

[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 200810051034.8

[51] Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 33/08 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

B29B 7/28 (2006.01)

C08K 5/134 (2006.01)

C08K 5/526 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 12 月 31 日

[11] 公开号 CN 101333332A

[22] 申请日 2008.7.31

[21] 申请号 200810051034.8

[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 刘南安 姚 彬 冉祥海 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 8 页

[54] 发明名称

一种丙烯酸酯类共聚物增韧改性聚乳酸树脂
及制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种丙烯酸酯类共聚物增韧改性聚乳酸树脂及制备方法。该树脂由聚乳酸树脂、增韧剂丙烯酸酯类共聚物、抗氧化剂 B215 在 60℃ 烘箱中干燥，然后在橡塑混炼机上以 180℃，40 转/分，5 分钟进行密炼共混得到产物。所得产物可用于制备薄膜、板材、片材、发泡和注塑成型塑料件。该树脂 Izod 冲击强度可高达 9.4J/m²，此状态下仍可保持 28.5MPa 的拉伸强度和 28% 的断裂伸长率。而断裂伸长率高达 296% 时，仍可保持 40.7MPa 的拉伸强度和 6.3J/m² 的 Izod 冲击强度。而空白 PLA 拉伸强度 55.6MPa，断裂伸长率 5.1%，Izod 冲击强度 4.8KJ/m²。

1、一种丙烯酸酯类共聚物增韧改性聚乳酸树脂，其特征在于，所述的聚乳酸树脂为数均8万分子量，质量份数为：60-95份；

所述的增韧剂为丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸三元共聚物，质量份数为：5-40份；所述的增韧剂中，硬单体甲基丙烯酸甲酯质量含量为25-40%，软单体丙烯酸丁酯质量含量为55-70%，功能单体丙烯酸质量含量为5%，三者之和质量含量为100%；

所述的抗氧化剂为商品名称B215复合型抗氧化剂，其组成为质量配比为1比2的四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基)丙酸)季戊四醇酯与亚磷酸三(2,4,6-二叔丁基苯基)酯；质量份数为：0.5份。

2、一种丙烯酸酯类共聚物增韧改性聚乳酸树脂的制备方法，其特征在于，步骤和条件如下：按配比把聚乳酸树脂与增韧剂和抗氧化剂在60℃烘箱中干燥，然后在橡塑混炼机上密炼，工艺温度180℃，转速40转/分，时间5分钟，得到一种丙烯酸酯类共聚物增韧改性聚乳酸树脂。

一种丙烯酸酯类共聚物增韧改性聚乳酸树脂及制备方法

技术领域

本发明属于一种丙烯酸酯类共聚物增韧改性聚乳酸树脂及制备方法。

背景技术

可生物降解性树脂聚乳酸（PLA）具有通用型塑料的一般特性。如较高的强度和刚性，容易加工成型，适用于多种工艺条件。但 PLA 常温下是一种脆性材料，高温时熔体强度低。如果应用于韧性要求高的场合则不能单独使用，必须对 PLA 进行增韧改性。增韧改性可使 PLA 树脂的熔体强度和冲击性能大为改进，使树脂更具有实用性。目前主要通过以下几种方法进行改性。

第一种方法是通过共聚在 PLA 分子链上引入另一种分子链，使 PLA 大分子链的规整度下降，使其降低乃至完全丧失结晶能力，或削弱高分子的相互作用，使玻璃化转变温度、熔点、黏流温度降低，提高 PLA 的韧性或柔软性。

第二种方法是通过拉伸取向成型等加工方法改性以提高冲击强度等力学性能。

第三种方法是通过共混改性。PLA 可以和弹性体、韧性好的聚合物、填料或增塑剂共混。

在增韧剂选择上首先要考虑的是聚合物的相容性问题，一般情况下结构相似的聚合物容易相容。从溶解度参数 δ 上看，相差在 0.2 之

内是相容的，相差在1以内往往是微观上分相，宏观上是均相的， $\delta > 1$ 通常则不相容。聚酯型聚合物 δ 大致在9左右，因此选择 δ 在8-10之间的增韧剂是可以参考的。

传统的增韧剂SBS、SEBS、EPR等与PLA相容性较差。而含酯类结构的PBS、PCL、PHBV等成本较高。例如专利CN1475530A的工作。

PLA树脂属于聚酯类聚合物，而长脂肪链的酯类聚合物原则上都可以考虑用做增韧剂使用。丙烯酸丁酯（BA）-甲基丙烯酸甲酯（MMA）-丙烯酸（AA）三元共聚物可做为PLA的增韧剂使用。其中BA是典型的软单体，可提供柔顺性。而MMA具有不对称高空间位阻的特殊性结构，可做为硬单体提供刚性和强度。AA做为功能单体可提供附着力、交联等功能性。

发明内容

本发明是针对原有技术的不足，提供一种丙烯酸酯类共聚物增韧改性聚乳酸树脂的制备方法，而使用PLA与一种丙烯酸酯类共聚物为增韧剂进行共混。

一种丙烯酸酯类共聚物增韧改性聚乳酸树脂，其为聚乳酸树脂与增韧剂和抗氧剂的共混物，其成分及配比为：

所述的聚乳酸树脂为数均8万分子量，质量份数为：60-95份；

所述的增韧剂为丙烯酸丁酯（BA）-甲基丙烯酸甲酯（MMA）-丙烯酸（AA）三元共聚物，质量份数为：5-40份；所述的增韧剂中，硬单体甲基丙烯酸甲酯质量含量为25-40%，软单体丙烯酸丁酯质量含量为55-70%，功能单体丙烯酸质量含量为5%，三者之和质量含量为

100%;

所述的抗氧化剂为商品名称 B215 复合型抗氧化剂, 其组成为质量配比为 1 比 2 的四(β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基)丙酸)季戊四醇酯与亚磷酸三(2, 4, -二叔丁基苯基)酯; 质量份数为: 0.5 份。

一种丙烯酸酯类共聚物增韧改性聚乳酸树脂的制备方法如下: 按配比把聚乳酸树脂与增韧剂和抗氧化剂在 60℃烘箱中干燥, 然后在橡塑混炼机上密炼, 工艺温度 180℃, 转速 40 转/分, 时间 5 分钟, 得到一种丙烯酸酯类共聚物增韧改性聚乳酸树脂。

有益效果: PLA 与该增韧剂都含有酯类相似结构, 因此相容性较好, 可按任意比例进行混合。酯类结构的增韧剂具有一定的生物降解性, 属环境友好材料。增韧剂成本低混合后可进一步降低 PLA 的成本。原材料无毒无害产品应用安全卫生。

增韧剂含有软单体和硬单体, 可同时获得强度和柔韧性能, 适当调整软硬单体配比和增韧剂用量在较宽的范围内都会得到性能优良的增韧材料。该配方可用于制备薄膜、板材、片材、发泡和注塑成型塑料制品。

本发明的共混树脂 Izod 冲击强度可高达 9.4 J/m², 此状态下仍可保持 28.5 MPa 的拉伸强度和 28%的断裂伸长率。而断裂伸长率高达 296%时, 仍可保持 40.7 MPa 的拉伸强度和 6.3 J/m²的 Izod 冲击强度。而空白 PLA 拉伸强度 55.6Mpa, 断裂伸长率 5.1%, Izod 冲击强度 4.8KJ/m²。

具体实施方式

实施例 1: 将 8 万分子量的基础树脂 PLA95 份, 增韧剂 (MMA 质量含量为 40%/BA 质量含量为 55%/AA 质量含量为 5%的三元共聚物) 5 份, 抗氧化剂 (B215) 0.5 份, 按配比把聚乳酸树脂与增韧剂和抗氧化剂在 60℃烘箱中干燥 8 小时, 然后在橡塑混炼机上密炼, 工艺温度 180℃, 转速 40 转/分, 时间 5 分钟, 得到一种丙烯酸酯类共聚物增韧改性聚乳酸树脂。共混物测得拉伸强度 52.3Mp。伸长率 16%。Izod 冲击强度 5.6KJ/m²。

实施例 2: 将 8 万分子量的基础树脂 PLA90 份, 增韧剂 (MMA 质量含量为 40%/BA 质量含量为 55%/AA 质量含量为 5%三元共聚物) 10 份, 抗氧化剂 (B215) 0.5 份; 其他条件同实施例 1。共混物测得拉伸强度 48.5Mp。伸长率 160%。Izod 冲击强度 5.8KJ/m²。

实施例 3: 将 8 万分子量的基础树脂 PLA80 份, 增韧剂 (MMA 质量含量为 40%/BA 质量含量为 55%/AA 质量含量为 5%三元共聚物) 20 份, 抗氧化剂 (B215) 0.5 份; 其他条件同实施例 1。共混物测得拉伸强度 40.7Mp。伸长率 296%。Izod 冲击强度 6.3KJ/m²。

实施例 4: 将 8 万分子量的基础树脂 PLA70 份, 增韧剂 (MMA 质量含量为 40%/BA 质量含量为 55%/AA 质量含量为 5%) 30 份, 抗氧化剂 (B215) 0.5 份; 其他条件同实施例 1。共混物测得拉伸强度 33.4Mp。伸长率 303%。Izod 冲击强度 5.8KJ/m²。

实施例 5: 将 8 万分子量的基础树脂 PLA60 份, 增韧剂 (MMA 质量含量为 40%/BA 质量含量为 55%/AA 质量含量为 5%) 40 份, 抗氧化剂 (B215) 0.5 份; 其他条件同实施例 1。共混物测得拉伸强度

21.8Mp。伸长率 186%。Izod 冲击强度 5.1KJ/m²。

实施例 6：将 8 万分子量的基础树脂 PLA95 份，增韧剂（MMA 质量含量为 35%/BA 质量含量为 60%/AA 质量含量为 5%三元共聚物）5 份，抗氧剂（B215）0.5 份；其他条件同实施例 1。共混物测得拉伸强度 48.7Mp。伸长率 19%。Izod 冲击强度 6.9KJ/m²。

实施例 7：将 8 万分子量的基础树脂 PLA90 份，增韧剂（MMA 质量含量为 35%/BA 质量含量为 60%/AA 质量含量为 5%三元共聚物）10 份，抗氧剂（B215）0.5 份；其他条件同实施例 1。共混物测得拉伸强度 43.0Mp。伸长率 87%。Izod 冲击强度 7.1KJ/m²。

实施例 8：将 8 万分子量的基础树脂 PLA80 份，增韧剂（MMA 质量含量为 35%/BA 质量含量为 60% /AA 质量含量为 5%三元共聚物）20 份，抗氧剂（B215）0.5 份；其他条件同实施例 1。共混物测得拉伸强度 28.3Mp。伸长率 44%。Izod 冲击强度 7.9KJ/m²。

实施例 9：将 8 万分子量的基础树脂 PLA70 份，增韧剂（MMA 质量含量为 35%/BA 质量含量为 60%/AA 质量含量为 5%三元共聚物）30 份，抗氧剂（B215）0.5 份；其他条件同实施例 1。共混物测得拉伸强度 19.0Mp。伸长率 41%。Izod 冲击强度 8.7KJ/m²。

实施例 10：将 8 万分子量的基础树脂 PLA60 份，增韧剂（MMA 质量含量为 35%/BA 质量含量为 60%/AA 质量含量为 5%三元共聚物）40 份，抗氧剂（B215）0.5 份；其他条件同实施例 1。共混物测得拉伸强度 12.7Mp。伸长率 33%。Izod 冲击强度 6.4KJ/m²。

实施例 11：将 8 万分子量的基础树脂 PLA95 份，增韧剂（MMA

质量含量为30%/BA质量含量为65%/AA质量含量为5%三元共聚物) 5份, 抗氧化剂(B215) 0.5份; 其他条件同实施例1。共混物测得拉伸强度45.7Mp。伸长率17%。Izod冲击强度7.1KJ/m²。

实施例12: 将8万分子量的基础树脂PLA质90份, 增韧剂(MMA质量含量为30%/BA质量含量为65%/AA质量含量为5%三元共聚物) 10份, 抗氧化剂(B215) 0.5份; 其他条件同实施例1。共混物测得拉伸强度37.9Mp。伸长率24%。Izod冲击强度9.1KJ/m²。

实施例13: 将8万分子量的基础树脂PLA80份, 增韧剂(MMA质量含量为30%/BA质量含量为65%/AA质量含量为5%三元共聚物) 20份, 抗氧化剂(B215) 0.5份; 其他条件同实施例1。共混物测得拉伸强度28.5Mp。伸长率28%。Izod冲击强度9.4KJ/m²。

实施例14: 将8万分子量的基础树脂PLA份, 增韧剂(MMA质量含量为30%/BA质量含量为65%/AA质量含量为5%三元共聚物) 30份, 抗氧化剂(B215) 0.5份; 其他条件同实施例1。共混物测得拉伸强度15.3Mp。伸长率19%。Izod冲击强度7.7KJ/m²。

实施例15: 将8万分子量的基础树脂PLA60份, 增韧剂(MMA质量含量为30%/BA质量含量为65%/AA 5%三元共聚物) 40份, 抗氧化剂(B215)0.5份; 其他条件同实施例1。共混物测得拉伸强度6.0Mp。伸长率17%。Izod冲击强度6.3KJ/m²。

实施例16: 将8万分子量的基础树脂PLA95份, 增韧剂(MMA质量含量为25%/BA质量含量为70%/AA质量含量为5%三元共聚物) 5份, 抗氧化剂(B215) 0.5份; 其他条件同实施例1。共混物测得拉伸

强度 46.8Mp。伸长率 10%。Izod 冲击强度 6.2KJ/m²。

实施例 17: 将 8 万分子量的基础树脂 PLA90 份, 增韧剂 (MMA 质量含量为 25%/BA 质量含量为 70%/AA 质量含量为 5%三元共聚物) 10 份, 抗氧剂 (B215) 0.5 份; 其他条件同实施例 1。共混物测得拉伸强度 41.1Mp。伸长率 14%。Izod 冲击强度 7.5KJ/m²。

实施例 18: 将 8 万分子量的基础树脂 PLA80 份, 增韧剂 (MMA 质量含量为 25%/BA 质量含量为 70%/AA 5%三元共聚物) 20 份, 抗氧剂 (B215) 0.5 份; 其他条件同实施例 1。共混物测得拉伸强度 26.6Mp。伸长率 16%。Izod 冲击强度 8.5KJ/m²。

实施例 19: 将 8 万分子量的基础树脂 PLA70 份, 增韧剂 (MMA 质量含量为 25%/BA 70%/AA 质量含量为 5%三元共聚物) 30 份, 抗氧剂(B215)0.5 份; 其他条件同实施例 1。共混物测得拉伸强度 9.2Mp。伸长率 10%。Izod 冲击强度 7.2KJ/m²。

实施例 20: 将 8 万分子量的基础树脂 PLA60 份, 增韧剂 (MMA 质量含量为 25%/BA 质量含量为 70%/AA 质量含量为 5%三元共聚物) 40 份, 抗氧剂 (B215) 0.5 份; 其他条件同实施例 1。共混物测得拉伸强度 8.1Mp。伸长率 9%。Izod 冲击强度 7.8KJ/m²。

实施例 21: 将 3 万分子量的基础树脂 PLA 数 80 份, 增韧剂(MMA 质量含量为 35%/BA6 质量含量为 0%/AA 质量含量为 5%三元共聚物) 20 份, 抗氧剂 (B215) 0.5 份; 其他条件同实施例 1。共混物测得拉伸强度 28.8Mp。伸长率 213%。Izod 冲击强度 6.6KJ/m²。

实施例 22: 将 20 万分子量的基础树脂 PLA80 份, 增韧剂 (MMA

质量含量为 35%/BA 质量含量为 60%/AA 质量含量为 5%三元共聚物)
20 份, 抗氧剂 (B215) 0.5 份; 其他条件同实施例 1。共混物测得拉
伸强度 47.6Mp。伸长率 260%。Izod 冲击强度 8.6KJ/m²。