

[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 200810051041.8

[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 101333333A

[22] 申请日 2008.8.1

[21] 申请号 200810051041.8

[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 9 页

[54] 发明名称

一种增韧型聚乳酸树脂及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种增韧型聚乳酸树脂及其制备方法。该树脂由聚乳酸基础树脂、增韧剂苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物、抗氧化剂 B215 在 60℃ 烘箱中干燥，然后在密炼机上以 180℃、转速 40 转/分、时间 5 分钟进行密炼共混所得。聚乳酸与增韧剂具有较好的相容性，可按任意比例进行混合；增韧剂成本低，混合后可降低成本；原材料无毒无害，产品应用安全卫生；调整增韧剂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。可用于制备薄膜、板材、片材、发泡和注塑成型塑料件。

1、一种增韧型聚乳酸树脂，其特征在于，其成分构成及配比为：，
质量份数为 60-95 份；

所述增韧剂为苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸三元共聚物，质量份数为 5-40 份；其中，增韧剂组成为：单体苯乙烯质量分数为 25-40%，
单体丙烯酸丁酯质量分数为 55-70%，单体丙烯酸质量分数为 5%；

抗氧化剂为商品名称为 B215 的复合型的四(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，
两者的质量配比为 1 比 2，质量份数为 0.5 份。

2、如权利要求 1 所述的一种增韧型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，将聚乳酸基础树脂、增韧剂、
抗氧化剂在 60℃烘箱中干燥，然后在密炼机中混合，温度 180℃，转速 40 转/分，时间 5 分钟，得到一种增韧型聚乳酸树脂。

一种增韧型聚乳酸树脂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种增韧型聚乳酸树脂及其制备方法。

背景技术

聚乳酸（PLA）是目前可生物降解类合成树脂中最具有发展前途的材料之一。其合成原料来源于可再生的植物淀粉。这在石油资源日益短缺，白色污染日趋严重的今天更加引起人们的兴趣和重视。PLA强度和刚性高，但韧性和抗冲击性差，常温下是一种硬而脆的材料。如果应用于韧性要求高的场合，必须对 PLA 进行增韧改性。目前，对 PLA 的增韧改性主要通过以下几种方法进行：

共聚合方法。在 PLA 分子链中引入另外种单体，该单体既可能和乳酸形成无规共聚，又可能形成嵌段共聚，使 PLA 分子链规整度下降，降低乃至完全丧失结晶能力，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。直接缩聚和开环聚合都用来制备共聚物。可以调节共聚单体的种类或比例来改变聚合物的性能。能够改善 PLA 柔韧性的共聚单体包括内酯、醇类或酸类等。形成的共聚物典型的是聚酯和聚醚类，聚酯的如与聚己内酯，聚醚的如聚乳酸-聚四亚甲基醚二醇嵌段共聚物、聚乳酸-聚丙二醇嵌段共聚物等。

特殊加工方法。主要采取的方法是拉伸取向，如双向拉伸 PLA 薄膜，抗张强度和断裂伸长率都得到大幅度提高。但是，这种方法

局限性太大。

共混改性方法。PLA 可以和塑料、橡胶（弹性体）、填料或增塑剂等共混，达到改性的目的。例如专利 CA1475530A 加入聚丁二酸丁二醇酯（PBS）、专利 CN1250065A 加入聚碳酸酯（PC）专利 CN1701082 加入聚甲醛（POM）等；还有混如增塑剂的专利 CN1793228。但是，由于 PLA 属于脂肪族聚酯，与很多种聚合物的相容性都较差，共混后体系的力学性能会下降。因此，兼顾成本、卫生、环境友好等因素的同时，提高共混组分间的相容性，实现物理力学性能的提高是大家关注的热点。

发明内容

本发明提供一种增韧型聚乳酸树脂及其制备方法。

一种增韧型聚乳酸树脂的成分构成及配比为：聚乳酸(PLA)基础树脂,质量份数为 60-95 份；

所述增韧剂为苯乙烯（St）/丙烯酸丁酯（BA）/丙烯酸（AA）三元共聚物，质量份数为 5-40 份；其中，增韧剂组成为：单体 St 质量分数为 25-40%，单体 BA 质量分数为 55-70%，单体 AA 质量分数为 5%；

抗氧化剂为商品名称为 B215 的复合型的四（ 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，两者的质量配比为 1 比 2，质量份数为 0.5 份。

一种增韧型聚乳酸树脂及其制备方法，步骤和条件如下：按配比，

将基础树脂 PLA、增韧剂、抗氧剂在 60℃烘箱中干燥，然后在密炼机中混合，温度 180℃，转速 40 转/分，时间 5 分钟，得到一种增韧型聚乳酸树脂。

有益效果：PLA 与增韧剂具有较好的相容性，可按任意比例进行混合；增韧剂成本低，混合后可降低成本；原材料无毒无害，产品应用安全卫生；适当调整增韧剂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。该增韧型聚乳酸树脂可用于制备薄膜、板材、片材、发泡和注塑成型塑料件。

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(St 质量分数为 40%，BA 质量分数为 55%，AA 质量分数为 5%的三元共聚物) 5 份；抗氧剂 (B215) 0.5 份加入混炼机中，于 180℃，40 转/分，5 分钟条件下密炼，测得拉伸强度 51.9Mp。伸长率 14%。Izod 冲击强度 5.7KJ/m²。

实施例 2

将 8 万分子量的基础树脂 PLA90 份，增韧剂 (St 质量分数为 40%/BA 质量分数为 55%/AA 质量分数为 5%三元共聚物) 10 份，抗氧剂 (B215) 0.5 份加入混炼机中，于 180℃，40 转/分，5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 48.8Mp。伸长率 84%。Izod 冲击强度 6.6KJ/m²。

实施例 3

将 8 万分子量的基础树脂 PLA80 份，增韧剂 (St 质量分数为

40%/BA 质量分数为 55%/AA 质量分数为 5%三元共聚物) 20 份, 抗氧剂 (B215) 0.5 份加入混炼机中, 于 180℃, 40 转/分, 5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 36.7Mp。伸长率 141%。Izod 冲击强度 7.2KJ/m²。

实施例 4

将 8 万分子量的基础树脂 PLA70 份, 增韧剂 (St 质量分数为 40%/BA 质量分数为 55%/AA 质量分数为 5%三元共聚物) 30 份, 抗氧剂 (B215) 0.5 份加入混炼机中, 于 180℃, 40 转/分, 5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 21.8Mp。伸长率 151%。Izod 冲击强度 7.1KJ/m²。

实施例 5

将 8 万分子量的基础树脂 PLA60 份, 增韧剂 (St 质量分数为 40%/BA 质量分数为 55%/AA 质量分数为 5%三元共聚物) 40 份, 抗氧剂 (B215) 0.5 份加入混炼机中, 于 180℃, 40 转/分, 5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 13.0Mp。伸长率 92%。Izod 冲击强度 6.1KJ/m²。

实施例 6

将 8 万分子量的基础树脂 PLA95 份, 增韧剂 (St 质量分数为 35%/BA 质量分数为 60%/AA 质量分数为 5%三元共聚物) 5 份, 抗氧剂 (B215) 0.5 份加入混炼机中, 于 180℃, 40 转/分, 5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 48.2Mp。伸长率 99%。Izod 冲击强度 5.5KJ/m²。

实施例 7

将 8 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 90 份，增韧剂（St 质量分数为 35%/BA 质量分数为 60%/AA 质量分数为 5%三元共聚物）10 份，抗氧剂（B215）0.5 份加入混炼机中，于 180℃，40 转/分，5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 45.3Mp。伸长率 265%。Izod 冲击强度 6.8KJ/m²。

实施例 8

将 8 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 80 份，增韧剂（St 质量分数为 35%/BA 质量分数为 60%/AA 质量分数为 5%三元共聚物）20 份，抗氧剂（B215）0.5 份加入混炼机中，于 180℃，40 转/分，5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 35.6Mp。伸长率 290%。Izod 冲击强度 7.8KJ/m²。

实施例 9

将 8 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 70 份，增韧剂（St 质量分数为 35%/BA 质量分数为 60%/AA 质量分数为 5%三元共聚物）30 份，抗氧剂（B215）0.5 份加入混炼机中，于 180℃，40 转/分，5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 23.6Mp。伸长率 113%。Izod 冲击强度 6.2KJ/m²。

实施例 10

将 8 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 60 份，增韧剂（St 质量分数为 35%/BA 质量分数为 60%/AA 质量分数为 5%三元共聚物）40 份，抗氧剂（B215）0.5 份加入混炼机中，于 180℃，40 转/分，5 分

钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 14.9Mp。伸长率 105%。Izod 冲击强度 5.8KJ/m²。

实施例 11

将 8 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 95 份，增韧剂（St 质量分数为 30%/BA 质量分数为 65%/AA 质量分数为 5%三元共聚物）5 份，抗氧剂（B215）0.5 份加入混炼机中，于 180℃，40 转/分，5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 118.3Mp。伸长率 40%。Izod 冲击强度 5.1KJ/m²。

实施例 12

将 8 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 90 份，增韧剂（St 质量分数为 30%/BA 质量分数为 65%/AA 质量分数为 5%三元共聚物）10 份，抗氧剂（B215）0.5 份加入混炼机中，于 180℃，40 转/分，5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 108.9Mp。伸长率 228%。Izod 冲击强度 6.3KJ/m²。

实施例 13

将 8 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 80 份，增韧剂（St 质量分数为 30%/BA 质量分数为 65%/AA 质量分数为 5%三元共聚物）20 份，抗氧剂（B215）0.5 份加入混炼机中，于 180℃，40 转/分，5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 55.6Mp。伸长率 119%。Izod 冲击强度 7.2KJ/m²。

实施例 14

将 8 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 70 份，增韧剂（St 质量

分数为 30%/BA 质量分数为 65%/AA 质量分数为 5%三元共聚物) 30 份, 抗氧化剂 (B215) 0.5 份加入混炼机中, 于 180℃, 40 转/分, 5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 45.6Mp。伸长率 51%。Izod 冲击强度 6.1KJ/m²。

实施例 15

将 8 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 60 份, 增韧剂 (St 质量分数为 30%/BA 质量分数为 65%/AA 质量分数为 5%三元共聚物) 40 份, 抗氧化剂 (B215) 0.5 份加入混炼机中, 于 180℃, 40 转/分, 5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 21.6Mp。伸长率 17%。Izod 冲击强度 5.4KJ/m²。

实施例 16

将 8 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 95 份, 增韧剂 (St 质量分数为 25%/BA 质量分数为 70%/AA 质量分数为 5%三元共聚物) 5 份, 抗氧化剂 (B215) 0.5 份加入混炼机中, 于 180℃, 40 转/分, 5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 43.5Mp。伸长率 80%。Izod 冲击强度 5.3KJ/m²。

实施例 17

将 8 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 90 份, 增韧剂 (St 质量分数为 25%/BA 质量分数为 70%/AA 质量分数为 5%三元共聚物) 10 份, 抗氧化剂 (B215) 0.5 份加入混炼机中, 于 180℃, 40 转/分, 5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 39.6Mp。伸长率 252%。Izod 冲击强度 7.4KJ/m²。

实施例 18

将 8 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 80 份，增韧剂（St 质量分数为 25%/BA 质量分数为 70%/AA 质量分数为 5%三元共聚物）20 份，抗氧剂（B215）0.5 份加入混炼机中，于 180℃，40 转/分，5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 30.3Mp。伸长率 112%。Izod 冲击强度 6.6KJ/m²。

实施例 19

将 8 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 70 份，增韧剂（St 质量分数为 25%/BA 质量分数为 70%/AA 质量分数为 5%三元共聚物）30 份，抗氧剂（B215）0.5 份加入混炼机中，于 180℃，40 转/分，5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 19.4Mp。伸长率 66%。Izod 冲击强度 5.7KJ/m²。

实施例 20

将 8 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 60 份，增韧剂（St 质量分数为 25%/BA 质量分数为 70%/AA 质量分数为 5%三元共聚物）40 份，抗氧剂（B215）0.5 份加入混炼机中，于 180℃，40 转/分，5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 14.6Mp。伸长率 29%。Izod 冲击强度 7.1KJ/m²。

实施例 21

将 3 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 80 份，增韧剂（St 质量分数为 35%/BA 质量分数为 60%/AA 质量分数为 5%三元共聚物）20 份，抗氧剂（B215）0.5 份加入混炼机中，于 180℃，40 转/分，5 分

钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 26.7Mp。伸长率 220%。Izod 冲击强度 6.9KJ/m²。

实施例 22

将 20 万分子量的基础树脂 PLA 质量分数 80 份，增韧剂（St 质量分数为 35%/BA 质量分数为 60%/AA 质量分数为 5%三元共聚物）20 份，抗氧剂（B215）0.5 份加入混炼机中，于 180℃，40 转/分，5 分钟条件下密炼。共混物测得拉伸强度 46.3Mp。伸长率 198%。Izod 冲击强度 7.3KJ/m²。