

[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 200810050603.7

[51] Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

C08K 5/523 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

C08K 5/526 (2006.01)

C08K 5/134 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 10 月 15 日

[11] 公开号 CN 101284934A

[51] Int. Cl. (续)

B29C 47/92 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

[22] 申请日 2008.4.15

[21] 申请号 200810050603.7

[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 邓鹏飏 柳美华 郑晓伟 董丽松

[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 3 页

[54] 发明名称

一种耐热聚乳酸基体树脂的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种耐热聚乳酸树脂及制备方法。原料组成及重量比如下：聚乳酸：乙烯-乙烯醇共聚物：乙烯基多官能团单体：组合助剂(50-80)：(20-50)：(3-10)：(1-3)；通过熔融加工手段，将按配比混配均匀的原材料制备成未交联树脂母料，然后利用钴源将该母料辐射到规定的剂量，从而制备出具有较低凝胶含量的辐射微交联聚乳酸基体树脂。该树脂的热变形温度从未交联时的70℃左右大幅提升到100℃以上。该树脂还具有二次熔融加工的能力，因此可以将其作为基体树脂，并与其它材料共混制备高性能的聚乳酸制品，因此具有广阔的应用前景。

1. 一种耐热聚乳酸基体树脂, 其特征在于, 原料组成及重量比如下: 聚乳酸: 乙烯-乙烯醇共聚物: 乙烯基多官能团单体: 组合助剂 (50-80): (20-50): (3-10): (1-3);

所述的乙烯-乙烯醇共聚物中, 乙烯醇的摩尔百分含量在 50-70% 之间;

所述的乙烯基多官能团单体为三烯丙基异氰尿酸酯 (TAIC);

所述的组合助剂由 3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯或 β - (4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基) 丙酸正十八酯、环氧大豆油和亚磷酸三苯酯混合组成, 其中, 3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯或 β - (4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基) 丙酸正十八酯: 环氧大豆油: 亚磷酸三苯酯的重量比为 1: 1: 1 ;

1) 将聚乳酸和乙烯-乙烯醇共聚物分别在 60°C 和 110°C 条件下干燥 4 小时;

2) 将干燥后的聚乳酸、乙烯-乙烯醇、TAIC 和组合助剂混合均匀后, 加入到双螺杆挤出机中, 各区的温度范围依次是入口温度为 $135 \pm 5^\circ\text{C}$, $155 \pm 5^\circ\text{C}$, $175 \pm 5^\circ\text{C}$, $185 \pm 5^\circ\text{C}$, $195 \pm 5^\circ\text{C}$, $185 \pm 5^\circ\text{C}$, 模头温度为 $180 \pm 5^\circ\text{C}$, 熔融共混制备未交联母料;

3) 未交联母料干燥后, 在用钴源辐射 10-100kGy, 制得一种耐热聚乳酸基体树脂。

一种耐热聚乳酸基体树脂的制备方法

技术领域

本发明涉及一种耐热聚乳酸基体树脂的制备方法。

背景技术

随着一次性化石资源（如石油、煤炭）的日益枯竭以及由于石油基制品的大量使用所导致的白色污染日益严重，人们发现只有利用可再生的自然资源生产可以满足人们需要的制品，并在使用之后降解为 CO₂ 和水，实现自然资源的循环利用，才是人类社会实现可持续发展的必由之路。正是从资源和环境两方面考虑，可生物降解聚酯材料逐渐成为人们关注的焦点，尤其是聚乳酸（PLA）格外受到人们的关注。聚乳酸是以淀粉为原料，通过一系列生物化工合成的具有良好的加工性能和物理机械性能的高分子材料。因此被人们认为是 21 世纪里最具有发展潜力的高分子材料。但是它有一个明显的缺点，就是高温尺寸稳定性差。当其制品的贮存、运输或使用温度超过 60℃ 时，制品就会变形从而丧失其使用功能。因此，提高 PLA 制品的高温尺寸稳定性就成为 PLA 能广泛应用的一个重要因素。

提高制品的高温尺寸稳定性的传统方法主要有：1、与纤维复合；2、提高玻璃化转变温度；3、提高结晶度。2006 年 M. Huda 等人在复合材料科学与技术发表的文章指出（Composites Science and Technology, 2006, 66, 1813-1824），由于 PLA 基质与纤维填料间的界面相容性差，因此不能通过单纯的纤维复合方法来提高 PLA 的耐热性能。2006 年 S. Serizawa 等人在应用聚合物杂志上（Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100, 618-624）指出，通过退火处理来提高 PLA/纤维复合材料的结晶程度，可以有效提高这种复合材料的耐热性能，但是这种方法由于生产效率低，因此也不能直接用于工业化大生产。中国发明专利 200710055475.0 提供了一种利用辐射交联和纤维复合协同效应来提高 PLA 耐热性的方法，但是由此方法制备的复合材料不能再次熔融加工。因此目前还没有一种既具有较高耐热性又能够反复熔融加工的聚乳酸基体树脂，来满足大规模 PLA 工业应用的需要。

发明内容

本发明的目的就是针对聚乳酸耐热性能差的缺点，利用高分子共混合金改性与辐射诱导交联的优势，在聚乳酸和乙烯乙烯醇共聚物的两相界面区上形成化学键接，强的界面相互作用，将使乙烯乙烯醇的结晶区能够在高温状态下，成为应力集中点，从而降低合金体系高温热变形现象的发生；同时通过控制合金体系的交联程度，保证合金体系还能反复熔融加工。本发明所提供的一种辐射诱导微交联聚乳酸基体树脂的热变形温度，可以从 PLA 本体的 55℃ 大幅提高到 120℃ 以上，从而拓宽它的使用范围。

本发明涉及的一种耐热聚乳酸基体树脂的制备方法，其步骤和条件如下：

原料组成及重量比如下：聚乳酸：乙烯-乙烯醇共聚物：乙烯基多官能团单体：组合助剂（50-80）：（20-50）：（3-10）：（1-3）；

所述的乙烯-乙烯醇共聚物中，乙烯醇的摩尔百分含量在 50-70% 之间；

所述的乙烯基多官能团单体为三烯丙基异氰尿酸酯（TAIC）；

所述的组合助剂由 3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯或 β-(4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基)丙酸正十八酯、环氧大豆油和亚磷酸三苯酯混合组成，其中，3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯或 β-(4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基)丙酸正十八酯：环氧大豆油：亚磷酸三苯酯的重量比为 1：1：1；

1) 将聚乳酸和乙烯乙烯醇共聚物分别在 60℃ 和 110℃ 条件下干燥 4 小时；
2) 将干燥后的聚乳酸、乙烯乙烯醇、TAIC 和组合助剂混合均匀后，加入到双螺杆挤出机中，各区的温度范围依次是入口温度为 135±5℃，155±5℃，175±5℃，185±5℃，195±5℃，185±5℃，模头温度为 180±5℃，熔融共混制备未交联母料；

3) 未交联母料干燥后，在用钴源辐射 10—100kGy，制得一种耐热聚乳酸基体树脂。

有益效果：本发明中使用乙烯乙烯醇共聚物是因为这种高分子材料也是一种完全环境友好的材料，在某些条件下，还具有一定的生物降解特性。因此用它和聚乳酸制备的合金材料不会破坏聚乳酸所具有的良好生物降解特性以及力学性能。此外，乙烯乙烯醇共聚物虽然也可以通过强化交联剂存在的条件下，进行辐射诱导交联，但是其交联的效率较低，这一特性可以用来在相对较宽的范围内，方便地调整合金体系的凝胶含量，从而有助于开发辐射诱导微交联耐热聚乳酸基体树脂。本发明中使用的是一种组合助剂，其目的是防止热加工工程中，合金体系发生氧化降解或热降解反应，从而造成合金体系物理机械性能的降低。

具体实施方式

实施例 1—5：

实施例 1—5 中均称取干燥后聚乳酸树脂 8.0kg，乙烯乙烯醇树脂（乙烯醇摩尔百分含量为 56%）2.0kg，组合助剂 150g，乙烯基多官能团单体 TAIC 依次为 100g，300g，500g，700g 及 1.0kg。上述物料混合均匀，然后分别投入具有 6 区加热的双螺杆挤出机中熔融共混，各区的温度范围依次是入口温度为 135±5℃，155±5℃，175±5℃，185±5℃，195±5℃，185±5℃，模头温度为 180±5℃，基础的物料经过冷取造粒制备成为母料。母料在 100℃ 干燥后，用聚乙烯塑料袋真空包装，然后放入钴源中分别辐照 10kGy，30kGy，50kGy，70kGy 以及 100kGy，得到一种耐热聚乳酸基体树脂。

然后热压成 4mm 板材，按照 GB/T1633 测试试样的热变形温度，结果见表一：

表一：辐照后聚乳酸基体树脂耐热以及二次熔融性能变化

实施例	性能	辐射剂量 (kGy)					
		0	10	30	50	70	100
1	HDT ^a /℃	65	67	75	73	73	70
	再熔融性能 ^b	◎	◎	◎	◎	◎	◎
2	HDT/℃	70	67	70	81	103	142
	再熔融性能	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3	HDT/℃	72	70	77	84	107	127
	再熔融性能	◎	◎	◎	◎	◎	◎
4	HDT/℃	72	73	81	97	110	143
	再熔融性能	◎	◎	◎	◎	◎	○
5	HDT/℃	71	78	91	115	133	145
	再熔融性能	◎	◎	◎	◎	○	√

a: HDT 为热变形温度

b: ◎再加工性为优，○再加工性为良，√在加工性为一般

实施例 6—10：

实施例 6—10 中均称取聚乳酸 6.0kg，乙烯乙烯醇（乙烯醇摩尔百分含量为

68%) 4.0kg, 组合助剂 300g, 乙烯基多官能团单体 TAIC 依次为 100g, 300g, 500g, 700g 及 1.0kg。加工工艺与测试样品制备和测试方法同实施例 1—5。

表二: 辐照后聚乳酸基体树脂耐热以及二次熔融性能变化

实施例	性能	辐射剂量 (kGy)					
		0	10	30	50	70	100
6	HDT ^a /°C	67	70	75	80	78	73
	再熔融性能 ^b	◎	◎	◎	◎	◎	◎
7	HDT/°C	67	69	79	129	115	107
	再熔融性能	◎	◎	◎	◎	◎	◎
8	HDT/°C	66	70	77	140	142	142
	再熔融性能	◎	◎	◎	◎	◎	○
9	HDT/°C	72	77	103	136	141	145
	再熔融性能	◎	◎	◎	◎	○	√
10	HDT/°C	71	84	110	138	138	143
	再熔融性能	◎	◎	◎	○	○	√

a: HDT 为热变形温度

b: ◎再加工性为优, ○再加工性为良, √在加工性为一般

实施例 11—15:

实施例 11—15 中均称取聚乳酸 5.0kg, 乙烯乙醇 (乙醇摩尔百分含量为 56%) 5.0kg, 组合助剂 100g, 乙烯基多官能团单体 TAIC 依次为 100g, 300g, 500g, 700g 以及 1.0kg。加工工艺与测试样品制备和测试方法同实施例 1—5。

表三: 辐照后聚乳酸基体树脂耐热以及二次熔融性能变化

实施例	性能	辐射剂量 (kGy)					
		0	10	30	50	70	100
11	HDT ^a /°C	76	74	80	83	92	102
	再熔融性能 ^b	◎	◎	◎	◎	◎	◎
12	HDT/°C	65	69	86	128	135	139
	再熔融性能	◎	◎	◎	◎	◎	◎
13	HDT/°C	66	69	85	135	135	142
	再熔融性能	◎	◎	◎	◎	◎	◎
14	HDT/°C	66	73	107	131	142	142
	再熔融性能	◎	◎	○	○	○	√
15	HDT/°C	65	83	97	125	138	141
	再熔融性能	◎	◎	○	○	√	√

a: HDT 为热变形温度

b: ◎再加工性为优, ○再加工性为良, √在加工性为一般。