



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120442024 A

(43) 申请公布日 2025.08.08

(21) 申请号 202510924736.6

C08L 71/02 (2006.01)

(22) 申请日 2025.07.04

(71) 申请人 四川交通职业技术学院

地址 611130 四川省成都市温江区海峡两岸科技园大学城

(72) 发明人 杜佳芝

(74) 专利代理机构 成都汇浪淘知识产权代理事

务所(普通合伙) 51381

专利代理师 苟莉

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

C08G 65/333 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

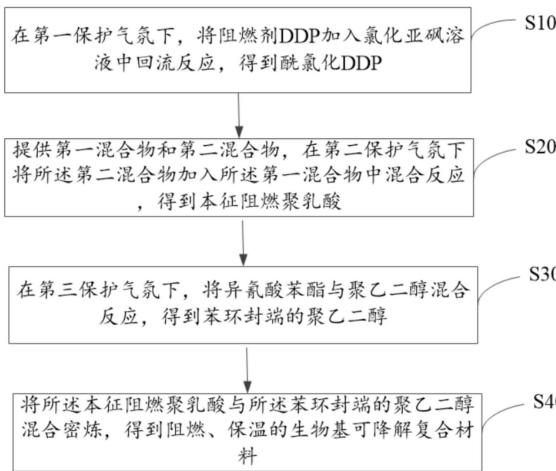
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

一种阻燃、保温生物基可降解复合材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本申请提供一种阻燃、保温生物基可降解复合材料及其制备方法与应用,涉及高分子复合材料领域。本申请的阻燃、保温的生物基可降解复合材料的制备方法,采用具有生物可降解性能的端羟基的低分子量聚乳酸作为原料,通过对阻燃剂分子DDP端基修饰后,将其用于扩链低分子量聚乳酸,得到高分子量的本征阻燃聚乳酸,从而使得聚乳酸兼具优异的阻燃性能、机械性能。并以具有优异保温性能的聚乙二醇作为相变材料,对其端基修饰,使其与本征阻燃聚乳酸有强的分子间作用力,从而防止发泡过程中相变组分流失,通过密炼机混合均匀后,将阻燃、相变保温聚乳酸复合材料通过超临界二氧化碳发泡,形成连续微孔结构,降低导热系数,进一步提升保温性能。



1. 一种阻燃、保温的生物基可降解复合材料的制备方法,其特征在于,包括:
在第一保护气氛下,将阻燃剂DDP加入氯化亚砷溶液中回流反应,得到酰氯化DDP;
提供第一混合物和第二混合物,在第二保护气氛下将所述第二混合物加入所述第一混合物中混合反应,得到本征阻燃聚乳酸;

其中,所述第一混合物包括双羟基封端聚乳酸、缚酸剂和第一溶剂,所述第二混合物包括所述酰氯化DDP和第二溶剂;

在第三保护气氛下,将异氰酸苯酯与聚乙二醇混合反应,得到苯环封端的聚乙二醇;
将所述本征阻燃聚乳酸与所述苯环封端的聚乙二醇混合密炼,得到阻燃、保温的生物基可降解复合材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,
所述氯化亚砷溶液中的氯化亚砷与所述阻燃剂DDP的摩尔比为2~3:1;和/或,
所述氯化亚砷溶液中的溶剂选自二氯甲烷、二氯乙烷、二氯丙烷、三氯甲烷和三氯乙烷中的一种或多种;和/或,

所述氯化亚砷溶液的浓度为1.0~2.5mol/L;和/或,

所述第一保护气氛选自氮气、氦气、氩气、氙气中的一种或多种形成的气氛;和/或,

所述回流反应的时间为4~10h。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,
所述缚酸剂与所述双羟基封端聚乳酸的摩尔比为1.5~3;和/或,
所述缚酸剂选自三乙胺、N,N-二异丙基乙胺、吡啶中的一种或多种;和/或,
所述第一溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲苯、二甲基亚砷中的一种或多种;
和/或,

所述双羟基封端聚乳酸的物质的量与所述第一溶剂的质量之间的比值为0.05mol:(300~500)g;和/或,

所述第二溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲苯、二甲基亚砷中的一种或多种;
和/或,

所述酰氯化DDP的物质的量与所述第二溶剂的体积之间的比值为(1.0~2.5)mol:1L;
和/或,

所述第一混合物中的所述双羟基封端聚乳酸与所述第二混合物中的所述酰氯化DDP的摩尔比为0.98~1.02:1。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述在第二保护气氛下将所述第二混合物加入所述第一混合物中混合反应,包括:

在第二保护气氛中、冰浴条件下,将所述第二混合物逐滴加入所述第一混合物,然后继续在冰浴条件下混合反应,其中,所述冰浴条件的温度为0~10°C,混合反应的时间为4~10h。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,

所述聚乙二醇选自聚乙二醇4000,化学结构式为 $\text{H} \left[\text{O} \left(\text{CH}_2 \right)_n \text{O} \right] \text{H}$, 其中, n为60~120的整数;和/或,

所述聚乙二醇与所述异氰酸苯酯的物质的量的比值0.4~0.6:1;和/或,

所述第二保护气氛包括氮气、氦气、氩气、氙气中的一种或多种形成的气氛;和/或,

所述第三保护气氛包括氮气、氦气、氩气、氙气中的一种或多种形成的气氛;和/或,
所述异氰酸苯酯与聚乙二醇混合反应的温度为55~65°C;和/或,
所述异氰酸苯酯与聚乙二醇混合反应的时间为3~5h。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述在第三保护气氛下,将异氰酸苯酯与聚乙二醇混合反应,包括:将所述聚乙二醇溶解至第三溶剂中,然后加入所述异氰酸苯酯;

其中,所述第三溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲苯、二甲基亚砷中的一种或多种;和/或,

所述聚乙二醇的质量与所述第三溶剂的体积比为(0.8~1.2)g:1mL。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,
所述本征阻燃聚乳酸与所述苯环封端的聚乙二醇的质量比为(1.5~9):1;和/或,
所述密炼的温度为160~200°C,密炼时间为2~5min;和/或,
所述密炼在转矩流变仪中进行,转矩流变仪的转速为40~60rpm。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述将所述本征阻燃聚乳酸与所述苯环封端的聚乙二醇混合密炼之后,还包括:

将混合密炼后得到的复合材料进行热压定型和/或冷压定型,得到定型样;

对所述定型样进行超临界二氧化碳发泡处理。

9. 一种阻燃、保温的生物基可降解复合材料,其特征在于,由权利要求1~8任一项所述的制备方法制备得到。

10. 根据权利要求9所述的复合材料在建筑保温、食品及医药包装以及农业中的应用。

一种阻燃、保温生物基可降解复合材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本申请涉及高分子复合材料领域,具体涉及一种阻燃、保温生物基可降解复合材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 聚乳酸(PLA)作为一种重要的生物基可降解塑料,因其原料来源可再生(全生物质)、在特定工业堆肥条件下可快速生物降解,以及具备优良的热塑性加工性能,已成为目前商业化最成功、应用最广泛的生物基可降解材料之一。

[0003] 然而,与大多数生物基可降解塑料一样,聚乳酸本身存在脆性较大的问题,限制了其在需要高韧性的场合应用。更为关键的是,其力学性能(如强度、韧性)通常依赖于高分子量,而理想的快速降解性能则倾向于较低分子量。这种对分子量需求的矛盾,使得同时优化聚乳酸的力学性能和降解速率变得困难,制约了其在诸多对两者均有要求的领域的发展。另外,聚乳酸的易燃特性以及高结晶度导致的高导热系数严重限制了其作为建筑保温材料的应用。

[0004] 因此,亟需开发一种兼具良好生物基可降解特性、优异阻燃性能和突出保温隔热能力的新型复合材料,以克服现有聚乳酸材料的上述不足。

发明内容

[0005] 本申请的目的在于提供一种复合材料,兼具良好生物基可降解特性、优异阻燃性能和突出保温隔热能力。

[0006] 本申请解决技术问题是采用以下技术方案来实现的:第一方面,提供一种阻燃、保温的生物基可降解复合材料的制备方法,包括:

[0007] 在第一保护气氛下,将阻燃剂DDP加入氯化亚砷溶液中回流反应,得到酰氯化DDP;

[0008] 提供第一混合物和第二混合物,在第二保护气氛下将所述第二混合物加入所述第一混合物中混合反应,得到本征阻燃聚乳酸;

[0009] 其中,所述第一混合物包括双羟基封端聚乳酸、缚酸剂和第一溶剂,所述第二混合物包括所述酰氯化DDP和第二溶剂;

[0010] 在第三保护气氛下,将异氰酸苯酯与聚乙二醇混合反应,得到苯环封端的聚乙二醇;

[0011] 将所述本征阻燃聚乳酸与所述苯环封端的聚乙二醇混合密炼,得到阻燃、保温的生物基可降解复合材料。

[0012] 可选地,在本申请的一些实施例中,所述氯化亚砷溶液中的氯化亚砷与所述阻燃剂DDP的摩尔比为2~3:1;和/或,所述氯化亚砷溶液中的溶剂选自二氯甲烷、二氯乙烷、二氯丙烷、三氯甲烷和三氯乙烷中的一种或多种;和/或,

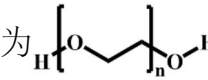
[0013] 所述氯化亚砷溶液的浓度为1.0~2.5mol/L;和/或,所述第一保护气氛选自氮气、氩气、氦气、氙气中的一种或多种形成的气氛;和/或,所述回流反应的时间为4~10h。

[0014] 可选地,在本申请的一些实施例中,所述缚酸剂与所述双羟基封端聚乳酸的摩尔比为1.5~3;和/或,所述缚酸剂选自三乙胺、N,N-二异丙基乙胺、吡啶中的一种或多种;和/或,所述第一溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲苯、二甲基亚砷中的一种或多种;和/或,所述双羟基封端聚乳酸的物质的量与所述第一溶剂的质量之间的比值为0.05mol:(300~500)g;和/或,所述第二溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲苯、二甲基亚砷中的一种或多种;和/或,所述酰氯化DDP的物质的量与所述第二溶剂的体积之间的比值为(1.0~2.5)mol:1L;和/或,所述第一混合物中的所述双羟基封端聚乳酸与所述第二混合物中的所述酰氯化DDP的物质的量的比值为0.98~1.02:1。

[0015] 可选地,在本申请的一些实施例中,所述在第二保护气氛下将所述第二混合物加入所述第一混合物中混合反应,包括:

[0016] 在第二保护气氛中、冰浴条件下,将所述第二混合物逐滴加入所述第一混合物,然后继续在冰浴条件下混合反应,其中,所述冰浴条件的温度为0~10°C,混合反应的时间为4~10h。

[0017] 可选地,在本申请的一些实施例中,所述聚乙二醇选自聚乙二醇4000,化学结构式

为  ,其中, n为60~120的整数;和/或,

[0018] 所述聚乙二醇与所述异氰酸苯酯的物质的量的比值0.4~0.6:1;和/或,

[0019] 所述第三保护气氛包括氮气、氦气、氩气、氙气中的一种或多种形成的气氛;和/或,

[0020] 所述异氰酸苯酯与聚乙二醇混合反应的温度为55~65°C;和/或,

[0021] 所述异氰酸苯酯与聚乙二醇混合反应的时间为3~5h。

[0022] 可选地,在本申请的一些实施例中,所述在第三保护气氛下,将异氰酸苯酯与聚乙二醇混合反应,包括:将所述聚乙二醇溶解至第三溶剂中,然后加入所述异氰酸苯酯;

[0023] 其中,所述第三溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲苯、二甲基亚砷中的一种或多种;和/或,

[0024] 所述聚乙二醇的质量与所述第三溶剂的体积比为(0.8~1.2)g:1mL。

[0025] 可选地,在本申请的一些实施例中,所述本征阻燃聚乳酸与所述苯环封端的聚乙二醇的质量比为(1.5~9):1;和/或,

[0026] 所述密炼的温度为160~200°C,密炼时间为2~5min;和/或,

[0027] 所述密炼在转矩流变仪中进行,转矩流变仪的转速为40~60rpm。

[0028] 可选地,在本申请的一些实施例中,所述将所述本征阻燃聚乳酸与所述苯环封端的聚乙二醇混合密炼之后,还包括:

[0029] 将混合密炼后得到的复合材料进行热压定型和/或冷压定型,得到定型样;

[0030] 对所述定型样进行超临界二氧化碳发泡处理。

[0031] 第二方面,提供一种阻燃、保温的生物基可降解复合材料,由上述的制备方法制备得到。

[0032] 第三方面,提供上述复合材料在建筑保温、食品及医药包装以及农业中的应用。

[0033] 本相对于现有技术,本申请包括以下有益效果:

[0034] 本申请提供的阻燃、保温的生物基可降解复合材料的制备方法,采用具有生物可

降解性能的端羟基的低分子量聚乳酸作为原料,通过对阻燃剂分子DDP端基修饰后,将其用于扩链低分子量聚乳酸,得到高分子量的本征阻燃聚乳酸,从而使得聚乳酸兼具优异的阻燃性能、机械性能。以具有优异保温性能的聚乙二醇作为相变材料,对其端基修饰,使其与本征阻燃聚乳酸有强的分子间作用力,从而防止发泡过程中相变组分流失,通过密炼机混合均匀后,将阻燃、相变保温聚乳酸复合材料通过超临界二氧化碳发泡,形成连续微孔结构,降低导热系数,进一步提升保温性能。

附图说明

[0035] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0036] 图1是本申请提供的一种复合材料的制备方法一实施例的流程示意图;

[0037] 图2是本申请提供的一种复合材料的制备方法另一实施例的流程示意图。

具体实施方式

[0038] 下面将结合本申请实施例中的附图,对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例,本领域技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0039] 本申请提供的技术方案将在以下内容进行详细说明。需要说明的是,以下实施例的描述顺序不作为对实施例优选顺序的限定。另外,在本申请的描述中,术语“包括”是指“包括但不限于”。本申请的各种实施例可以以一个范围的形式存在;应当理解,以一范围形式的描述仅仅是因为方便及简洁,不应理解为对本申请范围的硬性限制;因此,应当认为的范围描述已经具体公开所有可能的子范围以及该范围内的单一数值。

[0040] 本申请提供一种复合材料的制备方法,参阅图1,图1是本申请提供的一种复合材料的制备方法一实施例的流程示意图,具体包括如下步骤:

[0041] 步骤S10:在第一保护气氛下,将阻燃剂DDP加入氯化亚砷溶液中回流反应,得到酰氯化DDP;

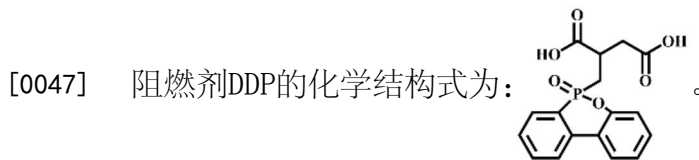
[0042] 步骤S20:提供第一混合物和第二混合物,在第二保护气氛下将所述第二混合物加入所述第一混合物中混合反应,得到本征阻燃聚乳酸;

[0043] 其中,所述第一混合物包括双羟基封端聚乳酸、缚酸剂和第一溶剂,所述第二混合物包括所述酰氯化DDP和第二溶剂;

[0044] 步骤S30:在第三保护气氛下,将异氰酸苯酯与聚乙二醇混合反应,得到苯环封端的聚乙二醇;

[0045] 步骤S40:将所述本征阻燃聚乳酸与所述苯环封端的聚乙二醇混合密炼,得到阻燃、保温的生物基可降解复合材料。

[0046] 所述步骤S10中:



[0048] 在一些实施例中,所述氯化亚砷溶液中的溶剂选自二氯甲烷、二氯乙烷、二氯丙烷、三氯甲烷和三氯乙烷中的一种或多种。所述氯化亚砷溶液的浓度为1.0~2.5mol/L,具体可以为1.0mol/L、1.3mol/L、1.6mol/L、2.0mol/L、2.5mol/L等。

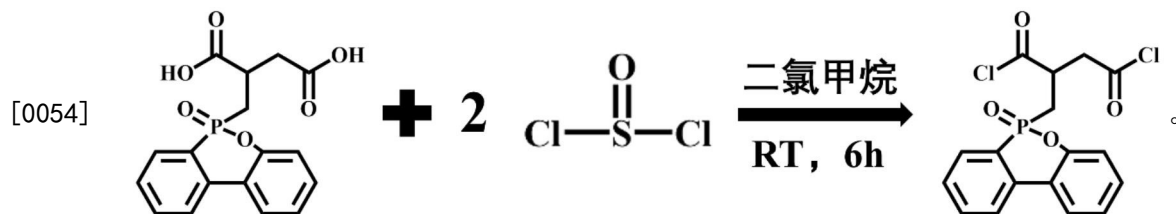
[0049] 本步骤中,第一保护气氛选自氮气、氦气 (He)、氖气 (Ne)、氩气 (Ar)中的一种或多种形成的气氛。

[0050] 在一些实施例中,所述氯化亚砷溶液中的氯化亚砷与所述阻燃剂DDP的摩尔比为2~3:1,具体可以为2~2.2:1、2.2~2.5:1、2.5~3:1等。

[0051] 在一些实施例中,回流反应的时间可以为4~10h,具体可以为4~6h、6~8h、8~10h等。

[0052] 一般而言,回流反应的温度需要达到或者高于反应体系溶剂的沸点。具体的,回流的温度可以比溶剂的沸点高5~20℃。

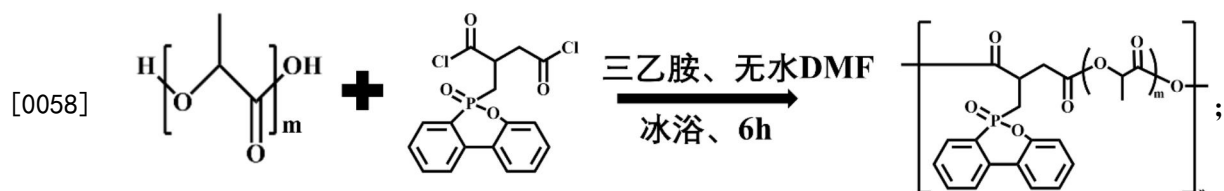
[0053] 在一些实施例中,步骤S10的化学反应式如下:



[0055] 可以理解的,本步骤的反应完成后可以通过旋蒸去除溶剂以及未反应完的氯化亚砷等反应原料,还可以使用二氯甲烷等有机溶剂清洗并干燥得到淡黄色的酰氯化DDP。

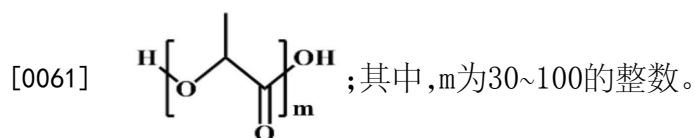
[0056] 所述步骤S20中:

[0057] 在一些实施例中,步骤S20的化学反应式如下:



[0059] 其中m代表双羟基封端聚乳酸的聚合度,为20~60的整数;n代表本征阻燃聚乳酸的聚合度,为50~100的整数。

[0060] 本步骤中,双羟基封端聚乳酸也称双羟基PLA,CAS号:26100-51-6,化学结构式如下:



[0062] 在一些实施例中,缚酸剂可以选自三乙胺、N,N-二异丙基乙胺 (DIEA)、吡啶等中的一种或多种。所述第一溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、四氢呋喃 (THF)、甲苯、二甲基亚砷等有机溶剂中的一种或多种。

[0063] 可以理解的,此步骤的反应需要控制在干燥无水环境中,因此使用的缚酸剂以及

第一溶剂等均需要采用无水试剂。

[0064] 在一些实施例中,所述缚酸剂与所述双羟基封端聚乳酸的摩尔比为1.5~3:1,具体可以为1.5~2:1、2~2.5:1、2.5~3:1等。

[0065] 在一些实施例中,所述双羟基封端聚乳酸的物质的量与所述第一溶剂的质量之间的比值为0.05mol:(300~500)g,具体可以为0.05mol:300g、0.05mol:400g、0.05mol:500g等。

[0066] 在一些实施例中,将双羟基封端聚乳酸、缚酸剂以及第一溶剂在室温下混合至于双羟基封端聚乳酸完全溶解后,得到所述第一混合物。

[0067] 在一些实施例中,所述第二溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃、甲苯、二甲基亚砷等有机溶剂中的一种或多种。

[0068] 所述酰氯化DDP的物质的量与所述第二溶剂的体积之间的比值为(1.0~2.5)mol:1L,具体可以为(1.0~1.5)mol:1L、(1.5~2.0)mol:1L、(2.0~2.5)mol:1L等。

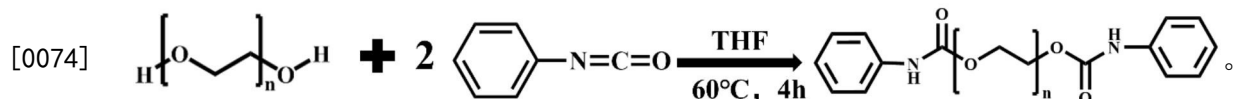
[0069] 在一些实施例中,所述第一混合物中的所述双羟基封端聚乳酸与所述第二混合物中的所述酰氯化DDP的物质的量的比值为0.8~1.2:1,具体可以为0.8:1、1:1、1.1:1、1.2:1等。

[0070] 在一些实施例中,所述在第二保护气氛下将所述第二混合物加入所述第一混合物中混合反应,包括:在第二保护气氛中、冰浴条件下,将所述第二混合物逐滴加入所述第一混合物,然后继续在冰浴条件下混合反应,其中,冰浴条件的温度约为0~10°C之间,混合反应的时间为4~10h,具体可以为4~6h、6~8h、8~10h等。

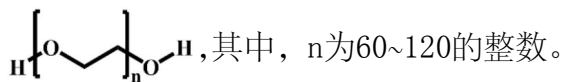
[0071] 可以理解的,本步骤的反应完成后,可以通过过滤获得滤液、滤液中加入去离子水沉淀析出本征阻燃聚乳酸。

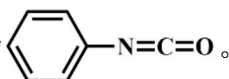
[0072] 所述步骤S30:

[0073] 在一些实施例中,步骤S30的化学反应式如下:



[0075] 在一些实施例中,所述聚乙二醇选自聚乙二醇4000(PEG-4000),化学结构式为



[0076] 其中,异氰酸苯酯的化学结构式为 .

[0077] 在一些实施例中,所述聚乙二醇与所述异氰酸苯酯的物质的量的比值0.4~0.6:1,具体可以为0.4:1、0.5:1、0.6:1等。

[0078] 在一些实施例中,所述第三保护气氛包括氮气、氦气、氩气、氙气中的一种或多种形成的气氛。

[0079] 在一些实施例中,所述在第三保护气氛下,将异氰酸苯酯与聚乙二醇混合反应,具体包括:将聚乙二醇溶解至第三溶剂中,加入所述异氰酸苯酯。其中,所述第三溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、甲苯、二甲基亚砷等有机溶剂中的一种或多种。所述聚乙二醇的质量与所述第三溶剂的体积比为(0.8~1.2)g:1mL,具体可以为0.8g:1mL、1g:

1mL、1.2g:1mL等。

[0080] 在一些实施例中,所述混合反应的温度为55~65℃,时间为3~5h。

[0081] 可以理解的,本步骤的反应完成后可以通过旋蒸去除溶剂以及未反应完的反应试剂,还可以使用溶剂清洗并干燥等后处理,得到苯环封端的聚乙二醇。

[0082] 所述步骤S40:

[0083] 所述本征阻燃聚乳酸与所述苯环封端的聚乙二醇的质量比为(1.5~9):1,具体可以为(1.5~2.3):1、(2.3~4):1、(4~9):1等。

[0084] 在一些实施例中,所述密炼的温度为160~200℃,具体可以为160~180℃、180~200℃等;密炼时间为2~5min,具体可以为2min、3min、5min等。

[0085] 在一具体实施例中,所述密炼在转矩流变仪中进行,转矩流变仪的转速为40~60rpm,具体可以为40rpm、50rpm、50rpm等。

[0086] 在一些实施例中,参阅图2,图2是本申请提供的一种复合材料的制备方法另一实施例的流程示意图,在所述步骤S40之后,还可以包括步骤S50:将混合密炼后得到的复合材料进行热压定型和/或冷压定型,得到定型样。其中,冷压定型的温度可以为20~30℃,保温时间3~5min;热压定型的温度可以为160~200℃,保温时间5~10min。

[0087] 进一步的,在步骤S50之后,还可以包括步骤S60:对所述定型样进行超临界二氧化碳发泡处理。具体的,可以将所述定型样放入高压釜进行超临界二氧化碳发泡,连接二氧化碳打气装置,温度设置为60~70℃,压力设为10~15 Mpa,当反应釜内达到设定温度和压力时,关闭打气装置,开始计算保压时间,2~3h后打开排气阀快速放气,卸压至大气压。

[0088] 可以理解的,为了使各个步骤的反应更加充分,各步骤中涉及混合或混合反应过程的,可以进行搅拌或超声以促进混合均匀性以及反应均匀性、加快反应速率。而在各混合反应结束后,还可以对进行洗涤、提纯、干燥等后处理操作。

[0089] 本申请提供的阻燃、保温的生物基可降解复合材料的制备方法,采用具有生物可降解性能的端羟基的低分子量聚乳酸作为原料,通过对阻燃剂分子DDP端基修饰后,将其用于扩链低分子量聚乳酸,得到高分子量的本征阻燃聚乳酸,从而使得聚乳酸兼具优异的阻燃性能、机械性能。然后以具有优异保温性能的聚乙二醇作为相变材料,对其端基修饰,使其与本征阻燃聚乳酸有强的分子间作用力,从而防止发泡过程中相变组分流失,通过密炼机混合均匀后,将阻燃、相变保温聚乳酸复合材料通过超临界二氧化碳发泡,形成连续微孔结构,降低导热系数,进一步提升保温性能。

[0090] 本申请还提供一种阻燃、保温的生物基可降解复合材料,由本申请上述的制备方法制备得到。本申请提供的复合材料,在具备生物可降解性能的同时,还兼具优异的阻燃性能以及突出的保温能力,在建筑保温领域、食品及医药包装领域以及农业领域具有广阔的应用前景。

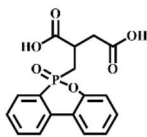
[0091] 本申请还提供上述阻燃、保温的生物基可降解复合材料在建筑保温领域、食品及医药包装领域以及农业领域中的应用,具体可以应用于阻燃和保温材料。

[0092] 下面通过具体实施例、对比例和实验例对本申请的技术方案及技术效果进行详细说明,以下实施例仅仅是本申请的部分实施例,并非对本申请做出具体限定。

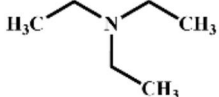
[0093] 其中,各个实施例和对比例所使用到的试剂均可以通过市售购买获得,其中部分试剂的名称、英文缩写名、化学结构和相关信息为:

[0094] 双羟基封端聚乳酸(双羟基PLA) $\text{H} \left[\text{O} \left(\text{CH}_2 \right)_4 \text{C}(\text{O}) \right]_m \text{OH}$, 数均分子量=5000, 购买自湖北亚迈

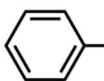
德生物医药有限公司;

[0095] 阻燃剂DDP: , 分子量=346.27;

[0096] 氯化亚砷: $\text{Cl}-\text{S}(\text{O})_2-\text{Cl}$, 分子量=118.97;

[0097] 三乙胺:  分子量=101.19;

[0098] 聚乙二醇4000 (PEG-4000): $\text{H} \left[\text{O} \left(\text{CH}_2 \right)_n \right] \text{OH}$, n为60~120的整数, 数均分子量=4000;

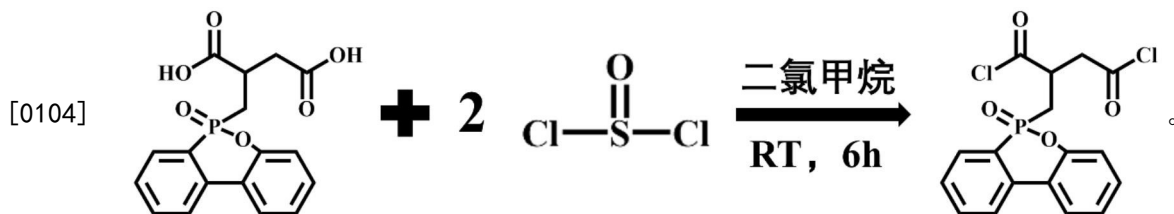
[0099] 异氰酸苯酯: , 分子量=119.12;

[0100] 实施例1

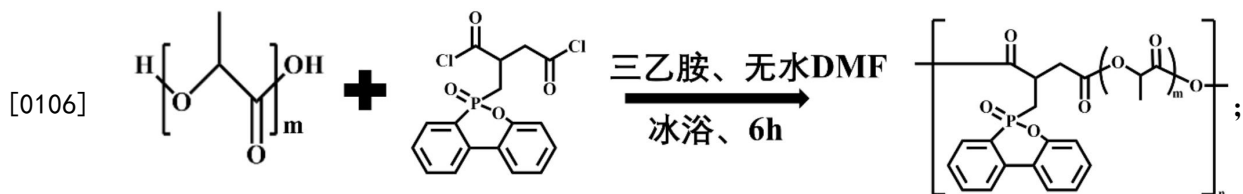
[0101] 本实施例提供一种复合材料及其制备方法。

[0102] 复合材料的制备方法包括:

[0103] 步骤1: 取29.7g氯化亚砷(0.25mol)以及150ml二氯甲烷加入250ml三口烧瓶中, 加入34.6g阻燃剂DDP(0.1mol), 通入流通氮气保护, 连接球形冷凝管进行回流, 在室温下反应6h, 体系变为透明液体。反应结束后, 现在20°C下旋转蒸发, 除去体系中的二氯甲烷, 再在70°C下进行旋转蒸发, 除去体系中过量的氯化亚砷, 得到淡黄色液体, 即为酰氯化DDP, 分子量为383.27, 其具体的结构式及反应方程式如下图所示:

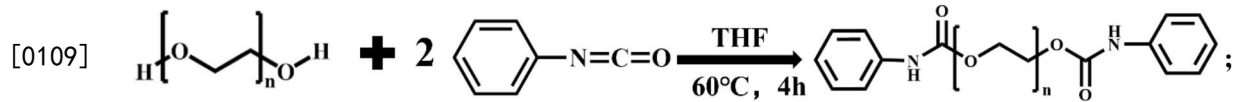


[0105] 步骤2: 称取250g 双羟基封端聚乳酸(双羟基PLA, 0.05mol)、10.1g(0.1mol)无水三乙胺(敷酸剂)以及400g无水DMF加入1L三口烧瓶, 在室温下搅拌, 直至双羟基PLA完全溶解, 通入流通氮气保护; 取19.2g步骤1所得酰氯化DDP(0.05mol)溶解于30ml无水DMF中, 在冰浴条件下, 通过恒压漏斗逐渐滴入三口烧瓶, 滴加完成后在冰浴条件下反应6h, 反应完成后, 抽滤, 除去副产物三乙胺盐酸盐, 将抽滤后的反应液倒入过量去离子水沉淀出产物, 其具体的结构式及反应方程式如下图所示:



[0107] 其中m代表双羟基封端聚乳酸的聚合度,为20~60的整数;n代表本征阻燃聚乳酸的聚合度。

[0108] 步骤3:准确称取200g (0.05mol) PEG-4000以及200ml无水THF加入500ml三口烧瓶,升温至60℃,开启搅拌,待PEG-4000完全溶解,通入流通氮气保护;加入11.9g异氰酸苯酯(0.1mol),在60℃下反应4h,反应结束后通过旋转蒸发除去体系中的THF,趁热将旋蒸后浓缩液倒入玻璃盘中,待其冷却凝固后,得到苯环封端的聚乙二醇,其具体的结构式及反应方程式如下图所示:



[0110] 步骤4:取步骤2所得本征阻燃聚乳酸45g以及步骤3所得产物5g加入小型转矩流变仪中进行密炼混合,密炼温度为180℃,转速为50rpm,密炼3min后趁热取出物料。经密炼后的复合材料经热压然后冷压成型制备样条,用于后续阻燃性能测试。热压温度为180℃,保温时间5min,冷压定型温度为25℃,保温时间3min。将得到的阻燃样条放入高压釜进行超临界二氧化碳发泡,连接二氧化碳打气装置,温度设置为65℃,压力设为10 Mpa,当反应釜内达到设定温度和压力时,关闭打气装置,开始计算保压时间,2h后打开排气阀快速放气,待气压降为大气压,打开发泡釜,取出样品。

[0111] 实施例2

[0112] 本实施例提供一种复合材料及其制备方法。

[0113] 本实施例提供的复合材料的制备方法与实施例1基本相同,区别之处仅在于:步骤4中,取步骤2所得本征阻燃聚乳酸40g以及步骤3所得产物10g加入小型转矩流变仪中进行密炼混合。

[0114] 实施例3

[0115] 本实施例提供一种复合材料及其制备方法。

[0116] 本实施例提供的复合材料的制备方法与实施例1基本相同,区别之处仅在于:步骤4中,取步骤2所得本征阻燃聚乳酸35g以及步骤3所得产物15g加入小型转矩流变仪中进行密炼混合。

[0117] 实施例4

[0118] 本实施例提供一种复合材料及其制备方法。

[0119] 本实施例提供的复合材料的制备方法与实施例1基本相同,区别之处仅在于:步骤4中,取步骤2所得本征阻燃聚乳酸30g以及步骤3所得产物20g加入小型转矩流变仪中进行密炼混合。

[0120] 对比例1

[0121] 本对比例提供一种复合材料及其制备方法,复合材料的制备方法包括:采用市售聚乳酸(PLA LX175,购买自道达尔科碧恩聚乳酸有限公司)40g,以及PEG-4000 10g加入小型转矩流变仪中进行密炼混合,密炼温度为180℃,转速为50rpm,密炼3min后趁热取出物料。经密炼后的复合材料经热压冷压成型制备样条,用于后续阻燃性能测试。热压温度为180℃,保温时间5min,冷压定型温度为25℃,保温时间3min。将得到的阻燃样条放入高压釜进行超临界二氧化碳发泡,连接二氧化碳打气装置,温度设置为65℃,压力设为10 Mpa,

当反应釜内达到设定温度和压力时,关闭打气装置,开始计算保压时间,2h后打开排气阀快速放气,待气压降为大气压,打开发泡釜,取出样品。

[0122] 对比例2

[0123] 本对比例提供一种复合材料及其制备方法,复合材料的制备方法包括:采用市售聚乳酸(PLA LX175,购买自道达尔科碧恩聚乳酸有限公司) 30g,以及PEG-4000 20g加入小型转矩流变仪中进行密炼混合,密炼温度为180°C,转速为50rpm,密炼3min后趁热取出物料。经密炼后的复合材料经热压冷压成型制备样条,用于后续阻燃性能测试。热压温度为180°C,保温时间5min,冷压定型温度为25°C,保温时间3min。将得到的阻燃样条放入高压釜进行超临界二氧化碳发泡,连接二氧化碳打气装置,温度设置为65 °C,压力设为10 Mpa,当反应釜内达到设定温度和压力时,关闭打气装置,开始计算保压时间,2h后打开排气阀快速放气,待气压降为大气压,打开发泡釜,取出样品。

[0124] 对实施例1~4以及对比例1~2提供的对样品分别进行阻燃性能、结晶性能、保温性能以及发泡性能测试,测试结果参见表1。

[0125] 表1:

名称	阻燃等级	导热系数W/(m·K)	熔融温度(°C)	熔融焓(J/g)	结晶温度(°C)	结晶焓(J/g)	平均孔径(um)	平均密度(cells/cm ³)
实施例1	V0	0.018	48	31.5	41	24.2	73.5	2.1*10 ⁹
实施例2	V0	0.021	49	50.7	41	38.7	98.3	4.3*10 ⁸
实施例3	V1	0.025	49	70.2	42	56.8	126.7	3.5*10 ⁷
实施例4	V2	0.028	49	99.8	42	85.4	153.8	5.2*10 ⁶
对比例1	HB	0.032	63	45.1	57	35.5	138.3	6.7*10 ⁵
对比例2	HB	0.035	63	88.7	57	76.3	195.1	2.8*10 ⁴

[0126] 其中,阻燃性能测试:按照标准UL94执行。

[0127] 导热系数测定:按照标准GB/T 42919.1-2023进行。

[0128] 熔融和结晶温度及热焓的测定:按照标准GB/T 19466.3-2004执行。

[0129] 平均孔径和平均密度测试:将发泡后样品在液氮中浸泡30min后取出,进行脆断,对断面喷金后采用JSM-7500F型扫描电子显微镜进行断面形貌表征,使用获得的SEM照片通过Image J软件计算平均孔径和平均密度,平均密度被定义为单位体积(cm³)中的泡孔数。

[0130] 通过表1数据可知,采用具有酰氯化DDP对聚乳酸低聚物进行扩链,制得的聚乳酸具有优异的阻燃性能;同时,实施例1~4报道的聚乳酸均具有优异的发泡性能,表明扩链后的聚乳酸具有较高分子量以及较高的流体强度;通过对比发泡后的平均孔径以及孔的平均密度,表明越低的相变组分含量越容易形成致密的微孔结构,其导热系数越低。对比实施例2和对比例1的熔融、结晶性能,实施例2的熔融温度低于对比例1,表明对相变组分PEG-4000进行封端处理,会破坏其结晶能力,导致其熔融温度以及结晶温度有所降低;实施例2与对比例1理论上具有相同含量的相变组分,同时,实施例2的相变组分的结晶性能弱于对比例1,然而,实施例2的熔融、结晶焓值却高于对比例1,这是由于端基化处理后的PEG-4000与聚乳酸分子间存在较强的 $\pi-\pi$ 共轭作用,在发泡泄压中可以有效地避免相变组分的泄露。

[0131] 综上,本发明提供一种阻燃、保温的生物基可降解复合材料及其制备方法与应用,其特征在于具有优异的阻燃性能以及突出的保温能力,在建筑保温领域、食品及医药包装领域以及农业领域具有广阔的应用前景。

[0132] 以上对本申请实施例所提供的技术方案进行了详细介绍,本文中应用了具体个例

对本申请的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本申请的方法及其核心思想;同时,对于本领域的技术人员,依据本申请的思想,在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处,综上,本说明书内容不应理解为对本申请的限制。

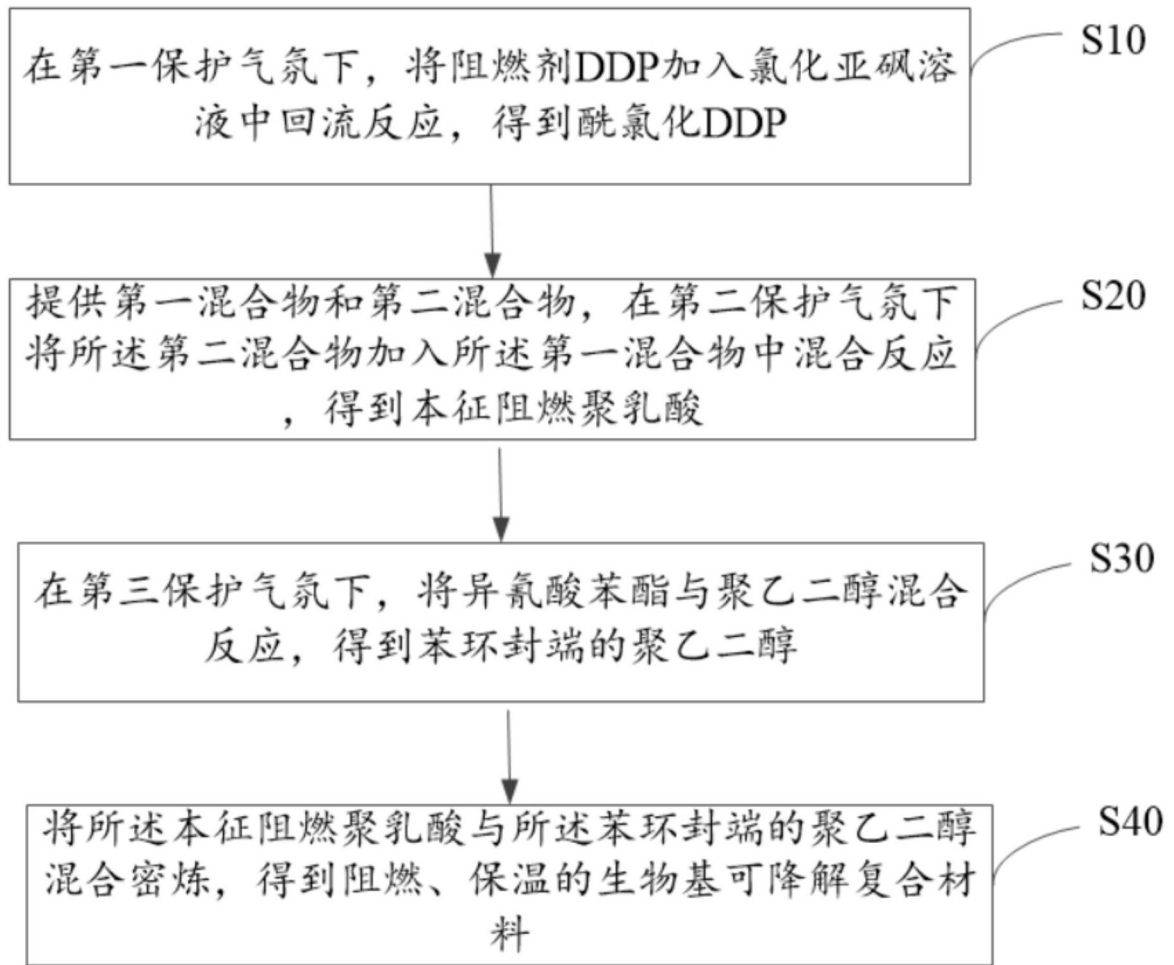


图1

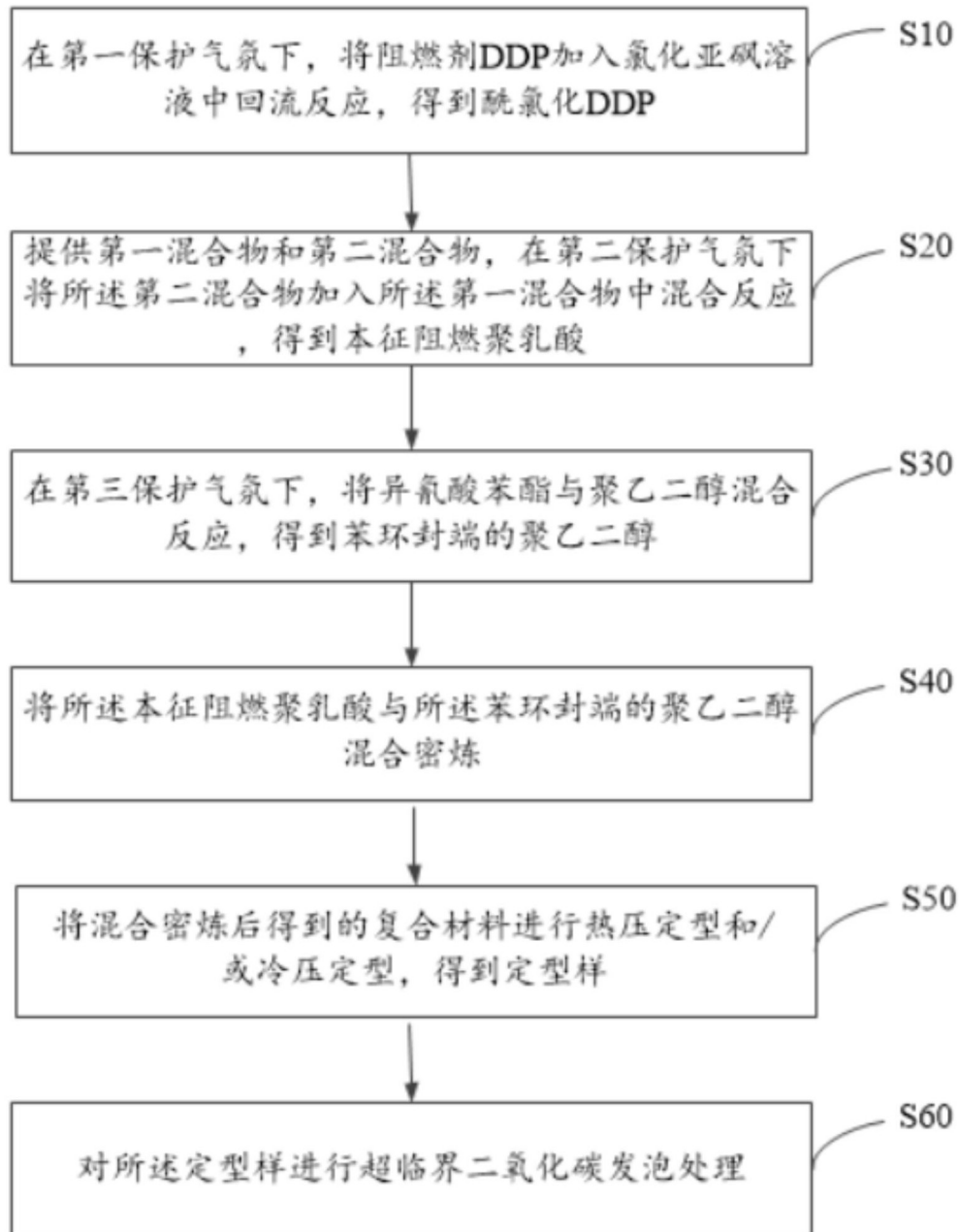


图2