

复合方式对木纤维-聚乳酸生物物质复合材料结构与性能的影响

郭文静 鲍甫成 王正

(中国林业科学研究院木材工业研究所)

摘要:为研究不同受热与剪切作用程度的复合方式对木纤维-聚乳酸(WF-PLA)生物物质复合材料结构与性能的影响,分别采用常规混合、高速混合、熔融挤出法制备了WF-PLA生物物质复合材料,并用DSC、TGA、GPC等方法进行了分析。结果表明:①不同复合方式对WF-PLA生物物质复合材料结构与性能有显著影响。②受热与剪切作用时间最长的熔融挤出法制备的WF-PLA生物物质复合材料,弯曲强度最低(25.39 MPa),密度最大(1.34 g/cm³),耐水性最好,熔点和热分解温度明显降低,聚乳酸相 M_w 和 M_n 分别只有聚乳酸原料的13.5%和14.6%。③受热与剪切作用时间最短的常规混合法制备的WF-PLA生物物质复合材料密度最小(1.25 g/cm³),弯曲强度最高(50.98 MPa),但耐水性差,聚乳酸相 M_w 和 M_n 分别是聚乳酸原料的69.9%和67.3%。④受热与剪切作用适中的高速混合法制备的WF-PLA生物物质复合材料弯曲强度、密度、耐水性均居中,弯曲模量最高(5.13 GPa),综合性能最好,聚乳酸相 M_w 和 M_n 分别为聚乳酸原料的51.0%和51.9%。⑤不同复合方式引起聚乳酸分子降解是影响复合材料性能的关键。

关键词: 常规混合; 高速混合; 熔融挤出; 木纤维; 聚乳酸; 木纤维-聚乳酸生物物质复合材料

中图分类号: TS653 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1522(2009)04-0106-06

GUO Wen-jing; BAO Fu-cheng; WANG Zheng. **Effects of compounding modes on structure and properties of wood fiber-poly(lactic acid) bio-composites.** *Journal of Beijing Forestry University* (2009) 31(4) 106-111 [Ch, 14 ref.] Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing, 100091, P. R. China.

Wood fiber-poly(lactic acid) (WF-PLA) bio-composites were prepared by three compounding modes, i.e. normal mixing, high-speed mixing and melt extrusion. The influences of different heat and shear procedures on physical, mechanical, and thermal properties of the composites, and molecular weight of PLA in the composites were investigated using DSC, TGA and GPC techniques. The results indicated that the effects of compounding modes on properties of the WF-PLA bio-composites were significant. The WF-PLA composites produced by melt extrusion, which experienced a long heat and shearing procedure, had the lowest flexural strength (25.39 MPa), the highest density (1.34 g/cm³) and the best water resistance. Both melt temperature and thermal degradation temperature were lowered. M_w and M_n of PLA in the composites were just 13.5% and 14.6% of raw PLA. The composites produced by normal mixing, which experienced a short heat and shearing procedure, had the lowest density (1.25 g/cm³), the highest flexural strength (50.98 MPa), and the poorest water resistance. M_w and M_n of PLA in the composites were 69.9% and 67.3% of the respective raw PLA values. For the composites from high-speed mixing and experiencing a moderate heat and shearing procedure, flexural strength, density and water resistance were all moderate. Flexural modulus of the composites was the highest (5.13 GPa). M_w and M_n of PLA were 51.0% and 51.9% of the raw PLA values. It is, thus, concluded that the degree of degradation of the PLA molecules caused by different compounding modes is the key factor influencing the properties of WF-PLA bio-composites.

Key words normal mixing; high-speed mixing; melt extrusion; wood fiber; poly(lactic acid); WF-PLA bio-composites

收稿日期: 2008-08-30

http://www.bjfujournal.cn; http://journal.bjfu.edu.cn

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(CAFINT2007C02)、“十一五”国家科技支撑计划项目(2008BADA9B01)。

第一作者: 郭文静, 博士, 副研究员。主要研究方向: 木塑复合材料。电话: 010-62889422 Email: guowj@caf.ac.cn 地址: 100091 北京中国

林业科学研究院木材工业研究所。

近年来,随着世界可用石油资源的日益减少及人们对塑料等不可降解材料造成环境污染的关注,用可生物降解塑料与天然植物纤维复合制备生物质复合材料在复合材料科学领域引起了广泛的重视^[1-4]。相关研究也表明,天然植物纤维与聚乳酸复合制备生物质复合材料是可行的^[4-7]。

高分子量的聚乳酸(PLA)塑料是一种以植物资源为原料的可生物降解的脂肪族聚酯,目前正被逐步用于替代传统的不可降解塑料。但是PLA也与其他热塑性塑料一样具有耐热性差等缺点,可以通过复合的方式改善其性能。Jamshidi等^[8]认为聚乳酸的降解与时间、温度、低分子量不纯物及催化剂的浓度等有关。Li等^[9]认为左右旋分别占50%的聚乳酸在60℃、pH为7.4的缓冲溶液中,两天内就有非常明显的降解现象。但是,上述结果均针对医用的较低分子量或PDLA结构含量较多的聚乳酸。对于作为塑料使用的高分子量且PLLA含量较多的聚乳酸,在产品制备过程中是否会发生降解,目前有不同的研究结果。Pergego等^[10]认为聚乳酸在经过注塑成型或双螺杆挤出成型后,聚乳酸分子量下降率可以达到40%。但是有数据认为,在聚乳酸注塑成型前后,聚乳酸分子量没有明显改变^[11]。至于聚乳酸在其复合材料制备过程中大分子的分子量是否降低或性能与结构是否改变,目前还鲜有文献报道。

将热塑性塑料与木材复合,可以改善复合材料的耐高温性,提高模量,目前已得到广泛应用。本文选择常规混合法、高速混合法、熔融挤出法3种复合材料制备典型复合历程模式,通过研究不同受热与受剪切历程的复合方式对木纤维-聚乳酸生物质复合材料(简称WF-PLA复合材料)及其PLA相结构与性能的影响,为可生物降解生物质复合材料的工业化生产提供基本技术依据,指导天然植物纤维-聚乳酸生物质复合材料制备工艺选择。

1 材料与方 法

1.1 材 料

聚乳酸:日本Kuraray公司提供,型号PLA002。重均分子量16.60万,含水率低于2%。木纤维:国家木材工业工程研究中心生产杨木(*Populus*)纤维,纤维形态分布为100目以上占16.6%,60~100目占25.1%,20~60目占28.5%,9~20目占13.3%,9目以下占16.5%;使用前,木纤维干燥至含水率2%以下。三氯甲烷:分析纯,北京化学试剂厂生产。

1.2 仪 器

高速混合机:GH-10DY,北京华新科塑料机械有限公司生产;粉碎机,PS-J114型,原农牧渔业部

扶沟科学仪器厂生产;双螺杆挤出机:2D25W型,日本Toyo Seiki Seisaku-sho公司生产;人造板实验热压机:QD-100G型,原上海人造板机器厂生产;热重-差热分析仪:DTG-60型,日本岛津公司生产;差示扫描量热仪:DSC-60型,日本岛津公司生产;凝胶色谱仪:PL-GPC 50型,英国Polymer Laboratories公司生产;万能力学实验机:AGS-500G型,日本岛津公司生产。

1.3 方 法

1.3.1 WF-PLA 复合材料制备

WF-PLA复合材料中绝干木纤维与聚乳酸的质量比为6:4。为了保证实验中木纤维形态相近,常规混合法和熔融挤出法用木纤维在高速混合机中先进行细化处理。

常规混合法(简称常混法):用粉碎机将聚乳酸粒料粉碎成40目以上的粉料。细化的木纤维与聚乳酸粉料按比例在常温下混合5 min,混合搅拌速度为1 500 r/min。

高速混合法(简称高混法):木纤维与聚乳酸按比例加入高速混合机中高速搅拌,待塑料全部熔化后保持5 min左右,使其与木纤维均匀混合,然后停止搅拌,放出物料并冷却。搅拌速度为1 500 r/min。整个复合过程需30~60 min。

熔融挤出法(简称熔挤法):细化的木纤维与聚乳酸按比例分批加入到双螺杆挤出机中进行熔融挤出复合。从加料段到挤出机头段的温度分别为190、195、195、190、185℃,口模温度170~175℃。由于木纤维体积膨松,而本研究所用挤出机为平行双螺杆挤出机,所以挤出时间较长,约30 min。

将3种不同方式复合的WF-PLA复合材料,分别压制成3 mm厚的板材。制板工艺为:板面尺寸260 mm×260 mm,板材设计密度1.2 g/cm³,压力3.5~4.0 MPa,热压时间4 min,热压温度190~195℃,热压后板材进行冷却定型处理。

1.3.2 性能检测及分析

1.3.2.1 物理力学性能

弯曲强度和弯曲模量参照GB 9341-2000^[12]检测。取样尺寸为120 mm×25 mm×厚度,跨距60 mm,加载速率3 mm/min,样品重复数为6个。24 h吸水率(简称为WA-24 h)和密度参照GB/T 17657-1999^[13]检测。试样尺寸均为25 mm×25 mm×厚度,WA-24 h试样置于20℃的冷水中浸泡24 h,测定其重量变化率,样品重复数均为3个。

1.3.2.2 分子量和分子量分布

用凝胶渗透色谱法(GPC)测试复合材料中PLA相的分子量及其分布。样品处理:将WF-PLA复合

材料约 0.3 g 溶于 30 mL 三氯甲烷中, 过滤 WF-PLA 溶液, 收集过滤出的液体待测。实验条件: 用 PL gel 5 μ L MIXED-C 交联聚苯乙烯凝胶柱, 以三氯甲烷为流动相。流动相流速为 1.00 mL/min, 进样量 100 μ L, 实验温度 40 $^{\circ}$ C。以聚苯乙烯为标准物, 采用 Polymer Laboratories 公司的数据分析软件 Cirrus GPC Version 计算样品的重均分子量 (M_w)、数均分子量 (M_n)。

1.3.2.3 热性能分析

采用差示扫描量热仪(DSC)对复合材料中 PLA 相玻璃化转变特征、熔融性能等热力学特性进行分析。测试温度范围: 室温至 260 $^{\circ}$ C; 升温速度: 10 $^{\circ}$ C/min; 参比物: Al₂O₃; 气体介质: 静态空气。

采用差热-热重分析仪(DTG)对复合材料的热分解特性进行分析。测试温度范围: 室温至 540 $^{\circ}$ C; 升温速度: 10 $^{\circ}$ C/min; 参比物: Al₂O₃; 气体介质: 静态空气。

2 结果与讨论

2.1 不同复合方式对 WF-PLA 复合材料中 PLA 相分子量的影响

图 1 是 PLA 原料及分别采用常混法、高混法和熔挤法制备的 WF-PLA 复合材料中 PLA 相的 GPC 曲线。在图 1 中, PLA 原料的曲线峰出现最早, 其后依次分别为常混法、高混法和熔挤法制 WF-PLA 复合材料中 PLA 相的曲线峰。由此可见, 不同复合方式制备的 WF-PLA 复合材料中 PLA 相的分子量较 PLA 原料的分子量都有所下降, 其中常混法制备的复合材料中 PLA 的分子量下降程度最小, 高混法复合材料中 PLA 分子量下降程度大于常混法, 熔挤法复合材料的分子量下降最多。

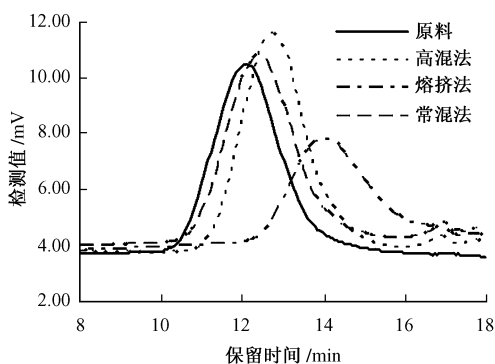


图 1 PLA 原料与不同复合方式制 WF-PLA 复合材料中 PLA 相的 GPC 曲线

FIGURE 1 GPC curves of PLA in WF-PLA composites of different compounding modes

采用数据分析软件计算得到 WF-PLA 复合材

料中 PLA 相的 M_w 、 M_n , 其值及其与 PLA 原料分子量的比值见表 1。

表 1 不同复合方式制 WF-PLA 复合材料中 PLA 相的分子量及其与 PLA 原料分子量的比值

TABLE 1 Molecular weight of PLA in WF-PLA composites of different compounding modes

复合方式	$M_w/10^4$	M_w 比值/%	$M_n/10^4$	M_n 比值/%
常混法	11.59	69.9	6.14	67.3
高混法	8.45	51.0	4.74	51.9
熔挤法	2.23	13.5	1.34	14.6

注: PLA 原料的 M_w 为 16.60×10^4 , M_n 为 9.13×10^4 。

从表 1 可知: 经过常混法、高混法、熔挤法复合后, M_w 和 M_n 均下降。PLA 塑料大分子在 WF-PLA 复合材料制备过程中都有不同程度的降解, 而且随着复合方式中大分子受热与受剪切作用的增强, PLA 分子量下降非常明显。

2.2 不同复合方式对 WF-PLA 复合材料物理力学性能的影响

将不同复合方式制备的 WF-PLA 复合材料的密度、24 h 吸水率、弯曲强度和弯曲模量进行方差分析和多重比较, 结果见表 2、3。

2.2.1 密度

从表 2 可知: 复合方式对 WF-PLA 复合材料密度的影响非常显著 (F 值为 8.64)。从表 3 可知: 3 种复合方式中, 熔挤法制复合材料的密度最高, 常混法制复合材料密度最低, 高混法制复合材料密度居于中间。3 种复合方式制备的 WF-PLA 复合材料的密度差异显著。

表 2 不同复合方式对 WF-PLA 复合材料物理力学性能的方差分析和显著性检验

TABLE 2 Variance analysis and significance test of compounding

		mode on properties of WF-PLA composites				
性能	方差来源	自由度	平方和	均方和	F 值	$Pr > F$
密度	复合方式	2	0.016	0.008	8.64	0.008 1
	误差	9	0.008	0.001		
	总计	11	0.025			
24 h 吸水率	复合方式	2	20.389	10.195	14.13	0.001 7
	误差	9	6.492	0.721		
	总计	11	26.882			
弯曲强度	复合方式	2	2 156.697	1 078.343	19.81	0.000 1
	误差	15	816.350	54.423		
	总计	17	2 973.036			
弯曲模量	复合方式	2	2.268	1.134	4.16	0.036 6
	误差	15	1.091	0.273		
	总计	17	6.359			

表3 不同复合方式对 WF-PLA 复合材料
物理力学性能影响的多重比较

TABLE 3 LSD test of compounding mode on properties of

WF-PLA composites

性能	复合方式	样本量	平均值	t
密度 (<i>LS</i> D=0.049)	常混法	4	1.248	C
	高混法	4	1.298	B
	熔挤法	4	1.338	A
24 h 吸水率 (<i>LS</i> D=1.359)	常混法	4	6.118	A
	高混法	4	3.550	B
	熔挤法	4	3.190	B
弯曲强度 (<i>LS</i> D=9.078)	常混法	6	50.975	A
	高混法	6	45.122	A
	熔挤法	6	25.388	B
弯曲模量 (<i>LS</i> D=0.643)	常混法	6	4.358	B
	高混法	6	5.127	A
	熔挤法	6	5.095	A

注:A、B、C 分别表示平均值由大到小顺序,而且字母不同,表示差异显著。

2.2.2 24 h 吸水率

从表2可知:复合方式对 WF-PLA 复合材料的 24 h 吸水率影响显著。从表3可知:常混法制复合材料的 24 h 吸水率明显高于其他两种复合方式,其耐水性是3种复合方式中最差的。而熔挤法制复合材料的吸水率最低。常混法制复合材料的 24 h 吸水率与高混法复合材料的差异显著,而高混法与熔挤法制复合材料的 24 h 吸水率的差异不显著。

2.2.3 弯曲强度

从表2可知:复合方式对 WF-PLA 复合材料的弯曲强度影响非常显著。从表3可知:3种复合方式制备的 WF-PLA 复合材料中,常混法制 WF-PLA 复合材料的抗弯性能最好。高混法制复合材料的弯曲强度值略低于常混法,二者差异不显著。熔挤法制复合材料的弯曲强度远低于其他两种复合方式制备复合材料的弯曲强度,与其他两种复合方式差异很显著。

2.2.4 弯曲模量

从表2可知:复合方式对 WF-PLA 复合材料的弯曲模量的影响很显著。从表3可知:常混法制复合材料的弯曲模量是3种复合方式中最低的,而高混法和熔挤法制复合材料的弯曲模量值较接近。高混法和熔挤法之间复合材料的弯曲模量差异不显著,而常混法与其他两种复合方式复合材料之间的差异非常显著。

2.2.5 不同复合方式影响效应分析

从复合材料中两相相容角度看,3种复合方式制备的 WF-PLA 复合材料中,熔挤法 WF-PLA 复合材料中的木纤维和 PLA 经过最长时间的充分熔融复合与剪切的相互作用,PLA 分子极易进入木纤维

孔隙中,WF-PLA 复合材料界面性能应最好,密度增加,耐水性最好。常混法只是两相经过短时间、常温下简单的混合,其复合材料界面应是最差的。而高混法中,PLA 与 WF 在高温下混合,但其经受高温剪切作用时间较熔挤法短得多,而较常混法又长。因此,从界面结合的角度,3种复合方式制 WF-PLA 复合材料的密度、耐水性、弯曲强度及弹性模量变化遵从:熔挤法>高混法>常混法。

从原料本身性能角度看,复合材料组分相强度越高,则其复合材料性能越高。3种复合方式制备的 WF-PLA 复合材料中,虽然所用原材料都是一样的,但是熔挤法中,PLA 受热与剪切时间最长,PLA 大分子严重降解,根据塑料特性,分子量降低的 PLA 分子力学强度将大幅下降,因而会引起复合材料的力学强度下降;但是其复合材料的密度因 PLA 分子变小且经充分的混熔复合而最高。高混法中,虽然物料受剪切作用时间长,但是混合温度在 PLA 熔融温度以上的时间仅约 5 min,受热与受高温剪切时间较熔挤法短得多,PLA 相的分子量下降幅度较熔挤法小,下降约 50%左右,因此其 WF-PLA 复合材料的强度比熔挤法制的高。常混法中,由于混合过程只在常温下进行约 5 min,没有受热剪切作用,所以其 PLA 分子量下降最少,复合材料强度最高。所以,从复合材料中原料组分本身强度角度,WF-PLA 复合弯曲强度和弯曲模量大小应为:常混法>高混法>熔挤法,与两相相容角度的影响规律相反;而复合材料密度和耐水性应为:熔挤法>高温法>常混法,与界面性能角度的影响规律一致。

由表3可知:不同复合方式制 WF-PLA 复合材料的密度从大到小次序依次为:熔挤法>高温法>常混法,吸水率变化也遵循与密度基本相同的变化规律。上述变化规律与两相相容对复合材料密度的影响规律相同,说明不同复合方式对 WF-PLA 复合材料中两相相容程度的不同影响是影响复合材料密度和耐水性的主要原因。不同复合方式制 WF-PLA 复合材料的弯曲强度的大小次序为:常混法>高混法>熔挤法,与复合材料中组成原料性能角度对复合材料力学强度的影响规律一致。可见不同复合方式引起 PLA 分子明显降解是不同复合方式影响 WF-PLA 复合材料力学强度的关键。

2.3 不同复合方式制 WF-PLA 复合材料的热性能

图2是原料和不同复合方式制 WF-PLA 复合材料的 DSC 曲线。

2.3.1 玻璃化转变和大分子解缠结

在图2的曲线中,介于 60~70℃的吸热峰是复

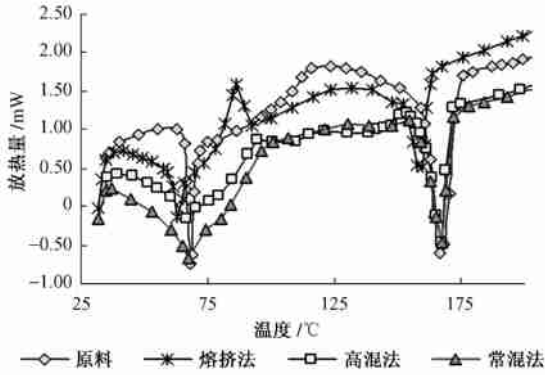


图2 原料和不同复合方式制 WF-PLA 复合材料的 DSC 曲线
 FIGURE 2 DSC curves of WF-PLA composites of different compounding modes

合材料中 PLA 相的玻璃化转变特征区。该特征区的吸热峰是复合材料中非结晶的 PLA 大分子解缠结的特征峰,是由样品在玻璃化转变温度以下的环境中长时间放置所产生的聚合物分子链解缠结的松弛过程引起的。由图 2 可见:PLA 原料玻璃化转变特征温度(T_g)为 68.35°C;采用常混法与高混法制备的 WF-PLA 复合材料中 PLA 相的 T_g 分别为 67.74 和 67.24°C,较 PLA 原料略有下降;而熔挤法制备的 WF-PLA 复合材料中 PLA 相的 T_g 为 63.47°C,较 PLA 原料有明显下降。

通常聚合物分子量降低,使玻璃化温度降低,特别是分子量较低时,这种影响更为明显。当分子量超过一定程度以后,玻璃化温度随分子量的增加就不明显了^[14]。熔挤法制 WF-PLA 复合材料中 PLA 相分子量较 PLA 原料有明显下降,下降率达 85%,其 M_n 仅为 1.34×10^4 ,所以其 T_g 较 PLA 原料明显低(低约 4.9°C);而常混法与高混法制 WF-PLA 复合材料中 PLA 相分子量虽也有下降,但其分子量仍都在 4×10^4 以上,即分子量超过了一定程度,所以其 T_g 就不再有明显的变化了。这一点与文献[14]中所说的聚甲基丙烯酸甲酯的分子量与玻璃化转变温度变化关系的规律完全类似,即在数均分子量低于 4×10^4 时,聚合物的玻璃化温度随分子量增加而明显增加,而且分子量越低,影响越显著;当分子量超过 4×10^4 时,聚合物的玻璃化温度增加很少,直到趋于平稳。

2.3.2 熔融温度(T_m)

如图 2 所示,PLA 原料的 T_m 为 166.93°C,常混法和高混法制备的复合材料中 PLA 相的 T_m 分别为 166.93 和 166.97°C,与 PLA 原料的几乎相同, T_m 没有发生改变。而熔挤法制复合材料中 PLA 相的 T_m 仅为 158.87°C,较 PLA 原料及常混法和高混法制复合材料中 PLA 相的 T_m 有明显的降低。这主要是由

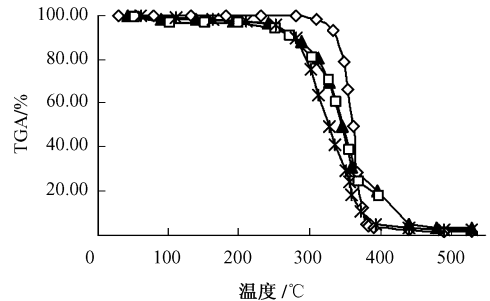
熔挤法中 PLA 相分子量大幅下降引起的。

2.3.3 热分解

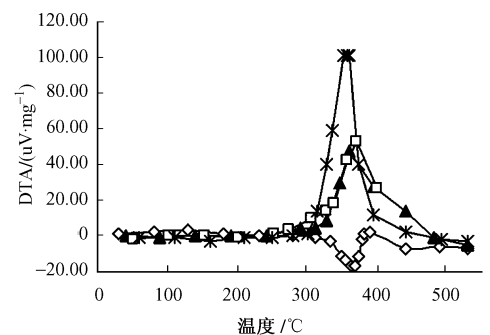
图 3 是 PLA 原料及不同复合方式制备的 WF-PLA 复合材料的热失重(TGA)及热流(DTA)曲线。

由图 3a 可见:PLA 原料从 316°C 至 380°C,材料的失重率由 0.4% 迅速增加到 96.6%,说明在该温度范围内 PLA 的分解过程很快。由图 3b 可见:PLA 的分解过程以吸热为主,在 365°C 左右时,吸热率最大,此时 PLA 的热分解也最剧烈。

图 3a 表明:不同复合方式制 WF-PLA 复合材料的热失重过程不同,也与 PLA 原料的热失重过程不同。在 215~275°C 之间,3 种复合材料都有明显的失重过程,而且失重曲线变化基本一致。根据聚乳酸和木材的热分解特性,可以推定该阶段是复合材料中木纤维的半纤维素开始发生热分解,而引起复合材料质量下降。在 275~390°C 之间,熔挤法复合材料的失重加剧,390°C 时,其失重率达到 93.8%;而高混法和常混法复合材料仍分别有 19.0% 和 21.0% 的复合材料没有分解。根据聚乳酸降解曲线特征,聚乳酸在 390°C 时已基本完成热分解历程,可以推断在 390°C 时仍没有分解的物质可能是木纤维中的大部分木质素和少量的纤维素分解产物。而熔挤法复合材料则在 390°C 时达到了较高的失重率,



(a) TGA 曲线



(b) DTA 曲线

—◇— 原料 —▲— 常混法 —□— 高混法 —*— 熔挤法

图 3 PLA 原料和不同复合方式制 WF-PLA 复合材料的热失重和热流曲线

FIGURE 3 TGA and DTA curves of WF-PLA composites of different compounding modes

说明采用熔挤法时,不但PLA相大分子降解严重,也引起了木纤维中木质素等成分降解。在反应终点时,熔挤法复合材料固体残留率为2.8%,常混法复合材料固体残留率为3.4%。该残留成分含量略高于PLA原料的固体残留成分(1.3%),主要是复合材料中木纤维的灰分等成分。

上述分析从图3b中不同复合方式制复合材料的热流曲线变化也可以得到验证。PLA的分解是一个吸热过程,而WF-PLA复合材料的热分解是放热过程。常混法和高混法复合材料的热量变化在360~370°C之间有明显的放热峰,该峰主要是复合材料中的纤维素降解及聚乳酸相降解的过程,由于二者分解温度重合,所以不能分出明显的吸热与放热过程;在430°C附近的放热尖峰是复合材料中木纤维的木质素分解过程及木材的炭化过程,其反应剧烈,大量放热。而熔挤法复合材料的热流变化曲线则不同,峰形明显向低温方向偏移,而且在300°C以上时,放热明显,复合材料的分解剧烈;之后峰形则较尖小,到400°C以上时,基本没有出现木质素分解的特征放热峰。这进一步说明采取熔挤法制备复合材料时,木纤维中的木质素发生了分解。熔挤法制备的复合材料样品颜色明显变黑,也可以解释与印证该结论。

3 结 论

1)在3种典型复合方式中,常混法制备的WF-PLA复合材料密度低、弯曲强度最好,其弯曲模量略低,耐水性最差;高混法制备的复合材料密度较低、弯曲强度略低于常混法,而其耐水性和弯曲模量明显优于常混法复合材料;熔挤法制备的复合材料密度最大、耐水性最好,弯曲模量较好,但是其弯曲强度很差。高混法制备的复合材料综合性能最好。

2)3种WF-PLA复合材料制备方式都引起了聚乳酸分子量的下降。不同复合方式对所制备的WF-PLA复合材料的聚乳酸大分子影响显著,其中常混法复合材料中聚乳酸相的 M_w 和 M_n 分别是聚乳酸原料分子量的69.9%和67.3%,高混法复合材料中聚乳酸相的 M_w 和 M_n 分别为原料的51.0%和51.9%,而熔挤法复合材料中聚乳酸相的 M_w 和 M_n 分别只有原料的13.5%和14.3%。复合材料制备过程中引起的大量聚乳酸分子断链降解,是导致复合材料强度下降的重要原因。

3)常混法和高混法两种复合方式对复合材料中聚乳酸相的热性能基本没有显著影响,仅使 T_g 略有下降;而熔挤法使得复合材料中聚乳酸相的 T_g 、

T_m 等发生了明显的改变, T_g 下降幅度达4.9°C, T_m 降低了8°C。熔挤法复合材料更易在较低的温度下发生热分解,高混法和常混法复合材料的分解特性接近并高于熔挤法复合材料的分解温度。

4)不同的复合方式对复合材料的物理力学性能、热性能及复合材料中大分子的结构都具有非常明显的影响,在天然纤维与可生物降解高分子材料的复合材料制备工艺选择中应充分考虑复合方式对复合材料的影响。

参 考 文 献

- [1] BAILLIE C. Eco-composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63:1 223-1 224.
- [2] MOHANTY A K, MISRA M, HINRICHSEN G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000, 276/277: 1-24.
- [3] MOHANTY A K, MISTRA M, DRZAL L T. Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, 10(1/2): 19-25.
- [4] LEE S H, WANG S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio based coupling agent [J]. *Composite Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37: 80-91.
- [5] HUDA M S, DRZAL L T, MISRA M, et al. Mechanical, thermal, and morphological studies of poly (lactic acid)/talcl/recycled newspaper fibers hybrid 'green' composites [C]//*The 8th International Conference on Woodfiber-plastic Composites*. Madison, USA:ICWC, 2005: 59-67.
- [6] HOU Q X, CHAI X S, YANG R, et al. Characterization of lignocellulosic-poly (lactic acid) reinforced composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99: 1 346-1 349.
- [7] TAKATANI M, IKEDA K, SAKAMOTO K. Cellulose esters as compatibilizers in wood/poly (lactic acid) composite [J]. *Journal of Wood Science*, 2007, 54:54-61.
- [8] JAMSHIDI K, HYON S H, IKADA Y. Thermal characterization of poly(lactides) [J]. *Polymer*, 1988, 29: 2 229-2 234.
- [9] LI S, MCCARTHY S. Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide) [J]. *Biomaterials*, 1999, 20: 35-44.
- [10] PEREGO G, CELLA G D, BASTIOLI C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly (lactic acid) mechanical properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 59: 37-43.
- [11] GARLOTTA D. A literature review of poly (lactic acid) [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, 9(2): 63-84.
- [12] 国家技术质量监督局. GB9341—2000 塑料弯曲性能试验方法[S].北京:中国标准出版社,2001.
- [13] 国家技术质量监督局. GB/T 17657—1999 人造板及其饰面人造板理化性能试验方法[S].北京:中国标准出版社,1999.
- [14] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,2004: 252-256.

(责任编辑 李文军)