



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113072802 A

(43) 申请公布日 2021.07.06

(21) 申请号 202110362497.1

(22) 申请日 2021.04.02

(71) 申请人 湖南省林业科学院

地址 410004 湖南省长沙市天心区韶山南路658号

(72) 发明人 邓腊云 王勇 康地 范友华

(74) 专利代理机构 长沙永星专利商标事务所  
(普通合伙) 43001

代理人 周咏 林毓俊

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 1/04 (2006.01)

C08J 5/06 (2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料的制备方法,包括以下步骤:(1)制备竹纤维素;(2)酶解竹纤维素;(3)氧化处理;(4)改性处理;(5)制备聚乳酸复合材料。本发明针对聚乳酸材料的缺陷,采用了竹纤维进行增强,竹纤维是天然物质,不会改变材料的可降解性,竹纤维的加入可以明显的增强聚乳酸的力学性能和热稳定性能。为了实现聚乳酸与竹纤维更好的融合,起到增强作用,本发明的方法对竹纤维素进行了酶解、氧化和改性处理,经过处理后的竹纤维素与聚乳酸的界面相容性进一步提高,从而可以实现很好的复合。

1. 一种高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备竹纤维素

将竹材剩余物料进行粉碎,得到竹粉;将竹粉在组合有机溶剂中进行抽提,抽提完毕后,得到抽提后产物;将产物利用化学法去除木质素,然后用碱性浸泡发去除半纤维素,最后分离、烘干后,得到竹纤维素;

(2) 酶解竹纤维素

向步骤(1)制备得到的竹纤维素中加入纤维素水解酶,进行酶解;酶解完毕后,用去离子水冲洗、过滤后,得到酶解竹纤维素纳米纤维;

(3) 氧化处理

将步骤(2)中的酶解竹纤维素纳米纤维、TEMPO氧化剂和NaBr放入到蒸馏水中,在磁力搅拌下混匀,接着在搅拌条件下滴加NaClO溶液,并滴加NaOH溶液调节溶液的pH,然后继续进行反应,反应结束后,加入乙醇,得到高长径比的竹纤维素纳米纤维水悬浮液;

(4) 改性处理

向步骤(3)中的高长径比的竹纤维素纳米纤维水悬浮液加入含有马来酸酐、和甲基丙烯酸缩水甘油酯,进行改性处理,提高其与非极性聚合物的界面相容性,得到改性后的竹纤维素纳米纤维水悬浮液;

(5) 制备聚乳酸复合材料

将聚乳酸粉末加入到步骤(4)中改性后的竹纤维素纳米纤维水悬浮液,加热搅拌后,过滤,并将过滤所得固体冷冻干燥;物料粉碎后,经过熔融挤出成型,得到竹纤维素纳米纤维增强聚乳酸复合材料。

2. 根据权利要求1所述的高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,竹粉的粒度为100~200目;组合有机溶剂由体积比为1~3:1苯与乙醇组成;竹粉与有机溶剂的液固比为0.3~1.5g/mL,抽提方法为索氏抽提法;抽提时间为3~5h;化学法去除木质素是采用苯磺酸盐溶液浸泡法去除木质素。

3. 根据权利要求1所述的高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,竹纤维素与纤维素水解酶的质量比为1kg/0.3~1g,酶解时需要加入水,至纤维素水解酶的浓度为900~1000IU/mL;酶解温度为45~55℃,酶解的pH为5~6,酶解时间为3~6h。

4. 根据权利要求1所述的高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,解竹纤维素纳米纤维、TEMPO氧化剂和NaBr的质量比为10:(0.02~0.03):(0.2~0.3);解竹纤维素纳米纤维与蒸馏水的质量体积比为10:130~170g/mL;NaClO溶液的质量浓度为10~15%,与蒸馏水的体积比为0.5~12:130~170;NaOH溶液调节溶液的pH为10~10.5;反应时间为4~8h;解竹纤维素纳米纤维与乙醇的质量体积比为10:8~12g/mL。

5. 根据权利要求1所述的高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中,马来酸酐和甲基丙烯酸缩水甘油酯加入悬浮液后,质量浓度分别为0.1~0.5%和0.1~0.5%;改性处理时间为1~2h。

6. 根据权利要求1所述的高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料的制备方

法,其特征在于,所述步骤(5)中,聚乳酸粉末加入后的质量浓度为15~20%;加热温度为80~90℃,搅拌时间为4~5h。

7.根据权利要求1~3中任意一项所述的制备方法制备得到高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料。

8.根据权利要求7中所述的高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料在制备吸管中的应用。

9.根据权利要求7中所述的高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料在制备吸管中的应用,其特征在于,所述的聚乳酸复合材料制备吸管的方法,包括以下步骤:以制备的竹纤维素纳米纤维增强聚乳酸复合材料为原料,采用双螺杆挤出机制备吸管,然后经过后处理后,即可得到吸管。

## 一种高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米复合材料技术领域,具体涉及一种高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 纤维素纳米纤维具有原料来源丰富、超精细尺度、高表面积、可生物降解等优点,还具有高长径比、易相互交织成网状缠结结构等优点,是一种极具发展潜力的纳米增强材料。纤维素纳米纤维不仅纤细,而且纤维素分子链可以拉伸和结晶,所以其质量仅为钢铁的1/5,强度却是钢铁的5倍以上。另外,其线性热膨胀系数极小,是玻璃的1/50,而且其弹性模量在-200~200℃范围内基本保持不变。弹性模量约140GPa,强度2~3GPa,不同于石油基材料,作为生物基材料,更环保。

[0003] 聚乳酸是一种可降解材料,具有原料可再生、加工性能好、可降解的优点,在推行“禁塑令”的形势下,聚乳酸的应用越来越受到重视。但聚乳酸还在存热稳定性差、抗冲击韧性较低等问题,这些问题限制了聚乳酸在一些特定环境的应用。

[0004] 利用竹加工剩余物制备高长径比竹纤维素纳米纤维,作为聚乳酸的增强材料,充分发挥生物质资源的综合利用效益,利用纤维素纳米纤维的热稳定性、高强度等优良特性,为聚乳酸的更广泛应用提供基础技术支撑。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料的制备方法,改善单一聚乳酸材料的缺陷,拓展其应用领域。

[0006] 本发明这种高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 制备竹纤维素

[0008] 将竹材剩余物料进行粉碎,得到竹粉;将竹粉在组合有机溶剂中进行抽提,抽提完毕后,得到抽提后产物;将产物利用化学法去除木质素,然后用碱性浸泡发去除半纤维素,最后分离、烘干后,得到竹纤维素;

[0009] (2) 酶解竹纤维素

[0010] 向步骤(1)制备得到的竹纤维素中加入纤维素水解酶,进行酶解;酶解完毕后,用去离子水冲洗、过滤后,得到酶解竹纤维素纳米纤维;

[0011] (3) 氧化处理

[0012] 将步骤(2)中的酶解竹纤维素纳米纤维、TEMPO氧化剂和NaBr放入到蒸馏水中,在磁力搅拌下混匀,接着在搅拌条件下滴加NaClO溶液,并滴加NaOH溶液调节溶液的pH,然后继续进行反应,反应结束后,加入乙醇,得到高长径比的竹纤维素纳米纤维水悬浮液;

[0013] (4) 改性处理

[0014] 向步骤(3)中的高长径比的竹纤维素纳米纤维水悬浮液加入含有马来酸酐、和甲基丙烯酸缩水甘油酯,进行改性处理,提高其与非极性聚合物的界面相容性,得到改性后的竹纤维素纳米纤维水悬浮液;

[0015] (5) 制备聚乳酸复合材料

[0016] 将聚乳酸粉末加入到步骤(4)中改性后的竹纤维素纳米纤维水悬浮液,加热搅拌后,过滤,并将过滤所得固体冷冻干燥;物料粉碎后,经过熔融挤出成型,得到竹纤维素纳米纤维增强聚乳酸复合材料。

[0017] 所述步骤(1)中,竹粉的粒度为100~200目;组合有机溶剂由体积比为1~3:1苯与乙醇组成;竹粉与有机溶剂的液固比为0.3~1.5g/mL,抽提方法为索氏抽提法;抽提时间为3~5h;化学法去除木质素是采用苯磺酸盐溶液浸泡法去除木质素。

[0018] 所述步骤(2)中,竹纤维素与纤维素水解酶的质量比为1kg/0.3~1g,酶解时需要加入水,至纤维素水解酶的浓度为900~1000IU/mL;酶解温度为45~55℃,酶解的pH为5~6,酶解时间为3~6h。

[0019] 所述步骤(3)中,解竹纤维素纳米纤维、TEMPO氧化剂和NaBr的质量比为10:(0.02~0.03):(0.2~0.3);解竹纤维素纳米纤维与蒸馏水的质量体积比为10:130~170g/mL;NaClO溶液的质量浓度为10~15%,与蒸馏水的体积比为0.5~12:130~170;NaOH溶液调节溶液的pH为10~10.5;反应时间为4~8h;解竹纤维素纳米纤维与乙醇的质量体积比为10:8~12g/mL。

[0020] 所述步骤(4)中,马来酸酐和甲基丙烯酸缩水甘油酯加入悬浮液后,质量浓度分别为0.1~0.5%和0.1~0.5%;改性处理时间为1~2h。

[0021] 所述步骤(5)中,聚乳酸粉末加入后的质量浓度为15~20%;加热温度为80~90℃,搅拌时间为4~5h。

[0022] 根据上述的制备方法制备得到高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料。

[0023] 所述的高长径比竹纤维素纳米纤维增强的聚乳酸复合材料在制备吸管中的应用。

[0024] 所述的聚乳酸复合材料制备吸管的方法,包括以下步骤:以制备的竹纤维素纳米纤维增强聚乳酸复合材料为原料,采用双螺杆挤出机制备吸管,然后经过后处理后,即可得到吸管。

[0025] 本发明的有益效果:本发明针对聚乳酸材料的缺陷,采用了竹纤维进行增强,竹纤维是天然物质,不会改变材料的可降解性,竹纤维的加入可以明显的增强聚乳酸的力学性能和热稳定性能。为了实现聚乳酸与竹纤维更好的融合,起到增强作用,本发明的方法对竹纤维素进行了酶解、氧化和改性处理,经过处理后的竹纤维素与聚乳酸的界面相容性进一步提高,从而可以实现很好的复合。

## 具体实施方式

[0026] 实施例1

[0027] (1) 制备竹纤维素

[0028] 以竹材剩余物为原料,将竹材加工剩余物经粉碎成100-200目的竹粉。对竹粉进行抽提以去除抽提物,在索氏提取器中,将800g竹粉在2L体积比为2:1的苯/乙醇溶液中,在90

℃条件下抽提6h,脱除抽提物,得到产物;再将产物采用苯磺酸盐条件下去除木质素,再经分离木质素液后在碱性条件下去除半纤维素,得到竹纤维素。

[0029] (2) 酶解竹纤维素

[0030] 按照纤维素水解酶与竹纤维素的质量比为0.5g/Kg,进行配料,接着向配料中加入蒸馏水至纤维素水解酶的浓度为900IU/mL,然后保持酶解温度为50℃,pH为5-6,酶解时间为4h,停止酶解后,用去离子水冲洗和过滤水解后的纤维素,得到酶解纤维素纳米纤维。

[0031] (3) 氧化处理

[0032] 称取10g酶解纤维素纳米纤维,加入0.025gTEMPO氧化剂、0.25gNaBr和150mL蒸馏水,在磁力搅拌的同时,向混合体系中缓慢滴加12%质量分数的NaClO溶液6mL,并通过滴加0.5mol/L的NaOH溶液使反应体系的pH值维持在10-10.5,反应结束后向混合体系中加入10mL无水乙醇。即得到了高长径比的竹纤维素纳米纤维水悬浮液。

[0033] (4) 改性处理

[0034] 向高长径比的竹纤维素纳米纤维水悬浮液中加入马来酸酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯至两者的质量浓度分别为0.2%和0.3%,然后搅拌条件下,改性处理2h,提高其与非极性聚合物的界面相容性;得到改性后的竹纤维素纳米纤维水悬浮液。

[0035] (5) 制备聚乳酸复合材料

[0036] 将聚乳酸粉末加入到经过改性处理的竹纤维素纳米纤维水悬浮液,聚乳酸粉末的质量浓度为15%;然后80℃下搅拌5h后,过滤,并将过滤所得固体冷冻干燥。物料粉碎后,经过熔融挤出成型,得到竹纤维素纳米纤维增强聚乳酸复合材料。

[0037] 对本实施例制备的复合材料,进行弹性模量和热膨胀系数测试,并与纯聚乳酸材料进行对比,测试结果见下表。根据ASTM D 790-2010测试弹性模量,采用热机械分析仪测试试件长度方向随温度变化的CET值。从测试结果看出,本案例制备的竹纤维素纳米纤维增强聚乳酸复合材料在提高聚乳酸的弹性模量和热稳定性有显著的改善作用。

[0038]	材料	弹性模量 (MOE)	热膨胀系数 (CTE)
	实施例1复合材料	3622MPa	39ppm/k
	纯聚乳酸材料	1583MPa	175ppm/k

[0039] 实施例2

[0040] (1) 制备竹纤维素

[0041] 以竹材剩余物为原料,将竹材加工剩余物经粉碎成100-200目的竹粉。对竹粉进行抽提以去除抽提物,在索氏提取器中,将1kg竹粉在2L体积比为3:1的苯/乙醇溶液中,在90℃条件下抽提6h,脱除抽提物,得到产物;再将产物采用苯磺酸盐条件下去除木质素,再经分离木质素液后在碱性条件下去除半纤维素,得到竹纤维素。

[0042] (2) 酶解竹纤维素

[0043] 按照纤维素水解酶与竹纤维素的质量比为0.3g/Kg,进行配料,接着向配料中加入蒸馏水至纤维素水解酶的浓度为950IU/mL,然后保持酶解温度为55℃,pH为5-6,酶解时间为3h,停止酶解后,用去离子水冲洗和过滤水解后的纤维素,得到酶解纤维素纳米纤维。

[0044] (3) 氧化处理

[0045] 称取10g酶解纤维素纳米纤维,加入0.03gTEMPO氧化剂、0.2gNaBr和130mL蒸馏水,在磁力搅拌的同时,向混合体系中缓慢滴加12%质量分数的NaClO溶液8mL,并通过滴加

0.5mol/L的NaOH溶液使反应体系的pH值维持在10~10.5,反应结束后向混合体系中加入8mL无水乙醇。即得到了高长径比的竹纤维素纳米纤维水悬浮液。

[0046] (4) 改性处理

[0047] 向高长径比的竹纤维素纳米纤维水悬浮液中加入马来酸酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯至两者的质量浓度分别为0.1%和0.5%,然后搅拌条件下,改性处理1h,提高其与非极性聚合物的界面相容性;得到改性后的竹纤维素纳米纤维水悬浮液。

[0048] (5) 制备聚乳酸复合材料

[0049] 将聚乳酸粉末加入到经过改性处理的竹纤维素纳米纤维水悬浮液,聚乳酸粉末的质量浓度为18%;然后85℃下搅拌4.5h后,过滤,并将过滤所得固体冷冻干燥。物料粉碎后,经过熔融挤出成型,得到竹纤维素纳米纤维增强聚乳酸复合材料。

[0050] 实施例3

[0051] (1) 制备竹纤维素

[0052] 以竹材剩余物为原料,将竹材加工剩余物经粉碎成100-200目的竹粉。对竹粉进行抽提以去除抽提物,在索氏提取器中,将1.2kg竹粉在2L体积比为1:1的苯/乙醇溶液中,在90℃条件下抽提6h,脱除抽提物,得到产物;再将产物采用苯磺酸盐条件下去除木质素,再经分离木质素液后在碱性条件下去除半纤维素,得到竹纤维素。

[0053] (2) 酶解竹纤维素

[0054] 按照纤维素水解酶与竹纤维素的质量比为1g/Kg,进行配料,接着向配料中加入蒸馏水至纤维素水解酶的浓度为1000IU/mL,然后保持酶解温度为45℃,pH为5~6,酶解时间为6h,停止酶解后,用去离子水冲洗和过滤水解后的纤维素,得到酶解纤维素纳米纤维。

[0055] (3) 氧化处理

[0056] 称取10g酶解纤维素纳米纤维,加入0.02gTEMPO氧化剂、0.3gNaBr和170mL蒸馏水,在磁力搅拌的同时,向混合体系中缓慢滴加12%质量分数的NaClO溶液7mL,并通过滴加0.5mol/L的NaOH溶液使反应体系的pH值维持在10~10.5,反应结束后向混合体系中加入12mL无水乙醇。即得到了高长径比的竹纤维素纳米纤维水悬浮液。

[0057] (4) 改性处理

[0058] 向高长径比的竹纤维素纳米纤维水悬浮液中加入马来酸酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯至两者的质量浓度分别为0.5%和0.1%,然后搅拌条件下,改性处理1h,提高其与非极性聚合物的界面相容性;得到改性后的竹纤维素纳米纤维水悬浮液。

[0059] (5) 制备聚乳酸复合材料

[0060] 将聚乳酸粉末加入到经过改性处理的竹纤维素纳米纤维水悬浮液,聚乳酸粉末的质量浓度为20%;然后90℃下搅拌5h后,过滤,并将过滤所得固体冷冻干燥。物料粉碎后,经过熔融挤出成型,得到竹纤维素纳米纤维增强聚乳酸复合材料。

[0061] 实施例4

[0062] 将实施例1~3中制备的竹纤维素纳米纤维增强聚乳酸复合材料为原料,采用双螺杆挤出机制备吸管,得到的吸管从性能和热稳定性上均能满足目前吸管的高标准。