

[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 200810050975. X

[51] Int. Cl.
C08F 283/02 (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 12 月 10 日

[11] 公开号 CN 101319032A

[22] 申请日 2008.7.18

[21] 申请号 200810050975. X

[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 边俊甲 庄宇刚 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 6 页

[54] 发明名称

一种交联的聚乳酸的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种交联的聚乳酸的交联方法。把聚乳酸树脂 100 份，过氧化物 0.05 - 1 份，硅烷偶联剂 1 - 10 份，催化剂 0.01 - 0.3 份在密炼机中混合，密炼机中的温度在 140 - 200℃，共混时间为 3 - 10 分钟，将共混后的树脂在 190℃ 下热压成型后，在 30 - 90℃ 的热水中交联 4 - 96 小时，得到一种交联的聚乳酸。测得的凝胶含量为 10 - 80%，力学性能范围如下：拉伸强度为 50 - 60MPa，断裂伸长率 3 - 8%。通过交联有效的拓展了聚乳酸的应用范围。

1、一种硅交联的聚乳酸及其交联方法，其特征在于，步骤和条件如下：使用的聚乳酸重均分子量为 5—20 万；所占重量份数为 100 份；

使用的过氧化物为过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、过氧化叔丁基异丙苯、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、(2,5-二甲基-2,5 二叔丁基)过氧基己烷、(2,5-二甲基-2,5 二叔丁基)过氧基己炔或 2,4-二氯过氧化苯甲酰；所占重量份数为 0.05—1 份；

使用的硅烷偶联剂为乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷中一种；所占份数为 1—10 份；

使用的催化剂为二月桂酸二丁酯锡，乙酸亚锡，二辛酸二丁酯锡；所占份数为 0.01—0.3 份；

按配比把聚乳酸树脂、过氧化物、硅烷偶联剂和催化剂在密炼机混合，物料在密炼机中的温度在 140—200℃之间，共混时间为 3—10 分钟，将共混后的树脂在 190℃下热压成型后，在 30—90℃的热水中交联 4—96 小时，得到一种交联的聚乳酸。

一种交联的聚乳酸的制备方法

技术领域

本发明是一种交联的聚乳酸的制备方法，属于高分子材料领域。

背景技术

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，乳酸经过缩聚或再经过丙交酯开环聚合得到聚乳酸。由此可见，聚乳酸不同与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。然而，聚乳酸具与通用塑料完全相同的性能，如可加工性。但是，聚乳酸还具有独特的生物相容性和生物降解性。因此，近些年来，聚乳酸倍受高分子学术界和产业界的关注，成为 21 世纪热点研究对象。

然而，由于聚乳酸结晶速率缓慢，通过熔融加工后为无定型材料，当温度超过其玻璃化转变温度（60℃）后，开始变形，这在很大程度上限制了其广泛使用。通过在分子链间引入化学键，对其进行交联，可以有效的克服上述不足。此外，交联后形成的三维网状结构可以显著改善其很多重要特性，如耐磨损性、耐化学药品、耐应力开裂性，耐老化性和黏性变形性等。冲击强度和拉伸强度得到提高，收缩性下降，低温性能也得到改善。

近几年来，将聚乳酸进行交联在文献上有很多报道，使用的方法都是集中在辐射法和过氧化物法，通过辐射作用或过氧化物引发产生的自由基互相结合而形成交联结构。如日本学者采用辐射交联的方

法实现了PLA的交联(Mitomo, H.; Kaneda, A.; Quynh, T.M.; Nagasawa, N.; Yoshii, F. *Polymer* 2005,46,4695.); Pennings A.J.等人使用过氧化物对PLA进行了化学交联(Nijenhuis, A.J.;Grijpma,D.W.;Pennings,A.J. *Polymer*,1996,37,2783.)。

尽管通过过氧化物和辐射的方法能够有效的使脂肪族聚酯实现交联和改善其相关性能,但是从组成、结构调控的角度看,这两种方法存在局限性,即形成的网络结构仍然是C-C键结合,同种聚合物的单一网络,结构变化不够丰富。此外在实际应用中使用过氧化物,通常需要较高的过氧化物用量,往往要大于5%,交联效率很低。如果加工温度高于过氧化物的闪点,大量过氧化物的蒸气与空气中的氧混合超过一定浓度,可能引发蒸气爆炸。使用辐射方法受辐射源的约束较大,不论是电子加速器还是钴源,一次性投入都相当大,不便于技术普及和推广。

硅烷交联技术是20世纪60年代后期发展起来的,主要用于聚烯烃交联。其基本原理是在过氧化物引发下将硅氧烷接枝到聚烯烃分子链上,硅氧烷在一定条件下水合,使交联反应发生,形成交联结构。

与过氧化物引发交联和辐射交联相比,硅烷交联具有明显的优势。首先,硅烷交联结构丰富,硅烷中烯基链可以选择,既可控制交联桥的种类,又可控制交联桥的长度。其次,硅烷交联反应可以发生在成型加工之后,不影响成型加工,并将有利于成型加工后的应力松弛和结晶聚合物的结晶。

本发明的目的是提供一种交联的聚乳酸及其制备方法,以改善聚乳酸熔体强度低和力学性能差等不足,从而扩大其应用范围。

本发明制备方法如下:

使用的聚乳酸重均分子量为 5—20 万；所占重量份数为 100 份；

使用的过氧化物为过氧化苯甲酰(BPO)、过氧化二异丙苯(DCP)、二叔丁基过氧化物 (DTBP)、过氧化叔丁基异丙苯、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、(2,5-二甲基-2,5 二叔丁基)过氧基己烷、(2,5-二甲基-2,5 二叔丁基)过氧基己炔或 2,4-二氯过氧化苯甲酰；所占重量份数为 0.05—1 份；

使用的硅烷偶联剂为乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷中一种；所占份数为 1—10 份；

使用的催化剂为有机金属化合物，二月桂酸二丁酯锡，乙酸亚锡，二辛酸二丁酯锡；所占份数为 0.01—0.3 份；

按配比把聚乳酸树脂、过氧化物、硅烷偶联剂和催化剂在密炼机混合，物料在密炼机中的温度在 140—200℃之间，共混时间为 3—10 分钟，将共混后的树脂在 190℃下热压成型后，在 30—90℃的热水中交联 4—96 小时，得到一种交联的聚乳酸。

本发明的交联方法得到的一种聚丁二酸丁二醇酯，交联后凝胶含量最高可达到 80%。力学性能范围如下：拉伸强度为 50-60MPa，断裂伸长率 3—8%。通过交联有效的拓展了聚丁二酸丁二醇酯的应用范围。

具体实施方式

实施例 1. 取重均分子量为 5 万的聚乳酸重量份数 100 份，过氧化苯甲酰(BPO) 重量份数 0.05 份，乙烯基三甲氧基硅烷重量份数 1 份，二月桂酸二丁酯锡重量份数 0.01 份。上述物质经高搅机搅拌均

匀后，在密炼机内 140℃下熔融共混 3 分钟，将共混后的树脂在 190℃下热压成型后，在 30℃的热水中交联 4 小时，得到一种交联的聚乳酸。所测得的凝胶含量为 10%，力学性能如下：拉伸强度为 50MPa，断裂伸长率 3%。

实施例 2. 取重均分子量为 20 万的聚乳酸重量份数 100 份，过氧化二异丙苯(DCP) 重量份数 1 份，乙烯基三乙氧基硅烷重量份数 10 份，乙酸亚锡重量份数 0.3 份。上述物质经高搅机搅拌均匀后，在密炼机内 160℃下熔融共混 10 分钟，将共混后的树脂在 190℃下热压成型后，在 90℃的热水中交联 96 小时，得到一种交联的聚乳酸。所测得的凝胶含量为 80%，力学性能如下：拉伸强度为 60MPa，断裂伸长率 8%。

实施例 3. 取重均分子量为 10 万的聚乳酸重量份数 100 份，二叔丁基过氧化物 (DTBP) 重量份数 0.8 份，乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷重量份数 5 份，二辛酸二丁酯锡重量份数 0.2 份，上述物质经高搅机搅拌均匀后，在密炼机内 200℃下熔融共混 8 分钟，将共混后的树脂在 190℃下热压成型后，在 40℃的热水中交联 72 小时，得到一种交联的聚乳酸。所测得的凝胶含量为 70%，力学性能如下：拉伸强度为 56Mpa，断裂伸长率 6%。

实施例 4. 取重均分子量为 15 万的聚乳酸重量份数 100 份，过氧化叔丁基异丙苯重量份数 0.7 份，乙烯基三乙氧基硅烷重量份数 8 份，辛酸二丁酯锡重量份数 0.2 份，上述物质经高搅机搅拌均匀后，在密炼机内 170℃下熔融共混 6 分钟，将共混后的树脂在 190℃下热

压成型后，在 50℃的热水中交联 48 小时，得到一种交联的聚乳酸。所测得的凝胶含量为 60%，力学性能如下：拉伸强度为 55Mpa，断裂伸长率 6%。

实施例 5. 取重均分子量为 8 万的聚乳酸重量份数 100 份，1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷重量份数 0.7 份，乙烯基三乙氧基硅烷重量份数 8 份，辛酸二丁酯锡重量份数 0.1 份，上述物质经高搅机搅拌均匀后，在密炼机内 170℃下熔融共混 6 分钟，将共混后的树脂在 190℃下热压成型后，在 60℃的热水中交联 72 小时，得到一种交联的聚乳酸。所测得的凝胶含量为 53%，力学性能如下：拉伸强度为 53Mpa，断裂伸长率 4%。

实施例 6. 取重均分子量为 15 万的聚乳酸重量份数 100 份，(2, 5-二甲基-2, 5 二叔丁基)过氧基己烷重量份数 0.7 份，乙烯基三乙氧基硅烷重量份数 8 份，辛酸二丁酯锡重量份数 0.1 份，上述物质经高搅机搅拌均匀后，在密炼机内 170℃下熔融共混 6 分钟，将共混后的树脂在 190℃下热压成型后，在 70℃的热水中交联 72 小时，得到一种交联的聚乳酸。所测得的凝胶含量为 73%，力学性能如下：拉伸强度为 56Mpa，断裂伸长率 6%。

实施例 7. 取重均分子量为 15 万的聚乳酸重量份数 100 份，(2, 5-二甲基-2, 5 二叔丁基)过氧基己炔重量份数 0.7 份，乙烯基三乙氧基硅烷重量份数 5 份，辛酸二丁酯锡重量份数 0.1 份，上述物质经高搅机搅拌均匀后，在密炼机内 180℃下熔融共混 6 分钟，将共混后的树脂在 190℃下热压成型后，在 50℃的热水中交联 48 小时，得到一种

交联的聚乳酸。所测得的凝胶含量为 33%，力学性能如下：拉伸强度为 51Mpa，断裂伸长率 8%。

实施例 8. 取重均分子量为 15 万的聚乳酸重量份数 100 份，2, 4-二氯过氧化苯甲酰重量份数 0.7 份，乙烯基三乙氧基硅烷重量份数 5 份，辛酸二丁酯锡重量份数 0.1 份，上述物质经高搅机搅拌均匀后，在密炼机内 180℃下熔融共混 6 分钟，将共混后的树脂在 190℃下热压成型后，在 50℃的热水中交联 48 小时，得到一种交联的聚乳酸。所测得的凝胶含量为 28%，力学性能如下：拉伸强度为 54Mpa，断裂伸长率 5%。