

[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 200810051378.9

[51] Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 77/00 (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 101392094A

[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 200810051378.9

[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 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 8 页

[54] 发明名称

一种高抗冲的聚乳酸复合材料及其制备方法

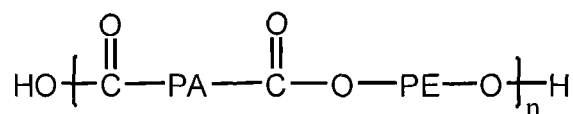
[57] 摘要

本发明提供了一种高抗冲的聚乳酸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、5-40 份的一种或多种聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体, 0.01-5 份的一种或多种热稳定剂组成。将聚乳酸与聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体和热稳定剂进行机械混合, 再用密炼机或双螺杆挤出机熔融加工。本发明材料易得, 生产工艺简单, 有效提高了聚乳酸的抗冲击强度, 缺口悬臂梁冲击强度由纯聚乳酸的 5KJ/m² 提高至 66KJ/m², 解决聚乳酸材料脆性严重的缺陷, 从而极大拓宽聚乳酸的应用范围。

1、一种高抗冲聚乳酸复合材料，其特征在于，其配方的组成成分和重量份数为：聚乳酸 100 份、聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体 5—40 份和热稳定剂 0.01—5 份组成；

所述的聚乳酸数均分子量为 5—20 万；

所述的聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体为端羧基脂肪族聚酰胺嵌段与端羟基聚醚二元醇通过酯化反应制备的多嵌段共聚物，其结构



式中，PA 为硬段聚酰胺段，PE 为软段聚醚段；

硬段聚酰胺段包括尼龙 6、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 4/6、尼龙 6/6、尼龙 6/10、尼龙 6/11 或尼龙 6/12；

软段的聚醚段包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或聚四氢呋喃；

硬段聚酰胺和软段聚醚嵌段的相对分子质量分别为 500~1000 和 1000~3000，聚醚软段的质量分数应为 60%~80%。

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 所述的一种高抗冲的聚乳酸复合材料的制备方法，其特征是步骤和条件如下：

按配比将预先干燥的聚乳酸、聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体和抗氧剂进行机械混合，混合时间 3—5 分钟，然后将混好的材料然后将

混好的材料加入到密炼机中，在 180—200℃、50—80 转/分钟的条件
下混合 5—8 分钟；再在开炼机上于 180—200℃的拉出片材，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；所述的挤
出造粒条件为：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：100-300rpm。

一种高抗冲的聚乳酸复合材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种高抗冲的聚乳酸复合材料及其制备方法，属于高分子材料领域。

背景技术

高分子材料由于其自身优异的性能，在国民经济和人们生活中得到广泛应用。然而现在使用的大多数高分子材料在自然环境中都难以降解，大量塑料废弃物造成严重的白色污染，导致人类生存环境的恶化。而且合成此类高聚物的原料大多来源于有限不可再生的石油资源，这不符合人类可持续发展的要求。近年来，为解决塑料垃圾问题，摆脱对石油资源的依赖，开发来源于可再生资源的完全可生物降解材料已成为学术界和工业界的研究热点。

在众多已开发的生物降解高分子材料中，聚乳酸是最有发展潜力的一种。聚乳酸是一种以可再生资源为原料经过化学合成制备的生物降解高分子。它以生物资源为原料，摆脱了对石油资源的依赖，同时其具有良好的生物降解性、相容性和可比拟通用塑料的力学强度，因此它被认为是石油基聚合物的理想替代品。近年来，随着价格的降低，聚乳酸的应用逐渐扩展到通用塑料领域，特别是包装材料方面。这对于减少环境污染、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。然而，聚乳酸柔软性和抗冲击性能较差，常温下是一种

硬而脆的材料，这直接导致其不适宜用于韧性要求较高的领域，限制聚乳酸的广泛应用。为克服上述缺点，改善 PLA 材料的力学性能和加工性能，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。化学共聚改性可提高聚乳酸的韧性或柔软性。中国专利 CN1367189A 将聚乙烯醇、丙烯酸等接枝到聚乳酸主链中，明显改善了聚乳酸的柔韧性，但是工艺复杂，成本较高，商业上成功通过共聚合技术提高聚乳酸韧性的例子较少。相对于化学改性，物理共混改性更为经济有效。中国专利 CN 03117482.5 和 CN0212345.1 通过向聚乳酸添加小分子增塑剂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。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。

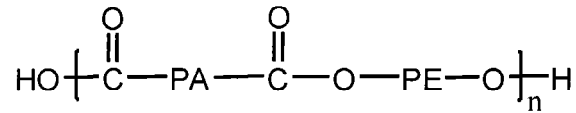
发明内容

本发明的目的是针对现有聚乳酸所存在的问题，提供一种高抗冲的聚乳酸复合材料及其制备方法。

本发明提供的一种高抗冲聚乳酸复合材料的配方的组成成分和重量份数为：聚乳酸 100 份、聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体 5—40 份和热稳定剂 0.01-5 份组成；

所述的聚乳酸数均分子量为 5—20 万；

所述的聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体为端羧基脂肪族聚酰胺嵌段与端羟基聚醚二元醇通过酯化反应制备的多嵌段共聚物，其结构



式中, PA 为硬段聚酰胺段, PE 为软段聚醚段;

硬段聚酰胺段包括尼龙 6、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 4/6、尼龙 6/6、尼龙 6/10、尼龙 6/11 或尼龙 6/12;

软段的聚醚二元醇包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或聚四氢呋喃;

硬段聚酰胺 (PA) 和软段聚醚 (PE) 嵌段的相对分子质量分别为 500~1000 和 1000~3000, 聚醚软段的质量分数应为 60%~80%;

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)。

一种高抗冲的聚乳酸复合材料制备方法如下:

按配比将预先干燥的聚乳酸、聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体和抗氧化剂进行机械混合, 混合时间 3-5 分钟, 然后将混好的材料加入到密炼机中, 在 180-200℃、50-80 转/分钟的条件下混合 5-8 分钟; 再在开炼机上于 180-200℃拉出片材, 冷却后的片材再用切粒机切成粒料; 或者,

预混合的材料后直接用双螺杆挤出机挤出造粒得到目标材料; 所述的挤出造粒条件为: 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: 100-300rpm。

本发明的优点是: 选用的弹性体增韧剂有效提高了聚乳酸的抗冲

击强度，冲击强度高达 66KJ/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；选用的抗氧化剂可以防止加工过程中聚乳酸的热降解。且加工原料易得，生产工艺简单；用物理共混的手段降低材料的脆性，成本低廉，适合大规模生产。

具体实施方式

实施例 1：按以下配方及重量称取各组分：

聚乳酸数均分子量 5 万	100 份
聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体	5 份
抗氧化剂 1010	0.01 份

所述的聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体聚醚软段为聚四氢呋喃，分子量为 3000，其质量分数为 60%；硬段材料是尼龙 12，其分子量为 500；

先将各组分在行机械混合 5-10 分钟，再将混合好的原料加入到密炼机中，在 180℃-200℃，60 转的条件下混合 6 分钟，再迅速在 180-200℃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 56Mpa，断裂伸长率 20%，缺口冲击强度为 12KJ/m²。

实施例 2：按以下配方及重量称取各组分：

聚乳酸数均分子量 20 万	100 份
聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体	40 份
抗氧化剂 AT-626	5 份

所述的聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体聚醚软段为聚四氢呋喃，分

子量为 3000，软段质量分为 80%；硬段为尼龙 12，分子量为 500；

先将各组分进行机械混合 5-10 分钟，再将混合好的原料加入到双螺杆挤出机挤出造粒得到目标材料；挤出机的设定温度为：加料段 50—120℃，混合段 175—195℃，塑化段温度 180—200℃，机头温度 175—195℃。目标材料的拉伸强度为 29Mpa，断裂伸长率 269%，缺口冲击强度为 45KJ/m²。

实施例 3：按以下配方及重量称取各组分：

聚乳酸数均分子量 20 万	100 份
聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体	40 份
抗氧化剂 AT626	0.01 份

所述的聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体软段为聚四氢呋喃，分子量为 1000，软段质量分为 80%；硬段为尼龙 12，分子量为 1000；

制备条件如实施例 2，所得到的材料力学性能如下：拉伸强度为 33Mpa，断裂伸长率 110%，缺口冲击强度为 19KJ/m²。

实施例 4：按以下配方及重量称取各组分：

聚乳酸数均分子量 5 万	100 份
聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体	5 份
抗氧化剂 1010	0.1 份

所述的聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体聚醚软段为聚环氧乙烷，分子量为 1000，软段质量分为 60%；硬段为尼龙 6，分子量为 1000；

制备条件如实施例 1。所得到的材料力学性能如下：拉伸强度为 47Mpa，断裂伸长率 14%，缺口冲击强度为 10KJ/m²。

实施例 5：按以下配方及重量称取各组分：

聚乳酸数均分子量 15 万	100 份
聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体	15 份
抗氧化剂 1010	0.1 份

所述的聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体聚醚软段为聚环氧丙烷，分子量为 1000，软段质量分为 70%；硬段为尼龙 11，分子量为 1000；；

制备条件如实施例 1，所得到的材料力学性能如下：拉伸强度为 39Mpa，断裂伸长率 160%，缺口冲击强度为 18KJ/m²。

实施例 6：按以下配方及重量称取各组分：

聚乳酸数均分子量 10 万	100 份
聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体	20 份
抗氧化剂 168	0.01 份

所述的聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体聚醚软段为环氧乙烷，分子量为 2000，软段质量分为 70%；硬段为尼龙 12，分子量为 1000；

制备条件如实施例 2，所得到的材料力学性能如下：拉伸强度为 35Mpa，断裂伸长率 232%，缺口冲击强度为 53KJ/m²。

实施例 7：按以下配方及重量称取各组分：

聚乳酸数均分子量 10 万	100 份
聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体	15 份
抗氧化剂 AT626	0.3 份

所述的聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体聚醚软段为聚四氢呋喃，分子量为 3000，软段质量分为 70%；硬段为尼龙 6/12，分子量为 1000；

制备条件如实施例 2，所得到的材料力学性能如下：拉伸强度为 38Mpa，断裂伸长率 262%，缺口冲击强度为 56KJ/m²。

实施例 8：按以下配方及重量称取各组分：

聚乳酸数均分子量 8 万	100 份
聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体	15 份
抗氧剂 1010	0.3 份

所述的聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体聚醚软段为聚四氢呋喃，分子量为 2000，软段质量分为 80%；硬段为尼龙 6/6，分子量为 1000；；

制备条件如实施例 2，所得到的材料力学性能如下：拉伸强度为 36Mpa，断裂伸长率 301%，缺口冲击强度为 47KJ/m²。

实施例 9：按以下配方及重量称取各组分：

聚乳酸数均分子量 10 万	100 份
聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体	15 份
抗氧剂 168	5 份

所述的聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体聚醚软段为聚四氢呋喃，分子量为 3000 软段，质量分数为 80%；硬段为尼龙 12，分子量为 500；

制备条件如实施例 1，所得到的材料力学性能如下：拉伸强度为 42Mpa，断裂伸长率 271%，缺口冲击强度为 42KJ/m²。

实施例 10：按以下配方及重量称取各组分：

聚乳酸数均分子量 10 万	100 份
聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体	20 份
抗氧剂 168	0.1 份

所述的聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体软段为聚环氧丙烷，分子量为3000，软段质量分为80%；硬段为尼龙12，分子量为500；

制备条件如实施例2，所得到的材料力学性能如下：拉伸强度为36Mpa，断裂伸长率230%，缺口冲击强度为66KJ/m²。

实施例11：按以下配方及重量称取各组分：

聚乳酸数均分子量10万	100份
聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体	40份
抗氧剂168	0.5份

所述的聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体聚醚软段为聚环氧乙烷，分子量为3000，软段质量分为70%，硬段为尼龙12，分子量为1000；

制备条件如实施例1，所得到的材料力学性能如下：拉伸强度为30Mpa，断裂伸长率195%，缺口冲击强度为32KJ/m²。

实施例12：按以下配方及重量称取各组分：

聚乳酸数均分子量10万	100份
聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体	20份
抗氧剂168	0.1份

所述的聚醚-b-酰胺类热塑性弹性体聚醚软段为聚四氢呋喃，分子量为2000，软段质量分为70%；硬段为尼龙12，分子量为1000；

制备条件如实施例2，所得到的材料力学性能如下：拉伸强度为34Mpa，断裂伸长率200%，缺口冲击强度为52KJ/m²。