

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.09.019

加速老化对 PLA/TiO₂ 复合材料性能影响

贾仕奎,张向阳,赵中国,陈立贵,付蕾

(陕西理工大学材料科学与工程学院,矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室,陕西汉中 723000)

摘要: 利用双螺杆挤出机熔融共混制备不同纳米二氧化钛 (nano-TiO₂) 含量的 PLA/nano-TiO₂ 复合材料,并在加速自然老化测试仪中进行老化试验,对老化前后的复合材料试样进行扫描电子显微镜、广角 X 射线衍射仪、差示扫描量热仪、偏光显微镜、万能试验机和悬臂梁冲击试验机测试。结果表明,与未老化材料相比,连续老化 7 d 后的纯 PLA 的断面出现少量的大裂纹,而表面呈现出大量的微裂纹,PLA/nano-TiO₂ 复合材料老化前后的断面形貌变化较小,老化 7 d 后的复合材料表面呈现出凝胶状或少量的大裂纹;老化 7 d 后的纯 PLA 的拉伸强度和结晶度分别提高了 3.34% 和 6.4%,断裂伸长率与缺口冲击强度分别下降了 11.25% 和 37.69%;添加质量分数 1% 的 nano-TiO₂ 时,复合材料老化 7 d 后的拉伸强度和结晶度分别提高了 5.17% 和 17.89%,断裂伸长率与缺口冲击强度分别下降了 34.96% 和 14.95%。

关键词: 聚乳酸; 纳米二氧化钛; 加速自然老化; 结晶性能; 力学性能; 形貌

中图分类号: TQ332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)09-0103-07

Effects of Accelerated Aging on Properties of PLA/TiO₂ Composites

Jia Shikui, Zhang Xiangyang, Zhao Zhongguo, Chen Ligui, Fu Lei

(School of Materials Science and Engineering, National & Local Joint Engineering Laboratory for Slag Comprehensive Utilization and Environmental Technology, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract : Poly(lactic-acid) (PLA)/ nano-titanium dioxide (nano-TiO₂) composites with different content of nano-TiO₂ were prepared by melt-blending in twin-screw extruder, and their aging behaviors of pure PLA and its composites were performed via an accelerated nature environment aging tester. Scanning electron microscope, wide-angle X-ray diffractometer, differential scanning calorimeter, polarizing microscope, universal testing machine and cantilever impact testing machine were used to execute morphology, crystallization and mechanical properties of the composites before and after aging. The results show that, compared with the material without aging, the fracture surface of pure PLA after continual aging 7 d shows a small quantity of large cracks, while its surface gives a mass of microcracks, and the fracture surfaces of PLA/nano-TiO₂ composites before and after aging have only slight change, while their surfaces after continual aging 7 d show gelatinous morphology or a small quantity of large cracks. The tensile strength and crystallinity of pure PLA after continual aging 7 d increase by 3.34% and 6.4%, and its elongation at break and notched impact strength decrease by 11.25% and 37.69%, respectively. The tensile strength and crystallinity PLA/nano-TiO₂ composite with mass fraction of 1% nano-TiO₂ after aging 7 h improve 5.17% and 17.89%, and its elongation at break and notched impact strength decrease by 34.96% and 14.95%, respectively.

Keywords : poly (lactic-acid) ; nano-titanium dioxide ; accelerated nature aging ; crystallization property ; mechanical property ; morphology

一直以来,石油基高分子材料的不可降解污染问题始终是世界研究关注的焦点,值得注意的是,近年来可降解聚合物越来越多地被发掘和利用,如聚乳酸 (PLA)、聚己内酯 (PCL)、聚丁二酸丁二酯

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51703121), 中国博士后科学基金特别资助项目 (2018T111050)

通讯作者: 贾仕奎, 博士, 副教授, 主要研究聚合物基复合材料的先进制备、微观形态及性能 E-mail : shikuijiagd@163.com

收稿日期: 2020-06-12

引用格式: 贾仕奎, 张向阳, 赵中国, 等. 加速老化对 PLA/TiO₂ 复合材料性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(9) : 103-109, 120.

Jia Shikui, Zhang Xiangyang, Zhao Zhongguo, et al. Effects of accelerated aging on properties of PLA/TiO₂ composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9) : 103-109, 120.

(PBS)等,它们的开发与利用很大程度上缓解了不可降解聚合物制品所带来的严重污染,并且在经济和环境等方面已取得显著的效益^[1-4]。作为可降解塑料的代表,PLA由于其自身的易加工、较好的力学性能及良好的生物可降解性已被应用于生物、医疗、食品、包装和纺织等方面^[3-6]。然而,合成PLA通常采用丙交酯开环聚合而成,其手性碳链结构导致PLA成型加工过程中结晶速率较低,最终制品的耐热性较差,且存在韧性差的问题,使其不能广泛应用于生活的方方面面。此外,较石油基高分子材料,PLA制品在生产和使用过程中,特别是在湿热、强剪切和光照等作用下较易断链而发生降解和交联,这将直接导致材料性能发生改变,所以研究PLA在不同环境下的性能变化有着十分重要的意义^[7-8]。

纳米二氧化钛(nano-TiO₂)在聚合物改性方面的应用表现十分出色,其无毒无味,常温下与其它物质不会发生反应并具有良好的光学性能、超亲水性和热稳定性,同时,它还是良好的紫外屏蔽剂^[9-11]。张奇锋等^[1]将TiO₂添加到PLA/热塑性聚氨酯(TPU)共混物中,结果发现,紫外老化48 h后,PLA/TPU/TiO₂复合材料的结晶度和拉伸强度较纯PLA分别提高35.1%和1.6%。K. Kamau-Devers等^[12]将PLA/木粉复合材料分别在水中或干燥箱中进行不同温度下的老化测试发现,随着老化温度的升高,复合材料的吸湿率和结晶度提高,且在25℃下老化40 h后,在水中的试样的结晶度较干燥箱中高50%,而玻璃化转变温度(*T_g*)和结晶温度均有所下降。K. Moraczewski等^[13]利用天然植物提取物改性PLA并研究了加速老化(老化温度45℃,紫外光辐照720 h)后复合材料的老化性能,结果表明,与加速老化后的商业化抗氧剂丁基羟基甲苯改性的PLA相比,老化后的PLA/天然植物提取物复合材料的拉伸强度和冲击强度下降较小。而对于采用TiO₂改性PLA复合材料的加速老化鲜有报道,同时,研究加速老化前后PLA/TiO₂复合材料的表、界面形态及结晶性能变化对力学性能的影响具有重要意义。因此,笔者选用nano-TiO₂为抗老化助剂,采用紫外-湿热老化测试仪模拟自然老化条件,对不同含量nano-TiO₂改性PLA复合材料进行紫外辐照并在高湿热条件下加速老化处理,探究加速自然老化对纯PLA及其不同含量nano-TiO₂改性PLA复合材料的表、界面形态,结晶与力学性能的影响,以此为基础,研究nano-TiO₂改性PLA复合材料在

紫外-高湿热环境下的抗老化机理,为PLA在苛刻条件下的开发与应用提供实验支撑。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA: 4032D, 重均分子量为 1.5×10^5 , 熔体流动速率为7.72 g/(10 min) (190℃, 2.16 kg), 美国Nature Works公司;

金红石型 nano-TiO₂: 粒度为30~60 nm, 密度为4.26 g/cm³, 河北源创生物科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: SHJ-20B型, 南京海思挤出设备有限公司;

立式注塑机: MA860/260G型, 海天塑机集团有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6390LV型, 日本理学株式会社;

广角X射线衍射(WAXD)仪: Ultima IV型, 日本理学株式会社;

偏光显微镜(POM): Scope A1型, 德国Carl Zeiss公司;

差示扫描量热(DSC)仪: TGA/DSC1型, 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机: JJ-5.5型, 长春市智能仪器设备有限公司;

万能试验机: LDS-20KN型, 长春市智能仪器设备有限公司;

紫外-湿热老化测试仪: ZN-P型, 苏州智河环境试验设备有限公司;

电热鼓风干燥箱: WGL-125B型, 天津市泰斯特仪器有限公司。

1.3 试样制备

将PLA和nano-TiO₂放入60℃的烘箱中充分干燥6 h, 接着将干燥后的PLA与nano-TiO₂按一定配比(nano-TiO₂添加质量分数分别为1%和3%) 在密封袋中充分混合, 再将混合物在双螺杆挤出机中熔融共混, 其挤出机各段温度设置为170, 185, 190, 180℃, 螺杆转速为80 r/min。挤出粒料置于60℃烘箱干燥8 h, 再把干燥好的粒料倒入立式注塑机中制成标准试样, 注塑机各段温度分别为210, 215, 205℃, 注塑各段压力分别为90%, 80%, 65%, 相应的各段注塑速度分别为80%, 70%, 60%, 并将注塑试样放置于30℃烘箱中干燥24 h以消除内应力。

1.4 紫外老化试验

将注塑标准试样(哑铃型试样和V型缺口试样)放入紫外-湿热老化测试仪中进行加速自然老化,该老化箱模拟自然条件下的光-湿热环境,采用GB/T 14522-2008测试,加速自然老化测试条件:500 W紫外光源,光照温度75℃,相对湿度95%,冷凝温度35℃,光照冷凝周期6 h,喷淋周期2 h,待老化7 d后取样,每组5个试样。

1.5 性能测试与表征

SEM分析:对老化前后的纯PLA及不同含量nano-TiO₂改性PLA复合材料断面和表面形貌进行观察。表面和断面观察试样均取自缺口冲击试样。将缺口冲击试样裁剪为10 mm×10 mm×4 mm块状,并放置于喷金设备中喷金处理30 s。

WAXD分析:对老化前后的纯PLA及一系列PLA/nano-TiO₂复合材料进行结晶形态分析,待测试样取自缺口冲击试样。待测试样为10 mm×10 mm×4 mm块状,并采用Cu靶K_α射线,波长0.154 nm,电流40 mA,电压40 kV,扫描速度5°/min,扫描范围5°~70°。

DSC分析:对老化前后的纯PLA及PLA/nano-TiO₂复合材料颗粒进行结晶性能分析,试样质量8~20 mg。为了分析热湿对复合材料结晶性能的影响,采用第一次升温曲线,加热速率10℃/min,从室温~220℃,氮气保护,流速为50 mL/min。根据结晶焓与熔融焓,按式(1)计算结晶度(X_c):

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f \times W_{PLA}} \quad (1)$$

式中:ΔH_m——复合材料的熔融焓;

ΔH_{cc}——复合材料的冷结晶焓;

ΔH_f——完全结晶时PLA的熔融焓,其值为93.6 J/g;

W_{PLA}——复合材料中PLA的质量分数^[14]。

POM分析:选取未老化和老化7 d后的缺口冲击试样进行超薄切片,切片厚度为0.01~0.1 mm,再将薄片放置在盖玻片上,滴加硅油后并轻轻按压盖玻片使切片平整,再放置于POM下观察并采集晶体形貌照片。

拉伸性能按照GB/T 1040-2006测试,测试条件:温度25℃,拉伸速度10 mm/min,测试结果采用5个试样的平均值。

缺口冲击强度按照GB/T 1843-2008测试,

测试条件:温度25℃,试样尺寸64 mm×10 mm×4 mm,测试结果采用5个试样的平均值。

2 结果与讨论

2.1 加速自然老化对复合材料形貌的影响

(1) 断面形貌。

纯PLA及PLA/nano-TiO₂复合材料老化前和老化7 d后的缺口冲击试样断面形貌的SEM照片如图1所示,老化0,7 d的纯PLA试样分别命名为1[#],4[#],添加质量分数1% TiO₂的PLA/TiO₂复合材料试样老化0,7 d分别命名为2[#],5[#],添加质量分数3% TiO₂的PLA/TiO₂复合材料试样老化0,7 d分别命名为3[#],6[#]。

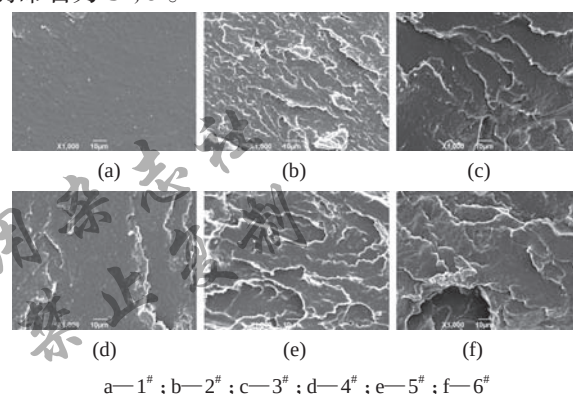


图1 纯PLA及PLA/nano-TiO₂复合材料老化前后断面形貌SEM照片

从图1a可以看出,未老化的纯PLA试样(1[#]试样)的冲击断面平整光滑,呈现典型的脆性断裂特征^[15-17]。当添加质量分数1%的nano-TiO₂后,未老化的复合材料试样断面(2[#]试样)出现大量的断裂细纹,如图1b所示,表现出一定的韧性断裂特征。这可能是因为nano-TiO₂纳米颗粒的加入降低了PLA晶体的粒度,从而改善了冲击韧性。随着nano-TiO₂质量分数增加到3%,未老化的复合材料(3[#]试样)的断面出现了少量的大的断裂平台,如图1c所示,这表明高含量的nano-TiO₂降低了复合材料的冲击韧性。从图1d可以看出,老化7 d后的纯PLA试样(4[#]试样)断面出现大的裂纹。这是由于纯PLA在紫外光和湿度、温度等因素共同影响下,导致分子链运动加剧,出现部分水解和交联固化所致。当nano-TiO₂质量分数分别为1%和3%时,老化7 d后,复合材料试样(5[#],6[#]试样)断面的SEM照片与相应的未老化的相比,裂纹深度和数量变化较小,如图1e~图1f所示。这是因为一方面nano-TiO₂的添加可以一定程度上细化PLA晶粒,提高冲击韧性,另一方面,在热湿及紫外共同作用下其晶粒

将会进一步完善,同时少量的水分子将扩散于 PLA 无定形区内而发生水解,最终导致老化后的冲击试样断面呈现粗糙断面特征。

(2) 表面形貌。

纯 PLA 及 PLA/nano-TiO₂ 复合材料试样老化前后,其表面形貌的 SEM 照片如图 2 所示。

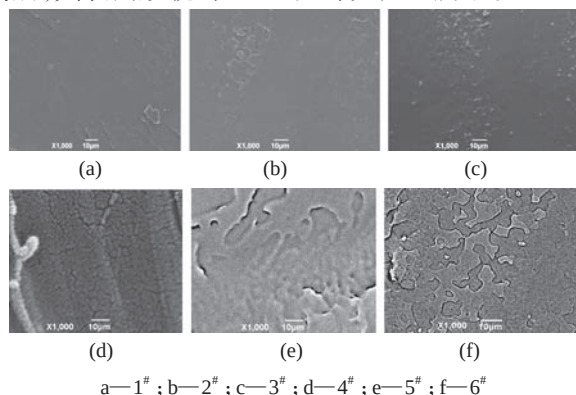


图 2 纯 PLA 及 PLA/nano-TiO₂ 复合材料试样老化前后表面形貌的 SEM 照片

从图 2a 和图 2b 可看出,未老化的纯 PLA 试样(1[#] 试样)和添加质量分数 1% nano-TiO₂ 的未老化 PLA/TiO₂ 复合材料试样(2[#] 试样)的表面较平整光滑。当添加质量分数 3% 的 nano-TiO₂ 后,未老化的复合材料试样(3[#] 试样)表面出现少量聚集颗粒,如图 2c 所示。这表明高含量的 nano-TiO₂ 在 PLA 基体中出现了轻微的团聚。从图 2d 可以看出,经过老化 7 d 后,纯 PLA 试样(4[#] 试样)表面出现大量的微裂纹。这是因为在紫外耦合湿热条件下,导致 PLA 试样表面出现明显的水解和交联。当添加质量分数 1% 的 nano-TiO₂ 时,经老化 7 d 后,复合材料试样(5[#] 试样)的表面出现凝胶状,如图 2e 所示。这归因于 nano-TiO₂ 的抗紫外作用,降低了 PLA 分子链的降解和交联,而湿热作用仍导致了部分 PLA 分子链的水解,呈现出凝胶状形态。当 nano-TiO₂ 质量分数增至 3% 时,经老化 7 d 后,复合材料试样(6[#] 试样)的表面呈现少量大裂纹。这可能是由于高含量的 nano-TiO₂ 出现部分团聚,使富含 nano-TiO₂ 的部分降解和交联较弱,相应较低含量部分老化严重,从而出现明显的老化裂纹分割现象。

2.2 加速自然老化对复合材料结晶型态的影响

老化前后纯 PLA 及 PLA/nano-TiO₂ 复合材料的 WAXD 曲线如图 3 所示。

通常 PLA 的衍射峰主要在 2θ 为 15.5°, 18.6°, 29.4° 处,分别归属于 α 晶、 α' 晶、 α 晶的特征峰。从图 3 可以看出,老化前,纯 PLA (1[#] 试样)和添加

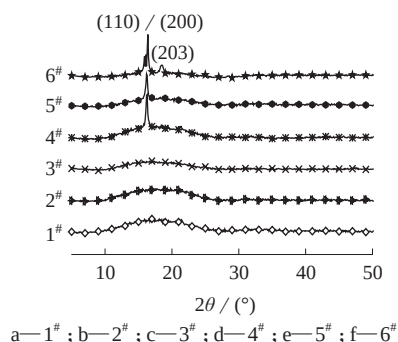
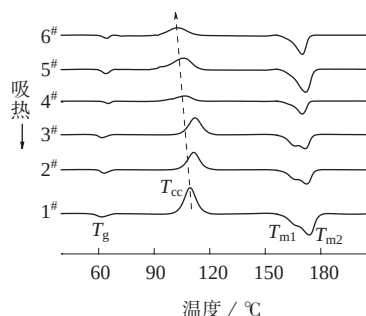


图 3 纯 PLA 及 PLA/nano-TiO₂ 复合材料老化前后的 WAXD 曲线
质量分数 1% nano-TiO₂ 的复合材料(2[#] 试样)的 WAXD 曲线大致相似,并在 $2\theta=16.8^\circ$ 附近出现了“馒头峰”,这是一种半结晶型聚合物的特征衍射峰,表明质量分数 1% 的 nano-TiO₂ 加入到 PLA 中并没有改变 PLA 的晶型,而当 nano-TiO₂ 的质量分数增加到 3% 时,复合材料(3[#] 试样)的 WAXD 曲线出现了更为平坦衍射峰,这说明高含量的 nano-TiO₂ 的加入使得 PLA 基体的晶体的完善度下降,而衍射峰的位置没有变化,也表明高含量的 nano-TiO₂ 没有改变 PLA 的晶型。值得注意的是,与未老化的纯 PLA 相比,紫外-湿热老化 7 d 后,纯 PLA (4[#] 试样)在 $2\theta=16.8^\circ$ 附近出现了明显的衍射峰,对应的晶面为 (110) 和 (200),主要以稳定的 α 晶存在,表明在湿热环境下促使部分碎晶或未充分结晶的晶体变得完善,导致其衍射峰明显增强。同时,添加质量分数 1% 的 nano-TiO₂ 时,老化 7 d 后,复合材料(5[#] 试样)的 WAXD 曲线与老化 7 d 后的纯 PLA 相似,当添加 nano-TiO₂ 质量分数达到 3% 时,老化 7 d 后,复合材料(6[#] 试样)的 WAXD 曲线在 18.6° 附近出现了轻微的衍射峰,其晶面为 (203),为相对不稳定的 α' 晶,这说明在较高含量的 nano-TiO₂ 和紫外-湿热条件下,诱导 PLA 出现了部分不稳定的晶体。

2.3 加速自然老化对复合材料结晶性能的影响

纯 PLA 及 PLA/nano-TiO₂ 复合材料老化前后的第一次升温 DSC 曲线如图 4 所示,相应的热性能参数列于表 1。

从图 4 和表 1 可以看出,与未老化时相比,老化 7 d 后,纯 PLA 与 PLA/nano-TiO₂ 复合材料的冷结晶峰均向低温移动,且冷结晶峰面积减小;此外,老化 7 d 后,纯 PLA 与 PLA/nano-TiO₂ 复合材料的双熔融峰消失。这些结果进一步表明在湿热作用下,PLA 出现了部分降解以及少量的水分子扩散于 PLA 无定形区而提高了分子链的运动能力,从而导致冷结晶峰温度降低,同时,由于在热的作用下,

a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]; e—5[#]; f—6[#]图4 纯PLA及PLA/nano-TiO₂复合材料老化前后第一次升温DSC曲线表1 纯PLA及PLA/nano-TiO₂复合材料老化前后第一次升温DSC曲线相关热性能参数

试样编号	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{cc} / ^\circ\text{C}$	$T_{m1} / ^\circ\text{C}$	$T_{m2} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
1 [#]	62.3	109.5	166.3	174.0	29.59	31.94	2.51
2 [#]	62.5	111.8	166.5	173.5	29.76	31.86	2.25
3 [#]	61.7	112.3	166.6	173.7	30.60	32.15	1.69
4 [#]	63.5	106.5	---	170.3	23.01	31.35	8.91
5 [#]	64.5	106.1	---	172.2	17.03	35.50	20.14
6 [#]	65.1	102.5	---	170.9	17.11	33.84	17.96

注: T_{cc} 为冷结晶温度, T_{m1} 或 T_{m2} 分别为低温熔融温度和高温熔融温度, ΔH_m 为熔融焓值。

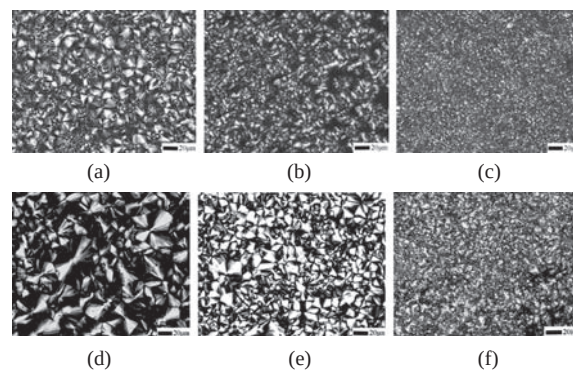
PLA 基体中未充分长大的碎晶进一步完善,促使了冷结晶峰面积下降,并消除了熔融再结晶行为,这与文献[12-13]的研究结果一致。

从表1还可以看出,未老化时,纯PLA的 T_g 为62.3℃, T_{cc} 为109.5℃, T_{m1} 和 T_{m2} 分别为166.3℃和174.0℃,随着 nano-TiO₂ 含量的增加, T_g , T_{m1} 和 T_{m2} 变化较小,而 X_c 随着 nano-TiO₂ 含量的增加出现了轻微的降低。这是由于 nano-TiO₂ 的加入使得分子链的堆积规整度降低和缠结变得困难,直接导致复合材料的结晶度下降。与未老化时相比,老化后,纯PLA的 T_{cc} 下降了3.0℃, T_{m2} 下降了3.7℃,这说明老化7 d后的纯PLA出现了部分降解与交联,从而导致冷结晶温度和熔点降低。然而,老化7 d后,纯PLA的 X_c 较未老化时提高了6.4%,而添加质量分数1%或3%的 nano-TiO₂ 的复合材料老化7 d后的 X_c 分别较未老化时提高了17.89%和16.27%,这与WAXD分析结果一致,表明在紫外-湿热共同作用下PLA基体的冷结晶峰降低,晶粒得到细化,最终结晶度提高。

2.4 加速自然老化对PLA材料的晶体形貌影响

纯PLA及PLA/nano-TiO₂复合材料老化前后的POM照片如图5所示。

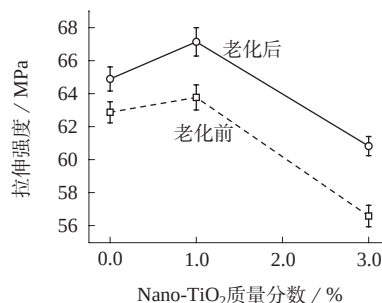
从图5a可以看出,对于未老化的纯PLA,其少量的球晶完善且尺寸大,大部分为不完整的碎晶。

a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]; e—5[#]; f—6[#]图5 纯PLA及PLA/nano-TiO₂复合材料老化前后的POM照片

原因是PLA本身均相成核需要很大的能量,且PLA特殊的手性分子链结构导致规整度较低,致使不能快速成核并长大,最终呈现少量的完整的球晶和大量的不完整的碎晶。加入质量分数1%的 nano-TiO₂ 后,纳米颗粒作为异相成核点,晶核的数量增多,晶体的完善度下降。这是由于在有限的空间内晶核互相挤压生长,最终以无数的碎晶分布^[18-19],如图5b所示。而加入质量分数3%的 nano-TiO₂ 后,晶核密度再度增大,晶粒更加细小,完善度也进一步下降,如图5c所示。其分析结果与WAXD一致。从图5d~图5f可以看出,经7 d老化处理后,无论是纯PLA还是 nano-TiO₂ 改性的PLA复合材料,它们的晶体完整度均提高,晶粒尺度增大,这说明在紫外照射和湿热作用下,PLA及其复合材料中未充分结晶的部分充分结晶,结晶性能得到增强,这与DSC分析结果一致。

2.5 加速自然老化对复合材料力学性能的影响

不同 nano-TiO₂ 含量的PLA/nano-TiO₂ 复合材料老化前后的拉伸强度如图6所示。

图6 不同 nano-TiO₂ 含量的PLA/nano-TiO₂ 复合材料老化前后的拉伸强度

从图6可以看出,老化前,纯PLA的拉伸强度为62.8 MPa,当添加质量分数1%的 nano-TiO₂ 后,PLA/nano-TiO₂ 复合材料的拉伸强度为63.8 MPa,进一步增加 nano-TiO₂ 的质量分数达到3%时,复

合材料的拉伸强度下降到 56.6 MPa。表明低含量的 nano-TiO₂ 在 PLA 基体中分散较好,且细化了晶粒,导致拉伸强度出现一定程度的提高。而高含量的 nano-TiO₂ 在 PLA 基体中出现部分团聚,导致出现更多的应力集中点和缺陷,且结晶体的完整度下降,最终使拉伸强度显著下降。老化 7 d 后,纯 PLA 的拉伸强度为 64.9 MPa,与未老化的纯 PLA 相比,其拉伸强度提高了 3.34%。当添加质量分数 1% 的 nano-TiO₂ 后,老化 7 d 后的复合材料的拉伸强度为 67.1 MPa,较未老化的提高了 5.17%。当添加 nano-TiO₂ 的质量分数为 3% 时,老化 7 d 后的复合材料的拉伸强度为 60.8 MPa,较未老化时提高了 7.42%。表明在紫外光照和湿热耦合的苛刻老化条件下,添加 nano-TiO₂ 起到了提高结晶度、细化晶粒与抗紫外老化的效果,导致老化 7 d 后的 PLA/nano-TiO₂ 复合材料的拉伸强度较未老化时高。

不同 nano-TiO₂ 含量的 PLA/nano-TiO₂ 复合材料老化前后的断裂伸长率如图 7 所示。

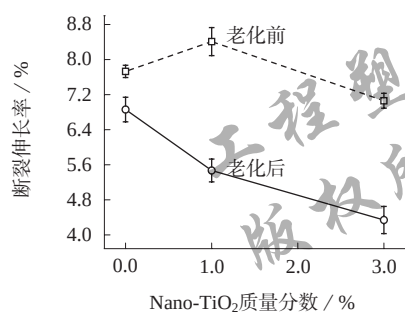


图 7 不同 nano-TiO₂ 含量的 PLA/nano-TiO₂ 复合材料老化前后的断裂伸长率

从图 7 可以看出,老化前,纯 PLA 的断裂伸长率为 7.73%,添加质量分数 1% 的 nano-TiO₂ 后,未老化复合材料的断裂伸长率为 8.41%,进一步增加 nano-TiO₂ 的添加量,未老化复合材料的断裂伸长率出现了下降,添加 nano-TiO₂ 质量分数为 3% 时,未老化复合材料的断裂伸长率为 7.06%。表明低含量的 nano-TiO₂ 在 PLA 基体中分散较好,且细化了晶粒,导致断裂伸长率出现了一定程度的提高,而高含量的 nano-TiO₂ 在 PLA 基体中出现部分团聚,导致出现更多的应力集中点和缺陷,致使断裂伸长率下降。老化 7 d 后,纯 PLA 的断裂伸长率为 6.86%,与未老化的纯 PLA 相比,其断裂伸长率下降了 11.25%。当添加质量分数 1% 的 nano-TiO₂ 后,老化 7 d 后的复合材料的断裂伸长率为 5.47%,较未老化时降低了 34.96%。当添加 nano-TiO₂ 质量分

数为 3% 时,老化 7 d 后的复合材料的断裂伸长率为 4.34%,较未老化的降低了 38.53%。表明在紫外光照和湿热耦合苛刻老化条件下,nano-TiO₂ 添加提高了基体结晶度,致使其塑性变差,同时,PLA 基体出现的部分交联和高含量 nano-TiO₂ 团聚带来的缺陷进一步导致断裂伸长率下降。

不同 nano-TiO₂ 含量的 PLA/nano-TiO₂ 复合材料老化前后的缺口冲击强度如图 8 所示。

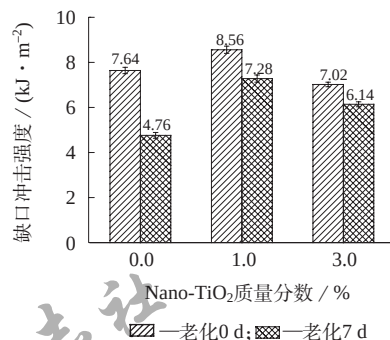


图 8 不同 nano-TiO₂ 含量的 PLA/nano-TiO₂ 复合材料老化前后的缺口冲击强度

从图 8 可以看出,老化前,纯 PLA 的缺口冲击强度为 7.64 kJ/m²,添加质量分数 1% 的 nano-TiO₂ 后,未老化复合材料的缺口冲击强度增至 8.56 kJ/m²,当添加 nano-TiO₂ 的质量分数增至 3% 时,未老化复合材料的冲击强度下降到 7.02 kJ/m²。表明添加少量的 nano-TiO₂ 可以较好地分散在 PLA 基体中并降低 PLA 的晶体尺寸,从而使得最终复合材料的缺口冲击强度增大,然而高含量的 nano-TiO₂ 在 PLA 基体中出现部分团聚,增加了界面间隙和缺陷,在外力作用下这些缺陷将作为应力集中点或断裂起始点进而导致缺口冲击强度下降。与老化前的纯 PLA 相比,老化 7 d 后的纯 PLA 的缺口冲击强度下降到 4.76 kJ/m²,下降了 37.69%。这是由于紫外和湿热老化后,PLA 的晶体尺寸增大,晶体尺寸均匀性降低,且表面出现明显的降解和交联细纹,在冲击作用下,基体无法有效地吸收和传递外界能量,导致缺口冲击强度下降。而添加质量分数 1% 的 nano-TiO₂ 后,老化 7 d 后的复合材料的缺口冲击强度为 7.28 kJ/m²,较未老化时降低了 14.95%。当添加 nano-TiO₂ 质量分数达到 3% 时,老化 7 d 后的复合材料的缺口冲击强度为 6.14 kJ/m²,较未老化时降低了 12.54%,与老化前后纯 PLA 的缺口冲击强度下降程度相比下降较小,说明 nano-TiO₂ 起到了较好的细化晶粒和抗老化作用,从而降低了冲击韧性的衰减程度。

3 结论

(1) 通过 SEM 对紫外和湿热老化前后的纯 PLA 及 Nano-TiO₂ 改性 PLA 复合材料试样的表面及断面形貌进行观察发现,与未老化的纯 PLA 相比,老化 7 d 后的纯 PLA 断面出现少量的大裂纹,而表面出现了大量的微裂纹;添加质量分数 1% 或 3% 的 nano-TiO₂ 后,PLA/Nano-TiO₂ 复合材料老化前后的断面形貌变化较小,添加质量分数 1% 的 nano-TiO₂ 后,老化 7 d 后复合材料的表面呈现出凝胶状,而添加质量分数 3% 的 nano-TiO₂ 后,老化 7 d 后复合材料的表面出现了少量的大裂纹。

(2) 通过对老化前后的纯 PLA 及 PLA/Nano-TiO₂ 复合材料的晶型、结晶度和晶体形貌观察发现,老化 7 d 后,纯 PLA 及 PLA/nano-TiO₂ 复合材料的结晶峰衍射强度增加,且添加 nano-TiO₂ 质量分数达到 3% 时,PLA/nano-TiO₂ 复合材料老化 7 d 后出现了轻微的 α' 晶型;与未老化的纯 PLA 相比,老化后的纯 PLA 的结晶度提高了 6.4%,添加质量分数 1% 或 3% 的 PLA/nano-TiO₂ 复合材料的结晶度较相应未老化时分别提高了 17.89% 或 16.27%;同时,与未老化时相比,老化 7 d 后相应的纯 PLA 及其复合材料的晶体尺度变大,完善度提高。

(3) 通过力学性能测试发现,老化前,添加质量分数 1% 的 nano-TiO₂ 可以提高 PLA/nano-TiO₂ 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度。与老化前的纯 PLA 相比,老化 7 d 后的纯 PLA 的拉伸强度提高了 3.34%,断裂伸长率与缺口冲击强度分别下降了 11.25% 和 37.69%;而添加质量分数 1% 或 3% 的 nano-TiO₂ 后,PLA/nano-TiO₂ 复合材料的拉伸强度分别较未老化时提高了 5.17% 和 7.42%,断裂伸长率分别较未老化时下降了 34.96% 和 38.53%,缺口冲击强度分别较未老化时下降了 14.95% 和 12.54%。

参考文献

- [1] 张奇锋,周阳东,王忠,等.紫外老化对 PLA/TPU/TiO₂ 复合材料结晶及力学性能的影响[J].塑料工业,2019,47(9):111-115,94. Zhang Qifeng, Zhou Yangdong, Wang Zhong, et al. Effect of UV-aging on crystallization and mechanical properties of PLA/TPU/TiO₂ composites[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(9):111-115, 94.
- [2] 周健辉,孙玲,马跃,等.聚酰胺 66/改性耐热聚乳酸共混物的力学性能和结晶行为[J].中国塑料,2019,33(3):32-37. Zhou Jianhui, Sun Ling, Ma Yue, et al. Mechanical properties and crystallization of PA66/modified PLA blends[J]. China Plastics, 2019, 33(3):32-37.
- [3] Chaudry U M, Hamad K. Fabrication and characterization of PLA/PP/ABS ternary blend[J]. Polymer Engineering and Science, 2019, 59(11):doi:10.1002/pen.25230.
- [4] 王鑫,石敏,余晓磊,等.聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)共混改性聚乳酸(PLA)高性能全生物降解复合材料研究进展[J].材料导报,2019,33(6):1897-1909. Wang Xin, Shi Min, Yu Xiaolei, et al. High performance and fully biodegradable poly(lactic acid)(PLA) composites modified by poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT):A review[J]. Materials Reports, 2019, 33(6):1897-1909.
- [5] 褚明利,李明哲,吴广峰.耐水解 PLA 改性材料的制备及其性能研究[J].塑料工业,2019,47(10):65-68,133. Chu Mingli, Li Mingzhe, Wu Guangfeng. Preparation and properties of hydrolysis-resistant PLA modified materials[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(10):65-68, 133.
- [6] Sathornluck S, Choochottiros C. Modification of epoxidized natural rubber as a PLA toughening agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(48):48267-48276.
- [7] 杨恒,吕亚栋,赵锦灿,等.高密度聚乙烯在中国湿热和寒冷气候中的自然老化行[J].高分子材料科学与工程,2016,32(5):69-74. Yang Heng, Lyu Yadong, Zhao Jincan, et al. Outdoor weathering aging behavior of high density polyethylene in warm damp and cold climates in china[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(5):69-74.
- [8] Gil-Castell O, Badia J.D, Kittikorn T, et al. Impact of hydrothermal ageing on the thermal stability, morphology and viscoelastic performance of PLA/sisal biocomposites[J]. Polymer Degradation & Stability, 2016, 132:87-96.
- [9] 牟明明.纳米 TiO₂ 增强木纤维/聚丙烯复合材料制备及其抗紫外老化特性研究[D].长沙:中南林业科技大学,2019. Mu Mingming. Preparation of wood fiber/polypropylene composites reinforced by Nano-TiO₂ and the study on its resistance to UV-aging[D]. Changsha:Central South University of Forestry and Technology, 2019.
- [10] Alrawi L I, Noriman N Z, Alomar M K, et al. PLA/MMT-TiO₂ bionanocomposites:Chemical structure and surface wettability[J]. Defect & Diffusion Forum, 2020, 398:136-139.
- [11] 朱艳,张奇锋,贾仕奎,等.表面改性 CNF 对 PBS/PLA 共混物的湿热老化行为的影响[J].中国塑料,2019,33(12):16-22. Zhu Yan, Zhang Qifeng, Jia Shikui, et al. Effects of surface-modified nanocellulose on hygrothermal aging behavior of PLA/PBS blends[J]. China Plastics, 2019, 33(12):16-22.
- [12] Kamau-Devers K, Kortum Z, Miller S A. Hydrothermal aging of bio-based poly(lactic acid)(PLA) wood polymer composites:Studies on sorption behavior, morphology, and heat conductance[J]. Construction and Building Materials, 2019, 214:290-302.
- [13] Moraczewski K, Stepczynska M, Malinowski R, et al. The effect

- perature resistance filtration materials in China[J]. Chemical Industry, 2016, 34(1):18-21, 25.
- [4] 葛庆彤, 杨振东, 吴海波, 等. 耐高温针刺滤料中的纤维损伤表征与研究[J]. 产业用纺织品, 2013(3):33-36.
- Ge Qingtong, Yang Zhendong, Wu Haibo, et al. Characterization and research on fiber damage of the high temperature resistant needle-punched filter material[J]. Technical Textiles, 2013(3):33-36.
- [5] 彭孟娜, 马建伟. 有机耐高温纤维及其在过滤材料中的应用[J]. 产业用纺织品, 2017, 35(10):27-31.
- Peng Mengna, Ma Jianwei. Organic high temperature resistant fiber and its application in filtration materials[J]. Technical Textiles, 2017, 35(10):27-31.
- [6] 刘威, 金江, 马飞. 耐高温除尘过滤材料的进展[J]. 资源节约与环保, 2018(3):13-14.
- Liu Wei, Jin Jiang, Ma Fei. Development of high temperature resistant dust removal filter materials[J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2018(3):13-14.
- [7] 季萍, 孙俊河, 何琴, 等. 芳香族聚酰胺纤维的性能与应用[J]. 中国纤检, 2010(23):76-77.
- Ji Ping, Sun Junhe, He Qin, et al. Study on property and application of aromatic polyamide fiber[J]. China Fiber Inspection, 2010(23):76-77.
- [8] Lee J, Broughton R M, Worley S D, et al. Antimicrobial polymeric materials: Cellulose and m-aramid composite fibers[J]. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2007, 2(4):25-32.
- [9] Jain A, Vijayan K. Thermally induced structural changes in Nomex fibres[J]. Bulletin of Materials Science, 2002, 25:341-346.
- [10] 王艳丽, 吴玲娜, 金万慧, 等. 芳纶 1313 / PANOF 针刺滤料的制备及性能[J]. 现代纺织技术, 2019, 27(6):26-30.
- Wang Yanli, Wu Lingna, Jin Wanhui, et al. Preparation and properties of aramid 1313 (MPIA) / PANOF needle-punched filter material[J]. Advanced Textile Technology, 2019, 27(6):26-30.
- [11] 浦丽莉, 黄恒钧, 林鹏. 芳香族聚酰胺纤维改性技术研究进展[J]. 化学与黏合, 2013, 35(3):58-61.
- Pu Lili, Huang Hengjun, Lin Peng. Progress in modification of aramid fibers[J]. Chemistry and Adhesion, 2013, 35(3):58-61.
- [12] Villar-Rodil S, Nez-Alonso A M, Tascón J M D. Studies on pyrolysis of Nomex polyaramid fibers[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 58:105-115.
- [13] 郑玉婴, 蔡伟龙, 程雷. 耐酸型玻纤填充芳纶 1313 复合针刺毡滤料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(8):122-125.
- Zheng Yuying, Cai Weilong, Cheng Lei. Preparation and properties of acid resistant glass fiber / aramid fiber compound filter materials of needled felt[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(8):122-125.
- [14] 刘造芳, 张得昆, 张星. 芳纶针刺毡在高温下的孔径分布变化[J]. 西安工程大学学报, 2017, 31(3):315-321.
- Liu Zaofang, Zhang Dekun, Zhang Xing. Pore size distribution changes of aramid needle-punched felt in high temperature[J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2017, 31(3):315-321.
- [15] 牛鹏霞, 杨彩云. 芳纶编织绳耐酸碱碱性研究[J]. 合成纤维, 2010, 39(7):48-50.
- Niu Pengxia, Yang Caiyun. The study of aramid braided rope on acid and alkali resistance[J]. Synthetic Fiber in China, 2010, 39(7):48-50.
- [16] 王毅, 付维娟, 李烨, 等. 间位芳纶对位芳纶混和物的定量化学分析方法[J]. 棉纺织技术, 2018, 46(8):36-39.
- Wang Yi, Fu Weijuan, Li Ye, et al. Quantitative chemical analysis method for mixture of meta-aramid fiber and para-aramid fiber[J]. Cotton Textile Technology, 2018, 46(8):36-39.
- [17] 张洪亭. 芳纶纤维的热降解过程分析[J]. 上海纺织科技, 2012, 40(7):8-10.
- Zhang Hongting. Analysis of thermal degradation process of aramid fibers[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2012, 40(7):8-10.

.....

(上接第 109 页)

- of accelerated aging on polylactide containing plant extracts[J]. Polymers, 2019, 11(4):doi:10.3390/polym11040575.
- [14] 孙辉, 张恒源, 咸玉龙, 等. TiO_2 -Ag / 聚乳酸纳米复合纤维的制备及其抗菌性能[J]. 纺织学报, 2019, 40(4):1-6.
- Sun Hui, Zhang Hengyuan, Xian Yulong, et al. Preparation and antibacterial properties of TiO_2 -Ag / poly(lactic acid) nano-composite fibers[J]. Journal of Textile Research, 2019, 40(4):1-6.
- [15] Zheng Minghuan, Zhang Shanshan, Chen Yifan, et al. Structure evolution of bio-based PLA / ENR thermoplastic vulcanizates during dynamic vulcanization processing[J]. Polymer Testing, 2020, 82:doi:10.1016 / j.polymer.2020.106324.
- [16] Haugan I N, Lee B, Maher M J, et al. Physical aging of polylactide-based graft block polymers[J]. Macromolecules, 2019, 52:8878-8894.
- [17] Jiang Ning, Li Yaomin, Yu Tao, et al. Effect of saline and alkaline solution aging on the properties of jute / poly(lactic acid) composites[J]. Polymer Composites, 2020, 41:1003-1012.
- [18] 吴梦奇, 曹新鑫, 何小芳, 等. PP / EPDM / 纳米 TiO_2 复合材料的制备与热性能[J]. 塑料, 2018, 47(7):13-18, 23.
- Wu Mengqi, Cao Xinxin, He Xiaofang, et al. Preparation and thermal performance research of polypropylene / ethylene propylene diene monomer / nano-titanium dioxide composite[J]. Plastics, 2018, 47(7):13-18, 23.
- [19] Lee J S, Hwang G H, Kwon Y S, et al. Impacts of cellulose nanofibril and physical aging on the enthalpy relaxation behavior and dynamic mechanical thermal properties of poly(lactic acid) composite films[J]. Polymer, 2020, 202:doi:10.1016 / j.polymer.2020.122677.