



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105440612 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201510346456. 8

(22) 申请日 2015. 06. 23

(71) 申请人 湖南工业大学

地址 412008 湖南省株洲市天元区泰山西路  
88 号

(72) 发明人 陈一

(51) Int. Cl.

*C08L 67/04*(2006. 01)

*C08L 75/06*(2006. 01)

*C08L 97/02*(2006. 01)

*C08K 5/549*(2006. 01)

*C08K 3/36*(2006. 01)

*C08J 9/12*(2006. 01)

*B29C 44/20*(2006. 01)

*B29C 47/00*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种轻质高强韧环保复合发泡材料

(57) 摘要

本发明涉及一种轻质高强韧环保复合发泡材料,该材料由聚乳酸、纳米植物纤维、聚乳酸-聚己内酯共聚物弹性体、气凝胶粉末, POSS 粒子、聚乳酸熔体强度增强剂、塑化剂及抗氧剂复合而成,通过超临界 CO<sub>2</sub> 为发泡剂挤出发泡加工而成。材料中按质量份数比聚乳酸为 100 份, 纳米植物纤维为 10-20 份, 聚乳酸-聚己内酯弹性体为 35-55 份, 气凝胶粉末为 3-6 份, POSS 粒子 2-4 份、聚乳酸熔体强度增强剂 3-8 份、抗氧剂为 2-4 份。此复合材料加工采用原位挤出发泡成型, 材料具有较低的密度和高强度高韧性的特性, 且具有较好的阻隔性, 可广泛应用于有特殊要求的强度板或强度管领域。

1. 一种轻质高强韧环保复合发泡材料, 该材料由聚乳酸、纳米植物纤维、聚乳酸-聚己内酯共聚物弹性体、气凝胶粉末, POSS 粒子、聚乳酸熔体强度增强剂及抗氧剂复合而成, 通过以超临界 CO<sub>2</sub> 为发泡剂挤出发泡加工而成;

材料中各组分的按质量份数比如下:

聚乳酸为 100 份, 纳米植物纤维为 10-20 份, 聚乳酸-聚己内酯共聚物弹性体为 35-55 份,

气凝胶粉末为 3-6 份, POSS 粒子为 2-4 份、聚乳酸熔体强度增强剂为 3-8 份、抗氧剂为 2-4 份;

其特征在于:

其加工方法为: 将所有原料充分干燥后于 50℃ 下高速混合 10 分钟, 混合均匀后投入双螺杆挤出发泡设备中, 并通入超临界 CO<sub>2</sub> 作为发泡剂原位发泡;

其特征还在于:

挤出加工温度介于 140-160℃ 之间, 超临界 CO<sub>2</sub> 的通入量为聚乳酸质量的 7%-10%, 双螺杆挤出发泡设备机头压力介于 6-10Mpa 之间。

2. 如权利要求 1 所述的一种轻质高强韧环保复合发泡材料, 其特征在于: 所述的纳米植物纤维为木纤维、竹纤维、细菌纤维中的一种, 纤维的直径介于 50-200nm 之间, 长径比介于 50:1-200:1 之间。

3. 如权利要求 1 所述的一种轻质高强韧环保复合发泡材料, 其特征在于: 所述气凝胶粉末为二氧化硅气凝胶粉末, 其密度介于 0.01-0.500 g/cm<sup>3</sup> 之间。

4. 如权利要求 1 所述的一种轻质高强韧环保复合发泡材料, 其特征在于: 所述聚乳酸熔体强度增强剂为丙烯酸酯熔体强度增强剂。

5. 如权利要求 1 所述的一种轻质高强韧环保复合发泡材料, 其特征在于: 所述 POSS 粒子为八臂马来酸酐 POSS 和 1,2-异丁基丙二醇醚-异丁基 POSS 中的一种或者两种任意比例混合。

## 一种轻质高强韧环保复合发泡材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种环保发泡材料的制备方法,尤其涉及一种具有轻质特征,且高强韧的、环保的复合发泡材料的制备方法。

[0002]

### 背景技术

[0003] 塑料材料虽然拥有较优异的性能和广泛的适用性,但其来源于石油产品且无法降解,在资源危机和环境污染越发严重的今天,寻找性能优良且可再生的替代材料则成为目前材料领域研究的重中之重。在缓冲包装领域,聚苯乙烯发泡材料(EPS)因其优良的成型能力,发泡倍数和缓冲性能占据了缓冲包装材料的大部分份额。而聚乙烯发泡材料(EPE)虽然其缓冲性一般,但成本低廉,也被广泛应用于对缓冲性要求低的包装领域。但随着人们环保意识的增强,由塑料的非降解性所带来的“白色污染”已经成为日益严峻的问题,因发泡塑料如聚苯乙烯不易腐烂分解,燃烧时会散发有害气体、造成环境污染且用于聚苯乙烯发泡剂的氟氯碳化物(CFC8)会破坏大气臭氧层,危害生物,在欧洲及美国部分地区,已明令禁止使用EPS。找到一种制备工艺简单,性能优良,环境友好的发泡塑料替代材料及其可工业化的发泡成型的方法则成为材料科学领域的一大课题。在国内外,一些研究者在此领域进行了探索研究,但在工艺实现及材料的性能方面仍存在较大缺陷,如只可采用部分可降解材料制备发泡塑料,降解后仍存在破碎的塑料颗粒;全降解发泡材料发泡倍率不足,在高发泡倍率后成型能力差,缓冲性差,且成型困难等。而一般的可降解发泡材料由于大量淀粉的使用,还导致易吸水,即容易造成霉变也容易导致力学性能的大幅下降。如可找到一种具有良好力学性能,且具有优异阻隔性和防水性的环保发泡材料,无疑将具有巨大的市场潜力。

[0004] 在目前的可降解材料中,淀粉因其便宜的价格和广泛的来源已被深入研究并通过改性复合制备了多种生活与工业用品,如淀粉基膜、淀粉餐具等。但淀粉有其天然的缺陷,它的力学性能差,性能不稳定,只能运用于对力学性能要求低的领域。而聚乳酸的出现改变了这一现状。聚乳酸(PLA)是脂肪族聚酯,以乳酸(2-羟基丙酸)为基本结构单元。PLA可通过发酵玉米等天然原料制得,也可采用乳酸缩聚制得。PLA及其终端产品可在堆肥条件下自然分解成为CO<sub>2</sub>和水,降低了固体废弃物排放量,是一种绿色环保的生物来源材料。PLA具有类似于聚苯乙烯的力学特性,弯曲模量和拉伸强度较好,但热稳定性和抗冲击性能差,在热成型加工过程中存在熔体黏度低的缺陷,限制了它的应用。在改善了这些缺点后,PLA将可有望作为塑料材料的最佳替代品可被运用于工业、民用领域。在PLA的应用中,通常在采用不同物质如淀粉、聚己内酯、EVA等增韧后以替代普通塑料。而聚乳酸由于其特性,如可作为发泡材料也极具前景。在此类研究中,CN1544525公布了一种可生物降解的聚乳酸泡沫塑料制备方法,即在发泡过程中加入过氧化物交联聚乳酸,CN103642185A公布了一种聚乳酸泡沫材料及其制备方法,此专利采用水为发泡剂,加入了少量成核剂,通过水发泡来实现材料的环保性。CN103242632A也公布了采用加入交联剂、成核剂来实现聚乳酸发泡的技术。CN1600814公布了一种聚乳酸、脂肪族一芳香族聚酯的共聚物、成核剂、内滑剂与外

滑剂混合后的发泡技术。

[0005] 但总体而言,对于聚乳酸发泡材料而言,要在其较高发泡倍率及轻质下的较好强度和韧性仍然具有较大困难。

[0006]

## 发明内容

[0007] 本发明的目的是为了克服聚乳酸发泡材料的发泡倍率低,缓冲性差,强度低的缺陷,提供一种具有优异强度和缓冲特性的轻质的聚乳酸发泡材料的制备方法。

[0008] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

一种轻质高强韧环保复合发泡材料,该材料由聚乳酸、纳米植物纤维、聚乳酸-聚己内酯共聚物弹性体、气凝胶粉末, POSS 粒子、聚乳酸熔体强度增强剂及抗氧剂复合而成,通过以超临界 CO<sub>2</sub>为发泡剂挤出发泡加工而成。材料中各组分的按质量份数比如下:

聚乳酸为 100 份,纳米植物纤维为 10-20 份,聚乳酸-聚己内酯共聚物弹性体为 35-55 份,

气凝胶粉末为 3-6 份,POSS 粒子为 2-4 份、聚乳酸熔体强度增强剂为 3-8 份、抗氧剂为 2-4 份。

[0009] 进一步,所述的纳米植物纤维为木纤维、竹纤维、细菌纤维素中的一种,纤维的直径介于 50-200nm 之间,长径比介于 50 :1-200 :1 之间。

[0010] 其制备可采用木纤维、竹纤维、细菌纤维素原纤通过物理处理如闪爆发、机械破碎法得到,也可通过化学法如酸水解法得到。也可直接购买市售产品。

[0011] 进一步,所述聚乳酸-聚己内酯共聚物弹性体为聚乳酸-聚己内酯共聚物,分子量介于 150000-300000 之间,优选的,介于 150000-200000 之间。其制备可采用聚 D, L- 丙交酯与聚己内酯(PCL)低聚物在 2, 4- 甲苯二异氰酸酯(TDI)作用下进行扩链反应得到。该弹性体具有良好的强度和韧性。

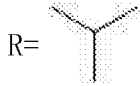
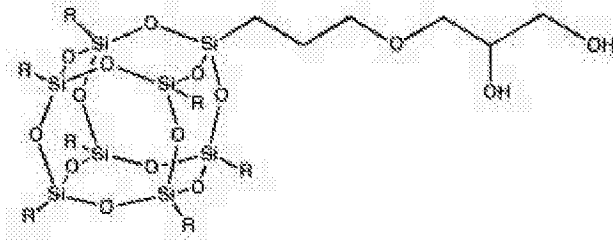
[0012] 进一步,所述气凝胶粉末为二氧化硅气凝胶粉末,其密度介于 0.01-0.500 g/cm<sup>3</sup> 之间。

[0013] 气凝胶粉末可采用硅氧凝胶冷冻干燥后磨粉制得,也可以使用直接购买市售产品。气凝胶粉末具有轻质,良好的强度和阻隔性等特点。

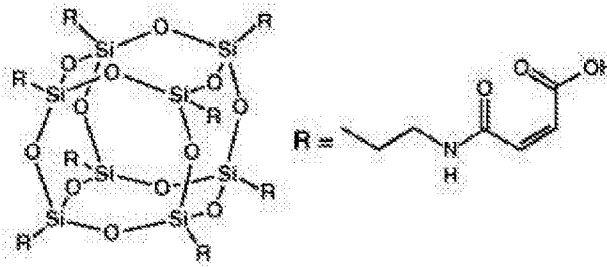
[0014] 进一步,所述聚乳酸熔体强度增强剂为丙烯酸酯熔体强度增强剂。优选陶氏化学公司 PARALOID™ BPMS-255, BPMS-265 聚乳酸流动改性剂。

[0015] 进一步,所述 POSS 粒子为八臂马来酸酐 POSS 和 1,2- 异丁基丙二醇醚-异丁基 POSS 中的一种或者两种任意比例混合。

[0016] 多面体低聚硅倍半氧烷(POSS)是一种具有八面体笼状结构的硅氧结构,POSS 在笼状结构的角落上存在 8 个可进行改性的基团 R。本发明中所涉及的 1,2- 异丁基丙二醇醚-异丁基 POSS 的分子结构式为:



八臂马来酸酐 POSS 的分子结构式为：



进一步,所述聚乳酸为聚 L- 乳酸,聚 D- 乳酸、或聚 L、聚 D- 乳酸组合物,该聚乳酸的分子量为 80000 -600000。

[0017] 进一步,所述抗氧剂为抗氧剂 264,BHT,168,1010 中的一种或几种任意比例混合。

[0018] 进一步,所述轻质高强韧环保复合发泡材料的加工方法为:将所有原料充分干燥后于 50℃下高速混合 10 分钟,混合均匀后投入双螺杆挤出发泡设备中,并通入超临界 CO<sub>2</sub> 作为发泡剂原位发泡。其特征在于:

加工温度介于 140-160℃之间,超临界 CO<sub>2</sub>的通入量为聚乳酸质量的 7%-10%,双螺杆挤出发泡设备机头压力介于 6-10Mpa 之间。

[0019] 进一步,所述双螺杆挤出发泡设备为普通双螺杆挤出机与熔体泵连接而成。

[0020] 进一步,所述超临界 CO<sub>2</sub>在双螺杆挤出机后段即均化段进料。

[0021] 本发明的有益效果在于:体系中除主体聚乳酸外,纳米植物纤维和聚乳酸-聚己内酯共聚物弹性体分别提高复合发泡体的强度和韧性,POSS 粒子由于有亲-疏水链段的存在可有效改善材料各组分之间的相容性,且可作为聚乳酸的成核剂。同时,气凝胶粉末可有效降低材料的密度,且强化了复合材料的强度,聚乳酸熔体强度增强剂可有效提高聚乳酸的熔体强度,从而保证聚乳酸在熔融挤出发泡时其熔体不破裂。超临界 CO<sub>2</sub>发泡则有利于较大的发泡倍数和泡孔的均匀。

[0022]

### 具体实施方式

[0023] 应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0024] 具体实施例 1

一种轻质高强韧环保复合发泡材料,该材料由聚乳酸、纳米植物纤维、聚乳酸-聚己内酯共聚物弹性体、气凝胶粉末,POSS 粒子、聚乳酸熔体强度增强剂、抗氧剂复合而成,其各组

分的重量分别为聚乳酸为 2.4Kg, 纳米植物纤维为 0.3696 Kg, 聚乳酸-聚己内酯弹性体为 1.008 Kg, 气凝胶粉末为 0.108 Kg, POSS 粒子 0.0768 Kg、聚乳酸熔体强度增强剂 0.1656 Kg、抗氧剂均为 0.072 Kg。

[0025] 其加工方法为:将以上所述所有原料 40℃下干燥 24 小时后,于 50℃下高速混合 10 分钟,混合均匀后投入双螺杆挤出发泡设备中,并通入超临界 CO<sub>2</sub>作为发泡剂原位发泡。挤出发泡温度介于 140-160℃之间,超临界 CO<sub>2</sub>的通入量为聚乳酸质量的 9%,;双螺杆挤出发泡设备为普通双螺杆挤出机与熔体泵连接而成,其中熔体泵机头压力 8Mpa。超临界 CO<sub>2</sub>在双螺杆挤出机后段即均化段进料。

[0026] 所述的纳米植物纤维为竹纤维,直径介于 50-200nm 之间,长径比介于 50 :1-200 :1 之间。

[0027] 所述聚乳酸-聚己内酯共聚物弹性体,分子量介于 150000-200000 之间。制备采用聚 D, L- 丙交酯与聚己内酯(PCL)低聚物在 2,4- 甲苯二异氰酸酯(TDI)作用下进行扩链反应得到。

[0028] 所述气凝胶粉末为二氧化硅气凝胶粉末,其密度为 0.15 g/cm<sup>3</sup>。气凝胶粉末采用硅氧凝胶冷冻干燥后磨粉制得。

[0029] 所述聚乳酸熔体强度增强剂为陶氏化学公司 PARALOID™ BPMS-255 聚乳酸流动改性剂。

[0030] 所述 POSS 粒子为八臂马来酸酐 POSS。

[0031] 所述聚乳酸为聚 L- 乳酸,该聚乳酸的分子量为 200000。

[0032] 所述抗氧剂为抗氧剂 264。

[0033] 具体性能如表 1 :

#### 具体实施例 2

一种轻质高强韧环保复合发泡材料,该材料由聚乳酸、纳米植物纤维、聚乳酸-聚己内酯弹性体、气凝胶粉末, POSS 粒子、聚乳酸熔体强度增强剂、抗氧剂复合而成,其各组分的重量分别为聚乳酸为 3.2Kg, 纳米植物纤维为 0.4224 Kg, 聚乳酸-聚己内酯弹性体为 1.5232Kg, 气凝胶粉末为 0.1344Kg, POSS 粒子 0.0992 Kg、聚乳酸熔体强度增强剂 0.2304 Kg、抗氧剂均为 0.08 Kg。

[0034] 其加工方法为:将以上所述所有原料 40℃下干燥 24 小时后,于 50℃下高速混合 10 分钟,混合均匀后投入双螺杆挤出发泡设备中,并通入超临界 CO<sub>2</sub>作为发泡剂原位发泡。挤出发泡温度介于 140-160℃之间,超临界 CO<sub>2</sub>的通入量为聚乳酸质量的 8%,;双螺杆挤出发泡设备为普通双螺杆挤出机与熔体泵连接而成,其中熔体泵机头压力 9Mpa。超临界 CO<sub>2</sub>在双螺杆挤出机后段即均化段进料。

[0035] 所述的纳米植物纤维为木纤维,原料为松木,纤维直径介于 50-200nm 之间,长径比介于 50 :1-200 :1 之间。

[0036] 所述聚乳酸-聚己内酯共聚物弹性体,分子量介于 150000-250000 之间。制备采用聚 D, L- 丙交酯与聚己内酯(PCL)低聚物在 2,4- 甲苯二异氰酸酯(TDI)作用下进行扩链反应得到。

[0037] 所述气凝胶粉末为二氧化硅气凝胶粉末,其密度为 0.22 g/cm<sup>3</sup>,气凝胶粉末采用硅氧凝胶冷冻干燥后磨粉制得。

- [0038] 所述聚乳酸熔体强度增强剂为陶氏化学公司 PARALOID™ BPMS-265 聚乳酸流动改性剂。
- [0039] 所述 POSS 粒子为 1,2- 异丁基丙二醇醚 - 异丁基 POSS。
- [0040] 所述聚乳酸为聚 L- 乳酸, 该聚乳酸的分子量为 200000。
- [0041] 所述抗氧剂为抗氧剂 264。
- [0042] 具体性能如表 1 :

表 1

性能参数	参考标准	实施例 1	实施例 2
泡孔直径	GB/T6343 1995	100-200 $\mu$ m	100-200 $\mu$ m
压缩强度	GB/T6669 2001	4.53MPa	4.84 MPa
压缩永久变形	GB/T6669 2001	30 分钟 /24 时后 3.53%/0.42%	30 分钟 /24 小时后 3.25%/0.34%
拉伸强度	GB/T6344 1996	78.5MPa	79.3MPa
断裂伸长率	GB/T6344 1996	$\geq$ 300%	$\geq$ 300%