

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510119120.4

[51] Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08K 5/21 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

[43] 公开日 2006年6月28日

[11] 公开号 CN 1793228A

[22] 申请日 2005.12.28

[21] 申请号 200510119120.4

[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 杨宇明 任忠杰 董丽松 郭晓明

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

完全生物降解高韧性聚乳酸材料的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及完全生物降解高韧性聚乳酸材料的制备方法。采用小分子的多元醇酯类、低聚聚酯类和柠檬酸酯类增塑剂获得增塑聚乳酸体系。采用电子束或 γ 射线辐照交联的方法在增塑聚乳酸体系中引入交联, 以获得结构和性能稳定的高韧性聚乳酸材料。所述增塑聚乳酸体系中, 内含有 40 ~ 95 份的聚乳酸; 5 ~ 59.5 份复配增塑剂; 0.5 ~ 5 份交联剂; 0 ~ 1 份爽滑剂; 0 ~ 30 份无机填料; 电子束或 γ 射线辐照剂量为 3 ~ 30Mrad。采用挤出、吹塑、流延、模压、注塑等熔融共混方法或采用溶液共混浇铸方法加工成型。将成型后的聚乳酸材料在电子束的辐照下进行交联即可得到高韧性的聚乳酸材料。在包装、防护、玩具等应用领域有广泛的用途。

1. 一种完全生物降解高韧性聚乳酸材料的制备方法，其特征在于：

原材料为：

聚乳酸为：结晶性聚乳酸或非结晶性聚乳酸；

增塑剂为：选自多元醇酯类、柠檬酸酯类或聚酯类其中的一种或二种以上的复配物；

交联剂选自三烯丙基异氰脲酸酯、三甲基异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯或二甲基丙烯酸（1,6-己二醇）酯多官能团单体；

所述的爽滑剂为脂肪族酰胺、油酸酰胺或芥酸酰胺；无机填料为二氧化硅、钛白粉、硅藻土、碳黑、碳酸钙或滑石粉；

原材料重量百分比配比为：聚乳酸：40~95份；复配增塑剂：5~59.5份；交联剂：0.5~5份；爽滑剂：0~1份；无机填料：0~30份；

制备步骤和条件为：

按照配比称量原材料，采用挤出、吹塑、流延、模压或注塑等熔融共混方法进行加工成型；或采用溶液共混浇铸方法加工成型，溶剂选用丙酮、氯仿或两者的混合溶剂；将成型后的聚乳酸材料在电子束的辐照下进行交联，电子束或 γ 射线辐照剂量为3~30 Mrad，即可得到完全生物降解高韧性聚乳酸材料。

完全生物降解高韧性聚乳酸材料的制备方法

技术领域

本发明属于完全生物降解高韧性聚乳酸材料的制备方法。

背景技术

科学技术日新月异的更新使高分子材料快速发展，现在已经成为应用最广泛的材料，但是大量的使用后的废弃物在自然环境中难以降解，给自然环境造成了日益严重的污染。这不仅影响了人们的日常生活，而且对国民经济和工农业生产带来了巨大的危害。近年来，随着人们环境保护意识的增强，发展可降解材料是解决环境污染问题的一个重要途径。所以，世界各国对完全生物降解高分子材料给予越来越多的重视。

聚乳酸是一种完全生物降解的高分子材料，在自然环境中通过微生物产生的酶作用最终降解成无机物质如水和二氧化碳。在可降解的热塑性聚酯型高分子材料中，聚乳酸具有最高的熔点，最高的玻璃化转变温度和力学强度，因此有较好的耐热性。但是，聚乳酸存在韧性差、加工温度范围较窄、原材料成本高等缺点，在要求柔软度的应用领域中的应用受到限制。通过与增塑剂共混可以在很大程度上提高聚乳酸的韧性，尤其是有利于加工和降低成本。经过增塑的聚乳酸能用挤出，注塑，流延，吹塑，纺丝，双轴拉伸等多种方式进行加工。预期这种高韧性完全生物降解聚乳酸材料在包装、防护、玩具等应用领域有广泛的用途。

中国专利 CN 1367189 A 利用自由基接枝的方法将聚乙烯醇、丙烯酸等接枝到聚乳酸的主链上，明显改善了聚乳酸的柔韧性。这种方法均属于化学改性，存在工艺复杂、成本较高等缺点。中国专利 CN 00112783.7 涉及一种应用于医用防粘连膜的增塑聚乳酸材料，该材料中所用增塑剂包括水溶性增塑剂如聚乙二醇以及油溶性增塑剂如油酸、硬脂酸、癸酸、油酸乙酯。中国专利 CN 02123145.1 涉及一种含有 5-50%重量份聚甘油乙酸酯增塑聚乳酸的可生物降解塑料产品。中国专利 CN 03117482.5 涉及一种含有 2-15%医用增塑剂的聚乳酸

组合物膜，所用增塑剂为聚乙二醇、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、低聚聚乳酸。多元醇酯类，聚酯类增塑剂对聚乳酸的增塑效果在耐热性、耐迁移性、相容性等方面各有优缺点，而单独使用效果不能令人满意。中国专利 CN 200410011366.5 涉及包含多元醇酯类、低聚聚酯类和柠檬酸酯类增塑剂中的两类或两类以上的复配增塑剂，提高了聚乳酸的综合使用性能。

高韧性聚乳酸增塑体系的技术关键在于体系的稳定性，包括结构和性能的稳定性。在增塑剂含量高的聚乳酸增塑体系中，增塑剂会随着时间的增长有析出现象，而且增塑聚乳酸材料的强度和耐热性在某些应用领域达不到要求。如果在聚乳酸增塑体系中引入电子束或 γ 射线辐照使得聚乳酸产生交联，这样不但固定了体系中大量的增塑剂，不影响材料的完全生物降解性，还提高了材料的强度和耐热性，从而获得一种完全生物降解的高韧性聚乳酸材料。

发明内容

本发明的目的是提供一种结构和性能稳定的高韧性聚乳酸材料的制备方法。

本发明采用小分子的多元醇酯类、低聚聚酯类和柠檬酸酯类增塑剂获得增塑聚乳酸体系。采用辐照交联的方法在增塑聚乳酸体系中引入交联，以获得结构和性能稳定的高韧性聚乳酸材料。

本发明的完全生物降解高韧性聚乳酸材料的制备方法的步骤和条件如下：

原材料为：

聚乳酸为：结晶性聚乳酸或非结晶性聚乳酸；

增塑剂为：选自多元醇酯类、柠檬酸酯类或聚酯类其中的一种或二种以上的复配物；

交联剂选自三烯丙基异氰脲酸酯、三甲基异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯或二甲基丙烯酸（1,6-己二醇）酯多官能团单体；

所述的爽滑剂为脂肪族酰胺、油酸酰胺或芥酸酰胺；无机填料为二氧化硅、钛白粉、硅藻土、碳黑、碳酸钙或滑石粉；

原材料重量百分比配比为：聚乳酸：40~95份；复配增塑剂：5~59.5份；交联剂：0.5~5份；爽滑剂：0~1份；无机填料：0~30份；

制备步骤和条件为：

按照配比称量原材料，采用挤出、吹塑、流延、模压或注塑等熔融共混方法进行加工成型；或采用溶液共混浇铸方法加工成型，溶剂选用丙酮、氯仿或两者的混合溶剂；将成型后的聚乳酸材料在电子束的辐照下进行交联，电子束或 γ 射线辐照剂量为3~30 Mrad，即可得到完全生物降解高韧性聚乳酸材料。

发明的有益效果：

本发明方法提供一种结构和性能稳定的高韧性聚乳酸材料的制备方法。通过本方法制得的聚乳酸材料在保持一定拉伸强度的基础上，还具有较高的断裂伸长率，并且所获得的材料的性能稳定。通过热失重实验可以发现：随着辐照剂量的增加，交联密度的增大，加入在聚乳酸中的填料有较高的热分解温度，具有较好的热稳定性；另外从高于室温的长时间老化实验可以看出制备的材料中的添加剂具有耐迁移性，其不容易析出材料表面。通过以上，本发明制得的材料具有较好的长期使用性能。

具体实施方式：

实施例1：将40重量份聚乳酸，12重量份三醋酸甘油酯，45重量份聚己二酸1,3-丁二醇酯以及3重量份三烯丙基异氰脲酸酯溶于氯仿溶剂中，搅拌均匀得到混合溶液中。然后将混合溶液中溶剂挥发掉，得到增塑聚乳酸。将干燥好的增塑聚乳酸熔融模压成型，再将成型后的样品在30Mrad的电子束辐照剂量下交联，即可得到完全生物降解高韧性聚乳酸材料。

实施例2：制备方法同实施例1，材料组成为：60重量份聚乳酸，20重量份三醋酸甘油酯，17重量份聚己二酸1,3-丁二醇酯以及3重量份三烯丙基异氰脲酸酯。辐照剂量为10Mrad。

实施例3：制备方法同实施例1，材料组成为：90重量份聚乳酸，20重量份三醋酸甘油酯，15重量份聚己二酸1,3-丁二醇酯以及5重量份三烯丙基异氰脲酸酯。辐照剂量为20Mrad。

实施例4：将90重量份聚乳酸，5重量份乙酰柠檬酸三正丁酯，4.5重量份碳酸钙，0.5重量份三甲基异脲酸酯加入氯仿溶剂中，搅拌均匀得到混合溶液中。然后将混合溶液中溶剂挥发掉，得到增塑聚乳酸。将干燥好的增塑聚乳酸熔融模压成型，再将成型后的样品在电子束10Mrad的辐照剂量下交联，即可

得到完全生物降解高韧性聚乳酸材料。

实施例 5：将 60 重量份聚乳酸，10 重量份柠檬酸三乙酯，15 重量份聚己二酸 1,3-丁二醇酯，13 重量份钛白粉以及 2 重量份三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯熔融挤出成型或利用吹塑、流延、模压、注塑等方法进行加工成型。将成型后的样品在 15Mrad 的电子束辐照剂量下交联，即可得到完全生物降解高韧性聚乳酸材料。

实施例 6：将 80 重量份聚乳酸，10 重量份聚乙二醇，8 重量份乙酰柠檬酸三乙酯，2 重量份二甲基丙烯酸（1,6-己二醇）酯熔融挤出成型或利用挤出、吹塑、流延、模压、注塑等方法进行加工成型。将成型后的样品在 10Mrad 的电子束辐照剂量下交联，即可得到完全生物降解高韧性聚乳酸材料。

实施例 7：制备方法同实施例 6，材料组成为：40 重量份聚乳酸，31 重量份聚乙二醇，25 重量份乙酰柠檬酸三乙酯，4 重量份二甲基丙烯酸（1,6-己二醇），辐照剂量为 4Mrad。

实施例 8：将 40 重量份聚乳酸，10 重量份乙酰柠檬酸三乙酯，45 重量份聚癸二酸 1,3-丁二醇酯以及 5 重量份三烯丙基异氰尿酸酯溶于氯仿溶剂中，搅拌均匀得到混合溶液中。然后将混合溶液中溶剂挥发掉，得到增塑聚乳酸。将干燥好的增塑聚乳酸熔融模压成型，再将成型后的样品在 30Mrad 的电子束辐照剂量下交联，即可得到完全生物降解高韧性聚乳酸材料。

实施例 9：制备方法同实施例 8，材料组成为：60 重量份聚乳酸，20 重量份聚乙二醇，15 重量份乙酰柠檬酸三乙酯，5 重量份二甲基丙烯酸（1,6-己二醇），辐照剂量为 6Mrad。

实施例 10：制备方法同实施例 8，材料组成为：90 重量份聚乳酸，4.5 重量份聚乙二醇，4.5 重量份乙酰柠檬酸三乙酯，1 重量份二甲基丙烯酸（1,6-己二醇），辐照剂量为 3Mrad。