

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710071358.3

[51] Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 3/02 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

B29C 47/40 (2006.01)

B29B 9/12 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008年4月9日

[11] 公开号 CN 101157792A

[51] Int. Cl. (续)

C08K 3/00 (2006.01)

[22] 申请日 2007.9.20

[21] 申请号 200710071358.3

[71] 申请人 浙江海正生物材料股份有限公司

地址 318000 浙江省台州市椒江区外沙路46号

共同申请人 中国科学院长春应用化学研究所

[72] 发明人 韩常玉 陈志明 白 骅 董丽松

[74] 专利代理机构 台州市方圆专利事务所
代理人 张智平

权利要求书2页 说明书8页

[54] 发明名称

一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料及其制备方法，属于高分子材料技术领域。它解决了现有的聚乳酸复合材料不可完全生物降解、力学性能差、耐老化性能弱和加工性能不足等问题。本可完全生物降解的聚乳酸复合材料包括以下重量份的成分：聚乳酸100份；热塑性淀粉10~100份；增塑剂5~30份；无机填料3~20份；抗氧化剂0.5~2份；润滑剂0.1~2份；制备方法包括以下步骤：A. 混合；B. 挤出造粒；C. 热压成型。本发明的可完全生物降解的聚乳酸复合材料不仅具有可完全生物降解，而且具有优异的力学性能和耐老化性能；制备方法工艺流程简单，加工性能强，成本低可实现大规模的工业化生产。

1、一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料，其特征在于，该材料包括以下重量份的成分：

聚乳酸 100 份；热塑性淀粉 10~100 份；增塑剂 5~30 份；无机填料 3~20 份；抗氧化剂 0.5~2 份；润滑剂 0.1—2 份。

2、根据权利要求 1 所述的一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料，其特征在于，所述的聚乳酸的数均分子量为 5~20 万道尔顿。

3、根据权利要求 1 所述的一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料，其特征在于，所述的增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯、聚乙二醇、邻苯二甲酸二乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰化柠檬酸三乙酯、乙酰化柠檬酸三丁酯中一种。

4、根据权利要求 3 所述的一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料，其特征在于，所述的增塑剂为聚乙二醇，其数均分子量为 400~20000 道尔顿。

5、根据权利要求 1 所述的一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料，其特征在于，所述的无机填料为碳酸钙，滑石粉，蒙脱土中一种。

6、根据权利要求 1 所述的一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料，其特征在于，所述的抗氧化剂为四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基)丙酸)季戊四醇酯。

7、根据权利要求 1 所述的一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料，其特征在于，所述的润滑剂为硬脂酰胺、油酸酰胺、芥酸酰胺、硬脂酸锌、亚乙基双硬脂酰胺、亚烷基二脂肪酰胺中一种。

8、一种根据权利要求 1~7 所述的聚乳酸复合材料的制备方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

A、混合：取上述重量份的成分进行混合，混合后放入高速搅拌机中搅拌均匀；

B、挤出造粒：将上述搅拌均匀的成分放入双螺杆挤出机中挤出造

粒；

C、热压成型：将上述挤出造粒后的树脂在温度 $100^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，压力为 $8\text{ MPa}\sim 12\text{MPa}$ 的条件下热压成型成聚乳酸复合材料。

9、根据权利要求 8 所述的一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料的制备方法，其特征在于，步骤 B 中所述的挤出造粒的温度为 $120^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 。

10、根据权利要求 8 所述的一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料的制备方法，其特征在于，步骤 C 中所述热压成型的温度为 140°C ，压力为 10MPa 。

一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种聚酯复合材料及其制备方法，尤其涉及一种一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料及其制备方法；属于高分子材料技术领域。

背景技术

高分子材料的废弃物给环境带来的负面影响已经引起人们的广泛关注，解决“白色污染”提高环境质量成为进入 21 世纪的科学发展的热点之一。因此，国内外能够完全生物降解塑料的研制开发工作非常活跃，并已有部分开始了工业化生产，发展相当迅速。生物降解塑料既具有使用时发挥塑料本身的优良性能，用后废弃时又能被各种生物（酶）分解，不给环境带来污染的特点。因此，大力开发和推广可生物降解高分子材料，是解决白色污染标本兼治的方法，符合当今高分子材料绿色化的潮流。

合成聚乳酸的最初原料是淀粉，淀粉经生物发酵过程转化为乳酸，乳酸通过直接缩聚或再经过丙交酯开环聚合得到聚乳酸。由此可见，聚乳酸不同于其它通用塑料的本质之一是它利用了可再生性的植物资源。这样可以有效的缓解日益枯竭的不可再生资源。聚乳酸具有与通用塑料完全类同的性能，如力学性能和可加工性。特别是目前大规模的生产使得聚乳酸树脂的成本下降，相对于其它生物降解高分子材料变得非常廉价。如美国佳吉（Cargill）公司已经具有年产 14 万吨的聚乳酸生产能力。在国内，浙江海正生物材料股份公司已经建成年产 5000 吨聚乳酸示范生产线。因此，聚乳酸的发展倍受高分子学术界和产业界的关注。

此外将淀粉与高分子材料进行共混制备高分子复合材料具有

很多优点，如成本较低，加工性能良好等。如美国专利申请（US20060194902）公开了聚乙烯或聚丙烯与淀粉复合材料的制备方法。美国专利专利申请（US20040082678）公开了聚乙烯或聚丙烯与淀粉复合多层膜材料用于包装领域。这些材料从减量化角度看具有十分可取之处，也具有较好的市场份额；但是，聚乙烯、聚丙烯不具有生降解特性，当淀粉完全降解后，这些传统的石油基聚合物依然存在于环境中，对环境造成污染。而现有技术中将淀粉与聚乳酸进行共混，虽然保证了所得材料的完全生物降解特性，但是，在加工和使用性能方面存在着明显不足，如脆性严重，外观粗糙等，这将在很大程度上限制该复合材料的广泛应用。

发明内容

本发明针对现有技术所存在的上述问题，提供一种具有可完全生物降解、力学性能好、耐老化性能强和加工性能优异的聚乳酸复合材料及其制备方法。

本发明的上述技术问题可以通过以下技术方案得以实施：一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料，该材料包括以下重量份的成分：

聚乳酸 100 份；热塑性淀粉 10~100 份；增塑剂 5~30 份；无机填料 3~20 份；抗氧化剂 0.5~2 份；润滑剂 0.1—2 份。

由于聚乳酸和热塑性淀粉都具有完全生物降解性能，利用该成分制成的聚乳酸复合材料也可完全生物降解；此外本发明的成分配伍合理，各种成分之间协同作用从而使制得聚乳酸复合材料还具有优异的力学性能和耐老化性能。

在上述的一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料中，所述的聚乳酸的数均分子量为 5~20 万道尔顿。如果采用的聚乳酸的数均分子量小于 5 万道尔顿，制成的聚乳酸复合材料的力学性能较差，不能满足实际应用的要求，如果聚乳酸的数均分子量大于 20

万道尔顿，则其加工性能差，在现有的设备上无法进行加工。

在上述的一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料中，所述的增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯、聚乙二醇、邻苯二甲酸二乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰化柠檬酸三乙酯、乙酰化柠檬酸三丁酯中一种。作为优选，所述的增塑剂为聚乙二醇，其数均分子量为 400~20000 道尔顿。采用聚乙二醇作为增塑剂可以有效的克服增塑剂的迁移，但是当其数均分子量小于 400 道尔顿，聚乙二醇很容易迁移，当其数均分子量大于 20000，则不能对复合材料进行很好的增塑。

在上述的一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料中，所述的无机填料为碳酸钙，滑石粉，蒙脱土中一种。使用上述无机填料可以有效的对复合材料进行增强。

在上述的一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料中，所述的抗氧化剂为四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基)丙酸)季戊四醇酯。本发明所用的抗氧化剂的型号为抗氧化剂 ky-7910，化学名称为四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基)丙酸)季戊四醇酯。

在上述的一种可完全生物降解的聚乳酸复合材料中，所述的润滑剂为硬脂酰胺、油酸酰胺、芥酸酰胺、硬酯酸锌、亚乙基双硬脂酰胺、亚烷基二脂肪酰胺中一种。

本发明还提供了上述聚乳酸复合材料的制备方法，该方法包括以下步骤：

A、混合：取上述重量份的成分进行混合，混合后放入高速搅拌机中搅拌均匀；

B、挤出造粒：将上述搅拌均匀的成分放入双螺杆挤出机中挤出造粒；

C、热压成型：将上述挤出造粒后的树脂在温度 100℃~180℃，压力为 8 MPa~12MPa 的条件下热压成型成聚乳酸复合材料。

在上述的制备方法中，步骤 B 中所述的挤出造粒的温度为 120

°C~160°C。

作为优选，步骤C中所述热压成型的温度为140°C，压力为10MPa。

综上所述，本发明具有以下优点：

1、本发明采用聚乳酸和热塑性淀粉进行配合制成聚乳酸复合材料，由于聚乳酸和热塑性淀粉都具有完全生物降解性能，因此本发明的聚乳酸复合材料也可完全生物降解。

2、本发明聚乳酸复合材料采用多种成分配合使用，配伍合理；不仅可完全生物降解；而且具有优异的力学性能和耐老化性能。

3、本发明可完全生物降解的聚乳酸复合材料的制备方法，工艺流程简单，加工性能强，成本低可实现大规模的工业化生产。

具体实施方式

下面通过实施例，对本发明的技术方案作进一步具体的说明；但本发明并不限于这些实施例。

表1：本发明聚乳酸复合材料的组分（按重量份）

成分 具体实施方式	聚乳酸	热塑性 淀粉	增塑 剂	无机填 料	抗氧 剂	润滑剂
实施例1	100	10	5	3	1	0.1
实施例2	100	100	30	20	0.5	2
实施例3	100	20	10	10	1	1
实施例4	100	50	20	5	1.5	0.5
实施例5	100	30	20	8	1	0.5
实施例6	100	80	15	6	2	1.5
实施例7	100	30	20	15	1	1
实施例8	100	60	18	5	1	0.5
实施例9	100	30	20	5	1	1

其中实施例1中所述的聚乳酸的数均分子量为5万道尔顿；所述的增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯；所述的无机填料为碳酸钙；所述的抗氧剂为四（β-（3，5-二叔丁基-4-羟基）丙酸）季戊四醇

酯 (ky-7910); 所述的润滑剂为硬脂酰胺。

其中实施例 2 中所述的聚乳酸的数均分子量为 20 万道尔顿; 所述的增塑剂为邻苯二甲酸二乙酯; 所述的无机填料为滑石粉; 所述的抗氧剂为四 (β - (3, 5-二叔丁基-4-羟基) 丙酸) 季戊四醇酯 (ky-7910); 所述的润滑剂为油酸酰胺。

其中实施例 3 中所述的聚乳酸的数均分子量为 10 万道尔顿; 所述的增塑剂为柠檬酸三丁酯; 所述的无机填料为蒙脱土; 所述的抗氧剂为四 (β - (3, 5-二叔丁基-4-羟基) 丙酸) 季戊四醇酯 (ky-7910); 所述的润滑剂为芥酸酰胺。

其中实施例 4 中所述的聚乳酸的数均分子量为 15 万道尔顿; 所述的增塑剂为乙酰化柠檬酸三乙酯; 所述的无机填料为碳酸钙; 所述的抗氧剂为四 (β - (3, 5-二叔丁基-4-羟基) 丙酸) 季戊四醇酯 (ky-7910); 所述的润滑剂为硬酯酸锌。

其中实施例 5 中所述的聚乳酸的数均分子量为 8 万道尔顿; 所述的增塑剂为乙酰化柠檬酸三丁酯; 所述的无机填料为滑石粉; 所述的抗氧剂为四 (β - (3, 5-二叔丁基-4-羟基) 丙酸) 季戊四醇酯 (ky-7910); 所述的润滑剂为亚乙基双硬脂酰胺。

其中实施例 6 中所述的聚乳酸的数均分子量为 12 万道尔顿; 所述的增塑剂为聚乙二醇; 其数均分子量为 600 道尔顿; 所述的无机填料为蒙脱土; 所述的抗氧剂为四 (β - (3, 5-二叔丁基-4-羟基) 丙酸) 季戊四醇酯 (ky-7910); 所述的润滑剂为亚烷基二脂肪酰胺。

其中实施例 7 中所述的聚乳酸的数均分子量为 10 万道尔顿; 所述的增塑剂为聚乙二醇; 其数均分子量为 20000 道尔顿; 所述的无机填料为碳酸钙; 所述的抗氧剂为四 (β - (3, 5-二叔丁基-4-羟基) 丙酸) 季戊四醇酯 (ky-7910); 所述的润滑剂为亚乙基双硬脂酰胺。

其中实施例 8 中所述的聚乳酸的数均分子量为 8 万道尔顿;

所述的增塑剂为为聚乙二醇；其数均分子量为 10000 道尔顿；所述的无机填料为碳酸钙；所述的抗氧剂为四（ β -（3,5-二叔丁基-4-羟基）丙酸）季戊四醇酯（ky-7910）；所述的润滑剂为硬脂酰胺。

其中实施例 9 中所述的聚乳酸的数均分子量为 8 万道尔顿；所述的增塑剂为增塑剂为聚乙二醇；其数均分子量为 8000 道尔顿；所述的无机填料为碳酸钙；所述的抗氧剂为四（ β -（3,5-二叔丁基-4-羟基）丙酸）季戊四醇酯（ky-7910）；所述的润滑剂为亚烷基二脂肪酰胺。

实施例 1

A、混合：按照表 1 中实施例 1 的重量份的成分进行混合，混合后放入高速搅拌机中搅拌均匀；

B、挤出造粒：将上述搅拌均匀的成分放入普通双螺杆挤出机中在温度 120℃ 挤出造粒；

C、热压成型：将上述挤出造粒后的树脂在温度 100℃，压力为 12MPa 的条件下热压成型，得到 1.0mm 厚的片材，制成哑铃型样条，其细颈尺寸为长 20mm、宽 4mm。根据试样组成不同所测得的力学性能和耐老化性能如表 2 所示。

实施例 2

A、混合：按照表 1 中实施例 2 的重量份的成分进行混合，混合后放入高速搅拌机中搅拌均匀；

B、挤出造粒：将上述搅拌均匀的成分放入普通双螺杆挤出机中在温度 130℃ 挤出造粒；

C、热压成型：将上述挤出造粒后的树脂在温度 120℃，压力为 10MPa 的条件下热压成型，得到 1.0mm 厚的片材，制成哑铃型样条，其细颈尺寸为长 20mm、宽 4mm。根据试样组成不同所测得的力学性能和耐老化性能如表 2 所示。

实施例 3~6

混合时按照表 1 中实施例 3~6 的重量份的成分进行混合；挤

出造粒的温度为 140℃；热压成型的温度 140℃，压力为 10MPa；其它工艺流程同实施例 1；不再赘述；得到 1.0mm 厚的片材，制成哑铃型样条，其细颈尺寸为长 20mm、宽 4mm。根据试样组成不同所测得的力学性能和耐老化性能如表 2 所示。

实施例 7~9

混合时按照表 1 中实施例 3~6 的重量份的成分进行混合；挤出造粒的温度为 160℃；热压成型的温度 160℃，压力为 8MPa；其它工艺流程同实施例 1；不再赘述；得到 1.0mm 厚的片材，制成哑铃型样条，其细颈尺寸为长 20mm、宽 4mm。根据试样组成不同所测得的力学性能和耐老化性能如表 2 所示。

表 2：实施例 1~9 和比较例 1 所制备的聚乳酸复合材料的性能

性能 具体实施方式	拉伸强度 (Mpa)	断裂伸长率 (%)	耐老化性能
实施例 1	40	500	较好
实施例 2	10	700	较好
实施例 3	20	500	较好
实施例 4	15	350	好
实施例 5	25	400	好
实施例 6	27	380	较好
实施例 7	26	350	较好
实施例 8	30	360	好
实施例 9	26	370	较好

从表 2 可以看出本发明制备的聚乳酸复合材料不仅具有完全生物降解性能；而且具有优异的力学性能和耐老化性能。

本发明中所描述的具体实施例仅仅是对本发明精神作举例说明。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代，但并不会偏离本发明的精神或者超越所附权利要求书所定义的范围。

尽管对本发明已作出了详细的说明并引证了一些具体实例，但是对本领域熟练技术人员来说，只要不离开本发明的精神和范围可作各种变化或修正是显然的。