

# PLA/R-TiO<sub>2</sub> 复合材料的紫外光老化行为

李正秋, 曹智文, 冉隆昌, 吴 婷, 赵天宝, 陈宝书

(西华大学材料科学学院, 四川 成都 610039)

**摘 要:**为研究聚乳酸/金红石型二氧化钛(PLA/R-TiO<sub>2</sub>)复合材料抗紫外老化行为,揭示 R-TiO<sub>2</sub> 散射紫外光线的抗老化机理,采用熔融共混法制备 PLA/R-TiO<sub>2</sub> 复合材料,通过差示扫描量热(DSC)分析、X射线衍射(XRD)、全反射红外光谱(ATR-FTIR)、力学性能测试,以及扫描电镜(SEM)观察等方法,研究 PLA 经紫外光辐照前后的结构性能变化以及 R-TiO<sub>2</sub> 在改善 PLA 抗紫外光性能方面的作用。结果表明:R-TiO<sub>2</sub> 的引入可促进 PLA 结晶,结晶度由 12.11% 增加到 25.91%;随老化时间延长,PLA 拉伸强度下降了 94.5%,色差值增加到 4.13,表面出现裂纹和孔洞结构;随 R-TiO<sub>2</sub> 用量增加,拉伸强度下降幅度明显降低,色差值减小,其中 R-TiO<sub>2</sub> 添加量为 3wt% 时可有效改善 PLA 的紫外稳定性。

**关键词:** PLA; R-TiO<sub>2</sub>; 紫外老化; 抗老化机理

**中图分类号:** TU312.1; TU398 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-159X(2019)05-0055-09

**doi:** 10.3969/j.issn.1673-159X.2019.05.009

## Study on the Ultraviolet Aging Behavior of PLA/TiO<sub>2</sub> Composites

LI Zhengqiu, CAO Zhiwen, RAN Longchang, WU Ting, ZHAO Tianbao, CHEN Baoshu

(School of Material Science and Engineering of Xihua University, Chengdu 610039 China)

**Abstract:** To study poly (lactic acid) (PLA) /rutile type titanium dioxide (PLA/R-TiO<sub>2</sub>) composite anti ultraviolet aging behavior, and reveal the R-TiO<sub>2</sub> scattering the anti-aging mechanism of ultraviolet light, PLA/ R-TiO<sub>2</sub> composites were prepared by melt blending method. By means of differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), total reflection infrared spectroscopy (ATR-FTIR), mechanical properties test and scanning electron microscopy (SEM), the changes of structure and properties of PLA irradiated by ultraviolet light and the role of R-TiO<sub>2</sub> in improving the ultraviolet resistance of PLA were studied. The changes of surface functional groups of PLA were tested to clarify the changes of structure and properties of PLA. The anti-aging mechanism of R - titanium dioxide scattering ultraviolet light was revealed. Introduction of R-TiO<sub>2</sub> could promote PLA crystallization from 12.11% to 25.91%. With the extension of aging time, the tensile strength of PLA has fallen by 94.5%, and the color difference value increased to 4.13. As result, the surface structures appeared cracks and holes phenomenon. With the R-TiO<sub>2</sub> dosage increased, compared with PLA, the decrease trend of tensile strength after ultraviolet aging became significantly slower, and the color difference value decreased. When the R-TiO<sub>2</sub> added to 3wt%, the UV stability of PLA could be effectively improved.

**Keywords:** PLA; R-TiO<sub>2</sub>; ultraviolet aging; anti-aging mechanism

收稿日期: 2019-03-15

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51803169); 四川省科技厅应用基础面上项目(2018JY0171); 西华大学重点项目(Z17105); 西华大学青年学者后备人才支持计划(DC1900007146); 西华大学生创新创业训练项目(SA1900008316, SA1900007583)。

第一作者: 李正秋(1989—), 女, 讲师, 博士, 主要研究方向为聚合物结构与性能。

ORCID: 0000-0002-2801-3562 E-mail: 969460109@qq.com

引用格式: 李正秋, 曹智文, 冉隆昌, 等. PLA/R-TiO<sub>2</sub> 复合材料的紫外光老化行为[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2019, 38(5): 55-63.

LI Zhengqiu, CAO Zhiwen, RAN Longchang, et al. Study on the ultraviolet aging behavior of PLA/TiO<sub>2</sub> composites[J]. Journal of Xihua University (Natural Science Edition), 2019, 38(5): 55-63.

PLA 在加工、贮存和使用过程中,其内部化学键受热、氧、光等因素影响发生断裂、自由基连锁反应等,产生老化现象,性能逐渐下降,最后丧失使用价值,如何解决 PLA 老化问题成为了研究热点。

目前,有许多针对 PLA 抗老化的研究。一方面,通过加入填料增强 PLA 的抗老化性能。如韩露等<sup>[1]</sup>通过转矩流变机制备了玄武岩纤维(BF)/PLA 复合材料进行拉伸和老化试验,发现随着 BF 质量分数的增加,其拉伸强度增加可达 114 MPa,弹性模量达到 5 GPa,同时复合材料的结晶度也随 BF 的含量增加而增加,结晶度的增加可以减缓 PLA 的降解速度,尤其当 BF 含量为 77% 时,延缓降解速度尤为明显。宋丽贤等<sup>[2]</sup>用偶联剂 KH-570 对桉木粉进行接枝处理,然后将改性桉木粉和 PLA 共混,制备 PLA/木粉复合材料,结果表明:木粉表面成功接枝了 KH-570 的烷基结构;在 PLA 基体中,改性后的木粉能均匀分散;木粉的添加促进了 PLA/木粉复合材料的异相成核结晶,其热稳定性也得到了提高。

另一方面,通过添加增塑剂提高 PLA 的抗老化性能。如周威等<sup>[3]</sup>采用熔融共混法,对 PLA 进行增塑改性,当增塑剂 ATBC 含量增加时,增塑剂的加入使改性 PLA 的熔点( $T_m$ )、玻璃化转变温度( $T_g$ )降低,结晶度增加,起始热分解温度( $T_d$ )和最大热分解温度( $T_5$ )增加,热稳定性提高,即使是在自然条件下老化一年后,其综合力学性能仍可以满足一般产品的要求。除了以上两方面,还可通过调控 PLA 的降解行为来改善其抗老化性能。如崔春娜等<sup>[4]</sup>通过在 PLA 中添加氧化镁(MgO)共混流延制膜,MgO 的存在对 PLA 的结构影响不明显,使 PLA 结晶度降低,一定程度上抑制了 PLA 的老化,并且对 PLA 的降解有促进作用。满长阵等<sup>[5]</sup>采用超声分散并浇注成膜法制备了 PLA/金红石型二氧化钛(PLLA/Rutile  $\text{TiO}_2$ )、PLA/锐钛型二氧化钛(PLLA/Anatase  $\text{TiO}_2$ )两种杂化薄膜,结果表明,经空气氛中紫外光的作用,PLA 分子链中与羰基相连的碳氧键(C—O 键)断裂,生成羧基(—COOH)和羟基(—OH),Rutile  $\text{TiO}_2$  和 Anatase  $\text{TiO}_2$  的加入均可抑制紫外光对 PLA 分子的破坏作用,Rutile  $\text{TiO}_2$  的抑制作用比 Anatase  $\text{TiO}_2$  强。

二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )俗称钛白,R- $\text{TiO}_2$  具有粒径小、比表面积大、表面活性高、磁性强、光催化与吸收性能好、热导性好等优点,并具有超亲水作用和抗菌功能<sup>[6-7]</sup>,对紫外光的吸收和散射构成了对紫外光

的屏蔽作用,其中散射占主导地位。R- $\text{TiO}_2$  在室温下的禁带隙值  $E_g$  为 3.02 eV,对应自由激子的吸收带边( $\lambda_g$ )分别始于 410.6 nm,吸收波长的值在紫外区域,因此当能量大于或等于禁带隙值的光子入射到粒子上时,光子会被吸收,价电子带的电子跃迁至导带,使其具有强烈吸收紫外线的的能力<sup>[8]</sup>。R- $\text{TiO}_2$  紫外线吸收范围大,可以很大程度抑制紫外光对 PLA 的破坏<sup>[9]</sup>。纳米  $\text{TiO}_2$  粒子中的电子被迫振动(其振动频率与入射光波的频率相同),成为二次波源,向各个方向发射电磁波,这就是紫外光的散射。R- $\text{TiO}_2$  的相对光折射率为 2.76,由 Rayleigh 光散射定律可以看出,R- $\text{TiO}_2$  的光散射效果强,因而它的紫外线阻隔能力也较强,纳米  $\text{TiO}_2$  粒子屏蔽紫外光是由其吸收能力和散射能力共同决定的,纳米  $\text{TiO}_2$  粒子粒径在 30 ~ 100 nm 之间时屏蔽效果最好<sup>[10-11]</sup>。

因此,延缓老化速率,以达到延长使用寿命的目的,对于发展 PLA 材料、实现 PLA 材料的通用化和高性能化具有重要的科学意义和现实意义。本文拟采用 R- $\text{TiO}_2$  改善 PLA 抗紫外老化性能,通过研究 PLA 紫外老化前后的结构与性能,研究抗紫外老化机制,寻找高效抗紫外老化措施,从而提高其耐老化性,拓宽 PLA 材料的加工及应用范围。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与制备

聚乳酸(PLA,美国 Nature Works 公司,3052D),金红石型纳米二氧化钛(R- $\text{TiO}_2$ ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司,13463-67-7(粒径:60 nm))。

试样制备:将干燥后的 PLA、R- $\text{TiO}_2$ 、抗氧剂混合均匀后经双螺杆挤出机(如图 1 所示)熔融共混挤出,将共混后的物料置于 70 °C 烘箱中干燥 6 h 后取出密封,置于保干器中。进一步进行平板硫化,平板硫化机温度设定为 200 °C,待工作温度升至指定温度后开始压板。

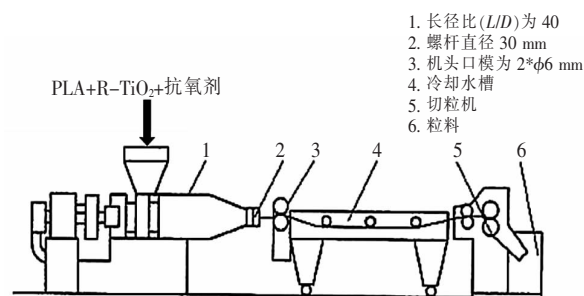


图 1 共混物制备

## 1.2 测试与表征

### 1.2.1 紫外老化

采用自制的紫外老化箱进行人工加速老化试验。设备工作原理如图2所示:箱体尺寸,1 500 mm×1 200 mm×600 mm;网格置物架,1 500 mm×600 mm×10 mm;恒温循环风机, $\Phi=300$  mm;进光量控制范围,0~1.0 W/m<sup>2</sup>;同时具有安全保护控制系统,箱内超温/超电流保护,输入电源220 V,其中光源500 W 氙灯,发射波长300~800 nm,光源-试样距离72 cm,左进右出的两台风扇(fan1 和 fan2)促进空气流动保证老化箱体内部温度恒定。

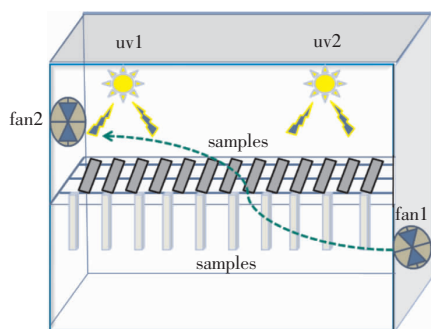


图2 紫外老化原理示意图

### 1.2.2 力学性能测试

按照 GB/T 1040-2006 将薄板制成长为120 mm、宽为10 mm、厚为2 mm的样条,采用万能试验机(深圳市三思时科技公司,CMT-6140)对试样进行力学性能测试,测试标距为50 mm,拉伸速率为10 mm/min。

### 1.2.3 差示扫描量热仪(DSC)测试

采用差示扫描量热仪(DSC,德国 Netzsch 公司,STA-499C)对试样进行测试分析,试样从0℃升温到200℃,升温速率为10℃/min;在200℃等温5 min以消除热历史;降温到20℃,冷却速率为10℃/min,再以10℃/min的升温速率升到200℃,整个过程在氮气保护状态下进行。结晶度由下式计算:

$$X_c(\%) = (\Delta H_m / \Delta H_m^0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\Delta H_m$  为 PLA 试样的熔融热焓; $\Delta H_m^0$  为完全结晶( $X_c=100\%$ )PLA 的熔融热焓,其值为93 J/g。

### 1.2.4 X 射线衍射(XRD)测试

用X射线衍射仪(XRD,丹东方圆仪器公司,DX-2500)测试试样的结晶结构,通过Cu-K $\alpha$ 发射源产生射线,管压为30 kV,管流20 mA,扫描角度 $2\theta$ 从5°到100°,扫描速度1.8(°)/min。

### 1.2.5 全反射红外光谱(ATR-FTIR)测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,美国 Nicolet 公司,Nicolet-560)对试样进行全反射测试。样品放置于ATR模式的压力传感器上,测试波数范围为4 000~650 cm<sup>-1</sup>,分辨率为8 cm<sup>-1</sup>,重复扫描8次。

### 1.2.6 扫描电镜(SEM)测试

将老化前后的样条表面用无水乙醇清洗干净后制样,然后将待观察试样表面喷金,采用扫描电镜(SEM,日本 HITACHI 公司,S-3400N)观测老化前后样品表面形貌。

### 1.2.7 黄度指数测试

采用色差仪(深圳市三思时科技公司,NR-200)分别测试老化前后试样颜色值,对比分析试样颜色变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 力学性能分析

图3为老化0、2、21 d的PLA及PLA/%TiO<sub>2</sub>应力应变曲线。随老化时间延长,PLA强度及断裂伸长率大幅下降,这可能是由于紫外光照射使PLA链断裂从而导致机械性能降低。未老化时,R-TiO<sub>2</sub>的用量增加,PLA/R-TiO<sub>2</sub>力学性能并未得到提高,一方面是大量R-TiO<sub>2</sub>会出现团聚现象,阻止了PLA分子链运动,另一方面,R-TiO<sub>2</sub>有促进PLA异相成核作用。随老化时间的延长,PLA/R-TiO<sub>2</sub>经紫外辐照后的力学性能始终比纯PLA的高,且力学性能下降趋势明显慢于纯PLA,其中R-TiO<sub>2</sub>为3%时其力学性能下降幅度最低,PLA/3%TiO<sub>2</sub>复合材料由于R-TiO<sub>2</sub>的含量相对较高,且具有促进PLA异相成核作用,故其表现出较稳定的力学性能。经21 d加速老化后,PLA的拉伸强度由初始值68.65 MPa降至53.82 MPa,降幅为21.6%。PLA/3%TiO<sub>2</sub>复合材料的拉伸强度由初始值66.10 MPa降至60.4 MPa,降幅为8.62%,证明R-TiO<sub>2</sub>颗粒确实能够屏蔽紫外光线,使较深层的PLA免于被紫外光和氧破坏,从而显著提高PLA的抗紫外性能。

### 2.2 差示扫描量热分析(DSC)

图4为紫外老化前后PLA及PLA/R-TiO<sub>2</sub>试样DSC第一次升温曲线。在老化前,随R-TiO<sub>2</sub>用量增加, $T_g$ 向高温方向移动,冷结晶峰面积逐渐减小,且PLA/3%R-TiO<sub>2</sub>无冷结晶峰出现,是由于R-TiO<sub>2</sub>用量为3%时,TiO<sub>2</sub>的分散性较好且具有异相成核作用。

随老化时间延长,纯PLA的 $T_g$ 和熔融峰温度

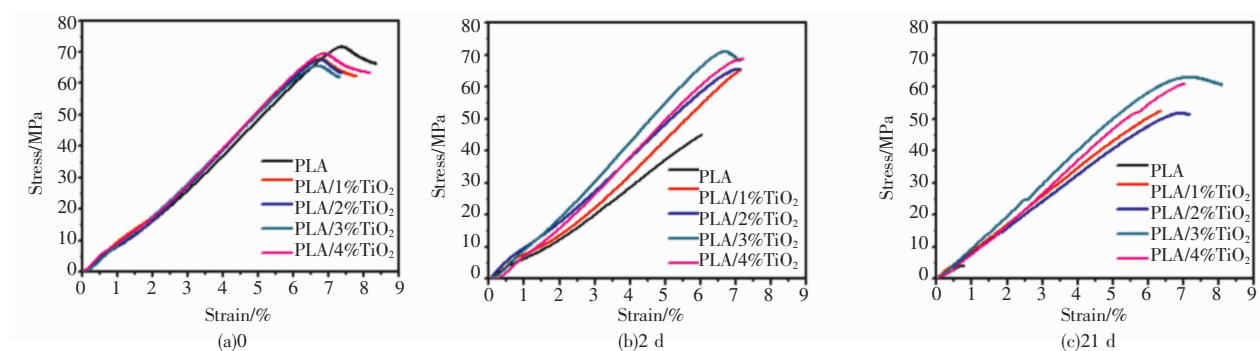
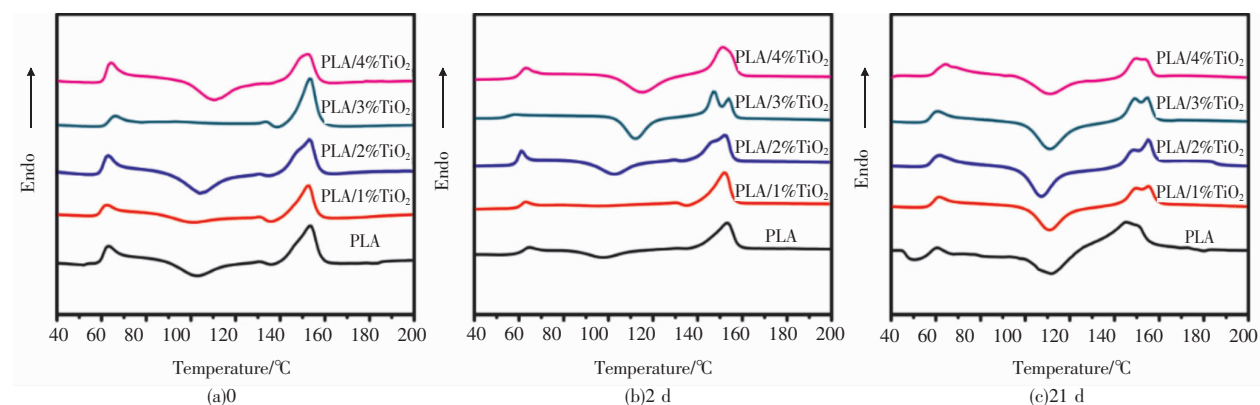


图3 紫外老化0、2、21 d的应力应变曲线

图4 紫外老化0、2、21 d的PLA/R-TiO<sub>2</sub>复合材料第一次升温曲线

( $T_m$ )较未老化时有增加的现象,冷结晶峰面积有所下降。随R-TiO<sub>2</sub>用量增加,冷结晶温度( $T_c$ )明显向高温方向移动,结晶峰面积增大,PLA/1% R-TiO<sub>2</sub>试样无结晶峰,PLA/3% R-TiO<sub>2</sub>试样出现熔融双峰的现象。解释这种双熔融峰行为可采用PLA的双晶体形态机理,即PLA/3% R-TiO<sub>2</sub>试样在老化过程中 $\alpha'$ 晶转变成 $\alpha$ 晶所致。

熔融升温曲线可获得 $T_g$ 、 $T_c$ 、 $T_m$ 、冷结晶焓 $\Delta H_c$ 和 $\Delta H_m$ 等热性能参数。此处的结晶度计算公式如下:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $X_c$ 为结晶度,%; $\Delta H_m$ 为熔融热焓,J/g; $\Delta H_c$ 为结晶热焓,J/g; $\Delta H_m^0$ 为PLA完全结晶的结晶焓或熔融焓,93.7 J/g<sup>[12]</sup>。

如表1所示,随老化时间增加,PLA的 $T_c$ 和结晶开始温度( $T_{onset}$ )出现增加的现象, $T_g$ 和 $T_m$ 逐步下降,老化21 d后,PLA的 $T_g$ 和 $T_m$ 分别下降了2.8℃和8.1℃,结晶度由12.17%下降到11.09%。这是由于紫外辐照会破坏PLA本身长程有序的结构,分子链之间的几何排列和堆砌状态不再有序,使分子之间的作用力减弱,导致结晶度下降,引起 $T_m$ 和 $T_g$ 下降。而PLA/1% TiO<sub>2</sub>、PLA/2%

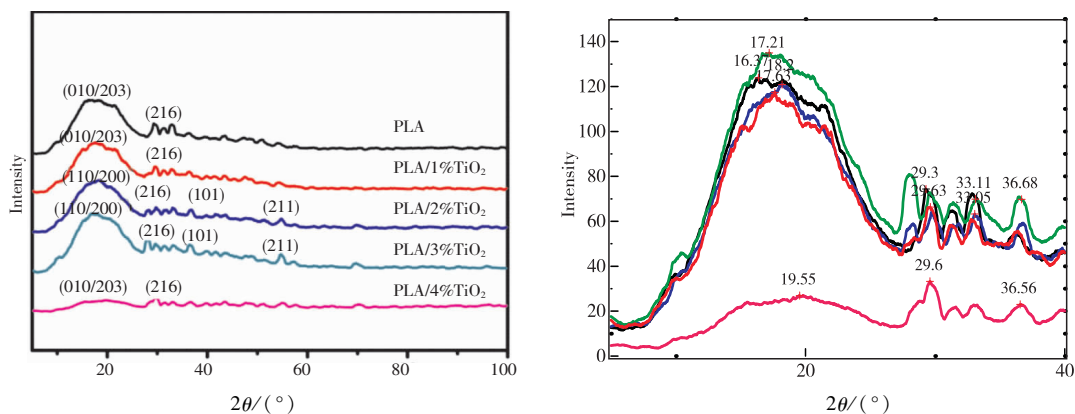
TiO<sub>2</sub>、PLA/3% TiO<sub>2</sub>试样的出现双峰现象,高温 $T_m$ 较老化前提高了2.5、2.2、1.3℃。这是因为TiO<sub>2</sub>可散射紫外光防止试样内部结构发生破坏,且促进PLA结晶形成更稳定的 $\alpha$ 。

### 2.3 XRD 分析

PLA根据结晶条件不同可以生成的 $\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 4种晶型中, $\alpha$ 晶型是最常见、最稳定的晶体类型。图5为老化的PLA/R-TiO<sub>2</sub>复合材料的XRD图,主要为弥散峰,旁侧有部分尖锐峰但强度不高,表明PLA为半结晶状态。 $\alpha$ 晶、 $\alpha'$ 晶、R-TiO<sub>2</sub>的主要出峰位置及对应晶面如表2所示,样品衍射峰主要在15.5°、18.6°、29.4°处,分别归属于 $\alpha$ 晶、 $\alpha'$ 晶、 $\alpha$ 晶的特征峰,表明体系中形成了 $\alpha$ 晶和 $\alpha'$ 晶。图5中纯PLA的两个特征衍射峰16.37°和29.3°分别对应(010)/(203)和(216)晶面,表现为典型的PLA的 $\alpha'$ 晶。随着纳米TiO<sub>2</sub>的用量增加,主要特征吸收峰位置均向大角度偏移,分别移至19.55°和33.08°,说明TiO<sub>2</sub>的加入使得PLA晶格尺寸减小,晶胞单元排列变得规整有序。同时,PLA结晶峰面积有所减弱,R-TiO<sub>2</sub>的衍射峰强度有所增加,未出现新的衍射峰,表明存在PLA、R-TiO<sub>2</sub>两组分在晶区无混晶生成,而是各自单独结晶。

表1 老化0、2、21 d PLA/R-TiO<sub>2</sub> 复合材料第一次熔融扫描的热性能参数

| Aging time/days | Sample                 | $T_g/^{\circ}\text{C}$ | $T_m/^{\circ}\text{C}$ |          | $T_i/^{\circ}\text{C}$ | Tonset/ $^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H_m/(\text{J/g})$ | $\Delta H_f/(\text{J/g})$ | $X_c/\%$ |
|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------|------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|----------|
|                 |                        |                        | $T_{m1}$               | $T_{m2}$ |                        |                            |                           |                           |          |
| 0               | PLA                    | 60.8                   | 153.5                  |          | 103.1                  | 92.2                       | 23.36                     | 11.96                     | 12.17    |
|                 | PLA/1%TiO <sub>2</sub> | 59.8                   | 152.8                  |          | 100.4                  | 89.3                       | 18.93                     | 5.67                      | 14.15    |
|                 | PLA/2%TiO <sub>2</sub> | 60.8                   | 153.1                  |          | 103.9                  | 94.0                       | 21.35                     | 14.21                     | 7.26     |
|                 | PLA/3%TiO <sub>2</sub> | 63.4                   | 153.5                  |          | —                      | —                          | 24.28                     | 0                         | 25.91    |
|                 | PLA/4%TiO <sub>2</sub> | 62.1                   | 152.5                  |          | 110.6                  | 95.3                       | 18.05                     | 13.11                     | 5.27     |
| 2               | PLA                    | 62.7                   | 153.4                  |          | 98.9                   | 87.63                      | 25.98                     | 10.12                     | 16.93    |
|                 | PLA/1%TiO <sub>2</sub> | 61.3                   | 152.2                  |          | —                      | —                          | 29.47                     | —                         | 31.45    |
|                 | PLA/2%TiO <sub>2</sub> | 58.7                   | 152.3                  |          | 102.8                  | 91.1                       | 28.18                     | 24.75                     | 3.66     |
|                 | PLA/3%TiO <sub>2</sub> | 56.2                   | 147.3                  | 152.1    | 112.2                  | 103.6                      | 27.23                     | 23.02                     | 4.49     |
|                 | PLA/4%TiO <sub>2</sub> | 61.2                   | 151.1                  |          | 115.2                  | 103.1                      | 30.58                     | 28.60                     | 2.11     |
| 21              | PLA                    | 57.9                   | 145.4                  |          | 111.9                  | 102.7                      | 31.63                     | 21.24                     | 11.09    |
|                 | PLA/1%TiO <sub>2</sub> | 59.4                   | 149.2                  | 155.3    | 110.9                  | 103.4                      | 14.73                     | 13.74                     | 1.06     |
|                 | PLA/2%TiO <sub>2</sub> | 58.2                   | 149.3                  | 155.3    | 107.2                  | 100.5                      | 19.33                     | 17.14                     | 2.34     |
|                 | PLA/3%TiO <sub>2</sub> | 57.9                   | 150.4                  | 154.8    | 111.0                  | 102.8                      | 18.71                     | 16.39                     | 2.48     |
|                 | PLA/4%TiO <sub>2</sub> | 59.8                   | 149.7                  |          | 110.8                  | 101.5                      | 13.21                     | 10.61                     | 2.77     |

图5 未经紫外老化的 PLA/R-TiO<sub>2</sub> 复合材料的 X 射线衍射图

聚合物微晶尺寸是表征其结晶结构的一个重要参数,由于微晶尺寸很小而形成相干衍射,使其 X 射线衍射峰宽化,因此可根据增宽情况由 Scherrer 公式(3)计算微晶尺寸:

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

式中: $L_{hkl}$ 为垂直于 hkl 晶面的微晶尺寸; $\theta$ 为 Bragg 衍射角; $\beta$ 为衍射峰的半高宽度; $\lambda$ 为入射 X 射线的波长(0.154 nm); $k$ 为 Scherrer 形状因子,通常取值  $k=0.89$ 。

采用 Jade5.0 X 射线衍射分析软件对一维 WAXD 衍射曲线进行处理,可得到 PLA 的结晶度、微晶尺寸等参数,结果见表 2。随 R-TiO<sub>2</sub> 用量的增加,PLA 的  $\alpha'$  晶的晶粒尺寸由初始的 1.56 nm 先下降到 1.29 nm 再升高到 2.69 nm,  $\alpha$  晶的晶粒尺寸由初始的 14.4 nm 先下降到 5.13 nm 再升高到 9.39

nm,结晶度由初始的 2.26% 先下降到 1.47% 再升高到 8.33%。可见 R-TiO<sub>2</sub> 的加入诱导 PLA 的  $\alpha$  结晶,  $\alpha'$  晶向  $\alpha$  晶的晶型转变,此时  $\alpha$  晶与  $\alpha'$  晶同时存在,这是由于 R-TiO<sub>2</sub> 充当异相成核位点,因此结晶度升高。

表2 未经紫外老化的 PLA/R-TiO<sub>2</sub> 复合材料 XRD 参数

| Sample                    | Grain size of $\alpha'/\text{nm}$ | Grain size of $\alpha/\text{nm}$ | Grain size of TiO <sub>2</sub> /nm | Crystallinity/% |
|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| PLA                       | 1.56                              | 14.4                             |                                    | 2.26            |
| PLA/1% R-TiO <sub>2</sub> | 1.67                              | 7.64                             | 138.22                             | 1.47            |
| PLA/2% R-TiO <sub>2</sub> | 1.29                              | 5.13                             | 37.41                              | 2.48            |
| PLA/3% R-TiO <sub>2</sub> | 1.32                              | 8.23                             | 31.62                              | 8.33            |
| PLA/4% R-TiO <sub>2</sub> | 2.69                              | 9.39                             | 28.57                              | 4.05            |

图6为紫外老化1d的 PLA/TiO<sub>2</sub> 复合材料的 XRD 图。可见随着老化时间的增加,PLA 和 TiO<sub>2</sub> 对应的衍射峰强度都有明显增强;随着老化时间增

加 PLA 特征吸收峰位置较未老化时均向小角度偏移,随着  $\text{TiO}_2$  的用量增加,各特征吸收峰偏移量变

小,同时 PLA 结晶峰面积有所减弱, $\text{TiO}_2$  的衍射峰强度有所增加。

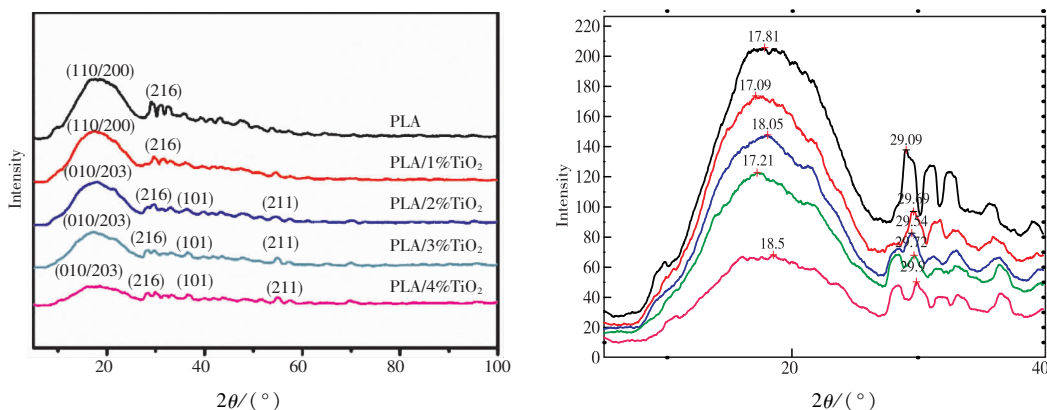


图6 紫外老化1 d PLA/R- $\text{TiO}_2$  复合材料的X射线衍射图

由表3可知,紫外老化1 d后,PLA的 $\alpha'$ 晶的晶粒尺寸由1.56 nm下降至0.91 nm, $\alpha$ 晶的晶粒尺寸由14.4 nm下降至12.3 nm,结晶度整体呈现下降趋势。

表3 紫外老化1 d的PLA/R- $\text{TiO}_2$  复合材料XRD参数

| Sample                   | Grain size of $\alpha'$ /nm | Grain size of $\alpha$ /nm | Grain size of $\text{TiO}_2$ /nm | Crystallinity/% |
|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------|
| PLA                      | 0.91                        | 12.3                       | —                                | 4.08            |
| PLA/1% R- $\text{TiO}_2$ | 1.02                        | 9.29                       | 24.8                             | 1.06            |
| PLA/2% R- $\text{TiO}_2$ | 0.83                        | 6.61                       | 13.13                            | 3.92            |
| PLA/3% R- $\text{TiO}_2$ | 1.31                        | 4.25                       | 58.40                            | 7.55            |
| PLA/4% R- $\text{TiO}_2$ | 2.83                        | 3.23                       | 39.77                            | 4.21            |

## 2.4 红外光谱测试分析

选择 $1452\text{ cm}^{-1}$ 处甲基的C—H的不对称伸缩振动峰作为标准峰,保持其强度一致,对所有谱图进行归一化处理,分析谱图中各个峰的强度变化和峰位变化规律。由图7可以看出,PLA/R- $\text{TiO}_2$ 与PLA的谱图大致相同, $1748\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸峰为PLA中 $-\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收, $1180\text{ cm}^{-1}$ 和 $1080\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别为C—O—C键的不对称伸缩振动及对称伸缩振动的特征吸收, $2991\text{ cm}^{-1}$ 、 $1452\text{ cm}^{-1}$ 、 $1382\text{ cm}^{-1}$ 处的谱带为 $-\text{CH}_3$ 中C—H键的伸缩振动吸收, $1043\text{ cm}^{-1}$ 、 $867\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收与PLA的晶型有关。在 $3669\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\cdot\text{O}-\text{H}$ 自由基的伸缩振动吸收峰,表明引入R- $\text{TiO}_2$ 可促进 $\cdot\text{O}-\text{H}$ 自由基的产生。随着R- $\text{TiO}_2$ 用量增加,约在 $1748\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{C}=\text{O}$ 双键特征吸收峰均有明显减弱,并且向着低波数方向偏移,是由于 $\cdot\text{O}-\text{H}$ 自由基的产生影响了 $-\text{C}=\text{O}$ 振动峰的位置,且在 $1180\text{ cm}^{-1}$ 和 $1080\text{ cm}^{-1}$ 处的C—O—C键伸缩振动

吸收峰也有明显减弱,同时 $1402\text{ cm}^{-1}$ 和 $1250\text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_3$ 中C—H特征吸收向高波数偏移,表明复合材料体系中PLA分子链段的运动受到了限制,而链段之间的相互作用逐渐增强。

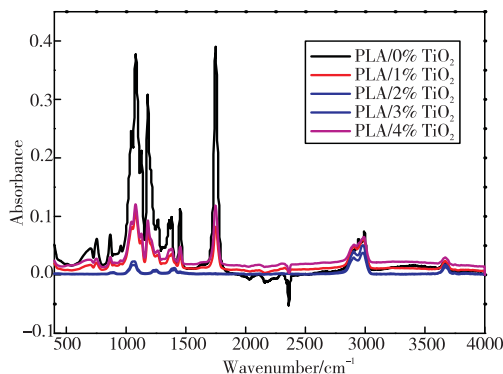


图7 PLA和PLA/R- $\text{TiO}_2$  复合材料的全反射红外光谱 ( $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$ )

如图8所示,与未老化的PLA/R- $\text{TiO}_2$ 比较,老化2 d后的材料 $3669\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\cdot\text{O}-\text{H}$ 自由基吸收峰明显减弱,随老化时间延长,吸收峰强度与初始时相差不大。初始状态的PLA/ $\text{TiO}_2$ 复合材料在 $1749\text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{C}=\text{O}$ 双键特征吸收峰,老化后的特征吸收峰强度增加,并且发生了红移。在老化后 $1402\text{ cm}^{-1}$ 和 $1251\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{CH}_3$ 中的C—H特征吸收峰发生了向低波数偏移,是由于 $\cdot\text{O}-\text{H}$ 自由基的变化引起了偏移。

## 2.5 色差值分析

图9(a)、(b)和(c)分别为未老化、老化2 d、老化21 d试样外观图。图10(a)、(b)和(c)分别为PLA/R- $\text{TiO}_2$ 复合材料 $\Delta E$ 、 $L^*$ 和 $b^*$ 值随老化时间的变化。 $\Delta E$ 值越大,表示颜色差异也越大,老化程度越大; $L^*$ 表明暗程度,+表示偏亮,-表示偏暗; $b^*$

值表示黄蓝, + 为偏蓝, - 表示偏黄。由图 9 和 10 可见, 纯 PLA 经 21 d 紫外老化后, 色差值达到 4.13, 且试样表面泛黄并有较多气泡产生,  $L^*$  值由 35.63 降低至 32.57,  $b^*$  由 1.72 降至 -1.25, 表明老化会使试样表面变暗变黄。PLA/1% R-TiO<sub>2</sub>、PLA/2% TiO<sub>2</sub>、PLA/3% TiO<sub>2</sub>、PLA/4% TiO<sub>2</sub> 色差值分别达到 3.75、3.57、3.12、2.93, 样条表面呈乳白色且无明显瑕疵。由此可见, TiO<sub>2</sub> 的引入可提高 PLA 抗色变能力, 且 TiO<sub>2</sub> 含量 4% 时效果最好, PLA/4% TiO<sub>2</sub>

色差变化相比纯 PLA 减小 28%。纯 PLA 变黄变暗是由于材料的老化降解产生的, 试样表面在紫外线照射以及氧气等作用下发生氧化从而导致颜色变黄且光泽度下降, 而 R-TiO<sub>2</sub> 的加入可以屏蔽紫外光, 因此老化后色差变化与纯样相比略低, 表明 TiO<sub>2</sub> 能一定程度保护 PLA 减少变色。而根据学者 Sharma<sup>[13]</sup> 的研究,  $\Delta E > 2.3$  时色差为显著差异, 添加不同比例 R-TiO<sub>2</sub> 制备得到的试样与纯 PLA 相比其  $\Delta E$  值均大于 2.3, 证明实验添加量对于整体色差差异均显著。

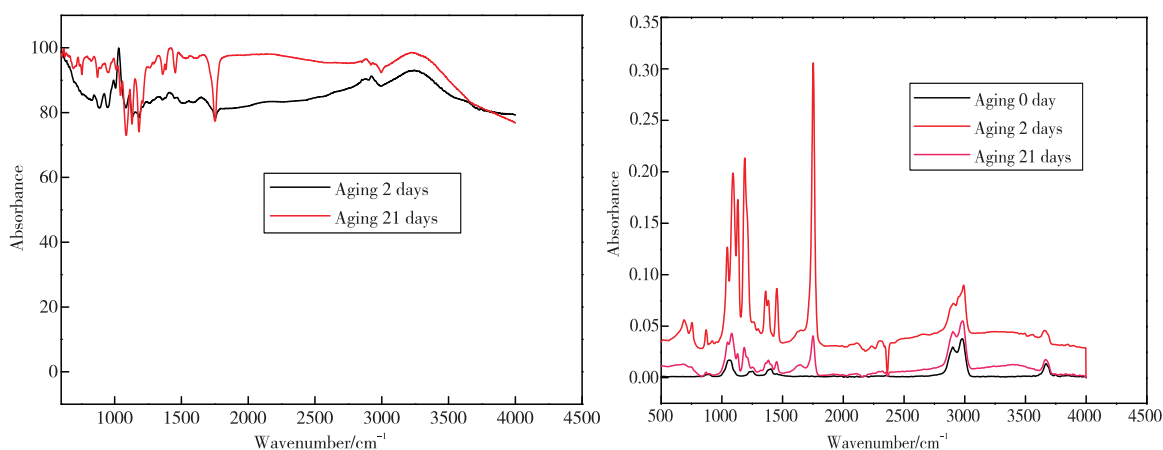


图 8 不同老化时间的 PLA/3% R-TiO<sub>2</sub> 复合材料全反射红外光谱(500 ~ 4500 cm<sup>-1</sup>)

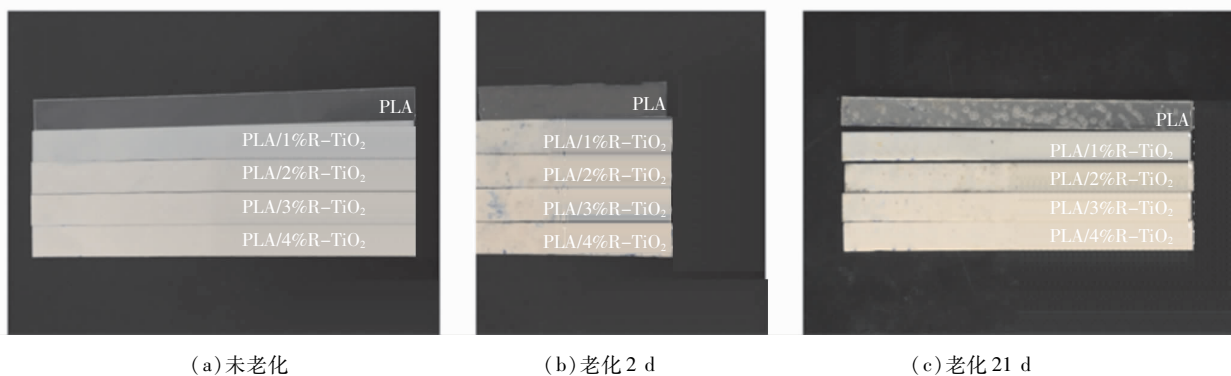


图 9 PLA/R-TiO<sub>2</sub> 复合材料外观形貌

图 10 为 R-TiO<sub>2</sub> 加入量对 PLA/R-TiO<sub>2</sub> 复合材料  $L^*$  值的影响,  $L^*$  代表亮度 ( $L^* = 0$  黑色,  $L^* = 100$  白色)。由图 10 可知 R-TiO<sub>2</sub> 的加入对 PLA 的  $L^*$  值有明显影响, 加入 1% R-TiO<sub>2</sub> 的 PLA 其  $L^*$  由 35.63 达到 86.40, 与纯 PLA 相比增加了 142.5%, 肉眼可见试样颜色由透明变为乳白色。这是因为 R-TiO<sub>2</sub> 是一种稳定的白色无机颜料, 很少的添加量即可使试样变白, 由此可见 R-TiO<sub>2</sub> 对试样颜色影响较明显。

## 2.6 扫描电镜(SEM)结果分析

图 11(a) — (b)、图 12 分别为未紫外老化和紫外老化 2、21 d 的 PLA/R-TiO<sub>2</sub> 复合材料的平面形貌图。由图 11 可以看出未老化的纯 PLA 表面光滑无

杂质, 经紫外老化 2 d 后, 复合材料的表面出现了裂纹和较多细小的孔洞, 材料表面的孔洞和裂缝为紫外光射入到材料内部提供了路径, 进一步加速了材料老化。同时, 裂缝也是应力的集中点, 在此处材料更容易发生断裂, 从而导致材料的力学强度降低。

由图 11 可以看出, PLA/2% R-TiO<sub>2</sub> 试样表面出现了水平和垂直方向的沟槽, 而 PLA/4% R-TiO<sub>2</sub> 试样表面的沟槽呈树枝状。这是由于经紫外光照射裂纹首先产生在连续相中, 表面生长的裂纹遇到 R-TiO<sub>2</sub> 粒子时分裂成许多方向各异的小裂纹, 即裂纹可以在粒子表面支化, 防止产生破坏性的大裂纹和裂缝, R-TiO<sub>2</sub> 含量越多支化现象越明显。同时, 沟

槽增长过程中增大了 R-TiO<sub>2</sub> 与光的接触面积,从而将紫外光散射出去,减小 PLA 内部的破坏造成的力

学强度损失,因此添加 R-TiO<sub>2</sub> 的 PLA 的力学性能明显优于纯 PLA。

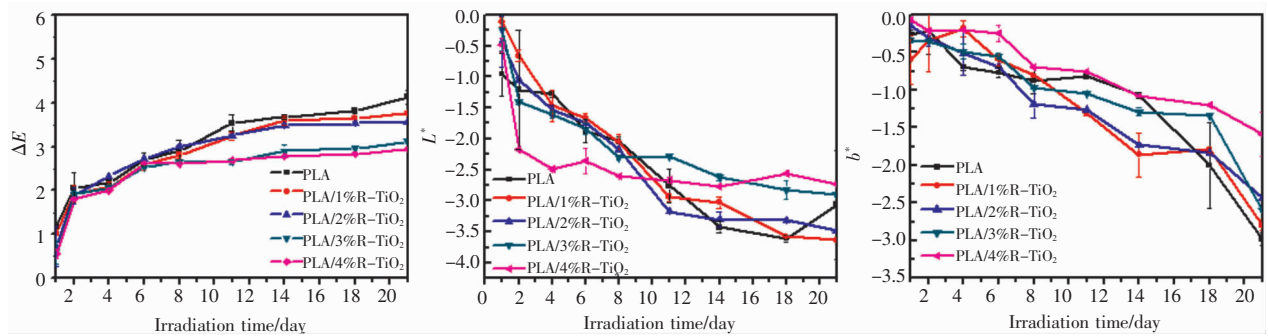


图 10 色差值、 $L^*$  值、 $b^*$  值随老化时间的变化曲线

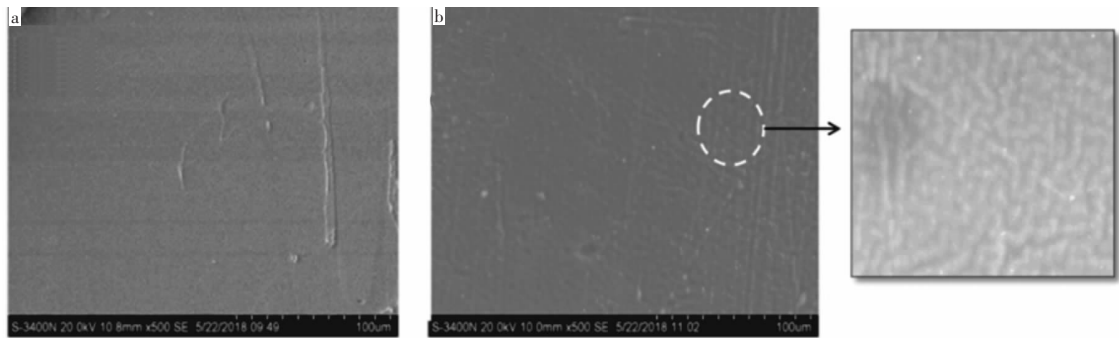


图 11 未紫外老化 PLA/R-TiO<sub>2</sub> 复合材料的平面形貌图

图 12 是经紫外老化 2、21 d 后的 PLA/R-TiO<sub>2</sub> 复合材料的平面形貌图。可以看出:试样经紫外老化 21 d 后,纯 PLA 试样表面的裂纹变成了更大更深的孔洞,随着老化时间延长,这些孔洞为紫外光、水分、氧气等进入到复合材料更深层提供了通道,进一步加速了 PLA 的破坏,试样变得更脆;加了 R-TiO<sub>2</sub> 的试样表面出现了分布均匀的更深的凹槽,PLA/2% R-TiO<sub>2</sub> 试样的凹槽中出现了细小的裂纹;

PLA/4% R-TiO<sub>2</sub> 试样则出现孔径更大更深的凹槽,凹槽中有许多孔洞结构,表明随着时间推移,R-TiO<sub>2</sub> 也会被消耗,也会产生裂纹,导致结构破坏,因此 R-TiO<sub>2</sub> 能在一定时间延缓 PLA 的降解;随老化时间的延长,PLA 表面会出现裂纹和较多细小的孔洞,可为紫外光的入射提供路径,加速材料老化,同时裂纹处容易发生应力集中,导致力学强度降低;随着老化时间延长,PLA/R-TiO<sub>2</sub> 表面形成了许多细小的裂纹,

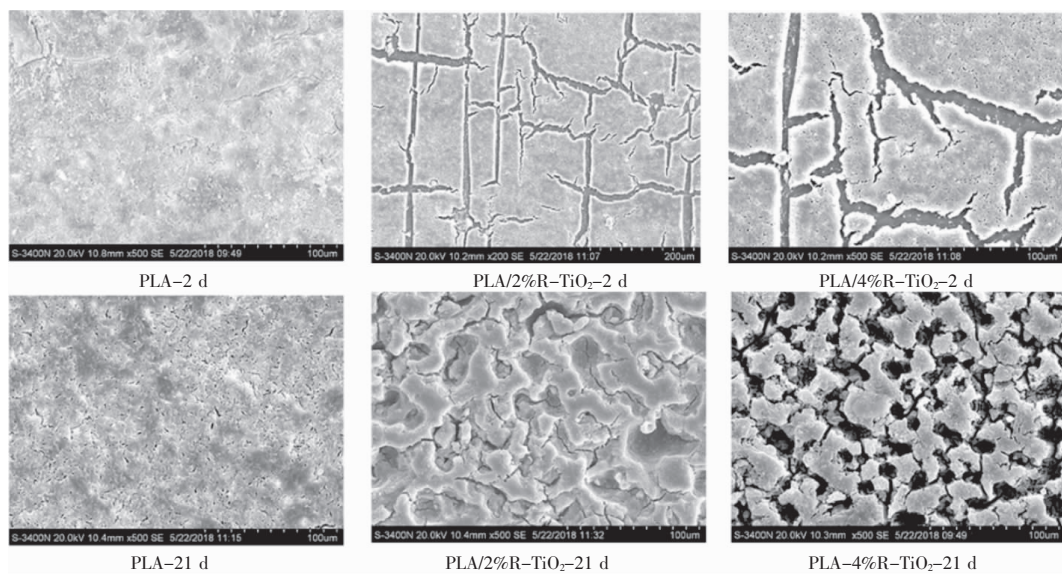


图 12 紫外老化 2、21 d 的 PLA/R-TiO<sub>2</sub> 复合材料的平面形貌图

该裂纹是以 R-TiO<sub>2</sub> 为中心和终点呈发射状,防止破坏性的大裂纹和裂缝的产生;随着 R-TiO<sub>2</sub> 用量的增加,PLA 相对于初始时支化现象越明显,因此添加了 R-TiO<sub>2</sub> 的 PLA 的力学性能要优于纯的 PLA。

### 3 抗老化机理

经以上研究结果可推测,R-TiO<sub>2</sub> 提高 PLA 抗紫外老化的机理如图 13 所示。首先,R-TiO<sub>2</sub> 的加入可以促进 PLA 由排列松散无序的  $\alpha'$  晶型转变为排列规整有序的  $\alpha$  晶型,同时伴随少量非晶区向晶区的转变,使得 PLA 结晶度提高。其次,R-TiO<sub>2</sub> 对紫外光的吸收和散射构成了对紫外光的屏蔽作用,减弱紫外光对 PLA 分子的破坏,延长 PLA 的使用寿命。

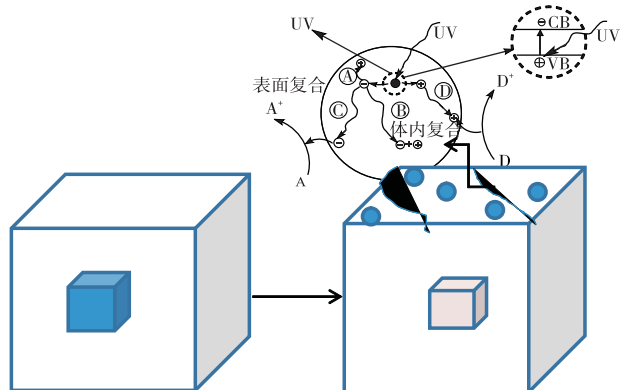


图 13 抗紫外老化机理图

### 4 结论

紫外光对 PLA 的结构和性能均有较大的破坏作用,R-TiO<sub>2</sub> 的加入可促进 PLA 晶型转变,提高其结晶度,在一定程度上增加 PLA 的力学性能。R-TiO<sub>2</sub>对紫外光的吸收和散射构成了对紫外光的屏蔽作用,减弱紫外光对PLA分子的破坏,且R-TiO<sub>2</sub>

用量不同时,对 PLA 的抗紫外老化的能力也不同,适量的 R-TiO<sub>2</sub> 可保证 PLA 在使用过程中维持良好的力学性能。本次工作深刻解释了 R-TiO<sub>2</sub> 加入对 PLA 抗紫外老化的机理,有利于 PLA 的进一步推广运用。

### 参 考 文 献

- [1] 韩露,马芳武,陈实现,等.玄武岩纤维增强聚乳酸力学性能及耐老化性能[J].化工学报,2018,9:1171-1178.
- [2] 宋丽贤,姚妮娜,宋英泽,等.木粉/聚乳酸可降解复合材料性能研究[J].功能材料,2014,5(45):6040-6044.
- [3] 周威,李晓梅,蒋涛. PLA/ATBC 增塑改性体系结晶热性能及耐老化性能的研究[J].湖北大学学报,2009,12(4):398-401.
- [4] 崔春娜,黄继涛,张敏.聚乳酸热老化和生物降解性能的影响研究[J].现代塑料加工应用,2011,23(4):27-29.
- [5] 满长阵,张春梅,王维维,等.聚乳酸/TiO<sub>2</sub> 杂化薄膜的抗紫外光性能[J].高分子材料科学与工程,2010,26(12):99-107.
- [6] 李玲玲.纳米 TiO<sub>2</sub> 制备和应用的综述[J].科技致富向导,2012(20):56,85.
- [7] 徐小峰.纳米二氧化钛光催化剂的制备及其在棉织物抗紫外整理中的应用[D].上海:东华大学,2008.
- [8] 高镰,郑珊,张青红.纳米氧化钛光催化材料及应用[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [9] 郭刚,杨定明,涂铭旌,等.纳米 TiO<sub>2</sub> 和纳米 ZnO 的紫外光学特性及其在聚丙烯抗老化改性中的应用研究[J].功能材料,2004,35(21):183-187.
- [10] 卢红蓉.纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备、表面改性及其紫外屏蔽性研究[D].苏州:苏州大学,2010.
- [11] 吴建华.抗紫外纤维及其织物的加工技术[J].合成纤维,2001(9):22-24.
- [12] 陈咏,窦强.成核剂对聚乳酸结晶及力学性能的影响[J].现代塑料加工应用,2012,24(6):39-42.
- [13] SHARMA A K, THAREJA R K, WILLER U, et al. Phase transformation in room temperature pulsed laser deposited TiO<sub>2</sub> thin films[J]. Applied Surface Science, 2003, 206(1-4):137-148.

(编校:夏书林)