

[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 200810051377.4

[51] Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

C08K 5/134 (2006.01)

C08K 5/526 (2006.01)

B29B 9/04 (2006.01)

B29B 7/28 (2006.01)

[43] 公开日 2009年3月25日

[11] 公开号 CN 101392093A

[51] Int. Cl. (续)

B29B 7/72 (2006.01)

B29B 9/00 (2006.01)

B29C 47/92 (2006.01)

[22] 申请日 2008.11.4

[21] 申请号 200810051377.4

[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 张坤玉 冉祥海 韩常玉 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2页 说明书7页

[54] 发明名称

一种高韧性聚乳酸基复合材料及其制备方法

[57] 摘要

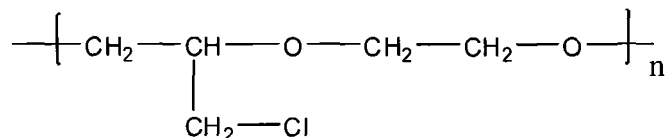
本发明提供一种高韧性聚乳酸基复合材料及其制备方法。该复合材料由重量份数100份的聚乳酸、5-45份的弹性体增韧剂,0.01-5份热稳定剂组成。将聚乳酸与弹性体以及热稳定剂先机械混合成预混料,再用密炼机或螺杆挤出机熔融加工。本发明材料易得,生产工艺简单,有效改善聚乳酸的韧性,材料断裂伸长率由纯聚乳酸的5%增加至230%,冲击强度由4.6KJ/m²提高至66.7KJ/m²,解决聚乳酸材料脆性严重的缺陷,从而拓宽聚乳酸的应用范围。

1. 一种高韧性聚乳酸基复合材料，其特征是其配方的组成成分和重量份数配比为：聚乳酸 100 份、弹性体增韧剂 5—40 份和热稳定剂 0.01-5 份组成；

所述的聚乳酸的数均分子量为 5—20 万道尔顿；

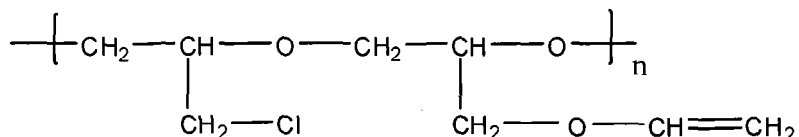
所述的弹性体增韧剂为环氧氯丙烷—环氧乙烷二元共聚氯醚橡胶或三元共聚的氯醚橡胶；

所述的环氧氯丙烷—环氧乙烷二元共聚氯醚橡胶的结构式为：



其重均分子量为 800,000~1,000,000g.mol⁻¹；

所述的环氧氯丙烷—环氧乙烷三元共聚型氯醚橡胶结构式为：



其重均分子量为 800,000~1,000,000g.mol⁻¹；

所述的为热稳定剂为四[3-(3',5'-二叔丁基)丙酸]季戊四醇、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯或双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

2、按照权利要求 1 所述的一种高韧性聚乳酸基复合材料，其特征在于，所述的弹性体增韧剂的环氧氯丙烷—环氧乙烷二元共聚氯醚橡胶或三元共聚的氯醚橡胶，分子链中氯的摩尔含量为 12—27%。

3、按照权利要求1所述的一种高韧性聚乳酸基复合材料的制法，其特征在于包括以下步骤：

按配比将聚乳酸、弹性体和抗氧剂进行机械混合，时间3—10分钟，然后将混好的材料加入到密炼机中，在175—195℃、50—80转/分的条件下混合5—8分钟；再在开炼机上于175—195℃拉出片材，冷却后的片材再用切粒机切成粒料；或者，预混合后直接用双螺杆挤出机挤出造粒得到目标材料；挤出造粒的条件为：双螺杆挤出机的设定温度为：一区：120—140℃，二区：160—180℃，三区：170—190℃，四区：175—200℃，五区：180—200℃，六区：180—210℃，七区：180—200℃，机头：170—195℃；螺杆转速：100—300 rpm。

一种高韧性聚乳酸基复合材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种高韧性聚乳酸基复合材料及其制备方法,属于生物降解高分子领域

背景技术

随高分子材料的发展,石油基高分子材料在人类生活和工作中得到广泛的应用。但这些材料来源于不可再生资源,而且在自然环境中难以降解,造成生态环境恶化和资源紧缺,不符合人类可持续发展的战略,给人类带来危害。近年来,来源于可再生资源的可为生物降解材料引起人们广泛的注意。

聚乳酸(PLA)是唯一以生物资源为原料,通过化学方法合成的可生物降解的线性脂肪族聚脂。它来源于可再生资源,具有良好的生物相容性、降解性,较高的拉伸强度和压缩模量,因此聚乳酸被认为是石油基塑料的理想替代品;将其应用于通用塑料领域,对于减少环境污染、节省石油资源以及减轻地球温室效应方面具有十分重要的意义。近年来,随着成本的降低以及生产规模的增大,聚乳酸基塑料产品已经逐渐市场上在出现,例如纤维,双向拉伸薄膜等。但聚乳酸性脆,缺乏柔性和弹性,抗冲击性能差,这极大限制了它的广泛应用,特别是包装领域。为克服上述缺点,改善 PLA 材料的机械性能和加工性能,降低 PLA 的成本,人们已经在 PLA 化学改性和物理共混改性方面做了许多的工作。通过化学改性的方法可以有效地改善 PLA 的性

能，但是工艺复杂，成本较高，至今没有工业化的产品出现。小分子增塑剂可以有效地降低聚乳酸的玻璃化转变温度，提高聚乳酸分子链的活动能力，从而改善聚乳酸的脆性（中国专利 CN00112783.7；CN02123145.1；CN03117482.5）；但是小分子增塑剂易迁移，导致材料老化（Polymer 44（2003）7679-7688），而且增塑聚乳酸材料的强度和耐热性在某些应用领域达不到要求。橡胶增韧是改善塑料脆性的有效方法，在塑料中添加少量的橡胶能够有效的提高材料的冲击强度，而且橡胶增韧的工艺成熟，设备简单，因此通过橡胶增韧聚乳酸不失是一种简单有效的方法。

发明内容

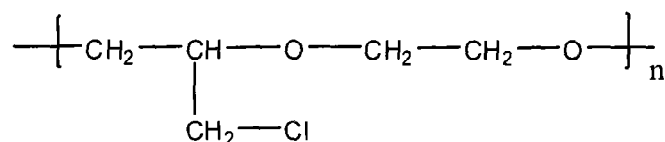
本发明的目的是针对现有技术的不足，提供一种高韧性聚乳酸基复合材料及其制备方法。

一种高韧性聚乳酸基复合材料的组成成分和重量份数配比为：聚乳酸 100 份、弹性体增韧剂 5—40 份和热稳定剂 0.01-5 份；

所述的聚乳酸的数均分子量为 5—20 万道尔顿；

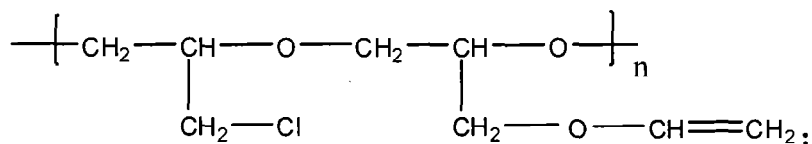
所述的弹性体增韧剂为环氧氯丙烷—环氧乙烷二元共聚氯醚橡胶或三元共聚的氯醚橡胶；

所述的环氧氯丙烷—环氧乙烷二元共聚氯醚橡胶的结构式为：



其重均分子量为 800,000~1,000,000g.mol⁻¹；

所述的环氧氯丙烷—环氧乙烷三元共聚型氯醚橡胶结构式为：



其重均分子量为 800,000~1,000,000g.mol⁻¹;

其中,以分子链中氯的摩尔含量为 12-27%为最优;

所述的为热稳定剂为四[3-(3',5'-二叔丁基)丙酸]季戊四醇(抗氧化剂 1010)、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(抗氧化剂 168)或双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(AT-626 抗氧化剂)。

一种高韧性聚乳酸基复合材料的制法如下:

按配比将聚乳酸、弹性体和抗氧化剂进行机械混合,时间 3-10 分钟,然后将混好的材料加入到密炼机中,在 175-195℃、50-80 转/分的条件下混合 5-8 分钟;再在开炼机上于 175-195℃拉出片材,冷却后的片材再用切粒机切成粒料;或者,将混好的材料直接用双螺杆挤出机挤出造粒得到目标材料;挤出造粒的条件为:双螺杆挤出机的设定温度为:一区:120-140℃,二区:160-180℃,三区:170-190℃,四区:175-200℃,五区:180-200℃,六区:180-210℃,七区:180-200℃,机头:170-195℃;螺杆转速:100-300 rpm。

有益效果:本发明通过选择合适的弹性体与聚乳酸进行复合,配合加入一定量的抗氧化剂,调节配比,结合加工工艺,制备出具有高韧性的聚乳酸基复合材料。本发明选用的弹性体增韧剂加入到聚乳酸中不仅使其韧性显著提高,而且可以改善材料的流变行为,提高聚乳酸的成型加工性能,材料断裂伸长率由纯聚乳酸的 5%增加至 230%,冲击强度由 4.6 KJ/m² 提高至 66.7 KJ/m²,使其适于多种成形加工工

艺。且原料易得，工艺简单，价格低廉。

具体实施方式

实施例 1：按以下配方和重量份称取各组分

分子量 5 万道尔顿的聚乳酸 100 份

重均分子量为 $800000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的二元共聚型氯醚橡胶 5 份

抗氧化剂 1010 1.0 份

然后先将各组分机械混合 5-10 分钟，再将混合好的材料加入到密炼机中，在 175°C - 195°C ，60 转/分钟的条件混合 5—8 分钟，再在 175 — 195°C 的开炼机上拉出片材，冷却后的片材再用切粒机切成粒料，得到目标材料。目标材料的拉伸强度为 55 Mpa，断裂伸长率 15%，缺口冲击强度为 12Mpa。

实施例 2：按以下配方和重量份称取各组分

分子量 20 万道尔顿聚乳酸 100 份

重均分子量为 $800000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的二元共聚型氯醚橡胶 40 份

抗氧化剂 AT-626 0.6 份

然后先将各组分进行机械混合 5 分钟，再将混合好的材料加入到挤出机中挤出造粒，得到目标材料。挤出改性造粒过程：双螺杆挤出机的设定温度为：一区： 120 — 140°C ，二区： 160 — 180°C ，三区： 170 — 190°C ，四区： 175 — 200°C ，五区： 180 — 200°C ，六区： 180 — 210°C ，七区： 180 — 200°C ，机头： 170 — 195°C ；螺杆转速： 100 — 300rpm 。所得到的目标材料力学性能如下：拉伸强度为 20Mpa，断裂伸长率 102%，缺口冲击强度为 $29\text{KJ}/\text{m}^2$ 。

实施例 3: 按以下配方和重量份称取各组分

分子量 10 万道尔顿聚乳酸	100 份
重均分子量为 $1000000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的二元共聚型氯醚橡胶	20 份
抗氧剂 168	0.01 份

工艺条件如实施例 2, 得到目标材料。目标材料力学性能如下:

拉伸强度为 36Mpa, 断裂伸长率 230.22%, 缺口冲击强度为 $66.7\text{KJ}/\text{m}^2$ 。

实施例 4: 按以下配方和重量份称取各组分

分子量 10 万道尔顿聚乳酸	100 份
重均分子量为 $800000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的三元共聚型氯醚橡胶	30 份
抗氧剂 AT-626	2 份

工艺条件如实施例 1, 得到目标材料。目标材料力学性能如下:

拉伸强度为 27Mpa, 断裂伸长率 104%, 缺口冲击强度为 $31\text{KJ}/\text{m}^2$ 。

实施例 5: 按以下配方和重量份称取各组分

分子量 5 万道尔顿聚乳酸	100 份
重均分子量为 $800000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的三元共聚型氯醚橡胶	5 份
抗氧剂 618	0.01 份

工艺条件如实施例 2, 得到目标材料。目标材料力学性能如下:

拉伸强度为 52Mpa, 断裂伸长率 11%, 缺口冲击强度为 $13\text{KJ}/\text{m}^2$ 。

实施例 6: 按以下配方和重量份称取各组分

分子量 5 万道尔顿聚左旋乳酸	100 份
重均分子量为 $900000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的三元共聚型氯醚橡胶	15 份

抗氧剂 AT-626 0.6 份

工艺条件如实施例 2，得到目标材料。目标材料力学性能如下：

断裂伸长率 174%，拉伸强度 41Mpa，冲击强度 29KJ/m²

实施例 7：按以下配方和重量份称取各组分

分子量 20 万道尔顿聚乳酸 100 份

重均分子量为 1000000g.mol⁻¹ 的三元共聚型氯醚橡胶 40 份

抗氧剂 AT-626 1.0 份

工艺条件如实施例 1，得到目标材料。目标材料力学性能如下：

断裂伸长率 150%，拉伸强度 27MPa，冲击强度 35KJ/m²

实施例 8：按以下配方和重量份称取各组分

分子量 8 万道尔顿聚乳酸 100 份

重均分子量为 900000g.mol⁻¹ 的二元共聚型氯醚橡胶 15 份

抗氧剂 1010 0.5 份

工艺条件如实施例 2，得到目标材料。目标材料力学性能如下：

拉伸强度为 46Mpa，断裂伸长率 176%，缺口冲击强度为 55KJ/m²。

实施例 9：按以下配方和重量份称取各组分

分子量 8 万道尔顿聚乳酸 100 份

重均分子量为 900000g.mol⁻¹ 的二元共聚型氯醚橡胶 30 份

抗氧剂 618 0.3 份

工艺条件如实施例 1，得到目标材料。目标材料材料力学性能如下：拉伸强度为 29Mpa，断裂伸长率 133.%，缺口冲击强度为 46KJ/m²。

实施例 10：按以下配方和重量份称取各组分

分子量 8 万道尔顿聚乳酸 100 份

重均分子量为 $900000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的三元共聚型氯醚橡胶 20 份

抗氧化剂 1010 5 份

工艺条件如实施例 1，得到目标材料。目标材料力学性能如下：拉伸强度 40Mpa，断裂伸长率 142%，缺口冲击强度为 $53\text{KJ}/\text{m}^2$ 。