大致可分为3个阶段:第一个阶段为室温~300℃范围内,主要对应于 TW 中水分、抽提组分及少量半纤维素热解损失;第二个阶段为 300~360℃,主要是 PLA 及 TW 中纤维素、少量木质素热解失重;第三个阶段为 360℃ 以上的热解失重,是 TW 中剩余木质素热解失重^[14]。从表3中数据可知,冻融循环老化后 PLA/TW 复合材料的热稳定性有所提高。在冻融循环 12 次后, PLA/TW 复合材料的 T_{onset} , $T_{50\%}$, $T_{80\%}$ 及 T_{max} 分别提高了 10.54, 11.18, 19.56, 9.69℃。这是由于在冻融循环老化过程中, PLA/TW 复合材料受水分和高低温变化的反复刺激, TW 中不耐热解的抽提组部分溶出, TW 中纤维素、木

质素等耐高温组分含量提高所致。且随冻融循环老化次数增加,复合材料的热稳定性有所提高。

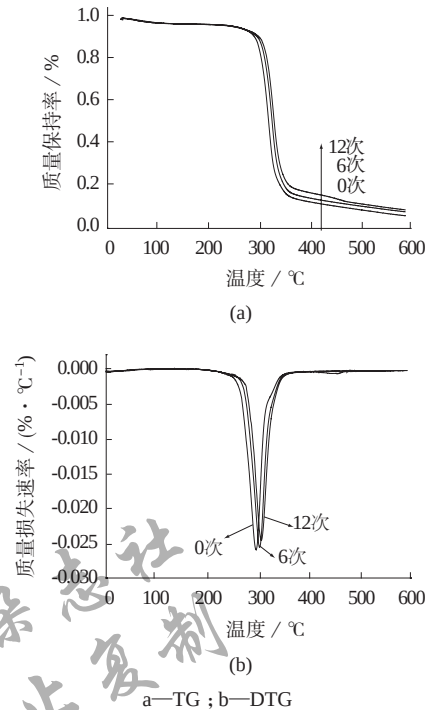


图4 冻融循环老化前后 PLA/TW 复合材料的热重分析曲线

表3 冻融循环老化次数对 PLA/TW 复合材料的热重性能影响

冻融循环次数 / 次	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{50\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{80\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$
0	304.18	321.50	345.35	321.00
6	310.39	328.41	353.28	327.56
12	314.72	332.68	364.91	330.69

3 结论

(1) PLA/TW 复合材料冻融循环老化后,复合材料表面出现略微褪色现象,表面出现一定程度的变白、变黄,而略微变红。

(2) 冻融循环老化后, PLA/TW 复合材料中相界面处出现裂纹或者孔洞,且随着冻融循环次数增加,裂纹和孔洞的数量及深度逐渐增大。在冻融循环老化 12 次后, PLA/TW 复合材料的拉伸、冲击及弯曲强度分别下降了 24.19%, 22.92% 及 29.15%。

(3) 冻融循环加速老化后, PLA/TW 复合材料的热稳定有所提高。

参考文献

- [1] Khalil H P S A, Bhat I U H, Jawaid M, et al. Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review[J]. Materials & Design, 2012, 42:353-368.
- [2] Kallakas H, Poltimae T, Sueld 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.

- [3] 刘婷,陆绍荣,王一靓,等. 剑麻纤维 / 聚丙烯木塑复合材料的热氧化性能研究 [J]. 塑料科技, 2010, 38(4):65-68.
Liu Ting, Lu Shaorong, Wang Yiliang, et al. Study on thermal-oxidative aging properties of sisal fiber / polypropylene composites[J]. Plastics Science and Technology, 2010, 38(4):65-68.
- [4] 李新功,郑霞,吴义强,等. 竹纤维增强聚乳酸复合材料热老化性能 [J]. 复合材料学报, 2013, 30(5):101-106.
Li Xingong, Zheng Xia, Wu Yiqiang, et al. Thermal aging properties of bamboo fibers reinforced polylactic acid composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(5):101-106.
- [5] 王林娜,蔡建臣,薛平. 木塑复合材料加速老化性能的研究 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38(2):63-66.
Wang Linna, Cai Jianchen, Xue Ping. Study on accelerated aging properties of wood plastic composite[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(2):63-66.
- [6] Lee Chiahuang, Hung Kechang, Chen Yonglong, et al. Effects of polymeric matrix on accelerated UV weathering properties of wood-plastic composites[J]. Holzforschung, 2012, 66(8):981-987.
- [7] 胡晗,吴章康,王云,等. 3 种木塑复合材料的耐老化性能比较 [J]. 浙江农林大学学报, 2014, 31(1):117-121.
Hu Han, Wu Zhangkang, Wang Yun, et al. Surface properties of biomass fiber / polyethylene composites with accelerated ultraviolet weathering[J]. Journal of Zhejiang A&F University, 2014, 31(1):117-121.
- [8] Pilarski J M, Matuana L M. Durability of wood flour-plastic composites exposed to accelerated freeze-thaw cycling:II.high density polyethylene matrix[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(1):35-39.
- [9] 周叶星,黄舒晨,苏国基,等. 冻融循环老化降低竹粉 / 聚丙烯发泡复合材料性能 [J]. 农业工程学报, 2014, 30(10):285-292.
Zhou Xiaying, Huang Shusheng, Su Guoji, et al. Freeze-thaw cycles weathering degrading properties of bamboo flour-polypropylene foamed composites[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(10):285-292.
- [10] Schirp A, Wolcott M P. Influence of fungal decay and moisture absorption on mechanical properties of extruded wood-plastic composites[J]. Wood and Fiber Science, 2005, 37(4):643-652.
- [11] Zhou Xiaying, 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.
- [12] 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 Lingli, Tu Juan, et al. Comprehensive Utilization of Tea Waste:A Review[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2015, 31(1):140-145.
- [13] Mattos B D, Misso A L, De Cademartori P H G, et al. Properties of polypropylene composites filled with a mixture of household waste of mate-tea and wood particles[J]. Construction and Building Materials, 2014, 61:60-68.
- [14] 龚新怀,赵升云,陈良璧,等. 茶生物质 / 聚丙烯复合材料的制备与性能研究 [J]. 材料导报, 2016, 30(24):48-53.
Gong Xinhui, Zhao Shengyun, Chen Liangbi, et al. Preparation and properties of wasted tea biomass / polypropylene composites[J]. Materials Review, 2016, 30(24):48-53.
- [15] 龚新怀,赵升云,陈良璧. 茶粉 / 聚丙烯复合材料加速老化性能 [J]. 农业工程学报, 2015, 31(12):308-314.
Gong Xinhui, Zhao Shengyun, Chen Liangbi, et al. Properties of accelerated weathering of tea stalk / polypropylene composites[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(12):308-314.
- [16] 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(7):1437-1445.
Gong Xinhui, Chen Liangbi. Performances of tea dust / polypropylene composites under natural weathering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7):1437-1445.
- [17] Fabiyi J S. Chemistry of wood plastics composite weath[ing][D]. Idaho: College of Engineering, University of Idaho, 2007.
- [18] Panthapulakkal S, Law S, Sain M. Effect of water absorption, freezing and thawing, and photo-aging on flexural properties of extruded HDPE / rice Husk composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(5):3619-3625.

.....

(上接第 38 页)

- Huang Junyi, Fang Xiang, Li Yuchun, et al. Properties of PTFE / Al / Fe_2O_3 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(8):6-10.
- [9] 陶忠明,方向,李裕春,等. Al / Fe_2O_3 / PTFE 反应材料制备及性能 [J]. 含能材料, 2016, 24(8):781-786.
Tao Zhongming, Fang Xiang, Li Yuchun, et al. Preparation and performances of the reactive Al / Fe_2O_3 / PTFE material[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, 24(8):781-786.
- [10] 张招柱,曹佩弦,王坤,等. PTFE 复合材料的摩擦学性能及力学性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005(2):189-192.
Zhang Zhaozhu, Cao Peixian, Wang Kun, et al. Study ontribological and mechanical properties of PTFE composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(2):189-192.
- [11] 徐松林,阳世清,张炜,等. PTFE / Al 含能复合物的本构关系 [J]. 爆炸与冲击, 2010, 30(4):439-444.
Xu Songlin, Yang Shiqing, Zhang Wei, et al. A constitutive relation for a pressed PTFE / Al energetic composite material[J]. Explosion and Shock Waves, 2010, 30(4):439-444.
- [12] 乔良,涂建,赵利军,等. Al / W / PTFE 粒径级配关系对材料强度影响的实验研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 2014(6):17-21.
Qiao Liang, Tu Jian, Zhao Lijun, et al. Influence of particle size grading on strength of Al / W / PTFE composite[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2014(6):17-21.