



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101962468 A

(43) 申请公布日 2011.02.02

(21) 申请号 201010290969.9	<i>C08K 7/04</i> (2006.01)
(22) 申请日 2010.09.21	<i>C08K 3/34</i> (2006.01)
(71) 申请人 上海大学	<i>C08J 5/06</i> (2006.01)
地址 200444 上海市宝山区上大路 99 号	<i>C08J 3/28</i> (2006.01)
(72) 发明人 尹静波 范寅清 蔡艳华 顾超	<i>C08J 3/24</i> (2006.01)
颜世峰 陈学思	<i>B29B 9/06</i> (2006.01)
(74) 专利代理机构 上海上大专利事务所(普通合伙) 31205	<i>B29C 47/92</i> (2006.01)
代理人 顾勇华	<i>B29C 45/78</i> (2006.01)
	<i>B29C 35/10</i> (2006.01)

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 97/02 (2006.01)

C08K 13/06 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

高强度高耐热聚乳酸复合材料及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高性能聚乳酸复合材料及其制备方法。该高性能复合材料的组成和质量份数为:聚乳酸 40~85 份;改性无机或天然纤维 10~40 份;有机改性天然矿物 1~10 份;敏化剂 0.8~5 份;热稳定剂 0.1~2 份;抗氧化剂 0.1~1 份;润滑剂 0.1~1 份。本发明选用无机/天然纤维增强聚乳酸提高其力学性能,并采用硅烷偶联剂对纤维进行表面处理,提高其与聚乳酸基体的相容性;选用有机改性天然矿物提高聚乳酸材料的结晶速率,亦可提高材料性,减少能源消耗,同时可降低制品成本;在热处理后,对结晶聚乳酸辐射交联进一步提高复合材料的耐热性与力学性能。所制备的聚乳酸复合材料拥有优异的力学性能与耐热性,可避单一改性方法造成制品性能的下降。免本发明方法简单,现有塑料加工手段均可完成此复合材料的制备,适用于工业化生产。

1. 一种高强度高耐热聚乳酸复合材料,其特征在于该复合材料的组成和质量份数为:
- | | |
|-------------------|---------------------|
| 聚乳酸 40 ~ 85 份 | 改性无机或天然纤维 10 ~ 40 份 |
| 有机改性天然矿物 1 ~ 10 份 | 敏化剂 0.8 ~ 5 份 |
| 热稳定剂 0.1 ~ 2 份 | 抗氧化剂 0.1 ~ 1 份 |
| 润滑剂 0.1 ~ 1 份 | |

所述的聚乳酸指半结晶性聚左旋乳酸或聚右旋乳酸。

2. 按权利要求 1 所述的聚乳酸复合材料,其特征在于所述的无机纤维指玻璃纤维、碳纤维、石英玻璃纤维、硼纤维、陶瓷纤维中的一种或几种。

3. 按权利要求 1 所述的聚乳酸复合材料,其特征在于所述的无机纤维按如下方法进行表面改性:按重量份计,将无机纤维 5 ~ 20 份、甲苯 75 ~ 94 份、硅烷偶联剂 1 ~ 5 份,进行配料,于氮气保护下,在 70 ~ 90°C 下进行搅拌混合,再回流 3 ~ 5 小时;经过抽滤、洗涤后,在 100 ~ 105°C 下烘干,即得到改性无机纤维;所述的硅烷偶联剂是 3-(2-氨基乙基)-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙基硅氧烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷中的至少一种。

4. 按权利要求 1 所述的聚乳酸复合材料,其特征在于所述的天然纤维指苧麻纤维、剑麻纤维、大麻纤维、亚麻纤维、黄麻纤维、洋麻纤维、棉花纤维中的一种或几种。

5. 按权利要求 1 所述的聚乳酸复合材料,其特征在于所述的天然纤维按如下方法进行表面改性:将天然纤维放入 5g/ml 的氢氧化钠溶液中,煮沸 1 ~ 3 小时;处理完成后,用去离子水洗涤至 pH 为 7,而后于 80°C ~ 120°C 烘箱中干燥 8 ~ 24 小时,备用;将上述处理后的天然纤维加入含有 0.1 ~ 2 份硅烷偶联剂,70 ~ 90 份无水乙醇,1 ~ 2 份 0.1mol/L 的盐酸和 10 ~ 30 份去离子水的混合液中,超声分散 2 ~ 4 小时,后用去离子水清洗,于 80°C ~ 120°C 的烘箱中干燥 12 ~ 24 小时;所述的硅烷偶联剂是 3-(2-氨基乙基)-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙基硅氧烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷中的至少一种。

6. 按权利要求 1 所述的聚乳酸复合材料,其特征在于所述的天然矿物是滑石粉、硅灰石、云母、重晶石、蛭石、蒙脱土、高岭土、方解石或蛇纹石。

7. 按权利要求 1 所述的聚乳酸复合材料,其特征在于所述的天然矿物按如下方法进行表面改性:按重量份计,将天然矿物 5 ~ 20 份、甲苯 75 ~ 94 份、硅烷偶联剂 1 ~ 5 份,进行配料,于氮气保护下,在 70 ~ 90°C 下进行搅拌混合,再回流 3 ~ 5 小时;经过抽滤、洗涤后,在 100 ~ 105°C 下烘干,即得到改性天然矿物;所述的硅烷偶联剂是 3-(2-氨基乙基)-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙基硅氧烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷中的一种或几种。

8. 按权利要求 1 所述的聚乳酸复合材料,其特征在于所述的热稳定剂是顺丁烯二酸酐或环氧大豆油;所述的抗氧化剂是酚类、亚磷酸酯类、含硫酯类中的一种或几种;所述的润滑剂是硬脂酸铝或硬脂酸钙;所述的敏化剂是三聚异氰酸三烯丙酯、异氰尿酸甲基三烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯中的一种或几种。

9. 一种制备按权利要求 1 所述的聚乳酸复合材料的方法,其特征在于该方法的具体步骤如下:

(1) 原料的干燥:将聚乳酸置于烘箱中在 40 ~ 50℃条件下干燥 6 ~ 12 小时;将改性天然纤维置于烘箱中在 100 ~ 120℃条件下干燥 6 ~ 12 小时;将改性无机纤维置于烘箱中在 120 ~ 180℃条件下干燥 6 ~ 12 小时;将改性无机矿物置于烘箱中在 120 ~ 180℃条件下干燥 6 ~ 12 小时;

(2) 按重量份计,将半结晶性聚乳酸 40 ~ 85 份,改性无机或天然纤维 10 ~ 40 份,有机改性天然矿物 1 ~ 10 份,热稳定剂 0.1 ~ 2 份,润滑剂 0.1 ~ 1 份进行配料,敏化剂 0.8 ~ 5 份,抗氧化剂 0.1 ~ 1 份,放入高搅机内室温混匀;

(3) 随后在挤出机内挤出造粒,挤出温度 170 ~ 210℃;

(4) 利用注射机将粒料注射成型,温度 170 ~ 210℃;

(5) 制品在 110℃热处理 5 ~ 10 分钟;

(6) 利用电子加速器对产品进行辐照,辐射剂量 10KGy ~ 100KGy,气氛:氮气。

高强度高耐热聚乳酸复合材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,具体涉及一种高性能聚乳酸复合材料包括高强度高耐热性及其制备方法,可拓宽聚乳酸的应用范围。

背景技术

[0002] 聚乳酸是一种以玉米为原料,经过化学合成得到的生态环境高分子材料,它生产、使用过程属于自然界正常碳循环,不会增加大气中二氧化碳含量,在当今温室效应严重的今天,开发绿色塑料显得尤为重要。同时废弃的聚乳酸制品可以掩埋在土壤中,通过微生物作用,分解为水合二氧化碳,不会造成白色污染。随着石油资源日益紧张,开发非石油原料具有非常重要的战略意义。

[0003] 但是,聚乳酸结晶速率慢、耐热性差、抗冲击强度低等缺点限制聚乳酸制品的大规模应用。因此,解决上述问题迫在眉睫。

[0004] 纤维是一种常用的增强材料,可大幅提高聚合物的强度及模量,但其对聚合物耐热性的贡献不多。中国专利申请 200810241328.7 利用玻璃纤维增强聚乳酸,提高了聚乳酸材料的力学性能,但是玻璃纤维对聚乳酸耐热性贡献很小,因此仅通过纤维增强的聚乳酸无法作为一种工程塑料在较高温度下使用。

[0005] 辐射交联也是一种可应用于聚合物的改性方法,在电子束的照射下,材料内部产生自由基,可使大分子链互相交联,形成三维体形结构,从而提高聚合物的耐热性。中国专利申请 200710049685.9 和 200810050603.7 都使用辐射交联提高聚乳酸耐热性,但是通过该方法制备的聚乳酸材料易于在外力作用下发生形变,无法作为工程塑料使用。

[0006] 中国专利申请 20071055475.0 利用辐射交联与纤维复合协同改性聚乳酸,但该方法仅针对非晶态聚乳酸材料,并未涉及结晶聚乳酸。虽然此方法结合了纤维加固法,提高了耐热性,但是由于大量耐热性不足的非晶区存在,该材料仍无法满足高载荷下的使用。

[0007] 若将聚乳酸作为一种高性能工程塑料使用,则必须使其结晶,以提高综合性能。结晶聚乳酸的结晶度较低,当升温至玻璃化转变温度以上时,非晶区的链段首先发生运动,即材料可发生热变形。结晶聚乳酸的热变形温度与两个因素有关,一是聚乳酸的结晶度;二是材料的负荷。聚乳酸的结晶度越低,负荷越大,热变形温度就越低。当聚乳酸作为一种工程塑料使用时,材料时常处于高载荷条件下,这就对材料的热性能提出了要求,仅通过对非晶态聚乳酸复合材料的辐射交联难以满足此要求。这是因为在玻璃化转变温度以上,非晶态聚乳酸在辐射交联后的仍会发生可逆形变,影响材料的尺寸稳定性,同时由于非晶区链段的可逆形变,材料的强度与模量会大幅下降,影响其力学性能。因此,只有通过结晶限制聚乳酸晶区的链段运动,同时利用辐射交联限制剩余的非晶区链段运动,才可真正提高聚乳酸耐热性,使聚乳酸在高载荷下满足使用要求。

[0008] 目前聚乳酸的成本仍较高,限制了聚乳酸的大规模应用,无机矿物既可降低聚乳酸制品成本,又可提高聚乳酸的结晶速率,降低加工过程的能耗。

[0009] 本发明采用纤维增强聚乳酸以提高其力学性能,以无机矿物提高聚乳酸结晶速率

并降低聚乳酸制品成本,利用热处理使聚乳酸充份结晶并结合辐射交联手段进一步提高聚乳酸材料的耐热性,从而制备出一种高性能聚乳酸复合材料。

发明内容

[0010] 本发明的目的之一在于提供一种综合性能优异、成本低廉的聚乳酸复合材料,该复合材料力学性能与耐热性兼备,可作为一种工程塑料使用。

[0011] 本发明的目的之二在于提供该聚乳酸复合材料的制备方法。

[0012] 一种高强度高耐热聚乳酸复合材料,其特征在于该复合材料的组成和质量份数为:

[0013] 聚乳酸 40 ~ 85 份 改性无机或天然纤维 10 ~ 40 份

[0014] 有机改性天然矿物 1 ~ 10 份 敏化剂 0.8 ~ 5 份

[0015] 热稳定剂 0.1 ~ 2 份 抗氧化剂 0.1 ~ 1 份

[0016] 润滑剂 0.1 ~ 1 份

[0017] 1. 上述的聚乳酸指半结晶性聚左旋乳酸 (PLLA) 或聚右旋乳酸 (PDLA)。

[0018] 2. 上述的无机纤维指玻璃纤维、碳纤维、石英玻璃纤维、硼纤维、陶瓷纤维中的一种或几种。

[0019] (1) 上述无机纤维的表面改性方法如下:按重量份计,将无机纤维 5 ~ 20 份、甲苯 75 ~ 94 份、硅烷偶联剂 1 ~ 5 份,进行配料,于氮气保护下,在 70 ~ 90℃ 下进行搅拌混合,再回流 3 ~ 5 小时;经过抽滤、洗涤后,在 100 ~ 105℃ 下烘干,即得到改性无机纤维。

[0020] (2) 上述的硅烷偶联剂是 3-(2-氨基乙基)-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙基硅氧烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷中的至少一种。

[0021] 3. 上述的天然纤维指苧麻纤维、剑麻纤维、大麻纤维、亚麻纤维、黄麻纤维、洋麻纤维、棉花纤维中的一种或几种。

[0022] (1) 上述天然纤维的表面改性方法如下:将天然纤维放入 5g/ml 的氢氧化钠溶液中,煮沸 1 ~ 3 小时。处理完成后,用去离子水洗涤至 pH 为 7,而后于 80℃ ~ 120℃ 烘箱中干燥 8 ~ 24 小时,备用。

[0023] (2) 将上述处理后的天然纤维加入含有 0.1 ~ 2 份硅烷偶联剂,70 ~ 90 份无水乙醇,1 ~ 2 份 0.1mol/L 的盐酸和 10 ~ 30 份去离子水的混合液中,超声分散 2 ~ 4 小时,后用去离子水清洗,于 80℃ ~ 120℃ 的烘箱中干燥 12 ~ 24 小时。

[0024] (3) 上述的硅烷偶联剂是 3-(2-氨基乙基)-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙基硅氧烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷中的至少一种。

[0025] 4. 上述天然矿物是滑石粉、硅灰石、云母、重晶石、蛭石、蒙脱土、高岭土、方解石或蛇纹石。

[0026] (1) 上述天然矿物的表面改性方法如下:按重量份计,将天然矿物 5 ~ 20 份、甲苯 75 ~ 94 份、硅烷偶联剂 1 ~ 5 份,进行配料,于氮气保护下,在 70 ~ 90℃ 下进行搅拌混合,

再回流 3 ~ 5 小时 ; 经过抽滤、洗涤后, 在 100 ~ 105℃ 下烘干, 即得到改性天然矿物。

[0027] (2) 上述的硅烷偶联剂是 3-(2- 氨基乙基)- 氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ - 缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷、 γ - 氨基丙基三乙基硅氧烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β - 甲氧乙氧基) 硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 β - (3,4- 环氧环己基) 乙基三甲氧基硅烷中的一种或几种。

[0028] 5. 上述的热稳定剂是顺丁烯二酸酐或环氧大豆油。

[0029] 6. 上述的敏化剂是三聚异氰酸三烯丙酯 (TAIC)、异氰尿酸甲基三烯丙酯 (TMAIC)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 或三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA) 中的一种或几种。

[0030] 7. 上述抗氧剂是酚类、亚磷酸酯类、含硫酯类中的一种或几种。

[0031] 8. 上述的润滑剂是硬脂酸铝或硬酯酸钙。

[0032] 一种制备上述的高强度高耐热聚乳酸复合材料的方法, 其特征在于该方法的步骤如下:

[0033] 1. 原料的干燥 : 将聚乳酸置于烘箱中在 40 ~ 50℃ 条件下干燥 6 ~ 12 小时 ; 将改性天然纤维置于烘箱中在 100 ~ 120℃ 条件下干燥 6 ~ 12 小时 ; 将改性无机纤维置于烘箱中在 120 ~ 180℃ 条件下干燥 6 ~ 12 小时 ; 将改性无机矿物置于烘箱中在 120 ~ 180℃ 条件下干燥 6 ~ 12 小时。

[0034] 2. 按重量份计, 将半结晶性聚 L- 乳酸 40 ~ 85 份, 改性无机或天然纤维 10 ~ 40 份, 有机改性天然矿物 1 ~ 10 份, 热稳定剂 0.1 ~ 2 份, 润滑剂 0.1 ~ 1 份进行配料, 敏化剂 0.8 ~ 5 份, 抗氧剂 0.1 ~ 1 份, 放入高搅机内室温混匀 ;

[0035] 3. 随后在挤出机内挤出造粒, 挤出温度 170 ~ 210℃ ;

[0036] 4. 利用注射机将粒料注射成型, 温度 170 ~ 210℃。

[0037] 5. 制品在 110℃ 热处理 5 ~ 10 分钟。

[0038] 6. 利用电子加速器对产品进行辐照, 辐射剂量 10K Gy ~ 100K Gy, 气氛 : 氮气。

[0039] 本发明的突出特点和优点 :

[0040] 1. 使用纤维增强聚乳酸可提高聚乳酸材料的力学性能。聚乳酸的抗冲强度低, 纤维的加入能够能使材料内部的应力得到分散, 从而提高聚乳酸制品的抗冲击性能。

[0041] 2. 采用天然矿物可降低制品成本, 并能提高聚乳酸结晶速率, 达到减少能耗的目的。

[0042] 3. 在电子束的辐照下, 聚乳酸分子链可在敏化剂存在的条件下发生交联, 使分子由线形转变为体形, 可大幅提高聚乳酸制品的力学性能与耐热性。

[0043] 4. 采用本方法改性聚乳酸, 可避免单一改性手段造成聚乳酸某一方面性能下降的现象, 获得综合性能优异的复合材料。

[0044] 5. 该方法流程简单, 设备要求低, 可快速实现工业化生产。

具体实施方式

[0045] 下面结合实施例对本发明进行详细描述。

[0046] 实施例 1

[0047] 玻璃纤维改性工艺 : 按重量分计, 取玻璃纤维 15 份、甲苯 75 份、 γ - 缩水甘油醚氧

丙基三甲氧基硅烷偶联剂 1 份,进行配料,于氮气保护下,在 70℃ 下进行搅拌混合,再回流 3 小时;经过抽滤、洗涤后,在 100℃ 下烘干,即得到改性玻璃纤维。

[0048] 滑石粉改性工艺:按重量分计,取滑石粉 15 份、甲苯 75 份、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂 1 份,进行配料,于氮气保护下,在 70℃ 下进行搅拌混合,再回流 3 小时;经过抽滤、洗涤后,在 100℃ 下烘干,即得到改性滑石粉。

[0049] 将半结晶性聚 L-乳酸于 40℃ 下真空干燥后 6h;改性玻璃纤维、改性滑石粉于 120℃ 下真空干燥 6h。取聚 L-乳酸 40 份,改性滑石粉 3 份,热稳定剂顺丁烯二酸酐 0.2 份、润滑剂硬脂酸铝 0.2 份,抗氧化剂亚磷酸三(2,4 二叔丁基苯酯)0.3 份,敏化剂三聚异氰酸三烯丙酯 0.8 份,放入高搅机内室温混匀。随后将上述混合均匀的物料放入挤出机料斗内,并采用侧喂料的方式添加 17 份改性玻璃纤维,经过熔融共混后挤出造粒,挤出温度 190℃。随后利用注射机将粒料制成冲击和弯曲试验样条,注射温度 190℃。制品在 110 度热处理 10 分钟。最后利用电子加速器在氮气气氛下对样品进行辐照,辐射剂量 50K Gy。其力学性能和耐热性见表 1。

[0050] 实施例 2

[0051] 玻璃纤维改性工艺:按重量分计,取玻璃纤维 15 份、甲苯 75 份、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂 1 份,进行配料,于氮气保护下,在 70℃ 下进行搅拌混合,再回流 3 小时;经过抽滤、洗涤后,在 100℃ 下烘干,即得到改性玻璃纤维。

[0052] 重晶石改性工艺:按重量分计,取重晶石 15 份、甲苯 75 份、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂 1 份,进行配料,于氮气保护下,在 70℃ 下进行搅拌混合,再回流 3 小时;经过抽滤、洗涤后,在 100℃ 下烘干,即得到改性重晶石。

[0053] 将半结晶性聚 L-乳酸于 40℃ 下真空干燥后 6 ~ 12h;改性玻璃纤维、改性重晶石于 120℃ 下真空干燥 6h。取聚 L-乳酸 40 份,改性重晶石 3 份,热稳定剂顺丁烯二酸酐 0.2 份、润滑剂硬脂酸铝 0.2 份,抗氧化剂亚磷酸三(2,4 二叔丁基苯酯)0.3 份,敏化剂三聚异氰酸三烯丙酯 0.8 份,放入高搅机内室温混匀。随后将上述混合均匀的物料放入挤出机料斗内,并采用侧喂料的方式添加 17 份改性玻璃纤维,经过熔融共混后挤出造粒,挤出温度 190℃。随后利用注射机将粒料制成冲击和弯曲试验样条,注射温度 190℃。制品在 110 度热处理 10 分钟。最后利用电子加速器在氮气气氛下对样品进行辐照,辐射剂量 50K Gy。其力学性能和耐热性见表 1。

[0054] 实施例 3

[0055] 石英玻璃纤维改性工艺:按重量分计,取石英玻璃纤维 15 份、甲苯 75 份、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂 1 份,进行配料,于氮气保护下,在 70℃ 下进行搅拌混合,再回流 3 小时;经过抽滤、洗涤后,在 100℃ 下烘干,即得到改性石英玻璃纤维。

[0056] 滑石粉改性工艺:按重量分计,取滑石粉 15 份、甲苯 75 份、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂 1 份,进行配料,于氮气保护下,在 70℃ 下进行搅拌混合,再回流 3 小时;经过抽滤、洗涤后,在 100℃ 下烘干,即得到改性滑石粉。

[0057] 将半结晶性聚 L-乳酸于 40℃ 下真空干燥后 6h;改性石英玻璃纤维、改性滑石粉于 120℃ 下真空干燥 6h。取聚 L-乳酸 40 份,改性滑石粉 3 份,热稳定剂顺丁烯二酸酐 0.2 份、润滑剂硬脂酸铝 0.2 份,抗氧化剂亚磷酸三(2,4 二叔丁基苯酯)0.3 份,敏化剂三聚异氰酸三烯丙酯 0.8 份,放入高搅机内室温混匀。随后将上述混合均匀的物料放入挤出机料斗

内,并采用侧喂料的方式添加 17 份改性石英玻璃纤维,经过熔融共混后挤出造粒,挤出温度 190℃。随后利用注射机将粒料制成冲击和弯曲试验样条,注射温度 190℃。制品在 110 度热处理 10 分钟。最后利用电子加速器在氮气气氛下对样品进行辐照,辐射剂量 50K Gy。其力学性能和耐热性见表 1。

[0058] 实施例 4

[0059] 石英玻璃纤维改性工艺:按重量分计,取石英玻璃纤维 15 份、甲苯 75 份、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂 1 份,进行配料,于氮气保护下,在 70℃ 下进行搅拌混合,再回流 3 小时;经过抽滤、洗涤后,在 100℃ 下烘干,即得到改性石英玻璃纤维。

[0060] 重晶石改性工艺:按重量分计,取重晶石 15 份、甲苯 75 份、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂 1 份,进行配料,于氮气保护下,在 70℃ 下进行搅拌混合,再回流 3 小时;经过抽滤、洗涤后,在 100℃ 下烘干,即得到改性重晶石。

[0061] 将半结晶性聚 L-乳酸于 40℃ 下真空干燥后 6 ~ 12h;改性石英玻璃纤维、改性重晶石于 120℃ 下真空干燥 6h。取聚 L-乳酸 40 份,改性重晶石 3 份,热稳定剂顺丁烯二酸酐 0.2 份、润滑剂硬脂酸铝 0.2 份,抗氧剂亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)0.3 份,敏化剂三聚异氰酸三烯丙酯 0.8 份,放入高搅机内室温混匀。随后将上述混合均匀的物料放入挤出机料斗内,并采用侧喂料的方式添加 17 份改性石英玻璃纤维,经过熔融共混后挤出造粒,挤出温度 190℃。随后利用注射机将粒料制成冲击和弯曲试验样条,注射温度 190℃。制品在 110 度热处理 10 分钟。最后利用电子加速器在氮气气氛下对样品进行辐照,辐射剂量 50K Gy。其力学性能和耐热性见表 1。

[0062] 实施例 5

[0063] 苧麻纤维改性工艺:将苧麻纤维放入 5g/ml 的氢氧化钠溶液中,煮沸 1 小时。处理完成后,用去离子水洗涤至 pH 为 7,而后于 80℃ 烘箱中干燥 8 小时。将上述处理后的天然纤维加入含有 1 份 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂,70 份无水乙醇,1 份 0.1mol/L 的盐酸和 10 份去离子水的混合液中,超声分散 2 小时,后用去离子水清洗,于 80℃ 的烘箱中干燥 12 小时。

[0064] 滑石粉改性工艺:按重量分计,取滑石粉 15 份、甲苯 75 份、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂 1 份,进行配料,于氮气保护下,在 70℃ 下进行搅拌混合,再回流 3 小时;经过抽滤、洗涤后,在 100℃ 下烘干,即得到改性滑石粉。

[0065] 将半结晶性聚 L-乳酸于 45℃ 下真空干燥后 12h;改性苧麻纤维、改性滑石粉于 120℃ 下真空干燥 12h。取聚 L-乳酸 40 份,改性滑石粉 3 份,热稳定剂顺丁烯二酸酐 0.2 份、润滑剂硬脂酸铝 0.2 份,抗氧剂亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)0.3 份,敏化剂三聚异氰酸三烯丙酯 0.8 份,放入高搅机内室温混匀。随后将上述混合均匀的物料放入挤出机料斗内,并采用侧喂料的方式添加 17 份改性苧麻纤维,经过熔融共混后挤出造粒,挤出温度 190℃。随后利用注射机将粒料制成冲击和弯曲试验样条,注射温度 190℃。制品在 110 度热处理 10 分钟。最后利用电子加速器在氮气气氛下对样品进行辐照,辐射剂量 50K Gy。其力学性能和耐热性见表 1。

[0066] 实施例 6

[0067] 苧麻纤维改性工艺:将苧麻纤维放入 5g/ml 的氢氧化钠溶液中,煮沸 1 小时。处理完成后,用去离子水洗涤至 pH 为 7,而后于 80℃ 烘箱中干燥 8 ~ 24 小时。将上述处理

后的天然纤维加入含有 1 份 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂, 70 份无水乙醇, 1 份 0.1mol/L 的盐酸和 10 份去离子水的混合液中, 超声分散 2 小时, 后用去离子水清洗, 于 80℃ 的烘箱中干燥 12 小时。

[0068] 重晶石改性工艺: 按重量分计, 取重晶石 15 份、甲苯 75 份、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂 1 份, 进行配料, 于氮气保护下, 在 70℃ 下进行搅拌混合, 再回流 3 小时; 经过抽滤、洗涤后, 在 100℃ 下烘干, 即得到改性重晶石。

[0069] 将半结晶性聚 L-乳酸于 45℃ 下真空干燥后 12h; 改性苧麻纤维、改性重晶石于 120℃ 下真空干燥 12h。取聚 L-乳酸 40 份, 改性重晶石 3 份, 热稳定剂顺丁烯二酸酐 0.2 份、润滑剂硬脂酸铝 0.2 份, 抗氧化剂亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯) 0.3 份, 敏化剂三聚异氰酸三烯丙酯 0.8 份, 放入高搅机内室温混匀。随后将上述混合均匀的物料放入挤出机料斗内, 并采用侧喂料的方式添加 17 份改性苧麻纤维, 经过熔融共混后挤出造粒, 挤出温度 190℃。随后利用注射机将粒料制成冲击和弯曲试验样条, 注射温度 190℃。制品在 110 度热处理 10 分钟。最后利用电子加速器在氮气气氛下对样品进行辐照, 辐射剂量 50K Gy。其力学性能和耐热性见表 1。

[0070] 实施例 7

[0071] 洋麻纤维改性工艺: 将洋麻纤维放入 5g/ml 的氢氧化钠溶液中, 煮沸 1 小时。处理完成后, 用去离子水洗涤至 pH 为 7, 而后于 80℃ 烘箱中干燥 8 小时。将上述处理后的天然纤维加入含有 1 份 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂, 70 份无水乙醇, 1 份 0.1mol/L 的盐酸和 10 份去离子水的混合液中, 超声分散 2 小时, 后用去离子水清洗, 于 80℃ 的烘箱中干燥 12 小时。

[0072] 滑石粉改性工艺: 按重量分计, 取滑石粉 15 份、甲苯 75 份、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂 1 份, 进行配料, 于氮气保护下, 在 70℃ 下进行搅拌混合, 再回流 3 小时; 经过抽滤、洗涤后, 在 100℃ 下烘干, 即得到改性滑石粉。

[0073] 将半结晶性聚 L-乳酸于 45℃ 下真空干燥后 12h; 改性苧麻纤维、改性滑石粉于 120℃ 下真空干燥 12h。取聚 L-乳酸 40 份, 改性滑石粉 3 份, 热稳定剂顺丁烯二酸酐 0.2 份、润滑剂硬脂酸铝 0.2 份, 抗氧化剂亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯) 0.3 份, 敏化剂三聚异氰酸三烯丙酯 0.8 份, 放入高搅机内室温混匀。随后将上述混合均匀的物料放入挤出机料斗内, 并采用侧喂料的方式添加 17 份改性洋麻纤维, 经过熔融共混后挤出造粒, 挤出温度 190℃。随后利用注射机将粒料制成冲击和弯曲试验样条, 注射温度 190℃。制品在 110 度热处理 10 分钟。最后利用电子加速器在氮气气氛下对样品进行辐照, 辐射剂量 50K Gy。其力学性能和耐热性见表 1。

[0074] 实施例 8

[0075] 洋麻纤维改性工艺: 将洋麻纤维放入 5g/ml 的氢氧化钠溶液中, 煮沸 1 小时。处理完成后, 用去离子水洗涤至 pH 为 7, 而后于 80℃ 烘箱中干燥 8 小时。将上述处理后的天然纤维加入含有 1 份 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂, 70 份无水乙醇, 1 份 0.1mol/L 的盐酸和 10 份去离子水的混合液中, 超声分散 2 小时, 后用去离子水清洗, 于 80℃ 的烘箱中干燥 12 小时。

[0076] 重晶石改性工艺: 按重量分计, 取重晶石 15 份、甲苯 75 份、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂 1 份, 进行配料, 于氮气保护下, 在 70℃ 下进行搅拌混合, 再回流 3 小

时;经过抽滤、洗涤后,在 100℃下烘干,即得到改性重晶石。

[0077] 将半结晶性聚 L-乳酸于 45℃下真空干燥后 12h;改性苧麻纤维、改性重晶石于 120℃下真空干燥 12h。取聚 L-乳酸 40 份,改性重晶石 3 份,热稳定剂顺丁烯二酸酐 0.2 份、润滑剂硬脂酸铝 0.2 份,抗氧剂亚磷酸三(2,4 二叔丁基苯酯)0.3 份,敏化剂三聚异氰酸三烯丙酯 0.8 份,放入高搅机内室温混匀。随后将上述混合均匀的物料放入挤出机料斗内,并采用侧喂料的方式添加 17 份改性洋麻纤维,经过熔融共混后挤出造粒,挤出温度 190℃。随后利用注射机将粒料制成冲击和弯曲试验样条,注射温度 190℃。制品在 110 度热处理 10 分钟。最后利用电子加速器在氮气气氛下对样品进行辐照,辐射剂量 50K Gy。其力学性能和耐热性见表 1。

[0078] 对比例 1

[0079] 将半结晶性聚 L-乳酸于 45℃下真空干燥后 12h。取聚 L-乳酸 40 份,热稳定剂顺丁烯二酸酐 0.2 份、润滑剂硬脂酸铝 0.2 份,抗氧剂亚磷酸三(2,4 二叔丁基苯酯)0.3 份放入高搅机内室温混匀。随后将上述混合均匀的物料放入挤出机料斗内,经过熔融共混后挤出造粒,挤出温度 190℃。随后利用注射机将粒料制成冲击和弯曲试验样条,注射温度 190℃。其力学性能和耐热性见表 1。

[0080] 表 1 实施例 1 ~ 8 制备的高性能聚乳酸材料及对比例的性能

[0081]

具体性能 实施方式	弯曲强度 (MPa)	冲击强度 (J/m)	热变形温度 (℃)
实施例 1	149.73	227.1	148.5
实施例 2	146.56	214.6	147.4
实施例 3	155.94	236.8	146.8
实施例 4	152.13	225.7	145.6
实施例 5	138.4	161.8	145.1
实施例 6	135.2	159.5	146.4
实施例 7	138.6	170.7	147.2
实施例 8	133.7	165.0	146.7
对比例 1	108.5	118.2	59.7

[0082] 从表中可以看出,该发明所制备的高性能聚乳酸复合材料与纯聚乳酸相比,耐热温度得到明显提升,可以大大拓宽聚乳酸的应用范围。上述对实例的描述是为了便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域的技术人员可以容易对这些实施实例做出各种修改,并把在此说明的一般性原理应用在其它实例中而不必经过创造性劳动。因此,本发明不限于这里的实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,对本发明做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。