



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114621569 A

(43) 申请公布日 2022.06.14

(21) 申请号 202210262192.8

(22) 申请日 2022.03.17

(71) 申请人 安徽森泰木塑集团股份有限公司  
地址 242200 安徽省宣城市广德县广德经济开发区国华路

(72) 发明人 唐道远 柯律 徐欢

(74) 专利代理机构 浙江千克知识产权代理有限公司 33246  
专利代理师 沈涛

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 1/08 (2006.01)

C08B 15/05 (2006.01)

C08B 15/06 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

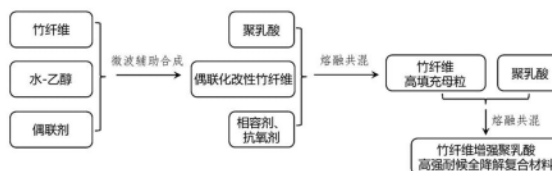
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

## (54) 发明名称

一种高强竹纤维/聚乳酸耐候型全降解复合材料的制备方法及该复合材料

## (57) 摘要

本发明涉及一种竹纤维/聚乳酸耐候型全降解复合材料的制备方法及该复合材料,属于环境友好型复合材料技术领域。本发明采用两步法熔融共混工艺,先制备改性竹纤维及其高填充母粒,再获得由母粒与聚乳酸直接熔融共混而成的复合材料,可以促进改性竹纤维、相容剂和抗氧化剂在聚乳酸基体中均匀分散,获得具有良好分散性和加工性的竹纤维高填充母粒和均分散复合材料。该方法采取的生产工艺简便,易于规模化生产,且天然纤维原料广泛易得、生产成本低,复合材料综合性能优异,具有广阔应用前景。



1. 一种高强竹纤维/聚乳酸耐候型全降解复合材料的制备方法,包括以下步骤:

S1、制备偶联化改性竹纤维:将竹纤维和偶联剂于水-乙醇混合液中搅拌分散均匀,置入微波反应釜中反应,过滤、干燥,得到偶联化改性竹纤维;微波反应釜中反应温度为100~140℃,反应时间为5~60分钟;

S2、制备高填充母粒:将偶联化改性竹纤维、聚乳酸、相容剂和抗氧剂置入混炼设备中进行熔融共混,获得偶联化改性竹纤维高填充聚乳酸母粒;

S3、制备竹纤维增强聚乳酸复合材料:将所述偶联化改性竹纤维高填充聚乳酸母粒和聚乳酸混合,置入混炼设备中进行熔融共混,获得高强耐候全降解复合材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤S1中,所述偶联剂为硅烷偶联剂,硅烷偶联剂与竹纤维的质量之比为1:(20~50)。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤S1中,所述偶联剂为十八烷基胺偶联剂、异氰酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂及钛酸酯偶联剂中的至少一种,偶联剂与竹纤维的质量之比为1:(40~100)。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤S1中,水和乙醇的质量比为(1:9)~(9:1),竹纤维与水-乙醇混合液的质量比为(2:1)~(1:5)。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤S2中,偶联化改性竹纤维在高填充母粒中的质量分数为20~90%。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤S2中,相容剂为马来酸酐接枝聚烯烃弹性体、马来酸酐接枝乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、马来酸酐接枝乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、马来酸酐接枝乙烯-丙烯酸丁酯共聚物及甲基丙烯酸缩水甘油酯中的至少一种,在高填充母粒中的质量分数为1~20%。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤S2中,相容剂为聚乙二醇、环氧大豆油、硬脂酸、硬脂酸盐、钛酸四丁酯、反应性多环氧基增容剂及乙酰柠檬酸三正丁酯中的至少一种,在高填充母粒中的质量分数为0.1~5%。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤S2中,抗氧剂为受阻胺类抗氧剂、受阻酚类抗氧剂及亚磷酸酯类抗氧剂中的至少一种,在高填充母粒中的质量分数为0.3~2%。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤S3中,高填充母粒与聚乳酸的质量比为(1:9)~(9:1)。

10. 根据权利要求1-9任一制备方法所得的竹纤维增强聚乳酸复合材料,其特征在于:所述复合材料的拉伸强度>65 MPa,弯曲强度>107 MPa,老化诱导时间>45 min。

## 一种高强竹纤维/聚乳酸耐候型全降解复合材料的制备方法 及该复合材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用天然竹纤维增强聚乳酸高性能竹塑复合材料,特别涉及一种竹纤维/聚乳酸耐候型全降解复合材料的制备方法及其复合材料,属于环境友好型复合材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 传统石油基塑料广泛应用于工业和生活的诸多领域,但在消费、使用、废弃后,由于其不可降解性而成为大量固废,即所谓“白色污染”,造成了巨大的环境污染和生态破坏。为解决这一全球性难题,迫切需要开发环境友好型高分子材料,使得可降解高分子材料的研究与开发引起了广泛的关注和重视。近二十年来,随着学术界和工业界对可降解材料研究和生产的重视,成功开发了以聚乳酸(PLA)为代表的几十种产业化品种。

[0003] 为了进一步降低PLA成本,提高力学强度,拓展材料应用范围,同时不损害PLA可降解性,近年来兴起了天然纤维增强PLA复合材料的研究与开发。具有高力学性能的天然纤维,如竹纤维,不仅来源广泛、成本低廉,而且体现了良好的环境友好性和可持续性,被认为是发展高强聚乳酸复合材料的优异增强相。

[0004] 如申请号为CN201810096014.6的中国发明专利申请,公开了一种竹纤维/聚乳酸复合材料及其制备方法;具体包括以下原料及重量份数:聚乳酸60~80份、滑石粉10~30份、改性竹纤维3~15份、增韧剂2~15份、偶联剂0.1~0.3份、抗氧剂0.1~0.3份、辅助抗氧剂0.2~0.6份、润滑剂0.2~0.5份、成核剂0.2~1份、抗浮纤剂0.1~0.3份和抗水解剂0.5~3份。该复合材料通过对竹纤维进行改性和热处理,使用偶联剂对竹纤维和滑石粉进行处理,并按照一定的拌料顺序、适合的挤出工艺参数,解决了竹纤维/聚乳酸复合材料产品表面粗糙、有银丝、局部有黑点、聚乳酸与竹纤维相容性不好的问题。但是,其与聚乳酸基体之间的界面相容性仍然有待提高。这通常会造成复合材料的吸湿性较大,尺寸稳定性较差,产品易开裂。另外,由于天然纤维强度高、刚性大,一定程度上会损害复合材料的加工性,难以加工成型高填充含量的复合材料。因此,亟需对竹纤维进行有针对性的改性,以满足其在增强聚乳酸复合材料中应用需求。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于克服现有技术缺陷,为满足木塑、建筑、包装行业对高强耐候全降解复合材料的需求。本发明提供了一种高强竹纤维/聚乳酸耐候型全降解复合材料的制备方法,本发明的方法通过二步法熔融共混将偶联化改性竹纤维均匀引入聚乳酸基体中,从而实现全降解聚乳酸复合材料的力学性能与耐候性能的同步提升。

[0006] 本发明解决上述问题的技术方案如下:

一种高强竹纤维/聚乳酸耐候型全降解复合材料的制备方法,包括以下步骤:

S1、制备偶联化改性竹纤维:将竹纤维和偶联剂于水-乙醇混合液中搅拌分散均

匀,置入微波反应釜中反应,过滤、干燥,得到偶联化改性竹纤维;微波反应釜中反应温度为100~140℃,反应时间为5~60分钟;

S2、制备高填充母粒:将偶联化改性竹纤维、聚乳酸、相容剂和抗氧剂置入混炼设备中进行熔融共混,获得偶联化改性竹纤维高填充聚乳酸母粒;

S3、制备竹纤维增强聚乳酸复合材料:将所述偶联化改性竹纤维高填充聚乳酸母粒和聚乳酸混合,置入混炼设备中进行熔融共混,获得高强耐候全降解复合材料。

[0007] 本发明上述技术方案中,竹纤维是从自然生长的竹子提取而得;通常竹纤维直径为10~500  $\mu\text{m}$ ,长度为0.1~5 mm,含水率为2~9%。

[0008] 作为上述技术方案的优选,步骤S1中,所述偶联剂为硅烷偶联剂,硅烷偶联剂与竹纤维的质量之比为1:(20~50)。

[0009] 作为上述技术方案的优选,步骤S1中,所述偶联剂为十八烷基胺偶联剂、异氰酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂及钛酸酯偶联剂中的至少一种,偶联剂与竹纤维的质量之比为1:(40~100)。

[0010] 作为上述技术方案的优选,骤S1中,水和乙醇的质量比为(1:9)~(9:1),竹纤维与水-乙醇混合液的质量比为(2:1)~(1:5)。

[0011] 作为上述技术方案的优选,步骤S2中,熔融共混设备为高速混合机、开炼机、翻转式密炼机、连续式密炼机、往复式螺杆挤出机、平型双螺杆挤出机、锥型双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、Z型捏合机、螺杆捏合机、真空捏合机及卧式双螺旋混合机中的一种,熔融共混温度为120~230℃,熔融共混过程的单位质量能耗为0.1~2 kWh/kg。

[0012] 作为上述技术方案的优选,步骤S2中,偶联化改性竹纤维在高填充母粒中的质量分数为20~90%。

[0013] 作为上述技术方案的优选,步骤S2中,相容剂为马来酸酐接枝聚烯烃弹性体、马来酸酐接枝乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、马来酸酐接枝乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、马来酸酐接枝乙烯-丙烯酸丁酯共聚物及甲基丙烯酸缩水甘油酯中的至少一种,在高填充母粒中的质量分数为1~20%。

[0014] 作为上述技术方案的优选,步骤S2中,相容剂为聚乙二醇、环氧大豆油、硬脂酸、硬脂酸盐、钛酸四丁酯、反应性多环氧基增容剂及乙酰柠檬酸三正丁酯中的至少一种,在高填充母粒中的质量分数为0.1~5%。

[0015] 作为上述技术方案的优选,步骤S2中,抗氧剂为受阻胺类抗氧剂、受阻酚类抗氧剂及亚磷酸酯类抗氧剂中的至少一种,在高填充母粒中的质量分数为0.3~2%。

[0016] 作为上述技术方案的优选,步骤S3中,高填充母粒与聚乳酸的质量比为(1:9)~(9:1)。

[0017] 作为上述技术方案的优选,步骤S3中,熔融共混设备为高速混合机、开炼机、翻转式密炼机、连续式密炼机、往复式螺杆挤出机、平型双螺杆挤出机、锥型双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、Z型捏合机、螺杆捏合机、真空捏合机及卧式双螺旋混合机中的一种,熔融共混温度为120~230℃,熔融共混过程的单位质量能耗为0.05~1 kWh/kg。

[0018] 本发明的在一个目的是提供由上述方法制备得到的复合材料。

[0019] 由制备方法所得的竹纤维增强聚乳酸复合材料,所述复合材料的拉伸强度>65 MPa,弯曲强度>107 MPa,老化诱导时间>45 min。

[0020] 具体地,本发明提供一种高强竹纤维/聚乳酸耐候型全降解复合材料,由偶联化改性竹纤维、聚乳酸、相容剂和抗氧化剂组成;偶联化改性竹纤维为通过微波辅助合成反应制备的偶联剂修饰的天然竹纤维;偶联剂为硅烷偶联剂、十八烷基胺偶联剂、异氰酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂及钛酸酯偶联剂中的至少一种;相容剂为聚乙二醇、环氧大豆油、硬脂酸、硬脂酸盐、钛酸四丁酯、反应性多环氧基增容剂、乙酰柠檬酸三正丁酯、马来酸酐接枝聚烯烃弹性体、马来酸酐接枝乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、马来酸酐接枝乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、马来酸酐接枝乙烯-丙烯酸丁酯共聚物及甲基丙烯酸缩水甘油酯中的至少一种;抗氧化剂为受阻胺类抗氧化剂、受阻酚类抗氧化剂、亚磷酸酯类抗氧化剂中的至少一种。竹纤维增强聚乳酸全降解复合材料的拉伸强度 $>65$  MPa,弯曲强度 $>107$  MPa,老化诱导时间 $>45$  min。

[0021] 综上所述,本发明具有以下有益效果:

(1)、本发明基于微波辅助合成反应的技术路线,可以高效促使各种偶联剂在竹纤维表面的羟基取代反应,实现竹纤维偶联化改性,且反应条件温和,仅使用水和乙醇为环保溶剂;

(2)本发明通过纤维表面的偶联化反应,在竹纤维表面直接形成偶联剂修饰层,提高对聚乳酸基体的亲和性和界面结合强度,并抑制竹纤维之间的团聚;

(3)本发明采用两步法熔融共混工艺,先制备改性竹纤维及其高填充母粒,再获得由母粒与聚乳酸直接熔融共混而成的复合材料,可以促进改性竹纤维、相容剂和抗氧化剂在聚乳酸基体中均匀分散,获得具有良好分散性和加工性的竹纤维高填充母粒和均分散复合材料;

(4)本发明的复合材料具有高拉伸强度、高抗冲强度、优异耐候性能等特点,加工方法体现了环保、低成本等特征,有利于拓展天然纤维/聚乳酸复合材料在高性能结构材料和高端功能材料等领域的应用与发展;

(5)本发明采用“微波辅助合成反应”和“母粒化加工技术”相结合的技术路线,促使改性竹纤维和助剂在聚乳酸基体中均匀分散且获得高界面结合强度,充分发挥增强、抗氧化抗老化的独特功能。该方法采取的生产工艺简便,易于规模化生产,且天然纤维原料广泛易得、生产成本低,复合材料综合性能优异,具有广阔应用前景。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明的高强竹纤维/聚乳酸耐候型全降解复合材料的制备方法的流程图;图2为本发明的实施例1中天然竹纤维和微波辅助合成偶联化改性竹纤维的数码照片。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合附图对本发明作进一步详细说明。

### [0024] 实施例1

如图1所示,一种高强竹纤维/聚乳酸耐候型全降解复合材料的制备方法,包括以下步骤:

S11、制备偶联化改性竹纤维:将10g竹纤维(安徽广德兴隆木粉加工厂,直径10-100  $\mu\text{m}$ ,长度为0.1-1 mm,含水率2.5%)和0.2g硅烷偶联剂(型号KH-550)于5g水-乙醇(质量

比1:9)混合液中搅拌分散均匀,置入微波反应釜(南京先欧仪器设备公司),在140℃下反应5分钟,过滤、干燥,得到偶联化改性竹纤维10.5g;

S12、制备高填充母粒:将20份偶联化改性竹纤维、79.7份聚乳酸、0.1份相容剂(环氧大豆油)和0.3份受阻酚类抗氧化剂(型号1098)先后通过高速混合机和双螺杆挤出机进行熔融共混,熔融共混温度为150℃,在熔融共混的单位质量能耗达到0.1 kWh/kg后,获得偶联化改性竹纤维高填充聚乳酸母粒;

S13、制备竹纤维增强聚乳酸复合材料:将90份高填充母粒和10份聚乳酸混合,先后通过翻转式密炼机和单螺杆挤出机进行熔融共混,熔融共混温度为150℃,在熔融共混的单位质量能耗达到0.05 kWh/kg后,获得高强耐候全降解复合材料。

#### [0025] 实施例2

如图1所示,一种高强竹纤维/聚乳酸耐候型全降解复合材料的制备方法,包括以下步骤:

S21、制备偶联化改性竹纤维:将10g竹纤维(安徽广德兴隆木粉加工厂,直径400-500 μm,长度为2-5mm,含水率8.9%)和0.5g硅烷偶联剂(型号KH-560)于50g水-乙醇(质量比9:1)混合液中搅拌分散均匀,置入微波反应釜(南京先欧仪器设备公司),在100℃下反应60分钟,过滤、干燥,得到偶联化改性竹纤维10.8g;

S22、制备高填充母粒:将90份偶联化改性竹纤维、3份聚乳酸、5份相容剂(聚乙二醇)、0.5份受阻酚类抗氧化剂(型号1010)、0.5份受阻酚类抗氧化剂(型号1076)和1份亚磷酸酯类抗氧化剂(型号Irgamox B)先后通过高速混合机和翻转式密炼机进行熔融共混,熔融共混温度为150℃,在熔融共混的单位质量能耗达到2 kWh/kg后,获得偶联化改性竹纤维高填充聚乳酸母粒;

S23、制备竹纤维增强聚乳酸复合材料:将10份高填充母粒和90份聚乳酸混合,通过锥型双螺杆挤出机进行熔融共混,熔融共混温度为150℃,在熔融共混的单位质量能耗达到1 kWh/kg后,获得高强耐候全降解复合材料。

#### [0026] 实施例3

如图1所示,一种高强竹纤维/聚乳酸耐候型全降解复合材料的制备方法,包括以下步骤:

S31、制备偶联化改性竹纤维:将100g竹纤维(安徽广德兴隆木粉加工厂,直径100-400 μm,长度为1-3mm,含水率4.5%)和1g钛酸酯偶联剂于200g水-乙醇(质量比1:4)混合液中搅拌分散均匀,置入微波反应釜(南京先欧仪器设备公司),在120℃下反应10分钟,过滤、干燥,得到偶联化改性竹纤维104.2g;

S32、制备高填充母粒:将40份偶联化改性竹纤维、57份聚乳酸、1份相容剂(马来酸酐接枝乙烯-丙烯酸甲酯共聚物)、0.5份受阻酚类抗氧化剂(型号1010)、0.5份硫代酯类抗氧化剂(型号DLTP)和1份亚磷酸酯类抗氧化剂(型号168)先后通过开炼机和单螺杆挤出机进行熔融共混,熔融共混温度为150℃,在熔融共混的单位质量能耗达到0.5kWh/kg后,获得偶联化改性竹纤维高填充聚乳酸母粒;

S33、制备竹纤维增强聚乳酸复合材料:将50份高填充母粒和50份聚乳酸混合,通过平型双螺杆挤出机进行熔融共混,熔融共混温度为180℃,在熔融共混的单位质量能耗达到0.2 kWh/kg后,获得高强耐候全降解复合材料。

**[0027] 实施例4**

如图1所示,一种高强竹纤维/聚乳酸耐候型全降解复合材料的制备方法,包括以下步骤:

S41、制备偶联化改性竹纤维:将1000g竹纤维(安徽广德兴隆木粉加工厂,直径20~300 $\mu\text{m}$ ,长度为0.5~3mm,含水率5.5%)和25g异氰酸酯偶联剂(型号KH-25)于1000g水-乙醇(质量比3:1)混合液中搅拌分散均匀,置入微波反应釜(南京先欧仪器设备公司),在130 $^{\circ}\text{C}$ 下反应30分钟,过滤、干燥,得到偶联化改性竹纤维1054.5g;

S42、制备高填充母粒:将50份偶联化改性竹纤维、29份聚乳酸、20份相容剂(甲基丙烯酸缩水甘油酯)、0.5份受阻酚类抗氧化剂(型号1024)和0.5份硫代酯类抗氧化剂(型号DSTP)先后通过高速混合机和平型双螺杆挤出机进行熔融共混,熔融共混温度为150~200 $^{\circ}\text{C}$ ,在熔融共混的单位质量能耗达到0.8 kWh/kg后,获得偶联化改性竹纤维高填充聚乳酸母粒;

S43、制备竹纤维增强聚乳酸复合材料:将70份高填充母粒和30份聚乳酸混合,先后通过高速混合机和螺杆捏合机进行熔融共混,熔融共混温度为150 $^{\circ}\text{C}$ ,在熔融共混的单位质量能耗达到0.9 kWh/kg后,获得高强耐候全降解复合材料。

**[0028] 实施例5**

如图1所示,一种高强竹纤维/聚乳酸耐候型全降解复合材料的制备方法,包括以下步骤:

S51、制备偶联化改性竹纤维:将1000g竹纤维(安徽广德兴隆木粉加工厂,直径80~500 $\mu\text{m}$ ,长度为1.5~4mm,含水率6.5%)和10g铝酸脂偶联剂(型号DL-411)于2000g水-乙醇(质量比3:2)混合液中搅拌分散均匀,置入微波反应釜(南京先欧仪器设备公司),在130 $^{\circ}\text{C}$ 下反应30分钟,过滤、干燥,得到偶联化改性竹纤维1062.3g;

S52、制备高填充母粒:将80份偶联化改性竹纤维、13.5份聚乳酸、5份相容剂(反应性多环氧基增容剂)和1.5份硫代酯类抗氧化剂(型号DSTP)先后通过真空捏合机和连续式密炼机进行熔融共混,熔融共混温度为150 $^{\circ}\text{C}$ ,在熔融共混的单位质量能耗达到0.3kWh/kg后,获得偶联化改性竹纤维高填充聚乳酸母粒;

S53、制备竹纤维增强聚乳酸复合材料:将30份高填充母粒和70份聚乳酸混合,先后通过高速混合机和往复式螺杆挤出机进行熔融共混,熔融共混温度为180 $^{\circ}\text{C}$ ,在熔融共混的单位质量能耗达到0.4 kWh/kg后,获得高强耐候全降解复合材料。

**[0029] 对比例1(不对竹纤维进行改性,直接添加)**

基本采用实施例1的方法制备母粒和复合材料,不同的是,本例不对矿物微粉进行任何改性,而是直接将20份竹纤维(直径10~100  $\mu\text{m}$ ,长度为0.1~1 mm,含水率2.5%)、79.7份聚乳酸、0.1份相容剂(环氧大豆油)和0.3份受阻酚类抗氧化剂(型号1098)先后通过高速混合机和平型双螺杆挤出机进行熔融共混,熔融共混温度为150 $^{\circ}\text{C}$ ,在熔融共混的单位质量能耗达到0.1 kWh/kg后,获得偶联化改性竹纤维高填充聚乳酸母粒;再将90份所得高填充母粒和10份聚乳酸搅拌均匀,先后通过翻转式密炼机和单螺杆挤出机进行熔融共混,熔融共混温度为150 $^{\circ}\text{C}$ ,在熔融共混的单位质量能耗达到0.05 kWh/kg后,获得复合材料。

**[0030] 对比例2(不采用微波辅助合成反应,常规水热法制备)**

基本采用实施例2的方法制备高填充母粒和复合材料,不同的是,本例不采用微波

辅助合成反应,而直接采用常规水热法制备偶联化改性竹纤维,即,将10g竹纤维(安徽广德兴隆木粉加工厂,直径400~500  $\mu\text{m}$ ,长度为2~5mm,含水率8.9%)和0.5g硅烷偶联剂(型号KH-560)于50g水-乙醇(质量比9:1)混合液中搅拌分散均匀,置入水热反应釜,在100 $^{\circ}\text{C}$ 下反应60分钟,过滤、干燥,得到改性竹纤维10.2g;将90份改性竹纤维、3份聚乳酸、5份相容剂(聚乙二醇)、0.5份受阻酚类抗氧化剂(型号1010)、0.5份受阻酚类抗氧化剂(型号1076)和1份亚磷酸酯类抗氧化剂(型号Irgamox B)先后通过高速混合机和翻转式密炼机进行熔融共混,熔融共混温度为150 $^{\circ}\text{C}$ ,在熔融共混的单位质量能耗达到2 kWh/kg后,获得改性竹纤维高填充聚乳酸母粒;将10份高填充母粒和90份聚乳酸混合,通过锥型双螺杆挤出机进行熔融共混,熔融共混温度为180 $^{\circ}\text{C}$ ,在熔融共混的单位质量能耗达到1 kWh/kg后,获得复合材料。

[0031] 对比例3(不采用两步法熔融共混技术,直接一步法加工)

基本采用实施例3的方法制备偶联化改性竹纤维和复合材料,不同的是,本例不采用两步法熔融共混技术,而是直接一步法共混成型,即,将20份偶联化改性竹纤维、28.5份聚乳酸、0.5份相容剂(马来酸酐接枝乙烯-丙烯酸甲酯共聚物)、0.25份受阻酚类抗氧化剂(型号1010)、0.25份硫代酯类抗氧化剂(型号DLTP)和0.5份亚磷酸酯类抗氧化剂(型号168)先后通过开炼机和单螺杆挤出机进行熔融共混,熔融共混温度为150 $^{\circ}\text{C}$ ,在熔融共混的单位质量能耗达到0.5kWh/kg后,获得偶联化改性竹纤维/聚乳酸复合材料。

[0032] 结构表征和性能测试

力学性能测试:将所得复合材料通过注塑成型(成型温度均为160~220  $^{\circ}\text{C}$ )获得拉伸和冲击样条,根据美国材料试验协会的ASTM D638-2003中塑料拉伸性能测试标准,使用美国Instron公司的万能拉伸机(型号5900)对复合材料的拉伸性能进行测试;根据美国材料试验协会的ASTM D790-10《Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials》中弯曲性能测试标准,使用美国Instron公司的万能试验机(型号5848)对复合材料的弯曲性能进行测试。每组至少保证3个平行的测试样品,结果取其平均值。

[0033] 氧化诱导时间(OIT):氧化诱导时间(OIT)是指高分子材料在熔融过程中发生热氧老化的起始时间,其数值越大,则表明材料的抗氧化能力越高。根据国家林业局的LY/T 2881-2017《木塑复合材料氧化诱导时间和氧化诱导温度的测定方法》中性能测试标准,使用美国TA公司的差示扫描量热仪(DSC,型号New Discovery X3)对复合材料的OIT进行测定,以评价复合材料的热氧稳定性。每组至少测试5个平行样品,结果取其平均值。

[0034] 自然老化性能评价:根据美国材料试验协会的ASTM D1435-13《Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics》测试复合材料自然条件下老化前后的弯曲性能和拉伸性能变化。老化地点为安徽森泰木塑集团研发中心楼顶,时间为9个月(2021年1月至2021年9月)。每组至少测试5个平行样品,结果取其平均值。

[0035] 表1. 复合材料的力学性能和OIT测试结果



项目 组别	屈服强度 (MPa)	弹性模量 (MPa)	断裂伸长率 (%)	弯曲强度 (MPa)	氧化诱导时间 (OIT, min)
实施例1	75.3	3674	6.5	117.9	45
实施例2	68.4	3328	6.1	107.6	48
实施例3	76.6	3549	5.8	112.8	51
实施例4	97.2	4561	4.6	128.7	49
实施例5	88.6	3875	5.2	119.3	55
对比例1	63.2	2895	6.2	102.4	13
对比例2	64.5	3029	5.9	101.3	15
对比例3	68.3	2974	4.7	103.6	22

表2. 自然老化后复合材料的力学性能测试结果

项目 组别	屈服强度 (MPa)	较初始值下 降率	弯曲强度 (MPa)	较初始值下降 率
实施例1	64.8	14%	97.9	17%
实施例2	54.0	21%	80.7	25%
实施例3	66.6	13%	100.4	11%
实施例4	85.5	12%	112.0	13%
实施例5	79.7	10%	101.4	15%
对比例1	24.0	62%	43.0	58%
对比例2	30.3	53%	51.7	49%
对比例3	33.5	51%	59.1	43%

实验结果:表1比较了竹纤维增强聚乳酸复合材料的力学性能测试结果,实施例1-5均具有较高的屈服强度(68.4~97.2 MPa)、弹性模量(3328~4561 MPa)、弯曲强度(101.3~128.7 MPa)和氧化诱导时间(OIT,45~55 min),体现了优异的综合力学性能,同时兼具突出

的抗氧化性能。然而,对比例1~3的力学性能都出现了较为明显的下降,如,对比例1的屈服强度仅为63.2 MPa(较实施例1降低16%),对比例2的弯曲强度仅为101.3 MPa(较实施例2降低6%),而对比例3的断裂伸长率仅有4.7%(较实施例3降低19%),使其在作为结构材料使用时可能会受到一定限制。

[0036] 同样具有重要意义的是,实施例1~5均展现了优异的抗氧化性能,0IT值均在45min以上。尤其是实施例5的0IT达到了55min,接近测试极限值(60min),体现了极佳的抗氧化性能。然而,直接添加未改性竹纤维的对比例1和添加水热改性竹纤维的对比例2的0IT分别只有13min和15min,说明微波辅助合成的偶联化改性竹纤维具有更好的结构稳定性。而未采用两步法熔融共混的对比例3的0IT也仅为22min,说明两步法熔融共混技术路线提高了竹纤维-聚乳酸界面结合强度,从而显著改善复合材料抗氧化性能。

[0037] 表2比较了自然老化后复合材料的力学性能测试结果和老化前后的性能下降率,实施例1~5均体现了优异的耐候性能,在经历9个月的自然老化后,屈服强度和弯曲强度均维持在较高水平,强度下降率不超过25%,大部分集中在10~15%区间的下降率。与此形成鲜明对比的是,对比例1~3的强度下降率基本在50%以上,其中对比例1的屈服强度甚至下降了62%,基本丧失了作为结构材料使用的性能基础。

[0038] 由此说明,本专利提出的技术方案使得天然竹纤维对聚乳酸基体的亲和性,以及复合材料的力学性能、抗氧化性能和耐候性能都得到了明显改善,这些很有可能得益于:(1)微波辅助合成反应条件下,偶联剂有效包覆竹纤维后提高了填料表面的亲和性,有效改善填料-基体间相互作用,以及偶联化改性竹纤维在聚合物基体中的分散性和界面结合强度,大幅提高复合材料的力学性能;(2)致密的偶联剂层可以有效抵抗氧和自由基的渗透、侵蚀,从而有效延缓复合材料的氧化或老化过程;(3)两步法熔融共混技术路线促使竹纤维与助剂在聚乳酸基体中均匀分散,形成较完善的增强网络,赋予了复合材料良好的增强效应和结构均一性。

[0039] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下还可以做出若干改进,这些改进也应视为本发明的保护范围。

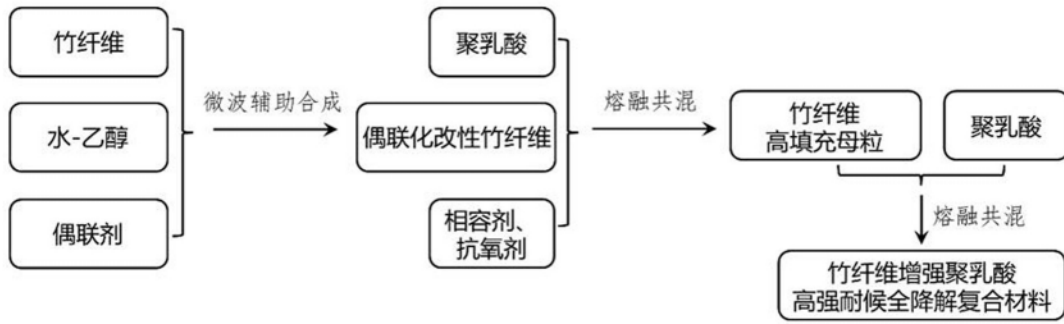


图1

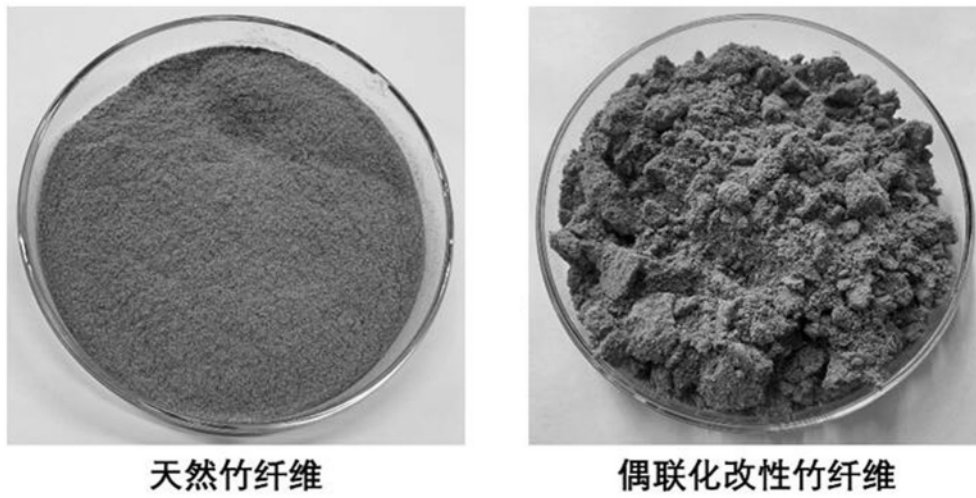


图2