

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08J 9/02

C08L 67/00 C08K 5/29



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310110047.5

[43] 公开日 2004 年 11 月 10 日

[11] 公开号 CN 1544514A

[22] 申请日 2003.11.17

[21] 申请号 200310110047.5

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 韩常玉 徐俊 陈学思 庄宇钢  
董丽松

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 含扩链剂可生物降解的聚乳酸泡沫塑料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种含扩链剂可生物降解的聚乳酸泡沫塑料及制备方法，聚乳酸分子量为 3 - 100 万，玻璃化温度为 40 - 60℃。加入扩链剂、成核剂，在密炼机中于 90℃ - 140℃ 混炼均匀，在油浴或是平板硫化机上于 120℃ - 170℃ 进行自由发泡，发泡时间为 5 分钟。本发明中使用的扩链剂含有多个异氰酸酯基团，在加工过程中能和聚乳酸的端羟基或端羧基反应，从而起到扩链的作用，一方面可以有效的缓解聚乳酸分子量的降低，另一方面可以有效的改善聚乳酸的熔体强度。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种含扩链剂可生物降解的聚乳酸泡沫塑料，聚乳酸分子量为3—100万，玻璃化温度为40—60℃。

2. 制备权利要求1所述的含扩链剂可生物降解的聚乳酸泡沫塑料的方法，其特征在于扩链剂为甲苯二异氰酸酯、六次甲基二异氰酸酯、苯二甲撑二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、六氢甲苯二异氰酸酯或三甲基己烷二异氰酸酯，重量百分数为1—10%。

3. 制备权利要求1所述的含扩链剂可生物降解的聚乳酸泡沫塑料的方法，其特征在于使用的发泡剂为偶氮二甲酰胺、2,2'-偶氮二异丁腈、偶氮二甲酸二异丙酯、二偶氮苯胺、N,N-二亚硝基五次甲基四胺、N,N-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯、苯磺酰肼、4,4'-氧代双苯磺酰肼、3,3'-二磺酰肼二苯砒、1,3'-苯二磺酰肼、重氮胺基苯、草酸尿、硝基尿、碳酸钠和柠檬酸的混合物或碳酸钙和柠檬酸的混合物，重量百分数为0.5—10%。

4. 制备权利要求1所述的含扩链剂可生物降解的聚乳酸泡沫塑料的方法，其特征在于成核剂为氧化锌、氧化钙、二氧化硅、氧化铝、滑石粉或碳酸钙，重量百分数为1—5%。

5. 制备权利要求1所述的含扩链剂可生物降解的聚乳酸泡沫塑料的方法，它包括在加工过程中加入扩链剂、成核剂，在密炼机中于90℃—140℃混炼均匀，在油浴或是平板硫化机上于120℃—170℃进

行自由发泡,发泡时间为 5 分钟。

## 含扩链剂可生物降解的聚乳酸泡沫塑料及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种含扩链剂可生物降解的聚乳酸泡沫塑料及其制备方法。

### 背景技术

泡沫塑料是一种以塑料为基本组分,含有大量气泡的材料。因此,泡沫塑料也可以说是以气体为填料的复合塑料。它具有质轻、省料、热导率低、隔热性能好、能吸收冲击载荷、具有优良的缓冲性能、隔音性能好、比强度高、等可贵的性能。泡沫塑料的用途十分广泛,产量在塑料总产量中所占的比例不断增长。泡沫塑料占有非常大的体积,消费后的废弃物处理倍受人们的关注。通常对废弃物的处理办法主要是土埋和焚烧。土埋浪费大量的土地,一些人口密度高的国家难以承受; 焚烧则会产生大量的二氧化碳及氮、硫、磷、卤素等有害的化合物,助长了温室效应及酸雨的形成。泡沫塑料的回收利用,从理论上讲,既可以解决环境污染又可以解决资源短缺的问题,但在实施过程中,往往受到高分子材料本身性质、技术及成本的限制。为了从材料本身特性上解决上述问题,研究开发可生物降解的新材料受到世界范围的学术界和工业界的关注。

聚乳酸(PLA)在自然界并不存在,通过人工合成制得。作为合成原料的单体——乳酸则是由生物发酵而来。聚乳酸属合成直链脂肪

族聚酯,通过乳酸环化二聚物——丙交酯的开环聚合或乳酸的直接聚合得到。聚乳酸具有很好的生物降解性能,降解产物是二氧化碳和水,不对环境产生任何问题。聚乳酸也具有有良好的生物相容性和生物可吸收性,在医用领域已被认为是最有前途的可降解高分子材料,对它的研究开发极为活跃。但是,由于聚乳酸生产成本过高的限制,在作为通用的降解塑料使用起步较晚,近年来,由于环保要求,使人们对聚乳酸倍加重视,开始了将其作为通用塑料替代产品的探索开发。虽然目前 PLA 树脂的价格还比较高,但随着大量的人力和财力的投入,必将产生突破性进展。

美国专利 US Patent 5348983 (1994) 中, Sterzel 等人采用在聚乳酸中混入物理发泡剂的方法制备聚乳酸结构泡沫塑料,但是这种加工方法实施起来很困难,没能够被推广应用。在美国专利 US Patent 5763098 (1998) 中, Kameoka 等人采用混入化学发泡剂和物理发泡剂直接挤出的方法制备聚乳酸泡沫塑料,所得的泡沫塑料密度为  $0.5\text{g}\backslash\text{cm}^3$ 。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种含扩链剂可生物降解的聚乳酸泡沫塑料;

本发明的另一个目的是提供一种含扩链剂可生物降解的聚乳酸泡沫塑料的制备方法。

聚乳酸热稳定性不好,在加工过程中往往会造成较为严重的热降解,导致分子量的大幅度下降。本发明中使用的扩链剂含有多个异氰

酸酯基团，在加工过程中能和聚乳酸的端羟基或端羧基反应，从而起到扩链的作用，一方面可以有效的缓解聚乳酸分子量的降低，另一方面可以有效的改善聚乳酸的熔体强度。

本发明在加工过程中加入聚乳酸分子量为 3—100 万，玻璃化温度为 40—60℃，加入的重量百分数为 75—97.5%，扩链剂为甲苯二异氰酸酯（TDI）、六次甲基二异氰酸酯（HDI）、苯二甲撑二异氰酸酯（XDI）、多亚甲基多苯基多异氰酸酯（PAPI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）、二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）、二环己基甲烷二异氰酸酯（HMDI）、六氢甲苯二异氰酸酯（HTDI）或三甲基己烷二异氰酸酯（TMDI），加入的重量百分数为 1—10%；化学发泡剂为偶氮二甲酰胺（AC）、2,2'-偶氮二异丁腈（AZDN）、偶氮二甲酸二异丙酯（DIPA）、二偶氮苯胺（DAB）、N,N-二亚硝基五次甲基四胺、N,N-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯、苯磺酰肼（BSH）、4,4'-氧代双苯磺酰肼（OBSH）、3,3'-二磺酰肼二苯砒、1,3'-苯二磺酰肼、重氮胺基苯、草酸尿、硝基尿、碳酸钠和柠檬酸的混合物或碳酸钙和柠檬酸的混合物，加入的重量百分数为 0.5—10%，成核剂为氧化锌、氧化钙、二氧化硅、氧化铝、滑石粉或碳酸钙，加入的重量百分数为 1—5%，然后经模压发泡而制得。

熔融共混过程：将原材料按比例预先在一个自制的塑料容器中混合均匀后，然后在密炼机里混炼，混炼温度为 90℃—140℃，混炼时间为 3—5 分钟；

将所得的预混物在热压机上 100℃—140℃模压成形后，在油浴

中或是在烘箱中 120℃—170℃进行自由发泡，发泡时间为 5 分钟。

### 具体实施方式

以下将通过表示本发明的实例来进一步详细的说明本发明。在实例中，除非另外指明分数和百分比均以重量计。但是本发明并不局限于这些例子。

#### 实施例 1

分子量为 16 万的聚乳酸、AC 发泡剂、滑石粉、氧化锌按如下配比 96.5: 1: 2: 0.5 在密炼机内 140℃下混炼 5 分钟。得到的混合物在 140℃下在平板硫化机上压成片材后，在 170℃油浴中进行自由发泡 5 分钟。测得聚乳酸的分子量为 8 万。得到的泡沫塑料的密度为 0.5g/cm<sup>3</sup>。力学性能：杨氏模量为 300MPa，抗拉强度为 4.20MPa，断裂伸长率为 4.4%。生物降解实验，可完全降解。

#### 实施例 2

分子量为 16 万的聚乳酸、甲苯二异氰酸酯、AC 发泡剂、滑石粉、氧化锌按如下配比 95.5: 1: 1: 2: 0.5 在密炼机内 140℃混炼 5 分钟。得到的混合物在 140℃平板硫化机上压成片材，在 170℃油浴中进行自由发泡 5 分钟。测得聚乳酸的分子量为 14 万，得到的泡沫塑料的密度为 0.5g/cm<sup>3</sup>。力学性能：杨氏模量为 311MPa，抗拉强度为 4.20MPa，断裂伸长率为 4.4%。生物降解实验，可完全降解。

#### 实施例 3

分子量为 3 万的聚乳酸、六次甲基二异氰酸酯、N,N-二亚硝基五次甲基四胺、滑石粉、按如下配比 97.5: 1: 0.5: 1: 在密炼机内 140

℃混炼 5 分钟。得到的混合物在 140℃平板硫化机上压成片材后，在 170℃平板硫化机中进行自由发泡 5 分钟。测得聚乳酸的分子量为 2.5 万。得到的泡沫塑料的密度为  $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ ，力学性能：杨氏模量为 340MPa，抗拉强度为 5.10MPa，断裂伸长率为 5.0%。生物降解实验，可完全降解。

#### 实施例 4

分子量为 16 万的聚乳酸、二苯基甲烷二异氰酸酯、4, 4'-氧代双苯磺酰肼、二氧化硅，按如下配比 92: 5: 1: 2 在密炼机内 140℃混炼 5 分钟。得到的混合物在 140℃平板硫化机上压成片材后，在 160℃平板硫化机中进行自由发泡 5 分钟。测得聚乳酸的分子量为 14.3 万。得到的泡沫塑料的密度为  $0.45\text{g}/\text{cm}^3$ 。力学性能：杨氏模量为 300MPa，抗拉强度为 4.10MPa，断裂伸长率为 4.0%。生物降解实验，可完全降解。

#### 实施例 5

分子量为 16 万的聚乳酸、多亚甲基多苯基多异氰酸酯、偶氮二甲酸二异丙酯、碳酸钙，按如下配比 92: 5: 1: 2，在密炼机内 140℃混炼 5 分钟。得到的混合物在 140℃平板硫化机上压成片材，在 170℃平板硫化机中进行自由发泡 5 分钟。测得聚乳酸的分子量为 13 万。得到的泡沫塑料的密度为  $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。力学性能：杨氏模量为 330MPa，抗拉强度为 4.50MPa，断裂伸长率为 4.5%。生物降解实验，可完全降解。

#### 实施例 6



分子量为5万的聚乳酸、异佛尔酮二异氰酸酯、2,2'-偶氮二异丁腈、碳酸钙、按如下配比75:10:10:5,在密炼机内100℃混炼3分钟。得到的混合物在100℃平板硫化机上压成片材后,在120℃下平板硫化机中进行自由发泡5分钟。测得聚乳酸的分子量为2.5万。得到的泡沫塑料的密度为0.30g/cm<sup>3</sup>。力学性能:杨氏模量为224MPa,抗拉强度为3.60MPa,断裂伸长率为5.0%。生物降解实验,可完全降解。

#### 实施例7

分子量为5万的聚乳酸、异佛尔酮二异氰酸酯、2,2'-偶氮二异丁腈、碳酸钙、按如下配比92:5:1:2,在密炼机内100℃混炼3分钟。得到的混合物在100℃平板硫化机上压成片材,在120℃平板硫化机中进行自由发泡5分钟。测得聚乳酸的分子量为4.1万。得到的泡沫塑料的密度为0.51g/cm<sup>3</sup>。力学性能:杨氏模量为320MPa,抗拉强度为5.50MPa,断裂伸长率为5.5%。生物降解实验,可完全降解。

#### 实施例8

分子量为5万的聚乳酸、二苯基甲烷二异氰酸酯、二偶氮苯胺、碳酸钙,按如下配比92:5:1:2,在密炼机内90℃混炼3分钟。得到的混合物在100℃下在平板硫化机上压成片材,在120℃下平板硫化机中进行自由发泡5分钟。测得聚乳酸的分子量为3.5万。得到的泡沫塑料的密度为0.60g/cm<sup>3</sup>。力学性能:杨氏模量为340MPa,抗拉强度为6.50MPa,断裂伸长率为5.0%。生物降解实验,可完全降解。

#### 实施例9

分子量为5万的聚乳酸、二环己基甲烷二异氰酸酯、苯磺酰肼、碳酸钙，按如下配比92:5:1:2，在密炼机内90℃混炼3分钟。得到的混合物在100℃平板硫化机上压成片材，在120℃平板硫化机中进行自由发泡5分钟。测得聚乳酸的分子量为3.5万。得到的泡沫塑料的密度为0.50g/cm<sup>3</sup>。力学性能：杨氏模量为309MPa，抗拉强度为5.50MPa，断裂伸长率为5.1%。生物降解实验，可完全降解。

#### 实施例10

分子量为5万的聚乳酸、六氢甲苯二异氰酸酯、1,3'-苯二磺酰肼、碳酸钙，按如下配比92:5:1:2，在密炼机内90℃混炼3分钟。得到的混合物在100℃平板硫化机上压成片材后，在120℃下平板硫化机中进行自由发泡5分钟。测得聚乳酸的分子量为3.0万。得到的泡沫塑料的密度为0.48g/cm<sup>3</sup>。力学性能：杨氏模量为313MPa，抗拉强度为5.34MPa，断裂伸长率为5.5%。生物降解实验，可完全降解。

#### 实施例11

分子量为5万的聚乳酸、三甲基己烷二异氰酸酯、草酸尿、碳酸钙，按如下配比92:5:1:2，在密炼机内90℃混炼3分钟。得到的混合物在100℃平板硫化机上压成片材后，在130℃平板硫化机中进行自由发泡5分钟。测得聚乳酸的分子量为3.8万。得到的泡沫塑料的密度为0.55g/cm<sup>3</sup>。力学性能：杨氏模量为301MPa，抗拉强度为4.14MPa，断裂伸长率为5.0%。生物降解实验，可完全降解。

#### 实施例12

分子量为 5 万的聚乳酸、二苯基甲烷二异氰酸酯、硝酸尿、氧化钙，按如下配比 92: 5: 1: 2，在密炼机内 90℃混炼 3 分钟。得到的混合物在 100℃下在平板硫化机上压成片材，在 130℃平板硫化机中进行自由发泡 5 分钟。测得聚乳酸的分子量为 3.5 万。得到的泡沫塑料的密度为 0.60g/cm<sup>3</sup>。力学性能：杨氏模量为 330MPa，抗拉强度为 4.40MPa，断裂伸长率为 5.3%。生物降解实验，可完全降解。

#### 实施例 13

分子量为 5 万的聚乳酸、二苯基甲烷二异氰酸酯、碳酸钠和柠檬酸的混合物、氧化钙，按如下配比 92: 5: 1: 2，在密炼机内 90℃混炼 3 分钟。得到的混合物在 100℃平板硫化机上压成片材，在 130℃下平板硫化机中进行自由发泡 5 分钟。测得聚乳酸的分子量为 3.6 万。得到的泡沫塑料的密度为 0.70g/cm<sup>3</sup>。力学性能：杨氏模量为 341MPa，抗拉强度为 7.40MPa，断裂伸长率为 3.3%。生物降解实验，可完全降解。

#### 实施例 14

分子量为 100 万的聚乳酸、二苯基甲烷二异氰酸酯、碳酸钙和柠檬酸的混合物、氧化钙，按如下配比 92: 5: 1: 2，在密炼机内 90℃混炼 3 分钟。得到的混合物在 100℃平板硫化机上压成片材，在 130℃下平板硫化机中进行自由发泡 5 分钟。测得聚乳酸的分子量为 84 万。得到的泡沫塑料的密度为 0.73g/cm<sup>3</sup> 力学性能表征：杨氏模量为 444MPa，抗拉强度为 12.80MPa，断裂伸长率为 4.3%。生物降解实验，可完全降解。