

[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 200810051064.9

[51] Int. Cl.

*C08L 67/04 (2006.01)*

*C08L 33/08 (2006.01)*

*C08K 5/134 (2006.01)*

*C08K 5/526 (2006.01)*

*B29B 7/28 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年1月7日

[11] 公开号 CN 101338069A

[22] 申请日 2008.8.11

[21] 申请号 200810051064.9

[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

一种完全生物降解增韧型聚乳酸树脂及制备方法

## [57] 摘要

本发明涉及一种完全生物降解增韧型聚乳酸树脂的制备方法。聚乳酸基础树脂、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，得到一种完全生物降解增韧型聚乳酸树脂。乳酸基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。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。

1、一种完全生物降解增韧型聚乳酸树脂，其特征在于，其成分及质量分数配比如下：

聚乳酸基础树脂，加入质量份数为 60-95 份；

增韧剂为丙烯酸乙酯-丙烯酸丁酯-丙烯酸三元共聚物，加入质量份数为 5-40 份；所述的增韧剂组成的 EA 质量分数为 40-55%，BA 质量分数为 40-55%，AA 质量分数为 5%；

所述的抗氧剂为商品名称 B215 复合型抗氧剂，其组成为质量配比为 1 比 2 的四（ $\beta$ -（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；其加入的质量份数为：0.5 份。

2、如权利要求 1 所述的一种完全生物降解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，把聚乳酸基础树脂、增韧剂和抗氧剂在 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，得到一种完全生物降解增韧型聚乳酸树脂。

## 一种完全生物降解增韧型聚乳酸树脂及制备方法

### 技术领域

本发明属于一种完全生物降解增韧型聚乳酸树脂及制备方法。

### 背景技术

改善聚乳酸（PLA）的柔韧性能一直是将 PLA 推向市场化的重要研究课题之一。市场化的前提包括广阔的应用领域，优良的结构性能，良好的可加工性，较低的成本。在能源危机，环境污染严重的当今，给绿色塑料 PLA 提供了巨大的商机和市场前景。PLA 的应用领域已包括包装、纺织、餐饮、轻工、农业等领域。PLA 可进行吹膜、挤片、注塑、吸塑、纺丝、挤管、发泡等加工。制品有包装膜、农用地膜、餐具、文具、玩具、服装等。

PLA 具有刚性强硬度高，加工容易，性能适中，并可完全生物降解等优点。但韧性差熔体强度低价格偏高一直制约着 PLA 的进一步应用推广。因此针对 PLA 的不足进行增韧改性，降低成本就成为该领域的研究重点之一。提高 PLA 的柔韧性最直接和简便的方法就是共混改性。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

本发明是一种完全生物降解增韧型聚乳酸树脂及制备方法。其是提高 PLA 韧性的一项技术，将一种丙烯酸酯类共聚物作为增韧剂与 PLA 进行共混，从而获得一种增韧型聚乳酸树脂及其制备方法。

一种完全生物降解增韧型聚乳酸树脂，其成分及配比如下：

聚乳酸（PLA）基础树脂，加入质量份数为 60-95 份；

增韧剂为丙烯酸乙酯（EA）-丙烯酸丁酯（BA）-丙烯酸（AA）三元共聚物，加入质量份数为 5-40 份；所述的增韧剂组成的 EA 质量分数为 40-55%，BA 质量分数为 40-55%，AA 质量分数为 5%；

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（ $\beta$ -（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；其加入的质量份数为：0.5 份。

一种完全生物降解增韧型聚乳酸树脂的制备方法的步骤和条件如下：按配比，把聚乳酸（PLA）基础树脂、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，得到一种完全生物降解增韧型聚乳酸树脂。

本发明的共混树脂中增韧剂含量为 5%时，拉伸强度为 41.8-46.7MPa。断裂伸长率为 13-97%。Izod 冲击强度为 6.6-7.9 KJ/m<sup>2</sup>。增韧剂含量为 40%时，拉伸强度为 7.7-8.9MPa。断裂伸长率

为 10-25%。Izod 冲击强度为 7.4-11.9 KJ/m<sup>2</sup>。

**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。可用于制备薄膜、板材、片材、发泡和注塑成型塑料制品。

### 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（EA 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 41.8Mp。伸长率 97%。Izod 冲击强度 7.9KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 2：**将 8 万分子量的基础树脂 PLA90 份，增韧剂（EAA 质量分数为 40%/BAA 质量分数为 55%/AAA 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 39.4Mp。伸长率 122%。Izod 冲击强度 8.0KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 3：**将 8 万分子量的基础树脂 PLA80 份，增韧剂（EAA 质量分数为 40%/BAA 质量分数为 55%/AAA 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 26.4Mp。伸长率 53%。Izod 冲击强度 8.4KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 4:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA70 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 40%/BAA 质量分数为 55%/AAA 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 14.0Mp。伸长率 25%。Izod 冲击强度 9.4KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 5:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA60 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 40%/BAA 质量分数为 55%/AAA 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 7.66Mp。伸长率 25%。Izod 冲击强度 11.9KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 6:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA95 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 45%/BAA 质量分数为 50%/AAA 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 46.1Mp。伸长率 18%。Izod 冲击强度 6.9KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 7:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA90 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 45%/BAA 质量分数为 50%/AAA 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 40.3Mp。伸长率 26%。Izod 冲击强度 7.4KJ/m<sup>2</sup>。

**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 (EAA 质量分数为 45%/BAA 质量分数为 50%/AAA 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 22.8Mp。伸长率 19%。Izod 冲击强度 9.3KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 9:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA70 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 45%/BAA 质量分数为 50%/AAA 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 14.8Mp。伸长率 12%。Izod 冲击强度 6.8KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 10:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA60 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 45%/BAA 质量分数为 50%/AAA 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 8.3Mp。伸长率 10%。Izod 冲击强度 7.4KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 11:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA95 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 50%/BAA 质量分数为 45%/AAA 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 43.7Mp。伸长率 13%。Izod 冲击强度 6.6KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 12:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 50%/BAA 质量分数为 45%/AAA 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 38.7Mp。伸长率 13%。Izod 冲

击强度 6.7KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 13:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA80 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 50%/BAA 质量分数为 45%/AAA 质量分数为 5%三元共聚物) 20 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 23.3Mp。伸长率 15%。Izod 冲击强度 7.3KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 14:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA70 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 50%/BAA 质量分数为 45%/AAA 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 14.2Mp。伸长率 16%。Izod 冲击强度 7.9KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 15:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA60 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 50%/BAA 质量分数为 45%/AAA 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 8.1Mp。伸长率 12%。Izod 冲击强度 7.9KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 16:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA95 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 55%/BAA 质量分数为 40%/AAA 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 40.7Mp。伸长率 14%。Izod 冲击强度 7.5KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 17:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA90 份, 增韧剂 (EAA 质量



分数为 55%/BAA 质量分数为 40%/AAA 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 37.0Mp。伸长率 27%。Izod 冲击强度 7.6KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 18:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA80 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 55%/BAA 质量分数为 40%/AAA 质量分数为 5%三元共聚物) 20 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 25.3Mp。伸长率 17%。Izod 冲击强度 10.1KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 19:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA70 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 55%/BAA 质量分数为 40%/AAA 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 16.6Mp。伸长率 24%。Izod 冲击强度 8.1KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 20:** 将 8 万分子量的基础树脂 PLA60 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 55%/BAA 质量分数为 40%/AAA 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 8.9Mp。伸长率 23%。Izod 冲击强度 9.3KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 21:** 将 3 万分子量的基础树脂 PLA80 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 40%/BAA 质量分数为 55%/AAA 质量分数为 5%三元共聚物) 20 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 18.9Mp。伸长率 33%。Izod 冲击强度 7.7KJ/m<sup>2</sup>。

**实施例 22:** 将 20 万分子量的基础树脂 PLA80 份, 增韧剂 (EAA 质量分数为 40%/BAA 质量分数为 55%/AAA 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 42.3Mp。伸长率 68%。Izod 冲击强度 9.3KJ/m<sup>2</sup>。