



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104693707 A

(43) 申请公布日 2015.06.10

(21) 申请号 201510106627.X

C08K 5/1515(2006.01)

(22) 申请日 2015.03.11

B29B 9/06(2006.01)

B29C 47/92(2006.01)

(71) 申请人 宁波家联塑料科技有限公司

地址 315207 浙江省宁波市镇海(宁波化工
区)川浦路 269 号

(72) 发明人 汤兆宾 陈虎啸 王熊 李鹏

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限
公司 33224

代理人 陈升华

(51) Int. Cl.

C08L 67/04(2006.01)

C08L 3/02(2006.01)

C08L 97/02(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

C08K 5/053(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

一种聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复
合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生
物基可降解复合材料,由以下重量百分比的原料
制成:聚乳酸 40 ~ 75%;淀粉 10 ~ 40%;麻纤
维 5 ~ 20%;缩水甘油酯 0.1 ~ 10%;助剂 0 ~
25%;所述的助剂为纳米二氧化硅、抗水解剂、大
豆油多元醇中的一种或两种以上。本发明还公开
了一种聚乳酸 / 麻纤维 / 淀粉生物基可降解复
合材料的制备方法,采用双螺杆挤出机挤出造粒,制
备简单、易于控制、可操作性强、易于实施。该制
备方法简单,易于控制,可操作性强,易于实施,生
产成本低廉,易于工业化大规模生产,并且制备的
复合材料抗水解和储存性能稳定在可降解环保薄膜
和一次性餐等领域具有巨大的应用前景。

1. 一种聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料, 其特征在于, 由以下重量百分比的原料制成:

聚乳酸	40%~75%;
淀粉	10%~40%;
麻纤维	5%~20%;
缩水甘油酯	0.1%~10%;
助剂	0%~25%;

所述的助剂为纳米二氧化硅、抗水解剂、大豆油多元醇中的一种或两种以上。

2. 根据权利要求 1 所述的聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料, 其特征在于, 由以下重量百分比的原料制成:

聚乳酸	40%~75%;
淀粉	10%~40%;
麻纤维	5%~20%;
缩水甘油酯	0.1%~10%;
助剂	0.1%~25%;

所述的助剂为纳米二氧化硅、抗水解剂、大豆油多元醇中的一种或两种以上。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料, 其特征在于, 所述的聚乳酸为 L 型聚乳酸、D 型聚乳酸或者 LD 混合型聚乳酸。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料, 其特征在于, 所述的淀粉为绿豆淀粉、木薯淀粉、甘薯淀粉、红薯淀粉、马铃薯淀粉、麦类淀粉、菱角淀粉、大米淀粉、藕淀粉、玉米淀粉中的一种或两种以上。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料, 其特征在于, 所述的麻纤维为汉麻纤维、黄麻纤维、剑麻纤维、苧麻纤维、亚麻纤维中的一种或两种以上。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料, 其特征在于, 所述的缩水甘油酯为双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯、六氢邻苯二甲酸双缩水甘油酯、四氢邻苯二甲酸双缩水甘油酯、4,5-环氧环己烷-1,2-二甲酸缩水甘油酯、3,4-环氧环己烷羧酸甲酯的一种或两种以上。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料, 其特征在于, 所述的纳米二氧化硅为气相纳米二氧化硅, 粒径为 7000 目~9000 目。

8. 根据权利要求 1 所述的聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料, 其特征在于, 由以下重量百分比的原料制成:

聚乳酸	45%~70%;
淀粉	15%~35%;
麻纤维	5%~15%;
缩水甘油酯	0.1%~5%;
纳米二氧化硅	0.1%~10%;
抗水解剂	0.1%~5%;
大豆油多元醇	0.5%~10%。

9. 根据权利要求 1 所述的聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料, 其特征在于, 由以下重量百分比的原料制成:

聚乳酸	46%~53%;
淀粉	28%~31%;
麻纤维	8%~12%;
缩水甘油酯	1%~3%;
纳米二氧化硅	1%~5%;
抗水解剂	0.1%~2%;
大豆油多元醇	2%~10%。

10. 根据权利要求 1 ~ 7 任一项所述的聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

将聚乳酸、淀粉、麻纤维、缩水甘油酯和助剂充分混合均匀, 得到混合后的物料; 再将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混后拉条、切粒, 得到颗粒状混合树脂; 将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理, 得到聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料;

所述的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 35:1 ~ 45:1; 所述的熔融共混的温度为 160℃ ~ 185℃。

一种聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及塑料材料领域,具体涉及一种聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 在过去 100 年时间中,高分子材料的发现和发展已经巨大地推动了社会和技术的发展。高分子材料已经成为人类社会所必不可少材料之一,据中国塑料协会报告,2010 年世界塑料的产量超过 2.6 亿吨,已经逐渐成为玻璃、陶瓷和金属等材料应用领域的替代品。塑料工业迅速发展,其用途已经渗透到国民经济的各个领域,用途十分广泛。然而随着高分子材料科学的日益发展,高分子材料发展的问题也日渐存在,其中最大的问题是其可持续性和发展所带来的环境因素。

[0003] 中国每年产生的废弃塑料约为 500 万吨,其中大多数废弃塑料为聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE) 和聚苯乙烯 (PS) 材料,这些材料不能够自然分解。因此,由 PP 材料、PE 材料、PS 材料制备的一次性塑料包装废弃物及其相应的农用薄膜和一次性餐具,如果被随意丢弃将会因其非降解性堆积在土地上,从而造成严重的白色污染,而且这种潜在的污染同时也会随着人们使用量的增加和时间的积累而加剧,目前我国白色污染严重,已经引起政府有关部门和社会的普遍关注,相关法律法规已经出台,尤其是在欧美市场,非可降解塑料的使用受到严格的限制。

[0004] 此外,由于目前高分子材料主要来源于石化资源,但是石油资源是不可再生资源将面临可持续发展的巨大挑战,据英国石油公司 (BP) 2007 年公布的《世界能源统计评估》中称,如按照现在的消费水平计算,全世界目前探明的石油储量仅可供人类使用 40 年。

[0005] 可见,人类将面临巨大的能源危机,这也必将给高分子产业带来巨大冲击。另外,大量石油基高分子材料的使用也给人类社会带来严重的环境污染。石油基高分子材料基本属于不可降解材料,其在土壤中的降解速度非常缓慢,将对自然环境产生严重破坏。目前处理这些合成高分子塑料的方法主要是土埋和焚烧。采用土埋处理会浪费大量的土地资源及带来“白色污染”;而采用焚烧处理会产生大量有毒气体,导致大气污染严重,并可能助长“温室效应”、“酸雨”和“雾霾”的形成。针对以上问题,如何开发生物基可降解高分子材料将成为我们研究的原动力。

[0006] 近些年,传统的石化基塑料正逐渐被称为“绿色材料”的可降解和可重复利用的生物基材料所代替。目前使用最为重要和广阔的可降解聚合物是脂肪族聚酯和蛋白质,比如聚乳酸 (PLA)、聚(3-羟基丁酸酯)、聚(ϵ -己内酯)、淀粉等等。众多可生物降解材料中,PLA 的发展前景最为广阔,这是因为 PLA 具有良好的机械性能(尤其是强度和模量)、易加工和优异的可降解性。生物可降解 PLA 是乳酸的一种聚合物,其一般是通过环状丙交酯二聚体开环聚合来制备。目前,美国的 NatureWorks、日本的三井化学、岛津、荷兰的 Tate&Lyle 和中国的海正都已实现了聚乳酸的规模化生产。但是 PLA 的脆性和高价格抑制

了它的应用和发展。

[0007] 淀粉对于环境友好型塑料如 PLA 是一种低成本和可降解及重复利用的填料。麻纤维对于环境友好型塑料如 PLA 却是一种低成本和可降解及重复利用的增强填料,可在某种程度上替代碳纤维和玻璃纤维。此外,纤维素具有高强度、高模量及低密度的特点,亚麻及软质木材牛皮纸纤维的力学性能可以与最常见的增强材料 E- 玻璃纤维相媲美。同时,相对于玻璃纤维或者碳纤维,纤维素具有诸多其他优点:

[0008] (1) 纤维素可再生,来源广泛,获取方便;(2) 纤维素增强塑料废弃填埋或者燃烧处理,释放二氧化碳的量与生长过程中消耗二氧化碳的含量持平,相比于玻璃纤维生产,对环境影响更小;(3) 加工过程中,相对于玻璃纤维,纤维素对于机械的磨损小;(4) 每一个葡萄糖单元含有三个羟基,纤维素表面众多的羟基,可以成为纤维素改性或者界面改性的反应点;(5) 密度低,玻璃纤维的密度为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$,而纤维素密度约为 $0.6\text{--}1.7\text{g}/\text{cm}^3$,低密度的复合材料可以促进能源有效利用并减少汽车等行业的污染排放;(6) 价格低,玻璃纤维价格为 $\$1.3\text{--}\$2.0/\text{kg}$,而亚麻纤维只有 $\$0.22\text{--}\$1.10/\text{kg}$;(7) 相对于玻璃纤维,达到同等性能时,纤维素填充量更大,从而有效减少基体的量。

[0009] 然而,PLA 与淀粉或者麻纤维之间热动力学不相容导致这种 PLA/ 淀粉 / 麻纤维复合材料机械性能下降。目前,改善 PLA/ 淀粉复合材料机械性能的办法较多,主要有两种:一种是使用偶联剂如马来酸酐和丙烯酸来对 PLA 与淀粉进行界面改性。然而以上使用的偶联剂虽然增加了 PLA/ 淀粉复合材料的之间的界面相容性,可能在某种程度上改善聚乳酸 / 淀粉复合材料的断裂强度。但是,淀粉属于刚性大颗粒,改性聚乳酸 / 淀粉复合材料的断裂强度有可能无法达到应用的要求。另外一种加入增塑剂(一般为多元醇)如甘油、山梨醇及聚乙二醇等等来改善淀粉在 PLA 基体中的分散性。虽然这样得到的 PLA/ 淀粉复合材料的韧性得到大大改善,但是醇类塑化剂在 PLA 基体中存在很容易塑化 PLA 基体,同时大量的醇类塑化剂在 PLA 基体中能够促使 PLA 的降解或者迁移到材料的表面导致这种复合材料在存储一段时间后其机械性能大大下降。

[0010] 目前,国内外不少文献相继做了关于纤维素填充聚乳酸复合材料研究。其中,研究的重点主要集中在界面改性上。马来酸酐接枝聚乳酸 (PLA-g-MAH) 增容聚乳酸 / 麦秸复合材料,可以大大提高界面相容性,并使得聚乳酸 / 麦秸复合材料的拉伸强度及弯曲强度提高了 20% 和 14%,但是断裂伸长率从纯聚乳酸的 4% 下降到 2%,韧性下降。苧麻纤维经过硅烷偶联剂处理以后,拉伸强度从 52MPa 提高到 64MPa,抗弯强度从 110MPa 提高到 140MPa。稻草纤维经过近胶束聚合反应将丙烯酸酯共聚到纤维素表面处理后,复合材料的断裂伸长率有稍微提高,同时,拉伸强度也从 40MPa 提高到 65MPa,热稳定性能也得到提高。Kim 等使用氢氧化钠和硅烷偶联剂先后处理竹纤维,聚乳酸复合材料的拉伸强度提高了一倍。Chen 等曾运用二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 作为偶联剂改性聚乳酸 / 甜菜渣复合材料,复合材料的拉伸强度由纯聚乳酸的 56.9% 提高到 93.8%,然而,二苯甲烷二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的毒性较高,不能用于发展生物环保复合材料。Xia 等用乳酸低聚体接枝到微晶纤维素表面,进行修饰,然后利用溶液法制备聚乳酸 / 微晶纤维素复合材料,复合材料的各方面性能均有提高。但是,由于溶液法会引入有机溶剂不利于环保,也不利于工业化生产。

[0011] 申请公布号为 CN102604349B 的中国发明专利授权公开了一种聚乳酸 / 淀粉可降解复合材料及其制备方法,由重量百分含量 55% ~ 85% 的聚乳酸、2% ~ 15% 的环氧玉米

油、5%~36%的酸酐接枝改性淀粉原料制成,通过环氧玉米油改善淀粉与聚乳酸的相容性和韧性,使得聚乳酸/淀粉可降解复合材料的力学性能(主要韧性和抗冲击性能)有所提高,但是其断裂强度和抗弯曲强度有待进一步提高。可见在聚乳酸/淀粉复合材料中添加纤维素可能提高其抗弯曲强度。尽管如此,如何通过一种高效且与聚乳酸相容性好的相容剂改善聚乳酸/淀粉/纤维素三元复合材料的界面相容性制备高性能聚乳酸复合材料将是一个潜在的方向。此外,纤维素和淀粉都具有一定的分子内结晶水,其在加工过程中会促进聚乳酸的热降解。可见,如何解决聚乳酸/淀粉/纤维素这种复合材料的抗水解也是一个重要的方向。

[0012] 综上所述,可见一般目前使用的改善聚乳酸/淀粉/麻纤维复合材料机械性能的方法,会存在低效、不环保、脆性大和耐久性的问题,不利于制备一种性能持久稳定且强度高的PLA/淀粉/麻纤维复合材料。针对以上问题本发明提供了一种简单且效果明显的增容和改善PLA/淀粉/纤维素抗水性复合材料的办法。

发明内容

[0013] 为了克服现有技术中存在的问题,本发明提供了一种制备简单、可生物降解且机械性能优异的聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料。

[0014] 一种聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料,由以下重量百分比的原料制成:

[0015]

聚乳酸	40%~75%;
淀粉	10%~40%;
麻纤维	5%~20%;
缩水甘油酯	0.1%~10%;
助剂	0%~25%;

[0016] 所述的助剂为纳米二氧化硅、抗水解剂、大豆油多元醇中的一种或两种以上(包括两种)。

[0017] 作为优选,所述的聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料,由以下重量百分比的原料制成:

[0018]

聚乳酸	40%~75%;
淀粉	10%~40%;
麻纤维	5%~20%;
缩水甘油酯	0.1%~10%;
助剂	0.1%~25%;

[0019] 所述的助剂为纳米二氧化硅、抗水解剂、大豆油多元醇中的一种或两种以上(包括两种)。

[0020] 一方面,在聚乳酸基料中添加缩水甘油酯类环氧树脂(高活性缩水甘油酯)可促使聚乳酸、淀粉和麻纤维等组分组合在一起来提高该复合材料的机械性能。在聚乳酸基料中直接添加淀粉和麻纤维,可以一定程度上降低材料的成本和提高聚乳酸的强度。另一方面,在聚乳酸复合材料中添加大豆油多元醇可以改善这种复合材料的加工流动性,提高分散性,增加韧性。同时,特定的纳米二氧化硅能够很好地对材料的力学性能进行补强,抗水解剂能使其性能持久稳定。本发明中,各个成分组合在一起,其内部结构较好,各个组分之间能够相互作用,相互补充,存在一定的协同作用,使得本发明材料性能持久稳定且强度高,具有优异的力学性能。

[0021] 为了得到更好的发明效果,以下作为本发明的优选技术方案:

[0022] 所述的聚乳酸为L型聚乳酸、D型聚乳酸或者LD混合型聚乳酸。相对L型聚乳酸、D型聚乳酸而言,LD混合型聚乳酸作为基料时,该复合材料性能更优异。

[0023] 所述的淀粉为绿豆淀粉、木薯淀粉、甘薯淀粉、红薯淀粉、马铃薯淀粉、麦类淀粉、菱角淀粉、大米淀粉、藕淀粉、玉米淀粉等中的一种或两种以上。

[0024] 所述的麻纤维为汉麻纤维、黄麻纤维、剑麻纤维、苧麻纤维、亚麻纤维中的一种或两种以上

[0025] 所述的缩水甘油酯为高活性缩水甘油酯,所述的缩水甘油酯为双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯、六氢邻苯二甲酸双缩水甘油酯、四氢邻苯二甲酸双缩水甘油酯、4,5-环氧环己烷-1,2-二甲酸缩水甘油酯、3,4-环氧环己烷羧酸甲酯的一种或两种以上。

[0026] 所述的纳米二氧化硅为气相纳米二氧化硅,粒径为7000目~9000目。

[0027] 所述的抗水解剂为聚碳化二亚胺、抗水解剂BioAdimide 100、抗水解剂TMP-2000中的一种或两种以上。

[0028] 更进一步优选,所述的聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料,由以下重量百分比的原料制成:

[0029]

聚乳酸	45%~70%;
淀粉	15%~35%;
麻纤维	5%~15%;
缩水甘油酯	0.1%~5%;
纳米二氧化硅	0.1%~10%;
抗水解剂	0.1%~5%;
大豆油多元醇	0.5%~10%。

[0030] 最优的,所述的聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料,由以下重量百分比的原料制成:

[0031]

聚乳酸	46%~53%;
淀粉	28%~31%;
麻纤维	8%~12%;
缩水甘油酯	1%~3%;
纳米二氧化硅	1%~5%;
抗水解剂	0.1%~2%;
大豆油多元醇	2%~10%;

[0032] 所述的淀粉为玉米淀粉；

[0033] 所述的麻纤维为黄麻纤维；

[0034] 所述的缩水甘油酯为双(3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯；

[0035] 所述的纳米二氧化硅为气相纳米二氧化硅,粒径为 8000 目。

[0036] 从实施例的表征数据可以看出,该重量百分比条件下的七种组合在一起,该复合材料体现出非常优异的力学性能、加工性能和抗水解性能。

[0037] 本发明提供了一种聚乳酸/麻纤维/淀粉生物基可降解复合材料的制备方法,制备简单、易于控制、可操作性强、易于实施。

[0038] 所述的聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0039] 将聚乳酸、缩水甘油酯、天然淀粉、麻纤维和各种助剂充分混合均匀,得到混合后的物料;再将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混后拉条、切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料。

[0040] 所述的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 35:1 ~ 45:1;所述的熔融共混的温度为 160℃~185℃。

[0041] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0042] 本发明聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料中,聚乳酸、天然淀粉、麻纤维和大豆油多元醇,由于这四种材料特殊的分子结构,在特定的条件下都可被微生物分解,属于可降解生物材料。由于在聚乳酸基料中添加了缩水甘油酯和特定的助剂(纳米二氧化硅和抗水解剂)后,使得该聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料的力学性能、加工性能和抗水解有了大幅度的提高并且大大降低了成本。

[0043] 本发明聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料通过实验制备出的拉伸样条和冲击样条在存储相当长时间后及其在一定湿度条件下依然能够具有优异的拉伸性能和冲击能,而且在添加高含量淀粉和麻纤维后该复合材料依旧具有很好的力学性能,非常适合作为一次性复合材料使用,或者应用于制备生物降解绿色环保餐具等领域,并且在多次使用后可被土壤中的微生物完全分解快速吸收,对环境污染小,具有很好的环境效益和广阔的应用前景。

[0044] 本发明聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料的制备方法,该制备方法简单,易于控制,可操作性强,易于实施,生产成本低廉,生产效率高,易于工业化大规模生产,

并且制备的复合材料能够应用于一次性餐具等领域,具有很好的经济效益和广阔的应用前景。

具体实施方式

[0045] 以下实施例和对比例进一步描述本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0046] 实施例 1

[0047] 称取以下重量的原料:

[0048] 干燥后的玉米淀粉(水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)200g,干燥的黄麻短纤维(杭州双绿纺织品有限公司)100g,聚乳酸(Natureworks 4032D,LD 混合型聚乳酸)695g,双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯(湖北景新新材料有限公司)5g。

[0049] 聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料的制备:

[0050] 首先,将 695g 的 PLA,5g 双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯,200g 天然玉米淀粉和 100g 黄麻短纤维混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为 160℃,170℃,175℃,180℃,185℃,175℃,170℃,160℃的熔融共混区间)后拉条,切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0051] 实施例 2

[0052] 称取以下重量的原料:

[0053] 干燥后的玉米淀粉(水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)300g,干燥的黄麻短纤维(杭州双绿纺织品有限公司)100g,聚乳酸(Natureworks 4032D,LD 混合型聚乳酸)695g,双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯(湖北景新新材料有限公司)5g。

[0054] 聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料的制备:

[0055] 首先,将 595g 的 PLA,5g 双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯,300g 天然玉米淀粉和 100g 黄麻短纤维混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为 160℃,170℃,175℃,180℃,185℃,175℃,170℃,160℃的熔融共混区间)后拉条,切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0056] 实施例 3

[0057] 称取以下重量的原料:

[0058] 干燥后的玉米淀粉(水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)300g,干燥的黄麻短纤维(杭州双绿纺织品有限公司)100g,聚乳酸(Natureworks 4032D,LD 混合型聚乳酸)590g,双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯(湖北景新新材料有限公司)10g。

[0059] 聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料的制备:

[0060] 首先,将 590g 的 PLA,10g 双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯,300g 天然玉

米淀粉和 100g 黄麻短纤维混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为 160℃,170℃,175℃,180℃,185℃,175℃,170℃,160℃的熔融共混区间)后拉条,切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0061] 实施例 4

[0062] 称取以下重量的原料:

[0063] 干燥后的玉米淀粉(水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)300g,干燥的黄麻短纤维(杭州双绿纺织品有限公司)100g,聚乳酸(Natureworks 4032D,LD 混合型聚乳酸)580g,双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯(湖北景新新材料有限公司)20g。

[0064] 聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料的制备:

[0065] 首先,将 580g 的 PLA,20g 双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯,300g 天然玉米淀粉和 100g 黄麻短纤维混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为 160℃,170℃,175℃,180℃,185℃,175℃,170℃,160℃的熔融共混区间)后拉条,切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0066] 对比例 1

[0067] 干燥后的玉米淀粉(水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)300g,聚乳酸(Natureworks 4032D,LD 混合型聚乳酸)700g。

[0068] 聚乳酸/淀粉生物基可降解复合材料的制备:

[0069] 首先,将 700g 的 PLA 和 300g 天然玉米淀粉混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为 160℃,170℃,175℃,180℃,185℃,175℃,170℃,160℃的熔融共混区间)后拉条,切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚乳酸/淀粉生物基可降解复合材料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0070] 对比例 2

[0071] 称取以下重量的原料:

[0072] 干燥后的玉米淀粉(水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)300g,聚乳酸(Natureworks 4032D,LD 混合型聚乳酸)695g,缩水甘油酯为双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯(湖北景新新材料有限公司)5g。

[0073] 聚乳酸/淀粉生物基可降解复合材料的制备:

[0074] 首先,将 695g 的 PLA,5g 双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯和 300g 天然玉米淀粉混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为 160℃,170℃,175℃,180℃,185℃,175℃,170℃,160℃的熔融共混区间)后拉条,切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚乳酸/淀粉全生物基可降解复合材料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0075] 对比例 3

[0076] 称取以下重量的原料：

[0077] 干燥的黄麻短纤维（杭州双绿纺织品有限公司）300g，聚乳酸（Natureworks 4032D, LD 混合型聚乳酸）695g，双（（3,4-环氧环己基）甲基）己二酸酯（湖北景新新材料有限公司）5g。

[0078] 聚乳酸 / 麻纤维生物基可降解复合材料的制备：

[0079] 首先，将 695g 的 PLA, 5g 双（（3,4-环氧环己基）甲基）己二酸酯，和 300g 黄麻短纤维混合均匀，得到混合后的物料；然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混（混合后的物料依次经过温度分别为 160℃, 170℃, 175℃, 180℃, 185℃, 175℃, 170℃, 160℃ 的熔融共混区间）后拉条，切粒，得到颗粒状混合树脂；将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理，得到聚乳酸 / 麻纤维生物基可降解复合材料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0080] 将实施例 1 ~ 4 得到的聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料和对比例 1 ~ 3 得到的可降解复合材料分别加入至注塑机中注塑成型，得到拉伸样条和弯曲样条，其中，注塑区温度 180℃，模板区温度 30℃，按照 GB1040-2006 和 ISO179-1:98 进行拉伸和缺口冲击强度的测试，其测试结果如表 1 所示。为了测试聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料的抗水解性，我们把材料在 80℃ 和湿度 95% 条件下保持 100h，然后按照 GB1040-2006 和 ISO179-1:98 进行拉伸和缺口冲击强度的测试，其测试结果如表 2 所示。

[0081] 表 1

[0082]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3
断裂伸长率 (%)	2.0	1.8	2.3	2.4	1.2	1.8	1.5
拉伸模量 (MPa)	4200	4367	4150	3986	3578	3950	4050
拉伸强度 (MPa)	58	46	50	53	33	50	49

[0083]

缺口冲击强度 (KJ/m ²)	4.3	2.8	3.1	3.5	2.0	3.0	2.9

[0084] 表 2

[0085]

	实施例 1	实施例 2	对比例 3	实施例 4
断裂伸长率 (%)	0.5	0.4	0.3	0.7
拉伸模量 (MPa)	3100	3500	2800	3060

拉伸强度 (MPa)	15	17	18	22
缺口冲击强度 (KJ/m ²)	0.3	0.4	0.4	0.7

[0086] 对比例 2、3 相比于对比例 1,增加了高活性缩水甘油酯之后,其力学性能有明显的提高,可见,增加高活性缩水甘油酯可提高该复合材料的机械性能。实施例 1~4 相对于对比例 2、3,实施例 1~4 采用淀粉和麻纤维,对比例 2、3 单用淀粉或麻纤维,得到的聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料的力学性能整体水平要高于对比例 2~3,可见,一定量的淀粉不但能够降低成本,还能够从整体上提高聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料的力学性能。

[0087] 实施例 5

[0088] 干燥后的玉米淀粉(水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)300g,干燥的黄麻短纤维(杭州双绿纺织品有限公司)100g,聚乳酸(Natureworks 4032D,LD 混合型聚乳酸)580g,双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯(湖北景新新材料有限公司)20g,抗水解剂 TMP-2000(杭州旭昇新材料科技有限公司)1g。

[0089] 聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料的制备:

[0090] 首先,将 580g 的 PLA,20g 双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯,300g 天然玉米淀粉、100g 黄麻短纤维和抗水解剂混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为 160℃,170℃,175℃,180℃,185℃,175℃,170℃,160℃的熔融共混区间)后拉条,切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0091] 实施例 6

[0092] 干燥后的玉米淀粉(水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)300g,干燥的黄麻短纤维(杭州双绿纺织品有限公司)100g,聚乳酸(Natureworks 4032D,LD 混合型聚乳酸)580g,双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯(湖北景新新材料有限公司)20g,抗水解剂 TMP-2000(杭州旭昇新材料科技有限公司)2g。

[0093] 聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料的制备:

[0094] 首先,将 580g 的 PLA,20g 双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯,300g 天然玉米淀粉、100g 黄麻短纤维和抗水解剂混合均匀,得到混合后的物料;然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混(混合后的物料依次经过温度分别为 160℃,170℃,175℃,180℃,185℃,175℃,170℃,160℃的熔融共混区间)后拉条,切粒,得到颗粒状混合树脂;将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理,得到聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0095] 实施例 7

[0096] 干燥后的玉米淀粉(水分的重量百分含量为 4.1%,诸城兴贸玉米开发有限公司)300g,干燥的黄麻短纤维(杭州双绿纺织品有限公司)100g,聚乳酸(Natureworks 4032D,LD 混合型聚乳酸)540g,双((3,4-环氧环己基)甲基)己二酸酯(湖北景新新材料有限公司)20g,抗水解剂 TMP-2000(杭州旭昇新材料科技有限公司)2g,气相纳米二氧化硅(8000 目)20g 和大豆油多元醇(10200,广州海珥玛植物油脂有限公司)40g。

[0097] 聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料的制备 :

[0098] 首先,将 540g 的 PLA, 20g 双 ((3,4- 环氧环己基) 甲基) 己二酸酯, 300g 天然玉米淀粉、100g 黄麻短纤维, 抗水解剂, 气相纳米二氧化硅和大豆油多元醇混合均匀, 得到混合后的物料 ; 然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混 (混合后的物料依次经过温度分别为 160℃, 170℃, 175℃, 180℃, 185℃, 175℃, 170℃, 160℃ 的熔融共混区间) 后拉条, 切粒, 得到颗粒状混合树脂 ; 将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理, 得到聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0099] 实施例 8

[0100] 干燥后的玉米淀粉 (水分的重量百分含量为 4.1%, 诸城兴贸玉米开发有限公司) 300g, 干燥的黄麻短纤维 (杭州双绿纺织品有限公司) 100g, 聚乳酸 (Natureworks 4032D, LD 混合型聚乳酸) 480g, 双 ((3,4- 环氧环己基) 甲基) 己二酸酯 (湖北景新新材料有限公司) 20g, 抗水解剂 TMP-2000 (杭州旭昇新材料科技有限公司) 2g, 气相纳米二氧化硅 (8000 目) 40g 和大豆油多元醇 10200 (广州海珥玛植物油脂有限公司) 80g。

[0101] 聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料的制备 :

[0102] 首先,将 480g 的 PLA, 20g 双 ((3,4- 环氧环己基) 甲基) 己二酸酯, 300g 天然玉米淀粉、100g 黄麻短纤维, 抗水解剂, 气相纳米二氧化硅和大豆油多元醇混合均匀, 得到混合后的物料 ; 然后将混合后的物料加入至双螺杆挤出机中熔融共混 (混合后的物料依次经过温度分别为 160℃, 170℃, 175℃, 180℃, 185℃, 175℃, 170℃, 160℃ 的熔融共混区间) 后拉条, 切粒, 得到颗粒状混合树脂 ; 将颗粒状混合树脂进行除水干燥处理, 得到聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料。选用的双螺杆挤出机的螺杆长径比为 40:1。

[0103] 将实施例 5 ~ 8 得到的聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料分别加入至注塑机中注塑成型, 得到拉伸样条和弯曲样条, 其中, 注塑区温度 180℃, 模板区温度 45℃, 按照 GB1040-2006 和 ISO179-1:98 进行拉伸和缺口冲击强度的测试, 其测试结果如表 3 所示。为了测试聚乳酸 / 淀粉 / 麻纤维生物基可降解复合材料的抗水解性, 我们把材料在 80℃ 和湿度 95% 条件下保持 100h, 然后按照 GB1040-2006 和 ISO179-1:98 进行拉伸和缺口冲击强度的测试, 其测试结果如表 4 所示。

[0104] 表 3

[0105]

	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
断裂伸长率 (%)	3.0	3.1	5.5	11.0
拉伸强度 (MPa)	58	60	55	50
拉伸模量 (MPa)	4100	4080	3900	3500
缺口冲击强度 (KJ/m ²)	3.9	4.0	4.8	5.5

[0106] 表 4

[0107]

	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
断裂伸长率 (%)	0.7	1.0	5.3	10.2
拉伸强度 (MPa)	25	28	51	52
拉伸模量 (MPa)	2800	2500	3700	3480
缺口冲击强度 (KJ/m ²)	1.0	1.2	5.0	5.3

[0108] 实施例 5~8 相比于实施例 1~4,增加了助剂,其力学性能有了明显地提高,实施例 7~8 相比与实施例 5~6,实施例 7~8 采用纳米二氧化硅、抗水解剂和大豆油多元醇三者的组合,其力学性能有了明显的提高,可见,纳米二氧化硅、抗水解剂和大豆油多元醇组合在一起添加到复合材料中,不但能够使得聚乳酸/淀粉/麻纤维生物基可降解复合材料具有优异的力学性能,而且该复合材料还具有优异的抗水解性和优异的储存稳定性。