



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115972623 A

(43) 申请公布日 2023.04.18

(21) 申请号 202211492528.6

(22) 申请日 2022.11.25

(71) 申请人 东华大学

地址 201620 上海市松江区人民北路2999号

(72) 发明人 韩克清 孙明涛 陈成玉 鲁思瑶  
刘杰 余木火

(74) 专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务  
所(普通合伙) 31233

专利代理师 黄志达

(51) Int. Cl.

B29C 70/34 (2006.01)

D01F 8/14 (2006.01)

D03D 15/283 (2021.01)

D03D 13/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种耐热聚乳酸自增强复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种耐热聚乳酸自增强复合材料的制备方法,本发明的耐热聚乳酸自增强复合材料完全由聚乳酸制成,原材料完全来源于生物质,并且可完全生物降解。该耐热聚乳酸自增强复合材料的维卡软化温度可达140-200℃。与现有技术相比,本发明具有生产过程绿色环保,工艺简单,得到的耐热聚乳酸自增强复合材料耐热性好和韧性高等优点。

1. 一种聚乳酸自增强复合材料的制备方法,包括:

(1) 将左旋聚乳酸PLLA、右旋聚乳酸PDLA共混熔融纺丝,得到聚乳酸连续纤维;

(2) 将步骤(1)中聚乳酸连续纤维进行编织,得到聚乳酸纤维织物;

(3) 将聚乳酸连续纤维或聚乳酸纤维织物与PLLA薄膜交替层叠铺放,加热熔融并保压,冷却,得到聚乳酸自增强复合材料。

2. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中左旋聚乳酸PLLA、右旋聚乳酸PDLA的质量比为90:10~50:50,所述的左旋聚乳酸PLLA与右旋聚乳酸PDLA的重均分子量为5~30万。

3. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中熔融纺丝工艺参数为:纺丝温度为220~240℃,牵伸温度为80~120℃,牵伸倍数为3.0~5.0倍。

4. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中编织为平纹、斜纹、缎纹中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中聚乳酸连续纤维、聚乳酸纤维织物、PLLA薄膜的含水量均小于0.05%。

6. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中PLLA薄膜的熔点为130~180℃,厚度为1~4mm;所述PLLA薄膜的分子量为2~30万;所述交替层叠铺放的层数为4~20层。

7. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中PLLA薄膜占聚乳酸自增强复合材料的质量百分含量为30~70%。

8. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中加热熔融并保压具体参数为:加热至180~220℃,升温至设定温度后保压5~20min,压力为1~20MPa。

9. 一种权利要求1所述方法制备的聚乳酸自增强复合材料。

10. 一种权利要求9所述聚乳酸自增强复合材料在包装材料、塑料餐具、汽车内饰等领域中应用。

## 一种耐热聚乳酸自增强复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于功能性复合材料领域,特别涉及一种耐热聚乳酸自增强复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着现代社会的快速发展,石油资源作为不可再生资源而面临日趋匮乏,同时石油衍生材料的大量使用也给生态环境带来了巨大负担。来源于生物质并且可生物降解的聚乳酸(PLA)有望代替传统石化资源,是目前研究热点材料之一,但PLA耐热性差、韧性低等缺点限制了使用范围。为拓展PLA的应用领域,需对PLA进行耐热改性与增韧改性,以提高其综合应用性能。

[0003] 当左旋聚乳酸(PLLA)与右旋聚乳酸(PDLA)混合时,通过特定方法处理可得到熔点达220-230℃的立构复合结构,从而极大程度地提高PLA的耐热温度,因此PLLA/PDLA共混物中的立构复合结构引起了广泛关注。专利CN114989584A公开了一种聚乳酸复合树脂和耐热聚乳酸纤维的制备方法。先制备了由较低分子量的PLLA与PDLA按照质量比1:1复合而成的成核剂,再将较高分子量的PLLA、PDLA和成核剂进行熔融共混制得聚乳酸复合树脂并采用熔融纺丝工艺制得耐热聚乳酸纤维。制得的聚乳酸复合树脂和耐热聚乳酸纤维具有单一的高熔点(200-230℃)和耐热的立构复合晶型,耐热聚乳酸纤维在130℃下的形变小于5%,断裂强度为2.7-3.5cN/dtex,断裂伸长率为31-65%。但该专利工艺繁琐且仅用于制备聚乳酸纤维,应用领域较为单一。中国专利CN115028862A公开了一种将立构聚乳酸纤维与左旋聚乳酸纤维通过共混、叠放,热压之后得到环保型聚乳酸自增强复合材料的制备方法,该复合材料的拉伸强度为70-150MPa,但该方法很难充分发挥纤维增强复合材料结构及性能可设计性的优点。

[0004] 到目前为止,如何制备一种兼具优异力学性能与良好耐热性的绿色环保聚乳酸复合材料依然是个值得深入研究的问题。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种耐热聚乳酸自增强复合材料的制备方法,克服现有技术复合材料基体与增强体相容性差、耐热性差与加工困难等问题。

[0006] 本发明的一种聚乳酸自增强复合材料的制备方法,包括:

[0007] (1) 将左旋聚乳酸PLLA、右旋聚乳酸PDLA共混熔融纺丝,得到聚乳酸连续纤维;

[0008] (2) 将步骤(1)中聚乳酸连续纤维进行编织,得到聚乳酸纤维织物;

[0009] (3) 将聚乳酸连续纤维或聚乳酸纤维织物与PLLA薄膜交替层叠铺放,加热熔融并保压,冷却,得到聚乳酸自增强复合材料。

[0010] 上述制备方法的优选方式如下:

[0011] 所述步骤(1)中左旋聚乳酸PLLA、右旋聚乳酸PDLA的质量比为90:10-50:50。

[0012] 所述的左旋聚乳酸PLLA与右旋聚乳酸PDLA的重均分子量为5~30万。

[0013] 所述步骤(1)中熔融纺丝工艺参数为:纺丝温度为220~240℃,牵伸温度为80~120℃,牵伸倍数为3.0~5.0倍。

[0014] 所述步骤(2)中编织为平纹、斜纹、缎纹中的一种或几种。

[0015] 所述步骤(3)中聚乳酸连续纤维、聚乳酸纤维织物、PLLA薄膜的含水量均小于0.05%。

[0016] 所述步骤(3)中PLLA薄膜的熔点为130~180℃,厚度为1~4mm;所述PLLA薄膜的分子量为2~30万;所述交替层叠铺放的层数为4~20层,进一步优选的为8~12层。

[0017] 所述步骤(3)中PLLA薄膜占聚乳酸自增强复合材料的质量百分含量为30~70%。

[0018] 所述步骤(3)中加热熔融并保压具体参数为:加热至180~220℃,升温至设定温度后保压5~20min,压力为1~20MPa。

[0019] 本发明的一种所述方法制备的聚乳酸自增强复合材料,耐热聚乳酸自增强复合材料的维卡软化温度为140~200℃,冲击强度为5~40kJ/m<sup>2</sup>。

[0020] 本发明的一种所述聚乳酸自增强复合材料在包装材料、塑料餐具、汽车内饰等领域中应用。

[0021] 本发明的耐热聚乳酸自增强复合材料完全由聚乳酸制成,原材料完全来源于生物质,并且可完全生物降解。该耐热聚乳酸自增强复合材料的维卡软化温度可达140~200℃。与现有技术相比,本发明得到的耐热聚乳酸自增强复合材料具有耐热性好和韧性高等优点。

[0022] 有益效果

[0023] (1)本发明的耐热聚乳酸自增强复合材料选用的原材料为聚乳酸,并且加工过程中没有使用增韧剂、增容剂与偶联剂等化学物质,可以保证产品完全降解,无毒环保。

[0024] (2)本发明加工方法简单可行,成本低,产业化前景广阔,可应用于汽车、日用品等领域。

[0025] (3)本发明复合材料中所有物质都为聚乳酸,不存在增强体与基体之间界面相容性差的问题,所制备的聚乳酸复合材料具有比普通聚乳酸更高的力学性能。

[0026] (4)本发明增强体可选择不同的编织方式,从而发挥复合材料性能可设计性的优点。

[0027] (5)本发明增强体具有良好的耐热性,并且在热压过程中可诱导基体结晶,因此所制得的自增强复合材料的维卡软化温度为140℃以上,具有较好的耐热性。

## 具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0029] 一、测试标准和方法:

[0030] 以下实施例与对比例中冲击强度根据GB/T 1843-1996(塑料悬臂梁冲击试验方法)测试,V型缺口深度为2.5±0.25mm,每组至少测试5个样条后取平均值。维卡软化温度根据GB/T 1633-2000(热塑性塑料维卡软化温度(VST)的测定),升温速率为120℃/h,加载负

荷为10N。

## [0031] 二、原料来源

[0032] 实施例1-9和对比例2-3中：左旋聚乳酸：PLLA, REVODE190, 浙江海正生物材料股份有限公司；右旋聚乳酸：PDLA, D120, 道达尔科碧恩公司。

[0033] PLLA薄膜分子量大小为13万左右。

[0034] 对比例1中：高分子量PLLA：L130, 道达尔科碧恩公司；低分子量PLLA, LX930, 道达尔科碧恩公司。

## [0035] 实施例1

[0036] 耐热聚乳酸自增强复合材料的制备方法, 具体包括如下步骤:

[0037] (1) 将质量比50/50的左旋聚乳酸与右旋聚乳酸共混熔融纺丝, 纺丝过程中螺杆温度为225~235℃, 牵伸温度为80℃, 牵伸倍数为3倍, 得到耐热聚乳酸连续纤维;

[0038] (2) 将步骤(1)得到的耐热聚乳酸连续纤维与2mm厚的PLLA薄膜在80℃下真空干燥12小时, 除去水分, 使含水率小于0.05%;

[0039] (3) 将步骤(2)真空干燥后的耐热聚乳酸连续纤维经堆叠后与PLLA薄膜交替铺放至10层, 聚乳酸自增强复合材料中PLLA薄膜的质量百分含量为50%;

[0040] (4) 然后放入热压机, 加热至190℃, 5MPa保压10分钟后, 冷却至室温, 开模后制得耐热聚乳酸自增强复合材料。

[0041] 经测试, 所得的复合材料的冲击强度为8.2kJ/m<sup>2</sup>, 维卡软化温度为142℃。

## [0042] 实施例2

[0043] 耐热聚乳酸自增强复合材料的制备方法, 具体包括如下步骤:

[0044] (1) 将质量比50/50的左旋聚乳酸 (PLLA) 与右旋聚乳酸 (PDLA) 共混熔融纺丝, 纺丝过程中螺杆温度为225~235℃, 牵伸温度为80℃, 牵伸倍数为3倍, 得到耐热聚乳酸连续纤维;

[0045] (2) 将步骤(1)得到的耐热聚乳酸连续纤维按平纹的编织方式编织成平纹耐热聚乳酸纤维织物;

[0046] (3) 将步骤(2)得到的平纹耐热聚乳酸织物与2mm厚的PLLA薄膜在80℃下真空干燥12小时, 除去水分, 使含水率小于0.05%;

[0047] (4) 将步骤(3)真空干燥后的平纹耐热聚乳酸织物与PLLA薄膜交替铺放至10层, 聚乳酸自增强复合材料中PLLA薄膜的质量百分含量为50%;

[0048] (5) 然后放入热压机, 加热至190℃, 5MPa保压10分钟后, 冷却至室温, 开模后制得耐热聚乳酸自增强复合材料。经测试, 所得的复合材料的冲击强度为16.4kJ/m<sup>2</sup>, 维卡软化温度为164℃。

## [0049] 实施例3

[0050] 制备方法同实施例2, 所不同的是, 所述步骤(1)中左旋聚乳酸 (PLLA) 与右旋聚乳酸 (PDLA) 的质量比为80:20。经测试, 所得的复合材料的冲击强度为7.3kJ/m<sup>2</sup>, 维卡软化温度为141℃。

## [0051] 实施例4

[0052] 制备方法同实施例2, 所不同的是, 所述步骤(2)中PLLA/PDLA纤维的编织方式为斜纹。经测试, 所得的复合材料的冲击强度为21.3kJ/m<sup>2</sup>, 维卡软化温度为166℃。

[0053] 实施例5

[0054] 制备方法同实施例2,所不同的是,所述步骤(3)中选择4mm厚的PLLA薄膜交替铺放。经测试,所得的复合材料的冲击强度为 $9.7\text{kJ}/\text{m}^2$ ,维卡软化温度为 $142^\circ\text{C}$ 。

[0055] 实施例6

[0056] 制备方法同实施例2,所不同的是,所述步骤(3)中PLLA薄膜的质量百分含量为70%。经测试,所得的复合材料的冲击强度为 $10.5\text{kJ}/\text{m}^2$ ,维卡软化温度为 $144^\circ\text{C}$ 。

[0057] 实施例7

[0058] 制备方法同实施例2,所不同的是,所述步骤(4)中交替铺放的层数为20层。经测试,所得的复合材料的冲击强度为 $14.9\text{kJ}/\text{m}^2$ ,维卡软化温度为 $162^\circ\text{C}$ 。

[0059] 实施例8

[0060] 制备方法同实施例2,所不同的是,第(5)步中 $210^\circ\text{C}$ 加热熔融10分钟。经测试,所得的复合材料的冲击强度为 $13.8\text{kJ}/\text{m}^2$ ,维卡软化温度为 $162^\circ\text{C}$ 。

[0061] 实施例9

[0062] 制备方法同实施例2,所不同的是,第(5)步中5MPa保压10分钟。经测试,所得的复合材料的冲击强度为 $18.2\text{kJ}/\text{m}^2$ ,维卡软化温度为 $155^\circ\text{C}$ 。

[0063] 对比例1

[0064] (1)按质量份数配比称取熔点为 $180^\circ\text{C}$ 的高分子量PLLA纤维50份,熔点为 $130^\circ\text{C}$ 的低分子量PLLA纤维50份,放在 $80^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中12小时进行干燥处理;

[0065] (2)将步骤(1)干燥处理的高低熔点PLLA纤维分别单独叠放至1cm厚,得到高熔点的PLLA纤维毡与低熔点的PLLA纤维毡;

[0066] (3)将步骤(2)得到的纤维毡多层间隔叠放放入热压机中加热,热压机热压温度为 $160^\circ\text{C}$ ,时间在10分钟,压力为2MPa,加热熔融后,冷却开模,制得聚乳酸自增强复合材料,所得复合材料的冲击强度为 $10.9\text{kJ}/\text{m}^2$ ,维卡软化温度为 $60^\circ\text{C}$ 。

[0067] 对比例2

[0068] (1)按质量份数配比称取PLLA纤维50份,PLLA/PDLA纤维50份在 $80^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中12小时进行干燥处理;

[0069] (2)将步骤(1)干燥处理的PLLA/PDLA纤维与干燥处理的PLLA纤维混合均匀,多层叠放至2cm厚,获得纤维结构;

[0070] (3)将步骤(2)得到的纤维结构放入热压机中加热,热压机热压温度为 $210^\circ\text{C}$ ,时间在20分钟,压力为4MPa,加热熔融后,经过冷却,开模后得到聚乳酸自增强复合材料,所得复合材料的冲击强度为 $6.9\text{kJ}/\text{m}^2$ ,维卡软化温度为 $103^\circ\text{C}$ 。

[0071] 对比例3

[0072] 制备方法同实施例2,所不同的是,步骤(3)和步骤(4)中省略PLLA薄膜。结果证明经热压机 $190^\circ\text{C}$ 热压后,耐热聚乳酸织物并不能熔化,仍会保持织物形态,无法测试其冲击强度与维卡软化温度。