



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102134380 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 27

(21) 申请号 201110087305. 7

B29C 47/92(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 04. 08

(71) 申请人 扬州大学

地址 225009 江苏省扬州市大学南路 88 号

(72) 发明人 朱爱萍 刁华鑫

(74) 专利代理机构 扬州市锦江专利事务所

32106

代理人 江平

(51) Int. Cl.

C08L 67/04(2006. 01)

C08L 3/02(2006. 01)

C08L 51/08(2006. 01)

C08L 51/00(2006. 01)

C08L 51/06(2006. 01)

C08K 5/1515(2006. 01)

C08K 5/09(2006. 01)

C08K 5/15(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种可完全生物降解复合材料及其制备方法

(57) 摘要

一种可完全生物降解复合材料及其制备方法, 涉及生物降解技术领域, 按照聚乳酸 35 ~ 88%、淀粉 10 ~ 50%、增容剂 1 ~ 10% 和反应型增塑剂 1 ~ 5% 混合后经双螺杆挤出机挤出、冷却、造粒、干燥制得。界面相容剂可以大幅度提高聚乳酸与淀粉两相之间的界面结合力, 反应型增塑剂可以提高复合材料的拉伸强度与断裂伸长率。制备的复合材料具有优异的力学性能、生物相容, 以及可完全生物降解、价格低廉, 可以广泛应用于制备农业、医药、卫生、工程材料、购物袋、包装材料、餐具等领域, 具有市场应用潜力, 属高环保新材料。

1. 一种可完全生物降解复合材料,其特征在于由数均分子量为 80,000 的聚乳酸、淀粉、高分子接枝共聚物和反应型增塑剂组成,所述聚乳酸、淀粉、高分子接枝共聚物和反应型增塑剂分别占复合材料的总质量百分比为:35%~88%、10%~50%、1%~10%和 1%~5%。

2. 根据权利要求 1 所述可完全生物降解复合材料,其特征在于所述聚乳酸为聚 L-乳酸或聚 DL-乳酸中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述可完全生物降解复合材料,其特征在于所述淀粉为玉米淀粉、土豆淀粉、小麦淀粉、木薯淀粉或谷类淀粉中的至少任意一种。

4. 根据权利要求 1 所述可完全生物降解复合材料,其特征在于所述高分子接枝共聚物为 PLA-g-MAH、SEBS-g-MAH、PE-g-ST、PLA-g-(SM-St) 或 PLA-g-AA 中的至少任意一种。

5. 根据权利要求 1 所述可完全生物降解复合材料,其特征在于所述反应型增塑剂为环氧大豆油、亚麻仁油、环氧脂肪酸丁酯或环氧脂肪酸辛酯中的至少任意一种。

6. 一种如权利要求 1 所述可完全生物降解复合材料的制备方法,其特征在于将数均分子量为 80,000 的聚乳酸、淀粉、高分子接枝共聚物和反应型增塑剂混合后经双螺杆挤出机挤出,经冷却、造粒、干燥;所述聚乳酸、淀粉、高分子接枝共聚物和反应型增塑剂的投料分别占复合材料的总质量百分比的 35%~88%、10%~50%、1%~10%和 1%~5%。

7. 根据权利要求 6 所述制备方法,其特征在于所述双螺杆挤出机的螺杆转速为 70~200 rpm,温度为 160~175℃。

一种可完全生物降解复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及可降解塑料的制备技术领域。

背景技术

[0002] 塑料因其质轻、强度高、价廉等特性,自 20 世纪 70 年代以来在包装领域得到了快速发展和广泛应用,但是以石油为原料的塑料在焚烧时易产生大量有害物质,填埋后极难降解,造成严重的“白色污染”,而且石油资源不可再生,过度消耗会造成资源短缺,破坏生态平衡。因此,开发生物可降解塑料引起了各国科学家广泛关注。但迄今为止,由于综合性能和成本因素,可降解材料还不能在短时期内取代源于石油的塑料。目前填充淀粉的塑料虽然降解性能有所提高,但综合性能还不能达到使用要求。国外已经开发出一些完全可降解的塑料,但由于价格原因还不能普及推广应用;国内一些淀粉改性通用塑料,不能完全降解。

[0003] 生物可降解塑料是一类可被环境中的细菌、霉菌、藻类等微生物分解,最终生成对环境无污染物质的塑料,其中聚乳酸(PLA)以其优良的力学性能和潜在的成本优势倍受人们的关注。聚乳酸不仅在许多性能上与聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等通用塑料相似,还具有良好的生物相容性和可降解性能,而且对人体无毒无刺激,被认为是最具应用前景的生物可降解材料,已广泛用于医学领域例如手术缝合线、骨科固定材料、药物缓释载体和组织工程等。但是聚乳酸价格比通用塑料树脂昂贵,限制了其在塑料领域的应用。因为淀粉是一种天然高分子材料,具有来源广泛、价格便宜、可生物降解等诸多优点,因此,采用淀粉填充改性聚乳酸是一种行之有效的办法。

[0004] 淀粉具有亲水性,而聚乳酸具有疏水性,因此,提高聚乳酸与淀粉两相之间的界面结合力,改善复合材料的力学性能是成功研制可完全生物降解聚乳酸/淀粉复合材料的关键。

发明内容

[0005] 本发明目的在于提供一种可替代塑料,制备工艺简单、价格低、可完全生物降解的可完全生物降解复合材料。

[0006] 本发明由数均分子量为 80,000 的聚乳酸、淀粉、高分子接枝共聚物和反应型增塑剂组成,所述聚乳酸、淀粉、高分子接枝共聚物和反应型增塑剂分别占复合材料的总质量百分比为:35%~88%、10%~50%、1%~10%和 1%~5%。

[0007] 其中,所述聚乳酸为聚 L-乳酸或聚 DL-乳酸中的至少一种。

[0008] 所述淀粉为玉米淀粉、土豆淀粉、小麦淀粉、木薯淀粉或谷类淀粉中的至少任意一种。

[0009] 所述高分子接枝共聚物为 PLA-g-MAH、SEBS-g-MAH、PE-g-ST、PLA-g-(SM-St) 或 PLA-g-AA 中的至少任意一种。

[0010] 所述反应型增塑剂为环氧大豆油、亚麻仁油、环氧脂肪酸丁酯或环氧脂肪酸辛酯

中的至少任意一种。

[0011] 本发明以聚乳酸为基体,以淀粉为共混改性填充剂,辅有增容剂和增塑剂,采用添加界面相容剂——高分子增容剂来提高聚乳酸与淀粉两相之间的界面结合力,采用反应型增塑剂提高复合材料的拉伸强度与断裂伸长率。该技术制备的复合材料具有力学性能优异、制备工艺简单、价格低、可完全生物降解等特点,可以广泛应用于制备农业、医药、卫生、工程材料、购物袋、包装材料、餐具等领域。

[0012] 本发明另一目的是提供以上可完全生物降解复合材料的制备方法:

将数均分子量为 80,000 的聚乳酸、淀粉、高分子接枝共聚物和反应型增塑剂混合后经双螺杆挤出机挤出,经冷却、造粒、干燥制成。

[0013] 所述双螺杆挤出机的螺杆转速为 70 ~ 200 rpm,温度为 160 ~ 175℃。

[0014] 本发明制备方法和工艺流程简单,聚乳酸用价格低廉、可生物降解的淀粉作为改性填充剂,不仅可以大大降低成本,还可以提高聚乳酸基复合材料的降解性;添加符合卫生标准的增塑剂能改善复合材料脆性,使断裂伸长率大幅度提高,反应型增塑剂和增容剂可以有效地提高聚乳酸和淀粉之间的相容性。

具体实施方式

[0015] 实施例 1:

将 55 质量份聚 L-乳酸(数均分子量为 80,000)、30 质量份玉米淀粉、10 质量份增容剂(PLA-g-MAH)、5 质量份反应型增塑剂(环氧大豆油)用高速混合机预混合 5 分钟,然后将预混合的混合物用同向双螺杆挤出机挤出经冷却、造粒、干燥。同向双螺杆挤出机的加工温度为 160 ~ 175 °C,螺杆转速为 90 rpm。

[0016] 制备的复合材料的拉伸屈服强度为 41.9MPa,断裂伸长率为 10.7%,比没有添加增容剂和反应型增塑剂的复合材料分别提高 44.5%、229.2%。

[0017] 降解周期约为 5 个月,比纯聚乳酸的降解周期快了 8 个月。

[0018] 聚 L-乳酸 25000 元/吨,玉米淀粉 3000 元/吨,PLA-g-MAH 32000 元/吨,环氧大豆油 8800 元/吨,复合材料价格大约 18290 元/吨,本发明生产原料成本比纯聚 L-乳酸降低了 36.7%。

[0019] 实施例 2:

将 70 质量份聚 DL-乳酸(数均分子量为 80,000)、20 质量份小麦淀粉、8 质量份增容剂(PLA-g-AA)、2 质量份反应型增塑剂(环氧脂肪酸辛酯)用高速混合机预混合 5 分钟,然后将预混合的混合物加到同向双螺杆挤出机挤出造粒,同向双螺杆挤出机的加工温度为 160 ~ 175 °C,螺杆转速为 90 rpm。

[0020] 制备的复合材料的拉伸屈服强度为 42.6MPa,断裂伸长率为 8.1%,比没有添加增容剂和反应型增塑剂的复合材料分别提高 33.1%、91.8%。

[0021] 降解周期约为 7.5 个月,比纯聚乳酸的降解周期快了 5.5 个月。

[0022] 聚 DL-乳酸 36000 元/吨,小麦淀粉 3000 元/吨,PLA-g-AA 33000 元/吨,环氧脂肪酸辛酯 8800 元/吨,复合材料价格大约 28616 元/吨,本发明生产原料成本比纯聚 DL-乳酸降低了 25.8%。

[0023] 实施例 3:

将 50 质量份聚 L-乳酸(数均分子量为 80,000)、40 质量份木薯淀粉或谷类淀粉、5 质量份增容剂(SEBS-g-MAH)、5 质量份反应型增塑剂(亚麻仁油)用高速混合机预混合 5 分钟,然后将预混合的混合物加到同向双螺杆挤出机挤出造粒,加工温度为 160 ~ 175 °C,螺杆转速为 90 rpm。

[0024] 制备的复合材料的拉伸屈服强度为 30.3MPa,断裂伸长率为 8.6%,比没有添加增容剂和反应型增塑剂的复合材料分别提高 26.3%、186.7%。

[0025] 降解周期约为 4.5 个月,比纯聚乳酸的降解周期快了 8.5 个月。

[0026] 聚 L-乳酸 25000 元/吨,木薯淀粉或谷类淀粉 3000 元/吨,SEBS-g-MAH 32000 元/吨,亚麻仁油 10000 元/吨,复合材料价格大约 15800 元/吨,本发明生产原料成本比纯聚 L-乳酸降低了 58.2%。

[0027] 实施例 4:

将 75 质量份聚 L-乳酸(数均分子量为 80,000)、10 质量份土豆淀粉、10 质量份增容剂(PE-g-ST 或 PLA-g-(SM-St))、5 质量份反应型增塑剂(环氧脂肪酸丁酯)用高速混合机预混合 5 分钟,然后将预混合的混合物加到同向双螺杆挤出机挤出造粒,加工温度为 160 ~ 175 °C,螺杆转速为 90 rpm。

[0028] 制备的复合材料的拉伸屈服强度为 53.8MPa,断裂伸长率为 24.8%,比没有添加增容剂和反应型增塑剂的复合材料分别提高 26.6%、439.2%。

[0029] 降解周期约为 9.5 个月,比纯聚乳酸的降解周期快了 3.5 个月。

[0030] 聚 L-乳酸 25000 元/吨,土豆淀粉 3000 元/吨,PE-g-ST 或 PLA-g-(SM-St) 33000 元/吨,环氧脂肪酸丁酯 11000 元/吨,复合材料价格大约 22900 元/吨,本发明生产原料成本比纯聚 L-乳酸降低了 9.2%。