



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102604346 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 01

(21) 申请号 201210047401. 3

*C08L 71/08* (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 02. 28

*C08K 3/32* (2006. 01)

(73) 专利权人 中国地质大学(武汉)

*C08K 5/3492* (2006. 01)

地址 430074 湖北省武汉市洪山区鲁磨路  
388 号

*C08F 251/00* (2006. 01)

专利权人 深圳市富恒塑胶新材料有限公司

*B29C 47/92* (2006. 01)

审查员 刘辉

(72) 发明人 胡珊 张俊 高虎亮 黄裕杰  
申应军

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限  
公司 42102

代理人 唐万荣

(51) Int. Cl.

*C08L 67/04* (2006. 01)

*C08L 51/02* (2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料  
及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料及其制备方法。该复合材料按重量份数由以下组分组成:聚乳酸 40~60 份、改性淀粉 25~40 份、阻燃剂 10~13 份、抗氧化剂 0.5~1 份、增塑剂 4~5 份、阻燃协效剂 0.5~1 份。其制备方法如下:按配方将原料在高速混合机中混合 5~10min,再通过双螺杆挤出机挤出造粒,挤出温度 135~155℃,螺杆转速 200~300r/min,将烘干的聚乳酸-淀粉阻燃粒料通过注塑机注塑成型,得到生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料。本发明制备的聚乳酸-淀粉生物降解阻燃复合材料具有良好的生物降解性,在提高聚乳酸与淀粉的相容性的同时,根据材料的自身化学组成,添加适量的阻燃剂,使制备的复合材料同时具有生物可降解及阻燃性能。

1. 一种生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料,其特征在于,按重量份数由以下组分组成:

聚乳酸	40~60,
改性淀粉	25~40,
阻燃剂	10~13,
抗氧化剂	0.5~1,
增塑剂	4~5,
阻燃协效剂	0.5~1;

所述的改性淀粉的制备方法如下:淀粉、接枝相容剂、引发剂、偶联剂按质量份数为91~96.5、2~3、0.5~1、1~5,选取;将淀粉、接枝相容剂和引发剂加入到高速混合机中进行接枝反应,反应温度为70℃,时间为30分钟,得到接枝淀粉;然后在接枝淀粉中添加偶联剂在60℃下进行表面改性,改性时间为30分钟,得到接枝改性淀粉;

其中,所述的淀粉为玉米淀粉、红薯淀粉、小麦淀粉中的一种或任意二种以上按任意配比的共混物;所述的接枝相容剂为马来酸酐;所述的偶联剂为硬脂酸或硅烷偶联剂中的一种或任意二种按任意配比的共混物;所述的引发剂为有机过氧化物引发剂。

2. 根据权利要求1所述的一种生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料,其特征在于:所述的聚乳酸的分子量为5万~30万。

3. 根据权利要求1所述的一种生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料,其特征在于:所述的阻燃剂为聚磷酸铵、三聚氰胺磷酸盐的任意一种或这两种按任意配比的混合物。

4. 根据权利要求1所述的一种生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料,其特征在于:所述的抗氧化剂为主抗氧化剂与辅助抗氧化剂的复配,主抗氧化剂与辅助抗氧化剂的质量比为1:1;主抗氧化剂为四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯,辅助抗氧化剂为亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯)酯。

5. 根据权利要求1所述的一种生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料,其特征在于:所述的增塑剂为聚乙二醇,重均分子量为2000、6000或10000。

6. 根据权利要求1所述的一种生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料,其特征在于:所述的阻燃协效剂为硼酸锌、锡酸锌、4A分子筛、有机蒙脱土中的一种或任意二种以上按任意配比的混合物。

7. 一种如权利要求1所述的生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料的制备方法,其特征在于它包括如下步骤:

步骤一、按上述所述的重量份数依次称取各组分,将称取的聚乳酸、改性淀粉、阻燃剂、抗氧化剂、增塑剂、协效剂在高速混合机中混合5~10分钟;

步骤二、通过双螺杆挤出机熔融挤出,经冷却、切粒,得到聚乳酸-淀粉阻燃复合粒料;其中,该步骤中双螺杆挤出机的温度设置为:一区135~140℃;二区140~145℃;三区140~145℃;四区145~150℃;五区150~155℃,机头温度150~155℃,挤出机螺杆转速控制在200~300r/min;

步骤三、将制得的聚乳酸-淀粉阻燃复合粒料在温度为70~90℃的干燥箱中干燥2~4小时;

步骤四、将上述烘干的聚乳酸-淀粉阻燃复合粒料在注塑机中注塑成型,制得生物可

降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料。

## 一种生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料领域,具体涉及一种生物可降解阻燃复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 塑料制品带给人们便利的同时也给人类的生活环境造成极大的危害。普通的塑料不易降解,具有极好的化学稳定性,在自然界中长期存在,使得塑料垃圾日渐增多,造成“白色污染”,成为保护环境的一大阻碍。塑料垃圾不仅影响环境美观,而且污染了水源和土壤,危及人类及动植物健康,给地球生态环境带来了沉重负担。因此,塑料垃圾的污染问题已得到世界各国的普遍重视,纷纷出台法律法规来限制塑料制品的使用及回收,并取得了一定的积极作用。但是,由于塑料的优异性能,塑料制品的使用量在长期范围内将会高速增加,要从根本上解决塑料垃圾问题就在于开发性能优越,可降解的环境友好型塑料制品。

[0003] 聚乳酸(PLA)是目前应用最多的环境友好型生物高分子材料。它是以生物质资源为原料的生物高分子,摆脱了对石油资源的依赖,具有优异的全生物降解性,降解产生的二氧化碳和水可以返回自然界,不会对环境造成污染,由此可见,聚乳酸能够满足可持续发展的要求。近年来,国内外对聚乳酸研究的兴趣日益浓厚,涉及到工农业生产领域、医用领域等各个方面。随着对聚乳酸及其共聚物应用的不断扩大,其进一步的研究开发也深受人们关注。但聚乳酸的价格高且脆性大,通常在聚乳酸混合其它原料,以改善性能、降低成本。

[0004] 淀粉来源丰富,价格低廉,是一种可再生的资源。近年来石油价格一路上扬,使得以石油为原料的高分子类产品价格也随之上涨。淀粉作为一种价格低廉的可再生资源,其作为塑料的填充剂在某些方面可以部分替代普通塑料,而且有着优良的生物降解性,可以有效地解决白色污染问题。将淀粉填充聚乳酸中可降低成本,且混合物材料具有完全生物降解性。

[0005] 聚乳酸是一种易燃高分子材料,极限氧指数只有 20%,在使用中遇到高温会分解燃烧,引发火灾,出于使用安全方面的考虑,对其提出了阻燃要求。无卤膨胀阻燃剂作为卤系阻燃剂的替代产品,具有环保,绿色和无污染的特点。膨胀阻燃体系一般由酸源(脱水剂)、碳源(成碳剂)和气源(发泡剂)三部分组成。用膨胀型阻燃剂阻燃的聚合物燃烧时,聚合物表面形成一层均匀的炭质泡沫层,该层在凝聚相中起到隔热、隔氧、抑烟和防止熔滴的作用,且低烟、低毒、无腐蚀性气体产生,是一种高效环保的阻燃剂。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料及其制备方法,该方法制备的阻燃复合材料的成本低、力学性能较好、阻燃效果较好。

[0007] 为实现上述目的,本发明所采取的技术方案是:

[0008] 一种生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料,其按重量份数由以下组分组成:

[0009] 聚乳酸 40~60,

- [0010] 改性淀粉 25 ~ 40,  
[0011] 阻燃剂 10 ~ 13,  
[0012] 抗氧化剂 0.5 ~ 1,  
[0013] 增塑剂 4 ~ 5,  
[0014] 阻燃协效剂 0.5 ~ 1。

[0015] 所述的聚乳酸的分子量为 5 万 ~ 30 万。

[0016] 所述的改性淀粉的制备方法如下：淀粉、接枝相容剂、引发剂、偶联剂按质量份数为 91 ~ 96.5、2 ~ 3、0.5 ~ 1、1 ~ 5 选取；将淀粉、接枝相容剂和引发剂加入到高速混合机中进行接枝反应，反应温度为 70℃，时间为 30 分钟，得到接枝淀粉；然后在接枝淀粉中添加偶联剂在 60℃ 下进行表面改性，改性时间为 30 分钟，得到接枝改性淀粉；

[0017] 其中，所述的淀粉为玉米淀粉、红薯淀粉、小麦淀粉中的任意一种或任意二种以上按任意配比的共混物；接枝相容剂为马来酸酐，偶联剂为硬脂酸或硅烷偶联剂中的一种或任意二种按任意配比的共混物，引发剂为有机过氧化物引发剂。

[0018] 所述的阻燃剂为聚磷酸铵 (APP)、三聚氰胺磷酸盐 (MP) 中的任意一种或这两种阻燃剂按任意配比的混合物。

[0019] 所述的增塑剂为聚乙二醇，重均分子量为 2000、6000、10000 中的至少一种，特别优选为聚乙二醇 6000。

[0020] 所述的抗氧化剂为主抗氧化剂与辅助抗氧化剂的复配，主抗氧化剂与辅助抗氧化剂的重量比为 1 : 1；主抗氧化剂为四 [β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯（又称抗氧化剂 1010），辅助抗氧化剂为亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯)酯（又称抗氧化剂 168）。

[0021] 所述的阻燃协效剂为硼酸锌、锡酸锌、4A 分子筛、有机蒙脱土中的任意一种或任意二种以上按任意配比的混合物。

[0022] 上述所述的生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料的制备方法，其特征在于

[0023] 包括以下步骤：

[0024] 1) 按上述所述的重量份数依次称取各组分，将称取的聚乳酸、改性淀粉、阻燃剂、抗氧化剂、增塑剂、协效剂在高速混合机中混合 5 ~ 10 分钟；

[0025] 2) 通过双螺杆挤出机熔融挤出，经冷却、切粒，得到聚乳酸-淀粉阻燃复合粒料；

[0026] 其中，步骤 2) 中双螺杆挤出机的温度设置为：一区 135 ~ 140℃；二区 140 ~ 145℃；三区 140 ~ 145℃；四区 145 ~ 150℃；五区 150 ~ 155℃，机头温度 150 ~ 155℃，挤出机螺杆转速控制在 200 ~ 300r/min；

[0027] 3) 将制得的聚乳酸-淀粉阻燃复合粒料在温度为 70 ~ 90℃ 的干燥箱中干燥 2 ~ 4 小时；

[0028] 4) 将上述烘干的聚乳酸-淀粉阻燃复合粒料在注塑机中注塑成型，制得生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料。

[0029] 聚乳酸是目前研究应用相对较多的一种降解材料，但聚乳酸价格较为昂贵，利用淀粉填充聚乳酸不仅可降低成本，且材料具有完全生物降解性。淀粉为亲水性聚合物，而聚乳酸为疏水性聚合物，当这两种性质各异的聚合物复合在一起时，两种高分子聚合物之间的界面结合力太弱，导致二者相容性太差，加工困难，成型性差。将淀粉进行接枝和表面改性后可明显改善淀粉的亲水性，提高淀粉与聚乳酸的相容性。本发明针对生物可降解聚乳

酸-淀粉复合材料的自身化学组成,以其中的淀粉作为碳源,在制备聚乳酸-淀粉复合材料的过程中引入聚磷酸铵及三聚氰胺磷酸盐(含有酸源和气源),使制备的生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料同时具有生物可降解及阻燃性能。

[0030] 本发明选择价格低廉的淀粉作为聚乳酸的填充剂,以降低成本;同时,淀粉可作为碳源与其它助剂配合形成体系的阻燃剂。为解决聚乳酸与淀粉的相容性问题,首先利用对淀粉进行接枝、表面改性的方法来制备改性淀粉,提高淀粉与聚乳酸的相容性;然后将聚乳酸、改性淀粉、阻燃剂以及其它助剂一起进行加工,得到生物可降解阻燃复合材料。

[0031] 本发明的有益效果是:

[0032] 1) 本发明将淀粉进行接枝和表面改性,改善了淀粉与聚乳酸的相容性,提高了材料性能,力学性能较好。

[0033] 2) 本发明选用环境友好的膨胀阻燃剂与聚乳酸-淀粉进行复合,所得材料完全满足环保要求。

[0034] 3) 本发明依据膨胀阻燃协效原理,针对生物可降解聚乳酸-淀粉体系的自身化学组成,以其中的淀粉作为碳源,在制备生物可降解聚乳酸-淀粉复合材料的过程中引入聚磷酸铵及三聚氰胺磷酸盐(含有酸源和气源),使制备的聚乳酸-淀粉复合材料同时具有生物可降解及阻燃性能,阻燃效果较好。

## 具体实施方式

[0035] 下面结合对比例及实施例对本发明做一详细的阐述。

[0036] 对比例:

[0037] 按质量份,将 96.5 份淀粉(玉米淀粉)烘干后放入高速混合机内,添加 2 份的马来酸酐和 0.5 份的过氧化苯甲酰在 70℃ 下进行接枝反应,时间为 30 分钟,得到接枝淀粉;然后在接枝淀粉中添加 1 份硬脂酸在 60℃ 下进行表面改性,时间为 30 分钟,得到接枝改性淀粉。

[0038] 生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料的制备过程如下:将 70.5 份聚乳酸、25 份改性淀粉、4 份聚乙二醇 6000、0.25 份抗氧剂 1010、0.25 份抗氧剂 168 放入高速混合机内,室温下混合 5 分钟取出;将上述均匀混合的共混料通过双螺杆挤出机熔融挤出、冷却、造粒,并将得到的聚乳酸-淀粉阻燃复合粒料在温度为 70℃ 的干燥箱中干燥 2 小时,将烘干后的粒料通过注塑机注塑,得到生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料。

[0039] 其中,双螺杆挤出机的温度设置为:一区 135 ~ 140℃;二区 140 ~ 145℃;三区 140 ~ 145℃;四区 145 ~ 150℃;五区 150 ~ 155℃,机头温度 150 ~ 155℃,挤出机螺杆转速控制在 200 ~ 300r/min。

[0040] 实施例一:

[0041] 将 96.5 份淀粉(玉米淀粉)烘干后放入高速混合机内,添加 2 份的马来酸酐和 0.5 份的过氧化苯甲酰在 70℃ 下进行接枝反应,时间为 30 分钟,得到接枝淀粉;然后在接枝淀粉中添加 1 份硬脂酸在 60℃ 下进行表面改性,时间为 30 分钟,得到接枝改性淀粉。

[0042] 生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料的制备过程如下:将 60 份聚乳酸、25 份改性淀粉、10 份聚磷酸铵、4 份聚乙二醇 6000、0.25 份抗氧剂 1010、0.25 份抗氧剂 168、0.5 份锡酸锌放入高速混合机内,室温下混合 5 分钟取出;将上述混合均匀的共混料通过双螺杆

挤出机熔融挤出、冷却、造粒,并将得到的聚乳酸-淀粉阻燃复合粒料在温度为70℃的干燥箱中干燥2小时,将烘干后的粒料通过注塑机注塑,得到生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料。

[0043] 其中,双螺杆挤出机的温度设置为:一区135~140℃;二区140~145℃;三区140~145℃;四区145~150℃;五区150~155℃,机头温度150~155℃,挤出机螺杆转速控制在200~300r/min。

[0044] 实施例二:

[0045] 按质量份,将95份淀粉(红薯淀粉)烘干后放入高速混合机内,添加2.5份的马来酸酐和0.5份的过氧化苯甲酰在70℃下进行接枝反应,时间为30分钟,得到接枝淀粉;然后在接枝淀粉中添加2份硬脂酸在60℃下进行表面改性,时间为30分钟,得到接枝改性淀粉。

[0046] 生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料的制备过程如下:将53份聚乳酸、30份改性淀粉、12份三聚氰胺磷酸盐、4份聚乙二醇6000、0.25份抗氧剂1010、0.25份抗氧剂168、0.5份4A分子筛放入高速混合机内,室温下混合7分钟取出;将上述混合均匀的共混料通过双螺杆挤出机熔融挤出、冷却、造粒,并将得到的聚乳酸-淀粉阻燃复合粒料在温度为75℃的干燥箱中干燥3小时,将烘干后的粒料通过注塑机注塑,得到生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料。

[0047] 其中,双螺杆挤出机的温度设置为:一区135~140℃;二区140~145℃;三区140~145℃;四区145~150℃;五区150~155℃,机头温度150~155℃,挤出机螺杆转速控制在200~300r/min。

[0048] 实施例三:

[0049] 按质量份,将94份淀粉(小麦淀粉)烘干后放入高速混合机内,添加2.5份的马来酸酐和0.5份的过氧化苯甲酰在70℃下进行接枝反应,时间为30分钟,得到接枝淀粉;然后在接枝淀粉中添加3份硬脂酸在60℃下进行表面改性,时间为30分钟,得到接枝改性淀粉。

[0050] 生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料的制备过程如下:将50份聚乳酸、32.5份改性淀粉、11.5份聚磷酸铵、4.5份聚乙二醇6000、0.5份抗氧剂1010、0.5份抗氧剂168、0.5份硼酸锌放入高速混合机内,室温下混合8分钟取出;将上述混合均匀的共混料通过双螺杆挤出机熔融挤出、冷却、造粒,并将得到的聚乳酸-淀粉阻燃复合粒料在温度为80℃的干燥箱中干燥3小时,将烘干后的粒料通过注塑机注塑得到生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料。

[0051] 其中,双螺杆挤出机的温度设置为:一区135~140℃;二区140~145℃;三区140~145℃;四区145~150℃;五区150~155℃,机头温度150~155℃,挤出机螺杆转速控制在200~300r/min。

[0052] 实施例四:

[0053] 按质量份,将93份淀粉(玉米淀粉40份,红薯淀粉53份)烘干后放入高速混合机内,添加2.5份的马来酸酐和0.5份的过氧化苯甲酰在70℃下进行接枝反应,时间为30分钟,得到接枝淀粉;然后在接枝淀粉中添加4份硬脂酸在60℃下进行表面改性,时间为30分钟,得到接枝改性淀粉。

[0054] 生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料的制备过程如下:将 47.25 份聚乳酸、35 份改性淀粉、5.5 份聚磷酸铵、5.5 份三聚氰胺磷酸盐、5 份聚乙二醇 6000、0.5 份抗氧化剂 1010、0.5 份抗氧化剂 168、0.75 份硼酸锌放入高速混合机内,室温下混合 9 分钟取出;将上述混合均匀的共混料通过双螺杆挤出机熔融挤出、冷却、造粒,并将得到的聚乳酸-淀粉阻燃复合粒料在温度为 85℃ 的干燥箱中干燥 4 小时,将烘干后的粒料通过注塑机注塑,得到生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料。

[0055] 其中,双螺杆挤出机的温度设置为:一区 135 ~ 140℃;二区 140 ~ 145℃;三区 140 ~ 145℃;四区 145 ~ 150℃;五区 150 ~ 155℃,机头温度 150 ~ 155℃,挤出机螺杆转速控制在 200 ~ 300r/min。

[0056] 实施例五:

[0057] 按质量份,将 91 淀粉(玉米淀粉 20 份、红薯淀粉 21 份、小麦淀粉 50 份)烘干后放入高速混合机内,添加 3 份的马来酸酐和 1 份的过氧化苯甲酰在 70℃ 下进行接枝反应,反应时间为 30 分钟,得到接枝淀粉;然后在接枝淀粉中添加 5 份硬脂酸在 60℃ 下进行表面改性,时间为 30 分钟,得到接枝改性淀粉。

[0058] 生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料的制备过程如下:将 40 份聚乳酸、40 份改性淀粉、6.5 份聚磷酸铵、6.5 份三聚氰胺磷酸盐、5 份聚乙二醇 6000、0.5 份抗氧化剂 1010、0.5 份抗氧化剂 168、1 份有机蒙脱土放入高速混合机内,室温下混合 10 分钟取出;将上述混合均匀的共混料通过双螺杆挤出机熔融挤出、冷却、造粒,并将得到的聚乳酸-淀粉阻燃复合粒料在温度为 90℃ 的干燥箱中干燥 4 小时,将烘干后的粒料通过注塑机注塑,得到生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料。

[0059] 其中,双螺杆挤出机的温度设置为:一区 135 ~ 140℃;二区 140 ~ 145℃;三区 140 ~ 145℃;四区 145 ~ 150℃;五区 150 ~ 155℃,机头温度 150 ~ 155℃,挤出机螺杆转速控制在 200 ~ 300r/min。

[0060] 将对比例及实施例 1 至 5 中制得的生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料在注塑机上注塑成型为标准试样,测试性能按表 1 测定:

[0061] 表 1

[0062]



编号	材料名称及重量份数							
	PLA	改性淀粉	APP	MP	增塑剂	主抗氧剂	辅抗氧剂	协效剂
对比例	70.5	25	0	0	4	0.25	0.25	0
实施例 1	60	25	10	0	4	0.25	0.25	0.5
实施例 2	53	30	0	12	4	0.25	0.25	0.5
实施例 3	50	32.5	11.5	0	4.5	0.5	0.5	0.5
实施例 4	47.25	35	5.5	5.5	5	0.5	0.5	0.75
实施例 5	40	40	6.5	6.5	5	0.5	0.5	1
主要性能								
编号	测试数据及测试标准							
	拉伸强度/ MPa	弯曲强度/ MPa	冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	氧指数/%	垂直燃烧			
对比例	41.07	65.71	15.52	20.1	无级别			
实施例 1	39.11	63.85	13.17	31.2	V0			
实施例	36.38	61.72	10.94	31.1	V0			

[0063]

2					
实施例 3	33.67	60.58	8.23	31.7	V0
实施例 4	32.95	60.10	8.06	33.5	V0
实施例 5	29.78	58.34	6.13	35.8	V0
测试标准	GB/T1040	GB/T9341	GB/T1043	GB/T2406	UL-94

[0064] 通过表 1 可以看出,本发明制得的生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料,力学性能较好,尺寸稳定,氧指数含量均大于 30,属于难燃材料,垂直燃烧性能均达到 V0,可见本发明的生物可降解聚乳酸-淀粉阻燃复合材料效果较好。

[0065] 以上所述的本发明实施例,并不构成对本发明保护范围的限定。任何在本发明的精神和原则之内所做的修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的权利要求保护范围之内。