



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101955640 A

(43) 申请公布日 2011.01.26

(21) 申请号 201010510498.8

C08B 15/00 (2006.01)

(22) 申请日 2010.10.15

C08B 6/00 (2010.01)

(71) 申请人 华中科技大学

C08B 37/08 (2006.01)

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

C08B 31/00 (2006.01)

B29C 43/58 (2006.01)

(72) 发明人 杨光 肖林 余龙江

(74) 专利代理机构 华中科技大学专利中心
42201

代理人 夏惠忠

(51) Int. Cl.

C08L 87/04 (2006.01)

C08L 1/08 (2006.01)

C08L 97/02 (2006.01)

C08L 5/08 (2006.01)

C08L 3/04 (2006.01)

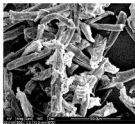
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 5 页

(54) 发明名称

一种改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料,它是用乳酸通过酯化反应对生物质纤维进行接枝改性,得到改性生物质纤维,再以改性生物质纤维和聚乳酸为原料,经密炼制成改性生物质纤维和聚乳酸的均质混合物,再将所得的改性生物质纤维与聚乳酸的均质混合物在热压机中热压成型后经冷却固化得到的复合材料。本发明制备方法操作简单,生产效率高,制备的复合材料其组分之间界面结合良好,与聚乳酸相比,本发明的复合材料在力学性能与热学性能上均有较大提高,且大大降低了材料的成本。本发明复合材料同时保持了聚乳酸良好的生物降解性与生物相容性,可用于制备新型环保的工程塑料与骨折内固定等组织工程材料。



1. 一种改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料,其特征在在于,它是以改性生物质纤维和聚乳酸为原料,经密炼制成改性生物质纤维和聚乳酸的均质混合物,再将所得的改性生物质纤维与聚乳酸的均质混合物在热压机中热压成型后经冷却固化得到的复合材料;作为原料的改性生物质纤维和聚乳酸的用量配比为:改性生物质纤维 10 ~ 50wt%,聚乳酸 50 ~ 90wt%;所述的作为原料的改性生物质纤维按以下方法制备得到:

(a) 采用减压脱水工艺对乳酸进行脱水处理;脱水温度为 70 ~ 140℃,真空度为 -0.06 ~ -0.1MPa,在机械搅拌下脱水 2 ~ 4h,得到脱水乳酸;

(b) 生物质纤维干燥:将生物质纤维放入 50 ~ 80℃烘箱中干燥 24h 以上,得到干燥的生物质纤维;

(c) 用乳酸对生物质纤维进行改性:以脱水乳酸和干燥的生物质纤维为原料,用锡类化合物作催化剂进行反应,原料和催化剂的用量比为:脱水乳酸 50 ~ 90wt%,干燥的生物质纤维 9 ~ 50wt%,催化剂 0.05 ~ 0.5wt%;反应的具体过程为:首先在 50 ~ 70℃、-0.08 ~ -0.1MPa 压力条件下搅拌反应 3 ~ 6h,然后升温至 90 ~ 110℃,在 -0.08 ~ -0.1MPa 压力条件下搅拌反应 3 ~ 6h,最后升温至 140 ~ 160℃,在 -0.08 ~ -0.1MPa 压力条件下继续搅拌反应 3 ~ 6h,即得到粗制改性生物质纤维;

(d) 粗制改性生物质纤维的纯化:用有机溶剂对步骤 (c) 所得粗制改性生物质纤维进行清洗 1 ~ 3 次,以除去未反应的乳酸和聚乳酸副产物,即得到改性生物质纤维。

2. 根据权利要求 1 所述的改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料,其特征在在于,所述的乳酸是纯度 88wt% 以上的 L-乳酸或 D-乳酸;所述的生物质纤维为纤维素纤维、木质素纤维、甲壳素纤维或淀粉纤维;所述的聚乳酸为分子量在 10 万以上的聚乳酸。

3. 根据权利要求 2 所述的改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料,其特征在在于,所述的纤维素纤维为竹浆纤维、麻浆纤维和直接溶剂法纤维素纤维中的一种和两种以上的混合物。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料,其特征在在于,所述的纤维素纤维是经微米或纳米化加工后的纤维素纤维。

5. 根据权利要求 1 所述的改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料,其特征在在于,作为催化剂的锡类化合物是氯化亚锡或辛酸亚锡。

6. 根据权利要求 1 所述的改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料,其特征在在于,用于清洗粗制改性生物质纤维的有机溶剂为无水乙醇和丙酮中的一种或两种。

7. 一种改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料的制备方法,包括以下步骤:

步骤一、按如下步骤制备改性生物质纤维:

(1) 采用减压脱水工艺对乳酸进行脱水处理;脱水温度为 70 ~ 140℃,真空度为 -0.06 ~ -0.1MPa,在机械搅拌下脱水 2 ~ 4h,得到脱水乳酸;

(2) 生物质纤维的干燥:将生物质纤维放入 50 ~ 80℃烘箱中干燥 24h 以上,得到干燥的生物质纤维;

(3) 用乳酸对生物质纤维进行改性:以脱水乳酸和干燥的生物质纤维为原料,用锡类化合物作催化剂进行反应,原料和催化剂的用量比为:脱水乳酸 50 ~ 90wt%,干燥的生物质纤维 9 ~ 50wt%,催化剂 0.05 ~ 0.5wt%;反应的具体过程与原理为:首先在 50 ~ 70℃、-0.08 ~ -0.1MPa 条件下搅拌反应 3 ~ 6h,使乳酸与生物质纤维之间发生酯化反应,

即乳酸接枝到生物质纤维上；然后升温至 90 ~ 110℃，在同样压力条件下搅拌反应 3 ~ 6h，使接枝到生物质纤维上的乳酸与游离乳酸反应，形成低聚乳酸链；最后升温至 140 ~ 160℃，在同样压力条件下继续搅拌反应 3 ~ 6h，使接枝到生物质纤维上的低聚乳酸链进一步增长，反应结束，得到粗制改性生物质纤维；

(4) 粗制改性生物质纤维的纯化：用有机溶剂对所得的粗制改性生物质纤维进行清洗 1 ~ 3 次，以除去未反应的乳酸和聚乳酸副产物，即得到改性生物质纤维；

步骤二、密炼：在 150 ~ 180℃下，将 10 ~ 50wt% 的改性生物质纤维与 50 ~ 90wt% 的聚乳酸在密炼机中混炼均匀，转速为 80 ~ 200rpm，时间为 10 ~ 30min，得到改性生物质纤维与聚乳酸的均质混合物；

步骤三、热压成型和冷却固化：将步骤二所得的改性生物质纤维与聚乳酸的均质混合物放入热压机中，在温度为 160 ~ 180℃，压力为 10 ~ 40MPa 条件下经 10 ~ 30min 热压成型后，与热压机一起冷却固化，即得到改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，所述的乳酸为纯度 88wt% 以上的 L-乳酸或 D-乳酸；所述的生物质纤维为纤维素纤维、木质素纤维、甲壳素纤维或淀粉纤维；所述的聚乳酸为分子量在 10 万以上的聚乳酸。

9. 根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，所述的纤维素纤维为竹浆纤维、麻浆纤维和直接溶剂法纤维素纤维中的一种和两种以上的混合物。

10. 权利要求 7 或 8 所述的纤维素纤维是经微米或纳米化加工后的纤维素纤维。

11. 根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，所述的作为催化剂的锡类化合物是氯化亚锡或辛酸亚锡。

12. 根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，用于清洗粗制改性生物质纤维的有机溶剂为无水乙醇和丙酮中的一种或两种。

一种改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于复合材料技术领域,具体涉及一种改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着科技的进步与社会的发展,资源短缺与环境污染的问题日益突出,已经成为人们广泛关注的全球问题。聚乳酸是一种可再生的生物降解材料,具有良好的生物相容性,由于其无毒、可降解、能再生等特点,符合环保和可持续发展的要求,因而越来越受到材料研究者及企业界人士的关注。但是作为工程塑料应用,聚乳酸存在强度不够、柔韧性低、玻璃化转变温度高、价格昂贵等缺点。为此,国内外对如何提高聚乳酸的强度、柔韧性、降低其玻璃化转变温度及成本等方面进行了较广泛的研究。生物质纤维也是一类生物降解材料,同时还具有比强度高、资源丰富、可再生等优点,生物质纤维增强聚乳酸复合材料符合环保和可持续发展战略,因此有着非常美好的应用前景。

[0003] 目前国内外对生物质纤维增强聚乳酸的研究越来越多,纤维素、淀粉、壳聚糖等增强聚乳酸的研究均已报道。公开号为 1362447 的发明专利描述了一种纤维增强的聚乳酸复合物,这种复合物材料的力学强度虽然有较大提高,但材料的韧性没有得到改善,其应用范围仅局限于骨科手术用的可吸收器械。公开号为 101570624 的发明专利公开了一种生物质基聚乳酸复合材料的制备方法,该复合材料由聚乳酸、木粉、增韧剂、偶联剂及其他助剂组成,表现出较高的硬度和韧性,但拉伸强度较聚乳酸没有明显提高,且材料中不易降解的石化基增韧剂含量较高,影响了材料的生物降解性,同时增加了材料的成本。此外,公开号为 1488673、101177523、101781448A 的发明专利分别描述了壳聚糖、植物纤维、淀粉等生物质纤维与聚乳酸复合材料的制备,但生物质纤维与聚乳酸的界面结合问题始终没有得到较好的解决,只能在一定程度上改善材料的力学强度,而不能同时大幅度提高其柔韧性,无法满足有关方面的需要。

发明内容

[0004] 本发明的任务是提供一种改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料,使其具有良好的力学性能、热学性能以及可降解等优点,以克服现有技术的不足。同时,本发明还提供这种改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料的制备方法。

[0005] 实现本发明的技术方案是:

[0006] 本发明提供的这种改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料,是以改性生物质纤维和聚乳酸为原料,经密炼制成改性生物质纤维和聚乳酸的均质混合物,再将所得的改性生物质纤维与聚乳酸的均质混合物在热压机中热压成型后经冷却固化得到的复合材料;作为原料的改性生物质纤维和聚乳酸的用量配比为:改性生物质纤维 10 ~ 50wt%,聚乳酸 50 ~ 90wt%;所述的作为原料的改性生物质纤维按以下方法制备得到:

[0007] (a) 采用减压脱水工艺对乳酸进行脱水处理;脱水温度为 70 ~ 140℃,真空度

为 $-0.06 \sim -0.1 \text{ MPa}$, 在机械搅拌下脱水 $2 \sim 4 \text{ h}$, 得到脱水乳酸;

[0006] (b) 生物质纤维干燥: 将生物质纤维放入 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 24 h 以上, 得到干燥的生物质纤维;

[0009] (c) 用乳酸对生物质纤维进行改性: 以脱水乳酸和干燥的生物质纤维为原料, 用锡类化合物作催化剂进行反应, 原料和催化剂的用量比为: 脱水乳酸 $50 \sim 90 \text{ wt}\%$, 干燥的生物质纤维 $9 \sim 50 \text{ wt}\%$, 催化剂 $0.05 \sim 0.5 \text{ wt}\%$; 反应的具体过程为: 首先在 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 、 $-0.08 \sim -0.1 \text{ MPa}$ 压力条件下搅拌反应 $3 \sim 6 \text{ h}$, 然后升温至 $90 \sim 110^\circ\text{C}$, 在 $-0.08 \sim -0.1 \text{ MPa}$ 压力条件下搅拌反应 $3 \sim 6 \text{ h}$, 最后升温至 $140 \sim 160^\circ\text{C}$, 在 $-0.08 \sim -0.1 \text{ MPa}$ 压力条件下继续搅拌反应 $3 \sim 6 \text{ h}$, 即得到粗制改性生物质纤维。作为催化剂的锡类化合物是氯化亚锡或辛酸亚锡。

[0010] (d) 粗制改性生物质纤维的纯化: 用有机溶剂对步骤 (c) 所得粗制改性生物质纤维进行清洗 $1 \sim 3$ 次, 以除去未反应的乳酸和聚乳酸副产物, 即得到改性生物质纤维。用于清洗粗制改性生物质纤维的有机溶剂为无水乙醇和丙酮中的一种或两种。

[0011] 上述制备改性生物质纤维方法中所述的乳酸是纯度 $88 \text{ wt}\%$ 以上的 L-乳酸或 D-乳酸; 所述的聚乳酸为分子量在 10 万以上的聚乳酸; 所述的生物质纤维为纤维素纤维、木质素纤维、甲壳素纤维或淀粉纤维, 其中所述的纤维素纤维为竹浆纤维、麻浆纤维和直接溶剂法纤维素纤维中的一种和两种以上的混合物, 所述的纤维素纤维还可以是经微米或纳米化加工后的纤维素纤维。

[0012] 本发明提供的制备改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料的方法, 包括以下步骤:

[0013] 步骤一、按如下步骤制备改性生物质纤维:

[0014] (1) 采用减压脱水工艺对乳酸进行脱水处理, 脱水温度为 $70 \sim 140^\circ\text{C}$, 真空度为 $-0.06 \sim -0.1 \text{ MPa}$, 在机械搅拌下脱水 $2 \sim 4 \text{ h}$, 得到脱水乳酸;

[0015] (2) 生物质纤维的干燥: 将生物质纤维放入 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 24 h 以上, 得到干燥的生物质纤维;

[0016] (3) 用乳酸对生物质纤维进行改性: 以脱水乳酸和干燥的生物质纤维为原料, 用锡类化合物作催化剂进行反应, 原料和催化剂的用量比为: 脱水乳酸 $50 \sim 90 \text{ wt}\%$, 干燥的生物质纤维 $9 \sim 50 \text{ wt}\%$, 催化剂 $0.05 \sim 0.5 \text{ wt}\%$; 反应的具体过程与原理为: 首先在 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 、 $-0.08 \sim -0.1 \text{ MPa}$ 条件下搅拌反应 $3 \sim 6 \text{ h}$, 使乳酸与生物质纤维之间发生酯化反应, 即乳酸接枝到生物质纤维上; 然后升温至 $90 \sim 110^\circ\text{C}$, 在同样压力条件下搅拌反应 $3 \sim 6 \text{ h}$, 使接枝到生物质纤维上的乳酸与游离乳酸反应, 形成低聚乳酸链; 最后升温至 $140 \sim 160^\circ\text{C}$, 在同样压力条件下继续搅拌反应 $3 \sim 6 \text{ h}$, 使接枝到生物质纤维上的低聚乳酸链进一步增长, 反应结束, 得到粗制改性生物质纤维; 所述的作为催化剂的锡类化合物是氯化亚锡或辛酸亚锡。

[0017] (4) 粗制改性生物质纤维的纯化: 用有机溶剂对所得的粗制改性生物质纤维进行清洗 $1 \sim 3$ 次, 以除去未反应的乳酸和聚乳酸副产物, 即得到改性生物质纤维; 用于清洗粗制改性生物质纤维的有机溶剂为无水乙醇和丙酮中的一种或两种。

[0018] 步骤二、密炼: 在 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 下, 将 $10 \sim 50 \text{ wt}\%$ 的改性生物质纤维与 $50 \sim 90 \text{ wt}\%$ 的聚乳酸在密炼机中混炼均匀, 转速为 $80 \sim 200 \text{ rpm}$, 时间为 $10 \sim 30 \text{ min}$, 得到改性生物质纤维与聚乳酸的均质混合物;

[0019] 步骤二、热压成型和冷却固化：将步骤二所得的改性生物质纤维与聚乳酸的均质混合物放入热压机中，在温度为 160 ~ 180℃，压力为 10 ~ 40MPa 条件下经 10 ~ 30min 热压成型后，与热压机一起冷却固化，即得到改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料。

[0020] 上述制备改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料的方法中所述的乳酸为纯度 88wt% 以上的 L-乳酸或 D-乳酸；所述的聚乳酸为分子量在 10 万以上的聚乳酸；所述的生物质纤维为纤维素纤维、木质素纤维、甲壳素纤维或淀粉纤维，其中所述的纤维素纤维为竹浆纤维、麻浆纤维和直接溶剂法纤维素纤维中的一种和两种以上的混合物。所述的纤维素纤维还可以是经微米或纳米化加工后的纤维素纤维。

[0021] 本发明制得的改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料为透光性好、厚度 0.5 ~ 1mm 的薄膜。

[0022] 本发明与已有技术相比，具有以下优点：

[0023] 1. 利用乳酸修饰生物质纤维，很好地解决了生物质纤维与聚乳酸界面结合差的问题，获得的复合材料质地均匀、透光性好，无相分离现象。

[0024] 2. 由于改性生物质纤维与聚乳酸界面结合良好，复合材料表现出优异的力学性能，不但较大幅度地提高了材料拉伸强度，且明显改善了材料的韧性。

[0025] 3. 本发明所描述的复合材料仅由改性生物质纤维与聚乳酸组成，不包含任何偶联剂、增韧剂和助剂，大大降低了材料的成本，同时保持了材料的全降解性。

[0026] 4. 本发明方法工艺简单，反应条件易于控制，因而易实现工业化生产。

[0027] 此外，制备过程除使用少量丙酮、乙醇外不涉及任何有毒试剂，整个工艺路线安全、绿色，符合环保与可持续发展战略。

[0028] 实验资料

[0029] 试验 1：对实施例 1 制备的改性生物质纤维作红外光谱分析

[0030] 在实施例 1 中使用的生物质纤维是微晶纤维素 (MC)，因此制备的改性生物质纤维称为改性微晶纤维素 (g-MC)。

[0031] 对改性微晶纤维素 (g-MC)、微晶纤维素 (MC) 以及聚乳酸 (PLA) 进行红外光谱分析，其中微晶纤维素 (MC) 与聚乳酸 (PLA) 作为对照 (图 1)。改性微晶纤维素 (g-MC) 在 1750cm^{-1} 处有强吸收峰，对应着 C=O 基团伸缩振动；而在 O-H 伸缩振动频率 3400cm^{-1} 与 C-H 伸缩振动频率 2900cm^{-1} 处，改性微晶纤维素 (g-MC) 的吸收峰较微晶纤维素 (MC) 有所加宽，这表示在改性微晶纤维素 (g-MC) 中，同时存在微晶纤维素 (MC) 与 L-乳酸的 O-H 及 C-H，它们的伸缩振动吸收峰分别发生了简并。以上红外光谱分析表明，本发明成功制备了经 L-乳酸接枝的改性微晶纤维素 (g-MC)。

[0032] 试验 2：对实施例 1 制备的改性生物质纤维及改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料作表面形态观察

[0033] 在实施例 1 中使用的生物质纤维是微晶纤维素 (MC)，因此制备的改性生物质纤维称为改性微晶纤维素 (g-MC)，制备的改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料称为改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA)。

[0034] 对改性微晶纤维素 (g-MC) 及改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA) 作环境扫描电镜 (ESEM) 观察：微晶纤维素 (MC) 为直径 10 ~ $30\mu\text{m}$ 的棒状纤维 (图 2)，改性微晶纤维素 (g-MC) 的形态与之类似，但纤维表面附着有团块状物质 (图 3)；微晶纤维素增

强聚乳酸复合材料(MC/PLA)表面粗糙,质地不均,透光性差(图6),电镜下能清晰看到微晶纤维素(MC)组分与聚乳酸(PLA)组分的分界面(图4),表明微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(MC/PLA)中微晶纤维素(MC)组分与聚乳酸(PLA)组分的界面结合差;而改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)表面均匀光滑,透光性好(图7),电镜下观察亦均匀一致,无任何分界面,表明改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)中改性微晶纤维素(g-MC)组分与聚乳酸(PLA)组分界面结合良好(图5)。

[0035] 试验3:实施例1制备的改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料作热学性能分析

[0036] 在实施例1中使用的生物质纤维是微晶纤维素(MC),因此制备的改性生物质纤维称为改性微晶纤维素(g-MC),制备的改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料称为改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)。

[0037] 对聚乳酸(PLA)、微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(MC/PLA)以及改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)分别作差示扫描量热法(DSC)分析,结果是微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(MC/PLA)的玻璃化转变温度(T_g)、结晶温度(T_c)、熔点(T_m)、结晶度(X_c)与聚乳酸(PLA)相差无几(图8,表1),即微晶纤维素(MC)组分对聚乳酸(PLA)组分的热性能几乎无影响,表明微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(MC/PLA)中微晶纤维素(MC)组分与聚乳酸(PLA)组分的界面结合差;而改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)的玻璃化转变温度(T_g)、结晶温度(T_c)、熔点(T_m)与聚乳酸(PLA)相比均有所降低,结晶度(X_c)则有所升高(图8,表1),即改性微晶纤维素(g-MC)的加入对聚乳酸(PLA)的热性能产生了较大的影响,表明改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)中改性微晶纤维素(g-MC)组分与聚乳酸(PLA)组分界面结合良好,形成了一个均一、稳定的复合体系,差示扫描量热法(DSC)分析的结果表明,与聚乳酸(PLA)相比,改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)具有更好的韧性与结晶性能。

[0038] 试验4:实施例1制备的改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料作力学性能分析

[0039] 在实施例1中使用的生物质纤维是微晶纤维素(MC),因此制备的改性生物质纤维称为改性微晶纤维素(g-MC),制备的改性生物质纤维增强聚乳酸复合材料称为改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)。

[0040] 对聚乳酸(PLA)、微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(MC/PLA)以及改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)分别作拉伸试验,其结果为(图9),改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)的最大拉伸强度高达70MPa,远高于聚乳酸(PLA)的50MPa,且改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)的断裂伸长率相对于聚乳酸(PLA)提高了近100%。拉伸试验的结果表明,本发明制备的改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)不但明显提高了聚乳酸(PLA)的力学强度,而且大幅改善了聚乳酸(PLA)的韧性。至于微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(MC/PLA),由于其微晶纤维素(MC)组分与聚乳酸(PLA)组分的界面结合差,其力学性能反而不如聚乳酸(PLA)。

附图说明

[0041] 图1为试验1中所述由实施例1制备的改性微晶纤维素(g-MC)、微晶纤维素(MC)与聚乳酸(PLA)的红外光谱图;

[0042] 图2为对试验2中所述微晶纤维素(MC)作环境扫描电镜(ESEM)观察;

[0043] 图 3 为对试验 2 中所述由实施例 1 制备的改性微晶纤维素 (g-MC) 作环境扫描电镜 (ESEM) 观察；

[0044] 图 4 为对试验 2 中所述由实施例 1 制备的微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (MC/PLA) 作环境扫描电镜 (ESEM) 观察；

[0045] 图 5 为对试验 2 中所述由实施例 1 制备的改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA) 作环境扫描电镜 (ESEM) 观察；

[0046] 图 6 为试验 2 中所述由实施例 1 制备的微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (MC/PLA) 的外观；

[0047] 图 7 为试验 2 中所述由实施例 1 制备的改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA) 的外观；

[0048] 图 8 为试验 3 中所述由实施例 1 制得的改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA) 的差示扫描量热法 (DSC) 分析: a. g-MC/PLA (50wt%), b. g-MC/PLA (30wt%), c. g-MC/PLA (10wt%), d. MC/PLA (30wt%), e. PLA；

[0049] 图 9 为试验 4 中所述由实施例 1 制得的改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA) 的力学性能分析；

[0050] 表 1 为试验 3 中所述由实施例 1 制得的改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA) 的差示扫描量热法 (DSC) 分析数据总结。

[0051] 表 1

[0052]

Weight ratio of g-MC/PLA	T_g (°C)	T_i (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
0/100	63.34	109.00	172.27	27.83	29.7
10/90	54.66	103.17	162.48	28.24	30.1
30/70	52.71	95.81	164.54	31.25	33.3
50/50	41.35	85.11/108.30	155.57	25.59	27.3
MC/PLA	59.00	105.00	170.26	27.45	29.3

具体实施方式

[0053] 下面结合具体实施例对本发明作进一步详细阐述, 这里有必要指出的是, 实施例并不限制本发明的范围, 若有他人根据上述本发明内容对本发明做出一些非本质的改进和调整, 仍属于本发明保护范围。

[0054] 实施例 1 改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA) 的制备

[0055] 改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA) 的制备, 按以下步骤进行:

[0056] (1) 改性微晶纤维素 (g-MC) 的制备;

[0057] 将脱水 L-乳酸与干燥的微晶纤维素 (MC) 按重量比 5 : 1 置于反应器中, 升温至

60℃搅拌混合均匀后,按脱水L-乳酸与干燥的微晶纤维素(MC)总重量的0.3%加入氯化亚锡作催化剂,搅拌反应4h;然后升温至100℃,继续反应4h;最后升温至150℃反应4h,停止反应,得到粗制改性微晶纤维素。整个反应过程维持体系真空度为-0.09~-0.1MPa。将粗制改性微晶纤维素取出用无水乙醇洗涤3次,再用丙酮洗涤3次,置于烘箱干燥24h,得到改性微晶纤维素(g-MC)。

[0058] (2) 改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)的制备:

[0059] 将以上制备的改性微晶纤维素(g-MC)与聚乳酸(PLA)按重量比5:5置于密炼机中,在180℃、100rpm的条件下混炼15min,得到改性微晶纤维素(g-MC)与聚乳酸(PLA)的均质混合物;称取10g改性微晶纤维素(g-MC)与聚乳酸(PLA)的均质混合物于热压机中,在170℃、40MPa下热压10min,试样在热压机中同压板一起冷却固化,即得到改性微晶纤维素含量为50wt%的改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)。用同样的方法分别制备改性微晶纤维素含量为10wt%与30wt%的改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)。

[0060] 同时,制备微晶纤维素含量为30wt%的微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(MC/PLA)作为对照组,制备方法如下:将干燥的微晶纤维素(MC)与聚乳酸(PLA)按重量比3:7置于密炼机中,在180℃、100rpm的条件下混炼15min,得到微晶纤维素(MC)与聚乳酸(PLA)的混合物;称取10g微晶纤维素(MC)与聚乳酸(PLA)的混合物于热压机上,在170℃、40MPa下热压10min,试样在热压机中同压板一起冷却固化,即得到微晶纤维素含量为30wt%的微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(MC/PLA)。

[0061] 实施例2 改性淀粉增强聚乳酸复合材料的制备

[0062] 改性淀粉增强聚乳酸复合材料的制备,按以下步骤进行:

[0063] (1) 改性淀粉的制备:将脱水L-乳酸与干燥的玉米淀粉,按重量比5:1置于反应瓶中,升温至65℃搅拌混合均匀后,按脱水L-乳酸与干燥的微晶纤维素(MC)总重量的0.5%加入氯化亚锡作催化剂,搅拌反应3h;然后升温至100℃,继续反应4h;最后升温至150℃反应4h,停止反应,得到粗制改性淀粉。整个反应过程维持体系真空度为-0.09~-0.1MPa。将粗制改性淀粉取出用无水乙醇洗涤3次,再用丙酮洗涤3次,置于烘箱干燥24h,得到改性淀粉。

[0064] (2) 改性淀粉增强聚乳酸复合材料的制备:将以上制备的改性淀粉与聚乳酸按重量比5:5置于密炼机中,在180℃、100rpm的条件下混炼15min,得到改性淀粉与聚乳酸的均质混合物;称取10g改性淀粉与聚乳酸的均质混合物于热压机上,在170℃、40MPa下热压10min,试样在热压机中同压板一起冷却固化,即得到改性淀粉含量为50wt%的改性淀粉增强聚乳酸复合材料。用同样的方法分别制备改性淀粉含量为10wt%与30wt%的改性淀粉增强聚乳酸复合材料。

[0065] 同时,制备淀粉含量为30wt%的淀粉增强聚乳酸复合材料作为对照组,制备方法如下:将干燥的淀粉与聚乳酸按重量比3:7置于密炼机中,在180℃、100rpm的条件下混炼15min,得到淀粉与聚乳酸的混合物;称取10g淀粉与聚乳酸的混合物于热压机上,在170℃、40MPa下热压10min,试样在热压机中同压板一起冷却固化,即得到淀粉含量为30wt%的淀粉增强聚乳酸复合材料。

[0066] 实施例3 改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料(g-MC/PLA)的制备

[0067] 以实施例 1 为基础,不同点是:步骤 (1) 中 L-乳酸与微晶纤维素的投入重量比改为 8:1,其他与实施例 1 相同。本实施例得到改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA)。

[0068] 实施例 4 改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA) 的制备

[0069] 以实施例 1 为基础,不同点是:步骤 (1) 中所用催化剂改为辛酸亚锡,催化剂用量为 0.5wt%,其他与实施例 1 相同。本实施例得到改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA)。

[0070] 实施例 5 改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA) 的制备

[0071] 以实施例 1 为基础,不同点是:步骤 (1) 中反应体系的三个温度分别改为 65℃, 110℃, 160℃,其他与实施例 1 相同。本实施例得到改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA)。

[0072] 实施例 6 改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA) 的制备

[0073] 以实施例 1 为基础,不同点是:步骤 (1) 中所用的乳酸改为脱水 D-乳酸,其他与实施例 1 相同。本实施例得到改性微晶纤维素增强聚乳酸复合材料 (g-MC/PLA)。

[0074] 实施例 7 改性竹浆纤维增强聚乳酸复合材料的制备

[0075] 以实施例 1 为基础,不同点是:使用的生物质纤维改为竹浆纤维,其他与实施例 1 相同。本实施例得到改性竹浆纤维增强聚乳酸复合材料。

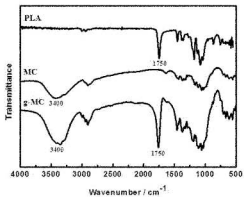


图1

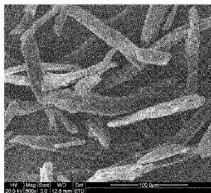


图2

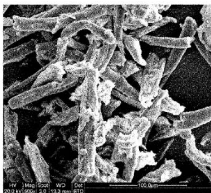


图3

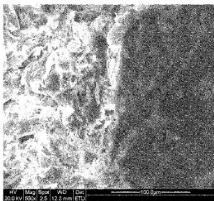


图4

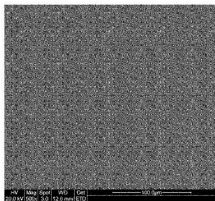


图 5

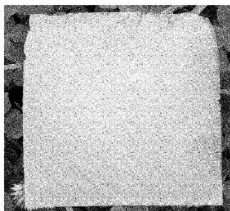


图 6

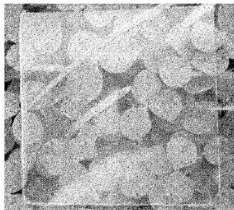


图 7

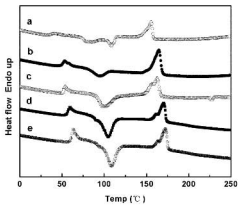


图 8

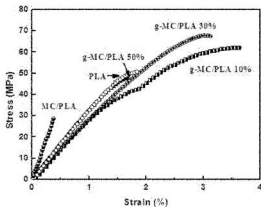


图9